

**Cu(II) VE Zn(II) KARIŞIK PİRİDİN TÜREVLİ
HALOJEN KOMPLEKSLERİNİN BOZUNMA
ARA ÜRÜNLERİ VE KİNETİĞİNİN
İNCELENMESİ**

TUNCAY YEŞİLKAYNAK

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

KİMYA ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

**MERSİN
HAZİRAN - 2009**

**Cu(II) VE Zn(II) KARIŞIK PİRİDİN TÜREVLİ HALOJEN
KOMPLEKSLERİNİN BOZUNMA ARA ÜRÜNLERİ VE
KİNETİĞİNİN İNCELENMESİ**

TUNCAY YEŞİLKAYNAK

**Mersin Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü**

Kimya Anabilim Dalı

DOKTORA TEZİ

**Tez Danışmanı
Prof. Dr. Nevzat KÜLCÜ**

**MERSİN
Haziran - 2009**

Bu tezin gerek bilimsel içerik, gerekse elde edilen sonuçlar açısından tüm gerekleri sağladığı kanaatine ulaşan ve aşağıda imzaları bulunan biz jüri üyeleri, sunulan tezi oy çokluğu ile Doktora Tezi olarak kabul ediyoruz.

Tez Danışmanı
Prof. Dr. Nevzat KÜLCÜ

Jüri Üyesi
Prof.Dr. Hamit BOZTEPE

Jüri Üyesi
Doç.Dr. Türkan ÖZSOY

Jüri Üyesi
Doç.Dr. Orhan TÜRKOĞLU

Jüri Üyesi
Doç.Dr. Nilgün ÖZPOZAN

Bu tezin Fen Bilimleri Enstitüsü yazım kurallarına uygun olarak yazıldığı Enstitü Yönetim Kurulu'nun/...../.....tarih ve/..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr.Mahir TURHAN
Enstitü Müdürü

Not: Bu tezde kullanılan özgün bilgiler, şekil, çizelge ve fotoğraflardan kaynak göstermeden alıntı yapmak 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunu hükümlerine tabidir.

ÖZ

Bu çalışmada, Cu(II) ve Zn(II) iyonlarının piridin ve onun piridin türevleri (2-metilpiridin, 2,4-dimetilpiridin ve 2,4,6-trimetilpiridin) ile karışık halojen ligandlı başlangıç kompleksleri sentezlendi ve incelendi. Tüm kompleks bileşikler literatürde bilinen yöntemlerle sentezlendi. Sentezlenen bu bileşiklerin karakterizasyonu; elementel analiz, FT-IR, Far-IR ve atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS) ile gerçekleştirildi. Bu komplekslerin ısıl bozunma tepkimeleri DTA-TG metodu ile çalışıldı ve ısıl bozunmalara ait tepkime mekanizmaları önerildi. Isıl bozunma sonucu oluşan ara ürünler ve son ürünlerin tanımlanması X-ray kırınımı toz deseni (XRD), yüksek sıcaklık X-ray kırınımı toz deseni (HT-XRD), elementel analiz, atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS) ve Far-IR ile gerçekleştirildi. Bileşiklerin ısıl bozunmalarına ait kinetik parametreler TG verileri kullanılarak Ozawa yöntemini temel alan bilgisayar program ile hesaplandı.

Sonuç olarak, literatürde bilinmeyen yeni ara fazlar elde edildi ve onların kinetik parametreleri hesaplandı. Bozunmalara ait maksimum pik sıcaklıklarının ve aktivasyon enerjilerinin halojen ve piridin ve türevi ligandlara bağlı olarak nasıl değiştiği araştırıldı. Bileşiklerin ısıl bozunmalarına ait birinci bozunma basamağında maksimum pik sıcaklığı en yüksek 217 °C ile $[Cu(L^1)_2Cl_2]$ bileşiğinde, en düşük ise 147 °C ile $[Cu(L^3)_2Cl_2]$ bileşiğinde belirlendi. Bileşiklerin ısıl bozunmalarına ait birinci bozunma basamağındaki aktivasyon enerjileri en yüksek 112 kJ/mol ile $[Zn(L^3)_2Br_2]$ bileşiğinde, en düşük 46 kJ/mol ile $[Zn(L^3)_2Cl_2]$ bileşiğinde hesaplandı. L ligandlarının yapıdan ayrılmasından sonra son ürün olarak MX_2 tipi metal-halojenürler elde edildi. Sonuç olarak, ara ürünlerin koordinasyon sayısının X-M-X köprü bağları ile başlangıç kompleks bileşikleri ile aynı olduğu belirlendi.

Anahtar Kelimeler: Cu(II), Zn(II), piridin ve türevleri, DTA-TG, yüksek sıcaklık X-ray kırınımı toz deseni, kinetik parametre, ısıl bozunma

ABSTRACT

In this study, the mixed ligand complexes of Cu(II) and Zn(II) ions with pyridine and its derivatives (2-methylpyridine, 2,4-dimethylpyridine and 2,4,6-trimethylpyridine) and halogens was prepared and investigated. All of the initial complexes synthesized were previously known in the literature. These compounds were synthesized characterized with elemental analysis, FT-IR, Far-IR and atomic absorption spectroscopy (AAS). Thermal decomposition reactions of these complexes investigated by DTA-TG method and their decomposition mechanism were proposed. The thermal decomposition intermediates and the final products has been characterized by X-ray powder diffraction (XRD), high-temperature X-ray powder diffraction (HT-XRD), elemental analysis, atomic absorption spectroscopy (AAS) and Far-IR techniques. The thermal decompositions kinetic parameters of these compounds were calculated by using the TG datas and a computer program based Ozawa method.

As a result, the some new phases has been obtained and their kinetic parameters were calculated which were unknown in the literature. The change of the peak maximum temperature and the activation energy of decompositions has been investigated depend on the ligands, i.e. halogens, pyridine and its derivatives. In the first decomposition step, the maximum and the minimum temperatures were found as 217 °C for $[\text{Cu}(\text{L}^1)_2\text{Cl}_2]$ and 147 °C for $[\text{Cu}(\text{L}^3)_2\text{Cl}_2]$, respectively. In addition, for the first decomposition step, the maximum and minimum activation energies of the compounds were calculated as 112 kJ/mol for the compound $[\text{Zn}(\text{L}^3)_2\text{Br}_2]$ and 46 kJ/mol for the compound $[\text{Zn}(\text{L}^3)_2\text{Cl}_2]$, respectively. After removing the L ligands rests as a final product were achived metal halogenide, MX_2 . As a result, the coordination number of the intermediates were same as in initial complex compounds because of forming X-M-X bridges.

Key Words: Cu(II), Zn(II), pyridine and derivatives, DTA-TG, high temperature X-ray powder diffraction, kinetic parameter, thermal decomposition

TEŞEKKÜR

Doktora tez çalışmam esnasında bilimsel desteklerini esirgemeyen, her zaman hoşgörölü davranan ve yapıcı olan, büyük desteklerini gördüğüm ve engin deneyimlerinden yararlandığım danışman hocam; sayın Prof. Dr. Nevzat Külcü' ye, yardımlarını esirgemeyen sayın Doç. Dr. Hakan ARSLAN' a, önerilerinden faydalandığım ve kısa bir süre önce aramızdan ayrılan rahmetli hocam sayın Prof. Dr. Hikmet SAYILKAN' a, ve yine önerilerinden faydalandığım sayın Doç. Dr. Türkan ÖZSOY ve sayın Prof. Dr. Bilgehan GÜZEL' e, iş hayatını benim için güzelleştiren ve yardımlarını esirgemeyen başta Arş. Gör. Fatih Mehmet EMEN, Arş.Gör. Gün BİNZET, Dr. Göktürk AVŞAR ve Selma ERAT olmak üzere tüm çalışma arkadaşlarıma, bugüne kadar hep yanımda olan ve beni her konuda destekleyerek güç veren sevgili ailem ve eşim Rahime YEŞİLKAYNAK' a **Teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.**

İÇİNDEKİLER

	SAYFA
ÖZ	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xii
KISALTMALAR DİZİNİ	xvi
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMALARI	3
2.1. PİRİDİN VE TÜREVİ BİLEŞİKLER	3
2.2. YAPISAL TANIMLAMA YÖNTEMLERİ HAKKINDA GENEL BİLGİLER	5
2.2.1. İnfrared Spektroskopisi (Titreşim Spektroskopisi)	5
2.2.2. Diffüz Reflektans UV. Spektroskopisi	7
2.2.3. Termal Analiz	9
2.4.4. X-Işınları Kırınım Analizi	11
2.3. TEZ KONUSU İLE İLGİLİ DAHA ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	13
3. MATERYAL VE METOD	23
3.1. MATERYAL	23
3.1.1. Kimyasal Maddeler	23
3.1.2. Kullanılan Cihazlar	24
3.2. METOT	25
3.2.1 Sentez Yöntemi	25
3.2.2 Kinetik Analiz Metodu	27
3.2.3. AAS ile Metal Miktarı Tayini	31
3.2.3.1. Cu analizi	32
3.2.3.2. Zn analizi	32

4. BULGULAR VE TARTIŞMA	34
4.1. BAKIR(II) İYONUNUN HALOJEN, PİRİDİN VE TÜREVİ LİGANDLARLA KOMPLEKSLERİ	35
4.1.1. [Cu(L ¹) ₂ Cl ₂] Bileşiği	35
4.1.1.1. Yapısal tanımlama çalışmaları	35
4.1.1.2. DTA/TG çalışmaları ve ara ürünlerin tanımlanması	36
4.1.1.3. Bozunma kinetiğinin incelenmesi	40
4.1.1.4. X-ray kırınımı toz deseni çalışmaları	42
4.1.2. [Cu(L ³) ₂ Cl ₂] Bileşiği	44
4.1.2.1. Yapısal tanımlama çalışmaları	44
4.1.2.2. DTA/TG çalışmaları ve ara ürünlerin tanımlanması	45
4.1.2.3. Bozunma kinetiğinin incelenmesi	48
4.1.2.4. X-ray kırınımı toz deseni çalışmaları	50
4.1.3. [Cu(L ¹) ₂ Br ₂] Bileşiği	51
4.1.3.1. Yapısal tanımlama çalışmaları	51
4.1.3.2. DTA/TG çalışmaları	52
4.1.3.3. Bozunma kinetiğinin incelenmesi	54
4.1.3.4. X-ray kırınımı toz deseni çalışmaları	55
4.1.4. [Cu(L ²) ₂ Br ₂] Bileşiği	56
4.1.4.1. Yapısal tanımlama çalışmaları	56
4.1.4.2. DTA/TG çalışmaları ve ara ürünlerin tanımlanması	57
4.1.4.3. Bozunma kinetiğinin incelenmesi	60
4.1.4.4. X-ray kırınımı toz deseni çalışmaları	62
4.1.5. [Cu(L ³) ₂ Br ₂] Bileşiği	63
4.1.5.1. Yapısal tanımlama çalışmaları	63
4.1.5.2. DTA/TG çalışmaları	64
4.1.5.3. Bozunma kinetiğinin incelenmesi	66
4.1.5.4. X-ray kırınımı toz deseni çalışmaları	68
4.1.6. [Cu(L ⁴) ₂ Br ₂] Bileşiği	69
4.1.6.1. Yapısal tanımlama çalışmaları	69
4.1.6.2. DTA/TG çalışmaları	70
4.1.6.3. Bozunma kinetiğinin incelenmesi	73
4.1.6.4. X-ray kırınımı toz deseni çalışmaları	74
4.2. ÇİNKO(II) İYONUNUN HALOJEN, PİRİDİN VE TÜREVİ LİGANDLARLA KOMPLEKSLERİ	75
4.2.1. [Zn(L ¹) ₂ Cl ₂] Bileşiği	75
4.2.1.1. Yapısal tanımlama çalışmaları	75
4.2.1.2. DTA/TG çalışmaları	76
4.2.1.3. Bozunma kinetiğinin incelenmesi	78

4.2.1.4. X-ray kırınımı toz deseni çalışmaları	79
4.2.2. $[\text{Zn}(\text{L}^2)_2\text{Cl}_2]$ Bileşiği	80
4.2.2.1. Yapısal tanımlama çalışmaları	80
4.2.2.2. DTA/TG çalışmaları	81
4.2.2.3. Bozunma kinetiğinin incelenmesi	83
4.2.2.4. X-ray kırınımı toz deseni çalışmaları	85
4.2.3. $[\text{Zn}(\text{L}^3)_2\text{Cl}_2]$ Bileşiği	86
4.2.3.1. Yapısal tanımlama çalışmaları	86
4.2.3.2. DTA/TG çalışmaları	87
4.2.3.3. Bozunma kinetiğinin incelenmesi	89
4.2.3.4. X-ray kırınımı toz deseni çalışmaları	90
4.2.4. $[\text{Zn}(\text{L}^1)_2\text{Br}_2]$ Bileşiği	91
4.2.4.1. Yapısal tanımlama çalışmaları	91
4.2.4.2. DTA/TG çalışmaları	92
4.2.4.3. Bozunma kinetiğinin incelenmesi	94
4.2.4.4. X-ray kırınımı toz deseni çalışmaları	95
4.2.5. $[\text{Zn}(\text{L}^2)_2\text{Br}]$ Bileşiği	96
4.2.5.1. Yapısal tanımlama çalışmaları	96
4.2.5.2. DTA/TG çalışmaları	97
4.2.5.3. Bozunma kinetiğinin incelenmesi	99
4.2.5.4. X-ray kırınımı toz deseni çalışmaları	100
4.2.6. $[\text{Zn}(\text{L}^3)_2\text{Br}_2]$ Bileşiği	101
4.2.6.1. Yapısal tanımlama çalışmaları	101
4.2.6.2. DTA/TG çalışmaları	102
4.2.6.3. Bozunma kinetiğinin incelenmesi	104
4.2.6.4. X-ray kırınımı toz deseni çalışmaları	105
4.2.7. $[\text{Zn}(\text{L}^1)_2\text{I}_2]$ Bileşiği	106
4.2.7.1. Yapısal tanımlama çalışmaları	106
4.2.7.2. DTA/TG çalışmaları	107
4.2.7.3. Bozunma kinetiğinin incelenmesi	109
4.2.7.4. X-ray kırınımı toz deseni çalışmaları	110
4.2.8. $[\text{Zn}(\text{L}^2)_2\text{I}_2]$ Bileşiği	111
4.2.8.1. Yapısal tanımlama çalışmaları	111
4.2.8.2. DTA/TG çalışmaları	112
4.2.8.3. Bozunma kinetiğinin incelenmesi	114
4.2.8.4. X-ray kırınımı toz deseni çalışmaları	115
4.2.9. $[\text{Zn}(\text{L}^3)_2\text{I}_2]$ Bileşiği	116
4.2.9.1. Yapısal tanımlama çalışmaları	116
4.2.9.2. DTA/TG çalışmaları	117
4.2.9.3. Bozunma kinetiğinin incelenmesi	119

4.2.9.4. X-ray kırınımı toz deseni çalışmaları	120
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	121
KAYNAKLAR	126
ÖZGEÇMİŞ	131
EKLER	132

ŞEKİLLER DİZİNİ

ŞEKİL	SAYFA
Şekil 2.1. Piridinin moleküler yapısı.....	3
Şekil 2.2. Piridin bileşiğinin adlandırılması.....	3
Şekil 2.3. 2-metilpiridin (a), 3-metilpiridin (b), 4-metilpiridin (c), 2,6- dimetilpiridin (d), 3,5- dimetilpiridin (e), 5-etil-2-metil piridin(f) ve 2,4,6- trimetilpiridin (g) bileşikleri	4
Şekil 2.4. Difüz reflektans UV ölçümünde yansımalar.....	8
Şekil 2.5. Geçiş metal komplekslerinin UV-Visible spektrumu.....	9
Şekil 2.6. Bir DTA-TG cihazı şeması.....	10
Şekil 2.7. Tipik bir DTA eğrisine ait endotermik ve ekzotermik pikler.....	11
Şekil 2.8. Atom üzerine gelen X-ışınları ile yansıyan ışınlar arasındaki ilişki...	12
Şekil 2.9. Ni nano tozlarının X-ışınları toz deseni.....	12
Şekil 2.10. 2-(p-tolyl)piridin'in yapısı.....	14
Şekil 2.11. Co(C ₁₂ H ₁₁ N) ₂ Cl ₂ için TG/DTA eğrisi.....	15
Şekil 3.1. Sentez çalışmalarında kullanılan ligand bileşiklerine ait formüller....	25
Şekil 3.2. Cu(II) ve Zn(II) komplekslerinin sentez tepkime şeması.....	26
Şekil 3.3. Cu ²⁺ standart çözeltileri için derişim-absorbans grafiği.....	32
Şekil 3.4. Zn ²⁺ standart çözeltileri için derişim-absorbans grafiği.....	33
Şekil 4.1. [Cu(L ¹) ₂ Cl ₂] kompleks bileşiğinin Far-IR spektrumu.....	35
Şekil 4.2. [Cu(L ¹) ₂ Cl ₂] kompleks bileşiğine ait 10 °C/dk sıcaklık artışı ile elde edilen DTA/TG eğrileri.....	37
Şekil 4.3. [Cu(L ¹)Cl ₂] bileşiğinin difüz reflaktans UV spektrumu.....	39
Şekil 4.4. [Cu(L ¹) ₂ Cl ₂] bileşiğine ait 5, 10 ve 15 °C/dk ile yapılan ölçümlere ait TG eğrileri.....	41
Şekil 4.5. [Cu(L ¹) ₂ Cl ₂] kompleks bileşiğinin farklı sıcaklıklardaki HT-XRD ölçümü.....	43
Şekil 4.6. [Cu(L ³) ₂ Cl ₂] kompleks bileşiğinin Far-IR spektrumu.....	44

Şekil 4.7. $[\text{Cu}(\text{L}^3)_2\text{Cl}_2]$ kompleks bileşiğine ait 10 °C/dk sıcaklık artışı ile elde edilen DTA/TG eğrileri.....	45
Şekil 4.8. $[\text{Cu}(\text{L}^3)_2\text{Cl}_2]$ bileşiğine ait 5, 10 ve 15 °C/dk ile yapılan ölçümlere ait TG eğrileri.....	49
Şekil 4.9. $[\text{Cu}(\text{L}^3)_2\text{Cl}_2]$ bileşiğine ait farklı sıcaklıklardaki HT-XRD ölçümleri	50
Şekil 4.10. $[\text{Cu}(\text{L}^1)_2\text{Br}_2]$ kompleks bileşiğinin Far-IR spektrumu.....	51
Şekil 4.11. $[\text{Cu}(\text{L}^1)_2\text{Br}_2]$ kompleks bileşiğine ait 10 °C/dk sıcaklık artışı ile elde edilen DTA/TG eğrileri.....	52
Şekil 4.12. $[\text{Cu}(\text{L}^1)_2\text{Br}_2]$ bileşiğine ait 5, 10 ve 15 °C/dk ile yapılan ölçümlere ait TG eğrileri.....	54
Şekil 4.13. $[\text{Cu}(\text{L}^2)_2\text{Br}_2]$ kompleks bileşiğinin Far-IR spektrumu.....	56
Şekil 4.14. $[\text{Cu}(\text{L}^2)_2\text{Br}_2]$ kompleks bileşiğine ait 10 °C/dk sıcaklık artışı ile elde edilen DTA/TG eğrileri.....	58
Şekil 4.15. $[\text{Cu}(\text{L}^2)_{4/3}\text{Br}_2]$ bileşiğinin difüz reflektans UV spektrumu.....	59
Şekil 4.16. $[\text{Cu}(\text{L}^2)_2\text{Br}_2]$ bileşiğine ait 5, 10 ve 15 °C/dk ile yapılan ölçümlere ait TG eğrileri.....	61
Şekil 4.17. $[\text{Cu}(\text{L}^3)_2\text{Br}_2]$ kompleks bileşiğinin Far-IR spektrumu.....	63
Şekil 4.18. $[\text{Cu}(\text{L}^3)_2\text{Br}_2]$ kompleks bileşiğine ait 10 °C/dk sıcaklık artışı ile elde edilen DTA/TG eğrileri.....	64
Şekil 4.19. $[\text{Cu}(\text{L}^3)_2\text{Br}_2]$ bileşiğine ait 5, 10 ve 15 °C/dk ile yapılan ölçümlere ait TG eğrileri.....	67
Şekil.4.20. $[\text{Cu}(\text{L}^3)_2\text{Br}_2]$ bileşiğine ait farklı sıcaklıklardaki HT-XRD ölçümleri	68
Şekil 4.21. $[\text{Cu}(\text{L}^4)_2\text{Br}_2]$ kompleks bileşiğinin Far-IR spektrumu.....	69
Şekil 4.22. $[\text{Cu}(\text{L}^4)_2\text{Br}_2]$ kompleks bileşiğine ait 10 °C/dk sıcaklık artışı ile elde edilen DTA/TG eğrileri.....	71
Şekil 4.23. $[\text{Cu}(\text{L}^4)_2\text{Br}_2]$ bileşiğine ait 5, 10 ve 15 °C/dk ile yapılan ölçümlere ait TG eğrileri.....	73
Şekil 4.24. $[\text{Zn}(\text{L}^1)_2\text{Cl}_2]$ kompleks bileşiğinin Far-IR spektrumu.....	75
Şekil 4.25. $[\text{Zn}(\text{L}^1)_2\text{Cl}_2]$ kompleks bileşiğine ait 10 °C/dk sıcaklık artışı ile elde edilen DTA/TG eğrileri.....	76
Şekil 4.26. $[\text{Zn}(\text{L}^1)_2\text{Cl}_2]$ bileşiğine ait 5, 10 ve 15 °C/dk ile yapılan ölçümlere ait TG eğrileri.....	78

Şekil 4.27. $[\text{Zn}(\text{L}^2)_2\text{Cl}_2]$ kompleks bileşiğinin Far-IR spektrumu.....	80
Şekil 4.28. $[\text{Zn}(\text{L}^2)_2\text{Cl}_2]$ kompleks bileşiğine ait 10 °C/dk sıcaklık artışı ile elde edilen DTA/TG eğrileri.....	81
Şekil 4.29. $[\text{Zn}(\text{L}^2)_2\text{Cl}_2]$ bileşiğine ait 5, 10 ve 15 °C/dk ile yapılan ölçümlere ait TG eğrileri.....	84
Şekil 4.30. $[\text{Zn}(\text{L}^3)_2\text{Cl}_2]$ kompleks bileşiğinin Far-IR spektrumu.....	86
Şekil 4.31. $[\text{Zn}(\text{L}^3)_2\text{Cl}_2]$ kompleks bileşiğine ait 10 °C/dk sıcaklık artışı ile elde edilen DTA/TG eğrileri.....	87
Şekil 4.32. $[\text{Zn}(\text{L}^3)_2\text{Cl}_2]$ bileşiğine ait 5, 10 ve 15 °C/dk ile yapılan ölçümlere ait TG eğrileri.....	89
Şekil 4.33. $[\text{Zn}(\text{L}^1)_2\text{Br}_2]$ kompleks bileşiğinin Far-IR spektrumu.....	91
Şekil 4.34. $[\text{Zn}(\text{L}^1)_2\text{Br}_2]$ kompleks bileşiğine ait 10 °C/dk sıcaklık artışı ile elde edilen DTA/TG eğrileri.....	92
Şekil 4.35. $[\text{Zn}(\text{L}^1)_2\text{Br}_2]$ bileşiğine ait 5, 10 ve 15 °C/dk ile yapılan ölçümlere ait TG eğrileri.....	94
Şekil 4.36. $[\text{Zn}(\text{L}^2)_2\text{Br}_2]$ kompleks bileşiğinin Far-IR spektrumu.....	96
Şekil 4.37. $[\text{Zn}(\text{L}^2)_2\text{Br}_2]$ kompleks bileşiğine ait 10 °C/dk sıcaklık artışı ile elde edilen DTA/TG eğrileri.....	97
Şekil 4.38. $[\text{Zn}(\text{L}^2)_2\text{Br}_2]$ bileşiğine ait 5, 10 ve 15 °C/dk ile yapılan ölçümlere ait TG eğrileri.....	99
Şekil 4.39. $[\text{Zn}(\text{L}^3)_2\text{Br}_2]$ kompleks bileşiğinin Far-IR spektrumu.....	101
Şekil 4.40. $[\text{Zn}(\text{L}^3)_2\text{Br}_2]$ kompleks bileşiğine ait 10 °C/dk sıcaklık artışı ile elde edilen DTA/TG eğrileri.....	102
Şekil 4.41. $[\text{Zn}(\text{L}^3)_2\text{Br}_2]$ bileşiğine ait 5, 10 ve 15 °C/dk ile yapılan ölçümlere ait TG eğrileri.....	104
Şekil 4.42. $[\text{Zn}(\text{L}^1)_2\text{I}_2]$ kompleks bileşiğinin Far-IR spektrumu.....	106
Şekil 4.43. $[\text{Zn}(\text{L}^1)_2\text{I}_2]$ kompleks bileşiğine ait 10 °C/dk sıcaklık artışı ile elde edilen DTA/TG eğrileri.....	107
Şekil 4.44. $[\text{Zn}(\text{L}^1)_2\text{I}_2]$ bileşiğine ait 5, 10 ve 15 °C/dk ile yapılan ölçümlere ait TG eğrileri.....	109
Şekil 4.45. $[\text{Zn}(\text{L}^2)_2\text{I}_2]$ kompleks bileşiğinin Far-IR spektrumu.....	111

Şekil 4.46. $[\text{Zn}(\text{L}^2)_2\text{I}_2]$ kompleks bileşiğine ait 10 °C/dk sıcaklık artışı ile elde edilen DTA/TG eğrileri.....	112
Şekil 4.47. $[\text{Zn}(\text{L}^2)_2\text{I}_2]$ bileşiğine ait 5, 10 ve 15 °C/dk ile yapılan ölçümlere ait TG eğrileri.....	114
Şekil 4.48. $[\text{Zn}(\text{L}^3)_2\text{I}_2]$ kompleks bileşiğinin Far-IR spektrumu.....	116
Şekil 4.49. $[\text{Zn}(\text{L}^3)_2\text{I}_2]$ kompleks bileşiğine ait 10 °C/dk sıcaklık artışı ile elde edilen DTA/TG eğrileri.....	117
Şekil 4.50. $[\text{Zn}(\text{L}^3)_2\text{I}_2]$ bileşiğine ait 5, 10 ve 15 °C/dk ile yapılan ölçümlere ait TG eğrileri.....	119

ÇİZELGELER DİZİNİ

ÇİZELGE	SAYFA
Çizelge 2.1. Piridinin fiziksel özellikleri	4
Çizelge 2.2. Piridin, Alkil- ve Alkenilpiridin türevlerinin fiziksel Özellikleri.....	5
Çizelge 2.3. Elektromanyetik spektrumun her bir bölgesindeki enerji geçiş türleri	5
Çizelge 2.4. Dalgaboyu ve dalga sayısına göre infrared bölgeler.....	6
Çizelge 2.5. Grup frekansları	7
Çizelge 2.6. $\text{Co}(\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N})_2\text{Cl}_2$ bileşiğinin Termal bozunma ürünleri.....	15
Çizelge 2.7. Komplekslere ait birim hücre parametreleri.....	20
Çizelge 2.8. Üç farklı komplekse ait kinetik parametreler.....	20
Çizelge 2.9. İki farklı komplekse ait kinetik parametreler.....	21
Çizelge 3.1. Sentezlenen bileşikler.....	26
Çizelge 4.1. Sentezlenen bileşiklerdeki (C-C), (C-N), (M-N) ve (M-X) dalgasayıları.....	34
Çizelge 4.2. $[\text{Cu}(\text{L}^1)_2\text{Cl}_2]$ kompleks bileşiğinin elementel analiz ve AAS ölçüm sonuçları.....	36
Çizelge 4.3. $[\text{Cu}(\text{L}^1)_2\text{Cl}_2]$ bileşiğinin DTA/TG verileri.....	38
Çizelge 4.4. $[\text{Cu}(\text{L}^1)_2\text{Cl}_2]$ bileşiği ve ara ürünlerinin elementel analiz ve AAS ölçüm sonuçları.....	38
Çizelge 4.5. $[\text{Cu}(\text{L}^1)_2\text{Cl}_2]$ bileşiğinin ısıl bozunmasına ait kinetik parametreler.....	41
Çizelge 4.6. $[\text{Cu}(\text{L}^3)_2\text{Cl}_2]$ kompleks bileşiğinin elementel analiz ve AAS ölçüm sonuçları.....	45
Çizelge 4.7. $[\text{Cu}(\text{L}^3)_2\text{Cl}_2]$ bileşiğinin DTA/TG verileri.....	46
Çizelge 4.8. $[\text{Cu}(\text{L}^3)_2\text{Cl}_2]$ bileşiği ve ara ürünlerinin elementel analiz ve AAS ölçüm sonuçları	47

Çizelge 4.9. $[\text{Cu}(\text{L}^3)_2\text{Cl}_2]$ bileşiğinin ısıl bozunmasına ait kinetik parametreler.....	49
Çizelge 4.10. $[\text{Cu}(\text{L}^1)_2\text{Br}_2]$ kompleks bileşiğinin elementel analiz ve AAS ölçüm sonuçları.....	52
Çizelge 4.11. $[\text{Cu}(\text{L}^1)_2\text{Br}_2]$ bileşiğinin DTA/TG verileri.....	53
Çizelge 4.12. $[\text{Cu}(\text{L}^1)_2\text{Br}_2]$ bileşiğinin ısıl bozunmasına ait kinetik parametreler.....	55
Çizelge 4.13. $[\text{Cu}(\text{L}^2)_2\text{Br}_2]$ kompleks bileşiğinin elementel analizi ve AAS ölçüm sonuçları.....	57
Çizelge 4.14. $[\text{Cu}(\text{L}^2)_2\text{Br}_2]$ bileşiğinin DTA/TG verileri.....	58
Çizelge 4.15. $[\text{Cu}(\text{L}^2)_{4/3}\text{Br}_2]$ kompleks bileşiğinin elementel analiz ve AAS ölçüm sonuçları.....	59
Çizelge 4.16. $[\text{Cu}(\text{L}^2)_2\text{Br}_2]$ bileşiğinin ısıl bozunmasına ait kinetik parametreler.....	61
Çizelge 4.17. $[\text{Cu}(\text{L}^3)_2\text{Br}_2]$ kompleks bileşiğinin elementel analiz ve AAS ölçüm sonuçları.....	64
Çizelge 4.18. $[\text{Cu}(\text{L}^3)_2\text{Br}_2]$ bileşiğinin DTA/TG verileri.....	65
Çizelge 4.19. $[\text{Cu}(\text{L}^3)_2\text{Br}_2]$ bileşiğinin ısıl bozunmasına ait kinetik parametreler.....	67
Çizelge 4.20. $[\text{Cu}(\text{L}^4)_2\text{Br}_2]$ kompleks bileşiğinin elementel analiz ve AAS ölçüm sonuçları.....	70
Çizelge 4.21. $[\text{Cu}(\text{L}^4)_2\text{Br}_2]$ bileşiğinin DTA/TG verileri.....	71
Çizelge 4.22. $[\text{Cu}(\text{L}^4)_2\text{Br}_2]$ bileşiğinin ısıl bozunmasına ait kinetik parametreler.....	74
Çizelge 4.23. $[\text{Zn}(\text{L}^1)_2\text{Cl}_2]$ kompleks bileşiğinin elementel analiz ve AAS ölçüm sonuçları.....	76
Çizelge 4.24. $[\text{Zn}(\text{L}^1)_2\text{Cl}_2]$ kompleksinin DTA/TG verileri.....	77
Çizelge 4.25. $[\text{Zn}(\text{L}^1)_2\text{Cl}_2]$ bileşiğinin ısıl bozunmasına ait kinetik parametreler.....	79
Çizelge 4.26. $[\text{Zn}(\text{L}^2)_2\text{Cl}_2]$ kompleks bileşiğinin elementel analiz ve AAS ölçüm sonuçları.....	81
Çizelge 4.27. $[\text{Zn}(\text{L}^2)_2\text{Cl}_2]$ bileşiğinin DTA/TG verileri.....	82

Çizelge 4.28. $[\text{Zn}(\text{L}^2)_2\text{Cl}_2]$ bileşiğinin ısıl bozunmasına ait kinetik parametreler.....	84
Çizelge 4.29. $[\text{Zn}(\text{L}^3)_2\text{Cl}_2]$ kompleks bileşiğinin elementel analiz ve AAS ölçüm sonuçları.....	87
Çizelge 4.30. $[\text{Zn}(\text{L}^3)_2\text{Cl}_2]$ bileşiğinin DTA/TG verileri.....	88
Çizelge 4.31. $[\text{Zn}(\text{L}^3)_2\text{Cl}_2]$ bileşiğinin ısıl bozunmasına ait kinetik parametreler.....	90
Çizelge 4.32. $[\text{Zn}(\text{L}^1)_2\text{Br}_2]$ kompleks bileşiğinin elementel analiz ve AAS ölçüm sonuçları.....	92
Çizelge 4.33. $[\text{Zn}(\text{L}^1)_2\text{Br}_2]$ bileşiğinin DTA/TG verileri.....	93
Çizelge 4.34. $[\text{Zn}(\text{L}^1)_2\text{B}_2]$ bileşiğinin ısıl bozunmasına ait kinetik parametreler.....	95
Çizelge 4.35. $[\text{Zn}(\text{L}^2)_2\text{Br}_2]$ kompleks bileşiğinin elementel analiz ve AAS ölçüm sonuçları.....	97
Çizelge 4.36. $[\text{Zn}(\text{L}^2)_2\text{Br}_2]$ bileşiğinin DTA/TG verileri.....	98
Çizelge 4.37. $[\text{Zn}(\text{L}^2)_2\text{B}_2]$ bileşiğinin ısıl bozunmasına ait kinetik parametreler.....	100
Çizelge 4.38. $[\text{Zn}(\text{L}^3)_2\text{Br}_2]$ kompleks bileşiğinin elementel analizi ve AAS ölçüm sonuçları.....	102
Çizelge 4.39. $[\text{Zn}(\text{L}^3)_2\text{Br}_2]$ bileşiğinin DTA/TG verileri.....	103
Çizelge 4.40. $[\text{Zn}(\text{L}^3)_2\text{B}_2]$ bileşiğinin ısıl bozunmasına ait kinetik parametreler.....	105
Çizelge 4.41. $[\text{Zn}(\text{L}^1)_2\text{I}_2]$ kompleks bileşiğinin elementel analiz ve AAS ölçüm sonuçları.....	107
Çizelge 4.42. $[\text{Zn}(\text{L}^1)_2\text{I}_2]$ bileşiğinin DTA/TG verileri.....	108
Çizelge 4.43. $[\text{Zn}(\text{L}^1)_2\text{I}_2]$ bileşiğinin ısıl bozunmasına ait kinetik parametreler.....	110
Çizelge 4.44. $[\text{Zn}(\text{L}^2)_2\text{I}_2]$ kompleks bileşiğinin elementel analiz ve AAS ölçüm sonuçları.....	112
Çizelge 4.45. $[\text{Zn}(\text{L}^2)_2\text{I}_2]$ bileşiğinin DTA/TG verileri.....	113

Çizelge 4.46. $[\text{Zn}(\text{L}^2)_2\text{I}_2]$ bileşiğinin ısıl bozunmasına ait kinetik parametreler.....	115
Çizelge 4.47. $[\text{Zn}(\text{L}^3)_2\text{I}_2]$ kompleks bileşiğinin elementel analiz ve AAS ölçüm sonuçları.....	117
Çizelge 4.48. $[\text{Zn}(\text{L}^3)_2\text{I}_2]$ bileşiğinin DTA/TG verileri.....	118
Çizelge 4.49. $[\text{Zn}(\text{L}^3)_2\text{I}_2]$ bileşiğinin ısıl bozunmasına ait kinetik parametreler.....	120
Çizelge 5.1. Bileşiklerin ilk bozunma aşamalarına ait maksimum pik sıcaklıkları.....	122
Çizelge 5.2. C(II) ve Zn(II) bileşiklerinin bozunmalarına ait aktivasyon enerjileri.....	124

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Acıklama</u>
L^1	Piridin
L^2	2-metilpiridin
L^3	2,4-dimetilpiridin
L^4	2,4,6-trimetilpiridin
FI	Flynn mekanizması (1. dereceden bozunma tepkimesi)
Fn	Friedman mekanizması
Bna	Prout-Tompkins mekanizması (n. dereceden bozunma tepkimesi)
$f(\alpha)$	Düzeltilme faktörü
A	Frekans faktörü (Arrhenius sabiti)
E_a	Aktivasyon enerjisi
T	Mutlak sıcaklık
R	Gaz sabiti
n	Tepkime derecesi
TG	Termogravimetri
DTA	Diferansiyel Termal Analiz

1.GİRİŞ

Koordinasyon kimyasında özellikle 3d-geçiş metallerinin oluşturduğu kompleks bileşikler, uzun bir süredir birçok araştırmacıya inceleme konusu olmuştur. İncelemeye konu olan komplekslerden biri de karışık ligantlı piridin türevi komplekslerdir. Cr, Mn, Co, Ni ve Cu gibi iki değerlikli geçiş metali iyonlarının piridin türevli kompleksleri 1960'lı yıllarda incelenmeye başlanmış, sentezlenmiş ve yapıları da UV-Vis. spektroskopisi, FT-IR ve NMR gibi teknikler kullanılarak belirlenmiştir. Yine bu tür kompleks bileşiklerin termal kararlılıklarında termal analiz yöntemleri ile incelemiştir [1-5].

Termal analiz çalışmalarının 100 yıldan fazla bir tarihi vardır. Frieman ve Caroll TG ile ısıl bozunmalara ait kinetik çalışmalar yapmış, Kissinger ise DTA piklerinden aktivasyon enerjisinin belirlenmesi için bir yöntem geliştirmiştir. Günümüzde, Kissinger-Akahira-Sunose ve Ozawa-Flynn-Wall yöntemleri en çok kullanılan kinetik yöntemlerdir. Bu yöntemler arasında en avantajlı olanı Ozawa yöntemidir. Bu yöntemin en büyük avantajı kolaylıkla bilgisayar ile uygulama imkanı bulmasıdır [6].

Birçok maddenin sabit ısıtma hızıyla ısıtılması ile ağırlığında meydana gelen değişim termogravimetrik (TG) analiz ile çalışılmıştır. Termogravimetrik verilerden kinetik parametrelerin hesaplanabilmesi için bazı yöntemler geliştirilmiştir. Bu yöntemlerde maddenin ısıtılması ile gerçekleşen bozunma miktarı 1 numaralı eşitlikteki gibi verilmektedir.

$$-\frac{dW}{dt} = A \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right) W^n \quad (1)$$

Bu eşitlikte; W, maddenin bozunmaya uğrayan miktarı; T, mutlak sıcaklık; R, gaz sabiti; t, zaman; A, ön üstel faktör; ΔE , aktivasyon enerjisi ve n, tepkime derecesidir.

Ozawa yöntemi, termogravimetrik eğrilerden kinetik parametrelerin belirlenmesi için literatürde bilinen en uygun yöntem olarak bilinmektedir [7].

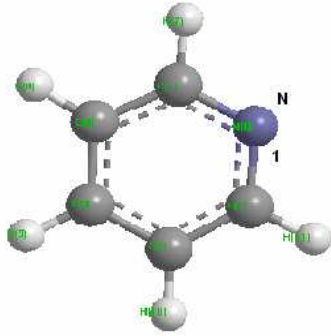
3d-geçiş metallerinin piridin komplekslerinin termal bozunma tepkimeleri çok az araştırmacı tarafından incelenebilmiştir [2-3, 9-11]. Bu sınıf komplekslerde, başlangıç bileşiklerinin uzun süredir bilinmesine karşın, ara bozunma ürünlerinin yapısı, henüz aydınlatılamamış ve ayrıca bozunma kinetikleri de henüz incelenememiştir. Literatürde bilinen çalışmalar, daha çok nitel karakterli olup bunlarda ara ürünlerin tanısı, yapısı ve bozunma kinetikleri hakkında kesin sonuçlu çalışmalar bulunmamaktadır [2-5, 8-15].

Bu çalışmada, Cu(II) ve Zn(II) iyonlarının karışık piridin türevli halojen kompleksleri literatürde bilinen yöntemlere göre hazırlanmış, sentezlenen bileşiklerin ısıl bozunma ile oluşan ara ürünlerinin yapısı belirlenmeye çalışılmış ve ayrıca ısıl bozunma tepkimelerinin kinetiği de araştırılmıştır. Hazırlanan komplekslerin ve termal bozunma sırasında oluşan ara ürünlerinin karakterizasyonu için FT-IR, Far-IR, XRD, Difüz reflektans UV, elementel analiz ve AAS teknikleri; termal bozunma tepkimelerini incelemek için de DTA-TG sistemi kullanıldı. Bozunma kinetiği parametreleri belirlenirken, TG tekniğini baz alan Ozawa metodu ve buna dayalı bir yazılım programı kullanıldı.

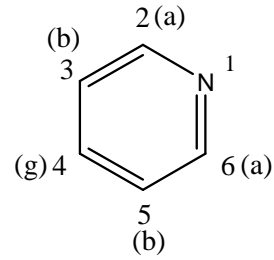
2. KAYNAK ARAŞTIRMALARI

2.1. PİRİDİN VE TÜREVİ BİLEŞİKLER

Bu çalışmanın konusu olan piridin ve türevleri yirminci yüzyılın başlarında ticari önem kazandı ve özellikle II. Dünya Savaşı ve sonrasında bu önemi gittikçe arttı. Uygulama açısından ilgi gören birçok piridin ve türevinin, önemli biyoaktiviteleri nedeniyle tıbbi ilaçlarda, herbisit, insektisit, fungusit ve bitki gelişimini düzenleyici olarak tarım ilaçlarında önemli uygulama alanları bulunmaktadır [16]. Piridin bileşikleri, altılı heterosiklik halka içinde beş karbon ve bir azot atomu içerir ve kimyasal olarak “heterosiklik aromatik üçüncül amin” olarak da adlandırılır. Piridin (azabenzen ya da azin olarak da bilinir), renksiz, yanıcı, zehirli bir sıvıdır. Yapı olarak benzene benzer. Benzen halkasındaki bir karbon-hidrojen grubunun yerini azot (N) almıştır [17]. Yapı olarak benzene de benzene yapılan orto, meta ve para şeklinde adlandırma benzene özgü olup piridin bileşiklerinde bu adlandırma şekli kullanılmaz (Şekil 2.1). Bir N atomu halkada “1” numara olarak işaretlenir (Şekil 2.2).

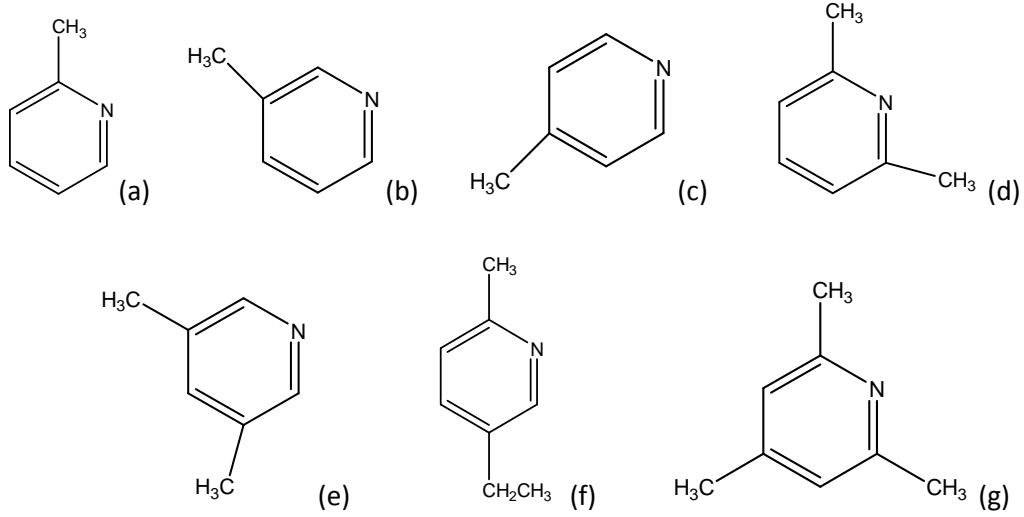


Şekil 2.1. Piridin moleküler yapısı [18].



Şekil 2.2. Piridin halkasının numaralanması [16].

Ticari öneme sahip alkil piridinler ise, 2-metilpiridin, 3-metilpiridin, 4-metilpiridin, 2,6-dimetilpiridin, 3,5-dimetilpiridin, 5-etil-2-metilpiridin ve 2,4,6-trimetilpiridin bileşikleridir. Genellikle alkil piridinler ticari olarak kullanılan diğer birçok eklentili piridinler için başlangıç maddesi olarak kullanılırlar [16].



Şekil 2.3. 2-metilpiridin (a), 3-metilpiridin (b), 4-metilpiridin (c), 2,6-dimetilpiridin (d), 3,5-dimetilpiridin (e), 5-etil-2-metilpiridin(f) ve 2,4,6-trimetilpiridin (g) bileşikleri [16].

Piridinin fiziksel özellikleri Çizelge 2.1' de verilmiştir.

Çizelge 2.1. Piridin'in fiziksel özellikleri [14]

Fiziksel Özellik	Değer
oluşum entalpisi (-41.6 °C), kJ/mol	8.2785
buharlaştırma entalpisi, (25 °C ; 115.26 °C), kJ/mol	40.2; 35.11
kritik sıcaklık, °C	346.8
kritik basınç, MPa	5.63
oluşum entalpisi (gaz, 25 °C), kJ/mol	140.37
oluşuma ait Gibbs serbest enerjisi ((gaz, 25 °C), kJ/mol	190.48
ısı kapasitesi (gaz, 25 °C), J/K.mol	78.23
parlama (tutuşma) sıcaklığı,	550
genleşme limiti, %	1.7 – 10.6
yüzey gerilimi (sıvı, 25 °C) mN/m (=dyn/cm)	36.6
viskozite (sıvı, 25 °C) mPa (=cP)	0.878
dielektrik sabiti (sıvı, 25 °C), ε	13.5
ısı iletkenliği (sıvı, 25 °C), W/(K.m)	0.165

Piridin'in suda, alkolde, eterde, asetonda ve benzende çözünmesi, bazı tepkimeler için iyi bir çözücü olmasını sağlar. Piridin, elektrofilik ve nükleofilik süstitüsyon gerçekleştirebilen çok yönlü bir bileşiktir. 3-metilpiridin, su, alkol ve eter ile tamamen karışır. Çözücü olarak da kullanılabilir. Ayrıca, 3-metilpiridin piridin'in üç pozisyonlu daha kompleks türevlerini elde etmek için önemli bir ara maddedir. 3-metil piridin polimerlerde, termoplastiklerde, yağ kimyasallarında

çözücü olarak kullanılır. 3-metilpiridin, B3 vitamini (Niasinamit ve Niasin) üretmek için gerekli olan önemli bir ham maddedir.

Çizelge 2.2. Piridin, Alkil- ve Alkenilpiridin türevlerinin fiziksel özellikleri [16].

Bileşik	Mol Ağırlığı	Donma noktası, °C	Kaynama noktası, °C	Yoğunluk, d_4^{20}	Yansıma indeksi, n_D^{20}
Piridin	79.10	-41.6	115.3	0.9830	1.5102
2-metilpiridin	93.13	-66.7	129.5	0.9462	1.5010
3-metilpiridin	93.13	-18.3	143.9	0.9570	1.5043
4-metilpiridin	93.13	3.7	144.9	0.9558	1.5058
2,3-dimetilpiridin	107.16	-15.5	161.5	0.9491	1.5085
2,4 -dimetilpiridin	107.16	-64	158.7	0.9325	1.5000
2,5-dimetilpiridin	107.16	-15.7	157	0.9331	1.5005
2,6-dimetilpiridin	107.16	-6.1	143.7	0.9230	1.4977
3,4-dimetilpiridin	107.16	-10.5	179.1	0.9534	1.5081
3,5-dimetilpiridin	107.16	-5.5	172.7	0.9440	1.5049
2,4,6-trimetilpiridin	121.18	-44.5	170.4	0.9130	1.4981
5-etil-2-metilpiridin	121.18	-70.9	178.3	0.9208	1.4974
2-vinilpiridin	105.14		110	0.9746	1.5509
4-vinilpiridin	105.14		121	0.9880	1.5525

2.1. YAPISAL TANIMLAMAYÖNTEMLERİ HAKKINDA GENEL BİLGİLER

2.1.1. İnfrared Spektroskopisi (Titreşim Spektroskopisi)

Elektromanyetik spektrumun madde ile etkileşim şekilleri Çizelge 2.3'de verilmektedir. Spektrumun bölgeleri çoğu organik moleküllerin yapısı hakkında çok önemli bilgiler verir. İnfrared spektroskopisinde ışınlar dalgaboylarıyla değil daha çok dalga sayılarıyla verilir [19].

Çizelge 2.3. Elektromanyetik spektrumun her bir bölgesindeki enerji geçiş türleri[20]

Spektrum Bölgesi	Enerji Geçişleri
X-ışınları	İç iyonlaşma
Ultraviyole	Elektronik geçişler
İnfrared	Molekül içi titreşimler
Mikrodalga	Ötelenme, dönme
Radyo Frekansı	Nükleer Spin (nükleer manyetik rezonans) Elektronik Spin (elektron spin rezonans) geçişleri

İnfrared bölgesi dalga sayısına göre üç bölümde incelenir: 13000 - 4000 cm^{-1} bölgesine yakın infrared, 4000 – 200 cm^{-1} bölgesine orta-infrared, 200 – 10 cm^{-1} bölgesine de uzak infrared bölge denir (Çizelge 2.4).

Çizelge 2.4. Dalgaboyu ve dalga sayısına göre infrared bölgeler [20].

Bölge	Dalga Boyu (λ) Aralığı, μm	Dalga Sayısı ($1/\lambda$) Aralığı, (cm^{-1})
Yakın IR	0.78-2.5	13000-4000
Orta IR	2.5-50	4000-200
Uzak IR	50-1000	200-10

Yakın IR ve uzak IR bölgeleri yapı analizinde pek yararlı değildir. Uzak IR bölgesi metal-ametal bağlarını içerdiği için özellikle inorganik bileşiklerin (koordinasyon bileşikleri) yapılarının aydınlatılması açısından önemlidir. Uzak IR (Far-IR) bölgesi özellikle metal-halojenür bağı içeren bileşiklerin analizinde ve M-H bağı frekansının varlığını tespit için kullanılır.

Dalga sayısı ($1/\lambda$), hem enerji ve hem de frekansla doğru orantılıdır. Titreşim frekansını kullanmak sayısal olarak ölçeklenmeye uygun olmadığından dalgasayısının kullanılması tercih edilmektedir.

IR spektroskopisi, organik yapı analizinde en önemli yöntemlerden birisidir [20]. Bir IR spektrumu iki kısma ayrılabilir. İlk bölge (4000-1500 cm^{-1}) daha çok fonksiyonel grupların yer aldığı bölgedir ve absorpsiyon bandlarını gösterir. Bu bölgeye “fonksiyonel grup bölgesi” denir. Spektrumun ikinci bölgesi (1500-600 cm^{-1}) “parmak izi bölgesi” olarak adlandırılır, çünkü bu bölge bir bütün olarak bileşiğin karakteristiğini belirler. İki farklı bileşik aynı fonksiyonel gruplara sahip olsalar bile bunların IR spektrumları benzer olmayacaktır [21].

Çok atomlu moleküllerin titreşim spektrumlarının yorumlanmasında genellikle grup frekanslarından yararlanır. Grup frekansları temel olarak moleküldeki bir grup atomun titreşiminin molekülün geri kalan kısmına ait titreşimlerden nispeten bağımsız olduğu gerçeğine dayanılarak açıklanır. Temel titreşimlerde molekülün bütün atomları aynı fazda ve aynı frekansta hareket ederler. Genlik ise kütleler ile ters orantılı olduğundan birbirinden farklıdır. Bu genlik farkı bazı atom gruplarının molekülün geri kalan kısmından bağımsız hareket etmelerine

neden olur. Böylece bazı gruplar molekülün geri kalan kısmından bağımsız olarak, oldukça dar bir frekans aralığında soğurma yaparlar. Bu frekanslara grup frekansları denir [22]. Çizelge 2.5'te bazı önemli grup titreşim frekansları verilmiştir.

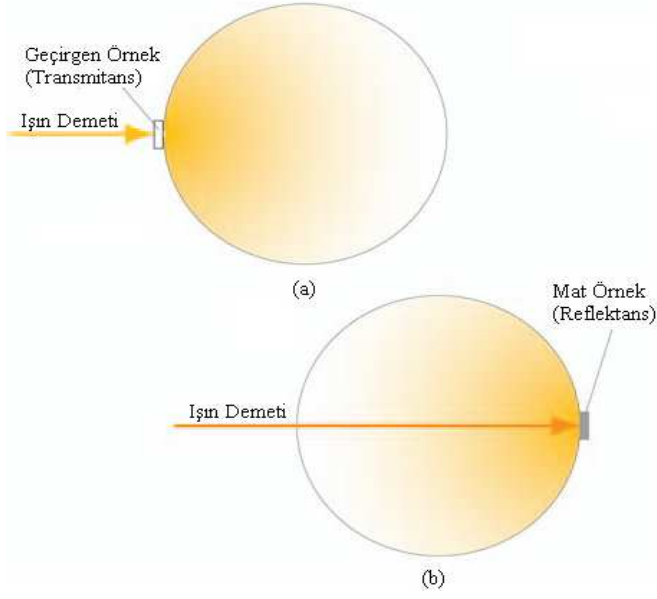
Çizelge 2.5. Grup frekansları [23].

Grup	Gösterim	Titreşim dalga sayısı aralığı (cm ⁻¹)
- O - H gerilme	ν (OH)	3640 - 3600
- N - H gerilme	ν (NH)	3500 - 3380
- C - H gerilme (aromatik)	ν (CH)	3100 - 3000
- C - H gerilme	ν (CH)	3000 - 2900
- CH ₃ gerilme	ν (CH ₃)	2972 - 2962
- CH ₂ gerilme	ν (CH ₂)	2926 - 2853
- C \equiv C gerilme	ν (CC)	2260 - 2100
- C \equiv N gerilme	ν (CN)	2200 - 2000
- C \equiv O gerilme	ν (CO)	1800 - 1600
- NH ₂ bükülme	δ (NH ₂)	1600 - 1540
- CH ₂ bükülme	δ (CH ₂)	1465 - 1450
- CH ₃ bükülme	δ (CH ₃)	1450 - 1375
- C - CH ₃ bükülme	δ_r (CH ₃)	1150 - 850
- S = O gerilme	ν (SO)	1080 - 1000
- C = S gerilme	ν (CS)	1200 - 1050

Bir infrared spektrumunun orta-infrared bölgesi grup frekanslarına göre dört bölge olarak ele alınır. Bunlar: X-H gerilme bölgesi, 4000- 2500 cm⁻¹; üçlü band bölgesi, 2500-2000 cm⁻¹; ikili band bölgesi, 2000-1500 cm⁻¹; parmak izi bölgesi, 1500-600 cm⁻¹ [22].

2.1.2. Difüz Reflektans UV Spektroskopisi

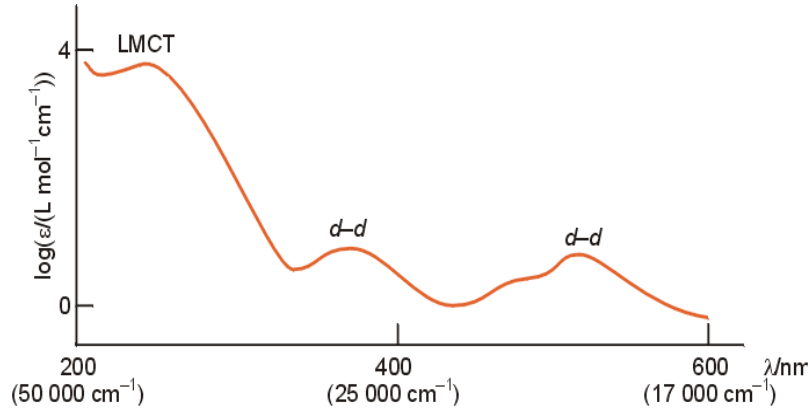
Difüz reflektans UV. spektroskopisi, UV-Vis. spektrometre cihazına difüz reflektans ölçümünü sağlayan aparatın takılması ile yapılabilen bir ölçüm yöntemidir. Bu ölçüm yöntemi, sıvılardan katılara kadar farklı fazlarda maddelerin UV-Vis. spektroskopisi ölçümüne olanak sağlamaktadır.



Şekil 2.4. (a)' da geçirgenliği olan örnek üzerine gönderilen ışığın örnekten geçişi ve (b)' de geçirgenliği olmayan mat örnek üzerine düşürülen ışığın yansımaları görülmektedir [24].

Özellikle öğütülerek toz haline getirilmiş örneklerin çözücü kullanmadan doğrudan UV ölçümüne olanak sağladığı için kolaylıkla uygulanan bir yöntemdir. Bu yöntemde örnek maddesinin geçirgenlik, soğurma ve yansıma olmak üzere üç farklı özelliği ölçülebilmektedir. Işığın soğurulması elektronların düşük enerjili bir düzeyden daha yüksek enerjili bir düzeye uyarılmasını sağlar. Bu düzeyler kuantlanmış olduğundan soğurma bandlar şeklinde gözlenir; her bir bandın enerjisi ilk ve son düzeyler arasındaki enerji farkına karşılık gelir. Elektronik spektrumlarının incelenmesi ile komplekslerde bağlanma ve elektronik yapılar hakkında bilgi edinilir. Moleküllerin şekillerine ve metale bağlanan ligant sayılarına pek çok faktörün etki etmesine karşın, bazı durumlarda kompleksin elektronik yapısına bakarak hangi geometrinin tercih edildiğini öngörmek mümkündür. Koordinasyon bileşiklerinin görünür bölge spektrumları, metalin d orbitalleri arasındaki geçişlerle ilgilidir. Elektronik soğurma spektrumlarının incelenmesi, pek çok koordinasyon bileşiği için, ligantların metalin d orbitallerine etkisinin büyüklüğünü ölçmekte kullanılan uygun bir yöntemdir. Geçiş metal komplekslerinde başlıca elektronik geçiş türleri şunlardır;

- d-d geçişleri
- yük-aktarım geçişleri
 - MLCT = metalden liganda yük aktarımı
 - LMCT = liganttan metale yük aktarımı
- Ligant geçişleri
- Varsa karşıt iyon geçişleri



Şekil 2.5. Geçiş metal komplekslerinin UV-Vis. spektrumu

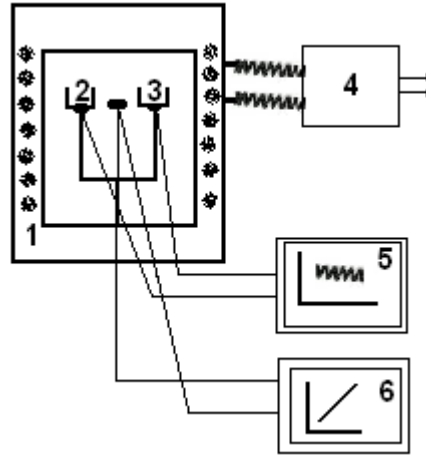
UV spektrumları genellikle zayıf “d - d” ($\epsilon < 100$) ve kuvvetli “yük-aktarım” ($\epsilon < 1000$) bantlarını içerir. Geçiş metal komplekslerinin UV spektrumlarında gözlenen bantların enerji bölgeleri, o kompleksin koordinasyon sayısı ve geometrisi hakkında tahminde bulunmamızı kolaylaştırır.

2.1.3. Termal Analiz

Termal analiz (TA), belirli bir maddenin fiziksel özelliklerinde sıcaklığa bağlı olarak meydana gelen değişiklikleri ölçmeye yarayan bir dizi ölçme tekniğidir [Şekil 2.6]. Bu maddelere kimyasal bir tepkimenin ürünleri de dahildir [25]. Termal analiz, termal davranış esnasında katıların sistematik olarak incelenmesi için bir tekniktir. Termal koşullar altında değişen karakteristik ölçümler sıcaklıkla birlikte ölçülür ve kaydedilir. Bu yolla malzemelerin termal davranışları hakkında ilave bilgiler edinilerek onların bileşimine ait ve karakteristikleri üzerinde tahminler yapılabilir. Bu yöntemler polimerler, ilaçlar, killer ve mineraller, yağlar, metaller ve alaşımlar,

inorganik maddeler ve seramikler gibi çok çeşitli endüstri ürünlerinin hem kalite kontrol hem de araştırma çalışmalarında yaygın olarak kullanılmaktadır [26].

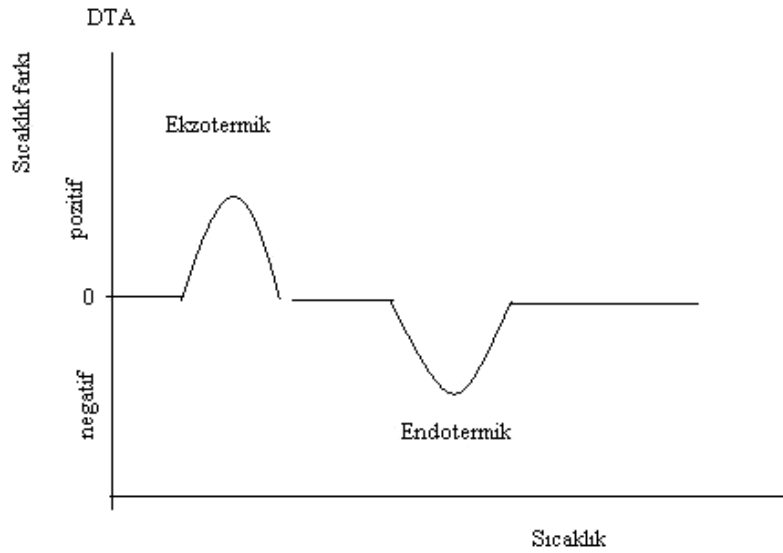
Termal analiz yöntemlerini iki ana başlık altında toplayabiliriz. Bunlar, kütle kaybı ölçümüne ve sıcaklık farkı ölçümüne dayalı yöntemlerdir. Kütle kaybı ölçümüne dayalı yöntem, TG (termogravimetri) iken DTA(diferansiyel termal analiz) ve DSC (diferansiyel taramalı kalorimetri) sıcaklık farkı ölçümüne dayalı yöntemlerdir. Termogravimetri (TG) yönteminde programlı olarak arttırılan sıcaklık sonucunda analiz edilecek maddenin kütleinde meydana gelecek olan değişimler, sıcaklığın veya zamanın fonksiyonu olarak incelenir. Sonuçta elde edilen sıcaklık kütle eğrilerine termogram veya kütle azalması halinde termal bozunma eğrileri denilir.



Şekil 2.6. Bir DTA/TG cihazının şeması (1, fırın; 2, örnek maddesi; 3, referans maddesi; 4, çizgisel ısıtmayı sağlayan kontrollü güç kaynağı; 5, sıcaklık ve kütle farkını kayıt cihazı; 6, fırın sıcaklığını kayıt cihazı) [25].

Herhangi bir maddenin ısıl bozunumuna ait TG eğrileri dikkate alınarak, sıcaklık artışına bağlı olarak yapıdan hangi grupların ayrıldığı, kütle kaybı miktarı esas alınarak belirlenebilir. Bu yolla bileşiğin ısıl bozunma mekanizması tahmin edilebilir. DTA ile fiziksel ve kimyasal dönüşümlerdeki ısı alışverişleri ölçülür. İncelenecek örnek maddesi ve çalışma aralığında hiç bir dönüşüme uğramayan bir referans maddesi, eş zamanlı ve aynı koşullarda olmak üzere bir fırında ısıtılır. Bu sırada fırın sıcaklığının mümkün olduğu kadar lineer olarak artması sağlanır. Örnek maddesi ve referans maddesinin bulunduğu kapların içinde birer termal çift bulunur. Termal çiftler birbirine bağlanırken örnek ve referans maddeleri arasındaki potansiyel farklarını ve dolayısı ile sıcaklık farkını (ΔT) ölçecek şekilde birbirlerine

ters bağlanırlar [25]. Örnek maddesi içinde ısı soğuran veya salan bir dönüşüm meydana gelmediği sürece örnek ve referans maddelerinin sıcaklıkları aynıdır ($T_{\delta} = T_r$) ve ölçüm cihazında herhangi bir termal gerilimin meydana gelmemesi nedeni ile $\Delta T = T_{\delta} - T_r = 0$ olarak ölçülür. Örnek maddesi içinde endotermik bir dönüşüm meydana gelirse, örnek maddesinin sıcaklığı T_{δ} referans maddesinininkinin gerisinde kalır: $T_{\delta 1} < T_{r 1}$ ve ölçüm cihazı $\Delta T_1 = T_{\delta 1} - T_{r 1}$ değerine karşılık bir termal gerilim gösterecektir. Tam tersine ekzotermik bir tepkimede örnek maddesinin sıcaklığı ($T_{\delta 2}$), referans maddesinin sıcaklığından daha yüksektir. Ölçüm cihazında $\Delta T_2 = T_{\delta 2} - T_{r 2}$ farkına karşılık olan bir gerilim ölçülür; ancak bu defa tersine bir önışaretle. Kısaca incelenen sistemde meydana gelen endotermik ve ekzotermik dönüşümler Şekil 2.7' deki gibi kaydedilir [25].



