



T.C.
ESKİŞEHİR OSMANGAZI ÜNİVERSİTESİ
BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJELERİ KOORDİNASYON BİRİMİ

PROJE BAŞLIĞI

**2-(2-AMİNOETİL)PİRİDİN METAL(II) TETRASİYANOMETALAT(II)
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE YAPISAL
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Proje No: 201919018

Proje Türü
Normal Araştırma Projesi

SONUÇ RAPORU

Proje Yürütücüsü:

Prof. Dr. Güneş Süheyla KÜRKÇÜOĞLU
Fen Edebiyat Fakültesi/Fizik Bölümü

Araştırmacının Adı Soyadı

Seray KEKEÇ
Fen Bilimleri Enstitüsü/Fizik Anabilim Dalı

Mayıs 2021

ESKİŞEHİR

TEŐEKKÖR

YÖrÖtÖcÖsÖ olduğum 201919018 numaralı “2-(2-Aminoetil)piridin Metal(II) Tetraşyanometalat(II) Komplekslerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Yapısal Özelliklerinin İncelenmesi” başlıklı projenin YÖrÖtÖlmesi için sağladıkları maddi desteklerinden dolayı Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu’na ve projenin her aşamasında yardımcı olan Bilimsel Araştırma Birimi’ne teőekkÖr ederim. Ayrıca, proje sÖresince proje Önerisini, gelişme ve sonuç raporlarını değerlendiren bilim insanlarına teőekkÖr ederim.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	1
ABSTRACT	2
1. GİRİŞ	3
2. GENEL BİLGİLER.....	5
2.1. Literatür Bilgisi.....	8
2.2. Moleküler Yapı Analiz Teknikleri	10
2.2.1. Titreşim Spektroskopisi	11
2.2.1.1. Kırmızı Altı Spektroskopisi	11
2.2.1.2. Raman Spektroskopisi.....	12
2.2.2. X-Işını Kırınım Tekniği	12
2.2.3. Termal Analiz Teknikleri.....	13
2.2.4. Element Analiz Tekniği	14
3. MATERYAL VE YÖNTEM	15
3.1. Materyal.....	15
3.2. Yöntem	15
3.3. Komplekslerin Sentezi.....	16
4. BULGULAR	18
4.1.Element Analizi	18
4.2. Komplekslerin Kristal Yapı Analizleri.....	18
4.3. Titreşim Analizi.....	33
4.3.1. 2-(2-Aminoetil)piridin Titreşimleri	40
4.3.2. $[M'(CN)_4]^{2-}$ Grup Titreşimleri	40
4.4. Termal Analizler.....	44
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	49
6. KAYNAKLAR.....	51

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sekil

Sayfa

2.1. Koordine kovalent bağlar ile düzenlenen bir, iki ve üç boyutlu koordinasyon polimerleri.....	5
2.2. Siyanür grubunun köprü yapıcı olarak çeşitli bağlanma şekilleri	7
2.3. Yüzey merkezli kübik siyanometalat örgü yapısı.....	7
2.4. $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_2\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$ konut-konuk yapısı.....	9
2.5. $\text{Cu}(2\text{aepy})\text{Pd}(\text{CN})_4$ kompleksinde C-H $\cdots$ Pd etkileşimi	9
2.6. $\text{Cu}(3\text{aepy})\text{Pd}(\text{CN})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinde C-H $\cdots$ Pd etkileşimleri	10
2.7. Elektromanyetik spektrum.....	11
4.1. Atom numaralandırma şemalarını gösteren 1 (a), 2 (b) ve 3 (c) Komplekslerinin moleküler yapıları	19
4.2. 1 (a), 2 (b) ve 3 (c) Komplekslerinde sonsuz 3D supramoleküler kafes yapı.	25
4.3. 1 (a), 2 (b) ve 3 (c) komplekslerinde C-H $\cdots$ M etkileşimleri.....	26
4.4. Atom numaralandırma şemalarını gösteren 4 (a), 5 (b) ve 6 (c) komplekslerinin moleküler yapıları	27
4.5. 4 (a), 5 (b) ve 6 (c) komplekslerinde sonsuz 2D supramoleküler kafes yapı.....	29
4.6. 4 (a), 5 (b) ve 6 (c) Komplekslerinde C-H $\cdots$ M etkileşimleri	30
4.7. Atom numaralandırma şemalarını gösteren 7 (a) ve 8 (b) Komplekslerinin moleküler yapıları	31
4.8. 7 (a) ve 8 (b) 'de sonsuz bir 2D supramoleküler kafes yapı.....	32
4.9. 7'deki C-H $\cdots$ Ni etkileşimleri.....	32
4.10. Atom numaralandırma şemasını gösteren 9 kompleksinin moleküler yapısı.....	33
4.11. 9 Kompleksinde sonsuz bir 3D supramoleküler kafes yapı.....	33
4.12. $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$, serbest aepy ve 1, 4 ve 7 komplekslerinin kırmızı altı spektrumları	34
4.13. $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$, 1, 4 ve 7 komplekslerinin Raman spektrumları	35

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.14. $K_2[Pd(CN)_4] \cdot H_2O$, serbest aepy ve 2 , 5 ve 8 komplekslerinin kırmızı altı spektrumları	36
4.15. $K_2[Pd(CN)_4] \cdot H_2O$, 2 , 5 ve 8 komplekslerinin Raman spektrumları	37
4.16. $K_2[Pt(CN)_4] \cdot H_2O$, serbest aepy ve 3 , 6 ve 9 komplekslerinin kırmızı altı spektrumları.....	38
4.17. $K_2[Pt(CN)_4] \cdot H_2O$, 3 , 6 ve 9 komplekslerinin Raman spektrumları	39
4.18. (a) 1 , (b) 2 ve (c) 3 Komplekslerinin TG, DTG ve DTA eğrileri..	46
4.19. (a) 4 , (b) 5 ve (c) 6 Komplekslerinin TG, DTG ve DTA eğrileri...	47
4.20. (a) 7 , (b) 8 ve (c) 9 Komplekslerinin TG, DTG ve DTA eğrileri..	48

TABLÖLAR DİZİNİ

Tablo

Sayfa

4.1. Komplekslerin element analizi sonuçları	18
4.2. 1-9 kompleksleri için kristal verileri ve yapısal parametreleri.....	20
4.3. 1-9 kompleksleri için seçilen bağ uzunlukları ve bağ açıları (Å, °)	21
4.4. 1-9 kompleksleri için hidrojen bağı parametreleri (Å, °)	22
4.5. Komplekslerdeki $[M'(CN)_4]^{2-}$ [$M'=Ni(II)$, $Pd(II)$ veya $Pt(II)$] titreşimlerinin dalga sayıları (cm^{-1}).....	42

ÖZET

Bu projede, dokuz yeni siyanür kompleksi, $[M(\mu\text{-CN})(\text{CN})_3\text{Cu}(\text{aepy})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [$M(\text{II}) = \text{Ni}(1)$, $\text{Pd}(2)$ veya $\text{Pt}(3)$], $[M(\mu\text{-CN})(\text{CN})_3\text{Zn}(\text{aepy})_2]$ [$M = \text{Ni}(4)$, $\text{Pd}(5)$ veya $\text{Pt}(6)$], $[M(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2\text{Cd}(\text{aepy})_2]_n$ [$M(\text{II}) = \text{Ni}(7)$ veya $\text{Pd}(8)$] ve $(\text{Haepy})_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]$ (**9**), ($\text{aepy} = 2$ -(2-aminoetil)piridin), sentezlendi ve yapıları titreşim (Kırmızı altı ve Raman) spektroskopisi, termal ve element analizleri kullanılarak belirlendi. Komplekslerin kristal yapıları, tek kristal X-ışını kırınımı (SC-XRD) ile belirlenmiştir. Yapı analizi $\text{Cu}(\text{II})$ için **1-3** ve $\text{Zn}(\text{II})$ için **4-6** siyanür komplekslerinin heterobinükleer kümeler olduğunu, oysa iki $\text{Cd}(\text{II})$ kompleksi **7** ve **8** komplekslerinde ise sonsuz tek boyutlu koordinasyon polimeri olduğunu ortaya çıkarmıştır. Her bir $\text{Cu}(\text{II})$ veya $\text{Zn}(\text{II})$ iyonu, siyanür ligandından bir azot atomu ve aepy ligantlarından dört azot atomu tarafından koordine edilir. Heterometalik kompleksler olan **7** ve **8** komplekslerinde, $\text{Cd}(\text{II})$ iyonları bir simetri merkezinde bulunur ve siyanür ligandlarından iki azot atomu ve aepy ligandlarından dört azot atomu tarafından koordine edilir, böylece bozuk bir oktahedral koordinasyon geometrisi gösterir. Her bir $\text{Ni}(\text{II})$, $\text{Pd}(\text{II})$ veya $\text{Pt}(\text{II})$ iyonu bir simetri merkezinde bulunur ve siyanür ligandlarından dört karbon atomu tarafından koordine edilir, böylece kare düzlemsel bir koordinasyon geometrisi gösterir. **9** Kompleksinin asimetrik birimi, bir $\text{Pt}(\text{II})$ iyonu, iki siyanür ligandı ve bir protonlanmış Haepy katyonundan oluşur. **1-9** komplekslerinde 3D supramoleküler ağlar oluşturmak için komşu bileşik birimleri ayrıca moleküller arası $\text{NH}\cdots\text{N}$ hidrojen bağları veya/ve $\text{C-H}\cdots\text{M}$ etkileşimi ($M = \text{Ni}(\text{II})$, $\text{Pd}(\text{II})$ ve $\text{Pt}(\text{II})$) ile bir araya getirilir. aepy ligandının hidrojen atomu ve $\text{Ni}(\text{II})$, $\text{Pd}(\text{II})$ veya $\text{Pt}(\text{II})$ atomları arasındaki bu moleküller arası $\text{C} - \text{H}\cdots\text{M}$ etkileşimleri, komplekslerin en göze çarpan özellikleridir.

Anahtar Kelimeler: Tetrasiyanometalat(II) kompleksleri; 2-(2-aminoetil)piridin kompleksleri; Siyanür kompleksleri; Heteronükleer kompleksler; $\text{C-H}\cdots\text{M}$ etkileşmesi.

ABSTRACT

Synthesis, Characterization and Investigation of Structural Properties of 2-(2-Aminoethyl) pyridine Metal (II) Tetracyanometalate (II) Complexes

In this project, nine new cyanide complexes, $[M(\mu\text{-CN})(\text{CN})_3\text{Cu}(\text{aepy})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [$M(\text{II}) = \text{Ni}(\mathbf{1})$, $\text{Pd}(\mathbf{2})$ or $\text{Pt}(\mathbf{3})$], $[M(\mu\text{-CN})(\text{CN})_3\text{Zn}(\text{aepy})_2]$ [$M = \text{Ni}(\mathbf{4})$, $\text{Pd}(\mathbf{5})$ or $\text{Pt}(\mathbf{6})$], $[M(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2\text{Cd}(\text{aepy})_2]_n$ [$M(\text{II}) = \text{Ni}(\mathbf{7})$ or $\text{Pd}(\mathbf{8})$] and $(\text{Haepy})_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]$ ($\mathbf{9}$), ($\text{aepy} = 2\text{-(2-aminoethyl)pyridine}$), were synthesized and structurally determined by vibration (Infrared and Raman) spectroscopic, thermal and elemental analyses. The crystal structures of the complexes have been determined by single crystal X-ray diffraction (SC-XRD). The structure analysis revealed that cyanide complexes $\mathbf{1-3}$ for $\text{Cu}(\text{II})$ and $\mathbf{4-6}$ for $\text{Zn}(\text{II})$ are heterobinuclear clusters, whereas two $\text{Cd}(\text{II})$ complexes $\mathbf{7}$ and $\mathbf{8}$ are infinite one dimensional coordination polymers. Each $\text{Cu}(\text{II})$ or $\text{Zn}(\text{II})$ ions are coordinated by one nitrogen atom from cyanide ligand and four nitrogen atoms from aepy ligands. In the heterometallic complexes $\mathbf{7}$ and $\mathbf{8}$, the $\text{Cd}(\text{II})$ ions are located on a center of symmetry and are coordinated by two nitrogen atom from cyanide ligands and four nitrogen atoms from aepy ligands, thus showing a distorted octahedral coordination geometry. Each $\text{Ni}(\text{II})$, $\text{Pd}(\text{II})$ or $\text{Pt}(\text{II})$ ions are located on a center of symmetry and are coordinated by four carbon atoms from cyanide ligands, thus showing a square planar coordination geometry. The asymmetric unit of the complex $\mathbf{9}$ consists of one $\text{Pt}(\text{II})$ ion, two cyanide ligands and one protonated Haepy cation. In complexes $\mathbf{1-9}$, adjacent compounds units are further joined by the intermolecular $\text{N-H}\cdots\text{N}$ hydrogen bonds or/and $\text{C-H}\cdots\text{M}$ interaction ($M = \text{Ni}(\text{II})$, $\text{Pd}(\text{II})$ and $\text{Pt}(\text{II})$), generating 3D supramolecular networks. These intermolecular $\text{C-H}\cdots\text{M}$ interactions between $\text{Ni}(\text{II})$, $\text{Pd}(\text{II})$ or $\text{Pt}(\text{II})$ and hydrogen atom of the aepy ligand are the most noticeable features of the complexes.

Keywords: Tetracyanometalate(II) complexes; 2-(2-aminoethyl)pyridine complexes; Cyanide complexes; Heteronuclear complexes; $\text{C-H}\cdots\text{M}$ interaction.

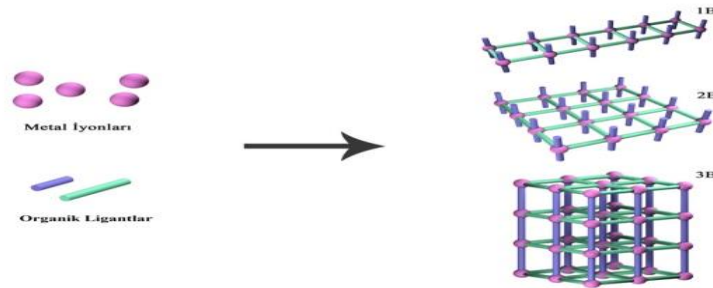
1. GİRİŞ

En iyi bilinen koordinasyon bileşiklerinden birisi koordinasyon polimerleridir (Hong and Chen 2009). Koordinasyon polimerleri, iki farklı yapı bloğunun bir araya getirilmesiyle oluşturulur: metal varlıklar (metal iyon veya metal kompleksi) ve köprü ligantlar (Hong and Chen 2009, Hong, Wang et al. 2013, Ji, Deng et al. 2013). Köprü ligantlarının seçimi, koordinasyon polimerlerin oluşumunda çok önemli bir rol oynar. (Janiak 2003). Bu nedenle, bu oluşum genellikle iki veya daha fazla verici atomu olan çok dişli ligantları gerektirir. Bu amaçla, siyanür ligandı, aynı zamanda σ -vericiler ve π -alıcılar olarak davranma kabiliyetleri, negatif yükleri ve belirsiz karakterleri nedeniyle yaygın olarak kullanılmaktadır. (Stocker, Troester et al. 1996, Smékal, Císařová et al. 2001, Travnicek, Zboril et al. 2013, Şenocak, Karadağ et al. 2015). Bir köprü olarak kısa, sert yapısı nedeniyle siyanür, ilginç yapısal özelliklere sahip olup gaz depolama (Soma and Iwamoto 1996), spin geçişi olayı (Kitazawa, Gomi et al. 1996, Leznoff, Xue et al. 2001, Kosone, Kachi-Terajima et al. 2008) ve moleküler mıknatıs (Zhong, Seino et al. 2000, Batten, Neville et al. 2009) gibi çok sayıda farklı uygulamalara sahip homo- ve heterometalik kompleksler oluşturmak için kullanılabilir. Siyanür grupları, çeşitli geçiş metal iyonları ile koordinasyon bağlarının oluşumuna kısmen veya tamamen katılarak bunların kombinasyonları ile farklı yapılar oluşturabilir, bu da pratikte sonsuz sayıda sıfır, 1D, 2D ve 3D yapılarının oluşumuyla sonuçlanır (Iwamoto 1996, Batten, Neville et al. 2009, Huang, Zhang et al. 2013). Metal-siyanür komplekslerinde, metal/ligand seçimi, hem topolojiyi hem de boyutluluğu kontrol etmeye yardımcı olan ana faktördür. Diğer yandan, hidrojen-bağı, metal-metal etkileşimi gibi kuvvetler de kristal yapıyı ve boyutsallığı büyük ölçüde etkileyebilir (Dong, Wang et al. 2003). Bununla birlikte, metal-siyanür kompleksleri, elektrostatik, hidrojen bağı, C-H...M ve C-H... π gibi farklı türde kovalent olmayan bağlanma etkileşimleri aracılığıyla oluşturulabilir (Nishi, Matsuda et al. 2015). Çok yönlü hidrojen bağı etkileşimleri gibi çeşitli zayıf etkileşim türleri tanımlanmış ve ağ katılarının yapımında kullanılmış, gaz depolama (Kaye and Long 2005), kataliz (Karadağ, Şenocak et al. 2012), manyetik (Cernak, Orendac et al. 2002, Černák, Kuchár et al. 2010) vb. alanlardaki potansiyel çok boyutlu uygulamaları nedeniyle bu tür metal-siyanür komplekslerini tasarlamak ve inşa etmek için yapılmıştır. Bu özelliklerin bazıları, çok-dişli ligand sistemleri ile köprülenmiş iki veya daha fazla metal merkezi içeren iki çekirdekli veya çok çekirdekli geçiş metal komplekslerinden beklenir. Metal siyanür sistemlerinin mimarileri ve topolojileri, organik ligandın doğasından (yoğunluk, hacim, sertlik, vb.) büyük ölçüde etkilenir. En az iki verici atoma sahip organik ligandlar, çoğunlukla N-, O- veya S-donörleri, bu tip komplekslerin

tasarımında ve yapımında genişletilmiş ağlar üretmek için aktif bir role sahiptir (Eriksen, Hazell et al. 2000, Mondal, Dey et al. 2001, Korkmaz, Karadağ et al. 2014, Liu, Duan et al. 2014). Daha önce yapılan çalışmalarda, piridin ve onun metil ve etil türevlerinin metal(II) iyonları ile elde edilen kompleksleri literatürde açıklanmıştır (Gill, Nuttall et al. 1961, Grzybowski, Merrell et al. 1978, Segl'a, Jamnický et al. 1998, Ali, Mirza et al. 2001, Gudasi, Vadavi et al. 2006, Kuchár, Miklošová et al. 2014). Önceki çalışmalarımızda, 4-(2-aminoetil)piridin (Karaağaç, Kürkçüoğlu et al. 2016, Karaağaç, Kürkçüoğlu et al. 2017, Karaağaç, Kürkçüoğlu et al. 2017, Karaağaç, Kürkçüoğlu et al. 2017, Karaağaç, Kürkçüoğlu et al. 2019), 4-aminometilpiridin (Karaağaç, Kürkçüoğlu et al. 2013, Karaağaç, Kürkçüoğlu et al. 2013, Karaağaç, Kürkçüoğlu et al. 2013, Karaağaç, Kürkçüoğlu et al. 2014), 3-aminometilpiridin (Karaağaç, Kürkçüoğlu et al. 2012, Karaağaç, Kürkçüoğlu et al. 2013) ligandları ile tetrasiyanometalat(II) kompleksleri hazırlanmış ve yayınlanmıştır. Siyanür ve 2-(2-aminoetil)piridin ligantlarının koordinasyon kimyası ile ilgili devam eden çalışmalarımızın bir bölümü olarak, burada dokuz yeni metal(II) siyanür kompleksleri, yani, $[\text{Ni}(\mu\text{-CN})(\text{CN})_3\text{Cu}(\text{aepy})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1), $[\text{Pd}(\mu\text{-CN})(\text{CN})_3\text{Cu}(\text{aepy})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2), $[\text{Pt}(\mu\text{-CN})(\text{CN})_3\text{Cu}(\text{aepy})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (3), $[\text{Ni}(\mu\text{-CN})(\text{CN})_3\text{Zn}(\text{aepy})_2]_n$ (4), $[\text{Pd}(\mu\text{-CN})(\text{CN})_3\text{Zn}(\text{aepy})_2]_n$ (5), $[\text{Pt}(\mu\text{-CN})(\text{CN})_3\text{Zn}(\text{aepy})_2]_n$ (6), $[\text{Ni}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2\text{Cd}(\text{aepy})_2]_n$ (7), $[\text{Pt}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2\text{Cd}(\text{aepy})_2]_n$ (8) ve $(\text{Haepy})_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]$ (9) araştırma projesi kapsamında elde edilmiş ve yapısal olarak incelenmiştir.

2. GENEL BİLGİLER

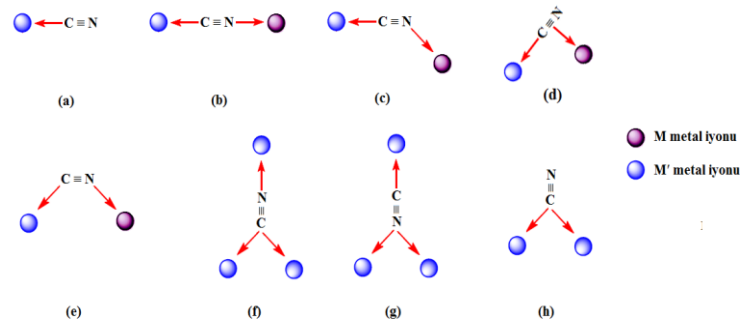
Bir metal atomu veya iyonu etrafına kümelenmiş olan ligantların oluşturduğu yapılara koordinasyon bileşiği veya kompleks denir. Koordinasyon bileşiklerinin çoğu renkli, paramanyetik ve katalitik özelliktedir. Oluşan yapılarda metal katyonu merkezde kabul edilir ve etrafındaki yüklü ya da yüksüz gruplar ligant olarak adlandırılır. Koordinasyon bileşikleri veya kompleksler genel olarak $[M^{+m}L^{-n}]^{m-n}$ şeklinde gösterilebilir. Günümüzde koordinasyon bileşikleri, katalizör olarak kullanımı, gaz soğurma, depolama ve ayırıştırma, moleküler manyetizma gibi özelliklerinden dolayı büyük ilgi görmektedir. Koordinasyon bileşiklerinde metal iyonlarının, uygun ligantlarla birbirlerine bağlanmasıyla oluşan yapılar koordinasyon polimerleri olarak adlandırılır. Koordinasyon polimerleri, metal iyonu ve köprü yapıcı organik ligantların oluşturduğu sistemlerdir. Organik köprü yapıcı olarak iyodo (I^-), tiyosiyanato (SCN^-), siyano (CN^-), karbonil (CO), azido (N_3^-) gibi ligantlar kullanılabilir (Janiak 2003). Metal atomlarının organik köprü ligantları ile oluşturdukları kovalent bağlı koordinasyon polimerleri bir, iki veya üç boyutlu olabilmektedir. Koordinasyon polimerlerinde, koordinasyon bağları ve zayıf etkileşimler (hidrojen bağı, $C-H \cdots \pi$, $\pi \cdots \pi$ etkileşimleri ya da van der Waals etkileşimleri) yapıların supramoleküler özelliğe sahip olmasında önemli bir role sahiptir (Blake, Champness et al. 1999, Barnett and Champness 2003). Koordinasyon bileşikleri monomerik yapıda olabildiği gibi polimerik yapıda da oluşabilmektedir. Monomerik yapıdaki koordinasyon bileşikleri anyonik ve katyonik birimlerden oluşmaktadır. Koordinasyon polimeri ise sonsuz bir düzen içerisinde koordinasyon ligantlarıyla bağlanan metal iyonlarından oluşmaktadır (Batten, Neville et al. 2009). Ayrıca koordinasyon polimerleri koordinasyon bağları veya zayıf kimyasal etkileşimlerle metal iyonlarının ve organik/inorganik ligantların oluşturduğu yapılar şeklinde de ifade edilebilmektedir. Koordine kovalent bağlarla bağlı koordinasyon polimerlerinde metal atomlarının ve organik/inorganik ligantların özelliklerine (atom türleri, metal-ligant bağı gibi) bağlı olarak farklı geometri ve boyutta (bir, iki ve üç boyutlu) kompleksler elde edilebilir (Şekil 2.1).



Şekil 2.1. Koordine kovalent bağlar ile düzenlenen bir, iki ve üç boyutlu koordinasyon polimerleri (Zhao, Li et al. 2010).

