

1-Metilimidazol Ligantı İçeren Çift Çekirdekli İki Boyutlu Bakır(II), Çinko(II) ve Kadmiyum(II)–Tetrasiyanonikelat(II) Komplekslerinin Sentezi, Spektroskopik ve Yapısal Özelliklerinin Araştırılması

İlkan KAVLAK

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Fizik Anabilim Dalı

Kasım 2010

The Investigation of Synthesis, Spectroscopic Properties and Molecular Structure of Two
Dimensional Hetero-nuclear Copper(II), Zinc(II) and Cadmium(II) Tetracyanonickelate(II)
with *1-methylimidazole* Complexes

İlkan KAVLAK

MASTER OF SCIENCE THESIS

Department of Physics

November 2010

1-Metilimidazol Ligantı İçeren Çift Çekirdekli İki Boyutlu Bakır(II), Çinko(II) ve Kadmiyum(II)–Tetrasiyanonikelat (II) Komplekslerinin Sentezi, Spektroskopik ve Yapısal Özelliklerinin Araştırılması

İlkan KAVLAK

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

Danışman: Doç. Dr. Güneş Süheyla KÜRKCÜOĞLU

Kasım 2010

ONAY

Fizik Anabilim Dalı Yüksek Lisans öğrencisi İlkan Kavlak'ın YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı *1-Metilimidazol* Ligantı İçeren Çift Çekirdekli İki Boyutlu Bakır(II), Çinko(II) ve Kadmiyum(II)-Tetrasiyanonikelat(II) Komplekslerinin Sentezi, Spektroskopik ve Yapısal Özelliklerinin Araştırılması" başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Danışman : Doç. Dr. Güneş Süheyla KÜRKCÜOĞLU

İkinci Danışman : -

Yüksek Lisans Tez Savunma Jürisi:

Üye : Doç. Dr. Güneş Süheyla KÜRKCÜOĞLU

Üye : Prof. M. Selami KILIÇKAYA

Üye : Doç. Dr. Okan Zafer YEŞİLEL

Üye : Doç. Dr. Gökhan SAVAROĞLU

Üye : Yrd. Doç. Dr. Tevfik ÜNALDI

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

Prof. Dr. Nimetullah BURNAK

Enstitü Müdürü

ÖZET

Bu çalışmada, çift çekirdekli siyano köprülü, $[\text{Cu}(1\text{-meim})_2\text{Ni}(\mu\text{-CN})_4]$ (**1**), $[\text{Zn}(1\text{-meim})_2\text{Ni}(\mu\text{-CN})_4]$ (**2**) ve $[\text{Cd}(1\text{-meim})_2\text{Ni}(\mu\text{-CN})_4]$ (**3**) polimerik kompleksleri sentezlendi. Sentezlenen komplekslerin yapı ve özellikleri, sırasıyla elementel analiz, titreşim (kırmızı altı ve Raman) spektroskopisi, X-ışınları kırınım ve termal analiz teknikleri kullanılarak aydınlatıldı. Elementel analiz sonuçlarıyla bütün komplekslerde M/L [M = bakır (II), çinko(II) ve kadmiyum (II); L: *1-metilimidazol (1-meim)*] oranının $\frac{1}{2}$ olduğu belirlendi. Sentezlenen çift çekirdekli kompleksler için $[\text{M}(1\text{-meim})_2\text{Ni}(\mu\text{-CN})_4]_n$ genel yapısı önerildi. **1**, **2** ve **3** komplekslerinin karakteristik titreşim özellikleri kırmızı altı (FT-IR) ve Raman (R) spektroskopileriyle belirlendi. Komplekslerin FT-IR ve R spektrumlarından, siyano ve *1-meim* ligantlarına ait karakteristik bantlardaki değişimler göz önünde bulundurularak yapısal özellikleri hakkında genel bilgi edinildi. Ligantların metale hangi verici atomlar üzerinden koordine olduğu ve koordine biçimi hakkında önemli sonuçlar çıkarıldı. Komplekslerin kırmızı-altı ve Raman spektrumlarında; kullanılan ligantların karakteristik bantlarından yüksek frekansa kaymaların olduğu görüldü. Bu kaymaların temel nedeni ligantların metale koordine olmasıyla açıklandı. **1** kompleksinde siyano grubuna ait $\nu(\text{CN})$ titreşim bandının ikiye yarılması Cu-NC bağının uzaması ve kompleksin tabaka yapısının bozulmasını açıklayan Jahn-Teller olayından kaynaklanmaktadır. X-ışınları kırınım tekniği ile **1**, **2** ve **3** komplekslerinin yapıları belirlendi. **1** kompleksi triklinik ve *P-1* uzay grubundadır. **2** ve **3** kompleksleri ise monoklinik ve *C/2m* uzay grubundadır. Komplekslerin bozulmuş oktahedral geometrileri dört siyano ligantı ve *trans* pozisyonunda eksenlerden metal atomlarına koordine olan *1-metilimidazol* ile oluşmaktadır. Bakır(II), çinko (II) ve kadmiyum (II) iyonları ekvatorial düzlemde iki metal atomu arasında köprü olarak davranan kare düzlem geometrideki siyano ligantı ile koordineli iki boyutlu tabakalı yapıyı oluşturmaktadır. Köprü siyano gruplarının pozisyonlarına bağlı olarak komplekslerin 4,4-merdiven tipi yapısına sahip oldukları belirlendi. Termal analiz tekniği ile metal komplekslerin bozunmaları açık havada 1000 °C'ye kadar incelendi. Komplekslerin termal bozunma eğrilerinden; ilk aşamada *1-metilimidazol* ligantının endotermik olarak uzaklaştığı, daha sonraki aşamada ise siyano ligantının ekzotermik olarak yandığı belirlendi. Son bozunma ürünleri ise metal oksitlerdir.

Anahtar Kelimeler: 1-metilimidazol, tetra-siyanonikelat(II) , titreşim spektroskopisi, X-ışını kırınımı, termik analiz

SUMMARY

In this work cyano-bridged heteronuclear polymeric complexes $[\text{Cu}(1\text{-meim})_2\text{Ni}(\mu\text{-CN})_4]_n$ (**1**), $[\text{Zn}(1\text{-meim})_2\text{Ni}(\mu\text{-CN})_4]_n$ (**2**) and $[\text{Cd}(1\text{-meim})_2\text{Ni}(\mu\text{-CN})_4]_n$ (**3**) have been synthesized. The structures of these complexes have been characterized by using elemental analysis, vibrational spectroscopy (IR and Raman), X-Ray diffraction and thermal analysis techniques. It was determined from elemental analysis that results of M/L ratio (M: Cu(II), Zn(II), Cd(II); L: *1-methylimidazole*) is 1/2 in all complexes. $[\text{M}(1\text{-meim})_2\text{Ni}(\mu\text{-CN})_4]_n$ (where M= Cu(II), Zn(II), Cd(II)) general formula was proposed for synthesized three heteronuclear complexes.

The characteristic properties of **1**, **2** ve **3** metal complexes have been determined by vibrational spectroscopy. General information was acquired about structural properties of these complexes from IR spectra by considering changes at characteristic cyano and *1-methylimidazole* bands. Important results about ligands coordination to the metal through which donor atoms and the coordination type were inferred. It was observed from infrared spectra of complexes that there are shifts through higher frequencies from the characteristic bands of the ligands used. Main reason for these observed shifts were interpreted by the coordination of ligands to metals. A splitting of the $\nu(\text{CN})$ mode is observed for **2** complex. In this complex, two strong bands are observed in the $\nu(\text{CN})$ regions of the infrared spectrum due to Jahn-Teller effect.

Using crystallographic data, it was determined that **1** complex has a triclinic crystal system and *P-1* space group. **2** and **3** complex have monoclinic crystal system and *C2/m* space group. The crystallographic analyses reveal that the complexes appear very similar and these polymers have 2D network. In the complexes, four cyanide groups of $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ coordinated to the adjacent M(II) ions and distorted octahedral geometries of complexes are completed by two nitrogen atoms of trans *1-meim* ligands. It was also established that all of complexes have 4,4-ladder structure.

The decompositions of metal complexes were investigated during at 1000°C using thermal analysis techniques. From thermal decomposition curves of complexes, related ligands were absolutely decomposed endothermically at first stage and CN groups were burned exothermically at the last stage. Resultant decomposition products were metal oxides.

Keywords: 1-methylimidazole, tetracyanonickelate(II), vibrational spectroscopy, X-ray diffraction, thermal analysis.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın gerçekleştirilmesinde bilimsel katkılarını ve tecrübelerini esirgemeyen çalışmalarım süresince beni yönlendiren ve her türlü olanağı sağlayan danışmanım Sayın hocam Doç. Dr. Güneş Süheyla KÜRKCÜOĞLU'na,

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

Kristallografik verilerin alınmasında yardımcı olan Sayın Prof. Dr. Orhan BÜYÜKGÜNGÖR'e,

Raman spektrumlarının alınmasına olanak sağlayan Sayın Prof. Dr. Mustafa ŞENYEL'e,

Laboratuvar çalışmalarım sırasında destek ve yardımları olan; Raman spektrumlarının alınmasında Tülay TIRAŞ'a, termik analiz eğrilerinin alınmasında Arş. Gör. Hakan ERER'e ve Fatih SEMERCİ'ye,

Her zaman yanımda olan arkadaşım İlkay ÇAYLI'ya,

Hayatımı aydınlatan ve her zaman yanımda olan eşim Mehtap Özenen KAVLAK'a ve yaşamım boyunca maddi ve manevi olarak her zaman yanımda olan annem Mücella NİZAM'a,

Sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
ÇİZELGELER DİZİNİ	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xiii
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. LİTERATÜR ÖZETİ	3
3. MATERYAL VE METOT	22
3.1. Materyal	22
3.2. Metot	22
3.3. Komplekslerin Sentezi	23
3.3.1. $K_2[Ni(CN)_4] \cdot H_2O$ kompleksinin sentezi.....	23
3.3.2. $[MNi(CN)_4] \cdot H_2O$ (M = Cu, Zn ve Cd) kompleksinin sentezi	24
3.3.3. $[M(1-meim)_2Ni(\mu-CN)_4]_n$ (M = Cu, Zn, Cd) kompleksinin sentezi.....	24
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	25
4.1. Elementel Analiz	25
4.2. Titreşim (kırmızı-altı ve Raman) Analizleri	25
4.2.1. $[Ni(CN)_4]^{2-}$ polimerik yapı titreşimlerinin incelenmesi	28
4.2.2. <i>1-metilimidazol</i> 'ün titreşim frekanslarının incelenmesi	29
4.3 X-ışınları Tek Kristal Çalışmaları	35
4.3.1. $[M(1-meim)_2Ni(\mu-CN)_4]_n$ (M = Cu(II), Zn(II) ve Cd(II)) Komplekslerinin Kristal Yapı Analizi	35

4.4. Termik Analiz Çalışmaları	43
5. SONUÇ VE TARTIŞMA.....	48
6. KAYNAKLAR DİZİNİ.....	50

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1 Prusya mavisinin üç boyutlu yapısı	3
2.2 Siyano ligandının Lewis yapısı	4
2.3 Siyano köprülü komplekslerde zincir yapısının gösterimi.....	5
2.4 Tek boyutlu siyano köprülü polimerik sistemlerin olası şekilleri.....	6
2.5 Siyano ligantının köprü yapıcı olarak farklı bağlanma şekilleri	6
2.6 $[\text{Ni}(\text{en})_2\text{Pd}(\text{CN})_4]_n$ kompleks yapısının 2,2-TT zinciri.....	7
2.7 $[\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{HIm})_2]_n$ polimerinin yapısı.....	7
2.8 $\{-\text{Cu}(\text{hydeten})_2\text{-NC-Pd}(\text{CN})_2\text{-CN}\}_n$ polimeri.....	8
2.9 $[\text{Cu}(\text{dpt})\text{Ni}(\text{CN})_4]_n$ kompleksinin bir boyutlu yapısı.....	8
2.10 $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})(2\text{mpz})\text{Ni}(\mu\text{-CN})_4]_n$ kompleksinin moleküler yapısı	9
2.11 $[\text{Zn}(\text{teta})\text{Ni}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_n$ kompleksinin moleküler yapısı.....	9
2.12 $[\text{Cd}(\text{teta})\text{Ni}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_n$ kompleksinin moleküler yapısı	10
2.13 $[\text{Zn}(\text{ampy})_2\text{Ni}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_n$ kompleksinin moleküler yapısı	10
2.14 $[\text{Cd}(\text{ampy})_2\text{Ni}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_n$ kompleksinin moleküler yapısı.....	11
2.15 Bazı imidazol türevlerinin açık yapıları: (a) imidazol, (b) <i>1-metilimidazol</i> ...	11
2.16 $[\text{Cd}(\text{Im})_4\text{Ni}(\text{CN})_4]_n$ kompleksinin moleküler yapısı.....	12
2.17 $[\text{Cd}(2\text{-meim})_2\text{Ni}(\mu\text{-CN})_4]_n$ kompleksinin moleküler yapısı.....	12
2.18 $[\text{Cu}(4(5)\text{-meim})_4\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinin moleküler yapısı.....	13
2.19 $[\text{Ni}(\text{pn})_2\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}]_n$ kompleksinin moleküler yapısı	13
2.20 Susuz $[\text{Ni}(\text{pn})_2\text{Ni}(\text{CN})_4]_n$ kompleksinin moleküler yapısı.....	14
2.21 $[\text{Cu}_2(\text{N}_3)_2(\text{medpt})_2\{\text{Ni}(\text{CN})_4\}]$ kompleksinin moleküler yapısı.....	14
2.22 Bis(<i>dietilentriamin</i>)nikel(II)tetrasiyanonikelat(II) kompleksinin moleküler yapısı.	15
2.23 $[(\text{DMF})_4\text{EuNi}(\text{CN})_4]_n$ kompleksinin moleküler yapısı.....	15
2.24 $[\text{Ni}(\text{dien})(\text{mea})\text{Ni}(\text{CN})_4]_n$ kompleksinin moleküler yapısı.....	16
2.25 $[\text{Ni}(\text{aepn})_2][\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinin moleküler yapısı.....	16
2.26 $[\text{Zn}(\text{aepn})\text{Ni}(\text{CN})_4]$ kompleksinin moleküler yapısı.....	17
2.27 $[\text{Cd}(\text{aepn})\text{Ni}(\text{CN})_4]_n$ kompleksinin moleküler yapısı.....	17

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.28	[Zn(<i>aepn</i>) ₂][Ni(CN) ₄]·H ₂ O kompleksinin moleküler yapısı..... 18
2.29	[Cd(<i>aepn</i>) ₂][Ni(CN) ₄]·H ₂ O kompleksinin moleküler yapısı 18
2.30	[Zn ₂ (<i>tn</i>) ₂ (CO ₃)Ni(CN) ₄]·H ₂ O kompleksinin moleküler yapısı..... 19
2.31	[Ni(<i>bpy</i>) ₃][Cu(CN) ₃]·4,5H ₂ O kompleksinin moleküler yapısı 19
2.32	[Cu(<i>bpy</i>) ₂ (CN)] ₂ [Ni(CN) ₄]·4H ₂ O kompleksinin moleküler yapısı..... 20
2.33	[<i>catena-bis</i> (μ- <i>N</i> -(<i>aminoetil</i>)-3- <i>aminopropanolato</i>)-di-bakır(II) tetra-siyanonikelat(II)dihidrat]kompleksinin moleküler yapısı..... 20
4.1	K ₂ [Ni(CN) ₄] ligantının kırmızı-altı spektrumu26
4.2	K ₂ [Ni(CN) ₄] ligantının Raman spektrumu.....27
4.3	<i>1-metilimidazol</i> ligantının kırmızı-altı spektrumu29
4.4	[Cu(<i>1-meim</i>) ₂ Ni(μ-CN) ₄] _n (1) kompleksinin (a) kırmızı altı (b) Raman spektrumu.....30
4.5	[Zn(<i>1-meim</i>) ₂ Ni(μ-CN) ₄] _n (2) kompleksinin (a) kırmızı altı (b) Raman spektrumu.....31
4.6	[Cd(<i>1-meim</i>) ₂ Ni(μ-CN) ₄] _n (3) kompleksinin (a) kırmızı altı (b) Raman spektrumu.....32
4.7	[Cu(<i>1-meim</i>) ₂ Ni(μ-CN) ₄] _n (1) kompleksinin moleküler yapısı36
4.8	[Zn(<i>1-meim</i>) ₂ Ni(μ-CN) ₄] _n (2) kompleksinin moleküler yapısı.....37
4.9	[Cd(<i>1-meim</i>) ₂ Ni(μ-CN) ₄] _n (3) kompleksinin moleküler yapısı.....37
4.10	2 kompleksinin iki boyutlu (2D) yapısı.....41
4.11	3 kompleksindeki π··π etkileşmeleri.....41
4.12	1 kompleksindeki π··π etkileşmeleri42
4.13	3 kompleksinin kristal paketlenmesi43
4.14	[Cu(<i>1-meim</i>) ₂ Ni(μ-CN) ₄] _n (1) kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri 44
4.15	[Zn(<i>1-meim</i>) ₂ Ni(μ-CN) ₄] _n (2) kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri 45
4.16	[Cd(<i>1-meim</i>) ₂ Ni(μ-CN) ₄] _n (3) kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri..... 46

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
4.1 Elementel analiz sonuçları.....	25
4.2 Komplekslerdeki Ni(CN) ₄ tabaka yapısı titreşim dalga sayıları (cm ⁻¹).....	28
4.3 [M(<i>l-meim</i>) ₂ Ni(μ-CN) ₄] _n (M = Cu(II), Zn(II) ve Cd (II)) komplekslerinde <i>l-metilimidazol</i> molekülünün titreşim dalga sayıları (cm ⁻¹).....	33
4.4 Komplekslerin X-ışınları kristalografik verileri	39
4.5 [M(<i>l-meim</i>) ₂ Ni(μ-CN) ₄] _n (M = Cu(II), Zn(II) ve Cd (II)) komplekslerinin bazı seçilmiş geometrik parametreleri (Å).....	40
4.6 Komplekslerin TG, DTG ve DTA eğrilerinden elde edilen termoanalitik sonuçları...	47

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
Å	Angström

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
M	Metal
L	Ligant
FT-IR	Fourier Dönüşümlü Kırmızı-Altı
IR	Kırmızı-Altı
R	Raman
<i>I</i> -meim	<i>I</i> -metilimidazol
TG	Termogravimetri
DTA	Diferansiyel termik analiz
DTG	Diferansiyel termogravimetri

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Bir merkez atomunun, ligant adı verilen çeşitli atom veya atom grupları tarafından koordine edilmesi ile oluşan bileşiğe *koordinasyon bileşiği* veya *kompleks* adı verilir. Genellikle geçiş metalleri sınıfından olan merkez atomları elektron çifti alıcı Lewis asidi, ligantlar ise elektron çifti verici Lewis bazı olarak davranır. Koordinasyon bileşikler katyonik, nötral veya anyonik olabilir ve çift tuzlardan farklı olarak özelliklerini hem kristal fazda hem de sulu çözeltide koruyan bileşiklerdir. Koordinasyon bileşikler kimya endüstrisinde ve canlı hayatında önemli roller oynamaktadır. Metal kompleksler önemli biyolojik fonksiyonlar üstlenmektedir. Örneğin, bir magnezyum kompleksi olan klorofil bitkilerde fotosentez olayında önemli bir role sahipken, demir kompleksler olan hemoglobin ve miyoglobin oksijen taşınım sisteminde yer almaktadırlar. Kanser tedavisinde kullanılan *cisplatin* ($\text{cis-Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$) kompleksi dünya genelinde kullanılan kemoterapi ilaçlarının üçte birini oluşturmaktadır. Metal kompleksler içerisinde özel bir yere sahip olan siyano köprülü polimerik metal komplekslerinin kimya, biyoloji ve materyal bilimi gibi alanlarda farklı uygulamalara sahip oldukları ortaya çıkarılmıştır.

Modern kimyada metal-organik komplekslerin incelenmesinin önemli bir yeri vardır. Çeşitli kimyasal teknolojilerde metal kompleksler kullanılır. Organometalik ve koordinasyon kimyasında çeşitli süper kompleksler ve moleküler bileşiklerin yapılanmalarında siyano grubunun merkez atoma bağlanma özelliği kullanılmaktadır. Polimerik yapılar gösteren siyano kompleksler, doğal olarak oluşan minerallerin ve “host-guest” ana örgü - konuk molekül sistemlerin çeşitli tiplerinin şekillenmelerini gösterebilirler (Atwood, 1991). Son zamanlarda, siyano komplekslerde magnetik çalışmalara da sıkça rastlanır. Siyano grup veya siyano kompleks anyon, yapısal işlevlerine ilave olarak önemli elektronik işlemler de gösterir (Černák et al., 2001). Eğer siyano kompleks anyon sıfır olmayan magnetik momente sahipse, bileşiklerin magnetik özelliklerine katkısı bulunur.

Metal komplekslerinin yapıları fiziksel, kimyasal ve spektroskopik tekniklerle aydınlatılmıştır. İlk koordinasyon bileşiklerinde yer alan siyano köprülü komplekslerin yapıları ve özellikleri çeşitli teknikler (titreşim (FT-IR ve R) spektroskopisi, EPR (Elektron Paramanyetik Rezonans) spektroskopisi, X-ışınları kırınımı, termal analiz, elementel analiz gibi) kullanılarak aydınlatılmaya çalışılmıştır (Hofmann and Küspert, 1897; Sharpe, 1976; Kürkçüoğlu vd., 2008 a, b; Kürkçüoğlu vd., 2009 c, d, e, f); Aygün vd., 2005; Efremova et al., 2006; Yılmaz vd., 2000; Kou et al., 2001; 2004; Shek et al., 2002); Smenkal, 2001; Zhan et al., 2000).

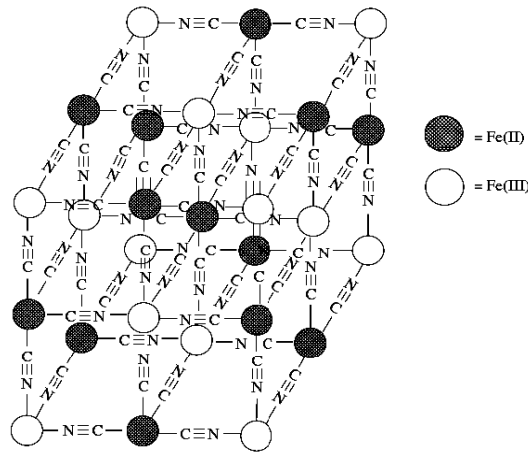
Titreşim spektroskopisi ile kompleksin yapısında bulunan ligantlara ait fonksiyonel grupların karakteristik titreşim frekansları belirlenir. Bu titreşimlerden yola çıkılarak ligantların metal iyonuna koordine olup olmadığı hangi verici atomlar üzerinden koordine olduğu ve koordine biçimi gibi özelliklere ulaşılabilir. Yine bu yöntemle yapıda kristal su molekülünün ya da su ligantının var olup olmadığı anlaşılabilir. X-ışınları kırınım tekniği ile kompleksteki merkez atomuna koordine olan ligantların sayısı ve konumları, hangi atomlar üzerinden koordine oldukları, kompleksteki atomlara ait bağ uzunlukları, bağ açıları, kompleksin geometrisi, birim hücrenin türü, birim hücredeki molekül sayısı ve birim hücrenin hacmi gibi kristal parametreler belirlenir. Ayrıca X-ışınları kırınım tekniği, moleküler paketlenme ve molekül içi etkileşimler hakkında da bilgiler vermektedir. Termik analiz teknikleri (TG, DTG ve DTA) ile kompleksin yapısından ayrılan grupları, bozunma basamaklarına ait kinetik verileri, termik kararlılıkları, bozunma sıcaklığı ve erime noktası gibi veriler belirlenmektedir. Elementel analiz ile de bileşiğin yapısında bulunan C, H, N ve S miktarları bulunabilmektedir.

