

**BAZI GEÇİŞ METALLERİ İLE KARIŞIK
LİGANTLI 5-SÜLFOSALİSİLAT KOMPLEKSLERİNİN
SENTEZİ ve X-IŞINLARI KİRİNİMİ YÖNTEMİ İLE TEK
KRİSTAL YAPI ANALİZİ**

Eda Çavuş

**Yüksek Lisans Tezi
Kimya Anabilim Dalı
Doç. Dr. Ertan ŞAHİN
2012
Her hakkı saklıdır**

ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**BAZI GEÇİŞ METALLERİ İLE KARIŞIK
LİGANTLI 5-SÜLFOSALİSİLAT KOMPLEKSLERİNİN
SENTEZİ ve X-IŞINLARI KİRİNİMİ YÖNTEMİ İLE TEK
KRİSTAL YAPI ANALİZİ**

Eda ÇAVUŞ

KİMYA ANABİLİM DALI

ERZURUM

2012

Her hakkı saklıdır



T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



TEZ ONAY FORMU

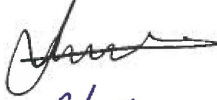
**BAZI GEÇİŞ METALLERİ İLE KARIŞIK LİGANTLI 5-SÜLFOSALİSİLAT
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE X-İŞINLARI KİRİNİMİ YÖNTEMİ İLE TEK
KRİSTAL YAPI ANALİZİ**

Doç. Dr. Ertan ŞAHİN danışmanlığında, Eda ÇAVUŞ tarafından hazırlanan bu çalışma 15/08/2012 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans tezi olarak ~~oybirliği/oy çokluğu~~ (.../...) ile kabul edilmiştir.

Başkan : Prof.Dr.Hasan SEÇEN

İmza : 

Üye : .Doç.Dr.Ertan ŞAHİN

İmza : 

Üye : Doç:Dr.Songül DUMAN

İmza : 

Yukarıdaki sonucu onaylıyorum

Prof. Dr. İhsan EFEOĞLU
Enstitü Müdürü

Bu çalışma, Tübitak projesi kapsamında desteklenmiştir.
Proje No: 108T115

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaklardan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

BAZI GEÇİŞ METALLERİ İLE KARIŞIK LİGANTLI 5-SÜLFOSALİSİLİK ASİTİNİN SENTEZİ ve X-IŞINLARI KIRINIMI YÖNTEMİ İLE TEK KRİSTAL YAPI ANALİZİ

Eda Çavuş

Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Ertan ŞAHİN

Bu çalışmada Mn (II), Cu(II), Zn(II), Ag(I) ve Cd(II) ile 5-sülfosalisilik asit asitin (H_3ssal) karışık ligantlı sekiz kompleksi sentezlenmiştir. Komplekslerin yapıları, elementel analiz, kırmızıaltı spektroskopisi, X-ışınları tek kristal ve ısı analiz çalışmaları ile aydınlatılmıştır. İkincil ligant olarak verici atomları azot olan imidazol (im), 1-metilimidazol (1-mim), 1,2-dimetilimidazol (2-dmim), 1,2-dimetilaminoetilamin (nmen) kullanılmıştır.

Ssal ligantı, üç dişli köprü, iki dişli köprü ligantı olarak iki farklı şekilde, Hssal ligantı ise bir ve beş dişli köprü ligantı olarak metal iyonlarına koordine olmuştur. Ag(I), Zn(II) ve Cd(II) kompleksleri katı fazda ve oda sıcaklığında güçlü emisyon badları vermiştir.

Yapılan ısı analiz çalışmalarından ilk bozunma basamağının, çözücü molekülleri ve akua ligantlarının ısı olarak uzaklaşmasına, takip eden basamaklar ise ligantların kısmen veya tamamen bozunmasına karşılık geldiği anlaşılmıştır. Komplekslerdeki son bozunma ürünlerinin ise metal oksit bileşikler olduğu anlaşılmıştır.

2012, 150 sayfa

Anahtar Kelimeler: 5-sülfosalisilik asit, imidazol kompleksleri, etilendiamin kompleksleri, X-ray analizi

ABSTRACT

MASTER THESIS

THE SYNTHESSES AND SINGLE CRYSTAL STRUCTURE ANALYSES WITH X-RAY SINGLE CRYSTAL DIFFRACTION METHOD OF MIXED LIGANT 5- SULFOSALICYLIC ACID COMPLEXES WITH SOME TRANSITION METAL

Eda Çavuş

Ataturk University

Graduate School of Natural And Applied Sciences

Department of Chemistry

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Ertan ŞAHİN

In this study, eight mixed ligand complexes of Ag(I), Cu(II), Zn(II), Mn(II) and Cd(II) transition metal ions with 5-sulfosalicylic acid (H_3ssal) have been synthesized. The structural and spectroscopic properties of synthesized complexes were characterized by using elemental analyses, infrared, thermal analysis and single crystal X-ray diffraction techniques. As a secondary ligand, imidazole, 1-methylimidazole, 2-methylimidazole, 1,2-methylimidazole, 1,2-dimethylaminoethylamine ligands which have N donor atom has been chosen in the syntheses of the complexes.

Ssal ligand coordinated to metal ions in different two coordination mode such as bidentate, tridentate bridged ligand and Hssal ligand coordinated to metal ions in different two coordination mode such as monodentate and pentadentate bridged ligand. Ag(I), Zn(II), Cd(II) complexes exhibit strong fluorescent emission bands in the solid state at room temperature.

Decomposition stages of complexes were identified by thermal analysis studies. First decomposition stages related to lose solvent molecules and aqua ligands, following stages related to ligands are partially or completely disintegration. In the final decomposition products of complexes were identified as metal oxides.

2012, 150 pages

Keywords: 5-sulfosalicylic acid, imidazole complexes, ethylenediamine complexes, X-ray analyses.

TEŞEKKÜR

Lisanüstü öğrenimim boyunca yardımlarını, bilgisini ve desteğini benden esirgemeyen saygıdeğer hocam Sn. Doç. Dr. Ertan ŞAHİN'ne sonsuz sevgi, saygı ve şükranlarımı sunarım.

Laboratuvarını ve bilgisini bana açan, yardımlarını benden esirgemeyen, beni kendi öğrencilerinden ayırmayan saygıdeğer hocam Sn. Doç.Dr. Okan Zafer YEŞİLEL'e sonsuz sevgi, saygı ve şükranlarımı sunarım.

Yüksek lisans çalışmalarım sırasında bana TÜBİTAK bursu ile destek sağlayan ve kendi laboratuvarını açan değerli hocam Sn. Prof. Dr. Hasan SEÇEN'e sonsuz sevgi, saygı ve şükranlarımı sunarım.

Eskişehir'de geçirdiğim altı ay boyunca bilgilerini, manevi desteğini ve dostluğunu benden esirgemeyen Güneş GÜNAY'a çok teşekkür ederim.

Termal analiz, fotoluminesans ve kırmızı ötesi spektrumlarımın alınmasına katkıda bulunan ve arkadaşlıklarını benden esirgemeyen Bingül KARAMAHMUT, Yalçın KILIÇ, Fatih SEMERCİ ve Sn. Arş.Gör. Hakan ERER'e çok teşekkür ederim.

Dostluklarını, desteklerini ve dualarını benden hiç esirgemeyen ve yüksek lisans çalışmalarım süresince evlerini bana açan sevgili arkadaşlarım Yasemin-Tamer KURT ve Özlem-Hicret ŞAHİN'ne çok teşekkür ederim.

Beni büyüten, maddi ve manevi desteğini benden esirgemeyen, her düştüğümde beni kaldıran, dualarıyla hep yanımda olan annem, babam, ablalarım nişanlım Muhammed Ömer Kaya'ya sonsuz sevgi ve teşekkürlerimi sunuyorum.

Çalışmalarım esnasında beni dokuz ay boyunca 108T115 nolu proje ile bursiyer olarak destekleyen TÜBİTAK'a teşekkür ederim.

Eda ÇAVUŞ
Ağustos, 2012

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiii
1. GİRİŞ	1
1.1. π -Halka (ring) etkileşmeleri ($X-H \cdots \pi$).....	5
1.2. $\pi \cdots \pi$ Etkileşmeleri	6
1.3. Birim Hücre ve Kristal Sistemler.....	9
1.4. Kristal Düzlemleri ve Miller İndisleri.....	11
1.5. Bravais örgüleri.....	12
1.6. Kristal Simetrisinin Kristal Özelliklerine Etkisi.....	14
1.6.1. Nokta grupları.....	14
1.6.2. Simetri	15
1.7. X-Işınları	19
1.7.1. X-Işınlardan elde edilmesi	20
1.8. X-Işınlının Özellikleri	22
1.8.1. Sürekli spektrum	22
1.8.2. Karakteristik spektrum.....	22
1.9. X-Işınlının Soğurulması ve Filtrelenmesi	24
1.10. X-Işınının Seçimi	25
1.11. Bragg Yasası.....	26
1.12. Kırınım Demetlerinin Şiddeti	27
1.13. Soğurma Faktörü.....	28
1.14. Kutuplanma Faktörü.....	28
1.15. Skala Faktörü.....	29
1.16. Lorentz Faktörü.....	29
1.17. Debye-Waller Sıcaklık Faktörü	29

1.18. X-Işınları Kırınım Metresi.....	30
1.19. Kristal Yapı Çözümü.....	33
1.19.1. Yapı faktörü.....	34
1.19.2. Patterson yöntemi.....	35
1.19.3. Direkt yöntemler.....	35
1.20. Kristal Yapı Arıtımı.....	36
1.20.1. Fark Fourier yöntemi.....	37
1.20.2. En Küçük Kareler yöntemi.....	38
2. LİTERATÜR ÖZETİ	41
2.1. Sülfosalisilik Asitin (H ₃ ssal) Ligant Özelliği.....	41
2.2. 5-sülfosalisilik Asit Kompleksleri.....	43
2.2.1. Bir dişli 5 sülfosalisilat ligantı.....	44
2.2.2. İki dişli 5-sülfosalisilat ligantı.....	50
2.2.3. Üç dişli 5-sülfosalisilik asit ligantı.....	55
2.2.4. Dört dişli 5-sülfosalisilat ligantı.....	59
2.2.5. Beş dişli 5-sülfosalisilat ligantı.....	63
2.2.6. Altı dişli 5-sülfosalisilat ligantı.....	66
2.2.7. Sekiz dişli 5-sülfosalisilat ligantı.....	69
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	72
3.1. Materyal.....	72
3.2. Yöntem.....	72
3.3. Sentez.....	72
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	76
4.1. Elementel Analiz.....	76
4.2. Kırmızıaltı Spektroskopisi Çalışmaları.....	77
4.3. Fotoluminesans Spektroskopisi Çalışmaları.....	85
4.4. X-ışını Tek Kristal Çalışmaları.....	87
4.4.1. [Cu ₃ (nnen) ₅ (μ-ssal) ₄ (H ₂ O) ₂].H ₂ O (1) ve [Zn ₃ (nnen) ₅ (μ-ssal) ₄ (H ₂ O) ₂].H ₂ O (2) komplekslerinin kristal yapısı.....	88
4.4.2. [Cd(nnen) ₂ (Hssal)(H ₂ O)].H ₂ O (3) kompleksinin kristal yapısı.....	100
4.4.3. [Mn ₃ (μ-ssal) ₄ (H ₂ O) ₂ (im) ₆].H ₂ O (4) kompleksinin kristal yapısı.....	106
4.4.4. [Ni(5mim) ₆](Hssal) ₃ H ₂ O (5) komplekslerinin kristal yapısı.....	111

4.4.5. (Him) ₂ [Ag ₂ (μ-HSsal) ₂ (H ₂ O) ₂] (6) komplekslerinin kristal yapısı	119
4.4.6. (H-2mim)[Ag ₂ (μ-Hssal) ₄ (H ₂ O) ₂] (7) kompleksinin kristal yapısı.....	124
4.4.7. [Ag ₄ (1,2dimim) ₄ (μ-ssal) ₄] (8) komplekslerinin kristal yapısı.....	129
4.5. Isıl Analiz Çalışmalar.....	136
5. SONUÇ ve ÖNERİLER.....	146
5.1. Sonuçlar.....	146
5.2 Öneriler.....	148
KAYNAKLAR.....	149
ÖZGEÇMİŞ.....	151

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

ϵ	Molar absorpsiyon katsayısı
ν	Frekans
μ	Manyetik moment
χ	Manyetik duyarlık
n	Tek elektron sayısı
% T	Yüzde geçirgenlik
A	Absorbans
d	Yoğunluk
λ	Dalga Boyu

Kısaltmalar

Ara.	Aralığı
Basa.	Basamağı
BM	Bohr manyetonu
Den.	Deneysel
Diyaman.	Diyamanyetik
Dpa	di-(2-pikolil) amin
H ₂ pzdk	Pirazin-2,3-dikarboksilik asit
H _p pzdk	Hidrojen pirazin-2,3-dikarboksilat
im	İmidazol
MA	Molekül ağırlığı
phen	1,10-Fenantrolin
pzdk	Pirazin-2,3-dikarboksilat
1-mim	1-metilimidazol
2-mim	2-metilimidazol
4-mim	4-metilimidazol
TA	Isıl Analiz
TG	Termogravimetri
DTA	Türevsel ısı analiz
DTG	Türevsel termogravimetri

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1.	Prusya mavisi	2
Şekil 1.2.	Molekül içi (solda) ve moleküller arası (sağda) hidrojen bağları	4
Şekil 1.3.	Birbirine hidrojen bağıyla bağlanmış iki molekül. Grafset sembolü R^2_2 (19) şeklindedir	4
Şekil 1.4.	Bir molekülde C-H... π etkileşmesi	5
Şekil 1.5.	İki molekül arasında halkaların π ... π etkileşmesi	6
Şekil 1.6.	Salisilik asit	7
Şekil 1.7.	5-sülfosalisilik asit	7
Şekil 1.8.	Monoanyanik H_2SSal (a), dianyonik $HSSal$ (b), Trianyonik $SSal$ (c)	8
Şekil 1.9.	Bir birim hücrede eksen ve açılar	9
Şekil 1.10.	Bir kristal örgü.	10
Şekil 1.11.	Düzlemsel örgü şekilleri	10
Şekil 1.12.	(834) düzlemi	12
Şekil 1.13.	Üç boyutta 14 Bravais örgü ve 7 kristal sistemi	13
Şekli 1.14.	z eksenini boyunca 4- katlı dönme eksenini.	17
Şekil 1.15.	Ayna Simetrisi	17
Şekil 1.16.	Vida eksenini simetrisi.	18
Şekil 1.17.	z eksenine dik kayma düzlem simetrisi.	19
Şekil 1.18.	Xışını Tüpü	20
Şekil 1.19.	K, L ve M Tabakaları arası İzinli Geçişler	21
Şekil 1.20.	Atomik kabukların şematik gösterimi	22
Şekil 1.21.	Karakteristik Çizgiler (Mo Kaynak)	23
Şekil 1.22.	Aynı element için karakteristik pikleri ile bir X-ışını spektrumu ve dalgaboyunun fonksiyonu olarak soğurma katsayısı eğrisi	24
Şekil 1.23.	β filtresi kullanılmış bir ışımının spektrumu	25
Şekil 1.24.	Bragg Yansıması	26
Şekil 1.25.	Rigaku marka R-axis RapidS model x-ışını kırınım metresi	30
Şekil 1.26.	Boyutları ile birlikte alan detektörü	31

Şekil 1.27.	7 nolu gümüş kompleksine ait 10. kırınım deseni görüntüsü görülmemektedir	33
Şekil 2.1.	H ₃ Ssal (a), monoanyanik H ₂ Ssal (b), dianyonik HSsal (c), Trianyonik Ssal (d)	41
Şekil 2.2.	5-sülfosalisilik asitin bağlanma biçimleri	42
Şekil 2.3.	Kompleksin kristal yapısı	44
Şekil 2.4.	Komplekste gözlenen π··π etkileşimleri	45
Şekil 2.5.	Kristalin yapısı	46
Şekil 2.6.	Kompleksin kristal yapısı	47
Şekil 2.7.	c eksenine boyuca hidrojen bağları	47
Şekil 2.8.	Kompleksin kristal yapısı	48
Şekil 2.9.	Mn kompleksinin Ortep çizimi	49
Şekil 2.10.	Cd kompleksinin Ortep çizimi	49
Şekil 2.11.	Mn kompleksinin iki boyutlu görünümü	49
Şekil 2.12.	Mn kompleksinin üç boyutlu görünümü	50
Şekil 2.13.	Na[(H ₂ ssal)(H ₂ O) ₂] kompleksinin yapısı	51
Şekil 2.14.	[Zn(C ₇ H ₄ O ₆ S)(H ₂ O) ₄] _n kompleksinin kristal yapısı	52
Şekil 2.15.	[Co(C ₇ H ₄ O ₆ S)-(C ₁₂ H ₈ N ₂)(H ₂ O) ₂] _n kompleksinin kristal yapısı	53
Şekil 2.16.	[Cu ^{II} ₂ (C ₇ H ₃ O ₆ S) ₂ (C ₁₀ H ₉ N ₃) ₂][Cu ^I (C ₁₀ -H ₉ N ₃) ₂] ₂ ·2H ₂ O kompleksinin kristal yapısı	54
Şekil 2.17.	{[Cu(ssal)(2,2'-bipy)][Cu ₂ (ssal)(2,2'-bipy) ₂ (H ₂ O) ₂](H ₂ O)} _n kompleksinin kristal yapısı	54
Şekil 2.18.	[Pb ₂ (C ₇ H ₄ O ₆ S) ₂ (C ₁₂ H ₈ N ₂) ₂ (H ₂ O) ₂] kompleksinin kristal yapısı	55
Şekil 2.19.	[Cd ₂ (Hssal) ₂ (4,4'-bipy) ₃] _n ·2nH ₂ O kompleksinin kristal yapısı	56
Şekil 2.20.	[Co(phen)(H ₂ O) ₄][Cu ₂ (ssal) ₂ (phen) ₂] ₂ ·5H ₂ O kompleksinin kristal yapısı	57
Şekil 2.21.	{[Cu(ssal)(2,2'-bipy)][Cu ₂ (ssal)(2,2'-bipy) ₂ (H ₂ O) ₂](H ₂ O)} _n kompleksinin kristal yapısı	58
Şekil 2.22.	[Cu ₄ (OH) ₂ (ssal) ₂ -(phen) ₄ ·7H ₂ O] kompleksinin kristal yapısı	58
Şekil 2.23.	[Ag ₂ (H ₂ ssa) ₂ (H ₂ O) ₃]H ₂ O kompleksinin kristal yapısı	59
Şekil 2.24.	[Pb(Hssal)(2,2'-bipy)(DMF)] _n kompleksinin kristal yapısı	60
Şekil 2.25.	[Pb(Hssal)(2,2'-bipy)(H ₂ O)] _n kompleksinin kristal yapısı	61
Şekil 2.26.	[Pb(Hssal)-(phen)(DMF)] _n kompleksinin kristal yapısı	61

Şekil 2.27.	$\{[\text{Cu}_3(\text{C}_7\text{H}_3\text{O}_6\text{S})_2(\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2)_6].8\text{H}_2\text{O}\}_n$ kompleksinin kristal yapısı.....	62
Şekil 2.28.	$\{[\text{Cu}(\text{ssal})(2,2'\text{-bipy})][\text{Cu}_2(\text{ssal})(2,2'\text{-bipy})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{O})\}_n$ kompleksinin kristal yapısı.....	63
Şekil 2.29.	$[\text{Cd}_3(\text{bix})_3(\text{ssal})_2(\text{H}_2\text{O})_4]_n$ kompleksinin kristal yapısı.....	63
Şekil 2.30.	$[\text{Cd}(\text{Hssal})_2(\text{phen})_2]$ kompleksinin kristal yapısı	64
Şekil 2.31.	$\text{Na}[(\text{H}_2\text{O})_3(\text{Ssal})\text{Cu}(\text{II})]\cdot 2\times 0.5\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin kristal yapısı	65
Şekil 2.32.	$\{[\text{Cu}(\text{C}_7\text{H}_3\text{O}_6\text{S})(\text{H}_2\text{O})](\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2)\}_n$ kompleksinin kristal yapısı.....	66
Şekil 2.33.	$\{[\text{Cu}_3(\text{C}_7\text{H}_3\text{O}_6\text{S})_2(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2].4\text{H}_2\text{O}\}_n$ kompleksinin kristal yapısı.....	66
Şekil 2.34.	$[\text{Cu}_3(\text{Ssa})_2(\text{Bpy})_2(\text{H}_2\text{O})_4].4\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin kristal yapısı.....	67
Şekil 2.35.	$\text{Ln}(\text{Ssa})(\text{H}_2\text{O})_2$ [Ln: Ce(III) (1), Pr(III) (2), Nd(III) (3) and Dy(III) (4)], (Xu <i>et al.</i> 2007) kompleksinin kristal yapısı.....	68
Şekil 2.36.	$[\text{Pb}_3(\text{ssal})_2(\text{phen})_3]_n$ (Zhu <i>et al.</i> 2006) kompleksinin kristal yapısı (a), Ssal ligantının komplekste bağlanma modları.....	69
Şekil 2.37.	$\text{Ag}_2(\text{ssal})(\text{H}_2\text{O})$ (Ma <i>et al.</i> 2005) kompleksinin kristal yapısı.....	70
Şekil 2.38.	$\text{La}(\text{C}_7\text{H}_3\text{O}_6\text{S})(\text{H}_2\text{O})_n$ (Sheng <i>et al.</i> 2009) kompleksinin kristal yapısı	71
Şekil 2.39.	$\text{La}(\text{C}_7\text{H}_3\text{O}_6\text{S})(\text{H}_2\text{O})_n$ (Sheng <i>et al.</i> 2009) kompleksinde Ssal ligantının metal iyonlarına bağlanma modu	71
Şekil 4.1.	5-sülfosalisilik asit ligantının kırmızıaltı spektrumu.....	78
Şekil 4.2.	1 kompleksinin kırmızı altı spektrumu	79
Şekil 4.3.	2 kompleksinin kırmızı altı spektrumu	80
Şekil 4.4.	3 nolu kompleksin kırmızı altı spektrumu	81
Şekil 4.5.	4 nolu kompleksin kırmızıaltı spektrumu	82
Şekil 4.6.	5 nolu kompleksin kırmızıaltı spektrumu	83
Şekil 4.7.	6 ve 7 nolu kompleksin kırmızı altı spektrumu.....	84
Şekil 4.8.	8 kompleksinin kırmızıaltı spektrumu.....	85
Şekil 4.9.	H_3ssal ve 2-8 komplekslerinin oda sıcaklığında ve katı halde emisyon 86spektrumu.....	86
Şekil 4.10.	1 kristalinin Ortep çizimi (Sıcaklık titreşim elipsoidleri %40 olasılıkla verilmiştir).....	90
Şekil 4.11.	2 kristalinin Ortep çizimi (Sıcaklık titreşim elipsoidleri %40 olasılıkla verilmiştir).....	90