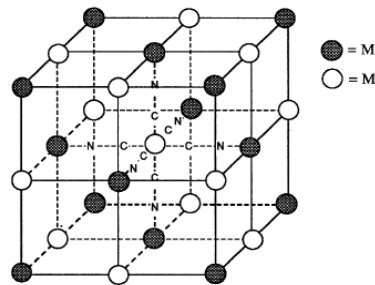
Koordinasyon polimerlerinde metal iyonları genellikle düğüm, ligantlar ise bağlayıcılar olarak ifade edilmektedir (Robin 2005). Koordinasyon polimerleri içerisinde siyanür metal kompleksleri önemli bir yere sahiptir. Siyanür kompleksleri şimdiye kadar hazırlanan, çalışılan ve kullanılan ilk koordinasyon bileşikleri arasında olup güncelliğini hala devam ettirmektedir (Hofmann and Küspert 1897, Sharpe and Sharpe 1976, Golub and Köhler 1979, Ludi 1988). Değişik merkez atomlarına bağlanabilme yeteneğine sahip siyano grubu farklı önemli bileşiklerin (Fritz, Rieger et al. 1992, Scott and Holm 1994) ya da moleküler toplulukların yapılanmasında, organometalik ve koordinasyon kimyasında, bir, iki ve üç boyutlu yapıların farklı oluşumları için supramoleküler kimya alanında kullanılırlar (Henkel and Babel 1984, Mallah, Thiebaut et al. 1993, Soma, Yuge et al. 1994, Ohba, Ōkawa et al. 1995, Iwamoto 1996, Knoeppel and Shore 1996, Zhang, Tong et al. 2000). Polimerik yapılar gösteren siyanür kompleksleri doğal olarak meydana gelen mineralleri taklit edebilirler (Kitazawa, Nishikiori et al. 1994, Iwamoto, Nishikiori et al. 1995) ve konut-konuk sistemlerinin çeşitli türlerini oluşturabilirler (Kämper, Wagner et al. 1979, Abrahams, Hoskins et al. 1990, Soma and Iwamoto 1996). Siyanür kompleksleri, iyon değiştirici, moleküler elek ya da gaz depolayıcı maddeler (Kämper, Wagner et al. 1979) olarak, gazların ayrıştırılmasında (Boxhoorn, Moolhuysen et al. 1985), seyreltik çözeltilerden gümüş iyonunun toplanmasında (Loos-NesXovic and Pedoroff 1987), radyoaktif atık sulardan radyoaktif sezyum soğurulmasında (Fedoroff 1982, Loos-Neskovic and Fedoroff 1989), homo- ve heterobimetalik katalizör (Funabiki, Yoshida et al. 1978, Brahmi, Kappenstein et al. 1999), nano boyutlu tozlar (Sadaoka, Aono et al. 1998) ve ışığa duyarlı cihazlar (Ferrere 2000) olarak kullanılmaktadır. İki boyutlu yapılara sahip siyanür kompleksleri çok tabakalı ince film oluşumunda da kullanılabilir (Bell, Arendt et al. 1994, Kimizuka, Handa et al. 1995).

Siyanür ligantı genellikle iki bağlanma davranışı gösterir. Bu bağlanma davranışları siyanür grubunun verici karbon atomuyla terminal ligant olarak veya hem karbon hem de azot verici atomları aracılığıyla siyanür grubuna bağlanan μ_2 -köprülü bir ligant olarak davranabilmektedir (Sharp 1976). Siyanür grubunda oluşan köprü yapılardan en çok gözlenen terminal C-bağlı köprü (a) ve doğrusal köprülü yapılar (b) olmaktadır. Bunlara göre daha az gözlenen ise (d), (e), (f), (g) ve (h) köprü yapılarıdır. Köprü geometrisinde de doğrusallıktan sapmalar (c) yaygın bir şekilde gözlenmektedir (Pilkington and Decurtins 2003). Siyanür grubuna ait köprü yapılar Şekil 2.2' de verilmiştir. Çeşitli şekillerde bağlanabilen bir ligant olduğu için CN^- farklı tipte komplekslerin hazırlanmasında kullanılabilir.



Şekil 2.2. Siyanür grubunun köprü yapıcı olarak çeşitli bağlanma şekilleri (Pilkington and Decurtins 2003).

Siyanometalat yapı bloklarından oluşan polimerin ilk örneği 1704 yılında Heinrich Diesbach tarafından keşfedilen katı Prusya mavisidir. Prusya mavisi $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ anyonuna Fe^{3+} kationunun eklenmesi ile oluşmuş ve stokiyometrik olarak $\text{Fe}^{\text{III}}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ yapısına sahiptir. Bu kompleks uzun zamandan beri yazıcı mürekkepleri, boya maddeleri vb. alanlarında bir pigment olarak kullanılmaktadır (Entley, Treadway et al. 1995). 1936 yılında Keggin ve Miles Prusya mavisi ve ilgili bileşiklerin ilk yapısal araştırmalarını gerçekleştirdi (Keggin and Miles 1936). Bu kompleksler $A_n\text{M}[\text{M}'(\text{CN})_6]_m \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (A = alkali metal kasyonu) genel stokiyometriye sahiptirler ve yüzey merkezli (*fcc*) kübik örgüyle uyumludurlar (Şekil 2.3). Mertebeli bir yapı, $m=1$ için, kuvvetli ligant-alan bölgeleri ($\text{M}'\text{C}_6$ koordinasyon çevreleri) ve zayıf ligant-alan bölgeleri (MN_6 koordinasyon çevresi) olmak üzere *fcc* örgüsünde iki tip oktahedral metal bölgelerine sahiptir. Sadece $m=1$ olduğunda hem M hem de M' bölgeleri tamamen doludur, bu durumda örgü kesintisiz üç boyutlu bir kafes oluşturur. $m < 1$ için, M' bölgeleri kısmen doldurulur: örgüde boşluklar vardır ve boş bölgeleri çevreleyen M merkezleri koordinasyon kürelerindeki bir veya daha fazla su moleküllerine sahiptirler. Zeolitik su molekülleri ve/veya dengeli yük kasyonları genellikle yüzey merkezli kübik birim hücrede küpün içini işgal eder (Ludi and Güdel 1973).



Şekil 2.3 Yüzey merkezli kübik siyanometalat örgü yapısı (Entley, Treadway et al. 1995).

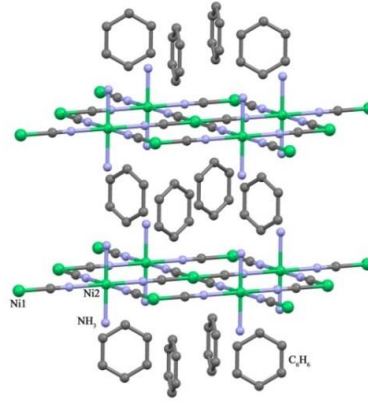
Koordinasyon bileşiklerinin sentezinde kullanılan ligantların taşınması gereken en önemli özellik metal atomları arasında köprü oluşturabilme yeteneğine sahip olmasıdır. Bu yapıların sentezinde köprü ligantların seçimi (ligantın uzunluğu, esnekliği, bağlanma noktaları ve yerlerinin sayısı) önemlidir. Bu durum için genellikle iki veya daha fazla verici atoma sahip çok dişli ligantlar kullanılmaktadır. Bu tür köprü ligantlar verici atomların sayısına bağlı olarak iki-, üç-, dört- dişli olarak adlandırılmaktadır (Janiak 2003). Koordinasyon bileşiklerinin sentezinde çoğunlukla azot ve oksijen verici atomları içeren çok dişli ligantlar kullanılmaktadır (Li, Cao et al. 2006).

2.1 Literatür Bilgisi

Koordinasyon polimerlerinde özel bir yere sahip olan siyanür kompleksleri hem yapısal hem de uygulama açısından oldukça dikkat çekici komplekslerdir. 1704-1705 tarihleri arasında Diesbach tarafından $\text{Fe}^{3+}_{(\text{suda})}$ ile $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_{6(\text{suda})}$ bileşiğinin reaksiyonundan $\text{FeFe}(\text{CN})_6$ molekülü şeklinde elde edilen Prusya mavisini ilk koordinasyon bileşiğidir (Buser, Schwarzenbach et al. 1977). Prusya mavisinin $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ molekül formülü Keggin ve Miles tarafından önerilerek yeniden formüle edilmiştir (Keggin and Miles 1936); (Ludi and Güdel 1973).

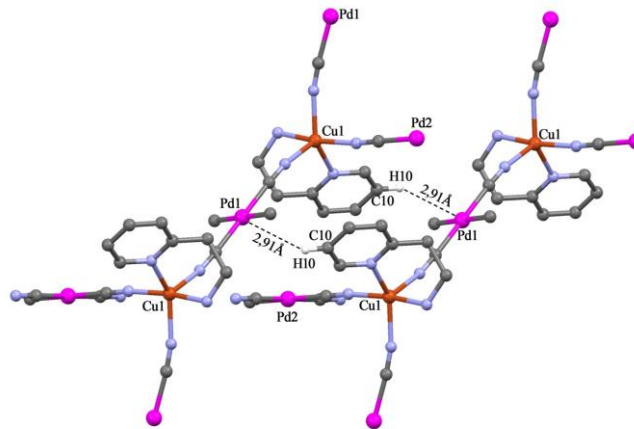
1893 yılında metal tuzları ve inorganik ya da organik moleküller arasında oluşan moleküler komplekslerin bileşimleri ve yapıları ile ilgili ilk bilimsel çalışma Alfred Werner tarafından yapılmıştır ve aynı yıl içerisinde kendi adıyla anılan Werner Teorisi önerilmiştir. Werner Teorisinde kompleks bileşiklerdeki kimyasal bağı açıklayabilmek için komplekste bulunan metal atomunun iki farklı değeriğe sahip olması gerektiğini ileri sürmüştür (Ölmez and Yılmaz 2010). Bunlar birincil ve ikincil değerlik olarak adlandırılmaktadır. Birincil değerlik (yükseltgenme basamağı); metal iyonu oluşurken atomun kaybettiği elektron sayısıdır. İkincil değerlik (koordinasyon sayısı); metal atomuna koordine olan ligant atomlarının miktarını ifade etmektedir. Daha genel ifade ile bu teori metal atomlarının ligantlar tarafından çevrelendiği kompleksin fiziksel ve kimyasal özellikleri metal-ligant bağı karakteriyle ligantın doğası ve geometrik hizalanmasıyla belirleneceği fikrine dayanmaktadır. Bu teori ile birlikte koordinasyon bileşiklerine olan ilgi ve merak artmıştır. 1897 yılında Hoffman ve Küspert tarafından elde edilen bileşikle siyanür komplekslerine yeni örnekler kazandırılmıştır (Hofmann K.A. 1897). Kimyasal formülü $\text{Ni}(\text{CN})_2\text{NH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ olarak verilen bu çökeleğin konut-konuk yapıda olduğu ise 1949’ da Powell ve Rayner tarafından açıklanmıştır (Powell and Rayner 1949). Aynı araştırmacılar 1952’ de, tek kristal X-ışını kırınım yöntemi ile Şekil 2.4’ de görülen yapının düzgün dörtyüzlü geometriye sahip olduğunu bulmuşlar ve birim hücre formülünü $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_2\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$ olarak belirlemişlerdir. Hofmann bu bileşiklerde

gözeneklerin boyut ve şekillerinde etkili faktörün konuk molekül olduğunu belirtmiştir (Dunbar and Heintz 1997).



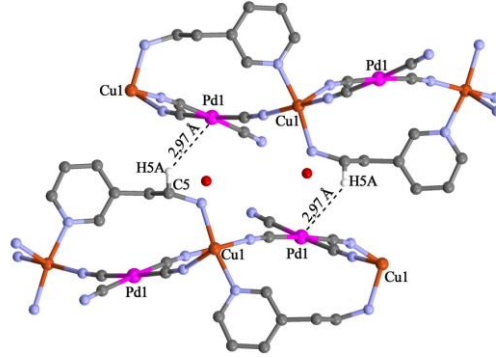
Şekil 2.4. $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_2\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$ konut-konuk yapısı (Powell and Rayner 1949).

$[\text{Cu}(\text{2aepy})\text{Pd}(\text{CN})_4]_n$ (2aepy = 2-(2-aminoetilpiridin)) kompleksinin kristal yapısında köprü siyanür grubunun üç azot atomu ile blok ligantı olarak davranan şelat yapıcı 2aepy ligantının iki azot atomu Cu(II) atomuna beşli koordinasyonda bağlanmıştır. Pd1 ve Pd2 atomları ise dört siyanür grubuna kare düzlem geometride koordine olmuştur. Kompleksin üç boyutlu yapısı $[-\text{Pd1}-\text{C}\equiv\text{N}-\text{Cu}-\text{N}\equiv\text{C}-\text{Pd2}-]_n$ sonsuz zig-zag zincirlerine c-ekseni boyunca köprü siyanür gruplarının bağlanmasıyla meydana gelmiştir. Terminal siyanür grupları ve 2aepy ligantının amin grupları arasında oluşan $(\text{C}\equiv\text{N})\cdots\text{H}-\text{N}$ tipi hidrojen bağları kompleksin kararlılığının oluşmasına katkı sağlamıştır. Ayrıca kompleksin kararlılığında etkili olan Şekil 2.5’de görüldüğü gibi $\text{C}-\text{H}\cdots\text{Pd}$ etkileşimleri 2-(2-aminoetilpiridin) nötral ligantının H10 atomlarıyla Pd1 iyonları arasında gerçekleşmektedir (Kuchár, Miklošová et al. 2014).



Şekil 2.5. $[\text{Cu}(\text{2aepy})\text{Pd}(\text{CN})_4]_n$ kompleksinde $\text{C}-\text{H}\cdots\text{Pd}$ etkileşimi (Kuchár, Miklošová et al. 2014).

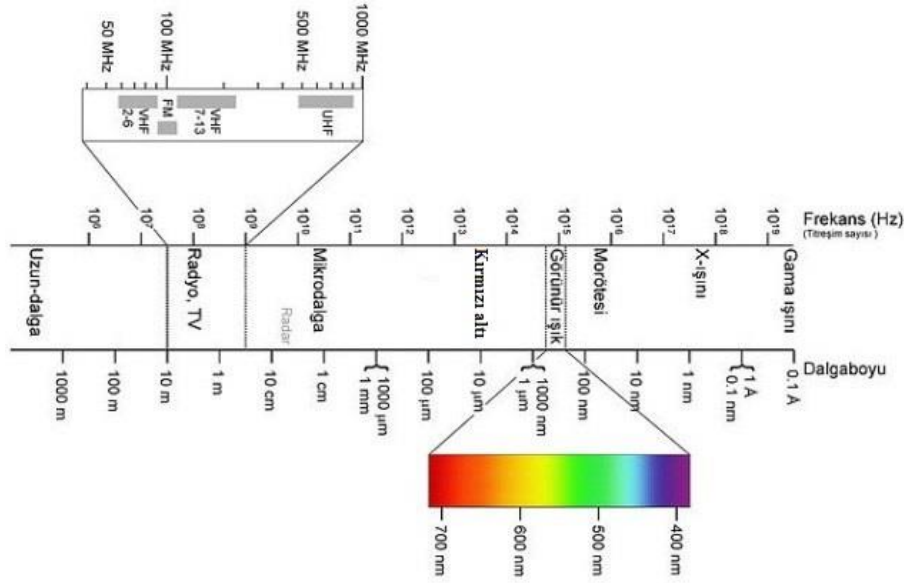
$[\text{Cu}(\text{3aepy})\text{Pd}(\text{CN})_4\cdot\text{H}_2\text{O}]_n$ (3aepy = 3-(2-aminoetilpiridin)) kompleksinin polimerik yapısı ise $[\text{Cu}(\text{3aepy})]^{2+}$ kanyonları ve $[\text{Cu}(\mu_2\text{-NC})_4\text{Pd}]_\infty$ tabakalarına yol açan köprü siyanür grupları ile bağlanan $[\text{Pd}(\text{CN})_4]^{2-}$ anyonlarından oluşmuştur. Cu(II) atomları μ_2 -3aepy ligantları ile köprülenerek iki boyutlu yapıyı meydana getirmiştir. Su molekülleri tabakalar arasına hapsolmuş ve konut-konuk sistemi ortaya çıkmıştır. Cu(II) atomları 4+1+1 şeklinde bağlanarak sekizyüzlü bir geometri meydana getirmişlerdir. Pd(II) atomu kare düzlem geometride dört siyanür ligantı ile çevrelenmiştir. Su molekülleri ise komşu tabakaları bağlayan N-H $\cdots$ O ve O-H $\cdots$ N tipi hidrojen bağlarını oluşturmuştur. Komplekste tabakalar arasında zayıf $\pi\cdots\pi$ etkileşimleri de görülmüştür. Ayrıca kompleksin yapısında Şekil 2.6’ da görüldüğü gibi Pd1 ve 3-(2-aminoetilpiridin) molekülüne ait H5A atomları arasında C-H $\cdots$ Pd etkileşimi mevcuttur (Kuchár, Miklošová et al. 2014).



Şekil 2.6. $[\text{Cu}(\text{3aepy})\text{Pd}(\text{CN})_4\cdot\text{H}_2\text{O}]_n$ kompleksinde C-H $\cdots$ Pd etkileşimleri (Kuchár, Miklošová et al. 2014).

2.2. Moleküler Yapı Analiz Teknikleri

Molekül ile elektromanyetik ışıının etkileşimi sonucunda enerji düzeylerinde meydana gelen değişimler analiz edilerek maddenin fiziksel ve kimyasal yapısı hakkında bilgi edinilebilir (Şekil 2.7). Bu etkileşim ile molekül simetrisi, bağ uzunluğu, molekül içi ve moleküller arası etkileşimler, elektronik dağılım ve bağlar arasındaki açılar gibi molekülle ilgili bilgiler elde edilmektedir (Skoog 1998).



Şekil 2.7. Elektromanyetik spektrum (Bulu 2012).

2.2.1. Titreşim Spektroskopisi

Molekülün elektromanyetik ışıma ile etkileşmesi sonucunda kırmızı altı ışınlarının madde tarafından absorplanması veya saçılması moleküler titreşim spektroskopisinin temelini oluşturmaktadır. Titreşim spektroskopisi organik bileşiklerin tanınmasında kullanılmaktadır. Moleküler titreşimler kırmızı altı ve Raman spektroskopi yöntemleri ile incelenmektedir (Gülcan M. 2012). Bu iki yöntemden kırmızı altı spektroskopisi ışıyla molekülün dipol momentinin değişmesi, Raman spektroskopisi molekülün kutuplanabilirliğinin değişmesi üzerine kurulmuştur (Özpozan 1996).

2.2.1.1. Kırmızı Altı Spektroskopisi

Kırmızı altı spektroskopisi, maddenin kırmızı altı ışınlarını soğurması üzerine kurulmuş olan ve daha çok yapı analizinde kullanılan bir spektroskopi dalıdır. Molekülün kırmızı altı ışınını soğurabilmesi için titreşim ve dönme hareketi sonucunda molekülün dipol momentinde net bir değişim olması gerekmektedir. Bir diğer ifade ile moleküllerin kırmızı altı bölgesinde aktif olabilmeleri için polar bağlara sahip olmaları gerekmektedir. Molekülü oluşturan atomların kütlelerinin farklılığı, bağın gücü ve molekülün geometrisi, bağların polar olmasına (dipol momentlerinin farklı olmasına) neden olur. Bağ uzunluğunda ya da bağ açısında bir değişim dipol momentin değişimine neden olur. N_2 , O_2 , Cl_2 gibi tek çekirdekli moleküller hariç bütün moleküller kırmızı altı ışınlarını soğururlar ve kırmızı altı spektrumu verirler. Tek çekirdekli moleküllerin dönmesi ve titreşmesi sırasında, dipol momentlerinde net bir değişim meydana gelmeyeceğinden bu bileşikler kırmızı altı bölgesinde soğurma yapmazlar (Gündüz 1999).

Molekülde titreşim hareketi gerilme ve bükülme titreşimi olmak üzere ikiye ayrılır. Gerilme titreşimi bağ eksenini boyunca ritmik bir harekettir ve simetrik ya da asimetrik olabilir. Diğer bir ifade ile bağ eksenini doğrultusunda uzama veya kısalma hareketidir. Moleküldeki bütün bağların uzaması veya kısalması simetrik gerilme titreşimi olarak ifade edilirken bu bağlardan bir veya bir kaçının uzarken diğerlerinin kısalması asimetrik gerilme titreşimini ifade etmektedir. Bu tür titreşim hareketleri bağ açısını değiştirmez. Bükülme titreşimleri iki bağ arasındaki açının değişmesi sonucu meydana gelen titreşimlerdir. Yer değiştirme vektörleri bağ doğrultusuna diktir ve açı tercihine göre artma ya da azalma şeklinde meydana gelmektedir. Bükülme titreşimleri; makaslama, sallanma, dalgalanma, burulma ve düzlem dışı bükülme titreşimi olmak üzere kısımlara ayrılır (Skoog 1998).

2.2.1.2. Raman Spektroskopisi

Raman spektroskopisi, moleküler titreşim spektroskopisinin diğer bir tekniğidir ve kırmızı altı spektroskopi tekniğinin tamamlayıcısıdır. 1928 yılında Hintli fizikçi C. V. Raman, bazı moleküller tarafından saçılan az miktardaki ışının dalga boyunun gelen demetin dalga boyundan farklı olduğunu ve dalga boyundaki kaymaların saçılmaya neden olan moleküllerin kimyasal yapısına göre değiştiğini keşfetti (Raman 1928). Moleküllerin, üzerine düşen tek frekanslı monokromatik bir ışın demeti ile etkileşmesi sırasında absorpsiyon olayı gerçekleşmiyorsa, ışık saçılması meydana gelir. Işık madde etkileşmesi elastik ve elastik olmayan saçılmalar olarak iki şekilde gerçekleşmektedir. Işık saçılması sırasında saçılan ışığın büyük bir kısmının enerjisi madde ile etkileşen ışığın enerjisine eşit olur ve bu tür elastik saçılma olayına Rayleigh saçılması denir. Ancak Rayleigh saçılması tek bir pik verdiği için titreşim geçişleri hakkında bilgi vermez. Elastik saçılma olayının yanı sıra elastik olmayan saçılma olayı ise Raman saçılması adını alır. Raman saçılması sırasında saçılan ışığın enerjisinde molekül ile etkileşen ışığına göre oluşan fazlalık ya da azlık ışıkla etkileşen molekülün titreşim enerji düzeyleri arasındaki enerji farkları kadardır. Bu nedenle Raman saçılmasının spektroskopik incelenmesi ile de moleküllerin titreşim enerji seviyeleri hakkında bilgi edinilebilmektedir (Smith and Dent 2013).

2.2.2. X-Işını Kırınım Tekniği

X-ışınları 1895 yılında Alman Fizik Profesörü Wilhelm Conrad Röntgen tarafından keşfedilmiştir. 1913 yılında W. L. Bragg ve M. Von Laue NaCl, KCl, KBr ve KI moleküllerinin yapılarının tahmininde X-ışını kırınım verilerini kullanmışlardır (Uslu). X-ışınları yüksek enerjili elektronların yavaşlatılması veya atomların iç yörüngelerindeki elektron geçişleri ile meydana gelen dalga boyları 0,1-100 Å arasında değişen elektromanyetik dalgalar. X-ışınları kırınım yöntemiyle, kompleksin birim hücre yapısı, ligant sayısı ve hangi atomlardan

bağlandığı, merkez atomların koordinasyon sayıları, kompleksin geometrisi, bağ açıları ve uzunlukları gibi birçok özellikleri belirlenebilir (Dede 2014).

Kristal yapının aydınlatılmasında X-ışını kırınım tekniğinin tercih edilmesinin iki sebebi vardır. İlk sebep X-ışınlarının dalga boylarının atomik mesafeler ölçüsünde olması, ikinci sebepte X-ışınlarının yıkıcı olmasıdır. X-ışınları kristal yapı üzerine düşürüldüğünde ışınlar katı yüzeyinden küçük geliş açıları ile tam yansımaya uğrar ve kristaldeki atomların paralel düzlemleri tarafından saçılır. Kristal yapıda meydana gelen saçılmalar kırınım olarak adlandırılır. Kırınım kristal yapıya ve dalga boyuna bağlıdır. Çok sayıda atom içeren saçılmalar meydana gelen kırınım belli doğrultuda yoğunlaşır. Bu doğrultular kristal tabakalardan yansıyan dalgalar arasında yapıcı girişime karşılık gelir. Bu girişim deseninde aydınlık nokta dizileri Laue desenleri adını alır. Kristal yapılar bu noktaların parlaklıkları ve aralarındaki mesafe analizi yapılarak belirlenmektedir (Uyanık 2011).

2.2.3. Termal Analiz Teknikleri

Maddenin belirlenmiş belli bir sıcaklık programında ısıtılıp soğutulması sonucunda özelliklerinde meydana gelen fiziksel ve kimyasal değişimlerin belirlenmesi için kullanılan yöntemlerin tümü termal analiz yöntemleridir (Dede 2014). İncelencek madde ile termal olarak inert davranan bir maddenin kontrollü ısıtılması sırasında kütle, hacim ve sıcaklıkları arasında meydana gelen farklar dikkate alınarak çeşitli termal analiz yöntemleri geliştirilmiştir. [En yaygın kullanılan termal analiz yöntemleri termogravimetri \(TG\) ve diferansiyel taramalı kalorimetri \(DSC\)'dir \(Gündüz 1999\).](#)

Termogravimetrik analiz (TGA veya TG), kontrollü olarak artırılan veya azaltılan sıcaklık ile maddede meydana gelen kütle kaybının sıcaklık veya zamanın bir fonksiyonu olarak kaydedilmesine dayanan bir yöntemdir. Kütlenin ya da kütle yüzdesinin zamana karşı grafiği termogram ya da termal bozunma eğrileri olarak adlandırılır (Skoog 1998). Numune ağırlığındaki değişim, gerçek ağırlık, ağırlık kaybı (g, mg, vb.), yüzde ağırlık kaybı olarak kaydedilebilir.

