

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



**SCHIFF BAZI VE DİSİYANAMİD İÇEREN METAL
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

İSMAİL ÇOKAY

BALIKESİR, NİSAN - 2016

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



**SCHIFF BAZI VE DİSİYANAMİD İÇEREN METAL
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

İSMAİL ÇOKAY

Jüri Üyeleri : Yrd. Doç. Dr. Çiğdem HOPA (Tez Danışmanı)

Prof. Dr. Raif KURTARAN

Prof. Dr. Mahir ALKAN

BALIKESİR, NİSAN - 2016

KABUL VE ONAY SAYFASI

İsmail ÇOKAY tarafından hazırlanan “SCHIFF BAZI VE DİSİYANAMİD İÇEREN METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU” adlı tez çalışmasının savunma sınavı 14.04.2016 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
Yrd. Doç. Dr. Çiğdem HOPA



Üye
Prof. Dr. Mahir ALKAN



Üye
Prof. Dr. Raif KURTARAN



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

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Doç. Dr. Necati ÖZDEMİR

.....

“Bu tez çalışması Balıkesir Üniversitesi Rektörlüğü Araştırma Projeleri Birimi tarafından 2012/56 nolu proje ile desteklenmiştir. Teşekkür ederiz.”

ÖZET

**“SCHIFF BAZI VE DİSİYANAMİD İÇEREN METAL
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU”
YÜKSEK LİSANS TEZİ
İSMAİL ÇOKAY
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

(TEZ DANIŞMANI: YRD. DOÇ. DR. ÇİĞDEM HOPA)

BALIKESİR, NİSAN - 2016

3d geçiş metallerinin polimerik ya da çok çekirdekli koordinasyon bileşiklerinin dizaynı çeşitli sentetik, yapısal ve magnetik özelliklerinden dolayı oldukça ilgi çekmektedir. N,N'-bis(salisiliden)-1,3-diaminopropan (H₂L) ve türevleri bu tarz çok çekirdekli bileşiklerin sentezinde çok yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu ligandların tercih edilmeleri kolay hazırlanabilmeleri ve çeşitli kimyasal özelliklerinden kaynaklanmaktadır. Çok çekirdekli metal komplekslerin sentezinde çeşitli prosedürler kullanılmaktadır. Bunlardan bir tanesi metal(II)'nin ONNO tipi Schiff bazı ligandı ile oluşturduğu monomerik nötral ligand kompleksini kullanmaktır. Koordinasyona giren Schiff bazı ligandının oksijen atomları diğer metal iyonu ile köprü yaparak çok çekirdekli kompleksleri oluşturabilir. Ayrıca N₃⁻, NCS⁻, NCO⁻ and N(CN)₂⁻ gibi köprü yapıcı yalancı halojenür iyonlarının kullanılması da çok çekirdekli komplekslerin eldesinde kilit rol oynar. Daha büyük bir yalancı halojenür ligandı olan disiyanamid (N(CN)₂) ligandı metalle çok çeşitli koordinasyon modları gösterebilmesi nedeniyle aktif bir ilgiye sahiptir.

Bu yüksek lisans tezinde, bazı salisilaldimin tipi Schiff bazı ligandları ve bunların geçiş metal kompleksleri hazırlanarak, çeşitli fizikokimyasal yöntemlerle karakterize edilmiştir. [Cu₂(L-DM)(dca)₂]_n ve [Ni(CuL)₂(dca)₂(DMSO)₂] kompleksleri tek Kristal olarak elde edilmiş ve yapıları tek Kristal X-ışını difraksiyonu kullanılarak aydınlatılmıştır.

ANAHTAR KELİMELELER: Schiff bazı, metal kompleksi, yalancı halojenür, tek kristal, termal analiz

ABSTRACT

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF SCHIFF BASE-METAL COMPLEXES WITH DCYANAMIDE

MSC THESIS

İSMAİL ÇOKAY

BALIKESİR UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE
CHEMISTRY

(SUPERVISOR: ASST. PROF. ÇİĞDEM HOPA)

BALIKESİR, APRIL 2016

Design and synthesis of polymeric or polynuclear coordination compounds of 3d transition metals have witnessed a great interest due to their varied synthetic, structural and magnetic properties. The complexes derived from N,N'-bis(salicylidene)-1,3-diaminopropane (H_2L) and its derivatives have been widely used in constructing polynuclear complexes, because of their facile preparations and varied chemical properties. There are various synthesis procedures to obtain polynuclear metal complexes; one of them is to use ligand complex which is a neutral complex of a metal(II) with ONNO type Schiff base ligands. The oxygen atoms of the coordinated Schiff base ligand are capable of bridging another metal ion to form polynuclear complexes. Salen type Schiff base ligands derived from N,N'-bis(salicylidene)-1,3-diaminopropan (H_2L) ligand is widely used to form multinuclear complexes. Bridging pseudohalide ligands such as N_3^- , NCS^- , NCO^- and $N(CN)_2^-$ can also play the key role in the preparation of polynuclear coordination compounds. A larger dicyanamide ($N(CN)_2^-$) ligand is now under active consideration because of its versatile coordination modes.

In this M.Sc. thesis, various salicyaldimine type Schiff base ligands and their metal complexes with dca have been prepared and characterized by physicochemical methods. $[Cu_2(L-DM)(dca)_2]_n$ and $[Ni(CuL)_2(dca)_2(DMSO)_2]$ complexes were able to be obtained as single crystals and their structures were determined by the single crystal X-ray diffraction method.

KEYWORDS: Schiff Base, metal complex, pseudohalogen, single crystal thermal analysis

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER	iii
ŞEKİL LİSTESİ	v
TABLO LİSTESİ	vi
SEMBOL LİSTESİ	vii
ÖNSÖZ	viii
1. GİRİŞ	1
1.1 Schiff Bazları	2
1.1.1 Schiff Bazlarının Sentezlenmesi	3
1.1.2 Schiff Bazlarının Sınıflandırılması ve Adlandırılması	4
1.1.3 Schiff Bazlarının Yapı Tayinlerinde Kullanılan Başlıca Yöntemler	6
1.1.3.1 Schiff Bazlarının IR Spektrumları	6
1.1.3.4 UV-Vis Spektrumları	7
1.2 Yalancı Halojenürler	8
1.2.1 Disiyanamid İyonu $[N(CN)_2^-]$	9
1.3 Schiff Bazı-Metal Kompleksleri	11
1.4 Koordinasyon Polimerleri	12
2. MATERYAL VE YÖNTEM	15
2.1 Kullanılan Cihazlar	15
2.2 Kullanılan Kimyasallar	16
2.3 Kullanılan Schiff Bazlarının Hazırlanması	16
2.3.1 N,N'-bis(2-hidroksi-salisiliden)-1,3-diaminopropan (H_2L) Ligandının Sentezi	16
2.3.2 N,N'-bis(2-hidroksi-salisiliden)-2,2-dimetil-1,3-diaminopropan (H_2L-DM) Ligandının Sentezi	17
2.4 Komplekslerin Sentezi	18
2.4.1 CuL Kompleksinin Hazırlanması	18
2.4.2 $[Ni(CuL)_2(dca)_2(DMSO)_2]$ (1) kompleksinin hazırlanması	18
2.4.3 Polimerik $[Cu_2(L-DM)(dca)_2]_n$ (2) kompleksinin hazırlanması	19
3. BULGULAR	21
3.1 İnfrared (IR) Spektrumları	21
3.2 UV-Vis Spektrumları	24
3.3 Termal Analiz Eğrileri	25
3.4 Tek Kristal X-ışınları Çalışmaları	30
3.4.1 $[Ni(CuL)_2(dca)_2(DMSO)_2]$ (1) kompleksinin kristal yapısı	30
3.4.2 $[Cu_2(L-DM)(dca)_2]_n$ (2) kompleksinin kristal yapısı	35
4. TARTIŞMA VE SONUÇ	40
4.1 İnfrared (IR) Spektrumları	40
4.1.1 H_2L ligandı ve $[Ni(CuL)_2(dca)_2(DMSO)_2]$ (1) kompleksinin IR spektrumları	40
4.1.2 H_2L-DM ligandı ve $[Cu_2(L-DM)(dca)_2]_n$ (2) kompleksinin IR spektrumları	41

4.2	UV-Vis Spektrumları	41
4.3	Termal Analiz Eğrileri	42
4.3.1	H ₂ L Ligandı ve Kompleks 1'in Termal Analiz Eğrileri	42
4.3.2	H ₂ L-DM Ligandı ve Kompleks 2'nin Termal Analiz Eğrileri	42
4.4	Kompleks Bileşiklerin Kristal Yapıları	43
4.4.1	[Ni(CuL) ₂ (dca) ₂ (DMSO) ₂] (1) Kompleksinin Kristal Yapısı	43
4.4.2	[Cu ₂ (L-DM)(dca) ₂] _n (2) Kompleksinin Kristal Yapısı	44
4.5	Sonuçlar	45
5.	KAYNAKLAR	46
6.	EKLER	51

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1: Lewis asit-baz tepkimesi.	1
Şekil 1.2: (a) Aldimin oluşum reaksiyonu (b) ketimin oluşum reaksiyonu.	3
Şekil 1.3: Kondenzasyon reaksiyonları.	4
Şekil 1.4: Bir Schiff bazında görülen molekül içi hidrojen bağı.	7
Şekil 1.5: Dca iyonunun bağlanma modları.	10
Şekil 1.6: Koordinasyon polimerleri [36].	13
Şekil 1.7: (a) cis-M(dca) ₂ (2,2'-bipiridin) molekülünde 1D zigzag zinciri (b) M ₂ (2,2'-bipiridin)(dca) ₄ · H ₂ O 'de 2D tabakalı yapı (c) M(dca) ₂ (pirazin) yapısında gözlenen 3D ağ örgü [37].	14
Şekil 2.1: Schiff Bazlarının sentez şeması ve ligandların koordinasyon modları.	17
Şekil 2.2: CuL kompleksinin sentezi.	18
Şekil 2.3: [Ni(CuL) ₂ (dca) ₂ (DMSO) ₂] (1) kompleksinin hazırlanması.	19
Şekil 2.4: [Cu ₂ (L-DM)(dca) ₂] _n (2) kompleksinin hazırlanması.	19
Şekil 2.5: Ligand ve kompleksler için genel sentez şeması.	20
Şekil 3.1: H ₂ L ligandının IR spektrumu.	21
Şekil 3.2: H ₂ L-DM ligandının IR spektrumu.	22
Şekil 3.3: (a) H ₂ L ligandının (b) [Ni(CuL) ₂ (dca) ₂ (DMSO) ₂] kompleksinin IR spektrumu.	23
Şekil 3.4: (a) H ₂ L-DM ligandının (b) [Cu ₂ (L-DM)(dca) ₂] _n kompleksinin IR spektrumu.	24
Şekil 3.5: H ₂ L ligandının DTA/TG/DTG eğrisi.	26
Şekil 3.6: H ₂ L-DM ligandının DTA/TG/DTG eğrisi.	27
Şekil 3.7: [Ni(CuL) ₂ (dca) ₂ (DMSO) ₂] (1) kompleksinin DTA/TG/DTG eğrisi.	28
Şekil 3.8: [Cu ₂ (L-DM)(dca) ₂] _n (2) kompleksinin DTA/TG/DTG eğrisi.	29
Şekil 3.9: Ni(CuL) ₂ (dca) ₂ (DMSO) ₂] (1) kompleksinin Ortep çizimi (%30 olasılıkla).	30
Şekil 3.10: Kompleks 1'de Cu-Ni-Cu atomlarının koordinasyon çevresi.	31
Şekil 3.11: Kompleks 1'in birim hücre görüntüsü.	32
Şekil 3.12: [Cu ₂ (L-DM)(dca) ₂] _n (2) kompleksinin Ortep çizimi (%50 olasılıkla).	35
Şekil 3.13: [Cu ₂ (L-DM)(dca) ₂] _n (2) kompleksinin moleküler büyümesi.	36
Şekil 3.14: Kompleks 2'nin birim hücre görüntüsü.	36
Şekil 3.15: [Cu ₂ (L-DM)(dca) ₂] _n (2) kompleksinin polimerik zigzag zincir yapısı.	37
Şekil 3.16: Kompleks 2'de Cu atomlarının koordinasyon çevresi.	37

TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 1.1: Bazı Schiff bazları ve bunlar için kullanılan adlandırmalar.	5
Tablo 1.2: Schiff bazlarının karakteristik IR pikleri.	6
Tablo 1.3: Schiff bazlarının UV-Vis spektrumlarında gözlenen temel elektronik geçişler.	7
Tablo 3.1: Ligandların ve komplekslerin UV-Vis sonuçları.....	25
Tablo 3.2: [Ni(CuL) ₂ (dca) ₂ (DMSO) ₂] (1) kompleksine ait kristal verileri.	33
Tablo 3.3: Kompleks 1 için seçilmiş bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)....	34
Tablo 3.4: [Cu ₂ (L-DM)(dca) ₂] _n (2) kompleksine ait kristal verileri.	38
Tablo 3.5: Kompleks 2 için seçilmiş bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)....	39

SEMBOL LİSTESİ

XRD	X-ışını difraksiyonu
UV-Vis	Ultraviyole-görünür bölge
IR	İnfrared
DTA	Diferansiyel termal analiz
TG	Termogravimetri
DTG	Türevsel termogravimetri
DMF	N,N'-dimetilformamid
dca	Disiyanamid
A	Absorpsiyon
ϵ	Molar soğurum katsayısı
DMSO	Dimetil sülfoksit
EtOH	Etanol
MeOH	Metanol
Ph	Fenil
<i>l</i>	Işın yolu uzunluğu (1 cm),
C	Konsantrasyon

ÖNSÖZ

Lisansüstü eğitimim boyunca tez konumun belirlenmesinden başlayarak çalışmalarımın her aşamasında yakın ilgi ve yardımlarını gördüğüm ve bana her zaman destek olan, bilimsel çalışma yöntem ve disiplinini öğreten, çalışmalarım süresince tecrübelerinden faydalanırken bana karşı hoşgörü ve sabırla yaklaşan, ahlaki ve insani değerleri ile bana her zaman örnek olan değerli danışmanım Yrd. Doç. Dr. Çiğdem HOPA'ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım sırasında daima yanımda olarak bugünlere gelmemde büyük emekleri olan, benden maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

2012/56 Proje numarasıyla tezimi destekleyen Balıkesir Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne teşekkürlerimi sunarım.

1. GİRİŞ

Koordinasyon bileşikleri çok eski çağlardan beri bilinen ve kullanılan bileşiklerdir. Muhtemelen bilinen en eski koordinasyon bileşiği Prusya mavisi olarak adlandırılan koyu mavi bir pigmenttir ($\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$). Koordinasyon bileşikleri, bir metal katyonunun inorganik ve organik iyonlarla veya polar inorganik ve organik moleküllerle verdikleri katılma ürünleri olarak tanımlanabilir. Bu bileşiklerle ilgili modern çalışmalar ilk kez A. Werner ve S.M. Jorgensen ile başlamış olup, Werner bu alandaki çalışmalarıyla ilgili olarak 1913 yılında Kimya Nobel ödülünü almıştır [1,2]

Koordinasyon bileşiği oluşum reaksiyonu bir Lewis asit-baz reaksiyonu olarak düşünülebilir. Burada merkezi metal atomu elektron çifti alıcısı, nötral molekül ya da anyonlar (ligandlar) ise elektron çifti vericisi olarak davranır (Şekil 1.1).



Şekil 1.1: Lewis asit-baz tepkimesi.

Koordinasyon bileşikleri, multidisipliner alanlarda çok yaygın uygulama alanlarına sahip olduğu için oldukça önemlidir. Koordinasyon bileşikleri başka bir ifadeyle kompleks bileşikler günlük hayatımızda birçok alanda yaygın olarak kullanılmaları nedeniyle önemleri her geçen gün artmakta ve dolayısıyla bu bileşiklerin fiziksel ve kimyasal özellikleri halen yoğun bir şekilde çalışılmaktadır. Koordinasyon bileşikleri; suların sertliğinin giderilmesinde, radyoaktif metallerin uzaklaştırılmasında, ilaç sanayinde, enzim inhibisyonunda, metal iyonlarının titrasyonunda, kağıt kromatografisinde, amino asitlerin nicel tayinlerinde, metalurjide, antioksidan, dezenfektan ve stabilizatör maddelerin sentezlenmesinde, bitkilerdeki bazı metal eksikliklerinin giderilmesinde ve bunlardan başka daha pek çok alanda uygulama alanına sahiptir. Koordinasyon bileşiklerinin, biyolojik

sistemlerde de önemi her geçen gün artmaktadır. Özellikle çeşitli metal komplekslerinin canlı organizmadaki etkinliğinin anlaşılması, bu bileşiklerin araştırılmasına olan ilgiyi artırmaktadır [3].

1.1 Schiff Bazları

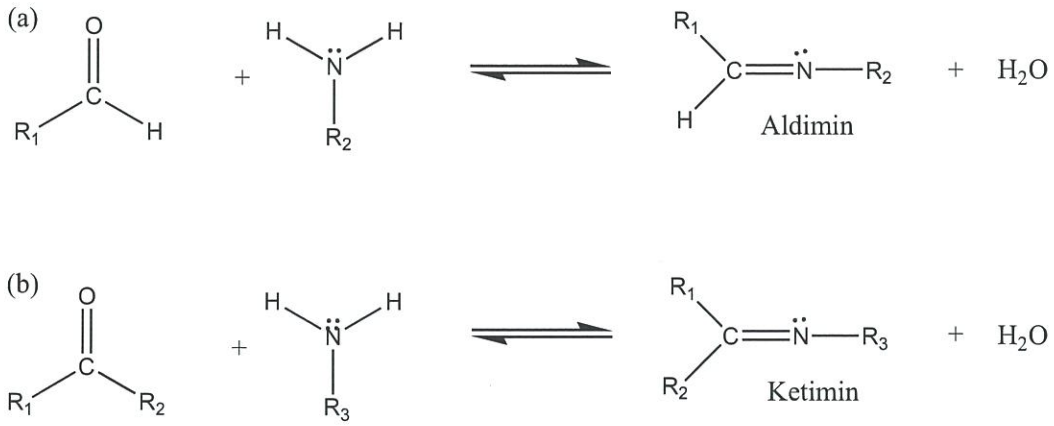
Schiff bazları bir aldehit ya da ketonun primer aminle kondenzasyonu sonucu kolayca elde edilebilen bileşiklerdir ve ilk defa Alman bilim adamı H. Schiff tarafından 1869 yılında sentezlenmiştir. $R_2C=NR'$ ($R' \neq H$) genel formülüne sahiptirler. Bu tür bileşiklerin ligand olarak ilk kez kullanılmaları ise 1831 yılında Pfeiffer ve arkadaşları tarafından olmuştur [4]. Bu durum Analitik Kimya ve Koordinasyon kimyasının gelişimi açısından oldukça önemlidir. Çünkü o zamana kadar sadece NH_3 , H_2N-NH_2 , CN^- gibi küçük molekülü maddeler ligand olarak kullanılmaktaydı [5]. Schiff bazları fonksiyonel gruplarının değişimi ile farklı özellikler gösterdiğinden ve çok geniş uygulama alanlarına sahip olduklarından bu ligandların koordinasyon bileşiklerinin incelenmesi günümüzde halen üzerinde en yoğun çalışılan konulardan birisidir.

Son yıllarda sıvı kristal teknolojisinde kullanılabilecek bir çok Schiff bazı bulunmuştur [6,7]. Elektron çekici grup içeren metal komplekslerinin biyolojik aktivitelerinin fazla olduğu, bütün bakır komplekslerinin antibakteriyel aktivite gösterdiği, özellikle hidroksi süstitüe Schiff bazı ve komplekslerinin daha fazla aktivite gösterdiği bulunmuştur [8]. Ayrıca bazı Schiff bazlarının platin komplekslerinin antitümoral aktivite göstermesi [9], kobalt komplekslerinin oksijen ayrılması, taşınması reaksiyonları için oksijen taşıyıcı model olarak kullanılması [10], mangan ve rutenyum komplekslerinin suyun fotolizini katalizlemesi [11], demir komplekslerinin katodik oksijen indirgenmesinde katalizör olarak kullanılması [12], Schiff bazlarının geçiş metalleriyle yaptıkları komplekslerin bazı endüstriyel ve biyokimyasal olaylarda göstermiş oldukları katalitik aktivite [13,14], bazı Schiff bazı lantanit komplekslerinin polimerizasyon reaksiyonlarında katalitik etki göstermesi [13,15] gibi bir çok farklı uygulama alanı bulmasından dolayı bu tür moleküllere olan ilgi her geçen gün artmaktadır.

