

**T.C.
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**



**YENİ PİRAZOL ESASLI NNN TİPİ LİGAND VE SİYANAT
(OCN⁻) İYONU İÇEREN CO(II) KOORDİNASYON
BİLEŞİĞİNİN SENTEZİ VE YAPILARININ
AYDINLATILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

İBRAHİM KİTMÜR

BALIKESİR, OCAK – 2015

**T.C.
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**



**YENİ PİRAZOL ESASLI NNN TİPİ LİGAND VE SİYANAT
(OCN⁻) İYONU İÇEREN CO(II) KOORDİNASYON
BİLEŞİĞİNİN SENTEZİ VE YAPILARININ
AYDINLATILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

İBRAHİM KİTMÜR

BALIKESİR, OCAK – 2015

KABUL VE ONAY SAYFASI

İbrahim KİTMÜR tarafından hazırlanan “**YENİ PİRAZOL ESASLI NNN TİPİ LİGAND VE SİYANAT (OCN) İYONU İÇEREN Co(II) KOORDİNASYON BİLEŞİĞİNİN SENTEZİ VE YAPILARININ AYDINLATILMASI**” adlı tez çalışmasının savunma sınavı 05.01.2015 tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen jüri tarafından oy birliği ile Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Danışman
Prof. Dr. Raif KURTARAN



Üye
Yrd. Doç. Dr. Çiğdem HOPA



Üye
Yrd. Doç. Dr. Ahmet KARAHAN



Jüri üyeleri tarafından kabul edilmiş olan bu tez BAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunca onanmıştır.

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Prof. Dr. Cihan ÖZGÜR

.....

Bu tez alışması Balıkesir Üniversitesi Bilimsel araştırma projeleri birimi tarafından 2013/38 nolu proje ile desteklenmiştir.

ÖZET

**YENİ PİRAZOL ESASLI NNN TİPİ LİGAND VE SİYANAT (OCN⁻) İYONU
İÇEREN Co(II) KOORDİNASYON BİLEŞİĞİNİN SENTEZİ VE
YAPILARININ AYDINLATILMASI
YÜKSEK LİSANS TEZİ
İBRAHİM KİTMÜR
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

(TEZ DANIŞMANI: PROF. DR. RAİF KURTARAN)

BALIKESİR, OCAK - 2015

Bu tez çalışmasının kapsamı içinde, NNN tipinde üç dişli bir ligand olan 2,6-bis(3-metil-5,6-dihidrosiklopentanal [c] pirazol) piridin (bmcpp) ile Co (II) metal tuzu kullanılarak tek çekirdekli kompleks hazırlandı. Bu kompleks hazırlanırken yalancı halojenürlerden potasyum siyanat kullanıldı. Elde edilen [Co(bmcpp)(OCN)₂] kompleksinin yapıları X-ışınları kırınım ve IR gibi spektroskopik yöntemlerle aydınlatıldı.

ANAHTAR KELİMELER: Terpiridin, kobalt (II), siyanat.

ABSTRACT

**THE SYNTHESIS OF Co(II) COORDINATION COMPOUND INCLUDING
CYANATE (OCN⁻) ION AND TYPE NNN LIGAND BASED ON NEW
PYRAZOLE AND CHARACTERIZATION OF ITS STRUCTURE
MSC THESIS
İBRAHİM KİTMÜR
BALIKESİR UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE
CHEMISTRY**

(SUPERVISOR: PROF. DR RAİF KURTARAN)

BALIKESİR, JANUARY-2015

In this thesis, using NNN type ligand 2,6-bis(3-metil-5,6-dihidrosiklopentanal [c] pirazol) piridin (bmcpp) and Co(II) metal salts, mononuclear complexes have been synthesized. These complexes also contain pseudo halogens as Potassium cyanate (KOCN). [Co(bmcpp)(OCN)₂] complexes have been characterized by X-ray diffraction and IR methods.

KEYWORDS: Terpyridine, kobalt (II), cyanate.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	i
İÇİNDEKİLER	iii
ŞEKİL LİSTESİ	iv
TABLO LİSTESİ	v
ÖNSÖZ	vii
1. GİRİŞ	1
1.1 Koordinasyon Bileşikleri ve Genel Kavramlar.....	2
1.1.1 Koordinasyon Bileşiğinin Kararlılığı	4
1.2 Pirazol	6
1.2.1 Pirazol Türevi Ligandlar	8
1.3 Terpiridin [42].....	9
1.4 Yalancı Halojenür İyonları	11
1.4.1 Siyanat (OCN ⁻)	12
1.5 Koordinasyon Bileşiklerini Yapılarını Aydınlatma Teknikleri.....	14
1.5.1 İnfrared Spektroskopisi.....	14
1.5.2 X-Işınları Kırınımı	18
1.6 Literatürdeki Bazı Çalışmalar	20
1.7 Çalışmanın İçeriği.....	26
2. MATERYAL VE YÖNTEM	27
2.1 Kullanılan Cihazlar	27
2.2 Kullanılan Kimyasallar	27
2.3 Bmcpp Sentezi	27
2.4 [Co(bmcpp)(OCN) ₂] Kompleksinin Hazırlanması	29
3. BULGULAR	30
3.1 İnfrared (IR) Spektrumları	30
3.2 X- Işınları Sonuçları	31
4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	37
KAYNAKLAR	38

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1 : 2, 2':6', 2'' Terpiridin.....	1
Şekil 1.2 : Bir kompleks Bileşiğın Oluşum Reaksiyonu.	3
Şekil 1.3 : Azol Bileşiklerinin Genel Gösterimi.	6
Şekil 1.4 : Pirazol Sentez Reaksiyonu.....	6
Şekil 1.5 : Pirazol (a) ve Pirazolidin (b) Yapısı.....	7
Şekil 1.6 : Literatürde Sentezlenmiş olan Bidentat ve Tridentat Ligandlar.	8
Şekil 1.7 : 2, 2':6', 2''- Terpiridin' in Sentezi ile İlgili Şema	10
Şekil 1.8 : Siyanat İyonunun (a) Siyanato (b) İzosiyanato İzomerleri	12
Şekil 1.9 : Siyanat İyonunun Köprü Yapıcı Olarak Koordinasyon Modları	13
Şekil 1.10: Siyanat İyonunun Rezonans Yapıları	14
Şekil 1.11: Moleküler Titreşim Tipleri.....	16
Şekil 1.12: Bir kristal Tarafından Oluşturulan X- Işınları Kırınımı	19
Şekil 1.13 Co(Pp)(OCN) ₂ Kompleksinin Platon Çizimi.....	20
Şekil 1.14: [Co(OCN) ₄] ⁻² ve [Co(Dmpp) ₂] ⁺² Kompleksinin Platon Çizimi.....	21
Şekil 1.15: μ 1,3 baş-son [Cu(L)(NCO)] ₂ (PF ₆) ₂ Bileşiğinin Ortep Çizimi	21
Şekil 1.16: μ 1,1 baş-baş [Ni(L)(NCO)] ₂ (PF ₆) ₂ Bileşiğinin Ortep Çizimi	22
Şekil 1.17: [Fe(3-bpp) ₂][Ag(CN) ₂] Bileşiğinin Ortep Çizimi	22
Şekil 1.18: [Ni(btmpp)(NCS)(μ 1,1-NCS)] Kompleksini Platon Çizimi	23
Şekil 1.19: [Fe(L) ₂][BF ₄] ₂ Bileşiğinin %50 olasılıkla Ortep Çizimi	24
Şekil 1.20: [Cd(btmpp)Cl ₂] Kompleksinin Ortep çizimi. (%50 olasılıkla)	24
Şekil 1.21: [Cu ₂ (μ 1,1-NCO) ₂ (NCO) ₂ (phen) ₂] Kompleksinin Platon Çizimi	25
Şekil 2.1 : bmcpp' nin Sentezi İle İlgili Şema.	28
Şekil 2.2 : bmcpp Ligandının Sentezinde Kullanılan Deney Düzenegi	28
Şekil 2.3 : [Co(bmcpp)(OCN) ₂] Kompleksinin Kimyasal Yapısı	29
Şekil 3.1 : a (bmcpp) b ([Co(bmcpp)(OCN) ₂]) IR Spektrumları.	30
Şekil 3.1 : [Co(bmcpp)(OCN) ₂] Bileşiğinin Ortep Diyagramı.....	32
Şekil 3.2 : [Co(bmcpp)(OCN) ₂] Bileşiğinin Platon Çizimi	32
Şekil 3.4 : [Co(bmcpp)(OCN) ₂] Bileşiğinin Packing Diyagramı.	33
Şekil 3.5 : Merkez Atom Çevresindeki en Büyük Açılar.	36
Şekil 3.6 : [Co(bmcpp)(OCN) ₂] Kompleksinin En Büyük α ve β Açılıarı.....	36

TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 1.1: Sert-yumuşak Akseptör ve Donörlerin Özellikleri	5
Tablo 1.2: İnfrared Spektral Bölgeleri.	15
Tablo 1.3: Bazı Grup Frekansları.	17
Tablo 3.1: Siyanat İyonunun ve İzosiyanat İçeren Komplekslerin IR Titreşimleri ..	31
Tablo 3.2: [Co(bmcpp)(OCN) ₂] Kompleksinin Kristal Dataları.	34
Tablo 3.3: [Co(bmcpp)(OCN) ₂] Kompleksine ait Seçilmiş Bağ Uzunlukları	35

SEMBOL LİSTESİ

Terpy	:Terpiridin
IR	:Infrared spektrometri
K	:Kelvin
Bipy	:Bipiridil
Bmcpp	:2,6-bis(3-metil-5,6-dihidrosiklopentanal [c] pirazol) piridin
M	:Molarite ya da metal atomu
C	:Konsantrasyon, derişim
Diglim	:Dietilen glikol dimetil eter
EtOH	:Etanol
MeOH	:Metanol
Δ	:Kristal alan kararlılık enerjisi
Bdmpp	:2,6-bis(3,5-dimetil-pirazoil)piridin
Phen	:1,10-Fenantrolin
XRD	:X-ışını difraksiyonu
DMF	: N,N'-dimetilformamid
SCO	:Spin geçişi

ÖNSÖZ

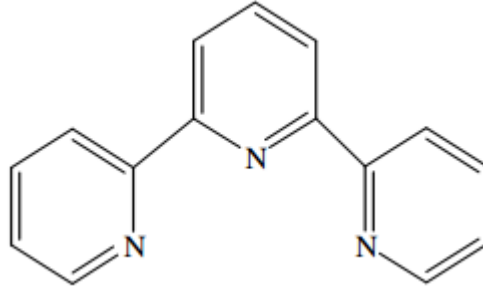
Lisansüstü eğitimim boyunca bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım, insani değerlerini kendime örnek aldığım, öğrencisi olmaktan onur duyduğum, maddi ve manevi değerini üzerimden eksik etmeyen deneyimlerinden faydalanırken bana karşı göstermiş olduğu sabırdan dolayı çok değerli hocam **Prof. Dr. Raif KURTARAN'A** sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Çalışmalarım süresince değerli bilgilerini benimle paylaşan zorda kaldığım her anda yanımda bulunan değerli hocam **Yrd. Doç. Dr. Ahmet KARAHAN'A** teşekkürlerimi sunarım.

İbrahim KİTMÜR

1. GİRİŞ

Tez çalışması kapsamı içerisinde, NNN tipinde üç dişli bir ligand olan 2,6-bis(3-metil-5,6-dihidrosiklopentanal [c] pirazol) piridin (bmcpp) ile Co(II) ve yalancı halojenür OCN^- (siyanat) iyonu yardımı ile tek çekirdekli kompleks sentezlenmiştir. Hazırlanan kompleksin yapısı X ışınları kırınım yöntemi ile aydınlatılmıştır.

2,2':6',2''-terpiridin (terpy) (şekil 1.1) ve terpiridin türevi ligandlar koordinasyon kimyasında yaygın olarak kullanılmaktadır [1]. Terpiridin sentez işlemi oldukça zor olan bir ligand' tır. Bu zorlukların üstesinden gelebilmek için Terpy' deki halkaların iki tanesi azot içeren başka heterosiklik halka ile yer değiştirerek yeni düzlemsel terpiridin türevi ligandlar geliştirilmiştir [2].



Şekil 1.1: 2, 2':6', 2'' Terpiridin.

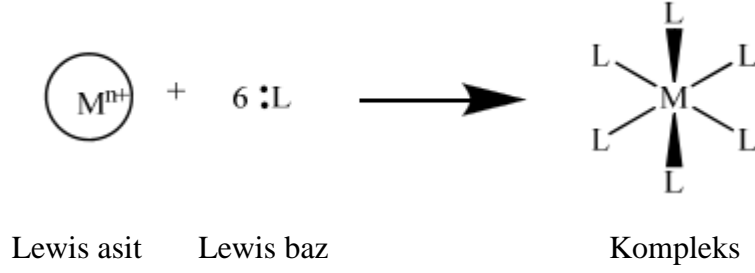
İlk kez Jameson ve Goldsby tarafından 2,6-bis (pirazoil) piridin (bpp) sentezinden sonra terpiridin yerine sentezi kolay olan bu ligandlara ilgi artmıştır [3]. Terpiridin türevi ligandlardan elde edilen metal kompleksleri son yıllarda koordinasyon kimyasında büyük ilgi görmektedir. Bu ilginin bir bölümü fotokimyasal ve indirgenme yükseltgenme tepkimelerinde katalizör olarak kullanılabilen Ru komplekslerinden kaynaklanır [4-5]. Bu kompleksler protein etiketlendirilmesinde, enantiyomer seçici tepkimelerde reaktif olarak, porfirin, katekol ve makrosikliklerin değişmesinde ve TiO_2 yüzeylerinin değiştirilmesine dayanan güneş enerjisi aletlerinde yer almaktadır. Yalancı halojenür içeren geçiş metal kompleksleri yapıları ve manyetik özelliklerinden ötürü ilgi çekicidir [6].

Ayrıca bu kompleksler farmakolojik ve fizyolojik olarak spesifik aktivitelere sahiptir. Diğer taraftan literatürler incelendiği zaman bazı terpiridin türevi metal komplekslerinin antioksidan, DNA bağlama ve kesme aktivitesi gösterdiği görülmektedir. Yine bu kompleksler malzeme biliminden biyolojik bilimlere kadar çok geniş bir uygulama alanına sahiptir [7]. Geçiş metal kompleksleri ilacın etki mekanizmasını hızlandırdığı ve ilacın bir metal iyonu ile koordine olduğu zaman iyileştirici etkisinin arttığı bilinmektedir [8]. Farmakolojik etkinin metal iyonunun doğasına ve ligandların donör dizilimine yüksek derecede bağlı olduğu bulunmuştur [9]. Farklı ligandlar çok farklı biyolojik özellik gösterebilir, bununla birlikte moleküler yapıda yalnızca küçük bir değişiklikle ligandlar farklılaşabilir [10]. Yukarıda belirtilen nedenlerden dolayı çalışmanın güncel olduğu ve elde edilen orijinal ligand metal kompleksinin literatüre katkı yapacağı umulmaktadır.

1.1 Koordinasyon Bileşikleri ve Genel Kavramlar

Ligandların metal iyonlarını koordine etme fikri ilk kez Werner' in teorisi ile başlamış olduğu ve 1950' li yıllarda koordinasyon kimyasının büyük atılımlar yaptığı bilinmektedir. Werner 1913 yılında kimya Nobel ödülünü alan ilk anorganik kimyacıdır. Sonraki yıllarda kompleksler üzerine yapılan araştırmalar, metal-karbon ve metal-metal bağları birçok anorganik kimyacının dikkatini çekmiştir [11].

