

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

**2,6-BİS(3,5-DİMETİL-N-PİRAZOİL)PİRİDİN'İN Hg(II) ve Cd(II) İLE  
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZ VE KARAKTERİZASYONU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**SİNEM ODABAŞIOĞLU**

**Balıkesir, Temmuz-2006**

T.C  
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİM DALI

2,6-BİS(3,5-DİMETİL-N-PİRAZOİL)PİRİDİN'İN Hg(II) ve Cd(II) İLE  
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZ VE KARAKTERİZASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

SİNEM ODABAŞIOĞLU

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Raif Kurtaran

Sınav Tarihi :20/07/2006

Jüri Üyeleri : Doç. Dr. Raif KURTARAN (Danışman-BAÜ)

Yrd. Doç. Dr. Hilmi NAMLI (BAÜ)

Yrd. Doç. Dr. Erol ASKER (BAÜ)

Balıkesir, Temmuz-2006

## ÖZET

### **2,6-BİS(3,5-DİMETİL-N-PİRAZOİL)PİRİDİN'İN Hg(II) ve Cd(II) İLE KOMPLEKSLERİNİN SENTEZ VE KARAKTERİZASYONU**

**SİNEM ODABAŞIOĞLU**

**Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü,**

**Kimya Anabilim Dalı**

**( Yüksek Lisans Tezi /Tez Danışmanı : Doç. Dr. Raif KURTARAN )**

**Balıkesir, Temmuz-2006**

Bu tez çalışmasının kapsamı içinde, NNN tipinde üç dişli bir ligand olan 2,6-bis(3,5-dimetil-N-pirazoil) piridin (bdmpp) ile Hg(II) ve Cd(II) metal tuzları kullanılarak tek çekirdekli kompleksler hazırlandı. Bu kompleksler hazırlanırken yalancı halojenür iyonlarından selenosiyanat ( $\text{SeCN}^-$ ) ve tiyosiyanat ( $\text{SCN}^-$ ) anyonları kullanıldı.  $[\text{Cd}(\text{bdmpp})(\text{SeCN})_2(\text{H}_2\text{O})]$  ve  $[\text{Hg}(\text{bdmpp})(\text{SCN})_2]$  komplekslerinin yapıları X-ışınları kırınım, UV-görünür bölge, IR gibi spektroskopik yöntemler ile aydınlatıldı. TGA ve DTA yöntemleri ile termal analizleri yapıldı.

**ANAHTAR SÖZCÜKLER :** 2,6-bis(3,5-dimetil-N-pirazoil) piridin; civa(II); kadmiyum(II); tiyosiyanat; selenosiyanat

## ABSTRACT

### THE SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF Hg(II) AND Cd(II) COMPLEXES OF 2,6-BIS(3,5-DIMETHYL-N-PYRAZOLYL)PYRIDINE

SİNEM ODABAŞIOĞLU

Balıkesir University, Institute of Science, Department of Chemistry

(M.S Thesis/ Supervisor : Asos. Prof. Dr. Raif KURTARAN )

Balıkesir-Turkey, 2006

In this thesis, using NNN type ligand 2,6-bis(3,5-dimethyl-N-pyrazolyl)pyridine (bdmpp) and Hg(II), Cd(II) metal salts, mononuclear complexes have been synthesized. These complexes also contain pseudo halogens as selenocyanate ( $\text{SeCN}^-$ ) and thiocyanate ( $\text{SCN}^-$ ) anions.  $[\text{Cd}(\text{bdmpp})(\text{SeCN})_2(\text{H}_2\text{O})]$  and  $[\text{Hg}(\text{bdmpp})(\text{SCN})_2]$  complexes have been characterized by X-ray diffraction, UV-vis, IR and TGA -DTA methods.

**KEY WORDS:** 2,6-bis(3,5-dimethyl-N-pyrazolyl)pyridine; mercury(II); cadmium(II); thiocyanate; selenocyanate

<b>İÇİNDEKİLER</b>	<b><u>Sayfa</u></b>
ÖZET, ANAHTAR SÖZCÜKLER	ii
ABSTRACT, KEY WORDS	iii
İÇİNDEKİLER	iv
SEMBOL LİSTESİ	vi
ŞEKİL LİSTESİ	vii
ÇİZELGE LİSTESİ	ix
ÖNSÖZ	x
1. GİRİŞ	1
1.1 Yalancı Halojenür İyonları Kullanılarak Hazırlanan Metal Kompleksleri	3
1.2 Literatür Verileri	7
1.3 Ultraviyole /Görünür Bölge Moleküler Absorpsiyon Spektroskopisi	16
1.4 İnfrared Spektrometri	20
1.5 Termal Analiz Yöntemleri	22
1.6 X-Işınları Kırınımı	25
2. MATERYAL VE YÖNTEMLER	28
2.1 Kullanılan Cihazlar	28
2.2 Kimyasal Maddeler	28
3. ARAŞTIRMA BULGULARI	29
3.1 2,6-Bis(3,5-dimetil-N- pirazoil)piridin Ligandının Sentezi	29
3.2 [Cd(bdmpp)(SeCN) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)] Kompleksinin Sentezi	29
3.3 [Hg(bdmpp)(SCN) <sub>2</sub> ] Kompleksinin Sentezi	30

	32
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	32
4.1 Ultraviyole/Görünür Bölge Absorpsiyon Spektroskopisi Sonuçları	
4.2 İnfrared Spektrometrisi Sonuçları	36
4.3 Termal Analiz Sonuçları	38
4.4 X-Işınları Kırınım Sonuçları	40
KAYNAKÇA	52

## SEMBOL LİSTESİ

terpy	Terpiridin
bpp	2,6- bis(N-pirazoil)piridin
bdmpp	2,6- bis(3,5 -dimetil-N-pirazoil)piridin
UV-görünür bölge	Ultraviyole /görünür bölge moleküler absorpsiyon spektroskopisi
IR	İnfrared spektrometri
K	Kelvin
3-Bu <sup>+</sup> Hpz	Tert-butil pirazol
bipy	Bipiridil
pH	Hidrojen iyonunun eksi logaritması
L	Ligand
SCE	Standart kalomel elektrot
V	Volt
M	Molarite yada metal atomu
MLCT	Metal-ligand yük transferi
c	Konsantrasyon, derişim
TA	Termal analiz
TGA	Termogravimetrik analiz
DTA	Diferansiyel termal analiz
T	Sıcaklık
DSC	Diferansiyel taramalı kalorimetri
DMF	Dimetil formamit

## ŞEKİL LİSTESİ

Şeklin numarası	Şeklin adı	sayfa
Şekil 1.1	2,2' : 6', 2" – terpiridin (terpy)	1
Şekil 1.2	2,6 bis(N-pirazoil)piridin (bpp)	2
Şekil 1.3	2,6 bis(3,5 dimetil-N-pirazoil)piridin (bdmpp)	2
Şekil 1.1.1	İki Çekirdekli [(pydim)Cd(μ-NCS-N,S)] <sub>2</sub> [BF <sub>4</sub> ] kompleksinin Ortep Çizimi	3
Şekil 1.1.2	[Cu(terpy)(N <sub>3</sub> )Cl] kompleksinde azit anyonunun metale terminal bağlanma şekli	4
Şekil 1.1.3	Yalancı halojenür iyonlarının μ-köprüsü olarak metal atomlarına bağlanma şekli	4
Şekil 1.1.4	[(3-Bu <sup>+</sup> Hpz) <sub>2</sub> Cd(μ-NCS-N,S)] <sub>n</sub> kompleksinin ortep çizimi	5
Şekil 1.1.5	Cu(NCS)(bipy) <sub>2</sub> ]ClO <sub>4</sub> .½ CH <sub>3</sub> CN kompleksinin katyonik bölümünün ortep çizimi	6
Şekil 1.1.6	298 K de yüksek-spin [Fe(phen) <sub>2</sub> (NCSe) <sub>2</sub> ] kompleksinin moleküler yapısı	6
Şekil 1.2.1	Terpiridin türevi ligandlardan bazıları	7
Şekil 1.2.2	a) [Co(2)(NCS) <sub>2</sub> ] kompleksinin kimyasal yapısı b) [Co(2)(NCS) <sub>2</sub> ] kompleksinin platon çizimi	8
Şekil 1.2.3	a) [Ni(N <sub>3</sub> )(μ-N <sub>3</sub> )(2)] kompleksinin kimyasal yapısı b) [Ni(N <sub>3</sub> )(μ-N <sub>3</sub> )(2)] kompleksinin ortep çizimi	9
Şekil 1.2.4	a) [CuCl(N <sub>3</sub> )(2)] kompleksinin kimyasal yapısı b) [CuCl(N <sub>3</sub> )(2)] kompleksinin ortep çizimi	10
Şekil 1.2.5	a) [PtCl(1)]Cl.2H <sub>2</sub> O kompleksinin kimyasal yapısı b) [PtCl(1)]Cl.2H <sub>2</sub> O kompleksinin ortep diyagramı	11
Şekil 1.2.6	a) [Cd(NCO) <sub>2</sub> (μ-NCO) <sub>2</sub> (2) <sub>2</sub> ] kompleksinin kimyasal yapısı b) [Cd(NCO) <sub>2</sub> (μ-NCO) <sub>2</sub> (2) <sub>2</sub> ] kompleksinin platon çizimi	12
Şekil 1.2.7	a) [Cd(NCS) <sub>2</sub> (μ-NCS) <sub>2</sub> (2) <sub>2</sub> ] kompleksinin kimyasal yapısı b) [Cd(NCS) <sub>2</sub> (μ-NCS) <sub>2</sub> (2) <sub>2</sub> ] kompleksinin platon çizimi	13
Şekil 1.2.8	[Ru(L) <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup> (L= 2) kompleksinin kimyasal yapısı	14
Şekil 1.2.9	[Ru(L) <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup> (L= 1) kompleksinin kimyasal yapısı	14
Şekil 1.3.1	Molekül orbitallerinin bağlı enerji seviyeleri ve bu enerji seviyeleri arasında muhtemel geçişler	18
Şekil 1.4.1	Moleküler titreşim tipleri	21
Şekil 1.5.1	CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .H <sub>2</sub> O, SrC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .H <sub>2</sub> O, BaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .H <sub>2</sub> O bozunmasının termogramı	23
Şekil 1.5.2	CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .H <sub>2</sub> O, SrC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .H <sub>2</sub> O, BaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .H <sub>2</sub> O bozunmasının diferansiyel termogramı	24
Şekil 1.6.1	Bir kristal tarafından oluşturulan X-ışınları kırınımı	26



<b>Şeklin numarası</b>	<b>Şeklin adı</b>	<b>sayfa</b>
Şekil 3.1.1	2,6-bis(3,5-dimetil-N-pirazoil)piridin (bdmpp) ligandının oluşum reaksiyonu	29
Şekil 3.2.1	[Cd(bdmpp)(SeCN) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)] kompleksinin kimyasal yapısı	30
Şekil 3.3.1	[Hg(bdmpp)(SCN) <sub>2</sub> ] kompleksinin kimyasal yapısı	30
Şekil 4.1.1	Komplekslere ait ultraviyole/görünür bölge moleküler absorpsiyon spektrumu	32
Şekil 4.1.2	[Cd(bdmpp)(SeCN) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)] kompleksinin DMF çözücüsünde 266 nm'de absorbans-derişim grafiği	33
Şekil 4.1.3	[Cd(bdmpp)(SeCN) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)] kompleksinin DMF çözücüsünde 298 nm'de absorbans-derişim grafiği	33
Şekil 4.1.4	[Hg(bdmpp)(SCN) <sub>2</sub> ] kompleksinin DMF çözücüsünde 266.5 nm'de absorbans-derişim grafiği	34
Şekil 4.1.5	[Hg(bdmpp)(SCN) <sub>2</sub> ] kompleksinin DMF çözücüsünde 298 nm'de absorbans-derişim grafiği	34
Şekil 4.2.1	[Cd(bdmpp)(SeCN) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)] kompleksine ait IR spektrumu (KBr)	36
Şekil 4.2.2	[Hg(bdmpp)(SCN) <sub>2</sub> ] kompleksine ait IR spektrumu (KBr)	37
Şekil 4.3.1	[Cd(bdmpp)(SeCN) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)] kompleksinin TGA-DTA termogramı	38
Şekil 4.3.2	[Hg(bdmpp)(SCN) <sub>2</sub> ] kompleksinin TGA-DTA termogramı	39
Şekil 4.4.1	[Hg(bdmpp)(SCN) <sub>2</sub> ] kompleksinin packing diyagramı	40
Şekil 4.4.2	[Hg(bdmpp)(SCN) <sub>2</sub> ] kompleksinin ortep çizimi (% 50 olasılıkla)	41
Şekil 4.4.3	[Cd(bdmpp)(SeCN) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)] kompleksinin packing diyagramı	46
Şekil 4.4.4	[Cd(bdmpp)(SeCN) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)] kompleksinin ortep çizimi (% 50 olasılıkla)	47

## ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge numarası	Çizelge adı	sayfa
Çizelge 1.2.1	Terpiridin türevi ligandlar ile daha önce hazırlanmış metal kompleksleri	15
Çizelge 1.4.1	İnfrared Spektral Bölgeleri	20
Çizelge 3.3.1	Hazırlanan komplekslerin adı ve kısaltması	31
Çizelge 4.1.1	bpp ve bdmpp ligandları ve bdmpp ligandının bazı metal komplekslerinin ultraviyole/görünür bölge absorpsiyon spektroskopisi sonuçları	35
Çizelge 4.4.1	C <sub>17</sub> H <sub>17</sub> Hg N <sub>7</sub> S <sub>2</sub> kristalinin verileri ve arıtım ayrıntıları	42
Çizelge 4.4.2	C <sub>17</sub> H <sub>17</sub> Hg N <sub>7</sub> S <sub>2</sub> kristaline ait bağ uzunlukları [Å]	43
Çizelge 4.4.3	C <sub>17</sub> H <sub>17</sub> Hg N <sub>7</sub> S <sub>2</sub> kristaline ait bağ ve açılar [°]	44
Çizelge 4.4.4	C <sub>17</sub> H <sub>17</sub> Hg N <sub>7</sub> S <sub>2</sub> kompleksi için atomik koordinatlar (x 10 <sup>4</sup> ) ve eşdeğer izotropik çıkarılmış parametreler (Å <sup>2</sup> x 10 <sup>3</sup> ) .	45
Çizelge 4.4.5	C <sub>17</sub> H <sub>17</sub> Cd N <sub>7</sub> O Se <sub>2</sub> kristalinin verileri ve arıtım ayrıntıları	48
Çizelge 4.4.6	C <sub>17</sub> H <sub>17</sub> Cd N <sub>7</sub> O Se <sub>2</sub> kristaline ait bağ uzunlukları [Å]	49
Çizelge 4.4.7	C <sub>17</sub> H <sub>17</sub> Cd N <sub>7</sub> O Se <sub>2</sub> kristaline ait bağ ve açılar [°]	50
Çizelge 4.4.8	C <sub>17</sub> H <sub>17</sub> Cd N <sub>7</sub> O Se <sub>2</sub> kompleksi için atomik koordinatlar (x10 <sup>4</sup> ) ve eşdeğer izotropik çıkarılmış parametreler (Å <sup>2</sup> x 10 <sup>3</sup> ) .	51

## ÖNSÖZ

Bu tezin yapım aşamasında, bilgisini ve desteğini esirgemeyen danışmanım Doç. Dr. Raif Kurtaran 'a , Yrd. Doç.Dr. Şahin Savaşçı'ya, kristallerin termal analizi için Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Öğretim Üyesi Prof. Dr. Orhan Atakol'a , kristal yapılarının belirlenmesini sağlayan Doç. Dr. Hülya Kara'ya, yardımları için Araş. Gör. Sedat Karabulut, Araş. Gör. Onur Turhan ve Araş. Gör. Emine Dönmez'e ve tez çalışmasına maddi destek olan TÜBİTAK'a (TBAG-2452 (104TO64) no'lu proje) teşekkür ederim.

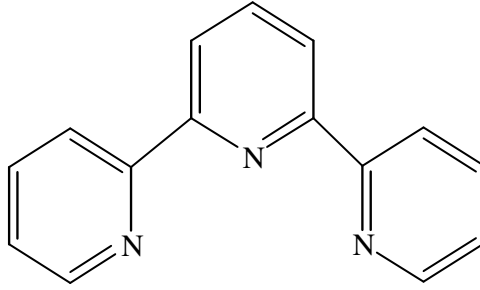
Balıkesir, Temmuz 2006

SİNEM ODABAŞIOĞLU

## 1. GİRİŞ

2, 2' : 6', 2'' – terpiridin (terpy) (Şekil 1.1) ve türevleri koordinasyon kimyasında yaygın olarak kullanılan ligandlardır [1].

Terpiridin, sentezi zor, NNN tipinde üç dişli bir ligandır. Sentezindeki güçlüklerin üstesinden gelmek için, terpy'deki halkalardan iki tanesi azot içeren başka heterosiklik halka ile yer değiştirilerek yeni üç dişli, düzlemsel ligandlar sentezlenmiştir [2].

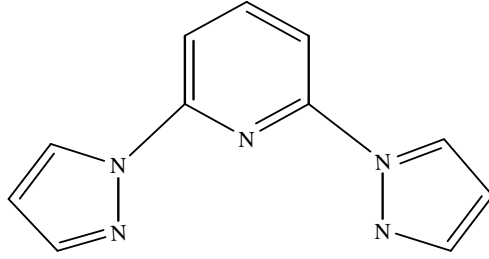


Şekil 1.1 2,2' : 6', 2'' – terpiridin (terpy)

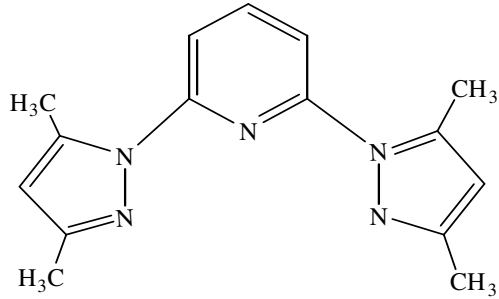
Terpiridin türevi ligandlar, terpiridinden birkaç önemli farkla ayrılır. Bu farkın nedeni, ligand çatısına bağlanan farklı heterosikliklerin metal komplekslerinin elektron zenginliği, kinetik kararlılık ve luminesans özelliklerinde önemli etkilerinin bulunmasıdır [3].

Terpiridin ve türevi ligandlarla hazırlanan kompleksler çeşitli araştırma alanlarında kullanılır. Bu kompleksler proteinlerin etiketlenmesinde, enantioselektif sentezler için reaktif olarak, porfirinler, katekol ve makrosikliklerin değiştirilmesinde ve TiO<sub>2</sub> yüzeylerinin değiştirilmesine dayanan güneş enerjisi aletlerinde yer alır [4].

