

**T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**LİGANT DEĞİŞİMİNİN KOMPLEKSİN FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNE
ETKİSİNİN İNCELENMESİ**

Zülküf TÜFEKÇİBAŞI

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

ELAZIĞ - 2009

**T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**LİGANT DEĞİŞİMİNİN KOMPLEKSİN FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNE
ETKİSİNİN İNCELENMESİ**

Zülküf TÜFEKÇİBAŞI

**Bu çalışma, Fırat Üniversitesi Araştırma Fonu (FÜBAP) tarafından
desteklenmiştir.**

(FÜBAP-Proje No : 1636)

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

ELAZIĞ - 2009

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

LİGANT DEĞİŞİMİNİN KOMPLEKSİN FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNE
ETKİSİNİN İNCELENMESİ

Zülküf TÜFEKÇİBAŞI

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

Bu Tez,/...../2009 Tarihinde Aşağıda Belirlenen Jüri Tarafından Oybirliği /
Oyçokluğu ile Başarılı / Başarısız Olarak Değerlendirilmiştir.

İMZA

İMZA

İMZA

Danışman
Prof.Dr.Cihan ALKAN

Bu tezin kabulü, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun/...../2009 tarih
ve.....sayılı kararı ile onaylanmıştır.

İÇİNDEKİLER

İÇİNDEKİLER.....	I
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	IV
TABLOLARIN LİSTESİ.....	IX
ÖZET.....	XI
ABSTRACT.....	XII
TEŞEKKÜR.....	XIII
1. GİRİŞ	1
2. AMİNLER.....	5
2.1 Aminlerde Bağlanma	5
2.2 Aminlerin Fiziksel Özellikleri.....	6
2.3 Aminlerin Bazlığı.....	7
2.4 Aminlerin Verdikleri Reaksiyonlar.....	8
2.5 Amin Bileşiklerinin önemi	11
2.6 Aminlerin Spektroskopik Özellikleri;	13
2.6.1 IR spektrumları	13
2.6.2 ¹ H-NMR spektrumu	14
3. FENANTROLİN.....	15
3.1 FENANTROLİN İLE YAPILAN ÇALIŞMALAR	15
3.1.1 Fonksiyonel Grupsuz 1,10-Fenantrolinin Oluşturduğu Yapılar ve Özellikleri	15
3.1.2 Fonksiyonel Gruplu Fenantrolin Halkasının Kompleks Bileşikleri ve Özellikleri	18
4. İLETKENLİK	19
4.1. Elektriksel İletkenlik	19
4. 2. Yalıtkanlar.....	21
4. 3. Yarıiletkenler	23
5. Magnetik Süsseptibilite.....	24
6. İnfrared Spektroskopisi (IR).....	25
7. Ultraviole Spektroskopisi.....	25
8. Termal Analiz ve Uygulama Alanları.....	26
9. Elektrolitik İletkenliklerinin Ölçülmesi.....	27
10.MATERYAL VE METOD	28
10.1 Kullanılan Araç ve Gereçler.....	28
10.2 Kullanılan Kimyasal Maddeler	28
10.3 Analiz ve Ölçümler	28
10.3.1 Element Analizleri	28

10.3.2 Spektroskopik Ölçümler.....	28
10.3.3 Termal Özelliklerin İncelenmesi.....	29
10.3.4 UV Spektrumlarının Ölçülmesi.....	29
10.3.5 Komplekslerin Molar İletkenlik Ölçümleri.....	29
10.3.6 Komplekslerin Katı Hal Elektriksel İletkenlik Ölçümlerinin Yapılması.....	29
10.3.7 Komplekslerin Katı Hal Elektriksel İletkenlik Aktivasyon Enerjileri	30
11 SENTEZLER	31
11.1 Fenantrolinin Metal Asetat Tuzları ile Yapılan Komplekslerinin Genel Sentez Yöntemi	31
11.2 Fenantrolinin Metal Klorür Tuzları Yapılan Komplekslerinin Genel Sentez Yöntemi	32
11.3 Fenantrolin ve İzotiyosiyanat Anyonunun Metal Asetat Tuzları ile Oluşturdukları Komplekslerin Sentezi	32
11.4 Etilendiaminin Metal Asetat Tuzları ile Yapılan Komplekslerinin Genel Sentez Yöntemi	33
11.5. Etilendiaminin Metal Klorür Tuzları ile Yapılan Komplekslerinin Genel Sentez Yöntemi	34
11.6. Etilendiamin ve izotiyosiyanat Anyonunun Metal asetat tuzları ile oluşturdukları komplekslerin sentezi.....	34
12. BULGULAR VE TARTIŞMA	36
12.1 Fenantrolin'in Metal Asetat Tuzları İle Yapmış Olduğu Komplekslerin Karakterizasyonu	36
12.1.1 [Ni(Phen) ₃] (Aco) ₂ .3,6H ₂ O Kompleksinin Karakterizasyon.....	36
12.1.2 [Cu(Phen) ₃](Aco) ₂ . 1.5 H ₂ O Kompleksinin Karakterizasyonu.....	38
12.1.3 [Zn(Phen) ₃](Aco) ₂ .0,65 H ₂ O Kompleksinin Karakterizasyonu	41
12.1.4 [Cd(Phen) ₃](Aco) ₂ .1,3 H ₂ O Kompleksinin Karakterizasyonu.....	44
12.1.5 Hg(Phen) ₂ (Aco) ₂ Kompleksinin Karakterizasyonu	46
12.2 Fenantrolinin Metal Klorür Tuzları İle Yapmış Olduğu Komplekslerin Karakterizasyonu	48
12.2.1 Cu(Phen) ₂ Cl ₂ .2,5H ₂ O Kompleksinin Karakterizasyonu	48
12.2.2 Zn ₂ (Phen) ₃ Cl ₄ Kompleksinin Karakterizasyonu	51
12.2.3 Cd(Phen) ₂ Cl ₂ Kompleksinin Karakterizasyonu	53
12.3 Fenantrolin ve İzotiyosiyanat'ın, Metal Asetat Tuzları İle Yapmış Olduğu Komplekslerin Karakterizasyonu	55
12.3.1 Ni(Phen) ₂ (NCS) ₂ .0,3 H ₂ O Kompleksinin Karakterizasyonu.....	56

12.3.2 Cu(Phen) ₂ (NCS) ₂ Kompleksinin Karakterizasyonu.....	58
12.3.3 Zn(Phen) ₂ (NCS) ₂ Kompleksinin Karakterizasyonu	60
12.3.4 Cd(Phen) ₂ (NCS) ₂ Kompleksinin Karakterizasyonu	62
12.4 Etilendiamin'in Metal Asetat Tuzları İle Yapmış Olduğu Komplekslerin Karakterizasyonu.....	64
12.4.1 [Ni(en) ₃](Aco) ₂ .1,3 H ₂ O kompleksinin Karakterizasyonu	64
12.4.2 Cu(en) ₂ (Aco) ₂ .1,5 H ₂ O kompleksinin Karakterizasyonu	67
12.4.3 [Zn(en) ₃](Aco) ₂ .2.15H ₂ O kompleksinin Karakterizasyonu.....	69
12.5 Etilendiamin'in Metal Klorür Tuzları İle Yapmış Olduğu Komplekslerin Karakterizasyonu	71
12.5.1 [Co ₂ (en) ₅] Cl ₄ .1,8H ₂ O kompleksinin Karakterizasyonu	71
12.5.2 [Ni(en) ₃]Cl ₂ .0,65H ₂ O kompleksinin Karakterizasyonu	74
12.5.3 [Cu(en) ₂ (H ₂ O) Cl]Cl kompleksinin Karakterizasyonu	76
12.5.4 [Zn(en) ₃]Cl ₂ . H ₂ O kompleksinin Karakterizasyonu	78
12.5.5 [Cd(en) ₂ (H ₂ O)Cl] Cl kompleksinin Karakterizasyonu	81
12.6 Etilendiamin ve İzotiyosiyanat'ın Metal Asetat Tuzları İle Yapmış Olduğu Komplekslerin Karakterizasyonu.....	83
12.6.1 Co ₂ (en) ₃ (NCS) ₃ (CH ₃ COO)(H ₂ O) kompleksinin Karakterizasyonu	83
12.6.2 Ni(en) ₂ (NCS) ₂ . H ₂ O kompleksinin Karakterizasyonu	85
12.6.3 Cu(en) ₂ (NCS) ₂ . 0,27H ₂ O kompleksinin Karakterizasyonu.....	88
12.6.4 [Zn(en) ₂ (NCS)(H ₂ O)](NCS) . H ₂ O kompleksinin Karakterizasyonu.....	90
12.6.5 [Cd ₂ (en) ₅ (NCS) ₂](NCS) ₂ Kompleksinin Karakterizasyonu	92
12.6.6 Hg ₂ (en) ₂ (NCS) ₃ (CH ₃ COO)(H ₂ O).0,2H ₂ O kompleksinin Karakterizasyonu.....	95
13. SONUÇ	98
14.KAYNAKLAR	99
Özgeçmiş.....	103

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1	1,10-fenantrolinin açık formülü	15
Şekil 2	Platin (II) kompleksine bir örnek.....	16
Şekil 3	Renyum kompleksi	16
Şekil 4	Altın (III) kompleksi.....	16
Şekil 5	Rutenyum kompleksi	17
Şekil 6	Rutenyum(II) kompleksi.....	17
Şekil 7	Palladyum kompleksi.....	17
Şekil 8	Değişik karbonlara bağlı fenantrolin bileşikleri	18
Şekil 9	Lantan kompleksi	18
Şekil 10	a) Dış elektrik alanının olmaması halinde orbital bandlarının karşıt momentum bileşenleri, b) Elektrik alanı yönündeki momentum bandına enerji düşmesi, c) Enerji farkının giderilmesini sağlayan elektron dolgunluğu farkının oluşması.....	20
Şekil 11	Berilyumda dolu 2s bandı ile boş 2p bandının çakışması.....	21
Şekil 12	Bir yalıtkanda düşük enerjili dolu band ve yüksek enerjili boş band	22
Şekil 13	Komplekslerin iletkenliklerinin ölçüldüğü deney düzeneği	30
Şekil 14	Bakır–konstantan termoçiftinin kalibrasyon grafiği	31
Şekil 15	[Ni(Phen) ₃](Aco) ₂ .3,6H ₂ O kompleksi	36
Şekil 16	[Ni(Phen) ₃](Aco) ₂ .3,6H ₂ O kompleksinin IR spektrumu	36
Şekil 17	[Ni(Phen) ₃](Aco) ₂ .3,6H ₂ O UV- görünür bölge spektrumları.....	37
Şekil 18	[Ni(Phen) ₃](Aco) ₂ .3,6H ₂ O kompleksinin TGA eğrisi.....	37
Şekil 19	[Ni(Phen) ₃](Aco) ₂ .3,6H ₂ O kompleksinin farklı frekanslardaki lnσ-1000/T grafikleri.....	37
Şekil 20	[Cu(Phen) ₃](Aco) ₂ .1,5H ₂ O kompleksi	38
Şekil 21	[Cu(Phen) ₃](Aco) ₂ .1,5H ₂ O kompleksinin IR spektrumu	39
Şekil 22	[Cu(Phen) ₃](Aco) ₂ .1,5H ₂ O kompleksinin UV- görünür bölge spektrumları	39
Şekil 23	[Cu(Phen) ₃](Aco) ₂ .1,5H ₂ O kompleksinin TGA eğrisi	39
Şekil 24	[Cu(Phen) ₃](Aco) ₂ .1,5H ₂ O kompleksinin farklı frekanslardaki lnσ-1000/T grafikleri.....	40
Şekil 25	[Zn(Phen) ₃](Aco) ₂ . 0,65H ₂ O kompleksinin IR spektrumu	41
Şekil 26	[Zn(Phen) ₃](Aco) ₂ . 0,65H ₂ O kompleksinin IR spektrumu	41
Şekil 27	[Zn(Phen) ₃](Aco) ₂ . 0,65H ₂ O kompleksinin UV- görünür bölge spektrumları	42
Şekil 28	[Zn(Phen) ₃](Aco) ₂ . 0,65H ₂ O kompleksinin TGA eğrisi	42
Şekil 29	[Zn(Phen) ₃](Aco) ₂ .0,65H ₂ O kompleksinin farklı frekanslardaki lnσ-1000/T grafikleri.....	42
Şekil 30	[Cd(Phen) ₃](Aco) ₂ .1,3H ₂ O kompleksinin IR spektrumu	44
Şekil 31	[Cd(Phen) ₃](Aco) ₂ .1,3H ₂ O kompleksinin IR spektrumu	44

Şekil 32	$[\text{Cd}(\text{Phen})_3](\text{Aco})_2 \cdot 1,3\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin UV- görünür bölge spektrumları	44
Şekil 33	$[\text{Cd}(\text{Phen})_3](\text{Aco})_2 \cdot 1,3\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin TGA eğrisi.....	45
Şekil 34	$[\text{Cd}(\text{Phen})_3](\text{Aco})_2 \cdot 1,3\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin farklı frekanslardaki $\ln\sigma\text{-}1000/\text{T}$ grafikleri	45
Şekil 35	$\text{Hg}(\text{Phen})_2 (\text{Aco})_2$ kompleksi.....	46
Şekil 36	$\text{Hg}(\text{Phen})_2 (\text{Aco})_2$ kompleksinin IR spektrum.....	46
Şekil 37	$\text{Hg}(\text{Phen})_2 (\text{Aco})_2$ kompleksinin UV- görünür bölge spektrumları	47
Şekil 38	$\text{Hg}(\text{Phen})_2 (\text{Aco})_2$ kompleksinin TGA eğrisi	47
Şekil 39	$\text{Hg}(\text{Phen})_2 (\text{Aco})_2$ kompleksinin farklı frekanslardaki $\ln\sigma\text{-}1000/\text{T}$ grafikleri.....	47
Şekil 40	$\text{Cu}(\text{Phen})_2\text{Cl}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ kompleksi	48
Şekil 41	$\text{Cu}(\text{Phen})_2\text{Cl}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin IR spektrumu	49
Şekil 42	$\text{Cu}(\text{Phen})_2\text{Cl}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin UV- görünür bölge spektrumları.....	49
Şekil 43	$\text{Cu}(\text{Phen})_2\text{Cl}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin TGA eğrisi	49
Şekil 44	$\text{Cu}(\text{Phen})_2\text{Cl}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin farklı frekanslardaki $\ln\sigma\text{-}1000/\text{T}$ grafikleri.....	50
Şekil 45	$\text{Zn}_2(\text{Phen})_3\text{Cl}_4$ kompleksi	51
Şekil 46	$\text{Zn}_2(\text{Phen})_3\text{Cl}_4$ kompleksinin IR spektrumu	51
Şekil 47	$\text{Zn}_2(\text{Phen})_3\text{Cl}_4$ kompleksinin UV- görünür bölge spektrumları.....	52
Şekil 48	$\text{Zn}_2(\text{Phen})_3\text{Cl}_4$ kompleksinin TGA eğrisi	52
Şekil 49	$\text{Zn}_2(\text{Phen})_3\text{Cl}_4$ kompleksinin farklı frekanslardaki $\ln\sigma\text{-}1000/\text{T}$ grafikleri.....	52
Şekil 50	$\text{Cd}(\text{Phen})_2\text{Cl}_2$ kompleksi	53
Şekil 51	$\text{Cd}(\text{Phen})_2\text{Cl}_2$ kompleksinin IR spektrumu	54
Şekil 52	$\text{Cd}(\text{Phen})_2\text{Cl}_2$ kompleksinin UV- görünür bölge spektrumları.....	54
Şekil 53	$\text{Cd}(\text{Phen})_2\text{Cl}_2$ kompleksinin TGA eğrisi	54
Şekil 54	$\text{Cd}(\text{Phen})_2\text{Cl}_2$ kompleksinin farklı frekanslardaki $\ln\sigma\text{-}1000/\text{T}$ grafikleri.....	55
Şekil 55	$\text{Ni}(\text{Phen})_2(\text{NCS})_2 \cdot 0,3\text{H}_2\text{O}$ kompleksi	56
Şekil 56	$\text{Ni}(\text{Phen})_2(\text{NCS})_2 \cdot 0,3\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin IR spektrumu.....	56
Şekil 57	$\text{Ni}(\text{Phen})_2(\text{NCS})_2 \cdot 0,3\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin TGA eğrisi.....	56
Şekil 58	$\text{Ni}(\text{Phen})_2(\text{NCS})_2 \cdot 0,3\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin farklı frekanslardaki $\ln\sigma\text{-}1000/\text{T}$ grafikleri ..	57
Şekil 59	$\text{Cu}(\text{Phen})_2(\text{NCS})_2$ kompleksi.....	58
Şekil 60	$\text{Cu}(\text{Phen})_2(\text{NCS})_2$ kompleksinin IR spektrumu.....	58
Şekil 61	$\text{Cu}(\text{Phen})_2(\text{NCS})_2$ kompleksinin UV- görünür bölge spektrumları.....	58
Şekil 62	$\text{Cu}(\text{Phen})_2(\text{NCS})_2$ kompleksinin TGA eğrisi.....	59
Şekil 63	$\text{Cu}(\text{Phen})_2(\text{NCS})_2$ kompleksinin farklı frekanslardaki $\ln\sigma\text{-}1000/\text{T}$ grafikleri	59
Şekil 64	$\text{Zn}(\text{Phen})_2(\text{NCS})_2$ kompleksi.....	60
Şekil 65	$\text{Zn}(\text{Phen})_2(\text{NCS})_2$ kompleksinin IR spektrumu	60
Şekil 66	$\text{Zn}(\text{Phen})_2(\text{NCS})_2$ kompleksinin TGA eğrisi.....	61

Şekil 67	$\text{Zn(Phen)}_2(\text{NCS})_2$ kompleksinin farklı frekanslardaki $\ln\sigma$ -1000/T grafikleri	61
Şekil 68	$\text{Cd(Phen)}_2(\text{NCS})_2$ kompleksi.....	62
Şekil 69	$\text{Cd(Phen)}_2(\text{NCS})_2$ kompleksinin IR spektrumu.....	62
Şekil 70	$\text{Cd(Phen)}_2(\text{NCS})_2$ kompleksinin UV- görünür bölge spektrumları.....	63
Şekil 71	$\text{Cd(Phen)}_2(\text{NCS})_2$ kompleksinin TGA eğrisi.....	63
Şekil 72	$\text{Cd(Phen)}_2(\text{NCS})_2$ kompleksinin farklı frekanslardaki $\ln\sigma$ -1000/T grafikleri	63
Şekil 73	$[\text{Ni(en)}_3](\text{Aco})_2.1,3\text{H}_2\text{O}$ kompleksi.....	64
Şekil 74	$[\text{Ni(en)}_3](\text{Aco})_2.1,3\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin IR spektrumu.....	65
Şekil 75	$[\text{Ni(en)}_3](\text{Aco})_2.1,3\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin UV- görünür bölge spektrumları.....	65
Şekil 76	$[\text{Ni(en)}_3](\text{Aco})_2.1,3\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin TGA eğrisi.....	65
Şekil 77	$[\text{Ni(en)}_3](\text{Aco})_2.1,3\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin farklı frekanslardaki $\ln\sigma$ -1000/T grafikleri ...	66
Şekil 78	$\text{Cu(en)}_2(\text{Aco})_2.1,5\text{H}_2\text{O}$ kompleksi	67
Şekil 79	$\text{Cu(en)}_2(\text{Aco})_2.1,5\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin IR spektrumu	67
Şekil 80	$\text{Cu(en)}_2(\text{Aco})_2.1,5\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin UV- görünür bölge spektrumları.....	67
Şekil 81	$\text{Cu(en)}_2(\text{Aco})_2.1,5\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin TGA eğrisi.....	68
Şekil 82	$\text{Cu(en)}_2(\text{Aco})_2.1,5\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin farklı frekanslardaki $\ln\sigma$ -1000/T grafikleri...	68
Şekil 83	$[\text{Zn(en)}_3](\text{Aco})_2.2,15\text{H}_2\text{O}$ kompleksi	69
Şekil 84	$[\text{Zn(en)}_3](\text{Aco})_2.2,15\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin IR spektrumu	69
Şekil 85	$[\text{Zn(en)}_3](\text{Aco})_2.2,15\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin UV görünür bölge spektrumları.....	70
Şekil 86	$[\text{Zn(en)}_3](\text{Aco})_2.2,15\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin TGA eğrisi	70
Şekil 87	$[\text{Zn(en)}_3](\text{Aco})_2.2,15\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin farklı frekanslardaki $\ln\sigma$ -1000/T grafikleri.	70
Şekil 88	$[\text{Co}_2(\text{en})_5]\text{Cl}_4.1,8\text{H}_2\text{O}$ kompleksi	71
Şekil 89	$[\text{Co}_2(\text{en})_5]\text{Cl}_4.1,8\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin IR spektrumu	72
Şekil 90	$[\text{Co}_2(\text{en})_5]\text{Cl}_4.1,8\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin UV- görünür bölge spektrumları	72
Şekil 91	$[\text{Co}_2(\text{en})_5]\text{Cl}_4.1,8\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin TGA eğrisi	72
Şekil 92	$[\text{Co}_2(\text{en})_5]\text{Cl}_4.1,8\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin farklı frekanslardaki $\ln\sigma$ -1000/T grafikleri.....	73
Şekil 93	$[\text{Ni(en)}_3]\text{Cl}_2.0,65\text{H}_2\text{O}$ kompleksi	74
Şekil 94	$[\text{Ni(en)}_3]\text{Cl}_2.0,65\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin IR spektrumu	74
Şekil 95	$[\text{Ni(en)}_3]\text{Cl}_2.0,65\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin UV- görünür bölge spektrumları	74
Şekil 96	$[\text{Ni(en)}_3]\text{Cl}_2.0,65\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin TGA eğrisi.....	75
Şekil 97	$[\text{Ni(en)}_3]\text{Cl}_2.0,65\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin farklı frekanslardaki $\ln\sigma$ -1000/T grafikleri	75
Şekil 98	$[\text{Cu(en)}_2\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}$ kompleksi.....	76
Şekil 99	$[\text{Cu(en)}_2\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}$ kompleksinin IR spektrumu.....	76
Şekil 100	$[\text{Cu(en)}_2\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}$ kompleksinin UV- görünür bölge spektrumları.....	77
Şekil 101	$[\text{Cu(en)}_2\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}$ kompleksinin TGA eğrisi.....	77

Şekil 102	[Cu(en) ₂ Cl(H ₂ O)]Cl kompleksinin farklı frekanslardaki lnσ-1000/T grafikleri	77
Şekil 103	[Zn(en) ₃]Cl ₂ . H ₂ O kompleksi.....	78
Şekil 104	[Zn(en) ₃]Cl ₂ . H ₂ O kompleksinin IR spektrumu.....	79
Şekil 105	[Zn(en) ₃]Cl ₂ . H ₂ O kompleksinin UV- görünür bölge spektrumları.....	79
Şekil 106	[Zn(en) ₃]Cl ₂ . H ₂ O kompleksinin TGA eğrisi.....	79
Şekil 107	[Zn(en) ₃]Cl ₂ . H ₂ O kompleksinin farklı frekanslardaki lnσ-1000/T grafikleri	80
Şekil 108	[Cd(en) ₂ (H ₂ O)Cl] Cl kompleksi.....	81
Şekil 109	[Cd(en) ₂ (H ₂ O)Cl] Cl kompleksinin IR spektrumu	81
Şekil 110	[Cd(en) ₂ (H ₂ O)Cl] Cl kompleksinin UV görünür bölge spektrumları	81
Şekil 111	[Cd(en) ₂ (H ₂ O)Cl] Cl kompleksinin TGA eğrisi.....	82
Şekil 112	[Cd(en) ₂ (H ₂ O)Cl] Cl kompleksinin farklı frekanslardaki lnσ-1000/T grafikleri	82
Şekil 113	Co(en) ₂ (NCS) ₂ . 2H ₂ O kompleksi	83
Şekil 114	Co(en) ₂ (NCS) ₂ . 2H ₂ O kompleksinin IR spektrumu	83
Şekil 115	Co(en) ₂ (NCS) ₂ . 2H ₂ O kompleksinin UV- görünür bölge spektrumları	84
Şekil 116	Co(en) ₂ (NCS) ₂ . 2H ₂ O kompleksinin TGA eğrisi.....	84
Şekil 117	Co(en) ₂ (NCS) ₂ . 2H ₂ O kompleksinin farklı frekanslardaki lnσ-1000/T grafikleri	84
Şekil 118	Ni(en) ₂ (NCS) ₂ .H ₂ O kompleksi.....	85
Şekil 119	Ni(en) ₂ (NCS) ₂ .H ₂ O kompleksinin IR spektrumu.....	86
Şekil 120	Ni(en) ₂ (NCS) ₂ .H ₂ O kompleksinin UV- görünür bölge spektrumları.....	86
Şekil 121	Ni(en) ₂ (NCS) ₂ .H ₂ O kompleksinin TGA eğrisi	86
Şekil 122	Ni(en) ₂ (NCS) ₂ .H ₂ O kompleksinin farklı frekanslardaki lnσ-1000/T grafikleri	87
Şekil 123	Cu(en) ₂ (NCS) ₂ . 0,27H ₂ O kompleksi	88
Şekil 124	Cu(en) ₂ (NCS) ₂ . 0,27H ₂ O kompleksinin IR spektrumu	88
Şekil 125	Cu(en) ₂ (NCS) ₂ . 0,27H ₂ O kompleksinin UV- görünür bölge spektrumları	88
Şekil 126	Cu(en) ₂ (NCS) ₂ . 2,7H ₂ O kompleksinin TGA eğrisi.....	89
Şekil 127	Cu(en) ₂ (NCS) ₂ . 0,27H ₂ O kompleksinin farklı frekanslardaki lnσ-1000/T grafikleri	89
Şekil 128	[Zn(en) ₂ (NCS)(H ₂ O)](NSC).H ₂ O Kompleksi	90
Şekil 129	[Zn(en) ₂ (NCS)(H ₂ O)](NSC).H ₂ O kompleksinin IR spektrumu	90
Şekil 130	[Zn(en) ₂ (NCS)(H ₂ O)](NSC).H ₂ O kompleksinin UV- görünür bölge spektrumları...	91
Şekil 131	[Zn(en) ₂ (NCS)(H ₂ O)](NSC).H ₂ O kompleksinin TGA eğrisi	91
Şekil 132	[Zn(en) ₂ (NCS)(H ₂ O)](NSC).H ₂ O kompleksinin farklı frekanslardaki lnσ-1000/T grafikleri	91
Şekil 133	[Cd ₂ (en) ₅ (NCS) ₂](NCS) ₂ kompleksi.....	92
Şekil 134	[Cd ₂ (en) ₅ (NCS) ₂](NCS) ₂ kompleksinin IR spektrumu.....	93
Şekil 135	[Cd ₂ (en) ₅ (NCS) ₂](NCS) ₂ kompleksinin UV görünür bölge spektrumları	93

Şekil 136 $[\text{Cd}_2(\text{en})_5(\text{NCS})_2](\text{NCS})_2$ kompleksinin TGA eğrisi.....	93
Şekil 137 $[\text{Cd}_2(\text{en})_5(\text{SCN})_2](\text{NCS})_2$ kompleksinin farklı frekanslardaki $\ln\sigma$ -1000/T grafikleri	94
Şekil 138 $\text{Hg}_2(\text{en})_2(\text{NCS})_3(\text{CH}_3\text{COO})(\text{H}_2\text{O}) \cdot 0,2\text{H}_2\text{O}$ kompleksi.....	95
Şekil 139 $\text{Hg}_2(\text{en})_2(\text{NCS})_3(\text{CH}_3\text{COO})(\text{H}_2\text{O}) \cdot 0,2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin IR spektrumu	95
Şekil 140 $\text{Hg}_2(\text{en})_2(\text{NCS})_3(\text{CH}_3\text{COO})(\text{H}_2\text{O}) \cdot 0,2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin UV görünür bölge spektrumları	95
Şekil 141 $\text{Hg}_2(\text{en})_2(\text{NCS})_3(\text{CH}_3\text{COO})(\text{H}_2\text{O}) \cdot 0,2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin TGA eğrisi.....	96
Şekil 142 $\text{Hg}_2(\text{en})_2(\text{NCS})_3(\text{CH}_3\text{COO})(\text{H}_2\text{O}) \cdot 0,2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin farklı frekanslardaki $\ln\sigma$ - 1000/T grafikleri	96

TABLoların LİSTESİ

Tablo 1 Bazı aminlerin fiziksel özellikleri	6
Tablo 2 Fenantrolinin metal asetat tuzları ile oluşturduğu komplekslerin fiziksel özellikleri.....	31
Tablo 3 Fenantrolinin metal klorür tuzları ile oluşturduğu komplekslerin fiziksel özellikleri.....	32
Tablo 4 Fenantrolinin metal asetat ve rodanür tuzları ile oluşturduğu komplekslerin fiziksel özellikleri	33
Tablo 5 Etlendiaminin metal asetat tuzları ile yapmış olduğu komplekslerin fiziksel özellikleri	33
Tablo 6 Etlendiaminin metal klorür tuzları ile yapmış olduğu komplekslerin fiziksel özellikleri.....	34
Tablo 7 Etlendiaminin metal asetat ve rodanür tuzları ile yapmış olduğu kompleksleri fiziksel özellikleri	35
Tablo 8. $[\text{Ni}(\text{Phen})_3](\text{Aco})_2 \cdot 3,6\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin IR ve element analiz sonuçları.....	38
Tablo 9. $[\text{Cu}(\text{Phen})_3](\text{Aco})_2 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin, IR ve elementel analiz sonuçları	40
Tablo 10. $[\text{Zn}(\text{Phen})_3](\text{Aco})_2 \cdot 0,65\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin, IR ve elementel analiz sonuçları	43
Tablo 11. $[\text{Cd}(\text{Phen})_3](\text{Aco})_2 \cdot 1,3\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin, IR ve elementel analiz sonuçları.....	45
Tablo 12. $\text{Hg}(\text{Phen})_2 (\text{Aco})_2$ kompleksinin IR ve elementel analiz sonuçları.....	48
Tablo 13. $\text{Cu}(\text{Phen})_2(\text{Cl})_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin IR ve elementel analiz sonuçları.....	50
Tablo 14. $\text{Zn}_2(\text{Phen})_3\text{Cl}_4$ kompleksinin IR ve elementel analiz sonuçları	53
Tablo 15. $\text{Cd}(\text{Phen})_2\text{Cl}_2$ kompleksinin IR ve elementel analiz sonuçları	55
Tablo 16. $\text{Ni}(\text{Phen})_2(\text{NCS})_2 \cdot 0,3\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin IR ve elementel analiz sonuçları.....	57
Tablo 17. $\text{Cu}(\text{Phen})_2(\text{NCS})_2$ kompleksinin IR ve elementel analiz sonuçları.....	59
Tablo 18. $\text{Zn}(\text{Phen})_2(\text{NCS})_2$ kompleksinin IR ve elementel analiz sonuçları	61
Tablo 19. $\text{Cd}(\text{Phen})_2(\text{NCS})_2$ kompleksinin IR ve elementel analiz sonuçları.....	64
Tablo 20. $[\text{Ni}(\text{en})_3](\text{Aco})_2 \cdot 1,3\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin IR ve elementel analiz sonuçları.....	66
Tablo 21. $\text{Cu}(\text{en})_2 (\text{Aco})_2 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin IR ve elementel analiz sonuçları	68
Tablo 22. $[\text{Zn}(\text{en})_3](\text{Aco})_2 \cdot 2,15\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin IR ve elementel analiz sonuçları	71
Tablo 23. $[\text{Co}_2(\text{en})_5]\text{Cl}_4 \cdot 1,8\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin IR ve elementel analiz sonuçları	73
Tablo 24. $[\text{Ni}(\text{en})_3] \text{Cl}_2 \cdot 0,65\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin IR ve elementel analiz sonuçları	75
Tablo 25. $[\text{Cu}(\text{en})_2\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})] \text{Cl}$ kompleksinin IR ve elementel analiz sonuçları.....	78
Tablo 26. $[\text{Zn}(\text{en})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinin IR ve elementel analiz sonuçları.....	80

Tablo 27. $[\text{Cd}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}] \text{Cl}$ kompleksinin IR ve elementel analiz sonuçları.....	82
Tablo 28. $\text{Co}(\text{en})_2(\text{NCS})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin IR ve elementel analiz sonuçları.....	85
Tablo 29. $\text{Ni}(\text{en})_2(\text{NCS})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinin IR ve elementel analiz sonuçları.....	87
Tablo 30. $\text{Cu}(\text{en})_2(\text{NCS})_2 \cdot 0,27\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin IR ve elementel analiz sonuçları.....	89
Tablo 31. $[\text{Zn}(\text{en})_2(\text{NCS})(\text{H}_2\text{O})](\text{NCS}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinin IR ve elementel analiz sonuçları.....	92
Tablo 32. $[\text{Cd}_2(\text{en})_5(\text{SCN})_2](\text{NCS})_2$ kompleksinin IR ve elementel analiz sonuçları.....	94
Tablo 33. $\text{Hg}_2(\text{en})_2(\text{NCS})_3(\text{CH}_3\text{COO})(\text{H}_2\text{O}) \cdot 0,2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin IR ve elementel analiz sonuçları.....	96

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

LİGANT DEĞİŞİMİNİN KOMPLEKSİN FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNE ETKİSİNİN İNCELENMESİ

Zülküf TÜFEKÇİBAŞI

Fırat üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

2009, Sayfa:103

Bu çalışmada etilendiamin (en) , 1,10-fenantrolin (Phen) , asetat (Aco), klorür ve izotiyosiyanat ligantları kullanılarak, Co(II) , Ni(II) , Cu(II) , Zn(II) , Cd(II) ve Hg(II) metal kompleksleri sentezlendi. Bu kompleks bileşiklerin; IR, UV-Görünür bölge spektroskopileri, magnetik süsseptibilite, TGA, molar iletkenlik ve element analizi yöntemleri kullanılarak geometrik yapıları aydınlatıldı. Bütün bileşiklerin oktahedral veya bozulmuş oktahedral geometrisine sahip oldukları tespit edildi. Bunların içerisinde bazı kompleks bileşiklerin iki merkezli yapıda oldukları ortaya kondu. Sentezlenen kompleks bileşiklerinin bazılarının iyonik yapıya sahip oldukları molar iletkenlik yöntemi ile tespit edildi. Katı hal elektrik iletkenlikleri incelenen komplekslerden bazılarının yarı iletken özellik gösterdikleri bulundu. Klorür ligandının yer aldığı komplekslerin hem iletkenliklerinin düşük hem de yarı iletken özelliğe sahip olmadıkları tespit edildi.

Anahtar Kelimeler:Metal Kompleks, katı hal, elektrik iletkenlik.

ABSTRACT

Master Thesis

INVESTIGATION OF THE EFFECT OF DIFFERENT LIGAND ON THE PHYSICAL PROPERTIES OF THE COMPLEX

Zülküf TFEKIBAI

Firat University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry

2009 – Pages:103

In this study, complexes of Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) and Hg(II) cations have been synthesized by using ethylenediamine (en), 1,10-phenanthroline (Phen), acetate (Aco) chloride, isothiocyanate ligands. The geometries of the complexes have been established by of IR, UV-visible spectroscopies, magnetic susceptibility, TGA, molar conductivity and element analysis techniques. It was established that the synthesized complexes have octahedral and distorted octahedral geometries. Some of the synthesized complexes have bicoordinated structure. By using molar conductivity techniques, it was established that some of the synthesized complexes have ionic structure. While some of the synthesized complexes have exhibited semiconducting properties, on the other hand, the complexes have chloride ligands did not show semiconducting properties and have lower electrical conductivity values.

Keywords: Metal complexes, solid state, electrical properties.

TEŞEKKÜR

Bu araştırmanın planlanması ve yürütülmesinde, çalışmalarım süresince benden destek ve ilgilerini esirgemeyen, bilgi ve hoşgörülerinden yararlandığım Sayın Hocam Prof. Dr. Cihan ALKAN'a teşekkürlerimi bir borç bilirim. Ayrıca bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım Sayın Hocalarım; Prof. Dr. Memet ŞEKERCİ, Prof.Dr. Kadir DEMİRELLİ, Fizik Bölümünden Sayın Hocalarım Prof.Dr. Mehmet CEYLAN, Doç. DR. Fahrettin YAKUPHANOĞLU, Yrd. Doç. Dr. Fethi DAĞDELEN'e, Kimya Bölümünden Araş.Gör. Zühal ERGİN, ayrıca Dr. Zafer ŞERBETÇİ, ve Dr.Nevin TURAN'a teşekkürü bir borç bilirim.

1. GİRİŞ

Anorganik kimyanın en hızlı gelişen bilim dalı koordinasyon kimyasıdır. Bu gelişmenin önemli bir sebebi deneylerin ortaya koyduğu çok sayıdaki verinin yorumlanmasını mümkün kılan yeni teorilerin ortaya çıkması ve anorganik bileşiklerin kullanım alanlarının her geçen gün artmasıdır.

Aralarında koordine kovalent bağın bulunduğu bileşiklere koordinasyon bileşikleri veya kompleks bileşikler denir. Koordinasyon bileşiğinin merkez elementi, bir metal atomu veya iyonu olabildiği gibi organik moleküllerin de kendi aralarında kompleks bileşik verdikleri bilinmektedir. Metal katyonuna bağlanan ve yapısında ortaklanmamış elektron çiftleri bulunduran anyon ve moleküllere ligand denir. [1].

Koordinasyon bileşikleri ile ilgili ilk modern teoriler Alfred WERNER tarafından ortaya atılmıştır [2]. Werner'in koordinasyon teorisi ile kompleks bileşiklerin bir çok özelliklerin izah ederek eski teorileri ortadan kaldırmıştır. Bileşikleri bir arada tutan kimyasal bağlara Pauling tarafından kuantum mekaniği uygulanması ile Valans Bağ Teorisi doğmuştur. [3]. Bu teori komplekslerin sadece hibrit türü ve geometrisi ile ilgilenir, metallerin ve elektronların elektriksel alandaki davranışlarını göz önüne almazdı. Daha sonra Kristal Alan Teorisi ve Moleküler Orbital Teorisi'nin de gelişmesi ile koordinasyon bileşiklerindeki bağlanma, komplekslerin elektronik spektrumlarındaki yük transfer olayları ve diğer yapısal özelliklerinin izahı mümkün olmuştur [4]. Ayrıca spektroskopik metodların gelişmesi ve kullanılması da çalışmalara büyük katkı sağlamıştır. [2].

Koordinasyon bileşiklerini, sayılarını fazlalığı, yapıları, renkleri, magnetik özellikleri ve kimyasal tepkimeleri nedeniyle anorganik kimyada çok önemlidir ve geniş araştırma sahasına sahiptir.

Literatürde kompleks bileşiklerin bir çok özellikleri incelenmektedir. Bunlardan bazıları, biyoaktif, yarıiletken, manyetik özelliklerdir. Özellikle çeşitli metal komplekslerinin canlı organizmadaki etkinliğinin tespit edilmesi bu bileşiklere olan ilgiyi artırmaktadır. Vücutta biriken zararlı maddelerin atılmasında, kanser tedavisinde koordinasyon bileşiklerinden faydalanılır. Donör atomlara sahip moleküllerin geçiş metalleri ile meydana getirdikleri komplekslerin boyar madde ve ilaç kimyası gibi pek çok alanlarda kullanılması, bu bileşiklerin önemini daha da artırmaktadır[5]. Bu konularda son zamanlarda yayınlar giderek artmaktadır. Yarıiletken kompleksler üzerinde değişik çalışmalar yapılmaktadır. Alışılmış silis türü yarıiletkenlerin üzeri bu kompleks maddelerle boyanarak verimleri iki-üç kat artırılabilir [6-8]. Bazı kompleksler sıcaklıkla değişebilir iletken özellik kazanmaktadırlar. Bir sıcaklık aralığında yalıtkan olan kompleks, bir başka sıcaklıkta yarı iletken, iletken veya süper iletken

özelliklere sahip olabilmektedir[9]. Bütün bunlar bir kimyasal maddeye önem kazandıran ilginç özelliklerdir. Elektroliz hücrelerinde katalitik özelliklerinden faydalanılarak daha yüksek verimle güneş enerjisi, elektrik veya hidrojen enerjisine dönüştürülebilmektedir ve bu çalışmaların daha ileri safhalara gitmesi için denemelere devam edilmektedir[10].

Koordinasyon bileşiklerinin endüstride önemli bir kullanım yerleri vardır. Katalizörlerin endüstrideki önemi çok iyi bilinmektedir. Koordinasyon bileşiklerinin bu alana katkısı oldukça büyüktür. Endüstride uygulanan birçok katalizör koordinasyon bileşiğidir. Örneğin Zeigler-Natta katalizörü alüminyum ve titan komplekslerinden oluşur ve düşük baskı etilen polimerizasyonu bu katalizör ile gerçekleşmektedir. Bazı kompleksler pigment olarak etkilidir ve önemli kullanım alanları mevcuttur[11]. Bütün bunlar dikkate alındığında koordinasyon bileşiklerinin Anorganik Kimyadaki önemi ve bu konuyu daha detaylı araştırmanın yararlı olacağı anlaşılr.

Biyokimya biyolojik önemi olan moleküllerin etkinliklerinin komplekslerde iyon halinde tutulan iyondan ileri geldiğini açıklar. Metalin biyosistemdeki önemi biyoanorganik kimyanın gelişmesine yol açmıştır.

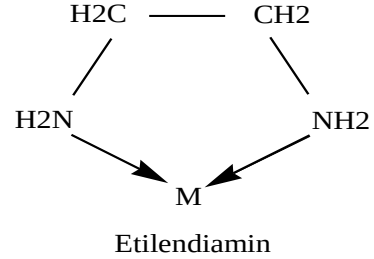
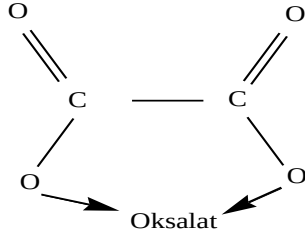
Metal komplekslerinde bulunan ligandlardan doğrudan metale bağlı olan atoma verici (Donör) atom adı verilir. Komplekslerde yer alan metal atomu veya iyonu genellikle geçiş elementleridir.

Ligandlar ise Klorür Cl^- , siyanür CN^- , ve nitrit NO_2^- gibi iyonlar (anyonlar) veya akua H_2O , amin NH_3 gibi nötral bileşikler olabilirler. Her iki ligantta da ortak olan özellik metal katyonu ile koordine kovalent bağ meydana getirecek ortaklanmamış elektron çiftine sahip olmasıdır. Çeşitli organik bileşikler, özellikle aromatik ve olefin yapılı olanlarıda koordinasyon bileşiklerinde ligand olarak kullanılmaktadır. O halde kompleks oluşması, Lewisin asit – baz tepkimesi olarak görülebilir. Gerçekten koordinasyon bileşiklerindeki ligandlar çok az ayrıcalık dışında Lewis bazlarıdır[12].

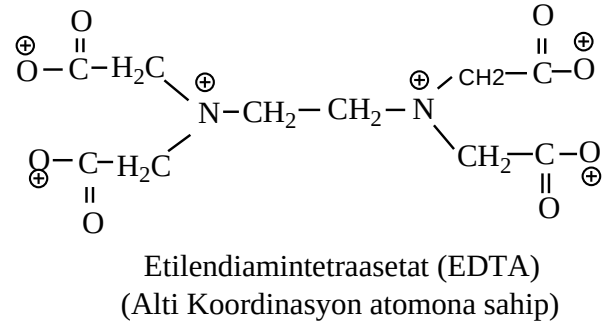
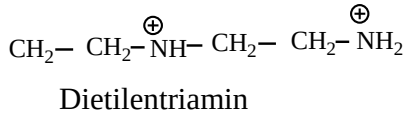
Bir komplekste metale bağlı ligandların ilk koordinasyon küresinde bulunduğu belirtilir ve çözültide bunlar metal iyonuna bağlı olarak dururlar. Bir metal kompleksinin formülü yazılırken ilk koordinasyon küresindeki ligandlar, metal ile birlikte köşeli parantez içinde gösterilir. $[(CoCl_6)]^{-3}$ Kopleks iyonundaki (-3) yükü bütün kompleksin (yani metal atomu ve ligandların beraberce) taşıdığı yüküdür.

Ligandlarda metal atomuna bağlanacak atom sayısı arttıkça kompleks daha kararlı olur. Buna örnek olarak kompleks yapmaya en az yatkın olan Ca^{+2} iyonunun EDTA ile yapmış olduğu kompleks verilebilir. EDTA'da metal iyonu ile kompleks yapacak 6 tane verici (donör) atom vardır EDTA kompleks yapmaya hiç yatkın olmamasına rağmen Ca^{+2} ile çok kararlı bir kompleks oluşturmaktadır.

Metal katyonına bağlanacak tek bir atom taşıyan ligandlara monodentat (tek dişli) ligand denir. Metal katyonuna bağlanacak iki atom taşıyan ligandlara bidentat (iki dişli) ligand denir. İki dişli ligandların kelat (şelat) yapıcı özellikleri olduğu gibi çoğunlukla köprü görevi yaparlar.



Metal katyonuna bağlanacak 3,4,5 veya daha fazla atomu taşıyan ligandlara polidentat (çokdişli) ligand denir.



⊕ = Koordinasyon Atomunu Gösterir

Bidentat ve polidentat ligandlardan oluşan metal komplekslerine kelat (şelat) denir. Kelatlar komplekslere dayanıklılık sağlar. Çünkü ligand metale birden fazla yerden bağlıdır. Kelatların rezonans özelliğine sahip olması kompleksin dayanıklılığını artırır.

1,2 – diamino etan ve 1,3 – diaminopropan birden fazla donör grup içerdiği için meydana getirdiği kompleksler çoğunlukla kelat bileşikleridir. Kelatların önemi günümüzde kabul edilmiştir. Kelatlardan hazırlanan belirteçler hem kalitatif analiz hem de kantitatif analiz yöntemlerinde, örneğin dimetil glioksim, 8 – hidroksiqual, kupferton, fehling çözeltileri, o – fenatrolen ve alüminon gibi kelat bileşikleri analitik ayırmalarda ve çöktürmelerde kullanılmaktadır.

Bir kompleksde metal iyonuna (M) bağlı ligand (L) atomlarının (donör=verici) sayısına koordinasyon sayısı denir. Bu atomlar monodentat veya polidentat ligantlardan gelebilir. Koordinasyon sayısı; metal iyonuna, metalin yükseltgenme basamağına ve ligandlara bağlı olarak değişir.

Koordinasyon sayısı çeşitli komplekslerde 2 – 12 arasında değişmektedir. Bununla beraber en çok 2 , 4 ve özellikle 6 koordinasyon sayılı kompleks bileşiklerine rastlanır. Bunların yapısı çizgi, tetrahedron. (veya kare düzlem) ve oktahedrondur.

Bazı metal iyonları tek bir koordinasyon sayısında kompleks oluşturdıkları halde, diğer ligandın türüne bağlı olarak çeşitli koordinasyon sayılarında kompleksler verebilir.

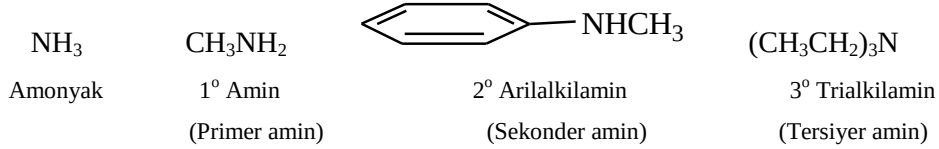
Bir kompleksin oluşumu ve çeşitli özellikleri, bir taraftan reaksiyona giren metal iyonunun elektronik konfigürasyonuna, koordinasyon sayısına, diğer taraftan donör olarak hareket eden ligandın taşıdığı aktif grup veya gruplar ile moleküldeki diğer atomlara bağlı olarak elektron delokalizasyonuna bağlıdır. Bundan dolayı koordinasyon bileşikleri organik ve anorganik karakterlerin bileşimi olarak çıkarlar[13].

Bu çalışmadaki güdülen amaç, komplekslere farklı ligantları bağlamak ve böylece oluşan bileşiklerin katı hal iletkenlik özelliklerinin nasıl değiştiğini incelemektir.

2. AMİNLER

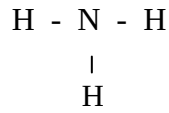
Aminler, bir ya da daha fazla karbon atomuna bağlı, üç değerli azot atomu içeren organik bileşikler olup RNH_2 , R_2NH ve R_3N genel formüllerine sahiptir.

Aminler, azot atomuna bağlı alkil ya da aril grubunun sayısına göre birincil, ikincil ve üçüncül diye sınıflandırılabilir[14].

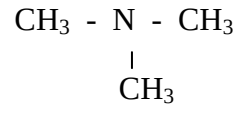


2.1 Aminlerde Bağlanma

Bir aminin bağ düzeni, doğrudan doğruya amonyağına benzer; sp^3 melezleşmesi yapmış bir azot atomu diğer üç atom yada gruba (H ve R) bağlanmıştır. Ortaklanmamış bir çift bağ elektronu sp^3 orbitali üzerinde kalmıştır.

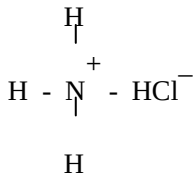


Amonyak

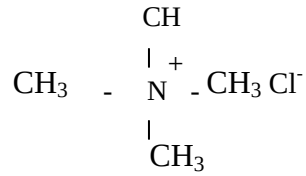


Trimetilamin

Bir amin tuzunda (kuaterner amonyum tuzunda), ortaklanmamış elektron çifti, dördüncü sigma bağı temsil eder [14].



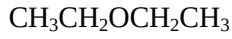
Amonyum klorür



Tetrametilamonyum klorür

2.2 Aminlerin Fiziksel Özellikleri

Aminler hidrojen bağı oluştururlar, N...HN hidrojen bağı, O..HO hidrojen bağından daha zayıftır, çünkü N,O'dan daha az elektronegatifdir ve N...H bağı daha az polardır. Amin molekülleri arasında bu zayıf hidrojen bağları aminlerin kaynama noktalarının, hemen aynı molekül ağırlıklı ve hidrojen bağı olmayan bileşikler (alkanlar ya da eterler gibi) ile kuvvetli hidrojen bağı oluşturan bileşikler (alkoller gibi) arasında bir değer almasına neden olur [14].



Kn :34.5°C



Kn :56°C



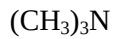
Kn :117°C

Tablo 1. Bazı aminlerin fiziksel özellikler

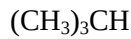
Adı	Yapısı	KN(°C)	Sudaki Çözünürlüğü
Metilamin	CH_3NH_2	-6.3	-
Dimetilamin	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	7.5	-
Trimetilamin	$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	3.0	-
Etilamin	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$	17.0	-
Benzilamin	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2$	185.0	-
Anilin	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	184.0	3.7 gr/100ml

Üçüncül aminler, N...H bağı içermedikleri için, saf sıvı halde, hidrojen bağı oluşturmazlar. Bu yüzden, üçüncül aminlerin kaynama noktaları karşılaştırılabilen birincil ve ikincil aminlerinkinden daha düşüktür ve benzer molekül ağırlıklı alkanların kaynama noktalarına daha yakındır.

Hidrojen bağı yok

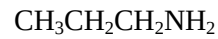


Kn:3°C



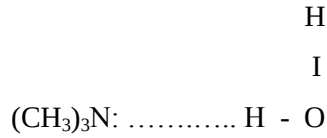
kn:-10°C

Hidrojen bağı var



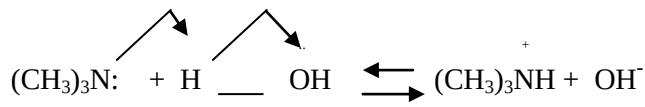
kn:48°C

Küçük molekül ağırlıklı aminler, su ile hidrojen bağı yapabildikleri için suda çözünürler. Üçüncül aminler de su ile birincil ve ikincil aminler gibi, hidrojen bağı oluşturabilirler. Çünkü bunların ortaklanmamış elektron çiftleri su ile hidrojen bağı için kullanılır.



2.3 Aminlerin Bazlığı

Amonyak ve aminler ortaklanmamış elektron çiftlerini elektron eksikliği olan atom, iyon ya da moleküllere verebilir. Aminler sulu çözeltilerde zayıf bir bazdır ve tersinir bir asit baz tepkimesi ile sudan bir proton koparır.



1-Eğer serbest amin katyondan daha kararlı ise amin (R_3N)zayıf bazdır.

2-Eğer katyon serbest aminden daha kararlıysa amin (R_3N)kuvvetli bazdır.



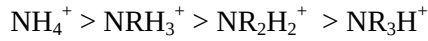
Amonyak baz özelliği gösteren bileşiktir. Hidrojen yerine başka grupların bağlanması halinde bazlıkta değişiklik olur. Elektron çekici gruplar bazlığı azaltıcı yönde, elektron veren gruplar bazlığı artırıcı yönde etki ederler[15].

Azot atomu üzerinde, alkil grubu gibi elektron verici bir grup, katyon üzerindeki pozitif yükün dağılmasına neden olur ve bazlık kuvvetini artırır. Pozitif yükün dağılması nedeni ile katyon serbest amine göre daha kararlı olur. Bu nedenle bazlık NH_3 , CH_3NH_2 , $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ sırasına göre artar[14].

