

ANKARA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOKTORA TEZİ

HETEROTRİNÜKLEER GEÇİŞ METALLERİ KOMPLEKSLERİNİN  
HAZIRLANMASI VE YAPILARININ İNCELENMESİ

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU  
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

Sefa DURMUŞ

104376

KİMYA ANABİLİM DALI

104376

ANKARA  
2001

Her hakkı saklıdır



δφζυοι

Prof. Dr. Orhan ATAKOL danışmanlığında, Sefa DURMUŞ tarafından hazırlanan bu çalışma 03 / 10 / 2001 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı'nda DOKTORA tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Orhan ATAKOL



Doç. Dr. Perihan GÜRKAN



Doç. Dr. Adnan KENAR



**Yukarıdaki sonucu onaylarım**

**Prof.Dr.Esma KILIÇ**

**Enstitü Müdürü**

# ÖZET

Doktora Tezi

## HETEROTRİNÜKLEER GEÇİŞ METALLERİ KOMPLEKSLERİNİN HAZIRLANMASI VE YAPILARININ İNCELENMESİ

Sefa DURMUŞ

Ankara Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof.Dr.Orhan ATAKOL

Bu çalışmada, öncelikle ONNO tipindeki  $N,N'$ -bissalisiliden-1,3-diaminopropan sentezlenmiştir. Bu ligand ile homotrinükleer Ni-Ni-Ni, Cu-Cu-Cu, Zn-Zn-Zn, Cd-Cd-Cd gibi çekirdek yapılarına sahip olan ve  $\mu$  köprüsü taşıyan çizgisel yapıda bazı kompleksler hazırlanmıştır. Daha sonra bu üç çekirdekten merkezdeki +2 yüklü çekirdeğin farklı bir metal olabileceği gözlemlendi ve Ni-Cu-Ni, Ni-Co-Ni, Ni-Cd-Ni, Cu-Cd-Cu ve Cu-Mn-Cu gibi çok sayıda heterotrinükleer kompleksler sentezlenmiştir.

Sentezlenen bu heterotrinükleer komplekslerin yapıları IR spektroskopisi, TGA analizi, elementel analiz ve X-ışınları difraksiyonu ile aydınlatılmıştır.

2001, 130 sayfa

**ANAHTAR KELİMELEER :** Schiff bazı, heterotrinükleer kompleks, polinükleer kompleks, TGA

## ABSTRACT

Ph.D.Thesis

### THE PREPARATION AND INVESTIGATIONS OF HETEROTRINUCLEAR TRANSITION METAL COMPLEXES

Sefa DURMUŞ

Ankara University  
Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Department of Chemistry

Supervisor: Prof.Dr.Orhan ATAKOL

In this study, an ONNO type N,N'-bissalicylidene-1,3 diminopropane ligand has been synthesized. Previous studies some homotrinnuclear complexes of Ni-Ni-Ni, Cu-Cu-Cu, Zn-Zn-Zn, Cd-Cd-Cd nucleus structured and  $\mu$ -bridged linear type complexes have been prepared using this ligand. In this study realization that the +2 charged central ion of the three ions could be a different ion, has led to the synthesis of many heteronuclear complexes like Ni-Cu-Ni, Ni-Co-Ni, Ni-Cd-Ni, Cu-Cd-Cu and Cu-Mn-Cu.

The structures of the heteronuclear complexes were studied using IR spectroscopy, TGA analysis, element analysis and X-ray diffraction.

**2001, 130 page**

**Key Words :** Schiff base, heterotrinnuclear complexes, polynuclear complexes, TGA

## TEŞEKKÜR

Bu araştırma konusunun seçiminde ve araştırmanın yürütülmesinde desteğini esirgemeyen değerli hocam, Sayın Prof.Dr.Orhan ATAKOL'a teşekkürü bir borç bilirim.

Araştırma esnasında beni maddi olarak destekleyen TÜBİTAK-Bilim Adamı Yetiştirme Grubuna ve çalışmalarımı maddi olarak destekleyen A.Ü.Araştırma Fon Müdürlüğüne müteşekkür olduğumuzu ifade etmek isterim. TGA analizlerimi yapan Fırat Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi, Eti Holding, MTA ve TÜBİTAK(Lalahan) çalışanlarına, element analizlerimi yapan TÜBİTAK(Sage) çalışanlarına teşekkürü bir borç bilirim.

Çalışmalarımı manevi olarak destekleyen tüm sevenlerime şükranlarımı sunarım.

Sefa DURMUŞ

Ankara, Ekim 2001

## İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER DİZİNİ.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	viii
<b>1. GİRİŞ.....</b>	<b>1</b>
<b>2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ARAŞTIRMASI.....</b>	<b>3</b>
2.1. Amaç.....	3
2.2. Schiff Bazları.....	4
2.3. $\mu$ -köprülerinin Oluşumu ve Koordinasyon Kimyasındaki Önemi.....	26
<b>3. MATERYAL ve YÖNTEM.....</b>	<b>32</b>
3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	32
3.2. Kullanılan Enstrümental Yöntemler.....	34
3.2.1. IR spektroskopisi (Kırmızı Ötesi Işıması).....	34
3.3. Termal Yöntemler.....	37
3.4. Klasik Analiz Yöntemleri.....	39
3.4.1. Nikelin ve bakırın gravimetrik tayini.....	39
3.4.2. Kjeldahl yöntemiyle azot tayini.....	40
3.4.3. Element analizi.....	42
3.5. X-ışınları Kırınımı.....	43
<b>4. DENEYSEL ÇALIŞMA.....</b>	<b>46</b>
4.1. Çıkış Maddelerinin Sentezi.....	46
4.1.1. N,N'-bis(salisiliden)-1,3-diaminopropan[L ].....	46
4.1.2. N,N'-bis(salisiliden)-1,3-diaminopropannikel(II) kompleksi [NiL ].....	46
4.1.3. N,N'-bis(salisiliden)-1,3-diaminopropanbakır(II) kompleksi [CuL ].....	47

4.2. Trinükleer Nikel(II) Komplekslerinin Sentezi.....	47
4.2.1.NiL'nin $\mu$ -nitrate köprülü trinükleer metal komplekslerinin sentezi[NiL.M(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .NiL.2DMF].....	47
4.2.2. NiL'nin $\mu$ -asetate köprülü trinükleer metal komplekslerinin sentezi[NiL.M(AcO) <sub>2</sub> .NiL.2DMF].....	48
4.2.3.NiL'nin $\mu$ -nitrite köprülü trinükleer metal komplekslerinin sentezi[NiL.M(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> .NiL.2DMF].....	48
4.3. Trinükleer Bakır(II) Komplekslerinin Sentezi.....	49
4.3.1 CuL'nin $\mu$ -nitrate köprülü trinükleer metal komplekslerinin sentezi[CuL.M(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .CuL].....	49
4.3.2.CuL'nin $\mu$ -asetate köprülü trinükleer metal komplekslerinin sentezi[CuL.M(AcO) <sub>2</sub> .CuL].....	49
4.3.3. CuL'nin $\mu$ -nitrite köprülü trinükleer metal komplekslerinin sentezi[CuL.M(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> .CuL].....	50
4.3.4. CuL'nin trinükleer kurşun kompleksinin sentezi [Cu.PbCl <sub>2</sub> .CuL].....	50
<b>5.SONUÇLAR</b> .....	<b>51</b>
5.1. Genel Bilgiler.....	51
5.2. Element Analizleri.....	63
5.3. IR Spektrumları.....	67
5.4. X-ışınları Sonuçları.....	73
5.5. TGA Sonuçları.....	92
<b>6.TARTIŞMA</b> .....	<b>96</b>
6.1. IR Sonuçlarının Değerlendirilmesi.....	101
6.2. TGA Sonuçlarının Değerlendirilmesi.....	102
<b>7. KAYNAKLAR</b> .....	<b>105</b>
<b>EKLER</b> .....	<b>116</b>



## SİMGELER DİZİNİ

DMSO	: Dimetilsülfoksit
DMF	: Dimetilformamit
EtOH ...	: Etilalkol
MeOH	: Metilalkol
Diox.	: Dioksan
M	: Metal
X	: Halojen
L	: N,N'-bis-salisiliden-1,3-diaminopropan
L <sup>-2</sup> (SALPD <sup>-2</sup> )	: N,N'-bis-salisiliden-1,3-diaminopropan difenolat
AcO	: Asetat
NiL	: N,N'-bis-salisiliden-1,3-diaminopropan nikel (II)
CuL	: N,N'-bis-salisiliden-1,3-diaminopropan bakır (II)
SALPD <sup>-2</sup>	: Salisilaldimin
Acac	: Asetilaseton
TG	: Termogravimetri
DTA	: Diferansiyel termal analiz
DSC	: Diferansiyel tarama kalorimetresi
TMA	: Termomekanik analiz
e.n.	: Erime noktası
bz.n.	: Bozunma noktası
k.n.	: Kaynama noktası

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Schiff bazının genel formülü.....	4
Şekil 2.2. Değişik geometri schiff bazları.....	8
Şekil 2.3. N,N'-bis(salisiliden-3-diaminopropan(LH <sub>2</sub> ))'nin açık yapısı.....	11
Şekil 2.4. Cul'nin açık yapısı.....	14
Şekil 2.5. [CH <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> (SALPD) <sub>2</sub> ]'nin açık yapısı.....	16
Şekil 2.6. [MCu <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (salpd) <sub>2</sub> ]'nin açık yapısı.....	17
Şekil 2.7. [Cu <sub>3</sub> (HSO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (SALPD) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]'nin açık yapısı.....	17
Şekil 2.8. Gerli'nin kobalt kompleksinin ORTEP çizimi.....	19
Şekil 2.9. Oxo-hidroks- ve asetat- içeren kompleksler.....	21
Şekil 2.10. Nikel atomlarının koordinasyonu.....	22
Şekil 3.1. Kjeldahl cihazı.....	42
Şekil 3.2. Bragg denkleminin yansımadan çıkarılması.....	45
Şekil 5.3. C <sub>34</sub> H <sub>32</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> Pb'nin X-ışınları çizimi.....	73
Şekil 5.4. C <sub>46</sub> H <sub>60</sub> N <sub>10</sub> O <sub>14</sub> Ni <sub>3</sub> 'nin X-ışınları çizimi.....	78
Şekil 5.5. C <sub>40</sub> H <sub>46</sub> CoNi <sub>2</sub> N <sub>8</sub> O <sub>10</sub> 'nin X-ışınları çizimi.....	83
Şekil 5.6. C <sub>34</sub> H <sub>32</sub> Cu <sub>2</sub> ZnN <sub>6</sub> O <sub>10</sub> 'nin X-ışınları çizimi.....	87

## ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. $\text{Co}_3(\text{SALPD})_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2 \cdot 2\text{DMF}$ ve $\text{Fe}_3(\text{SALPD})_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2 \cdot 2\text{DMF}$ için seçilmiş bazı bağ uzunlukları ve açıları.....	20
Çizelge 3.1. Kullanılan kimyasal maddeler.....	32
Çizelge 3.2. X-ışını tüpleri ve kullanılan süzgeçler.....	44
Çizelge 5.1. sentezlenen bileşiklerin açık, kapalı, formülleri, genel adları ve kısaltılmış formülleri.....	52
Çizelge 5.2. sentezlenen bazı komplekslerin element analizleri.....	65
Çizelge 5.3. Sentezlenen komplekslerin IR spektrum değerleri.....	67
Çizelge 5.4. $\text{C}_{34}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{O}_4\text{Cl}_2\text{Cu}_2\text{Pb}$ 'nin kristal ve deneysel verileri.....	74
Çizelge 5.5. $\text{C}_{34}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{O}_4\text{Cl}_2\text{Cu}_2\text{Pb}$ 'nin x,y,z koordinatları(hidrojen atomları hariç)(A°).....	75
Çizelge 5.6 $\text{C}_{34}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{O}_4\text{Cl}_2\text{Cu}_2\text{Pb}$ 'nin bağ uzunlukları (A°) ve açıları(°).....	77
Çizelge 5.7. $\text{C}_{46}\text{H}_{60}\text{N}_{10}\text{O}_{14}\text{Ni}_3$ 'nin kristal ve deneysel verileri.....	79
Çizelge 5.8. $\text{C}_{46}\text{H}_{60}\text{N}_{10}\text{O}_{14}\text{Ni}_3$ 'nin x,y,z koordinatları(hidrojen atomları hariç)(A°).....	80
Çizelge 5.9. $\text{C}_{46}\text{H}_{60}\text{N}_{10}\text{O}_{14}\text{Ni}_3$ 'nin bağ uzunlukları (A°) ve açıları(°).....	82
Çizelge 5.10. $\text{C}_{40}\text{H}_{46}\text{CoNi}_2\text{N}_8\text{O}_{10}$ 'nin kristal ve deneysel verileri.....	84
Çizelge 5.11. $\text{C}_{40}\text{H}_{46}\text{CoNi}_2\text{N}_8\text{O}_{10}$ 'nin x,y,z koordinatları(hidrojen atomları hariç)(A°).....	85
Çizelge 5.12. $\text{C}_{40}\text{H}_{46}\text{CoNi}_2\text{N}_8\text{O}_{10}$ 'nin bağ uzunlukları (A°) ve açıları(°).....	86
Çizelge 5.13. $\text{C}_{34}\text{H}_{32}\text{Cu}_2\text{ZnN}_6\text{O}_{10}$ 'nin kristal ve deneysel verileri.....	88

## 1.GİRİŞ

Magnetizma ve mıknatıslar yaklaşık maden devrinden beri bilinmektedir. Magnetizmanın tanımı üzerine ilk bilgilere İÖ. 2000 rastlanmış ancak magnetizmanın anlaşılması, magnetik alan kavramının kullanılması 1880-1900 yıllarında ortaya çıkmıştır. Günümüzde magnetizmanın atom veya iyonlarda bulunan orbital içi çiftleşmemiş elektronlardan kaynaklandığı bilinen bir gerçektir, ancak katı hal yapısında magnetizmanın sıcaklıkla nasıl değiştiği, antiferromagnetik geçişler ve magnetik anomali olayları tam anlamıyla açıklanmış değildir bu konuda çalışmalar sürmektedir.

Magnetizma olayları atomların katı halde dizilişleriyle ilgili olduğundan günümüzdeki çalışmaların bir çoğu magnetik özelliğe sahip atomların arasındaki uzaklıklarla ve özellikle geçiş metallerinde koordinasyon ile yakın ilgilidir. Paramagnetik bir iyon koordine olduğunda diamagnetik atomlar üzerinden komşu paramagnetik atomlarla etkileşip değişik magnetik özellikler gösterebilmektedir (Süper exchange). Bu çalışmaların çoğunda incelenen bileşikler koordinasyon bileşikleri ve özellikle birden fazla paramagnetik atom bulunduran koordinasyon bileşikleridir.

Magnetik anomali, koordinasyon kimyasında daha 1950'li yıllarda kristal alan ve ligand alan kuramları ortaya atıldığında gözlenmiş, özellikle  $Cu^{+2}$  ve  $Co^{+2}$  komplekslerinde sık rastlanmış bir olaydır. Koordinasyon kimyası literatürlerinde en sık rastlanan geçiş elementi olan  $Cu^{+2}$  bileşiklerinde bir elektronluk bir magnetik moment beklenirken ( $\mu_{eff} = 1.732$  BM) bulunan deneysel sonuçlar hep bu değerin altında kalmıştır. Tezde ileride anlatılacağı gibi konu ilk olarak Kato tarafından bir Review ile dünyaya anlatılmıştır. O yıllarda X-ışını diffraktometreleri günümüzdeki gibi gelişmemiş olduğundan uzun süre konu

üzerinde çok fazla yol alınamamıştır. 1980 sonrasında gelişen ölçme teknolojisi ile tek kristal X-ışını çalışmaları önemli ölçüde ileri gitmiş ve moleküler yapı ile magnetik ve diğer spektroskopik özelliklerin karşılaştırmalı olarak açıklanmasına çalışılmıştır. Diğer yandan 1932 yılında Pfeiffer ve arkadaşları organik ligandları özellikle Schiff bazlarını koordinasyon kimyası alanına sokarak bu konuda yeni bir yol açmışlardır. Bu yıllarda kompleks oluşumunda ortamda bulunan anyonların yalnızca elektronötrallik bakımından önemli olduğu zannediliyordu, kompleksine şekline oluşumuna etkisi bilinmiyordu, bundan dolayı metalin ortamda çözünen bir tuzundan yola çıkılır ve anyona bakılmazdı. Oysaki 1980 sonrası çalışmalar ve özellikle spektral çalışmalarda bu yanlışlık tamamen anlaşıldı ve anyonunda kompleks yapısını şiddetle etkilediği moleküler modelde anlaşıldı, örneğin  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{N}_3^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{CNO}^-$  gibi anyonların kolaylıkla  $\mu$  köprüleri teşkil ettiği  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  ve  $\text{I}^-$  daha az  $\mu$  köprüsü yapmaya meyilli olduğu, ancak metal iyonlarına bağlı olarak  $\mu$  köprüsü oluşturdukları tespit edildi (Kurtz 1990). Bu yüzden son 20 yıldır koordinasyon kimyası literatürlerinde çokçekirdekli komplekslerin hazırlanması ve incelenmesi sıkça yer almaktadır. Özellikle çok çekirdekli komplekslerin moleküler yapıları ile birlikte magnetik ve spektral özelliklerinin incelenmesi gelişmiş bilimsel dergilerin başlıca konularından birisi haline gelmiştir. Bunun yanısıra Analitik kimyanın gelişmesi ile birçok cihazda gözlenebilme sınırı aşağılara indirilmiş ve tüm canlılarda birçok geçiş elementi iyonunun çok önemli kofaktörler, aktivatörler oldukları anlaşılmış. bunun sonucunda Biyoinorganik kimya adı altında yeni bir araştırma konusu ortaya çıkmıştır. Tüm bu sebeplerden dolayı polinükleer komplekslerin üretilmesi, incelenmesi koordinasyon kimyası literatürlerinin ana konusu haline gelmiştir. Sunulan tezde bu doğrultuda çalışılmış ve Anabilim dalımızda daha önceden bu konuda süren çalışmaların üzerine yeni bulgular eklenmiş ve SCI tarafından taranan dergilerde yayınlanmıştır.

Çizelge 5.14. $C_{34}H_{332}Cu_2ZnN_6O_{10}$ 'nin x,y,z koordinatları(hidrojen atom- ları hariç)(A°).....	89
Çizelge 5.15. $C_{34}H_{332}Cu_2ZnN_6O_{10}$ 'nin bağ uzunlukları (A°) ve açıları(°).....	91
Çizelge 5.16. Sentezlenen bileşiklerin TGA sonuçları.....	92

## 2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI

### 2.1. Amaç

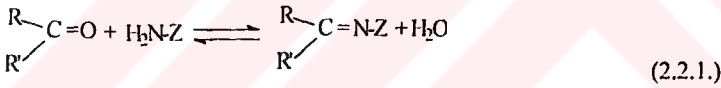
Daha önce belirtildiği gibi bu çalışmada, geometrik yapısı uygun bir ligand grubu seçilerek birinci sıra geçiş elementlerinden üç çekirdekli, merkez çekirdeği ile terminal çekirdekleri birbiri ile aynı olmayan  $M_1-M_2-M_1$  şeklinde kompleksler hazırlanması tasarlanmış ve tasarlanan komplekslerin bir çoğu hazırlanmış, yapılarında IR, elementel analiz, TGA-DTA ve X-ışını kırınımı çalışmaları ile aydınlatılmıştır.

Bölüm 1.'de belirtildiği gibi çokçekirdekli kompleksler magnetik özellikler bakımından araştırmaya değer olan maddelerdir. Literatürde aynı cinsli ve çok çekirdekli kompleksler, farklı cinsli çokçekirdekli komplekslere göre daha çok yer tutmaktadır. Ancak molekülün diğer taraflarını aynı tutarak yalnızca merkez atomunun değiştiği ve karşılaştırıldığı bir çalışmaya tarafımızdan rastlanmamıştır. Bu çalışmanın amacı budur ve kullanılan iki ligandın Ni(II) ve Cu(II) kompleksleri hazırlanmış, daha sonra çeşitli metal tuzları ve  $\mu$  köprüstü oluşturabilen anyonlar kullanılarak Ni-M-Ni, Cu-M-Cu şeklinde kompleksler hazırlanmış, yapıları aydınlatılmış ve magnetik etkilenirlikleri çalışan araştırmacıların araştırmalarına sunulması amaçlanmış ve tasarlananların çoğu gerçekleştirilerek ilgili araştırmacıların kullanımına sunulmuştur. Magnetik süsseptibilite henüz tam anlamıyla pratikte uygulama ve yararlanma alanı bulmuş bir konu değildir. Bundan dolayı analitik yöntemlerin arasına tam anlamıyla girmiş sayılmaz. Henüz araştırma geliştirme aşamasındadır. Çokçekirdekli kompleksler, beklenmeyen magnetik ve spektral özellikler gösterdiklerinden bu özelliklerin bilinmesi Analitik kimya alanında yeni yöntemlere yol açmaları bakımından oldukça önemlidirler. Çokçekirdekli kompleksler farklı magnetik

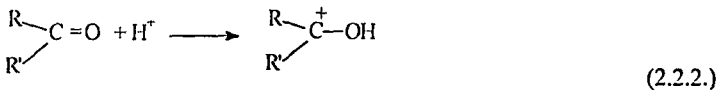
süsseptibilitenin yanında farklı fluoresans, fosforesans, farklı termal davranışlarda gösterirler. Literatürde sayıları ancak son yirmi yıldır artan ve gelişmiş bilimsel yayınların içinde yer alabilen bu tür komplekslerin hazırlanması ve yapılarının aydınlatılması Anorganik kimyanın yanı sıra Analitik ve Biyoorganik kimya açısından bir boşluğu dolduracaktır (Amudha 1998, Butcher 1976, Colacio 1988, Marzilli 1985, Seela 1998, Rajendiren 1988).

## 2.2. Schiff Bazları

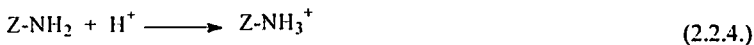
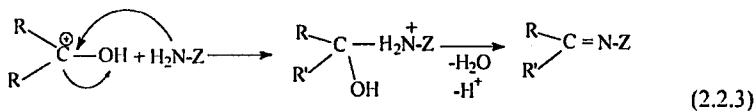
Karbonil bileşikleri, primer amino grupları ile kondensasyon reaksiyonları verir ve karbon azot çifte bağı meydana gelir. Bu bağı azometin bağı, meydana gelen fonksiyonlu gruba da imin grubu adı verilir. Kondensasyon reaksiyonları, karbonil bileşiklerinin kalitatif ve kantitatif tayinlerine imkan vermektedir. Kondensasyon reaksiyonlarının genel şeması aşağıda verilmiştir.



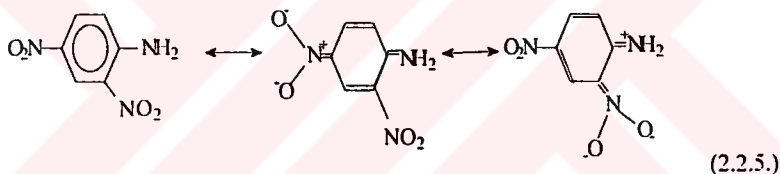
R, R' ve Z ne kadar elektron çekici ve rezonansa iştirak edebilen gruplar ise azometin bileşiği o kadar kararlıdır. Kondensasyon reaksiyonlarının mekanizması katılma-ayırılma reaksiyonu üzerinden yürüdüğünden azometin bileşiklerinin meydana gelmesi ortamın pH'ı ile yakından ilgilidir. Reaksiyonun pH'ya bağımlılığını gösteren mekanizma ise şu şekildedir;







Görülüyor ki reaksiyonlarda  $\text{H}^+$  önemli bir rol oynamaktadır. Ancak protonun aşırısından da kaçınmak gerektiği Denklem 2.2.4.'de görülmektedir (katalizör ve inhibitör). Azometin bileşiklerinin meydana gelmesinde rezonansın da önemli rol oynadığı belirtilmiştir. Buna tipik bir örnek ise aşağıda verilmiştir (Denklem 2.2.5.).



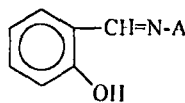
Asidik ortamda bu bileşik büyük ölçüde amino formunda olup kondensasyon ürünlerini daha kolay meydana getirmektedir. Ayrıca kondensasyon reaksiyonu ortamında suyun bulunması Denklem 2.2.1.'de görüldüğü gibi reaksiyonu sola kaydırır, bu da arzu edilen bir şey değildir. Bundan dolayı susuz veya suyu kolaylıkla tutabilen ortamlarda çalışılması uygun olur.

Yukarıda açıklanan karbonil kondensasyon ürünlerinin bir grubu Schiff bazlarıdır. Schiff bazları ilk defa 1860'da Alman kimyacı H. Schiff tarafından elde edilmiştir (Schiff 1869). Bu bileşikler çok zayıf bazik özellikler gösterirler.

Bunlar ilk defa 1930'lar da Pfeiffer tarafından ligand olarak kullanılmıştır (Pfeiffer 1932).

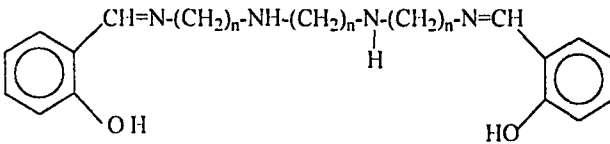
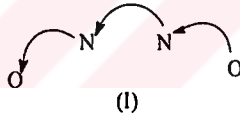
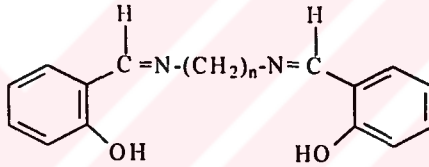
Schiff bazlarının koordinasyon bileşiklerinin incelenmesine Pfeiffer'den sonra da devam edilmiş ve bu devamlılık günümüze kadar gelmiştir. Hatta bu bazların koordinasyon bileşiklerinin incelenmesi son zamanlarda üzerinde en çok çalışılan konularından birisidir (Guerrieso 1995, Boca 1998, Brewer 1998, Braga 1998, Foulds 1997, Smith 1997, Garnovski 1993, Ogawa 1999, Cimerman 1996, Liu 1993, McNeils 1999, Watkinson 1999, Mikuriya 1998, Hiratsu 1994, Mikuriya 1993, Uhlenbrock 1996, Pasini 1997, Santiago 1998). Son yıllarda Schiff bazlarının indirgenmesi ile elde edilen karışık aminlerin koordinasyon bileşiklerinde elde edilmekte ve özellikleri incelenmekte (Aneetha 1999), Schiff bazları ve komplekslerinin elektrokimyasal davranışları (Carrondo 1993), ayrıca özellikle son yıllarda, sentezlenen Schiff bazları ve komplekslerinin kullanım alanları üzerine çalışılmaktadır. Örneğin ilaç yapımında (Reichart 1999), katalizör olarak (Dahm 1994), iyon seçici elektrod materyalinde (Yuan 1993) ve kanser tedavisinde de kullanılmaktadırlar (Blower 1998).

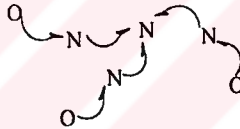
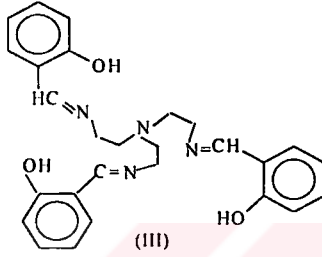
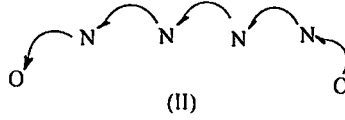
Schiff bazları içinde en iyi ligandlar azometin grubuna orto durumunda -OH, -NH<sub>2</sub>, -OCH<sub>3</sub>, -SH gibi gruplar bulunduranları'dır. Bu yüzden çalışmamızın konusunu teşkil eden o.o'-dihidroksi Schiff bazları geçiş elementleri ile bunların verdiği koordinasyon bileşiklerini incelemek için oldukça uygun ligandlar'dır. Belirli geometrik yapıda koordinasyon bileşikleri elde edebilmek için Schiff bazlarının hazırlanmasında çeşitli kimyasal yapıda aminler kullanmak gerekmektedir. Örneğin;



yukarıda genel formülü verilen Schiff bazında A grubunun benzil olması durumunda meydana gelen nikel(II) kompleksi kare düzlem, tersiyer bütül olması durumunda tetrahedral'dir (Sacconi 1963).

Schiff bazları metal iyonunun özelliğinin yanısıra amin komponentlerinin sterik yapısına ve donör atomlarının durumuna bağlı olarak da çeşitli yapılarda kompleksler vermektelerdir. Örneğin aşağıda verilen çeşitli diş sayısındaki Schiff bazları değişik koordinasyon, dolayısıyla değişik geometrilere kompleksler oluşturabilmektedirler (Huhey 1972).

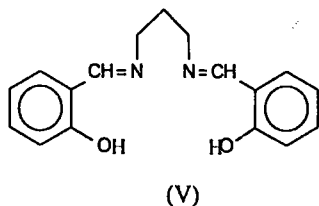
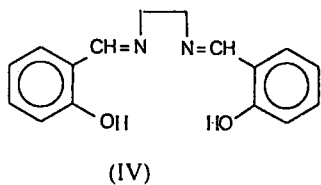




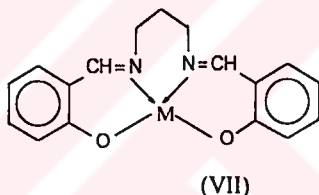
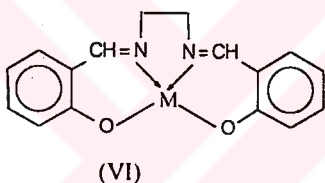
Şekil 2.2. Değişik geometrili Schiff bazları

Dikkat edilirse. I nolu ligand dört dişli olup metal iyonunu bir pensenin bir katı parçayı tutması gibi tutabilecek yapıda, II nolu ligandın metal iyonunun çevresinde metal iyonunu bir şerit gibi sarabilme ve III nolu ligand da metal iyonunu bir ahtapotun yiyeceğini sarması gibi sarabilmesi özelliğine sahip olduğu görülür. Tüm bu koordinasyonlar doğal olarak koordinasyon bileşiklerinin çeşitli

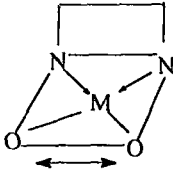
özelliklerini de farklı kılmaktadır. Bu durum özellikle magnetik özellikler, iki, üç veya poli çekirdeklenmelerde önemli rol oynamaktadırlar.



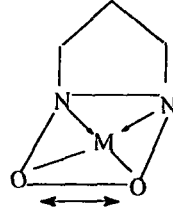
(IV) ve (V) nolu schiff bazları kıyaslandığında çok benzer olmalarına rağmen kompleksleri çok farklıdır.



VI nolu kompleks daha rijit yapıdadır, etilen köprüsü azot ve oksijenlerin metale yaklaşmasından dolayı çok fazla esnek olmayan bir koordinasyona sahiptir. Bu durum X-ışını çalışmalarından elde edilen sonuçlarda, oda sıcaklığında elde edilen moleküler modellerde oluşan kelat halkası üyelerinin termal elipsoidlerinin büyük bulunmasıyla kendini belli etmektedir (Akhtar 1981). Oysa VII nolu komplekste bulunan trimetilen köprüsü komplekse daha çok elastikiyet kazandırmıştır.

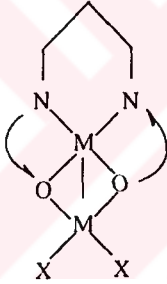


Bu aralık hemen hemen değişmez

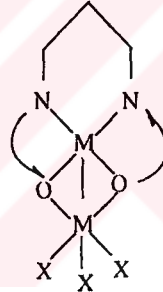


Bu aralık daha fazla değişebilir

Bu yüzden VII nolu yapıdaki komplekslerde ortamda bulunan fazla metal iyonlarının çekmesiyle fenolik oksijenlerin arasındaki mesafe az çok değişebilir ve fenolik oksijenler metal iyonuna verdikleri elektron çiftleri yanında diğer elektron çiftlerini de başka bir metal iyonuna vererek çok çekirdekli komplekslerin oluşumuna sebep olabilmektedirler.