Jameson ve Goldsby 2,6-bis(N-pirazoil)piridin (bpp) ve 2,6-bis(3,5-dimetil-N-pirazoil)piridin (bdmpp) gibi üç dişli bis(N-pirazoil)piridin ligandları ile rutenyum komplekslerini hazırlamışlardır. Ayrıca sentezinin kolay olması sebebiyle, terpiridin türevi olan bu ligandlara ilgi artmaktadır [5].



Şekil 1.2 2,6-bis(N-pirazoil)piridin (bpp)

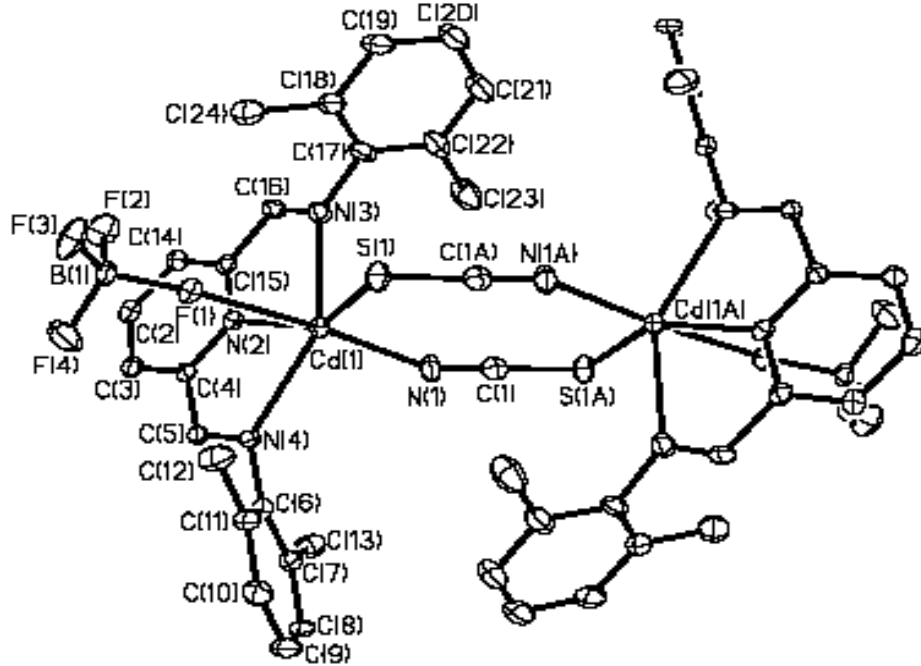


Şekil 1.3 2,6-bis(3,5-dimetil-N-pirazoil)piridin (bdmpp)

Bu tez çalışmasının kapsamı içinde, NNN tipinde üç dişli bir ligand olan 2,6-bis(3,5-dimetil pirazoil)piridin ile Hg(II) ve Cd(II) metal tuzları kullanılarak tek çekirdekli kompleksler hazırlandı. Bu kompleksler hazırlanırken yalancı halojenür iyonlarından selenosiyanat (SeCN<sup>-</sup>) ve tiyosiyanat (SCN<sup>-</sup>) kullanıldı. Hazırlanan komplekslerin yapıları X-ışınları kırınım, UV-görünür bölge, IR gibi spektroskopik yöntemler ve termal yöntemlerle aydınlatıldı.

## 1.1 Yalancı Halojenür İyonları Kullanılarak Hazırlan Metal Kompleksleri

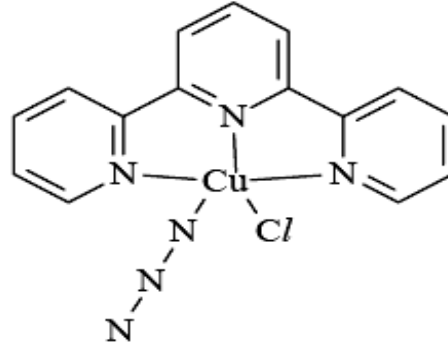
$N_3^-$ ,  $NCO^-$ ,  $NCS^-$ ,  $NCSe^-$  gibi yalancı halojenür köprüleriyle desteklenmiş geçiş metallere kompleksleri ile son yıllarda fazlaca çalışılmaktadır. Bu iyonların  $\mu$ -köprüsü oluşturması çok çekirdekli komplekslerin (Şekil 1.1.1) oluşmasına neden olur. Böyle metal çekirdeklerinin birbirine bağlanmasından meydana gelen kompleksler *catena* sözcüğü ile tanımlanır. Catena monomerlerin  $\mu$ -köprüsü veya bir metal köprüsü ile birbirine bağlanmasıyla oluşan sonsuz büyüklükte koordinatif yapıdır.



Şekil 1.1.1 İki çekirdekli  $[(pydim)Cd(\mu-NCS-N,S)]_2[BF_4]$  kompleksinin ortep çizimi

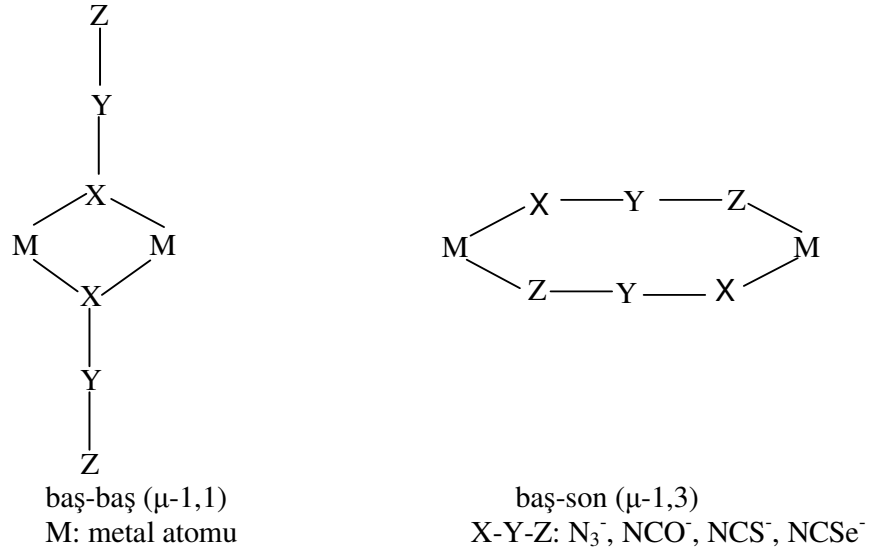
Azit grubu, ligand olarak çok yönlülüğü ve bileşiklerinde magnetik özelliklerinin çeşitliliği sebebiyle en çok dikkat çekendir. Tiyosiyanat komplekslerinin sayısı azdır [6]. Yalancı halojenür iyonları  $\mu$ -köprüsü olarak birden

çok çekirdekli geçiş metal kompleksleri oluşturabildiği gibi tek çekirdekli komplekslerde bu anyonlar metal atomuna terminal olarak bağlanabilir.



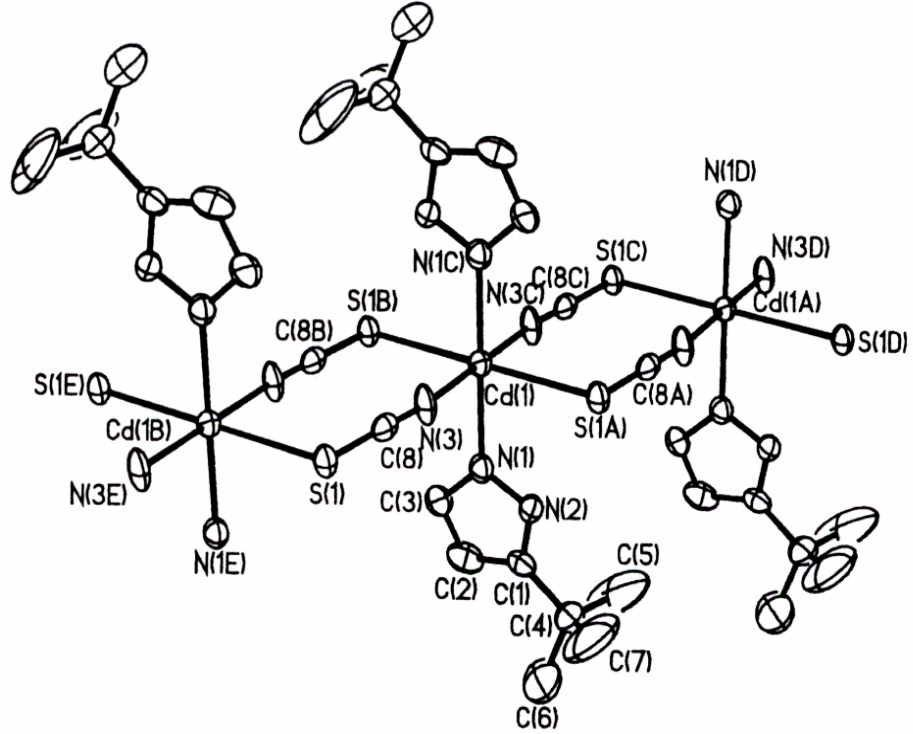
Şekil 1.1.2 [Cu(terpy)(N<sub>3</sub>)Cl] kompleksinde azit anyonunun metale terminal bağlanma şekli

Çok çekirdekli komplekslerde,  $\mu$ -köprüleri ile metal atomları birbirlerine baş-baş, baş-son şekillerinde bağlanabilirler. Bu tür bağlantılarla bir, iki ve üç çekirdekli kompleksler elde edilebilir.



Şekil 1.1.3 Yalancı halojenür iyonlarının  $\mu$ -köprüsü olarak metal atomlarına bağlanma şekilleri

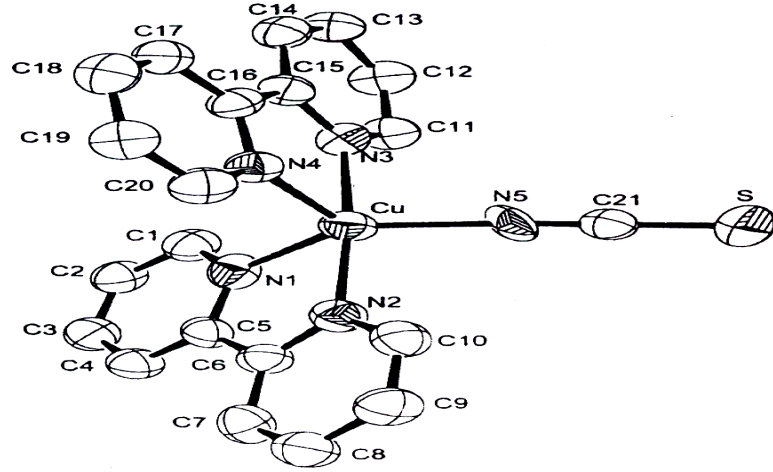
$[(3\text{-Bu}^t\text{Hpz})_2\text{Cd}(\mu\text{-NCS-}N,S)_2]_n$  kompleksinde iki tert-butil pirazol halkası, altı koordinasyon yapmış kadmiyum atomuna aksiyal olarak, dört tiyosiyanat köprüsüde ekvatoryal bağlanarak oktahedral geometrisini oluşturmuştur. Üç çekirdekli kadmiyum kompleksinde metal atomları,  $\mu$ -1,3-tiyosiyanat köprüleriyle birbirine bağlanmıştır [7].



Şekil 1.1.4  $[(3\text{-Bu}^t\text{Hpz})_2\text{Cd}(\mu\text{-NCS-}N,S)_2]_n$  kompleksinin ortep çizimi

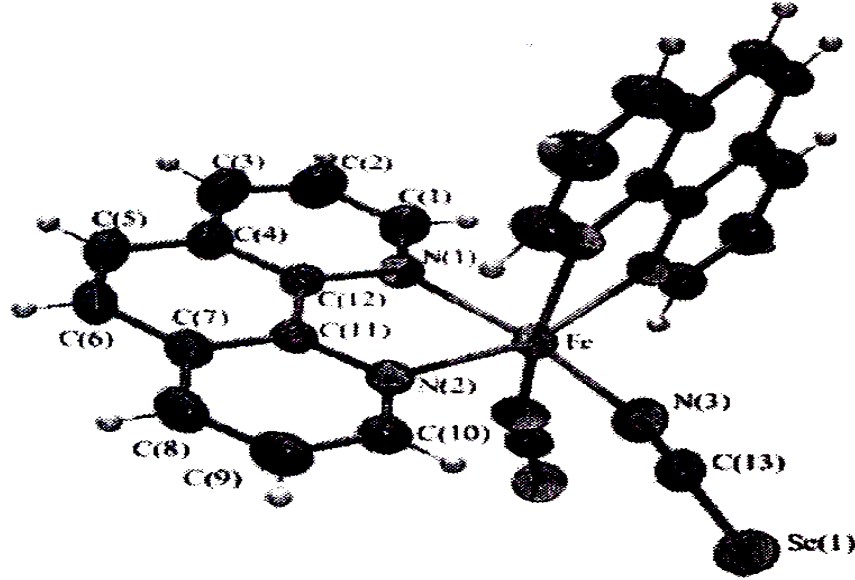
$[\text{Cu}(\text{NCS})(\text{bipy})_2]\text{ClO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{CH}_3\text{CN}$  kompleksinin kristal yapısı  $[\text{Cu}(\text{NCS})(\text{bipy})_2]$  kationunu (Şekil 1.1.5),  $\text{ClO}_4^-$  anyonunu ve  $\text{CH}_3\text{CN}$  içerir. Kation kuasi-trigonal bipiramidal koordinasyona sahiptir. Bipiridil ligandları yapıda *cis* pozisyonda yer alırken bunlardan biri aksiyal diğeri ekvatoryal konumdadır. Tiyosiyanat ligandı ekvatoryal konumda terminal olarak azot atomu üzerinden metale bağlanmıştır [8].





Şekil 1.1.5  $[\text{Cu}(\text{NCS})(\text{bipy})_2]\text{ClO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{CH}_3\text{CN}$  kompleksinin katyonik bölümünün ortep çizimi

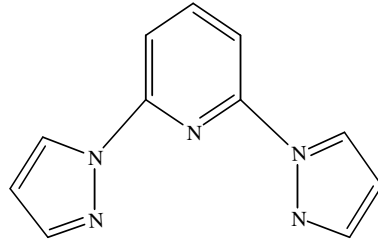
Selenosiyanat ( $\text{NCSe}^-$ ) iyonunun terminal olarak bağlandığı  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCSe})_2]$  kompleksi, bozulmuş oktahedral geometriye sahiptir. Oda sıcaklığında (298 K) yüksek spin halinde olan komplekste phen ve NCSe ligandları cis konumdadır [9].



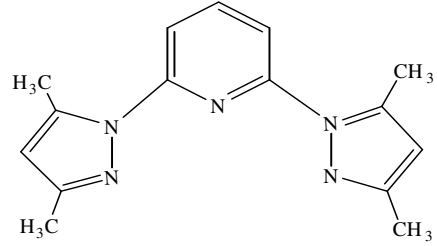
Şekil 1.1.6 298 K'de yüksek-spin  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCSe})_2]$  kompleksinin moleküler yapısı

## 1.2 Literatür Verileri

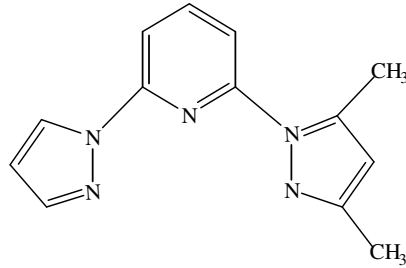
2,6-bis(N-pirazoil)piridin (bpp) ligandına çeşitli fonksiyonel grupların bağlanmasıyla yeni ligandlar (Şekil 1.2.1) hazırlanmıştır. Bu ligandlar ve çeşitli metal komplekslerinin yapıları spektroskopik ve voltametrik yöntemlerle aydınlatılmıştır.



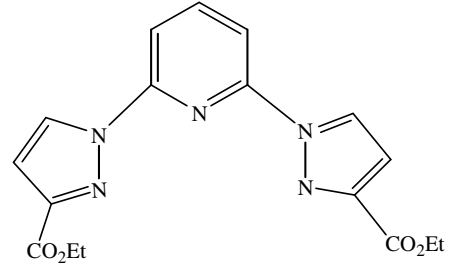
(1)



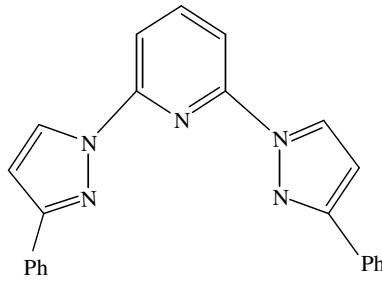
(2)



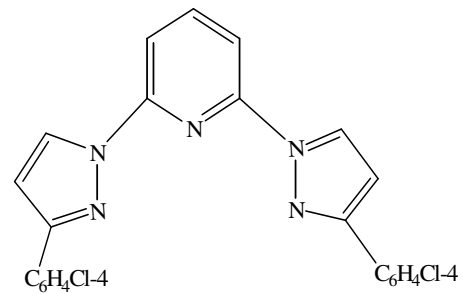
(3)



(4)



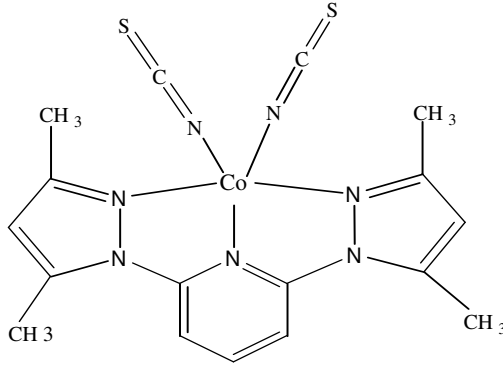
(5)



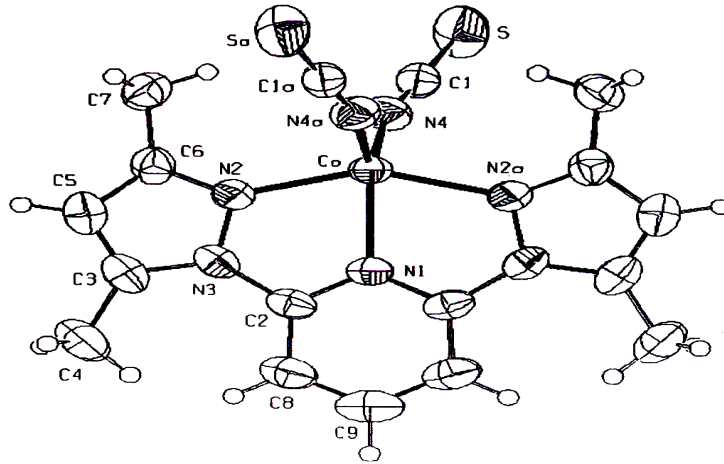
(6)

Şekil 1.2.1 Terpiridin türevi ligandlardan bazıları

Calderazzo ve Englart'ın 2003 yılında yaptıkları çalışmada beş koordinasyonlu  $[\text{Fe}(\text{X}_2)(2)]$  ( $\text{X} = \text{Cl}^-$  ve  $\text{I}^-$ ) komplekslerini hazırlamış ve bunlardan klorid kompleksinin bozulmuş kare piramit geometride olduğu tespit edilmiştir [10].