OH grubu NH_2 'den daha kuvvetli elektron çekici olduğundan hidroksilamin hidrazinden daha zayıf bir bazdır (NH_3). Metil ve etil grupları elektron verici gruplar olduğundan azot atomu üzerindeki elektron yoğunluğunu yükseltir ve bazlığı artırır. Bu eğilim ikinci metil ve etil grubunun bağlanmasına kadar devam etmektedir. Üçüncü grubun artması ile bazlık artmamakta, aksine azalmaktadır. Bu çelişki iki yönden açıklanabilir; Geri gerginlik olarak adlandırılan birinci nedende, merkez azot atomunun hibridleşmesinde değişiklik olmasıdır. Amonyak molekülünde azot atomu sp^3 hibridleşmesi yapmaktadır. Yan grupların girmesi aralarındaki bağ açılarında büyümeye ve hibridleşmenin sp^3 'ten sp^2+p 'ye doğru yaklaşmasına ve ortaklanmamış elektron çiftinin bulunduğu orbitalin p orbitali haline

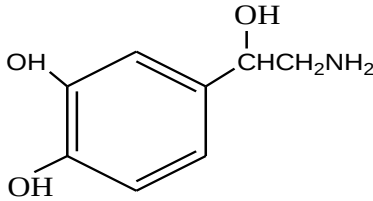
dönüşmesine neden olmaktadır. P orbitalleri daha az orbital örtüşmesi yaptığından elektron çiftinin verilmesi güçleşmektedir[15].

Trialkilaminde bazlığın azalması solvasyon etkisiyle de açıklanmaktadır. Asit-baz tepkimesi sonucunda oluşan iyonların çözücü ile etkileşimi ne kadar kuvvetli olursa, tepkime o kadar kolay olur. Çözücü-çözünen etkileşmesinde en önemli nedenlerden biri hidrojen bağının oluşmasıdır. Amonyum iyonunda su ile hidrojen bağı yapabilecek dört hidrojen atomu vardır. Bu hidrojenlerin yerine alkil gruplarının gelmesi hidrojen bağı yapma şansını azaltır. Dolayısı ile maddenin bazlığını azaltır. Hidrojen bağı yapma yönünden,

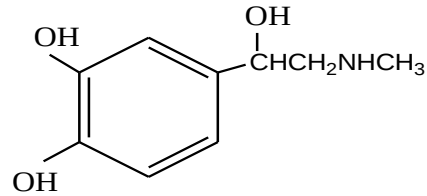


sırası yazılabilir.

Gaz fazında aminler arasında trialkilaminin bazlığının en yüksek olması geri gerginlik olarak açıkladığımız etkinin o kadar büyük olmadığını göstermektedir. Trialkilaminde sıvı fazında gözlenen bazlık azalması, hidrojen bağı etkisinin daha önemli olduğunu kanıtlamaktadır.



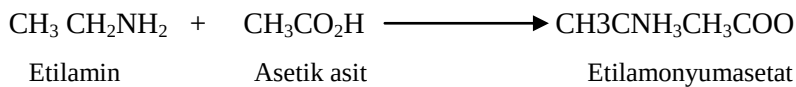
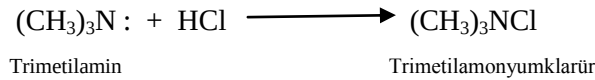
Norepinefrin



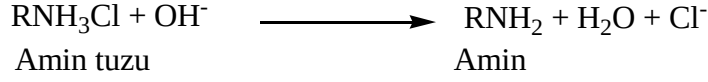
Epinefrin(adrenalin)

2.4 Aminlerin Verdikleri Reaksiyonlar

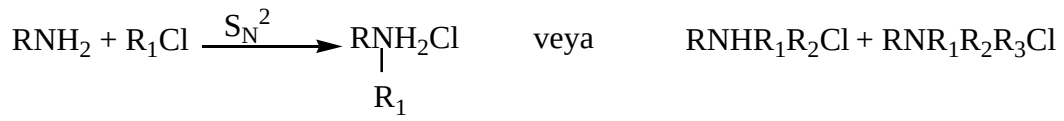
1- Aminin bir mineral asidi (HCl gibi)ya da karboksilli asitle tepkimesi bir amin tuzu verir.



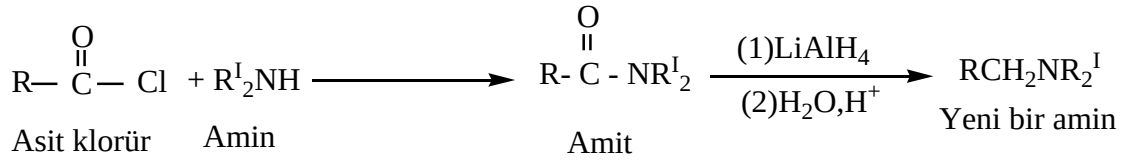
- 2- Amin tuzları, NaOH gibi güçlü bir bazla muamele edilirse serbest amin elde edilir. Kuarterner amonyum tuzları bu tepkimeyi vermezler.



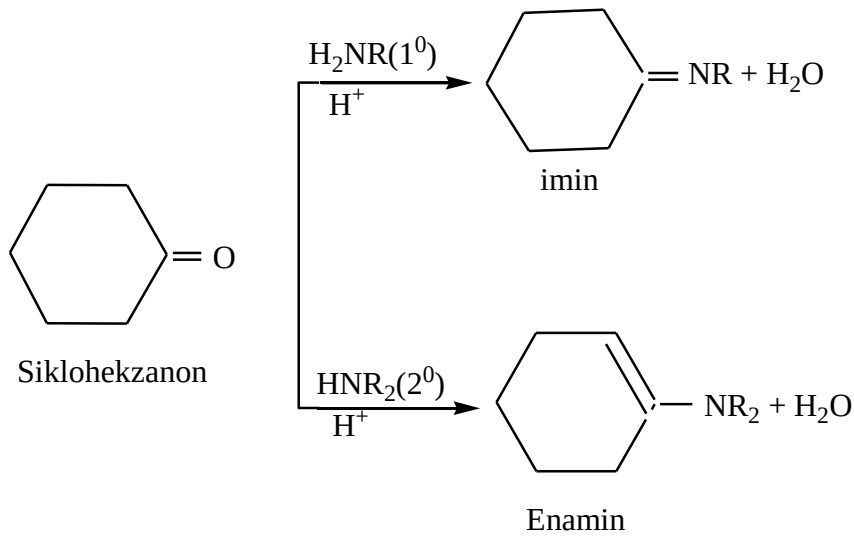
- 3- Aminler, alkil halojenürlerle yer değiştirme tepkimesi verir.



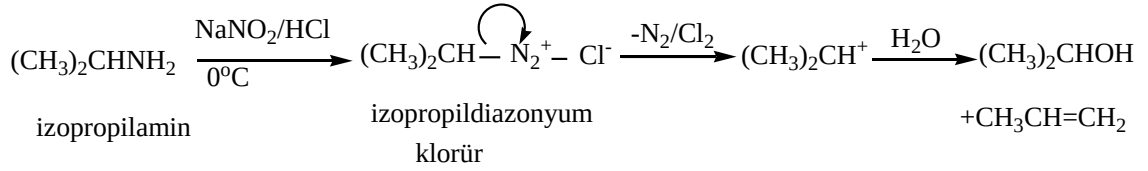
- 4- Aminler açillendirilerek amide dönüşürler ve amidin indirgenmesi ile diğer aminler sentezlenir.



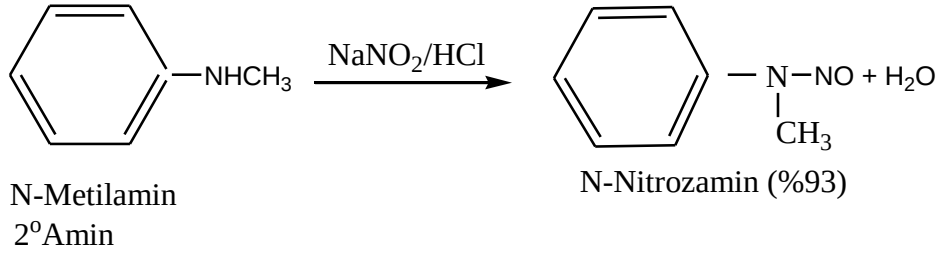
- 5- Aminler, aldehit ve ketonlarla tepkimeye girerek iminleri ve enamini verir.



6- Aminlerin nitroz asitle (HNO_2) tepkimesi: NaNO_2 ve HCl reaksiyon ortamında HNO_2 verirler. Birincil alkilaminler;



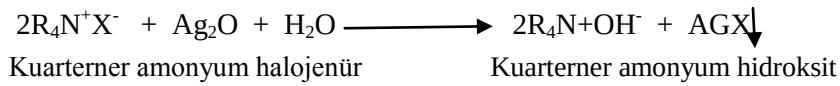
İkincil aminler (alkil ve aril)



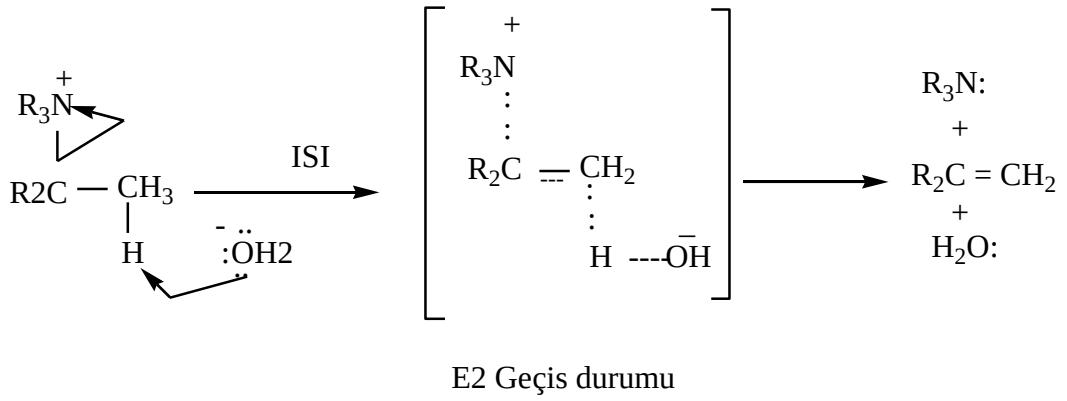
Üçüncül aminlerin nitroz asitle tepkimesinden hangi ürünün oluşacağını kesin olarak bilmek zordur.

7- Hofman ayrılması

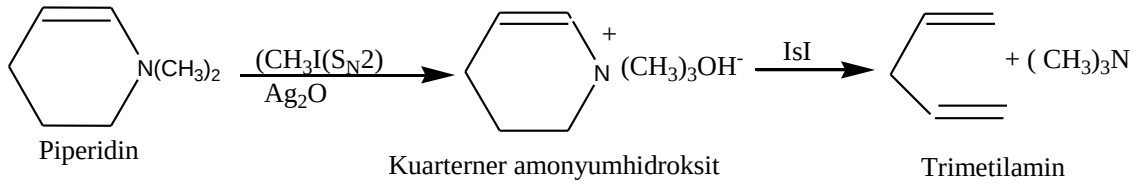
Kuarterner amonyum hidroksitleri: Amonyum halojenür sulu gümüş oksitle tepkimeye sokulduğunda kuarterner amonyum hidroksitler elde edilir.



Ayrılma : Katı kuarterner amonyum hidroksit ısıtıldığı zaman, Hofman ayrılması adı verilen bir ayrılma meydana gelir. Bu bir E2 tepkimesidir.



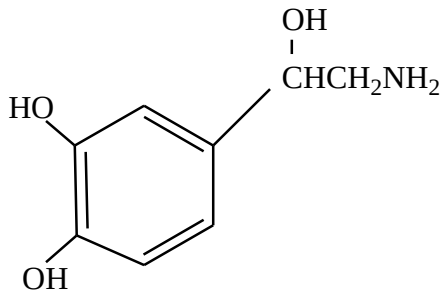
Bu ayrılma genellikle en az dallanmış bir alken verir. Az dallanmış dolayısı ile az kararlı alkenin ara üründe hacimli $R_3N^+ - X$ grubundan ileri gelen sterik engelle bağlanabilir. Aşırı metilleme: Hofman ayrılmasını izah etmek için piperidin gibi basit bir halka sistemini göz önüne alalım. Bileşik önce aşırı CH_3I (SN_2) ve sonra Ag_2O ile etkileşerek kuarterner amonyum hidroksit elde edilir. Bu bileşiğin ısıtılmasıyla da alkenil amonyum oluşur.



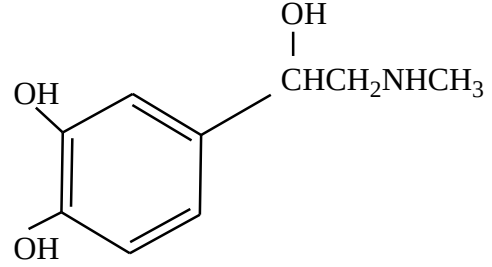
2.5 Amin Bileşiklerinin Önemi

Canlı sistemlerde en çok rastlanan üç element karbon, hidrojen ve oksijendir. Azot dördüncüdür. Azot hem bitkisel hem de hayvansal kökenli doğal bileşiklerin bir çoğunda olduğu gibi, proteinlerde ve nükleik asitlerde de bulunur. Aminler de azotlu bileşiklerdir.

Aminler, bitkiler ve hayvanlarda oldukça geniş olarak dağılmışlardır. Aminlerin birçoğu fizyolojik etkinlik gösterirler. Örneğin insan vücudunun sempatik sinir sisteminin iki doğal uyarısı norepinefrin ve epinefrin (adrenalin)'dir.



Norepinefrin



Epinefrin (adrenalin)

Geçiş metallerinin diaminle reaksiyonu sonucunda oluşan metal komplekslerinin kullanım alanları da çok geniştir. Örnekleri sıralarsak; enzimatik reaksiyonlarla doğal sudaki civanın belirlenmesinde, renkli termoplastik reçinelerin yapımında, basınca duyarlı fotoğrafçılıkta epoksi reçinelerde çapraz bağlı yapıyı oluşturmada, selenyumun enstrümental metodlarla belirlenmesinde, korozyon inhibitörü olarak, toz şeklinde saç boyası eldesinde, kation değişimi ile kopolimer oluşumunda, tıpta alerjiye karşı hazırlanmış bazı bileşiklerde kullanılırlar [16].

Son yıllarda yapılan çalışmalarda ise; Brunner ve arkadaşları [17] cis-platin, cis-(NH₃)₂PtCl₂, kompleksini sentezleyerek IR ve NMR ile yapısını aydınlatmış ve antitümör etkiye sahip olduğunu tespit etmiştir. Kompleksin antitümör etkiye sahip olabilmesi için alkil grubunda primer aminin olması gerektiğini vurgulamıştır.

Bipin ve Dependra [18] Tetradentate N,N'-bis (aseto Asetanilid)-1,3 diamino propan'ı sentezleyerek kobalt(II) ve çinko (II) polimetallik kompleksler elde etmiş, iletkenlik, elementel analiz, manyetik süsceptibilite, elektronik spektrum ölçümleri ile yapısını aydınlatmıştır.

Salah [19]. 1,10-diamino-4 7-diazadekan (3,2,3-tet) ligandı ile kobalt (II) kompleksini sentezlemiştir ((Co(3,2,3-tet)XY)⁺³). Bunlara ilaveten XY grubunu değiştirerek (Cl₂, Br₂, NO₂, N₃, CN, OCN, SCN, NH₃, NO₂Cl, NO₂Br, NO₂SCN, CH₃COO, CO⁻³, C₂O₄⁻²) UV ve IR kopleksleri karekterize etmiş, cis ve trans durumunu incelemiş ve bütildiaminli oksalat, karbonat komplekslerinin cis ve trans yapıya sahip olduğunu söylemiştir.

Bouwman ve arkadaşları[20]. M(sp³d)(anyon)2 (H₂O)X tipinde koordinasyon bileşikleri ile çalışmış ve M=iki değerlikli Co, Ni, Zn anyonu; ClO₄⁻ ve BF₄⁻, sp³d C₂₂H₃₄N₈ veya N,N,N'-tris (3,5-dimetilpirazol-1-yl metil)-1,3-diaminopropan ve x=1,3 olarak seçmiştir. Bu bileşikler değişik analitik metotlar ve spektroskopik yöntemlerle karakterize edilmiş, bütün bileşiklerde ligand 5 dişli olup 6. koordinasyon su tarafından doldurulmuş ve bozuk oktahedral

yapı olduğu tespit edilmiştir. Koordinasyona girmeyen bu suyun H bağıyla anyona bağlandığı tespit edilmiştir.

Khokhar ve arkadaşları [21]. antitümör özelliği olan cis-1,4-diaminosikloheksantetrakloroplatin (IV)kompleksini sentezlemişler. Bu kompleksin yapısı X-ışınları difraksiyon metoduyla tayin edilmiş, yapının bozulmuş oktahedral yapıda olduğu ve komşu iki köşenin amino azotlar tarafından doldurulduğu ve geriye kalan ekvatorial kısımların $4Cl^-$ tarafından doldurulduğunu tespit etmişlerdir.

Kofod ve arkadaşları [22]. 1,4,7-triazasiklononan ve 1,5-giamin ligandları ile dikobalt(III) kompleksi sentezlemiş ve yapılarını X-ışınları ile aydınlatmışlardır. Co'ların azot üzerinden bağlandıklarını tespit edilmiştir.

Shamsuddin ve Khokhar[23]. Pt(cis-1,4-diaminosikloheksan) (1,1-siklobütandikarboksilat) 1/20 sentezleyerek yapısını X-ışınları ile tesbit etmişlerdir.

Aizawa ve arkadaşları [24]. saf 1,3 propandiamin (tn) ve n-propilamin kullanılarak kobalt (II) ile denge sıcaklıklar ve basıncında oktahedral kompleks oluşumunu N-14 NMR ile incelemişlerdir. Bu kompleks karakterizasyonu elektronik absorpsiyon spektroskopisi ve X-ışınları absorpsiyon spektroskopisi ile incelemişlerdir. Tetrahedral yapıda saf n-propilamin dengesi gözlemlendiği halde 1,3-propandiamin de gözlenmemiştir.

2.6 Aminlerin Spektroskopik Özellikleri;

2.6.1 IR Spektrumları

Aminlerin IR soğurması veren karakteristik bağları C-N ve N-H bağlarıdır. Bütün alifatik aminler parmak izi bölgesinde C-N eğilme bandı gösterirler. Fakat, yalnız birincil ve ikincil aminler spektrumda C-H soğurmasının solunda ayırt edici NH gerilme soğurması gösterirler. Bu, OH soğurmasının görüldüğü yerin aynıdır. Bununla beraber, bu iki band, OH soğurmasının genellikle NH soğurmasından daha geniş ve şiddetli olması ile ayırt edici OH bağının daha şiddetli soğurma yapması, bu grubun hidrojen bağından ve fazla polarlığından ileri gelir.

Aminler C-H soğurmasının soluna doğru $3000-3700\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen NH gerilme soğurması gösterirler. Eğer bir amin azotunda iki hidrojen varsa (RNH_2), NH soğurması bir çift pik olarak $3250-3400\text{ cm}^{-1}$ görünür. Eğer N üzerinde yalnız bir H varsa (R_2NH) yalnızca bir pik olarak 3330 cm^{-1} de gözlenir. Eğer N üzerinde hiç H yoksa (R_3N) bu bölgede hiç soğurma ve pik yoktur.

Aminler parmak izi bölgesinde C-N soğurması da verirler. Bu bandlar her zaman kolaylıkla tanınmaz, çünkü spektrumun bu bölgesi sıklıkla çok sayıda pik verir. Bu bölgede

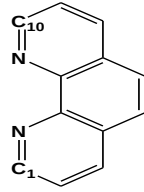
birincil aminler, ikincil aminler ve üçüncül aminlere ait C-N gerilmesi 1020-1250 cm⁻¹'de gözlenir [14].

2.6.2 ¹H-NMR Spektrumu

¹H-NMR'da NH soğurma spektrumu genellikle keskin bir singlet olup, komşu protonlar tarafından yarılmaz. Bu yüzden NH soğurması OH soğurmasına benzer alifatik aminler δ 0.5-5.0 ppm aralığında NH soğurması, arilaminler δ 2.6-4.7 dolaylarında soğurma yaparlar (Gerçek konum kullanılan çözücüye bağlıdır). Elektronegatif azot tarafından perdeleme etkisi biraz azaltıldığı (deshielded) için alfa protonlarının kimyasal kayması δ : 2.2-2.8 aralığındadır [14-25-26].

3. FENANTROLİN

Fenantrolin konjuge yapılı olması bakımından elektriksel iletkenliğe katkısı yüksek olan bir maddedir. Dolayısıyla son zamanlarda değişik türevleri üzerinde çokça çalışma yapılmıştır[18-25]. Bu çalışmalardan bazı örnekler üzerinde daha sonra durulacaktır. 1,10-fenantrolin Şekil 1.1 de görüldüğü gibi 1. ve 10. karbona bağlı azot donör atomlarından kompleks vermektedir. Ayrıca değişik yerlerine takılan yeni gruplarla birçok türevleri elde edilebilmekte ve komplekslerine geçilebilmektedir[26-30].



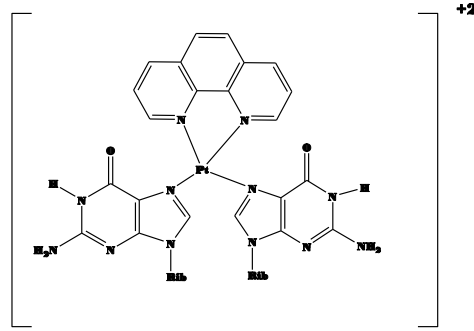
Şekil 1. 1,10-fenantrolinin açık formülü

1,10-Fenantrolin ve türevleri çok dişli ligand özelliği gösterdiğinden, geçiş metallerinin çoğu ile kararlı koordinasyon bileşikleri oluşturur ve bu özelliğinden dolayı literatürde pek çok çalışmaya konu olmuştur. 1,10-fenantrolinin düzlemsel heterohalkalı bir yapıya sahip olmasından dolayı, geçiş metalleriyle oluşturduğu kararlı kompleksleri alan etkili transistörler, ışık yayan diyotlar (LED), lazerler ve fotovoltaiik piller gibi pek çok elektronik cihaz tasarımında yaygın olarak kullanılmaktadırlar [27-28-29]. Rutenyum(II)-1,10-fenantrolin kompleksleri nanokristal güneş pilleri için foto-algılayıcı olarak kullanılırken; bakır(II)-1,10-fenantrolin kompleksleri optik nitrik oksit (NO) sensörlerde foto-aktif faz olarak kullanılmışlardır. 1,10-fenantrolin-5,6-dione ilgi çekici optik elektrik özellikler sergileyen malzemelerin sentezi, organik ve biyokimyadaki uygulamalarıyla çok yönlü bir moleküldür [5]. 1,10-fenantrolin, sahip olduğu yüksek yük transfer hareketliliği, mor ötesi spektral bölgedeki güçlü soğurumları, parlak ışık yaymaları, iyi foto aktif özelliklerinden dolayı lüminesans bazlı optik sensörlerin geliştirilmesinde de kullanılmaktadır [31]. Elektronik teknolojisindeki geniş kullanım alanlarının yanı sıra analitik kimya, kataliz, elektrokimyasal polimerizasyon ve biyokimya gibi birçok alanda çok yönlü rollerinden dolayı 1,10-fenantrolin ve türevlerine artan ilgi vardır [31].

3.1 FENANTROLİN İLE YAPILAN ÇALIŞMALAR

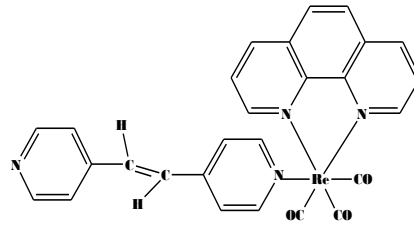
3.1.1 Fonksiyonel Grupsuz 1,10-Fenantrolinin Oluşturduğu Yapılar ve Özellikleri

Omoshile Clement ve arkadaşları [33] Pt(II) ile fenantrolinin kompleksini elde ederek, guanosinin bir yapısını oluşturup cis-trans özelliğini $^1\text{H-NMR}$ spektroskopisiyle incelemiştir (Şekil 2).



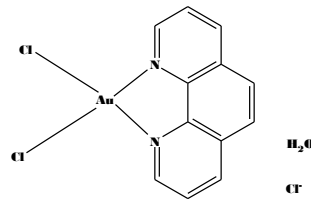
Şekil 2. Platin (II) kompleksine bir örnek

Melinina Hokozy ve arkadaşları [33] 1,10-Fenantrolinin renyum kompleksini sentezleyerek, DNA'ya bağlayıp antitümör etkisini araştırmıştır. Ayrıca başı sonuna bağlı halka şeklinde polimerik moleküller elde etmişlerdir (Şekil 3).



Şekil 3. Renyum kompleksi

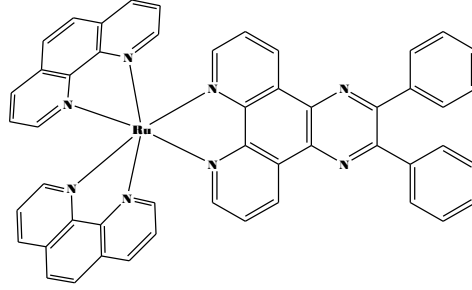
F. Abbete ve arkadaşları [34] 1,2-diklor (o-fenantrolin) altın (III) klorür bileşiğinden meydana gelen kare düzlem yapıdaki bileşiğin yapısını, X-ışını difraksiyonu ve $^1\text{H-NMR}$ spektroskopisiyle açıklamıştır (Şekil 4).



Şekil 4. Altın (III) kompleksi

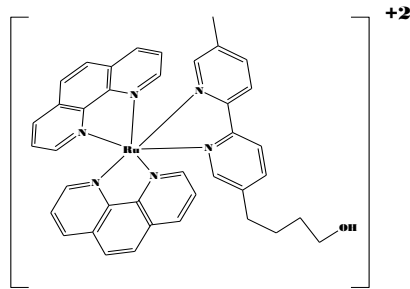
Qi-Xiong Zhen ve arkadaşları [35] fenantrolinden elde ettikleri yeni ligandı rutenyumla etkileştirerek yaptığı kompleksi tekrar 1,10-fenantrolinle tepkimeye sokarak sentezlediği

yapının, DNA yapıları için prob olarak kullanabileceğini ileri sürmüş, absorpsiyon ve emisyon spektrumlarını incelemiştir (Şekil 5).



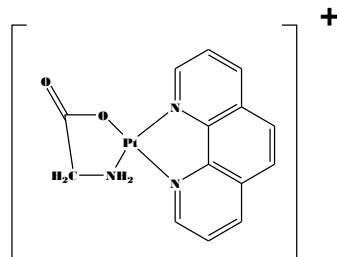
Şekil 5. Rutenyum kompleksi

Elisabeth Holder ve arkadaşları [37] 5-(4-hidroksibütil)-5 metil-2,2-piridin –bis (1,10 fenantrolin) rutenyum (II) kompleksini sentezleyip, DNA ile etkileştirerek nükleik asit çalışmalarında model bileşik olarak kullanmışlardır. Kiral komplekslerin L ve D formlarını birbirinden ayırarak lüminesans yarı ömürlerini incelemiştir (Şekil 6).



Şekil 6. Rutenyum(II) kompleksi

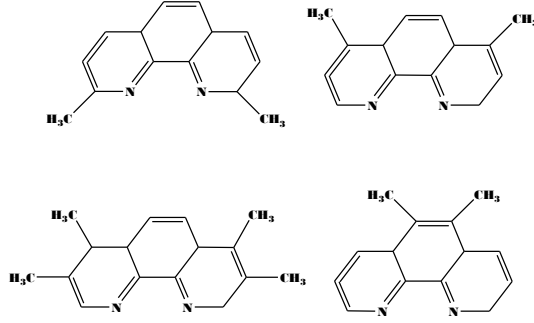
Victor X. Jin ve arkadaşı [37] 1,10-fenantrolin ile amino asidin tepkimesinden elde ettiği ürünün palladyum ve platin komplekslerinin, antikanser ve antitümör özelliklerini araştırmışlardır (Şekil 7).



Şekil 7. Palladyum kompleksi

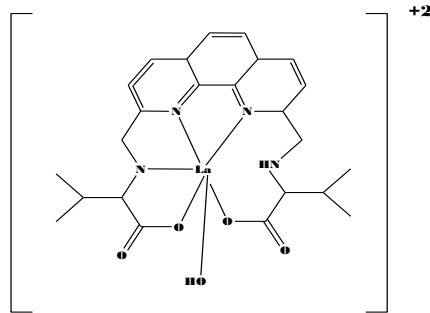
3.1.2 Fonksiyonel Gruplu Fenantrolin Halkasının Kompleks Bileşikleri ve Özellikleri

Mary Satterfield ve arkadaşları [38] 1,10-fenantrolin halkası üzerindeki karbonlarına değişik fonksiyonel gruplar bağlayarak Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Mg ve Ca komplekslerini sentezlemiş ve kütle spektrometresi ile gaz fazında bağ kuvvetlerini incelemişlerdir (Şekil 8).



Şekil 8. Değişik karbonlara bağlı fenantrolin bileşikleri

Zhong Wang ve arkadaşları [39] fenantrolinin lantan kompleksini sentezleyerek, bu yapıyı DNA'ya bağlayıp UV spektroskopisi ile incelemişlerdir (Şekil 9).



Şekil 9. Lantan kompleksi

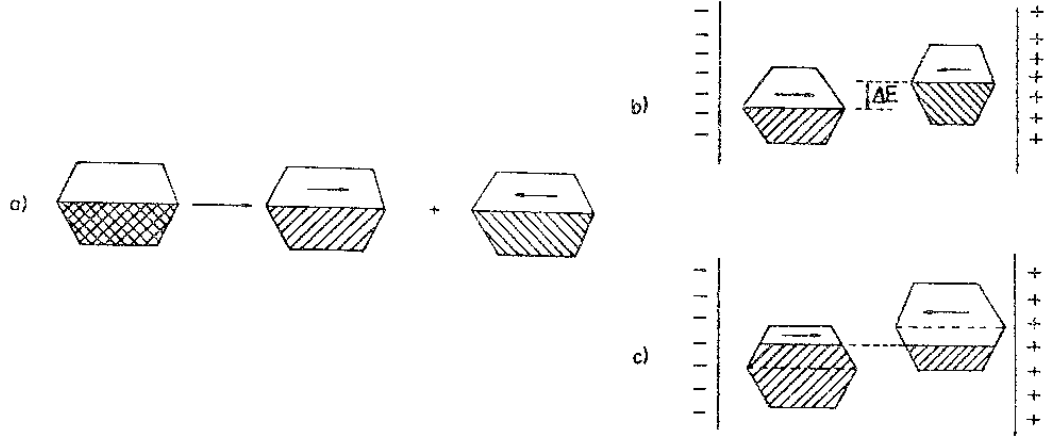
4. İLETKENLİK

4.1. Elektriksel İletkenlik

Bir atomun dış yörüngesinde değişik sayılarda elektron bulunabilir; ancak elektron sayısı sekizden fazla olamaz. Atomun, maksimum elektron sayısına ulaşmış yörüngesine “Doymuş Yörünge” adı verilir [44]. Dış yörüngesinde dörtten az elektron bulunan atomlar elektron vermeye, dörtten çok elektron bulunanlar ise elektron almaya daha fazla yatkın olan atomlardır. Atomları elektron vermeye yatkın olan maddelerde ise serbest elektron sayısı çok fazladır. Bu tür maddeler elektrik akımını kolaylıkla iletirler. Elektrik akımını kolaylıkla ileten bu maddelere iletken maddeler denir [44]. Bakır, alüminyum ve gümüş gibi maddeler iyi elektriksel iletkenlerdir. Bu maddelerin küçük bir bölgesi yüklendiğinde, yük iletkenin tüm yüzeyine çabukça dağılır [46]. Her metal atomu normalde nötr (yani yüksüz) olmasına karşın, çekirdekten en uzakta bulunan elektronlar kolayca serbest hale geçebilir. O zaman metal boyunca hareket eden negatif yükler, bir yerden başka bir yere sürekli olarak dolaşırlar. Bu yüzden, negatif yüklü bir çubuk, bir metal parçasına yaklaştırıldığında (dokundurulmadan), çubuk, metaldeki serbest elektronları kendisinden uzak olan bölgelere iter. Aynı şekilde, pozitif bir çubuk yaklaştırıldığında, serbest elektronlar çubuk tarafından metalin kendisine yakın bölgelerine çekilir [46]. Elektriksel olarak iletken olanlar, sadece metaller değildir. Birçok malzeme örneğin iyonik eriyikler, iyon (yüklü atomlar) içerdiklerinden, malzeme boyunca serbest yakını bir şekilde hareket ederler. İletkenler, yakınlarında bulunan yüklü cisimler tarafından çekildiklerinde veya itildiklerinde, uzun mesafelerde hareket edecek şekilde yükler içerirler [46].

Schrödinger denkleminde göre bir orbitaldeki elektronun enerjisinin kinetik ve potansiyel olmak üzere iki bileşeni vardır [48]. Buna göre elektronun kinetik enerjisi dolayısı ile momentumu olmalıdır. Atom üzerinde elektriksel ve manyetik bir alan olmadığı sürece elektronun her yöne doğru olan momentumlarının toplam bileşeni sıfır olmalıdır. Tek bir boyuta, örneğin x doğrultusuna, indirgersek sola doğru olan elektron göçünün sağa doğru olan elektron göçüne eşit olduğunu söyleyebiliriz. Şekil 10. a’da lityum metalinde 2s orbitallerinden oluşan değerlik ve iletkenlik bandlarının, sola doğru yönelen momentum bandları haline ayrılmaları gösterilmektedir. Dış elektrik alanının olmaması halinde bu momentum bileşenlerinin enerjileri birbirine eşittir. Bu nedenle her iki bileşenin elektron dolgunluğu birbirine eşittir. Bir elektrik alanının olması halinde elektrik alanı yönünde olan momentum bandının enerjisi düşer (Şekil 10.b). Bunun nedeni momentuma sahip olan elektronların dış manyetik alan tarafından çekilmekte olmasıdır. Karşıt momentum bandındaki elektronlar ise dış manyetik alan tarafından itilmektedir. Gerçek sistemlerde böyle bir enerji farkı olmaz çünkü bu

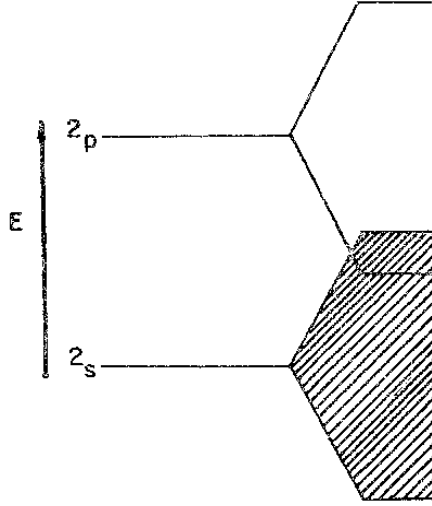
iki momentum bandı, tek bir gerçek banddan ayırdığımız düşünsel bandlardır. Bu nedenle aynı enerji düzeyine varmak için elektrik alanı yönündeki banda elektron dolgunluğu yükselir. Karşıt momentum bandında da elektron dolgunluğu düşer (Şekil 10.c) [47].



Şekil 10. a) Dış elektrik alanının olmaması halinde orbital bandlarının karşıt momentum bileşenleri, b) Elektrik alanı yönündeki momentum bandına enerji düşmesi, c) Enerji farkının giderilmesini sağlayan elektron dolgunluğu farkının oluşması.

Sonuçta dış elektrik alanı yönünde momentumu olan elektronların sayısı fazlaşır karşıt yöndekilerin sayısı ise azalır. Bu durum elektron göçü sonucunu doğurur ve elektriksel iletkenliği sağlar. Buna göre elektriksel iletkenliğin oluşabilmesi için dolu ve boş bandların birbirine bitişik olması gerekir. Çünkü karşıt momentumları olan elektron dolgunluklarında bir farkın olabilmesi için kullanılabilecek boş orbital bandının olması gerekir [47].

Yukarıdaki açıklamaya göre berilyum metali elektriği iletmemelidir. $1s^2 2s^2$ elektron dizilişindeki berilyum atomlarında oluşan metalde 2s bandı elektronlarla tam doludur. Böylece tamamıyla dolu olan bandda karşıt momentumları olan elektronlarda dolgunluk sayısının farklı olması mümkün değildir. Ancak dolu 2s bandı ile boş 2p bandı çakışır ve kısmen dolu bir band oluştururlar. Bu band nedeniyle berilyum metali elektriği iletir (Şekil 11.) [47].



Şekil 11. Berilyumda dolu 2s bandı ile boş 2p bandının çakışması.

Bir iletkenin uçlarına bir potansiyel farkı uygulandığı zaman iletkenin içinde bir E elektrik alanı ve bir J akım yoğunluğu oluşur. Birçok iletken için J ve E orantılıdır:

$$J = \sigma E$$

Bu denkleme uyan maddelere Ohm yasası'na uyan maddeler denir. Ohm yasası, metallerin çoğunu içeren birçok madde için, akım yoğunluğunun elektrik alan şiddetine oranının sabit kaldığını ifade eder [48].

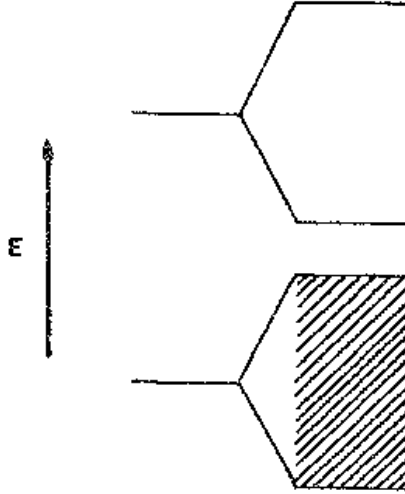
4. 2. Yalıtkanlar

Temel olarak, bir katının elektrik iletkenliği, enerji bandlarının yerleşim durumuna ve dizilişlerine bağlıdır. Magnezyum ve diğer metallerde Valans bandlar iletkenlik bandına komşudur ve bu nedenle, bu metaller kolaylıkla iletken olarak davranırlar. Öte yandan, tahta ve cam gibi maddelerde valans band ile iletkenlik bandı arasındaki aralık metalde olduğundan çok daha büyüktür, dolayısıyla bir elektronu iletkenlik bandına uyarmak için çok daha fazla enerji gerekmektedir. Bu enerji eksikliği nedeniyle elektronlar serbestçe hareket edemezler. Bu nedenle elektriği iletmeyen tahta ve cam gibi maddeler yalıtkandır [49].

Eğer bir maddede enerji bandlarından biri elektronla tamamen dolu ve kendisinden sonra gelen boş enerji bandı ile arasındaki enerji farkı büyük ise, madde yalıtkandır [47]. Örneğin NaCl kristalinde Cl⁻ iyonları birbirlerine dokunduklarından klor atomlarının 3s ve 3p değerlik orbitalleri birbirleri ile etkileşerek bir band oluşturur. Na⁺ iyonlarının değerlik orbitalleri de birbirleri ile uzak etkileşime girerek bir band oluşturur. Cl⁻ iyonunun değerlik orbitalleri dolu olduğundan, klor bandı tamamen dolu ve sodyum bandı ise boştur. Klorun elektronegatifliği sodyuma oranla çok büyük olduğundan, klor bandı ile sodyum bandı

arasındaki enerji farkı büyüktür ($E_g = 7\text{eV} = 675\text{kJmol}^{-1}$). Oda sıcaklığındaki termal enerji ($kT = 0,03\text{eV} = 2.89\text{ kJmol}^{-1}$), dolu bandaki elektronları boş banda uyarmağa yeterli değildir. Kısmen dolu band oluşmadığından sodyum klorür, normal sıcaklıklarda elektriği iletmez. Yalıtkanlarda dolu ve boş enerji bandları ve bunları ayıran enerji aralığı Şekil 12.'de gösterilmektedir [47].

Yalıtkan maddelere başka bir örnek elmastır. Elmasta karbon atomları birbirlerine tetrahedral düzende bağlıdır. Karbon atomlarının değerlik orbitallerinin birbirleri ile etkileşimi sonucu, elmasta tamamen dolu bir band ile tamamen boş bir band oluşur. Karbonun bağ yapan orbitalleri dolu bandı oluştururken, bağa karşı orbitalleri boş bandı oluşturur. Dolu band ile boş band arasındaki enerji farkı $E_g = 6\text{eV} = 579\text{ kJmol}^{-1}$ dir. Normal sıcaklıklarda termal enerji düşük bandaki elektronları üstteki banda uyarmağa yetmeyeceğinden, elmas bir yalıtandır [47].



Şekil 12. Bir yalıtıkanda düşük enerjili dolu band ve yüksek enerjili boş band.

İyi bir iletken ile iyi bir yalıtkan arasındaki elektriksel farklılık, bir sıvı ile katı arasındaki mekaniksel farklılık ölçüsünde büyüktür. Bu tümü ile rastlantı değildir. Her iki özellikte, atomik parçacıkların hareketliliğine bağlıdır: elektriksel iletkenlik durumunda bunu elektronlar ve iyonlar gibi yük taşıyıcılarının hareketliliği ile açıklayabiliriz; mekanik özelliği dikkate aldığımızda da maddenin yapısını ortaya çıkaran moleküllerin ve atomların hareketliliğini dikkate almak gözlenen farklılığın açıklanması için yeterli olur [50].

Normal olarak, iyonik veya moleküler katıların ayırık iyon veya moleküller içerdiğini düşünürüz. Fakat, bunların bir band yapısına sahip olarak kabul edilmeleri gerekiyor gibi görünüyor. İki şekil birbirine benzetilebilir çünkü dolu bir bandın lokalize elektron yoğunluklarının toplamına eşit olduğu gösterilebilir. Örnek sodyum klorürde CI orbitallerinden

yapılmış dolu bir band ayırık CI^- iyonlarının toplamına eşittir. Moleküllerde olduğu gibi, delokalize band şekli, fotoelektron spektrumları ile X-ışını spektrumları gibi her defasında bir elektron içeren işlemlerin olduğu spektrumların tanımı için gereklidir [51].

4. 3. Yarıiletkenler

Elementlerin iletkenlikleri incelendiğinde, ilk bakışta metallerin iletken ve ametallerin yalıtkan olduğu görülür. Ancak, metaller ile ametaller arasında kesin bir sınır yoktur. Arada her iki özelliği göstermeye de yatkın elementler vardır. Bunlara yarımetaller denir. Yarımetallere örnek olarak silisyum, germanyum, arsenik, kalay, tellur, polonyum ve astatin verilebilir. Bunlar arasında, aynı metalin bir allotrop hali metal özelliği gösterirken, başka bir allotropu ametal özelliği gösterebilir. Örneğin kalayın iki allotropundan biri metal, diğeri ametaldir. Oda sıcaklığında kararlı beyaz kalay metal özelliği gösterir ve yüksek iletkenliğe sahiptir. $13,1^\circ C$ nin altında kararlı allotrop olan gri kalay ise elmas gibi tetrahedral düzende kristaller oluşturur ve iletkenliği düşüktür. Elektrik iletkenliği metallere oranla düşük olan maddelere yarıiletken maddeler denir [47].

Band teorisi yaklaşımını kullanarak bir tanım yapacak olursak, yarı iletkenler band özellikleri sıcaklığın birinci dereceden fonksiyonu olan metaryallerdir. Bu tür yapılarda, yerleşimleri birbirine çok yakın olan bandlar vardır, ancak bu bandlar, iç içe girmemişlerdir. Yarıiletkenlerin içerdikleri ilgi çekici özellikler, dar, yasaklanmış bandlar boyunca elektronların ısısal uyarılmaları ile ortaya çıkar. Yukarıdaki tanımımızı genişleterek, genelde yarıiletkenlerin, mutlak sıfırda yalıtkan özellik gösterdiklerini söyleyebiliriz. Yarıiletken özellikler, ısısal uyarılmalar yanında, safsızlık atomlarının varlığı, kristal örgü kusurlarının yoğunluğu gibi nedenlerle de ortaya çıkabilirler.

Isı enerjisi etkisi ile yarıiletkenlerde serbest yük taşıyıcılarının (elektronların ve deliklerin) konsantrasyonu artmaktadır. Bu yöntemle meydana gelen yük taşıyıcılarına ısısal dengeleyici yük taşıyıcıları denir. Bundan başka, serbest yük taşıyıcıları ışık, elektrik alan, basınç, γ -ışınları, hızlı parçacıkların (elektronların, protonların, nötronların, iyonların vb bombardımanı) etkisiyle oluşabilirler. Bu yöntemlerle meydana gelen yük taşıyıcıları denkleştirilmemiş yük taşıyıcıları olarak tanımlanırlar [52].

Yarıiletken özellikleri dış etkilere karşı nasıl açıklayabiliriz? Metallerde atomlar tam olarak iyonlaşmış durumdadırlar ve serbest elektronların konsantrasyonu ($n \approx 10^{22} \text{ cm}^{-3}$) atomların konsantrasyonuna eşittir. Bu nedenle metallerin özellikleri dış etkilere çok az değişmektedir. Katkısız yarıiletkenlerde ise serbest elektronların konsantrasyonu ($n = 10^{13} - 10^{15} \text{ cm}^{-3}$) ana atomların konsantrasyonundan (10^{22} cm^{-3}) çok azdır. Yarıiletken atomların dış etkilere (ışık, elektrik alanı, basınç, hızlı parçacıklarla bombardıman vb) iyonlaşması ve

serbest elektron konsantrasyonunu değiştirmek mümkündür. Bunun neticesinde yarıiletkenin özellikleri de değişebilmektedir [52].

5. Magnetik Süsseptibilite

Magnetik süsseptibilite maddelerinin magnetik alanda polarlaşması olarak tanımlanabilir. Magnetik alanda maddeler paramanyetizma ve diyamanyetizma diye iki türlü özellik gösterir. Yarı dolu orbitallerde elektronların spinleri iftleştiğinde diyamanyetizma, aksi halde paramanyetizma oluşur [64]. Magnetik süsseptibilite ölçmek için çeşitli yöntemler vardır. Gouy metodu yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu metod; homojen olmayan magnetik alanın, numuneye uyguladığı kuvvetin tartım tekniği ile llmesi temeline dayanır. Magnetik alanda paramanyetik maddelerin ağırlığı atarken, diyamanyetik maddelerin ağırlığı değişmez veya azalır.

Gouy terazisi ile lme yaparken madde havanda toz haline getirilerek tanecik büyüklüğünde homojenlik sağlanır ve cam tüplere 1.5 cm boyunda boşluk kalmayacak şekilde numune doldurulup magnetik süsseptibilite llr.

Gram başına magnetik süsseptibilite X_g ,

$$X_g = \frac{C.l.(R - R_0)}{m.10^9}$$

Bağıntısına göre hesaplanır. Burada;

m : Numunenin ağırlığı (g) ($m = m_2 - m_1$)

m_1 : Boş tüpün ağırlığı (g)

m_2 : Tp + numunenin ağırlığı (g)

X_g : Gram magnetik süsseptibilite

C_{BAL} : Kalibrasyon sabiti

l : Örneğin uzunluğu (cm)

R : Numunenin okunan değeri

R_0 : Boş tüpün okunan değeri

Gram süsseptibilite X_g hesaplandıktan sonra molar süsseptibilite X_M ,

$$X_M = X_g \cdot M$$

bağıntısı ile bulunur. Burada M, maddenin molekül ağırlığıdır. Bohr Magnetonu (BM) cinsinden magnetik moment μ ,

$$\mu = 2.84 \cdot \sqrt{(T \cdot X_M)} \quad \text{BM}$$

bağıntısı ile hesaplanır. Burada T, Kelvin eşeline göre sıcaklıktır.

6. İnfrared Spektroskopisi (IR)

İnfrared spektroskopisi, maddenin infrared ışınlarını absorptlaması üzerine kurulmuş olan bir spektroskopi yöntemidir. Homonükleer (N_2 , O_2 , Cl_2 , v.b. gibi) moleküller hariç bütün moleküller infrared ışınlarını absorplar ve infrared spektrumu verir.

İnfrared spektroskopisi daha çok yapı analizinde kullanılır. Her maddenin kendine özgü bir infrared spektrumu vardır. Bir maddenin infrared spektrumu, ultraviyole spektrumuna göre karışıktır. Bunun nedeni infrared ışınları enerjileri moleküllerin titreşim enerjileri seviyelerinde ve molekülde birçok titreşim moleküllerin titreşim merkezlerinin olmasıdır. Molekül içindeki atomların titreşimleri sırasında atomlar arasındaki uzaklık devamlı büyüyüp küçüldüğünden, iki atom arasında titreşim halinde bir elektriksel alan meydana gelir. Bu titreşim infrared ışının elektriksel alanının titreşimine uyunca ışın absorplanır ve ışını absorplayan molekülün elektriksel yük dağılımı daha da asimetrik olur ve dipol momentı büyür, buna karşılık N_2 , O_2 , Cl_2 gibi moleküllerde dipol moment değişmesi olmadığından bunlar infrared ışınlarını absorplamazlar.

7. Ultraviyole Spektroskopisi

UV ve görünür ışık kullanılan absorpsiyon spektrometresi yapı aydınlatılmasında oldukça etkilidir. UV alanındaki absorpsiyon elektronik yapı ile ilgilidir. Spektrum genel olarak dalga uzunluğu ile absorpsiyon şiddeti (A) veya transmittans şiddeti (T) arasında çizilmiş bir grafik ise de burada spektral verilerin molar absorptivite (C veya logC) şeklinde verilmesi yaygındır. Bu veriler daha çok maksimum absorpsiyonun görüldüğü dalga boyu (λ_{mak}) ve buna karşılık gelen λ_{mak} (veya log λ_{mak}) değerlerini içeren tablolar halinde gösterilir. λ_{mak} elektronik

geçiş sırasında absorplanan enerjiyi belirler. σ elektronları kararlı olup uyarılmaları güçtür. Bunlar ancak uzak UV bölgede (<200 nm) uyarılabilir. π elektronları ise daha uzun boylu dalga boyunda geçiş yapabilirler.

8. Termal Analiz ve Uygulama Alanları

Herhangi bir numunenin kontrollü bir sıcaklık değişimine bağlı olarak bazı fiziksel özelliklerinin tesbit edilmesini inceleyen metoda 'Termal Analiz' metodu denir. Termal analiz metodlarından birisi olan diferansiyel termal analiz tekniği (DTA) organik ve anorganik maddelerin bozunması esnasında endotermik veya ekzotermik etki gösterirken bir diğer termal analiz tekniği olan termogravimetrik analiz (TG) ise bu maddelerin bozunması esnasında meydana gelen kütle kayıplarını göstermektedir. TG analizi daha ziyade kütle değişimini incelemekle reaksiyon stokiometrisi hakkında geniş ölçüde bilgiler vermektedir.

Kimyasal bir maddenin saflığının belirlenmesi ve karakterizasyonunda erime noktası tayininin önemi büyüktür. Bu nedenle DTA tekniği erime noktası tayini yapmak için kullanılan en elverişli metottur. Çok yüksek erime noktasına sahip organik veya anorganik bileşiklerin erime noktası DTA ile tam olarak tespit edilmektedir. Bunun sebebi ise bir madde eridiği zaman katı halde atomları bir arada tutan kuvveti yenmek için enerjiye ihtiyacı vardır. Bu enerji DTA'da endotermik etki olarak gözükmemektedir. Kaynama ve buharlaşma olayları endotermik etki olarak değerlendirilirken, olay sırasında dışarı ısı veren donma olayı ise ekzotermik olarak değerlendirilmektedir. Termal analiz metodlarının günümüzde en yaygın kullanım alanlarından bazıları şunlardır: İnşaat yapımında kullanılan malzemelerin termal dayanıklılıklarının incelenmesinde, seramik ve cam endüstrisinde, camsı geçiş sıcaklıklarının belirlenmesinde, polimer ve plastiklerin bazı fiziksel ve kimyasal özelliklerinin tespit edilmesinde ve yine tekstil endüstrisinde lif sağlamlığının tespiti ve su ihtiva edip etmediğinin belirlenmesinde kullanılmaktadır [64].

Termal analiz metodlarının endüstrideki bu geniş uygulamalarının yanında anorganik, organik ve biyokimya sahasında da geniş uygulamaları giderek artmaktadır. Bu alan özellikle koordinasyoncular için çok kullanışlı ve yeni bir alan sayılmaktadır. Biyolojik maddelerin termal özelliklerinin incelenmesinde ve kimyasal reaksiyonlarda katalizör olarak kullanılan bileşiklerin incelenmesinde bu metod kullanılmaktadır. Anorganik bileşiklerin yapısında bulunan suyun adsorbe veya koordinasyon suyu olup olmadığının incelenmesinde bu metod koordinasyoncular için kesin sonuçlar vermektedir. Ayrıca bu bileşiklerin bozunma sıcaklığının

belirlenmesi ve analiz sonunda meydana gelen yeni bileşimin özelliklerinin incelenmesinde kullanılmaktadır. Termal analiz metoduyla bileşiklerin hangi sıcaklıklarda hangi konfigürasyon değişikliklerine uğradığının tespit edilmesi IR ve magnetik süsseptibilitenin de yardımıyla mümkün olmaktadır [64].