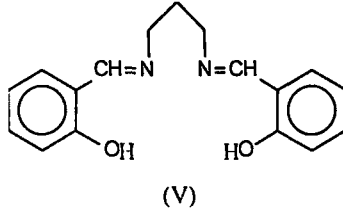


$M = Cu^{+2}, Zn^{+2}, Ni^{+2}, Cd^{+2}, Hg^{+2}, Mn^{+2}, Sn^{+2}$



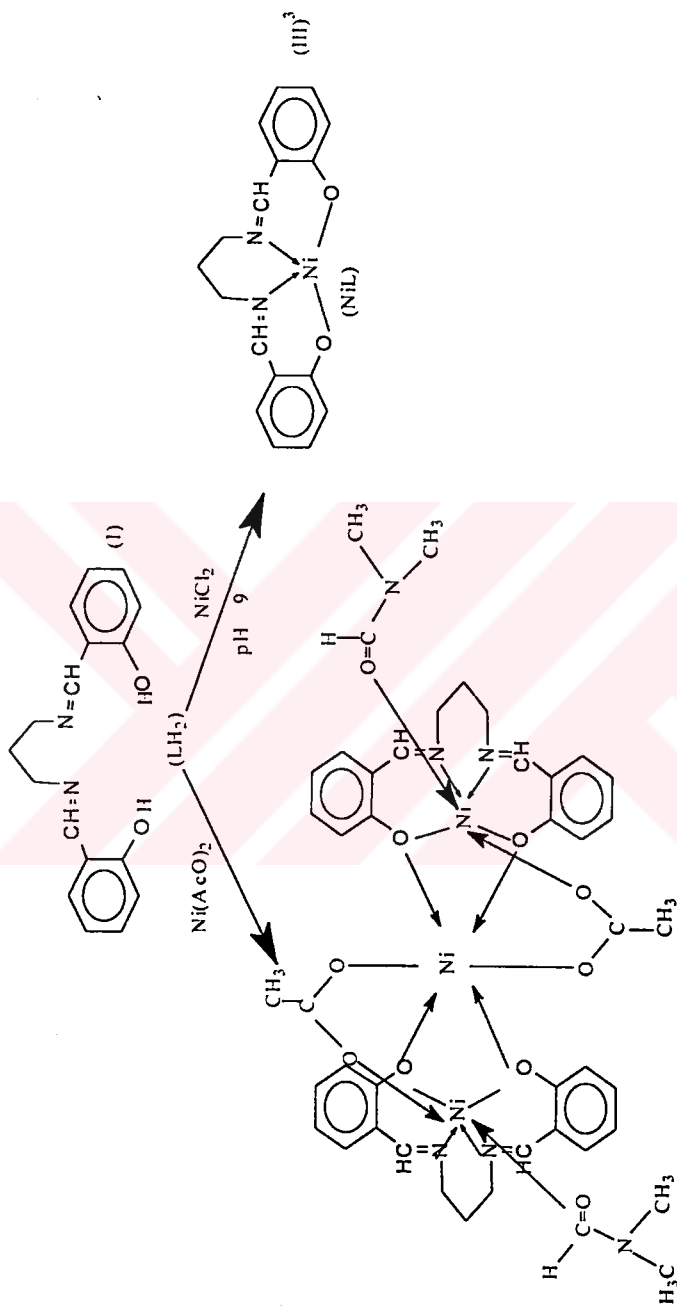
$M = Fe^{+3}, Cr^{+3}, Ru^{+3}, Au^{+3}$

VI nolu kompleks ile bu durumun meydana gelmesi çok sınırlıdır. Çalışmamızın temelinde bu şekilde trimetilen köprüsü taşıyan Schiff bazı üzerine kurulmuş ve bu Schiff bazından (heteronükleer) üççekirdekli kompleksler oluşturulmuştur. Çalışmalarımızda kullanılan Schiff bazı, (V) nolu Schiff bazı olup adı ve açık yapısı aşağıda verilmiştir.



Şekil 2.3. N,N'-bis(salisiliden)-1,3-diaminopropan (LH<sub>2</sub>)'nın açık yapısı

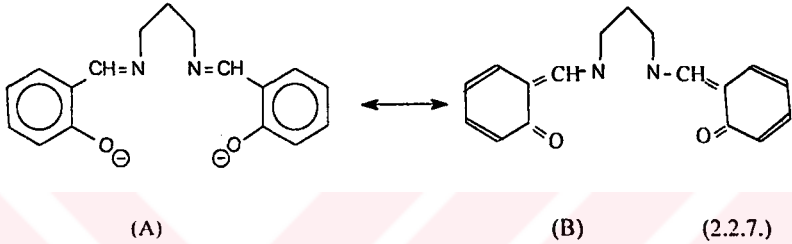
Bu çalışmada kullanılan Schiff bazı Denklem 2.2.1.'de önerilen mekanizmaya göre salisilaldehitte, 1,3-diaminopropanın etkileşmesinden elde edilmiştir. N,N'-bis-salisiliden-1,3-diaminopropan yaklaşık 50 yıldır koordinasyon kimyası literatürlerinde rastlanan ilginç bir ligand'dır (Martell 1958). 1944 yılında hazırlanan bir doktora çalışmasında (Barkeley 1944) paramagnetik nikel(II) kompleksinin hazırlandığı anlatılmaktadır, fakat 1960 yılında aynı nikel(II) kompleksinin diamagnetik olduğu ve diamagnetik olması gerektiği rapor edilmiştir (Holm 1960). Gerçekte bu durum 1985 yılından sonra açıklanmıştır. Bu ligandın nikel(II) kompleksinin hazırlanmasında kullanılan nikel(II) tuzu asetat ise yeşil paramagnetik bir kompleks meydana gelmekte, kullanılan nikel(II) tuzu NiCl<sub>2</sub> veya NiSO<sub>4</sub> ise ve pH ≤ 9 ise kahverenkli diamagnetik bir kompleks meydana gelmektedir.



(2.2.6.)

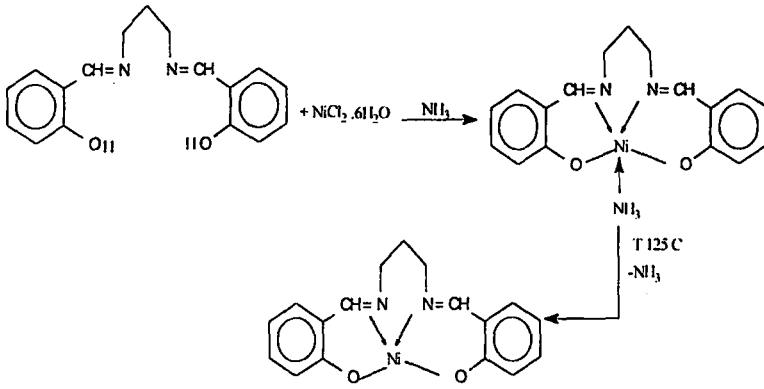


Schiff bazının nikel(II) ile verdiği kompleksin yapısının, kompleks hazırlanırken Schiff bazının yüksek pH'lar da fenolat halinden çıkılmasına bağlı olarak değişmesini açıklamak için çeşitli spektral metodlara başvurulmuştur. Schiff bazı ve disodyum tuzunun NMR, IR, UV spektrumları alınmıştır. IR ve UV spektrumlarından Schiff bazlarının fenolat halinden orto-kinoid yapıya kaydığı görülmüştür.

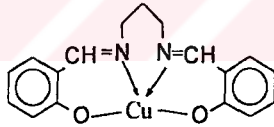


Denklem 2.2.7.'de görüldüğü gibi Schiff bazının fenolat halinin rezonans formüllerinden ONNO'nun bir düzlemde olması daha muhtemel olduğundan fenolat halinden çıkıldığında kare düzlem yapıda nikel (II) kompleksinin meydana gelmesi doğaldır. Benzer şekilde o-hidroksi Schiff bazlarının fenol hallerinde bile az da olsa (B) ile gösterilen kinoid yapının mevcut olabileceği literatürde verilmiştir (Ledbetter 1977, Ogawa 1999).

N,N'-bis-salisiliden-1,3-diaminopropan'ın nikel(II) klorür tuzu ile derişik amonyaklı ortamda muamelesinden elde edilen ürünün 125 °C kurutulmasından sonra aşağıdaki reaksiyon denkleminde görüldüğü gibi N,N'-bis-salisiliden-1,3-diaminopropan'ın nikel(II), (NiL) elde edilmektedir ( Atakol 1996). Bu kompleks, daha sonra çeşitli +2 yüklü metal tuzlarıyla reaksiyona sokularak üççekirdekli komplekslerin hazırlanmasında kullanılmıştır.



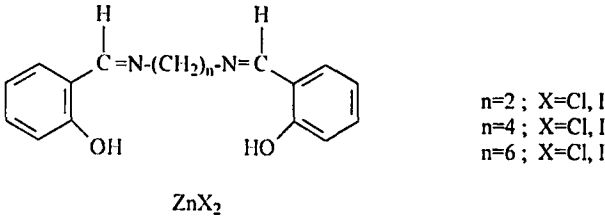
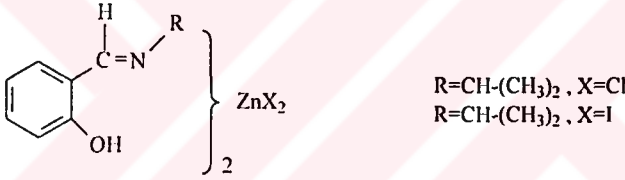
Benzer şekilde, bakır(II) iyonu ile de CuL ile belirtilen kompleks elde edilmiştir. Nikel(II) ile yapılan çalışmada olduğu gibi önce ligand ile bakır(II) arasında 1:1 stokiyometrisinde bir kompleks oluşturulmuş daha sonra bu kompleks çeşitli metal tuzlarıyla reaksiyona sokularak  $\mu$  köprüleri ile birleşen bakırlı hetero üççekirdekli kompleksler hazırlanmıştır.



Şekil 2.4. CuL'nin açık yapısı

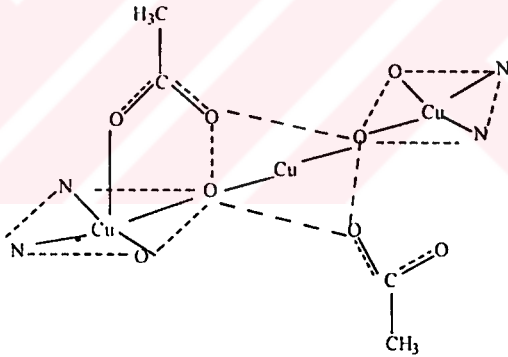
LH<sub>2</sub> ile kısalttığımız, benzer şekilde difenolat anyonunu L<sup>-2</sup> olarak kısalttığımız Schiff bazı mevcut literatürlerde N,N'-bis-salisiliden-1,3-diaminopropan kısaca SALPD<sup>-2</sup> şeklinde gösterilmektedir (Gerli 1991). Literatürdeki anlam bütünlüğünü bozmamak için literatürlerden yapılan alıntılarda belirtilen mevcut kısaltmalar kullanılmıştır.

Bettino ve çalışma arkadaşları, bazı metallerle bis-kelat komplekslerinin stereokimyası ve bununla birlikte bu dördüçlü schiff bazı ligandının çinkoyla çeşitli reaksiyonlarını araştırmışlardır.  $ZnCl_2$  ve  $ZnI_2$  ile Schiff bazlarının davranışlarını incelemek için çinko(II) ile ligandı 1:1 oranında kullanarak komplekslerini hazırlamış ve bu komplekslerin yapılarını çeşitli spektroskopik ( $^{13}C$ -NMR,  $^1H$ -NMR, kütle spektroskopisi ve IR) yöntemlerle aydınlatmaya çalışmışlardır. Schiff bazlarını salisilaldehit ve diaminler arasında direkt reaksiyonla elde etmişlerdir (Bettino 1988).

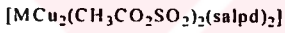
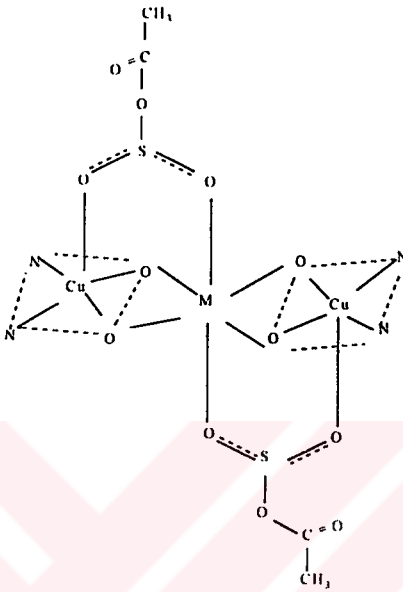


Bu dördüçlü Schiff bazı ligandı ile üççekirdekli kompleks oluşumu ilk olarak bir Japon araştırmacı grubu tarafından gözlenmiştir. Bu çalışmada genel formülleri  $[MCu_2(CH_3CO_2)_2(SALPD)_2]$  ( $M = Mg^{+2}, Mn^{+2}, Co^{+2}, Ni^{+2}, Cu^{+2}$  veya  $Zn^{+2}$ ) ve  $[MNi_2(CH_3COO)_2(SALPD)_2]$  ( $M = Mg^{+2}, Mn^{+2}, Co^{+2}$  veya  $Ni^{+2}$ )

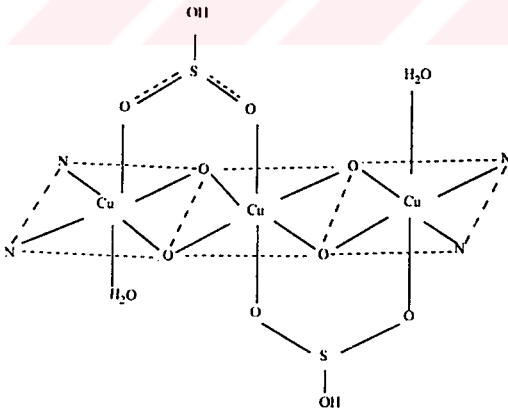
olan üççekerdekli kompleksler hazırlanmıştır.  $\text{SO}_3^{-2}$  ve  $\text{HSO}_3^-$ 'nin kompleks serileri  $[\text{MCu}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{SO}_2)_2(\text{SALPD})_2]$  ( $\text{M} = \text{Mg}^{+2}, \text{Mn}^{+2}, \text{Co}^{+2}, \text{veya Ni}^{+2}$ ) ve  $[\text{Cu}_3(\text{HSO}_3)_2(\text{SALPD})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  şeklinde gösterilen genel formülle hazırlanmış, (Fukuhara 1990) magnetik ölçümleri tespit edilmiş ve bu tip komplekslerde komşu  $\text{Cu}(\text{II})$  iyonlarının arasında güçlü antiferromagnetik etkileşme gösteren  $[\text{Cu}_3(\text{HSO}_3)_2(\text{SALPD})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ 'de terminal ve merkez iyonlarının etkileşmesi ve  $[\text{Zn}\{(\mu\text{-CH}_3\text{COO})(\text{SALPD})\text{-}\mu\text{-O-O'}\}\text{Cu}_2]$  kristalinin X-ışınlarıyla yapısı aydınlatılarak yapının monoklinik olduğu belirtilmiş ve komplekslerin muhtemel yapıları aşağıda olduğu gibi önerilmiştir.



Şekil 2.5.  $[\text{CH}_3(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{SALPD})_2]$ 'nin açık yapısı



Şekil 2.6.  $[MCu_2(CH_3CO_2SO_2)_2(SALPD)_2]$ 'nin açık yapısı



Şekil 2.7.  $[Cu_3(HSO_3)_2(SALPD)_2(H_2O)_2]$ 'nin açık yapısı

Ayrıca, Fukuhara ve çalışma arkadaşları  $[\text{Cu}(\text{SALPD})]^{2-}$ 'nin  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ile reaksiyonunda çözücü olarak etanol kullanıldığında üççekerdeklilik bakır(II) kompleksinin oluştuğunu, etanol yerine metanol kullanıldığında ise çizgisel dörtçekerdeklilik bakır(II) kompleksi  $[\text{Cu}(\text{SALPD}-\mu\text{-O},\text{O}')(\mu\text{-CH}_3\text{COO})\text{Cu}(\mu\text{-CH}_3\text{COO})\text{Cu}(\mu\text{-CH}_3\text{COO})\text{Cu}(\mu\text{-CH}_3\text{COO})(\text{SALPD}-\mu\text{-O}-\text{O}')\text{Cu}]^{2-}$ 'nin oluştuğunu belirtmişlerdir (Fukuhara 1989).

Gerli ve arkadaşları ise aynı yıllarda, bu Schiff bazını kullanarak  $\text{B}_{12}$  koenzimlerine benzeyen organokobalt komplekslerinin özelliklerini ve yapılarını aydınlatmaya çalışmışlardır. Bunun için  $\text{SALPD}^{2-}$  (N,N'-bis-salisilidenpropilendiamin) ve  $2,2\text{-Me}_2\text{SALPD}^{2-}$  (N,N'-bis-salisiliden-2,2-dimetilpropilen diamin)'lerin metal kompleksleri hazırlamışlardır. Metal tuzu olarak Co(II) ve Fe(II) kullanılmış ve  $\text{Co}_3(\text{SALPD})_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2 \cdot 2\text{DMF}$  ve  $\text{Fe}_3(\text{SALPD})_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2 \cdot 2\text{DMF}$  şeklinde formülendirilen kompleksleri sentezlemişlerdir. Bunun yanında ayrıca karışık oksidasyon basamaklı kobalt üççekerdeklilik bir kompleksini  $[\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}_2^{\text{III}}(\text{SO}_3)_2(\text{SALPD})_2(\text{Pr}^n\text{OH})_2] \cdot \text{Pr}^n\text{OH}$  şeklinde izole edebilmişlerdir (Gerli 1991). Benzer şekilde iki heteronükleer kompleksinde  $[\text{ZnCu}_2(\text{SALPD})_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2]$  (Fukuhara 1990) ve  $[\text{C}_2\text{H}_9\text{O}_2][\text{NaMn}_2(2\text{-OH-SALPD})_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Bonadies 1989) karışık oksidasyon basamağı gözlemişlerdir.

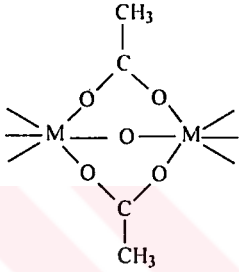
Gerli ve arkadaşları tarafından sentezlenen Fe(II) ve Co(II) kompleksleri pratikçe çok benzerdir. Psödooktahedral koordinasyon geometreli merkezdeki metal iyonu iki  $\text{SALPD}^{2-}$  ligandın'dan dolayı oksijen atomlarından  $\mu$  köprüsü ve aksiyel konumdaki iki  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  ligandlarının birer oksijen atomlarıyla da iki  $\mu$  köprüsü oluşturmaktadır. Terminal metal iyonlarında oktahedral koordinasyona sahiptirler.  $\text{SALPD}^{2-}$  ligandı dört ekvatoryel pozisyonda olup iki apical pozisyonda ise bir DMF molekülü ve bir  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  köprüsü ile koordine olmaktadır.  $\text{SALPD}^{2-}$  ligandı bir şemsiye konformasyonuna sahiptir. Kobalt(II)

Çizelge 2.1.  $\text{Co}_3(\text{SALPD})_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2 \cdot 2\text{DMF}$ 'nin seçilmiş bazı bağ uzunlukları ve açıları

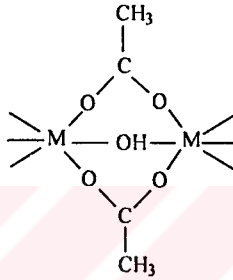
Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
C(11)	0	0	0	33 (1)
C(21)	-167* (1)	397 (1)	-24 (1)	39 (1)
O(11)	-1123 (4)	353 (1)	-457 (1)	47 (1)
O(2)	-1153 (3)	393 (1)	433 (2)	46 (1)
O(3)	1052 (3)	622 (1)	-5 (2)	53 (1)
O(4)	-111 (3)	1273 (1)	-46 (2)	52 (1)
O(5)	-3436 (3)	531 (1)	-56 (2)	71 (1)
N(1)	-2297 (4)	1301 (2)	-562 (2)	45 (1)
N(2)	-2403 (4)	1310 (2)	462 (2)	44 (1)
C(1)	-2352 (5)	1132 (2)	-964 (2)	52 (2)
C(2)	-2663 (6)	1810 (2)	-432 (2)	58 (2)
C(3)	-3428 (5)	1852 (2)	-76 (3)	53 (2)
C(4)	-2780 (6)	1319 (2)	368 (2)	56 (2)
C(5)	-2693 (5)	1119 (2)	843 (2)	49 (2)
C(6)	870 (4)	1070 (2)	-36 (2)	51 (2)
C(7)	1911 (6)	1424 (2)	-34 (5)	99 (4)
C(12)	-2432 (5)	638 (2)	1010 (2)	44 (2)
C(22)	-1669 (4)	283 (2)	305 (2)	43 (2)
C(32)	-1574 (5)	-130 (2)	1010 (2)	53 (2)
C(42)	-2167 (6)	-298 (2)	1390 (2)	60 (2)
C(52)	-2997 (6)	41 (3)	1596 (2)	62 (2)
C(62)	-3003 (6)	508 (2)	1407 (2)	57 (2)
C(11)	-2035 (5)	650 (2)	-1124 (2)	50 (2)
C(21)	-1482 (5)	271 (2)	-868 (2)	47 (2)
C(31)	-1324 (6)	-195 (2)	-1064 (2)	58 (2)
C(41)	-1619 (6)	-274 (3)	-1507 (3)	69 (2)
C(51)	-2100 (7)	85 (3)	-1757 (2)	73 (3)
C(61)	-2309 (6)	550 (3)	-1573 (2)	65 (2)
C(8A)	-3526 (10)	72 (4)	155 (4)	52 (3)
C(8B)	-3492 (9)	116 (4)	-275 (4)	44 (2)
C(9A)	-4388 (14)	-609 (6)	575 (6)	73 (4)
C(9B)	-5161 (16)	379 (6)	-775 (6)	79 (4)
C(10A)	-5197 (15)	254 (6)	623 (6)	80 (4)
C(10B)	-4358 (20)	-551 (9)	-639 (3)	106 (7)
N(3A)	-4349 (9)	-76 (4)	441 (4)	54 (2)
N(3B)	-4319 (10)	-13 (4)	-565 (4)	63 (3)

$\text{L}^+\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ve  $\text{LMCl}_3$  ( $\text{M} = \text{Co}^{+3}$ ,  $\text{V}^{+3}$ ,  $\text{Mn}^{+3}$  ve  $\text{Fe}^{+3}$ )'nin metanol ortamında sodyum asetatın fazlasının ilavesiyle mononükleer kompleksleri

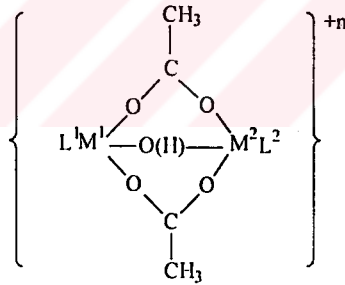
ve  $\text{NaPF}_6$  eklenecek ise heterodinükleer kompleksleri  $[\text{L}'\text{Ru}(\mu\text{-O})(\mu\text{-CH}_3\text{COO})_2\text{ML}]^{+2}$  ( $\text{M} = \text{Co}^{+2}, \text{V}^{+2}, \text{Mn}^{+2}, \text{Fe}^{+2}$ ) izole edilmiştir (Holtzelmann 1992). Burada  $\text{L} = 1,4,7\text{-triazasiyalononan}, \text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}_3$ ;  $\text{L}' = 1,4,7\text{-trimetil-1,4,7-triazasiyalononan } \text{C}_9\text{H}_{21}\text{N}_3$ ' dir. Sentezlenen bu komplekslerin Mössbauer, süsseptibilite ve EPR çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Bu tip kompleksler için yani yapısında oxo-, hidrokso- ve asetato- içeren kompleksler için aşağıdaki Şekil 2.9.'da gösterilen genel formüller önerilmiştir (Holtzelmann 1992).



$\text{M} = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe},$   
 $\text{Mo}, \text{Ru}, \text{Os}$



$\text{M} = \text{Ti}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni},$   
 $\text{Mo}, \text{Ru}$



Simetrik homo ikiçekirdekli :  $\text{M}^1 = \text{M}^2 ; \text{L}^1 = \text{L}^2$

Asimetrik homo ikiçekirdekli  $\text{M}^1 = \text{M}^2 ; \text{L}^1 \neq \text{L}^2$

Simetrik hetero ikiçekirdekli  $\text{M}^1 \neq \text{M}^2 ; \text{L}^1 = \text{L}^2$

Asimetrik hetero ikiçekirdekli  $\text{M}^1 \neq \text{M}^2 ; \text{L}^1 \neq \text{L}^2$

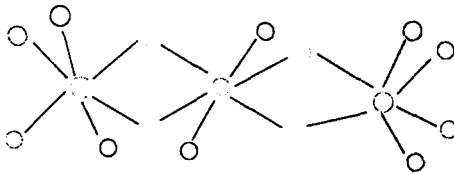
Şekil 2.9. Oxo-,hidrokso- ve asetato- içeren kompleksler



Elmalı ve çalışma arkadaşları, 1996 yılında çizgisel trimerik bir molekül olan  $[\text{Ni}_3(\text{SALPD})_2 \cdot 2\text{DMF}]^+$  nın yapısını, spin-spin etkileşmesini ve magnetik özelliklerini incelemişlerdir. Oktahedral yapıya sahip üççekerdekli komplekslerin sayıları çok olmamakla birlikte bu komplekste kristal örgüsü magnetik olarak izole edilmiş bir çizgisel üççekerdekli bileşiğe iyi bir örnek teşkil etmiştir. Burada atom başına iki ortaklanmamış eg spinli nikel iyonları oktahedral bir şekilde koordine olmuştur. Teorik incelemeler çiftleşmemiş spinlerin magnetik özelliklerinin en azından iki özelliği sergilemesi gerektiğini önerir ki bunlar;

- (1) Komşu metal atomları arasında ve diğer terminal atomlar arasında bir çizgisel üççekerdekli molekül için nonzero exchange integrals
- (2) Komşu nikel atomları arasındaki exchange integral pozitif olabilir (ferromagnetik).

Nikel atomları üzerindeki spinler, ferromagnetik bir şekilde ( $26 \text{ cm}^{-1}$ ), iki terminal nikel atomlarının spinleri antiferromagnetik olarak ( $-7 \text{ cm}^{-1}$ ) reaksiyona girmişlerdir. Bu çalışmada sıcaklığa bağlı süsseptibilite ölçümleri ve X-ışınları ile yapı analizi gerçekleştirilmiştir. Çizgisel üççekerdekli nikel(II) kompleksi için önerilen yapı ve nikel atomlarının koordinasyonu aşağıdaki Şekilde 2.10.'da olduğu gibi belirtilmiştir (Elmalı 1996).



Şekil 2.10. Nikel atomlarının koordinasyonu

$\text{Ni(II)}$  atomu bir inversiyon merkezi üzerine yerleştirilir ve çizgisel bir üççekerdekli nikel kompleksi oluşur. Ni-Ni uzaklığı, herbir nikel iyonunun

nikel(II), (Ülkü 1997)

- Bis{(μ-nitrito)[μ-bis(salisiliden)-1,3-propandiaminato](N,N'-dimetilformamid) nikel (II)}bakır(II).Dimetilformamid, (Tahir 1998)
- Lineer trinükleer Ni<sup>II</sup>-Mn<sup>II</sup>-Ni<sup>II</sup> kompleksi (Ercan 1998)
- Bis{(μ-asetato)[μ-bis(salisiliden)-1,3-propandiaminato](N,N'-dimetilformamid bakır(II))kadmium(II).Dioksan. (Ercan 1998)
- Bis[N-N',bis-(salisiliden)-1,3-propandiaminato-(dimetilformamid)-(μ-nitrito)-nikel (II)]kobalt(II). (Atakol 1999)
- [μ-N,N',bis-(salisiliden)-1,3-propandiaminato-metanolato-çinko(II)]diklorür-çinko (II). Metanol (Atakol 1999)
- Bis{(μ-asetato)[N-bis(salisiliden)-1,3-propandiaminato]bakır(II)}bakır(II).Dioksan. (Atakol 1999)
- {(μ-bis(salisiliden)-1,3-propandiaminato]bakır (II)}diklorür çinko(II), (Tatar 1999)
- {N[bis(salisiliden)-1,3-propandiaminato](3-metilpridin)bakır(II)}diiodoçinko(II)
- {N[bis(salisiliden)-1,3-propandiaminato](3,5-dimetilpridin)nikel (II)}diiodo-çinko-(II) (Arıcı 1999)
- {N[bis(salisiliden)-1,3-propandiaminato](3-metilpridin)nikel(II)}diiodo-çinko-(II) (Ercan 1999)
- {[N-N,N',bis-(salisiliden)-1,3-propandiaminato]bakır(II)}diklorociva(II)(Atakol 1999)
- μ-asetato köprülü lineer trinükleer Cd<sup>II</sup>-Cd<sup>II</sup>-Cd<sup>II</sup> kompleksi
- {(μ-nitrato)-[μ-N,N'-bis(salisiliden)-1,3-propandiaminato]-bis(dimetilformamid)-nikel(II)}nikel(II). Dimetilformamid (Atakol 1999)

Yukarıda belirtilen yayınlardan birini inceleyecek olursak eğer;

oktahedral koordinasyonlu olduğu için 3,0488(1) Å'dır. Terminal Ni(1) ve merkez'deki Ni(2)'nin iki oksijen atomu ve bir asetat köprüsüyle birleşmiştir. Terminal nikel atomları, dört oksijen atomu ve iki azot atomu tarafından koordine edilmiştir. Nikel-oksijen bağ uzunluklarında, oksijen atomu sadece bir nikel atomuyla birleştiğinde veya iki nikel atomu tarafından paylaşıldığındaki bağlardan önemli bir farklılık gözlenmiştir. Bağ uzunluklarındaki bu fark, oksijenin elektron vermesinden kaynaklanarak oksijenin atomik yarıçapının değişmesinden ileri gelmektedir. Aynı zamanda Ni-N bağ uzunluklarında da önemli farklılıklar gözlemiştir. Üç nikelli bu yapı deforme olmuş oktahedral yapı göstermektedir. O-Ni-O, N-Ni-O ve N-Ni-N açılarının hepsinde sapmalar gözlemiştir. Örneğin, N(2)-Ni(1)-O(1) aksiyel yapıda olup 180° olması gerekirken 171,7(2) Å olarak tespit etmişlerdir (Elmalı 1996).

Fukuhara ve Gerli'den sonra köprülü iki-, üç-, dört-çekirdekli komplekslerin sentezlenmesinde yoğun bir patlama gözlenmiştir. Bunun en iyi örneğini Atakol ve çalışma arkadaşlarında görmekteyiz.

Üççekirdekli komplekslerde köşelerde birer tane terminal merkezde ise central metal atomu koordine eden asetat, nitrat, nitrit, azit, oksimato gibi çeşitli anyonların köprü oluşturmasıyla kompleksler izole edilebilmektedir. Genellikle koordinasyonu tamamlamak için ya da molekülün kimyasal özelliklerine bağlı olarak çözücü molekülleride koordinasyon küresine tutunmaktadır.

Bizim çalışmalarımızda kullandığımız ligandımızla ilgili olarak şu ana kadar aşağıdaki komplekslerin yapıları aydınlatılmıştır;

- Bis{(μ-asetato)[μ-bis(salisiliden)-1,3-propandiaminato](N,N'-dimetilformamid) nikel (II)}kadmium (II), (Ülkü 1997)
- Bis{(μ-asetato)[μ-bis(salisiliden)-1,3-propandiaminato](dimetilsulfoksit)nikel (II)}

$Cd[Cu(SALPD)(CH_3CO_2)_2 \cdot (1/2)(C_4H_8O_2)]_2$  bileşiği merkezinde Cd(II) iyonundan oluşan çizgisel hetero üççekerdekli bir kompleks'dir. Bu merkezdeki Cd(II) iyonu düzensiz bir oktahedral koordinasyona sahiptir. Cd(II)'nin çevresindeki koordinasyonda, SALPD<sup>-2</sup> den gelen dört oksijen atomu ve iki asetat ligandı bulunmaktadır. Terminal Cu(II) iyonları düzensiz karepiramit bir koordinasyondadır. Terminal Cu(II) atomlarının koordinasyonu iki oksijen ve iki azot atomları (SALPD<sup>-2</sup>) ve bir asetat ligandının bir oksijeni tarafından sağlanır. Cd-Cu köprü uzaklığı ise 3,244 (3) Å dir.

Oksijen köprülü üççekerdekli çizgisel homometal ve heterometal komplekslerin yapıları ve sentezleri  $Ni_3\{(SALPD)(CH_3CO_2)_2[(CH_3)_2SO]\}$  (Ülkü 1997),  $Cd\{Ni(SALPD)(CH_3CO_2)_2[(CH_3)_2NCHO]\}_2$  (Ülkü 1997) ve  $Mn\{Ni(SALPD)-(CH_3CO_2)_2[(CH_3)_2NCHO]\}_2$  (Ercan 1998) gibi bazı Schiff bazlarını esas almaktadır. Ayrıca köprülü metal iyonları arasındaki magnetik özelliklerin de incelenmesi son yılların önemli konuları arasına girmiştir.  $Zn\{Cu(SALPD)(CH_3CO_2)_2\}_2$  (Fukuhara 1990) ve  $M_3\{(SALPD)_2(CH_3CO_2)_2[(CH_3)_2SO]\}$  (M= Co<sup>+2</sup> veya Fe<sup>+2</sup>) (Gerli 1991) yapılarının detaylı incelemesini yapmışlardır. Ayrıca yeni bir çizgisel heterometal üççekerdekli kompleks olan  $Cd[Cu(SALPD)(CH_3CO_2)_2 \cdot (1/2)(C_4H_8O_2)]_2$  sentezlenmiştir. Bu yapı merkezdeki Cd(II) iyonu ile bir inversiyon merkezi oluşturan sentrosimetrik üççekerdekli yapı'dır. Kadmiyum'un koordinasyonu ekvatoryal düzlemdeki iki SALPD<sup>-2</sup>den dört köprülü oksijen atomu ve apical pozisyondaki iki köprülü asetat gruplarından herbirinden oksijen bir atomu alarak bir deforme olmuş oktahedron oluşturur. Bakır(II) iyonları ise SALPD<sup>-2</sup>'nin iki azot ve iki oksijen atomlarından oluşan dört ekvatoryal pozisyonda olan bir düzensiz karepiramid koordinasyona sahiptir. Bu karepiramid polihedronun aksiyel pozisyonunda köprü konumundaki oksijen atomları vardır. Karepiramit'lerin deformasyonları apical ve ekvatoryal donör atomları arasındaki bağ açılarıyla orantılıdır.