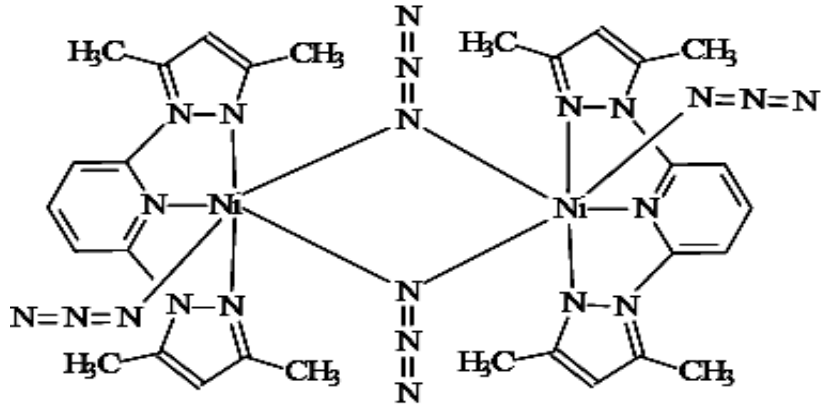


a)

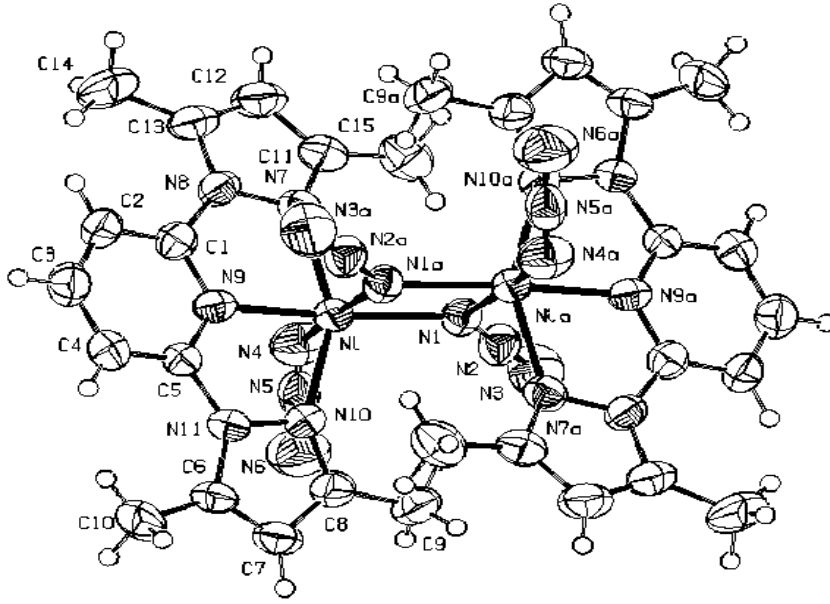


Şekil 1.2.2 a)  $[\text{Co}(2)(\text{NCS})_2]$  kompleksinin kimyasal yapısı  
b)  $[\text{Co}(2)(\text{NCS})_2]$  kompleksinin platon çizimi

Beş koordinasyonlu  $[\text{CoX}_2(2)]$  ( $\text{X} = \text{Cl}^-, \text{N}_3^-, \text{NCS}^-$ ) kompleksleri dönüşümsüz kobalt temelli voltametik yükseltgenme göstermiştir. Tiyosiyanat bileşiğinin kristal yapısı kare piramit ve trigonal bipiramit arasında bir geometriye sahiptir [11].



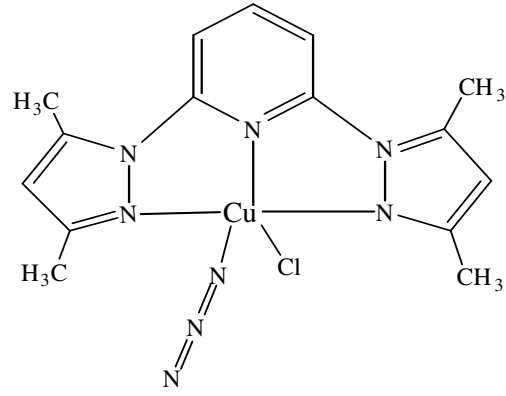
a)



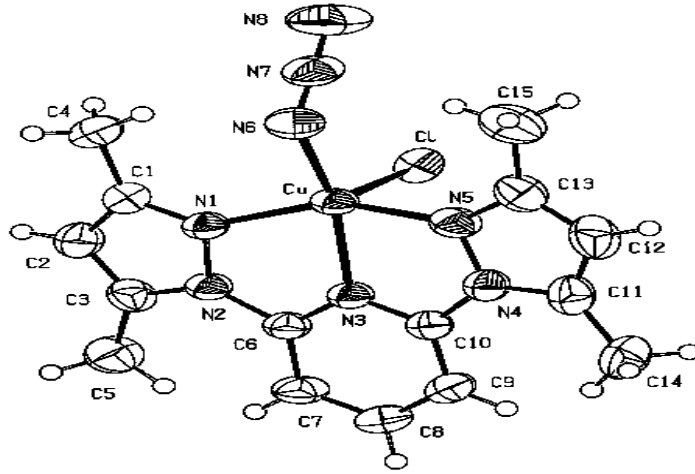
b)

Şekil 1.2.3 a)  $[\text{Ni}(\text{N}_3)(\mu\text{-N}_3)_2]$  kompleksinin kimyasal yapısı  
b)  $[\text{Ni}(\text{N}_3)(\mu\text{-N}_3)_2]$  kompleksinin ortep çizimi

Kurtaran ve Arıcı'nın bir diğer çalışmada hazırladıkları baş-baş köprülü azido ligandları içeren  $[\text{Ni}_2(\text{N}_3)(\mu\text{-N}_3)_2]$  kompleksi dönüşümsüz voltametik yükseltgenme ve indirgenme göstermiştir [12].



a)

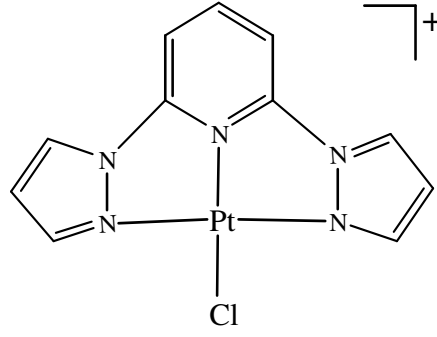


b)

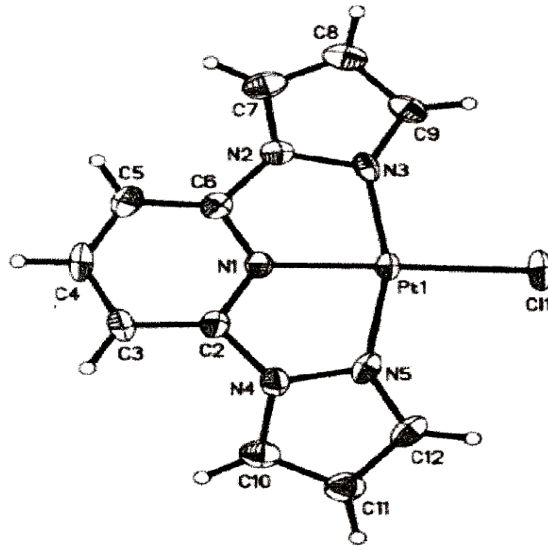
Şekil 1.2.4 a)  $[CuCl(N_3)(2)]$  kompleksinin kimyasal yapısı  
b)  $[CuCl(N_3)(2)]$  kompleksinin ortep çizimi

$[CuCl(N_3)(2)]$  kompleksinin tek kristal yapısı aksiyal Cl ligandıyla bozulmuş üçgen bipiramit geometride olduğu kaydedilmiştir [13].

*trans*- $[RuCl_2(PMe_3)L]$  (L=1, 2) kompleksleri  $NEt_3$ 'ün fazlasının varlığında  $[RuCl_3(L)]$  'ye bir eşdeğer  $PMe_3$  katılarak sentezlenmiş, *trans*- $[RuCl_2(PMe_3)(1)]$ 'in tungsten lamba fotoliziyle *cis*- izomerlerine değiştirilmiştir [14].



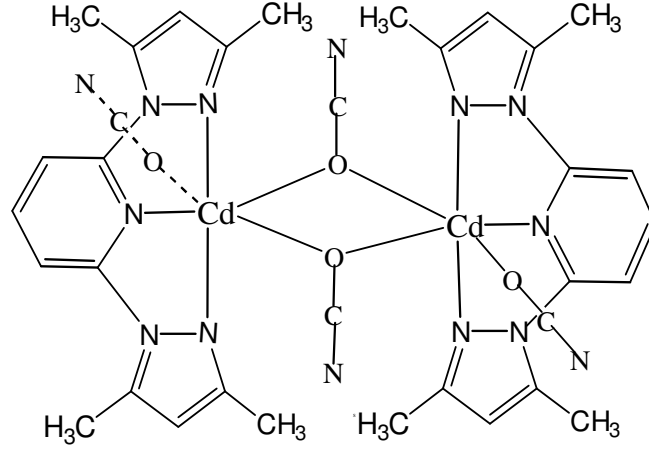
a)



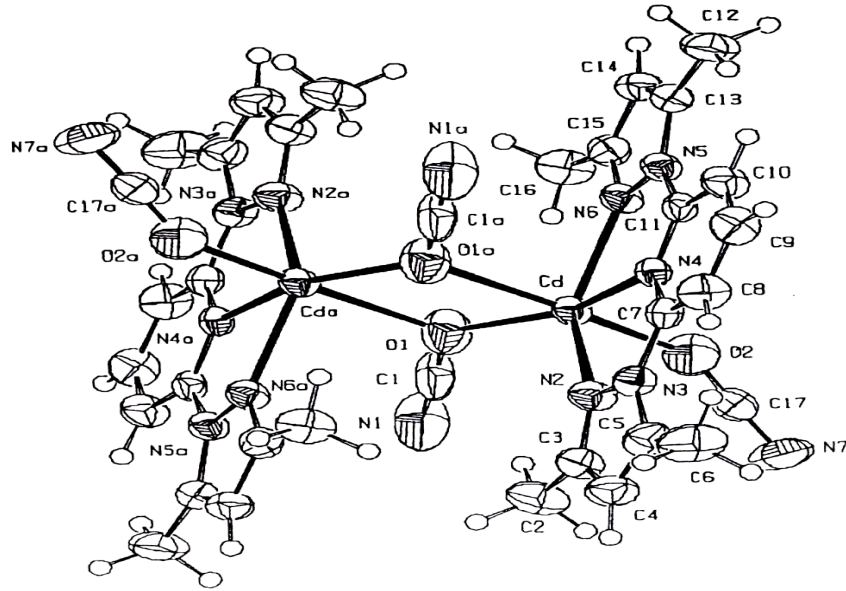
b)

Şekil 1.2.5 a)  $[PtCl(1)]Cl \cdot 2H_2O$  kompleksinin kimyasal yapısı  
b)  $[PtCl(1)]Cl \cdot 2H_2O$  kompleksinin ortep çizimi

$[PtCl(1)]Cl \cdot 2H_2O$  kompleksi, üç dişli ligand ve  $K_2PtCl_4$  ile Willison ve Jude tarafından 2004 yılında hazırlanmıştır. Komplekste pirazol halkasındaki iki azot ve piridin halkasındaki azot atomları merkezdeki platin atomuna bağlanarak düzlemsel  $Pt(bpp)$  ünitesini oluşturur. Kompleks kare düzlem geometriye sahiptir [5].



a)

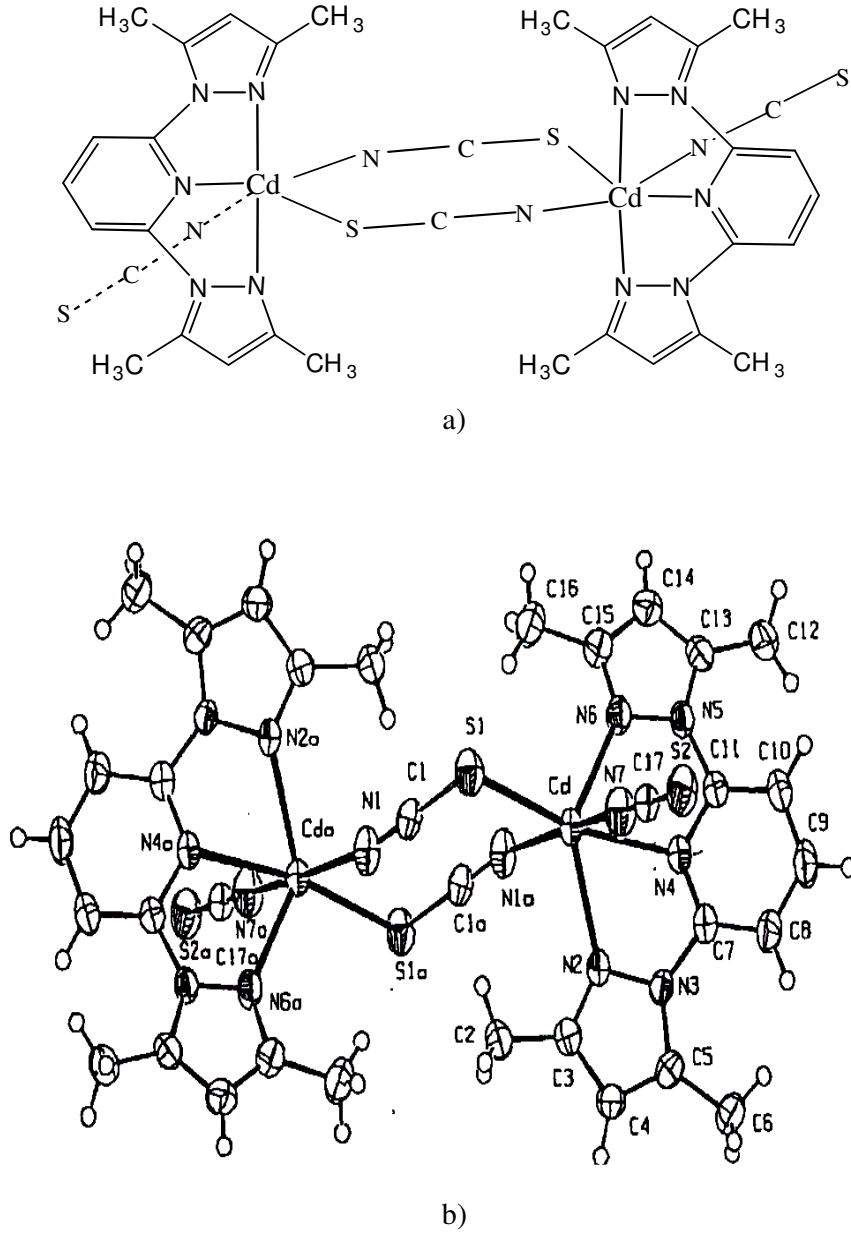


b)

Şekil 1.2.6 a)  $[Cd(NCO)_2(\mu-NCO)_2(2)_2]$  kompleksinin kimyasal yapısı  
b)  $[Cd(NCO)_2(\mu-NCO)_2(2)_2]$  kompleksinin platon çizimi

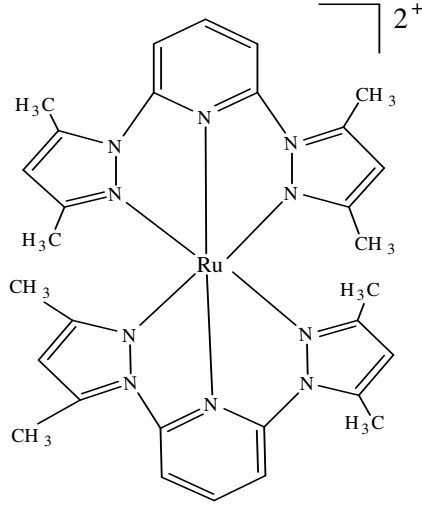
$[Cd(NCO)_2(\mu-NCO)_2(2)_2]$  ve  $[Cd(NCS)_2(\mu-NCS)_2(2)_2]$ 'nin tek kristal yapıları Ercan ve Arıcı'nın 2004 yılında yaptığı çalışmada kaydedilmiştir. Siyanato

kompleksi baş-baş  $\mu$ -1,1-NCS<sup>-</sup> ligandları içerirken , tiyosiyanoato kompleksinde köprü yapan ligandlar baş-son  $\mu$ -1,3- NCS<sup>-</sup> koordinasyonu göstermektedir. [15]

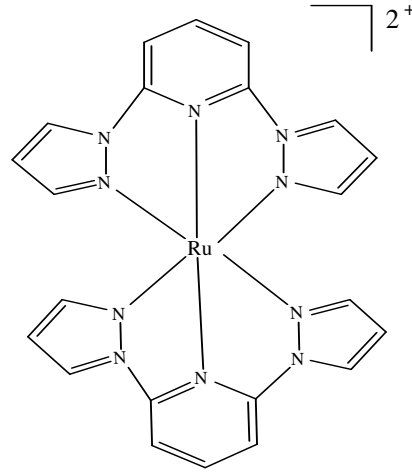


Şekil 1.2.7 a)  $[Cd(NCS)_2(\mu-NCS)_2(2)_2]$  kompleksinin kimyasal yapısı  
b)  $[Cd(NCS)_2(\mu-NCS)_2(2)_2]$  kompleksinin platon çizimi





Şekil 1.2.8  $[\text{Ru}(\text{L})_2]^{2+}$  ( $\text{L} = 2$ ) kompleksinin kimyasal yapısı



Şekil 1.2.9  $[\text{Ru}(\text{L})_2]^{2+}$  ( $\text{L} = 1$ ) kompleksinin kimyasal yapısı

Jameson ve Blaho'nun 1989'da sentezledikleri  $[\text{Ru}(\text{L})_2]^{2+}$  ( $\text{L} = 1,2,3$ ) kompleksleri ligand çevresindeki metil gruplarının sayısına bağlı olarak bu bileşiklerin Ru(III/II) redoks çiftlerinin  $[\text{Ru}(1)_2]^{2+}$  için SCE'ye karşı +1.25V' dan  $[\text{Ru}(2)_2]^{2+}$  için +1.06 V'a azalarak tamamen denebilecek şekilde lineer olduğu görülmüştür.  $[\text{Ru}(1)_2]^{2+}$ 'nin UV-görünür bölge spektrumu 377 nm ( $26,525 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) de MLCT absorpsiyonu göstermiştir [16].

Beach ve Spivak (2003), (1) ligandı ve  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ 'ün muamelesiyle oluşan *cis*- ve *trans* - $[\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_2(1)]\text{Cl}$  karışımının yanında benzer reaksiyonla (2) ligandını kullanarak sadece *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(2)]$  sentezlemişlerdir.  $[\{\text{RuCl}_2(\text{cymene})\}_2]$  ile (2)'nin  $\text{C}_2\text{H}_4$ ' ün varlığında reaksiyonu ile *trans*- $[\text{RuCl}_2(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)(2)]$  oluşmuştur [17].