9. Elektrolitik İletkenliklerinin Ölçülmesi

İletkenlik hücresinin sabitini biliyorsak, içine derişimini bildiğimiz bir çözelti koyup direncini ölçer ve çözeltinin eşdeğer iletkenliğini $\Lambda = k/R.C$ bağıntısından kolayca hesaplayabiliriz.

Kap sabitini bulabilmek için öziletkenliği bilinen KCl 'nin 0,1 molarlık çözeltisi hazırlanarak iletkenliği bulunup $K=k/R$ bağıntısından hesaplanır. Burada $K=\text{Öz iletkenlik (s/m)}$. $K=\text{Sabit (m}^{-1}\text{)}$, $1/R=\text{İletkenlik (s)}$

Burada iletkenlik suyunun iletkenliği (İletkenlik suyu CO_2 nin uzaklaştırılması amacıyla, 250 ml saf su yarım saat kaynatıldı 0,1 molarlık KCl çözeltisi hazırlandı $25\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye soğutuldu ve iletkenliği ölçüldü $1/R=11,6\text{ }\mu\text{s}$ değeri okundu) Tablodan $K=1,2886\text{ s/m}$ alınarak $K=k.1/R$ formülünde yerine yazıldığında $1,2886\text{ s/m} = k.11,6.10^{-3}\text{s}$ buradan $k=111,1\text{ m}^{-1}$ bulunur.

Buradan $\Lambda_m = \Lambda.k.10^{-3}.V(\text{m}^3).10^{-3}M_A/g_{\text{madde}}$ formülünden elde edilen komplekslerin iletkenliği bulunur. ($\Lambda = \text{Çözeltinin cihazdan okunan iletkenliği} - \text{saf çözücünün cihazdan okunan iletkenliği}$)

10. MATERYAL VE METOD

10.1 Kullanılan Araç ve Gereçler

- 1.FT-IR (Ati Unicam Mattson 1000 Series) spektrofotometresi
- 2.Elementel analiz cihazı (Leco 932 CHNS-O)
3. Shimadzu TA 60 ws TGA cihazı
- 4.Magnetik ve mekanik karıştırıcı
- 5.Shimadzu UV–1700 spektrofotometresi
- 6.Schmelzpuriktbestimer SMP II erime noktası cihazı
- 7.QuadTech marka analizör
- 8.Etöv
- 9.1500 watt gücünde ısıtıcı
- 10.Sıcaklık ölçümü yapabilmek için bakır – konstantan termoçifti
- 11.Elektronik terazi
- 12.Çeşitli ebatlarda reaksiyon balonları, geri soğutucular, huniler ve beherler.

10.2 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Deneylerde 1,10-fenantrolin, Etilendiamin, Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd (II), Hg(II) asetat ve klorür tuzları, potasyum rodanür, etanol, kloroform, DMSO, n-hekzan, DMF kullanıldı. Deneylerde kullanılan kimyasal maddeler, analitik saflıkta olup Merck, Fluka, Sigma, Aldrich gibi firmalardan temin edilmiştir.

10.3 Analiz ve Ölçümler

10.3.1 Element Analizleri

Ligandların ve komplekslerin C, H, N, S analizleri Fırat Üniversitesi Fen Edb. Fak. Kimya Bölümünde Leco 932 C, H, N, S elementel analiz cihazında yapıldı.

10.3.2 İnfrared Spektroskopisi (IR)

Ligandların ve komplekslerin IR spektrumları, KBr ile 10 ton / cm² lik basınç altında disk haline getirilerek 4000 – 400 cm⁻¹ aralığında Shimadzu FTIR spektrofotometresi ile, UV-görünür bölge spektrumları Shimadzu UV–1700

spektrofotometresi ile Fırat Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde alınmıştır.

Erime noktaları Schmelzpuriktbestimer SMP II erime noktası cihazı ile tayin edilmiştir. Cihazın özelliğinden dolayı erime noktalarına 360 °C'ye kadar bakılabilmektedir.

10.3.3 Termal Özelliklerin İncelenmesi

TGA ölçümleri Fırat Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde Shimadzu TA 60 ws ile yapıldı. Komplekslerin termogramları platin kapsül içerisinde 20 °C / dakika hızla, azot atmosferinde, yapıya bağlı su ve nem miktarının tespiti için 1000 °C kadar alındı.

10.3.4 UV Spektrumlarının Ölçülmesi

UV spektrumları F. Ü. Fen-Edb. Fak. Kimya Bölümü'nde CE 5505 Scanning Double Beam UV spektrometresi ile alındı. Kompleksler kloroformda çözülüp 10^{-3} M çözeltileri hazırlanarak UV spektrumları alınmıştır.

10.3.5 Komplekslerin Molar İletkenlik Ölçümleri

İletkenlik ölçümleri Fırat Üniversitesi Fen-Edb. Fak. Kimya Bölümü'nde CMD 750 WPA kondüktometresi ile yapıldı. Komplekslerin molar iletkenlikleri etil alkol ve su içerisinde 10^{-3} M çözeltileri hazırlanarak ölçüldü (Geary,1971;Marcetta ve ark,1994).

10.3.6 Komplekslerin Katı Hal Elektriksel İletkenlik Ölçümlerinin Yapılması

Komplekslerin katı hal iletkenlikleri bulunurken ölçümler alternatif akımda yapılmıştır. Katı olarak elde edilmiş olan kompleksler, iç kesit alanı $0,324\text{cm}^2$ olan silindirin içine konularak mengene basıncı 2 ton/cm^2 'a ayarlandı, bu esnada numuneye $2\text{ ton} / 0,324\text{ cm}^2 = 6,17\text{ ton/cm}^2$ basınç uygulanmış oldu. Oluşan peletin kalınlığı (d), silindirin içinde nümune konulmadan önce ve nümune konulup basınç uygulandıktan sonra yapılan uzunluk ölçümleri farkı alınarak hesaplandı. Akım – sıcaklık ölçümleri yapabilmek için Şekil 3'de verilen deney düzeneği hazırlandı. Sıcaklık ölçümü yapabilmek için bakır – konstantan termoçifti, ısıtma işlemi içinde 1500 watt gücünde ısıtıcı kullanıldı. Akım ölçümleri için QuadTech marka analizör kullanıldı. Nümunelere güç kaynağından sabit gerilim uygulanarak nümuneden geçen akım okundu. Her kompleksin 20°C ile 100 °C arasındaki sıcaklıklarda nümuneden 10Hz, 20Hz, 30Hz, 40Hz ve 50Hz frekanslar ve 5V akımda Gp değerleri okundu

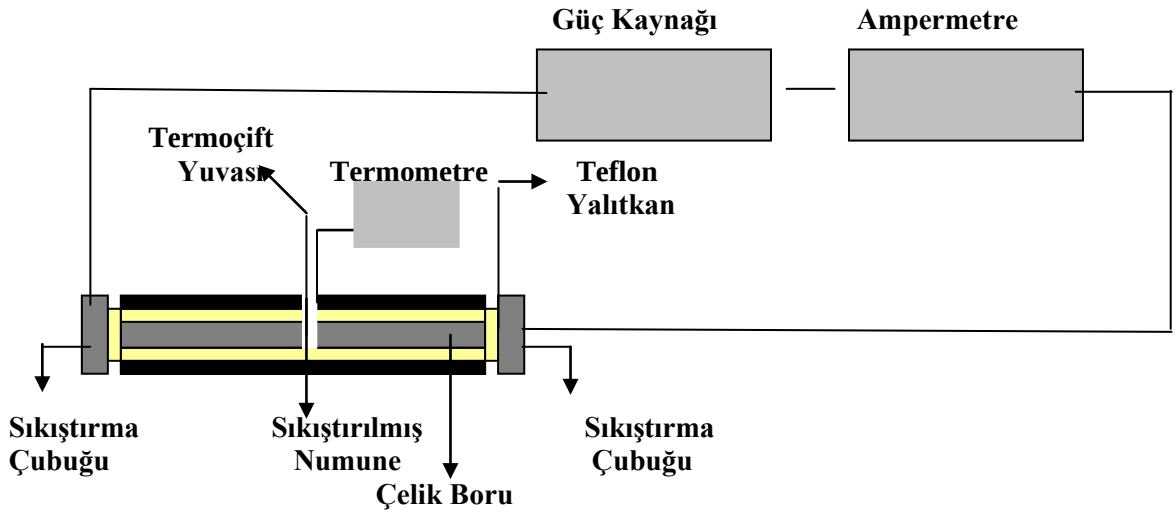
$$\sigma = Gp.d/A$$

Burada; Gp cihazda simens (s) olarak okunan değer, d numunenin kalınlığı (cm), A numunenin tesir kesit alanıdır(cm²).

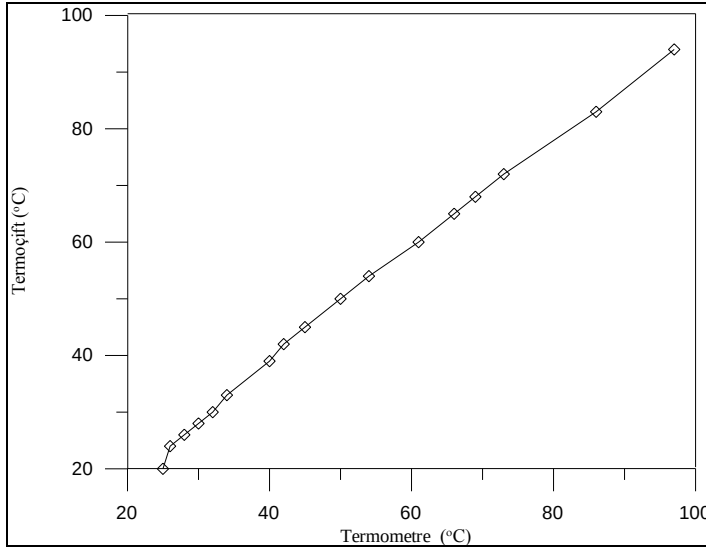
Deney esnasında kullanılan bakır-konstantan termoçiftinin kalibrasyonu termometre ile yapılmış ve Şekil 14’de kalibrasyon eğrisi verilmiştir.

10.3.7 Komplekslerin Katı Hal Elektriksel İletkenlik Aktivasyon Enerjileri

Numunelerin aktivasyon enerji aralıkları $\sigma = \sigma_0 \exp (-\Delta E/kT)$ formülü kullanılarak (ΔE : Katı hal elektriksel iletkenlik aktivasyon enerjisi, σ : Yarıiletkenin elektriksel iletkenliği, σ_0 : Sonsuz sıcaklıkta yarıiletkenin iletkenliğidir ve sıcaklıktan bağımsızdır, k ise Boltzman sabitidir) $\ln \sigma$ ’nın $1000/T$ ’ye karşı grafiği çizilmek suretiyle grafiğin eğiminden hesaplanabilir. Literatürde katkısız yarıiletkenler için hesaplanan aktivasyon enerjisi (ΔE) yasak enerji aralığının yarısına eşit alınmaktadır ($E_g=2\Delta E$) [57-58].



Şekil 13. Komplekslerin iletkenliklerinin ölçüldüğü deney düzeneği.



Şekil 14 Bakır-konstantan termocuğunun kalibrasyon grafiği.

11 SENTEZLER

11.1 Fenantrolinin Metal Asetat Tuzları ile Yapılan Komplekslerinin Genel Sentez Yöntemi

İki ağızlı bir balona 0,003 mol fenantrolinin 10 mL etilalkoldeki çözeltisi konuldu. Geri soğutucu altında bu karışıma 0,001 mol $M(CH_3COO)_2 \cdot X H_2O$ 'un 10 mL etilalkoldeki çözeltisi yavaş yavaş ilave edildi. Her bir kompleks için reaksiyon sürelerince [Co(II)=24, Ni(II)=12 ,Cu(II)=24 saat, Zn(II)=6saat, Cd(II)=12 saat, Hg(II)=12 saat] reaksiyona devam edildikten sonra elde edilen ürün süzgeç kâğıdından süzülerek etil alkol ve saf suda sırasıyla yıkanarak 50 °C sıcaklığındaki etüvde 24 saat bekletilerek kurutuldu. Kompleksleri elde etmek için metal iyonlarının asetat tuzları kullanıldı. Bu bileşiklere ait fiziksel özellikler Tablo 2'de verilmiştir.

Tablo 2 Fenantrolinin metal asetat tuzları ile oluşturduğu komplekslerin fiziksel özellikleri

Bileşik Formülü	Renk	Erime noktası (°C)	Verim / % Verim	Λ_M / μ_{ef} Scm ² mol ⁻¹ /BM
[Ni(Phen) ₃](Aco) ₂ .3,6H ₂ O	Gül Kuruşu	330	0,594g/76	102/2,491
[Cu(Phen) ₃](Aco) ₂ .1,5H ₂ O	Koyu turkuaz	128	0,563g/76	136/1,83
[Zn(Phen) ₃](Aco) ₂ .0,65H ₂ O	Açık turuncu	82	0,559g/76	128/-
[Cd(Phen) ₃](Aco) ₂ .1,3H ₂ O	Açık sarı	273	0,523g/66	115/-
Hg(Phen) ₂ (Aco) ₂	Açık kahverangi	204	0,526g/76	7,8/-

Not:Co(II) metal tuzu ile yapılan deneyde iyi bir çökelek elde edilememiştir.

11.2 Fenantrolinin Metal Klorür Tuzları Yapılan Komplekslerinin Genel Sentez Yöntemi

İki ağızlı bir balona 0,002 mol fenantrolinin 10 mL etilalkoldeki çözeltisi konuldu. Geri soğutucu altında bu karışıma 0,001 mol MCl₂ .X H₂O'un 10 mL etil alkoldeki çözeltisi yavaş yavaş ilave edildi. Her bir kompleks için reaksiyon sürelerince [Ni(II)=12saat , Cu(II)=12 saat, Cd(II)=6 saat] reaksiyona devam edildikten sonra elde edilen ürün süzgeç kâğıdından süzülerek üç defa etil alkol ve bir defa saf su ile sırasıyla yıkanarak 50 °C sıcaklığındaki etüvde 24 saat bekletilerek kurutuldu. Kompleksleri elde etmek için Ni(II), Cu(II) ve Cd(II) metallerinin klorür tuzları kullanıldı. Bu bileşiklere ait fiziksel özellikler Tablo 3'de verilmiştir

Tablo 3.Fenantrolinin metal klorür tuzları ile oluşturduğu kompleksleri fiziksel özellikleri

Bileşik Formülü	Renk	Erime noktası (°C)	Verim / % Verim	Λ_M / μ_{ef} scm ² mol ⁻¹ /BM
Cu(Phen) ₂ Cl ₂ . 2,5H ₂ O	Yeşil	240	0,326g/66	26/1,53
Zn ₂ (Phen) ₃ Cl ₄	Beyaz	335	0,617g/76	14,8/-
Cd(Phen) ₂ Cl ₂	Beyaz	*	0,304g/56	3,2/-

* Erime noktası 360 °C'den büyük.

11.3 Fenantrolin ve İzotiyosiyanat Anyonunun Metal Asetat Tuzları ile Oluşturdukları Komplekslerin Sentezi

İki ağızlı bir balona 0,001 mol M(CH₃COO)₂ .X H₂O 10 mL etilalkoldeki çözeltisi konuldu. Geri soğutucu altında bu karışıma 0,002 mol fenantrolinin 10 mL etilalkoldeki çözeltisi yavaş yavaş ilave edildi. Bunun üzerine 0,002 mol K(SCN)'nin 10 ml etil alkoldeki

çözültisi damla damla ilave edildi. Her bir kompleks için reaksiyon sürelerince [Co(II)=24 saat Ni(II)=12 , Cu(II)=12 saat, Zn(II)=12 saat, Cd(II)=12 saat ve Hg(II)=24saat] reaksiyona devam edildikten sonra elde edilen ürün süzgeç kâğıdından süzülerek üç defa etil alkol ve bir defa saf su ile sırasıyla yıkanarak 50 °C sıcaklığındaki etüvde 24 saat bekletilerek kurutuldu. Komplekslerin eldesinde Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) ve Hg(II) metallerinin asetat tuzları kullanıldı. Bu bileşiklere ait fiziksel özellikler Tablo 4’de verilmiştir.

Tablo 4. Fenantrolinin metal asetat ve rodanür tuzları ile oluşturduğu komplekslerin fiziksel özellikleri

Bileşik Formülü	Renk	Erime noktası (°C)	Verim/ % Verim	Λ_M/μ_{ef} scm^2mol^{-1}/BM
Ni(Phen)₂(NCS)₂.0,3H₂O	Açık Yeşil	*	0,410g/76	-/3,585
Cu(Phen)₂(NCS)₂	Kına rengi	237	0,356g/66	-/1,325
Zn(Phen)₂(NCS)₂	Gri	*	0,411g/76	-/-
Cd(Phen)₂(NCS)₂	Beyaz	*	0,447g/76	-/-

* Erime noktası 360 °C’den büyük.

Not: Co(II) ve Hg(II) metallerinin tuzları ile yapılan çalışmada başarılı sonuç alınamamıştır.

11.4 Etilendiaminin Metal Asetat Tuzları ile Yapılan Komplekslerinin Genel Sentez Yöntemi

İki ağızlı bir balona 0,001 mol $M(CH_3COO)_2 \cdot X H_2O$ ’un 10 mL etilalkoldeki çözeltisi konuldu. Geri soğutucu altında bu karışıma 0,003 mol etilendiamin 10 mL etilalkoldeki çözeltisi yavaş yavaş ilave edildi. Her bir kompleks için reaksiyon sürelerince [Co(II)=24 saat Ni(II)=12 , Cu(II)=12 saat, Zn(II)=12 saat, Cd(II)=12 saat ve Hg(II)=24saat] reaksiyona devam edildikten sonra elde edilen ürün süzgeç kâğıdından süzülerek etil alkol ve saf suda sırasıyla 50 °C sıcaklığındaki etüvde 24 saat bekletilerek kurutuldu. Komplekslerin eldesinde Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) ve Hg(II) metallerinin asetat tuzları kullanıldı. Bu bileşiklere ait fiziksel özellikler Tablo 5’de verilmiştir.

Tablo 5. Etilendiaminin metal asetat tuzları ile yapmış olduğu komplekslerin fiziksel özellikleri

Bileşik Formülü	Renk	Erime noktası (°C)	Verim/ %Verim	Λ_M/μ_{ef} scm^2mol^{-1}/BM
$[Ni(en)_3](Aco)_2 \cdot 1,3H_2O$	Leylak	263	0,288g/76	161,49/3,17
$Cu(en)_2(Aco)_2 \cdot 1,5H_2O$	Mor	310	0,216g/66	18,45/1,519
$[Zn(en)_3(Aco)_2 \cdot 2,15H_2O]$	Kahve	170	0,306g/76	33,71/-

* Erime noktası 360 °C’den büyük.

Not:Co(II),Cd(II) ve Hg(II) metallerinin tuzları ile yapılan çalışmada başarılı sonuç alınamamıştır

11.5. Etilendiaminin Metal Klorür Tuzları ile Yapılan Komplekslerinin Genel Sentez Yöntemi

İki ağızlı bir balona 0,001 mol $MCl_2 \cdot X H_2O$ ’un 10 mL etilalkoldeki çözeltisi konuldu. Geri soğutucu altında bu karışıma, 0,003 mol etilendiamin 10 mL etilalkoldeki çözeltisi yavaş yavaş ilave edildi. Her bir kompleks için reaksiyon sürelerince [Co(II)=12 saat, Ni(II)=24 , Cu(II)=6 saat, Zn(II)=2 saat, Cd(II)=12 saat] reaksiyona devam edildikten sonra elde edilen ürün süzgeç kâğıdından süzülerek üç defa etil alkol ve bir defa saf su ile sırasıyla yıkanarak 50 °C sıcaklığındaki etüvde 24 saat bekletilerek kurutuldu. Komplekslerin eldesinde Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) ve Cd(II) metallerinin klorür tuzları kullanıldı. Bu bileşiklere ait fiziksel özellikler Tablo 6’da verilmiştir.

Tablo 6 Etlendiaminin metal klorür tuzları ile yapmış olduğu komplekslerin fiziksel özellikleri

Bileşik Formülü	Renk	Erime noktası (°C)	Verim/ % Verim	Λ_M/ μ_{ef} scm^2mol^{-1}/BM
$[Co_2(en)_5]Cl_4 \cdot 1,8H_2O$	Kahve	233	0,409g/69	142/-
$[Ni(en)_3]Cl_2 \cdot 0,65H_2O$	Leylak	303	0,244g/76	208/2,92
$[Cu(en)_2(H_2O) Cl]Cl$	Mor	240	0,180g/66	5,4/1,47
$[Zn(en)_3]Cl_2 \cdot H_2O$	Beyaz	215	0,254g/76	167/-
$[Cd(en)_2(H_2O)Cl] Cl$	Beyaz	325	0,244g/76	184/-

11.6. Etilendiamin ve İzotiyosiyanat Anyonunun Metal Asetat Tuzları ile Oluşturdukları Komplekslerin Sentezi

İki ağızlı bir balona 0,001 mol $M(CH_3COO)_2 \cdot X \cdot H_2O$ 'un 10 mL etilalkoldeki çözeltisi konuldu. Geri soğutucu altında bu karışıma 0,002 mol etilendiamin 10 mL etilalkoldeki çözeltisi yavaş yavaş ilave edildi. Geri soğutucu altında 20 dakika sonra 0,002 mol KSCN'nin 10 mL etilalkoldeki çözeltisi damla damla ilave edildi. Reaksiyon süreleri [Co(II)=12 saat, Ni(II)=12saat, Cu(II)=12 saat, Zn(II)=12 saat, Cd(II)=12 saat, Hg(II)=12 saat] sonunda elde edilen ürün süzgeç kâğıdından süzülerek etil alkol ve saf suda sırasıyla yıkanarak 50 °C sıcaklığındaki etüvde 24 saat bekletilerek kurutuldu. Komplekslerin eldesinde Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) ve Hg(II) metallerin asetate tuzları kullanıldı. Bu bileşiklere ait fiziksel özellikler Tablo 7'de verilmiştir.

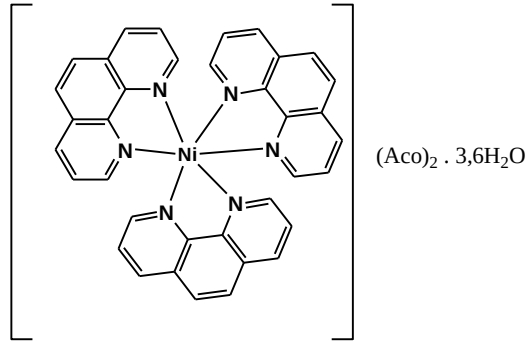
Tablo 7. Etlendiaminin metal asetate ve rodanür tuzları ile yapmış olduğu komplekslerin fizikselözellikleri

Bileşik Formülü	Renk	Erimen oktası (°C)	Verim/ % Verim	Λ_M/μ_{ef} scm ² mol ¹ /BM
Co₂(en)₃(NCS)₃(Aco)(H₂O)	Kahverengi	172	0,380g/69	-/1,552
Ni(en)₂(NCS)₂. H₂O	Koyu Lila	233	0.237g/76	179/3,072
Cu(en)₂(NCS)₂. 0,27H₂O	Mor	152	0,201g/66	169/1,687
[Zn(en)₂(NCS)(H₂O)](NCS).H₂O	Gri	220	0,256g/76	169,9/-
[Cd₂(en)₅(NCS)₂](NCS)₂	Açık penbe	213	0,574g/76	275/-
Hg₂(en)₂(NCS)₃(CH₃COO)(H₂O)	Gri	185	0,500g/65	-/-

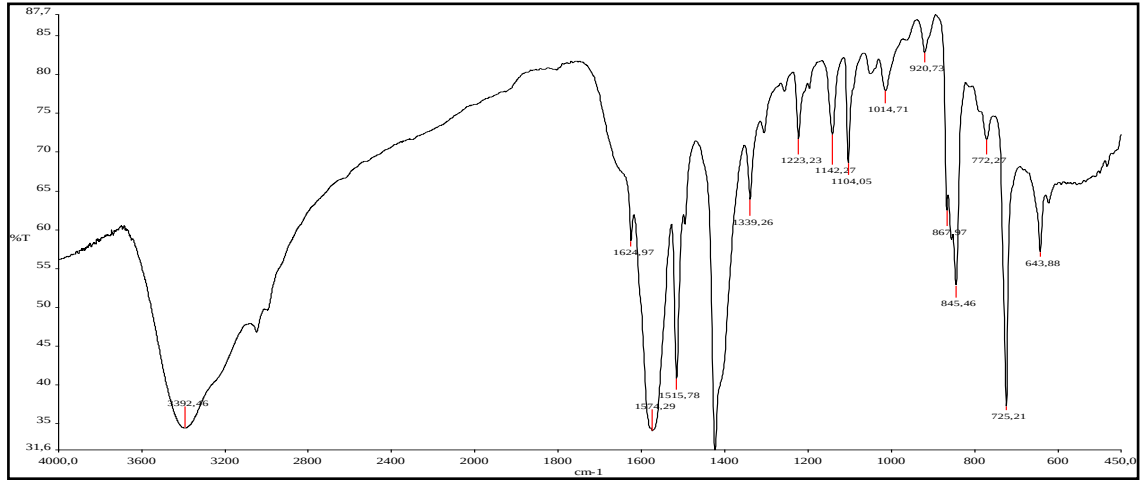
12. BULGULAR VE TARTIŞMA

12.1 Fenantrolin'in Metal Asetat Tuzları İle Yapmış Olduğu Komplekslerin Karakterizasyonu

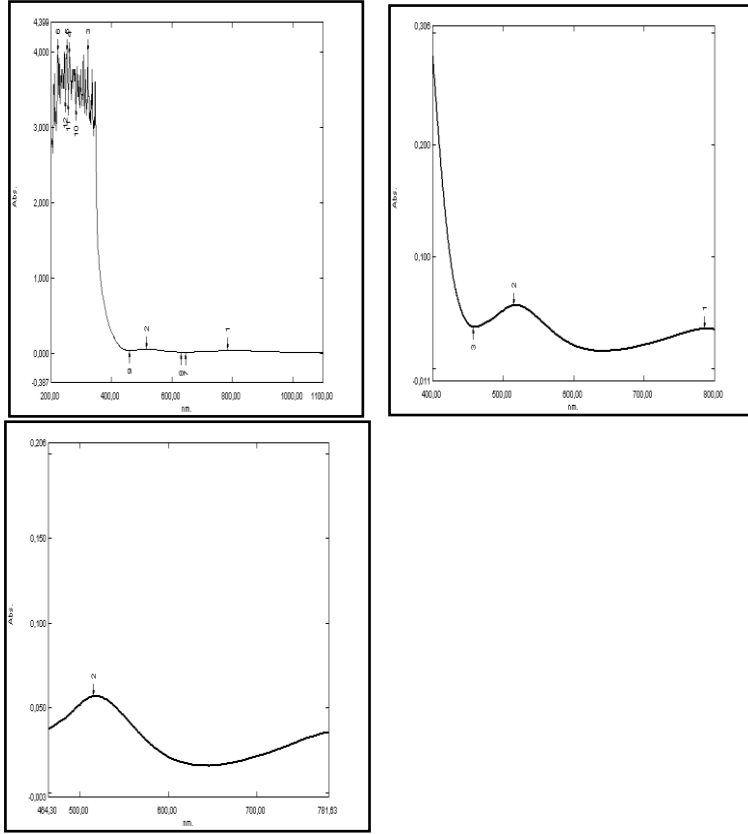
12.1.1 $[\text{Ni}(\text{Phen})_3](\text{Aco})_2 \cdot 3,6\text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin Karakterizasyon



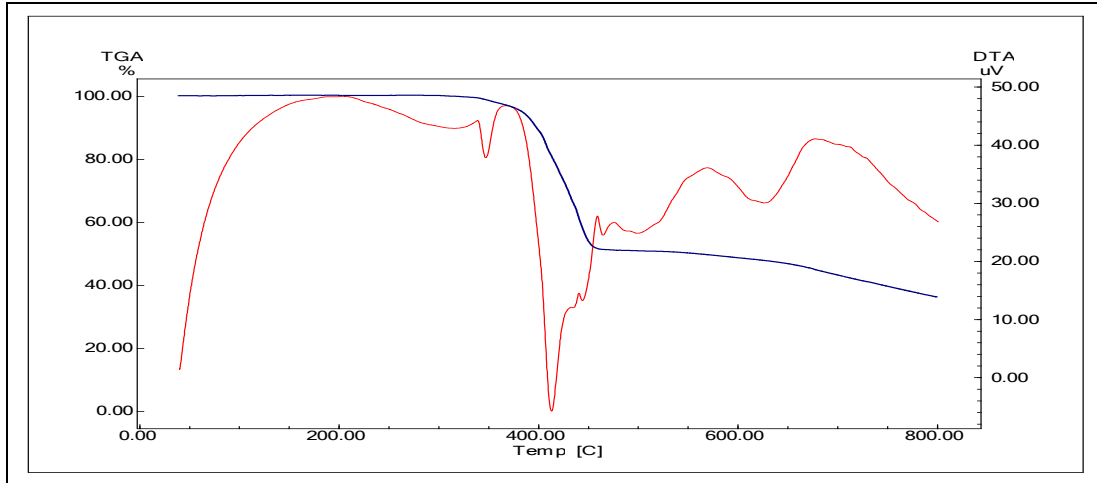
Şekil 15. $[\text{Ni}(\text{Phen})_3](\text{Aco})_2 \cdot 3,6\text{H}_2\text{O}$ kompleksi



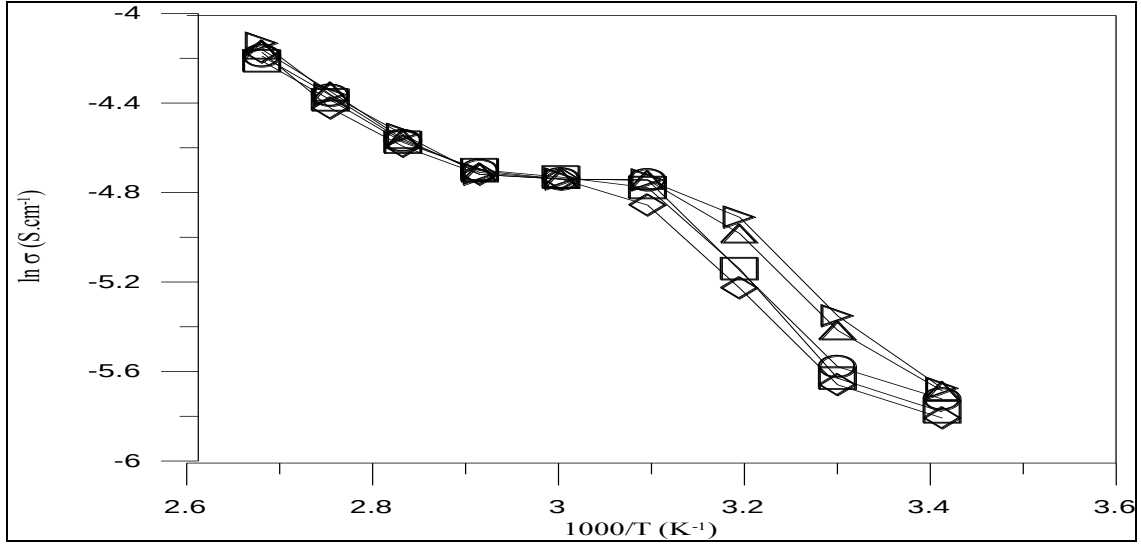
Şekil 16. $[\text{Ni}(\text{Phen})_3](\text{Aco})_2 \cdot 3,6\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin IR spektrumu



Şekil 17. $[\text{Ni}(\text{Phen})_3](\text{Aco})_2 \cdot 3,6\text{H}_2\text{O}$ UV- görünür bölge spektrumları



Şekil 18. $[\text{Ni}(\text{Phen})_3](\text{Aco})_2 \cdot 3,6\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin TGA eğrisi



Şekil 19. $[\text{Ni}(\text{Phen})_3](\text{Aco})_2 \cdot 3,6\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin katı hal iletkenlik grafiği
($\circ$ =10Hz, $\bullet$ =20Hz, $\square$ =30Hz, $\blacksquare$ =40Hz, $\triangle$ =50Hz lerdeki eğrileri göstermektedir.)

Tablo 8 $[\text{Ni}(\text{Phen})_3](\text{Aco})_2 \cdot 3,6\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin IR ve elementel analiz sonuçları

IR (cm^{-1})	Element Analizi (Teorik/Deneysel)
3392: H_2O	C: (60,77/60,88)
3047,2955: C-H (Ar)	H: (4,70/4,64)
1624,1423: C=C (Ar)	N: (10,64/11,00)
1339,1014: C-H Ar düzlem içi eğilme	
920,845: C-H Ar düzlem dışı eğilme	
772,643: C-H Ar düzlem dışı eğil	

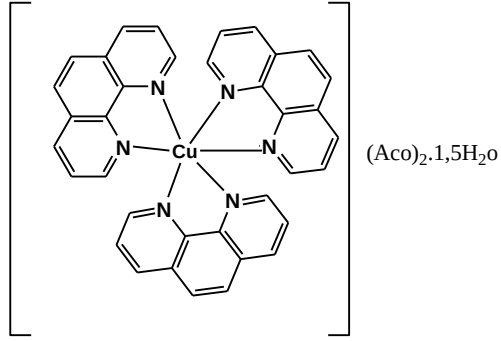
Element analizi, IR spektrumu ve TGA grafiği önerilen yapıya uygundur. TGA eğrisinde % 8,2 nem halinde su olduğu görülmektedir. Bu da 3,6 mol suya denk gelmektedir.

$\Lambda_m = 102 \text{ scm}^2 \text{ mol}^{-1}$ değeri asetatın iyon olarak kürenin dışında olduğunu göstermektedir. $\mu_{\text{ef}} = 2,49$ değeri biraz küçük olmakla birlikte oktahedral geometri için kabul edilebilir büyüklüktedir.

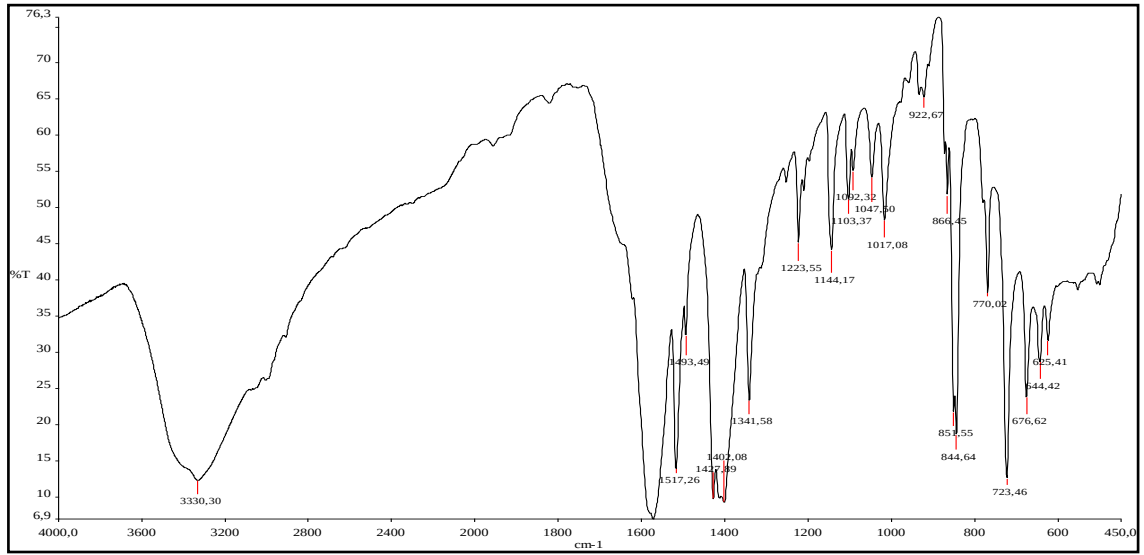
UV görünür bölge spektrumunda 200-400 nm arası ligantlara ait geçişleri 520 nm, 790 nm sırasıyla $^3\text{A}_{2g} \rightarrow ^3\text{T}_1(\text{P})$ ve $^3\text{A}_{2g} \rightarrow ^3\text{T}_{1g}(\text{F})$ geçişlerine aittir. Olması gereken üçüncü geçiş $^3\text{A}_{2g} \rightarrow ^3\text{T}_{2g}(\text{F})$ ise spektrumda çok düşük enerjili bölgede olduğundan görünmemektedir. [59].

Katı hal iletkenlik grafiğinden, maddenin iletkenliği 50 °C ile 70 °C arasında, sıcaklık artışı ile sabit kabul edilebilecek şekilde artmıştır. Diğer bölgelerde ise iletkenlik sıcaklıkla arttığından madde yarı iletken özellik göstermektedir.

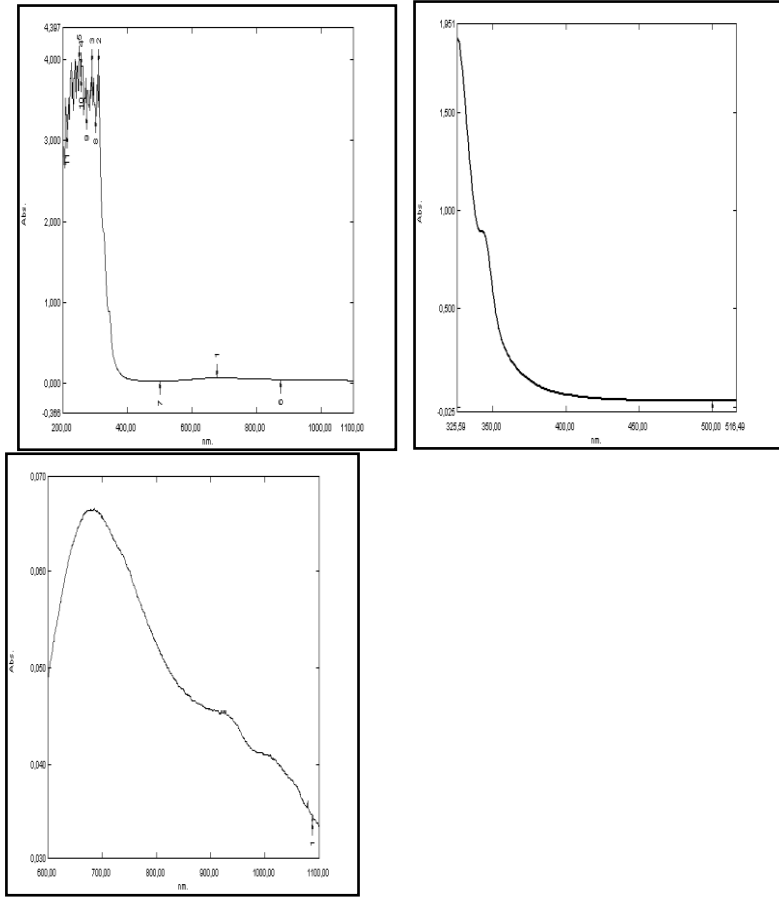
12.1.2 [Cu(Phen)₃](Aco)₂. 1.5 H₂O Kompleksinin Karakterizasyonu



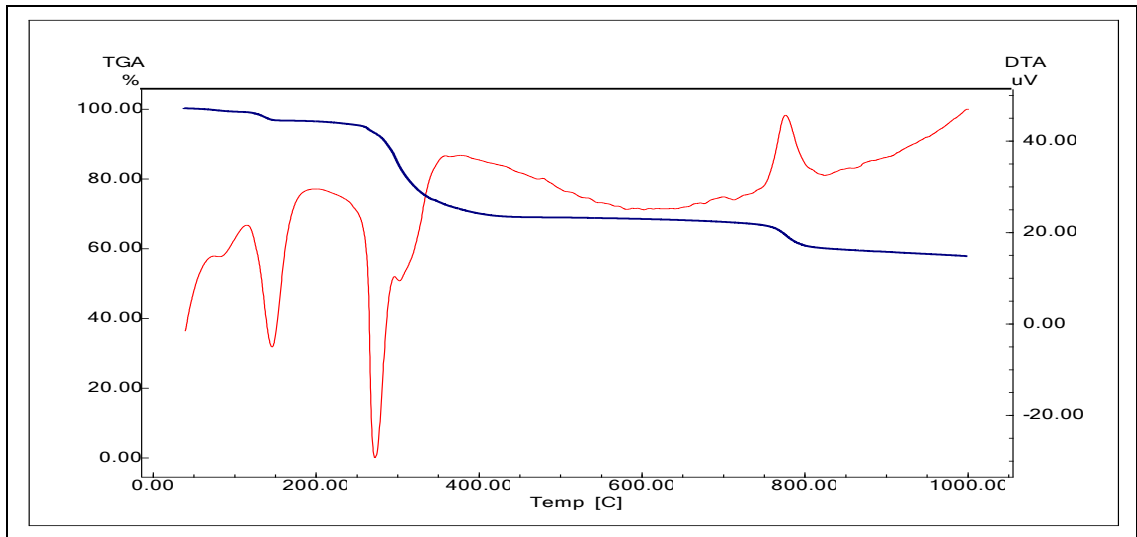
Şekil 20. [Cu(Phen)₃](Aco)₂. 1.5 H₂O kompleksi



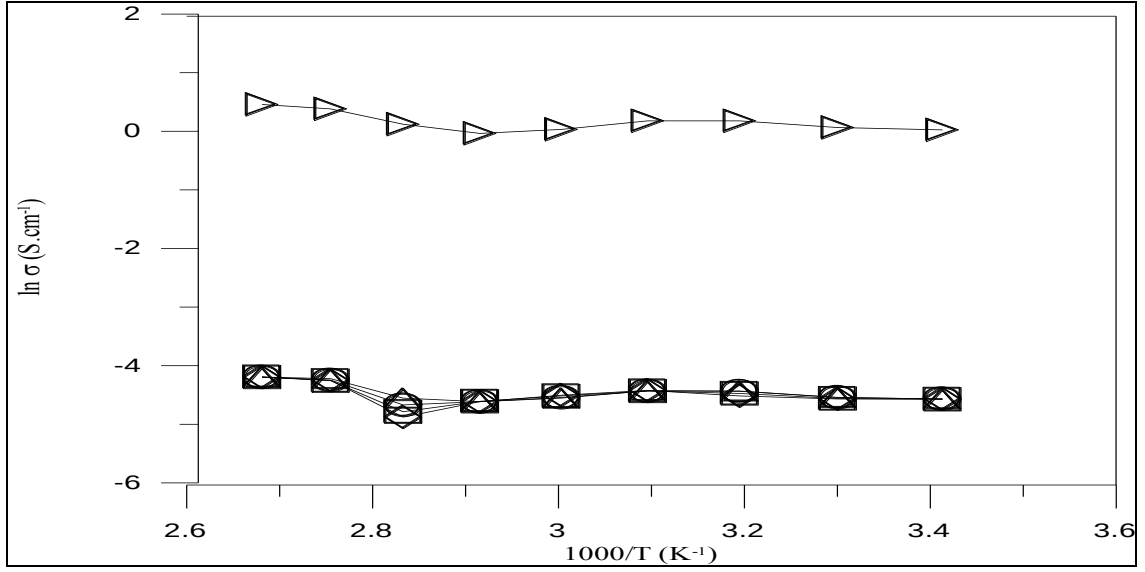
Şekil 21. [Cu(Phen)₃](Aco)₂. 1.5H₂O kompleksinin IR spektrumu



Şekil 22. $[\text{Cu}(\text{Phen})_3](\text{Aco})_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin UV- görünür bölge spektrumları



Şekil 23. $[\text{Cu}(\text{Phen})_3](\text{Aco})_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin TGA eğrisi



Şekil 24. [Cu(Phen)₃](Aco)₂ · 1.5H₂O kompleksinin farklı frekanslardaki lnσ-1000/T grafikleri (▲=10Hz, ◆=20Hz, ●=30Hz, ◐=40Hz, ◑=50Hz)

Tablo 9 [Cu(Phen)₃](Aco)₂ · 1.5H₂O kompleksinin, IR ve elementel analiz sonuçları

IR (cm ⁻¹)	Element Analizi (Teorik/Deneysel)
3330: H ₂ O	C: (58,25/57,58)
3077,2913: C-H (Ar)	H: (4,36/3,89)
1645: C=N	N: (10,19/9,68)
1650: Koordinasyon suyu	
1572: C=O	
1517,1402: C=C (Ar)	
1341,1017: C-H Ar düzlem içi eğilme	
922,844: C-H Al düzlem dışı eğilme	
770,625: C-H Ar düzlem dışı eğil	

Element analizi yapıdan azda olsa sapmaktadır. Bu bazı moleküllerde fenantrolinin yerine ligand olarak suyun geçmiş olabileceğini ima etmektedir. Fenantrolin güçlü bir liganttır su ile yer değiştirmesi beklenemez fakat reaksiyon ortamında yeterince fenantrolinin bulunmadığında koordinasyon suyu ligand olarak bazı moleküllerde bulunabilir. TGA eğrisinde suyun uzaklaşması 170 °C sıcaklığa kadar devam etmektedir. Bu durum bazı su moleküllerinin koordinasyon küresinin içerisinde olduğunu kanıtlar.

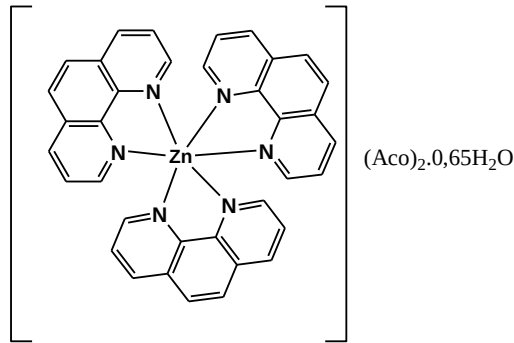
$\Lambda_M=136 \text{ s cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ ve $\mu_{ef}=1.75 \text{ BM}$ değerleri iyonik oktahedral yapıya uygun sonuçlardır. IR spektrumunda fenantrolin ligandına ait C=N titreşim değeri, 1640 cm^{-1} ,

kompleks oluşumu sonucu 1645 cm^{-1} 'e kaymıştır. Ligand halindeki suyu temsil eden 1650 cm^{-1} deki pik komplekse ait C=N piki tarafından muhtemelen örtüldüğünden görülmemektedir.

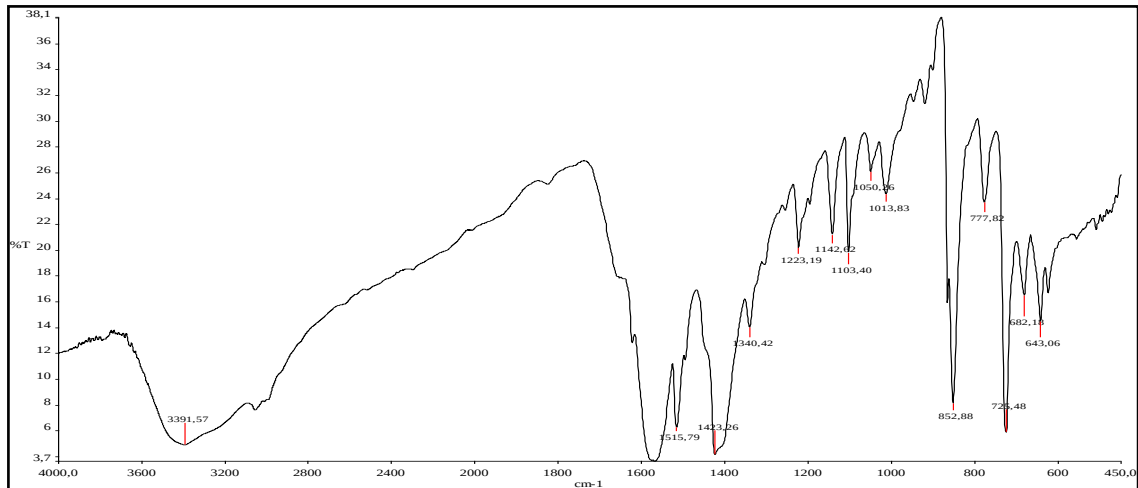
UV- görünür bölge spektrumunda 200 - 400 nm de liganda ait geçişler görülmektedir. 690 nm civarında görülen yayvan pik ${}^2E_g \rightarrow {}^2T_{2g}$ geçişine karşılık gelmektedir. Bu da yapının oktahedral olduğunu ifade etmektedir.

Katı hal iletkenlik grafiğinde 30°C ile 50°C ve 70°C ile 100°C aralıklarındaki sıcaklıklar da maddenin iletkenliğinin sıcaklıkla arttığı görülmektedir; yani madde bu bölgelerde yarı iletken özellik göstermektedir.

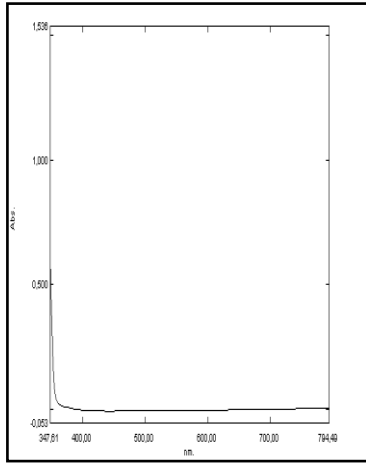
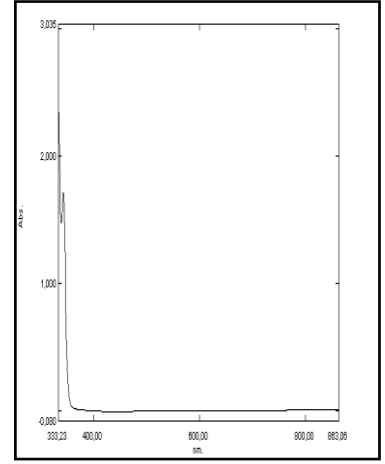
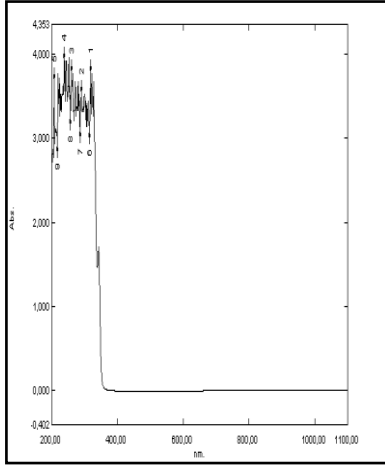
12.1.3 $[\text{Zn}(\text{Phen})_3](\text{Aco})_2 \cdot 0,65\text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin Karakterizasyonu



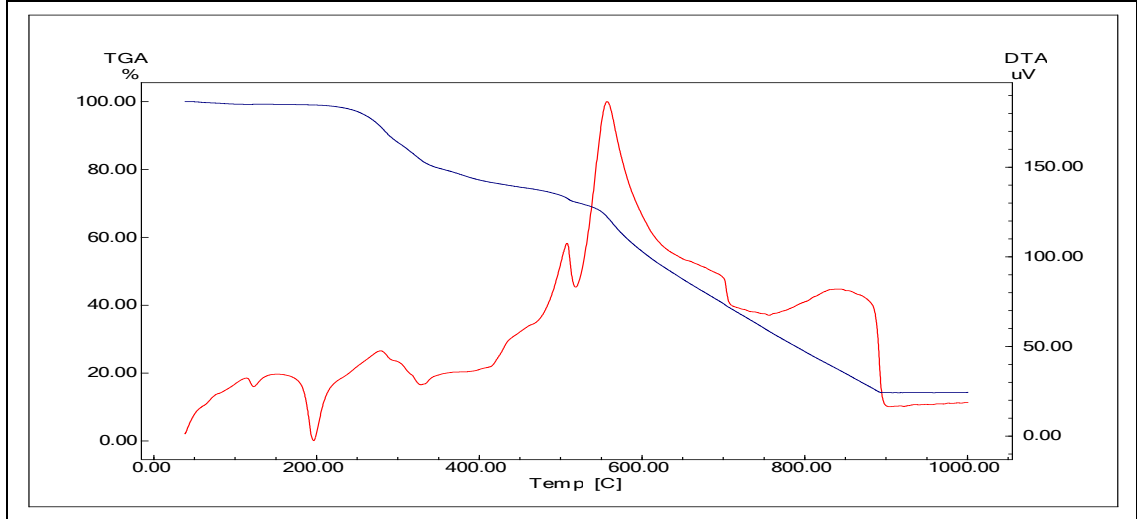
Şekil 25. $[\text{Zn}(\text{Phen})_3](\text{Aco})_2 \cdot 0,65\text{H}_2\text{O}$ kompleksi



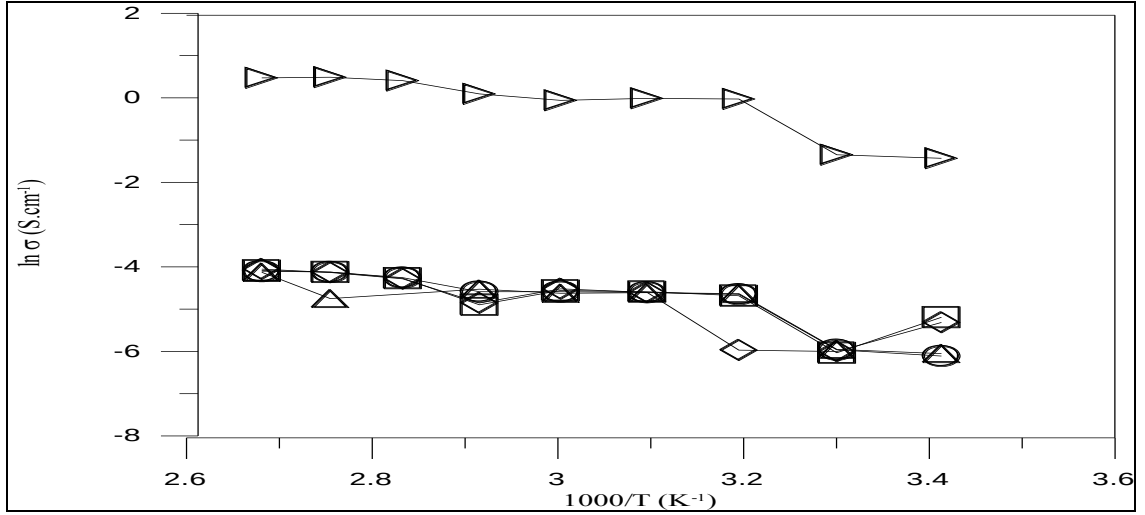
Şekil 26. $[\text{Zn}(\text{Phen})_3](\text{Aco})_2 \cdot 0,65\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin IR spektrumu



Şekil 27. $[\text{Zn}(\text{Phen})_3](\text{Aco})_2 \cdot 0,65\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin UV- görünür bölge spektrumları



Şekil 28. $[\text{Zn}(\text{Phen})_3](\text{Aco})_2 \cdot 0,65\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin TGA eğrisi



Şekil 29. $[\text{Zn}(\text{Phen})_3](\text{Aco})_2 \cdot 0,65\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin farklı frekanslardaki $\ln\sigma$ - $1000/T$ grafikleri ($\triangle$ =10Hz, $\blacktriangle$ =20Hz, $\bullet$ =30Hz, $\circ$ =40Hz, $\blacksquare$ =50Hz lerdeki eğrileri göstermektedir.)