Şekil 4.12.	1 kristaline ait ($R_4^2(8)$) ve ($R_6^4(11)$) motiflerinin görünüşü ve kompleksin iki boyutlu yapısı.....	91
Şekil 4.13.	2 kristaline ait ($R_2^2(6)$) ve ($R_4^3(11)$) motiflerinin görünüşü ve kompleksin iki boyutlu yapısı.....	92
Şekil 4.14.	1 kompleksinin üç boyutlu (3D) yapısı	92
Şekil 4.15.	2 kompleksinin üç boyutlu (3D) yapısı	93
Şekil 4.16.	3 kristalinin ortep çizimi (Sıcaklık titreşim elipsoidleri %40 olasılıkla verilmiştir).....	101
Şekil 4.17.	3 kristaline ait $R_4^4(12)$ ve $R_2^3(30)$ motiflerinin görünüşü ve kompleksin iki boyutlu yapısı.	102
Şekil 4.18.	4 kompleksinin kristal yapısı	107
Şekil 4.19.	4 kompleksinin hidrojen bağları ile oluşan üç boyutlu yapısı ve $R(8)$ motifleri	108
Şekil 4.20.	5 kristalinin ortep çizimi (Sıcaklık titreşim elipsoidleri %40 olasılıkla verilmiştir).....	112
Şekil 4.21.	5 kompleksinin üç boyutlu yapısı.....	113
Şekil 4.22.	6 kompleksinin kristal yapısı	120
Şekil 4.23.	6 kompleksine ait $Ag \cdots (C-H)$ etkileşimleri.....	120
Şekil 4.24.	6 kompleksine ait $\pi \cdots \pi$ etkileşimler ve kompleksin üç boyutlu yapısı. ...	121
Şekil 4.25.	7 kristalinin Ortep çizimi (Sıcaklık titreşim elipsoidleri %40 olasılıkla verilmiştir).....	125
Şekil 4.26.	Kompleks 7'nin birim hücre ile birlikte (001) ve (100) düzlemlerinin görüntüsü	126
Şekil 4.27.	7 kompleksinin 2 boyutlu polimerik yapısı	126
Şekil 4.28.	7 kompleksinde meydana gelen $R_1^3(18)$ motifleri ve hidrojen bağları	127
Şekil 4.29.	8 kristalinin Ortep çizimleri (Sıcaklık titreşim elipsoidleri %40 olasılıkla verilmiştir).....	130
Şekil 4.30.	8 kompleksinde $Ag(I)$ atomları arasındaki mesafe (Å)	131
Şekil 4.31.	8 kompleksinin iki boyutlu yapısı.....	132
Şekil 4. 32.	5-sülfosalisilik asit'in TG, DTG ve DTA eğrileri.....	136
Şekil 4.33.	1 kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri.....	137

Şekil 4.34.	2 kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri.....	138
Şekil 4.35.	3 kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri.....	139
Şekil 4.36.	4 kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri.....	140
Şekil 4.37.	5 kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri.....	141
Şekil 4.38.	6 kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri.....	142
Şekil 4.39.	7 kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri.....	143
Şekil 4.40.	8 kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri.....	144
Şekil 5.1.	Komplekslerde 5-sülfosalisilik asitin bağlanma biçimleri	147

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1.	Kristal sistemleri ve Bravais örgüleri.....	14
Çizelge 1.2.	Kristal sınıflarının uluslararası ve Schoenflies gösterim.....	15
Çizelge 3.1.	Sentezlenen komplekslerin kapalı formülleri	74
Çizelge 3.2.	Kullanılan organik moleküllerin bazı fiziksel özellikleri.....	74
Çizelge 4.1.	Komplekslerin molekül ağırlıkları, renk ve elementel analiz sonuçları..	76
Çizelge 4.2	Komplekslerin emisyon ve uyarma maksimum dalga boyları.....	86
Çizelge 4.3.	1, 2, 3, 4 ve 5 nolu komplekslerin kristal parametreleri, şiddet verilerinin toplanması ve yapının arıtılmasına ait veriler.....	87
Çizelge 4.4.	6, 7 ve 8 nolu komplekslerin kristal parametreleri, şiddet verilerinin toplanması ve yapının arıtılmasına ait veriler.....	88
Çizelge 4.5.	1 kompleksine ait kesirsel atom koordinatları ve eşdeğer izotropik yerdeğiştirme parametreleri.....	93
Çizelge 4.6.	1 kompleksine ait anizotropik yerdeğiştirme parametreleri Å^2	94
Çizelge 4.7.	1 kompleksine ait atomlar arası bağ uzunlukları (Å).....	95
Çizelge 4.8.	1 kompleksine ait atomlar arası bağ açıları ($^\circ$)	96
Çizelge 4.9.	1 kompleksinin hidrojen bağı geometrisi (Å , $^\circ$).....	96
Çizelge 4.10.	2 kompleksine ait kesirsel atom koordinatları ve eşdeğer izotropik yerdeğiştirme parametreleri.....	97
Çizelge 4.11.	2 kompleksine ait anizotropik yerdeğiştirme parametreleri Å^2	98
Çizelge 4.12.	2 kompleksine ait atomlar arası bağ uzunlukları (Å).....	99
Çizelge 4.13.	2 kompleksine ait atomlar arası bağ açıları ($^\circ$)	99
Çizelge 4.14.	2 kompleksinin hidrojen bağı geometrisi (Å , $^\circ$).....	100
Çizelge 4.15.	3 kompleksine ait kesirsel atom koordinatları ve eşdeğer izotropik yerdeğiştirme parametreleri.....	102
Çizelge 4.16.	3 kompleksine ait anizotropik yerdeğiştirme parametreleri Å^2	103
Çizelge 4.17.	3 kompleksine ait atomlar arası bağ uzunlukları (Å).....	104
Çizelge 4.18.	3 kompleksine ait atomlar arası bağ açıları ($^\circ$)	105
Çizelge 4.19.	3 kompleksinin hidrojen bağı geometrisi (Å , $^\circ$).....	106

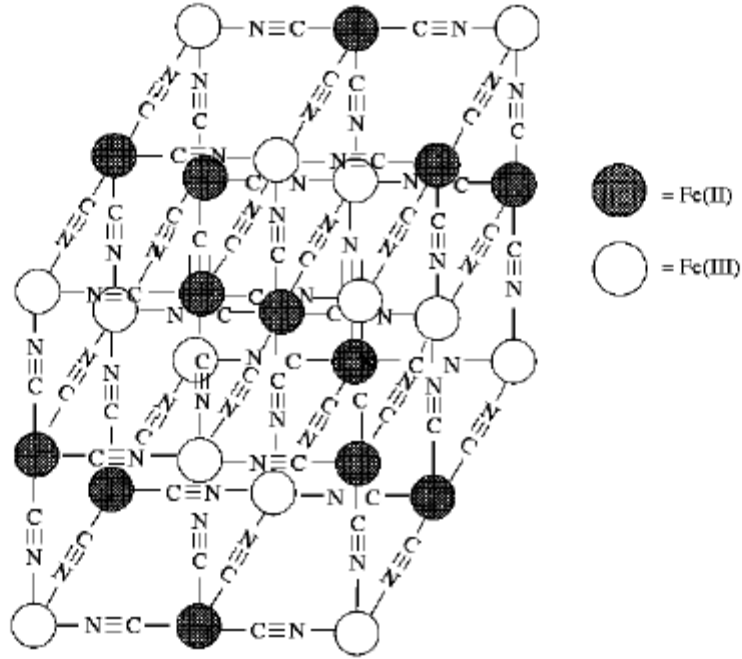
Çizelge 4.20.	4 kompleksine ait kesirsel atom koordinatları ve eşdeğer izotropik yerdeğiştirme parametreleri.....	108
Çizelge 4.2.	4 kompleksine ait anizotropik yerdeğiştirme parametreleri Å^2	109
Çizelge 4.22.	4 kompleksine ait atomlar arası bağ uzunlukları (Å).....	110
Çizelge 4.23.	4 kompleksine ait atomlar arası bağ açıları ($^\circ$)	110
Çizelge 4.24.	4 kompleksinin hidrojen bağı geometrisi ($\text{Å}, ^\circ$).....	111
Çizelge 4.25.	5 kompleksine ait kesirsel atom koordinatları ve eşdeğer izotropik yerdeğiştirme parametreleri.....	113
Çizelge 4.26.	5 kompleksine ait anizotropik yerdeğiştirme parametreleri Å^2	115
Çizelge 4.27.	5 kompleksine ait atomlar arası bağ uzunlukları (Å).....	116
Çizelge 4.28.	5 kompleksine ait atomlar arası bağ açıları ($^\circ$)	117
Çizelge 4.29.	5 kompleksinin hidrojen bağı geometrisi ($\text{Å}, ^\circ$).....	119
Çizelge 4.30.	6 kompleksine ait kesirsel atom koordinatları ve eşdeğer izotropik yerdeğiştirme parametreleri.....	121
Çizelge 4.31.	6 kompleksine ait anizotropik yerdeğiştirme parametreleri Å^2	122
Çizelge 4.32.	6 kompleksine ait atomlar arası bağ uzunlukları (Å).....	123
Çizelge 4.33.	6 kompleksine ait atomlar arası bağ açıları ($^\circ$)	123
Çizelge 4.34.	6 kompleksinin hidrojen bağı geometrisi ($\text{Å}, ^\circ$).....	124
Çizelge 4.35.	7 kompleksine ait kesirsel atom koordinatları ve eşdeğer izotropik yerdeğiştirme parametreleri.....	127
Çizelge 4.36.	7 kompleksine ait anizotropik yerdeğiştirme parametreleri Å^2	128
Çizelge 4.37.	7 kompleksine ait atomlar arası bağ uzunlukları (Å).....	128
Çizelge 4.38.	7 kompleksine ait atomlar arası bağ açıları ($^\circ$)	129
Çizelge 4.39.	7 kompleksinin hidrojen bağı geometrisi ($\text{Å}, ^\circ$).....	129
Çizelge 4.40.	8 kompleksine ait kesirsel atom koordinatları ve eşdeğer izotropik yerdeğiştirme parametreleri.....	132
Çizelge 4.41.	8 kompleksine ait anizotropik yerdeğiştirme parametreleri Å^2	133
Çizelge 4.42.	8 kompleksine ait atomlar arası bağ uzunlukları (Å).....	134
Çizelge 4.43.	8 kompleksine ait atomlar arası bağ açıları ($^\circ$)	134
Çizelge 4.44.	8 kompleksinin hidrojen bağı geometrisi ($\text{Å}, ^\circ$).....	135
Çizelge 4.45.	(1-8) nolu komplekslerin TG, DTG ve DTA eğrilerinden elde edilen termoanalitik sonuçlar	145

1. GİRİŞ

Metal komplekslerinin elde edilmesi, saflaştırılması ve yapılarının belirlenmesi çok zor olmasına rağmen, günlük yaşamımızdaki öneminden dolayı koordinasyon kimyası, kimyanın güncelliğini koruyan araştırma dallarından biri olmuştur.

Bir metal atomu veya iyonunun bir ya da daha fazla sayıda ligant adı verilen organik birimlerle oluşturduğu bileşiklere koordinasyon bileşiği denilmektedir. Sahip oldukları ortaklaşmamış elektron çiftleriyle merkezde bulunan metal atomlarına (genellikle geçiş metalleri) koordine olan iyon veya moleküllere ligant adı verilir. Ligantlar genellikle metal atomlarına elektron sunma özellikleriyle Lewis bazı olarak davranırken, metal iyonları ise ligantın sunduğu elektron çiftini kabul ederek Lewis asiti olarak davranmaktadır. Lewis asit-baz tepkimesi sonucu oluşan koordinasyon bileşikleri Lewis tuzu olarak da düşünülebilir.

Koordinasyon bileşiklerine dair tepkimelerin açıklanması ve bağ kuramlarının incelenmesi Alfred Werner ile başladığı kabul edildiği halde, bu bileşikler yıllar öncesinde de bilinmekteydi. Eski zamanlardan beri boyar madde olarak bilinen koordinasyon bileşiklerine örnek olarak Prusya mavisi $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Buser *et al.* 1977) verilebilir (Şekil 1.1.).



Şekil 1.1. Prusya mavisi

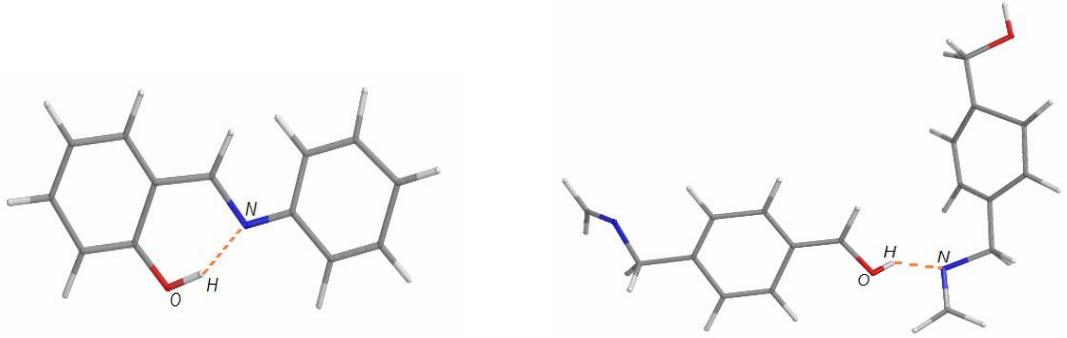
Koordinasyon bileşiklerinin yapısı konusundaki en önemli çalışmalar Jorgensen ve Werner (1893) tarafından 19. Yüzyılın sonlarında gerçekleştirilmiştir. Koordinasyon kimyası üzerine başarılı çalışmalarından dolayı Werner 1913 yılında Nobel Kimya Ödülünü kazanmıştır (Ölmez and Yılmaz 2008). Werner teorisiyle birlikte koordinasyon kimyasına yönelik çalışmaların hızla ilerlediği bilinmektedir. Koordinasyon bileşiklerinin yapılarının aydınlatılmasında Pauling 1930 yılında Değerlik Bağ Teorisi'ni (DBT) geliştirmiştir. 1950 yılına kadar DBT'nin kullanılmasından dolayı koordinasyon kimyası çok fazla gelişmemiştir. DBT ile aynı yıllarda (1929) Bethe tarafından önerilen metal-ligant arasındaki elektrostatik etkileşime dayalı Kristal Alan Teorisi ise başlangıçta ilgi görmemiş, fakat 1950 yılından sonra bilim adamlarınca bileşiklerin yapısal ve fiziksel özelliklerinin açıklanmasında kullanılmaya başlanmasıyla koordinasyon kimyasındaki gelişmeler hız kazanmıştır.

Değerlik elektronlarının sadece kendi çekirdeklerini değil, molekülü oluşturan tüm çekirdekleri kuşattığı, bu elektronların herhangi bir atoma değil moleküle, yani molekülü oluşturan tüm atomlara ait olduğu kabul edildiği moleküler orbital teorisinin

gelişmesi ile koordinasyon bileşiklerindeki bağlanma, komplekslerin elektronik spektrumlarındaki yük transferi ve yapısal özelliklerin aydınlatılması mümkün olmuştur (Bekaroglu and Tan 1990; Gündüz 1994; Tunalı and Özkar 1993).

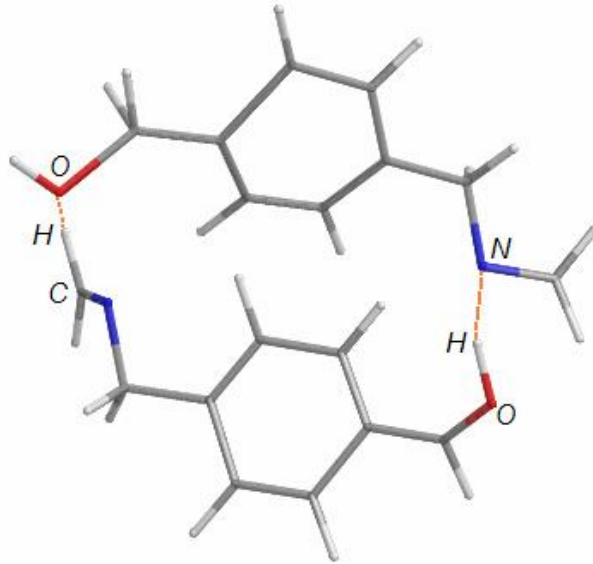
Tüm bu gelişmeler ışığında sentezlenen koordinasyon bileşikleri günümüzde; boyar madde ve polimer teknolojisinde, ilaç sanayiinde, tıpta, biyolojik olayların açıklanmasında, suların sertliğinin giderilmesinde, antioksidan, dezenfektan ve stabilizatör maddelerin sentezinde, metalürjide ve ağır metallerin geri kazanımı veya çevresel örneklerden temizlenmesinde, roket yakıtı hazırlanmasında kullanılmakta ve yeni sentezlerinin yapılması yönündeki çalışmalar yoğun bir şekilde devam etmektedir.

Koordinasyon bileşiklerinin sentezinde kullanılan ligantlar metal merkezlerine koordine kovalent bağlarla bağlanarak bir (1D), iki (2D) ve üç (3D) boyutlu yapıların oluşturmasını sağlamaktadırlar. Ayrıca supramoleküler etkileşimlerle de bir, iki ve üç boyutlu yapılar elde edilebilmektedir. Zayıf moleküler kuvvetler, supramoleküler yapıların oluşmasında çok önemlidir. Bu kuvvetlerin en önemlisi moleküller arasında meydana gelen hidrojen bağlarıdır. Bilinen hidrojen bağlarından başka elektronegatif atoma bağlı olmayan fakat çevresindeki atomlarca pozitifleştirilen hidrojen atomlarının O, F, N gibi atomlarla oluşturduğu bağlar da vardır. Bileşiklerde elektronegatif element bağ elektronlarını kuvvetli bir şekilde çeker. Bu nedenle hidrojen atomu kısmi pozitif yüklü hale gelir. Bir molekülün kısmi pozitif yüklü hidrojen atomu diğer molekülün elektronegatif atomundaki ortaklanmamış elektronla kuvvetli dipol-dipol etkileşmesi meydana getirir (Şekil 1.2.). Bu etkileşme hidrojen bağı olarak adlandırılır.



Şekil 1.2. Molekül içi (solda) ve moleküller arası (sağda) hidrojen bağları

Hidrojen bağlarının oluşturduğu bazı özel yapılar vardır. Bu özel yapılar Graf setlerle tanımlanır (Bernstein 1995) (Şekil 1.3). Burada G, hidrojen bağlarının oluşturduğu özel yapıyı ifade eder. G yapıları S ve R olmak üzere iki türlü olabilir. S molekül içi hidrojen bağlarının oluşturduğu halkayı, R moleküller arası hidrojen bağlarının oluşturduğu dimeri ifade eder. d donör sayısına, a akseptör sayısına ve r halkayı oluşturan atomların sayısına karşılık gelir.



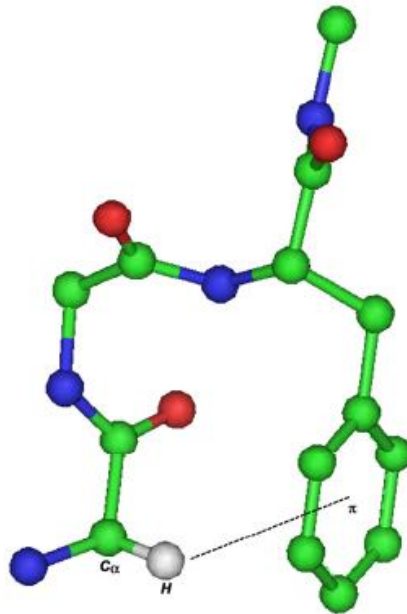
Şekil 1.3. Birbirine hidrojen bağıyla bağlanmış iki molekül. Grafset sembolü R^2_2 (19) şeklindedir

Supramoleküler yapılarıdaki aromatik halkalar, hidrojen bağlarının yanı sıra $\pi\cdots\pi$ ve C-H $\cdots\pi$ etkileşimleriyle de düzenlenmektedir. Bu etkileşimler temelde, bir halkanın π -simetrikli halkaya yayılmış elektron bulutu ile diğer bir halkanın σ -simetrikli orbitalleri arasında meydana gelen elektrostatik çekim olarak kabul edilmekle beraber bu etkileşimlerin oluşumunda Van der Waals kuvvetleri, Pauli itme kuvvetleri ve London kuvvetlerinin etkili olduğu düşünülmektedir.

X-ışının kırınım çalışmalarının yaygın bir biçimde kullanılmasıyla birlikte yapılan araştırmalar, kovalent bağlı hidrojen ile geçiş metalleri arasında önemli etkileşimlerin meydana geldiğini göstermektedir.

1.1. π -Halka (ring) etkileşimleri (X-H $\cdots\pi$)

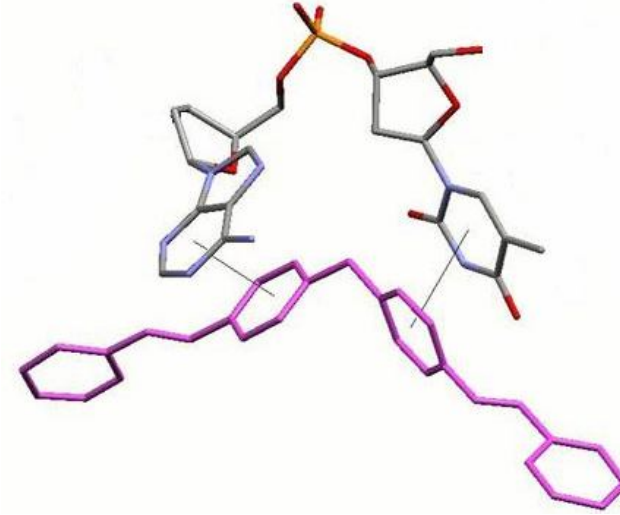
Elektronegatif olmayan bir X atomuna (X, genellikle karbondur) bağlı pozitifleştirilmiş bir hidrojen ile bir başka molekülün π sistemi arasında meydana gelen etkileşimdir. X-H $\cdots\pi$ sisteminin oluşturduğu düzleme 90° 'lik açıyla bulunduğu meydana gelen etkileşim en fazla enerjiye sahip olacaktır.



Şekil 1.4. Bir molekülde C-H $\cdots\pi$ etkileşimi

1.2. $\pi\cdots\pi$ Etkileşmeleri

$\pi\cdots\pi$ etkileşmeleri; π sistemlerinin birbirine yakın ve paralel olması durumunda gözlenen zayıf etkileşmelerdir ve çoğunlukla paketlenme etkileşmesi olarak kabul edilir. Bağ enerjisi sadece birkaç Kcal/mol'dür. $\pi\cdots\pi$ etkileşmelerinin en güçlü olduğu durum π sistemlerinin karşılıklı olduğu durumdur (Şekil 1.5.). Fakat bu etkileşmeler genellikle birkaç derecelik açılarla meydana gelir



Şekil 1.5. İki molekül arasında halkaların $\pi\cdots\pi$ etkileşmesi

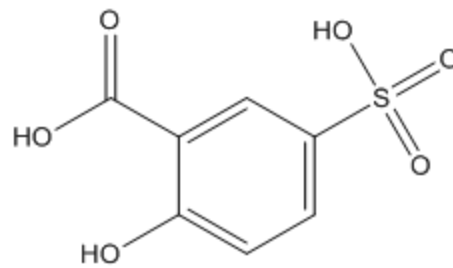
İki metal atomu arasında köprü olarak koordine olabilen ve özellikle yapısında karboksilik asit grubu bulunduran, aromatik ve/veya hetero halkalı moleküller ligant olarak kullanılmaktadır. Karboksilik asitler, proton verici karboksil grubu içeren ve -COOH formülüne sahip organik asitlerdir ve zincir şeklinde olabildikleri gibi bir halka varlığında da halkalı karboksilik asit şeklinde bulunabilirler. Karboksil grubu bulunan ligantlar sahip oldukları protonları kolayca vererek hem çok dişli ligant özelliğine sahip olmaları hem de metal iyonları arasında köprü olarak koordine olabilme yeteneğine sahiptirler. Ayrıca yapılarındaki karboksil grupları ile hidrojen bağı oluşumuna katkıda bulunmalarının yanı sıra içerdikleri aromatik halka sayesinde çeşitli halka etkileşimleri ($\pi\cdots\pi$, C-H $\cdots\pi$) sergilemektedirler ve bütün bu özelliklerinde dolayı koordinasyon kimyasında ligant olarak oldukça fazla kullanılmaktadır.

Salisilik asit (2-oxybenzoik asit) bir beta hidroksi asittir (Sekil 1.6.). Bitki hormonu olarak fonksiyon gösterir. Aspirinin (asetil salisilik asit) aktif bileşeni ile aynı değildir fakat benzer kimyasal özellik gösterir. Salisilik asit birçok cilt bakım ürünü için önemli bir maddedir ve anti-enflamatuvar madde olarak kullanılmaktadır. Halkadaki karboksilat grubu ve komşu hidroksil grubu, salisilik asidi koordinasyon kimyasında ilgi çekici bir ligand yapmaktadır. Buna rağmen literatürde salisilik asit kompleksleri sınırlıdır.