Merkezde bulunan bir metal iyonu, ligand olarak adlandırılan ve üzerinde elektron fazlalığı bulunduran nötr ya da eksi yüklü atom veya atom gruplarınca sarılırsa koordinasyon bileşiklerini oluşturmuş olurlar. Koordinasyon bileşiklerinin oluşumu sırasında ligand' tan metal iyonuna elektron transfer edilir. Oluşan metal ligand bağı koordine kovalent bağ olarak kabul edilir. Çünkü ortaklaşa kullanılan her iki elektronda ligand tarafından sağlanmıştır [12]. Bu nedenden dolayı ligand olarak davranacak iyon veya molekülün bağ yapımına katılmamış ve uygun enerjide elektron çifti içeriyor olması gerekmektedir. Kısacası bir koordinasyon bileşiğinin oluşumu Şekil 1.2' de verildiği gibi Lewis asit baz tepkimesi olarak gösterilmektedir. Organik ve anorganik bileşiklerin reaksiyonlarından oluşan koordinasyon bileşikleri bu iki bilim alanı arasındaki sınırları ortadan kaldırmıştır [11].



Şekil 1.2: Bir kompleks bileşiğin oluşum reaksiyonu.

Koordinasyon bileşiklerinde bir metal iyonu elektron verici (elektron donör) grup ile bağ oluşturmuş durumdadır bu şekilde meydana gelen bileşiklere kompleks bileşikler de denilir. Metal iyonu ile tepkime veren bileşikte iki ya da daha fazla donör özelliğe sahip grup varsa bu durumda tepkime sonucu bir ya da daha fazla halka meydana gelir ve meydana gelen molekül şelat olarak adlandırılır [13].

Kompleksler ve şelatlar genellikle bütün metaller tarafından oluşturulabilirler. Halen bilinen ligandlar çok sayıda olmasına rağmen metal ile birleşebilen donör atomların sayısı azdır ve bunların donör grupları ise N, O ve S atomlarından oluşmaktadır [14]. Buna göre ligandlar taşıdıkları elektron verici grupların sayısına göre “ tek dişli” , “ iki dişli” ya da çok dişli şekilde adlandırılır.

Koordinasyon bileşiklerinin sanayideki önemi her geçen gün artmaktadır. Bunların arasında, metallerin saf olarak eldesi, boyar madde, polimer teknolojisi, tarım alanında, roket yakıtı hazırlamada, suların sertliğinin giderilmesinde, enzim inhibisyonunda, metal iyonlarının titrasyonunda, kâğıt kromatografisinde, aminoasitlerin nicel tayininde peroksit ve C vitamininin stabilize edilmesinde kullanılır [15].

Dünyanın oluşumundan bu yana tabiatın mükemmel laboratuvarından sentezi yapılan ve henüz mekanizmaları dahi tam olarak aydınlatılmamış olan, biyolojik bakımdan büyük öneme sahip pek çok koordinasyon bileşiği mevcuttur [16]. Hemoglobin ve klorofil bunların klasik birer örneğidir. Bilindiği üzere hemoglobinin oksijen taşıma rolü hayati derecede önem arz eder. Hemoglobin Fe^{+2} iyonunun porfirin halkası ile yaptığı komplekstir [17]. Bu yapılarda metal pirol halka sistemine bağlanarak kompleks bir yapı oluşturmuştur. Miyoglobin ftalosiyanın ve vitamin B_{12} de benzer özelliğe sahip koordinasyon bileşikleridir [18]. Özellikle metal kompleks

bileşiklerinin canlı organizmadaki etkinliğinin anlaşılması bu bileşiklere olan ilgiyi daha da artırmıştır [11].

Koordinasyon kimyasında 1980' li yılların başından itibaren μ köprülü kompleksler ile ilgili yayınların sayısı belirgin bir şekilde artmıştır. Komplekslerin yapısında bulunan yalancı (Pseudo) halojenür iyonları yardımı ile çok çekirdekli komplekslerin sentezi bu yıllardan sonra artmıştır [19]. Komplekslerin yapısına katılan yenikler maddenin manyetik, spektral, kimyasal özelliklerini ayrıca elektrokimyasal özelliklerini etkilemektedir [2].

1.1.1 Koordinasyon Bileşiğinin Kararlılığı

Koordinasyon kimyasında ilk zamandan beri komplekslerin kararlılığı üzerine bir takım eğilimler olduğu tahmin ediliyordu. Buna yönelik yapılan çalışmalar neticesinde bazı metallerin bazı ligandlara karşı affinitesinin yüksek olduğu ve bu ligandlarla oluşan komplekslerin daha kararlı olduğu gözlenmiştir.

Kompleks kararlılığı metal ve ligandın yapısına bağlıdır. Literatürler koordinasyon bileşiklerinin kararlılığına etki eden dört faktörden bahseder:

1. Metal iyonunun büyüklüğü
2. İyon yükü
3. İyonlaşma gerilimi
4. Kristal alan kararlılık enerjisi

Çeşitli ligandlarla oluşan kompleks kararlılığı iyonlaşma geriliminin artmasıyla artar. +1 ve +2 yüklü iyonlar için $Li > Na > K > Rb > Cs$ ve $Mg > Ca > Sr > Ba > Ra$ sırası geçerlidir [20]. Metal yükünün kompleks kararlılığı üzerine etkisi iyon yarı çapının etkisinden daha büyüktür [21].

Kompleks kararlılığı aynı zamanda kristal alan kararlılık enerjisine bağlıdır. +2 ve +3 yüklü metaller için $d^0 > d^1 > d^2 > d^3 \Leftrightarrow d^4 > d^5 > d^6 > d^7 > d^8 \Leftrightarrow d^{10}$ şeklindedir [22].

Kararlılık üzerine etki eden durumlardan biride sertlik yumuşaklıktır. Sert ve yumuşak metaller: Pearson, akseptörleri polarize olma kabiliyetlerine dayanarak sert ve yumuşak olarak iki sınıfa ayırmıştır. Bütün b sınıfı metalleri dış orbitallerinde kolaylıkla delokalize olabilen çok sayıda d elektronu bulundururlar yani polarize olabilme yetenekleri yüksektir a sınıfı akseptörlerin ise polarize olabilme yetenekleri düşük olduğundan bunlar da en az polarize olabilen ligandları seçerler. Polarize olabilme yeteneğinin kompleks oluşumu üzerine etkisinden dolayı Pearson a sınıfı metallere sert metaller, b sınıfı metallere ise yumuşak metaller denilmesini önermiştir. Sert-yumuşak kavramı, sert akseptörlerin sert donörleri, yumuşak akseptörlerin yumuşak donörleri tercih ettiğini, sert-yumuşak etkileşiminin ise zayıf olduğunu ortaya koyar. Bu genellikle doğru olmakla beraber ara sınıf elementlerin çeşitli ligandlar karşısındaki davranışları farklıdır. Bir ara sınıf metal iyonu sert ligandla koordine olursa yumuşak akseptör olarak davranır. Bu olay “simbiosis” terimi ile açıklanır. Örneğin Co(III), $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{+3}$ kompleksinde sert veya a sınıfı metal karakteri göstererek $\text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$ sırasında halojen tercihi yaparken, $[\text{Co}(\text{CN})_5(\text{H}_2\text{O})]^{+2}$ kompleksinde yumuşak veya b sınıfı metal karakteri gösterir ve halojen tercih sırası yukarıdakinin tam tersidir. Simbiosis özellikle birçok metal iyonunun ara sınıf elementi olduğu ve çevresine göre yumuşak ve sert karakter aldığı biyolojik sistemler için çok önemlidir [23].

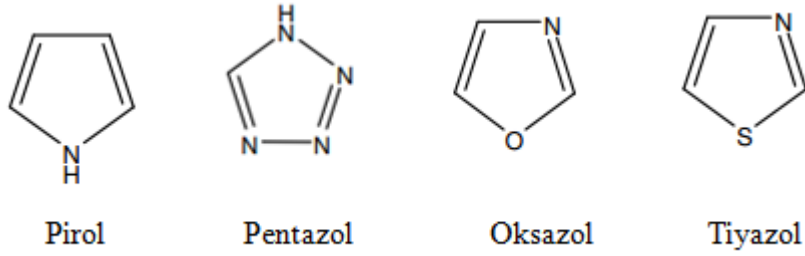
Tablo 1.1: Sert-yumuşak akseptör ve donörlerin özellikleri [23].

AKSEPTÖR-DONÖR

Özellik	Sert	Yumuşak	Özellik	Sert	Yumuşak
Polarize olma kabiliyeti	Düşük	Yüksek	Polarize olma kabiliyeti	Düşük	Yüksek
Elektropozitivite	Yüksek	Düşük	Elektronegativite	Yüksek	Düşük
Pozitif yük	Yüksek	Düşük	Negatif yük	Yüksek	Düşük
Büyüklik	Küçük	Büyük	Büyüklik	Küçük	Büyük
Bağ tipi	İyonik	Kovalent	Bağ tipi	İyonik	Kovalent
Dış elektronlar	Az ve kolay verilmez	Kolay verilen birkaç	Uygun boş orbitaller	Kullanılmayan yüksek enerjili	Kullanılabilir düşük enerjili

1.2 Pirazol

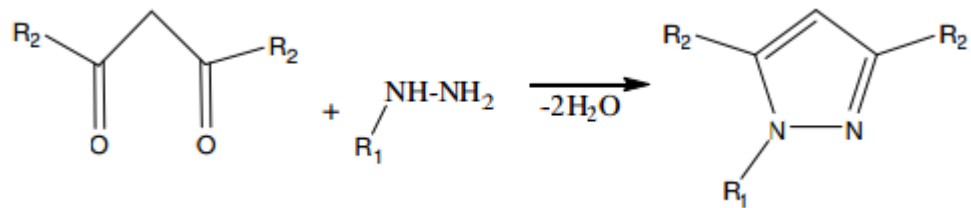
Heterohalkalı bileşikler halka içi atomlarının en az biri N, S, O gibi hetero atom olan halkalı bileşiklerdir. Beşgen halkalı halka içinde bir hidrojen atomuna bağlı en az bir azot atomu bulunduran içeren heterohalkalı bileşiklere azol bileşikler denilir. Bu bileşiklerin azol olarak adlandırılmasının bir nedeni de halka içinde en az bir azot atomunun bulunmasıdır [15]. Azot yerine oksijen içerenler oksoazol, kükürt içerenler ise tiyazol olarak adlandırılır. Azoller halka içerisinde bulundukları N sayısına göre diazol, triazol şeklinde adlandırılırlar. Azol bileşiklerinin genel gösterimi Şekil 1.3’ de verilmiştir.



Şekil 1.3: Azol bileşiklerinin genel gösterimi.

Organik kimyada birbirine komşu konumda bulunan iki azot ve üç karbon atomunun oluşturduğu beşli halkayı içeren hetero halkalı bileşikler pirazol olarak adlandırılır. Pirazol, imidazol halkası ile yapı izomerliği gösterir. Aralarındaki fark ise imidazol’ de azotların birbirine bağlanmış olmasıdır.

Pirazol kimyasına olan ilgi, pirazol türevlerinin antipretik (ateş düşürücü) etkisinin keşfedilmesiyle başlamıştır. Bu etkisi sonucu bileşiğin isimlendirilmesinde antipirin adı günümüzde de kullanılır [24]. Pirazol sentezi ile ilgili pek çok yöntem vardır. Bunlardan özellikle aşağıdaki yöntem yaygın olarak kullanılır [25].



Şekil 1.4: Pirazol sentez reaksiyonu.

Hidrazinlerin (alkil ya da aril hidrazin) 1,3-dikarbonil bileşikleri ile siklokondenzasyonu sonucunda pirazoller oluşur. Pirazol çok kararlı bir yapıdadır. Ligand olarak iki konumundaki azot atomu ile metal ve metaloidlere bağlanabilirler. Pirazolun deprotonasyonu ile oluşan pirazolid iyonu ise iki azot atomu ile beraber koordinasyona katılabilirler [15]. (Şekil 1.5).



Şekil 1.5: Pirazol (a) ve pirazolidin (b) yapısı.

Pirazoller heterohalkada fazla π -elektronlarına sahiptir. N atomu elektronegativitesinden dolayı halka elektronlarını çeker böylece C(3) ve C(5) kısmen elektropozitif olur ve nükleofilik katımlara uygun hale gelir [25]. Tüm 1,2-azoller, piridin azotu ve C4 atomu üzerinde yoğunlaşmış π -elektronlarına sahiptirler. Bunun yanında diğer heteroatom pozitif yük taşır. C3 ve C5 atomlarının π -elektron yükleri heterohalkaya bağlı olarak pozitif ya da negatif olabilirler. En yüksek bağ derecesi C3-N ve C4-C5 atomları arasında bulunmuştur. En düşük bağ derecesi ise heteroatomlar arasındadır. Azotların nükleofilliği ve sterik ulaşılabilirlikleri, uygun halka sübstitüsyonu yoluyla çeşitlendirilebilir. Bu ilgi çekici özelliklere ve genel anlamda pirazol kimyasında güçlü gelişmeler olmasına rağmen pirazol ve pirazol türevi bileşiklere gösterilen ilgi 70'li yıllara kadar sınırlı kalmıştır [26]. Aril pirazoller, önemli biyolojik ve farmakolojik özellikleri olması nedeniyle çok yaygın olarak birçok bileşiğin çıkış maddesi olarak kullanılırlar. Bunların arasında 1,5-difenilpirazoller, HIV-reverz transkriptaz inhibitörü olarak kullanılırlar. 1,3,5-trisüstitüe pirazoller kolesterol inhibitörleri olarak kullanılırlar. Geçmişte pirazol türevleri lokal anestezi ve yatıştırıcı ilaçlarında kullanılmaktaydı. Ancak son zamanlarda tümör ve kanser tedavisinde kullanılmalarıyla ilgili olarak yoğun çalışmalar devam etmektedir [27]. Ayrıca; sara nöbetlerine karşı [28], antidepresan [29], antienflamatuar [30], ateş düşürücü [31], mide salgılarını arttırıcı [32], eklem

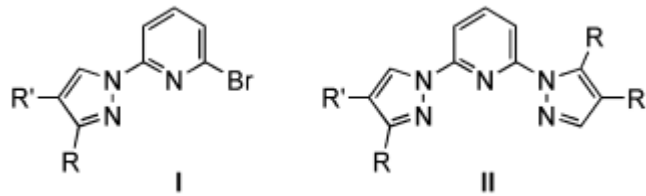
iltihaplarını önleyici [33], antibakteriyal [34], bitki öldürücü [35], mantar öldürücü [36], pestisit [37], boyar madde [38], güneşten koruyucu madde [39] ve analitik ayıraç [40] olarak çok çeşitli kullanım alanlarına sahiptir.

1.2.1 Pirazol Türevi Ligandlar

Terpy, Phen, Bipy gibi iki ve üç dişli azot donörlü heterohalkalı bileşiklerin geçiş metal kompleksleri geçiş metal kimyasında oldukça yaygındır. Bu heterohalkaların başlıca özellikleri bunların π -elektron eksiklikleridir. Bundan dolayı mükemmel bir π -akseptör olarak davranırlar ve sırasıyla metal koordinasyonu için yumuşak alanlar oluştururlar. Diğer yandan pirazol gibi aşırı π -elektronuna sahip beş üyeli azot heterohalkalar daha zayıf π - akseptördürler dolayısıyla daha iyi bir π -donör olarak davranırlar ve böylece sert donör alanı oluştururlar [15].