TG sonuçlarının, zaman veya sıcaklığa göre birinci türevlerinin alındığı yöntemle türevsel termogravimetri denir. Bu teknik numunenin ağırlık kaybı hızını, zamanın ya da sıcaklığın bir fonksiyonu olarak kaydeder. Ayrıca maksimum ağırlık değişme hızının hangi sıcaklıkta olduğu görüldüğü için, bozunma süreçlerinin incelenmesi veya oksitlenme çalışmalarında oldukça kullanışlı bir yöntemdir. Bu yöntem, ısının soğurulduğu (endotermik) veya açığa çıktığı (ekzotermik) olayların açıklanmasında kullanılabilir (Gündüz 1999). Termogravimetrik yöntemden elde edilen bilgiler türevsel termal analiz (DTA) yöntemine göre

daha sınırlı olup, bunun başlıca nedeni sıcaklık değişiminin maddenin kütlesinde bir değişim oluşturması gerektirdiği içindir (Gündüz 1999).

2.2.4. Element Analiz Tekniği

Element analiz bir bileşiğin dinamik parlak yakma tekniği ile kapalı formülünü bulmada yardımcı olan analiz tekniğidir. Bu teknik yardımıyla homojen durumda 1-1,5 mg ağırlığında örnek numunenin karbon, hidrojen, azot ve kükürt elementleri eş zamanlı olarak analiz edilmektedir. Örnek numuneler analizin doğruluğunu ve hassasiyetini arttırmak için toz olarak numune kabına yerleştirilir. Numune kalay ya da gümüş kapsül içerisine koyulur ve daha sonra yakılarak yükseltgenir. Cihazın çalışma prensibi üç ayrı adımda tanımlanabilir. İlk aşamada örnek kalay (Sn) bir kapsüle konulur ve oksijen (O_2) gazı ile yakılarak yükseltgenir. Sonuçta oluşan gaz karışımı, taşıyıcı inert bir gaz olan He ile özel reaktiflerin bulunduğu kısımda ayrıştırılır ve element karbon, hidrojen, azot ve kükürt sırasıyla CO_2 , H_2O , N_2 ve SO_2 'ye dönüşür. Burada oluşan ve ayrılan karışım gazları fazla oksijenin uzaklaştırılması amacıyla önce bakır (Cu)'dan geçirilerek farklı detektörlere yönlendirilir. Standart kalibrasyonu yapıldıktan sonra peş peşe 2-3 ölçüm alınıp ağırlıkça yüzde olarak ortalama alınarak raporlanır. Analiz süresi yaklaşık 200 saniyedir (Anonim 2014).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 Materyal

Komplekslerin sentezinde yapıları oluşturan geçiş metallerinden kullanılan tuzlar aşağıda verilmiştir.

Ni(II): $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (%97, Riedel-de Haen)

Pd(II): PdCl_2 (%99, Aldrich)

Pt(II): PtCl_2 (%99, Alfa-Aesar)

Cu(II): $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (%99, Sigma-Aldrich)

Zn(II): ZnCl_2 (%96, Merck)

Cd(II): $\text{CdCl}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ (%81, Alfa-Aesar)

Köprü yapıcı ligant olarak siyanür anyonunun potasyum tuzu: KCN (%96, Sigma-Aldrich), nötral ligant olarak piridin türevi: 2-(2-Aminoetil)piridin (% 98, abcr), çözücü olarak saf su ve etanol (%99,8, Sigma-Aldrich) kullanılmıştır.

3.2 Yöntem

- ✓ Komplekslerin Kırmızı altı spektrumları Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, Moleküler Sentezleme ve FT-IR Spektroskopi Araştırma Laboratuvarında bulunan Perkin Elmer 100 FT-IR spektrometresi ile alınmıştır. Spektrumlar ATR (Zayıflatılmış Toplam Yansıma) tekniği ile $4000\text{-}225\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında 4 cm^{-1} çözünürlükte kaydedilmiştir.
- ✓ Komplekslerin Raman spektrumları Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde bulunan RENISHAW RAMAN inVia Mikroskop ile alınmıştır. Spektrumlar $4000\text{-}250\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında kaydedilmiştir.
- ✓ Komplekslerin termal analiz verileri Perkin Elmer Diamond TG/DTA Termal Analiz Cihazı kullanılarak elde edilmiştir. TG (Termogravimetri), DTG (Diferansiyel termogravimetri) ve DTA (Diferansiyel termik analiz) eğrileri aşağıda belirtilen şartlarda eşzamanlı olarak kaydedilmiştir (Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Kimya Bölümü).

Referans : Sinterleşmiş $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

Isıtma hızı : $10\text{ }^\circ\text{C} / \text{dak}$

Kroze : Platin

Atmosfer : Durgun hava

Numune Miktarı : $9 - 12\text{ mg}$

Sıcaklık Aralığı : 40 – 900 °C

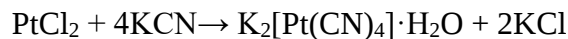
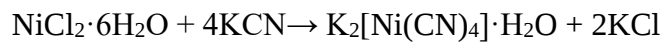
- ✓ Komplekslerin element analizleri standart yöntemler kullanılarak *LECO CHNS-932 Analyzer* cihazı yardımıyla elde edilmiştir (Ortadoğu Teknik Üniversitesi, Merkezi Laboratuvarı).
- ✓ Tek kristal olarak elde edilen komplekslerin kristal yapıları, X-ışınları tek kristal analiz yöntemi ile aydınlatılmıştır. Komplekslerin tek kristal X-ışınları analizleri, Sinop Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırmalar Uygulama ve Araştırma Merkezinde bulunan Bruker/D8 QUEST tek kristal difraktometresi kullanılarak yapılmıştır. Difraktometrede ışın kaynağı olarak 296 K’de Mo-K α ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) ışıması kullanılmış ve Φ ile ω taramalarıyla belli bir maksimum θ üst değerine kadar toplanan verilerden bir kısmı arıtmada değerlendirilmiştir. Analizlerde kullanılan yöntemler; doğrudan yöntemlerle çözüldü; SHELXS-2013 (Sheldrick 2008); tam matrisli en küçük kareler yöntemiyle rafine edildi; SHELXL-2013 (Sheldrick 2015); veri toplama: Bruker APEX2; moleküler grafikler: MERCURY; çözümleme: WinGX (Farrugia 2012); supramoleküler analizler: PLATON (Spek 2009).

3.3 Komplekslerin Sentezi

Komplekslerin sentezi üç aşamada gerçekleştirilmiştir. İlk aşamada başlangıç maddesi olan $K_2[M'(CN)_4] \cdot H_2O$ ($M' = Ni(II), Pd(II)$ veya $Pt(II)$), ikinci aşamada $[MM'(CN)_4] \cdot H_2O$ ($M = Cu(II), Zn(II)$ veya $Cd(II)$ ve $M' = Ni(II), Pd(II)$ veya $Pt(II)$) son aşamada ise nötral ligand (aepy) ilavesiyle dokuz siyanür kompleksi sentezlenmiştir.

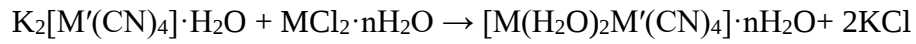
i. $K_2[M'(CN)_4] \cdot H_2O$ [$M' = Ni(II), Pd(II)$ veya $Pt(II)$] komplekslerinin sentezi

1 mmol $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ (0,237 g), 1 mmol $PdCl_2$ (0,177 g) ve 1 mmol $PtCl_2$ (0,266 g) ayrı ayrı 100 mL saf su içinde çözülmüştür. 100 mL saf suda çözülen 4 mmol KCN (0,260 g) ayrı ayrı $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ (0,237 g) çözeltisine, $PdCl_2$ (0,177 g) çözeltisine ve $PtCl_2$ (0,266 g) çözeltisine damla damla ilave edilerek manyetik karıştırıcıda 50°C’de 3 saat karıştırılmıştır. Elde edilen berrak ve turuncu renkte $K_2[Ni(CN)_4] \cdot H_2O$ çözeltisi, berrak ve renksiz $K_2[Pd(CN)_4] \cdot H_2O$ ve $K_2[Pt(CN)_4] \cdot H_2O$ çözeltileri kristallendirilmeye bırakılmıştır. Oda sıcaklığında birkaç gün bekletildikten sonra $K_2[Ni(CN)_4] \cdot H_2O$, $K_2[Pd(CN)_4] \cdot H_2O$ ve $K_2[Pt(CN)_4] \cdot H_2O$ kristalleri elde edilmiştir.



ii. $[M(H_2O)_2M'(CN)_4] \cdot nH_2O$ [$M = Cu(II), Zn(II)$ veya $Cd(II)$; $M' = Ni(II), Pd(II)$ veya $Pt(II)$] komplekslerinin sentezi

1 mmol $K_2[M'(CN)_4] \cdot H_2O$ ($K_2[Ni(CN)_4] \cdot H_2O = 0,258$ g, $K_2[Pd(CN)_4] \cdot H_2O = 0,306$ g veya $K_2[Pd(CN)_4] \cdot H_2O = 0,395$ g) kompleksleri ayrı ayrı 30 mL saf suda çözülerek, manyetik karıştırıcılarda 4-5 dakika karıştırılmıştır. Hazırlanan komplekslere ayrı ayrı 10 mL saf suda çözülen 1 mmol $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ (0,170 g), $ZnCl_2$ (0,136 g), $CdCl_2 \cdot 4H_2O$ (0,255 g) tuzlarının sulu çözeltileri, $K_2[M'(CN)_4] \cdot H_2O$ ($M' = Ni(II), Pd(II)$ veya $Pt(II)$) çözeltilerine damla damla ilave edilmiştir. Çözeltiler manyetik karıştırıcıda oda sıcaklığında 3 saat karıştırılmıştır. Elde edilen çözeltiler süzölmüş ve oda sıcaklığında kurumaya bırakılmıştır. $[MM'(CN)_4] \cdot H_2O$ ($M = Cu(II), Zn(II)$ veya $Cd(II)$, $M' = Ni(II), Pd(II)$ veya $Pt(II)$) kompleksleri elde edilmiştir.



iii. $[ML_2M'(\mu-CN)_4]_n \cdot nH_2O$ ($M(II) = Cu, Zn$ veya Cd ; $M'(II) = Ni, Pd$ veya Pt) komplekslerinin sentezi

Elde edilen toz halindeki 1 mmol $[MM'(CN)_4] \cdot H_2O$ ($[CuNi(CN)_4] \cdot H_2O = 0,244$ g, $[ZnNi(CN)_4] \cdot H_2O = 0,246$ g, $[CdNi(CN)_4] \cdot H_2O = 0,340$ g, $[CuPd(CN)_4] \cdot H_2O = 0,292$ g, $[ZnPd(CN)_4] \cdot H_2O = 0,293$ g, $[CdPd(CN)_4] \cdot H_2O = 0,340$ g, $[CuPt(CN)_4] \cdot H_2O = 0,381$ g), $[ZnPt(CN)_4] \cdot H_2O = 0,383$ g, $[CdPt(CN)_4] \cdot H_2O = 0,430$ g) komplekslerin sulu çözeltileri beş dakika süreyle manyetik karıştırıcıda karıştırıldıktan sonra 10 mL etil alkolde çözülen 2 mmol 0,244 g aepy karışmakta olan çözeltilere damla damla ilave edilmiştir. Son olarak elde edilen bu çözeltilere %25 lik amonyak çözeltisi (5 mL) eklenmiştir. Çözeltiler 55°C'de 3 saat karıştırıldıktan sonra süzölüp oda sıcaklığında kristallendirilmeye bırakılmıştır.

4. BULGULAR

4.1 Element Analizi

Elde edilen komplekslerin kapalı formülleri, molekül ağırlıkları, deneysel ve hesaplanan C, H ve N element analiz sonuçları Tablo 4.1’de verilmiştir.

Tablo 4.1. Komplekslerin element analizi sonuçları.

Kompleksler	M _A (g/mol)	% C		% N		% H	
		Deneysel	Hesaplanan	Deneysel	Hesaplanan	Deneysel	Hesaplanan
[Ni(μ-CN)(CN) ₃ Cu(aepy) ₂].2H ₂ O C ₁₈ H ₂₄ N ₈ O ₂ NiCu (1)	506,70	42,46	42,67	22,09	22,12	4,74	4,77
[Pd(μ-CN)(CN) ₃ Cu(aepy) ₂].2H ₂ O C ₁₈ H ₂₄ N ₈ O ₂ PdCu (2)	554,39	38,95	39,00	20,29	20,21	4,34	4,36
[Pt(μ-CN)(CN) ₃ Cu(aepy) ₂].2H ₂ O C ₁₈ H ₂₄ N ₈ O ₂ PtCu (3)	643,08	33,59	33,62	17,55	17,43	3,85	3,76
[Ni(μ-CN)(CN) ₃ Zn(aepy) ₂] C ₁₈ H ₂₀ N ₈ NiZn (4)	472,50	45,79	45,76	23,63	23,72	4,25	4,27
[Pd(μ-CN)(CN) ₃ Zn(aepy) ₂] C ₁₈ H ₂₀ N ₈ PdZn (5)	520,22	34,68	34,06	15,27	18,86	5,52	4,29
[Pt(μ-CN)(CN) ₃ Zn(aepy) ₂] C ₁₈ H ₂₀ N ₈ PtZn (6)	608,87	39,57	41,56	20,15	21,54	4,10	3,88
[Ni(μ-CN)(CN) ₃ Cd(aepy) ₂] _n C ₁₈ H ₂₀ N ₈ NiCd (7)	519,51	41,71	41,61	21,63	21,57	3,88	3,88
[Pt(μ-CN)(CN) ₃ Cd(aepy) ₂] _n C ₁₈ H ₂₄ N ₈ PtCd (8)	567,24	37,48	38,11	19,45	19,75	4,54	3,55
(Haepy) ₂ [Pt(CN) ₄] C ₁₈ H ₂₂ N ₈ Pt (9)	545,50	30,81	31,28	20,15	19,90	2,89	2,63

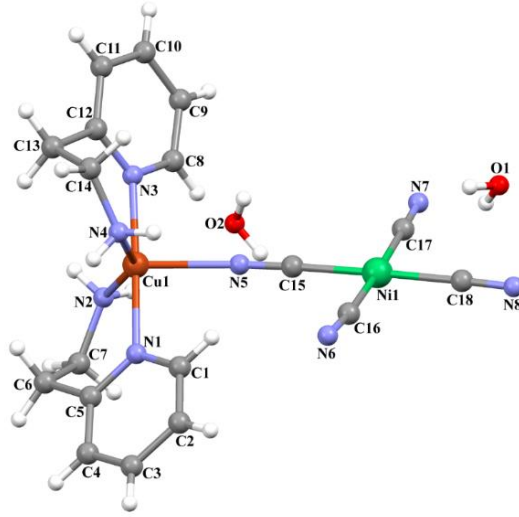
Tablo 4.1’de verilen komplekslerin birim formülleri kullanılarak hesaplanan karbon (C), azot (N) ve hidrojen (H) yüzde oranları element analiz sonuçları ile elde edilen sonuçlar karşılaştırıldığında analiz sonuçlarının komplekslerin birim formüllerini doğruladıkları görülmüştür.

4.2 Komplekslerin Kristal Yapı Analizleri

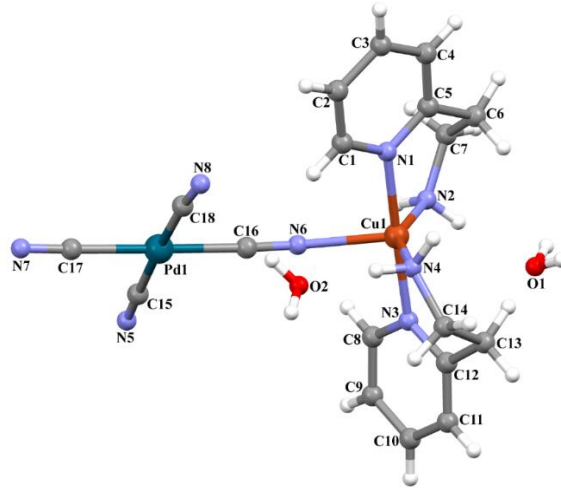
Elde edilen komplekslerin veri toplama ve kristal yapı tayinlerinin detayları Tablo 4.2, Tablo 4-3 ve Tablo 4.4’de verilmiştir.

1-3 Kompleksleri

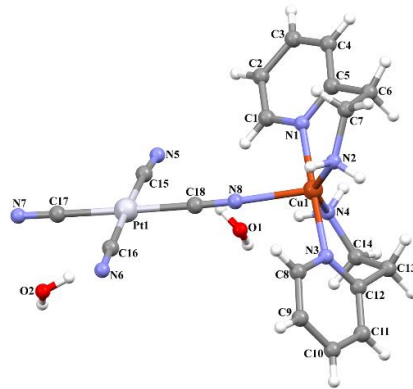
Heterometalik 1-3 kompleksleri, koordinasyon içermeyen bir polimer dinükleer asimetrik birime sahiptir (Şekil 4.1). Kristalografik analizler, heterometalik 1-3 komplekslerinin birbirine çok benzer olduğunu göstermektedir. Her kompleks, P2₁ uzay grubunda kristallenir.



(a)



(b)



(c)

Şekil 4.1 Atom numaralandırma şemalarını gösteren 1 (a), 2 (b) ve 3 (c) komplekslerinin moleküler yapıları.

Heterometalik **1-3** komplekslerinin asimetrik birimi bir Cu(II) iyonu, bir M iyonu [**1** kompleksinde M = Ni(II), **2** kompleksinde Pd(II) ve **3** kompleksinde Pt(II)], dört siyanür ligantı, iki aepy ligantı ve iki koordine edilmemiş su molekülünden oluşur. Her bir Cu(II) iyonu, siyanür ligandından bir azot atomu ve aepy ligantlarından dört azot atomu ile koordine edilir (Şekil 4.1).

Tablo 4.2. 1-9 kompleksleri için kristal verileri ve yapısal parametreleri

Kristal veri	1	2	3	4	5
Ampirik formül	C ₁₈ H ₂₄ CuN ₈ NiO ₂	C ₁₈ H ₂₄ CuN ₈ PdO ₂	C ₁₈ H ₂₄ CuN ₈ PtO ₂	C ₁₈ H ₂₀ NiN ₈ Zn	C ₁₈ H ₂₀ PdN ₈ Zn
Formül ağırlığı	506,70	554,39	643,08	472,50	520,19
Kristal sistemi	Monoklinik	Monoklinik	Monoklinik	Monoklinik	Monoklinik
Uzay grubu	P2 ₁	P2 ₁	P2 ₁	C2/c	C2/c
<i>a</i> (Å)	8,037 (5)	8,161 (5)	8,172 (5)	14,166 (5)	14,334 (5)
<i>b</i> (Å)	15,985 (4)	16,078 (4)	16,091 (4)	11,709 (4)	11,962 (4)
<i>c</i> (Å)	8,693 (5)	8,729 (5)	8,725 (5)	12,535 (5)	12,520 (5)
α (°)	90,00	90,00	90,00	90,00	90,00
β (°)	100,881 (5)	100,072 (5)	100,281 (5)	94,707 (5)	94,354 (5)
γ (°)	90,00	90,00	90,00	90,00	90,00
<i>V</i> (Å ³)	1096,7 (10)	1127,7 (10)	1128,9 (10)	2072,2 (14)	2140,5 (14)
<i>Z</i>	2	2	2	4	4
<i>D_c</i> (g cm ⁻³)	1,534	1,633	1,892	1,515	1,614
μ (mm ⁻¹)	1,86	1,77	7,16	2,09	1,98
θ mertebesi (°)	2,4-27,5	2,4-27,5	2,5-27,6	2,3-27,6	2,7-27,6
Ölçülen yans.	10156	19502	24446	11429	8708
Bağımsız yans.	4392	5191	5199	2399	2098
<i>R</i> _{int}	0,023	0,028	0,037	0,024	0,055
<i>S</i>	1,05	1,03	1,05	1,05	1,32
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂	0,027/0,064	0,022/0,052	0,032/0,079	0,021/0,053	0,101/0,240
$\Delta\rho_{\max}/\Delta\rho_{\min}$ (eÅ ⁻³)	0,42/-0,30	0,25/-0,27	1,66/-0,77	0,35/-0,25	2,94/-3,95

Tablo 4.2. Devam

Kristal veri	6	7	8	9
Ampirik formül	C ₁₈ H ₂₀ PtN ₈ Zn	C ₁₈ H ₂₀ CdN ₈ Ni	C ₁₈ H ₂₀ CdN ₈ Pd	C ₁₈ H ₂₂ N ₈ Pt
Formül ağırlığı	608,88	519,53	567,22	545,52
Kristal sistemi	Monoklinik	Triklinik	Triklinik	Triklinik
Uzay grubu	C2/c	P-1	P-1	P-1
<i>a</i> (Å)	14,299 (5)	7,777 (5)	7,807 (5)	7,683 (5)
<i>b</i> (Å)	11,936 (5)	8,790 (4)	8,760 (4)	8,215 (4)
<i>c</i> (Å)	12,562 (5)	9,361 (5)	9,535 (5)	8,894 (5)
α (°)	90,00	62,925 (5)	63,526 (5)	99,930 (5)
β (°)	94,171 (5)	80,400 (6)	80,901 (6)	109,818 (4)
γ (°)	90,00	63,762 (5)	64,414 (5)	101,818 (5)
<i>V</i> (Å ³)	2138,3 (14)	510,6 (5)	526,0 (5)	498,8 (5)
<i>Z</i>	4	1	1	1
<i>D_c</i> (g cm ⁻³)	1,891	1,690	1,791	1,816
μ (mm ⁻¹)	7,68	1,98	1,89	7,05
θ mertebesi (°)	2,2-27,4	2,5-27,5	2,4-27,5	2,6-27,6
Ölçülen yans.	7109	5783	7063	5597
Bağımsız yans.	1993	2297	2424	2277
<i>R</i> _{int}	0,068	0,031	0,021	0,021

S	1,15	1,13	1,24	1,06
R1/wR2	0,108/0,255	0,023/0,056	0,025/0,062	0,015/0,037
$\Delta\rho_{\max}/\Delta\rho_{\min}$ (eÅ ⁻³)	5,46/-9,97	0,74/-0,96	1,38/-1,17	1,52/-1,14

Tablo 4.3. 1-9 kompleksleri için seçilen bağ uzunlukları ve bağ açıları (Å, °)

Kompleks 1					
N1-Cu1	2,032(2)	N3-Cu1	2,037(2)	N5-Cu1	2,190(2)
Cu1-N2	2,022(3)	Cu1-N4	2,029(3)	C15-Ni1	1,869(3)
C16-Ni1	1,860(3)	C17-Ni1	1,881(3)	C18-Ni1	1,866(3)
N2-Cu1-N1	91,73(11)	N4-Cu1-N1	87,21(11)	N2-Cu1-N3	88,15(10)
N4-Cu1-N3	92,15(10)	N1-Cu1-N3	178,48(10)	N2-Cu1-N5	105,27(10)
N4-Cu1-N5	104,53(11)	N1-Cu1-N5	91,60(10)	N3-Cu1-N5	89,89(10)
Kompleks 2					
Cu1-N1	2,034(3)	Cu1-N4	2,042(3)	Cu1-N6	2,194(3)
C18-Pd1	2,001(4)	Cu1-N2	2,015(3)	Cu1-N3	2,032(3)
C15-Pd1	1,998(4)	C16-Pd1	1,989(4)	C17-Pd1	1,997(4)
N2-Cu1-N3	88,90(14)	N2-Cu1-N1	91,57(15)	N2-Cu1-N4	150,97(13)
N3-Cu1-N4	92,01(14)	N1-Cu1-N4	86,78(15)	N2-Cu1-N6	104,73(14)
N3-Cu1-N6	89,82(13)	N1-Cu1-N6	91,65(13)	N4-Cu1-N6	104,29(14)
Kompleks 3					
N3-Cu1	2,033(8)	N4-Cu1	2,042(9)	N8-Cu1	2,188(9)
C18-Pt1	1,984(10)	N1-Cu1	2,036(10)	N2-Cu1	2,015(8)
C15-Pt1	2,004(10)	C16-Pt1	1,986(10)	C17-Pt1	1,996(10)
N2-Cu1-N3	88,9(3)	N2-Cu1-N1	91,8(4)	N2-Cu1-N4	151,3(3)
N3-Cu1-N4	92,0(3)	N1-Cu1-N4	86,5(5)	N2-Cu1-N8	104,4(3)
N3-Cu1-N8	90,1(3)	N1-Cu1-N8	91,4(3)	N4-Cu1-N8	104,4(3)
Kompleks 4					
Zn1-N5	1,995(2)	Zn1-N2	2,0212(13)	Zn1-N1	2,2612(14)
Ni1-C10	1,853(2)	Ni1-C9	1,861(2)	Ni1-C8	1,8669(17)
N5-Zn1-N2	122,97(4)	N2-Zn1-N2 ⁱ	114,07(8)	N2-Zn1-N1 ⁱ	91,26(5)
N5-Zn1-N1	87,62(3)	N2-Zn1-N1	91,32(5)	N1-Zn1-N1 ⁱ	175,25(6)
Kompleks 5					
N1-Zn1	2,258(11)	N2-Zn1	2,012(12)	N3-Zn1	2,016(16)
C8-Pd1	1,85(2)	C9-Pd1	1,993(18)	C10-Pd1	2,05(2)
N2-Zn1-N2 ⁱ	111,7(8)	N2-Zn1-N3	124,1(4)	N2-Zn1-N1	91,4(5)
N2-Zn1-N1 ⁱ	91,6(5)	N3-Zn1-N1	87,3(3)	N1-Zn1-N1 ⁱ	174,7(6)
Kompleks 6					
Zn1-N1	2,26(2)	Zn1-N2	2,011(19)	Zn1-N3	2,00(3)
C8-Pt1	1,71(3)	C9-Pt1	1,94(2)	C10-Pt1	2,07(3)
N3-Zn1-N2	116,7(12)	N2-Zn1-N2 ⁱ	111,6(13)	N2-Zn1-N1 ⁱ	91,5(8)
N3-Zn1-N1	97,9(11)	N2-Zn1-N1	91,7(8)		

Kompleks 7					
Cd1-N2	2,321(2)	Cd1-N1	2,3636(18)	Cd1-N3	2,3913(18)
C8-Ni1	1,861(2)	C9-Ni1	1,872(2)		
N2-Cd1-N1 ⁱⁱ	98,95(7)	N2-Cd1-N1	81,05(7)	N2-Cd1-N3 ⁱⁱ	96,18(7)
N2-Cd1-N3	83,82(7)	N1-Cd1-N3 ⁱⁱ	96,47(7)	N1-Cd1-N3	83,53(7)
Kompleks 8					
Cd1-N2	2,313(3)	Cd1-N1	2,377(3)	Cd1-N3	2,386(3)
C8-Pd1	1,986(3)	C9-Pd1	1,996(4)		
N2-Cd1-N1	80,55(10)	N2-Cd1-N1 ⁱⁱ	99,45(10)	N2-Cd1-N3	95,82(12)
N1-Cd1-N3	96,66(11)	N2-Cd1-N3 ⁱⁱ	84,18(12)	N1-Cd1-N3 ⁱⁱ	83,34(11)
Kompleks 9					
Pt1-C9	1.986(3)	Pt1-C8	1.994(3)		

Tüm Cu(II) iyonlarının koordinasyon küreleri, **1** kompleksinde 0,47 lik [$\tau = (178,48-150,20) / 60 = 0,47$], **2** kompleksinde 0,46'lık [$\tau = (178,29-150,97) / 60 = 0,46$] ve **3** kompleksinde 0,45'lik [$\tau = (178,10-151,28) / 60 = 0,45$] τ değerlerine sahip çarpık kare piramidal geometridedir. Her bir metal iyonu [M = Ni(II) (**1**), Pd(II) (**2**) ve Pt(II) (**3**)] siyanür ligantlarından dört karbon atomu ile koordine edilir, böylece kare düzlemsel koordinasyon geometri gösterir. Cu(II) ve metal iyonları **1** kompleksinde $[\text{Ni}(\mu\text{-CN})(\text{CN})_3\text{Cu}(\text{aepy})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, **2** kompleksinde $[\text{Pd}(\mu\text{-CN})(\text{CN})_3\text{Cu}(\text{aepy})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve **3** kompleksinde $[\text{Pt}(\mu\text{-CN})(\text{CN})_3\text{Cu}(\text{aepy})_2]$ kümelerini oluşturmak için Cu...M mesafeleri **1** kompleksi için 5,120 Å, **2** kompleksi için 5,239 Å ve **3** kompleksi için 5,231 Å olacak şekilde siyanür ligantıyla köprülenir. Komşu kümeler ayrıca 3D supramoleküler ağ oluşturarak O-H...O, N-H...O ve N-H...N hidrojen bağları (Tablo 4.4) ile birleştirilir (Şekil 4.2).