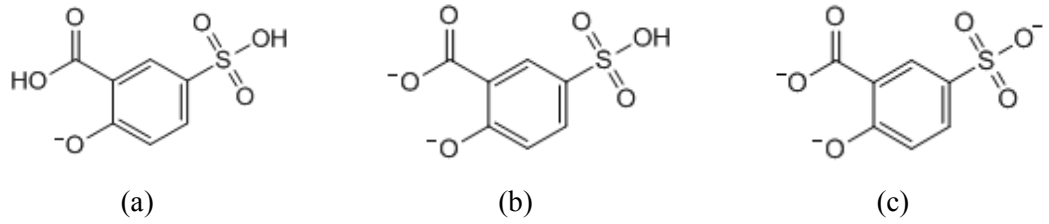
Şekil 1.6. Salisilik asit

Bu çalışmada bir salisilik asit türevi olan 5-sülfosalisilik asit (H_3ssal) birincil ligant olarak seçildi (Şekil 1.7). Salisilik asitte olduğu gibi 5-sülfosalisilik asit ve metal kompleksleri de anti-ülser, anti-mikrobiyal, antifungal ve anti-enflamatuvar gibi çeşitli biyolojik aktivitelere sahiptir (Li *et al.* 2004). H_3ssal 'ın Cu(II), Ni(II), Co(II), Mn(II), Fe(II), Zn(II) ve VO(II) metalleriyle oluşturduğu komplekslerin antimikrobiyal aktivitesi saf H_3ssal ligantının gösterdiği antimikrobiyal aktiviteden daha güçlüdür (Song *et al.* 2007).



Şekil 1.7. 5-sülfosalisilik asit

Yeni koordinasyon bileşiklerinin sentezinde uygun ligant seçimi çok önemlidir (Li *et al.* 2006). $\pi\cdots\pi$ etkileşimi ve hidrojen bağı gibi bazı kovalent olmayan etkileşimler koordinasyon bileşiklerin yapısını ve kimyasal özelliklerini etkiler (Yan *et al.* 2009). 5-sülfosalisilik asit hidroksil, karboksil ve sülfonil gruplarına sahiptir. Reaksiyon şartları kontrollü olarak değiştirildiğinde bu gruplardaki protonlarını kısmen veya tamamen kaybederek –mono, -di, -tri anyonik formlarını oluşturur (Şekil 1.8) ve donör oksijen atomları kuvvetli baz özelliği göstererek, asit özelliği gösteren metal iyonlarına çeşitli bağlanma modlarında koordine olur. Fonksiyonel gruplarının serbest bir şekilde dönebilmesi ve protonları kolaylıkla verebilmesi sayesinde H₃ssal elektrostatik olarak birbirini iten metal merkezlerini köprü ligant görevi görerek birbirine bağlar ve çok dişli ligant olarak davranır.



Şekil 1.8. Monoanyonik H₂ssal (a), dianyonil Hssal (b), Trianyonik Ssal (c)

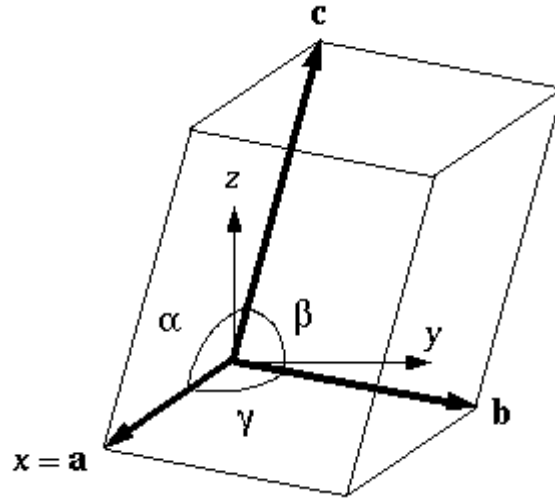
Ayrıca H₃ssal sahip olduğu aril halkası ile $\pi\cdots\pi$ etkileşimleri ve donör oksijen atomları ile moleküller arası hidrojen bağları oluşturarak yeni bir, iki ve üç boyutlu supramoleküler yapıların kurulmasında çok etkin bir liganttır. Kojuge π sistemi içeren aril halkası sayesinde floresans özellik göstermektedir (Xu *et al.* 2007). Bütün bu yapısal ve biyolojik özelliklerinden dolayı H₃ssal koordinasyon kimyasında ligant olarak çok büyük bir ilgi görmektedir ve yapılan çalışmada birincil ligant olarak seçilmiştir.

Tez ile H₃ssal'ın yanısıra ikincil ligant olarak verici atomu azot olan ve farklı konumlarında metil veya etil grupları taşıyan imidazol ve etilendiamin türevlerini kullanarak yeni koordinasyon bileşiklerini sentezlenecek ve bu yapılar X-ışını tek kristal yöntemi, elementel analiz, manyetik duyarlılık ölçümü, kızılötesi ve morötesi-

görünür bölge spektroskopisi, ısıl analiz (TG, DTG ve DTA) yöntemleriyle aydınlatılacaktır.

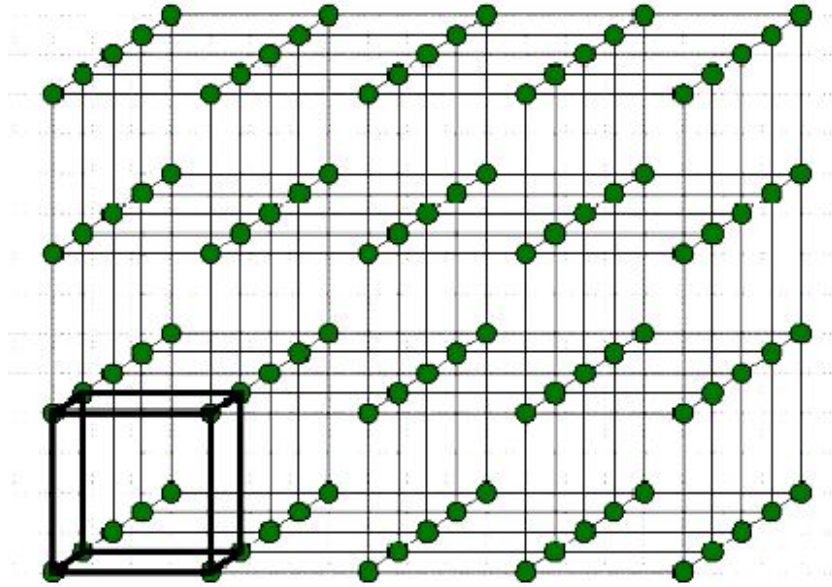
1.3. Birim Hücre ve Kristal Sistemler

Kristal, atomların üç boyutlu ve periyodik dizilisi ve bu dizilisin sonsuz tekrarıdır. Düzenli diziliş, tekrarlanan karaktere sahiptir. Düzenli yapıların en küçük hacimsel birimine birim hücre denir. Birim hücre toplam kristalin tüm geometrik özelliklerine sahiptir.

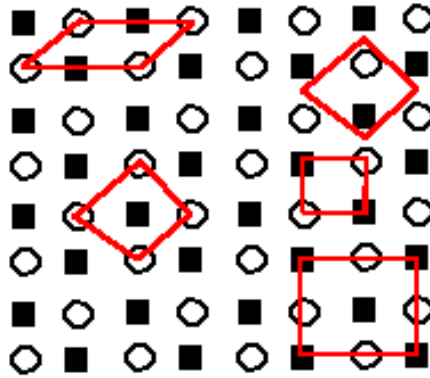


Sekil 1.9. Bir birim hücrede eksen ve açılar

Birim hücrenin yan yana dizilmesinden yapının tamamı elde edilir. Bir kristal yapıyı tanımlamak için birim hücreyi bilmek yeterlidir. Şekil 1.10.'da görüldüğü gibi bir birim hücrenin büyüklüğü, orijin olarak alınan kösedan itibaren çizilen **a**, **b** ve **c** vektörleriyle tarif edilebilir. Bu vektörlerin kendi uzunlukları a, b, c ve vektörlerin aralarındaki açılar α , β , γ ile gösterilir. Düzenli veya simetrik bir şekilde yerleşen atomlar kristal örgüyü oluşturur. Bir örgü uzay periyodikliği veya öteleme simetrisi ile tanımlanır.



Şekil 1.10. Bir kristal örgü.



Şekil 1.11. Düzlemsel örgü şekilleri

Eğer herhangi bir örgü noktası koordinat başlangıcı olarak seçilirse, örgüdeki başka bir noktanın koordinat başlangıcına göre konumu,

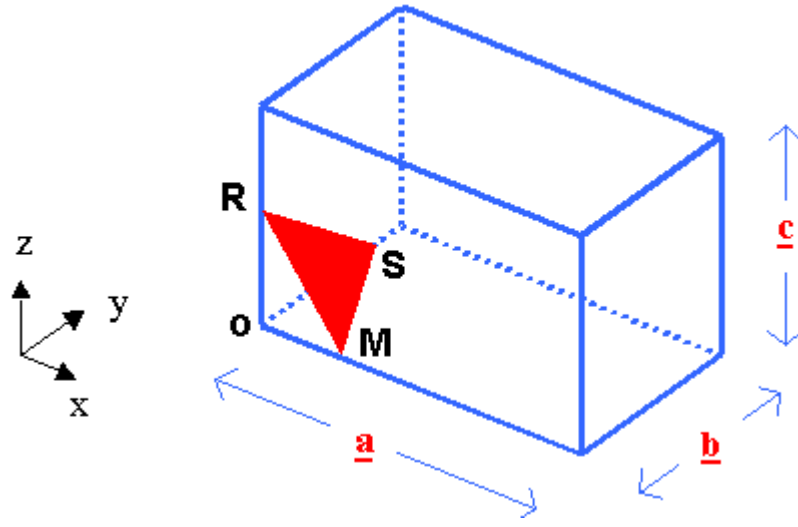
$$R=ua+vb+wc$$

yer vektörü ile gösterilir. Burada u, v, w pozitif ya da negatif tamsayılar, a, b ve c ise birim hücrenin temel vektörleridir.

Her kristal, ona eşlik eden iki ayrı örgüye sahiptir. Bunlar **kristal örgü** ve **ters örgü**'dür. Bir yapı için birden fazla örgü, bir örgü için de birden fazla eksen takımı seçme imkanı vardır. Kristal örgüleri öteleme ve diğer simetri işlemleri ile kendi üzerilerine tekrar dönüştürülebilirler fakat örgüler üzerine uygulanacak simetri işlemleri kısıtlıdır. Örneğin hiçbir kristal 5 katlı bir dönme simetrisi eksenine sahip olamaz ve bunun en basit açıklaması uzayın aralarda boşluk kalmadan beşgenlerle doldurulamaması ve bu nedenle de simetrisinin bozulmasıdır. Kristal örgü, bir kristalin mikroskop altındaki görüntüsüdür. Ters örgü ise kristalin verdiği kırınım deseni görüntüsüdür. Bir kristali döndürdüğümüzde, hem kristal örgüyü hem de ters örgüyü döndürmüş oluruz. Kristal örgü, reel uzayda veya keyfi bir uzaydaki bir örgüdür. Ters örgü, Fourier uzayındaki bir örgüdür. Kristal örgüdeki vektörler uzunluk boyutunda, ters örgüdeki vektörler ise **(uzunluk)⁻¹** boyutundadır.

1.4. Kristal Düzlemleri ve Miller İndisleri

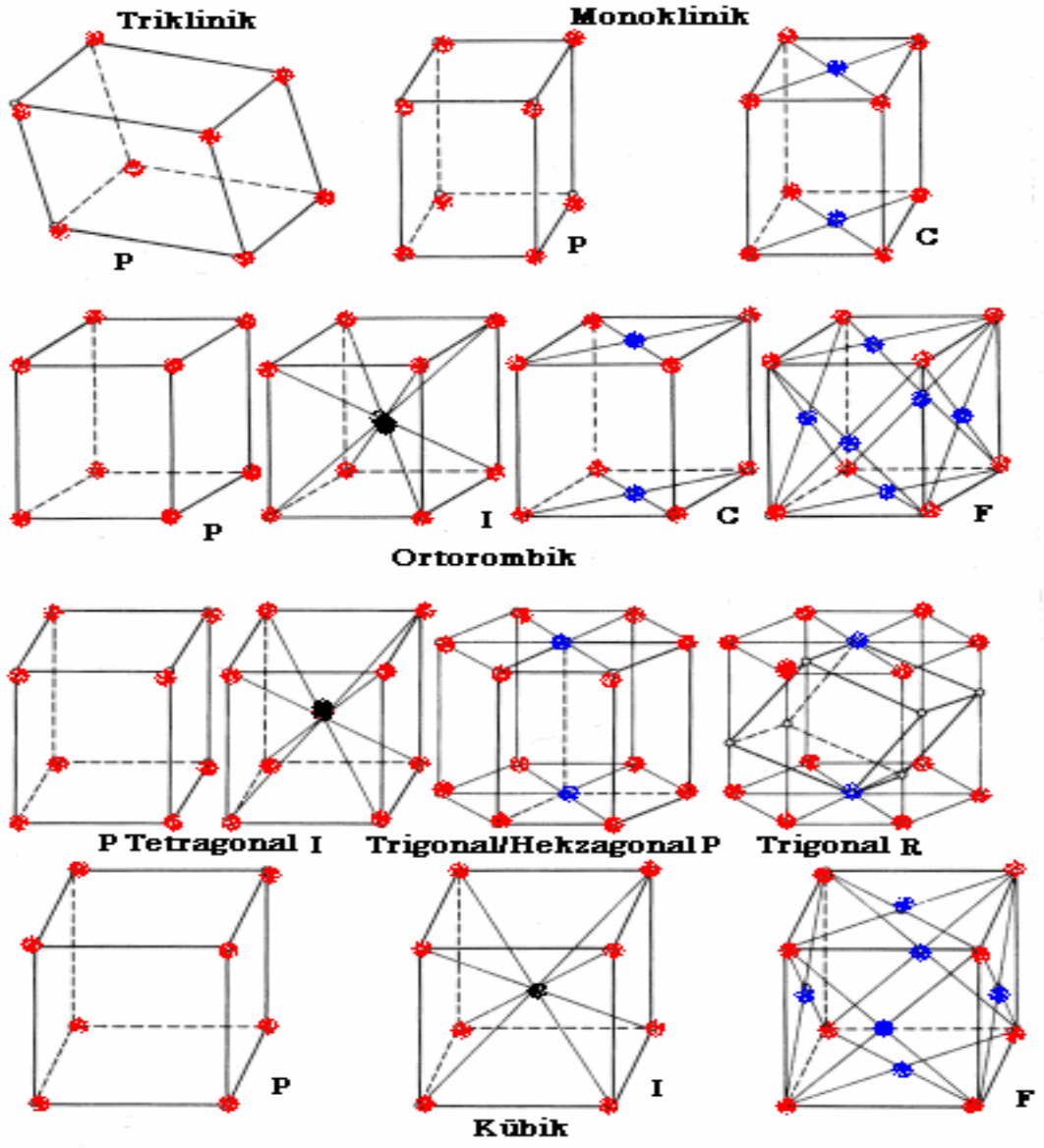
Kristal düzlemleri, adı geçen düzlemin kristal eksenlerini kestiği noktaların koordinat başlangıcına olan uzaklıkları cinsinden ifade edilebilirler. Fakat bu durumda, kristal eksenlerine paralel önemli düzlemler kristal eksenini sonsuzda keserler. Sonsuzluklarla işlem yapılamaması, bu gösterimi biraz değiştirmek gerektiğini göstermektedir. Bunun için, düzlemin kristal eksenini kestiği uzaklıklar yerine bu uzunlukların terslerinden türetilen büyüklükler kullanılarak **Miller İndisleri** tanımlanır. Genel olarak herhangi bir düzlemin Miller indislerini tayin etmek için ilk olarak bu düzlemin kristal eksenleriyle kesişme noktalarının koordinatları, birim vektörlerin tam sayı katları olarak ($n_1\mathbf{a}$, $n_2\mathbf{b}$, $n_3\mathbf{c}$) şeklinde ifade edilir. Sonra bu koordinatların tersleri, yani ($1/n_1$, $1/n_2$, $1/n_3$) hesaplanır. Bu tamsayılar, ($1/n_1$, $1/n_2$, $1/n_3$) ile orantılı olan en ufak tamsayılar takımı, düzlemin Miller indisleridir ve (h , k , l) şeklinde gösterilir. Şekil 1.12.'de (834) düzlem gösterilmektedir.



Şekil 1.12. (834) düzlemi

1.5. Bravais örgüleri

Kristallerde mümkün olan tüm simetri işlemleri ile elde edilen üç boyutta 7 kristal sistemi ve 14 örgü tipi vardır (Şekil 1.13). Bu örgü tipleri Bravais örgüleri olarak adlandırılırlar. Bravais örgüleri birim hücrenin kenar uzunlukları, bu kenarlar arasındaki açılar ve birim hücre içinde atomların konumlanmalarına (basit, cisim merkezli, yüz merkezli, taban merkezli) göre çeşitlenir. Çizelge 1.1.'de Kristal sistemleri ve Bravais örgüleri gösterilmiştir.



Şekil 1.13. Üç boyutta 14 Bravais örgü ve 7 kristal sistemi

Çizelge 1.1. Kristal sistemleri ve Bravais örgüleri

<i>Sistem</i>	<i>Eksen uzunlukları ve açılar</i>	<i>Bravais örgüsü ve sembolü</i>	<i>Açıklama</i>
Kübik	$a=b=c, \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	Basit (P) Cisim merkezli (I) Yüz merkezli (F)	Yüzleri kare biçimlidir: Dört tane üçlü eksen bulunur.
Tetragonal	$a=b \neq c, \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	Basit (P) Cisim merkezli (I)	Kare prizmadır: Bir tane dördütlü eksen vardır.
Ortorombik	$a \neq b \neq c, \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	Basit (P) Cisim merkezli (I) Taban merkezli (C) Yüz merkezli (F)	Dik prizmadır: Üç tane ikili eksen vardır.
Rombohedral (Trigonal)	$a=b=c, \alpha=\beta=\gamma \neq 90^\circ$	Basit (P)	Yüzleri eşkenar dörtgendir: Bir tane üçlü eksen vardır.
Hekzagonal	$a=b \neq c, \alpha=\beta=90^\circ, \gamma=120^\circ$ veya $a_1=a_2=a_3 \neq c$	Basit (P)	Altıgen prizmaya tamamlanabilir: Bir tane altılı eksen vardır.
Monoklinik	$a \neq b \neq c, \alpha=\gamma=90^\circ \neq \beta$	Basit (P) Taban merkezli (C)	Paralel kenar dik prizmadır: Bir tane ikili eksen vardır.
Triklirik	$a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	Basit (P)	Paralel kenar prizmadır.

1.6. Kristal Simetrisinin Kristal Özelliklerine Etkisi

1.6.1. Nokta grupları

Kristaldeki örgü noktaları, simetri işlemleri uygulanarak kendini tekrarlayabilir. Örgünün herhangi bir noktasını tekrar kendi üzerine getiren simetri işlemlerinin bütününe Nokta Grubu denilir. Bu simetri işlemlerinin tamamına nokta grubu denilmesinin nedeni hepsinin uzayda bir noktada kesişmesidir. Bu simetri işlemleri

özdeşlik, dönme, yansıma, dönme-yansıma, simetri (inversiyon) merkezidir. Toplam 32 nokta grubu yani kristal sınıfı vardır.

Çizelge 1.2. Kristal sınıflarının uluslararası ve Schoenflies gösterim

sınıf sembolü		sınıf sembolü	
uluslararası	Schoenflies	uluslararası	Schoenflies
1	C_1	3	C_3
$\bar{1}$	$C_i (S_2)$	$\bar{3}$	$C_{3i}(S_6)$
2	C_2	3 2	D_3
m	$C_s (C_{1h})$	3 m	C_{3v}
2 / m	C_{2h}	$\bar{3} m$	D_{3d}
2 2 2	$D_2 (V)$	6	C_6
m m 2	C_{2v}	$\bar{6}$	C_{3h}
m m m	$D_{2h} (V_h)$	6 / m	C_{6h}
4	C_4	6 2 2	D_6
$\bar{4}$	S_4	6 m m	C_{6v}
4 / m	C_{4h}	$\bar{6} m 2$	D_{3h}
4 2 2	D_4	6 / mmm	D_{6h}
4 m m	C_{4v}	2 3	T
$\bar{4} 2 m$	$D_{2d} (V_d)$	m 3	T_h
4 / mmm	D_{4h}	4 3 2	O
		$\bar{4} 3 m$	T_d
		m 3 m	O_h

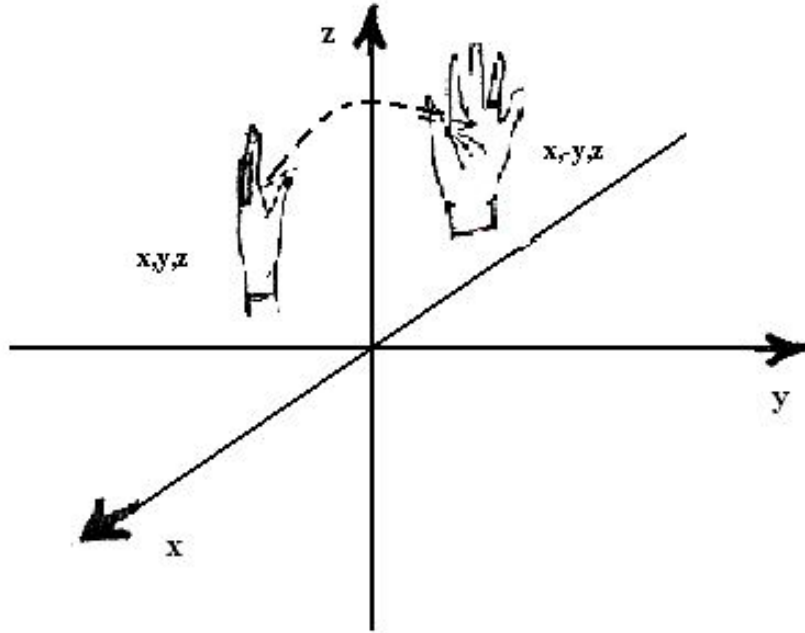
1.6.2. Simetri

Dönme ya da yansıma gibi herhangi bir işlem uygulandığında, başlangıç ile ayırt edilemez konuma gelen şekiller simetrik şekillerdir. Kırınım deseni simetrisi ve

sistemik olarak bulunmayan yansımalarından birim hücre içindeki simetri ortaya çıkarılır. Bu verilerin ışığında kristalin mümkün uzay grubu bulunur. Uzay grubu bilinirse kırınım deseninin analizi kolaylaşır. Çünkü kırınım deseninin farklı bölgelerinin özdeş olduğu bilinmektedir. Kırınım deseninde gözlenen (hkl) noktalarının şiddetleri arasındaki sistemik ilişkiler, yapıdaki moleküllerin paketlenmesinde belirli simetri ilişkilerini ortaya çıkarır. Kırınım maksimumlarının bulunduğu pozisyonlar sistemik olarak ilişkilidirler. Bravais örgüleri ve bu örgülerin üzerine kurulan kristaller çeşitli biçimde simetri gösterirler. Bir yapının simetrik olduğunun söylenebilmesi için, yapı parçalarının yapıya bazı işlemler uygulandığında kendisi ile çakışabilmesi gerekir. Bu işlemlere simetri işlemleri denir. Bir kristal örgü noktası, öteleme, dönme, yansıma, terslenme merkezi gibi simetrisel işlemlerle kendini tekrarlayabilir. Bu simetri işlemleri nokta grubu olarak tanımlanır. Kristalin olmazsa olmaz simetri şartı öteleme simetrisidir. Kristal örgüsü gibi noktaların sonsuz bir dizisi öteleme simetrisine sahiptir. Örgü vektörleri cinsinden tamsayılar ile öteleme, örgüyü kendisi ile çakışık duruma getirdiğinden bu bir simetri olarak kabul edilir. Öteleme işleminde hiçbir nokta değişikliğe uğramaz. Çünkü tüm noktalar paralel yönlerde eşit miktarda ötelenir.