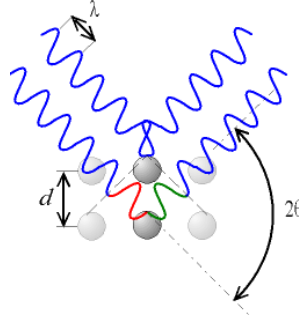
Şekil 2.7. Tipik bir DTA eğrisine ait endotermik ve ekzotermik pikler

2.1.4. X-Işınları Kırınım Analizi

X-ışınları elektromanyetik spektrumun bir kısmını oluşturur ve dalga boyları yaklaşık 10^{-6} cm ile 10^{-11} cm arasında değişir. Hem UV- hem de γ -ışınları yönündeki sınırları kesin değildir. X-ışınları kırınımı ile yapılan incelemelerde, uyarıcı olarak dalga boyu 0,2 Å ile 2,5 Å arasında değişen ışınlar kullanılır. X-ışınlarının madde ile etkileşimi sırasında meydana gelen kırınımına uğramış ışınlar ile kristalin maddenin yapısı arasındaki ilinti (Şekil 2.8) Bragg bağıntısı ile verilir (1):

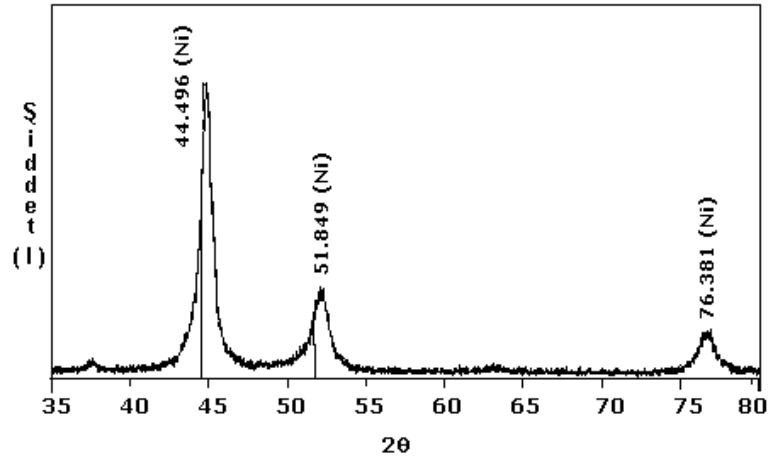
$$n\lambda = 2d_{hkl}(\sin\theta) \quad (1)$$

Burada λ , madde üzerine gönderilen X-ışınının dalgaboyu, θ , gelen ışın ve yansıyan ışın arasındaki açı ve d , atomik örgüdeki düzlemler arası mesafedir.



Şekil 2.8 Atom üzerine gelen X-ışınları ile yansıyan ışınlar arasındaki ilişki [27].

Ölçümlerde monokromatize ışın kullanıldığından λ biliniyor ve θ ise deneysel olarak ölçülür. Buradan kolaylıkla kristalin yapısı hakkında bilgi veren d değerine ulaşılır. Bu değerler bilindiğinde de I_{hkl} değerinin belirlenmesi ile atomların kristal içi düzenlerine ulaşılır. Düzlemler arası d_{hkl} değerlerinden yansımaların miller indislerine (h, k, l) ve hücre parametrelerine, gözlenen yansılardan da uzay grupları ve kristal yapısına ulaşılır [28]. Bu çalışmada kullanılan toz difraktometrik ölçümleri ile maddenin kristal sistemi, hücre parametreleri, uzay grubu gibi bilgiler yanında, uygun kütüphaneler yardımı ile karışımların faz tanısı da yapılabilmektedir (Şekil 2.9). Ayrıca maddenin farklı sıcaklıklarda toz deseni ölçülerek faz değiştirip değiştirmediği de belirlenebilir.

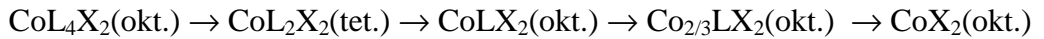


Şekil 2.9. Ni nanotozlarının X-ışınları toz deseni [29].

2.2. TEZ KONUSU İLE İLGİLİ DAHA ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Geçiş metallerinin piridin, 2-kloropiridin, 2-bromopiridin, 3-kloropiridin, 3-bromopiridin, 2-metoksipiridin [4], 2-(p-toly)piridin [7], 2-metilpiridin, 3-metilpiridin, 3,4-dimetilpiridin [8], 4-benzoilpiridin, 3-hidroksipiridin, 4-etilpiridin [9] gibi piridin türevi ligandlar kullanılarak karışık halojen kompleksleri daha önceki çalışmalarda sentezlenmiştir.

J. R. Allan ve ark. [2-3], MX₂ tuzlarını (M = Co(II), Ni(II); X = halojenler) kullanarak bu iyonların piridin ve piridin türevi içeren karışık ligandlı halojen komplekslerini sentezlemişlerdir. Bu komplekslerin termal bozunumlarını incelemiş, ölçülen kütle kayıplarını dikkate alarak bozunum sırasında oluşan ara ürünleri tanımlamaya çalışmış, ancak kesin bir sonuca varamamışlardır. Özellikle Co(II) komplekslerinde, başlangıç kompleksinin termal bozunma ile oluşan ara ürünlerinin stokiyometrisinin CoLX₂ ve Co_{2/3}LX₂ şeklinde olduğunu, başlangıçta sahip olduğu oktahedral yapının korunduğu, ve organik ligantların tamamen uzaklaşması halinde dahi oktahedral yapının bozulmadığını ileri sürmüşlerdir. Son ürünün üç Co(II) iyonu ile ikili veya üçlü Cl köprüleri üzerinden 6'lı koordinasyonunu koruduğunu iddia etmişlerdir.



Ancak ara ürünlerde olduğu gibi koordinasyon sayısının korunduğu savı deneysel olarak kanıtlanamamıştır.

P. B. Bowman ve ark. [4], iki değerlikli geçiş metallerinin piridin komplekslerinin [M(py)₂X₂] (M = Cu²⁺, Ni²⁺, Co²⁺, Mn²⁺, Zn²⁺ ve X= Cl⁻, NO₃⁻, NCS⁻) ve Cu²⁺'nin metil-, dimetil- piridin ve 4-eklentili piridin komplekslerinin termal bozunma tepkimelerini incelemişlerdir. Kütle kayıplarını dikkate alarak Ni²⁺, Co²⁺, Mn²⁺ komplekslerinin farklı sıcaklıklarda bozunarak;



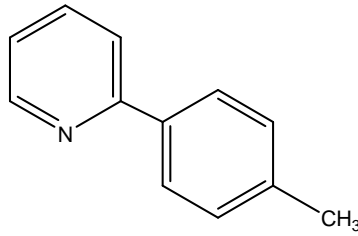
denklemine göre bir ara ürün oluşturduğunu öne sürmüşlerdir.

C. T. Mortimer ve ark. [5,8], Co, Mn, Ni, Cu ve Cd'un karışık halojen-piridin ligantlı komplekslerini sentezlemiş ve termal bozunuma tepkimelerinin benzer şekilde ve,



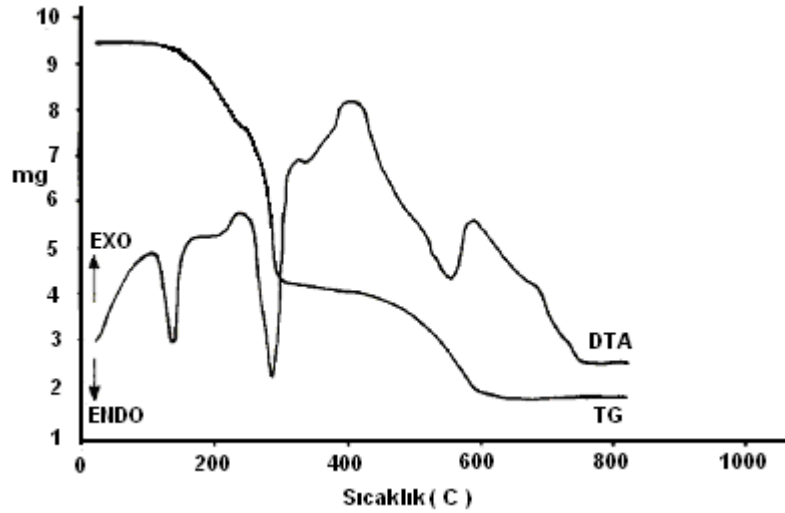
tepkime denklemlerine uygun olarak yürüdüğünü öne sürmüşlerdir.

J. R. Allan ve ark. [10], yaptıkları çalışmada Co(II), Ni(II) ve Cu(II) iyonlarının 2-(p-tolyl)piridin (Şekil 2.10) ve halojen içeren karışık komplekslerini sentezlemiş ve bunların termal bozunumlarını incelemişlerdir. Termal bozunma sırasında oluşan ara ürünlerin tanısını ise FT-IR ile gerçekleştirmişlerdir.



Şekil 2.10. 2-(p-tolyl)piridin'in yapısı [10].

Co(C₁₂H₁₁N)₂Cl₂ kompleksine ait TG/DTA eğrileri Şeki 2.11' de görülmektedir.



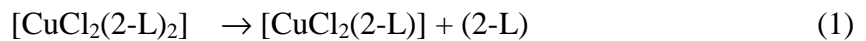
Şekil 2.11. $\text{Co}(\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N})_2\text{Cl}_2$ için TG/DTA eğrisi [10].

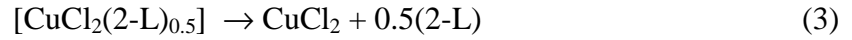
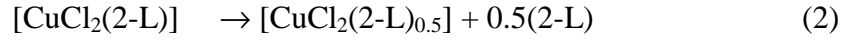
Termal bozunma sonucunda gözlenen pik sıcaklıkları ve kütle kayıpları Çizelge 2.6 de görülmektedir..

Çizelge 2.6. Termal bozunma ürünleri [10].

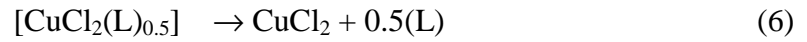
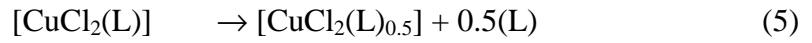
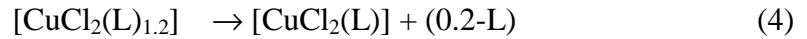
Başlangıç Maddesi	Bozunma Sıcaklığı (°C)	% Kütle kaybı		Bozunma ile oluşan ürün
		Teorik	Deneysel	
$\text{Co}(\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N})_2\text{Cl}_2$	142 (endo)	18.06	18.21	$\text{Co}_2(\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N})_3\text{Cl}_4$ $\text{Co}_2(\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N})\text{Cl}_4$ Co_3O_4
	250 (endo)	54.21	55.26	
	348 (ekzo)	82.86	82.63	
$\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N})_2\text{Cl}_2$	145 (endo)	18.08	18.26	$\text{Ni}_2(\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N})_3\text{Cl}_4$ $\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N})\text{Cl}_2$ NiO
	212 (endo)	36.16	36.34	
	308 (ekzo)	84.04	83.65	
$\text{Cu}(\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N})_2\text{Cl}_2$	148 (endo)	17.89	18.26	$\text{Cu}_2(\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N})_3\text{Cl}_4$ $\text{Cu}_2(\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N})\text{Cl}_4$ CuO
	252 (endo)	53.68	54.80	
	358 (ekzo)	83.18	86.54	

K. M. Szecsenyi ve ark. [13], Cu^{2+} iyonunun klorür ve bromür tuzlarını kullanarak 2- ve 4-metilpiridin komplekslerini katı-gaz tepkimesi ile sentezlemişler fakat bakır(II) bromürün 2,4,6-trimetilpiridin kompleksini sentezlemeyi başaramamışlardır. Sentezlenen kompleks bileşiklerin termal bozunmalarını incelemiş ve bakır(II) klorür ile 2-metilpiridin'in oluşturduğu kompleksin termal bozunumu sırasında ölçülen kütle kayıplarını dikkate alarak bozunma tepkimelerinin,



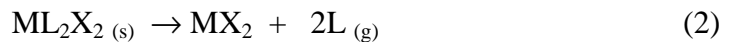


şeklinde yürüdüğünü öne sürmüşlerdir. Yine bakır(II) klorür ile sentezlenen 2,4,6-trimetilpiridin kompleksinin termal bozunumu sırasında ölçülen kütle kayıplarını dikkate alarak bozunmaların 4, 5 ve 6 numaralı tepkime denklemlerine göre yürüdüğünü öne sürmüşlerdir.



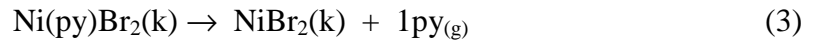
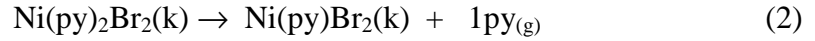
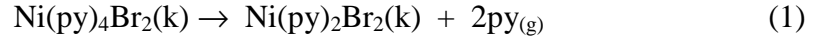
R. Farran ve ark. [30], paladyum(II) klorürün, piridin ve piridin türevi ligandlar ile komplekslerini sentezlemiş ve sentezlenen bu bileşiklerin termal davranışlarını DSC ile incelemişlerdir. PdL_2Cl_2 (L= piridin ve piridin türevi bileşikler) bileşiklerinin benzer şekilde termal davranış gösterdiğini, termal bozunum sırasında sadece tek bir endotermik pikin gözlemlendiğini ve bu endotermik pikin bozunma esnasında yapıda bulunan 2 ligandın (L) tamamen yapıdan ayrıldığını, geriye sadece PdCl_2 bileşiğinin kaldığını belirlemişlerdir.

Liptay ve ark. [31], Cu(II) ve Zn(II) nin Cl, Br ve I tuzlarının 2-, 3- ve 4-metilpiridin komplekslerini sentezlemişler ve bu bileşiklerin termal bozunumlarını incelemişlerdir. Cu(II) nin Cl ve Br tuzları, Zn(II) nin Cl, Br ve I tuzları ile sentezlenen metilpiridin kompleksleri için termal bozunma tepkimelerinin benzer ve aşağıdaki gibi yürüdüğünü,



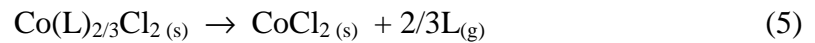
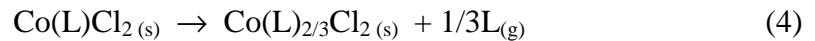
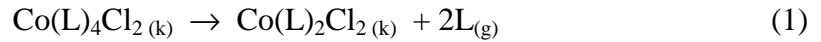
ve termal bozunum sırasında oluşan ara ürünlerin de M-X-M köprüsü ile metal-halojen-metal polimerik yapısını içerdiğini öne sürmüşlerdir.

Liptay ve ark. [32], $[\text{Ni}(\text{py})_4]\text{Br}_2$ kompleks bileşimini sentezlemiş ve bu bileşimin termal bozunumunu incelemişlerdir. Yapılan termal çalışma sonucuna göre bileşimin (1), (2) ve (3) numaralı denklemlere göre bozunmaya uğradığını belirtmişlerdir.

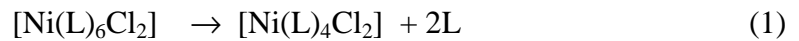


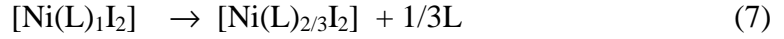
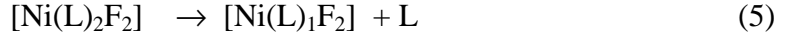
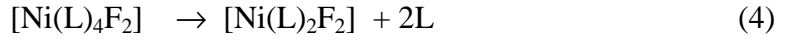
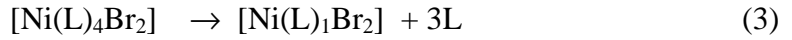
Elde edilen ara ürünlerin karakterizasyonunu, Guinier-Hagg X-ışınları toz deseni tekniği ile gerçekleştirmişlerdir.

Liptay ve ark. [33], yaptıkları çalışmada kobalt(II) klorürün 2-, 3- ve 4-metilpiridin komplekslerini sentezlemişler ve termal bozunma tepkimelerini gerçekleştirmişlerdir. Sentezlenen $\text{Co}(4\text{-metilpiridin})_4\text{Cl}_2$ kompleks bileşiği için termal bozunma tepkimelerinin aşağıdaki eşitliklerde verildiği şekilde 5 aşamada gerçekleştiğini öne sürmüşlerdir.

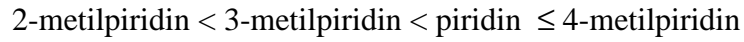


Liptay ve ark. [34], nikel(II)'nin F, Cl, Br ve I tuzlarını kullanarak 2-, 3- ve 4-metilpiridin komplekslerini sentezlemişler, bu bileşiklerin termal bozunumlarını incelemişler ve bozunma mekanizmalarının NiCl_2 bileşikleri için (1) ve (2) numaralı, NiBr_2 bileşikleri için (3) numaralı, NiF_2 bileşikleri için (4), (5) ve (6) numaralı ve NiI_2 bileşikleri için ise (7) ve (8) numaralı denklemlere uygun olarak yürüttüğünü öne sürmüşlerdir.

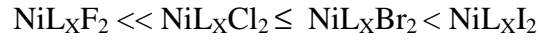




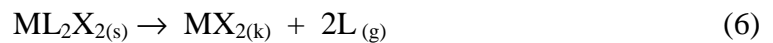
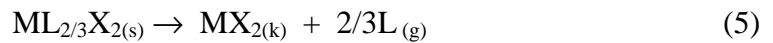
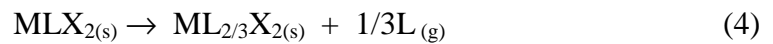
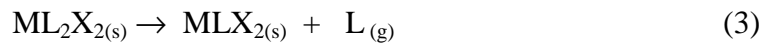
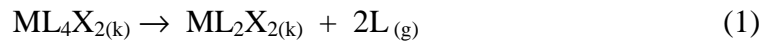
Çalışmada sentezlenen bileşiklerde, termal kararlılığın metal-azot (py) bağının kuvvetine bağlı olarak nasıl değiştiğini de incelemişler ve aynı halojeni içeren bileşiklerde bozulmaya ait DTG pik sıcaklıkları dikkate alındığında kararlılığın aşağıdaki sırada artış gösterdiğini belirlemişler;



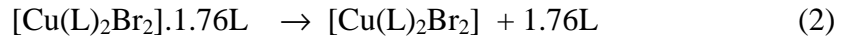
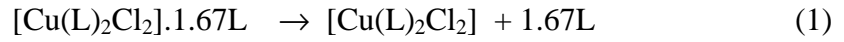
Halojene bağlı olarak kompleksin termal kararlılık sıralamasının aşağıdaki gibi olduğunu öne sürmüşlerdir:



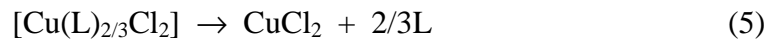
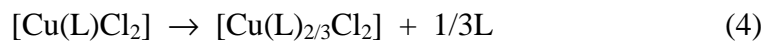
Liptay ve ark. [35], kobalt(II) klorür ve iyodürün 2-, 3,- ve 4-metilpiridin ligandı ile kompleks bileşiklerini sentezlemiş ve bileşiklerin DTA-TG yöntemi ile termal bozunmalarını incelemiş ve bunların benzer bir şekilde (1), (2), (3), (4), (5) ve (6) numaralı denklemlere göre bozunduğunu öne sürmüşlerdir:



K. M. Szecsenyi ve ark. [36], bakır(II) klorür ve bromür ile 3-metilpiridinin komplekslerini sentezlemiş; sonra bunların X-ışınları kırınımı toz desenlerini (Guinier-Hagg kamerası ve $\text{CuK}_{\alpha 1}$ ışın kaynağı ile), sentezlenen bileşiklerin termal bozunum ara ürünlerini; Far-IR, UV-Vis spektrumlarını ve elementel analiz sonuçlarını incelemişler. Başlangıç bileşikleri ve termal bozunma ara ürünlerine ait spektroskopik ölçümlerde hem başlangıç bileşiklerinde hem de ara ürünlerde ${}^2E_g \rightarrow {}^2T_{2g}$, $d \rightarrow d$ geçişlerinin sözkonusu olduğunu ve Cu(II) merkezli çarpık oktahedral yapıya sahip olduklarını öne sürmüşlerdir. Termal çalışmalar sonucu komplekslere ait bozunma mekanizmasının (1) ve (2) numaralı denklemlere uygun olarak yürüdüğünü öne sürmüşlerdir:



Termal çalışmalarda $[\text{Cu}(\text{L})_2\text{Cl}_2]$ kompleks bileşiğinin 77°C ' de, $[\text{Cu}(\text{L})_2\text{Br}_2]$ kompleks bileşiğinin ise 97°C ' de elde edildiğini, 297°C ' den sonra ise her iki komplekste de benzer şekilde ortamda sadece sırası ile CuCl_2 ve CuBr_2 bileşiklerinin kaldığını öne sürmüşlerdir. Elde edilen ara ürünlerin termal bozunma tepkimelerinin her iki ara ürün için de benzer ve (3), (4) ve (5) numaralı denklemlerde verildiği gibi yürüdüğünü iddia etmişlerdir.



Her iki kompleks ve ara ürünleri için yapılan X-ışınları toz deseni çalışmaları sonucu (Çizelge 2.7), yapılarının zeolitik olduğu ve bir konut-konuk ilişkisinin gözlemlendiğini öne sürmüşlerdir.

Çizelge 2.7. Komplekslere ait birim hücre parametreleri [36].

Parametreler	[Cu(L) ₄ Cl ₂]	[Cu(L) ₄ Br ₂]
a (°A)	12.00	11.97
b (°A)	13.92	14.09
c (°A)	3.937	4.183
β (°)	91.71	93.10
V (°A) ³	657.0	704.5
Z	2	2
D _{teorik} (4 ligs.)/(g/cm ³)	2.56	2.80
D _{teorik} (2 ligs.)/(g/cm ³)	1.66	1.92

G. C. Xu ve ark. [37], N-(1-phenyl-3-methyl-4-benzylidene-5-pyrazolone) p-nitrobenzoylhydrazide ve piridin ligantlarını kullanarak Cu(II) ve Ni(II)'nin karışık ligantlı komplekslerini sentezlemişler ve bu bileşiklerin termal bozunma kinetiklerini Ozawa-Flynn-Wall yöntemi ile incelemişlerdir. Sonuçları Çizelge 2.8'de verilmiştir.

Çizelge 2.8. Üç farklı komplekse ait kinetik parametreler [37].

Kompleks	Basamak	Mekaniz.	Ea/kJmol ⁻¹	lgA/s ⁻¹	Reak. Der., n	Üs, α	Düzeltilen faktörü	
[Ni(PMBP-PNH)(Py) ₃]	I	Fl	115.48	11.70	1.00	1.42E ⁻⁵	0.99944	
		Fn	89.81	6.05	3.50		0.99760	
	II	Bna	100.05	6.93	0.91		0.9483	0.99935
		Fn	25.97	1.27	0.90			
		Fl	240.1167	16.6092	1.00			
		Bna	138.1133	12.8156	0.6449			
[Ni(PMBP-PNH)Py]	I	Fn	174.99	13.72	8.09	5.74E ⁻⁶	0.99898	
		Bna	70.99	3.88	0.38			
	II	Fn	112.14	8.44	0.72			
		Fl	224.4565	15.4067	1.00			
		Bna	153.2284	10.8757	0.5750			0.8035
[Cu (PMBP-PNH)Py]	I	Fn	467.5126	53.2179	4.7143		0.99941	
		Fn	102.1752	9.4775	1.6953			
	II	Fn	264.98	20.56	2.00			
		Fn	125.45	6.91	0.72			0.99939

[Ni(PMBP-PNH)(Py)₃] (PMBP-PNH = N-(1-phenyl-3-methyl-4-benzylidene-5-pyrazolone)p-nitrobenzoylhydrazide; Py= pyridine), bileşiğinin termal bozunma kinetiği incelenerek ilk bozunma aşamasında ortalama aktivasyon enerjisinin 115.48 kJ/mol olduğunu hesaplamışlar ve bu değeri göz önünde bulundurarak ilk bozunma aşamasının tek basamakta gerçekleştiğini iddia etmişlerdir. İkinci termal bozunma

aşamasında aktivasyon enerjisinin üç farklı değerinde (89.81, 100 ve 25.97 kJ/mol) hesaplanması ile bu aşamadaki tüm tepkimenin üç basamakta gerçekleştiğini ve yine üçüncü termal bozunma aşamasında ise, aktivasyon enerjisinin iki farklı değerinde (240 ve 138 kJ/mol) hesaplanması ile bu aşamadaki tüm tepkimenin iki basamakta gerçekleştiğini iddia etmişlerdir. Buna göre ilk bozunma aşaması için $A \rightarrow B$, ikinci bozunma aşaması için $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow D$ ve üçüncü bozunma aşaması için ise $A \rightarrow B \rightarrow C$ şeklinde bir tepkime modelini önermişlerdir. $[\text{Ni}(\text{PMBP-PNH})(\text{Py})_3]$, bileşiğinin termal bozunmasına ait aktivasyon enerjilerini dikkate alarak sırası ile bozunmanın birinci aşamasında, $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow D$; ikinci aşamasında $A \rightarrow B \rightarrow C$ bozunma modellerini önermişlerdir. $[\text{Cu}(\text{PMBP-PNH})\text{Py}]$, bileşiğinin termal bozunmasına ait aktivasyon enerjilerini dikkate alarak bozunmanın birinci ve ikinci aşamalarında benzer şekilde, $A \rightarrow B \rightarrow C$ bozunma modelini önermişlerdir.

G. C. Xu ve ark. [38], 4-açilpirazolone türevi ve piridin ile nikel(II) ve bakır(II)'nin kompleks bileşiklerini sentezlemiş ve bu bileşiklerin termal bozunma kinetiklerini Ozawa-Flynn-Wall yöntemi ile incelemişler ve elde edilen sonuçlar Çizelge 2.9' da verilmiştir.

Çizelge 2.9. İki farklı komplekse ait kinetik parametreler [38].

Kompleks	Basamak	Mekaniz.	E_a/kJmol^{-1}	$\lg A/\text{s}^{-1}$	Reak. Der., n	Üs, α	Düzeltilen faktörü
$[\text{Ni}(\text{PMPP-SAL})(\text{Py})_3]$	I	Cl B	89.1836	8.5676	1.0000	0.7703	0.99941
	II	Bna	112.5905	10.2767	3.6685		0.99935
	III	Fn	176.7993	11.9930	3.1691		0.99935
		Fn	154.1651	12.1090	7.5229		
$[\text{Cu}(\text{PMPP-SAL})\text{Py}].\text{MeOH}$	I	Fn	361.5583	48.9240	0.7256	7.1947E ⁻²	0.99957
		Fn	240.1268	31.3189	0.5876		
	II	Bna	128.3496	12.0453	1.1462		0.99894

$[\text{Ni}(\text{PMPP-SAL})(\text{Py})_3]$ (PMPP-SAL = 1-phenyl-3-methyl-4-(salicylidene hydrazide)-propenylidene-pyrazolone-5; Py= pyridine), bileşiğinin termal bozunma kinetiği incelenerek ilk bozunma aşamasında ortalama aktivasyon enerjisinin 89 kJ/mol olduğunu hesaplamışlar ve bu değeri göz önünde bulundurarak ilk bozunma aşamasının tek basamakta gerçekleştiğini iddia etmişlerdir. İkinci termal bozunma

aşamasında aktivasyon enerjisini 95 kJ/mol olarak hesaplamış ve bu bozunma aşamasının da yine tek basamakta gerçekleştiğini iddia etmişlerdir. Üçüncü termal bozunma aşamasında ise, aktivasyon enerjisinin bozunmanın başlangıcında 137 kJ/mol olduğunu, kütle kaybındaki artışla birlikte bu değerin 57 kJ/mol'e düştüğünü hesaplamışlar ve bu bozunma aşamasındaki tüm tepkimenin iki basamakta gerçekleştiğini iddia etmişlerdir. Buna göre ilk ve ikinci bozunma aşamaları için $A \rightarrow B$ şeklinde bir tepkime modelini, üçüncü bozunma aşamasında ise $A \rightarrow B \rightarrow C$ şeklinde bir bozunma modelini önermişlerdir. $[Cu(PMPP-SAL)Py]$ bileşiğinin termal bozunmasına ait aktivasyon enerjilerini dikkate alarak sırası ile bozunmanın birinci aşamasında, $A \rightarrow B \rightarrow C$; ikinci aşamasında $A \rightarrow B$ ve üçüncü aşamasında $A \rightarrow B \rightarrow C$ bozunma modellerini önermişlerdir.

3.MATERYAL VE METOT

3.1. MATERYAL

3.1.1. Kullanılan Kimyasallar

Bakır(II) klorür (CuCl_2): Merck firmasından % 97 saflıkta temin edilen madde, kompleks bileşiklerinin sentezi için kullanılmıştır.

Çinko(II) klorür (ZnCl_2): Merck firmasından % 98 saflıkta temin edilen madde, kompleks bileşiklerinin sentezi için kullanılmıştır.

Bakır(II) bromür (CuBr_2): Merck firmasından % 98 saflıkta temin edilen madde, kompleks bileşiklerinin sentezi için kullanılmıştır.

Çinko(II) bromür (ZnBr_2): Merck firmasından % 98 saflıkta temin edilen madde, kompleks bileşiklerinin sentezi için kullanılmıştır.

Çinko(II) iyodür (ZnI_2): Merck firmasından % 98 saflıkta temin edilen madde, kompleks bileşiklerinin sentezi için kullanılmıştır.

Piridin ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$): Merck firmasından % 98 saflıkta temin edilen madde, kompleks bileşiklerinin sentezi için kullanılmıştır.

2-metilpiridin ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)$): Merck firmasından % 98 saflıkta temin edilen madde, kompleks bileşiklerinin sentezi için kullanılmıştır.

2,4-dimetilpiridin ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2$): Merck firmasından % 98 saflıkta temin edilen madde, kompleks bileşiklerinin sentezi için kullanılmıştır.

2,4,6-trimetilpiridin ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_3$): Merck firmasından % 98 saflıkta temin edilen madde, kompleks bileşiklerinin sentezi için kullanılmıştır.

3.1.2. Kullanılan Cihazlar

Termal Analiz Cihazı: Shimadzu marka DTG-60H model DTA/TG kombine sistemi sentezlenen kompleks bileşiklerin ısıl bozunma davranışlarının incelenmesi, ısıl bozunma kinetiklerinin hesaplanması, ısıl bozunma mekanizmasının belirlenmesi ve kompleks bileşiğin ısıl bozunumu sonucu elde edilecek ara ürünlerin elde edilme sıcaklıklarının belirlenmesi amacı ile kullanılmıştır. Ölçümler yaklaşık 10 mg örnek ağırlıklarıyla, platin kap ve referans olarak α -Al₂O₃ kullanılarak 25-1000 °C sıcaklık aralığında ve N₂ atmosferinde 50 mL/dk N₂ gazı akışında gerçekleştirildi.

Yüksek Sıcaklık X-Ray Toz Diffraktometresi: Bruker marka D8 model cihaz, (CuK _{α 1} ışın kaynağı) sentezlenen bileşiklerin yüksek sıcaklık fazlarının tanımlaması için kullanıldı.

X-Ray Toz Diffraktometresi: Philips marka X'Pert PRO-MPD model cihaz, (CuK _{α 1} ışın kaynağı) sentezlenen bileşiklerin fazlarının tanımlaması için kullanıldı.

FT-IR: Wattson Marka Winfirst Satellite Model cihaz, sentezlenen bileşiklerin yapısal tanımlaması amacıyla kullanıldı. Ölçümler KBr düğme hazırlanarak 400-4000 cm⁻¹ aralığında gerçekleştirildi.

Far-IR: Vertex marka ve 80v model cihaz, sentezlenen bileşiklerin M-N ve M-X (X=halojen) titreşimlerinin incelenmesi amacıyla kullanıldı.

Difüz Reflektans UV: Varian marka ve Cary 100 Bio model cihaz, sentezlenen bileşiklerin katı halde UV-Vis. bandlarının tanımlanması amacıyla kullanıldı.

Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (AAS): GBC marka ve 933 AA model Atomik Absorpsiyon Spektrometresi, kompleks bileşikler ve ara bozunma ürünlerinin içerdiği metal miktarlarının tayininde kullanıldı.

Elementel Analiz Cihazı: LECO marka ve CHNS-932 model elementel analiz cihazı, bileşiklerin ve bozunma ara ürünlerinin içerdiği C, H ve N miktarlarının tayininde kullanıldı.

3.2. METOT

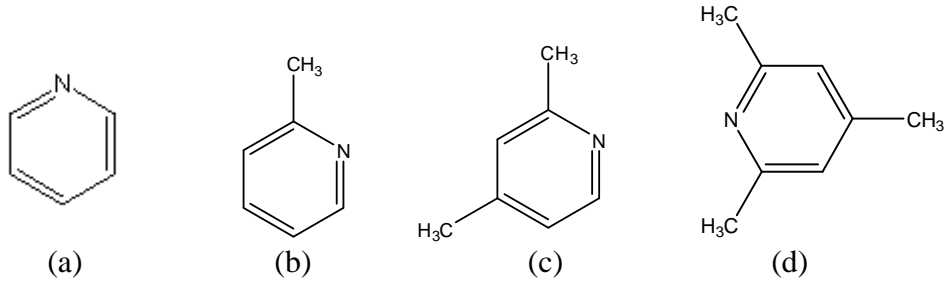
Bu çalışmada incelenen kompleks bileşikler literatürde bilinen sentez yöntemi kullanılarak sentezlendi [2, 3, 8].

3.2.1. Sentez Yöntemi

Piridin ve piridin türevi ligantların geçiş metali halojen komplekslerinin sentezlenmesi bilinen çözelti ortamında sentez yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. Sentez çalışmalarında; kompleks bileşiklerin eldesi sırasında çözelti ortamı olarak etanol kullanılmıştır. Tepkimelere ait denklem aşağıda verilmiştir:



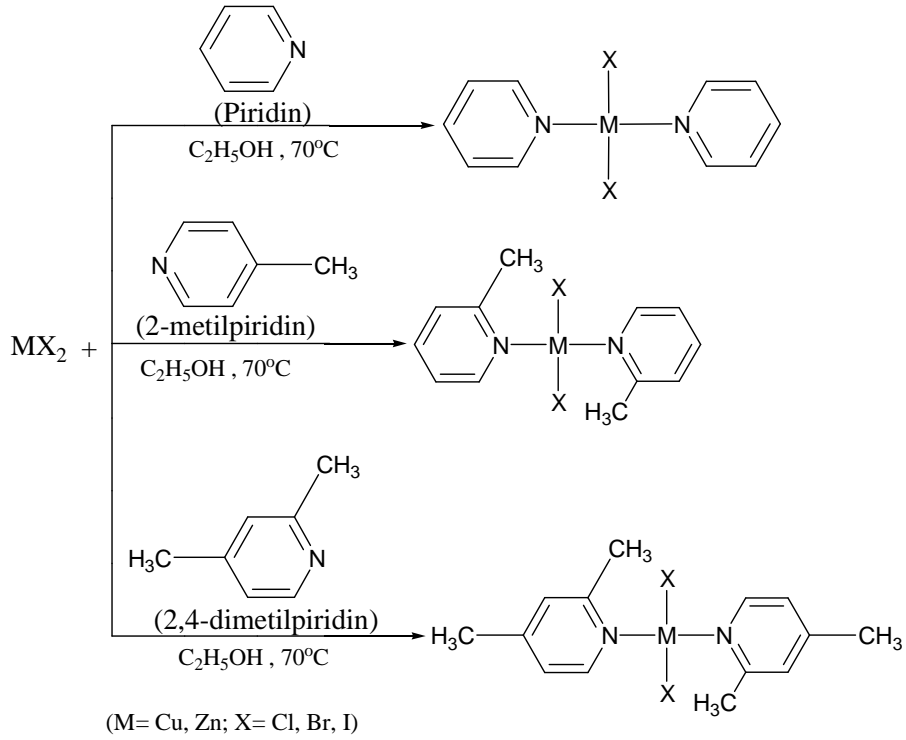
Sentez çalışmalarında kullanılan piridin ve türevi bileşiklerin açık formülleri Şekil 3.1’de verilmiştir.



Şekil 3.1. Sentez çalışmalarında kullanılan ligand bileşiklerine ait formüller; (a) piridin, (b) 2-metilpiridin, (c) 2,4-dimetilpiridin, (d) 2,4,6-trimetilpiridin

Bu tez çalışmasında Cu(II) ve Zn(II) halojen (Cl, Br ve I) tuzlarının piridin ve türevi ligandlar ile tepkitilerek $[\text{M}(\text{L})_2\text{X}_2]$ tipi kompleks bileşikleri sentezlendi. Bu bileşiklerin sentezinde; 40 ml etil alkol içerisinde 0.025 mol MX_2 tuzu çözüldü ve

bu çözelti manyetik karıştırıcı ve ısıtıcı yardımı ile 70 °C'ye ısıtıldı. Bu çözeltiye, 20 ml etanolde çözülmüş 0.05 mol piridin veya onun türevi (2-metilpiridin veya 2,4-dimetilpiridin veya 2,4,6-trimetilpiridin) ligandlar damla damla eklendi. Karışım geri soğutucu altında 2 saat süre ile 70 °C sabit sıcaklıkta karıştırılarak ısıtıldı ve oluşan kompleks bileşiğin çökmesi için karışım soğumaya bırakıldı. Elde edilen kompleks bileşik etanol ile yıkanarak süzüldü ve desikatörde kurutuldu (Şekil 3.2).



Şekil 3.2. Cu(II) ve Zn(II) komplekslerinin sentez tepkime şeması.

Sentezlenen kompleks bileşikler Çizelge 3.1' de verilmiştir.

Çizelge 3.1 Sentezlenen bileşikler.

Metal Tuzu	piridin (L ¹)	2-metilpiridin (L ²)	2,4-dimetilpiridin (L ³)	2,4,6-trimetilpiridin (L ⁴)
CuCl ₂	[Cu(L ¹) ₂ Cl ₂]	-	[Cu(L ³) ₂ Cl ₂]	-
CuBr ₂	[Cu(L ¹) ₂ Br ₂]	[Cu(L ²) ₂ Br ₂]	[Cu(L ³) ₂ Br ₂]	[Cu(L ⁴) ₂ Br ₂]
ZnCl ₂	[Zn(L ¹) ₂ Cl ₂]	[Zn(L ²) ₂ Cl ₂]	[Zn(L ³) ₂ Cl ₂]	-
ZnBr ₂	[Zn(L ¹) ₂ Br ₂]	[Zn(L ²) ₂ Br ₂]	[Zn(L ³) ₂ Br ₂]	-
ZnI ₂	[Zn(L ¹) ₂ I ₂]	[Zn(L ²) ₂ I ₂]	[Zn(L ³) ₂ I ₂]	-

3.2.2 Kinetik Analiz Metodu:

Shimadzu marka DTG 60H model TG/DTA cihazında kinetik hesaplamalar bilgisayar programı kullanılarak Ozawa yöntemiyle standart metod ve/veya çoklu doğrusal regrasyon (MLR) metodu kullanılarak yapıldı. Bu program ile Arrhenius bağıntısından yola çıkılarak sabit ısıtma hızında aktivasyon enerjisi ve tepkime derecesi hesaplandı. Çalışılan sabit bir ısıtma hızında, cihazın algıladığı sıcaklık artışı ile meydana gelen kütle kaybı verileri, % kütle'ye karşılık T (°C) grafiğine dönüştürüldü. Termal analizi yapılan maddenin aynı koşullar altında yapılmış olan en az üç adet termal tarama verileri kullanılarak kinetik parametreler hesaplandı. Yapılan hesaplamaların güvenilirlik düzeyi yazılım tarafından belirlenmektedir.

Bu çalışmada kullanılan TGA kinetik analiz programı, Ozawa Metodu' nu [6-7] temel almış bir programdır. Bu metodun temelini oluşturan eşitlikler aşağıda verilmiştir.

$$\frac{dx}{dt} = A \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right) \cdot g(x) \quad (1)$$

1 numaralı eşitlikte verilen terimlerin anlamları aşağıda verilmiştir:

$\frac{dx}{dt}$: tepkimenin hızı
 x : tepkimeye giren maddenin kütle kesri
 A : frekans faktörü (Arrhenius sabiti)
 ΔE : aktivasyon enerjisi değişimi
 R : gaz sabiti
 T : sıcaklık
 $g(x)$: x ' e bağlı fonksiyon

Bu formül ile tepkimenin hız parametreleri (aktivasyon enerjisi, tepkime hızı) hesaplanabilir; aynı zamanda tepkime mekanizması belirlenebilir (frekans faktörü) ve izotermal analizlerde (hız sabiti, tepkime süresi) uygulanabilir.

Yukarıdaki (1) eşitliğinin integrasyonu alınırsa (2) eşitliği elde edilir,

$$\int_0^x \frac{dx}{g(x)} = A \int_0^t \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right) \cdot dt \quad (2)$$

Yine bu denkleminde integrasyonu alınacak olursa (3) eşitliğine dönüşür;

$$\theta = \int_0^t \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right) \cdot dt \quad (3)$$

(2) ve (3) eşitlikleri dikkate alınacak olursa, (2) eşitliği (4) eşitliğine dönüşür.

$$G(x) = A \theta(G(x)) = \int_0^x \frac{dx}{g(x)} \quad (4)$$

Bu elde edilen (4) eşitliğinde θ , indirgenmiş zaman olarak adlandırılır ve sabit sıcaklık durumunda eşitlik aşağıdaki (5) eşitliğine dönüşür;

$$\theta = \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right) \cdot t \quad (5)$$

Yine (4) eşitliğinde ısıtma hızı sabit kabul edilirse (6) eşitliği elde edilir;

$$\theta = \frac{1}{\phi} \int_{T_1}^T \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right) \cdot dT \quad (6)$$

Bu eşitliği p fonksiyonunu kullanılarak yazılırsa (7) eşitliği elde edilir;

$$\theta = \frac{\Delta E}{\phi R} p\left(\frac{\Delta E}{RT_0}\right) \quad (7)$$

Eğer bu eşitlikte,

$$p\left(\frac{\Delta E}{RT_0}\right)$$

p' nin bir fonksiyonu olarak düşünülürse,

$$y = \left(\frac{\Delta E}{RT_0}\right) \text{ ve } p\left(\frac{\Delta E}{RT_0}\right)$$

kabulü ile;

$$\log p(y) \cong -2.315 - 0.4567y$$

$$\begin{aligned} \log p(y) \cong & \frac{\exp(-y)}{y(y+1)} \left(1 + \frac{1}{y+2} + \frac{2}{(y+2)(y+3)} - \frac{4}{(y+2)(y+3)(y+4)}\right) \\ & + \frac{14}{(y+2)(y+3)(y+4)(y+5)} - \frac{38}{(y+2)(y+3)(y+4)(y+5)(y+6)} \\ & + \frac{216}{(y+2)(y+3)(y+4)(y+5)(y+6)(y+7)} \\ & - \frac{600}{(y+2)(y+3)(y+4)(y+5)(y+6)(y+7)(y+8)} \end{aligned}$$

elde edilmiş olur.

Farklı ısıtma hızları kullanılarak elde edilen termal analiz diyagramlarında, θ değeri her zaman aynıdır.

Termal diyagramın herhangi bir noktasında;

$$\log \phi_1 + 0.4567 \frac{\Delta E}{RT_1} = \log \phi_2 + 0.4567 \frac{\Delta E}{RT_2} = \quad (8)$$

eşitliği söz konusu olup, bu eşitlikte verilen ϕ_1 , ϕ_2 değerleri farklı ısıtma hız oranlarını temsil eder.

Ozawa prensiplerini dikkate alarak bir tepkimenin kinetik parametreleri belirlenecek olursa, normal bir tepkimede 9 eşitliği kabul edilebilir;

$$G(x) = A\theta \quad (9)$$

Burada A frekans faktörüdür. Eğer tepkime mekanizması belirlenmiş ve tepkime miktarı ile θ arasında lineer bir ilişki varsa, buradan elde edilen diyagramın eğiminden frekans faktörü A belirlenir. n. dereceden bir tepkimenin TGA eğrisinde kütle kaybı C, tepkime yüzdesi X ile verilir.

Eğer örnek bir polimer ise, tepkime yüzdesi (X), kütle kaybına (C) eşit değildir. TGA ölçümlerde, ısıl işlem esnasında yapıdan kopan parçacıklar kütle kaybına (C) neden olur,

$$1 - C = (1 - x)^{L-1} \left[1 + x \frac{(N-L)(L-1)}{N} \right] \quad (10)$$

Burada;

N: Başlangıç anındaki polimerleşme derecesi,

L: Uçucu olmayan ve geriye kalan küçük parçacıktaki polimerleşme derecesi,

Burada eğer N, L'den çok büyük ise (11) eşitliği elde edilir.

$$C \cong 1 - (1 - x)^{L-1} [1 + (L-1)x] \quad (11)$$

n. dereceden bir tepkime için C ve G(x) arasındaki ilişki (12) eşitliğindeki gibi olur;

$$G(x) = \frac{1}{n-1} [(1-C)^{1-n} - 1] \quad (12)$$

$$C = x \text{ ise;}$$

1. dereceden bir reaksiyon için;

$$G(x) = -\ln(1-C) \quad (13)$$

$$C = x lse;$$

(13) eşitliği elde edilir.

Eğer polimer zincirinin kırıldığı dikkate alınacak olursa aşağıdaki eşitlik kullanılır;

$$G(x) = -\ln(1-x)$$
$$C \cong 1 - (1-x)^{L-1}[1 + (L-1)x] \quad (14)$$

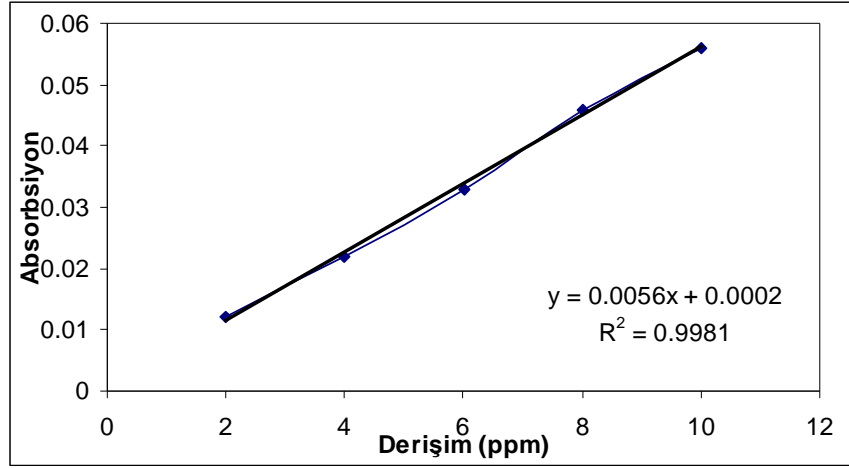
Eğer tepkimenin mekanizması belirlenmiş ise; kütle kaybı C dikkate alınarak G(x) hesaplanabilir. Eşitlik 9 dikkate alınarak tepkime mekanizması doğru bir şekilde belirlenebilirse, G(x) ve θ arasındaki lineer ilişkinin eğiminden frekans faktörü A hesaplanabilir.

3.2.3. AAS ile Metal Miktarı Tayini

Sentezlenen kompleks bileşiklerdeki metal miktarlarının tayini için AAS (atomik absorpsiyon spektroskopisi) kullanılmıştır. Bu amaçla Cu ve Zn geçiş metallerinin kompleks bileşiklerindeki Cu ve Zn nicel analizi için iki farklı standart çözelti hazırlanmış ve bu standart çözeltilerin AAS ölçümü ile elde edilen ayar eğrileri kullanılarak Cu ve Zn miktarı tayin edilmiştir.

3.2.3.1. Cu Analizi

Atomik absorpsiyon ölçümleri için öncelikle kompleks bileşiğin içerdiği Cu, metalin $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ tuzunun standart çözeltileri hazırlanmıştır. Hazırlanan 2, 4, 6, 8 ve 10 ppm' lik standart çözeltilerin AAS ile ölçümü sonucu sırası ile 0.012, 0.022, 0.033, 0.046 ve 0.056 absorbans değerleri elde edilmiş ve bu değerler ile çizilen standart ayar eğrisi aşağıda verilmiştir (Şekil 3.3);

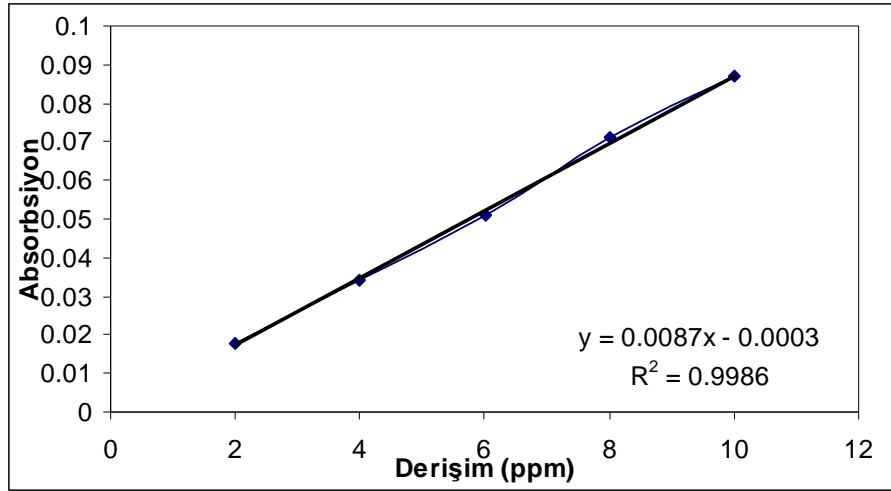


Şekil 3.3. Cu^{2+} standart çözeltileri için derişim-absorbans grafiği

Analizi yapılacak kompleks bileşiğin, organik kısımlarının ortamdan uzaklaştırılmaları için kompleks 6N HNO_3 çözeltilinde çözüldü. Bu şekilde hazırlanan çözelti 24 saat bekletildikten sonra AAS ölçümünde kullanıldı. Ölçüm için bakır oyuk katot lambası, hava-asetilen gaz karışımı kullanıldı ve slit genişliği 0.5 nm olacak şekilde 327.4 nm dalgaboyunda çalışıldı.

3.2.3.2. Zn Analizi

Atomik absorpsiyon ölçümleri için kompleks bileşiğin içerdiği Zn metalinin, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ tuzu kullanılarak standart ayar çözeltileri hazırlandı. Hazırlanan 2, 4, 6, 8 ve 10 ppm' lik standart çözeltilerin AAS ile ölçümü sonucu sırası ile 0.018, 0.034, 0.051, 0.071 ve 0.087 absorbans değerleri elde edildi ve bu değerler ile çizilen standart ayar eğrisi aşağıda verilmiştir (Şekil 3.4);



Şekil 3.4. Zn^{2+} standart çözeltileri için derişim-absorbans grafiği

Analizi yapılacak örnek, kompleks bileşikteki organik kısımları uzaklaştırmak amacı ile 6N HNO_3 çözeltilisinde çözüldü. Hazırlanan çözelti 24 saat bekletildikten sonra AAS ölçümü yapıldı. Ölçüm için çinko oyuk katot lambası, hava-asetilen gaz karışımı kullanılmış ve slit genişliği 0.5 nm olacak şekilde 213.9 nm dalgaboyunda çalışılmıştır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada sentezlenen kompleks bileşikler Çizelge 4.1’ de toplu olarak verilmiştir. Bunların tanısında FT-IR, Far-IR, XRD ve AAS teknikleri esas alınmıştır. Bakır(II) klorür, bakır(II) bromür, çinko(II) klorür, çinko(II) bromür ve çinko(II) iyodür tuzlarının sırası ile piridin (L^1), 2-metilpiridin (L^2) ve 2,4-dimetilpiridin (L^3) ligantları ile kompleks bileşikleri sentezlendi. Elde edilen bileşiklerin tanımı FT-IR, Far-IR, XRD, Elementel, AAS teknikleri ile ve bozunma tepkimeleri de DTA-TG tekniği ile yürütüldü. Saf piridin ve türevlerinin FT-IR spektrumunda piridin halkasına ait $\nu(C-C)$ bandı $1585-1595\text{ cm}^{-1}$ ve $\nu(C-N)$ bandı $1448-1476\text{ cm}^{-1}$ arasında iken, sentezlenen bileşiklerde bu değerler kompleks oluşumu ile birlikte kayma göstermiştir. FT-IR frekansında gözlenen bu kaymanın, piridin ve türevi bileşiklerin MX_2 ile reaksiyonu sonucu $[M(L)_2X_2]$ veya $[M(L)_4X_2]$ bileşiğinin oluşması ile M-N bağ geriliminin halkadaki C-C ve C-N titreşimlerini etkilediğini göstermektedir (Çizelge 4.1). Sentezlenen bileşiklerin Far-IR spektrumlarında, kompleks oluşumu ile birlikte gözlenen $\nu(M-N)$ ve $\nu(M-X)$ bandlarına ait dalga sayıları da Çizelge 4.1’ de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Sentezlenen bileşiklerde kompleks oluşum sonrası $\nu(C-C)$, $\nu(C-N)$, $\nu(M-N)$ ve $\nu(M-X)$ bandlarının dalga sayısı: parantez içindeki değerler saf piridin ve türevi bileşiklere ait dalgasayıdır.

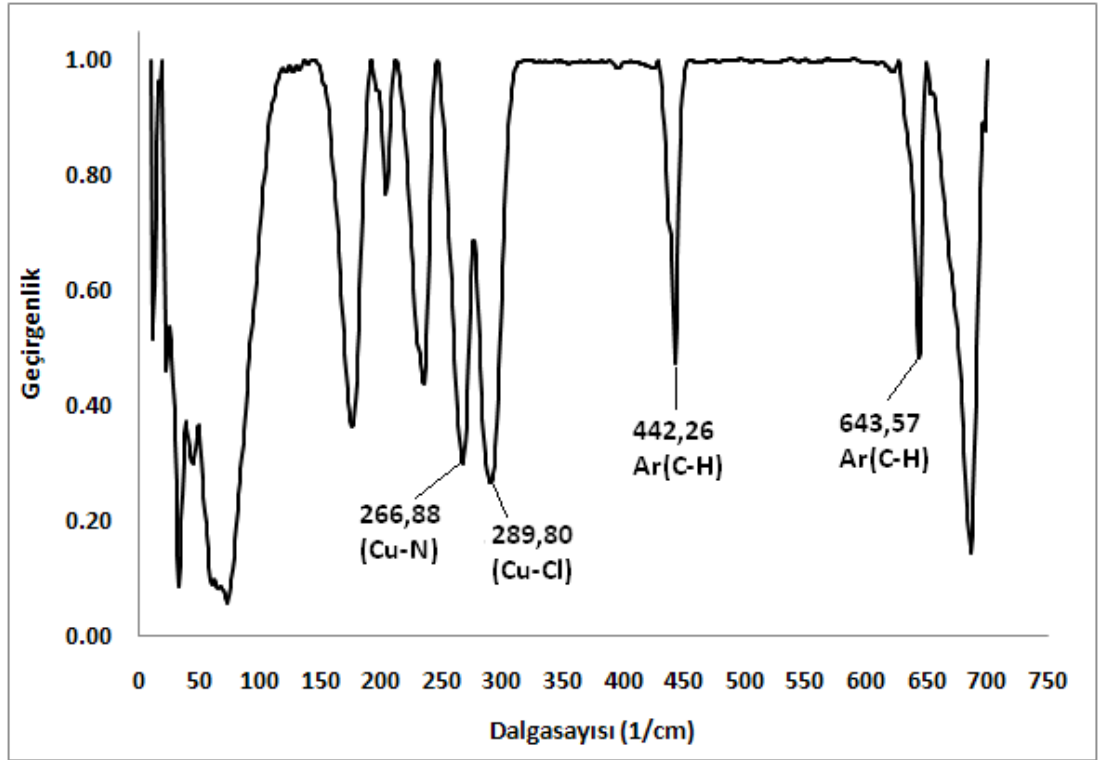
Bileşik	$\nu(C-C)$ (cm^{-1})	$\nu(C-N)$ (cm^{-1})	$\nu(M-N)$ (cm^{-1})	$\nu(M-X)$ (cm^{-1})
$[Cu(L^1)_2Cl_2]$	1605 (1583)	1574 (1448)	266	289
$[Cu(L^3)_2Cl_2]$	1621 (1607)	1560 (1458)	250	312
$[Cu(L^1)_2Br_2]$	1605 (1583)	1574 (1448)	254	266
$[Cu(L^2)_2Br_2]$	1621 (1595)	1568 (1476)	228	258
$[Cu(L^3)_2Br_2]$	1620 (1607)	1559 (1458)	238	297
$[Cu(L^4)_2Br_2]$	1622 (1609)	1552 (1462)	248	317
$[Zn(L^1)_2Cl_2]$	1607 (1583)	1573 (1448)	219	292,322
$[Zn(L^2)_2Cl_2]$	1609 (1595)	1566 (1476)	224	293,313
$[Zn(L^3)_2Cl_2]$	1626 (1607)	1557 (1458)	209	285,308
$[Zn(L^1)_2Br_2]$	1607 (1583)	1573 (1448)	215	252
$[Zn(L^2)_2Br_2]$	1609 (1595)	1566 (1476)	218	238
$[Zn(L^3)_2Br_2]$	1625 (1607)	1557 (1458)	230	266
$[Zn(L^1)_2I_2]$	1606 (1583)	1571 (1448)	224	208
$[Zn(L^2)_2I_2]$	1607 (1595)	1565 (1476)	214	188
$[Zn(L^3)_2I_2]$	1623 (1607)	1560 (1458)	196	187

4.1. BAKIR(II) İYONUNUN HALOJEN, PİRİDİN VE TÜREVİ LİGANDLARLA KOMPLEKSLERİ

4.1.1. [Cu(L¹)₂Cl₂] Bileşiği

4.1.1.1. Yapısal tanımlama çalışmaları

[Cu(L¹)₂Cl₂] bileşiğe ait 10-800 cm⁻¹ aralığında Far-IR ölçümü yapılarak metal-halojenür ve metal-azot bağ titreşiminin varlığı tespit edilmeye çalışıldı (Şekil 4.1).



Şekil 4.1. [Cu(L¹)₂Cl₂] kompleks bileşiğinin Far-IR spektrumu.

Şekil 4.1' de verilen ve [Cu(L¹)₂Cl₂] kompleks bileşiğine ait Far-IR spektrumunda 289 cm⁻¹, de $\nu(\text{Cu-Cl})$, 266 cm⁻¹, de $\nu(\text{Cu-N})$, 442 cm⁻¹ ve 643 cm⁻¹, de piridin halkasındaki $\nu(\text{C-H})$ gerilmelerine ait bandlar olduğu belirlendi [13,39]. Buna göre kompleksin oluştuğu anlaşılmaktadır.

Sentezlenen kompleks bileşimin bileşim karakterizasyonu için elementel analiz ve atomik absorpsiyon spektroskopisi yöntemleri de kullanıldı. Elementel analiz ile kompleks bileşikteki C, H ve N miktarı, atomik absorpsiyon ile Cu miktarı tayin edildi ve ölçüm sonuçları Çizelge 4.2’de verildi.

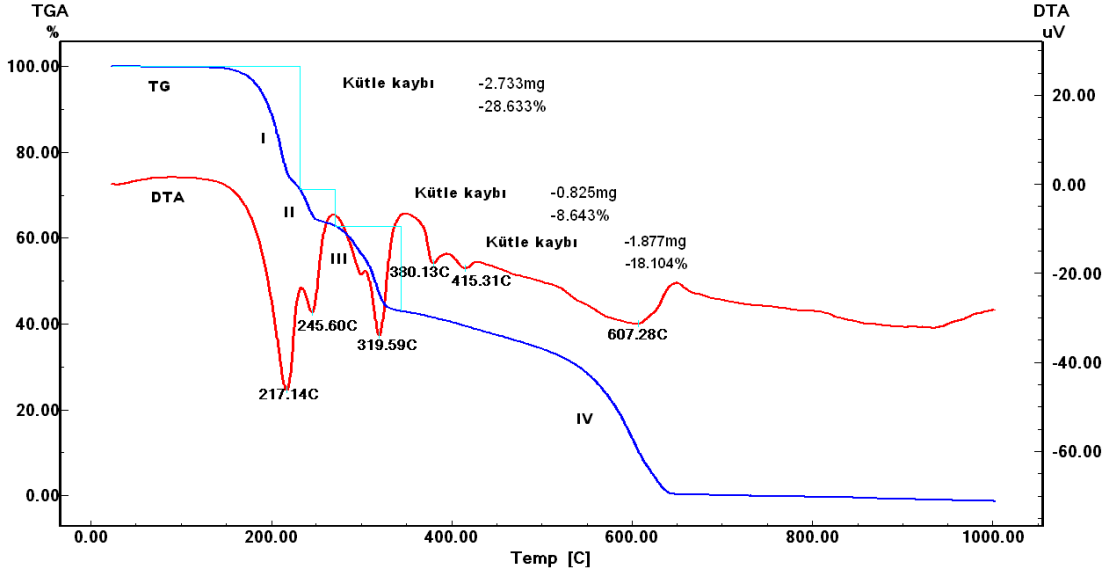
Çizelge 4.2. $[\text{Cu}(\text{L}^1)_2\text{Cl}_2]$ kompleks bileşiminin elementel analizi ve AAS ile metal tayini sonucu elde edilen veriler (T: teorik, hesaplanan; D: deneysel)

Bileşik	% C		% H		%N		%Cu (AAS)	
	T	D	T	D	T	D	T	D
$[\text{Cu}(\text{L}^1)_2\text{Cl}_2]$	41.04	40.84	3.44	3.45	9.57	9.57	21.71	21.28

Çizelge 4.2 dikkate alındığında, kompleks bileşik için hesaplanan teorik değerler ile deneysel değerlerin birbirine çok yakın olduğu ve sentezlenen bileşimin bileşiminin tahmin edildiği gibi $[\text{Cu}(\text{L}^1)_2\text{Cl}_2]$ şeklinde olduğunu doğrulamaktadır.

4.1.1.2. DTA/TG çalışmaları ve ara ürünlerin tanımlanması

$[\text{Cu}(\text{L}^1)_2\text{Cl}_2]$ bileşiminin ısıl bozunma tepkimelerinin incelenmesi amacı ile DTA-TG cihazı kullanılmış, N_2 atmosferinde ve $10\text{ }^\circ\text{C/dk}$ ısıtma hızı ile ölçüm alınmış ve ölçüm sonucu elde edilen DTA-TG eğrileri (Şekil 4.2) ve kütle kayıpları dikkate alınarak sıcaklığa bağlı bozunma tepkimeleri önerilmiştir.