$[\text{RuCl}(\text{dimine})(\text{bdmpp})][\text{PF}_6]$  kompleksinin  $\text{AgPF}_6$  ile uygun çözeltilerde muamelesiyle  $[\text{Ru}(\text{çöz})(\text{diimine})(\text{bdmpp})][\text{PF}_6]_2$  (çöz=  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) 'ye dönüştürülmüş ve komplekslerin hepsi dönüşümlü  $\text{Ru(III/II)}$  yükseltgenme göstermiştir.  $[\text{Ru}(\text{OH}_2)(\text{diimine})(\text{bdmpp})][\text{PF}_6]_2$ ' nin yükseltgenmesinin  $2 \leq \text{pH} \leq 11$  aralığındaki pH'a bağlı olması,  $\text{Ru(III)}$ 'e yükseltgenmenin akua ligandının deprotonasyonuna bağlı olduğunu göstermiştir [18].

$[\text{RuX}(\text{dcbipy})(2)]\text{PF}_6$  ( $\text{X}=\text{Cl}^-$  [19],  $\text{NCS}^-$  [20] komplekslerinin her ikisinde  $\lambda_{\text{max}}=569\text{-}587$  nm ( $\epsilon_{\text{max}} \approx 5000$   $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ) de absorpsiyon göstermiştir. Her iki bileşikte içeren orijinal  $\text{TiO}_2$  güneş pillerinde  $\text{NCS}^-$  kompleksi,  $\text{Cl}^-$  içerenden foto enerji dönüşümünde daha yeterli olduğu görülmüştür. Rezonans Raman spektroelektrokimyasal araştırmaları bu güneş pillerinde  $\text{TiO}_2$  yüzeyindeki  $[\text{RuX}(\text{dcbipy})(\text{bdmpp})]^+$  molekülleri ile birleştirilmiş iyodür içeren elektrolitten üretilmiş  $\text{I}_3^-$ 'nin varlığını açıklamıştır.

Çizelge 1.2.1 Terpiridin türevi ligandlar ile daha önce hazırlanmış metal kompleksleri

$[\text{Fe}(\text{X}_2)(2)]$ ( $\text{X}=\text{Cl}^-$ ve $\text{I}^-$ )
$[\text{CoX}_2(2)]$ ( $\text{X}=\text{Cl}^-$ , $\text{N}_3$ , $\text{NCS}^-$ )
$[\text{Ni}_2(\text{N}_3)(\mu\text{-N}_3(2))]$
$[\text{CuCl}(\text{N}_3)(2)]$
$[\text{Ru}(\text{L})_2]^{2+}$ ( $\text{L}=1,2,7$ )
<i>Trans</i> - $[\text{RuCl}_2(\text{PMe}_3)\text{L}]$ ( $\text{L}=1, 2$ )
<i>cis</i> - ve <i>trans</i> - $[\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_2(1)]\text{Cl}$
<i>trans</i> - $[\text{RuCl}_2(\text{PMe}_3)(1)]$
$[\text{Ru}(\text{çöz})(\text{diimine})(2)][\text{PF}_6]_2$ (çöz= $\text{H}_2\text{O}$ , $\text{MeCN}$ )
$[\text{RuX}(\text{dcbipy})(2)]\text{PF}_6$ ( $\text{X}=\text{Cl}^-$ , $\text{NCS}^-$ )
$[\text{PtCl}(1)]\text{Cl.H}_2\text{O}$
$[\text{Cd}(\text{NCO})_2(\mu\text{-NCO})_2(2)_2]$ ve $[\text{Cd}(\text{NCS})_2(\mu\text{-NCS})_2(2)_2]$

### 1.3 Ultraviyole /Görünür Bölge Moleküler Absorpsiyon Spektroskopisi

Ultraviyole/görünür bölge moleküler absorpsiyon spektroskopisi 160-780 nm dalga boyu aralığındaki elektromagnetik ışınların kullanıldığı yapı tayininde, kalitatif ve kantitatif analizde yaygın olarak kullanılan metottur. **Elektronik spektroskopi** de denir. Çünkü, bu metot veya metotlar topluluğu maddede bulunan elektronik geçişlerle ilgilidir [21].

Moleküler absorpsiyon spektroskopi b cm ışın yoluna sahip ışık geçirgen bir kapta bulunan bir çözeltinin geçirgenliğinin (T) veya absorbansının (A) ölçümüne dayanır. Normal olarak absorbans, absorpsiyon yapan analitin derişimi ile aşağıdaki eşitlikte belirtildiği gibi değişir:

$$A = -\log T = \log \frac{P_0}{P} = \epsilon bc \quad (1.3.1)$$

Bu eşitlik **Beer Yasası'nın** matematiksel gösterimidir. Bağıntı aşağıdaki şekilde açıklanabilir. Absorplayıcı bir madde bloğu (katı, sıvı veya gaz ) düşünelim.  $P_0$  gücünde paralel monokromatik bir ışın demeti blok yüzeyine dik olarak düşsün: n tane absorplayıcı atom, iyon veya molekül içeren b uzunluğundaki maddeden geçerken absorpsiyon sonucu ışın gücü  $P$  değerine düşer [22].

Moleküler absorpsiyon spektroskopisinde molar absorptiviter çok önemlidir. Bunlar sıfırdan 200.000'e kadar değişebilir ve ( $\epsilon$ ) ile gösterilir. Molar absorptiviteri  $10^3$  den küçük olan moleküller düşük şiddetli moleküller denir. Bunlar yasaklanmış geçişlerden meydana gelir.



Ultraviyole / görünür alanlarda ışın (hv) absorplayan bir iyon veya molekül (M), önce uyarılmış hale gelir. Absorpsiyon yapan molekül bir üst enerji seviyesine çıkar. Uyarılan tür ( $M^*$ ) bu halde yaklaşık  $10^{-8}$  s kalır ve absorpladığı ışın enerjisini

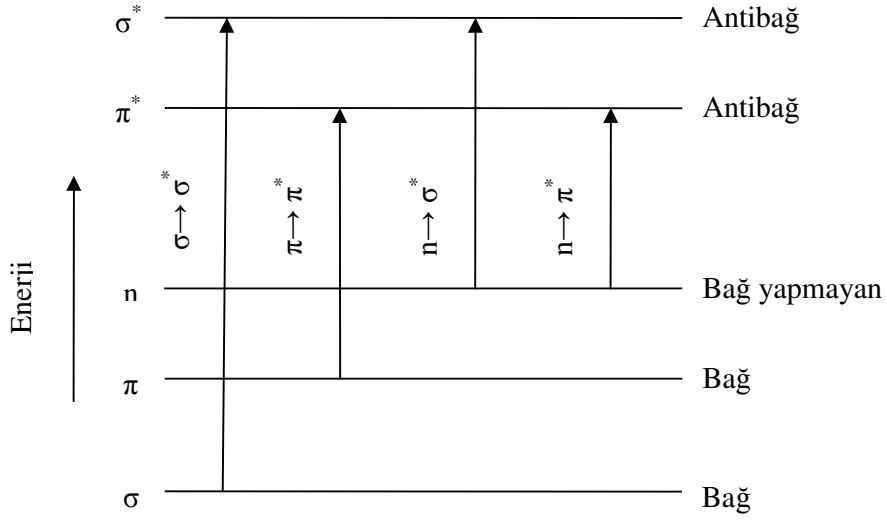
ortama vererek temel haline döner. Bir molekülde temel halle uyarılmış hal arasındaki enerji farkına geçiş enerjisi denir.

Bir maddenin absorplaması , bağ elektronları üzerinden gerçekleşir. Bu nedenle her absorpsiyon piki üzerinde çalışılan maddenin kimyasal bir bağı temsil eder. Buna göre moleküler absorpsiyon spektroskopisi maddede bulunan fonksiyonel grupları tespit etmede kullanılır. Bütün bunların da ötesinde, ultraviyole/ görünür bölge spektroskopisi yardımıyla absorpsiyon yapan maddeler kantitatif olarak tayin edilebilir. Kantitatif tayinlerde elektronik geçişlerden yararlanılır. Elektronik geçişler üç çeşittir.

- 1)  $\sigma$ ,  $\pi$  ve n elektronik geçişi
- 2) d ve f elektronları geçişi
- 3) Yük aktarma kompleksleri elektronları geçişi

$\sigma$ ,  $\pi$  ve n geçişleri daha çok organik bileşiklerde görülür. Bu geçişler moleküler orbital teorisine göre açıklanır. Moleküler orbitaller bağ ve karşı bağ olmak üzere iki tanedir. Elektronu enerji almadan önce içinde bulunduğu orbitale bağ orbitali, enerji aldıktan sonra içinde bulunduğu orbitale de karşı bağ orbitali denir. Uyarılmış halde bir molekülün bağ elektronlarından bir tanesi karşı bağ orbitaline geçer.

$\pi$  orbitali,  $\pi$  bağları elektronlarının içinde bulunduğu, n orbitaliyse ortaklanmamış elektron çiftlerinin içinde bulunduğu orbitaldir.  $\sigma$  ve  $\pi$  orbitallerinin karşı bağ orbitalleri olduğu halde, n orbitalinin karşı bağ orbitali yoktur. Sigma orbitalinde bulunan elektronlara sigma ( $\sigma$ ) elektronları denir. Beş molekül orbitalinden elektronlarını en kuvvetli tutan  $\sigma$  orbitali ve sırasıyla  $\pi$ , n,  $\pi^*$  ve  $\sigma^*$  orbitalleridir.



Şekil 1.3.1 Molekül orbitallerinin bağıl enerji seviyeleri ve bu enerji seviyeleri arasında muhtemel geçişler

Molekül veya iyonlarda bulunan elektronlar kendilerine uygun ışın enerjisini absorplayarak bu seviyelerin birinden ötekine geçerler. Bu geçişler sınırlıdır.

$\sigma \rightarrow \sigma^*$  geçişinde  $\sigma$  bağ orbitalinde bulunan bir elektron uygun bir ışın enerjisini absorplayarak  $\sigma^*$  karşı bağ orbitaline geçer. Bu geçiş için geçerli enerji çok büyüktür ve sadece vakum ultraviyole bölge ışınlarıyla (dalga boyu 185 nm'den daha küçük olan ışınlardır) gerçekleşebilir. Günlük işlerde kullanılan ultraviyole görünür bölge spektroskopisiyle  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  geçişleri hiçbir zaman gözlenmez.

$n \rightarrow \sigma^*$  geçişi  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 'den daha düşük enerjili dalga boyu aralığı 150-250 nm olan ışınlarla gerçekleşir. Ancak böyle absorpsiyon piklerinden büyük çoğunluğu 200 nm'nin altındaki dalga boylarında meydana gelir. Geçişlerin absorptivitei 150-2500  $M^{-1} cm^{-1}$  dir.

$n \rightarrow \pi^*$  ve  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişleri organik moleküllerde  $n$  veya  $\pi$  elektronlarının  $\pi^*$  uyarımlı düzeyine geçişinde gözlenir. Bu dalga boylarına rutin olarak kullanılan cihazlarla kolaylıkla erişilebilir. Bu işlemler için gerekli enerjiler , absorpsiyon piklerini deneysel olarak elverişli spektral bölgeye (200-700 nm) getirir.  $n \rightarrow \pi^*$

uyarılmalarına ait geçişlerin molar absorptiviteleleri 10–100 M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup> dir. Buna karşılık  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişlerinin molar absorptiviteleleri 1000 ile 10000 M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup> arasındadır.

d ve f elektronlarıyla ilgili absorpsiyon spektrumları farklıdır. Bu farkın nedeni: d orbitalleri (3d, 4d, 5d ) ile ilgili geçişler geçiş elementleri katyonlarında görülür ve bunların buhar halindeki absorpsiyon spektrumları keskin piklerden meydana gelirken, çözelti halindeki spektrumları, yayvan piklerden meydana gelir.

f orbitalleriyle ilgili absorpsiyonlarda lantanit ve aktinit elementleri katyonlarında görülür ve çözelti ortamındaki absorpsiyon pikleri, geçiş metallerininkinin tersine çok keskindir.

Yük aktarma komplekslerinden meydana gelen absorpsiyonlara yük aktarma kompleksleri denir. Çok şiddetli pikler verirler bunların molar absorptiviteleleri ( $\epsilon_m$ ) genellikle 10000'den daha büyüktür.

Yük aktarma komplekslerinin büyük çoğunluğu inorganik komplekslerdir. Bunlara örnek olarak demir (III) iyonunun tiyosiyanatla (SCN<sup>-</sup>) yaptığı kompleks verilebilir. Kompleks bir fotonun absorplanmasıyla tiyosiyanattaki bir elektron demir (III) iyonunun bir orbitaline aktarılır. Bunun sonucu bir uyarılmış hal ortaya çıkar. Uyarılmış halde demir(III) iyonu ve nötral tiyosiyanat radikali (SCN) bulunur. Diğer elektronik uyarımlarda olduğu gibi çok kısa bir süre sonra demir iyonu ve tiyosiyanat iyonu meydana gelir. Bazen de uyarılmış kompleks dissosiye olur ve fotokimyasal yükseltgenme ve indirgenme ürünleri meydana gelir.

Bir kompleksin yük aktarma kompleksi olabilmesi için komponentlerinden birinin elektron donörü, diğerinin elektron akseptörü olması ve absorpsiyon olabilmesi için donörün vereceği elektronun akseptör tarafından alınması ve alınan elektronun da büyük ölçüde akseptöre ait olan bir orbitale yerleşmesi gerekir [22].

## 1.4 İnfared Spektrometrisi

Elektromagnetik spektrumda görünür bölge ve mikro dalgalar arasında bulunan spektrumun infared bölgesi, ışının  $12800$  ile  $10 \text{ cm}^{-1}$  dalga sayılı veya  $0,78$  ile  $1000 \text{ }\mu\text{m}$  dalga boylu kısmını kapsar. İnfared spektrumu , yakın-, orta- ve uzak infared ışınları olmak üzere üç bölgeye ayırılır. Bunlardan her birinin sınırları Çizelge 1.4.1'de gösterilmektedir. Yakın ve uzak infared bölgeleri organik yapı analizinde yararlı değildir. [23]

Çizelge 1.4.1 İnfared Spektral Bölgeleri

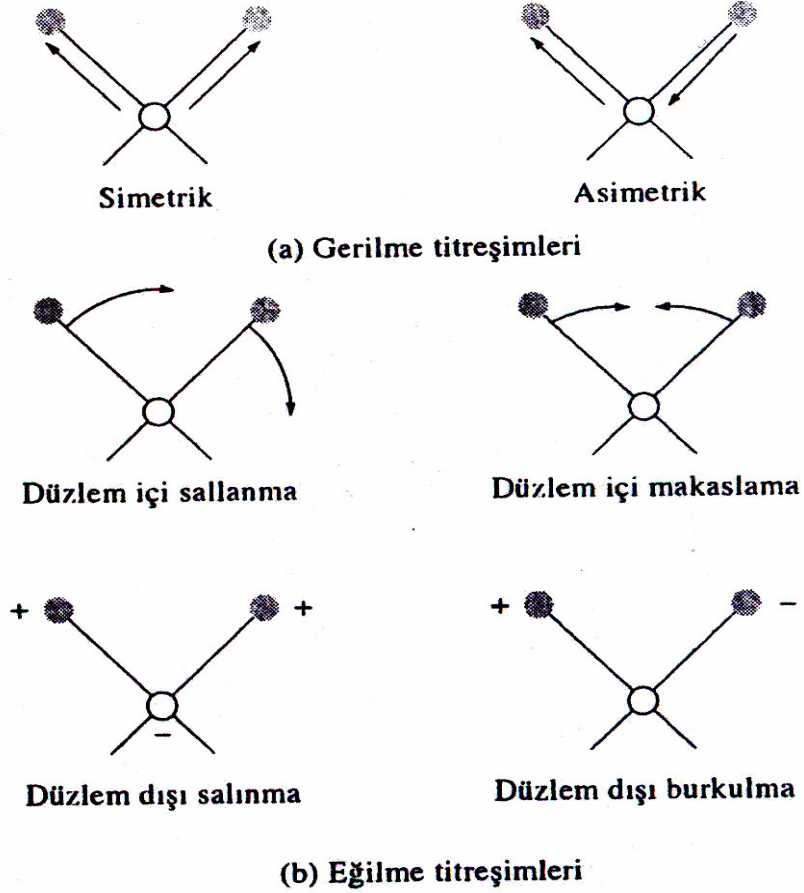
Bölge	Dalga boyu Aralığı ( $\lambda$ ), $\mu\text{m}$	Dalga sayısı Aralığı ( $\nu$ ), $\text{cm}^{-1}$	Frekans Aralığı ( $\nu$ ), Hz
Yakın	0.78 – 2.5	12800 – 4000	$3.8 \times 10^{14}$ - $1.2 \times 10^{14}$
Orta	2.5 - 50	4000 – 200	$1.2 \times 10^{14}$ – $6.0 \times 10^{12}$
Uzak	50 -1000	200 – 10	$6.0 \times 10^{12}$ – $3.0 \times 10^{11}$
En çok kullanılan	2.5 - 15	4000 - 670	$1.2 \times 10^{14}$ - $2.0 \times 10^{13}$

İnfared spektrumundan organik bileşiklerin yapısındaki fonksiyonlu grupların belirlenmesi ve iki organik bileşiğin aynı olup olmadığının anlaşılmasında yararlanılır.

İnfared ışınları , görünür ve X-ışınları ile meydana gelen elektronik geçişleri oluşturacak kadar enerjili değildir. Bu nedenle infared ışınının absorpsiyonu, moleküllerin titreşme ve dönme enerji düzeylerini uyarır ve atomların kütlelerine, bağların gücüne ve molekül geometrisine bağlı olarak bağların titreşme genliklerini artırır.

İnfared 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.



Şekil 1.4.1 Moleküler titreşim tipleri

Titreşimler gerilme ve eğilme denen iki grupta toplanabilir. Gerilme titreşiminde, iki atom arasındaki bağ eksenini boyunca atomlar arasındaki uzaklığın devamlı değişmesi söz konusudur. Eğilme titreşimleri ise iki bağ arasındaki açının değişmesi ile karakterize edilebilir ve dört tiptir. Makaslama, sallanma, salınma ve burkulma (Şekil1.4.1). Dönme enerjisi seviyesinde bir değişme olabilmesi için gerekli enerji çok küçük olup  $100 \text{ cm}^{-1}$  veya daha azdır ( $>100 \mu\text{m}$ )



Şekil 1.4.1 '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 4000-1500  $\text{cm}^{-1}$  bölgesine fonksiyonlu grup bölgesi denir. 1500-400  $\text{cm}^{-1}$  bölgesindeki soğurma bandları ise parmak izi bölgesidir ve tek tek fonksiyonlu gruplardan çok molekülün tümünün titreşmesine (iskelet titreşmeleri) aittir. İki bileşiğin aynı olup olmadığını anlamak için incelenir.