1.1.1 Schiff Bazlarının Sentezlenmesi

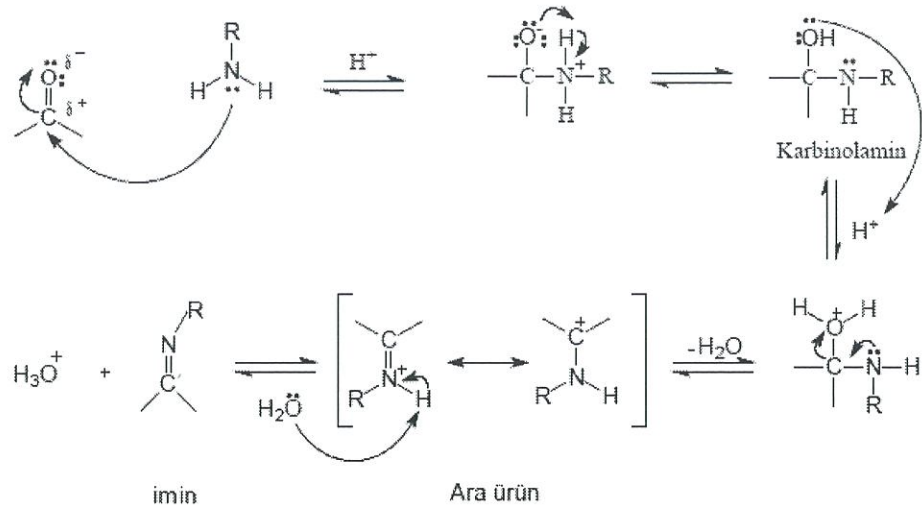
Schiff bazları bir aldehit ya da ketonun primer aminle kondenzasyonu sonucu kolayca elde edilebilmektedir. Bu reaksiyon sonucu karbon ve azot atomları arasında çift bağ meydana gelir (Şekil1.2). Oluşan bu bağa çıkış maddesinin aldehit olması durumunda azometin (aldimin), keton olması durumunda ise imin (ketimin) adı verilir [16-18].

Kondenzasyon reaksiyonları için genel şema Şekil 1.3'de verilmiştir. Yapıda bulunan R gruplarının elektron çekiciliği ne kadar fazlaysa ve rezonans özelliği gösterirse elde edilen imin bileşiği de o kadar kararlı olur.



Şekil 1.2: (a) Aldimin oluşum reaksiyonu (b) ketimin oluşum reaksiyonu.

Schiff bazı oluşum mekanizması iki basamakta gerçekleşmektedir. İlk basamakta, nükleofilik amin kısmi elektronca yoksun karbonil karbonuna katılır, oksijen azot üzerindeki protonu koparır ve karbinolamin ara ürünü oluşur. İkinci basamakta, karbinolamindeki, -OH grubu asit tarafından protonlanarak, zayıf bir ayrılan grubu (-OH grubu) iyi bir ayrılan gruba (-OH₂ grubu) çevirir. Suyun ayrılması ile azotta pozitif yük ve okteti tamamlanmış kararlı rezonans yapıda Schiff bazı oluşmaktadır [19].



Şekil 1.3: Kondenzasyon reaksiyonları.

Yukarıda verilen mekanizmaya göre reaksiyon ortamında su bulunması reaksiyonu tekrar sola kaydıracağından Schiff bazlarını sentezlerken susuz ortamda çalışılması gerekmektedir [20,21]. Ayrıca yine bu reaksiyonlarda asitlik derecesi de önemli rol oynamaktadır. Asitliğin yüksek olması, ikinci basamağın daha hızlı fakat birinci basamağın daha yavaş yürütmesine neden olur. Buna karşılık asitliğin azalmasıyla birinci basamak daha hızlı, ikinci basamak daha yavaş yürür, çünkü hidronyum iyonu derişimi azalması ile protonlanmış amin alkol derişimi azalmaktadır. Buna bağlı olarak Schiff bazlarının meydana geldiği reaksiyonlar çok yüksek pH'da yavaştır ve genel olarak pH 4-5 arasında en hızlı gerçekleşir [22].

Aldehit ve aminler çok çeşitli olduğundan çok farklı sayıda Schiff bazı elde edilmesi de mümkündür. Ancak bu her Schiff bazının iyi bir ligand olduğu anlamına gelmez. Örneğin Ph-CH=N-Ph, Ph-CH=N-R gibi fonksiyonel grup olarak sadece imin grubu içeren Schiff bazları içinde en iyi ligandlar imin grubuna orto durumunda -OH, -NH₂, -SH, -OCH₃ gibi grup içeren Schiff bazlarıdır [23].

1.1.2 Schiff Bazlarının Sınıflandırılması ve Adlandırılması

Schiff bazları yapısında N, S, O gibi donör atomlar içermektedir. Bu atomlar sayesinde Schiff bazları çok rahat bir şekilde kompleks oluşturabilmektedirler. Bu

donör atomların türünün ve sayısının kompleks yapısı ve çeşitliliği üzerinde büyük etkisi vardır. Fakat kompleks yapı sadece donör atomlara bağlı olarak şekillenmez. Reaksiyonda kullanılan metal tuzu, çözücü, ligand ve metal tuzunun molar oranı gibi etkenler kompleks oluşumu üzerine etki edebilmektedir. Schiff bazları içerdikleri donör atomların türü ve sayısına bağlı olarak ON, ONO, ONN, ONNO, NNNN, ONS ve benzeri şekilde sınıflandırılabilirler [24-26]. Schiff bazları yapısında bulunan donör atomları ile merkez atoma bağlanmaktadır. Donör atomların sayısına bağlı olarak çok dişli ligand olarak davranabilirler. Buna göre taşıdıkları donör grupların sayısına göre “bir dişli”, “iki dişli” veya “çok dişli” vb. şekilde gösterilebilirler [27].

Literatürde Schiff bazları için farklı adlandırma yöntemleri kullanılmaktadır. Genelde aromatik bileşiklerin çoğu salisilaldehit ve türevi bileşiklerden sentezlendiği için bu bileşikler, salisilaldiimin, benzilaldiimin, imino veya salisiliden amin vb. şekillerde isimlendirilmiştir. Tablo1.1'de literatürde kullanılan bazı Schiff bazlarının yapısı ve bunlar için kullanılan adlandırmalar gösterilmiştir.

Tablo 1.1: Bazı Schiff bazları ve bunlar için kullanılan adlandırmalar.

<p>N-(5-nitro-2-hidroksibenziliden)piridin-2-amin(II)</p>	<p>N-(fenil)salisilaldimin</p>
<p>N,N'-bis(salisiliden)-2-hidroksi-1,3-propandiamin</p>	<p>N-bis(2-hidroksibenzil)amin</p>

1.1.3 Schiff Bazlarının Yapı Tayininde Kullanılan Başlıca Yöntemler

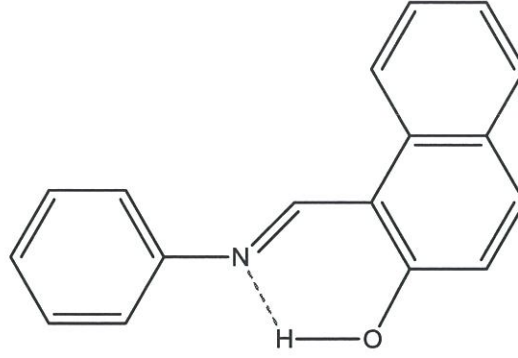
1.1.3.1 Schiff Bazlarının IR spektrumları

Schiff bazlarının başlıca karakteristik IR pikleri, C=N ve O-H gerilme titreşimleridir. Bunlar dışında gözlenen diğer pikler ise C=C ve C=O gerilme titreşimi, alifatik C-H ve aromatik C-H gerilme titreşimleridir. Bu piklere ait titreşim frekansları Tablo 1.2’de verilmiştir.

Tablo 1.2: Schiff bazlarının karakteristik IR pikleri.

Grup	Titreşim frekansı (cm ⁻¹)
C=N	1690-1600
N-H	3500-3350, 1600
O-H	3800-3300
C=O	1750, 1650
C-N	1400
C=C	1670-1610
Alifatik C-H	3000-2850
Aromatik C-H	3300-3000

Serbest Schiff bazı ligandı için O-H gerilim titreşimlerinin Tablo 1.2’de görüldüğü gibi genellikle 3800-3300 cm⁻¹ bölgesinde gözlenmesi beklenir. Ancak molekül içi H-bağlarından (OH---N=C) dolayı bu pik 2554-2603 cm⁻¹ bölgesine kayabilir. Band daha yayvan hale gelir ve hidrojen bağlarının çok güçlü olması durumunda bazen gözlenemeyebilir. Böyle ligandlar genellikle oldukça düzlemsel ve H-bağlarının oluşumu için yeterli molekül içi uzaklığa sahiptir. N atomunun üzerinde elektron verici grupların olması da molekül içi H-bağlarının oluşumunu destekler. Fenolik halkada ki elektron verici gruplar, hidroksil oksijeninin elektron yoğunluğunu artırır ve O-H bağının daha kuvvetli olmasını sağlar ve IR spektrumundaki absorpsiyon bandı genellikle yayvan bir band olarak gözlenir [28].



Şekil 1.4: Bir Schiff bazında görülen molekül içi hidrojen bağı.

Bütün Schiff bazlarında C=N gerilme titreşimleri genelde 1610- 1640 cm^{-1} 'de keskin bir pik olarak gözlenir. C=N gerilme titreşimleri çevresindeki elektronik değişikliklerden oldukça fazla etkilenir. Bu durum bazen absorpsiyonun beklenenden farklı dalga sayısında ölçülmesi, bazen de bandın genişlemesi ve şiddetlenmesi veya tersi olacak şekilde değişiklik gösterebilir. C=N bağına ait titreşim frekansının azalması aynı zamanda molekül içi hidrojen bağının artan kuvvetini gösterir. Azometin grubuna bağlı metilen grubu taşıyan Schiff bazlarında bu pik 1625-1640 cm^{-1} 'de, metilen grubu taşımayanlarda yani doğrudan aromatik halkaya bağlı olanlarda ise 1600-1637 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Fenolik halkadaki elektron verici gruplar hidroksil oksijeninin elektron yoğunluğunu azometin karbonundan daha fazla arttırlar [28,29].

1.1.3.2 UV-Vis Spektrumları

Schiff bazlarının UV-Vis spektrumları incelendiğinde genel olarak 210-400 nm arasında 2 temel band gözlenir. Bunlar Tablo 1.3 'de verilmiştir.

Tablo 1.3: Schiff bazlarının UV-Vis spektrumlarında gözlenen temel elektronik geçişler.

n- π^*	270-300 nm
Hidrojen bağı	385-420 nm
C=N grubu	
π - π^*	210-272 nm

C=C ya da C=N kromoforların n- π^* geçişlerine ait bandlar genellikle 270-300 nm arasında gözlenir. Kromofor grupların konjuge sistemler içinde bulunması durumunda bu bantta kırmızıya kayma görülür.

Schiff bazı ligandında molekül içi güçlü H-bağlarının oluşması durumunda bu band 385-420 nm aralığına kayar. Moleküler orbital hesaplamaları 385-420 nm aralığında görülen bu bandın, azot atomu üzerindeki ortaklanmamış elektron çiftlerinden birisinin azometin grubunun karşıt bağlayıcı π orbitaline geçişini içeren n- π^* geçişi olduğunu göstermektedir.

π - π^* geçişlerine ait bandlar ise genellikle 210-272 nm aralığında gözlenir. Aromatik halkada elektron verici grupların olması ise genellikle batokromik kaymaya neden olur [28].

1.2 Yalancı Halojenler

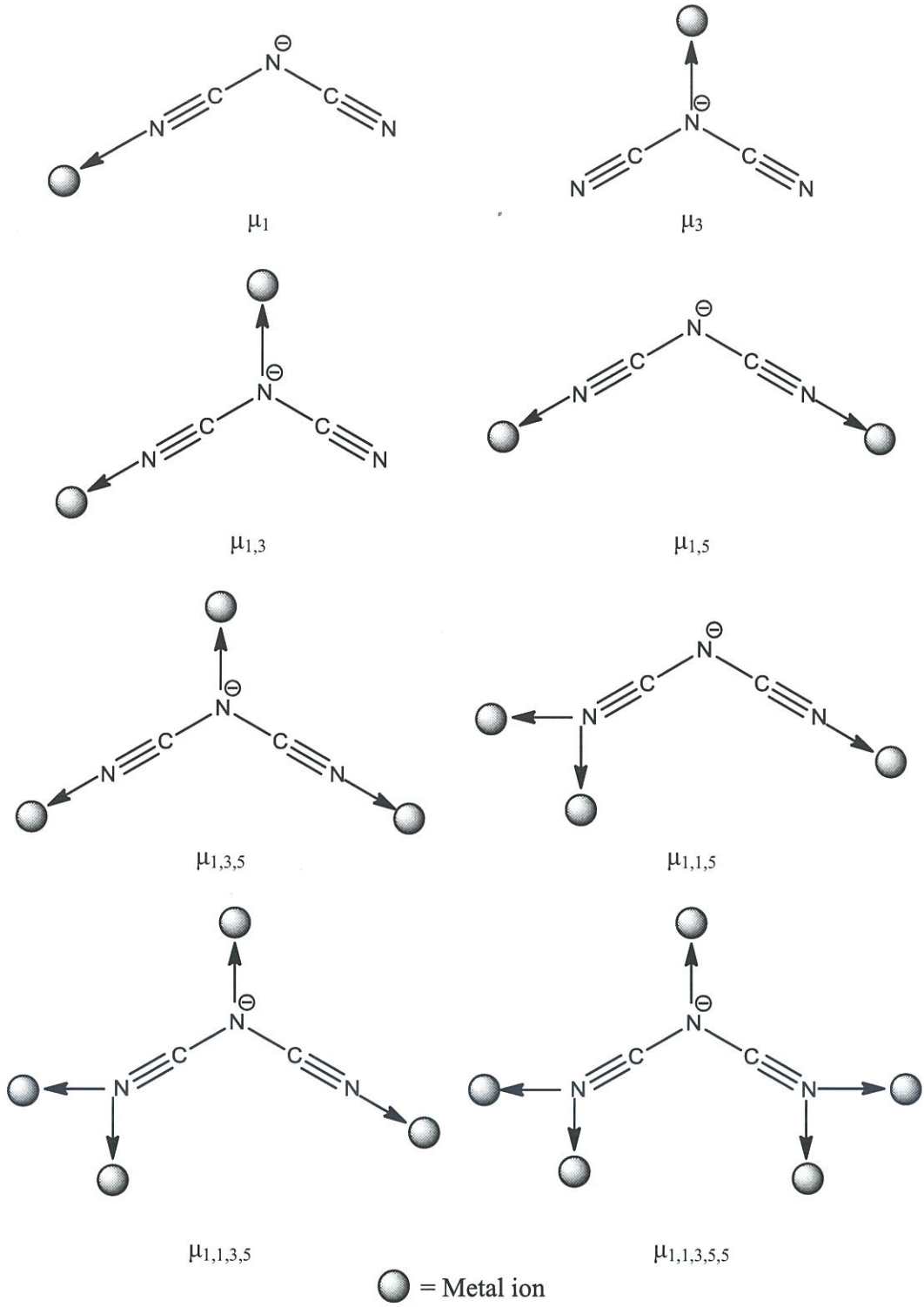
Yalancı halojen terimi, iki veya daha fazla elektronegatif atomdan oluşmuş, serbest halde halojenlerin belli karakteristik özelliklerini gösteren, H ile birleştiğinde bir asit, gümüş ile birleştiğinde ise suda çözünmeyen tuzlar oluşturan herhangi tek değerlikli bir bileşiği tanımlar. Bu grupların belli özellikleri halojenlere benzediği için bunlara Browne tarafından “halojenoidler” (halojene benzeyen) denilmiş, Birckenbach ve Kellermann ise bunları “pseudohalojenler” (yalancı halojenler) olarak adlandırmışlardır.

Yalancı halojenlerin çoğu birkaç ametal atomun birleşiminden oluşur ve sıklıkla 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 [1,30].

1.2.1 Disiyanamid İyonu $[N(CN)_2^-]$

Disiyanamid iyonu (dca), büyük yalancı halojenlerdendir ve oldukça çeşitli bağlanma modlarına sahiptir. Bu ligandın oluşturduğu üç boyutlu ağ örgülü geçiş metal komplekslerinin ilginç magnetik özelliklere sahip olmasının keşfiyle gün geçtikçe artan bir ilgiye sahip olmuştur. Dca'nın metale farklı koordinasyon modlarında (terminal, köprü yapıcı çift dişli, tüm N atomları tek koordinasyona girecek şekilde üçlü koordinasyonda, nadir görülen bağlanmada ise terminal N atomlarından bir tanesi ya da her ikisi de çift dişli olarak davranır) bağlanabilmesi yine bu ilginin nedenlerinden birisidir. Şekil 1.5'de dca iyonunun çeşitli bağlanma modları görülmektedir. Tüm bu bağlanma modları, supramoleküler yapıların oluşturulmasında önemli rol oynar.

Dca'nın ligand olarak çok farklı şekillerde metal iyonuna bağlanması farklı ağ örgülerinde ve nüklearitede tek çekirdekli ve çok çekirdekli metal komplekslerinin oluşumuna neden olur. Ayrıca, çok çekirdekli yapılarda, paramagnetik metal merkezleri arasındaki elektronik etkileşimlerin sonucu olarak ilginç magnetik özelliklerin doğmasına neden olur. Dca'nın metal iyonlarıyla köprü oluşturmaya yönelik afinitesi, tek çekirdekli bileşikler oluşturmaya olan afinitesinden fazladır [31].



Şekil 1.5: Dca iyonunun bağlanma modları.

1.3 Schiff Bazı-Metal Kompleksleri

Geçiş metalleri Schiff bazları ile kolaylıkla kompleks oluşturabilirler. Schiff bazları, koordinasyon kimyasında sıklıkla şelat oluştucu ligand olarak kullanılırlar. Bu kompleksler uzun yıllardan beri ilgi çekmektedir. Schiff bazı metal kompleksleri yaklaşık 19. yy'ın ortalarından beridir bilinmektedir ve Jorgensen ve Werner'in çalışmalarından sonra koordinasyon kimyasının gelişmesinde büyük rol oynamıştır. Pfeiffer ve ekibi salisilaldehit türevi Schiff bazları ve bunların bir seri metal komplekslerini sentezlemişlerdir. Günümüzde pek çok metalobiyomolekülün aktif sitesine metal atomlarının koordine olmasında N ve S atomlarının kilit rol oynadığı iyi bilinmektedir. N, S ve O donör atomlarını içeren şelatlayıcı ligandlar yaygın olarak biyolojik aktiviteye sahiptirler ve yine metal atomu ile çok çeşitli bağlanma modları üzerinden kompleks oluşturabilmeleri nedeniyle özel bir ilgiye sahiptirler. Metal iyonunun biyolojik olarak aktif olan bir bileşiğe bağlanması ligandın yalnız başına gösterdiği biyolojik aktiviteyi zenginleştirebildiği bilinmektedir.

Schiff bazlarının metal atomu ile koordinasyona girmesinde öncelikli koordinasyon noktası azometin azotudur. Azot atomunun da bağlı olduğu bu grup hem σ -donör hem de π -donör akseptör özelliği gösterebilmektedir. Bu durum Schiff bazlarının oluşturduğu metal komplekslerinin kararlılığının nedenlerinden birisidir. İkinci neden ise molekülde azometin bağına yakın bir fonksiyonel grup (tercihen fenolik -OH grubu) bulunması durumunda beşli ya da altılı şelat halkalarının ortaya çıkmasıdır [32,33].

Schiff bazı metal komplekslerinin pek çok elde edilme yöntemi bulunmasına karşın bunlardan bazıları aşağıda verilmiştir;

1. Ligand ve metal tuzunun uygun şartlarda tepkimesi,
2. Aldehit/keton, amin ve metal tuzunun bir arada kondenzasyonu,
3. Aldehit/keton komplekslerinin aminler ile kondenzasyonu ve daha sonra uygun metal tuzları ile etkileştirilmesi

Bunlardan en fazla tercih edileni birinci yöntemdir. Yani önce Schiff bazı ligandının hazırlanması ve daha sonra geçiş metal iyonları ile etkileştirilmesidir. Bu yöntemde metal tuzları kullanıldığında Schiff bazı elde edilebilmesi için ligantlar

önce kuvvetli bazlarla etkileştirilir. Asetat veya hidroksit tuzları ligandın -OH protonunu koparmak için kullanılabilir. Schiff bazları uygun metal tuzlarıyla metanol veya etanol çözeltisi içinde tepkimeye sokulur [32,34].

