

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

**BAZI PİRAZOL BİLEŞİKLERİ İLE TEK VE ÇOK ÇEKİRDEKLİ METAL  
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

**DOKTORA TEZİ**

**ÇİĞDEM HOPA**

**Balıkesir, Ekim 2009**

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

BAZI PİRAZOL BİLEŞİKLERİ İLE TEK VE ÇOK ÇEKİRDEKLİ METAL  
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

DOKTORA TEZİ

ÇİĞDEM HOPA

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Mahir ALKAN

İkinci Danışman: Doç. Dr. Raif KURTARAN

Sınav Tarihi: 23.10.2009

Jüri Üyeleri:

Prof. Dr. Mahir ALKAN (BAÜ-Danışman)

Prof. Dr. Orhan ATAKOL (AÜ)

Doç. Dr. Halil GÜLER (BAÜ)

Doç. Dr. Nalan TEKİN (KOÜ)

Doç. Dr. Hülya KARA (BAÜ)

**Bu alışma TÜBİTAK tarafından TBAG-108T622 ve Balıkesir Üniversitesi  
Rektrlėi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından 2007/05 no'lu  
projeler ile desteklenmiştir.**

## ÖZET

### BAZI PİRAZOL BİLEŞİKLERİ İLE TEK VE ÇOK ÇEKİRDEKLİ METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

ÇİĞDEM HOPA

Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü,

Kimya Anabilim Dalı (Doktora Tezi/Tez Danışmanı: Prof. Dr. Mahir ALKAN

İkinci Danışman: Doç.Dr. Raif KURTARAN)

Balıkesir, 2009

2,6-bis(3,4,5-trimetil-pirazol)piridin'in (btmpp) ve bazı yalancı halojenürler ile birlikte btmpp'nin yeni metal kompleksleri sentezlendi. Btmpp, 3,4,5-trimetilpirazol'ün (tmp) sodyum tuzu ve 2,6-dikloropiridin'in diglim içinde 110 °C'de 2 gün reaksiyonu sonucunda elde edildi. Tmp ve btmpp'nin yapısı elementel analiz, IR spektroskopisi, UV-Vis spektroskopisi, termal analiz, <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR ile karakterize edildi. Tmp'nin yapısı aynı zamanda 100 K'de tek kristal X-ışınları tekniği ile aydınlatıldı. Btmpp-metal, btmpp-metal-tiyosiyanat, btmpp-metal-disiyanamid (dca) ve btmpp-metal-nitrit kompleksleri sentezlendi ve karakterize edildi. Btmpp'nin, tüm komplekslerinde metale azot atomları ile bağlanarak üç dişli bir ligand olarak davrandığı gözlemlendi. Btmpp'nin Co(II), Fe(III) ve Ni(II) komplekslerinde, metal iyonları btmpp'nin üç azot atomu ve yalancı halojenür ve/veya çözücü molekülleri ile altılı koordinasyon oluşturmuştur. Cu(II) ve Cd(II) komplekslerinde ise metal merkezi beşli koordinasyondadır. Tiyosiyanat iyonları tüm komplekslerinde N atomu üzerinden koordinasyona girmiştir. Tiyosiyanat iyonu Ni(II) kompleksinde son-baş konumunda  $\mu$  köprüsü oluşturmasına rağmen, Cd(II) kompleksinde metale N atomu ile terminal bağlanmış ve klor atomları  $\mu$  köprüsü oluşturmuşlardır. Dca, tüm kompleks yapılarında yalnızca bir azot atomu ile metale terminal olarak bağlanmıştır. Btmpp-metal-nitrit komplekslerinde nitrit, metal iyonlarıyla O atomu üzerinden bağlanmıştır. Co(II), Ni(II) ve Cd(II) komplekslerinde bir nitrit molekülü iki O atomu üzerinden bağlanarak şelat oluşturmuştur. Bu çalışmada elde edilen tüm kompleks bileşiklerin yapısı elementel analiz, IR spektroskopisi, UV-Vis spektroskopisi, termal analiz, <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR ile karakterize edildi. [Co(btmpp)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)]NO<sub>3</sub>, [Fe(btmpp)Cl<sub>3</sub>], [Cd(btmpp)Cl<sub>2</sub>], [Co(btmpp)(DMSO)(NCS)<sub>2</sub>], [Ni(btmpp)(NCS) <sub>$\mu$ 1,1</sub>-NCS]<sub>2</sub>, [Cd(btmpp)(NCS) <sub>$\mu$</sub> -Cl]<sub>2</sub>, [Co(btmpp)(H<sub>2</sub>O)(dca)<sub>2</sub>], [Ni(btmpp)(ONO)<sub>2</sub>], [Cu(btmpp)(ONO)<sub>2</sub>] kompleksleri tek kristal olarak elde edilebildi ve yapıları tek kristal X-ışınları tekniği ile aydınlatıldı.

**ANAHTAR SÖZCÜKLER:** 3,4,5-trimetilpirazol, 2,6-bis(3,4,5-trimetil-pirazol)piridin, metal kompleksleri, yalancı halojenür, termal analiz, tek kristal X-ışınları tekniği.

## ABSTRACT

### SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF MONO AND POLYNUCLEAR METAL COMPLEXES WITH SOME PYRAZOLE COMPOUNDS

ÇİĞDEM HOPA

Balikesir University Institute of Science ,  
Department of Chemistry (Ph.D. Thesis/Supervisor: Prof. Dr. Mahir ALKAN  
CoSupervisor: Assoc.Prof.Dr. Raif KURTARAN)  
Balikesir, 2009

New metal complexes of 2,6-bis(3,4,5-trimethyl-pyrazolyl)pyridine (btmpp) and some pseudo halogen complexes with btmpp were synthesized. Btmpp was synthesized the reaction between sodium salt of 3,4,5-trimethylpyrazole (tmp) and 2,6-dichloropyridine in diglyme at 110 °C for 2 days. The structure of tmp and btmpp were characterized by elemental analysis, IR spectroscopy, UV-Vis spectroscopy, thermal analysis, <sup>1</sup>H-NMR and <sup>13</sup>C-NMR. The structure of tmp was also solved by single crystal X-ray technique at 100 K. Btmpp-metal, btmpp-metal-thiocyanate, btmpp-metal-nitrite and btmpp-metal-dicyanamide(dca) complexes were synthesized and characterized. The btmpp ligand behaved as a tridentate ligand via the nitrogen atoms in all complexes. In the Co(II), Fe(II), Ni(II) complexes of btmpp, metal ions are six-coordinated by three nitrogen atoms from btmpp and other pseudo halogen and/or solvent molecules. In the Cu(II) and Cd(II) complexes, metal centres are five-coordinated. Thiocyanate ions were bonded with N atom in all complexes. Although it formed  $\mu$  bridge with end-on position in Ni(II) complex, thiocyanate ions are bonded as terminally to Cd(II) ion and chloro atoms formed  $\mu$  bridge. Dca was bonded with only one nitrogen atom to metal ion as terminally in all complex structures. In btmpp-metal-nitrite complexes, all nitrite molecules was bonded with O atoms to metal ions. Nitrite ligands were chelated by bonding to Co(II), Ni(II) and Cd(II) complexes via two O atoms. The complexes obtained in the study were characterized by elemental analysis, IR spectroscopy, UV-Vis spectroscopy, thermal analysis, <sup>1</sup>H-NMR and <sup>13</sup>C-NMR. [Co(btmpp)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)]NO<sub>3</sub>, [Fe(btmpp)Cl<sub>3</sub>], [Cd(btmpp)Cl<sub>2</sub>], [Co(btmpp)(DMSO)(NCS)<sub>2</sub>], [Ni(btmpp)(NCS)( $\mu_{1,1}$ -NCS)]<sub>2</sub>, [Cd(btmpp)(NCS) $\mu$ -Cl]<sub>2</sub>, [Co(btmpp)(H<sub>2</sub>O)(dca)<sub>2</sub>], [Ni(btmpp)(ONO)<sub>2</sub>], [Cu(btmpp)(ONO)<sub>2</sub>] complexes were able to be obtained as single crystals and their structures were determined by single crystal X-ray technique.

**KEY WORDS:** 3,4,5-trimethylpyrazole, 2,6-bis(3,4,5-trimethyl-pyrazolyl)pyridine, metal complexes, pseudo halogen, thermal analysis, single crystal X-ray technique.

## İÇİNDEKİLER

	<b>Sayfa</b>
ÖZET, ANAHTAR SÖZCÜKLER	ii
ABSTRACT, KEY WORDS	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİL LİSTESİ	vi
TABLO LİSTESİ	xii
SEMBOL LİSTESİ	xv
ÖNSÖZ	xvi
<b>1. GİRİŞ</b>	<b>1</b>
1.1 Koordinasyon Bileşikleri ve Genel Kavramlar	2
1.1.1 Koordinasyon Bileşiklerinin Kararlılığı	3
1.2 Azol Bileşikleri	5
1.2.1 Pirazol	7
1.2.2 Pirazol Türevi Ligandlar	8
1.3 Terpiridin	10
1.3.1 Terpy-Metal Komplekslerinin Kimyası ve Özellikleri	12
1.4 2,6-Bis(pirazoil)piridinler: Terpiridin Analogu Düzlemsel Üç Dişli NNN Tipinde Ligandlar	13
1.5 Yalancı Halojenür İyonları	14
1.5.1 Nitrit İyonu ( $\text{NO}_2^-$ )	15
1.5.2 Tiyosiyanat İyonu ( $\text{SCN}^-$ )	17
1.5.2 Disiyanamid İyonu [ $\text{N}(\text{CN})_2^-$ ]	21
1.6 Literatürdeki Bazı Çalışmalar	22
1.7 Çalışmanın İçeriği	36
<b>2. MATERYAL VE YÖNTEM</b>	<b>37</b>
2.1 Kullanılan Cihazlar	37
2.2 Kullanılan Kimyasallar	38
2.3 Ligand Sentezi	39
2.3.1 Tmp sentezi	39
2.3.2 Btmpp Sentezi	40
2.4 Komplekslerin Sentezi	41
<b>3. BULGULAR</b>	<b>51</b>
3.1 Elementel Analiz	51
3.2 İnfrared (IR) Spektrumları	53
3.2.1 Btmpp- Metal Komplekslerinin İnfrared Spektrumları	54

3.2.2	Btmp- Metal-Tiyosiyanat Komplekslerinin İnfrared Spektrumları	55
3.2.3	Btmp-Metal-Dca Komplekslerinin İnfrared Spektrumları	56
3.2.4	Btmp-Metal-Nitrit Komplekslerinin IR spektrumları	57
3.3	UV-Vis Spektrumları	58
3.4	<sup>1</sup> H-NMR ve <sup>13</sup> C-NMR spektrumları	61
3.5	Termal Analiz Eğrileri	69
3.6	Tek Kristal XRD Çalışmaları	78
3.6.1	Tmp'nin X-ışınları Çalışmaları	79
3.6.2	[Co(btmp)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> NO <sub>3</sub> ]NO <sub>3</sub> kompleksinin X-Işınları Çalışmalar	83
3.6.3	[Fe(btmp)Cl <sub>3</sub> ] kompleksinin X-Işınları Çalışmaları	88
3.6.4	[Cd(btmp)(Cl) <sub>2</sub> ] kompleksinin X-Işınları Çalışmaları	92
3.6.5	[Co(btmp)(DMSO)(NCS) <sub>2</sub> ] kompleksinin X-Işınları Çalışmaları	97
3.6.6	[Ni(btmp)(NCS)(μ <sub>1,1</sub> -NCS)] kompleksinin X-Işınları Çalışmaları	102
3.6.7	[Cd(btmp)(NCS)μ-Cl] <sub>2</sub> kompleksinin X-Işınları Sonuçları	106
3.6.8	[Co(btmp)(H <sub>2</sub> O)(dca) <sub>2</sub> ] kompleksinin X-Işınları Çalışmaları	111
3.6.9	[Ni(btmp)(ONO) <sub>2</sub> ] kompleksinin X-Işınları Çalışmaları	116
3.6.10	[Cu(btmp)(ONO) <sub>2</sub> ] kompleksinin X-Işınları Çalışmaları	120
<b>4.</b>	<b>TARTIŞMA VE SONUÇ</b>	<b>124</b>
4.1	İNfrared (IR ) Spektrumları	124
4.1.1	Btmp- Metal Komplekslerinin IR Spektrumları	124
4.1.2	Btmp- Metal-Tiyosiyanat Komplekslerinin IR Spektrumları	125
4.1.3	Btmp-Metal-Dca Komplekslerinin İnfrared Spektrumları	127
4.1.4	Btmp-Metal-Nitrit Komplekslerinin IR spektrumları	127
4.2	UV-Vis Spektrumları	128
4.3	Termal Analiz Sonuçları	130
4.4	NMR Spektrumları	138
4.5	X-Işınları Sonuçları	138
4.5.1	Tmp'nin Yapısı	138
4.5.2	[Co(btmp)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> NO <sub>3</sub> ]NO <sub>3</sub> kompleksinin yapısı	139
4.5.3	[Fe(btmp)Cl <sub>3</sub> ] kompleksinin yapısı	140
4.5.4	[Cd(btmp)Cl <sub>2</sub> ] kompleksinin yapısı	140
4.5.5	[Co(btmp)(DMSO)(NCS) <sub>2</sub> ] kompleksinin yapısı	141
4.5.6	[Ni(btmp)(NCS)(μ <sub>1,1</sub> -NCS)] <sub>2</sub> kompleksinin yapısı	141
4.5.7	[Cd(btmp)(NCS)μ-Cl] <sub>2</sub> kompleksinin yapısı	142
4.5.8	[Co(btmp)(H <sub>2</sub> O)(dca) <sub>2</sub> ] kompleksinin yapısı	142
4.5.9	[Ni(btmp)(ONO) <sub>2</sub> ] kompleksinin yapısı	143
4.5.10	[Cu(btmp)(ONO) <sub>2</sub> ] kompleksinin yapısı	143
4.6	Sonuçlar	144
<b>5.</b>	<b>KAYNAKLAR</b>	<b>146</b>

## ŞEKİL LİSTESİ

<u>Şekil Adı</u>	<u>Sayfa No</u>	
Şekil 1.1	Kompleks oluşum reaksiyonu	2
Şekil 1.2	Pirazol sentez reaksiyonu	7
Şekil 1.3	(a) Pirazol ve (b) Pirazolidin yapısı	7
Şekil 1.4	2, 2':6', 2''-terpiridinin sentezi ile ilgili şema	11
Şekil 1.5	bdmpp ve btmpp ligandlarının yapısı	12
Şekil 1.6	Bpp yapısının geometrik izomerleri	13
Şekil 1.7	Nitrit iyonunun köprü yapıcı olarak bağlanma modları	16
Şekil 1.8	Nitro grubundaki sterik etki bağlar arasındaki açıdır $\alpha > \beta$	17
Şekil 1.9	Tiyosiyanat iyonunun köprü yapıcı olarak koordinasyon modları	18
Şekil 1.10	[Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (SCN) <sub>2</sub> ] (cis) ve [Pt(PR <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (NCS) <sub>2</sub> ] (cis) kompleksleri	20
Şekil 1.11	Tiyosiyanat iyonu kuvvetli $\pi$ -bağı vericisi P atomuna trans durumda olduğu zaman N atomu üzerinden, zayıf $\pi$ -bağı vericisi N atomuna trans durumda olduğu zaman ise S atomu üzerinden bağlanır	20
Şekil 1.12	Dca iyonunun bağlanma modları	22
Şekil 1.13	Fotosensitizasyon mekanizması	24
Şekil 1.14	(a) İki 4,5-dimetilpirazol molekül çiftinin H-bağları ile oluşturduğu trimer yapı (b) 3,4,5-trimetilpirazolün H-bağları ile oluşturduğu zincir yapı	25
Şekil 1.15	Önerilen kataliz mekanizması	26
Şekil 1.16	H2BPPP ligandının sentez reaksiyonu.	27
Şekil 1.17	(a) H2BPPP ligandının, (b) I kompleksinin (c) II kompleksinin %50 olasılıkla Ortep çizimleri	27



Şekil 1.18	$L^1$ ve $L^2$ ligandlarının yapısı	28
Şekil 1.19	[Co(L1)Cl <sub>2</sub> ] kompleksinin %20 olasılıkla çizilmiş Ortep diagramı	28
Şekil 1.20	[Co(L2)Cl <sub>2</sub> ] kompleksinin %20 olasılıkla çizilmiş Ortep diagramı. (Komşu Cl- ligandları ile H-bağı oluşumu (a) 1-x,y, 1/2-z ; (b) 1-x, -y, 1-z ; (c) x, -y, z-1/2. )	29
Şekil 1.21	bis[2,6-bis(3-pirazol)piridin]-4,4'-bipiridintetrayosiyano- didemir(II)	29
Şekil 1.22	[Ru(dcbipyH <sub>2</sub> )(bdmpp)Cl](PF <sub>6</sub> ) kompleksi için önerilen moleküler yapı	30
Şekil 1.23	bdmpp ve bpp ligandlarının Pt(II) komplekslerinin yapıları	31
Şekil 1.24	a) Iterpy ligandının yapısı b) [Cu(Iterpy)] <sup>+2</sup> 'nin Ortep diyagramı	32
Şekil 1.25	(a) [Co <sub>2</sub> (biq) <sub>2</sub> (μ <sub>1,1</sub> -N <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (N <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] (b) [Ni(dmbipy)(μ <sub>1,3</sub> -SCN)(NCS)] <sub>n</sub> kompleksinin kristal yapısı	32
Şekil 1.26	[Cu(bpcam)(dca)(H <sub>2</sub> O)] <sub>2</sub> kompleksinin %50 olasılıkla çizilmiş Ortep diagramı	33
Şekil 1.27	(a) 2,6-bis(3,4,5-trimetilpirazol-1-il-metil)-piridin ligandının yapısı (b) Ortep çizimi (%50 olasılıkla)	34
Şekil 1.28	[Co(btmpp)Cl <sub>2</sub> ] kompleksinin moleküler yapısı	35
Şekil 1.29	2,6-bis(3,5-dimetil-pirazol-1-il-metil)piridin (L1), 2,6-bis(3,5-di-tert- bütil-pirazol-1-il-metil)piridin (L2), 2-(3,5-dimetil-pirazol-1-il- metil)piridin (L3) ve 2-(3,5- di-tert-bütil-pirazol-1-il-metil)piridin (L4) ligandlarının ve Ni(II) komplekslerinin yapıları	35
Şekil 2.1	3-metil-2,4-pentandiondan 3,4,5-trimetilpirazol (tmp) sentezi	40
Şekil 2.2	2,6-bis(3,4,5-trimetil-pirazoil)piridin (btmpp) Ligandının Sentez Reaksiyonu	40
Şekil 2.3	Btmpp ligandının sentezinde kullanılan reaksiyon düzeneği	41
Şekil 3.1	(a) Btmpp (b) tmp'nin IR spektrumları	53
Şekil 3.2	(a) Btmpp ligandının (b) [Co(btmpp)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> )]NO <sub>3</sub> kompleksinin (c) [Fe(btmpp)Cl <sub>3</sub> ] kompleksinin (d) [Ni(btmpp)(H <sub>2</sub> O)(NO <sub>3</sub> )]NO <sub>3</sub> kompleksinin (e) [Co(btmpp)(MeOH)(NO <sub>3</sub> )]NO <sub>3</sub> kompleksinin (f) [Cd(btmpp)Cl <sub>2</sub> ] kompleksinin IR spektrumu	54

Şekil 3.3	(a) Btmpp ligandının (b) [Co(btmpp)(DMSO)(NCS) <sub>2</sub> ] kompleksinin (c) [Fe(btmpp)(NCS) <sub>3</sub> ] kompleksinin (d) [Ni(btmpp)(NCS)( $\mu_{1,1}$ -NCS)] <sub>2</sub> kompleksinin (e)[Cu(btmpp)(NCS) <sub>2</sub> ] kompleksinin (f) [Cd(btmpp)(NCS) $\mu$ -Cl] <sub>2</sub> kompleksinin IR spektrumu	55
Şekil 3.4	(a)Btmpp ligandının (b) [Co(btmpp)(H <sub>2</sub> O)(dca) <sub>2</sub> ] kompleksinin (c) [Ni(btmpp)(H <sub>2</sub> O)(dca) <sub>2</sub> ] kompleksinin (d) [Cu(btmpp)(H <sub>2</sub> O)(dca)] kompleksinin (e) [Cd(btmpp)(dca)Cl] kompleksinin IR spektrumu	56
Şekil 3.5	(a) btmpp ligandının (b) [Co(btmpp)(ONO) <sub>2</sub> ] kompleksinin (c) [Ni(btmpp)(ONO) <sub>2</sub> ] kompleksinin d) [Cu(btmpp)(ONO) <sub>2</sub> ] kompleksinin (e) [Cd(btmpp)(ONO) <sub>2</sub> ] kompleksinin IR spektrumu	57
Şekil 3.6	Tmp'nin DMSO içinde 400 mHz ve 300 K'de a) <sup>1</sup> H-NMR b) <sup>13</sup> C-NMR spektrumu	62
Şekil 3.7	Btmpp ligandının DMSO içinde 500 mHz ve 295 K'de (a) <sup>1</sup> H-NMR (b) <sup>13</sup> C-NMR spektrumu	63
Şekil 3.8	[Fe(btmpp)Cl <sub>3</sub> ] kompleksinin DMSO içinde 500 mHz ve 295 K'de (a) <sup>1</sup> H-NMR (b) <sup>13</sup> C-NMR spektrumu	64
Şekil 3.9	[Cd(btmpp)Cl <sub>2</sub> ] kompleksinin DMSO içinde 400 mHz ve 300 K'de (a) <sup>1</sup> H-NMR (b) <sup>13</sup> C-NMR spektrumu	65
Şekil 3.10	[Cd(btmpp)(NCS) $\mu$ -Cl] <sub>2</sub> kompleksinin DMSO içinde 500 mHz ve 295 K'de (a) <sup>1</sup> H-NMR (b) <sup>13</sup> C-NMR spektrumu	66
Şekil 3.11	[Cd(btmpp)(dca)Cl] kompleksinin DMSO içinde 400 mHz ve 300 K'de (a) <sup>1</sup> H-NMR (b) <sup>13</sup> C-NMR spektrumu	67
Şekil 3.12	[Cd(btmpp)(ONO) <sub>2</sub> ] kompleksinin DMSO içinde 500 mHz ve 295 K'de (a) <sup>1</sup> H-NMR (b) <sup>13</sup> C-NMR spektrumu	68
Şekil 3.13	Tmp bileşiğinin DTA/TG/DTG eğrisi	69
Şekil 3.14	Btmpp ligandının DTA/TG/DTG eğrisi	70
Şekil 3.15	[Co(btmpp)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> )]NO <sub>3</sub> kompleksinin DTA/TG/DTG eğrisi	70
Şekil 3.16	[Fe(btmpp)Cl <sub>3</sub> ] kompleksinin DTA/TG/DTG eğrisi	71
Şekil 3.17	[Ni(btmpp)(H <sub>2</sub> O)(NO <sub>3</sub> )]NO <sub>3</sub> kompleksinin DTA/TG/DTG eğrisi	71
Şekil 3.18	[Cu(btmpp)(MeOH)(NO <sub>3</sub> )]NO <sub>3</sub> kompleksinin DTA/TG/DTG eğrisi	72
Şekil 3.19	[Cd(btmpp)Cl <sub>2</sub> ] kompleksinin DTA/TG/DTG eğrisi	72

Şekil 3.20	[Co(btmpp)(DMSO)(NCS) <sub>2</sub> ] kompleksinin DTA/TG/DTG eğrisi	73
Şekil 3.21	[Fe(btmpp)(NCS) <sub>3</sub> ] kompleksinin DTA/TG/DTG eğrisi	73
Şekil 3.22	[Ni(btmpp)(NCS)(μ <sub>1,1</sub> -NCS)] <sub>2</sub> kompleksinin DTA/TG/DTG eğrisi	74
Şekil 3.23	[Cu(btmpp)(NCS) <sub>2</sub> ] kompleksinin DTA/TG/DTG eğrisi	74
Şekil 3.24	[Cd(btmpp)(NCS)μ-Cl] <sub>2</sub> kompleksinin DTA/TG/DTG eğrisi	75
Şekil 3.25	[Co(btmpp)(H <sub>2</sub> O)(dca) <sub>2</sub> ] kompleksinin DTA/TG/DTG eğrisi	75
Şekil 3.26	[Ni(btmpp)(H <sub>2</sub> O)(dca) <sub>2</sub> ] kompleksinin DTA/TG/DTG eğrisi	76
Şekil 3.27	[Cu(btmpp)(dca)(H <sub>2</sub> O)] kompleksinin DTA/TG/DTG eğrisi	76
Şekil 3.28	[Cd(btmpp)(dca)Cl] kompleksinin DTA/TG/DTG eğrisi	76
Şekil 3.29	[Co(btmpp)(ONO) <sub>2</sub> ] kompleksinin DTA/TG/DTG eğrisi	77
Şekil 3.30	[Ni(btmpp)(ONO) <sub>2</sub> ] kompleksinin DTA/TG/DTG eğrisi	77
Şekil 3.31	[Cu(btmpp)(ONO) <sub>2</sub> ] kompleksinin DTA/TG/DTG eğrisi	78
Şekil 3.32	[Cd(btmpp)(ONO) <sub>2</sub> ] kompleksinin DTA/TG/DTG eğrisi	78
Şekil 3.33	Tmp bileşiğinin Ortep çizimi (%50 olasılıkla)	79
Şekil 3.34	Tmp kristalinin mikroskop altındaki görüntüsü	81
Şekil 3.35	Tmp bileşiğinin (a) birim hücre içindeki görünümü (b) c eksenine boyunca görünümü	81
Şekil 3.36	Tmp bileşiğinin H-bağlı katemer yapısı	82
Şekil 3.37	[Co(btmpp)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> )]NO <sub>3</sub> kompleksinin Ortep çizimi	83
Şekil 3.38	[Co(btmpp)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> )]NO <sub>3</sub> kristalinin mikroskop altındaki görünümü	85
Şekil 3.39	[Co(btmpp)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> )]NO <sub>3</sub> kompleksinin (a) birim hücre içindeki görünümü (b) a eksenine boyunca görünümü	85
Şekil 3.40	[Co(btmpp)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> )]NO <sub>3</sub> kristalinin H-bağları ile oluşan yapısı	87
Şekil 3.41	[Fe(btmpp)Cl <sub>3</sub> ] kompleksinin Ortep çizimi (%50 olasılıkla)	88

Şekil 3.42	[Fe(btmpp)Cl <sub>3</sub> ] kristalinin mikroskop altındaki görünümü	90
Şekil 3.43	[Fe(btmpp)Cl <sub>3</sub> ] kompleksinin (a) birim hücre içindeki görünümü (b) c eksenı boyunca görünümü	90
Şekil 3.44	[Fe(btmpp)Cl <sub>3</sub> ] kompleksinin H-bağları ile oluşan yapısı	92
Şekil 3.45	[Cd(btmpp)Cl <sub>2</sub> ] kompleksinin Ortep çizimi (%50 olasılıkla)	93
Şekil 3.46	[Cd(btmpp)Cl <sub>2</sub> ] kristalinin mikroskop altındaki görünümü	95
Şekil 3.47	[Cd(btmpp)Cl <sub>2</sub> ] kompleksinin (a) birim hücre içindeki görünümü (b) a eksenı boyunca görünümü	95
Şekil 3.48	[Cd(btmpp)Cl <sub>2</sub> ] kompleksinin H-bağları ile oluşmuş yapısı	97
Şekil 3.49	[Co(btmpp)(DMSO)(NCS) <sub>2</sub> ] kompleksinin Ortep çizimi (%50 olasılıkla)	97
Şekil 3.50	[Co(btmpp)(DMSO)(NCS) <sub>2</sub> ] kristalinin mikroskop altındaki görünümü	99
Şekil 3.51	[Co(btmpp)(DMSO)(NCS) <sub>2</sub> ] kompleksinin (a) birim hücre içindeki görünümü (b) b eksenı boyunca görünümü	99
Şekil 3.52	[Co(btmpp)(DMSO)(NCS) <sub>2</sub> ] kompleksinin H-bağları ile oluşmuş yapısı	101
Şekil 3.53	[Ni(btmpp)(NCS)(μ <sub>1,1</sub> -NCS)] kompleksinin Ortep çizimi	102
Şekil 3.54	[Ni(btmpp)(NCS)(μ <sub>1,1</sub> -NCS)] kristalinin mikroskop altındaki görünümü	104
Şekil 3.55	[Ni(btmpp)(NCS)(μ <sub>1,1</sub> -NCS)] kompleksinin (a) birim hücre içindeki görünümü (b) a eksenı boyunca görünümü	104
Şekil 3.56	[Cd(btmpp)(NCS)μ-Cl] <sub>2</sub> kompleksinin Ortep çizimi	106
Şekil 3.57	[Cd(btmpp)(NCS)μ-Cl] <sub>2</sub> kristalinin mikroskop altındaki görünümü	108
Şekil 3.58	[Cd(btmpp)(NCS)μ-Cl] <sub>2</sub> kompleksinin (a) birim hücre içindeki görünümü (b) b eksenı boyunca görünümü	108
Şekil 3.59	[Cd(btmpp)(NCS)μ-Cl] <sub>2</sub> kompleksinin H-bağları ile oluşmuş yapısı	110
Şekil 3.60	[Co(btmpp)(H <sub>2</sub> O)(dca) <sub>2</sub> ] kompleksinin Ortep çizimi	111

Şekil 3.61	[Co(btmpp)(H <sub>2</sub> O)(dca) <sub>2</sub> ] kristalinin mikroskop altındaki görünümü	113
Şekil 3.62	[Co(btmpp)(H <sub>2</sub> O)(dca) <sub>2</sub> ] kompleksinin (a) birim hücre içindeki görünümü (b) a eksenini boyunca görünümü	113
Şekil 3.63	[Co(btmpp)(dca) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)] kompleksinin H-bağları ile oluşmuş yapısı	115
Şekil 3.64	[Ni(btmpp)(ONO) <sub>2</sub> ] kompleksinin Ortep çizimi	116
Şekil 3.65	[Ni(btmpp)(ONO) <sub>2</sub> ] kristalinin mikroskop altındaki görünümü	118
Şekil 3.66	[Ni(btmpp)(ONO) <sub>2</sub> ] kompleksinin (a) birim hücre içindeki görünümü (b) c eksenini boyunca görünümü	118
Şekil 3.67	[Cu(btmpp)(ONO) <sub>2</sub> ] kompleksinin Ortep çizimi	120
Şekil 3.68	[Cu(btmpp)(ONO) <sub>2</sub> ] kristalinin mikroskop altındaki görünümü	122
Şekil 3.69	[Cu(btmpp)(ONO) <sub>2</sub> ] kompleksinin (a) birim hücre içindeki görünümü	122
Şekil 4.1	(a) 3,5-dimetil pirazol bileşiğinin H-bağlı dimer yapısı (b) pirazol bileşiğinin H-bağlı katemer yapısı	139

## TABLO LİSTESİ

<b>Tablo adı</b>	<b>Sayfa No</b>
Tablo 1.1 Sert-yumuşak akseptör ve donörlerin özellikleri	5
Tablo 1.2 Azol bileşiklerinin genel gösterimleri	6
Tablo 1.3 Literatürde sentezlenmiş olan bazı pirazol türevi ligandlar	9
Tablo 2.1 Çalışmada sentezlenen kompleks bileşiklerin adlandırması	46
Tablo 2.2 Btmpp-Metal komplekslerinin kapalı formülleri ve sentez reaksiyonları	47
Tablo 2.3 Btmpp- Metal -Tiyosiyanat komplekslerinin kapalı formülleri ve sentez reaksiyonları	48
Tablo 2.4 Btmpp-Metal-Dca komplekslerinin kapalı formülleri ve sentez reaksiyonları	49
Tablo 2.5 Btmpp-Metal-Nitrit komplekslerinin kapalı formülleri ve sentez reaksiyonları	50
Tablo 3.1 Tmp ve btmpp ligandının erime noktası, verim, molekül ağırlığı ve elementel analiz verileri	51
Tablo 3.2 Btmpp komplekslerinin renk, erime noktası, verim, molekül ağırlığı ve elementel analiz verileri	52
Tablo 3.3 Tmp ve btmpp ligandının UV-Vis sonuçları	59
Tablo 3.4 Btmpp-Metal komplekslerinin UV-Vis sonuçları	59
Tablo 3.5 Btmpp-Metal-Tiyosiyanat komplekslerinin UV-Vis Sonuçları	60
Tablo 3.6 Btmpp-Metal-Dca komplekslerinin UV-Vis Sonuçları	60
Tablo 3.7 Btmpp-Metal-Nitrit komplekslerinin UV-Vis Sonuçları	61
Tablo 3.8 Tmp bileşiğine ait kristal verileri	80
Tablo 3.9 Tmp bileşiğine ait seçilmiş bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°).	82

Tablo 3.10	Tmp bileşiğinde oluşan H-bağları için bağ uzunlukları (Å) bağ açıları (°) ve atomların konumları	82
Tablo 3.11	[Co(btmpp)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> )]NO <sub>3</sub> kompleksine ait kristal verileri	84
Tablo 3.12	[Co(btmpp)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> )]NO <sub>3</sub> kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)	86
Tablo 3.13	[Co(btmpp)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> )]NO <sub>3</sub> kompleksinde oluşan H-bağları için bağ uzunlukları, (Å) bağ açıları (°) ve atomların konumları	87
Tablo 3.14	[Fe(btmpp)Cl <sub>3</sub> ] kompleksine ait kristal verileri	89
Tablo 3.15	[Fe(btmpp)Cl <sub>3</sub> ] kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)	91
Tablo 3.16	[Fe(btmpp)Cl <sub>3</sub> ] kompleksinde oluşan H-bağları için bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve atomların konumları	92
Tablo 3.17	[Cd(btmpp)(Cl) <sub>2</sub> ] kompleksine ait kristal verileri	94
Tablo 3.18	[Cd(btmpp)Cl <sub>2</sub> ] kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)	96
Tablo 3.19	[Cd(btmpp)Cl <sub>2</sub> ] kompleksinde oluşan H-bağları için bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve atomların konumları	96
Tablo 3.20	Co(btmpp)(DMSO)(NCS) <sub>2</sub> ] kompleksine ait kristal verileri	98
Tablo 3.21	[Co(btmpp)(DMSO) (NCS) <sub>2</sub> ] kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)	100
Tablo 3.22	[Co(btmpp)(DMSO)(NCS) <sub>2</sub> ] kompleksinde oluşan H-bağları için bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve atomların konumları	101
Tablo 3.23	[Ni(btmpp)(NCS)(μ <sub>1,1</sub> -NCS)] <sub>2</sub> kompleksine ait kristal verileri	103
Tablo 3.24	[Ni(btmpp)(NCS)(μ <sub>1,1</sub> -NCS)] <sub>2</sub> kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)	105
Tablo 3.25	[Cd(btmpp)(NCS)μ-Cl] <sub>2</sub> kompleksine ait kristal verileri	107
Tablo 3.26	[Cd(btmpp)(NCS)μ-Cl] <sub>2</sub> kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°).	109
Tablo 3.27	[Cd(btmpp)(NCS)μ-Cl] <sub>2</sub> kompleksinde oluşan H-bağları için bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve atomların konumları	110
Tablo 3.28	[Co(btmpp)(H <sub>2</sub> O)(dca) <sub>2</sub> ] kompleksine ait kristal verileri	112

Tablo 3.29	[Co(btmpp)(H <sub>2</sub> O)(dca) <sub>2</sub> ] kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)	114
Tablo 3.30	[Co(btmpp)(H <sub>2</sub> O)(dca) <sub>2</sub> ] kompleksinde oluşan H-bağları için bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve atomların konumları	115
Tablo 3.31	[Ni(btmpp)(ONO) <sub>2</sub> ] kompleksine ait kristal verileri	117
Tablo 3.32	[Ni(btmpp)(ONO) <sub>2</sub> ] kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)	119
Tablo 3.33	[Cu(btmpp)(ONO) <sub>2</sub> ] kompleksine ait kristal verileri	121
Tablo 3.34	[Cu(btmpp)(ONO) <sub>2</sub> ] kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)	123
Tablo 4.1	Tiyosiyanat iyonunun ve tiyosiyanat içeren komplekslerin IR titreşimleri	125
Tablo 4.2	Dca iyonunun ve dca içeren komplekslerin IR titreşimleri	127
Tablo 4.3	Nitrit iyonunun ve nitrit içeren komplekslerin IR titreşimleri	127
Tablo 4.4	Bpp ve bdmpp ile bu ligandların bazı metal komplekslerinin UV-Vis spektroskopi sonuçları	129



## SEMBOL LİSTESİ

<b>bipy</b>	2,2'-bipiridin
<b>phen</b>	1,10-fenantrolin
<b>terpy</b>	2,2':6',2''-terpiridin
<b>bpp</b>	2,6-bis(pirazoil)piridin
<b>btmpp</b>	2,6-bis(3,4,5-trimetil-pirazoil)piridin
<b>XRD</b>	X-ışını difraksiyonu
<b>UV-Vis</b>	Ultraviyole-görünür bölge
<b>IR</b>	İnfrared
<b>DTA</b>	Diferansiyel termal analiz
<b>TG</b>	Termogravimetri
<b>DTG</b>	Türevsel termogravimetri
<b>NMR</b>	Nükleer magnetik rezonans
<b><math>\Delta</math></b>	Kristal alan kararlılık enerjisi
<b>tmp</b>	3,4,5-trimetilpirazol
<b>bdmpp</b>	2,6-bis(3,5-dimetil-pirazoil)piridin
<b>DMF</b>	N,N'-dimetilformamid
<b>dca</b>	Disiyanamid
<b>DSSC</b>	Boya-duyarlı güneş pilleri
<b>PEO</b>	Poli(etilen oksit)
<b><math>V_{oc}</math></b>	Açık devre fotogerilimi
<b><math>\eta</math></b>	Verim
<b><math>J_{sc}</math></b>	Fotoakım yoğunluğunu
<b>OLED</b>	Organik ışık yayan diyotlar
<b>H<sub>2</sub>BPPP</b>	2,6-bis-(5-fenil-1H-pirazol-3-il) piridin
<b>dcbipyH<sub>2</sub></b>	2,2'-bipiridin-4,4'-karboksilik asit
<b>MLCT</b>	Metalden liganda yük aktarımı
<b>LMCT</b>	Ligandan metale yük aktarımı
<b>SCO</b>	Spin geçişi
<b>CT DNA</b>	calf timus DNA
<b>biq</b>	2,2'-bikuinolin
<b>dmbipy</b>	6,6'-dimetil-2,2'-bipiridin
<b>bpcam</b>	bis(2-pirimidilkarbonil)amidat
<b>bPCA</b>	bis(2-piridilkarbonil)amidat
<b>A</b>	Absorpsiyon
<b><math>\epsilon</math></b>	Molar soğurum katsayısı
<b><math>l</math></b>	Işın yolu uzunluğu
<b>C</b>	Konsantrasyon
<b>diglim</b>	Dietilen glikol dimetil eter
<b>DMSO</b>	Dimetil sülfoksit
<b>EtOH</b>	Etanol
<b>MeOH</b>	Metanol
<b><math>\lambda</math></b>	Dalga boyu
<b><math>\epsilon</math></b>	Molar soğurum katsayısı

## **ÖNSÖZ**

Lisansüstü eğitimim boyunca bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım, bilimsel çalışma yöntem ve disiplinini öğreten, danışmanım Prof. Dr. Mahir ALKAN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Doktora çalışmam süresince her zaman bana yol gösteren, bilimsel ve manevi desteğini hiçbir zaman esirgemeyen danışmanım Doç.Dr. Raif Kurtaran'a teşekkürü bir borç bilirim.

Çalışmalarım süresince değerli bilgilerinden faydalandığım Prof. Dr. Orhan ATAKOL'a, sentezlenen komplekslerin X-ışını kristalografisi ile yapılarının tayin edilmesinde yardımlarını aldığım Doç.Dr. Hülya KARA'ya, Doç.Dr. Canan KAZAK'a, Dr. Mairi Haddow'a, her zaman yanımda olan ve desteklerini esirgemeyen tüm arkadaşlarıma teşekkürlerimi sunarım.

Hayatımın her anında desteklerini esirgemeyen sevgili aileme ve eşime en içten teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarımı proje kapsamında destekleyen Balıkesir Üniversitesi Araştırma Projeleri Birimi (Proje. No 2007/05) ve TÜBİTAK'a (108T622) ayrıca doktora eğitimim boyunca maddi destek veren Yurt İçi Doktora Burs programından faydalandığım TÜBİTAK-BİDEB'e teşekkür ederim.

**Balıkesir, 2009**

**Çiğdem HOPA**

## 1. GİRİŞ

2,2'-bipiridin (bipy), 1,10-fenantrolin (phen) ve 2,2':6',2''-terpiridin (terpy) gibi altı üyeli halkalar içeren iki ve üç dişli azot heterosiklik bileşikler geçiş metal kimyasında oldukça yaygın kullanılırlar. Terpy, genelde üç dişli olarak hem yüksek hem de düşük oksidasyon basamağında metale bağlanabilir [1,2]. Terpy ligandlarına olan ilginin bir bölümü, fotokimyasal ve redoks reaksiyonlarında potansiyel katalizör olarak kullanılan Ru komplekslerinden kaynaklanır [3-7].

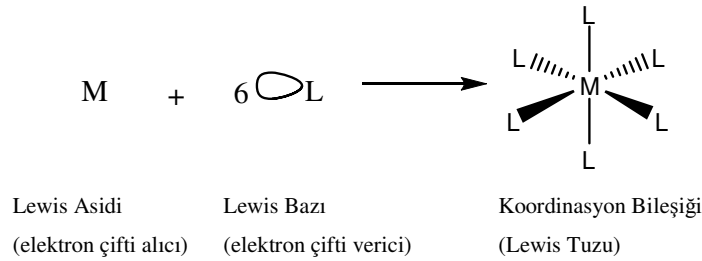
Jameson ve Goldsby tarafından terpy'lerin yapısal analogları olan 2,6-bis(pirazol)piridinlerin (bpp) sentezinin gerçekleştirilmesinden sonra terpy yerine bu ligandlara olan ilgi artmıştır. Bu ligandların sentezinin ve modifikasyonunun terpy'lere göre oldukça kolay olması yeni koordinasyon bileşiklerinin sentezinde bu ligandları oldukça popüler hale getirmiştir [8]. Bu ligandlarda terpy'deki piridinler yerine pirazol halkaları bulunmaktadır. Pirazol halkalarına olan ilgi, ortaya çıkan spesifik elektronik ve/veya sterik etkileri karşılamayı kolaylaştırıcı etkisinden kaynaklanır. Aynı zamanda bu ligandların pirazol halkalarındaki sübsitüentler kolaylıkla çeşitlendirilebilir. Örneğin  $Ru^{III}/Ru^{II}$  indirgenme potansiyelinin kontrolü pirazol halkalarındaki metil gruplarının sayısının farklandırılmasıyla mümkün olmaktadır [9]. Bu çalışmada 2,6-bis(pirazol)piridin ligand ailesinden olan 2,6-bis(3,4,5-trimetil-pirazol)piridin (btmpp) ligandı sentezlenmiştir. Burada birkaç nedenden dolayı imin donör olarak terpiridindeki piridin yerine pirazol seçilmiştir. Birincisi pirazol, çok çeşitli geçiş metal atomu için etkili bir donör atomdur. Piridinle ( $pK_a=5,23$ ) kıyaslandığında pirazolun ( $pK_a=2,47$ ) daha zayıf olan bazlığı [10] ve pirazolun piridinden oldukça zayıf olan metallere bağlanma eğilimi [11] sistemdeki şelat etkisi tarafından giderilir. İkinci olarak çeşitli pirazol tabanlı ligandlar, alifatik halojenürler ile kolayca oluşan pirazolat anyonunun nükleofilik yer değiştirmesi yoluyla elde edilebilirler [12]. Ligand üzerindeki metil gruplarının çeşitliliği, komplekslerin redoks ve spektroskopik özelliklerinde sistematik çeşitliliğe neden olur [13,14].

Bu çalışmada btmpp ligandı yanında bazı yalancı halojenür ligandları da kullanılarak yeni metal komplekslerinin sentezi gerçekleştirilmiştir. Yalancı halojenür içeren geçiş metal kompleksleri yapıları ve magnetik özelliklerinden dolayı ilgi çekicidir [15]. SCN<sup>-</sup> gibi yalancı halojenürler,  $\mu$ -köprüleri oluşturarak mono nükleer kompleks gruplarını birbirine bağlamaya eğilimlidirler. Böylece ortaya çıkan çok çekirdekli yapılar ilginç magnetik özellikler göstermektedir [16,17].

### 1.1 Koordinasyon Bileşikleri ve Genel Kavramlar

Koordinasyon kimyası alanında modern çalışmalar, Alfred Werner ve Sophus Mads Jorgensen ile başlamıştır. Werner 1893'te 26 yaşındayken klasik koordinasyon teorisini önerdi. Werner 1913 yılında kimya Nobel ödülü alan ilk anorganik kimyacıdır. Koordinasyon bileşikleri, bir metal katyonunun inorganik ve organik iyonlarla veya polar inorganik ve organik moleküllerle verdiği katılma ürünleridir [18,19].

Koordinasyon bileşiği oluşum reaksiyonu, ortaklaşa kullanılmak üzere merkez atomunun elektron çifti alıcı, ligandların ise elektron çifti verici oldukları dikkate alınır, bir Lewis asit-baz reaksiyonu (Şekil 1.1) olarak düşünülebilir. Oluşan M-L bağının koordine kovalent bağ olduğu kabul edilir. Çünkü ortaklaşa kullanılan her iki elektron da ligand tarafından sağlanmıştır [20].



**Şekil 1.1** Kompleks oluşum reaksiyonu

Günümüzde suların sertliğinin giderilmesinde, radyoaktif metallerin uzaklaştırılmasında, enzim inhibisyonunda, metal iyonlarının titrasyonunda, kağıt kromatografisinde, amino asitlerin nicel tayinlerinde, metallerin saf olarak elde

edilmesinde, peroksitlerin ve C vitamininin stabilize edilmesinde, bitkilerdeki bazı metal eksikliklerinin giderilmesinde koordinasyon bileşikleri kullanılmaktadır. Koordinasyon bileşiklerinin, biyolojik sistemlerde de önemi her geçen gün artmaktadır. Özellikle çeşitli metal komplekslerinin canlı organizmadaki etkinliğinin anlaşılması, bu bileşiklerin araştırılmasına olan ilgiyi artırmaktadır [19].

$\mu$ -köprülü kompleksler, koordinasyon kimyası literatürlerinde 1980'li yılların başından itibaren sayısı artmış maddelerdir. Bu artışın nedeni 1980'li yılların başında ortaya çıkan instrumental analiz yöntemlerindeki gelişmelerdir. Bu yıllarda ortaya çıkan X-ışını difraktometreleri, birçok kompleksin sanıldığı kadar basit yapıda olmadığını ortaya çıkarmıştır. Katı hal yapısında yalancı koordinasyonlar (pseudo koordinasyonlar), katı hal polimerleri bu yıllardan sonra ortaya çıkmış bulgulardır. Bu durum doğal olarak malzemenin magnetik, spektral ve kimyasal özelliklerini ayrıca elektrokimyasal özelliklerini etkilemektedir. Elektriksel ve termal iletkenlik gibi özelliklerinin yanında elektrokimyasal özelliklerini de şiddetle değiştirmektedir [16].

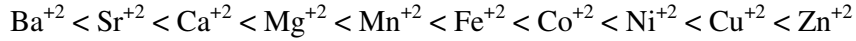
### **1.1.1 Koordinasyon Bileşiklerinin Kararlılığı [18,21]**

İlk zamanlarda koordinasyon kimyası alanında kompleks kararlılığı üzerine etki eden bir takım eğilimler olduğu biliniyordu. Kompleks oluşumlarının araştırılmasına yönelik çalışmalar neticesinde bazı metal iyonlarının bazı ligandlara olan ilgisinin daha fazla olduğu ve bu ligandlarla oluşturdukları komplekslerin daha sağlam olduğu gözlenmiştir. Bunun nedenlerinin anlaşılmasına yönelik olarak metal iyonları ve ligandlar kimyacılar tarafından çeşitli sınıflara ayrıldı. Bu sınıflamalardan bazıları şunlardır;

1) *Irwing-Williams Serisi*: Komplekslerin elektronik spektrumları incelenerek ligandların  $\Delta$  kristal alan kararlılık enerjisine (KAKE) etkileri tespit edilmiştir. Bütün metal iyonları için ligandların kristal alan kararlılık enerjileri spektrokimyasal seri olarak bilinen düzenle değişir;

$\text{CO} > \text{CN}^- > \text{NO}_2^- > \text{phen} > \text{bipy} > \text{en} > \text{NH}_3 \sim \text{piridin} > \text{NCS}^- > \text{H}_2\text{O} > \text{C}_2\text{O}_4^{2-} > \text{OH}^- > \text{F}^- > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{SCN}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$ .

Sulu çözeltilerde kompleks oluşumunda spektrokimyasal serinin üstünde yer alan bir ligandın  $\text{H}_2\text{O}$  molekülü ile yer değiştirmesi ile kristal alan kararlılık enerjisindeki artış net entalpi değişikliğine uygun bir katkı sağlar. Bu etki metal iyonlarının Irwing-Williams serisi ile ilgilidir. Spektrokimyasal seride suyun üzerinde yer alan ligandlar için metal iyonlarının belirli bir ligandla oluşan komplekslerinin oluşum sabitleri aşağıdaki sırada verilmiştir.



2) *a ve b sınıfı metallere:* Metal iyonlarının ilk büyük sınıflandırılması Chatt, Ahrland ve Davies tarafından yapıldı. Bunlar metal iyonlarını *a* ve *b* sınıfı olarak ikiye ayırdılar. *a* sınıfı akseptörler olarak bilinen bazı metal iyonları en kararlı komplekslerini N, O ya da F donör atom içeren ligandlarla yaparlar. *b* sınıfı olarak bilinen metal iyonları ise en kararlı komplekslerini daha ağır elementleri içeren donör atomlar ile yaparlar. I A ve II A grubu metalleri daha içteki geçiş metalleri ile birlikte ve geçiş metallerinin daha önceki üyeleri (III A  $\rightarrow$  V A) *a* sınıfı metallere girerler. Rh, Pd, Ag ve Ir, Pt, Au, Hg *b* sınıfı metaller içine girerler. Diğer geçiş metalleri ara sınıf olarak kabul edilirler. *a* sınıfı akseptörler daha elektropozitif elementlerden oluşur. Bu sınıflandırma tamamiyle deneyseldir ve *b* karakteri sadece su gibi çok polar çözücülerde ortaya çıkar. Gaz fazında bütün metaller *a* karakteri gösterirler.

3) *Sert ve yumuşak metallere:* Pearson, akseptörleri polarize olma kabiliyetlerine dayanarak sert ve yumuşak olarak ikiye ayırmıştır. Bütün *b* sınıfı metalleri dış orbitallerinde kolaylıkla delokalize olabilen çok sayıda d elektronu bulundururlar yani polarize olabilme yetenekleri yüksektir. Bu sınıfta yer alan akseptörler öncelikle polarize olabilme yeteneği yüksek olan ligandları seçerler. *a* sınıfı akseptörlerin ise polarize olabilme yetenekleri düşük olduğundan bunlar da en az polarize olabilen ligandları seçerler. Polarize olabilme yeteneğinin kompleks oluşumu üzerine etkisinden dolayı Pearson *a* sınıfı metallere sert metaller, *b* sınıfı metallere ise yumuşak metaller denilmesini önermiştir. Ara sınıf elementler ise yüksek oksidasyon basamaklarında sert, düşük oksidasyon basamaklarında yumuşak özellik gösterirler. Sert-yumuşak kavramı, sert akseptörlerin sert donörleri, yumuşak akseptörlerin yumuşak donörleri tercih ettiğini, sert-yumuşak etkileşiminin ise zayıf olduğunu

ortaya koyar. Bu genellikle doğru olmakla beraber ara sınıf elementlerin çeşitli ligandlar karşısındaki davranışları farklıdır. Bir ara sınıf metal iyonu sert ligandla koordine olursa yumuşak akseptör olarak davranır. Bu olay “*simbiosis*” terimi ile açıklanır. Örneğin Co(III),  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{+3}$  kompleksinde sert veya a sınıfı metal karakteri göstererek  $\text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$  sırasında halojen tercihi yaparken,  $[\text{Co}(\text{CN})_5(\text{H}_2\text{O})]^{+2}$  kompleksinde yumuşak veya b sınıfı metal karakteri gösterir ve halojen tercih sırası yukarıdakinin tam tersidir. *Simbiosis* özellikle birçok metal iyonunun ara sınıf elementi olduğu ve çevresine göre yumuşak veya sert karakter aldığı biyolojik sistemler için çok önemlidir.

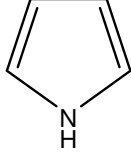
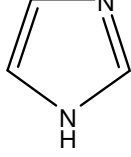
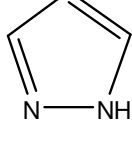
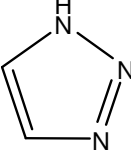
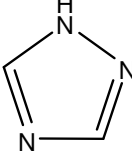
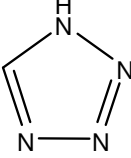
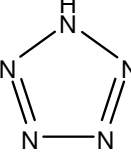
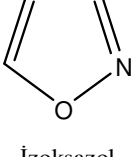
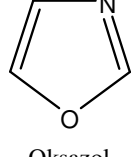
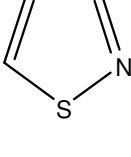
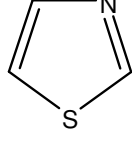
**Tablo 1.1** Sert-yumuşak akseptör ve donörlerin özellikleri

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

## 1.2 Azol Bileşikleri

Heterosiklik bileşikler, halka içi atomlarından en az biri hetero atom olan (N, S, O gibi) halkalı bileşiklerdir. Azol, bir hidrojen atomuna bağlı en az bir azot atomu içeren, beşgen halkalı heterosiklik bileşiklerin genel adıdır. Bunlara “*azol*” denmesinin nedeni, hetero-atomlardan en az birinin azot olmasıdır; azotla birlikte oksijen içerenlere *oksazol*, kükürt içerenlere ise *tiyazol* denir. Beşli halkada iki hetero-atom bulunan bileşiklere *diazoller* denir; bunlar 1,2-diazoller ve 1,3-diazoller olmak üzere iki farklı şekilde olabilirler. Beşli halkada üç hetero-atom bulunan bileşiklere *triazoller*, dört hetero-atom bulunanlara *tetrazoller*, beş hetero-atom bulunanlara ise *pentazol* denir [22]. Azol bileşiklerinin genel gösterimleri Tablo 1.2’de verilmiştir.

**Tablo 1.2** Azol bileşiklerinin genel gösterimleri

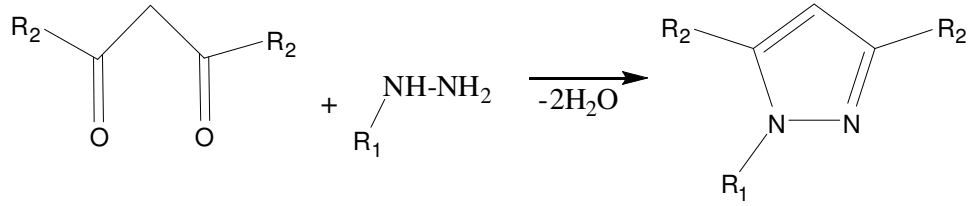
Bir azot içeren azoller (pirol)		
İki azotlu diazoller	 İmidazol (1,3-diazol)	 Pirazol (1,2-diazol)
Üç azotlu azoller (triazol)	 1,2,3-triazol	 1,2,4-triazol
Dört azot içeren azoller (tetrazol)		
Beş azot içeren azoller (pentazol)		
Azot ve oksijen içeren azoller	 İzoksazol	 Oksazol
Azot ve kükürt içeren azoller	 İzotiyazol	 Tiyazol



### 1.2.1 Pirazol

Pirazol, birbirine komşu konumda bulunan iki azot atomu ve üç karbon atomundan oluşan, beş üyeli halka yapısı ile karakterize edilen heterosiklik serinin basit aromatik halkalı organik bileşikler sınıfına dahildir [22]. Pirazol kimyasına olan ilgi, pirazol türevlerinin antipretik (ateş düşürücü) etkisinin keşfedilmesiyle başlamıştır. Bu etkisi sonucu bileşiğin isimlendirilmesinde antipirin adı günümüzde de kullanılır [23]. Pirazol sentezi ile ilgili pek çok yöntem vardır. Bunlardan özellikle aşağıdaki yöntem yaygın olarak kullanılır [22].

Hidrazinlerin (alkil ya da aril hidrazin) 1,3-dikarbonil bileşikleri ile siklokondenzasyonu sonucunda pirazoller oluşur.



Şekil 1.2 Pirazol sentez reaksiyonu

Pirazol çekirdeği termal ve hidrolitik olarak çok karardır. Ligand olarak iki konumundaki azot atomu ile metal ve metaloidlere bağlanabilirler. Pirazolun deprotonasyonu ile oluşan pirazolid iyonu ise iki azot atomu ile beraber koordinasyona katılabilirler (Şekil 1.3).



Şekil 1.3 (a) Pirazol ve (b) Pirazolidin yapısı

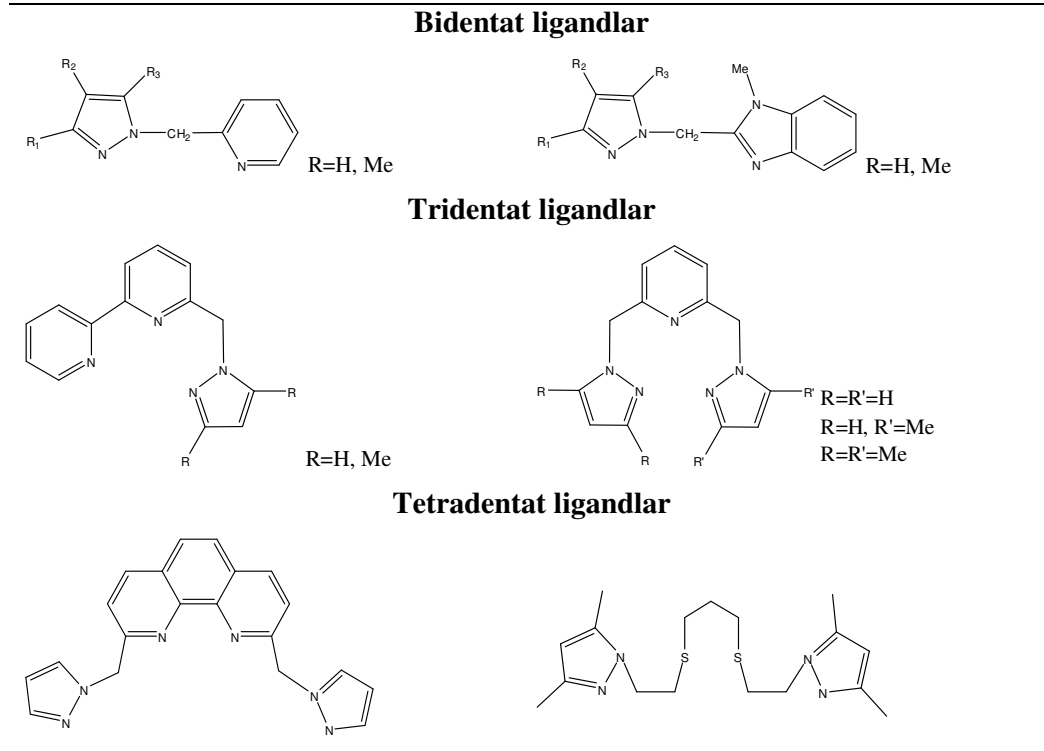
Pirazoller heterohalkada fazla  $\pi$ -elektronlarına sahiptir. N atomu elektronegativitesinden dolayı halka elektronlarını çeker böylece C(3) ve C(5) kısmen elektropozitif olur ve nükleofilik katımlara uygun hale gelir [22]. Tüm 1,2-azoller, piridin azotu ve C4 atomu üzerinde yoğunlaşmış  $\pi$ -elektronlarına sahiptirler. Bunun yanında diğer heteroatom pozitif yük taşır. C3 ve C5 atomlarının  $\pi$ -elektron yükleri heterohalkaya bağlı olarak pozitif ya da negatif olabilirler. En yüksek bağ derecesi C3-N ve C4-C5 atomları arasında bulunmuştur. En düşük bağ derecesi ise heteroatomlar arasındadır. Azotların nükleofilliği ve sterik ulaşılabilirlikleri, uygun halka süstitüsüyonu yoluyla çeşitlendirilebilir. Bu ilgi çekici özelliklere ve genel anlamda pirazol kimyasında güçlü gelişmeler olmasına rağmen pirazol ve pirazol türevi bileşiklere gösterilen ilgi 70'li yıllara kadar sınırlı kalmıştır [14]. Aril pirazoller, önemli biyolojik ve farmakolojik özellikleri olması nedeniyle çok yaygın olarak bir çok bileşiğin çıkış maddesi olarak kullanılırlar. Bunların arasında 1,5-difenilpirazoller, HIV-reverz transkriptaz inhibitörü olarak kullanılırlar. 1,3,5-trisüstitüe pirazoller kolesterol inhibitörleri olarak kullanılırlar. Geçmişte pirazol türevleri lokal anestezi ve yatıştırıcı ilaçlarında kullanılmaktaydı. Ancak son zamanlarda tümör ve kanser tedavisinde kullanılmalarıyla ilgili olarak yoğun çalışmalar devam etmektedir [24]. Ayrıca; sara nöbetlerine karşı [25], antidepresan [26], antienflamatuar [27], ateş düşürücü [28], mide salgılarını arttırıcı [29], eklem iltihaplarını önleyici [30], antibakteriyal [31], bitki öldürücü [32], mantar öldürücü [33], pestisit [34], boyar madde [35], güneşten koruyucu madde [36] ve analitik ayıraç [37] olarak çok çeşitli kullanım alanlarına sahiptir.