Laboratuvarında sentezlenen diğer üççekirdekli heterometal komplekslerde yukarıdaki açıklamalara benzer özellikler göstermektedirler. Sentezlenen bileşiklerden sadece dört tanesinin yapılarının aydınlatılması hakkında detaylı bilgiler sonuçlar kısmında yer almaktadır.

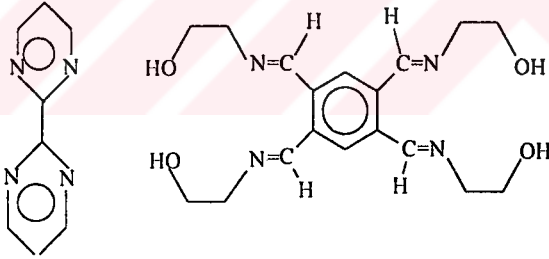
### 2.3. $\mu$ - Köprülerinin Oluşumu ve Koordinasyon Kimyasındaki Önemi

Pfeiffer birçok organik madde sınıfını ligand olarak koordinasyon kimyası alanına soktuğu 1930'lu yıllarda henüz çok çekirdekli kompleksler bilinmiyordu. Kompleks oluşumunun yalnızca ligand ve merkez atomu arasında olduğu zannediliyordu, ortamda bulunan anyonların rolü bilinmemektedir. İkinci dünya savaşı sonrasında birden gelişen Enstrümental Analiz teknikleri komplekslere uygulanmaya başlandığında çok garip sonuçlar ortaya çıktı. Birçok kompleks kendisinden beklenen magnetik özellikleri göstermiyordu, hatta zaman zaman spektral özellikler bile açıklanamıyordu. Daha sonraki yıllarda bazı özelliklerin katı hal yapısında değişik olabileceği, koordinasyon halinin katı hal yapısında farklı olabileceği görüşleri ortaya çıktı ve sonraki yıllarda bu olaya psödokoordinasyon adı verildi. Ayrıca katı hal yapısının dışında iki çekirdekli, üççekirdekli gibi komplekslerin olasılığı üzerinde duruldu, ayrıca bu konuda Japon araştırmacı Kato'nun katkılarını unutmamak gerekir, Kato'nun bu konu üzerinde üç büyük makalesi mevcuttur. Ancak 1930-1960 yılları arasında X-ışını kırınımı ile moleküler modellerin bulunması günümüzdeki gibi gelişmiş olmadığından çok çekirdeklenme ve katı halde psödokoordinasyon denilen olaylar tam anlamıyla açıklanamamıştır.

X-ışını kırınımı analizleri, koordinasyon kimyası alanında ilk kez 1937 yılında Alman araştırmacı Stackelberg tarafından ele alınmıştır. Ancak o yıllarda günümüzdeki gibi bilgisayar ve dedektörlerin mevcut olmamasından dolayı bu inceleme çok masraflı ve çok zaman almaktaydı, örneğin Stackelberg'in bir çalışması N-fenil- salisilaldimin-Cu(II) kompleksi

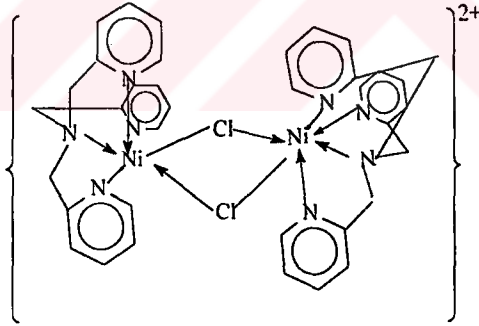
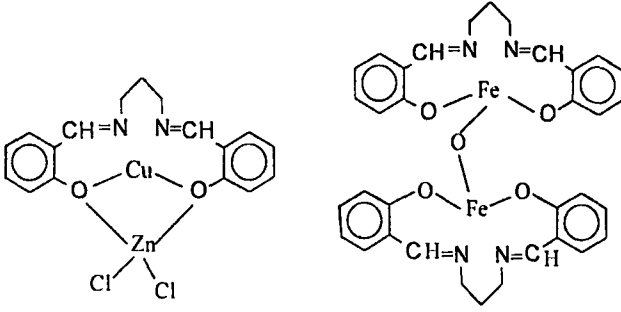
üzerine'dir ve ancak on yılda bitirebilmiştir (Martell 1958). Aşırı büyük kristal gereksinimi ve masrafı araştırmacıların bu konu üzerinde çalışmalarını engellemiştir. Ancak gelişen Enstümental Analizle birlikte X-ışını kırınımı yöntemleri de gelişmiş ve ilk ciddi moleküler modeller 1965 yılından sonra görülmektedir. Bu yıllarda Barclay ve Hoskins'in çalışmalarından sonra literatürde yavaş yavaş X-ışını çalışmaları koordinasyon bileşiklerinde yaygınlaşmıştır (Barclay 1965). 1990 dan sonra önemi daha da artmıştır. Günümüzde X-ışını kırınımı çalışmaları, birçok kompleksin özellikle susuz çözücülerde hazırlanan birçok kompleksin çok çekirdekli olduğunu ortaya koymuştur.

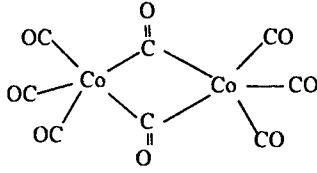
Çokçekirdekli kompleks oluşumu aşağıda verilen özel ve simetrik yapılı ligandlar haricinde ligand'daki donör atomların durumu ve ortamdaki anyonlarla ilgilidir (Munno 1994).



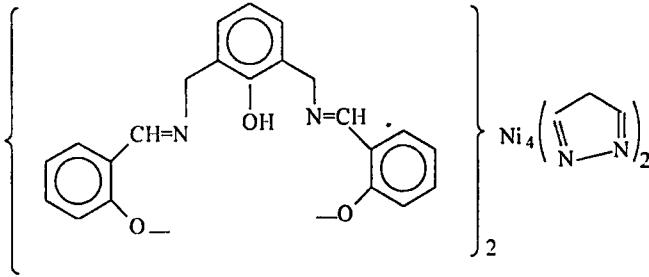
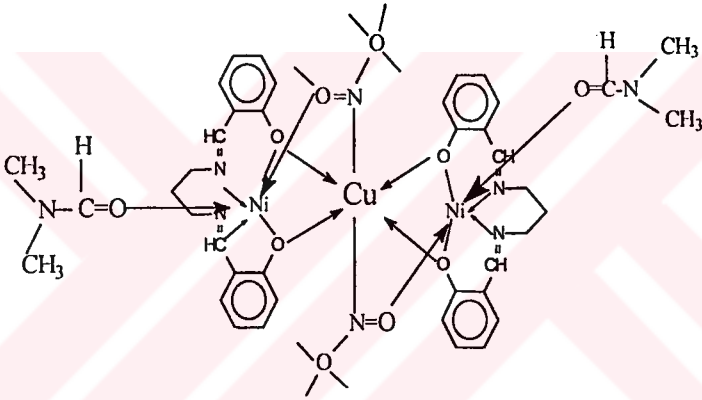
Yukarıdaki gibi özel yapılı ligandlarda köprü oluşumu ligand molekülü üzerindedir, ancak ligandın sağında ve solunda koordine olan metal atomları birbirinden bağımsızdır. Bu tür atomlar dışında çok çekirdekli kompleksler  $\mu$ -köprüleriyle meydana gelirler.  $\mu$ -köprüleri genel olarak iki şekilde oluşur.

1. Aynı donör atom üzerinde birden fazla elektron çifti bulunur ve elektron çiftleri ayrı ayrı metal atomlarına elektron verirler (Sinn 1976).



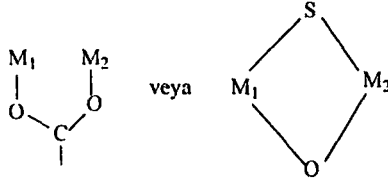


2.  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$  gibi küçük bir moleküller iki farklı donör atomundan ayrı ayrı metal atomlarını koordine ederek moleküler bir köprü yaratır (Kurtz 1990).



Şematik olarak bu köprüler;





şeklinde gösterilebilir.

$\mu$ -köprülerinin neden meydana geldiğine dair kesin bir yanıt verebilmek pek mümkün değildir. Ancak donör atomunun üzerinde yeterince elektron yoğunluğu olduğu zaman koordinasyona katıldığı bir gerçek, ayrıca 1950’li yıllarda ortaya atılan ve kesin açıklaması görüşümüze göre tam yapılmamış olan entropi etkisinde burada etkili olduğu bir gerçektir (Martell 1958).

Çalışmamızda hazırladığımız üççekirdekli komplekslerde her iki türde  $\mu$ -köprüsünün oluşumu gözlenmiştir. Kullandığımız ligandın özel yapısından dolayı üççekirdekli kompleksler oluşmaktadır. Oluşan bu komplekslerde, ligandların fenolik oksijenlerin hem terminal metal atomunu hem de merkezdeki metal atomunu koordine ettikleri X-ışını sonuçlarından görülmektedir.  $\mu$ -köprüleri, köprü atomuna veya molekülüne bağlı olarak metal-metal uzaklıklarında oldukça etkilidir, bu durum meydana gelen kompleksin ;

- a: Magnetik özelliklerini (Akinova 1997),
- b: Termal ve elektrik iletkenliğini (Moustahali 1980),
- c: Floresans özelliklerini (Cimmerman 1999),
- d: Elektrokimyasal indirgenme-yükseltgenme potansiyellerini şiddetle değiştirmektedir (Hiratsu 1994).

Bu kompleksler de sayılan bu özelliklerin incelenmesi, magnetizmanın daha iyi anlaşılmasına, süper iletkenlik konusunda da yeni açıklamalara sebep

### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

#### 3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Çizelge 3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

<i>Kimyasal Maddeler</i>	<i>Firma Adı</i>
2-Hidroksibenzaldehit	(Merck AG)
1.3 diaminopropan	(Merck AG)
2.2-dimetil 1.3diaminopropan	(Merck AG)
Etil Alkol	(Merck AG)
Metil Alkol	(Carlo Erba)
Dimetilsülfoksit	(Carlo Erba)
Dimetilformamit	(Carlo Erba)
Dioxan	(Carlo Erba)
Amonyak	(Yerli)
Dietileter	(Carlo Erba)
$NiCl_2 \cdot 6H_2O$	(Merck AG)
$Mn(NO_3)_2$	(Baker A.C.)
$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$	(Damon)
$CdCl_2 \cdot H_2O$	(Merck AG)
$NaNO_2$	(Merck AG)
$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	(Merck AG)
$Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	(Merck AG)
$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	(Merck AG)
$Pb(NO_3)_2$	(Merck AG)
$FeCl_3 \cdot 4H_2O$	(Merck AG)
$Hg(NO_3)_2 \cdot 1/2H_2O$	(SCP)
$Ni(AcO)_2 \cdot 4H_2O$	(Merck AG)
$Mn(AcO)_2 \cdot xH_2O$	(Riedel)
$Co(AcO)_2 \cdot 4H_2O$	(Fluka)

$\text{Cu}(\text{AcO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	<i>(Merck AG)</i>
$\text{Zn}(\text{AcO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	<i>(Merck AG)</i>
$\text{Cd}(\text{AcO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	<i>(Merck AG)</i>
$\text{Pb}(\text{AcO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	<i>(Baker Anal. Reagent)</i>
$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	<i>(Merck AG)</i>
$\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	<i>(Merck AG)</i>
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	<i>(Merck AG)</i>
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	<i>(J.T. Baker Chemical)</i>
$\text{MnCl}_2$	<i>(Merck AG)</i>
$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$	<i>(Merck AG)</i>
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	<i>(Merck AG)</i>
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	<i>(Merck AG)</i>
$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	<i>(Merck AG)</i>
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	<i>(Merck AG)</i>
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	<i>(MCB)</i>
$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	<i>(Merck AG)</i>
$\text{ZnCl}_2$	<i>(Merck AG)</i>
$\text{MnCl}_2$	<i>(Merck AG)</i>
$\text{PbCl}_2$	<i>(Baker Anal. Reagent)</i>
$\text{HgCl}_2$	<i>(Analar Anal. Reagent)</i>
Dimetilglioksim	<i>(Merck AG)</i>
$\text{K}_2\text{SO}_4$	<i>(Analar Anal Reagent)</i>
Borik Asit	<i>(Merck AG)</i>
$\text{NaOH}$	<i>(Merck AG)</i>
Bromofenol	<i>(Riedel de Haen AG)</i>
$\text{HCl}$ (derişik)	<i>(Merck AG)</i>
$\text{H}_2\text{SO}_4$ (derişik)	<i>(Merck AG)</i>
$\text{HNO}_3$ (derişik)	<i>(Merck AG)</i>

## 3.2. Kullanılan Enstrümental Yöntemler

### 3.2.1. IR spektroskopisi (Kırmızı Ötesi Işıması)

Kırmızı ötesi ışması, elektromagnetik spektrumda görünür bölge ve mikro dalgalar arasında bulunur ve dalga boyu 0.8-2.5  $\mu\text{m}$  (12500-4000  $\text{cm}^{-1}$ ) bölgesine yakın kırmızı ötesi, 2.5  $\mu\text{m}$ -25  $\mu\text{m}$  (4000-400  $\text{cm}^{-1}$ ) bölgesine kırmızı ötesi ve 25-500  $\mu\text{m}$  (400-20  $\text{cm}^{-1}$ ) bölgesine uzak kırmızı ötesi denir.

Kırmızı ötesi spektrumları iki türlü bilgi verir. (1) Organik bileşiklerin yapısındaki fonksiyonel gruplar bulunur. Bilinmeyen maddenin kırmızı ötesi spektrumunu değerlendirmek ve güvenilirliği fazla olan soğurma bandlarından yapıdaki fonksiyonlu grupların varlığına (veya yokluğuna) karar vermek gerekir. (2) İki organik bileşimin aynı olup olmadığı anlaşılır. Yani bilinmeyen maddenin, bilinen bir madde ile aynı olup olmadığına karar vermek amacıyla her ikisinin kırmızı ötesi spektrumlarının tamamen üstüste çakışabilir olup olmadığını denemek gerekir (İki maddenin aynılığı için gerekli diğer koşul, gaz (veya sıvı) kromatografisi alıkonma zamanlarının aynı olması ve NMR spektrumlarının üstüste çakışabilir olmasıdır). Kırmızı ötesi spektroskopisi, organik yapı analizinde en önemli yöntemlerinden birisi'dir.

Kırmızı ötesi bölgesinde soğurma, moleküllerin titreşme ve dönme düzeylerini uyarır. Kırmızı ötesi ışmasının enerjisi, moleküldeki bağları bozmaya yetmez, elektronik uyardır yapamaz; fakat atomların kütlelerine, bağların gücüne ve molekül geometrisine bağlı olarak bağların titreşme genliklerini artırır. Kırmızı ötesi soğurma bandları olarak görülen titreşmeler, molekülde bağların ve atom gruplarının dipol momentlerinde değişim yapabilen titreşmelerdir. Titreşme sırasında dipol momenti değişikliği varsa titreşme uyarması kırmızı ötesi soğurmasına yol açar. Bu şöyle açıklanabilir.

Hooke yasasına göre nokta yükler olarak düşündüğümüz atomların etkileşmesi sonucu molekülün bir dipol momenti vardır. Elektromagnetik ışımaya bu yükleri polarizler ve titreşme sırasında nokta yükler denge durumundan uzaklaştıkça sistemin polarizasyonu ve dipol momenti de değişir. Dipol değişmesi yeni bir alternatif elektriksel alan doğurur. Bu alanın değeri, titreşme frekansına eşit bir frekans ile periyodik olarak değişir ve bu alan, elektromagnetik ışımanın elektriksel alanı ile etkileşir. Eğer elektromagnetik ışımanın frekansı, sistemdeki (atom grubu veya molekülün bir bölümü veya tümü) dipol momenti değişikliğinin yol açtığı alternatif elektriksel alanın frekansına eşit olursa, titreşme kuantum düzeyi uyarılır ve ışımaya soğurulur. Yani, ışımaya sistemde dipol moment değişikliğine yol açmazsa soğurulmaz.

Sonuç olarak, organik bileşiklerde fonksiyonlu gruplar için belli gerilme ve eğilme titreşmeleri vardır ve kırmızı ötesi spektrumda, fonksiyonlu gruplar için belirgin soğurma bandları vardır. Belirgin soğurma bandlarının görüldüğü 4000-1500  $\text{cm}^{-1}$  bölgesine fonksiyonlu grup bölgesi denir. 1500-400  $\text{cm}^{-1}$  bölgesindeki soğurma bandları ise tek tek fonksiyonlu gruplardan çok molekülün tümünün titreşmesine (iskelet) aittir ve iki bileşiğin aynı olup olmadığını anlamak için incelenir. Bu gruplar hangi molekülde olursa olsun, kırmızı ötesi spektrumunda bu bandlar görülür. Tabii bandların yerini saptarken soğurma frekanslarını etkileyen etkenleri, örneğin hidrojen bağı, alifatik veya aromatik bileşikler vb daima göz önüne almak gerekir.

Schiff bazlarının IR spektrumlarında başlıca üzerinde durulması gereken pikler C=N esneme titreşimi, O-H esneme ve eğilme titreşimi ve aldimin karbonundaki C-H titreşim pikleridir. Ayrıca hidrojen bağları sonucu meydana gelen halkaların halka deformasyon titreşimleri sayılabilir.

Schiff bazlarında C=N esneme titreşimleri genellikle 1610-1640  $\text{cm}^{-1}$  de görülür. Bütün Schiff bazlarında bu bölgede keskin bir pik görülmüştür. Fakat

azometin grubuna bağlı metilen grubu taşıyan Schiff bazlarında bu pik 1625-1640  $\text{cm}^{-1}$  de, metilen grubu taşımayanlarda (direkt aromatik halkaya bağlı olanlar) 1600-1627  $\text{cm}^{-1}$  de tespit edilmiştir. Bunlarda anlaşılıyor ki Schiff bazları istendiği gibi ortamda mevcuttur (Ledbetter 1977).

IR spektrumlarında O-H titreşimlerinin genel olarak 3500  $\text{cm}^{-1}$  civarında görülmesi gerekirken üzerinde çalışılan Schiff bazlarının O-H grubu hidrojen bağı vermeye çok uygun olduğundan 3500  $\text{cm}^{-1}$  deki pikler yaklaşık 2700  $\text{cm}^{-1}$  de görülmektedir. Bu husus literatür bilgileri, ile uyuşum halindedir (Ledbetter 1977, Freedman 1961). Literatürde halka deformasyon titreşim piklerine de rastlanmaktadır.

Bu tip titreşimler ilk olarak Nakamoto tarafından bakır(II) ve demir(II) nin asetilaseton ile verdiği komplekslerde ve asetilasetonun kendisinde görülmüştür (Nakamoto 1982). Bu titreşimlerin 600-400  $\text{cm}^{-1}$  aralığında olduğu söylenmiştir. Biz de çalışmalarımızda dalga sayılarında halka deformasyon piklerini gözlenmiştir.

Schiff bazı komplekslerinin IR spektrumları incelendiğinde bazı karakteristik piklerin kaybolduğu, bazılarının yerlerinin kaydığı ve bazı yeni piklerin ortaya çıktığı gözlenmiştir.

Schiff bazlarının karakteristik C=N titreşim piklerinde kompleks oluşumu ile 10-25  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısı kadar daha düşük dalga sayılarına kayma olduğu görülmüştür. Bu beklenen bir durumdur. Çünkü kompleks teşekkülü ile azometin grubunun çifte bağının elektron yoğunluğu azalmaktadır. Bu gözlem kompleks teşekkülü için alınan kriterlerden bir tanesidir.

Schiff bazlarında 3500 veya 2700  $\text{cm}^{-1}$  de görülen O-H pikleri kompleks oluşumu ile tamamen kaybolmaktadır. Bu da kompleksin teşekkül ettiğini gösteren diğer bir önemli kriterdir. Ayrıca 600-400  $\text{cm}^{-1}$  aralığında Schiff

bazılarında görülen halka deformasyon piklerinde kompleks teşekkülü ile önemli ölçüde kaymalar görülmüş ve hatta bazılarında kaybolmuştur.

Schiff bazılarında olmayıp da kompleks oluşumu ile ortaya çıkan yeni piklerin, azometin grubundaki azot ile metal arasındaki bağa ait titreşim piki olduğu zannedilmektedir. Schiff bazılarının, metal komplekslerinde meydana gelen M-O bağına ait titreşim pikleri her zaman gözlenememektedir. Literatürde bu piklerin 200-300  $\text{cm}^{-1}$  arasında çıktığı söylenmektedir (Nakamoto 1982).

Bazı schiff bazılarının metal komplekslerine amin katılması ile oluşan yeni komplekslerin IR spektrumlarında yeni pikler ortaya çıkmaktadır. Bunlar amine ait N-H titreşim pikleri ve M-N (amin) titreşimine ait piklerdir.

### 3.3. Termal Yöntemler

Isı etkisi numunenin birçok özelliğinin değişmesine sebep olabilir. Termal analizde ağırlık değişmesi termal gravimetrenin (TG) temelini teşkil eder. Enerji değişmesi ise diferansiyel termal analiz (DTA) ve diferansiyel tarama (scanning) kalorimetresinin (DSC) temelini oluşturur. Bunlar termal analiz metotlarının en önemlileridir. TG numunenin ağırlık kaybına uğrayıp uğramadığını ve kaybın miktarını gösterirken DTA ve DSC reaksiyonunun endotermik mi yoksa ekzotermik mi olduğunu, aktarılan ısı miktarının ölçülmesine imkan verir. Uygulama alanı az olan başka tekniklerde vardır. Termomekanik analiz (TMA) sıcaklıkla boyutlardaki değişimi inceler. Özellikle metal, alaşım, polimer, seramik ve camların incelenmesinde önemlidir. Değişik türdeki maddelere vurulduğunda karakteristik ses dalgaları meydana gelir. Isıtılan bir maddeden geçen ses dalgalarının özellikleri incelenebilir. Böyle bir işleme ise termoakustimetri denir. Bu metot sıvı kristal,

cam, seramik, polimer ve metallerdeki prosesleri incelememize imkan tanır. Termoptometri ise termal bir programla numunenin sıcaklığı değiştirildiğinde optik özelliklerinin incelendiği bir tekniktir. Sıcaklığın fonksiyonu olarak elektriksel iletkenliğin incelendiği tekniğe ise elektrotermal analiz denilir. Bu teknik yarı iletken ve polimer incelemelerinde yaygın olarak kullanılır. Numune eridiğinde iletkenliğinde büyük değişimler olur. Bir maddenin sıcaklıkla magnetik özelliklerinin değişmesini termomagnetometri ile inceleyebiliriz.

Kontrollü bir şekilde belirli bir programla sıcaklık değiştirildiğinde ortaya çıkan bu sekiz çeşit termal metotlardan bizim için önemli olanlarını kısaca açıklayacak olursak ;

Termogravimetri (TG) ağırlıkta meydana gelen değişmeyi ölçerken DTA ve DSC erimede endoterm ve bozunmada ekzoterm (veya endo) gösterir.

- (a) TG, ağırlık değişiminin olduğu olaylarda ağırlık değişmesi hakkında nicel (kantitatif) bilgiler verir.Reaksiyonun stokiyometrisinin doğrudan takibine imkan sağlar.
- (b) DTG. ısı etkisi ile numunenin enerji değişimi ise diferansiyel termal analizin konusudur. TG sonuçlarının zamana ve sıcaklığa göre birinci türevlerinin alınması ile elde edilen eğrilere DTA eğrileri denir.
- (c) DTA, numune sıcaklığı ile inert referans madde sıcaklığı arasındaki sıcaklık farkının ( $\Delta T$ ) sıcaklıkla veya zamanla değişiminin ölçüldüğü bir tekniktir. Yine kontrollü bir termal program gereklidir. ( $\Delta T$ ) sıcaklık farkı, ordinata T ise apsisde kaydedilir. Endoterm olaylar aşağıya uzayan pikler, ekzoterm olaylar ise yukarıya uzayan pikler vermektedir. İdealize edilmiş bu şekilde bir DTA eğrisinde ekzoterm olaylarda  $\Delta T > 0$  endoterm olaylarda  $\Delta T < 0$  olarak kabul edilmiştir. Çünkü ekzotermik reaksiyonlarda numunenin sıcaklığı referansın sıcaklığından büyüktür. Endotermik olaylarda ise numune sıcaklığı referansinkinden geri kalır.



(d) DSC, DTA'ya çok benzer bir tekniktir. DTA ile DSC hemen hemen aynı tür bilgileri verir. DSC, nicel enerji değişmelerinde daha sık kullanılır. Bundan dolayı bu yöntemin adı diferansiyel tarama kalorimetrisi denilir. DSC' de DTA'daki gibi numune ile referans arasında da sıcaklık farkı oluşturulmasına müsade edilmez. DSC, numune sıcaklığı ile referans sıcaklığının aynı olması için numuneye uygulanan enerjii ölçer.

### 3.4. Klasik Analiz Yöntemleri

#### 3.4.1. Nikel'in ve bakır'ın gravimetrik tayini

Nikel'in dimetilglioksim ile gravimetrik tayini yaklaşık yetmiş yıldır kullanılan bir yöntem'dir. İçerisinde nikel ihtiva eden numune derişik  $H_2SO_4$  ile yaş yakma metoduyla çözülür ve hacmi 150-200 ml'ye tamamlanır. 1-2 ml 1:1 HCl ve 5 g amonyum klorür konur. Hafif amonyak kokana kadar nötralleştirilen çözeltiye çökme sona erinceye kadar %1'lik dimetilglioksim çözeltisi ilave edilir. (birkaç damla fazlasıyla) Bu arada beherden gene hafif amonyak kokusu gelmelidir. 15-20 dk kendi haline bırakılan çökeleğin üstündeki berrak çözeltiye birkaç damla daha dimetilglioksim konarak çökmenin tam olup olmadığı kontrol edilir. Çökme yoksa, çökelek bir saat kadar su banyosunda bekletilir ve bir süzgeç krozesinden süzülür. Çökelek, klorür reaksiyonu vermeyinceye kadar sıcak suyla yıkanır ve 110-120 °C'da sabit tartıma getirilir. Daha önce süzgeç krozesinde aynı sıcaklıkta sabit tartıma getirilmiş olduğundan, aradaki fark nikel-dimetilglioksim  $Ni(C_4H_7O_2N_2)_2$  miktarını, bununda 0.2031 ile çarpımı nikel miktarını verir.

Benzer şekilde çalışmada bazı komplekslerin içindeki bakır tayininde gravimetrik yöntem kullanılır ve bakır CuS halinde çöktürülür, aynı şekilde sabit tartıma getirilir. Bunun için içinde bakır bulunduran kompleks çözünür hale getirildikten sonra ortam yaklaşık 0,3 M asitli olacak şekilde asitlendirilir ve çözeltiye  $H_2S$ 'li su eklenerek CuS çöktürülür. G3 cam krozelere

süzülerek 110 °C'da etüv'de sabit tartıma getirilir. Bakır miktarı çökeleğin miktarının 0,6650 faktörü ile çarpımından bulunur.

### 3.4.2. Kjeldahl yöntemiyle azot tayini

Kjeldahl metoduyla azot tayini, hem araştırma hem de endüstri laboratuvarlarında çok kullanılır. Metot, bileşik içerisindeki azotun derişik sülfirik asitle amonyaga dönüştürülmesi ve amonyanın ortamda, amonyum sülfat halinde tutulması prensibine dayanır. Sadece sülfirik asit kullanıldığı zaman, reaksiyon yavaş olduğundan ortamın sıcaklığını yükseltmek ve reaksiyon hızını artırmak için potasyum sülfat, civa (II) oksit, selenyum gibi maddeler kullanılır. Özel balon içinde parçalanma tamamlandıktan sonra, ortama potasyum hidroksit ilave edilir. Serbest kalan amonyak asitli çözeltide toplanır.

Bu metodla aminlerde, proteinlerde ve amidlerde bulunan amonyak azotları tayin edilir. Fakat yapısında nitro ve nitrito ihtiva eden numunelerde durum biraz daha farklıdır. Yani yakma işlemi esnasında nitro ve nitrito grupları uçmakta ve dolayısıyla verimli bir azot tayini yapılamamaktadır. Bunun için nitro, azo ve siyano gruplarındaki azotlar için, metot da az çok değişiklik yapmak gerekir. Örneğin nitro grubu ihtiva eden azotlu bileşik, önce salisilik asit ve sülfirik asitle muamele edilir. Bu işlemle, nitrosalisilik asit meydana gelir. Nitrosalisilik asitteki nitro grubu çinkoyla veya susuz sodyum tiyosülfatla amin grubuna indirgenir ve ondan sonra amonyak azotu ihtiva eden bileşikler gibi işlem görür.

50 ml'lik bir Kjeldahl balonuna 20 mg civarında bir numune alınır. Üzerine bir veya yarım Kjeldahl tableti (hazır) ve 1-2 ml der. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> konur (Kjeldahl tableti yerine 1 gram potasyum sülfat ve 0.1 g susuz bakır sülfat

Nitrosalisilik asitteki nitro grubu çinkoyla veya susuz sodyum tiyosülfatla amin grubuna indirgenir ve ondan sonra amonyak azotu ihtiva eden bileşikler gibi işlem görür.

50 ml'lik bir Kjeldahl balonuna 20 mg civarında bir numune alınır. Üzerine bir veya yarım Kjeldahl tableti (hazır) ve 1-2 ml der. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> konur (Kjeldahl tableti yerine 1 gram potasyum sülfat ve 0.1 g susuz bakır sülfat kullanılabilir). Balonun kenarlarında kalmış olan madde, sülfürik asitle tamamen balonun dibine alınır. Bir kıskaçla, spora yaklaşık 30° açıyla tutturulan balon, bir bunzen beki ile yavaşça ısıtılır. Köpürme olursa alev biraz azaltılır. Çözelti renksiz olduktan (parçalanma tamamlandığında) sonra, 20-25 dk daha ısıtmaya devam edilir. Hava da soğutulan numune üzerine, çalkalayarak azar azar 4-5 ml saf su ilave edilir. Isınan balon yeniden soğutulur. Şekil 3.1.'de görüldüğü gibi cihazın gövdesine bağlanır. Cihazın F bölümünden bolca buhar geçirilerek havası boşaltılır. Ondan sonra F'in bulunduğu kısma, 10 ml kadar % 20'lik sodyum hidroksit konur, Sodyum hidroksidin yavaşça konulmasına dikkat edilmelidir. Nötralleşme tamamlanınca, çözelti bulanır. Bundan sonra, 1-2 ml'de % 20'lik sodyum tiyosülfat çözeltisi konur ve F'nin içerisinden su buharı gönderilmesine devam edilir. Serbest hale geçen amonyak, su buharıyla E soğutucusundan yoğunlaşarak erlen içindeki asitte tutulur. Asit, doymuş borik asit veya 0.1 N HCl dir. Doymuş borik asit (4 gram borik asit yaklaşık 100 ml suda çözülerek hazırlanır) kullanıldığına göre ortama 1-2 damla bromofenol mavisi ilave edilerek 0.1 N hidroklorik asitle titre edilir. Ekivalens noktasında, amonyum klorür ve borik asit bulunur. Ortamın pH'ı 5-6 dir. İyi netice almak için birkaç tayin ve kör deneme yapmak gerekir. Sonuç;

$$\% \text{Azot} = (ml_1 - ml_2) \cdot N_1 \cdot 0.0140 \cdot 100 / T$$

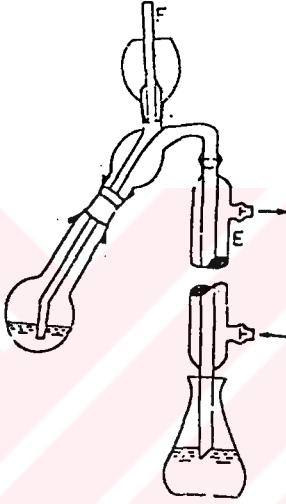
formülüyle hesaplanır.

ml<sub>1</sub> = Titrasyonda kullanılan asit hacmi

$m_2$ = K r denemede kullanılan asit hacmi

$N_1$ = Kullanılan asidin normalitesi

T= Gram cinsinden alınan numune



Şekil 3.1. Kjeldahl cihazı

### 3.4.3. Element analizi

Yapısında nitro, nitrito ve asetato gruplarını içeren hetero üççekirdekli komplekslerin bazılarının elementel analizleri yapılmıştır. Ankara Üniversitesi Araştırma Fonununun 96.25.00.05 nolu projesiyle elementel analizleri TÜBİTAK-Sage'ye yaptırılmıştır. Element analizleri LECO 932 CHNS model cihazda

yapılmıştır. Ayrıca bakır ve nikel analizlerinin bir kısmı Ankara Üniversitesi Araştırma Merkezinde Hitachi 8200 model AAS'de yaptırılmıştır.