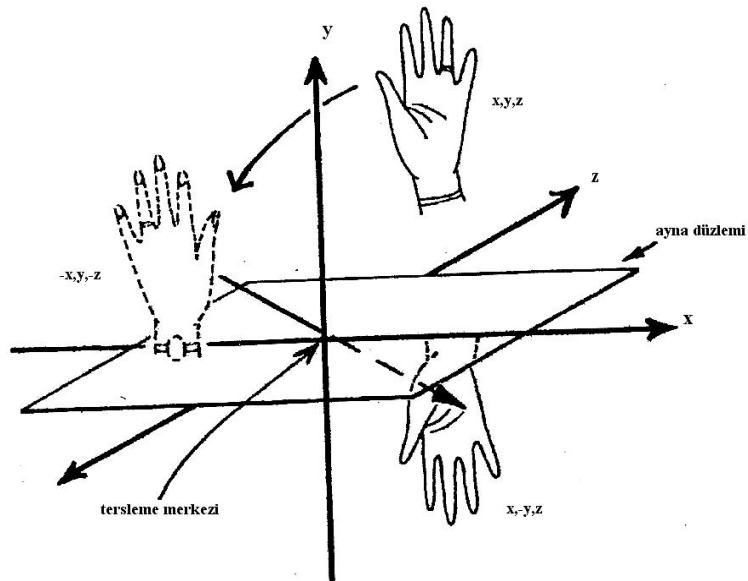
Örgünün bir noktası, bir eksen etrafında $2\pi/n$ kadar döndürülünce, örgünün diğer bir noktası ile çakışıyorsa bu örgünün o dönme eksenine göre n-katlı dönme simetrisi vardır denir. $n = 1, 2, 3, 4, 6$ olabilir. $n = 5$ ve $n > 6$ olma durumunda bu simetriselere sahip olan birim hücrelerin uzayı boşluklar bırakmadan doldurması mümkün değildir.

Örgünün bir noktası $2\pi/n$ kadar döndürüldükten sonra, eksen üzerindeki simetri merkezine göre simetriği alınınca başka bir nokta ile çakışırsa bu durumda n-katlı dönme-tersleme simetrisinin olduğu söylenebilir. Bu işlem n ile gösterilir ve saf dönmeden farklıdır. İşlem sol eli sağ ele çevirir. Oysa saf dönmede bir sol el ancak bir sol ele dönüştürülebilir (Şekil 1.14.).



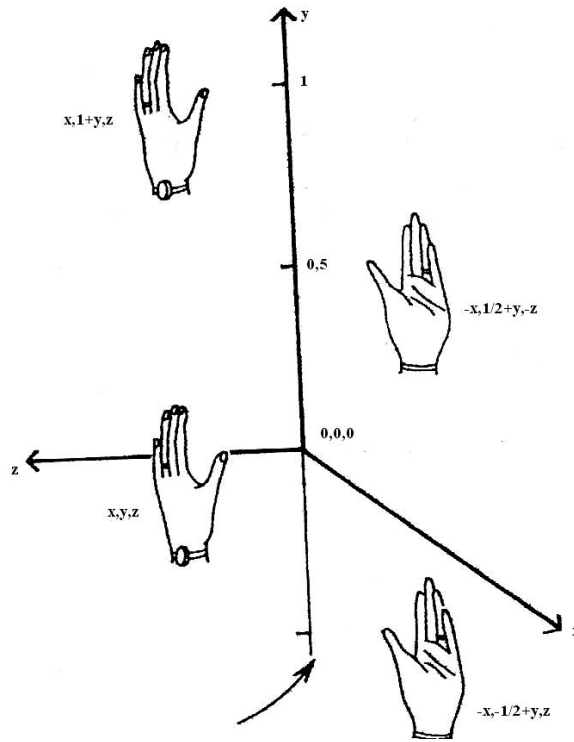
Şekli 1.14. z eksenine boyunca 4- katlı dönme eksenine.

Yapı bir düzleme göre yansıdığında tekrar kendisi elde ediliyorsa bu yansıma düzlemine ayna düzlemi adı verilir ve m ile gösterilir. Bu düzlemler sol el kuralına uyan bir molekülü sağ el kuralına uyan bir moleküle çevirirler. Bir ayna düzlemi, düzleme dik olan bir dönölü tersleme eksenine özdeşdir (Şekil 1.15.).



Şekil 1.15. Ayna Simetrisi.

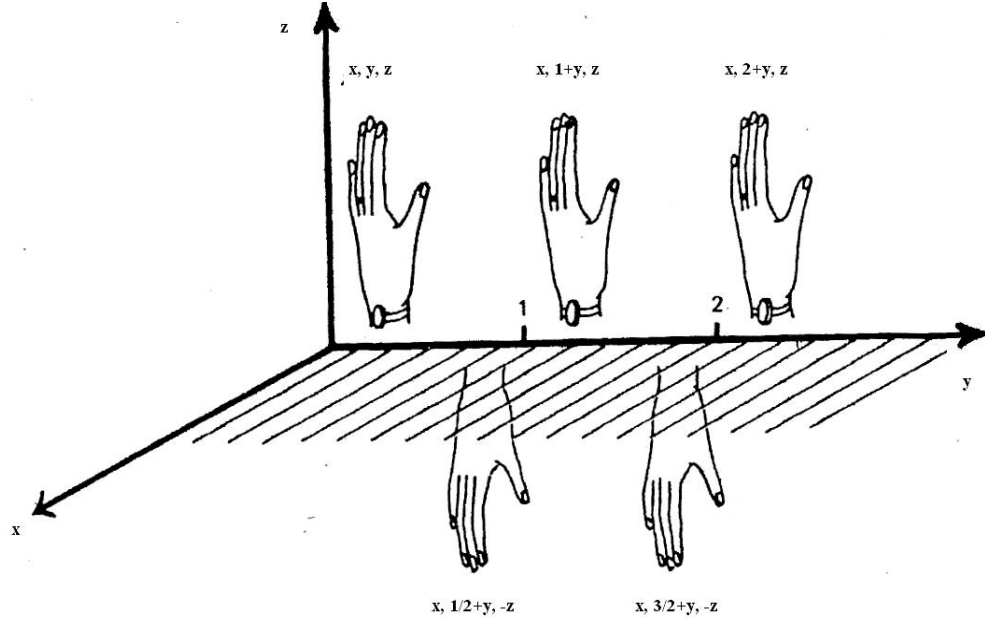
Nokta simetri işlemlerinin ötelemeler ile kombinasyonu sonucunda uzay simetri işlemleri elde edilir. Bu işlemler dönme ile ötelemenin birleşimi olan vida ekseni simetrisi ve yansıma ile ötelemenin birleşimi olan kayma (glide) düzlemi simetrisidir. Vida ekseni nr ile gösterilir. Önce $(360/n)^\circ$ lik bir dönme yapılır. Daha sonra dönme eksenine paralel ekseninde ötelemeyi içerir. Öteleme miktarı r n kadardır. Nokta simetri işlemlerinin ötelemeler ile kombinasyonu sonucunda uzay simetri işlemleri elde edilir. Bu işlemler dönme ile ötelemenin birleşimi olan vida ekseni simetrisi ve yansıma ile ötelemenin birleşimi olan kayma (glide) düzlemi simetrisidir. Vida ekseni nr ile gösterilir. Önce $(360/n)^\circ$ ' lik bir dönü yapılır. Daha sonra dönme eksenine paralel ekseninde ötelemeyi içerir. Öteleme miktarı r n kadardır. Bu işlem Şekil 1.16.'da gösterilmiştir.



Şekil 1.16. Vida ekseni simetrisi.

Kayma düzlemi simetrisinde öteleme ve ayna işlemleri söz konusudur. İşlem Şekil 1.17.'de gösterilmiştir. Kayma belli bir örgü vektörüne paralel olmalıdır. Hücre

kenarına paralel ötelemeye bağlı olan kayma düzlemleri a-kayması, b-kayması, c-kayması olarak adlandırılır.



Şekil 1.17. z eksenine dik kayma düzlem simetrisi.

Çeşitli saf dönüleri, dönü-terslemeleri, eğik eksenler ve kayma düzlemlerini üç boyutlu örgülerin geometrik gereksinimler ile uyumlu olacak şekilde 230 yolla kombine etmek mümkündür. Bu şekilde 230 tane üç boyutlu uzay grubu doğar. Bu kombinasyonlar 19. yüzyılın son iki yarısında bulunmuştur. Kristallerin yapısını araştırmak için kırınım yöntemlerinin kullanılmaya başlamasından beri binlerce kristalin uzay grubu belirlenmiş ve tamamen olmasa da çoğu uzay grubunun gösterimi bulunmuştur.

1.7. X-Işınları

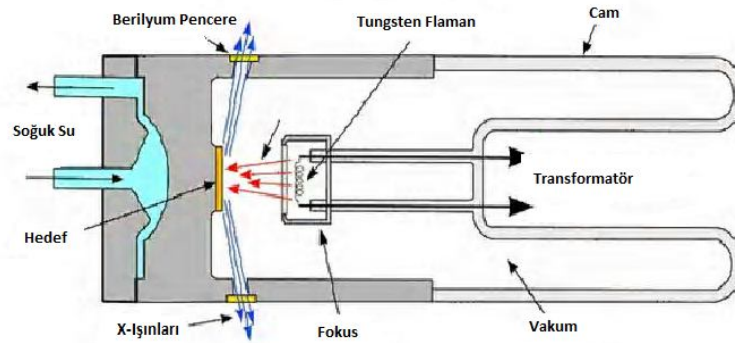
X-ışınları 1895 yılında Alman bilgin Wilhelm Conrad Röntgen tarafından keşfedilmiştir. Röntgen, gazların içinden elektrik yolunu araştırmak amacıyla, katot ışın tüpüyle deney yaparken, baryum platin siyanürü levhasından yayılan radyasyonun şeffaf olmayan cisimlerin içinden geçebildiğini fark etti. Araştırmalarına devam ederken

radasyonun 15mm. kalınlığındaki alüminyumdan daha indirgenmiş yoğunlukta geçebildiğini gördü ve bu radyasyona, ‘X-ışınları’ adını verdi. X-ışınları, ışık dalgalarından daha kısa olan elektromanyetik dalgalardır. Gözle görünmeyen bu ışınlar, fotoğraf levhalarını etkileyebilir ve nesnelerin içinden geçerek onların yapısını ortaya koyabilir. Kristallerden x-ışını kırınımı 1912’de Max Von Laue tarafından gözlemlendi. Xışınları 1895 de Röntgen tarafından keşfedilmiş olmasına rağmen kırınım deneyine kadar doğaları anlaşılammıştı. Fakat x-ışınlarının bir kristalden kırınımına uğratılması deneyi ile hem dalga hem de parçacık karakterleri de anlaşılmış oldu. X-ışını kırınımı deneyleri sürerken, W. L. Bragg, olağan yansımaya olan benzerliğinin farkına vardı. Kırınımı örgüdeki düzlemlerden yansıma gibi kabul ederek Bragg kanunu olarak adlandırılan basit bir bağıntı elde etti.

X-ışınları elektromanyetik spektrumda morötesi ve gama ışınları arasındaki bölgede bulunur ve dalgaboyu $0.1-100\text{\AA}$ arasında değişen bir değere sahiptir. Genelde hızla hareket eden elektronların frenlenmesi ile elde edilirler. X-ışınlarının dalgaboyları elektronu enerjisine bağlıdır ve genelde $\sim 1\text{\AA}$ civarındadır.

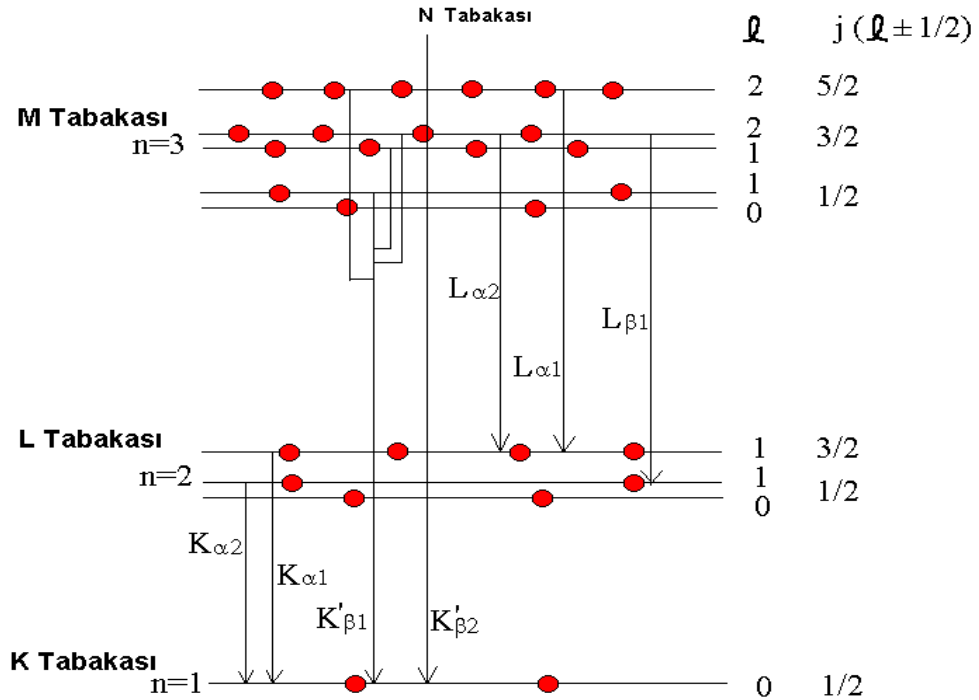
1.7.1. X-ışınlar ın elde edilmesi

Şekil 1.18’de gösterilen havası boşaltılmış X-ışınları tüpünün katodundan salınan elektronlar, anot ile katot arasında uygulanan yüksek gerilimin etkisi altında ivmelenirler ve böylece yüksek hıza ulaşırlar.



Şekil 1.18. Xışını Tüpü

Bu hızlı elektronlar metalik hedef anoda çarptıklarında, hedefin türüne göre (Mo, Fe, Cu, Cr, vs.) hedefi oluşturan atomların alt tabakalarında bulunan elektronlar (K tabakası) üst tabakalara çıkarlar (L, M, N,...). Elektronlar bu yeni enerji seviyelerinde fazla duramayacakları için kısa sürede izinli alt enerji tabakasına (K, L, M..) inerler (Şekil 1.19.). Bu olay esnasında dışarıya elektromagnetik dalga salarlar, salınan bu elektromagnetik dalgalara X-Işınları denir. Böylece anot hedef X ışını kaynağı haline gelir. X-ışınları çarpışma noktasında oluşurlar ve her doğrultuda yayımlanırlar. Bu sırada elektronun enerjisinin sadece yüzde ikisi kadarı X-ışınlarına dönüşür. Geriye kalan enerji ise hedefte ısıya çevirilir.



Şekil 1.19. K, L ve M Tabakaları arası İzinli Geçişler

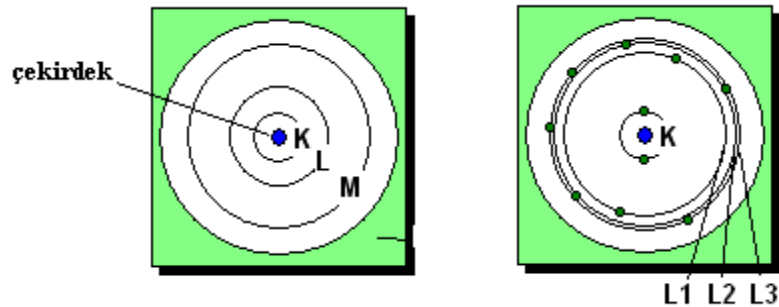
1.8. X-Işınlarnn Özellikleri

1.8.1. Sürekli spektrum

Katot metalden gönderilen belirli kinetik enerjiye sahip elektronlar yüksek gerilim altında anot hedefe çarptıklarında enerjilerinin çok büyük bir kısmı ısı enerjisine dönüşür geriye kalan düşük miktardaki enerji anot hedefi bir x-ışını kaynağına dönüştürür. Bu şekilde sürekli bir spektrum elde edilir.

1.8.2. Karakteristik spektrum

Hızlandırıcı potansiyel belirli bir kritik değere ulaştığında, katottan kopan elektronlar hedef maddeye bağlı olarak, o maddenin iç kabuklarındaki elektronlarla çarpışabilir ve bu suretle iç kabuklarda boşluklar oluşturabilirler. Bunun üzerine üst kabuklardaki elektronlar, alt kabuklardaki boşlukları doldurmak için düşerler ve iki kabuk arasındaki enerji farkı kadar bir ışın yaparlar. Işın sırasında oluşan keskin pikler karakteristik x-ışınları olarak tanımlanırlar. Bu piklerin bazılarının şiddetleri sürekli spektrumun çizgilerinden 10^3 kat kadar daha şiddetlidir Karakteristik x-ışını spektrumundaki pikler, hedefin yapıldığı madde için karakteristik piklerdir. Özel olarak (atom numarası $Z=30$ civarındaki atomlar için) 10000eV civarındaki enerjilerde elektronlar en içteki K kabuğundan hareket ettirilebilir. K kabuğunda oluşan boşluk daha dışarıda bulunan L kabuğundaki veya M kabuğundaki bir elektron tarafından doldurulur (Şekil 1.20.)



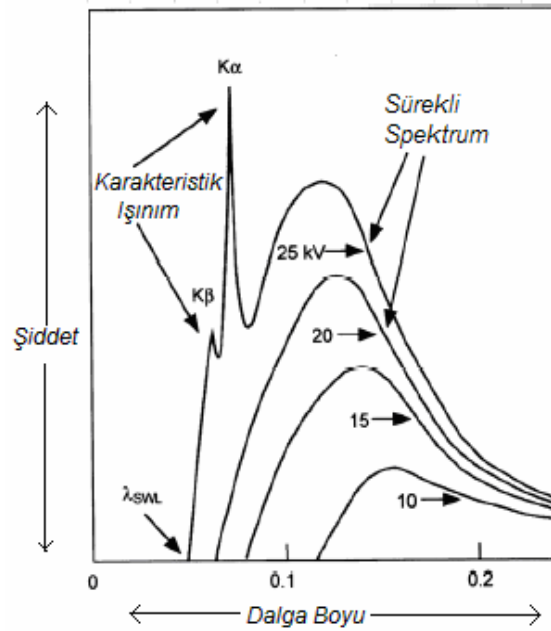
Şekil 1.20. Atomik kabukların şematik gösterimi

Bu geçişler sırasında oluşan temel pikler şunlardır (Şekil 1.21.):

$K_{\alpha 1}$, K_{α} için $L \rightarrow K$

$K_{\beta 1}$, K_{β} için $M \rightarrow K$

L ve K arasındaki enerji farkının M ve K'dan daha az olması sebebiyle K_{α} her zaman K_{β} 'den daha fazla dalga boyuna sahiptir. Çizgiler çok küçük enerji ile ayrılmış, birbirine çok yakın çiftlerdir, çünkü geçişler iki mümkün elektronik konfigürasyonda gerçekleşir. Hedef elementin atom numarası (Z) arttıkça karakteristik çizgiler daha kısa dalga boyuna sahip olur ve prensipte hedef seçimi ile istenilen değerde K_{α} elde edilebilir. Birinci ve ikinci periyotlardaki geçiş elementleri (Z=21–30 ve 39–48) kristal yapı analizinde çok kullanışlı bölgelerde karakteristik ışımaya sahiptirler. Genellikle organik kristaller için Cu, ağır atom içeren kristaller için Mo tercih edilir. Çeşitli sebeplerle çoğu difraksiyon çalışmalarında kullanılan ışınım mümkün olduğunca monokromatik olmalıdır. K_{α} çizgileri gerekli iken ona eşlik eden K_{β} sıkıntı vericidir. Bu sebeple çok az K_{α} kaybıyla K_{β} 'yi süzen filtreler yapılabilir.



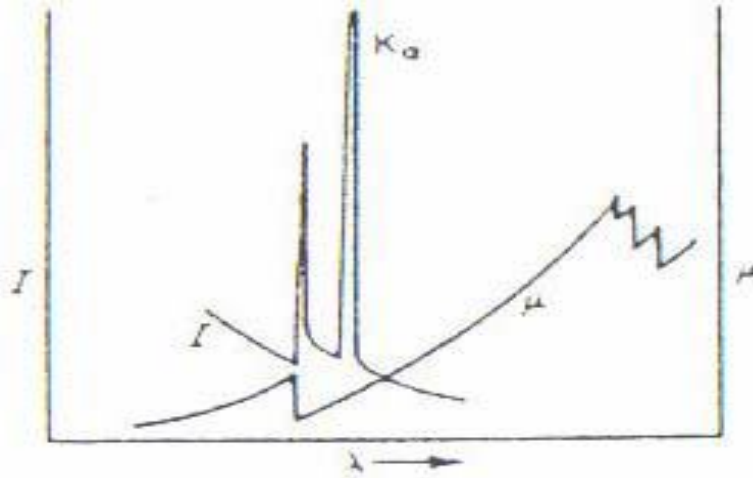
Şekil 1.21. Karakteristik Çizgiler (Mo Kaynak)

1.9. X-Işınlarnın Soğurulması ve Filtrelenmesi

Kırınım olayında kullanılan ışınlar mümkün olduğunca tek renkli yani tek dalga boylu olmalıdır. K_{α} çizgileri bu koşula uyar fakat K_{β} çizgileri de ona eşlik eder ve bu durum istenilen bir durum değildir. Filtreleme işlemi sayesinde K_{α} 'dan çok az kayıp vererek K_{β} çizgilerinden kurtulmak mümkündür.

$$I = I_0 e^{(-\mu\tau)}$$

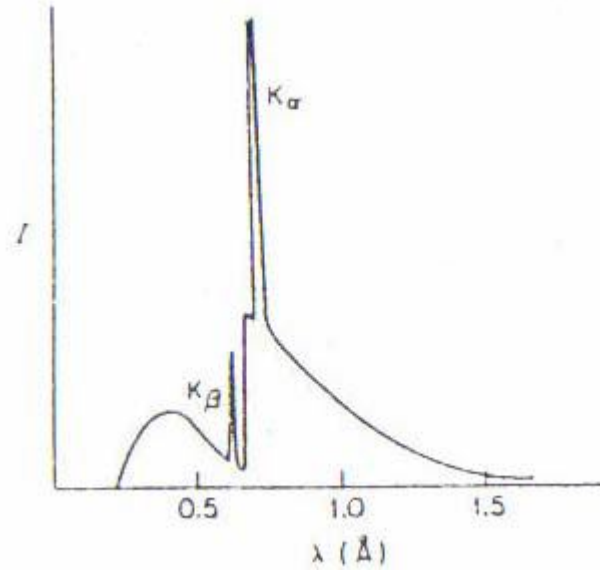
Yukarıdaki ifade, bir madde tarafından soğurulan X-ışınının maddeden çıktığı durumdaki şiddetini verir. Burada μ maddeye ait çizgisel soğurma sabiti ve τ katıdan geçiş sırasında katedilen mesafedir. Eğer verilen element için λ 'ya göre bir μ grafiği çizilecek olursa, keskin atlamalarla bağlanan bir grafik görülür.



Şekil 1.22. Aynı element için karakteristik pikleri ile bir X-ışını spektrumu ve dalgaboyunun fonksiyonu olarak soğurma katsayısı eğrisi

Şekildeki keskin atmalar, soğurma sınırlarıdır ve gelen kuantumlu X-ışınlarının, elektronu atomik orbitalinin dışına çıkarabilmek için gereken enerjiye sahip olduğu dalga boylarında meydana gelir. Karakteristik çizgiler gibi soğurma sınırı da atom numarasının azalması ile çok uzun dalga boyları için kayma gösterir. Z atom numaralı bir elementin K_{β} çizgilerini filtrelemek için Z-1 atom numaralı element kullanılır. Şekil

1.3. Molibden ($Z=42$) ışması için Niobiyum ($Z=41$) elementinin β filtresi olarak kullanılması sonucunda elde edilen ışma spektrumunu göstermektedir.