1.4 Koordinasyon Polimerleri

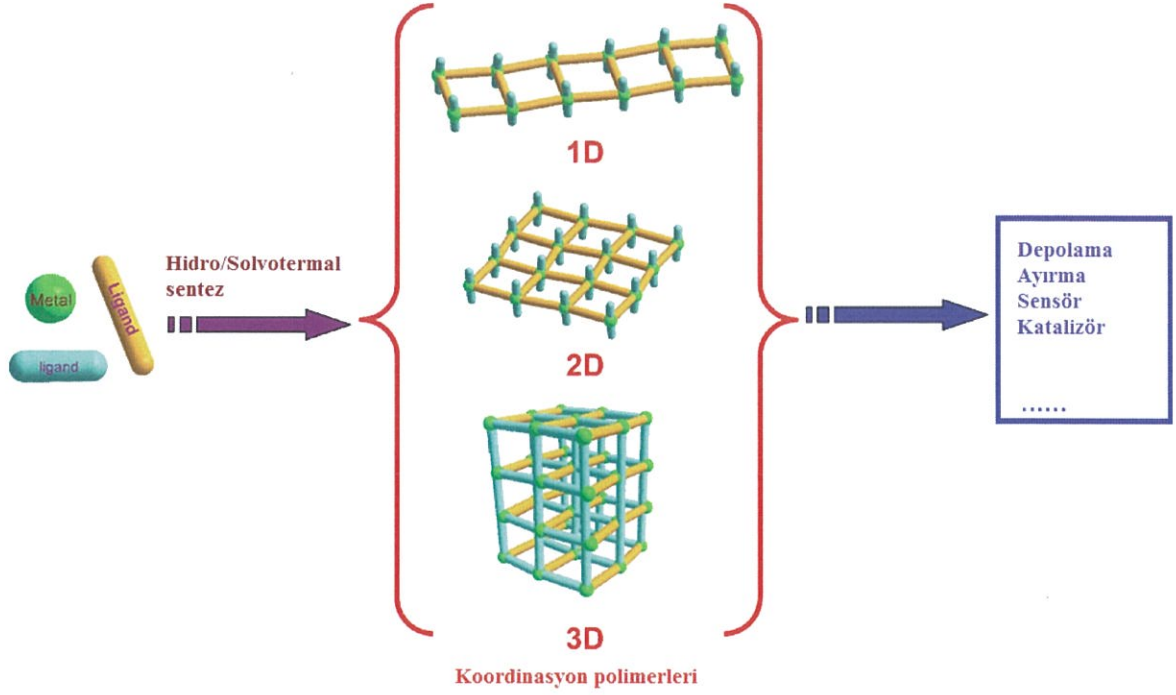
Koordinasyon polimeri terimi organik ligantlarla bağlanmış metal merkezler içeren bir inorganik ya da organometalik polimerik yapıyı tanımlar ve bu terim ilk kez 1960'ların başlarında kullanılmaya başlandı [35]. Kural olarak koordinasyon polimerleri katı halde düzenlenmiştir. Polimerik metal kompleksleri özellikle metal-metal veya metal-ligant-metal köprü bağlantılarından oluşan makromoleküler yapılar olup bir, iki veya üç boyutlu yapıda olabilir. Bu tür kompleksler kimya, biyoloji ve materyal bilimi gibi farklı alanlarda uygulama alanlarına sahip olmalarından dolayı son zamanlarda bir çok araştırmacının ilgi odağı haline gelmiştir.

Bu katı-hal materyallerin yapısal özelliklerini belirleyen üç faktör vardır;

- 1) Bağlantı elemanları (metal ya da metal klastırlar)
- 2) Bağlayıcılar (Ligand molekülleri)
- 3) Bağlanma tipleri

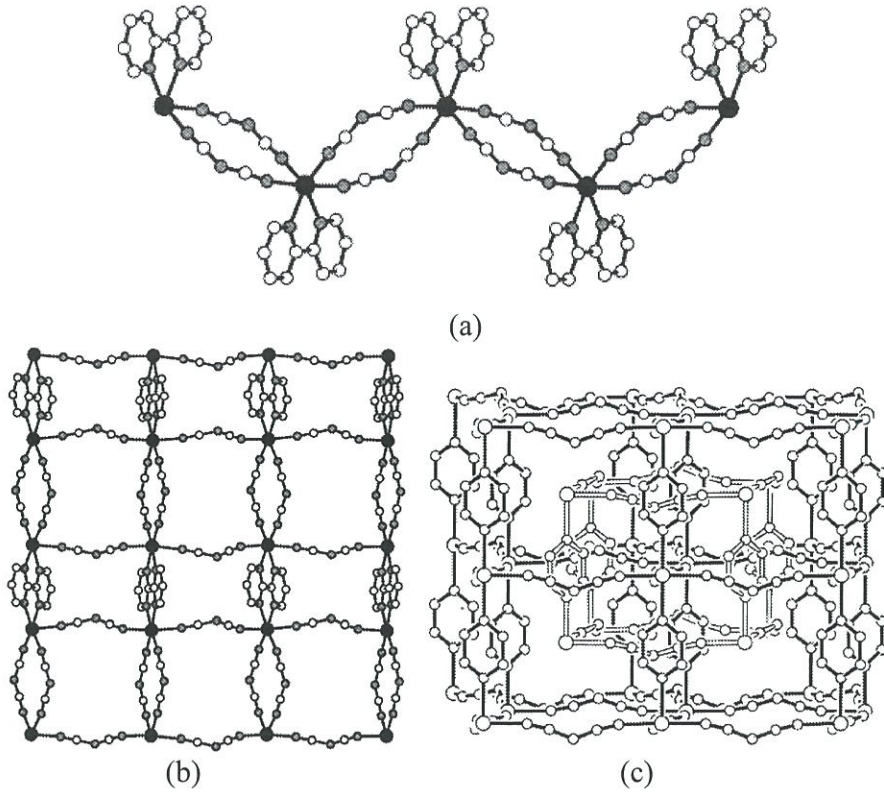
Bu malzemelerin ilgi çekici özellikleri onların yapı ve topolojilerine dayanır. Dolayısıyla başlangıç maddeleri doğru seçilirse çok ilginç yapıda ve özelliklerde malzemeler elde edilebilir. Bugüne kadar yapılan çalışmalar bu malzemelerin adsorpsiyon, ayırma, kataliz, manyetizma, algılama sistemlerini de içeren çok geniş uygulama alanlarına sahip olduklarını göstermiştir.

Bu malzemelerin sentezi için literatürde pek çok metot ve teknik olmasına karşın bunlardan en etkili ve en tercih edilir olanı solvotermal/hidrotermal yöntemdir. Koordinasyon polimerlerinin yapıları ve oluşumu Şekil 1.6' da görülmektedir [36].



Şekil 1.6: Koordinasyon polimerleri [36].

Siyanid, azid ve tiyosiyanat gibi yalancı halojen ligandlarının oluşturduğu koordinasyon polimerleri ilginç manyetik özelliklerinden dolayı uzun zamandan beri çalışılmaktadır. Ancak son zamanlarda dca gibi daha büyük yalancı halojenlerden oluşan moleküler yapılar çok daha fazla ilgi çekmektedir. Çünkü bu bileşikler çok geniş bir skalada manyetik düzenlenmeler gösterebilirler. Dca'nın en önemli özelliği metalle çok çeşitli koordinasyon modlarında bağlanma yapabilmesidir. Dca içeren koordinasyon polimerleri 1D, 2D ya da 3D yapısında olabilir. Bunlardan en basit tek boyutlu ağ örgüleri, metal başına yalnızca bir tane dca köprüsü içerir. Bu zincirler genellikle doğrusal ya da zigzag şeklinde olabilir ve genellikle iki dişli ya da üç dişli şelatlayıcı ikinci bir ligand varlığında oluşur. Şu anda magnetokimya alanında bu sistemlere çok yoğun bir ilgi vardır ve bazı türleri tek zincirli magnet olarak adlandırılırlar. Köprü yapmayan ligandlarla birlikte M-dca içeren iki boyutlu ve üç boyutlu ağ örgülü yapılara ise literatürde daha az rastlanmaktadır. Şekil 1.7 'de dca'nın çok dişli farklı ligandlarla oluşturduğu 1D, 2D ve 3D polimerik komplekslerinin örnekleri görülmektedir [37].



Şekil 1.7: (a) cis-M(dca)₂(2,2'-bipiridin) molekülünde 1D zigzag zinciri (b) M₂(2,2'-bipirimidin)(dca)₄·H₂O 'de 2D tabakalı yapı (c) M(dca)₂(pirazin) yapısında gözlenen 3D ağ örgü [37].

2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1 Kullanılan Cihazlar.

- i) Erimе noktalarının tayininde STUART Melting Point SMP3 cihazı kullanıldı.
- ii) IR çalışmalarında, Perkin Elmer Spectrum 65 FT-IR spektrometresi kullanılarak 4000–600 cm⁻¹ aralığında bileşiklerin spektrumları kaydedildi.
- iii) Komplekslerin elektronik spektrumları, Perkin Elmer Lambda 25 marka UV–Vis spektrofotometresinde çözücü olarak DMF kullanılarak, 200–600 nm aralığında kaydedildi. Molar soğurum katsayısının hesaplanması için 10⁻³ M stok çözeltilerden (1x10⁻⁶-8x10⁻⁵) M derişim aralığında çalışma çözeltileri hazırlanarak kalibrasyon eğrileri çizildi. Kalibrasyon eğrilerinin eğimlerinden faydalanılarak molar soğurum katsayıları hesaplandı.
- Lambert-Beer Esitliğı;
- $$A = \epsilon l C$$
- A : Absorpsiyon,
ε: Molar soğurum katsayısı,
l : Işın yolu uzunluğu (1 cm),
C : Konsantrasyon
- iv) Termogravimetrik analizler için Perkin-Elmer Diamond marka Termal Analiz cihazı kullanıldı. TG, DTG ve DTA eğrileri aşağıda belirtilen şartlarda eş-zamanlı olarak kaydedildi.

Referans	: Sinterleşmiş α -Al ₂ O ₃
Isıtma hızı	: 20 °C/dak
Kroze	: Seramik kroze
Atmosfer	: Azot atmosferi
Gaz akış hızı	: 200 mL/dak.
Numune miktarı	: 5–10 mg
Sıcaklık aralığı	: 20–1200 °C

v) *Tek kristal X-ışını analizleri*, Gebze Teknik Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü X-Işınları Kristalografi Laboratuvarında Bruker APEX II QUAZAR three-circle difraktometresi ile Mo K α ($\lambda=0.71073$ Å) ışını kullanılarak hizmet alımı ile gerçekleştirildi.

2.2 Kullanılan Kimyasallar

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

2.3 Kullanılan Schiff Bazlarının Hazırlanması

Kullanılan ligandların sentez şeması ve ligandların bağlanma modları Şekil 2.1'de verilmiştir.

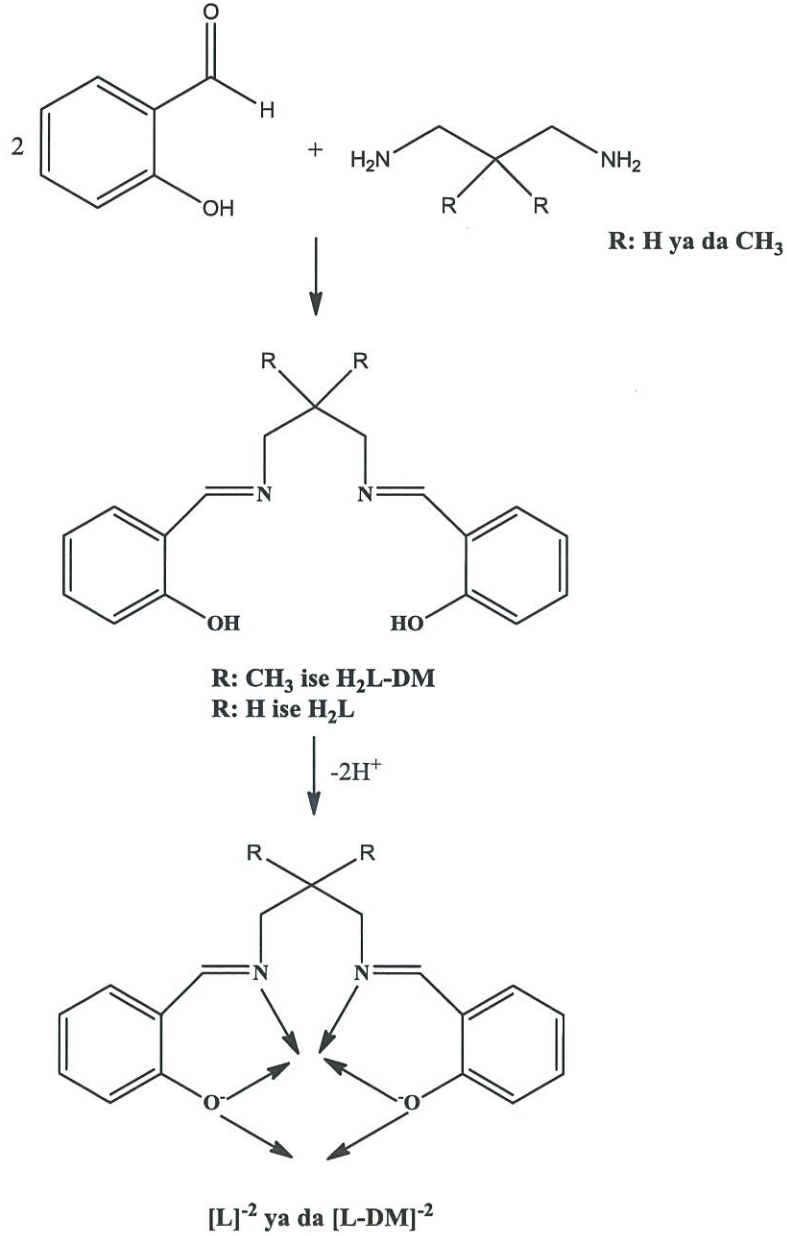
2.3.1 N,N'-bis(2-hidroksi-salisiliden)-1,3-diaminopropan (H₂L)

Ligandının Sentezi

2 mmol (0,244 g) salisilaldehit ile 1mmol (0,074 g) 1,3-diamino propan alınarak 25'er mL etanolde ayrı ayrı çözülür. Yaklaşık 70 °C'ye ısıtılan bu çözeltiler karıştırılarak birbiri ile reaksiyona girmesi sağlanır. Yaklaşık 2-3 gün içinde oluşan, sarı renkli kristaller süzülür ve havada kurutulur (Erime Noktası: 60 °C).

2.3.2 N,N'-bis(2-hidroksi-salisiliden)-2,2-dimetil-1,3-diaminopropan (H₂L-DM) Ligandının Sentezi

2 mmol (0,244 g) salisilaldehit ile 1mmol (0,102 g) 2,2-dimetil-1,3-diamino propan alınarak 25'er mL etanolde ayrı ayrı beherlede ısıtılarak çözülür ve yaklaşık 70 °C' de bu çözeltiler karıştırılarak birbiri ile reaksiyona girmesi sağlanır. Yaklaşık 2-3 gün içinde oluşan sarı renkli kristaller süzülerek havada kurutulur (Erime Noktası: 108°C).



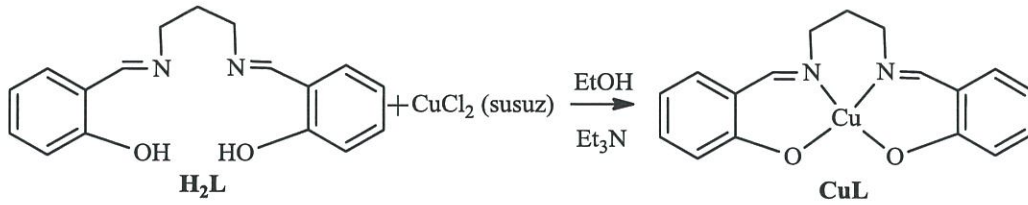
Şekil 2.1: Schiff Bazlarının sentez şeması ve ligandların koordinasyon modları.

2.4 Komplekslerin Sentezi

Ligand ve komplekslerin genel elde edilif ve karakterizasyonları ile ilgili Şema Şekil 2.1'de verilmiştir.

2.4.1 CuL kompleksinin hazırlanması

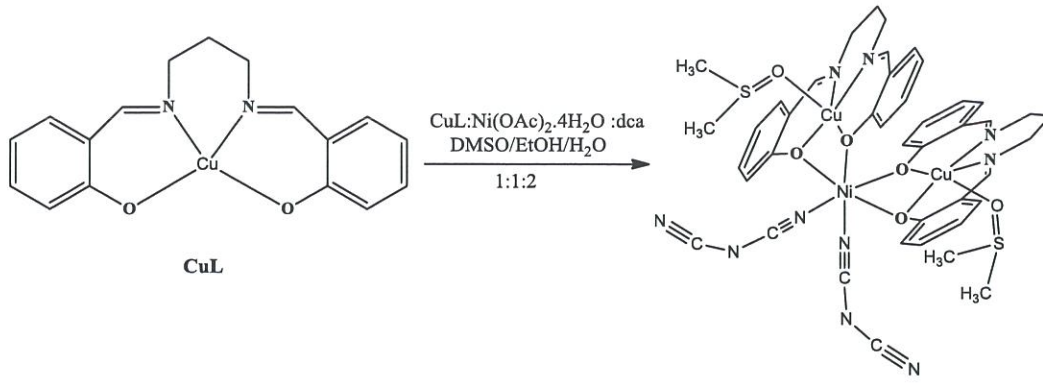
1 mmol (0,296 g) H₂L ligandı, 20 mL sıcak EtOH içinde çözüldür. Ligandın hidroksil protonlarını koparmak ve tuzdan gelen klor iyonlarını tutmak için çözeltiye ~5 mL trietil amin eklenir. Çözeltiye 1 mmol (0,134g) CuCl₂ (susuz) tuzunun 20 mL etanol içindeki çözeltisi ilave edilir. Karışım kaynama sıcaklığına kadar ısıtılır. Oda sıcaklığında bekletilir. İki-üç gün içinde oluşan yeŐil renkli kristaller süzülerek açık havada kurutulur. Şekil 2.2'de kompleksin hazırlanması gösterilmiştir.



Şekil 2.2: CuL kompleksinin sentezi.

2.4.2 [Ni(CuL)₂(dca)₂(DMSO)₂] (1) kompleksinin hazırlanması

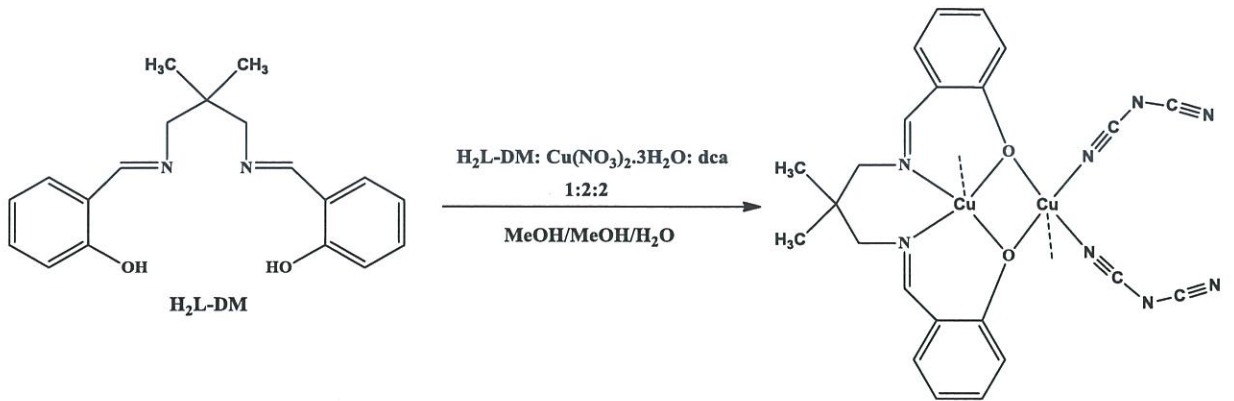
1 mmol (0,249 g) Ni(OAc)₂.4H₂O, 20 mL EtOH içinde ısıtılarak çözüldür. Ayrı bir beherde 2 mmol CuL kompleksi 50 mL DMSO içerisinde ısıtılarak çözüldür. Bu çözeltiler karıŐtırılır ve karıŐıma 2 mmol (0,168 g) dca'nın 5 mL sıcak sudaki çözeltisi karıştırılarak damla damla ilave edilir. En son oluşan reaksiyon karıŐımını yaklaşık 3 saat boyunca geri soğutucu altında karıştırılarak ısıtılır. Oluşan karışım oda sıcaklığında kristallenmeye bırakılır. Bir kaç gün içinde oluşan kristaller süzülerek açık havada kurutulur. Şekil 2.3'de kompleksin hazırlanması gösterilmiştir.



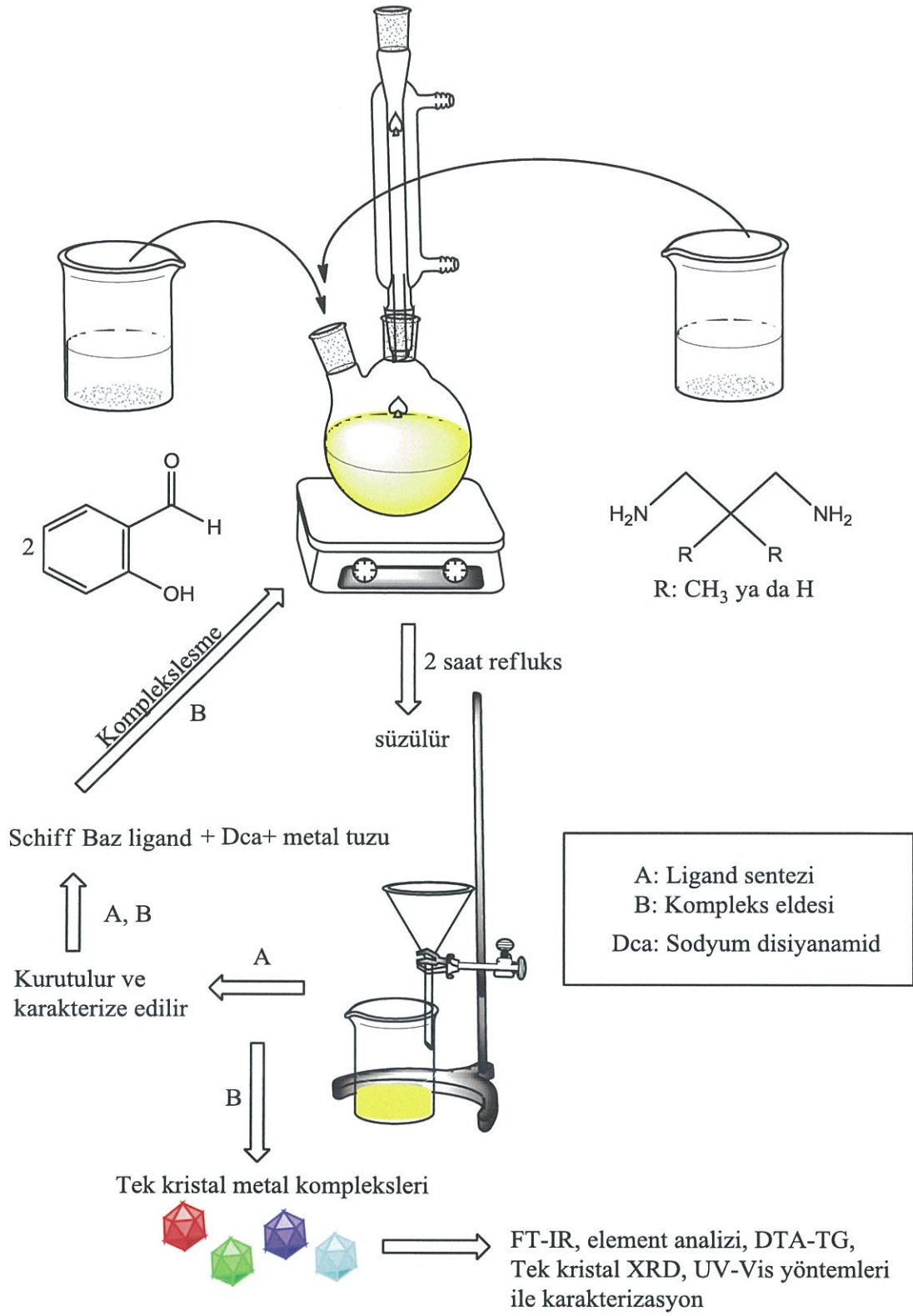
Şekil 2.3: $[\text{Ni}(\text{CuL})_2(\text{dca})_2(\text{DMSO})_2]$ (1) kompleksinin hazırlanması.