### 1.2.2 Pirazol Türevi Ligandlar

Bipy, phen ve terpy gibi altı üyeli bidentat ve tridentat azot donörlü heterohalkalı bileşiklerin geçiş metalleri kimyasında oldukça yaygın kullanıldığı bilinmektedir. Bu heterohalkaların başlıca özellikleri bunların  $\pi$ -elektron eksiklikleridir. Bundan dolayı mükemmel bir  $\pi$ -akseptör olarak davranırlar ve sırasıyla metal koordinasyonu için yumuşak alanlar oluştururlar. Diğer yandan pirazol gibi aşırı  $\pi$ -elektronuna sahip beş üyeli azot heterohalkalar daha zayıf  $\pi$ -akseptörüdürler dolayısıyla daha iyi bir  $\pi$ -donör olarak davranırlar ve böylece sert donör alanı oluştururlar.

Çeşitli süstitüe pirazolların sentezi oldukça kolaydır. Farklı pirazol grupları birleştirilerek yeni ligandlar tasarlanabilir bu durum metal komplekslerinin özelliklerinin hem elektronik hem de sterik olarak kontrol altına alınma fırsatını ortaya çıkarır. Piridin gibi altı-üyel heterohalkalar, pirazol gibi beş üyel heterohalkalar ile tek bir ligand oluşturmak için doğrudan bağlandığında ilginç bir durum ortaya çıkar. Bu tip ligandların oluşturduğu metal komplekslerinde belirgin olarak farklı elektronik özellikler gözlenir. Bipy ligandlarındaki [38] piridin halkasındaki süstitüenlerin değişmesi fiziksel ve kimyasal özellikleri belirgin bir şekilde etkilemesine rağmen, piridin halkalarından birisinin ya da ikisinin de azot içeren heterohalkalarla değiştirilmesi sonucu fiziksel ve kimyasal özelliklerdeki değişmeler çok daha fazla olur. Bu tip değişiklikler farklı azot heterohalkaların sahip olduğu farklı elektronik özellikler ile açıklanır [39].

**Tablo 1.3** Literatürde sentezlenmiş olan bazı pirazol türevi ligandlar [14]



### 1.3 Terpiridin [40]

Terpy ( 2,2':6',2''-terpiridin) üç piridin molekülünün tekli bağla bağlandığı polipiridin bileşiğidir. Terpy ilk kez G.Morgan ve F.H.Burstall tarafından 1932 yılında sentezlenmiştir. Anhidrid FeCl<sub>3</sub> ile piridini otoklavda (340°C, 50 atm) 36 saat ısıtmışlar ve pek çok N içeren ürün yanında terpy bileşiğini de elde etmişlerdir. Daha sonra terpy çözeltisine Fe(II) iyonlarının ilavesiyle metal kompleksinin oluşumunun ilk belirteci olarak mor renkli çözelti ortaya çıkmıştır. Bu öncü çalışmadan sonra terpy kimyası yaklaşık 60 yıl boyunca çok ilgi görmemiştir. 1950'lerden 2000'li yıllara doğru gidildikçe terpy kimyasına olan ilgi müthiş bir artış göstermiştir. Terpy'lerin supramoleküler kimyadaki eşsiz uygulamaları bu ilginin temel nedeni olarak düşünülebilir.

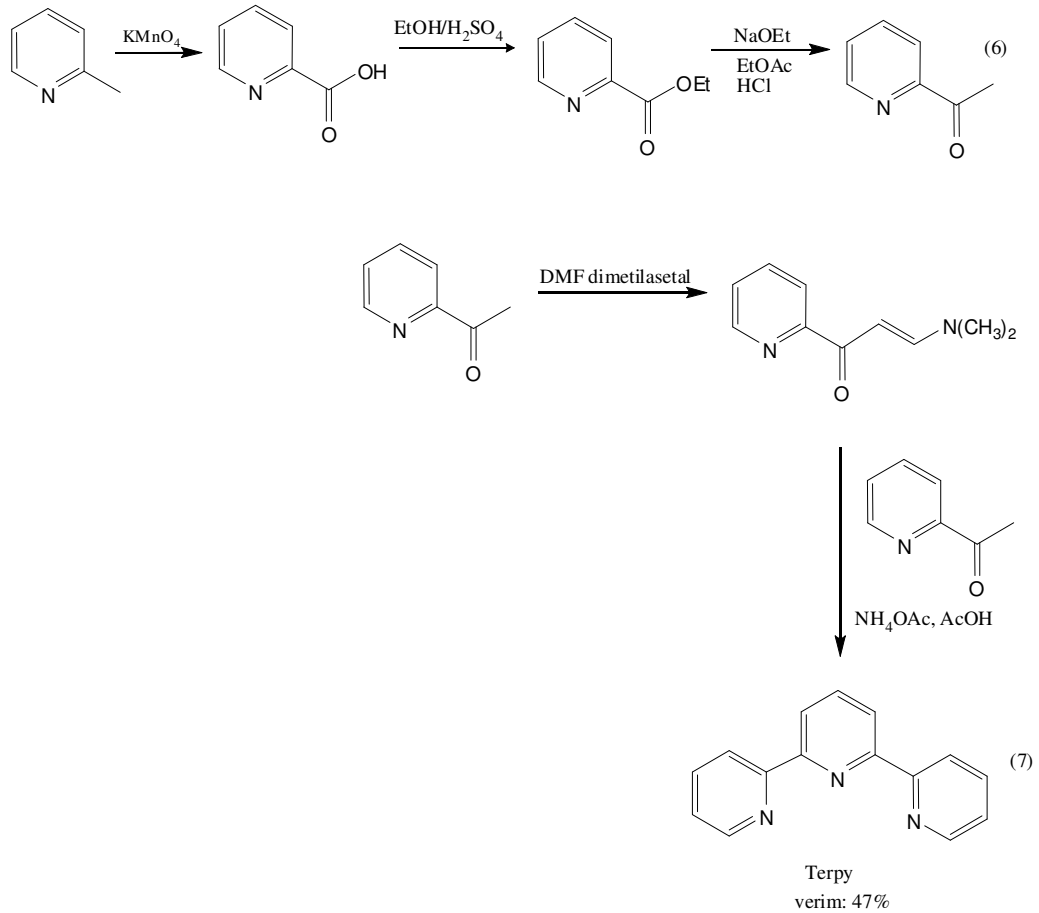
Terpy molekülü üç azot atomu içerir ve üç dişli bir ligand olarak metallerle kompleks oluşturabilir. Terpy-metal komplekslerinin ilginç redoks ve fotokimyasal özellikler gösterdikleri iyi bilinmektedir. Dolayısıyla terpy kompleksleri fotokimyada lüminesans cihazların ya da ışığı elektriğe çeviren sensörlerin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

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

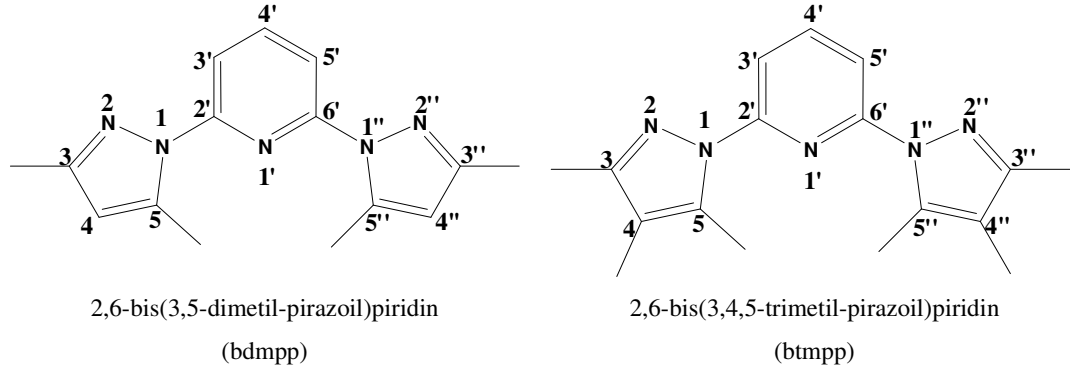
Terpy, sentezi ve süstitüsüyonu zor olan, NNN tipinde, şelat oluşturucu bir ligandır. Bu sentez güçlüklerinin üstesinden gelmek için terpy'deki piridin halkaları

başka azot heterohalkalı bileşiklerle yer değiştirilerek başka üç dişli ligandlar sentezlenmektedir. Sübsitüe terpiridinlerin sentezi oldukça zordur. Jameson ve Guise'nin metoduna göre terpy sentezi Şekil 1.4'de görülmektedir.

Terpy türevi ligandlar, terpy'den birkaç önemli farkla ayrılırlar. Bu farkın nedeni, ligand çatısına bağlanan farklı heterosikliklerin metal komplekslerinin elektronik, kinetik kararlılık ve lüminesans özelliklerinde önemli etkilerinin bulunmasıdır. 2,6-bis(3,5-dimetil-pirazoil)piridin (bdmpp) ve 2,6-bis(3,4,5-trimetil-pirazoil)piridin (btmpp) ligandları da terpy'e çok benzer yapıda olan ve kolaylıkla sentezlenebilen ligandlardır. Bu ligandlar NNN tipinde, düzlemsel ve non-iyonik yapıdadır (Şekil 1.5).



Şekil 1.4 2, 2':6', 2''-terpiridin'in sentezi ile ilgili şema [16]



**Şekil 1.5** bdmpp ve btmpp ligandlarının yapısı

### 1.3.1 Terpy-Metal Komplekslerinin Kimyası ve Özellikleri [40]

$[M(\text{terpy})_2(\text{X})_2]$  ( $\text{X}=\text{Cl}^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$  vb.) tipinde *bis*-terpy metal kompleksleri uzun zamandan beri bilinmektedir. Bu tip komplekslerin en karakteristik özellikleri metal-ligand koordine bağının kuvvetidir. Düşük oksidasyon basamağında pek çok metal iyonu pseudo-oktahedral koordinasyonda bir bis-kompleks oluşturur. Bu tipte komplekslerin kendine özgü kararlılığı dinamik şelat etkisi kadar güçlü metal-ligand ( $d-\pi^*$ ) geri bağlanmasıyla açıklanabilir.

Metal iyonunun doğasına bağlı olarak kompleksler kararlılık sabiti  $K$  değerleri ile ifade edilen farklı kararlılıklara sahip olabilirler. Terpy bileşiklerinin ve bunların oluşturduğu komplekslerin termal davranışları (TGA) incelendiğinde serbest ligand ile karşılaştırıldığında metal komplekslerinin termal kararlılıklarında belirgin bir artış göze çarpmaktadır.

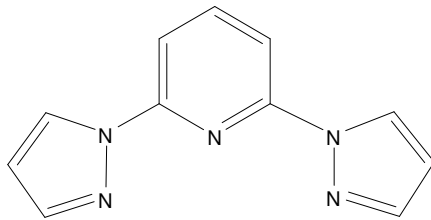
Bu tip bis-terpy metal komplekslerinde görülen yaygın geometri bozulmuş oktahedral geometridir. Bu tür bozulmuş oktahedral koordinasyon geometrisi detaylı tek kristal X-ışını analizleri ile tayin edilebilir.

Terpy-metal komplekslerinin UV-vis spektrumları incelendiğinde, tüm metal komplekslerindeki ligand merkezli absorpsiyon bantlarında batokromik kayma görünür. Fe(II) ve Ru(II) kompleksleri olması durumunda karakteristik metalden liganda yük transfer bandı gözlenebilir. Bu band görünür bölgede yer alır ve

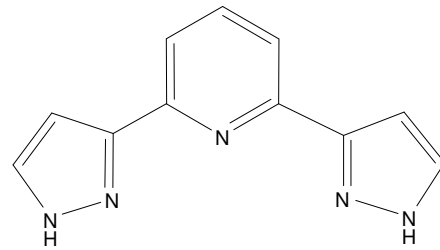
kompleksin koyu rengine neden olur, Fe(II) kompleksi mor, Ru(II) kompleksi ise kırmızıdır. Fe(II) komplekslerinde bu band ayrı bir band olarak gözlenirken, Ru(II) komplekslerinde sadece bir omuz olarak gözlenir.

#### 1.4 2,6-Bis(pirazoil)piridinler: Terpiridin Analogu Düzlemsel Üç Dişli NNN Tipinde Ligandlar

Terpy bileşiklerinin koordinasyon kimyasında çok çalışılan bir grup olmasından daha önce bahsedilmişti. Ayrıca bu bileşiklerin ticari olarak ulaşılabilir olmaları bu alanda çok çalışılmalarının önemli nedenlerinden birisidir. Terpy, yüksek ve düşük oksidasyon basamağındaki metallere üç dişli olarak bağlanır. Buna rağmen iki dişli ve tek dişli olarak bağlandığı metal komplekslerine de literatürde rastlanır. Bpp ligand ailesi, terpy'lerle olan bazı yüzeysel benzerliklerine rağmen birkaç önemli noktada bu bileşiklerden ayrılırlar. Bu bağlamda bakıldığında ana ligand iskeletine farklı bazlıkta ve farklı  $\pi$  orbital enerjilerine sahip çeşitli heterohalkaların dahil edilmesi ile oluşan ligandların metal komplekslerinin elektron zenginliği, kinetik kararlılığı ve lüminesans özelliklerini önemli ölçüde etkiler. Diğer yandan iki bileşik sınıfının sentez şartları birbirinden farklıdır ve terpiridinlere kıyasla bu grup ligandların sentezi daha kolaydır. bpp yapısının iki geometrik izomeri bilinmektedir. Bunlar 2,6-bis(pirazol-1-il)piridin ve 2,6-bis(pirazol-3-il)piridin yapılarıdır.



2,6-bis(pirazol-1-il)piridin



2,6-bis(pirazol-3-il)piridin

#### Şekil 1.6 Bpp yapısının geometrik izomerleri

Terpy ve bpp'nin N donörlerinin metal bağlama karakteristikleri birbirlerinden farklıdır. Pirazol grubundaki N atomunun bazlığı, piridindeki N

atomundan çok daha düşüktür ( pirazol için  $pK_a=2,5$  ve piridin için  $pK_a=5,23$ ). İki grubun  $\pi$ -bağı kapasiteleri de birbirinden farklıdır. Konjuge piridin halkaları geçiş metal iyonundan düzenli olarak  $\pi$ -geri bağı oluşturur. Bunun yanında pirazol grupları  $\pi$ -elektron bakımından daha zengin olduklarından zayıf  $\pi$ -donörüdürler [14].

### 1.5 Yalancı Halojenür İyonları

Yalancı halojenürler, mevcut monomerik anyonların veya nötral dimerlerin özelliklerini gösteren belli inorganik radikallerdir [18]. Bir radikal, bir reaksiyonda kendi başına bulunabilen bir grup elementi tanımlar. İnorganik radikallerle ilgili çalışmalar organik radikallerle ilgili çalışmaların çok sonrasında ortaya çıkmıştır. Bu grupların belli özellikleri halojenlere benzediği için bunlara Browne tarafından “halojenoidler” (halojene benzeyen) denilmiş, Birckenbach ve Kellermann ise bunları “pseudohalojenler” (yalancı halojenler) olarak adlandırmışlardır. Bu terim, 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.

Yalancı halojenürler,  $\mu$ -köprüsü oluşturarak çok çekirdekli komplekslerin meydana gelmesine sebep olmaktadır. Bilindiği gibi çok çekirdekli kompleksler yapısal özelliklerinden dolayı koordinasyon kimyasının son yıllarda üzerinde durduğu en önemli konudur. Çok çekirdeklenme, elektrik iletimi, magnetizma, ve enzimatik hidrolizi de ilgilendirdiğinden biyoinorganik kimya ve tüm temel bilimlere doğrudan ilgilendirmektedir. Literatürlerde görülen çalışmaların büyük bir çoğunluğu çok çekirdekli komplekslerin magnetik özelliklerinin incelenmesini içermektedir [16].

Yalancı halojenürlerin 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 [18]. Yalancı halojenür anyonlarının böyle metal çekirdeklerini birbirine bağlamasından meydana gelen kompleksler bazen “catena” sözcüğü ile tanımlanırlar. Yani catena, monomerlerin  $\mu$  köprüsü veya bir metal



köprüsü ile birbirine bağlanması sonucu oluşan sonsuz büyüklükteki koordinatif yapıdır.

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

Ancak özellikle şu noktalar,  $\mu$ -köprülü kompleksler için kesinlikle söylenebilir:

- 1)  $\mu$ -köprüleri magnetik özellikleri, buna paralel olarak elektriksel iletkenlik gibi özellikleri de etkiler. Magnetik anomalilere sebep olur.
- 2)  $\mu$ -köprülü komplekslerde, merkez atomlarının ve ligandların spektral özellikleri, çözünürlük gibi fiziksel özellikleri de değişir [16].

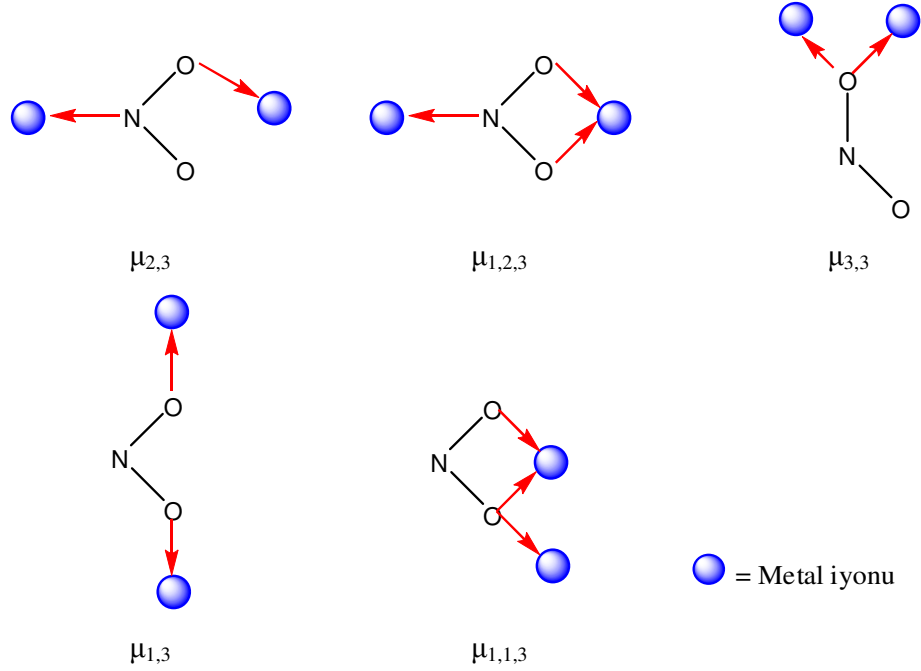
### 1.5.1 Nitrit İyonu ( $\text{NO}_2^-$ )

$\text{NO}_2^-$  iyonu metale nitro olarak (N atomu ile), nitrito olarak (O atomu ile) ve şelat oluşturucu olarak (her iki O atomu ile) bağlanarak tek çekirdekli kompleksler oluşturabilir. Ayrıca çok çekirdekli komplekslerde nitrit iyonunun beş köprü yapıcı modu belirlenmiştir (Şekil 1.7)

Şekilde görülen köprü durumlarından en yaygın olanı  $\mu_{2,3}$  olanıdır ve genelde orta seviyede antiferromagnetik etkileşimlere neden olur. Nitritin üç dişli bir ligand olarak davrandığı  $\mu_{1,2,3}$  ve  $\mu_{1,1,3}$  koordinasyon modlarına nadiren rastlanır [41].

1970'li yıllara kadar nitrit köprülü sadece birkaç Pd(II) ve Co(III) kompleksi elde edilebilmiştir. Nitrit grubunun şelat oluşturucu olarak davrandığı ilk örnek Goodgame tarafından sentezlenen Co(II) ve Ni(II) nitrit kompleksleridir. Ni(II) kompleksindeki şelatlaştırıcı nitrit grubunun varlığı, Ni(II)'nin iki Ni- $\text{NO}_2$  bağı yerine dört Ni-O bağının sağladığı uygun bağ enerjisi neticesinde koordinasyonunu altıya çıkarma eğilimiyle açıklanabilir. Ancak o zamanlar Co(II)'nin niçin nitrit ile şelat oluşturduğuna dair bir açıklama yapılamamıştı. Daha sonra El-Sayed ve

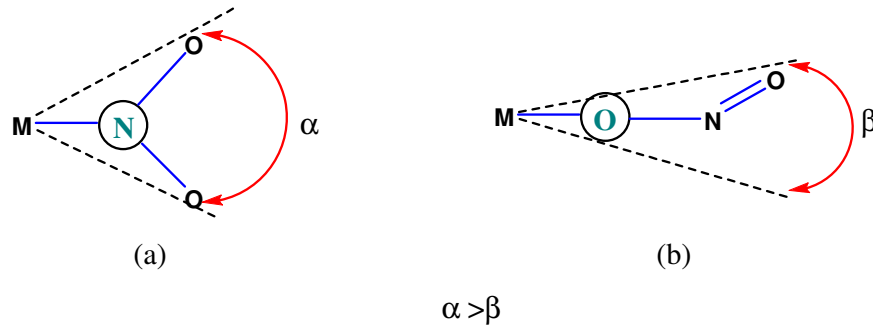
Ragsdale, Co(II)'nin nitrit ile şelat oluşturmasını etkileyen iki faktörün olduğunu belirttiler. Bunlar komplesteki diğer ligandın büyüklüğü ve koordine olabilmeye kabiliyetidir [42].



**Şekil 1.7** Nitrit iyonunun köprü yapıcı olarak bağlanma modları

Bağlanma izomerisi, bir ligand aynı metal merkezine iki farklı atomundan herhangi biri ile bağlandığı zaman ortaya çıkar. Bağlanma izomerisi, birden fazla atom içeren ligandların verdikleri komplekslerde görünür. 1960'lı yıllara kadar metallere bağlanma izomeri veren tek ligand nitrit olarak biliniyordu. Bu ligand metale N atomu üzerinden bağlanabileceği gibi O atomu üzerinden de bağlanabilir. Bununla ilgili ilk örnek 1893'de Jorgensen tarafından bildirildi. Jorgensen, ilk kez Co(III) iyonunun nitro (Co-NO<sub>2</sub>) ve nitrito (Co-ONO) pentaaminlerini izole etti [43]. Bunlardan sarı renkli olan komplekste Co-N bağı, kırmızı renkli komplekste ise Co-O bağı vardır. Bu izomerlerin kapalı yapıları sırasıyla [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>NO<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub> ve [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>ONO]Cl<sub>2</sub> olarak verilir. Jorgensen bu komplekslerin yapılarının tayininde renklerinden faydalanmıştır. Jorgensen'e göre Co komplekslerinde bir N atomunun yerini bir O atomu alırsa renk sarıdan kırmızıya döner. Jorgensen'in bu

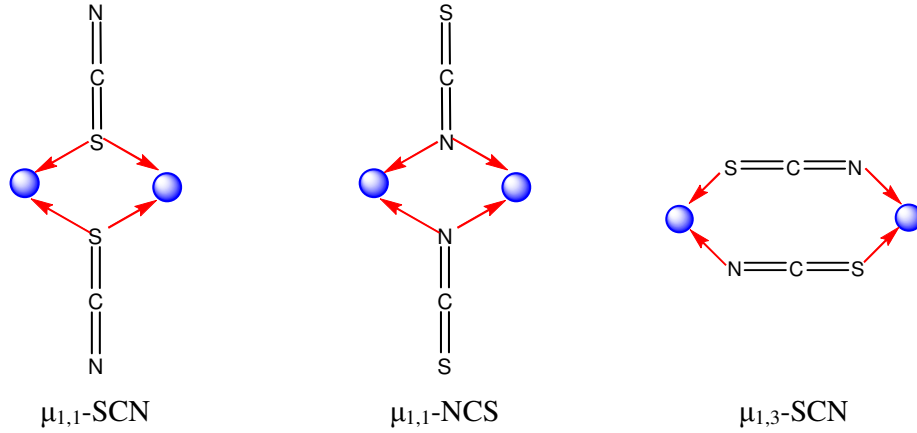
çalışmalarına o dönemlerde çeşitli itirazlar olsa da sonradan haklı olduğu ortaya çıkmıştır.  $\text{NO}_2^-$  iyonunun N ya da O üzerinden bağlanması sterik etkinin de önemi vardır. Örneğin  $\text{NO}_2^-$  ligandının N üzerinden bağlanmasında sterik etken daha fazladır. Çünkü O-N-O açısı  $\alpha$  oldukça büyüktür (Şekil 1.8).  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{SCN}^-$  gibi farklı atomları üzerinden metal iyonuna bağlanabilen ligandlara “*ambidentat ligand*” denir [19].



**Şekil 1.8** Nitro grubundaki sterik etki bağlar arasındaki açıdır  $\alpha > \beta$

### 1.5.2 Tiyosiyanat İyonu ( $\text{SCN}^-$ )

Tiyosiyanat iyonu, nitrit iyonundan sonra metallerle bağlanma izomerisi keşfedilen ikinci liganttır. Tiyosiyanat iyonu merkezi metal atomuna bağlı olarak metallerle hem tiyosiyanato ( $\text{M-SCN}$ ) hem de izotiyosiyanato ( $\text{M-NCS}$ ) kompleksleri oluşturabilir. Aynı zamanda köprü yapıcı ligand olarak da ( $\text{M-SCN-M}$ ) davranabilir ( Şekil 1.9 ) [43]. 1970’lerden itibaren bu liganda olan ilgi artmıştır. Bunun nedeni ise tiyosiyanatın metallerle hem S atomu üzerinden hem de N atomu üzerinden bağlanabilme yeteneğinden kaynaklanmaktadır. İnfrared spektroskopisi, tiyosiyanat iyonunun tiyosiyanato, izotiyosiyanato ya da köprü yapıcı olarak bağlandığı kompleksleri birbirinden ayırmada kullanışlı bir araçtır [44].



● = Metal iyonu

**Şekil 1.9** Tiyosiyanat iyonunun köprü yapıcı olarak koordinasyon modları

Tiyosiyanat iyonunun bağlanma izomerisi üzerine yapılan çalışmalarda, tiyosiyanatın metale S atomu ya da N atomu üzerinden bağlanmasında birkaç faktörün etkili olduğundan bahsedilmektedir.

1. Sert/Yumuşak Asit/Baz Kavramı: Pearson'a göre  $\text{SCN}^-$  ligandındaki S atomu yumuşaktır ve yumuşak asitlerle (*b* sınıfı metaller) koordinasyona girmeyi tercih edecektir. Bunun yanında N atomu serttir ve sert asitlerle (*a* sınıfı metaller) koordine olmayı tercih edecektir [43].

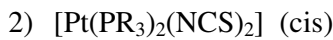
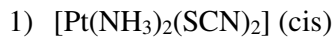
2. Sterik etki: Basalo ve arkadaşları yaptıkları çalışmada,  $\text{SCN}^-$  iyonunun koordinasyon modunda sterik faktörlerin de etkili olabileceğini gösterdiler. Turco ve Pecile'nin çalışmasının devamı olarak yapısında  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ -dien  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{NHC}_2\text{H}_4\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$  ligandı içeren komplekslerde M-NCS bağlanma modunun gözlemlenmesinde ligantta  $\pi$ -bağı bulunmamasından dolayı sterik faktörlerin etkili olabileceğini söylemişlerdir. Diğer sistemlerde de ligand etkisi yanında sterik faktörlerin yine M-NCS şeklinde bağlanmada etkili olabileceğini savunmuşlardır. Burada dikkat çekici olan, her iki faktörün de aynı şekilde bağlanmaya yönlendirmesidir.  $\text{Pd}(\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2(\text{SCN})_2$  ve  $\text{Pd}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2(\text{NCS})_2$  yapılarında Sb daha büyük atom yarıçapına sahip olduğundan trifenil grubunu

kendisinden daha uzakta konumlandıracaktır ve dolayısıyla 1. yapıda sterik etki daha küçük olacaktır. Sterik etkinin daha büyük olduğu 2. yapıda bağlanma modu M-NCS şeklinde gözlemlenmiştir [45].

3. *Simbiosis Teorisi ve  $\pi$ -bağı teorisi:* *Simbiosis* teorisi, Jorgensen tarafından önerilmiştir. Teori, metal ve ligandların sert veya yumuşak asit/baz karakterine dayanır ve genellikle oktahedral komplekslere uygulanır. *Simbiosis* teorisine göre, sert ligandlar bağlandıkları metal katyonunu daha sert yapacaktır ve eklenen diğer sert ligandların daha sonraki koordinasyonlarını teşvik edecektir. Benzer şekilde yumuşak ligandlar, metal iyonunu diğer yumuşak ligandlarla koordinasyona girmeye teşvik edecektir. Bu teori -SCN<sup>-</sup>'nin yumuşak metallerle, -NCS<sup>-</sup>'nin sert metallerle bağlanması üzerine spektroskopik ve teorik çalışmalar yapan Gutterman ve Grey tarafından desteklenmiştir [46].

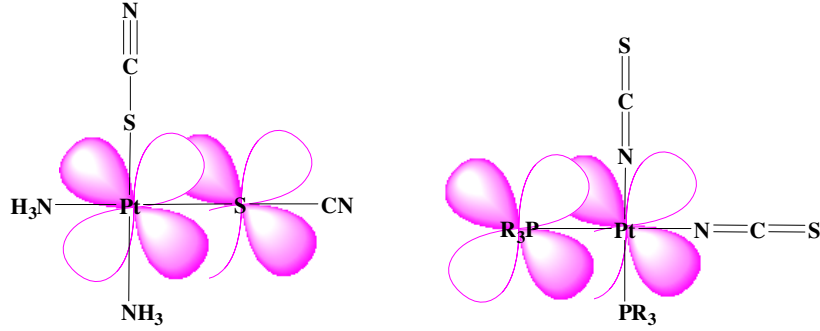
Turco ve Pecile, tiyosiyanatın M-SCN ya da M-NCS olarak bağlanmasının kompleksteki diğer ligandların doğasına bağlı olduğuyla ilgili  $\pi$ -bağı teorisini önerdiler. Çalışmalarında bazı Pd(II) ve Pt(II) metallerinin farklı ligandlar ve SCN<sup>-</sup> iyonuyla oluşturduğu kompleksleri incelediler. NH<sub>3</sub> içeren Pt(II) ve Pd(II) komplekslerinde bağlanma modu M-SCN iken P(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> içeren analog komplekslerde bağlanma modunun M-NCS olduğunu gözlemlədiler. Bu durumu fosfindeki  $\pi$ -bağlarının bazlığı ile açıkladılar. Wojcicki ve Farona Mn-SCN ve Mn-NCS içeren Mn karbonil kompleksleri hazırladılar ve SCN<sup>-</sup> iyonunun bağlanma modunun tayininde sistemdeki ligandların bazlığının önemli rol oynadığını belirttiler. Buna göre, Pd(II) ve Pt(II) b sınıfı metallerdir ve M-SCN şeklinde kompleks oluşturmaları gerekirken ligand etkisiyle M-NCS şeklinde bağlanmayı tercih etmişlerdir. Sonuç olarak iyi bir  $\pi$ -bağı ligand M-NCS şeklinde bağlanma yapmaya eğilimlidir denilebilir [46].

Örneğin;



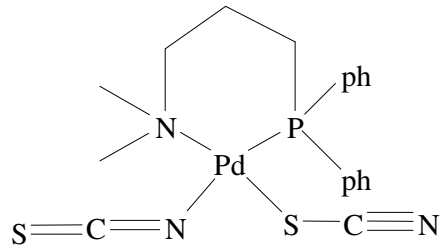
Komplekslerinden birincisinde Pt-S ikincisinde ise Pt-N bağı vardır. Bir komplekste, ligandlar içinde S den daha kuvvetli  $\pi$ -bağı veren bir atom yoksa, tiyosiyanat S üzerinden bağlanır. Birinci komplekste durum böyledir. Fosfor,

kükürttten daha kuvvetli bir  $\pi$ -bağı yapıcısı olduğundan, ikinci komplekste  $\pi$ -bağları fosfor tarafından verilir ve kükürtlere sadece sigma bağı yapma imkanı kalır. Ancak N, S den daha kuvvetli  $\sigma$  bağı yaptığından tiyosiyanat N atomu üzerinden bağ yapar.



**Şekil 1.10**  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_2]$  (cis) ve  $[\text{Pt}(\text{PR}_3)_2(\text{NCS})_2]$  (cis) kompleksleri

Bu tip bağlanma izomerisine başka bir ilginç örnek de, izotiyosiyanatotiyosiyanatodifenilfosfino-3-dimetilaminopropanpalladyum(II) kompleksidir [19]



**Şekil 1.11** Tiyosiyanat iyonu kuvvetli  $\pi$ -bağı vericisi P atomuna trans durumda olduğu zaman N atomu üzerinden, zayıf  $\pi$ -bağı vericisi N atomuna trans durumda olduğu zaman ise S atomu üzerinden bağlanır.

Simbiosis ve  $\pi$ -bağı teorisinin birbiriyle çeliştiği anlaşılmaktadır. Birden fazla faktörü göz önüne alarak (elektronik ve sterik etki gibi) değerlendirme yapmak daha mantıklıdır. Pearson bütün etkileri birleştirerek iki yumuşak ligandın yumuşak bir geçiş meteline bağlanmasının birbirlerini kararsızlaştıracağını söylemiştir. Aynı zamanda *Simbiosis* teorisinin oktahedral komplekslerde,  $\pi$ -bağı teorisinin ise kare düzlem komplekslerde daha uygulanabilir olduğunu açıklamıştır.

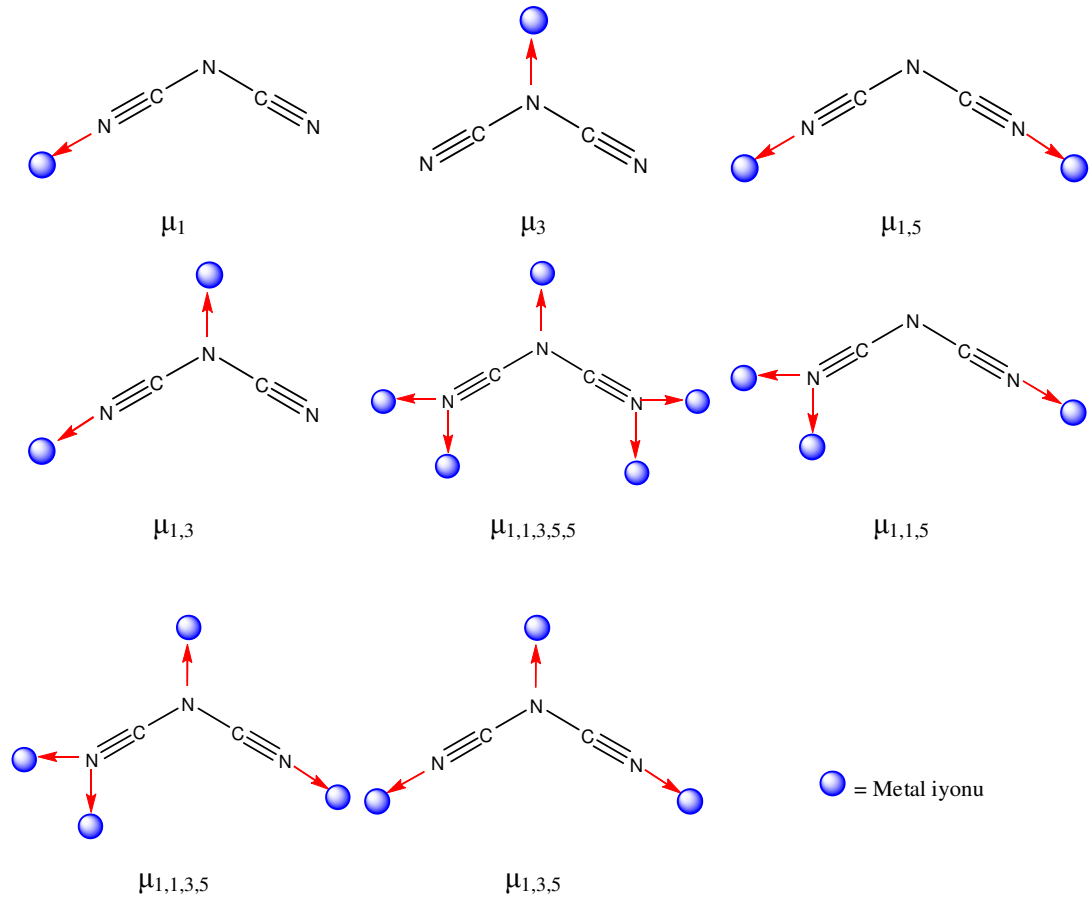
Bunlara ilaveten, çözücünün doğasına bağlı olarak çözelti içinde iki bağlanma izomeri arasında küçük enerji farkları karakterize edilmiştir. Geçiş metallerinin çoğunluğu için, yüksek dielektrik sabitine sahip çözücülerde tiyosiyanatın S atomu üzerinden koordinasyona girdiği, düşük dielektrik sabitine sahip komplekslerde ise N atomu üzerinden bağlanmayı tercih ettiği söylenebilir [46].

Bir komplekste tiyosiyanat iyonunun N atomu ya da S atomu üzerinden bağlandığını anlamının başka bir yolu ise dipol momenttir. Çünkü M-NCS çizgisel, M-SCN ise açılıdır ve dipol momentleri birbirinden farklıdır [19].

### 1.5.2 Disiyanamid İyonu $[N(CN)_2^-]$

Kristal mühendisliği, koordinasyon kimyası alanında her geçen gün artan bir popüleriteye sahiptir. Bunun nedeni ise mikroporozite, moleküler manyetizma ve çizgisel optik davranışlar bakımından ilgi çekici özelliklere sahip yeni malzemelerin dizaynına olanak sağlamasıdır. Koordinasyon bağları, hidrojen bağları ve  $\pi$ - $\pi$  etkileşimleri, bir veya birden fazla boyutlu ağ örgülerinin oluşumunda supramoleküler yapıların oluşumunu sağlar [47].

Son zamanlarda daha büyük yalancı halojenür ligandı olan disiyanamid ligandı (dca), oluşturduğu üç boyutlu ağ örgülü geçiş metal komplekslerinin geniş magnetik özelliklere sahip olmasının keşfiyle oldukça ilgi çekici hale gelmiştir [48]. Bu ilginin başka bir sebebi ise dca'in ligand olarak çok yönlü olmasından kaynaklanır [49]. Dca metale farklı koordinasyon modlarında bağlanabilir (Şekil 1.12); 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. Tüm bu bağlanma modları, multi boyutlu moleküler yapıların oluşturulmasında önemli rol oynar [50,51].



**Şekil 1.12** Dca iyonunun bağlanma modları

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 [52].

## 1.6 Literatürdeki Bazı Çalışmalar

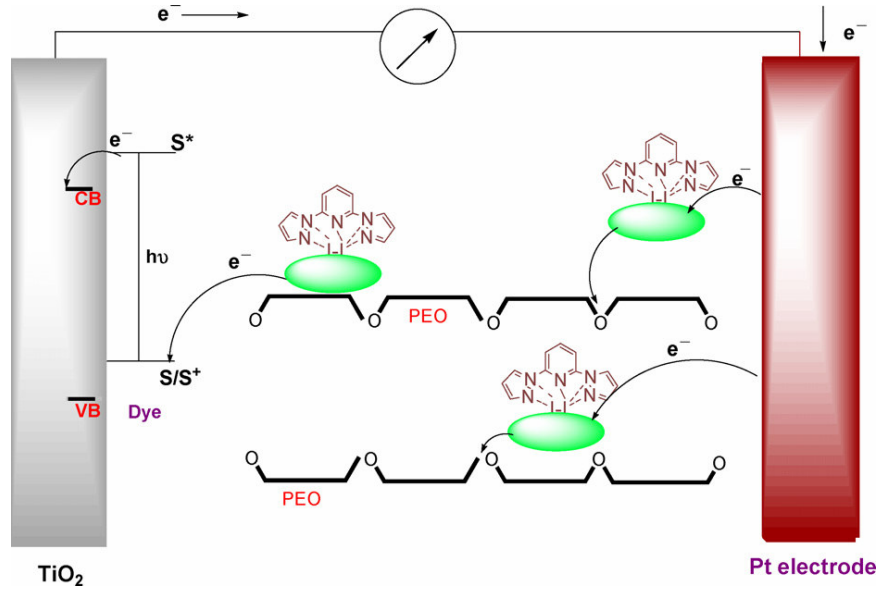
Bu bölümde 2,6-bis(pirazoil)piridin ligand ailesi, terpiridin türevleri, bu çalışmada yer alan pseudohalojenlerle ilgili yapılmış farklı çalışmalara yer verilmiştir. 2,6-bis(pirazoil)piridin ligand ailesi koordinasyon kimyası alanında



oldukça fazla çalışılan bir ligand grubu olduğu halde, 2,6-bis(3,4,5-trimetil-pirazoil)piridin (btmpp) ile ilgili olarak literatürde sadece bir kaç çalışmaya rastlanmıştır.

Boya-duyarlı güneş pilleri (DSSC), fotovoltaik modüllere dönüşümde yüksek verimleriyle alternatif çözeltiler olarak düşünülebilirler. Bu tip güneş pilleri yüksek potansiyelleri ve düşük üretim maliyeti bakımından gelecek için ilgi çekici materyallerdir. Ancak bu tip pillerde en önemli problemlerden birisi sızıntı ile ya da elektrolit çözeltisinin ( $I/I_3^-$ ) buharlaşması yoluyla meydana gelen elektrolit kaybıdır. Polimer elektrolitler DSSC'lerin kurulmasını çok daha kolay hale getirir. Poli(etilen oksit) (PEO)'e dayanan katı polimer elektrolitler kullanılarak DSSC'nin performansı geliştirilmeye çalışılmıştır. PEO'nun polar ve kimyasal olarak kararlı olması onun ilgi çekici bir elektrolit ortamı olmasına neden olur. Bunun yanında iyonik iletkenliği güneş pili uygulamaları için oldukça düşüktür. Bir çok çalışmada PEO'nun iyonik iletkenliğini arttırmak için co-monomerler ya da nanoyapılı dolgu maddeleri kullanılmıştır. Polimer elektrolitlerin mekanik, arayüzey ve iyon iletim özelliklerini geliştirmek için kullanılan yöntemlerden birisi, çözücüsü olmayan elektrolitleri geliştirme amacıyla  $TiO_2$  gibi katı plastikleştiricilerin kullanılmasıdır.

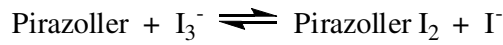
Ganesan ve arkadaşları çalışmalarında, DSSC'nin hem arayüz iletimini hem de iyonik iletkenliğini arttırmak amacıyla PEO/KI/ $I_2$  sistemine bpp ilave etmişlerdir. Bu yeni PEO/KI/ $I_2$ /BPP sisteminde bpp, yüksek sıcaklıklarda bile polimerin katı olarak kalmasını sağlayan bir destek matriks görevini üstlenmektedir. Sonuçta mikroskopik seviyede bakıldığında yeterli iletimin gösterilmesi için önemli olan sıvı benzeri yapı özelliğini sürdürür. Ayrıca bpp' nin büyük yüzey alanı, PEO' in erime noktasından daha yüksek sıcaklığa kızdırıldığında rekristalizasyonunu önler. Fotosensitizasyon mekanizması Şekil 1.13 de görülmektedir. Kimyasal olarak absorbe olmuş boya molekülü tarafından foton soğuruluyor, elektron buradan yarıiletkenin iletim bandındaki uyarılmış hale geçiyor. Daha sonra polimerin uzun zincirleri boyunca taşınan I iyonları yardımıyla boya yeniden yapılandırılıyor [53].



**Şekil 1.13** Fotosensitizasyon mekanizması

Kusama ve Arakawa'nın yaptığı benzer bir çalışmada Ru(II) boyaya-duyarlı güneş pillerinin performansı üzerine pirazol türevlerinin etkilerinin incelenmesi amacıyla  $I/I_3^-$  redoks elektrolit çözeltisi içine 18 farklı pirazol türevi ilave ediliyor. Sonuç olarak tüm pirazol ilaveleri açık-devre fotogerilimini ( $V_{oc}$ ) ve güneş pili dönüşüm verimini ( $\eta$ ) arttırmıştır, fakat kısa-devre fotoakım yoğunluğunu ( $J_{sc}$ ) azaltmıştır.

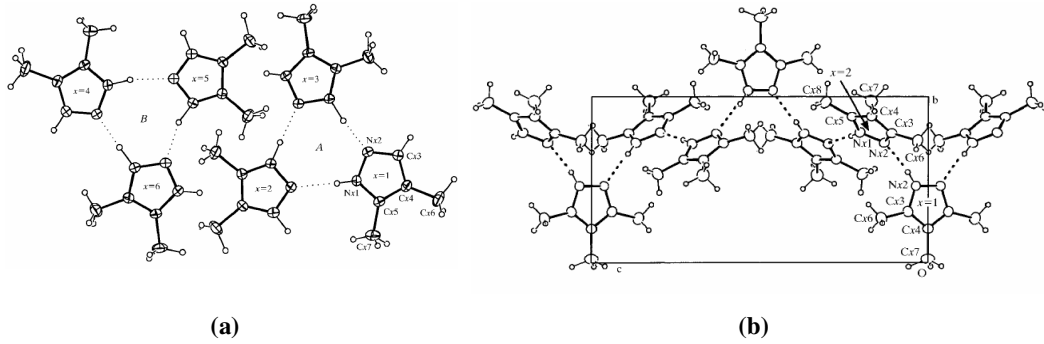
Pirazoller elektrolit çözeltisi içindeki iyodür ile reaksiyona girerek N ve I atomları arasında bir yük transfer kompleksi oluştururlar. Kimyasal reaksiyon şu şekilde yazılabilir;



Bu reaksiyona göre zamanla  $I_3^-$  konsantrasyonu azalır ve  $I^-$  konsantrasyonu artar. Düşük  $I_3^-$  konsantrasyonları devreye verilen elektronlarla  $I_3^-$  arasındaki reaksiyonu yavaşlatabilir, bu da  $TiO_2$  filmindeki elektron konsantrasyonunu arttıracaktır ve  $V_{oc}$ 'nin artmasına neden olacaktır.

Sonuç olarak Kusama ve Arakawa yaptıkları bu çalışma neticesinde güneş pillerine ilave edilen pirazol türevlerindeki heteroatomlar üzerindeki kısmi yük arttığında  $V_{oc}$ 'nin arttığını fakat  $J_{sc}$ 'nin azaldığını tespit etmişler. Ayrıca dipol momenti daha büyük olan pirazol türevlerinin yine yüksek  $V_{oc}$  ve düşük  $J_{sc}$  ye neden olduğunu gözlemlenmiştir. Farklı pirazol türevlerinin elektron verme yeteneklerinin farklılığı neticesinde güneş pillerinin performansları üzerine farklı etkileri olduğu genel sonucuna ulaşmışlardır [54].

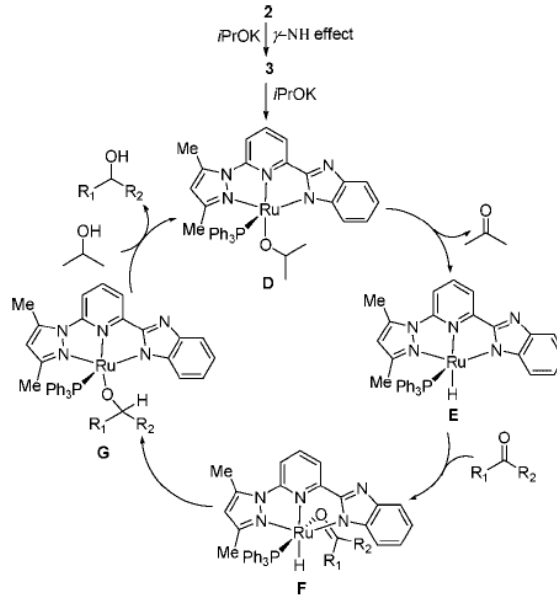
Infantes ve arkadaşları, 200K'de 3(5),4-dimetilpirazol (**I**) ve 3,4,5-trimetilpirazolün (**II**) kristal yapılarını tayin etmişlerdir. Şekil 1.14'de sentezlenen bileşiklerin kristal yapıları görülmektedir. **I** yapısında katı halde 4,5-dimetilpirazol yapısı mevcuttur. **II** yapısının asimetrik birimi 1,5 molekül içermektedir, molekülde NH proton disorder mevcuttur ve NH grupları üzerinden birbirlerine H-bağları ile bağlanarak zincir şeklinde bir yapı oluştururlar. *Ab initio* hesaplamaları sonucunda 3,4-dimetilpirazol tautomerinin 4,5-dimetilpirazolden çok küçük bir farkla daha kararlı olduğu sonucuna varmışlardır [55].



**Şekil 1.14** (a) İki 4,5-dimetilpirazol molekül çiftinin H-bağları ile oluşturduğu trimer yapı (b) 3,4,5-trimetilpirazolün H-bağları ile oluşturduğu zincir yapı.

Ketonların alkollere indirgenmesinde hidrojen transfer (HT) katalizi oldukça etkili bir yöntemdir. Ketonların transfer hidrojenasyonunda (TH) Ru(II) kompleksleri en kullanışlı katalizörlerdir. Bugüne kadar HT katalizi için pek çok ligand ve kompleks sentezlenmiştir. Amin ligandları içeren tüm sistemlerde kompleksteki N-H grubunun varlığı ketonların TH'da yüksek verimlerin elde edilmesine neden olmuştur. Bu alanda hala etkili katalizör kompleks bileşiklerinin sentezi geçerliliğini

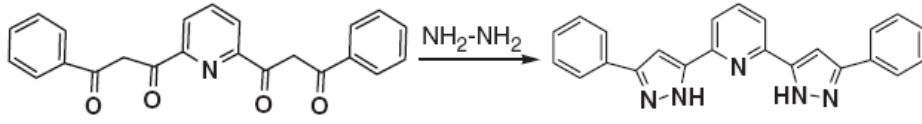
sürdüren bir konudur. Zeng ve Yu, bu çalışmalarında HT katalizörü olarak kullanılabilecek asimetrik NNN tipinde ligandlar ve bunların Ru(II) komplekslerini sentezlemişlerdir. Sentezlenen piridil esaslı pirazol-imidazol ligandlarının Ru(II) komplekslerinin 82°C’de ketonların TH’da kataliz etkilerini incelemişlerdir. Sentezlenen komplekslerde 1/6-15 dak. zaman aralıklarında ketondan alkole %96-98 oranında dönüşüm elde etmişlerdir. Önerilen kataliz mekanizması Şekil 1.15’te görülmektedir [56].



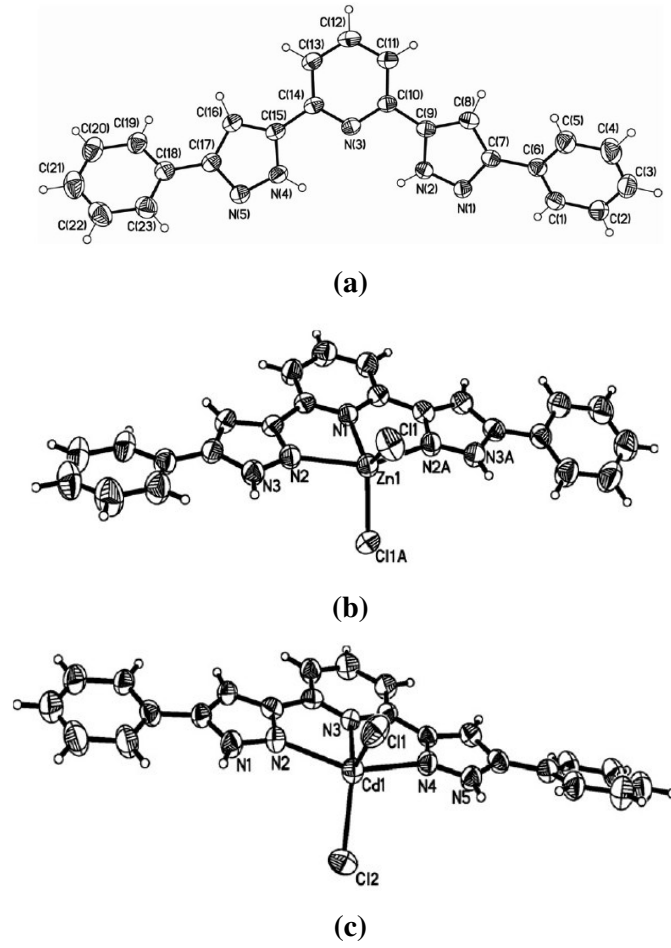
**Şekil 1.15** Önerilen kataliz mekanizması

Pirazol türevlerinin organik fotokromik bileşiklerin önemli bir sınıfı olmalarından dolayı pirazol türevi ligandlarının koordinasyon kimyası etkin olarak çalışılmaktadır. Organik ışık yayan diyotlar (OLED) alanında multipirazol bileşiklerinin floresans özellikleri dikkat çekmektedir.

Zhao ve arkadaşları, yeni bis-pirazol türevi, 2,6-bis-(5-fenil-1H-pirazol-3-il) piridin (H<sub>2</sub>BPPP) ligandı (Şekil 1.16) ve bu ligandın [Zn(H<sub>2</sub>BPPP)Cl<sub>2</sub>](DMF)<sub>2</sub> (**I**), [Cd(H<sub>2</sub>BPPP)Cl<sub>2</sub>](DMF)<sub>2</sub> (**II**) komplekslerini (Şekil 1.17) sentezleyerek yapılarını tek kristal X-ışını yöntemi ile aydınlatmışlardır. Ligand ve komplekslerin lüminesans özelliklerini incelemişlerdir [57].

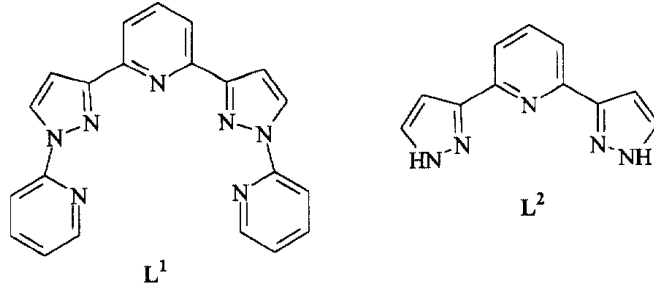


Şekil 1.16 H<sub>2</sub>BPPP ligandının sentez reaksiyonu.

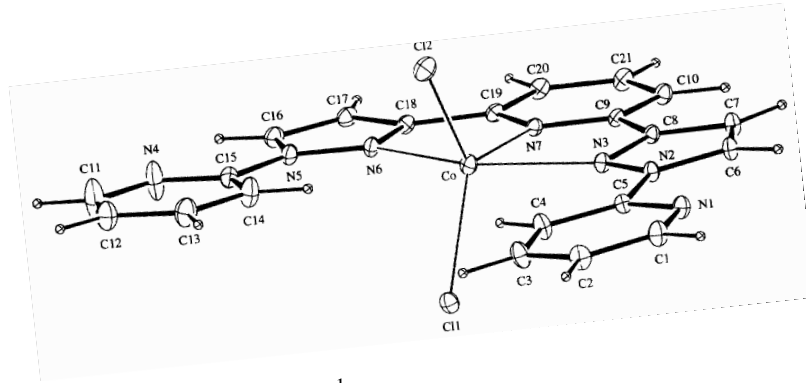


Şekil 1.17 (a) H<sub>2</sub>BPPP ligandının, (b) I kompleksinin (c) II kompleksinin %50 olasılıkla Ortep çizimleri

Dong ve arkadaşları, 2,6-bis(1-(piridin-2-yl)pirazol-3-il)piridin ( $L^1$ ) ve 2,6-bis(pirazol-3-il)piridin ( $L^2$ ) ligandlarının (Şekil 1.18) Co(II) komplekslerini sentezlemiş ve yapılarını elektronik spektroskopi ve tek kristal X-ışını yöntemi ile aydınlatmışlardır.



Şekil 1.18  $L^1$  ve  $L^2$  ligandlarının yapısı



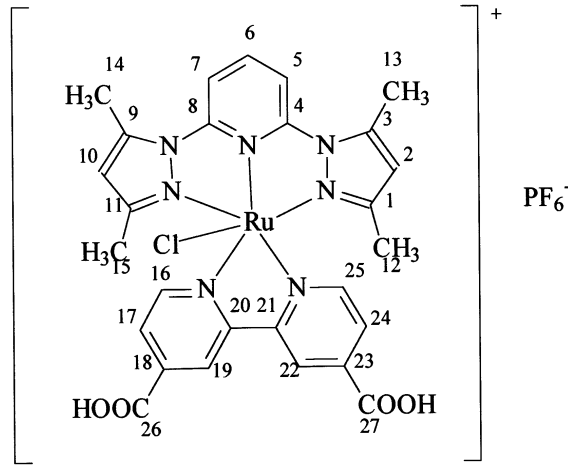
Şekil 1.19  $[Co(L^1)Cl_2]$  kompleksinin %20 olasılıkla çizilmiş Ortep diagramı

$[Co(L^1)Cl_2]$  kompleksinde  $L^1$  ligandı üç dişli bir ligand olarak davranmış, terminal bağlı piridin halkaları koordinasyona katılmamıştır (Şekil 1.19). Bu tip ligandlar, yani tüm potansiyel donör atomlarını metal merkezine bağlanmakta kullanmayan ligandlar son zamanlarda “hipodontat” olarak adlandırılırlar. Beşli koordinasyondaki kompleksin geometrik yapısı üçgen çift piramit yapıya benzemektedir. Heterosiklik halkada merkezi azot atomu (N7) ve klorlar ekvatorial konuma, N6 ve N3 atomları ise eksen konumuna yerleşmişlerdir. Kompleks triklinik kristal sisteminde ve P1 uzay grubuna sahiptir,  $a=9,530(4)$ ,  $b=10,642(6)$ ,  $c=12,675(5)$  Å,  $\alpha=65,97(4)$ ,  $\beta=70,34(4)$ ,  $\gamma=67,65(4)^\circ$ .

$[Co(L^2)Cl_2]$  kompleksi de yine beşli koordinasyonda tek çekirdekli bir kompleksdir (Şekil 1.20).  $[Co(L^1)Cl_2]$  kompleksi ile aynı geometrik yapıdadır ve N3 atomu ile klor atomları ekvatorial konumda, N1 ve N1a atomları ise eksen konumuna yerleşmişlerdir. Monoklinik kristal sisteminde ve C2/c uzay grubundadır.  $a=10,255(4)$ ,  $b=17,138(4)$ ,  $c=7,988(3)$  Å,  $\beta=104,62(2)^\circ$  [58].



Chryssou ve arkadaşları, 2,6-bis(3,5-dimetil-pirazoil)piridin (bdmpp) ve 2,2'-bipiridin-4,4'-karboksilik asidi (dcbipyH<sub>2</sub>) ligand olarak kullanarak [Ru(dcbipyH<sub>2</sub>)(bdmpp)Cl](PF<sub>6</sub>) kompleksini sentezlemişlerdir (Şekil 1.22). Kompleksin karakterizasyonunda kütle spektroskopisi, IR, <sup>1</sup>H-NMR yöntemlerinden faydalanılmıştır. Görünür bölgede yüksek şiddetli ve yaygın MLCT absorpsiyonu bileşiği fotosensitizasyon işlemi için kullanışlı hale getirmektedir. Sentezlenen Ru(II) kompleksinin DSCC'lerin performansı üzerine etkilerini incelemişlerdir [60].