Bu çalışmada, önemli uygulamaları olabileceği bilinen, siyano-köprülü çift çekirdekli polimerik komplekslerin sentezlenmesi, elementel analizi, kırmızı altı ve Raman spektroskopileri, X-ışını kırınımı yöntemi ve termik analiz ile yapısal özelliklerinin belirlenmesi hedeflenmiştir. Bu amaçla köprü yapıcı siyano (CN) ligantı ve şelat yapıcı tek dişli *1-metilimidazol* ligantı kullanarak Cu(II)-Ni(II), Zn(II)-Ni(II) ve Cd(II)-Ni(II) metal çiftlerinden oluşan yeni çift çekirdekli polimerik kompleksler literatüre kazandırılmaya çalışılmıştır.

2. LİTERATÜR ÖZETİ

Koordinasyon polimerleri, tekrarlayan birimlerin birbirine koordine kovalent bağlarla bağlandığı polimerlerdir (Stevens, 1999). Koordinasyon polimerlerinin oluşması için köprü yapıcı ligantlar kullanılmalıdır. Köprü ligantların seçimi oldukça önemlidir. Köprü yapıcı olarak iyodo, tiosiyano, siyano, karbonil, azido gibi ligantlar kullanılabilir.

1704'te Berlin'de Heinrich Diesbach adında bir kumaş boyacısı "Prusya Mavisi" adı verilen mavi bir pigment hazırlamıştır. İlk koordinasyon polimeri olarak bilinen Prusya mavisi (Potasyum ferrosiyanoür) $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ Şekil 2.1'de görüldüğü gibi köprü siyano ligantları ile oktahedral geometride çevrelenen Fe(II) ve Fe(III) iyonlarıyla üç boyutlu (3D) polimerik yapının klasik bir örneğidir.



Şekil 2.1. Prusya Mavisi'nin üç boyutlu yapısı

Çeşitli bağlanma şekilleri sergileyebilen siyano ligantı, hem siyanürlü komplekslerin hem de siyano köprülü koordinasyon polimerlerinin sentezinde sıklıkla tercih edilmektedir. Koordinasyon kimyasında çeşitli komplekslerin ve büyük moleküllerin sentezinde, (Braustein et al., 1991; Fritz et al., 1992; Scott et al., 1993) supramoleküler kimya alanında çeşitli bir, iki veya üç boyutlu yapıların oluşturulmasında bu liganttan faydalanılmaktadır (Iwamoto, 1996).

Siyano ligantının karbon ve azot atomları üzerinde ortaklanmamış elektron çiftleri bulunmaktadır (Şekil 2.2.).



Şekil 2.2. Siyano ligantının Lewis yapısı (Sharpe, 1976).

Bu elektron çiftleri sayesinde ligant, metale bir veya iki dişli olarak koordine olabilmekte ve böylece köprü özelliği de sergileyebilmektedir. Siyano grubunun karbon ucu kuvvetli alan etkisi oluştururken, azot ucu ise ligant alan kuvveti amonyaktan daha zayıf orta kuvvette bir ligant olarak davranır (Sharpe, 1976).

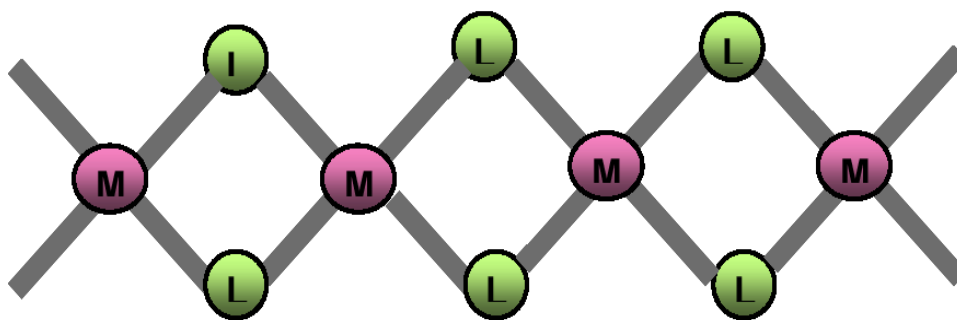
Siyano grubu, karbon veya azot atomu üzerindeki ortaklanmamış elektron çiftini metale vererek σ -verici ($L \rightarrow M$), metal üzerinde artan elektron yoğunluğunu boş karşıt bağ molekül orbitaline alarak π -alıcı ($M \rightarrow L$) olarak davranabilen çift karakterli (ambidant) bir liganttir.

Siyano grubunun bir diğer tercih edilme sebebi de polar karakter sergilemesidir. Siyano ligantı bu özelliğinden dolayı hidrojen bağlanmasına katılabilir. Merkez metale bağlı diğer ligantın elektronegatif atomuna bağlı hidrojen, siyano grubuyla kolaylıkla $CN \cdots H-X$ (X : elektronegatif atom) tipinde hidrojen bağı yapabilir. Bu durum, oluşan bu yapıların paketlenmesi ve kararlılığının artmasında önemli rol oynar. (Orendác et al., 1995).

Köprü ligant olarak davranan siyano grubu, paramanyetik metal merkezlerini birbirine bağladığında etkili bir süper değişim yolu oluşturur (Kahn, 1995). Bu özelliğinden dolayı moleküler mıknatıs materyallerin yapımında kullanılmaktadır (Ohba et al., 1997; Parker et al., 2001; Zhong et al., 2000; Larionova et al., 2000).

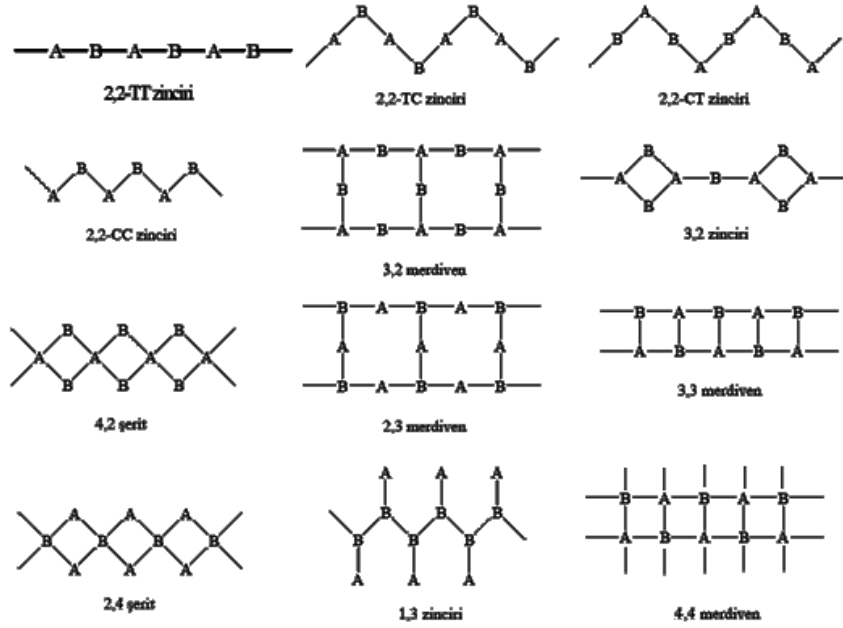
Siyano komplekslerinin on yedinci yüzyıldan günümüze uzanan üç yüzyıllık önemli bir tarihi vardır. Geçiş metallerinin siyano kompleksleri çeşitli bağlanma ve yapısal özelliklerinin yanında birçok kullanım alanına sahip olmasından dolayı materyal kimyasında geniş yer bulmaktadır. Siyano köprülü kompleksler sentezlenerek yapıları aydınlatılan ve kullanım alanları bulunan ilk koordinasyon bileşikleri arasında yer almaktadır (Golub et al., 1979; Hofmann et al., 1897; Sharpe et al., 1976). Son zamanlarda yeni siyano köprülü tek-çekirdekli ve çift-çekirdekli polimerik kompleksler sentezlenip spektral ve yapısal özellikleri belirlenerek kristal yapıları aydınlatılmıştır (Aygün et al., 2005; Černák et al., 1988;1990; 2000; 2001; 2005; Efremova et al., 2006; Karadağ vd., 2000; 2004; 2005; Kürkçüoğlu vd, 2008 a,b; 2009 c,d,e,f); Kou et al., 2004; Miroslova et al., 2005; Shek et al., 2002; Smekal et. al., 2001; Zhan et. al., 2000)

Siyano köprülü komplekslerin zincir yapısı Şekil 2.3’de gösterildi. Bu köprüler zincir boyunca metal atomları arasındaki bağlantıyı oluştururlar. Polimerik



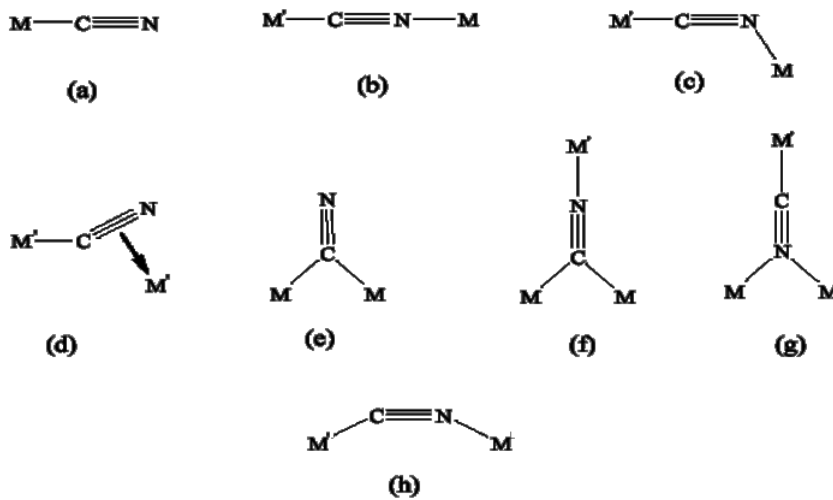
Şekil 2.3. Siyano köprülü komplekslerde zincir yapısının gösterimi
(Černák et al., 2001)

metal kompleksleri özellikle metal-metal veya metal-ligant-metal köprü bağlantılarından oluşan makromoleküler yapılar olup bir, iki veya üç boyutlu yapıda olabilir. Bu yapılar Şekil 2.4’de gösterildiği gibi doğrusal, zigzag, merdiven, şerit ve boru benzeri düzenlerde zincirler oluşturabilirler. Bu zincirlerde yapıtaşları μ_2 -köprülü siyano grupları tarafından bağlanır.



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

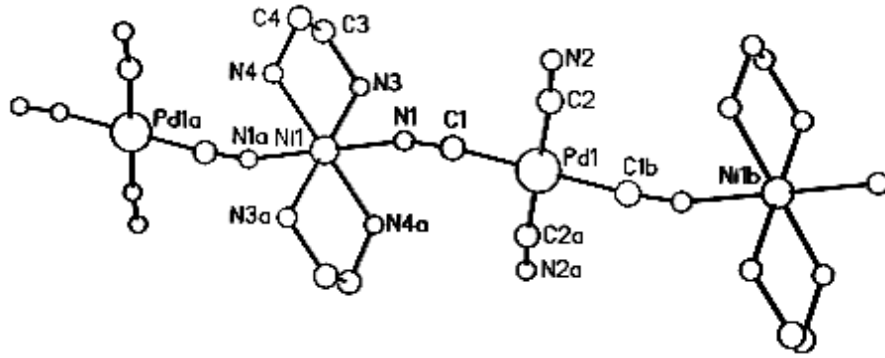
Siyano köprülü polimerik komplekslerde $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ anyonlarında bulunan dört siyano grubunun köprü oluşturabilme özelliğine sahip olduğu bulunmuştur. Ancak iki siyano grubunun köprü karakterde olması daha sık rastlanan bir durumdur.



Şekil 2.5. Siyano liganının köprü yapıcı olarak farklı bağlanma şekilleri
(Černák et al., 2001)

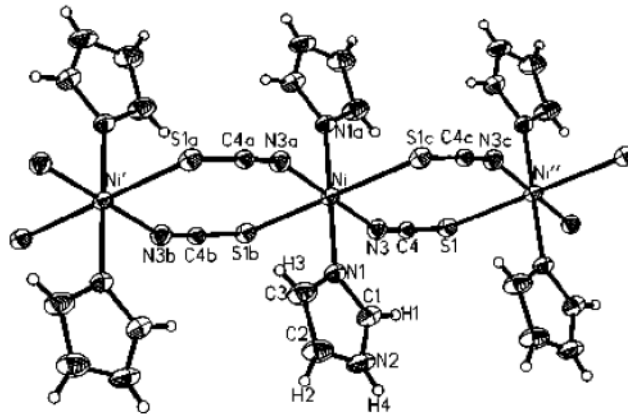
Siyano grubu karbon atomuyla bir uç ligant olarak veya hem karbon hem de azot atomlarıyla bağlanarak μ_2 -köprü ligantı olarak davranabilir (Şekil 2.5). M-C-N açısı neredeyse doğrusaldır ancak kristal oluşumu esnasında doğrusallıktan küçük bir miktarda sapar.

Bu tür yapıların doğrusal 2,2-TT veya -CT, -TC, -CC biçimindeki zigzag benzeri zincirler oluşturduğu görülmüştür. Bu yapılardan daha yaygın olan 2,2-TT zinciri ilk kez $[\text{Ni}(\text{en})_2\text{Pd}(\text{CN})_4]_n$ kompleksinde bulunmuştur (Şekil 2.6) (Ruegg and Ludi, 1971).



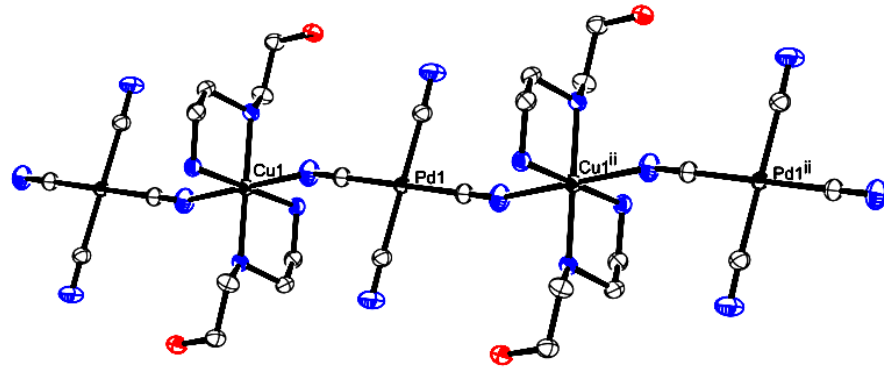
Şekil 2.6. $[\text{Ni}(\text{en})_2\text{Pd}(\text{CN})_4]_n$ kompleksinin yapısı (Ruegg and Ludi, 1971).

$[\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{HIm})_2]_n$ ($\text{HIm} = \text{imidazol}$) kompleksinde köprü SCN^- ligantları nikel (II) atomlarını birbirine bağlayarak polimerik yapının oluşumunu sağlamıştır (Şekil 2.7) (Zurowska B. et al., 2002).



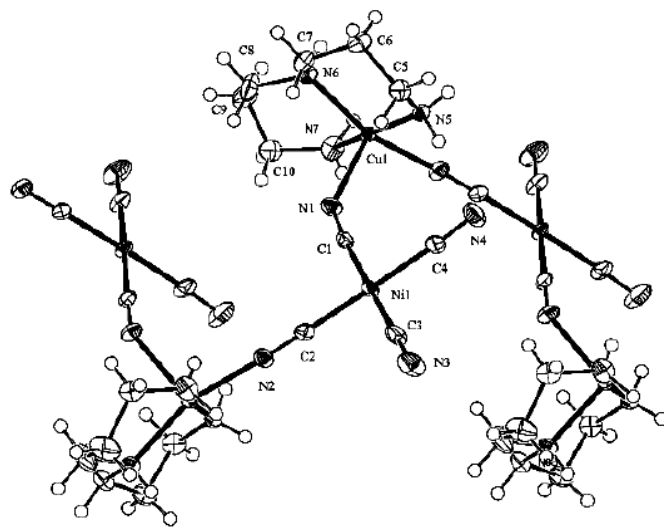
Şekil 2.7. $[\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{HIm})_2]_n$ polimerinin yapısı (Zurowska B. et al., 2002)

Paladyum (II) ve bakır (II) merkez metallerin siyano köprüleri ile birbirine bağlandığı bir koordinasyon polimeri de Şekil 2.8’de görülmektedir (Karadağ, 2006). Yapıda bakır (II) metallerin koordinasyonu N-(2-hidroksietil)-etilendiamin (*hydeten*) ligandı ile tamamlanmıştır.

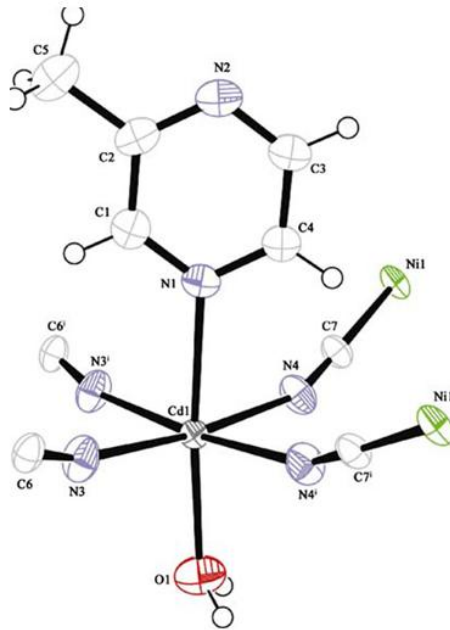


Şekil 2.8. $\{-\text{Cu}-(\text{hydeten})_2\text{-NC-Pd}-(\text{CN})_2\text{-CN}\}_n$ polimeri (Karadağ, 2006)

Bir boyutlu polimerik bir zincir oluşturan $[\text{Cu}(\text{dpt})\text{Ni}(\text{CN})_4]_n$ (*dpt*=dipropilentriamin) kompleksinde nikel (II), iki uç siyano ve *cis*- konumda iki köprü siyano grubuyla kare düzlem bir yapı oluşturmuştur (Şekil 2.9). Bakır (II) atomu ise *cis*- konumda iki siyano azot atomu ile köprülenmiş ve üç dişli olarak davranan *dpt* azot atomları ile eğrilmiş kare piramitsel düzende bulunmaktadır (Smékal, 2001).

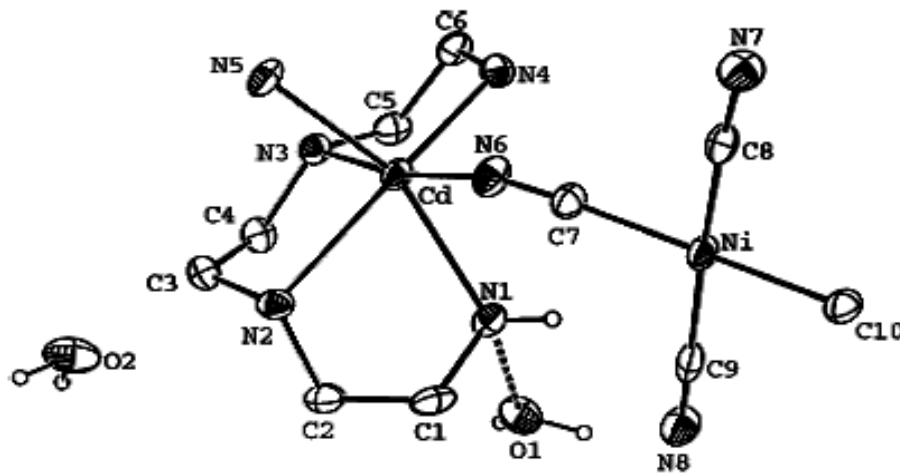


Şekil 2.9. $[\text{Cu}(\text{dpt})\text{Ni}(\text{CN})_4]_n$ bir boyutlu yapısı (Smékal, 2001)

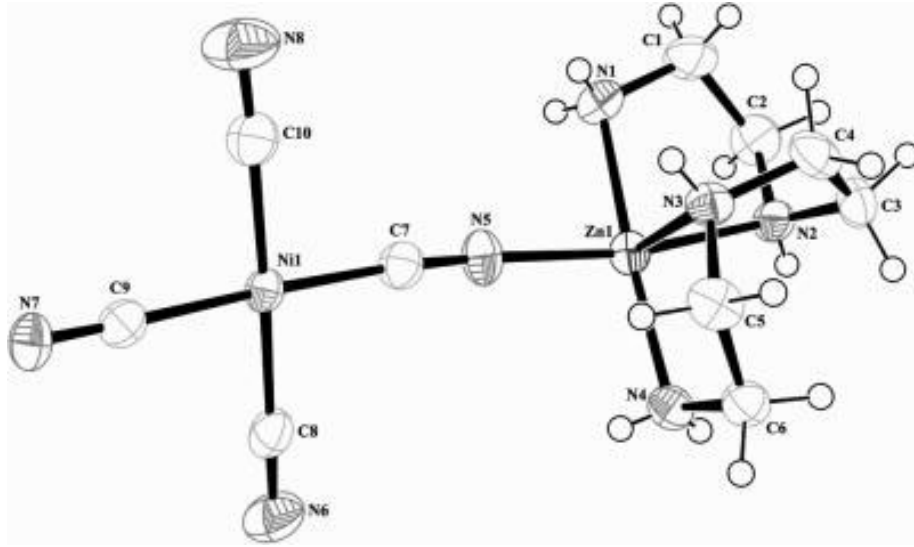


Şekil 2.10. $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})(2\text{mpz})\text{Ni}(\mu\text{-CN})_4]_n$ kompleksinin moleküler yapısı
(Kürkçüoğlu vd., 2008 b)

$[\text{Cd}(\text{teta})\text{Ni}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_n \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve $[\text{Zn}(\text{teta})\text{Ni}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_n$ (*teta*= trietilentetramin) komplekslerinin moleküler yapıları Şekil 2.11 ve Şekil 2.12’de verilmiştir. Bu komplekslerde iki siyano grubu karbon ucundan nikel atomuna köprülenmiştir (Kürkçüoğlu 2008 a; Kürkçüoğlu 2009).

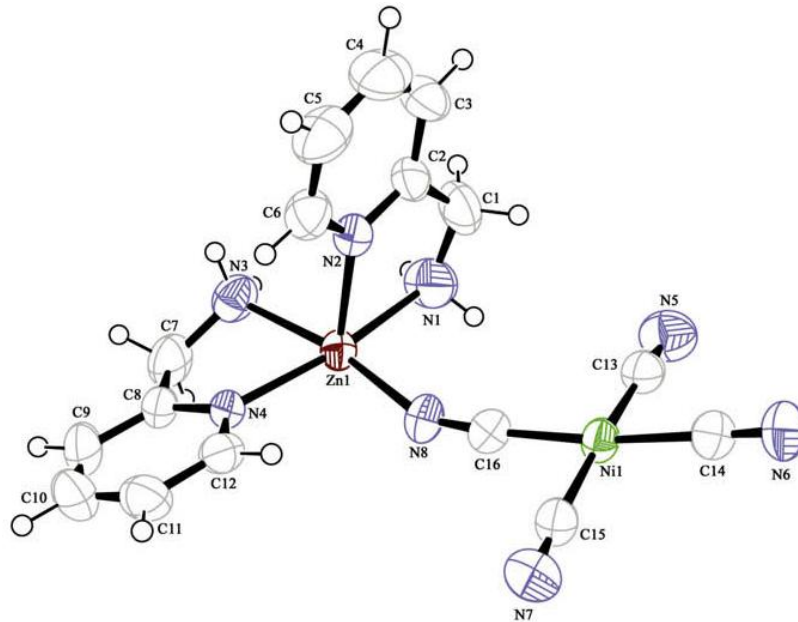


Şekil 2.11. $\{[\text{Cd}(\text{teta})\text{Ni}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_n \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ kompleksinin moleküler yapısı
(Kürkçüoğlu vd., 2008 a).