### 3.5. X-Işınları Kırınımı

Katı maddelerin tanımlanmasında ve kristal yapılarının belirlenmesinde kullanılan kırınım yöntemlerinin temelinde her kristalin kendisine özgü bir atomik yapısı olması ve bu yapının X-ışını kırınımı yönteminde X-ışınlarını (ya da elektron kırınımı yönteminde elektronları) yansıtmasından ileri gelen özyapısal bir kırınım dokusu oluşturmaları yatar. Bu öz yapısal kırınım dokusunun herbir kristal için bir parmak izi niteliğinde eşsiz ve tanımlayıcı olması kırınımına neden olan yapının belirlenmesini sağlar.

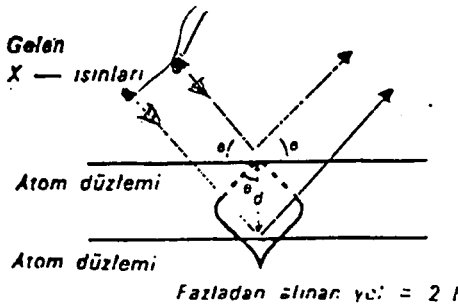
X-ışınları elektromagnetik ışığa yörüngesinin 0.1 ila 50 Å arasındaki bölümünü kapsar ve bir elektron demetinin hedef alınan metal bir yüzeye yeterli enerjiyle çarptırılması sonucunda üretilir. X-ışını demeti sürekli ve özyapısal iki bölümden oluşur. Işın demetinin özyapısal dalgaboyu kullanılan hedef metalin türüne bağlıdır.

Kırınım deneylerinde çok dar bir dalga boyu aralığında ışın kullanılması gereklidir ve bu nedenle seçilmiş olan hedef metalin  $K_{\alpha}$  emisyon çizgisi kullanılır ve ışığa kaynağı olarak kullanılmadan önce hedef metalin  $K_{\beta}$  emisyon çizgisinden ve sürekli ışımından uygun bir süzgeç kullanılarak arıtılır. Yaygın olarak kullanılan X-ışını tüplerinin hedef metalleri ve birlikte kullanıldıkları süzgeçler aşağıda verilmiştir. Örneğin X-ışını tüpü olarak bakır tüpü ve süzgeç olarak nikel kullanıldığında bu düzenek 1.5418 Å dalga boyunda X-ışını üreten bir kaynak oluşturur.

Çizelge 3.2 X-ışını Tüpleri ve Kullanılan Süzgeçler

<i>X-ışını tüpü</i>	<i>Dalga boyu</i>		<i>K<math>\alpha</math> İçin geçirgen K<math>\beta</math> İçin geçirgen olmayan süzgeç türü</i>
	<i>K<math>\alpha</math></i>	<i>K<math>\beta</math></i>	
24 Cr	2,2909	2,0848	23 V
26 Fe	1,9373	1,7565	25 Mn
27 Co	1,7902	1,6207	26 Fe
28 Ni	1,6591	1,5001	27 Co
29 Cu	1,5418	1,3922	28 Ni
42 Mo	0,7107	0,6223	40 Zr

X ışınlarının kristalografik düzlemlerden yansması ışığın aynadan yansımaya benzetilebilir. Şekil 3.2.'de  $\lambda$  dalgaboyunda ki x-ışınlarının  $\theta$  açısıyla yönetildiği iki bitişik kristalografik düzlem görülmektedir. "Yansıyan" X-ışınları bu düzlemlerle gene  $\theta$  açısı oluştururlar. 1 ve 2 numaralı düzlemlerden yansıyan X-ışınları arasında  $2b$  ile gösterilen bir yol farkı vardır.



Şekil 3.2 Bragg denkleminin yansımadan çıkarılması

İki bitişik düzlemden yansıyan dalgaların eşvrelili olmaları için Bragg yasası olarak bilinen

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

ilişikisine uymaları gerekmektedir. Burada d düzlemler arası uzaklık olup n bir tam sayıdır. Şekilde birinci dereceden bir yansıma olarak nitelenen  $n=1$  durumu gösterilmektedir.  $\theta$  açısının Bragg yasasına uymayan değerleri için yansıyan ya da kırınım ışınları eşvrelili olmadıklarından gözlemlenebilir X-ışınları oluşturamazlar.

X-ışını kırınım yöntemlerinin temel kullanım alanları ise şunlardır:

- Örnek içerisindeki katı ya da katıların nitel tayini,
- Karışım halindeki katıların nicel analizi,
- Kristallerin birim hücre parametrelerinin bulunmasında,
- Katı karışımlarında kimyasal bileşim ölçümü,
- Yüksek sıcaklık ısı dönüşümlerinin gözlenmesi,
- Katılarda düzen-düzensizlik dönüşümlerinin incelenmesi,
- Kristal yapı analizi.

## 4. DENEYSEL ÇALIŞMA

### 4.1. Çıkış Maddelerinin Sentezi

#### 4.1.1. N, N'-bis(salisiliden)-1,3-diaminopropan [ L ]

0.2 mol (2.44 g) salisilaldehit ve 0.01 mol (0.74 g) 1,3 diaminopropan 100 ml'

lik iki ayrı behere konulur. Salisilaldehit üzerine 40 ml etilalkol karıştırılarak ilave edilir. Aynı şekilde 1,3 diaminopropan'ın üzerine 30 ml etilalkol yavaşça ilave edilir. Her iki karışım daha hacimli bir behere karıştırılarak ilave edilir. Sarı renkli bir çözelti oluşur. Çözelti hafifçe ısıtılır ve kristallenmeye bırakılır. Kısa bir süre sonra sarı renkli parlak kristaller oluşur. Oluşan sarı kristaller vakumda süzülür ve açık havada kurumaya bırakılır (e.n.: 59 °C, Verim : % 92).

#### 4.1.2. N, N'-bis(salisiliden)-1,3-diaminopropan nikel (II) kompleksi [ NiL ]

0.01 mol (2.80 g) ligand (L) 100 ml etilalkol de yavaşça ısıtılarak çözülür.  $NiCl_2 \cdot 6H_2O$  ise yaklaşık 15-20 ml saf suda çözülür. Daha sonra başka bir beher de her iki karışım karıştırılır. Her 100 ml etilalkol için 20-25 ml derişik  $NH_3$  ilave edilir. Ortamdan derişik amonyak kokusu gelmelidir. Der. amonyak ilavesiyle ilk önce kahverenkli çöken ürün takiben yeşil renkli jelimsi yoğun bir çökelek verir. Oluşan ürün hemen vakumda süzülür ve 125 °C dan daha yüksek sıcaklıkta etüvde kurumaya bırakılır. Yeşil renkli  $NiL-NH_3$  bileşiği ısıtılarak amonyak ortamdan uzaklaştırılır. 125 °C da 3 saat'de amonyagın hepsi ayrılır ve son ürün olarak kahverenkli-sarımsı toz şeklindeki  $NiL$ 'yi verir. Kahverenkli kompleks etanol-dioxan (1:1) 'de tekrar kristallendirilir (bz.n.:> 320 °C, Verim: % 95).



#### 4.1.3. N,N'-bis(salisiliden)-1,3-diaminopropan bakır (II) kompleksi [ CuL ]

0.01 mol (2.8 g) ligand (L) 100 ml etilalkol de yavaşça ısıtılarak çözülür.  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ise yaklaşık 15-20 ml saf suda çözülür. Daha sonra başka bir beher de her iki karışım karıştırılır. Her 100 ml etilalkol için 20-25 ml derişik amonyak ilave edilir. Ortamdan der.  $\text{NH}_3$  kokusu gelmelidir. Amonyak ilavesiyle kahverenkli çökelek yeşil-kahve renge döner. Oluşan ürün hemen vakumda süzülür. Yaklaşık 100 °C da kurutulur. Amonyagin hepsi ortamdan uzaklaştırılır.  $\text{CuL-NH}_3$  bileşigi ısıtılarak amonyak uzaklaştırılır ve  $\text{CuL}$  elde edilir. Koyu yeşil renkli kompleks etanolde yeniden kristallendirilir (bz.n.:>330 °C, Verim % 72)

#### 4.2. Trinükleer Nikel (II) Komplekslerinin Sentezi

##### 4.2.1. NiL'nin $\mu$ -nitrat köprülü trinükleer metal komplekslerinin sentezi [NiL.M(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.NiL.2DMF ]

0.001 mol (0.3387 g) NiL 50 ml sıcak dimetilformamid (DMF)'de çözülür (100-110 °C) ve 0.0005 mol metal (II) nitrat (M:  $\text{Mn}^{+2}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$ ,  $\text{Co}^{+2}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$ ,  $\text{Pb}^{+2}$  ve  $\text{Hg}^{+2}$ ) üzerine damla damla 10 ml sıcak DMF karıştırılarak ilave edilir. Sıcak NiL çözeltilisi üzerine damla damla metal (II) nitrat çözeltilisi ilave edilir ve kristallenmeye bırakılır. Takiben 24 saat sonra kristaller oluşur. Oluşan renkli kristaller vakumda süzülerek ayrılır ve açık hava da kurumaya bırakılır (bz.n.:>330 °C. Verim % 50).

Aynı metotla mangan(II), nikel (II), kobalt (II), çinko (II), kurşun (II) ve civa (II) nitratları NiL ile reaksiyonunda çözücü olarak DMSO, DMF ve Dioksan kullanılmış ve (1:0.5), (1:1) ve (1:2) NiL metal tuzları farklı oranlarda denenerek verimin ve çözücünün en uygun olduğu ortam tespit edilmiştir.

Hazırlanan komplekslerin adları Çizelge 5.1.'de verilmiştir.

#### 4.2.2. NiL'nin $\mu$ -asetato köprülü trinükleer metal komplekslerinin sentezi [NiL.M(AcO)<sub>2</sub>.NiL.2DMF ]

0.001 mol (0.3387 g) NiL 50 ml sıcak DMSO'da çözülür ve 0.0005 mol metal (II) asetat (M: Mn<sup>+2</sup>, Cu<sup>+2</sup>, Co<sup>+2</sup>, Zn<sup>+2</sup>, Pb<sup>+2</sup>, Cd<sup>+2</sup>, Hg<sup>+2</sup>, Fe<sup>+2</sup>, Ni<sup>+2</sup> ve Ba<sup>+2</sup>) üzerine damla damla 10 ml sıcak metanol ilave edilerek çözülür. NiL'nin üzerine damla damla M(AcO)<sub>2</sub> ilave edilir ve karıştırılır. Karışım kristallenmeye bırakılır. Oluşan renkli kristaller derhal vakumda süzülür ve açık hava da kurumaya bırakılır. (bz.n.: >330 °C, Verim: % 58).

#### 4.2.3. NiL'nin $\mu$ -nitrito köprülü trinükleer metal komplekslerinin sentezi [NiL.M(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.NiL.2DMF ]

100 ml lik bir beherde 0.001 mol (0.3387 g) NiL 50 ml sıcak DMF de , 50 ml'lik bir beherde 0.0005 mol (0.0345 g) NaNO<sub>2</sub> 5-10 ml saf suda ve 50 ml'lik bir başka beherde ise 0.0005 mol metal (II) klorür metanolde ısıtılarak yavaşça çözülür. NaNO<sub>2</sub> ve metal (II) klorür karışımı NiL'nin üzerine damla damla karıştırılarak ilave edilir. Oluşan sıcak karışım kristallenmeye bırakılır. Bir müddet sonra beherin çeperlerinde oluşan kristaller derhal kirlenmeye fırsat vermeksizin vakumda süzülür ve açık hava da kurumaya bırakılır. Kuruma tamamlandıktan sonra koyu renkli şişeler de muhafaza edilirler (bz.n.:>330 °C, Verim % 74).

Bu metodla M: Mn<sup>+2</sup>, Cu<sup>+2</sup>, Co<sup>+2</sup>, Zn<sup>+2</sup>, Pb<sup>+2</sup>, Cd<sup>+2</sup>, Hg<sup>+2</sup> ve Fe<sup>+2</sup> nitritlerinin NiL ile reaksiyonları gerçekleştirilmiştir. Reaksiyonlarda çözücü olarak DMSO, DMF ve dioksan gibi çözücüler denenmiş ve farklı stokiyometrilere denemeler yapılarak en ideal şartlar tespit edilmiştir.

### 4.3. Trinükleer Bakır (II) Komplekslerinin Sentezi

#### 4.3.1. CuL'nin $\mu$ -nitrate köprülü trinükleer metal komplekslerinin sentezi [CuL<sub>2</sub>M(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.CuL]

100 ml'lik bir beherde 0.001 mol (0.342 g) CuL 50 ml sıcak dioksan da çözülür. Bunu takiben 50 ml'lik bir beherde 0.0005 mol metal (II) nitrat (M: Mn<sup>+2</sup>, Ni<sup>+2</sup>, Co<sup>+2</sup>, Zn<sup>+2</sup>, Pb<sup>+2</sup>, Cd<sup>+2</sup>, Hg<sup>+2</sup> ve Fe<sup>+2</sup>) 10-15 ml metanolde yavaşça ısıtılarak çözülür. Çözünmeyen kısımlar süzülerek ayrılır. CuL'nin üzerine damla damla metal (II) klorür çözeltisi ilave edilir ve oluşan son karışım karıştırılarak kristallendirilmeye bırakılır. Bir müddet sonra kristal oluşumu gözlenir. Oluşan kristaller vakumda süzülerek ayrılır ve kristaller açık hava da kurumaya bırakılır. Oluşan iri, parlak ve renkli kristaller koyu renkli şişelerde muhafaza edilirler (bz.n.:>350 °C, Verim % 68).

#### 4.3.2. CuL'nin $\mu$ -asetato köprülü trinükleer metal komplekslerinin sentezi [CuL<sub>2</sub>M(AcO)<sub>2</sub>.CuL]

100 ml'lik bir beherde 0.001 mol (0.342 g) CuL 50 ml dioksanda ısıtılarak çözülür. Aynı şekilde 0.0005 mol metal (II) asetat (M: Mn<sup>+2</sup>, Ni<sup>+2</sup>, Co<sup>+2</sup>, Zn<sup>+2</sup>, Pb<sup>+2</sup>, Cd<sup>+2</sup>, Hg<sup>+2</sup> ve Fe<sup>+2</sup>) üzerine damla damla 10 ml sıcak metanol ilave edilir. Çözünmenin tam olması için bir müddet daha ısıtılır ve her iki karışım sıcak iken CuL'nin üzerine damla damla metal (II) asetat çözeltisi ilave edilir. İlave edilen metalin cinsine göre oluşan son karışımın rengi değişir. Sıcak çözelti oda sıcaklığında kristallenmeye bırakılır. Çözelti soğumaya başladıktan sonra kristal oluşumu gözlenir. Kristaller 24 saat sonra vakumda süzülerek ayrılır, etanolla yıkanır ve açık hava da kurumaya bırakılır (bz.:>350 °C, Verim % 48).

#### 4.3.3. CuL'nin $\mu$ -nitrito köprülü trinükleer metal komplekslerinin sentezi [CuL.M(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.CuL]

100 ml'lik bir beherde 0.001 mol (0.342 g) CuL 50 ml sıcak DMF de, 50 ml'lik beher de 0.0005 mol (0.0345 g) NaNO<sub>2</sub> saf suda hafifçe ısıtılarak çözülür ve 0.0005 mol metal (II) klorür (M: Mn<sup>+2</sup>, Ni<sup>+2</sup>, Co<sup>+2</sup>, Zn<sup>+2</sup>, Hg<sup>+2</sup>, Fe<sup>+2</sup> ve Mg<sup>+2</sup>) 15-20 ml metanolde ısıtılarak çözülür. CuL'nin üzerine NaNO<sub>2</sub> ve metal (II) klorürleri damla damla karıştırılarak ilave edilir. Tüm çözeltilerin sıcak olmasına dikkat edilmelidir. Daha sonra oluşan son karışım oda sıcaklığında kristallenmeye bırakılır. Oluşan kristaller vakumda süzülerek ayrılır, etanolla yıkanır açık hava da kurumaya bırakılır. Oluşan iri, parlak ve renkli kristaller koyu renkli şişelerde muhafaza edilirler (bz.:>350 °C, Verim % 62).

#### 4.3.4. CuL'nin trinükleer kurşun kompleksinin sentezi [ CuL.PbCl<sub>2</sub>.CuL ]

100 ml'lik bir beherde 0.001 mol (0.342 g) CuL 50 ml dioksan-DMF (3:1) karışımında kaynama noktasına kadar ısıtılarak çözülür. 50 ml'lik bir beherde ise 0.0005 mol (0.140 g) PbCl<sub>2</sub> 10 ml sıcak suda çözülür ve CuL çözeltilisi üzerine damla damla karıştırılarak ilave edilir. Son karışım 5-6 gün oda sıcaklığında kristallenmeye bırakılır. Oluşan siyah parlak ve çubuk şeklindeki kristaller vakumda süzülerek ayrılır ve oda sıcaklığında kurumaya bırakılır (bz.:> 390 °C, Verim % 48).

## 5. SONUÇLAR

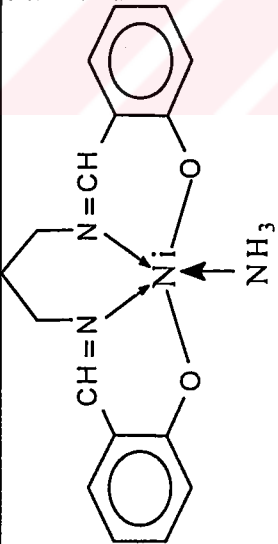
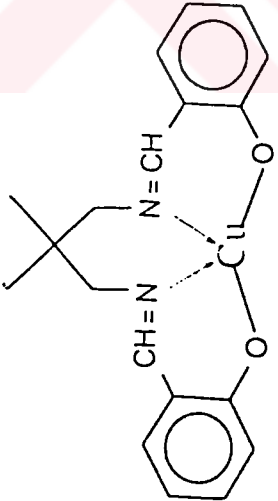
### 5.1. Genel Bilgiler

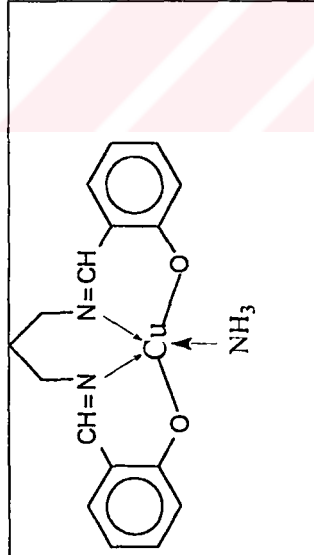
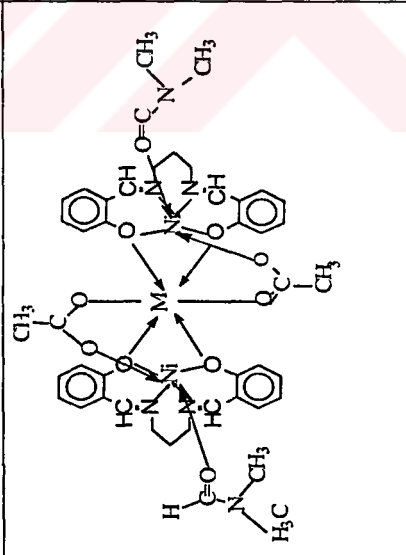
Daha önce belirtildiği gibi N,N'-bis-salisiliden-1,3-diaminopropan ile nikel(II) ve bakır(II) arasındaki kompleksler hazırlanmış, daha sonra bu komplekslerin bazı metal(II) tuzlarıyla çizgisel veya çizgisel olmayan üççekirdekli kompleksler verdiği tespit edilmiştir. Bu komplekslerin yapısı element analizleri, IR spektroskopisi, termogravimetri ve X-ışınları kırınımı ile incelenmiştir. Bu üççekirdekli komplekslerde  $\mu$  köprülerinin ortamdaki anyon ile ve/veya fenolik oksijenler üzerinden kurulduğu gözlenmiştir. Eğer ortamda asetat, nitrat veya nitrit mevcut ise bu anyonların iki atom üzerinden  $\mu$  köprüsü oluşturduğu ve bu durumda çizgisel üççekirdekli bir kompleks olduğu fakat ortamda klorür, bromür gibi bir anyon bulunması durumunda bu anyonların  $\mu$  köprüsü yapmadığı yalnızca N,N'-bis-salisiliden-1,3-diaminopropan'ın fenolik oksijenler üzerinden  $\mu$  köprüsü kurulduğu tespit edilmiştir (Atakol 2001, baskıda).

Hazırlanan komplekslerin molekülleri büyük olduğundan, stokiyometrik kısaltmalar için kompleksler'deki ligandlara L, komplekslere NiL ve CuL gibi kısaltmaları kullanılmıştır (Çizelge 5.1.). NiL ve CuL'den elde edilen hetero-üççekirdekli komplekslerin genel formülleri Çizelge 5.1. ve genel elde edilme reaksiyonları ise Denklem 5.1.1.'de görüldüğü gibidir.

Çizelge 5.1. Sentezlenen bileşiklerin açık, kapalı formülleri, genel adları ve kısaltılmış formülleri

Bileşiklerin Açık Yapısı	Bileşiklerin Kapalı Formülü	Bileşiklerin Genel Adlandırılması	Bileşiklerin Kısaltılmış Formülü
	$C_{17}H_{18}N_2O_2$	N,N'-bis-(salisiliden)-1,3-propandiamin	L
	$C_{17}H_{16}N_2O_2Ni$	N,N'-bis-(salisiliden)-1,3-propandiaminato-nikel(II)	NiL

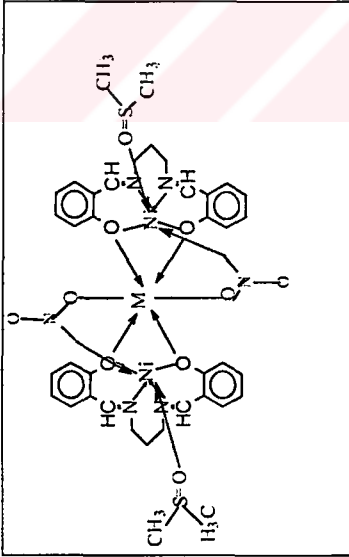
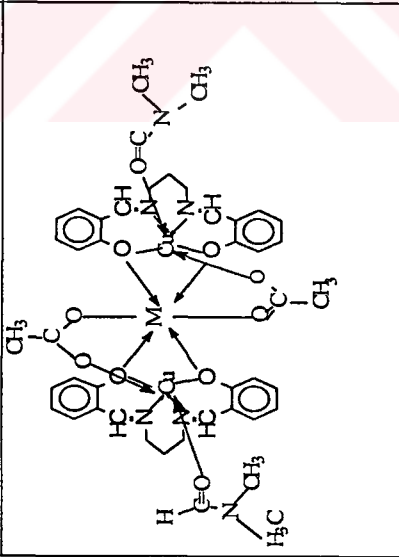
	$C_{17}H_{22}N_3O_2Ni$	<p>N,N'-bis-(salisiliden)-1,3-propandiaminato-ammin-nikel(II)</p>	$NiL \cdot NH_3$
	$C_{17}H_{16}N_2O_2Cu$	<p>N,N'-bis-(salisiliden)-1,3-propandiaminato-bakır(II)</p>	$CuL$

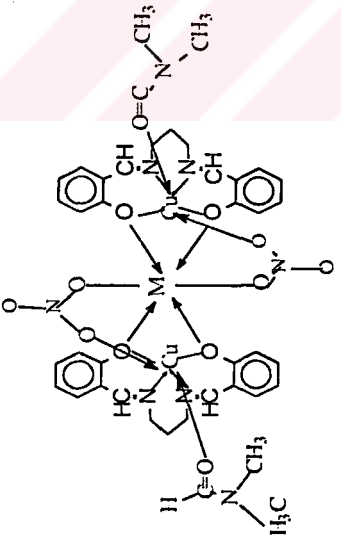
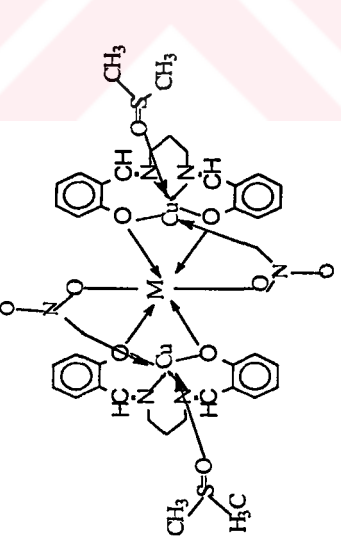
	$C_{19}H_{22}N_5O_2Cu$	<p>N,N'-bis-(salisiliden)-1,3-propandiaminato-amminobakır(II)</p>	$CuL \cdot NH_3$
	$C_{44}H_{52}N_6O_{10}Ni_2M$	<p>Bis { [μ-N,N'-bis(salisiliden)-1,3-propanediaminato-N,N'-dimetilformamide-nikel(II)] (μ-asetato) } metal(II)</p>	$NiL_2M(AcO)_2 \cdot NiL_2 \cdot 2DMF$ $M = Cd(II), Co(II), Fe(II), Hg(II)$



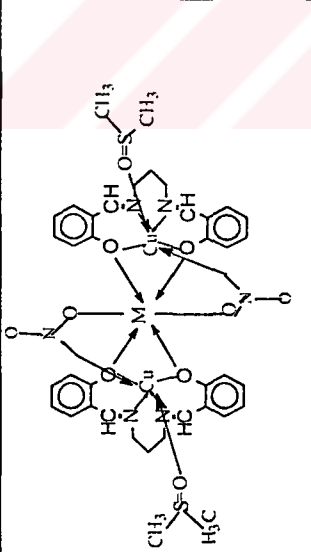
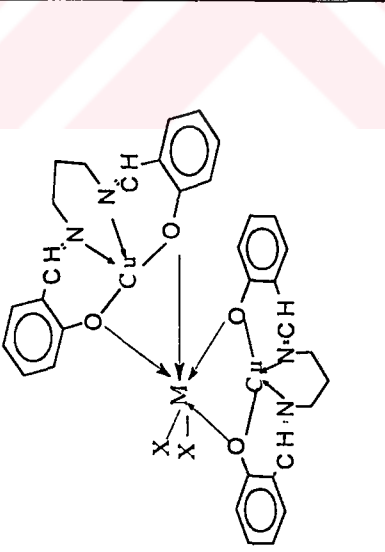
	$C_{40}H_{46}N_8O_{12}Ni_2M$	<p>Bis{[<math>\mu</math>-N,N'-bis(salisiliden)-1,3-propandiaminato-N,N'-dimetilformamide-nikel(II)](-<math>\mu</math>-nitrato)} metal(II)</p>	<p>NiL<sub>2</sub>M(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.NiL<sub>2</sub>.2DMF</p> <p>M= Pb(II), Cu(II), Zn(II), Co(II), Mn(II), Hg(II)</p>
	$C_{40}H_{48}N_8O_{10}Ni_2M$	<p>Bis{[<math>\mu</math>-N,N'-bis(salisiliden)-1,3-propandiaminato-N,N'-dimetilformamide-nikel(II)](-<math>\mu</math>-nitrito)} metal(II)</p>	<p>NiL<sub>2</sub>M(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.NiL<sub>2</sub>.2DMF</p> <p>M= Pb(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Fe(II), Mn(II), Hg(II)</p>

	$C_{42}H_{50}N_4S_2O_{10}Ni_2$ M	Bis{ [ $\mu$ -N,N'-bis(salisiliden)-1,3-propanediaminodimetilstilfokside-nikel(II)](- $\mu$ -asetato)} metal(II)	$NiL_2M(AcO)_2 \cdot NiL_2$ 2DMSO M=Cu(II), Co(II), Cd(II), Mn(II)
	$C_{38}H_{44}N_6S_2O_{12}Ni_2$ M	Bis{ [ $\mu$ -N,N'-bis(salisiliden)-1,3-propanediaminodimetilstilfokside-nikel(II)](- $\mu$ -nitrato)} metal(II)	$NiL_2M(NO_3)_2 \cdot NiL_2$ 2DMSO M= Cu(II), Zn(II), Cd(II), Mn(II)

	$C_{38}H_{44}N_6O_{10}Ni_2$ M	Bis{[μ-N,N'-bis(salisiliden)- 1,3-propandiaminato- dimetilstilfokside-nikel(II)](- μ-nitrito)}metal(II)	$NiL_2M(NO_2)_2 \cdot NiL_2$ 2DMSO  M = Cu(II), Zn(II), Cd(II), Mn(II), Pb(II)
	$C_{44}H_{52}N_6O_{10}Cu_2M$	Bis{[μ-N,N'-bis(salisiliden)- 1,3-propandiaminato-N,N- dimetilformamide-bakır(II)](- μ-asetato)}metal(II)	$CuL_2M(AcO)_2 \cdot CuL_2$ 2DMF  M = Fe(II), Zn(II)

	$C_{40}H_{40}N_8O_{12}Cu_2M$	<p>Bis{[<math>\mu</math>-N,N'-bis(salisiliden)-1,3-propanediaminato-N,N-dimethylformamide-bakır(II)](<math>\mu</math>-nitrito)}metal(II)</p>	$CuL_2M(NO_3)_2 \cdot CuL_2 \cdot 2DMF$ $M = Zn(II)^*$
	$C_{40}H_{40}N_8O_{10}Cu_2M$	<p>Bis{[<math>\mu</math>-N,N'-bis(salisiliden)-1,3-propanediaminato-N,N-dimethylformamide-bakır(II)](<math>\mu</math>-nitrito)}metal(II)</p>	$CuL_2M(NO_3)_2 \cdot CuL_2 \cdot 2DMF$ $M = Zn(II), Mn(II)$

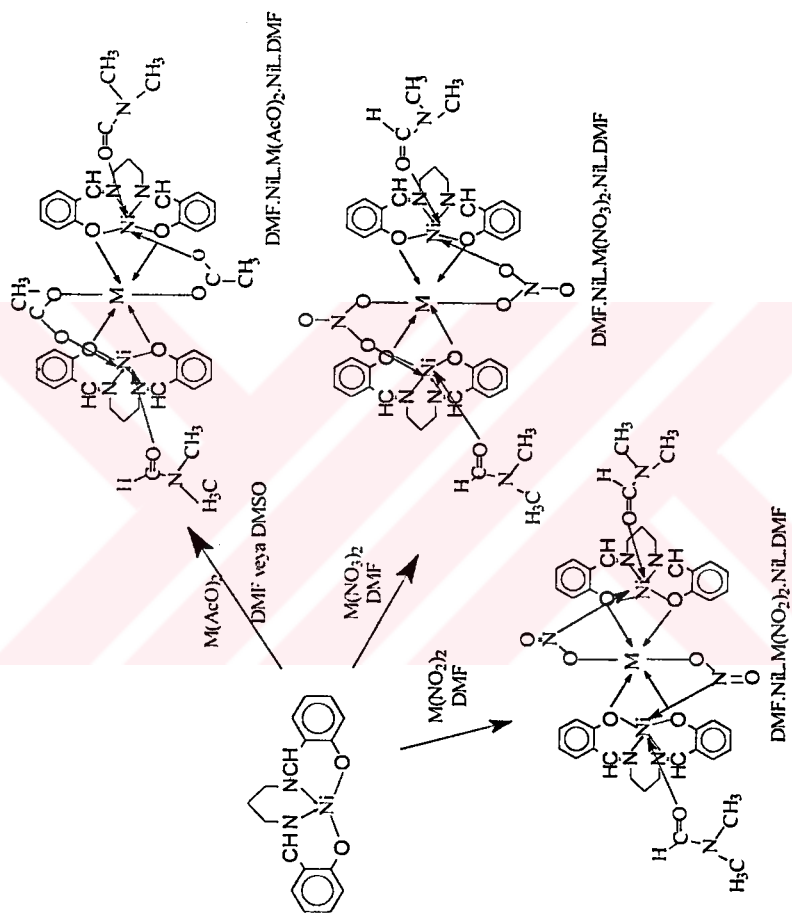
	$C_{42}H_{50}N_4S_2O_{10}Cu_2$ M	Bis{[ $\mu$ -N,N'-bis(salisiliden)-1,3-propandiaminato-dimetilsülfoksidebakır(II)](- $\mu$ -asetato)}metal(II)	$CuL_2M(AcO)_2 \cdot CuL_2$ 2DMSO M= Zn(II), Mn(II)
	$C_{38}H_{44}N_6S_2O_{12}Cu_2$ M	Bis{[ $\mu$ -N,N'-bis(salisiliden)-1,3-propandiaminato-dimetilsülfoksidebakır(II)](- $\mu$ -nitrato)}metal(II)	$CuL_2M(NO_3)_2 \cdot CuL_2$ 2DMSO M= Zn(II)

	$C_{38}H_{44}N_6S_2O_{10}Cu_2$ M	Bis{[ $\mu$ -N,N'-bis(salisiliden)-1,3-propandiaminato-dimetilsülfoksida-bakır(II)](- $\mu$ -nitrito)} metal(II)	$CuL_2M(NO_2)_2 \cdot CuL$ 2DMSO M = Pb(II), Cd(II), Zn(II)
	$C_{34}H_{32}N_4O_4MX_2$	Bis{[ $\mu$ -N,N'-bis(salisiliden)-1,3-propandiaminato-dimetilsülfoksida-bakır(II)] halojen} metal(II)	$CuL_2MX_2 \cdot CuL$ M = Pb(II)** , Cd(II)

Not:

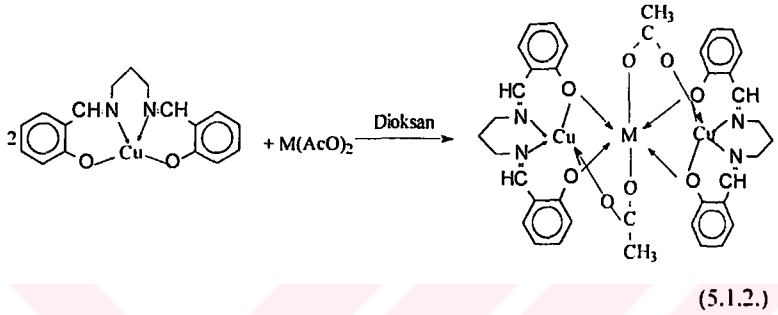
\*Ülkü, D., Tatar, L., Atakol, O. and Durmuş, S., 1999. Bis{(μ-nitrato)[μ-bis(salicylidene)-1,3-propanediaminato]copper(II)}zinc(II). Acta Cryst., C55, 1652-1654.