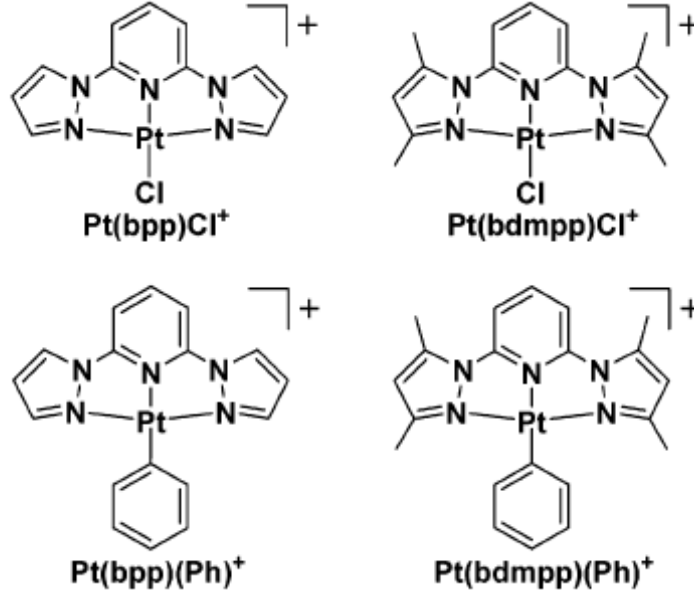
**Şekil 1.22** [Ru(dcbipyH<sub>2</sub>)(bdmpp)Cl](PF<sub>6</sub>) kompleksi için önerilen moleküler yapı

Ercan ve arkadaşları, 2,6-bis(3,5-dimetil-pirazoil)piridin (bdmpp) ligandı ile SCN<sup>-</sup> ve OCN<sup>-</sup> yalancı halojenürlerini kullanarak iki farklı dimerik Cd(II) kompleksi sentezlemişlerdir. Azit, tiyosiyanat ve siyanat iyonları 1.1 son-son ve 1.3 son-baş modunda  $\mu$  köprüsü oluşturma eğilimindedir. [Cd(bdmpp)(SCN)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> kompleksinde SCN<sup>-</sup> 1.3, [Cd(bdmpp)(OCN)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> kompleksinde ise OCN<sup>-</sup> 1.1 modunda  $\mu$  köprüsü yaparak dimerik yapılar meydana getirmişlerdir. Her iki yapıda da Cd iyonları bozulmuş oktahedral geometrinin merkezinde yer almaktadır [61].

Terpy komplekslerinin lüminesans özellikleri gösterdikleri bilinmektedir. Bis(pirazoil)piridin ligandlarının platin(II) komplekslerinin lüminisans özellikleri ilk kez Willison ve arkadaşları tarafından çalışılmıştır. Bu çalışmada, 2,6-bis(pirazoil)piridin (bpp) ve 2,6-bis(3,5-dimetil-pirazoil)piridin (bdmpp) ligandlarını kullanarak dört tane katyonik platin(II) kompleksi sentezlemişlerdir (Şekil 1.23); [Pt(bpp)Cl]Cl.H<sub>2</sub>O, [Pt(bdmpp)Cl]Cl.H<sub>2</sub>O, [Pt(bpp)(Ph)](PF<sub>6</sub>), [Pt(bdmpp)(Ph)](PF<sub>6</sub>).



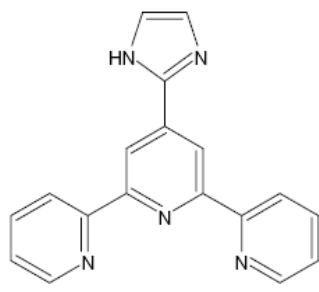
Komplekslerin yapıları  $^1\text{H-NMR}$ , elementel analiz, kütle spektroskopisi ile aydınlatılmıştır. Ayrıca bpp ligandı ile sentezledikleri iki adet Pt(II) kompleksinin yapısını tek kristal X-ışını yöntemi kullanılarak belirlenmiştir [62].



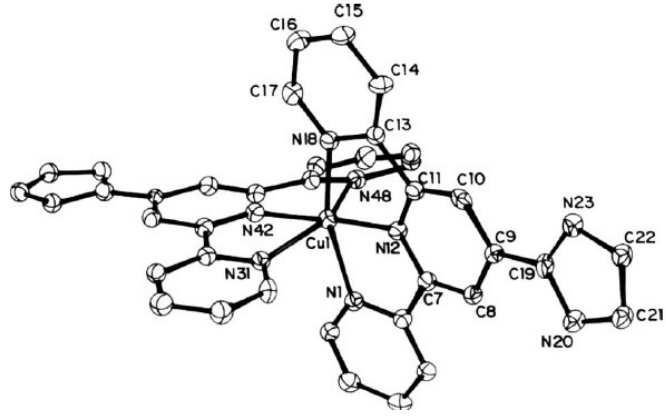
**Şekil 1.23** bdmpp ve bpp ligandlarının Pt(II) komplekslerinin yapıları

Spin-crossover (SCO) olayı ilk kez Cambi ve grubu tarafından keşfedilmiştir. SCO bileşikleri bilinen inorganik elektrik anahtarları olduğundan oldukça ilgi çekicidir. Kilner ve Halcrow, 2,6-bis(pirazoil)pirazin ve 2,6-bis(pirazoil)piridin ligandlarının Fe(II) bileşiklerinin spin-crossover özelliklerini incelemiştir [63].

Uma ve arkadaşları Cu(II) imidazol-terpiridin (Iterpy) kompleksi aracılığıyla oksidatif DNA bölünmesi üzerine bir çalışma gerçekleştirmişlerdir. Iterpy ligandının yapısı Şekil 1.24a'da görülmektedir. Çalışmanın sonucunda  $[\text{Cu}(\text{Iterpy})](\text{ClO}_4)_2$  kompleksinin (Şekil 1.24b) CT DNA (calf timus DNA) için kuvvetli bir bağlayıcı olduğunu tespit etmişlerdir. Ayrıca hidrojen peroksit varlığında kompleksin nükleaz aktivitesi gösterdiğini gözlemlemişlerdir [64].



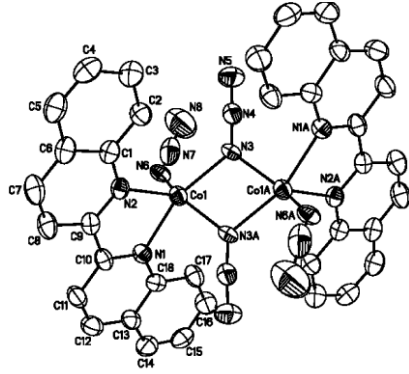
(a)



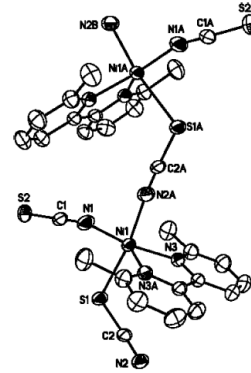
(b)

**Şekil 1.24** a) Iterpy ligandının yapısı b)  $[Cu(Iterpy)]^{+2}$ 'nin Ortep diyagramı

Kou ve arkadaşları çalışmalarında iki dişli 2,2'-biquinolin (biq) ve 6,6'-dimetil-2,2'-bipiridin (dmbipy) ligandlarını kullanarak azid ve tiyosiyanat köprülü Co(II) ve Ni(II) komplekslerini sentezlemişlerdir. Sentezledikleri komplekslerden iki tanesinin kristal yapıları Şekil 1.25'de görülmektedir. Yaptıkları magnetik çalışmalar sonucunda elde ettikleri tüm komplekslerin ferromagnetik özellik gösterdiğini tespit etmişlerdir [65].



(a)



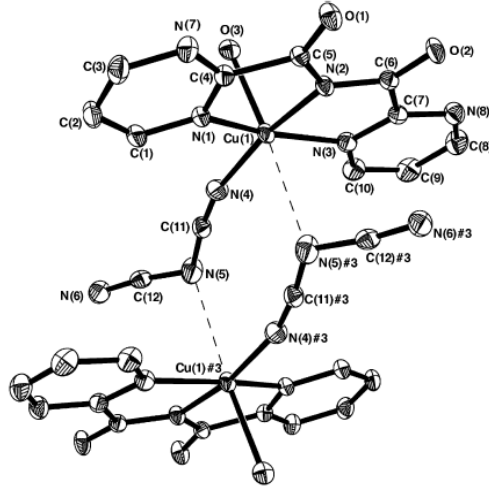
(b)

**Şekil 1.25** (a)  $[Co_2(biq)_2(\mu_{1,1}-N_3)_2(N_3)_2]$  (b)  $[Ni(dmbipy)(\mu_{1,3}-SCN)(NCS)]_n$  kompleksinin kristal yapısı

Cummings son yıllarda Pt-terpiridin komplekslerinin biomoleküllerle etkileşimi ve reaktiviteleri üzerine yapılmış çalışmaları incelemiştir. Geçiş metal kompleksleri ile DNA ve proteinler gibi biyomoleküller arasındaki reaktivite ve etkileşimin incelenmesi biyokimyasal proseslerin anlaşılması ve terapötik ilaçların

geliştirilmesi açısından çok önemlidir. Son yıllarda Pt(II) terpiridin koordinasyon bileşikleri, nükleik asitlere ve proteinlere sıklıkla seçici bağlanma eğilimleri nedeniyle biyomoleküllerin çalışılmasında önemli reaktifler arasına girmiştir. Bu bileşiklerin nükleobazlarla ve aminoasitlerle reaktivitelerinin araştırılması , bu metal komplekslerinin DNA ve proteinlere nasıl bağlandığının ve yeni metaloilaçların sentezi için izlenmesi gereken yolun anlaşılması açısından çok önemlidir [66].

Gomes ve arkadaşları, bis(2-pirimidilkarbonil)amidat(bpcam) ve bis(2-piridilkarbonil)amidat(bpca) ligandlarının farklı yalancı halojenürlerle Cu(II) komplekslerini sentezlemişler ve bu komplekslerin magnetik özelliklerini incelemişlerdir. Çalışmada sentezlenen kompleks bileşikler; [Cu(bpcam)(CN)(H<sub>2</sub>O)] (**1**), [Cu(bpcam)(N<sub>3</sub>)(H<sub>2</sub>O)]<sub>2</sub> (**2**), [Cu(bpcam)(NCS)(H<sub>2</sub>O)] (**3**), [Cu(bpcam)(dca)(H<sub>2</sub>O)]<sub>2</sub> (**4**) (Şekil 1.26), ve [Cu(bpca)(tcnm)(H<sub>2</sub>O)]<sub>n</sub> (**5**)'dir. Bunlardan **2**, **4** ve **5** yapıları düşük sıcaklıklarda zayıf antiferromagnetik etkileşimler göstermiştir [67].

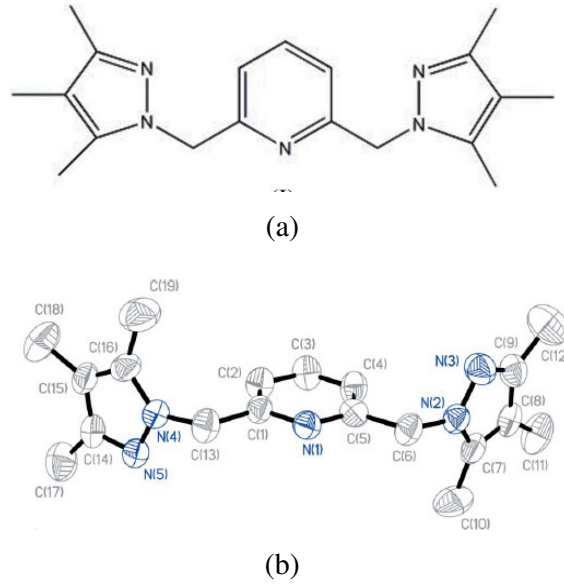


**Şekil 1.26** [Cu(bpcam)(dca)(H<sub>2</sub>O)]<sub>2</sub> kompleksinin %50 olasılıkla çizilmiş Ortep diagramı

Azot atomu içeren heterosiklik ligandlar, halka üzerindeki sübsitüent grupların çeşitlendirilmesiyle farklı sterik ve elektronik özelliklere sahip olmaları nedeniyle koordinasyon kimyası ve homojen katalizde oldukça ilgi çekici ligandlardır. Dayan ve Çetinkaya çalışmalarında piridin-2,6-diimin (Pydim) içeren bir seri nötral Ru(II) kompleksi sentezlemişler ve asetofenonun transfer

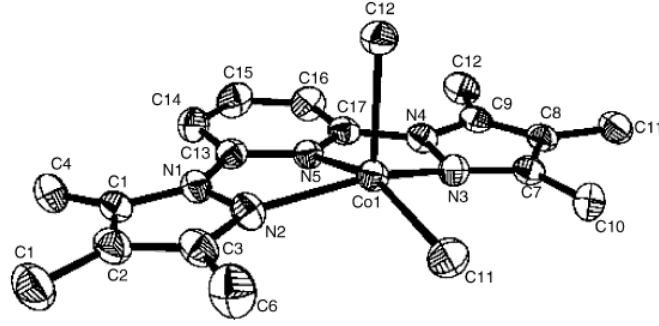
hidrojenasyonunda ki katalitik aktivitelerini incelemişlerdir. Pydim-Ru(II) kompleksleri KOH varlığında ve hidrojen kaynağı olarak 2-propanolun kullanıldığı reaksiyonda katalizör olarak kullanılmıştır. 82°C’de 5 dak. süre ile %93’e kadar verim elde edilmiştir [68].

Agrifoglio ve arkadaşları 2005 yılında bu çalışmada kullanan liganda çok yakın yapıda olan 2,6-bis(3,4,5-trimetilpirazol-1-il-metil)-piridin ligandının (Şekil 1.27) sentezi ve kristal yapısına ilişkin bir çalışma yapmışlardır [9].



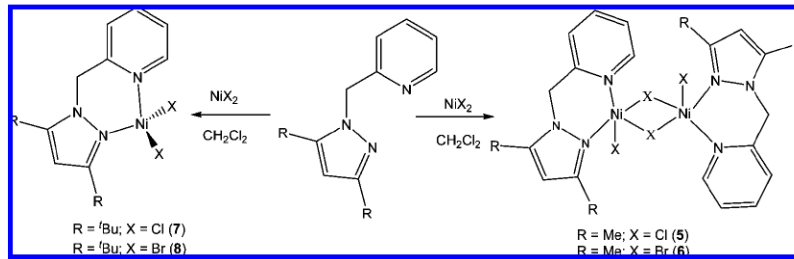
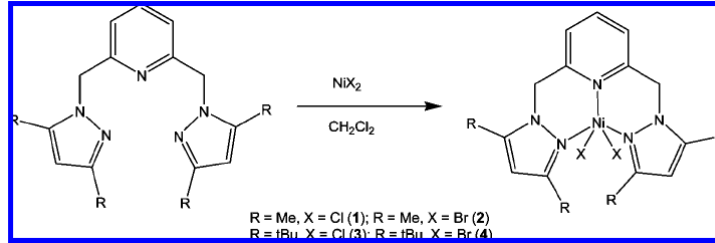
**Şekil 1.27** (a) 2,6-bis(3,4,5-trimetilpirazol-1-il-metil)-piridin ligandının yapısı (b)Ortep çizimi (%50 olasılıkla)

Bu çalışmada sentezlenen btmpp ligandının kompleksleri ile ilgili olarak mevcut literatürdeki tek çalışmada Karam ve arkadaşları, 2,6-bis(pirazoil)piridin 2,6-bis(pirazol-1-il-metil)piridin ligandlarının Co(II) ve Fe(II) komplekslerini sentezleyip karakterize etmişler ve elde ettikleri kompleksleri etilen polimerizasyonunda katalizör olarak kullanmışlardır. Şekil 1.28’de btmpp ligandının Co(II) kompleksinin yapısı görülmektedir. Fe(II) komplekslerinin, analogu olan Co(II) komplekslerinden daha aktif olduklarını ayrıca ligandlarda pirazol ve piridin halkaları arasına metilen grubunun girmesinin aktiviteyi azalttığını tespit etmişlerdir [69].



**Şekil 1.28** [Co(btmpp)Cl<sub>2</sub>] kompleksinin moleküler yapısı

Ojwach ve arkadaşları, 2,6-bis(3,5-dimetil-pirazol-1-il-metil)piridin (**L1**), 2,6-bis(3,5-di-tert-bütül-pirazol-1-il-metil)piridin(**L2**),2-(3,5-dimetil-pirazol-1-il-metil)piridin (**L3**) ve 2-(3,5- di-tert-bütül-pirazol-1-il-metil)piridin (**L4**) ligandlarının Ni(II) komplekslerini (Şekil 1.29) sentezlemişlerdir. Bu kompleksleri etilen oligomerizasyonu ve Friedel-Craft reaksiyonlarında katalizör olarak kullanmışlardır [70].



**Şekil 1.29** 2,6-bis(3,5-dimetil-pirazol-1-il-metil)piridin (L1), 2,6-bis(3,5-di-tert-bütül-pirazol-1-il-metil)piridin (L2), 2-(3,5-dimetil-pirazol-1-il-metil)piridin (L3) ve 2-(3,5-di-tert-bütül-pirazol-1-il-metil)piridin(L4)ligandlarının ve Ni(II) komplekslerinin yapıları

## 1.7 Çalışmanın İçeriği

Bu çalışmada 3,4,5-trimetilpirazol (tmp) bileşiğinin ve 2,6-bis(pirazoil)piridin (bpp) ligand ailesinden olan terpiridin analogu üç dişli 2,6-bis(3,4,5-trimetilpirazoil)piridin (btmpp) ligandının sentezi gerçekleştirilmiştir. Tmp bileşiğinin tek kristali elde edilmiş ve H-bağlı katemer (catemer) yapısı tek kristal X-ışınları tekniği ile 100 K' de aydınlatılmıştır. Daha önce verilen literatür çalışmalarından anlaşılacağı gibi bpp ligand ailesi koordinasyon kimyasında çok çalışılan popüler bir ligand sınıfıdır. Ancak btmpp ligandı ile ilgili olarak literatürde yalnızca birkaç çalışma olduğu görülmektedir. Dolayısıyla bu doktora çalışmasında sentezlenen bileşiklerin literatürdeki bu boşluğu dolduracağı ve ilginç bir çok özelliğin keşfedilerek yeni çalışma alanlarında kullanılmasına olanak tanıyacağı düşünülmektedir.

Çalışma kapsamında Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II), Cd(II) metal tuzları kullanılarak yeni monodentat kompleksler sentezlenmiştir. Bunlara ek olarak aynı metal tuzları ve btmpp ligandı yanında SCN<sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup> ve N(CN)<sub>2</sub><sup>-</sup> yalancı halojenürlerden birisini içeren karışık ligandlı yeni geçiş metal kompleksleri sentezlenmiştir. Çalışmada sentezlenen bileşiklerden uygun kristal büyüklükte elde edilebilen toplam 10 adet bileşiğin yapısı tek kristal X-ışınları tekniği ile aydınlatılmıştır. Tüm komplekslerin termal davranışları DTA/TG/DTG eğrileri ile incelenmiş ve FT-IR, UV-Vis, elementel analiz, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR yöntemlerinden de faydalanılarak yapıları karakterize edilmiştir.

## 2. MATERYAL VE YÖNTEM

### 2.1 Kullanılan Cihazlar

i) Elementel analizler (C, H, N ve S analizi) LECO, CHNS-932 cihazı ile yapıldı.

ii) Erime noktalarının tayininde STUART Melting Point SMP3 cihazı kullanıldı

iii) IR çalışmalarında Perkin Elmer 1600 Series FT-IR spektrometresi kullanılarak KBr disk tekniği ile 4000–400  $\text{cm}^{-1}$  aralığında bileşiklerin spektrumları kaydedildi.

iv) Komplekslerin elektronik spektrumları, Perkin Elmer Lambda 25 marka UV–Vis spektrofotometresinde çözücü olarak DMF kullanılarak, 200–900 nm aralığında kaydedildi. Molar soğurum katsayısının hesaplanması için  $10^{-3}$  M stok çözeltilerden ( $1 \times 10^{-6}$ – $8 \times 10^{-5}$ ) M derişim aralığında çalışma çözeltileri hazırlanarak kalibrasyon eğrileri çizildi. Kalibrasyon eğrilerinin eğimlerinden faydalanılarak molar soğurum katsayıları hesaplandı

Lambert-Beer Eşitliği;

$$A = \epsilon l C$$

A : Absorpsiyon,

$\epsilon$  : Molar soğurum katsayısı,

l : Işın yolu uzunluğu (1cm),

C : Konsantrasyon

v) 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 $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
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

vi) <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR analizleri Bruker BioSpin GmbH 500 MHz Sıvı NMR spektrometresi ve Bruker Ultrashield Superconducting 400 MHz sıvı NMR spektrometresi ile yapıldı.

vii) Tek kristal X-ışını analizleri 4 farklı cihazla gerçekleştirildi;

-Bruker SMART CCD alan-dedektör difraktometresi ile Mo K $\alpha$  ışını kullanılarak

-Bruker Apex II X-ışınları Tek Kristal Difraktometre cihazı ile Mo K $\alpha$  ışını kullanılarak (100 K' de )

-Oxford Diffraction Xcalibur3 Tek Kristal Difraktometre cihazı ile Mo K $\alpha$  ışını kullanılarak

-Rigaku R-Axis Rapid-S X-ışınları Tek Kristal Difraktometre cihazı Mo K $\alpha$  ışını kullanılarak

## 2.2 Kullanılan Kimyasallar

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



## 2.3 Ligand Sentezi

### 2.3.1 Tmp sentezi

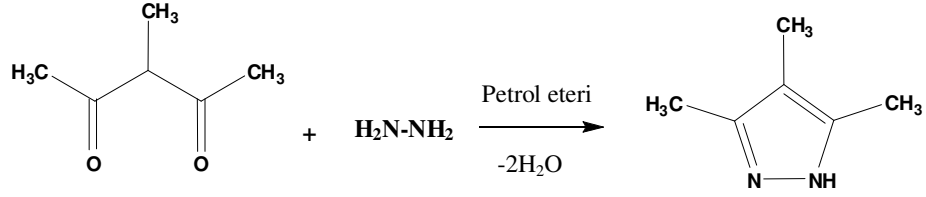
#### 1.Yöntem:

3-metil-2,4-pentandionun (2,29 g, 20 mmol) 30 mL etanoldeki çözeltisine, hidrazin hidratın (0,64 g, 20 mmol) 20 mL etanoldeki çözeltisi karıştırılarak eklenir. Karışım oda sıcaklığında 10 dakika karıştırılır ve 30 dakika geri soğutucu altında kaynatılır. Soğutulmuş karışım doygun tuz çözeltisine (20 mL) dökülür. Daha sonra bir ayırma hunisine alınarak sarı yağmsı ürün eterle çekilir. Eterli çözeltiliye susuz MgSO<sub>4</sub> ilave edilerek kurutulur ve daha sonra ortamdan eter uçurulur (Verim %75) [71].

#### 2.Yöntem:

3-metil-2,4-pentandionun (14,91 g, 0,1306 mol) 50 mL petrol eterindeki çözeltisine, hidrazin hidratın (6,53 g, 0,1306 mol) 30 mL petrol eterindeki çözeltisi karıştırılarak eklenir. Karışım oda sıcaklığında 30 dakika karıştırılır. Soğutulmuş karışım doygun tuz çözeltisine (20 mL) dökülür. Daha sonra bir ayırma hunisine alınarak sarı yağmsı ürün eterle çekilir. Eterli çözeltiliye susuz MgSO<sub>4</sub> ilave edilerek kurutulur ve daha sonra ortamdan eter uçurulur (Verim %78).

Bu çalışmada tmp'nin sentezinde literatürde verilen 1. yöntemden farklı olarak 2. yöntem kullanılmıştır. Reaksiyonun sentezi etanol yerine petrol eteri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. 1. yöntemde 3-metil-2,4-pentandionun etanoldeki çözeltisinin hidrazin hidratın etanoldeki çözeltisi ile karıştırılması esnasında çok dikkatli olunmalıdır. Çünkü reaksiyon oldukça ekzotermik olduğundan patlamalar olabilmektedir. Ancak 2. yöntemde etanol yerine petrol eteri kullanılması sonucunda bu risk minimuma inmiştir. Ayrıca karışım 30 dak. geri soğutucu altında kaynatma yapılmaksızın sadece 30 dak. magnetik karıştırıcı ısıtıcıda karıştırılmıştır. Sonuç olarak 2. yöntem uygulanarak elde edilen tmp'nin veriminin ve saflığının daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Tmp'nin sentez reaksiyonu Şekil 2.1 'de görülmektedir.

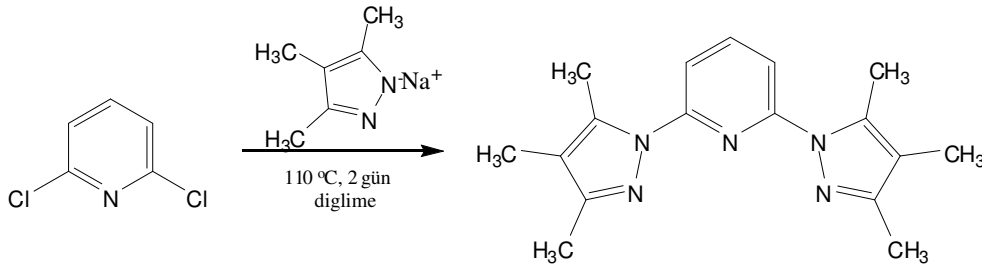


**Şekil 2.1** 3-metil-2,4-pentandiondan 3,4,5-trimetilpirazol (tmp) sentezi

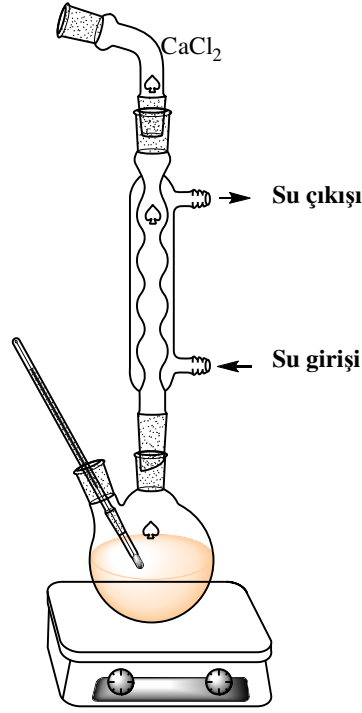
### 2.3.2 Btmpp Sentezi

Bu çalışmada ise btmpp sentezi için; literatürde Jameson ve Goldby'nin 2,6-bis(3,5-dimetil-pirazoil)piridin (bdmpp) ligandının sentezi için önerdiği yöntem [8] modifiye edilerek uygulanmıştır. Buna göre;

10,9 g (0,099 mol) tmp 200 mL susuz dietilen glikol dimetil eter (diglime) içinde 2,57 g sodyum (0,112 mol) ile 70°C' ye kadar metal tamamen reaksiyona girinceye kadar ısıtılır. Bu çözeltiye 4,49 g (0,030 mol) 2,6-dikloropiridin ilave edilir. 110°C'de 2 gün boyunca geri soğutucu altında ısıtılır. Çözücünün uzaklaştırılmasından sonra, yağimsı sıvıya su ilave edilmesi sonucu beyaz bir çökelek elde edilir. Elde edilen bu beyaz çökelek ilk olarak metanol/su ve daha sonra metilenklorür-hekzan karışımından yeniden kristallendirilerek beyaz kristaller elde edilir (E.N=110 °C, Verim=%79). Btmpp'nin sentezinde gerçekleşen reaksiyon ve kullanılan deney düzeneği Şekil 2.2 ve 2.3'de gösterildiği gibidir.



**Şekil 2.2** 2,6-bis(3,4,5-trimetil-pirazoil)piridin (btmpp) ligandının sentez reaksiyonu



Şekil 2.3 Btmpp ligandının sentezinde kullanılan reaksiyon düzeneği

## 2.4 Komplekslerin Sentezi

### [Co(btmpp)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)]NO<sub>3</sub> kompleksinin hazırlanması:

0,291 g, 1 mmol Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O tartılır ve 20 mL etanol içinde çözülür. Bu çözeltiliye btmpp ligandının (1 mmol, 0,295g) 20 mL sıcak etanoldeki çözeltisi ilave edilir. Karışım kaynama sıcaklığına kadar ısıtılır. Oda sıcaklığında bekletilir. 1-2 gün içinde oluşan kırmızı renkli kristaller süzülür ve havada kurutulur (Verim=%75).

### [Fe(btmpp)Cl<sub>3</sub>] kompleksinin hazırlanması:

0,270 g, 1 mmol FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O tartılır ve 20 mL etanol içinde çözülür. Bu çözeltiliye btmpp ligandının (1 mmol, 0,295g) 20 mL sıcak etanoldeki çözeltisi ilave edilir. Karışım kaynama sıcaklığına kadar ısıtılır. Oda sıcaklığında bekletilir. 1-2 gün içinde oluşan kırmızı renkli kristaller süzülür ve havada kurutulur (Verim=%78).

**[Ni(btmpp)(H<sub>2</sub>O)(NO<sub>3</sub>)]NO<sub>3</sub> kompleksinin hazırlanması:**

0,291 g, 1 mmol Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O tartılır ve 20 mL etanol içinde çözülür. Bu çözeltiliye btmpp ligandının (1 mmol, 0,295g) 20 mL sıcak etanoldeki çözeltisi ilave edilir. Karışım kaynama sıcaklığına kadar ısıtılır. Oda sıcaklığında bekletilir. 1-2 gün içinde oluşan yeşil renkli kristaller süzülür ve havada kurutulur (Verim=%74).

**[Cu(btmpp)(MeOH)(NO<sub>3</sub>)]NO<sub>3</sub> kompleksinin hazırlanması:**

0,242 g, 1 mmol Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.3H<sub>2</sub>O tartılır ve 20 mL metanol içinde çözülür. Bu çözeltiliye btmpp ligandının (1 mmol, 0,295g) 20 mL sıcak metanoldeki çözeltisi ilave edilir. Karışım kaynama sıcaklığına kadar ısıtılır. Oda sıcaklığında bekletilir. 1-2 gün içinde oluşan koyu yeşil renkli kristaller süzülür ve havada kurutulur (Verim=%65).

**[Cd(btmpp)Cl<sub>2</sub>] kompleksinin hazırlanması:**

0,201 g, 1 mmol CdCl<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O tartılır ve 20 mL etanol içinde çözülür. Bu çözeltiliye btmpp ligandının (1 mmol, 0,295g) 20 mL sıcak etanoldeki çözeltisi ilave edilir. Karışım kaynama sıcaklığına kadar ısıtılır. Oda sıcaklığında bekletilir. 1 gün içinde oluşan renksiz kristaller süzülür ve havada kurutulur (Verim=%74).

**[Co(btmpp)(DMSO)(NCS)<sub>2</sub>] kompleksinin hazırlanması:**

0,291 g, 1 mmol Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O tartılır ve 20 mL etanol içinde çözülür. Bu çözeltiliye btmpp ligandının (1 mmol, 0,295g) 20 mL sıcak etanoldeki çözeltisi ilave edilir. Bu karışıma 0,194g, 2 mmol KSCN'ın 5 mL su içindeki sıcak çözeltisi eklenir. Karışım kaynama sıcaklığına kadar ısıtılır. Oluşan kahve renkli çökelek süzülür ve DMSO içinde yeniden kristallendirilir. Oda sıcaklığında bekletilir. 6-7 gün içinde oluşan pembe renkli kristaller süzülür ve havada kurutulur (Verim=%78).

**[Fe(btmpp)(NCS)<sub>3</sub>] kompleksinin hazırlanması:**

0,270 g, 1mmol FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O tartılır ve 20 mL etanol içinde çözülür. Bu çözeltiliye btmpp ligandının (1 mmol, 0,295g) 20 mL sıcak etanoldeki çözeltisi ilave edilir. Bu karışıma 0,291 g, 3 mmol KSCN'in 5 mL su içindeki sıcak çözeltisi eklenir ve kaynama sıcaklığına kadar ısıtılır. Oluşan koyu kahve-kırmızı renkli çökelek süzülür ve havada kurutulur (Verim=%70).

**[Ni(btmpp)(NCS)( $\mu_{1,1}$ -NCS)]<sub>2</sub> kompleksinin hazırlanması:**

0,237 g, 1mmol NiCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O tartılır ve 20 mL etanol içinde çözülür. Bu çözeltiliye btmpp ligandının (1 mmol, 0,295g) 20 mL sıcak etanoldeki çözeltisi ilave edilir. Bu karışıma 0,388 g, 4 mmol KSCN'in 5 mL sıcak su içindeki çözeltisi eklenir ve kaynama sıcaklığına kadar ısıtılır. Oluşan mavi-yeşil renkli katı süzülür ve DMF içinde yeniden kristallendirilir. 5-6 gün içinde oluşan yeşil renkli kristaller süzülür ve havada kurutulur (Verim=%67).

**[Cu(btmpp)(NCS)<sub>2</sub>] kompleksinin hazırlanması:**

0,170g, 1 mmol CuCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O tartılır ve 20 mL metanol içinde çözülür. Bu çözeltiliye btmpp ligandının (1 mmol, 0,295g) 20 mL sıcak metanoldeki çözeltisi ilave edilir. Bu karışıma 0,194 g, 2 mmol KSCN'in 5 mL sıcak su içindeki çözeltisi eklenir ve kaynama sıcaklığına kadar ısıtılır. Oluşan yeşil renkli katı süzülür ve CH<sub>3</sub>CN içinde yeniden kristallendirilir. 5-6 gün içinde oluşan koyu yeşil renkli kristaller süzülür ve havada kurutulur (Verim=%65).

**[Cd(btmpp)(NCS)  $\mu$ -Cl]<sub>2</sub> kompleksinin hazırlanması:**

0,201 g, 1 mmol CdCl<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O tartılır ve 20 mL etanol içinde çözülür. Bu çözeltiliye btmpp ligandının (1 mmol, 0,295g) 20 mL sıcak etanoldeki çözeltisi ilave edilir. Bu karışıma 0,097 g, 1 mmol KSCN'in 5 mL sıcak su içindeki çözeltisi eklenir ve kaynama sıcaklığına kadar ısıtılır. 3-4 gün içinde renksiz kristaller süzülür ve havada kurutulur (Verim=%59)

**[Co(btmpp)(H<sub>2</sub>O)(dca)<sub>2</sub>] kompleksinin hazırlanması:**

0,291 g, 1 mmol Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O tartılır ve 20 mL etanol içinde çözülür. Bu çözeltiliye btmpp ligandının (1 mmol, 0,295g) 20 mL sıcak etanoldeki çözeltisi ilave edilir. Bu karışıma 0,178 g, 2mmol Na[N(CN)<sub>2</sub>]'in 5 mL su içindeki sıcak çözeltisi eklenir ve kaynama sıcaklığına kadar ısıtılır. Oda sıcaklığında bekletilir. 3-4 gün içinde oluşan pembe renkli kristaller süzülür ve havada kurutulur (Verim=%78).

**[Ni(btmpp)(H<sub>2</sub>O)(dca)<sub>2</sub>] kompleksinin hazırlanması:**

0,291 g, 1 mmol Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O tartılır ve 20 mL metanol içinde çözülür. Bu çözeltiliye btmpp ligandının (1 mmol, 0,295g) 20 mL sıcak metanoldeki çözeltisi ilave edilir. Bu karışıma 0,178 g, 2mmol Na[N(CN)<sub>2</sub>]'in 5 mL su içindeki sıcak çözeltisi eklenir ve kaynama sıcaklığına kadar ısıtılır. Oluşan açık yeşil renkli kristaller süzülür ve havada kurutulur (Verim=%76).

**[Cu(btmpp)(H<sub>2</sub>O)(dca)] kompleksinin hazırlanması:**

0,170g, 1 mmol CuCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O tartılır ve 20 mL metanol içinde çözülür. Bu çözeltiliye btmpp ligandının (1 mmol, 0,295g) 20 mL sıcak metanoldeki çözeltisi ilave edilir. Bu karışıma 0,178 g, 2mmol Na[N(CN)<sub>2</sub>]'in 5 mL su içindeki sıcak çözeltisi eklenir ve kaynama sıcaklığına kadar ısıtılır. Oluşan yeşil renkli kristaller süzülür ve havada kurutulur (Verim=%63).

**[Cd(btmpp)(dca)Cl] kompleksinin hazırlanması:**

0,201 g, 1 mmol CdCl<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O tartılır ve 20 mL etanol içinde çözülür. Bu çözeltiliye btmpp ligandının (1 mmol, 0,295g) 20 mL sıcak etanoldeki çözeltisi ilave edilir. Bu karışıma 0,089 g, 1 mmol Na[N(CN)<sub>2</sub>]'in 5 mL su içindeki sıcak çözeltisi eklenir ve kaynama sıcaklığına kadar ısıtılır. Oda sıcaklığında bekletilir. 1-2 gün içinde oluşan renksiz kristaller süzülür ve havada kurutulur (Verim=%77).

**[Co(btpp)(ONO)<sub>2</sub>] kompleksinin hazırlanması:**

0,291 g, 1 mmol Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O tartılır ve 20 mL etanol içinde çözülür. Bu çözeltiliye btpp ligandının (1 mmol, 0,295g) 20 mL sıcak etanoldeki çözeltisi ilave edilir. Bu karışıma 0,138 g, 2mmol NaNO<sub>2</sub>'in 5 mL su içindeki sıcak çözeltisi eklenir ve kaynama sıcaklığına kadar ısıtılır. 1-2 gün içinde oluşan pembe renkli kristaller süzülür ve havada kurutulur (Verim=%64).

**[Ni(btpp)(ONO)<sub>2</sub>] kompleksinin hazırlanması:**

0,291 g, 1 mmol Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O tartılır ve 20 mL etanol içinde çözülür. Bu çözeltiliye btpp ligandının (1 mmol, 0,295g) 20 mL sıcak etanoldeki çözeltisi ilave edilir. Bu karışıma 0,138 g, 2mmol NaNO<sub>2</sub>'in 5 mL su içindeki sıcak çözeltisi eklenir ve kaynama sıcaklığına kadar ısıtılır. 3-4 gün içinde oluşan yeşil renkli kristaller süzülür ve havada kurutulur (Verim=%65).

**[Cu(btpp)(ONO)<sub>2</sub>] kompleksinin hazırlanması:**

0,242 g, 1 mmol Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.3H<sub>2</sub>O tartılır ve 20 mL metanol içinde çözülür. Bu çözeltiliye btpp ligandının (1 mmol, 0,295g) 20 mL sıcak metanoldeki çözeltisi ilave edilir. Bu karışıma 0,138 g, 2mmol NaNO<sub>2</sub>'in 5 mL su içindeki sıcak çözeltisi eklenir ve kaynama sıcaklığına kadar ısıtılır. 6-7 gün içinde oluşan koyu yeşil renkli kristaller süzülür ve havada kurutulur (Verim=%72).

**[Cd(btpp)(ONO)<sub>2</sub>] kompleksinin hazırlanması:**

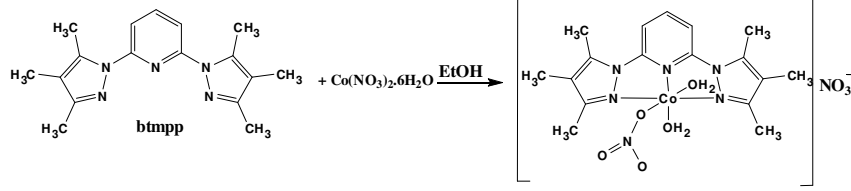
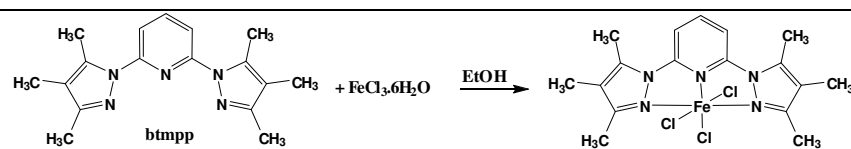
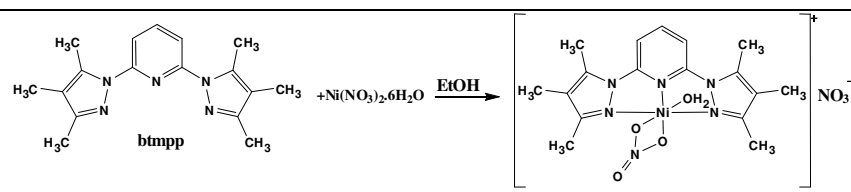
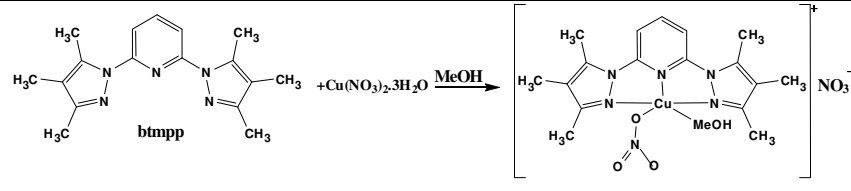
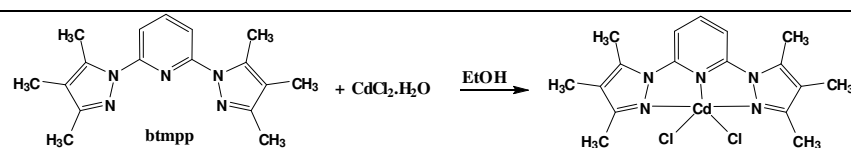
0,201 g, 1 mmol CdCl<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O tartılır ve 20 mL metanol içinde çözülür. Bu çözeltiliye btpp ligandının (1 mmol, 0,295g) 20 mL sıcak metanoldeki çözeltisi ilave edilir. Bu karışıma 0,138 g, 2mmol NaNO<sub>2</sub>'in 5 mL su içindeki sıcak çözeltisi eklenir ve kaynama sıcaklığına kadar ısıtılır. 1-2 gün içinde oluşan renksiz kristaller süzülür ve havada kurutulur (Verim=%76).

**Tablo 2.1** Çalışmada sentezlenen kompleks bileşiklerin adlandırması

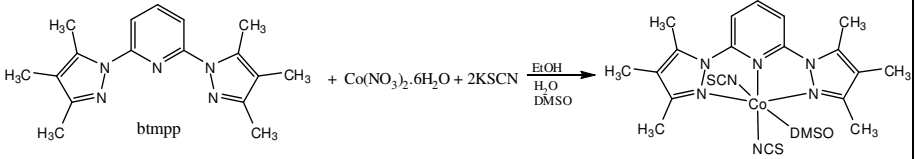
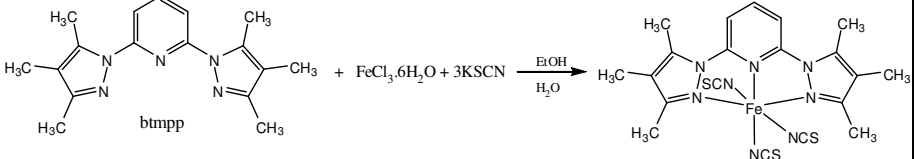
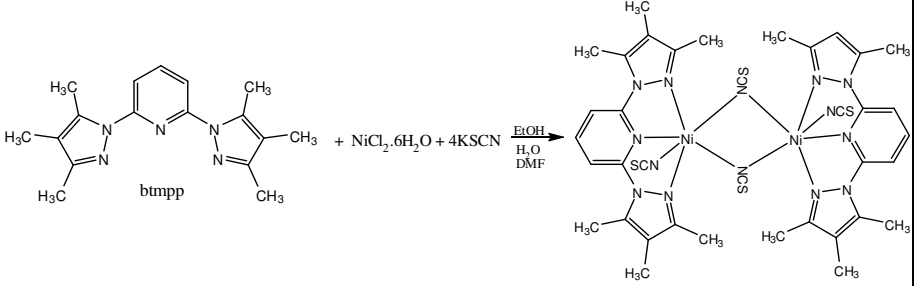
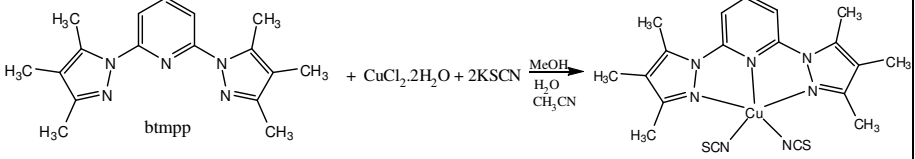
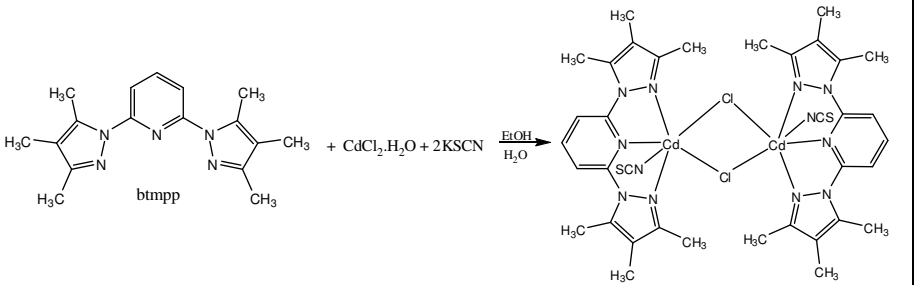
<b>Kompleksler</b>	<b>Adlandırma</b>
[Co(btmsp)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> )]NO <sub>3</sub>	[2,6-bis(3,4,5-trimetil-pirazoil)piridin](diakua)(nitratokobalt(II) nitrat
[Fe(btmsp)Cl <sub>3</sub> ]	[2,6-bis(3,4,5-trimetil-pirazoil)piridin]triklorodemir(III)
[Ni(btmsp)(H <sub>2</sub> O) (NO <sub>3</sub> )]NO <sub>3</sub>	[2,6-bis(3,4,5-trimetil-pirazoil)piridin]akua(nitrato-O,O')nikel(II) nitrat
[Cu(btmsp)(MeOH)(NO <sub>3</sub> )]NO <sub>3</sub>	[2,6-bis(3,4,5-trimetil-pirazoil)piridin]metanol(nitrato-O,O')bakır (II) nitrat
[Cd(btmsp)Cl <sub>2</sub> ]	[2,6-bis(3,4,5-trimetil-pirazoil)piridin]diklorokadmiyum (II)
[Co(btmsp)(DMSO)(NCS) <sub>2</sub> ]	[2,6-bis(3,4,5-trimetil-pirazoil)piridin]dimetilsülfoksit-κO-izotiyosiyanatokobalt(II)
[Fe(btmsp)(NCS) <sub>3</sub> ]	[2,6-bis(3,4,5-trimetil-pirazoil)piridin]tri-izotiyosiyanatodemir(III)
[Ni(btmsp)(NCS)(μ <sub>1,1</sub> -NCS)] <sub>2</sub>	di-μ-izotiyosiyano-izotiyosiyano-[2,6-bis(3,4,5-trimetil-pirazoil)piridin]nikel(II)
[Cu(btmsp)(NCS) <sub>2</sub> ]	[2,6-bis(3,4,5-trimetil-pirazoil)piridin]di-izotiyosiyanobakır(II)
[Cd(btmsp)(NCS)μ-Cl] <sub>2</sub>	di-μ-kloro-izotiyosiyano[2,6-bis(3,4,5-trimetil-pirazoil)piridin]kadmiyum(II)
[Co(btmsp)(H <sub>2</sub> O) (dca) <sub>2</sub> ]	[2,6-bis(3,4,5-trimetil-pirazoil)piridin]akuabis(disianamido)kobalt(II)
[Ni(btmsp)(H <sub>2</sub> O)(dca) <sub>2</sub> ]	[2,6-bis(3,4,5-trimetil-pirazoil)piridin]akuabis(disianamido)nikel(II)
[Cu(btmsp)(H <sub>2</sub> O)(dca)]	[2,6-bis(3,4,5-trimetil-pirazoil)piridin]akuadisianamidobakır(II)
[Cd(btmsp)(dca)Cl]	[2,6-bis(3,4,5-trimetil-pirazoil)piridin]disianamidoklorokadmiyum(II)
[Co(btmsp)(ONO) <sub>2</sub> ]	[2,6-bis(3,4,5-trimetil-pirazoil)piridin]nitrito-nitrito-O,O'-kobalt(II)
[Ni(btmsp)(ONO) <sub>2</sub> ]	[2,6-bis(3,4,5-trimetil-pirazoil)piridin]nitrito-nitrito-O,O'-nikel(II)
[Cu(btmsp)(ONO) <sub>2</sub> ]	[2,6-bis(3,4,5-trimetil-pirazoil)piridin]dinitritobakır(II)
Cd(btmsp)(ONO) <sub>2</sub>	[2,6-bis(3,4,5-trimetil-pirazoil)piridin]nitrito-nitrito-O,O'-kadmiyum(II)



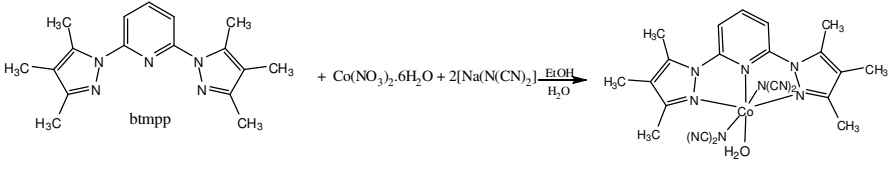
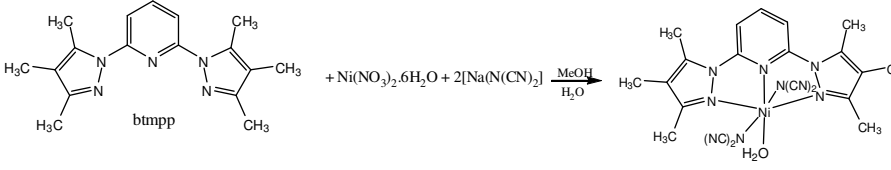
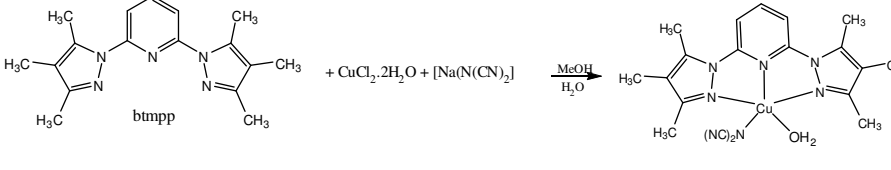
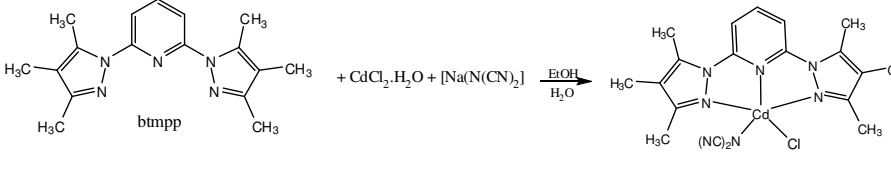
**Tablo 2.2** Btmpp-Metal komplekslerinin kapalı formülleri ve sentez reaksiyonları

Sentezlenen Kompleksin Kapalı formülü	Sentez Reaksiyonu
$C_{17}H_{25}CoN_7O_8$	 $Btmpp + Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O \xrightarrow{EtOH} [Co(btmpp)(H_2O)(NO_3)]NO_3$
$C_{17}H_{21}Cl_3FeN_5$	 $Btmpp + FeCl_3 \cdot 6H_2O \xrightarrow{EtOH} [Fe(btmpp)Cl_3]$
$C_{17}H_{23}N_7NiO_7$	 $Btmpp + Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O \xrightarrow{EtOH} [Ni(btmpp)(H_2O)(NO_3)]NO_3$
$C_{18}H_{25}CuN_7O_7$	 $Btmpp + Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O \xrightarrow{MeOH} [Cu(btmpp)(MeOH)(NO_3)]NO_3$
$C_{17}H_{21}CdN_5Cl_2$	 $Btmpp + CdCl_2 \cdot H_2O \xrightarrow{EtOH} [Cd(btmpp)Cl_2]$

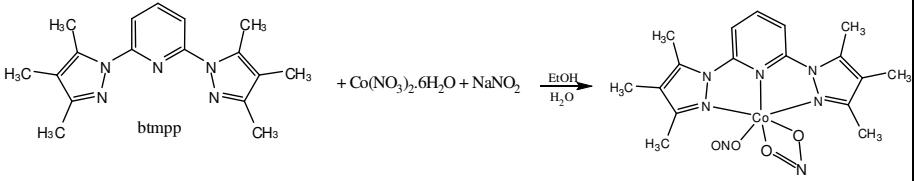
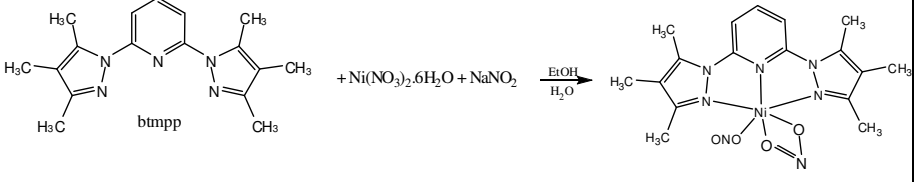
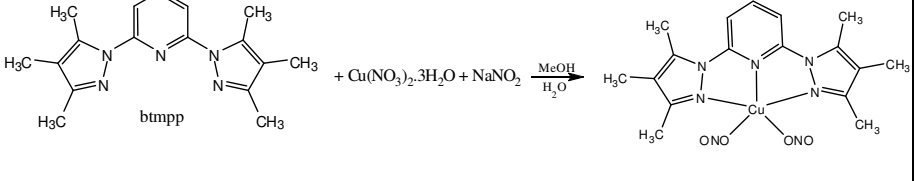
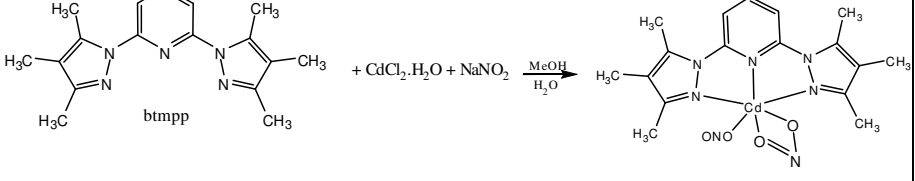
**Tablo 2.3** Btmpp- Metal -Tiyosiyanat komplekslerinin kapalı formülleri ve sentez reaksiyonları

Sentezlenen Kompleksin Kapalı formülü	Sentez Reaksiyonu
$C_{20}H_{24}CoN_7OS_3$	 <p> <math>Btmpp + Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O + 2KSCN \xrightarrow[H_2O, DMSO]{EtOH} [Co(btmpp)(DMSO)(NCS)_2]</math> </p>
$C_{20}H_{21}FeN_8S_3$	 <p> <math>Btmpp + FeCl_3 \cdot 6H_2O + 3KSCN \xrightarrow[H_2O]{EtOH} [Fe(btmpp)(NCS)_3]</math> </p>
$C_{38}H_{42}Ni_4N_{14}S_4$	 <p> <math>Btmpp + NiCl_2 \cdot 6H_2O + 4KSCN \xrightarrow[H_2O, DMF]{EtOH} [Ni(btmpp)(NCS) \mu_{1,1'}-NCS]_2</math> </p>
$C_{19}H_{21}CuN_7S_2$	 <p> <math>Btmpp + CuCl_2 \cdot 2H_2O + 2KSCN \xrightarrow[CH_3CN, H_2O]{MeOH} [Cu(btmpp)(NCS)_2]</math> </p>
$C_{36}H_{42}Cd_2Cl_2N_{12}S_2$	 <p> <math>Btmpp + CdCl_2 \cdot H_2O + 2KSCN \xrightarrow[H_2O]{EtOH} [Cd(btmpp)(NCS) \mu-Cl]_2</math> </p>

**Tablo 2.4** Btmpp-Metal-Dca komplekslerinin kapalı formülleri ve sentez reaksiyonları

Sentezlenen Kompleksin Kapalı formülü	Sentez Reaksiyonu
$C_{21}H_{23}CoN_{11}O$	 <p> <math>Btmpp + Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O + 2dca \xrightarrow[H_2O]{EtOH} [Co(btmpp)(H_2O)(dca)_2]</math> </p> <p>(dca: <math>N(CN)_2^-</math>)</p>
$C_{21}H_{23}Ni_{11}NiO$	 <p> <math>Btmpp + Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O + 2dca \xrightarrow[H_2O]{MeOH} [Ni(btmpp)(H_2O)(dca)_2]</math> </p>
$C_{19}H_{23}CuN_8O$	 <p> <math>Btmpp + CuCl_2 \cdot 2H_2O + dca \xrightarrow[H_2O]{MeOH} [Cu(btmpp)(H_2O)(dca)]</math> </p>
$C_{19}H_{21}CdClN_8$	 <p> <math>Btmpp + CdCl_2 \cdot H_2O + dca \xrightarrow[H_2O]{EtOH} [Cd(btmpp)(Cl)(dca)]</math> </p>

**Tablo 2.5** Btmpp-Metal-Nitrit komplekslerinin kapalı formülleri ve sentez reaksiyonları

Sentezlenen Kompleksin Kapalı formülü	Sentez Reaksiyonu
$C_{17}H_{21}CoN_7O_4$	 $Btmpp + Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O + NaNO_2 \xrightarrow[H_2O]{EtOH} [Co(btmpp)(ONO)_2]$
$C_{17}H_{21}NiN_7O_4$	 $Btmpp + Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O + NaNO_2 \xrightarrow[H_2O]{EtOH} [Ni(btmpp)(ONO)_2]$
$C_{17}H_{23}CuN_7O_5$	 $Btmpp + Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O + NaNO_2 \xrightarrow[H_2O]{MeOH} [Cu(btmpp)(ONO)_2]$
$C_{17}H_{21}CdN_7O_4$	 $Btmpp + CdCl_2 \cdot H_2O + NaNO_2 \xrightarrow[H_2O]{MeOH} [Cd(btmpp)(ONO)_2]$

### 3. BULGULAR

#### 3.1 Elementel Analiz

Sentezlenen tmp ve btmpp ligandının verimleri, erime noktaları ve elementel analiz sonuçları Tablo 3.1’de görülmektedir.

**Tablo 3.1** Tmp ve btmpp ligandının erime noktası, verim, molekül ağırlığı ve elementel analiz verileri

Bileşikler	Erime Noktası (°C)	Verim (%)	Molekül Ağırlığı (g/mol)	% Bileşim*		
				C	H	N
3,4,5-trimetilpirazol (tmp) C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub>	140	78	110,16	66,59 (65,42)	9,03 (9,15)	25,99 (25,43)
2,6-bis-(3,4,5-trimetil- pirazoil)piridin (btmpp) C <sub>17</sub> H <sub>21</sub> N <sub>5</sub>	110	79	295,38	70,72 (69,12)	7,12 (7,17)	24,44 (23,71)

\*Hesaplanan değerler parantez içinde verilmiştir.