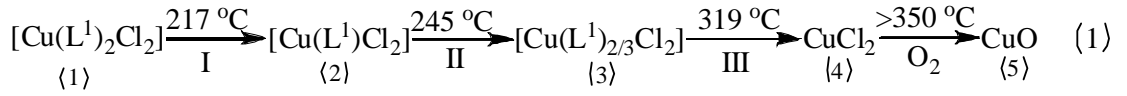
Şekil 4.2. $[\text{Cu}(\text{L}^1)_2\text{Cl}_2]$ kompleks bileşiğine ait $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{dk}$ sıcaklık artışı ile elde edilen DTA/TG eğrileri

1 numaralı bozunma eşitliğine göre, $[\text{Cu}(\text{L}^1)_2\text{Cl}_2]$ kompleks bileşiğine (1) ait DTA/TG grafiğinde (Şekil 4.2). $217\text{ }^\circ\text{C}$ 'de gözlenen endotermik bozunma ile yapıdan % 28.63 kadarlık bir kütle ayrıldığı ve bunun da 1 mol L^1 ligandına karşılık geldiği (teorik: % 27,03) belirlenmiş ve 2 numaralı ara ürün oluşmuştur ($[\text{Cu}(\text{L}^1)\text{Cl}_2]$). $245\text{ }^\circ\text{C}$ 'de gözlenen endotermik bozunma ile yapıdan % 8.64 kadarlık bir kütle ayrıldığı bunun da $1/3$ mol L^1 ligandına karşılık geldiği (teorik: % 9.01) ve 3 numaralı ara ürünün oluştuğu ($[\text{Cu}(\text{L}^1)_{2/3}\text{Cl}_2]$) ve yine $319\text{ }^\circ\text{C}$ 'de gözlenen endotermik bozunma ile yapıdan % 18.104 kadarlık bir kütle ayrıldığı ve bunun da $2/3$ mol L^1 e karşılık geldiği (teorik: % 18.02) ve 4 nolu ara ürünün (CuCl_2) oluştuğu belirlenmiştir. Bu bileşiğin ise $350\text{ }^\circ\text{C}$ 'den sonra (IV. bozunma basamağı) bazı metal halojenür bileşiklerinde görüldüğü gibi süblimleşmeye başladığı düşünülmektedir. HT-XRD ölçümleri ise son ürünün CuO olduğunu göstermektedir. Bu sonuç bize, 4 numaralı bileşiğin oluştuktan sonra N_2 atmosferinde ısıtılma işleminin devamında bileşiğin süblimleştiğini, açık atmosferde ise CuO ' ya dönüştüğü HT-XRD ölçümleri ile anlaşılmıştır.

Çizelge 4.3. $[\text{Cu}(\text{L}^1)_2\text{Cl}_2]$ bileşiğinin DTA/TG verileri

Bozunma Basamağı	I	II	III
Sıcaklık Aralığı	135-235 (217)	235-270 (245)	270-350 (319)
Teorik Kütle Kaybı (%)	27.03	9.01	18.02
Deneysel Kütle Kaybı (%)	28.63	8.64	18.10

Deneysel ve hesaplanan kütle kayıpları dikkate alındığında bileşiğin ısıl bozunma tepkimeleri aşağıdaki gibi önerilmektedir.



Bu tepkimelerde 5 numaralı son ürün açık hava atmosferinde elde edilmektedir. $[\text{Cu}(\text{L}^1)_2\text{Cl}_2]$ bileşiğinin, endotermik bozunmalar sonucu $217\text{ }^\circ\text{C}$ ve $245\text{ }^\circ\text{C}$ 'de oluşan ara ürünlerinin yapı aydınlatılması için, başlangıç bileşiği N_2 atmosferinde bir tüp fırın içerisinde belirlenen sıcaklıklarda ayrı ayrı ısıtılarak ara ürünler elde edildi. Fırınlama sonucu elde edilen ara ürünlerin karakterizasyonu elementel analiz, AAS (Çizelge 4.4), Far-IR, difüz reflektans UV. spektroskopisi ve X-Ray kırınımı toz deseni ölçümü ile yapılmıştır.

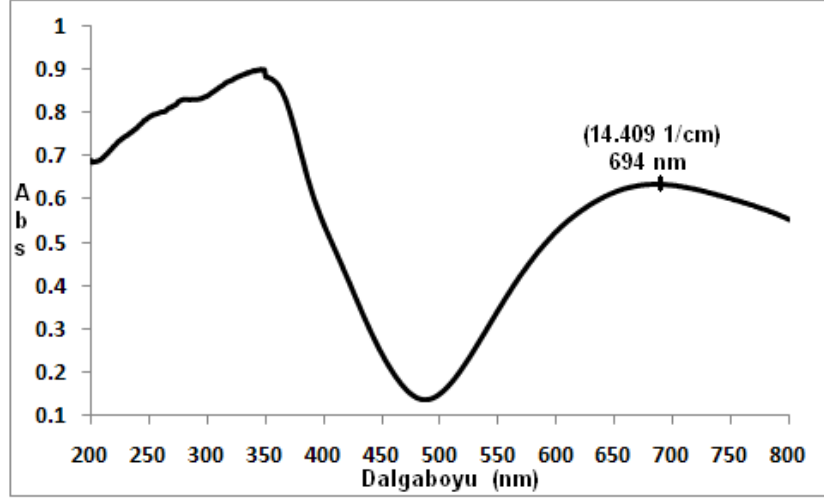
Çizelge 4.4. $[\text{Cu}(\text{L}^1)_2\text{Cl}_2]$ bileşiğinin bozunma sonucu oluşan ara ürünlerinin (2 ve 3) elementel analiz ve AAS ölçüm sonuçları

Ara ürün numarası	% C		% H		%N		Cu (AAS)	
	T	D	T	D	T	D	T	D
2	28.12	26,68	2.36	2,31	6.56	6,21	29.76	28.92
3	21.39	20,80	1.80	1,84	4.99	4,73	33.95	33.31

T: Teorik, **D:** Deneysel

Elementel analiz ve AAS ölçümleri ile elde edilen deneysel değerler hem başlangıç kompleks bileşiği hem de oluşan ara ürünler için hesaplanan teorik değerler ile uyumaktadır. Buna göre $[\text{Cu}(\text{L}^1)_2\text{Cl}_2]$ bileşiğinin ısıl bozunması için

önerilen tepkimelerin doğru olduğu söylenebilir. Elde edilen 2 ve 3 numaralı ara ürünlerin koordinasyon çevresinin belirlenebilmesi için difüz reflektans UV spektroskopisi ölçümleri yapılmıştır.



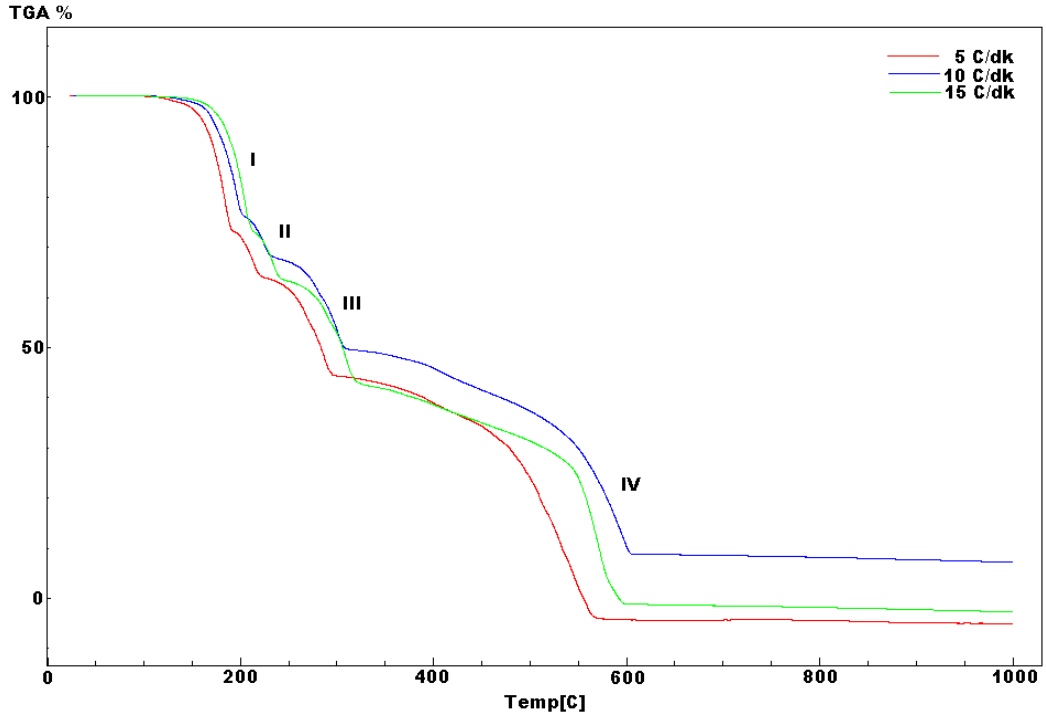
Şekil 4.3. $[\text{Cu}(\text{L}^1)\text{Cl}_2]$ bileşiğinin difüz reflektans UV spektrumu.

Şekil 4.3’de verilen ve $[\text{Cu}(\text{L}^1)\text{Cl}_2]$ bileşiğine ait difüz reflektans UV ölçümü dikkate alındığında, 250 - 350 nm dalgaboyu aralığında gözlenen geçişlerin piridin halkası üzerindeki N ile merkezi metal atomu Cu arasındaki $\text{N} \rightarrow \text{Cu}$ yük transfer geçişine [40], yaklaşık 700 nm (14.409 cm^{-1})’de gözlenen bandın ise, ${}^2\text{A}_{1g} \rightarrow {}^2\text{B}_{1g}$ ve ${}^2\text{B}_{1g} \rightarrow {}^2\text{E}_g$ geçişlerine karşılık geldiği ve bu geçişlere ait koordinasyon yapısının pseudotetrahedral olduğu belirlenmiştir [41-43]. Yine $[\text{Cu}(\text{L}^1)_{2/3}\text{Cl}_2]$ bileşiğinin koordinasyon yapısı için yapılan difüz reflektans UV ölçümü (Ek 4.20) sonucunda $[\text{Cu}(\text{L}^1)\text{Cl}_2]$ bileşiği ile benzer şekilde 250-350 nm dalgaboyu aralığında gözlenen $\text{N} \rightarrow \text{Cu}$ geçişlerine ve 692 nm’de gözlenen band ise bu bileşiğin koordinasyon yapısının da pseudotetrahedral olduğunu göstermektedir. Başlangıç bileşiğinden L^1 ligandlarının bozunma sonucu tamamen ayrılmasından sonra oluşan ara ürünün difüz reflektans UV spektrumunda (Ek 4.21) 359 nm (27.855 cm^{-1}), 409 nm (24.450 cm^{-1}) ve 446 nm (24.421 cm^{-1})’de gözlenen ve kare düzlem yapılarında gözlenen $\text{A}_{1g}^1 \rightarrow \text{E}_g$ geçişlerine ait bandlar 4’lü koordinasyonun hala korunduğunu göstermiştir [44]. Başlangıç bileşiğinin bozunması ile oluşan 2 ve 3 numaralı ara ürünlerin metal-azot (Cu-N) ve metal-halojen (Cu-Cl) bağ

titreşimlerinin belirlenmesi için bu bileşiklerin Far-IR ölçümleri yapılmıştır (Ek 4.1, Ek 4.2). Buna göre; başlangıç bileşiğinin Far-IR spektrumunda (Şekil 4.1) 289 cm^{-1} 'de gözlenen $\nu(\text{Cu-Cl})$ gerilmesinin 2 numaralı ara üründe 288 cm^{-1} 'de, 266 cm^{-1} 'de gözlenen $\nu(\text{Cu-N})$ gerilmesi 259 cm^{-1} 'de ve yine 442 cm^{-1} ve 643 cm^{-1} 'de gözlenen piridin halkasındaki $\nu(\text{C-H})$ gerilmeleri de 441 cm^{-1} ve 638 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Başlangıç bileşiğinden farklı olarak 330 cm^{-1} 'de yeni bir $\nu(\text{Cu-Cl})$ bandı ortaya çıkmış ve bu bandın yapıdan 1 mol piridin ayrıldıktan sonra oluşan yeni ara ürünün Cl-M-Cl köprü bağına ait olduğu ve bu şekilde 4'lü koordinasyonu hala koruduğu belirlenmiştir [47]. 3 numaralı ara üründe $\nu(\text{Cu-Cl})$ gerilmesi 287 cm^{-1} , $\nu(\text{Cu-N})$ gerilmesi 252 cm^{-1} ve piridin halkasındaki $\nu(\text{C-H})$ gerilmesi 439 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Yine 2 numaralı ara üründe başlangıç bileşiğinden farklı olarak 330 cm^{-1} 'de yeni ortaya çıktığı belirlenen $\nu(\text{Cu-Cl})$ bandı bu bileşikte 332 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Yeni gözlenen bu bandında 2 numaralı ara üründe olduğu gibi Cl-M-Cl köprü bağına ait olduğu belirlenmiştir [47]. Başlangıç bileşiğinin bozunması ile piridin ligandının yapıdan tamamen ayrılması sonucu oluşan bileşiğin yapısında metal-azot (Cu-N) ve metal-halojen (Cu-Cl) bağ titreşimlerinin belirlenmesi için Far-IR ölçümü yapılmıştır (Ek 4.3). Buna göre; 237 cm^{-1} , 286 cm^{-1} ve 334 cm^{-1} 'de $\nu(\text{Cu-Cl})$ gerilmelerine ait üç band gözlenirken, $\nu(\text{Cu-N})$ gerilmesine ait band gözlenmemiş ve gözlenen bu bandların Cl-Cu-Cl köprü bağlarına ait olduğu belirlenmiştir [39, 47].

4.1.1.3. Bozunma kinetiğinin incelenmesi

Kompleks bileşiğin ve onun 1-4 bozunma aşamalarında oluşan ara ürünlerinin kinetik parametreleri, 5, 10 ve $15\text{ }^{\circ}\text{C/dk}$ ısıtma hızında alınan TG eğrilerinden (Şekil 4.4) elde edilen veriler kullanılarak Ozawa yöntemi ile hesaplanmıştır. Elde edilen kinetik parametreler, (aktivasyon enerjisi, E_a ; tepkime derecesi, n ve frekans faktörü, k (Arrhenius sabiti)) Çizelge 4.4'de görülmektedir.



Şekil 4.4. $[\text{Cu}(\text{L}^1)_2\text{Cl}_2]$ bileşiğine ait 5, 10 ve 15 °C/dk ile yapılan ölçümlere ait TG eğrileri

Şekil 4.4 dikkate alındığında daha önce de belirtildiği gibi kompleks bileşiğin bozunması 4 aşamada gerçekleşmektedir ve her bir aşamada farklı E_a , n ve k değeri elde edilmiştir (Çizelge 4.5).

Çizelge 4.5. $[\text{Cu}(\text{L}^1)_2\text{Cl}_2]$ bileşiğinin ısıl bozunmasına ait kinetik parametreler.

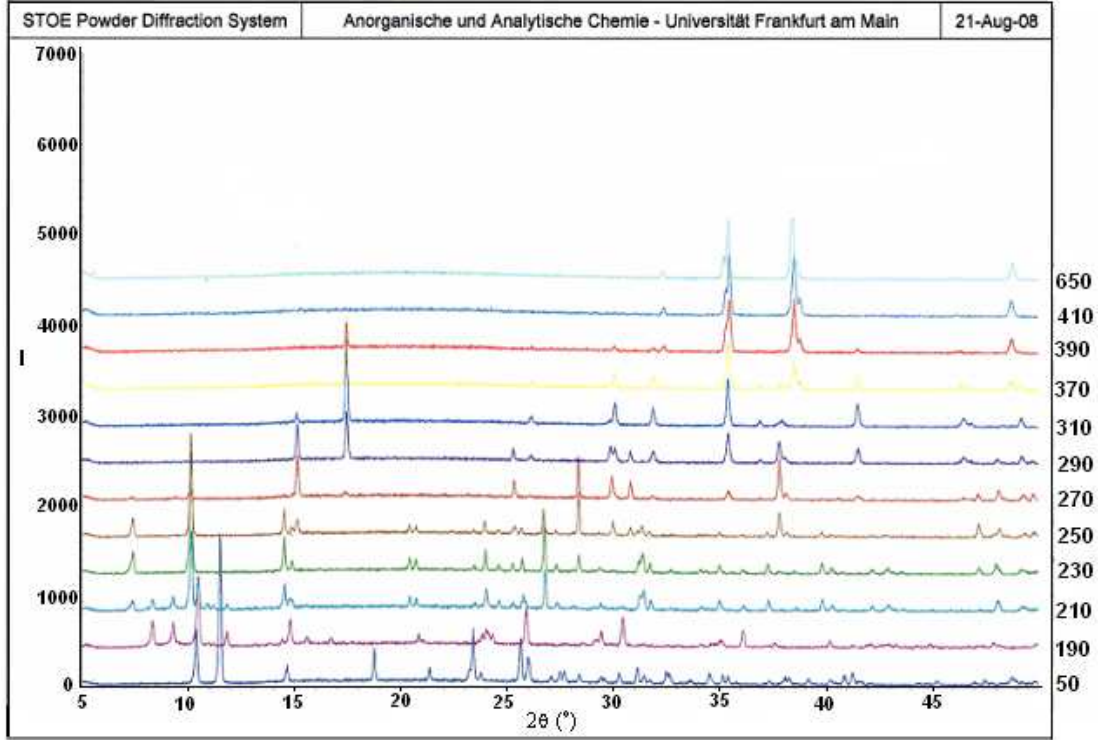
Aşamalar	Parametreler	Değer
I	E_a (kJ/mol)	86.75
	n	0.4
	k (dak^{-1})	2.490×10^9
II	E_a (kJ/mol)	66.86
	n	0.0
	k (dak^{-1})	6.468×10^7
III	E_a (kJ/mol)	66.87
	n	0.0
	k (dak^{-1})	4.341×10^5

Çizelge 4.5’de verilen kinetik parametreler dikkate alınacak olursa, $[\text{Cu}(\text{L}^1)_2\text{Cl}_2]$ bileşiğinin ısıl bozunması sırasında, 1 mol L^1 ’ in kompleks bileşiğin yapısından bozularak ayrılması şeklinde sonuçlanan I. basamak ısıl bozunma

tepkimesinde, tepkime derecesi 0.4 olarak ve aktivasyon enerjisi de 86.75 kJ/mol olarak bulunmuştur. Bu kompleks bileşiğin ısıl bozunma tepkimesinin II. basamağında 1/3 molekül L^1 ligandı yapıdan bozunarak ayrılmaktadır ve bu ısıl bozunma tepkimesinin dercesi 0 iken aktivasyon enerjisi 66.86 kJ/mol olarak bulunmuştur. III. bozunma basamağı tepkimesinde ise yapıdan 2/3 mol L^1 bozunarak ayrılmaktadır ve bu bozunma tepkimesinin derecesi de yine II. basamakta olduğu gibi 0 iken aktivasyon enerjisi 66.87 kJ/mol olarak belirlenmiştir. Buna göre; basamaklara ait aktivasyon enerjileri dikkate alındığında başlangıç bileşiğinin termal kararlılığının ara ürünlere göre daha yüksek olduğu görülmektedir.

4.1.1.4. X-Ray kırınımı toz deseni çalışmaları

$[Cu(L^1)_2Cl_2]$ kompleks bileşiğinin (PDF: 00-018-1614) yüksek sıcaklık toz difraktometresi ile toz desenleri (Şekil 4.5) 25-600 °C arasında sıcaklık artırılarak her 20 °C' de ölçüldü (Ek.4.27, 4.28 ve 4.29). Buna göre kompleksin 130 °C' ye kadar kararlı olduğu, 150 °C' den sonra 2 nolu ara ürünün (CuL^1Cl_2) oluşmaya başladığı ve dönüşümün 190 °C' de tamamlandığı belirlendi. Bu noktadan sonra ise 3 nolu ara ürünün oluşmaya başladığı ve 230 °C' den sonra dönüşümün tamamlandığı, 270 °C' den sonra bunun da bozunarak 4 nolu ara ürüne ($CuCl_2$) dönüştüğü (PDF:00-001-0185) , bu ürünün de 350 °C den sonra CuO 'e dönüştüğü (PDF:5-661) belirlenmiştir.



Şekil 4.5. $[\text{Cu}(\text{L}^1)_2\text{Cl}_2]$ kompleks bileşiğinin farklı sıcaklıklardaki HT-XRD toz desenleri.

Başlangıç bileşiği $[\text{Cu}(\text{L}^1)_2\text{Cl}_2]$ için kristalografik parametreler aşağıdaki gibidir:

Kristal sistemi: Monoclinic; a (Å): 16.9673; b (Å): 8.5596; c (Å): 3.8479; Alpha (°): 90.0000; Beta (°): 91.9800; Gamma (°): 90.0000; Yoğunluk: 1.784; Hücre hacmi (10^6 pm^3): 558.51 ve Z: 2.00.

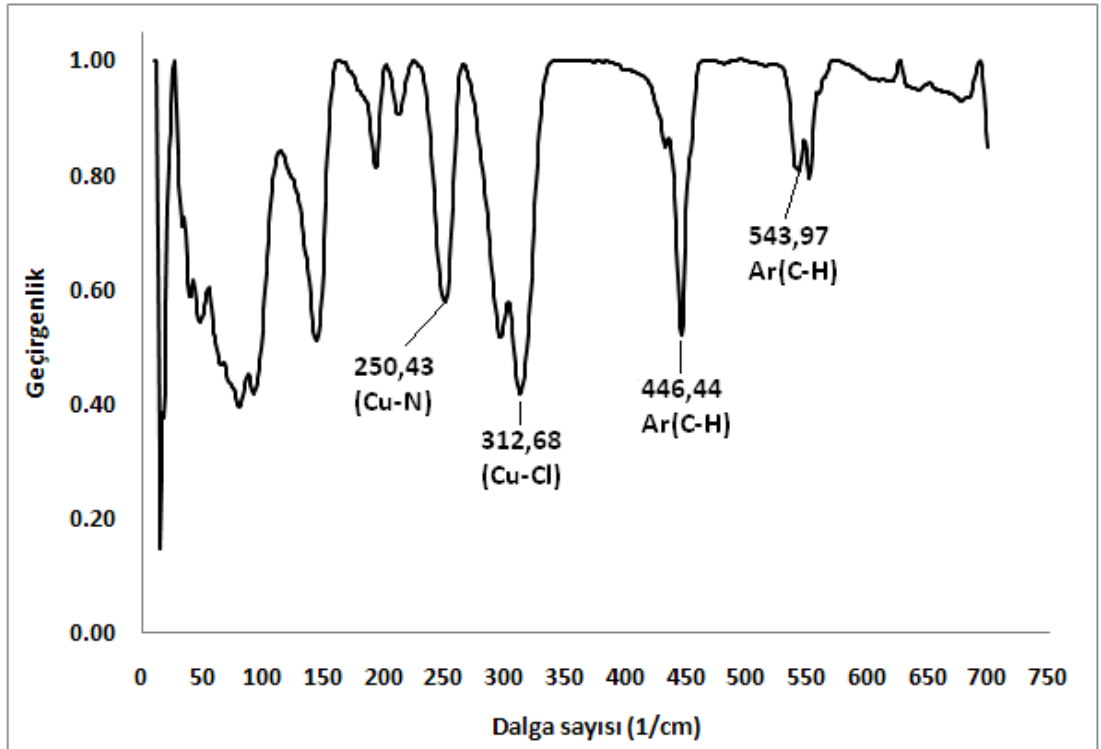
Başlangıç bileşiğinin bozunması ile oluşan 2 nolu ara ürünün kristalografik bilgileri şöyledir; Kristal sistemi: Monoklinik; Uzay grubu: $P_{21/n}$; Uzay grubu sayısı: 14; a (Å): 17.000; b (Å): 8.570; c (Å): 3.860; Alpha (°): 90.0000; Beta (°): 92.15; Gamma (°): 90.0000; Yoğunluk: 1.73; Hücre hacmi (10^6 pm^3): 561.97 ve Z: 2.00.

Isıl bozunma sonucu elde edilen ara fazlar yeni olup, bu fazlar hakkında literatürde herhangi bir bilgi bulunmamaktadır.

4.1.2. [Cu(L³)₂Cl₂] Bileşiği

4.1.2.1. Yapısal tanımlama çalışmaları

[Cu(L³)₂Cl₂] bileşiğinin 10-800 cm⁻¹ aralığında Far-IR spektrumu alınarak metal-halojenür ve metal-azot bağ titreşiminin varlığı tespit edilmeye çalışıldı (Şekil 4.6).



Şekil 4.6. [Cu(L³)₂Cl₂] kompleks bileşiğinin Far-IR spektrumu.

Şekil 4.6'da verilen ve [Cu(L³)₂Cl₂] kompleks bileşiğine ait Far-IR spektrumunda 312 cm⁻¹'de ve ν (Cu-Cl), 250 cm⁻¹'de ν (Cu-N) bandları, 211, 296, 432, 446 ve 543 cm⁻¹'de gözlenen bandların ise piridin halkasındaki ν (C-H) gerilmelerine ait olduğu belirlenmiştir [13,39]. Buna göre kompleksin oluğu anlaşılacaktır.

Sentezlenen kompleks bileşiğin bileşim karakterizasyonu için elementel analiz ve atomik absorpsiyon spektroskopisi kullanılmıştır. Elementel analiz ile

kompleks bileşikteki C, H ve N miktarı, atomik absorpsiyon ile Cu miktarı tayin edilmiş ve ölçüm sonuçları Çizelge 4.6' da verilmiştir.

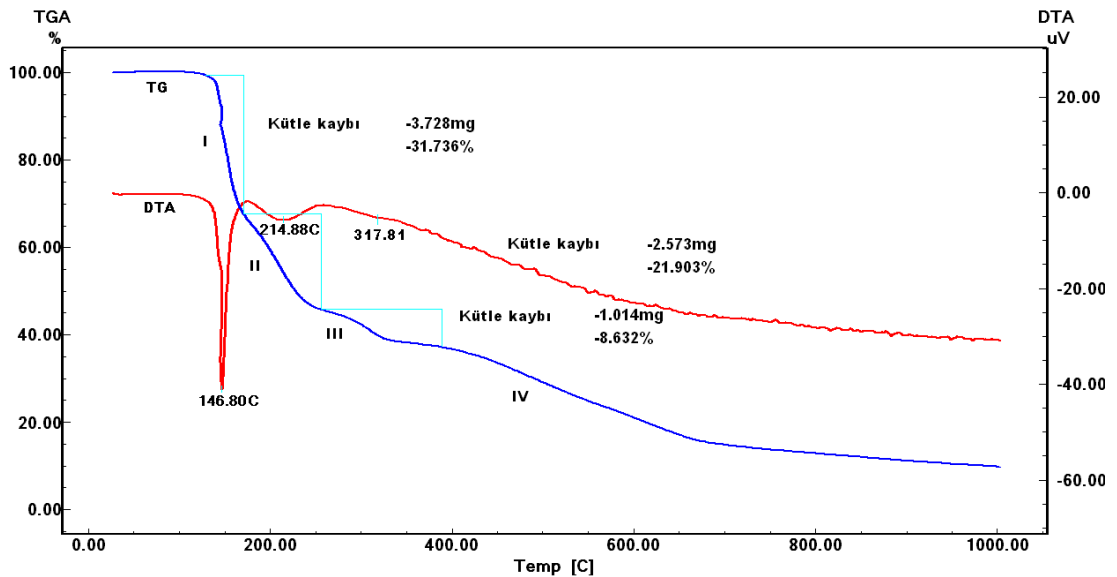
Çizelge 4.6. $[\text{Cu}(\text{L}^3)_2\text{Cl}_2]$ kompleks bileşiğinin elementel analizi ve AAS ile metal tayini sonucu elde edilen veriler (T: teorik, hesaplanan; D: deneysel)

Bileşik	% C		% H		%N		%Cu (AAS)	
	T	D	T	D	T	D	T	D
$\text{Cu}(\text{L}^3)_2\text{Cl}_2$	48.21	49.05	5.20	5.22	8.03	8.22	18.22	18.01

Bu tablo dikkate alındığında kompleks bileşik için hesaplanan teorik değerler ile deneysel değerler birbirine çok yakın olup, sentezlenen bileşiğin bileşiminin tahmin edildiği gibi $[\text{Cu}(\text{L}^3)_2\text{Cl}_2]$ şeklinde olduğu belirlenmiştir.

4.1.2.2. DTA/TG çalışmaları ve ara ürünlerin tanımlanması

$[\text{Cu}(\text{L}^3)_2\text{Cl}_2]$ bileşiğinin ısıl bozunma tepkimelerinin incelenmesi amacı ile DTA-TG cihazı kullanıldı, N_2 atmosferinde ve $10\text{ }^\circ\text{C/dk}$ ısıtma hızı ile ölçüm alındı ve ölçüm sonucu elde edilen DTA-TG verileri (Şekil 4.8) dikkate alınarak sıcaklığa bağlı bozunma tepkimeleri önerildi.



Şekil 4.7. $[\text{Cu}(\text{L}^3)_2\text{Cl}_2]$ kompleks bileşiğine ait $10\text{ }^\circ\text{C/dk}$ sıcaklık artışı ile elde edilen DTA/TG eğrileri

platolar gözlenmektedir. Başlangıç bileşiği, TG eğrisinde DTG yöntemi ile belirlenen ve ara ürünlerin elde edildiği 147 ve 215 °C sıcaklık bölgelerinde, N₂ atmosferinde yatay bir tüp fırın içerisinde ayrı ayrı ısıtılarak ara ürünler elde edilmiştir. Fırınlama sonucu elde edilen bu ara ürünlerin yapı tanımlaması elementel analiz ve AAS ile yapılmıştır (Çizelge 4.8).

Çizelge 4.8. [Cu(L³)₂Cl₂] bileşiğinin bozunma sonucu oluşan ara ürünlerinin elementel analiz ve AAS ölçüm sonuçları

Ara Ürün Numarası	% C		% H		%N		Cu (AAS)	
	T	D	T	D	T	D	T	D
2	34.80	34.40	3.75	3,72	5.80	5,61	26.30	25.84
3	14.55	13.96	1.57	1,55	2.43	2,43	38.50	37.57

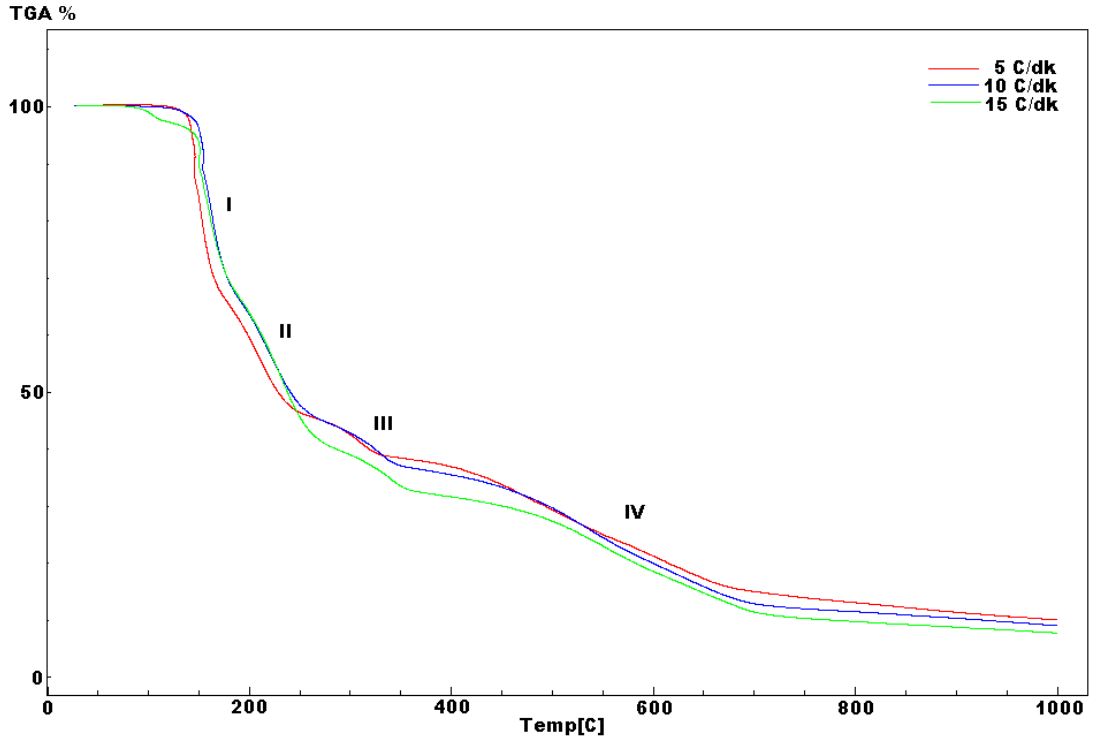
T: Teorik, **D:** Deneysel

Elementel analiz ve AAS ölçümleri ile elde edilen deneysel değerler hem başlangıç kompleks bileşiği, hem de oluşan 2 ve 3 numaralı ara ürünler için hesaplanan teorik değerler ile uyuşmaktadır. [Cu(L³)₂Cl₂] bileşiği ve oluşan ara ürün için, DTA-TG, elementel ve AAS analizleri sonuçları dikkate alındığında bu bileşiğin ısıl bozunması için önerilen tepkimelerin (2) eşitliğindeki gibi olduğu belirlenmiştir. Başlangıç kompleks bileşiğinin (1) bozunması ile elde edilen 2 ve 3 numaralı ara ürünlerin, koordinasyon yapılarının belirlenmesi amacı ile difüz reflektans UV ölçümü yapılmış ve yapılan ölçüm sonucunda 2 numaralı ara ürünün [Cu(L¹)Cl₂] ve [Cu(L¹)_{2/3}Cl₂] bileşiklerine benzer şekilde 696 nm’de gözlenen band ile koordinasyon yapısının pseudotetrahedral olduğu belirlenmiştir [40-43]. 3 numaralı ara ürün olan [Cu(L³)_{2/7}Cl₂] bileşiği için elde edilen difüz reflektans UV sonuçları ile bu bileşiğin koordinasyon yapısı belirlenememiştir. 2 numaralı ara ürünün Far-IR spektrumunda (Ek 4.4) başlangıç bileşiğinde 250 cm⁻¹’de gözlenen ν(Cu-N) bandı 248 cm⁻¹’e kaymıştır. Yine başlangıç bileşiğinde 312 cm⁻¹’de gözlenen ν(Cu-Cl) bandı bu ara üründe 316 cm⁻¹’e kaymıştır. Başlangıç bileşiğinden farklı olarak 267 cm⁻¹’de ortaya çıkan yeni bandın Cl-Cu-Cl köprü bağına ait olduğu belirlenmiştir. Yine L³ ligantlarının tamamen bozularak yapıdan ayrılması ile oluşan ara ürüne (CuCl₂) ait Far-IR spektrumunda (Ek 4.5) başlangıç bileşiğinde 250 cm⁻¹,

de gözlenen $\nu(\text{Cu-N})$ bandı ortadan kaybolmuştur. Başlangıç bileşiğinde 312 cm^{-1} , de gözlenen $\nu(\text{Cu-Cl})$ bandı bu ara üründe 320 cm^{-1} 'e kayarken, 228 ve 278 cm^{-1} 'de farklı olarak iki yeni $\nu(\text{Cu-Cl})$ bandı gözlenmiştir. Yine gözlenen bu yeni bandlarında Cl-Cu-Cl köprü bağlarına ait olduğu belirlenmiştir. Başlangıç bileşiğinden L^3 ligandlarının bozunma sonucu tamamen ayrılmasından sonra oluşan ara ürünün reflektans UV spektrumu (Ek 4.22) $[\text{Cu}(\text{L}^1)_2\text{Cl}_2]$ bileşiğinin organik ligantlarının bozunma ile yapıdan tamamen ayrılması ile oluşan ürüne ait difüz reflektans UV (Ek 4.21) spektrumu ile benzerlik göstermektedir. 358 nm (27.933 cm^{-1}), 419 nm (23.866 cm^{-1}) ve 455 nm (21.978 cm^{-1})'de gözlenen bandların çarpık kare düzlem yapılarında gözlenen $A_g^1 \rightarrow E_g$ geçişlerine ait olduğu ve 4'lü koordinasyonun korunduğu belirlenmiştir [44].

4.1.2.3. Bozunma kinetiğinin incelenmesi

Kompleks bileşiğin bozunmasına ait kinetik parametreler, 5 , 10 ve $15 \text{ }^\circ\text{C/dk}$ ısıtma hızında alınan TG eğrilerinden (Şekil 4.8) elde edilen veriler kullanılarak Ozawa yöntemi ile hesaplanmıştır. III ve IV bozunma aralığındaki kinetik parametreler hesaplanamamıştır. Elde edilen kinetik parametreler, (aktivasyon enerjisi, E_a ; reaksiyon derecesi, n ve frekans faktörü, k (Arrhenius sabiti)) Çizelge 4.9'da verilmektedir.



Şekil 4.8. $[\text{Cu}(\text{L}^3)_2\text{Cl}_2]$ bileşiğinin 5, 10 ve 15 °C/dk ısıtma hızlarıyla elde edilen TG eğrileri

Şekil 4.8 dikkate alındığında daha öncede belirtildiği gibi kompleks bileşiğin bozunması IV aşamada gerçekleşmiş ve ilk iki basamağın E_a , n ve k değerleri Çizelge 4.9’ da verilmiştir.

Çizelge 4.9. $[\text{Cu}(\text{L}^3)_2\text{Cl}_2]$ bileşiğinin ısıl bozunmasına ait kinetik parametreler.

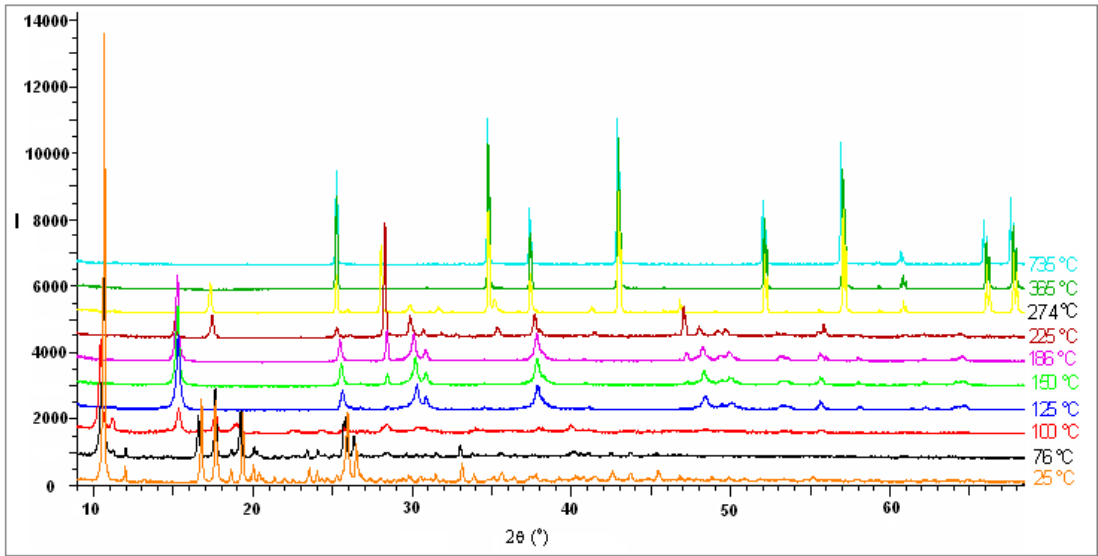
Bileşik	Aşamalar	Parametreler	Değer
$[\text{Cu}(\text{L}^3)_2\text{Cl}_2]$	I(115-185 °C)	E_a (kJ/mol)	87.35
		n	0.7
		k (dak ⁻¹)	3.124×10^9
	II(185-277 °C)	E_a (kJ/mol)	112.32
		n	1.1
		k (dak ⁻¹)	4.715×10^9

$[\text{Cu}(\text{L}^3)_2\text{Cl}_2]$ bileşiğinin I. bozunma basamağında yapıdan 1 mol L^3 ayrılmaktadır. I. bozunma basamağına ait kinetik parametreler; tepkime derecesi 0.7 olarak ve aktivasyon enerjisi de 87.35 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Bozunma tepkimesinin II. basamağında 1 mol L^3 yapıdan bozularak ayrılmaktadır ve bu bozunma tepkimesinin derecesi 1.1 iken aktivasyon enerjisi 112.32 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Başlangıç bileşiğinden 1 mol L^3 ün ayrılmasıyla sonuçlanan I. basamağın aktivasyon

enerjisinin II. basamaktakinden düşük olması ara ürünün termal bakımdan başlangıç bileşiğinden daha kararlı olduğunu göstermiştir.

4.1.2.4. X-Ray kırınımı toz deseni çalışmaları

[Cu(L³)₂Cl₂] bileşiğinin HT-XRD ölçümleri vakum altında, 2θ = 5-70 ° aralığında ve 30-735 °C sıcaklık aralığında çalışılmış ve aşağıdaki sonuçlar bulunmuştur (Şekil 4.9).



Şekil 4.9. [Cu(L³)₂Cl₂] bileşiğinin farklı sıcaklıklardaki HT-XRD toz desenleri.

Başlangıç bileşiği [Cu(L³)₂Cl₂] için kristalografik parametreler aşağıdaki gibidir:
Kristal sistemi: Monoclinic; a (Å): 11.0800; b (Å): 14.8100; c (Å): 5.3100; Alpha (°): 90.0000; Beta (°): 114.5800; Gamma (°): 90.0000; Yoğunluk:1.472; Hücre hacmi (10⁶ pm³): 792.4 ve Z: 2.00.

[Cu(L³)₂Cl₂] bileşiğinin ısıl bozunumu ile 319 °C den sonra ligantların yapıdan tamamen ayrılıp ortamda CuCl₂ bileşiğinin (4) kaldığını anlaşılması için bu bileşik bir tüp fırın içerisinde N₂ atmosferinde 325 °C ısıtılmış ve elde edilen son ürün XRD ile analiz edilmiş ve aşağıdaki sonuçlara ulaşılmıştır;

PDF: 00-001-0185; Kristalografik Parametreler:

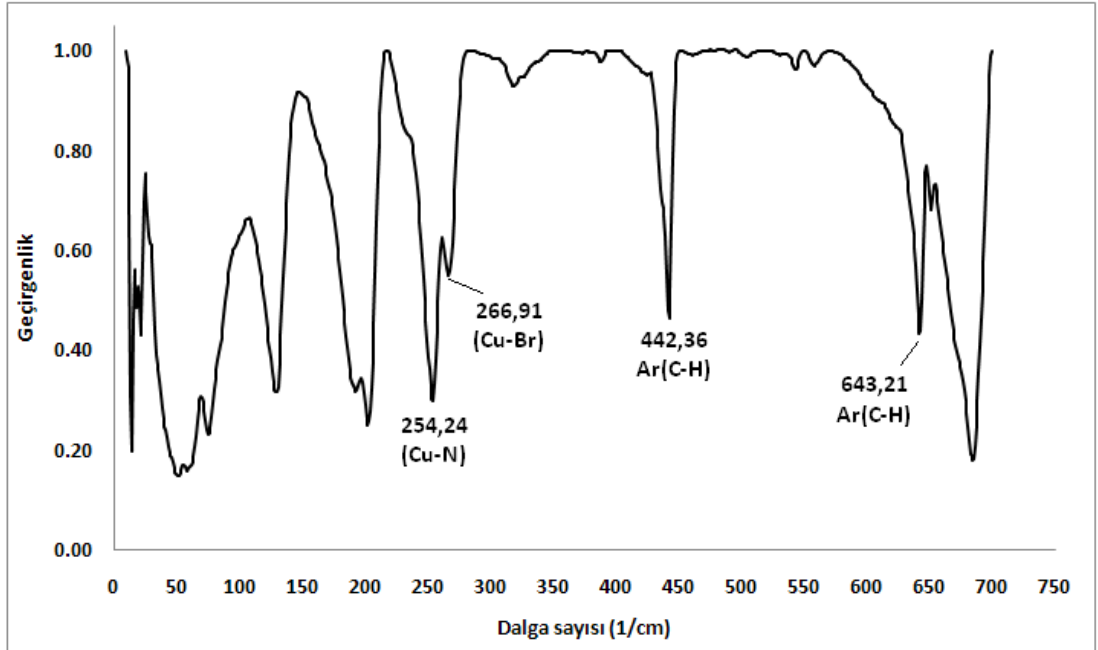
Kristal sistemi: Monoclinic; Uzay grubu: $C_{2/m}$; Uzay grubu sayısı: 12; a (Å): 6.7000; b (Å): 3.3000; c (Å): 6.6700; Alpha (°): 90.0000; Beta (°): 118.2300; Gamma (°): 90.0000; Yoğunluk: 3.39; Hücre hacmi (10^6 pm^3): 129.93 ve Z: 2.00.

Ayrıca CuCl_2 bileşiğinin CuO 'e dönüştüğü de XRD ile belirlenmiştir (PDF: 5-661)

4.1.3. $[\text{Cu}(\text{L}^1)_2\text{Br}_2]$ Bileşiği

4.1.3.1. Yapısal tanımlama çalışmaları

$[\text{Cu}(\text{L}^1)_2\text{Br}_2]$ bileşiğinin $10\text{-}800 \text{ cm}^{-1}$ aralığında Far-IR spektrumu alınarak metal-halojenür ve metal-azot bağ titreşiminin varlığı tespit edilmeye çalışıldı (Şekil 4.10).



Şekil 4.10. $[\text{Cu}(\text{L}^1)_2\text{Br}_2]$ kompleks bileşiğinin Far-IR spektrumu.

Şekil 4.10'da verilen ve $[\text{Cu}(\text{L}^1)_2\text{Br}_2]$ kompleks bileşiğine ait Far-IR spektrumunda 266 cm^{-1} ' in $\nu(\text{Cu-Br})$, 254 cm^{-1} ' in $\nu(\text{Cu-N})$, 442 ve 643 cm^{-1} ' in de piridin halkasındaki $\nu(\text{C-H})$ gerilmelerine ait bandlar olduğu belirlenmiştir [13, 39]. Sentezlenen kompleks bileşiğin karakterizasyonu için elementel analiz ve atomik absorpsiyon spektroskopisi de kullanılmıştır. Elementel analiz ile kompleks

bileşikteki C, H ve N miktarı, atomik absorpsiyon ile Cu miktarı tayin edilmiş ve ölçüm sonuçları aşağıdaki Çizelge 4.10'da verilmiştir.

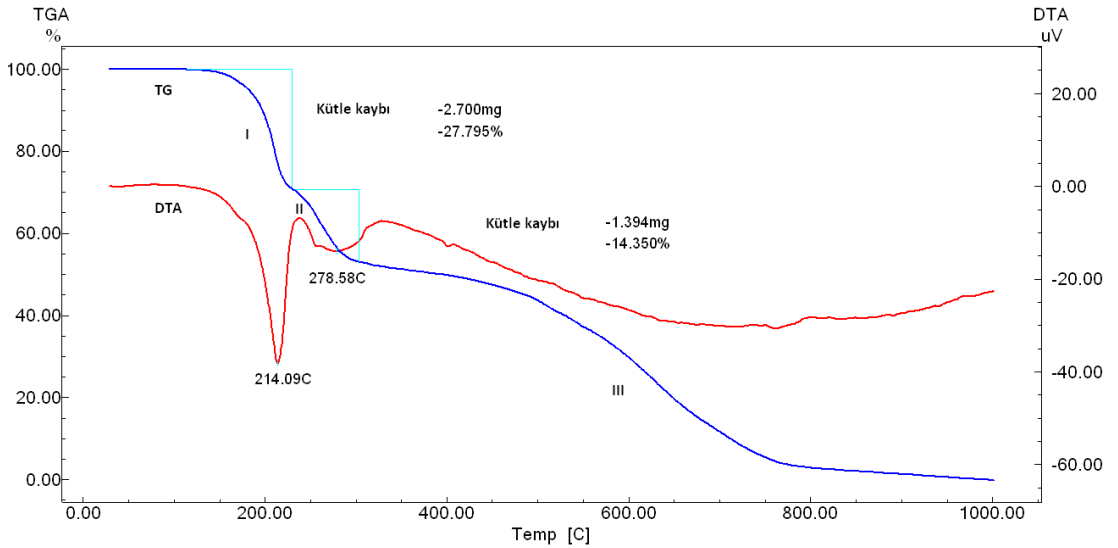
Çizelge 4.10. $[\text{Cu}(\text{L}^1)_2\text{Br}_2]$ kompleks bileşiğinin elementel analizi ve AAS ile metal tayini sonucu elde edilen veriler (T: teorik, hesaplanan; D: deneysel)

Bileşik	% C		% H		% N		%Cu (AAS)	
	T	D	T	D	T	D	T	D
$\text{Cu}(\text{L}^1)_2\text{Br}_2$	31.48	31,72	2.64	2,63	7.34	7,36	16.66	16.25

Bu çizelge dikkate alındığında kompleks bileşik için hesaplanan teorik değerler ile deneysel değerler birbirine çok yakın olduğu, sentezlenen bileşiğin kimyasal bileşiminin tahmin edildiği gibi $[\text{Cu}(\text{L}^1)_2\text{Br}_2]$ şeklinde olduğu belirlenmiştir.

4.1.3.2. DTA/TG çalışmaları

$[\text{Cu}(\text{L}^1)_2\text{Br}_2]$ bileşiğinin ısıl bozunma mekanizmasının incelenmesi amacı ile DTA-TG cihazı kullanıldı, N_2 atmosferinde ve $10\text{ }^\circ\text{C/dk}$ ısıtma hızı ile ölçüm alındı ve ölçüm sonucu elde edilen DTA-TG eğrileri (Şekil 4.11) ve kütle kayıpları dikkate alınarak bozunma tepkimeleri önerildi.



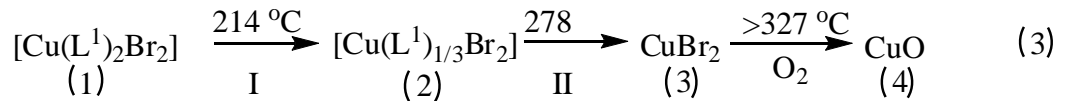
Şekil 4.11. $[\text{Cu}(\text{L}^1)_2\text{Br}_2]$ kompleks bileşiğine ait $10\text{ }^\circ\text{C/dk}$ sıcaklık artışı ile elde edilen DTA/TG eğrileri

[Cu(L¹)₂Br₂] kompleks bileşiğine (1) ait DTA/TG eğrilerinde (Şekil 4.11) 214 °C' de gözlenen şiddetli endotermik bozunma ile yapıdan % 27.80 kadarlık bir kütlenin ayrıldığı ve bunun da 2/3 mol L¹ ligandına karşılık geldiği (teorik: % 27.64) belirlenmiştir ve 2 numaralı ara faz oluşmuştur ([Cu(L¹)_{1/3}Br₂]) (Çizelge 4.11). Bu bileşiğin ise 278 °C'den sonra yapısında bulunan tüm organik ligandların uzaklaşması ile 3 numaralı (CuCl₂) bileşiğe dönüştüğü belirlenmiştir. 327 °C'den sonra ise (III. bozunma basamağı) bu bileşiğin de bazı metal halojenür bileşiklerinde görüldüğü gibi süblimleşmeye başladığı düşünülmektedir. HT-XRD ölçümleri ise son ürünün CuO olduğunu göstermektedir. Bu sonuç bize, 3 numaralı bileşiğin oluştuktan sonra N₂ atmosferinde ısıtılma işleminin devamında bileşiğin süblimleştiğini, açık atmosferde ise CuO' ya dönüştüğünü göstermektedir. TG eğrisinde görüldüğü üzere 2 numaralı ara faz çok dar bir platoda oluşmaktadır. Bu nedenle kararlı ara faz (2) izolasyonu yapılamamıştır.

Çizelge 4.11. [Cu(L¹)₂Br₂] bileşiğinin DTA/TG verileri

Bozunma Basamağı	I	II
Sıcaklık Aralığı (°C)	120-236 (214)	236-327 (278)
Teorik Kütle Kaybı (%)	27.64	13.82
Deneysel Kütle Kaybı (%)	27.80	14.35

Deneysel ve hesaplanan kütle kayıpları dikkate alındığında bileşiğin ısıl bozunma mekanizmasının aşağıdaki gibi olduğu belirlenmiştir.

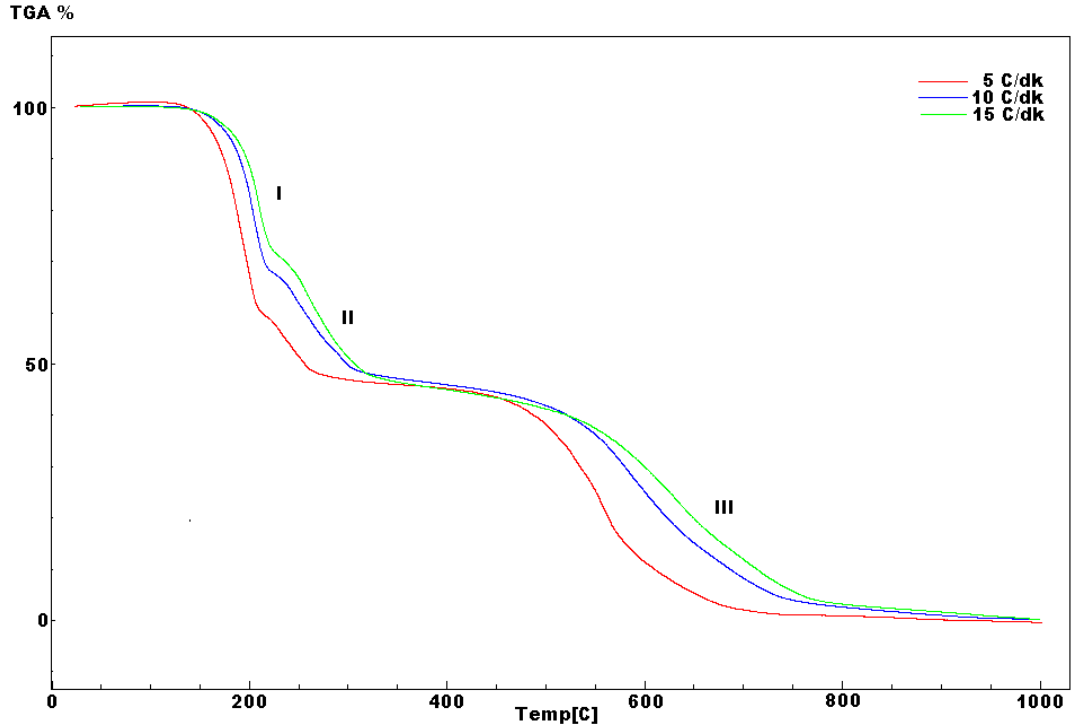


Bu tepkimelerde 4 numaralı son ürün açık atmosferde elde edilmektedir. [Cu(L¹)₂Br₂] bileşiğinin L¹ ligantlarının bozunma ile yapıdan tamamen ayrılması ile oluşan 3 numaralı ürüne ait difüz reflektans UV (Ek 4.23) spektrumunda, 346 nm (28.901 cm⁻¹), 382 nm (26.178 cm⁻¹), 405 nm (24.691 cm⁻¹) ve 418 nm (23.923 cm⁻¹)'de bandlar görülmektedir. Çarpık kare düzlem yapılarda gözlenen ¹A_{1g} → ¹E_g geçişlerine ait bu bandlar 4'lü koordinasyonun korunduğunu göstermiştir [44].

[Cu(L¹)₂Br₂] bileşiğinin ligantlarının bozunma ile yapıdan tamamen ayrılması ile oluşan ara ürünün (CuBr₂) Far-IR spektrumunda (Ek 4.6) başlangıç bileşiğinde varolan $\nu(\text{Cu-N})$ ve $\nu \text{Ar}(\text{C-H})$ bandları ortadan kaybolurken, 209 ve 285 cm⁻¹' de yeni iki band gözlenmiş ve bu bandların Br-Cu-Br köprü bağlarına ait olduğu belirlenmiştir.

4.1.3.3. Bozunma kinetiğinin incelenmesi

Kompleks bileşik üç basamakta bozunmaktadır. Başlangıç bileşiğinin 5, 10 ve 15 °C/dk olmak üzere üç farklı ısıtma hızı ile alınan TG eğrilerinden (Şekil 4.12) Ozawa yöntemi ile kinetik parametreler hesaplanmıştır. Elde edilen kinetik parametreler, (aktivasyon enerjisi, *E_a*; reaksiyon derecesi, *n* ve frekans faktörü, *k* (Arrhenius sabiti)) Çizelge 4.12'de görülmektedir.



Şekil 4.12. Cu(L¹)₂Br₂] bileşiğinin 5, 10 ve 15 °C/dk ısıtma hızı ile elde edilen TG eğrileri

Kompleksin bozunması üç aşamada gerçekleşmiş (Şekil 4.12) ve her bir aşamada farklı E_a , n ve k değeri elde edilmiştir (Çizelge 4.12).

I. bozunma basamağı sonunda $[\text{Cu}(\text{L}^1)_2\text{Br}_2]$ bileşiği, CuBr_2 bileşiğine dönüşmektedir. I. bozunma basamağına ait tepkimenin derecesi 2.0 olarak, aktivasyon enerjisi ise 79.22 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Bozunma tepkimesinin II. basamağında ise CuBr_2 bileşiği CuO bileşiğine dönüşmüş ve bu basamaktaki tepkimenin derecesi 2.0, aktivasyon enerjisi 43.43 kJ/mol olarak hesaplanmıştır (Çizelge 4.12). III. basamak bozunmaya ait kinetik parametreler belirlenememiştir.

Çizelge 4.12. $[\text{Cu}(\text{L}^1)_2\text{Br}_2]$ bileşiğinin ısı bozunmasına ait kinetik parametreler.

Aşamalar	Parametreler	Değer
I	E_a (kJ/mol)	79.22
	n	2.0
	k (dak ⁻¹)	3.333×10^8
II	E_a (kJ/mol)	43.43
	n	2.0
	k (dak ⁻¹)	1.874×10^4
III	E_a (kJ/mol)	90.94
	n	-
	k (dak ⁻¹)	-

Bozunma basamaklarına ait aktivasyon enerjileri dikkate alındığında başlangıç bileşiğinin ara üründen termal bakımdan daha kararlı olduğu görülmektedir.

4.1.3.4. X-Ray kırınımı toz deseni çalışmaları

$[\text{Cu}(\text{L}^1)_2\text{Br}_2]$ kompleks bileşiğinin toz desenleri yüksek sıcaklık toz difraktometresi ile 25-600 °C sıcaklık aralığında her 20 °C' de bir ölçüldü (Ek 4.30). Buna göre kompleksin (1) 90 °C ye kadar kararlı olduğu, 110 °C ile 150 °C arasında yeni fazların oluşmaya başladığı (1-2, iki faz karışımı), 196 °C den sonra ise ortamda tamamen 2 nolu ara ürünün (CuBr_2 , PDF: 00-045-1063) bulunduğu (Ek 4.31), bu ürünün de 310 °C den sonra CuO 'e dönüştüğü (PDF:5-661) belirlenmiştir. Başlangıç bileşiği $[\text{Cu}(\text{L}^1)_2\text{Br}_2]$ için kristalografik parametreler aşağıdaki gibidir: Kristal sistemi: Monoclinic; a (Å):8.3000; b (Å):17.7400; c (Å): 4.0600; Alpha (°):

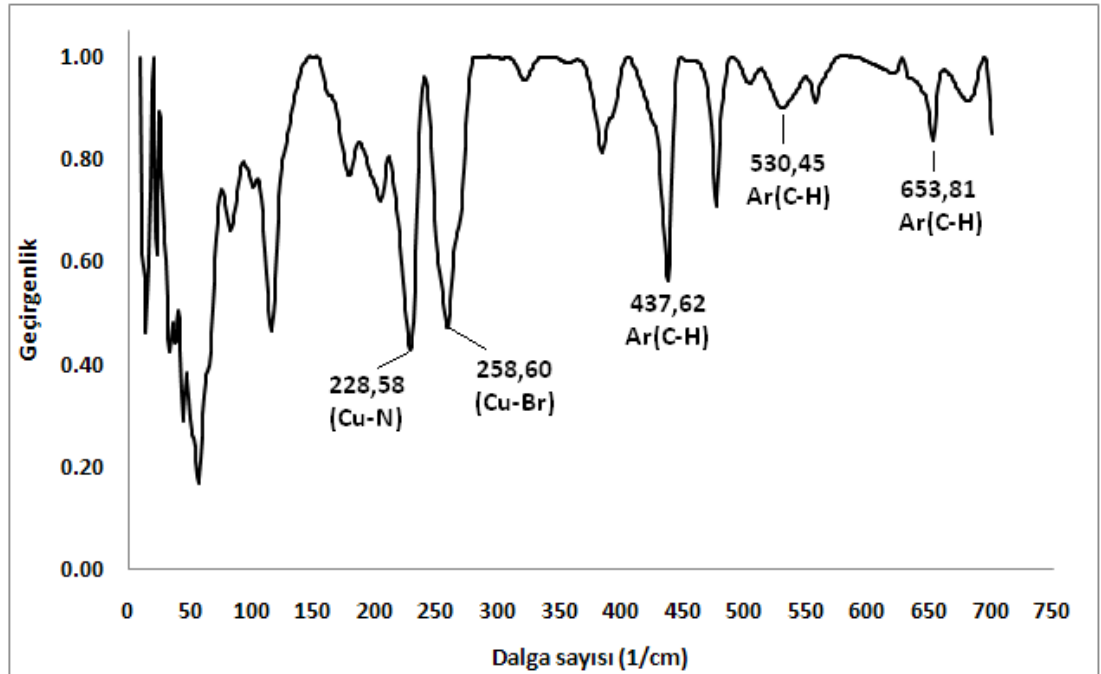
90.0000; Beta (°):96.0000; Gamma (°): 90.0000; Yoğunluk:1.478; Hücre hacmi (10^6 pm³): 789.2 ve Z: 2.00.

[Cu(L¹)₂Br₂] bileşiği bir yatay tüp fırın içerisinde N₂ atmosferinde 210 °C ısıtılmış ve elde edilen son ürün XRD ile analiz edilmiş ve aşağıdaki sonuçlara ulaşılmıştır; PDF: 00-045-1063; Kristalografik Parametreler: Kristal sistemi: Monoclinic; Uzay grubu: C_{2/m}; Uzay grubu sayısı: 12; a (Å): 7.1700; b (Å): 3.4752; c (Å): 7.0440; Alpha (°): 90.0000; Beta (°):119.0500; Gamma (°): 90.0000; Yoğunluk: 4.83; Hücre hacmi (10^6 pm³): 153.44; Z: 2.00.

4.1.4. [Cu(L²)₂Br₂] Bileşiği

4.1.4.1. Yapısal tanımlama çalışmaları

Sentezlenen [Cu(L²)₂Br₂] bileşiğinin 10-800 cm⁻¹ aralığında Far-IR spektrumu alınarak metal-halojenür ve metal-azot bağ titreşiminin varlığı tespit edilmeye çalışıldı (Şekil 4.13).



Şekil 4.13. [Cu(L²)₂Br₂] kompleks bileşiğinin Far-IR spektrumu.

Şekil 4.13’de verilen ve $[\text{Cu}(\text{L}^2)_2\text{Br}_2]$ kompleks bileşiğine ait Far-IR spektrumunda 258 cm^{-1} in $\nu(\text{Cu-Br})$, 228 cm^{-1} in $\nu(\text{Cu-N})$, 437 , 530 ve 653 cm^{-1} in ise piridin halkasındaki $\nu(\text{C-H})$ gerilmelerine ait olduğu belirlenmiştir [13, 39].

Sentezlenen kompleks bileşiğin kimyasal bileşiminin karakterizasyonu için elementel analiz ve atomik absorpsiyon spektroskopisi de kullanılmıştır. Elementel analiz ile kompleks bileşikteki C, H ve N miktarı, atomik absorpsiyon ile Cu miktarı tayin edilmiş ve ölçüm sonuçları Çizelge 4.13’ de verilmiştir.

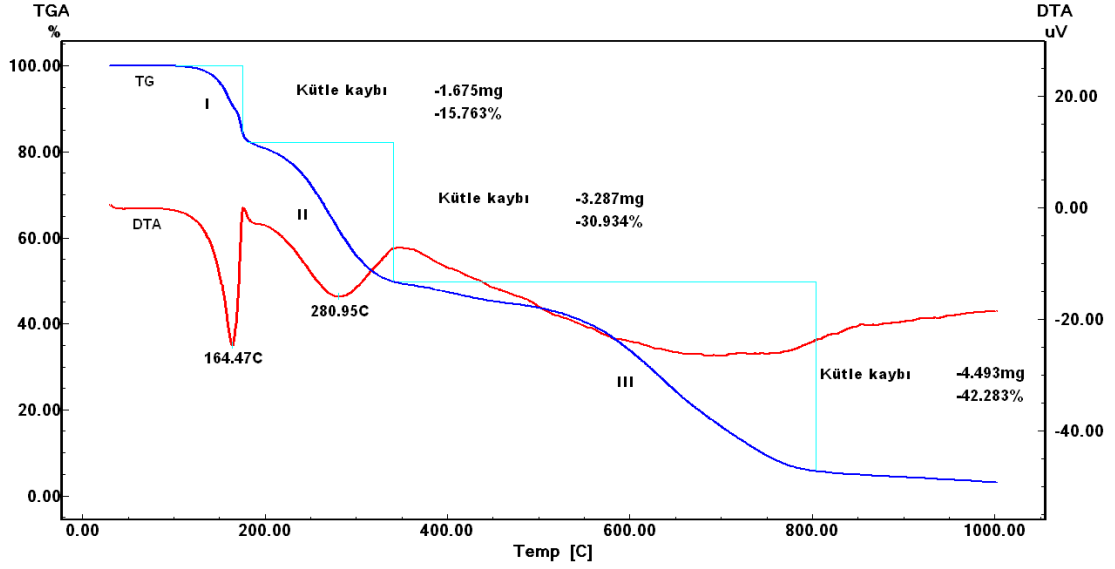
Çizelge 4.13. $[\text{Cu}(\text{L}^2)_2\text{Br}_2]$ kompleks bileşiğinin elementel analizi ve AAS ile metal tayini sonucu elde edilen veriler (T: teorik, hesaplanan; D: deneysel)

Bileşik	% C		% H		%N		%Cu (AAS)	
	T	D	T	D	T	D	T	D
$\text{Cu}(\text{L}^2)_2\text{Br}_2$ (w:409.62)	35.19	34.13	3.44	3.31	6.84	6.58	15.51	15.18

Çizelge 4.13 dikkate alındığında kompleks bileşik için hesaplanan teorik değerler ile deneysel değerler birbirine çok yakın olduğu ve sentezlenen bileşiğin yapısının tahmin edildiği gibi $[\text{Cu}(\text{L}^2)_2\text{Br}_2]$ şeklinde olduğu söylenebilir.