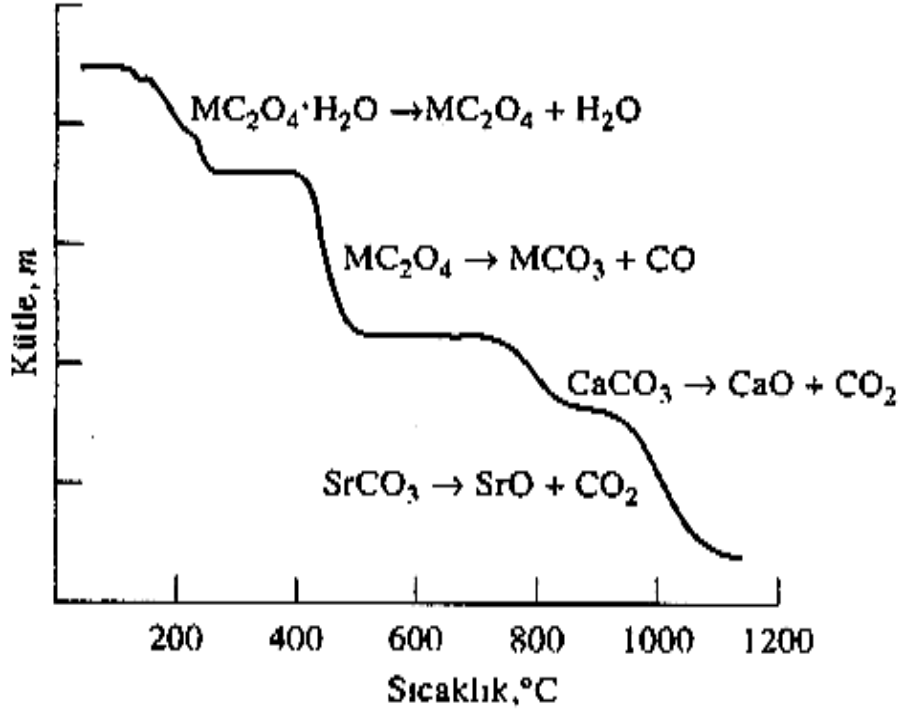
### 1.5 Termal Gravimetrik Yöntemler

Kontrollü sıcaklık programı altında, bir maddeden veya bu maddeden türeyen ürünlerin özelliklerinde meydana gelen değişiklikleri incelemeye kullanılan metotlar topluluğuna, termal analiz metotları (TA) denir.

Termal analiz metotları özellikle polimerlerin alaşımların, komplekslerin, tuzların, tuz karışımlarının, farmasotiklerin incelenmesinde ve ayrıca kalite kontrollerinde kullanılır. Termal gravimetrik analiz metotları

- 1) Termogravimetri
- 2) Diferansiyel Termal Analiz
- 3) Diferansiyel Tarama Kalorimetrisi

Termogravimetrik analiz metotlarında programlı olarak artırılan bazen de eksiltelen bir sıcaklık işlemiyle maddenin kütlelerinde meydana gelen değişikliği, sıcaklığın veya zamanın fonksiyonu olarak incelenir. Zamanın fonksiyonu olarak maddenin kütlelerinde meydana gelen azalmayı (bazen artmayı) gösteren grafiğe *termogram* veya *termal bozunma eğrisi* denir.



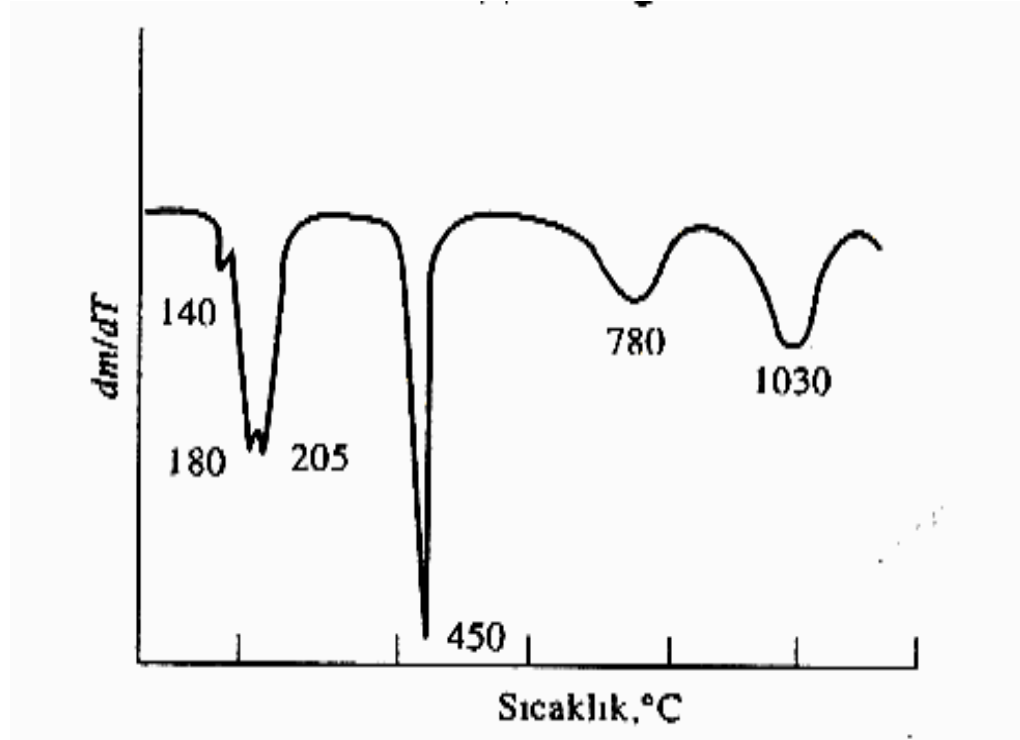
Şekil 1.5.1  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  bozunmasının termogramı

Termogravimetrik yöntemden elde edilen bilgiler, diğer iki termal analiz yöntemine göre daha sınırlıdır. Bunun nedeni sıcaklık değişiminin analitin kütlelerinde bir değişim oluşturması gerektiği içindir. Bu sebeple termogravimetrik yöntemler bozunma, yükseltgenme reaksiyonları ile buharlaşma, süblimleşme ve desorpsiyon gibi fiziksel işlemlerle sınırlıdır. Şekil 1.5.1  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'nun termogravimetrik analizi sonucu oluşan termogramıdır.

Bu tez çalışmasında yararlanılan termal analiz metodu, termogravimetrik analiz (TGA) ve diferansiyel termal analiz (DTA)dır.

Diferansiyel termal analiz (DTA) tekniği ise, numune ve referans madde arasındaki sıcaklık farkının, uygulanan sıcaklığın fonksiyonu olarak inceler. Sıcaklık programı uygulanırken, zamanla doğrusal olacak şekilde, numune ve referans madde

ısıtılır. Numune ( $T_s$ ) ve referans ( $T_r$ ) madde arasındaki fark ( $\Delta T = T_r - T_s$ ) izlenerek numune sıcaklığına karşı grafiğe geçirilir. Bu şekilde elde edilen termogram şekil 1.5.2 de görülmektedir.



Şekil 1.5.2  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  bozunmasının diferansiyel termogramı

Diferansiyel termal analiz, polimerler ve saf silikatlar, killer, ferritler, seramikler, katalizörler, camlar gibi inorganik bileşiklerin termal özellikleri ile ilgili ölçümlerde kullanılır. Bu yöntem organik bileşiklerin erime, kaynama ve bozunma noktalarının tayininde tercih edilir.

Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) yöntemi, numune ve referansa ısı akışı arasındaki farkı, kontrollü sıcaklık programı uygulayarak sıcaklığın fonksiyonu olarak inceler. Diferansiyel taramalı kalorimetri ile diferansiyel termal analiz arasındaki fark, birincisinin enerji farklarının ölçüldüğü kalorimetrik bir yöntem, diğerinin sıcaklık farkı ölçümüne dayanmasıdır. [23]

## 1.6 X-Işınları Kırınımı

X-ışınları yüksek enerjili elektronların yavaşlamasıyla veya atomun iç orbitallerindeki elektronların elektronik geçişleriyle oluşturulan kısa dalga boylu elektromagnetik ışınlardır.

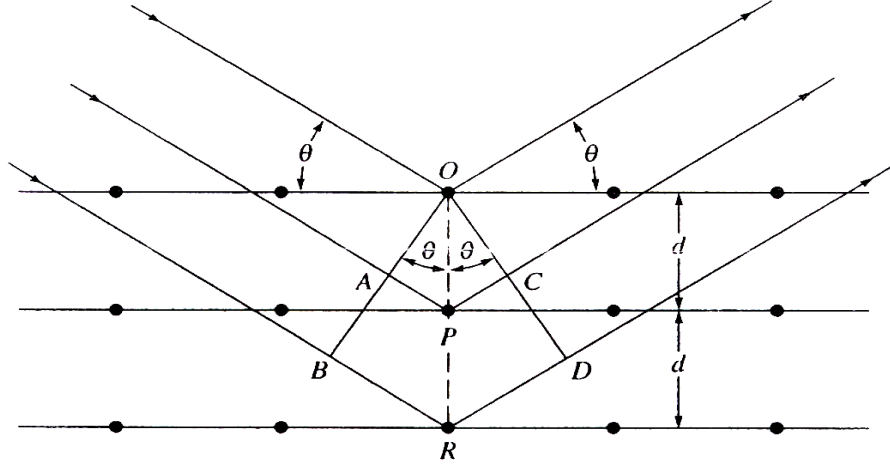
X-ışınları, 1895'te Alman fizikçi Röntgen tarafından keşfedilmiş, dalga boyu aralığı  $10^{-5}$  A°' dan 100 A°'a kadar olan, yüksek enerjili elektromagnetik ışınlardır. Klasik X-ışınları spektroskopide yaklaşık 0.1 A° -0.25 A° arasındaki bölge kullanılır.

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.

X-ışınının elektrik vektörü ışının içinden geçtiği madde elektronları ile etkileşmesiyle saçılma meydana gelir. Bir kristaldeki düzenli ortam tarafından saçılan X-ışınları, saçılmayı yapan merkezler arasındaki mesafe ışın dalga boyu ile (X-ışını dalga boyu) aynı mertebeden olduğu için saçılan ışınlar girişim yaparlar ve bu durumda kırınım meydana gelir.

X-ışınları kırınımı için : (1) Atom tabakaları arasındaki mesafe yaklaşık olarak ışın dalga boyu ile aynı olmalı (2) Saçılma yapan merkezler çok düzgün ve tekrarlanır bir düzende bulunmalıdır.

W.L. Bragg, 1912'de kristallerin X-ışınları kırınımını incelemiştir. İncelemeleri sonucunda oluşturduğu Bragg yasasına göre; bir X-ışını demeti bir kristal yüzeyine  $\theta$  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



Şekil 1.6.1 Bir kristal tarafından oluşturulan X-ışınları kırınımı

Şekilde ince bir ışın demeti kristal yüzeye  $\theta$  açısıyla çarpmaktadır. Işının O, P ve R deki atomlarla etkileşimi sonucu saçılma olmaktadır.

$$AP + PC = n\lambda \quad (1.6.1)$$

ise ( $n$  tam sayı), saçılan ışın OCD'de aynı fazdadır ve kristal ışını yansıtacaktır.

$$AP = PC = d \sin\theta \quad (1.6.2)$$

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

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (1.6.3)$$

$\lambda$  = gelen ışın dalga boyu

$\theta$  = gelen ve yansıyan demetin düzlemlerle yaptığı açı

$n$  = yansımanın mertebesi

$d$  = düzlemler arası uzaklık

Eşitlik 1.6.3'e **Bragg Eşitliği** denir ve önemli işleve sahiptir. X-ışınlarının kristalden yansıtılmış olarak gözlenebilmesi için geliş açısı şu şartı yerine getirmesi gerekir.

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

Diğer bütün açılarda olumsuz girişim meydana gelir.

## 2. MATERYAL VE YÖNTEMLER

### 2.1 Kullanılan cihazlar

Bu çalışmada hazırlanan komplekslerin tek kristal yapıları İngiltere' de Bruker SMART CCD alan-dedektör difraktometresi ile Mo K $\alpha$  ışını kullanılarak gerçekleştirilmiştir. İnfrared Spektrumları Perkin–Elmer 1600 Series FTIR spektrometresi kullanılarak KBr disk tekniği ile alınmıştır. Komplekslerin ultraviyole /görünür bölge spektrumları Cary 1E UV Spektrofotometre (Varian) cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Termal analiz ölçümleri Ankara Üniversitesi'nde Shimadzu DTA-60H cihazıyla yapılmıştır.

### 2.2 Kimyasal maddeler

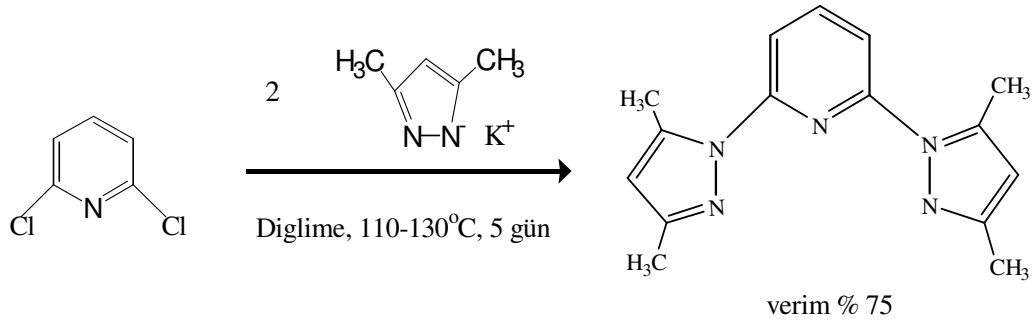
diglime	MERCK
2,6 dikloropiridin	MERCK
metanol	CARLO ERBA
metilen klorür	CARLO ERBA
hekzan	MERCK
asetonitril	CARLO ERBA
Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O	CARLO ERBA
KSeCN	CARLO ERBA
Hg(SCN) <sub>2</sub>	CARLO ERBA
potasyum metali	CARLO ERBA
saf su	

Kullanılan kimyasallar analitik saflıkta olup saflaştırma işlemi uygulanmamıştır.

### 3. ARAŞTIRMA BULGULARI

#### 3.1 2,6-Bis(3,5-dimetil-N- pirazoil)piridin (bdmpp) Ligandının Sentezi

200 mL susuz diglime içinde 14.9 g (0.162 mol) 3,5-dimetil pirazol ile 6.0 g (0.153 mol) potasyum metali, metal tamamen reaksiyona girinceye kadar ısıtılır. Bu çözeltiye 7.3 g (0.0496 mol) 2,6-dikloropiridin ilave edilir. 110°C de beş gün boyunca geri soğutucu altında kaynatılır. Çözücü uzaklaştırıldıktan sonra yağmırsı sıvıya su ilave edilmesi sonucu beyaz çökelek oluşur. Bu çökelek metanol/su ve sonra metilen klorür/hekzan karışımında yeniden kristallendirilerek beyaz kristaller elde edilir (E.n: 107 °C, verim: % 75).

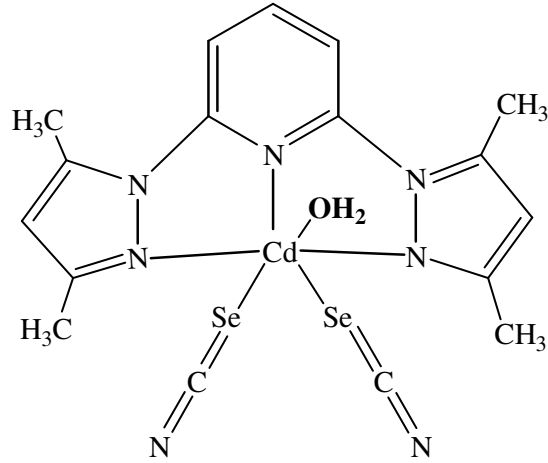


Şekil 3.1.1 2,6-bis(3,5-dimetil-N-pirazoil)piridin (bdmpp) ligandının oluşum reaksiyonu

#### 3.2 [Cd(bdmpp)(SeCN)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)] Kompleksinin Sentezi

50 mL sıcak asetonitrilde 0.266 g (1mmol) 2,6-bis(3,5 dimetil-N-pirazoil) piridin (bdmpp) ligandı çözülür. Bu çözeltiye sırasıyla 0.308 g (1mmol) Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O'nin 30 mL sıcak metanoldeki çözeltisi ve 0.288 g (2mmol) KSeCN' nin 5mL saf sudaki çözeltisi eklenir. Karışım kaynama sıcaklığına kadar ısıtılır ve çözelti beklemeye bırakılır. Üç dört gün sonra oluşan kristaller nuçe hunisinden süzülür (E.n: 220°C , verim: % 80).

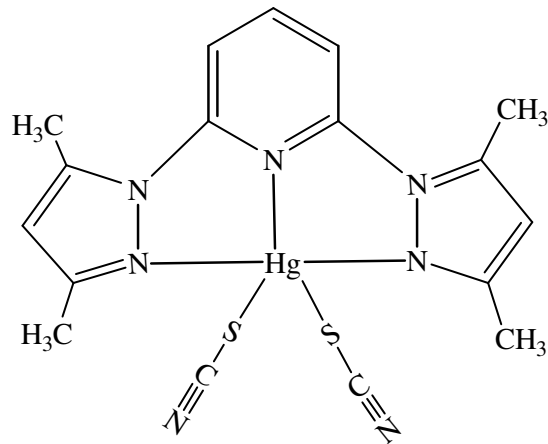




Şekil 3.2.1 [Cd(bdmp)(SeCN)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)] kompleksinin kimyasal yapısı

### 3.3 [Hg(bdmp)(SCN)<sub>2</sub>] Kompleksinin Sentezi

0.266 g (1mmol) bdmpp'nin 50 mL sıcak asetonitrildeki çözeltisine 0.316 g (1mmol) Hg(SCN)<sub>2</sub>'ın 5 mL sudaki çözeltisi eklenir. Karışım kaynama sıcaklığına kadar ısıtılır ve çözelti beklemeye bırakılır. Üç dört gün sonra oluşan kristaller nuçe hunisinden süzülür (E.n: 201°C, verim: % 80).