Tablo 4.4. 1-9 kompleksleri için hidrojen bağı parametreleri (Å, °)

D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
Kompleks 1				
O2—H2C...N6	0,83(2)	2,28(2)	3,079(4)	162
O1—H1B...N7	0,82(2)	2,01(2)	2,802(4)	163
N4—H4A...O2	0,85(4)	2,05(4)	2,897(4)	174
N2—H2A...N6 ⁱ	0,84(4)	2,22(4)	3,009(4)	155
N4—H4B...N8 ⁱⁱ	0,84(4)	2,27(4)	3,099(4)	170
N2—H2B...O1 ⁱⁱ	0,88(4)	2,06(4)	2,924(4)	171
O2—H2D...O1 ⁱⁱⁱ	0,81(2)	2,01(2)	2,809(3)	171

Kompleks 2

N2—H2A···O1	0,89	2,05	2,939(5)	175
N4—H4A···N7	0,89	2,23	3,097(5)	166
N4—H4B···O2	0,89	2,01	2,899(5)	173
O1—H1C···N5	0,81(2)	2,00(3)	2,799(5)	167
O2—H2C···N8 ⁱ	0,82(3)	2,32(3)	3,105(5)	163
C4—H4···O2 ⁱⁱⁱ	0,93	2,58	3,317(6)	136
O1—H1D···N7 ^{iv}	0,83(2)	2,19(3)	3,010(5)	172
N2—H2B···N8 ^{iv}	0,89	2,22	3,040(5)	153
O2—H2D···O1 ^v	0,83(3)	1,99(3)	2,810(5)	176

Kompleks 3

C4—H4···O1 ⁱ	0,93	2,58	3,313(13)	136
N2—H2A···N5 ⁱⁱ	0,89	2,21	3,027(12)	153
N2—H2B···O2 ⁱⁱⁱ	0,89	2,05	2,939(12)	175
N4—H4A···O1	0,89	2,02	2,902(12)	173
N4—H4B···N7 ⁱⁱⁱ	0,89	2,23	3,102(12)	166
O1—H1C···O2 ^{iv}	0,83	2,14	2,815(11)	139
O1—H1D···N5	0,83(3)	2,36(4)	3,102(13)	149

Kompleks 4

N2—H2A···N4 ⁱⁱⁱ	0,90	2,30	3,112(2)	150
N2—H2B···N3 ^{iv}	0,90	2,11	2,965(2)	157

Kompleks 5

N2—H2B···N5 ⁱⁱⁱ	0,90	2,28	3,09(2)	150
N2—H2A···N4 ^{iv}	0,90	2,10	2,96(2)	158

Kompleks 6

N2—H2A···N5 ⁱⁱ	0,89	2,24	3,04(3)	149
N2—H2B···N4 ⁱⁱⁱ	0,89	2,09	2,92(3)	154

Kompleks 7

C6—H6B···N3 ⁱⁱ	0,97	2,51	3,380(3)	150
N2—H2A···N4 ⁱⁱⁱ	0,89(3)	2,14(3)	3,024(3)	172

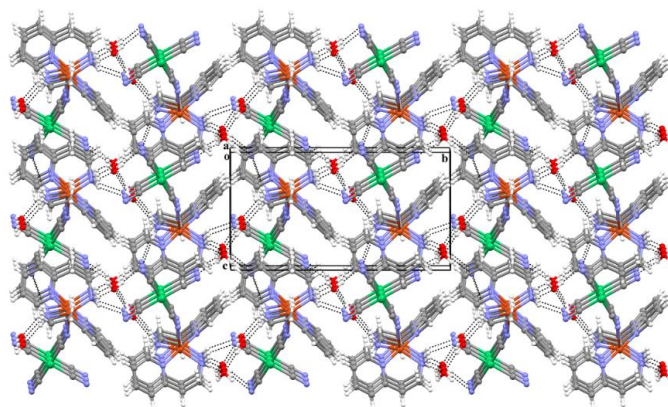
Kompleks 8

C6—H6A···N3	0,97	2,49	3,359(5)	149
N2—H2A···N4 ⁱⁱⁱ	0,90	2,14	3,013(4)	163

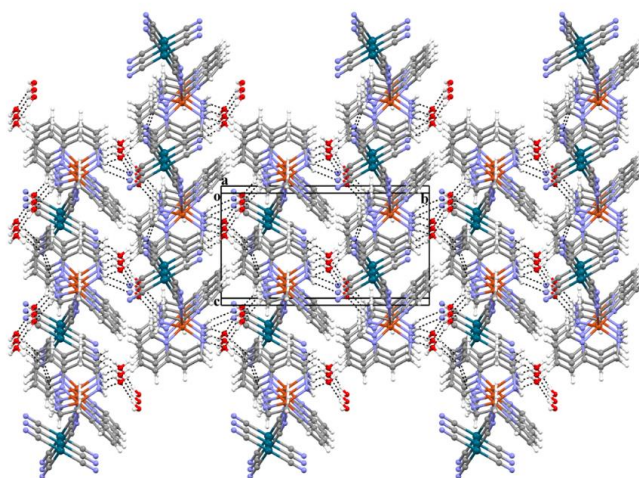
Kompleks 9

N2—H2C···N4 ⁱⁱ	0,88(4)	2,09(4)	2,926(3)	159
N2—H2B···N3	0,90(4)	2,06(4)	2,895(3)	154

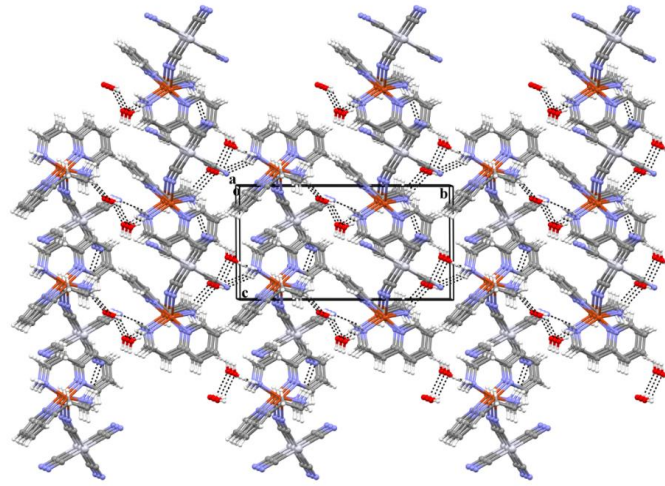
Simetri Kodları: (i) $-x+2, y+1/2, -z+1$; (ii) $x-1, y, z-1$; (iii) $-x+2, y-1/2, -z+2$ for **1**; (i) $x+1, y, z+1$; (iii) $x, y, z-1$; (iv) $-x+1, y+1/2, -z+1$; (v) $-x+1, y-1/2, -z+2$ for **2**; (i) $x, y, z+1$; (ii) $-x+1, y-1/2, -z+2$; (iii) $x+1, y, z+1$; (iv) $-x+1, y+1/2, -z+1$ for **3**; (iii) $-x, y+1, -z+1/2$; (iv) $-x+1/2, y+1/2, -z+1/2$ for **4**; (iii) $-x, y-1, -z+1/2$; (iv) $x+1/2, y-1/2, z$ for **5**; (ii) $x, y+1, z$; (iii) $-x-1/2, y+1/2, -z+3/2$ for **6**; (ii) $-x, -y, -z$; (iii) $-x+1, -y-1, -z$ for **7**; (iii) $-x+1, -y+1, -z+2$ for **8**; (ii) $-x, -y, -z+1$; (iii) $-x+1, -y+1, -z+1$ for **9**.



(a)



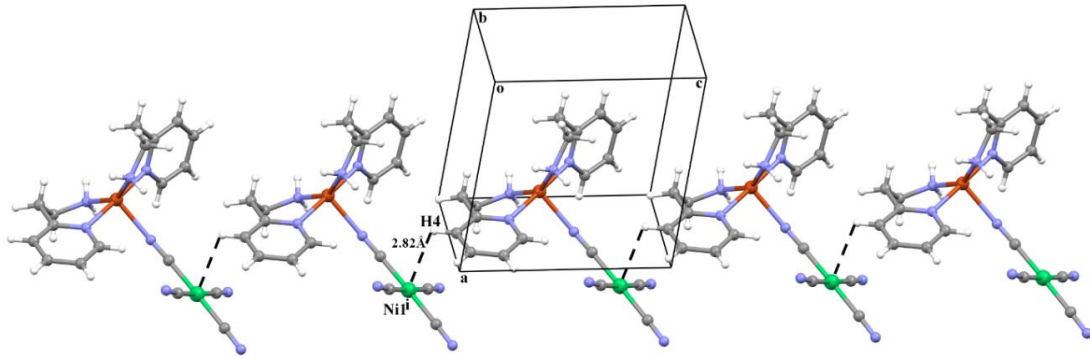
(b)



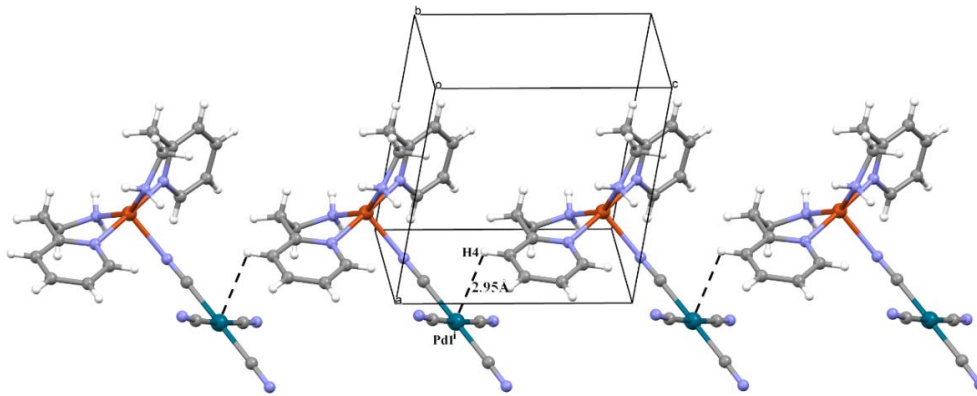
(c)

Şekil 4.2 1 (a), 2 (b) ve 3 (c) Komplekslerinde sonsuz 3D supramoleküler kafes yapı.

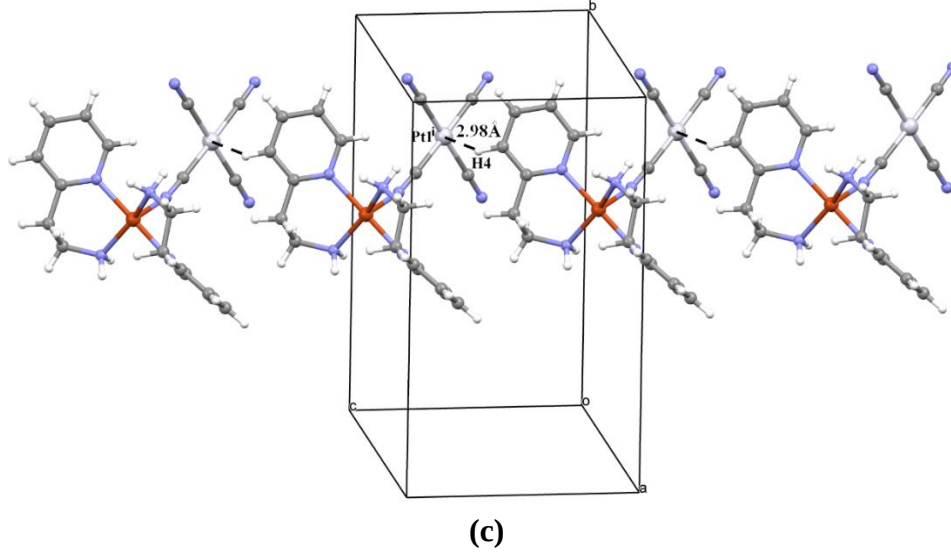
M iyonu [M = **1** kompleksinde Ni(II), **2** kompleksinde Pd(II) ve **3** kompleksinde Pt(II)] ve aeapy ligandının H4 atomu arasında [H4...M = 2,82 Å (**1**), 2,95 Å (**2**) ve 2,98 Å (**3**)] moleküller arası C-H...M etkileşimleri komplekslerin en göze çarpan özellikleridir. Bitişik kümeler ayrıca 1D kafes oluşturarak C-H...M etkileşimleri ile birleştirilir (Şekil 4.3).



(a)



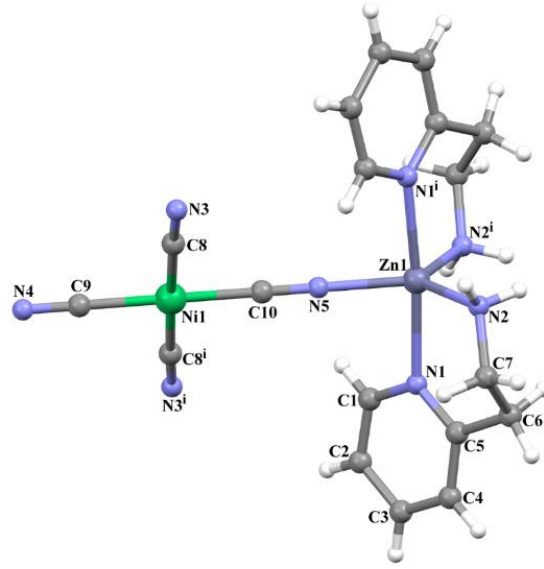
(b)



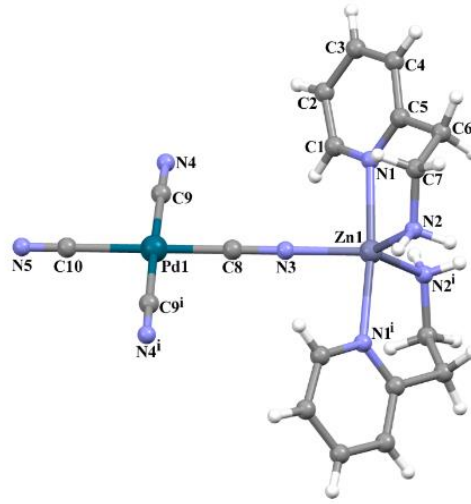
Şekil 4.3. 1 (a), 2 (b) ve 3 (c) komplekslerinde C-H···M etkileşimleri.

4-6 Kompleksleri

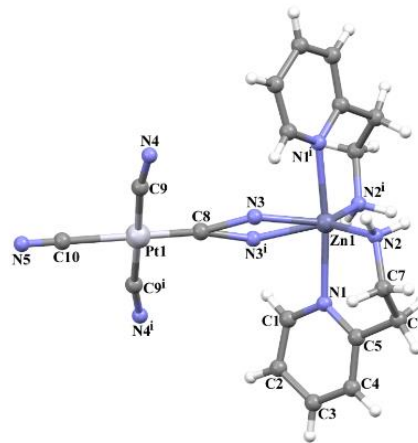
Atom numaralandırma şeması ile birlikte heterometalik **4-6** komplekslerinin moleküler yapısı, Şekil 4.4 'de gösterilmektedir. Her bir kompleks C2/c uzay grubunda kristallenir. Heterometalik **4-6** komplekslerinin asimetrik birimi bir Zn(II) iyonu, bir metal iyonu [M = Ni(II) **4** kompleksinde, Pd(II) **5** kompleksinde ve Pt(II) **6** kompleksinde], üç siyanür ligandı ve bir aepey ligandından oluşur. Her Zn(II) iyonu, bir simetri merkezi üzerinde bulunur ve siyanür ligandından bir azot atomu ve aepey ligantlarından dört azot atomu ile koordine edilir. Tüm Zn(II) iyonlarının koordinasyon küreleri, τ değerleri **4** kompleksinde 0,87 [$\tau = (175,25-122,97) / 60 = 0,87$], **5** kompleksinde 0,84 [$\tau = (174,69-124,14) / 60 = 0,84$] ve **6** kompleksinde 0,84 [$\tau = (174,21-124,05) / 60 = 0,84$] olan çarpık trigonal bipiramidal geometridir. Her bir M iyonu [M = Ni(II) (**4**), Pd(II) (**5**) ve Pt(II) (**6**)] bir simetri merkezi üzerinde bulunur ve siyanür ligantlarından dört karbon atomu ile koordine edilir, böylece kare düzlemsel bir koordinasyon geometrisi gösterir.



(a)



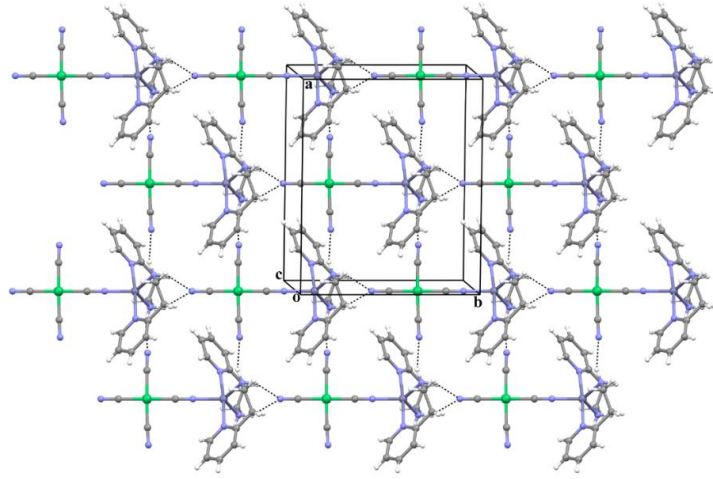
(b)



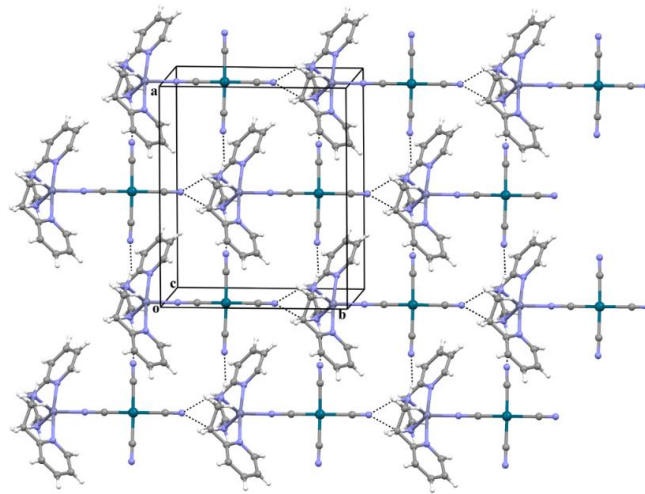
(c)

Şekil 4.4. Atom numaralandırma şemalarını gösteren 4 (a), 5 (b) ve 6 (c) komplekslerinin moleküler yapıları.

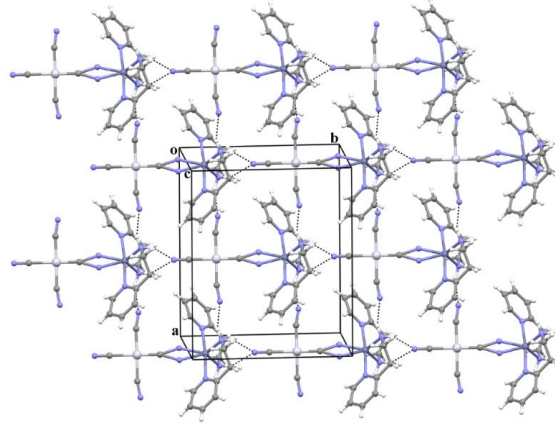
Zn(II) ve M iyonları, **4** kompleksinde $[\text{Ni}(\mu\text{-CN})(\text{CN})_3\text{Zn}(\text{aepy})_2]$, **5** kompleksinde $[\text{Pd}(\mu\text{-CN})(\text{CN})_3\text{Zn}(\text{aepy})_2]$ ve **6** kompleksinde $[\text{Pt}(\mu\text{-CN})(\text{CN})_3\text{Zn}(\text{aepy})_2]$ kümeleri oluşturmak için Zn(II)···M mesafeleri **4** kompleksinde 4,996 Å, **5** kompleksinde 5,113 Å ve **6** kompleksinde 5,102 Å olacak şekilde siyanür ligandı ile köprülenir, **4-6** komplekslerinde, 2D supramoleküler ağ üreten N-H···N hidrojen bağları Tablo 4.4’de verilmiş ve Şekil 4.5’de gösterilmiştir.



(a)



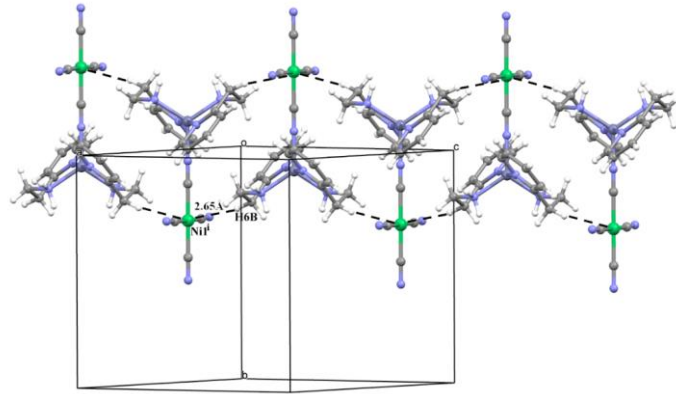
(b)



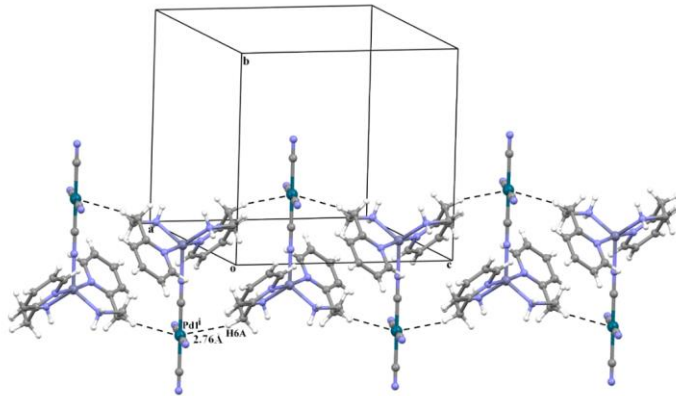
(c)

Şekil 4.5. 4 (a), 5 (b) ve 6 (c) komplekslerinde sonsuz 2D supramoleküler kafes yapı.