Farklı pirazol yapıları birleştirilerek ya da piridin gibi altı üyeli halkalar, pirazol gibi beş üyeli halkalar tek bir ligand oluşturmak için doğrudan doğruya bağlandığında orijinal kompleksler ortaya çıkabilmektedir.

Bipy ligandlarındaki piridin halkasındaki süstitüenlerin değişmesi fiziksel ve kimyasal özellikleri belirgin bir şekilde etkilemesine rağmen, piridin halkalarından birisinin ya da ikisinin de azot içeren heterohalkalarla değiştirilmesi sonucu fiziksel ve kimyasal özelliklerdeki değişmeler çok daha fazla olur. Bu tip değişiklikler farklı azot heterohalkaların sahip olduğu farklı elektronik özellikler ile açıklanır [41].



Şekil 1.6: Literatürde sentezlenmiş olan bidentat (I) ve tridentat (II) ligandlar.

1.3 Terpiridin [42]

Terpy (2,2':6',2''-terpiridin) üç ayrı piridin halkasının merkezdeki bir piridin üzerinden ve merkezdeki piridin' in 2, 6 konumundan tekli bağlarla bağlanması ile oluşan bir polipiridin bileşimidir. Terpy ilk kez 1930' lu yılların başında G. Morgan ve F. H. Burstall tarafından susuz anhidrit demir (III) klorür ile piridin' in otoklavda 340°C' da ve 50 atm basınç altında 36 saat boyunca ısıtılıp izole etmesiyle elde edilmiştir. Daha sonra terpiridin çözeltisine Fe (II) iyonlarının ilavesiyle metal kompleksleri oluşumunun ilk göstergesi olarak mor renkli çözeltiler ortaya çıkmıştır [42].

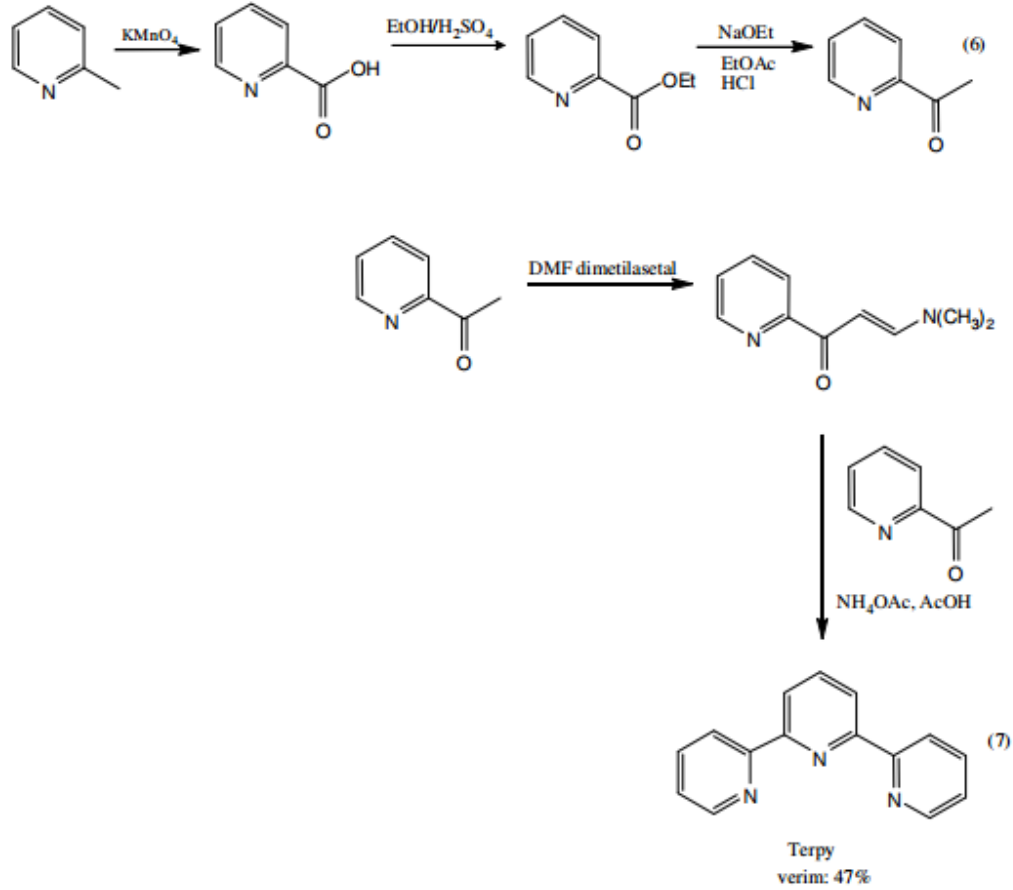
2,2':6',2''- terpiridin' in üç dişli ligand olarak metal komplekslerin koordinasyonunda oldukça önemlidir ve özellikle koordine olan metalin özelliğine göre farklı uygulama alanlarına sahiplerdir. 2,2':6',2''- Terpiridin' in supramolekül kimyasında katanenlar, knotlar, helikatlar ve dendrimerler gibi pek çok bileşiğin hazırlanmasında kullanılmışlardır [43].

Terpy molekülü üç azot atomu içerir ve üç dişli bir ligand olarak metallerle kompleks oluşturabilir. Terpy-metal komplekslerinin ilginç redoks ve fotokimyasal özellikler gösterdikleri iyi bilinmektedir. Dolayısıyla terpy kompleksleri fotokimyada lüminesans cihazların ya da ışığı elektriğe çeviren sensörlerin dizaynında kullanılabilirler. Terpy birimleri polimetallik türler oluşturarak lüminesans ya da elektrokimyasal sensörlerin hazırlanmasında kullanılabilirler. Terpy türevleri klinik kimyada ve biyokimyada kolorimetrik metal tayininden DNA-bağlayıcı ajanlara ve anti-tümör araştırmalarına kadar oldukça geniş potansiyel uygulama alanlarına sahiptirler [42].

Terpy bileşikleri katalitik amaçlı ve asimetric katalizde de kullanılmaktadırlar. Başka bir ilgi çekici uygulama alanı ise iki farklı terpy türevi ligandın aynı metal iyonuna bağlanmasıyla oluşan "karışık komplekslerin" yeni supramoleküler yapıları oluşturmasıyla ilgilidir. Yeni terpy bileşiklerinin supramoleküler kimyadaki eşsiz uygulamaları en çok gelecek vaad eden çalışma alanlarından birisidir [42].

Terpy, sentezi ve süstitüsüyonu zor olan, NNN tipinde, şelat oluşturucu bir ligandır. Bu sentez güçlüklerinin üstesinden gelmek için terpy'deki piridin halkaları

başka azot heterohalkalı bileşiklerle yer değiştirilerek başka üç dişli ligandlar sentezlenmektedir. Süstitüe terpiridinlerin sentezi oldukça zordur. Jameson ve Guise'nin metoduna göre terpy sentezi Şekil 1.7' de görülmektedir. Terpy türevi ligandlar, terpy'den birkaç önemli farkla ayrılırlar. Bu farkın nedeni, ligand çatısına bağlanan farklı heterosikliklerin metal komplekslerinin elektronik, kinetik kararlılık ve lüminesans özelliklerinde önemli etkilerinin bulunmasıdır [42].



Şekil 1.7: 2, 2':6', 2''- terpiridin' in sentezi ile ilgili şema [2].

Terpiridin türevi ligandlar, terpy'lerle olan bazı yüzeysel benzerliklerine rağmen bir kaç önemli noktada bu bileşiklerden ayrılırlar. Bu bağlamda bakıldığında ana ligand iskeletine farklı bazlıkta ve farklı π orbital enerjilerine sahip çeşitli heterohalkaların dahil edilmesi ile oluşan ligandların metal komplekslerinin elektron zenginliği, kinetik kararlılığı ve lüminesans özelliklerini önemli ölçüde etkiler. Diğer yandan iki bileşik sınıfının sentez şartları birbirinden farklıdır ve terpiridinlere kıyasla bu grup ligandların sentezi daha kolaydır [42].

Ayrıca $[M(\text{terpy})_2(\text{X})_2]$ ($\text{X}=\text{Cl}^-$, ClO_4^- , PF_6^- vb.) tipindeki komplekslerin en karakteristik özellikleri metal-ligand koordine bağının kuvvetidir. Düşük oksidasyon basamağında pek çok metal iyonu pseudo-oktahedral koordinasyonu şeklinde bir kompleks oluşturur. Bu tipte komplekslerin kendine özgü kararlılığı dinamik şelat etkisi kadar güçlü metal-ligand ($d-\pi^*$) geri bağlanmasıyla açıklanabilir. Metal iyonunun doğasına bağlı olarak kompleksler kararlılık sabiti K değerleri ile ifade edilen farklı kararlılıklara sahip olabilirler. Terpy bileşiklerinin ve bunların oluşturduğu komplekslerin termal davranışları (TGA) incelendiğinde serbest ligand ile karşılaştırıldığında metal komplekslerinin termal kararlılıklarında belirgin bir artış göze çarpmaktadır [42].

1.4 Yalancı Halojenür İyonları

Koordinasyon bileşiklerinde metal iyonlarının uygun ligandlarla birbirine bağlanması farklı bir bileşik sınıfı olan çok çekirdekli kompleksler ortaya çıkarmıştır. Daha genel bir ifadeyle çok çekirdekli kompleksler N_3^- , NCO^- , NCS^- , NO_3^- vb. çok atomlu ligandlarla köprülendiği bileşikler için kullanılır. Bilindiği gibi çok çekirdekli kompleksler yapısal özelliklerinden dolayı koordinasyon kimyasının son yıllarda üzerinde durduğu en önemli konudur. Çok çekirdeklenme elektrik iletimi, manyetizma ve enzimatik hidrolizle ilgili olduğundan biyoinorganik kimya ve tüm temel bilimlere doğrudan ilgilendirmektedir [2].

Metaller arasında μ -köprüsü kurabilmek için iki veya daha fazla elektron verici atoma sahip çok dişli ligandlar kullanılmaktadır. Bu tür ligandlar literatürde yalancı halojenür olarak adlandırılmıştır. Yalancı halojenürler mevcut monomerik anyonların veya nötral dimerlerin yapılarını gösteren inorganik radikallerdir [2]. Bu grupların belirli özellikleri halojenlere benzediği için Browne tarafından "halojenoidler" (halojene benzeyen) olarak adlandırılmıştır. Birckenbach ve Kellermann ise bunları "pseudohalojenler" (yalancı halojenler) olarak adlandırmışlardır [15].

Yalancı halojenürlerin çoğu birkaç ametallik atomun birleşiminden oluşur ve çoklu bağlar içerirler, dolayısıyla oldukça polarize olabilirler. Bazıları ambidentattır

ve bununla birlikte bir N ya da O atomu ile koordinasyona girerek sert donör olarak davranabilirler [44].

1980'li yıllara kadar çok çekirdekli komplekslerin yapıları üzerine fazla veri bulunmuyordu, dolayısıyla magnetik özellikler, çözünürlük, ışık absorpsiyonu, IR özellikleri üzerine ancak varsayımlarla yorumlar yapılabiliyordu. Bu yıllardan sonra X-ışını difraktometreleriyle birçok belirtilen özellik, moleküler modeller, atomlar arası uzaklıklar dikkate alınarak açıklanabilir hale gelmiştir.

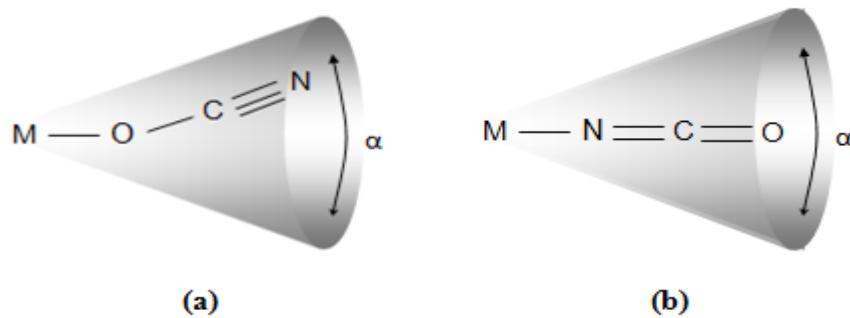
Ancak özellikle şu noktalar, μ -köprülü kompleksler için kesinlikle söylenebilir:

1) μ -köprüleri magnetik özellikleri, buna paralel olarak elektriksel iletkenlik gibi özellikleri de etkiler. Magnetik anomalilere sebep olur.

2) μ -köprülü komplekslerde, merkez atomlarının ve ligandların spektral özellikleri, çözünürlük gibi fiziksel özellikleri de değişir [2].

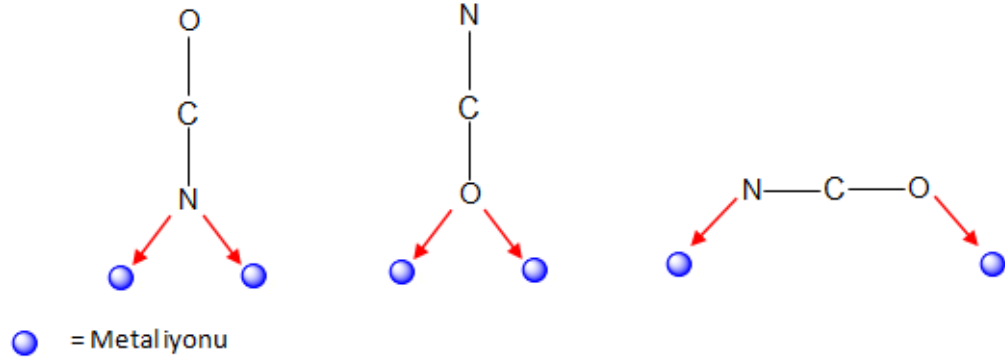
1.4.1 Siyanat (OCN⁻)

Siyanat OCN⁻ veya NCO⁻ kimyasal formülüne sahip bir iyonudur. Aynı zamanda içerdiği azot ve oksijen donör atomları ile metale bağlanabilen ya da metal iyonları arasında μ -köprüleri yapabilen ambidentat liganddır. Ambidentat ligandlar bir metal iyonuna iki farklı atomundan herhangi biriyle bağlandığı zaman bağlanma izomerisini ortaya çıkarır. Siyanat'ın iki farklı izomeri molekül geometrisinden yararlanılarak ayırt edilebilir. Eğer siyanat iyonu azot donörü üzerinden bağlanmışsa doğrusal izosiyanato kompleksini oksijen donörü üzerinden bağlanmışsa kırık doğru geometrisine sahip siyanato kompleksini tercih eder.



Şekil 1.8: Siyanat iyonunun (a) siyanato (b) izosiyanato izomerleri.

Bu iki bağlanma izomerinin bütün fiziksel ve kimyasal özellikleri birbirinden farklıdır örneğin $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3(\text{NCO})]$ kompleksi sarı, $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3(\text{OCN})]$ kompleksi ise turuncu renklidir. Ayrıca infrared spektroskopisi siyanat iyonunun siyanato, izosiyanato ya da köprü yapıcı olarak bağlandığı kompleksleri birbirinden ayırmada kullanılabilir.



Şekil 1.9: Siyanat iyonunun köprü yapıcı olarak koordinasyon modları.