Şekil 3.3.1 [Hg(bdmp)(SCN)<sub>2</sub>] kompleksinin kimyasal yapısı

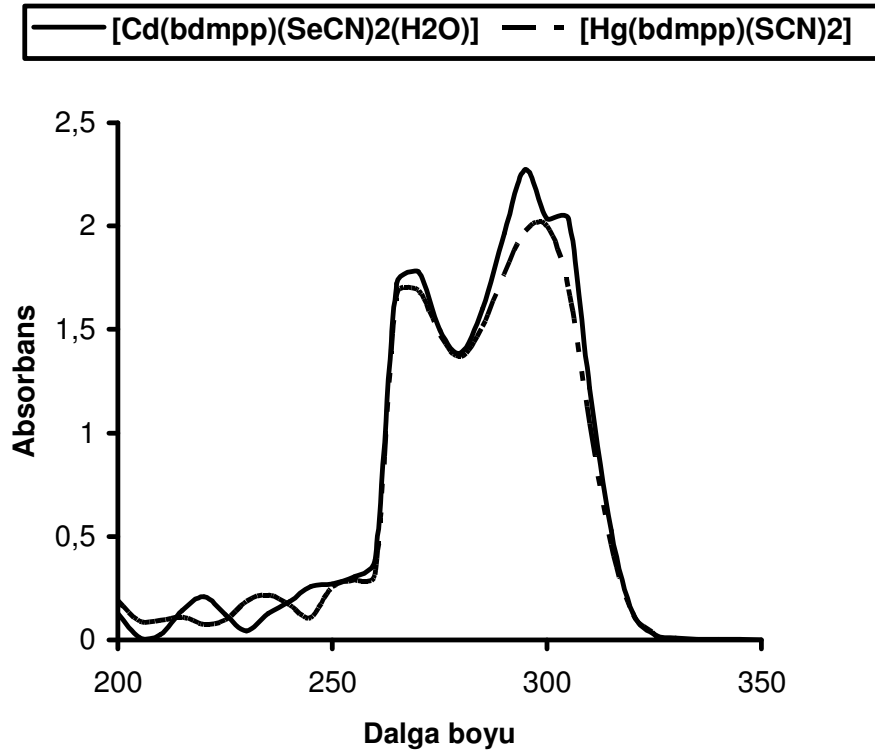
Çizelge 3.3.1 Hazırlanan komplekslerin ad ve kısaltmaları

Kompleksin adı	kısaltma
Akua bis (3,5 dimetil-N-pirazoil)piridin diselenosiyanoato kadmiyum(II)	[Cd(bdmpp)(SeCN) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)]
Ditiosiyanoato bis (3,5 dimetil-N-pirazoil)piridin civa (II)	[Hg(bdmpp)(SCN) <sub>2</sub> ]

## 4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

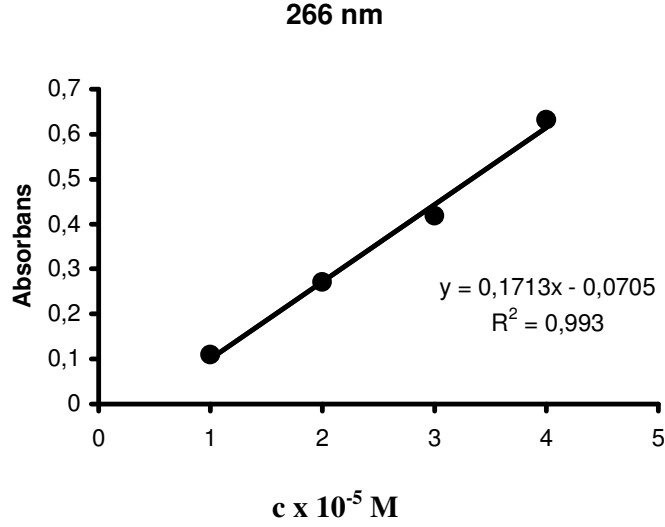
### 4.1 Ultraviyole/Görünür Bölge Moleküler Absorpsiyon Spektroskopisi sonuçları

Hazırlanan komplekslerin DMF içerisinde hazırlanan  $10^{-3}$  M 'lık çözeltilerinden ultraviyole/görünür bölge moleküler absorpsiyon spektrumları kaydedildi (Şekil 4.1.1).  $10^{-3}$  M 'lık çözeltilerden seyreltme işlemiyle  $1 \times 10^{-5}$ ,  $2 \times 10^{-5}$ ,  $3 \times 10^{-5}$ ,  $4 \times 10^{-5}$  M 'lık yeni numuneler hazırlandı. Bu numunelerle yapılan ölçümlerle komplekslerin molar ekstinksiyon katsayıları bulundu.

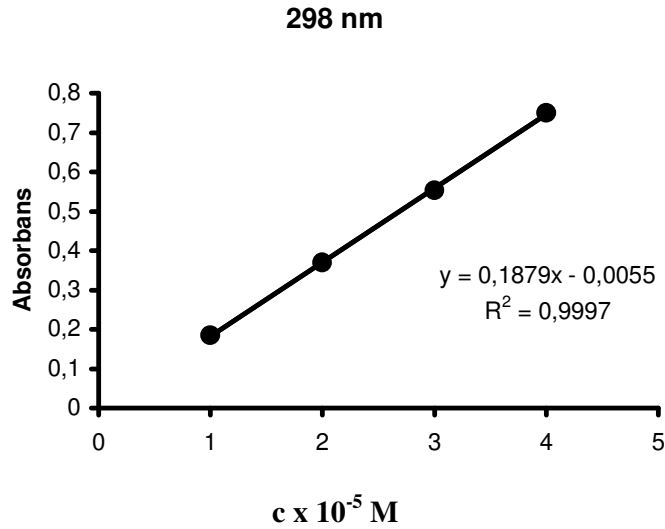


Şekil 4.1.1 Komplekslere ait ultraviyole/görünür bölge moleküler absorpsiyon spektrumu

[Cd(bdmpp)(SeCN)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)] kompleksi 266 nm ( $\lambda_{\max 1}$ ) ve 298 nm ( $\lambda_{\max 2}$ ) dalga boylarında maksimum absorbanans gösterir. Bu dalga boylarında yapılan ölçümler sonucu molar ekstinksiyon katsayısı 17130 M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup> ( $\epsilon_1$ , 266 nm) ve 18790 M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup> ( $\epsilon_2$ , 298 nm) olarak bulunmuştur. Buna ait grafikler sırasıyla şekil 4.1.1 ve şekil 4.1.2 dedir.

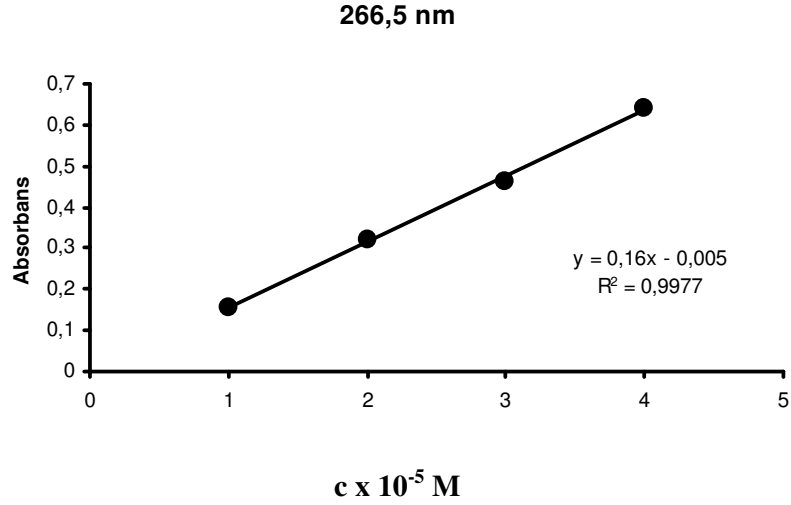


Şekil 4.1.2 [Cd(bdmpp)(SeCN)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)] kompleksinin DMF çözücüsünde 266 nm 'de absorbanans-derişim grafiği

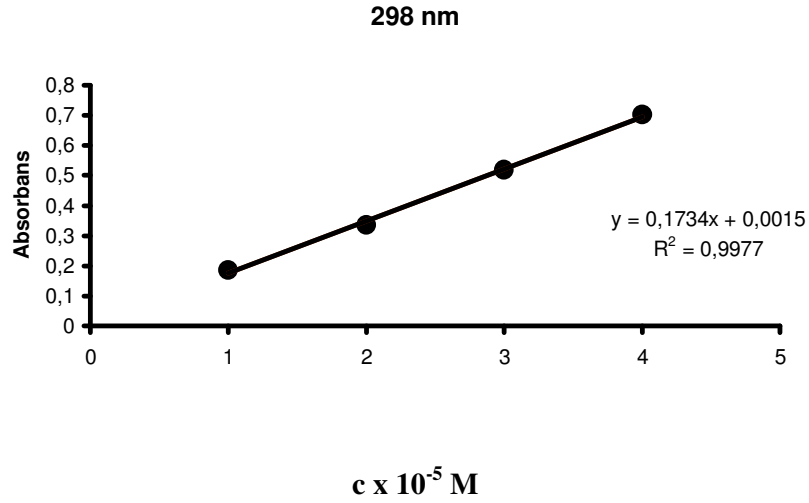


Şekil 4.1.3 [Cd(bdmpp)(SeCN)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)] kompleksinin DMF çözücüsünde 298 nm 'de absorbanans-derişim grafiği

[Hg(bdmpp)(SCN)<sub>2</sub>] kompleksinin maksimum absorpsiyon yaptığı dalga boylarının 266,5 nm ( $\lambda_{\max 1}$ ) ve 298 nm ( $\lambda_{\max 2}$ ) olduğu görülmüştür. Bu kompleks için molar ekstinksiyon katsayısı değerleri 16000 M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup> ( $\epsilon_1$ , 266.5 nm) ve 17340 M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup> ( $\epsilon_2$ , 298 nm) olarak bulunmuştur. Şekil 4.1.3 ve şekil 4.1.4 de komplekse ait absorpsiyon-derişim grafikleri görülmektedir.



Şekil 4.1.4 [Hg(bdmpp)(SCN)<sub>2</sub>] kompleksinin DMF çözücüsünde 266.5 nm'de absorpsiyon-derişim grafiği



Şekil 4.1.5 [Hg(bdmpp)(SCN)<sub>2</sub>] kompleksinin DMF çözücüsünde 298 nm'de absorpsiyon-derişim grafiği

**Çizelge 4.1.1 bpp ve bdmpp ligandları ve bdmpp ligandının bazı metal komplekslerinin Ultraviyole/görünür bölge absorpsiyon spektroskopisi sonuçları**

\* bu tezde hazırlanan kompleksler

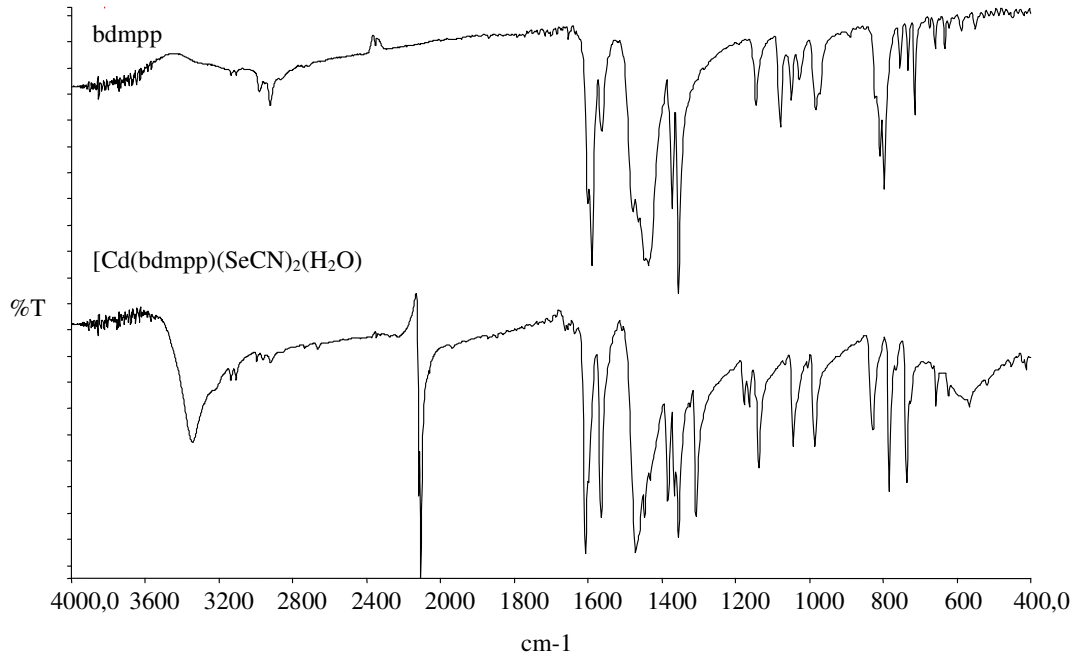
Ligand yada kompleksin formülü	çözücü	$\lambda_{\max}$ , nm	$\epsilon$ ( $M^{-1} \text{ cm}^{-1}$ )
bpp	metanol	239, 245, 264, 270, 301	27700, 34000, 12300, 11300, 18700
bdmpp	metanol	247, 265, 295	22700, 11000, 14400
[Pt(bdmpp)Cl]Cl	metanol	228, 270, 316, 330	17900, 28400, 9100, 12900
[Pt(bdmpp)Ph]PF <sub>6</sub>	metanol	224, 239, 268, 295, 318, 330	27900, 23500, 35100, 11400, 12500, 14800
[Hg(bdmpp)(SCN) <sub>2</sub> ]*	DMF	266,5, 298	16000,17340
[Cd(bdmpp)(SeCN) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)]*	DMF	266, 298	18790 ,17130

Çizelge 4.1.1'de bpp ve bdmpp ligandlarının ve bdmpp ligandı ile hazırlanan çeşitli metal komplekslerinin ultraviyole/görünür bölge moleküler absorpsiyon sonuçları yer almaktadır. bpp ve bdmpp ligandlarının metanol çözeltileri ile sırasıyla 239, 245, 264, 270, 301 nm ve 247, 265, 295 nm'lerde yapılan ölçümlerde molar ekstinksiyon katsayıları bulunmuştur. Bu ligandlarla hazırlanan platin komplekslerinde ultraviyole/görünür bölge moleküler absorpsiyon spektrometrisi çalışmalarında metanol çözeltileri kullanılmıştır [5].

## 4.2 İnfrared Spektrometrisi Sonuçları

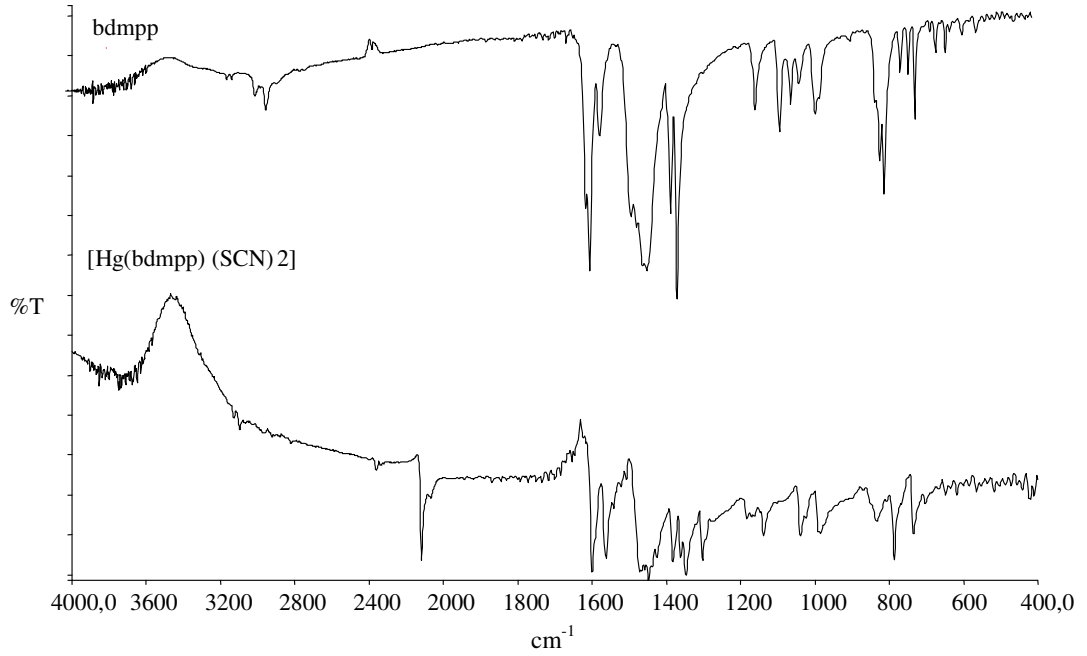
Katı numuneler için kullanılan KBr ile pelet haline getirme tekniği ile hazırlanan kompleksler ölçüme hazırlandı. Bu işlem için 1mg veya daha az çok ince öğütülmüş numune yaklaşık 100 mg kurutulmuş potasyum bromür ile karıştırıldı. Karışım bir havanda karıştırılarak öğütüldü ve bir basınçla sıkıştırılarak saydam bir disk haline getirildi. KBr disklerinin IR spektrumları kaydedildi.

[Cd(bdmpp)(SeCN)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)] kompleksinin IR spektrumunda 2105 ve 2115 cm<sup>-1</sup> bölgesinde metal atomuna terminal olarak bağlanan SeCN gruplarına ait bir band görülür. İki tane SeCN grubu bağlı olduğundan band yarılmıştır.



Şekil 4.2.1 [Cd(bdmpp)(SeCN)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)] kompleksine ait IR spektrumu (KBr)

[Hg(bdmpp)(SCN)<sub>2</sub>] kompleksine ait spektrumda SCN<sup>-</sup> gruplarına ait band 2340 ve 2360 cm<sup>-1</sup> de görülüyor. SCN<sup>-</sup> grubuna ait pik 2100 cm<sup>-1</sup>de görülmesi gerekiyorken bu bölgede görülmesinin sebebi , tiyosiyanatın farklı rezonans yapıda (-S-C≡N) olmasıdır. Rezonans yapıdaki C≡N üçlü bağı, titreşim frekansının artmasına neden olur.