Sentezlenen komplekslerin renkleri, verimleri ve elementel analiz sonuçları Tablo 3.2’de görülmektedir

**Tablo 3.2** Btmpp komplekslerinin renk, erime noktası,verim, molekül ağırlığı ve elementel analiz verileri

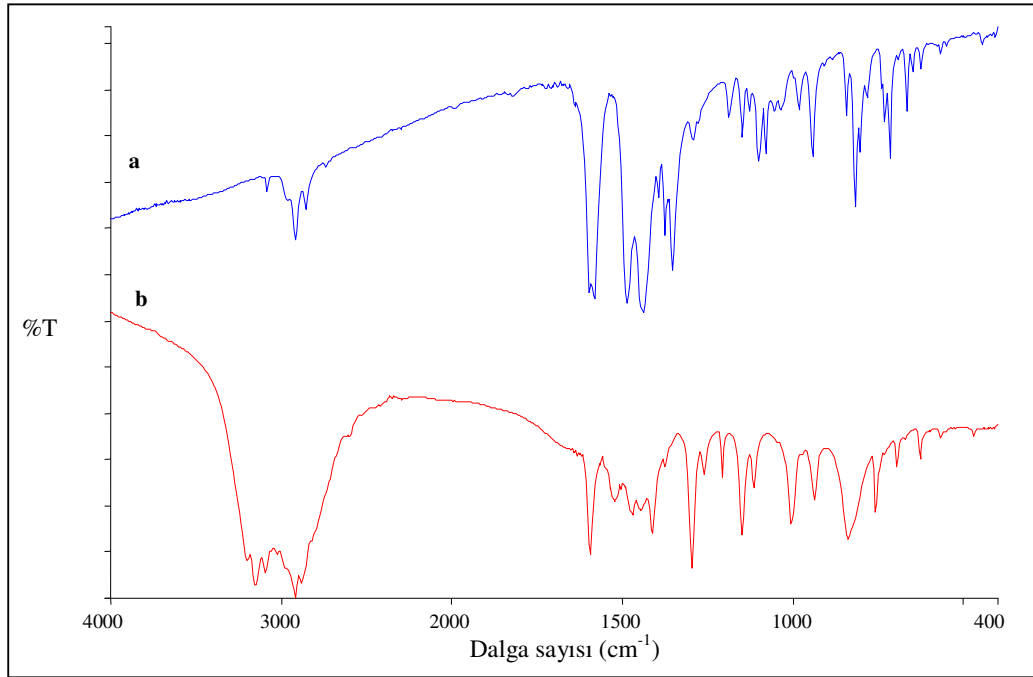
Bileşikler	Renk	Erime Noktası (°C) *	Verim (%)	Molekül Ağırlığı (g/mol)	% Bileşim**			
					C	H	N	S
[Co(btmpp)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> )]NO <sub>3</sub> C <sub>17</sub> H <sub>25</sub> CoN <sub>7</sub> O <sub>8</sub>	Kırmızı	-	75	514,36	40,75 (39,70)	4,89 (4,90)	19,76 (19,06)	---
[Fe(btmpp)Cl <sub>3</sub> ] C <sub>17</sub> H <sub>21</sub> Cl <sub>3</sub> FeN <sub>5</sub>	Kırmızı	213	78	457,59	44,58 (44,62)	4,60 (4,63)	15,17 (15,30)	---
[Ni(btmpp)(H <sub>2</sub> O) (NO <sub>3</sub> )]NO <sub>3</sub> C <sub>17</sub> H <sub>23</sub> N <sub>7</sub> NiO <sub>7</sub>	Yeşil	-	74	496,1	42,93 (41,16)	4,77 (4,67)	19,98 (19,76)	---
[Cu(btmpp)(MeOH)(NO <sub>3</sub> )]NO <sub>3</sub> C <sub>18</sub> H <sub>25</sub> CuN <sub>7</sub> O <sub>7</sub>	Yeşil	-	65	514,98	41,02 (41,98)	4,67 (4,89)	19,76 (19,04)	---
[Cd(btmpp)Cl <sub>2</sub> ] C <sub>17</sub> H <sub>21</sub> CdN <sub>5</sub> Cl <sub>2</sub>	Renksiz	292	74	478,70	43,47 (42,65)	4,40 (4,42)	15,29 (14,63)	---
[Co(btmpp)(DMSO)(NCS) <sub>2</sub> ] C <sub>21</sub> H <sub>27</sub> CoN <sub>7</sub> OS <sub>3</sub>	Pembe	-	78	548,61	47,61 (45,97)	5,07 (4,96)	18,59 (17,87)	17,99 (17,53)
[Fe(btmpp)(NCS) <sub>3</sub> ] C <sub>20</sub> H <sub>21</sub> FeN <sub>8</sub> S <sub>3</sub>	Koyu Kahve-kırmızı	-	70	525,47	43,77 (45,71)	3,46 (4,03)	21,56 (21,32)	16,04 (18,31)
[Ni(btmpp)(NCS)(μ <sub>1,1</sub> -NCS)] <sub>2</sub> C <sub>38</sub> H <sub>42</sub> N <sub>14</sub> Ni <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	Yeşil	-	67	940,48	50,17 (48,53)	4,74 (4,50)	21,44 (20,85)	13,80 (13,64)
[Cu(btmpp)(NCS) <sub>2</sub> ] C <sub>19</sub> H <sub>21</sub> CuN <sub>7</sub> S <sub>2</sub>	Koyu yeşil	230	65	475,09	44,01 (48,03)	4,17 (4,46)	20,00 (20,64)	15,04 (13,50)
[Cd(btmpp)(SCN)μ-Cl] <sub>2</sub> C <sub>36</sub> H <sub>42</sub> Cd <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>12</sub> S <sub>2</sub>	Renksiz	258	59	1002,66	42,78 (43,12)	4,13 (4,22)	16,57 (16,76)	6,26 (6,40)
[Co(btmpp)(H <sub>2</sub> O) (dca) <sub>2</sub> ] C <sub>21</sub> H <sub>23</sub> CoN <sub>11</sub> O	Pembe	-	78	504,14	52,09 (50,00)	4,70 (4,60)	31,13 (30,55)	---
[Ni(btmpp)(H <sub>2</sub> O)(dca) <sub>2</sub> ] C <sub>21</sub> H <sub>23</sub> NiN <sub>11</sub> O	Açık yeşil	-	76	504,17	47,70 (50,3)	4,17 (4,60)	30,07 (30,56)	---
[Cu(btmpp)(H <sub>2</sub> O)(dca)] C <sub>19</sub> H <sub>23</sub> CuN <sub>8</sub> O	Yeşil	-	63	442,98	56,05 (51,51)	4,63 (5,23)	28,10 (25,30)	---
[Cd(btmpp)(dca)Cl] C <sub>19</sub> H <sub>21</sub> CdClN <sub>8</sub>	Renksiz	-	77	509,29	43,52 (44,81)	4,46 (4,16)	18,65 (22,00)	---
[Co(btmpp)(ONO) <sub>2</sub> ] C <sub>17</sub> H <sub>21</sub> CoN <sub>7</sub> O <sub>4</sub>	Pembe	-	64	446,33	46,73 (45,75)	4,70 (4,74)	22,58 (21,97)	---
[Ni(btmpp)(ONO) <sub>2</sub> ] C <sub>17</sub> H <sub>21</sub> NiN <sub>7</sub> O <sub>4</sub>	Yeşil	-	65	446,09	46,35 (45,77)	4,59 (4,74)	21,91 (21,98)	---
[Cu(btmpp)(ONO) <sub>2</sub> ] C <sub>17</sub> H <sub>22</sub> CuN <sub>7</sub> O <sub>4</sub>	Koyu yeşil	-	72	468,95	43,54 (45,28)	4,94 (4,69)	20,91 (21,14)	---
Cd(btmpp)(ONO) <sub>2</sub> C <sub>17</sub> H <sub>21</sub> CdN <sub>7</sub> O <sub>4</sub>	Renksiz	-	76	499,80	42,26 (40,85)	4,25 (4,24)	17,65 (19,62)	---

\* Erime noktalarına bakılan komplekslerin bir kısmının doğrudan bozunmasından dolayı erime noktaları belirtilmemiştir.

\*\*Hesaplanan değerler parantez içinde verilmiştir.

### 3.2 İnfared (IR) Spektrumları

Sentezlenen komplekslerin IR spektrumları KBr ile pelet hazırlama tekniği kullanılarak  $400-4000\text{ cm}^{-1}$  aralığında kaydedilmiştir. Komplekslerin IR spektrumları incelenerek karakteristik titreşim frekansları belirlenmiş ve komplekslerin yapıları ile IR spektrumları arasında ilişki kurulmaya çalışılmıştır. Şekil 3.1’de btmpp ve tmp’nin IR spektrumları görülmektedir.

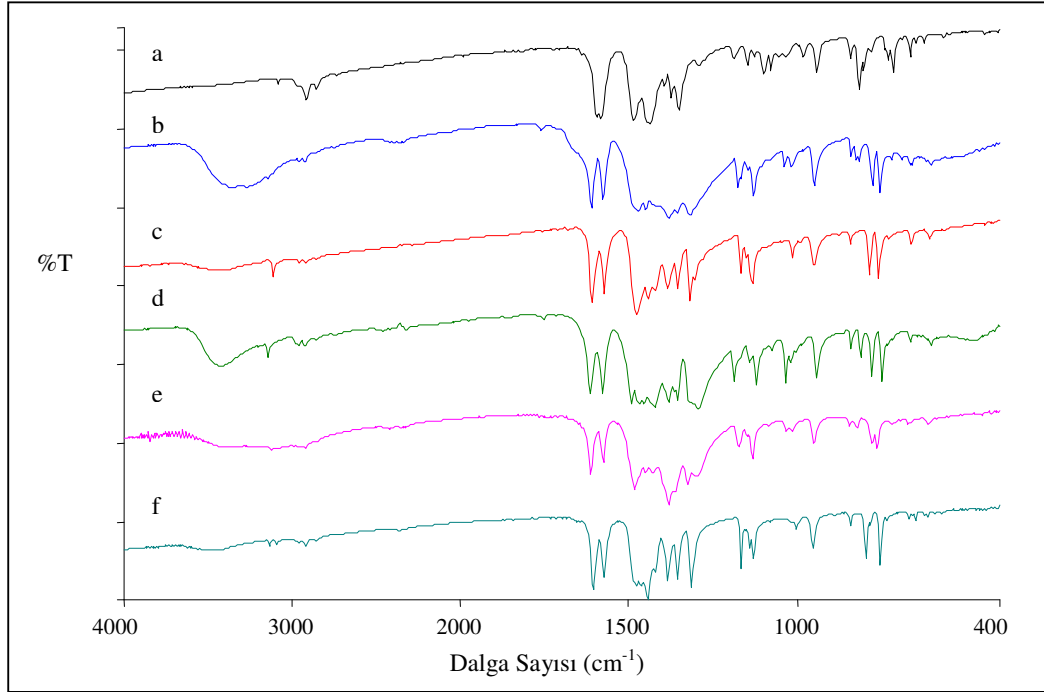


Şekil 3.1 (a) btmpp ve (b) tmp’nin IR spektrumları

Btmpp’ye ait spektrumda,  $2859$  ve  $2918\text{ cm}^{-1}$ ’de gözlenen zayıf şiddetteki pikler liganttaki alifatik  $\text{CH}_3$  gruplarının sırasıyla asimetric ve simetric C-H gerilimlerine karşılık gelmektedir. Piridin grubunun aromatik C-H gerilim titreşimleri ise  $3087\text{ cm}^{-1}$ ’de zayıf şiddette bir pik olarak görülmektedir. Ligandın C=N halka gerilimlerine ait bandlar  $1599\text{ cm}^{-1}$  ve  $1583\text{ cm}^{-1}$ ’dir.  $1438\text{ cm}^{-1}$ ’de gözlenen band  $\text{CH}_3$  grubunun C-H bükülme titreşimlerine karşılık gelmektedir. Tmp’nin spektrumu incelendiğinde yine alifatik  $\text{CH}_3$  gruplarının asimetric ve simetric gerilme titreşimleri  $2868\text{ cm}^{-1}$  ve  $2914\text{ cm}^{-1}$ ’de görülmektedir. Pirazol halkasındaki N-H gerilimine ait pik  $3200\text{ cm}^{-1}$ ’de gözlenmektedir. Serbest N-H geriliminin  $3300-3500\text{ cm}^{-1}$  aralığında gözlenmesi beklenirken molekülde H-bağları olması durumunda bu gerilim  $3070-3300\text{ cm}^{-1}$  aralığında gözlenir [72,73].

### 3.2.1 Btmpp- Metal Komplekslerinin İnfared Spektrumları

Şekil 3.2’de btmpp ligandının farklı metal tuzları kullanılarak hazırlanmış komplekslerine ait spektrumlar görülmektedir.



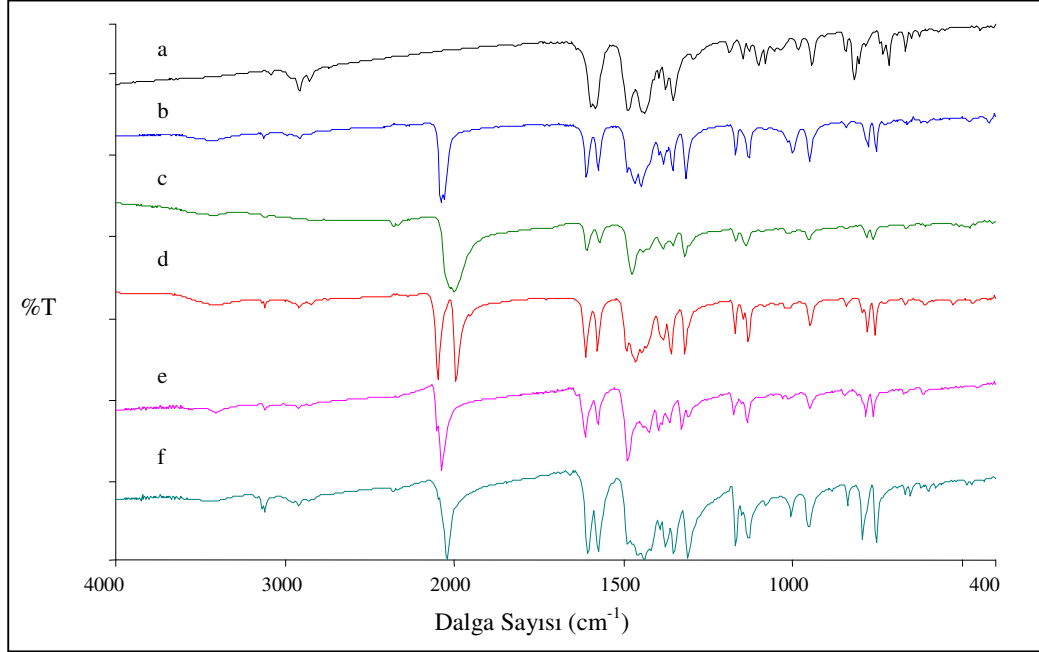
**Şekil 3.2** (a) Btmpp ligandının (b) [Co(btmpp)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)]NO<sub>3</sub> kompleksinin (c) [Fe(btmpp)Cl<sub>3</sub>] kompleksinin (d) [Ni(btmpp)(H<sub>2</sub>O)(NO<sub>3</sub>)]NO<sub>3</sub> kompleksinin (e) [Co(btmpp)(MeOH)(NO<sub>3</sub>)]NO<sub>3</sub> kompleksinin (f) [Cd(btmpp)Cl<sub>2</sub>] kompleksinin IR spektrumu

Btmpp-metal komplekslerine ait bütün spektrumlar btmpp ligandının spektrumu ile karşılaştırıldığında serbest ligandın C=N titreşiminden kaynaklanan 1599 cm<sup>-1</sup>'de görülen pikin, komplekslerde daha yüksek frekanslara kaydığı görülmektedir. Co(II) kompleksinde bu pikin 1614 cm<sup>-1</sup>'e, Fe(III) kompleksinde 1611 cm<sup>-1</sup>'e, Ni(II) kompleksinde 1617 cm<sup>-1</sup>'e, Cu(II) kompleksinde 1614 cm<sup>-1</sup>'e ve Cd(II) kompleksinde 1607 cm<sup>-1</sup>'e kaydığı görülmektedir. Bu da kompleksleşmenin bir kanıtı olarak görülebilir.



### 3.2.2 Btmpp- Metal-Tiyosiyanat Komplekslerinin İnfared Spektrumları

Co(II), Fe(III), Ni(II), Cu(II) ve Cd(II) metallerinin btmpp ve tiyosiyanat ile oluşturdukları komplekslere ait IR spektrumları Şekil 3.3’de verilmiştir.

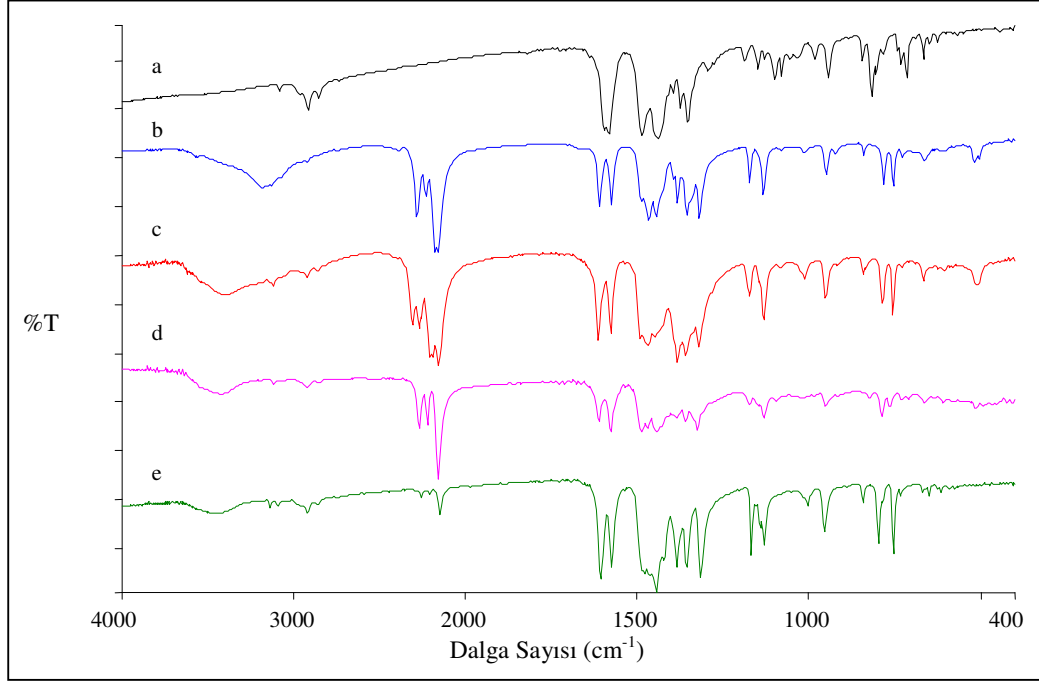


**Şekil 3.3** (a) Btmpp ligandının (b) [Co(btmpp)(DMSO)(NCS)<sub>2</sub>] kompleksinin (c) [Fe(btmpp)(NCS)<sub>3</sub>] kompleksinin (d) [Ni(btmpp)(NCS)(μ<sub>1,1</sub>-NCS)]<sub>2</sub> kompleksinin (e)[Cu(btmpp)(NCS)<sub>2</sub>] kompleksinin (f) [Cd(btmpp)(NCS)μ-Cl]<sub>2</sub> kompleksinin IR spektrumu

Serbest ligandın IR spektrumu ile komplekslerin spektrumları karşılaştırıldığında 1599 cm<sup>-1</sup>'de gözlenen C=N geriliminin tüm komplekslerde daha yüksek frekanslara kaydığı gözlenmiştir. Ayrıca yine tüm komplekslerin infrared spektrumlarında 2050-2100 cm<sup>-1</sup> bölgesinde şiddetli keskin pikler görülmektedir. Bu da komplekslerin tamamında SCN<sup>-</sup> iyonunun koordinasyona katıldığını göstermektedir.

### 3.2.3 Btmpp-Metal-Dca Komplekslerinin İnfra-red Spektrumları

Farklı metal tuzlarının btmpp ve dca ile oluşturdukları komplekslere ait IR spektrumları Şekil 3.4’de görülmektedir.

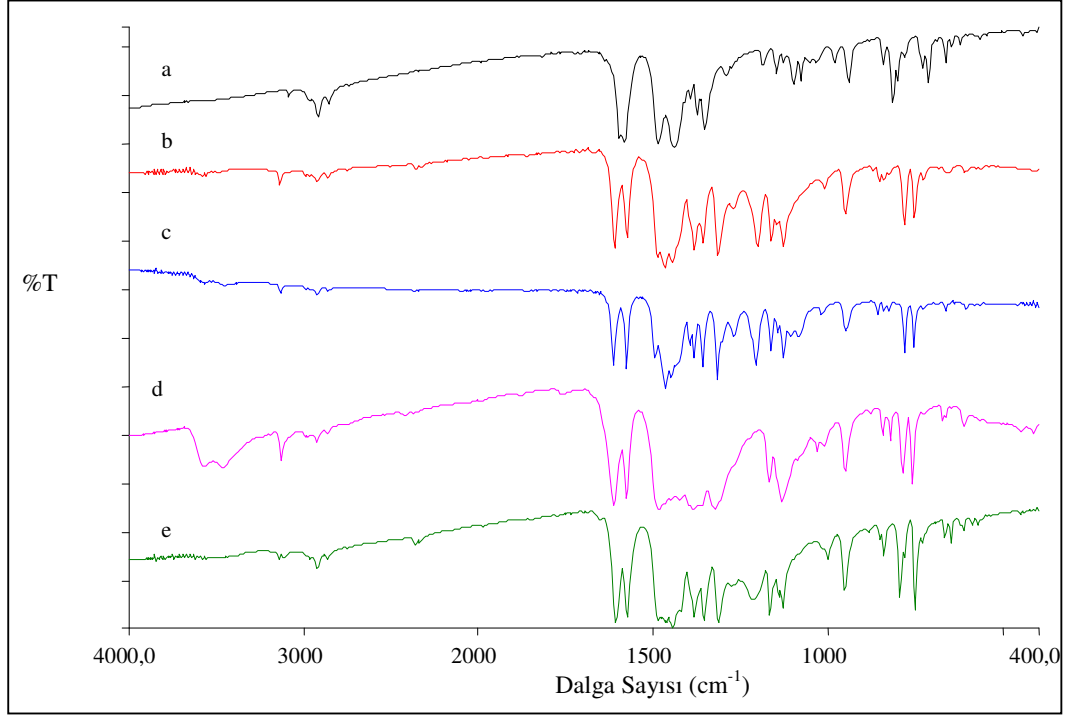


**Şekil 3.4** (a)Btmpp ligandının (b) [Co(btmpp)(H<sub>2</sub>O)(dca)<sub>2</sub>] kompleksinin (c) [Ni(btmpp)(H<sub>2</sub>O)(dca)<sub>2</sub>] kompleksinin (d) [Cu(btmpp)(H<sub>2</sub>O)(dca)] kompleksinin (e) [Cd(btmpp)(dca)Cl] kompleksinin IR spektrumu

Burada da diğer komplekslerde olduğu gibi kompleks oluşumunun neticesi olarak serbest ligandın C=N gerilimine karşılık gelen ve 1599 cm<sup>-1</sup>'de gözlenen pik (Şekil 3.4a) Co(II) kompleksinde 1611 cm<sup>-1</sup>'e, Ni(II) kompleksinde 1614 cm<sup>-1</sup>'e, Cu(II) kompleksinde 1613 cm<sup>-1</sup>'e ve Cd(II) kompleksinde ise 1608 cm<sup>-1</sup>'e kaymıştır. Fe(III) iyonunun dca ile kararlı kompleksi elde edilemediğinden bu bölümde ve bundan sonraki bölümlerde tartışması verilmeyecektir.

### 3.2.4 Btmpp-Metal-Nitrit Komplekslerinin IR spektrumları

Farklı metal tuzlarının btmpp ve nitrit ile oluşturdukları komplekslere ait IR spektrumları Şekil 3.5'te verilmiştir.



**Şekil 3.5** (a) btmpp ligandının (b) [Co(btmpp)(ONO)<sub>2</sub>] kompleksinin (c) [Ni(btmpp)(ONO)<sub>2</sub>] kompleksinin (d) [Cu(btmpp)(ONO)<sub>2</sub>] kompleksinin (e) [Cd(btmpp)(ONO)<sub>2</sub>] kompleksinin IR spektrumu

Btmpp-metal-nitrit komplekslerinin infrared spektrumları incelendiğinde serbest btmpp ligandının C=N titreşiminden kaynaklanan pikin kompleks oluşumunun sonucu olarak daha yüksek frekanslara kaydığı görülmektedir. 1599 cm<sup>-1</sup>'de gözlenen bu pik, Co(II) kompleksinde 1612 cm<sup>-1</sup>'e, Ni(II) kompleksinde 1615 cm<sup>-1</sup>'e, Cu(II) kompleksinde 1615 cm<sup>-1</sup>'e, ve Cd(II) kompleksinde 1608 cm<sup>-1</sup>'e kaymıştır. Fe(III) iyonunun btmpp ve nitrit ile kararlı kompleksi elde edilemediğinden bu bölümde ve bundan sonraki bölümlerde tartışması verilmeyecektir.

Çalışmada sentezlenen komplekslerin hepsinin IR spektrumlarında serbest ligandın C=N geriliminin kompleksleşme neticesinde daha yüksek frekanslara kaydığı gözlenmiştir. Bu durum literatürde btmpp ligandına benzer ligand olan bdmpp ligandının kompleksleşmesi sonucu elde edilen IR spektrumları için gözlenen sonuçlarla tutarlıdır [17, 61].

Yapısında tiyosiyanat bulunan komplekslerin IR spektrumlarında diğer komplekslerden farklı olarak 2000-2100  $\text{cm}^{-1}$  aralığında 1 ya da 2 pik gözlenmiştir. Bu piklerin konumları tiyosiyanatın kompleksteki bağlanma modu hakkında bilgi vermektedir. Literatürde mevcut çalışmalarda yapısında tiyosiyanat bulunan komplekslerle ilgili olarak IR spektrumlarında benzer pikler gözlenmektedir [43,44,45,61].

Yapısında dca bulunan komplekslerde 2150  $\text{cm}^{-1}$ -2360  $\text{cm}^{-1}$  bölgesinde diğer komplekslerin spektrumlarında gözlenmeyen iki ya da daha fazla pik gözlenmiştir. Bu, kompleks yapısındaki dca'nın CN gerilimlerinden kaynaklanmaktadır. Literatürde dca içeren farklı kompleks bileşikler için benzer pikler gözlenmektedir [47-52].

Yapısında nitrit bulunan komplekslerin IR spektrumlarında tiyosiyanat ve dca içeren komplekslerde olduğu gibi 2000-2300  $\text{cm}^{-1}$  bölgesinde gözlenen pikler bulunmamaktadır. Bu komplekslerde daha düşük dalga sayılı bölgede nitritin terminal ya da şelat oluşturucu olarak bağlanmasına göre farklılık gösteren pikler gözlenmiştir. Spektrumların yorumlanması ile ilgili ayrıntılı tartışma bölüm 4.1'de verilmiştir.

### 3.3 UV-Vis Spektrumları

Tmp, btmpp ve komplekslerin DMF içinde  $10^{-3}$  M çözeltileri hazırlanmış ve bu stok çözeltiden  $1 \times 10^{-6}$ ,  $2 \times 10^{-6}$ ,  $4 \times 10^{-6}$ ,  $6 \times 10^{-6}$ ,  $8 \times 10^{-6}$ ,  $10 \times 10^{-6}$ ,  $2 \times 10^{-5}$ ,  $4 \times 10^{-5}$ ,  $6 \times 10^{-5}$ ,  $8 \times 10^{-5}$  M çalışma çözeltileri hazırlanmıştır. Öncelikle 200-900 nm dalga boyu aralığında bileşiklerin UV-Vis spektrumları kaydedilmiş ve maksimum absorbans verdikleri dalga boyları her bir kompleks için tespit edilmiştir. Hazırlanan

çalışma çözeltileri ile belirlenen 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. Tablo 3.3’de tmp ve btmpp’nin UV-Vis sonuçları verilmiştir. Tmp’nin UV-Vis spektrumlarında  $\pi-\pi^*$  geçişlerinden kaynaklanan tek bir band gözlenirken btmpp’nin spektrumunda  $\pi-\pi^*$  geçişlerinden kaynaklanan şiddetli iki band gözlenmiştir.

**Tablo 3.3** Tmp ve btmpp ligandının UV-Vis sonuçları

	$\lambda_{\max}(\text{nm}) ; \epsilon(\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}) *$
tmp	284,6 (3085)
btmpp	264,5 (10600) ; 303,9 (18500)

\* $\epsilon$  değerleri parantez içinde verilmiştir.

Btmpp-metal, btmpp-metal-tiyosiyanat, btmpp-metal-dca ve btmpp-metal-nitrit komplekslerinin UV-Vis sonuçları Tablo 3.4-3.7’de görülmektedir.

**Tablo 3.4** Btmpp-Metal komplekslerinin UV-Vis sonuçları

Kompleksler	$\lambda_{\max}(\text{nm}) ; \epsilon(\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}) *$
[Co(btmpp)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> )]NO <sub>3</sub>	253,8 (16300) ; 265,24 (19500) ; 304,67 (18600); 669,01 (201)
[Fe(btmpp)Cl <sub>3</sub> ]	264 (11400) ; 303,8 (17000)
[Ni(btmpp)(H <sub>2</sub> O)(NO <sub>3</sub> )] NO <sub>3</sub>	265,3 (17700) ; 273,3 (19100) ; 310,5 (12000); 332,6 (11600); 551,4 (10) ; 842,6 (12)
[Cu(btmpp)(MeOH)(NO <sub>3</sub> )]NO <sub>3</sub>	263,3 (8100); 269,3 (15100); 304,8 (14700); 414,9 (120) ; 709,2 (100)
[Cd(btmpp)Cl <sub>2</sub> ]	263,1 (7900); 304,3 (19100)

\* $\epsilon$  değerleri parantez içinde verilmiştir.

**Tablo 3.5** Btmp-Metal-Tiyosiyanat komplekslerinin UV-Vis Sonuçları

Kompleksler	$\lambda_{\max}(\text{nm}) ; \epsilon (\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}) *$
[Co(btmp)(DMSO)(NCS) <sub>2</sub> ]	250,9 (10900) ; 254,9 (10800) ; 275,3 (16400); 305,3 (16700); 539,5 (73); 617,8 (56)
[Fe(btmp)(SCN) <sub>3</sub> ]	275,3 (16000); 304,1 (22300); 461,8 (5314)
[Ni(btmp)(NCS)( $\mu_{1,1}$ -NCS)] <sub>2</sub>	273,3 (36200); 308,5 (22300); 331,6 (22000); 618,8 ( 21); 753,1 (15)
[Cu(btmp)(NCS) <sub>2</sub> ]	261,2 (10000); 265 (13500); 305,2 (17300) 718,2 (115)
[Cd(btmp)(NCS) $\mu$ -Cl] <sub>2</sub>	269,3 (27500); 305,1 (36400)

\* $\epsilon$  değerleri parantez içinde verilmiştir.

**Tablo 3.6** Btmp-Metal-Dca komplekslerinin UV-Vis Sonuçları

Kompleksler	$\lambda_{\max}(\text{nm}) ; \epsilon (\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}) *$
[Co(btmp)(H <sub>2</sub> O)(dca) <sub>2</sub> ]	260,1(13100); 275,3(17300); 305,3(18900); 683,1(160)
[Ni(btmp)(H <sub>2</sub> O)(dca) <sub>2</sub> ]	262,8(11200);275(15400);308,1(9500);333,5(9400) 582,2(6); 765(7); 835,6(9)
[Cu(btmp)(H <sub>2</sub> O)(dca)]	257,9(10000); 270,3(13000); 299,5(18000); 880(135)
[Cd(btmp)(dca)Cl]	264,9(14000); 304,9(20100)

\* $\epsilon$  değerleri parantez içinde verilmiştir.

**Tablo 3.7** Btmpp-Metal-Nitrit komplekslerinin UV-Vis Sonuçları

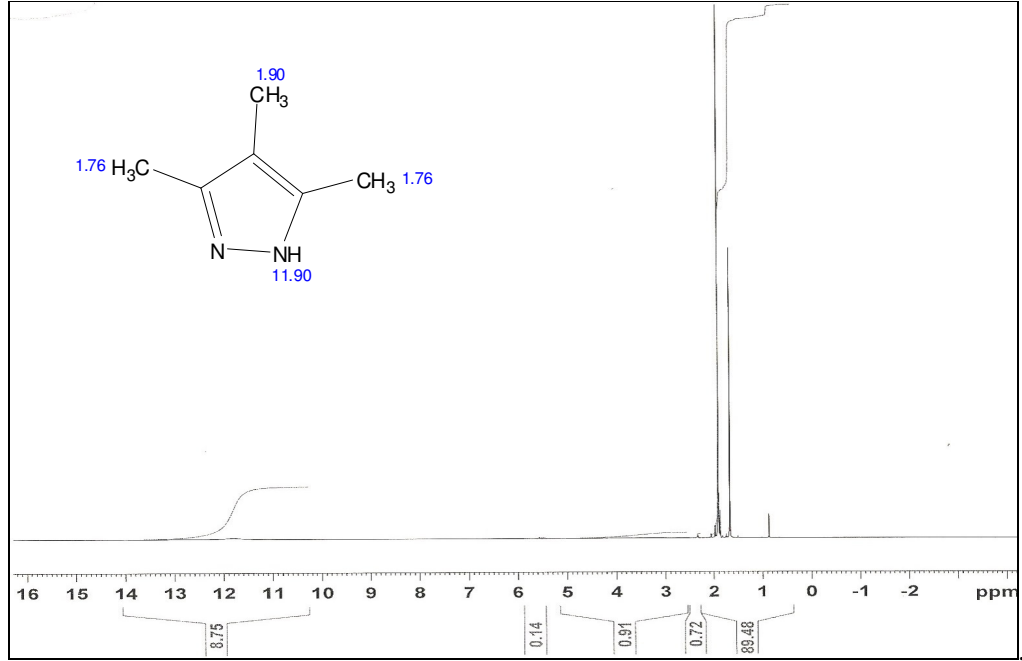
Kompleksler	$\lambda_{\max}(\text{nm})$ ; $\epsilon (\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1})$ *
[Co(btmpp)(ONO) <sub>2</sub> ]	257,4 (13100); 265,3 (16300); 304,6 (16100); 535,0 (51)
[Ni(btmpp)(ONO) <sub>2</sub> ]	264,2 (16300); 274,3 (19300); 306,5 (10700); 333,6 (12900); 607,8 (14)
[Cu(btmpp)(ONO) <sub>2</sub> ]	260,2 (18700); 266,3 (18800); 304,3 (18800); 682,1 (105)
[Cd(btmpp)(ONO) <sub>2</sub> ]	262 (6700); 268 (13200); 304,9 (18600)

\* $\epsilon$  değerleri parantez içinde verilmiştir.

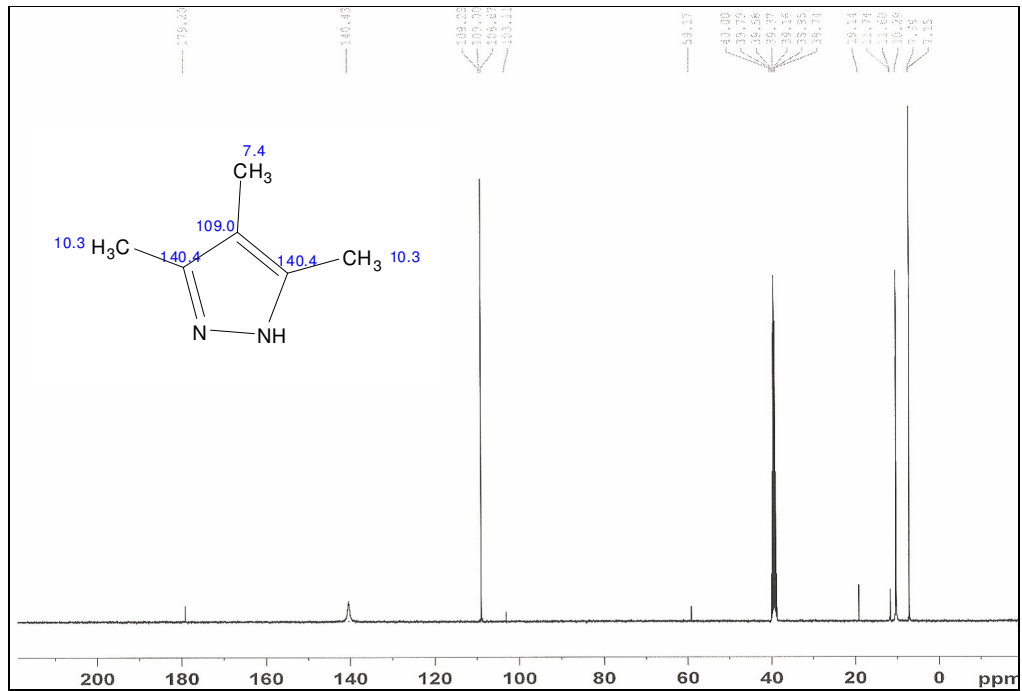
Cd içeren kompleksler dışında diğer tüm komplekslerin UV-Vis spektrumlarında ligand merkezli bandlar yanında görünür bölgede farklı bandlar gözlenmiştir. Bunlar, genellikle d-d geçişlerinden kaynaklanan bandlardır.

### 3.4 <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR spektrumları

Ligand ve komplekslerin NMR spektrumları standart madde olarak TMS kullanılarak, DMSO içinde elde edilmiştir. Komplekslerin bir çoğunun çözünürlüğünün yeterli olmaması nedeniyle NMR spektrumları alınamamıştır. Btmpp ligandının, [Fe(btmpp)Cl<sub>3</sub>] ve [Cd(btmpp)(NCS) $\mu$ -Cl]<sub>2</sub> komplekslerinin NMR spektrumları 500 MHz ve 295 K' de elde edilmiştir (Şekil 3.7, 3.8, 3.10). Diğer maddelerin spektrumları ise 400 MHz ve 300 K' de elde edilmiştir (Şekil 3.6, 3.9, 3.11, 3.12).



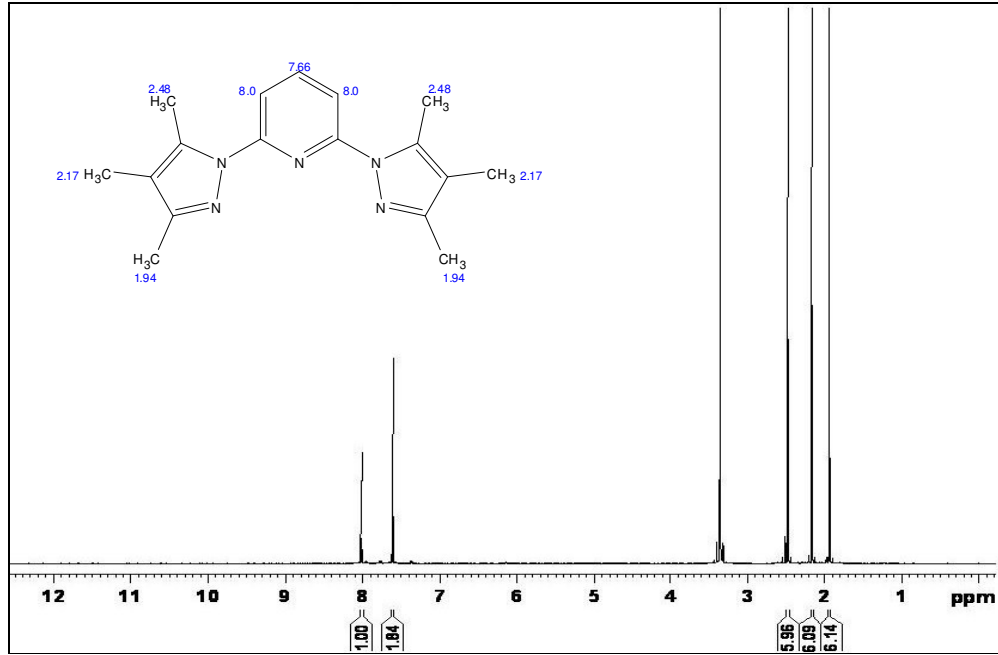
(a)



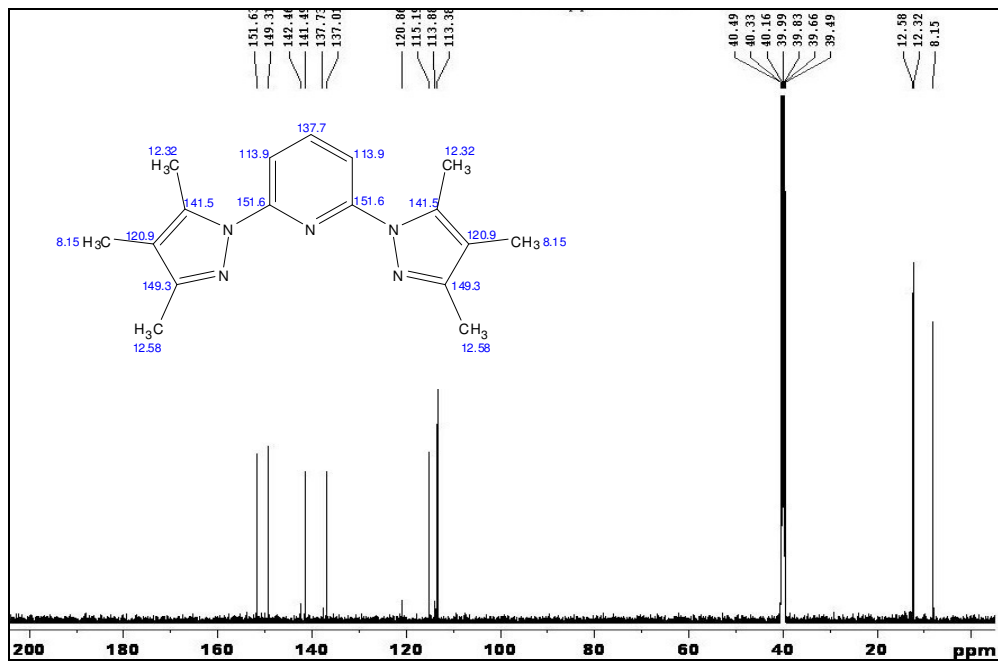
(b)

Şekil 3.6 Tmp'nin DMSO içinde 400 mHz ve 300 K'de a)  $^1\text{H}$ -NMR b)  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu



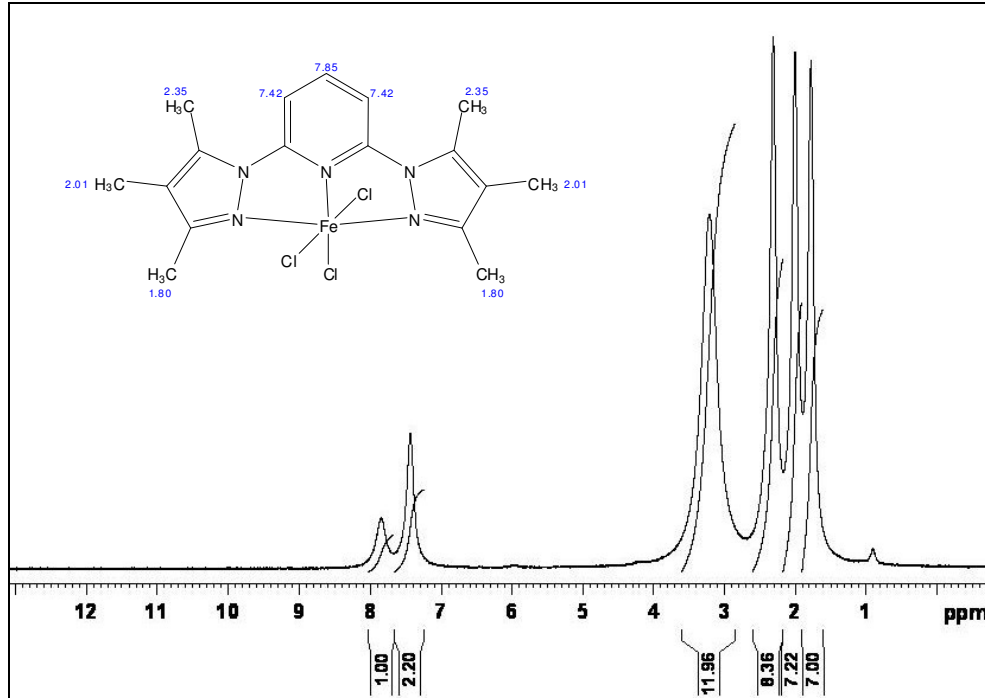


(a)

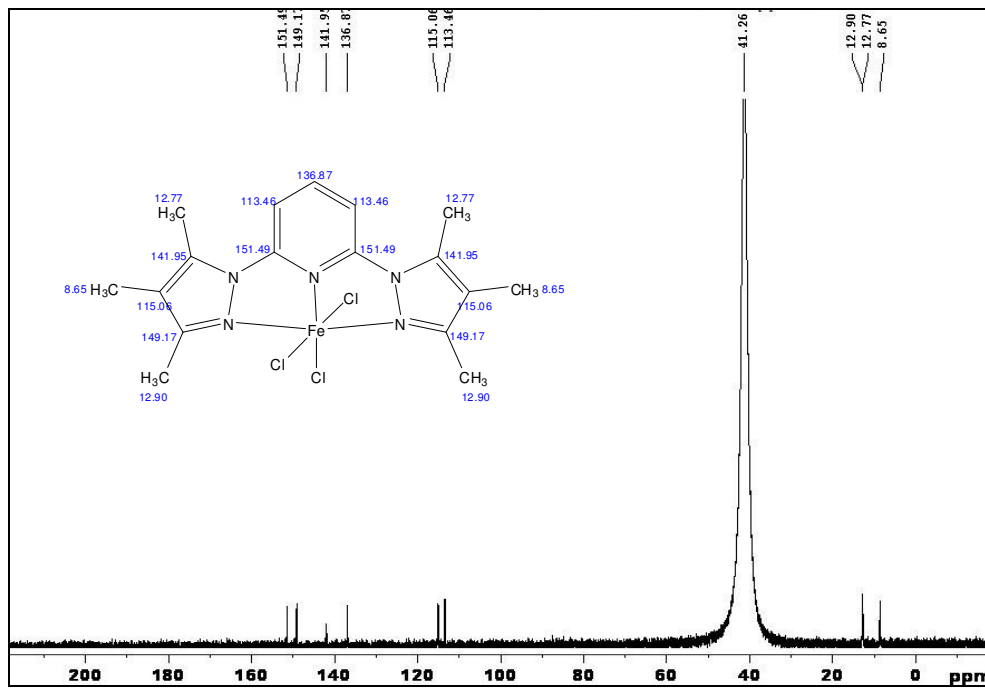


(b)

**Şekil 3.7** Btmpp ligandının DMSO içinde 500 mHz ve 295 K'de (a)  $^1\text{H}$ -NMR (b)  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu

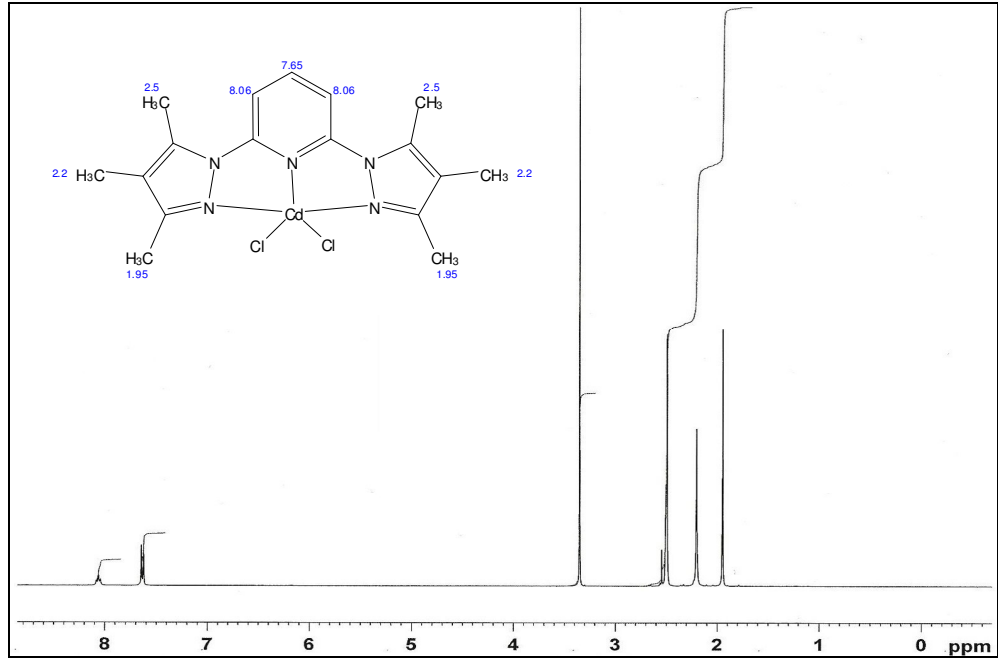


(a)

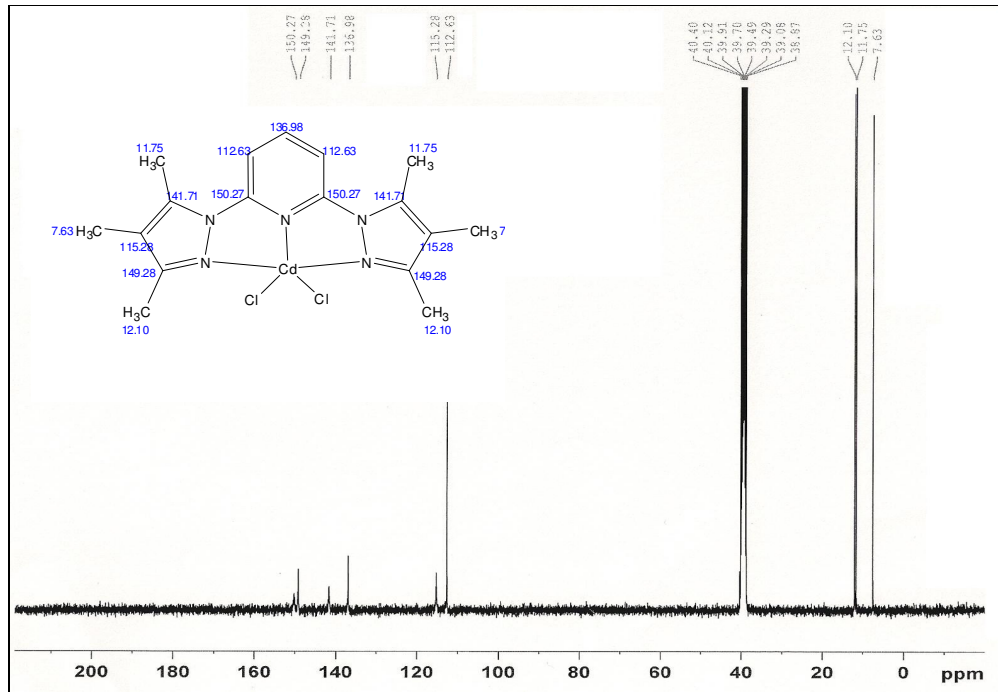


(b)

**Şekil 3.8**  $[\text{Fe}(\text{btmdp})\text{Cl}_3]$  kompleksinin DMSO içinde 500 mHz ve 295 K'de (a)  $^1\text{H}$ -NMR (b)  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu

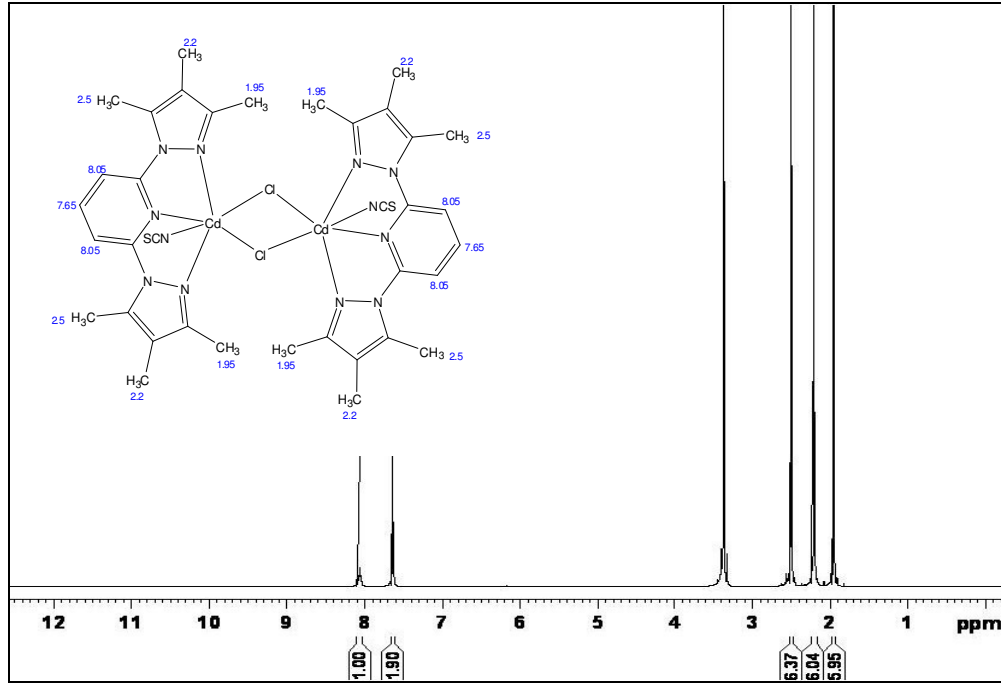


(a)

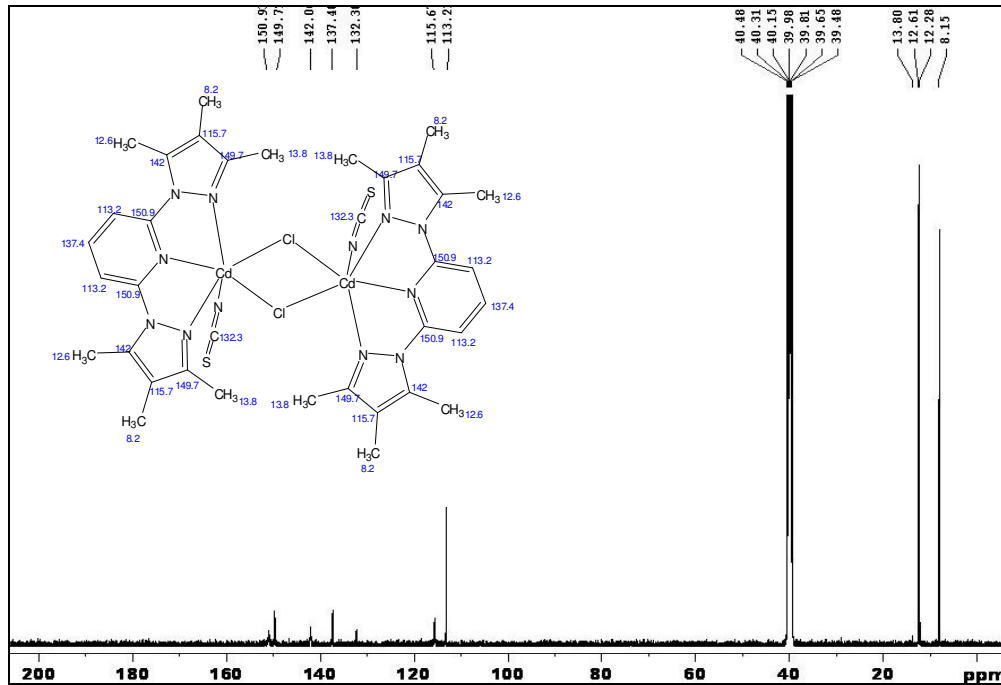


(b)

**Şekil 3.9**  $[Cd(btpp)Cl_2]$  kompleksinin DMSO içinde 400 mHz ve 300 K'de (a)  $^1H$ -NMR (b)  $^{13}C$ -NMR spektrumu

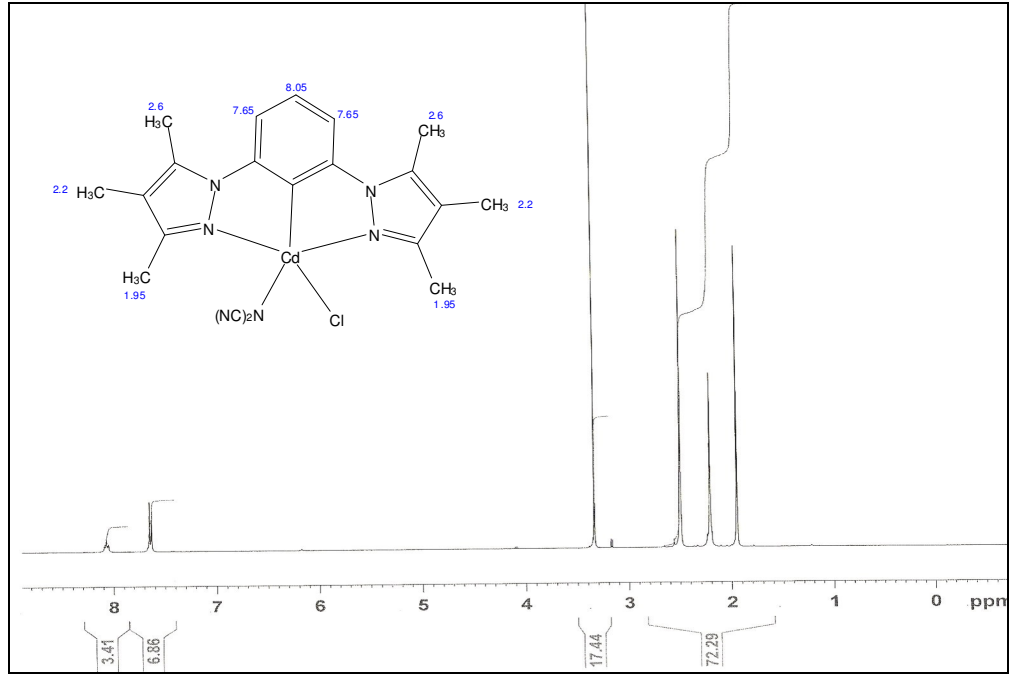


(a)

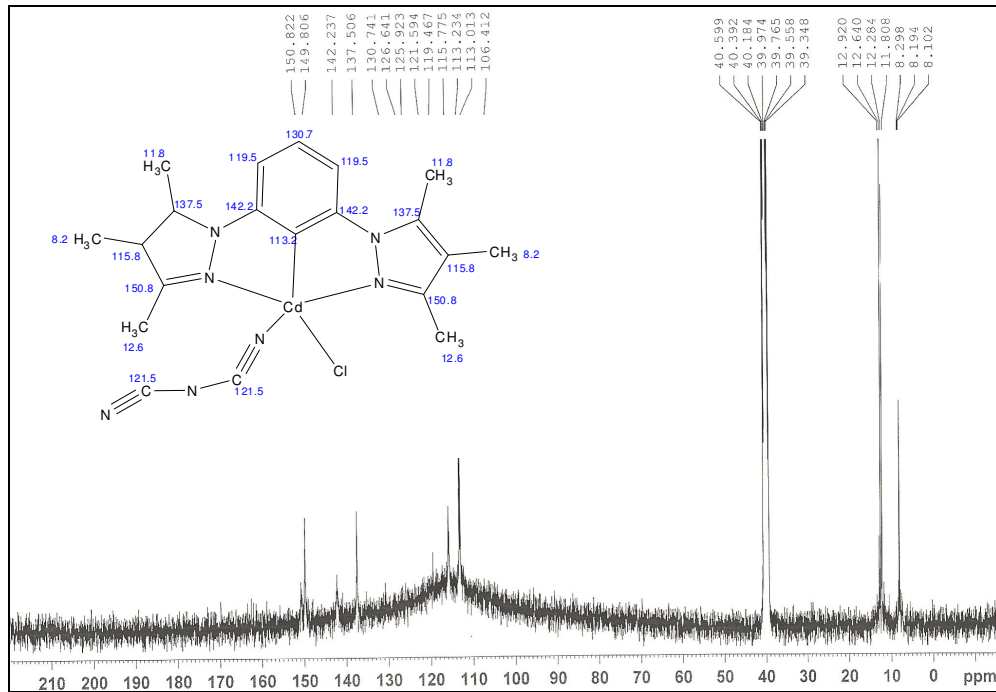


(b)

Şekil 3.10  $[Cd(btmpp)(NCS)\mu-Cl]_2$  kompleksinin DMSO içinde 500 mHz ve 295 K’ de (a)  $^1H$ -NMR (b)  $^{13}C$ -NMR spektrumu

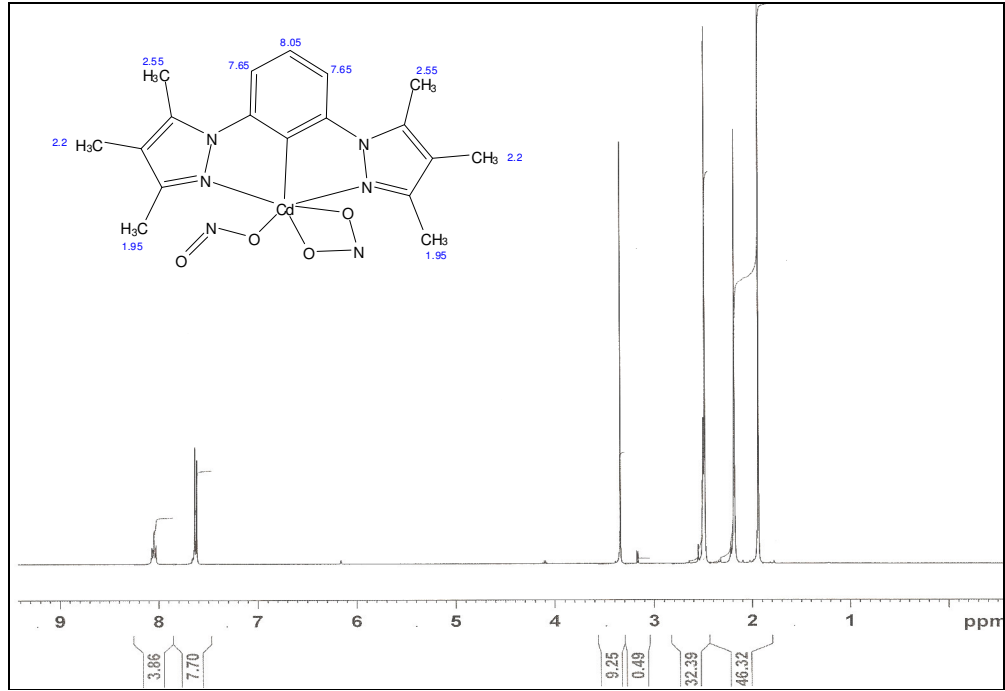


(a)

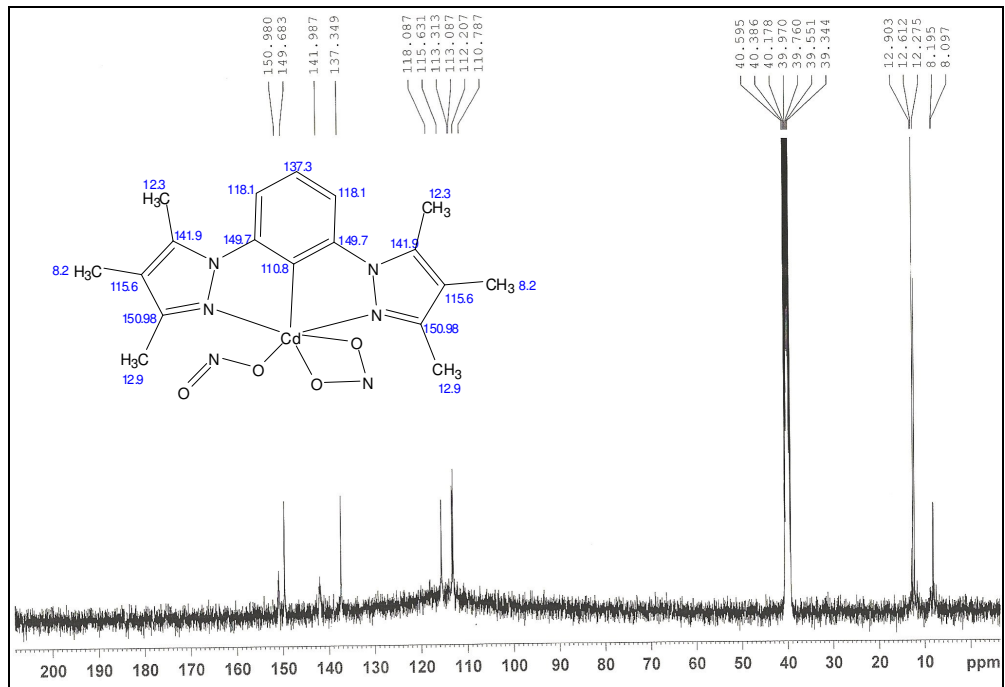


(b)

**Şekil 3.11**  $[Cd(btmdp)(dca)Cl]$  kompleksinin DMSO içinde 400 mHz ve 300 K' de (a)  $^1H$ -NMR (b)  $^{13}C$ -NMR spektrumu



(a)



(b)

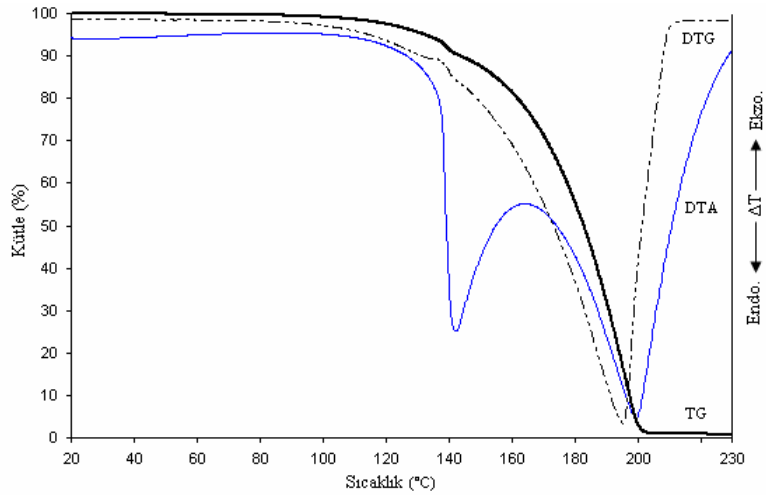
Şekil 3.12 [Cd(btpp)(ONO)<sub>2</sub>] kompleksinin DMSO içinde 500 MHz ve 295 K' de (a) <sup>1</sup>H-NMR (b) <sup>13</sup>C-NMR spektrumu

### 3.5 Termal Analiz Eğrileri

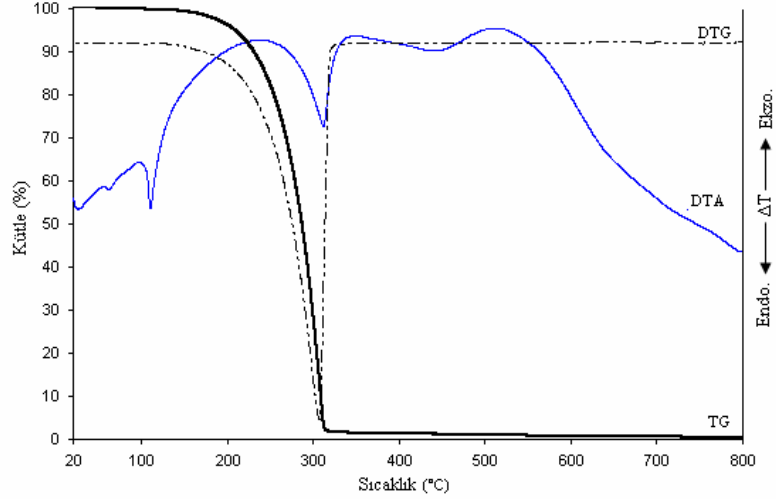
TG eğrilerinden, sıcaklıkla maddenin kütesinde meydana gelen değişimler hakkında bilgilere ulaşılmış, DTA eğrilerinde gözlenen endoterm ve ekzotermeler ise erime ve bozunma gibi olaylar hakkında bilgi edinilmiştir. TG sonuçlarının zamana ve sıcaklığa göre birinci türevlerinin alınmasıyla elde edilen DTG eğrilerinden ise bozunma basamakları ile ilgili bilginin edinilmesinde faydalanılmıştır. Bu bölümde kısaca elde edilen bulgular verilmiştir. Termal analiz eğrilerinin ayrıntılı yorumlaması bölüm 4.3'te verilmiştir.