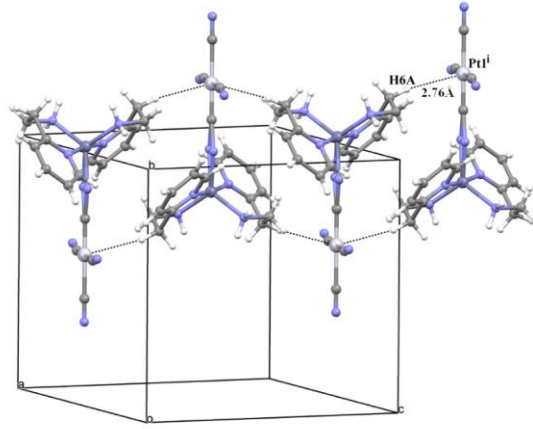
4-6 Komplekslerinde metal iyonu ve aepy ligandının H atomu arasında C-H...M etkileşimleri de vardır [4 kompleksinde $H\cdots M = 2,65 \text{ Å}$, 5 kompleksinde $2,76 \text{ Å}$ ve 6 kompleksinde $2,76 \text{ Å}$] ve 1D kafes yapısını oluşturur (Şekil 4.6).



(a)



(b)

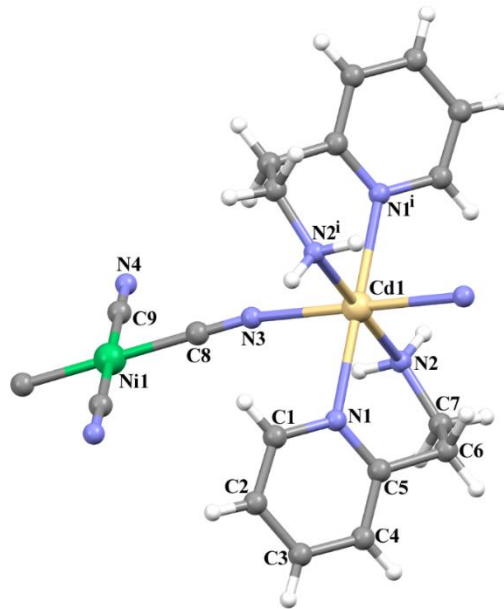


(c)

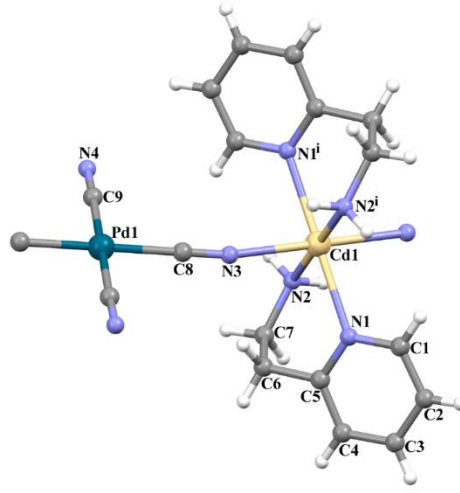
Şekil 4.6. 4 (a), 5 (b) ve 6 (c) Komplekslerinde C-H...M etkileşimleri.

7-8 Kompleksleri

X-ışını tek kristal çalışması, **7-8** heterometalik komplekslerinin 1D koordinasyon polimerlerine sahip olduğunu göstermektedir. Her bir kompleks uzay grubu P-1'de kristallenir. Heterometalik **7-8** komplekslerinin asimetrik birimi, bir Cd(II) iyonu, bir M iyonu [7 kompleksinde M = Ni(II) ve 8 kompleksinde Pd(II)], iki siyanür ligandı ve bir aepy ligandından oluşur (Şekil 4.7).



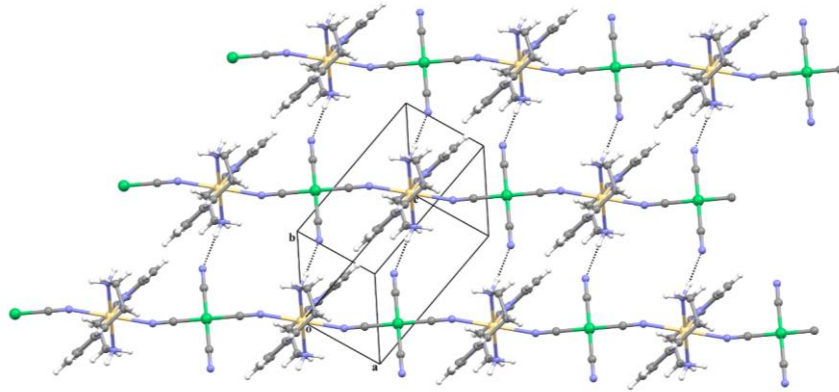
(a)



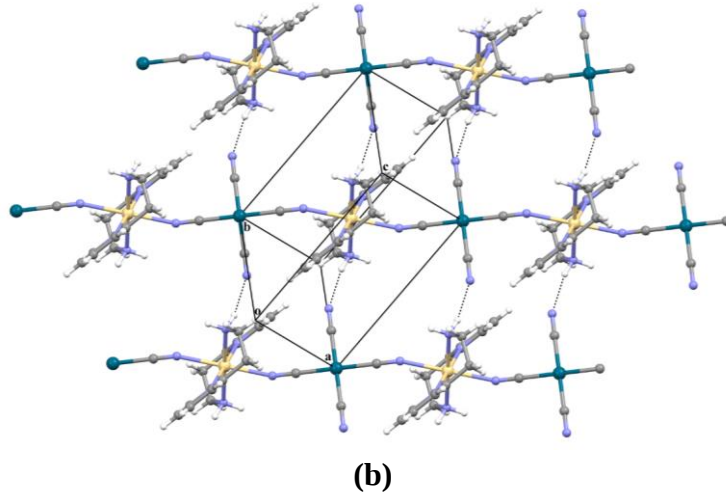
(b)

Şekil 4.7. Atom numaralandırma şemalarını gösteren **7** (a) ve **8** (b) Komplekslerinin moleküler yapıları.

Her bir Cd(II) iyonu bir simetri merkezi üzerinde bulunur ve siyanür ligantlarından iki azot atomu ve aepy ligantlarından dört azot atomu ile koordine edilir, böylece bozulmuş bir oktahedral koordinasyon geometrisi gösterir. Cd(II) ve metal iyonları, 1D koordinasyon polimerleri (Şekil 4.8) oluşturmak için siyanür ligandları ile köprülenir, Cd...M ayırmaları **7** kompleksinde 5,346 Å ve **8** kompleksinde 5,445 Å'dir.

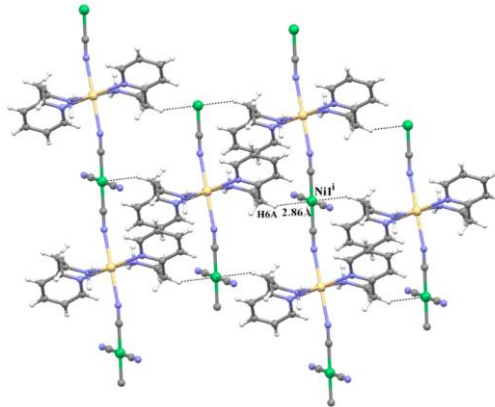


(a)



Şekil 4.8. 7 (a) ve 8 (b) komplekslerinde sonsuz bir 2D supramoleküler kafes yapı.

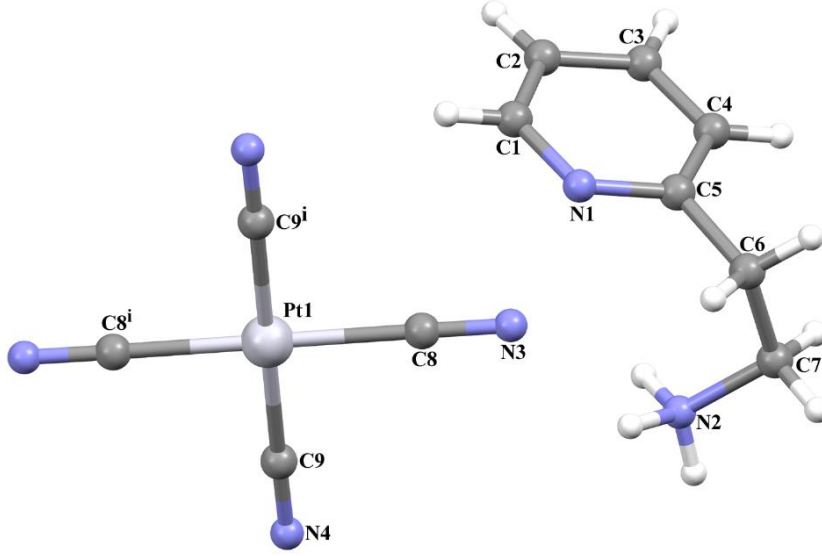
7-8 komplekslerinde moleküller arası N-H...N hidrojen bağları, polimerik zincirleri, kristal yapının stabilizasyonunda etkili oldukları 2D ağ yapısına bağlar (Şekil 8). 7 kompleksinde bu 1D koordinasyon polimerlerine bitişik olarak 2D kafes oluşturarak C-H...Ni etkileşimi [$H\cdots Ni = 2,86 \text{ Å}$] de eklenir (Şekil 4.9).



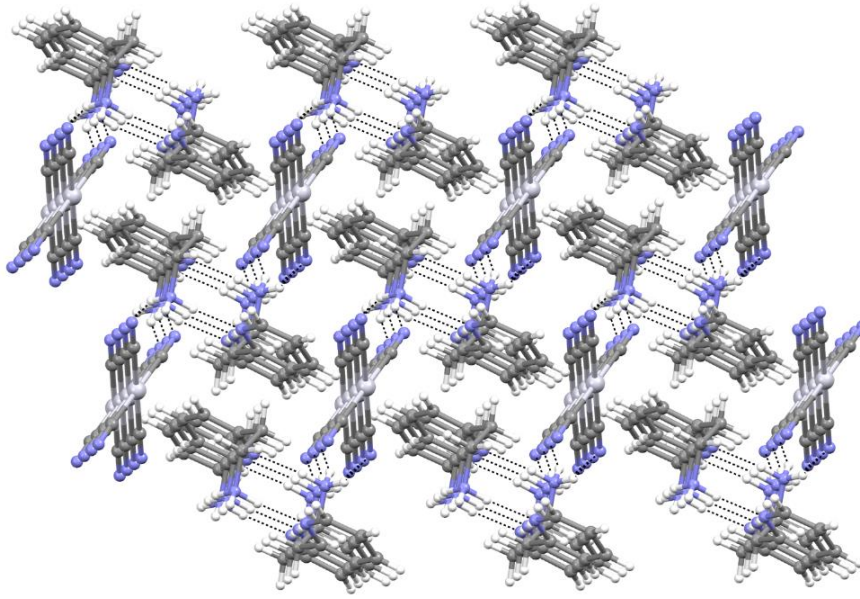
Şekil 4.9. 7'deki C-H...Ni etkileşimleri.

9 Kompleksi

9 Kompleksinin atom numaralandırma şemasıyla moleküler yapısı, Şekil 4.10'da gösterilmektedir. 9 Kompleksinin asimetrik birimi bir Pt(II) iyonu, iki siyanür ligandı, 2-(2-aminoetil)piridin ligandı protonlanmış ve 2-(piridin-2-il)etanaminyum tamamlayıcı katyonu ile oluşur. Kompleks yapıda, anyonik kompleks olarak bulunmaktadır. Pt(II) iyonu bir simetri merkezi üzerinde bulunur ve siyanür ligantlarından dört karbon atomu ile koordine edilir, böylece kare düzlemsel bir koordinasyon geometrisi gösterir. Moleküller arası N-H...N hidrojen bağları 3D kafes yapısı oluşturur (Şekil 4.11).



Şekil 4.10. Atom numaralandırma şemasını gösteren **9** kompleksinin moleküler yapısı.

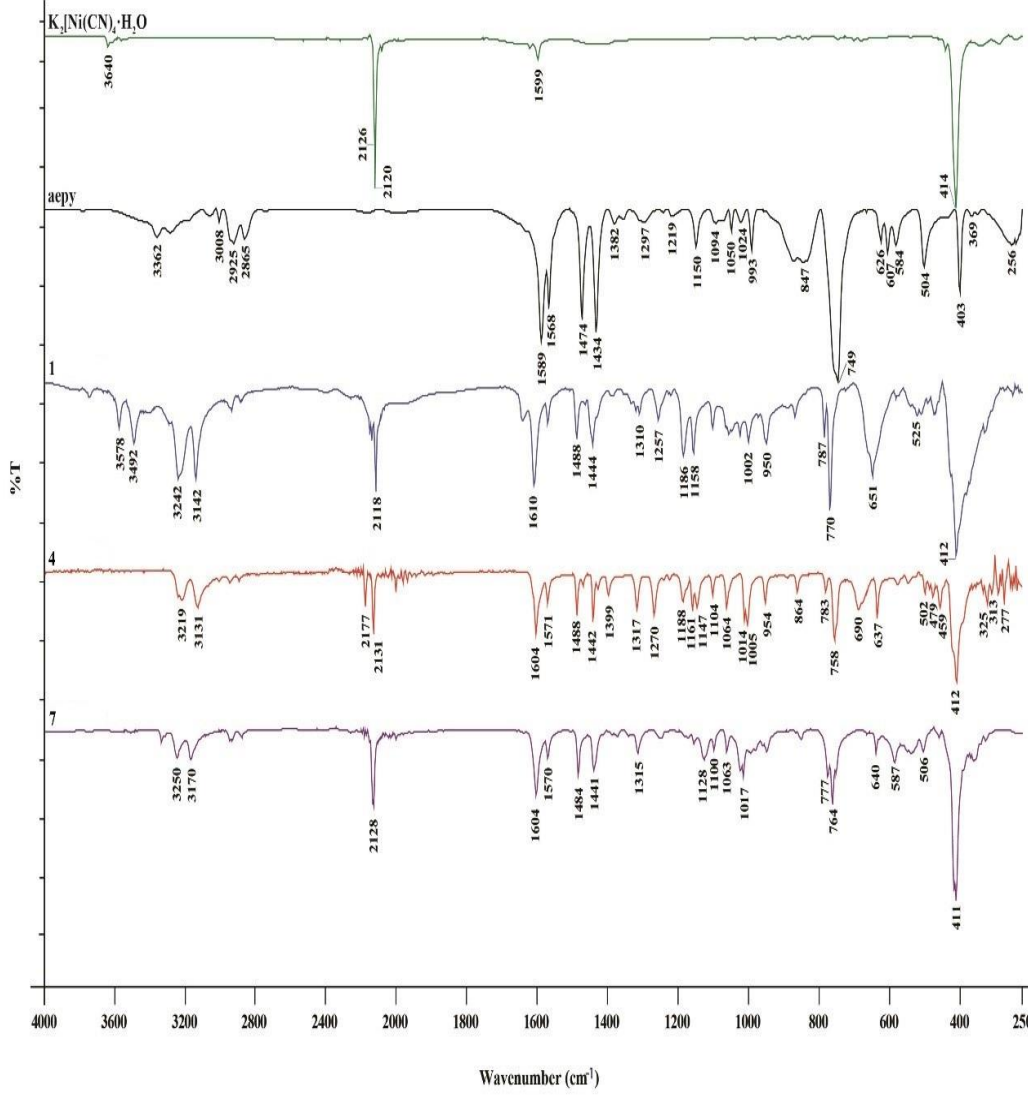


Şekil 4.11. **9** Kompleksinde sonsuz bir 3D supramoleküler kafes yapı.

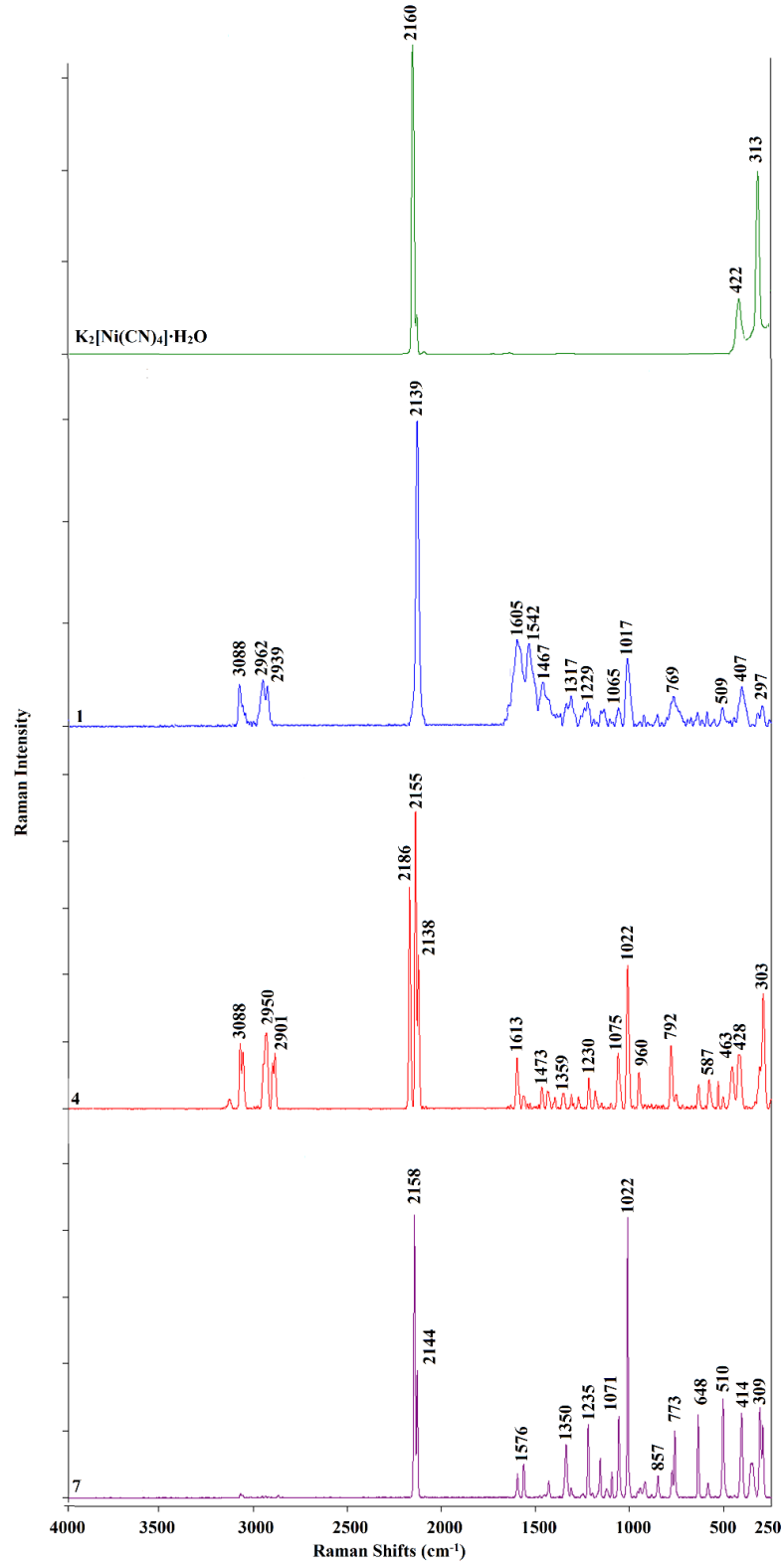
4.3 Titreşim Analizi

Elde edilen **1-9** komplekslerinin kırmızı altı ve Raman spektrumları $4000\text{-}250\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında kaydedilerek komplekslerde ligantlara ait karakteristik titreşim bantları belirlenmiştir. Bu titreşim bantlarından yola çıkılarak ligantların metal iyonuna koordine olup olmadığı hangi verici atom üzerinden koordine olduğu ve koordine biçimi gibi kompleks

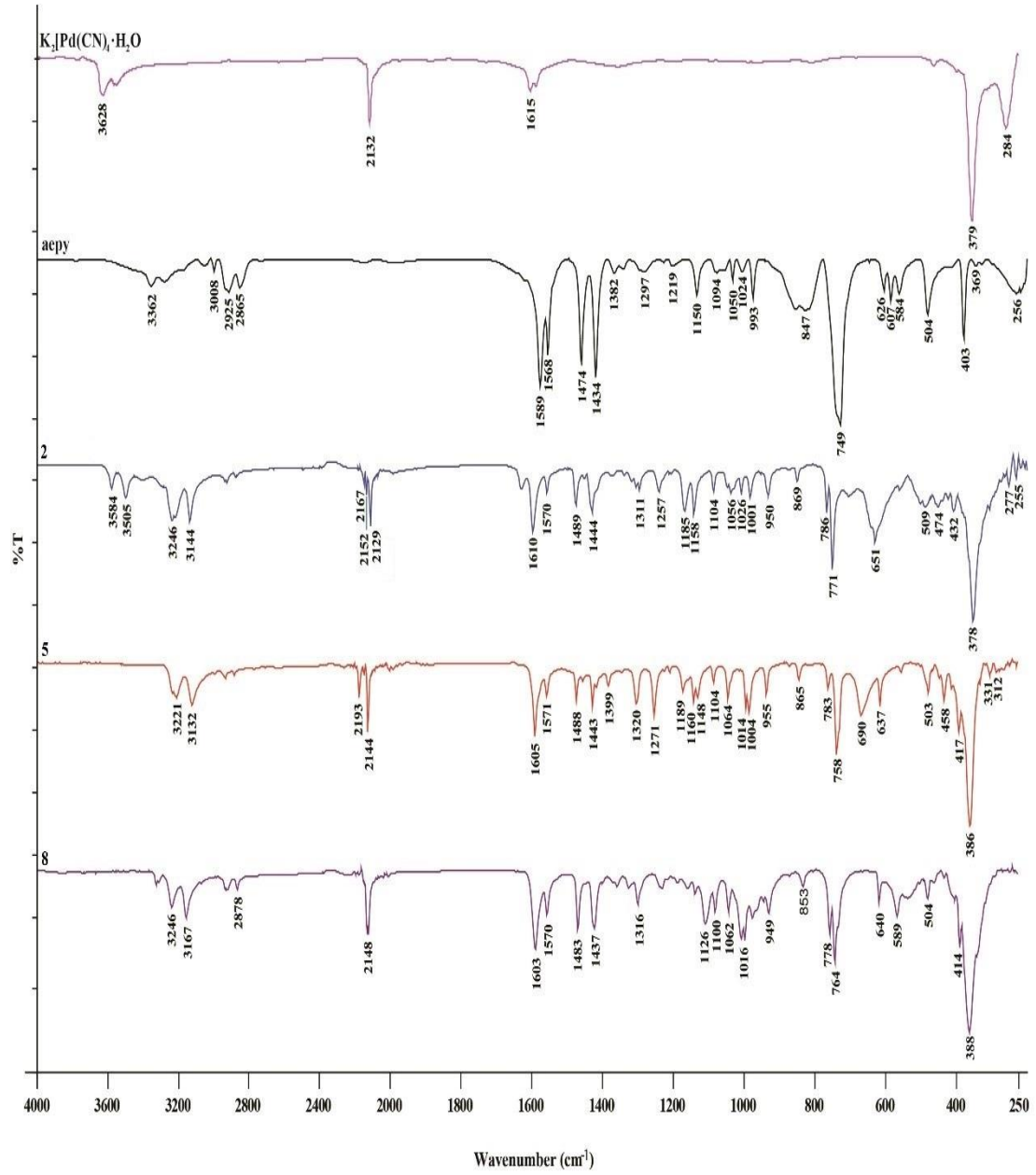
oluşumu ile ilgili bilgiler elde edilmiştir. Elde edilen tetrasiyanometalat(II) $K_2[M'(CN)_4] \cdot H_2O$ ($M' = Ni(II), Pd(II)$ veya $Pt(II)$) kompleksleri ile serbest aepey ligantının ve elde edilen komplekslerinin titreşim (Kırmızı altı ve Raman) spektrumları Şekil 4.12-4.17'de gösterilmiştir.