Tablo 10 $[\text{Zn}(\text{Phen})_3](\text{Aco})_2 \cdot 0,65\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin, IR ve elementel analiz sonuçları

IR (cm^{-1})	Element Analizi (Teorik/Deneysel)
3391: H_2O 3051,2987: C-H (Ar) 1649: C=N 1565: C=O 1515,1423: C=C (Ar) 1340,1013: C-H Ar düzlem içi eğil 940,852: C-H düzlem dışı eğil. 777,643: C-H Ar düzlem dışı eğil	H: (4,30/4,05) C: (64,77/64,31) N: (11,11,02)

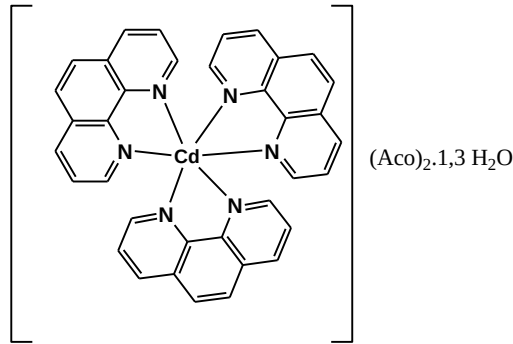
Element analizi ve Λ_M değerleri önerilen yapıya uygundur. Λ_M nin yüksek değeri ($128 \text{ s cm}^2 \text{ mol}^{-1}$) asetat iyonlarının koordinasyon küresinin dışında olduğunu göstermektedir. IR spektrumundaki pikler fenantrolin , asetat ve suyun yapıda bulunduğu delilidir.

TGA eğrisinden kompleksin yapısında 0,65 mol suyun nem olarak bulunduğu anlaşılmaktadır. IR spektrumunda fenantroline ait C=N titreşimi olan 1643 cm^{-1} deki pik kompleksde yüksek enerjili bölgeye 1649 cm^{-1} 'e kaymıştır. Bu da fenantrolinin metale bağlandığını göstermektedir. Yüksek enerjili bölgeye kaymanın nedeni metal tarafından azotun

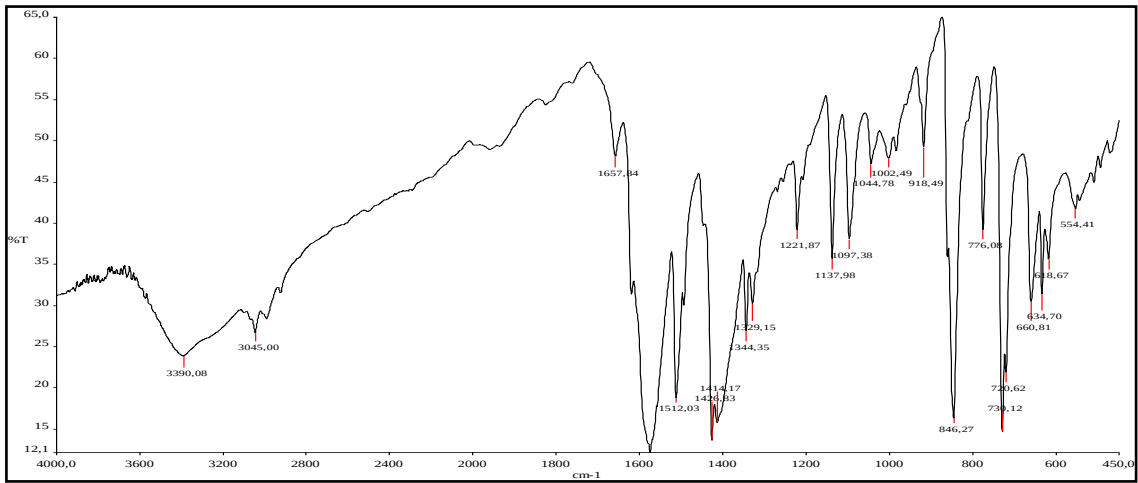
elektronlarının çekilmesi sonucu C=N bağına elektron akışı ile C=N bağının kompleksde daha güçlenmesi olabilir.

Katı hal iletkenlik grafiğinde 30⁰C ile 40⁰C arasındaki sıcaklıklarda maddenin iletkenliğinde ani bir artış gözlenmiş, 40⁰C ile 100⁰C arasındaki sıcaklıklarda ise iletkenlik sıcaklıkla genelde artmıştır.

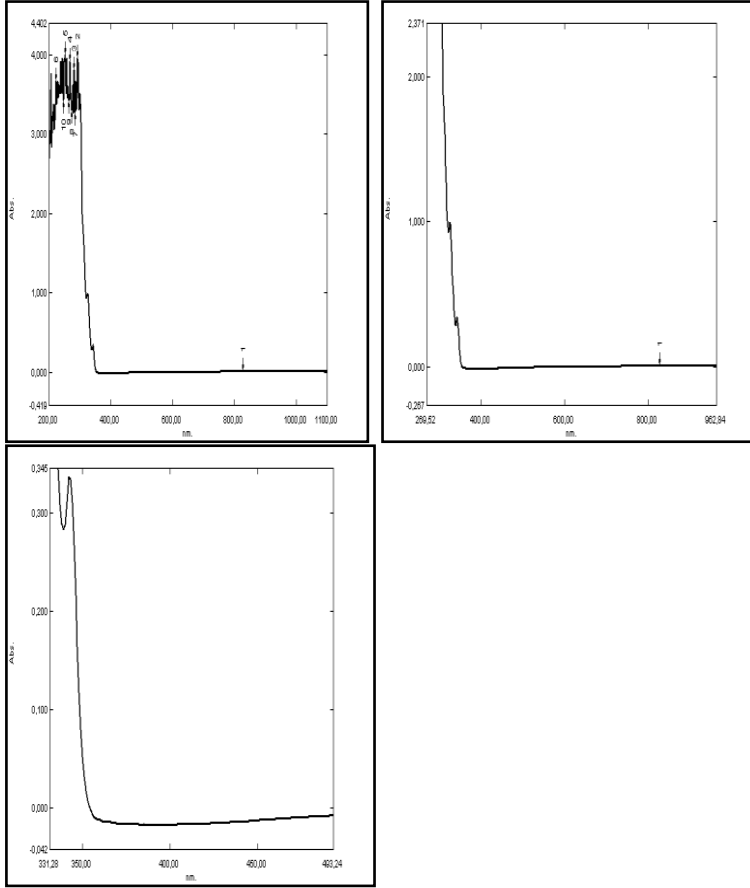
12.1.4 [Cd(Phen)₃](Aco)₂.1,3 H₂O Kompleksinin Karakterizasyonu



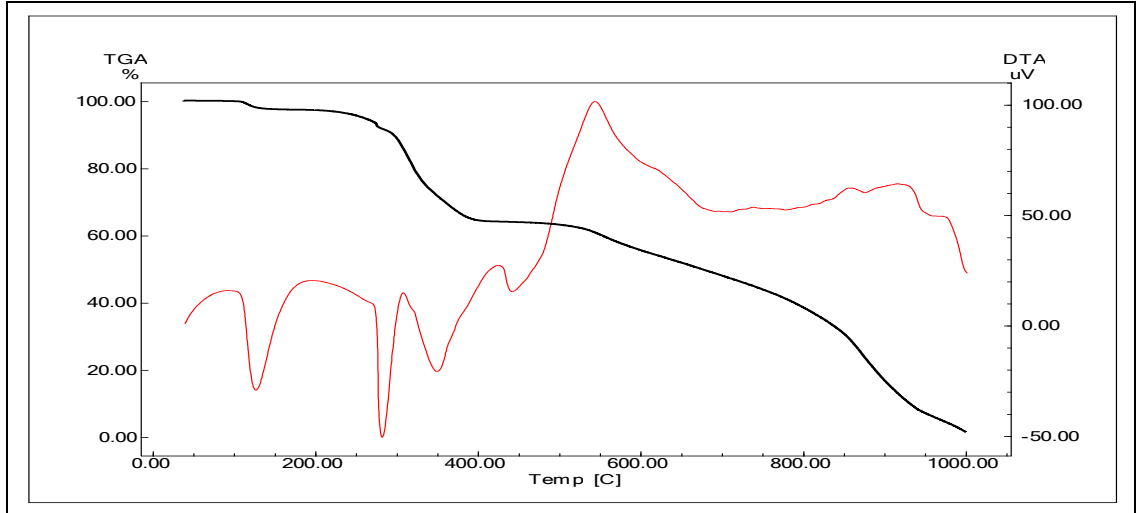
Şekil 30. [Cd(Phen)₃](Aco)₂.1,3 H₂O kompleksi



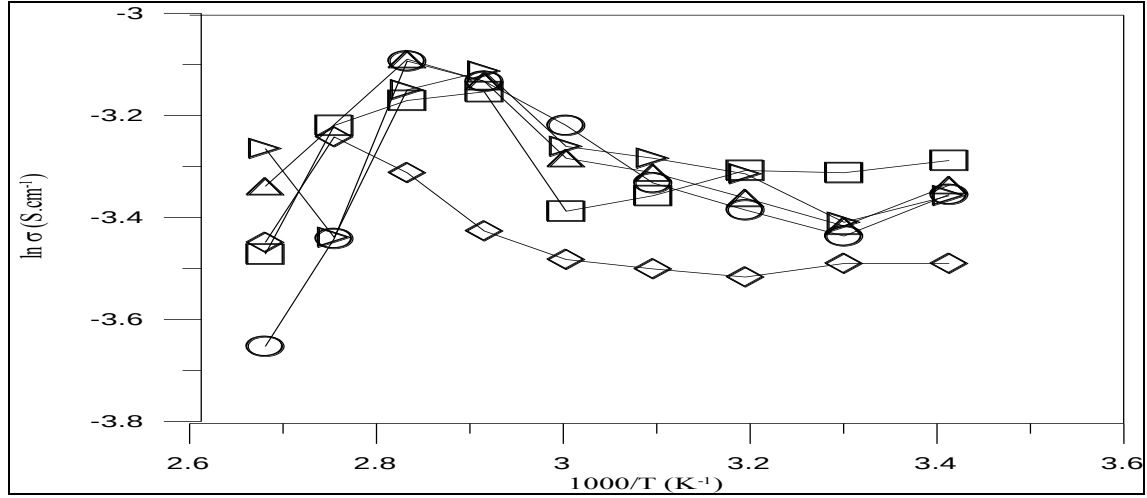
Şekil 31. [Cd(Phen)₃](Aco)₂.1,3H₂O kompleksinin IR spektrumu



Şekil 32. $[\text{Cd}(\text{Phen})_3](\text{Aco})_2 \cdot 1,3\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin UV- görünür bölge spektrumları



Şekil 33. $[\text{Cd}(\text{Phen})_3](\text{Aco})_2 \cdot 1,3\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin TGA eğrisi



Tablo 34. $[\text{Cd}(\text{Phen})_3](\text{Aco})_2 \cdot 1,3\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin farklı frekanslardaki $\ln \sigma - 1000/T$ grafikleri (○=10Hz, □=20Hz, ●=30Hz, △=40Hz, ■=50Hz lerdeki eğrileri göstermektedir.)

Tablo 11 $[\text{Cd}(\text{Phen})_3](\text{Aco})_2 \cdot 1,3\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin, IR ve elementel analiz sonuçları

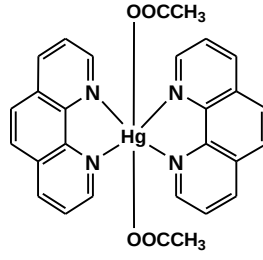
IR (cm^{-1})	Element Analizi (Teorik/Deneysel)
3392: H_2O	C: (59,79/59,68)
3045,2922: C-H (Ar)	H: (4,23/4,05)
1658: C=N	N: (10,46/10,18)
1572: C=O	
1627,1414: C=C (Ar)	
1344,1044: C-H Ar düzlem içi eğilme	
1002,846: C-H Al düzlem dışı eğilme	
776,618: C-H Ar düzlem dışı eğil	

Element analizi ve

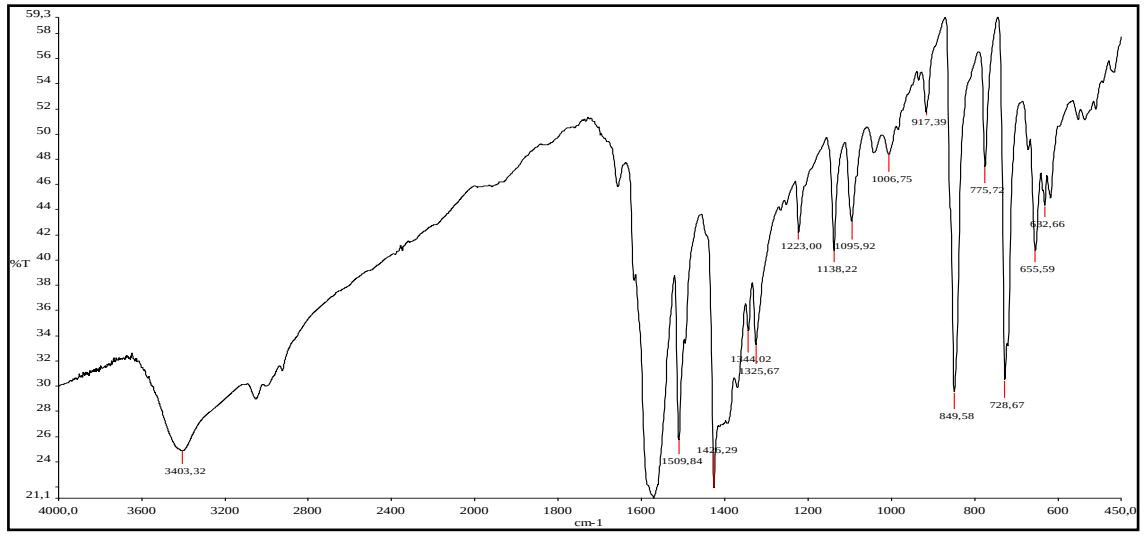
molar iletkenlik değerleri önerilen yapıyı doğrulamaktadır. IR spektrumunda C=N bağı titreşim değeri fenantrolinde 1640 cm^{-1} den kompleks oluşumu ile 1658 cm^{-1} 'e kaymıştır. Bu fenantrolinin metale bağlandığını göstermektedir. Ayrıca IR de 3392 cm^{-1} de su piki yayvan band olarak bulunmaktadır. TGA eğrisinde su kaybı 100°C civarında uzaklaşmaktadır. Bu da suyun ligand olarak bağlanmadığını ifade etmektedir.

Katı hal iletkenlik grafiğinde 20°C ile 80°C arasındaki sıcaklıklarda maddenin iletkenliğin sıcaklıkla arttığı, 80°C sıcaklıktan sonra ise iletkenliğin sıcaklıkla azaldığı görülmektedir.

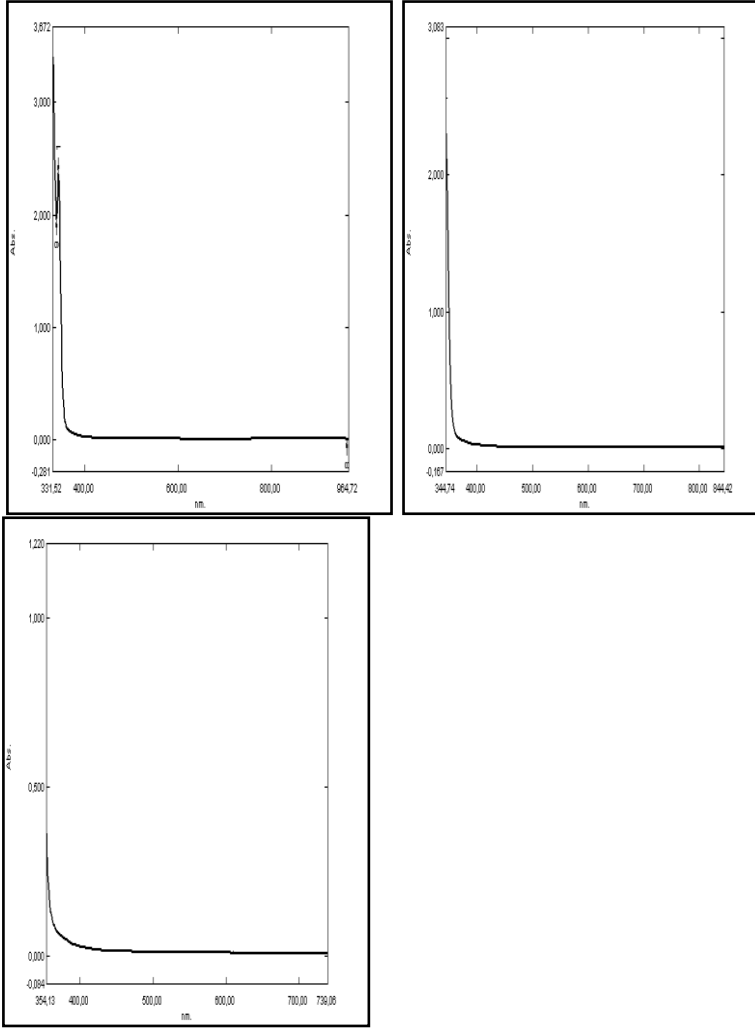
12.1.5 Hg(Phen)₂ (Aco)₂ Kompleksinin Karakterizasyonu



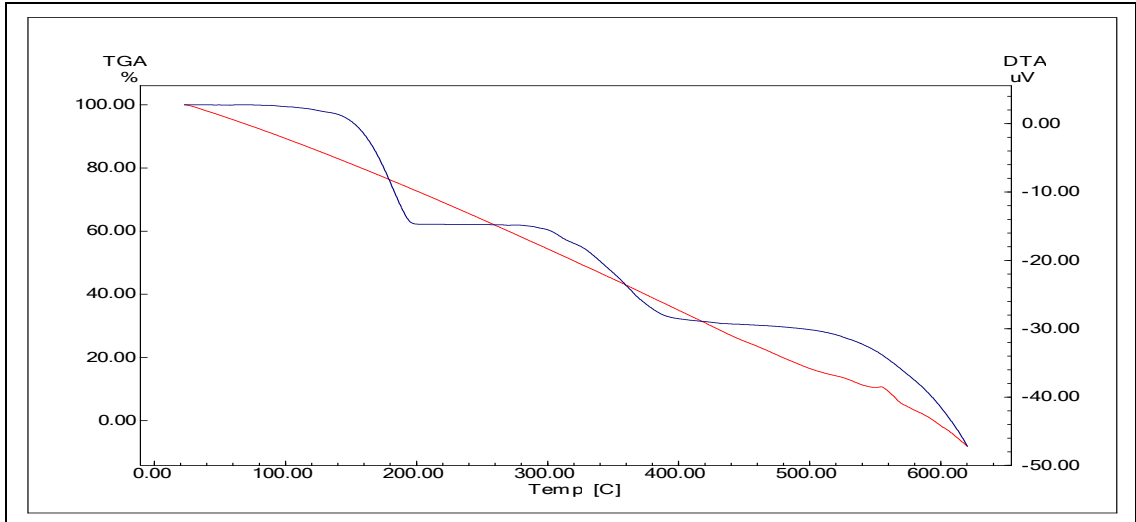
Şekil 35. Hg(Phen)₂ (Aco)₂ kompleksi



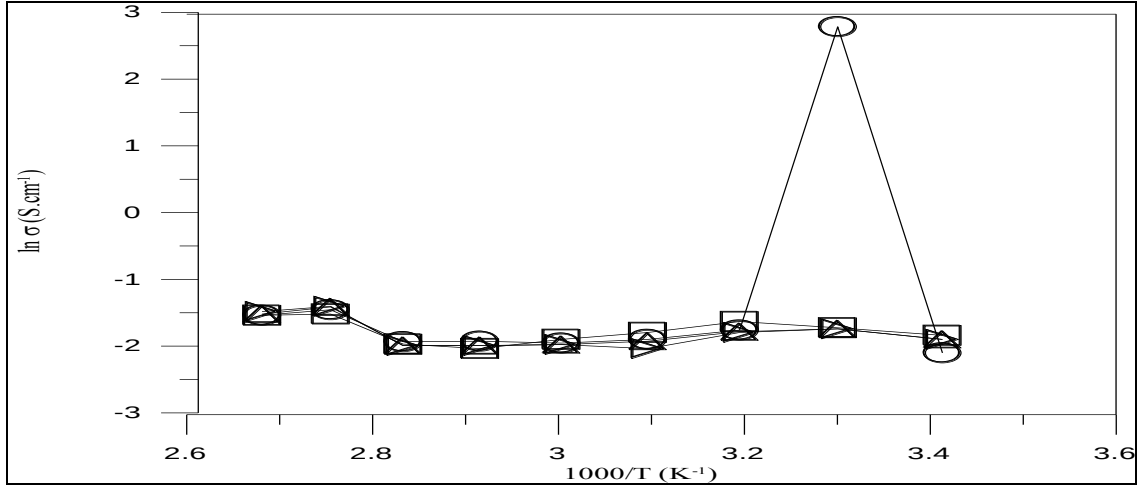
Şekil 36. Hg(Phen)₂ (Aco)₂ kompleksinin IR spektrum



Şekil 37. $\text{Hg(Phen)}_2(\text{Aco})_2$ kompleksinin UV- görünür bölge spektrumları



Şekil 38. $\text{Hg(Phen)}_2(\text{Aco})_2$ kompleksinin TGA eğrisi



Şekil 39. Hg(Phen)₂(Aco)₂ kompleksinin farklı frekanslardaki lnσ-1000/T grafikleri (○=10Hz, ●=20Hz, ■=30Hz, □=40Hz, ◆=50Hz lerdeki eğrileri göstermektedir.)

Tablo 12 Hg(Phen)₂(Aco)₂ kompleksinin, IR ve elementel analiz sonuçları

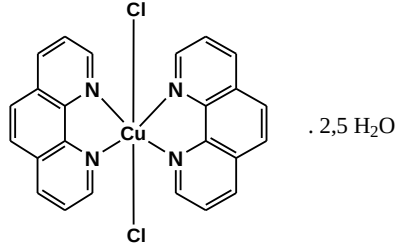
IR (cm ⁻¹)	Element Analizi (Teorik/Deneysel)
3392: H ₂ O	C: (49,52/48,22)
3056,2922: C-H (Ar)	H: (3,24/2,65)
1656: C=N gerilme	N: (8,25/8,15)
1570: C=O	
1344,1006: C-H Ar düzlem içi eğilme	
917,849: C-H Ar düzlem dışı eğilme	
775,632: C-H Ar düzlem dışı eğil	

Element analizi ve molar iletkenlik önerilen yapıyı doğrulamaktadır. IR spektrumunda C=N bağı titreşim değeri fenantrolinde 1640 cm⁻¹ den kompleks oluşumu ile 1656 cm⁻¹'e kaymıştır. Bu fenantrolinin metale bağlandığını göstermektedir. Ayrıca IR da 3392 cm⁻¹ de su piki yayvan band olarak bulunmaktadır. 1570 cm⁻¹ deki pik asetata ait C=O pikidir. TGA eğrisinde su kaybı 100 °C civarında uzaklaşmaktadır. Bu da suyun ligand olarak bağlanmadığını ifade etmektedir.

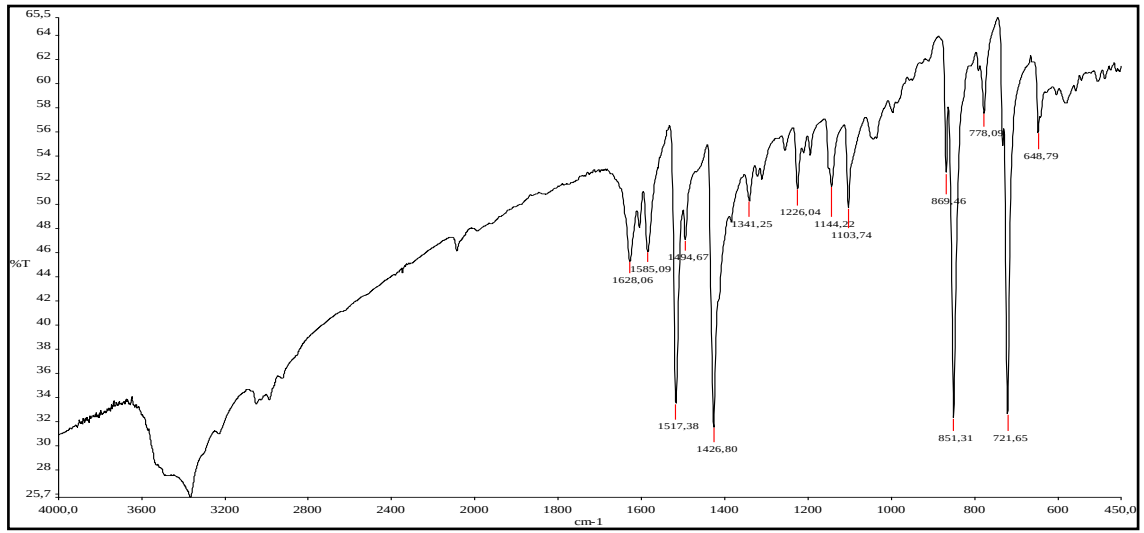
Katı hal iletkenlik grafiğinde maddenin iletkenliği 30°C ile 70°C arasındaki sıcaklıklarda yarı iletken özellik gösterdiği, 70°C den sonra ise iletkenlikte sıcaklık artışı ile ani bir düşmenin olduğu tespit edilmiştir.

12.2 Fenantrolin'in Metal Klorür Tuzları ile Yapmış Olduğu Komplekslerin Karakterizasyonu

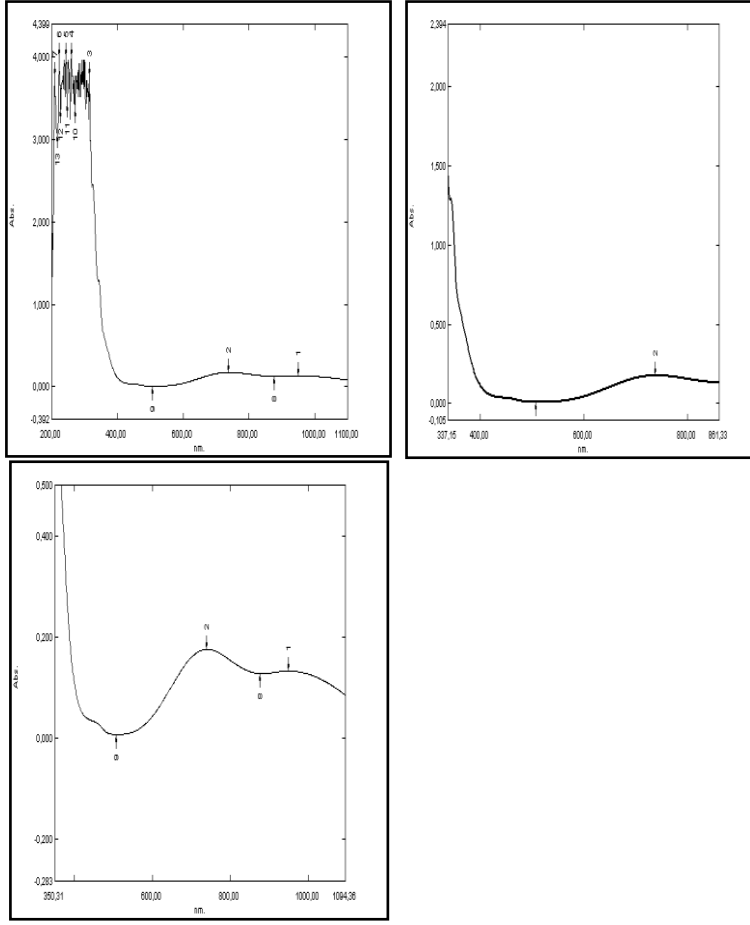
12.2.1 $\text{Cu}(\text{Phen})_2\text{Cl}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin Karakterizasyonu



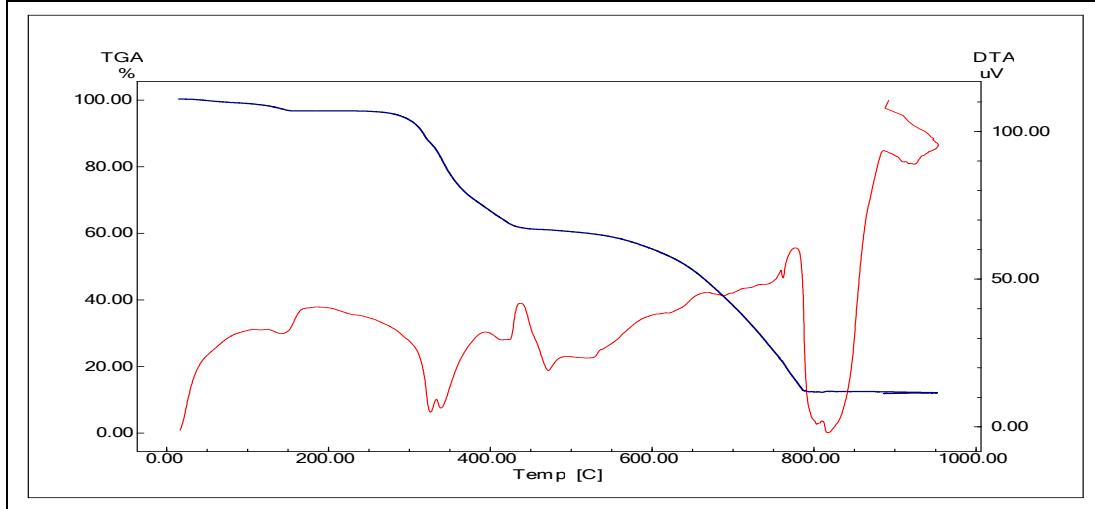
Şekil 40. $\text{Cu}(\text{Phen})_2\text{Cl}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin



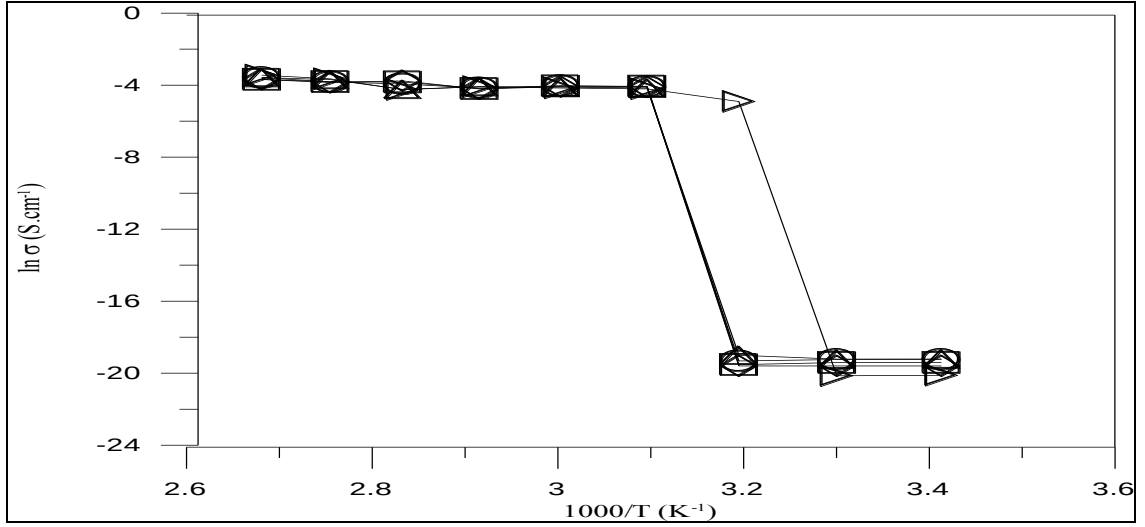
Şekil 41. $\text{Cu}(\text{Phen})_2\text{Cl}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin IR spektrumu



Şekil 42. Cu(Phen)₂Cl₂ · 2,5H₂O kompleksinin UV- görünür bölge spektrumları



Tablo 43. Cu(Phen)₂Cl₂ · 2,5H₂O kompleksinin TGA eğrisi



Şekil 44. Cu(Phen)₂Cl₂. 2,5H₂O kompleksinin farklı frekanslardaki lnσ-1000/T grafikleri (○=10Hz, ●=20Hz, ■=30Hz, □=40Hz, ▲=50Hz lerdeki eğrileri göstermektedir.)

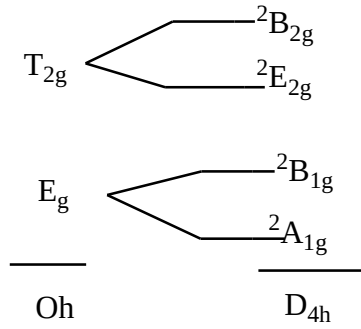
Tablo 13 Cu(Phen)₂Cl₂. 2,5H₂O kompleksinin IR ve elementel analiz sonuçları

IR (cm ⁻¹)	Element Analizi (Teorik/Deneysel)
3403: H ₂ O	C: (53,43/51,28)
3048,2922: C-H (Ar)	H: (3,89/3,51)
1628: C=N	N: (10,38/10,40)
1590,1426: C=C (Ar)	
1341,1103: C-H Ar düzlem içi eğilme	
869,851: C-H Al düzlem dışı eğilme	
778,648: C-H Ar düzlem dışı eğil	

Element analizi ve TGA eğrisi sonuçları önerilen yapıyı doğrulamaktadır. TGA daki su kaybı yaklaşık 190⁰C'lere kadar devam etmektedir. Bu da bazı su moleküllerinin güçlü bağ ile bağlandıkların (ligand veya fiziksel güçlü bağ) ifade etmektedir. Muhtemelen bazı Cl⁻ ligantları su ile yer değiştirmiş olabilir. Bu düşük Λ_M (26 scm²mol⁻¹) değeri ile de doğrulanmaktadır. Magnetik süsseptibilite değeri (1,53BM) oktahedral Cu(II) komplekslerine uygundur.

UV- Görünür bölge spektrumundaki d-d geçişlerine ait olan 750 nm ve 980 nm civarındaki yayvan pikler D_{4h} simetrisinde (bozulmuş oktahedral simetri) enerji terimlerinin yarılmaları, yani oktahedral alandaki E_g terimi D_{4h} simetrisinde A_{1g} ve B_{1g} terimine, yine oktahedral alandaki T_{2g} terimi D_{4h} (tetragonal alan) simetrisinde B_{2g} ve E_g terimlerine ayrılmaktadır [62]. Dolayısıyla üç geçiş olmalıdır. Fakat ¹A_{1g} → ¹B_{1g} geçişi düşük enerjili olduğundan UV- görünür bölge spektrometresinin dışında görülmektedir. ²A_{2g} → ²B_{2g} geçişi

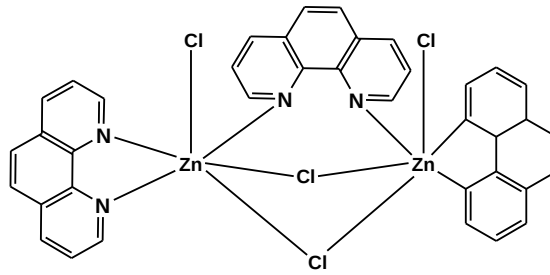
ise 750 nm de görülmektedir. Bu sonuçlar D_{4h} simetrisine sahip olan komplekse uygun olan sonuçlardır. [60].



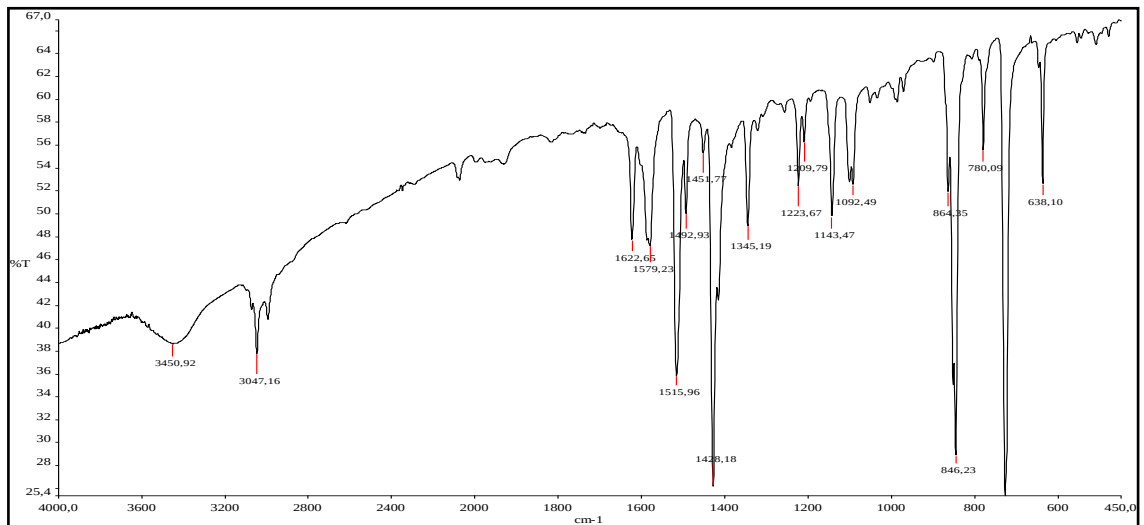
IR spektrumunda fenantrolin ligandına ait C=N piki (1640cm^{-1}) kompleksde (1628cm^{-1}) düşük enerjiye kaymıştır.

Katı hal iletkenlik grafiğinde 40°C 'de ani bir iletkenlik artışının olduğu, diğer bölgelerde ise kompleksin iletkenliğinin sıcaklıkla değişmediği görülmektedir.

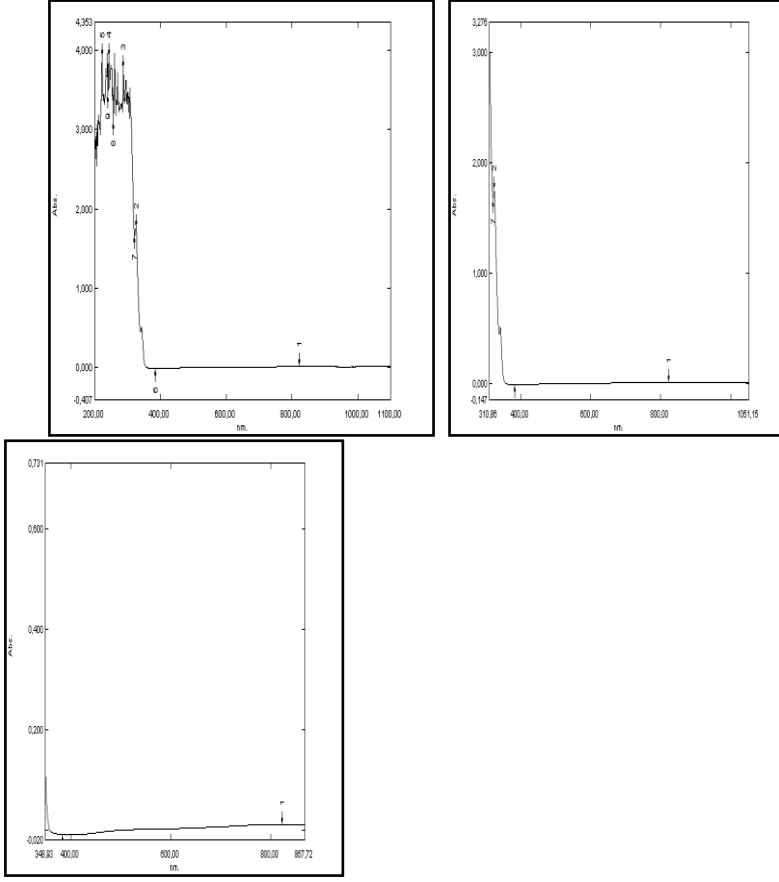
12.2.2 $\text{Zn}_2(\text{Phen})_3\text{Cl}_4$ Kompleksinin Karakterizasyonu



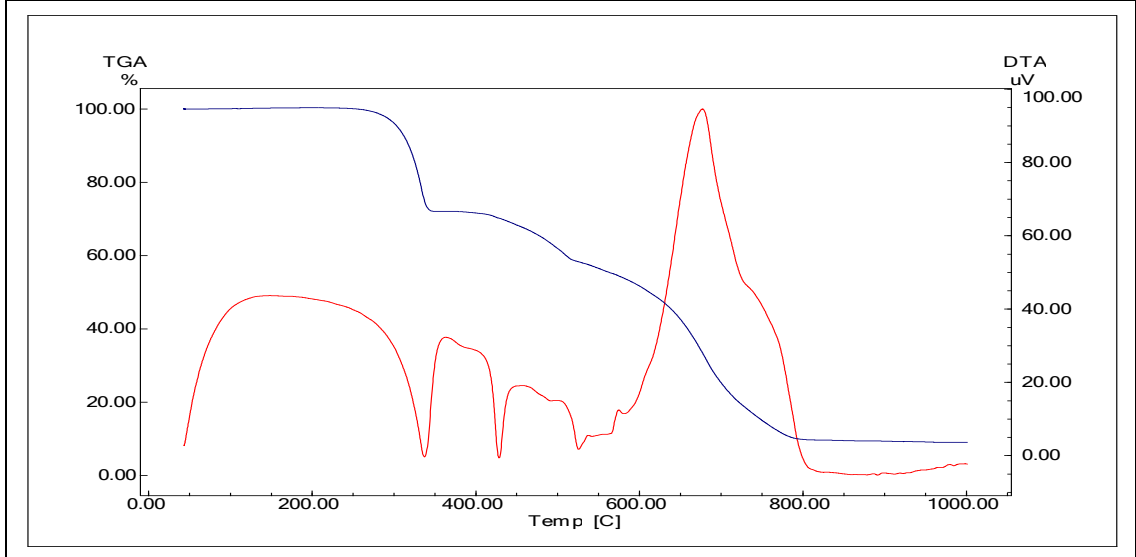
Şekil 45. $\text{Zn}_2(\text{Phen})_3\text{Cl}_4$ kompleksi



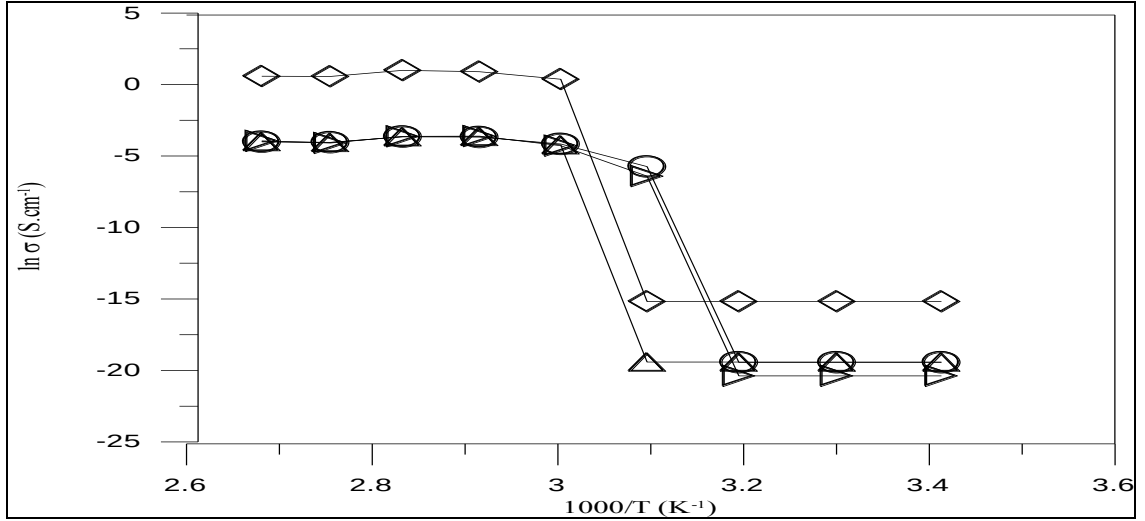
Şekil 46. $\text{Zn}_2(\text{Phen})_3\text{Cl}_4$ kompleksinin IR spektrumu



Şekil 47. $\text{Zn}_2(\text{Phen})_3\text{Cl}_4$ kompleksinin UV- görünür bölge spektrumları



Tablo 48. $\text{Zn}_2(\text{Phen})_3\text{Cl}_4$ kompleksinin TGA eğrisi



Tablo 49. $\text{Zn}_2(\text{Phen})_3\text{Cl}_4$ kompleksinin farklı frekanslardaki $\ln \sigma$ - $1000/T$ grafikleri

($\circ$ =10Hz, $\bullet$ =20Hz, $\blacksquare$ =30Hz, $\triangle$ =40Hz, $\blacktriangle$ =50Hz lerdeki eğrileri göstermektedir.)

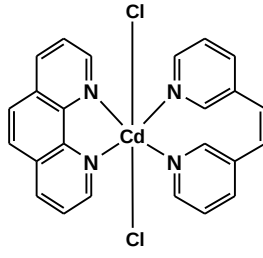
Tablo 14 $\text{Zn}_2(\text{Phen})_3\text{Cl}_4$ kompleksinin IR ve elementel analiz sonuçları

IR (cm^{-1})	Element Analizi (Teorik/Deneysel)
3450: H_2O	C: (53,20/51,45)
3077,2987: C-H (Ar) gerilme	H: (2,96/3,33)
1619: C=N	N: (10,34/10,02)
1579,1428: C=C (Ar)	
1345,1092: C-H Ar düzlem içi eğilme	
864,846: C-H Ar düzlem dışı eğilme	
786,638: C-H Ar düzlem dışı eğil	

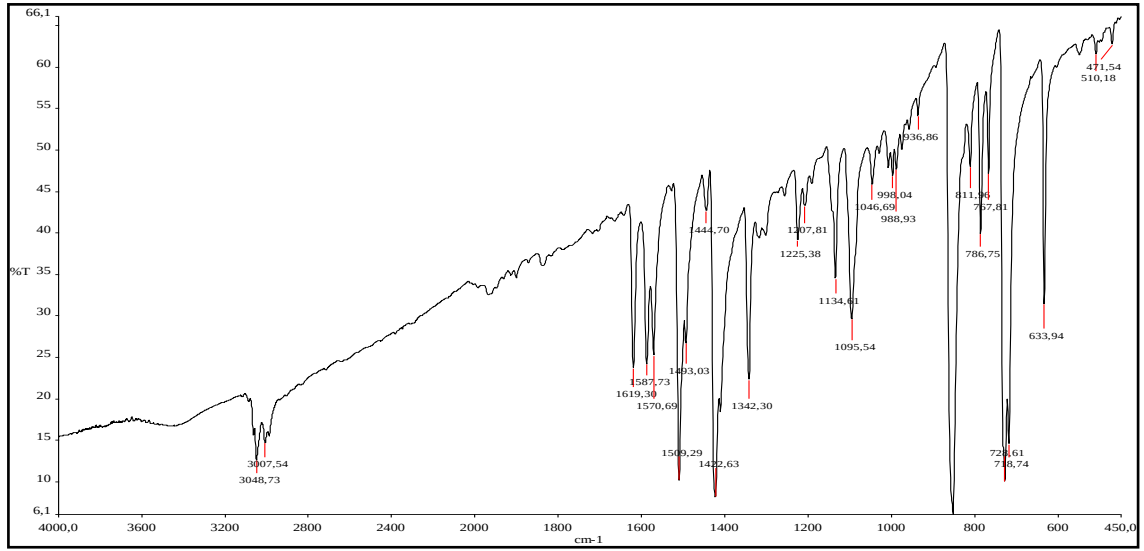
Element ve TGA analizine göre değerlendirme yapıldığında kompleksin iki merkezli oktahedral yapıda olması gerekmektedir. IR de 3400 cm^{-1} deki su TGA da görülmemektedir. Bunun sebebi IR çekimlerinde numune nem çekmiş olabilir. IR de 2900 cm^{-1} de aromatik C-H gerilme, 1619 cm^{-1} C=N gerilmesi görülmektedir.

Katı hal iletkenlik grafiğinde 40°C 'de ani bir iletkenlik artışı olmuş 50°C ile 60°C iletkenlik sıcaklık artışı ile bir miktar artmış diğer bölgelerde ise iletkenlik sıcaklıkla değişmemiştir.