Tmp bileşiğinin TG/DTG eğrisinden 230 °C'ye kadar ortamdan tamamen uzaklaştığı görülmektedir (Şekil 3.13 ). DTA eğrisinde iki endotermik pik görülmektedir. Bunlardan birincisi bileşiğin erime noktasına ait olup pik değeri 142 °C'dir. Erime olayı ile eş zamanlı olarak bileşik buharlaşarak gaz fazına geçmektedir. Erime noktası tayin cihazı ile bileşiğin erime noktası 140 °C olarak tespit edilmiştir.

Btmpp ligandının da bozunması tek basamakta gerçekleşmiştir (3.14). Yine DTA eğrisinde gözlenen ilk endotermik pik ligandın erimesi ile ilgili olup pik maksimumu 108 °C'dir. Bu sonuç erime noktası tayin cihazı ile bulunan sonuç ile uyumludur (E.N=110 °C).

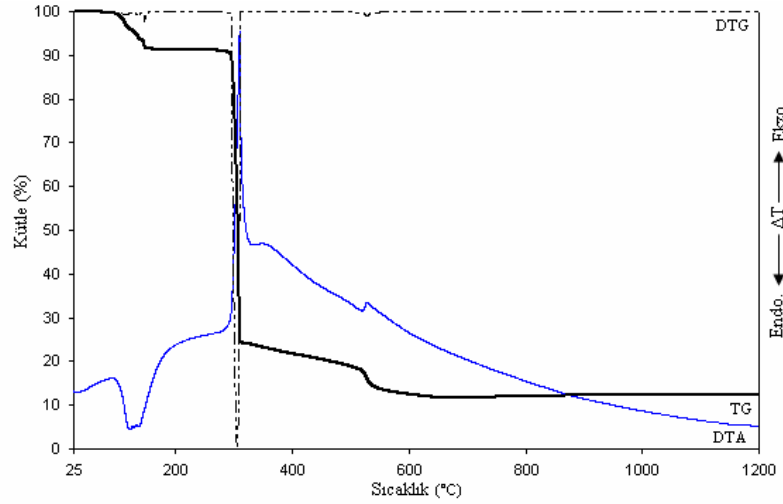


Şekil 3.13 Tmp bileşiğinin DTA/TG/DTG eğrisi



**Şekil 3.14** Btmp ligandının DTA/TG/DTG eğrisi

$[\text{Co}(\text{btmpp})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)]\text{NO}_3$  kompleksinin bozunması 3 basamakta gerçekleşmektedir (Şekil 3.15). Kompleksin erime noktası gözlenmemektedir. DTA eğrisinde gözlenen ilk endotermik pik (136 °C) *akua* ligandının yapıdan ayrılması ile ilgilidir.

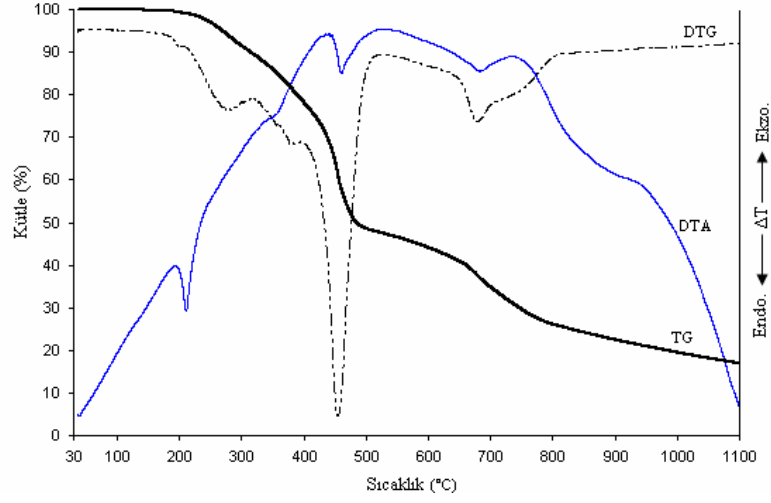


**Şekil 3.15**  $[\text{Co}(\text{btmpp})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)]\text{NO}_3$  kompleksinin DTA/TG/DTG eğrisi

Şekil 3.16'da  $[\text{Fe}(\text{btmpp})\text{Cl}_3]$  kompleksinin DTA/TG/DTG eğrisi verilmiştir. Buna göre kompleks birden fazla basamakta gerçekleşen karmaşık bir bozunma mekanizmasına sahiptir. Bileşiğin erime noktası DTA/TG eğrisinden 211 °C olarak

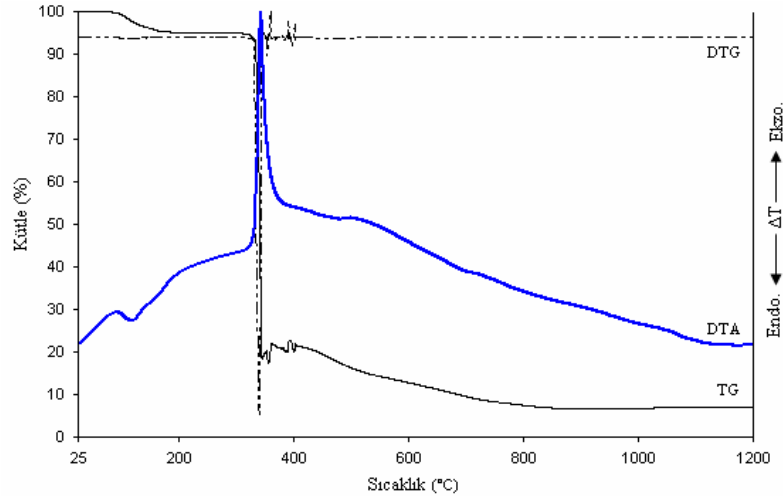


tespit edilmiş olup, bileşiğin erime noktası tayin cihazıyla tespit edilen erime noktası 213 °C'dir.



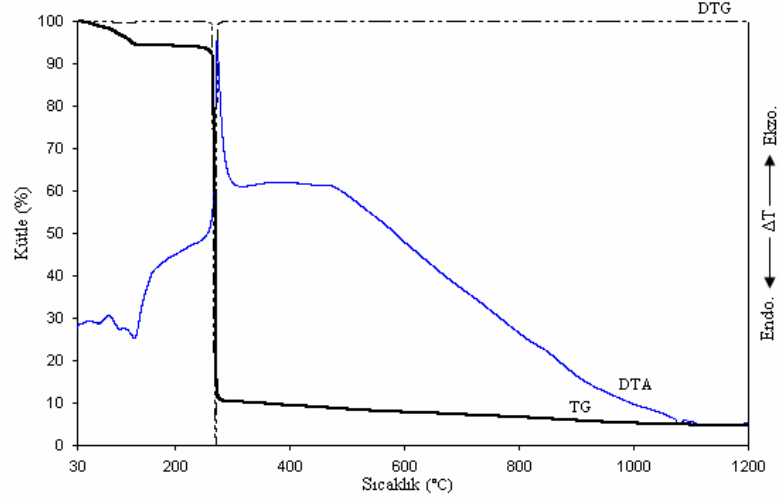
**Şekil 3.16** [Fe(btpp)Cl<sub>3</sub>] kompleksinin DTA/TG/DTG eğrisi

[Ni(btpp)(H<sub>2</sub>O)(NO<sub>3</sub>)]NO<sub>3</sub> kompleksinin TG eğrisinde ani bir kütle kaybı olduğu net bir şekilde görülmektedir (Şekil 3.17). DTA eğrisinde bir ekzotermik ve bir endotermik pik görülmektedir. Bileşiğin erime noktası gözlenmeyip, doğrudan bozunduğu anlaşılmaktadır.



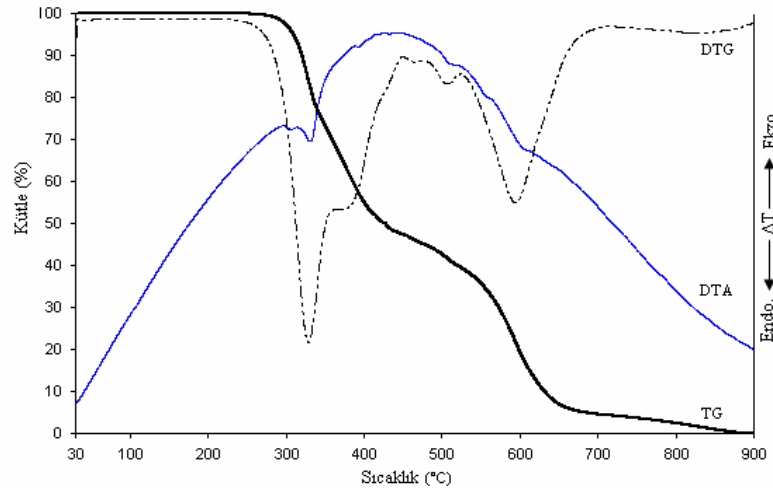
**Şekil 3.17** [Ni(btpp)(H<sub>2</sub>O)(NO<sub>3</sub>)]NO<sub>3</sub> kompleksinin DTA/TG/DTG eğrisi

[Cu(btpp)(MeOH)(NO<sub>3</sub>)]NO<sub>3</sub> kompleksinin DTA/TG/DTG eğrisinin (Şekil 3.18), [Ni(btpp)(H<sub>2</sub>O)(NO<sub>3</sub>)]NO<sub>3</sub> kompleksinin DTA/TG/DTG eğrisi ile benzer olduğu görülmektedir.



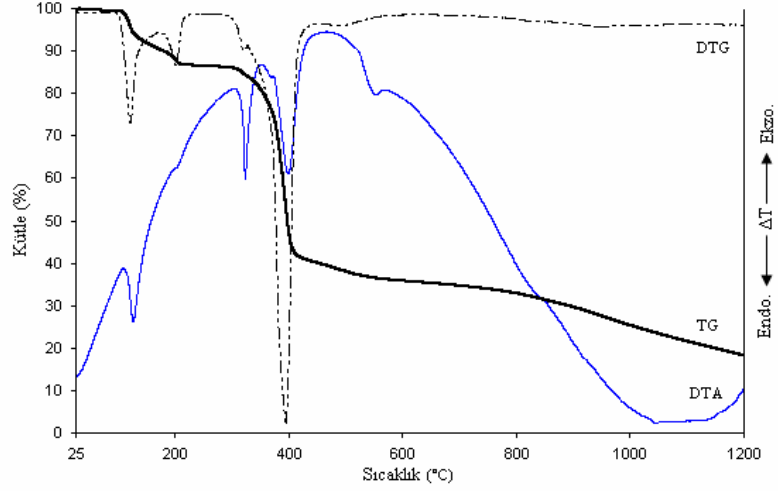
**Şekil 3.18** [Cu(btpp)(MeOH)(NO<sub>3</sub>)]NO<sub>3</sub> kompleksinin DTA/TG/DTG eğrisi

Şekil 3.19'da [Cd(btpp)Cl<sub>2</sub>] kompleksinin DTA/TG/DTG eğrisi verilmiştir. Bileşiğin bozunmasının birden fazla basamak ile gerçekleştiği TG/DTG eğrisinden açıkça görülmektedir.



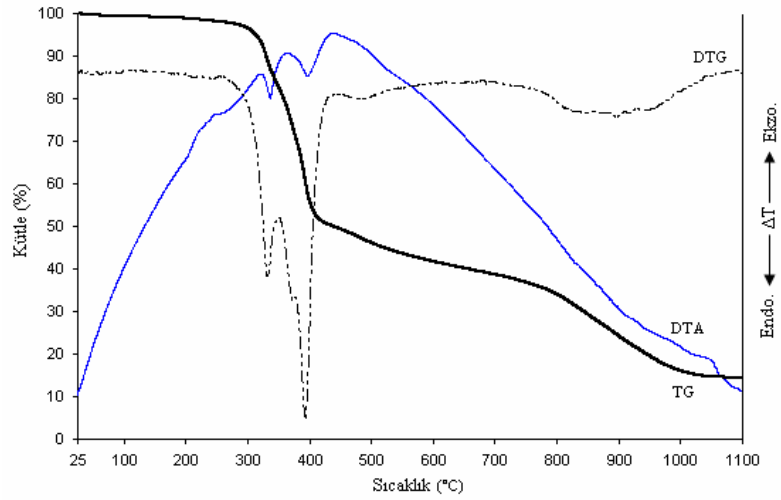
**Şekil 3.19** [Cd(btpp)Cl<sub>2</sub>] kompleksinin DTA/TG/DTG eğrisi

[Co(btpp)(DMSO)(NCS)<sub>2</sub>] kompleksinin erime noktası gözlenmeyip, bileşiğin doğrudan bozunduğu DTA/TG eğrisinden (Şekil 3.20) anlaşılmaktadır. DTA eğrisinde gözlenen endotermik piklerin tamamı bileşiğin bozunması ile ilgilidir.

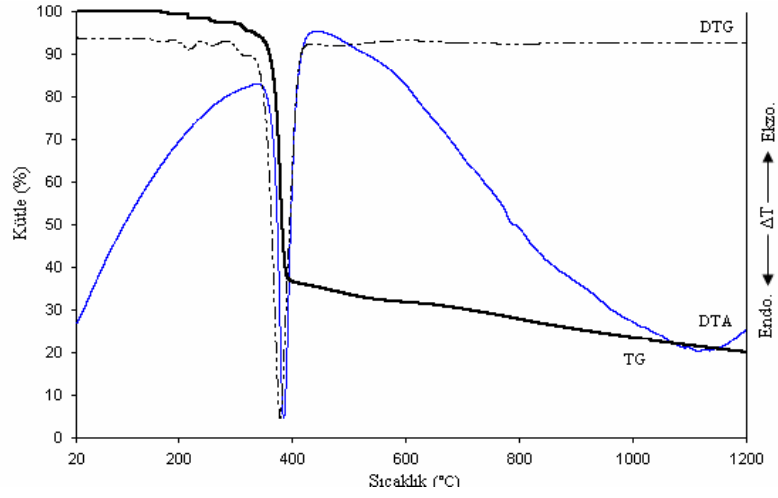


**Şekil 3.20** [Co(btpp)(DMSO)(NCS)<sub>2</sub>] kompleksinin DTA/TG/DTG eğrisi

[Fe(btpp)(NCS)<sub>3</sub>] ve [Ni(btpp)(NCS)<sub>μ<sub>1,1</sub></sub>-NCS]<sub>2</sub> komplekslerinin DTA/TG/DTG eğrisi sırasıyla Şekil 3.21 ve Şekil 3.22’de görülmektedir. Her iki bileşiğin de erime noktası bulunmamakta, bileşikler birden fazla basamak ile doğrudan bozunmaktadırlar.

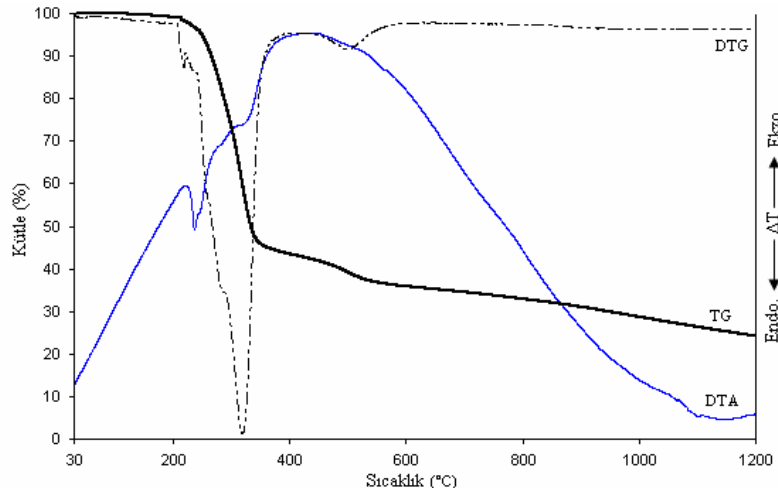


**Şekil 3.21** [Fe(btpp)(NCS)<sub>3</sub>] kompleksinin DTA/TG/DTG eğrisi

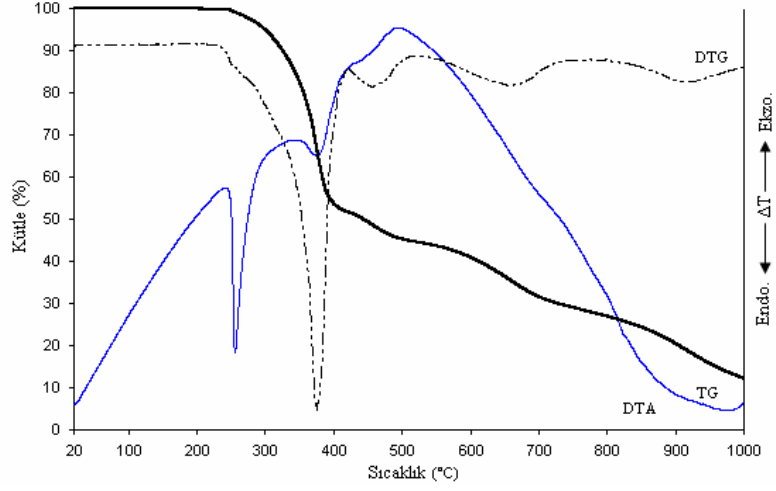


**Şekil 3.22**  $[\text{Ni}(\text{btpp})(\text{NCS})(\mu_{1,1}\text{-NCS})_2]$  kompleksinin DTA/TG/DTG eğrisi

$[\text{Cu}(\text{btpp})(\text{NCS})_2]$  ve  $[\text{Cd}(\text{btpp})(\text{NCS})\mu\text{-Cl}]_2$  komplekslerinin DTA/TG/DTG eğrileri Şekil 3.23 ve 3.24’de verilmiştir. Her iki bileşikte belirli bir erime noktasına sahip olup, erimeyle birlikte bozunmaya da başladıkları gözlenmektedir. Bileşiklerin erime noktaları DTA eğrilerinden sırasıyla  $237^\circ\text{C}$  ve  $252^\circ\text{C}$  olarak tespit edilmiştir. Bu değerler erime noktası tayin cihazı ile bulunan  $230^\circ\text{C}$  ve  $258^\circ\text{C}$  değerleriyle uyumludur.

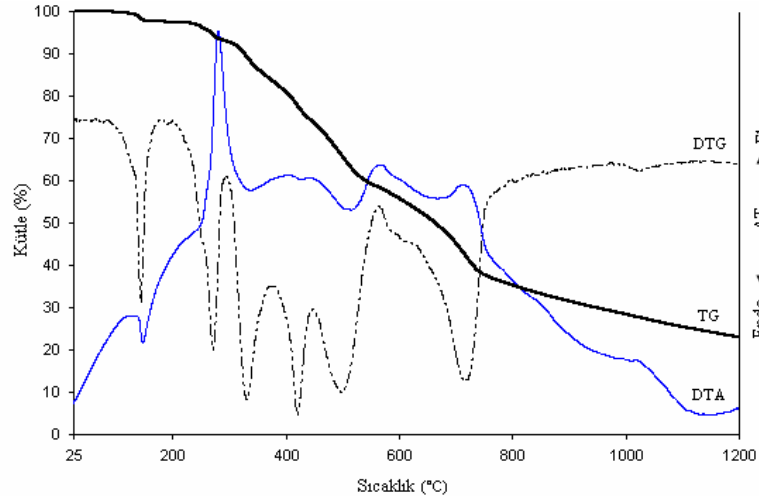


**Şekil 3.23**  $[\text{Cu}(\text{btpp})(\text{NCS})_2]$  kompleksinin DTA/TG/DTG eğrisi

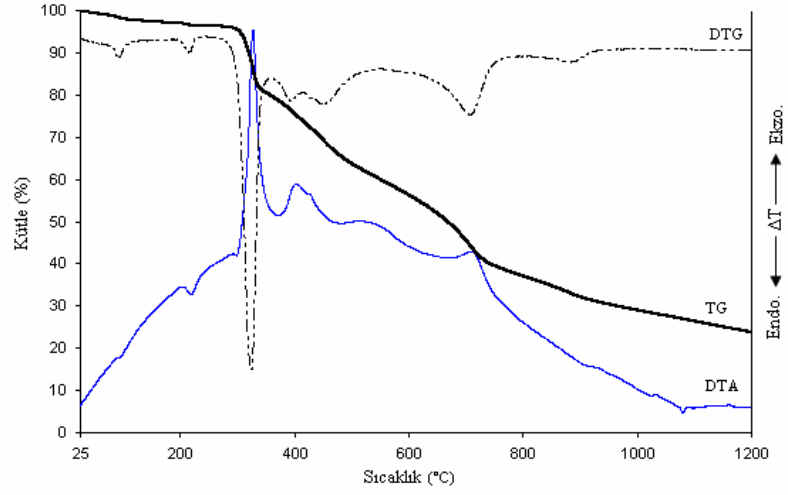


**Şekil 3.24**  $[\text{Cd}(\text{btpp})(\text{NCS})\mu\text{-Cl}]_2$  kompleksinin DTA/TG/DTG eğrisi

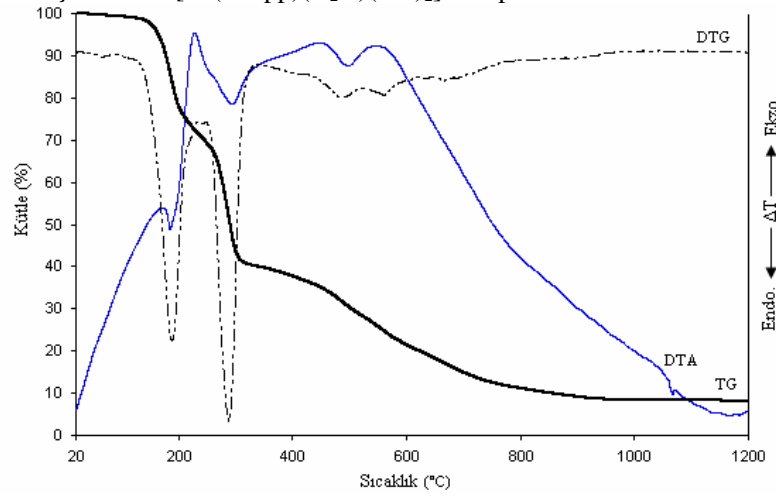
Btpp-metal-dca komplekslerinin DTA/TG/DTG eğrileri Şekil 3.25-3.28’de görülmektedir. Bu komplekslerin bozunmasının bir çok basamakta gerçekleştiği DTA/TG eğrilerinden görülmektedir. Yapısında  $\text{H}_2\text{O}$  bulunan  $\text{Co}(\text{btpp})(\text{H}_2\text{O})(\text{dca})_2$ ,  $[\text{Ni}(\text{btpp})(\text{H}_2\text{O})(\text{dca})_2]$   $[\text{Cu}(\text{btpp})(\text{H}_2\text{O})(\text{dca})]$ , komplekslerinin DTA eğrilerinde  $86\text{ }^\circ\text{C}$ - $219\text{ }^\circ\text{C}$  sıcaklıkları arasında endotermik pikler gözlenmiştir. Bileşiklerin tamamı doğrudan bozunmaya başlamakta olup, erime noktaları gözlenmemektedir.



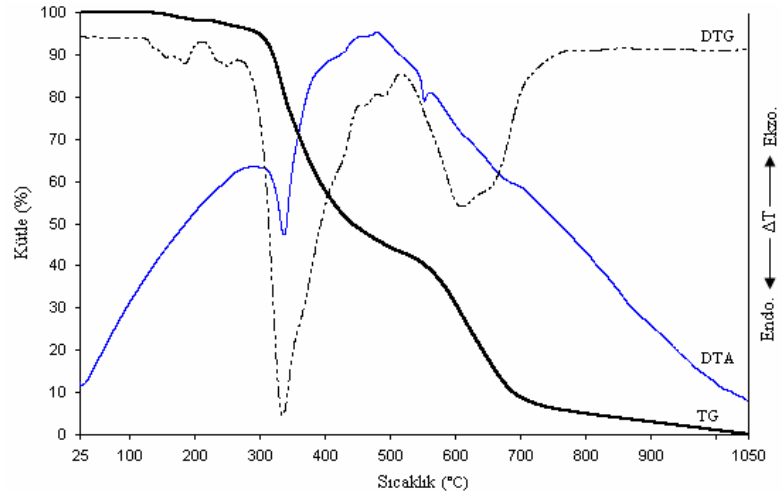
**Şekil 3.25**  $[\text{Co}(\text{btpp})(\text{H}_2\text{O})(\text{dca})_2]$  kompleksinin DTA/TG/DTG eğrisi



Şekil 3.26 [Ni(btpp)(H<sub>2</sub>O)(dca)<sub>2</sub>] kompleksinin DTA/TG/DTG eğrisi

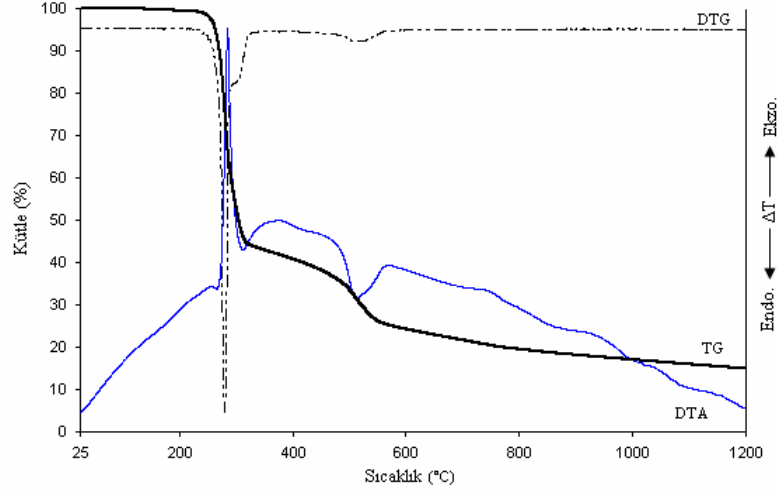


Şekil 3.27 [Cu(btpp)(dca)(H<sub>2</sub>O)] kompleksinin DTA/TG/DTG eğrisi

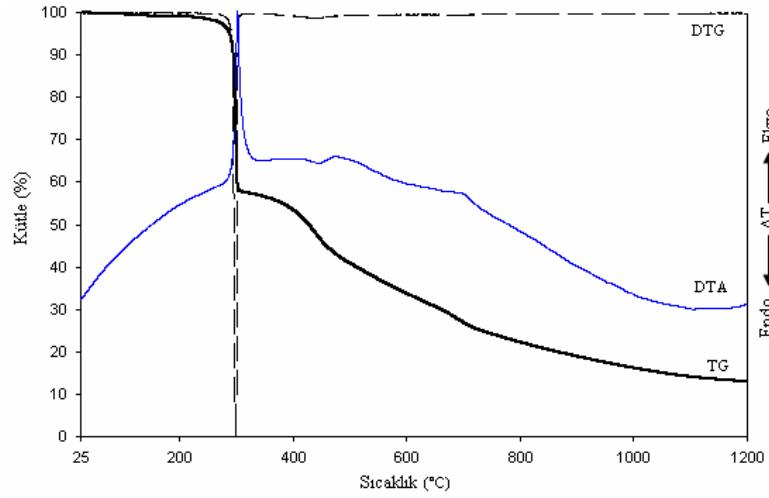


Şekil 3.28 [Cd(btpp)(dca)Cl] kompleksinin DTA/TG/DTG eğrisi

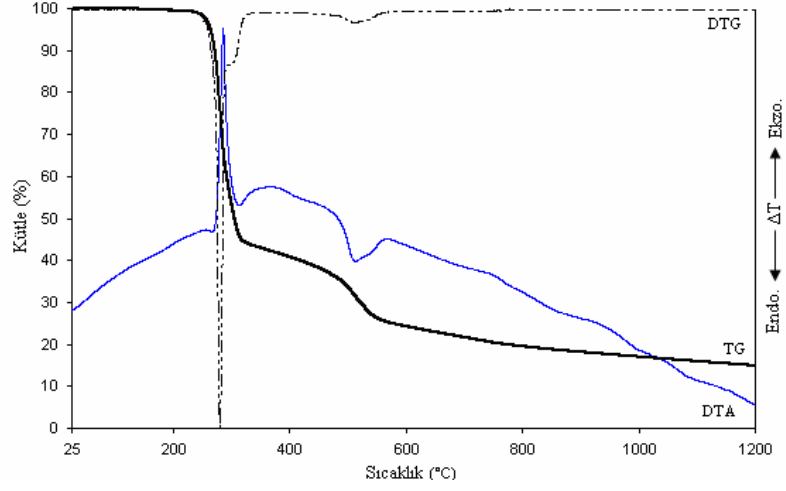
Btmp-metal-nitrit komplekslerinin DTA/TG/DTG eğrilerinin birbirine benzer olduğu görülmektedir (Şekil 3.29-3.32). Bu gruptaki bütün bileşikler erimeye başlamadan doğrudan bozunmaktadır.



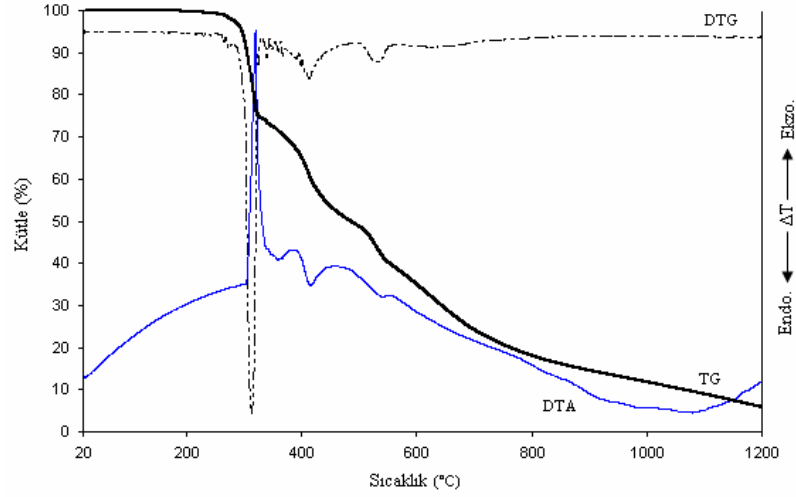
Şekil 3.29 [Co(btmp)(ONO)<sub>2</sub>] kompleksinin DTA/TG/DTG eğrisi



Şekil 3.30 [Ni(btmp)(ONO)<sub>2</sub>] kompleksinin DTA/TG/DTG eğrisi



**Şekil 3.31** [Cu(btmsp)(ONO)<sub>2</sub>] kompleksinin DTA/TG/DTG eğrisi



**Şekil 3.32** [Cd(btmsp)(ONO)<sub>2</sub>] kompleksinin DTA/TG/DTG eğrisi

### 3.6 Tek Kristal X-ışınları Çalışmaları

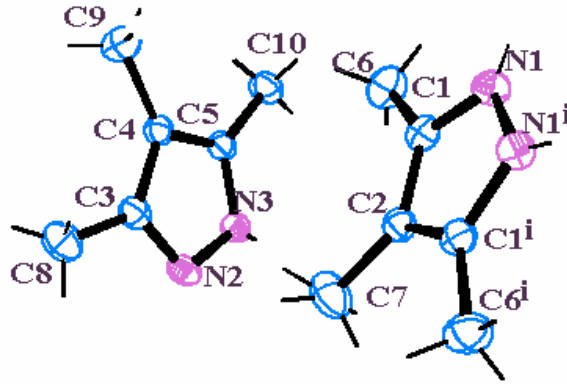
Tek kristal olarak elde edilebilen tüm bileşiklerin yapılarının çözümünde SHELXTL programı [74-76] kullanılmıştır. Uygun tek kristali elde edilebilen tmp, [Co(btmsp)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)]NO<sub>3</sub>, [Fe(btmsp)Cl<sub>3</sub>], [Cd(btmsp)Cl<sub>2</sub>], [Co(btmsp)(DMSO)(NCS)<sub>2</sub>], [Ni(btmsp)(NCS)(μ<sub>1,1</sub>-NCS)]<sub>2</sub>, [Cd(btmsp)(NCS)μ-Cl]<sub>2</sub>, [Co(btmsp)(H<sub>2</sub>O)(dca)<sub>2</sub>], [Ni(btmsp)(ONO)<sub>2</sub>], [Cu(btmsp)(ONO)<sub>2</sub>]



bileşiklerinin yapıları X-ışınları tek kristal tekniği ile aydınlatılmıştır. Tmp'nin kristal yapısı daha önce Infantes ve arkadaşları tarafından 200 K'de çalışılmış ve monoklinik kristal sisteminde uzay grubu *I2/a* olarak bulunmuştur [55]. Bu çalışmada ise kristal yapı aydınlatması düşük sıcaklıkta çalışılmış (100 K'de) ve kristal için uzay grubu *C2/c* olarak tespit edilmiştir. Bu da iki bileşiğin birbirinden farklı şekilde kristallendiğini gösterir. Kristal yapısı aydınlatılan tüm bileşiklerin yapılarının çiziminde Ortep III ve Platon programları kullanılmıştır [77,78]. Bileşiklerin her biri için kristal verilerini, bazı bağ açı ve bağ uzunluklarını gösteren tablolar ayrı ayrı hazırlanmıştır. Ayrıca H-bağı içerenler için H-bağı tabloları verilmiştir.

### 3.6.1 Tmp'nin X-ışınları Çalışmaları

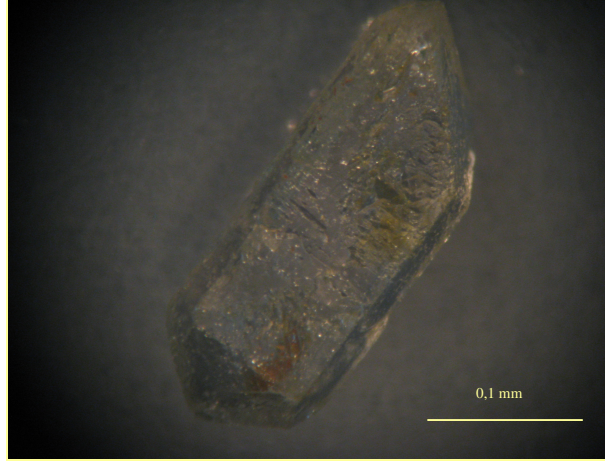
Tmp bileşiğinin 100 K'de elde edilmiş kristal verilerine göre kristalin asimetrik biriminin (Şekil 3.33) birbirinden ayrı, bağımsız fakat birbirine çok benzeyen moleküllerden oluştuğu anlaşılmaktadır [55]. Asimetrik birim bir tam molekül ve bir yarım molekülden oluşur. Tmp bileşiği renksiz kristallere sahip olup (Şekil 3.34), birim hücrede toplam 12 molekül (Şekil 3.35a) bulunmakla birlikte kristalin c eksenini boyunca görünümü Şekil 3.35b'de verilmiştir. Bileşiğin kristal verileri Tablo 3.8'de görülmektedir. Bileşiğe ait seçilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları tablosu ile hidrojen bağları tablosu sırasıyla Tablo 3.9 ve Tablo 3.10'da görülmektedir.



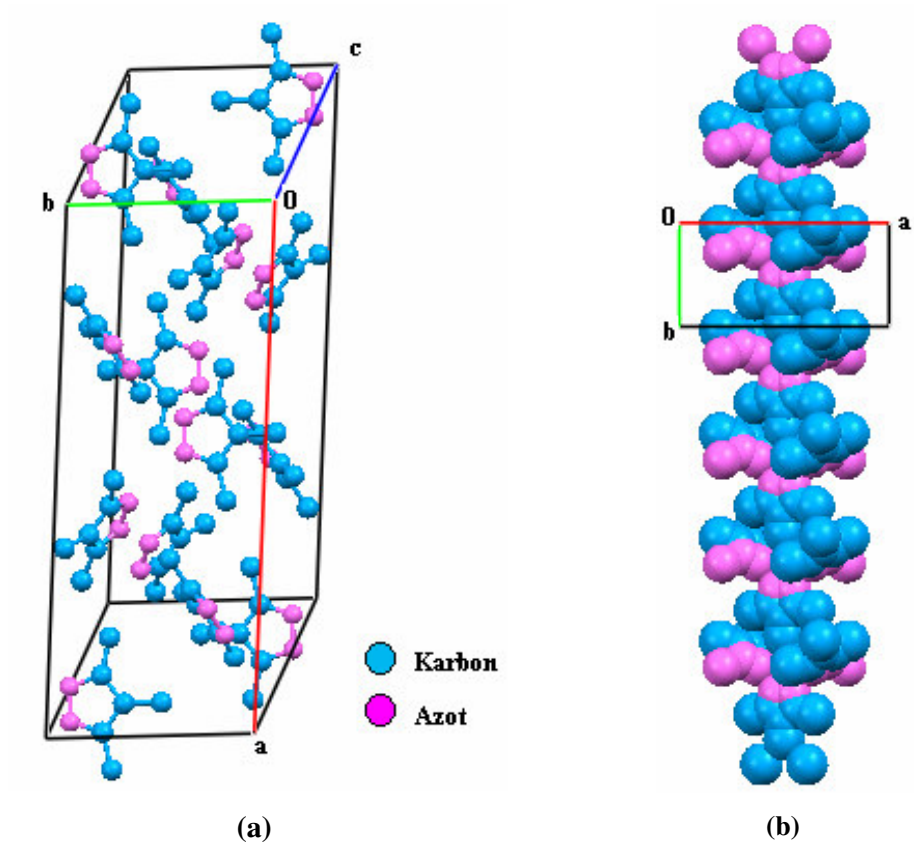
Şekil 3.33 Tmp bileşiğinin Ortep çizimi (%50 olasılıkla).

**Tablo 3.8** Tmp bileşğine ait kristal verileri

Kimyasal formül	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub>
CCDC No.	738968
Molekül kütlesi (g.mol <sup>-1</sup> )	110,2
Kristal Sistemi	Monoklinik
Uzay grubu	C2/c
a (Å)	21,6513(8)
b (Å)	8,1982(3)
c (Å)	14,0248(5)
β (°)	129,716(2)
Birim hücre hacmi V (Å) <sup>3</sup>	1914,92(12)
Birim hücredeki molekül sayısı	12
Hesaplanan yoğunluk D <sub>x</sub> (Mg m <sup>-3</sup> )	1,157
Elektron Sayısı (F <sub>000</sub> )	732
Soğurma katsayısı μ (mm <sup>-1</sup> )	0,072
Kristal rengi	Renksiz
Kristalin boyutları (mm)	0,10x0,13x0,32
X-ışını ve dalga boyu	MoK <sub>α</sub> , 0,71073
Veri toplama sıcaklığı, T (K)	100(2)
R <sub>int</sub>	0,0370
h, k, l aralığı (°)	-28/28, -10/10, -18/18
θ <sub>min</sub> -θ <sub>max</sub> . (°)	2,45-27,54
Veri toplama cihazı	Bruker Apex II
Gözlenen yansımalar (I > 2σ(I))	1890
Ölçülen yansımalar	36320
Bağımsız yansımalar	2203
Parametre sayısı	127
R; R <sub>w</sub> (I > 2σ(I))	0,0490; 0,1486
S	1,098
Δρ <sub>min</sub> , Δρ <sub>max</sub> . (e/Å <sup>3</sup> )	-0218, 0,329



Şekil 3.34 Tmp kristalinin mikroskop altındaki görüntüsü



Şekil 3.35 Tmp bileşiğinin (a) birim hücre içindeki görünümü (b) c eksenine boyunca görünümü.

**Tablo 3.9** Tmp bileşiğine ait seçilmiş bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°).

<b>Bağ uzunlukları (Å)</b>			
N(1)-C(1)	1,3408(19)	C(2)-C(1)i	1,3912(19)
N(1)-N(1)i	1,356(2)	C(2)-C(7)	1,491(3)
N(2)-C(3)	1,340(2)	C(3)-C(4)	1,394(2)
N(2)-N(3)	1,3539(19)	C(3)-C(8)	1,494(2)
N(3)-C(5)	1,3423(19)	C(4)-C(5)	1,391(2)
C(1)-C(2)	1,3912(19)	C(4)-C(9)	1,488(2)
C(1)-C(6)	1,4958(19)	C(5)-C(10)	1,495(2)

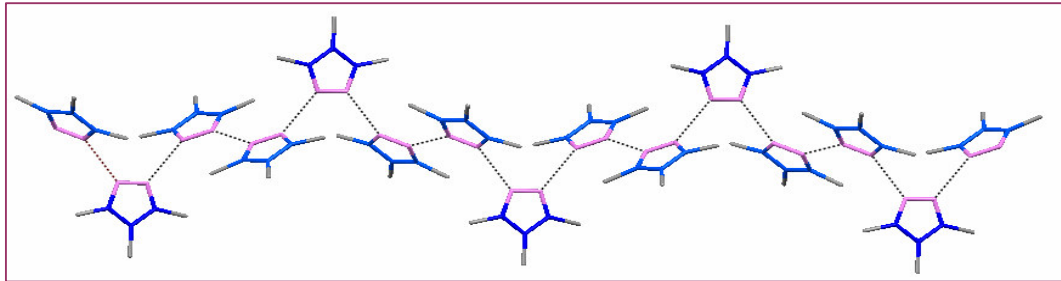
  

<b>Bağ açıları (°)</b>			
C(1)-N(1)-N(1)	108,43(8)	N(1)-C(1)-C(6)	121,22(14)
C(3)-N(2)-N(3)	108,89(13)	C(2)-C(1)-C(6)	129,59(14)
C(5)-N(3)-N(2)	108,26(13)	C(1)-C(2)-C(1)	104,76(18)
N(1)-C(1)-C(2)	109,19(13)	C(1)-C(2)-C(7)	127,62(9)
N(2)-C(3)-C(4)	108,79(13)	C(3)-C(4)-C(9)	127,25(14)
N(2)-C(3)-C(8)	121,96(14)	N(3)-C(5)-C(4)	109,16(12)
C(4)-C(3)-C(8)	129,25(15)	N(3)-C(5)-C(10)	121,22(14)
C(5)-C(4)-C(3)	104,90(13)	C(4)-C(5)-C(10)	129,61(14)
C(5)-C(4)-C(9)	127,85(13)		

**Tablo 3.10** Tmp bileşiğinde oluşan H-bağları için bağ uzunlukları (Å) bağ açıları (°) ve atomların konumları

D-H...A*	D-H	H...A	D...A	D-H...A
N(1)-H(11)...N(2) <sup>i</sup>	0,79(5)	2,13(5)	2,910(2)	168(5)
N(2)-H(12)...N(1) <sup>ii</sup>	0,65(4)	2,28(4)	2,910(2)	165(5)
N(3)-H(13)...N(3) <sup>iii</sup>	0,73(4)	2,19(4)	2,9122(19)	176(8)

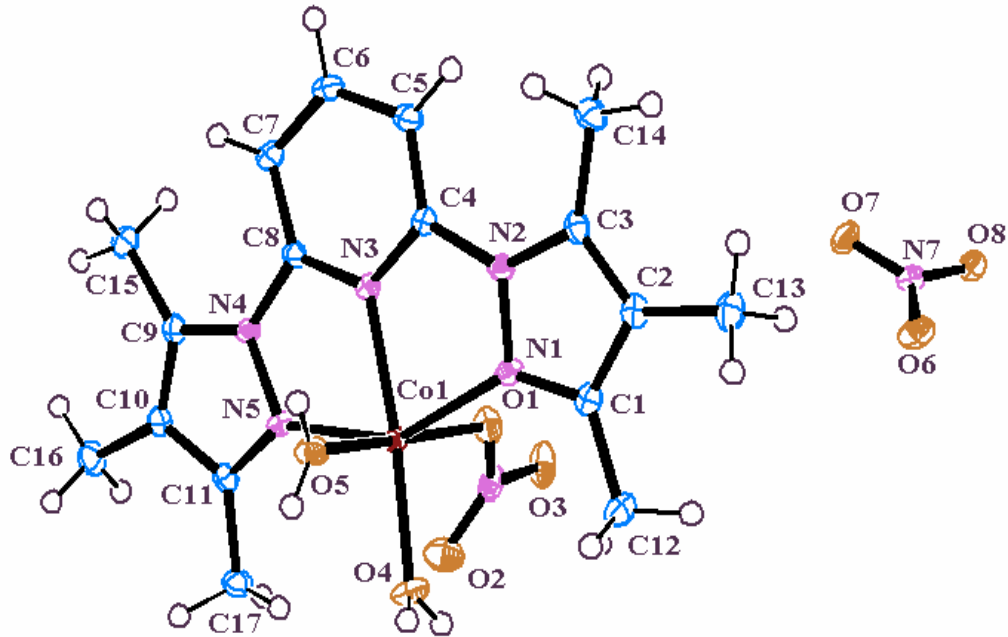
\*D: Donör, A: Akseptör ; Simetri kodları: (i) x, 1+y, z (ii) x, -1+y, z (iii) 1/2-x, 1/2-y, 1-z



**Şekil 3.36** Tmp bileşiğinin H-bağlı katemer yapısı

### 3.6.2 [Co(btmpp)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)]NO<sub>3</sub> kompleksinin X-Işınları Çalışmaları

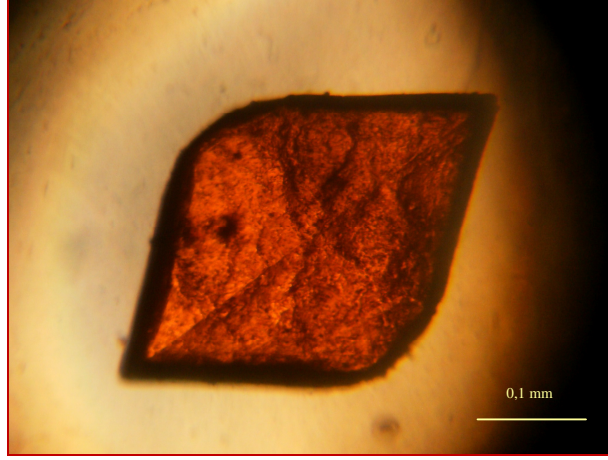
[Co(btmpp)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)]NO<sub>3</sub> kristaline ait arıtım verileri Tablo 3.11’de verilmiştir. Bileşik monoklinik kristal sisteminde olup, uzay grubu P2<sub>1</sub>/n’dir, a=11,2164(4), b=13,6338(5), c=14,7671(5) ve β=106,217(2)<sup>o</sup>’dir. [Co(btmpp)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)]NO<sub>3</sub> kompleksinin yapısı Şekil 3.37’de, mikroskop altındaki görünümü ise Şekil 3.38’de görülmektedir. Komplekste Co(II) iyonuna bir *btmpp* ligandı , iki H<sub>2</sub>O molekülü ve NO<sub>3</sub><sup>-</sup> iyonu koordine olmuştur. Oluşan +1 yükü nötralleştirmek için koordinasyon küresinin dışında bir NO<sub>3</sub><sup>-</sup> merkez atomuna iyonik olarak tutunmuştur. Btmpp ligandı Co(II) metaline pirazol gruplarındaki N atomları ve piridin grubunun N atomu üzerinden 3 dişli olarak bağlanmıştır. Koordinasyon küresindeki iki H<sub>2</sub>O ve NO<sub>3</sub><sup>-</sup> ise oksijen atomları üzerinden metale bağlanmıştır. Böylece Co(II) iyonu CoN<sub>3</sub>O<sub>3</sub> koordinasyon çevresine sahiptir. Birim hücre içindeki molekül sayısının 4 olduğu Şekil 3.39a’da görülmektedir. Kristalin a eksenini boyunca görünümü ise Şekil 3.39b’de verilmiştir.



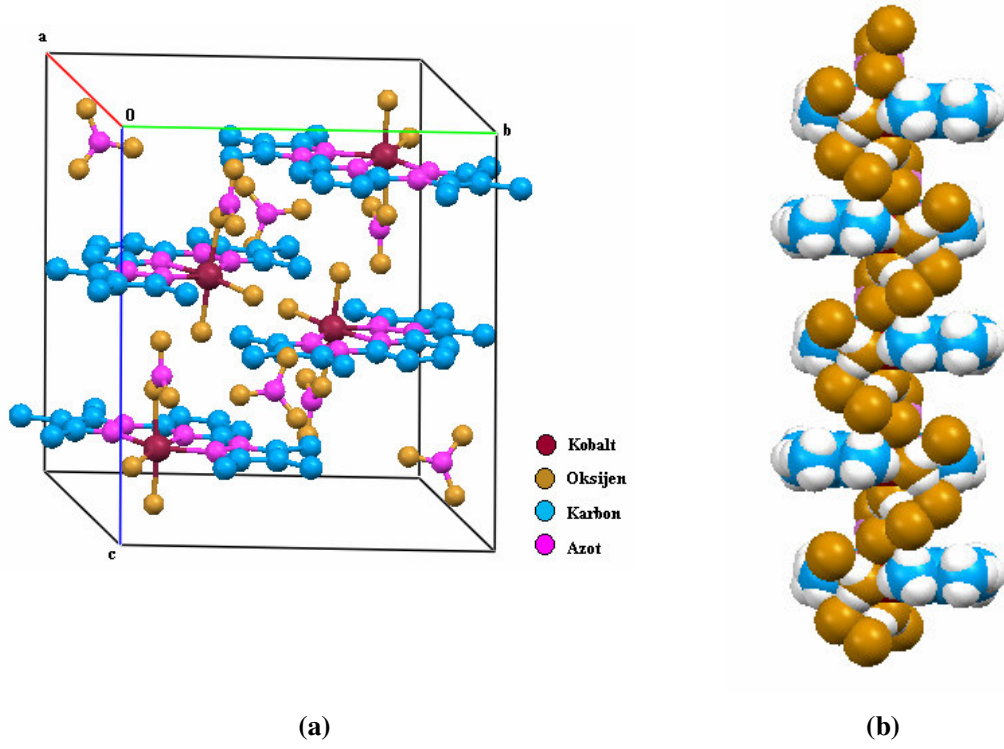
Şekil 3.37 [Co(btmpp)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)]NO<sub>3</sub> kompleksinin Ortep çizimi (%50 olasılıkla)

**Tablo 3.11** [Co(btmpp)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)]NO<sub>3</sub> kompleksine ait kristal verileri

Kimyasal formül	C <sub>17</sub> H <sub>25</sub> CoN <sub>7</sub> O <sub>8</sub>
CCDC No.	740288
Molekül kütlesi (g.mol <sup>-1</sup> )	514,37
Kristal Sistemi	monoklinik
Uzay grubu	P2 <sub>1</sub> /n
a (Å)	11,2164(4)
b (Å)	13,6338(5)
c (Å)	14,7671(5)
β (°)	106,217(2)
Birim hücre hacmi V (Å) <sup>3</sup>	2168,36(13)
Birim hücredeki molekül sayısı	4
Hesaplanan yoğunluk D <sub>x</sub> (Mg m <sup>-3</sup> )	1,576
Elektron Sayısı (F <sub>000</sub> )	1068
Soğurma katsayısı μ (mm <sup>-1</sup> )	0,852
Kristal rengi	Kırmızı
Kristalin boyutları (mm)	0,43 x 0,38 x 0,36
X-ışını ve dalga boyu	MoK <sub>α</sub> , 0,71073
Veri toplama sıcaklığı, T (K)	100(2)
R <sub>int</sub>	0,0266
h, k, l aralığı (°)	-14 / 14, -17 / 17, -19 / 19
θ <sub>min</sub> -θ <sub>max</sub> . (°)	2,41-27,53
Veri toplama cihazı	Bruker Apex II
Gözlenen yansımalar (I > 2σ(I))	4670
Ölçülen yansımalar	81879
Bağımsız yansımalar	4996
Parametre sayısı	316
R; R <sub>w</sub> (I > 2σ(I))	0,023; 0,063
S	1,006
Δρ <sub>min</sub> ., Δρ <sub>max</sub> . (e/Å <sup>3</sup> )	0.379, -0.213



Şekil 3.38  $[\text{Co}(\text{btpp})(\text{H}_2\text{O})_2\text{NO}_3]\text{NO}_3$  kristalinin mikroskop altındaki görünümü



Şekil 3.39  $[\text{Co}(\text{btpp})(\text{H}_2\text{O})_2\text{NO}_3]\text{NO}_3$  kompleksinin (a) birim hücre içindeki görünümü (b) a eksenini boyunca görünümü

[Co(btpp)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)]NO<sub>3</sub> kompleksine ait bazı bağ uzunlukları (Å) ve açıları (°) Tablo 3.12’de verilmiştir.

**Tablo 3.12** [Co(btpp)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)]NO<sub>3</sub> kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)

---

<b>Bağ uzunlukları (Å)</b>			
Co(1)-O(4)	2,0395(9)	Co(1)-N(5)	2,1297(10)
Co(1)-O(5)	2,0646(9)	Co(1)-N(1)	2,1304(10)
Co(1)-N(3)	2,0914(10)	Co(1)-O(1)	2,1366(9)
<b>Bağ açıları (°)</b>			
O(4)-Co(1)-O(5)	85,10(4)	O(5)-Co(1)-O(1)	173,99(4)
O(4)-Co(1)-N(3)	173,52(4)	N(3)-Co(1)-O(1)	91,08(4)
O(5)-Co(1)-N(3)	88,66(4)	N(5)-Co(1)-O(1)	92,76(4)
O(4)-Co(1)-N(5)	103,60(4)	N(1)-Co(1)-O(1)	82,37(4)
O(5)-Co(1)-N(5)	92,96(4)	O(2)-N(6)-O(3)	121,23(11)
N(3)-Co(1)-N(5)	74,91(4)	O(2)-N(6)-O(1)	120,80(10)
O(4)-Co(1)-N(1)	106,99(4)	O(3)-N(6)-O(1)	117,97(11)
O(5)-Co(1)-N(1)	91,77(4)	O(6)-N(7)-O(7)	120,58(11)
N(3)-Co(1)-N(1)	74,92(4)	O(6)-N(7)-O(8)	119,21(11)
N(5)-Co(1)-N(1)	149,33(4)	O(7)-N(7)-O(8)	120,20(10)
O(4)-Co(1)-O(1)	95,30(4)		

---

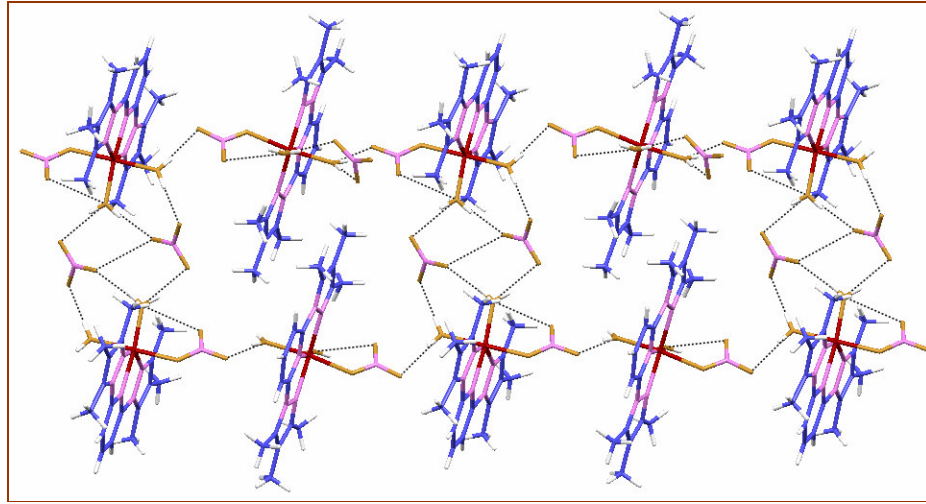
[Co(btpp)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)]NO<sub>3</sub> kompleks bileşiğinde molekül içi ve moleküller arası çok sayıda hidrojen bağı oluşmaktadır. H-bağlarının geometrisi ile ilgili veriler Tablo 3.13’de verilmiştir. Şekil 3.40’da molekülde meydana gelen H-bağları gösterilmiştir.