Moleküllerin veya birden fazla atoma sahip iyonların her bir atomunun sahip olduğu yük molekülün ya da iyonun yapısı, birbiriyle etkileşimi, nasıl ve neden reaksiyon verdikleri ve fiziksel davranışları hakkında yararlı bilgiler sağlar. Molekül ya da iyon atomları farklı elektronegativiteye sahip olduklarından değerlik elektronları bütün bir molekül ya da birkaç komşu atom tarafından paylaşılır. Kimyacılar bu atomların sahip oldukları yükleri tam sayılarla hesaplayabilmek için bir yöntem geliştirmişlerdir. Bu tamsayı yükler gerçekte var olmayıp Lewis yapılarında elektron sayısının takip edilmesine yardımcı olur.

Formal yük aşağıdaki bağıntı ile hesaplanabilir.

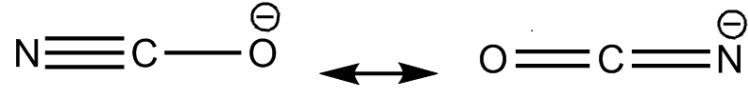
$$\text{FY} = \text{V} - \text{L} - \text{S}$$

V \equiv Valans (değerlik) elektronları sayısı

L \equiv Ortaklanmamış elektronları sayısı

S \equiv Bağ sayısı

Siyanat iyonunun Formal yükleri hesaplandığı zaman iki farklı uygun rezonansa sahip Lewis yapısı ortaya çıkmaktadır.



Şekil1.10: Siyanat iyonunun rezonans yapıları.

1.5 Koordinasyon Bileşiklerini Yapılarını Aydınlatma Teknikleri

1.5.1 İnfrared Spektroskopisi

İnfrared spektroskopisi, maddenin infrared ışınlarının soğurulması üzerine kurulmuş bir spektroskopi dalıdır. Bütün spektroskopi yöntemlerinde olduğu gibi IR spektroskopisi' de molekül ya da atomların elektromanyetik bir dalgayla etkileşimine dayanır.

İnfrared spektroskopisinin en çok kullanıldığı alan organik bileşiklerin tanımlanmasıdır; bu maddelerin spektrumlarında çok sayıda maksimum ve minimumların olduğu absorpsiyon bantları bulunur ve bunlar maddelerin birbirleriyle kıyaslanmasına olanak verir [45]. Bu yöntem sayesinde yapılarda değişik fonksiyonel grupların bulunup bulunmadığı basit ve hızlı bir şekilde belirlenebilmektedir.

İnfrared ışınları, görünür ve X-ışınları ile meydana gelen elektronik geçişleri oluşturacak kadar enerjili değildir. Bu nedenle infrared ışınının absorpsiyonu, moleküllerin titreşme ve dönme enerji düzeylerini uyarır ve atomların kütlelerine, bağların gücüne ve molekül geometrisine bağlı olarak bağların titreşme genliklerini artırır. İnfrared ışınını absorplayabilmesi için bir molekülün titreşim veya dönme hareketi sonucunda, molekülün dipol momentinde net bir değişme meydana gelmelidir. Sadece bu şartlarda, ışının değişen elektrik alanı ile molekül etkileşebilir ve moleküldeki hareketlerin birinin genliğinde bir değişime neden olur [46].

İnfrared spektrumu, yakın, orta ve uzak İnfrared ışınları olmak üzere üç bölgeye ayrılır. Bunlardan her birinin sınırları Tablo 1,2' de gösterilmektedir. Yakın ve uzak İnfrared bölgeleri organik yapı analizinde yararlı değildir.

Tablo 1.2: İnfrared spektral bölgeleri [46].

Bölge	Dalga boyu Aralığı (λ), μm	Dalga sayısı Aralığı (ν -), cm^{-1}	Frekans Aralığı (ν), Hz
Yakın	0.78 – 2.5	12800 – 4000	3.8×10^{14} - 1.2×10^{14}
Orta	2.5 – 50	4000 – 200	1.2×10^{14} – 6.0×10^{12}
Uzak	50 -1000	200 – 10	6.0×10^{12} – 3.0×10^{11}
En çok kullanılan	2.5 – 15	4000 – 670	1.2×10^{14} - 2.0×10^{13}

Moleküller değişik şekilde titreşebilirler. Bir moleküldeki titreşimler ikiye ayrılır.

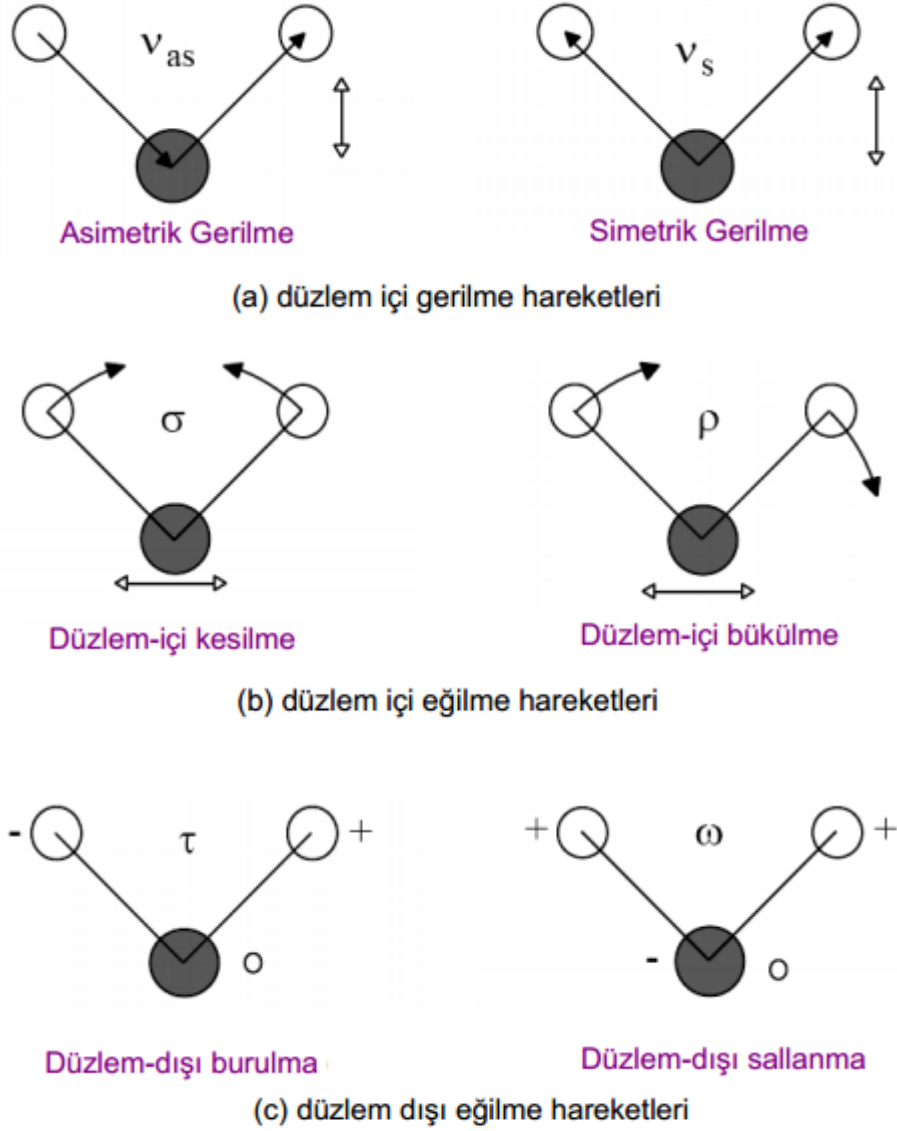
1. Gerilme titreşimleri;

Bağın iki yanındaki atomların aynı anda birbirinden uzaklaşıp yakınlaştığı simetrik gerilmeler ve iki yandaki bağlardan birinin uzarken diğerinin kısaldığı ya da tam tersinin olduğu asimetrik gerilmeler.

2. Eğilme titreşimleri;

Eğilme titreşimleri iki bağ arasındaki açının değişmesi ile tanımlanır ve dört tiptir: kesilme, bükülme, sallanma ve burulma.

Şekil 1.11 de gösterilen titreşim tiplerinin hepsi ikiden fazla atom içeren bir molekülde mümkündür. Ayrıca titreşimler tek bir merkez atomundaki bağlarla ilgili ise titreşimlerin etkileşimi veya örtüşmesi meydana gelebilir. Etkileşme sonucu, mevcut titreşimlerin özelliklerinde bir değişme olur. Organik bileşiklerde fonksiyonlu gruplar için belli titreşme ve eğilme titreşimleri vardır. İnfrared spektrumunda, fonksiyonlu gruplar için belirgin soğurma bandlarının görüldüğü $4000\text{-}1500 \text{ cm}^{-1}$ bölgesine fonksiyonlu grup bölgesi denir. $1500\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$ bölgesindeki soğurma bandları ise parmak izi bölgesidir ve tek tek fonksiyonlu gruplardan çok molekülün tümünün titreşmesine (iskelet titreşmeleri) aittir.



Şekil 1.11: Moleküler titreşim tipleri.

Moleküllerin titreşimsel spektrumlarını yorumlayabilmek için grup frekanslarının önemli bir yeri vardır. Infrared ve Raman spektrumları incelenirken aynı grubun bulunduğu değişik moleküllerde grubun karakteristik infrared bandının, moleküle ait geri kalan kısmı ne olursa olsun, yaklaşık olarak aynı frekansta soğurma verdikleri gözlenmiştir. Moleküllerin temel titreşimleri aynı, genlikleri farklı ise; bu fark bazı grupların molekülün geri kalan kısmından bağımsız olarak hareket etmesine sebep olur [47-48].

Bağ kuvveti sabitlerinin molekülden moleküle değişmemesi sonucu grup frekansı sabit kalmaktadır. Karışık bir molekülün karakteristik grup frekanslarından

oluşan infrared spektrumunun incelenmesi, infrared spektroskopisinin yapı analizinde önemli bir yöntem olduğunu ortaya koyar. Aynı grubun bulunduğu çeşitli moleküllerde çevre düzeni farklı olduğundan dolayı grup frekanslarında da küçük değişimler söz konusudur [49]. Tablo 1.3’ de bazı grupların grup frekansları verilmiştir. Moleküllerin normal titreşimlerini iskelet ve karakteristik grup titreşimleri olarak iki gruba ayırabiliriz. İskelet titreşimleri genellikle 1400-700 cm^{-1} dalga sayısı aralığında gözlenir. Grup titreşim frekansları iskelet titreşim frekanslarından daha yüksek veya daha düşük frekanslardır [50].

Tablo 1.3: Bazı grup frekansları [50].

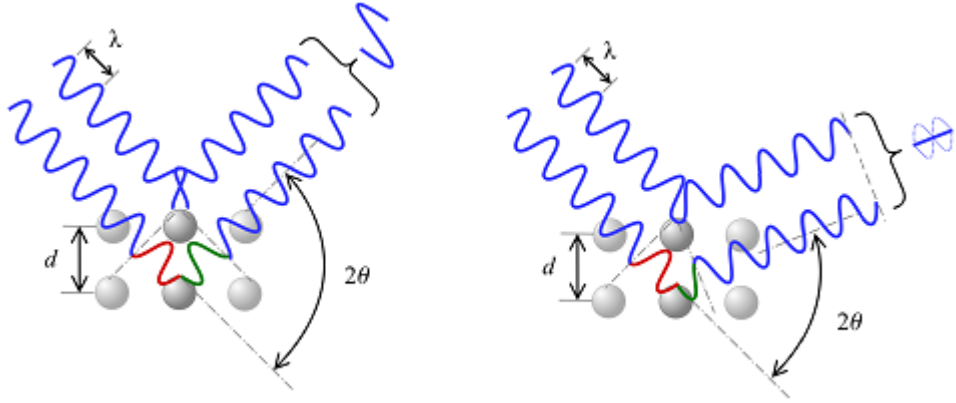
Grup	Gösterim	Titreşim Dalga Sayısı Aralığı (cm^{-1})
-O-H gerilme	$\nu(\text{OH})$	3640-3600
-N-H gerilme	$\nu(\text{NH})$	3500-3380
-C-H gerilme	$\nu(\text{CH})$	3100-3000
-C-H gerilme	$\nu(\text{CH})$	3000-2900
-CH ₃ gerilme	$\nu(\text{CH}_3)$	2962±10 ve 2872±5
-CH ₂ gerilme	$\nu(\text{CH}_2)$	2926±10 ve 2853±10
-C≡C gerilme	$\nu(\text{CC})$	2260-2100
-C≡N gerilme	$\nu(\text{CN})$	2200-2000
-C=O gerilme	$\nu(\text{CO})$	1800-1600
-NH ₂ bükülme	$\delta(\text{NH}_2)$	1600-1540
-CH ₂ bükülme	$\delta(\text{CH}_2)$	1465-1450
-CH ₃ bükülme	$\delta(\text{CH}_3)$	1450-1375
-C-CH ₃ bükülme	$\rho_r(\text{CH}_3)$	1150-850
-S=O gerilme	$\nu(\text{SO})$	1080-1000
-C=S gerilme	$\nu(\text{CS})$	1200-1050

1.5.2 X-Işınları Kırınımı

Günümüz görüntüleme yöntemlerinin temelini oluşturan ve tıp biliminde yeni bir çağ açan X-ışınları 1895 yılında Alman Fizik Profesörü Wilhelm Conrad Röntgen tarafından keşfedilmiştir. X-ışınları yüksek enerjili elektronların yavaşlamasıyla veya atomun iç orbitallerindeki elektronların elektronik geçişleriyle oluşturulan kısa dalga boylu elektromagnetik ışınlardır. X-ışınları kırınım yöntemleri, 1912 yılında Von Lave tarafından keşfedildikten sonra, endüstri ve bilim alanlarına önemli bir bilgi kaynağı olmuştur. Kristal malzemelerin atomlarının geometrik düzeni (örgü yapısı) ve aralarındaki mesafe hakkındaki, bilgilerin çoğu kırınım çalışmalarıyla tayin edilmiştir [46].

İdeal olarak bir "kristal" kendisini üç boyutta tekrar eden atom veya atom gruplarının düzenlenişine veya düzenli yansıma deseni veren bir malzemeye denir. X-ışınları kırınımı kristalin bileşiklerin kalitatif olarak tanınmasında pratik ve uygun bir yöntemdir. X-ışınları toz kırınım yöntemi ise, katı bir numunedeki bulunan bileşiklerdeki atom ve moleküllerin örgüsü hakkında kalitatif ve kantitatif bilgi sağlayabilen tek analitik yöntemdir. Bu yöntem her bir kristalin madde için X-ışını kırınım modelinin sadece o kristale özgü olması temeline dayanır. Böylece eğer numunenin kırınım deseni literatürle karşılaştırıldığı maddenin literatüründeki kırınım deseni ile tam uyarsa, numunenin kimyasal yapısı bulunabilir [51].

W.L. Bragg, 1912'de kristallerin X-ışınları kırınımını incelemiştir. İncelemeleri sonucunda oluşturduğu Bragg yasasına göre; bir X-ışını demeti bir kristal yüzeyine θ açısıyla çarptığında bir kısmı yüzeydeki atom tabakası tarafından saçılır. Işın demetinin saçılmayan kısmı ikinci atom tabakasına ulaşır. Bu tabakada yine bir kısmı saçılırken, geriye kalan ışın üçüncü tabakaya geçer [46]. Komşu kristal düzlemleri arasındaki mesafe farkı nedeniyle iki farklı ışın demeti hafifçe farklı uzunlukta yol kat ederler. İki demeti dik çizgilerle birbirine bağlayarak bu yol farkı gösterilebilir. Yol farkı dalga boyunun tam katları şeklinde olduğunda yapıcı bir girişim meydana gelir. Buna Bragg kırınım yasası denir.