2.4.3 $[\text{Cu}_2(\text{L-DM})(\text{dca})_2]_n$ (2) kompleksinin hazırlanması

1 mmol (0,310 g) H_2L ligandının sıcak metanoldeki çözeltisine 2 mmol (0,483 g) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 'ın sıcak metanoldeki (20 mL) çözeltisi yavaşça eklenir. Bu karışım kaynama sıcaklığına kadar ısıtıldıktan sonra 2 mmol (0,178 g) dca'nın sulu (5 mL) çözeltisi damla damla eklenir. Bu karışım yaklaşık 5 dakika karıştırıldıktan sonra ortamdaki safsızlıkları ayırmak için sıcakken süzülür. Aşırı doygun çözelti oda sıcaklığında kristallendirmeye bırakılır. Yaklaşık 1 hafta sonra siyah blok şeklinde kristaller süzülür ve açık havada kurumaya bırakılır. Şekil 2.4 'de kompleksin hazırlanması gösterilmiştir.



Şekil 2.4: $[\text{Cu}_2(\text{L-DM})(\text{dca})_2]_n$ (2) kompleksinin hazırlanması.

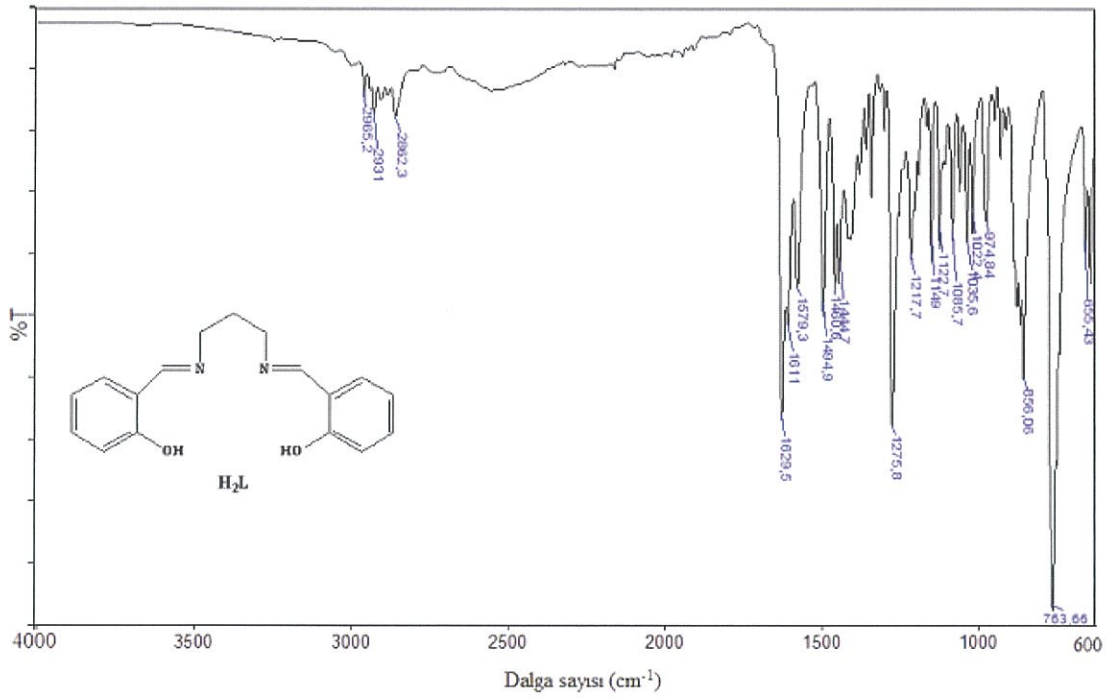


Şekil 2.5: Ligand ve kompleksler için genel sentez şeması.

3. BULGULAR

3.1 İnfared (IR) Spektrumları

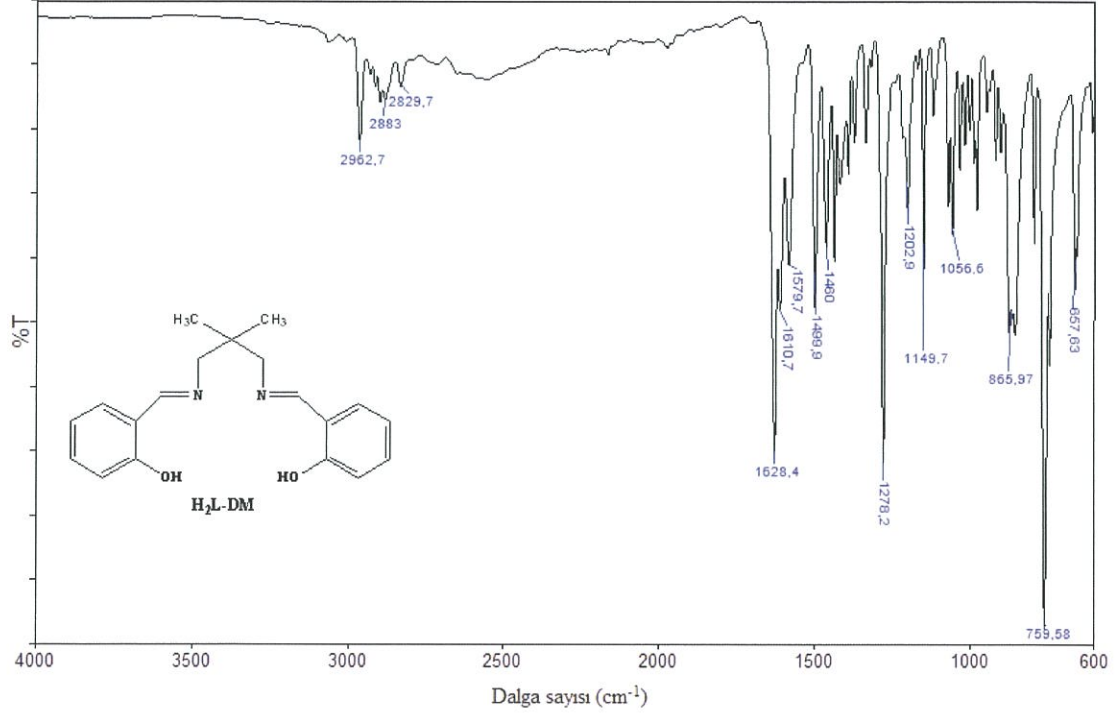
Sentezlenen ligandların ve komplekslerin IR spektrumları ATR tekniği kullanılarak 600-4000 cm^{-1} aralığında kaydedilmiştir. Bileşiklerin IR spektrumları incelenerek karakteristik titreşim frekansları belirlenmiş ve komplekslerin yapıları ile IR spektrumları arasında ilişki kurulmaya çalışılmıştır. Şekil 3.1'de sentezlenen Schiff bazı ligandlarının ve komplekslerin IR spektrumları görülmektedir.



Şekil 3.1: H₂L ligandının IR spektrumu.

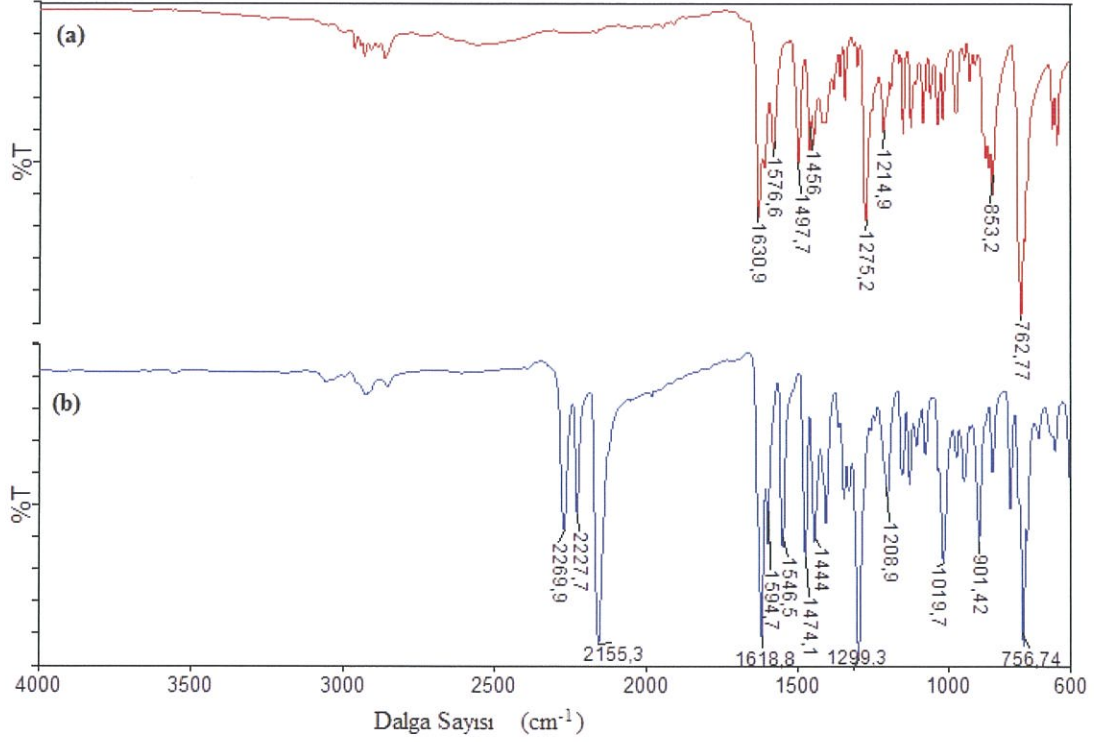
H₂L ligandının IR spektrumu incelendiğinde Schiff bazlarının karakteristik piklerinden olan azometin grubuna ait C=N gerilme titreşimi 1629 cm^{-1} 'de şiddetli bir pik olarak görülmektedir. Ligantta oluşan molekül içi hidrojen bağları sebebiyle gözlenmesi gereken OH pikleri net olarak gözlenmemektedir. Aromatik C-H

gerilme titreşimi zayıf bir pik olarak 2965 cm^{-1} 'de, alifatik C-H gerilme titreşimi 2931 cm^{-1} 'de, C=C gerilme titreşimi 1579 cm^{-1} 'de ve fenolik C-O gerilme titreşimi 1275 cm^{-1} 'de görülmektedir. Bu bandlar H_2L ligandının oluşumunun göstergesidir ve literatürde verilen değerlerle uyumludur [41].



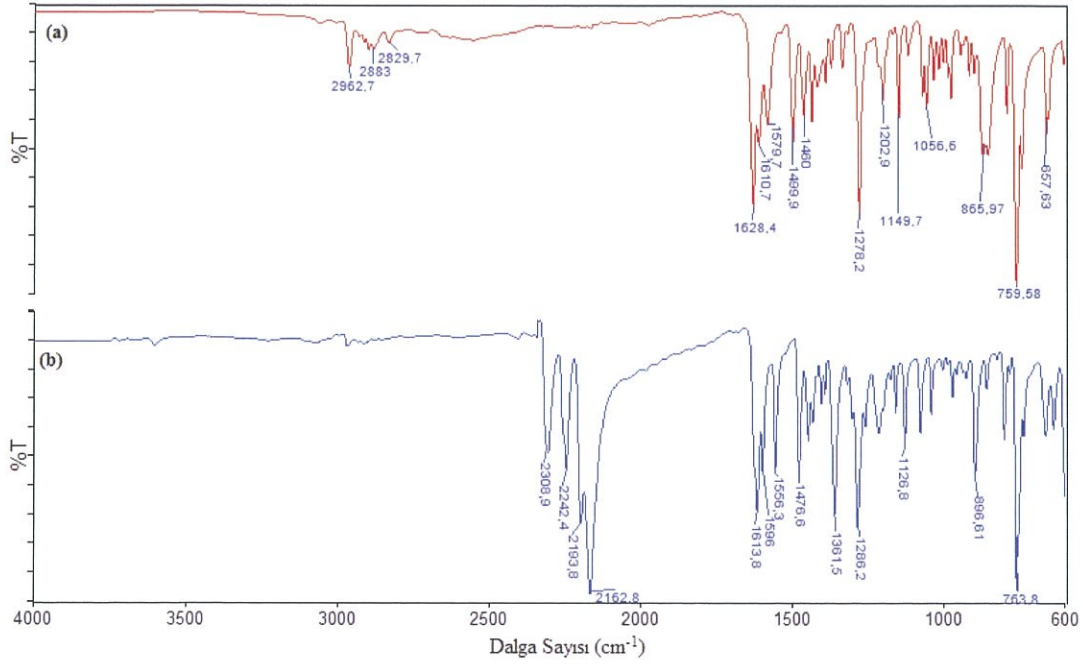
Şekil 3.2: $\text{H}_2\text{L-DM}$ ligandının IR spektrumu.

$\text{H}_2\text{L-DM}$ ligandında da benzer şekilde azometin grubuna ait C=N gerilme titreşimi 1628 cm^{-1} 'de şiddetli bir pik olarak görülmektedir. Ligand da oluşan molekül içi hidrojen bağları sebebiyle gözlenmesi gereken OH pikleri net olarak gözlenememektedir. Aromatik C-H gerilme titreşimi zayıf bir pik olarak 2962 cm^{-1} 'de, alifatik C-H gerilme titreşimi 2928 cm^{-1} 'de, C=C gerilme titreşimi 1579 cm^{-1} 'de ve fenolik C-O gerilme titreşimi 1278 cm^{-1} 'de görülmektedir. Bu bandlar H_2L ve $\text{H}_2\text{L-DM}$ Schiff bazı ligandlarının oluşumunun göstergesidir ve literatürde verilen değerlerle uyumludur [41].



Şekil 3.3: (a) H₂L ligandının (b) [Ni(CuL)₂(dca)₂(DMSO)₂] kompleksinin IR spektrumu.

H₂L ligandının IR spektrumu [Ni(CuL)₂(dca)₂(DMSO)₂] kompleksinin IR spektrumu ile karşılaştırıldığında en belirgin değişimlerden bir tanesi ligandın spektrumunda gözlenmeyen 2269-2155 cm⁻¹ bölgesinde görülen şiddetli bandlardır. Bu bandlar dca iyonunun CN gerilimleri ile ilgili olup dca'nın koordinasyona girdiğinin göstergesidir. Ayrıca serbest ligandın spektrumunda 1630 cm⁻¹'de gözlenen azometin grubuna ait C=N gerilim titreşimi komplekste daha düşük frekansa kaymıştır (1618 cm⁻¹). Bu kayma azometin grubunun azot atomunun metal ile koordinasyona girerek metal-azot bağı oluşturduğunun kanıtıdır.



Şekil 3.4: (a) H₂L-DM ligandının (b) [Cu₂(L-DM)(dca)₂]_n kompleksinin IR spektrumu.

H₂L-DM ligandının IR spektrumu [Cu₂(L-DM)(dca)₂]_n kompleksinin IR spektrumu ile karşılaştırıldığında ligandın spektrumunda gözlenmeyen ve dca grubuna ait olan 2308-2162 cm⁻¹ bölgesinde CN gerilim titreşimleri şiddetli pikler olarak görülmektedir. Ayrıca serbest ligandın spektrumunda 1628 cm⁻¹'de gözlenen azometin grubuna ait C=N gerilim titreşimi komplekste daha düşük frekansa kaymıştır (1613 cm⁻¹). Bu kayma azometin grubunun azot atomunun metal ile koordinasyona girerek metal-azot bağı oluşturduğunun kanıtıdır.

3.2 UV-Vis Spektrumları

H₂L, H₂L-DM ve komplekslerin DMF içinde 10⁻³ M çözeltileri hazırlanarak bu stok çözeltilerden 1x10⁻⁶-8x10⁻⁵ M derişim aralığında standart çözeltiler hazırlanmıştır. Öncelikle 200-600 nm dalga boyu aralığında bileşiklerin UV-Vis spektrumları kaydedilmiş ve maksimum absorbans verdikleri dalga boyları her bir bileşik için tespit edilmiştir. Bu dalga boylarında absorbans değerleri kaydedilerek

Absorbans-konsantrasyon eğrileri çizilmiştir. Bu kalibrasyon eğrilerinden faydalanılarak her bir bileşik için tespit edilen dalga boylarında molar soğurum katsayıları bulunmuştur.

Ligandların ve komplekslerinin UV-Vis sonuçları Tablo 3.1’de görülmektedir.

Tablo 3.1: Ligandların ve komplekslerin UV-Vis sonuçları

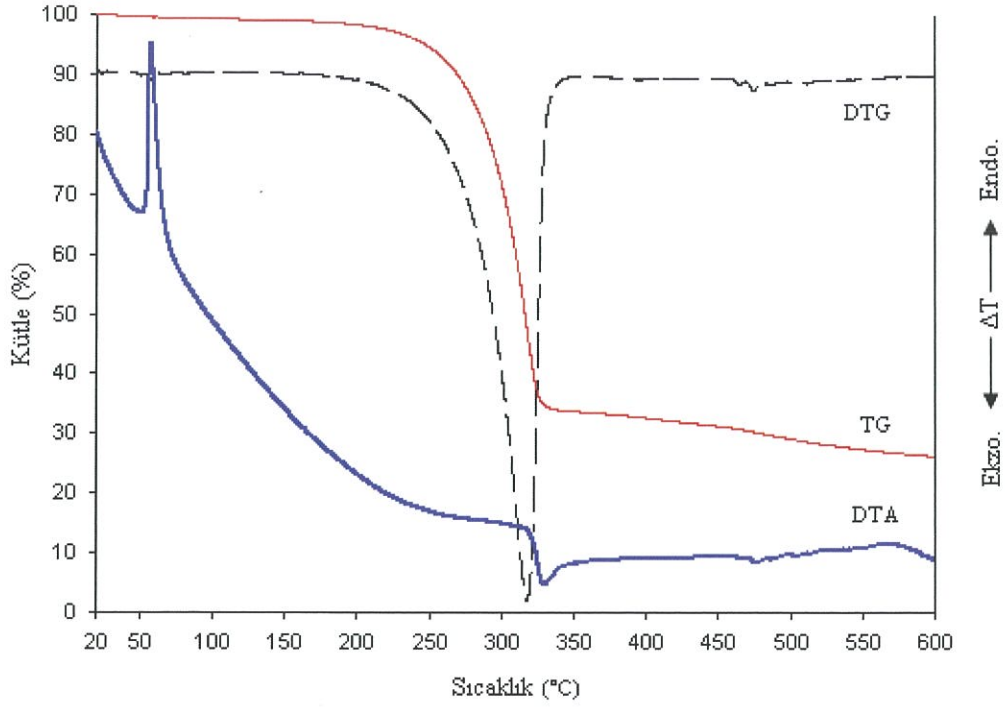
Bileşikler	λ_{max} (nm), $\epsilon(\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1})$
H ₂ L	256 (10133,6); 320 (8242,6)
H ₂ L-DM	260 (9265,3); 323(8824,3)
Kompleks 1	268 (20237); 337 (5719,4);414(2671,4)
Kompleks 2	269 (24716); 340 (4873,0);416(3982,8)

* ϵ değerleri parantez içinde verilmiştir.

Ligandların UV-Vis spektrumlarında 250-340 nm aralığında bir kısım bandlar gözlenmiştir. Bu bandlar aromatik halkalar ve ortaklanmamış elektronlardan kaynaklanan geçişlerle ilgilidir. Ligandların spektrumunda gözlenen daha yüksek şiddetli bandlar aromatik halka üzerinde ve C=N gruplarında bulunan çift bağlarda ki $\pi-\pi^*$ geçişlerinden kaynaklanmaktadır. H₂L ligandında 320 nm’de ve H₂L-DM ligandında 323 nm’de gözlenen band ise azometin grubuna ait $n-\pi^*$ geçişinden kaynaklanmaktadır. Komplekslerin UV-Vis spektrumlarında ligand merkezli bandlar yanında 400-420 nm aralığında zayıf şiddetli bandlar gözlenmiştir. Bunlar, genellikle d-d geçişlerinden kaynaklanan bandlardır.