4.1.4.2. DTA/TG çalışmaları ve ara ürünlerin tanımlanması

$[\text{Cu}(\text{L}^2)_2\text{Br}_2]$ bileşiğinin termal davranışlarının incelenmesi amacı ile DTA-TG cihazı kullanılmış, N_2 atmosferinde ve $10 \text{ }^\circ\text{C/dk}$ ısıtma hızı ile ölçüm alınmış ve ölçüm sonucu elde edilen DTA-TG eğrileri (Şekil 4.14) dikkate alınarak bozunma tepkimeleri önerilmiştir.



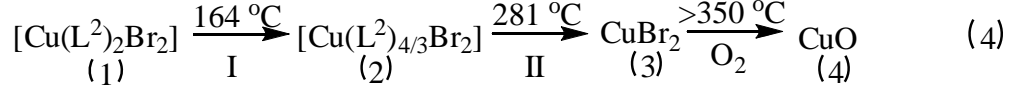
Şekil 4.14. $[\text{Cu}(\text{L}^2)_2\text{Br}_2]$ kompleks bileşiğine ait $10\text{ }^\circ\text{C/dk}$ sıcaklık artışı ile elde edilen DTA/TG eğrileri

$[\text{Cu}(\text{L}^2)_2\text{Br}_2]$ kompleks bileşiğine (1) ait DTA/TG eğrilerinde (Şekil 4.14) $164\text{ }^\circ\text{C}$ 'de gözlenen şiddetli endotermik bozunma ile yapıdan % 15.76 kadarlık bir kütle ayrıldığı ve bunun da $2/3$ mol L^2 ligandına karşılık geldiği (teorik:% 15.157) belirlenmiştir ve 2 numaralı ara ürün oluşmuştur ($[\text{Cu}(\text{L}^2)_{4/3}\text{Br}_2]$) (Çizelge 4.13). $281\text{ }^\circ\text{C}$ 'de gözlenen şiddetli ve geniş endotermik bozunma ile yapıdan % 30.93 kadarlık bir kütle ayrıldığı ve bunun da $4/3$ mol L^2 ligandına karşılık geldiği (teorik:% 30.32) belirlenmiştir ve 3 numaralı ara ürün oluşmuştur (CuBr_2) (Çizelge 4.14). Bu bileşiğin ise $350\text{ }^\circ\text{C}$ 'den sonra bazı metal halojenür bileşiklerinde görüldüğü gibi süblimleşmeye başladığı düşünülmektedir. HT-XRD ölçümleri ise son ürünün CuO olduğunu göstermektedir. Bu sonuç bize, 2 numaralı bileşiğin oluştuktan sonra N_2 atmosferinde ısıtılma işleminin devamında bileşiğin süblimleştiğini, açık atmosferde ise CuO 'ya dönüştüğünü göstermektedir.

Çizelge 4.14. $[\text{Cu}(\text{L}^2)_2\text{Br}_2]$ bileşiğinin DTA/TG verileri

Bozunma Basamağı	I	II
Sıcaklık Aralığı ($^\circ\text{C}$)	90-177 (164)	180-336 (281)
Teorik Kütle Kaybı (%)	15.16	30.32
Deneysel Kütle Kaybı (%)	15.76	30.93

Deneysel ve hesaplanan kütle kayıpları dikkate alındığında bileşiğin ısıl bozunma tepkimelerinin aşağıdaki gibi olduğu belirlenmiştir.

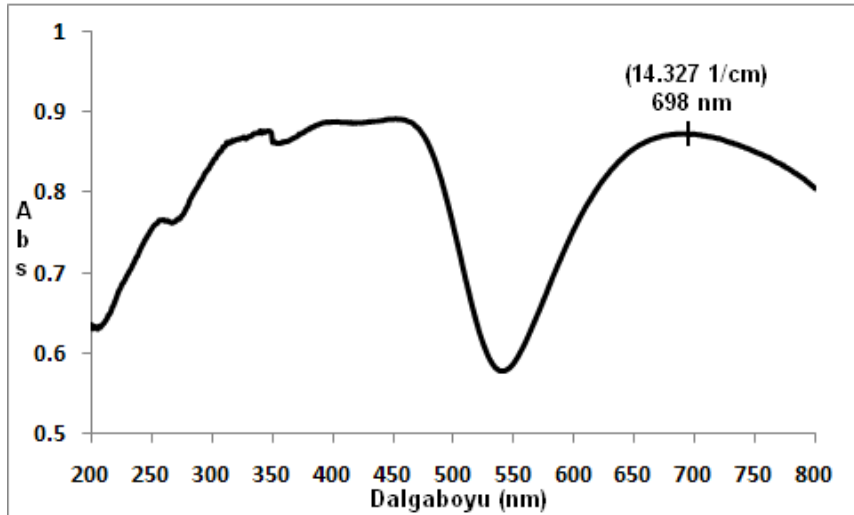


Yukarıda verilen tepkimelerde 4 numaralı ara ürün açık atmosferde elde edilmektedir. Başlangıç bileşiğinin (1) ısıl bozunma tepkimesi sonucu elde edilen 2 nolu ara ürünün yapısal tanımlanması için elementel analiz ve atomik absorpsiyon spektroskopisi kullanılmış ve sonuçlar Çizelge 4.15' de verilmiştir.

Çizelge 4.15. $[\text{Cu}(\text{L}^2)_{4/3}\text{Br}_2]$ kompleks bileşiğinin elementel analizi ve AAS ile metal tayini sonucu elde edilen veriler (T: teorik, hesaplanan; D: deneysel)

Ara Ürün Numarası	% C		% H		% N		% Cu (AAS)	
	T	D	T	D	T	D	T	D
2	27.65	27.10	2.71	2.58	5.38	5.31	18.29	17.63

$[\text{Cu}(\text{L}^2)_{4/3}\text{Br}_2]$ bileşiğinin koordinasyon yapısının belirlenmesi amacı ile difüz reflektans UV ölçümü gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.15)



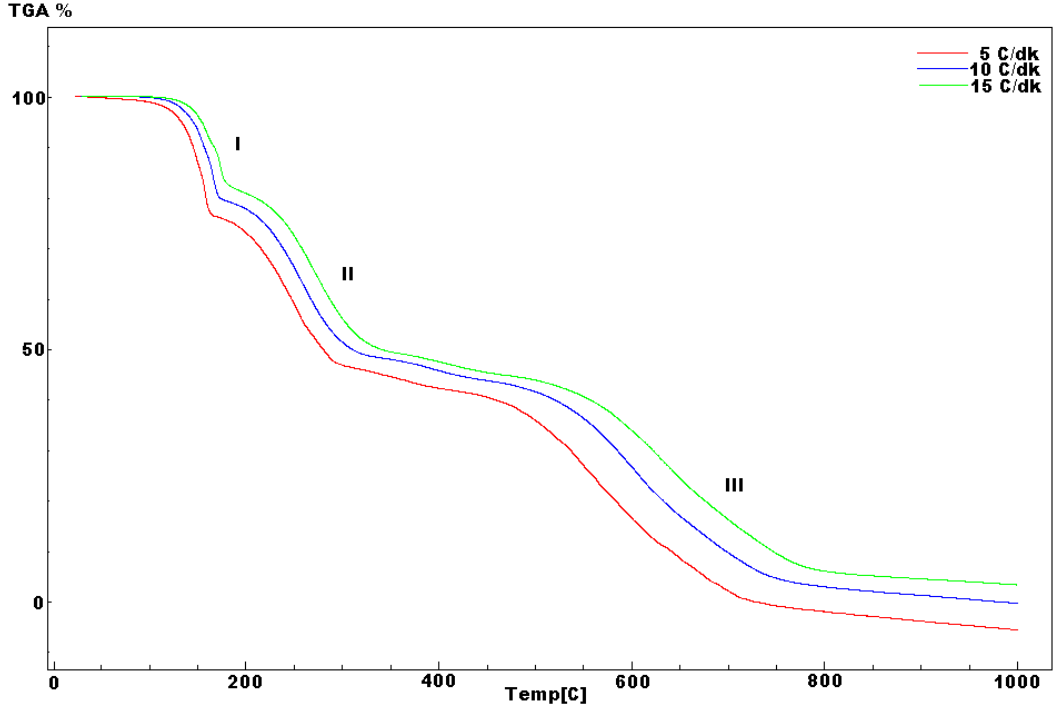
Şekil 4.15. $[\text{Cu}(\text{L}^2)_{4/3}\text{Br}_2]$ bileşiğinin difüz reflektans UV spektrumu

[Cu(L²)_{4/3}Br₂] bileşiğinin difüz reflektans UV spektrumunda 250-400 nm dalgaboyu aralığında gözlenen geçişlerin yük transfer ve ligant içi $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine ve yaklaşık 700 nm (14.409 cm⁻¹)’ de gözlenen bandın $^2A_{1g} \rightarrow ^2B_{1g}$ ve $^2B_{1g} \rightarrow ^2E_g$ geçişlerine karşılık geldiği ve bu geçişlere ait koordinasyon yapısında pseudotetrahedral olduğu belirlenmiştir [39-41]. Bu ara ürünün Far-IR spektrumunda (Ek 4.7) 261 cm⁻¹’in $\nu(\text{Cu-Br})$, 226 cm⁻¹’in $\nu(\text{Cu-N})$, 435 ve 443 cm⁻¹’in de piridin halkasındaki $\nu(\text{C-H})$ gerilmelerine ait bandlar olduğu belirlenmiştir.

[Cu(L²)₂Br₂] bileşiğinin ligantlarının bozunma ile yapıdan tamamen ayrılması ile oluşan ara ürüne (CuBr₂) ait difüz reflektans UV spektrumunda gözlenen bandlar, [Cu(L¹)₂Br₂] bileşiğinin ligantlarının bozunma ile yapıdan ayrılması sonucu oluşan ara ürüne ait difüz reflektans UV spektrumu (Ek 4.23) ile benzerlik göstermektedir. Bunun sonucu olarak bu ara üründe de çarpık kare düzlem yapılarda gözlenen $^1A_{1g} \rightarrow ^1E_g$ geçişlerine ait bandlar 4’lü koordinasyonunun hala korunduğunu göstermektedir [42]. Başlangıç bileşiğinden ligandların tamamen ayrışması sonucu oluşan ara ürünün Far-IR spektrumunda (Ek 4.8) başlangıç bileşiği ve 2 nolu ara üründe gözlenen ve liganda ait $\nu(\text{C-H})$ gerilme bandları ve metal-ligand bağına ait $\nu(\text{Cu-N})$ bandı ortadan kalkmış, başlangıç bileşiğinde 258,60 cm⁻¹’ de gözlenen $\nu(\text{Cu-Br})$ bandı 260,60 cm⁻¹’ de gözlenmiştir. Başlangıç bileşiği ve 2 nolu ara üründen farklı olarak 216,63 cm⁻¹ ve 288,21 cm⁻¹’ de yeni iki $\nu(\text{Cu-Br})$ bandı ortaya çıkmış, bunun da Br-Cu-Br köprü bağına ait olduğu belirlenmiştir [39].

4.1.4.3. Bozunma kinetiğinin incelenmesi

Kompleks bileşiği üç aşamada bozunmaktadır. Bu bileşiğin 5, 10 ve 15 °C/dk olmak üzere farklı ısıtma hızlarında ölçülen TG eğrilerinden (Şekil 4.16) Ozawa yöntemi ile bozunmaya ait kinetik parametreler hesaplanmıştır. Elde edilen kinetik parametreler, (aktivasyon enerjisi, E_a ; reaksiyon derecesi, n ve frekans faktörü, k (Arrhenius sabiti)) Çizelge 4.16’ da görülmektedir.



Şekil 4.16. $[\text{Cu}(\text{L}^2)_2\text{Br}_2]$ bileşiğinin 5, 10 ve 15 °C/dk ısıtma hızları ile elde edilen TG eğrileri

Bozunma tepkimeleri sonucu I. basamakta $[\text{Cu}(\text{L}^2)_2\text{Br}_2]$ kompleks bileşiği, $[\text{Cu}(\text{L}^2)_{4/3}\text{Br}_2]$ bileşiğine dönüşmektedir. Kompleks bileşiğin yapısından $2/3$ mol L^2 ligandının uzaklaşması ile sonuçlanan I. bozunma basamağının derecesi 1.8 olarak, aktivasyon enerjisi ise 63.66 kJ/mol olarak belirlenmiştir. Bozunma tepkimesinin II. basamağında ligandlar ısıl bozunma ile tamamen kompleks bileşikten ayrılmıştır ve geriye CuBr_2 bileşiği kalmış ve bu basamaktaki tepkimenin derecesi 2.0, aktivasyon enerjisi ise 50.51 kJ/mol olarak belirlenmiştir.

Çizelge 4.16. $[\text{Cu}(\text{L}^2)_2\text{Br}_2]$ bileşiğinin ısıl bozunmasına ait kinetik parametreler.

Bileşik	Aşamalar	Parametreler	Değer
$[\text{Cu}(\text{L}^2)_2\text{Br}_2]$	I (90-177)	E_a (kJ/mol)	63.66
		n	1.8
		k (dak^{-1})	2.824×10^7
	II (180-336)	E_a (kJ/mol)	50.51
		n	2.0
		k (dak^{-1})	2.311×10^4

I. bozunma basamağındaki aktivasyon enerjisinin II. bozunma basamağındakinden büyük olması başlangıç bileşiğinin termal kararlılığının ara üründen daha yüksek olduğunu göstermektedir.

4.1.4.4. X-Ray kırınımı toz deseni çalışmaları

Yapılan HT-XRD ölçümleri sonucunda, kompleksin (1) 100 °C ye kadar kararlı olduğu, 115 °C ile 150 °C arasında yeni fazların oluşmaya başladığı (1-2, iki faz karışımı), 165 °C den sonra ortamda tamamen 2 nolu ara ürünün bulunduğu, bu ürünün de 285 °C den sonra CuBr_2 'e dönüştüğü (PDF:00-045-1063), bu bileşiğin de 350 °C den sonra CuO 'e (PDF:5-661) dönüştüğü belirlenmiştir.

Başlangıç bileşiği $[\text{Cu}(\text{L}^2)_2\text{Br}_2]$ için kristalografik parametreler aşağıdaki gibidir:

Kristal sistemi: Triclinic; a (Å):7.6700; b (Å):7.9000; c (Å): 11.6500; Alpha (°):101.6000; Beta (°): 104.2000; Gamma (°): 105.9000; Yoğunluk:1.93; Hücre hacmi (10^6 pm^3): 630.0 ve Z: 2.00.

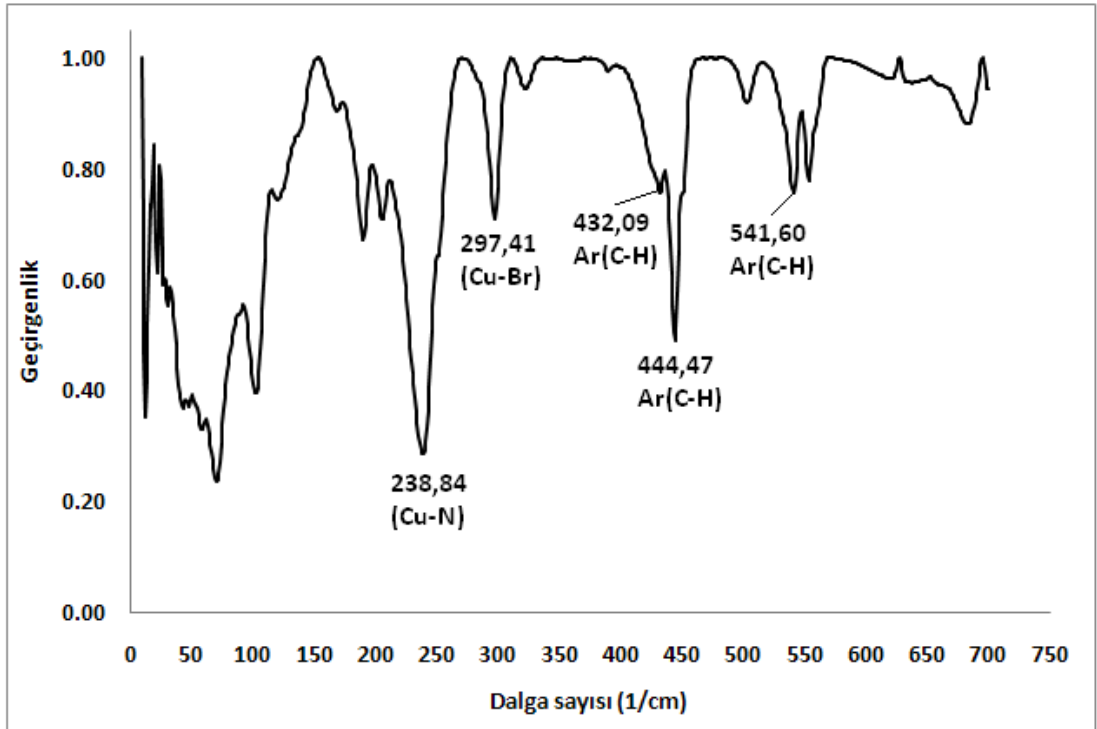
Kompleks bileşiğin ısıl bozunumu ile 285 °C'den sonra ligantların yapıdan tamamen ayrılıp ortamda CuBr_2 bileşiğinin kaldığının kesin olarak belirlenmesi amacı ile bileşik yatay bir tüp fırın içerisinde N_2 atmosferinde 285 °C'de ısıtılmış ve elde edilen son ürün XRD ile yeniden analiz edilmiş ve aşağıdaki sonuçlara ulaşılmıştır; PDF: 00-045-1063; Kristalografik Parametreler:

Kristal sistemi: Monoclinic; Uzay grubu: $\text{C}_{2/m}$; Uzay grubu sayısı: 12; a (Å): 7.1700; b (Å): 3.4752; c (Å): 7.0440; Alpha (°): 90.0000; Beta (°):119.0500; Gamma (°): 90.0000; Yoğunluk: 4.83; Hücre hacmi (10^6 pm^3): 153.44; Z: 2.00.

4.1.5. [Cu(L³)₂Br₂] Bileşiği

4.1.5.1. Yapısal tanımlama çalışmaları

Sentezlenen [Cu(L³)₂Br₂] bileşiğinin 10-800 cm⁻¹ aralığında Far-IR spektrumu alınarak metal-halojenür ve metal-azot bağ titreşiminin varlığı tespit edilmeye çalışıldı (Şekil 4.17).



Şekil 4.17. [Cu(L³)₂Br₂] kompleks bileşiğinin Far-IR spektrumu.

Şekil 4.17'de verilen ve [Cu(L³)₂Br₂] kompleks bileşiğine ait Far-IR spektrumunda 298 cm⁻¹'in ν (Cu-Br), 238 cm⁻¹'in ν (Cu-N), 432, 444 ve 541 cm⁻¹'in de piridin halkasındaki ν (C-H) gerilmelerine ait olduğu belirlendi [13, 39]. Buna göre kompleksin olduğu anlaşılmıştır.

Sentezlenen kompleks bileşiğin kimyasal bileşiminin karakterizasyonu için elementel analiz ve atomik absorpsiyon spektroskopisi de kullanıldı. Elementel

analiz ile kompleks bileşikdeki C, H ve N miktarı, atomik absorpsiyon ile Cu miktarı tayin edilmiş ve ölçüm sonuçları Çizelge 4.17’de verilmiştir.

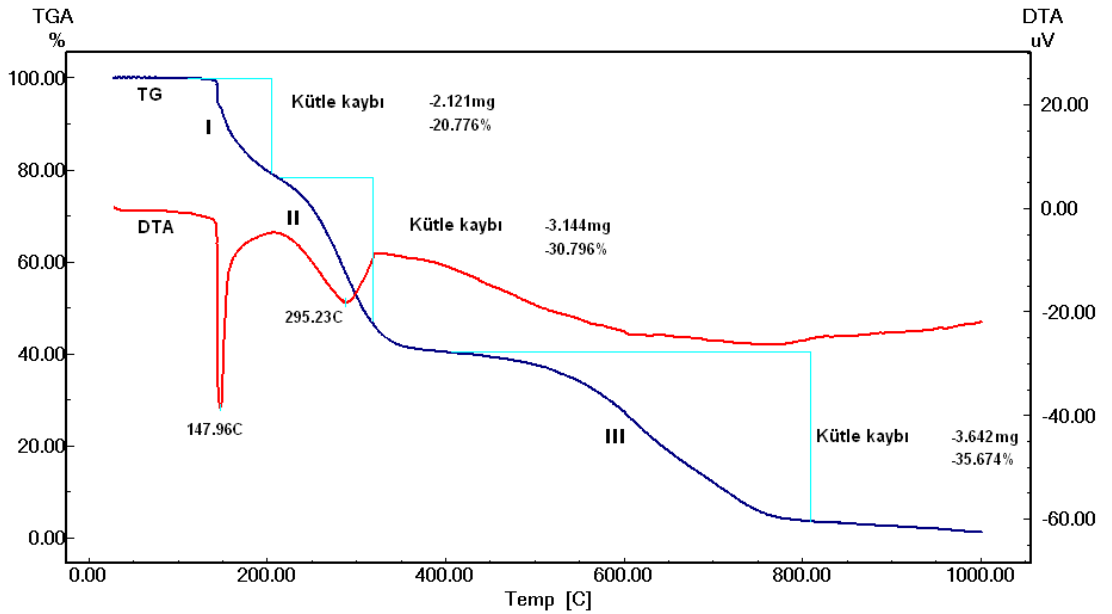
Çizelge 4.17. $[\text{Cu}(\text{L}^3)_2\text{Br}_2]$ kompleks bileşiğinin elementel analizi ve AAS ile metal tayini sonucu elde edilen veriler (T: teorik, hesaplanan; D: deneysel)

Bileşik	% C		% H		% N		%Cu (AAS)	
	T	D	T	D	T	D	T	D
$\text{Cu}(\text{L}^3)_2\text{Br}_2$	38.42	38.39	4.15	4.05	6.40	6.53	14.52	14.026

Çizelge 4.17 dikkate alındığında kompleks bileşik için hesaplanan teorik değerler ile deneysel değerlerin birbirine çok yakın olduğu ve sentezlenen bileşiğin kimyasal bileşiminin tahmin edildiği gibi $[\text{Cu}(\text{L}^3)_2\text{Br}_2]$ şeklinde olduğunu doğrulanmaktadır.

4.1.5.2. DTA/TG çalışmaları

$[\text{Cu}(\text{L}^3)_2\text{Br}_2]$ bileşiğinin ısıl bozunma tepkimelerinin incelenmesi amacı ile DTA-TG cihazı kullanılmış, N_2 atmosferinde ve $10\text{ }^\circ\text{C/dk}$ ısıtma hızı ile ölçüm alınmış ve ölçüm sonucu elde edilen DTA-TG eğrileri (Şekil 4.18) dikkate alınarak sıcaklığa bağlı bozunma tepkimeleri önerilmiştir.



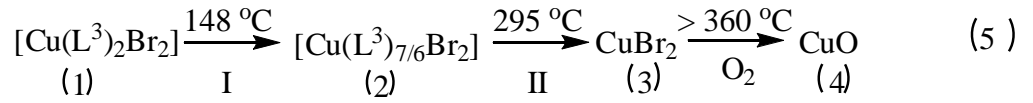
Şekil 4.18. $[\text{Cu}(\text{L}^3)_2\text{Br}_2]$ kompleks bileşiğine ait $10\text{ }^\circ\text{C/dk}$ sıcaklık artışı ile elde edilen DTA/TG eğrileri

[Cu(L³)₂Br₂] kompleks bileşiğine (1) ait DTA/TG eğrilerinde (Şekil 4.18) 148 °C’de gözlenen şiddetli endotermik bozunma ile yapıdan % 20.78 kadarlık bir kütlenin ayrıldığı ve bunun da 5/6 mol L³ ligandına karşılık geldiği (teorik: % 20.40) belirlenmiştir ve 2 numaralı ara ürün oluşmuştur ([Cu(L³)_{7/6}Br₂]) (Çizelge 4.18). 295 °C’de gözlenen şiddetli ve geniş endotermik bozunma ile yapıdan % 30.80 kadarlık bir kütlenin ayrıldığı ve bunun da 7/6 mol L³, e karşılık geldiği (teorik:% 28.56) belirlenmiştir ve 3 numaralı ara ürün oluşmuştur (CuBr₂) (Çizelge 4.18). Bu bileşiğin ise 360 °C’den sonra (III. bozunma basamağı) bazı metal halojenür bileşiklerinde görüldüğü gibi süblimleşmeye başladığı düşünülmektedir. HT-XRD ölçümleri ise son ürünün CuO olduğunu göstermektedir. Bu sonuç bize, 3 numaralı bileşiğin oluştuktan sonra N₂ atmosferinde ısıtılma işleminin devamında bileşiğin süblimleştiğini, açık atmosferde ise CuO’ ya dönüştüğünü göstermektedir.

Çizelge 4.18. [Cu(L³)₂Br₂] bileşiğinin DTA/TG verileri

Bozunma Basamağı	I	II
Sıcaklık Aralığı (°C)	133-204 (148)	206-317 (295)
Teorik Kütle Kaybı (%)	20.40	28.56
Deneysel Kütle Kaybı (%)	20.78	30.80

Deneysel ve hesaplanan kütle kayıpları dikkate alındığında bileşiğin ısıl bozunma tepkimeleri aşağıdaki gibi önerilmiştir.

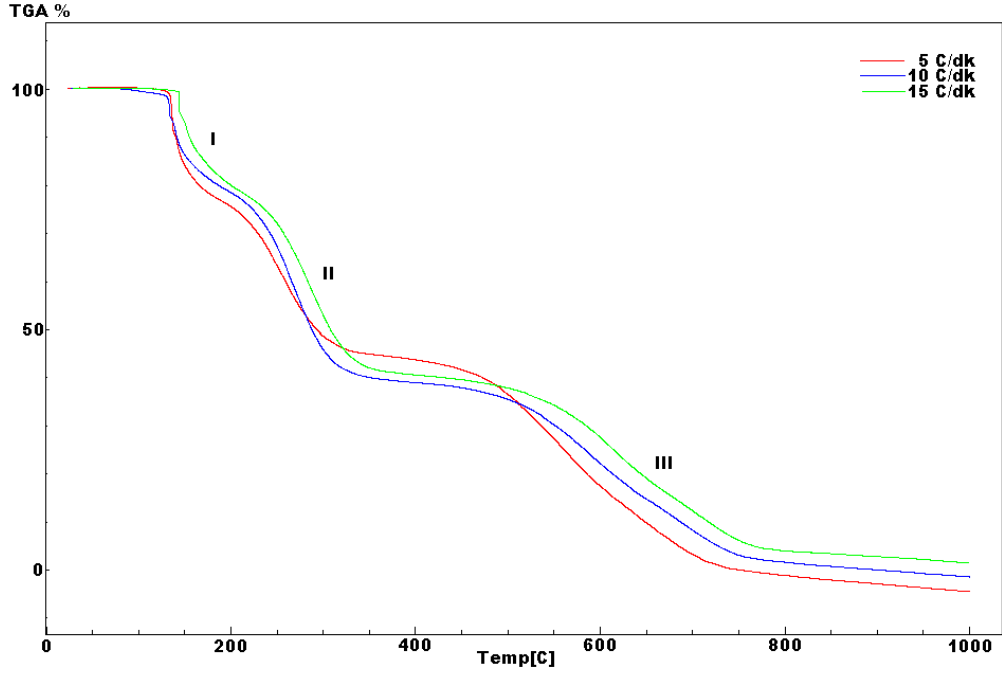


Yukarıda verilen tepkime denklemlerinde 4 numaralı son ürün açık hava atmosferinde oluşmaktadır. Eşitlik 5’ e göre bozunma tepkimeleri önerilen başlangıç kompleks bileşiğinden (1), 148 °C’den sonra ara ürün olarak [Cu(L³)_{7/6}Br₂] bileşiği elde edildi. 295 °C’ den sonra ise bu bileşik CuBr₂ bileşiğine dönüşmüştür. [Cu(L³)_{7/6}Br₂] bileşiğinin (2) tanımlanması için başlangıç bileşiği (1) 150 °C’ de bir yatay tüp fırın içerisinde ve N₂ atmosferinde ısıtılmış fakat tanımlama çalışmalarına uygun ara faz izole edilemedi. [Cu(L³)₂Br₂] bileşiğinin L³ ligantlarının bozunma ile

yapıdan tamamen ayrılması ile oluşan ara ürüne (CuBr_2) ait difüz reflektans UV spektrumunda gözlenen bandlar, $[\text{Cu}(\text{L}^1)_2\text{Br}_2]$ bileşiğinin ligantlarının bozunma ile yapıdan ayrılması sonucu oluşan ara ürüne ait difüz reflektans UV spektrumu (Ek 4.23) ile benzerlik göstermektedir. Bu ara ürünün de $^1\text{A}_{1g} \rightarrow ^1\text{E}_g$ geçişi ile çarpık kare düzlem yapıda olduğu ve 4'lü koordinasyonunu hala koruduğu belirlenmiştir [44]. Başlangıç bileşiğinden L^3 ligantların tamamen ayrışması sonucu oluşan ara ürünün Far-IR spektrumunda (Ek 4.9) başlangıç bileşiğinde gözlenen liganda ait $\nu(\text{C-H})$ gerilme bandları ve metal-ligand bağına ait $\nu(\text{Cu-N})$ bandı ortadan kalkmış, başlangıç bileşiğinde 297 cm^{-1} 'de gözlenen $\nu(\text{Cu-Br})$ bandı 295 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Başlangıç bileşiğinden farklı olarak 226 cm^{-1} ve 263 cm^{-1} ' de yeni iki $\nu(\text{Cu-Br})$ bandı ortaya çıkmış, bunun da Br-Cu-Br köprü bağına ait olduğu belirlenmiştir [39].

4.1.5.3. Bozunma kinetiğinin incelenmesi

Kompleks bileşiği üç basamakta bozunmaktadır. Bileşiğin 5, 10 ve $15 \text{ }^\circ\text{C}/\text{dk}$ olmak üzere üç farklı ısıtma hızında elde edilen TG eğrilerinden (Şekil 4.19) Ozawa yöntemi ile bozunmaya ait kinetik parametreler hesaplanmıştır. Elde edilen kinetik parametreler, (aktivasyon enerjisi, E_a ; reaksiyon derecesi, n ve frekans faktörü, k (Arrhenius sabiti)) Çizelge 4.19'da verilmektedir.



Şekil 4.19. $[\text{Cu}(\text{L}^3)_2\text{Br}_2]$ bileşiğinin 5, 10 ve 15 °C/dk ısıtma hızı ile elde edilen TG eğrileri

I. bozunma basamağında $[\text{Cu}(\text{L}^3)_2\text{Br}_2]$ kompleks bileşiği, $[\text{Cu}(\text{L}^3)_{7/6}\text{Br}_2]$ bileşiğine dönüşmektedir. Kompleks bileşiğin yapısından 5/6 mol L^3 'ün uzaklaşması ile sonuçlanan I. bozunma basamağına ait tepkime derecesi 1.4 olarak, aktivasyon enerjisi ise 68.93 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. II. bozunma basamağında L^3 ligandlarının tamamı bozunma ile kompleks bileşikten ayrılmıştır. Bu bozunma basamağındaki tepkimenin derecesi 2.1, aktivasyon enerjisi ise 97.23 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

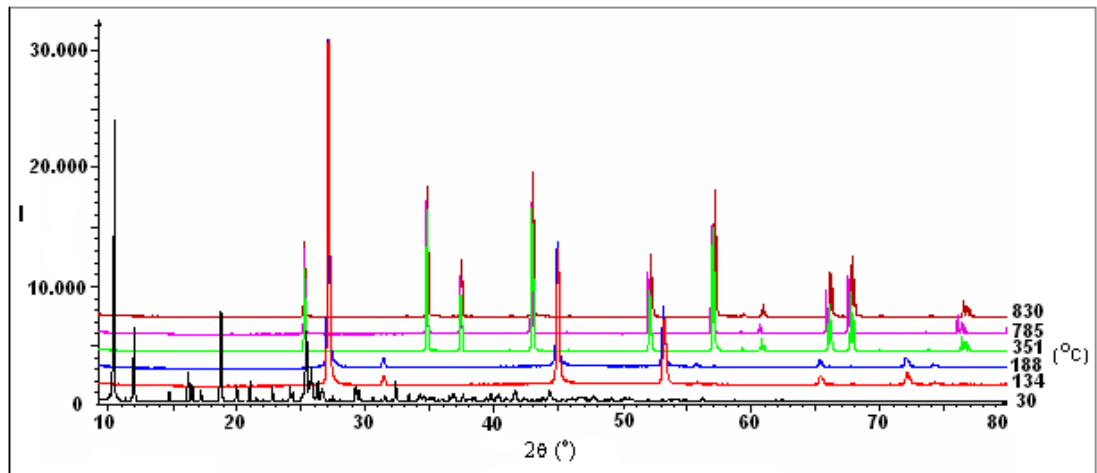
Çizelge 4.19. $[\text{Cu}(\text{L}^3)_2\text{Br}_2]$ bileşiğinin ısıl bozunmasına ait kinetik parametreler.

Bileşik	Aşamalar	Parametreler	Değer
$[\text{Cu}(\text{L}^3)_2\text{Br}_2]$	I(128-192 °C)	E_a (kJ/mol)	68.93
		n	1.4
		k (dak ⁻¹)	8.020×10^7
	II(192-350 °C)	E_a (kJ/mol)	97.23
		n	2.1
		k (dak ⁻¹)	2.642×10^7

Her iki bozunma basamağına ait aktivasyon enerjileri dikkate alınacak olursa, bozunma sonucu oluşan ara ürünün termal bakımdan başlangıç bileşiğinden daha kararlı olduğu görülmektedir.

4.1.5.4. X-Ray kırınımı toz deseni çalışmaları

[Cu(L³)₂Br₂] kompleks bileşiğinin toz desenleri yüksek sıcaklık toz difraktometresi ile 2θ = 5-80 ° aralığında ve 30-785 °C sıcaklık aralığında ölçüldü (Şekil 4.20). Buna göre kompleksin (1) 130 °C' ye kadar kararlı olduğu, 148 °C' den sonra ise ortamda yeni bir fazın oluştuğu (CuL_{7/6}Br₂), bu ürünün 295 °C' de 3 nolu ara ürüne (CuBr₂, PDF: 00-045-1063) dönüştüğü, bu ürünün ise 360 °C' den sonra CuO' e dönüştüğü (PDF:5-661) belirlenmiştir.



Şekil.4.20. [Cu(L³)₂Br₂] bileşiğinin farklı sıcaklıklardaki HT-XRD toz desenleri

Başlangıç bileşiği [Cu(L³)₂Br₂] için kristalografik parametreler aşağıdaki gibidir: Kristal sistemi: Triclinic; a (Å): 11.3400; b (Å): 14.7500; c (Å): 5.5000; Alpha (°): 90.0000; Beta (°): 114.5000; Gamma (°): 90.0000; Yoğunluk:1.756; Hücre hacmi (10⁶ pm³): 835.6 ve Z: 1.00.

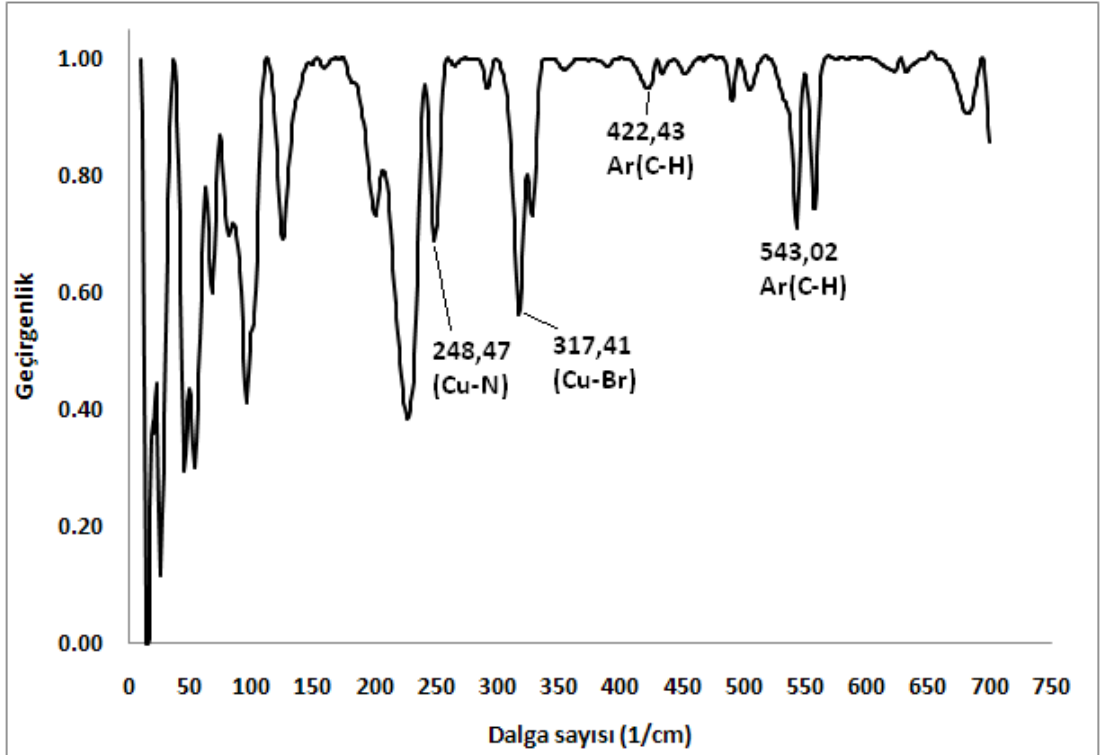
[Cu(L³)₂Br₂] bileşiğinin bozunumu ile CuBr₂ bileşiğinin elde edildiğinin belirlenebilmesi için bu bileşik bir yatay tüp fırın içerisinde N₂ atmosferinde 300 °C' de ısıtılmış ve elde edilen son ürün yeniden XRD ile analiz edilmiş ve aşağıdaki sonuçlara ulaşılmıştır; PDF: 00-045-1063, Kristalografik Parametreler: Kristal

sistemi: Monoclinic; Uzay grubu: $C_{2/m}$; Uzay grubu sayısı: 12; a (Å): 7.1700; b (Å): 3.4752; c (Å): 7.0440; Alpha (°): 90.0000; Beta (°): 119.0500; Gamma (°): 90.0000; Yoğunluk: 4.83; Hücre hacmi (10^6 pm^3): 153.44; Z: 2.00.

4.1.6. $[\text{Cu}(\text{L}^4)_2\text{Br}_2]$ Bileşiği

4.1.6.1. Yapısal tanımlama çalışmaları

Sentezlenen $[\text{Cu}(\text{L}^4)_2\text{Br}_2]$ bileşiğinin $10\text{-}800 \text{ cm}^{-1}$ aralığında Far-IR spektrumu alınarak metal-halojenür ve metal-azot bağ titreşiminin varlığı tespit edilmeye çalışıldı (Şekil 4.21).



Şekil 4.21. $[\text{Cu}(\text{L}^4)_2\text{Br}_2]$ kompleks bileşiğinin Far-IR spektrumu.

Şekil 4.21’de verilen ve $[\text{Cu}(\text{L}^4)_2\text{Br}_2]$ kompleks bileşiğine ait Far-IR spektrumunda 317 cm^{-1} in $\nu(\text{Cu-Br})$, 248 cm^{-1} in $\nu(\text{Cu-N})$, 200, 291, 422 ve 541 cm^{-1} ’in de piridin halkasındaki $\nu(\text{C-H})$ gerilmelerine ait olduğu belirlenmiştir [13, 39]. Buna göre kompleksin oluştuğu anlaşılmıştır.

Sentezlenen kompleks bileşimin kimyasal bileşiminin tanımlanması için elementel analiz ve atomik absorpsiyon spektroskopisi de kullanılmıştır. Elementel analiz ile kompleks bileşikteki C, H ve N miktarı, atomik absorpsiyon ile Cu miktarı tayin edilmiş ve ölçüm sonuçları Çizelge 4.20’ de verilmiştir.

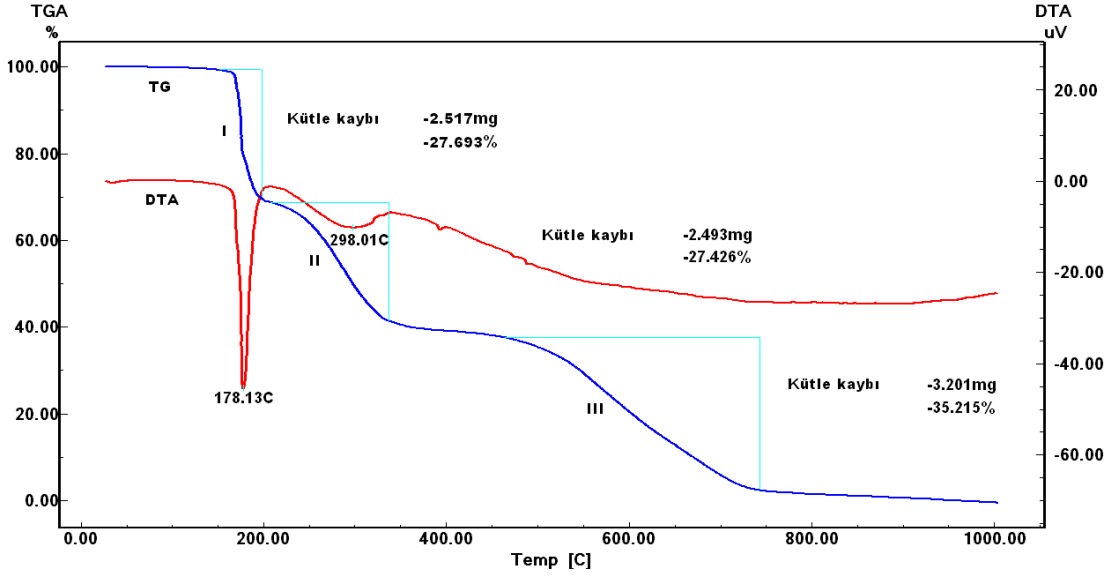
Çizelge 4.20. $[\text{Cu}(\text{L}^4)_2\text{Br}_2]$ kompleks bileşiminin elementel analizi ve AAS ile metal tayini sonucu elde edilen veriler (T: teorik, hesaplanan; D: deneysel)

Bileşik	% C		% H		%N		%Cu (AAS)	
	T	D	T	D	T	D	T	D
$\text{Cu}(\text{L}^4)_2\text{Br}_2$	41.26	41.12	4.76	4.68	6.02	5.95	13.65	13.57

Çizelge 4.20 dikkate alındığında kompleks bileşik için hesaplanan teorik değerler ile deneysel değerlerin birbirine çok yakın olduğu ve sentezlenen bileşimin kimyasal bileşiminin tahmin edildiği gibi $[\text{Cu}(\text{L}^4)_2\text{Br}_2]$ şeklinde olduğu doğrulanmaktadır.

4.1.6.2. DTA/TG çalışmaları

$[\text{Cu}(\text{L}^4)_2\text{Br}_2]$ bileşiminin ısıl bozunma tepkimelerinin incelenmesi amacı ile DTA-TG cihazı kullanılmış N_2 atmosferinde ve $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızı ile ölçüm alınmış ve ölçüm sonucu elde edilen DTA-TG grafiği (Şekil 4.22) dikkate alınarak sıcaklığa bağlı bozunma tepkimeleri önerilmiştir.



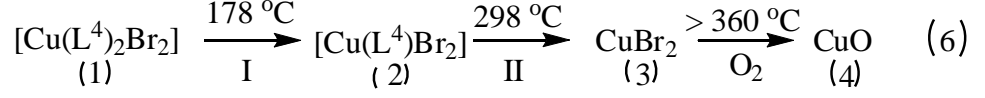
Şekil 4.22. $[\text{Cu}(\text{L}^4)_2\text{Br}_2]$ kompleks bileşiğine ait $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{dk}$ sıcaklık artışı ile elde edilen DTA/TG eğrileri.

$[\text{Cu}(\text{L}^4)_2\text{Br}_2]$ kompleks bileşiğine (1) ait DTA/TG eğrilerinde (Şekil 4.22). $178\text{ }^\circ\text{C}$ 'de gözlenen şiddetli endotermik bozunma ile yapıdan % 27.69 kadarlık bir kütle ayrıldığı ve bunun da 1 mol L^4 'e karşılık geldiği (teorik:% 26.02) belirlenmiştir ve 2 numaralı ara ürün oluşmuştur ($\text{Cu}(\text{L}^4)\text{Br}_2$) (Çizelge 4.20). $298\text{ }^\circ\text{C}$ 'de gözlenen şiddetli ve geniş endotermik bozunma ile yapıdan % 27.43 kadarlık bir kütle ayrıldığı ve bunun da yine 1 mol L^4 e karşılık geldiği (teorik:% 26.02) belirlenmiş ve 3 numaralı ara ürün oluşmuştur (CuBr_2) (Çizelge 4.21). Bu bileşiğin ise $360\text{ }^\circ\text{C}$ 'den sonra bazı metal halojenür bileşiklerinde görüldüğü gibi süblimleşmeye başladığı düşünülmektedir. HT-XRD ölçümleri ise son ürünün CuO olduğunu göstermektedir. Bu sonuç bize, 3 numaralı bileşiğin oluştuktan sonra N_2 atmosferinde ısıtılma işleminin devamında bileşiğin süblimleştiğini, açık atmosferde ise CuO ' ya dönüştüğünü göstermektedir.

Çizelge 4.21. $[\text{Cu}(\text{L}^4)_2\text{Br}_2]$ bileşiğinin DTA/TG verileri

Bozunma Basamağı	I	II
Sıcaklık Aralığı ($^\circ\text{C}$)	152-205 (178)	206-339 (298)
Teorik Kütle Kaybı (%)	26.02	26.02
Deneysel Kütle Kaybı (%)	27.69	27.43

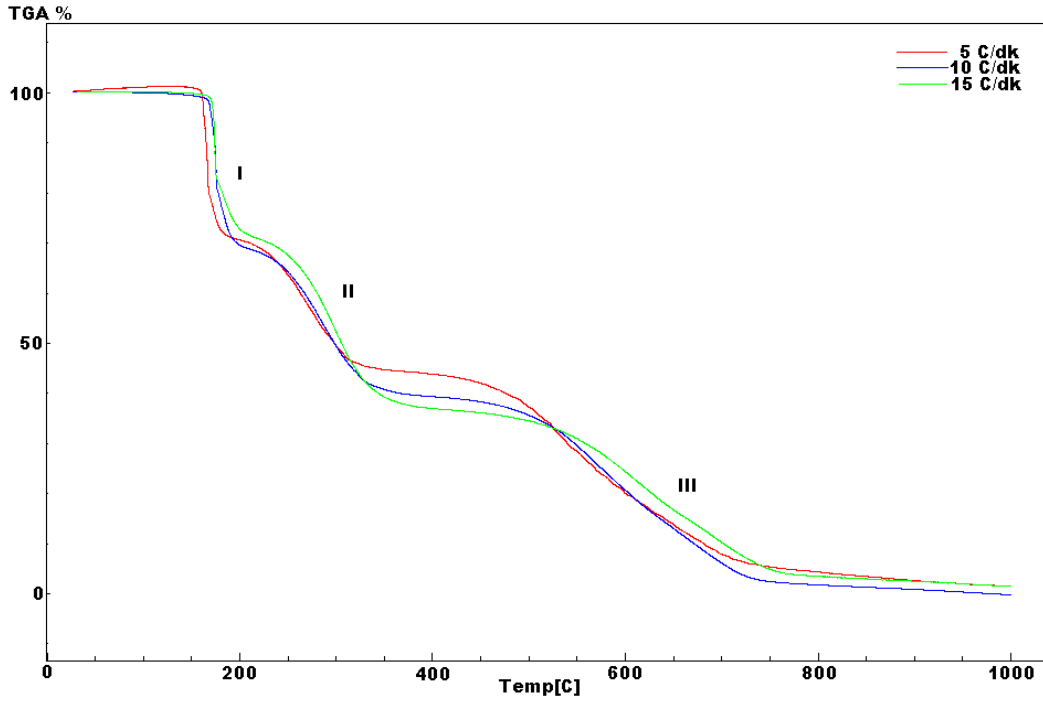
Deneysel ve hesaplanan kütle kayıpları dikkate alındığında bileşiğin bozunma tepkimeleri aşağıdaki gibi önerilmektedir.



Yukarıda verilen tepkime denklemlerinde 4 numaralı son ürün açık atmosferde elde edilmektedir. Yine yukarıdaki 6 numaralı denkleme göre bozunma tepkimeleri önerilen kompleks bileşiğinden 178 °C'den sonra ara ürün olarak $[\text{Cu}(\text{L}^4)\text{Br}_2]$ bileşiği elde edilmiş, 298 °C'den sonra ise CuBr_2 bileşiği oluşmuştur. $[\text{Cu}(\text{L}^4)\text{Br}_2]$ bileşiğinin (2) tanımlanması için başlangıç bileşik (1) 185 °C'de bir yatay tüp fırın içerisinde ve N_2 atmosferinde ısıtılmış elementel analiz, difüz reflektans UV ve Far-IR analizleri ile yapısal tanımlama çalışmalarına uygun ara faz elde edilememiştir. Bunun yanında DTA/TG cihazı yardımı ile N_2 atmosferinde 30-185 °C sıcaklık aralığında ısıtılarak elde edilen (bozunma sonucu elde edilen ürünün son kütle değeri belirlenerek) ara ürünün metal içeriği tayini için AAS analizi yapılmış ve ara üründe kütlece % 17,35 Cu (teorik: 18,44) bulunmuştur. $[\text{Cu}(\text{L}^4)_2\text{Br}_2]$ bileşiğinin ligantlarının bozunma ile yapıdan tamamen ayrılması ile oluşan ara ürüne (CuBr_2) ait difüz reflektans UV spektrumunda gözlenen bandlar, $[\text{Cu}(\text{L}^4)_2\text{Br}_2]$ bileşiğinin ligantlarının bozunma ile yapıdan ayrılması sonucu oluşan ara ürüne ait difüz reflektans UV spektrumu (Ek 4.23) ile benzerlik göstermektedir. Bu ara üründe de çarpık kare düzlem yapılarda gözlenen ${}^1\text{A}_{1g} \rightarrow {}^1\text{E}_g$ geçişlerine ait bandlar 4'lü koordinasyonun hala korunduğunu göstermektedir [44]. Başlangıç bileşiğinden L^4 ligantların tamamen ayrışması sonucu oluşan ara ürünün (CuBr_2) Far-IR spektrumunda (Ek 4.10) başlangıç bileşiğinde gözlenen liganda ait $\nu(\text{C-H})$ gerilme bandları ve metal-ligand bağına ait $\nu(\text{Cu-N})$ bandı ortadan kalkmış, başlangıç bileşiğinde 317 cm^{-1} 'de gözlenen $\nu(\text{Cu-Br})$ bandı 319 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Başlangıç bileşiğinden farklı olarak 221 cm^{-1} ve 266 cm^{-1} 'de yeni iki $\nu(\text{Cu-Br})$ bandı ortaya çıkmış, bunun da Br-Cu-Br köprü bağına ait olduğu belirlenmiştir [39].

4.1.6.3. Bozunma kinetiğinin incelenmesi

Kompleks bileşigi ve onun I-III bozunma aşamalarında oluşan ara ürünlerinin kinetik parametreleri, 5, 10 ve 15 °C/dk ısıtma hızında alınan TG eğrilerinden (Şekil 4.23) elde edilen veriler kullanılarak Ozawa yöntemi ile hesaplanmıştır. Elde edilen kinetik parametreler, (aktivasyon enerjisi, E_a ; reaksiyon derecesi, n ve frekans faktörü, k (Arrhenius sabiti)) Çizelge 4.22’ de görülmektedir.



Şekil 4.23. [Cu(L⁴)₂Br₂] bileşiginin 5, 10 ve 15 °C/dk ısıtma hızları ile elde edilen TG eğrileri

Şekil 4.23 dikkate alındığında, kompleks bileşigin bozunması 3 aşamada gerçekleşmektedir ve her bir aşamada farklı E_a , n ve k değeri elde edilmiştir (Çizelge 4.22). Bozunma tepkimeleri sonucu I. basamakta [Cu(L⁴)₂Br₂] kompleks bileşigi, [Cu(L⁴)Br₂] bileşigine dönüşmektedir. Kompleks bileşigin yapısından 1 mol L⁴ ün uzaklaşması ile sonuçlanan I. bozunma basamağının derecesi 1.8 olarak, aktivasyon enerjisi ise 141.69 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. II bozunma basamağına ait tepkimede L⁴ ligandları tamamen bozunma ile kompleks bileşikten ayrılmıştır ve CuBr₂ bileşigi oluşmuştur.

Çizelge 4.22. $[\text{Cu}(\text{L}^4)_2\text{Br}_2]$ bileşiğinin ısıl bozunmasına ait kinetik parametreler.

Bileşik	Aşamalar	Parametreler	Değer
$[\text{Cu}(\text{L}^4)_2\text{Br}_2]$	I	E_a (kJ/mol)	141.69
		n	1.8
		k (dak^{-1})	4.558×10^{10}
	II	E_a (kJ/mol)	-
		n	-
		k (dak^{-1})	-

4.1.6.4. X-Ray kırınımı toz deseni çalışmaları

Kompleks bileşiğinin toz desenleri yüksek sıcaklık toz difraktometresi ile $2\theta = 5-80^\circ$ aralığında ve $30-785^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında ölçüldü. Gerçekleştirilen HT-XRD toz deseni çalışmalarında kompleks bileşiğin (1), 178°C 'den sonra yeni bir ara faza dönüştüğü (2) belirlenmiştir. Bu ara fazında 298°C 'den sonra 3 nolu ara faza dönüştüğü (CuBr_2 , PDF: 00-045-1063), daha sonra ise 360°C 'den sonra ortamda CuO 'in (PDF: 5-661) oluştuğu belirlenmiştir. Kompleks bileşikte ligantların yapıdan tamamen ayrılıp ortamda CuBr_2 bileşiğinin kaldığının anlaşılması amacı ile bileşik (1) bir yatay tüp fırın içerisinde N_2 atmosferinde 300°C 'de ısıtılmış ve elde edilen son ürün XRD ile analiz edilmiş ve aşağıdaki sonuçlara ulaşılmıştır;

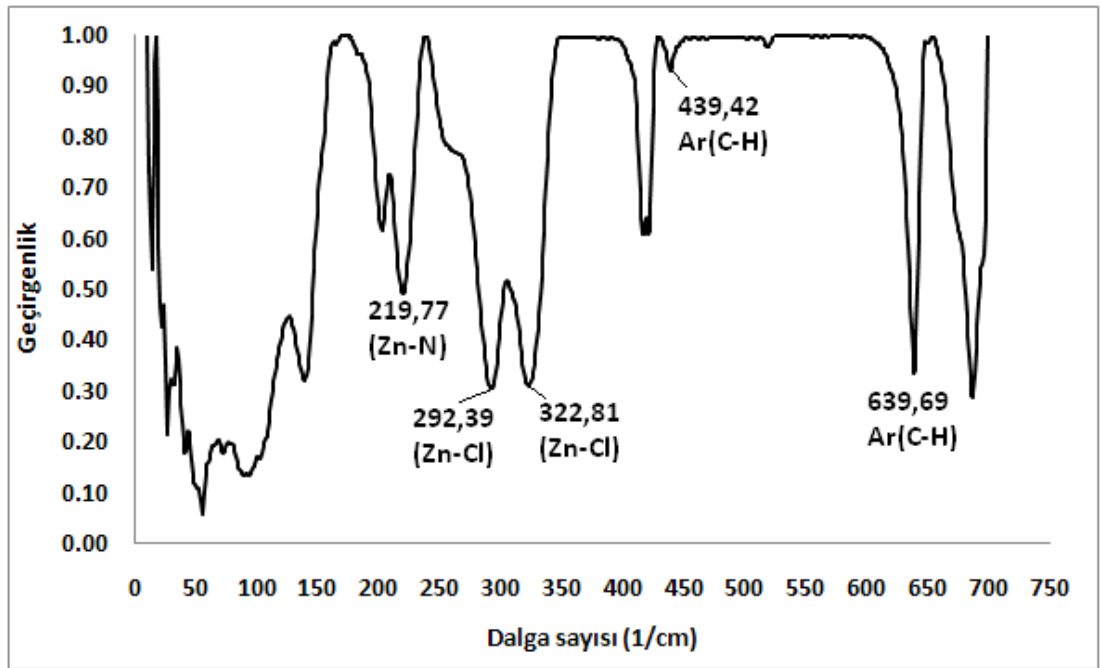
PDF: 00-045-1063, Kristalografik Parametreler: Kristal sistemi: Monoclinic; Uzay grubu: $\text{C}_{2/m}$; Uzay grubu sayısı: 12; a (\AA): 7.1700; b (\AA): 3.4752; c (\AA): 7.0440; Alpha ($^\circ$): 90.0000; Beta ($^\circ$):119.0500; Gamma ($^\circ$): 90.0000; Yoğunluk: 4.83; Hücre hacmi (10^6 pm^3): 153.44; Z: 2.00.

4.2. ÇİNKO(II) İYONUNUN HALOJEN, PİRİDİN VE TÜREVİ LİGANDLARLA KOMPLEKSLERİ

4.2.1. $[Zn(L^1)_2Cl_2]$ Bileşiği

4.2.1.1. Yapısal tanımlama çalışmaları

Sentezlenen $[Zn(L^1)_2Cl_2]$ bileşiğinin $10-800\text{ cm}^{-1}$ aralığında Far-IR spektrumu alınarak metal-halojenür ve metal-azot bağ titreşiminin varlığı tespit edilmeye çalışıldı (Şekil 4.24).



Şekil 4.24. $[Zn(L^1)_2Cl_2]$ kompleks bileşiğinin Far-IR spektrumu.

Şekil 4.24'de verilen ve $[Zn(L^1)_2Cl_2]$ kompleks bileşiğine ait Far-IR spektrumunda 292 ve 322 cm^{-1} 'in $\nu(Zn-Cl)$, 219 cm^{-1} 'in $\nu(Zn-N)$, 439 ve 639 cm^{-1} 'in de piridin halkasındaki $\nu(C-H)$ gerilmelerine ait olduğu belirlendi [39]. Buna göre kompleksin oluştuğu anlaşılmaktadır.

Sentezlenen kompleks bileşiğin bileşim karakterizasyonu için elementel analiz ve atomik absorpsiyon spektroskopisi de kullanılmıştır. Elementel analiz ile

kompleks bileşikteki C, H ve N miktarı, atomik absorpsiyon ile Zn miktarı tayin edildi ve ölçüm sonuçları Çizelge 4.23’de verildi.

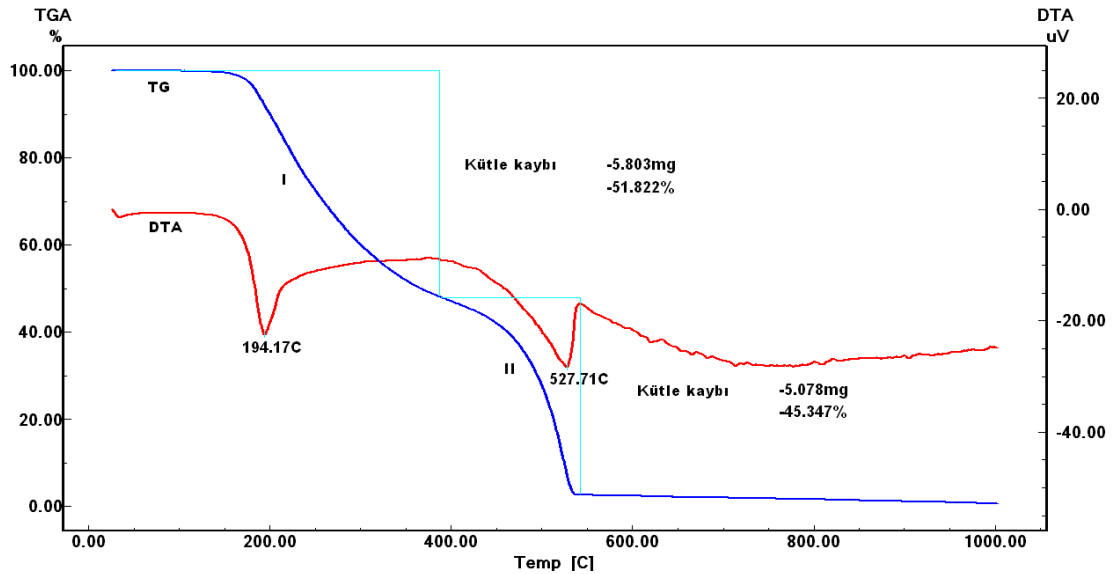
Çizelge 4.23. $[Zn(L^1)_2Cl_2]$ kompleks bileşiğinin elementel analizi ve AAS ile metal tayini sonucu elde edilen veriler (T: teorik, hesaplanan; D: deneysel)

Bileşik	% C		% H		% N		% Zn (AAS)	
	T	D	T	D	T	D	T	D
$Zn(L^1)_2Cl_2$	40.78	40.91	3.42	3.38	9.51	9.57	22.20	21.75

Çizelge 4.23 dikkate alındığında, kompleks bileşik için hesaplanan teorik değerler ile deneysel değerlerin birbirine çok yakın olduğu, sentezlenen bileşiğin bileşiminin tahmin edildiği gibi $[Zn(L^1)_2Cl_2]$ şeklinde olduğu doğrulanmaktadır.

4.2.1.2. DTA/TG çalışmaları

$[Zn(L^1)_2Cl_2]$ bileşiğinin ısıl bozunma tepkimelerinin incelenmesi amacı ile DTA-TG cihazı kullanılmış, N_2 atmosferinde ve $10\text{ }^\circ\text{C/dk}$ ısıtma hızı ile ölçüm alınmış ve ölçüm sonucu elde edilen DTA-TG eğrileri (Şekil 4.25) ve kütle kayıpları dikkate alınarak sıcaklığa bağlı bozunma tepkimeleri önerilmiştir.



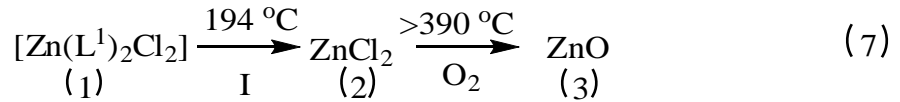
Şekil 4.25. $[Zn(L^1)_2Cl_2]$ kompleks bileşiğine ait $10\text{ }^\circ\text{C/dk}$ sıcaklık artışı ile elde edilen DTA/TG eğrileri.

[Zn(L¹)₂Cl₂] kompleks bileşiğine (1) ait DTA/TG eğrilerinde (Şekil 4.25) 194 °C’de gözlenen şiddetli endotermik bozunma ile yapıdan % 51.82 kadarlık bir kütlenin ayrıldığı ve bunun da 2 mol L¹’ e karşılık geldiği (teorik:% 53.66) belirlenmiştir ve 2 numaralı ara ürün oluşmuştur (ZnCl₂) (Çizelge 4.24). 390 °C’den sonra (maksimum pik sıcaklığı 527 °C) gözlenen şiddetli endotermik bozunma ile 2 numaralı bileşiğin süblimleştiği ve bozunmanın devam ettiği belirlenmiştir. Son dönüşüm için (II. bozunma basamağı) kütle kaybı % 45.347 iken bu kaybın bazı metal halojenür bileşiklerinde gözlenen süblimleşmeden kaynaklandığı belirlenmiştir. HT-XRD ile elde edilen son ürün ise ZnO olmuştur. Bu sonuç bize, 2 numaralı bileşiğin oluştuktan sonra N₂ atmosferinde ısıtılma işleminin devamında bileşiğin süblimleştiğini, açık atmosferde ise ZnO’ ya dönüştüğünü göstermektedir.