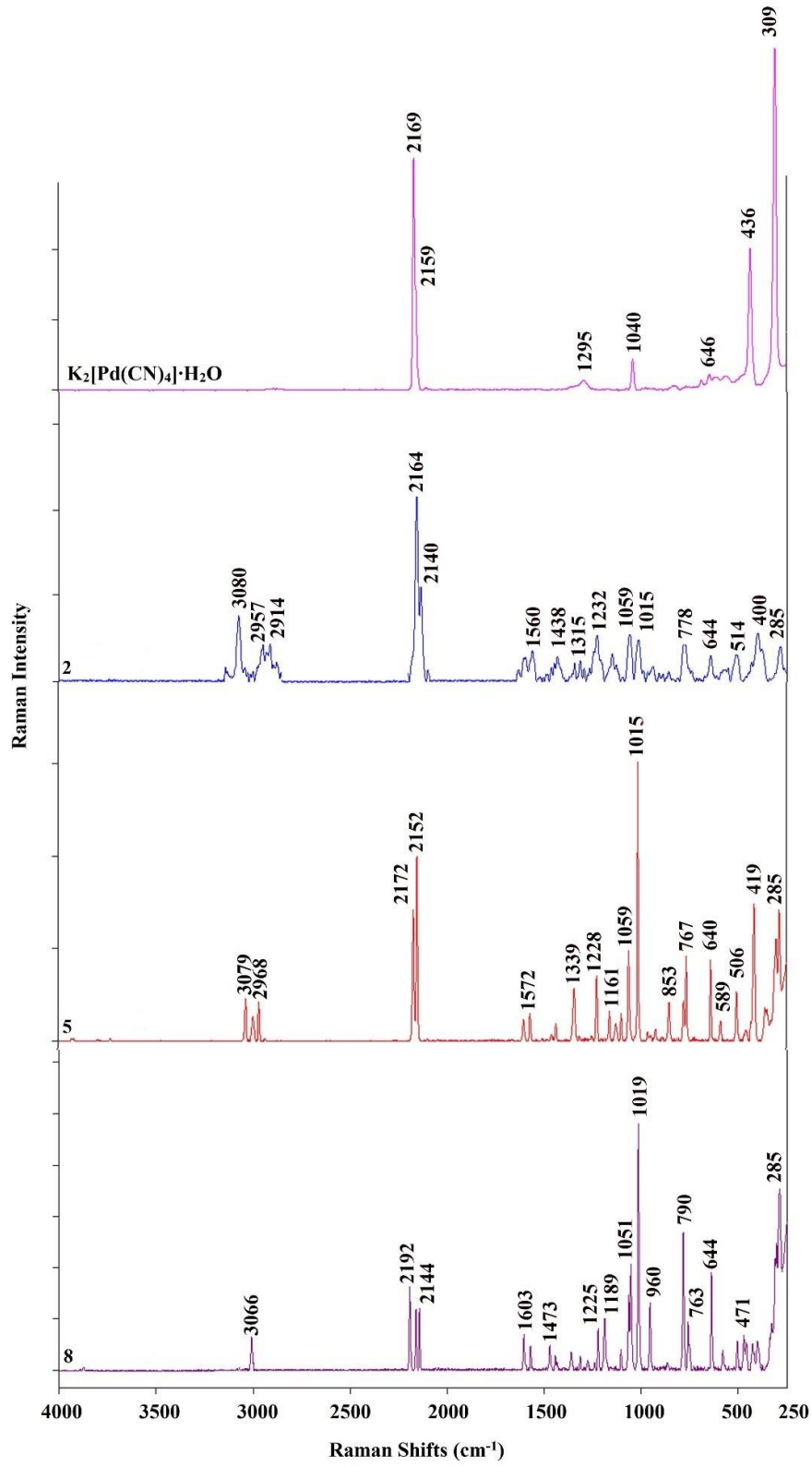
Şekil 4.12. $K_2[Ni(CN)_4] \cdot H_2O$, serbest aepey ve 1, 4 ve 7 komplekslerinin kırmızı altı spektrumları



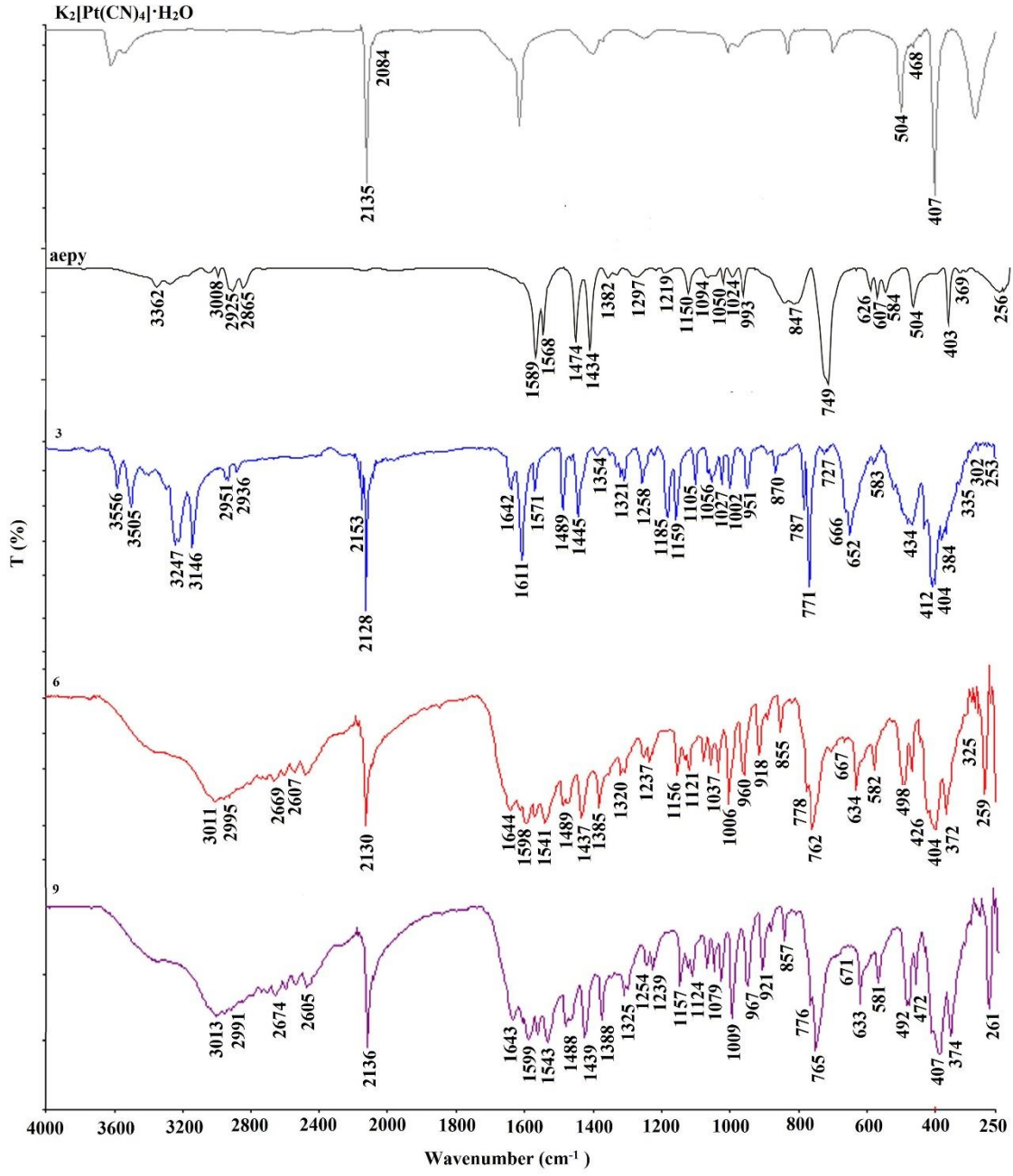
Şekil 4.13. $K_2[Ni(CN)_4] \cdot H_2O$, 1, 4 ve 7 komplekslerinin Raman spektrumları



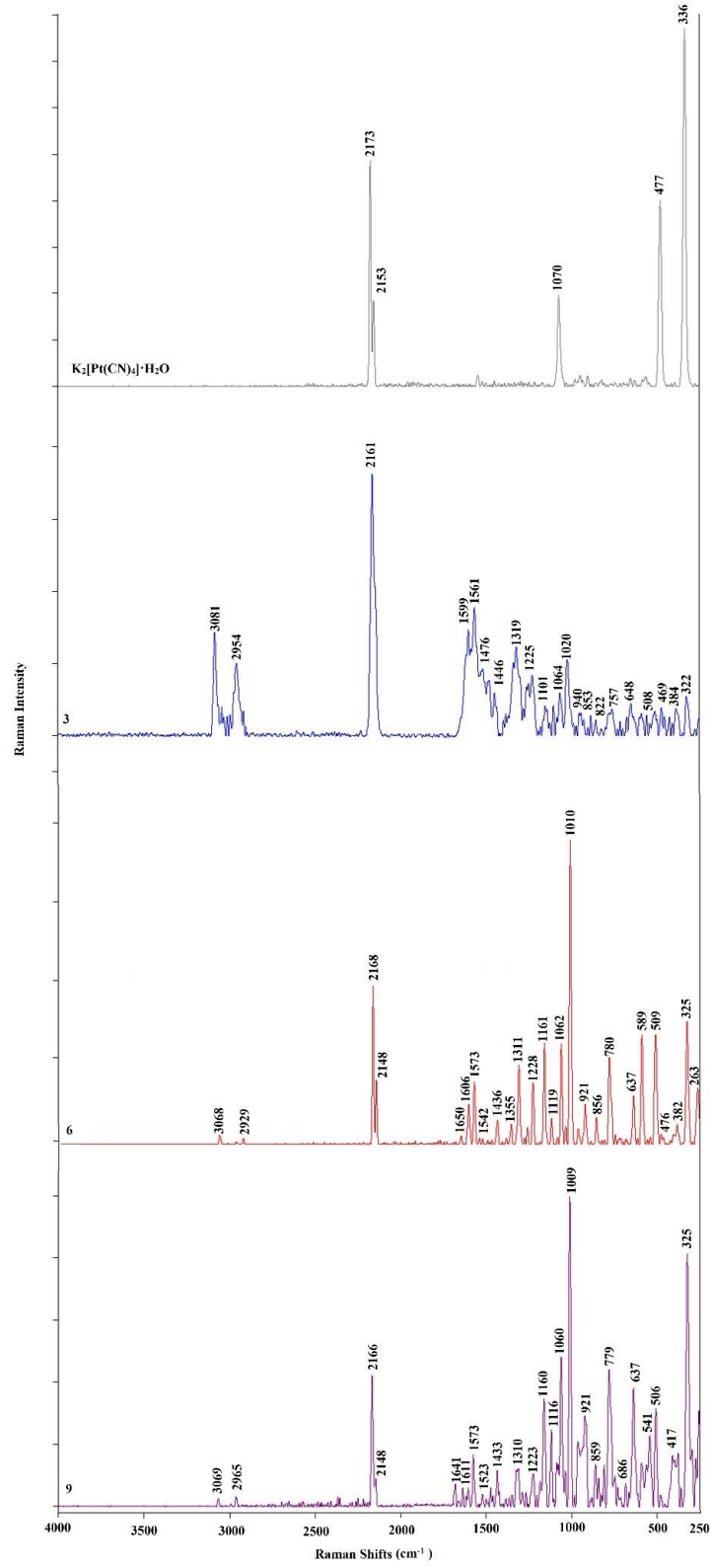
Şekil 4.14. $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$, serbest aepy ve 2, 5 ve 8 komplekslerinin kırmızı altı spektrumları



Şekil 4.15. $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$, 2, 5 ve 8 komplekslerinin Raman spektrumları



Şekil 4.16. $K_2[Pt(CN)_4] \cdot H_2O$, serbest aepy ve 3, 6 ve 9 komplekslerinin kırmızı altı spektrumları



Şekil 4.17. K₂[Pt(CN)₄]·H₂O, 3, 6 ve 9 komplekslerinin Raman spektrumları

4.3.1 2-(2-Aminoetil)piridin Titreşimleri

aepy ve komplekslerin kırmızı altı spektrumları ve komplekslerin Raman spektrumları Şekil 14-17’de verilmiştir. Bu şekillerden de anlaşılacağı üzere komplekslerin kırmızı altı ve Raman spektrumlarında nötral liganda ait bantların varlığı komplekslerde aepy molekülünün bulunduğunu göstermektedir. Yapılan literatür araştırmasına göre $4000\text{--}225\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı bölgesinde aepy için titreşim işaretlemelerine rastlanmamıştır. Bu nedenle, normal mod frekansları ve aepy molekülünün titreşim işaretlemeleri, Gaussian 03 paketi kullanılarak DFT–B3LYP/6–31G (d) seviyesinde hesaplanmıştır (Frisch, M.J, et al. (2003)). Hesaplanan frekanslar $0,955 (> 1800\text{ cm}^{-1})$ ve $0,967 (<1800\text{ cm}^{-1})$ değerleri ile skala edilmiştir.

Serbest aepy molekülünün kırmızı altı spektrumunda gözlenen 3361 ve 3286 cm^{-1} dalga sayılarındaki titreşim bantları, serbest aepy molekülünün $\nu(\text{NH})$ gerilme titreşimlerine karşılık gelir. Komplekslerin kırmızı altı ve Raman spektrumlarında bu bant, serbest aepy molekülüne göre yüksek frekans bölgesine kayar. $\nu(\text{CH})$ gerilme titreşimi ve $\delta(\text{CH}_2)$ deformasyon titreşimleri, sırasıyla zayıf bantlar olarak $3072\text{--}2993\text{ cm}^{-1}$ ve $1500\text{--}1133\text{ cm}^{-1}$ aralıklarında meydana gelir. Serbest aepy molekülünün kırmızı altı spektrumundaki 3064 , 3008 , 2926 ve 2865 cm^{-1} dalga sayılarında $\nu(\text{CH})$ frekansları, komplekslerde düşük veya yüksek frekans bölgelerine kaymıştır. $\delta(\text{HCH})$ deformasyon (1474 cm^{-1} ve 1434 cm^{-1}), $\delta(\text{HCN})$ deformasyon (1355 cm^{-1} ve 1298 cm^{-1}) ve $\tau(\text{HCCH})$ deformasyon (838 cm^{-1}) titreşimleri de komplekslerin spektrumlarında yukarı doğru frekanslara kaymalar gözlendi. $1300\text{--}517\text{ cm}^{-1}$ aralığında tanımlanan güçlü ve orta şiddetli bantlar, serbest aepy molekülünün halka deformasyon titreşimleri işaretlenmiştir. Sonuç olarak, belirli piridin halka titreşimlerinin, özellikle ν_{halka} titreşimi (1220 cm^{-1}) ve halka nefes alma titreşiminin (807 cm^{-1}) koordinasyon üzerine değerinin arttığı bulundu. Koordinasyon üzerine benzer kaymalar 4-(2-aminoetil)piridin komplekslerinde de gözlenmiştir (Karaağaç, Kürkcüoğlu et al. 2016). Spektroskopik sonuçlara göre, komplekslerin oluşumunda hem halka azot atomu hem de amino azot atomu rol oynar.

4.3.2 $[\text{M}'(\text{CN})_4]^{2-}$ Grup Titreşimleri

Siyanür komplekslerinin kırmızı altı ve Raman spektrumlarında gözlenen en karakteristik titreşim bandı, siyanür grubuna aittir. Siyanür grubu içeren kompleksler $2200\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$ de şiddetli ve keskin siyanür gerilme titreşimi verdiklerinden dolayı kolayca belirlenebilirler (Nakamoto 2009). $\nu(\text{CN})$ gerilme frekansı, bir siyanür tuzu olan potasyum siyanürün (KCN) kırmızı altı spektrumunda 2080 cm^{-1} de gözlenmektedir (Nakamoto 2009). Siyanür ligantı bir metale koordine olduğunda $\nu(\text{CN})$ gerilme titreşim bandı, metalin elektronegatifliğine, yükseltgenme basamağına ve koordinasyon sayısına bağlı olarak yüksek frekanslara kaymaktadır (Nakamoto 2009). $\text{M}'\text{-C}\equiv\text{N-M}$ tipi köprü ve $\text{M}'\text{-C}\equiv\text{N}$ tipi terminal

yapısında komplekslerde oluşan siyanür grupları kırmızı altı spektrumlarında $2200-2000\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında oluşan piklerde yarılmalara gözlenmesine neden olmaktadır. Yarılan bantlardan yüksek frekansta bulunan bant $M'-C\equiv N-M$ tipindeki köprü siyanür grubuna, düşük frekanstaki bant ise $M'-C\equiv N$ tipindeki terminal siyanür gruplarına aittir. Bu tür frekans kaymaları diğer birçok siyano komplekslerinde de görülmüştür (Alvarez, López et al. 1984, Černák, Abboud et al. 2000, Zhan, Guo et al. 2000, Karadag, Pasaoglu et al. 2005, Kürkçüoğlu, Hökelek et al. 2008, Kürkçüoğlu, Yeşilel et al. 2008, Kürkçüoğlu, Yeşilel et al. 2009, Kürkçüoğlu, Kavlak et al. 2010, Kürkçüoğlu, Yeşilel et al. 2011, Kürkçüoğlu, Karaağaç et al. 2012). $\nu(\text{CN})$ gerilme titreşim bandının yarılması ile komplekslerin yapısında bulunan tetrasiyanometalat(II) anyonlarının kare düzlem geometrilerinin bozulduğunu ve D_{4h} simetrisinden saptığını göstermiştir (Paharova, Cernak et al. 2003).

$[M'(\text{CN})_4]^{2-}$ iyonu D_{4h} simetrisinde kare düzlemsel bir yapıya sahiptir. $M'[\text{Ni(II)}, \text{Pd(II)}$ veya $\text{Pt(II)}]$ atomu köşegenlerin kesiştiği merkezde, azot atomları karelerin köşelerinde ve karbon atomları ise metal $[\text{Ni(II)}, \text{Pd(II)}$ veya $\text{Pt(II)}]$ ve azot atomları arasında köşegenlerin üst kısımlarında bulunur. $[M'(\text{CN})_4]^{2-}$ ($M' = \text{Ni(II)}, \text{Pd(II)}$ veya Pt(II)) grupları için titreşim işaretlemeleri $\text{Na}_2[\text{Ni(CN)}_4]$ (McCullough, Jones et al. 1960), $[\text{Pd(CN)}_4]^{2-}$ (Jones 1971) ve $[\text{Pt(CN)}_4]^{2-}$ (Sweeny, Nakagawa et al. 1956) gruplarının işaretlemeleri kullanılarak incelenmiştir. $\nu(\text{CN})$ titreşimleri, polimerik komplekslerdeki köprü oluşumunu ortaya çıkarmak için kırmızı altı ve Raman spektrumlarındaki $\nu(\text{CN})$ titreşim pikleri kullanıldığından, kompleksler için en önemli soğurma bantlarıdır. Bu titreşimler $2200-2000\text{ cm}^{-1}$ aralığında kolaylıkla belirlenebilir. $\text{K}_2[M'(\text{CN})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$ ve **1-9** komplekslerindeki $[M'(\text{CN})_4]^{2-}$ grubu için titreşim dalga sayıları $\text{Na}_2[\text{Ni(CN)}_4]$ (McCullough, Jones et al. 1960), $[\text{Pd(CN)}_4]^{2-}$ (Jones 1971) ve $[\text{Pt(CN)}_4]^{2-}$ (Sweeny, Nakagawa et al. 1956) ün titreşim işaretlemeleri ile birlikte Tablo 4.5'te verilmiştir. Tek çekirdekli bileşik olan $\text{K}_2[\text{Ni(CN)}_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin kırmızı altı spektrumu 2122 cm^{-1} dalga sayısında bir bant gösterirken, diğer tek çekirdekli bileşikler olan $\text{K}_2[\text{Pd(CN)}_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{K}_2[\text{Pt(CN)}_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$ kompleksleri ise sırasıyla 2135 ve 2136 cm^{-1} dalga sayılarında bantlar gösterirler. İyonik KCN spektrumunda 2080 cm^{-1} dalga sayısında tek bir absorpsiyon bandı olarak gözlenen CN gerilme titreşimi ile işaretlenebilen bu bant (Nakamoto 2009), komplekslerde 2151 cm^{-1} , 2118 cm^{-1} (**1** için), 2167 cm^{-1} , 2152 cm^{-1} , 2129 cm^{-1} (**2** için), 2153 cm^{-1} , 2128 cm^{-1} (**3** için), 2177 cm^{-1} , 2131 cm^{-1} (**4** için), 2193 cm^{-1} , 2144 cm^{-1} (**5** için), 2130 cm^{-1} (**6** için), 2128 cm^{-1} (**7** için), 2148 cm^{-1} (**8** için) ve 2136 cm^{-1} (**9** için) güçlü bir absorpsiyon bandı olarak gözlenmiştir.

Tablo 4.5. Komplekslerdeki $[M'(CN)_4]^{2-}$ [$M'=Ni(II)$, $Pd(II)$ veya $Pt(II)$] titreşimlerinin dalga sayıları (cm^{-1}).

İşaretlemeler	$K_2[Ni(CN)_4] \cdot H_2O$ (McCullough, 1960)	$K_2[Pd(CN)_4] \cdot H_2O$ (Jones, 1971)	$K_2[Pt(CN)_4] \cdot H_2O$ (Sweeny, et al. 1956)	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$A_{1g}, \nu(C \equiv N)$	(2160) vs	(2169) vs	(2173) vs	(2139) vs	(2164) vs	(2161) vs	(2186) vs (2155) vs	(2172) s	(2168) vs	(2158) s	(2192) vs	(2166) s
$B_{1g}, \nu(C \equiv N)$	(2137) m	(2159) s	(2153) m	-	(2140) s	(2151) m	(2138) s	(2152) s	(2148) m	(2144) m	(2144) m	(2148) m
$E_u, \nu(C \equiv N)$	2122 vs	2135 vs	2136 vs	2151 s, 2118 vs	2167 vs, 2152 vs, 2129 vw	2153 s, 2128 vs	2177 m, 2131 s	2193 vs, 2144 vw	2130 vs	2128 vs	2148 vs	2136 vs
$E_u, \nu(C \equiv N)$	2084 w	2096 w	2085 sh	2095 vw	2105 vw	2098 sh	2093 w	2098 w	2122 vw	2104 vw	2134 vw	2132 vw
$E_u, \nu(M-C)$	540 w	486 w	504 m	543 w	514 m	491 m	551 w	505 w	501 m	545 m	504 vw	502 w
$A_{2u}, \pi(M-CN)$	443 w	-	428 vw	452 vw	430 w	462 w	459 w	458 w	453 vs	456 sh	453 vw	451 vw
$A_{1g}, \nu(M-C)$	-	(436) m	(479) w	-	(438) w	(469) w	-	(436) w	(476) w	-	(439) w	(432) w
$E_u, \delta(M-CN)$	417 s	400 m	407 s	412 s	378 vs	404 vs	412 s	386 vs	404 vs	411 s	388 s	374 vw

Kullanılan kısaltmalar; s kuvvetli, m orta, w zayıf, sh omuz, v çok. ν , δ ve π sembolleri sırasıyla temel, düzlem-içi ve düzlem dışı titreşimleri temsil ederler.
Raman bandları parantezde verilmiştir.

Tüm komplekslerdeki $[M'(CN)_4]^{2-}$ titreşimleri, $K_2[M'(CN)_4] \cdot H_2O$ tuzlarındaki bulunanlardan daha yüksek dalga sayısında bulunur. $[M'(CN)_4]^{2-}$ anyonu ideal olarak D_{4h} simetrisine sahiptir ve bu nedenle on altı temel titreşime sahip olacaktır ($2A_{1g}$, $1A_{2g}$, $2B_{1g}$, $2B_{2g}$, $1E_g$, $2A_{2u}$, $2B_{2u}$, ve $4E_u$) (Kubas and Jones 1974). Bunlardan A_{2u} ve E_u modları IR aktiftir, A_{1g} , B_{1g} , B_{2g} ve E_g modları ise Raman aktiftir. A_{2g} ve B_{2u} titreşimleri inaktiftir. Hiçbir B_{2g} modu gözlenmemiştir. Komplekslerin Raman spektrumlarında A_{1g} ve B_{1g} siyanür gerilme modları, sırasıyla, 2164 ve 2140 cm^{-1} (2 kompleksi için), 2161 cm^{-1} ve 2151 cm^{-1} (3 kompleksi için), 2186 cm^{-1} , 2155 cm^{-1} ve 2138 cm^{-1} (4 kompleksi için), 2172 cm^{-1} ve 2152 cm^{-1} (5 kompleksi için), 2168 cm^{-1} ve 2148 cm^{-1} (6 kompleksi için), 2158 ve 2144 cm^{-1} (7 kompleksi için), 2192 cm^{-1} ve 2144 cm^{-1} (8 kompleksi için) ve 2166 cm^{-1} ve 2148 cm^{-1} (9 kompleksi için) gözlenmiştir. 1 Kompleksinin A_{1g} siyanür gerilme modu 2139 cm^{-1} dalga sayısında gözlenmektedir. 1 Kompleksinin B_{1g} gerilme modu, Raman spektrumunda gözlenmez.

Komplekslerin kırmızı altı ve Raman spektral verileri kristalografik verilerle karşılaştırıldığında, sonuçların birbiriyle tutarlı oldukları görülmektedir. Buna göre, sırasıyla $C15 \equiv N5$, $C17 \equiv N7$, $C18 \equiv N8$ ve $C16 \equiv N6$ bağ uzunlukları 1 kompleksi için $1,143(3)$, $1,147(4)$ ve $1,149(4) \text{ Å}$; 2 kompleksi için $1,148(6)$, $1,153(5)$, $1,149(6)$ ve 3 kompleksi için $1,144(5) \text{ Å}$; $1,150(1)$ ve $1,14(1) \text{ Å}$ olarak bulunmuştur. $\nu(C \equiv N)$ gerilme bandının konumunu etkileyen köprülü Cu–N siyanür bağ uzunlukları [1 kompleksinde $Cu1-N5 = 2,190(2) \text{ Å}$; 2 kompleksinde $Cu1-N6 = 2,193(3) \text{ Å}$; 3 kompleksinde $Cu1-N8 = 2,188(8) \text{ Å}$], $\nu(C \equiv N)$, esasen farklıdır, bu da FT–IR spektrumunda komplekslerde [1 kompleksinde $C15 \equiv N5$ için 2151 cm^{-1} , $C18 \equiv N8$ için 2118 cm^{-1} dalga sayılarında, 2 kompleksinde $C17 \equiv N7$ için 2167 cm^{-1} , $C15 \equiv N5$ için 2152 cm^{-1} , $C16 \equiv N6$ için 2129 cm^{-1} dalga sayılarında; 3 kompleksi için $C16 \equiv N6$ için 2153 cm^{-1} , $C17 \equiv N7$ için 2128 cm^{-1}] meydana gelir.