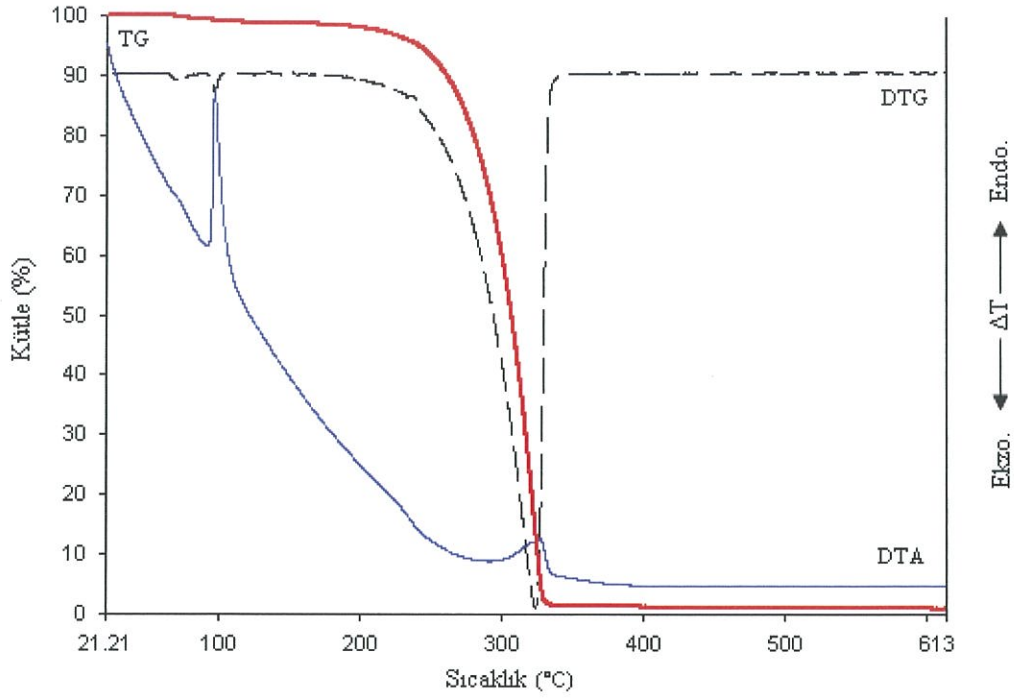
3.3 Termal Analiz Eğrileri

Bileşiklerin sıcaklıkla kütlelerinde meydana gelen değişimlerin izlenebilmesi için TG eğrileri alınmıştır. DTA eğrilerinde gözlenen endoterm ve ekzotermelerden ise erime ve bozunma gibi olaylar hakkında bilgi edinilmiştir. TG sonuçlarının zamana ve sıcaklığa göre birinci türevlerinin alınmasıyla elde edilen DTG eğrilerinden ise bozunma basamakları ile ilgili bilginin edinilmesinde faydalanılmıştır. Ligandların ve kompleks bileşiklerin DTA/TG/DTG eğrileri Şekil 3.5- 3.8’de görülmektedir.



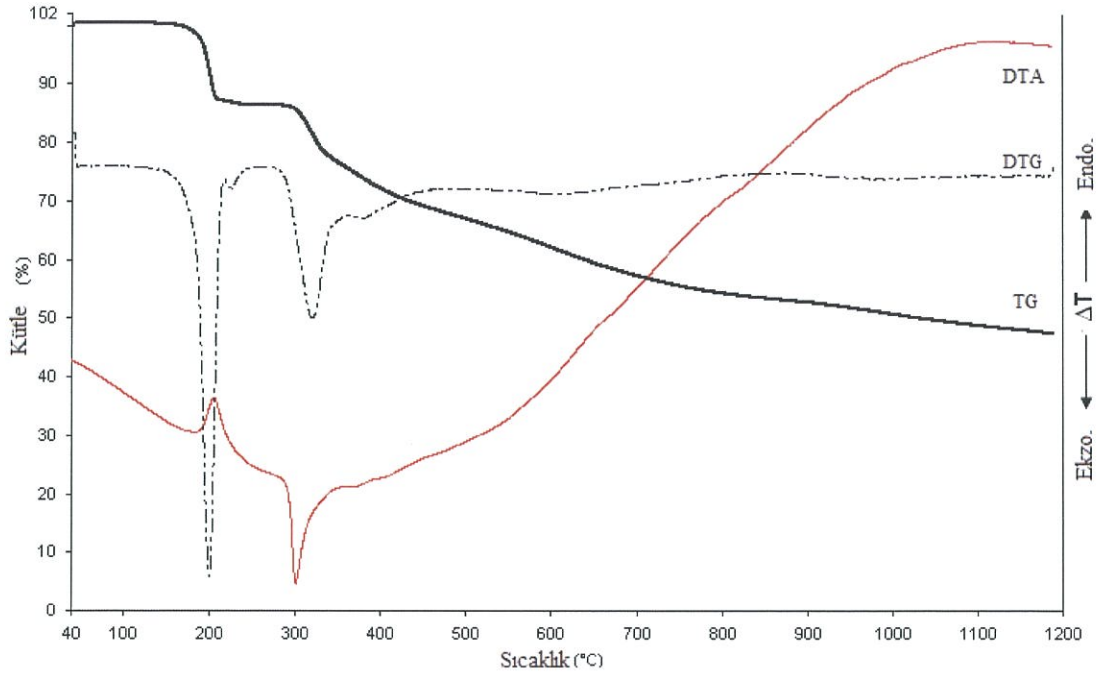
Şekil 3.5: H₂L ligandının DTA/TG/DTG eğrisi.

H₂L ligandının TG/DTG eğrisinden (Şekil 3.5) bileşiğin ~194 °C'ye kadar kararlı olduğu ve bozunmasının tek basamakta gerçekleştiği görülmektedir. DTA eğrisinde bir endotermik bir de ekzotermik pik gözlenmektedir. ~65 °C'de görülen endotermik pik ligandın erimesiyle ilgilidir. Çünkü TG eğrisinde bu sıcaklığa karşılık gelen bölgede herhangi bir kütle kaybı görülmemektedir. Erime noktası tayin cihazı ile de bileşiğin erime noktası 60°C olarak tespit edilmiş olup iki sonuç birbiriyle tutarlıdır. 330 °C'de gözlenen ekzotermik pik ise ligandın bozunmasıyla ilgilidir.



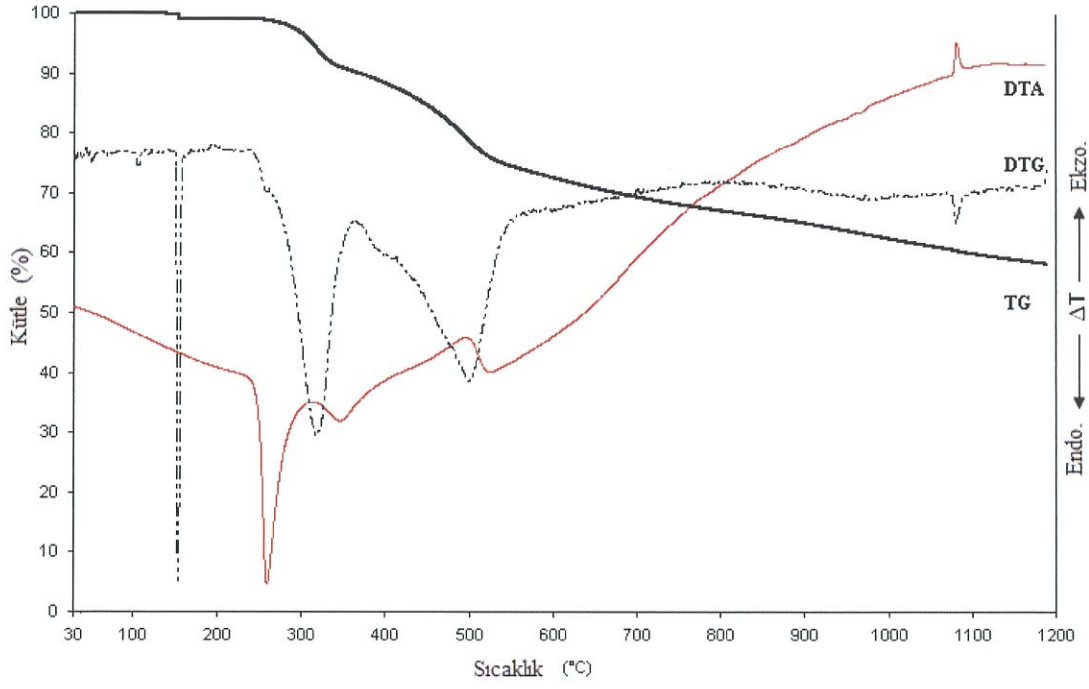
Şekil 3.6: H₂L-DM ligandının DTA/TG/DTG eğrisi.

H₂L-DM ligandının TG/DTG eğrisinden (Şekil 3.6) bileşiğin ~192 °C'ye kadar kararlı olduğu ve bozunmasının tek basamakta gerçekleştiği görülmektedir. DTA eğrisinde bir endotermik bir de ekzotermik pik gözlenmektedir. ~110 °C'de görülen endotermik pik ligandın erimesiyle ilgilidir. Erime noktası tayin cihazı ile de bileşiğin erime noktası 108 °C olarak tespit edilmiş olup iki sonuç birbiriyle uyumludur. 335 °C'de gözlenen ekzotermik pik ise ligandın bozunmasıyla ilgilidir. H₂L-DM ligandının TG/DTG eğrisinden 400 °C'ye kadar ortamdan tamamen uzaklaştığı görülmektedir.



Şekil 3.7: $[\text{Ni}(\text{CuL})_2(\text{dca})_2(\text{DMSO})_2]$ (**1**) kompleksinin DTA/TG/DTG eğrisi.

Kompleks **1**'in TG eğrisinden kompleksin ~ 150 °C'ye kadar kararlı olduğu görülmektedir. DTA eğrisinde 205 °C'de gözlenen endotermik pik yapıdaki DMSO moleküllerinin uzaklaşmasıyla ilgilidir. Bileşiğin bozunması birden fazla basamak üzerinden gerçekleşmektedir.



Şekil 3.8: $[\text{Cu}_2(\text{L-DM})(\text{dca})_2]_n$ (**2**) kompleksinin DTA/TG/DTG eğrisi.

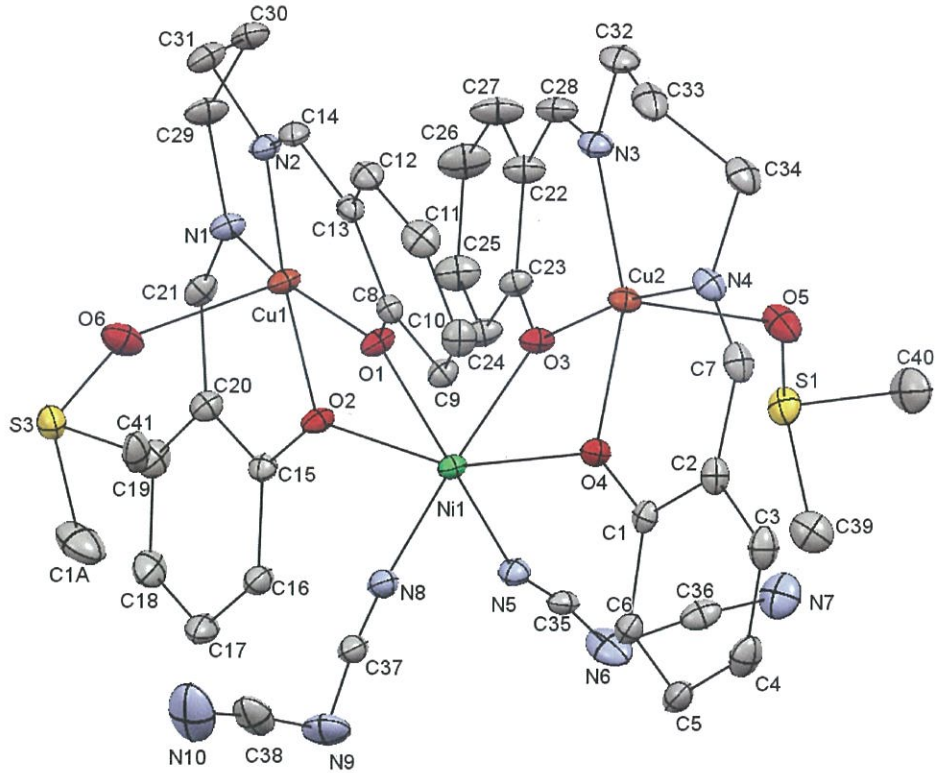
Kompleks **2**'nin TG eğrisinden bileşiğin yaklaşık 195°C 'ye kadar kararlı olduğu görülmektedir. DTA eğrisinde 258 , 346 ve 1081°C 'de gözlenen endotermik ve ekzotermik pikler bileşiğin bozunmasıyla ilgili olup bozunma üç basamak üzerinden gerçekleşmektedir.

3.4 Tek Kristal X-ışınları Çalışmaları

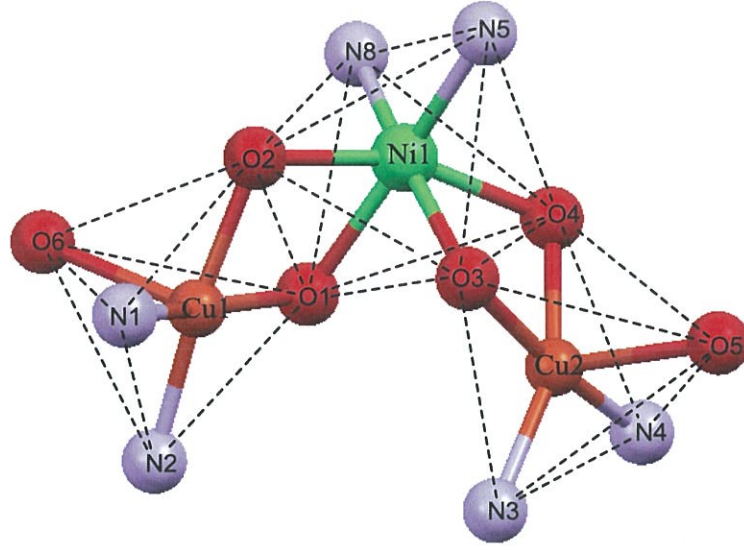
Tek kristal olarak elde edilebilen kompleks yapılarının çözümünde SHELXTL programı [38-40] kullanılmıştır.

3.4.1 $[\text{Ni}(\text{CuL})_2(\text{dca})_2(\text{DMSO})_2]$ (1) kompleksinin kristal yapısı

$[\text{Ni}(\text{CuL})_2(\text{dca})_2(\text{DMSO})_2]$ kompleksine ait kristalografik bilgiler Tablo 3.2'de, seçilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları Tablo 3.3'de verilmektedir. Bileşik monoklinik kristal sisteminde olup, uzay grubu $P2_1/c$ 'dir, $a = 19,196 (3) \text{ \AA}$, $b = 10,2943 (15) \text{ \AA}$ $c = 22,347 (3) \text{ \AA}$ ve $\beta = 97,998 (7)^\circ$ 'dir. $[\text{Ni}(\text{CuL})_2(\text{dca})_2(\text{DMSO})_2]$ kompleksinin moleküler yapısı Şekil 3.9'da görülmektedir. Kompleks heterotrinükleer yapıda olup, Cu-Ni-Cu atomlarının koordinasyon çevresi Şekil 3.10'de görülmektedir. Birim hücre içindeki molekül sayısının 4 olduğu Şekil 3.11'de görülmektedir.



Şekil 3.9: $[\text{Ni}(\text{CuL})_2(\text{dca})_2(\text{DMSO})_2]$ (1) kompleksinin Ortep çizimi (%30 olasılıkla).



Şekil 3.10: Kompleks 1’de Cu-Ni-Cu atomlarının koordinasyon çevresi.

Beşli koordinasyona sahip komplekslerin koordinasyon küresi τ (trigonalite indeksi) parametresine bağlı olarak kare piramit ($\alpha=\beta=180^\circ$) veya üçgen çift piramit ($\alpha=120^\circ$ ve $\beta=180^\circ$) olarak tanımlanır. $\tau = (\beta-\alpha)/60$ formülünden hesaplanır ve burada α ile β , merkezi metal iyonunun çevresindeki en geniş iki açı değeridir. Genellikle ideal kare piramit geometri için $\tau=0$ ve ideal üçgen çift piramit yapı için $\tau=1$ ’dir [42, 43].

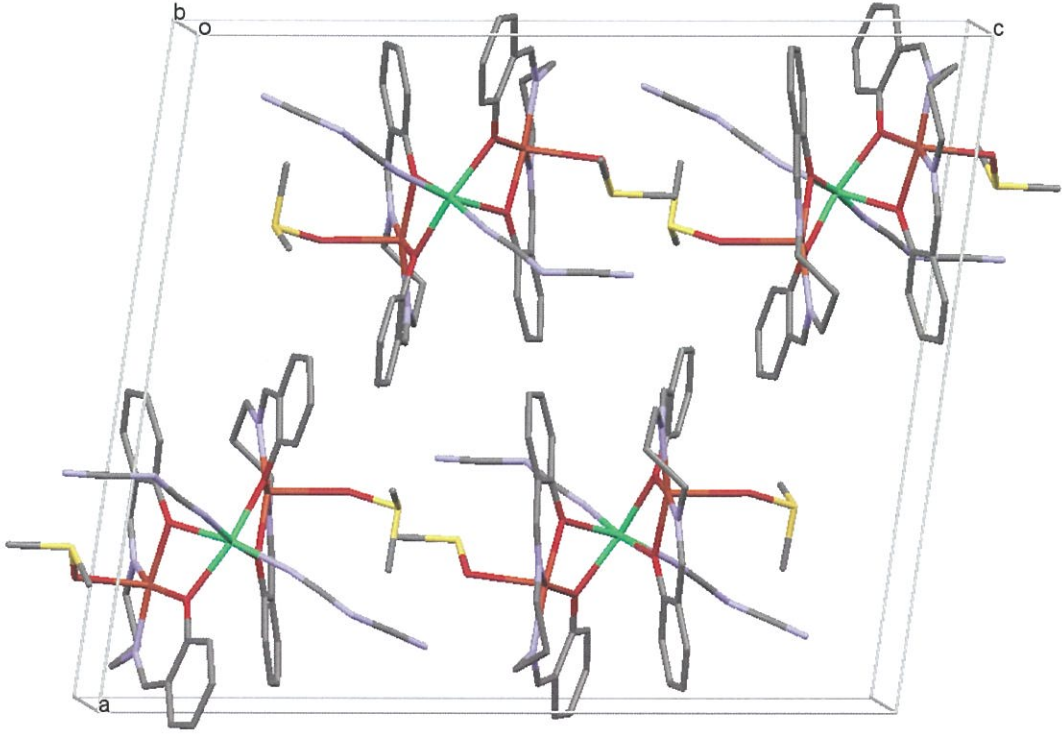
Kompleks 1’de Cu(II) iyonları beşli koordinasyona sahip olup, Cu(1) için $\tau=0,145$ ve Cu(2) için $\tau=0,189$ olarak hesaplanmıştır.

Cu(1) için;

$$\tau = \frac{\beta - \alpha}{60} = \frac{171,37 - 162,67}{60} = 0,145$$

Cu(2) için;

$$\tau = \frac{\beta - \alpha}{60} = \frac{170,14 - 158,78}{60} = 0,189$$



Şekil 3.11: Kompleks 1'in birim hücre görüntüsü.

Tablo 3.2: [Ni(CuL)₂(dca)₂(DMSO)₂] (**1**) kompleksine ait kristal verileri.

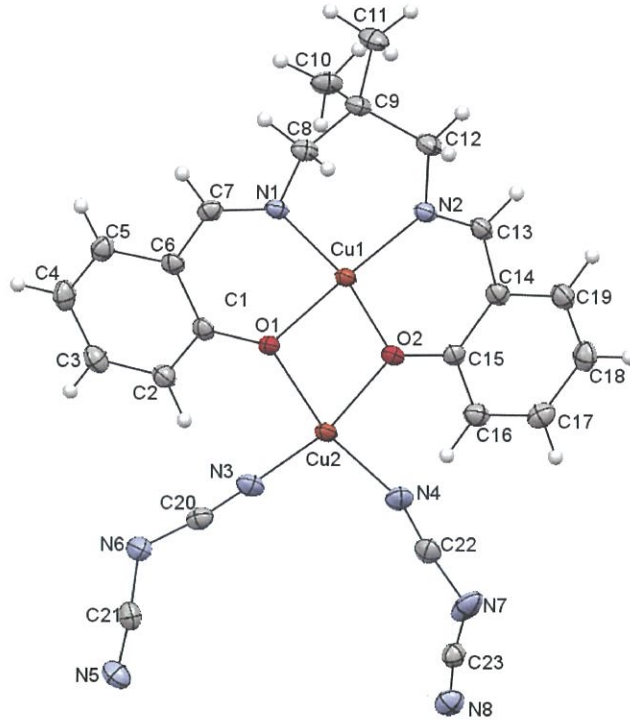
	1
Kimyasal Formül	C ₄₂ H ₄₄ Cu ₂ N ₁₀ NiO ₆ S ₂
Molekül kütlesi (g.mol ⁻¹)	1034,78
Kristal sistemi	Monoclinic
Uzay grubu	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Sıcaklık (K)	150
Birim hücre parametreleri	a = 19,196 (3) Å b = 10,2943 (15) Å β = 97,998 (7)° c = 22,347 (3) Å
Birim hücre hacmi, V (Å ³)	4373,0 (11)
Birim hücredeki molekül sayısı, Z	4
Soğurma katsayısı, μ (mm ⁻¹)	1,55
Kristal boyutları (mm)	0,20 × 0,11 × 0,08
Ölçülen, bağımsız ve gözlenen [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)] yansımalar	32278, 7699, 6279
<i>R</i> _{int}	0,044
(sin θ/λ) _{max} (Å ⁻¹)	0,595
<i>R</i> [<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)], <i>wR</i> (<i>F</i> ²)	0,031; 0,074
<i>S</i>	1,03
Parametre sayısı	602
Δρ _{max} , Δρ _{min} (e Å ⁻³)	0,57, -0,45

Tablo 3.3: Kompleks 1 için seçilmiş bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°).