Çizelge 4.24. [Zn(L¹)₂Cl₂] bileşiğinin DTA/TG verileri

Bozunma Basamağı	I
Sıcaklık Aralığı (°C)	135-370 (194)
Teorik Kütle Kaybı (%)	53.66
Deneysel Kütle Kaybı (%)	51.822

Deneysel ve hesaplanan kütle kayıpları dikkate alındığında bileşiğin ısıl bozunma tepkimeleri aşağıdaki gibi önerilmiştir.



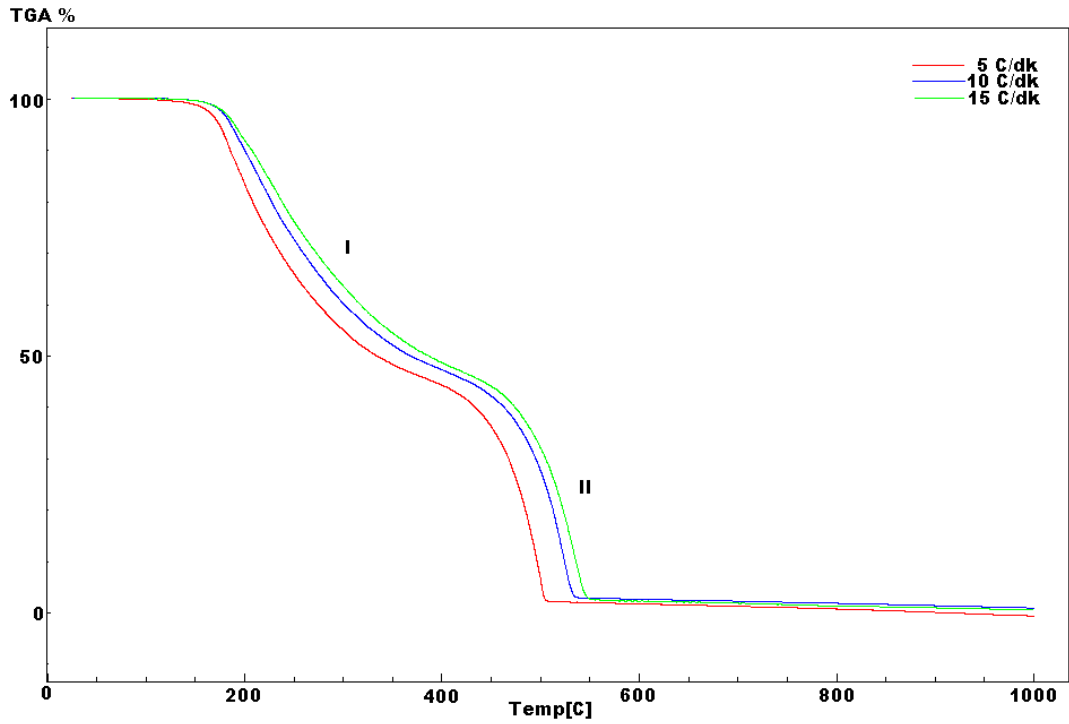
Yukarıdaki 7 eşitliğine göre ısıl bozunma tepkimeleri ile kompleks bileşiğin (1) 194 °C’ den sonra ZnCl₂ bileşiğine dönüştüğü görülmektedir. Yukarıda verilen tepkime denklemlerinde 3 numaralı ara ürün açık atmosferde oluşmaktadır.

[Zn(L¹)₂Cl₂] bileşiğinin L¹ ligantlarının tamamen bozunma ile yapıdan ayrılması ile oluşan 2 numaralı ara ürüne (ZnCl₂) ait difüz reflektans UV spektrumunda (Ek 4.24), 230 ve 350 nm aralığında gözlenen bandların ligant-metal yük transfer (N→M) geçişlerine ait olduğu belirlenmiştir. 358 nm (27.933 cm⁻¹) ve 389 nm (25.707 cm⁻¹)’de gözlenen iki bandın ise çarpık kare düzlem yapılarında gözlenen ¹A_{1g} → ¹E_g geçişlerine ait olduğu ve 4’lü koordinasyonun hala korunduğu

belirlenmiştir [46, 47]. $[Zn(py)_2Cl_2]$ bileşiğinin L^1 ligandları tamamen bozunma ile ayrıştıktan sonra geriye kalan ara ürünün ($ZnCl_2$) Far-IR spektrumunda (Ek 4.11) başlangıç bileşiğinde gözlenen $\nu(Zn-N)$ ve piridin halkasındaki $\nu(C-H)$ gerilimine ait bandlar ara ürüne ait spektrumda kaybolmuş, 292 ve 322 cm^{-1} 'de gözlenen $\nu(Zn-Cl)$ gerilimine ait bandlar sırası ile 297 ve 332 cm^{-1} 'e kaymıştır. Ara ürüne ait Far-IR spektrumunda başlangıç bileşikte görülmeyen ve sonradan ortaya çıkan 213 cm^{-1} 'deki gerilme bandının $\nu(Zn-Cl)$ köprü Cl gerilimine ait olduğu belirlenmiştir [39, 46, 47].

4.2.1.3. Bozunma kinetiğinin incelenmesi

Kompleks bileşiği ve onun 1-2 bozunma aşamalarında oluşan ara ürünlerinin kinetik parametreleri, 5, 10 ve 15 $^{\circ}C/dk$ ısıtma hızında alınan TG eğrilerinden (Şekil 4.26) elde edilen veriler kullanılarak Ozawa yöntemi ile hesaplanmıştır. Elde edilen kinetik parametreler, (aktivasyon enerjisi, E_a ; reaksiyon derecesi, n ve frekans faktörü, k (Arrhenius sabiti) Çizelge 4.24'de verilmiştir.



Şekil 4.26. $[Zn(L^1)_2Cl_2]$ bileşiğinin 5, 10 ve 15 $^{\circ}C/dk$ ısıtma hızları ile elde edilen TG eğrileri

Şekil 4.26 dikkate alındığında kompleks bileşiğin bozunması iki aşamada gerçekleşmektedir. Her bir aşamada farklı E_a , n ve k değeri elde edilmiştir (Çizelge 4.25). Bozunma tepkimeleri sonucu I. basamakta $[Zn(L^1)_2Cl_2]$ kompleks bileşiği, $ZnCl_2$ bileşiğine dönüşmektedir. Kompleks bileşiğin yapısından 2 mol L^1 ligandının ayrışması ile sonuçlanan I. basamak bozunma tepkimesinin derecesi 1.6 olarak, aktivasyon enerjisi ise 106.14 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. II. bozunma basamağına ait tepkimenin derecesi 0.2 iken aktivasyon enerjisi 112.05 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 4.25. $[Zn(L^1)_2Cl_2]$ bileşiğinin ısı bozunmasına ait kinetik parametreler.

Aşamalar	Parametreler	Değer
I	E_a (kJ/mol)	106.14
	n	1.6
	k (dak ⁻¹)	6.976×10^8
II	E_a (kJ/mol)	112.05
	n	0.2
	k (dak ⁻¹)	1.654×10^7

Her iki bozunma basamağına ait aktivasyon enerjilerini dikkate alarak I. bozunma basamağı sonucu oluşan ara ürünün termal kararlılığının başlangıç bileşiğinden daha fazla olduğu belirlenmiştir.

4.2.1.4. X-Ray kırınımı toz deseni çalışmaları

$[Zn(L^1)_2Cl_2]$ kompleks bileşiğinin toz desenleri yüksek sıcaklık toz difraktometresi ile 25-600 °C arasında 20 °C sıcaklık artırırlar ölçüldü (Ek 4.32). Buna göre kompleksin (Ek 4.33) 210 °C' ye kadar kararlı olduğu, 210 °C' den sonra 2 nolu ara ürünün oluşmaya başladığı ($ZnCl_2$, PDF: 01-074-0518) ve 390 °C' den sonra ise ortamda ZnO ' nun (PDF: 21-1486) bulunduğu belirlenmiştir.

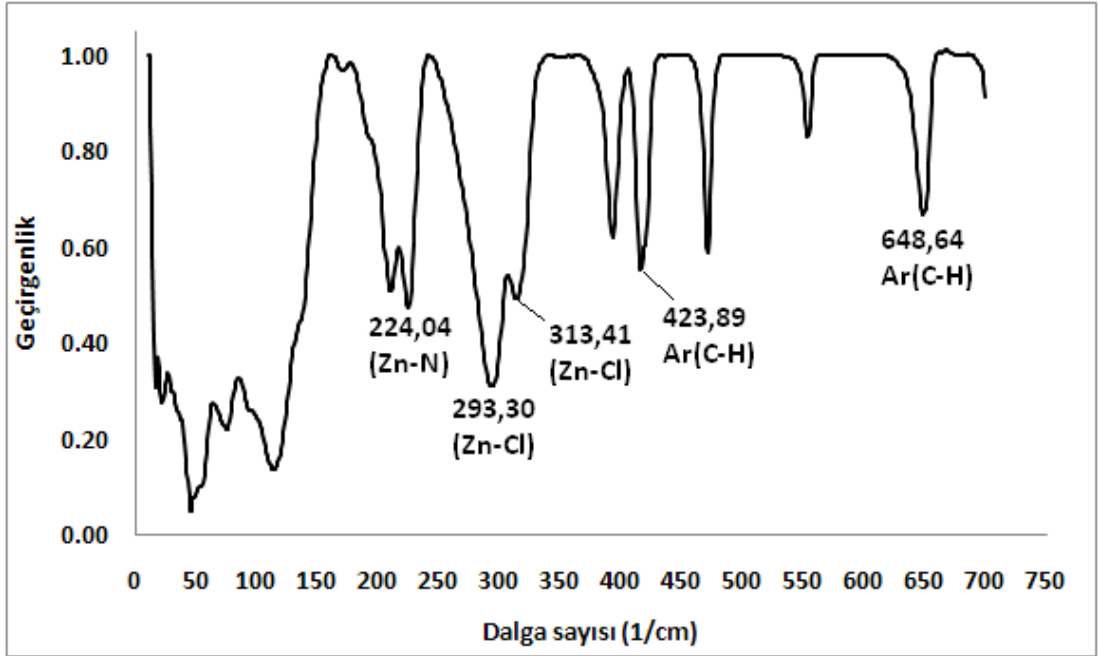
$[Zn(L^1)_2Cl_2]$ bileşiğinin ısı bozunumu ligantların yapıdan tamamen ayrılıp ortamda $ZnCl_2$ bileşiğinin kaldığının belirlenmesi amacı ile bileşik bir yatay tüp fırın içerisinde N_2 atmosferinde 200 °C' de ısıtılmış ve elde edilen ürün XRD ile analiz edilmiş ve aşağıdaki sonuçlara ulaşılmıştır; PDF: 01-074-0518, Kristalografik Parametreler: Kristal sistemi: Monoclinic; Uzay grubu: $P_{21/n}$; Uzay grubu sayısı: 14;

a (Å): 6.5000; b (Å): 11.3000; c (Å): 12.3000; Alpha (°): 90.0000; Beta (°): 90.0000; Gamma (°): 90.0000; Yoğunluk: 2.91; Hücre hacmi (10^6 pm^3): 903.44; Z: 12.00.

4.2.2. $[\text{Zn}(\text{L}^2)_2\text{Cl}_2]$ Bileşiği

4.2.2.1. $[\text{Zn}(\text{L}^2)_2\text{Cl}_2]$ bileşiğinin yapı tanımlama çalışmaları

Sentezlenen $[\text{Zn}(\text{L}^2)_2\text{Cl}_2]$ bileşiğinin $10\text{-}800 \text{ cm}^{-1}$ aralığında Far-IR spektrumu alınarak metal-halojenür ve metal-azot bağ titreşiminin varlığı tespit edilmeye çalışıldı (Şekil 4.27).



Şekil 4.27. $[\text{Zn}(\text{L}^2)_2\text{Cl}_2]$ kompleks bileşiğinin Far-IR spektrumu.

Şekil 4.27’de verilen ve $[\text{Zn}(\text{L}^2)_2\text{Cl}_2]$ kompleks bileşiğine ait Far-IR spektrumunda 293 ve 313 cm^{-1} in $\nu(\text{Zn-Cl})$, 224 cm^{-1} in $\nu(\text{Zn-N})$, 424 ve 648 cm^{-1} in de piridin halkasındaki $\nu(\text{C-H})$ gerilmelerine ait olduğu belirlenmiştir [37]. Buna göre kompleksin oluştuğu anlaşılmaktadır.

Sentezlenen kompleks bileşiğin bileşim karakterizasyonu için elementel analiz ve atomik absorpsiyon spektroskopisi de kullanılmıştır. Elementel analiz ile

kompleks bileşikteki C, H ve N miktarı, atomik absorpsiyon ile Zn miktarı tayin edilmiş ve ölçüm sonuçları Çizelge 4.26’da verilmiştir.

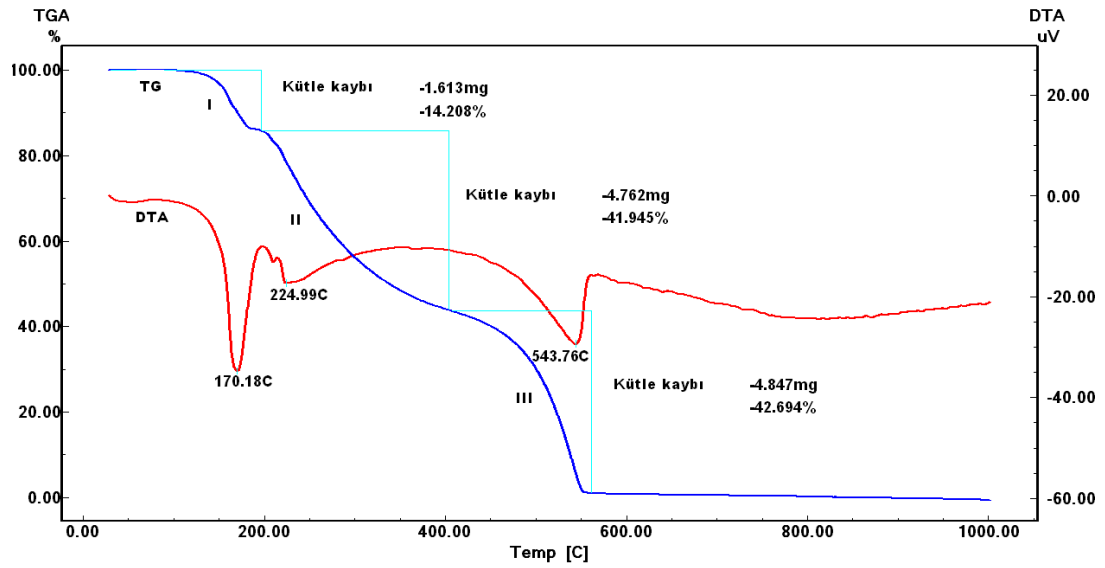
Çizelge 4.26. $[Zn(L^2)_2Cl_2]$ kompleks bileşiğinin elementel analizi ve AAS ile metal tayini sonucu elde edilen veriler (T: teorik, hesaplanan; D: deneysel)

Bileşik	% C		% H		% N		% Zn (AAS)	
	T	D	T	D	T	D	T	D
$[Zn(L^2)_2Cl_2]$	44.60	44.68	4.37	4.30	8.69	8.84	20.27	19.96

Çizelge 4.26 dikkate alındığında, kompleks bileşik için hesaplanan teorik değerler ile deneysel değerlerin birbirine çok yakın olduğu ve sentezlenen bileşiğin bileşiminin tahmin edildiği gibi $[Zn(L^2)_2Cl_2]$ şeklinde olduğu doğrulanmaktadır.

4.2.2.2. $[Zn(L^2)_2Cl_2]$ bileşiğinin DTA/TG çalışmaları

$[Zn(L^2)_2Cl_2]$ bileşiğinin ısıl bozunma tepkimelerinin incelenmesi amacı ile DTA-TG cihazı kullanılmış N_2 atmosferinde ve $10\text{ }^\circ\text{C/dk}$ ısıtma hızı ile ölçüm alınmış ve ölçüm sonucu elde edilen DTA-TG eğrileri (Şekil 4.28) ve kütle kayıpları dikkate alınarak sıcaklığa bağlı bozunma tepkimeleri önerilmiştir.



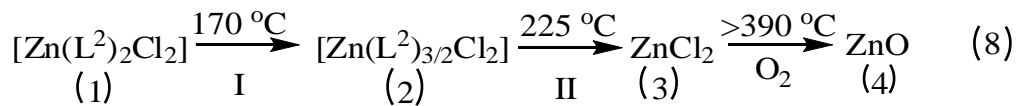
Şekil 4.28. $[Zn(L^2)_2Cl_2]$ kompleks bileşiğine ait $10\text{ }^\circ\text{C/dk}$ sıcaklık artışı ile elde edilen DTA/TG eğrileri.

[Zn(L²)₂Cl₂] kompleks bileşiğine (1) ait DTA/TG eğrilerinde (Şekil 4.28) 170 °C‘de gözlenen şiddetli endotermik bozunma ile yapıdan % 14.21 kadarlık bir kütlelenin ayrıldığı ve bunun 1/2 mol L², ye karşılık geldiği (teorik:% 14.44) belirlenmiştir ve 2 numaralı ara ürün oluşmuştur (Zn(L²)_{3/2}Cl₂) (Çizelge 4.27). 225 °C‘de gözlenen zayıf endotermik bozunma ile yapıdan % 41.95 kadarlık bir kütlelenin ayrıldığı ve bunun 3/2 mol L², ye karşılık geldiği (teorik: % 43.309) belirlenmiştir. Bu bozunma sonucu ortamda 3 numaralı bileşik (ZnCl₂) oluşmuştur. 390 °C‘ den sonra (III. bozunma basamağı, maksimum pik sıcaklığı 543 °C) gözlenen şiddetli endotermik bozunma ile 3 numaralı bileşiğin süblimleştiği ve bozunmanın devam ettiği belirlenmiştir. Son dönüşüm için kütle kaybı % 42.69 iken bu kaybın bazı metal halojenür bileşiklerinde gözlenen süblimleşmeden kaynaklandığı belirlenmiştir. HT-XRD ile elde edilen son ürün ise ZnO olmuştur. Bu sonuç bize, 3 numaralı bileşiğin oluştuktan sonra N₂ atmosferinde ısıtılma işleminin devamında bileşiğin süblimleştiğini, açık atmosferde ise ZnO’ ya dönüştüğünü göstermektedir.

Çizelge 4.27. [Zn(L²)₂Cl₂] bileşiğinin DTA/TG verileri

Bozunma Basamağı	I	II
Sıcaklık Aralığı (°C)	90-196 (170)	196-409(225)
Teorik Kütle Kaybı (%)	14.436	43.309
Deneysel Kütle Kaybı (%)	14.225	42.376

Deneysel ve hesaplanan kütle kayıpları dikkate alındığında bileşiğin ısıl bozunma tepkimeleri aşağıdaki gibi önerilmiştir.



[Zn(L²)₂Cl₂] bileşiğinin L² ligantlarının tamamen bozunma ile yapıdan ayrılması ile oluşan 3 numaralı ara ürüne ait difüz reflektans UV spektrumunda, [Zn(L¹)₂Cl₂] bileşiğinin L¹ ligantlarının tamamen bozularak ayrılması sonucu elde edilen ara ürüne ait difüz reflektans UV spektrumuna (Ek 4.24) benzer şekildedir. 230 ve 350

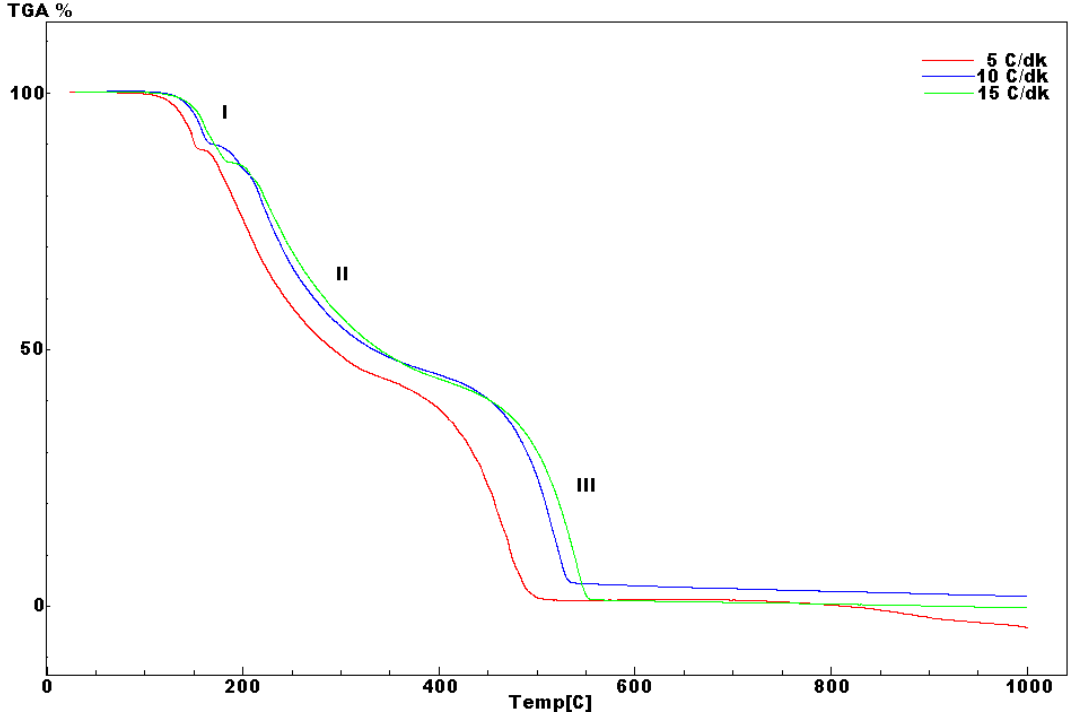
nm aralığında gözlenen bandların ligant-metal yük transfer (N→M) geçişlerine karşılık geldiği belirlenmiştir. 355 nm (28.169 cm^{-1}) ve 389 nm (25.707 cm^{-1})’de gözlenen bandların ise çarpık kare düzlem yapılarda gözlenen $^1A_{1g} \rightarrow ^1E_g$ geçişlerine karşılık geldiği ve 4’lü koordinasyonun hala korunduğu belirlenmiştir.

$[\text{Zn}(\text{L}^2)_2\text{Cl}_2]$ bileşiğinin bozunumu ile oluşan 2 numaralı ara ürünün tanımlanması için başlangıç bileşik (1) $175 \text{ }^\circ\text{C}$ ’de bir yatay tüp fırın içerisinde ve N_2 atmosferinde ısıtıldı fakat yapı tanımlamaya uygun ara faz elde edilemedi. Bunun yanında başlangıç bileşiği DTA/TG cihazı yardımı ile N_2 atmosferinde $30\text{-}175 \text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında ısıtılarak elde edilen (bozunma sonucu elde edilen ürünün kütle miktarı belirlenerek) ara ürünün metal içeriği tayini için AAS analizi yapıldı. Yapılan bu analiz sonucunda ara üründe kütlece % 22,71 Cu (teorik:23,68) bulundu. Bu ürünün de başlangıç bileşiği ve 3 numaralı ara ürüne benzer şekilde 4’lü koordinasyona sahip olduğu sanılmaktadır [44, 45].

$[\text{Zn}(\text{L}^2)_2\text{Cl}_2]$ bileşiğinin L^2 ligandlarının tamamen bozunma ile ayrıştıktan sonra geriye kalan ara ürünün (ZnCl_2) Far-IR spektrumunda (Ek 4.12) başlangıç bileşiğinde gözlenen $\nu(\text{Zn-N})$ ve piridin halkasındaki $\nu(\text{C-H})$ gerilimine ait bandlar ara ürüne ait spektrumda kaybolmuş, 293 ve 313 cm^{-1} ’de gözlenen $\nu(\text{Zn-Cl})$ gerilimine ait bandlar sırası ile 287 ve 320 cm^{-1} ’e kaymıştır. Ara ürüne ait Far-IR spektrumunda başlangıç bileşikte görülmeyen ve sonradan ortaya çıkan 208 cm^{-1} ’deki gerilme bandının $\nu(\text{Zn-Cl})$ köprü Cl gerilimine ait olduğu belirlendi [39, 46, 47].

4.2.2.3. Bozunma kinetiğinin incelenmesi

Kompleks bileşiğinin bozunmasına ait kinetik parametreler, 5 , 10 ve $15 \text{ }^\circ\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızında alınan TG eğrilerinden (Şekil 4.29) elde edilen veriler kullanılarak Ozawa yöntemi ile hesaplandı. Elde edilen kinetik parametreler, (aktivasyon enerjisi, E_a ; reaksiyon derecesi, n ve frekans faktörü, k (Arrhenius sabiti) Çizelge 4.28’de verildi.



Şekil 4.29. $[\text{Zn}(\text{L}^2)_2\text{Cl}_2]$ bileşiğinin 5, 10 ve 15 °C/dk ısıtma hızları ile elde edilen TG eğrileri

Şekil 4.29 dikkate alındığında kompleks bileşiğin bozunması 3 aşamada gerçekleşmektedir. Her bir bozunma aşamasında farklı E_a , n ve k değeri elde edilmiştir (Çizelge 4.28). I. bozunma basamağına ait tepkime sonucu başlangıç bileşiği, $[\text{Zn}(\text{L}^2)_{3/2}\text{Cl}_2]$ bileşiğine dönüşmektedir. Kompleks bileşiğin yapısından 1/2 mol L^2 ligandının uzaklaşması ile sonuçlanan I. basamak bozunma tepkimesinin derecesi 2.2 olarak, aktivasyon enerjisi ise 82.59 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. II. bozunma basamağındaki tepkimenin derecesi 2.1 iken aktivasyon enerjisi 54.69 kJ/mol olarak hesaplanmış ve bu basamakta $[\text{Zn}(\text{L}^2)_2\text{Cl}_2]$ bileşiği ZnCl_2 bileşiğine dönüşmüştür.

Çizelge 4.28. $[\text{Zn}(\text{L}^2)_2\text{Cl}_2]$ bileşiğinin ısıl bozunmasına ait kinetik parametreler.

Bileşik	Aşamalar	Parametreler	Değer
$[\text{Zn}(\text{L}^2)_2\text{Cl}_2]$	I (90-196 °C)	E_a (kJ/mol)	82.59
		n	2.2
		k (dak^{-1})	5.756×10^9
	II (196-409 °C)	E_a (kJ/mol)	54.69
		n	2.1
		k (dak^{-1})	6.460×10^4

İlk iki bozunma basamağı için belirlenen aktivasyon enerjileri dikkate alınarak başlangıç bileşiğinin bozunma sonucu oluşan ara üründen termal bakımdan daha kararlı olduğu belirlenmiştir.

4.2.2.4. X-Ray kırınımı toz deseni çalışmaları

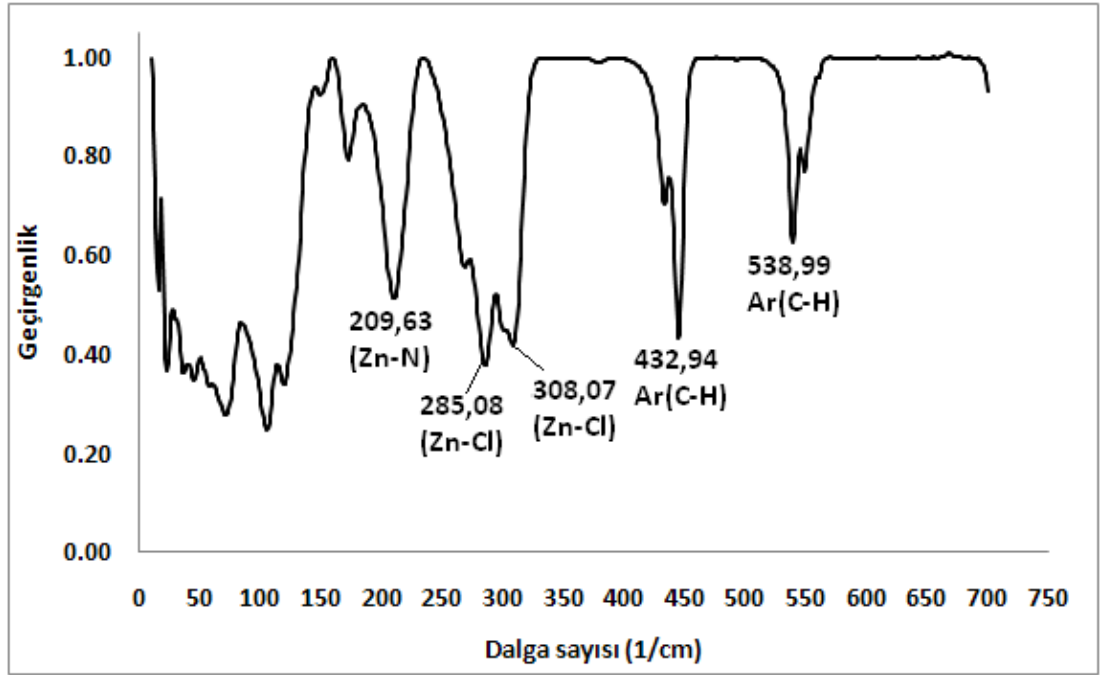
$[Zn(L^2)_2Cl_2]$ kompleks bileşiğinin toz desenleri yüksek sıcaklık toz difraktometresi ile 25-600 °C arasında sıcaklık artırılarak ölçüldü. Buna göre kompleksin 90 °C' ye kadar kararlı olduğu, bu sıcaklıktan sonra yeni bir fazın (2 numaralı ara ürünün) oluşmaya başladığı ve 170 °C'den sonra ortamda sadece 2 numaralı fazın bulunduğu belirlenmiştir. 225 °C' den sonra ise ortamda 3 numaralı ara fazın bulunduğu ($ZnCl_2$, PDF: 01-074-0518) belirlendi. 390 °C' den sonra ise ortamda ZnO ' nun (ZnO , PDF: 21-1486) bulunduğu belirlendi.

$[Zn(L^2)_2Cl_2]$ bileşiğinin ısıl bozunumu ile L^2 ligantların yapıdan tamamen ayrılıp ortamda $ZnCl_2$ bileşiğinin kaldığının belirlenmesi amacı ile bileşik bir yatay tüp fırın içerisinde N_2 atmosferinde 230 °C'de ısıtıldı ve elde edilen ürün XRD ile analiz edildi ve aşağıdaki sonuçlara ulaşıldı; PDF: 01-072-0537, Kristalografik Parametreler: Kristal sistemi: Monoclinic; Uzay grubu: $P_{21/n}$; Uzay grubu sayısı: 14; a (Å): 6.5400; b (Å): 11.3100; c (Å): 12.3300; Alpha (°): 90.0000; Beta (°):90.0000; Gamma (°): 90.0000; Yoğunluk: 2.98; Hücre hacmi ($10^6 pm^3$): 912.02; Z: 12.00.

4.2.3. $[Zn(L^3)_2Cl_2]$ Bileşiği

4.2.3.1. Yapısal tanımlama çalışmaları

Sentezlenen $[Zn(L^3)_2Cl_2]$ bileşiğinin $10-800\text{ cm}^{-1}$ aralığında Far-IR spektrumu alınarak metal-halojenür ve metal-azot bağ titreşiminin varlığı tespit edilmeye çalışıldı (Şekil 4.30).



Şekil 4.30. $[Zn(L^3)_2Cl_2]$ kompleks bileşiğinin Far-IR spektrumu.

Şekil 4.30'da verilen ve $[Zn(L^3)_2Cl_2]$ kompleks bileşiğine ait Far-IR spektrumunda 285 ve 308 cm^{-1} , in $\nu(Zn-Cl)$, 210 cm^{-1} in $\nu(Zn-N)$, 432 ve 538 cm^{-1} , in de piridin halkasındaki $\nu(C-H)$ gerilmelerine ait olduğu belirlendi [37]. Buna göre kompleksin oluğu anlağılmaktadır.

Sentezlenen kompleks bileşiğin bileşim karakterizasyonu için elementel analiz ve atomik absorpsiyon spektroskopisi de kullanıldı. Elementel analiz ile kompleks bileşikteki C, H ve N miktarı, atomik absorpsiyon ile Zn miktarı tayin edildi ve ölçüm sonuçları Çizelge 4.29' da verildi.

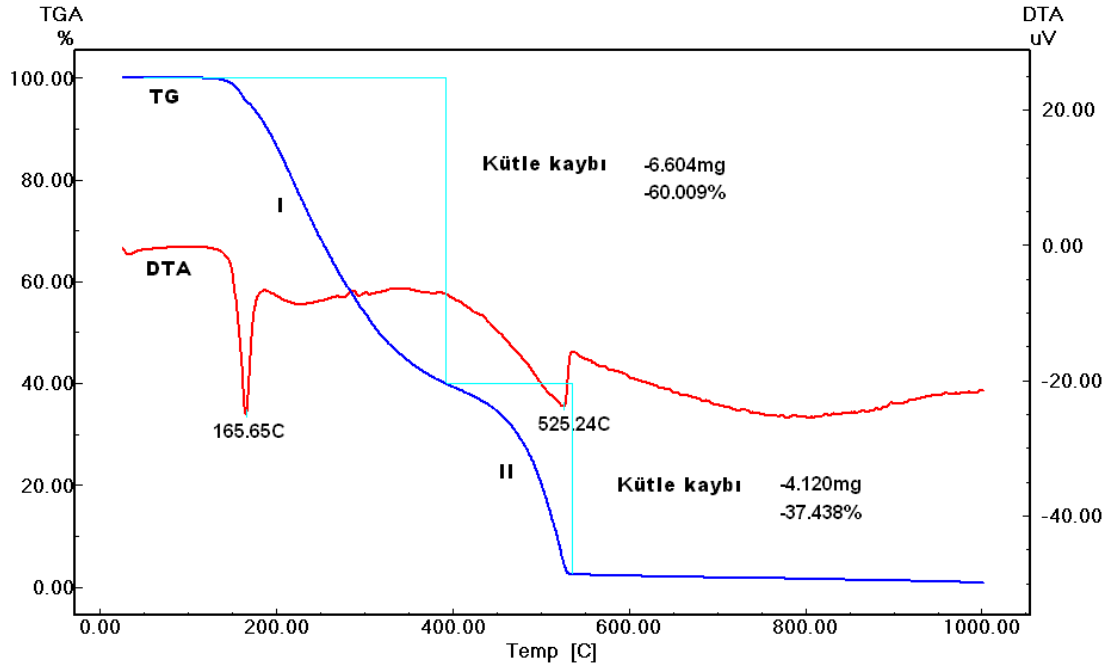
Çizelge 4.29. $[Zn(L^3)_2Cl_2]$ kompleks bileşiğinin elementel analizi ve AAS ile metal tayini sonucu elde edilen veriler (T: teorik, hesaplanan; D: deneysel)

Bileşik	% C		% H		% N		% Zn (AAS)	
	T	D	T	D	T	D	T	D
$[Zn(L^3)_2Cl_2]$ (w:350.62)	47.96	47.59	5.17	5.07	7.99	8.18	18.66	17.98

Çizelge 4.29 dikkate alındığında kompleks bileşik için hesaplanan teorik değerler ile deneysel değerlerin birbirine çok yakın olduğu ve sentezlenen bileşiğin bileşiminin tahmin edildiği gibi $[Zn(L^3)_2Cl_2]$ şeklinde olduğu doğrulanmaktadır.

4.2.3.2. DTA/TG çalışmaları

$[Zn(L^3)_2Cl_2]$ bileşiğinin ısıl bozunma tepkimelerinin incelenmesi amacı ile DTA-TG cihazı kullanılmış, N_2 atmosferinde ve $10\text{ }^\circ\text{C/dk}$ ısıtma hızı ile ölçüm alınmış ve ölçüm sonucu elde edilen DTA-TG eğrileri (Şekil 4.31) ve kütle kayıpları dikkate alınarak sıcaklığa bağlı bozunma tepkimeleri önerilmiştir.



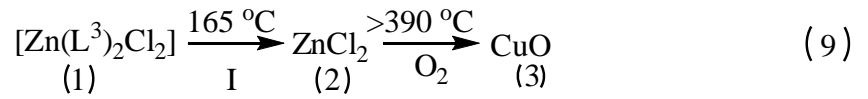
Şekil 4.31. $[Zn(L^3)_2Cl_2]$ kompleks bileşiğine ait $10\text{ }^\circ\text{C/dk}$ sıcaklık artışı ile elde edilen DTA/TG eğrileri.

9 numaralı bozunma eşitliğine göre, $[\text{Zn}(\text{L}^3)_2\text{Cl}_2]$ kompleks bileşiğine (1) ait DTA/TG eğrilerinde (Şekil 4.31) 165 °C’de gözlenen şiddetli endotermik bozunma ile yapıdan % 60.01 kadarlık bir kütle ayrıldığı ve bunun da 2 mol L^3 ’ e karşılık geldiği (teorik: % 61.12) belirlenmiş ve 2 numaralı ara ürün oluşmuştur (ZnCl_2) (Çizelge 4.30). 390 °C’den sonra (II. bozunma basamağı, maksimum pik sıcaklığı 525 °C) gözlenen endotermik bozunma ile 2 numaralı bileşiğin süblimleştiği ve bozunmanın devam ettiği belirlenmiştir. Son dönüşüm için kütle kaybı % 37.44 iken bu kaybın bazı metal halojenür bileşiklerinde gözlenen süblimleşmeden kaynaklandığı belirlenmiştir. HT-XRD ile elde edilen son ürün ise ZnO olmuştur. Bu sonuç bize, 3 numaralı bileşiğin oluştuktan sonra N_2 atmosferinde ısıtılma işleminin devamında bileşiğin süblimleştiğini, açık atmosferde ise ZnO ’ ya dönüştüğünü göstermektedir.

Çizelge 4.30. $[\text{Zn}(\text{L}^3)_2\text{Cl}_2]$ bileşiğinin DTA/TG verileri

Bozunma Basamağı	I
Sıcaklık Aralığı (°C)	127-186 (165)
Teorik Kütle Kaybı (%)	61.12
Deneysel Kütle Kaybı (%)	60.01

Deneysel ve hesaplanan kütle kayıpları dikkate alındığında bileşiğin ısıl bozunma tepkimelerinin aşağıdaki gibi olduğu önerilmiştir.



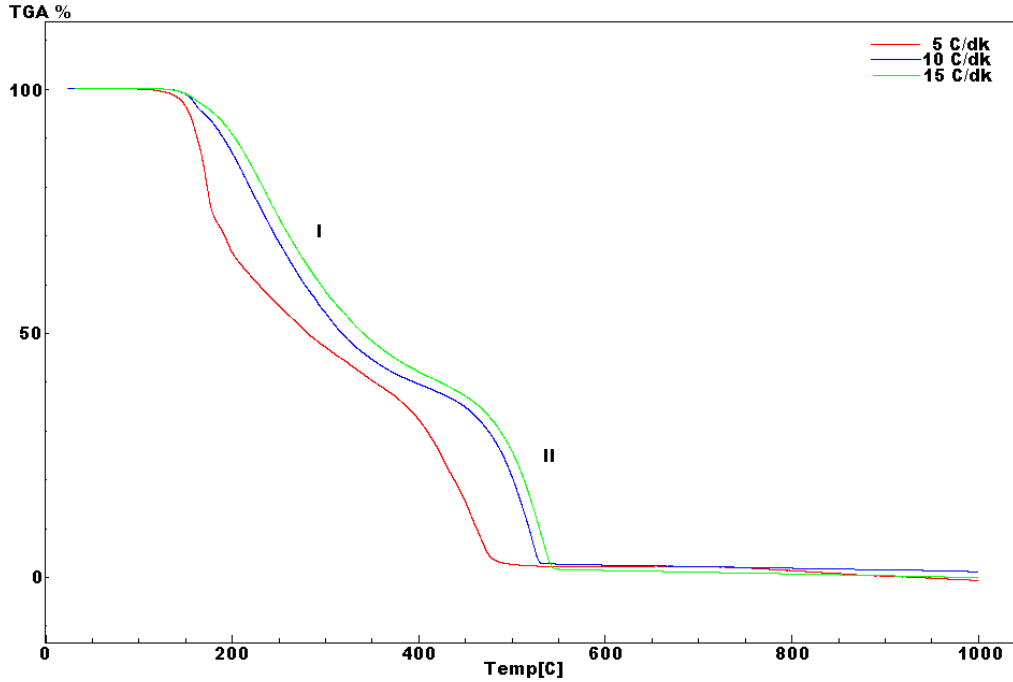
3 numaralı ara ürün açık atmosferde elde edilmektedir. $[\text{Zn}(\text{L}^3)_2\text{Cl}_2]$ bileşiğinin L^3 ligantlarının tamamen bozunma ile yapıdan ayrılması sonucu oluşan 2 numaralı ara ürüne (ZnCl_2) ait difüz reflektans UV spektrumunda, $[\text{Zn}(\text{L}^1)_2\text{Cl}_2]$ bileşiğinin ligantlarının bozularak ayrılması sonucu elde edilen ara ürüne (ZnCl_2) ait difüz reflektans UV spektrumuna (Ek 4.24) benzer şekildedir. 230 ve 350 nm arasında gözlenen bandlar ligant-metal yük transfer ($\text{N} \rightarrow \text{M}$) geçişlerine karşılık geldiği belirlenmiştir. 350 nm (28.571 cm^{-1}) ve 391 nm (25.575 cm^{-1})’de gözlenen

iki bandın ise ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_g$ geçişlerine karşılık geldiği, yapının çarpık kare düzlem olduğu ve 4'lü koordinasyonun hala korunduğu belirlenmiştir [44, 45].

$[Zn(L^3)_2Cl_2]$ bileşiğinin L^3 ligandlarının bozunma ile ayrıştıktan sonra geriye kalan ara ürünün ($ZnCl_2$) Far-IR spektrumunda (Ek 4.13) başlangıç bileşiğinde gözlenen $\nu(Zn-N)$ ve piridin halkasındaki $\nu(C-H)$ gerilimine ait bandlar ara ürüne ait spektrumda kaybolmuştur. 285 ve 308 cm^{-1} 'de gözlenen $\nu(Zn-Cl)$ gerilimine ait bandlar sırası ile 278 ve 306 cm^{-1} 'e kaymıştır. Ara ürüne ait Far-IR spektrumunda başlangıç bileşikte görülmeyen ve sonradan ortaya çıkan 213 cm^{-1} 'deki gerilme bandının $\nu(Zn-Cl)$ köprü Cl gerilimine ait olduğu belirlenmiştir [39, 46, 47].

4.2.3.3. Bozunma kinetiğinin incelenmesi

Kompleks bileşiği ve onun I-II bozunma aşamalarında oluşan ara ürünlerinin kinetik parametreleri, 5, 10 ve 15 $^{\circ}C/dk$ ısıtma hızında alınan TG eğrilerinden (Şekil 4.32) elde edilen veriler kullanılarak Ozawa yöntemi ile hesaplandı. Elde edilen kinetik parametreler, (aktivasyon enerjisi, E_a ; reaksiyon derecesi, n ve frekans faktörü, k (Arrhenius sabiti) Çizelge 4.31' de verildi.



Şekil 4.32. $[Zn(L^3)_2Cl_2]$ bileşiğinin 5, 10 ve 15 $^{\circ}C/dk$ sıcaklık hızları ile elde edilen TG eğrileri.

Şekil 4.32 dikkate alındığında kompleks bileşiğin bozunması iki aşamada gerçekleşmektedir. Bozunmaya ait her bir aşamada farklı E_a , n ve k değeri elde edilmiştir (Çizelge 4.31). I. bozunma basamağına ait tepkime sonucu başlangıç bileşiği, $ZnCl_2$ bileşiğine dönüşmektedir. Bu bozunma tepkimesinin derecesi 0.4 olarak, aktivasyon enerjisi ise 46.68 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. II. bozunma basamağında gerçekleşen tepkimenin derecesi 1.8 iken aktivasyon enerjisi 41.98 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 4.31. $[Zn(L^3)_2Cl_2]$ bileşiğinin ısı bozunmasına ait kinetik parametreler.

Bileşik	Aşamalar	Parametreler	Değer
$[Zn(L^3)_2Cl_2]$	I(137-187 °C)	E_a (kJ/mol)	46.68
		n	0.4
		k (dak ⁻¹)	2.643×10^4
	II(187-381 °C)	E_a (kJ/mol)	41.98
		n	1.8
		k (dak ⁻¹)	1.443×10^3

Bozunma basamaklarında belirlenen aktivasyon enerjileri dikkate alınarak başlangıç bileşiğinin termal kararlılığının ara üründen daha fazla olduğu belirlenmiştir.

4.2.3.4. X-Ray kırınımı toz deseni çalışmaları

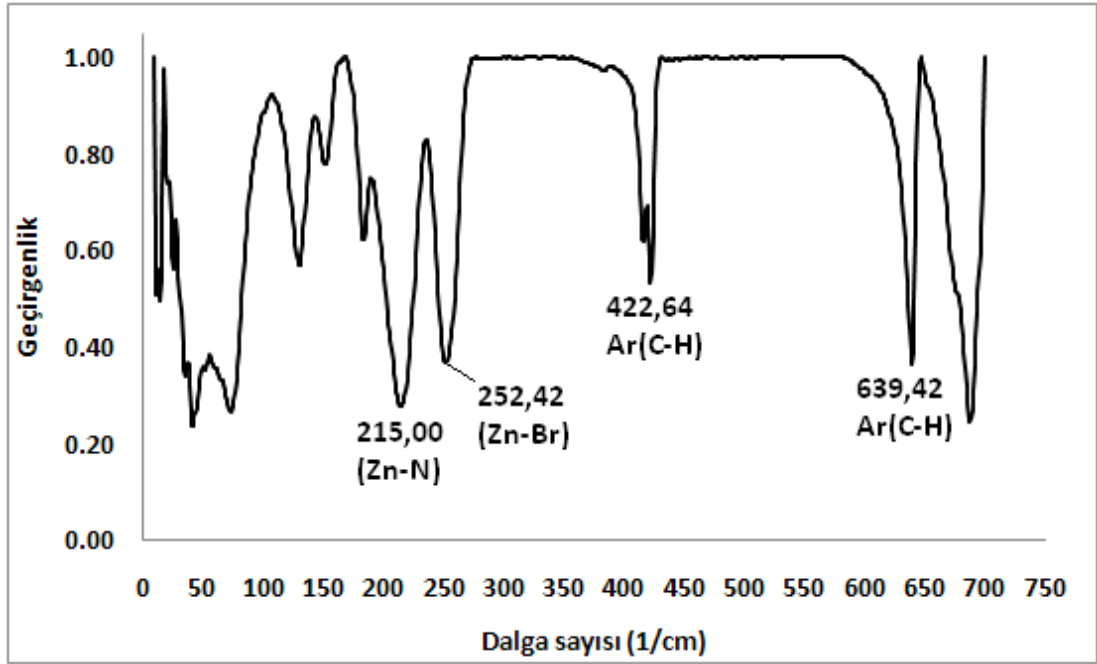
$[Zn(L^3)_2Cl_2]$ kompleks bileşiğinin toz desenleri yüksek sıcaklık toz difraktometresi ile 25-600 °C aralığında ölçüldü. Buna göre kompleksin 127 °C'ye kadar kararlı olduğu, bu sıcaklıktan sonra 2 numaralı ara ürünün oluşmaya başladığı ve 165 °C'den sonra ortamda sadece 2 nolu ürünün bulunduğu ($ZnCl_2$, PDF: 01-074-0518) ve 390 °C'den sonra ise ortamda ZnO 'nun (PDF: 21-1486) bulunduğu belirlenmiştir.

$[Zn(L^3)_2Cl_2]$ bileşiğinin ısı bozunumu ile L^3 ligantlarının yapıdan tamamen ayrılıp ortamda $ZnCl_2$ bileşiğinin kaldığının belirlenmesi amacı ile bileşik ayrıca bir yatay tüp fırın içerisinde N_2 atmosferinde 170 °C'de ısıtılmış ve elde edilen ürün XRD ile analiz edilmiş ve aşağıdaki sonuçlara ulaşılmıştır; PDF: 01-074-0518, Kristalografik Parametreler: Kristal sistemi: Monoclinic; Uzay grubu: $P_{21/n}$; Uzay grubu sayısı: 14; a (Å): 6.5000; b (Å): 11.3000; c (Å): 12.3000; Alpha (°): 90.0000; Beta (°):90.0000; Gamma (°): 90.0000; Yoğunluk: 2.91; Hücre hacmi (10^6 pm³): 903.44; Z: 12.00.

4.2.4. [Zn(L¹)₂Br₂] Bileşiği

4.2.4.1. Yapısal tanımlama çalışmaları

Sentezlenen [Zn(L¹)₂Br₂] bileşiğinin 10-800 cm⁻¹ aralığında Far-IR spektrumu alınarak metal-halojenür ve metal-azot bağ titreşiminin varlığı tespit edilmeye çalışıldı (Şekil 4.33).



Şekil 4.33. [Zn(L¹)₂Br₂] kompleks bileşiğinin Far-IR spektrumu.

Şekil 4.33'de verilen ve [Zn(L¹)₂Br₂] kompleks bileşiğine ait Far-IR spektrumunda 252 cm⁻¹' in ν (Zn-Br), 215 cm⁻¹ in ν (Zn-N), 422 ve 639 cm⁻¹' in de piridin halkasındaki ν (C-H) gerilmelerine ait olduğu belirlendi [39]. Buna göre kompleksin olduğu anlaşılmaktadır.

Sentezlenen kompleks bileşiğin bileşim karakterizasyonu için elementel analiz ve atomik absorpsiyon spektroskopisi kullanıldı. Elementel analiz ile kompleks bileşikteki C, H ve N miktarı, atomik absorpsiyon ile Zn miktarı tayin edilmiş ve ölçüm sonuçları Çizelge 4.32'de verildi.

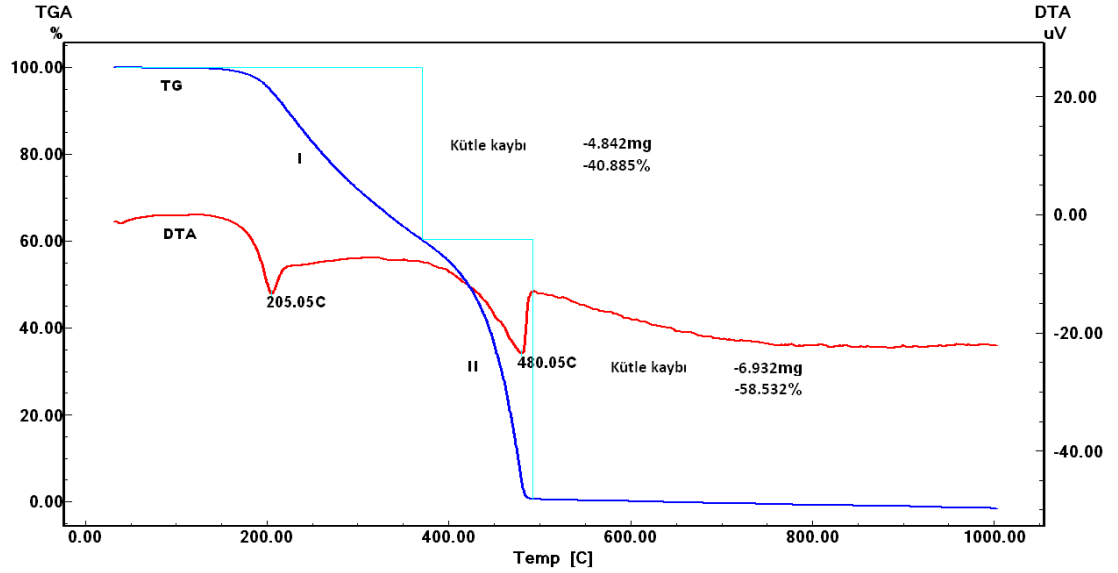
Çizelge 4.32. $[\text{Zn}(\text{L}^1)_2\text{Br}_2]$ kompleks bileşiğinin elementel analizi ve AAS ile metal tayini sonucu elde edilen veriler (T: teorik, hesaplanan; D: deneysel)

Bileşik	% C		% H		% N		% Zn (AAS)	
	T	D	T	D	T	D	T	D
$[\text{Zn}(\text{L}^1)_2\text{Br}_2]$	31.33	31.51	2.63	2.70	7.31	7.27	17.05	16.96

Çizelge 4.32 dikkate alındığında, kompleks bileşik için hesaplanan teorik değerler ile deneysel değerlerin birbirine çok yakın olduğu ve sentezlenen bileşiğin bileşiminin tahmin edildiği gibi $[\text{Zn}(\text{L}^1)_2\text{Br}_2]$ şeklinde olduğu doğrulanmaktadır.

4.2.4.2. DTA/TG çalışmaları

$[\text{Zn}(\text{L}^1)_2\text{Br}_2]$ bileşiğinin ısıl bozunma tepkimelerinin incelenmesi amacı ile DTA-TG cihazı kullanılmış, N_2 atmosferinde ve $10\text{ }^\circ\text{C/dk}$ ısıtma hızı ile ölçüm alınmış ve ölçüm sonucu elde edilen DTA-TG eğrileri (Şekil 4.34) ve kütle kayıpları dikkate alınarak sıcaklığa bağlı bozunma tepkimeleri önerildi.



Şekil 4.34. $[\text{Zn}(\text{L}^1)_2\text{Br}_2]$ kompleks bileşiğine ait $10\text{ }^\circ\text{C/dk}$ sıcaklık artışı ile elde edilen DTA/TG eğrileri.

10 numaralı bozunma eşitliğine göre, $[\text{Zn}(\text{L}^1)_2\text{Br}_2]$ kompleks bileşiğine (1) ait DTA/TG eğrilerinde (Şekil4.34) $205\text{ }^\circ\text{C}$ 'de gözlenen endotermik bozunma ile

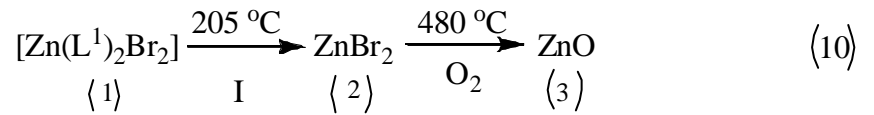
yapıdan % 40.89 kadarlık bir kütlenin ayrıldığı ve bunun 2 mol L¹ e karşılık geldiği (teorik:% 41.26) belirlendi (Çizelge 4.33). Böylece başlangıç bileşiği tamamen ZnBr₂ bileşiğine (2) dönüşmüş olmaktadır.

480 °C'de gözlenen ikinci endotermik bozunma (II. bozunma basamağı) ile 3 numaralı bileşiğin süblimleştiği ve bozunmanın devam ettiği belirlendi. Son bozunma için kütle kaybı %58.53 iken bu kaybın bazı metal halojenür bileşiklerinde gözlenen süblimleşmeden kaynaklandığı belirlenmiştir. HT-XRD ile elde edilen son ürün ise ZnO olmuştur. Bu sonuç bize, 2 numaralı bileşiğin oluştuktan sonra N₂ atmosferinde ısıtılma işleminin devamında bileşiğin süblimleştiğini, açık atmosferde ise ZnO' ya dönüştüğünü göstermektedir.

Çizelge 4.33. [Zn(L¹)₂Br₂] bileşiğinin DTA/TG verileri

Bozunma Basamağı	I
Sıcaklık Aralığı (°C)	135-325 (205)
Teorik Kütle Kaybı (%)	41.264
Deneysel Kütle Kaybı (%)	40.885

Deneysel ve hesaplanan kütle kayıpları dikkate alındığında bileşiğin ısıl bozunma tepkimeleri aşağıdaki gibi önerildi.

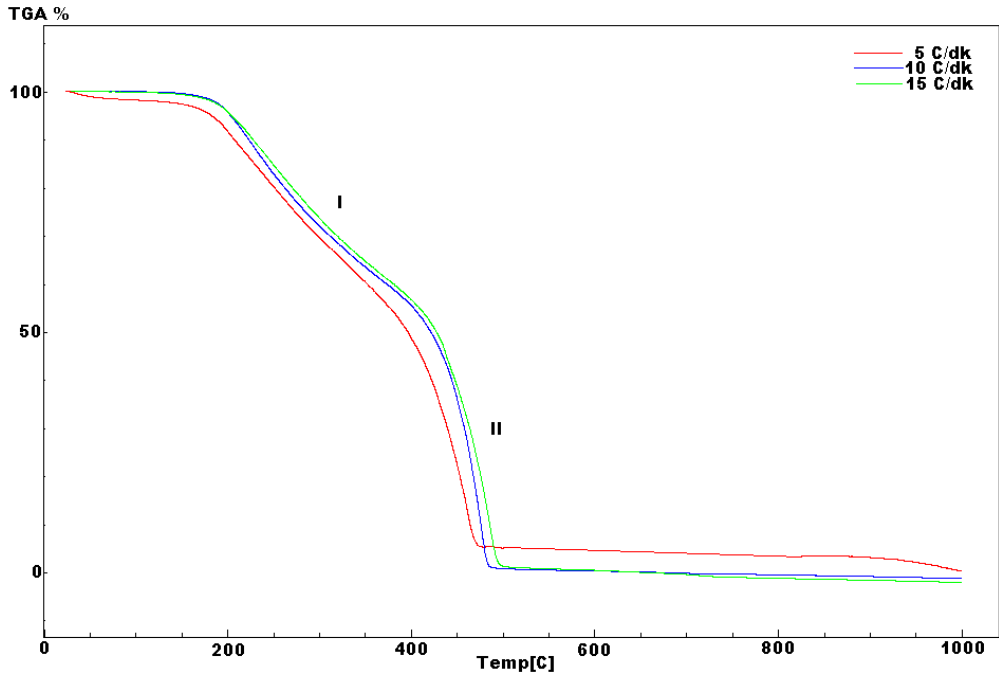


Yukarıda verilen tepkime denklemlerinde 3 numaralı son ürün açık atmosferde oluşmaktadır. [Zn(L¹)₂Br₂] bileşiğinin L¹ ligantlarının tamamen bozunma ile yapıdan ayrılması ile oluşan 2 numaralı ara ürüne ait difüz reflektans UV spektrumunda (Ek 4.25), 230 ve 350 nm aralığında gözlenen bandların ligant-metal yük transfer (N→M) geçişlerine karşılık geldiği belirlenmiştir. 355 nm (28.169 cm⁻¹) ve 396 nm (25.253 cm⁻¹)'de gözlenen bandların ise ¹A_{1g} → ¹E_g geçişlerine karşılık geldiği, yapının çarpık kare düzlem olduğu ve 4'lü koordinasyonun hala korunduğu belirlenmiştir [44]. [Zn(L¹)₂Br₂] bileşiğinin L¹

ligandlarının bozunma ile ayrıştıktan sonra geriye kalan ara ürünün ($ZnBr_2$) Far-IR spektrumunda (Ek 4.14), başlangıç bileşiğinde gözlenen $\nu(Zn-N)$ ve piridin halkasındaki $\nu(C-H)$ gerilimine ait bandlar ara ürüne ait spektrumda kaybolmuş, 252 cm^{-1} 'de gözlenen $\nu(Zn-Br)$ gerilimine ait band ara üründe 259 cm^{-1} 'e kaymıştır. Ara ürüne ait Far-IR spektrumunda başlangıç bileşikte görülmeyen ve sonradan ortaya çıkan 201 ve 273 cm^{-1} 'de gözlenen iki bandın Br-Zn-Br köprü bağına ait olduğu belirlenmiştir [39, 46, 47].

4.2.4.3. Bozunma kinetiğinin incelenmesi

$[Zn(L^1)_2Br_2]$ bileşiğinin bozunma tepkimelerinin kinetik parametreleri, 5, 10 ve $15\text{ }^\circ\text{C/dk}$ ısıtma hızında alınan TG eğrilerinden (Şekil 4.35) elde edilen veriler kullanılarak Ozawa yöntemi ile hesaplandı. TG verileri yardımı ile hesaplanan kinetik parametrelerin (aktivasyon enerjisi E_a , reaksiyon derecesi; n , frekans faktörü, k) değerleri Çizelge 4.34'de verildi.



Şekil 4.35. $[Zn(L^1)_2Br_2]$ bileşiğinin 5, 10 ve $15\text{ }^\circ\text{C/dk}$ sıcaklık hızlarında elde edilen TG eğrileri.

I. basamak bozunma tepkimesi sonucu başlangıç bileşiği, ZnBr₂ bileşiğine bozunmakta ve bu bozunmaktadır. Bu bozunma tepkimesinin derecesi 2.2 olarak, aktivasyon enerjisi ise 49.76 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. II. bozunma basamağında gerçekleşen tepkimenin derecesi 0.2 iken aktivasyon enerjisi 104.52 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 4.34. [Zn(L¹)₂B₂] bileşiğinin ısı bozunmasına ait kinetik parametreler.

Aşamalar	Parametreler	Değer
I	E _a (kJ/mol)	49.76
	n	2.2
	k (dak ⁻¹)	1.465x10 ⁴
II	E _a (kJ/mol)	104.52
	n	0.2
	k (dak ⁻¹)	3.708x10 ⁶

Her iki bozunma basamağında belirlenen aktivasyon enerjileri dikkate alınarak I. bozunma basamağı sonucu oluşan ara ürünün termal kararlılığının başlangıç bileşiğinden daha fazla olduğu belirlenmiştir.

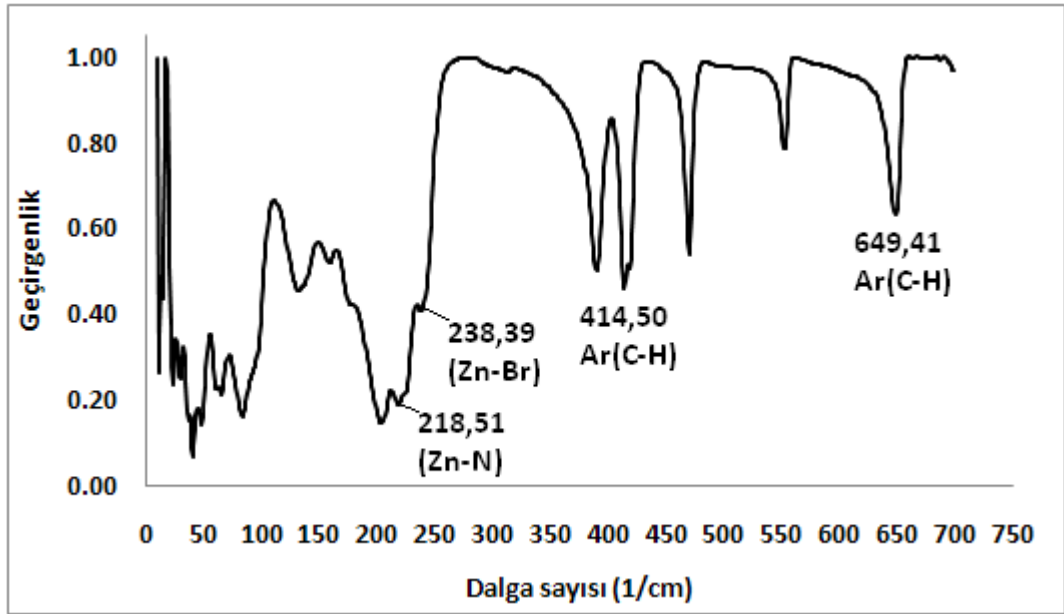
4.2.4.4. X-Ray kırınımı toz deseni çalışmaları

[Zn(L¹)₂Br₂] kompleks bileşiğinin toz desenleri yüksek sıcaklık toz difraktometresi ile 25-600 °C arasında sıcaklık artırılarak her 20 °C'de ölçüldü (Ek.4.23). Yapılan bu ölçümlerde bileşiğin DTA/TG çalışmaları ile uyumlu sonuçlar elde edilmiştir. Bileşiğin ısı bozunumu ile 205 °C'den sonra ligandların tek basamakta yapıdan tamamen ayrıldığı ve geriye ZnBr₂ (PDF:01-075-1331) fazının kaldığı bununda 480 °C sıcaklığında ZnO' e dönüştüğü (PDF:21-1486) yüksek sıcaklık XRD ölçümleri ile belirlendi. ZnBr₂ fazının indislenen toz deseni ile elde edilen kristal parametreleri: Kristal sistemi: Tetragonal, Uzay grubu: I_{41/acd}, a (Å): 11.3890, b (Å): 11.3890, c (Å): 21.7730, Alpha (°): 90.0000, Beta (°):90.0000, Gamma (°): 90.0000, Yoğunluk: 4.21, Hücre hacmi (10⁶ pm³): 2824.16; Z: 32.00

4.2.5. [Zn(L²)₂Br₂] Bileşiği

4.2.5.1. Yapısal tanımlama çalışmaları

Sentezlenen [Zn(L²)₂Br₂] bileşiğinin 10-800 cm⁻¹ aralığında Far-IR spektrumu alınarak metal-halojenür ve metal-azot bağ titreşiminin varlığı tespit edilmeye çalışıldı (Şekil 4.36).