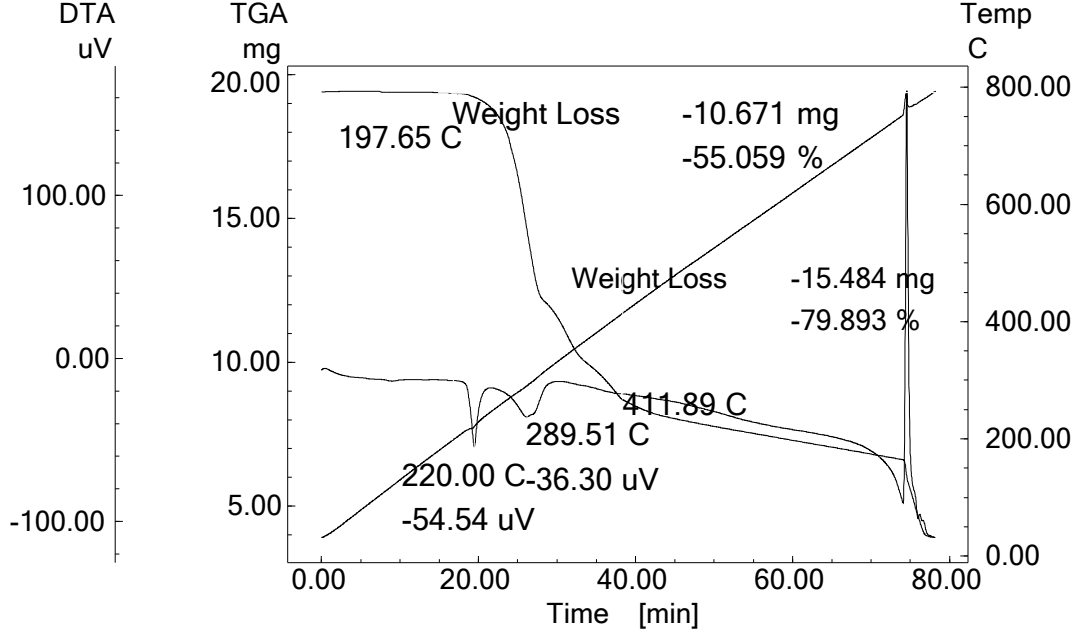


Şekil 4.2.2 [Hg(bdmpp)(SCN)<sub>2</sub>] kompleksine ait IR spektrumu (KBr)

Bdmpp ligandına ait spektrumda 2977, 2921 cm<sup>-1</sup> ve 3134, 3106 cm<sup>-1</sup>de sırasıyla CH<sub>3</sub> ve aromatik hidrojen bağlarına ait zayıf pikler gösterir. Kompleksin temel piki olan 2100 cm<sup>-1</sup> de ligandın spektrumunda band yoktur.

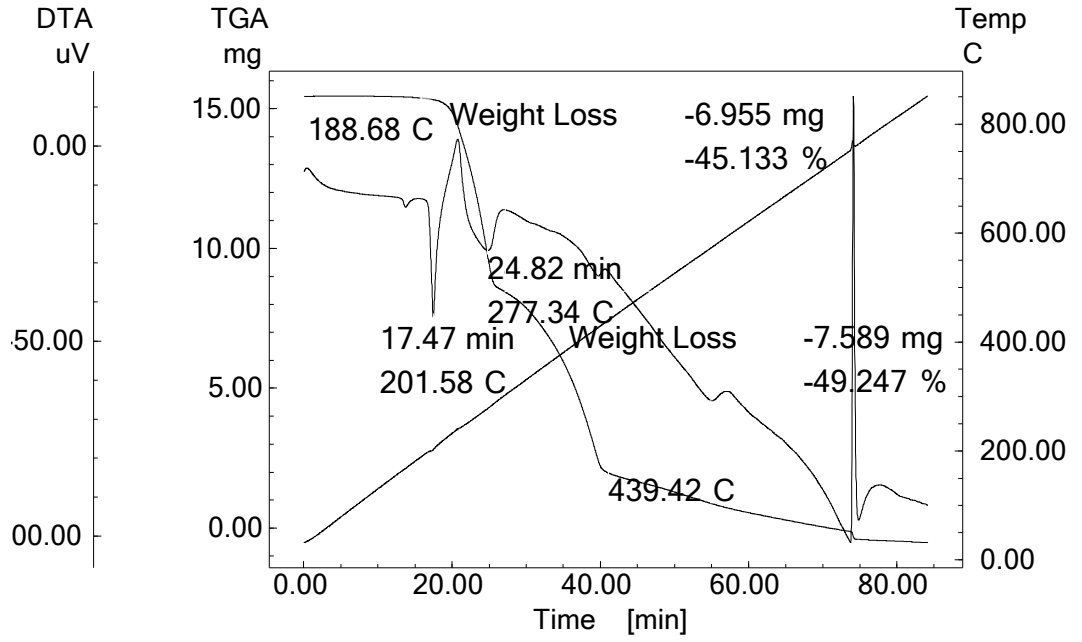


### 4.3 TGA-DTA Sonuçları



Şekil 4.3.1 [Cd(bdmpp)(SeCN)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)] kompleksinin TGA-DTA termogramı

[Cd(bdmpp)(SeCN)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)] kompleksinin TGA-DTA termogramından elde edilen sonuçlara göre 210 °C'a kadar değişiklik yok, 220 °C'ta DTA çizgisinde kompleks erimeye başlıyor. Erime sırasında kompleksin bozulmaya başladığı da gözleniyor. Tam bozunma olmadığından erime olayına ait DTA piki net görülüyor. 230-410 °C' lar arasında büyük bir termal parçalanma ile birlikte % 55' lik kütle kaybının bdmpp ligandına ait olduğu düşünülebilir. Çünkü bdmpp ligandının kompleksteki oranı % 53.93 tür. Ligandın yapıdan basamaklı bir şekilde ayrılması olasılığı fazladır. Parçalanmanın basamaklarını bu sıcaklık aralığında (230-410 °C) görmek mümkün fakat duruma ait 289 °C'ta tek bir DTA piki var. 410 °C'ın üzerinde kalan Cd(SeCN)<sub>2</sub> yavaş yavaş CdSe ve organik ligandın parçalanmasındaki karbonlaşmadan kalan az bir parça karbon veya piroliz ürünü bulunuyor. 800 °C'ta ortama O<sub>2</sub> verildiğinde bu karbon kalıntısı ve CdSe yanarak CdO 'e dönüşüyor ve bu sıcaklıkta ortamda kalan sadece CdO bileşiğidir.

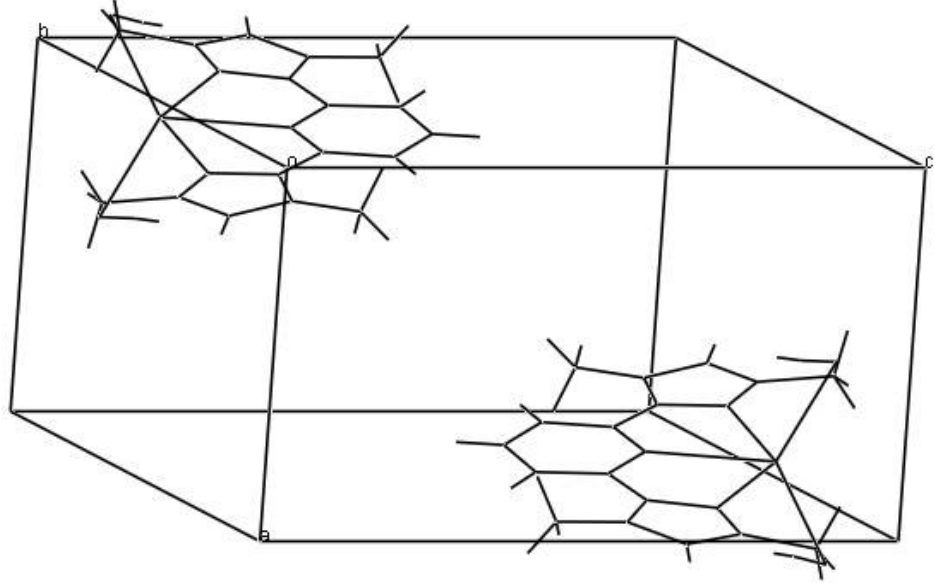


Şekil 4.3.2 [Hg(bdmpp)(SCN)<sub>2</sub>] kompleksinin TGA-DTA termogramı

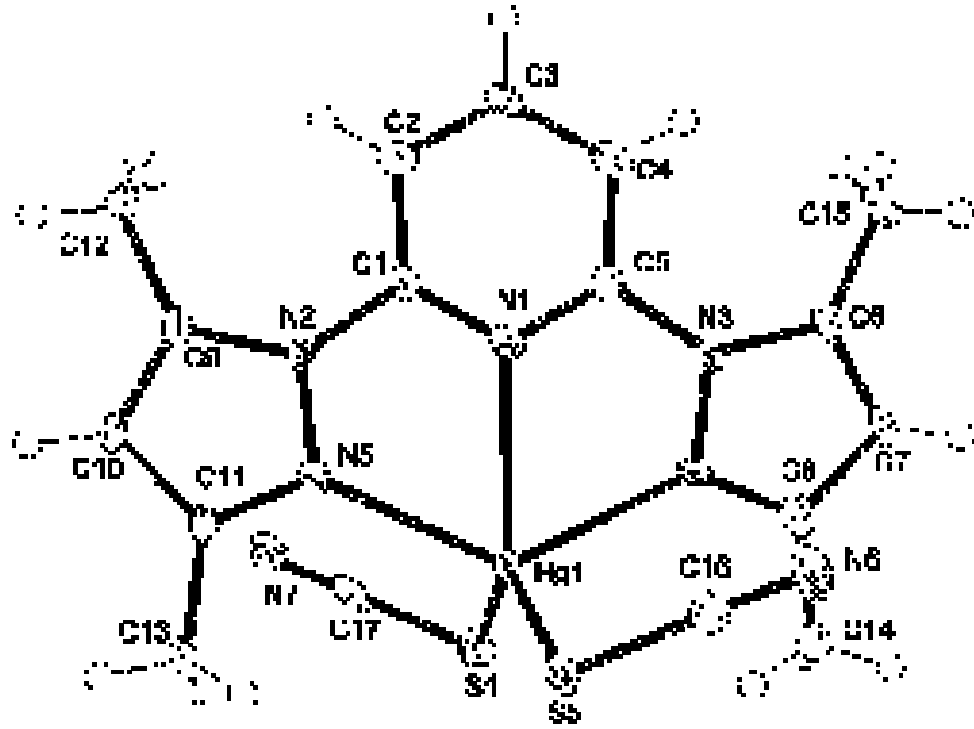
[Hg(bdmpp)(SCN)<sub>2</sub>] kompleksinde de durum [Cd(bdmpp)(SeCN)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)] kompleksine benzerdir. 188-227 °C arasında % 45' lik kütle kaybı kompleksin yapısındaki bdmpp ligandının kütlesiyle hemen hemen aynı ve yine bir önceki komplekste olduğu gibi 201 °C' ta erime piki rahatlıkla gözlenmektedir. 277-440 °C arasında ise yeni bir bozunma gözleniyor ve 700 °C civarında kütle tamamen sıfırlanmaktadır. Bu durum da ortamda kalan Hg(SCN)<sub>2</sub>'nin önce hızlı sonra daha yavaş bir şekilde parçalanarak gazlaşmasını gösterir.

#### 4.4 X-Işınları Kırınım Sonuçları

Monoklinik kristal sistemindeki  $[\text{Hg}(\text{bdmpp})(\text{SCN})_2]$  kompleksinde civa metaline bağlı olarak bdmpp ligandı ve iki tane tiyosiyanat ( $\text{NCS}^-$ ) iyonu bulunmaktadır. Bozulmuş üçgen bipiramit geometrisine sahip civa atomuna üç N, iki S atomu bağlanmaktadır. Buna ait bağ uzunlukları sırasıyla  $\text{Hg}(1)\text{-N}(4)$ ,  $\text{Hg}(1)\text{-S}(1)$ ,  $\text{Hg}(1)\text{-S}(5)$ ,  $\text{Hg}(1)\text{-N}(1)$  ve 2.412(6), 2.4604(19), 2.4760(16), 2.548(5) dir. Metale terminal olarak bağlanan tiyosiyanat iyonları S atomundan bağlanmıştır.



Şekil 4.4.1  $[\text{Hg}(\text{bdmpp})(\text{SCN})_2]$  kompleksinin packing diyagramı



Şekil 4.4.2 [Hg(bdmp)(SCN)<sub>2</sub>] kompleksinin ortep çizimi (% 50 olasılıkla)

Çizelge 4.4.1 C<sub>17</sub> H<sub>17</sub> Hg N<sub>7</sub> S<sub>2</sub> kristalinin verileri ve arıtım ayrıntıları

Molekülün kapalı formülü	C <sub>17</sub> H <sub>17</sub> Hg N <sub>7</sub> S <sub>2</sub>
Molekülün kütlesi (g.mol <sup>-1</sup> )	582.73
Ölçüm Sıcaklığı (°K)	373(2) K
X- ışını ve dalgaboyu (MoKα), (Å)	0.71073
Kristal sistemi	Monoklinik
Birim hücre parametreleri	a = 7.3116(15) Å    α = 114.25(3)° b = 11.804(2) Å    β = 94.14(3)° c = 12.407(3) Å    γ = 100.64(3)°
Birim hücre hacmi [Å <sup>3</sup> ]	946.3(3) Å <sup>3</sup>
Birim hücredeki molekül sayısı	1
Kristalin yoğunluğu (hes) (mg/m <sup>3</sup> )	2.050
Soğurma Katsayısı μ [mm <sup>-1</sup> ]	8.371
F <sub>(000)</sub>	560
Kristalin boyutları (mm)	0.3 x 0.1 x 0.05
θ <sub>min</sub> - θ <sub>mak</sub> (°)	2.87- 27.48
Index aralığı	-9<=h<=9, -15<=k<=15, -16<=l<=16
Ölçülen yansıma sayısı	5319
Gözlenen yansımalar [I > 2 σ(I)]	2584 [R <sub>int</sub> = 0.0428]
Soğurma düzeltmesi	Sadabs (teorik)
Arıtım metodu yöntemi	F <sup>2</sup> üzerinden en küçük kareler
Toplam veri/arıtılan parametre sayısı	2584 / 0 / 248
Goof	S = 1.025
R	0.0324
wR <sub>2</sub>	0.0749
En büyük difraksiyon piki ve çukuru	1.512 and -1.435 eÅ <sup>-3</sup>

Çizelge 4.4.2 C<sub>17</sub> H<sub>17</sub> Hg N<sub>7</sub> S<sub>2</sub> kristaline ait bağ uzunlukları [Å]

Hg(1)-N(4)	2.412(6)	N(5)-C(11)	1.319(9)
Hg(1)-S(1)	2.4604(19)	N(6)-C(16)	1.142(10)
Hg(1)-S(5)	2.4760(16)	N(7)-C(17)	1.164(12)
Hg(1)-N(1)	2.548(5)	C(1)-C(2)	1.405(8)
S(1)-C(17)	1.676(8)	C(2)-C(3)	1.390(10)
S(5)-C(16)	1.685(8)	C(3)-C(4)	1.390(9)
N(1)-C(5)	1.327(9)	C(4)-C(5)	1.405(9)
N(1)-C(1)	1.331(8)	C(6)-C(7)	1.376(9)
N(2)-C(9)	1.379(8)	C(6)-C(15)	1.487(9)
N(2)-N(5)	1.386(7)	C(7)-C(8)	1.415(9)
N(2)-C(1)	1.408(8)	C(8)-C(14)	1.499(9)
N(3)-N(4)	1.385(7)	C(9)-C(10)	1.385(10)
N(3)-C(6)	1.388(9)	C(9)-C(12)	1.504(8)
N(3)-C(5)	1.403(8)	C(10)-C(11)	1.415(8)
N(4)-C(8)	1.311(9)	C(11)-C(13)	1.501(9)

Çizelge 4.4.3 C<sub>17</sub> H<sub>17</sub> Hg N<sub>7</sub> S<sub>2</sub> kristaline ait bağ ve açılar [°]

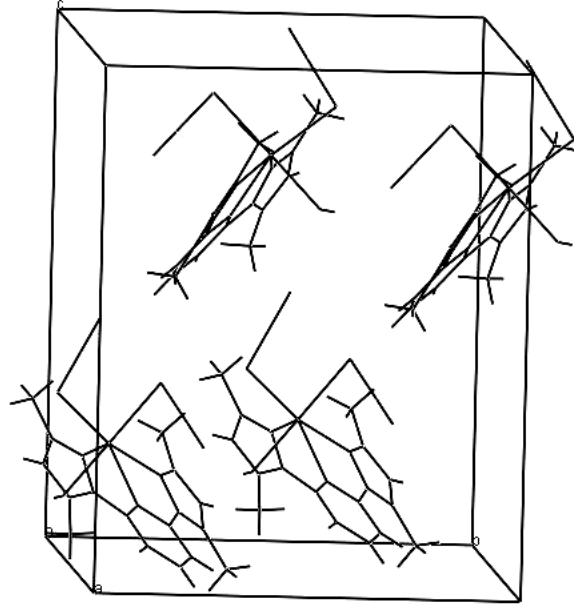
N(4)-Hg(1)-S(1)	97.87(14)	N(2)-C(1)-C(2)	121.9(6)
N(4)-Hg(1)-S(5)	100.08(13)	C(3)-C(2)-C(1)	116.2(6)
S(1)-Hg(1)-S(5)	128.24(6)	C(2)-C(3)-C(4)	121.6(6)
N(4)-Hg(1)-N(1)	63.75(18)	C(3)-C(4)-C(5)	116.8(6)
S(1)-Hg(1)-N(1)	115.20(12)	N(1)-C(5)-N(3)	115.0(5)
S(5)-Hg(1)-N(1)	116.33(13)	N(1)-C(5)-C(4)	122.7(6)
C(17)-S(1)-Hg(1)	99.3(3)	N(3)-C(5)-C(4)	122.3(6)
C(16)-S(5)-Hg(1)	100.0(2)	C(7)-C(6)-N(3)	106.1(5)
C(5)-N(1)-C(1)	119.4(5)	C(7)-C(6)-C(15)	126.5(6)
C(5)-N(1)-Hg(1)	120.7(4)	N(3)-C(6)-C(15)	127.4(6)
C(1)-N(1)-Hg(1)	119.9(4)	C(6)-C(7)-C(8)	106.7(6)
C(9)-N(2)-N(5)	109.6(5)	N(4)-C(8)-C(7)	110.3(6)
C(9)-N(2)-C(1)	131.5(5)	N(4)-C(8)-C(14)	120.8(6)
N(5)-N(2)-C(1)	119.0(5)	C(7)-C(8)-C(14)	128.9(6)
N(4)-N(3)-C(6)	109.8(5)	N(2)-C(9)-C(10)	106.9(5)
N(4)-N(3)-C(5)	118.3(6)	N(2)-C(9)-C(12)	127.6(6)
C(6)-N(3)-C(5)	131.9(5)	C(10)-C(9)-C(12)	125.5(6)
C(8)-N(4)-N(3)	107.1(6)	C(9)-C(10)-C(11)	106.0(6)
C(8)-N(4)-Hg(1)	130.7(4)	N(5)-C(11)-C(10)	110.4(6)
N(3)-N(4)-Hg(1)	121.5(4)	N(5)-C(11)-C(13)	121.7(6)
C(11)-N(5)-N(2)	107.1(5)	C(10)-C(11)-C(13)	127.9(7)
N(1)-C(1)-N(2)	114.8(5)	N(6)-C(16)-S(5)	177.1(6)
N(1)-C(1)-C(2)	123.3(6)	N(7)-C(17)-S(1)	177.6(8)

Çizelge 4.4.4 C<sub>17</sub> H<sub>17</sub> Hg N<sub>7</sub> S<sub>2</sub> kompleksi için atomik koordinatlar (x 10<sup>4</sup>) ve eşdeğer izotropik çıkarılmış parametreler (Å<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>) .