Şekil 1.12: Bir kristal tarafından oluşturulan X- ışınları kırınımı.

Şekilde ince bir ışın demeti kristal yüzeye θ açısıyla çarpmaktadır. Işının kristaldeki atomlarla etkileşimi sonucu saçılma olmaktadır.

$$AP + PC = n\lambda$$

İse (n tam sayı), saçılan ışın aynı fazdadır ve kristal ışınını yansıtacaktır.

$$AP = PC = d \sin\theta$$

d kristaldeki tabakalar arası mesafedir. Bu durumda kristal yüzeyine θ açısı ile gelen ışın demeti olumlu girişim şartı.

$$n\lambda = 2d \sin\theta \text{ (Bragg eşitliği)}$$

λ = gelen ışın dalga boyu

θ = gelen ve yansıyan demetin düzlemlerle yaptığı açı

n = yansımanın mertebesi

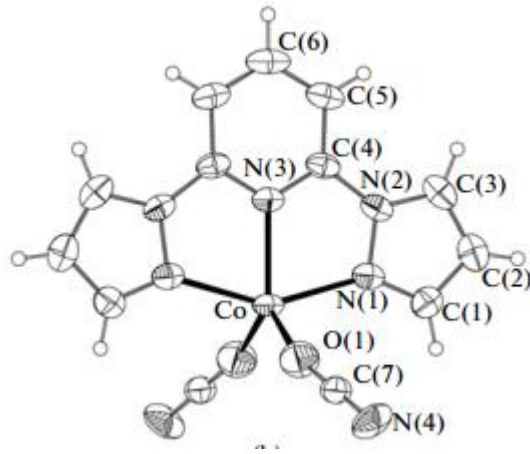
d = düzlemler arası uzaklık

Bragg eşitliği önemli işleve sahiptir. X-ışınlarının kristalden yansıtılmış olarak gözlenebilmesi için geliş açısı şu şartı yerine getirmesi gerekir. Diğer bütün açılarda olumsuz girişim meydana gelir.

$$\sin\theta = \frac{n\lambda}{2d}$$

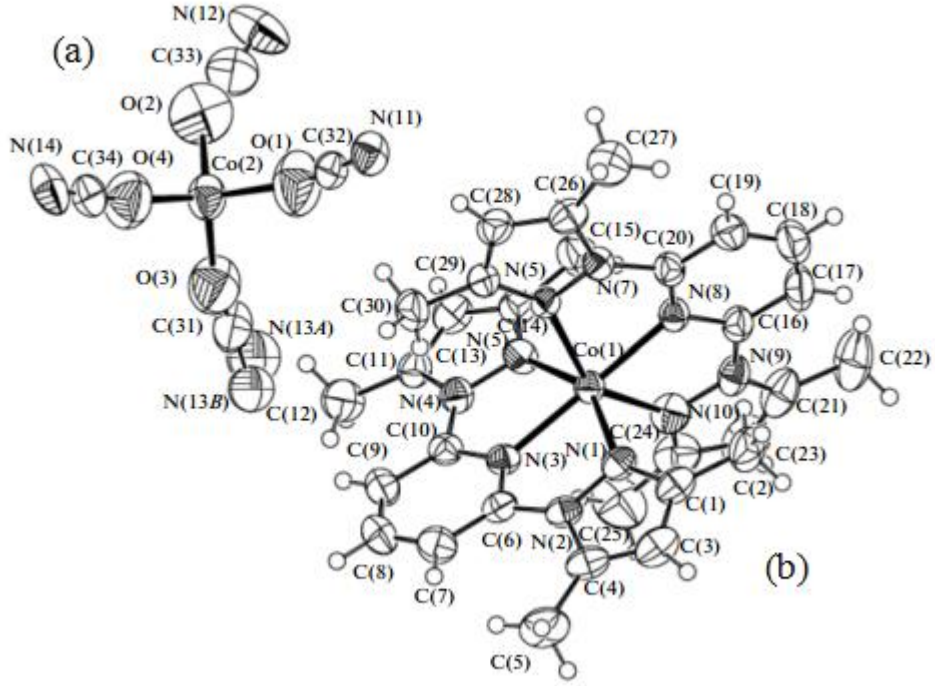
1.6 Literatürdeki Bazı Çalışmalar

Öz ve arkadaşları çalışmalarında bis2,6 (pirazoil) piridin (Pp) ve bis 2,6 (3,5dimetil pirazoil) piridin (Dmpp) ligandının siyanat ve Co (II) ile komplekslerini elde etmiştir. Bu çalışmada oda sıcaklığında diglime içerisinde çözdükleri pirazolu azot atmosferinde metalik sodyum ile tepkimeye sokmuş ve bu karışımın üzerine 2,6 dikloro piridin ilave ederek Pp ligandını sentezlemişlerdir. Daha sonra Pp ligandı asetonitril metanol karışımında çözmüş ve üzerine $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ sıcak metanol ve KOCN ' nin ise sıcak sudaki çözeltisi ilave edilerek tek çekirdekli $\text{Co}(\text{Pp})(\text{OCN})_2$ kompleksini elde etmişlerdir (Şekil 1.13). [52].



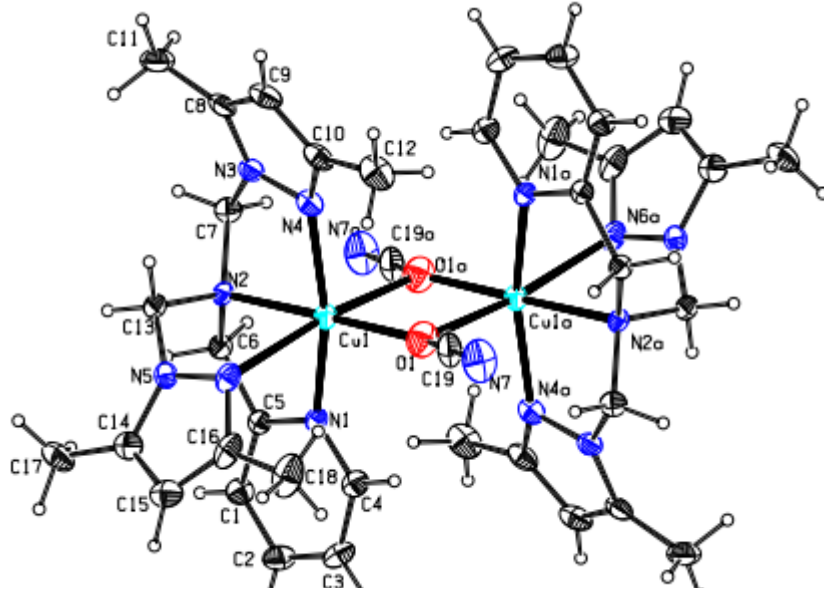
Şekil 1.13: $\text{Co}(\text{Pp})(\text{OCN})_2$ Kompleksinin platon çizimi.

Pp ligandının sentezine benzer bir prosedür ile Dmpp ligandını elde etmiş bu ligandın asetonitril çözeltisi hazırlanarak üzerine $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ sıcak metanol' deki KOCN ' nin ise sıcak sudaki çözeltileri ilave edilmiştir. Bu kez ise katyonik ve anyonik koordinasyon küresine sahip $[\text{Co}(\text{Dmpp})_2]^{+2} [\text{Co}(\text{OCN})_4]^{-2}$ kompleksi elde edilmiştir (Şekil 1.14). katyonik kompleks' de Co^{+2} iyonu NNN tipindeki iki Dmpp ligandı sarıldığı altı koordinasyonlu oktahedral bir yapı elde edilmiştir. Anyonik kompleks koordinasyonu ise tetrahedral geometriye sahip OCN^- nin oksijen donörü üzerinden gerçekleşmiştir [52].

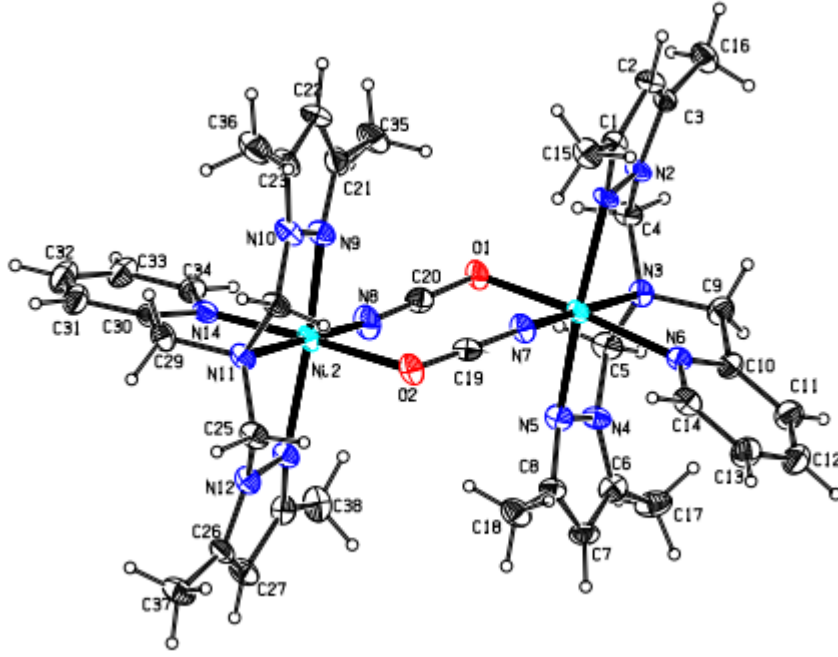


Şekil 1.14: (a) $[\text{Co}(\text{OCN})_4]^{2-}$ ve (b) $[\text{Co}(\text{Dmpp})_2]^{2+}$ Kompleksinin platon çizimi.

Kumar ve arkadaşları N,N-bis (3,5-dimetil pirazol-1-ylmetil) aminometilpiridin ligandından yola çıkarak siyanat köprülü iki çekirdekli μ 1,3 baş-son $[\text{Cu}_2(\text{L})(\text{NCO})_2](\text{PF}_6)_2$ (Şekil 1.15) ve μ 1,1 baş-baş $[\text{Ni}_2(\text{L})(\text{NCO})_2](\text{PF}_6)_2$ (Şekil 1.16) bileşiklerini sentezlemişlerdir [53].

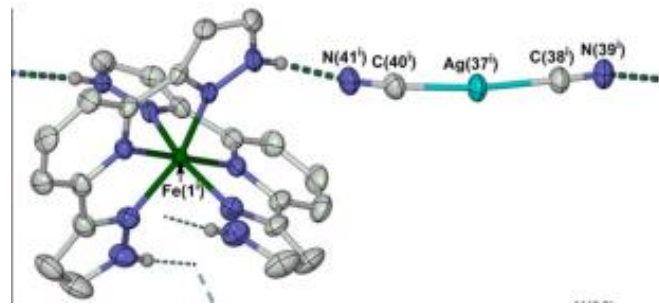


Şekil 1.15: μ 1,3 baş-son $[\text{Cu}_2(\text{L})(\text{NCO})_2](\text{PF}_6)_2$ Bileşiminin %30 olasılıkla ortep çizimi.



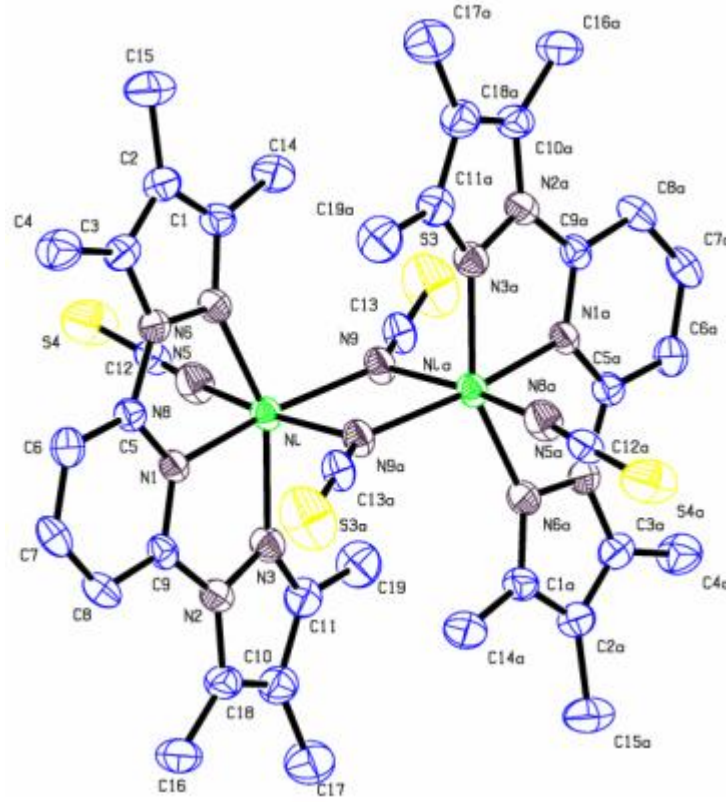
Şekil 1.16: μ 1,1 baş-baş $[\text{Ni}(\text{L})(\text{NCO})]_2(\text{PF}_6)_2$ Bileşiğinin %30 olasılıkla ortep çizimi.

Spin-crossover (SCO) ilk kez Cambi ve arkadaşları tarafından keşfedildi. SCO bileşikler bilinen inorganik elektrik anahtarları olduğundan oldukça ilgi çekicidir [15]. Bu olayı gerçekleştirebilen bileşikler görüntü ve bellek cihazlarında kullanımı yüksek potansiyele sahiptir. A. Halcrow ve arkadaşları $[\text{Fe}(\text{3-bpp})_2][\text{Ag}(\text{CN})_2]$ (Şekil 1.17) kompleks bileşiğini sentezlemiş ve bileşiğin SCO özelliklerini incelemişlerdir [54].



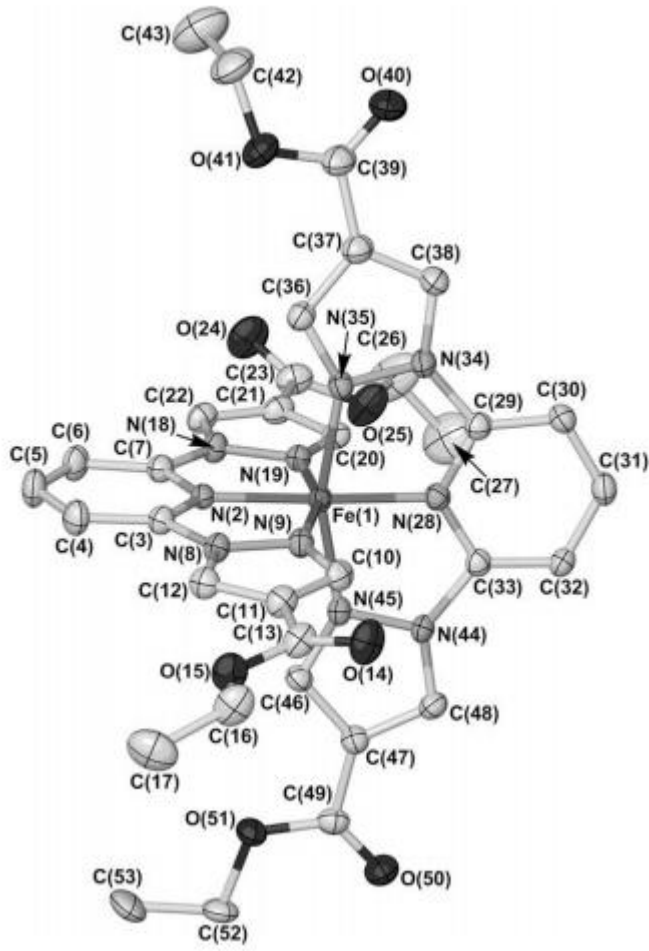
Şekil 1.17: $[\text{Fe}(\text{3-bpp})_2][\text{Ag}(\text{CN})_2]$ Bileşiğinin ortep diyagramı.