Şekil 4.36. [Zn(L²)₂Br₂] kompleks bileşiğinin Far-IR spektrumu.

Şekil 4.36'da verilen ve [Zn(L²)₂Br₂] kompleks bileşiğine ait Far-IR spektrumunda 238 cm⁻¹' in ν (Zn-Br), 218 cm⁻¹' in ν (Zn-N), 414 ve 649 cm⁻¹' in de piridin halkasındaki ν (C-H) gerilmelerine ait olduğu belirlendi [39]. Buna göre kompleksin oluştuduğu anlaşılmaktadır.

Sentezlenen kompleks bileşiğin bileşim karakterizasyonu için elementel analiz ve atomik absorpsiyon spektroskopisi de kullanıldı. Elementel analiz ile kompleks bileşikteki C, H ve N miktarı, atomik absorpsiyon ile Zn miktarı tayin edildi ve ölçüm sonuçları Çizelge 4.35' de verildi.

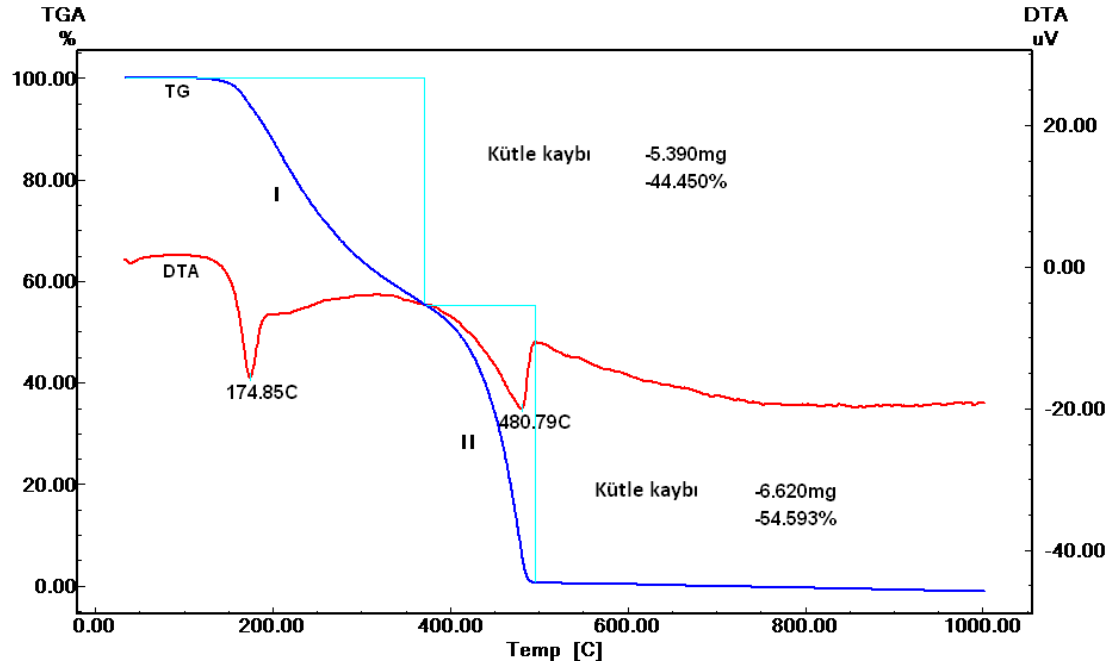
Çizelge 4.35. $[\text{Zn}(\text{L}^2)_2\text{Br}_2]$ kompleks bileşiğinin elementel analizi ve AAS ile metal tayini sonucu elde edilen veriler (T: teorik, hesaplanan; D: deneysel)

Bileşik	% C		% H		% N		% Zn (AAS)	
	T	D	T	D	T	D	T	D
$[\text{Zn}(\text{L}^2)_2\text{Br}_2]$	35.03	34.34	3.43	3.25	6.81	6.55	15.90	15.33

Çizelge 4.35 dikkate alındığında, kompleks bileşik için hesaplanan teorik değerler ile deneysel değerlerin birbirine çok yakın olduğu ve sentezlenen bileşiğin bileşiminin tahmin edildiği gibi $[\text{Zn}(\text{L}^2)_2\text{Br}_2]$ şeklinde olduğu doğrulanmaktadır.

4.2.5.2. DTA/TG çalışmaları

$[\text{Zn}(\text{L}^2)_2\text{Br}_2]$ bileşiğinin ısıl bozunma tepkimelerinin incelenmesi amacı ile DTA-TG cihazı kullanıldı, N_2 atmosferinde ve $10\text{ }^\circ\text{C/dk}$ ısıtma hızı ile ölçüm alındı ve ölçüm sonucu elde edilen DTA-TG eğrileri (Şekil 4.37) ve kütle kayıpları dikkate alınarak sıcaklığa bağlı bozunma tepkimeleri önerildi.



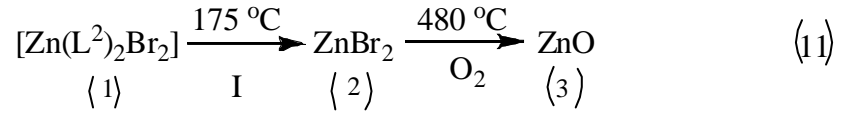
Şekil 4.37. $[\text{Zn}(\text{L}^2)_2\text{Br}_2]$ kompleks bileşiğine ait $10\text{ }^\circ\text{C/dk}$ sıcaklık artışı ile elde edilen DTA/TG eğrileri.

11 numaralı bozunma eşitliğine göre, $[\text{Zn}(\text{L}^2)_2\text{Br}_2]$ kompleks bileşiğine (1) ait DTA/TG eğrilerinde (Şekil4.37) 175 °C'de gözlenen endotermik bozunma ile yapıdan % 44.45 kadarlık bir kütlelenin ayrıldığı ve bunun da 2 mol L^2 ye karşılık geldiği (teorik:% 45.273) belirlenmiştir (Çizelge 4.36). Böylece başlangıç bileşiği tamamen ZnBr_2 bileşiğine (2) dönüşmüş olmaktadır. Bu bileşiğin ise 480 °C'de (ikinci endotermik pik) süblimleştiği tahmin edilmektedir. Diğer taraftan HT-XRD ölçümleri ile son ürünün ZnO olduğu belirlenmiştir. Bu sonuç bize, ZnBr_2 bileşiğinin N_2 atmosferinde ısıtmaya devam edilmesi ile süblimleştiği fakat ısıtma işleminin açık atmosferde olması halinde ise ZnO bileşiğine dönüştüğünü göstermektedir.

Çizelge 4.36. $[\text{Zn}(\text{L}^2)_2\text{Br}_2]$ bileşiğinin DTA/TG verileri

Bozunma Basamağı	I
Sıcaklık Aralığı (°C)	110-325 (175)
Teorik Kütle Kaybı (%)	45.273
Deneysel Kütle Kaybı (%)	44.450

Deneysel ve hesaplanan kütle kayıpları dikkate alındığında bileşiğin ısıl bozunma mekanizması aşağıdaki gibi önerilmektedir.

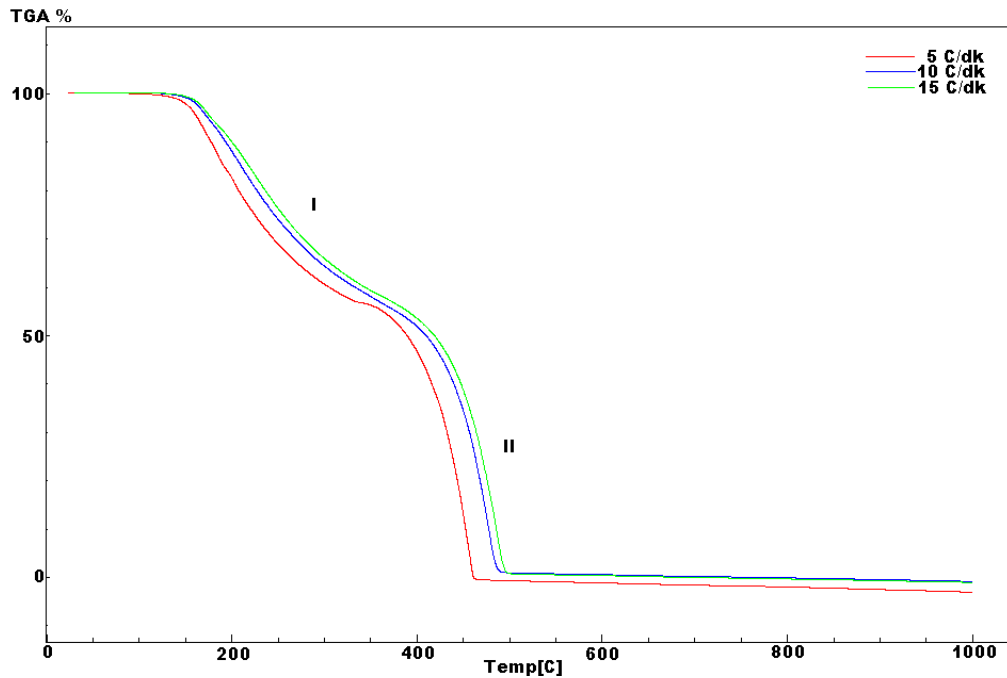


Yukarıda verilen bozunmaya ait tepkime denklemlerinde 3 numaralı son ürün açık atmosferde oluşmaktadır. $[\text{Zn}(\text{L}^2)_2\text{Br}_2]$ bileşiğinin L^2 ligantlarının bozunma ile yapıdan tamamen ayrılması ile oluşan 2 numaralı ara ürüne (ZnBr_2) ait difüz reflektans UV spektrumu, $[\text{Zn}(\text{L}^1)_2\text{Br}_2]$ bileşiğinin L^1 ligantlarının bozularak ayrılması sonucu elde edilen ara ürüne (ZnBr_2) ait difüz reflektans UV spektrumuna (Ek 4.25) benzerlik göstermektedir. 230 ve 350 nm aralığında gözlenen bandların ligant-metal yük transfer ($\text{N} \rightarrow \text{M}$) geçişine karşılık geldiği belirlenmiştir. 354 nm (28.249 cm^{-1}) ve 394 nm (25.253 cm^{-1})'de gözlenen ve $^1\text{A}_{1g} \rightarrow ^1\text{E}_g$ geçişine karşılık gelen bandların ise çarpık kare düzlem yapılarda gözlendiği ve 4'lü koordinasyonun

hala korunduğu belirlenmiştir [44, 45]. $[Zn(L^2)_2Br_2]$ bileşiğinin organik ligandları bozunma ile ayrıştıktan sonra geriye kalan ara ürünün Far-IR spektrumunda (Ek 4.15) başlangıç bileşiğinde gözlenen $\nu(Zn-N)$ ve piridin halkasındaki $\nu(C-H)$ gerilimine ait bandlar ara ürüne ait spektrumda kaybolmuş, 218 ve 238 cm^{-1} 'de gözlenen $\nu(Zn-Br)$ gerilimine ait bandlar sırası ile 207 ve 251 cm^{-1} 'e kaymıştır. Ara ürüne ait Far-IR spektrumunda başlangıç bileşiğinde görülmeyen ve sonradan ortaya çıkan 278 cm^{-1} 'deki gerilme bandının $\nu(Zn-Br)$ köprü Br gerilimine ait olduğu belirlenmiştir [39, 46, 47].

4.2.5.3. Bozunma kinetiğinin incelenmesi

$[Zn(L^2)_2Br_2]$ bileşiğinin bozunması iki aşamada gerçekleşmektedir. Bileşiğin 5, 10 ve 15 $^{\circ}C/dk$ gibi üç farklı ısıtma hızında elde edilen TG eğrilerinden bozunmaya ait kinetik parametreler Ozawa yöntemi ile hesaplandı (Şekil 4.38). TG verileri yardımı ile hesaplanan kinetik parametrelerin (aktivasyon enerjisi E_a , reaksiyon derecesi; n , frekans faktörü, k) değerleri Çizelge 4.37' de verildi.



Şekil. 4.38. $[Zn(L^2)_2Br_2]$ bileşiğinin 5, 10 ve 15 $^{\circ}C/dk$ ısıtma hızları ile elde edilen TG eğrileri.

Şekil 4.38 dikkate alındığında kompleks bileşiğin bozunması iki aşamada gerçekleşmektedir ve her bir aşamada farklı E_a , n ve k değeri elde edilmiştir (Çizelge 4.37). I. basamakta gerçekleşen bozunma tepkimesi sonucu başlangıç bileşiği, $ZnBr_2$ bileşiğine bozunmaktadır. Bu bozunma tepkimesine ait tepkime derecesi 1.7 olarak, aktivasyon enerjisi ise 82.61 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. II. basamak bozunma tepkimesinin derecesi 0.2 iken aktivasyon enerjisi 136.22 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 4.37. $[Zn(L^2)_2Br_2]$ bileşiğinin ısıl bozunmasına ait kinetik parametreler.

Aşamalar	Parametreler	Değer
I (110-325 °C)	E_a (kJ/mol)	82.61
	n	1.7
	k (dak ⁻¹)	2.637×10^7
II(325-498 °C)	E_a (kJ/mol)	136.22
	n	0.2
	k (dak ⁻¹)	9.432×10^8

Her iki bozunma basamağında belirlenen aktivasyon enerjileri dikkate alınarak bozunma sonucu oluşan ara ürünün termal kararlılığının başlangıç bileşiğinden daha fazla olduğu belirlenmiştir.

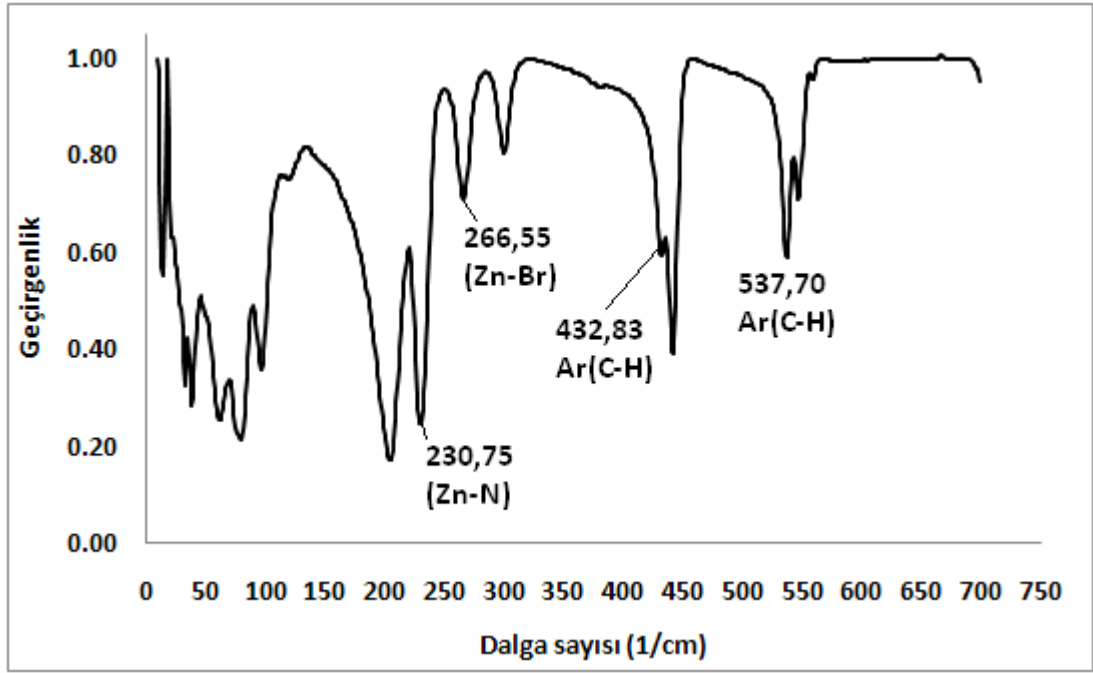
4.2.5.4. X-Ray kırınımı toz deseni çalışmaları

$[Zn(L^2)_2Br_2]$ kompleks bileşiğinin toz desenleri yüksek sıcaklık toz difraktometresi ile 25-600 °C arasında sıcaklık artırılarak her 20 °C'de ölçüldü. Yapılan bu ölçümlerde bileşiğin DTA/TG çalışmaları ile uyumlu sonuçlar elde edildi. Bileşiğin ısıl bozunumu ile 175 °C'den sonra ligandların tek basamakta yapıdan tamamen ayrıldığı ve geriye $ZnBr_2$ (PDF:01-075-1331) fazının kaldığı bununda 480 °C sıcaklığında ZnO 'e dönüştüğü (PDF:21-1486) yüksek sıcaklık XRD ölçümleri ile belirlendi. $ZnBr_2$ fazının indislenen toz deseni ile elde edilen kristal parametreleri: Kristal sistemi: Tetragonal, Uzay grubu: $I_{41/acd}$, a (Å): 11.3890, b (Å): 11.3890, c (Å): 21.7730, Alpha (°): 90.0000, Beta (°):90.0000, Gamma (°): 90.0000, Yoğunluk: 4.21, Hücre hacmi (10^6 pm³): 2824.16; Z: 32.00

4.2.6. [Zn(L³)₂Br₂] Bileşiği

4.2.6.1. Yapısal tanımlama çalışmaları

Sentezlenen [Zn(L³)₂Br₂] bileşiğinin 10-800 cm⁻¹ aralığında Far-IR spektrumu alınarak metal-halojenür ve metal-azot bağ titreşiminin varlığı tespit edilmeye çalışıldı (Şekil 4.39).



Şekil 4.39. [Zn(L³)₂Br₂] kompleks bileşiğinin Far-IR spektrumu.

Şekil 4.39' da verilen ve [Zn(L³)₂Br₂] kompleks bileşiğine ait Far-IR spektrumunda 266 cm⁻¹' in ν (Zn-Br), 230 cm⁻¹' in ν (Zn-N), 432 ve 537 cm⁻¹' in de piridin halkasındaki ν (C-H) gerilmelerine ait olduğu belirlendi [39]. Buna göre kompleksin olduğu anlaşılmaktadır.

Sentezlenen kompleks bileşiğin bileşim karakterizasyonu için elementel analiz ve atomik absorpsiyon spektroskopisi de kullanıldı. Elementel analiz ile kompleks bileşikteki C, H ve N miktarı, atomik absorpsiyon ile Zn miktarı tayin edildi ve ölçüm sonuçları Çizelge 4.38' de verildi.

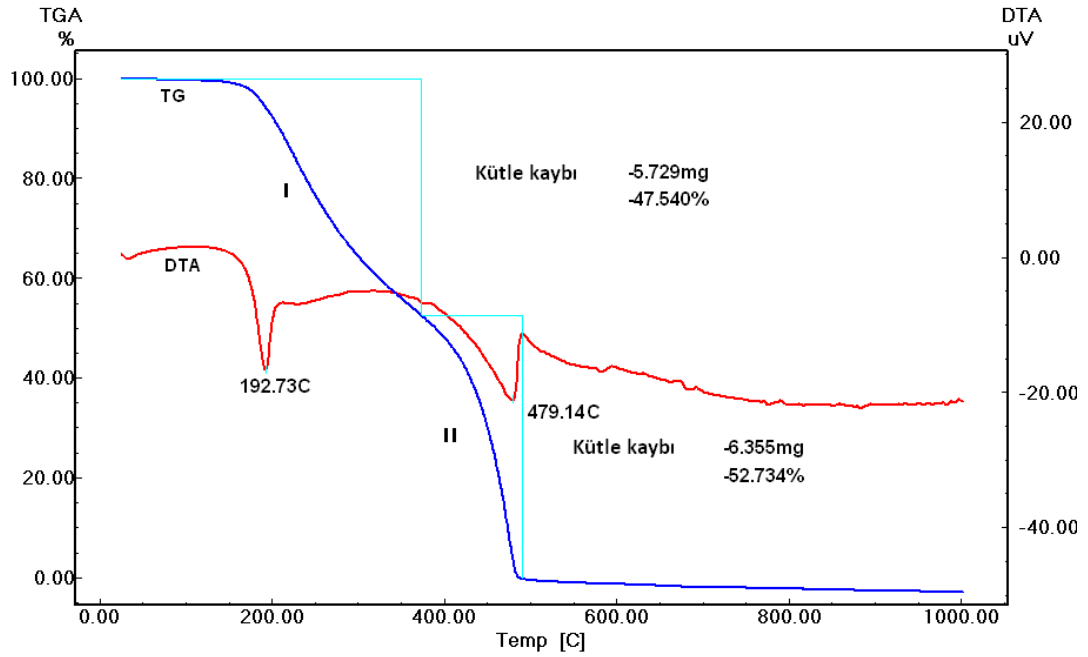
Çizelge 4.38. $[\text{Zn}(\text{L}^3)_2\text{Br}_2]$ kompleks bileşiğinin elementel analizi ve AAS ile metal tayini sonucu elde edilen veriler (T: teorik, hesaplanan; D: deneysel)

Bileşik	% C		% H		% N		% Zn (AAS)	
	T	D	T	D	T	D	T	D
$[\text{Zn}(\text{L}^3)_2\text{Br}_2]$ (w:439.494)	38.26	38.59	4.13	4.07	6.38	6.43	14.87	14.49

Çizelge 4.38 dikkate alındığında, kompleks bileşik için hesaplanan teorik değerler ile deneysel değerlerin birbirine çok yakın olduğu ve sentezlenen bileşiğin bileşiminin tahmin edildiği gibi $[\text{Zn}(\text{L}^3)_2\text{Br}_2]$ şeklinde olduğu doğrulanmaktadır.

4.2.6.2. DTA/TG çalışmaları

$[\text{Zn}(\text{L}^3)_2\text{Br}_2]$ bileşiğinin ısıl bozunma tepkimelerinin incelenmesi amacı ile DTA-TG cihazı kullanıldı, N_2 atmosferinde ve $10\text{ }^\circ\text{C/dk}$ ısıtma hızı ile ölçüm alındı ve ölçüm sonucu elde edilen DTA-TG eğrileri (Şekil 4.40) ve kütle kayıpları dikkate alınarak sıcaklığa bağlı bozunma tepkimeleri önerildi.



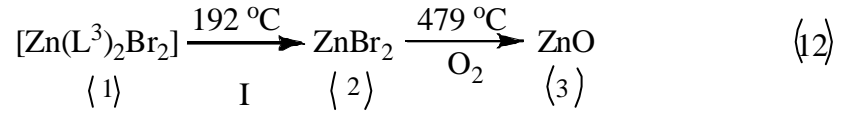
Şekil 4.40. $[\text{Zn}(\text{L}^3)_2\text{Br}_2]$ kompleks bileşiğine ait $10\text{ }^\circ\text{C/dk}$ sıcaklık artışı ile elde edilen DTA/TG eğrileri.

12 numaralı bozunma eşitliğine göre, $[\text{Zn}(\text{L}^3)_2\text{Br}_2]$ kompleks bileşiğine (1) ait DTA/TG grafiğinde (Şekil 4.40) 192 °C'de gözlenen endotermik bozunma ile yapıdan % 47.54 kadarlık bir kütle ayrıldığı ve bunun da 2 mol L^3 e karşılık geldiği (teorik:% 48.76) belirlenmiştir (Çizelge 4.38). Böylece başlangıç bileşiği tamamen ZnBr_2 bileşiğine (2) dönüşmüş olmaktadır. Bu bileşiğin ise 479 °C'de (ikinci endotermik pik) süblimleştiği sanılmaktadır. Diğer taraftan HT-XRD ölçümleri son ürünün ZnO olduğunu göstermektedir. Bu sonuç bize, ZnBr_2 bileşiğinin N_2 atmosferinde ısıtmaya devam edilmesi ile süblimleştiği fakat ısıtma işleminin açık atmosferde olması halinde ise ZnO bileşiğine dönüştüğünü göstermektedir.

Çizelge 4.39. $[\text{Zn}(\text{L}^3)_2\text{Br}_2]$ bileşiğinin DTA/TG verileri

Bozunma Basamağı	I
Sıcaklık Aralığı (°C)	125-336 (192)
Teorik Kütle Kaybı (%)	48.760
Deneysel Kütle Kaybı (%)	47.540

Deneysel ve hesaplanan kütle kayıpları dikkate alındığında bileşiğin ısıl bozunma mekanizması aşağıdaki gibi önerilmektedir.

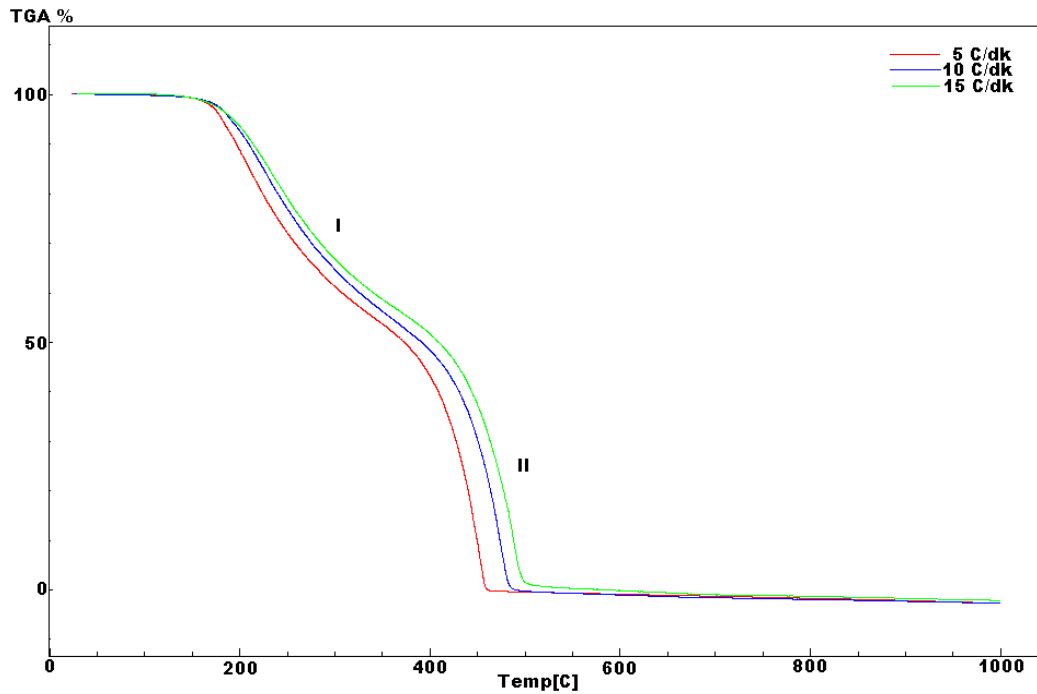


Yukarıda verilen tepkime denklemlerinde 3 numaralı son ürün açık atmosferde elde edilmektedir. $[\text{Zn}(\text{L}^3)_2\text{Br}_2]$ bileşiğinin L^3 ligantlarının tamamen bozunma ile yapıdan ayrılması ile oluşan 2 numaralı ara ürüne (ZnBr_2) ait difüz reflektans UV spektrumunda, $[\text{Zn}(\text{L}^1)_2\text{Br}_2]$ bileşiğinin L^1 ligantlarının tamamının bozularak ayrılması sonucu elde edilen ara ürüne (ZnBr_2) ait difüz reflektans UV spektrumuna (Ek 4.25) benzemektedir. 230 ve 350 nm aralığında gözlenen bandların ligant-metal yük transfer ($\text{N} \rightarrow \text{M}$) geçişlerine, 356 nm (28.090 cm^{-1}) ve 393 nm (25.445 cm^{-1})'de gözlenen bandların çarpık kare düzlem yapılarda gözlenen $^1\text{A}_{1g} \rightarrow ^1\text{E}_g$ geçişine ait olduğu ve 4'lü koordinasyonun hala korunduğu belirlenmiştir [44, 45].

Başlangıç bileşiğinin L^3 ligandlarının tamamının bozunma ile ayrıştıktan sonra geriye kalan ara ürünün ($ZnBr_2$) Far-IR spektrumunda (Ek 4.16) başlangıç bileşiğinde gözlenen $\nu(Zn-N)$ ve piridin halkasındaki $\nu(C-H)$ gerilimine ait bandlar ara ürüne ait spektrumda kaybolmuş, 203 ve 266 cm^{-1} 'de gözlenen $\nu(Zn-Br)$ gerilimine ait bandlar sırası ile 208 ve 268 cm^{-1} ' e kaymıştır. Ara ürüne ait Far-IR spektrumunda başlangıç bileşikte görülmeyen ve sonradan ortaya çıkan 285 cm^{-1} 'deki gerilme bandının $\nu(Zn-Br)$ köprü Br gerilimine ait olduğu belirlenmiştir [39, 46, 47].

4.2.6.3. Bozunma kinetiğinin incelenmesi

$[Zn(L^3)_2Br_2]$ bileşiği iki aşamada bozunmaktadır. Başlangıç bileşiğinin 5, 10 ve 15 $^{\circ}C/dk$ ısıtma hızında alınan TG eğrilerinden (Şekil 4.41) Ozawa yöntemi bozunma tepkimelerin kinetik parametreleri hesaplandı. TG verileri yardımı ile hesaplanan kinetik parametrelerin (aktivasyon enerjisi E_a , reaksiyon derecesi; n , frekans faktörü, k) değerleri Çizelge 4.40' da verildi.



Şekil 4.41. $[Zn(L^3)_2Br_2]$ bileşiğinin 5, 10 ve 15 $^{\circ}C/dk$ ısıtma hızları ile elde edilen TG eğrileri.

Şekil 4.41 dikkate alındığında kompleks bileşiğin bozunması iki aşamada gerçekleşmektedir ve her bir aşamada farklı E_a , n ve k değeri elde edilmiştir (Çizelge 4.40). I. basamak bozunma tepkimesi sonucu $[Zn(L^3)_2Br_2]$ kompleks bileşiği, $ZnBr_2$ bileşiğine bozunmaktadır. Bu ısıl bozunma tepkimesinin derecesi 1.6 olarak, aktivasyon enerjisi ise 112.88 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. II. bozunma basamağına ait tepkimenin derecesi 0.2 iken aktivasyon enerjisi 119.77 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 4.40. $[Zn(L^3)_2Br_2]$ bileşiğinin ısıl bozunmasına ait kinetik parametreler.

Aşamalar	Parametreler	Değer
I(125-336 °C)	E_a (kJ/mol)	112.88
	n	1.6
	k (dak ⁻¹)	1.377×10^{10}
II(336-492 °C)	E_a (kJ/mol)	119.77
	n	0.2
	k (dak ⁻¹)	5.827×10^7

Her iki bozunma basamağında belirlenen aktivasyon enerjileri dikkate alınarak başlangıç bileşiği ile onun bozunması sonucu oluşan ara ürünün termal kararlılığının birbirine yakın olduğu belirlenmiştir.

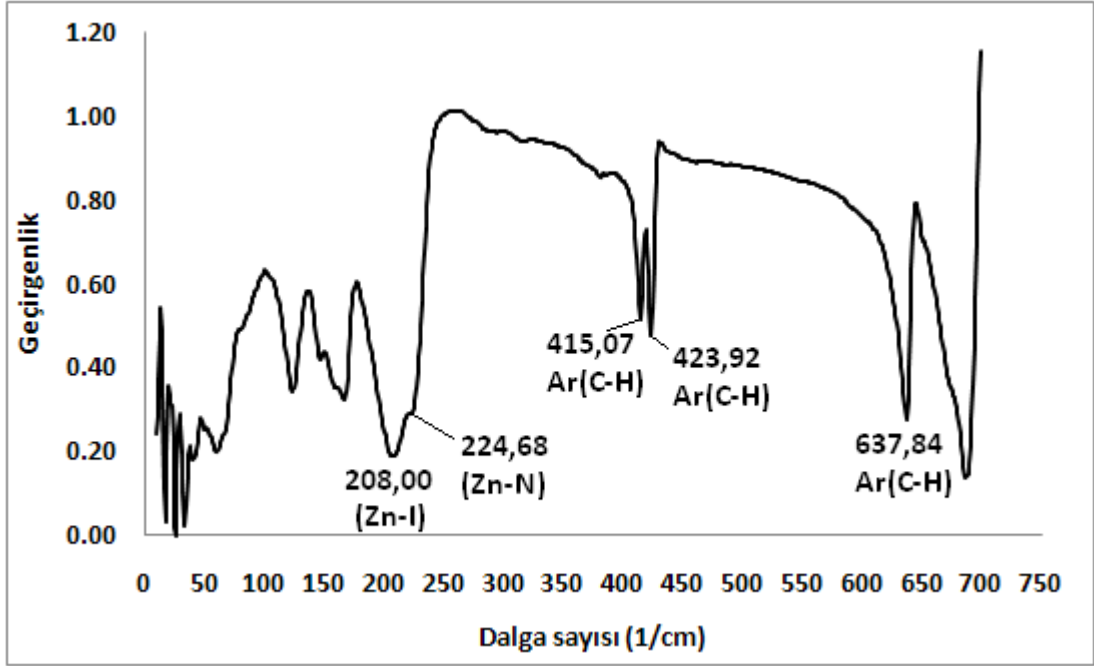
4.2.6.4. X-Ray kırınımı toz deseni çalışmaları

$[Zn(L^3)_2Br_2]$ kompleks bileşiğinin toz desenleri yüksek sıcaklık toz difraktometresi ile 25-600 °C arasında sıcaklık artırılarak her 20 °C'de ölçüldü. Yapılan bu ölçümlerde bileşiğin DTA/TG çalışmaları ile uyumlu sonuçlar elde edildi. Bileşiğin ısıl bozunumu ile 192 °C'den sonra ligandların tek basamakta yapıdan tamamen ayrıldığı ve geriye $ZnBr_2$ (PDF:01-075-1331) fazının kaldığı bunun da 479 °C sıcaklığında ZnO 'e dönüştüğü (PDF:21-1486) yüksek sıcaklık XRD ölçümleri ile belirlendi. $ZnBr_2$ fazının indislenen toz deseni ile elde edilen kristal parametreleri: Kristal sistemi: Tetragonal, Uzay grubu: $I_{41/acd}$, a (Å): 11.3890, b (Å): 11.3890, c (Å): 21.7730, Alpha (°): 90.0000, Beta (°):90.0000, Gamma (°): 90.0000, Yoğunluk: 4.21, Hücre hacmi (10^6 pm³): 2824.16; Z: 32.00

4.2.7. [Zn(L¹)₂I₂] Bileşiği

4.2.7.1. [Zn(L¹)₂I₂] bileşiğinin yapı tanımlama alışmaları

Sentezlenen [Zn(L¹)₂I₂] bileşiğinin 10-800 cm⁻¹ aralığında Far-IR spektrumu alınarak metal-halojenür ve metal-azot bağ titreşiminin varlığı tespit edilmeye çalışıldı (şekil 4.42).



şekil 4.42. [Zn(L¹)₂I₂] kompleks bileşiğinin Far-IR spektrumu.

şekil 4.42' de verilen ve [Zn(L¹)₂I₂] kompleks bileşiğine ait Far-IR spektrumunda 208 cm⁻¹, in $\nu(\text{Zn-I})$, 224 cm⁻¹ in $\nu(\text{Zn-N})$, 415, 423 ve 637 cm⁻¹, in de piridin halkasındaki $\nu(\text{C-H})$ gerilmelerine ait olduğu belirlendi [39]. Buna göre kompleksin oluştuğu anlaşılmaktadır.

Sentezlenen kompleks bileşiğin bileşim karakterizasyonu için elementel analiz ve atomik absorpsiyon spektroskopisi de kullanıldı. Elementel analiz ile kompleks bileşikteki C, H ve N miktarı, atomik absorpsiyon ile Zn miktarı tayin edildi ve ölçüm sonuçları izelge 4.41' de verildi.

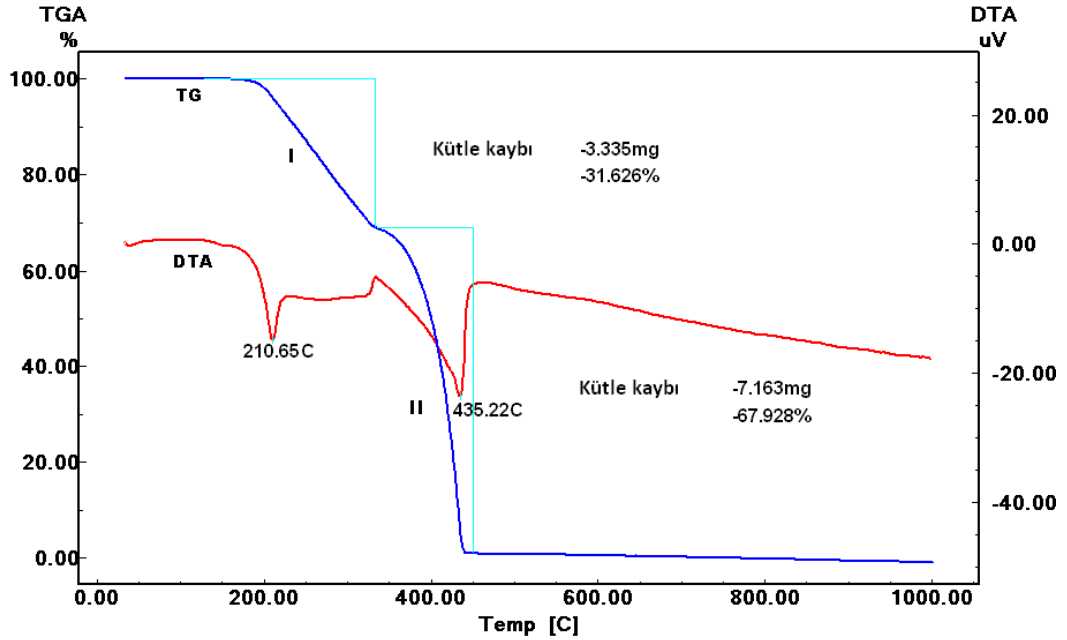
Çizelge 4.41. $[\text{Zn}(\text{py})_2\text{I}_2]$ kompleks bileşiğinin elementel analizi ve AAS ile metal tayini sonucu elde edilen veriler (T: teorik, hesaplanan; D: deneysel)

Bileşik	% C		% H		% N		% Zn (AAS)	
	T	D	T	D	T	D	T	D
$[\text{Zn}(\text{L}^1)_2\text{I}_2]$	25.16	25.28	2.111	2.14	5.869	5.88	13.693	13.621

Çizelge 4.41 dikkate alındığında, kompleks bileşik için hesaplanan teorik değerler ile deneysel değerlerin birbirine çok yakın olduğu ve sentezlenen bileşiğin bileşiminin tahmin edildiği gibi $[\text{Zn}(\text{L}^1)_2\text{I}_2]$ şeklinde olduğu doğrulanmaktadır.

4.2.7.2. DTA/TG çalışmaları

$[\text{Zn}(\text{py})_2\text{I}_2]$ bileşiğinin ısıl bozunma tepkimelerinin incelenmesi amacı ile DTA-TG cihazı kullanıldı, N_2 atmosferinde ve $10\text{ }^\circ\text{C/dk}$ ısıtma hızı ile ölçüm alındı ve ölçüm sonucu elde edilen DTA-TG eğrileri (Şekil 4.43) ve kütle kayıpları dikkate alınarak sıcaklığa bağlı bozunma tepkimeleri önerildi.



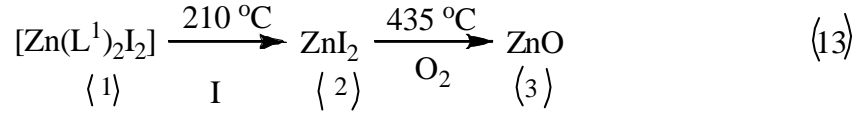
Şekil 4.43. $[\text{Zn}(\text{L}^1)_2\text{I}_2]$ kompleks bileşiğine ait $10\text{ }^\circ\text{C/dk}$ sıcaklık artışı ile elde edilen DTA/TG eğrileri.

13 numaralı bozunma eşitliğine göre, $[\text{Zn}(\text{L}^1)_2\text{I}_2]$ kompleks bileşiğine (1) ait DTA/TG eğrilerinde (Şekil4.43) 210 °C’de gözlenen endotermik bozunma ile yapıdan % 31.626 kadarlık bir kütlelenin ayrıldığı ve bunun da 2 mol L^1 e karşılık geldiği (teorik:% 33.139) belirlenmiştir (Çizelge 4.42). Böylece başlangıç bileşiği tamamen ZnI_2 bileşiğine (2) dönüşmüş olmaktadır. Bu bileşiğin ise 435 °C’de (ikinci şiddetli endotermik pik) süblimleştiği sanılmaktadır. Diğer taraftan HT-XRD ölçümleri son ürünün ZnO olduğunu göstermektedir. Bu sonuç bize, ZnI_2 bileşiğinin N_2 atmosferinde ısıtılmaya devam edilmesi ile süblimleştiğini fakat ısıtma işleminin açık atmosferde olması halinde ise ZnO bileşiğine dönüştüğünü göstermektedir.

Çizelge 4.42. $[\text{Zn}(\text{L}^1)_2\text{I}_2]$ bileşiğinin DTA/TG verileri

Bozunma Basamağı	I
Sıcaklık Aralığı (°C)	149-330 (210)
Teorik Kütle Kaybı (%)	33.139
Deneysel Kütle Kaybı (%)	32.679

Deneysel ve hesaplanan kütle kayıpları dikkate alındığında bileşiğin ısıl bozunma tepkimelerinin aşağıdaki gibi olduğu önerilmektedir.

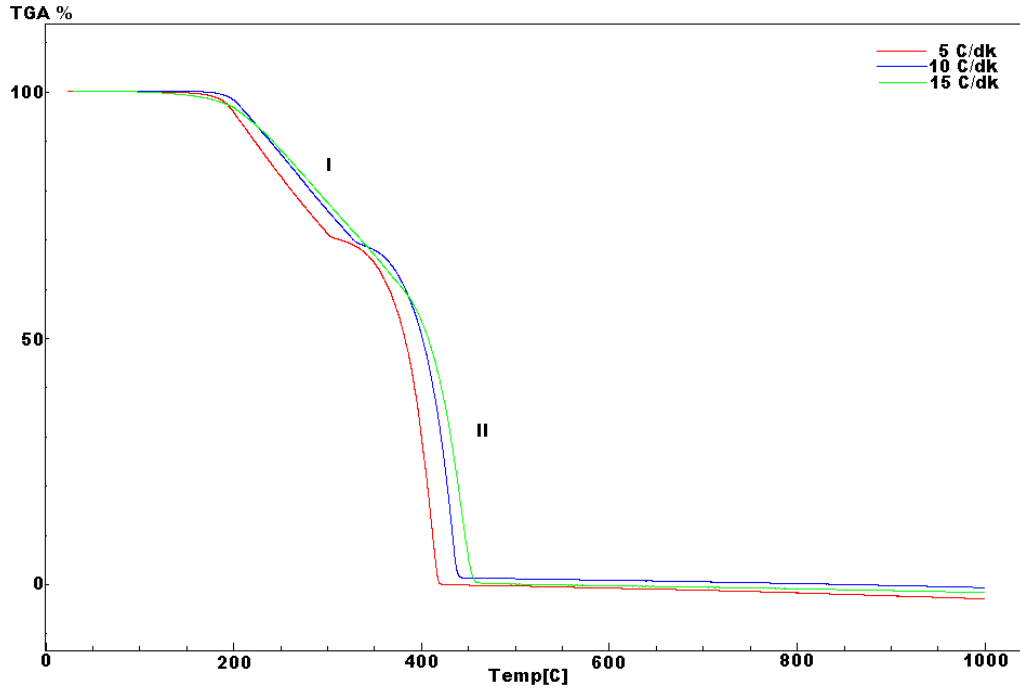


Yukarıda verilen bozunmaya ait tepkime denklemlerinde 3 numaralı son ürün açık atmosferde oluşmaktadır. $[\text{Zn}(\text{L}^1)_2\text{I}_2]$ bileşiğinin L^1 ligantlarının tamamen bozunma ile yapıdan ayrılması ile oluşan 2 numaralı ara ürüne ait difüz reflektans UV spektrumunda (Ek 4.15), 230 ve 350 nm aralığında gözlenen bandların ligant-metal yük transfer ($\text{N} \rightarrow \text{M}$) geçişlerine ait olduğu belirlenmiştir. 356 nm (28.090 cm^{-1}) ve 468 nm (21.368 cm^{-1})’ de gözlenen ${}^1\text{A}_{1g} \rightarrow {}^1\text{E}_g$ geçişleri ile yapının çarpık kare düzlem olduğu ve 4’lü koordinasyonun hala korunduğu belirlenmiştir [44, 45]. Başlangıç bileşiğinin L^1 ligantlarının tamamen bozunma ile ayrıldıktan sonra geriye kalan ara ürünün (ZnI_2) Far-IR spektrumunda (Ek 4.17), başlangıç bileşiğinde gözlenen $\nu(\text{Zn-N})$ ve piridin halkasındaki $\nu(\text{C-H})$ gerilimine ait bandlar ara ürüne ait spektrumda kaybolmuş, 208 cm^{-1} ’de gözlenen $\nu(\text{Zn-I})$ gerilimine ait band ara üründe

223,70 cm^{-1} e kaymıştır. Ara ürüne ait Far-IR spektrumunda başlangıç bileşiğinde görülmeyen ve sonradan ortaya çıkan 187 ve 266 cm^{-1} 'deki iki bandın köprü I-Zn-I bağına ait olduğu belirlenmiştir [39, 46, 47].

4.2.7.3. Bozunma kinetiğinin incelenmesi

[Zn(L¹)₂I₂] bileşiği iki basamakta bozunmaktadır. Başlangıç bileşiğinin 5, 10 ve 15 °C/dk ısıtma hızında alınan TG eğrilerinden (Şekil 4.44) ile I. ve II. bozunma aşamalarına ait tepkimelerin kinetik parametreleri Ozawa yöntemi hesaplandı. TG verileri yardımı ile hesaplanan kinetik parametrelerin (aktivasyon enerjisi *E_a*, reaksiyon derecesi; *n*, frekans faktörü, *k*) değerleri Çizelge 4.43' de verildi.



Şekil 4.44. [Zn(L¹)₂I₂] bileşiğinin 5, 10 ve 15 °C/dk ısıtma hızları ile elde edilen TG eğrileri.

Şekil 4.44 dikkate alındığında kompleks bileşiğin bozunması iki aşamada gerçekleşmektedir ve her bir aşamada farklı *E_a*, *n* ve *k* değeri elde edilmiştir (Çizelge 4.43). I. basamak bozunma tepkimesi sonucu [Zn(L¹)₂I₂] kompleks bileşiği, ZnI₂ bileşiğine bozunmaktadır. Bu bozunma tepkimesinin derecesi 1.4 olarak, aktivasyon

enerjisi ise 90.57 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. II. bozunma basamağı tepkimesinin derecesi 0.2 iken aktivasyon enerjisi 137.48 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 4.43. $[Zn(L^1)_2I_2]$ bileşiğinin ısıl bozunmasına ait kinetik parametreler.

Aşamalar	Parametreler	Değer
I	E_a (kJ/mol)	90.57
	n	1.4
	k (dak ⁻¹)	8.326×10^7
II	E_a (kJ/mol)	137.48
	n	0.2
	k (dak ⁻¹)	5.99×10^9

Her iki bozunma basamağında belirlenen aktivasyon enerjileri dikkate alınarak başlangıç bileşiğinin bozunması sonucu oluşan ara ürünün termal kararlılığının başlangıç bileşiğinden daha fazla olduğu belirlenmiştir.

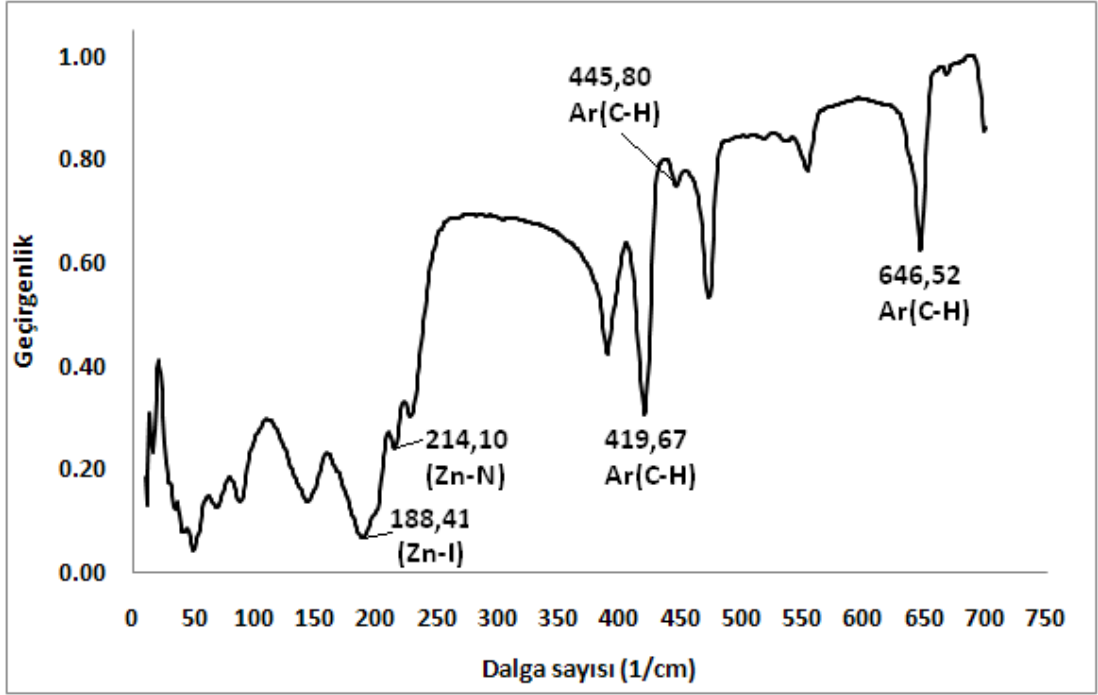
4.2.7.4. X-Ray kırınımı toz deseni çalışmaları

$[Zn(L^1)_2I_2]$ kompleks bileşiğinin toz desenleri yüksek sıcaklık toz difraktometresi ile 25-600 °C arasında sıcaklık artırılarak her 20 °C'de ölçüldü. (Ek 4.35). Yapılan bu ölçümlerde bileşiğin DTA/TG çalışmaları ile uyumlu sonuçlar elde edildi. Bileşiğin ısıl bozunumu ile 210 °C'den sonra L^1 ligandlarının tamamen tek basamakta yapıdan ayrıldığı ve geriye ZnI_2 (PDF: 01-070-1224) fazının kaldığı bununda 435 °C sıcaklığında ZnO 'e dönüştüğü (PDF:21-1486) yüksek sıcaklık XRD ölçümleri ile belirlendi. ZnI_2 fazının indislenen toz deseni ile elde edilen kristal parametreleri: Kristal sistemi: Tetragonal; Uzay grubu: $I_{41/acd}$; Uzay grubu sayısı: 142; a (Å): 12.2840; b (Å): 12.2840; c (Å): 23.5820; Alpha (°): 90.0000; Beta (°):90.0000; Gamma (°): 90.0000; Yoğunluk: 4.76; Hücre hacmi (10^6 pm³): 3558.45; Z: 32.00.

4.2.8. [Zn(L²)₂I₂] Bileşiği

4.2.8.1. Yapısal tanımlama çalışmaları

Sentezlenen [Zn(L²)₂I₂] bileşiğinin 10-800 cm⁻¹ aralığında Far-IR spektrumu alınarak metal-halojenür ve metal-azot bağ titreşiminin varlığı tespit edilmeye çalışıldı (Şekil 4.45).



Şekil 4.45. [Zn(L²)₂I₂] kompleks bileşiğinin Far-IR spektrumu.

Şekil 4.45' de verilen ve [Zn(L²)₂I₂] kompleks bileşiğine ait Far-IR spektrumunda 214 cm⁻¹' in ν (Zn-N), 188 cm⁻¹' in ν (Zn-I), 419, 445 ve 646 cm⁻¹' in de piridin halkasındaki ν (C-H) gerilmelerine ait olduğu belirlenmiştir [39]. Buna göre kompleksin olduğu anlaşılmaktadır.

Sentezlenen kompleks bileşiğin bileşim karakterizasyonu için elementel analiz ve atomik absorpsiyon spektroskopisi de kullanıldı. Elementel analiz ile kompleks bileşikteki C, H ve N miktarı, atomik absorpsiyon ile Zn miktarı tayin edildi ve ölçüm sonuçları Çizelge 4.44' de verildi.

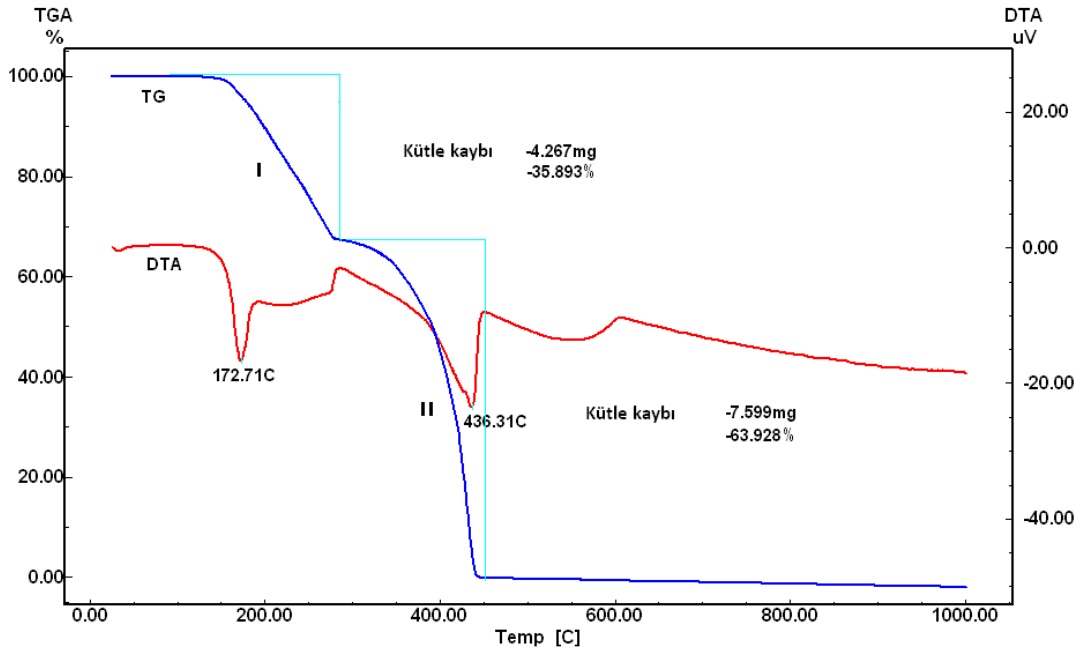
Çizelge 4.44. $[\text{Zn}(\text{L}^2)_2\text{I}_2]$ kompleks bileşiğinin elementel analizi ve AAS ile metal tayini sonucu elde edilen veriler (T: teorik, hesaplanan; D: deneysel)

Bileşik	% C		% H		% N		% Zn (AAS)	
	T	D	T	D	T	D	T	D
$[\text{Zn}(\text{L}^2)_2\text{I}_2]$	28.52	27.46	2.79	2.69	5.54	5.34	12.93	12.29

Çizelge 4.44 dikkate alındığında, kompleks bileşik için hesaplanan teorik değerler ile deneysel değerlerin birbirine çok yakın olduğu ve sentezlenen bileşiğin bileşiminin tahmin edildiği gibi $[\text{Zn}(\text{L}^2)_2\text{I}_2]$ şeklinde olduğu doğrulanmaktadır.

4.2.8.2. DTA/TG çalışmaları

$[\text{Zn}(\text{L}^2)_2\text{I}_2]$ bileşiğinin ısıl bozunma tepkimelerinin incelenmesi amacı ile DTA-TG cihazı kullanıldı, N_2 atmosferinde ve $10\text{ }^\circ\text{C/dk}$ ısıtma hızı ile ölçüm alındı ve ölçüm sonucu elde edilen DTA-TG eğrileri (Şekil 4.46) ve kütle kayıpları dikkate alınarak sıcaklığa bağlı bozunma tepkimeleri önerildi.



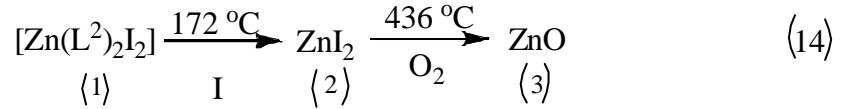
Şekil 4.46. $[\text{Zn}(\text{L}^2)_2\text{I}_2]$ kompleks bileşiğine ait $10\text{ }^\circ\text{C/dk}$ sıcaklık artışı ile elde edilen DTA/TG eğrileri.

14 numaralı bozunma eşitliğine göre, $[\text{Zn}(\text{L}^2)_2\text{I}_2]$ kompleks bileşiğine ait DTA/TG eğrilerinde (Şekil 4.46). 172 °C’de gözlenen endotermik bozunma ile yapıdan %35.89 kadarlık bir kütle ayrıldığı ve bunun da 2 mol L^2 ’ye karşılık geldiği (teorik:% 36.852) belirlenmiştir (Çizelge 4.45). Böylece başlangıç bileşiği tamamen ZnI_2 bileşiğine (2) dönüşmüş olmaktadır. Bu bileşiğin ise 436 °C’de (ikinci şiddetli endotermik pik) süblimleştiği sanılmaktadır. Diğer taraftan HT-XRD ölçümleri son ürünün ZnO olduğunu göstermektedir. Bu sonuç bize, ZnI_2 bileşiğinin N_2 atmosferinde ısıtmaya devam edilmesi ile süblimleştiğini fakat ısıtma işleminin açık atmosferde olması halinde ise ZnO bileşiğine dönüştüğünü göstermektedir.

Çizelge 4.45. $[\text{Zn}(\text{L}^2)_2\text{I}_2]$ bileşiğinin DTA/TG verileri

Bozunma Basamağı	I
Sıcaklık Aralığı (°C)	126-284 (172)
Teorik Kütle Kaybı (%)	36.852
Deneysel Kütle Kaybı (%)	35.893

Deneysel ve hesaplanan kütle kayıpları dikkate alındığında bileşiğin ısıl bozunma tepkimelerinin aşağıdaki gibi olduğu önerilmiştir.

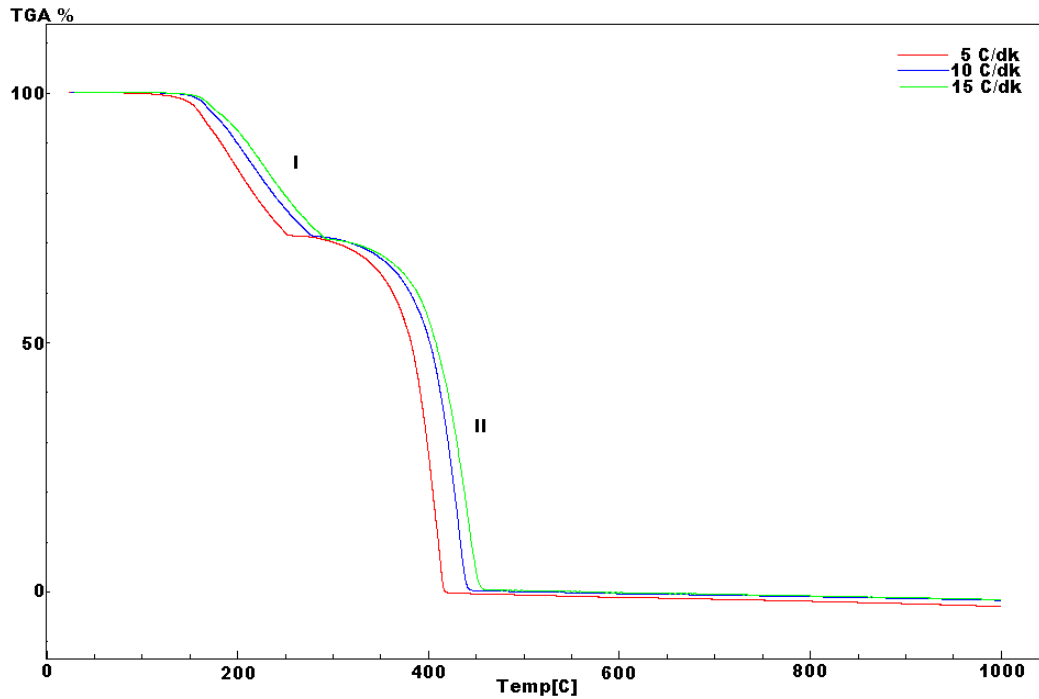


Yukarıda verilen bozunmaya ait tepkimelerde 3 numaralı son ürün açık hava atmosferinde elde edilmiştir. $[\text{Zn}(\text{L}^2)_2\text{I}_2]$ bileşiğinin L^2 ligantlarının tamamen bozunma ile yapıdan ayrılması ile oluşan 2 numaralı ara ürüne (ZnI_2) ait difüz reflektans UV spektrumu, $[\text{Zn}(\text{L}^1)_2\text{I}_2]$ bileşiğinin L^1 ligantlarının bozularak ayrılması sonucu elde edilen ara ürüne (ZnI_2) ait difüz reflektans UV spektrumuna (Ek 4.26) benzemektedir. 230 ve 350 nm aralığında gözlenen bandların ligant-metal yük transfer ($\text{N} \rightarrow \text{M}$) geçişlerine karşılık geldiği belirlenmiştir. 356 nm (28.090 cm^{-1}) ve 465 nm (21.368 cm^{-1})’de gözlenen bandların ise çarpık kare düzlem yapılarda gözlenen $^1\text{A}_{1g} \rightarrow ^1\text{E}_g$ geçişlerine karşılık geldiği ve 4’lü koordinasyonun hala korunduğu belirlenmiştir [44, 45]. Başlangıç bileşiğinin L^2 ligantlarının tamamen

bozunma ile ayrıştıktan sonra geriye kalan ara ürünün (ZnI_2) Far-IR spektrumunda (Ek 4.18), başlangıç bileşiğinde gözlenen $\nu(Zn-N)$ ve piridin halkasındaki $\nu(C-H)$ gerilimine ait bandlar ara ürüne ait spektrumda kaybolmuş, 214 cm^{-1} 'de gözlenen $\nu(Zn-I)$ gerilimine ait band ara üründe 216 cm^{-1} ' e kaymıştır. Ara ürüne ait Far-IR spektrumunda başlangıç bileşikte görülmeyen ve sonradan ortaya çıkan 186 ve 258 cm^{-1} ' deki iki bandın köprü I-Zn-I bağına ait olduğu belirlenmiştir [39, 46, 47].

4.2.8.3. Bozunma kinetiğinin incelenmesi

$[Zn(L^2)_2I_2]$ bileşiği iki aşamada bozunmaktadır. Başlangıç bileşiğinin 5 , 10 ve $15\text{ }^\circ\text{C/dk}$ ısıtma hızında ısıtılması ile elde edilen TG eğrilerinden (Şekil 4.47) I. ve II. bozunma aşamalarına ait tepkimelerin kinetik parametreleri Ozawa yöntemi ile hesaplandı. TG verileri yardımı ile hesaplanan kinetik parametrelerin (aktivasyon enerjisi E_a , reaksiyon derecesi; n , frekans faktörü, k) değerleri Çizelge 4.46' da verildi.



Şekil 4.47. $[Zn(L^2)_2I_2]$ bileşiğinin 5 , 10 ve $15\text{ }^\circ\text{C/dk}$ ısıtma hızlarında elde edilen TG eğrileri.

Şekil 4.47 dikkate alındığında kompleks bileşiğin bozunması iki aşamada gerçekleşmektedir ve her bir aşamada farklı E_a , n ve k değeri elde edilmiştir (Çizelge 4.46). I. basamak bozunma tepkimesi sonucu $[Zn(L^2)_2I_2]$ kompleks bileşiği, ZnI_2 bileşiğine bozunmaktadır ve bu bozunma tepkimesinin derecesi 1.0 olarak, aktivasyon enerjisi ise 71.76 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. II. basamak bozunma tepkimesinin derecesi 0.2 iken aktivasyon enerjisi 137.07 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 4.46. $[Zn(L^2)_2I_2]$ bileşiğinin ısıl bozunmasına ait kinetik parametreler.

Aşamalar	Parametreler	Değer
I(126-284 °C)	E_a (kJ/mol)	71.76
	n	1.0
	k (dak ⁻¹)	1.429×10^7
II(290-452 °C)	E_a (kJ/mol)	137.07
	n	0.2
	k (dak ⁻¹)	2.027×10^9

Her iki bozunma basamağı için belirlenen aktivasyon enerjileri göz önüne alınarak başlangıç bileşiğinin bozunması sonucu oluşan ara ürünün termal kararlılığının başlangıç bileşiğinden daha fazla olduğu belirlenmiştir.