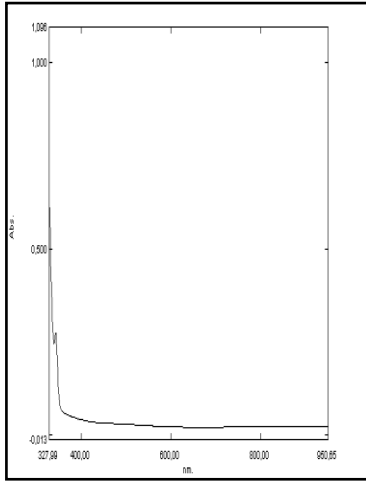
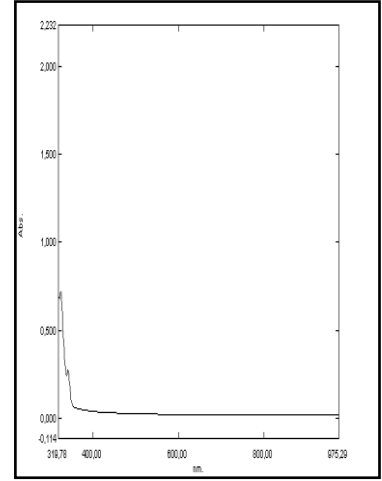
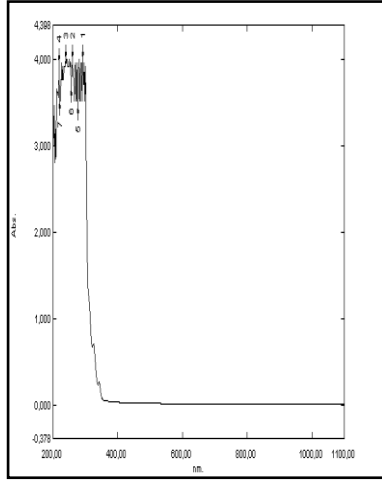
12.2.3 $\text{Cd}(\text{Phen})_2\text{Cl}_2$ Kompleksinin Karakterizasyonu



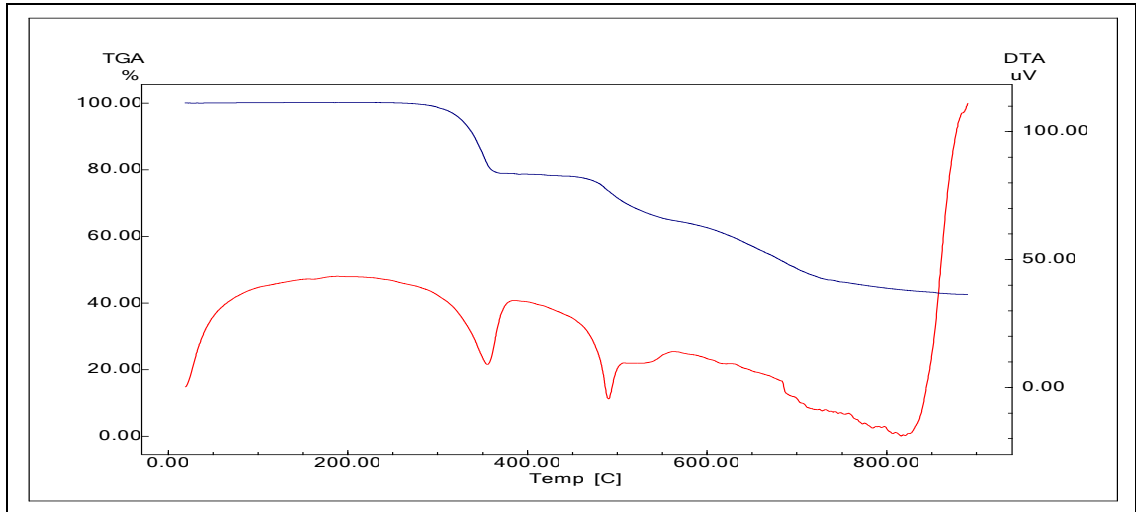
Şekil 50. $\text{Cd}(\text{Phen})_2\text{Cl}_2$ kompleksi



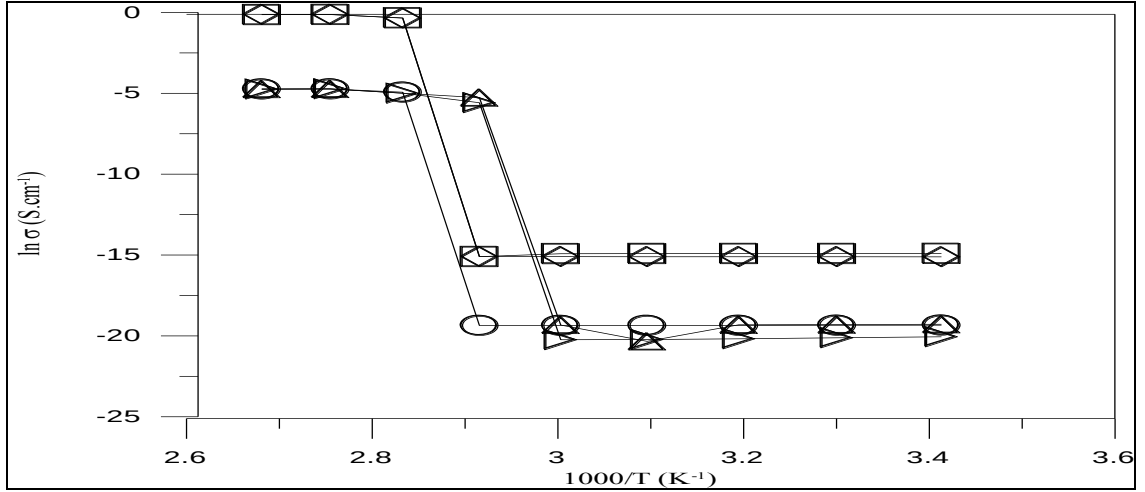
Şekil 51. $\text{Cd}(\text{Phen})_2\text{Cl}_2$ kompleksinin IR spektrum



Şekil 52. $\text{Cd(Phen)}_2\text{Cl}_2$ kompleksinin UV- görünür bölge spektrumları



Tablo 53. $\text{Cd(Phen)}_2\text{Cl}_2$ kompleksinin TGA eğrisi



Şekil 54. Cd(Phen)₂Cl₂ kompleksinin farklı frekanslardaki lnσ-1000/T grafikleri

(○=10Hz, ◻=20Hz, ●=30Hz, ◐=40Hz, ◑=50Hz lerdeki eğrileri göstermektedir.)

Tablo 15 Cd(Phen)₂Cl₂ kompleksinin IR ve elementel analiz sonuçları

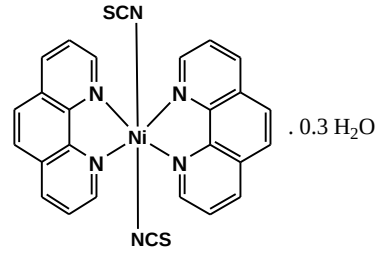
IR (cm ⁻¹)	Element Analizi (Teorik/Deneysel)
3086,2987: C-H (Ar)	C: (53,20/50,00)
1619: C=N	H: (2,96/3,02)
1587,1413: C=C (Ar)	N: (10,34/9,97)
1342,1046: C-H Ar düzlem içi eğilme	
998,936: C-H Ar düzlem dışı eğilme	
811,633: C-H Ar düzlem dışı eğil	

Element analizi yapıyı doğrulamaktadır. Çok düşük Λ_M değeri (3,2 s cm²mol⁻¹) kompleksin iyonik yapıda olmadığını yani klorürlerin ligand olarak bağlandığını ifade etmektedir. IR spektrumunda fenantrolin ligandına ait 1640 cm⁻¹ deki C=N piki kompleksde 1619 cm⁻¹ e kaymıştır.

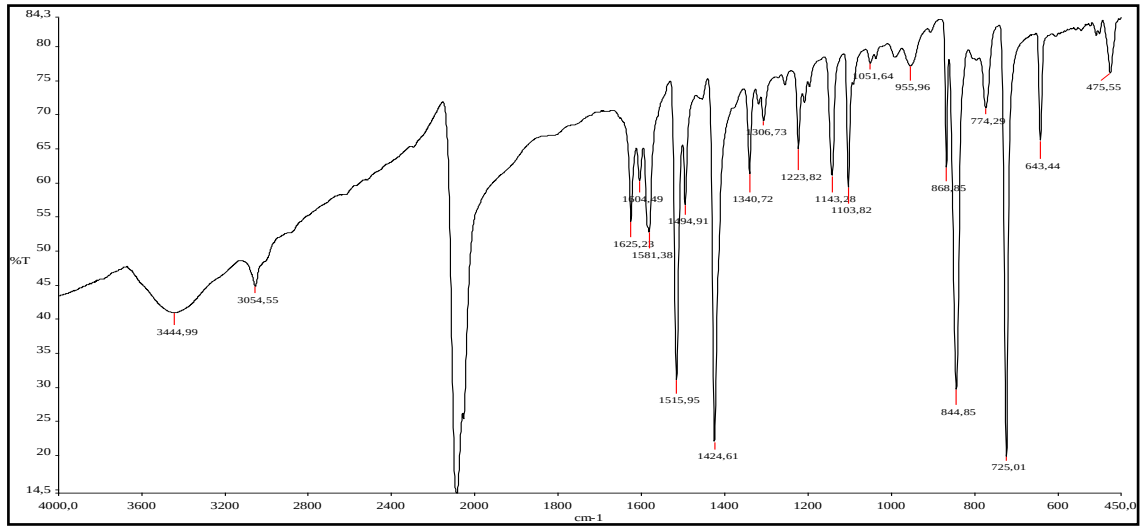
Katı hal iletkenlik grafiğinde kompleksin iletkenliğinde 60°C’de ani bir artışı olmuş diğer bölgelerde ise iletkenlik sıcaklıkla değişmemiştir.

12.3 Fenantrolin ve İzotiyosiyanatın Metal Asetat Tuzları İle Yapmış Olduğu Komplekslerin Karakterizasyonu

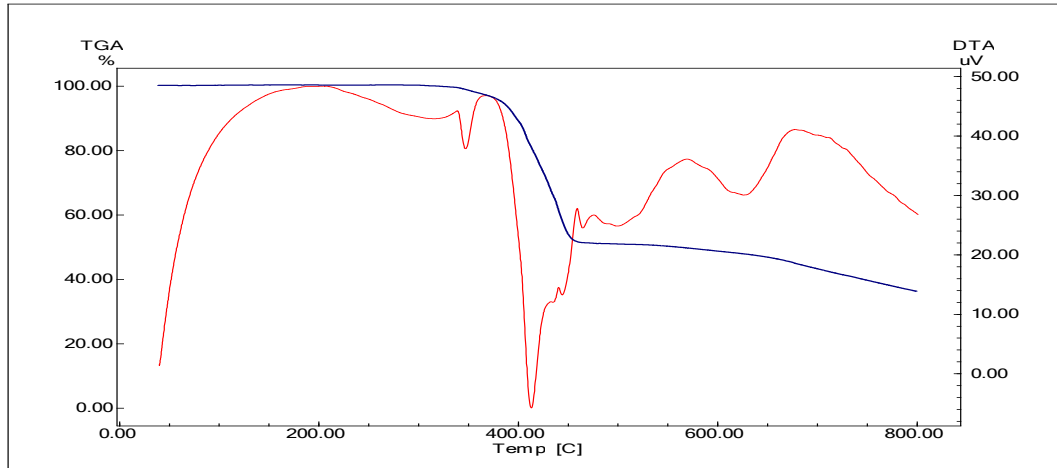
12.3.1 Ni(Phen)₂(NCS)₂ · 0,3 H₂O Kompleksinin Karakterizasyonu



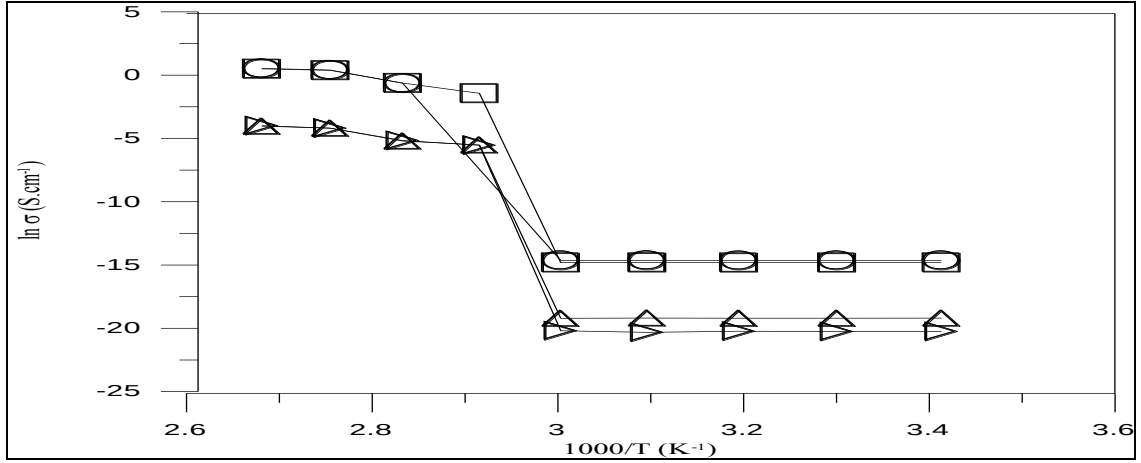
Şekil 55. Ni(Phen)₂(NCS)₂ · 0,3 H₂O kompleksi



Şekil 56. Ni(Phen)₂(NCS)₂ · 0,3H₂O kompleksinin IR spektrumu



Şekil 57. Ni(Phen)₂(NCS)₂ · 0,3H₂O kompleksinin TGA eğrisi



Şekil 58. Ni(Phen)₂(NCS)₂.0,3H₂O kompleksinin farklı frekanslardaki lnσ-1000/T grafikleri (—=10Hz, —=20Hz, —=30Hz, —=40Hz, —=50Hz lerdeki eğrileri göstermektedir.)

Tablo 16 Ni(Phen)₂(NCS)₂.0,3H₂O kompleksinin IR ve elementel analiz sonuçları

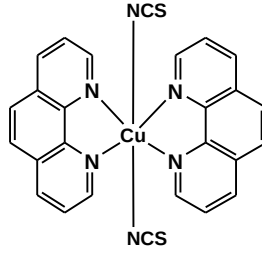
IR (cm ⁻¹)	Element Analizi (Teorik/Deneysel)
3444: H ₂ O	C: (49,9/47,2)
3054,2982: C-H (Ar)	H: (4,39/4,20)
2100:-N=C=S(izotiyosiyanat) gerilme	N: (13,86/13,5)
1625: C=N	S: (13,86/13,5)
1604,1424: C=C (Ar)	
1340,1051:C-H Ar düzlem içi eğilme	
864,844:C-H Ar düzlem dışı eğilme	
774,643: C-H Ar düzlem dışı eğil	

Element analizi yapı ile iyi bir uyum sağlamaktadır. Magnetik süseptibilite değeri oktahedral geometriyi ifade etmektedir. [63].

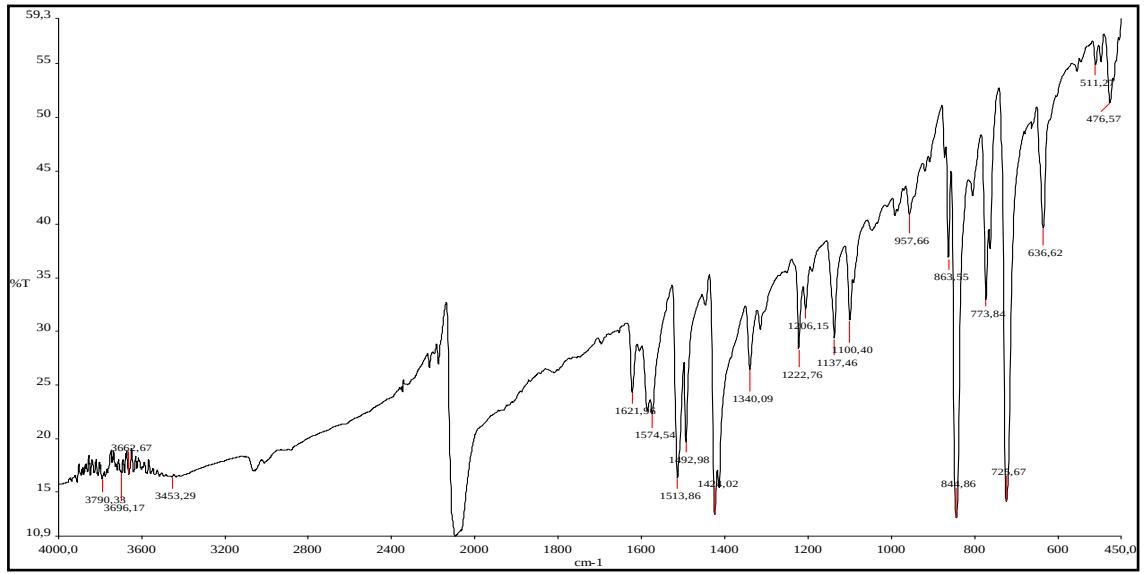
Kompleksin çözücüsü bulunamadığından Λ_M değeri ve UV- görünür bölge spektrumu alınamamıştır. IR spektrumunda fenantrolinin C=N piki (1640 cm⁻¹) komplekste 1625 cm⁻¹'e , NCS⁻ nin 2060 cm⁻¹'deki piki komplekste 2100 cm⁻¹'e kaymıştır. Bu kaymaların tespiti fenantrolin ve NCS⁻ ligantlarının bağlandığını ifade etmektedir.

Katı hal iletkenlik grafiğinde kompleksin yarı iletkenliğinde 60⁰C'de ani bir artış olduğu, 70⁰C ile 90⁰C arasındaki sıcaklıklarda iletkenliğin azda olsa arttığı diğer sıcaklık aralıklarında ise iletkenliğin sıcaklıkla değişmediği gözlenmiştir.

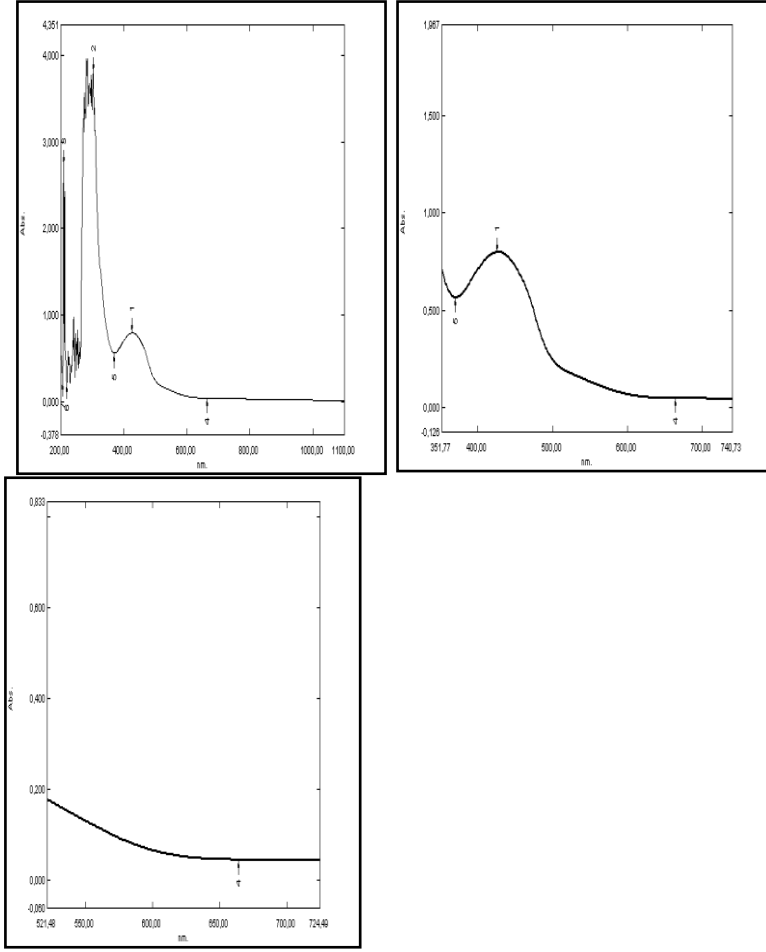
12.3.2 Cu(Phen)₂(NCS)₂ Kompleksinin Karakterizasyonu



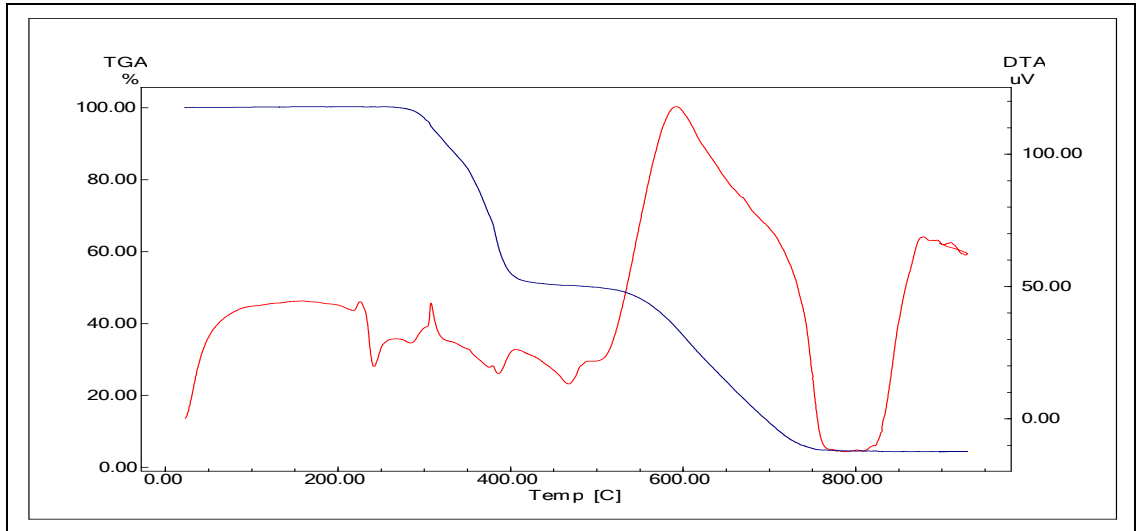
Şekil 59. Cu(Phen)₂(NCS)₂ kompleksi



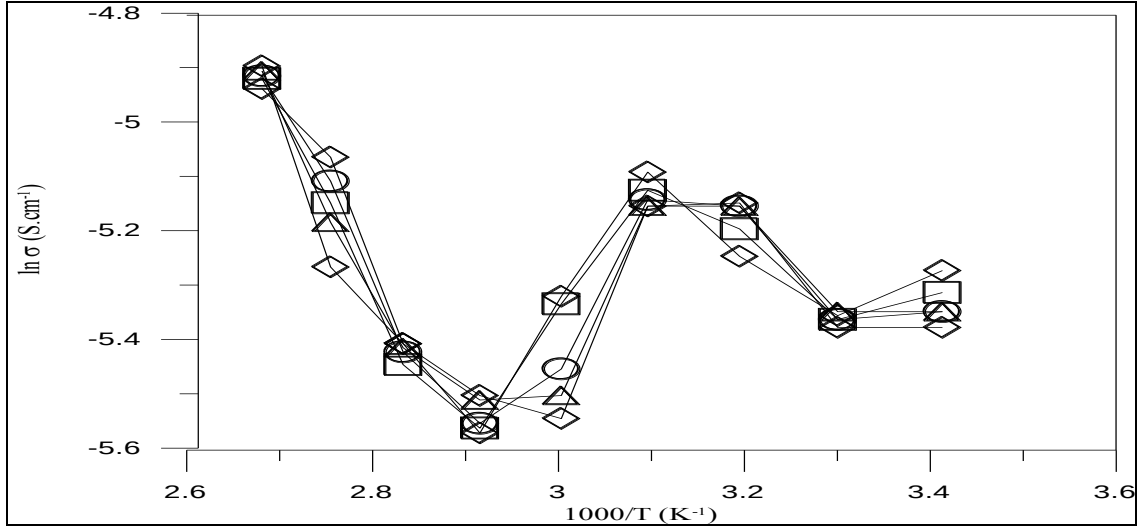
Şekil 60. Cu(Phen)₂(NCS)₂ kompleksinin IR spektrumu



Şekil 61. $\text{Cu}(\text{Phen})_2(\text{NCS})_2$ kompleksinin UV- görünür bölge spektrumları



Şekil 62. $\text{Cu}(\text{Phen})_2(\text{NCS})_2$ kompleksinin TGA eğrisi



Şekil 63 Cu(Phen)₂(NCS)₂ kompleksinin farklı frekanslardaki lnσ-1000/T grafikleri (○=10Hz, □=20Hz, ●=30Hz, △=40Hz, ■=50Hz lerdeki eğrileri göstermektedir.)

Tablo 17 Cu(Phen)₂(NCS)₂ kompleksinin IR ve elementel analiz sonuçları

IR (cm ⁻¹)	Element Analizi (Teorik/Deneysel)
3064,2991: C-H (Ar)	C: (57,82/53,84)
2090:-N=C=S(izotiyosiyanat)	H: (2,99/2,65)
1621: C=N	N: (15,56/15,20)
1587,1424: C=C (Ar)	S: (11,87/11,17)
1340,1045:C-H Ar düzlem içi eğilme	
991,844:C-H Al düzlem dışı eğilme	
773,636: C-H Ar düzlem dışı eğil	

Element ve

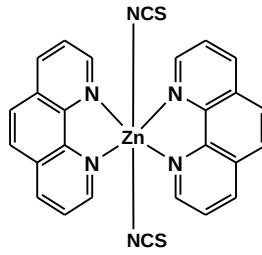
TGA analizine göre geometrinin önerildiği gibi olması gerekmektedir. $\mu_{ef}=1,31\text{BM}$ değeri ise beklenen 1,7-2,0 BM değerinden küçüktür. Bunun nedeni ligantların μ_{ef} değerini düşürücü yönde etki yapması olabilir.

IR spektrumunda 2060 cm⁻¹ deki NCS⁻ piki komplekste 2090cm⁻¹'e kaymıştır. Bu kayma metal ligant bağı dolayısıyla N=C=S⁻ molekülünde N=C bağına elektron kayması sonucu N=C bağının kuvvetlenmesi ile açıklanabilir.

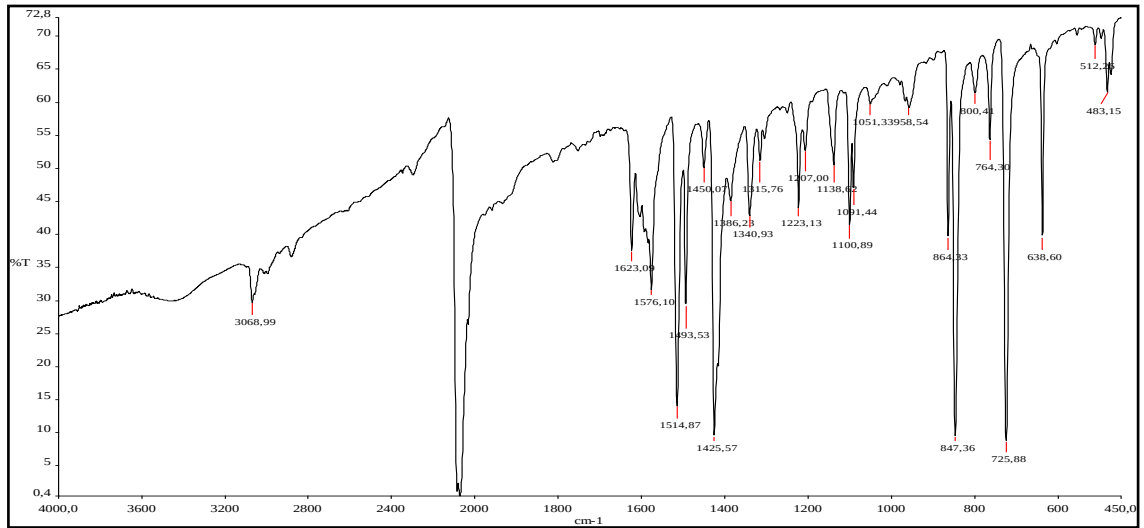
UV Görünür Bölge Spektrumunda 670 nm, 950nm ve 1050nm civarındaki pikler daha önceki D_{4h} simetrisinde (tetragonal) ki Cu(II) kompleksi gibi değerlendirilebilir. 425 nm deki şiddetli olarak görülen pik yük aktarımı bandına ait olabilir.

Katı hal iletkenlik grafiğinde 30⁰C ile 50⁰C ve 70⁰C ile 100⁰C arasındaki sıcaklıklarda maddenin iletkenliğinin sıcaklıkla artış gösterdiği diğer sıcaklık aralıklarında ise iletkenliğin sıcaklıkla değişmediği veya azaldığı görülmektedir.

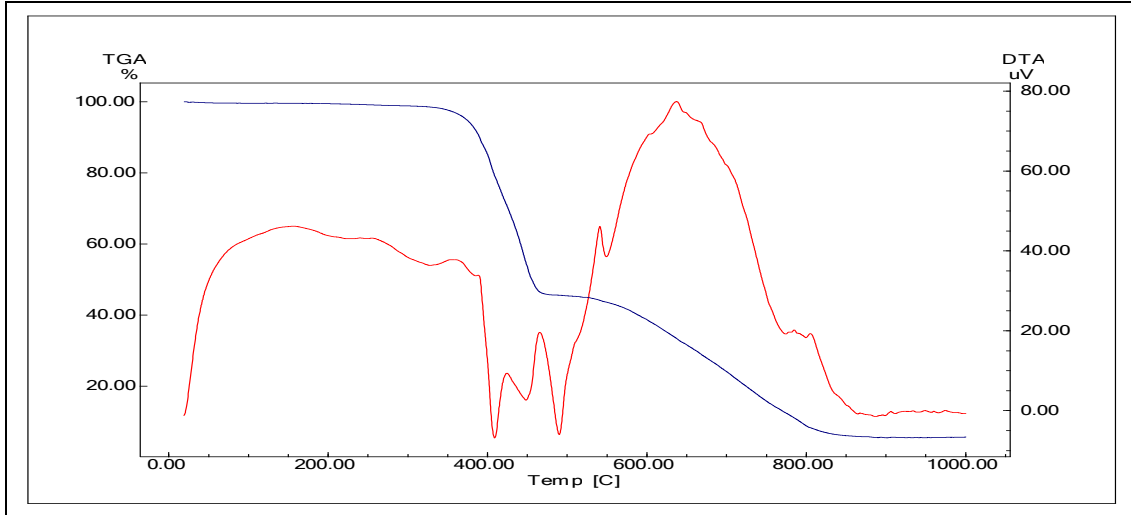
12.3.3 Zn(Phen)₂(NCS)₂ Kompleksinin Karakterizasyonu



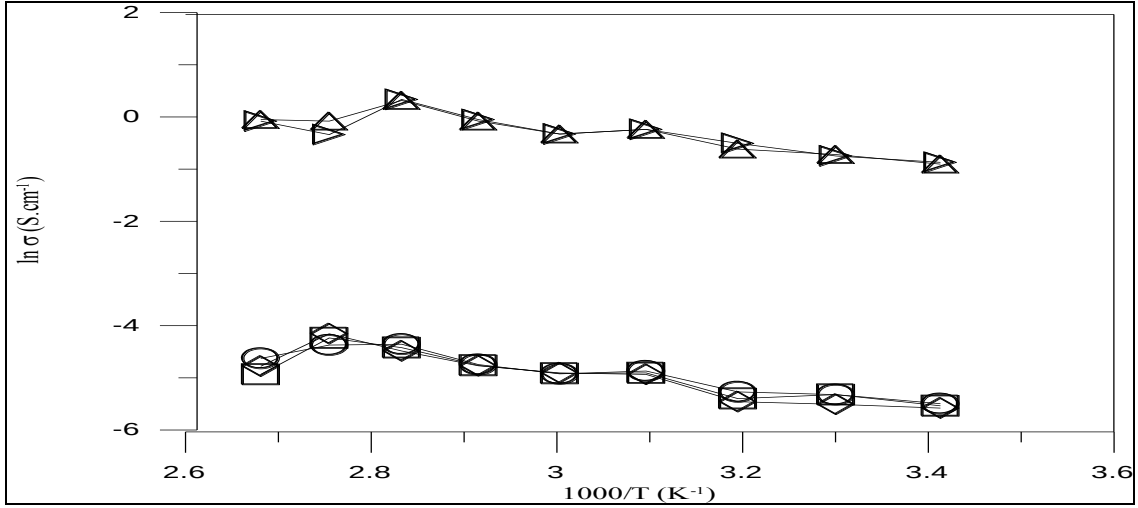
Şekil 64. Zn(Phen)₂(NCS)₂ kompleksi



Şekil 65. Zn(Phen)₂(NCS)₂ kompleksinin IR spektrumu



Şekil 66. $\text{Zn(Phen)}_2(\text{NCS})_2$ kompleksinin TGA eğrisi



Şekil 67. $\text{Zn(Phen)}_2(\text{NCS})_2$ kompleksinin farklı frekanslardaki $\ln \sigma$ - $1000/T$ grafikleri
($\triangle$ =10Hz, $\blacktriangle$ =20Hz, $\bullet$ =30Hz, $\diamond$ =40Hz, $\square$ =50Hz lerdeki eğrileri göstermektedir.)

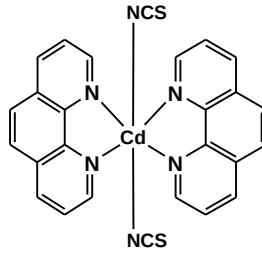
Tablo 18 $\text{Zn(Phen)}_2(\text{NCS})_2$ kompleksinin IR ve elementel analiz sonuçları

IR (cm^{-1})	Element Analizi (Teorik/Deneysel)
3456: H_2O	C: (57,62/60,06)
3068,2995: C-H (Ar)	H: (2,98/2,95)
2060: -N=C=S(izotiyosiyanat)	N: (15,51/15,38)
1623: C=N	S: (11,83/10,56)
1589,1425: C=C (Ar)	
1386,1051: C-H Ar düzlem içi eğilme	
958,847: C-H Ar düzlem dışı eğilme	
725,628: C-H Ar düzlem dışı eğil	

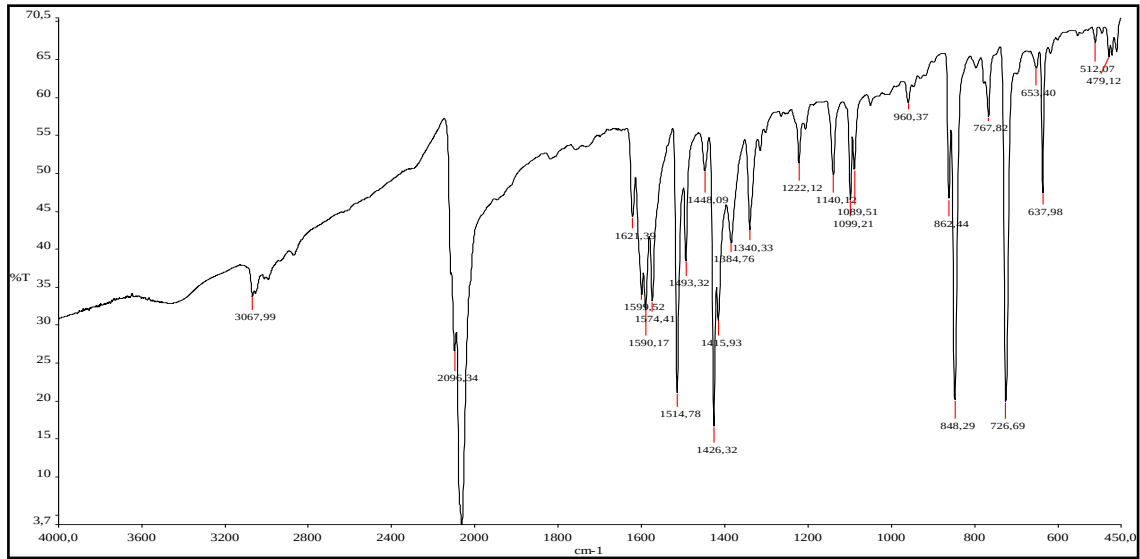
Element analizi önerilen yapıya uygundur. IR spektrumunda ligand halinde fenantroline ait 1640 cm^{-1} deki $\text{C}=\text{N}$ piki kompleksde 1623 cm^{-1} (düşük enerji)'ye, NCS^- ligandına ait 2060 cm^{-1} deki pik komplekste birbirine yakın iki pik haline gelmiştir. Bu durum aynı yerde bulunan iki pikten birinin kayması sonucu ortaya çıkmış olabilir.

Katı hal iletkenlik grafiğinde maddenin iletkenliği, 20°C ile 85°C arasında artmış yani bu sıcaklık aralığında kompleks yarı iletken özellik göstermektedir.

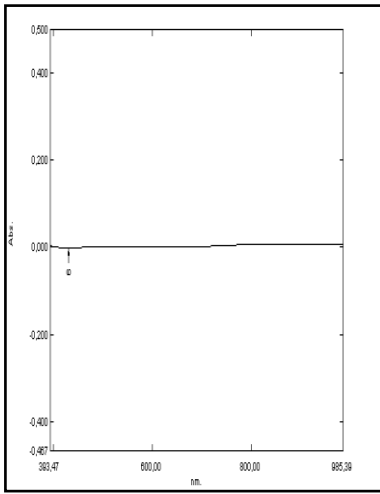
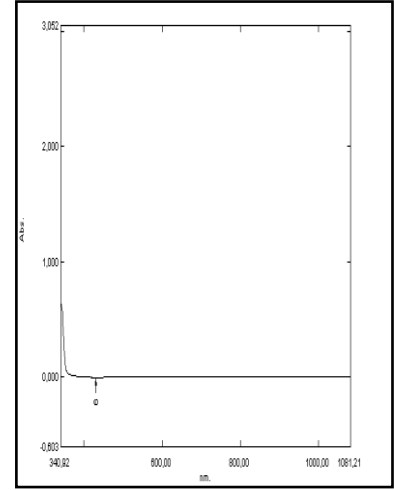
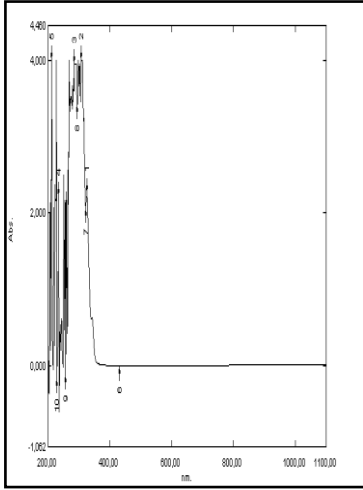
12.3.4 $\text{Cd}(\text{Phen})_2(\text{NCS})_2$ Kompleksinin Karakterizasyonu



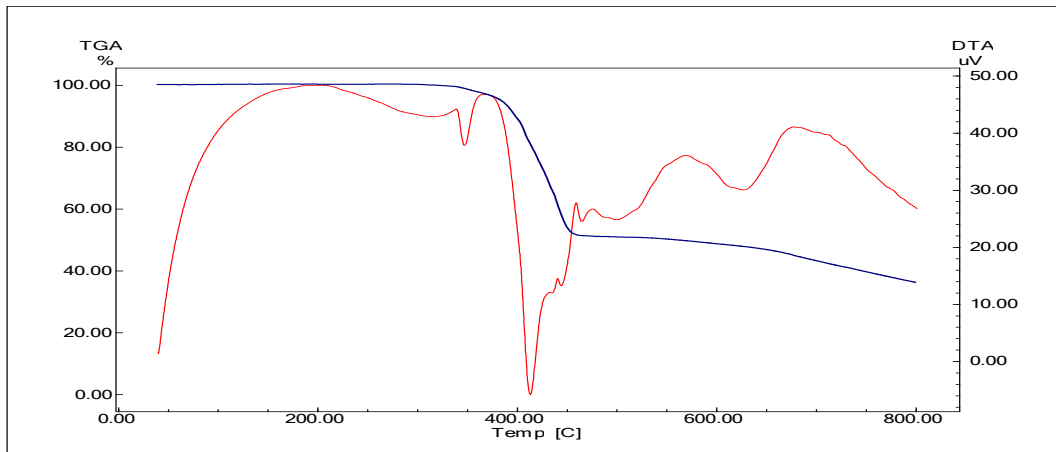
Şekil 68. $\text{Cd}(\text{Phen})_2(\text{NCS})_2$ kompleksi



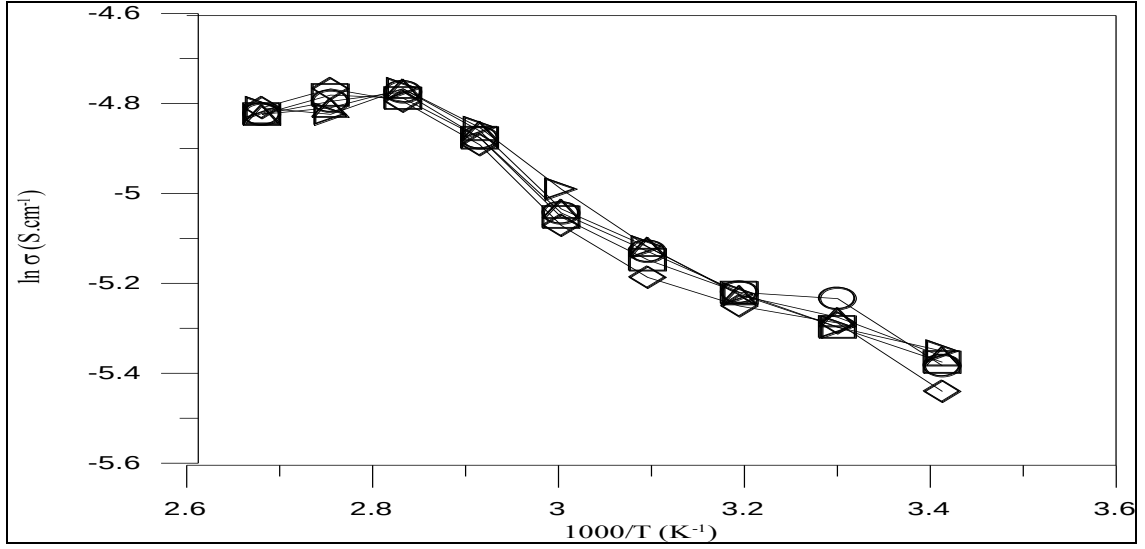
Şekil 69. $\text{Cd}(\text{Phen})_2(\text{NCS})_2$ kompleksinin IR spektrumu



Şekil 70. $\text{Cd(Phen)}_2(\text{NCS})_2$ kompleksinin UV- görünür bölge spektrumları



Şekil 71. $\text{Cd(Phen)}_2(\text{NCS})_2$ kompleksinin TGA eğrisi



Şekil 72. Cd(Phen)₂(NCS)₂ kompleksinin farklı frekanslardaki lnσ-1000/T grafikleri (—=10Hz, —=20Hz, —=30Hz, —=40Hz, —=50Hz lerdeki eğrileri göstermektedir.)

Tablo 19 Cd(Phen)₂(NCS)₂ kompleksinin IR ve elementel analiz sonuçları

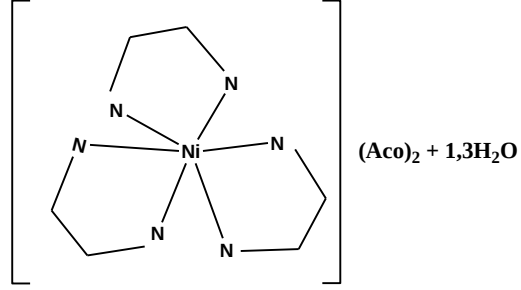
IR (cm ⁻¹)	Element Analizi (Teorik/Deneysel)
3456: H ₂ O	C: (53,02/51,57)
3067,2987: C-H (Ar)	H: (2,74/2,90)
2096,2064: -N=C=S(izotiyosiyanat)	N: (14,27/13,50)
1621: C=N	S: (10,89/10,16)
1590,1426: C=C (Ar)	
1384,1089: C-H Ar düzlem içi eğilme	
960,848: C-H Al düzlem dışı eğilme	
767,637: C-H Ar düzlem dışı eğil	

Element analizi önerilen yapıya uygundur. IR spektrumunda ligant halinde fenantrolin'e ait 1640 cm⁻¹ deki C=N piki kompleksde 1621 cm⁻¹ (düşük enerji)'ye, NCS⁻ ligandına ait 2060 cm⁻¹ deki pik komplekste birbirine yakın iki pik haline gelmiştir.

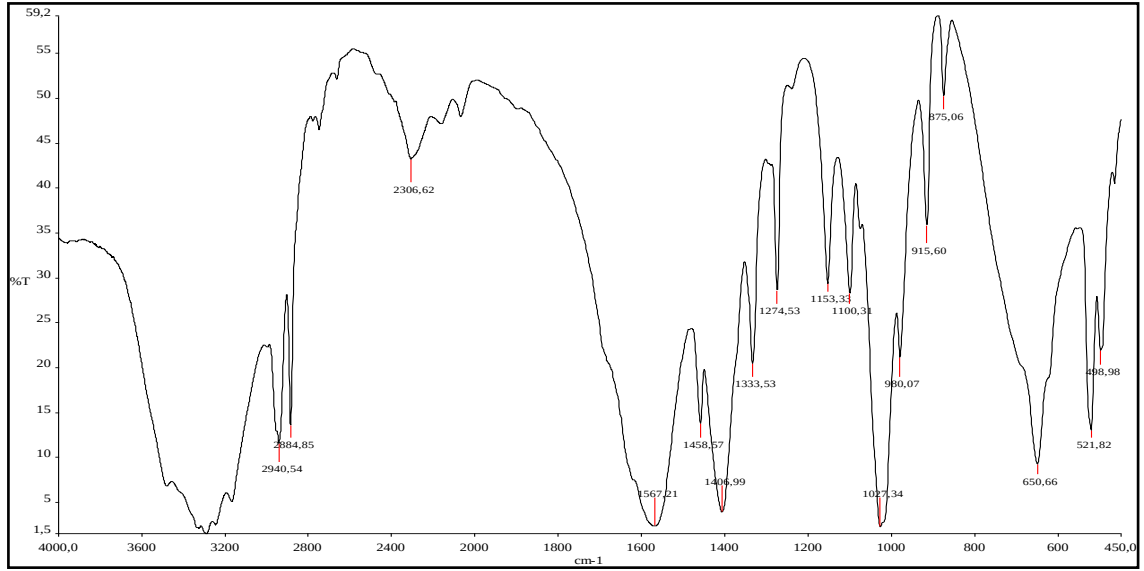
Katı hal iletkenlik grafiğinde maddenin iletkenliği, 20°C ile 85°C arasında artmış yani bu sıcaklık aralığında kompleks yarı iletken özellik göstermektedir.

12.4 Etilendiaminin Metal Asetat Tuzları İle Yapmış Olduğu Komplekslerin Karakterizasyonu

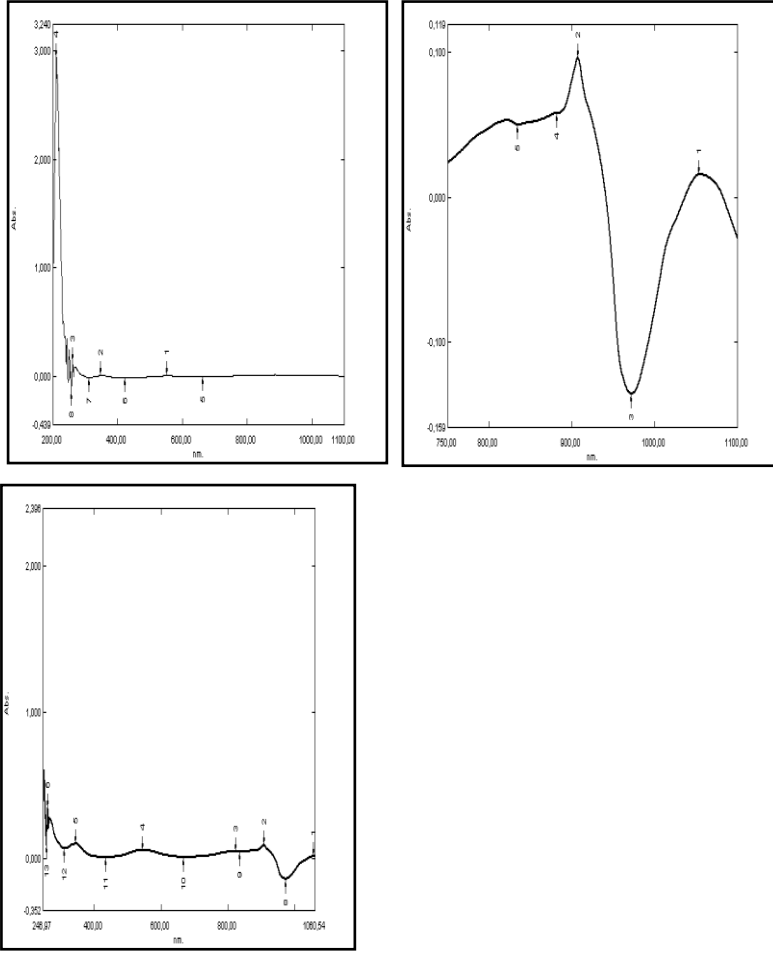
12.4.1 $[\text{Ni}(\text{en})_3](\text{Aco})_2 \cdot 1,3 \text{H}_2\text{O}$ kompleksinin Karakterizasyonu



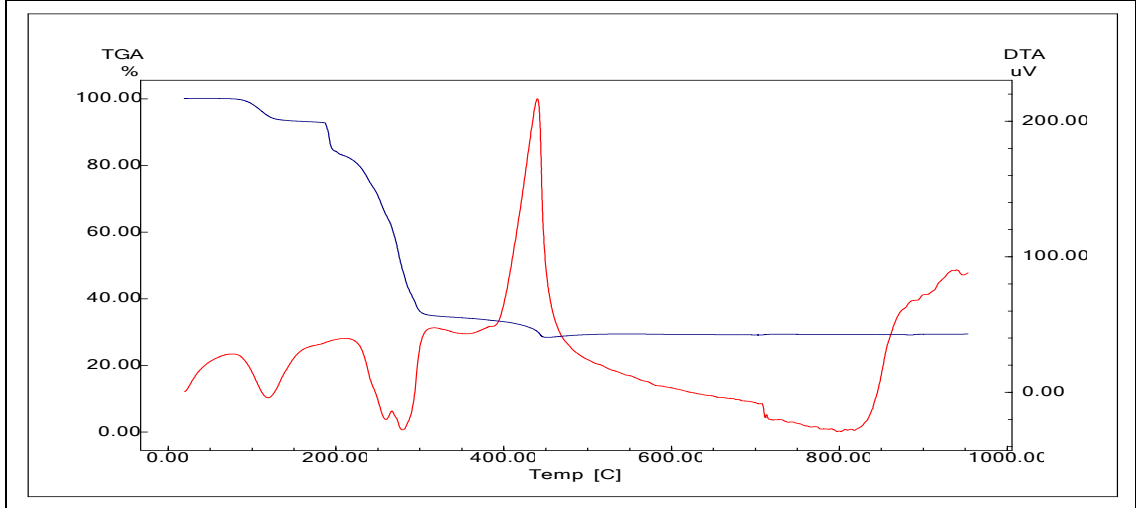
Şekil 73. $[\text{Ni}(\text{en})_3](\text{Aco})_2 \cdot 1,3 \text{H}_2\text{O}$ kompleksi



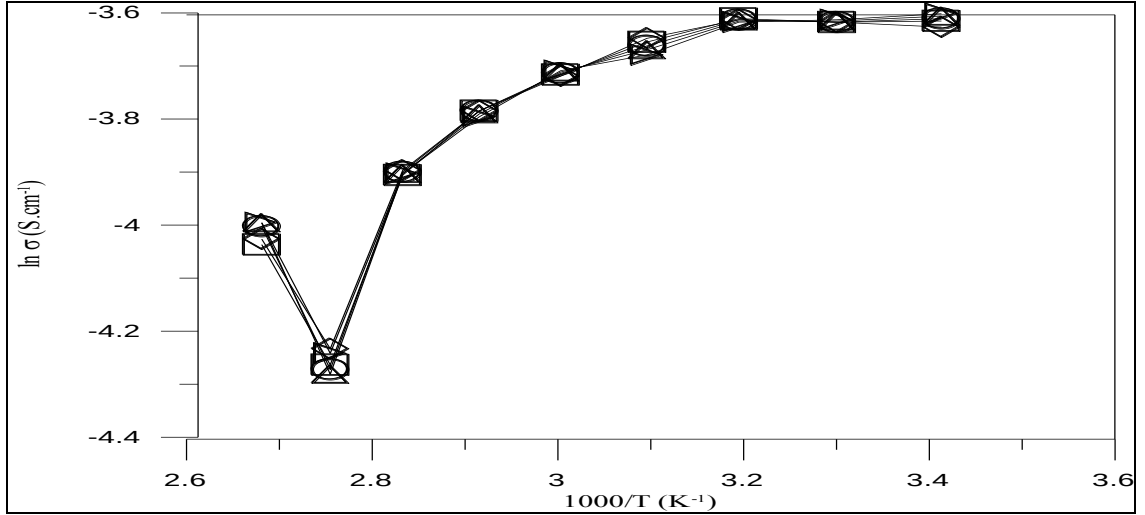
Şekil 74. $[\text{Ni}(\text{en})_3](\text{Aco})_2 \cdot 1,3 \text{H}_2\text{O}$ kompleksinin IR spektrumu



Şekil 75. $[\text{Ni}(\text{en})_3](\text{Aco})_2 \cdot 1,3\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin UV- görünür bölge spektrumları



Şekil 76. $[\text{Ni}(\text{en})_3](\text{Aco})_2 \cdot 1,3\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin TGA eğrisi



Şekil 77. $[\text{Ni}(\text{en})_3](\text{Aco})_2 \cdot 1,3\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin farklı frekanslardaki $\ln \sigma$ - $1000/T$ grafikleri ($\circ$ =10Hz, $\square$ =20Hz, $\bullet$ =30Hz, $\triangle$ =40Hz, $\blacksquare$ =50Hz lerdeki eğrileri göstermektedir.)

Tablo 20 $[\text{Ni}(\text{en})_3](\text{Aco})_2 \cdot 1,3\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin IR ve elementel analiz sonuçları

IR (cm^{-1})	Element Analizi (Teorik/Deneysel)
3400: H_2O	C: (31,66/32,23)
3245,3163: N-H	H: (8,59/8,55)
2940,2884: C-H (Al)	N: (22,15/21,42)
1560: C=O gerilme	
1458,1403:(Al)C-H düzlem içi eğilme	
1333,1144: CH_2 deki C-H düzlem içi simetrik eğilme	
1027:CN gerilme	
980,650:NH düzlem dışı eğilme	

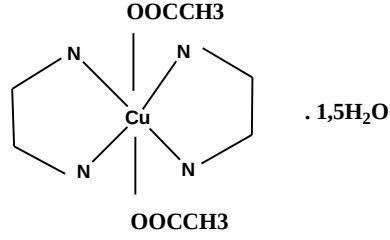
Element,

TGA analizi ve Λ_M değerleri göz önüne alındığında kompleksin iyonik ve oktahedral olması gerekmektedir. $\mu_{\text{ef}}=3.17$ BM değeride bu yapıyı desteklemektedir.