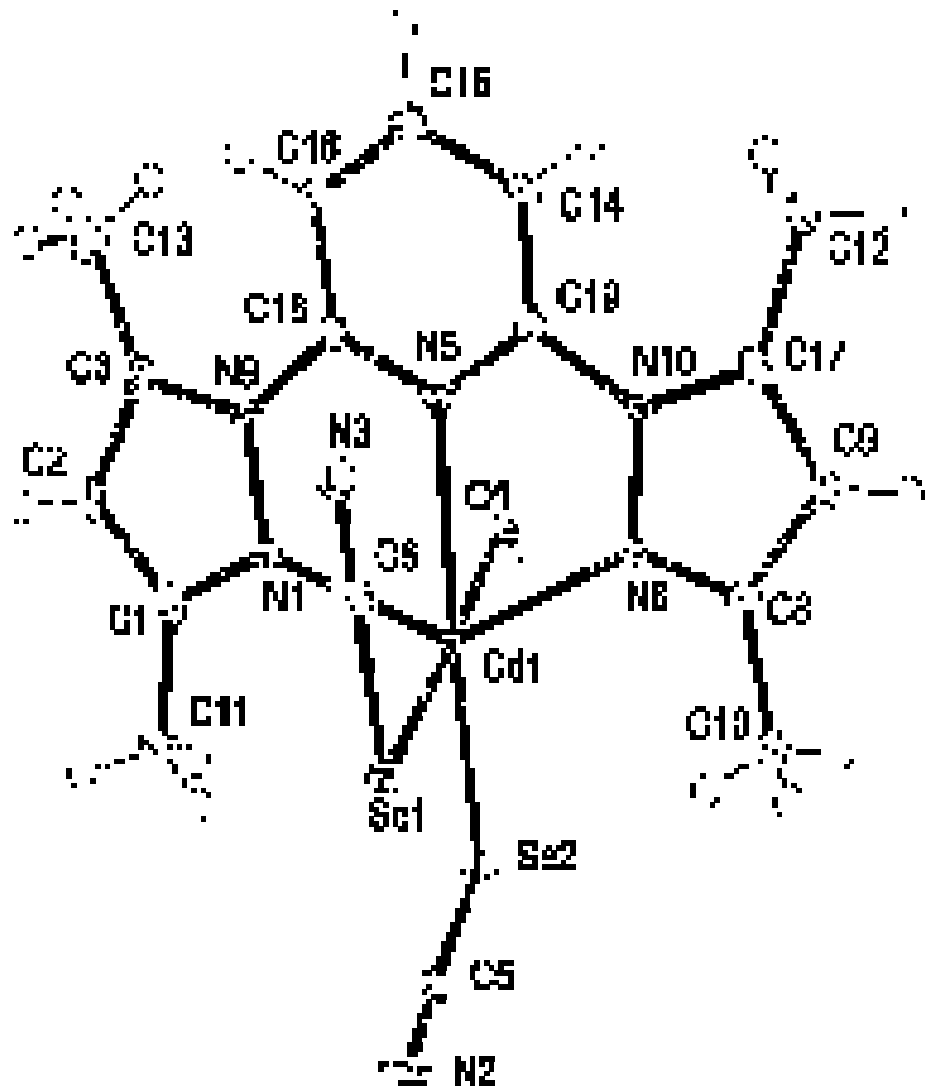
	x	y	z	U(eq)
Hg(1)	7900(1)	99(1)	8033(1)	14(1)
S(1)	5546(3)	999(2)	9233(2)	22(1)
S(5)	10306(2)	-919(2)	8521(2)	19(1)
N(1)	7613(8)	42(5)	5951(5)	13(1)
N(2)	9612(8)	2053(5)	6845(5)	12(1)
N(3)	5658(8)	-1966(5)	5271(5)	14(1)
N(4)	5764(8)	-1752(5)	6460(5)	13(1)
N(5)	9768(8)	1909(5)	7899(5)	15(1)
N(6)	9126(11)	-3432(7)	6670(6)	28(1)
N(7)	6285(11)	3476(7)	9299(7)	31(2)
C(1)	8546(9)	1028(6)	5793(5)	12(1)
C(2)	8512(10)	1050(6)	4669(6)	18(1)
C(3)	7413(10)	-26(6)	3700(6)	16(1)
C(4)	6439(10)	-1072(7)	3841(6)	18(1)
C(5)	6598(9)	-984(6)	5009(6)	13(1)
C(6)	4524(9)	-3170(6)	4542(6)	15(1)
C(7)	3943(9)	-3701(6)	5298(6)	16(1)
C(8)	4764(9)	-2786(6)	6477(6)	17(1)
C(9)	10615(9)	3255(6)	7054(6)	15(1)
C(10)	11421(10)	3865(6)	8255(6)	16(1)
C(11)	10845(10)	2985(6)	8737(6)	17(1)
C(12)	10805(10)	3826(7)	6173(7)	22(1)
C(13)	11303(12)	3173(8)	10007(6)	26(2)
C(14)	4582(10)	-2870(7)	7639(6)	20(1)
C(15)	4031(10)	-3776(7)	3212(6)	20(1)
C(16)	9568(10)	-2407(7)	7405(6)	19(1)
C(17)	6016(11)	2457(7)	9262(6)	21(1)



[Cd(bmpp)(SeCN)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)] kompleksinde bdmpp ligandı, iki SeCN<sup>-</sup> iyonu ve bir su molekülü metal atomuna bağlı halde bulunur. SeCN<sup>-</sup> iyonları Se atomundan kadmiyum metaline terminal olarak bağlanırken, su molekülü de oksijen atomundan bağlanır. Koordinasyona ait uzunluk ve açıları sırasıyla Cd(1)-N(1), Cd(1)-N(8), Cd(1)-O(1), Cd(1)-N(5), Cd(1)-Se(2), Cd(1)-Se(1) ve 2.336(3), 2.354(3), 2.352(3), 2.421(3), 2.6949(6), 2.7527(6) dır. Kompleks bozulmuş oktahedral geometriye sahiptir.



Şekil 4.4.3 [Cd(bmpp)(SeCN)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)] kompleksinin packing diyagramı



Şekil 4.4.4 [Cd(bdmpp)(SeCN)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)] kompleksinin ortep çizimi (% 50 olasılıkla)

Çizelge 4.4.5 C<sub>17</sub> H<sub>17</sub> Cd N<sub>7</sub> O Se<sub>2</sub> kristalinin verileri ve arıtım ayrıntıları

Molekülün kapalı formülü	C <sub>17</sub> H <sub>17</sub> Cd N <sub>7</sub> O Se <sub>2</sub>
Molekülün kütlesi (g.mol <sup>-1</sup> )	606.35
Ölçüm Sıcaklığı (°K)	273(2) K
X- ışını ve dalgaboyu (MoKα), (Å)	0.71073
Kristal sistemi	monoklinik
Birim hücre parametreleri	a = 9.0311(18) Å    α = 90° b = 13.884(3) Å    β = 100.74(3)° c = 16.910(3) Å    γ = 90°
Birim hücre hacmi [Å <sup>3</sup> ]	2083.1(7)
Birim hücredeki molekül sayısı	2
Kristalin yoğunluğu (hes) (mg/m <sup>3</sup> )	1.931
Soğurma Katsayısı μ [mm <sup>-1</sup> ]	4.565
F <sub>(000)</sub>	1168
Kristalin boyutları (mm)	0.3 x 0.25 x 0.15
θ <sub>min</sub> - θ <sub>mak</sub> (°)	2.45 - 27.48
Index aralığı	-11 ≤ h ≤ 10, -17 ≤ k ≤ 18, -16 ≤ l ≤ 21
Ölçülen yansıma sayısı	7253
Gözlenen yansımalar [I > 2 σ (I)]	3426 [R <sub>int</sub> = 0.0263]
Soğurma düzeltmesi	Sadabs (teorik)
Arıtım metodu yöntemi	F <sup>2</sup> üzerinden en küçük kareler
Toplam veri/arıtılan parametre sayısı	3426 / 260
Goof	S = 0.948
R	0.0214
wR <sub>2</sub>	0.0434
En büyük difraksiyon piki ve çukuru	0.900 ve -0.866 eÅ <sup>-1</sup>

Çizelge 4.4.6 C<sub>17</sub> H<sub>17</sub> Cd N<sub>7</sub> O Se<sub>2</sub> kristaline ait bağ uzunlukları [Å]

Cd(1)-N(1)	2.336(3)	N(5)-C(18)	1.323(5)
Cd(1)-N(8)	2.354(3)	N(5)-C(19)	1.341(5)
Cd(1)-O(1)	2.352(3)	N(2)-C(5)	1.148(5)
Cd(1)-N(5)	2.421(3)	N(10)-N(8)	1.380(4)
Cd(1)-Se(2)	2.6949(6)	N(10)-C(17)	1.385(5)
Cd(1)-Se(1)	2.7527(6)	N(10)-C(19)	1.405(5)
C(1)-N(1)	1.325(5)	C(18)-C(16)	1.380(5)
C(1)-C(2)	1.407(5)	C(8)-N(8)	1.317(5)
C(1)-C(11)	1.487(5)	C(8)-C(9)	1.408(5)
N(1)-N(9)	1.381(4)	C(8)-C(10)	1.496(5)
C(2)-C(3)	1.374(5)	N(3)-C(6)	1.144(4)
N(9)-C(3)	1.370(5)	C(9)-C(17)	1.361(5)
N(9)-C(18)	1.418(5)	C(19)-C(14)	1.390(5)
C(3)-C(13)	1.486(5)	C(14)-C(15)	1.368(6)
Se(1)-C(6)	1.830(4)	C(12)-C(17)	1.498(5)
Se(2)-C(5)	1.824(4)	C(16)-C(15)	1.392(5)

Çizelge 4.4.7 C<sub>17</sub> H<sub>17</sub> Cd N<sub>7</sub> O Se<sub>2</sub> kristaline ait bağ ve açılar [°]

N(1)-Cd(1)-N(8)	134.29(10)	C(5)-Se(2)-Cd(1)	93.20(11)
N(1)-Cd(1)-O(1)	87.48(11)	C(18)-N(5)-C(19)	119.4(3)
N(8)-Cd(1)-O(1)	86.72(11)	C(18)-N(5)-Cd(1)	120.1(2)
N(1)-Cd(1)-N(5)	67.15(10)	C(19)-N(5)-Cd(1)	119.7(2)
N(8)-Cd(1)-N(5)	67.29(10)	N(8)-N(10)-C(17)	109.8(3)
O(1)-Cd(1)-N(5)	78.00(9)	N(8)-N(10)-C(19)	119.1(3)
N(1)-Cd(1)-Se(2)	110.47(8)	C(17)-N(10)-C(19)	131.0(3)
N(8)-Cd(1)-Se(2)	113.81(7)	N(5)-C(18)-C(16)	123.1(3)
O(1)-Cd(1)-Se(2)	83.45(6)	N(5)-C(18)-N(9)	114.4(3)
N(5)-Cd(1)-Se(2)	161.36(7)	C(16)-C(18)-N(9)	122.5(3)
N(1)-Cd(1)-Se(1)	89.92(8)	N(8)-C(8)-C(9)	110.6(3)
N(8)-Cd(1)-Se(1)	95.06(7)	N(8)-C(8)-C(10)	121.8(3)
O(1)-Cd(1)-Se(1)	177.41(7)	C(9)-C(8)-C(10)	127.6(3)
N(5)-Cd(1)-Se(1)	100.93(7)	C(8)-N(8)-N(10)	106.3(3)
Se(2)-Cd(1)-Se(1)	97.518(19)	C(8)-N(8)-Cd(1)	134.7(2)
N(1)-C(1)-C(2)	110.6(3)	N(10)-N(8)-Cd(1)	118.3(2)
N(1)-C(1)-C(11)	121.1(3)	N(3)-C(6)-Se(1)	179.4(4)
C(2)-C(1)-C(11)	128.3(3)	C(17)-C(9)-C(8)	106.7(3)
C(1)-N(1)-N(9)	105.8(3)	N(5)-C(19)-C(14)	121.9(3)
C(1)-N(1)-Cd(1)	134.4(2)	N(5)-C(19)-N(10)	114.6(3)
N(9)-N(1)-Cd(1)	118.8(2)	C(14)-C(19)-N(10)	123.5(3)
C(3)-C(2)-C(1)	106.5(3)	N(2)-C(5)-Se(2)	177.8(4)
C(3)-N(9)-N(1)	110.8(3)	C(15)-C(14)-C(19)	117.6(4)
C(3)-N(9)-C(18)	131.2(3)	C(18)-C(16)-C(15)	116.8(3)
N(1)-N(9)-C(18)	117.9(3)	C(9)-C(17)-N(10)	106.5(3)
N(9)-C(3)-C(2)	106.3(3)	C(9)-C(17)-C(12)	127.1(4)
N(9)-C(3)-C(13)	126.6(4)	N(10)-C(17)-C(12)	126.3(3)
C(2)-C(3)-C(13)	127.0(4)	C(14)-C(15)-C(16)	121.2(3)
C(6)-Se(1)-Cd(1)	88.95(11)		

Çizelge 4.4.8 C<sub>17</sub> H<sub>17</sub> Cd N<sub>7</sub> O Se<sub>2</sub> kompleksi için atomik koordinatlar (x10<sup>4</sup>) ve eşdeğer izotropik çıkarılmış parametreler (Å<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>) .

	x	y	z	U(eq)
Cd(1)	4017(1)	5383(1)	2735(1)	9(1)
C(1)	465(4)	4471(3)	2432(2)	14(1)
N(1)	1476(4)	5067(2)	2228(2)	13(1)
C(2)	-817(4)	4420(3)	1816(2)	15(1)
N(9)	843(3)	5419(2)	1477(2)	10(1)
C(3)	-552(4)	5025(3)	1215(2)	15(1)
Se(1)	3198(1)	6668(1)	3817(1)	13(1)
Se(2)	5188(1)	4018(1)	3803(1)	14(1)
N(5)	3094(3)	6202(2)	1476(2)	9(1)
N(2)	4461(4)	5091(3)	5202(2)	23(1)
N(10)	5463(4)	6884(2)	1619(2)	11(1)
C(18)	1661(4)	6123(3)	1127(2)	11(1)
C(8)	7286(4)	6546(2)	2599(2)	12(1)
N(8)	5836(3)	6399(2)	2341(2)	11(1)
N(3)	1737(4)	7878(2)	2440(2)	18(1)
C(6)	2305(4)	7416(3)	2971(2)	13(1)
C(9)	7891(4)	7115(3)	2047(2)	16(1)
C(19)	3967(4)	6854(2)	1199(2)	11(1)
C(11)	758(5)	3952(3)	3215(2)	21(1)
C(5)	4712(4)	4676(3)	4655(2)	15(1)
C(10)	8090(4)	6158(3)	3388(2)	19(1)
C(14)	3409(5)	7454(3)	553(2)	16(1)
C(12)	6809(5)	7890(3)	688(2)	19(1)
C(16)	998(5)	6694(3)	491(2)	18(1)
C(17)	6732(4)	7323(3)	1432(2)	13(1)
C(13)	-1544(5)	5185(3)	421(2)	23(1)
C(15)	1920(4)	7365(3)	209(2)	20(1)
O(1)	4600(3)	4274(2)	1788(2)	16(1)

## KAYNAKÇA

- [1] Constable, E.C., Constable, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 30 (1986) 69.
- [2] Kurtaran,R., "Azit Anyonu Yardımı İle Çok Çekirdekli Koordinasyon Bileşiklerinin Hazırlanması Ve Analitik Amaçla Kullanılabilirliklerinin Araştırılması", Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi, 2002.
- [3] M.A. Halcrow, *Coordination Chemistry Reviews* 249.(2005) 2880-2908.
- [4] Duati,M., Tasca,S., Lynch,F.C., Bohlen,H., Vos,J.G.,*Inorg. Chem.*, 2003, 42,8377-8384.
- [5] Willison, S.A., Jude,H., Antonelli,R.M., Rennekamp, J.M., Eckert, N.A., Bauer, A.K.B., Connick,W.B., *Inorg. Chem.* 43, (2004), 2548-2555.
- [6] Diaz,C.,Joan,R., Sanz,N., Solans,X., Font-Bardia,M.,*Inorganic Chimica Acta*, 286(1999) 169-174.
- [7] Reger,D., Wright,T.D., Smith, M.D., Rheingold, A.L., Kassel,S., Concolni,T.,Rhagitan,B., *Polyhedron*, 21(2002)1795-1807.
- [8] Diaz,C.,Joan,R., Sanz,N., Solans,X., Font-Bardia, M.,*Inorganic Chimica Acta*, 286(1999) 169-174.
- [9] Maclean,E.J., Mcgrath,C.M., O'connor,C.J., Sangregorio, C., Seddon,J.M.W., Sinn, E., Sowrey,F.E., Teat,S.J., Terry,A.E., Vaughan,G.B.M., Young, N.A., *Chem, Eur. J.*, 921, 2003, 5314-5322.
- [10] Calderazzo,F., Englert, U., Hu, C., Marchetti, F., Pampolini, G., Passarelli,V., Romano, A., Santi, R., *Inorg. Chim. Acta* 344 (2003).
- [11] Arıcı,C., Ülkü, D., Kurtaran,R., Emregül,K.C., Atakol,O., *Z. Kristallogr.*, 218 (2003) 497.
- [12] Kurtaran, R., Arıcı,C., Emregül, K. C., Ülkü, D., Atakol,O., Taştekin, M., *Z.Kristallogr.*, 629 (2003) 1617.
- [13]. Kurtaran,R., Arıcı,C., Durmu, S., Ülkü, D., Atakol, O., *Anal. Sci.* 19 (2003) 335.
- [14] Bessel, C.A., See, R.F., Jameson, D.L., Churchill, M.R., Takeuchi, K.J., *J.Chem. Soc.*, Dalton Trans. (1993)1563.
- [15] Ercan, F., Arıcı,C., Ülkü,D., Kurtaran,R., Aksu,M., Atakol,O., *Z. Kristallogr.*, 219 (2004) 295-299.
- [16] Jameson, D.L., Blaho, J.K., Kruger, K.T., Goldsbay, K.A., *Inorg. Chem.*, 28 (1989) 4312.
- [17] Beach, N.J. , Spivak, G.J., *Inorg. Chim. Acta.* 343 (2003) 244
- [18] Catalano, V.J., Kurtaran, R., Heck, R.A , Öhman, A., Hill, M.G. *Inorg. Chim. Acta* 286 (1999) 181.
- [19] Chryssou, K., Catalano, V.J., Kurtaran, R., Falaras, P., *Inorg. Chim. Acta* 328 (2002) 204.
- [20] Chryssou,K., Stergiopoulos,T., Falaris,P., *Polyhedron*,21 (2002) 2773.
- [21] Gündüz,T. "İnstrümental Analiz", G.Baskı, Gazi Kitabevi, Ankara, 2002.
- [22] Skoog,D.A., Holle,F.J., Nieman,T.A., "Enstrümental Analiz İlkeleri", Kılıç,E., Köseoğlu,F., Yılmaz,H., Bilim Yayıncılık, Birinci Baskı.