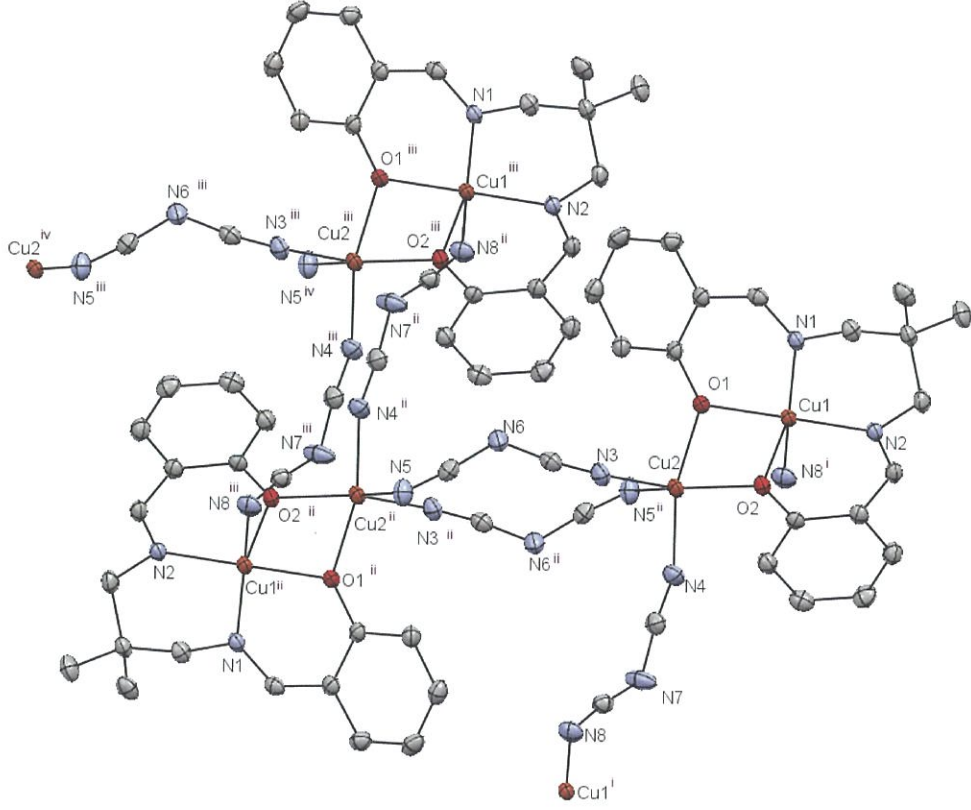
1			
Cu1-O2	1,950(2)	Cu1-O1	1,961(2)
Ni1-O2	2,052(2)	Cu2-N3	2,002(2)
Ni1-O4	2,069(2)	Cu2-N4	1,952(2)
Ni1-O3	2,082(2)	Cu2-O4	1,968(2)
Ni1-O1	2,131(2)	Cu2-O3	1,932(2)
N5-Ni1	2,041(2)	Cu1-O6	2,292(2)
N8-Ni1	2,015(2)	Cu2-O5	2,323(2)
Cu1-N1	1,991(2)	Cu1-N2	1,966(2)
O2-Cu1-O1	79,04(7)	O3-Cu2-O4	78,17(7)
O1-Cu1-N2	92,36(8)	O3-Cu2-N3	91,79(8)
O2-Cu1-O6	93,16(7)	N4-Cu2-O5	89,95(8)
N2-Cu1-O6	88,70(8)	N3-Cu2-O5	101,20(8)
N4-Cu2-O4	91,99(8)	N8-Ni1-N5	93,59(9)
N4-Cu2-N3	97,35(9)	N5-Ni1-O2	98,96(8)
O3-Cu2-O5	91,89(7)	N5-Ni1-O4	93,23(8)
O3-Cu2-N4	170,14(8)	O2-Ni1-O3	89,84(7)
O4-Cu2-N3	158,78(8)	N8-Ni1-O1	92,94(8)
O4-Cu2-O5	97,81(7)	O2-Ni1-O1	73,00(7)
O2-Cu1-N1	91,72(8)	N8-Ni1-O2	97,34(8)
N2-Cu1-N1	96,40(9)	O3-Ni1-O1	83,77(7)
O1-Cu1-O6	97,91(7)	N8-Ni1-O4	99,10(8)
N1-Cu1-O6	97,20(8)	N5-Ni1-O3	90,80(8)
O1-Cu1-N1	162,67(8)	O4-Ni1-O3	72,67(7)
O2-Cu1-N2	171,37(8)	O4-Ni1-O1	92,88(7)
Cu1-O2-Ni1	102,86(7)	Cu1-O1-Ni1	99,71(7)

3.4.2 $[\text{Cu}_2(\text{L-DM})(\text{dca})_2]_n$ (2) kompleksinin kristal yapısı

$[\text{Cu}_2(\text{L-DM})(\text{dca})_2]_n$ (2) kompleksine ait kristalografik bilgiler Tablo 3.4'de, seçilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları Tablo 3.5'de verilmektedir. Bileşik triklinik kristal sisteminde olup, uzay grubu P-1'dir, $a = 10,1140(3) \text{ \AA}$, $b = 10,1578(4) \text{ \AA}$, $c = 11,9844(4) \text{ \AA}$ ve $\alpha = 72,725(2)^\circ$, $\beta = 87,397(2)^\circ$ ve $\gamma = 78,487(2)^\circ$ 'dir. Kompleksin moleküler yapısı Şekil 3.12'de, moleküler büyümesi ise Şekil 3.13'de görülmektedir. Birim hücre içindeki molekül sayısının 2 olduğu Şekil 3.14'de görülmektedir. Kompleks bileşik polimerik yapıda olup zigzag şeklinde zincirler oluşturarak büyümektedir (Şekil 3.15). Yapı içindeki Cu atomlarının koordinasyon çevresi Şekil 3.16'da görülmektedir.

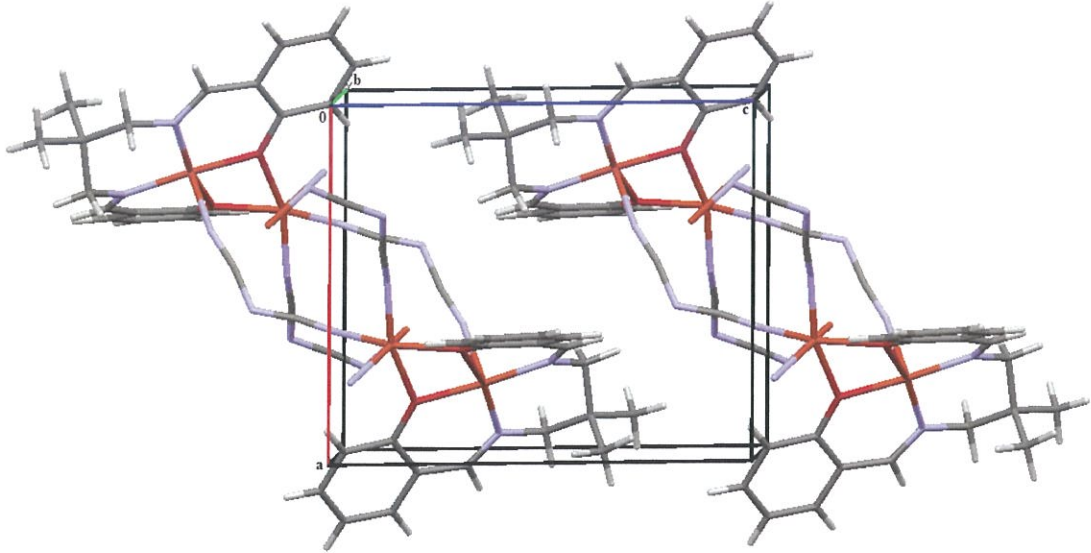


Şekil 3.12: $[\text{Cu}_2(\text{L-DM})(\text{dca})_2]_n$ (2) kompleksinin Ortep çizimi (%50 olasılıkla).

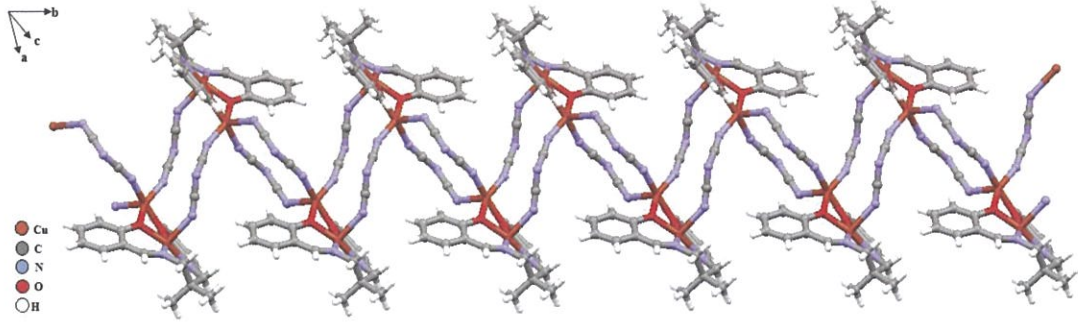


Şekil 3.13: $[\text{Cu}_2(\text{L-DM})(\text{dca})_2]_n$ (**2**) kompleksinin moleküler büyümesi.

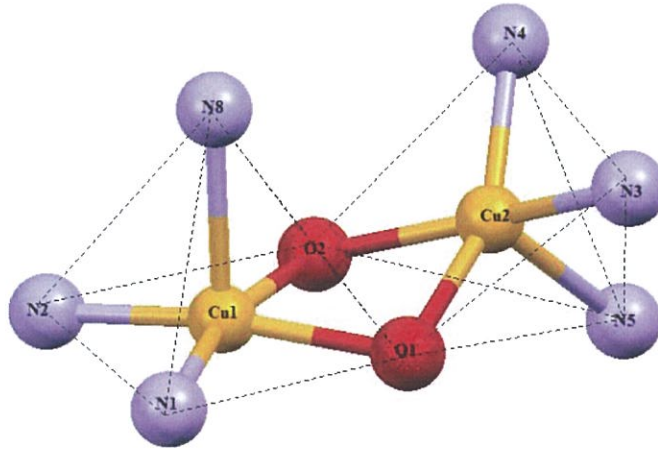
(Simetri kodları: (i) $-x + 1, -y + 1, -z + 2$; (ii) $-x + 1, -y + 2, -z + 2$;
 (iii) $x, y + 1, z$; (iv) $-x + 1, -y + 3, -z + 2$)



Şekil 3.14: Kompleks 2'nin birim hücre görüntüsü.



Şekil 3.15: $[Cu_2(L-DM)(dca)_2]_n$ (2) kompleksinin polimerik zigzag zincir yapısı.



Şekil 3.16: Kompleks 2'de Cu atomlarının koordinasyon çevresi.

Kompleks 2'de Cu(II) iyonları beşli koordinasyona sahip olup, Cu(1) için $\tau=0,016$ ve Cu(2) için $\tau=0,040$ olarak hesaplanmıştır.

Cu(1) için;

$$\tau = \frac{\beta - \alpha}{60} = \frac{165,58 - 164,57}{60} = 0,016$$

Cu(2) için;

$$\tau = \frac{\beta - \alpha}{60} = \frac{161,47 - 154,49}{60} = 0,116$$

Tablo 3.4: $[\text{Cu}_2(\text{L-DM})(\text{dca})_2]_n$ (**2**) kompleksine ait kristal verileri.

	2
Kimyasal Formül	$\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{Cu}_2\text{N}_8\text{O}_2$
CCDC No.	915655
Molekül kütlesi ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	567,55
Kristal Sistem	Triclinic
Uzay grubu	P -1
Birim hücre parametreleri	$a = 10,1140(3) \text{ \AA}$ $\alpha = 72,725(2)^\circ$ $b = 10,1578(4) \text{ \AA}$ $\beta = 87,397(2)^\circ$ $c = 11,9844(4) \text{ \AA}$ $\gamma = 78,487(2)^\circ$
Birim hücre hacmi, $V (\text{\AA}^3)$	$1151,91(7) \text{ \AA}^3$
Sıcaklık	150(2) K
Birim hücredeki molekül sayısı, Z	2
$\rho_{\text{calc}} / \text{g cm}^{-3}$	1,636
Soğurma katsayısı, $\mu (\text{mm}^{-1})$	1,885
Toplanan yansımalar	19441
Bağımsız yansımalar	5252 [R(int) = 0,0463]
S	1,045
F(000)	576
$\theta_{\text{min}}-\theta_{\text{max}} (^\circ)$	1,78 -27,48
h, k, l aralığı ($^\circ$)	-13 \leq h \leq 13, -13 \leq k \leq 13, -15 \leq l \leq 15
Arıtım metodu	En küçük kareler yöntemi F^2
Data/restraints/parameters	5252 / 0 / 318
R; RW(I $>$ 2 σ (I))	0,0269; 0,0697
R (tüm data)	0,0314; 0,0719
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}} (\text{e}/\text{\AA}^3)$	0,474, -0,386

Tablo 3.5: Kompleks 2 için seçilmiş bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°).

2			
Cu1—O2	1,9404 (14)	N8—Cu1 ⁱ	2,2763 (17)
Cu1—O1	1,9518 (13)	Cu2—N5	2,2101 (18)
Cu1—N1	1,9527 (17)	Cu2—O2	1,9847 (13)
Cu1—N2	1,9567 (16)	Cu2—O1	1,9695 (13)
Cu1—N8 ⁱ	2,2763 (17)	Cu2—N3	1,9684 (18)
Cu1—Cu2	2,9802 (3)	Cu2—N4	1,9611 (18)
O2-Cu1-N8 ⁱ	89,63(6)	N4-Cu2-O1	154,49(7)
N1-Cu1-N8 ⁱ	97,37(7)	N3-Cu2-O2	161,47(7)
O2-Cu1-O1	76,62(6)	N4-Cu2-N3	92,21(8)
O1-Cu1-N1	89,96(6)	N3-Cu2-O1	90,43(7)
O2-Cu1-N1	165,58(6)	N4-Cu2-O2	95,88(7)
O2-Cu1-N2	94,30(6)	O1-Cu2-O2	75,21(6)
N1-Cu1-N2	97,59(7)	N3-Cu2-N5	94,46(7)
O1-Cu1-N8 ⁱ	97,18(6)	O2-Cu2-N5	101,00(6)
N2-Cu1-N8 ⁱ	95,18(7)	N4-Cu2-N5	97,19(8)
O1-Cu1-N2	164,57(6)	O1-Cu2-N5	107,90(7)
C20-N6-C21#2	120,25(19)	C22-N7-C23	123,4 (2)

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

4. TARTIŞMA VE SONUÇ

4.1 İnfared (IR) Spektrumları

Schiff bazı ligandlarının ve dca'nın kompleks yapıdaki metal iyonlarına bağlanma modlarının incelenmesi için serbest ligandların IR spektrumları ile komplekslerin IR spektrumları karşılaştırılmıştır.

4.1.1 H₂L ligandı ve [Ni(CuL)₂(dca)₂(DMSO)₂] (1) kompleksinin IR spektrumları

H₂L ligandının IR spektrumunda 1630 cm⁻¹'de C=N gerilimine ait ve 1275 cm⁻¹'de fenolik C-O gerilimine ait belirgin pikler dikkat çekmektedir. Kompleks 1'e ait IR spektrumu serbest ligandın spektrumu ile karşılaştırıldığında bu önemli bandlarda belirgin farklar göze çarpmaktadır. $\nu(\text{C}=\text{N})$ bandı komplekste düşük frekansa kayarak 1618 cm⁻¹'de gözlenmiştir. Bu durum imin azotunun metal merkezine koordinasyonu ile açıklanabilir. Bunun yanında fenolik $\nu(\text{C}-\text{O})$ bandının 1299 cm⁻¹'ye kayması, hidroksil grubunun deprotonasyonu ve oksijen üzerinden metal ile koordinasyona girmesinin göstergesidir. Kompleks 1'in spektrumunda 1020 cm⁻¹'de görülen band ise yapıda bulunan DMSO molekülünün S=O gerilimiyle ilgilidir. Dca iyonu metale terminal olarak ya da farklı çeşitlerde köprü yapıcı ligand olarak bağlanabilir. Eğer dca terminal olarak bağlıysa serbest dca iyonuna ait karakteristik $\nu_{\text{sym}}+\nu_{\text{asym}}(\text{C}\equiv\text{N})$, $\nu_{\text{asym}}(\text{C}\equiv\text{N})$ ve $\nu_{\text{sym}}(\text{C}\equiv\text{N})$ gerilimlerine ait 2286, 2232 and 2173 cm⁻¹ bandları düşük frekans değerlerine kayar, dca'nın köprü yapıcı şekilde bağlanması durumunda ise bu bandlar daha yüksek frekanslarda gözlenir [44]. Kompleks 1 yapısında dca'nın merkez atoma terminal bağlanmasından dolayı bu bandlar 2155-2269 cm⁻¹ aralığında yani daha düşük frekanslarda gözlenmiştir. Bu durum literature verileri ve kompleks 1'in Şekil 3.11'de görülen moleküler yapısı ile son derece uyumludur.

4.1.2 H₂L-DM ligandı ve [Cu₂(L-DM)(dca)₂]_n (2) kompleksinin IR spektrumları

H₂L-DM ligandının IR spektrumu incelendiğinde Schiff bazlarının karakteristik piklerinden olan C=N pikleri 1628 cm⁻¹ de gözleendiği görülmektedir. Bu liganda ait polimerik [Cu₂(L-DM)(dca)₂]_n kompleksinin spektrumunda ise C=N piklerinin 1613 cm⁻¹ değerine kaydığı gözlenmiştir. Bu durum azometin grubunun koordinasyona katıldığına göstergesidir. H₂L-DM ligandının IR spektrumunda fenolik ν(C-O) gerilimi 1279 cm⁻¹'de gözlenirken kompleks oluşumuyla bu band daha yüksek frekansa kaymıştır (1299 cm⁻¹). Bu durum, ligandın hidroksil protonunu kaybettiğinin (L-DM⁻²) ve oksijen üzerinden bakır(II) merkezine bağlandığına göstergesidir. [Cu₂(L-DM)(dca)₂]_n 'in IR spektrumunda 2303, 2242 and 2194 cm⁻¹'de gözlenen bandlar dca ligandının ν_{sym}+ν_{asym} (C≡N), ν_{asym}(C≡N) ve ν_{sym}(C≡N) gerilimlerine aittir. Daha önce belirtildiği gibi serbest dca iyonunda bu bandların daha düşük frekansta gözlenmesi burada dca'nın köprü yapıcı şekilde metale bağlandığını gösterir. Ayrıca μ_{1,5}-dca köprülü bakır(II) komplekslerinde ν_{sym}(C-N) ve ν_{asym}(C-N) gerilimleri genellikle 1400-1300 ve 950-900 cm⁻¹ aralıklarında gözlenir [45]. Bu bandlar [Cu₂(L-DM)(dca)₂]_n kompleksinde sırasıyla 1359 and 927 cm⁻¹'de gözlenmiştir. Bu da yapıda dca'nın μ_{1,5} şeklinde köprü yapıcı olarak koordinasyona girdiğinin göstergesidir. Bu durum kompleks 2'in Şekil 3.14'de görülen moleküler yapısı ile son derece uyumludur.

4.2 UV-Vis Spektrumları

Schiff bazı ligandlarının (H₂L ve H₂L-DM) DMF içinde alınan UV-Vis spektrumlarında, 250-340 nm aralığında belirgin bandlar görülmektedir (Tablo 3.1). H₂L 'nin spektrumunda 256 nm'de ve H₂L-DM'nin spektrumunda 260 nm'de gözlenen band aromatik halka üzerinde ve C=N gruplarında bulunan çift bağlardaki π-π* geçişlerinden kaynaklanmaktadır. H₂L ligandında 320 nm'de ve H₂L-DM ligandında 323 nm'de gözlenen band ise azometin grubuna ait n-π* geçişinden kaynaklanmaktadır. Komplekslerin UV-Vis spektrumları ligandların spektrumları ile karşılaştırıldığında özellikle 400-420 nm aralığında farklılıklar göze çarpmaktadır.

bu bölgede gözlenen zayıf şiddetli bandların d-d geçişlerinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

4.3 Termal Analiz Eğrileri

4.3.1 H₂L Ligandı ve Kompleks 1'in Termal Analiz Eğrileri

DTA eğrisinde ~65 °C'de görülen endotermik pik ligandın bu sıcaklıkta eridiğini göstermektedir (Şekil 3.5). Çünkü bu pikin karşılık geldiği sıcaklıkta TG eğrisine bakıldığında kütle kaybının olmadığı görülmektedir. Erime noktası tayin cihazı ile de bileşiğin erime noktası 60°C olarak tespit edilmiş olup iki sonuç birbiriyle uyumludur. Bununla birlikte ligand ~194 °C'ye kadar kararlıdır. DTA eğrisinde 330°C'de gözlenen ekzotermik pik ise ligandın bozunmasıyla ilgilidir. Ligandın bozunması 194- 620 °C arasında % 73 kütle kaybı ile gerçekleşmektedir.