$C10 \equiv N5$, $C9 \equiv N4$ ve $C8 \equiv N3$ bağ uzunlukları, 4 kompleksi için $1,148(5)$, $1,143(5)$ ve $1,142(2) \text{ Å}$, 5 kompleksi için $C8 \equiv N3$, $C9 \equiv N4$ ve $C10 \equiv N5$ bağ uzunlukları $1,25(3)$, $1,15(2)$ ve $1,06(3) \text{ Å}$ ve 6 kompleksi için $C9 \equiv N4$ ve $C10 \equiv N5$ bağ uzunlukları $1,10$, $1,23(3)$ ve $1,51 \text{ Å}$ olarak bulunmuştur. $\nu(C \equiv N)$ gerilme bandının konumunu etkileyen köprülü Zn–N siyanür bağ uzunlukları [4 kompleksi için $Zn1-N5 = 1,995 \text{ Å}$, 5 kompleksi için $Zn1-N3 = 2,02 \text{ Å}$, 6 kompleksi için $Zn1-N3 = 2,00 \text{ Å}$] esasen farklıdır ve bu da FT–IR spektrumunda bantların gerilmesine neden olur [4 kompleksinde $C10 \equiv N5$ için 2177 cm^{-1} , $C8 \equiv N8$ için 2131 cm^{-1} ; 5 kompleksinde $C8 \equiv N3$ için 2193 cm^{-1} , $C10 \equiv N5$ için 2144 cm^{-1} ; 6 kompleksinde $C10 \equiv N5$ için 2130 cm^{-1}].

C8≡N3 ve C9≡N4 bağ uzunlukları **7** kompleksi için 1,15(2) ve 1,147(3) Å; C9≡N4 ve C8≡N3 bağ uzunlukları ise **8** ve **9** kompleksleri için sırasıyla 1,148(4) ve 1,150(6) Å olarak bulunur. $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ gerilme bandının konumunu etkileyen köprülü Cd-N siyanür bağ uzunlukları [**7** kompleksi için Cd1-N3 = 2,392 Å, **8** kompleksi için Cd1-N3 = 2,386 Å için) esasen farklıdır, bu da kırmızı altı spektrumunda gerilme bantlarına neden olur [**7** kompleksinde C8≡N3 ve C9≡N4 için 2128 cm⁻¹, **8** kompleksinde C9≡N4 için 2148 cm⁻¹, **9** kompleksinde C9≡N4 için 2136 cm⁻¹]. Köprülü Cd-N siyanür bağ uzunlukları [**7** kompleksi için Cd1-N3 = 2,392 Å, **8** kompleksi için Cd1-N3 = 2,386 Å], $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ gerilme bandının pozisyonunu etkiler ve kırmızı altı spektrumundaki gerilme bandlarında farklılıklara neden olur [**7** kompleksi için C8≡N3, C9≡N4 bandları 2128 cm⁻¹ dalga sayısında; **8** kompleksi için C9≡N4 bandı 2148 cm⁻¹, **9** kompleksi için C9≡N4 bandı 2136 cm⁻¹]. Terminal-siyanür komplekslerinde $\nu(\text{CN})_t$ frekansları, genellikle köprülü siyanür frekanslarından (CN)_b daha düşük frekanslarda ortaya çıkar (Nakamoto 2009).

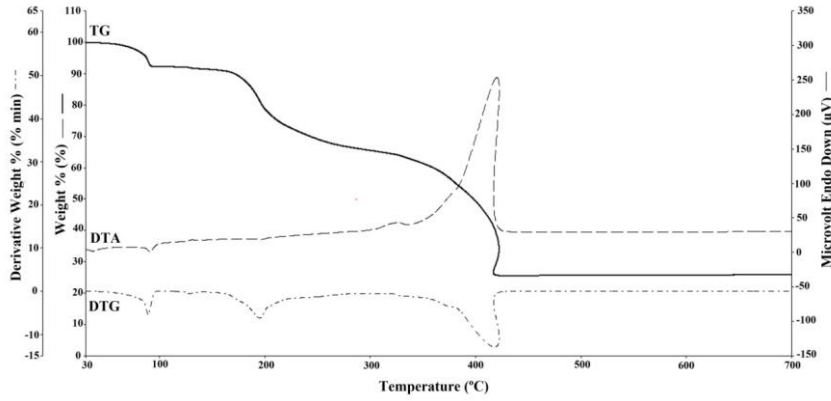
4.4 Termal Analizler

Termal Analiz tekniği, maddeye kontrollü sıcaklık artışı uygulandığında maddenin fiziksel özelliklerinin sıcaklığın fonksiyonu olarak ölçülmesiyle maddenin yapısında meydana gelen değişimleri belirlemede kullanılır. Maddenin bünyesinde sıcaklığa bağlı olarak meydana gelen kütle değişimleri (su kaybı, organik madde uzaklaşması gibi) termogravimetri (TG) ile, ısının açığa çıktığı (ekzotermik) ya da ısının absoblandığı (endotermik) reaksiyonlar sonucu meydana gelen sıcaklık değişimleri diferansiyel termal analiz (DTA) ile belli bir sıcaklık aralığında art arda gerçekleşen reaksiyonların ayrımı ve maksimum kütle değişim hızının hangi sıcaklıklarda gerçekleştiği ise diferansiyel termogravimetri (DTG) ile tespit edilir. Komplekslerin termal bozunma davranışları, ısıtma hızı 10 K dak⁻¹ ile statik hava atmosferinde 30-700°C sıcaklık aralığında TG, DTG ve DTA yöntemleri ile gerçekleştirilmiştir.

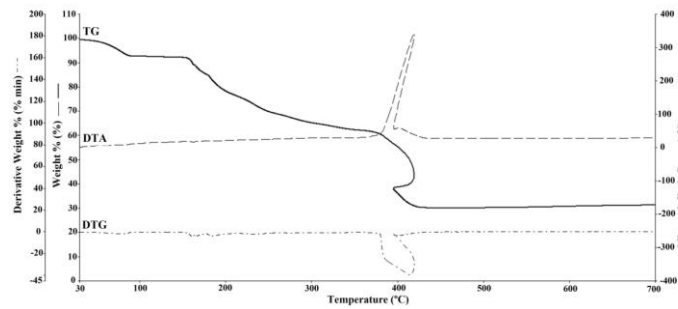
1-3 Kompleksleri

1-3 Komplekslerinin termal bozunmaları, üç aşamada incelenmiştir. Daha önce çalışılan diğer siyanür kompleksleri için benzer bozunma ürünleri de gözlenmiştir (Yılmaz and Karadağ 2000, Karadağ, Önal et al. 2008). **1** kompleksi 58°C'ye, **2** kompleksi 45°C'ye ve **3** kompleksi 55°C'ye kadar termal olarak kararlıdır. Birinci aşamada, **1** kompleksi 58 ile 108 °C, **2** kompleksi 45 ve 95 °C, **3** kompleksi 55 ve 92 °C sıcaklık aralıklarında, **1** kompleksinde % 7,89 (hesaplanan % 7,11), **2** kompleksinde % 7,35 (hesaplanan % 6,49) ve **3** kompleksinde % 5,73 (hesaplanan

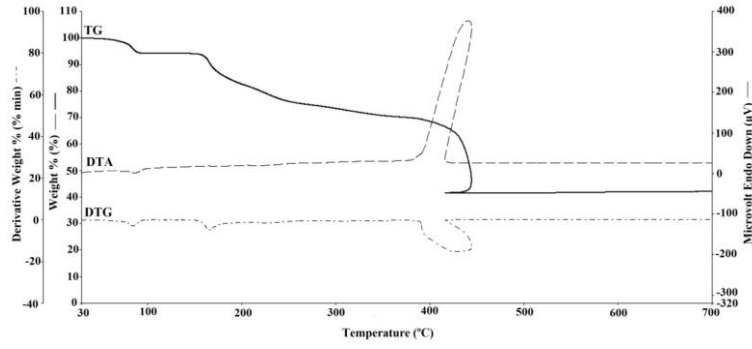
5,60%) kütle kaybı ile iki kristal su molekülü endotermik eliminasyona karşılık gelir. İkinci aşamada, **1** kompleksi için 108-400°C, **2** kompleksi için 95-413°C ve **3** kompleksi için 92-437°C sıcaklık aralıklarında, **1** kompleksinde 195°C, **2** kompleksi için 161°C ve **3** kompleksi için 166°C sıcaklıklarında endotermik DTA piklerinin eşlik ettiği iki aepy molekülünün serbest kalmasına karşılık gelir. **1** kompleksi için % 46,21 (Hesaplanan % 48,22), **2** kompleksi için % 44,07 (Hesaplanan % 42,56) ve **3** kompleksi için % 35,67 (Hesaplanan % 37,99) kütle kaybı değerleri, iki aepy moleküllerinin hesaplanan kütle kaybı değeri ile iyi uyum içindedir. Üçüncü aşamada DTA eğrisinde güçlü bir ekzotermik pik, **1** kompleksinde 400 ile 437 °C sıcaklık aralığında % 20,98 (hesaplanan % 20,53) kütle kaybıyla ($DTA_{max} = 420$ °C), **2** kompleksinde 413 ile 443 °C sıcaklık aralığında % 16,09 (hesaplanan % 18,77) kütle kaybıyla ($DTA_{max} = 419$ °C) ve **3** kompleksinde 437 ile 453 °C sıcaklık aralığında % 17,21 (hesaplanan % 16,18) kütle kaybıyla ($DTA_{max} = 443$ °C) dört siyanür ligandı yanar. Son bozunma ürünleri sırasıyla CuO + NiO, CuO + PdO ve CuO + Pt [Bulunan (Hesaplanan), 32,64 (33,03)), 34,09 (36,42) ve 41,39 (42,70)] olarak tanımlanır (Şekil 4.18).



(a)



(b)

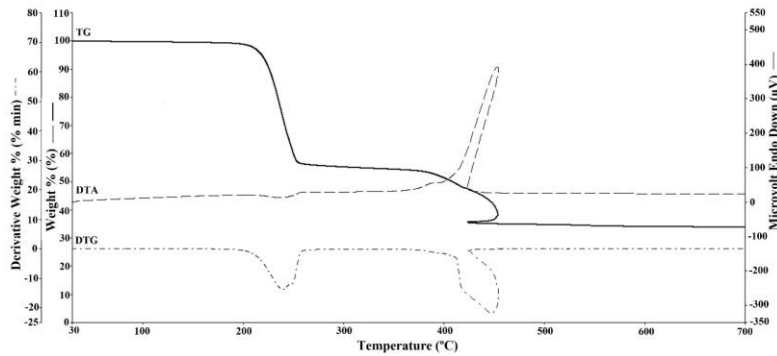


(c)

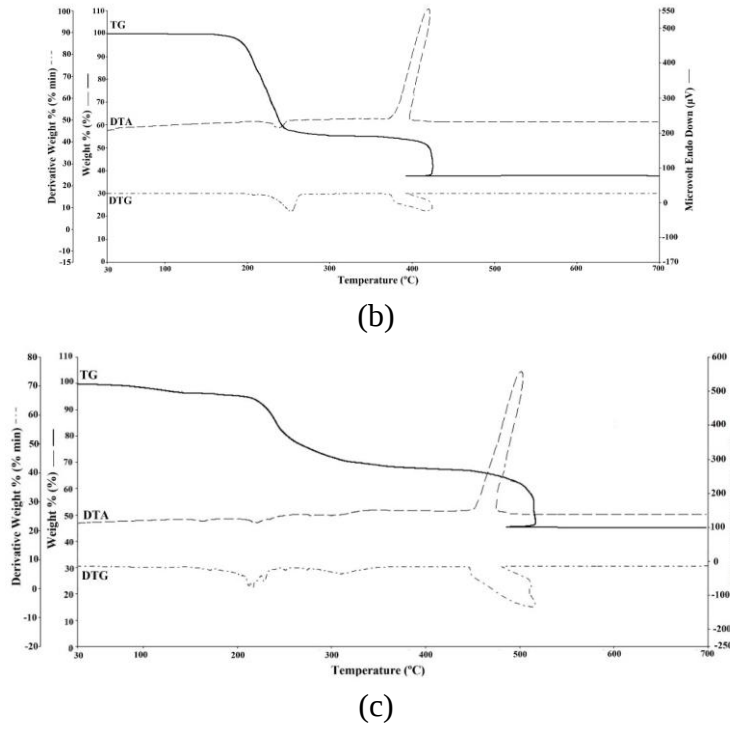
Şekil 4.18. (a) 1, (b) 2 ve (c) 3 Komplekslerinin TG, DTG ve DTA eğrileri

4-6 Kompleksleri

4 kompleksi 184°C'ye, 5 kompleksi 200°C'ye ve 6 kompleksi 54°C'ye kadar termal olarak kararlıdır ve sonra bozulmaya başlar. 4 kompleksi için 184-395 °C, 5 kompleksi için 200-374 °C ve 6 kompleksi için 53-352 °C sıcaklık aralarındaki ilk aşamada, 4 kompleksi 234 °C'de, 5 kompleksi 253 °C de ve 6 kompleksi 227 °C'de endotermik DTA piklerinin eşlik ettiği iki aepy molekülünün serbest kalmasına karşılık gelir. 4 kompleksi % 48,77 (Hesaplanan % 51,71), 5 kompleksi % 44,38 (Hesaplanan % 46,96) ve 6 kompleksi % 41,73 (Hesaplanan % 40,13) kütle kaybı değerleri, iki aepy molekülü için hesaplanan kütle kaybı değeri ile uyum içindedir. Takip eden aşama, 4 kompleksi için 395-460°C sıcaklık aralığındaki, 5 kompleksi için 366-428°C sıcaklık aralığındaki ve 6 kompleksi için 352-517°C sıcaklık aralığındaki bozulmalar dört CN ligandının ekzotermik yanması ile ilgilidir (4 kompleksi için $DTA_{max} = 442$ °C, 5 kompleksi için $DTA_{max} = 418$ °C ve 6 kompleksi için $DTA_{max} = 508$ °C). Son bozunma ürünleri sırasıyla ZnO + NiO, ZnO + PdO ve ZnO + Pt [Bulunan (Hesaplanan), 32,64 (33,03), 37,35 (39,17) ve 43,05 (45,40)] olarak tanımlanır (Şekil 4.19).



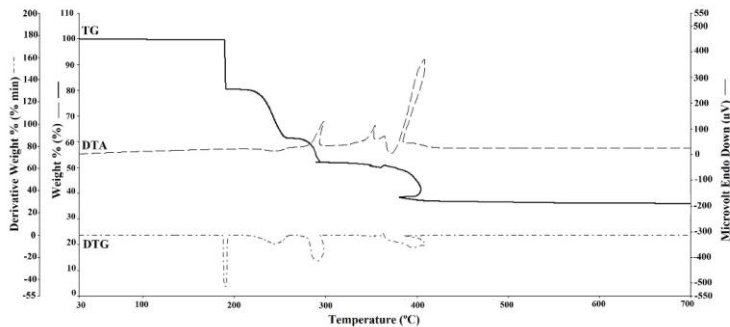
(a)

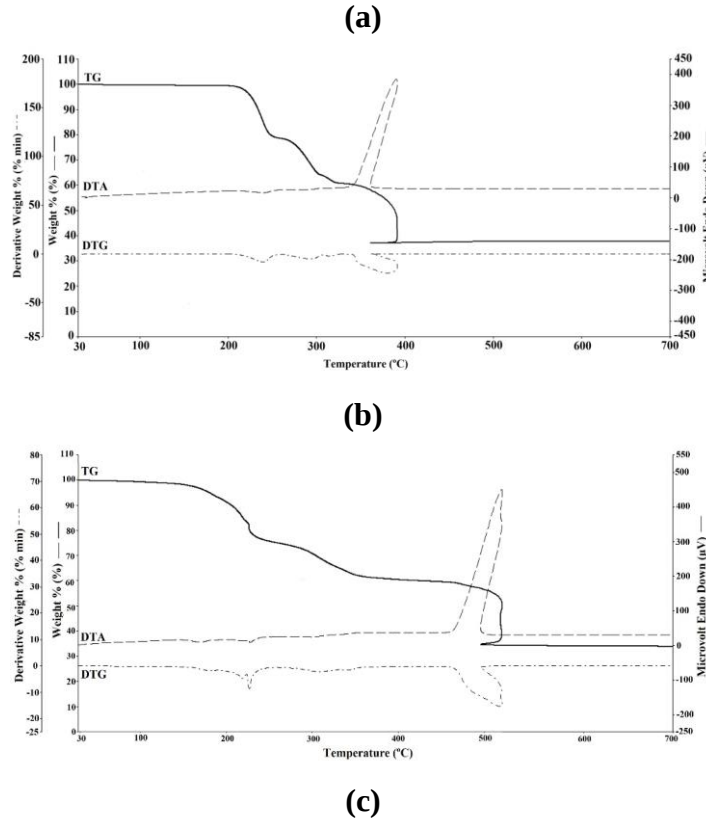


Şekil 4.19. (a) 4, (b) 5 ve (c) 6 Komplekslerinin TG, DTG ve DTA eğrileri.

7 ve 8 Kompleksleri

7 kompleksi 185°C'ye ve 8 kompleksi 197°C'ye kadar termal olarak kararlıdır. Birinci aşama, 7 kompleksi için 185–290°C ve 8 kompleksi için 197–353°C sıcaklık aralığında, 7 kompleksi için 246°C'de endotermik DTA pikleri ve 8 kompleksi için 240°C'de endotermik DTA piklerinin eşlik ettiği iki aepy molekülünün serbest kalmasına karşılık gelir. 7 kompleksi için % 45,69 (Hesaplanan % 47,03) ve 8 kompleksi için % 41,63 (Hesaplanan % 43,07) kütle kaybı değerleri, iki aepy molekülünün hesaplanan kütle kaybı değeriyle uyum içindedir. Sonraki aşama, 7 kompleksi için 290–422°C sıcaklık aralığında ve 8 kompleksi için 353–402°C sıcaklık aralığında dört CN grubunun ekzotermik yanması ile ilgilidir. (7 kompleksi için $DTA_{max.} = 395^{\circ}C$ ve 8 kompleksi için $DTA_{max.} = 379^{\circ}C$). Son bozulma ürünleri sırasıyla CdO + NiO ve CdO + PdO [Bulunan (Hesaplanan), 37,01 (39,17) ve 41,87 (44,21)] olarak tanımlanır (Şekil 20a ve b).





Şekil 4.20. (a) 7, (b) 8 ve (c) 9 Komplekslerinin TG, DTG ve DTA eğrileri.

9 Kompleksi

9 Kompleksinin termal ayrışmaları iki aşamada meydana gelmiştir. Kompleks 93°C'ye kadar kararlıdır. Isıtılarak, 9 kompleksi yavaş yavaş tek bir adımda iki Haepy katyonunu kaybetmiştir [$DTA_{max.} = 220^{\circ}C$; % 44,33 (Hesaplanan % 44,79)]. Sonraki aşama, HCN moleküllerinin ekzotermik uzaklaştırılmasıyla ilgilidir [$DTA_{max.} = 512^{\circ}C$; % 21,35 (Hesaplanan %19,44)]. Son bozunma ürünleri, Pt(II) olarak tanımlanır [Bulunan (Hesaplanan), % 34,32 (% 35,76)] (Şekil 20c). Diğer siyanür kompleksleri için de benzer bozunma ürünleri gözlenmektedir (Yılmaz and Karadağ 2000, Karadağ, Önal et al. 2008).

Kompleksler hakkında yapısal bilgi sağlayan titreşim spektroskopik çalışmaların yanı sıra komplekslerin ısı ve element analizleri de dikkate alınmaktadır.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Sonuç

- ❖ Literatürde 2-(2-aminoetil)piridin nötral ligantı bazı metal komplekslerin çalışılması için kullanılmış, ancak siyanür kompleksleriyle ilgili çalışmaya çok az rastlanmıştır. Bu nedenle $[ML_2M'(CN)_4]_n$ ($M(II) = Cu, Zn$ veya Cd ; $M'(II) = Ni, Pd$ veya Pt ; $L = 2-(2-$

aminoetil)piridin) genel formülü ile verilen siyanür komplekslerinin ilk kez elde edilmesi hedeflenmiştir.

- ❖ Elde edilen komplekslerin yapıları, titreşim (kızılötesi ve Raman) spektroskopisi, termal ve element analiz teknikleri kullanılarak belirlenmiştir.
- ❖ Tek kristal olarak elde edilen komplekslerin yapısal analizleri tek kristal X-ışını kırınım tekniği ile aydınlatılmıştır.
- ❖ Proje kapsamında yapılan çalışmalar sonucunda, elde edilen komplekslerin yapısal formüllerinin $[M(\mu\text{-CN})(\text{CN})_3\text{Cu}(\text{aepy})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [$M(\text{II}) = \text{Ni}(\mathbf{1})$, $\text{Pd}(\mathbf{2})$ veya $\text{Pt}(\mathbf{3})$], $[M(\mu\text{-CN})(\text{CN})_3\text{Zn}(\text{aepy})_2]$ [$M = \text{Ni}(\mathbf{4})$, $\text{Pd}(\mathbf{5})$ veya $\text{Pt}(\mathbf{6})$], $[M(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2\text{Cd}(\text{aepy})_2]$ [$M(\text{II}) = \text{Ni}(\mathbf{7})$ veya $\text{Pd}(\mathbf{8})$] ve $(\text{Haepy})_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]$ ($\mathbf{9}$), ($\text{aepy} = 2\text{-(2-aminoetil)piridin}$) olarak verilen $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Zn}(\text{II})$ veya $\text{Cd}(\text{II})$ şeklinde olduğu belirlenmiştir.
- ❖ Yeni bileşiklerin sentezlenmesi ve ilginç yapısal özelliklerinin belirlenmesiyle bu konuda literatüre yeni kompleksler kazandırılmıştır.

Tartışma

- ❖ Elde edilen komplekslerin yapısal analizlerine göre, $\text{Cu}(\text{II})$ için $\mathbf{1-3}$ ve $\text{Zn}(\text{II})$ için $\mathbf{4-6}$ siyanür komplekslerinin heterobinükleer kümeler olduğunu, oysa iki $\text{Cd}(\text{II})$ kompleksi $\mathbf{7}$ ve $\mathbf{8}$ komplekslerinde ise sonsuz tek boyutlu koordinasyon polimeri olduğunu ortaya çıkarmıştır.
- ❖ Her bir $\text{Cu}(\text{II})$ veya $\text{Zn}(\text{II})$ iyonu, siyanür ligandından bir azot atomu ve aepy ligantlarından dört azot atomu tarafından koordine edilir.
- ❖ Heterometalik kompleksler olan $\mathbf{7}$ ve $\mathbf{8}$ komplekslerinde, $\text{Cd}(\text{II})$ iyonları bir simetri merkezinde bulunur ve siyanür ligandlarından iki azot atomu ve aepy ligandlarından dört azot atomu tarafından koordine edilir, böylece bozuk bir oktahedral koordinasyon geometrisi gösterir.
- ❖ Her bir $\text{Ni}(\text{II})$, $\text{Pd}(\text{II})$ veya $\text{Pt}(\text{II})$ iyonu bir simetri merkezinde bulunur ve siyanür ligandlarından dört karbon atomu tarafından koordine edilir, böylece kare düzlemsel bir koordinasyon geometrisi gösterir.
- ❖ $\mathbf{9}$ Kompleksinin asimetrik birimi, bir $\text{Pt}(\text{II})$ iyonu, iki siyanür ligandı ve bir protonlanmış Haepy katyonundan oluşur.
- ❖ $\mathbf{1-9}$ komplekslerinde 3D supramoleküler ağlar oluşturmak için komşu bileşik birimleri ayrıca moleküller arası $\text{NH}\cdots\text{N}$ hidrojen bağları veya/ve $\text{C-H}\cdots\text{M}$ etkileşimi ($M = \text{Ni}(\text{II})$, $\text{Pd}(\text{II})$ ve $\text{Pt}(\text{II})$) ile bir araya getirilir.

- ❖ aepey ligandının hidrojen atomu ve Ni(II), Pd(II) veya Pt(II) atomları arasındaki bu moleküller arası C – H...M etkileşimleri, komplekslerin en göze çarpan özellikleridir.