**Tablo 3.13** [Co(btmpp)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)]NO<sub>3</sub> kompleksinde oluşan H-bağları için bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve atomların konumları

D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
O(4)-H(1)...O(2)	0,76	2,56	2,9048	110
O(4)-H(1)...O(6) <sup>i</sup>	0,76	2,12	2,8483	160
O(4)-H(2)...O(8) <sup>ii</sup>	0,84	1,91	2,7393	170
O(5)-H(4)...O(3) <sup>iii</sup>	0,77	2,04	2,8035	167
C(7)-H(7A)...O(3) <sup>iv</sup>	0,95	2,49	3,1732	129
C(16)-H(16C)...O(6) <sup>v</sup>	0,98	2,60	3,5474	164
C(17)-H(17C)...O(4)	0,98	2,52	3,4292	154

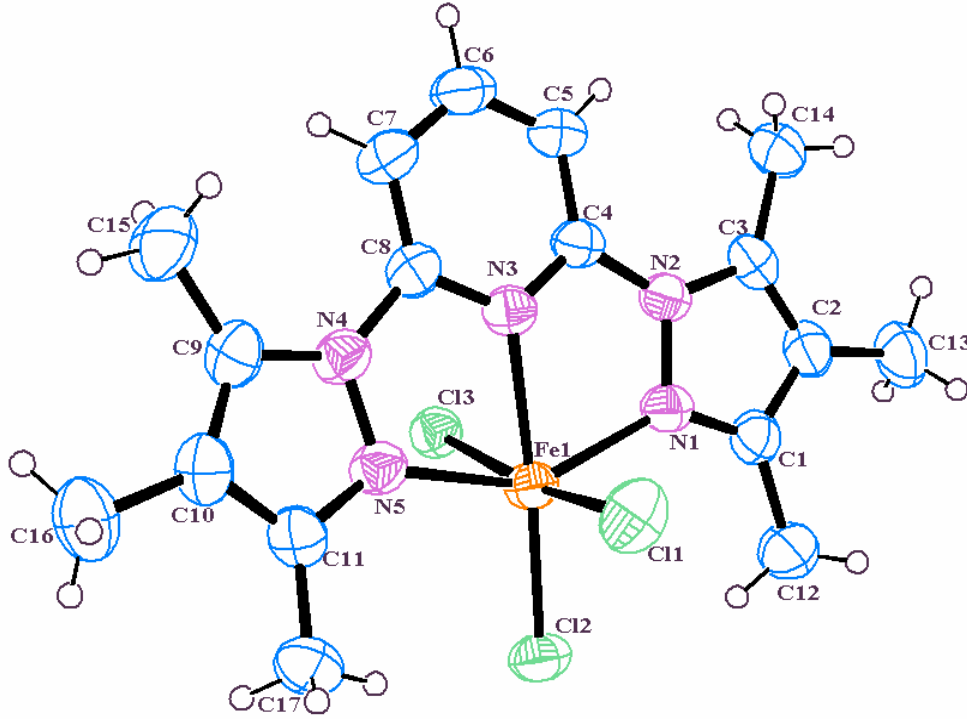
Simetri kodları : (i) 1/2-x, 1/2+y, 1/2-z (ii) -1/2+x, 1/2-y, 1/2+z (iii) 1/2+x, 1/2-y, 1/2+z (iv) 1/2-x, -1/2+y, 1/2-z (v) -1+x, y,z



**Şekil 3.40** [Co(btmpp)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)]NO<sub>3</sub> kristalinin H-bağları ile oluşan yapısı

### 3.6.3 [Fe(btmpp)Cl<sub>3</sub>] kompleksinin X-Işınları Çalışmaları

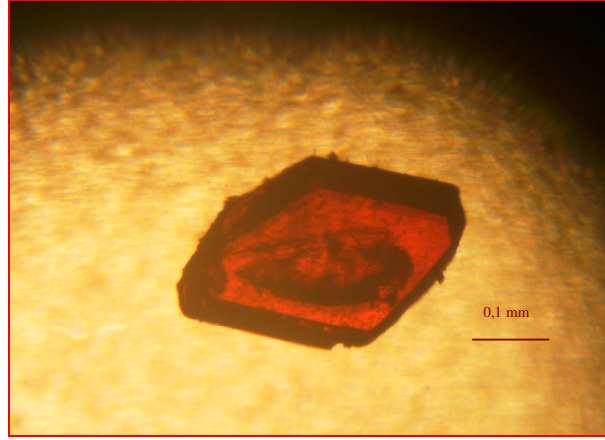
[Fe(btmpp)Cl<sub>3</sub>] bileşiği monoklinik kristal sisteminde olup, uzay grubu P2<sub>1</sub>/c'dir. a= 9,1407(5), b= 10,1764(4), c= 21,9798(14) Å ve β= 99,420(5) °'dir. Kristalin arıtım verileri Tablo 3.14'de verilmiştir. Molekülün Ortep çizimi Şekil 3.41'de görülmektedir. [Fe(btmpp)Cl<sub>3</sub>] monomerik kompleksi kırmızı kristallerden oluşmaktadır (Şekil 3.42). Komplekste Fe(III) iyonu btmpp ligandının 3 azot atomu ve metal tuzundan gelen 3 klor atomu ile oluşturulan FeN<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub> çevresine sahiptir. Birim hücre içindeki molekül sayısının 4 olduğu kompleksin birim hücre içindeki görünümünden anlaşılmaktadır (Şekil 3.43a). Kristalin c eksenı boyunca görünümü Şekil 3.43b'de verilmiştir.



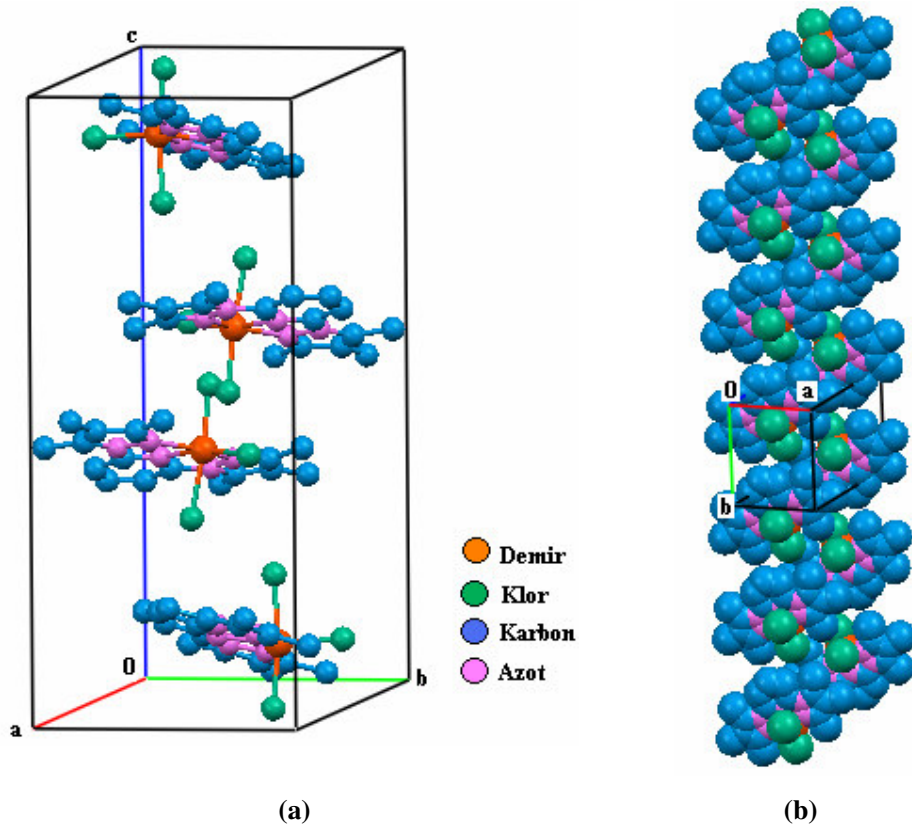
Şekil 3.41 [Fe(btmpp)Cl<sub>3</sub>] kompleksinin Ortep çizimi (%50 olasılıkla)

**Tablo 3.14** [Fe(btmpp)Cl<sub>3</sub>] kompleksine ait kristal verileri

Kimyasal formül	C <sub>17</sub> H <sub>21</sub> Cl <sub>3</sub> Fe N <sub>5</sub>
CCDC No.	688261
Molekül kütlesi (g.mol <sup>-1</sup> )	457.59
Kristal Sistemi	monoklinik
Uzay grubu	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
a (Å)	9,1407(5)
b (Å)	10,1764(4)
c (Å)	21,9798(14)
β (°)	99,420(5)
Birim hücre hacmi V (Å) <sup>3</sup>	2016,98(19)
Birim hücredeki molekül sayısı	4
Hesaplanan yoğunluk D <sub>x</sub> (Mg m <sup>-3</sup> )	1,507
Elektron Sayısı (F <sub>000</sub> )	940
Soğurma katsayısı μ (mm <sup>-1</sup> )	1,156
Kristal rengi	Kırmızı
Kristalin boyutları (mm)	0,40 x 0,32 x 0,12
X-ışını ve dalga boyu	MoK <sub>α</sub> , 0,71073
Veri toplama sıcaklığı, T (K)	293(2)
R <sub>int</sub>	0,0966
h, k, l aralığı (°)	-11 / 10, -12 / 12, -27 / 27
θ <sub>min</sub> -θ <sub>max</sub> . (°)	27,11
Veri toplama cihazı	STOE IPDS II
Gözlenen yansımalar (I > 2σ(I))	2511
Ölçülen yansımalar	27447
Bağımsız yansımalar	3969
Parametre sayısı	259
R; R <sub>w</sub> (I > 2σ(I))	0,032; 0,081
S	0,80
Δρ <sub>min</sub> , Δρ <sub>max</sub> . (e/Å <sup>3</sup> )	-0,35, 0,26



Şekil 3.42  $[\text{Fe}(\text{btmpp})\text{Cl}_3]$  kristalinin mikroskop altındaki görünümü



Şekil 3.43  $[\text{Fe}(\text{btmpp})\text{Cl}_3]$  kompleksinin (a) birim hücre içindeki görünümü (b) c eksenini boyunca görünümü

[Fe(btmpp)Cl<sub>3</sub>] kompleksine ait bazı bağ açı (°) ve uzunluk (Å) değerleri Tablo 3.15’de verilmiştir.

**Tablo 3.15** [Fe(btmpp)Cl<sub>3</sub>] kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°).

---

**Bağ uzunlukları (Å)**

N(1)-Fe(1)	2,116(2)	Fe(1)-Cl(2)	2,2550(7)
N(3)-Fe(1)	2,1445(19)	Fe(1)-Cl(1)	2,2932(8)
N(5)-Fe(1)	2,132(2)	Fe(1)-Cl(3)	2,4373(7)

**Bağ açıları (°)**

N(1)-Fe(1)-N(5)	146,85(8)	N(3)-Fe(1)-Cl(1)	93,60(6)
N(1)-Fe(1)-N(3)	73,71(7)	Cl(2)-Fe(1)-Cl(1)	97,23(3)
N(5)-Fe(1)-N(3)	73,30(7)	N(1)-Fe(1)-Cl(3)	88,57(6)
N(1)-Fe(1)-Cl(2)	104,96(6)	N(5)-Fe(1)-Cl(3)	88,20(6)
N(5)-Fe(1)-Cl(2)	108,05(6)	N(3)-Fe(1)-Cl(3)	78,67(5)
N(3)-Fe(1)-Cl(2)	169,07(6)	Cl(2)-Fe(1)-Cl(3)	90,48(3)
N(1)-Fe(1)-Cl(1)	88,45(6)	Cl(1)-Fe(1)-Cl(3)	172,22(3)
N(5)-Fe(1)-Cl(1)	90,36(6)		

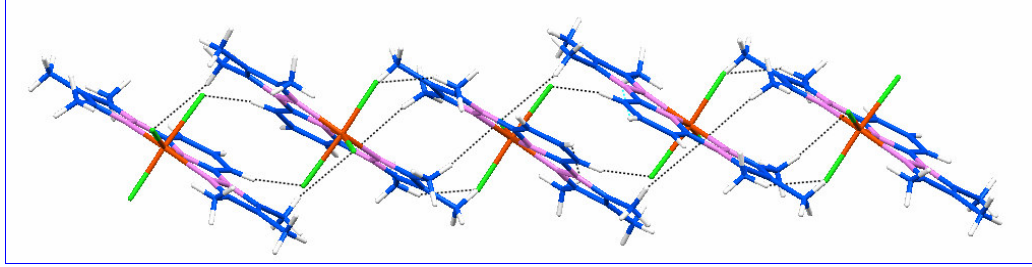
---

Bileşikte molekül içi ve moleküller arası C-H...Cl hidrojen bağları oluşmaktadır. H-bağlarına ilişkin veriler Tablo 3.16’da görülmektedir. Oluşan H-bağları Şekil 3.44’de gösterilmiştir.

**Tablo 3.16** [Fe(btpp)Cl<sub>3</sub>] kompleksinde oluşan H-bağları için bağ uzunlukları (Å) bağ açıları (°) ve atomların konumları

D-H...A	D-H	H...A	D-A	D-H...A
C(5)-H(5)...Cl(3) <sup>(i)</sup>	0,91(3)	2,66(3)	3,436(3)	143(2)
C(12)-H(12A)...Cl(2)	0,96	2,62	3,503(4)	153
C(15)-H(15A)...Cl(1) <sup>(ii)</sup>	0,96	2,80	3,650(4)	148
C(17)-H(17A)...Cl(2)	0,96	2,69	3,608(3)	161
C(17)-H(17C)...Cl(2) <sup>(iii)</sup>	0,96	2,78	3,665(3)	154

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



**Şekil 3.44** [Fe(btpp)Cl<sub>3</sub>] kompleksinin H-bağları ile oluşan yapısı

### 3.6.4 [Cd(btpp)(Cl)<sub>2</sub>] kompleksinin X-Işınlari Çalışmaları

[Cd(btpp)Cl<sub>2</sub>] kristaline ait arıtım verileri Tablo 3.17’de görülmektedir. Bileşik ortorombik kristal sisteminde olup,  $P2_12_12_1$  uzay grubundadır ve  $a= 10,2773(3)$ ,  $b= 13,4072(4)$ ,  $c=13,5281(3)$  Å,  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$  dir. [Cd(btpp)Cl<sub>2</sub>] tek çekirdekli kompleksinin Ortep çizimi Şekil 3.45’de görülmektedir. Kompleks renksiz kristallerden oluşmaktadır (Şekil 3.46). Cd(II) metali btpp ligandının 3 azot atomu ile ve metal tuzundan gelen 2 klor atomu ile oluşturulan CdN<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub> çevresine sahiptir. Komplekse ait seçilmiş bağ açısı ve bağ uzunlukları ile H-bağları tablosu sırasıyla Tablo 3.18 ve Tablo 3.19’da verilmiştir. Birim hücre içindeki molekül sayısı 4’tür (Şekil 3.47a). Kristalin a eksenini boyunca görünümü Şekil 3.47b’de verilmiştir.

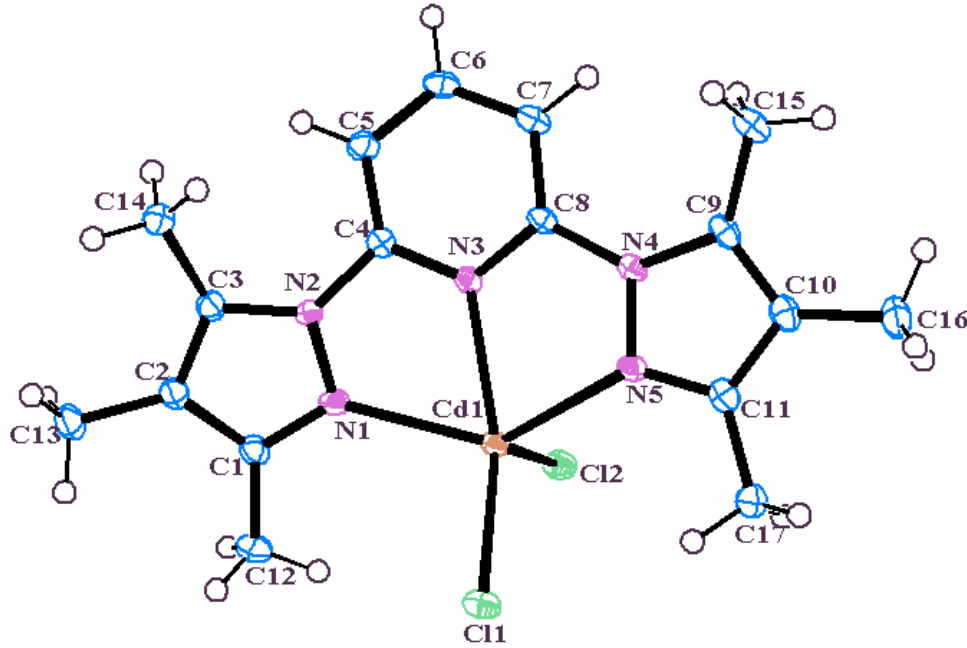
Beşli koordinasyona sahip komplekslerin koordinasyon küresi  $\tau$  (trigonalite indeksi) parametresine bağlı olarak kare piramit ( $\alpha=\beta=180^\circ$ ) veya üçgen çift piramit ( $\alpha=120^\circ$  ve  $\beta=180^\circ$ ) olarak tanımlanır.  $\tau = (\beta-\alpha)/60$  formülünden hesaplanır. Burada  $\alpha$  ve  $\beta$ , 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 [17, 79].

[Cd(btmpp)Cl<sub>2</sub>] için  $\tau = 0,047$  olarak hesaplanmıştır. Buna göre kompleksin geometrisi bozulmuş kare piramittir.

$$\tau = \frac{\alpha - \beta}{60}$$

$$\tau = \frac{136,05 - 133,24}{60}$$

$$\tau = 0,047$$

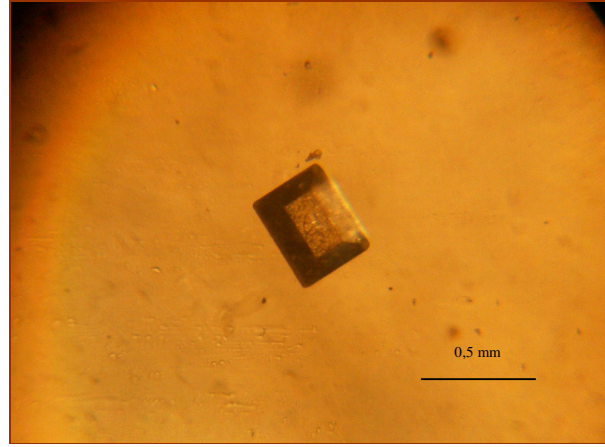


Şekil 3.45 [Cd(btmpp)Cl<sub>2</sub>] kompleksinin Ortep çizimi (%50 olasılıkla)

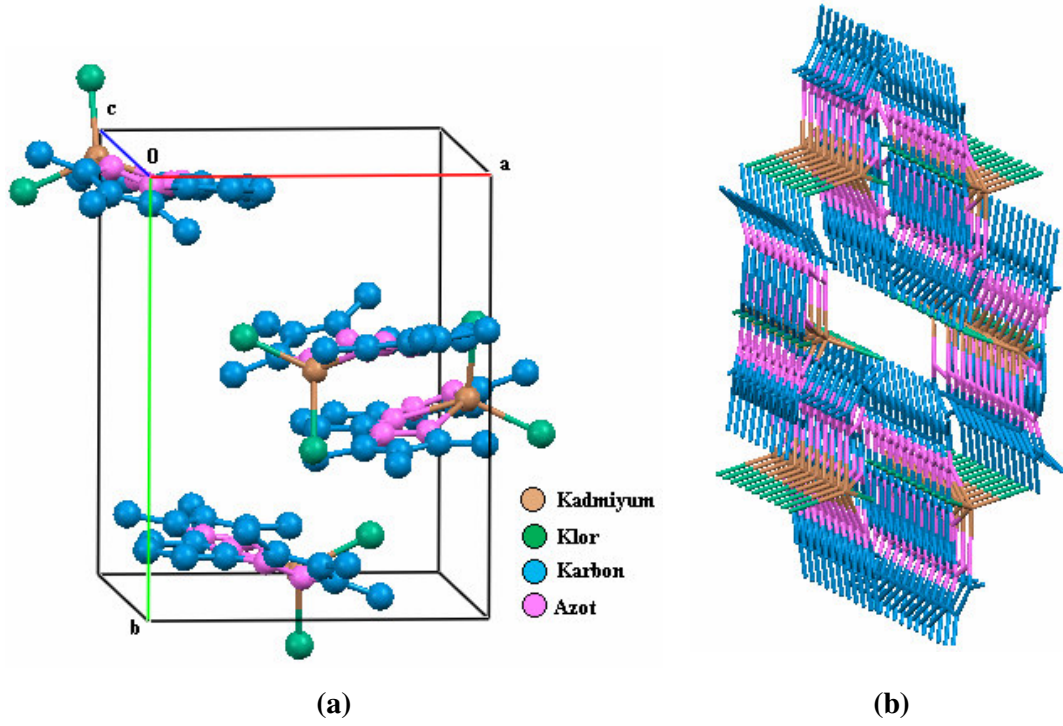
**Tablo 3.17** [Cd(btmpp)(Cl)<sub>2</sub>] kompleksine ait kristal verileri

Kimyasal formül	C <sub>17</sub> H <sub>21</sub> CdN <sub>5</sub> Cl <sub>2</sub>
CCDC No.	740289
Molekül kütlesi (g.mol <sup>-1</sup> )	478,7
Kristal Sistemi	ortorombik
Uzay grubu	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>
a (Å)	10,2773(3)
b (Å)	13,4072(4)
c (Å)	13,5281(3)
Birim hücre hacmi V (Å) <sup>3</sup>	1864,03(9)
Birim hücredeki molekül sayısı	4
Hesaplanan yoğunluk D <sub>x</sub> (Mg m <sup>-3</sup> )	1,706
Elektron sayısı (F <sub>000</sub> )	960
Soğurma katsayısı μ (mm <sup>-1</sup> )	1,468
Kristal rengi	renksiz
Kristalin boyutları (mm)	0,41x0,24x0,18
X-ışını ve dalga boyu	MoK <sub>α</sub> , 0,71073
Veri toplama sıcaklığı, T (K)	100(2)
R <sub>int</sub>	0,0184
h, k, l aralığı (°)	-13/13, -16/17, -17/17
θ <sub>min</sub> -θ <sub>max.</sub> (°)	2,92-27,56
Veri toplama cihazı	Bruker Apex II
Gözlenen yansımalar (I > 2σ(I))	4226
Ölçülen yansımalar	19583
Bağımsız yansımalar	4482
Parametre sayısı	233
R; R <sub>w</sub> (I > σ(I))	0,0176;0,0725
S	1,339
Δρ <sub>min.</sub> , Δρ <sub>max.</sub> (e/Å <sup>3</sup> )	-0.553; 0.728





Şekil 3.46 [Cd(btpp)Cl<sub>2</sub>] kristalinin mikroskop altındaki görünümü



Şekil 3.47 [Cd(btpp)Cl<sub>2</sub>] kompleksinin (a) birim hücre içindeki görünümü (b) a eksenine boyunca görünümü

[Cd(btmpp)Cl<sub>2</sub>] kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°) Tablo 3.18'de verilmiştir.

**Tablo 3.18** [Cd(btmpp)Cl<sub>2</sub>] kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°).

---

**Bağ uzunlukları (Å)**

Cd(1)-N(5)	2,350(3)	Cd(1)-Cl(1)	2,4416(10)
Cd(1)-N(1)	2,365(3)	Cd(1)-Cl(2)	2,4611(10)
Cd(1)-N(3)	2,390(3)		

**Bağ açıları (°)**

N(5)-Cd(1)-N(1)	133,24(11)	N(3)-Cd(1)-Cl(1)	136,05(8)
N(5)-Cd(1)-N(3)	66,20(11)	N(5)-Cd(1)-Cl(2)	96,34(9)
N(1)-Cd(1)-N(3)	67,87(11)	N(1)-Cd(1)-Cl(2)	110,87(8)
N(5)-Cd(1)-Cl(1)	106,62(9)	N(3)-Cd(1)-Cl(2)	115,42(8)
N(1)-Cd(1)-Cl(1)	100,01(8)	Cl(1)-Cd(1)-Cl(2)	108,40(3)

---

[Cd(btmpp)Cl<sub>2</sub>] kompleksinde molekül içi H-bağları bulunmayıp, moleküller arası C-H...Cl H-bağları meydana gelmektedir (Şekil 3.48). H-bağlarına ilişkin veriler Tablo 3.19'da verilmiştir.

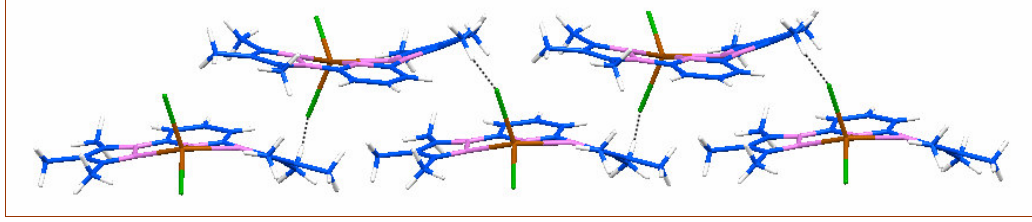
**Tablo 3.19** [Cd(btmpp)Cl<sub>2</sub>] kompleksinde oluşan H-bağları için bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve atomların konumları

---

D-H...A	D-H	H...A	D-A	D-H...A
C(14)-H(14c)...Cl(2)	0,98	2,77	3,625(4)	147

---

Simetri kodu: 3/2-x, 1-y, 1/2+z

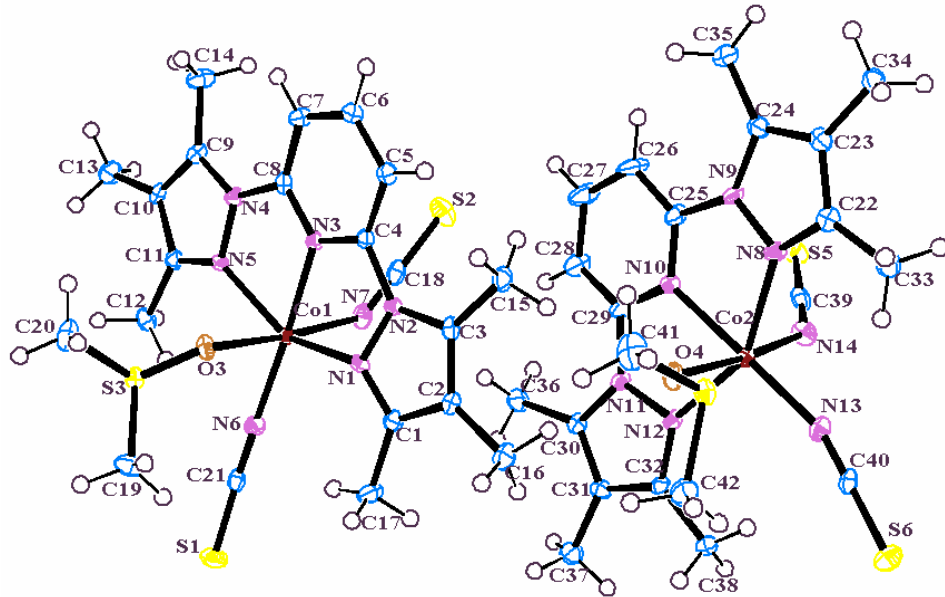


Şekil 3.48 [Cd(btmpp)Cl<sub>2</sub>] kompleksinin H-bağları ile oluşmuş yapısı

### 3.6.5 [Co(btmpp)(DMSO)(NCS)<sub>2</sub>] kompleksinin X-Işınları Çalışmaları

[Co(btmpp)(DMSO)(NCS)<sub>2</sub>] kristaline ait arıtım verileri Tablo 3.20’de verilmiştir. Bileşik triklinik kristal sistemindedir ve uzay grubu P  $\bar{1}$ ’dir. a=8,2980(4), b=14,8739(8), c=20,5450(12) Å’dir.  $\alpha$ =93,722(4),  $\beta$ =99,606(3),  $\gamma$ =91,800(3)°’dir.

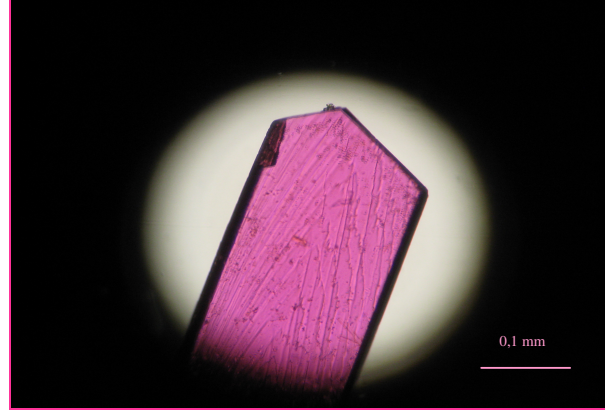
Kompleksin Ortep çizimi Şekil 3.49’da görülmektedir. Co(II) iyonuna 2 SCN<sup>-</sup> iyonu N uçlarından terminal olarak bağlanmış, bir btmpp ligandı üç azot atomu üzerinden bağlanmış ve DMSO molekülü O atomu üzerinden bağlanmıştır. Böylece Co(II) iyonu CoN<sub>5</sub>O koordinasyon çevresine sahiptir. Kristal birbirine benzer iki simetrik birimden oluşmaktadır. Kompleks pembe kristallerden oluşmaktadır (Şekil 3.50). Birim hücredeki molekül sayısı 4’tür (Şekil 3.51a). Kristalin b eksenine boyunca görünümü Şekil 3.51b’de verilmiştir.



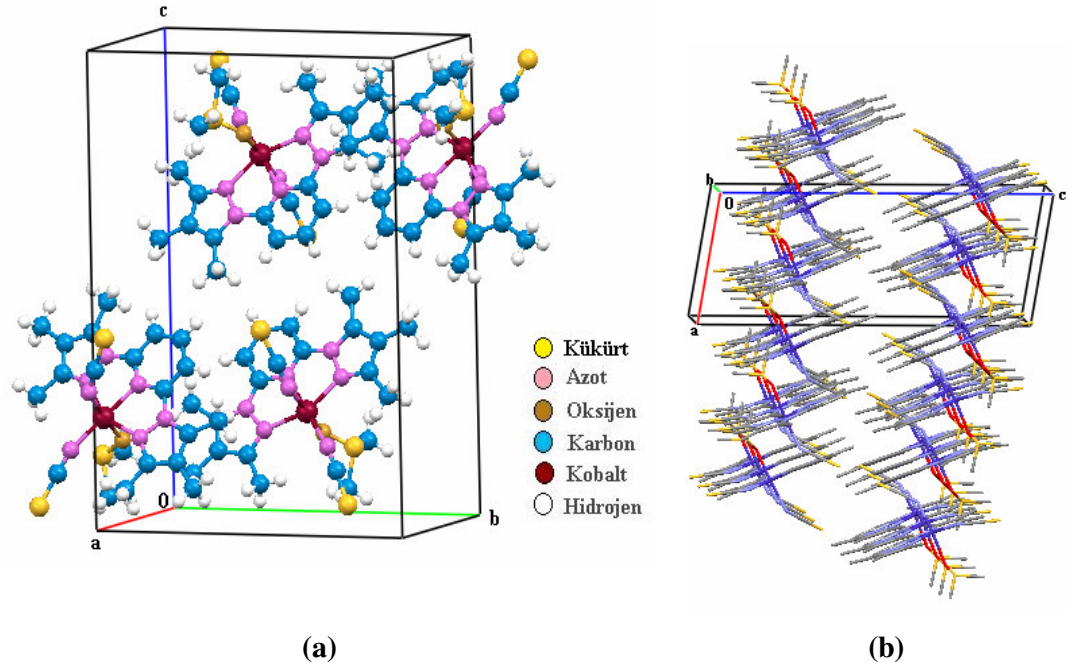
Şekil 3.49 [Co(btmpp)(DMSO)(NCS)<sub>2</sub>] kompleksinin Ortep çizimi (%50 olasılıkla)

**Tablo 3.20** Co(btmpp)(DMSO)(NCS)<sub>2</sub>] kompleksine ait kristal verileri

Kimyasal formül	C <sub>21</sub> H <sub>27</sub> CoN <sub>7</sub> OS <sub>3</sub>
CCDC No.	723842
Molekül kütlesi (g.mol <sup>-1</sup> )	548,61
Kristal Sistemi	Triklinik
Uzay grubu	P $\bar{1}$
a (Å)	8,2980(4)
b (Å)	14,8739(8)
c (Å)	20,5450(12)
$\alpha$ (°)	93,722(4)
$\beta$ (°)	99,606(3)
$\gamma$ (°)	91,800(3)
Birim hücre hacmi V (Å) <sup>3</sup>	2492,6(2)
Birim hücredeki molekül sayısı	4
Hesaplanan yoğunluk D <sub>x</sub> (Mg m <sup>-3</sup> )	1,462
Elektron Sayısı (F <sub>000</sub> )	1140
Soğurma katsayısı $\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	0,968
Kristal rengi	Pembe
Kristalin boyutları (mm)	0,60 x 0,20 x 0,01
X-ışını ve dalga boyu	MoK $\alpha$ , 0,71073
Veri toplama sıcaklığı, T (K)	100(2)
R <sub>int</sub>	0,0000
h, k, l aralığı (°)	-10/10, -19/19, 0/26
$\theta_{\min}$ - $\theta_{\max}$ . (°)	2,75-27,46
Veri toplama cihazı	Bruker Apex II
Gözlenen yansımalar (I > 2 $\sigma$ (I))	9999
Ölçülen yansımalar	11011
Bağımsız yansımalar	11011
Parametre sayısı	612
R; R <sub>w</sub> (I > 2 $\sigma$ (I))	0,038;0,1270
S	1,135
$\Delta\rho_{\min}$ .. $\Delta\rho_{\max}$ .(e/Å <sup>3</sup> )	0.562, -0.706



Şekil 3.50 [Co(btpp)(DMSO)(NCS)<sub>2</sub>] kristalinin mikroskop altındaki görünümü



Şekil 3.51 [Co(btpp)(DMSO)(NCS)<sub>2</sub>] kompleksinin (a) birim hücre içindeki görünümü (b) b eksenini boyunca görünümü

[Co(btpp)(DMSO) (NCS)<sub>2</sub>] kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°) Tablo 3.21’de verilmiştir.

**Tablo 3.21** [Co(btpp)(DMSO) (NCS)<sub>2</sub>] kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)

---

<b>Bağ uzunlukları (Å)</b>			
Co(1)-N(6)	2,043(3)	S(2)-C(18)	1,635(4)
Co(1)-N(3)	2,099(3)	S(3)-O(3)	1,521(3)
Co(1)-N(7)	2,109(3)	S(3)-C(20)	1,778(4)
Co(1)-N(5)	2,140(3)	S(3)-C(19)	1,797(4)
Co(1)-N(1)	2,141(3)	N(6)-C(21)	1,159(5)
Co(1)-O(3)	2,164(2)	N(7)-C(18)	1,164(5)
S(1)-C(21)	1,626(4)		
<b>Bağ açıları (°)</b>			
N(6)-Co(1)-N(3)	176,84(12)	N(7)-Co(1)-N(1)	92,63(12)
N(6)-Co(1)-N(7)	97,30(13)	N(5)-Co(1)-N(1)	148,88(12)
N(3)-Co(1)-N(7)	85,84(12)	N(6)-Co(1)-O(3)	88,77(11)
N(6)-Co(1)-N(5)	104,22(12)	N(3)-Co(1)-O(3)	88,09(11)
N(3)-Co(1)-N(5)	75,18(11)	N(7)-Co(1)-O(3)	173,93(12)
N(7)-Co(1)-N(5)	92,81(12)	N(5)-Co(1)-O(3)	85,85(11)
N(6)-Co(1)-N(1)	105,42(12)	N(1)-Co(1)-O(3)	85,53(11)
N(3)-Co(1)-N(1)	74,70(11)	C(18)-N(7)-Co(1)	137,9(3)
N(6)-C(21)-S(1)	177,5(3)	N(7)-C(18)-S(2)	179,3(4)
C(21)-N(6)-Co(1)	165,0(3)	S(3)-O(3)-Co(1)	119,24(15)

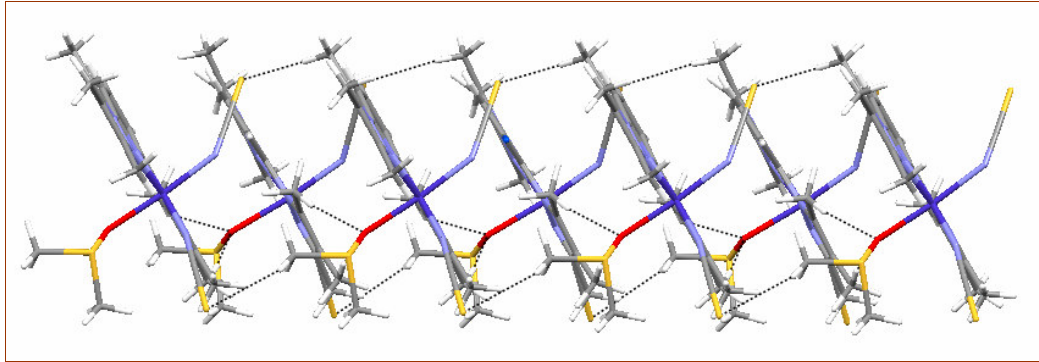
---

[Co(btmpp)(DMSO)(NCS)<sub>2</sub>] kompleksinde molekül içi ve moleküller arası çok sayıda H-bağları oluşmuştur (Şekil 3.52). H-bağlarına ilişkin veriler Tablo 3.22’de verilmiştir.

**Tablo 3.22** [Co(btmpp)(DMSO)(NCS)<sub>2</sub>] kompleksinde oluşan H-bağları için bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve atomların konumları

D-H...A	D-H	H...A	D-A	D-H...A
C(5)-H(5)...S(6) <sup>(i)</sup>	0,95	2,87	3,540(4)	131
C(12)-H(12A)...N(6)	0,98	2,58	3,498(5)	156
C(13)-H(13A)...O(2)	0,98	2,50	3,472(5)	172
C(17)-H(17A)...N(6)	0,98	2,57	3,481(5)	154
C(19)-H(19B)...S(5) <sup>(ii)</sup>	0,98	2,81	3,497(5)	127
C(33)-H(33A)...N(13)	0,98	2,58	3,494(5)	156
C(37)-H(37C)...O(1) <sup>(iii)</sup>	0,98	2,41	3,386(5)	173

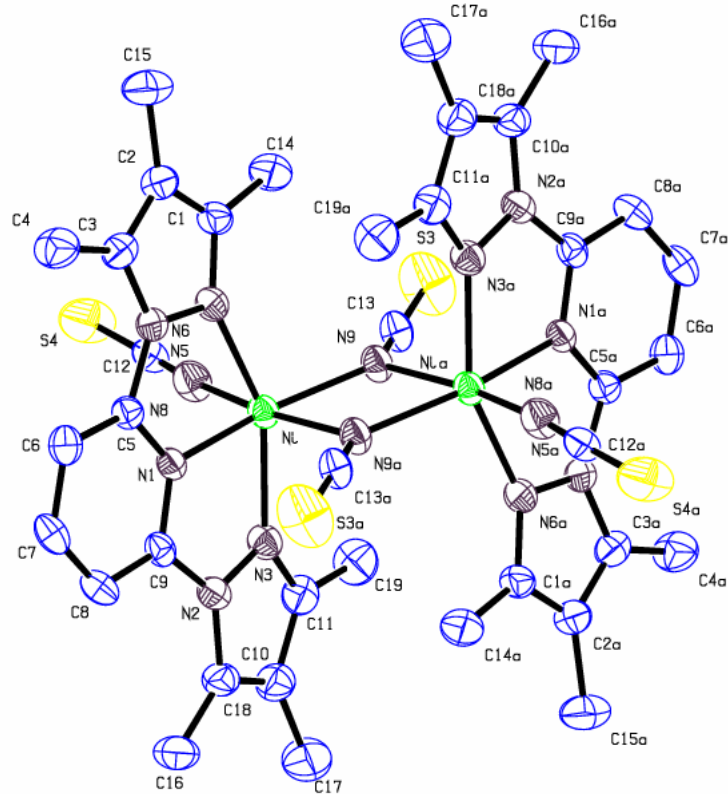
Simetri kodları: (i) -1+x,y,z (ii) -1+x, 1+y, z (iii) 1+x, y, z



**Şekil 3.52** [Co(btmpp)(DMSO)(NCS)<sub>2</sub>] kompleksinin H-bağları ile oluşmuş yapısı

### 3.6.6 [Ni(btmpp)(NCS)( $\mu_{1,1}$ -NCS)] kompleksinin X-Işınları Çalışmaları

[Ni(btmpp)(NCS)( $\mu_{1,1}$ -NCS)] kompleksi monoklinik kristal sisteminde olup,  $P2_1/c$  uzay grubundadır ve  $a=10,6599(4)$ ,  $b=19,0109(7)$ ,  $c=10,6914(3)$  Å ve  $\beta=103,902(3)^\circ$  dir. Kristalin arıtım verileri Tablo 3.23’de verilmiştir. [Ni(btmpp)(NCS)( $\mu_{1,1}$ -NCS)] kompleksinin Platon çizimi Şekil 3.53’de görülmektedir. İki çekirdekli komplekste her bir Ni(II) iyonu btmpp ligandının 3 N atomu (N1, N3 ve N6) ile çevrelenmiş ve bir SCN<sup>-</sup> iyonu N atomu üzerinden (N8) terminal bağlanmış ve diğer SCN<sup>-</sup> iyonu ise  $\mu_{1,1}$  koordinasyon modu ile köprü oluşturmuştur. Her bir Ni(II) iyonu NiN<sub>6</sub> koordinasyon çevresine sahiptir. [Ni(btmpp)(NCS)( $\mu_{1,1}$ -NCS)] kompleksi yeşil kristallerden oluşmuştur (Şekil 3.54) ve birim hücredeki molekül sayısı 2’dir (Şekil 3.55a). Kristalin a eksenini boyunca görünümü Şekil 3.55b’de verilmiştir.

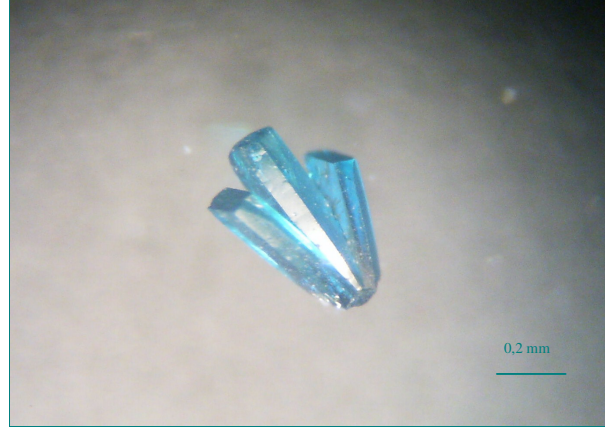


Şekil 3.53 [Ni(btmpp)(NCS)( $\mu_{1,1}$ -NCS)] kompleksinin Platon çizimi (%40 olasılıkla)

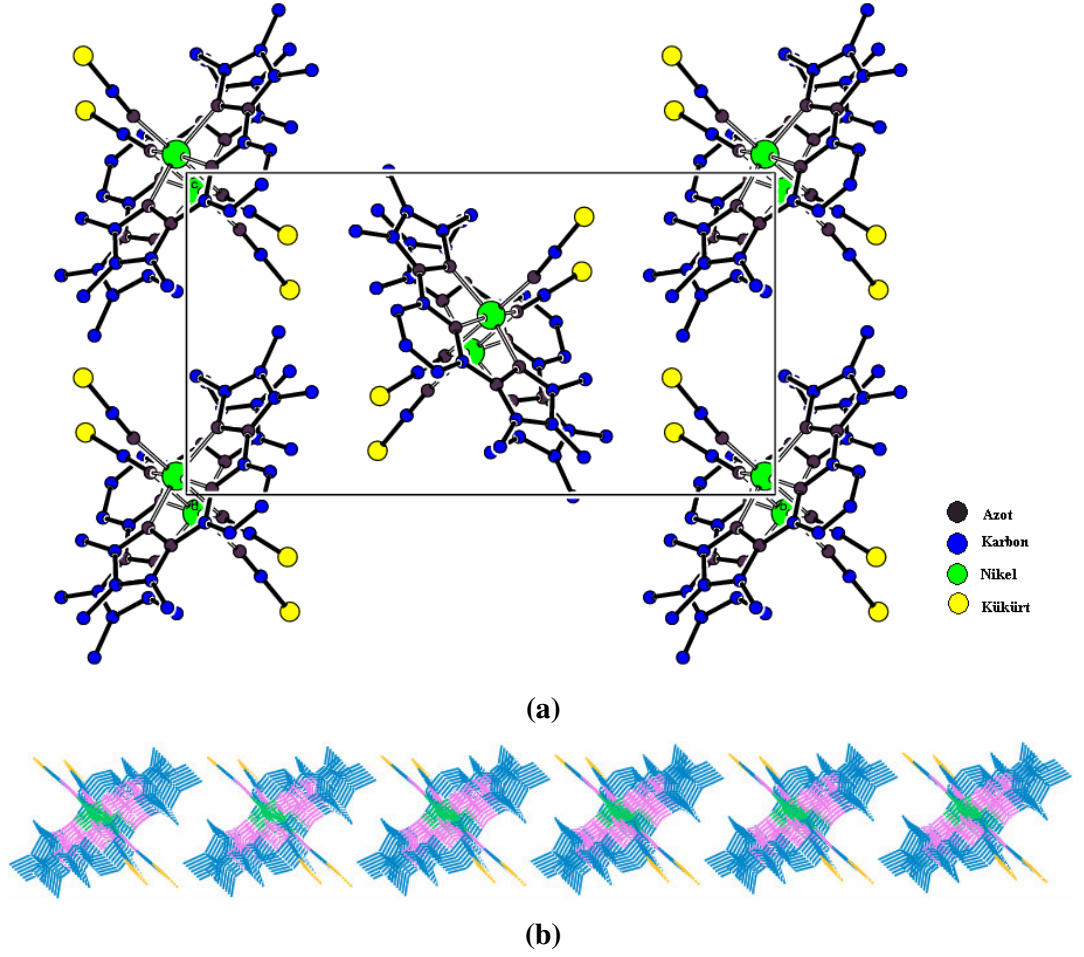


**Tablo 3.23** [Ni(btmpp)(NCS)( $\mu_{1,1}$ -NCS)] kompleksine ait kristal verileri

Kimyasal formül	C <sub>38</sub> H <sub>42</sub> N <sub>14</sub> Ni <sub>2</sub> S <sub>4</sub>
CCDC No.	740636
Molekül kütlesi (g.mol <sup>-1</sup> )	940,5
Kristal Sistemi	monoklinik
Uzay grubu	P2 <sub>1</sub> /c
a (Å)	10,6599(4)
b (Å)	19,0109(7)
c (Å)	10,6914(3)
$\beta$ (°)	103,902(3)
Birim hücre hacmi V (Å) <sup>3</sup>	2103,19(13)
Birim hücredeki molekül sayısı	2
Hesaplanan yoğunluk D <sub>x</sub> (Mg m <sup>-3</sup> )	1,485
Elektron Sayısı (F <sub>000</sub> )	976
Soğurma katsayısı $\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	1,142
Kristal rengi	Yeşil
Kristalin boyutları (mm)	0,62x0,31x0,25
X-ışını ve dalga boyu	MoK $\alpha$ , 0,71073
Veri toplama sıcaklığı, T (K)	293(2)
R <sub>int</sub>	0,0265
h, k, l aralığı (°)	-12/13, -25/23, -14/13
$\theta_{\min}$ - $\theta_{\max}$ . (°)	3,77-29,07
Veri toplama cihazı	Oxford Diffraction Xcalibur3
Gözlenen yansımalar (I > 2 $\sigma$ (I))	2933
Ölçülen yansımalar	9066
Bağımsız yansımalar	4470
Parametre sayısı	268
R; R <sub>w</sub> (I > 2 $\sigma$ (I))	0,0370; 0,1002
S	0,951
$\Delta\rho_{\min}$ , $\Delta\rho_{\max}$ . (e/Å <sup>3</sup> )	-0,426; 0,309



Şekil 3.54 [Ni(btpp)(NCS)( $\mu_{1,1}$ -NCS)] kristalinin mikroskop altındaki görünümü



Şekil 3.55 [Ni(btpp)(NCS)( $\mu_{1,1}$ -NCS)] kompleksinin (a) birim hücre içindeki görünümü (b) a eksenini boyunca görünümü

[Ni(btpp)(NCS)( $\mu_{1,1}$ -NCS)] kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°) Tablo 3.24’de verilmiştir.

**Tablo 3.24** [Ni(btpp)(NCS)( $\mu_{1,1}$ -NCS)] kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°).

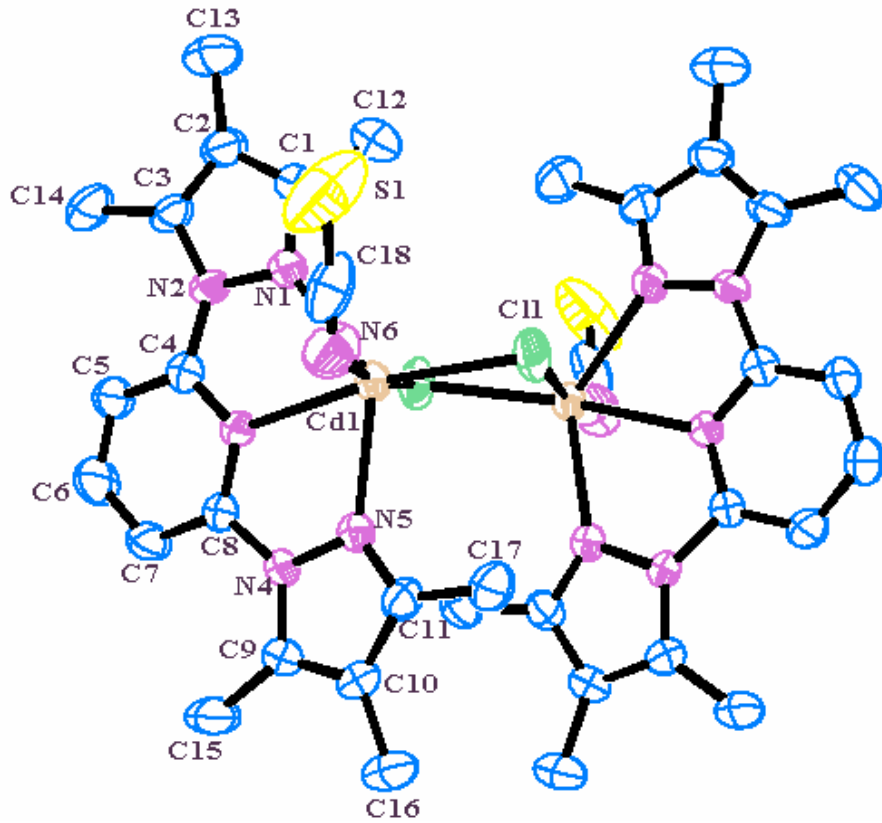
---

<b>Bağ uzunlukları (Å)</b>			
Ni-N(1)	2,0173(19)	Ni-N(9)	2,304(2)
Ni-N(8)	2,026(2)	S(4)-C(12)	1,625(3)
Ni-N(9)	2,062(2)	C(13)-N(9)	1,129(3)
Ni-N(6)	2,069(2)	C(13)-S(3)	1,606(3)
Ni-N(3)	2,072(2)	N(8)-C(12)	1,139(3)
<b>Bağ açıları (°)</b>			
N(1)-Ni-N(8)	100,76(8)	N(9)-Ni-N(3)	103,88(8)
N(1)-Ni-N(9)	165,57(8)	N(6)-Ni-N(3)	153,32(8)
N(8)-Ni-N(9)	93,65(9)	N(1)-Ni-N(9)	85,20(8)
N(1)-Ni-N(6)	77,11(8)	N(8)-Ni-N(9)	173,79(8)
N(8)-Ni-N(6)	88,92(9)	N(9)-Ni-N(9)	80,38(9)
N(9)-Ni-N(6)	102,72(8)	N(6)-Ni-N(9)	90,70(8)
N(1)-Ni-N(3)	76,62(8)	N(3)-Ni-N(9)	91,68(8)
N(8)-Ni-N(3)	91,44(9)	N(9)-C(13)-S(3)	178,1(3)
C(12)-N(8)-Ni	172,2(2)	C(13)-N(9)-Ni	135,9(2)
N(8)-C(12)-S(4)	177,8(3)		

---

### 3.6.7 [Cd(btmpp)(NCS) $\mu$ -Cl]<sub>2</sub> kompleksinin X-Işınları Sonuçları

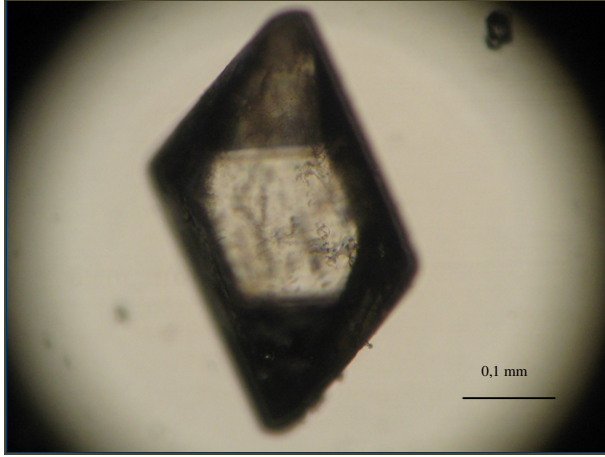
[Cd(btmpp)(NCS) $\mu$ -Cl]<sub>2</sub> kompleksi monoklinik kristal sisteminde olup, C 2/c uzay grubundadır ve a=20,5636(12), b=14,0167(13), c=15,6598(11) Å,  $\beta$ =113,425(5) ° dir. Kristale ait arıtım verileri Tablo 3.25’de verilmiştir. Renksiz kristallerden oluşan kompleksin Ortep çizimi Şekil 3.56’da görülmektedir. Kristalin mikroskop altındaki görünümü Şekil 3.57’de görüldüğü gibidir. Komplekste iki Cd(II) iyonu birbirlerine klor atomları üzerinden  $\mu$ -köprüsü ile bağlanmışlardır. Her bir Cd(II) iyonu btmpp ligandının üç azot atomu (N1, N3 ve N5) ile, terminal bağlı bir SCN grubunun azot atomu (N6) ve 2 klor atomu ile oluşturulmuş CdN<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> koordinasyon çevresine sahiptir. Birim hücre içindeki molekül sayısı 4’tür (Şekil 3.58a ) ve kristalin b eksenini boyunca görünümü Şekil 3.58b’de görüldüğü gibidir.



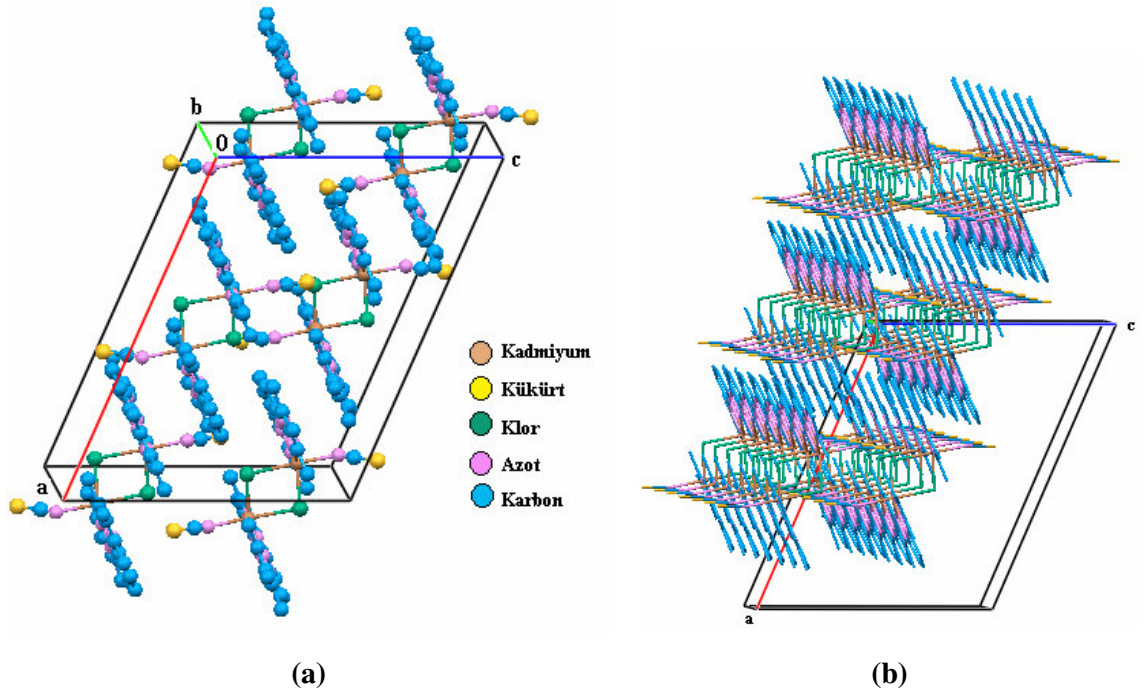
Şekil 3.56 [Cd(btmpp)(NCS) $\mu$ -Cl]<sub>2</sub> kompleksinin Ortep çizimi (%50 olasılıkla)

**Tablo 3.25** [Cd(btmpp)(NCS) $\mu$ -Cl]<sub>2</sub> kompleksine ait kristal verileri

Kimyasal formül	C <sub>36</sub> H <sub>42</sub> Cd <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>12</sub> S <sub>2</sub>
CCDC No	693634
Molekül kütlesi (g.mol <sup>-1</sup> )	1002,64
Kristal Sistemi	monoklinik
Uzay grubu	C2/c
a (Å)	20,5636(12)
b (Å)	14,0167(13)
c (Å)	15,6598(11)
$\beta$ (°)	113,425(5)
Birim hücre hacmi V (Å) <sup>3</sup>	4141,7(5)
Birim hücredeki molekül sayısı	4
Hesaplanan yoğunluk D <sub>x</sub> (Mg m <sup>-3</sup> )	1,608
Elektron Sayısı (F <sub>000</sub> )	2016
Soğurma katsayısı $\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	1,299
Kristal rengi	renksiz
Kristalin boyutları (mm)	0,35 x 0,23 x 0,15
X-ışını ve dalga boyu	MoK $\alpha$ , 0,71073
Veri toplama sıcaklığı, T (K)	293(2)
R <sub>int</sub>	0,095
h, k, l aralığı (°)	-24 / 25, -17 / 17, -18 / 19
$\theta_{\min}$ - $\theta_{\max}$ . (°)	26
Veri toplama cihazı	STOE IPDS II
Gözlenen yansımalar (I > 2 $\sigma$ (I))	2409
Ölçülen yansımalar	18400
Bağımsız yansımalar	4072
Parametre sayısı	250
R; R <sub>w</sub> (I > 2 $\sigma$ (I))	0,033, 0,061
S	0,80
$\Delta\rho_{\min}$ , $\Delta\rho_{\max}$ . (e/Å <sup>3</sup> )	-0,37, 0,52



Şekil 3.57 [Cd(btpp)(NCS) $\mu$ -Cl]<sub>2</sub> kristalinin mikroskop altındaki görünümü



Şekil 3.58 [Cd(btpp)(NCS) $\mu$ -Cl]<sub>2</sub> kompleksinin (a) birim hücre içindeki görünümü (b) b eksenini boyunca görünümü

[Cd(btmpp)(NCS) $\mu$ -Cl]<sub>2</sub> kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°) Tablo 3.26'da gösterilmiştir.

**Tablo 3.26** [Cd(btmpp)(NCS) $\mu$ -Cl]<sub>2</sub> kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°).

---

<b>Bağ uzunlukları (Å)</b>			
N1 Cd1	2,319(3)	Cd1 N6	2,290(4)
N3 Cd1	2,386(3)	Cd1 Cl1	2,485(9)
N5 Cd1	2,327(3)	Cd1 Cl1a	2,845(12)
C(18)-N(6)	1,107(6)	C(18)-S(1)	1,671(6)
<b>Bağ açıları (°)</b>			
N6 Cd1 N1	89,97(13)	N3 Cd1 Cl1	161,26(7)
N6 Cd1 N5	96,05(14)	N6 Cd1 Cl1	169,06(12)
N1 Cd1 N5	135,56(10)	N1 Cd1 Cl1	81,19(8)
N6 Cd1 N3	100,23(12)	N5 Cd1 Cl1	94,79(8)
N1 Cd1 N3	67,74(10)	N3 Cd1 Cl1	82,45(7)
N5 Cd1 N3	67,86(10)	Cl1 Cd1 Cl1	80,85(3)
N6 Cd1 Cl1	97,76(10)	Cd1 Cl1 Cd1	97,10(3)
N1 Cd1 Cl1	117,62(8)	N6 C18 S1	178,4(6)
N5 Cd1 Cl1	105,13(7)	N(6)-C(18)-S(1)	178,4(6)
C(18)-N(6)-Cd(1)	136,7(5)		

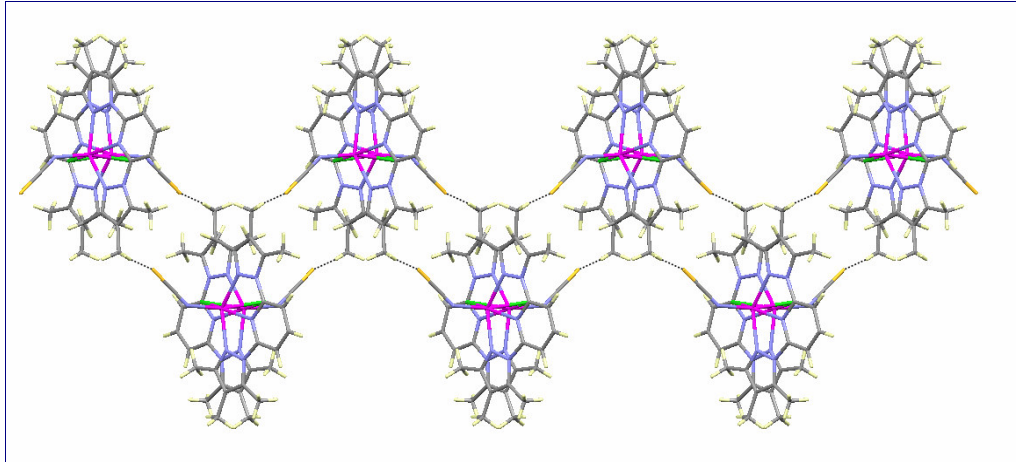
---

Komplekste molekül içi ve moleküller arası H-bağları oluşmaktadır. Kompleksin moleküller arası H-bağları ile oluşmuş zig-zag yapısı Şekil 3.59’da görülmektedir. H-bağlarının bağ uzunlukları ve açılarıyla ilgili veriler Tablo 3.27’de görülmektedir.