\*\* Atakol, O.; Durmuş, S.; Durmuş, Z., Arıcı, C. and Çiçek, B. 2001(baskıda). Investigation on some hetero-trinuclear complexes of nickel(II) and copper(II). Synt. and React. in Inorg. and Metal-Org. Chem.

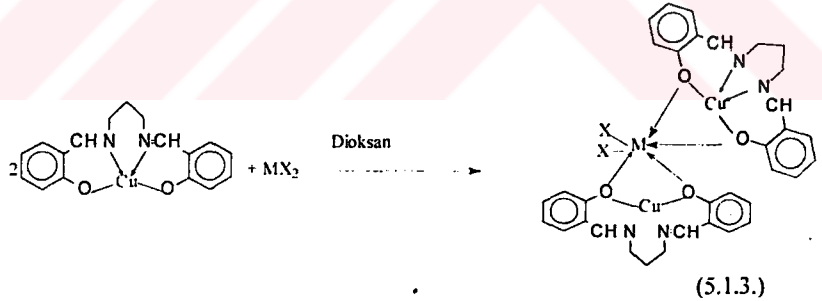




Benzer kompleksler CuL ve  $M(\text{AcO})_2$  tuzları ile hazırlanmış ve Denklem 5.1.2.'de görülen stokiyometride kompleksler elde edilmiştir.



CuL ile dioksan ortamında  $\text{CdBr}_2$ ,  $\text{PbCl}_2$  kullanıldığında yine heterotrinükleer kompleksler elde edilmiş ve bununla ilgili genel reaksiyon denklemi Denklem 5.1.3.'de görüldüğü gibidir.



## 5.2. Element Analizleri

Sentezlenen üççekirdekli komplekslerin yapılarındaki C, H, N ve metal tayinleri yapılmıştır. C, H element analizleri TÜBİTAK-Sage tarafından, azot tayinleri klasik Kjeldahl yöntemiyle, nikel tayinleri ise dimetilgliksimle

gravimetrik olarak, bakır tayinleri yine CuS halinde gravimetrik olarak diğer metal tayinleri ve bazı komplekslerdeki bakır ve nikel tayinleri A.Ü.Araştırma Merkezin'de AAS ile tayin edilmiştir.

Sentezlenen komplekslerin bazılarının C,H analizlerinde sapmalar gözlenmiştir. Çünkü bu komplekslerin yapısındaki iki mol DMF molekülü koordine olmakla birlikte iki mol DMF molekülü daha çözücü olarak kristallenmektedir. Bu tip kompleksler süzildükten sonra DMF'ler yavaş yavaş buharlaşarak kristalin bozulmasına sebep olmaktadır. Bundan dolayı tekrarlanabilir element analiz sonuçları elde edilememiştir. Ancak kristaller süzildükten sonra, derhal bir organik polimerle kaplanıp 24-36 saat içinde bozunmadan kalabilmektedirler. Bu şekilde hazırlanan kompleksler diffraktometreye yerleştirilerek kristalografik çalışmalar yapılabilmektedir. Bu şekilde yapılan bir yapı tayininde, molekülün yapısı ve çözücü molekülleri birim hücrede tespit edilebilmektedir. Fakat sonuçlar çok kaliteli olmamaktadır.

Ayrıca aşağıda, Çizelge 5.2.'de verilen komplekslerin azot analizleri hesaplanan değerden uzak çıkmaktadır. Bunun sebebi ise azot analizlerini klasik Kjeldahl yöntemi ile yapmamızdan kaynaklanmaktadır. Kjeldahl yöntemine göre azot analizlerinde kompleks önce tartılıp ardından sıcak derişik sülfürik asit içine atılır. Ancak bu esnada nitrat ve nitrit grupları parçalandığından dolayı bu komplekslerdeki azotlar tespit edilememiştir.

Kısıtlımsız Stokiyometrik Formülü	Mol. kütlesi	Bozunma Sıcaklığı	Elementel Analiz							
			C		H		N		M	
			Bul. (Hes.)	Bul. (Hes.)	Bul. (Hes.)	Bul. (Hes.)	M <sub>1</sub> Bul. (Hes.)	M <sub>2</sub> Bul. (Hes.)		
DMF.NiL.Mn(AcO) <sub>2</sub> NiL .DMF	996,94	153	53,16 (53,04)	5,37 (5,25)	8,52 (8,42)	10,96 (11,77)	5,39 (5,51)			
DMF.NiL.Cu(AcO) <sub>2</sub> NiL. DMF	1005,54	159	53,93 (52,55)	5,38 (5,21)	8,47 (8,35)	11,59 (11,67)	6,26 (6,31)			
DMF.NiL.Cd(AcO) <sub>2</sub> NiL. DMF	1054,42	151	50,37 (50,12)	5,39 (4,97)	7,88 (7,96)	10,97 (11,13)	10,71 (10,66)			
DMF.NiL.Zn(AcO) <sub>2</sub> NiL.DMF	1007,39	153	52,19 (52,46)	5,64 (5,20)	8,17 (8,33)	11,93 (11,65)	6,62 (6,49)			

DMSO: NiL..Mn(AcO)	1007,07	188-192	49.91 (50.09)	5.34 (5,00)	5.91 (5,56)	11.72 (11,65)	5.56 (5,45)
NiL. DMSO							
DMF: NiL..Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> : NiL.	1148.94	100-150	-	-	8.26 (9,74)	11.13 (10,21)	5.09 (4,78)
DMF							
DMF: NiL..Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> : NiL.	1007,94	149-151	47.18 (47,65)	4.86 (4,59)	8.59 (11,11)	12.01 (11,64)	5.38 (5,45)
DMF							
DMF: NiL..Co(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> : NiL.	974.93	154	49.12 (49,28)	4.91 (4,75)	8.83 (11,48)	12.19 (12,03)	6.11 (6,04)
DMF							
CuL..Cd(AcO) <sub>2</sub> . CuL	918,12	371	49.76 (49,71)	4.54 (4,17)	6.21 (6,09)	13.71 (13,84)	12.35 (12,24)
CuL..Mn(AcO) <sub>2</sub> . CuL	860,65	370	- (53,03)	- (4,45)	- (6,50)	- (14,67)	- (6,38)
CuL..CdBr <sub>2</sub> . CuL	959,92	390	42.25 (42,54)	3.57 (3,36)	5.87 (5,83)	5.87 (13,23)	12.19 (11,71)
CuL..PbCl <sub>2</sub> . CuL	965,84	390	42.12 (42,28)	3.38 (3,31)	5.84 (5,79)	13.21 (13,15)	21.37 (21,45)

### 5.3. IR Spektrumları

Sentezlenen komplekslerin Infrared spektrumları Mattson 1000 FTIR da kaydedilmiştir. Bu komplekslerin IR sonuçları Çizelge 5.3.'de verilmiştir.

Çizelge 5.3. Sentezlenen komplekslerin IR spektrum değerleri

<i>Kompleks</i>	$\nu_{C-N}$	$\nu_{N=O}$	$\nu_{S=O}$	$\nu_{C-H}(alif.)$	$\delta_{C-H}(arom.)$	$\nu_{C-O}(genel)$
	$\nu_{C=O}$			$\nu_{C-H}(arom.)$	$\delta_{C-H}(alif.)$	
NiL	1622	—	—	2929-3029	750 1400-1477	1229-1127
NiLPb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .NiL .2DMF	1651 1628	1443	—	2929-3030	750 1319-1385-1475	1195-1124
NiLCu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .NiL .2DMF	1652 1629	1445	—	2921-3044	758 1319-1385-1475	1200-1120
NiLZn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .NiL .2DMF	1651 1630	1440-1439	—	2925-3027	762 1385-1475	1200-1116
NiLCo(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .NiL.2DMF	1651 1630	1441	—	2925-3025	758 1319-1385-1475	1210-1123

NiLMn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .NiL.2DMF	1651 1626	1436 —	2925-3025 —	762 1319-1385-1476	1200-1111
NiLHg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .NiL.2DMF	1676 1625	1446 —	2953-3055 —	757 1319-1395-1477	1165-1114
NiLCd(AcO) <sub>2</sub> .NiL.2DMF	1676?51 1625	— —	2927-3029 —	757 1319-1390-1497	1217-1114
NiLCo(AcO) <sub>2</sub> .NiL.2DMF	1651 1625	— —	2927-3029 —	756 1319-1420-1480	1217-1140
NiLFe(AcO) <sub>2</sub> .NiL.2DMF	1651 1625	— —	2928-3030 —	782 1319-1421-1497	1217-1152
NiLHg(AcO) <sub>2</sub> .NiL.2DMF	1651 —	— —	2928-3031 —	782 1319-1420-1497	1217-1146
NiLZn(AcO) <sub>2</sub> .NiL.2DMSO	1651 1625	— 1038	2927-3029 —	757 1319-1420-1497	1217-1140
NiLMn(AcO) <sub>2</sub> .NiL.2DMSO	1650 1625	— 1038	2927-3029 —	757 1319-1421-1497	1217-1140
NiLCu(AcO) <sub>2</sub> .NiL.2DMSO	1651 1625	— 1038	2927-3029 —	757 1315-1422-1472-1497	1217-1140

NiLCd(AcO) <sub>2</sub> .NiL.2DMSO	1651	—	2928-3030	757	1217-1140
	1625	1038	—	1319-1421-1472-1497	
NiLCu(AcO) <sub>2</sub> .NiL.2DMSO	1651	—	2927-3029	757	1217-1140
	1625	1038	—	1319-1426-1470-1493	
NiLCd(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> .NiL.2DMF	1643	1450	2921-3046	758	1135-?
	1625	—	—	1312-1402-1473	
NiLFe(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> .NiL.2DMF	1625	1448	2928-3034	782	1217-1114
		—	—	1319-1472-1496	
NiLPb(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> .NiL.2DMF	1650	1446	2927-3029	782	1217-1114
	1625	—	—	1319-1421-1472-1490	
NiLMn(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> .NiL.2DMF	1625	1446	2928-3030	782	1217-1140
	1652	—	—	1319-1421-1471-1497	
NiLHg(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> .NiL.2DMF	1651	1446	2928-3030	782	1217-1114
	1625	—	—	1320-1425-1473-1497	
NiLCu(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> .NiL.2DMF	1677-1651	1440	2928-3030	782	1218-1114
	1626	—	—	1319-1420- 1497	
NiLZn(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> .NiL.2DMF	1651	1445	2928-3031	782	1217-1114
	1628	—	—	1319-1421- 1497	

CuL	1625	—	2928-3034	757	1217-1140
	—	—	—	1319-1370-1470	
CuL-NiI <sub>3</sub>	1625	—	2927-3029	757	1217-1140
	—	—	—	1319-1370-1472	
CuL.Co(AcO) <sub>2</sub> .	1625	—	2928-3030	752	1217-1140
CuL.2Diox.	1650	—	—	1319-1472	
CuL.Zn(AcO) <sub>2</sub> .	1625	—	2927-3030	757	1217-1140
CuL.2DMF	1650	—	—	1319-1475	
CuL.Zn(AcO) <sub>2</sub> .	1625	—	2953-3055	757	1217-1140
CuL.2Diox.	1651	—	—	1319-1470	
CuL.Ni(AcO) <sub>2</sub> .	1625	—	2927-3035	757	1217-1114
CuL.2Diox.	1651	—	—	1319-1472	
CuL.Mn(AcO) <sub>2</sub> .	1625	—	2925-3030	751	1218-1132
CuL.2Diox.	1650	—	—	1308-1472	
CuL.Fc(AcO) <sub>2</sub> .	1625	—	2929-3031	750	1219-1148
CuL.2DMF	—	—	—	1320-1470	
CuL.Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .	1625	1446-1395	2927-3030	752	1217-1165
CuL.2Diox.	—	—	—	1319-1470	

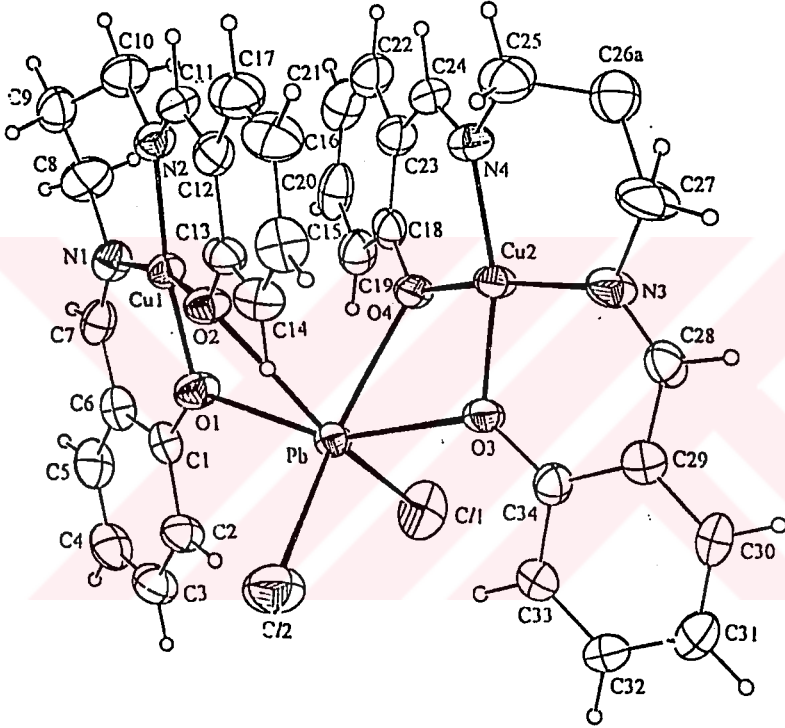
RESEARCH AND ANALYSIS



CuL.Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . CuL.2Diox.	1625 —	1450-1395 —	2927-3027 —	757 1319-1472	1217-1140
CuL.Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . CuL.2Diox.	1625 —	1446-1395 —	2953-3055 —	782 1319-1487	1217-1140
CuL.Pb(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> . CuL.2Diox.	1625 —	1446-1395 —	2927-3029 —	757 1293-1472	1217- —
CuL.Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . CuL.2DMSO	1625 —	— 815	2928-3029 —	757 —	1220-1140
CuL.Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . CuL.2DMF	1625 1651	1446-1394 —	2928-3030 —	782 1320-1497	1293-1140
CuL.Cd(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> . CuL.2DMF	1626 —	1446 —	2927-3030 —	757 1319-1487	1217-1140
CuL.Hg(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> . CuL.2DMF	1625 —	1446 —	2928-3032 —	782 1319-1497	1217-1140
CuL.Zn(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> . CuL.2Diox.	1625 —	1445 —	2927-3035 —	782 1319-1497	1217-1140
CuL.Mn(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> . CuL.2DMF	1676 —	1446 —	2928-3035 —	782 1319-1497	1242-1114

NaNO <sub>2</sub>	—	1268	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	—
NaNO <sub>3</sub>	—	1395-1400	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	—

#### 5.4. X-ışınları Sonuçları



Şekil 5.3.  $C_{34}H_{32}N_4O_4Cl_2Cu_2Pb$ 'nin X-ışınları Çizimi

Çizelge 5.4.  $C_{34}H_{32}N_4O_4Cl_2Cu_2Pb$ 'nın kristal ve deneysel verileri

---

Formül:  $C_{34}H_{32}N_4O_4Cl_2Cu_2Pb$

Formül ağırlığı = 965.835

Kristal sistem: triklinik

Uzay grubu :  $P\bar{1}$   $Z = 2$

$a = 10.2310(11)\text{Å}$

$b = 11.1613(12)\text{Å}$

$c = 14.3721(12)\text{Å}$

$\alpha = 85.592(2)^\circ$

$\beta = 79.348(3)^\circ$

$\gamma = 87.479(2)^\circ$

$V = 1607.4(7)\text{Å}^3$

$D_x = 1.995\text{g/cm}^3$

$\mu(\text{Mo K}\alpha) = 6.792\text{mm}^{-1}$

$\theta_{max} = 25.69^\circ$

$T = 295\text{K}$

Siyah

$F(0\ 0\ 0) = 940$

Kristal Büyüklüğü :  $0.20 \times 0.15 \times 0.10\text{mm}$

Işıma = Mo  $K_\alpha$  ( $0.71073\text{Å}$ )

$R = 0.027$

$R_w = 0.033$

$(\Delta/\sigma) = 0.0009$

$(\Delta\rho)_{max} = 0.773\text{eÅ}^{-3}$

$(\Delta\rho)_{min} = -0.234\text{eÅ}^{-3}$

Kullanılan yansıma No. = 4836

Parametre No. = 423

Goodness-of-fit = 0.93

Cihaz : Enraf Nonius CAD-4 diffraktometre

Program sistemi : CAD-4 EXPRESS

Software

Yapı tayini : MolEN

Metod : full matrix (MolEN)

---

Çizelge 5.5.  $C_{34}H_{32}N_4O_4Cl_2Cu_2Pb$  'nin x, y, z koordinatları (hidrojen atomları hariç)(Å)

Atom	x	y	z	$B_{eq}/\text{Å}^2$
Pb	0.64360(2)	0.25457(2)	0.22911(1)	2.399(3)
Cu1	0.36819(6)	0.28905(6)	0.42210(4)	2.51(1)
Cu2	0.45251(6)	0.14476(6)	0.06158(4)	2.55(1)
C/1	0.7280(2)	0.4835(2)	0.1838(1)	5.05(4)
C/2	0.8491(2)	0.0995(2)	0.2818(2)	5.92(4)
O1	0.6238(3)	0.2133(4)	0.0549(3)	3.18(8)
O2	0.4917(3)	0.0865(3)	0.1827(2)	2.85(7)
O3	0.5583(3)	0.3000(4)	0.4052(2)	2.95(8)
O4	0.4041(3)	0.3200(3)	0.2873(2)	2.62(7)
N1	0.4543(5)	0.1887(4)	-0.0743(3)	3.08(9)
N2	0.2692(4)	0.0829(4)	0.0938(3)	2.92(9)
N3	0.3474(4)	0.2998(5)	0.5599(3)	3.3(1)
N4	0.1869(4)	0.2391(4)	0.4214(3)	3.10(9)
C1	0.7161(5)	0.2420(5)	-0.0208(4)	2.5(1)
C2	0.8458(5)	0.2654(5)	-0.0100(4)	3.2(1)
C3	0.9412(6)	0.3000(6)	-0.0867(4)	3.8(1)
C4	0.9109(6)	0.3109(6)	-0.1777(4)	4.0(1)
C5	0.7874(6)	0.2857(6)	-0.1898(4)	3.8(1)
C6	0.6862(6)	0.2506(5)	-0.1127(4)	2.8(1)
C7	0.5582(6)	0.2274(5)	-0.1322(4)	3.2(1)
C8	0.3349(6)	0.1819(6)	-0.1175(5)	4.5(1)
C9	0.2446(6)	0.0824(6)	-0.0750(4)	3.8(1)
C10	0.1774(6)	0.0992(6)	0.0245(4)	3.9(1)
C11	0.2186(5)	0.0338(5)	0.1755(4)	3.1(1)
C12	0.2821(5)	0.0076(5)	0.2560(4)	2.8(1)
C13	0.4158(5)	0.0313(5)	0.2558(4)	2.6(1)
C14	0.4674(5)	-0.0037(5)	0.3380(4)	3.0(1)
C15	0.3913(6)	-0.0607(5)	0.4159(4)	3.4(1)
C16	0.2588(6)	-0.0823(5)	0.4173(5)	3.8(1)
C17	0.2073(6)	-0.0501(6)	0.3382(5)	3.8(1)
C18	0.3163(5)	0.3437(5)	0.2302(4)	2.6(1)
C19	0.3576(6)	0.3982(5)	0.1390(4)	3.4(1)
C20	0.2681(7)	0.4255(5)	0.0787(4)	4.1(1)
C21	0.1349(6)	0.3987(6)	0.1077(5)	4.4(1)
C22	0.0939(6)	0.3449(6)	0.1948(4)	3.9(1)
C23	0.1822(5)	0.3154(5)	0.2585(4)	3.1(1)
C24	0.1287(5)	0.2575(5)	0.3491(4)	3.1(1)
C25	0.1068(6)	0.1804(6)	0.5082(4)	4.0(1)

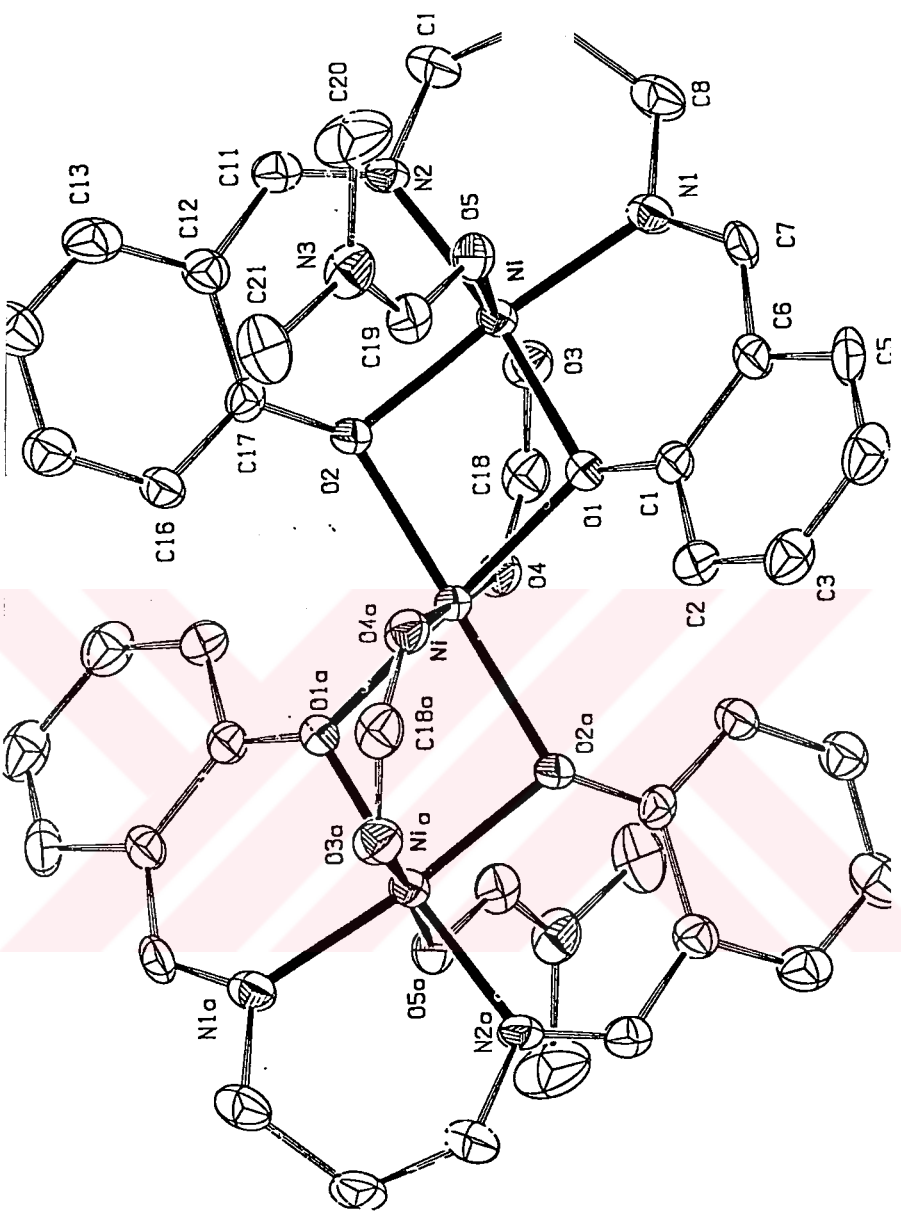
C26a	0.1018(9)	0.2518(8)	0.5901(6)	3.7(2)a
C26b	0.170(2)	0.173(2)	0.599(1)	3.3(3)a
C27	0.2267(6)	0.2596(8)	0.6267(4)	5.4(2)
C28	0.4352(5)	0.3475(5)	0.5980(4)	3.0(1)
C29	0.5690(5)	0.3778(5)	0.5547(4)	2.5(1)
C30	0.6469(6)	0.4280(5)	0.6105(4)	3.1(1)
C31	0.7789(6)	0.4495(5)	0.5787(4)	3.3(1)
C32	0.8361(5)	0.4202(5)	0.4871(4)	3.1(1)
C33	0.7623(5)	0.3723(5)	0.4298(4)	2.9(1)
C34	0.6269(5)	0.3487(5)	0.4619(3)	2.4(1)

<sup>a</sup>C26 distorted atom olup C26a da 0.7 ve C26b ise 0.3 Å lük bir farklılık vardır.

$$B_{eq} = (8\pi^2/3) \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$$

Çizelge 5.6.  $C_{34}H_{32}N_4O_4Cl_2Cu_2Pb$  'nın bağ uzunlukları (Å) ve açıları (°)

Pb	C/1	2.726(2)		
Pb	C/2	2.838(2)		
Pb	O1	2.625(4)		
Pb	O3	2.601(3)		
Pb	O4	2.533(3)		
Cu1	O3	1.923(3)		
Cu1	O4	1.912(3)		
Cu1	N3	1.965(4)		
Cu1	N4	1.962(4)		
Cu2	O1	1.926(4)		
Cu2	O2	1.917(4)		
Cu2	N1	1.973(5)		
Cu2	N2	1.988(4)		
C11 - Pb - C12	111.43(6)	Pb - O1 - Cu2	106.8(1)	
C11 - Pb - O1	94.85(9)	Pb - O1 - C1	123.8(3)	
C11 - Pb - O3	91.67(9)	Cu2 - O1 - C1	129.3(4)	
C11 - Pb - O4	94.04(9)	Cu2 - O2 - C13	130.1(3)	
C12 - Pb - O1	107.55(9)	Pb - O3 - Cu1	104.4(2)	
C12 - Pb - O3	90.99(9)	Pb - O3 - C34	126.4(3)	
C12 - Pb - O4	141.35(8)	Cu1 - O3 - C7	127.2(3)	
O1 - Pb - O3	156.4(1)	Pb - O4 - C34	107.4(1)	
O1 - Pb - O4	98.3(1)	Pb - O4 - Cu1	123.4(3)	
O3 - Pb - O4	58.6(1)	Cu1 - O4 - C18	127.4(3)	
O3 - Cu1 - O4	81.9(1)	Cu2 - N1 - C7	123.3(4)	
O3 - Cu1 - N3	92.0(2)	Cu2 - N1 - C8	122.2(3)	
O3 - Cu1 - N4	164.8(2)	Cu2 - N2 - C10	120.7(3)	
O4 - Cu1 - N3	165.1(2)	Cu2 - N2 - C11	123.8(4)	
O4 - Cu1 - N4	92.2(2)			
N3 - Cu1 - N4	96.9(2)			
O1 - Cu2 - O2	79.6(2)			
O1 - Cu2 - N1	91.8(2)			
O1 - Cu2 - N2	169.1(2)			
O2 - Cu2 - N1	166.5(2)			
O2 - Cu2 - N2	92.1(2)			
N1 - Cu2 - N2	97.6(2)			



Şekil 5.4.  $C_{36}H_{60}N_{10}O_{14}Ni_3$ 'nin X-ışınları Çizimi



Çizelge 5.7.  $C_{46}H_{60}N_{10}O_{14}Ni_3$ 'nin kristal ve deneysel verileri

---

Formül:  $C_{46}H_{60}N_{10}O_{14}Ni_3$

Formül ağırlığı = 1153.18

Kristal sistem: monoklinik

Uzay grubu :  $P2_1/n$   $Z = 2$

$a = 11.1081(12) \text{ \AA}$

$b = 16.0672(11) \text{ \AA}$

$c = 14.7957(13) \text{ \AA}$

$\beta = 104.876(2)^\circ$

$V = 2552.2(4) \text{ \AA}^3$

$D_x = 1.500 \text{ g/cm}^3$

$\mu (\text{Mo K}\alpha) = 1.172 \text{ mm}^{-1}$

$2\theta_{max} = 64.2^\circ$

$T = 295 \text{ K}$

Açık yeşil

$F(0\ 0\ 0) = 1204$

Kristal Büyüklüğü :  $0.30 \times 0.15 \times 0.125 \text{ mm}$

Işıma =  $\text{Mo K}\alpha$  ( $0.71073 \text{ \AA}$ )

$R = 0.045$

$R_w = 0.047$

$(\Delta/\sigma) = 0.0005$

$(\Delta\rho)_{max} = 0.444 \text{ e\AA}^{-3}$

$(\Delta\rho)_{min} = -0.136 \text{ e\AA}^{-3}$

Kullanılan yansıma No. = 2622

Parametre No. = 331

Goodness-of-fit = 0.90

Cihaz : Enraf Nonius CAD-4 diffraktometre

Program sistemi : CAD-4 EXPRESS

Software

Yapı tayini : MolEN

Metod : full matrix (MolEN)

---

Çizelge 5.8.  $C_{46}H_{60}N_{10}O_{14}Ni_3$  'nın x, y, z koordinatları (hidrojen atomları hariç)  
(Å)

Atom	x	y	z	$B_{eq}/\text{Å}^2$
Ni1	-0.1234(6)	-0.11916(4)	0.1075(4)	2.74(1)
Ni2	0.0000	0.0000	0.0000	2.64(2)
O1	0.0461(3)	-0.1005(2)	0.0853(2)	2.92(7)
O2	-0.1722(3)	-0.0484(4)	-0.0072(2)	3.14(8)
O3	-0.1055(3)	-0.0117(2)	0.1944(2)	3.88(8)
O4	-0.0085(3)	0.0707(2)	0.1182(2)	3.51(8)
O5	-0.0641(4)	0.1137(3)	0.2387(3)	6.3(1)
O6	-0.1458(3)	-0.2318(2)	0.0319(2)	3.77(8)
O7	-0.2533(6)	-0.0525(4)	0.4255(4)	9.5(2)
N1	-0.436(4)	-0.1864(3)	0.2221(3)	3.4(1)
N2	-0.3012(4)	-0.1270(3)	0.1149(3)	3.5(1)
N3	-0.0600(4)	0.0575(3)	0.1839(3)	3.3(1)
N4	-0.525(4)	-0.3096(3)	-0.0580(3)	3.6(1)
N5	-0.1440(5)	0.0599(3)	0.4921(3)	4.8(1)
C1	0.1330(4)	-0.1591(3)	0.0986(3)	2.8(1)
C2	0.2165(5)	-0.1644(3)	0.0419(4)	3.6(1)
C3	0.3054(5)	-0.2252(4)	0.0547(4)	4.6(1)
C4	0.3166(6)	-0.2838(4)	0.1247(5)	5.2(2)
C5	0.2385(6)	-0.2788(4)	0.1823(4)	4.8(2)
C6	0.1433(5)	-0.2187(3)	0.1704(4)	3.5(1)
C7	0.0611(5)	-0.2239(4)	0.2318(4)	3.9(1)
C8	-0.1133(5)	-0.2024(4)	0.2920(4)	4.4(1)
C9	-0.2449(6)	-0.2274(4)	0.2468(4)	4.9(1)
C10	-0.3300(5)	-0.1569(4)	0.2015(4)	4.7(1)

C12	-0.3908(5)	-0.0789(3)	-0.04556(4)	3.4(1)
C13	-0.5041(6)	-0.0764(4)	-0.1139(4)	4.8(2)
C14	-0.5131(6)	-0.0518(4)	-0.2030(5)	5.7(2)
C15	-0.4066(6)	-0.0259(4)	-0.2273(4)	4.8(2)
C16	-0.2943(5)	-0.0251(3)	-0.1629(4)	3.8(1)
C17	-0.2816(5)	-0.0510(3)	-0.0697(4)	3.2(1)
C18	-0.1023(5)	-0.2409(3)	-0.0368(4)	3.5(1)
C19	-0.0331(6)	-0.3802(4)	0.044(4)	5.4(2)
C20	-0.0000(6)	-0.3137(4)	-0.1383(4)	6.0(2)
C21	-0.1982(6)	0.0110(5)	0.4205(5)	6.2(2)
C22	-0.0832(7)	0.1370(4)	0.4773(5)	6.4(2)
C23	-0.1447(7)	0.0385(5)	0.5857(5)	6.8(2)