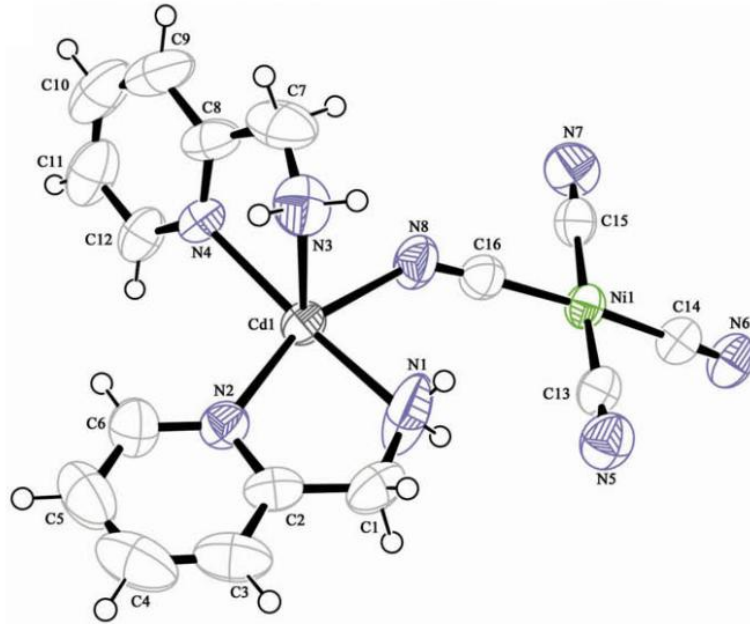


Şekil 2.12. $[Zn(teta)Ni(\mu-CN)_2(CN)_2]_n$ kompleksinin moleküler yapısı (Kürkçüoğlu vd., 2009).

Şekil 2.13 ve Şekil 2.14’de görüldüğü gibi $[Zn(ampy)_2Ni(\mu-CN)_2(CN)_2]_n$ ve $[Cd(ampy)_2Ni(\mu-CN)_2(CN)_2]_n$ (*ampy* = 2-aminometilpiridin) komplekslerinde iki siyano grubu köprü durumunda olup 2-aminometilpiridin ise çinko (II) ve kadmiyum (II) atomlarına azot ucundan koordine olmuştur (Kürkçüoğlu vd., 2009 b).

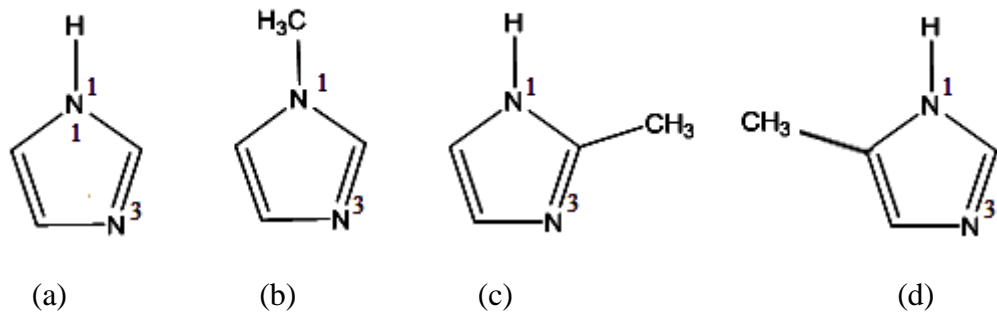


Şekil 2.13. $[Zn(ampy)_2Ni(\mu-CN)_2(CN)_2]_n$ kompleksinin moleküler yapısı (Kürkçüoğlu vd., 2009 b).



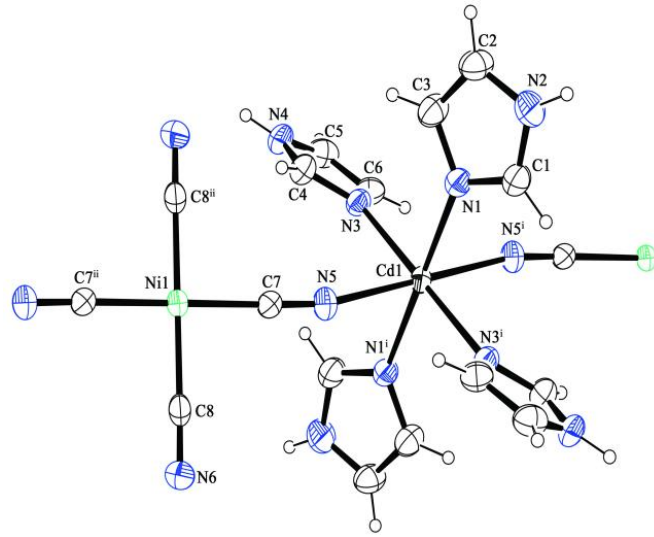
Şekil 2.14. $[Cd(ampy)_2Ni(\mu-CN)_2(CN)_2]_n$, kompleksinin moleküler yapısı
(Kürkçüoğlu vd., 2009 b).

Bu çalışmada siyano köprülü komplekslerin sentezinde elektron verici atomu azot olan nötral *1-metilimidazol* ligantı kullanıldı. $C_4H_6N_2$ molekül formülüne sahip olan *1-metilimidazol* ligantı, imidazol molekülünün ($C_3H_4N_2$) azot atomlarından birine hidrojen yerine metil ($-CH_3$) grubunun bağlanmasıyla oluşur. *İmidazol* ve bazı imidazol türevlerinin açık yapıları Şekil 2.15’de verildi.

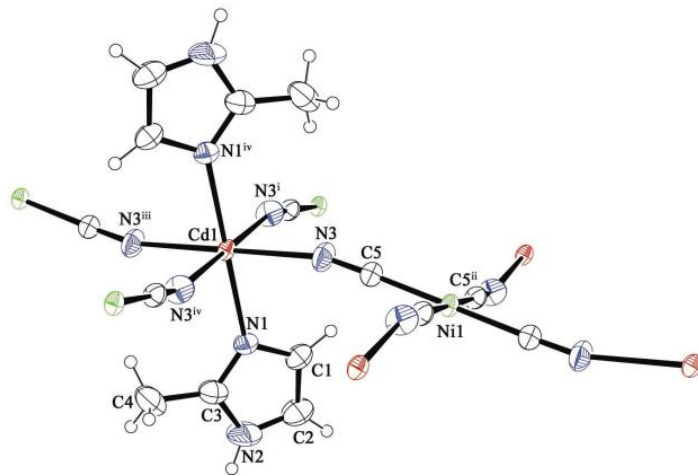


Şekil 2.15. İmidazol ve bazı imidazol türevlerinin açık yapıları: (a) *imidazol*, (b) *1-metilimidazol*, (c) *2-metilimidazol* ve (d) *4(5)-metilimidazol*.

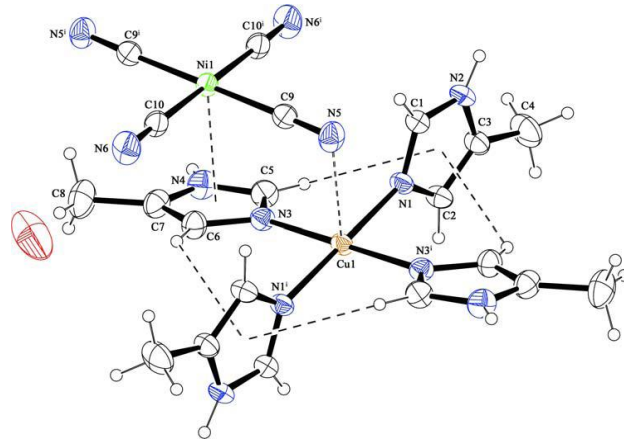
İmidazol, *2-metilimidazol* ve *4(5)-metilimidazol* ligantlarının siyano komplekslerinin sentezi ve yapılarının incelenmesinden elde edilen komplekslerde metal (II) iyonlarının ligantlara Şekil 2.15’de gösterilen 3 numaralı azot atomu üzerinden bağlandıkları belirlendi (Kürkçüoğlu vd., 2009 g). *İmidazol* ve *2-metilimidazol* ve *4(5)-metilimidazol* gibi imidazol türevlerinin bazı metal(II)-tetrasiyanonikelat(II) komplekslerinin moleküler yapıları Şekil 2.16 – Şekil 2.18’de verildi.



Şekil 2.16. $[Cd(Im)_4Ni(CN)_4]_n$ kompleksinin moleküler yapısı (yayımda).

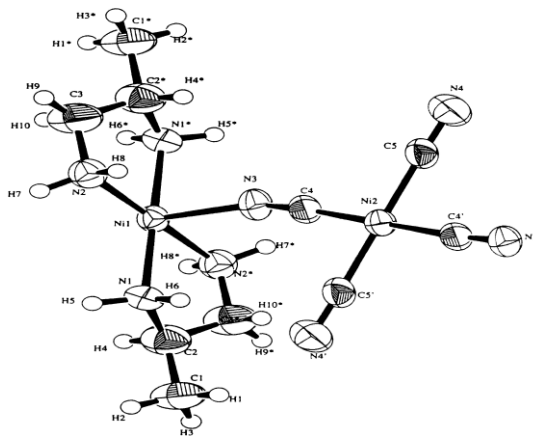


Şekil 2.17. $[Cd(2-meim)_2Ni(\mu-CN)_4]_n$ kompleksinin moleküler yapısı (yayımda).

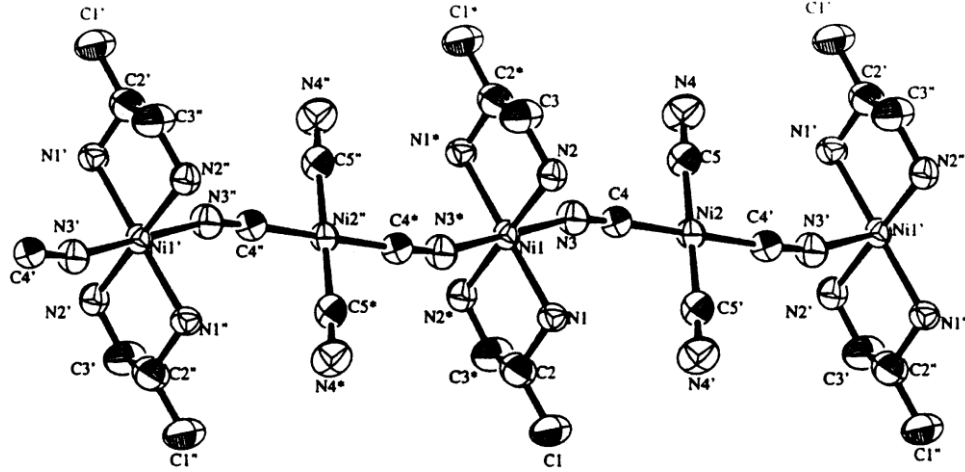


Şekil 2.18. $[\text{Cu}(4(5)\text{-meim})_4\text{Ni}(\text{CN})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin moleküler yapısı
(Kürkçüoğlu vd., 2009).

Literatürde $\{[\text{Ni}(pn)_2\text{Ni}(\text{CN})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$, $\{[\text{Ni}(tn)_2\text{Ni}(\text{CN})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$, $\{[\text{Ni}(\text{dien})\text{Ni}(\text{CN})_4]\cdot(\text{H}_2\text{O})_2\}_n$ ve $\{[\text{Ni}(\text{trien})\text{Ni}(\text{CN})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ ($pn = 1,2\text{-diaminopropan}$, $tn = 1,3\text{-diaminopropa}$, $\text{dien} = \text{diethylentriamin}$ ve $\text{trien} = \text{trietilentetraamin}$) şeklinde bazı tetrasiyanonikelat (II) kompleksleri sentezlenmiştir (Zhan et al., 2000). Bu kompleksler tek boyutlu polimerik zincir yapısına sahiptir. $\{[\text{Ni}(pn)_2\text{Ni}(\text{CN})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ kompleksinin zincir yapısı Şekil 2.19’da ve $[\text{Ni}(pn)_2\text{Ni}(\text{CN})_4]_n$ kompleksinin moleküler yapısı ise Şekil 2.20’de verilmiştir. Bu komplekslerde $-\text{Ni}(pn)_2\text{-NC-Ni}(\text{CN})_2\text{-CN-Ni}(pn)_2\text{-}$ zincir yapısı boyunca nikel (II) merkezleri iki siyano grubu tarafından bağlanmıştır (Zhan et al., 2000).

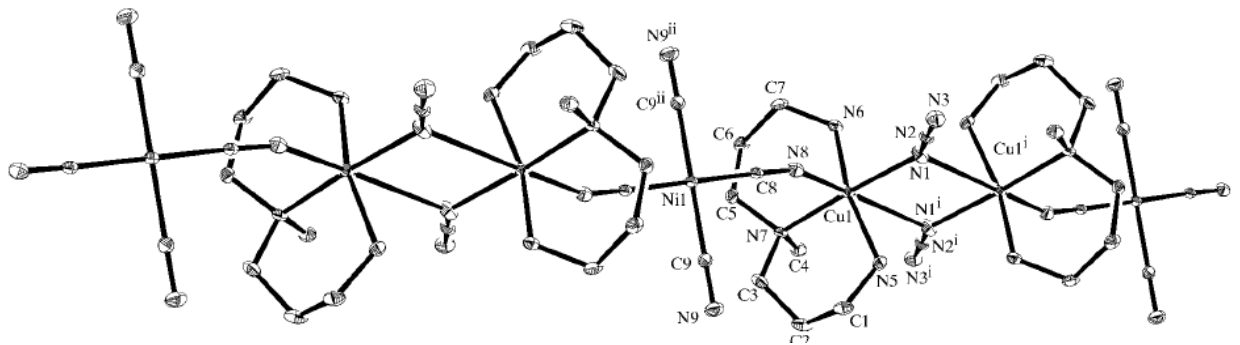


Şekil 2.19. $\{[\text{Ni}(pn)_2\text{Ni}(\text{CN})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ kompleksinin moleküler yapısı
(Zhan et al., 2000).



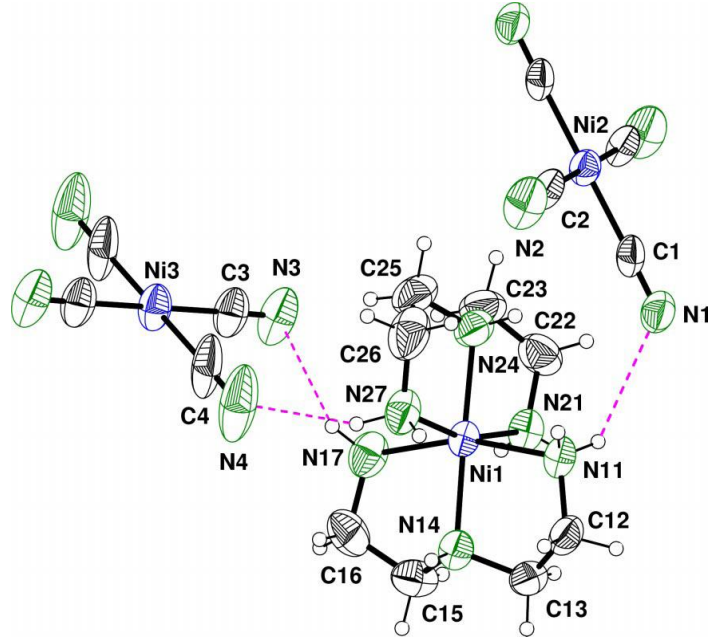
Şekil 2.20. Susuz $[\text{Ni}(\text{pn})_2\text{Ni}(\text{CN})_4]_n$ kompleksinin moleküler yapısı
(Zhan et al., 2000).

Ayrıca $[\text{Cu}_2(\text{N}_3)_2(\text{medpt})_2\{\text{Ni}(\text{CN})_4\}]_n$ (*medpt* = *bis(3-aminopropil)metilamin*) kompleksi elde edilmiş ve kompleksin kristal paketlenmesinde hidrojen bağ etkileşimlerinin etkili olduğu belirlenmiştir. Bu kompleksin moleküler yapısı Şekil 2.21’de verilmiştir (Ghoskal et al., 2006).



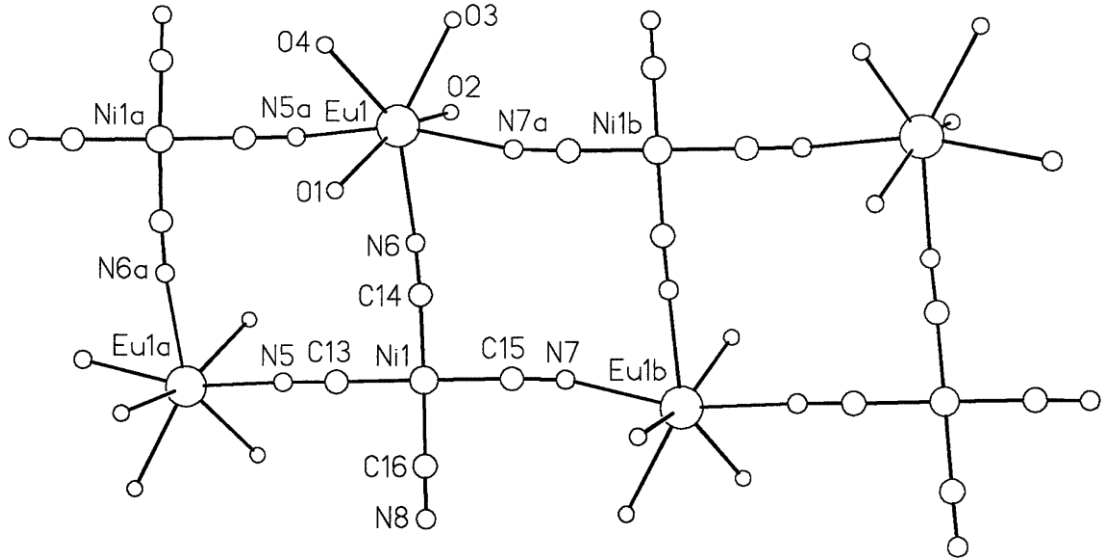
Şekil 2.21 $[\text{Cu}_2(\text{N}_3)_2(\text{medpt})_2\{\text{Ni}(\text{CN})_4\}]_n$ kompleksinin moleküler yapısı
(Ghoskal et al., 2006).

Bunun yanı sıra, Bis(*dietilentriamin*)nikel(II) tetraşyanonikelat(II) kompleksi sentezlenmiş ve moleküler yapısı Şekil 2.22’de verilmiştir (Muga et al., 2003).



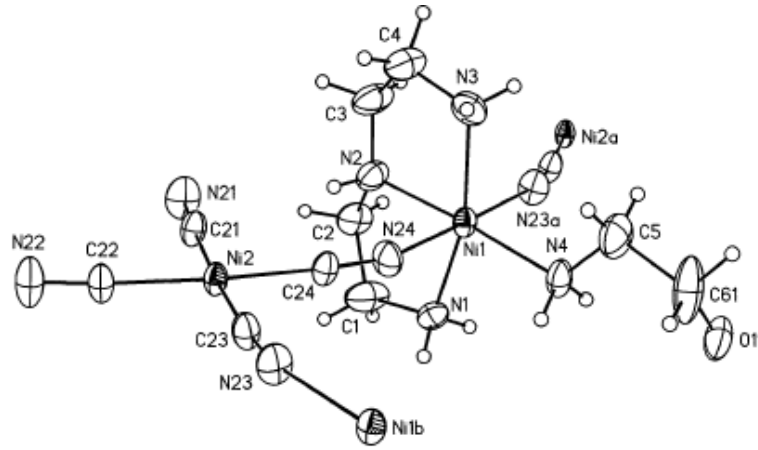
Şekil 2.22. Bis(*dietilentriamin*)nikel(II) tetrasiyanonikelat(II) kompleksinin moleküler yapısı (Muga et al., 2003).

Şekil 2.23’de gösterilen $[(DMF)_4EuNi(CN)_4]_n$ ($DMF = N,N'$ -dimetilformamid) kompleksi 3,3-merdiven tipi bağlanmaya örnek olarak verilebilir (Knoepfel et al., 1996).

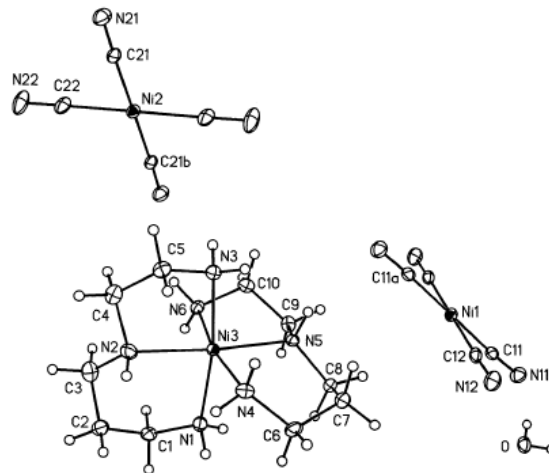


Şekil 2.23. $[(DMF)_4EuNi(CN)_4]_n$ kompleksinin moleküler yapısı (Knoepfel et al., 1996).

$[\text{Ni}(\text{dien})(\text{mea})\text{Ni}(\text{CN})_4]_n$ (Şekil 2.24) ve $\{[\text{Ni}(\text{aepn})_2][\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (Şekil 2.25) (*dien*=dietilenetriamin, *mea*=2-aminoetanol, *aepn*=*N*-(2-aminoetil)-1,3-propandiamin) tetrasiyanonikat kompleksleri elde edilmiş ve $\text{Ni}(\text{dien})(\text{mea})\text{Ni}(\text{CN})_4$ kompleksinin 2,2-TT zincir yapısına sahip olduğu belirlenmiştir. $\{[\text{Ni}(\text{aepn})_2][\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}\}$ kompleksinin de iyonik karakterde olduğu bulunmuştur. Kristal paketlenmesi sırasında O-H \cdots N ve N-H \cdots O hidrojen bağlarının etkili olduğu gözlenmiştir. (Paharova et al., 2003)

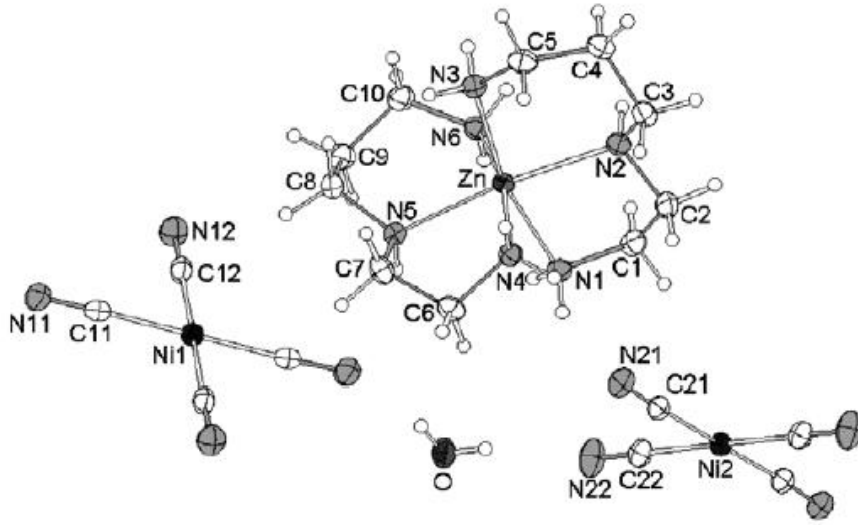


Şekil 2.24. $[\text{Ni}(\text{dien})(\text{mea})\text{Ni}(\text{CN})_4]_n$ kompleksinin moleküler yapısı
(Paharova et al., 2003)

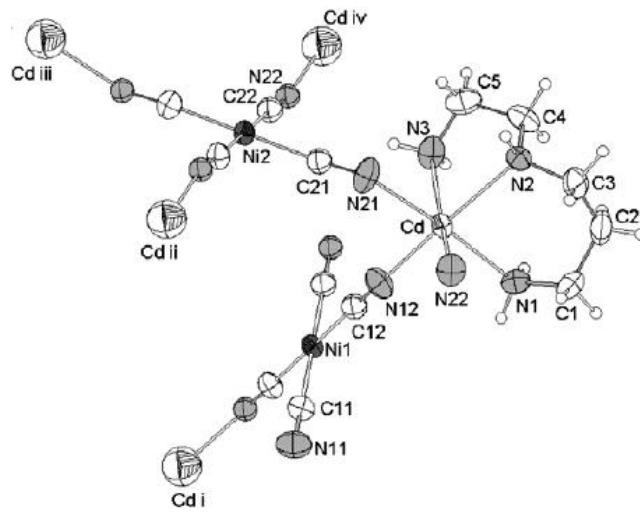


Şekil 2.25. $\{[\text{Ni}(\text{aepn})_2][\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}\}$ kompleksinin moleküler yapısı
(Paharova et al., 2003)

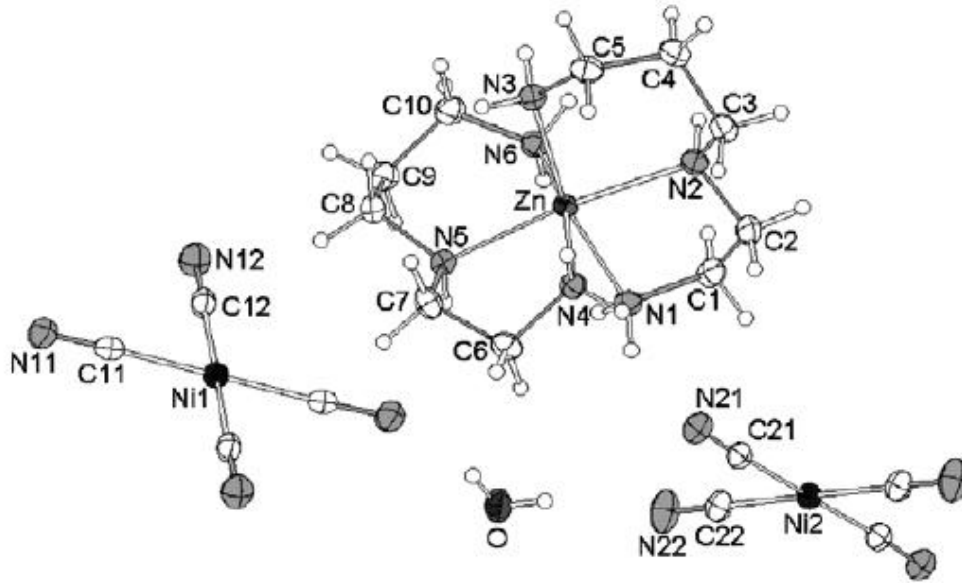
Ayrıca; polimerik karakterde olan $[M(aepn)Ni(CN)_4]$ ($M = Zn(II)$ ve $Cd(II)$) metal kompleksleri ise Şekil 2.26 ve Şekil 2.27’de, iyonik karakterde olan $[M(aepn)_2][Ni(CN)_4] \cdot H_2O$ ($M = Zn(II)$ ve $Cd(II)$) metal kompleksleri ($aepn = N$ -(2-aminoetil)-1,3-propandiamin) Şekil 2.28 ve Şekil 2.29’da verilmiştir. (Paharova et al., 2007).