**Tablo 3.27**  $[\text{Cd}(\text{btmpp})(\text{NCS})\mu\text{-Cl}]_2$  kompleksinde oluşan H-bağları için bağ uzunlukları (Å), bağ açıları ( $^\circ$ ) ve atomların konumları

D-H...A	D-H	H...A	D-A	D-H...A
C(5)-H(5)...Cl(1) <sup>(i)</sup>	0,93	2,68	3,438(4)	139
C(13)-H(13A)...S(1) <sup>(ii)</sup>	0,96	2,83	3,758(6)	164
C(17)-H(17C)...Cl(1)	0,96	2,81	3,699(4)	155

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

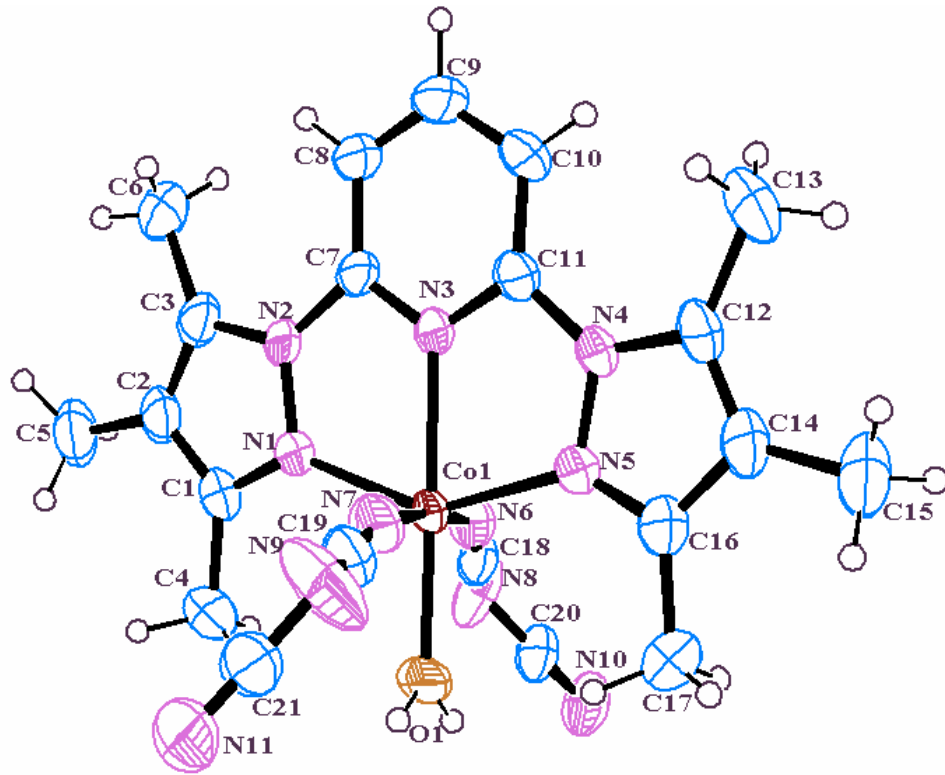


**Şekil 3.59**  $[\text{Cd}(\text{btmpp})(\text{NCS})\mu\text{-Cl}]_2$  kompleksinin H-bağları ile oluşmuş yapısı



### 3.6.8 [Co(btmpp)(H<sub>2</sub>O)(dca)<sub>2</sub>] kompleksinin X-Işınları Çalışmaları

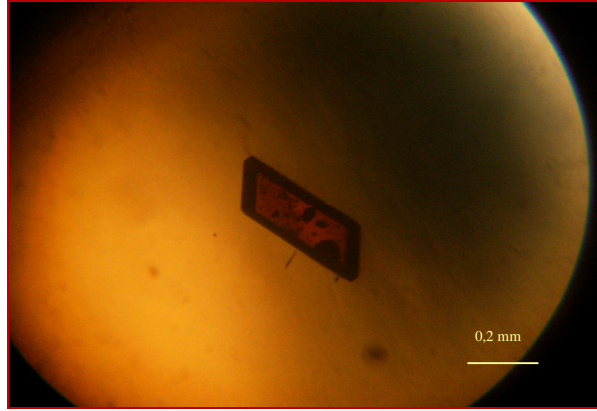
[Co(btmpp)(H<sub>2</sub>O)(dca)<sub>2</sub>] kompleksi pembe kristallerden oluşmaktadır (Şekil 3.61). Kristal monoklinik kristal sisteminde, C2/c uzay grubundadır ve a=15,6384(10), b=21,6199(7), c=17,8130(5) Å, β=128,021(3) °'dir. Kristalin arıtım verileri Tablo 3.28'de verilmiştir. Kristalin Ortep çizimi Şekil 3.88'de görülmektedir. Komplekste Co(II) iyonuna 1 btmpp ligandı, 2 dca ligandı ve 1 H<sub>2</sub>O molekülü bağlanmıştır. Btmpp ligandı merkez atomla 3 azot atomu (N1, N3 ve N5) üzerinden koordinasyona girmiştir. Dca grupları azot atomları üzerinden (N6 ve N7) Co(II) iyonuna terminal olarak bağlanmışlardır. Böylece Co(II) iyonunun koordinasyon çevresi CoN<sub>5</sub>O şeklindedir. Birim hücredeki molekül sayısı 8'dir (Şekil 3.62).



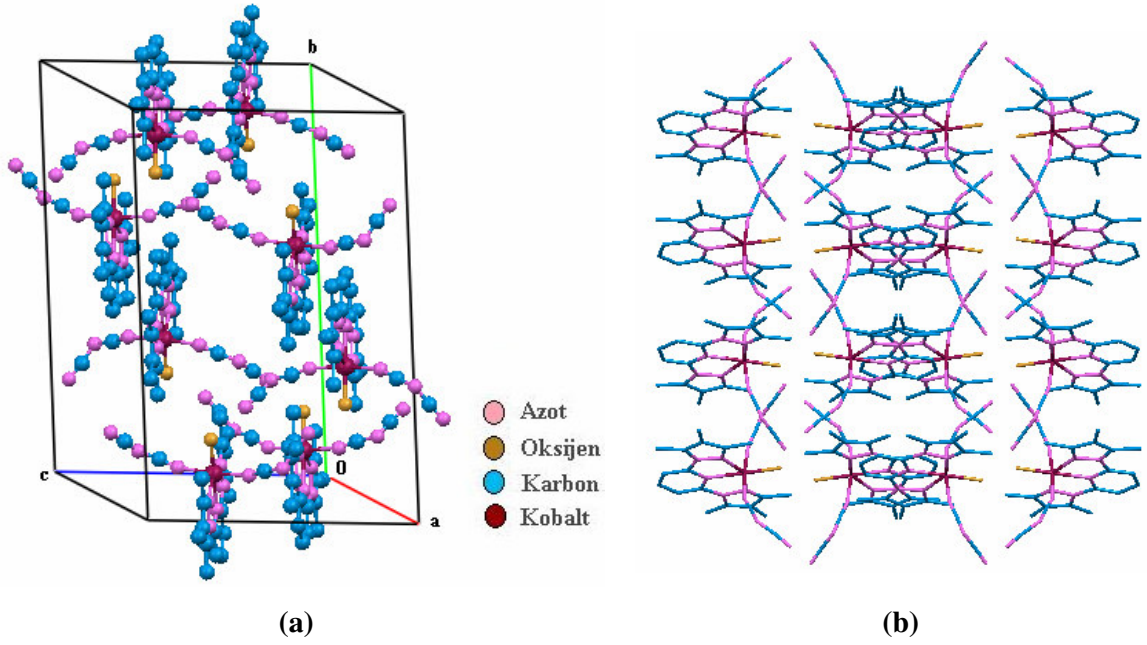
Şekil 3.60 [Co(btmpp)(H<sub>2</sub>O)(dca)<sub>2</sub>] kompleksinin Ortep çizimi (%50 olasılıkla)

**Tablo 3.28** [Co(btmpp)(H<sub>2</sub>O)(dca)<sub>2</sub>] kompleksine ait kristal verileri

Kimyasal formül	C <sub>21</sub> H <sub>23</sub> CoN <sub>11</sub> O
CCDC No.	740635
Molekül kütlesi (g.mol <sup>-1</sup> )	504,43
Kristal Sistemi	monoklinik
Uzay grubu	C2/c
a (Å)	15,6384(10)
b (Å)	21,6199(7)
c (Å)	17,8130(5)
β (°)	128,021(3)
Birim hücre hacmi V (Å) <sup>3</sup>	4744,5
Birim hücredeki molekül sayısı	8
Hesaplanan yoğunluk D <sub>x</sub> (Mg m <sup>-3</sup> )	1,412
Elektron Sayısı (F <sub>000</sub> )	2087
Soğurma katsayısı μ (mm <sup>-1</sup> )	0,761
Kristal rengi	pembe
Kristalin boyutları (mm)	0,41x0,25x0,08
X-ışını ve dalga boyu	MoK <sub>α</sub> , 0,71073
Veri toplama sıcaklığı, T (K)	293(2)
R <sub>int</sub>	0,0198
h, k, l aralığı (°)	-18/23, -28/19, -19/16
θ <sub>min</sub> -θ <sub>max</sub> . (°)	3,64-34,36
Veri toplama cihazı	Oxford Diffraction Xcalibur3
Gözlenen yansımalar (I > 2σ(I))	3599
Ölçülen yansımalar	12150
Bağımsız yansımalar	5313
Parametre sayısı	313
R; R <sub>w</sub> (I > 2σ(I))	0,0493; 0,1495
S	0,955
Δρ <sub>min</sub> , Δρ <sub>max</sub> . (e/Å <sup>3</sup> )	-0,729; 0,518



Şekil 3.61  $[\text{Co}(\text{btpp})(\text{H}_2\text{O})(\text{dca})_2]$  kristalinin mikroskop altındaki görünümü



Şekil 3.62  $[\text{Co}(\text{btpp})(\text{H}_2\text{O})(\text{dca})_2]$  kompleksinin (a) birim hücre içindeki görünümü (b) a eksenini boyunca görünümü

Co(btmpp)(H<sub>2</sub>O)(dca)<sub>2</sub>] kompleksine ait bazı bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°) Tablo 3.29’da verilmiştir.

**Tablo 3.29** [Co(btmpp)(H<sub>2</sub>O)(dca)<sub>2</sub>] kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)

---

<b>Bağ uzunlukları (Å)</b>			
Co(1)-O(1)	2,0233(19)	N(7)-C(19)	1,140(4)
Co(1)-N(3)	2,136(2)	N(8)-C(20)	1,221(4)
Co(1)-N(1)	2,162(2)	N(8)-C(18)	1,506(5)
Co(1)-N(7)	2,164(3)	N(9)-C(21)	1,121(4)
Co(1)-N(6)	2,224(3)	N(9)-C(19)	1,360(4)
Co(1)-N(5)	2,231(3)	N(10)-C(20)	1,047(4)
N(6)-C(18)	1,305(4)	N(11)-C(21)	1,001(4)
<b>Bağ açıları (°)</b>			
O(1)-Co(1)-N(3)	179,44(9)	O(1)-Co(1)-N(5)	108,32(9)
O(1)-Co(1)-N(1)	103,36(9)	N(3)-Co(1)-N(5)	72,24(8)
N(3)-Co(1)-N(1)	76,08(8)	N(1)-Co(1)-N(5)	148,31(8)
O(1)-Co(1)-N(7)	93,04(9)	N(7)-Co(1)-N(5)	68,33(9)
N(3)-Co(1)-N(7)	87,09(8)	N(6)-Co(1)-N(5)	115,35(9)
N(1)-Co(1)-N(7)	109,34(9)	C(18)-N(6)-Co(1)	159,5(2)
O(1)-Co(1)-N(6)	79,90(9)	C(19)-N(7)-Co(1)	165,5(2)
N(3)-Co(1)-N(6)	99,95(8)	C(20)-N(8)-C(18)	116,0(3)
N(1)-Co(1)-N(6)	71,08(9)	C(21)-N(9)-C(19)	108,6(4)
N(7)-Co(1)-N(6)	172,75(9)		

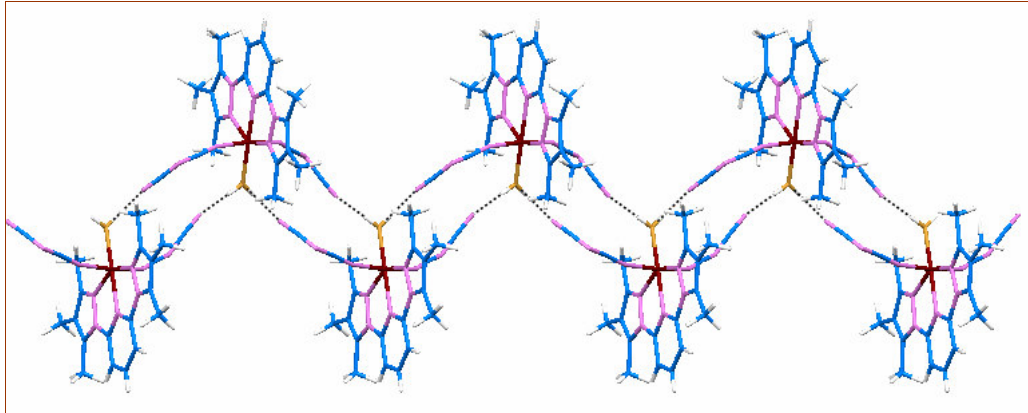
---

Kristalde moleküller arası C-H...N ve O-H...N H-bağları oluşmaktadır. Kompleksin moleküller arası H-bağları ile oluşturduğu spiral şeklindeki yapı Şekil 3.63'de görülmektedir. H-bağlarının geometrileri ile ilgili veriler Tablo 3.30'da verilmiştir.

**Tablo 3.30** [Co(btmpp)(H<sub>2</sub>O)(dca)<sub>2</sub>] kompleksinde oluşan H-bağları için bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve atomların konumları

D-H...A	D-H	H...A	D-A	D-H...A
O(1)-H(1A)...N(10) <sup>(i)</sup>	0,80	1,67	2,424(4)	156
O(1)-H(1B)...N(11) <sup>(ii)</sup>	0,79	1,78	2,526(4)	157
C815)-H815B)...N(6) <sup>(iii)</sup>	0,96	2,21	3,087(7)	151

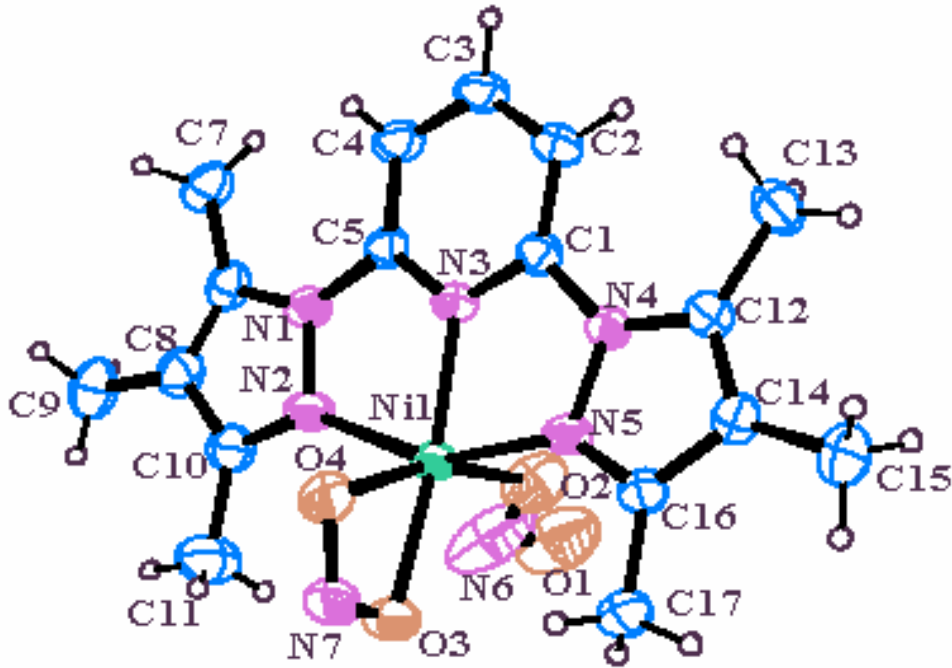
Simetri kodları: (i)  $-1/2+x, 1/2-y, -1/2+z$ , (ii)  $1/2+x, 1/2-y, 1/2+z$ , (iii)  $1-x, y, 1/2-z$



**Şekil 3.63** [Co(btmpp)(dca)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)] kompleksinin H-bağları ile oluşmuş yapısı

### 3.6.9 [Ni(btmpp)(ONO)<sub>2</sub>] kompleksinin X-Işınları Çalışmaları

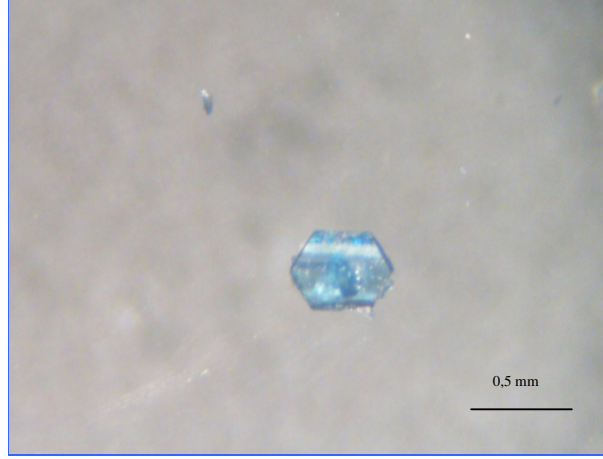
[Ni(btmpp)(ONO)<sub>2</sub>] kompleksi monoklinik kristal sisteminde ve P<sub>2</sub>/c uzay grubundadır, a=8,2408(4), b=18,8074(7), c= 12,7642(5) Å, β=94,064(3) °'dir. Kristale ait arıtım verileri Tablo 3.31'de verilmiştir. Kompleksin Ortep çizimi Şekil 3.64'de, mikroskop altındaki görünümü ise Şekil 3.65'de görülmektedir. Ni(II) iyonuna 1 btmpp ligandı ve 2 nitrit molekülü bağlanmıştır. Btmpp ligandının merkez atoma 3 azot atomu (N2, N3 ve N5) üzerinden bağlandığı görülmektedir. Nitrit iyonlarından birisi metal iyonuna O2 atomu üzerinden terminal bağlanırken diğeri iki O atomu (O3, O4) üzerinden bağlanarak halkalı bir yapı oluşturmuştur. Ni(II) iyonunun koordinasyon çevresi NiN<sub>3</sub>O<sub>3</sub>'tür. Birim hücredeki molekül sayısı 4'tür (Şekil 3.66a), kristalin c eksenini boyunca görünümü Şekil 3.66b'de görüldüğü gibidir.



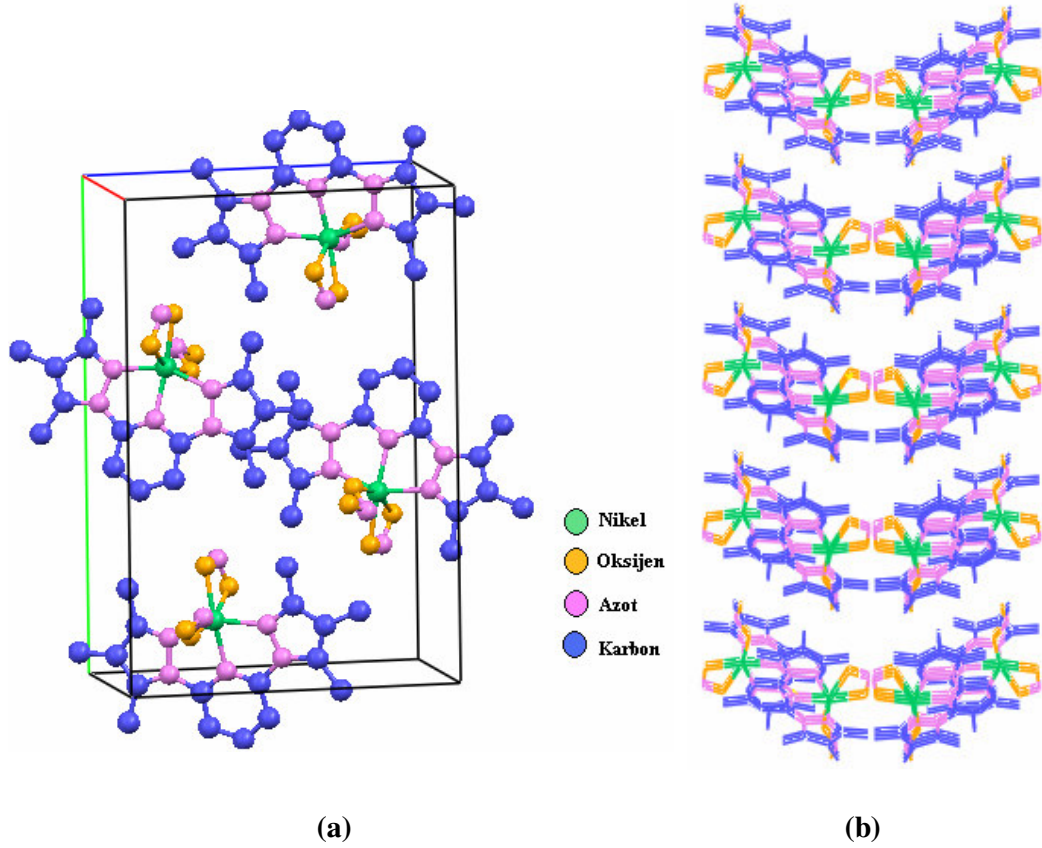
Şekil 3.64 [Ni(btmpp)(ONO)<sub>2</sub>] kompleksinin Ortep çizimi (%40 olasılıkla)

**Tablo 3.31** [Ni(btmpp)(ONO)<sub>2</sub>] kompleksine ait kristal verileri

Kimyasal formül	C <sub>17</sub> H <sub>21</sub> N <sub>7</sub> O <sub>4</sub> Ni
CCDC No.	743351
Molekül kütlesi (g.mol <sup>-1</sup> )	446,1
Kristal Sistemi	monoklinik
Uzay grubu	P2 <sub>1</sub> /c
a (Å)	8,2408(4)
b (Å)	18,8074(7)
c (Å)	12,7642(5)
β (°)	94,064(3)
Birim hücre hacmi V (Å) <sup>3</sup>	1973,3(1)
Birim hücredeki molekül sayısı	4
Hesaplanan yoğunluk D <sub>x</sub> (Mg m <sup>-3</sup> )	1,501
Elektron Sayısı (F <sub>000</sub> )	928
Soğurma katsayısı μ (mm <sup>-1</sup> )	1,023
Kristal rengi	Mavi
Kristalin boyutları (mm)	0,50 x 0,40 x 0,10
X-ışını ve dalga boyu	MoK <sub>α</sub> , 0,71070
Veri toplama sıcaklığı, T (K)	293(2)
R <sub>int</sub>	0,066
h, k, l aralığı (°)	-9/9, -22/22, -15/13
θ <sub>min</sub> -θ <sub>max</sub> . (°)	2,5-25
Veri toplama cihazı	Rigaku RAXIS-RAPID S
Gözlenen yansımalar (I > 2σ(I))	3615
Ölçülen yansımalar	70618
Bağımsız yansımalar	3439
Parametre sayısı	283
R; R <sub>w</sub> (I > 2σ(I))	0,122; 0,050
S	1,115
Δρ <sub>min</sub> , Δρ <sub>max</sub> . (e/Å <sup>3</sup> )	-0,78, 0,78



Şekil 3.65 [Ni(btpp)(ONO)<sub>2</sub>] kristalinin mikroskop altındaki görünümü



Şekil 3.66 [Ni(btpp)(ONO)<sub>2</sub>] kompleksinin (a) birim hücre içindeki görünümü (b) c eksenini boyunca görünümü



Komplekse ait bazı bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°) Tablo 3.32’de verilmiştir.

**Tablo 3.32** [Ni(btmpp)(ONO)<sub>2</sub>] kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)

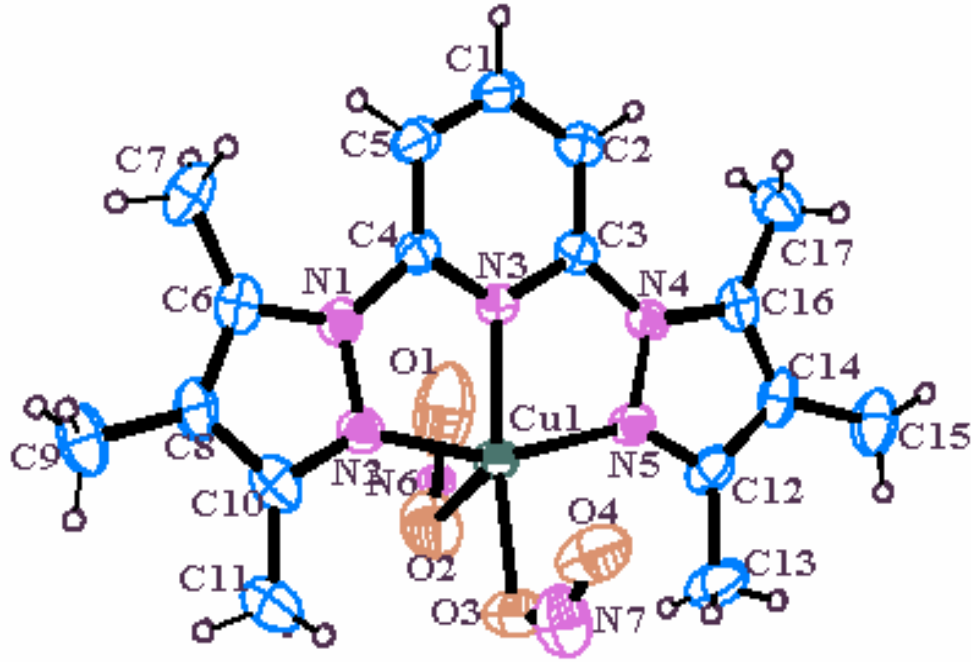
---

<b>Bağ uzunlukları (Å)</b>			
Ni(1)-O(2)	2,053(5)	Ni(1)-O(3)	2,068(4)
Ni(1)-N(2)	2,077(4)	Ni(1)-O(4)	2,170(4)
Ni(1)-N(3)	2,018(4)	Ni(1)-N(5)	2,082(4)
O(3)-N(7)	1,245(7)	O(2)-N(6)	1,29(1)
O(4)-N(7)	1,263(6)	O(1)-N(6)	1,18(1)
<b>Bağ açıları (°)</b>			
O(3)-Ni(1)-O(4)	58,8(2)	O(4)-Ni(1)-N(2)	91,5(2)
O(3)-Ni(1)-N(3)	166,9(2)	N(3)-Ni(1)-N(5)	76,9(1)
O(3)-Ni(1)-N(5)	101,1(1)	N(3)-Ni(1)-O(2)	91,1(2)
O(3)-Ni(1)-O(2)	101,8(2)	N(3)-Ni(1)-N(2)	76,8(1)
O(3)-Ni(1)-N(2)	103,1(1)	N(5)-Ni(1)-O(2)	87,8(2)
O(4)-Ni(1)-N(3)	108,1(1)	N(5)-Ni(1)-N(2)	152,9(2)
O(4)-Ni(1)-N(5)	90,7(1)	O(2)-Ni(1)-N(2)	98,9(2)
O(4)-Ni(1)-O(2)	159,9(2)	N(7)-O(3)-Ni(1)	97,2(3)
O(2)-N(6)-O(1)	95,5(9)	N(7)-O(3)-Ni(1)	97,2(3)
N(6)-O(2)-Ni(1)	107,8(6)	N(7)-O(4)-Ni(1)	91,8(3)
O(3)-N(7)-O(4)	112,2(4)		

---

### 3.6.10 [Cu(btmpp)(ONO)<sub>2</sub>] kompleksinin X-Işınları Çalışmaları

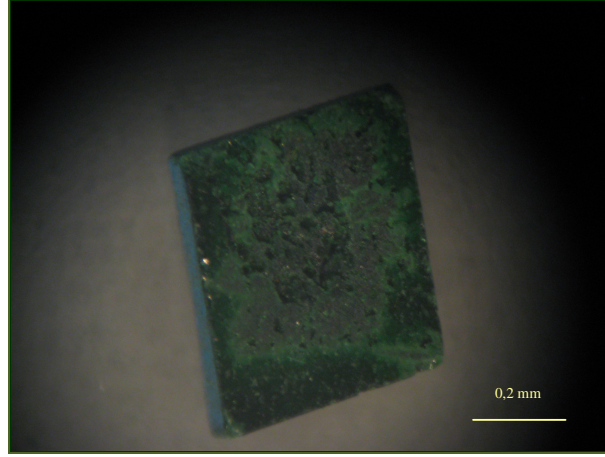
[Cu(btmpp)(ONO)<sub>2</sub>] kompleksi monoklinik kristal sisteminde ve P21/c uzay grubundadır, a=8,2444(2), b=12,8380(2), c=19,4042(5) Å, β=100,3840(10) °'dir. Kompleks koyu yeşil kristallerden oluşmaktadır (Şekil 3.68). Kristale ait arıtım verileri Tablo 3.33'te verilmiştir. Kristalin Ortep çizimi Şekil 3.67'de görülmektedir. Komplekste Cu(II) iyonuna btmpp ligandı 3 azot atomu (N2, N3 ve N5) üzerinden, nitrit grupları ise O atomları üzerinden (O2 ve O3) terminal olarak bağlanarak CuN<sub>3</sub>O<sub>2</sub> koordinasyon çevresini oluşturmuşlardır. τ değeri 0,083 olarak hesaplanmıştır, dolayısıyla Cu(II) etrafındaki geometrinin kare piramit olduğu söylenebilir. Kristalin birim hücre içindeki görünümü ve c eksenine boyunca görünümü Şekil 3.69a ve 3.69b'de verilmiştir.



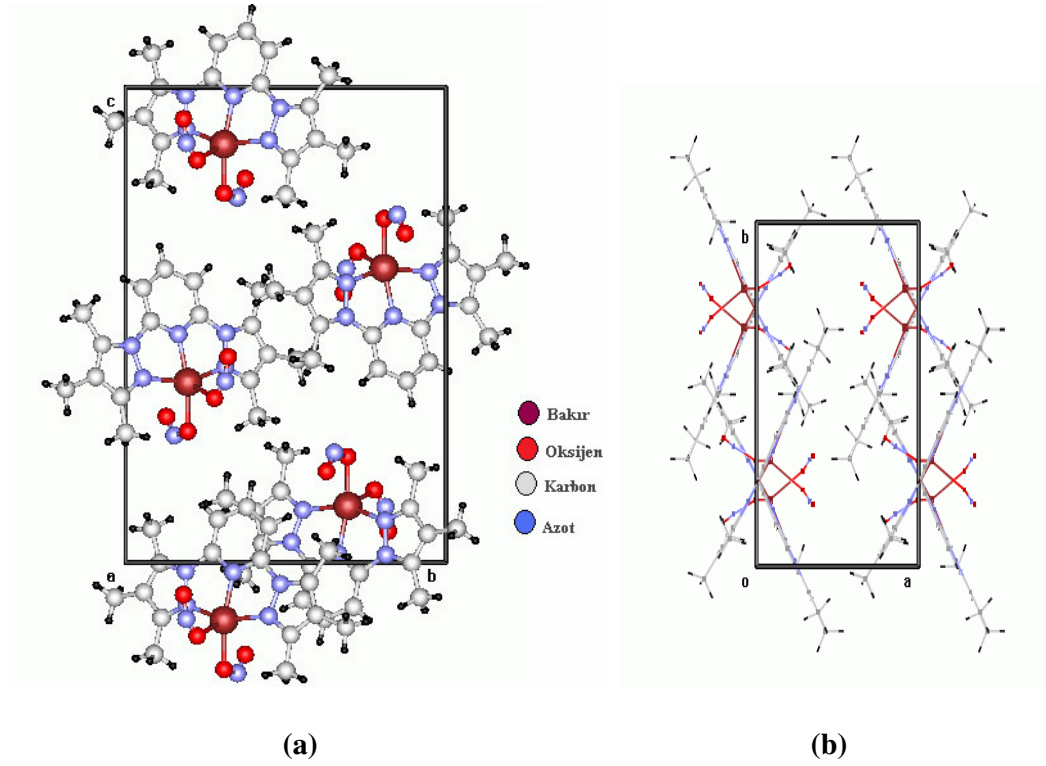
Şekil 3.67 [Cu(btmpp)(ONO)<sub>2</sub>] kompleksinin Ortep çizimi (%40 olasılıkla)

**Tablo 3.33** [Cu(btmpp)(ONO)<sub>2</sub>] kompleksine ait kristal verileri

Kimyasal formül	C <sub>17</sub> H <sub>21</sub> CuN <sub>7</sub> O <sub>4</sub>
CCDC No.	746794
Molekül kütlesi (g.mol <sup>-1</sup> )	450,94
Kristal Sistemi	monoklinik
Uzay grubu	P2 <sub>1</sub> /c
a (Å)	8,2444(2)
b (Å)	12,8380(2)
c (Å)	19,4042(5)
β (°)	100,3840(10)
Birim hücre hacmi V (Å) <sup>3</sup>	2020,13(8)
Birim hücredeki molekül sayısı	4
Hesaplanan yoğunluk D <sub>x</sub> (Mg m <sup>-3</sup> )	2,965
Elektron Sayısı (F <sub>000</sub> )	1864
Soğurma katsayısı μ (mm <sup>-1</sup> )	2,240
Kristal rengi	Yeşil
Kristalin boyutları (mm)	0,60 X 0,50 X 0,30
X-ışını ve dalga boyu	MoK <sub>α</sub> , 0,71070
Veri toplama sıcaklığı, T (K)	293(2)
R <sub>int</sub>	0,030
h, k, l aralığı (°)	-9/9, -15/15, -23/23
θ <sub>min</sub> -θ <sub>max</sub> . (°)	2,5-25,3
Veri toplama cihazı	Rigaku RAXIS-RAPID S
Gözlenen yansımalar (I > 2σ(I))	76836
Ölçülen yansımalar	3253
Bağımsız yansımalar	3794
Parametre sayısı	283
R; R <sub>w</sub> (I > 2σ(I))	0,108 0,131
S	0,958
Δρ <sub>min</sub> , Δρ <sub>max</sub> . (e/Å <sup>3</sup> )	-0,62, 5,05



Şekil 3.68 [Cu(btmpp)(ONO)<sub>2</sub>] kristalinin mikroskop altındaki görünümü



Şekil 3.69 [Cu(btmpp)(ONO)<sub>2</sub>] kompleksinin (a) birim hücre içindeki görünümü (b) c eksenini boyunca görünümü

Cu(btpp)(ONO)<sub>2</sub>] kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°) Tablo 3.34’de verilmiştir.

**Tablo 3.34** [Cu(btpp)(ONO)<sub>2</sub>] kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)

---

<b>Bağ uzunlukları (Å)</b>			
Cu(1)-N(3)	1,971(4)	N(7)-O(3)	1,23(1)
Cu(1)-N(5)	2,021(4)	N(7)-O(4)	1,04(1)
Cu(1)-N(2)	2,033(4)	N(6)-O(2)	0,85(1)
Cu(1)-O(3)	2,005(6)	N(6)-O(1)	0,98(2)
Cu(1)-O(2)	2,19(2)		
<b>Bağ açıları (°)</b>			
N(3)-Cu(1)-N(5)	78,0(2)	N(5)-Cu(1)-O(3)	100,7(2)
N(3)-Cu(1)-N(2)	78,3(2)	N(5)-Cu(1)-O(2)	102,7(3)
N(3)-Cu(1)-O(3)	160,2(2)	N(2)-Cu(1)-O(3)	99,1(2)
N(3)-Cu(1)-O(2)	117,7(4)	N(2)-Cu(1)-O(2)	94,6(3)
N(5)-Cu(1)-N(2)	155,2(2)	O(3)-Cu(1)-O(2)	82,0(4)
Cu(1)-O(3)-N(7)	107,1(6)	O(4)-N(7)-O(3)	125,5(9)
Cu(1)-O(2)-N(6)	104(1)	O(2)-N(6)-O(1)	148(1)

---

## 4. TARTIŞMA VE SONUÇ

### 4.1 İnfared (IR ) Spektrumları

#### 4.1.1 Btmpp- Metal Komplekslerinin IR Spektrumları

Nitrat grubu  $C_{2v}$  simetrisinden beklendiği gibi üç tane NO gerilim bandına sahiptir. Koordine bağlı nitratlara ait bandlar  $1290-1253\text{ cm}^{-1}$ ,  $1034-970\text{ cm}^{-1}$ ,  $800-781\text{ cm}^{-1}$  arasında görülür. Monodentat nitratlarda bu gerilimler  $1420\text{ cm}^{-1}$ ,  $1305\text{ cm}^{-1}$  ve  $1008\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenir. Şelat oluşturucu bidentat nitrat gruplarının ise beklenen gerilimleri  $1476\text{ cm}^{-1}$ ,  $1290\text{ cm}^{-1}$  ve  $1025\text{ cm}^{-1}$ 'dedir. Tek dişli nitrat kompleksinde iki en yüksek frekanslı band birbirinden  $115\text{ cm}^{-1}$ , bidentatta ise  $186\text{ cm}^{-1}$  uzaktadır. Eğer kompleksler birbirine benzer durumda ise bu kural geçerlidir. Tek kristal X-ışını tekniği ile yapısı aydınlatılamayan komplekslerin yapılarının belirlenmesinde bu farklardan faydalanılmıştır. Bununla birlikte nitrat içeren komplekslerde iyonik, monodentat, bidentat asimetrik  $\nu(\text{NO}_2)$  gerilme titreşimlerinin IR spektrumlarındaki dalga sayılarındaki büyüklük sırası iyonik>monodentat>bidentat olarak gözlenir [80].

Co(II) kompleksinde  $1452\text{ cm}^{-1}$ ,  $1320\text{ cm}^{-1}$  ve  $1021\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen bandlar monodentat bağlı nitrat gruplarının  $\nu(\text{NO})$  gerilimlerine karşılık gelir.  $1359\text{ cm}^{-1}$  ve  $828\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen bandlar ise iyonik bağlı nitrat grubuna aittir. Burada koordine bağlı nitrat iyonuna ait görülen gerilimlerden en yüksek şiddetli olanlar arasındaki fark  $132\text{ cm}^{-1}$ 'dir ve monodentat nitratlar için beklenen farka yakındır. Ayrıca  $3274\text{ cm}^{-1}$  ve  $3363\text{ cm}^{-1}$  bölgesinde kompleksin yapısındaki koordine bağlı su moleküllerine ait güçlü yayvan bandlar görülmektedir. Bu kompleksin yapısı, X-ışınları kristalografisi ile aydınlatılmıştır. Yapıdaki nitratın bir tanesinin monodentat olarak metale bağlandığı diğerinin ise metale iyonik bağlı olduğu kompleksin Ortep çiziminden görülmektedir (Şekil 3.37). Ni(II) kompleksi ile Co(II) kompleksinin IR spektrumları karşılaştırıldığında, Ni(II) kompleksinde Co(II) kompleksinin

spektrumunda gözlenmeyen  $1296\text{ cm}^{-1}$  de bir pik gözlenmektedir. Bu, yapıdaki bidentat nitrata ait  $\nu_a(\text{NO}_2)$  gerilimine karşılık gelir. Ayrıca  $1470\text{ cm}^{-1}$  ve  $1024\text{ cm}^{-1}$  de bu nitrat iyonunun gerilimlerine ait pikler görülmektedir. Burada en yüksek frekanslı iki band arasındaki farkın  $174\text{ cm}^{-1}$  olduğu ve bidentat bağlı nitrat için beklenen farka oldukça yakın olduğu görülmektedir.  $1357\text{ cm}^{-1}$  ve  $816\text{ cm}^{-1}$  de gözlenen pikler ise iyonik bağlı nitrata aittir. Ni(II) kompleksinde görülen güçlü  $3424\text{ cm}^{-1}$  piki yapısında bulunan koordine su moleküllerine aittir. Cu(II) kompleksinde görülen  $1429\text{ cm}^{-1}$ ,  $1304\text{ cm}^{-1}$ ,  $1019\text{ cm}^{-1}$  bandları yapıda koordinasyona katılmış olan nitrat gruplarına ait bandlardır. En yüksek frekanslı bandlar arasındaki fark düşük olduğundan ( $125\text{ cm}^{-1}$ ) burada da nitratin metale monodentat olarak bağlandığı söylenebilir.  $1365\text{ cm}^{-1}$  ve  $826\text{ cm}^{-1}$  de iyonik bağlı nitrat moleküllerinin gerilimlerine karşılık gelen pikler gözlenmektedir.  $3403\text{ cm}^{-1}$  ve  $3124\text{ cm}^{-1}$  de gözlenen bandlar koordinasyona katılmış MeOH moleküllerinin  $\nu(\text{OH})$  gerilimlerinden kaynaklanır.

#### 4.1.2 Btmpp- Metal-Tiyosiyanat Komplekslerinin IR Spektrumları

Bir metal iyonu ile tiyosiyanat iyonu arasındaki bağlanma modunun belirlenmesinde IR spektrumlarının incelenmesinin çok iyi bir yöntem olduğu eskiden beri bilinmektedir. Doğrusal üç atomlu  $\text{SCN}^-$  iyonu, ikisi dejenere olan dört titreşim hareketine sahiptir. Bunların hepsi de infrared aktiftir. Koordinasyon durumunda tüm bu bandlar bağlanmanın moduna göre kayma gösterirler. Serbest, N-bağlı, S-bağlı, N-S-bağlı köprülü tiyosiyanat iyonunun ve tiyosiyanat içeren metal komplekslerinin IR titreşimleri Tablo 4.1'de verilmiştir.

**Tablo 4.1** Tiyosiyanat iyonunun ve tiyosiyanat içeren komplekslerin IR titreşimleri

	$\nu(\text{C}=\text{S})$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu_b(\text{SCN})$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu_s(\text{C}=\text{N})$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
Serbest SCN (KSCN) [80,81]	749	486-471	2060
N-bağlı [80,81]	780-860	440-490 (Tek band)	2050
S-bağlı [80,81]	690-720	420 civarı bir kaç band	$\geq 2100$
N-S bağli köprülü [80,81]	795		$\leq 2140$
[Co(btmpp)(DMSO)(NCS) <sub>2</sub> ]	756,779		2085,2063
[Fe(btmpp)(NCS) <sub>3</sub> ]	762,780	483	2028
[Ni(btmpp)(NCS) <sub>μ<sub>1,1</sub></sub> -NCS] <sub>2</sub>	759,780	470	2102,1997
[Cu(btmpp)(NCS) <sub>2</sub> ]	763,785		2080
[Cd(btmpp)(NCS) <sub>μ</sub> -Cl] <sub>2</sub>	755,795		2047

Tüm komplekslerin infrared spektrumlarında 2000-2100  $\text{cm}^{-1}$  bölgesinde şiddetli keskin pikler görülmektedir. Bu da komplekslerin tamamında  $\text{SCN}^-$  iyonunun koordinasyona katıldığına kanıttır. Co(II) kompleksinin spektrumunda 2085 ve 2063  $\text{cm}^{-1}$  de yarılmış şiddetli keskin pik N bağlı tiyosiyanatın C=N gerilimine aittir. 780  $\text{cm}^{-1}$  de görülen band ise yine N bağlı komplekslerde görülen C=S gerilimine aittir. Burada yumuşak sert kavramına göre Co(II) metalinin  $\text{SCN}^-$  ile N ucundan koordinasyona girmesi beklenen bir durumdur. Ayrıca Co(II) kompleksinin IR spektrumunda yaklaşık 1002  $\text{cm}^{-1}$  de gözlenen pik yapıdaki O atomu üzerinden koordinasyona katılmış DMSO molekülünün S=O gerilimine aittir. Fe(III) kompleksinde de yine 2028  $\text{cm}^{-1}$  ve 764  $\text{cm}^{-1}$  de gözlenen pikler sırasıyla C=N ve C=S gerilimlerine ait olup komplekste  $\text{SCN}^-$  iyonunun N ucundan bağlı olduğunu doğrulamaktadır. S bağlı komplekslerde C=N gerilim pikinin 2100  $\text{cm}^{-1}$  civarında çıkması beklenirken, C=S geriliminin 720-690  $\text{cm}^{-1}$  aralığında olması beklenir. Ni(II) kompleksinde 2103 ve 1997  $\text{cm}^{-1}$  de görülen çok şiddetli piklerden birincisi  $\text{SCN}^-$  nin köprü yapıcı olarak bağlandığını gösterir, ikinci şiddetli pik ise terminal bağlı  $\text{SCN}^-$  iyonlarının gerilimine aittir. Bu komplekste 470  $\text{cm}^{-1}$  de görülen tek bir pik  $\text{SCN}^-$  in komplekse N ucundan bağlı olduğunu gösterir. S ucundan bağlı olmuş olsaydı 420  $\text{cm}^{-1}$  civarında düşük şiddetli birkaç pik gözlenmesi gerekirdi. Bu sonuç kompleksin X-ışınları ile aydınlatılmış yapısı ile son derece uyum içindedir (Şekil 3.55). Cu(II) kompleksinde 2080  $\text{cm}^{-1}$  de tek bir şiddetli pik görülmektedir. Bu komplekste N-bağlı terminal  $\text{SCN}^-$  iyonunun varlığının bir göstergesidir. Cd(II) kompleksinde 2047  $\text{cm}^{-1}$  de şiddetli tek bir pik görülmektedir. Bu N-bağlı tiyosiyanatın C=N gerilimine aittir. Bu durumda komplekste  $\text{SCN}^-$  iyonunun N ucundan terminal bağlandığı söylenebilir. Bu durum kristalin X-ışınları ile çözülen yapısıyla uyumaktadır. Ancak sert-yumuşak kavramına göre tiyosiyanatın Cd(II) metaline S ucundan bağlanması beklenirdi. Bu durum yapıdaki kuvvetli elektron çekici klorların varlığı ile açıklanabilir. Merkezi metal iyonunun etrafındaki elektronik değişimler  $\text{SCN}^-$  iyonunun S ya da N ucundan bağlanmasında etkili faktörlerdendir.



### 4.1.3 Btmpp-Metal-Dca Komplekslerinin İnfrared Spektrumları

Sentezlenen kompleksler ve literatürde dca için IR verileri Tablo 4.2’de gösterilmiştir.

**Tablo 4.2** Dca iyonunun ve dca içeren komplekslerin IR titreşimleri

	$\nu_{as} + \nu_s(\text{C}\equiv\text{N})$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu_{as}(\text{C}\equiv\text{N})$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu_s(\text{C}\equiv\text{N})$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu_s(\text{C-N})$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu_{as}(\text{C-N})$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
Serbest dca ( $\text{Na}[\text{N}(\text{CN})_2]$ ) [52]	2286	2232	2179	900-950	1300-1400
$[\text{Co}(\text{btmpp})(\text{H}_2\text{O})(\text{dca})_2]$	2286	2230	2178, 2162	951	1319
$[\text{Ni}(\text{btmpp})(\text{H}_2\text{O})(\text{dca})_2]$	2273, 2312	2209	2162	952	1360
$[\text{Cu}(\text{btmpp})(\text{H}_2\text{O})(\text{dca})]$	2273	2224	2165	954	1325
$[\text{Cd}(\text{btmpp})(\text{dca})\text{Cl}]$	2360, 2260	2209	2153	956	1317

Co(II) kompleksinde  $3184 \text{ cm}^{-1}$ ’de, Ni(II) kompleksinde  $3408 \text{ cm}^{-1}$ ’de, Cu(II) kompleksinde  $3432 \text{ cm}^{-1}$ ’de görülen yayvan band yapıda bulunan su moleküllerinin O-H geriliminden kaynaklanmaktadır. Yapısında dca bulunan tüm komplekslerde  $2150\text{-}2360 \text{ cm}^{-1}$  bölgesinde CN gerilimleri ile ilgili olarak birden fazla band gözlenmiştir.

### 4.1.4 Btmpp-Metal-Nitrit Komplekslerinin IR spektrumları

$\text{C}_{2v}$  simetrisindeki serbest nitrit iyonunun 3 temel titreşimi vardır ve bunların hepsi infrared aktiftir. Tablo 4.3’de serbest nitrit iyonunun ve elde edilen komplekslerin nitrit iyonu ile ilgili olarak titreşim verileri gösterilmiştir.

**Tablo 4.3** Nitrit iyonunun ve nitrit içeren komplekslerin IR titreşimleri

	$\nu_{as}(\text{NO}_2)$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu_s(\text{NO}_2)$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu_b(\text{NO}_2)$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
Serbest Nitrit ( $\text{NaNO}_2$ ) [45]	1328	1261	828
Şelat oluşturu nitrit [80]	1266-1390	1171-1225	840-866
$[\text{Co}(\text{btmpp})(\text{ONO})_2]$	1317	1205, 1022	844
$[\text{Ni}(\text{btmpp})(\text{ONO})_2]$	1319	1209, 1013	844
$[\text{Cu}(\text{btmpp})(\text{ONO})_2]$	1325	1034	848
$\text{Cd}(\text{btmpp})(\text{ONO})_2]$	1317	1217, 1005	844

Nitrit iyonunun asimetric ve simetric gerilme titreşimlerinin serbest iyona göre kaymalarından faydalanılarak komplekslerde nitritin bağlanma modu belirlenebilir. Nitro komplekslerinde  $620\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen band nitrito komplekslerinde gözlenmez. Eğer nitro grubu şelat oluşturmuşsa hem simetric hem de asimetric  $\nu(\text{NO}_2)$  gerilimleri daha düşük frekanslara kayar ve  $\nu(\text{ONO})$  bükülme titreşimleri frekansı N-bağlı komplekslerden daha yüksektir [80]. Nitrit köprülü bileşiklerde asimetric  $\nu(\text{NO}_2)$  gerilimi daha yüksek frekansa kayarken simetric  $\text{NO}_2$  gerilimi daha düşük frekansa kayar [42]. Co(II), Ni(II) ve Cd(II) komplekslerinde hem simetric hem de asimetric  $\text{NO}_2$  gerilimlerinin düşük frekanslara kaydığı Tablo 4.3'de görülmektedir. Bu durumda bu komplekslerin yapısında 2 O atomu üzerinden bağlanarak şelat oluşturmuş nitrit grubunun varlığından bahsedilebilir. Çünkü bu tip bir şelatlaşma iki N-O bağının bağ derecesini düşürür ve  $\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)$  ve hem de  $\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2)$  daha düşük frekansta gözlenir. Bu durum Tablo 4.3'de şelat oluşturucu nitrit için verilen titreşim verileri incelenerek te görülebilir. Cu(II) kompleksinde diğer komplekslerden farklı olarak  $1200\text{-}1220\text{ cm}^{-1}$  aralığında bir pik gözlenmemiştir.  $\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)$  gerilimi  $1325\text{ cm}^{-1}$ 'de,  $\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2)$  gerilimi  $1034\text{ cm}^{-1}$ 'de ve  $\nu_{\text{b}}(\text{NO}_2)$  gerilimi  $848\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenmiştir. Bu da yapıda O atomu üzerinden koordinasyona girmiş terminal bağli nitrit gruplarının varlığını gösterir. Bu durum kompleksin X-ışınları ile aydınlatılan yapısı ile de son derece uyum içindedir (Şekil 3.67)

## 4.2 UV-Vis Spektrumları

Tmp bileşiminin ve btmpp ligandının UV-Vis sonuçları Tablo 3.3'de görülmektedir. Tmp'nin UV-vis spektrumunda  $284,6\text{ nm}$ 'de  $\pi\text{-}\pi^*$  geçişine karşılık bir absorpsiyon bandı gözlenmiştir. 1,2-azol bileşiklerinin tamamının elektronik spektrumlarında  $\pi\text{-}\pi^*$  geçişine karşılık gelen yalnızca tek bir absorpsiyon piki gözlenir [82]. Bu geçişe karşılık gelen molar soğurum katsayısı  $3085\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  olarak hesaplanmıştır.

Btmpp ligandının UV-Vis spektrumunda  $264,5\text{ nm}$  ve  $303,9\text{ nm}$ ' de temel iki absorpsiyon piki gözlemlenmiştir.  $264,5\text{ nm}$ ' de gözlenen pik ligandın yapısındaki piridin grubundaki  $\pi\text{-}\pi^*$  geçişinden,  $303,9\text{ nm}$ ' de gözlenen pik ise pirazol grubundaki  $\pi\text{-}\pi^*$  geçişinden kaynaklanmaktadır. Bu dalga boylarına karşılık gelen

molar soğurum katsayıları sırasıyla 10600 M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup> ve 18500 M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup> olarak bulunmuştur.

Literatürde btmpp ligandına benzer bazı ligand ve komplekslere ait olarak elde edilmiş UV-Vis sonuçları karşılaştırma amaçlı olarak Tablo 4.4'de verilmiştir.

**Tablo 4.4** Bpp, bdmpp ligandları ile bu ligandların bazı metal komplekslerinin UV-vis spektroskopisi sonuçları [62,83,84]

Ligand ya da kompleksin formülü	Çözücü	$\lambda_{max}$ ( nm ) $\epsilon$ ( M <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )
bpp	Metanol	239(27700); 245(34000); 264(12300); 270(11300); 301(18700)
[Pt(bpp)Cl]Cl	Metanol	222(21500); 267(33800); 278(25200); 318(11300); 340(4100)
[Pt(bpp)Ph]PF <sub>6</sub>	Metanol	229(36000); 266(37800); 288(22300); 300(20000); 320(11300); 360(5500)
bdmpp	Metanol	247(22700); 265(11000); 295(14400)
[Pt(bdmpp)Cl]Cl	Metanol	228(17900); 270(28400); 316(9100); 330(12900)
[Pt(bdmpp)Ph]PF <sub>6</sub>	Metanol	224(27900); 239(23500); 268(35100); 295( 11400); 318(12500); 330(14800)
[Hg(bdmpp)(SCN) <sub>2</sub> ]	DMF	266(16000); 298(17340)
[Cd(bdmpp)(SeCN) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)]	DMF	266(18790); 298(17130)

\*  $\epsilon$  değerleri parantez içinde verilmiştir.

Sentezlenen komplekslere ait UV-Vis sonuçları Tablo 3.4-3-7'de görülmektedir. Tüm komplekslerin UV spektrumlarında 250-333 nm arasında gözlenen kuvvetli absorpsiyon bandları hakimdir. Serbest btmpp ligandına ait UV-Vis spektrumu bu bölgede ligand merkezli bandların gözlendiğini göstermektedir ancak diğer yük transfer geçişleri de bu bölgedeki bandların şiddetlerine katkıda bulunabilir [62].

Daha büyük dalga boylarında ( $\lambda > 333$ ) bazı komplekslerin spektrumlarında ek absorpsiyon bandları gözlemlenmiştir. [Co(btmpp)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)]NO<sub>3</sub> kompleksinde 669 nm' de (201 M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>), [Ni(btmpp)(H<sub>2</sub>O)(NO<sub>3</sub>)]NO<sub>3</sub> kompleksinde 551 nm' de (10 M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>) ve 842,6 nm' de (12 M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>), [Cu(btmpp)(MeOH)(NO<sub>3</sub>)]NO<sub>3</sub> kompleksinde 414,9 nm' de (120 M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>) ve 709,2 nm' de (100 M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>), [Co(btmpp)(DMSO)(NCS)<sub>2</sub>] kompleksinde 539,5 nm' de (73 M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>), 617,8 nm' de

( $56 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ),  $[\text{Ni}(\text{btmpp})(\text{NCS})(\mu_{1,1}\text{-NCS})_2]$  kompleksinde  $618,8 \text{ nm}'$  de ( $21 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) ve  $753 \text{ nm}'$  de ( $15 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ),  $[\text{Cu}(\text{btmpp})(\text{NCS})_2]$  kompleksinde  $718,2 \text{ nm}'$  de ( $115 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ),  $[\text{Co}(\text{btmpp})(\text{H}_2\text{O})(\text{dca})_2]$  kompleksinde  $683,1 \text{ nm}'$  de ( $160 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ),  $[\text{Ni}(\text{btmpp})(\text{H}_2\text{O})(\text{dca})_2]$  kompleksinde  $582,2 \text{ nm}'$  de ( $6 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ),  $765 \text{ nm}'$  de ( $7 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) ve  $835,6 \text{ nm}'$  de ( $9 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ),  $[\text{Cu}(\text{btmpp})(\text{H}_2\text{O})(\text{dca})]$  kompleksinde  $880 \text{ nm}'$  de ( $135 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ),  $[\text{Co}(\text{btmpp})(\text{ONO})_2]$  kompleksinde  $535 \text{ nm}'$  de ( $51 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ),  $[\text{Ni}(\text{btmpp})(\text{ONO})_2]$  kompleksinde  $607,8 \text{ nm}'$  de ( $14 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ),  $[\text{Cu}(\text{btmpp})(\text{ONO})_2]$  kompleksinde  $682,1 \text{ nm}'$  de ( $105 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) gözlenen zayıf şiddetteki bandlar metaldeki d-d geçişlerinden kaynaklanmaktadır.

Cd(II) metali ile hazırlanan  $[\text{Cd}(\text{btmpp})\text{Cl}_2]$ ,  $[\text{Cd}(\text{btmpp})(\text{NCS})\mu\text{-Cl}]_2$ ,  $[\text{Cd}(\text{btmpp})(\text{dca})\text{Cl}]$ ,  $[\text{Cd}(\text{btmpp})(\text{ONO})_2]$  komplekslerinde ligand merkezli geçişler dışında herhangi ekstra bir absorpsiyon piki gözlenmemiştir. Bu da Cd(II) metalinin tam dolu d orbitallerinden kaynaklanmaktadır.

$[\text{Fe}(\text{btmpp})(\text{SCN})_3]$  kompleksinde ise  $461,8 \text{ nm}'$  de ( $5314 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) gözlenen absorpsiyon bandının metalden liganda (MLCT) ya da ligandan metale (LMCT) yük aktarım bandlarından kaynaklandığı düşünülebilir.

### 4.3 Termal Analiz Sonuçları

Şekil 3.13'de görülen tmp'nin DTG eğrisinden bileşiğin tek basamakta uzaklaştığı görülmektedir. Bu basamağa ait DTG maksimumu  $195 \text{ }^\circ\text{C}'$  dir.  $100 \text{ }^\circ\text{C}'$  ye kadar bileşiğin kararlı olduğu TG eğrisinden görülmektedir. DTA eğrisinde  $142 \text{ }^\circ\text{C}'$  de ve  $200 \text{ }^\circ\text{C}'$  de iki endotermik pik görülmektedir. Birinci endotermik pik bileşiğin erimesi ile ilgilidir (Erime nok. tayin cihazı ile bulunan E.N= $140^\circ\text{C}$ ). Erime ile buharlaşma olayı birlikte gerçekleşmektedir. İkinci endotermik pik ise bileşiğin buharlaşması ile ilgilidir. Bileşik  $230 \text{ }^\circ\text{C}'$  ye kadar tamamen uzaklaşmaktadır.

Liganda ait TG/DTG eğrisi (Şekil 3.14) incelendiğinde  $300^\circ\text{C}$  ye kadar %98,45 kütle kaybı olduğu görülmektedir.  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  ye kadar ligandın kararlı olduğu görülmektedir. DTA eğrisinde  $108 \text{ }^\circ\text{C}$  ve  $314 \text{ }^\circ\text{C}$  de iki tane endotermik pik

görülmektedir. 108 °C deki endotermik pik ligandın bu sıcaklıkta eridiğini göstermektedir. Çünkü bu pikin karşılık geldiği sıcaklıkta TG eğrisine bakıldığında kütle kaybının olmadığı görülmektedir. Bu da ligandın bu sıcaklıkta eridiğini gösterir. Aynı zamanda bu değer erime noktası tayin cihazıyla tespit ettiğimiz 110°C ile uyumludur. 308°C de görülen ikinci endotermik pik ve buna karşılık gelen kütle kaybı ise ligandın bu sıcaklıkta bozunduğunu göstermektedir.

[Co(btpp)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)]NO<sub>3</sub> kompleksinin bozunması 3 basamakta gerçekleşmektedir (Şekil 3.15). Erime noktası gözlenmemektedir. Her basamak için DTG maksimumları sırasıyla 146 °C , 305 °C ve 528 °C' dir. DTA eğrisinde 136 °C' de görülen ilk endotermik pik yapıdaki su moleküllerinin ayrılması ile ilgilidir. TG eğrisinde buna karşılık gelen kütle kaybı %7,8'dir. Kompleksin yapısındaki su moleküllerinin hesapla bulunan yüzdesi ise %7,0'dir. 288 °C ile 313 °C arasında TG eğrisinde görülen %66,5 kütle kaybı kompleksin yapısından btpp ligandı ile nitratlardan birinin ayrılması ile ilgilidir (hesaplanan=%69,5), buna karşılık 309 °C' de DTA eğrisinde bir ekzotermik pik görülmektedir. 326 °C ile 750 °C arasında gözlenen %12,1 kütle kaybı ise 2. nitrat molekülünün yapıdan ayrılması ile ilgilidir (hesaplanan=%12,1), buna karşılık DTA eğrisinde pik maksimumu 528 °C olan ekzotermik bir pik gözlenmektedir. 1200 °C' de ortamda kalan kalıntı ise %11,9'dur. Bunun Co olduğu düşünülmektedir. Co'ın kompleks içindeki yüzdesi %11,5 olarak hesaplanmıştır.