Hopa ve arkadaşları bis(3,5-dimetil-pirazoil)piridin (btmpp) ligandı ve SCN⁻ (tiyosiyanat) yalancı halojenürünü kullanarak dimerik yapıdaki yeşil Ni(II) kompleksini elde etti. Elde edilen [Ni(btmpp)(NCS)(μ1,1-NCS)] kompleksi 1,3 baş son μ köprüsü yapmıştır (Şekil 1.18). Kompleks btmpp ligandının üç azot atomu (N₁, N₂ ve N₅) ve terminal bağlı SCN⁻ moleküllerinin azot atomları (N₈ ve N₉) ekvatoriyal konumda bağlı bulunmaktadır. Ayrıca bu kompleks monoklinik kristal sistemde olup P_{21/c} uzay grubunda ve a= 10,6599(4) b= 19,0109(7) c = 10,6914(3) β = 103,902(3) şeklindedir [15].

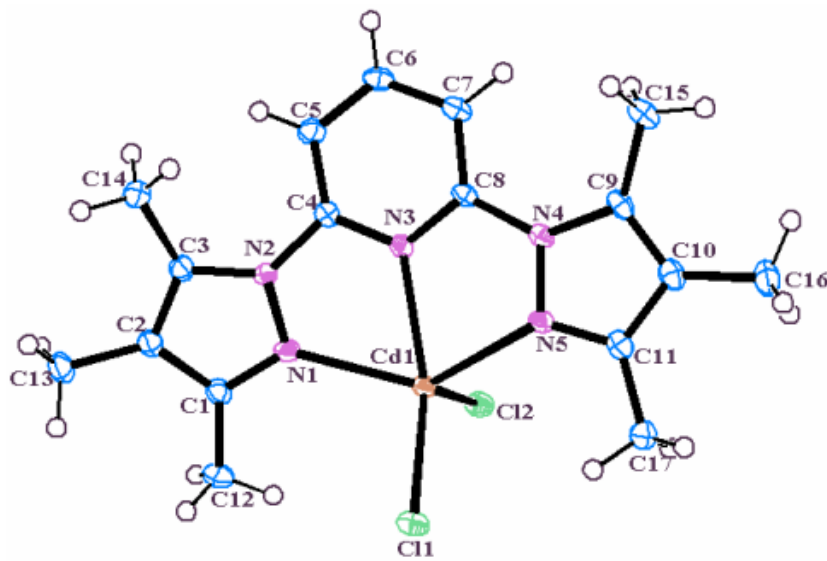


Şekil 1.18: [Ni(btmpp)(NCS)(μ1,1-NCS)] Kompleksinin platon çizimi (%40olasılıkla).

Halcrow ve arkadaşları 2008 yılında yayımladıkları makalede 2,6-di [4-(etilkarboksil) pirazol-1-yl] piridin ligandının asetondaki çözeltisi üzerine Fe(BF₄) bileşiği ilave ederek [Fe(L)₂][BF₄]₂ (Şekil 1.19) kompleksini sentezlemişlerdir [55].



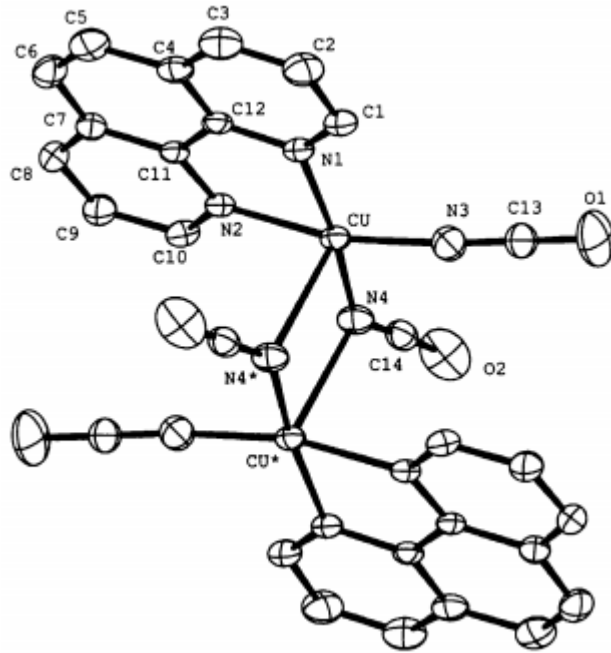
Şekil 1.19: $[\text{Fe}(\text{L})_2][\text{BF}_4]_2$ Bileşiminin %50 olasılıkla ortep çizimi.



Şekil 1.20: $[\text{Cd}(\text{btpp})\text{Cl}_2]$ Kompleksinin Ortep çizimi. (%50 olasılıkla)

Hopa ve arkadaşları yapmış oldukları çalışmada btmpp ligandının Cd(II) komplekslerini (Şekil 1.20) hazırlamış ve bu komplekslerin farklı insan kanser hücrelerine karşı test etmişlerdir. Çalışmalar sonucunda kompleksin serbest ligand' tan daha sitotostik olduğu ve büyük ölçüde hücre çoğalmasını inhibe ettiğini tespit etmiştir [56].

Diaz ve arkadaşları NN tarzı iki dişli 1,10- Fenantrolin (Phen) siyanat iyonu Cu(II) kullanarak μ 1,1 baş baş köprülü dimerik kompleksi sentezlemiştir. Elde ettikleri $[\text{Cu}_2(\mu 1,1\text{-NCO})_2(\text{NCO})_2(\text{phen})_2]$ kompleksinin X-ışınları spektroskopisi ile yapılarını aydınlatmış aynı zamanda manyetik davranışlarını incelemiştir. Bu kristal monoklinik sistemde olup uzay grubu P_{21}/c dir aynı zamanda ferromanyetik özellik göstermiştir [57].



Şekil 1.21: $[\text{Cu}_2(\mu 1,1\text{-NCO})_2(\text{NCO})_2(\text{phen})_2]$ Kompleksinin platon çizimi.

1.7 Çalışmanın İçeriği

Bu çalışmada terpiridin türevi olan orijinal üç dişli ligand ile metal kompleks sentezi gerçekleştirilmiştir. Bileşiğinin tek kristali elde edilmiş ve H-bağlı katemer (catemer) yapısı tek kristal X-ışınları tekniği ile 100 K de aydınlatılmıştır. Daha önce verilen literatür çalışmalarından anlaşılacağı gibi terpiridin türevi ligand ailesi koordinasyon kimyasında çok çalışılan popüler bir ligand sınıfıdır. Ancak bu ligand ile ilgili olarak literatürde yalnızca birkaç çalışma olduğu görülmektedir. Dolayısıyla bu yüksek lisans çalışmasında sentezlenen bileşiğin literatürdeki bu boşluğu dolduracağı ve ilginç birçok özelliğın keşfedilerek yeni çalışma alanlarında kullanılmasına olanak tanıyacağı düşünülmektedir. Çalışma kapsamında Co(II), metal tuzu kullanılarak yeni monodentat kompleksi sentezlenmiştir. Bunlara ek olarak aynı metal tuzu ve ligand yanında OCN⁻ yalancı halojenürü içeren karışık ligand"ı yeni geçiş metal kompleksi sentezlenmiştir. Çalışmada sentezlenen bileşik uygun metotlar kullanılarak aydınlatılmıştır.

2 MATERYAL VE YÖNTEM

2.1 Kullanılan Cihazlar

IR çalışmalarında Perkin Elmer 1600 Series FT-IR spektrometresi kullanılarak $4000-600\text{ cm}^{-1}$ aralığında bileşiklerin spektrumları kaydedildi. Tek kristal X ışınları çalışmaları ise bruker marka smart apex II model tek kristal difraktometresi ile gerçekleştirilmiştir.

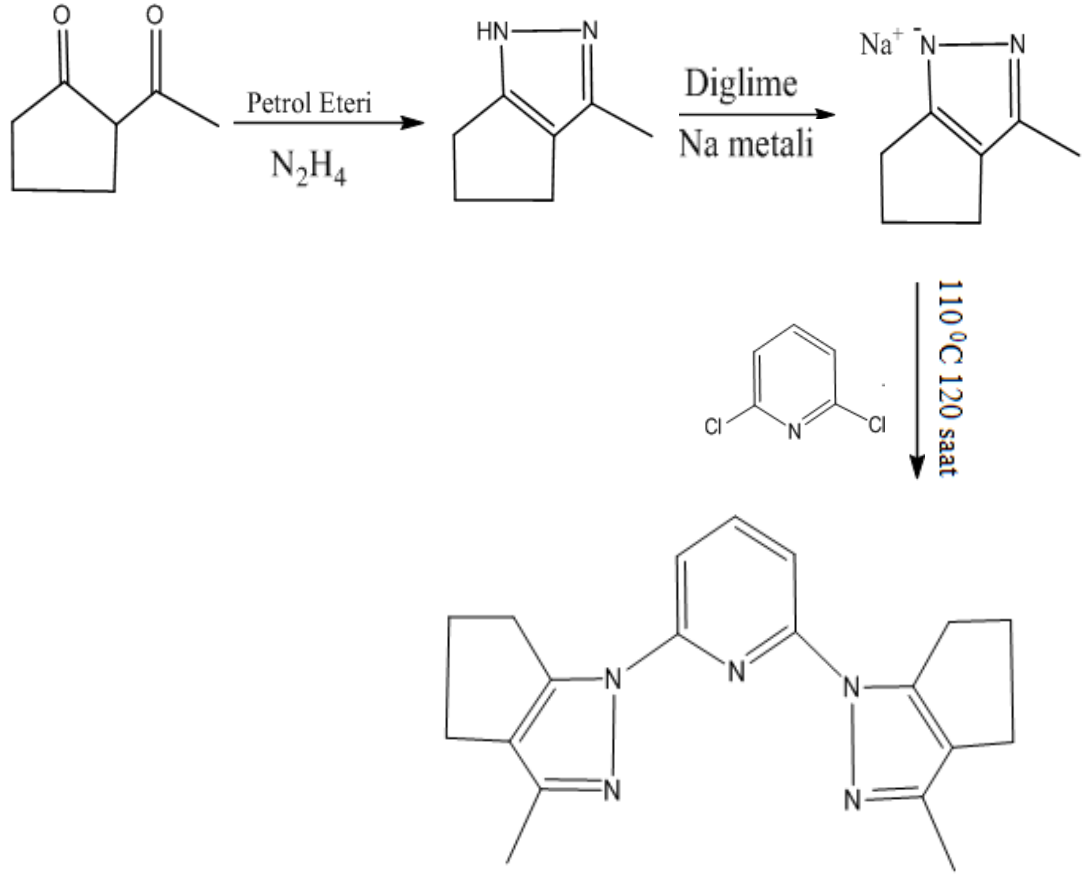
2.2 Kullanılan Kimyasallar

Deneylerde kullanılan kimyasal maddeler Merck, Fluka, Riedel, Aldrich ve Alfa-Aesar firmalarından ticari olarak alınmış ve herhangi bir saflaştırma işlemi uygulanmadan kullanılmıştır.

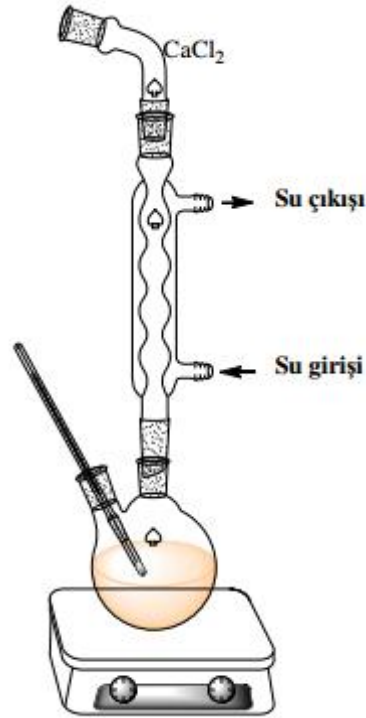
2.3 Bmcpp Sentezi

2-asetil siklopentanon (12,6 g, 0,1 mol) 50 mL petrol eterindeki çözeltilisine, hidrazin hidratın (6,53 g, 0,130 mol) 30 mL petrol eterindeki çözeltisi karıştırılarak eklenir. Karışım oda sıcaklığında 30 dakika karıştırılır. Soğutulmuş karışım bir ayırma hunisine alınarak sarı yağimsı ürün eterle çekilir. Eterli çözeltiliye susuz MgSO_4 ilave edilerek kurutulur ve daha sonra ortamdaki eter uçurulur.

1,24 g (0,01 mol) L1 200 mL susuz dietilen glikol dimetil eter (diglime) içinde 2,57 g sodyum (0,112 mol) ile 70°C ye kadar metal tamamen reaksiyona girinceye kadar ısıtılır. Bu çözeltiliye 4,49 g (0,030 mol) 2,6-dikloropiridin ilave edilir. 110°C de 5 gün boyunca geri soğutucu altında ısıtılır. Çözücünün uzaklaştırılmasından sonra, yağimsı sıvıya su ilave edilmesi sonucu beyaz bir çökelek elde edilir. Elde edilen bu beyaz çökelek olarak metanol/su karışımından yeniden kristallendirilerek beyaz kristaller elde edilir kullanılan deney düzeneği Şekil 2.2' de verilmiştir.



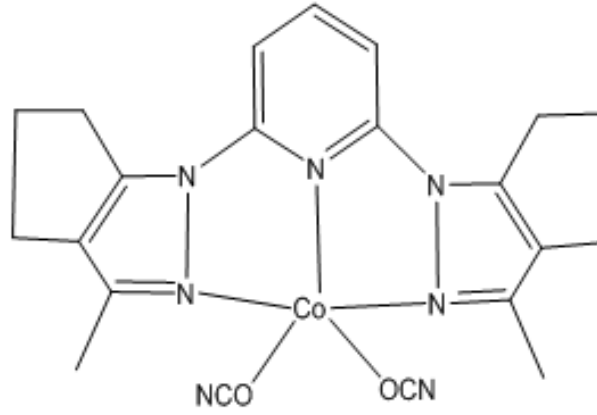
Şekil 2.1: bmcpp' nin sentezi ile ilgili şema.



Şekil 2.2: bmcpp Ligandının sentezinde kullanılan reaksiyon düzeneği.

2.4 [Co(bmcpp)(OCN)₂] Kompleksinin Hazırlanması

0,291 g, 1 mmol Co(NO₃)₂.6H₂O tartılır ve 20 mL etanol içinde çözülür. Bu çözeltiliye sırası ile Bmcpp ligandının (1 mmol, 0,318g) ve KOCN (2 mmol, 0,08g) 20 mL sıcak etanol deki çözeltisi ilave edilir. Karışım kaynama sıcaklığına kadar ısıtılır. Oda sıcaklığında bekletilir. 1-2 gün içinde mavi renkli kristaller süzülür ve havada kurutulur.



Şekil 2.3: [Co(bmcpp)(OCN)₂] Kompleksinin kimyasal yapısı.