Kompleks 1'in TG eğrisinden (Şekil 3.7) kompleksin ~150 °C'ye kadar kararlı olduğu görülmektedir. H₂L ligandının [Ni(CuL)₂(dca)₂(DMSO)₂] kompleksinin bozunması birden fazla basamak üzerinden gerçekleşmekte olup erime noktası gözlenmemektedir. DTA eğrisinde 205 °C' de görülen ilk endotermik pik yapıdaki DMSO moleküllerinin ayrılması ile ilgilidir. TG eğrisinde buna karşılık gelen kütle kaybı %13,08'dir. Kompleksin yapısındaki DMSO moleküllerinin hesapla bulunan yüzdesi ise %15,07'dir. DTA eğrisinde 300 °C' de görülen ekzotermik pik ise kompleksin bozunmasıyla ilgilidir.

4.3.2 H₂L-DM Ligandı ve Kompleks 2'nin Termal Analiz Eğrileri

H₂L-DM ligandının DTA eğrisinde (Şekil 3.6) ~110 °C'de görülen endotermik pik ligandın erimesiyle ilgilidir. Çünkü TG eğrisinde bu sıcaklığa karşılık gelen bölgede herhangi bir kütle kaybı görülmemektedir. Erime noktası tayin cihazı ile de bileşiğin erime noktası 108 °C olarak tespit edilmiş olup iki sonuç birbiriyle uyumludur. Ligand ~192 °C'ye kadar kararlıdır. Ligandın bozunması tek basamakta

gerçekleşmekte olup bu olayla ilgili DTG maksimumu 330 °C'dir. Bozunmayla ilgili olarak DTA eğrisinde 335°C'de bir ekzotermik pik görülmektedir. Bozunma 192-380 °C arasında %97 kütle kaybı ile gerçekleşmektedir. Yani ligand 400 °C'ye kadar ortamdan tamamen uzaklaşmaktadır.

[Cu₂(L-DM)(dca)₂]_n kompleksinin DTA/TG eğrisinden (Şekil 3.10) bileşiğin ~195°C'ye kadar kararlı olduğu görülmektedir. Kompleksin erime noktası gözlenmemekte bileşik doğrudan bozunmaktadır. Ayrıca kompleks bileşiğin yapısında herhangi bir çözücü molekülü bulunmadığından DTA eğrisinde 200 °C'ye kadar herhangi bir endotermik pik gözlenmemiştir. Bileşik üç basamakta bozunmakta olup bunlarla ilgili DTA eğrisinde 258, 346 ve 1081 °C'de endotermik ve ekzotermik pikler görülmektedir.

4.4 Kompleks Bileşiklerin Kristal Yapıları

4.4.1 [Ni(CuL)₂(dca)₂(DMSO)₂] (1) Kompleksinin Kristal Yapısı

[Ni(CuL)₂(dca)₂(DMSO)₂] kompleksinin molekül yapısı Şekil 3.11'de görülmektedir. Kompleks 1'in tek kristal X-ışını analizi sonuçları, bileşiğin heterometalik üç çekirdekli yapıda olduğunu ve iki [CuL] birimi, bir nikel(II) iyonu, iki koordine olmuş dca ve iki DMSO molekülünden oluştuğunu göstermektedir. Üç çekirdekli yapı içindeki iki Cu(II) iyonunun geometrisi bozulmuş kare piramit geometri olup Cu(1) için $\tau=0,145$ ve Cu(2) için $\tau=0,189$ olarak hesaplanmıştır. Kare piramitin tabanını Schiff bazının iki imin azotu N(1) ve N(2) ile Fenol oksijenleri O(1) ve O(2) oluşturmaktadır. Bozulmuş kare piramit yapının aksiyal konumunda ise DMSO molekülünün oksijeni O(6) bulunmaktadır. H₂L ligandlarının iki N₂O₂ düzlemleri arasındaki dihedral açısı 28,5°'dir. Kare piramitin tabanında Cu1-O ve Cu1-N bağ uzunlukları 1,950(2)–1,991(2) Å arasında iken aksiyal konumunda Cu1-O bağ uzunluğu daha büyüktür (2,292(2)) (Tablo 3.3). Cu—N ve Cu—O bağ uzunlukları literatürde benzer bileşikler için verilen bağ uzunlukları ile uyumludur [45-47]. Cu(1) ve Cu(2) atomları N₂O₂ düzlemlerinden sırasıyla 0,143 Å ve 0,181 Å dışarıdadır. Merkez Ni(II) iyonu oktahedral geometriye sahip olup, koordinasyon çevresini H₂L ligandının dört O atomu ile terminal bağlanmış dca

ligandlarının iki N atomu oluşturmaktadır. Ni-O bağ uzunlukları 2,052(2) -2,131(2) Å aralığında olup Ni-N bağ uzunlukları 2,041(2)-2,015(2) Å aralığındadır. Ni-Cu atomları birbirine H₂L ligandının fenolik oksijen atomları üzerinden bağlanmıştır ve Ni1-O1-Cu1 bağ açısı 99,71(7)° ve Ni1-O2-Cu1 bağ açısı 102,86(7)°'dir. Bu değerler literatürde benzer yapılar için verilen değerlerle uyumludur [44,49,50].

4.4.2 [Cu₂(L-DM)(dca)₂]_n (2) Kompleksinin Kristal Yapısı

Kompleksin dimerik asimetric birimi iki Cu(II) iyonu ve bu Cu(II) merkezlerini fenokso köprüleri ile birbirine bağlayan H₂L-DM ligandı ile iki dca anyonundan oluşur ve [Cu₂(L-DM)(dca)₂] formülüyle verilebilir. Her iki Cu(II) merkezinin geometrisi kare piramite yakındır ve τ değerleri 0,016 ve 0,116 olarak hesaplanmıştır (Tablo 3.4). Cu(1) merkezinin kare piramit geometrisinin tabanında imin azot atomları N(1) ve N(2) ile iki fenolik oksijen atomu O(5) ve O(6) bulunur ve Cu(1)-N bağ uzunlukları 1,953 ve 1,957 Å, Cu(1)-O bağ uzunlukları 1,952 ve 1,941 Å'dur. Dca ligandının azot atomu N(8) kare piramitin aksiyal konumunda bulunur ve Cu(1)-N(8) bağ uzunluğu 2,276 Å'dur. Cu(2) atomunun ekvatorial düzleminde [Cu(L-DM)] biriminden gelen iki oksijen atomu, O(1) ve O(2) ile dca ligandının iki azot atomu N(3) ve N(4) bulunur. Cu(2)-O bağ uzunlukları 1,970 ve 1,985 Å, Cu(2)-N bağ uzunlukları 1,968 and 1,966 Å'dur. μ_{1,5} köprüsü oluşturan dca ligandından gelen N(5) atomu ise aksiyal konumda yer alır ve Cu(2)-N(5) bağ uzunluğu 2,210 Å'dur. Cu(II) iyonları kare düzlemin sırasıyla 0,168 ve 0,336 Å dışında bulunur. -NCNCN- köprüsü V-şeklindedir ve C-N-C bağ açıları 123,4 (2)° ve 120,25(19)°'dir. Oluşan μ_{1,5}-dca köprüleri polimerik 1D zigzag şeklinde zincirlerin oluşumuna neden olmuştur (Tabo 3.4) Tüm bağ uzunluk ve açı değerleri literatürde yer alan benzer komplekslerin değerleriyle uyum içerisindedir [44,51-53].

4.5 Sonuçlar

Bu yüksek lisans tez çalışmasında iki ayrı Schiff bazlı ligandından $[\text{Ni}(\text{CuL})_2(\text{dca})_2(\text{DMSO})_2]$ ve $[\text{Cu}_2(\text{L-DM})(\text{dca})_2]_n$ formlerine sahip iki yeni tek kristal kompleks bileşik sentezlenmiştir. Sentezlenen ligand ve kompleks bileşiklerin yapıları farklı fizikokimyasal yöntemler kullanılarak aydınlatılmıştır. Kompleks bileşiklerin yapı üzümlerinde tek kristal X-ışını kırınım yönteminden faydalanılmıştır. Komplekslerden bir tanesinin heterotrinükleer yapıda olduğu diğerinin ise polimerik yapıda olduğu tespit edildi. Schiff bazlı ligandlarının her iki kompleks bileşikte de imin azotları ve fenolik oksijenleri üzerinden dört dişli şelat olarak davrandığı ve ayrıca fenolik oksijenler üzerinden köprü yaparak metal merkezlerini birbirine bağladığı görüldü. Dca ligandının her iki yapıda farklı koordinasyon modları gözlendi. Kompleks 1 yapısında terminal bir bağlanma gösterirken kompleks 2 yapısında $\mu_{1,5}$ bağlanma modu ile köprü yapıcı olarak bağlandığı görüldü. Kompleks 2 yapısında oluşan ikili ya da tekli dca köprülerinin bileşiği 1D polimerik zincir yapısına gtrdğu tespit edildi.

5. KAYNAKLAR

- [1] Huheey, J.E., Keither E.A. and Keither, R.L., *Inorganic Chemistry, Principles of Structure and Reactivity*, Fourth Edition, (1993).
- [2] Gündüz, T. *Koordinasyon Kimyası*, Gazi Kitapevi, 3.baskı (2005).
- [3] Kuduk, J. and Trynda, L., "Impact of K_2PtCl_6 on the structure of human serum albumin and its binding ability of heme and bilirubin", *J. of Inorg. Biochem.*, , 53, (4), 249-260, (1994).
- [4] Gündüz, T. *Enstrümental Analiz*, Gazi Kitabevi, pp 71-185, (1987).
- [6] Huili, C. and Chand, T.C., "Studies on the thermotropic liquid crystalline polymer." *Part I, J. Polym. Sci*, 28, 3625-3638, (1990).
- [7] Huili, C. and Chand, T.C., "Studies on the thermotropic liquid crystalline polymer", *Eur. Polym. J.*, Part II, 27(1), 35-39, (1991).
- [8] Reddy, K. H., and Lingappa, Y., "Synthesis and characterization of copper(II) complexes of physiologically active tridentate Schiff bases", *Ind. J Chem., A.*, 33, 919-923, (1994).
- [9] Kuduk, J. and Trynda, L., "Impact of K_2PtCl_6 on the structure of human serum albumin and its binding ability of heme and bilirubin", *J. of Inorg. Biochem.*, , 53, 4, 249-260, (1994).
- [10] Chen, M., Fang, H. and Wang, X. *Fenxi Huaxue*, 17(12), 103-105, (1990).
- [11] Salman, S. R., Farrant, R.D. and Lindon, J.C., "Studies of tautomerism in 2-hydroxy naphthaldehyde Schiff bases by multinuclear magnetic resonance", *Spectroscopy Letters*, 24(9), 1071-1078, (1991).
- [12] Gaber, M., Issaf, R.M., Aly, A. and Ayad, M., "Studies of Ti(IV) and Zr(IV) chelates with N O ; schiff bases of 2-hydroxy-1-naphthaldehyde with aromatic diamines", *Thermochimica Acta*, 155, 309-316, (1989).
- [13] Xu, D., Chen, B K., Cheng, C. K., Miki, N. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 62,2384, (1989)
- [14] Wu, Z.Y, Xu, D.J., Feng Z.X., *Polyhedron*. 20,281-284, (2001).
- [15] Dutta, RL, Das, B.R, *J. Sei: Ind. Res.*. 47,547, (1988).
- [16] Atakol, O., "O,O'-dihidroksi Schiff bazlarının geçiş elementleri katyonlarıyla verdiği komplekslerin incelenmesi", Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, (1986).

- [17] Beyer, H., *Lehrbuch der Organischen Chemie*, S. Hirzel Verlag, 18. Auflage, 16-17, Stuttgart, (1980).
- [18] Brown, W.H., *Organic Chemistry*. Saunders College Publishing, 674-675, (1995).
- [19] Wade, L.G., *Organic Chemistry*, Wiley, New York, 818-819, (1999).
- [20] Bekaroğlu, Ö., *Koordinasyon Kimyası*. İstanbul Üniversitesi Yayınları, 383-386, (1972).
- [21] Sánchez, M., Sánchez, O., Höpfl, H., Ochoa, M.E., Doleres, C., Farfán, N. and Lima, S.R. , "New Boronates Prepared from 2,4-pentanedione Derived Ligands of the NO₂ and N₂O₂ Type-Comparison to the Complexes Obtained from the Corresponding Salicylaldehyde Derivatives", *Journal of Organometallic Chemistry*, 689, 811-822, (2004).
- [22] Solomons, T. W. G. ve Fryhle, C. B., *Organik Kimya*, Literatür Yayıncılık Dağıtım, 1350, İstanbul, (2002).
- [23] Karahan, A., "Oksijen Azot Gibi Donör Atom İçeren Ligandların Geçiş Metali Komplekslerinin Hazırlanması Bunların Kristal ve Moleküler Yapılarının İncelenmesi", Doktora Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir, (2012).
- [24] Marchetti F., Pettinari C, Pettinari R., Cingolani A., Leonesi D., Lorenzotti A, *Polyhedron*, 23(18), 3041, (1999).
- [25] Kianfar A. H., Nejad M. M., *Journal of Coordination Chemistry*, 62(19), 3232, (2009).
- [26] Keypour H., Rezaeivala M., Fall Y., Firouzabadi D., *ARKIVOC*, X, 292, (2009).
- [27] Çolak, A. T., "Schiff Bazı Sentezinde Template Etki", Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kahramanmaraş, (1999).
- [28] Felicio, R.C., Silva, G.A., Ceridorio L.F. and Dockal E.R., "Tetradentate Schiff Base Copper (II) Complexes", *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, 29, 171-192, (2008).
- [29] Ergun, U., "Ono Ve Onno Tipindeki Schiff Bazlarının Geçiş Metalleri Komplekslerinin Termal Bozunma Tepkimelerinde Kinetik Parametrelerin Belirlenmesi Ve Bazı Koordinasyon Bağ Enerjilerinin Hesaplanması", Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, (2009).

- [30] Kurtaran, R., "Azit Anyonu Yardımı ile Çok Çekirdekli Koordinasyon Bileşiklerinin Hazırlanması ve Analitik Amaçla Kullanılabilirliklerinin Araştırılması", Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi, Ankara, (2002).
- [31] Hopa, Ç., "Bazı Pirazol Bileşikleri ile Tek ve Çok Çekirdekli Metal Komplekslerinin Sentezi Ve Karakterizasyonu", Doktora Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir, (2009).
- [32] Canpolat, E., "İmin ve Oksim içeren Ligandların Sentezi, Karakterizasyonu ve Bu Ligandların Bazı Metal Komplekslerinin İncelenmesi", Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi, Elazığ, (2003).
- [33] Öztürk, N.S., "Değişik Piridin Aldehitler ile Çeşitli Aminlerden Türeyen Schiff Bazlarının Sentezi ve Bazı Geçiş Metal Komplekslerinin Hazırlanması", Doktora Tezi, İ.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, (1998).
- [34] Hovey, R. J., Connell J. J., Martell, A. E., "Inner complex chelates. II. Analogs and polar substituted analogs of bisacetylacetonediimine and its metal chelates", *Journal of the American Chemical Society*, 81, 3189, (1959).
- [35] https://en.wikipedia.org/wiki/Coordination_polymer (2012).
- [36] Zhao, Y., Li, K. and Li, J., "Solvothermal Synthesis of Multifunctional Coordination Polymers", *Z. Naturforsch*, 65b, 976 – 998, (2010).
- [37] Batten S.R. and Murray K.S., "Structure and magnetism of coordination polymers containing dicyanamide and tricyanomethanide", *Coordination Chemistry Reviews* 246 103–130, (2003).
- [38] SHELXTL program system version 6.14, Bruker AXS Inc., Madison, WI, (2000-2003).
- [39] Smart diffractometer control software version 5.628 (APEX), Bruker AXS Inc, Madison, WI, (1997-2002).
- [40] Sheldrick, G.M., SADABS version 2.05, University of Göttingen, Germany, (2003).
- [41] Shi, Q., Sheng, L., Ma, K., Sun, Y., Cai, X. and Liu, R., "Two 2-D homometallic and heterometallic Schiff-base complexes bridged by dicyanamide", *Inorganic Chemistry Communications*, 12, 255-258,(2009).
- [42] Arıcı, C., Ülkü, D., Kurtaran, R., Emregül, K. C. and Atakol, O., " Synthesis, crystal structure and electrochemical behaviour of [2,6-bis(3,5-dimethylpyrazolyl) pyridine] (dithiocyanato)cobalt(II)", *Z Kristallogr* , 218, 497, (2003).
- [43] Ali, M.A., Mirza, A.H., Nazimudin, M., Ahmed, R., Gahan, L.R., Bernhardt, P.V., " Synthesis and characterization of mono- and bis-ligand zinc(II) and cadmium(II) complexes of the di-2-pyridylketone Schiff base of S-benzyl

dithiocarbazate (Hdpksbz) and the X-ray crystal structures of the [Zn(dpksbz)₂] and [Cd(dpksbz)NCS]₂ complexes", *Polyhedron*, 22, 1471, (2003).

[44] Biswas, S., Diaz, C. and Ghosh, A., "The first triple phenoxido-bridged triangular Ni^{II}Cu^{II}₂ complexes with a N₂O₂ donor di-Schiff base and pseudohalide (N(CN)₂ or NCS) ligands: Structural analyses and magnetic properties", *Polyhedron*, 51, 96–101, (2013).

[45] Talukder, P., Shit, S., Sasmal, A., Batten, S.R., Moubaraki, B., Murray, K.S. and Mitra S., "An antiferromagnetically coupled hexanuclear copper(II) Schiff base complex containing phenoxo and dicyanamido bridges: Structural aspects and magnetic properties", *Polyhedron*, 30, 1767–1773, (2011).

[46] Cristovao, B., Miroslaw, B., Kłak, J., "N,N'-bis(5-bromo-2-hydroxy-3-methoxybenzylidene)-1,3-diaminopropane Cu–4f–Cu and Cu–4f complexes: Synthesis, crystal structures and magnetic properties", *Polyhedron*, 34, 121–128, (2012).

[47] Zhao, R.X., Zhang, Y.D., Zhang, S.H., Zhang, H.Y. & Li, G., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 606, 147–153, (2015).

[48] Gungor, E., Kara, H., Colacio, E., Mota, A.J., "Two Tetranuclear Copper(II) Complexes with Open Cubane-Like Cu₄O₄Core Framework and Ferromagnetic Exchange Interactions between Copper(II) Ions: Structure, Magnetic Properties, and Density Functional Study" *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2014, 1552-1560. (2014).

[49] Chen, A., Meng, S., Zhang, J. & Zhang, C., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 605, 187–196, (2014).

[50]Yardan, A., Hopa, C., Yahsi, Y., Karahan, A., Kara, H. & Kurtaran, R., " Two new heterodinuclear Schiff base complexes: Synthesis, crystal structure and thermal studies" *Spectrochim. Acta Part A*, 137, 351–356, (2015).

[51] Bermejo, M. R., Fernandez, M. I., Gomez-Forneas, E., Gonzalez-Noya, A., Maneiro, M., Pedrido, R. & Rodríguez, M. J., " Self-Assembly of Dimeric Mn^{III}–Schiff-Base Complexes Tuned by Perchlorate Anions". *Eur.J. Inorg. Chem.* 24, 3789–3797, (2007).

[52] Kurtaran, R., Emregü l, K. C., Arıcı, C., Ercan, F., Catalano, V. J. & Atakol, O., " Synthesis and electrochemical behaviour of linear chain homotetranuclear complexes with N 3- " *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.* 33, 281–296, (2003).