KAYNAKLAR

- Abrahams, B. F., et al. (1990). "A honeycomb form of cadmium cyanide. A new type of 3D arrangement of interconnected rods generating infinite linear channels of large hexagonal cross-section." J. Chem. Soc., Chem. Commun.(1): 60-61
- Ali, M. A., et al. (2001). "Synthetic, spectroscopic, biological and X-ray crystallographic structural studies on a novel pyridine-nitrogen-bridged dimeric nickel (II) complex of a pentadentate N3S2 ligand." Inorganica chimica acta **320**(1-2): 1-6.
- Alvarez, S., et al. (1984). "CN stretching force constants in cyano complexes: General trends for polycyano, mixed-ligand and cyano-bridged complexes." Transition Metal Chemistry **9**(4): 123-126.
- Anonim (2014). "Polimer Analiz Laboratuvarı (PAL)."
- Barnett, S. A. and N. R. Champness (2003). "Structural diversity of building-blocks in coordination framework synthesis-combining $M(NO_3)_2$ junctions and bipyridyl ligands." Coordination Chemistry Reviews **246**(1-2): 145-168.
- Batten, S. R., et al. (2009). Coordination polymers: design, analysis and application, Royal Society of Chemistry.
- Bell, C. M., et al. (1994). "Growth of lamellar Hofmann clathrate films by sequential ligand exchange reactions: assembling a coordination solid one layer at a time." Journal of the American Chemical Society **116**(18): 8374-8375.
- Blake, A. J., et al. (1999). "Inorganic crystal engineering using self-assembly of tailored building-blocks." Coordination Chemistry Reviews **183**(1): 117-138
- Boxhoorn, G., et al. (1985). "Cyanometallates: an underestimated class of molecular sieves." Journal of the Chemical Society, Chemical Communications(19): 1305-1307.
- Brahmi, R., et al. (1999). "Catalyseurs cuivre-zinc. X. Comparaison de quelques méthodes de préparation: coprécipitation, précipitations successives ou précurseur bimétallique." JOURNAL DE CHIMIE PHYSIQUE ET DE PHYSICO CHIMIE BIOLOGIQUE **96**: 487-497.
- Bulu, S. (2012). "<https://sametbulu.wordpress.com/2012/11/>"
- Buser, H., et al. (1977). "The crystal structure of Prussian blue: $Fe_4[Fe(CN)_6]_3 \cdot xH_2O$." Inorganic chemistry **16**(11): 2704-2710

- Černák, J., et al. (2000). "Ni(tn)₂Ag₂(CN)₄ and Cu(tn)₂Ag₂(CN)₄ (tn=1,3-diaminopropane): preparation, crystal structure, magnetic and spectral properties." Inorganica chimica acta **311**(1): 126-132.
- Černák, J., et al. (2010). "Preparation, spectroscopic and magnetic characterization of Cu(cyclam)M(CN)₄ complexes exhibiting one-dimensional crystal structures (cyclam= 1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane, M=Ni, Pd, Pt). " Transition Metal Chemistry **35**(6): 737-744.
- Cernak, J., et al. (2002). "Cyanocomplexes with one-dimensional structures: preparations, crystal structures and magnetic properties." Coordination Chemistry Reviews **224**(1-2): 51-66.
- Dede, S. (2014). "Disiyanidoaltın(I) İçeren Yeni Komplekslerin Sentezi, Karakterizasyonu ve Biyolojik Aktiviteleri". Yüksek Lisans Tezi, Gaziosmanpaşa Üniversitesi / Fen Bilimleri Enstitüsü / Kimya Anabilim Dalı
- Dong, W., et al. (2003). "Two novel three-dimensional coordination polymers with [Ag(CN)₂]⁻ as bridging ligands: synthesis and structural characterization of {KMn [Ag(CN)₂]₃(H₂O)}_n and {Mn[Ag(CN)₂]₂(bpy)₂}_n (bpy= 4,4'-bipyridine)." Inorganic Chemistry Communications **6**(7): 873-876.
- Dunbar, K. and R. A. Heintz (1997). "Chemistry of transition metal cyanide compounds: Modern perspectives." Progress in Inorganic Chemistry **45**: 283-392.
- Entley, W. R., et al. (1995). "Molecular Magnets Constructed from Cyanometalate Building Blocks." Molecular Crystals and Liquid Crystals **273**(1): 153-166.
- Eriksen, J. O., et al. (2000). "Bimetallic assemblies, [Ni(en)₂]₃[M(CN)₆]₂·3H₂O (en= H₂NCH₂CH₂NH₂; M= Fe, Co)." Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications **56**(5): 551-553.
- Farrugia, L. J. (2012). "WinGX and ORTEP for Windows: an update." Journal of Applied Crystallography **45**: 849-854.
- Fedoroff, M., Loos-Neskovíc, C., (1982). Matériaux et techniques **70**: 357.
- Ferrere, S. (2000). "New photosensitizers based upon [Fe(L)₂(CN)₂] and [Fe(L)₃](L= substituted 2,2'-bipyridine): Yields for the photosensitization of TiO₂ and effects on the band selectivity. " Chemistry of materials **12**(4): 1083-1089.
- Frisch, M.J., et al. (2003). "Gaussian 03W, Revision D.01, Gaussian, Pittsburgh, PA, 2003, Version 6.1.

- Fritz, M., et al. (1992). "Octahedro octahedra and tetrahedra. II. Tetra-to heptanuclear carbonyl(cyano)chromato,-molybdate and-tungstate complexes of 3d metals." Inorganica chimica acta **198**: 513-526.
- Funabiki, T., et al. (1978). "Selective cyanation of bromostyrenes by pentacyanocobaltate(II) and nuclear magnetic resonance evidence for the formation of intermediate σ -styryl-cobalt (III) and η -cinnamionitrile-cobalt (I) cyano-complexes." Journal of the Chemical Society, Chemical Communications(23): 1059-1061.
- Gill, N., et al. (1961). "The infra-red spectra of pyridine complexes and pyridinium salts." Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry **18**: 79-87.
- Golub, A. M. and H. Köhler (1979). Chemie der Pseudohalogenide, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften.
- Grzybowski, J. J., et al. (1978). "Binuclear metal complexes. 1. Dicopper(II) complexes with binucleating ligands derived from 2-hydroxy-5-methylisophthalaldehyde and 2-(2-aminoethyl) pyridine or histamine." Inorganic Chemistry **17**(11): 3078-3082.
- Gudasi, K. B., et al. (2006). "Crystal Structure of 2-pyridine-2-yl-3(pyridine-2-carboxylideneamino) quinazolin-4 (3H)-one and its Ligating Diversity Towards Transition Metal (II) Ions." Transition metal chemistry **31**(1): 135-145/
- Gülcan M. (2012). Anorganik kimyada spektroskopik yöntemler. Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Fakültesi Kimya Bölümü, Van.
- Gündüz, T. (1999). İnstrümental analiz, Gazi Kitabevi.
- Henkel, H. and D. Babel (1984). "Die Kettenstruktur der hydratisierten Tetramethylammoniummangan (II)-hexacyanometallate(III) $\text{NMe}_4\text{MnFe}(\text{CN})_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ und $\text{NMe}_4\text{Mn}_2(\text{CN})_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$." Zeitschrift für Naturforschung. Teil b, Anorganische Chemie, organische Chemie **39**(7): 880-886.
- Hofmann, K. and F. Küspert (1897). "Verbindungen von kohlenwasserstoffen mit metallsalzen." Zeitschrift für anorganische Chemie **15**(1): 204-207.
- Hong, M.-C. and L. Chen (2009). Design and construction of coordination polymers, John Wiley & Sons.
- Hong, X. J., et al. (2013). "Single-crystal to single-crystal transformation from a 1-D chain-like structure to a 2-D coordination polymer on heating." Crystengcomm **15**(28): 5606-5611.
- Huang, S. L., et al. (2013). "Discrepant gas adsorption in isostructural heterometallic coordination polymers: strong dependence of metal identity." Crystengcomm **15**(1): 78-85.

- Iwamoto, T. (1996). "Past, present and future of the clathrate inclusion compounds built of cyanometallate hosts." Journal of inclusion phenomena and molecular recognition in chemistry **24**(1-2): 61-132.
- Iwamoto, T. (1996). "Supramolecular chemistry in cyanometallate systems." Comprehensive Supramolecular Chemistry **6**: 643-690.
- Iwamoto, T., et al. (1995). "Mineralomimetic chemistry of cyanometallates." Supramolecular Chemistry **6**(1-2): 179-186.
- Janiak, C. (2003). "Engineering coordination polymers towards applications." Dalton Transactions(14): 2781-2804.
- Ji, B. M., et al. (2013). "Cobalt(II), nickel(II), manganese(II) and zinc(II) metal-organic frameworks constructed with the newly designed 2-(pyridin-4-yl)-4,6-pyrimidine dicarboxylic acid ligand: syntheses, crystal structures and properties." Crystengcomm **15**(20): 4107-4116.
- Jones, L. H. (1971). Inorganic vibrational spectroscopy, Dekker New York.
- Kämper, M., et al. (1979). "Krypton-und Xenon-Einschlußverbindungen komplexer Metallcyanide." Angewandte Chemie **91**(6): 517-518.
- Karaağaç, D., et al. (2013). "Two dimensional cyano-bridged heteropolynuclear complex containing Pd $\cdots\pi$ interactions." Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials **228**(2): 100-105.
- Karaağaç, D., et al. (2017). "Syntheses, structural characterization and spectroscopic studies of cadmium(II)-metal(II) cyanide complexes with 4-(2-aminoethyl)pyridine." Journal of Molecular Structure **1130**: 80-88.
- Karaağaç, D., et al. (2019). "Syntheses, crystal structures, spectroscopic properties and thermal decompositions of one dimensional coordination polymers with 4-(2-aminoethyl)pyridine and cyanide ligands: $[M(\mu\text{-}4\text{aepy})_2(\text{H}_2\text{O})_2][M'(\text{CN})_4]$ (M= Cu or Zn, M'= Ni or Pd)." Journal of Molecular Structure **1176**: 641-649.
- Karaağaç, D., et al. (2016). "One dimensional coordination polymers: Synthesis, crystal structures and spectroscopic properties." Journal of Molecular Structure **1123**: 327-334.
- Karaağaç, D., et al. (2017). "Synthesis, spectroscopic, thermal and structural properties of 4-(2-aminoethyl) pyridinium tetracyanometallate(II) complexes." Journal of Molecular Structure **1136**: 281-287.

- Karaağaç, D., et al. (2017). "One-dimensional coordination polymers with 4-(2-aminoethyl) pyridine: Synthesis, crystal structures and spectroscopic properties." Polyhedron **123**: 56-61.
- Karaağaç, D., et al. (2014). "Two dimensional heteronuclear complexes with cyanide and 4-aminomethylpyridine ligands." Journal of Molecular Structure **1074**: 339-348.
- Karaağaç, D., et al. (2012). "Synthesis and crystal structure of cyano-bridged three dimensional polyheteronuclear complex." Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials **227**(9): 639-645.
- Karaağaç, D., et al. (2013). "Syntheses, crystal structures, spectroscopic and thermal analyses of 3-and 4-aminomethylpyridinium tetracyanometallate(II) complexes." Inorganica chimica acta **406**: 73-80.
- Karaağaç, D., et al. (2013). "Syntheses, thermal analyses, crystal structures, FT-IR and Raman spectra of 2D $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2(\mu\text{-ampy})\text{M}'(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_n$ ($\text{M}'=\text{Ni}(\text{II})$, $\text{Pd}(\text{II})$ or $\text{Pt}(\text{II})$) complexes." Polyhedron **62**: 286-292.
- Karadag, A., et al. (2008). "Syntheses, IR spectra, thermal properties and crystal structures of novel cyano-bridged polymeric complexes of zinc(II) and cadmium(II) with tetracyanoplatinate(II)." Polyhedron **27**(1): 223-231.
- Karadag, A., et al. (2005). "Synthesis, IR spectrum, thermal behaviour and crystal structure of a novel one-dimensional cyano-bridged zinc(II)/nickel(II) complex." Zeitschrift für Kristallographie/International journal for structural, physical, and chemical aspects of crystalline materials **220**(1/2005): 74-78.
- Karadağ, A., et al. (2012). "Complexes Containing N-(2-hydroxyethyl)-ethylenediamine with Tetracyanometallate (II): Synthesis, IR Spectra, Thermal Behavior, Crystal Structure, Magnetic Properties and Catalysis." Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials **22**(2): 369-378.
- Kaye, S. S. and J. R. Long (2005). "Hydrogen Storage in the Dehydrated Prussian Blue Analogues $\text{M}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ ($\text{M}=\text{Mn}$, Fe , Co , Ni , Cu , Zn)." Journal of the American Chemical Society **127**(18): 6506-6507.
- Keggin, J. and F. Miles (1936). "Structures and formulae of the Prussian blues and related compounds." Nature **137**(7): 577-578.
- Kimizuka, N., et al. (1995). "Mesoscopic Sheets of a Cyano-Bridged Cu-Ni Coordination Complex: Template Synthesis at the Interlayers of Cast Multibilayer Films." Angewandte Chemie International Edition in English **33**(23-24): 2483-2485.

- Kitazawa, T., et al. (1996). "Spin-crossover behaviour of the coordination polymer $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\text{Ni}^{\text{II}}(\text{CN})_4$." J. Mater. Chem. **6**(1): 119-121.
- Kitazawa, T., et al. (1994). "Clathrate compounds of cadmium cyanide and related hosts with cristobalite-like lattice structures." J. Chem. Soc., Dalton Trans.(7): 1029-1036.
- Knoepfel, D. W. and S. G. Shore (1996). "Cyanide-Bridged Lanthanide-Transition Metal One-Dimensional Arrays $\{(\text{DMF})_{10}\text{Yb}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]_3\}_\infty$ and $\{(\text{DMF})_{10}\text{Yb}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]_3\}_\infty$." Inorganic Chemistry **35**(7): 1747-1748.
- Korkmaz, Ş. A., et al. (2014). "Synthesis and characterization of new heterometallic cyanido complexes based on $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ building blocks: crystal structure of $[\text{Cu}_2(\text{N-bishydeten})_2\text{Co}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ having a strong antiferromagnetic exchange." New Journal of Chemistry **38**(11): 5402-5410.
- Kosone, T., et al. (2008). "Isotope Effect on Spin-crossover Transition in a New Two-dimensional Coordination Polymer $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2][\text{Au}^{\text{I}}(\text{CN})_2]_2$, $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{C}_5\text{D}_5\text{N})_2][\text{Au}^{\text{I}}(\text{CN})_2]_2$, and $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2][\text{Au}^{\text{I}}(\text{CN})_2]_2$." Chemistry Letters **37**(7): 754-755.
- Kubas, G. J. and L. H. Jones (1974). "Potential constants of the tetracyanide ions of nickel, palladium, and platinum." Inorganic Chemistry **13**(12): 2816-2819.
- Kuchár, J., et al. (2014). "Tetracyanidopalladates of Cu(II) with 2-aminoethylpyridines as blocking ligands: The role of the 2-aminoethyl arm position on the pyridine ring." Journal of Molecular Structure **1072**: 94-102.
- Kürkçüoğlu, G. S., et al. (2008). "Synthesis, IR spectrum, thermal property and crystal structure of cyano-bridged heteronuclear polymeric complex, $[\text{Cd}(\text{teta})\text{Ni}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$." Structural Chemistry **19**(3): 493-499.
- Kürkçüoğlu, G. S., et al. (2012). "Synthesis, Spectroscopic and Structural Properties of Heteropolynuclear Cyano-Bridged Complexes." Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials: 1-8.
- Kürkçüoğlu, G. S., et al. (2010). "Infrared and Raman Spectroscopic Studies of 2-Methylpyrazine Metal(II) Tetracyanonickelate Benzene Clathrates: $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})(2\text{mpz})\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ (M= Mn or Cd)." Spectroscopy Letters **43**(1): 5-15.
- Kürkçüoğlu, G. S., et al. (2011). "One- and Two-Dimensional Cadmium(II) Tetracyanonickelate(II) Coordination Polymers With Imidazole and 2-Methylimidazole Ligands." Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials: 1-10.

- Kürkçüoğlu, G. S., et al. (2008). "Syntheses, spectral and thermal analyses of heteronuclear aqua (2-methylpyrazine) metal(II) complexes with tetracyanonickelate ion and crystal structure of supramolecular $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})(2\text{mpz})\text{Ni}(\mu\text{-CN})_4]_n$ complex." Structural Chemistry **19**(6): 879-888.
- Kürkçüoğlu, G. S., et al. (2009). "Synthesis, Characterization and Crystal Structure of a Novel Three-Dimensional Supramolecular Framework Containing $\text{Ni}\cdots\pi$ Interaction Heteronuclear Complex: $\{[\text{Cu}(4(5)\text{-Meim})_4][\text{Ni}(\text{CN})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$." Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials **19**(3): 314-321.
- Leznoff, D. B., et al. (2001). "Synthesis, structure and magnetic properties of 3D interpenetrating nets of $\text{M}(\text{pyrazine})[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Co}$) supported by aurophilic interactions." Polyhedron **20**(11-14): 1247-1254.
- Li, X., et al. (2006). "In situ synthesis of a three-dimensional supramolecular architecture from modified flexible ligand." Journal of Molecular Structure **798**(1): 64-68.
- Liu, X.-Y., et al. (2014). "Two cyanide-bridged compounds composed of Schiff base–manganese(III) building block with dicyanamido and hexacyanocobaltate(III) as ligands: Crystal structure, thermostability and magnetic property." Inorganica Chimica Acta **423**: 462-468.
- Loos-Neskovic, C. and M. Fedoroff (1989). "Fixation mechanisms of cesium on nickel and zinc ferrocyanides." Solvent Extraction and Ion Exchange **7**(1): 131-158.
- Loos-NesXovic, C. and M. Pedoroff (1987). "EXCHANGE MECHANISMS OP SILVER ON NICKEL AND ZINC PERROCYANIDES." Solvent Extraction and Ion Exchange **5**(4): 757-780.
- Ludi, A. (1988). "Berliner Blau." Chemie in unserer Zeit **22**(4): 123-127.
- Ludi, A. and H. U. Güdel (1973). Structural chemistry of polynuclear transition metal cyanides. Inorganic Chemistry, Springer: 1-21.
- Mallah, T., et al. (1993). "High-TC molecular-based magnets: ferrimagnetic mixed-valence chromium(III)-chromium(II) cyanides with TC at 240 and 190 Kelvin." Science **262**(5139): 1554-1557.
- McCullough, R., et al. (1960). "An analysis of the vibrational spectrum of the tetracyanonickelate (II) ion in a crystal lattice." Spectrochimica Acta **16**(8): 929-944.
- Mondal, N., et al. (2001). "Synthesis and characterization of cyano-bridged polynuclear $[\text{Cu}(\text{dmpn})_2]_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ and trinuclear $[\text{Cu}(\text{dmpn})_2]_2[\text{Co}(\text{CN})_6]\cdot\text{ClO}_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ complexes." Polyhedron **20**(7): 607-613.

- Nakamoto, K. (2009). Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds. Part B., Applications in coordination, organometallic, and bioinorganic chemistry, John Wiley.
- Nishi, M., et al. (2015). "Crystal structure of bis(tetraphenylphosphonium) bis(cyano- κ C)(29H, 31H-tetrabenzo [b, g, l, q] porphinato- κ 4N29, N30, N31, N32) ferrate(II) acetone disolvate." Acta Crystallographica Section E: Crystallographic Communications **71**(2): m48-m49.
- Ohba, M., et al. (1995). "A two-dimensional bimetallic assembly, $[\text{Ni}(\text{pn})_2]_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{ClO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, with a square structure." Journal of the Chemical Society, Chemical Communications(15): 1545-1546.
- Ölmez, H. and V. T. Yılmaz (2010). Anorganik Kimya Temel Kavramlar. Bursa.
- Özpozan, T. (1996). Titreşim spektroskopisi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri.
- Paharova, J., et al. (2003). "Preparation, structure and magnetic properties of two tetracyanonickellates: one-dimensional $\text{Ni}(\text{dien})(\text{mea})\text{Ni}(\text{CN})_4$ and ionic $[\text{Ni}(\text{aepn})_2][\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$." Inorganica chimica acta **346**: 25-31.
- Pilkington, M. and S. Decurtins (2003). "Comprehensive Coordination Chemistry II." High Nuclearity Clusters: Clusters and Aggregates with Paramagnetic Centers: Cyano and Oxalato Bridged Systems **7**: 177-229.
- Powell, H. M. and J. H. Rayner (1949). "Clathrate compound formed by benzene with an ammonia-nickel cyanide complex." Nature **163**(4145).
- Raman, C. V. (1928). "A new radiation." Indian Journal of physics **2**: 387-398.
- Robin, A. (2005). Structural diversity of Cu(I), Ag(I) and Cu(II) coordination polymers with the ligand ethanediyl bis (isonicotinate), University of Basel.
- Sadaoka, Y., et al. (1998). "Thermal evolution of nanosized LaFeO_3 powders from a heteronuclear complex, $\text{La}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$." Journal of alloys and compounds **278**(1): 135-141.
- Scott, M. J. and R. Holm (1994). "Molecular Assemblies Containing Linear and Bent $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{-CN-Cu}^{\text{II}}]$ Bridge Units: Synthesis, Structures, and Relevance to Cyanide-Inhibited Heme-Copper Oxidases." Journal of the American Chemical Society **116**(25): 11357-11367.
- Segl'a, P., et al. (1998). "Metal(II)-promoted hydrolysis of pyridine-2-carbonitrile to pyridine-2-carboxylic acid. The structure of $[\text{Cu}(\text{pyridine-2-carboxylate})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$." Polyhedron **17**(25-26): 4525-4533.

- Sharpe, A. G. and A. Sharpe (1976). The chemistry of cyano complexes of the transition metals, Academic Press London.
- Sheldrick, G. M. (2008). "A short history of SHELX." Acta Crystallographica a-Foundation and Advances **64**: 112-122.
- Sheldrick, G. M. (2015). "SHELXT-Integrated space-group and crystal-structure determination." Acta Crystallographica a-Foundation and Advances **71**: 3-8.
- Skoog, D. A., Koller, F.J. and Nieman, T.A., (1998). Enstrümental analizinin ilkeleri,. İstanbul, Bilim yayıncılık.
- Smékal, Z., et al. (2001). "Cyano-bridged bimetallic complexes of copper(II) with tetracyanonickelate(II). Crystal structure of $[\text{Cu}(\text{dpt})\text{Ni}(\text{CN})_4]$." Polyhedron **20**(28): 3301-3306.
- Smith, E. and G. Dent (2013). Modern Raman spectroscopy: a practical approach, John Wiley & Sons.
- Soma, T. and T. Iwamoto (1996). "2D and 3D Host Structures Built of $[\text{Cd}(\text{py})_2\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}_{4/2}]_n$ Network and $[\text{Cd}\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}]_{6/2}]_n$ Latticework." Molecular Crystals and Liquid Crystals **276**(1-2): 19-24.
- Soma, T. and T. Iwamoto (1996). "Variations of multi-dimensional supramolecular structures built of the two-dimensional $[\text{Cd}(\text{py})_2\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}_2]_n$ network: Three-dimensional textile structures of catena-poly $[\text{trans-bis}(\text{pyridine})\text{cadmium(II)-di-}\mu\text{-}\{\text{dicyanoargentato(I)-N,N'}\text{-G (G= benzene or pyrrole) and two-dimensional layer structure of catena-poly } [\text{trans-bis}(\text{pyridine})\text{cadmium(II)-di-}\mu\text{-}\{\text{dicyanoargentato(I)-N,N'}\}]]$." Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry **26**(1): 161-173.
- Soma, T., et al. (1994). "Three-Dimensional Interpenetrating Double and Triple Framework Structures in $[\text{Cd}(\text{bpy})_2\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}_2]$ and $[\text{Cd}(\text{pyrz})\{\text{Ag}_2(\text{CN})_3\}\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}]$." Angewandte Chemie International Edition in English **33**(15-16): 1665-1666.
- Spek, A. L. (2009). "Structure validation in chemical crystallography." Acta Crystallographica Section D-Structural Biology **65**: 148-155.
- Stocker, F. B., et al. (1996). "Crystal Structures of a Family of New Copper(I) Cyanide Complexes of Thiourea and Substituted Thioureas." Inorganic chemistry **35**(11): 3145-3153.
- Sweeny, D., et al. (1956). "Infrared Absorption Spectra of Inorganic Coordination Complexes. VIII. Normal Vibrations of Tetracyanoplatinate(II) Ion1." Journal of the American Chemical Society **78**(5): 889-892.

- Şenocak, A., et al. (2015). "Two novel cyanido-bridged polymeric complexes with suspension bridge type connections and a series of related complex salts: crystallographic and thermal characterizations." New Journal of Chemistry **39**(5): 3675-3686.
- Travnicek, Z., et al. (2013). "Thermal decomposition of $[\text{Co}(\text{en})_3][\text{Fe}(\text{CN})_6]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$: Topotactic dehydration process, valence and spin exchange mechanism elucidation." Chemistry Central Journal **7**.
- Uslu, İ. "Kristaller ve X-ışını Kırınım Yöntemi."
- Uyanık, C. (2011). X- Işınları Kristografisi. Edirne, Trakya Üniversitesi. Yüksek Lisans Tezi
- Yılmaz, V. and A. Karadağ (2000). "Thermal decomposition of Hofmann-type complexes of di- and triethanolamine." Thermochimica Acta **348**(1): 121-127.
- Zhan, S., et al. (2000). "The design, assembly, properties and crystal structure of one-dimensional polymeric cyanide-bridged nickel(II)/nickel(II) complexes." Inorganica chimica acta **298**(1): 57-62.
- Zhang, H.-X., et al. (2000). "Cyano-bridged extended heteronuclear supramolecular architectures with hexacyanoferrates(II) as building blocks." Journal of Organometallic Chemistry **598**(1): 63-70.
- Zhao, Y., et al. (2010). "Review. Solvothermal Synthesis of Multifunctional Coordination Polymers." Zeitschrift für Naturforschung B **65**(8): 976-998.
- Zhong, Z. J., et al. (2000). "A high-spin cyanide-bridged Mn_9W_6 cluster ($S = 39/2$) with a full-capped cubane structure." Journal of the American Chemical Society **122**(12): 2952-2953.