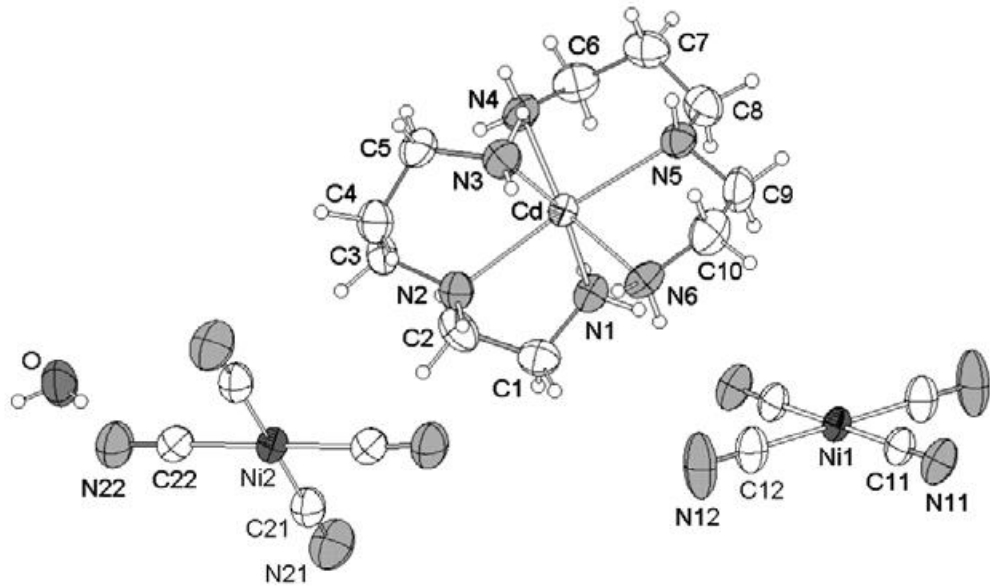
Şekil 2.26. $[Zn(aepn)Ni(CN)_4]_n$ kompleksinin moleküler yapısı
(Paharova et al., 2007).



Şekil 2.27. $[Cd(aepn)Ni(CN)_4]_n$ kompleksinin moleküler yapısı
(Paharova et al., 2007).

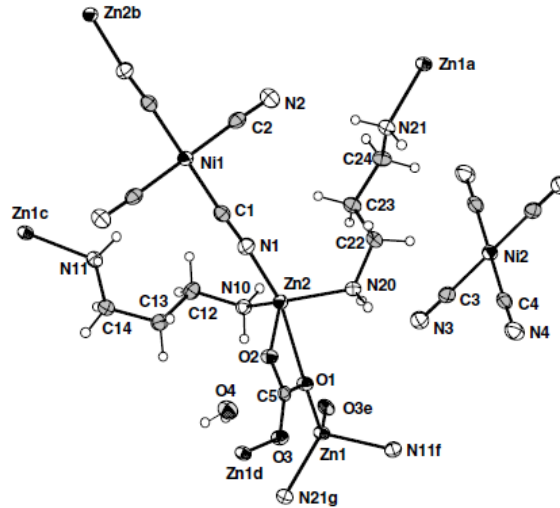


Şekil 2.28. $\{[Zn(aepn)_2][Ni(CN)_4] \cdot H_2O\}_n$ kompleksinin moleküler yapısı
(Paharova et al., 2007).



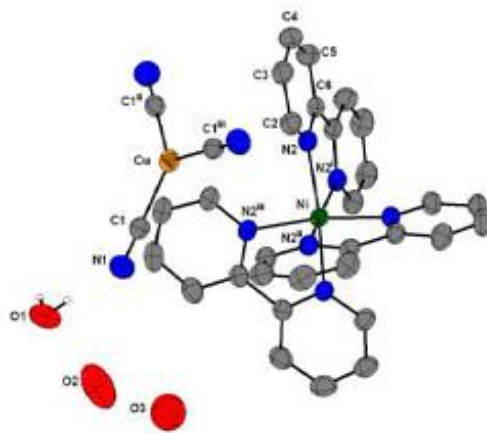
Şekil 2.29. $\{[Cd(aepn)_2][Ni(CN)_4] \cdot H_2O\}_n$ kompleksinin moleküler yapısı
(Paharova et al., 2007).

$\{[\text{Zn}_2(\text{tn})_2(\text{CO}_3)\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ ($\text{tn} = 1,3\text{-diaminopropan}$) kompleksinin moleküler yapısı Şekil 2.30’da verilmiştir (Černák et al., 2005).

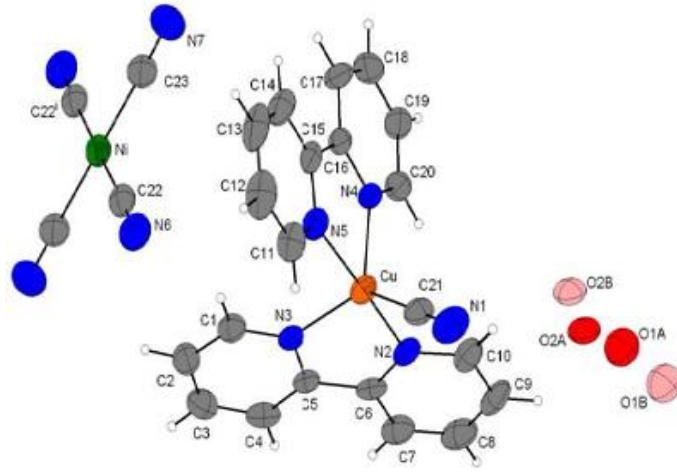


Şekil 2.30. $\{[\text{Zn}_2(\text{tn})_2(\text{CO}_3)\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ kompleksinin moleküler yapısı (Černák et al., 2005).

Benzer şekilde; $\{[\text{Ni}(\text{bpy})_3][\text{Cu}(\text{CN})_3] \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}\}_n$ (Şekil 2.31) ve $\{[\text{Cu}(\text{bpy})_2(\text{CN})]_2[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$ (Şekil 2.32) ($\text{bpy} = 2,2'\text{-bipiridin}$) komplekslerinin her ikisinin de iyonik karakterde olduğu ve düşük sıcaklık bölgesinde zayıf antiferromanyetik etkileşme gösterdikleri belirlenmiştir (Kočanová et al., 2010).

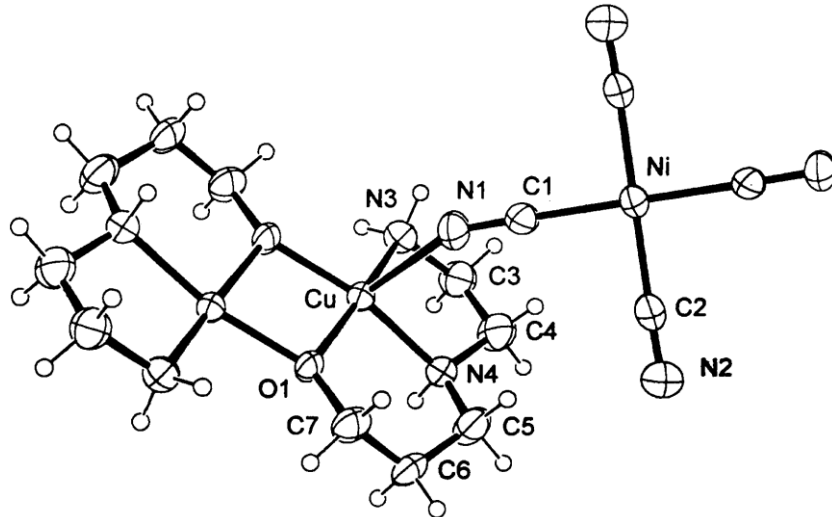


Şekil 2.31. $\{[\text{Ni}(\text{bpy})_3][\text{Cu}(\text{CN})_3] \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}\}_n$ kompleksinin moleküler yapısı (Kočanová et al., 2010).



Şekil 2.32. $\{[Cu(bpy)_2(CN)_2][Ni(CN)_4] \cdot 4H_2O\}$ kompleksinin moleküler yapısı (Kočanová et al., 2010).

Bir boyutlu (1D) [*catena-bis*(μ -*N*-(aminoetil)-3-aminopropanolato)-di-bakır(II) tetraşyanonikelat(II)dihidrat] (Şekil 2.33) metal kompleksi elde edilmiştir ve metal kompleksinde her bir bakır (II) iyonunun oksijen ve *etilendiaminopropanolato* ligantına ait olan azot atomları boyunca kare-düzlem piramidal düzende koordinasyon yapmakta olduğu görülmüştür (Mukherjee et al., 2001).



Şekil 2.33. [*catena-bis*(μ -*N*-(aminoetil)-3-aminopropanolato)-di-bakır(II) tetraşyanonikelat(II)dihidrat] kompleksinin moleküler yapısı (Mukherjee et al., 2001).

Yapılan literatür araştırılması sonucunda, *1-metilimidazol* ligantı içeren çift çekirdekli, iki boyutlu (2D) bakır (II), çinko (II) ve kadmiyum (II) tetrasiyanonikelat (II) kompleksleri ile ilgili herhangi bir spektroskopik ve kristalografik çalışmaya rastlanmadı. Bu nedenle $[M(1-meim)_2Ni(\mu-CN)_4]_n$ (M= Cu(II), Zn(II) ve Cd(II)) formülüyle verilen siyano köprülü polimerik kompleksler sentezlendi ve yapıları titreşim (FT-IR ve Raman) spektroskopisi, X-ışını kırınım analizi, termik (TG, DTG ve DTA) ve elementel analiz yöntemleri ile aydınlatılmaya çalışıldı.

3. MATERYAL VE METOT

3.1 Materyal

Yapılan çalışmalarda polimerik kompleks yapıları oluşturan geçiş metallerinin Merck marka $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (% 97), $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (% 99), $\text{ZnCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (% 98) ve $\text{CdCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (% 98) belirtilen tuzları kullanılmıştır.

Köprü yapıcı ligant olarak yüksek safsızlıklara sahip, siyano anyonunun potasyum tuzu: KCN (Merck); şelat yapıcı ligant olarak N-verici tek dişli imidazol türevi: *1-metilimidazol (1-meim)* (Aldrich); çözücü olarak deiyonize su, etanol (Merck) ve metanol (Merck) kullanılmıştır.

3.2. Metot

- Elementel analizler standart yöntemler kullanılarak *LECO CHNS-932 Analyzer* cihazı yardımıyla elde edildi (TÜBİTAK, Ankara Test ve Analiz Araştırma Laboratuvarı).
- Komplekslerin kırmızı altı spektrumları *Perkin Elmer 100 FT-IR spektrometresi* kullanılarak elde edildi. Sentezlenen komplekslerin spektrumları KBr disk basma tekniği kullanılarak $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ spektral bölgesi aralığında 2 cm^{-1} çözünürlükte kaydedildi (Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fizik Bölümü).
- Komplekslerin Raman spektrumları *Brucker Senterra Dispersive Raman spektrometresi* kullanılarak $4000\text{-}250\text{ cm}^{-1}$ spektral aralığında 785 nm uyarılma enerjindeki lazer ile elde edildi (Anadolu Üniversitesi, Fizik Bölümü)
- Komplekslerin X-ışınları kırınım çalışmaları, *Stoe IPDS-II* difraktometresi kullanılarak elde edildi. Difraktometrede ışın kaynağı olarak MoK_α ($\lambda = 0,71073\text{ \AA}$) ışınması seçildi ve XSCANS veri toplama metodu ile belli bir maksimum θ üst değerine kadar toplanan verilerden bir kısmı arıtmada değerlendirildi. Veri indirgemede XSCANS, yapı çözümünde SHELX97 ve SIR 97 verilerin

arıtılmasında SHELXL97 yöntemi kullanıldı. Moleküler grafikler ise ORTEP-3 grafik programı kullanılarak elde edildi. Tüm yapılar direkt metotlar kullanılarak çözüldü ve F^2 'ye bağlı tam matris en küçük kareler yönetime uygun olarak arıtıldı (Sheldrick, 1990; Sheldrick, 1996; Sheldrick 1997 a; Sheldrick 1997 b; Sheldrick, 1997 c; Burnett ve Johnson 1996; Farrugia, 1997; Altomare et al., 1999) (Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fizik Bölümü).

- Termik analiz çalışmalarında *Perkin Elmer Diamond TG/DTA Termik Analiz Cihazı* kullanıldı. TG, DTG ve DTA eğrileri aşağıda belirtilen şartlarda eşzamanlı olarak kaydedildi (Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Kimya Bölümü).

Referans : Sinterleşmiş α - Al_2O_3 ,

Isıtma hızı : $10^\circ C / dak$

Kroze : Platin

Atmosfer : Durgun hava,

Numune Miktarı : 9-12 mg

Sıcaklık aralığı : $30-1000^\circ C$

3.3. Komplekslerin Sentezi

Bu çalışmada, $[M(I-meim)_2Ni(\mu-CN)_4]_n$ genel formülüyle verilen kompleksler aşağıdaki yöntemler kullanılarak üç aşamada sentezlendi. İlk aşamada başlangıç maddesi olan $K_2[Ni(CN)_4] \cdot H_2O$, ikinci aşamada $[MNi(CN)_4] \cdot H_2O$ ve son aşamada ise $[M(I-meim)_2Ni(\mu-CN)_4]_n$ [$M = Cu(II), Zn(II)$ ve $Cd(II)$] kompleksleri elde edildi.

3.3.1. $K_2[Ni(CN)_4] \cdot H_2O$ kompleksinin sentezi

1 mmol $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ (0,237 g) 100 ml saf su içinde çözüldü. 100 ml suda çözülen 4 mmol KCN (0,260 g) $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ sulu çözeltisine damla damla ilave edildi ve ısıtıcılı manyetik karıştırıcıda $50^\circ C$ sıcaklıkta 4 saat süreyle karıştırıldı. Parlak ve turuncu renkte oluşan çözelti süzüldü ve kristallenmeye bırakıldı. Bir kaç gün sonra turuncu renkli $K_2[Ni(CN)_4] \cdot H_2O$ kristalleri elde edildi.

3.3.2. $[\text{MNi}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (M = Cu(II), Zn(II) ve Cd(II)) komplekslerinin sentezi

1 mmol $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0,259 g) sudaki çözeltisine 1 mmol $\text{MCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (M = Cu(II) için 0,134 g, Zn(II) için 0,136 g, Cd(II) için 0,201 g) sulu çözeltisi damla damla ilave edildi ve 50°C sıcaklıkta 4 saat süreyle karıştırıldı. Oluşan çözelti süzüldü ve kurumaya bırakıldı. Cu(II)-Ni(II) kompleksi mavi, Zn(II)-Ni(II) kompleksi beyaz ve Cd(II)-Ni(II) kompleksi sarı renklere toz olarak elde edildi.

3.3.3. $[\text{M}(1\text{-meim})_2\text{Ni}(\mu\text{-CN})_4]$ (M = Cu(II), Zn(II) ve Cd(II)) komplekslerinin sentezi

1 mmol $[\text{MNi}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (M = Cu(II) için 0,244 g, Zn(II) için 0,246 g, Cd(II) için 0,294 g) sulu çözeltisine etil alkolde çözülen 4 mmol *1-meim* (0,328 g) damla damla ilave edildi. Isıtıcı magnetik karıştırıcıda dört saatlik süreyle 50 - 60°C sıcaklık aralığında karıştırıldı ve oda sıcaklığında soğutuldu. Oluşan kristaller süzüldü ve kurumaya bırakıldı. **1** kristali mavi, **2** ve **3** kristalleri ise sarı renkte oluştular.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Elementel Analiz

Komplekslerin molekül ağırlıkları, elementel analiz sonuçları ve renkleri Çizelge 4.1’de verildi. Elementel analiz sonuçları dikkate alındığında metal:*l-meim* oranının bütün kompleksler için 1:2 olduğu bulundu. Hesaplanan metal:ligant oranları hem termik analiz hem de X-ışınları kırınım tekniği ile doğrulandı. Elde edilen bu sonuçlardan *l-metilimidazol*’ün tek dişli olarak davrandığı ve komplekslerin genel yapısının $[M(l-meim)_2Ni(CN)_4]$ $[M = Cu(II), Zn(II) \text{ ve } Cd(II)]$ şeklinde olduğu belirlendi.

Çizelge 4.1. Elementel Analiz Sonuçları

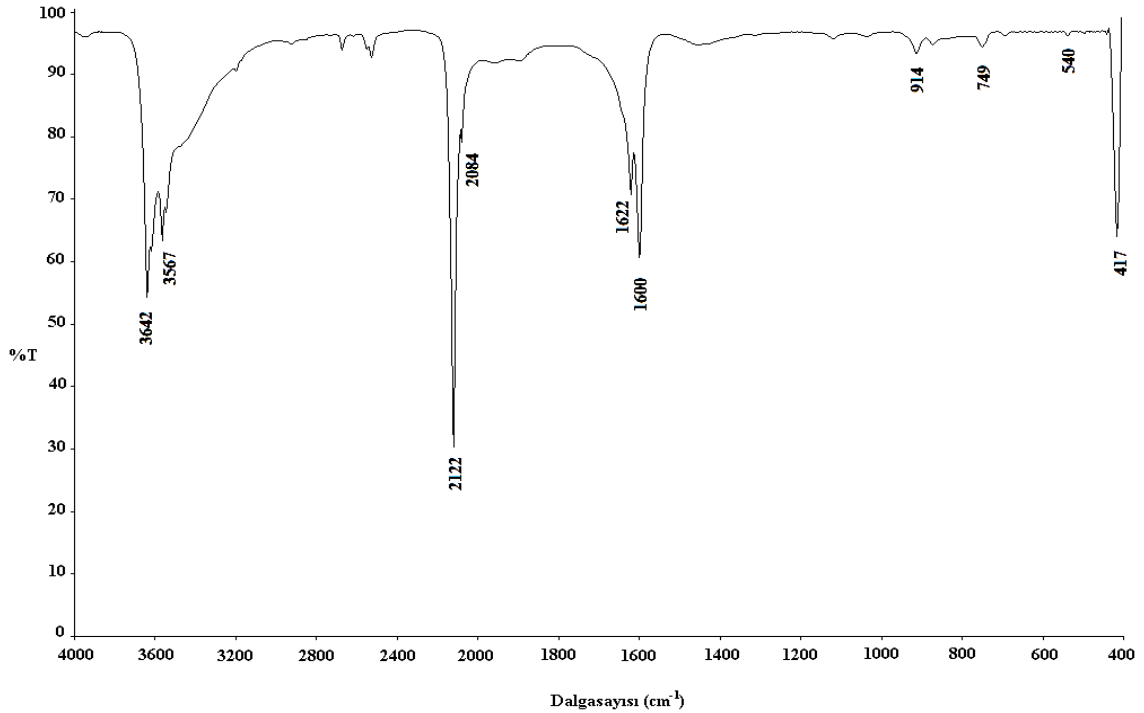
Kompleks	MA (g/mol)	C (%)		H (%)		N (%)		Renk
		Teo.	Den.	Teo.	Den.	Teo.	Den.	
$[Cu(l-meim)_2Ni(\mu-CN)_4]_n$ $C_{12}H_{12}N_8CuNi$	390,55	36,91	36,95	3,10	3,14	28,69	28,72	Mavi
$[Zn(l-meim)_2Ni(\mu-CN)_4]_n$ $C_{12}H_{12}N_8ZnNi$	392,38	36,74	36,95	3,08	3,13	28,56	28,58	Sarı
$[Cd(l-meim)_2Ni(\mu-CN)_4]_n$ $C_{12}H_{12}N_8CdNi$	439,41	32,84	32,80	2,72	2,75	25,67	25,58	Sarı

4.2. Titreşim (kırmızı-altı ve Raman) Analizleri

Bu çalışmada sentezlenen çift-çekirdekli siyano köprülü polimerik komplekslerin kırmızı altı ve Raman spektrumları alınıp bu yapılara ait karakteristik pikler belirlendi. Ayrıca sentezlerde öncü yapı olarak kullanılan $K_2[Ni(CN)_4] \cdot H_2O$ kompleksinin ve *l-metilimidazol*’ün spektrumları da alınarak karşılaştırma amacı ile kullanıldı.