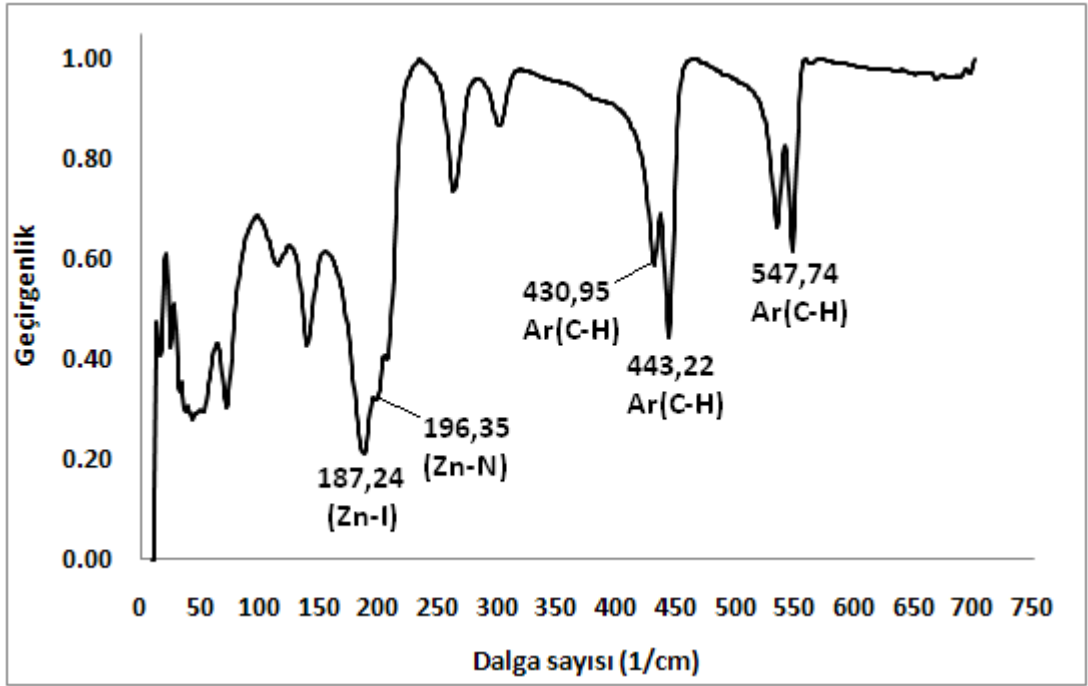
4.2.8.4. X-Ray kırınımı toz deseni çalışmaları

$[Zn(L^2)_2I_2]$ kompleks bileşiğinin toz desenleri yüksek sıcaklık toz difraktometresi ile 25-600 °C arasında sıcaklık artırılarak her 20 °C'de ölçüldü. Yapılan bu ölçümlerde bileşiğin DTA/TG çalışmaları ile uyumlu sonuçlar elde edilmiştir. Bileşiğin ısıl bozunumu ile 173 °C'den sonra L^2 ligandlarının tamamen tek basamakta yapıdan ayrıldığı ve geriye ZnI_2 (PDF: 01-070-1224) fazının kaldığı bununda 435 °C sıcaklığında ZnO 'e dönüştüğü (PDF:21-1486) yüksek sıcaklık XRD ölçümleri ile belirlendi. ZnI_2 fazının indislenen toz deseni ile elde edilen kristal parametreleri: Kristal sistemi: Tetragonal; Uzay grubu: $I_{41/acd}$; Uzay grubu sayısı: 142; a (Å): 12.2840; b (Å): 12.2840; c (Å): 23.5820; Alpha (°): 90.0000; Beta (°):90.0000; Gamma (°): 90.0000; Yoğunluk: 4.76; Hücre hacmi (10^6 pm³): 3558.45; Z: 32.00.

4.2.9. [Zn(L³)₂I₂] Bileşiği

4.2.8.1. Yapısal tanımlama çalışmaları

Sentezlenen [Zn(L³)₂I₂] bileşiğinin 10-800 cm⁻¹ aralığında Far-IR spektrumu alınarak metal-halojenür ve metal-azot bağ titreşiminin varlığı tespit edilmeye çalışıldı (Şekil 4.48).



Şekil 4.48. [Zn(L³)₂I₂] kompleks bileşiğinin Far-IR spektrumu.

Şekil 4.48' de verilen ve [Zn(L³)₂I₂] kompleks bileşiğine ait Far-IR spektrumunda 187 cm⁻¹ in $\nu(\text{Zn-I})$, 196 cm⁻¹ in $\nu(\text{Zn-N})$, 430, 443 ve 547 cm⁻¹ in de piridin halkasındaki $\nu(\text{C-H})$ gerilmelerine ait olduğu belirlenmiştir [39]. Buna göre kompleksin oluğu anlaşılmalıdır.

Sentezlenen kompleks bileşiğin bileşim karakterizasyonu için elementel analiz ve atomik absorpsiyon spektroskopisi de kullanıldı. Elementel analiz ile kompleks bileşikteki C, H ve N miktarı, atomik absorpsiyon ile Zn miktarı tayin edildi ve ölçüm sonuçları Çizelge 4.47' de verildi.

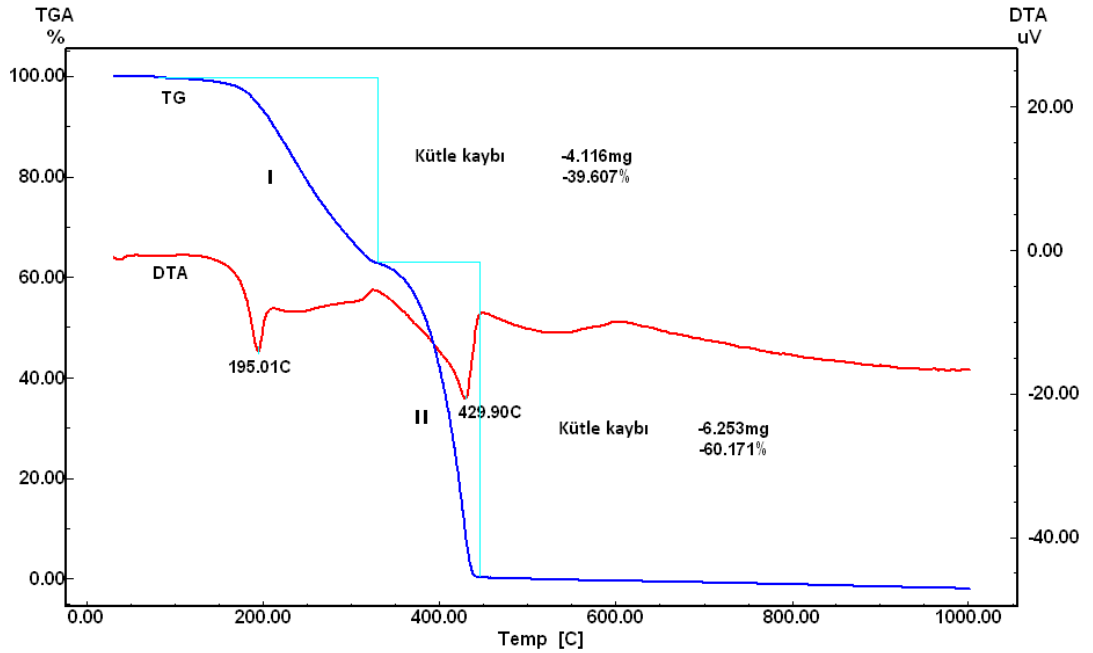
Çizelge 4.47. $[\text{Zn}(\text{L}^3)_2\text{I}_2]$ kompleks bileşiğinin elementel analizi ve AAS ile metal tayini sonucu elde edilen veriler (T: teorik, hesaplanan; D: deneysel)

Bileşik	% C		% H		% N		% Zn (AAS)	
	T	D	T	D	T	D	T	D
$[\text{Zn}(\text{L}^3)_2\text{I}_2]$	31.52	31.53	3.40	3.38	5.25	5.20	12.25	12.00

Çizelge 4.47 dikkate alındığında, kompleks bileşik için hesaplanan teorik değerler ile deneysel değerlerin birbirine çok yakın olduğu ve sentezlenen bileşiğin bileşiminin tahmin edildiği gibi $[\text{Zn}(\text{L}^3)_2\text{I}_2]$ şeklinde olduğu doğrulanmaktadır.

4.2.9.2. DTA/TG çalışmaları

$[\text{Zn}(\text{L}^3)_2\text{I}_2]$ bileşiğinin ısıl bozunma tepkimelerinin incelenmesi amacı ile DTA-TG cihazı kullanıldı, N_2 atmosferinde ve $10\text{ }^\circ\text{C/dk}$ ısıtma hızı ile ölçüm alındı ve ölçüm sonucu elde edilen DTA-TG eğrileri (Şekil 4.49) ve kütle kayıpları dikkate alınarak sıcaklığa bağlı bozunma tepkimeleri önerildi.



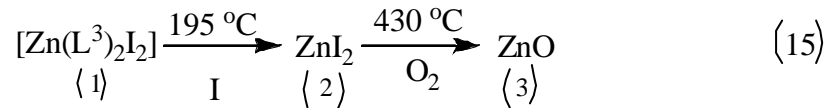
Şekil 4.49. $[\text{Zn}(\text{L}^3)_2\text{I}_2]$ kompleks bileşiğine ait $10\text{ }^\circ\text{C/dk}$ sıcaklık artışı ile elde edilen DTA/TG eğrileri

[Zn(L³)₂I₂] kompleks bileşiğine ait DTA/TG eğrilerinde (Şekil4.49) 195 °C’ de gözlenen endotermik bozunma ile yapıdan % 39.607 kadarlık bir kütlenin ayrıldığı ve bunun da 2 mol L³, e karşılık geldiği (teorik: % 40.169) belirlenmiştir (Çizelge 4.48). Böylece başlangıç bileşiği tamamen ZnI₂ bileşiğine (2) dönüşmüş olmaktadır. Bu bileşiğin ise 430 °C’de (ikinci şiddetli endotermik pik) süblimleştiği sanılmaktadır. Diğer taraftan HT-XRD ölçümleri son ürünün ZnO olduğunu göstermektedir. Bu sonuç bize, ZnI₂ bileşiğinin N₂ atmosferinde ısıtılmaya devam edilmesi ile süblimleştiğini fakat ısıtma işleminin açık atmosferde olması halinde ise ZnO bileşiğine dönüştüğünü göstermektedir.

Çizelge 4.48. [Zn(L³)₂I₂] bileşiğinin DTA/TG verileri

Bozunma Basamağı	I
Sıcaklık Aralığı (°C)	122-323(195)
Teorik Kütle Kaybı (%)	40.169
Deneysel Kütle Kaybı (%)	39.607

Deneysel ve hesaplanan kütle kayıpları dikkate alındığında bileşiğin ısıl bozunma tepkimelerinin aşağıdaki gibi olduğu önerilmiştir.

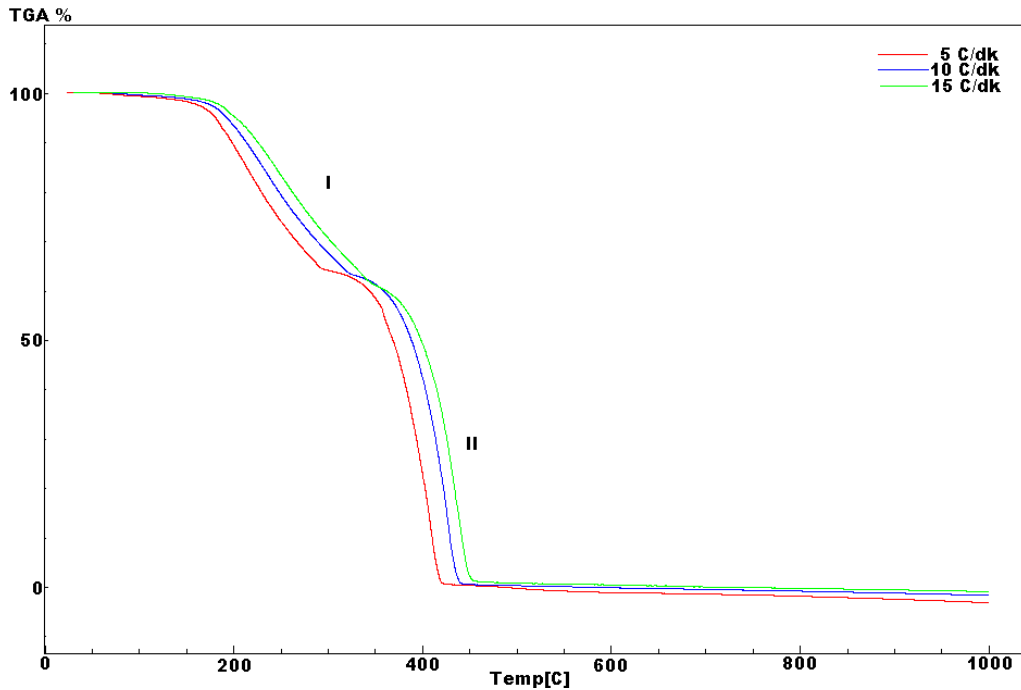


Yukarıda verilen bozunmaya ait tepkime denklemlerinde 3 numaralı son ürün açık atmosferde elde edilmiştir. Zn(L³)₂I₂] bileşiğinin L³ ligantlarının tamamen bozunma ile yapıdan ayrılması ile oluşan 2 numaralı ara ürüne (ZnI₂) ait difüz reflektans UV spektrumu, [Zn(L¹)₂I₂] bileşiğinin L¹ ligantlarının bozunarak ayrılması sonucu elde edilen ara ürüne ait (ZnI₂) difüz reflektans UV spektrumuna (Ek 4.26) benzemektedir. 230 ve 350 nm aralığında gözlenen bandların ligant-metal yük transfer (N→M) geçişlerine karşılık geldiği belirlenmiştir. 366 nm (27.322 cm⁻¹) ve 458 nm (21.834 cm⁻¹)’de gözlenen bandların ise çarpık kare düzlem yapılarında gözlenen ¹A_{1g} → ¹E_g geçişlerine karşılık geldiği ve 4’lü koordinasyonun hala korunduğu belirlenmiştir [44, 45]. [Zn(L³)₂I₂] bileşiğinin L³ ligandlarının tamamının

bozunma ile ayrıştıktan sonra geriye kalan ara ürünün (ZnI_2) Far-IR spektrumunda (Ek 4.19), başlangıç bileşiğinde gözlenen $\nu(Zn-N)$ ve piridin halkasındaki $\nu(C-H)$ gerilimine ait bandlar ara ürüne ait spektrumda kaybolmuş, 196 cm^{-1} 'de gözlenen $\nu(Zn-I)$ gerilimine ait band ara üründe 193 cm^{-1} ' e kaymıştır. Ara ürüne ait Far-IR spektrumunda başlangıç bileşikte görülmeyen ve sonradan ortaya çıkan 221 ve 266 cm^{-1} 'deki iki bandın köprü I-Zn-I bağına ait olduğu belirlenmiştir [39, 46, 47].

4.2.9.3. Bozunma kinetiğinin incelenmesi

$[Zn(L^3)_2I_2]$ bileşiği iki basamakta bozunmaktadır. Başlangıç bileşiğinin 5 , 10 ve $15\text{ }^\circ\text{C/dk}$ ısıtma hızında ısıtılması ile elde edilen TG eğrilerinden (Şekil 4.50) I. ve II. basamak bozunma tepkimelerinin kinetik parametreleri Ozawa yöntemi ile hesaplandı. TG verileri yardımı ile hesaplanan kinetik parametrelerin (aktivasyon enerjisi E_a , reaksiyon derecesi; n , frekans faktörü, k) değerleri Çizelge 4.49' da verildi.



Şekil 4.50. $[Zn(L^3)_2I_2]$ bileşiğinin 5 , 10 ve $15\text{ }^\circ\text{C/dk}$ ısıtma hızı ile elde edilen TG eğrileri.

Şekil 4.50 dikkate alındığında kompleks bileşiğin bozunması iki aşamada gerçekleşmektedir ve her bir aşamada farklı E_a , n ve k değeri elde edilmiştir (Çizelge 4.49). I. basamak bozunma tepkimesi sonucu $[Zn(L^3)_2I_2]$ kompleks bileşiği, ZnI_2 bileşiğine bozunmaktadır. Bu bozunma tepkimesinin derecesi 1.0 olarak, aktivasyon enerjisi ise 77.33 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. II bozunma basamağına ait tepkimenin derecesi 0.2 iken aktivasyon enerjisi 137.63 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 4.49. $[Zn(L^3)_2I_2]$ bileşiğinin ısıl bozunmasına ait kinetik parametreler.

Aşamalar	Parametreler	Değer
I(122-323 °C)	E_a (kJ/mol)	77.33
	n	1.0
	k (dak ⁻¹)	5.150×10^6
II(325-449 °C)	E_a (kJ/mol)	137.63
	n	0.2
	k (dak ⁻¹)	3.016×10^9

Her iki bozunma basamağı için belirlenen aktivasyon enerjileri göz önüne alınarak başlangıç bileşiğinin bozunması sonucu oluşan ara ürünün termal kararlılığının başlangıç bileşiğinden daha fazla olduğu belirlenmiştir.

4.2.9.4. X-Ray kırınımı toz deseni çalışmaları

$[Zn(L^3)_2I_2]$ kompleks bileşiğinin toz desenleri yüksek sıcaklık toz difraktometresi ile 25-600 °C arasında sıcaklık artırılarak her 20 °C'de ölçüldü. Yapılan bu ölçümlerde bileşiğin DTA/TG çalışmaları ile uyumlu sonuçlar elde edilmiştir. Bileşiğin ısıl bozunumu ile 195 °C'den sonra L^3 ligandlarının tamamen tek basamakta yapıdan ayrıldığı ve geriye ZnI_2 (PDF: 01-070-1224) fazının kaldığı bununda 430 °C sıcaklığında ZnO 'e dönüştüğü (PDF:21-1486) yüksek sıcaklık XRD ölçümleri ile belirlendi. ZnI_2 fazının indislenen toz deseni ile elde edilen kristal parametreleri: Kristal sistemi: Tetragonal; Uzay grubu: $I_{41/acd}$; Uzay grubu sayısı: 142; a (Å): 12.2840; b (Å): 12.2840; c (Å): 23.5820; Alpha (°): 90.0000; Beta (°):90.0000; Gamma (°): 90.0000; Yoğunluk: 4.76; Hücre hacmi (10^6 pm³): 3558.45; Z: 32.00.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER:

Bu çalışmada, CuCl_2 , CuBr_2 , ZnCl_2 , ZnBr_2 ve ZnI_2 bileşikleri ile piridin ve onun türevleri ligandlar kullanılarak kompleks bileşikler sentezlenmiştir (Ek 5.1). Sentezlenen bu bileşiklerin ısı bozunmaları DTA-TG yöntemi ile incelenmiş, bozunmalara ait tepkime denklemleri önerilmiş ve kinetik parametreler hesaplanmıştır. Yine başlangıç bileşiklerinin bozunmaları sonucu elde edilen ara ve son ürünlerin yapı tanımlamaları yapılmıştır. Sonuçta literatürde yer almayan yeni ara fazların varlığı belirlenmiştir.

Sentezlenen Cu(II) komplekslerinin ısı bozunma tepkimelerinde, bileşiklerin tamamının ikiden fazla bozunma basamağı ile son ürüne (CuO) dönüştüğü belirlenmiştir. Zn(II) kompleks bileşiklerinden ise sadece $[\text{Zn}(\text{L}^2)_2\text{Cl}_2]$ bileşiği ikiden fazla bozunma basamağı ile son ürüne (ZnO) dönüşmüştür. Bunun yanında, sentezlenen başlangıç bileşiklerin N_2 atmosferinde ısıtılması ile L ligantlarının tamamının yapıdan ayrılması sonucu oluşan MX_2 tipi ara ürün, ısıtılma işleminin devamında süblimleşerek bozunmaya uğramıştır. Bu ara ürünün açık atmosferde ısıtmaya devam edilmesi ile MO tipi metal oksitlerine dönüştüğü görülmüştür.

$[\text{Cu}(\text{L}^1)_2\text{Cl}_2]$ bileşiğinin bozunumu ile oluşan $[\text{Cu}(\text{L}^1)\text{Cl}_2]$ ve $[\text{Cu}(\text{L}^1)_{2/3}\text{Cl}_2]$ ara ürünlerin yeni fazlar olduğu ve başlangıç bileşiğinin sahip olduğu 4'lü koordinasyon sayısının hem ara ürünlerde hem de piridin ligandlarının yapıdan ayrılmasından sonra bile korunduğu belirlenmiştir. Yine $[\text{Cu}(\text{L}^3)_2\text{Cl}_2]$ bileşiğinin bozunması sonucu oluşan $[\text{Cu}(\text{L}^3)\text{Cl}_2]$ bileşiği ile $[\text{Cu}(\text{L}^2)_2\text{Br}_2]$ bileşiğinin bozunması sonucu oluşan $[\text{Cu}(\text{L}^2)_{4/3}\text{Br}_2]$ bileşiğinin yeni fazlar olduğu ve bu ara fazların başlangıç bileşiğinin sahip olduğu 4'lü koordinasyonu koruduğu belirlenmiştir.

$[\text{ZnL}_2\text{X}_2]$ bileşiklerinin tamamının bozunumu ile oluşan ara ürünlerin başlangıç bileşiğinin sahip olduğu 4'lü koordinasyon sayısının, piridin ve türevleri ligandların yapıdan tamamen ayrılmasından sonra bile korunduğu belirlenmiştir. Başlangıç bileşiklerinin bozunumu sonucunda oluşan ara ürünler için yapılan Far-IR

ve difüz reflektans UV ölçümleri sonucunda hem ara ürünlerin hem de ligandların yapıdan ayrılması sonucu elde edilen MX₂ tipi bileşiklerin başlangıç bileşiğinin sahip olduğu 4'lü koordinasyonu hala koruduğu anlaşılmıştır.

Sentezlenen kompleks bileşiklerin, ısı bozunmalarına ilişkin bozunmanın birinci ve ikinci basamağında gerçekleşen tepkimelerin maksimum pik sıcaklıkları Çizelge 5.1'de verilmiştir.

Çizelge 5.1. Bileşiklerin birinci ve ikinci bozunma aşamalarına ait maksimum pik sıcaklıkları

Bileşik	Birinci bozunma basamağının maksimum pik sıcaklığı (°C)	İkinci bozunma basamağının maksimum pik sıcaklığı (°C)
[Cu(L ¹) ₂ Cl ₂]	217	245
[Cu(L ³) ₂ Cl ₂]	147	215
[Cu(L ¹) ₂ Br ₂]	214	278
[Cu(L ²) ₂ Br ₂]	164	281
[Cu(L ³) ₂ Br ₂]	148	295
[Cu(L ⁴) ₂ Br ₂]	178	298
[Zn(L ¹) ₂ Cl ₂]	194	-
[Zn(L ²) ₂ Cl ₂]	170	225
[Zn(L ³) ₂ Cl ₂]	165	165
[Zn(L ¹) ₂ Br ₂]	205	-
[Zn(L ²) ₂ Br ₂]	175	-
[Zn(L ³) ₂ Br ₂]	192	-
[Zn(L ¹) ₂ I ₂]	210	-
[Zn(L ²) ₂ I ₂]	172	-
[Zn(L ³) ₂ I ₂]	195	-

Çizelge 5.1 dikkate alındığında, Cu ve Zn bileşiklerinde ligandın değişimine bağlı olarak bozunmaya ait maksimum pik sıcaklığı değişmektedir. Cu bileşiklerinde piridin ve türevi ligandların yapısına bağlı olarak değişim aşağıdaki gibi gerçekleşmiştir;

$$L^1 > L^2 > L^3$$

Burada piridin halkasına bağlı olan $-CH_3$ sayısının artması ile bileşimin ısı kararlılığının da azaldığı belirlenmiştir.

Halojen değişimi ile ısı bozunmaya ait pik sıcaklığı Cl' dan Br'a geçtikçe düşüş göstermiştir. Özellikle Cu(II)'nin L^1 bileşiklerinde bu düşüş açık şekilde gözlenmiştir. Bu düşüşün, Cl ile Br ligantları arasındaki elektronegatiflik farkından ($Cl > Br$) kaynaklandığı düşünülmektedir. Cu(II)'nin L^2 ve L^3 bileşiklerinde, halojen değişimi ile bozunmaya ait pik sıcaklığında önemli bir değişiklik gözlenmemiştir.

$ZnCl_2$ ' nin L^1 , L^2 ve L^3 bileşiklerinin ısı bozunmasına ait maksimum pik sıcaklıkları piridin ve türevi ligandların değişimi ile değişiklik göstermiş ve piridin halkasına bağlı $-CH_3$ sayısının artışı ile bileşimin ısı kararlılığı azalmış ve pik sıcaklığında düşüş gözlenmiştir. Bunun nedeni de $L^1 > L^2 > L^3$ sırasında sterik engelin artması ve bunun da molekülün kararlılığını azaltmasıdır.

$ZnBr_2$ ve ZnI_2 tuzlarının L^1 , L^2 ve L^3 ile oluşturdukları kompleks bileşiklerin birinci basamak ısı bozunmasına ait maksimum pik sıcaklıklarında ise sistematik bir değişim gözlenmemiştir.

Zn(II)'nin özellikle L^1 bileşiklerinde birinci basamak bozunmaya ait maksimum pik sıcaklıkları halojene bağlı olarak Cu(II) bileşiklerinin tersine $I > Br > Cl$ sırasına göre bir düşüş göstermiştir.

Sentezlenen kompleks bileşiklerinde, halojenler aynı iken ligandların değişimi veya ligandlar aynı iken halojenlerin değişimi ile termal bozunmanın ve bu termal bozunmaya ait kinetik parametrelerin nasıl değiştiiği incelendi.

$CuCl_2$ ve $CuBr_2$ tuzlarının L^1 ligandı ile oluşturdukları komplekslerde, $[Cu(L^1)_2Cl_2]$ bileşiiği dört basamaklı bir bozunma ile CuO'e dönüştüğü halde $[Cu(L^1)_2Br_2]$ bileşiiği iki basamaklı bir bozunma sonucu CuO'e dönüşmektedir. Bu

durumun Cl ve Br ligandlarının elektronegatiflik farkından kaynaklandığı tahmin edilmektedir. Aynı şekilde L³ ligandı kullanıldığında da benzer sonuç gözlenmiştir.

Bileşiklerin termal bozunmalarına ait aktivasyon enerjileri (Çizelge 5.2) dikkate alındığında, halojen değişimi ile aktivasyon enerjisinde halojenin elektronegatifliğine bağlı olarak değişiklik gözlenmektedir. Çizelge 5.2 dikkate alındığında Cu(II)'nin halojen olarak Cl içeren komplekslerinin birinci basamak bozunmasına ait aktivasyon enerjileri arasında ligant değişimi ile az bir enerji farkı gözlenirken Br içeren kompleks bileşiklerinde bu fark daha fazla gözlenmiştir.

Çizelge 5.2. Cu(II) ve Zn(II) bileşiklerinin bozunmalarına ait aktivasyon enerjileri.

Bileşik	Bozunma aşamalarına ait E _a değerleri (kJ/mol)			
	I	II	III	IV
[Cu(L ¹) ₂ Cl ₂]	87.75	66.86	66.87	52.26
[Cu(L ¹) ₂ Br ₂]	79.22	43.43	-	-
[Cu(L ³) ₂ Cl ₂]	87.35	112.32	-	-
[Cu(L ³) ₂ Br ₂]	68.93	97.23	-	-
[Zn(L ¹) ₂ Cl ₂]	106.14	112.05	-	-
[Zn(L ¹) ₂ Br ₂]	49.76	104.52	-	-
[Zn(L ¹) ₂ I ₂]	90.57	137.48	-	-
[Zn(L ²) ₂ Cl ₂]	71.76	137.07	-	-
[Zn(L ²) ₂ Br ₂]	82.61	136.23	-	-
[Zn(L ²) ₂ I ₂]	71.76	137.07	-	-
[Zn(L ³) ₂ Cl ₂]	46.68	41.98	-	-
[Zn(L ³) ₂ Br ₂]	112.88	119.77	-	-
[Zn(L ³) ₂ I ₂]	77.33	137.63	-	-

Zn metalinin ZnCl₂, ZnBr₂ ve ZnI₂ tuzlarının L¹, L² ve L³ ligandları ile oluşturduğu komplekslerin birinci basamak ısı bozunmalarına ait aktivasyon enerjileri, Cu(II) bileşikleri ile karşılaştırıldığında düzenli bir değişim göstermemiştir.

Sentezlenen bileşiklerin ısı bozunma ile oluşan ve organik ligand içeren ara ürünlerinden yapı analizine uygun tek kristal elde etme çalışmalarından yeterli bir sonuç alınamamıştır. Bu çalışmada sentezlenen kompleks bileşiklerin ısı bozunmaları sonucu ligandları yapıdan tamamen ayrılmadan elde edilen bazı ara ürünlerin koordinasyon yapısı hakkında diffüz reflektans UV ve/veya Far-IR yardımı ile belirlenen bilgiler, bu ara fazların tek kristallerinin elde edilebilmesi ile kesin olarak belirlenebilecektir. Bundan sonra bu madde sınıfları ile yapılacak çalışmalarda bozunma sonucu oluşan ara ürünlerin tek kristallerinin elde edilmesi, koordinasyon sayısının X-M-X köprülerinin oluşması ile korunduğu ve böylece polimerik çok çekirdekli kompleks bir yapının oluştuğu savı doğrulanabilecektir. Geline nokta bu hususun netliğini söylemek zordur.

KAYNAKLAR

- [1] König K.-H., Schuster M., Steinbrech B., Schneeweis G. Und Schlodder R., “*N,N*dialkyl- *N*'-benzoylthioharnstoffe als selektive Extraktionsmittel zur Abtrennung und Anreicherung von Platinmetallen”, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **321**, 457-460, (1985)
- [2] Allan, J.R., Brown, D.H., Nuttall, R.H., and Sharp, D.W.A. “The decomposition of some pyridine and substituted-pyridine complexes of cobalt(II) halides”, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **26**, 1895-1902, (1964).
- [3] Allan, J.R., Brown, D.H., Nuttall, R.H., and Sharp, D.W.A. “The preparation and Thermal decomposition of some pyridine and substituted-pyridine complexes of nickel(II) halides”, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **27**, 1529-1536, (1965).
- [4] Bowman, P.B., Rogers, L.B., “Effect of metal ion and ligand on thermal stability of metal amine complexes”, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **28**, 2215-2224, (1966).
- [5] Mortimer, C.T., McNaughton, J.L., “The thermal decomposition of transition metal containing heterocyclic ligands-Substituted pyridine complexes of cobalt”, *Thermochimica Acta*, **10**, 125-128, (1974).
- [6] [OZAWA, T., “Thermal analysis-review and prospect”, *Thermochimica Acta*, **355**, 35-42, (2000).
- [7] [OZAWA, T., “A new method of analyzing thermogravimetric data” *New M. Analy. Therm. Data*, **38**, 1881-1886, (1965).
- [8] Mortimer, C.T., McNaughton, J.L., “The thermal decomposition of transition metal containing heterocyclic ligands-Substituted pyridine complexes of Mn, Ni, Cu, and Cd”, *Thermochimica Acta*, **10**, 207-210, (1974).
- [9] Liptay., G., Burger, K., Papp-Molnar, E., Szebani, SZ., and Ruff, F., “The thermal analysis of metal complexes-II, On the mixed pyridine-thiocyanate complexes of transition metals”, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **31**, 2359-2366, (1969).
- [10] Allan, J.R., and Carson, B.R., “Thermal, spectral and magnetic studies of some first row transition metal complexes of 2-(*p*-tolyl)pyridine”, *Thermochimica Acta*, **160**, 329-335, (1990).

- [11] Farran, R., and House, J.E., "Thermal decomposition of complexes of palladium(II) chloride with substituted pyridines", *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **34**, 2219-2223, (1972).
- [12] Goher, M.A.S., "Thermal analysis of some cobalt(II) azido complexes of the type $\text{CoL}_4(\text{N}_3)_2$ for L=pyridine derivative ligands", *Thermochimica Acta*, **336**, 61-64, (1999).
- [13] Szecsenyi, K. M., Wadsten, T., Carson, B., Bencze, E., Kenessey, G., Liptay, G., "Pyridine type complexes of transition metal halides, XIII. Solid-state studies of copper(II)-chloride and bromide complexes with methylpyridines. Part II: complexes with 2- and 4-methylpyridine and 2,4,6-collidine", *Thermochimica Acta*, **340-341**, pp255-261, 1999.
- [14] Perez, J., Sanchez, G., Garcia, J., Serrano, J.L., Lopez, G., "Thermal and kinetic analysis of ortho-palladated complexes with pyridines", *Thermochimica Acta*, **362**, 59-70, (2000).
- [15] Xu, G.C., Zhang, L., Liu, G.F., Jia, D.Z., "Thermal kinetic TG-analysis of the mixed ligand copper(II) and nickel(II) complexes of N-(1-phenyl-3-methyl-4-benzylidene-5-pyrazolone) p-nitrobenzoylhydrazide and pyridine", *Thermochimica Acta*, **429**, 31-42, (2005).
- [16] Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley and Sons, (4th Edition), **20**, pp:1-33, (2007).
- [17] The Columbia Encyclopedia, sixth ed. c2006, Columbia University press, c2006 <http://www.encyclopedia.com/html/p/pyridine.asp> (07.05.2009)
- [18] Ouellette, R.J., *Organic Chemistry: a brief introduction*, 2 nd ed., Upper Saddle River: Prentice Hall, (1998).
- [19] Gündüz, T., "İnstrümental Analiz", Bilge Yayıncılık, 2. baskı, Ankara, (1990).
- [20] Erdik, E., "Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler", Gazi Kitabevi, 2. baskı, Ankara (1998).
- [21] Pavia, D.L., "Introduction to Spectroscopy : a guide for students of organic chemistry", Donald L. Pavia, Gary M. Lampman, George S. Kriz., 3rd, Australia Brooks/Cole Thomson Learning, (2001).
- [22] Bruice, P.Y., "Organic chemistry", 4th ed., New Jersey, Pearson Education, (2004).

- [23] Setle, F.A., "Handbook of instrumental techniques for analytical chemistry", Taylor and Francis, 993 s, New Jersey,(1997).
- [24] http://www.thermo.com/eThermo/CMA/PDFs/Articles/articlesFile_2501.pdf (06.05.2009)
- [25] Prof.Dr. Nevzat KÜLCÜ, "Termal Analiz Ders Notları", Mersin Üniversitesi, (2002).
- [26] Fajnor, V. S., Jesenák, K., "Differential thermal analysis of montmorillonite" Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, **46**(2), 489-493, (1996).
- [28] http://en.wikipedia.org/wiki/Bragg_angle (09.05.2009)
- [27] Prof.Dr. Nevzat KÜLCÜ, "Kristal Yapı Analizleri Ders Notları", , Mersin Üniversitesi, (2006).
- [29] http://www.matmod.com/ProdandServ_files/PCSM_files/xrd.gif (07.05.2009)
- [30] Farran, R. and House, J. E., "Thermal Decomposition of Complexes of Palladium(II) Chloride With Substituted Pyridines", J. Inorg. Nucl. Chem., **34**, pp.2219-2223, (1972).
- [31] Liptay, G., Nagy, G., Borbely-Kuzsmann, A., "Thermoanalytical study of picoline complexes", Thermochemica Acta, **93**, pp 97-100, (1985).
- [32] Liptay, G., Wadsten, T. and Borbely-Kuzsmann, A., "Characterization of [Ni(py)₄]Br₂ and its Thermal Decomposition", Journal of Thermal Analysis, **36**, pp 93-97, (1990).
- [33] Liptay,G., Kenessey, G. and Bihatsi,L., "Pyridine-Type Complexes of Transition Metal Halides, I. Preparation, characterization and thermal analysis studies of cobaltnickel(II)-chlorides with 2,3,4-methyl-pyridines", Journal of Thermal Analysis, **38**, pp 899-905, (1992).
- [34] Liptay,G., Kenessey, G. and Bukovec, P., "Pyridine-Type Complexes of Transition Metal Halides, IV. Preparation and thermal studies on some new complexes of nickel(II)-halides formed with 2-, 3-, and 4-methyl-pyridines", Journal of Thermal Analysis, **40**, pp 543-552, (1993).
- [35] Liptay, G., Mink, J. and Kenessey, G., "Pyridine-Type Complexes of Transition Metal Halides, II. Preparation, characterization and thermal analysis studies of cobalt(II)-bromides and iodides with 2-,3-,4-methylpyridines", Thermochemica Acta, **214**, pp 71-83, (1993).

- [36] Szecsenyi, K. M., Wadsten, T., Carson, B., Bencze, E., Kenessey, G., Gaal, F. F. and Liptay, G., "Pyridine type complexes of transition metal halides, XII. Solid state studies of copper(II)-chloride and bromide complexes with methylpyridines. Part I: Complexes with 3-methylpyridine", *Thermochimica Acta*, **316**, pp75-78, (1998).
- [37] Xu, G.C., Zhang, L., Liu, L., Liu, G.F. and Jia, D.Z., "Thermal kinetics TG-analysis of the mixed-ligand Copper(II) and Nickel(II) complexes of N-(1-phenyl-3-methyl-4-benzylidene-5-pyrazolone)p-nitrobenzoylhydrazide and pyridine", *Thermochimica Acta*, **429**, pp31-42, (2005).
- [38] Xu, G.C., Zhang, L., Liu, L., Liu, G.F. and Jia, D.Z., "Kinetics of Thermal Decomposition of Mixed-Ligand Nickel(II) and Copper(II) complexes of 4-Acyl Pyrazolone Derivative and Pyridine", *Journal. of Thermal Analysis and Calorimetry*, **89**, pp547-553, (2007).
- [39] Clark, R. J. H., Williams, C. S., "The Far Infrared Spectra of Metal-Halide Complexes of Pyridine and Related Ligands", *Inorganic Chemistry*, **4**, pp.350-357 (1964).
- [40] Kang, S. K., Kim, H. S., Kim, Y. I., "Synthesis and characterisation of Pseudotetrahedral Copper(II) Dihalide Complexes with (s)-(-)-Nicotine", *Bull. Korean Chem. Soc.*, **25**, pp.1959-1962, (2004).
- [41] Costamagna, J., Caruso, F., Vargas, J., Manriquez, V., "Planar or tetrahedral coordination in copper(II) complexes induced by bromo substitution", *Înorganic Chima Acta*, **267**, pp 151-158, (1998).
- [42] Emandi, A., Nicolae, A., Badea, Mihaela and Olar, R., "Synthesis and characterisation of some new complexes of Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) and Hg(II) with mixed ligands (nitrogen, oxygen) donor groups", *Chimie, Anul XIII Analele University București*, **I-II**, pp 167-172, (2004).
- [43] Nair, M. S., Joseyphus, R. S., "Synthesis and characterisation of Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) complexes of tridentate Schiff base derived from vanillin and DL- α -aminobutyric acid", *Spectrochimica Acta Part A*, **70**, pp.749-753, (2007).
- [44] D. N., Sathyanarayana, "Electronic Absorption Spectroscopy and Related Techniques", Kindle Edition, pp., 227-293, Kanada, (2001).

- [45] Ölmez, H., Yılmaz, V. T., “Anorganik Kimya, Temel Kavramlar”, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Yayınları, 3. Baskı, Samsun, 519 s, (2004).
- [46] Gill, S. N., Kingdon, H. J., “The Infrared Spectra of Complexes of Transition Metal Halides With Substituted Pyridines”, Aust. J. Chem., pp.2197-2211, (1966).
- [47] Wong, P. T., Brewer, D. G.,”Nature of the coordination bond in metal complexes of substituted pyridine derivatives. II. The far Infrared spectra and metal-ligand forceconstant of copper complexes of 4-substituted pyridines”, Canadian J. Chem., 46, pp.139-148, (1968).

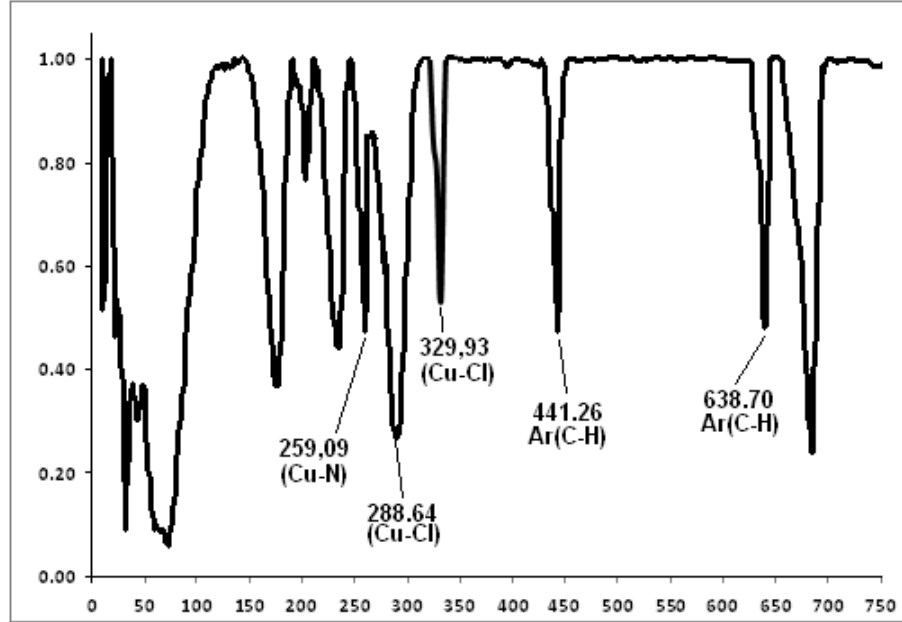
ÖZGEÇMİŞ

1976 yılında Mersin’ de doğdu. İlk öğrenimini Mersin Necatibey İlkokulu’ nda tamamladı. Orta ve Lise eğitimini ise Mersin Tevfik Sırrı Gür Lisesi’ nde tamamladı. 1999 yılında Malatya İnönü Üniversitesi Eğitim Fakültesi Kimya Bölümü’ nden mezun oldu. 2003 yılında Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’ nda Yüksek Lisans’ ını tamamladı ve Kimya Uzmanı ünvanını aldı. 2003 yılında başlamış olduğu Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Doktora programında Haziran-2009 itibarı ile bitirme aşamasında bulunmakta. Yabancı dili İngilizce. 5 bilimsel projede yer aldı, biri incelemede olmak üzere 4 uluslararası makale, ulusal ve uluslararası olmak üzere 26 bildirisi var. Evli ve bir çocuk babası.

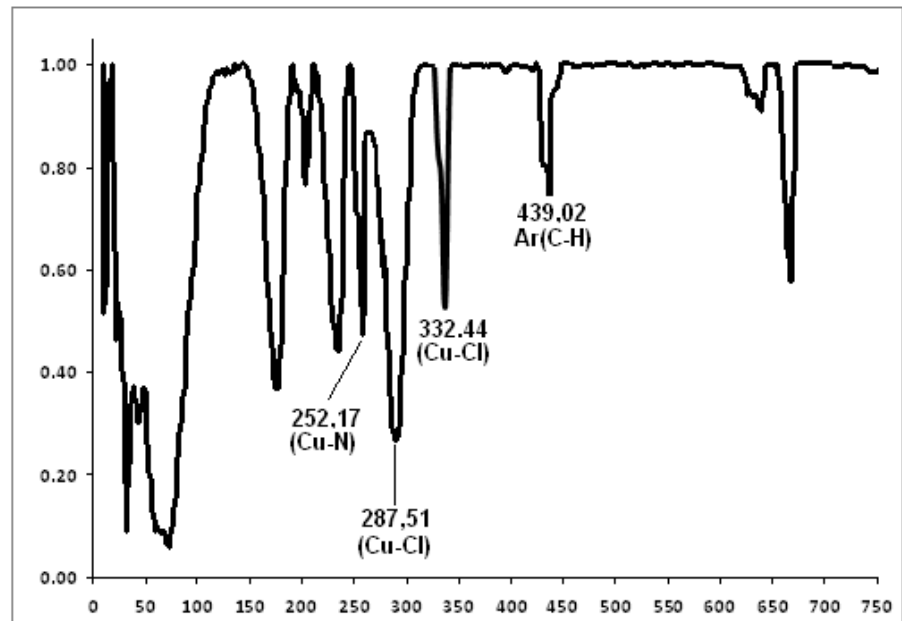
EKLER

EK I. Far-IR Spektrumları

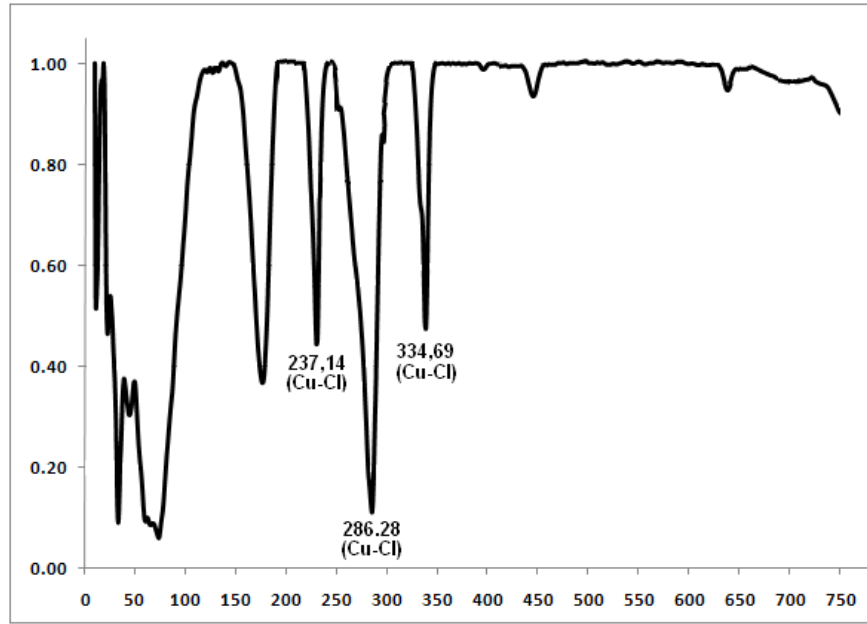
Ek 4.1. $[\text{Cu}(\text{L}^1)\text{Cl}_2]$ bileşiğinin Far-IR spektrumu



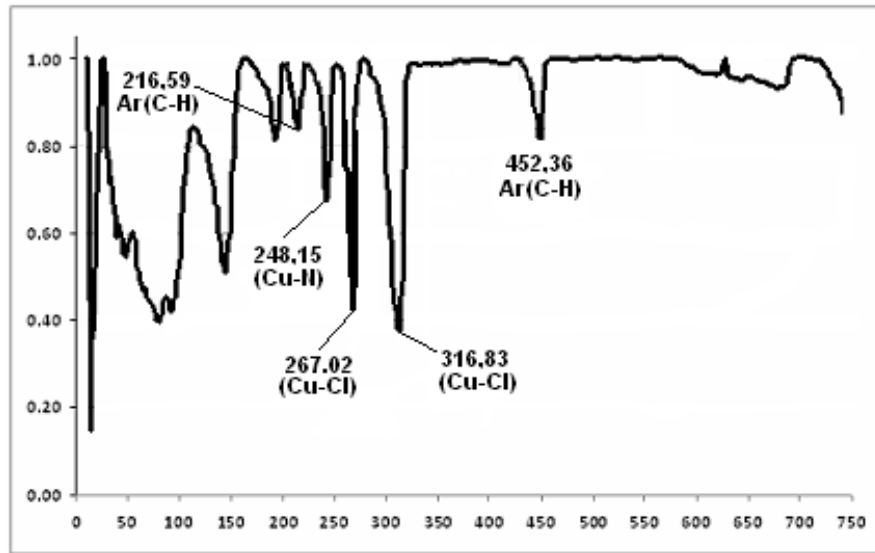
Ek 4.2. $[\text{Cu}(\text{L}^1)_{2/3}\text{Cl}_2]$ bileşiğinin Far-IR spektrumu



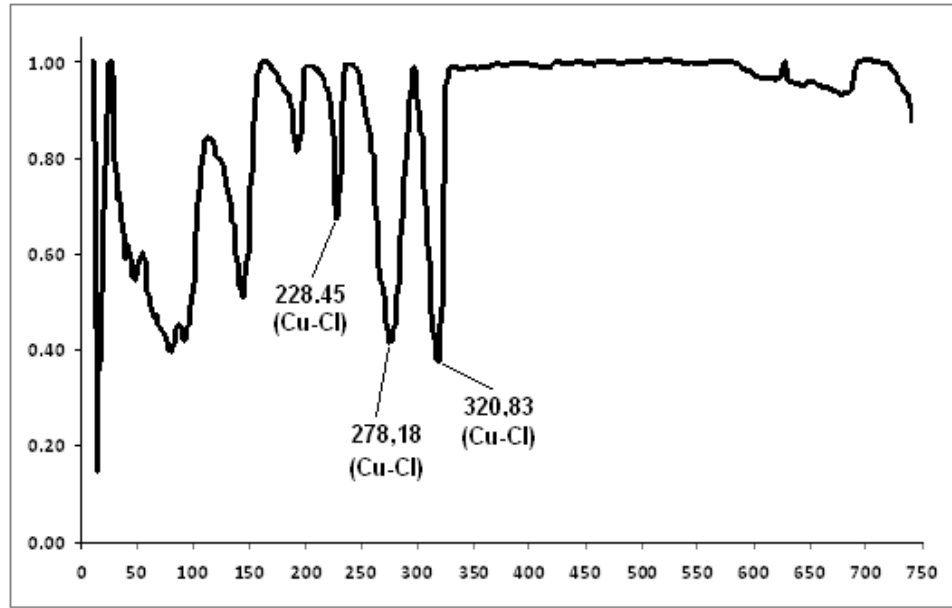
Ek 4.3. $[\text{Cu}(\text{L}^1)_2\text{Cl}_2]$ bileşiminin L^1 ligantları tamamen ayrıştıktan sonra oluşan ara ürünün (CuCl_2) Far-IR spektrumu



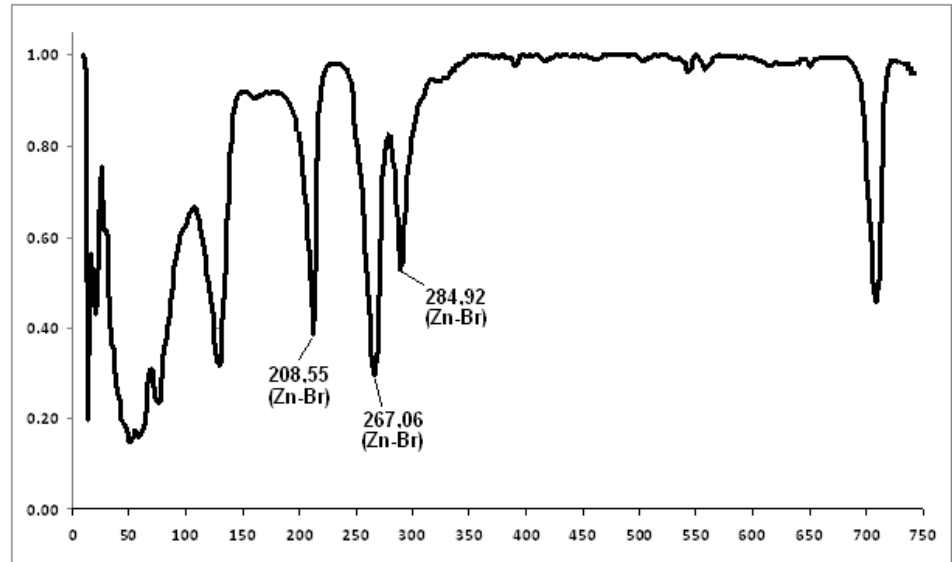
Ek 4.4. $[\text{Cu}(\text{L}^3)\text{Cl}_2]$ bileşiminin Far-IR spektrumu



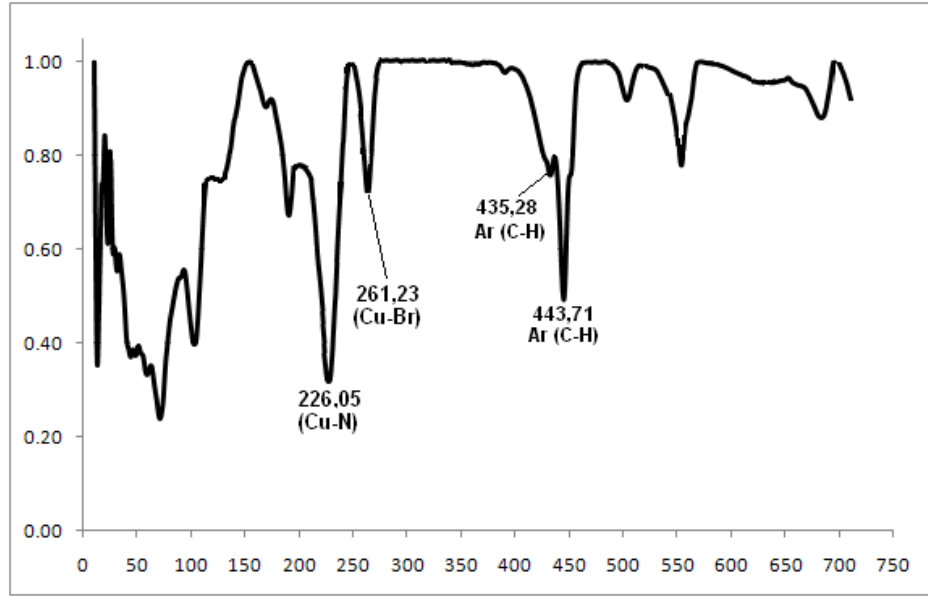
Ek 4.5. $[\text{Cu}(\text{L}^3)_2\text{Cl}_2]$ bileşiğinin L^3 ligantları tamamen ayrıştıktan sonra oluşan ara ürünün (CuCl_2) Far-IR spektrumu



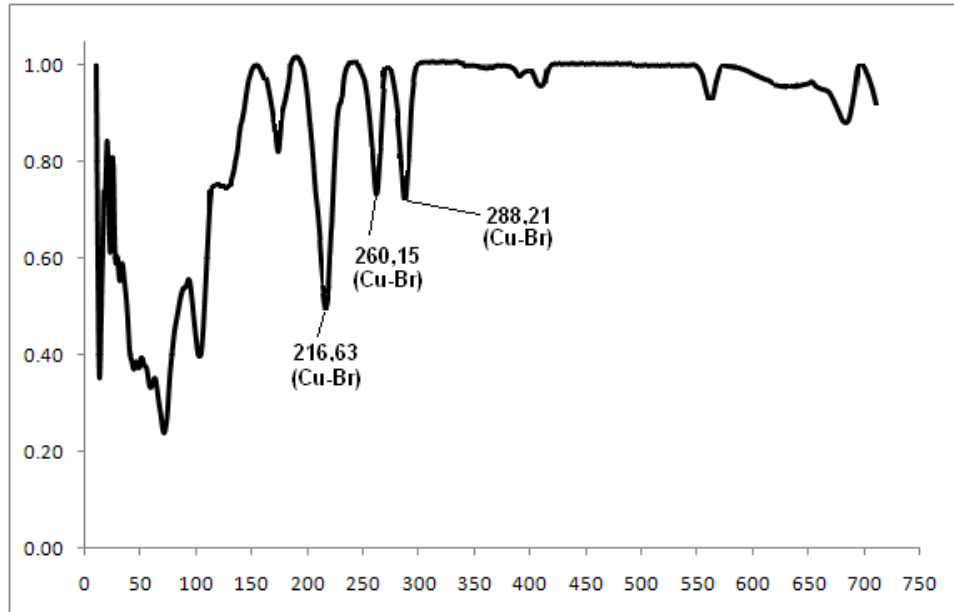
Ek 4.6. $[\text{Cu}(\text{L}^1)_2\text{Br}_2]$ bileşiğinin L^1 ligantları tamamen ayrıştıktan sonra oluşan ara ürünün (CuBr_2) Far-IR spektrumu



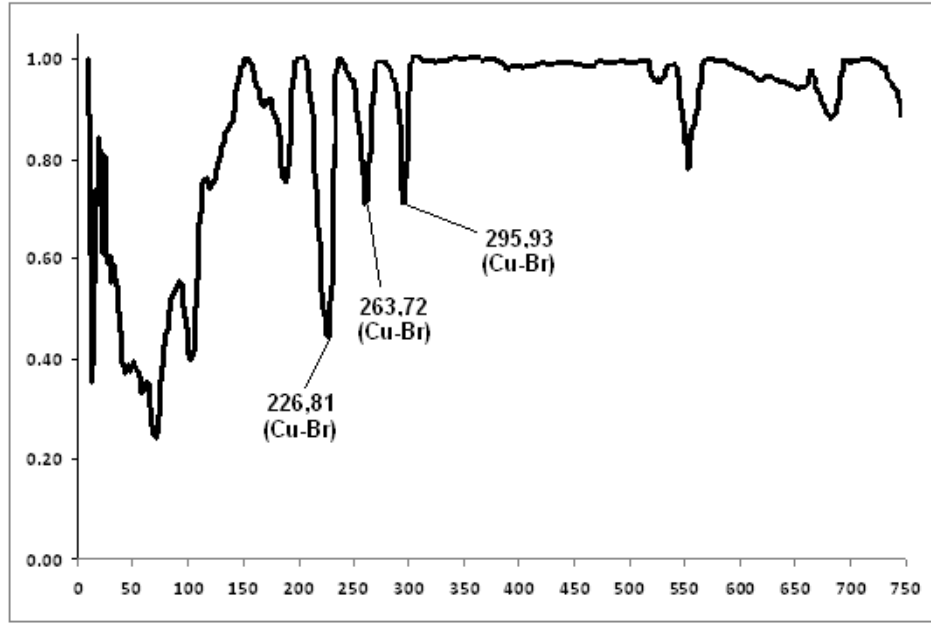
Ek 4.7. $[\text{Cu}(\text{L}^2)_{4/3}\text{Br}_2]$ bileşiminin Far-IR spektrumu



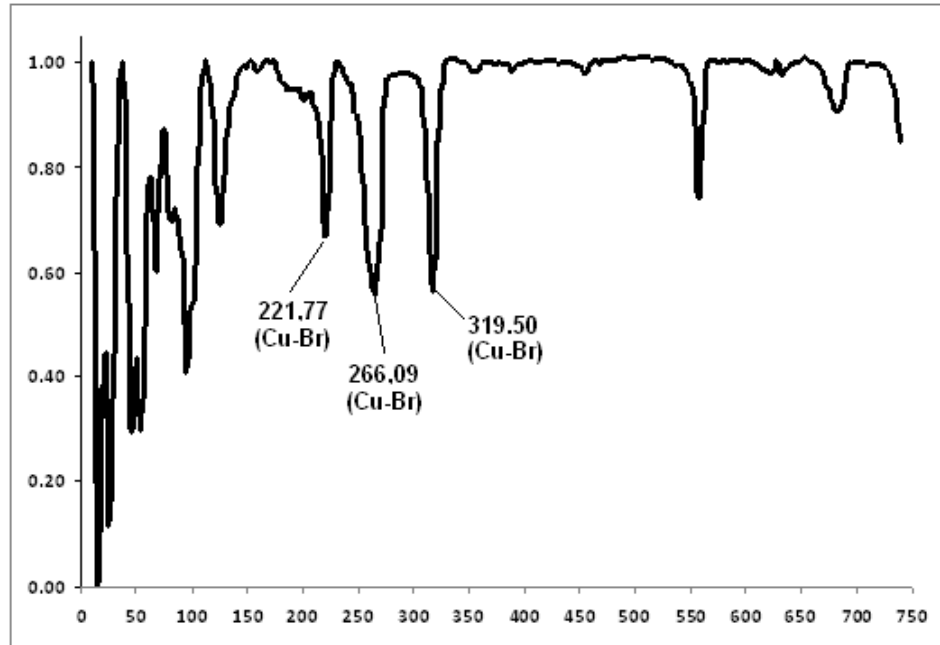
Ek 4.8. $[\text{Cu}(\text{L}^2)_2\text{Br}_2]$ bileşiminin L^2 ligantları tamamen ayrıştıktan sonra oluşan ara ürünün (CuBr_2) Far-IR spektrumu



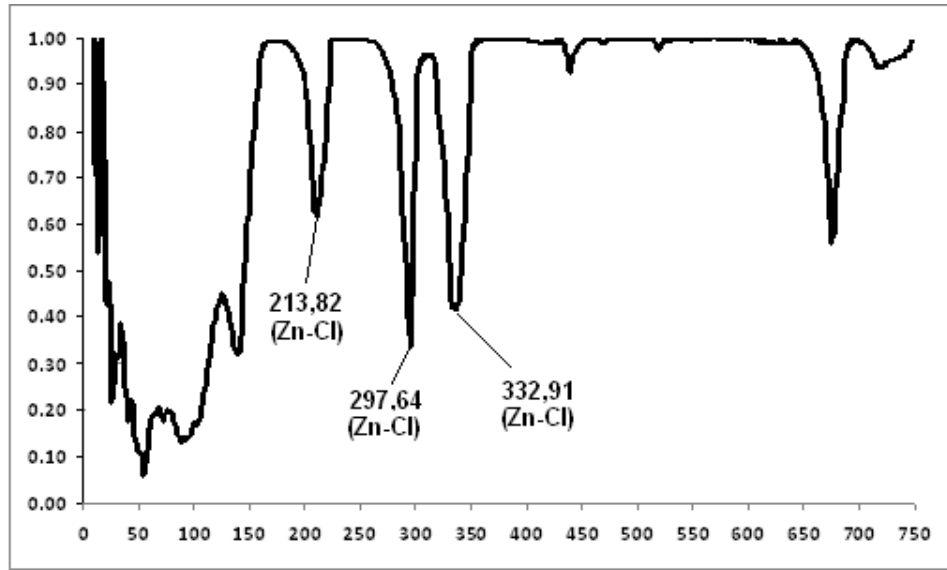
Ek 4.9. $[\text{Cu}(\text{L}^3)_2\text{Br}_2]$ bileşiminin L^3 ligantları tamamen ayrıştıktan sonra oluşan ara ürünün (CuBr_2) Far-IR spektrumu



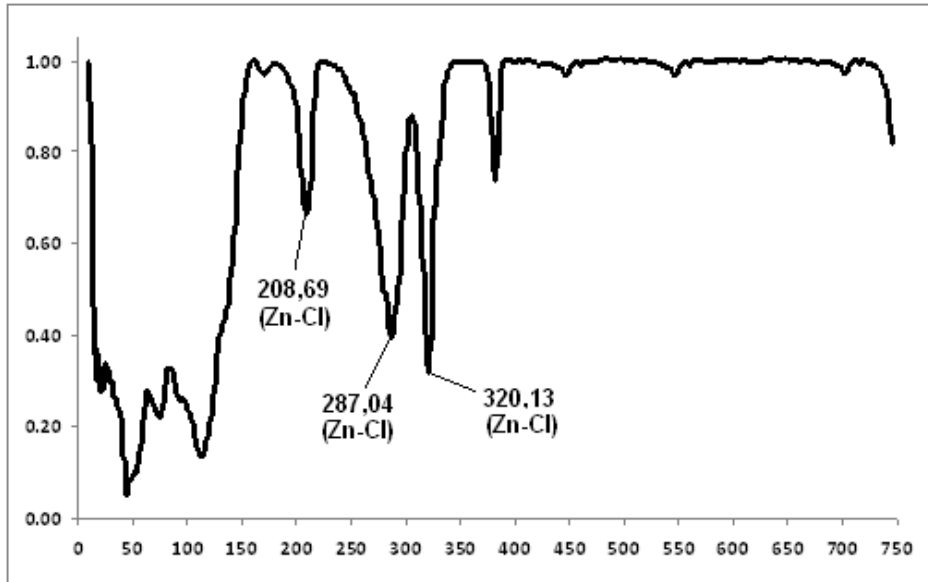
Ek 4.10. $[\text{Cu}(\text{L}^4)_2\text{Br}_2]$ bileşiminin L^4 ligantları tamamen ayrıştıktan sonra oluşan ara ürünün (CuBr_2) Far-IR spektrumu