---

$$B_{\text{eq}} = (8\pi^2/3) \sum_i \sum_j U_{ij} a_i \cdot a_j$$

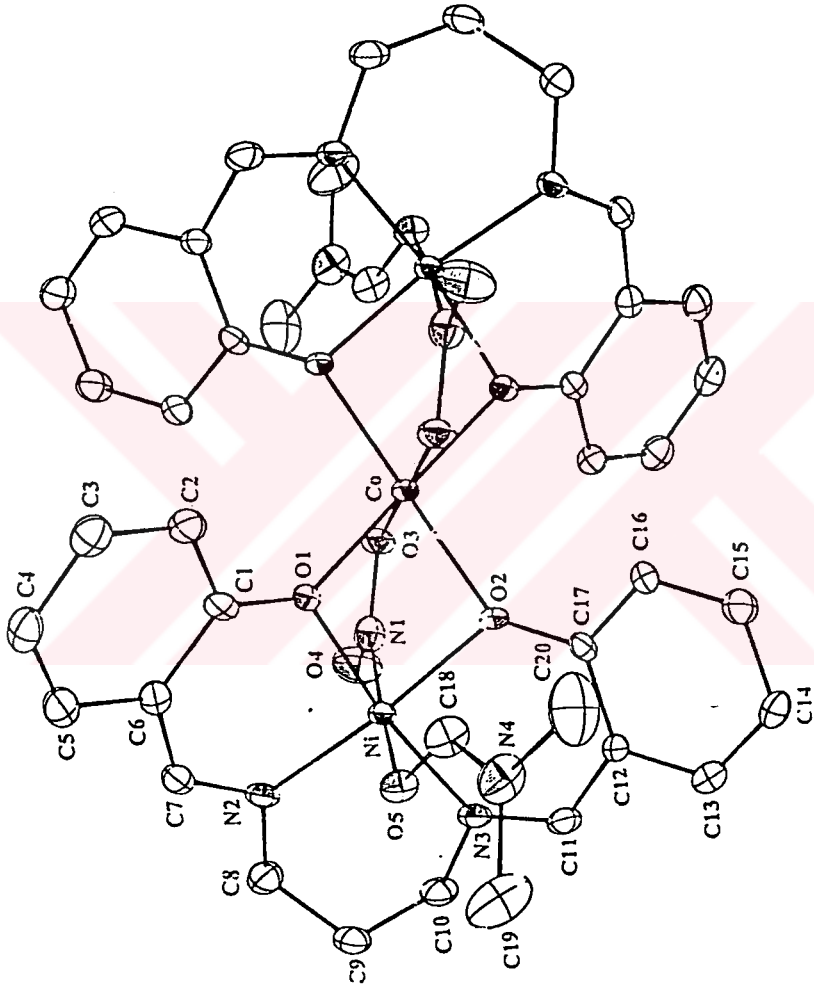
Çizelge 5.9.  $C_{46}H_{60}N_{10}O_{14}Ni_3$ 'nın bağ uzunlukları (Å) ve açıları (°)

---

Ni1	Ni2	3.0322(7)
Ni1	O1	2.016(3)
Ni1	O2	1.999(4)
Ni1	O3	2.131(4)
Ni1	O6	2.109(4)
Ni1	N1	2.014(5)
Ni1	N2	2.010(5)
Ni2	O1	2.032(3)
Ni2	O2	2.042(4)
Ni2	O4	2.108(4)

O1-Ni1-O2	80.7(1)	Ni1-O2-C17	125.0(3)
O1-Ni1-O3	91.8(1)	Ni2-O2-C17	136.7(4)
O1-Ni1-O6	91.7(1)	Ni1-O3-N3	128.7(3)
O1-Ni1-N1	89.4(2)	Ni2-O4-N3	132.3(3)
O1-Ni1-N2	172.1(2)	Ni1-O6-C18	121.2(4)
O2-Ni1-O3	90.8(2)	Ni1-N1-C7	122.5(4)
O2-Ni1-O6	93.9(2)	Ni1-N1-C8	119.3(4)
O2-Ni1-N1	170.0(2)	Ni1-N2-C10	120.1(4)
O2-Ni1-N2	91.5(2)	Ni1-N2-C11	122.7(4)
O3-Ni1-O6	174.5(1)		
O3-Ni1-N1	88.5(2)		
O3-Ni1-N2	87.7(2)		
O6-Ni1-N1	87.3(2)		
O6-Ni1-N2	89.5(2)		
N1-Ni1-N2	98.4(2)		
O1-Ni2-O4	79.3(1)		
O2-Ni2-O4	88.3(1)		
Ni1-O1-Ni2	90.4(1)		
Ni1-O1-C1	97.0(1)		
Ni2-O1-C1	123.0(3)		
Ni1-O2-Ni2	135.6(3)		
N1- Cu2 -	97.2(2)		

---



Şekil 5.5.  $C_{40}H_{46}CoNi_2N_8O_{10}$ 'nin X-ışınları Çizimi

Çizelge 5.10.  $C_{40}H_{46}CoNi_2N_8O_{10}$ 'nın kristal ve deneysel verileri

---

Formül:  $C_{40}H_{46}CoNi_2N_8O_{10}$

Formül ağırlığı = 975.213

Kristal sistem: monoklinik

Uzay grubu : P21/c      Z = 2

$a = 10.4243(14) \text{ \AA}$

$b = 16.1182(11) \text{ \AA}$

$c = 14.0950(12) \text{ \AA}$

$\alpha = 62.315(12)^\circ$

$\beta = 109.816(6)^\circ$

$V = 2225.57(39) \text{ \AA}^3$

$D_x = 1.4552 \text{ g/cm}^3$

$\mu (\text{Mo K}\alpha) = 1.269 \text{ mm}^{-1}$

$T = 295 \text{ K}$

Kırmızı

$F(0\ 0\ 0) = 1010$

Kristal Büyüklüğü : 0.4x0.15x0.10mm

Işıma = Mo  $K_\alpha$  (0.71073  $\text{\AA}$ )

$R = 0.0732$

$R_w = 0.0708$

Kullanılan yansıma No. = 2386

Parametre No. = 277

Goodness-of-fit = 1.02

Cihaz : Enraf Nonius CAD-4 diffraktometre

Program sistemi : CAD-4 EXPRESS

Software

Yapı tayini : MolEN

Metod : full matrix (MolEN)

---

Çizelge 5.11.  $C_{40}H_{46}CoNi_2N_8O_{10}$ 'nın x, y, z koordinatları (hidrojen atomları hariç) (Å)

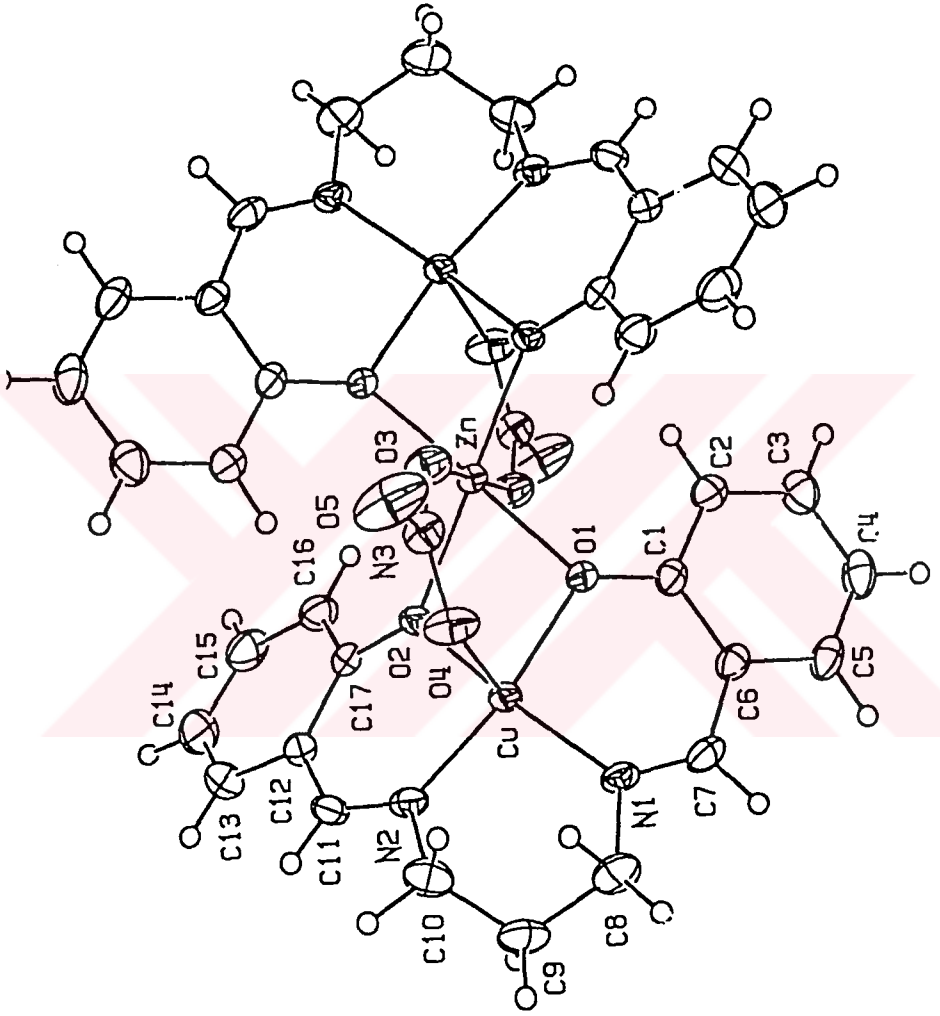
Atom	x	y	z	$B_{eq}/\text{Å}^2$
Ni	0.2252(1)	-0.1165(6)	0.10783(8)	2.75(2)
Co	0.0000	0.0000	0.0000	2.71(3)
O1	0.0242(5)	-0.1096(3)	0.0827(4)	3.2(1)
O2	0.1745(5)	-0.0463(3)	-0.0016(4)	3.0(1)
O3	0.1336(6)	0.0501(4)	0.1369(4)	3.9(1)
O4	0.3102(8)	0.0185(5)	0.2616(6)	7.1(2)
O5	0.1974(6)	-0.2276(4)	0.0146(4)	3.8(1)
N1	0.2310(7)	-0.0028(5)	0.1830(5)	4.1(2)
N2	0.2457(7)	-0.1919(4)	0.2260(5)	3.4(2)
N3	0.4209(6)	-0.1173(4)	0.1146(5)	3.5(2)
N4	0.0336(9)	-0.3143(5)	-0.0833(6)	5.8(2)
C1	-0.0515(7)	-0.1725(5)	0.0944(6)	2.8(2)
C2	-0.1898(8)	-0.1785(6)	0.0373(7)	3.9(2)
C3	-0.2670(9)	-0.2434(6)	0.0486(7)	4.5(2)
C4	-0.211(1)	-0.3072(6)	0.1163(8)	5.5(3)
C5	-0.074(1)	-0.3032(6)	0.1720(8)	5.0(3)
C6	0.0078(8)	-0.2375(5)	0.1631(6)	3.4(2)
C7	0.1451(9)	-0.2400(6)	0.2297(7)	3.9(2)
C8	0.3797(9)	-0.2026(6)	0.3040(7)	4.3(2)
C9	0.4895(9)	-0.2174(6)	0.2571(7)	4.7(3)
C10	0.5283(9)	-0.1417(6)	0.2101(7)	4.6(3)
C11	0.4555(8)	-0.1019(5)	0.0382(6)	3.6(2)
C12	0.3690(8)	-0.0783(5)	-0.0615(6)	3.2(2)
C13	0.4264(9)	-0.0815(6)	-0.1371(7)	4.3(2)
C14	0.3554(9)	-0.0619(6)	-0.2352(7)	4.5(2)
C15	0.222(1)	-0.0345(6)	-0.2585(7)	4.6(2)
C16	0.1614(9)	-0.0283(6)	-0.1858(6)	3.8(2)
C17	0.2318(8)	-0.0502(5)	-0.0860(6)	3.1(2)
C18	0.084(1)	-0.2418(6)	-0.0460(7)	4.4(2)
C19	0.121(2)	-0.3853(8)	-0.052(1)	9.3(5)
C20	-0.107(1)	-0.3264(9)	-0.1452(9)	8.8(4)

$$B_{eq} = (8\pi^2/3) \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$$

Çizelge 5.12  $C_{40}H_{46}CoNi_2N_8O_{10}$ 'nın bağ uzunlukları (Å) ve açıları ( $^{\circ}$ )

Ni-O1	2.006(5)	O1-Ni-O2	82.1(2)
Ni-O2	1.995(5)	O1-Ni-O5	91.2(2)
Ni-O5	2.179(6)	O1-Ni-N1	83.7(3)
Ni-N1	2.107(8)	O1-Ni-N2	89.5(3)
Ni-N2	2.011(7)	O1-Ni-N3	172.4(3)
Ni-N2	2.010(7)	O2-Ni-O5	89.9(2)
Ni-N3	2.083(6)	O2-Ni-N1	84.2(3)
Co-O1	2.048(6)	O2-Ni-N2	171.2(2)
Co-O2	2.118(5)	O2-Ni-N3	90.5(3)
Co-O3	1.33(1)	O5-Ni-N1	172.7(2)
O1-C1	1.31(1)	O5-Ni-N2	87.6(3)
O2-C17	1.317(9)	O5-Ni-N3	87.1(3)
O3-N1	1.185(9)	N1-Ni-N2	97.6(3)
O4-N1	1.22(1)	N1-Ni-N3	97.2(3)
O5-C18	1.30(1)	N2-Ni-N3	97.8(3)
N2-C7	1.47(1)	O1-Co-O2	79.0(2)
N2-C8	1.48(1)	O1-Co-O3	84.1(2)
N3-C10	1.27(1)	O2-Co-O3	84.5(2)
N3-C11	1.32(1)	Ni-O1-Co	93.9(2)
N4-C18	1.44(2)	Ni-O1-C1	124.3(5)
N4-C19	1.45(1)	Co-O1-C1	138.7(4)
N4-C20	1.44(1)	Ni-O2-Co	95.3(3)





Şekil 5.6.  $C_{34}H_{32}Cu_2ZnN_6O_{10}$ 'nin X-ışınları Çizimi

Çizelge 5.13.  $C_{34}H_{32}Cu_2ZnN_6O_{10}$ 'nın kristal ve deneysel verileri

---

Formül:  $C_{34}H_{32}Cu_2ZnN_6O_{10}$

Formül ağırlığı = 877,14

Kristal sistem: monoklinik

Uzay grubu : P21/c      Z = 2

$a = 9.0652(10) \text{ \AA}$

$b = 11.5566(11) \text{ \AA}$

$c = 16.2857(16) \text{ \AA}$

$\alpha = 90.00^\circ$

$\beta = 100.558(8)^\circ$

$V = 1677.3(3) \text{ \AA}^3$

$D_x = 1.737 \text{ mg/m}^3$

$\mu (\text{Mo K}\alpha) = 2.04 \text{ mm}^{-1}$

$T = 295 \text{ K}$

Yeşil

$F(0\ 0\ 0) = 892$

Kristal Büyüklüğü : 0.3x0.1x0.075mm

Işıma = Mo  $K_\alpha$  (0.71073  $\text{\AA}$ )

$R = 0.036$

$R_w = 0.040$

Kullanılan yansıma No. = 2529

Parametre No. = 241

Goodness-of-fit = 1.01

Cihaz : Enraf Nonius CAD-4 diffraktometre

Program sistemi : CAD-4 EXPRESS

Software

Yapı tayini : MolEN

Metod : full matrix (MolEN)

---

Çizelge 5.14.  $C_{34}H_{32}Cu_2ZnN_6O_{10}$ 'nın x, y, z koordinatları (hidrojen atomları hariç) (Å)

Atom	x	y	z	$B_{eq}/\text{Å}^2$
Zn	0.000	0.000	0.000	0.0268(2)
Cu	0.23237(5)	0.1808(4)	0.06024(3)	0.0267(1)
O1	0.1874(3)	0.0741(2)	-0.0334(2)	0.0285(6)
O2	0.1142(3)	0.0695(2)	0.1096(1)	0.0289(6)
O3	-0.1321(3)	0.1569(2)	-0.0345(2)	0.0386(8)
O4	0.0247(3)	0.2971(3)	0.0044(2)	0.0472(10)
O5	-0.2035(4)	0.3338(3)	-0.0516(3)	0.0746(14)
N1	0.3948(4)	0.2534(3)	0.0135(2)	0.0312(12)
N2	0.2450(4)	0.2823(3)	0.1577(2)	0.0308(12)
N3	-0.1023(4)	0.2633(3)	-0.0268(2)	0.0366(12)
C1	0.2846(4)	0.0334(3)	-0.0776(2)	0.0270(12)
C2	0.2530(4)	-0.0679(4)	-0.1257(2)	0.0328(12)
C3	0.3515(5)	-0.1084(4)	-0.1738(3)	0.0393(12)
C4	0.4868(5)	-0.0531(4)	-0.1753(3)	0.0415(12)
C5	0.5205(4)	0.0452(4)	-0.1290(3)	0.0377(12)
C6	0.4211(4)	0.0913(3)	-0.0798(2)	0.0292(12)
C7	0.4634(4)	0.1996(4)	-0.0373(2)	0.0345(12)
C8	0.4529(5)	0.3710(4)	0.0368(3)	0.0482(14)
C8	0.4471(5)	0.4055(4)	0.1255(3)	0.0479(16)
C10	0.2908(5)	0.4031(4)	0.1470(3)	0.0445(14)
C11	0.2117(4)	0.2521(4)	0.2271(2)	0.0347(12)
C12	0.1636(4)	0.1394(4)	0.2495(2)	0.0321(12)
C13	0.1592(5)	0.1179(4)	0.3337(3)	0.0460(14)
C14	0.1244(5)	0.0122(5)	0.3611(3)	0.0547(18)
C15	0.0947(5)	-0.0781(4)	0.3041(3)	0.0467(14)
C16	0.0917(5)	-0.0595(4)	0.2199(3)	0.0381(12)
C17	0.1243(4)	0.0498(3)	0.1908(2)	0.0277(12)
H2	0.163	-0.109	-0.125	0.0431
H3	0.326	-0.175	-0.207	0.0519
H4	0.555	-0.083	-0.208	0.0545
H5	0.613	0.084	-0.130	0.0494
H7	0.558	0.231	-0.048	0.0443
H11	0.223	0.308	0.267	0.0443

H13	0.180	0.180	0.373	0.0595
H14	0.122	0.000	0.419	0.0684
H15	0.075	-0.153	0.323	0.0608
H16	0.068	-0.121	0.181	0.0507
H81	0.502	0.429	0.012	0.0621
H82	0.353	0.388	0.035	0.0621
H91	0.477	0.489	0.130	0.0633
H92	0.505	0.361	0.165	0.0633
H101	0.284	0.440	0.201	0.0583
H102	0.223	0.436	0.101	0.0583

---

$$B_{\text{cyl}} = (8\pi^2/3) \sum_i \sum_j U_{ij} a_i \cdot a_j \cdot a_i \cdot a_j$$





Çizelge 5.15.  $C_{34}H_{32}Cu_2ZnN_6O_{10}$ 'nın bağ uzunlukları (Å) ve açıları (°)

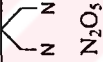
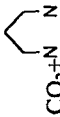
Zn...Cu	3.0016(3)	O1-Zn-O2	76.0(1)
Zn-O1	2.063(3)	O1-Zn-O3	91.5(1)
Zn-O2	2.056(2)	O2-Zn-O3	93.7(1)
Zn-O3	2.189(3)	O1-Cu-O2	81.5(1)
Cu-O1	1.945(2)	O1-Cu-O4	91.2(1)
Cu-O2	1.940(3)	O1-Cu-N1	91.8(1)
Cu-O4	2.355(3)	O1-Cu-N2	170.7(1)
Cu-N1	1.965(3)	O2-Cu-O4	94.3(1)
Cu-N2	1.960(3)	O2-Cu-N1	162.4(1)
O1-C1	1.322(5)	O2-Cu-N2	90.9(1)
O2-C17	1.329(4)	N1-Cu-N2	97.0(1)
O3-N3	1.260(4)	Zn-O1-Cu	97.0(1)
O4-N3	1.234(4)	Zn-O1-C1	131.2(2)
O5-N3	1.238(5)	Cu-O1-C1	126.0(2)
N1-C7	1.282(5)	Zn-O2-Cu	97.3(1)
N1-C8	1.482(5)	Zn-O2-C17	136.6(2)
N2-C10	1.475(5)	Cu-O2-C17	125.9(2)
N2-C11	1.270(5)	Zn-O3-N3	133.3(2)
C1-C2	1.408(5)	Cu-O4-N3	126.7(3)
C1-C6	1.413(5)	Cu-N1-C7	122.0(3)
C2-C3	1.373(6)	Cu-N1-C8	123.3(3)
C3-C4	1.388(6)	C7-N1-C8	114.7(4)
C4-C5	1.367(6)	Cu-N2-C10	116.5(3)
C5-C6	1.415(6)	Cu-N2-C11	124.6(3)
C6-C7	1.447(6)	O3-N3-O4	121.1(3)
C8-C9	1.508(7)	O3-N3-O5	118.5(3)
C9-C10	1.521(7)	O1-C1-C2	120.4(3)
C11-C12	1.441(6)	C1-C2-C3	120.9(4)
C12-C13	1.401(6)	C2-C3-C4	121.5(4)
C12-C17	1.410(5)	N1-C7-C6	127.6(4)
C13-C14	1.358(7)	N1-C8-C9	114.5(4)
C14-C15	1.389(7)	C11-C12-C13	118.1(4)
C15-C16	1.382(6)	C14-C15-C16	120.8(5)
C16-C17	1.397(6)	O2-C17-C16	120.9(3)

## 5.5. TGA Sonuçları

Çizelge 5.16. Sentezlenen bileşiklerin TGA sonuçları

Kompleks	1. Kütle Kaybı		2. Kütle Kaybı
	(°C)	(%) Den./Tco (Muhtemel Grup)	
NiL.Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NiL. 2DMF	160	15,0 2DMF	291 9,17 N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
		14,56	10,77
NiL.Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NiL. 2DMF	130	14,90 2DMF	235 10,83 N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
		14,49	20°C/dak. 10,72
CuL.Mn(AcO)CuL. 2Dioxan	237	22,08 20,23	Dioxan muhtemel yapıda yok
CuL.Zn(AcO) <sub>2</sub> CuL. Dioxan	130	19,92 20,03	20°C/dak hızlı

CuL.Co(AcO) <sub>2</sub> .CuL. 2Dioxan	314	27.70 27.09	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub> + CO <sub>2</sub> +2Dioxan	yaşda bir dioxan muhtemelen çözücü olarak yaşıda var
CuL.Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .CuL. 2Dioxan				
CuL.Mn(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> .CuL. DMF	325	19.9 22.2	2DMF+N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
NiL	240	düzensiz	-	19,16 
CuL.Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .CuL	332.6	28.69 28.49	N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 	-
CuL.Zn(AcO) <sub>2</sub> .CuL. Dioxan	148.21	10.87		331 30,36 CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub> +C 25,45  O <sub>2</sub> +N N
NiL.(ZnNO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NiL. DMF	178.5	14.78 14.16	2DMF	359 10,69 N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 11,65
NiL.Cu(AcO) <sub>2</sub> NiL. DMF	179.79	14.21 14.24	2DMF	391 40,08

NiL.Ni(AcO) <sub>2</sub> NiL. DMF	178	14,46 14,34	2DMF	390	66,5	
CuL.Mg(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> .CuL. DMF						
CuL.Zn(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> .CuL. DMF	159	14,50 14,74	2DMF	302	7,69 7,67	N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
CuL.Cd(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> .CuL	358	35,00 34,10	 N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>			
NiL.Zn(AcO) <sub>2</sub> NiL. DMSO	175	17,6 15,14	2DMSO	390	23,0 23,99	Aseton+  CO <sub>2</sub> +N N
NiL.Cd(AcO) <sub>2</sub> NiL. DMSO	178	15,50 14,66	2DMSO	385	Okun amy or	
NiL.Cd(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NiL. DMF	164	14,21 17,2	2DMF	306	9 7,40	N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
CuL.Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NiL.	305	20,46	Dioxan			



Dioxan	16,9	N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>			
NiLMg(AcO) <sub>2</sub> .NiL.	169.5	okunamiyo	377	16,4	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub> +C
DMF	r	DMF			O <sub>2</sub>
CuL.Pb(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> .CuL.	302	N2O3			
	6.8				
	7.7				
NiL.Cu(AcO) <sub>2</sub> .NiL.	188.5	2DMSO	393	24,66	
DMSO	15.37				
CuL.Ni(AcO) <sub>2</sub> .CuL.	305	Aseton			
Dioxan	20,17	Dioxan			
	17,5	CO <sub>2</sub>			

## 6. TARTIŞMA

Literatürde ilk gözlenen iki ve üççekirdekli kompleksler, 1960'lı yıllara kadar uzanır. Üç nikel içeren ilk kompleks Peter Pauling tarafından 1925'de yayınlanmış ve  $Ni(acac)_2$  kompleksidir. Bu kompleks uzun süre tetrahedral yapıda zannedilmiştir. Ancak üç nikel'in yanyana kompleksleştiği ve herbirinin oktahedral yapıda olduğu X-ışını kırınımı çalışmalarından sonra anlaşıldı (Bullen 1961). Benzer tarzda ilk iki çekirdekli nikel kompleksi, N-metilsalisilaldimin-nikel(II) kompleksinin yapısı üzerinde ünlü H. Holm tarafından teorik olarak ortaya atılmıştır (Holm 1961). Holm bu teorisini, komplekste görülen magnetik anomali üzerine geliştirmiştir. Benzer şekilde bakır(II) kompleksinde 1950'li yıllarda gözlenen magnetik anomali üzerine Kato tarafından çok çekirdekli yapılar teorik olarak ortaya atılmış ve 1965 de Barcklay ve Hoskins tarafından ilk ikiçekirdekli bakır(II) kompleksinin moleküler yapısı yayınlanmıştır (Barcklay 1965).

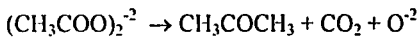
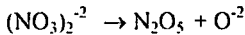
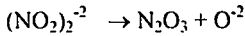
Bu yıllardan sonra literatürde daha sık çokçekirdekli komplekslere rastlanmaktadır, bunun sebebi X-ışınları kırınımı yöntemleriyle çalışan cihazların gelişmesidir. Bizim çalışmalarımıza benzer ilk yapıları literatürde 1990 da rastlanmıştır (Fukuhara 1990). Bu tür bileşikler daha önce de belirtildiği gibi magnetik ve iletkenlik özellikleri bakımından ilginç maddelerdir. 1990'dan sonraki çalışmalarda magnetik süsseptibilite çalışmalarıyla X-ışını kırınımı çalışmaları genelde birlikte yürümüştür.

Çalışmalarımız da magnetizma, magnetik süsseptibilite çalışmalarına olanaksızlıklardan dolayı yer veremedik. Hacettepe Üniversitesi Fizik Mühendisliği Bölümü, TÜBİTAK, MTA ve Fırat Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesinin olanaklarını kullanarak heteroüççekirdekli komplekslerin

hazırlanmalarını, stokiyometrilere tayini ve bazılarının tezde görüldüğü gibi moleküler yapıları üzerinde çalışıldı.

Çizelge 5.1'de görüldüğü gibi element analizi sonuçları, üççekerdeklilik yapılarından beklenen teorik değerlere uygundur. Benzer şekilde IR spektrumlarında kompleks yapısına uygun olarak beklenen fonksiyonlu grupların önemli titreşimleri gözlenmektedir. Çizelge 5.2.'de verilen önemli IR esneme bandlarından en belirgin titreşim bandı C=N esnemesine ait olan band'dır. serbest ligandlarda bu band 1637-1642  $\text{cm}^{-1}$  de gözlenirken, Ni(II) ve Cu(II) komplekslerinde koordinasyona katıldığından dolayı bu band 1625-1627  $\text{cm}^{-1}$  kaymıştır ve literatürle de uyum halindedir (Akimova 1997). Ligandlarda  $\mu$  köprüsü  $\text{NO}_2^-$  veya  $\text{NO}_3^-$  olduğunda  $\gamma_{\text{N=O}}$  esnemeleri 1445  $\text{cm}^{-1}$  de, DMF bulunan ligandlarda 1651  $\text{cm}^{-1}$  de  $\gamma_{\text{C=O}}$  esnemeleri, yapısında DMSO bulunan komplekslerde  $\gamma_{\text{S=O}}$  esnemeleri 1038  $\text{cm}^{-1}$  de gözlenmiştir.

Çizelge 5.15.'de TGA sonuçları verilmiştir. Yapıda koordinatif bağlı olan Dioksan, DMF, DMSO gibi gruplar kaynama noktalarının biraz üzerinde yapıyı terketmektedirler, dioksan (k.n.: 101°C, 1 atm) 119-120 °C arasında DMF 150 °C (k.n.:150°C, 1 atm) ve DMSO 185-190 °C arasında yapıdan ayrılmaktadır ve kayıp madde miktarı stokiyometrinin doğruluğunu kanıtlamaktadır. Ancak TGA da gözlenen sadece bu olmayıp ayrıca sıcaklığın etkisiyle merkezde  $\mu$  köprüleri teşkil etmiş olan metal(II) asetat, nitrat ve nitritler

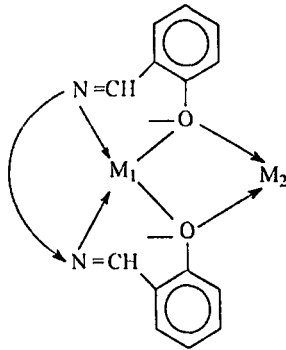


parçalanırlar. geriye metal oksitleri kalır. TGA, nitritlerin 300-306 °C, nitratların 350-360 °C ve asetatların daha yüksek sıcaklıkta parçalandığını

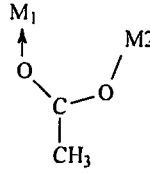
göstermektedir. Ligandın nikel kompleksi 390°C dan sonra, bakır(II) kompleksi 360 °C'dan sonra azotlu alifatik grupların yapıdan ayrılmasıyla parçalanmaktadır. TGA'da 400 °C'dan sonra elde edilen kalıntıda azot bulunmamaktadır. Bu kalıntıların IR spektrumlarında alifatik C-H esnemeleri kaybolmuştur. Element analizleri, IR, TGA ve uygun kristalleri bulunabilen komplekslerin X-ışını kırınımı ile elde edilen sonuçların tümü hetero üççekirdekli komplekslerin meydana geldiğini net bir biçimde ortaya koymaktadır. Burada tartışılması gereken iki durum vardır:

- \* komplekslerdeki koordinasyonlar
- \* metal-metal-metal uzunluklarıdır.

Metal-metal-metal uzunlukları dikkat edilirse iki türde üççekirdekli kompleks elde edilmiştir, M:metal olmak üzere birincisi,  $M_1-M_2-M_1$  açısı  $180^\circ$ , yani metaller aynı doğru üzerindedir. İkincisi,  $M_1/M_2/M_1$  açısı  $180^\circ$  den küçük ve doğrusal olmayan komplekslerdir. Bu komplekslerin meydana gelişinde, iki türlü  $\mu$  köprüsü rol oynamıştır. Bu  $\mu$  köprüleri, fenolik oksijenler üzerinden meydana gelen ve fenolik oksijenin hem  $M_1$  hem de  $M_2$  metalini koordine etmesinden meydana gelen  $\mu$  köprüsü,



ve  $\text{AcO}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$  anyonları tarafından oluşturulan  $M_1$  ve  $M_2$  metal iyonlarını aynı grubun üzerinde bulunan farklı donör atomların koordine ettiği  $\mu$  köprüsüdür.



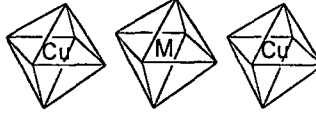
Doğrusal kompleksler, ancak  $\text{AcO}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  ve  $\text{NO}_2^-$  ile meydana gelen  $\mu$  köprüleri oluştuğunda meydana gelmektedir. Doğrusal komplekslerde her iki tür  $\mu$  köprüsü de bulunmaktadır.

Doğrusal olmayan açılı komplekslerde yalnızca fenolik oksijenlerden meydana gelen  $\mu$  köprüleri vardır. X-ışını kırınımı çalışmaları  $M_1$ - $M_2$  uzaklığının  $3.05 \text{ \AA}$  civarında olduğunu gösterir. Bu uzaklık süper iletkenlik ve anti-ferromagnetik etkileşim açısından işe yarar bir uzaklık değildir, ancak süper değişim denilen ve oksijen üzerinden iki metalin magnetik özelliklerinin birbirini etkilemesi olayı bu uzaklıkta mümkündür. Literatürler de süper değişim üzerinde oldukça çok durulmaktadır. Ancak  $\mu$  köprüsü,  $\text{AcO}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$  ile sağlandığında çeşitli metal iyonlarında  $M_1$ - $M_2$  uzunluklarının  $3.2$ - $2.9 \text{ \AA}$  arasında değişmektedir. Bu değişim ile magnetizmanın değişimi incelenmesi bu çalışmanın devamı olarak düşünülmektedir.