Şekil 1.23. β filtresi kullanılmış bir ışmanın spektrumu

Tek renkli X-ışınları elde etmenin bir yolu da monokromatör kullanılmasıdır. Bu durumda X-ışınları tüpünden gelen demet uygun bir maddenin tek kristalinden kırınımına uğratılır. X-ışını kırınımı olayının doğası gereği, verilen kristal yerleşiminden dalga boyunun çok sınırlı bir bandı ortaya çıkar ve sonuç olarak kırılan demet neredeyse tek renkli hale gelir. Prensipite oldukça seçkin bir yöntem olan bu yöntemin bazı avantajsız durumları vardır, bunlardan biri de veri toplama sürecinde şiddet kayıpları meydana gelmesidir. Tüm bunlara rağmen kristal monokromatörlerin difraktometrelerde kullanımı oldukça yaygındır.

1.10. X-Işınının Seçimi

Kırınım verisi toplarken kullanılacak ışmanın seçimi birçok etkene dayanır. Bakır K_α (CuK_α) organik moleküllerin incelenmesinde uzun zamandır yaygın kullanıma sahip bir ışımadır ve fotografik olarak kaydedilen kırınım verileri için hala en kullanışlı olandır.

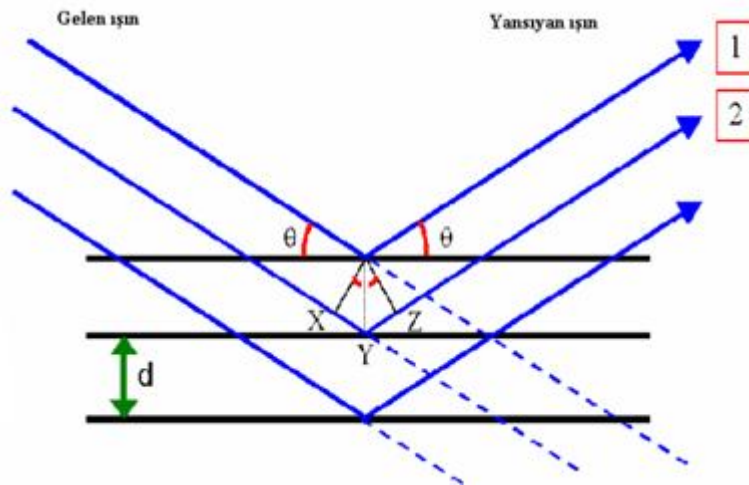
İkinci yaygın ışımaya seçimi ise Molibden K_α (MoK_α)'dır. Bu oldukça girgin bir ışımadır ve fotografik film yöntemine uyarlanması mümkün olduğu gibi, genellikle difraktometrelerde kullanılan ışıma türüdür (Omar 1975).

1.11. Bragg Yasası

Atomlar arasındaki mesafe ile aynı mertebede dalgaboyuna sahip olan X-ışınları kristaller tarafından kırınıma uğratılmaktadır. İki İngiliz fizikçi W. H. Bragg ve oğlu W. L. Bragg tarafından kırınım için gerekli şartlar matematiksel olarak basit bir formda ifade edilmiştir. Bragg yasası;

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

şeklinde yazılabilir.



Şekil 1.24. Bragg Yansıması

Tek renkli bir X-ışını demeti bir kristalin yüzeyine düştüğünde o kristalin atomlarının paralel düzlemleri tarafından saçılırlar. Her düzlem X-ışınının yalnızca küçük bir oranını yansıtır ve yansıma sadece gelme açısına uygun değerler aldığıında meydana gelir. Bu değerler kristalin örgü sabitine ve gelen ışığın dalga boyuna bağlıdır.

Atomların paralel düzlemleri tarafından yansıtılan ışınlar kuvvetlendirici girişim yapacak şekilde üst üste geldikleri zaman kırınım oluşur. n terimi yansımanın mertebesini gösterir ve yansıyan ışığın şiddeti n büyüdükçe azalır. λ bağımsız olarak belirlenebildiğinden ve θ açısı yansıma deneyinde doğrudan ölçülebildiğinden, düzlemler arası uzaklık d 'yi hesaplamak için Bragg eşitliği kullanılır. $\sin\theta > 1$ 'den büyük olamayacağı için kırınım deneyinde kullanılabilen X-ışınlarının dalga boyu $\lambda \leq 2d$ ile sınırlıdır.

1.12. Kırınım Demetlerinin Şiddeti

Atomların birim hücre içerisindeki konumları kırınım demetlerinin şiddetlerini etkiler, fakat doğrultularını etkilemez. Kristal sistem ve birim hücrenin büyüklüğü; kırınım demetlerinin doğrultularından elde edilir. Atomların konumları ise kırınım demetleri şiddetlerinden bulunmaktadır.

Yapının çözümü için şiddetin değerleri hkl yansımalarından bulunabilir. Birim hücrenin bütün atomlarının Bragg şartına göre kırınıma uğrattığı demetin şiddeti genliğin karesiyle doğru orantılıdır. $I(hkl) \propto |F(hkl)|^2$. N atomlu bir birim hücrenin hkl düzlemlerinden yansıyan X-ışınlarının şiddeti

$$I(hkl) = K.L.P.A.T. |F(hkl)|^2$$

ile verilir.

K: Skala faktörü

L: Lorentz faktörü

P: Polarizasyon faktörü

A: Soğurma düzeltme faktörü

T: Sıcaklık düzeltme faktörü

F(hkl): Yapı faktörü

1.13. Soğurma Faktörü

X-ışını demeti, x kalınlığındaki bir kristalden geçerken şiddetinde bir azalma oluşur. I_0 gelen ışının şiddeti, I geçen ışının şiddetidir. Bu şiddetlerin arasında

$$I = I_0 \exp(-\mu t)$$

bağıntısı vardır.

$$\mu = \rho k \sum P_i (\mu/\rho)_i$$

Burada

ρk : Kristal yoğunluğu

P_i : Atomların molekül içindeki ağırlık yüzdeleri

(μ/ρ) : Kütle soğurma katsayısı

1.14. Kutuplanma Faktörü

Kristale gelen X-ışınları başlangıçta polarize olmadığı halde kristalden saçıldıktan sonra kısmen kutuplanır. Şiddetin azalmasına neden olur. Şiddetteki azalmayı kutuplanma faktörü ile düzeltebiliriz.

$$P = (1 + \cos^2 2\theta) / 2$$

Burada; P kutuplanma faktörüdür ve Bragg yansıma açısına bağlıdır.

1.15. Skala Faktörü

Hesaplanan mutlak şiddet ölçüm değerleriyle, kristalin hkl düzlemlerinden elde edilen deneysel şiddet ölçüm değerlerini aynı skalaya getirmek amacıyla kullanılır

$$I_{\text{hes}} = K \cdot I_{\text{ölç}}$$

veya

$$|F_{\text{hes}}|^2 = K \cdot |F_{\text{ölç}}|^2$$

1.16. Lorentz Faktörü

Kristal, ışınlanma süresince sabit açısal hızla dönerken, çeşitli ters örgü noktalarının, orijinden farklı uzaklıklarda olması nedeniyle, her birinin yansıma konumunda kalış süresi farklı olacaktır. Bunun sonucu olarak ortaya çıkan şiddet farklılıkları, Lorentz faktörü (L) ile düzeltilir. Bir (hkl) düzleminden yansıyan x-ışını için $L = 1/\sin^2 2\theta_{\text{hkl}}$ olarak verilir. Lorentz faktörü kullanılan deneysel yöntemlere ve saçılma açısına bağlıdır.

1.17. Debye-Waller Sıcaklık Faktörü

Fiziksel düzeltme faktörlerinden Debye-Waller sıcaklık faktörü, kristali oluşturan atomların sıcaklık nedeniyle ortalama konumları etrafında titreşim hareketi yapmalarından dolayı sürekli dikkate alınması gerekir. Isısal titreşim hareketleri x, y, z koordinat sisteminde her doğrultuda gerçekleşmektedir. Üç doğrultuda farklı miktarda titreşim hareketi olduğunda, atom elipsoid şeklinde gözlenir. Atom, titreşim genliği her doğrultuda aynı büyüklükte ise izotropik, farklı genliklerde olduğunda ise anizotropik olarak tanımlanır. Isısal titreşim hareketinin şiddet ölçümlerine etkisi sıcaklık faktörü ile düzeltilir. İzotropik termal titreşimlerde atomik saçılma faktörü;

$$f=f_0 e^{-B \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}}$$

şeklinde olup B sıcaklık faktörü;

$$B=B_{izo}=8\pi^2 \langle U^2 \rangle$$

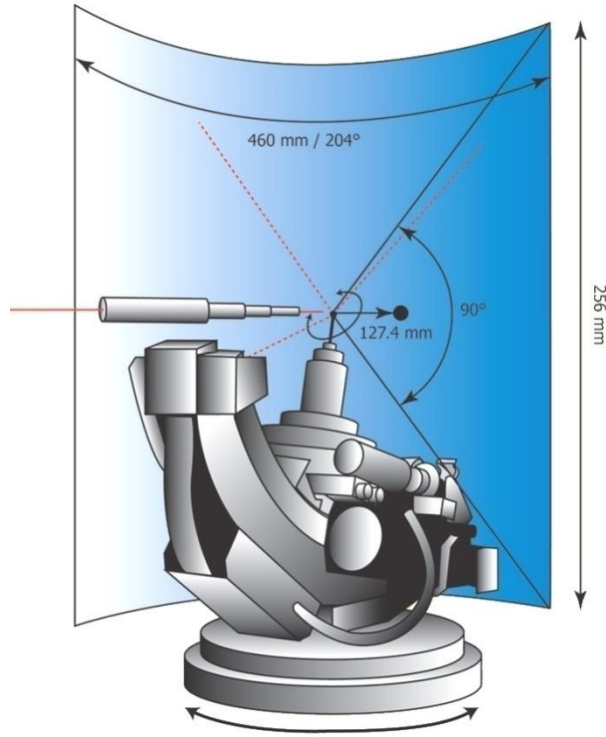
şeklinde yazılır. Burada u; atomların denge konumlarından yansıma düzlemine dik yer değiştirmesidir

1.18. X-Işınları Kırınım Metresi



Şekil 1.25. Rigaku marka R-axis RapidS model x-ışını kırınım metresi

Kristal yapı analizi için Rigaku marka R-axis RapidS model x-ışını kırınım metresi (difraktometre) kullanılmıştır. Şekil 1.35’de X-ışını tüpü, alan dedektörü ile birlikte gonyometrenin de bulunduğu bölüm görülmektedir. Şekil 1.36’da boyutları ile birlikte alan detektörü (image plate: IP dedektör), kristale bütün açısall yönelimleri sağlayan gonyometre ve X-ışınlarının kristal üzerine geldiği kolimatör görülmektedir. IP ile x-ışınlarının (Bragg yansımalarının) şiddetinin ölçülmesi Eu^{+2} ‘nin yükseltgenme ve indirgenme mekanizmasını içerir.



Şekil 1.26. Boyutları ile birlikte alan detektörü

X-ışını kırınım metresi genel olarak şu temel kısımları içerir;

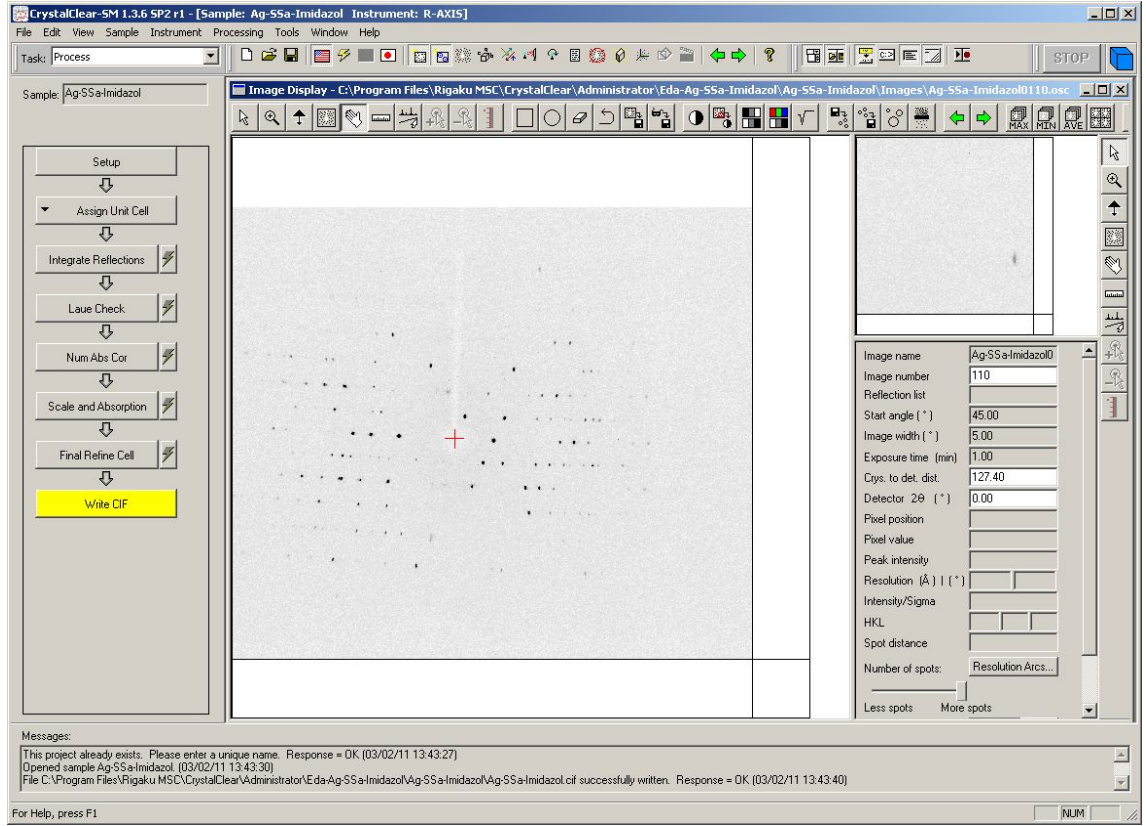
- X-ışını tüpü ile birlikte tek dalga boylu ışının elde edildiği sistem,
- X-ışını tüpüne yüksek gerilim sağlayan kararlı bir güç kaynağı,
- X-ışını tüpü için soğutma sistemi,
- Radyasyon algılama birim (dedektör) ve dedektör için güç kaynağı,
- Kırınım piklerinin kaydedildiği sayma sistemi,

- Örneğe (kristal) ve hareketli ise detektöre ait bütün açısall yönelimleri sağlayan gonyometre,
- Bilgisayar kontrol sistemi.

Gonyometreye kırınım metrenin kalbi olarak bakılabilir. Gonyometre ile tek kristal ve toz kırınım metrelerde örnek yansıma konumlarına getirilir. Tek kristal yapı analizinde örneğin yönelimi toz kırınımına göre daha karmaşık teknik ve kuralları gerektirir.

Kristal yönelimini sağlayan mekanik sistem gonyometre başlığını da içerir. Cam bir çubuk ucuna takılan kristal gonyometre başlığına yerleştirilir. Odaklanan kristal gonyometrenin bütün açısall dönü hareketlerinde sürekli demetin önünde bulunmalıdır. Kristaller 0.1-0.5 mm aralığında değişebilen büyüklüklerde olabilir.

Laboratuvarımızda bulunan Rigaku R-Axis RapidS difraktometresi en fazla 3kW güç sağlayan güç kaynağı ile çalışmaktadır. **Crystal Clear** programı ile de difraksiyon verileri toplanmaktadır. Bu program güç ünitesi de dahil cihazı kontrol eden veri toplayan ve veriyi işleyen bir programdır. Özellikle R-Axis (RAPID dahil) IP dedektörler ve Rigaku mercury, Saturn veya Jupiter CCD dedektör içeren sistemler için yazılmış bir program setidir. Ayrıca daha önce verisi toplanmış IMG (CCD), OSC (R-axis), STL(RAXIS), Bruker, MAR CCD, MAR IP, ADSC CCD, MacScience, Brandies CCD imaj (kırınım desenleri) verileri de bu program ile yeniden değerlendirilebilir. Şekil 1.37'de **Crystal Clear** program arayüzü ile birlikte Ag-SSA örneğine ait 10. kırınım deseni görüntüsü görülmektedir. Herbir kristal için yaklaşık 108 adet kırınım deseni fotoğrafı kaydedilmekte ve toplamda binlerce kırınım desenine ait spot (Bragg koşulunu sağlayan yansımalar) (hkl) miller indisleri ile birlikte şiddet verisi olarak kaydedilmektedir.



Şekil 1.27. 7 nolu gümüş kompleksine ait 10. kırınım deseni görüntüsü görülmektedir

1.19. Kristal Yapı Çözümü

Kristal yapıyı çözmek için SHELXS, SIR, MULTAN gibi yazılımları sıklıkla kullanılır. Bu çalışmada yer alan tek kristaller SHELXS-97 (Sheldrick 1990) ve SHELXL-97 programları ile incelenmiştir. Bu programlardan SHELXS-97 programı, elde edilmiş olan düzeltilmiş verilerden kristal yapıyı Direkt yada Patterson yöntemleriyle çözmek için, SHELXL-97 programı ise, SHELXS-97 programından elde edilen konumsal parametrelerin fark Fourier ve en küçük kareler yöntemi ile arıtılması için yazılmış FORTRAN-77 programlarıdır. Bu programlar 'hkl' dosyası ve 'ins' dosyası olarak adlandırılan iki dosyayla çalıştırılır. 'hkl' dosyası düzlemlere ait Miller indisleri, yapı faktörü genlikleri ve standart sapmalarını içeren bir dosyadır. 'ins' dosyası ise 'hkl' dosyasını çalıştıracak komutların yazıldığı dosyadır.

1.19.1. Yapı faktörü

Yapısı faktörü, h , k , l Miller indisleri ile karakterize edilen kristal düzlemlerinden kırınımına uğrayan bir dalğanın genlik ve fazını tanımlayan matematiksel bir fonksiyondur.

$$\begin{aligned} F(hkl) &= \sum f_j \exp 2\pi i (h x_j + k y_j + l z_j) = |F(hkl)| \exp [2\pi i \phi(hkl)] \\ &= \sum j f_j \cos[2\pi (hx_j + ky_j + lz_j)] + i \sum j f_j \sin[2\pi (hx_j + ky_j + lz_j)] \end{aligned}$$

$$F(hkl) = A_{hkl} + iB_{hkl}$$

Buradaki toplam birim hücredeki bütün atomlar üzerindedir. x_i, y_j, z_j , j . atomun konumunu belirten koordinatlardır. f_j , j . atomun saçma faktörü, α_{hkl} ise kırınımına uğrayan dalğanın fazıdır. Kırınımına uğrayan demetin şiddeti doğrudan yapı faktörünün genliği ile orantılıdır, fakat faz genel olarak dolaylı yollardan elde edilir. Yapı belirlenirken fazlar tahmin edilerek atomların konum ve isotropik yerdeğiştirme parametreleri için başlangıç değerleri belirlenir. Bu ilk modelden yapı faktörleri hesaplanır ve deneysel olarak elde edilenlerle karşılaştırılır. Ardı sıra yapılan arıtım işlemleri ile deneysel ve hesaplanan veriler arasındaki fark en aza indirgenir.

X-ışınları kırınımı deneyleri, yapı faktörünün genliğini dolaylı olarak vermesine rağmen, fazların deneysel olarak doğrudan ölçülmesi mümkün değildir. Bu durum faz sorunu olarak bilinir. Faz sorununun çözümü için ilgilenilen bileşiğin atomik kompozisyonuna bağlı olarak iki temel yöntem geliştirilmiştir. Bunlardan birincisi; 1960'lı yılların başlarına kadar kullanılmış olan "Patterson Ağır Atom Yöntemi", ikincisi ise genellikle hafif atomlar içeren bileşiklerin yapısının çözülmesi için geliştirilmiş olan "Direkt Yöntemler" dir.

1.19.2. Patterson yöntemi

Patterson fonksiyonu, elektron yoğunluğu $\rho(r)$ 'nin kendisiyle harmanlanmasından elde edilir.

$$P(u,v,w) = \frac{2}{v} \sum \sum \sum |F(hkl)|^2 \cos(hu + kv + lw)$$

$uP(\mathbf{u}) = P(-\mathbf{u})$ olduğundan, elektron yoğunluğu simetri merkezli olmasa bile Patterson fonksiyonu daima simetri merkezlidir. Eğer birim hücrede N atom varsa Patterson fonksiyonunda $N(N-1)$ pik vardır. Kristal uzayında iki atoma Patterson uzayında bir pik karşılık gelir. Birim hücre içindeki bütün olası atomlar arası vektörlere karşılık Patterson fonksiyonu maksimumlara sahiptir. Her pikin yüksekliği, \mathbf{u} vektörleriyle birleştirilen atomların atom numarasının çarpımıyla doğru orantılıdır. Bu nedenle atom numarası büyük olan elementlerin bulunduğu yapıların çözümünde, bu atomlarla oluşan pikler daha belirgin olacağından, ağırlıklı olarak bu yöntem kullanılır (Giacovazzo *et al.* 1992)

1.19.3. Direkt yöntemler

Direkt yöntemler, bir takım faz bağıntıları yardımı ile gözlenen şiddet verilerinden doğrudan yapı faktörlerinin φ_{hkl} fazlarını bulmaya çalışan yöntemlerdir. Bu nedenle direkt yöntemlerin ilk amacı mümkün olduğu kadar çok sayıda faz bağıntıları tanımlamaktır. Bunun için öncelikle şiddetli yansımaların yapı faktörleri kullanılarak oluşturulan bağıntılar yardımı ile şiddetli ve daha az şiddetli yansımaların fazları arasında bazı bağıntılar elde edilir. Daha sonra, seçilen birkaç uygun yansımanın fazı sayısal olarak belirlenerek orijin saptanır ve yapı çözümü işlemi boyunca sabit tutulur. Faz bağıntıları kullanılarak yeni fazlar hesaplanır. Direkt yöntemlerle çözüm yapılırken elektron yoğunluğu fonksiyonunun şu iki önemli özelliği göz önüne alınır

1) Elektron yoğunluğu her yerde pozitifdir ($\rho \geq 0$),

2) Elektron yoğunluğu fonksiyonu atomik konumlarda küresel ve simetrik pikler şeklinde oluşurken diğer yerlerde yaklaşık sıfırdır.

Simetri merkezli kristal yapılarda, kristal yapı faktörlerinin faz açısı 0 veya 180 derece olacağından, faz açısını belirlemek daha kolaydır. Bu nedenle kristal yapı faktörü, $F_h = F_h \cos\Phi$ ile verildiğinden, F_h ya F_h yada $-F_h$ değerine sahip olacaktır. Yapı için N tane yansıma gözlenmiş ise elektron yoğunluğu haritası sayısı $2N$ olup, bunlardan sadece bir tanesi gerçek yapıya ait olacaktır. Simetri merkezine sahip olmayan yapılarda ise durum çok daha karmaşık olacaktır, çünkü kristal yapı faktörlerinin faz açısı üzerinde herhangi bir sınırlama yoktur. Bununla birlikte faz belirlemede, eşitsizlikler ve işaret belirleme yöntemleri, oldukça isabetli sonuçların ortaya çıkmasına katkıda bulunmuştur. Faz problemini çözüme karşılaşılan zorluklardan bir diğeri, simetri elemanları ve hücre atomik kompozisyonuna göre birim hücre orijinini tam olarak belirlemektir. Orijinin keyfi olarak kaydırılması yapı genliklerini değiştirmez ancak fazları etkileyebilir. Bu nedenle fazların seçimi orijinin seçimine bağlıdır. Hücre orijinlerinin keyfi olarak belirlenmesine aldırmadan değişmeyen faz kombinasyonlarına yapı değişmezleri denir. Bununla birlikte aynı simetri karakteristiklerine sahip farklı orijinler arasında kaymalarla değişmeyen belirli faz kombinasyonları vardır, bunlar da yapı yarı değişmezleri olarak adlandırılırlar (Stout and Jensen 1989). Yapı yarı değişmezlerinin en önemli özelliği bir veya daha fazla eşdeğer simetrik faz çiftlerinin eklenmesiyle bir yapı değişmezine dönüşebilmesidir (Giacovazzo 1992).

Direkt yöntemler sayesinde orijini belirleyen yansımalar çok iyi seçildiğinde, bilinmeyen yansımaların fazları seçilenlerle elde edilmektedir (Schenk 1990).