4.2.1. $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ polimerik yapı titreşimlerinin incelenmesi

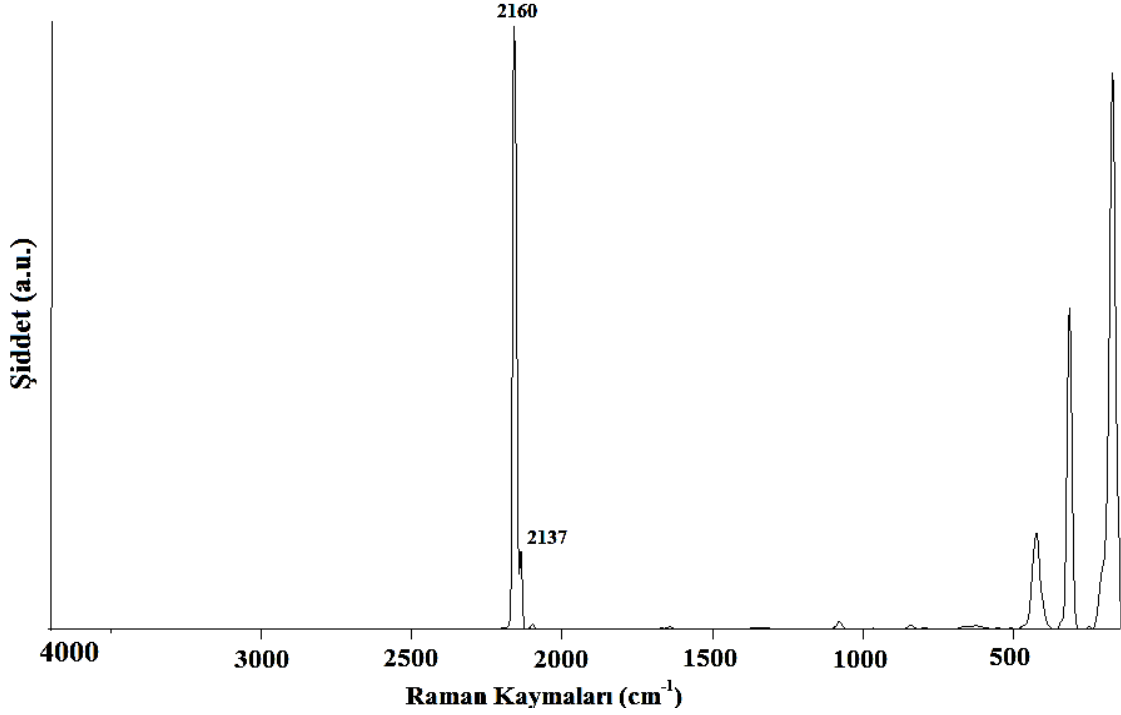
Sentezlerde kullanılan $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksine ait kırmızı-altı ve Raman spektrumları Şekil 4.1 ve Şekil 4.2’de verildi. Elde edilen komplekslerdeki $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ grubuna ait titreşim bandları katı haldeki $\text{Na}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ tuzunun $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ iyonu için yapılan işaretlemeleri kullanılarak Çizelge 4.2’de verildi (McCullough et al., 1960). Tuzlardaki $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ iyonları K^+ (veya Na^+) kanyonlarıyla bağlı olmadığından, D_{4h} simetrisinde izole birimler olarak düşünülür. $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ iyonları izole birimler olarak düşünüldüğünden, $\text{M}-\text{N}\equiv\text{C}$ etkileşmesi sonucunda titreşim frekanslarında metale bağlı kaymalar meydana gelir.



Şekil 4.1. $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinin kırmızı altı spektrumu

Siyano komplekslerindeki en karakteristik band, siyano grubuna ait titreşim bandıdır. Komplekslerde siyano grubu, $2200 - 2000 \text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında şiddetli ve keskin $\nu(\text{CN})$ titreşimi verdiklerinden kolayca belirlenebilirler. Siyano gruplarının kırmızı-altı spektrumlarında $\nu(\text{CN})$ titreşim bandı 2132 cm^{-1} 'de görülmektedir. Ancak, siyano ligantı bir metale koordine olduğunda $\text{C}\equiv\text{N}$ gerilme titreşimi, metalin

elektronegatifliğine, yükseltgenme basamağına ve koordinasyon sayısına bağlı olarak yüksek frekanslara kayar (Nakamoto, 1978).



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

Serbest $[Ni(CN)_4]^{2-}$ grubunun Raman aktif $\nu(CN)$ titreşiminden ileri gelen A_{1g} ve B_{1g} simetrisine sahip gerilmeler titreşimleri 2149 cm^{-1} ve 2141 cm^{-1} 'de meydana gelir. Komplekslerde bu modların sırasıyla yaklaşık 19 cm^{-1} ve 8 cm^{-1} civarında yüksek frekans bölgesine kaydığı belirlendi. Kırmızı altı spektrumunda ise tabaka yapısına ait 400 cm^{-1} 'in üstünde E_u simetrisine sahip $\nu(CN)$, $\nu(NiC)$ ve $\delta(NiCN)$ titreşimleri ile A_{2u} simetrisine sahip $\pi(NiCN)$ titreşimi olmak üzere dört temel titreşim beklenir.

Bu titreşimlerden komplekslerin hem kırmızı altı hem de Raman spektrumlarında $\nu(CN)$ ve sadece kırmızı altı spektrumlarında $\delta(Ni-CN)$ titreşim bandları şiddetli ve keskin bandlar halinde gözlemlendi. $Na_2[Ni(CN)_4]$ tuzunun kırmızı altı spektrumunda (2132 cm^{-1} , 2128 cm^{-1}) dalga sayısı çiftine sahip $\nu(CN)$ titreşiminin, elde edilen komplekslerde yaklaşık 26 cm^{-1} yüksek frekansa kaydığı belirlendi.

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

İşaretleme ^a	$\text{Na}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]^a$	$[\text{Cu}(\text{piridin})_2\text{Ni}(\text{CN})_4]^b$	1	2	3
$A_{1g}, \nu(\text{CN})$	(2149)	(2187) vs	(2181) vs	(2161) vs	(2163) vs
$B_{1g}, \nu(\text{CN})$	(2141)	(2154) vs	(2145) vs	(2150) m	(2152) m
$E_u, \nu(\text{CN})$	2132	2175 vs, 2142 vs	2170 vs, 2136 vs	2160 vs	2144 vs
$E_u, \nu(\text{CN})$	2128	-	2110 vw	2120 vw	2104 s
$E_u, \nu(\text{NiC})$	543	558 m	557 m	548 m	543 m
$A_{2u}, \pi(\text{NiCN})$	448	450 sh	-	449 w	-
$E_u, \delta(\text{NiCN})$	433	441 vs, 426 vs	439 s, 424 s	428 s	423s

*Kısaltmalar: ν , gerilme; π , düzlem dışı açı bükülmesi; δ , düzlem içi açı bükülme; s, güçlü; m, orta; w, zayıf; sh, omuz; ν , çok

^a(McCullough et al., 1960), ^b(Akyüz et al., 1973)

Raman bandları parantez içinde verilmiştir.

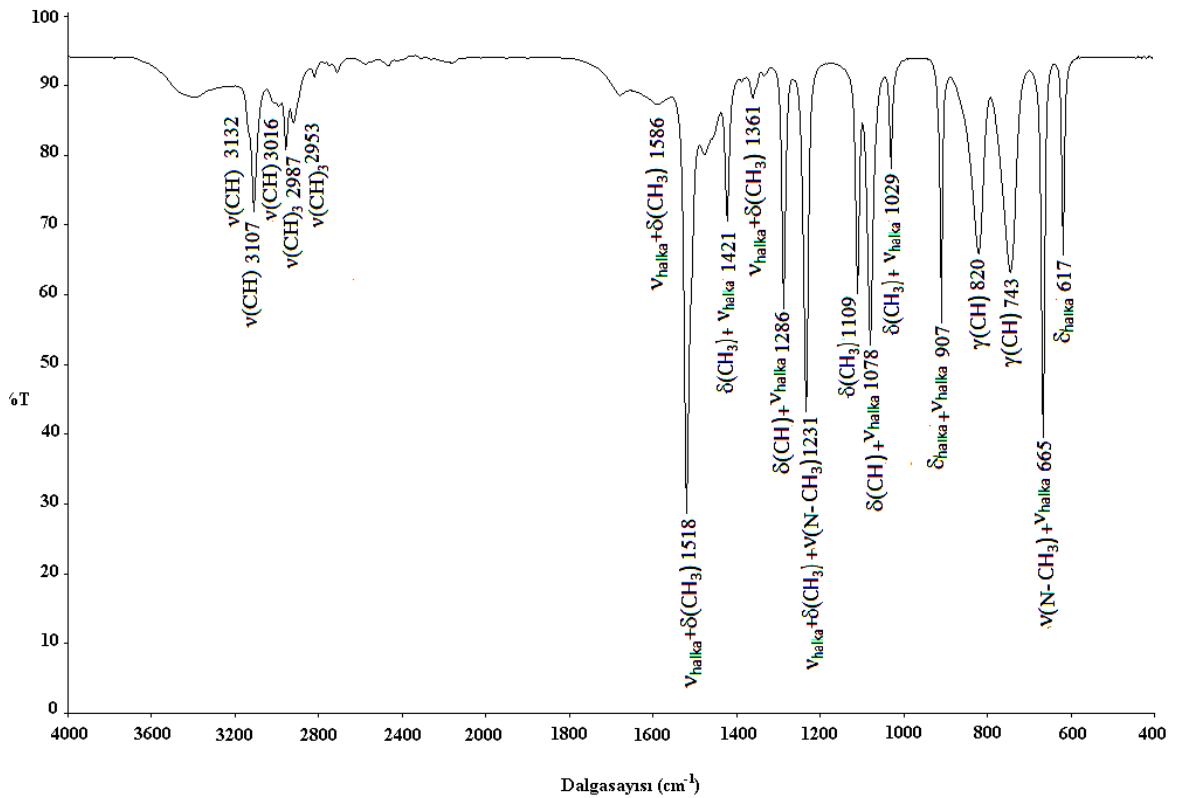
Yüksek frekansa olan bu kaymaların siyano grubunun bakır (II), çinko (II) veya kadmiyum (II) metaline azot ucundan bağlanması sonucunda $\text{C}\equiv\text{N}$ bağındaki çiftlenim nedeniyle olduğu belirlendi. $\nu(\text{NiCN})$ titreşiminin de az da olsa metale bağlılık gösterdiği söylenebilir. Bu tür yüksek frekans bölgesine kaymalar diğer birçok siyano köprülü komplekslerde de görüldü (Kürkçüoğlu vd, 2008 a, b; 2009 c, d, e, f, g). Bu kaymaların $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ grubunun iç titreşim modları ile M-NC titreşimleri arasındaki mekanik çiftlenim nedeniyle ortaya çıktığı düşünülmektedir. Bu incelemeler doğrultusunda elde edilen komplekslerin yapısındaki $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ gruplarının azot uçlarından M metal atomlarına bağlandığı görülmektedir.

Bakır(II) kompleksinde siyano grubuna ait $\nu(\text{CN})$ bandının ikiye yarılması, Cu-NC bağının uzaması ve kompleksin tabaka yapısının bozulması nedeniyle Jahn-Teller olayından kaynaklanmaktadır. $[\text{Cu}(\text{I-meim})_2\text{Ni}(\mu\text{-CN})_4]_n$ (1) kompleksinde, Cu(II) iyonuna koordine olan siyano ligantına ait Cu-NC bağ uzunluğunun diğerlerinden oldukça uzun olmasından dolayı kırmızı altı spektrumunda 2100 cm^{-1} civarındaki bandın ikiye yarılmasının Jahn-Teller bozulmasından kaynaklandığı sonucuna varıldı ve

X-ışınları kırınım tekniği ile de bu sonuç desteklendi. **1** kompleksindeki bu yarıma daha önce çalışılmış bakırlı komplekslerden $[\text{Cu}(\text{Py})_2\text{Ni}(\text{CN})_4]$ (Akyüz vd., 1973) ve $[\text{Cu}(4(5)\text{-meim})_4][\text{Ni}(\text{CN})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (Kürkçüoğlu vd., 2009 g) komplekslerinde de gözlenmiştir.

4.2.2. *1*-metilimidazol'ün titreşim frekanslarının incelenmesi

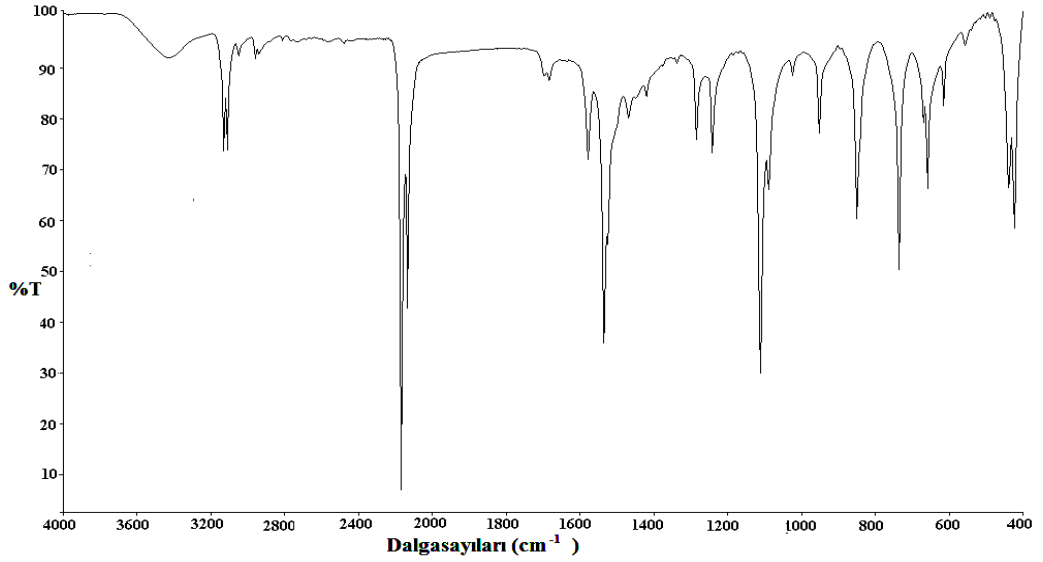
Bazı geçiş metalleriyle *1*-metilimidazol tetrasiyanonikelat (II) komplekslerinin yapı analizleri titreşim spektroskopisi ile incelendi. *1*-metilimidazol'ün kırmızı altı spektrumu Şekil 4.3'de verildi.



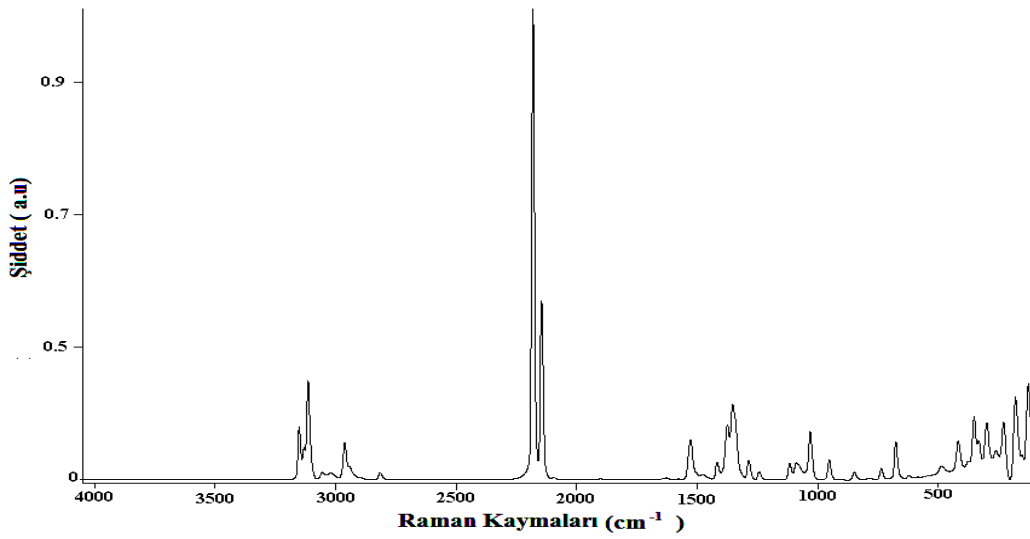
Şekil 4.3. *1*-metilimidazol ligantının kırmızı altı spektrumu

Literatürde *1*-metilimidazol'ün $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında titreşim işaretlemelerin ve frekansları üzerine yapılmış bir çalışma mevcuttur. (Sheinker et al., 1973). Ligantın titreşim modları komplekslerdeki titreşim modlarıyla karşılaştırılarak

incelendi. *1-metilimidazol*'ün bakır(II), çinko(II) ve kadmiyum(II) tetrasiyanonikelat (II) komplekslerinin kırmızı altı ve Raman spektrumları Şekil 4.4 - Şekil 4.6 verilmiştir.

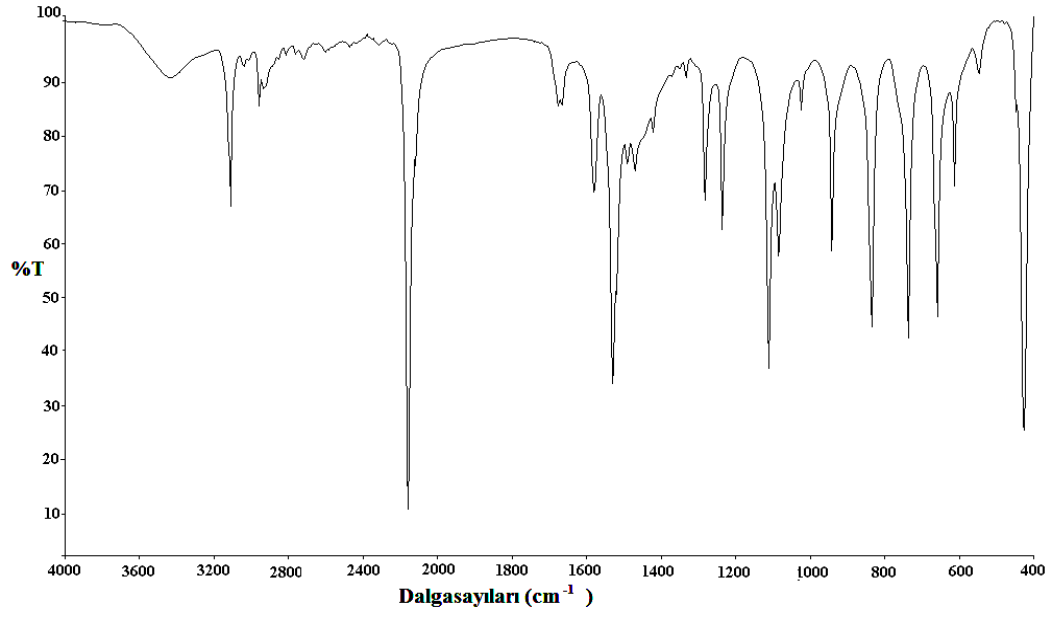


(a)

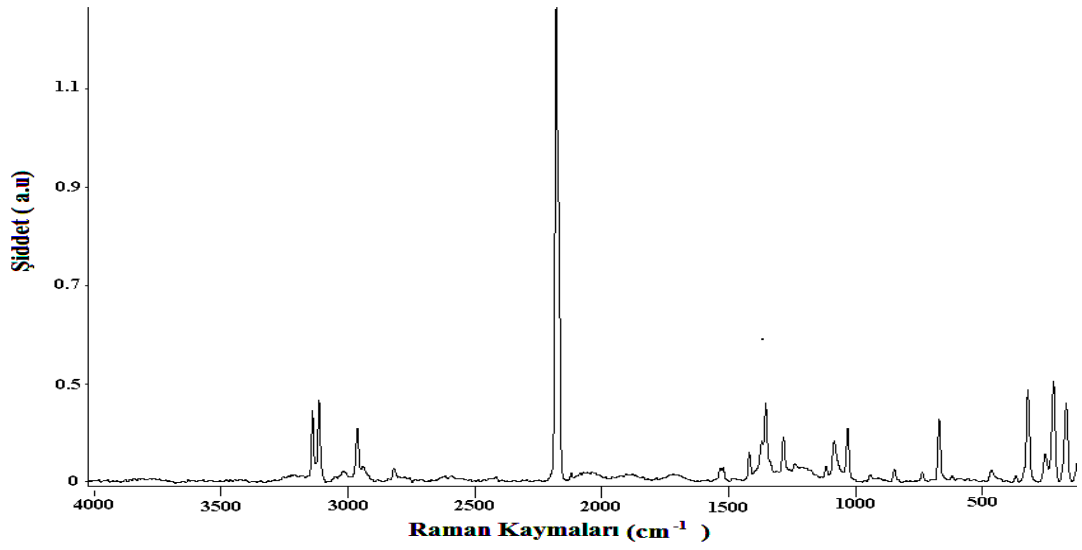


(b)

Şekil 4.4. $[\text{Cu}(\text{1-meim})_2\text{Ni}(\mu\text{-CN})_4]_n$ (1) kompleksinin (a) kırmızı altı (b) Raman spektrumu

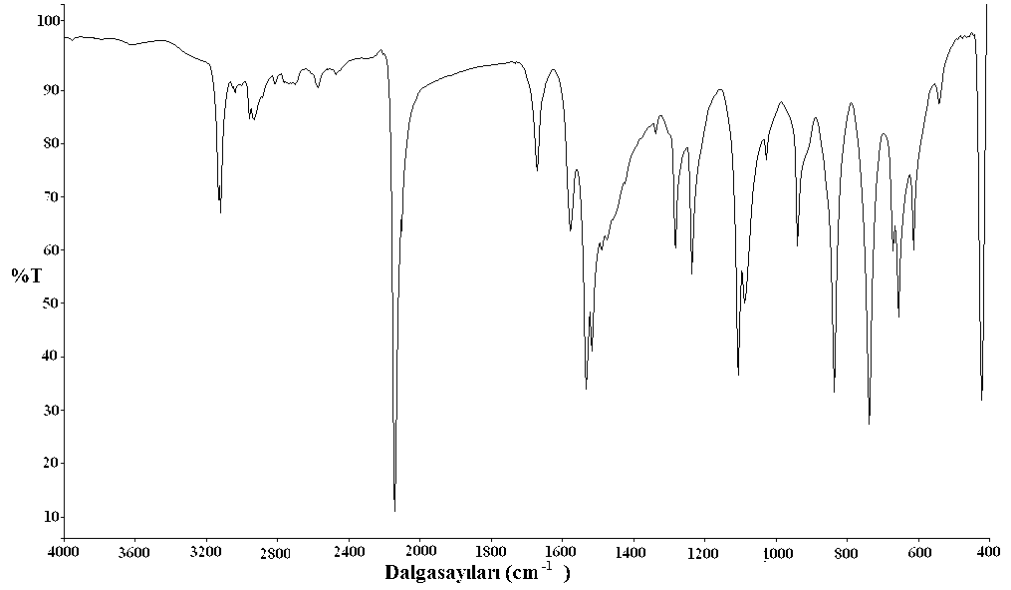


(a)

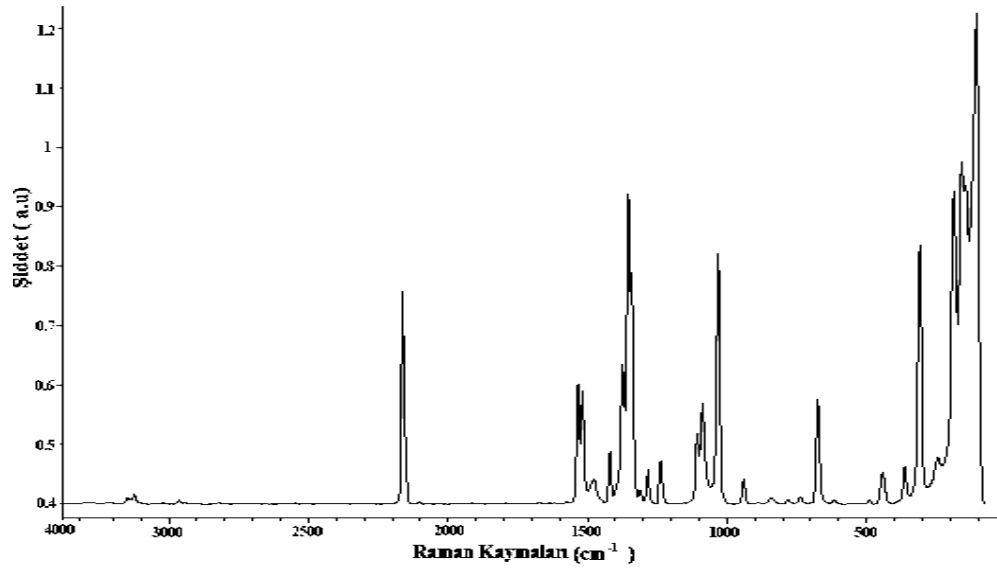


(b)

Şekil 4.5. $[\text{Zn}(1\text{-meim})_2\text{Ni}(\mu\text{-CN})_4]_n$ (2) kompleksinin (a) kırmızı altı (b) Raman spektrumu