Metal iyonlarını koordinasyonlarına gelince, burada gözlenen en önemli nokta merkezde yer alan iyonun koordinasyonunun mutlaka oktahedral olduğudur. Terminal iyonların koordinasyonu nikel(II) iyonlarında yine oktahedral, bakır(II) iyonlarında karepiramit veya oktahedral'dir.



veya



Yukarıda görüldüğü gibi yanyana polihedronlar meydana gelmektedir. Diğer bir özellik ise merkezdeki metal iyonunun koordinasyon küresinin mutlaka  $O_6$  sisteminde olmasıdır. oktahedronu altı oksijen atomu teşkil etmektedir. Üzerinde çalışılan metaller  $Mn(II)$ ,  $Co(II)$ ,  $Ni(II)$ ,  $Cu(II)$ ,  $Zn(II)$  ve  $Cd(II)$  düşünülürse oktahedral koordinasyonunun uygun olduğu sonucu ortaya çıkar. Belki  $Ni^{+2}$  gibi  $d^8$  yapısındaki metal iyonlarının kare düzlem koordinasyonu tercih ettikleri gerçektir ama bu büyük ölçüde donör atomlara da bağlıdır. N, S gibi bol elektron verebilen donörler karşısında  $Ni^{+2}$  kare düzlem kristal alan yarılmaya uğrar ve oktahedrali tercih etmez. Ancak oksijen donörleri karşısında oktahedral kristal alan yarılmamasını tercih eder (Fayyaz 1979). Gerçekten de  $PtCl_2$  ve  $Pd(AcO)_2$  kullanılarak yapılan çalışmalarda  $Pd(II)$ ,  $Pt(II)$  iyonlarını merkeze yerleştirmek mümkün olmamıştır. Bunun yerine amfiprotik ortamda hidroliz sonucu oluşan bir miktar  $Ni^{+2}$  merkeze yerleşmiş ve yine merkez iyonunun koordinasyonu oktahedral olmuştur.

Terminal iyonların bakır(II) olması durumunda kare piramit koordinasyonlarda oluşabilmektedir. Ancak çoğunlukla oktahedral yapılar gözlenmiştir (Atakol 1999). Kare piramit koordinasyonu,  $N_2O_3$ ,  $N_3O_2$  gibi koordinasyon küreleri için bakır(II) iyonunda hemen hemen en sık rastlanan koordinasyondur (Hökelek 1995, Warda 1998, Gasque 1999).

Bu çalışmada çok sayıda hetero üççekerdekl kompleks hazırlanmış ve bu tarzda üççekerdekl kompleks oluşumu için koşullar saptanmıştır. Bundan sonra ise aynı koşullar kullanılarak dörtçekerdekl komplekslerin hazırlanması hedeflenmiştir. Daha önce belirtildiği gibi metal-metal uzaklıklarını değiştirmek ve komplekslerin her türlü özelliklerinin incelenmesinin de Analitik Kimya ve Anorganik Kimya açısından ilginç sonuçlar vereceği açıktır.

## 6.1. IR Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Çizelge.5.2.'de komplekslere ait IR spektrumlarında yer alan bazı önemli titreşimlerin dalga sayıları verilmiştir.

Ligandlarda görülen en önemli titreşim  $1640-1637 \text{ cm}^{-1}$  de gözlenen C=N esnemeleridir. İminik azot koordinasyona katılınca bu titreşimin düşük enerjilere kaydığı gözlenmiştir.(Akimova 1997, Sogo 1988) benzer durum burada da vardır ve bu titreşimler kompleks oluşumu ile  $1625 \text{ cm}^{-1}$  kaymıştır. Azot üzerindeki elektron çifti metale transfer olursa bu durum azotun bağlı olduğu karbon atomunun aromatik halkadan daha çok elektron çekmesine neden olur. bunun sonucunda kinoid yapı olasılığı artar ve çifte bağ, aromatik halka ile karbon arasında kurulduğundan karbon ile azot arasındaki bağın tekli bağ olma olasılığı artar. Bu uzun zamandır bilinen bir durumdur. Diğer titreşimler hemen hemen beklenen yerlerinde çıkmıştır. Aromatik ve alifatik hidrojenlerin esneme, eğilme titreşimleri beklenen yerlerindedir. Benzer şekilde fenolik C-O esneme ve eğilme titreşimleri de  $1200-1100 \text{ cm}^{-1}$  arasında gözlenmektedir.

DMF bulunan moleküllerde,  $1625 \text{ cm}^{-1}$ 'in yanında(veya birbirinin içine geçmiş şekilde)  $1651 \text{ cm}^{-1}$  de ve nadiren de olsa bazen  $1670 \text{ cm}^{-1}$  de bir band

görülmektedir. Bunun DMF'deki C=O esnemesi olduğu açıktır. 1651 cm<sup>-1</sup> titreşim literatür ile uyuşum halindedir( Skoog 1998).

DMSO bulunan moleküllerde 1038 cm<sup>-1</sup> de orta şiddette bir gözlenmiştir. Saf DMSO'nun S=O bandının 1054 cm<sup>-1</sup> de (sıvı halde) ç düşünülürse bu bandın koordine olmuş <sup>18</sup>S=O ya ait olduğu kanaatind literatürler de bu aralığı desteklemektedir(Skoog 1998).

$\mu$ -köprüsü NO<sub>3</sub><sup>-</sup> ve NO<sub>2</sub><sup>-</sup> ile kurulmuş olan üççekirdekli kompleks 1446-1440 cm<sup>-1</sup> de net bir N=O titreşimi gözlenmektedir. Bu durum NaNC de gözlenmiştir. NO<sub>3</sub><sup>-</sup> ile 1390 cm<sup>-1</sup> de gözlenen şiddetli pik nitrat g koordinasyona katılınca rezonans bozulacağından çifte bağ ola artacağından biraz daha yüksek enerjiye kayar, bundan dolayı 1440 civarında gözlediğimiz muhtemel pik koordine olmuş nitrata veya nitrite ç Benzer şekilde asetat iyonu ile  $\mu$ -köprüsü teşkil etmiş bulunan kompleks 1625 cm<sup>-1</sup> de gözlenen C=N titreşiminin yanısıra 1650 cm<sup>-1</sup> de bazen bu ik içiçe geçmiş şekilde C=O band gözlenmekte, hem asetat hem de DMF iç komplekslerde 1650 cm<sup>-1</sup> deki bu band kuvvetlenmekte ve bazen 1625 deki band ortadan kaybolmaktadır.

IR spektroskopisi, bilindiği gibi pratik anlamda belli fonksiy grupları kalitatif amaçlı tanımda kullanılan en hızlı yöntemdir. Me komplekslerin IR spektrumlarından, komplekslerdeki belli fonksiy grupların yapıda mevcut olup-olmadığı esasına dayanmaktadır.

## 6.2. TGA Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Bu çalışmada termogravimetrik analizler kompleks stokiyometri kesin aydınlatmak amacı ile gerçekleştirilmiştir. Komplekslerin yapısı

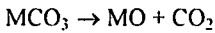
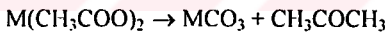


çözücü halinde bulunan veya koordinatif olarak bulunan dioksan, DMF gibi moleküller TGA esnasında yapıyı termal olarak ilk terkeden moleküller olduklarından kütle kaybından stokiyometrik hesaplamalar yapılmış ve bir çok kompleksin tasarlanan yapıda olduğu anlaşılmıştır.

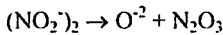
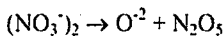
TGA'den elde edilen termogramlarda üç sıcaklık dikkat çekicidir (Çizelge 5.15.) . Bu sıcaklıklar:

1°. 150-180 °C arasındaki sıcaklıklarda, komplekse de bağlı olmak üzere dioksan, DMF veya DMSO gibi moleküller yapıyı terk etmektedirler. Daha önce belirtildiği gibi yapının stokiyometrisi hakkındaki bilgi element analiz sonuçları kadar TGA sonuçlarıyla desteklenmiştir.

2°. 280-310°C arasındaki sıcaklıklarda üççekerdekli kompleksler de merkezde bulunan metal asetatı, nitrati veya nitriti parçalanarak oksitlerine dönüşmektedir, yani bu sıcaklıkta kompleks tamamen bozunmaktadır. Özellikle Ni-M-Ni yapısında olan kompleksler tersinmez olarak bu sıcaklıkta parçalanmaktadırlar. Termal analizler de, metal(II) asetatlarının,



şeklinde  $CO_2$  ve  $CH_3COCH_3$  parçalandığı uzun zamandır bilinen bir olaydır (Skoog 1998) Ancak bu parçalanma sıcaklığı metalden metale değişmektedir. Benzer şekilde;



şeklinde nitrat ve nitritlerin parçalandığı bilinmektedir (Martel 1958).

Ancak 300 °C civarında organik maddeler C-C ve C-H bağlarının parçalanmaya başladığı sıcaklıktır. Fakat asetat, nitrat veya nitrit tuzları da yukarıda belirtildiği gibi net bir şekilde parçalanmazlar. Bundan dolayı bu sıcaklıklar da, oluşan olaylar üzerine değişik yorumlar yapılabilir. Fakat bu sıcaklıklar da elde edilen TGA kalıntıları üzerinde yapılan kalitatif analizlerde nitrit ve nitrat gözlenmemiş, ama metal miktarları kantitatif olarak beklendiği gibi bulunmuştur.

3°. 340-360 °C arasındaki sıcaklıklarda CuL kompleksi ve 390-395 °C arasındaki sıcaklıklarda NiL kompleksi termal bozunmaya başlamaktadır. Bu sıcaklıklardaki bozunma artık tamamen piroliz'dir, yani parçalanma gelişigüzel'dir. Bu parçalanmalardan bir stokiyometrik hesap yapabilmek mümkün değildir. Ancak bu sıcaklıklarda belirtilen kompleks kalıntılarında IR spektumları alındığında alifatik grupların zayıfladığı hatta hiç kalmadığı ve yapılan analizde yapıda hiç azot kalmadığı tespit edilmiştir.

TGA, ısıtma hızına şiddetle bağlı bir analiz şeklidir. Isıtma hızı 2,0 °C/dak.'dan 10,0 °C/dak.'ya çıkartıldığı zaman bozunma sıcaklıkları ve kütle kayıplarında çok az bir değişim gözlenmektedir (literatürler de genelde verilen hızlar 0,5-5,0 °C/dak arasında). Sunduğumuz ve incelediğimiz termogramlar değişik laboratuvar-lardaki cihazlarda alındıklarından hepsinde aynı ısıtma hızı yoktur. Bundan dolayı tüm termogramları birbirleriyle kıyaslamak mümkün olmamıştır. Fakat koordine olmuş DMF, DMSO gibi moleküllerin termal olarak yapıyı terk etmelerinden doğan kütle kaybı son derece kesindir.

## 7. KAYNAKLAR

- Akhtar, F.1981. The structure of N,N'-ethylenebis[(2-hydroxy-1-naphthyl) methaniminato]nickel(II). *Acta Cryst.*, B37; 84-88.
- Akimova, R.V.E., Busch D.H.,Kahol, P.K.,Pinjo, N., Alcock N.W. and Clase, H.J. 1997. Dicopper complexes with a dissymmetric dicompartamental schiff base-oxim ligand. *Inorg. Chem.*, 36; 510-520.
- Amudha, P., Kandaswamy, M., Govindasamy, L. and Velmurugan, D. 1998. Synthesis and characterization of new symmetrical binucleating ligands and their  $\mu$ -phenoxo-bridged bicopper(II) complexes structural, electrochemical and magnetic properties. *Inorg. Chem.*, 37; 4486-4492.
- Aneetha, H., Pannersellam, K., Liao, T.F., Lu, T-H. and Chung, C-S. 1999. Sythesis structure spectra and redox properties of alkoxo- and phenoxo- bridged diiron (III) complexes. *J. C. S. Dalton Trans.*, 2686-2694.
- Arıcı, C., Ercan, F., Atakol, O., Akay, A. and Ülkü, D. 1999.  $\{[\mu$ -bis(salicylidene)-1,3-propanediaminato](3-methylpyridine) nickel (II) $\}$ diiodozinc (II). *Acta Cryst.*, C55; 928-930.
- Atakol, O. Arıcı, C., Ercan, F. and Ülkü, D. 1999. Bis - $\{[\mu$ -acetato)- $\mu$ -bis(salicylidene)-1,3-propane-diaminato]copper (II) $\}$ copper (II). Dioxane solvate. *Acta Cryst.*, C55; 511-513.
- Atakol, O., Arıcı, C., Tahir, M.N., Kenar, A. and Ülkü, D. 1999.  $\{[\mu$ -N,N'-bis(salicylidene)-1,3-

propanediaminato]copper(II)]dichloromercury(II). Acta Cryst., C55; in press.

Atakol, O., Arıcı, C., Tahir, M.N., Kurtaran, R. and Ülkü, D. 1999. Crystal structure of bis- $\{(\mu\text{-nitrate})\text{-}[\mu\text{-N,N}'\text{-bis(salicylidene)-1,3-propanediaminato}]\text{-bis(dimethylformamide)nickel(II)}\}$ nickel(II). Analytical Sciences, 15; 933-934.

Atakol, O., Durmuş, S., Durmuş, Z., Arıcı, C. and Çiçek, B. 1999. (in publish). Investigation on some hetero-trinuclear complexes of nickel(II) and copper(II) . Synt. and React. in Inorg. And Metal-Organic Chem.

Atakol, O., Tatar, L., Akay, M. A. and Ülkü, D. 1999. Crystal structure of trinuclear complex. Bis- $[\mu\text{-N,N}'\text{-bis(salicylidene)-1,3-propandiaminato-(dimethylformamide)-}(\mu\text{-nitrito-N})\text{nickel(II)}]\text{cobalt(II)}$ . Analytical Sciences, 15; 1-2.

Atakol, O., Tatar, L., Akay, M.A., Ülkü, D. 1999. Crystal structure of trinuclear complex bis- $[\mu\text{-N,N}'\text{-bis(salicylidene)-1,3-propanediaminato}]\text{-(dimethyl formamide)-}(\mu\text{-nitrito})\text{nickel(II)}]\text{cobalt(II)}$ . Analytical Sciences, 15; 101-103.

Atakol, O., Tatar, L., Akay, M.A., Ülkü, D. 1999. Crystal structure of  $[\mu\text{-N,N}'\text{-bis(salicylidene)-1,3-propanediaminato-methanolato-zinc(II)}]\text{dichloro-zinc(II) methanol solvate homodinuclear complex}$  . Analytical Sciences, 15; 199-200.

- Barclay, G.A. and Hoskins, B.F. 1965. The crystal structure of acetylacetonemono-(o-hydroxyanil)-copper(II). *J.Chem.Soc.(A)*; 1979-1991.
- Blower, P.J. 1998. Small coordination complexes as radiopharmaceuticals for cancer targeting. *Trans. Met. Chem.*, 23; 109-112.
- Boca, R., Elias, H., Hoase, W., Hüber, M., Klement, R., Müller, K., Paulus, H., Svoboda, I., Valko, M. 1998. Spectroscopic and magnetic properties and structures of five coordinate O<sub>2</sub>-binding Co(II) schiff base complex and of the Cu(II) analogue. *Inorg. Chim. Acta.*, 278; 127-135.
- Bonadies, J. A., Kirk, M. L., Soo, L. M., Kessissoglou, D.P., Hatfield, W. E. and Pecoraro, V. L. 1989. *Inorg. Chem.*, 28; 2037.
- Bettino, F.A., Finocchiaro, P. and Libertini, E. 1988. Synthesis and characterization of schiff base complexes with zinc halides. *J. Coord. Chem.*, 16; 341-345
- Braga, D., Grepiboni, F. and Desiraju, G.P. 1998. Crystal engineering and organometallic architecture. *Chem. Rev.*, 98; 1375-1405.
- Brewer, G., Kamaras, P., May, L., Prytkov, S., Rapta, M. 1998. Synthesis and structural characterization of metal complexes of an unsymmetric N<sub>3</sub>O tetradentate schiff base ligand. *Inorg. Chim. Acta.*, 279; 111-115.
- Bullen, G.J., Mason, R. and Pauling, P. 1961. Octahedral coordination of nickel in nickel(II) bisacetylacetonone. *Nature*, 189; 291-292

- Butcher, R.J. and Sinn, E. 1976. Relation between magnetic, spectroscopic and structural properties of bis[chloro(N-isopropyl-2-hydroxybenzylidene) amino- $\mu$ -O-copper(II)]
- Carrondo, M.A.A.F., Castro, B., Coelho, A.M., Demingues, D., Freire, C., Morais, J. 1993. Electrochemical and structural studies of nickel (II) complexes with  $N_2O_2$  schiff base ligands. *Inorg. Chimica. Acta.*, 205; 157-166.
- Cimerman, Z., Miljamie, S. and Antolic, J. 1996. Fluorescence characteristics of schiff bases. *Spectroscopy Letters*, 32; 181-196.
- Cimerman, Z., Miljamie, S. and Antolic, J. 1999. Fluorescence characteristics of schiff bases derived from amino- and aminoalkylpyridines. *Spec. Letters*, 32; 181-196.
- Colacio, E., Vera, J.M., Ghazi, M., Kivekös, R., Klinga, M. and Moreno, J. M. 1998. A novel series of heterotrinnuclear complexes involving imidazolate bridging schiff's base ligands. Synthesis, crystal structure and magnetic properties. *Inorg. Chem.*, 37; 3040-3045.
- Dahm, C.E., Peters, D.G. 1994. Catalytic reduction of iodoethane and 2-iodopropane at carbon electrodes coated with anodically polymerized films of nickel (II) salen. *Anal. Chem.*, 66; 3117-3123.
- Elmali, A., Elerman, Y., Svoboda, I., Fuess, H., Grieser, K. and Haase, W. 1996. Structure and spin-spin interactions in a linear trinuclear nickel (II) complex. *Z. Naturf.*, 32; 196-198.

- Ercan, F., Arıcı , C., Akay, A., Atakol, O. and Ülkü, D. 1999. {[ $\mu$ -bis(salicylidene)-1,3-propanediaminato](3-methylpyridine) copper (II)}diiodozinc (II). *Acta Cryst.*, C55; 925-928.
- Ercan, F., Atakol, O. 1998. A linear trinuclear Ni<sup>II</sup>-Mn<sup>II</sup>-Ni<sup>II</sup> complex. *Acta Cryst.*, Section C, C54; 1268-1270.
- Ercan, F., Ülkü, D., Atakol, O. and Dinçer, F.N. 1999. Bis -{( $\mu$ -acetato)-[ $\mu$ -bis(salicylidene)-1,3-propane-diaminato]copper (II)} cadmium(II). *Acta Cryst.*, Section C, C54; 1787-1790.
- Fayyaz, U.M. and Grant, M.W. 1979. The kinetic and mechanism of substitution of square-planar complexes of nickel(II). *Aust.J.Chem.*, 32; 2159-2170.
- Foulds, G.A. 1997. Nickel 1985. *Coord. Chem. Rev.*, 162; 1-154.
- Freedmann, H. H. 1961. Intramolecular H-bonds. *J. Am. Chem. Soc.* 83; 2900-2906.
- Fukuhara, C., Tsuneyoshi, K., Katsura, K., Matsumoto, N., Kida, S., Mikuriya, M. and Mori, M. 1989. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 62; 3939.
- Fukuhara, C., Tsuneyoshi, K., Matsumoto, N., Kida, S., Mikuriya, M. and Mori, M. 1990. Synthesis and characterization of trinuclear schiff-base complexes containing sulphur dioxide or hydrogensulphite ions as bridging groups. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 3473-3479.

- Garnovski, A.D., Nivosozhchin, A.L. and Minkin, V.I. 1993. Ligand environment and the structure of schiff bases addwerts and tetracoordinated metal-chelates. *Coor. Chem. Rew.*, 126; 1-69.
- Gasque, L., Esparza, M.R., Moluns, E., Brianso, J.L., Raminez, R.L. and Dickinson, 1999. M:G. Aqua (5,6-dimethyl-1,10-phenantraline-N,N')-(malonato-O-O')copper(II) hydrate. *Acta Cryst.,Section C*, C55; 158-160.
- Gerli, A., Hagen, K.S. and Merzilli, L.G. 1991. Nuclearity and formulation SALPN<sup>2</sup> complexes formed from M(O<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Resolution of longstanding problems by x-ray crystallography. *Inorg. Chem.*, 30; 4673-4676.
- Guerrieso, P., Tombusini, S. and Vigato, P.A. 1995. From mononuclear to polymer nuclear macrocylic on macrocylic complexes. *Coor. Chem. Rew.*, 139; 17-243.
- Hiratsu, M., Kojima, M., Nukajima K., Kashino S. and Yoshikova Y. 1994. Steric control of redox potentials of cobalt(II) schiff bases complexes with phenyl substituent. *Chem. Lett.*, 2182-2186.
- Hiratsu, M., Kojima, M., Nakajima, K., Kashino, S. and Yashikawa, Y. 1994. Steric control of redox potentials of cobalt (II) schiff base complexes with phenyl substituents. *Chem. Lett.*, 2183-2186.
- Holm, R.H., 1961. Spectra of tricyclic schiff base complexes Ni(II) and Cu(II). *J.Am.Chem.Soc.*, 82; 5632-5636.



Hotzelmann, R., Wieghardt, K., Enslin, J., Romstedt, H., Gütlich, P., Bill, E., Flörke, U. and Haugt H.J. 1992. Synthesis crystal structure, mössbauer, susceptibility and EPR studies of a series of spin exchange coupled complexes containing the ( $\mu$ -oxo)bis( $\mu$ -acetato) ruthenium metal core and its hydroxo-bridged analogue ( $M = V, Cr, Mn, Fe, Co$ ). *J. Am. Chem. Soc.*, 114; 9470-9483.

Hökelek, T., Necefoğlu, H. and Balcı, M. 1995. Tetrakis( $\mu$ -benzoato-O')bis(N,N-diethylnicotinamide-N')dicopper(II). *Acta Cryst., Section C*, C51; 2020-2023.

Huhey, J. E. 1972. *Inorganic Chemistry*, Harperraw Publishers. p.282.

Kurtz, D.M. 1990. Oxo- and hydroxo bridged diiron complexes. *Chem.Rev.*, 90; 585-606.

Ledbetter, J.W. 1977. Infrared spectra of N-arylimines of o-hydroxybenzaldehyde between 2000-1500  $\text{cm}^{-1}$ . *J.Phys.Chem.*, 81; 54-59.

Liu, S., Wong, L., Karumaratne, V., Retting, S.J. and Oriwg, C. 1993. Highly flexible chealting ligands for group II metals. *Inorg. Chem.*, 32 1756-1765.

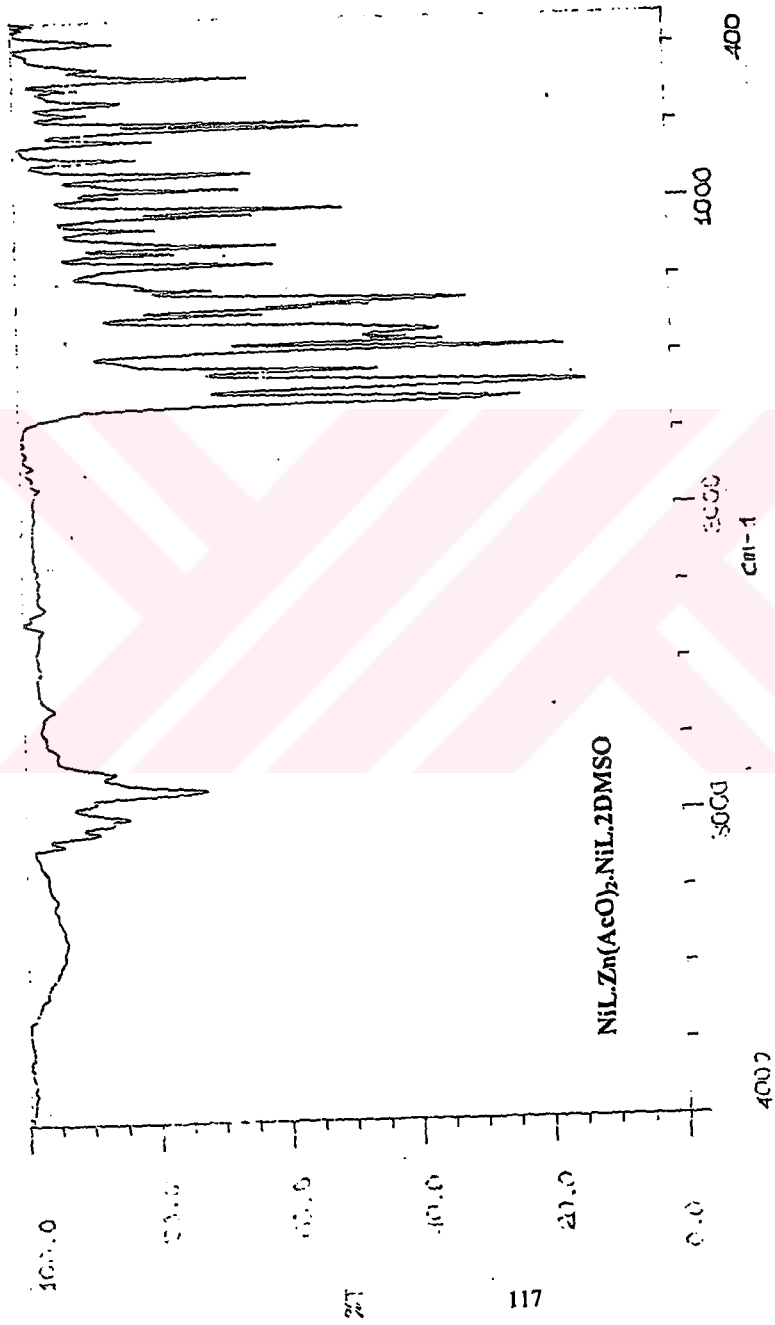
Martel, A.E. and Calvin, M. 1958. *Die Chemie der metallchelate Verbindungen*, Verlag Chemie GmbH., Weinheim. 194-199 ve 164-185.

- Marzilli, L.G., Summer, M.F., Bresciani-Pakor, N., Zangrando, F., Cherland, J.P. and Rendoccio, L. 1985. *J. Am. Chem. Soc.*, 107; 6880.
- Mcneils, B.J., Nethon, L.C. and Clark C.J. 1999. Design sythesis and crystal structure of a copper dimetlocyclophone. *J. C. Dalton Trans.*, 1831-1834.
- Mikuriya, M., Nakadara, K., Kotera, T.1993. Novel tetranuclear nickel(II) complex with a mixed-spin state genarated by pairing of dimers. *Chemistry Letters*, 637-640.
- Mikuriya, M., Tsuru, N., Ikemi, S. and Ikenare, S. 1998. High nuclearity in a zinc (II) complex with 1,3-Bis(salicylamino)-2-propanol. *Chem. Lett.*, 879-880
- Moustahali I., Hadjoudis, E. and Mauridis, A. 1980. Structure of termochorimic schiff bases. *Acta Cryst.*, B36; 1126-1130.
- Munno, G., Julve, M.1994. 2,2'-bipyrimidine-bridged dinuclear complexes. *Acta Cryst. Section C*, C50; 1034-1037.
- Nakamoto, K. 1982. *The infrared spectra of inorganic and complex molecules.* J. Wiley and Sons. Inc., First Edition.
- Ogawa K. 1999. A crystalgrophic study of on salicylidineanilines. *Crystal Engineering from Molecules and Crystal to Materials.* 28<sup>th</sup> Course; 18-27.

- Pasini, A., Ferrari, R.P., Lonfrancioni, S., Pozzi, A., Laurenti, E. and Moroni, M. 1997. Metal complexes of quadridentate schiff bases which can form a four-membered chelate ring. *Inorganica Chimica Acta*, 2661-3.
- Pfeiffer, A. 1932. Tricyclische orthokondensierte Nebervalenzringe. *Liebigs Annalen der Chemie.*, 492; 81-127.
- Rajendiran, T.M., Mathaniere, C., Golhen, S., Ouahab, L. and Kahn, O. 1998. Ferromagnetic interactions in the  $Mn(N_3)_4[Ni(en)_2(NO_2)]_2$  trinuclear compound. Crystal structure and physical properties. *Inorg. Chem.*, 37; 2651-2654.
- Reichart, D.E., Lewis, S., Anderson, C. J. 1999. Metal complexes as diagnostic tools. *Coor. Chem. Rew.*, 184; 3-66.
- Sacconi, L. and Ciampolini, M. 1963. The occurrence of paramagnetic tetrahedra forms N-Arylsalicylaldiminatonickel(II) complexes. *J. Am. Chem. Soc.*, 85; 1750-1753.
- Santiago, L.R., Monfort, X.S., Sodge, M. and Brachadell, V. 1998. Coordination of  $NO_2$  to Cu and Mg in  $M(NO_2)_2$  complexes. A theoretical study. *Inorg. Chem.*, 37; 4512-4517.
- Schiff, H. 1869. *Liebigs Annalen der Chemie*, 150; 197.
- Seela, J.L., Knapp, M.J., Kolack, K.S., Chang, H.R., Huffman, J.C., Hendrickson, D.N. and Christou, G. 1998. Structural and magnetochemical properties of mono-, di- and tri- nuclear manganese (III) dithiolate complexes. *Inorg. Chem.*, 37; 516-525.

- Smith, D.R. 1997. Copper 1991-1994. *Coor. Chem. Rew.*, 162; 162; 155-240.
- Skoogh, D.A., Holler, E.J. and Nieman, T.A. 1998. *Principles of instrumental analysis*, Sounders College Publishing, Fifth Edition, 381-401 ve 798-808.
- Sogo, T., Romend, A., Sousa, A., deBlas, A., Duran, M.L. and Castellano, E.E. 1988. The electrochemical synthesis of neutral zinc(II) complexes of schiff base ligands. *Z.Naturforschung*, 436; 611-615.
- Tahir, N.M., Ülkü, D., Atakol, O. and Çakırer, O. 1998. Bis - $\{(\mu\text{-nitrito})\text{-}[\mu\text{-bis}(\text{salicylidene})\text{-}1,3\text{-propane-diaminato}]\text{-}(\text{N}, \text{N}'\text{-dimethylformamide})\text{nickel (II)}\}$  copper(II). Dimethylformamide solvate. *Acta Cryst.*, C54; 468-470.
- Tatar, L., Atakol, O., Ülkü, D. and Aksu, M. 1999.  $\{[\mu\text{-bis}(\text{salicylidene})\text{-}1,3\text{-propanediaminato}]\text{copper (II)}\}\text{dichlorozinc (II)}$ . *Acta Cryst.*, C55; 923-925.
- Tong, B., Norman, R.E., Chi Chung, S. 1999. Di  $\mu\text{-chloro-bis}\{[\text{tris}(2\text{-pyridilene thylamino } K^{\text{I}}\text{-N)]\text{nickel(II)}\}$ . *Acta Cryst. Section C*, C55; 12.
- Uhlenbrock, S., Wegner, R. and Krebs, B. 1996. Synthesis and characterization of novel tri- and hexa- nuclear zinc complexes with biomimetic chelate ligands. *J. Chem. Soc. Dal. Trans*, 3731-3736.

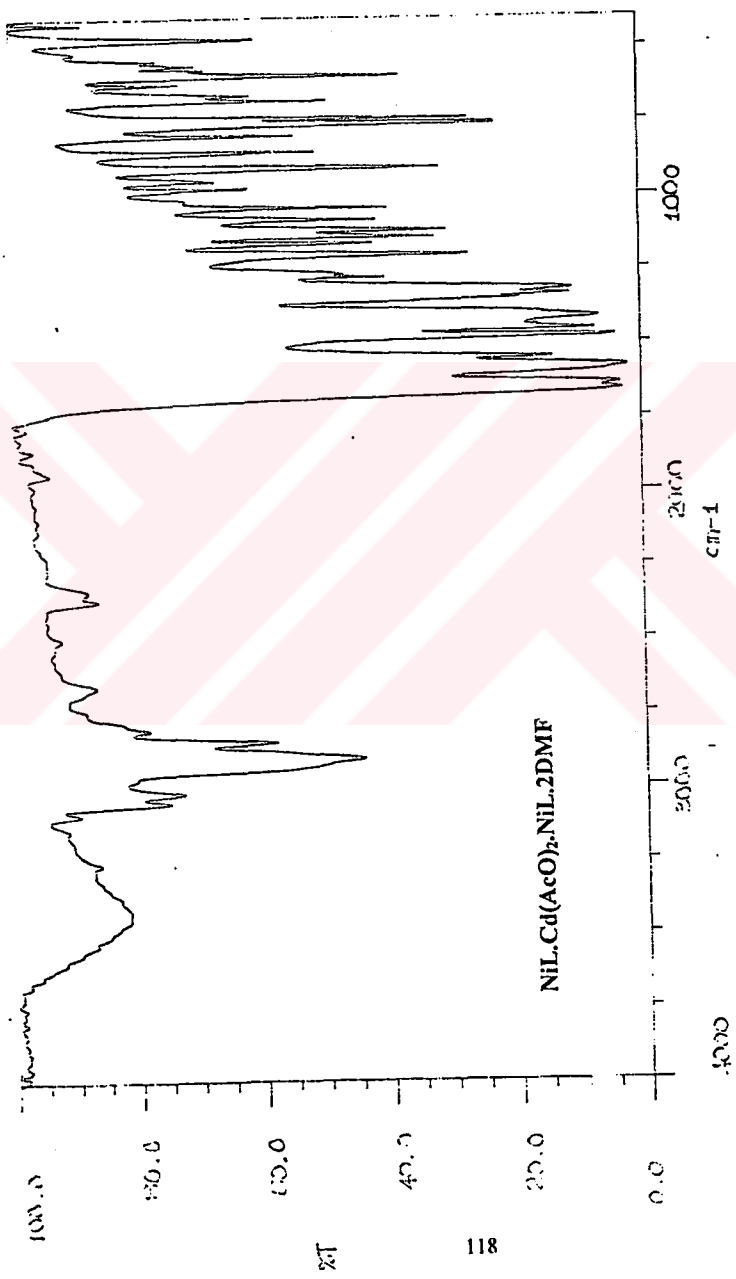
- Ülkü, D., Ercan, F., Atakol, O. and Dinçer, F. N. 1997. Bis -{(μ-acetato)-[μ-bis(salicylidene)-1,3-propane-diaminato]}-(dimethyl sulfoxide)-nickel (II)} nickel(II). *Acta Cryst.*, C53; 1056-1057.
- Ülkü, D., Ercan, F., Atakol, O. and Dinçer, F. N. 1997. Bis-{(μ-acetato)[μ-bis(salicylidene)-1,3-propanediaminato]}(dimethylsulfoxide)-nickel(II)} nickel (II). *Acta Cryst.*, C53; 1056-1057.
- Ülkü, D., Tahir, N. M., Atakol, O. and Nazır, H. 1997. Bis -{(μ-acetato)-[μ-bis(salicylidene)-1,3-propane-diaminato]}-(N, N'-dimethylformamide) nickel (II)} cadmium(II). *Acta Cryst.*, C53; 872-874.
- Vernik, I. and Stynes, D. V. 1998. Heterotrinnuclear oxo-bridged Fe<sup>III</sup>ORu<sup>IV</sup>OFe<sup>III</sup> complexes of ruthenium porphyrin and borylated low-spin iron dioximes. *Inorg. Chem.*, 37; 10-17.
- Warda, S.A. 1998. Aqua(2,3-dimethylpyridine-N,N-salicylidenglycinato-O,N,O') copper(II). *Acta Cryst.*, Section C, C54; 187-189.
- Watkinson, M., Fando, M., Barnejo, M. R., Sousa, A., McAuliffe, C. A., Pritchard, R. G., Jeiboon, N., Aurongzeb, N. and Naaem, M. 1999. Further attempts to rationalise the co-ordination chemistry of manganese with schiff base ligands and supplementary carboxylate donors. *J. Chem. Soc. Dalton Trans*, 31-41.
- Yuan, R., Chani, Y-O., Gau, D., Li, J.Z. and Yu, R.O. 1993. Schiff base complexes of cobalt (II) on neutral carries for highly selective iodide electrodes. *Anal. Chem.*, 65; 2572-2574.