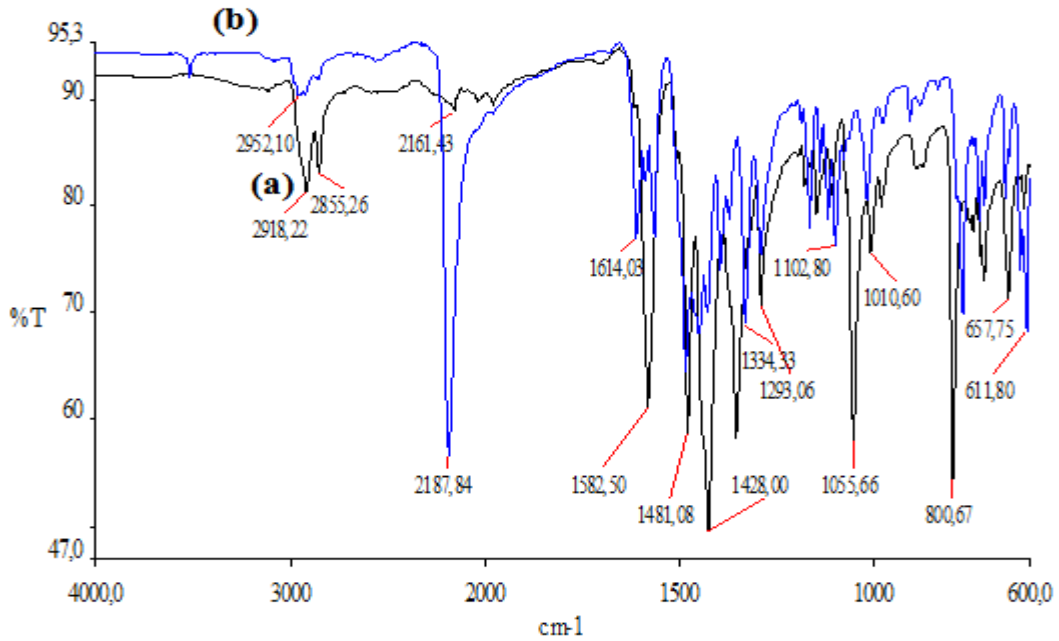
3. BULGULAR

3.1 İnfared (IR) Spektrumları

Sentezlenen ligand ve kompleksin FT-IR spektrumları 600-4000 cm^{-1} aralığında kaydedilmiş komplekslerin IR spektrumları incelenerek karakteristik titreşim frekansları belirlenmiş ve kompleks yapıları ile IR spektrumları arasında ilişki kurulmaya çalışılmıştır.

Bmcpp Ligandının IR Spektrumu:

Bmcpp ligandına ait 2855 ve 2918 cm^{-1} de gözlemlenen zayıf şiddetli pikler liganddaki alifatik CH_3 gruplarının asimetrik ve simetrik C-H gerilmelerine karşılık gelmektedir. 3000 cm^{-1} üzerinde bulunan zayıf şiddetli pik piridin grubunun aromatik C-H gerilimine karşılık gelmektedir. Ligandın C=N halka gerilmelerine ait bandlar 1582 cm^{-1} dir. 1481 cm^{-1} de gözlemlenen band CH_3 grubunun C-H bükülme titreşimine karşılık gelmektedir.



Şekil 3.1: a (bmcpp) b ($[\text{Co}(\text{bmcpp})(\text{OCN})_2]$) IR spektrumları.

Bmcpp Co (II) Siyanat Kompleksinin IR Spektrumu:

Bir metal iyonu ile siyanat iyonu arasındaki bağlanma modunun belirlenmesinde IR spektrumlarının incelenmesi oldukça iyi bir yöntemdir. Koordinasyon durumunda tüm bandlar bağlanma moduna göre kayma gösterirler. Serbest N-bağlı, O-bağlı ve N-O bağlı köprülü siyanat iyonunun ve metal komplekslerinin IR titreşimleri Tablo 3.1’ de gösterilmiştir.

Tablo 3.1: Siyanat iyonunun ve izosiyanat içeren komplekslerin IR titreşimleri.

Bağlanma modu	Titreşim bandı (cm ⁻¹)
N-bağlı [58]	2250
O-bağlı [52]	2193
N-O köprülü [53]	2200-2240

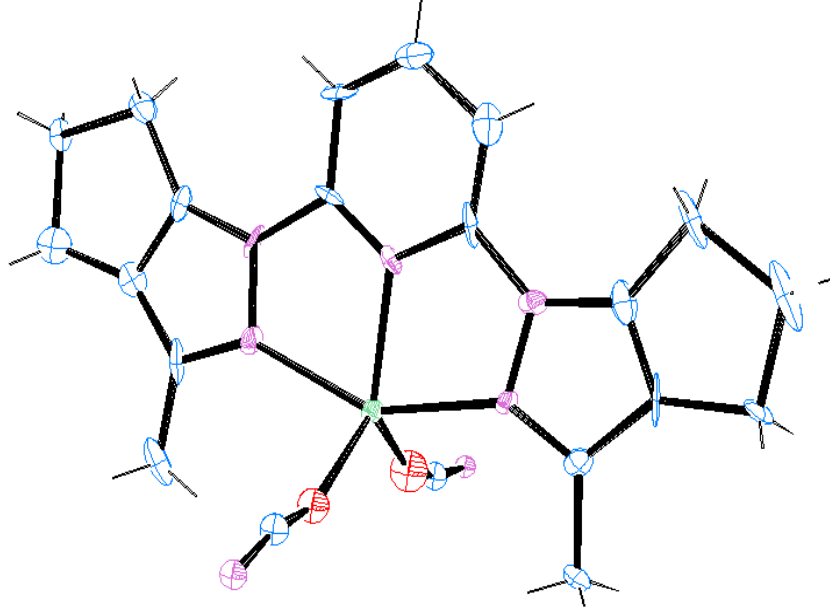
Komplekslerin infrared spektrumundaki 2187 bölgesinde şiddetli keskin pik gözlenmektedir. Bu pik OCN⁻ iyonunun koordinasyona katıldığına bir kanıttır. Tablo 3.1 incelendiğinde bu keskin pik siyanat’ ın oksijen donörü üzerinde metal atomuna terminal olarak bağlanabileceğine dair ip ucu vermektedir. Ayrıca kompleks spektrumu Bmcpp ligandı ile karşılaştırıldığında serbest ligandın C=N titreşiminden kaynaklanan 1582 cm⁻¹ de görünen pikin komplekste 1614 cm⁻¹ bölgesine kaydığı görülmektedir. Buda kompleksleşmenin bir kanıtıdır. Bu sonuç kompleksin X ışınları ile aydınlatılmış yapısı ile son derece uyum içindedir.

3.2 X- Işınları Sonuçları

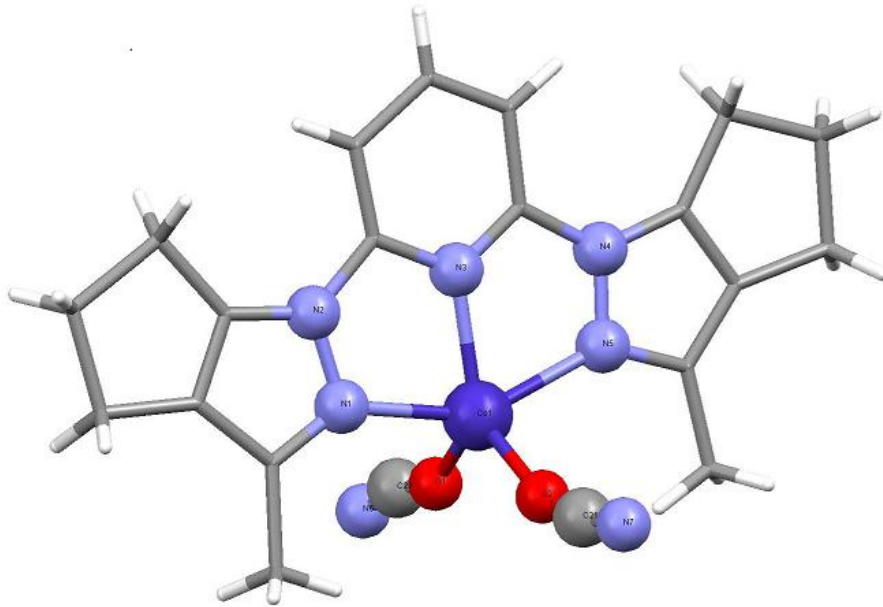
IR spektroskopisinin verdiği bu sınırlı bilgi yanında daha önce belirtildiği gibi en önemli yararı X-ışınları kristallografisi gösterir. X-ışınları kristallografisi, bir nevi molekülün ve komşularının fotoğrafını çekmek gibidir. Sadece molekül değil molekülün komşu moleküllerle ilişkileri de bu yöntemle ortaya çıkar.

[Co(bmcpp)(OCN)₂] bileşiğine ait kristal verileri Tablo 3.2’ de, bağ açısı ve uzunlukları ise Tablo 3.3’ de verilmiştir. Bu kompleks monoklinik kristal sisteminde olup uzay grubu P₂₁/c ve a= 14,8960 (3), b= 9,0202 (2), c= 14,5658 (3)Å ve β=

98,049° dir. Mavi kristallerden oluşan kompleksin ortep çizimi Şekil 3.2' de Platon çizimi Şekil 3.3' de ve packing diyagramı Şekil 3.4' de verilmiştir.

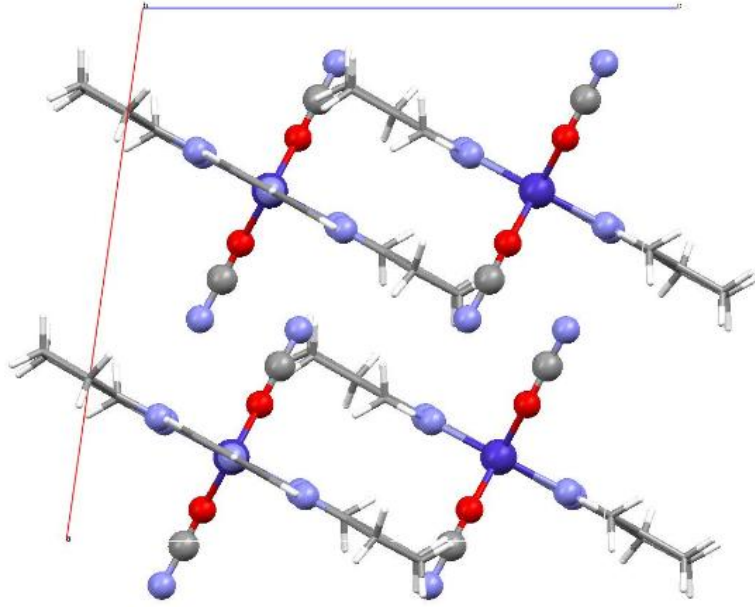


Şekil 3.2: [Co(bmcpp)(OCN)₂] Bileşiğinin ortep diyagramı (% 50 olasılıkla).



Şekil 3.3: [Co(bmcpp)(OCN)₂] Bileşiğinin platon çizimi (% 50 olasılıkla).

Bmcpp ligandı üç azot atomu (N_1 , N_2 , N_3) ekvatoriyal konumda bulunmaktadır. Koordinasyon küresinde bulunan siyanat iyonları ise O_1 ve O_2 donörü üzerinden Co(II) iyonuna bağlanmıştır. Merkez atoma bağlı siyanat iyonları arasındaki açı (O_1 -Co- O_2) 114.5 derece kadardır. Liganda bulunan N_5 atomunun metale olan uzaklığı 2.183 Å olup merkez atomun etrafındaki en uzun bağı oluşturmaktadır.



Şekil 3.4: [Co(bmcpp)(OCN)₂] Bileşiğinin packing diyagramı.

Tablo 3.2: [Co(bmcpp)(OCN)₂] Kompleksinin kristal dataları.

Molekül formülü	:C ₂₁ H ₂₁ CoN ₇ O ₂
Molekül ağırlığı	:462,38
Kristal yapısı	:monoklinik
Uzay grubu	:P21/c
a (Å)	:14,8960 (3)
b (Å)	:9,0202 (2)
c (Å)	:14,5658 (3)
α (°)	:90
β (°)	:98,049
γ (°)	:90
Birim hücre hacmi V (Å ³)	:1937,85 (7)
Birim hücredeki molekül sayısı Z	:4
Hesaplanan yoğunluk D _x (Mg m ⁻³)	:1,585
Elektron Sayısı (F000)	:956
X-ışını ve dalga boyu	:0,71073
Veri toplama sıcaklığı, T (K)	:293
R _{int}	:0,017
Ölçülen yansımalar	:9194
Toplam yansımalar	:4623
Parametre sayısı	:251

Tablo 3.3: [Co(bmcpp)(OCN)₂] Kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları.

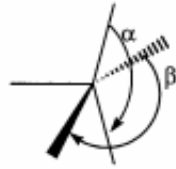
Bağ uzunlukları

Co1-N1	2,146 (5)
Co1-N3	2,078 (2)
Co1-N5	2,183 (5)
Co1-O1	1,965 (5)
Co1-O2	1,969 (6)

Bağ açıları

O1-Co1-O2	114,43 (10)
O1-Co1-N3	123,0 (2)
O2-Co1-N3	122,5 (3)
O1-Co1-N1	97,84 (19)
O2-Co1-N1	97,9 (2)
N3-Co1-N1	75,6 (2)
O1-Co1-N5	97,6 (2)
N1-Co1-N5	150,07 (9)

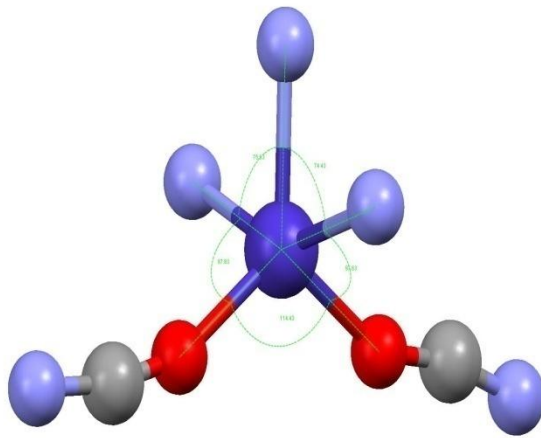
Beşli koordinasyon kompleksleri literatürde çok tartışılan bir koordinasyondur. Beşli koordinasyon ya da kare piramit ya da üçgen bipiramit koordinasyonunu gerektirir. İdeal hallerde iki koordinatif şekil arasında belirgin bir fark vardır ama bozunmuş, deforme olmuş beşli koordinasyonlarda koordinasyon küresinin hangisi olduğuna karar vermek zordur. Bu yüzden karar vermek için bir τ (trigonalite indeksi) geometrik faktör, kullanılır. τ , merkez atomu etrafındaki açılardan hesaplanan bir değerdir ve eşitlik verilmiştir [2]. α ve β bir koordinasyon küresi içinde merkez atomu etrafındaki en büyük iki açı değeridir. Eğer $\tau=0$ ise koordinasyon ideal kare piramit, $\tau=1$ ise koordinasyon ideal üçgen çift piramittir.



Şekil 3.5: Merkez atom çevresindeki en büyük açılar.

$$\tau = (\alpha - \beta) / 60$$

Şekil 3.6 da $[\text{Co}(\text{bmcpp})(\text{OCN})_2]$ kompleksinin en büyük α ve β açıları gösterilmiştir bu açılar α için 114° ve β için 97 olarak hesaplanmıştır. kompleks için $\tau = 114 - 97 / 60 = 0,28$ olarak hesaplanmıştır. Bu değer sıfıra yakın olduğundan kompleksin geometrisi bozulmuş kare piramittir.



Şekil 3.6: $[\text{Co}(\text{bmcpp})(\text{OCN})_2]$ Kompleksinin en büyük α ve β açıları.