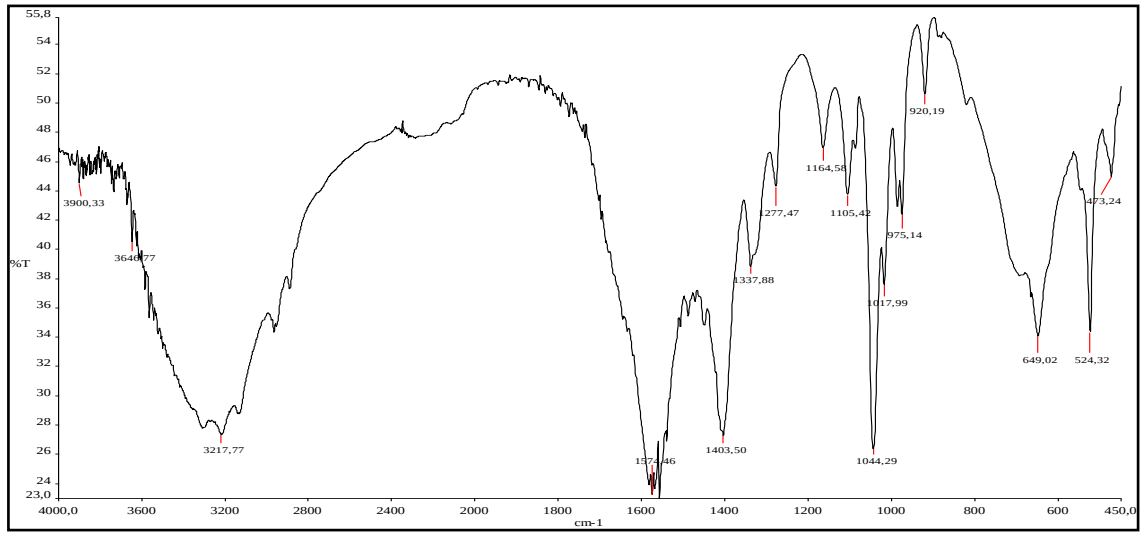
IR spektrumunda 1560cm^{-1} civarında yayvan C=O gerilmesi ve N-H eğilmesi, 3200 cm^{-1} de N-H gerilme, 3400 cm^{-1} civarında ise O-H gerilme titreşimleri görülmektedir. UV Görünür bölge spektrumunda 350 nm civarında oktahedral yapıda gözlenen ${}^3\text{A}_{2g} \longrightarrow {}^3\text{T}_{1g}(\text{P})$ 530 nm civarında ${}^3\text{A}_{2g} \longrightarrow {}^3\text{T}_{1g}(\text{F})$ ve 850 nm civarında yayvan bant olarak ${}^3\text{A}_{2g} \longrightarrow {}^3\text{T}_{2g}$ geçişleri gözlenmektedir. Bu da oktahedral geometriyi doğrulamaktadır.

Katı hal iletkenlik grafiğinde maddenin iletkenliği 90°C 'den sonra artmaya başlamış diğer bölgelerde ise maddenin iletkenliği sıcaklık artışı ile değişmemiş ve azalmıştır.

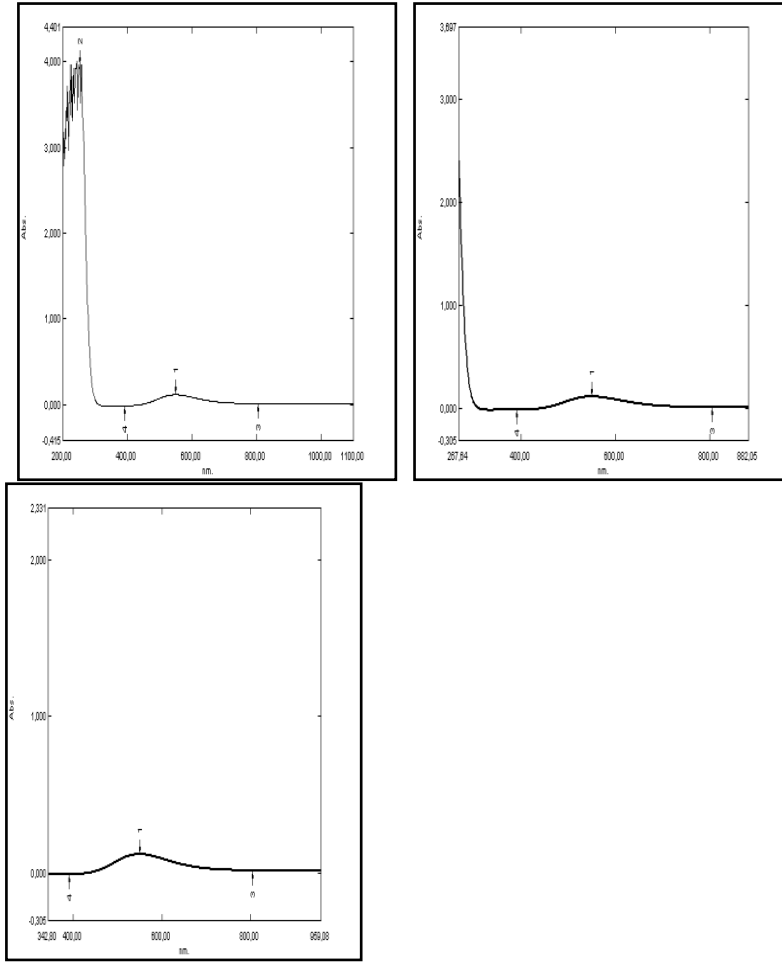
12.4.2 $\text{Cu(en)}_2(\text{Aco})_2 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$ kompleksinin Karakterizasyonu



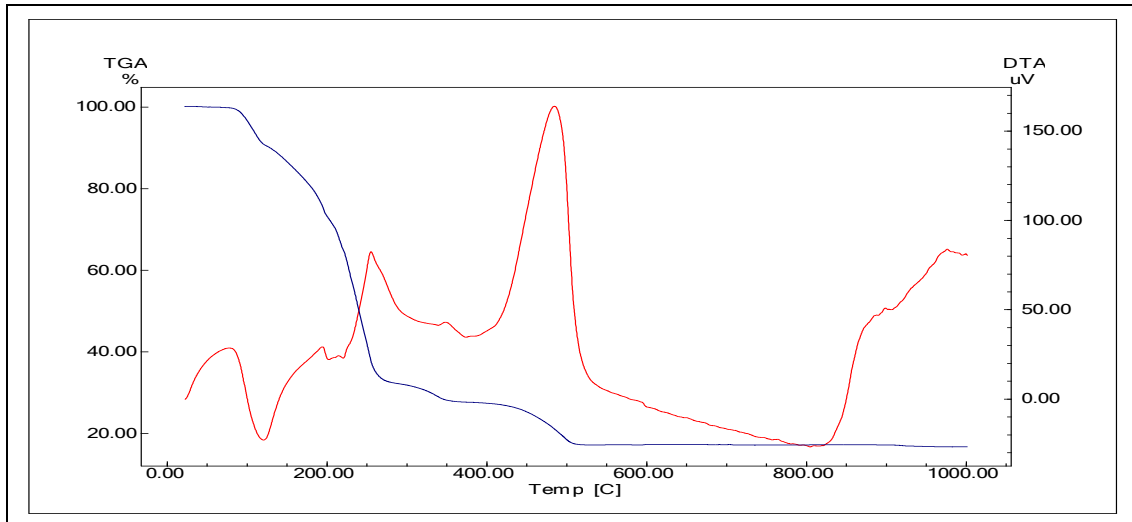
Şekil 78. $\text{Cu(en)}_2(\text{Aco})_2 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$ kompleksi



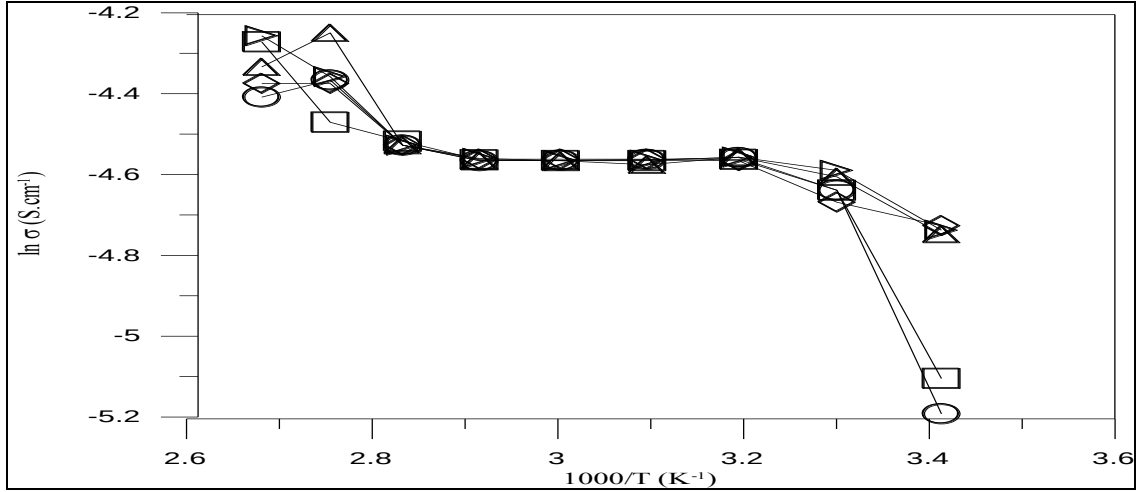
Şekil 79. $\text{Cu(en)}_2(\text{Aco})_2 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$ kompleksinin IR spektrumu



Şekil 80. $\text{Cu(en)}_2(\text{Aco})_2 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin UV- görünür bölge spektrumları



Şekil 81. $\text{Cu(en)}_2(\text{Aco})_2 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin TGA eğrisi



Şekil 82. $\text{Cu(en)}_2(\text{Aco})_2 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin farklı frekanslardaki $\ln\sigma$ - $1000/T$ grafikleri ($\circ$ =10Hz, $\square$ =20Hz, $\triangle$ =30Hz, $\diamond$ =40Hz, $\square$ =50Hz lerdeki eğrileri göstermektedir.)

Tablo 21 $\text{Cu(en)}_2(\text{Aco})_2 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin IR ve elementel analiz sonuçları

IR (cm^{-1})	Element Analizi (Teorik/Deneysel)
3400: H_2O	H: (7,62/7,30)
3200: N-H	C: (29,29/28,93)
2954,2884: C-H (Al)	N: (17,07/18,11)
1576,1557: C=O,C-N	
1457,1407:(Al)C-H düzlem içi eğilme	
1333,1144: CH_2 deki C-H düzlem içi simetrik eğilme	
1044:CN gerilme	
977,646:NH düzlem dışı eğilme	

Element analizi,TGA analizi ve Λ_M değerleri dikkate alındığında yukarıda önerilen yapıya uygun düşmektedir.

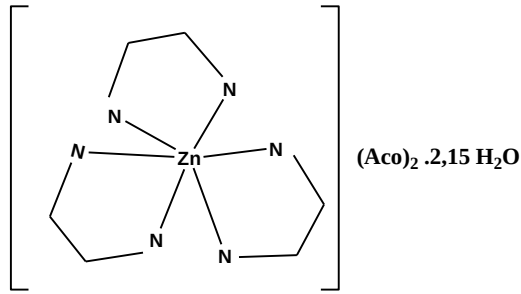
IR de 1570 - 1600 cm^{-1} civarlarında C=O gerilme titreşimi ve yine bu bölgede C-N eğilme titreşimi iç içe bulunmaktadır. 3200 cm^{-1} de N-H gerilme 3400 cm^{-1} de O-H gerilme titreşimi bulunmaktadır.

UV Görünür bölge spektrumunda 580 nm, 800 nm ve 1050 nm de ki pikler daha önce Cu(II)'ye ait D_{4h} simetrisinde (tetragonal geometri)'ki geçişlerle ayırdır ve yapıyı doğrulamaktadır.

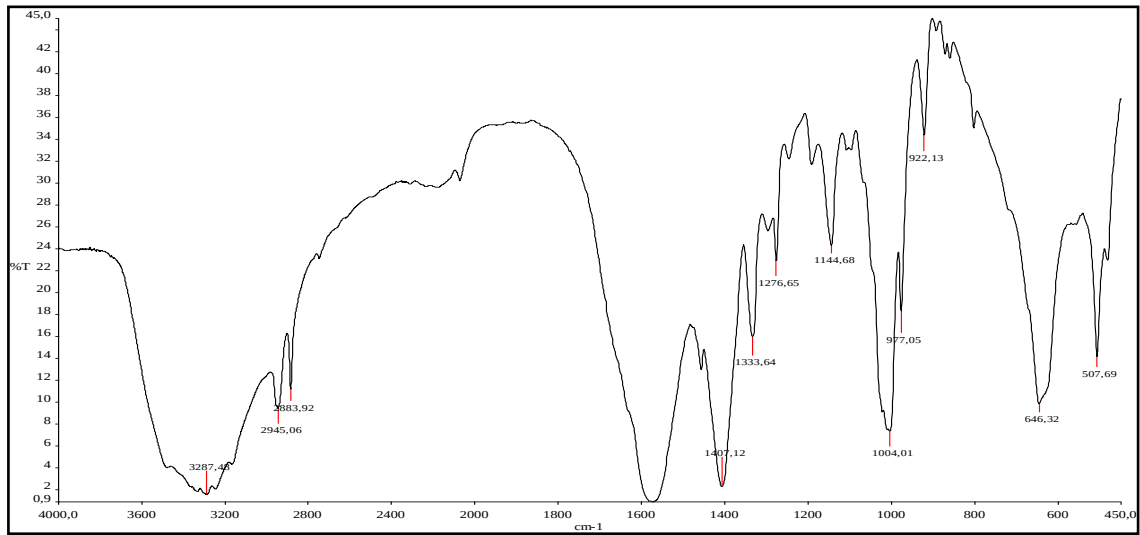
$\mu_{\text{ef}}=1,50$ BM değeri aslında 1,70 BM civarında olması gerekir fakat deney hataları içerisinde kabul edilebilir düzeydedir.

Katı hal iletkenlik grafiğinde 20⁰C ile 40⁰C ve 70⁰C ile 100⁰C arasındaki sıcaklıklarda maddenin iletkenliğinin sıcaklıkla arttığı, 40⁰C ile 70⁰C arasındaki sıcaklıklarda ise iletkenliğinin sıcaklıkla değişmediği görülmektedir.

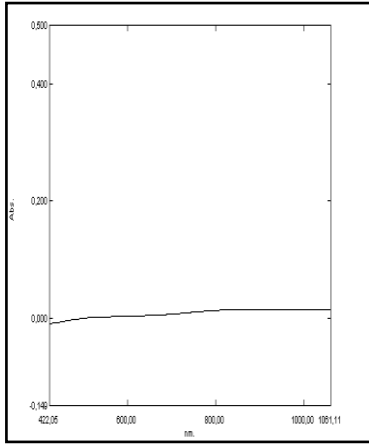
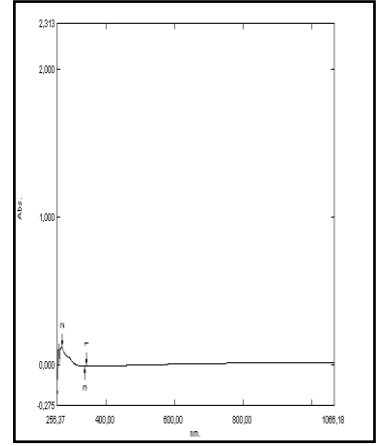
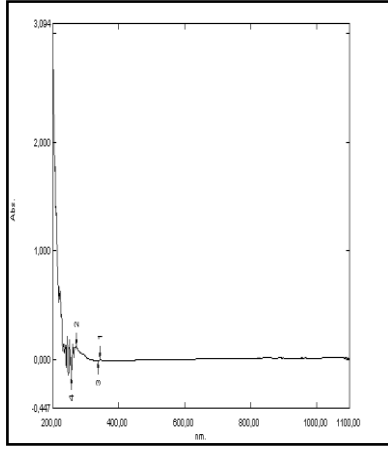
12.4.3 [Zn(en)₃](Aco)₂ .2,15H₂O Kompleksinin Karakterizasyonu



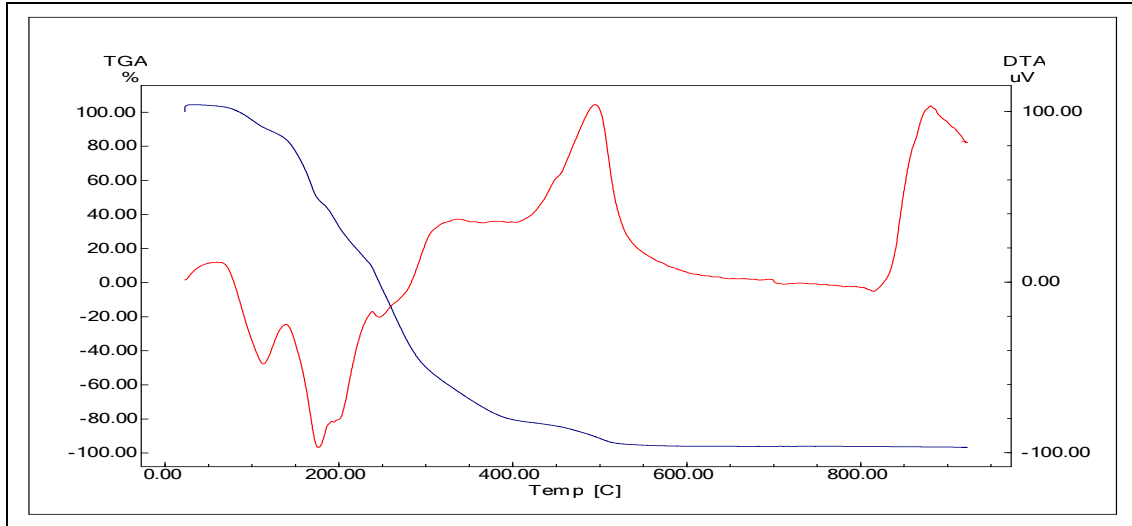
Şekil 83. [Zn(en)₃](Aco)₂ .2,15H₂O kompleksi



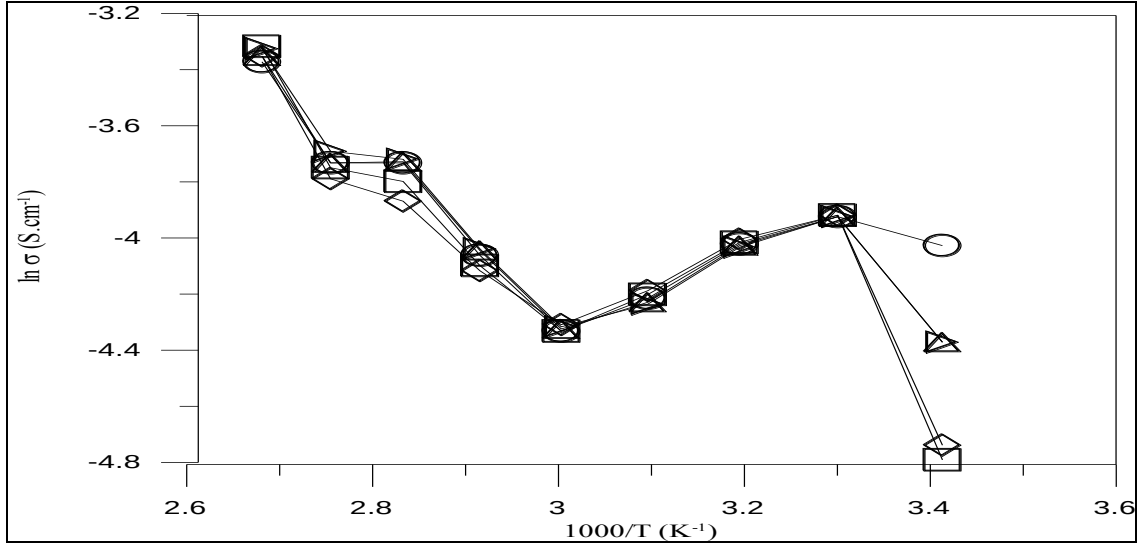
Şekil 84. [Zn(en)₃](Aco)₂ .2,15H₂O kompleksinin IR spektrumu



Şekil 85. $[\text{Zn}(\text{en})_3](\text{Aco})_2 \cdot 2,15\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin UV görünür bölge spektrumları



Şekil 86. $[\text{Zn}(\text{en})_3](\text{Aco})_2 \cdot 2,15\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin TGA eğrisi



Şekil 87. $[\text{Zn}(\text{en})_3](\text{Aco})_2 \cdot 2,15\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin farklı frekanslardaki $\ln\sigma$ - $1000/T$ grafikleri ($\circ$ =10Hz, $\square$ =20Hz, $\bullet$ =30Hz, $\triangle$ =40Hz, $\blacksquare$ =50Hz lerdeki eğrileri göstermektedir.)

Tablo 22 $[\text{Zn}(\text{en})_3](\text{Aco})_2 \cdot 2,15\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin IR ve elementel analiz sonuçları

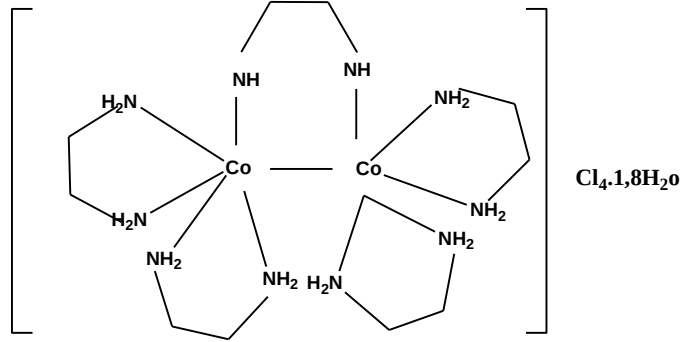
IR (cm^{-1})	Element Analizi (Teorik/Deneysel)
3500: H_2O	C: (29,92/30,60)
3200: N-H	H: (8,47/7,82)
2954,2884: C-H (Al)	N: (20,94/21,07)
1576: C=O	
1457,1407:(Al)C-H düzlem içi eğilme	
1333,1144: CH_2 deki C-H düzlem içi simetrik eğilme	
1002:CN gerilme	
977,646:NH düzlem dışı eğilme	

Element analizi , TGA eğrisi ve Λ_M değeri ($122 \text{ s cm}^2\text{mol}^{-1}$) kompleksin önerilen yapıda olduğunu doğrulamaktadır. IR spektrumunda 1576 cm^{-1} de C=O, 3200 cm^{-1} de N-H ve 3500 cm^{-1} civarında suya ait gerilme piklerinin varlığı yapıya uygun sonuçlardır.

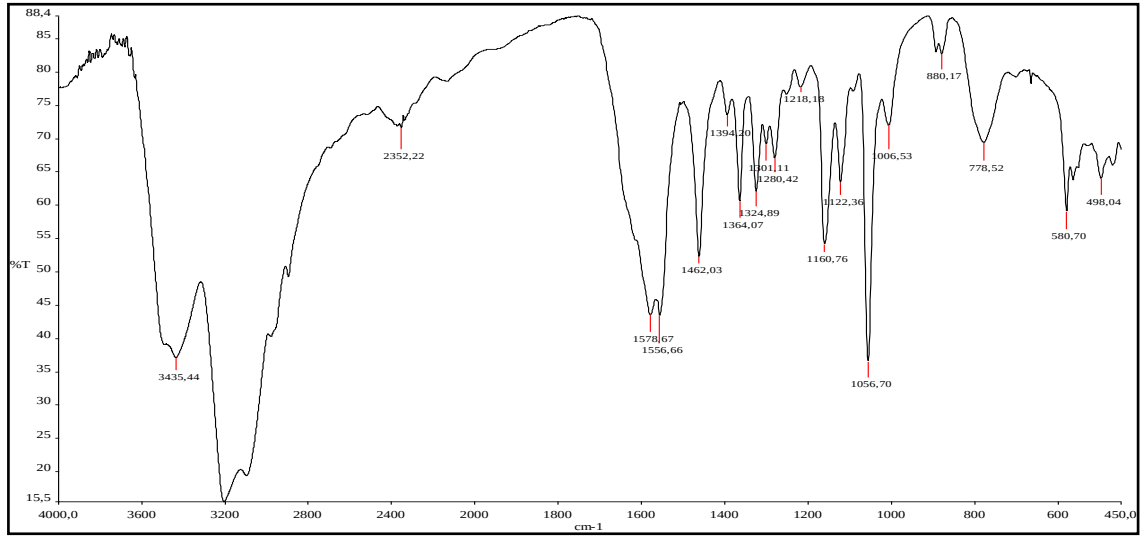
Katı hal iletkenlik grafiğinde maddenin iletkenliğinin 20°C ile 30°C arasındaki sıcaklıklarda ani artış gösterdiği, 30°C ile 60°C rasındaki sıcaklıklarda iletkenliğin sıcaklıkla azaldığı, 60°C 'nin üzerindeki sıcaklıklarda ise iletkenliğin sıcaklıkla arttığı görülmektedir.

12.5 Etilendiaminin Metal Klorür Tuzları ile Yapmış Olduğu Komplekslerin Karakterizasyonu

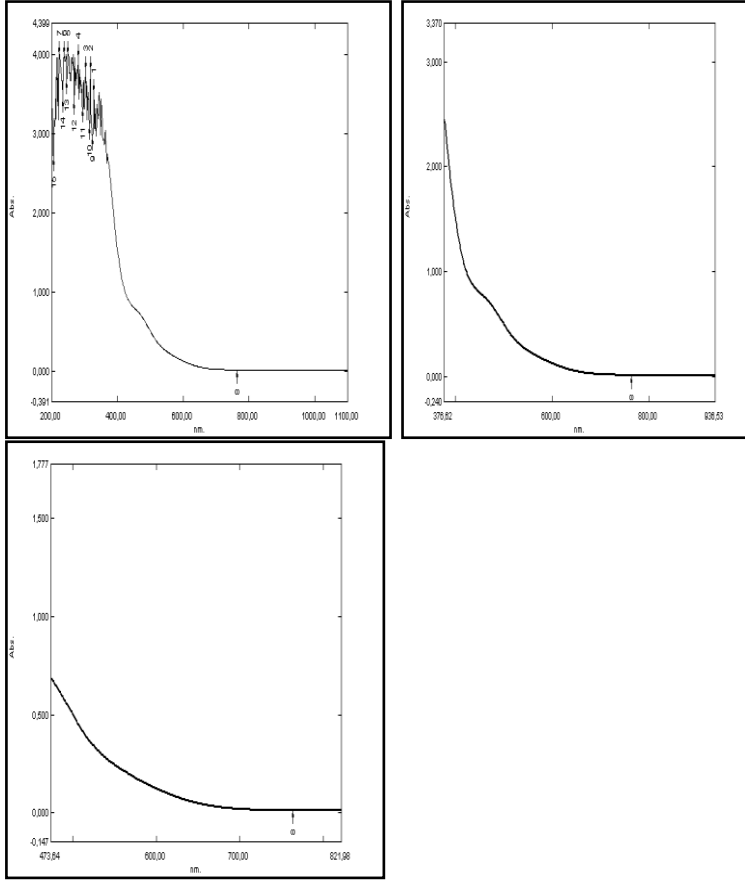
12.5.1 $[\text{Co}_2(\text{en})_5] \text{Cl}_4 \cdot 1,8\text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin Karakterizasyonu



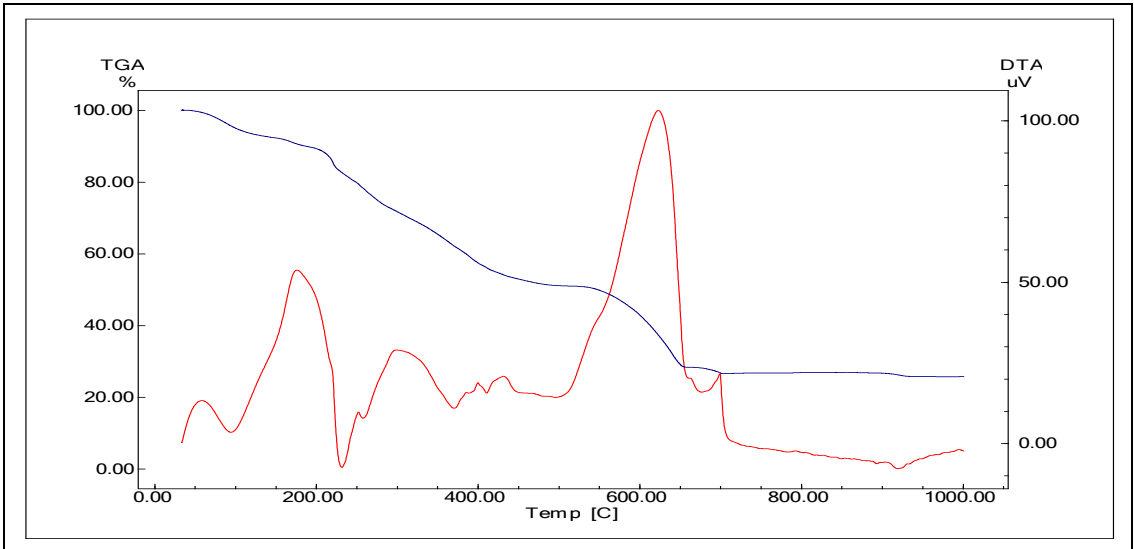
Şekil 88. $[\text{Co}_2(\text{en})_5] \text{Cl}_4 \cdot 1,8\text{H}_2\text{O}$ kompleksi



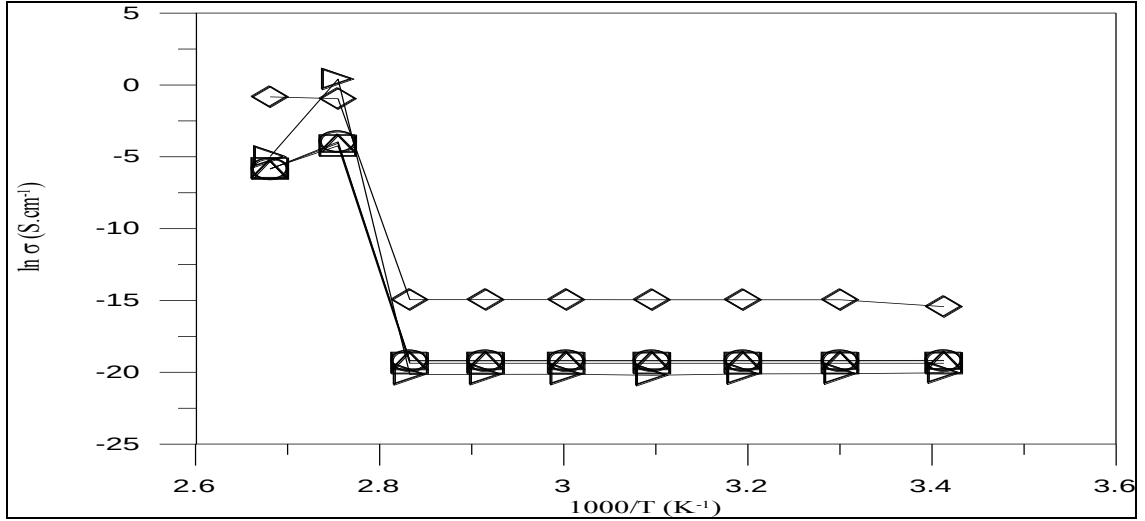
Şekil 89. $[\text{Co}_2(\text{en})_5] \text{Cl}_4 \cdot 1,8\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin IR spektrumu



Şekil 90. $[\text{Co}_2(\text{en})_5]\text{Cl}_4 \cdot 1,8\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin UV- görünür bölge spektrumları



Şekil 91. $[\text{Co}_2(\text{en})_5]\text{Cl}_4 \cdot 1,8\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin TGA eğrisi



Şekil 92. $[\text{Co}_2(\text{en})_5]\text{Cl}_4 \cdot 1,8\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin farklı frekanslardaki $\ln\sigma$ - $1000/T$ grafikleri ($\diamond$ =10Hz, $\square$ =20Hz, $\bullet$ =30Hz, $\circ$ =40Hz, $\blacksquare$ =50Hz) lerdeki eğrileri göstermektedir.

Tablo 23 $[\text{Co}_2(\text{en})_5]\text{Cl}_4 \cdot 1,8\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin IR ve elementel analiz sonuçları

IR (cm^{-1})	Element Analizi (Teorik/Deneysel)
3435: H_2O	C: (20,49/20,89)
3206,3099: N-H gerilme	H: (6,76/6,39)
2900,2870: C-H (Al)	N: (23,90/22,87)
1608,1552: NH düzlem içi eğilme	
1461,1364:(Al)C-H düzlem içi eğilme	
1324,1122: CH_2 deki C-H düzlem içi simetrik eğilme	
1056:CN gerilme	
880,580:NH düzlem dışı eğilme	

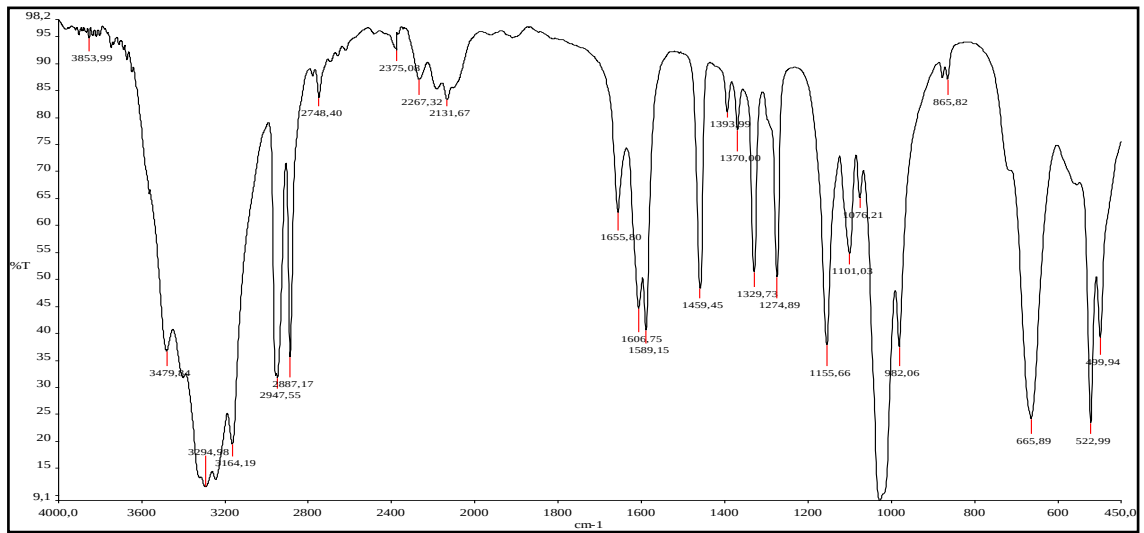
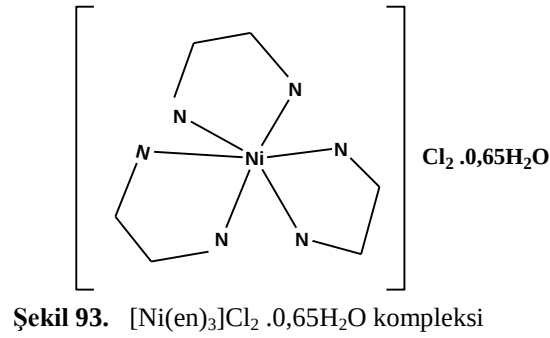
Element, TGA analizi ve Λ_M değerleri göz önüne alındığında kompleksin yukarıdaki gibi iki merkezli olması gerekmektedir. Kompleksin diyamagnetik olması, Co(II) iyonları arasında metal-metal bağının oluşması ile antiferromagnetik etkileşme sonucu diyamagnetizmanın ortaya çıktığını söyleyebiliriz. Yani d_z^2 orbitalinde bulunan eşleşmemiş elektronlar metal-metal bağlanması sonucu eşleşmekte ve diyamagnetik özellik ortaya çıkmaktadır [62].

UV-Görünür bölge spektrumunda 480nm civarındaki pik ${}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{P})$ geçişine atfedilebilir. Diğer olması gereken iki geçiş pikinden ${}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{A}_{2g}(\text{F})$ piki görülmemektedir (İki elektron geçişli pik ihtimali düşük olduğundan her zaman gözlenemez[63]. Üçüncü pik ${}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}(\text{P})$ geçişi ise çok düşük enerjilidir ve spektrometrenin duyarlık sınırının dışına çıkmış olabilir.

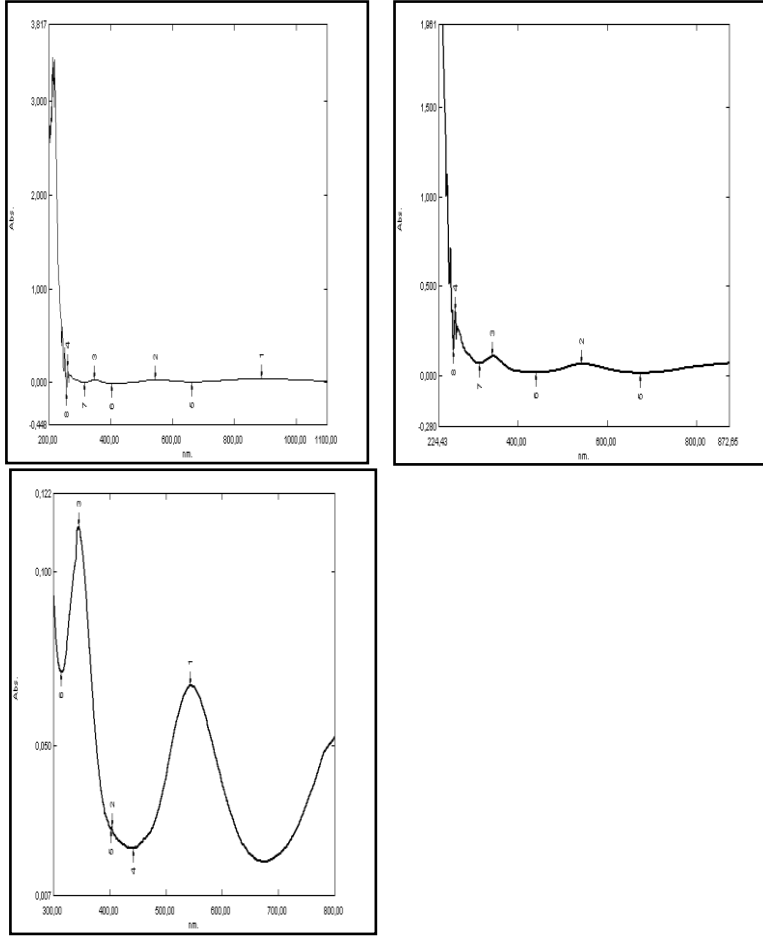
Kompleksin IR spektrumunda 3400 cm^{-1} O-H gerilme 3200 cm^{-1} N-H gerilme, 1578 cm^{-1} de N-H düzlem içi eğilme görülmektedir

Maddenin katı hal iletkenlik grafiğinde $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de iletkenlikte ani bir artış gözlenmişken diğer bölgelerde ise maddenin iletkenliği sıcaklıkla değişmemiştir.

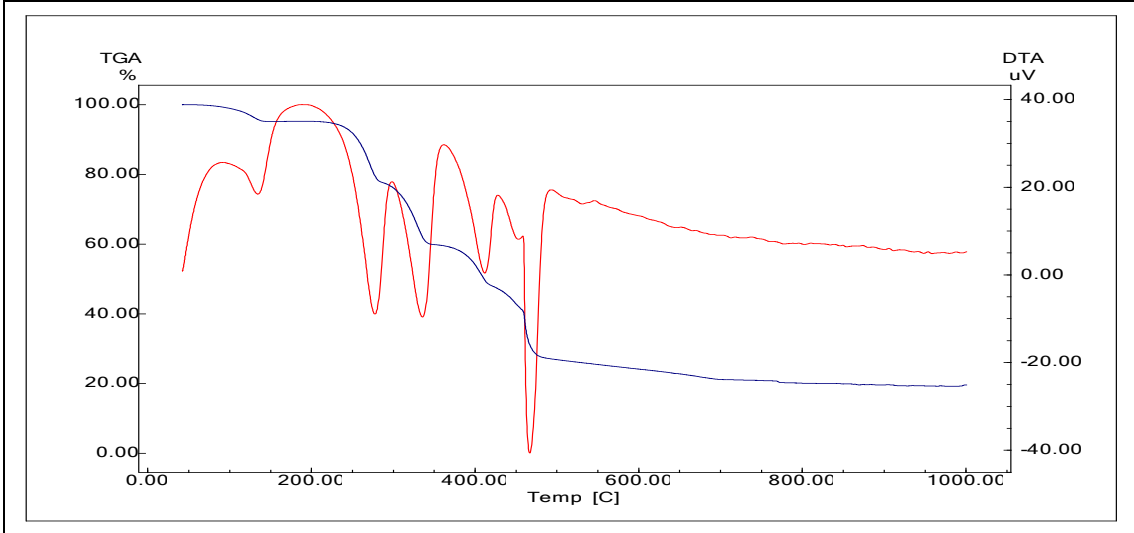
12.5.2 $[\text{Ni}(\text{en})_3]\text{Cl}_2 \cdot 0,65\text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin Karakterizasyonu



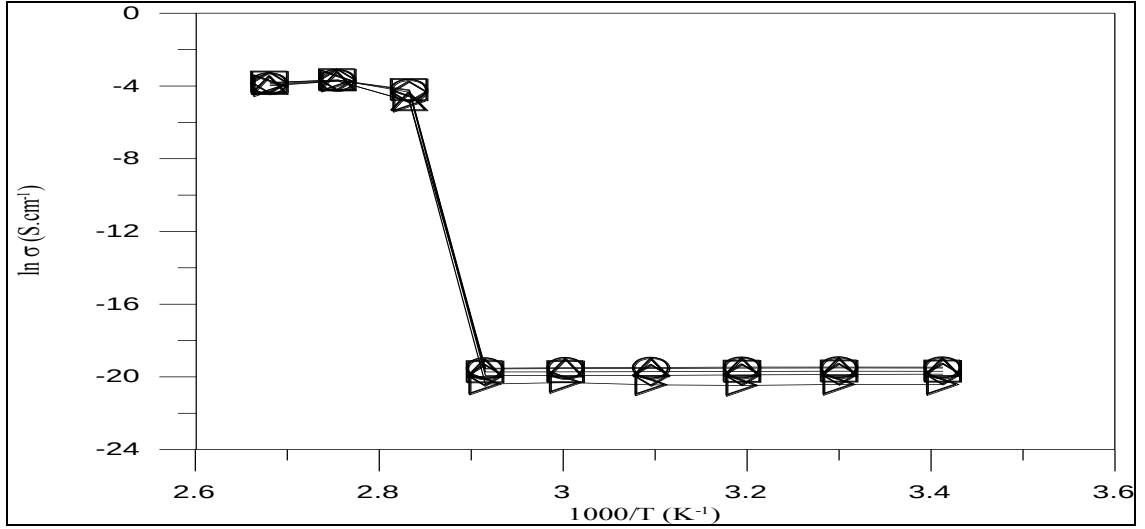
Şekil 94. $[\text{Ni}(\text{en})_3] (\text{Cl})_2 \cdot 0,65\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin IR spektrumu



Şekil 95. $[\text{Ni}(\text{en})_3](\text{Cl})_2 \cdot 0,65\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin UV- görünür bölge spektrumları



Şekil 96. $[\text{Ni}(\text{en})_3](\text{Cl})_2 \cdot 0,65\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin TGA eğrisi



Şekil 97. $[\text{Ni}(\text{en})_3] (\text{Cl})_2 \cdot 0,65\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin farklı frekanslardaki $\ln\sigma$ - $1000/T$ grafikleri
($\sim$ =10Hz, ☎ =20Hz, $\bullet^*$ =30Hz, ☎ =40Hz, ☎ =50Hz lerdeki eğrileri göstermektedir.)

Tablo 24 $[\text{Ni}(\text{en})_3] (\text{Cl})_2 \cdot 0,65\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin IR ve elementel analiz sonuçları

IR (cm^{-1})	Element Analizi (Teorik/Deneysel)
3479: H_2O	C: (22,47/22,39)
3294,3164: N-H	H: (7,89/7,96)
2947,2748: C-H (Al)	N: (26,22/25,37)
1589: C-N gerilme	
1459,1370:(Al)C-H düzlem içi eğilme	
1329,1076: CH_2 deki C-H düzlem içi simetrik eğilme	
1026:CN gerilme	
982,655:NH düzlem dışı eğilme	

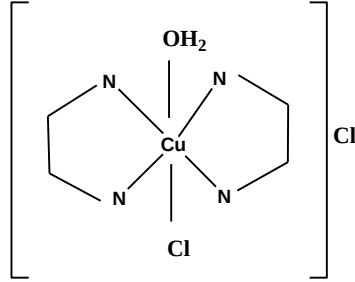
Element, TGA analizi ve Λ_M değerleri göz önüne alındığında iyonik yapıdaki yukarıdaki geometri önerilebilir. Magnetik moment ($\mu_{\text{ef}}=2,98 \text{ BM}$) yapıya uygundur.

UV-Görünür bölge spektrumunda 350 nm civarında $^3\text{A}_{2g} \rightarrow ^3\text{T}_{1g}(\text{P})$, 550 nm civarında $^3\text{A}_{2g} \rightarrow ^3\text{T}_{1g}$ ve 890 nm civarında $^3\text{A}_{2g} \rightarrow ^3\text{T}_{2g}$ geçişleri düzgün oktahedral yapıya uygun düşmektedir.

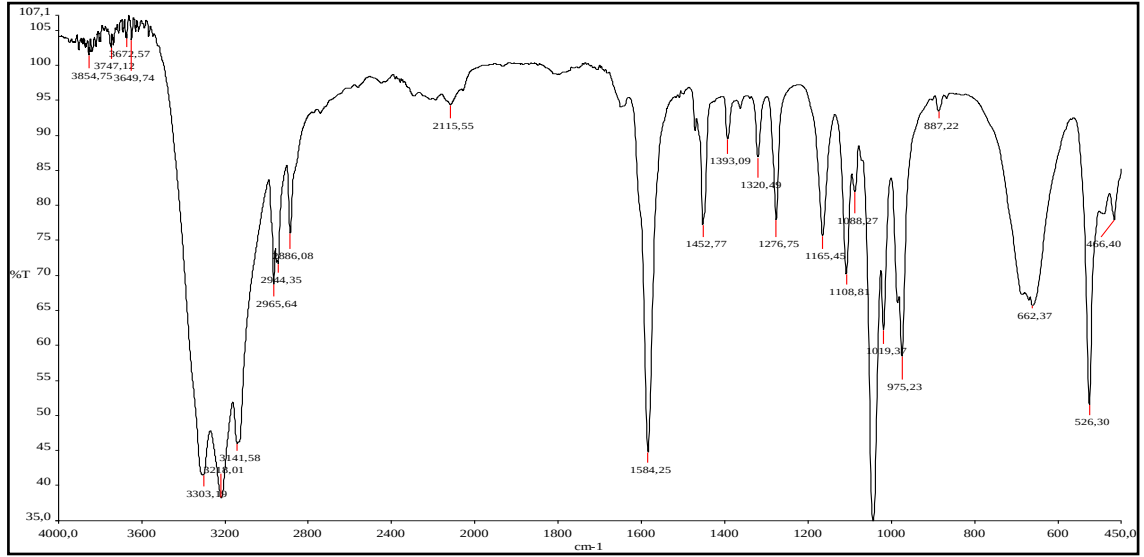
IR spektrumunda 3400 cm^{-1} civarında O-H gerilme 3200 cm^{-1} civarında N-H gerilme pikleri görülmektedir.

Maddenin katı hal iletkenlik grafiğinde 70°C 'de iletkenlikte ani bir artış olduğu, 75°C ile 85°C arasında iletkenlik çok az arttığı diğer bölgelerde ise iletkenliğin sıcaklıkla değişmediği görülmektedir.

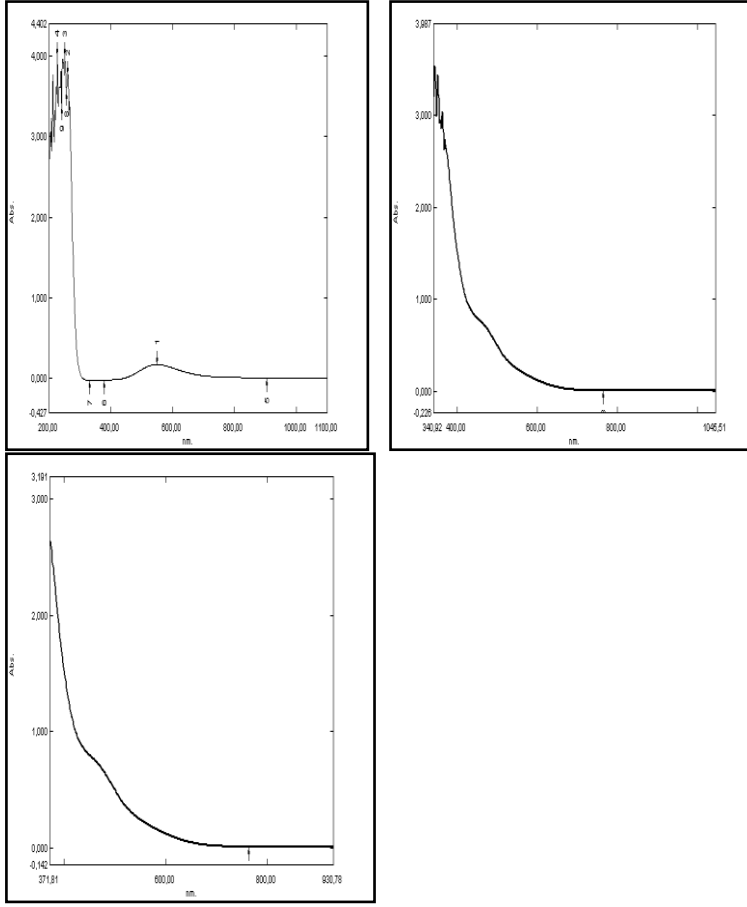
12.5.3 [Cu(en)₂(H₂O)Cl]Cl Kompleksinin Karakterizasyonu



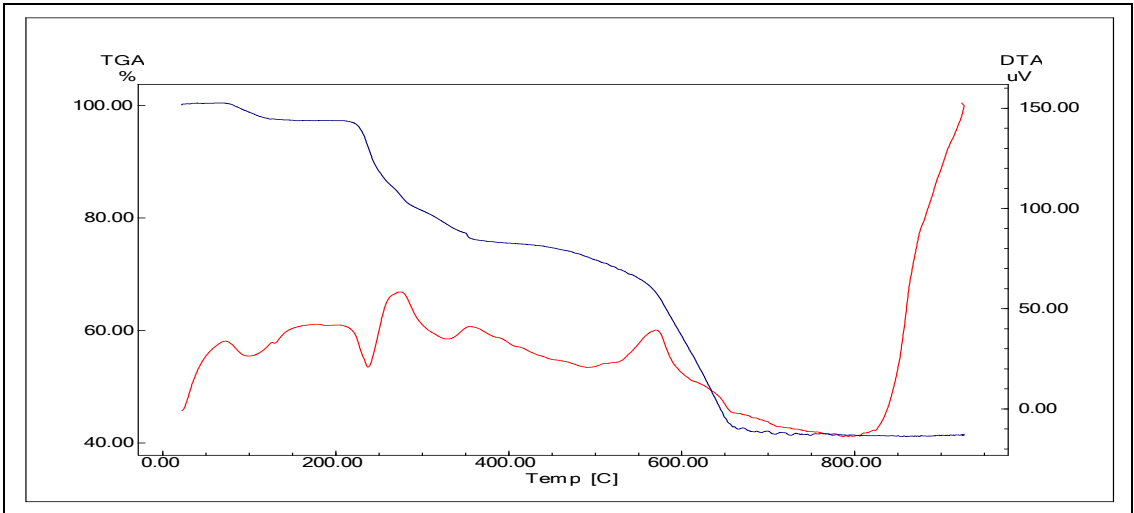
Şekil 98. [Cu(en)₂(H₂O)Cl]Cl kompleksi



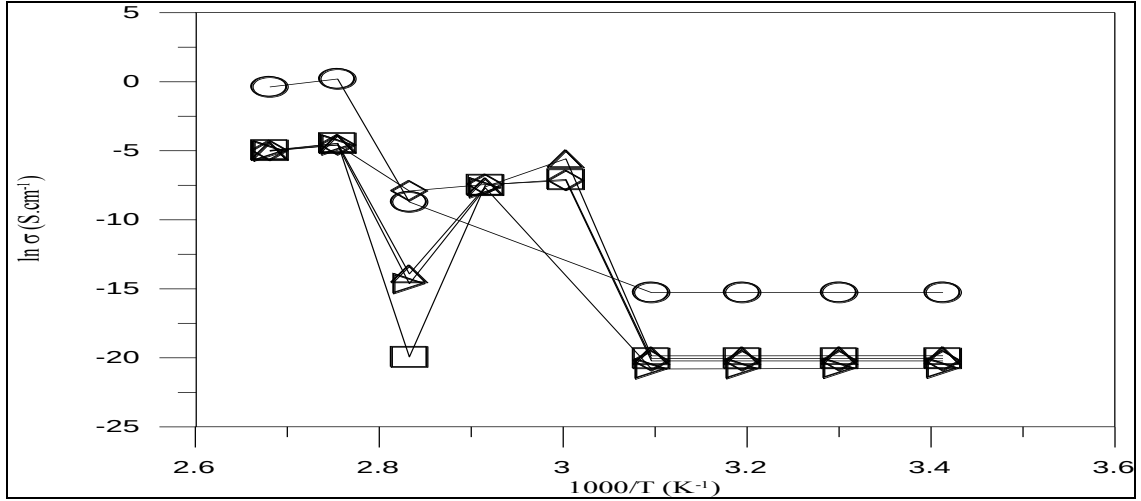
Şekil 99. [Cu(en)₂(H₂O)Cl]Cl kompleksinin IR spektrumu



Şekil 100. $[\text{Cu}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]\text{Cl}$ kompleksinin UV- görünür bölge spektrumları



Şekil 101. $[\text{Cu}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]\text{Cl}$ kompleksinin TGA eğrisi



Şekil 102. [Cu(en)₂(H₂O)Cl]Cl kompleksinin farklı frekanslardaki lnσ-1000/T grafikleri (○=10Hz, ●=20Hz, ■=30Hz, □=40Hz, ▲=50Hz lerdeki eğrileri göstermektedir.)