SAMPLE: \_\_\_\_\_  
RESOLUTION: 4 CM-1

SCANS COMPLETED: 30

DATE: \_\_\_\_\_  
GAIN: Normal



DATE: \_\_\_\_\_  
CATAL: \_\_\_\_\_

SAMPLE: \_\_\_\_\_



$NiL_2Cu(NO_3)_2 \cdot 2DMF$

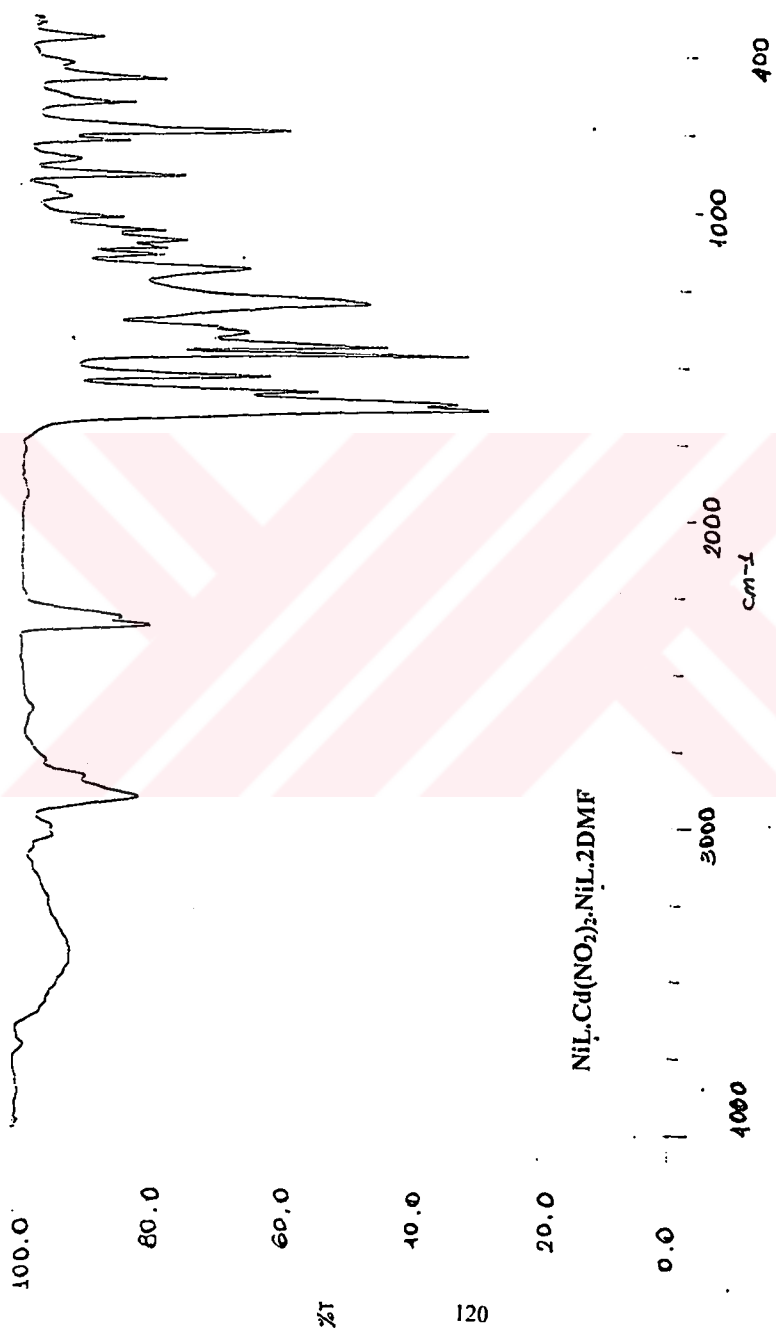
cm<sup>-1</sup>

KT

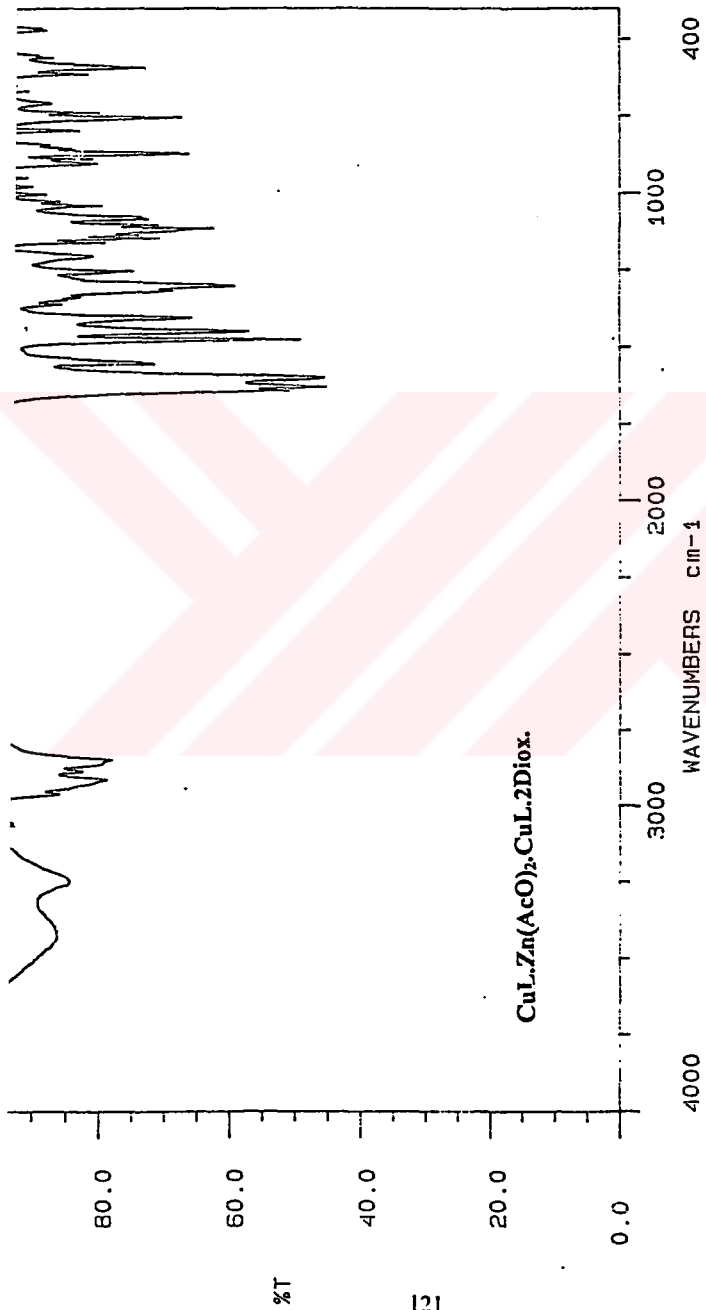
119

5000





$\text{NiL}_2\text{Cd}(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{NiL}_2 \cdot 2\text{DMF}$



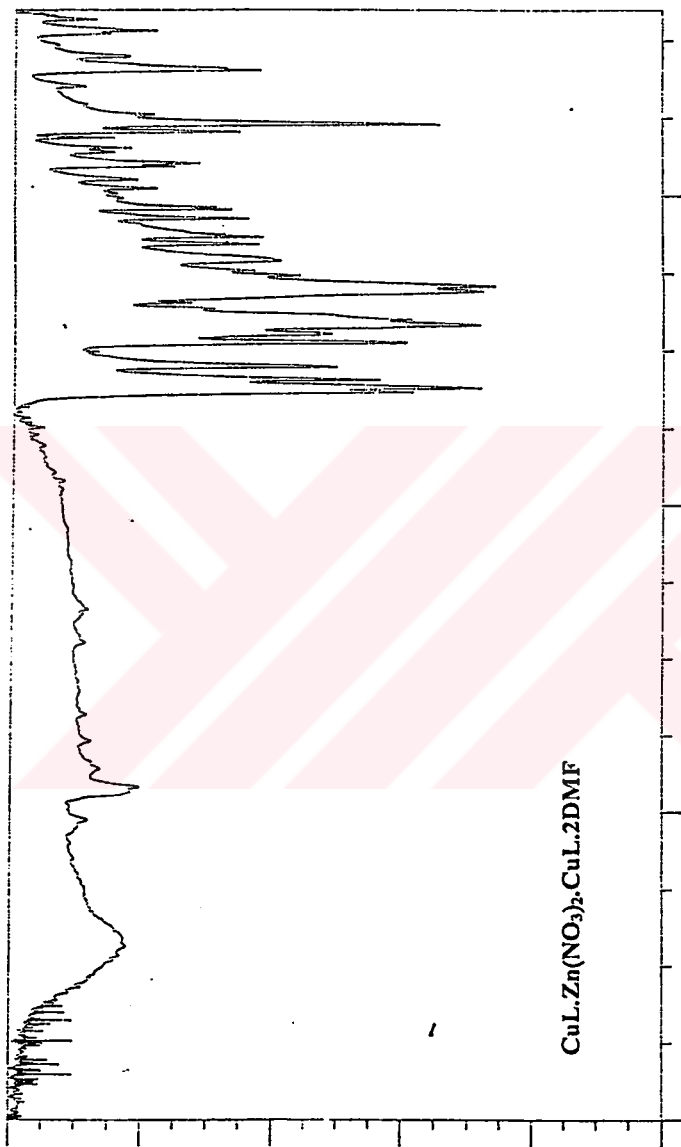
MATTSON 1000 FTIR SPECTROMETER

SAMPLE: \_\_\_\_\_ DATE: \_\_\_\_\_

RESOLUTION: 2 cm<sup>-1</sup> SCANS COMPLETED: 20 GAIN: Normal

HISTORY: FLATTENED SHOOTING OPERATOR: \_\_\_\_\_

COMMENTS: \_\_\_\_\_



SAMPLE: \_\_\_\_\_

RESOLUTION: 2 cm-1

SCANS COMPLETED: 20

DATE: \_\_\_\_\_

GAIN: Normal

HISTORY: FLATTENED SMOOTHED OFFSET

FILE NAME S11 .000

[IC]

MEASURING CONDITIONS:

SAMPLE NAME  
SAMPLE SIZE 3.710 mg  
SAMPLE INJ 1.0 sec  
ACQ. DATE 98/04/18  
COMMENT  
S11

HEATING PROGRAM  
RATE 10.0  
TEMP 450.0  
TIME 0

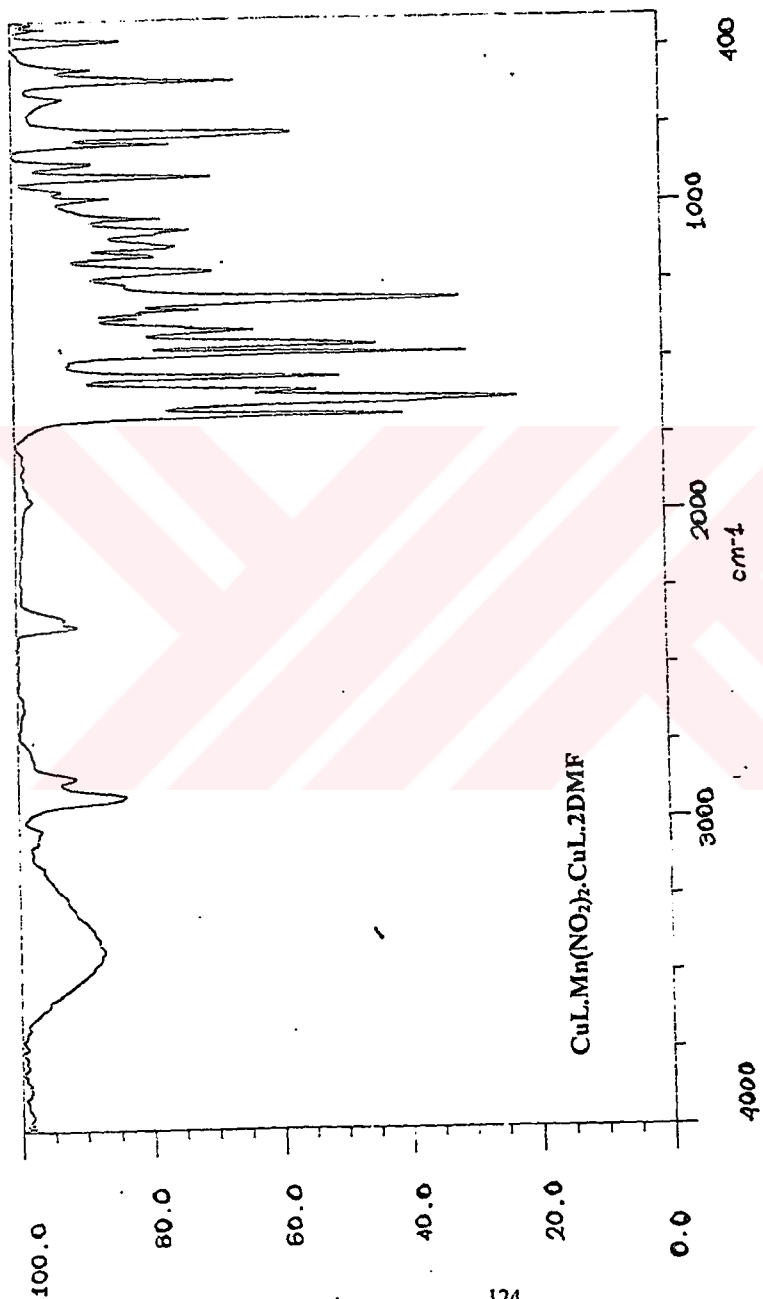
CuL.Zn(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.CuL.2DMF

[C]

0.00

100.0

0.00



DATE: \_\_\_\_\_  
 GAIN: Normal

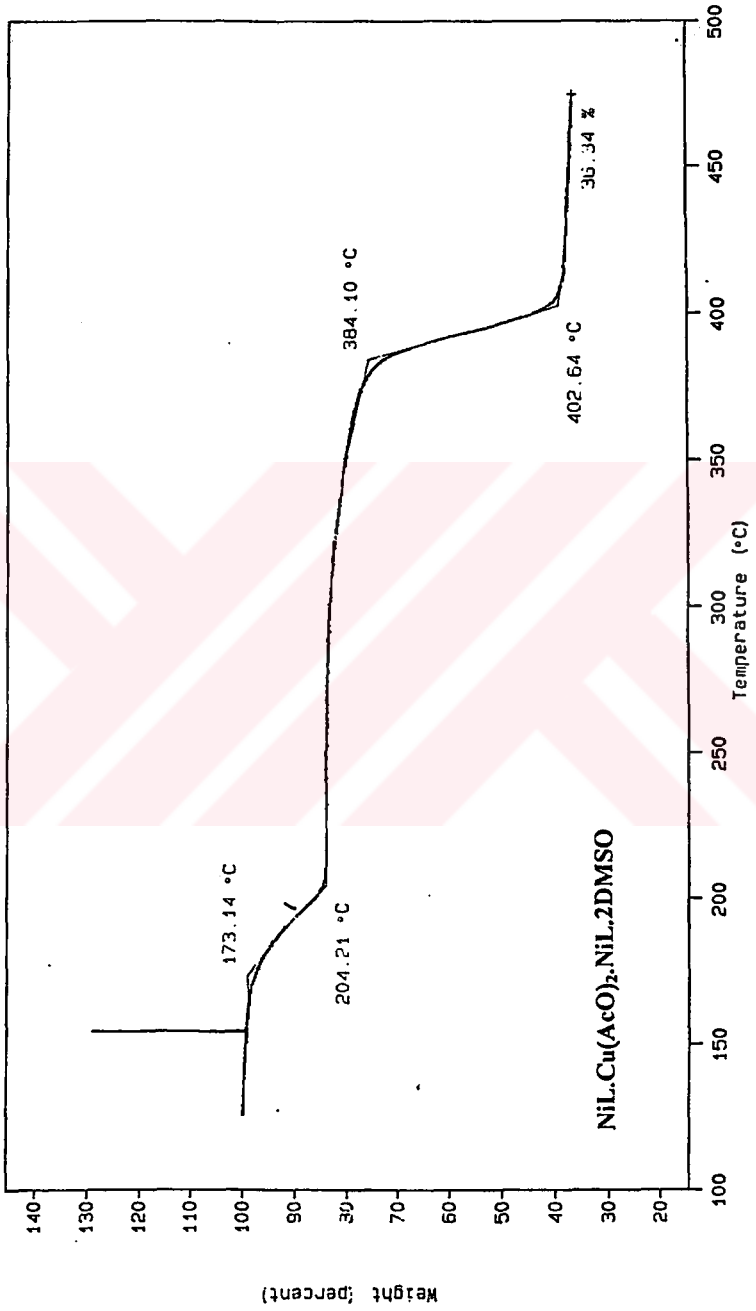
SCANS COMPLETED: 30  
 OPERATOR: \_\_\_\_\_

SAMPLE: \_\_\_\_\_  
 RESOLUTION: 4 cm-1  
 HISTORY: PLATTED CDDDDDD  
 CDDDD DDDDD

I GA 1000+

SMPL ID : 4  
RUN ID : 1  
SIZE : 1.237 mg  
OPERATOR: DD

DATE RUN: Jan/11/1999  
GAS 1 : N2  
GAS 2 :  
COMMENT : 25/500 5C/min

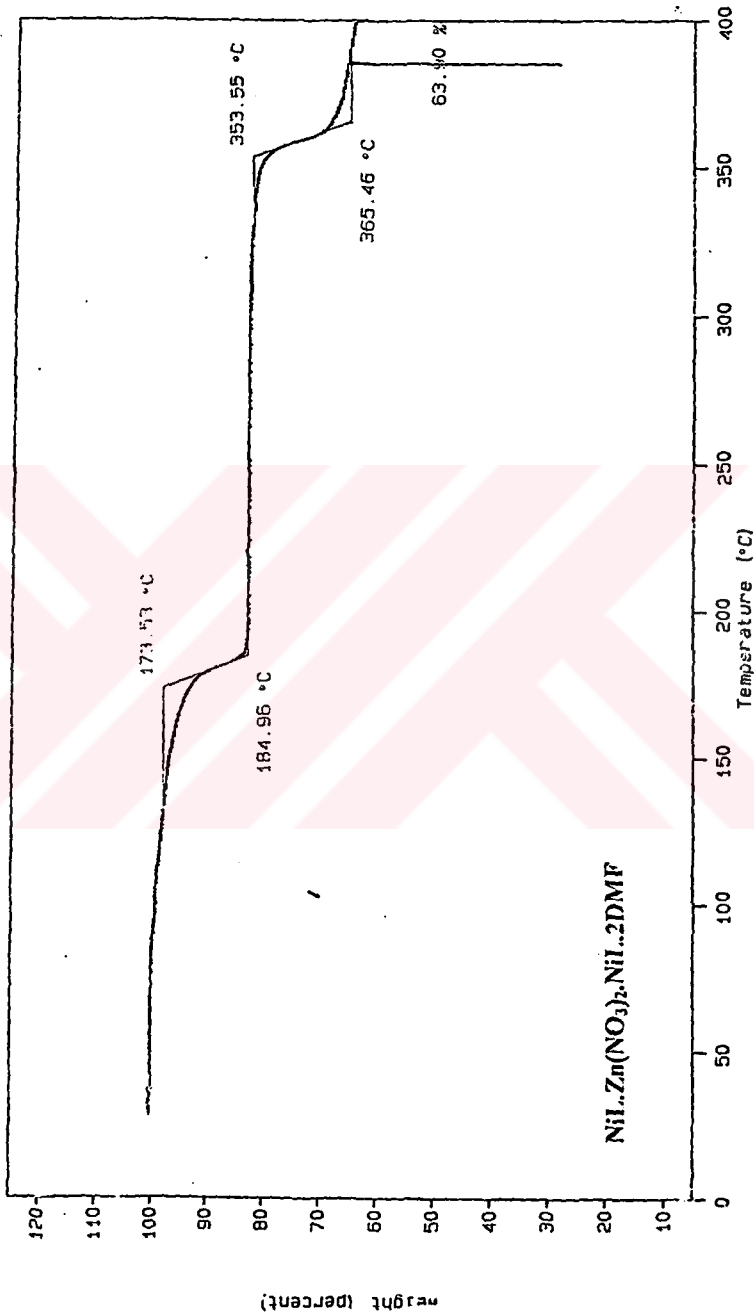


VFA510N: V5.42

TGA 1000+

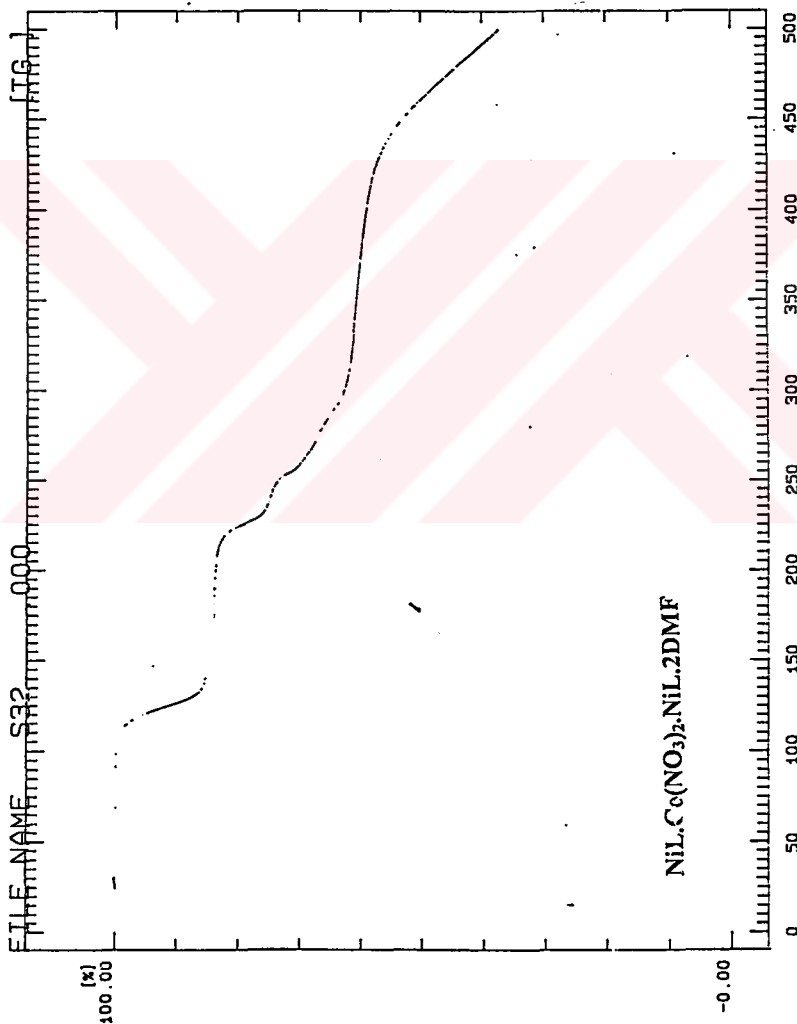
SMP ID : 3  
RUN ID : 1  
SIZE : 1.126 mg  
OPERATOR: DD

DATE RUN: Jan/05/1999  
GAS 1 : N2  
GAS 2 :  
COMMENT : 25/400 5C/min



INTERNAL ANALYSIS DATA

DATE 98/10/04



MEASURING CONDITIONS

SAMPLE NAME S32  
SAMPLE SIZE 4.780 mg  
SAMPLING INT 1.0 sec  
ACQ. DATE 98/10/03  
COMMENT

S32

HEATING PROGRAM

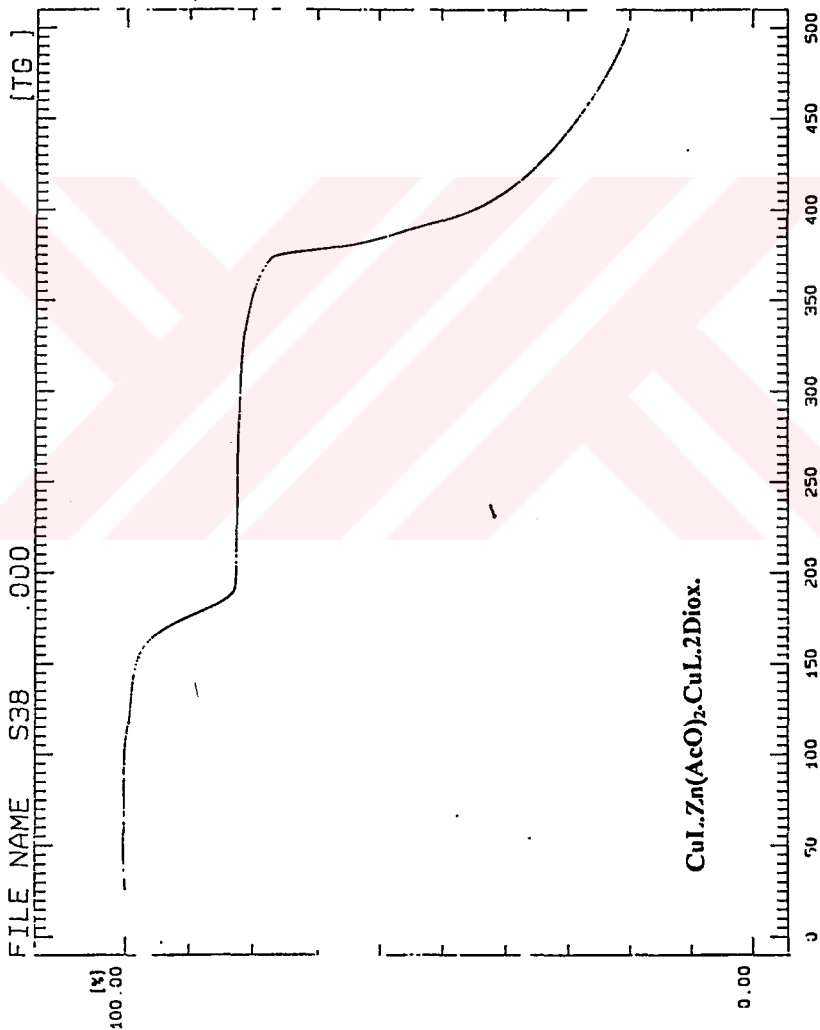
RATE	TEMP	TIME
1	10.0	500.0
		0

SHIMADZU



# THERMAL ANALYSIS DATA

DATE 98/10/06



FILE NAME S38 .000

## MEASURING CONDITIONS

SAMPLE NAME S38  
SAMPLE SIZE 4.820 mg  
SAMPLING INT 1.0 sec  
ACQ. DATE 98/08/22

## COMMENT

S38

## HEATING PROGRAM

HEATING PROGRAM	RATE	TEMP	TIME
1	20.0	500.0	0

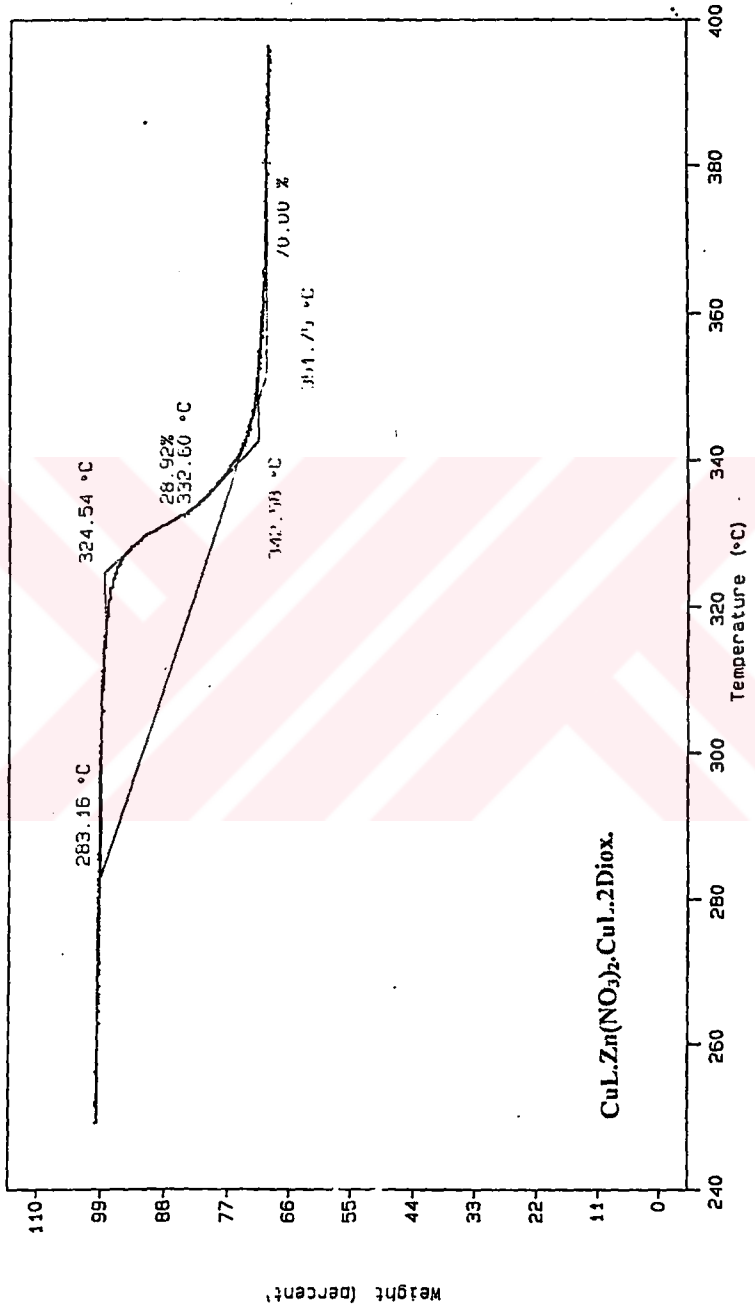
$\text{CuL}_2\text{Zn}(\text{AcO})_2 \cdot \text{CuL}_2\text{Diox}$ .

(C)

SHIMADZU

11/11/1999

RUN ID : 1  
SIZE : 0.915 mg  
OPERATOR: DD  
GAS 1 : N2  
GAS 2 :  
COMMENT : 25/400 5C/min



VERSION: V5.42

## ÖZGEÇMİŞ

1967 yılında Ankara'da doğdu. İlk ve orta öğrenimini Ankara'da tamamladı. Lise öğrenimini M.R.Uzel Kimya Meslek Lisesinde tamamladıktan sonra 1984 yılında girdiği Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümünden 1988 yılında mezun oldu. 1988-1989 yılları arasında Ankara Üniversitesi Eğitim Bilimleri Fakültesinden pedagojik formasyon derslerini başarıyla tamamladı. 1989-1992 yılları arasında Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesinde Genel Kimya Laboratuvarlarına kadrosuz olarak görev yaptı. Ayrıca 1989-1990 yılları arasında Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nden İngilizce Hazırlık programını daha sonra Yüksek Lisans programını tamamladı ve 1992 yılında başladığı Doktora programına halen devam etmektedir.

Yüksek Lisans ve Doktora çalışmaları TÜBİTAK-Bilim Adamı Yetiştirme Grubu tarafından karşılıksız bursla maddi olarak desteklenmiştir.

1992 yılında Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Anorganik Kimya Anabilim Dalında Araştırma görevliliğine başladı, 1999 yılında Analitik Kimya Anabilim Dalına transfer olmuştur ve halen bu görevi aynı yerde sürdürmektedir.

Sefa DURMUŞ

**T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU  
DOKÜMANTASYON MERKEZİ**