(a)



(b)

Şekil 4.6. $[\text{Cd}(1\text{-meim})_2\text{Ni}(\mu\text{-CN})_4]_n$ (**3**) kompleksinin (a) kırmızı altı (b) Raman spektrumu

Tüm komplekslerin kırmızı altı ve Raman spektrumlarındaki *1-metilimidazol*'a ait titreşim frekansları Çizelge 4.3'de görüldüğü gibi koordinasyon yapmış bir ligantın karakteristiklerini ortaya koymaktadır. Kompleks oluşumu nedeniyle *1-metilimidazol* molekülünden gelen ν_{halka} ve $\nu(\text{N-CH}_3)$ frekansları düşük ve yüksek frekans bölgesine

Çizelge 4.3. $[M(1-meim)_2Ni(\mu-CN)_4]_n$ (M = Cu(II), Zn(II) ve Cd (II))komplekslerinde *1-metilimidazol* molekülünün titreşim dalga sayıları (cm^{-1})

İşaretleme ^{*a}	<i>1-meim</i>	1		2		3	
	(sıvı)	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman
$\nu(CH)$	3132 sh	3132 s	3151 m	3125 m	3140 m	3136 m	3149 w
$\nu(CH)$	3107 s	3114 s	3114 m	3114 m	3114 m	3122 m	3124 w
$\nu(CH)$	3016 w	3051w	3062 m	3040 w	3021 w	3042 w	-
$\nu(CH_3)$	2987 w	2962 w	2962 m	2961 w	-	2961 w	-
$\nu(CH_3)$	2953 s	2943 w	2934 w	2936 w	2963 m	2936 w	-
$\nu_{Halka}+\delta(CH_3)$	1586 w	1579 m	-	1581 m	-	1578 m	-
$\nu_{halka}+\delta(CH_3)$	1518 vs	1536 s	1527 m	1531 s	1521 m	1534 s	1534 s
$\nu_{halka}+\delta(CH_3)+\nu(N-CH_3)$	1506 w	1526 w	-	1521 w	-	1518 s	1519 s
$\delta(CH_3)+\nu_{halka}$	1471 w	1470 w	-	1471 w	-	1474 s	1477 m
$\delta(CH_3)+\nu_{halka}$	1421 s	1421 w	1417 w	1422 w	1418 w	1427 w	1420 m
$\nu_{halka}+\delta(CH_3)$	1370 w	1373 vw	1374 m	1377 vw	1373 s	1375 vw	1374 s
$\nu_{halka}+\delta(CH_3)$	1361 m	1363 w	1352 m	1366 vw	1353 s	1357 vw	1354 vs
$\nu_{halka}+\delta(CH_3)$	1330 w	1338 w	-	1335 vw	-	1339 w	1341 s
$\delta(CH)+\nu_{halka}$	1286 s	1286 m	1286 w	1283 m	1283 m	1284 s	1284 m
$\nu_{halka}+\delta(CH_3)+\nu(N-CH_3)$	1231 vs	1243 m	-	1237 m	-	1238 s	1238 m
$\delta(CH_3)$	1109 s	1112 w	1116 w	1112 s	1116 w	1107 vs	1107 s
$\delta(CH)+\nu_{halka}$	1078 vs	1090 w	1088 w	1086 m	1083 m	1089 m	1088 s
$\delta(CH_3)+\nu_{halka}$	1029 s	1024 w	1030 m	1025 w	1030 m	1029 m	1032 s
$\delta_{halka}+\nu_{halka}$	907 s	953 s	952 w	943 s	-	941 s	940 m
$\gamma(CH)$	820 s	851 s	861 vw	835 s	846 w	838 s	841 w
$\gamma(CH)$	743 s	737 s	741 w	738 s	743 w	739 s	737 w
$\nu(N-CH_3)+\nu_{halka}$	665 vs	660 s	675 m	660 m	670 m	675 s	675 m
δ_{halka}	617 s	616 m	621 vw	614 w	-	615 s	615 w

*Kısaltmalar: ν , gerilme; π , düzlem dışı açılı bükülmesi; δ , düzlem içi açılı bükülme; π , düzlem dışı açılı bükülmesi s, güçlü; m, orta; w, zayıf; sh, omuz; v, çok

^a (Sheinker et al., 1973)

kaymaktadır. Komplekslerdeki serbest liganta ait titreşimler incelendiğinde 3132 cm^{-1} - 3016 cm^{-1} de zayıf olarak gözlenen $\nu(\text{CH})$ bandının komplekslerde sırasıyla 3132 cm^{-1} - 3040 cm^{-1} dalga sayısı aralığında kaydığı görülmektedir. $\nu(\text{CH})$ titreşim bandlarının ortalama 4 cm^{-1} yüksek frekans bölgesine kaydığı belirlenmektedir. Serbest ligantta $2987 - 2953\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığındaki $\nu(\text{CH}_3)$ bandlarının komplekslerde $2962 - 2934\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında değiştiği görülmektedir. Metil grubuna ait olan titreşim frekanslarının ortalama 15 cm^{-1} düşük frekans bölgesine kaydığı gözlenmektedir.

Bunun yanı sıra kırmızı altı spektrumunun parmak izi bölgesindeki serbest liganta ait titreşimler incelendiğinde 1506 cm^{-1} de zayıf olarak gözlenen ν_{halka} ve $\nu(\text{N-CH}_3)$ bandı komplekslerde 1526 cm^{-1} , 1521 cm^{-1} ve 1518 cm^{-1} de gözlenmektedir. ν_{halka} ve $\nu(\text{N-CH}_3)$ bandının yaklaşık 16 cm^{-1} dalga sayısı kadarlık yüksek frekans bölgesine kaydığı belirlenmektedir. Bu band **1** ve **2** kompleksi için zayıf şiddete iken **3** kompleksi için oldukça kuvvetlidir. Aynı bandın serbest ligantta 1231 cm^{-1} dalga sayısında çok kuvvetli olduğu görülmektedir. Komplekslerde ise ν_{halka} ve $\nu(\text{N-CH}_3)$ bandı 1243 cm^{-1} , 1237 cm^{-1} ve 1238 cm^{-1} de gözlenmektedir. Liganta ait olan bu bandın komplekslerde ortalama 8 cm^{-1} lik yüksek frekans bölgesine kaydığı belirlenmektedir.

Bu kaymalar *1-metilimidazol*'de halkaya ait (N-CH₃C₃H₃-N) azotundan bakır (II), çinko (II) ve kadmiyum (II) metal atomlarına bağlanmasıyla oluşan ve ard arda gelen indüktif etkilerden kaynaklanmaktadır. (Koordinasyon ile birlikte halkadaki bağlar zayıflar ve N-CH₃ bağları güçlenir. Bilindiği üzere, indüktif etki molekül içi-elektronik etkiler grubuna girer ve söz konusu bağın elektron yoğunluğunu arttıran ve azaltan indüktif etkiler olarak ikiye ayrılır).

Buraya kadar komplekslerin yapısal analizleri titreşim spektroskopisine göre yorumlandı. Titreşim analizleri sonucu komplekslerin yapısal incelemelerinden elde edilen sonuçlar ile daha önce yapılan ve kristalografik verilerle desteklenen yapısal çalışmalarla karşılaştırılarak komplekslerin yapıları belirlendi. Ancak komplekslerin yapıları hakkında net bilgi tek kristal X-ışınları kırınım analizleriyle elde

edilebilmektedir. Sadece spektroskopik verilere dayanılarak *1-metilimidazol*'ün ve $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ grubunun, elde edilen siyano köprülü komplekslerdeki düzenlenişini belirlemek mümkün değildir.

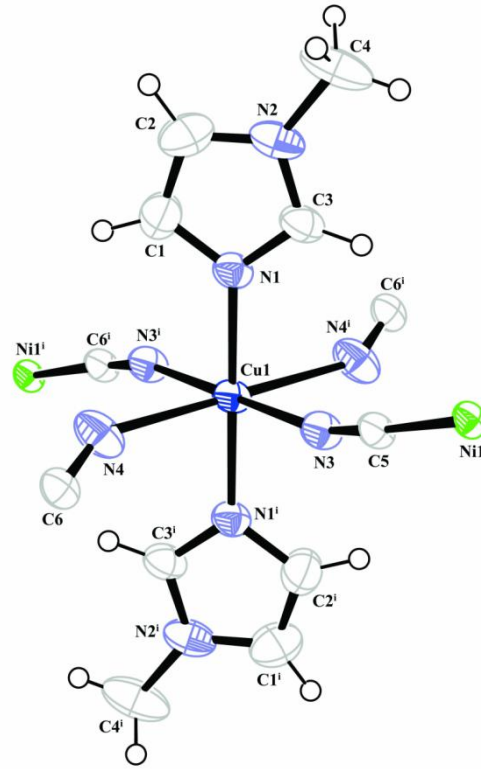
4.3. X-ışınları Tek kristal çalışmaları

X-ışınları kırınım tekniği ile uygun kristalleri elde edilen komplekslerdeki merkez atomuna koordine olan ligantların sayısı ve konumları, hangi atomlar üzerinden koordine oldukları, atomlara ait bağ uzunlukları, bağ açıları, komplekslerin geometrisi, birim hücrelerinin türü, birim hücrelerindeki molekül sayısı ve birim hücrelerinin hacmi gibi kristal parametreleri belirlenir. Ayrıca X-ışınları kırınım tekniği, moleküler paketlenme ve molekül içi etkileşmeler hakkında da bilgi vermektedir.

4.3.1. $[\text{M}(\text{1-meim})_2\text{Ni}(\mu\text{-CN})_4]_n$ (M = Cu(II), Zn(II) ve Cd(II)) Komplekslerinin Kristal Yapı Analizi

Uygun tek kristalleri elde edilen $[\text{Cu}(\text{1-meim})_2\text{Ni}(\mu\text{-CN})_4]_n$ (**1**), $[\text{Zn}(\text{1-meim})_2\text{Ni}(\mu\text{-CN})_4]_n$ (**2**) ve $[\text{Cd}(\text{1-meim})_2\text{Ni}(\mu\text{-CN})_4]_n$ (**3**) komplekslerin kristal yapıları X-ışınları tek kristal tekniği ile belirlendi. **1**, **2** ve **3** komplekslerine ait kristal verileri Çizelge 4.4'de, komplekslerin moleküler yapıları Şekil 4.7- 4.9'da verildi.

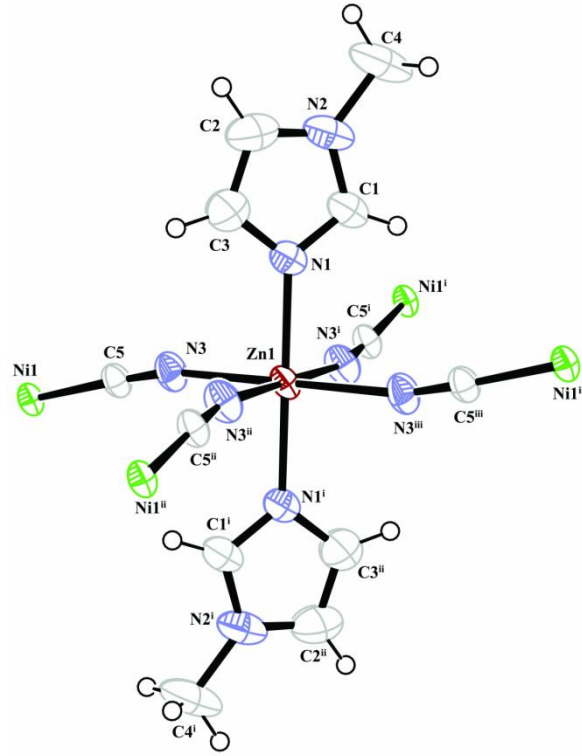
1 kompleksinin triklinik kristal sistemine ve *P-1* uzay grubuna sahip olduğu belirlendi. **2** ve **3** komplekslerinin ise monoklinik kristal sistemine ve *C/2m* uzay gruplarına sahip oldukları belirlendi. Komplekslerin moleküler yapılarından, birbirlerine benzer yapılarda oldukları görüldü. **1,2** ve **3** Komplekslerinde iki farklı metal atomu bulunduğu ve tetrasiyanonikelat(II) ($[\text{Ni}(\mu\text{-CN})_4]^{2-}$) ile bis(*1-metilimidazol*)metal(II) gruplarından oluştuğu belirlendi. Komplekslerde nikel(II) iyonuna, dört tane siyano ligantının karbon atomları vasıtasıyla koordine olmasından kare düzlem geometrili kompleksler elde edildi.



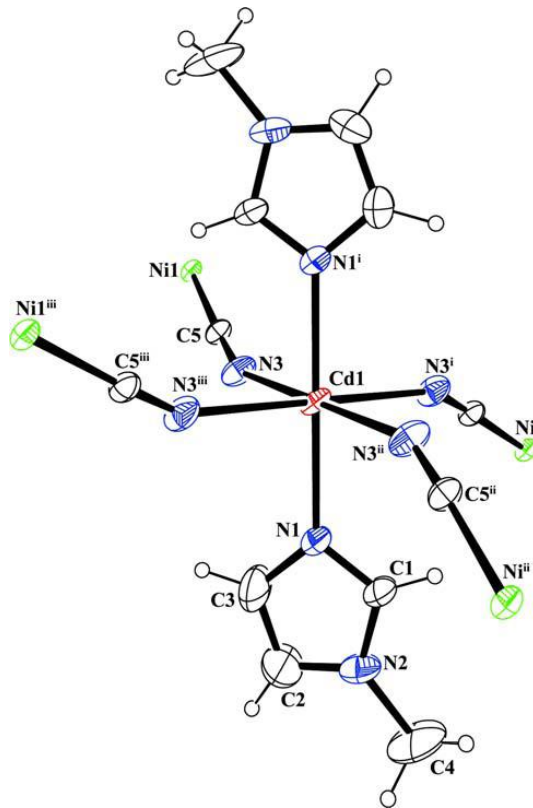
Şekil 4.7. $[\text{Cu}(1\text{-meim})_2\text{Ni}(\mu\text{-CN})_4]_n$ (**1**) kompleksinin moleküler yapısı

Bakır(II) - nikel (II), çinko (II) - nikel (II) ve kadmiyum(II) - nikel (II) iyonlarının, ekvatorial düzlemde iki metal atomu arasında köprü olarak davranan dört siyano ligandı ile iki boyutlu (2D) yapı oluştu (Şekil 4.10). Komplekslerin bozulmuş oktahedral geometrileri ise trans pozisyonunda eksenlerden metal atomlarına koordine olan *1-metilimidazol* ligantları ile tamamlandı.

Komplekslere ait bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°) Çizelge 4.5.'de verildi. Komplekslerin bağ uzunluğu ve bağ açıları birbirine oldukça yakındır. Ortalama Ni-C bağ uzunluğu 1,86 Å'dur. Bu bağ uzunluğu değeri literatürde bulunan $[\text{Ni}(\mu\text{-CN})_4]^{2-}$ komplekslerine ait bağ uzunlukları ile uyum içerisindedir (Černák et al., 2000; Černák et al., 1990; Černák et al., 1988; Kürkçüoğlu et al., 2008; Erdönmez, 1998; Yuge et al., 1994) $[\text{Ni}(\text{bipy})_2\text{Ni}(\text{CN})_4]$ [Ni-C; 1,860(6) Å, 1,871(4) Å] (Černák et al., 2000),



Şekil 4.8. $[\text{Zn}(1\text{-meim})_2\text{Ni}(\mu\text{-CN})_4]_n$ (2) kompleksinin moleküler yapısı



Şekil 4.9. $[\text{Cd}(1\text{-Meim})_2\text{Ni}(\mu\text{-CN})_4]_n$ (3) kompleksinin moleküler yapısı

[Cd(*teta*)Ni(1-CN)₂(CN)₂] \cdot 2H₂O [Ni-C;1,866(13)Å, 1,816(14)Å, 1,850(16),1,842(13)] (Kürkçüoğlu vd., 2008) [bis(4-*metilpiridin*)kadmiyum tetrasiyanonikelat] [Ni-C; 1,860(6) Å, 1,871(4) Å] [Ni-C:1,863(2) Å] (Erdönmez vd., 1998). Cu-N3 (2,006(2) Å) Zn-N3 (2,182(2) Å) ve Cd-N3 (2,376(2) Å) komplekslerinin bağ uzunlukları arasında ise atom yarıçaplarının farklı olmasından dolayı küçük değişiklikler bulunmaktadır. **1** kompleksindeki Cu-N bağ uzunlukları; [Cu(*medien*)Ni(CN)₄]_n (*medien* = bis(2-*aminoetil*)*metilamin*) [Cu-N: 2,025(3) Å, 2,032(3) Å, 2,014(3) Å, 2,003(3) Å, 2,171(3) Å] (Ghoskal et al., 2006), [Cu(*dpt*)Ni(CN)₄] (*dpt*=*dipropylenetriamine*) [Cu-N: 2,020(2) Å, 2,022(3) Å, 2,022(2) Å, 2,045(2) Å, 2,192(2) Å] (Smekal, 2001), [Zn(*en*)₂Ni(CN)₄]_n [Zn-N: 2,107(5) Å ve 2,138(5) Å] (Huge et al., 1991), [Zn(*teta*)Ni(μ -CN)₂(CN)₂]_n [Zn-N: 2,117(3) Å, 2,122(3) Å, 2,103(2) Å, 2,119(3) Å, 2,083 (3) Å, 2,088 (2) Å] (Kürkçüoğlu vd., 2008) [Cd(*morph*)Ni(CN)₄]_n (*morph* = *morfolin*) [Cd-N: 2,389(4) Å, 2,307(4) Å] (Yuge et al., 1997) ile verilen literatürdeki bağ uzunlukları ile benzerdir. Ancak literatürde yer alan [Cu₂(*dien*)Ni(CN)₄](ClO₄)₂H₂O]_n [2,297(4) Å] (Ghoskal et al., 2006), Cd(*N-Meim*)₄Ag(CN)₂]_n[Ag(CN)₂]_n [2,320(3) Å] (Soma et al., 1996) [Cd(H₂O)(2-*mpz*)Ni(CN)₄]_n [2,349(3) Å], (Kürkçüoğlu vd., 2009) komplekslerinin sentezlenen komplekslere göre daha kısa bağ uzunluğu değerine sahip olduğu bulundu.

Cu-N3 (2,006(2) Å) Zn-N3 (2,182(2) Å) ve Cd-N3 (2,376(2) Å) bağ uzunlukları arasında ise atom yarıçaplarının farklı olmasından dolayı küçük değişiklikler bulunmaktadır. Bakır (II) iyonuna koordine olan diğer siyano ligantına ait Cu-N4 bağ uzunluğu (2,514 (2) Å) ise diğerlerinden oldukça uzundur. Bu fark **1** kompleksinin kırmızı altı spektrumunda 2100 cm⁻¹ bölgesinde siyano ligantına ait bandının ikiye yarılmasına neden olmaktadır. Bağın uzaması ve kompleksin yapısının bozulması Jahn-Teller bozulmasından kaynaklanmaktadır. İki boyutlu düzlem içerisinde, iki metal atomu arasındaki en yakın bağ uzunlukları, **1** için 7,063 ve 7,427 Å, **2** için 7,164 ve 7,369 Å ve **3** için 7,186 ve 7,536 Å'dur.

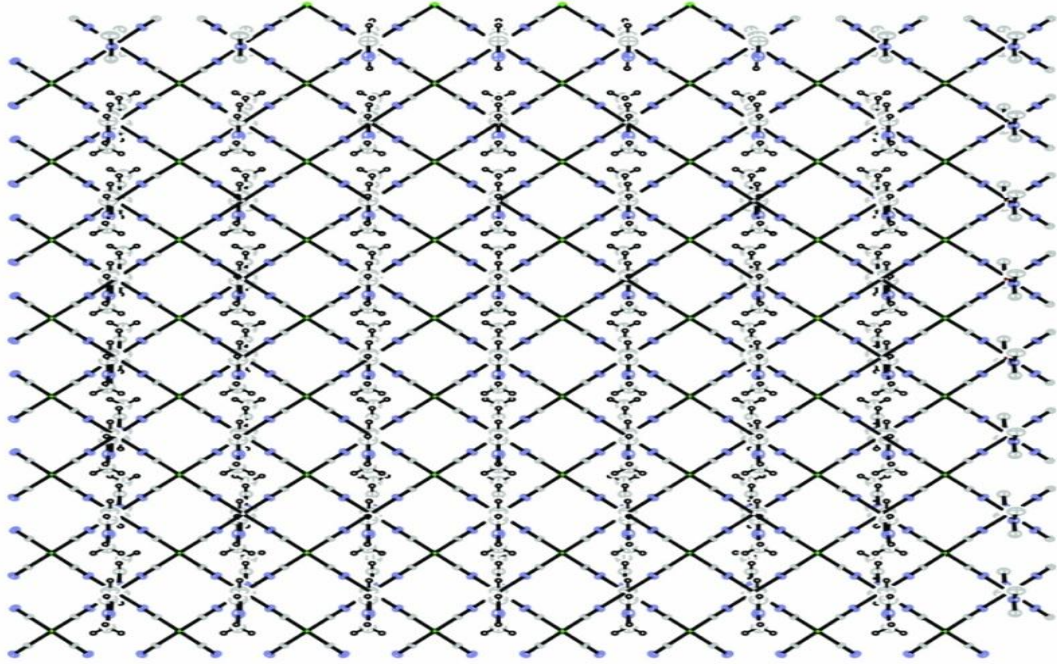
Çizelge 4.4. Komplekslerin X-ışınları kristalografik verileri

Bileşik	1	2	3
Formülü	$C_{12}H_{12}N_8CuNi$	$C_{12}H_{12}N_8ZnNi$	$C_{12}H_{12}N_8CdNi$
MA(gmol ⁻¹)	390,55	392,38	439,41
Cihaz	STOE IPDS-II		
Rad./λ (Å)	MoK _α / 0,71073		
Sıcaklık (K)	293		
Renk	mavi	sarı	sarı
Kristal Sistemi	triklinik	monoklinik	monoklinik
Uzay grubu	P-1	C2/m	C2/m
a (Å)	7,0630 (6)	16,2810 (14)	16,2978 (19)
b (Å)	7,4273 (7)	7,3693 (6)	7,5359 (6)
c (Å)	8,8247 (8)	7,1643 (5)	7,1859 (8)
α (°)	114,066 (7)	90	90
β (°)	109,481	109,968 (6)	114,845 (8)
γ (°)	93,904 (7)	90	90
V (Å ³)	387,14 (6)	807,90 (11)	800,88 (14)
Z	2	2	2
d (g/cm ⁻³)	1,675	1,613	1,822
θ _{maks}	26,49	26,46	26,49
R[I>2σ(I)]	0,032	0,030	0,034
wR[I>2σ(I)]	0,066	0,061	0,050
S	1,08	1,11	1,21

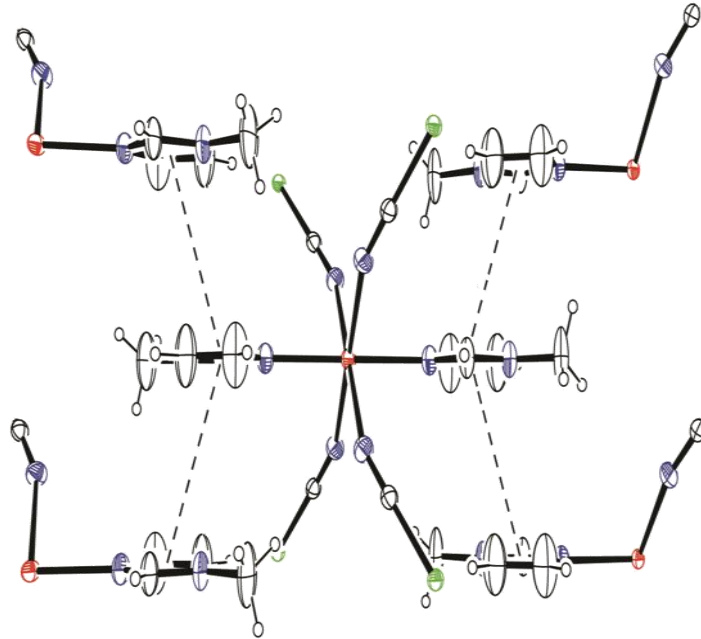
Çizelge 4.5. $[M(I-meim)_2Ni(\mu-CN)_4]_n$ (M = Cu(II), Zn(II) ve Cd(II)) komplekslerinin bazı seçilmiş geometrik parametreleri (Å, °)

$[Cu(I-meim)_2Ni(\mu-CN)_4]_n$			
C5–Ni1	1,861 (2)	N1–Cu1	1,995 (2)
C6–Ni1 ⁱ	1,870 (2)	N3–Cu1	2,006 (2)
		N4–Cu1	2,514 (2)
C5–Ni1–C6 ⁱⁱⁱ	88,69 (7)	N1–Cu1–N3	89,08 (7)
C5–Ni1–C6 ^{iv}	91,31 (7)	N1–Cu1–N3 ^v	90,92 (7)
$[Zn(I-meim)_2Ni(\mu-CN)_4]_n$			
C5–Ni1	1,860 (2)	N3–Zn1	2,182 (2)
N1–Zn1	2,103 (2)		
N3–Zn1–N3 ^{vi}	90,53 (9)	N1–Zn1–N3	90,62 (6)
N3 ^{iv} –Zn1–N3 ^{vi}	89,47 (9)	N1–Zn1–N3 ^{iv}	89,38 (6)
$[Cd(I-meim)_2Ni(\mu-CN)_4]_n$			
Cd1–N1	2,272 (2)	Ni1–C5	1,862 (2)
Cd1–N3 ⁱ	2,376 (2)		
N1–Cd1–N3 ⁱ	87,36 (7)	N3 ⁱⁱ –Cd1–N3	87,70 (10)
N3 ⁱⁱ –Cd1–N3 ⁱ	92,30 (10)	C5 ^{iv} –Ni1–C5	89,87 (12)
N1–Cd1–N3	92,64 (7)	C5 ^v –Ni1–C5	90,13 (12)
Simetri Kodları : Cu-Ni için (i) x-1, y, z(iii) x+1, y, z; (iv) -x+1, -y+2, -z+1; (v) -x+1, -y+1, -z+1; Zn-Ni için (iv) -x+1, -y, -z; (v) x, -y, z; (vi) -x+1, y, -z ; Cd-Ni için (i) -x+1, -y+1, -z; (ii) x, -y+1, z; (iii) -x+1, y, -z; (iv) x, -y+2, z; (v) -x+1, y, -z-1; (vi) -x+1, -y+2, -z-1			

Komplekslerdeki M1-N3≡C5 bağ açıları; **1** kompleksi için 165,2(1)°, **2** kompleksi için 166,6(2)° ve **3** kompleksi için 152,36 (2)° olarak bulundu. Elde edilen verilerden; **3** kompleksi için için bağ açısının diğer komplekslerden daha küçük olduğu görüldü ve bu farklılığın nedeni Cd-N bağının iyonik karakter derecesiyle açıklanabilir.