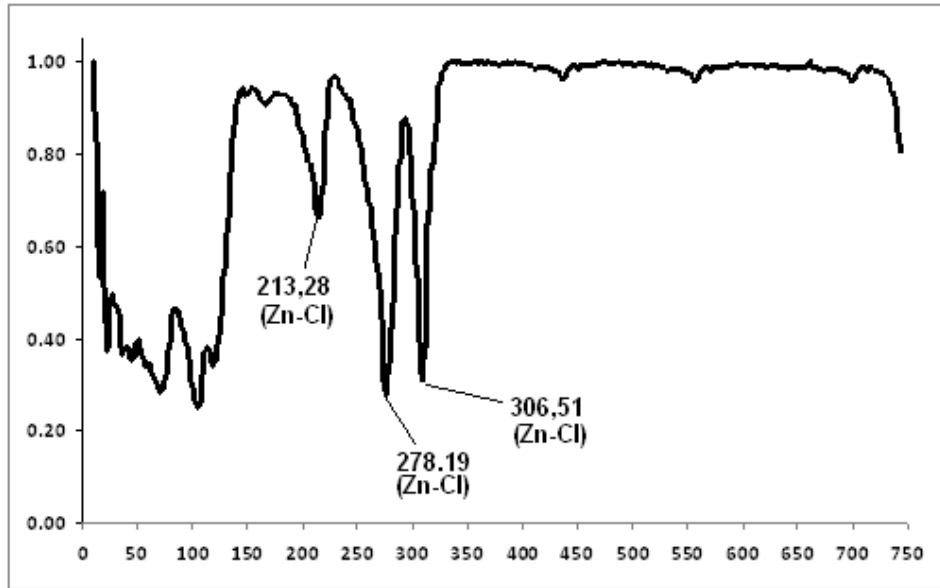
Ek 4.11. $[\text{Zn}(\text{L}^1)_2\text{Cl}_2]$ bileşiminin L^1 ligantları tamamen ayrıştıktan sonra oluşan ara ürünün (ZnCl_2) Far-IR spektrumu



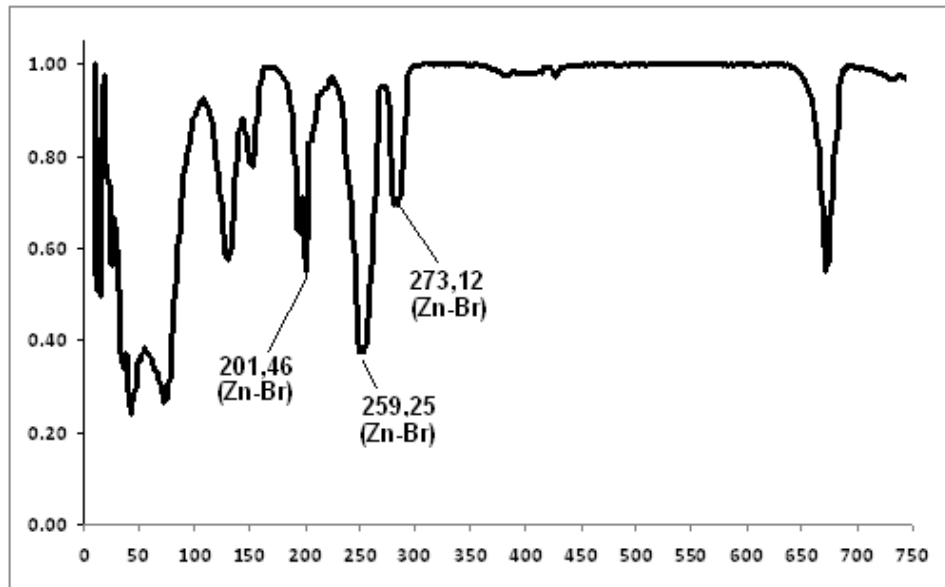
Ek 4.12. $[\text{Zn}(\text{L}^2)_2\text{Cl}_2]$ bileşiminin L^2 ligantları tamamen ayrıştıktan sonra oluşan ara ürünün (ZnCl_2) Far-IR spektrumu



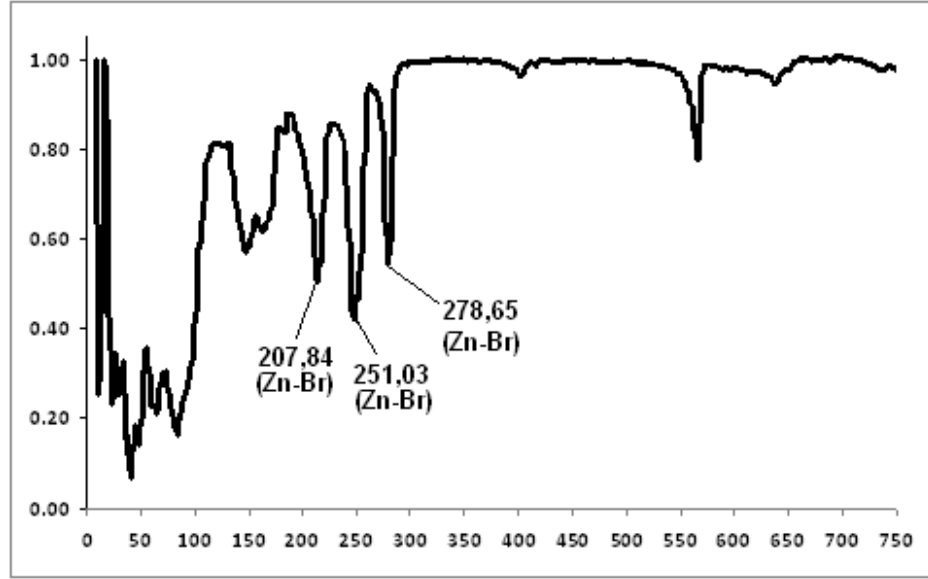
Ek 4.13. $[\text{Zn}(\text{L}^3)_2\text{Cl}_2]$ bileşiminin L^3 ligantları tamamen ayrıştıktan sonra oluşan ara ürünün (ZnCl_2) Far-IR spektrumu



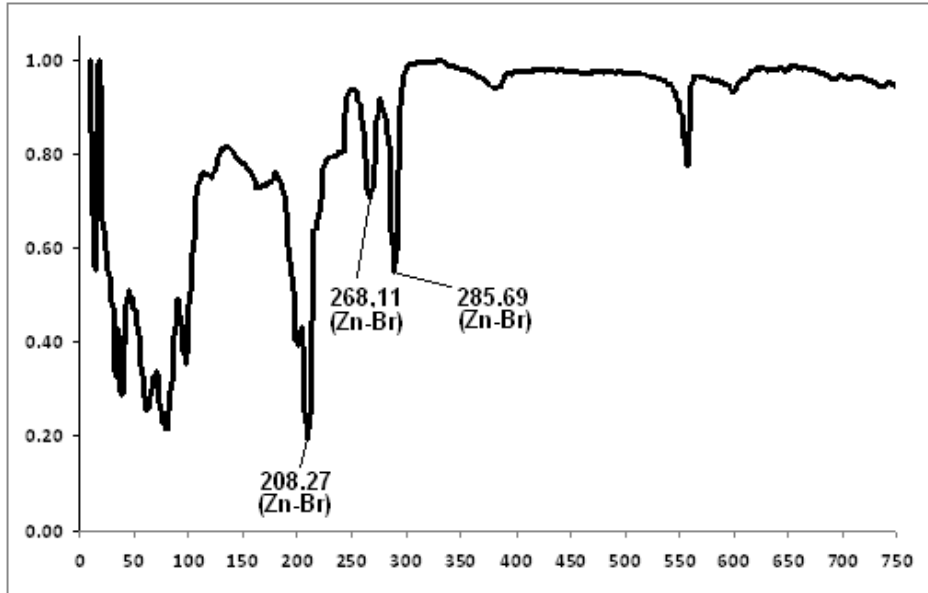
Ek 4.14. $[\text{Zn}(\text{L}^1)_2\text{Br}_2]$ bileşiminin L^1 ligantları tamamen ayrıştıktan sonra oluşan ara ürünün (ZnBr_2) Far-IR spektrumu



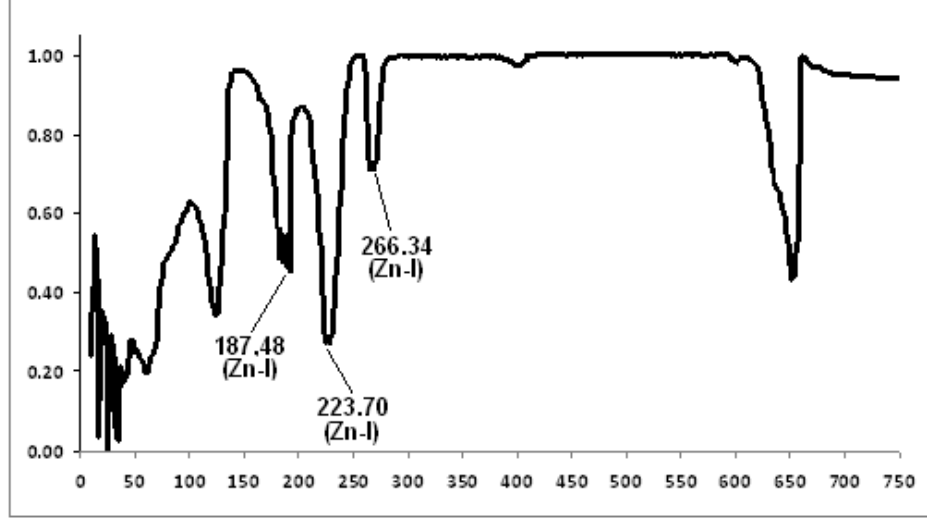
Ek 4.15. $[\text{Zn}(\text{L}^2)_2\text{Br}_2]$ bileşiğinin L^2 ligantları tamamen ayrıştıktan sonra oluşan ara ürünün (ZnBr_2) Far-IR spektrumu



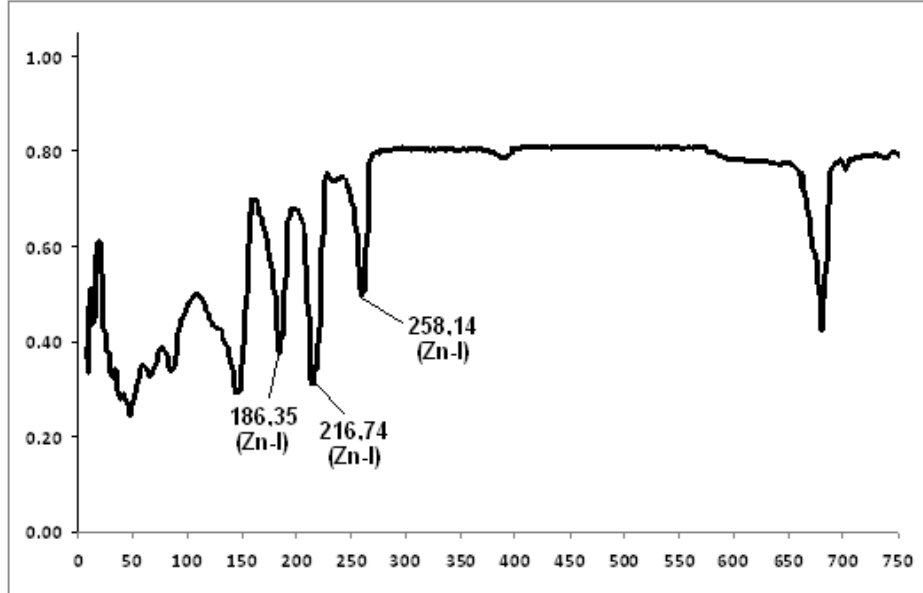
Ek 4.16. $[\text{Zn}(\text{L}^3)_2\text{Br}_2]$ bileşiğinin L^3 ligantları tamamen ayrıştıktan sonra oluşan ara ürünün (ZnBr_2) Far-IR spektrumu



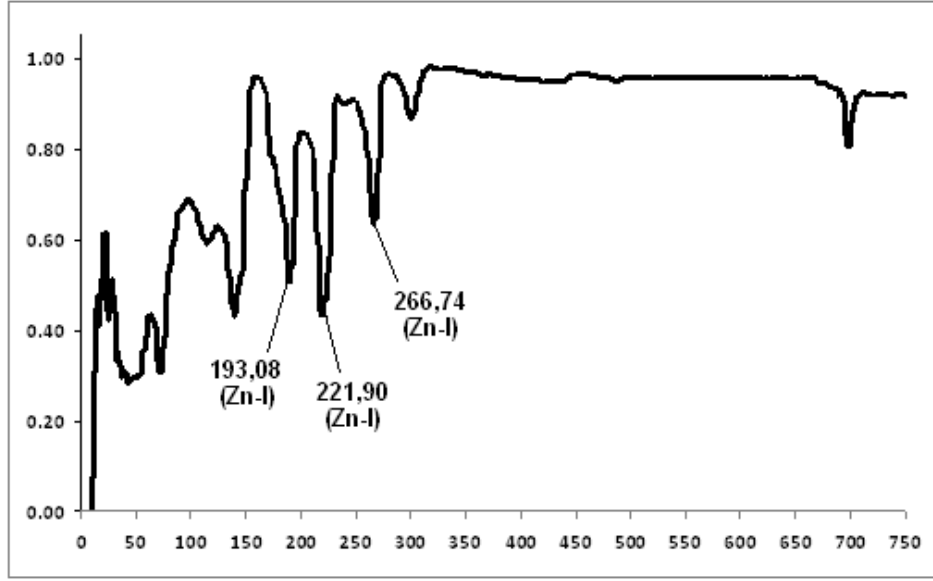
Ek 4.17. $[\text{Zn}(\text{L}^1)_2\text{I}_2]$ bileşiminin L^1 ligantları tamamen ayrıştıktan sonra oluşan ara ürünün (ZnI_2) Far-IR spektrumu



Ek 4.18. $[\text{Zn}(\text{L}^2)_2\text{I}_2]$ bileşiminin L^2 ligantları tamamen ayrıştıktan sonra oluşan ara ürünün (ZnI_2) Far-IR spektrumu

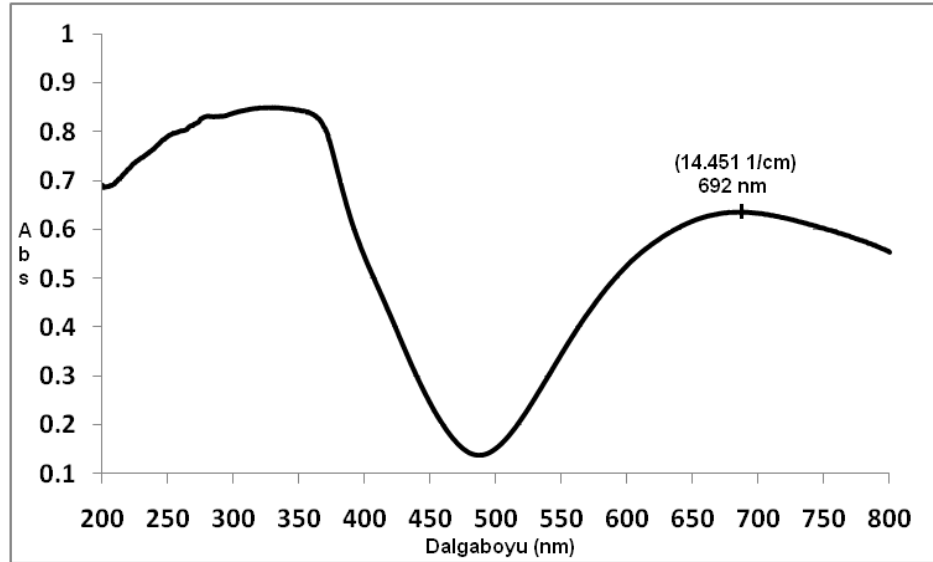


Ek 4.19. $[\text{Zn}(\text{L}^3)_2\text{I}_2]$ bileşiminin L^3 ligantları tamamen ayrıştıktan sonra oluşan ara ürünün (ZnI_2) Far-IR spektrumu

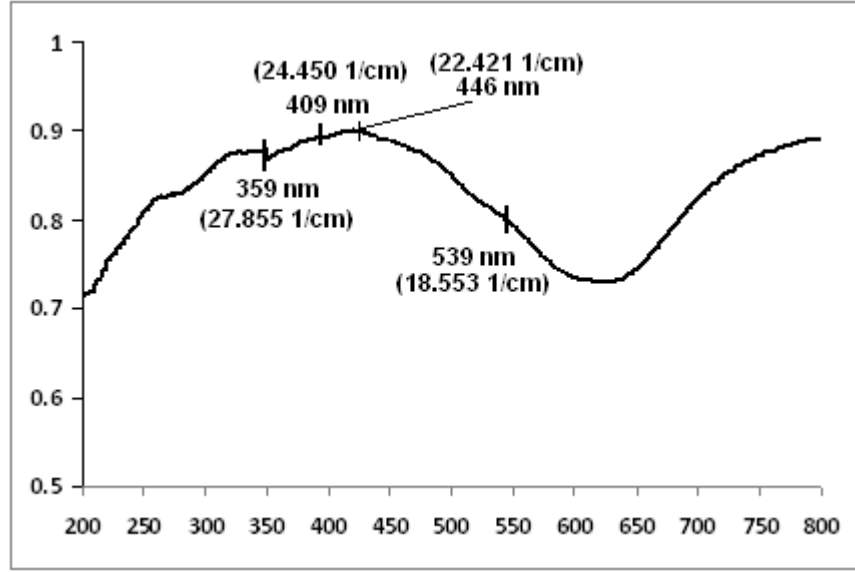


EK II. Reflektans UV Spektrumları

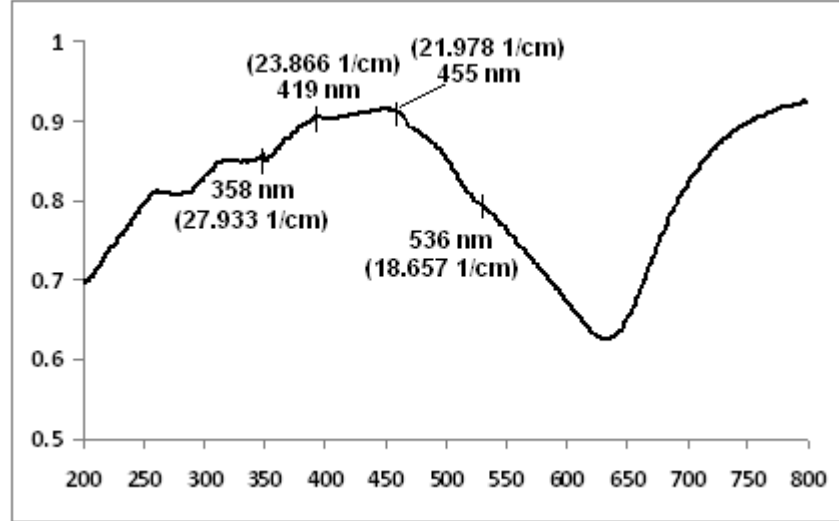
Ek 4.20. $[\text{Cu}(\text{L}^1)_{2/3}\text{Cl}_2]$ bileşiminin difüz reflektans UV spektrumu



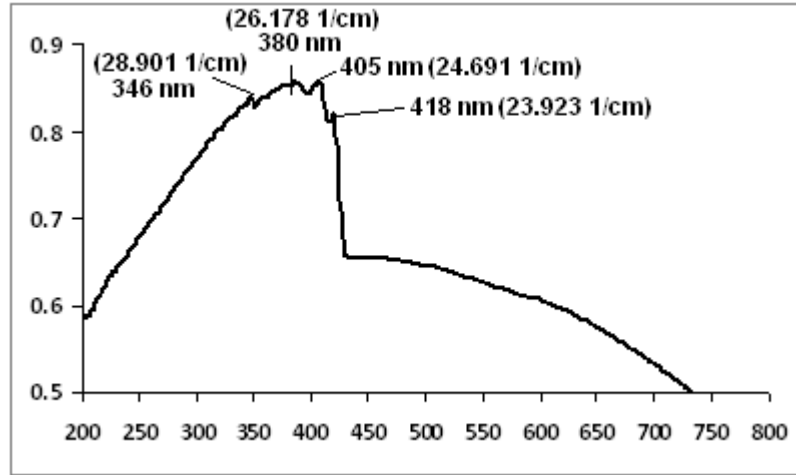
Ek 4.21. $[\text{Cu}(\text{L}^1)_2\text{Cl}_2]$ bileşiminin L^1 ligantları tamamen ayrıştıktan sonra oluşan ara ürünün (CuCl_2) difüz reflektans UV spektrumu



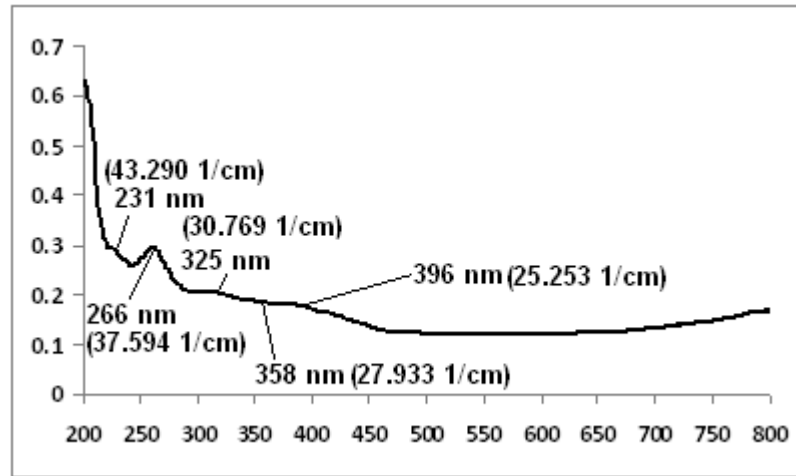
Ek 4.22. $[\text{Cu}(\text{L}^3)_2\text{Cl}_2]$ bileşiminin L^3 ligantları tamamen ayrıştıktan sonra oluşan ara ürünün (CuCl_2) difüz reflektans UV spektrumu



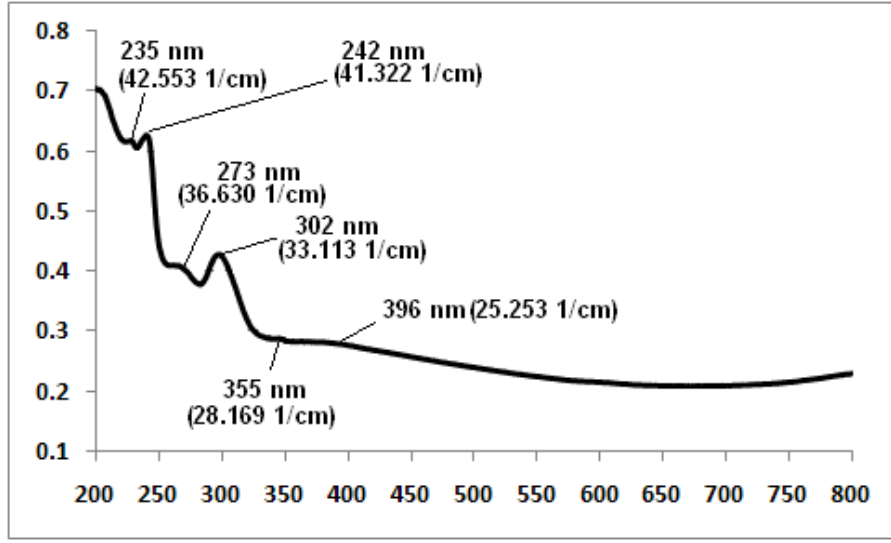
Ek 4.23. $[\text{Cu}(\text{L}^1)_2\text{Br}_2]$ bileşiğinin L^1 ligantları tamamen ayrıştıktan sonra oluşan ara ürünün (CuBr_2) difüz reflektans UV spektrumu



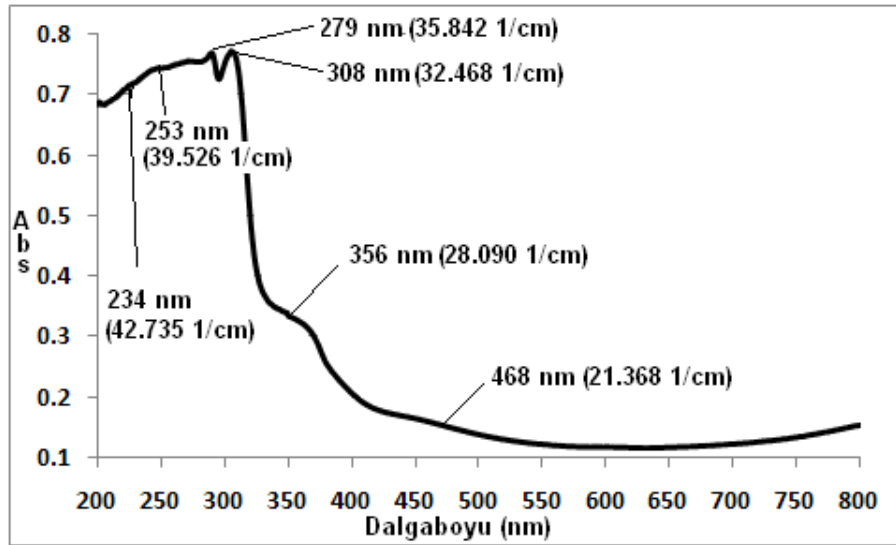
Ek 4.24. $[\text{Zn}(\text{L}^1)_2\text{Cl}_2]$ bileşiğinin L^1 ligantları tamamen ayrıştıktan sonra oluşan ara ürünün (ZnCl_2) difüz reflektans UV spektrumu



Ek 4.25. $[\text{Zn}(\text{L}^1)_2\text{Br}_2]$ bileşiğinin L^1 ligantları tamamen ayrıştıktan sonra oluşan ara ürünün (ZnBr_2) difüz reflektans UV spektrumu

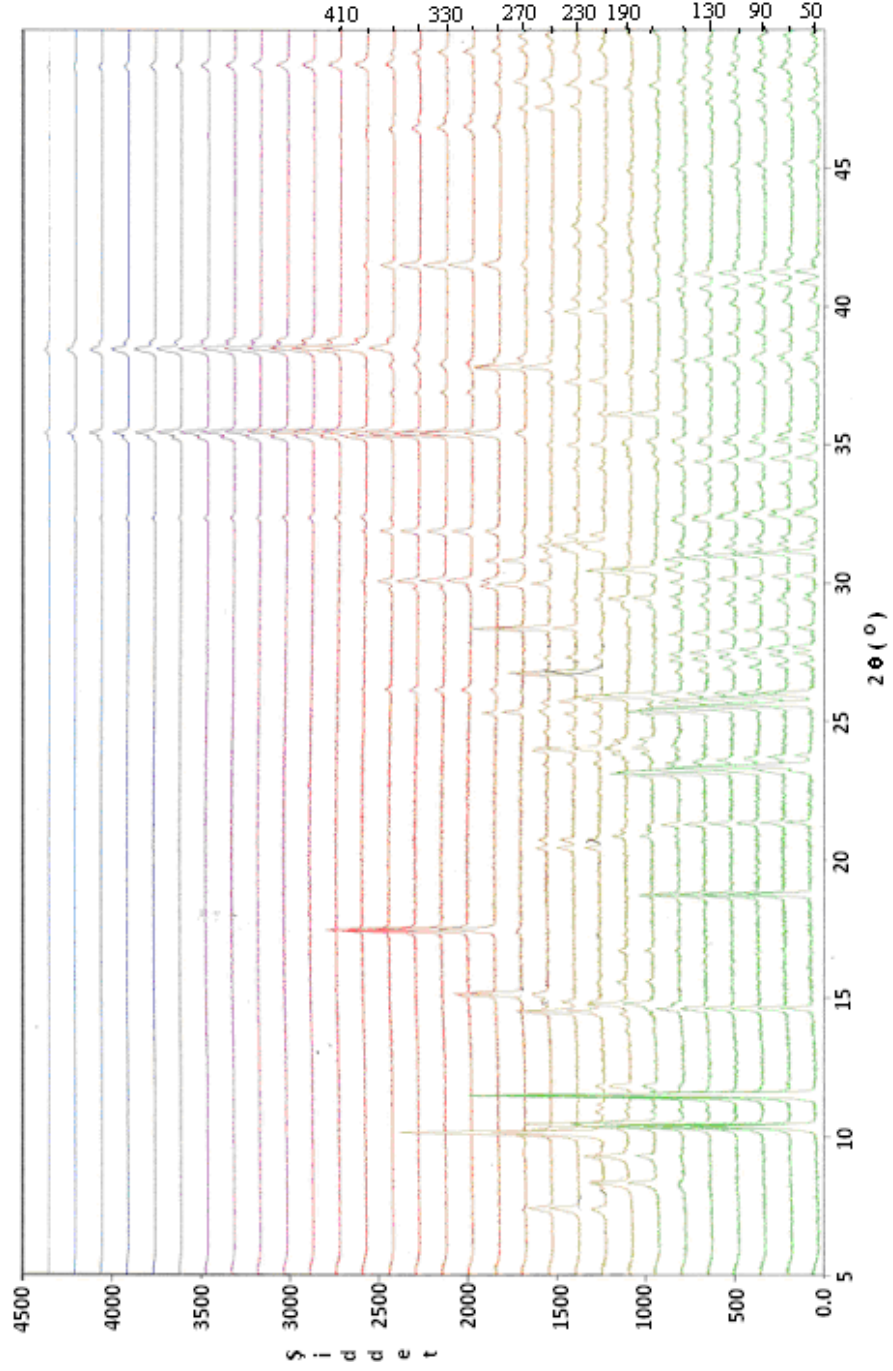


Ek 4.26. $[\text{Zn}(\text{L}^1)_2\text{I}_2]$ bileşiğinin L^1 ligantları tamamen ayrıştıktan sonra oluşan ara ürünün (ZnI_2) difüz reflektans UV spektrumu

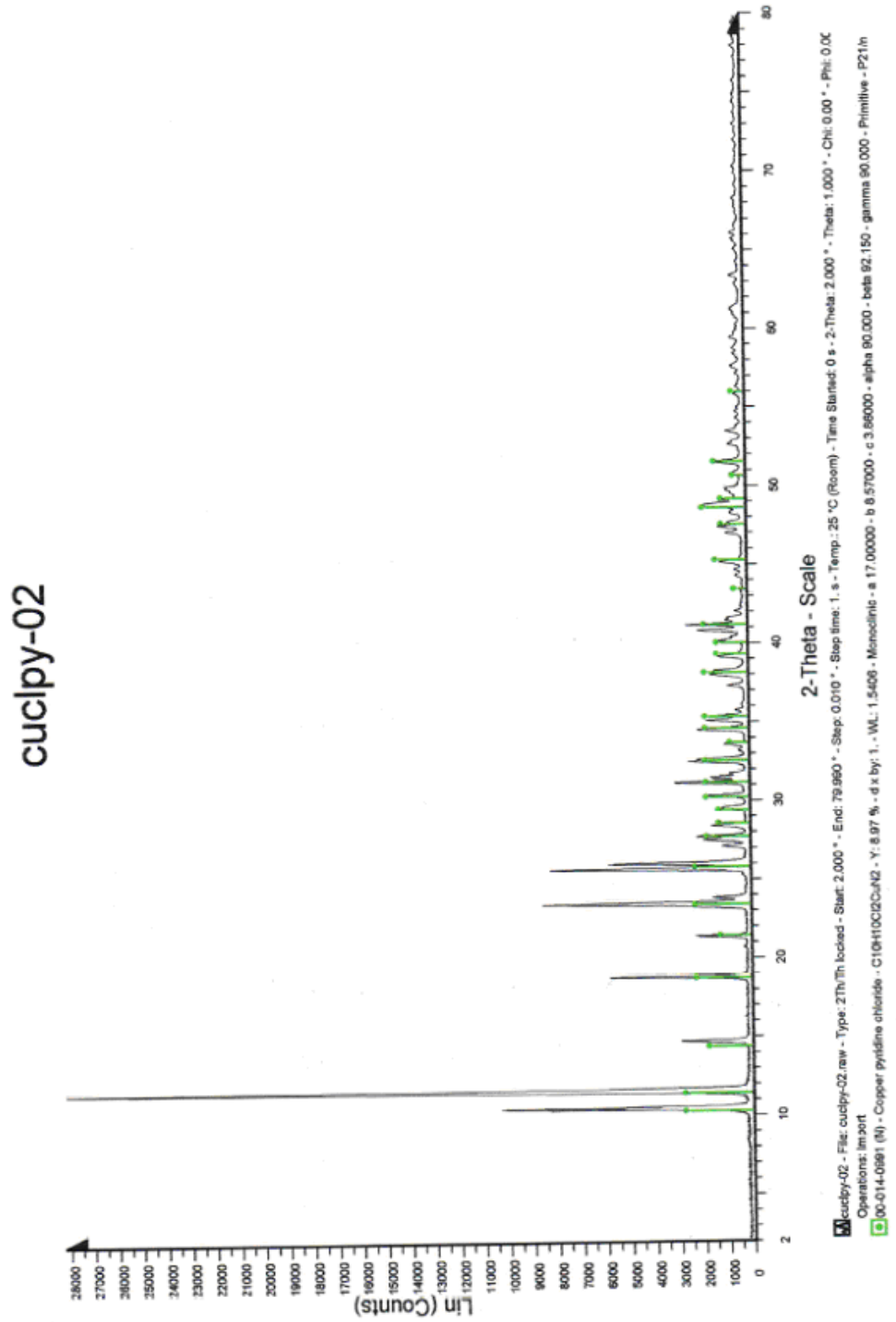


EK III. XRD Toz Desenleri

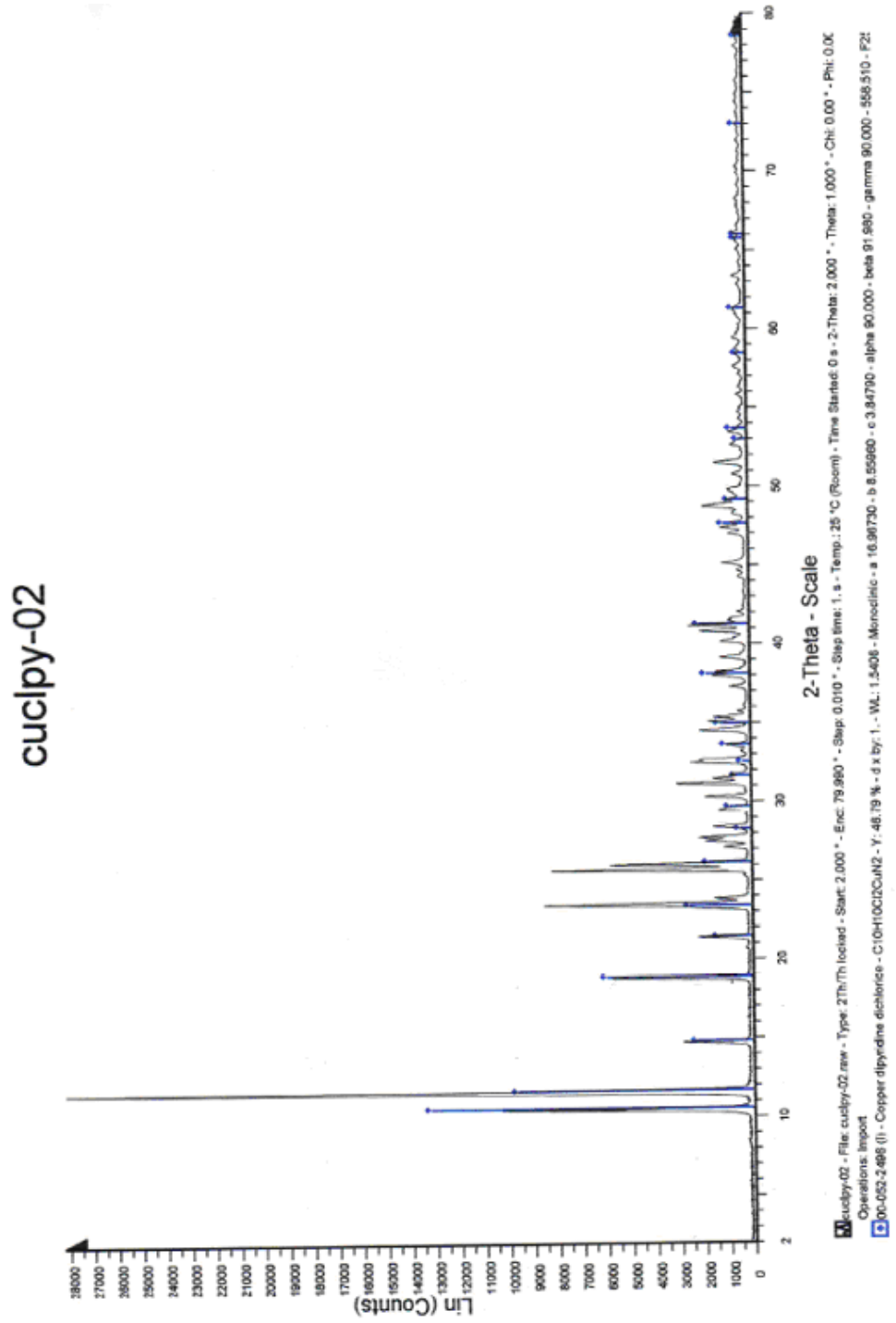
Ek 4.27. $[\text{Cu}(\text{L}^1)_2\text{Cl}_2]$ bileşiminin farklı sıcaklıklardaki HT-XRD toz desenleri



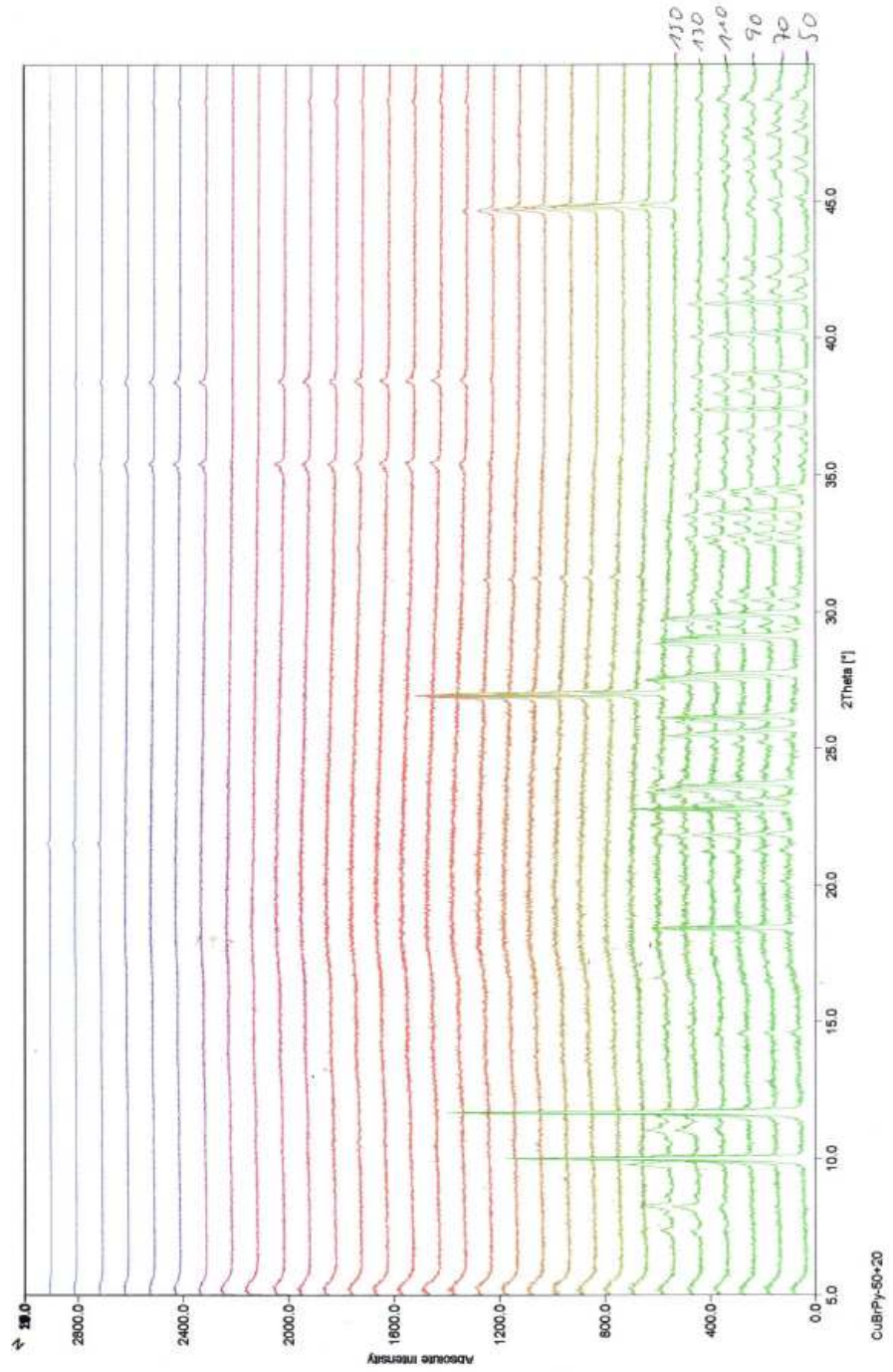
Ek 4.28. [Cu(L¹)Cl₂] kompleks bileşğinin XRD toz deseni



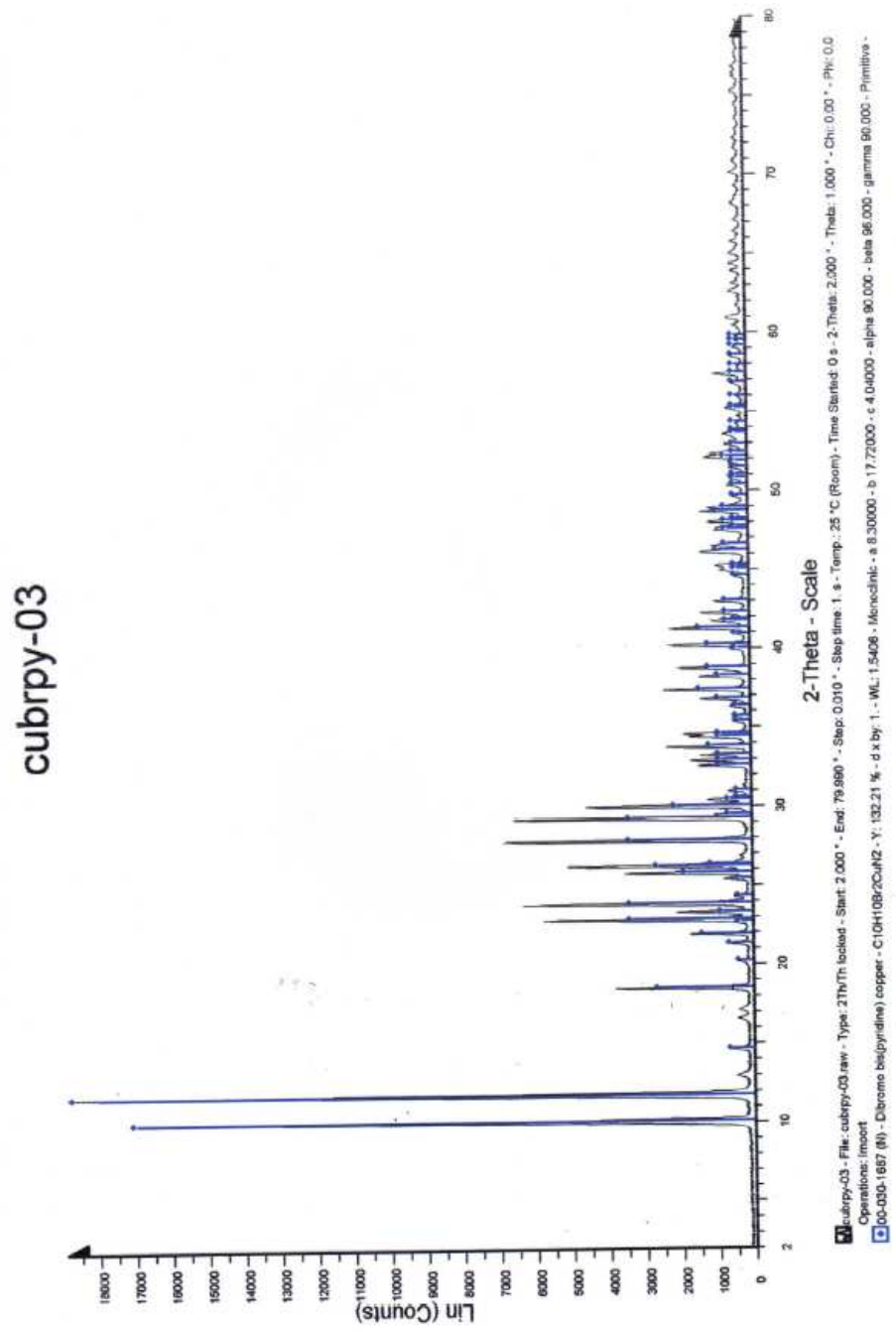
Ek 4.29. [Cu(L¹)₂Cl₂] bileşğinin oda sıcaklığındaki XRD toz deseni



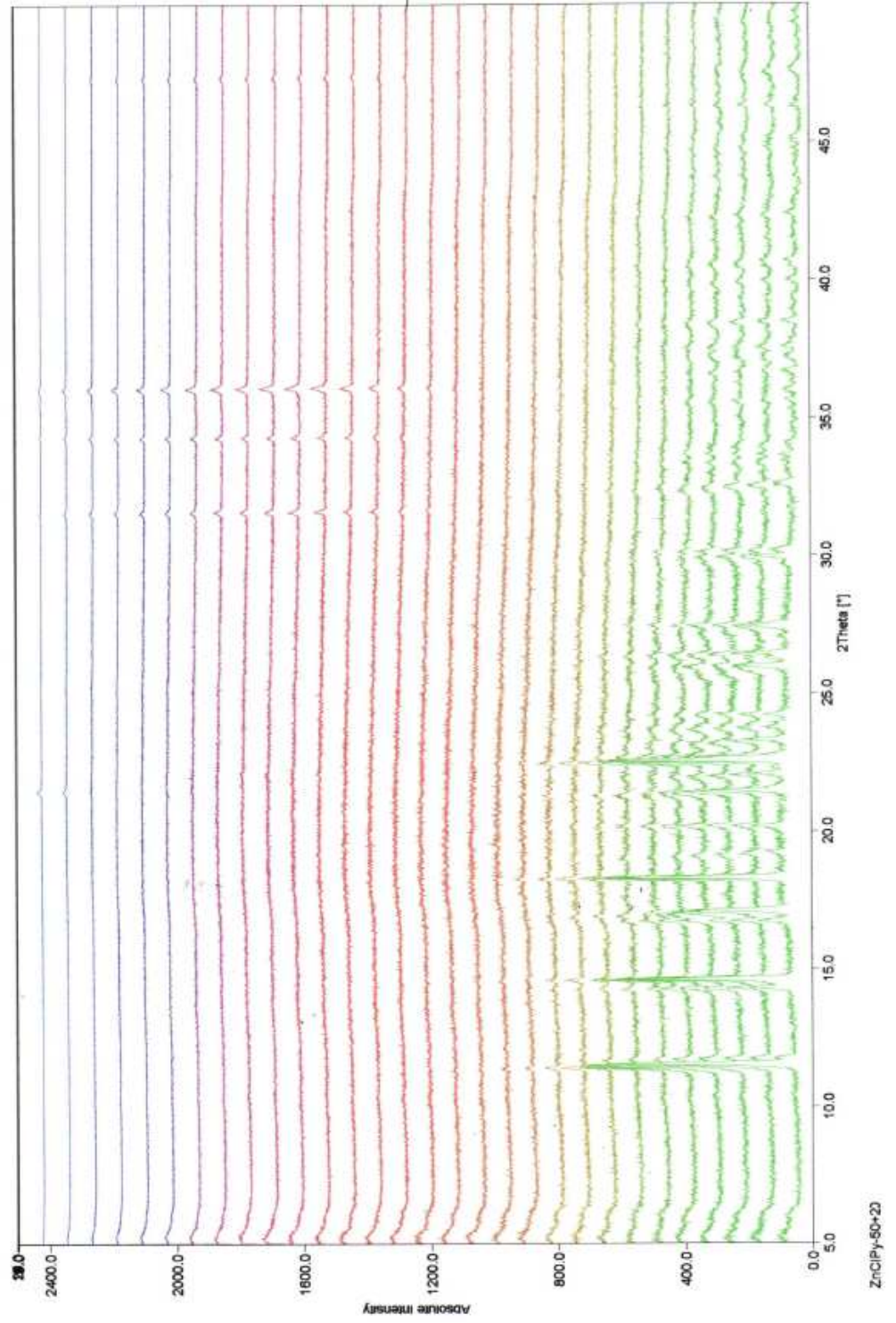
Ek 4.30. $[\text{Cu}(\text{L}^1)_2\text{Br}_2]$ bileşiminin farklı sıcaklıklardaki HT-XRD toz desenleri



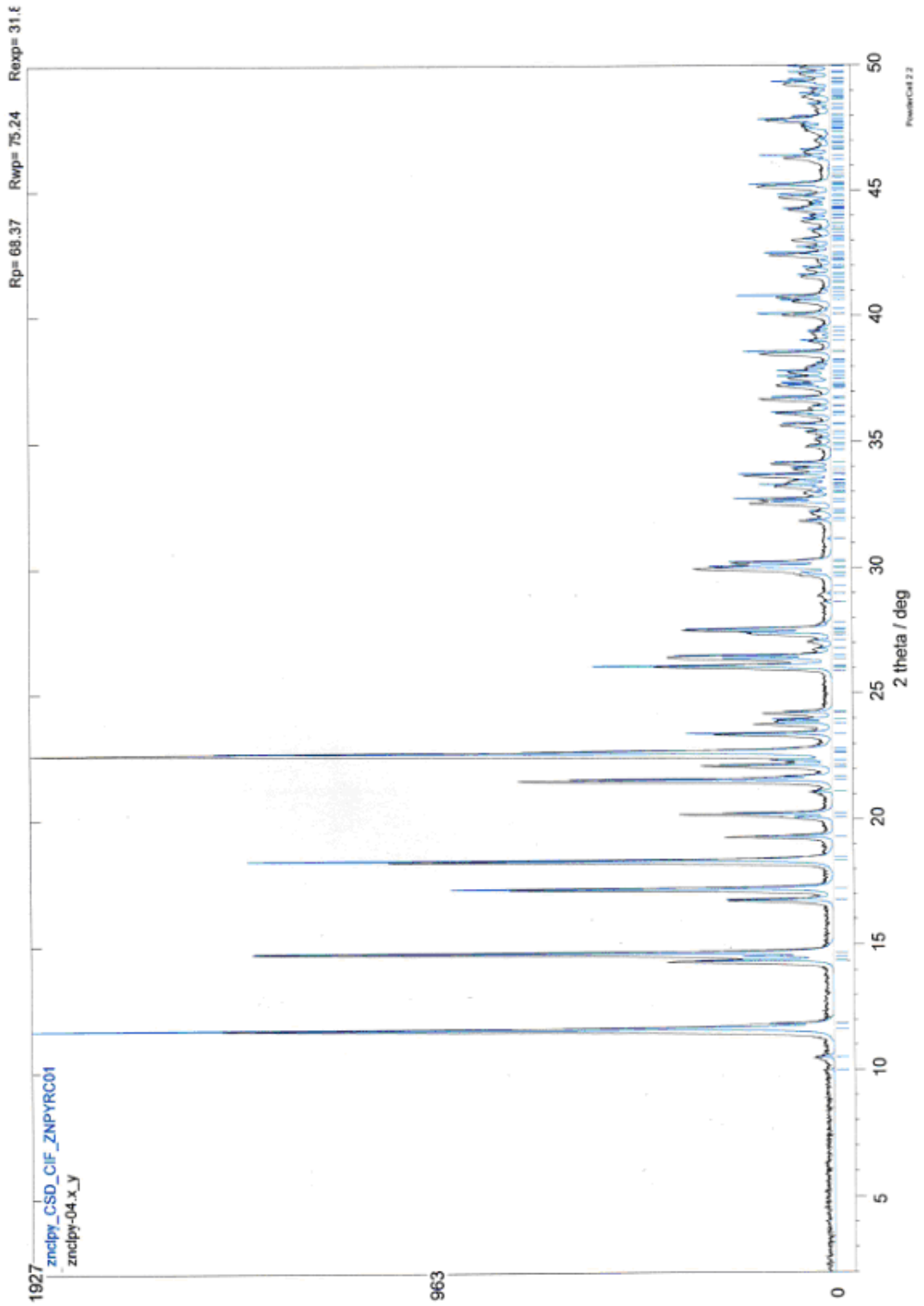
Ek 4.31. $[\text{Cu}(\text{L}^1)_2\text{Br}_2]$ bileşğinin HT-XRD toz deseni



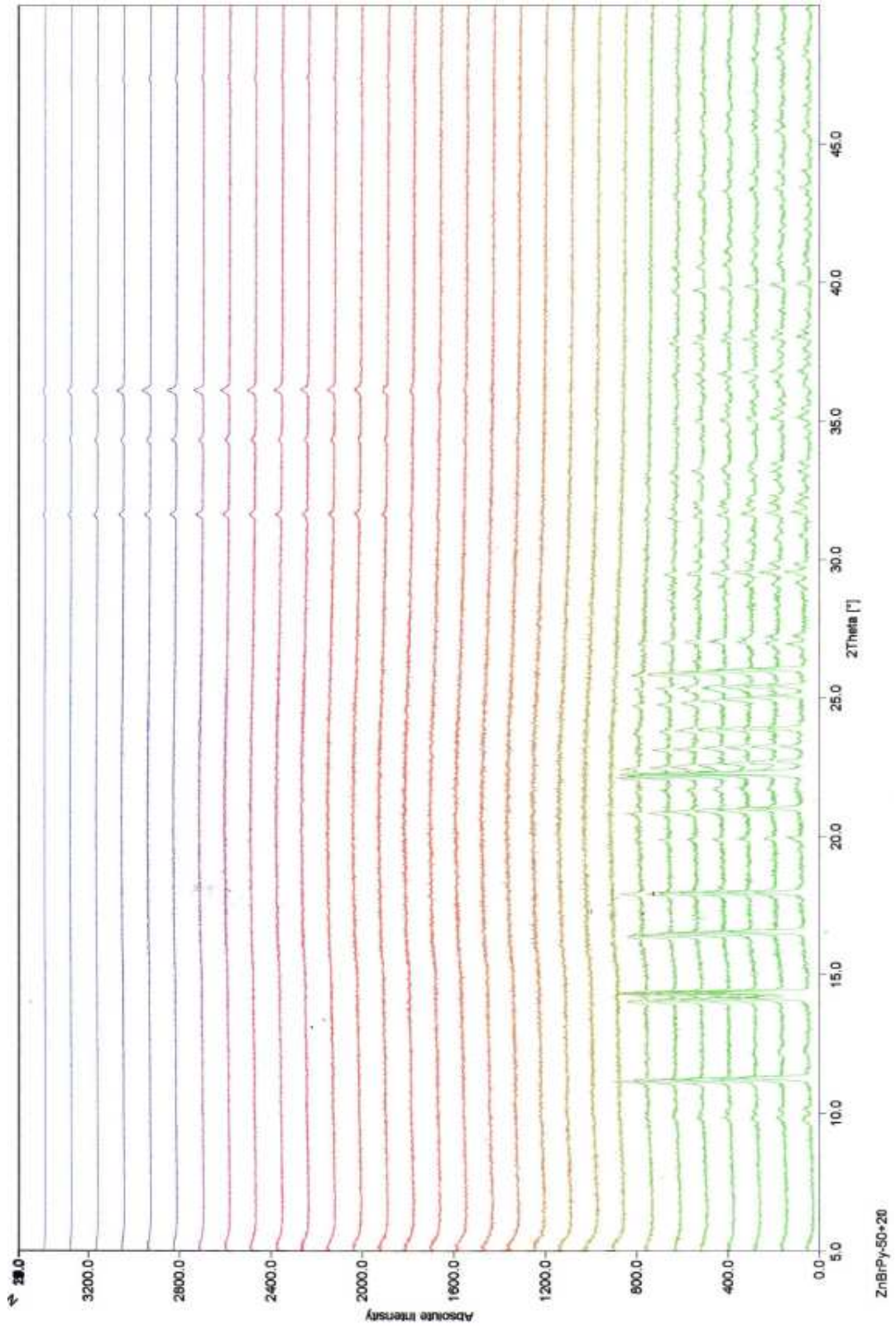
Ek 4.32. $[\text{Zn}(\text{L}^1)_2\text{Cl}_2]$ bileşiminin farklı sıcaklıklardaki HT-XRD toz desenleri



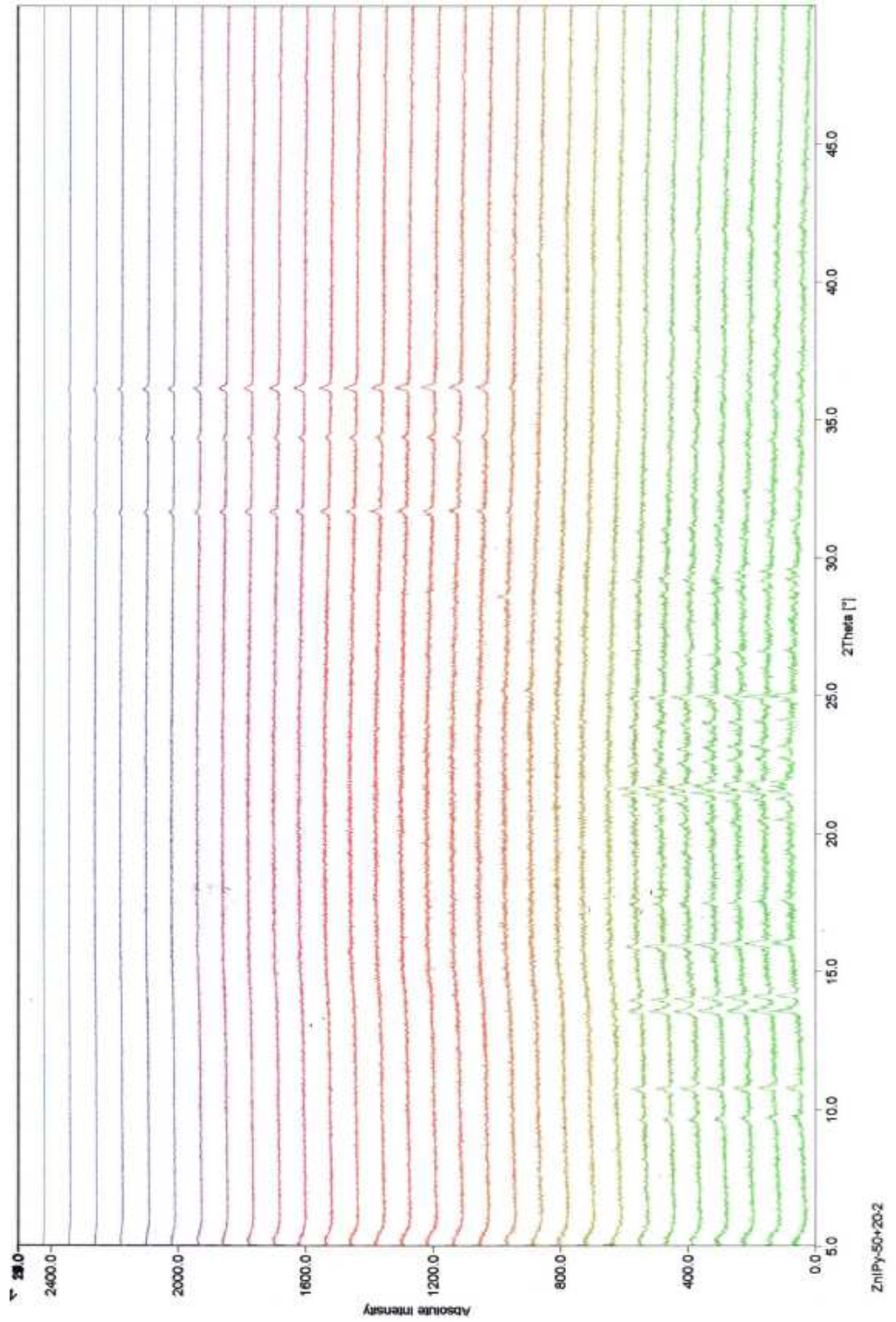
Ek 4.33. $[\text{Zn}(\text{L}^1)_2\text{Cl}_2]$ bileşiminin HT-XRD toz deseni



Ek 4.34. $[\text{Zn}(\text{L}^1)_2\text{Br}_2]$ bileşiminin farklı sıcaklıklardaki HT-XRD toz desenleri

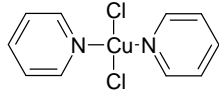
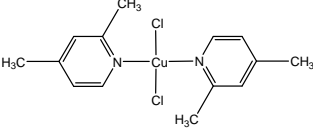
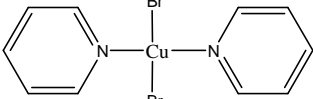
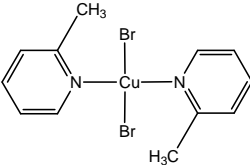
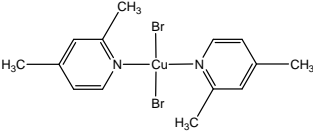
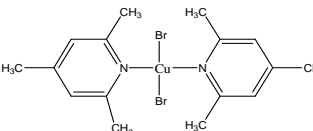
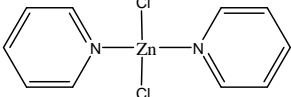
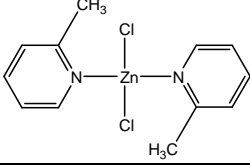
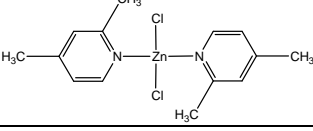
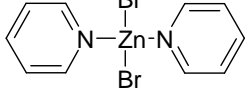


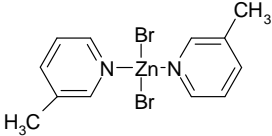
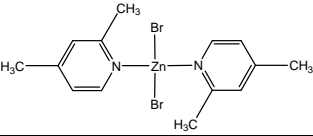
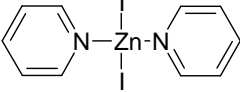
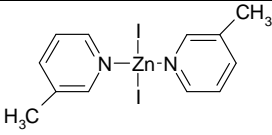
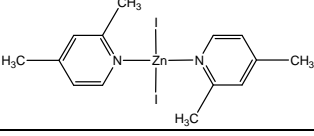
Ek 4.35. $[\text{Zn}(\text{L}^1)_2\text{I}_2]$ bileşiminin farklı sıcaklıklardaki HT-XRD toz desenleri



EK IV. Sentezlenen Bileşikler

Ek 5.1 Sentezlenen başlangıç bileşikleri

No	Kapalı Formülü	Açık Formülü	M.A.	Renk
1	$C_{10}H_{12}Cl_2CuN_2$ [Cu(L ¹) ₂ Cl ₂]		294.67	Mavi
2	$C_{14}H_{20}Cl_2CuN_2$ [Cu(L ³) ₂ Cl ₂]		350.78	Eflaton
3	$C_{10}H_{10}Br_2N_2Cu$ [Cu(L ¹) ₂ Br ₂]		381.55	Yeşil
4	$C_{12}H_{14}Br_2N_2Cu$ [Cu(L ²) ₂ Br ₂]		409.61	Kahve- Yeşil
5	$C_{14}H_{18}Br_2N_2Cu$ [Cu(L ³) ₂ Br ₂]		437.66	Koyu Yeşil- Kahve (Kristal)
6	$C_{16}H_{22}Br_2N_2Cu$ [Cu(L ⁴) ₂ Br ₂]		465.71	Kına Yeşili
7	$C_{10}H_{10}Cl_2N_2Zn$ [Zn(L ¹) ₂ Cl ₂]		294.50	Beyaz (Kristal)
8	$C_{12}H_{14}Cl_2N_2Zn$ [Zn(L ²) ₂ Cl ₂]		322.55	Beyaz (Kristal)
9	$C_{14}H_{18}Cl_2N_2Zn$ [Zn(L ³) ₂ Cl ₂]		350.6	Beyaz (Kristal)
10	$C_{10}H_{12}Br_2ZnN_2$ [Zn(L ¹) ₂ Br ₂]		385.40	Beyaz (Kristal)

11	$C_{12}H_{16}Br_2ZnN_2$ [Zn(L ²) ₂ Br ₂]		413.45	Beyaz (Kristal)
12	$C_{14}H_{20}Br_2ZnN_2$ [Zn(L ³) ₂ Br ₂]		441.51	Beyaz (Kristal)
13	$C_{10}H_{12}I_2ZnN_2$ [Zn(L ¹) ₂ I ₂]		479.40	Beyaz
14	$C_{12}H_{16}I_2ZnN_2$ [Zn(L ²) ₂ I ₂]		507.45	Beyaz (Kristal)
15	$C_{14}H_{20}I_2ZnN_2$ [Zn(L ³) ₂ I ₂]		535.51	Beyaz