4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada sentezlenen ligandın IR spektrumunda C=N titreşiminden kaynaklanan değerin komplekste farklı bir yerde gözlenmesi kompleksleşmenin gerçekleştiğinin bir kanıtıdır. Yapısında yalancı halojenür bulunan kompleksin IR spektrumunda gözlenen karakteristik pikler değerlendirilerek bu iyonun kompleks içerisindeki bağlanma şekli hakkında bilgi edinilmiştir. Siyanat iyonunun 2187 cm⁻¹ deki değeri köprü olmadığının bir kanıtıdır.

Tek kristal XRD verileri atomların kompleksteki pozisyonları yanı sıra atomlar arasındaki açı ve bağ uzunlukları hakkında detaylı bilgiler vermiştir.

Daha önce verilen literatür çalışmalarından anlaşılacağı gibi terpiridin türevi ligand ailesi koordinasyon kimyasında çok çalışılan popüler bir ligand sınıfıdır. Ancak bu ligand ile ilgili olarak literatürde yalnızca birkaç çalışma olduğu görülmektedir. Dolayısıyla bu yüksek lisans çalışmasında sentezlenen orjinal bileşiğin literatürdeki bu boşluğu dolduracağı ve ilginç birçok özelliğın keşfedilerek yeni çalışma alanlarında kullanılmasına olanak tanıyacağı düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Constable, E. C., *Adv. Inorg. Chem. Radiochem*, New York: Ilmvac, 30- 69, (1986).
- [2] Kurtaran, R., “Azit Anyonu Yardımı İle Çok Çekirdekli Koordinasyon Bileşiklerinin Hazırlanması ve Analitik Amaçla Kullanılabilirliklerinin Araştırılması”, Doktora Tezi , *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, (2002).
- [3] Willison, S. A., Jude, H., Antonelli, R. M., Rennekamp, J. M., Eckert, N. A., Bauer, A. K. B. and Connick, W. B., “A Luminescent Platinum(II) 2,6- Bis (N pyrazolyl) pyridine Complex”, *Inorg. Chem.*, 43, 2548-2555, (2004).
- [4] Skorbogaty, A. and Smith, T. D., “3,4-Diphenyl-1H-pyrazole-1-propanamine antidepressants”, *Coord. Chem. Rev.*, 53, 55, (1984).
- [5] Kirchnoff, J. R., MacMillen, D. R., Marnot, P. A. and Sauvage, J. P, “Synthesis, X-Ray Structural Determination and Coordination Chemistry of 4-Ferrocenyl 2,2 : 6,2-Terpyridine” , *J. Am. Chem.Soc.*, 107,1138, (1985).
- [6] Duati, M., Tasca, S., Lynch, F. C., Bohlen, H. and Vos, J. G., “Enhancement of luminescence lifetimes of mononuclear ruthenium (II) terpyridine complexes by manipulation of the sigma-donor strength of ligands”, *Inorg. Chem*, 42, 8377-8384, (2003).
- [7] Liu, C., Wang, M., Zhang, T. and Sun, H, “DNA hydrolysis promoted by di and multi-nuclear metal complexes”, *Coord. Chem rev*, 248, 147, (2004).
- [8] Eichhorn, G. L., *Inorganic Bio Chemistry*, Newyork: Elsevier, 1210, (1973).
- [9] Karahan, A., “Oksijen Azot Gibi Donör Atom İçeren Ligandların Geçiş Metal Komplekslerinin Hazırlanması Bunların Kristal ve Moleküler Yapılarının İncelenmesi” Doktora Tezi, *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Balıkesir, (2012).

- [10] Keppler, B. K., *Metal Complexes in cancer Chemotherapy*, Weinheim: VCH, (1993).
- [11] Gündüz, T., *Koordinasyon Kimyası*, Ankara: Gazi Kitapevi, 3.baskı, (2005).
- [12] Ölmez, H. ve Yılmaz, V. T., *Anorganik Kimya*, Samsun: MKM Yayıncılık, (2004).
- [13] Bekaroğlu, Ö., *Koordinasyon Kimyası*, İstanbul: Kurtuluş Matbaası (1972).
- [14] Black, and Hartshorn, T., “Ligand oxidation in macrocyclic cobalt, nickel and copper complexes: A simple synthesis of corrin analogues”, 21, 43 (1972).
- [15] Hopa, Ç., “Bazı Pirazol Bileşikleri İle Tek ve Çok Çekirdekli Metal Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu”, Doktora Tezi, *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Balıkesir, (2009).
- [16] Mukherjee A., Manas K.S., Rudra I., Ramasesha S., Nethaji M. and Chakravarty A. R., “Synthesis, Crystal Structure And Magnetic Properties Of Quasi-Linear Tetranuclear Copper(II) Schiff Base Complexes Formed By Covalent Linkage Of Asymmetrically Dibringed Dicopper(II)”, *Inorganic Chimica Acta*, 357, 1077- 1082, (2004).
- [17] Keskin, H., *Gıda Kimyası*, İstanbul: İstanbul Üniv. Yayınları, 3. Baskı, 1046, (1975).
- [18] Köksal, H., “Geçiş Metallerinin Naftil Salisil Aldiminlerle Kompleks Bileşiklerinin Sentezi, Yapı ve Spektral Özelliklerinin İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Kahramanmaraş, (1996).
- [19] Yardan, A., “Çok dişli schiff bazlarının sentezi ve bazı geçiş metalleri (M=Ni²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺ ve Cu²⁺) ile yaptığı koordinasyon bileşiklerinin hazırlanması, yapılarının aydınlatılması ve termal davranışlarının incelenmesi”, Doktora Tezi, *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Balıkesir, (2010).

- [20] Taşkın, O. K., “ Yeni bir schiff bazı ve geçiş metalleri ile oluşturdukları komplekslerin sentezi ve koordinasyonu”, Yüksek lisans Tezi, *Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Çanakkale, (2011).
- [21] Johnson, M., “N-salicylideneaminoacido copper(II) Complexes as galactose oxidase model compounds”, *Inorganic Chimica Acta*, 43, (1964).
- [22] Us, Ş., “Çok dişli ligandların yeni koordinasyon bileşiklerinin sentezi, yapılarının aydınlatılması ve bazı fiziksel özelliklerinin incelenmesi”, Yüksek lisans Tezi, *Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Kahramanmaraş, (1996).
- [23] Schubert, U. S., Hofmeier, E. and Newkome, G. R., *Modern Terpyridine Chemistry*, Weinheim: Wiley-Vch, (2006).
- [24] Sener, A., Kasımoğulları, R., Sener, M., Bildirici, K. and Akçamur, Y. J., “Studies on the reactions of cyclic oxalyl compounds with hydrazines or hydrazones: Synthesis and reactions of 4-benzoyl-1- (3-nitrophenyl)-5-phenyl-1H-pyrazole-3-carboxylic acid” *Heterocyclic Chem.*, 39,869, (2002).
- [25] Eicher, T. and Hauptmann, S., “The Chemistry of Heterocycles: Structure,Reactions, Synthesis and Applications”, *Wiley*, 23, (2003).
- [26] Halcrow, M. A., “The synthesis and coordination chemistry of 2,6-bis(pyrazolyl)pyridines and related ligands Versatile terpyridine analogues”, *Coord. Chem. Rew*, 249, 2880, (2005).
- [27] Dias, L. R .S., Alvim, M. J., Freitas, A. C. C., Barreiro, E. J. and Miranda, A. L. P., “Synthesis and analgesic properties of 5-acyl-arylhydrazone 1-H pyrazolo [3,4-b] pyridine derivative”, *Pharmaceutica Acta Helveticae*, 69, 163, (1994).
- [28] Lepage, F., Hubiot, E. and Appl. E. P, “Synthesis of N-(1,3-Diphenyl-1 H pyrazole-5-yl)amide Derivatives” , *Chem. Abstr.* 116, 128914, (1992).

- [29] Bailey, D. M., Hansen, P. E., Hlavac, A. G., Baizman, E. R., Pearl, J., Defelice, A. F., Feigenson, M. E., "3,4-Diphenyl-1H-pyrazole-1-propanamine antidepressants", *Med.Chem.*, 28, 256, (1985).
- [30] Sugiura, S., Ohno, S., Ohtani, O., Izumi, K., Kitamikado, T., Asai, H. and Kato, K. J., "Syntheses and antiinflammatory and hypnotic activity of 5-alkoxy-3-(N-substituted carbamoyl)-1-phenylpyrazoles" , *Med. Chem.*, 20, 80, (1977).
- [31] Behr, L. C., Fusco, R. and Jarboe, C. H., "In The Chemistry of Heterocyclic Compounds, Pyrazoles, Pyrazolines, Pyrazolidines, Indazoles and Condensed Rings; Weissberger", *Interscience Publishers: New York*, 20, (1967).
- [32] Palwinder, S., Kamaldeep, P. and Wolfgang, H., "Synthesis of pyrazolebased hybrid molecules: search for potent multidrug resistance modulators" , *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 14, 5061, (2006).
- [33] Kurowaski, M., Dunky, A. and Geddawi, M., "Eur. Transsynovial distribution and protein binding of pirazolac in patients with rheumatoid arthritis", *J. Clin. Pharmacol.*, 31, 307, (1987).
- [34] Mahajan, R. N., Havaladar, F. H. and Fernandes, P. S., "Syntheses and biological activity of heterocycles derived from 3-methoxy-1-phenyl-1Hpyrazole-5-carboxylate", *J.Indian Chem. Soc.*, 68, 245, (1991).
- [35] Dutra, G. A., Hamper, B. C., Mischke, D. A., Moedritzer, K. and Rogers, M., "Development of New Synthetic Methodologies for Guanidine and Pyrazole Derivatives", *Chem. Abstr.*, 117, 69859, (1992).
- [36] Natsume, B., Kyomura, N., Kikutake, K. and Fukuch, T., "Eur. Pat. Appl. EP", *Chem. Abstr.*, 116, 462, (1992).
- [37] Londershausen, M. and Pestic. Sci., "Synthesis of a Basic Imidazolide Ionic Liquid and Its Application in Catalyzing Knoevenagel Condensation", 48, 269, (1996).

- [38] Lubs, H. A. *The Chemistry of Synthetic Dyes and Pigments*, American Chemical Society Washington: (1970).
- [39] Garcia, H., Iborra, S., Miranda, M. A. and Morera, I. M., "Pyrazoles and isoxazoles derived from 2-hydroxyaryl phenylethynyl ketones: Synthesis and spectrophotometric evaluation of their potential applicability as sunscreens", *J. Heterocycles*, 32, 1745, (1991).
- [40] Busev, A. I., Akimov, V. K. and Gusev, S. I., "The synthesis and coordination chemistry of 2,6-bis(pyrazolyl)pyridines and related ligandsVersatile terpyridine analogues", *Russ. Chem. Rev.* (Eng. Transl.) 34, 237, (1965).
- [41] Constable, E. C. "Supramolecular coordination compounds with chiral pyridine and polypyridine ligands derived from terpenes", *Coord. Chem. Rev.*, 93, 205, (1989).
- [42] Schubert, U. S., Hofmeier, E. and Newkome, G. R., *Modern Terpyridine Chemistry*, Weinheim: Wiley-Vch, (2006).
- [43] Ç etinkaya, B. and Brookhart, P. S., *White, J. Mol. Catal. A: Chem*, 142, 101– 112, (1999).
- [44] Huheey, J. E., Keither E.A. and Keither, R.L., *Inorganic Chemistry, Principles of Structure and Reactivity*, New york: Pearson Education Fourth Edition, (1993).
- [45] Durmuş, S., "Heterotrinükleer geçiş metalleri komplekslerinin hazırlanması ve yapılarının incelenmesi", Doktora Tezi, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, (2001).
- [46] Odabaşıoğlu, S., "2,6-bis(3,5-dimetil-N-pirazoil)piridin'in Hg(II) ve Cd(II) ile komplekslerinin sentez ve karakterizasyonu", Yüksek lisans Tezi, *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Balıkesir, (2007).

- [47] Günay, N., “Bromo ve kloro kumarin karboksilatların geometrik ve spektroskopik özelliklerinin teorik olarak incelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kocaeli, (2010).
- [48] Apaydın, F., “*Magnetik Rezonans*”, Hacettepe Üniversitesi, 3, 6-8, (1991).
- [49] Kayalar M. T., “Bazı 4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on türevlerinin spektroskopik özelliklerinin deneysel ve bilgisayar destekli teorik incelenmesi”, Doktora Tezi, *Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı*, Kars, (2012).
- [50] Rao, C., “Chemical Application of Infrared Spectroscopy”, *Academic Press Inc.*, 50-85, (1963).
- [51] Zengin, İ., “X-ışınları tek kristal difraktometresi ile kırınım şiddeti verilerinin toplanması ve kristal yapı analizi”, Yüksek Lisans Tezi, *Kırıkkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Kırıkkale, (2007).
- [52] Öz, S., Yılmaz, N., Arıcı, C., Svoboda, I., Akay, M. A. and Atakol, O., “Synthesis, Crystal Structure, and Thermal Decomposition of Two Co(II) Complexes with NNN Pyrazolyl Type Ligand and PseudoHalogen”, *Russian Journal of Coordination Chemistry*, 39, 829–835, (2012).
- [53] Mahendrasinh , Z., Ankita , S., Kumar, S. B., Escuer, A. and Suresh, E., “Cyanato bridged binuclear nickel(II) and copper(II) complexes with pyridylpyrazole ligand: Synthesis, structure and magnetic properties”, *Inorganica Chimica Acta*, 0020-1693, (2011).
- [54] King, P., Henkelis, J.J , Kilner, A. C. and Halcrow, M.A, “Four new spin-crossover salts of $[\text{Fe}(\text{3-bpp})_2]^{2+}$ (3-bpp = 2,6-bis[1H-pyrazol-3-yl]pyridine)”, *Polyhedron*, 52 , 1449–1456, (2013).
- [55] Pritchard, R., Kilner, C. A., Barrett, S.A., Halcrow, M.A., “Two new 40, 400-disubstituted dipyrazolylpyridine derivatives, and the structures and spin states of their iron(II) complexes”, *Inorganica Chimica Acta*, 362, 4365–4371, (2009).

- [56] Hopa, Ç., Yıldırım, H., Kara, H., Kurtaran, R. ve Alkan, M., “Synthesis, characterization and anti-proliferative activity of Cd(II) complexes with NNN type pyrazole-based ligand and pseudohalide ligands as coligand”, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 121, 282–287, (2014).
- [57] Diaz, C., Ribas, C., Fallah, M.S.E., Solans, X. and Font-Bardı, M., “Synthesis, structure, and magnetic properties of two new copper(II) complexes with pseudohalide ligands. A dimer $[\text{Cu}_2(\mu\text{-}1,1\text{-NCO})_2(\text{NCO})_2(\text{phen})_2]$ with NCO bridge and ferromagnetic coupling and a mononuclear $\{[\text{Cu}(\text{meso-cth})(\text{CN})]\text{ClO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}\}_2$ with two independent $[\text{Cu}(\text{meso-cth})(\text{CN})]$ units pseudo-related by a symmetry center”, *Inorganica Chimica Acta*, 312, 1–6, (2001).
- [58] Chowdhury, H., Ghosh, R., Sarkar, B.N., Banerjee, S.P. and Ghosh, B.K., “Synthesis, structure and luminescence behavior of copper(II) cyanato complexes containing bidentate N-donor schiff bases”, *Indian Journal of Chemistry*, 46, 1393-1400, (2007).