Tablo 25 [Cu(en)₂(H₂O)Cl]Cl kompleksinin IR ve elementel analiz sonuçları

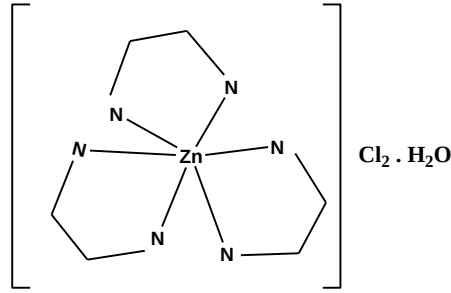
IR (cm ⁻¹)	Element Analizi (Teorik/Deneysel)
3400: H ₂ O	C: (17,20/18,25)
3200: N-H	H: (6,73/6,23)
2965,2886: C-H (Al)	N: (20,07/20,93)
1584:C-N gerilme	
1460,1393:(Al)C-H düzlem içi eğilme	
1320,1088: CH ₂ deki C-H düzlem içi simetrik eğilme	
1043:CN gerilme	
887,526:NH düzlem dışı eğilme	

Element analizi ve Λ_M değerleri (180 s cm²mol⁻¹) yukarıdaki yapıyı gerekli kılmaktadır. Kompleksin sudaki çözeltisi Λ_M =180 s cm²mol⁻¹ değerine sahiptir. Aslında TGA da su nem şeklinde görülmektedir. Fakat 200 °C ‘nin üzerinde bozunmasının içerisinde su da bulunabilir veya iletkenliği ölçmek için sulu çözelti hazırlandığında Cl⁻ ile H₂O yer değiştirmiş olabilir.

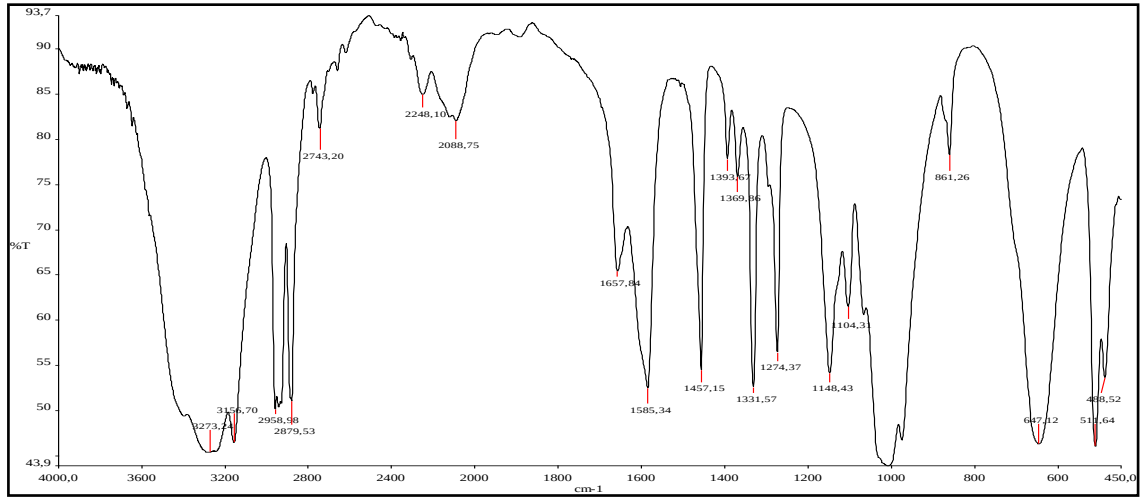
UV- Görünür bölge spektrumunda 550 nm civarındaki pik oktahedral geometride Cu⁺²’nin ²E_g → ²T_{2g} geçişine atfedilmektedir. Ayrıca 850 nm ve 1040 nm de çok zayıf şiddette iki pik daha görülmektedir. Bunlarda Oh → C_{2v} simetri azalması sonucu ortaya çıkmış olabilir. Çünkü oktahedral T_{2g} terimi C_{4v} de B₂ ve E terimlerine yarılmaktadır. Bu zayıf pikler bu geçişlerle ilgili olabilir [61]. μ_{ef} =1,52 BM değeri hata sınırları içerisinde kabul edilebilir bir değerdir. IR spektrumunda beklenildiği gibi 3400 cm⁻¹ de O-H gerilmesi,3200cm⁻¹ civarında N-H gerilmesi görülmektedir.

Katı hal iletkenlik grafiğinde 20⁰C ile 50⁰C arasındaki sıcaklıklarda maddenin iletkenliğinin sıcaklıkla değişmediği, 50⁰C ile 60⁰C ve 80⁰C ile 90⁰C de ani bir artış olduğu, 60⁰C ile 80⁰C arasındaki sıcaklıklarda iletkenliğin sıcaklıkla azaldığı, 90⁰C sıcaklıktan sonra ise iletkenliğin yine sıcaklıkla değişmediği görülmektedir.

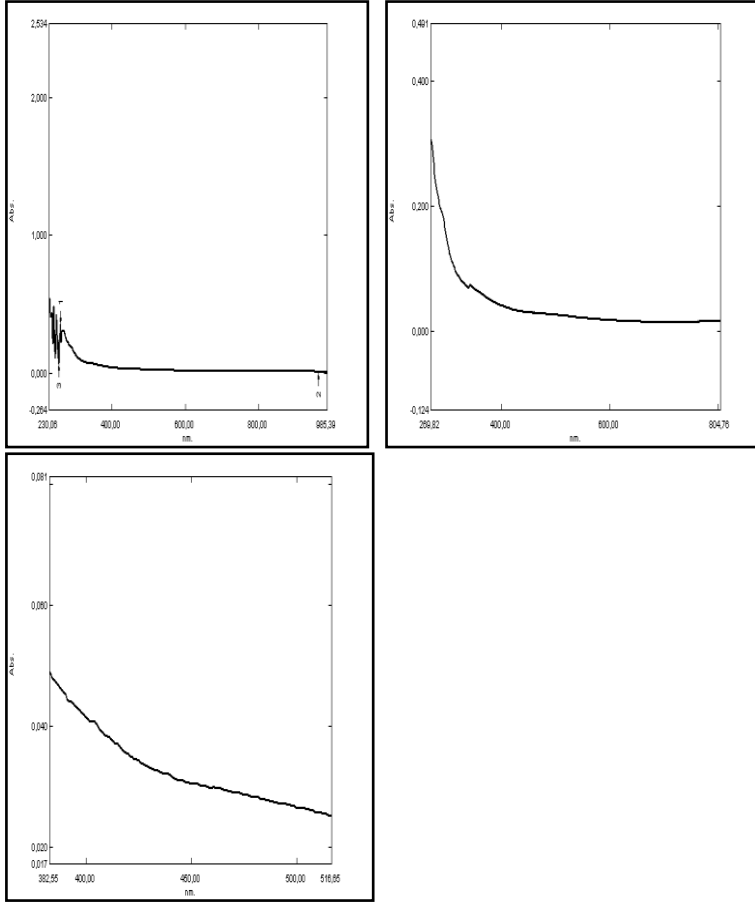
12.5.4 [Zn(en)₃]Cl₂ · H₂O Kompleksinin Karakterizasyonu



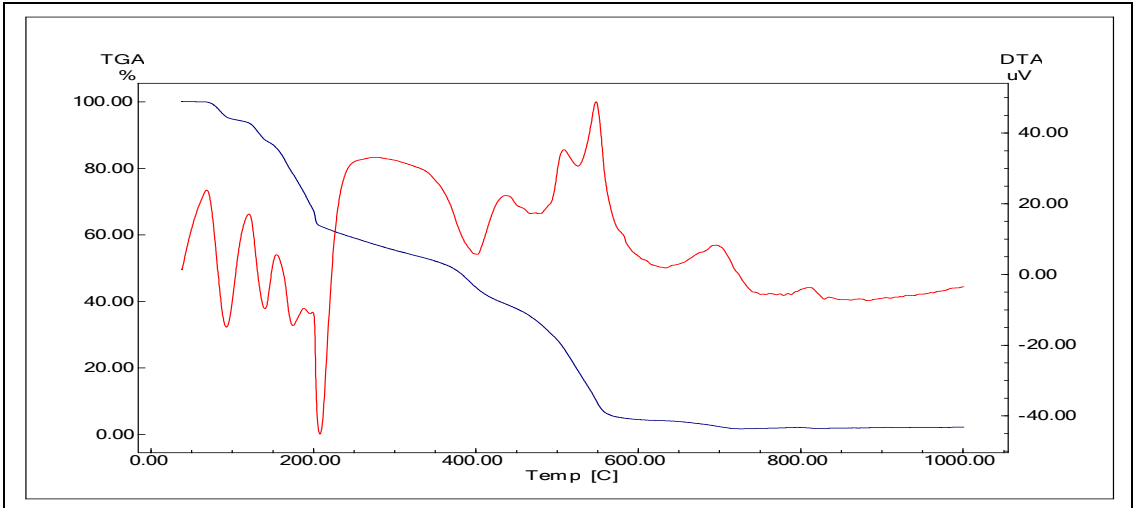
Şekil 103. [Zn(en)₃]Cl₂ · H₂O kompleksi



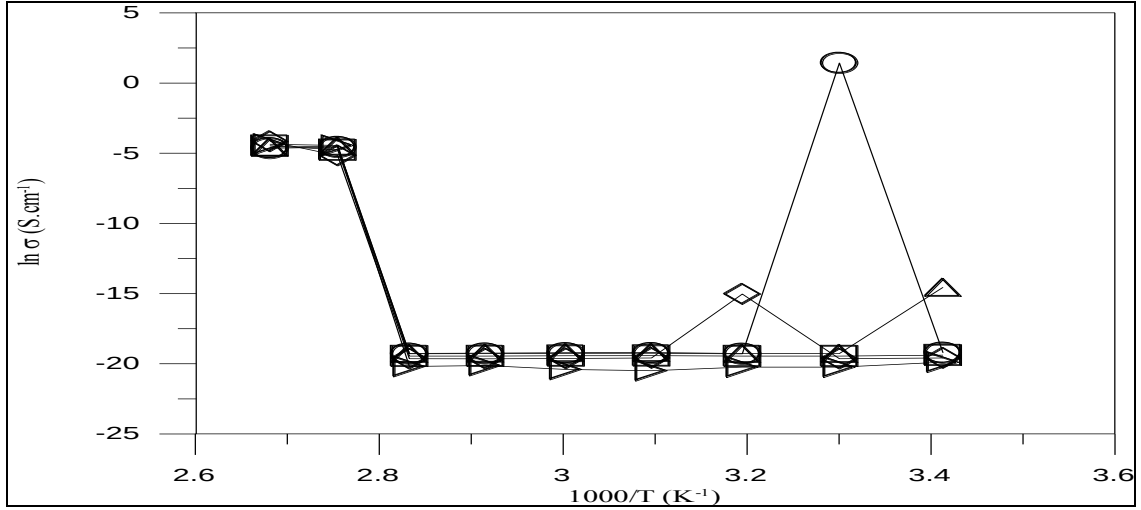
Şekil 104. [Zn(en)₃]Cl₂ · H₂O kompleksinin IR spektrumu



Şekil 105. $[\text{Zn}(\text{en})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinin UV- görünür bölge spektrumları



Şekil 106. $[\text{Zn}(\text{en})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinin TGA eğrisi



Şekil 107. $[\text{Zn}(\text{en})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinin farklı frekanslardaki $\ln\sigma$ - $1000/T$ grafikleri ($\circ$ =10Hz, $\blacksquare$ =20Hz, $\bullet$ =30Hz, $\blacklozenge$ =40Hz, $\blacksquare$ =50Hz lerdeki eğrileri göstermektedir.)

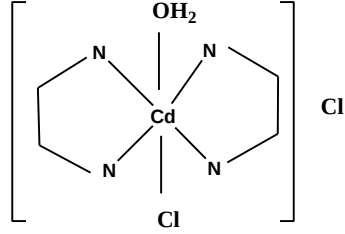
Tablo 26 $[\text{Zn}(\text{en})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinin IR ve elementel analiz sonuçları

IR (cm^{-1})	Element Analizi (Teorik/Deneysel)
3400: H_2O	C: (21,55/22,48)
3273,3156: N-H	H: (7,78/7,70)
2958,2743: C-H (Al)	N: (25,14/25,14)
1585: C-N gerilme	
1457,1369: (Al)C-H düzlem içi eğilme	
1331,1064: CH_2 deki C-H düzlem içi simetrik eğilme	
1031: CN gerilme	
991,647: NH düzlem dışı eğilme	

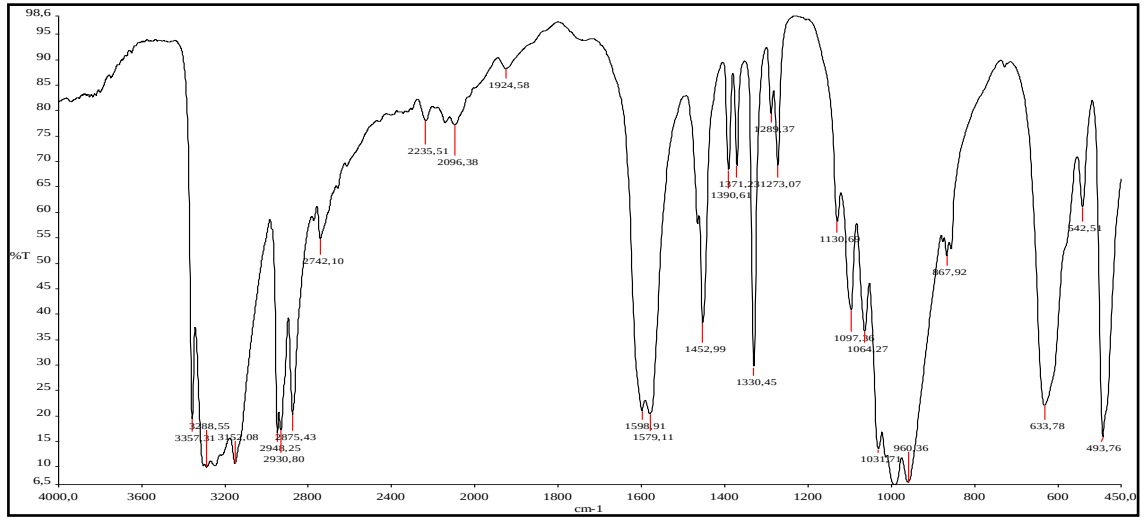
Element ve TGA analizi sonuçlarına göre yapının oktahedral geometride olması gerekmektedir. IR spektrumunda 1585 cm^{-1} de C-N, 3400 cm^{-1} de suya ait O-H, 3300 cm^{-1} N-H gerilme titreşimleri görülmektedir. Λ_M değeri ($167 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$) kompleksin iyonik yapıda olduğunu göstermektedir.

Katı hal iletkenlik grafiğinde 80°C 'de maddenin iletkenliğinde ani bir artış olduğu, 20°C ile 80°C ve 85°C ile 100°C arasındaki sıcaklıklarda ise iletkenliğin sıcaklıkla değişmediği görülmektedir.

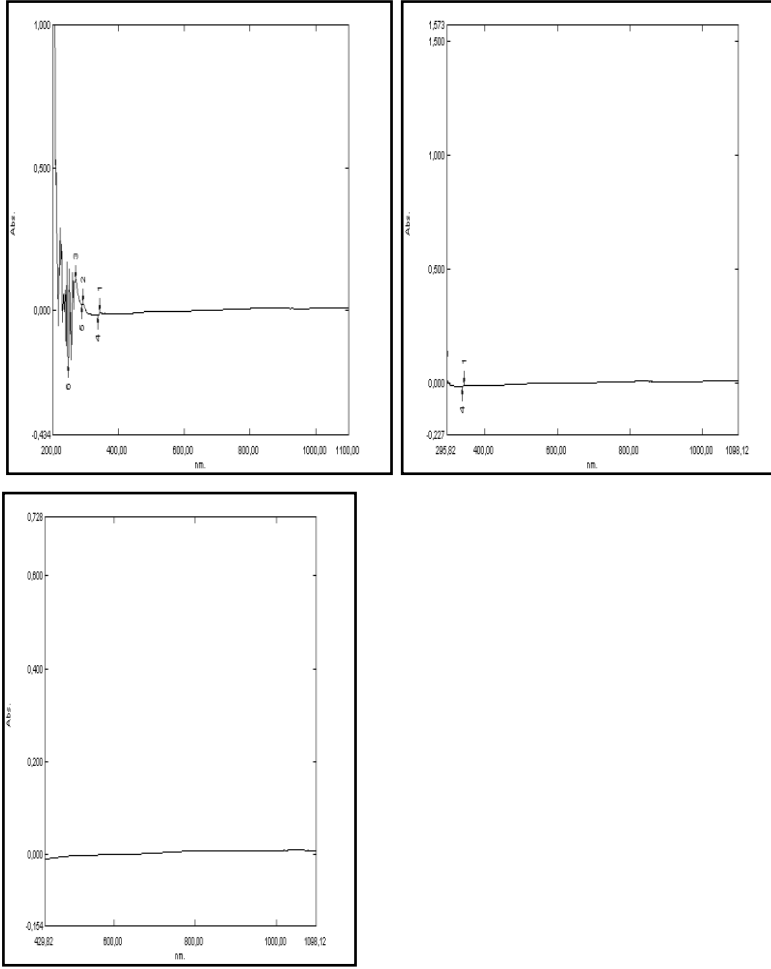
12.5.5 $[\text{Cd}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]\text{Cl}$ Kompleksinin Karakterizasyonu



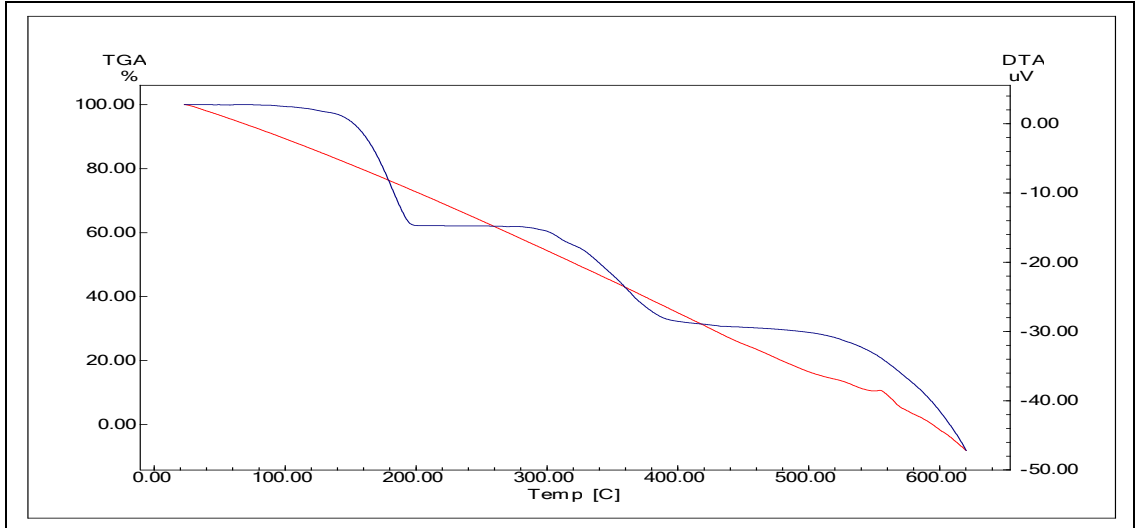
Şekil 108. $[\text{Cd}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]\text{Cl}$ kompleksi



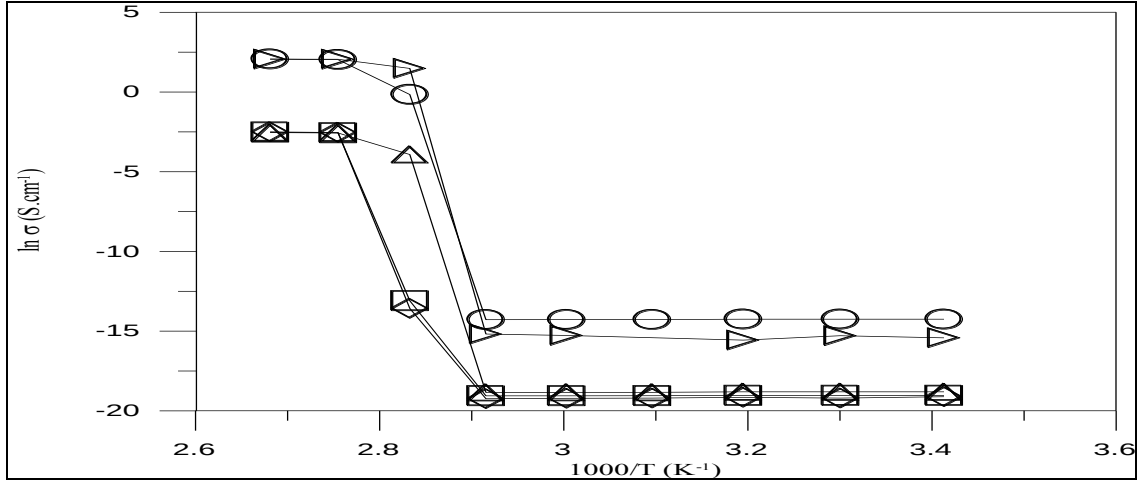
Şekil 109. $[\text{Cd}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]\text{Cl}$ kompleksinin IR spektrumu



Şekil 110. $[\text{Cd}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]\text{Cl}$ kompleksinin UV görünür bölge spektrumları



Şekil 111. $[\text{Cd}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]\text{Cl}$ kompleksinin TGA eğrisi



Şekil 112. $[\text{Cd}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}] \text{Cl}$ kompleksinin farklı frekanslardaki $\ln \sigma$ - $1000/T$ grafikleri ($\sim$ =10Hz, ☎ =20Hz, $\bullet^*$ =30Hz, ☎ =40Hz, ☎ =50Hz lerdeki eğrileri göstermektedir.)

Tablo 27 $[\text{Cd}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}] \text{Cl}$ kompleksinin IR ve elementel analiz sonuçları

IR (cm^{-1})	Element Analizi (Teorik/Deneysel)
3350: H_2O	C: (15,04/16,08)
3288,3152: N-H	H: (5,60/5,10)
2948,2742: C-H (Al)	N: (17,44/18,23)
1650:Koordinasyon suyu	
1598,1579: NH düzlem içi eğilme	
1459,1371:(Al)C-H düzlem içi eğilme	
1330,1064: CH_2 deki C-H düzlem içi simetrik eğilme	
1031:CN gerilme	
991,655:NH düzlem dışı eğilme	

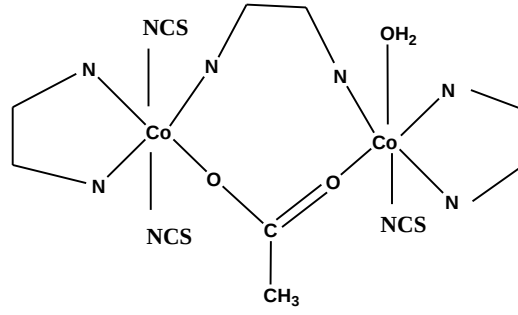
Element

analizi, TGA ve Λ_M değerlerine ($184 \text{ s cm}^2 \text{ mol}^{-1}$) göre iyonik yapıdaki kompleksin yukarıdaki geometride olması gerekmektedir. IR Spektrumunda 3350 cm^{-1} civarında keskin pik O-H gerilmesi ligant halindeki suya ait olabilir. TGA analizinde 110°C ye kadar su kaybı görülmemektedir. Dolayısıyla bağlı olan su ligant halinde bulunabilir.

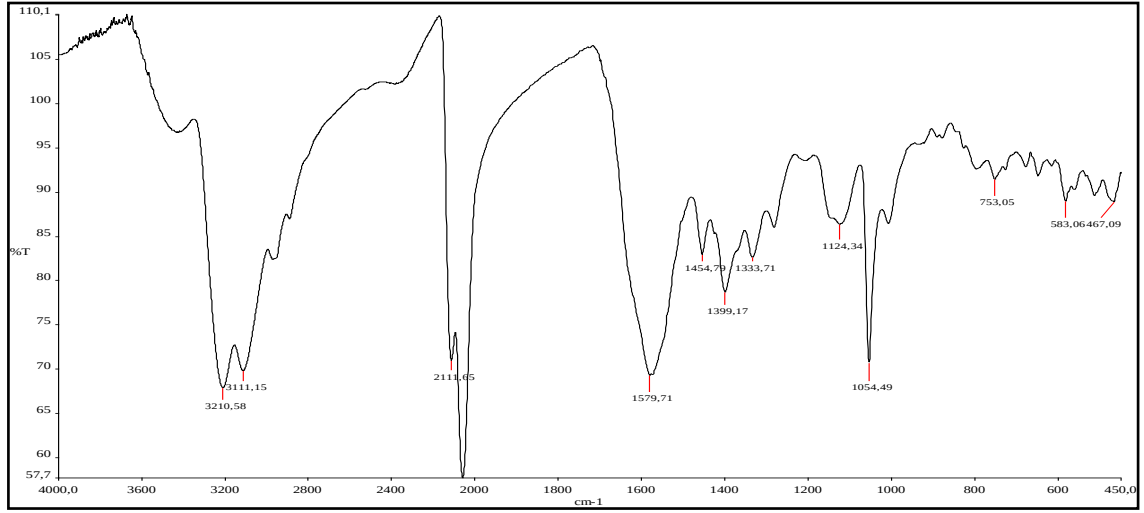
Maddenin katı hal iletkenlik grafiğinde 20°C ile 70°C arasındaki sıcaklıklarda maddenin iletkenliğinin sıcaklıkla değişmediği 70°C 'de ani bir artış olduğu, 75°C ile 85°C arasındaki sıcaklıklarda iletkenliğin çok az arttığı, 85°C sıcaklıktan sonra ise iletkenliğin yine sıcaklıkla değişmediği görülmektedir.

12.6 Etilendiamin ve İzotiyosiyanatın Metal Asetat Tuzları ile Yapmış Olduğu Komplekslerin Karakterizasyonu

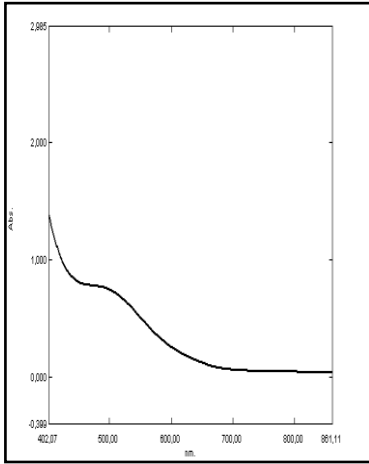
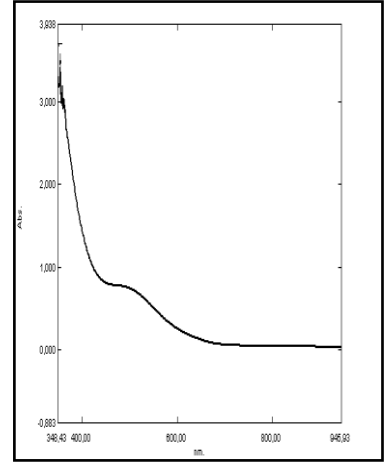
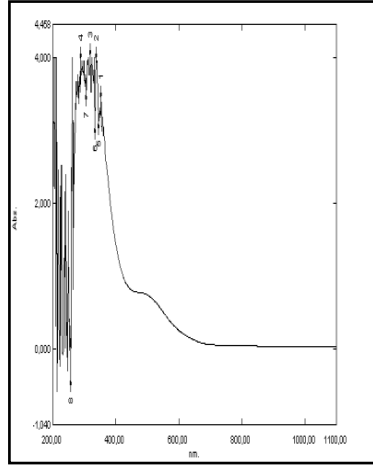
12.6.1 $\text{Co}_2(\text{en})_3(\text{NCS})_3(\text{CH}_3\text{COO})(\text{H}_2\text{O})$ Kompleksinin Karakterizasyonu



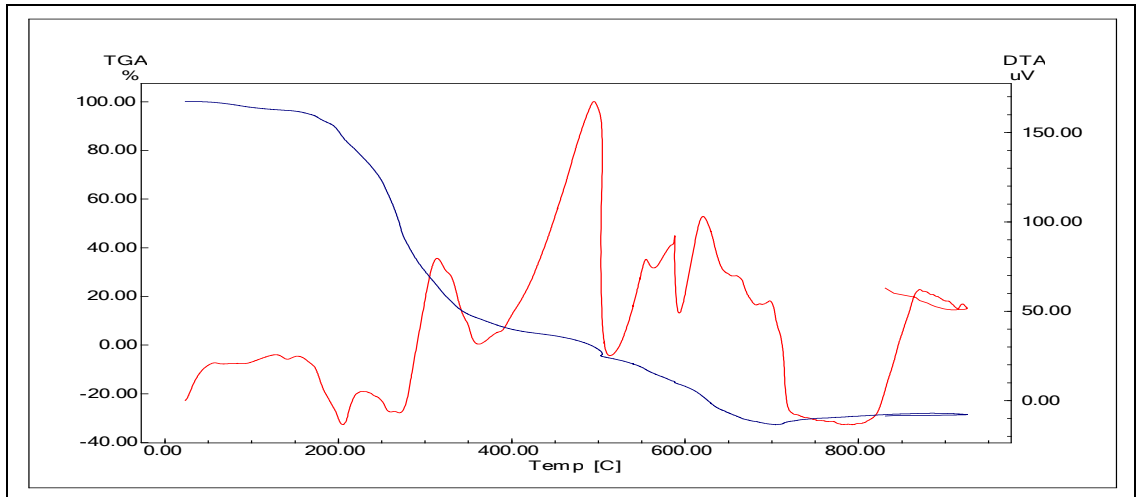
Şekil 113. $\text{Co}_2(\text{en})_3(\text{NCS})_3(\text{CH}_3\text{COO})(\text{H}_2\text{O})$ kompleksi



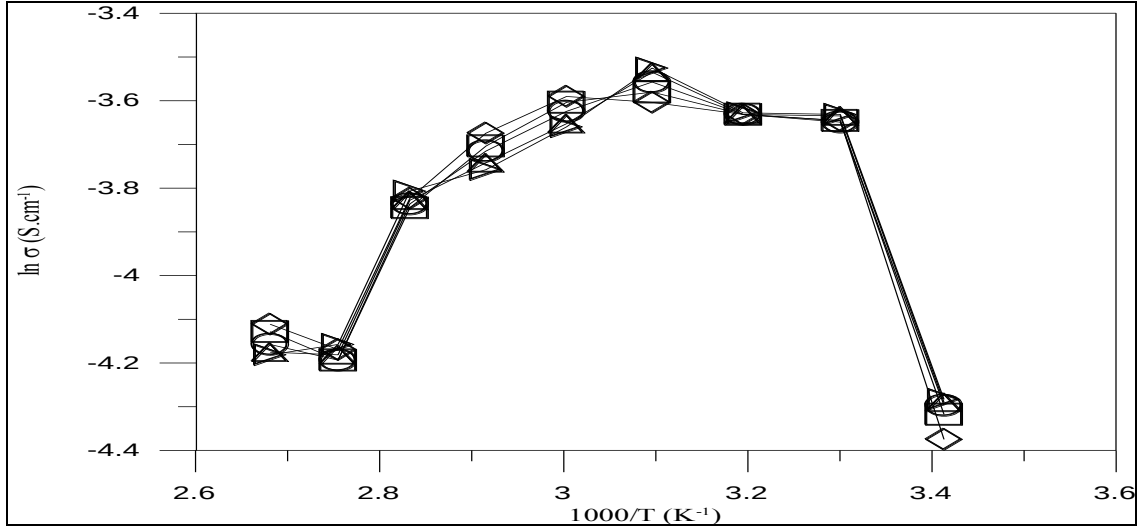
Şekil 114. $\text{Co}_2(\text{en})_3(\text{NCS})_3(\text{CH}_3\text{COO})(\text{H}_2\text{O})$ kompleksinin IR spektrumu



Şekil 115. $\text{Co}_2(\text{en})_3(\text{NCS})_3(\text{CH}_3\text{COO})(\text{H}_2\text{O})$ kompleksinin UV- görünür bölge spektrumları



Şekil 116 $\text{Co}_2(\text{en})_3(\text{NCS})_3(\text{CH}_3\text{COO})(\text{H}_2\text{O})$ kompleksinin TGA eğrisi



Şekil 117. $\text{Co}_2(\text{en})_3(\text{NCS})_3(\text{CH}_3\text{COO})(\text{H}_2\text{O})$ kompleksinin farklı frekanslardaki $\ln \sigma$ - $1000/T$ grafikleri ($\circ$ =10Hz, $\bullet$ =20Hz, $\square$ =30Hz, $\blacksquare$ =40Hz, $\diamond$ =50Hz lerdeki eğrileri göstermektedir.)

Tablo 28 $\text{Co}_2(\text{en})_3(\text{NCS})_3(\text{CH}_3\text{COO})(\text{H}_2\text{O})$ kompleksinin IR ve elementel analiz sonuçları

IR (cm^{-1})	Element Analizi (Teorik/Deneysel)
3450: H_2O	C: (24,04/25,78)
3210,3111: N-H	H: (5,18/5,26)
2969-2887: Alifatik C-H gerilme	N: (22,95/22,35)
2111,2064: -N=C=S(izotiyosiyanat)	S: (17,48/17,35)
1579: C=O	
1454,1124: C-H Al düzlem dışı eğilme	
1054: CN gerilmesi	
1008,877: C-H Al düzlem dışı eğilme	
800,583: N-H düzlem dışı eğil	

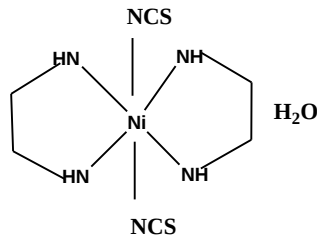
Element ve TGA analizi sonuçları yukarıda önerilen yapıya uymaktadır. $\mu_{\text{ef}}=1,0$ Co(II) başına değeri d^7 yüksek spin iyonu için beklenenden (4,3-5,2) çok düşüktür. Bu durum kompleksin iki merkezli ve Co^{+2} iyonları arasında antiferromagnetik etkileşmenin olabileceğini göstermektedir. IR spektrumunda NCS^- iyonlarının ligant olarak bağlandığını 2056 cm^{-1} deki pikin komplekste bir miktar düşük enerji bölgesine kayması ortaya koymaktadır. Ayrıca 3450 cm^{-1} civarında O-H gerilmesi, 1579 cm^{-1} de C=O ve aynı bölgede omuz olarak C-N düzlem içi eğilme pikleri görülmektedir.

UV_Görünür bölge spektrumunda 480nm civarındaki pik ${}^4T_{1g}(F) \longrightarrow {}^4T_{1g}(P)$ geçişine atfedilebilir. Diğer olması gereken iki geçiş pikinden ${}^4T_{1g} \longrightarrow {}^4A_{2g}$ piki görülmemektedir. İki elektron geçişli pik her zaman gözlenemez. [64].

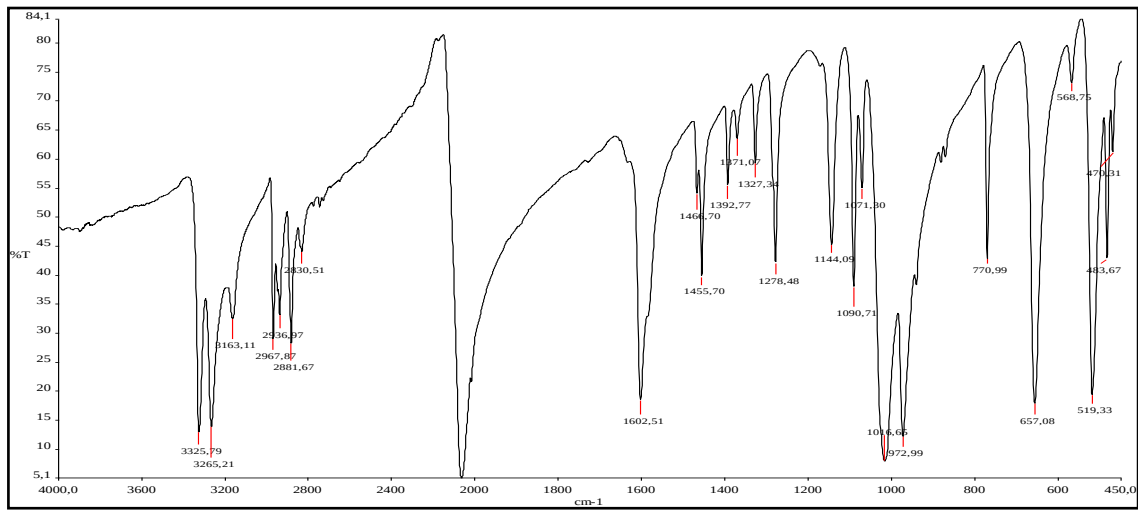
Üçüncü pik ${}^4T_{1g}(F) \longrightarrow {}^4T_{2g}(P)$ geçişi ise çok düşük enerjilidir ve spektrometrenin ölçme sınırının dışına çıkmış olabilir.

Katı hal iletkenlik grafiğinde maddenin iletkenliği $20^{\circ}C$ 'de ani bir artış göstermiş ve iletkenlik bu değerden sonra yay çizerek azalmıştır.

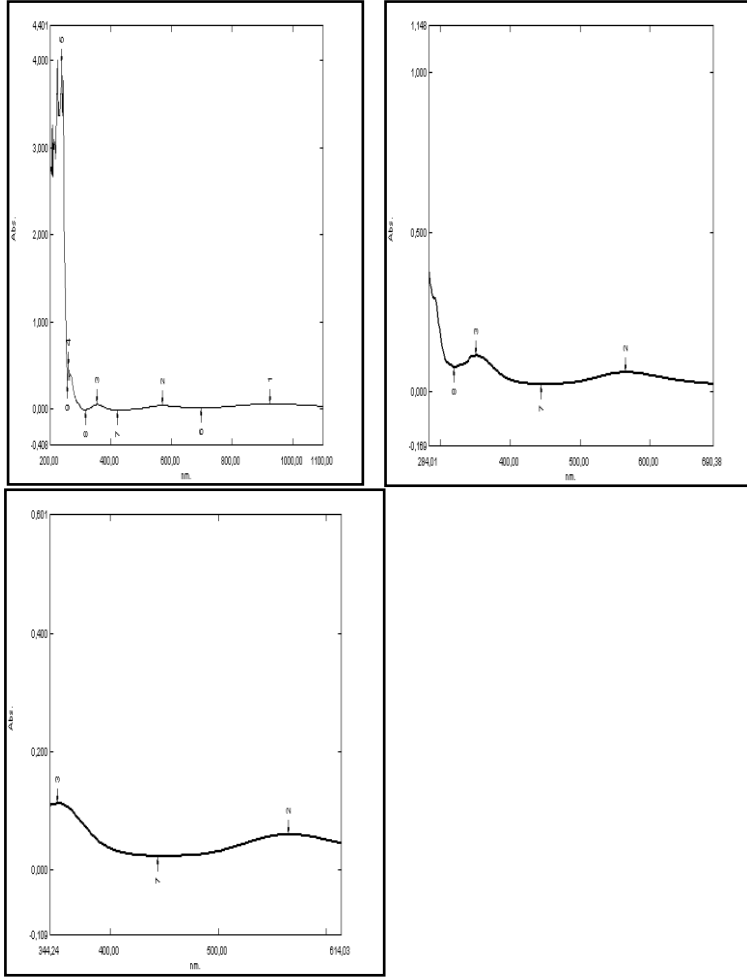
12.6.2 $Ni(en)_2(NCS)_2 \cdot H_2O$ Kompleksinin Karakterizasyonu



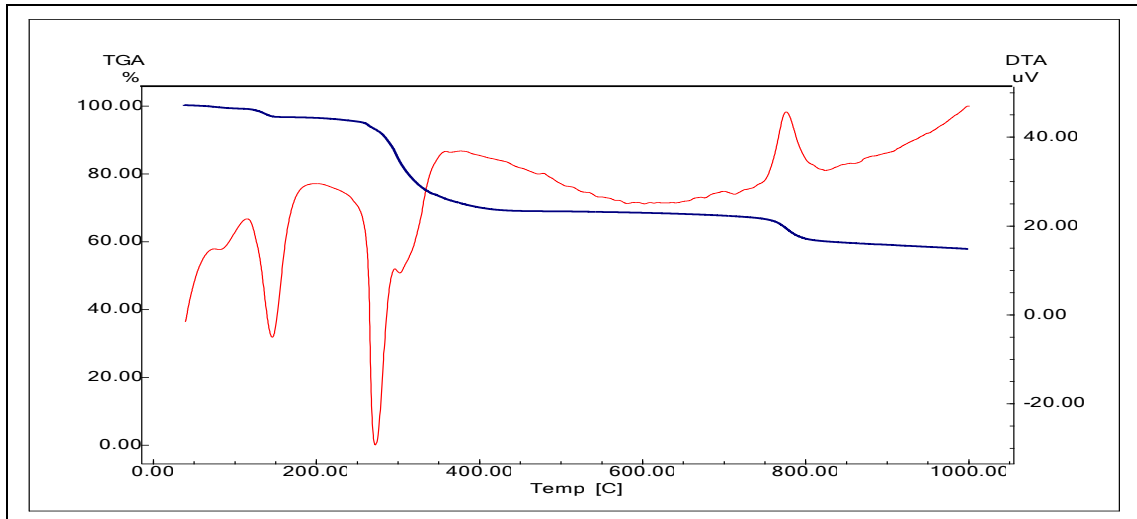
Şekil 118. $Ni(en)_2(NCS)_2 \cdot H_2O$ kompleksi



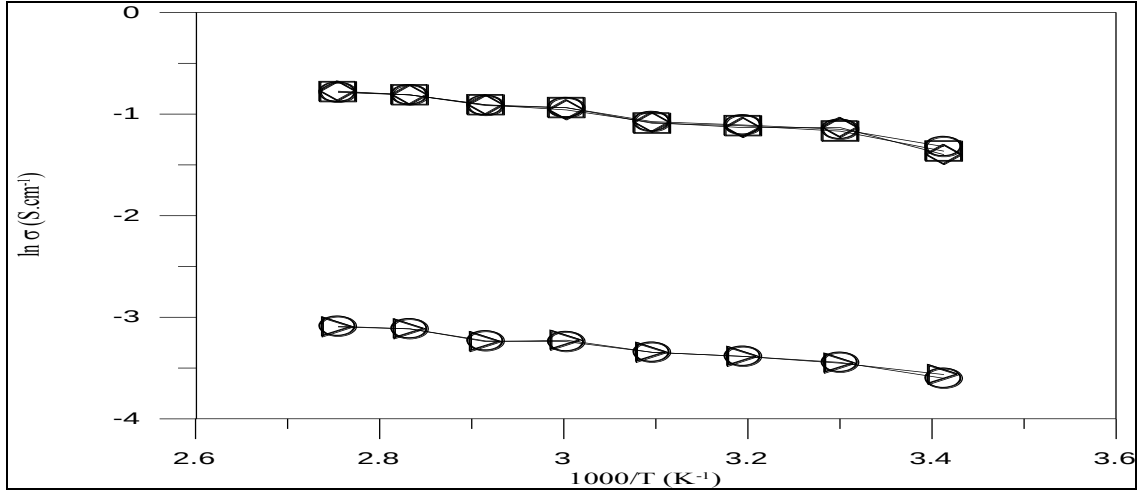
Şekil 119. $Ni(en)_2(NCS)_2 \cdot H_2O$ kompleksinin IR spektrumu



Şekil 120. $\text{Ni(en)}_2(\text{NCS})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinin UV- görünür bölge spektrumları



Şekil 121. $\text{Ni(en)}_2(\text{NCS})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinin TGA eğrisi



Şekil 122. Ni(en)₂(NCS)₂·H₂O kompleksinin farklı frekanslardaki lnσ-1000/T grafikleri (○=10Hz, □=20Hz, * =30Hz, ◇=40Hz, ▣=50Hz lerdeki eğrileri göstermektedir.)

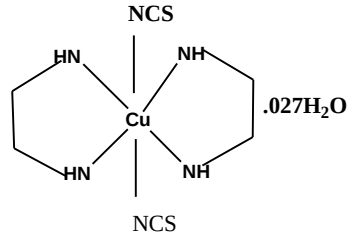
Tablo 29 Ni(en)₂(NCS)₂·H₂O kompleksinin IR ve elementel analiz sonuçları

IR (cm ⁻¹)	Element Analizi (Teorik/Deneysel)
3533: H ₂ O	C: (24,48/25,46)
3325,3163: N-H	H: (5,44/5,38)
2967-2830:Alifatik C-H gerilme	N: (28,57/28,24)
2050: -N=C=S(izotiyosiyanat)	S: 21,76/21,44)
1602:N-H eğilmesi	
1466,1090: C-H Al düzlem dışı eğilme	
1016:CN gerilmesi	
972,871:C-H Al düzlem dışı eğilme	
770,568:N-H düzlem dışı eğil	

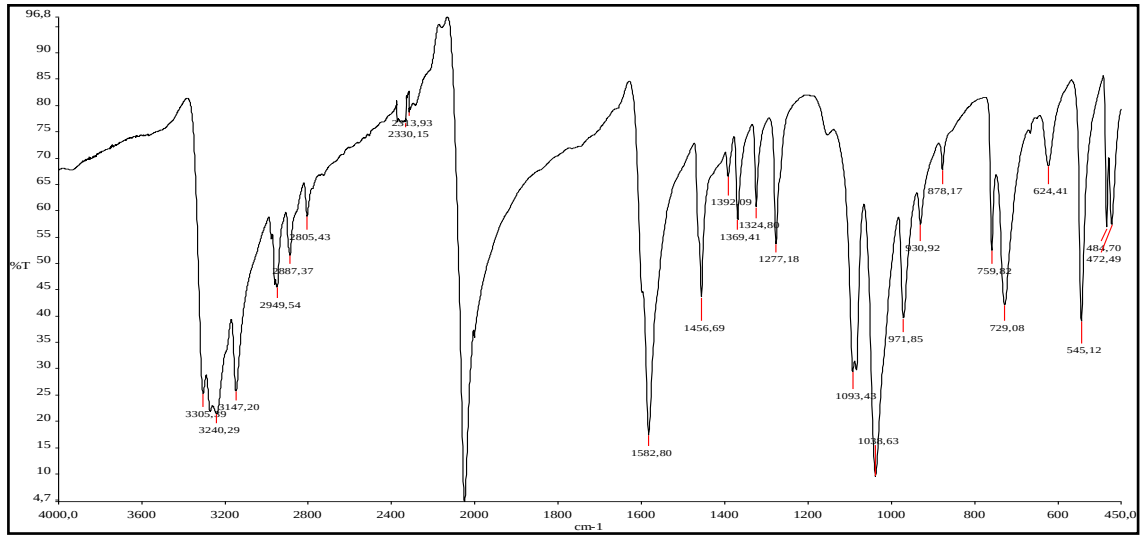
Element analizi, TGA ve $\mu_{ef} = 3,00$ BM değerlerine göre yapı yukarıdaki gibi bozulmuş oktahedral (D_{4h}) olması gerekmektedir. NCS⁻ ligandının IR spektrumunda 2060 cm⁻¹ deki pikin komplekste düşük enerjiye (2050cm⁻¹) kaydığı görülmektedir. Bu da NCS⁻ nin ligant olarak bağlandığının göstergesidir. UV-Görünür bölge spektrumunda düzgün oktahedral geometriye göre 350 nm de $^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{1g}(P)$, 570 nm civarında $^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{1g}$, 900 nm civarında yayvan bir pik olarak yayvanlık Oh $\rightarrow$ D_{4h} bozunmasından dolayı bazı terimlerin farklı enerjilere yarılmışından oluşmaktadır ve $^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{2g}$ geçişine atfedilebilir.

Katı hal iletkenlik grafiğinde maddenin iletkenliği bütün bölgelerde sıcaklıkla artmış yani madde yarı iletken özellik göstermektedir.

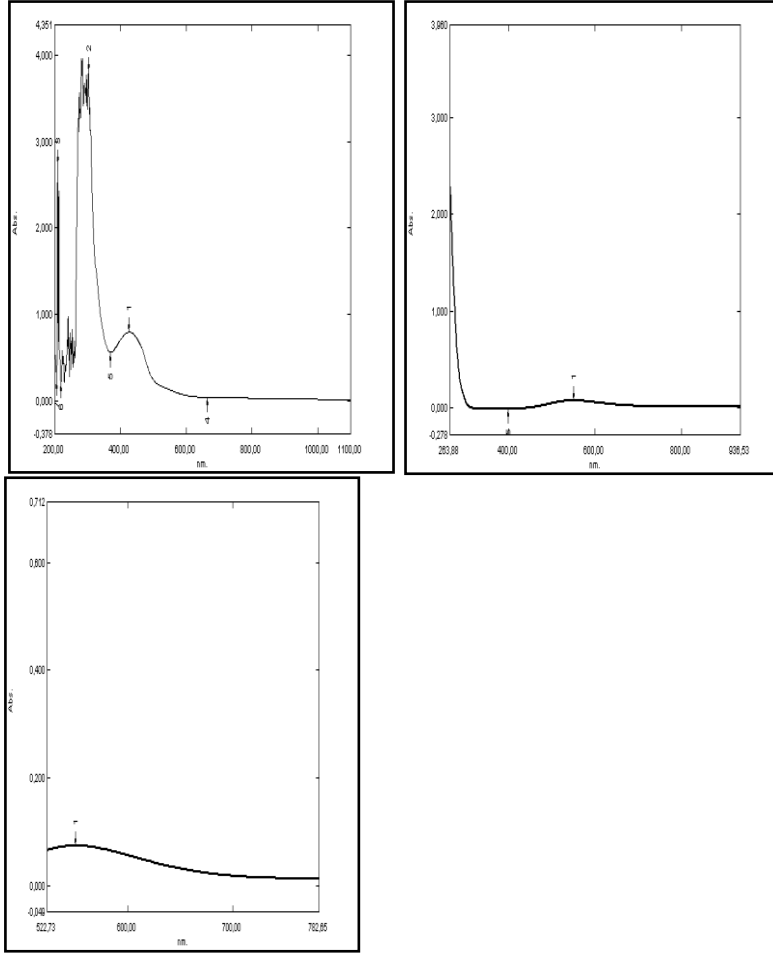
12.6.3 $\text{Cu(en)}_2(\text{NCS})_2 \cdot 0,27\text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin Karakterizasyonu



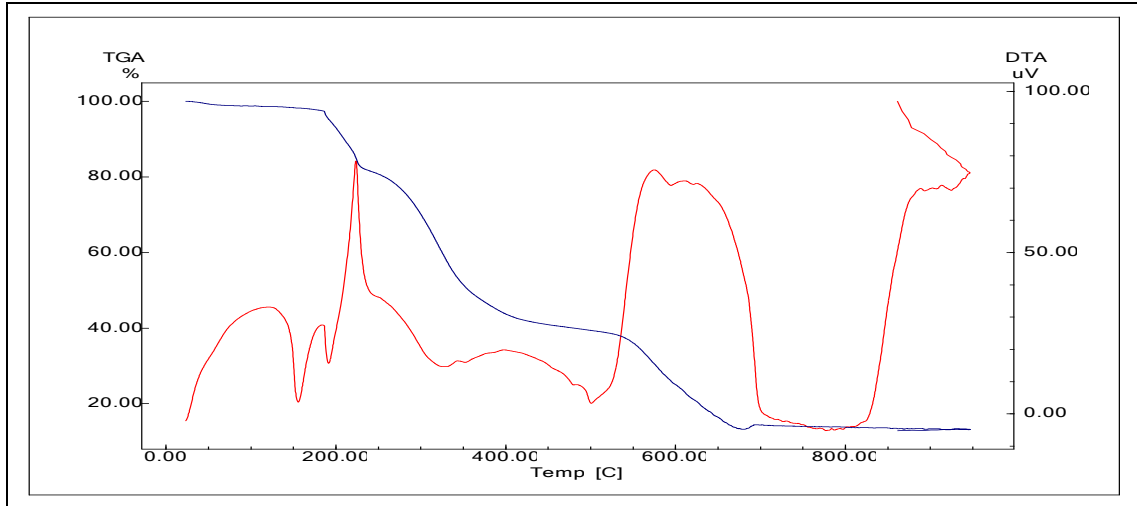
Şekil 123. $\text{Cu(en)}_2(\text{NCS})_2 \cdot 0,27\text{H}_2\text{O}$ kompleksi



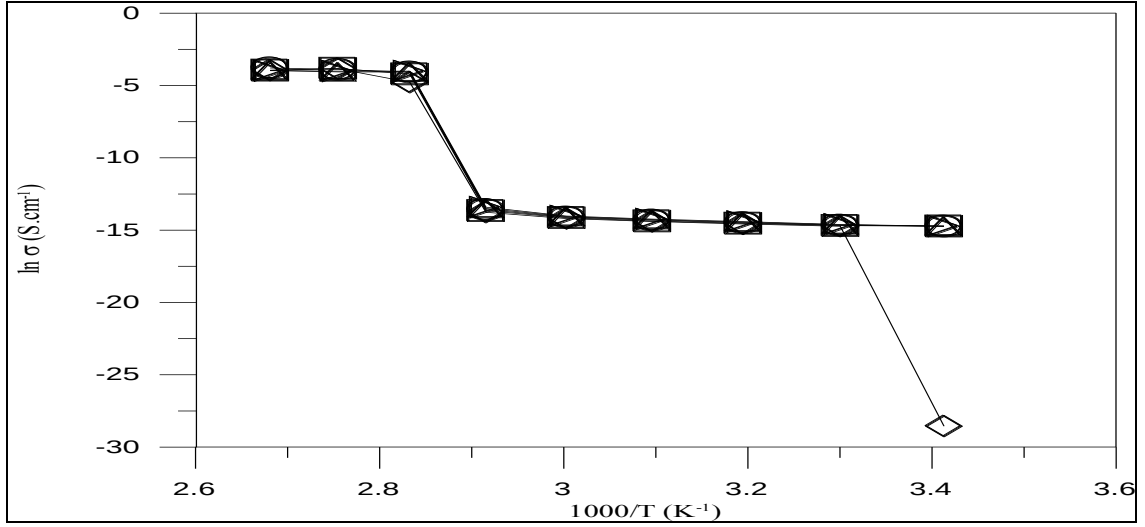
Şekil 124. $\text{Cu(en)}_2(\text{NCS})_2 \cdot 0,27\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin IR spektrumu



Şekil 125. Cu(en)₂(NCS)₂ · 0,27H₂O kompleksinin UV- görünür bölge spektrumları



Şekil 126 Cu(en)₂(NCS)₂ · 0,27H₂O kompleksinin TGA eğrisi



Şekil 127. $\text{Cu(en)}_2(\text{NCS})_2 \cdot 0,27\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin farklı frekanslardaki $\ln \sigma$ - $1000/T$ grafikleri ($\circ$ =10Hz, $\bullet$ =20Hz, $\blacksquare$ =30Hz, $\square$ =40Hz, $\blacklozenge$ =50Hz lerdeki eğrileri göstermektedir.)