[Fe(btpp)Cl<sub>3</sub>] kompleksinin DTA/TG/DTG eğrisi Şekil 3.16'da görülmektedir. Buna göre kütle kaybının aşamalı bir şekilde gerçekleştiği söylenebilir. Bozunma 3 basamakta gerçekleşmektedir. Bunlara ait DTG maksimumları 271 °C, 455 °C ve 676 °C' dir. 200 °C ye kadar kütle kaybı olmaması molekülün yapısında su ya da diğer çözücü moleküllerinin olmadığını gösterir. Btpp ligandının ve klorların aşamalı bir şekilde yapıdan ayrıldığı düşünülmektedir. Kompleksin DTA eğrisinde 211 °C' de görülen endotermik pik kompleksin erimesine aittir. Erime noktası tayin cihazı ile kompleksin E.N'sı 213 °C olarak bulunmuştur. İki değer birbiriyile uyum içinde olduğu görülmektedir. 357 °C ve 460 °C' de görülen endotermik pikler kompleksten btpp ligandının ve klorların

ayrılması ile ilgilidir. 1100 °C' de ortamda kalan kalıntı miktarı %16,9'dur. Bunun metalik Fe ve karbon kalıntısı olabileceği düşünülmektedir.

[Ni(btmpp)(H<sub>2</sub>O)(NO<sub>3</sub>)]NO<sub>3</sub> kompleksinin DTA/TG/DTG eğrisi Şekil 3.17'de görülmektedir. Kompleks 87 °C' ye kadar kararlıdır. Kompleksin erime noktası gözlenmemektedir. Bozunma 2 basamakta gerçekleşmektedir. Bu basamaklara ait bozunma sıcaklıkları sırasıyla 150 °C ve 340 °C' dir. DTA eğrisinde pik maksimumu 166 °C olan bir endotermik pik ve pik maksimumu 343 °C olan bir ekzotermik pik belirgin bir şekilde görülmektedir. DTA eğrisinde görülen endotermik pik ve TG eğrisinde buna karşılık gelen %4,6'lık kütle kaybı yapıdan su moleküllerinin ayrılması ile ilgilidir (hesaplanan=%3,6). 289 °C-350 °C arasında TG eğrisinde görülen ani kütle kaybı olması ve bu aralıkta gözlenen ekzotermik pik patlama ile birlikte bozunmanın gerçekleştiğini göstermektedir. 289 °C ile 857 °C arasında toplam %88,6 kütle kaybı yapıdan btmpp ligandı ile iki nitrat molekülünün ayrılması ile ilgilidir (hesaplanan=%84,5).

Şekil 3.18'de [Cu(btmpp)(MeOH)(NO<sub>3</sub>)]NO<sub>3</sub> kompleksinin DTA/TG/DTG eğrisi görülmektedir. Kompleksin DTA eğrisi Co(II) (Şekil 3.15) ve Ni(II) (Şekil 3.17) komplekslerinin DTA eğrileriyle benzerdir. Bozunma 3 basamakta gerçekleşmiştir. Kompleksin erime noktası gözlenmemektedir. 40 °C'ye kadar kompleksin kararlı olduğu söylenebilir. 40 °C ile 148 °C arasında TG eğrisinde görülen %5,5 kütle kaybı yapıdaki MeOH moleküllerinin uzaklaşmasıyla ilgilidir (hesaplanan=%6,2), buna karşılık DTA eğrisinde bir endotermik pik (131 °C) gözlenmektedir. 236°C-780 °C arasında TG eğrisinde gözlenen %83,6 kütle kaybı btmpp ligandı ile birlikte nitrat moleküllerinin parçalanması ile ilgilidir (hesaplanan=%81,5). 780 °C'de ortamda %10,5 kalıntı kalmıştır. Bunun Cu metali olduğu düşünülmektedir (hesaplanan=%12,3). Bu sıcaklıktan sonra TG eğrisinde yavaş bir kütle kaybı olmaya başlamıştır. Bu da ortamdaki Cu' ın zamanla gaz fazına geçmesiyle açıklanabilir.

[Cd(btmpp)Cl<sub>2</sub>] kompleksinin 257 °C' ye kadar kompleksin kararlı olduğu TG eğrisinden anlaşılmaktadır (Şekil 3.19). Bozunma 4 basamak üzerinden gerçekleşmektedir. Bu basamaklara ait DTG maksimumları sırasıyla 328, 386, 505

ve 595 °C'dir. 200 °C'ye kadar DTA eğrisinde herhangi bir pik gözlenmemesi kompleksin yapısında su ya da başka çözücü moleküllerinin bulunmadığının kanıtıdır. DTA eğrisinde 295 °C' de görülen ilk endotermik pik kompleksin bu sıcaklıkta eridiğini göstermektedir. Bu sonuç erime noktası tayin cihazı ile bulunan 290 °C ile son derece uyumludur. Erime olayı ile birlikte aynı zamanda bozunma olayı da başlamaktadır. 900 °C sıcaklığa kadar kompleks tamamiyle bozunmuştur.

Şekil 3.20'de [Co(btmpp)(DMSO)(NCS)<sub>2</sub>] kompleksinin DTA/TG/DTG eğrisi görülmektedir. Kompleks yaklaşık 96 °C' ye kadar kararlıdır. Bozunma 4 basamakta gerçekleşmektedir. Bunlara ait DTG maksimum sıcaklıkları sırasıyla 121 °C , 200°C, 319 °C ve 395 °C 'dir. DTA eğrisinde 126 °C' de görülen endotermik pik yapıda bulunan DMSO' nun uzaklaşmasıyla ilgilidir. Bu pike karşılık gelen kütle kaybı %13,4 dur. Hesapla molekülün yapısında bulunan DMSO yüzdesi ise %14,2'dur. 220 °C ile 620 °C arasında btmpp ligandının yapıdan ayrılması ile %51,1 kütle kaybı oluşmuştur (hesaplanan=%53,8). 620 °C ile 1200 °C arasında SCN<sup>-</sup> ve CN<sup>-</sup> gruplarının ayrılması ile %17,3 kütle kaybı oluşmuştur (hesaplanan=%15,3) ~1200 °C' de kalan madde miktarı %18,1'dir. Bunun CoS olduğu düşünülmektedir (hesaplanan=%16,6).

[Fe(btmpp)(NCS)<sub>3</sub>] kompleksinin bozunması 2 basamakta gerçekleşmektedir (Şekil 3.21). Bozunma sıcaklıkları 329 °C ve 392 °C' dir. Kompleks 240 °C 'ye kadar kararlıdır. Erime noktası gözlenmemektedir. 240 °C sıcaklığa kadar DTA eğrisinde herhangi bir pik gözlenmemesi kompleksin yapısında su ya da başka çözücü moleküllerinin olmadığını gösterir. DTA eğrisinde bozunma ile ilgili olarak iki tane endotermik pik görülmektedir. Pik maksimumları sırasıyla 336 °C ve 397 °C 'dir. 242 °C-780 °C arasında TG eğrisinde gözlenen %62,3 kütle kaybı kompleksten btmpp ligandı ile bir NCS<sup>-</sup> ayrılması sonucu olması muhtemeldir. Bu olay için hesaplanan değer % 67,3'dir. 781 °C ile 1045 °C arasında ise NCS<sup>-</sup> +CN<sup>-</sup>'nin yapıdan ayrıldığı düşünülmüştür. Bu olay için TG eğrisinde gözlenen kütle kaybı %14,7 ve hesaplanan değer %15,9'dır. 1200 °C' de ortamdaki %14,4 kalıntının FeS olduğu düşünülmüştür (hesaplanan=% 16,7).

[Ni(btpp)(NCS)( $\mu_{1,1}$ -NCS)]<sub>2</sub> kompleksi ~215 °C' ye kadar kararlıdır (Şekil 3.22). DTA eğrisinde görülen endotermik pik ligandın kompleks yapısından ayrılmasıyla ilgilidir. Buna karşılık TG eğrisinde %63,1 kütle kaybı gerçekleşmiştir (hesaplanan=%62,8). Daha sonra 438 °C-635 °C arasında yapıdan bir NCS<sup>-</sup> grubu ayrılmıştır. Buna karşılık gelen kütle kaybı %10,9'dur (hesaplanan=%12,3). 635 °C-903 °C arasında CN<sup>-</sup> grubu ayrılmıştır (deneysel=%5,3, hesaplanan=%5,5). 1200 °C sıcaklıkta ortamda kalan %20 kalıntının NiS olma ihtimali yüksektir (hesaplanan=%19,3).

[Cu(btpp)(NCS)<sub>2</sub>] kompleksinin 200 °C 'ye kadar kararlı olduğu TG eğrisinden anlaşılmaktadır (Şekil 3.23). Bozunma 2 basamakta gerçekleşmektedir. Bu basamaklara ait bozunma sıcaklıkları sırasıyla 318 °C ve 500 °C' dir. 237 °C' de DTA eğrisinde görülen endotermik pik kompleksin bu sıcaklıkta eridiğini gösterir. Erime noktası için tespit edilen bu sıcaklık değeri erime noktası tayin cihazı ile bulunan 230 °C ile son derece uyumludur. Kompleks erimeyle birlikte aynı zamanda bozunmaya başlamaktadır. Yapıda su ya da başka çözücü molekülleri bulunmamaktadır. Bozunma ile ilgili olarak DTA eğrisinde pik maksimumu 329 °C ve 568 °C olan iki endotermik pik görülmektedir. 200 °C-584 °C arasında TG eğrisinde görülen %63,0 kütle kaybı yapıdan btpp ligandının ayrılması ile ilgilidir (hesaplanan=%62,2). 584 °C-1200 °C arasında gözlenen %11,9 kütle kaybı yapıdan NCS<sup>-</sup> gruplarından birisinin ayrılması ile ilgili olup bu olay için hesaplanan kütle kaybı %12,2 dir. 1200 °C' de ortamda CuSCN' ün kalıntı olarak kaldığı düşünülmektedir (deneysel=%24,1 , hesaplanan=%25,5).

Şekil 3.24'de [Cd(btpp)(NCS) $\mu$ -Cl]<sub>2</sub> kompleksinin DTA/TG/DTG eğrisi görülmektedir. Buna göre 230 °C' ye kadar kompleks kararlıdır. Bozunma 3 basamakta gerçekleşmektedir. 230-426 °C arasında %48 kütle kaybı görülmektedir. 922 °C' ye kadar komplekste toplam %82 toplam kütle kaybı söz konusudur. Kompleksin DTA/TG eğrisi incelendiğinde 253°C' de görülen endotermik pik kompleksin bu sıcaklıkta eridiğini göstermektedir. Bu değer erime noktası tayin cihazı ile bulunan 258 °C ile uyum içindedir. Erime sırasında kompleksin bozulmaya başladığı da görülmektedir. 230-520 °C arasında büyük bir termal parçalanmayla birlikte %55,15 kütle kaybının btpp ligandına ait olduğu söylenebilir. Çünkü



btmpp ligandının kompleksteki oranı %58,93'dür. Ligandın yapıdan basamaklı bir şekilde ayrılma olasılığı fazladır.

Şekil 3.25'de  $[\text{Co}(\text{btmpp})(\text{dca})_2(\text{H}_2\text{O})]$  kompleksinin DTA/TG/DTG eğrisi görülmektedir. Kompleks  $107^\circ\text{C}$ 'ye kadar kararlıdır. Erime noktası gözlenmemektedir. Bozunma 6 basamakta gerçekleşmektedir. Bu basamaklara ait DTG maksimumları sırasıyla  $143^\circ\text{C}$ ,  $271^\circ\text{C}$ ,  $329^\circ\text{C}$ ,  $419^\circ\text{C}$ ,  $496^\circ\text{C}$  ve  $717^\circ\text{C}$ ' dir.  $107^\circ\text{C}$ - $214^\circ\text{C}$  arasında TG eğrisinde görülen %2,2 kütle kaybı yapıdaki suyun uzaklaşmasıyla ilgilidir. Hesapla kompleksin yapısındaki su %3,6 olarak bulunmuştur. Bu olaya karşılık DTA eğrisinde pik maksimumu  $147^\circ\text{C}$  olan bir endotermik pik görülmektedir.  $160^\circ\text{C}$ - $1200^\circ\text{C}$  arasında kompleksin %74,6'sı bozunmuştur. Bozunma pek çok basamak üzerinden gerçekleşmiştir. Bu sıcaklık aralığındaki kütle kaybının kompleks yapısından btmpp ligandı, dca grubundan biri ve  $\text{CN}^-$  grubunun ayrılmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Bunun için hesaplanan kütle kaybı %76,7'dir.  $1200^\circ\text{C}$ ' de ortamda kalan %22,9 kalıntının ise  $\text{CoNCN}$  olması muhtemeldir (hesaplanan= %19,6). DTA eğrisinde  $280^\circ\text{C}$  ve  $722^\circ\text{C}$ ' de birer ekzotermik pik,  $578^\circ\text{C}$ ' de bir endotermik pik görülmektedir.

$[\text{Ni}(\text{btmpp})(\text{H}_2\text{O})(\text{dca})_2]$  kompleksinin bozunması 6 basamakta gerçekleşmektedir (Şekil 3.26). Bu basamaklara ilişkin bozunma sıcaklıkları sırasıyla  $91^\circ\text{C}$ ,  $212^\circ\text{C}$ ,  $324^\circ\text{C}$ ,  $390^\circ\text{C}$ ,  $448^\circ\text{C}$  ve  $704^\circ\text{C}$ ' dir. DTA eğrisinde  $219^\circ\text{C}$ ' de gözlenen endotermik pik yapıda koordine bağlı olarak bulunan su moleküllerinin uzaklaşmasıyla ilgilidir.  $43^\circ\text{C}$ - $269^\circ\text{C}$  arasında TG eğrisinde bu olay için %3,3 kütle kaybı gözlenmektedir (hesaplanan=%3,6). Kompleks yapısından btmpp ligandı ile dca gruplarının ayrılması aşamalı bir şekilde gerçekleşmektedir.  $269^\circ\text{C}$ - $1200^\circ\text{C}$  arasında TG eğrisinde toplam %72,7 kütle kaybı görülmüştür. Kompleks yapısındaki btmpp ligandı bir dca grubu ve  $\text{CN}^-$  grubu için hesaplanan toplam kütle kaybı %76,9'dur. Dolayısıyla bu sıcaklık aralığında kompleks yapısından bu grupların ayrıldığı düşünülmektedir.  $1200^\circ\text{C}$ ' de ortamda %23,5 kalıntı kalmıştır. Bu kalıntının  $\text{NiNCN}$  olabileceği düşünülmektedir (hesaplanan=%19,6).

Şekil 3.27'de  $[\text{Cu}(\text{btmpp})(\text{H}_2\text{O})(\text{dca})]$  kompleksinin DTA/TG/DTG eğrisi görülmektedir. Kompleks  $129^\circ\text{C}$ ' ye kadar kararlıdır. Kompleksin bozunması 4

basamakta gerçekleşmektedir. Bu basamaklara ait bozunma sıcaklıkları sırasıyla 188 °C, 289 °C, 482 °C ve 560 °C' dir. Kompleksin erime noktası gözlenmemektedir. DTA eğrisinde pik maksimumu 186 °C olan endotermik pik yapıdaki su molekülleriyle ilgilidir. 129 °C-700 °C arasında toplam %85,2 kütle kaybı yapıdan btmpp ligandı ile H<sub>2</sub>O ve dca grubunun ayrılması ile ilgilidir (hesapla=%85,7). 700 °C' de ortamda bulunan %14,8 kalıntının bakıra ait olduğu düşünülmektedir (hesaplanan=%14,3).

[Cd(btmpp)(dca)Cl] kompleksinin DTA/TG/DTG eğrisi Şekil 3.28'de görülmektedir. Kompleks 144 °C 'ye kadar kararlıdır. Kompleksin bozunması 2 basamakta gerçekleşmektedir. Bu basamaklara ait bozunma sıcaklıkları sırasıyla 340 °C ve 608 °C' dir. DTA eğrisinde bu bozunmalarla ilgili olarak pik maksimumları 339 °C ve 552 °C olan 2 endotermik pik gözlenmektedir. DTA eğrisinde 200 °C' ye kadar herhangi bir pik gözlenmemesi yapıda su ya da başka çözücü moleküllerinin olmadığını kanıttır. Komplekse ait erime noktası gözlenmemektedir. 269-527 °C arasında %53,5 kütle kaybı yapıdan btmpp ligandının ayrılması ile ilgilidir (hesaplanan=%57,9). 527 °C-1000 °C arasında %43,8 kütle kaybı ile yapının geri kalanının tamamıyla parçalandığı söylenebilir (hesaplanan=%41,88).

Şekil 3.29'da [Co(btmpp)(ONO)<sub>2</sub>] kompleksinin TG/DTG eğrisinden bozunmanın 2 basamakta gerçekleştiği anlaşılmaktadır. Bu basamaklara ait bozunma maksimum sıcaklıkları DTG eğrisinden 279 °C ve 513 °C olarak tespit edilmiştir. Bu basamaklara ait DTA eğrisinde bir ekzotermik pik (285 °C) ve bir endotermik pik (511 °C) görülmektedir. Kompleksin erime noktası gözlenmemektedir. Kompleks 233 °C' ye kadar kararlıdır. Bu sıcaklığa kadar DTA eğrisinde herhangi bir pik görülmemesi yapıda çözücü moleküllerinin olmadığını göstermektedir. Bozunma 233 °C-1200 °C arasında toplam %85,2 kütle kaybı ile gerçekleşmektedir. Bu yapıdan btmpp ligandı ile ONO<sup>-</sup> gruplarının ayrılması ile ilgili olup buna ait hesaplanan kütle kaybı %86,8'dir. 1200 °C'de %14,8 kalıntı bulunmaktadır. Bunun Co olduğu düşünülmektedir (hesaplanan=%13,2).

[Ni(btmpp)(ONO)<sub>2</sub>] kompleksinin bozunması 3 basamakta gerçekleşmektedir (Şekil 3.30). Kompleksin erime noktası bulunmamaktadır. 200 °C sıcaklığa kadar

DTA eğrisinde herhangi bir pik gözlenmemesi kompleksin yapısında su ya da başka çözücü moleküllerinin olmadığını gösterir. Btmpp ligandı ve nitrit grupları kompleks yapısından aşamalı bir şekilde uzaklaşmaktadır. Bozunma 190 °C -1100 °C arasında toplam %87 kütle kaybı ile gerçekleşmektedir. DTA eğrisinde bozunma ile ilgili belirgin bir ekzotermik pik gözlenmektedir (301 °C). Bu kütle kaybı kompleks yapısından ayrılan btmpp ligandı ile nitrit grupları için hesaplanan %86,8 kütle kaybı ile son derece uyumludur. 1200 °C’de ortamda %13,1 kalıntı bulunmaktadır. Bunun Ni olduğu düşünülmektedir (hesaplanan=%13,2).

[Cu(btmpp)(ONO)<sub>2</sub>] kompleksinin 2 basamakta bozunduğu görülmektedir (Şekil 3.31). Bozunma basamakların ait sıcaklıklar sırasıyla 279 °C ve 510 °C’ dir. 224 °C’ ye kadar kompleksin kararlı olduğu görülmektedir. Bu sıcaklığa kadar DTA eğrisinde herhangi bir pik gözlenmemesi kompleksin yapısında su ya da başka çözücü moleküllerinin olmadığını gösterir. 224 °C ve 1200 °C arasında toplam %85,2 kütle kaybı görülmektedir. Bu kompleks yapısından btmpp ligandı ile ONO<sup>-</sup> gruplarının ayrılması ile ilgilidir. Buna karşılık hesaplanan kütle kaybı %85,9’dur. 1200 °C’de kalıntı miktarı %14,8’dir. Bunun Cu olduğu düşünülmektedir (hesaplanan=%14,1).

[Cd(btmpp)(ONO)<sub>2</sub>] kompleksinin 250 °C’ ye kadar kararlı olduğu görülmektedir (Şekil 3.32). Bu sıcaklığa kadar DTA eğrisinde herhangi bir pik gözlenmemesi kompleksin yapısında su ya da başka çözücü moleküllerinin olmadığını gösterir. Kompleksin erime noktası gözlenmemektedir. Kompleks 3 basamakta bozunmaktadır. Bunlara ait DTG maksimum sıcaklıkları 309 °C, 413 °C ve 529 °C’ dir. DTA eğrisinde pik maksimumu 319 °C olan bir ekzotermik pik gözlenmektedir. 250 °C-700 °C arasında TG eğrisinde gözlenen %75,3 kütle kaybının yapıdan btmpp ligandı ile birlikte ONO<sup>-</sup> gruplarının ayrılması ile ilgili olduğu düşünülmektedir (hesaplanan=%77,5). 700 °C de ortamda bulunan %23,9 kalıntının Cd olması muhtemeldir (hesaplanan=%22,5). Bu sıcaklıktan sonra Cd metalinin zamanla gaz fazına geçmesi sonucu kütle azalmaya devam ettiği düşünülmektedir.

#### 4.4 NMR Spektrumları

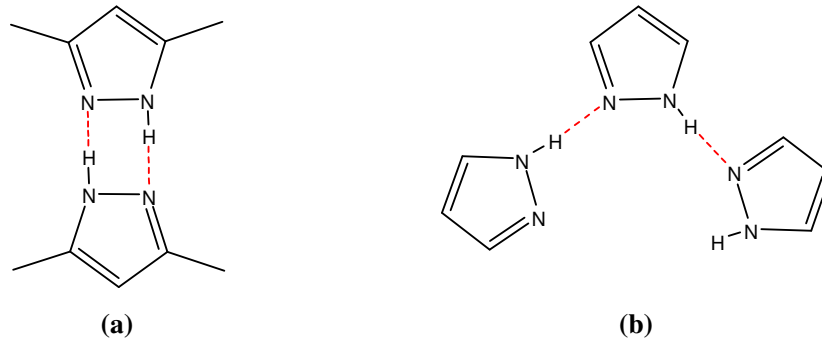
Bir metal iyonunun bir ligand tarafından koordine edilmesi sonucunda NMR spektrumunda belirgin kaymalar gözlenebilir. NMR spektroskopisi bu değişiklikleri gözlemlemek için yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir [85].

Tüm komplekslerin spektrumları incelendiğinde kompleksleşme sonucunda serbest ligandın  $^1\text{H-NMR}$  spektrumundaki kimyasal kaymaların değiştiği görülmektedir. N içeren heterohalkalardaki NMR kimyasal kaymalarını pek çok faktör etkileyebilir [85]. Tüm komplekslerin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumları serbest ligandın NMR spektrumuyla karşılaştırıldığında komplekslerin tamamında, kompleksleşme neticesinde aromatik halka protonlarının elektron yoğunluğunun azalması sonucu yüksek alana kayma gözlemlenmiştir. Yani  $\delta$  değerleri azalmıştır. Komplekslerin  $^1\text{H-NMR}$  ve  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumlarında beklenen integrasyon ve spin çoklukları elde edilmiştir. Yalancı halojenür ligandlarının da koordinasyona girmesi sonucu elde edilen komplekslerin NMR spektrumlarının benzer olması bu ligandların koordinasyonu sonucunda da serbest ligandın ana yapısının korunduğunu göstermektedir. Komplekslerin  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumları incelendiğinde,  $[\text{Cd}(\text{btmpp})(\text{NCS})\mu\text{-Cl}]_2$  kompleksinde 132,3 ppm' de,  $[\text{Cd}(\text{btmpp})(\text{dca})\text{Cl}]$  kompleksinde 121,5 ppm' de gözlenen pikler sırasıyla koordinasyona girmiş tiyosiyanat ve dca'nın C atomlarından kaynaklanmaktadır.

#### 4.5 X-Işınlari Sonuçları

##### 4.5.1 Tmp'nin Yapısı

Pirazol ailesinden moleküllerin katı hal yapılarıyla ilgili olarak yapılan çalışmalarda pirazol molekülünün katı halde katemer (catemer) olarak bulunduğu tespit edilmiştir. Pirazol molekülleri H-bağları ile spiral zincirler oluşturarak birbirine bağlanırlar. Tmp bileşiği (Şekil 3.33) de aynen pirazol bileşiği gibi katemer oluşturur. Katemer içeren kristaller daha çabuk büyürler. Çünkü katemer yapılar güçlü ve yönelimli H-bağları üreterek büyürken dimer yapılar sadece zayıf Van der Waals etkileşimlerle birleşirler [86]. Şekil 4.1'de H-bağlı dimer ve katemer yapılar ait örnekler verilmiştir. Katemer yapılar nadir rastlanan yapılardır.



**Şekil 4.1** (a) 3,5-dimetil pirazol bileşiğinin H-bağlı dimer yapısı (b) pirazol bileşiğinin H-bağlı katemer yapısı

Moleküller N-H...N hidrojen bağları ile c eksenini boyunca büyümektedir (Şekil 3.36). N-H...N mesafesi ortalama 2,91(2) Å' dur (Tablo 3.10). Bu değer, gözlenen N-H...N mesafeleri aralığının sonlarında yer alır yani kısa bir mesafe olduğu söylenebilir. Dolayısıyla molekülde nispeten güçlü hidrojen bağları olduğu sonucuna ulaşılabilir [86].

#### 4.5.2 [Co(btpp)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>NO<sub>3</sub>]NO<sub>3</sub> kompleksinin yapısı

[Co(btpp)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>NO<sub>3</sub>]NO<sub>3</sub> kompleksinin molekül yapısı Şekil 3.37'de verilmiştir. Su moleküllerinden birisinin O atomu (O4) ve btpp ligandının üç azot atomu (N1, N3, N5) ekvatorial konumda bulunurlar. Koordinasyon küresindeki diğer su molekülünün O atomu (O5) ve nitratın O atomu (O1) ise eksen konumunda yer alırlar. Merkez Co(II) atomunun O4/N5/N3/N1 düzleminden sapması 0,024 Å' dur. Üçgen düzlem geometride bulunan nitrat molekülü bir O atomu üzerinden metale bağlanmıştır. N-O bağ açıları ideal 120°'lik açıyla uyumludur (O1-N6-O2=120,80 ; O2-N6-O3=121,23; O3-N6-O1=117,98 °). Merkez atoma bağlı su molekülleri arasındaki açılar ise H1-O4-H2=107,52 ° ve H3-O5-H4=110,04 ° dir. Trans aksiyal açı [O1-Co1-O5=173,99] idealde beklenen 180 °'ye yakındır. Co-O bağ uzunlukları 2,1366(9)- 2,0646(9)Å aralığındadır. Ekvator konumunda bulunan N1 ve N5 atomları ile merkez atom arasındaki bağ uzunlukları aynı iken (Co(1)-N(5)= 2,1297(10) ve Co(1)-N(1)= 2,1304(10) Å), Co-Npiridin bağ uzunluğu bunlardan kısadır (2.0914(10)). Co-N bağ uzunlukları Ölçülen bağ uzunlukları literatürde

benzer ligandlarla sentezlenmiş kompleksler için verilen Co-O ve Co-N bağ uzunlukları ile uyumludur [69,87].

#### 4.5.3 [Fe(btmpp)Cl<sub>3</sub>] kompleksinin yapısı

[Fe(btmpp)Cl<sub>3</sub>] kompleksinin Ortep çizimi Şekil 3.41’de verilmiştir. Fe(III) atomunu çevreleyen btmpp ligandı düzlemsele yakındır (liganddaki pirazol halkalarının oluşturduğu düzlemler arası açı 4,16°’dir). Fe(III) atomunun N1/N3/N5/Cl2 düzleminden sapması 0,107 Å’ dur. Btmpp ligandının üç azot atomu (N1, N3, N5) ve Cl2 atomu ekvatorial konumda bulunurlar. Oktahedronun eksen konumları ise Cl1 ve Cl3 atomları tarafından doldurulmuştur. Fe-N bağ uzunlukları hemen hemen aynıdır (2,116(2)-2,1445(19) Å) ve literatürde [Fe(bpp)<sub>2</sub>][NCS]<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (bpp= 2,6-bis(pirazol-3-il)piridin) [88], [Fe(L<sup>1</sup>H)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> (L<sup>1</sup>H)<sub>2</sub>=2,6-dipirazol-1-il)piridin] [89] ve [Fe(L<sup>2</sup>)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> (L<sup>2</sup>=2,6-bis(3-mesitilpirazol-1-il)piridin) [90] kompleksleri için verilen Fe-N bağ uzunluğu değerleriyle uyumludur. Fe-Cl3 bağ uzunluğu (2,437(2) Å) diğer Fe-Cl bağ uzunluklarından daha fazladır [2,255(2)-2,293(2)], Fe-Cl için gözlenen bağ uzunlukları literatürdeki değerler ile uyumludur [91]. Trans aksiyal bağ açısı [Cl1-Fe1-Cl3=172,22(3) idealde beklenen 180°’den çok büyük bir sapma göstermemiştir, bunun yanında ekvatorial düzlemdeki açılar [N5-Fe-N1=146,85(8)], N3 Fe1 Cl2=169,07(6);]’dir. Kristalde 3 moleküller arası 2 molekül içi H-bağı oluşmuştur (Şekil 3.44). Buna ilişkin bağ uzunlukları ve simetri kodları Tablo 3.16’da verilmiştir.

#### 4.5.4 [Cd(btmpp)Cl<sub>2</sub>] kompleksinin yapısı

Cd(II) komplekslerinin çoğu oktahedral geometriyi tercih etmektedir. Bunun yanısıra dördü ve beşli koordinasyona sahip kompleksler oluşabilir. Bu tip kompleksler, ligandın donör atomlarının büyük olması ve ligandın sterik zorlamasıyla meydana gelir [92]. [Cd(btmpp)Cl<sub>2</sub>] kompleksinin yapısı Şekil 3. 45’de verilmiştir. Kristale ait τ değeri 0,047 olarak bulunduğundan kompleksin geometrisinin bozulmuş kare piramit olduğu söylenebilir. Metale bağlı halojenin çapı arttıkça, kare piramit koordinasyon tercih edilir [92]. Kare piramidin tabanında bulunan 4 atomun oluşturduğu Cl1/N2/N5/N3 düzleminden Cd atomunun sapması 0,715 Å’ dur. Tepede bulunan Cl2 atomunun metale uzaklığı 2.4611(10)Å olup

merkez atom etrafındaki en büyük bağ uzunluğudur. Cd-N bağ uzunlukları 2,350(3)-2,390(3)Å aralığındadır ve literatürde [Cd(bdmp)(SCN)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> [61], [CdCl<sub>2</sub>(NC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>] [92] kompleksleri için verilen Cd-N bağ uzunlukları ile uyumludur. Molekülde C-H...Cl arasında moleküller arası H-bağları oluşmaktadır (Şekil 3.48).

#### 4.5.5 [Co(btmpp)(DMSO)(NCS)<sub>2</sub>] kompleksinin yapısı

[Co(btmpp)(DMSO)(NCS)<sub>2</sub>] kompleksinin Ortep çizimi Şekil 3.49'da verilmiştir. Co(II) atomunun N1/N3/N5/N6 düzleminden sapması 0,105 Å'dur. Ligandın üç azot atomu (N1, N3, N5) ve tiyosiyanatlardan birisinin azot atomu N6 ekvator konumunda yer alırken, diğer tiyosiyanatın azot atomu (N7) ve DMSO molekülünün O3 atomu eksen konumunda bulunmaktadır. Ekvatorial konumdaki N(5)-Co(1)-N(1) bağ açısı 148,88(12)<sup>o</sup> ve N(6)-Co(1)-N(3) bağ açısı ise 176,84(12)<sup>o</sup>'dir. Trans aksiyal açı [N(7)-Co(1)-O(3)=173.93(12)<sup>o</sup>] idealde beklenen 180<sup>o</sup>'den büyük bir sapma göstermemiştir. Co-N bağ uzunlukları 2,099(3)-2,141(3) aralığındadır ve literatür verileriyle uyumludur [17]. Co1-O3 bağ uzunluğu 2,164(2) Å'dur. Bu bağ mesafesi literatürde [Co(btmpp)(DMSO)(SCN)<sub>2</sub>] kompleksi için verilen Co-O bağ mesafesinden ( 2,1074-2,1084 Å) büyüktür [93]. Terminal bağlı tiyosiyanat grupları doğrusalıktan çok küçük bir sapma (S2-C18-N7=179,22<sup>o</sup>, S1-C21-N6=177,47<sup>o</sup>) göstermiştir bu da terminal bağlı ligandlar için genelde gözlenen bir durumdur [94].

#### 4.5.6 [Ni(btmpp)(NCS)(μ<sub>1,1</sub>-NCS)]<sub>2</sub> kompleksinin yapısı

Komplekste btmpp ligandının üç azot atomu (N1, N3, N5) ve terminal bağlı tiyosiyanat moleküllerinin azot atomları (N8, N9, N9a) ekvatorial konumda bulunur. Ligandın pirazol azotları (N6 ve N3) ise eksen konumunda yer alırlar (Şekil 3.53). Ni atomu N1/N8/N9/N9a düzleminden 0,020 Å dışarıdadır. Trans aksiyal açı [N3-Ni-N6=153,3<sup>o</sup>] idealde beklenen 180<sup>o</sup>'den oldukça sapmıştır. Ni-N bağ uzunlukları 2,026(2)-2,304(2) aralığındadır. Köprü yapıcı ve terminal bağlı tiyosiyanat grupları kendi içerisinde doğrusalıktan çok küçük bir sapma gösterir (bağ açıları sırasıyla 178,14 ve 177,82<sup>o</sup>'dir). Tüm bağ açı ve uzunlukları literatürde [Ni(bdmp)(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> kompleksi [95] ve [Ni<sub>2</sub>(μ-NCS)<sub>2</sub>(S-dept)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>] (S-dept=N,N',N'-

tetraetilpiridin-2,6-ditiyokarboksamid) kompleksi [96] için verilen değerler ile uyumludur.

#### 4.5.7 [Cd(btmsp)(NCS) $\mu$ -Cl]<sub>2</sub> kompleksinin yapısı

Btmpp ligandının üç azot atomu (N1, N3, N5), köprü yapıcı Cl atomlarından birisi (Cl1) ekvatorial konumda bulunurlar. Diğer Cl atomu ve tiyosiyanat molekülünün N atomu (N6) ise eksen konumunda bulunurlar (Şekil 3.56). Cd1-Cl1a-Cd1a bağ açısı (97,10(3)°) literatürde bulunan kloro köprülü bileşiklere göre belirgin şekilde büyüktür [97]. Bu aynı zamanda Cd...Cd mesafesinin de (4,002 Å) literatürde bildirilenlerden büyük olmasına neden olmuştur. Btmpp için Cd-N bağ uzunlukları 2,319(3)–2,386(3) Å aralığındadır fakat Cd-N6 bağ uzunluğu (2,290(4)) belirgin bir şekilde diğer Cd-N bağ uzunluklarından kısadır. Aynı zamanda eksen konumundaki Cd-Cl1a bağ mesafesi [2,8454(12)Å] de ekvator konumundaki Cd-Cl1 bağ mesafesinden [2,4848(9)Å] belirgin bir şekilde uzundur. Trans aksiyal açı [Cl1-Cd-N6=169,04°] ve ekvatorial düzlemdeki açılar, [N5-Cd-N1=135,57°, N3-Cd-Cl1a=161,26(6)°] ideal 180° den sapma göstermiştir. Merkez atoma terminal bağlı tiyosiyanat molekülü kendi içinde doğrusaldır [N6-C18-S1= 178,4(6)°]. Tüm bağ açı ve uzunlukları literatürdeki benzer yapılarla uyumludur [61,84].

#### 4.5.8 [Co(btmsp)(H<sub>2</sub>O)(dca)<sub>2</sub>] kompleksinin yapısı

[Co(btmsp)(H<sub>2</sub>O)(dca)<sub>2</sub>] kompleksinin yapısı Şekil 3.60'da görülmektedir. Btmpp ligandının azot atomları (N1, N3 ve N5), terminal bağlı dca moleküllerinden birisinin azot atomu (N6) ekvatorial konumda yer alır, koordine bağlı su molekülünün O atomu (O1) ile diğer dca grubunun azot atomu (N6) ise eksen konumunda bulunurlar. Co atomunun N1/N3/N5/N9 düzleminden sapması 0,076 Å' dur. Co-N<sub>btmsp</sub> bağ uzunlukları 2,136(2)- 2,231(3)Å aralığındadır, Co-N<sub>dca</sub> bağ uzunlukları ise 2,164(3) ve 2,224(3) Å' dur. En kısa Co-N bağ uzunluğu ligandın piridin azotu ile Co metali arasında olmaktadır (Co-N3=2,136(2)Å). Co-N bağ uzunlukları literatürde [Co(dca)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>OH)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> kompleksi için verilen mesafeler ile uyumludur [51]. Koordinasyon küresindeki en kısa bağ uzunluğu ise Co(1)-O(1)= 2,0233(19)Å' dur. Terminal bağlı dca grupları kendi içerisinde doğrusal değildirler, [C21-N9-C19] bağ



açısı  $108,83^\circ$  ve [C18-N8-C209 bağ açısı ise  $110,08^\circ$  dir. [C18-N6-Co1=  $159,6$  ve [C19-N7-Co1=  $165,4^\circ$  ] 'dir. Koordine bağlı su molekülünün H1A-O1-H1B bağ açısı ise  $106,72^\circ$  dir.

#### 4.5.9 [Ni(btpp)(ONO)<sub>2</sub>] kompleksinin yapısı

[Ni(btpp)(ONO)<sub>2</sub>] kompleksinde btpp ligandının azot atomları (N2, N3, N5) ile şelat oluşturmuş olan nitrit molekülünün O atomlarından birisi (O3) ekvatorial konumda yer alır. Terminal bağlı nitritin O atomu (O2) ve şelat oluşturmuş olan nitritin diğer oksijen atomu (O4) eksen konumuna yerleşmişlerdir (Şekil 3.64). Ni atomunun N2/N3/N5/O3 düzleminden sapması  $0,200 \text{ \AA}$  ' dur. Yapı bozulmuş oktahedral geometridedir. Eksen bağlarının uzunluğu Ni(1)-O(4)= $2,170(4)$  [Ni(1)-O(2)= $2,053(5)$   $\text{ \AA}$  'dur. Ekvator bağlarının uzunluğu ise Ni(1)-N(5)= $2,082(4)$ ; Ni(1)-N(2)= $2,077(4)$ ; Ni(1)-N(3)= $2,018(4)$  ve Ni(1)-O(3)= $2,068(4)$   $\text{ \AA}$  'dur. Trans aksiyal açı [O(4)-Ni(1)-O(2)=  $159,9(2)^\circ$ ] ve ekvatorial konumdaki açılar [N(5)-Ni(1)-N(2)=  $152,9(2)^\circ$  ] ve O(3)-Ni(1)-N(3)=  $166,9(2)^\circ$  ] idealde beklenen  $180^\circ$  den sapma göstermiştir. Terminal bağlı nitrit grubunun bükülme açısı N6-O2-Ni= $107,8^\circ$  dir. Tüm bağ açısı ve uzunlukları literatür ile uyumludur [98,99].

#### 4.5.10 [Cu(btpp)(ONO)<sub>2</sub>] kompleksinin yapısı

Cu(II) iyonu beşli koordinasyona sahiptir (Şekil 3.67) ve  $\tau = 0,083$  olarak hesaplanmış olup bu durumda molekül geometrisinin kare piramit olduğu söylenebilir. Kare piramidin tabanında btpp ligandının 3 azot atomu (N2, N3, N5) ve nitrit moleküllerinden birisinin O3 atomu bulunur. Tepede ise diğer nitrit molekülünün O2 atomu yer alır. Cu-O2 bağ uzunluğu diğer Cu-O3 ve Cu-N bağ uzunluklarından büyüktür [Cu-O2=  $2,19(2)$ , Cu-N5= $2,021(4)$  , Cu-N3= $1,971(4)$ , Cu-N2= $2,033(4)$ , Cu-O3= $2,005(6)$ , Cu-O2= $2,19(2)$   $\text{ \AA}$ ]. Terminal bağlı nitrit molekülleri için bükülme açıları Cu1-O3-N7= $107,12$  ve Cu1-O2-N6= $104,98^\circ$  dir. Tüm bağ açısı ve uzunlukları literatür verileriyle uyumludur [41, 100].

## 4.6 Sonuçlar

Tüm komplekslerin IR spektrumlarında ligandın piridin halkasının C=N gerilim titreşimlerinde ( $1599\text{ cm}^{-1}$ ) küçük kaymalar görülmüştür ( $\sim 5\text{-}20\text{ cm}^{-1}$ ). Bunun nedeni kompleksteki metal iyonunun ligandın elektron verici N atomları ile güçlü bağ yapmasıdır. Yapısında yalancı halojenür bulunan komplekslerin IR spektrumlarında gözlenen karakteristik pikler değerlendirilerek bu iyonların kompleks içindeki bağlanma modları hakkında bilgi edinilmiştir. Karakteristik piklerde görülen yarımalar kompleks içinde farklı koordinasyon modunda olan yalancı halojenür iyonlarının varlığını düşündürür. Tiyosiyanat içeren komplekslerin IR spektrumlarında  $2000\text{-}2100\text{ cm}^{-1}$  bölgesinde tek ya da yarılmış bir band blunurken, dca içeren komplekslerde  $2150\text{-}2360\text{ cm}^{-1}$  bölgesinde CN gerilimleri ile ilgili olarak iki ya da daha fazla pik bulunmaktadır. Kompleks bileşiklerin UV-Vis spektrumlarında  $250\text{-}330\text{ nm}$  aralığında ligand merkezli  $\pi\text{-}\pi^*$  geçişlerinden kaynaklanan güçlü 2 temel band bulunmaktadır.  $d^{10}$  elektron dizilimine sahip Cd dışında diğer metallerin (Co, Fe, Ni, Cu) komplekslerinin UV-Vis spektrumlarında görünür bölgede gözlenen oldukça zayıf şiddetteki bandlar ise d-d geçişlerinden kaynaklanmaktadır. Belirgin kırmızı renge sahip  $[\text{Fe}(\text{btmpp})(\text{NCS})_3]$  kompleksinde ise diğer komplekslerde görülmeyen  $461,8\text{ nm}$ ' de ( $5314\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) görülen bandın yük aktarım geçişlerinden kaynaklandığı düşünülmüştür. NMR spektrumları alınabilen komplekslerin spektrumlarının serbest ligandın NMR spektrumları ile benzer olduğu, küçük kimyasal kaymalar olduğu görülmüştür. Bu da kompleks yapısı içinde ligand çatısının korunduğunu gösterir. Yapısında nitrat ve nitrit bulunan komplekslerin DTA/TG eğrilerinin benzer olduğu gözlenmiştir. Maddelerin patlayıcı özelliğinden dolayı TG eğrisindeki ani kütle kaybına karşılık DTA eğrisinde belirgin bir ekzotermik pik bulunmaktadır. Yapısında çözücü molekülü içeren tüm kompleks bileşiklerin DTA eğrilerinde  $\sim 200\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye kadar olan kısımda endotermik pikler bulunmaktadır. Bileşiklerin bir çoğunun erimeden doğrudan bozunduğu tespit edilmiştir. Tüm komplekslerin bozunması iki ya da daha fazla basamak üzerinden gerçekleşmektedir. Yapıda su ya da metanol gibi çözücü içeren yapılarda ilk basamakta bu çözücü molekülü uzaklaşmaktadır. Co(II), Ni(II), Fe(III) metalleri komplekslerinde altılı koordinasyonu tercih ederken Cu(II) ise, komplekslerinde sık görülen beşli koordinasyonu tercih etmiştir. Cd(II) iyonu genelde komplekslerinde

altılı koordinasyonda bulunmayı tercih eder.  $[\text{Cd}(\text{btmpp})(\text{NCS})\mu\text{-Cl}]_2$  kompleksinde klor üzerinden köprü yaparak altılı koordinasyonda bulunmaktadır, ancak  $[\text{Cd}(\text{btmpp})\text{Cl}_2]$  kompleksinde nadir gözlenen beşli koordinasyonu tercih etmiştir. Tiyosiyanat içeren Co(II), Ni(II) komplekslerinde terminal bağlı tiyosiyanatlar lineerlikten çok az sapmıştır. Nitrit içeren Co(II), Ni(II) ve Cd(II) kompleksinde nitritlerden birisi iki O atomu üzerinden şelatlaşmaya giderken, Cu(II) kompleksinde her iki nitrit molekülü de O atomu üzerinden terminal bağlanmışlardır. Uygun kristal büyüklükte elde edilebilen 10 bileşiğin yapısı tek kristal X-ışınları tekniği kullanılarak aydınlatılmıştır. Kompleksler monoklinik, triklinik ve ortorombik kristal sistemindedir. Beşli koordinasyonda bulunan  $[\text{Cd}(\text{btmpp})\text{Cl}_2]$ ,  $[\text{Cu}(\text{btmpp})(\text{ONO})_2]$  kompleksleri için  $\tau$  değerleri sırasıyla 0,047 ve 0,083 olarak hesaplandığından geometrileri kare piramittir.

## KAYNAKLAR

- [1] Constable, E.C., *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* (1986) **30**, 69.
- [2] Meyer, T.J., Huynh, M.H.V., *Inorg. Chem.*, (2003) **42**, 8140.
- [3] Skorbogaty, A.; Smith, T. D. *Coord. Chem. Rev.*, (1984) **53**,55.
- [4] Young, R. C.; Nagle, J. K.; Meyer, T. J.; Whitten, D. G. J. *Am.Chem.Soc.*, (1978) **100**,4773.
- [5] Llobet, A., Doppelt, P., Meyer, T. J., *Inorg. Chem.* , (1988) **27**, 514.
- [6] Thompson, M. S.; Meyer, T. J. *J. Am. Chem.Soc.*, (1982) **104**,5070.
- [7] Kirchnoff, J. R.; MacMillen, D. R.; Marnot, P. A.; Sauvage, J.P. *J. Am. Chem. Soc.*, (1985) **107**,1138.
- [8] Jameson, D.L., Goldsby, K.A., *J. Org. Chem.*, (1990) **55**, 4992.
- [9] Agrifoglio, G., Karam, A. R., Catari, E.L., Gonzalez, T., Atencio, R., *Acta Cryst.E.*, (2005) **61**, 2613.
- [10] Halcrow, M.A., Kilner, C.A., Thornton-Pett, M., *Acta Crystallogr.Sect. C* , (2000) **56**, 213.
- [11] Bessel, C.A., See, R.F., Jameson, D.L., Churchill, M.R., Takeuchi, K.J., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1993) 1563.
- [12] Solanki, N.K., McInnes, E.J.L., Mabbs, F.E., Radojevic, S., Mc-Partlin, M., Feeder, N., Davies, J.E., Halcrow M.A., *Angew. Chem. Int.Ed.*, (1998) **37**, 2221.
- [13] Holland, J.M., Kilner, C.A., Thornton-Pett, M., Halcrow, M.A., *Polyhedron*, (2001) **20**, 2829.
- [14] Halcrow, M.A., *Coord. Chem. Rew.*, (2005) **249**, 2880.
- [15] Diaz, C., Ribas, J., Sanz, N., Solans, X., Bardia, M.C., *Inorg. Chim. Acta.*, (1999) **286**, 169
- [16] Kurtaran, R., "Azit Anyonu Yardımı İle Çok Çekirdekli Koordinasyon Bileşiklerinin Hazırlanması ve Analitik Amaçla Kullanılabilirliklerinin Araştırılması, Doktora Tezi , Ankara Üniversitesi, (2002).

- [17] Arıcı, C., Ülkü, D., Kurtaran, R., Emregül, K.C., Atakol, O.; *Z. Kristallogr.* (2003) **218**, 497.
- [18] Huheey, J.E., Keither E.A., Keither, R.L., *Inorganic Chemistry, Principles of Structure and Reactivity, Fourth Edition*, (1993).
- [19] Gündüz, T., *Koordinasyon Kimyası, Gazi Kitapevi, 3.baskı*, (2005).
- [20] Ölmez, H., Yılmaz, V.T., *Anorganik Kimya, Üçüncü Baskı, Samsun*, (2004).
- [21] Erim, F.B., “Nikel(II) ve Demir(III) Nitrit komplekslerinin Sulu Ortamdaki Ardışık Oluşumunun Potansiyometrik ve Spektrofotometrik Yöntemle İncelenmesi”, *Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniv.*, (1985).
- [22] Eicher, T., Hauptmann, S., *The Chemistry of Heterocycles: Structure, Reactions, Synthesis and Applications*, Wiley, (2003).
- [23] Sener, A., Kasımoğulları, R., Sener, M., Bildirici, K., Akçamur, Y., *J. Heterocyclic Chem.*, (2002) **39**, 869.
- [24] Dias, L.R.S., Alvim, M.J., Freitas, A.C.C., Barreiro, E.J., Miranda, A.L.P., *Pharmaceutica Acta Helvetiae*, (1994) **69**,163.
- [25] Lepage, F., Hubiot, B. *Eur. Pat. Appl. EP, 459, 887;Chem. Abstr.* (1992) **116**, 128914.
- [26] Bailey, D. M., Hansen, P. E., Hlavac, A. G., Baizman, E. R., Pearl, J., Defelice, A. F., Feigenson, M. E. J., *Med.Chem.*, (1985) **28**, 256.
- [27] Sugiura, S., Ohno, S., Ohtani, O., Izumi, K., Kitamikado,T., Asai, H., Kato, K. J., *Med. Chem.*, (1977) **20**, 80.
- [28] Behr, L. C., Fusco, R., Jarboe, C. H., *In The Chemistry of Heterocyclic Compounds, Pyrazoles, Pyrazolines, Pyrazolidines, Indazoles and Condensed Rings; Weissberger, A., Ed.; Interscience Publishers: New York*, (1967).
- [29] Palwinder, S., Kamaldeep, P., Wolfgang, H., *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, (2006) **14**, 5061.
- [30] Kurowaski, M., Dunky, A., Geddawi, M., *Eur. J. Clin. Pharmacol.*, (1987) **31** 307.
- [31] Mahajan, R. N., Havaladar, F. H., Fernandes, P. S., *J.Indian Chem. Soc.*, (1991) **68**, 245.
- [32] Dutra, G. A., Hamper, B.C., Mischke, D. A., Moedritzer, K., Rogers, M. D., *PCT Int. Appl., WO 8206, 962; Chem. Abstr.* (1992) **117**, 69859.

- [33] Natsume, B., Kyomura, N., Kikutake, K., Fukuch, T., Eur. Pat. Appl. EP., *Chem. Abstr.*, (1992)**116**, 462.
- [34] Londershausen, M., *Pestic. Sci.*, (1996) **48**, 269.
- [35] Lubs, H. A., *The Chemistry of Synthetic Dyes and Pigments*, American Chemical Society: Washington, (1970).
- [36] Garcia, H., Iborra, S., Miranda, M. A., Morera, I. M., Primo, J. *Heterocycles*, (1991) **32**, 1745.
- [37] Busev, A. I., Akimov, V. K., Gusev, S. I., *Russ. Chem. Rev. (Eng. Transl.)*, (1965) **34**, 237.
- [38] Mukherjee, R., *Coord. Chem. Rev.*, (2000) **203**, 151.
- [39] Constable, E.C., *Coord. Chem. Rev.*, (1989) **93**, 205.
- [40] Schubert, U.S., Hofmeier, E., Newkome, G.R., *Modern Terpyridine Chemistry*, Wiley-Vch, Weinheim, (2006)
- [41] Sarkar, B., Konar, S., Gomez-Garcia, C. J., Ghosh, A., *Inorg. Chem.*, 47 (**24**) (2008) 11611.
- [42] El-Sayed, L., Ragsdale, R.O., *Inorg. Chem.*, 6 (**9**) (1967) 1644.
- [43] Burmeister, J.L., Basolo, F., *Inorg. Chem.*, 3 (**11**) (1964) 1587.
- [44] Buckley, R. C., Wardeska, J. G., *Inorg. Chem.*, 11 (**7**) (1972) 1723.
- [45] Basolo, F., Baddley, W. H., Burmeister, J. L., *Inorg. Chem.*, 3 (**8**) (1964) 1202.
- [46] Buda, C., Kazi, A. B., Dinescu, A., Cundari, T. R., *J. Chem. Inf. Model.*, (2005) 45 (**4**), 965.
- [47] Luo, J., Hong, M., Weng, J., Zhao, Y., Cao, R., *Inorganica Chimica Acta*, (2002) **329**, 59.
- [48] Mal, D., Adhikary, C., Rentschler, E., Miyashita, Y., Okamoto, K.I., Koner, S., *Polyhedron*, (2007) **26**, 736.
- [49] Carranza, J., Sletten, J., Lloret, F., Julve, M., *Inorganica Chimica Acta* (2004) **357**, 3304.
- [50] Konar, S., Dalai, S., Mukherjee, P. S., Drew, M.G.B., Ribas, J., Chaudhuri, N. R., *Inorganica Chimica Acta*, (2005) **358**, 957.
- [51] Biswas, M., Rosair, G.M., Pilet, G., Mitra, S., *Inorganica Chimica Acta*, (2007) **360**, 695.

- [52] Mautner, F.A., Landry, C.N., Gallo, A.A., Massoud, S.S., *Journal of Molecular Structure*, (2007) **837**, 72.
- [53] Ganesan, S., Muthuraaman, B., Madhavan, J., Mathew, V., Maruthamuthu, P., Suthanthiraraj, S.A., *Electrochimica Acta*, (2008) **53**, 7903.
- [54] Kusama, H., Arakawa, H., *Solar Energy Materials & Solar Cells*, (2005) **85**, 333.
- [55] Infantes, L., Foces-Foces C., Elguero J., *Acta Cryst. B*, (1999). **55**, 441.
- [56] Zeng, F., Yu, Z., *Organometallics*, (2009) **28** (6), 1855.
- [57] Zhao, B., Shu, H.M., Hu, H.M., Qin, T., Chen, X.L., *Journal of Coordination Chemistry*, (2009) **62**(6), 1025.
- [58] Dong, G., Matthews, J.P., Craig, D.C., Baker, A.T., *Inorganica Chimica Acta*, (1999) **284**, 266.
- [59] Fedaoui, D., Bouhadja, Y., Kaiba, A., Guionneau, P., Létard, J.F., Rosa, P., *Eur. J. Inorg. Chem.*, (2008) 1022.
- [60] Chryssou, K., Catalano, V.J., Kurtaran, R., Falaras, P., *Inorganica Chimica Acta*, (2002) **328**, 204.
- [61] Ercan, F., Arıcı, C., Ülkü, D., Kurtaran, R., Aksu, M., Atakol, O., *Z. Kristallogr.*, (2004) **219**, 295.
- [62] Willison, S.A., Jude, H., Antonelli, R.M., Rennekamp, J.M., Eckert, N.A., Bauer, J.A.K., Connick, W.B., *Inorg. Chem.*, (2004) **43**, 2548.
- [63] Kilner, C.A., Halcrow, M.A., *Polyhedron*, (2006) **25**, 235.
- [64] Uma, V., Kanthimathi, M., Weyhermüller, T., Nair, B.U., *Journal of Inorganic Biochemistry*, (2005) **99**, 2299.
- [65] Kou, H.Z., Hishiya, S., Sato, O., *Inorganica Chimica Acta*, (2008) **361**, 2396.
- [66] Cummings, S.D., *Coordination Chemistry Reviews*, (2009) **253**, 1495.
- [67] Gomes, D.C.C., Toma, L.M., Stumpf, H.O., Adams, H., Thomas, J.A., Lloret, F., Julve, M., *Polyhedron*, (2008) **27**, 559.
- [68] Dayan, O., Çetinkaya, B., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, (2007) **271**, 134.

- [69] Karam, A.R., Catari, E.L., Linares, F.L., Agrifoglio, G., Albano, C.L. Barrios, A.D., Lehmann, T.E., Pekerar, S.V., Alborno, L.A., Atencio, R., Gonzalez, T., Ortega, H.B., Joskowics, P., *Applied Catalysis A: General*, (2005) **280**, 165.
- [70] Ojwach, S.O., Guzei, I.A., Benade, L.L., Mapolie, S.F., Darkwa, J., *Organometallics*, 2009, 28, 2127.
- [71] Erdik, E., Obalı, M., Yüksekışık, N., Öktemer, A., Pekel, T., İhsanoğlu, E., Denel Organik Kimya, Ankara Üniversitesi Fen Fak. Döner Sermayesi, 2.baskı, (1997).
- [72] Kurtaran, R., Namlı, H., Kazak, C., Turhan, O., Atakol, O., *J. Coord. Chem.*, (2007) **60**, 2133.
- [73] Schofield, K., Grimmett, M.R., Keene, B.R.T, Heteroaromatic nitrogen compounds: the azoles, Cambridge University Press, First edition, ISBN: 0 521 20519 0 (1976).
- [74] SHELXTL program system version 6.14, Bruker AXS Inc., Madison, WI, (2000-2003).
- [75] Smart diffractometer control software version 5.628 (APEX), Bruker AXS Inc, Madison, WI, (1997-2002).
- [76] Sheldrick, G.M., SADABS version 2.05, University of Göttingen, Germany, (2003).
- [77] Farrugia, L.J., ORTEPIII, Molecular Drawing Program, *Journal of Applied Chemistry*, (1997) **30**, 565.
- [78] Spek, A.L. PLATON, Program for Crystal Molecular Drawing. University of Utrecht, The Netherlands (2000).
- [79] Ali, M.A., Mirza, A.H., Nazimudin, M., Ahmed, R., Gahan, L.R., Bernhardt, P.V., *Polyhedron*, (2003) **22**, 1471.
- [80] Nakamoto, K., The Infrared Spectra of inorganic and complex molecules. J. Wiley and Sons, Inc., first edition, (1982).
- [81] Burmeister, J.L., *Coord. Chem. Rev.*, (1968) **3**, 225.
- [80] Sokolov, S.D., *Russian Chem. Rev.*, (1979) **48**, 533.
- [82] Kurtaran, R., Odabaşoğlu, S., Azizoğlu, A., Kara, H., Atakol, O., *Polyhedron*, (2007) **26**, 5069.
- [83] Odabaşoğlu, S., Kurtaran, R., Azizoğlu, A., Kara, H., Öz, S., Atakol, O., *Cent. Eup. J. Chem.*, (2009) **7**, 402.



- [84] Zamani, K., Mobinikhaledi, A., Foroughifar, N., Faghihi, K., Mahdavi, V., *Turk. J. Chem.*, (2003) **27**, 71.
- [85] Goddard, R., Claramunt, R.M., Escolastico, C., Elguero, J., *New J. Chem.*, (1999) , 237.
- [86] Acuna-Cueva, E.R., Faure, R., Illan-Cabeza, N.A., Jimenez-Pulido, S.B., Moreno-Carretero, M.N., Quiros-Olozabal, M., *Inorganica Chimica Acta*, (2003) 342, 209.
- [87] Sugiyarto, K.H., Scudder, M.L., Craig, D.C., Goodwin, H.A., *Aust.J.Chem.*, (2000) **53**, 755.
- [88] Holland, J.M., McAllister, J.A., Kilner, C.A., Thornton-Pett, M., Bridgeman, A.J., Halcrow, M.A., *J.Chem. Soc., Dalton Trans.*, (2002) 548.
- [89] Pelascini, F., Wesolek, M., Peruch, F., De Cian, A., Kyritsakas, N., Lutz, P.J., Kress, J., *Polyhedron*, (2004) **23**, 3193.
- [90] Elmali, A., Elerman, Y., *Analytical Sciences*, (2001) **17**, 1137.
- [91] Karmakar, R., Choudhury, C.R., Hughes, D.L., Mitra, S., *Inorganica Chimica Acta*, (2007) **360**, 2631.
- [92] Min, W.R., Xia, C.H., Min, Z.J., *Chinese J. Struct. Chem*, (2006) **25**, 643.
- [93] Maji, T. K.; Mostafa, G.; Clemente-Juan, J. M.; Ribas, J.; Lloret, F.; Okamoto, K.; Chaudhuri, N. R. *Eur. J. Inorg. Chem.* (2003), 1005.
- [94] Kurtaran, R., Arıcı, C., Emregül, K.C., Ülkü, D., Atakol, O., Taştekin, M., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, (2003) **629**, 1617.
- [95] Kapoor, R., Kataria, A., Pathak, A., Venugopalan, P., Hundal, G., Kapoor, P., *Polyhedron*, (2005) **24**, 1221.
- [96] Kurtaran, R., Arıcı, C., Emregül, K.C., Ülkü, D., Atakol, O., Taştekin, M., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, (2003) **629**, 1617.
- [97] Choi, K.Y., Jeon, Y.M., *Inorg. Chem. Commun.* (2003).**6**, 1294.
- [98] Curtis, N.F., Kipton, H., Powell, J., Puschmann, H., Rickard, C.E.F., Waters, J.M., *Inorganica Chimica Acta*, (2003) **355**, 25.
- [99] Byun, J.C., Lee, W.H., Han, C.H., *Inorganic Chemistry Communications*, (2006) **9**, 563.
- [100] Simmons, C.J., Clearfield, A., Fitzgerald, W., Tyagi, S., Hathaway, B.J., *Inorg. Chem.*, (1983) 22(**17**), 2463.