1.20. Kristal Yapı Arıtımı

Kristal yapı analizinde yapı, Patterson ya da direkt yöntemlerle çözülür ve bunun sonucunda kristalin atomik koordinatları kabaca belirlenerek moleküler bir yapı modeli oluşturulur. Bu yöntemler kullanılarak bulunan atomik koordinatlar hem tam olarak doğru değildir hem de bu analiz sırasında yapıdaki bazı atomlar bulunamamış olabilir.

Bu eksikleri düzeltmek, daha kesin sonuçlara ulaşmak için yapı çözümünün ardından arıtım işlemine geçilir. Arıtım işlemi bu yöntemlerle belirlenmiş deneysel olarak elde edilen yapı faktörlerine karşılık gelen parametreler ile sistematik olarak değiştirilip, dönüştürülerek yapı faktörleri ile elektron yoğunluğu arasındaki uyum sağlanır. Bu işlem ardışık olarak birkaç kez yinelenerek gerçek yapıya en iyi yaklaşımın sağlanmasına çalışılır. Arıtım sonunda, yapı çözümü sırasında bulunamayan atomların ve H atomlarının konumları belirlenebilir. Arıtım fark-Fourier ve En Küçük Kareler yöntemi denilen iki yöntemle yapılır.

1.20.1. Fark Fourier yöntemi

Fark Fourier yönteminde, hesaplanan ve deneysel elektron yoğunlukları arasındaki fark ele alınır.

Fourier sentezi yardımıyla hesaplanan elektron yoğunluğu

$$\rho_{\text{hes}} = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{h}} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{l}} F_{\text{hes}} \exp(-2\pi i \mathbf{h} \cdot \vec{r})$$

deneysel elektron yoğunluğu ise;

$$\rho_{\text{den}} = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{h}} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{l}} F_{\text{den}} \exp(-2\pi i \mathbf{h} \cdot \vec{r})$$

eşitlikleriyle verilmiştir.

Bu iki elektron yoğunluğu ifadesinin farkı;

$$\Delta\rho(x, y, z) = (\rho_{\text{den}} - \rho_{\text{hes}})$$

$$= \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l (F_{\text{den}}(hkl) - F_{\text{hes}}(hkl)) e^{-2\pi i \vec{h} \cdot \vec{r}}$$

şeklinde yazılabilir. Eğer ölçülen ve hesaplanan elektron yoğunlukları birbirine eşit ise $\Delta\rho$ 'nun o konumlardaki değerleri sıfırdır ve fark-Fourier haritasında herhangi bir pik gözlenmez. Çözülen yapıda bulunamayan herhangi bir atom $\Delta\rho(r)$ fark-Fourier haritasında gözlenebilir (Stout ve Jensen 1989). Fark-Fourier yöntemiyle yapıda bulunamayan atomların yanı sıra, atomik parametreler de arıtılarak yapıya ait kristalografik parametreler daha duyarlı hale getirilebilir.

1.20.2. En Küçük Kareler yöntemi

Bu yöntemde hesaplanan FH değerleri ile gerçek FG değerleri arasındaki farkı belirleyen bir fonksiyon tanımlanır. Bu arıtım yöntemi, söz konusu fonksiyon minimum değerine ininceye kadar art arda uygulanır. Böylece hesaplanan ve gözlenen (gerçek) değerler mümkün olduğunca birbirine yaklaştırılır. Arıtmanın sona ermesi, hesaplanan ve gerçek yapı faktörleri arasındaki farka bağlı güvenilirlik sabiti olarak bilinen;

$$R = \frac{\sum_{hkl} \left| |F_G| - |F_H| \right|}{\sum_{hkl} |F_G|}$$

eşitliğiyle verilen ifadenin genel olarak kabul görmüş uygun bir değere inmesiyle olur. En küçük kareler yönteminde R'nin değeri hesaplandığı gibi, standart sapmalara bağlı ağırlık fonksiyonları kullanılarak ağırlıklı güvenilirlik faktörü, R_w türetilir.

$$R_w = \left[\frac{\sum_{hkl} w(|F_G|^2 - |F_H|^2)^2}{\sum_{hkl} w(|F_G|^2)^2} \right]$$

Arıtım bittiğinde, gerçek değerlerin, hesaplanan değerlere yaklaştığına karar vermek için güvenilirlik faktörü R' nin değerinin 0.07'den ve atomların konumlarındaki standart sapmaların 0.001'den küçük olması gerekmektedir. Böylece elimizde düzeltme faktörleri uygulanmış, çözümü ve arıtımı yapılmış bir kristal yapı olur. Bu yolların izlendiği tüm analizlerin başarılı olduğu söylenemez. Çözülen yapının doğruluğunun belirlenmesi için R ve R_w dışında belli kriterlerin yerine getirilmiş olması gerekir. Bu kriterleri sıralayacak olursak;

1. Eğer arıtım başarı ile sonuçlandıysa, R değerinin oldukça küçük olması gerekmektedir. Burada R, deneysel verilerle hesaplanan veriler arasındaki uyumu gösteren ve kristalografide R indisi olarak bilinen “güvenirlik faktörü“dür. Deneysel ve hesaplanan yapı faktörleri arasındaki fark ne kadar küçük ise kristal yapı çözümü o kadar doğrudur. Yapıda herhangi bir uyumsuzluk veya veri kalitesinin kötü olması R değerinin biraz büyük çıkmasına sebep olur.
2. Atomların konumlarındaki standart sapma değeri $R_w < 0.001$ olmalıdır.
3. Isısal titreşim parametrelerinin normal düzeyde çıkması (0.03-0.5) ve bunların standart sapmalarının 0.01'den küçük olmalıdır.
4. Bağ açılarındaki standart sapmanın 1° 'den, bağ uzunluklarındaki standart sapmanın 0.01° 'den küçük olmalıdır.
5. Goof (Goodness of fit) = S=

$$\left[\frac{\sum w \left(|F_{g\ddot{o}z}(hkl)|^2 - |F_{hsp}(hkl)|^2 \right)}{N - N_p} \right]^{1/2}$$

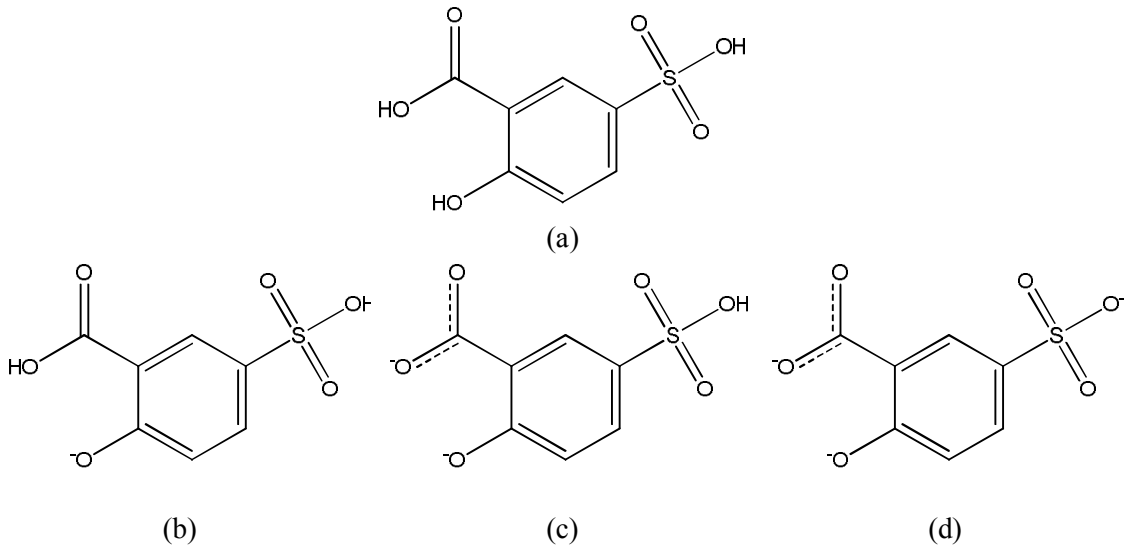
Burada yerleştirme faktörü olarak adlandırılan S eşitliğinde N toplam yansıma sayısı, N_p ise arıtıma tabi tutulmuş yansıma sayısını ifade eder. S değerinin 1 değerinden sapması yapıdaki uyumsuzluğun bir işaretidir.

6. Elektron yoğunluğu haritalarındaki artık yük değerlerinin küçük değerlerde olması gerekir. Yüksek değerler o konumdaki bir atoma işaret eder. Bu koşulların sağlanması kristal yapının doğruluğunu belirtir.

2. LİTERATÜR ÖZETİ

2.1. Sülfosalisilik Asitin (H_3ssal) Ligant Özelliği

5-sülfosalisilik asit hidroksil, karboksil ve sülfonil gruplarına sahiptir. Reaksiyon şartları kontrollü olarak değiştirildiğinde bu gruplardaki protonlarını kısmen veya tamamen kaybederek –mono, -di, -tri anyonik formlarını oluşturur (Şekil 2.1.) ve donör oksijen atomları kuvvetli baz özelliği göstererek, asit özelliği gösteren metal iyonlarına çeşitli bağlanma modlarında koordine olur. Fonksiyonel gruplarının serbest bir şekilde dönebilmesi ve protonları kolaylıkla verebilmesi sayesinde H_3ssal elektrostatik olarak birbirini iten metal merkezlerini köprü ligant görevi görerek birbirine bağlar ve çok dişli ligant olarak davranır.

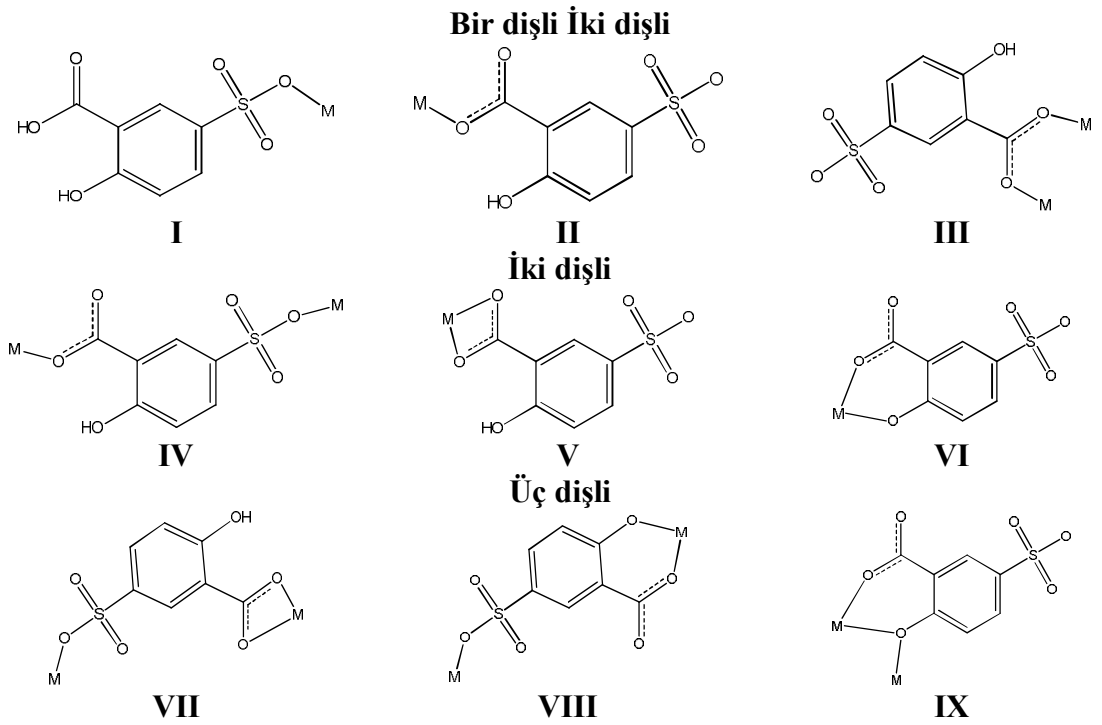


Şekil 2.1. H_3ssal (a), monoanyonik H_2ssal (b), dianyonik $Hssal$ (c), Trianyonik $Ssal$ (d)

H_3ssal ligantının sahip olduğu karboksil, sülfonil ve hidroksil gruplarının kolaylıkla bükülebilmesi ve iki veya daha fazla metal atomu arasında köprü ligantı olarak davranmayı tercih etmesi nedeniyle çok farklı yapısal özelliklere sahip farklı boyutlarda polimerik kompleksler elde edilebilmektedir. Bu nedenle sentezlenen komplekslerin çoğu çok çekirdekli yapıdır. H_3ssal ligantı aromatik halkası sayesinde, polimerik

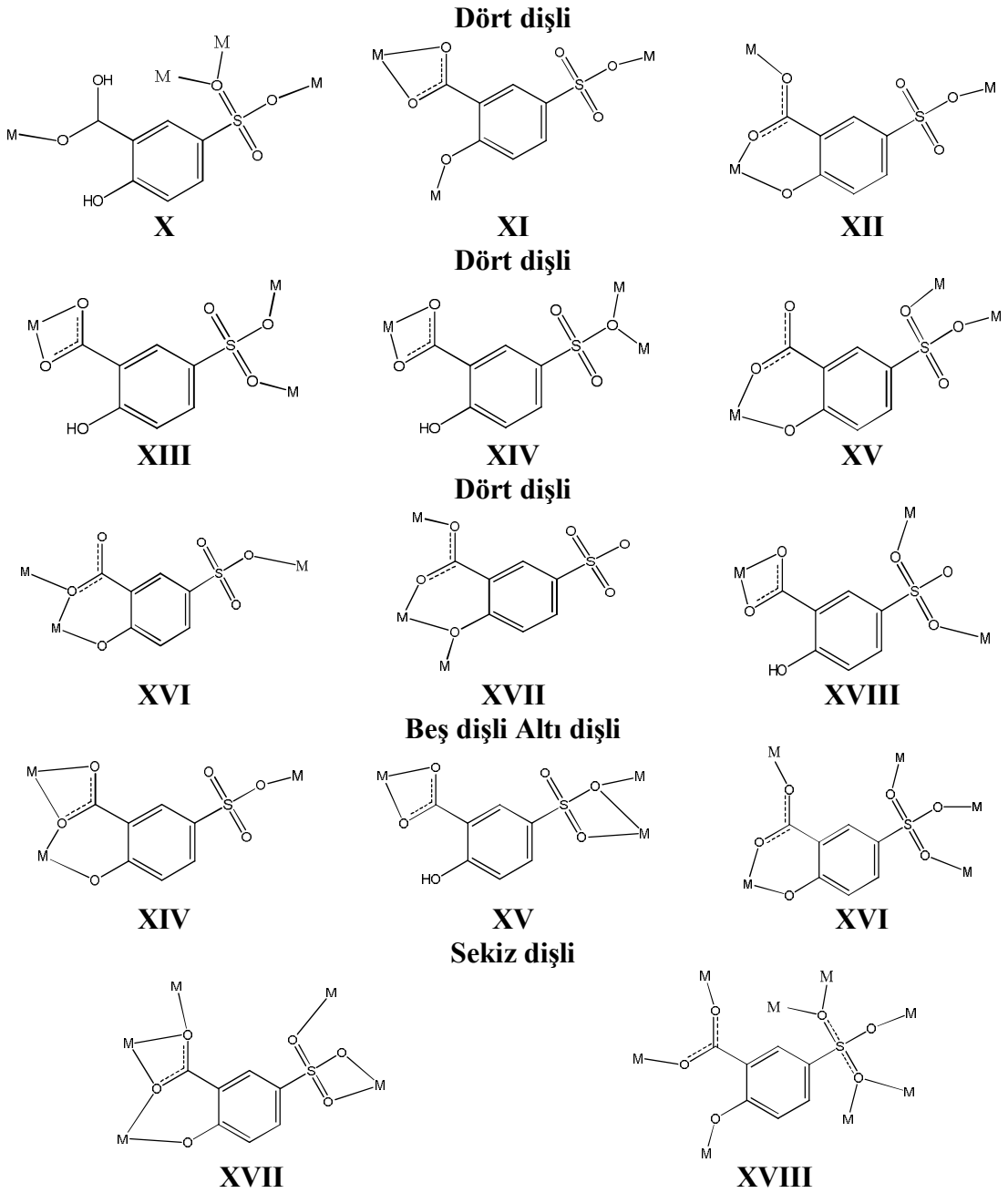
komplekslerin, polimerik zincirler arasında hidrojen bağları, $\pi \cdots \pi$, C-H $\cdots\pi$ etkileşimleri ile farklı boyutlarda supramoleküler yapıların oluşmasını sağlamaktadır. Polimerik ve supramoleküler özelliğe sahip olağanüstü yapısal çeşitlilik gösteren komplekslerin sentezi ve yapılarının aydınlatılması, yeni uygulama alanları bulması ve farklı özellikler göstermesi açısından önemlidir.

Şimdiye kadar sentezlenen tüm 5-sülfosalisilik asit kompleksleri incelendiğinde 5-sülfosalisilik asit ligantının metal atomlarına 23 farklı şekilde koordine olduğu görülmektedir (Şekil 2.2)



Şekil 2.2. 5-sülfosalisilik asitin bağlanma biçimleri

Şekil 2.2. (devam)



2.2. 5-sülfosalisilik Asit Kompleksleri

Geçmiş yıllarda çok sayıda 5-sülfosalisilik asit kompleksi sentezlenmiş, yapıları ve özellikleri çeşitli yöntemlerle aydınlatılmıştır. Sentezlenen komplekslerde altı verici

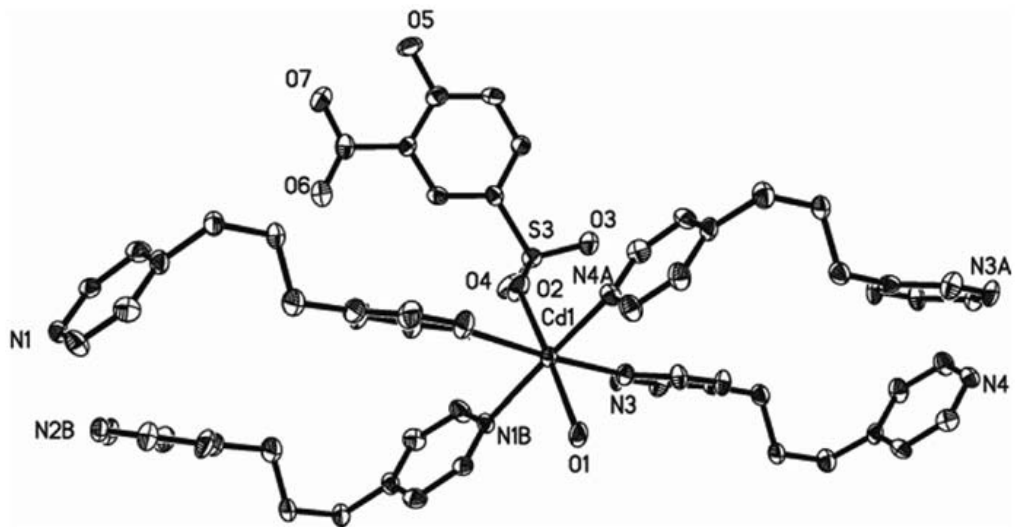
atoma sahip olan 5-sülfosalisilik asit ligantının birden sekize kadar değişen dış sayısında metal atomlarına koordine olabildiği görülmektedir.

2.2.1. Bir dişli 5 sülfosalisilat ligantı

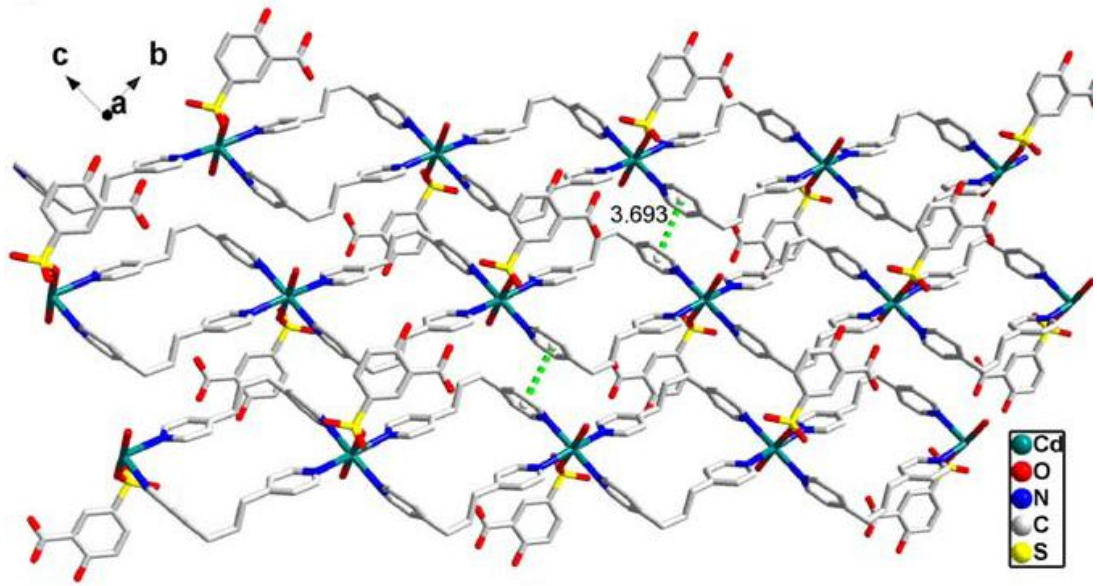
Bazı komplekslerde 5-sülfosalisilik asit ligantı, karbonil, hidroksil ya da sülfonil gruplarında bulunan protonlarından bir tanesini kaybederek metal atomlarına bir dişli olarak koordine olmaktadır.

(i) Monoanyonik bir dişli H₂ssal ligantı

Monoanyonik H₂ssal⁻ ligantı literatürdeki yalnızca kadmiyum metali içeren [Cd(HL)(dpp)₂(H₂O)]_n.4nH₂O (Yan *et al.* 2009), kompleksinde bulunmaktadır. Kompleksin kristal yapısı incelendiğinde 5-sülfosalisilik asit ligantının sülfonil grubuna bağlı olan hidrojenini kaybederek metal atomuna koordine olduğu gözlenmiştir. Ayrıca su molekülüne ait bir oksijen ve 1,3-di(pridin-4-il) propan'na ait dört azot atomu ile altılı koordinasyonunu tamamlayan Cd metali bozulmuş sekizyüzlü geometri sergiler ve benzen halkaları arasında π···π etkileşimleri görülmektedir.