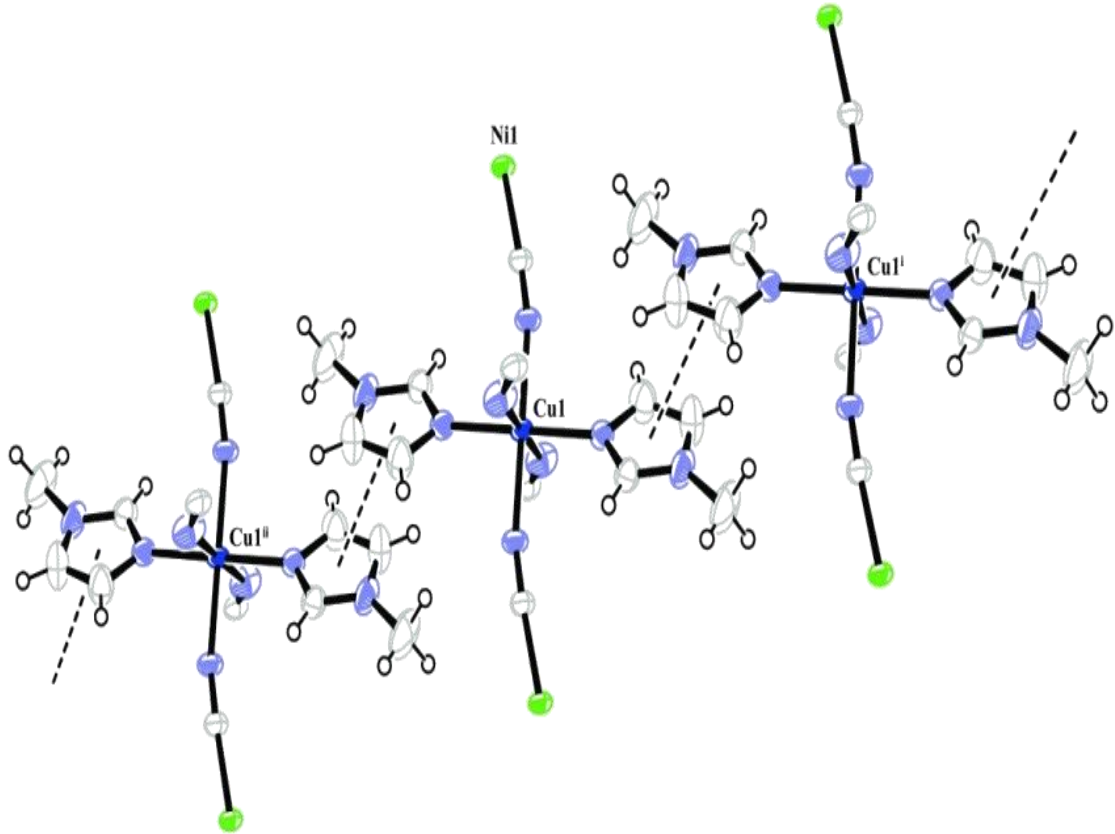


Şekil 4.10. 2 kompleksinin iki boyutlu (2D) yapısı



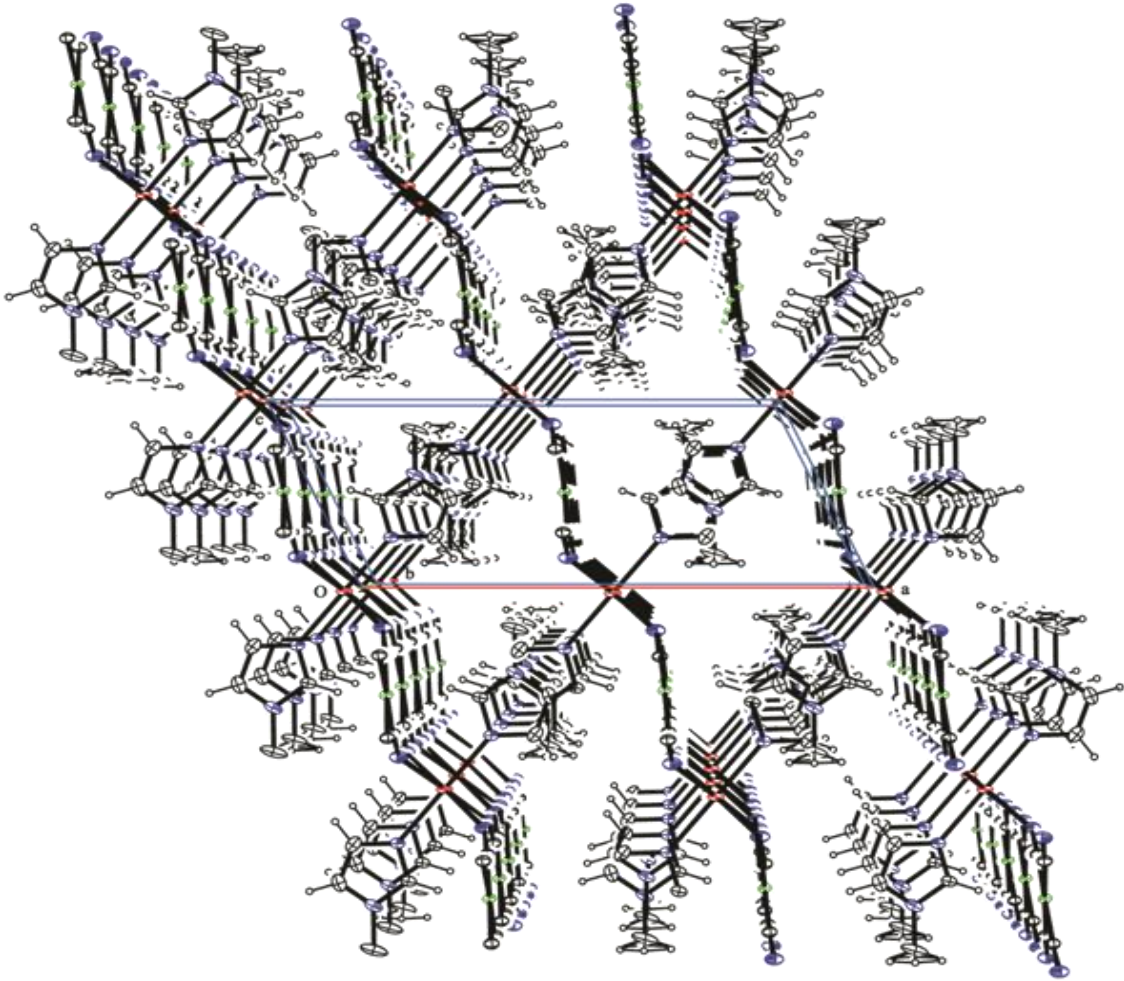
Şekil 4.11. 3 kompleksindeki $\pi \cdots \pi$ etkileşimleri

Komplekslerdeki kristal paketlemede, $\pi \cdots \pi$ ve Van der Waals etkileşimleri oldukça önemlidir. Moleküllerarası $\pi \cdots \pi$ etkileşimleri komşu imidazol halkaları arasında meydana gelmektedir.



Şekil 4.12. 1 kompleksindeki $\pi \cdots \pi$ etkileşimleri

Şekil 4.11 ve Şekil 4.12’de görüldüğü gibi kompleksler $\pi \cdots \pi$ ve Van der Waals etkileşimleri ile birlikte supramoleküler bir yapı oluşturmaktadır. Komplekslerin gerek bağlanma modları, gerekse kristal yapılarının birbirlerine tamamen benzemelerinden dolayı birbirlerine benzediklerini söylenebilir. Ayrıca örgü desenleri de birbirlerine oldukça benzemektedir. Örgü desenine göre bağlanmanın 4,4-merdiven şeklinde olduğu ifade edilmektedir (Şekil 4.13).

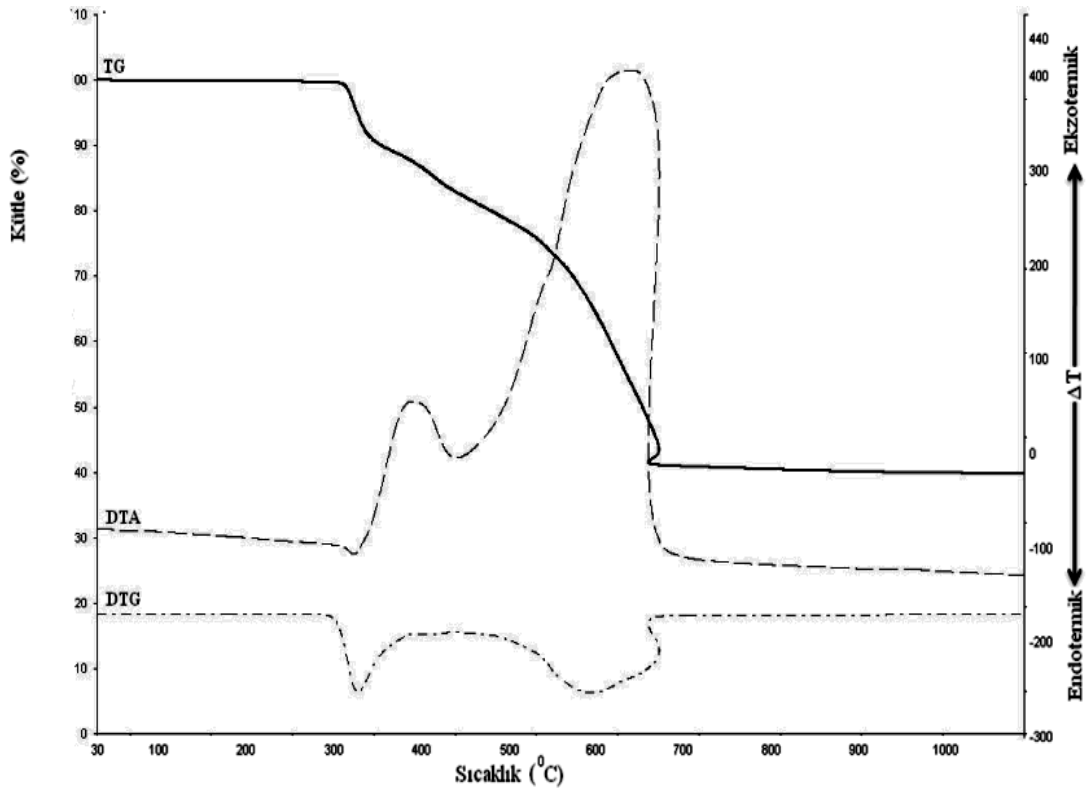


Şekil 4.13. 3 kompleksinin kristal paketlenmesi

4.4. Termik analiz çalışmaları

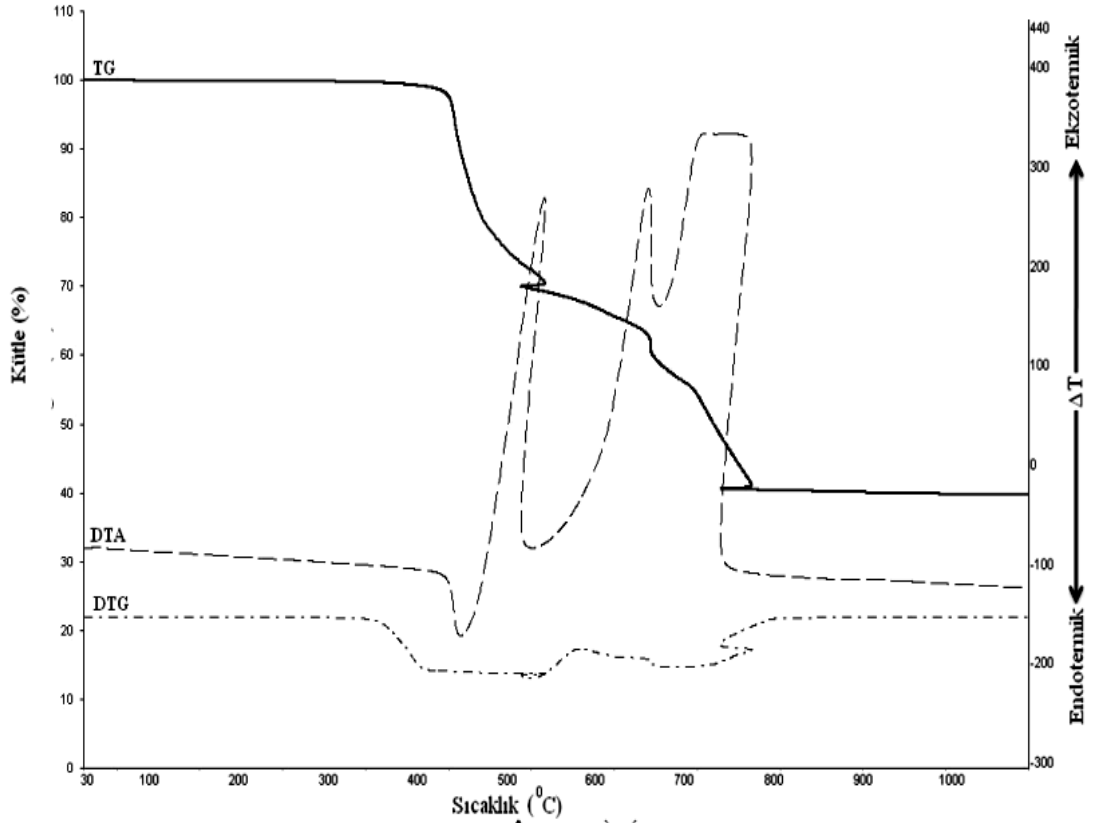
Siyano komplekslerinin bozunma sıcaklıklarının, termik kararlılıklarının, erime noktalarının ve bozunma basamaklarına ait kinetik verileri termal analiz tekniği ile belirlemek mümkündür. $\text{Cu}(1\text{-meim})_2\text{Ni}(\mu\text{-CN})_4$ (**1**), $[\text{Zn}(1\text{-meim})_2\text{Ni}(\mu\text{-CN})_4]_n$ (**2**) ve $[\text{Cd}(1\text{-meim})_2\text{Ni}(\mu\text{-CN})_4]_n$ (**3**) komplekslerinin termal davranışları açık havada 1000 °C'ye kadar ısıtılıp takip edilmiştir.

1, **2** ve **3** komplekslerinin termoanalitik verileri Çizelge 4.6'da listelendi ve komplekslerin termik analiz eğrileri Şekil 4.14 – Şekil 4.16'de verilmiştir.



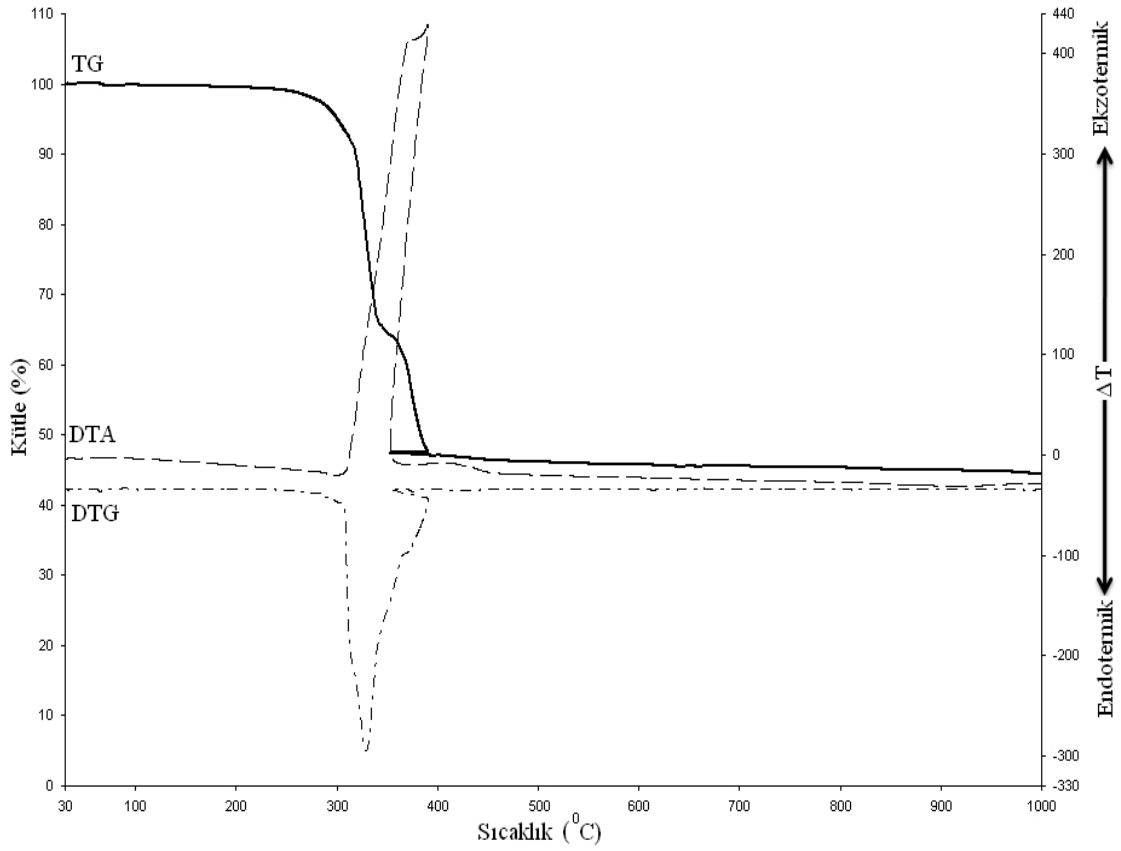
Şekil 4.14. $[\text{Cu}(1\text{-meim})_2\text{Ni}(\mu\text{-CN})_4]_n$ (**1**) kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri

1 kompleksinin bozulması iki aşamada gerçekleşmektedir. $175^\circ\text{C} - 383^\circ\text{C}$ aralığındaki basamakta 2 mol *1-metilimidazol* yapıdan endotermik olarak uzaklaşmaktadır. ($\text{DTA}_{\text{maks}} = 293^\circ\text{C}$ 'de; deneysel %21,38, teorik %21,03) İkinci aşamada ise 1 mol siyano grubu $383 - 398^\circ\text{C}$ 'de ekzotermik olarak uzaklaşmaktadır. ($\text{DTA}_{\text{maks}} = 395^\circ\text{C}$ 'de; deneysel %21,38, teorik % 21,03). Son bozunma ürünü ise CuO ve NiO'tir.



Şekil 4.15. $[\text{Zn}(1\text{-meim})_2\text{Ni}(\mu\text{-CN})_4]_n$ (**2**) kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri

2 kompleksinin termik bozunması iki basamakta gerçekleşti (Şekil 4.15). 240 °C - 370°C sıcaklık aralığında iki mol *1-metilimidazol* endotermik olarak yapıdan ayrılmıştır. ($\text{DTA}_{\text{max}} = 254^\circ\text{C}, 307^\circ\text{C}, 370^\circ\text{C}$ 'de; deneysel %41,86, teorik% 41.03). İkinci aşamada 373 °C - 495 °C sıcaklıkları arasında **1** kompleksindeki gibi siyanür grubu ekzotermik olarak yapıdan ayrılmıştır. ($\text{DTA}_{\text{max}} = 493^\circ\text{C}$ 'de; deneysel %21,18, teorik % 20,06). Son bozunma ürünü olarak ZnO ve NiO kalmıştır.



Şekil 4.16. $[\text{Cd}(1\text{-meim})_2\text{Ni}(\mu\text{-CN})_4]_n$ (**3**) kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri

3 kompleksinin termik bozunma eğrisi ve termik bozunma aşamaları **1** ve **2** komplekslerinde gözlenen duruma benzemektedir. 264°C -351 °C sıcaklık aralığında bozunmanın ilk aşaması gerçekleşmektedir. 2 mol *1-metilimidazol* yapıdan endotermik olarak ayrılmıştır. ($\text{DTA}_{\text{max}}= 264$ °C’de; deneysel % 37,13, teorik %37,37) İkinci aşamada ise siyano grubu 351°C - 394 °C sıcaklığı aralığında yapıdan ekzotermik olarak uzaklaşmaktadır. ($\text{DTA}_{\text{max}}= 351$ °C’de; deneysel % 20,23, teorik %19,28) Son bozunma ürünü olarak CdO ve NiO kalmıştır.