Tablo 30 $\text{Cu(en)}_2(\text{NCS})_2 \cdot 0,27\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin IR ve elementel analiz sonuçları

IR (cm^{-1})	Element Analizi (Teorik/Deneysel)
3587: H_2O	C: (23,69/24,43)
3305,3147: N-H	H: (5,44/5,25)
2047:-N=C=S(izotiyosiyanat)	N: (27,64/28,22)
1582:N-H eğilmesi	S: (21,06/18,07)
1456,1093: C-H Al düzlem dışı eğilme	
1038:CN gerilmesi	
989,844:C-H Al düzlem dışı eğilme	
971,624:N-H düzlem dışı eğil	

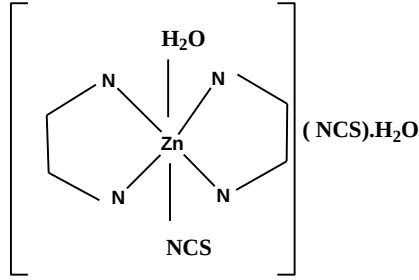
Element analizi, TGA

ve $\mu_{\text{ef}} = 3,00$ BM değerlerine göre yapı yukarıdaki gibi bozulmuş oktahedral (D_{4h}), başka bir deyişle tetragonal olması gerekmektedir. NCS^- ligandının IR spektrumunda 2060cm^{-1} deki pikin kompleksde düşük enerjiye (2047cm^{-1})kaydığı görülmektedir. Bu da NCS^- nin ligand olarak bağlandığının göstergesidir.

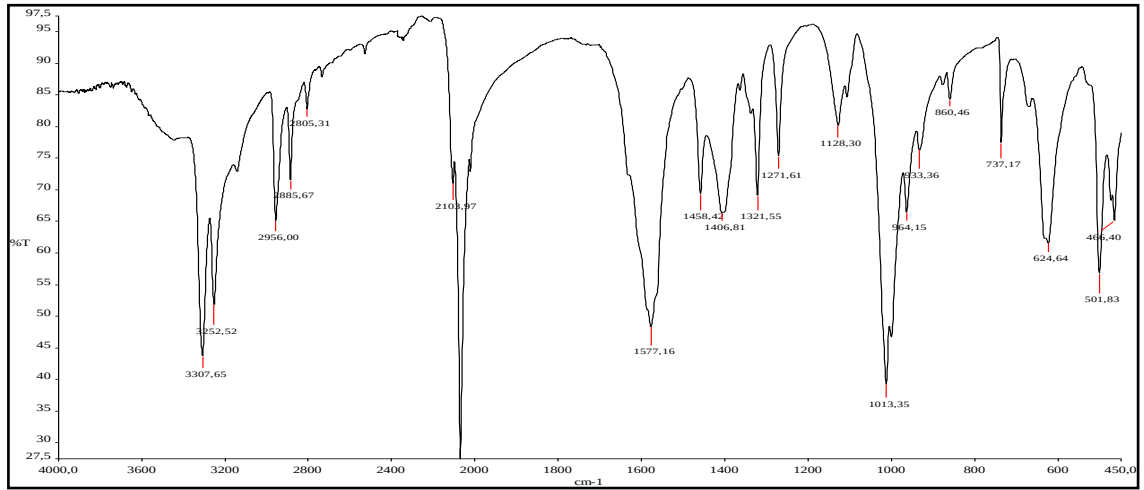
UV-Görünür bölge spektrumunda 550 nm, 800 nm ve 1050 nm de pikler görülmektedir. D_{4h} simetrisi (tetragonal geometri) ne göre $(E_g)_{\text{oh}} \rightarrow (B_{1g}, A_{1g})_{D_{4h}}$ ve $(T_{2g})_{\text{oh}} \rightarrow (B_{2g}, E_g)_{D_{4h}}$ yarılmalarının meydana geldiği görülmektedir. Buna göre 550 nm de ${}^2A_{1g} \rightarrow {}^2B_{2g}$, 800 nm de ${}^2A_{1g} \rightarrow {}^2E_g$ ve 1050 nm de ${}^2A_{2g} \rightarrow {}^2B_{2g}$ geçişleri gözlenmiş olması gerekir(61).

Katı hal iletkenlik grafiğinde maddenin iletkenliği dört bölge halinde değişim göstermektedir. 20⁰C ve 70⁰C ‘de iletkenlikte ani bir artış olurken diğer bölgelerde ise iletkenliğin sıcaklıkla değişmediği görölmektedir.

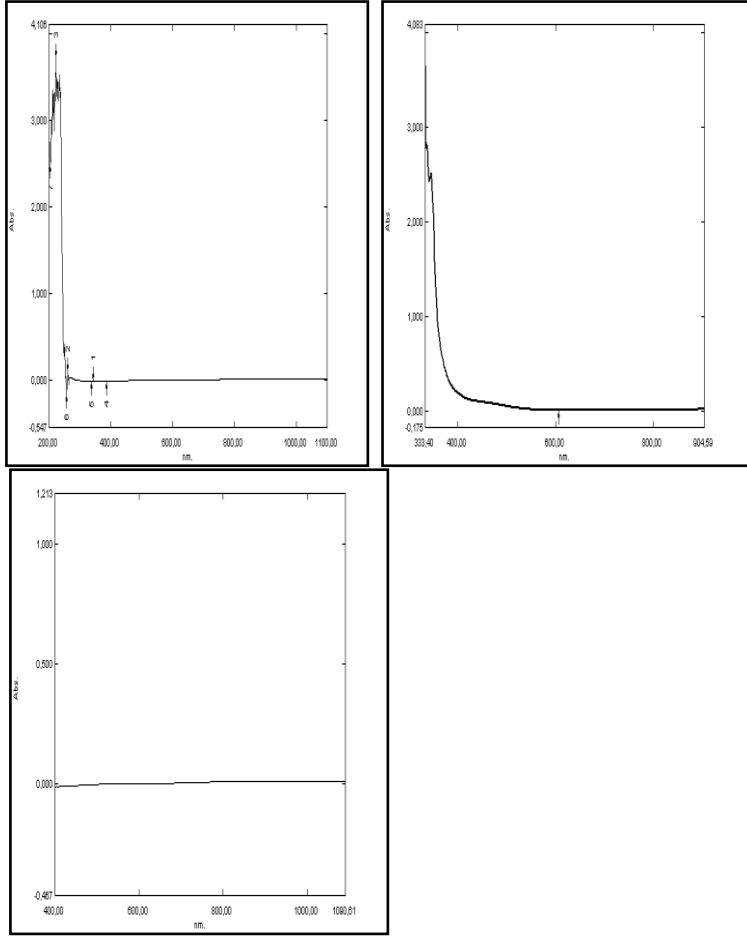
12.6.4 [Zn(en)₂(NCS)(H₂O)](NCS) . H₂O Kompleksinin Karakterizasyonu



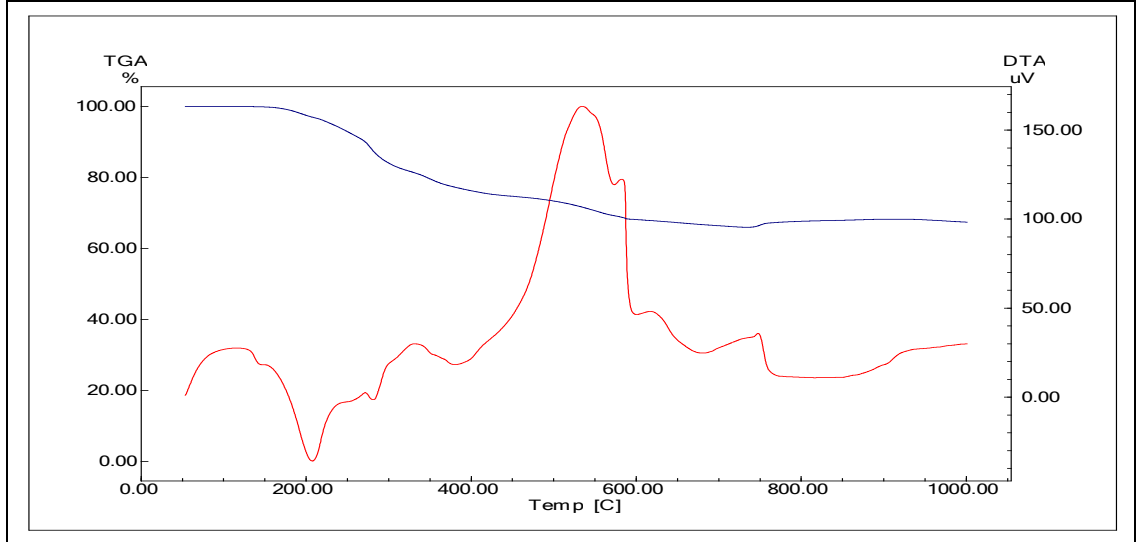
Şekil 128. [Zn(en)₂(NCS)(H₂O)](NCS) . H₂O kompleksi



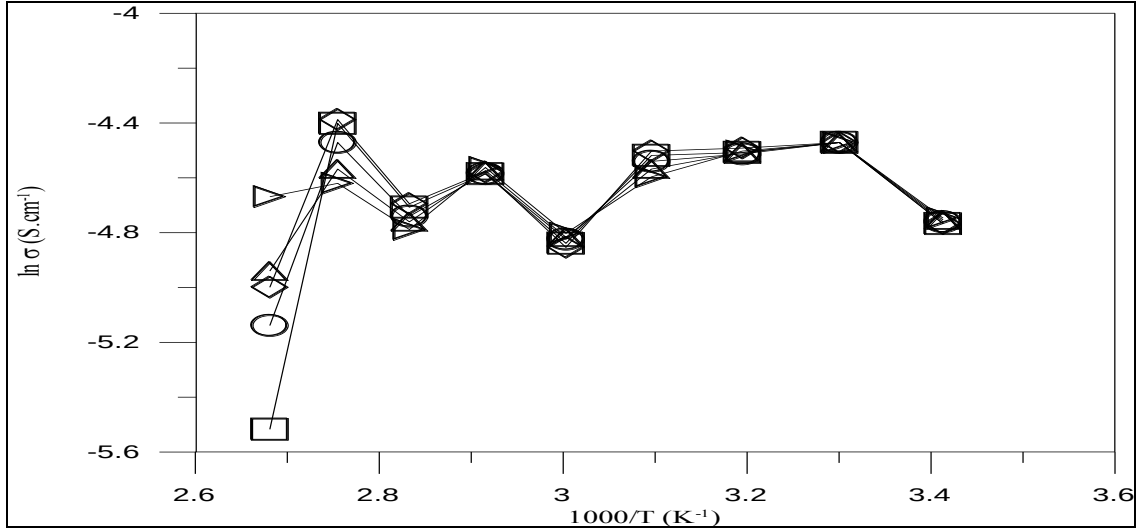
Şekil 129. [Zn(en)₂(NCS)(H₂O)](NCS).H₂O kompleksinin IR spektrumu



Şekil 130. $[\text{Zn}(\text{en})_2(\text{NCS})(\text{H}_2\text{O})](\text{NCS})\cdot\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin UV- görünür bölge spektrumları



Şekil 131. $[\text{Zn}(\text{en})_2(\text{NCS})(\text{H}_2\text{O})](\text{NCS})\cdot\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin TGA eğrisi



Şekil 132. $[\text{Zn}(\text{en})_2(\text{NCS})(\text{H}_2\text{O})](\text{NCS}).\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin farklı frekanslardaki $\ln\sigma$ - $1000/T$ grafikleri ($\circ$ =10Hz, $\square$ =20Hz, $\bullet$ =30Hz, $\triangle$ =40Hz, $\blacksquare$ =50Hz lerdeki eğrileri göstermektedir.)

Tablo 31 $[\text{Zn}(\text{en})_2(\text{NCS})(\text{H}_2\text{O})](\text{NCS}).\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin IR ve elementel analiz sonuçları

IR (cm^{-1})	Element Analizi (Teorik/Deneysel)
3456: H_2O	C: (22,57/23,93)
3307,3137: N-H	H: (5,64/5,18)
2956-2805: Alifatik C-H gerilme	N: (26,30/25,27)
1600: Koordinasyon suyu	S: (20,05/20,03)
2100: -N=C=S (izotiyosiyanat)	
1577: N-H eğilmesi	
1458,1103: C-H (alif.) düzlem dışı eğilme	
1013: CN gerilmesi	
933,860: C-H (alif.) düzlem dışı eğilme	
737,624: N-H düzlem dışı eğil	

Elem

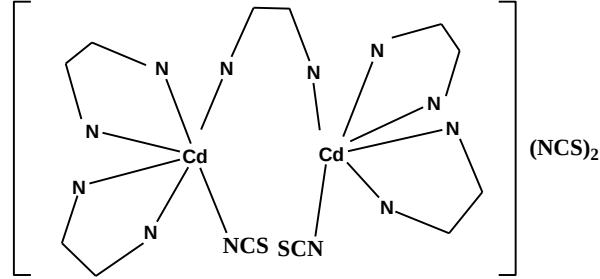
ent ve TGA analizi sonuçları yukarıdaki yapıyı doğrulamaktadır. Kompleksin IR spektrumuna göre 1600 cm^{-1} omuz şeklindeki pik bir mol koordinasyon suyuna atfedildi [60].

Ayrıca NCS^- ye ait gerilme titreşimi 2060 cm^{-1} den komplekste 2100 cm^{-1} e kaymış durumdadır. Bu da kompleksin önerildiği yapıda oluştuğunu ifade etmektedir.

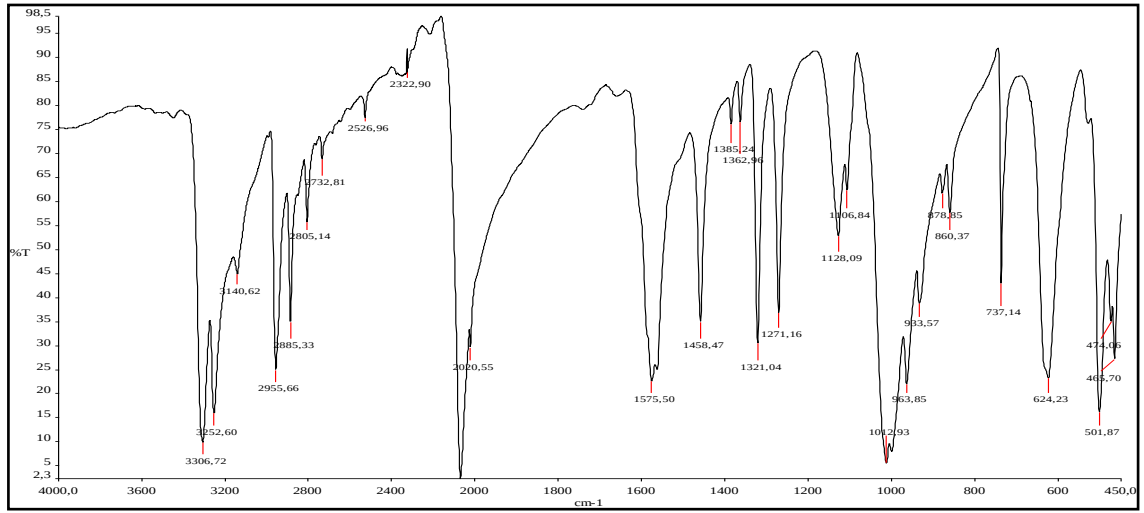
Katı hal iletkenlik grafiğinde 20°C ile 30°C arasındaki sıcaklıklarda maddenin iletkenliğinde sıcaklıkla artış olduğu, 30°C ile 50°C arasındaki sıcaklıklarda iletkenliğin sıcaklıkla değişmediği, 50°C ile 60°C ve 70°C ile 80°C arasındaki sıcaklıklarda iletkenliğin sıcaklıkla azaldığı, 60°C ile 70°C ve 80°C ile 90°C arasındaki sıcaklıklarda iletkenliğin

sıcaklıkla arttığı, 90⁰C sıcaklıktan sonra ise iletkenliğin sıcaklıkla azalmaya başladığı görülmektedir.

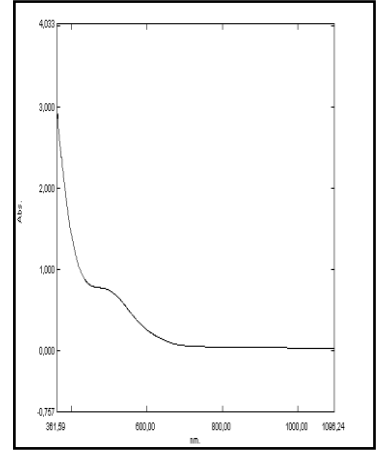
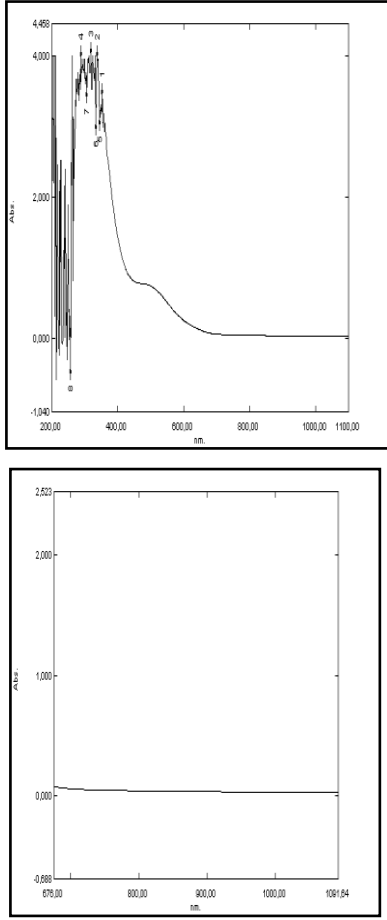
12.6.5 [Cd₂(en)₅(NCS)₂](NCS)₂ Kompleksinin Karakterizasyonu



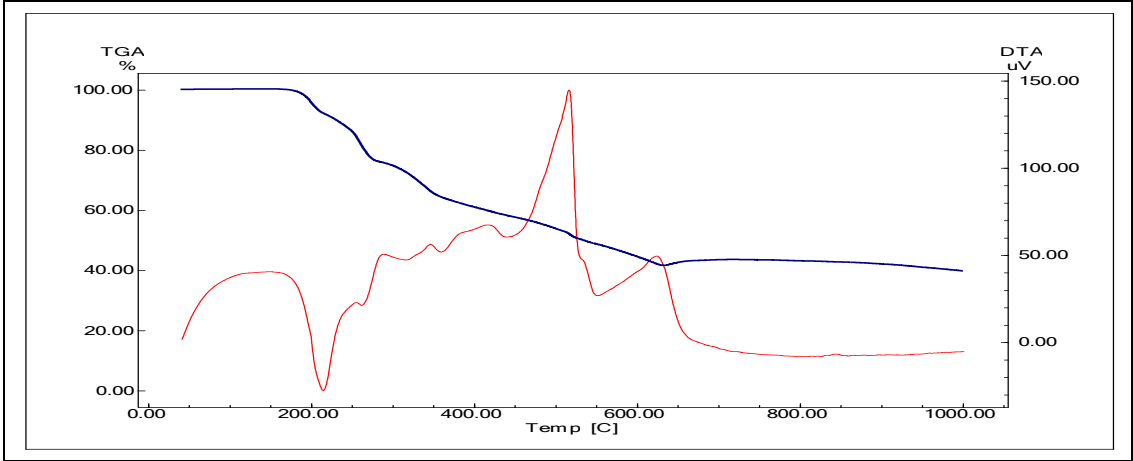
Şekil 133. [Cd₂(en)₅(NCS)₂](NCS)₂ kompleksi



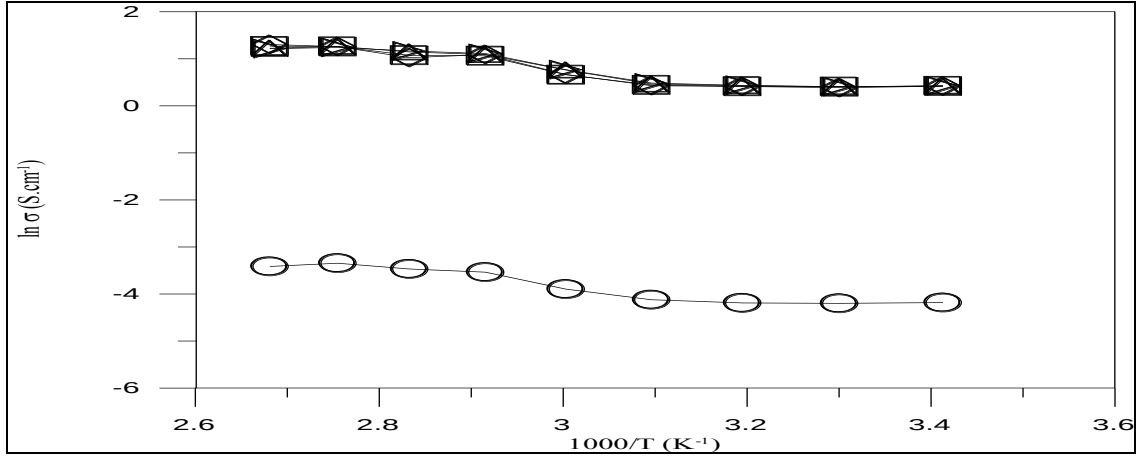
Şekil 134. [Cd₂(en)₅(NCS)₂](NCS)₂ kompleksinin IR spektrumu



Şekil 135. $[\text{Cd}_2(\text{en})_5(\text{NCS})_2](\text{NCS})_2$ kompleksinin UV görünür bölge spektrumları



Şekil 136. $[\text{Cd}_2(\text{en})_5(\text{NCS})_2](\text{NCS})_2$ kompleksinin TGA eğrisi



Şekil 137. $[\text{Cd}_2(\text{en})_5(\text{SCN})_2](\text{NCS})_2$ kompleksinin farklı frekanslardaki $\ln \sigma$ - $1000/T$ grafikleri ($\square$ =10Hz, $\square$ =20Hz, $\square$ =30Hz, $\square$ =40Hz, $\square$ =50Hz lerdeki eğrileri göstermektedir.)

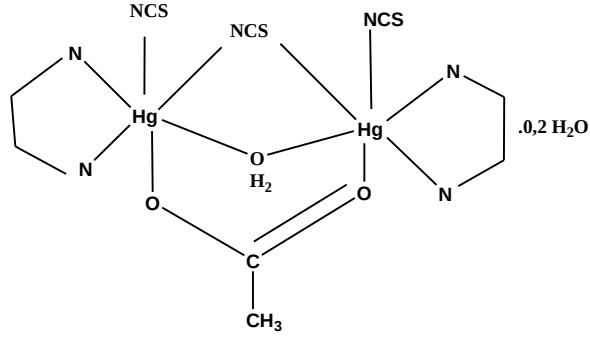
Tablo 32 $[\text{Cd}_2(\text{en})_5(\text{SCN})_2](\text{NCS})_2$ kompleksinin IR ve elementel analiz sonuçları

IR (cm^{-1})	Element Analizi (Teorik/Deneysel)
3435: H_2O	C: (22,22/23,94)
3307,3146: N-H	H: (5,29/5,20)
2956-2805: Alifatik C-H gerilme	N: (26,00/27,15)
2068,2020: $-\text{N}=\text{C}=\text{S}$ (izotiyosiyanat)	S: (17,00/18,80)
1644: Koordinasyon suyu	
1600: C=O gerilme	
1576: N-H eğilmesi	
1458,1106: C-H Al düzlem dışı eğilme	
1013: CN gerilmesi	
964,860: C-H Al düzlem dışı eğilme	
737,624: N-H düzlem dışı eğil	

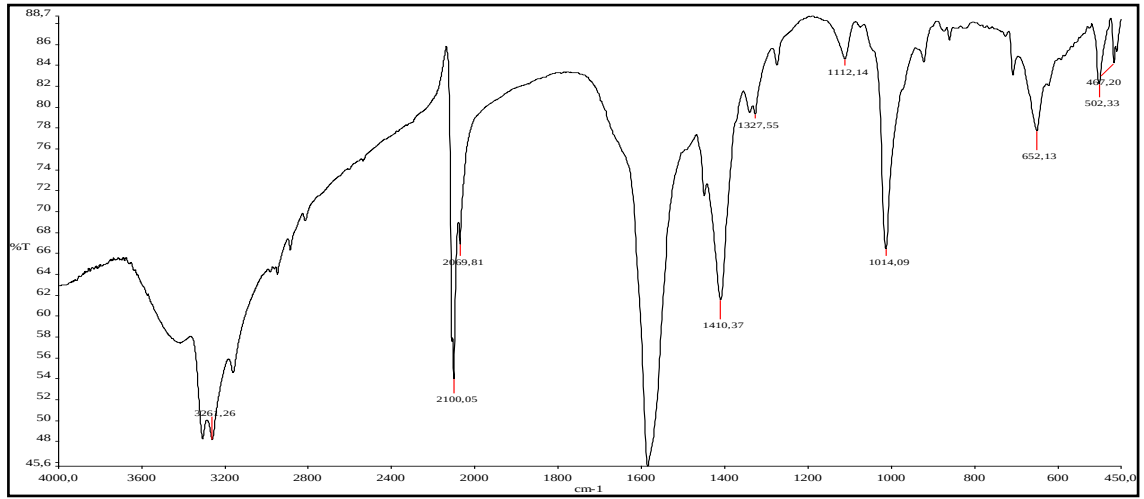
Element ve TGA analizi sonuçları yukarıdaki yapıya uygun olmaktadır. Kompleksin IR spektrumuna göre 1644cm^{-1} omuz şeklindeki pik bir mol koordinasyon suyuna atfedildi [59]. Ayrıca 1600 cm^{-1} civarında C=O gerilme titreşimi bulunmaktadır. Ayrıca NCS'ye ait gerilme titreşimi 2060 cm^{-1} den komplekste 2100cm^{-1} e kaymış durumdadır. Bu sonuçlar önerilen yapıyı doğrulamaktadır.

Katı hal iletkenlik grafiğinde 20°C ile 30°C arasındaki sıcaklıklarda maddenin iletkenliğinin sıcaklıkla değişmediği, 30°C 'nin üzerindeki sıcaklıklarda ise maddenin iletkenliğinin sıcaklıkla arttığı gözlenmiştir. Yani madde yarı iletken davranmıştır.

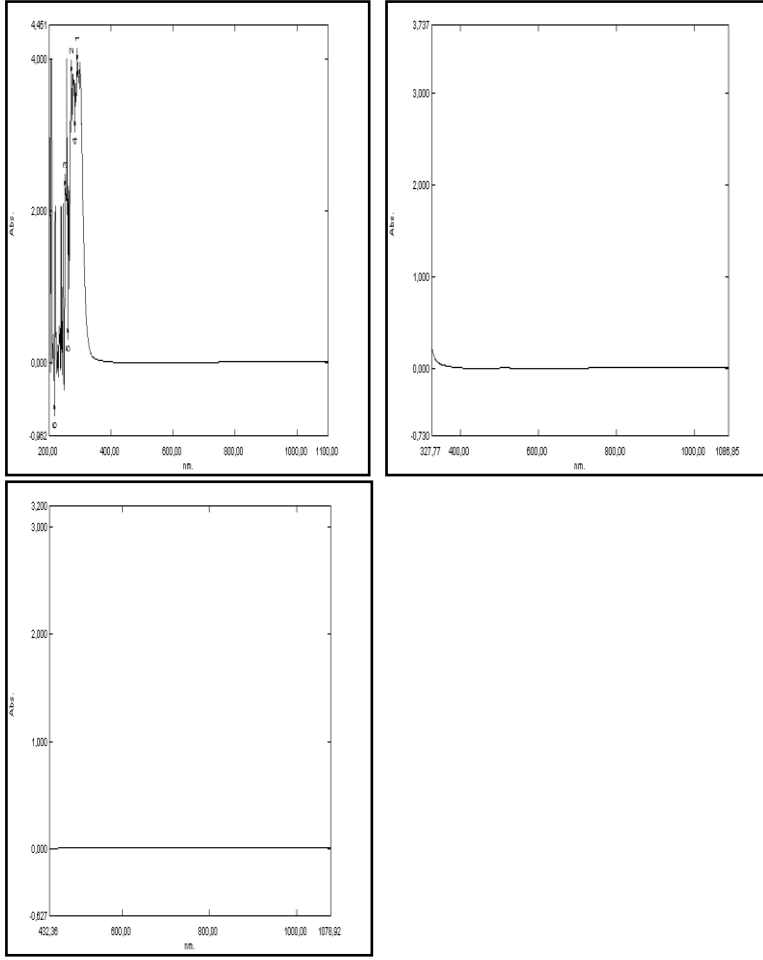
12.6.6 $\text{Hg}_2(\text{en})_2(\text{NCS})_3(\text{CH}_3\text{COO})(\text{H}_2\text{O}) \cdot 0,2\text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin Karakterizasyonu



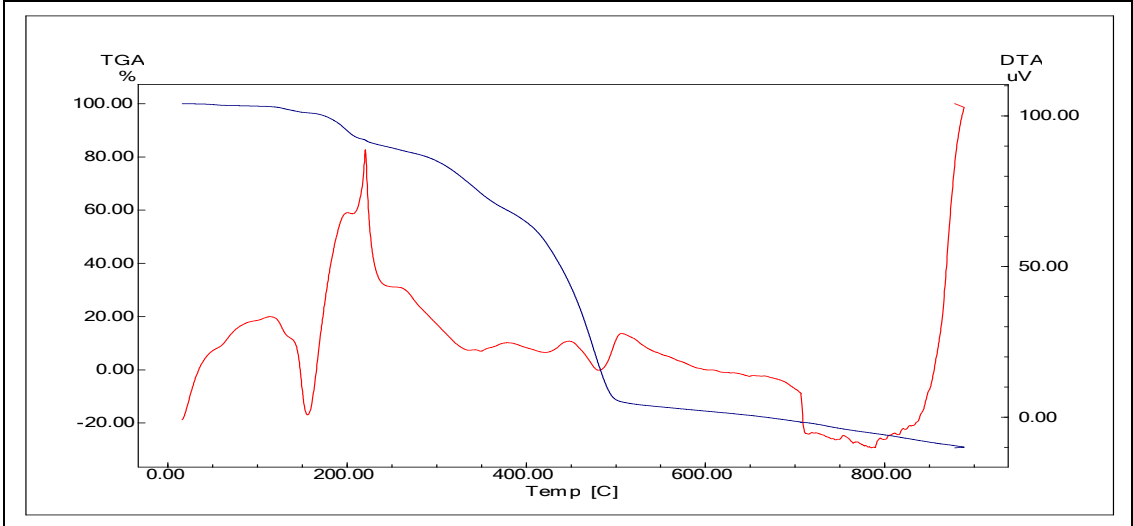
Şekil 138. $\text{Hg}_2(\text{en})_2(\text{NCS})_3(\text{CH}_3\text{COO})(\text{H}_2\text{O}) \cdot 0,2\text{H}_2\text{O}$ kompleksi



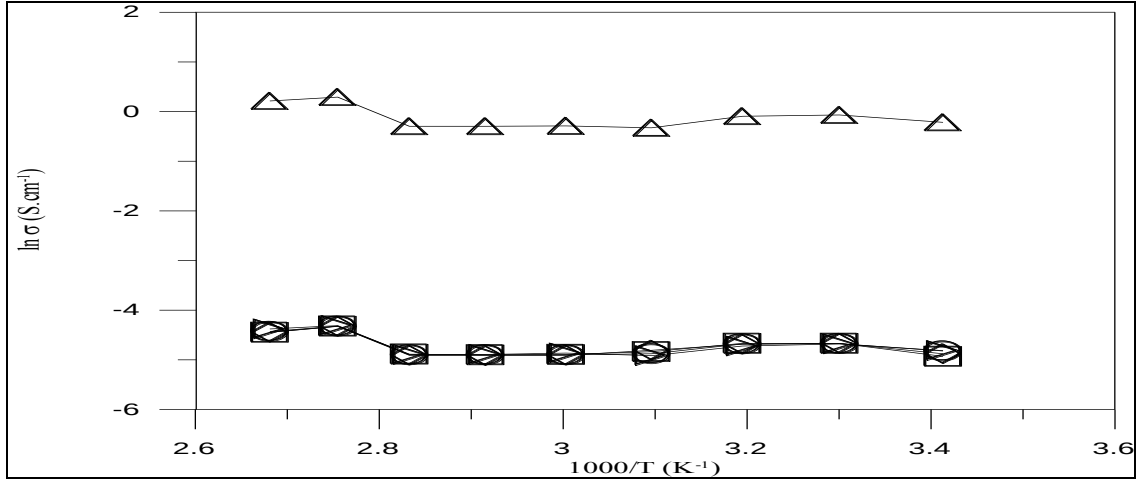
Şekil 139. $\text{Hg}_2(\text{en})_2(\text{NCS})_3(\text{CH}_3\text{COO})(\text{H}_2\text{O}) \cdot 0,2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin IR spektrumu



Şekil 140. $\text{Hg}_2(\text{en})_2(\text{NCS})_3(\text{CH}_3\text{COO})(\text{H}_2\text{O}) \cdot 0,2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin UV görünür bölge spektrumları



Şekil 141. $\text{Hg}_2(\text{en})_2(\text{NCS})_3(\text{CH}_3\text{COO})(\text{H}_2\text{O}) \cdot 0,2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin TGA eğrisi



Şekil 142. $\text{Hg}_2(\text{en})_2(\text{NCS})_3(\text{CH}_3\text{COO})(\text{H}_2\text{O}) \cdot 0,2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin farklı frekanslardaki $\ln \sigma$ - $1000/T$ grafikleri ($\triangle$ =10Hz, $\blacksquare$ =20Hz, $\bullet$ =30Hz, $\blacklozenge$ =40Hz, $\blacksquare$ =50Hz lerdeki eğrileri göstermektedir.)

Tablo 33 $\text{Hg}_2(\text{en})_2(\text{NCS})_3(\text{CH}_3\text{COO})(\text{H}_2\text{O}) \cdot 0,2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin IR ve elementel analiz sonuçları

IR (cm^{-1})	Element Analizi (Teorik/Deneysel)
3431: H_2O	C: (14,00/13,32)
3310,3160: N-H	H: (2,72/2,44)
2987-2818: Alifatik C-H gerilme	N: (12,71/13,40)
2100: -N=C=S (izotiyosiyanat)	S: (12,45/14,31)
1644: Koordinasyon suyu	
1585: C=O gerilme	
1449,1043: C-H Al düzlem dışı eğilme	
1014: CN gerilmesi	
968,860: C-H Al düzlem dışı eğilme	
789,652: N-H düzlem dışı eğil	

Element ve TGA analizi sonuçları yukarıdaki yapıyı doğrulamaktadır. Kompleksin IR spektrumuna göre 1644 cm^{-1} omuz şeklindeki pik bir mol koordinasyon suyuna atfedildi [59].

Ayrıca 1600 cm^{-1} civarında C=O gerilme titreşimi bulunmaktadır. Ayrıca NCS^- ye ait gerilme titreşimi 2060 cm^{-1} den komplekste 2100 cm^{-1} e kaymış durumdadır. Bu sonuçlar önerilen yapıyı doğrulamaktadır.

Katı hal iletkenlik grafiğinde 20°C ile 30°C arasındaki sıcaklıklarda maddenin iletkenliğinde sıcaklıkla artış olduğu, 30°C ile 40°C ve 60°C ile 80°C arasındaki sıcaklıklarda iletkenliğin sıcaklıkla değişmediği, 40°C ile 55°C arasındaki sıcaklıklarda iletkenliğin sıcaklıkla azaldığı, 80°C 'de ise ani bir artışın olduğu, 90°C sıcaklıktan sonra ise iletkenliğin sıcaklıkla azalmaya başladığı görülmektedir.

13. SONUÇ

Sentezlenen kompleksler genellikle planlanan yapıda sentezlenebilmiştir. Fakat $\text{Zn}_2(\text{Phen})_3\text{Cl}_4$, $[\text{Co}_2(\text{en})_5]\text{Cl}_4 \cdot 1,8\text{H}_2\text{O}$, $\text{Hg}_2(\text{en})_2\text{NCS}_3(\text{CH}_3\text{COO})(\text{H}_2\text{O}) \cdot 0,2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cd}_2(\text{en})_5(\text{NCS})_2](\text{NCS})_2$ kompleksleri düşündüğümüzün dışında iki merkezli olarak oluşmuşlardır. İzotiyosiyanat ligandının azot üzerinden metale bağlandığını düşünmekteyiz. Çünkü IR titreşim piki $2060 - 2100 \text{ cm}^{-1}$ civarında oluşmuştur. Kükürt üzerinden bağlananlarda ise IR titreşim pikinin 2100 cm^{-1} üzerinde meydana geldiği literatürde belirtilmektedir.[26] Sentezlenen komplekslerin bazılarında NCS^- IR piki yüksek enerjiye bazılarında ise düşük enerjiye kaymıştır. Bu farklı enerjilere kaymanın sebebini açıklamak kolay görünmemektedir.

Örneğin $\text{Cu(en)}_2(\text{NCS})_2 \cdot 0,27\text{H}_2\text{O}$ kompleksinde düşük enerjiye kayarken $\text{Cu(Phen)}_2(\text{NCS})_2$ kompleksinde yüksek enerjiye kaymıştır. Benzer durum aynı ligantların Ni(II) komplekslerinde de görülmektedir. Genelde fenantrolin ligandının bulunduğu komplekslerde yüksek enerjiye, etilendiaminin bulunduğu komplekslerde ise düşük enerjiye kaymıştır. Fakat Cd(II) ile Hg(II) 'nin iki dişli kompleksi bu duruma uymamaktadır. Yüksek enerjiye kayma durumunda $(\text{NCS})^-$ 'deki $\text{C}=\text{N}$ bağının elektron akışı ile güçlendiği düşük enerjiye kayanlarda ise bu bağın elektron akışının olmaması sebebiyle zayıfladığı düşünülebilir. Bu etkiye fenantrolin ligandının konjuge bağlarının bir şekilde etkisinin de olduğu söylenebilir.

Komplekslerin katı hal iletkenlikleri, klorür ligandının bulunduğu komplekslerde düşük seviyede, asetat ve izotiyosiyanat ligantlarının bulunduğu komplekslerde ise klorürünkine kıyasla daha yüksek seviyede olduğu görülmüştür. Fenantrolin ve etilendaimin ligantlarının iletkenliğe katkıları konusunda yapılan çalışmadan bir sonuç çıkarmak kolay görülmemektedir. Enteresan bir şekilde klorür ligandının bulunduğu komplekslerin hiç birinde yarı iletken özellik gözlenmemiştir. Sentezlenen komplekslerde yarı iletken özelliğin, kompleksin iyonik veya iyonik olmama karakterine göre değişmediği görülmektedir. Sentezlenen komplekslerin yaklaşık yarısında, çalışma aralığının belli bölgelerinde veya tamamında yarı iletken özellik gözlenmiştir.

14.KAYNAKLAR

1. Porterfield, W.W., 1986, Inorganic Chemistry, Addison Wesley Publishing Company, pp. 286, Sydney-Canada
2. Huheey, E. J., 1972, *Inorganic Chemistry*, Principles of Structure and Reactivity, Harper and Row, New York.
3. Bekaroğlu, Ö., Tan, N., 1990, Anorganik Kimya I, Gazi Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları Ankara
4. Griffith, J.S., Orgel, L.E., 1957. Ligand-Field Teory, Quart. REVS., Vol. 11, pp. 381-389.
5. Bekaroğlu, Ö., 1972, Koordinasyon Kimyası, Kurtuluş Matbaası, İstanbul.

6. Ian, L. and et. al.,1987, Coordination Chemistry of Semiconductor Photoelectrodes: Reactions of Etched n-GaAs With Co (III) Complexes J.Am. Chem. Soc.109,3472-3474
7. Richard, P. Von Duyne, and et. al., 1985, Surface-Enhanced Resonance Raman Spectroscopy of Transition Metal (Fe and Ru) Complexes on Ag/GaAs and Ag/Si'', J.Phys.Chem.89,4055-4061
8. Moser, J., and et. al., 1991, Surface Complexation of Colloidal Semiconductors Strongly Enhances Interfacial Electron-Transfer Rates', Langmuir 7,30,12-18.
9. Masound, M. S., and et. al. 1986, Conducting Properties of Some Azo complexes'' Reactivity of Solids, 2,269-276.
10. Ulrich, T., and et.al., 1984 , [1.1] Ferrocenophones as Effective Catalysts in the Photoelectrochemical Hydrogen Evolution From Acidic Aqueous Media'', J. Am. Chem. Soc. 106,5361-5382.
11. Sarıkahya, Y., Güler, Ç., Sarıkahya, F., 1987, Genel Kimya II, Bük Basımevi, Bornova İzmir
12. Gündüz, T., 1994, Koordinasyon Kimyası, Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Ankara
13. Pursell, K.F., Kotz, J.C., 1977. Inorganic Chemistry, W.B. Saunders Co.,Philadelphia
14. Fessenden, R.J., and Fessenden, J.S.,1990. Organic Chemistry, Boks/Cole Publishing Company
15. Tunalı, N.K., Özkar, S., 1993, Anorganik Kimya Gazi Üniversitesi Yayınları No: 185, Ankara
16. Durmuş, S., 1992, O-Fenilendiaminin Bazı Geçiş Metalleriyle Komplekslerinin Sentezi ve Yapılarının Aydınlatılması. Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi
17. Brunner,H.Hankofer, P., and Trettinger, B., 1990, Chem. Ber., 123, 1029-1038
18. Bipin,B.M.,and Dependra,P.,1984,Transition Met. Chem.,24,4730-4733
19. Salah, S.M., 1994. Polyhedron, Vol. 13, No :9, pp. 1467-1473
20. Bouwman, E., Driessen, W.L., and Reedjik, J., 1985 Inorganic Chem., 24, 4730-4733
21. Khokhar, A.R., Shamsuddin, S., and Quanyon, X., 1994 Inorganica Chimica Acta,219, 293-297
22. Kofod, P., Larsen, E., Larsen, S., Niwany, D., Sprinborg, J.,and Paulsen, G.B.,1994. Acta
23. Shamsuddin, S., and Khokhar, A.R., 1994, J. Coord. Chem., 33, pp. 83-91
24. Aizawa,S.I., Lida, S. Matsuda, K.and Funahashi, S.,1996.Inorganik.chem.,35,1338- 1342
25. Erdik, E., 1993. Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler, Gazi Büro Kitapevi,Ankara
26. Erdik, E.,Obalı, M., Yüksekışık, N., Öktemir, A., Pekel, T., İhsanoğlu, E., 1987. Denel Organik Kimya

27. Bekaroğlu, Ö., Can, S., 1988, Synthesis and Characterization of a Crown-Ether Substituted Salicylaldimine Schiff Base Ligands and Its Complexes with Cobalt(II), Copper(II), Nickel(II) and Uranyl(IV), J. Chem. Soc. Dalton Trans, 2831.
28. Griffith, J.S., Orgel, L.E., 1957. Ligand-Field Teory, Quart. REVS., Vol. 11, pp. 381-389.
29. Huheey, E. J., 1972, *Inorganic Chemistry*, Principles of Structure and Reactivity, Harper and Row, New York.
30. Diaz, R., Reyes, O., Francois, A., Leiva, A.M. and Loeb, B. Synthesis of a New Polypyridinic Highly Conjugated Ligand With Electron-Acceptor Properties, Tetrahedron Letters 42 (2001) 6463-6467.
31. Ian, L. and et. al., 1987, Coordination Chemistry of Semiconductor Photoelectrodes: Reactions of Etched n-GaAs With Co (III) Complexes J. Am. Chem. Soc. 109, 3472-3474
32. Clement, O., Macartney, D.H. and Buncel, E. , Reactions of 1,10-Phenanthroline Complexes of Pt(II) With Purines. Evidence for Mono-Coordinated 2,9-Dimethyl-1,10-Phenanthroline (dmphen) Ligand in the Complex Between (Pt(dmphen)) and Guanosine , Inorganica Chimica Acta 264 (1997) 117-124.
33. Itokazu, M.K., Polo, A.S D.L.A. Bignizzo, C. A., and Iha, N.Y.M., Syntheses and Spectroscopic Characterization of L=trans-and cis-1,2-bis (4-pyridyl) Ethylene, Inorganica Chimica Acta 313 (2001) 149-155.
34. Abbate, F., Orioli, P., Bruni, B., Marcon, G. and Messori, L., Crystal Structure and Solution Chemistry of the Cytotoxic Complex 1,2-dichloro (o-phenanthroline) Gold(III) Chloride, Inorganica Chimica Acta 311(2000) 1-5.
35. Zhen, Q.Z., Ye, B.H., Liu, J.G., Zhank, Q.L., Nian, Ji, L. and Wang, L., Synthesis, Characterization and DNA-Binding Properties of $(\text{Ru}(\text{phen})_2\text{tapt})^{+2}$ and $(\text{Ru}(\text{phen})_2\text{dptatp})^{+2}$, Inorganica Chimica Acta 303 (2000) 141-147.
36. Holder, E., Trap, G., Grimm, J.C., Schurig, V. and Lindner, E., Synthesis and Rapid Enantiomeric Separation of the Chiral Mixed Ligand (5-(4-hydroxybutyl)-5-Methyl-2,2-Bipyridine)-Bis (1,10-Phenanthroline) - Ruthenium(II) Complex by Electrokinetic Chromatography, Tetrahedron: Asymmetry 13 (2002) 2673-2678.
37. Jin, V.X., and Ranford, J.D., Complexes of Platinum(II) or Palladium(II) With 1,10-Phenanthroline and Amino Acids, Inorganica Chimica Acta 304 (2000) 38-44.
38. Stetterfield, M. and Brodbeld, J.S., Relative Binding Energies of Gas-Phase Pyridyl Ligand/Metal Complexes by Quadrupole Ion Trap Energy-Variable Collisionally Activated Dissociation in a Quadrupole Ion Trap, Inorg. Chem. 2001, 40, 5393-5400.

39. Wang, Z.M., Lin, H.K., Zhu, S.R., Liu, T.F. and Chen, Y.T., Spectroscopy, Cytotoxicity and DNA-Binding of the Lanthanum(III) Complex of an L-Valine Derivative of 1,10-Phenanthroline, *Journal Inorganic Biochemistry* 89 (2002) 97-106.
40. Şekerci, M., 1997, 1,3-Dioksaşikloalkan Alkilamino Grupları İçeren Ligandların Metal Komplekslerinin Eldesi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Elazığ.
41. Şerbetçi, Z. 1,10 Fenantrolinin İmin, İmidazol Türevlerinin Sentezi ve Bazı Metal Komplekslerinin İncelenmesi Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Elazığ 2006.
42. Sarıkaya, H. Y., Bazı Barbiturik Asit Türevlerinin Metal Komplekslerinin Eldesi ve Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilimdalı, 2002.
43. Şeran, E., 6,7-O-Siklohegziliden-1-Amino-4-Azoheptan Ligandının V, Cr, Mn, Fe Metallerinin Klor Tuzları ile Komplekslerinin Sentezi ve İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilimdalı, 2002.
44. Bayrak, M., Temel Elektrik ve Manyetizma, Atlas Yayınları, İstanbul, 2002.
45. Serway, R.A., Beichner, R.J., Fen ve Mühendislik İçin Fizik, Palme Yayıncılık, Ankara, 2002.
46. Çolakoğlu, K., Fizik İlkeleri, Palme Yayıncılık, Ankara, 2000.
47. Tunalı, N.K., Özkar, S., Anorganik Kimya, Gazi Kitabevi, Ankara, 1999.
48. Özdaş, K., Fenciler ve Mühendisler İçin Fizik, Bilim Teknik Yayınları, Eskişehir, 1995.
49. Chang, R., Fen ve Mühendislik Bölümleri İçin Kimya, Beta Yayınları, İstanbul, 2000.
50. Purcell, E. M., Elektrik ve Manyetizma, Bilim Yayınları, Ankara, 1994.
51. Shriver, D. F., Atkins, P. W., Anorganik Kimya, Bilim Yayıncılık, Ankara, 1999.
52. Cafer, T., Katı Hal Elektronığı, Yıldız Teknik Üniversitesi Vakfı yayınları, İstanbul, 2000.
53. Hook, J.R., Hall, H.E., Katı Hal Fiziği, Literatür Yayınları, İstanbul, 1999.
54. Köroğlu, H., Denel Fizik, Fen Yayınevi, Ankara, 1975.
55. Alpaut, O., Elektrokimya, Hacettepe Üniversitesi Yayınları, Ankara, 1978.
56. Kittel, C., Katıhal Fiziğine Giriş, Güven Kitap Yayın Dağıtım, İstanbul, 1996.
57. Masoud, M.S., El-Enein, S.A., and El-Shereafy, E.ğ 1991. Electrical Conductivity Properties of Some O-Substituted Arylazo – Barbiturate Complexes at Different Temperatures, *Journal of Thermal Analysis*, 37, 365-373.
58. Martinez, E.S., Calleja, R.D., Bergez, P., Kudnig, J. And Klar, G., 1989. Structure, Electrical Conductivity and Dielectric Relaxation of a 1,2-Dimethoxybenzene-Tetracyanoethene 1:1 Complex, *Synt. Metals*, 32, 79-89.

59. Advanced Inorganic Chemistry Fouth Edition.F.Albert Cotton, G.Wilkinson Wiley-interscience publication New-York,1980.
60. Inorganic Electronic Spectrocopy, second Edition A.B.P. Lever, New-York ,1986
61. ChemicalApplicationof GroupTheory,F Albert Cotton,Willey-Inter Science Second Edition ,New-York,1971.
62. Koordinasyon kimyası Turgut GÜNDÜZ Ankara üniversitesi fen fakültesi Bilge Yayıncılık 1994.
63. Chemistryof elements,N.N.Greenwood and A.Earnshow,First edition pergamon pres,1984 New-York).
64. TURAN N. Tiyadiazol Türevi Schiff Bazı Ligandların Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Elazığ Doktora Tezi 2008.

ÖZGEÇMİŞ

01.11.1976 Yılında Elazığ ili Palu ilçesinde doğdum ilköğretim 1-4 sınıfları Paluda 5.sınıftan itibaren ilköğretim ve liseyi Adana'da okudum 1996 yılında Fırat Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünü kaydımı yaptırdım. 2000 yılında lisans diploması almaya hak kazandım . Aynı yıl Bingöl ili Karlıova ilçesine sınıf öğretmeni olarak atamam yapıldı. Bu ilçede 2008 yılına kadar çeşitli okullarda sınıf öğretmeni ve idareci olarak görev yaptım. Halen Kovancılar ilçesi Kovancılar İlköğretim Okulunda sınıf öğretmeni olarak görev yapmaktayım.