Şekil 2.3. Kompleksin kristal yapısı



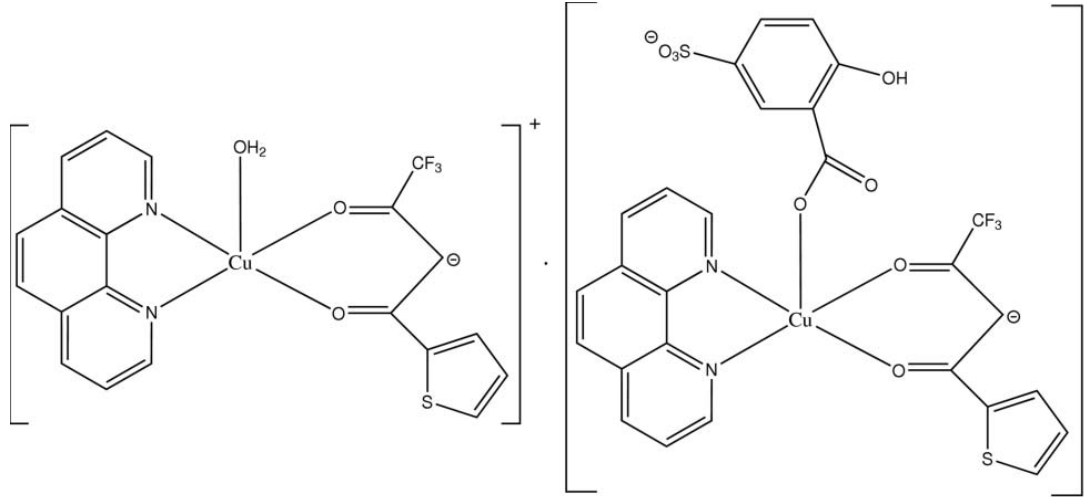
Şekil 2.4. Komplekste gözlenen $\pi \cdots \pi$ etkileşimleri

(ii) Dianyonik bir dişli Hssal ligantı

Dianyonik Hssal ligantının tek dişli davrandığı $[\text{Cu}(\text{C}_8\text{H}_4\text{F}_3\text{O}_2\text{S})(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)(\text{H}_2\text{O})]^+$ $[\text{Cu}(\text{C}_8\text{H}_4\text{F}_3\text{O}_2\text{S})(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_6\text{S})(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)]^-$ (Fan *et al.* 2005), $[\text{Ni}(\text{bix})_2(\text{HSSA})(\text{H}_2\text{O}).\text{H}_2\text{O}]_n$ ve $[\text{Co}(\text{bix})_2(\text{HSSA})(\text{H}_2\text{O}).\text{H}_2\text{O}]_n$ (Qingjin Meng *et al.* 2006), $\{[\text{Ni}(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_6\text{S})(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{S})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_2.\text{H}_2\text{O}\}_n$ (Du *et al.* 2008), $\{[\text{Mn}(\text{HCOO})(\text{H}_2\text{O})_2(4,4'\text{-bipy})]_2[\text{Mn}(4,4'\text{-bipy})(\text{Hssal})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\}_n$ ve $\{[\text{Cd}(\text{HCOO})(\text{H}_2\text{O})_2(4,4'\text{-bipy})]_2-[\text{Cd}(4,4'\text{-bipy})(\text{Hssal})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\}_n$ (Zhu *et al.* 2009) kompleksleri incelendiğinde 5-sülfosalisilik asit ligantının sülfonil ve karbonil gruplarına ait hidrojenlerini kaybederek karboksil grubuna ait oksijen atomu ile metal merkezlerine bir dişli koordine olduğu ve ayrıca sülfonil grubuna ait protonunu kaybetmiş oksijen atomu ile de moleküller arası kuvvetli hidrojen bağı oluşturduğu görülmüştür.

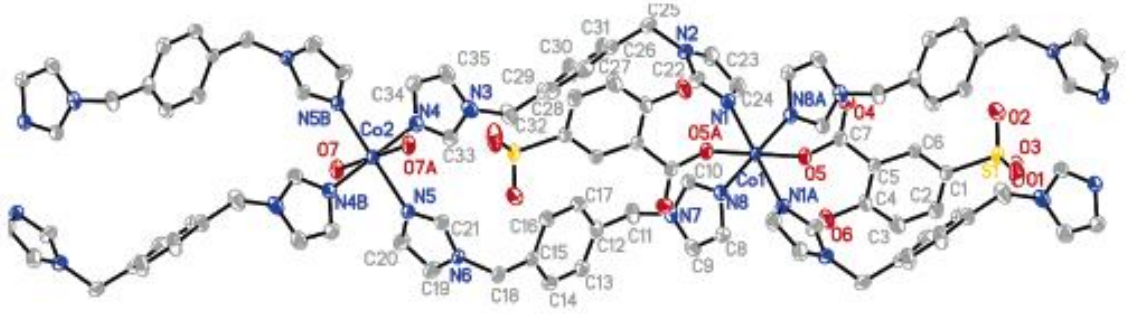
$[\text{Cu}(\text{C}_8\text{H}_4\text{F}_3\text{O}_2\text{S})(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)(\text{H}_2\text{O})]^+[\text{Cu}(\text{C}_8\text{H}_4\text{F}_3\text{O}_2\text{S})(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_6\text{S})(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)]^-$ kompleksinin yapısı incelendiğinde bir anyon katyon kompleksi olduğu görülmüştür. Anyonik ve katyonik kısımlarda her iki Cu(II) atomu da kare piramit geometriye sahiptir. Anyonik kısımda yer alan dianyonik 5-sülfosalisilat ligantı karbonil grubuna ait oksijen atomu ile

Cu atomuna koordine olurken sülfonil grubuna ait protonunu kaybetmiş oksijen atomu kuvvetli hidrojen bağları oluşumuna katkıda bulunmuştur (Şekil 2.5.).

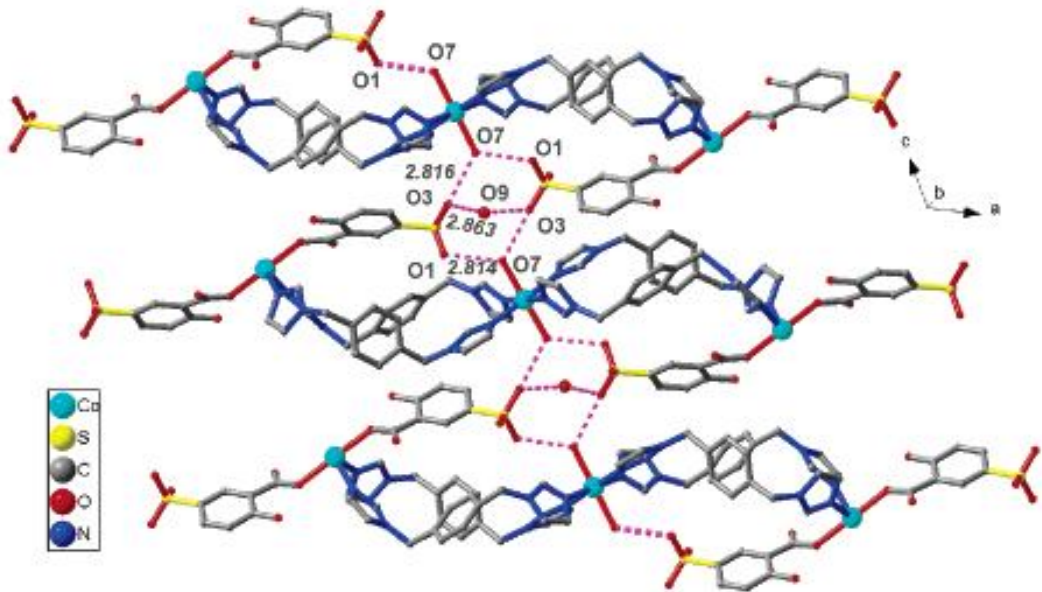


Şekil 2.5. Kristalin yapısı

$[\text{Ni}(\text{bix})_2(\text{HSSA})(\text{H}_2\text{O})\cdot\text{H}_2\text{O}]_n$ ve $[\text{Co}(\text{bix})_2(\text{HSSA})(\text{H}_2\text{O})\cdot\text{H}_2\text{O}]_n$ komplekslerinin yapısı incelediğinde komplekslerin izomer olduğu gözlenmiştir. Komplekslerde asimetrik birimde kristalografik olarak 2 farklı metal merkezi vardır. Kobalt kompleksini ele aldığımızda Co1 iyonu inversiyon merkezine sahiptir ve bix ligantına ait dört azot atomu, iki farklı dianyonik 5-sülfosalisilata ait iki oksijen atomu ile altılı koordinasyon oluşturarak oktahedral geometri sergiler. Co2 iyonu ise Co1 'den farklı olarak aksiyal konumunda iki su molekülü bulundurmaktadır. Sülfonil grubundaki protonunu kaybetmiş oksijen atomu ile metal atomuna koordine olmuş ya da olmamış su molekülleri arasında kuvvetli hidrojen bağları kurarak ac düzlemi boyunca ve benzen halkaları arasındaki $\pi\cdots\pi$ etkileşimleri ile b eksenine boyunca iki boyutlu yapı oluşur (Şekil 2.6.).

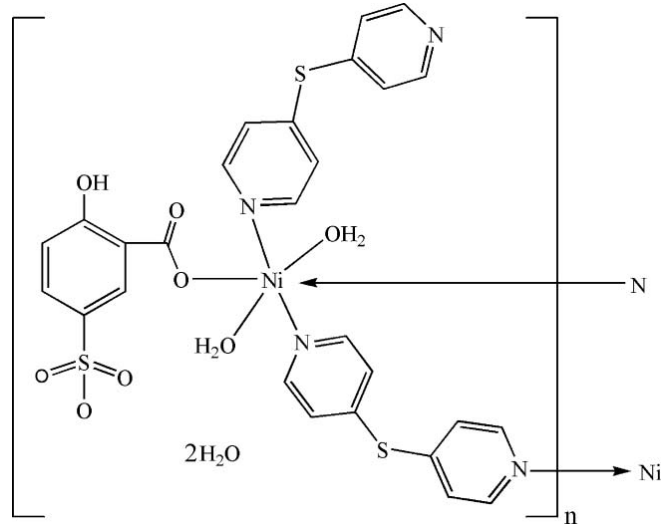


Şekil 2.6. Kompleksin kristal yapısı



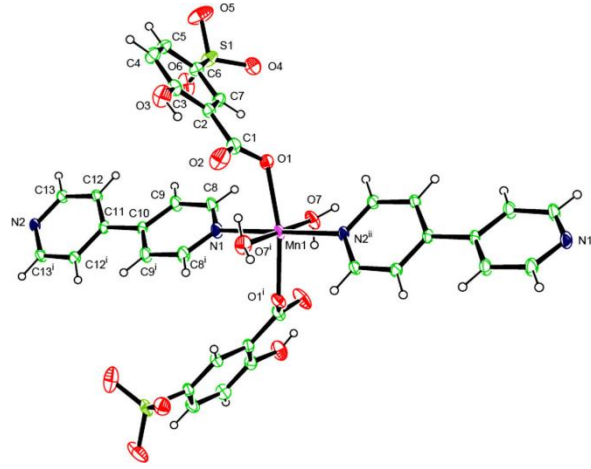
Şekil 2.7. c eksenine boyunca hidrojen bağları

$\{[\text{Ni}(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_6\text{S})(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{S})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ kompleksinin kristal yapısı incelendiğinde Ni(II) iyonuna Hssal dianyonun karboksil grubuna ait protonunu kaybetmiş bir oksijen atomu, 4,4'-dipiridilsülfite ligantına ait üç azot atomu, iki koordine ve iki koordine olmamış su molekülü ile bozulmuş oktahedral geometriye sahiptir ve b eksenine boyunca bir boyutlu polimeriktir. Sülfonil grubunda bulunan protonunu kaybetmiş oksijen atomu ile molekül içi ve dışı hidrojen bağları oluşturmaktadır (Şekil 2.9.).

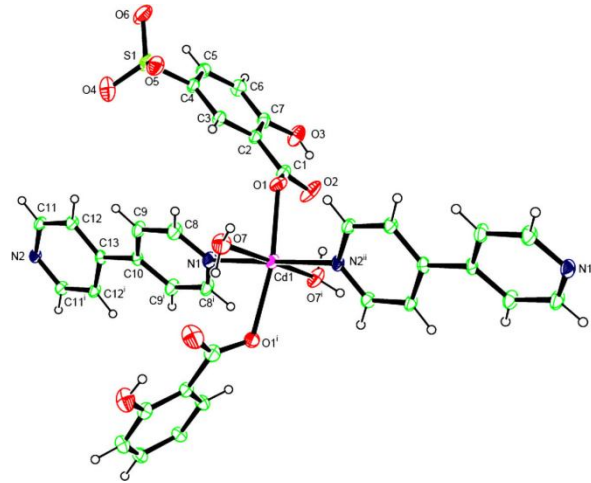


Şekil 2.8. Kompleksin kristal yapısı

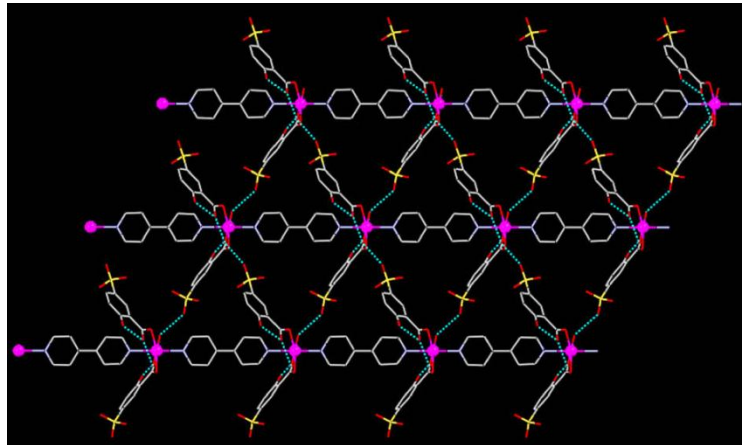
$\{[\text{Mn}(\text{HCOO})(\text{H}_2\text{O})_2(4,4'\text{-bipy})]_2[\text{Mn}(4,4'\text{-bipy})(\text{Hssal})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\}_n$ (Şekil 2.10) ve $\{[\text{Cd}(\text{HCOO})(\text{H}_2\text{O})_2(4,4'\text{-bipy})]_2-[\text{Cd}(4,4'\text{-bipy})(\text{Hssal})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\}_n$ (Şekil 2.11.) komplekslerinin kristal yapısı incelendiğinde benzer yapıda oldukları ve anyon-kation çifti içerdikleri görülmüştür. Anyon kısmında metal iyonları (Mn veya Cd) iki farklı 4-4'bipiridil ligantından gelen tepe pozisyonundaki iki azot atomu, iki farklı Hssal dianyonundan gelen dört oksijen atomu ve koordine olmamış iki su molekülü ile oktahedral geometriyi oluşturmaktadırlar. Dianyonik Hssal karboksil ve sülfonil gruplarındaki hidrojenlerini kaybetmiştir ve karbonil grubuna ait oksijeni ile metal atomuna tek dişli olarak koordine olmuştur. 4-4'bipiridil ligantı $\text{Mn}^{\text{II}}\text{-Mn}^{\text{II}}$ ve $\text{Cd}^{\text{II}}\text{-Cd}^{\text{II}}$ merkezleri arasında köprü ligantı görevi görür ve çift dişli ligant olarak davranarak bir boyutlu yapıyı oluşturur. Hssal ve metale koordine olmuş su molekülleri arasındaki O-H...O etkileşimleri iki boyutlu anonik yapının oluşmasına sebep olur (Şekil 2.12.). ve ayrıca karboksilat, sülfonat grupları ve koordine su molekülleri üç boyutlu yapıyı oluşturur (Şekil 2.13.).



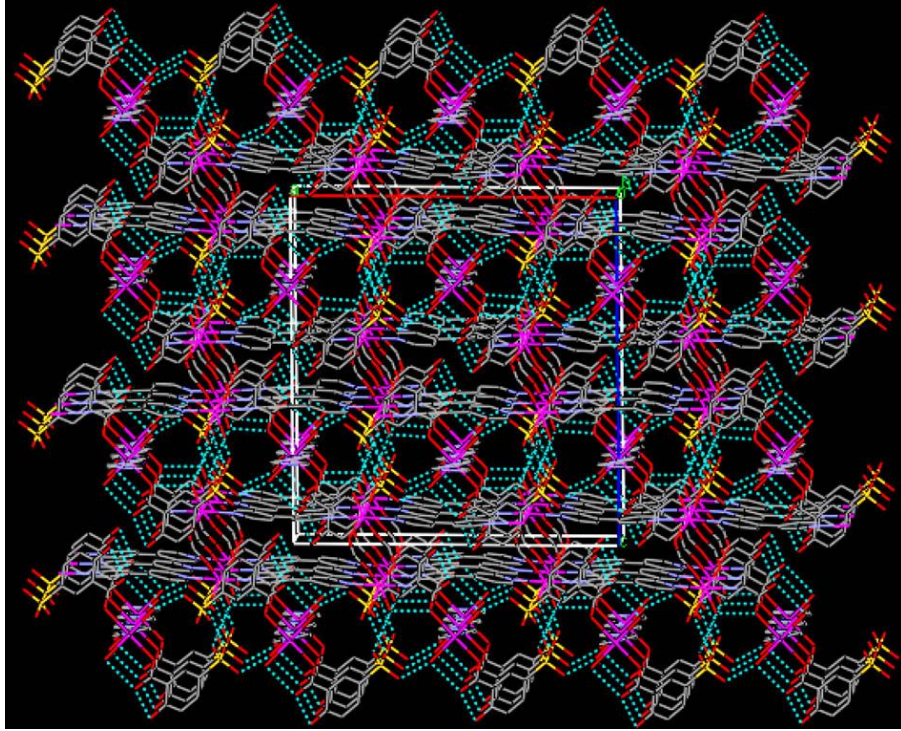
Şekil 2.9. Mn kompleksinin Ortep çizimi



Şekil 2.10. Cd kompleksinin Ortep çizimi



Şekil 2.11. Mn kompleksinin iki boyutlu görünümü



Şekil 2.12. Mn kompleksinin üç boyutlu görünümü

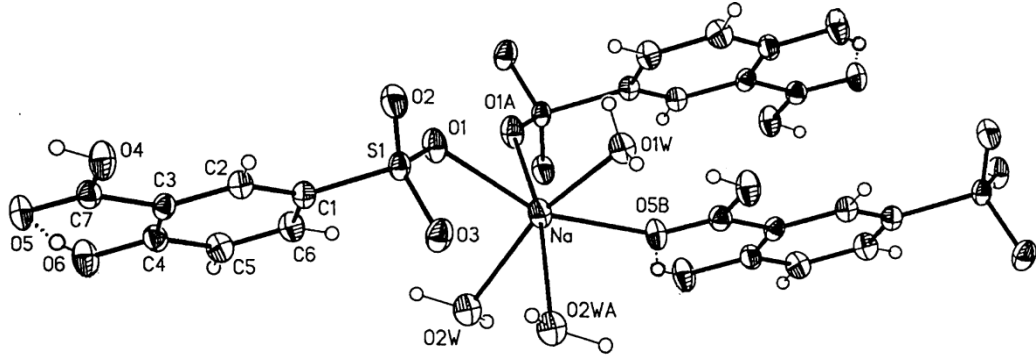
2.2.2. İki dişli 5-sülfosalisilat ligandı

5-sülfosalisilik asitin 2 dişli olarak davrandığı kompleks bileşikler incelendiğinde, ligantın monoanyonik, dianyonik ve trianyonik formlarda bulunabildiği görülmektedir. Ayrıca 5-sülfosalisilik asit ligandı bu komplekslerde metal iyonlarına dört farklı biçimde koordine olabilmektedir (Şekil 2.2.).

(i) Monoanyonik iki dişli H_2ssal

Monoanyonik H_2ssal ligandı literatürde yalnızca sodyum metali içeren $Na[(H_2ssal)(H_2O)_2]$ (Marzotto *et al.* 2001) kompleksinde bulunmaktadır. Kompleks bozulmuş sekizyüzlü geometrisine sahiptir. H_2ssal^- anyonu $-SO_3^-$ grubundaki oksijen atomuyla c eksenini boyunca Na^+ iyonuna koordine olmaktadır. Karboksil grubuna ait oksijen atomu ise diğer Na^+ iyonuna koordine olarak c eksenini boyunca polimerik yapıyı meydana getirmiştir. Ayrıca $-SO_3^-$ grubuna ait oksijen atomu ve su molekülleri arasında

oluşan hidrojen bağları ile a ekseni boyunca üretilen yeni bir zincir ile iki boyutlu (2D) yapıya ulaşılmıştır (Şekil 2.14) .

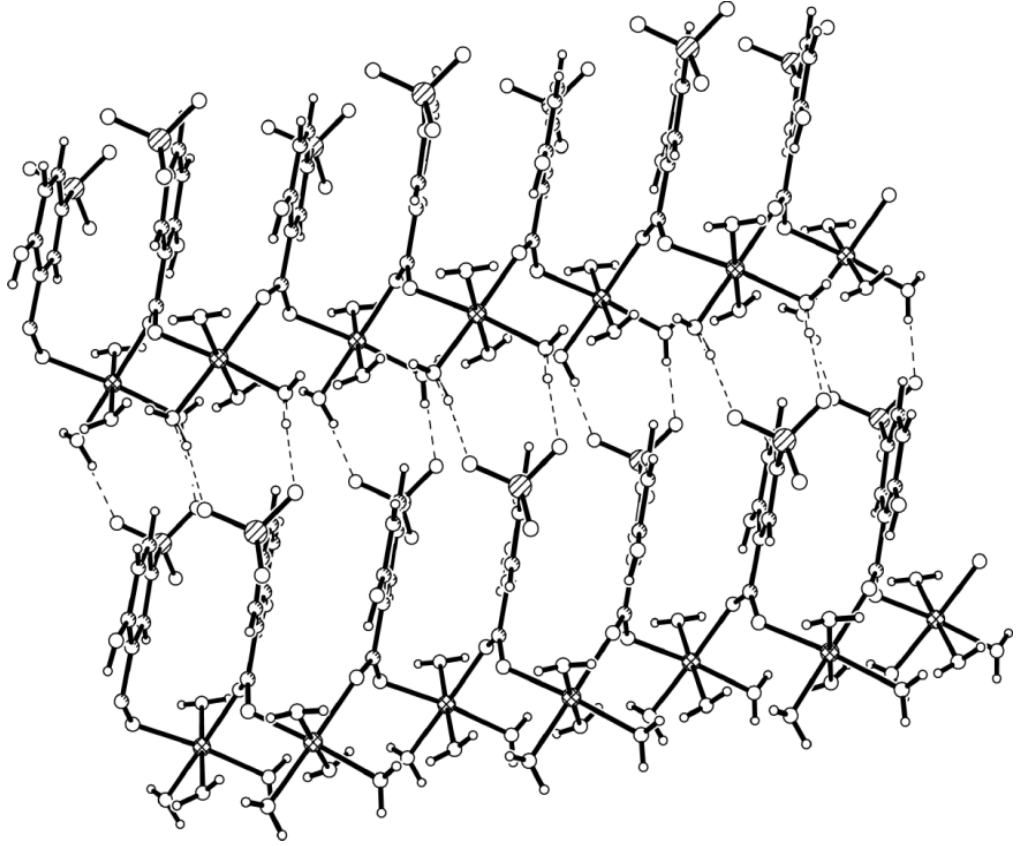


Şekil 2.13. Na[(H₂ssal)(H₂O)₂] kompleksinin yapısı

(ii) Danyonik iki dişli Hssal

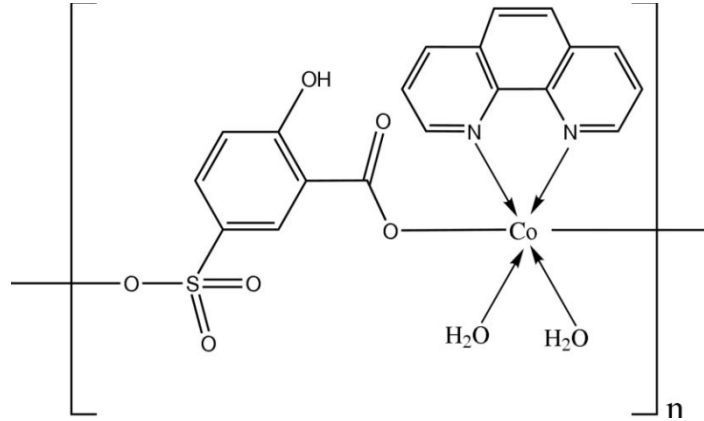
Danyonik Hssal ligantı ile Zn, Co, Mn, Cd ve Pb merallerini içeren [Zn(C₇H₄O₆S)(H₂O)₄]_n (Hecht, 2004), [Co(C₇H₄O₆S)-(C₁₂H₈N₂)(H₂O)₂]_n (Zhu *et al.* 2005), [Mn(C₇H₄O₆S)(C₁₂H₈N₂)(H₂O)₂]_n (Zhu *et al.* 2005), [Cd₂(C₇H₄O₆S)₂(C₁₂H₈N₂)₄].H₂O (Zhu *et al.* 2005), [Zn(C₇H₄O₆S)(C₁₀H₈N₂).(H₂O)₂] (Zhu *et al.* 2005), [Mn(C₇H₄O₆S)(C₁₀H₈N₂)-(H₂O)₂]_n (Zhu *et al.* 2006), [Pb₂(Hssal)₂(2,2'-bipy)₂(4,4'-bipy).(H₂O)₂] (Zhu *et al.* 2007) kompleksleri sentezlenmiştir.