Çizelge 4,6 Komplekslerin TG, DTG ve DTA eğrilerinden elde edilen termoanalitik sonuçlar *

Aşama	Bileşikler	Sıcaklık Aralığı (°C)	DTG _{max}	Ayrılan Grup	Kütle kaybı %		Kütle kaybı %		Katı Ürün
					Hes	Bul	Hes	Bul	
1.	[Cu(C ₄ H ₆ N ₂) ₂ Ni(CN) ₄]	175-383	(+) 175, (+) 293	2(C ₄ H ₆ N ₂)	21,03	21,38			
2.	CuNi(CN) ₄	383-398	(-) 395	4(CN)	21,03	21,38	60,51	60,12	CuO+NiO
1.	[Zn(C ₄ H ₆ N ₂) ₂ Ni(CN) ₄]	240-370	(+)254,307, 370	2(C ₄ H ₆ N ₂)	41,03	41,86	59,67	60,22	ZnO+NiO
2.	ZnNi(CN) ₄	373-495	(-) 493	4(CN)	20,06	21,18			
1.	[Cd(C ₄ H ₆ N ₂) ₂ Ni(CN) ₄]	264-351	(+)264	2(C ₄ H ₆ N ₂)	37,37	37,13	46,03	47,04	CdO+NiO
2.	CdNi(CN) ₄	351-394	(-) 351	4(CN)	19,28	20,23			

*(+ Endotermik, (-) Ekzotermik

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada $[\text{Cu}(1\text{-meim})_2\text{Ni}(\mu\text{-CN})_4]_n$ (**1**), $[\text{Zn}(1\text{-meim})_2\text{Ni}(\mu\text{-CN})_4]_n$ (**2**) ve $[\text{Cd}(1\text{-meim})_2\text{Ni}(\mu\text{-CN})_4]_n$ (**3**) siyano köprülü çift-çekirdekli metal kompleksleri tek kristal olarak sentezlendi.

Elde edilen komplekslerin $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ spektroskopik bölgesinde kırmızı altı ve $4000 - 250 \text{ cm}^{-1}$ spektroskopik bölgesinde ise Raman spektrumları kaydedildi. Titreşim spektrumlarından ligantın ve tabaka yapısının karakteristik titreşim frekansları belirlendi. *1-metilimidazol* ligantına ve $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ grubuna ait karakteristik bandlar, küçük değişikliklerle tüm komplekslerde gözlemlendi. **1**, **2** ve **3** metal komplekslerinin kırmızı altı spektrumlarından *1-metilimidazol*'e ait titreşim frekanslarındaki kaymalara bakılarak, bütün komplekslerde bu ligantın tek dişli davrandığını söylenebilir. Titreşim spektrumlarının incelenmesi sonucunda; kompleks oluşumu nedeniyle *1-metilimidazol*'den ileri gelen ν_{halka} ve $\nu(\text{N-CH}_3)$ titreşim frekanslarının düşük ve yüksek frekans bölgelerine kaydığı gözlemlendi. Bu kaymaların *1-metilimidazol*'ün halkaya ait (N-CH₃C₃H₃-N) azot atomunda bakır(II), çinko(II) ve kadmiyum(II) atomlarına bağlanmasıyla oluşan ve ard arda meydana gelen indüktif etkilerden kaynaklandığı söylenebilir.

Komplekslerin yapısal analizleri incelenirken sadece titreşim spektrumlarına dayanarak ligantın nasıl koordine olduğunu söylemek güçtür. X-ışınları kırınım tekniği ile elde edilen verilerin yapıları aydınlatılan komplekslerde ligantın merkez metal atomuna koordinasyonu ve koordinasyon biçimleri kırmızı altı ve Raman spektrumlarından elde edilen sonuçları desteklediği görüldü.

X-ışını kırınım tekniği analizinden **1**, **2** ve **3** komplekslerinde; **1** kompleksi triklinik kristal sistemine sahip olup *P-1* uzay grubundadır, **2** ve **3** kompleksleri ise monoklinik kristal sistemine sahiptir ve *C2/m* uzay grubunda oldukları belirlenmiştir. **1**, **2** ve **3** metal komplekslerinde azot atomu üzerinden tek dişli davranan *1-*

metilimidazol'ün ve karbon atomu üzerinden bağ yapan $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ grubunun, yaptığı bağ açıları ve bağ uzunlukları literatürde yer almış bazı çalışmalar ile karşılaştırıldı ve uyum içerisinde oldukları görüldü. Komplekslerin kristal paketlenmeleri büyük oranda Van der Waals etkileşmesi ve kısmen de $\pi.. \pi$ etkileşmeleri sağlanmıştır.

Komplekslerin termoanalitik incelemesinde ise **1** , **2** ve **3** komplekslerinin sıcaklığa bağlı fiziksel ve kimyasal değişimleri incelendi. Komplekslerin elementel analizleri yapılarak termik analiz sonuçları desteklendi.

Bu çalışmada elde edilen komplekslerin titreşim ve X-ışını kırınım tekniği ile komplekslerin yapıları; termik analiz ile de termik özellikleri ve termik kararlılıklarının araştırıldı. $[\text{ML}_2\text{M}'(\text{CN})_4]_n$ ($M = \text{Cd}(\text{II}), \text{Zn}(\text{II}), \text{Cu}(\text{II}), \dots \dots \dots$) gibi iki değerlikli bazı geçiş metalleri; ($M' = \text{Ni}(\text{II}), \text{Pd}(\text{II}), \text{Pt}(\text{II})$) gibi kare düzlem geometride iki değerlikli geçiş metalleri veya $\text{Cd}(\text{II}), \text{Zn}(\text{II}), \text{Hg}(\text{II})$ gibi iki değerlikli tetrahedral geometrili geçiş metalleri; $L =$ bir tane iki dişli ligant yada iki tane tek dişli ligant) genel formülüne sahip farklı kompleksler sentezlenerek, yapıları titreşim (kırmızı altı ve Raman) spektroskopisi, X-ışınları kırınım tekniği, termal analiz, elementel analiz ve daha farklı spektroskopik yöntemler kullanılarak incelenebilir. Ayrıca kullanılan ligantın başka geçiş metalleri ile kompleksleri hazırlanıp ve $M' = \text{Ni}$ yerine farklı $[\text{M}'(\text{CN})_4]^{2-}$ grubu kullanılarak yapılarının aydınlatılması, bu ligantın ve geçiş metallerinin kullanım alanları için son derece önemlidir. Bu nedenle burada kullanılan ligantın değişik geçiş metalleri ile bileşikleri hazırlanarak, literatüre farklı geçiş metal komplekslerinin kazandırılması ve bunların aydınlatılmasında farklı spektroskopik yöntemlerin kullanılması önerilmektedir.

6. KAYNAKLAR DİZİNİ

- Aygün, M. G. Utlu, A. Gürhan, G. S. Akyüz, S. Özbey, The two-dimensional coordination polymer poly[[bis(3-methylpyridine)cadmium(II)]-tetra- μ -cyano-nickel(II)], *Acta Cryst.*, C61, m117-m118 (2005).
- Akyüz S., Dempster A.B., Morehouse R.L., Suzuki S., 1973, *J. Mol. Struct.* 17 105.
- Braustein, P., Oswald, B. and Tiripicchio, A. and Tiripicchio-Camellini, M., 1991, Novel Bonding Mode for a Cyanometalate Ligand: Synthesis and Crystal Structure of the Mn_4Pd_4 Cluster $[(OC)Pd(\mu-NC)Mn(\eta-C_5H_4Me)(CO)_2]_4$ Containing an Orthogonal Arrangement of Helical Units, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 29, 1140-1143.
- Carter D, Pemberton J, E Raman spectroscopy and vibrational assignments of 1- and 2-methylimidazole, 1997, *Journal Of Raman Spectroscopy*, 28, 939-946
- Černák J., Ferencová B, Zak Z., 2005, First example of atmospheric carbon dioxide uptake by a cyanocomplex: Preparation and structural characterization of $Zn_2(tn)_2(CO_3)Ni(CN)_4 \cdot H_2O$ ($tn = 1,3$ -diaminopropane) *Polyhedron* 24, 579-584.
- Černák, J., Skorsepa, J., Abboud, K.A., Meisel, M.W., Orendac, M., Orendacova, A. and Feher, A., 2001, Preparation, Crystal Structure And Magnetic Properties Of $Cu(en)_2Pd(CN)_4$, *Inorg. Chim. Acta*, 326, 3-8.
- Černák J., Abboud K.A., $Ni(bipy)_2Ni(CN)_4$, a new type of one-dimensional square tetracyano complex, 2000, *Acta Crystallogr C* 56, 783
- Černák J., Potocnak I., Chomic J., Dunaj-Jurco M., Structure of catena-poly[bis(ethylenediamine)zinc(II)- μ -cyano-dicyanonickel(II)- μ -cyano] 1990 *Acta Crystallogr C* 46, 1098
- Černák J., Chomic J., Baloghova D., Dunaj-Jurco M., 1988 Structure of catena-poly[bis(ethylenediamine)nickel(II)- μ -cyanodicyanonickel(II)- μ -cyano] *Acta Crystallogr C* 44, 1902
- Erdönmez A., Işık S., Büyükgüngör O., Akyüz S., Nardin G., Structure of bis(4-Methyl Pyridine) Cadmium Tetracyanonickelate, 1998, *Spec. Lett* 31, 1325

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Efremova, O. A., Y. V. Mironov and V. E. Fedorov, 2006, Design of Cyano-Bridged Coordination Polymers Based on Tetrahedral Rhenium Cluster Cyanide Complexes and 3d Transition Metals, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2533–2549
- Farrugia L. J., ORTEP–III. Program For Molecular Drawing, 1997J. Appl. Crystallogr. 30 565.
- Fritz, M., Rieger, D., Bär, E., Beck, G., Fuchs, J., Holzmann, G. and Fehlhammer, W.P., 1992, Octahedro octahedra and tetrahedra. II. Tetra- to heptanuclear carbonyl(cyano)chromato, -molybdato and -tungstato complexes of 3d metals *Inorg. Chim. Acta*, 198, 513-526.
- Ghoshal D., Ghosh A.K., Maji T.K., Ribas J., Mostafa G., Zangrando E., Chaudhuri N.R., Different topologies in heterometallic frameworks of copper(II) with Ni(CN)₄ bridging ligand: Syntheses, crystal structures, thermal and magnetic properties, 2006, *Inorg. Chim. Acta* 359, 593
- Hofmann, K.A. and Kuspert, F., 1897, Verbindungen Von Kohlen Wasserstofften Mit Metal Falzen, *Zu Anorg. Chem.*, 15, 204-207.
- Iwamoto, T. 1996 Past, present and future of the clathrate inclusion compounds built of cyanometallate hosts *J. Incl. Phenomena* 24 61-132.
- Kahn, O. 1993. *Molecular Magnetism*. Verlag Chemie. New York.
- Karadağ, A., Yılmaz, V. T., 2000, Preparation and Infrared Spectroscopic Examination of Hofmann-Type Di- and Triethanolamine Complexes. *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 30(2), 359-368
- Karadağ, A., Paşaoğlu, H., Kastaş, G. Büyükgüngör, O., 2004 Polymeric μ -cyano-dicyano nickelate(II)- μ -cyano- trans- [N-(2-hydroxyethyl)-ethylenediamine] cadmium(II). *Acta Cryst.*, C60, m581-m583.
- Karadağ, A., Bulut, A. Büyükgüngör, O., 2004. *Acta Cryst.*, C60, m402-m404
- Karadağ, A., Paşaoğlu, H., Kastaş, G., Büyükgüngör, O., 2005. Synthesis, IR Spectrum, Thermal Behaviour and Crystal Structure of A Novel One-Dimensional Cyano-bridged Zinc(II)/Nickel(II) Complex. *Z. Kristallogr.* 220, 74-78.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Kim, C.-H., Soma, T., Nishikiori, S. and Iwamoto, T., 1996, A Novel Three Dimensional Cyano-Linked Metal-Complex Host Clathrate $[\{Cd(imH)\}\{Cd(CN)3(imH)\}\{Cd(CN)3\}] \cdot C_6H_6$ ($imH = imidazole$): X-Ray Single Crystal Structure and Solid State ^{113}Cd and 2H NMR, Chem. Lett., 25, 89 - 90.
- Knoepfel D.W. Shore S.G., Unusual One-Dimensional Ladder Structures Containing Divalent Europium and the Tetracyanometalates $Ni(CN)_4^{2-}$ and $Pt(CN)_4^{2-}$, 1996, Inorg. Chem. 35 5328
- Kočanová I., Kuchár J., Orendáč M., Černák J., 2010, Cu-Ni heterobimetallic compounds. Part 2: Study of the system Cu(II) – bpy– $[Ni(CN)_4]^{2-}$ (bpy = 2,2'-bipyridine), Polyhedron (yayımda)
- Kou, H.Z., Jiang Y. B., Zhou B. C. and Wang R.U , 2004, Cyano-Bridged 2D CuII–CrIII Coordination Polymers: Structural Evidence for Formation of a Polymeric Macrocyclic Metallic Compound Inorganic Chemistry, Vol. 43, No. 10, 3271-3276.
- Kou H. Z , Liao D. Z, Jiang Z. H. , Yan S. P, Wu Q. J, Gao S, Wang G. L, 2000, Unexpected assembly of a cyanide-bridged one-dimensional nickel(II) complex with alternating $[Ni(TIM)]^{2+}$ and $[Ni(CN)_4]^{2-}$ ions (TIM=2,3,9,10-tetramethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradeca-1,3,8,10-tetraene) Inorg. Chem. Commun., 3 151.
- Kuchar, J., Černák, J. and Abboud, K., 2004, The One-Dimensional Structure Of $Cu(Dmen)_2Pd(CN)_4$, Acta Cryst., C60, M492 - M494.
- Kumar, R.K. and Goldberg, I., 1998, Supramolecular Assembly of Heterogeneous Multiporphyrin Arrays-Structures of $[\{Zn(tpp)2(tpyp)\}]$ and The Coordination Polymer $[\{[Mn(tpp)]_4(tpyp)(ClO_4)_2\}]$, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 37, 3027-3030.
- Kürkçüoğlu G.S., Hökelek T., Yeşilel O.Z., Aksay S., 2008, Synthesis, IR spectrum, thermal property and crystal structure of cyano-bridged heteronuclear polymeric complex, $[Cd(teta)Ni(\mu-CN)_2(CN)_2] \cdot 2H_2O$ Struct. Chem 19, 493

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Kürkçüoğlu G.S., Yeşilel O. Z., Kavlak İ., Büyükgüngör O., 2008 ,Syntheses, Spectral and Thermal Analyses of Heteronuclear aqua(2-methylpyrazine)metal(II) Complexes with Tetracyanonickelate ion and Crystal Structure of $[Cd(H_2O)(2mpz)Ni(\mu-CN_4)]_n$ Complex, Structural Chemistry, 19(6) 879-888.
- Kürkçüoğlu, G.S., Yeşilel, O. Z., Kavlak İ., ve Büyükgüngör, O., 2009 b, Nickel(II)··· π interaction in $[M(ampy)_2Ni(\mu-CN)_2(CN)_2]_n$ (M = Zn(II) and Cd(II), ampy = 2-aminomethylpyridine): Syntheses, vibrational spectroscopy, thermal analyses and crystal structures of cyano-bridged heteronuclear polymeric complexes, J. Mol. Struct., 920, 220-226.
- Kürkçüoğlu, G. S., Yeşilel, O. Z., Kavlak, İ. ve Büyükgüngör, O.; 2009 c, Synthesis, IR Spectrum, Thermal Analysis, and Crystal Structure of the Cyano-bridged Heteronuclear Polymeric Complex: $[Zn(teta)Ni(\mu-CN)_2(CN)_2]_n$,ZAAC., 635,175-178.
- Kürkçüoğlu, G. S., Yeşilel, O. Z., Kavlak, İ., ve Büyükgüngör, O., 2009 d, Hetero-Metallic Coordination Polymers: Syntheses, Vibrational Spectra, Thermal Analyses and Crystal Structures of trans- $[M(1-Meim)_2Ni(\mu-CN)_4]_n$ (M=Cu(II), Zn(II) and Cd(II)), J. Inorg. Organomet. Polym., 19, 539-548.
- Kürkçüoğlu, G. S., Yeşilel, O. Z., Çaylı, İ., ve Büyükgüngör, O., 2009 e, Synthesis, crystal structure, vibrational spectra and thermal properties of the cyano-bridged hetero-nuclear polymeric complex $[Cd(pea)_2Ni(\mu-CN)_4]_n$, Z. Kristallogr., 224, 493 - 498.
- [§]Kürkçüoğlu, G.S., Yeşilel, O.Z., Kavlak, İ., Kurtaran, S., ve Büyükgüngör, O., 2009 a, Synthesis, Characterization and Crystal Structure of a Novel Three-Dimensional Supramolecular Framework Containing Ni··· π Interaction Heteronuclear Complex: $\{[Cu(4(5)-Meim)_4][Ni(CN)_4] \cdot H_2O\}_n$, J. Inorg. Organomet. Polym., 19, 314 -321.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Muga I, Gutie'rrrez-Zorrilla J.M., Vitoria P,Roman P,Lezama L, Beitia J. I. ,2004, Unusual Two-Dimensional Nickel(II) Complexes Based on $[\text{Ni}(\text{dien})]^{2-}$ and $[\text{M}(\text{CN})_4]^{2-}$ Building Blocks (M= Ni, Pd and Pt) Synthesis, Structural Diversity and Magnetic Properties, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1886,1893
- Mukherjee P.S., Maji, T.K, Mallah T., Zangrando E, Randaccio L Chaudhuri N.R, 2001, A novel bimetallic alternating chain: synthesis, crystal structure and magnetic study *Inorganica Chimica Acta* 315, 249–253
- McCullough R. L., Jones L. H., Crosby G. A., 1960 *Spectrochim. Acta* 16 929.
- Nakamoto, K., 1978, *Infrared And Raman Spectra of Inorganic And Coordination Compounds*, John Willey And Sons, New York, 448 p.
- Nakamoto, K., 1986, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Wiley, New York, 4th ed.
- Orenda'c M., Orendacova A., Cernak J., Feher A., Signore P.J.C., Meisel M.W., Merah S., Verdaguer M., Thermodynamic and magnetic properties of the S=1 Heisenberg chain $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_2\text{Ni}(\text{CN})_4$: Experiments and theory ,1995, *Phys. Rev. B* 52 3435.
- Ohba M., Okawa H., Synthesis and magnetism of multi-dimensional cyanide-bridged bimetallic assemblies , 2000, *Coord. Chem. Rev.* 198 313.
- Parker, R.J., L. Spiccia, S.R., Batten, J.D., Cashion, G.D. Fallon, 2001, The Encapsulation of Ferrocyanide by Copper(II) Complexes of Tripodal Tetradentate Ligands. Novel H-Bonding Networks Incorporating Heptanuclear and Pentanuclear Heterometallic Assemblies *Inorg. Chem.* 40, 4696.
- Paharova, J., Cernak, J., Boca, R., Zak, Z., 2003, Preparation, structure and magnetic properties of two tetracyanonickellates: one-dimensional $\text{Ni}(\text{dien})(\text{mea})\text{Ni}(\text{CN})_4$ and ionic $[\text{Ni}(\text{aepn})_2][\text{Ni}(\text{CN})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$, *Inorganica Chimica Acta*, 346, 25-31
- Paharová, J., Bernák J., Lák Z, Marek J., 2007, Use of multi-N-donor ligands for preparation of organic–inorganic hybrid materials: Crystal structures of ionic $[\text{M}(\text{aepn})_2][\text{Ni}(\text{CN})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$ and polymeric $\text{M}(\text{aepn})\text{Ni}(\text{CN})_4$ (M=Zn(II), Cd(II); aepn=N-(2-aminoethyl)-1,3-propanediamine), *Journal of Molecular Structure* 842 117–124

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Pittman, C.U., Carraher, C. E., Sheats, J. E., Timken, M.D., Zeldin, 1990, M. In Inorganic and Metal-Containing Polymeric Materials; Sheats, J. E., Carraher, C. E., Jr., Pittman, C.U., Jr., Zeldin, M. and Currell, B., Ed., Plenum Press, NY, 1 - 27.
- Ruegg, M. and Ludi, A., 1971, The structure and spectra of bis(ethylenediamine)nickel(II)tetracyanopalladate(II), $\text{Ni}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2\text{Pd}(\text{CN})_4$, Theoret. Chim. Acta, Berlin, 20, 193-202.
- Scott, M.J. and Holm, R.H., 1994, Molecular Assemblies Containing Linear and Bent $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{-CN-Cu}^{\text{II}}]$ Bridge Units: Synthesis, Structures, and Relevance to Cyanide-Inhibited Heme-Copper Oxidases, Journal Am. Chem. Soc., 116, 11357-11367.
- Sharpe, A.G., 1976, The Chemistry of Cyano Complexes of the Transition Metals, Academic Press, London.
- Sheinker, V. N., Movshovich, D.Ya., Osipov, O.A, Garnovskii, A.D. and Obshch, Z.H., 1973, Khim., 43, 2725.
- Shek, I. P. Y. W.-T. Wong, S. Gao and T.-C. Lau, 2002 *New J. Chem.*, 26, 1099–1101
- Smekal, Z., I.Cisarova, J. Mrozinski, 2001, Cyano-bridged bimetallic complexes of copper(II) with tetracyanonickelate(II) Crystal structure of $[\text{Cu}(\text{dpt})\text{Ni}(\text{CN})_4]$, Polyhedron 20, 3301-3306
- Shek, I. P. Y. Wong W.-T., Gao S. and Lau T.C., New J. Chem., 26, 1099–1101 (2002).
- Sheldrick G. M., SHELXS–97 and SHELXL–97. Program for Refinement of Crystal Structures, University of Göttingen, Germany, 1997.
- Stoe & Cie (2002). X–Area (Version 1.18) and X-Red32 (Version 1.04). Stoe&Cie, Darmstadt, Germany, 2001
- Sheinker, V. N., Movshovich, D.Ya., Osipov, O.A, Garnovskii, A.D., Obshch Z.H., 1973, Khim., 43, 2725.
- Stout, G. H. and Jensen, L. H., 1989, X-ray Structure Determination, John Willey and Sons, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore, 453 p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Soma T., Iwamoto T., , A Dicyanoargentate(I) Rod Behaving as a Discrete Anion, a Monodentate Shaft or Shank, and an Ambidentate Shaft in the Crystal Structures of Imidazole-Blade Ligated Cadmium(II) Dicyanoargentate(I) Complexes: transBis[dicyanoargentato(I)]tetrakis(imidazole)cadmium(II), [Dicyanoargentato(I)]pentakis(imidazole)cadmium(II) Dicyanoargentate(I), catena-Poly[tetrakis(N-methylimidazole)cadmium(II)-trans- μ -dicyanoargentato(I)] Dicyanoargentate(I), and catena-Poly[tetrakis(2-methylimidazole)cadmium(II)-trans- μ -dicyanoargentato(I)] Dicyanoargentate(I) Hydrate, 1996, Inorg. Chem 35, 1849
- Sheldrick G. M., SHELXS-97 and SHELXL-97. Program for Refinement of Crystal Structures, University of Göttingen, Germany, 1997.
- Stoe & Cie (2002). X-Area (Version 1.18) and X-Red32 (Version 1.04). Stoe&Cie, Darmstadt, Germany, 2001
- Vahrenkamp H, Gei A, Richardson G.N., 1997. Cyanide-bridged oligonuclear complexes: features and attractions, 1971 J. Chem. Soc. Dalton Trans., 3643.
- Yuge H., Iwamoto T., J. Chem. Soc. Novel negatively charged cyanocuprate(I) host $[\text{Cu}_4(\text{CN})_7]^{3-}$ built of tetrahedral Cu(I) coordination centers: Crystal structure of $[\{\text{NH}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2\}2\text{H}][\text{Cu}_4(\text{CN})_7]$, 1994, Dalton Trans. 1237
- Zurowska B, Mroziński J, Julve M, Lloret F, Maslejova A, Sawka-Dobrowolska W., Structural, spectral, and magnetic properties of end-to-end di- μ -thiocyanato-bridged polymeric complexes of Ni(II) and Co(II). X-ray crystal structure of di- μ -thiocyanatobis(imidazole)nickel(II)., Inorg Chem., 2002, 41(7):1771-1777.
- Zhan S.Z, Guo D, , Zhang X.Y., Zhu Y.Z., Yang R.N., 2000 The design, assembly, properties and crystal structure of one-dimensional polymeric cyanide-bridged nickel(II)/nickel(II) complexes Inorg. Chim. Acta, 298, 57-62 .
- Zhang, H.X., Tong, Y.X., Chen, Z.N., Yu, K.B., Kang, B.S., 2000. Cyano-Bridged Extended Heteronuclear Supramolecular Architectures with Hexacyano ferrates(II) as Building Blocks, J. Organomet. Chem., 598, 63-70.