[53] Wang, Z.-M., Luo, J., Sun, B.-W., Yan, C.-H., Gao, S. & Liao, C.-S., "Bis[1-hydroxy-3-methylpyridine-2(1H)-thionato-O,S]nickel(II)" *Acta Cryst. C* 56, 786–788, (2000)

EKLER

6. EKLER

EK A. Kristallerin Atomlarının Kesirsel Koordinatları ve Isısal Titreşim Parametrelerine Ait Bilgiler

Tablo A.1: Kompleks 1'in yapısındaki atomların koordinatları ve izotropik yer değiştirme parametreleri (\AA^2)

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{izo}}^*/U(\text{eq})$
C1	0.10590(13)	0.4573(2)	0.40246(11)	0.0213(6)
C2	0.04229(13)	0.5053(3)	0.41814(11)	0.0256(6)
C3	0.98197(15)	0.4260(3)	0.40909(12)	0.0340(7)
C4	0.98359(16)	0.3029(3)	0.38599(13)	0.0363(7)
C5	0.04683(15)	0.2549(3)	0.37158(12)	0.0308(7)
C6	0.10700(14)	0.3299(2)	0.37979(11)	0.0252(6)
C7	0.03453(14)	0.6344(3)	0.44222(12)	0.0287(6)
C8	0.16391(13)	0.7694(2)	0.30434(11)	0.0199(6)
C9	0.10097(13)	0.6983(2)	0.29776(11)	0.0240(6)
C10	0.03743(14)	0.7580(3)	0.28112(12)	0.0296(6)
C11	0.03287(14)	0.8905(3)	0.26847(12)	0.0313(7)
C12	0.09331(14)	0.9612(3)	0.27317(12)	0.0276(6)
C13	0.15952(13)	0.9038(2)	0.29116(11)	0.0215(6)
C14	0.21941(14)	0.9897(2)	0.29556(12)	0.0251(6)
C15	0.39874(13)	0.5377(2)	0.32244(11)	0.0213(6)
C16	0.39858(15)	0.4059(3)	0.30612(12)	0.0290(6)
C17	0.45961(16)	0.3449(3)	0.29633(14)	0.0362(7)
C18	0.52367(16)	0.4099(3)	0.30364(14)	0.0387(7)
C19	0.52461(15)	0.5389(3)	0.31960(13)	0.0331(7)
C20	0.46296(13)	0.6062(2)	0.32761(12)	0.0244(6)
C21	0.46950(14)	0.7431(3)	0.34160(12)	0.0265(6)
C22	0.33935(14)	0.8242(3)	0.48574(13)	0.0307(7)
C23	0.33655(13)	0.6935(2)	0.46546(12)	0.0233(6)
C24	0.39924(13)	0.6227(3)	0.46971(12)	0.0286(6)
C25	0.46236(15)	0.6787(3)	0.49235(14)	0.0367(7)
C26	0.46572(16)	0.8078(3)	0.51190(15)	0.0451(9)
C27	0.40490(16)	0.8785(3)	0.50821(15)	0.0441(8)
C28	0.27848(16)	0.9063(3)	0.48315(13)	0.0333(7)
C29	0.44677(15)	0.9617(3)	0.35587(14)	0.0341(7)
C30	0.38987(15)	0.0579(3)	0.36354(13)	0.0326(7)
C31	0.33495(14)	0.0675(3)	0.30869(13)	0.0322(7)
C32	0.16399(16)	0.9875(3)	0.47149(14)	0.0365(7)

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{izo}}^{*}/U(\text{eq})$
C33	0.08869(16)	0.9543(3)	0.44797(14)	0.0394(8)
C34	0.06001(15)	0.8446(3)	0.48026(13)	0.0355(7)
C35	0.32076(14)	0.3040(2)	0.44670(12)	0.0230(6)
C36	0.35488(14)	0.2300(3)	0.54316(15)	0.0302(7)
C37	0.18153(14)	0.3725(3)	0.24958(13)	0.0266(6)
C38	0.12317(17)	0.3490(3)	0.15470(16)	0.0443(8)
C39	0.19216(16)	0.3501(3)	0.54086(14)	0.0422(8)
C40	0.24759(19)	0.4632(3)	0.64390(13)	0.0522(9)
Cu1	0.319533(16)	0.78078(3)	0.31965(15)	0.02213(9)
Cu2	0.182485(16)	0.69250(3)	0.45381(14)	0.02217(9)
N1	0.42051(11)	0.8275(2)	0.34159(10)	0.0253(5)
N2	0.28430(11)	0.95965(19)	0.30808(10)	0.0237(5)
N3	0.21353(12)	0.8761(2)	0.47067(10)	0.0270(5)
N4	0.08250(12)	0.7192(2)	0.45759(10)	0.0272(5)
N5	0.29330(11)	0.3673(2)	0.40845(10)	0.0248(5)
N6	0.35487(15)	0.2232(2)	0.48493(12)	0.0460(7)
N7	0.35886(14)	0.2236(3)	0.59454(13)	0.0460(7)
N8	0.21149(12)	0.4284(2)	0.28973(10)	0.0258(5)
N9	0.14802(15)	0.2987(2)	0.20773(13)	0.0461(7)
N10	0.09963(17)	0.3827(4)	0.10755(14)	0.0701(10)
Ni1	0.25145(16)	0.52865(3)	0.364121(14)	0.01851(9)
O1	0.22489(9)	0.71155(15)	0.32244(8)	0.0238(4)
O2	0.33993(8)	0.59648(16)	0.33241(8)	0.0232(4)
O3	0.27623(9)	0.64001(16)	0.44193(8)	0.0232(4)
O4	0.16409(9)	0.52875(16)	0.40891(7)	0.0215(4)
O5	0.19633(11)	0.60592(19)	0.55076(8)	0.0385(5)
O6	0.31963(10)	0.76640(19)	0.21731(9)	0.0370(5)
S1	0.24373(4)	0.48925(7)	0.56486(3)	0.03211(17)
S3	0.29814(10)	0.70026(17)	0.15510(8)	0.0308(6)
C1A	0.3262(6)	0.5372(8)	0.1710(4)	0.060(3)
C41	0.2065(7)	0.6704(19)	0.1575(7)	0.036(3)
S2	0.30059(7)	0.62484(11)	0.19631(5)	0.0317(4)
C2A	0.3555(5)	0.6071(9)	0.1403(4)	0.116(4)
C42	0.2197(6)	0.6412(16)	0.1482(6)	0.100(6)

Tablo A.2: Kompleks 1’de ki atomların anizotropik ısısal titreşim parametrelerinin elemanları (\AA^2).

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
C1	0.0195(14)	0.0265(14)	0.0168(13)	0.0050(11)	-0.0012(11)	-0.0009(12)
C2	0.0198(14)	0.0350(15)	0.0219(14)	0.0042(12)	0.0028(11)	0.0017(12)
C3	0.0231(15)	0.0489(19)	0.0305(16)	0.0048(14)	0.0055(13)	-0.0025(14)
C4	0.0265(17)	0.0456(19)	0.0363(17)	0.0042(14)	0.0028(13)	-0.0148(14)
C5	0.0393(18)	0.0280(15)	0.0246(15)	0.0029(12)	0.0026(13)	-0.0118(13)
C6	0.0260(15)	0.0251(14)	0.0246(14)	0.0029(11)	0.0038(12)	-0.0031(12)
C7	0.0190(14)	0.0408(17)	0.0265(15)	0.0040(13)	0.0041(12)	0.0088(13)
C8	0.0197(14)	0.0225(13)	0.0177(13)	-0.0002(10)	0.0030(11)	0.0026(11)
C9	0.0226(15)	0.0230(14)	0.0257(14)	0.0024(11)	0.0016(12)	0.0003(11)
C10	0.0205(15)	0.0380(16)	0.0286(15)	0.0008(13)	-0.0024(12)	-0.0013(13)
C11	0.0224(15)	0.0358(16)	0.0337(16)	0.0018(13)	-0.0035(12)	0.0101(13)
C12	0.0318(16)	0.0229(14)	0.0276(15)	0.0028(11)	0.0024(12)	0.0067(12)
C13	0.0239(14)	0.0204(13)	0.0209(13)	0.0011(10)	0.0051(11)	0.0045(11)
C14	0.0321(16)	0.0150(13)	0.0291(15)	0.0022(11)	0.0083(12)	0.0035(12)
C15	0.0215(14)	0.0191(13)	0.0236(14)	0.0031(11)	0.0043(11)	0.0033(11)
C16	0.0294(16)	0.0215(14)	0.0384(16)	0.0013(12)	0.0132(13)	-0.0017(12)
C17	0.0423(19)	0.0216(15)	0.0493(19)	0.0012(13)	0.0230(15)	0.0046(14)
C18	0.0333(18)	0.0354(17)	0.051(2)	0.0032(14)	0.0208(15)	0.0101(14)
C19	0.0197(15)	0.0359(16)	0.0448(18)	0.0043(14)	0.0080(13)	0.0025(13)
C20	0.0208(14)	0.0234(14)	0.0286(14)	0.0026(11)	0.0015(11)	0.0011(12)
C21	0.0180(14)	0.0283(15)	0.0324(16)	0.0021(12)	0.0004(12)	-0.0062(12)
C22	0.0271(16)	0.0222(14)	0.0399(17)	-0.0047(12)	-0.0054(13)	0.0013(12)
C23	0.0208(14)	0.0215(13)	0.0263(14)	-0.0008(11)	-0.0017(12)	-0.0024(11)
C24	0.0229(15)	0.0211(14)	0.0394(16)	-0.0001(12)	-0.0043(13)	-0.0006(12)
C25	0.0253(16)	0.0316(16)	0.0494(19)	-0.0010(14)	-0.0086(14)	0.0038(13)
C26	0.0293(18)	0.0382(18)	0.061(2)	-0.0075(16)	-0.0158(16)	-0.0077(14)
C27	0.0382(19)	0.0260(16)	0.063(2)	-0.0128(15)	-0.0109(16)	-0.0047(14)
C28	0.0406(19)	0.0180(14)	0.0396(17)	-0.0082(12)	-0.0001(14)	-0.0014(13)
C29	0.0282(16)	0.0234(14)	0.0484(18)	-0.0048(13)	-0.0025(14)	-0.0093(13)
C30	0.0376(17)	0.0203(14)	0.0396(17)	-0.0035(12)	0.0047(14)	-0.0075(13)
C31	0.0296(16)	0.0199(14)	0.0471(18)	0.0060(13)	0.0054(14)	-0.0046(12)
C32	0.0423(18)	0.0209(14)	0.0473(18)	-0.0017(13)	0.0097(15)	0.0110(13)
C33	0.047(2)	0.0355(17)	0.0376(17)	0.0055(14)	0.0133(15)	0.0216(15)
C34	0.0309(17)	0.0378(17)	0.0396(17)	-0.0033(14)	0.0108(14)	0.0132(14)
C35	0.0213(14)	0.0159(13)	0.0325(15)	-0.0057(12)	0.0057(12)	-0.0001(11)
C36	0.0233(16)	0.0221(14)	0.043(2)	0.0050(13)	-0.0039(14)	0.0025(12)
C37	0.0267(15)	0.0205(13)	0.0340(16)	0.0004(13)	0.0092(13)	-0.0010(12)
C38	0.0361(19)	0.056(2)	0.040(2)	-0.0228(17)	0.0053(16)	-0.0162(16)
C39	0.0355(18)	0.0466(19)	0.0425(19)	-0.0031(15)	-0.0017(15)	0.0066(15)
C40	0.070(3)	0.054(2)	0.0285(17)	0.0046(15)	-0.0063(17)	0.0013(19)

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Cu1	0.01742(18)	0.01421(16)	0.03453(19)	0.00188(13)	0.00275(14)	-0.00064(13)
Cu2	0.01973(18)	0.01897(16)	0.02714(18)	-0.00223(13)	0.00084(14)	0.00432(13)
N1	0.0225(12)	0.0189(11)	0.0335(13)	0.0006(10)	0.0010(10)	-0.0025(10)
N2	0.0253(13)	0.0152(11)	0.0309(12)	0.0006(9)	0.0051(10)	0.0001(10)
N3	0.0302(14)	0.0197(11)	0.0306(13)	-0.0015(10)	0.0027(10)	0.0059(10)
N4	0.0230(13)	0.0314(13)	0.0269(12)	-0.0017(10)	0.0023(10)	0.0085(11)
N5	0.0258(12)	0.0196(11)	0.0292(12)	0.0010(10)	0.0049(10)	0.0039(10)
N6	0.0602(19)	0.0374(15)	0.0373(16)	0.0024(12)	-0.0042(14)	0.0279(14)
N7	0.0422(17)	0.0510(17)	0.0422(17)	0.0131(13)	-0.0030(13)	0.0085(13)
N8	0.0294(13)	0.0214(11)	0.0265(12)	-0.0001(10)	0.0031(11)	-0.0030(10)
N9	0.0529(18)	0.0338(15)	0.0481(17)	-0.0145(13)	-0.0051(14)	-0.0100(13)
N10	0.061(2)	0.108(3)	0.0389(18)	-0.0156(18)	-0.0037(16)	-0.026(2)
Ni1	0.01730(18)	0.01430(16)	0.02367(18)	0.00033(13)	0.00191(14)	-0.00009(13)
O1	0.0162(9)	0.0170(9)	0.0378(11)	0.0060(8)	0.0024(8)	-0.0002(7)
O2	0.0163(9)	0.0156(9)	0.0382(11)	0.0030(8)	0.0058(8)	0.0016(7)
O3	0.0176(9)	0.0190(9)	0.0320(10)	-0.0042(8)	0.0002(8)	0.0005(7)
O4	0.0170(9)	0.0211(9)	0.0262(9)	-0.0028(7)	0.0022(8)	-0.0003(8)
O5	0.0459(13)	0.0411(12)	0.0274(11)	-0.0001(9)	0.0011(9)	0.0190(10)
O6	0.0328(11)	0.0361(11)	0.0403(12)	-0.0129(9)	-0.0009(9)	-0.0010(9)
S1	0.0316(4)	0.0358(4)	0.0284(4)	0.0065(3)	0.0024(3)	0.0080(3)
S3	0.0358(11)	0.0340(11)	0.0237(10)	-0.0002(8)	0.0078(8)	0.0007(8)
C1A	0.076(7)	0.051(6)	0.055(6)	-0.010(5)	0.010(5)	0.027(5)
C41	0.029(5)	0.051(8)	0.031(5)	-0.006(5)	0.013(4)	-0.018(5)
S2	0.0454(8)	0.0249(7)	0.0244(7)	-0.0023(5)	0.0030(6)	-0.0048(6)
C2A	0.164(9)	0.081(6)	0.127(7)	-0.063(5)	0.110(7)	-0.040(6)
C42	0.108(10)	0.070(8)	0.098(10)	0.020(7)	-0.068(8)	-0.036(7)

Tablo A.3: Kompleks 2'nin yapısındaki atomların koordinatları ve izotropik yer değiştirme parametreleri (\AA^2).

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{izo}}^*/U(\text{eq})$
C1	0.33153(18)	0.04563(19)	0.62662(17)	0.0184(4)
C2	0.3425(2)	0.1488(2)	0.67968(19)	0.0237(4)
C3	0.3591(2)	0.2811(2)	0.6121(2)	0.0262(4)
C4	0.3672(2)	0.3142(2)	0.4913(2)	0.0277(4)
C5	0.3574(2)	0.2130(2)	0.43809(19)	0.0236(4)
C6	0.33609(18)	0.07938(19)	0.50344(17)	0.0191(4)
C7	0.32068(19)	0.9813(2)	0.44049(17)	0.0205(4)
C8	0.26715(19)	0.7820(2)	0.40353(17)	0.0207(4)
C9	0.1210(2)	0.7676(2)	0.38959(17)	0.0205(4)
C10	0.0274(2)	0.9116(2)	0.35510(19)	0.0266(4)
C11	0.1199(2)	0.6995(2)	0.29090(19)	0.0292(5)
C12	0.0739(2)	0.6677(2)	0.49949(18)	0.0241(4)
C13	0.9818(2)	0.6714(2)	0.68230(18)	0.0214(4)
C14	0.96479(19)	0.6819(2)	0.79997(18)	0.0206(4)
C15	0.05453(19)	0.73163(19)	0.85758(17)	0.0186(4)
C16	0.0258(2)	0.7360(2)	0.97190(18)	0.0235(4)
C17	0.9161(2)	0.6862(2)	0.02945(19)	0.0265(4)
C18	0.8298(2)	0.6330(2)	0.9747(2)	0.0280(5)
C19	0.8543(2)	0.6321(2)	0.86122(19)	0.0254(4)
C20	0.5917(2)	0.9165(2)	0.87860(18)	0.0237(4)
C21	0.2691(2)	0.9999(2)	0.02887(19)	0.0233(4)
C22	0.3917(2)	0.5891(2)	0.09173(19)	0.0255(4)
C23	0.5319(2)	0.4571(2)	0.24614(18)	0.0220(4)
Cu1	0.21463(2)	0.79864(2)	0.64198(2)	0.01685(7)
Cu2	0.32406(2)	0.82273(2)	0.86030(2)	0.01858(7)
N1	0.27706(16)	0.86616(16)	0.48235(14)	0.0187(3)
N2	0.07269(16)	0.71012(16)	0.60758(14)	0.0193(3)
N3	0.50636(18)	0.8601(2)	0.86892(16)	0.0277(4)
N4	0.35727(18)	0.65888(19)	0.99954(16)	0.0286(4)
N5	0.22712(19)	0.97801(19)	0.94960(17)	0.0295(4)
N6	0.68947(19)	0.9831(2)	0.87531(16)	0.0305(4)
N7	0.41222(19)	0.5090(2)	0.19859(17)	0.0395(5)

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{iso}}^*/U(\text{eq})$
N8	0.62869(18)	0.40418(19)	0.30103(16)	0.0279(4)
O1	0.31523(14)	0.91775(14)	0.69091(12)	0.0204(3)
O2	0.16362(13)	0.77484(14)	0.80379(12)	0.0204(3)

Tablo A.4: Kompleks 2’de ki atomların anizotropik ısısal titreşim parametrelerinin elemanları (\AA^2).

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
C1	0.0128(9)	0.0181(9)	0.0234(10)	-0.0042(7)	-0.0035(7)	-0.0031(7)
C2	0.0244(10)	0.0229(10)	0.0253(11)	-0.0076(8)	-0.0034(8)	-0.0062(8)
C3	0.0260(11)	0.0208(10)	0.0345(12)	-0.0108(9)	-0.0008(9)	-0.0060(8)
C4	0.0280(11)	0.0171(9)	0.0352(12)	-0.0030(8)	-0.0002(9)	-0.0051(8)
C5	0.0212(10)	0.0220(10)	0.0238(10)	-0.0015(8)	-0.0011(8)	-0.0034(8)
C6	0.0146(9)	0.0192(9)	0.0223(10)	-0.0045(8)	-0.0035(7)	-0.0021(7)
C7	0.0175(9)	0.0224(9)	0.0187(10)	-0.0035(8)	-0.0030(7)	-0.0007(7)
C8	0.0205(10)	0.0209(9)	0.0213(10)	-0.0094(8)	-0.0025(7)	0.0003(7)
C9	0.0214(10)	0.0215(9)	0.0201(10)	-0.0092(8)	-0.0061(7)	-0.0019(7)
C10	0.0241(11)	0.0269(10)	0.0260(11)	-0.0081(9)	-0.0086(8)	0.0042(8)
C11	0.0311(12)	0.0363(12)	0.0263(11)	-0.0172(9)	-0.0030(9)	-0.0075(9)
C12	0.0269(11)	0.0244(10)	0.0256(11)	-0.0121(8)	-0.0043(8)	-0.0071(8)
C13	0.0194(9)	0.0199(9)	0.0260(10)	-0.0067(8)	-0.0061(7)	-0.0047(7)
C14	0.0185(9)	0.0179(9)	0.0241(10)	-0.0049(8)	-0.0046(7)	-0.0013(7)
C15	0.0167(9)	0.0153(8)	0.0211(10)	-0.0019(7)	-0.0045(7)	-0.0007(7)
C16	0.0241(10)	0.0231(10)	0.0232(10)	-0.0071(8)	-0.0047(8)	-0.0028(8)
C17	0.0255(11)	0.0282(10)	0.0225(11)	-0.0054(8)	-0.0002(8)	-0.0010(8)
C18	0.0216(10)	0.0286(11)	0.0324(12)	-0.0060(9)	0.0040(8)	-0.0074(8)
C19	0.0220(10)	0.0250(10)	0.0304(12)	-0.0076(9)	-0.0033(8)	-0.0071(8)
C20	0.0224(10)	0.0268(10)	0.0196(10)	-0.0050(8)	-0.0032(8)	-0.0017(8)
C21	0.0204(10)	0.0206(9)	0.0292(11)	-0.0072(8)	0.0027(8)	-0.0058(8)
C22	0.0174(10)	0.0285(10)	0.0287(11)	-0.0050(9)	-0.0038(8)	-0.0040(8)
C23	0.0246(10)	0.0180(9)	0.0221(10)	-0.0044(8)	-0.0001(8)	-0.0033(8)
Cu1	0.01737(12)	0.01686(12)	0.01658(13)	-0.00404(9)	-0.00482(8)	-0.00418(9)
Cu2	0.01828(13)	0.01919(12)	0.01802(13)	-0.00394(9)	-0.00657(9)	-0.00386(9)
N1	0.0180(8)	0.0201(8)	0.0180(8)	-0.0058(6)	-0.0053(6)	-0.0022(6)
N2	0.0197(8)	0.0185(8)	0.0200(8)	-0.0058(6)	-0.0056(6)	-0.0032(6)
N3	0.0230(9)	0.0345(10)	0.0253(10)	-0.0059(8)	-0.0075(7)	-0.0074(8)
N4	0.0254(9)	0.0302(9)	0.0252(10)	0.0010(8)	-0.0089(7)	-0.0055(7)
N5	0.0296(10)	0.0311(10)	0.0334(11)	-0.0166(8)	-0.0002(8)	-0.0077(8)
N6	0.0337(10)	0.0389(11)	0.0228(10)	-0.0074(8)	-0.0006(8)	-0.0179(8)
N7	0.0213(9)	0.0537(13)	0.0270(10)	0.0115(9)	-0.0048(8)	-0.0037(9)
N8	0.0253(9)	0.0244(9)	0.0286(10)	-0.0030(7)	-0.0070(7)	0.0021(7)
O1	0.0256(7)	0.0193(6)	0.0168(7)	-0.0024(5)	-0.0060(5)	-0.0085(5)
O2	0.0202(7)	0.0246(7)	0.0177(7)	-0.0055(5)	-0.0035(5)	-0.0077(5)