Bu komplekslerden klasik yöntemlerle sentezlenen [Zn(C₇H₄O₆S)(H₂O)₄]_n' in yapısı kristal yapısı incelendiğinde Zn atomu, Hssal²⁻'nin karboksilat grubuna ait iki oksijen ve su moleküllerine ait dört oksijen atomunun bağlanmasıyla sekizyüzlü geometriye sahip olmuştur. Karboksilat grubu Zn atomları arasında köprü görevi görerek bir boyutlu (1D) polimerik zincirin oluşmasını sağlamıştır. Ayrıca -SO₃⁻ grubuna ait oksijen atomu ile su molekülleri arasında oluşan hidrojen bağları kristal yapının kararlılığını arttırmıştır (Şekil 2.14.).



Şekil 2.14. $[\text{Zn}(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_6\text{S})(\text{H}_2\text{O})_4]_n$ kompleksinin kristal yapısı

$[\text{Co}(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_6\text{S})-(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ kompleksinin yapısı incelendiğinde Co atomunun 1,10-fenatrolinden gelen iki azot atomu, Hssal ligandına ait sülfonil ve karboksil gruplarından gelen iki oksijen atomu ve cis-konumundaki iki su molekülünden gelen iki oksijen atomuyla sekizyüzlü geometriye sahip olduğu belirlenmiştir. Yapı metal merkezleri arasında köprü görevi yapan Hssal ligantı sayesinde bir boyutlu polimerik zincir olarak ilerlemektedir. Hidroksil grubu ile karboksil grubunun koordine olmuş oksijen atomu arasında ve karboksil grubunun koordine olmamış oksijen atomu ile su molekülleri arasında molekül içi hidrojen bağları oluşmuştur. Ayrıca sülfonil grubuna ait protonunu kaybetmiş oksijen atomu ile su molekülleri arasında oluşan moleküller arası hidrojen bağları ile de iki boyutlu (2D) yapıya ulaşılmıştır (Şekil 2.15).



Şekil 2.15. $[\text{Co}(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_6\text{S})-(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ kompleksinin kristal yapısı

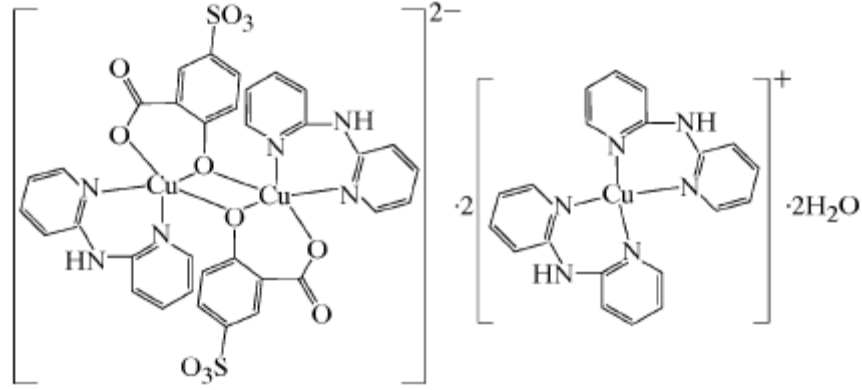
$[\text{Mn}(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_6\text{S})(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (Zhu *et al.* 2005), $[\text{Cd}_2(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_6\text{S})_2(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Zhu *et al.* 2005), $[\text{Zn}(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_6\text{S})(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2) \cdot (\text{H}_2\text{O})_2]$ (Zhu *et al.* 2005), $[\text{Mn}(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_6\text{S})(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2) \cdot (\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (Zhu *et al.* 2006), $[\text{Pb}_2(\text{Hssal})_2(2,2'\text{-bipy})_2(4,4'\text{-bipy}) \cdot (\text{H}_2\text{O})_2]$ (Zhu *et al.* 2007) komplekslerinde de aynı kristal yapıya ulaşılmıştır.

(iii) Trianyonik iki dişli Ssal

Trianyonik Ssal ligantı ile sadece Cu metalini içeren iki dişli $[\text{Cu}^{\text{II}}_2(\text{C}_7\text{H}_3\text{O}_6\text{S})_2(\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}_3)_2][\text{Cu}^{\text{I}}(\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Zhu *et al.* 2005) ve $\{[\text{Cu}(\text{ssal})(2,2'\text{-bipy})][\text{Cu}_2(\text{ssal})(2,2'\text{-bipy})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{O})\}_n$ (Zhu *et al.* 2006) kompleksleri sentezlenmiştir.

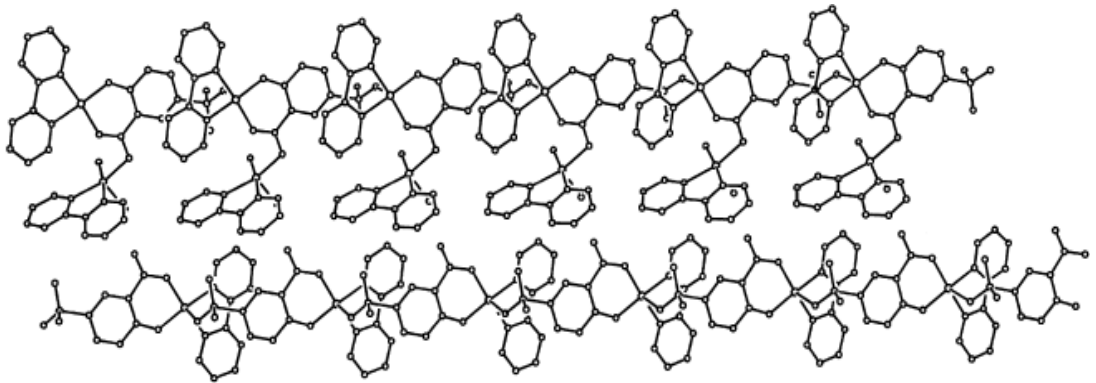
Hidrotermal yöntemlerle sentezlenen $[\text{Cu}^{\text{II}}_2(\text{C}_7\text{H}_3\text{O}_6\text{S})_2(\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}_3)_2][\text{Cu}^{\text{I}}(\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin yapısı incelendiğinde kristalin Cu^{II} kasyonu, Cu^{I} anyonu ve koordine olmamış su moleküllerinden oluştuğu gözlemlenmiştir. Anyonik çift çekirdekli birim tamamen protonlarını kabetmiş 5-sülfosalisilat anyonu, bir di-2-pridil amin grubu ve Cu^{II} atomunu içermektedir. Her bir Cu^{II} atomu beşli koordinasyon çevresine sahiptir ve kare-piramit geometridedir. Dimerik anyonik birimde Ssal ligantı Cu^{II} atomuna hidroksil ve karboksil gruplarına ait protonu kaybetmiş oksijen atomlarıyla iki dişli olarak koordine olmuştur. Ayrıca sülfonil grubuna ait oksijen atomu ve su molekülleri arasında oluşan hidrojen bağları bir boyutlu hidrojen bağı zincirinin

oluşmasına sebep olmuştur. Katyonik tek çekirdekli birimde Cu^{I} atomu düzgün dörtyüzlü geometriye sahiptir (Şekil 2.16.).



Şekil 2.16. $[\text{Cu}^{\text{II}}_2 (\text{C}_7\text{H}_3\text{O}_6\text{S})_2(\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}_3)_2][\text{Cu}^{\text{I}}(\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin kristal yapısı

Sentezlenen $\{[\text{Cu}(\text{ssal})(2,2'\text{-bipy})][\text{Cu}_2(\text{ssal})(2,2'\text{-bipy})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{O})\}_n$ kompleksinin kristal yapısı anyon, katyon ve su molekülleri içermektedir. Anyonik birimde Ssal ligantı karbonil ve hidroksil gruplarındaki birer oksijeni ile Cu atomuna iki dişli ligant olarak koordine olmuştur. Yapı kare piramit geometriye sahiptir ve bir boyutlu polimerik zincir halinde ilerlemektedir (Şekil 2.17.).



Şekil 2.17. $\{[\text{Cu}(\text{ssal})(2,2'\text{-bipy})][\text{Cu}_2(\text{ssal})(2,2'\text{-bipy})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{O})\}_n$ kompleksinin kristal yapısı

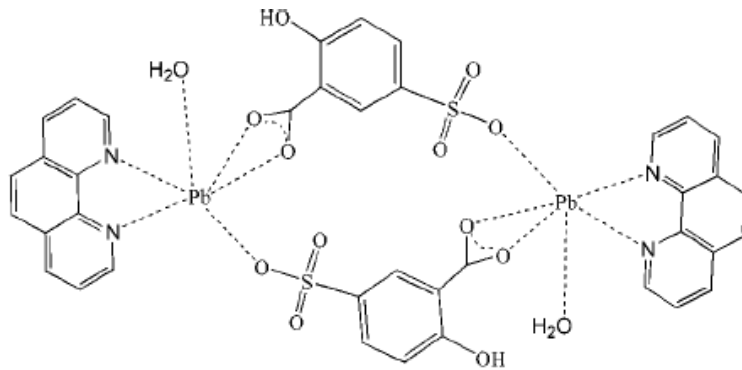
2.2.3. Üç dişli 5-sülfosalisilik asit ligantı

5-sülfosalisilik asitin 3 dişli olarak davrandığı kompleks bileşikleri incelendiğinde, ligantın dianyonik ve trianyonik formlarda bulunabildiği görülmektedir. Ayrıca 5-sülfosalisilik asit ligantının bu komplekslerde metal iyonlarına üç farklı biçimde koordine olduğu görülmektedir (Şekil 2.2.).

(i) Dianyonik üç dişli Hssal

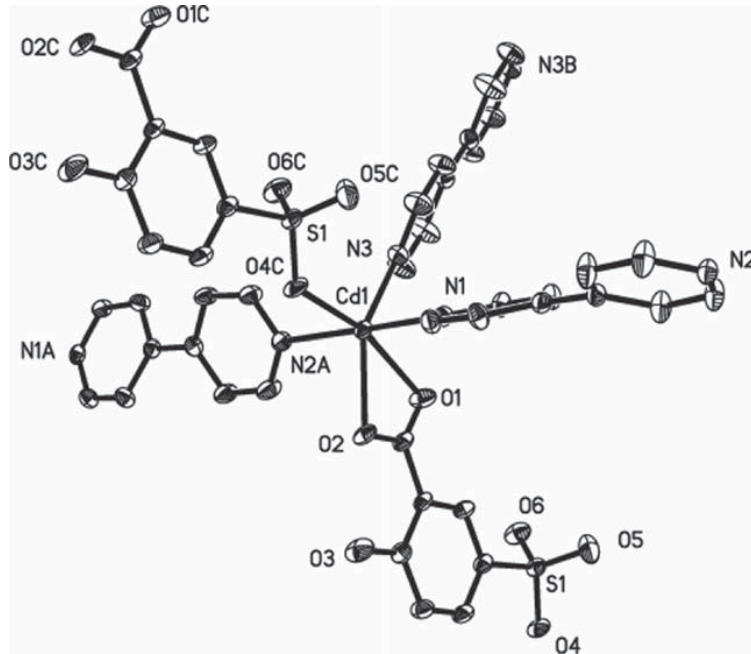
Yapılan önceki çalışmalar incelendiğinde Hssal²⁻ ligantının Pb, Cd metalleriyle üç dişli $[\text{Pb}_2(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_6\text{S})_2(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Pb}(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})]_2$ (Hu *et al.* 2004), $[\text{Cd}_2(\text{HL})_2(4,4'\text{-bipy})_3]_n \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$ (Hong *et al.* 2009) komplekslerini oluşturduğu görülmüştür.

Merkezi simetriye sahip dimerik $[\text{Pb}_2(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_6\text{S})_2(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin kristal yapısı incelendiğinde her bir Pb^{II} katyonuna Hssal⁻ anyonunun karboksilat grubuna ait iki oksijen atomu, farklı bir Hssal iyonuna ait sülfonat oksijeni, bir su molekülüne ait oksijen atomu ve 1,10-fenantrolin molekülüne ait iki N atomu koordine olarak bozulmuş sekizyüzlü geometriyi oluşturmuştur. Hssal metal merkezleri arasında köprü ligant görevi görerek iki çekirdekli 16 üyeli halkasının oluşmasını sağlamıştır. Ayrıca moleküller arası hidrojen bağı oluşumuna katkı sağlayarak üç boyutlu (3D) yapıyı oluşturmuştur (Şekil 2.18.).



Şekil 2.18. $[\text{Pb}_2(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_6\text{S})_2(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin kristal yapısı

Hssal ligantının üç dişli davrandığı diğer bir kompleks olan $[Cd_2(HL)_2(4,4'-bipy)_3]_n \cdot 2nH_2O$ kompleksinin kristal yapısı incelendiğinde her bir Cd(II) merkezine sülfonat grubuna ait bir oksijen, karboksilat grubuna ait iki oksijen ve 3 farklı 4,4'-bipiridil ligantına ait üç azot atomu koordine olarak altılı koordinasyon çevresini oluşturur ve bozulmuş oktahedral geometri meydana gelir. Hssal ligantı karboksil ve sülfonil grubundaki hidrojenlerini kaybederek metal merkezleri arasında köprü görevi görür. Hssal ve 4,4'-bipiridil ligantları iki boyutlu (2D) yapıyı oluştururken hidrojen bağlarıyla üç boyutlu (3D) yapıya ulaşılmıştır (Şekil 2.19.).



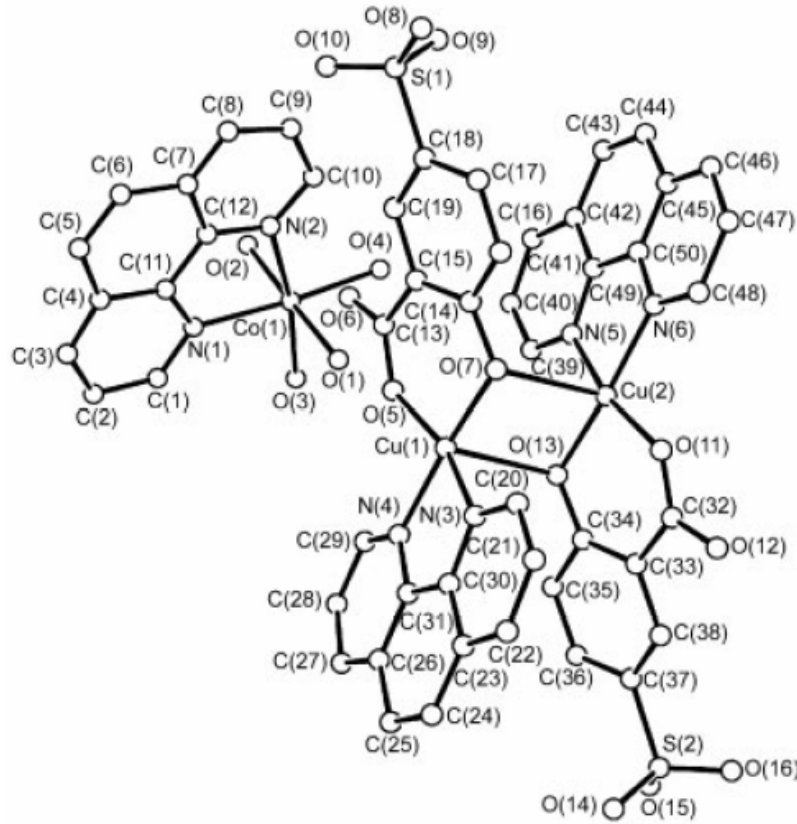
Şekil 2.19. $[Cd_2(Hssal)_2(4,4'-bipy)_3]_n \cdot 2nH_2O$ kompleksinin kristal yapısı

(ii) Trianyonik üç dişli Ssal

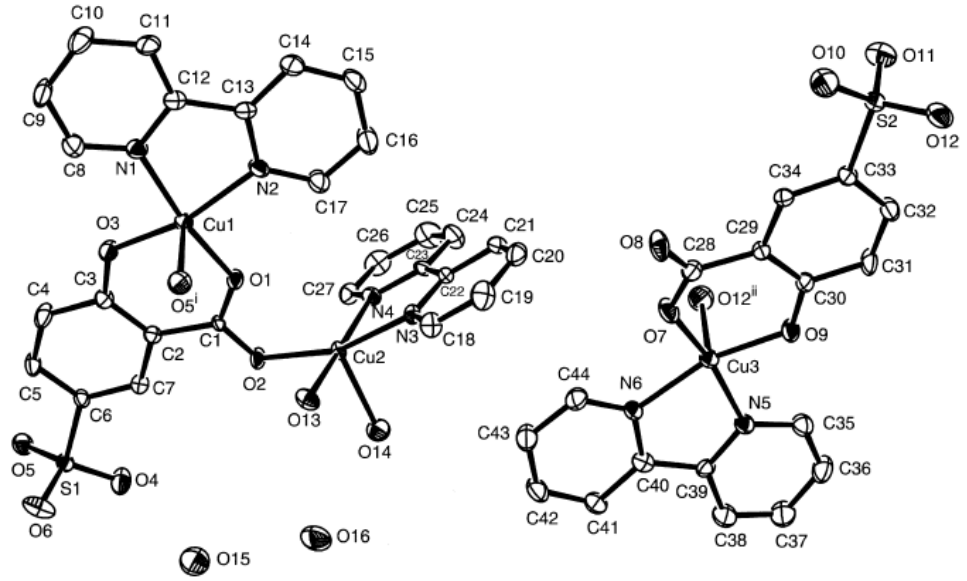
5-sülfosalisilik asit ligantı, $[Co(phen)(H_2O)_4][Cu_2(ssal)_2(phen)_2] \cdot 5H_2O$ (Zhu *et al.* 2005), $\{[Cu(ssal)(2,2'-bipy)][Cu_2(ssal)(2,2'-bipy)_2(H_2O)_2](H_2O)\}_n$ (Zhu *et al.* 2006), $[Cu_4(OH)_2(ssal)_2-(phen)_4 \cdot 7H_2O]$ (Xu *et al.* 2007) komplekslerinde üç dişli trianyonik olarak metal atomlarına koordine olmuştur. Komplekslerin kristal yapısı incelediğinde $[Co(phen)(H_2O)_4][Cu_2(ssal)_2(phen)_2] \cdot 5H_2O$ (Zhu *et al.* 2005), $\{[Cu(ssal)(2,2'-$

bipy)][Cu₂(ssal)(2,2'-bipy)₂(H₂O)₂](H₂O)}_n (Zhu *et al.* 2006), anyon ve kation çiftlerinde oluşan yük transfer kompleksleri oldukları görülmüştür.

Bu komplekslerden [Co(phen)(H₂O)₄][Cu₂(ssal)₂(phen)₂] \cdot 5H₂O kompleksinin kristal yapısı incelendiğinde [Cu₂(phen)₂(ssal)₂]²⁻ anyonu, [Co-(phen)(H₂O)₄]²⁺ kasyonu ve su moleküllerini içermektedir. Co²⁺ oktahedral geometriye sahiptir (Şekil 2.20.). Dimerik anyonik formda ise Cu²⁺ iyonları sahip oldukları beşli koordinasyon çevresiyle kare piramit geometridedir. Ssal ligantı tamamen protonlanmıştır ve karboksilat grubu bir dişli olarak Cu atomuna koordine olurken, fenolat oksijeni metal merkezleri arasında köprü oluşturmaktadır. Anyonik ve kationik formlar kristale iki boyutlu (2D) yapı kazandırırken, sülfonat, karboksil grupları ve su molekülleri üç boyutlu (3D) supramoleküler yapıyı oluşturmaktadır (Şekil 2.21.).

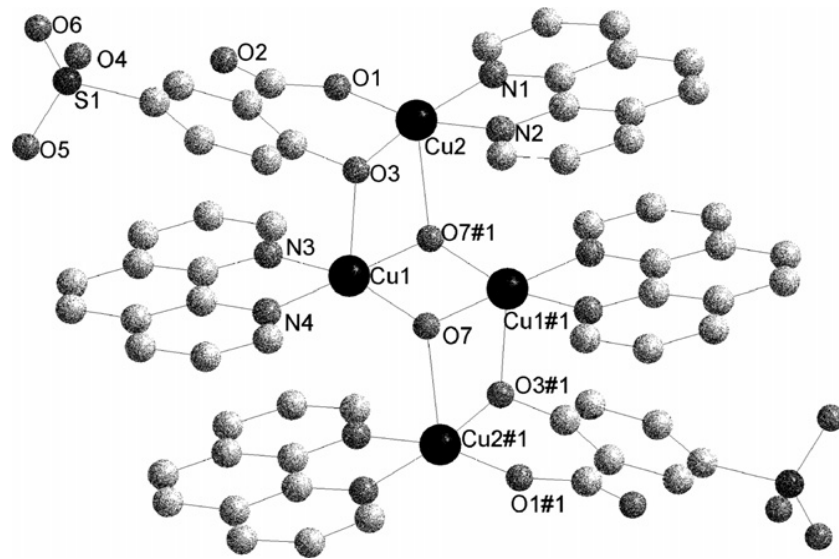


Şekil 2.20. [Co(phen)(H₂O)₄][Cu₂(ssal)₂(phen)₂] \cdot 5H₂O kompleksinin kristal yapısı



Şekil 2.21. $\{[Cu(ssal)(2,2'-bipy)][Cu_2(ssal)(2,2'-bipy)_2(H_2O)_2](H_2O)\}_n$ kompleksinin kristal yapısı

Tek kristal x-ışını çalışmaları $[Cu_4(OH)_2(ssal)_2-(phen)_4 \cdot 7H_2O]$ kompleksinin dört çekirdekli ve simetri merkezine sahip olduğunu göstermiştir. Cu(II) iyonları bozulmuş kare piramit geometridedir ve komplekste Ssal ligantı karboksil ve fenolat gruplarından metal merkezleri arasında köprü oluştururken sülfonat grubu ise bağ yapmamaktadır (Şekil 2.22.).



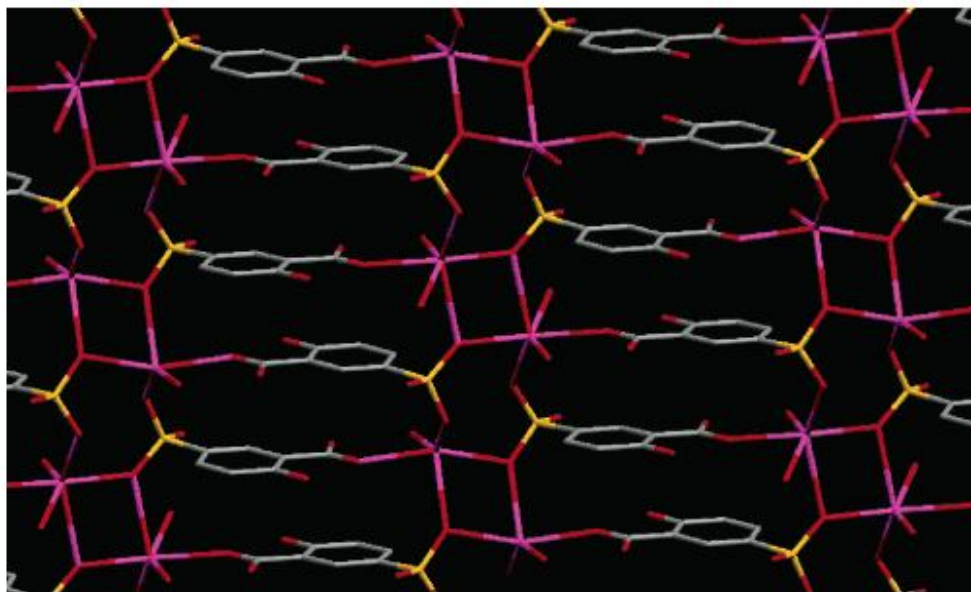
Şekil 2.22. $[Cu_4(OH)_2(ssal)_2-(phen)_4 \cdot 7H_2O]$ kompleksinin kristal yapısı

2.2.4. Dört dişli 5-sülfosalisilat ligandı

5-sülfosalisilik asitin 4 dişli olarak davrandığı kompleks bileşikleri incelendiğinde, ligantın monoanyonik, dianyonik ve trianyonik formlarda bulunabildiğı görölmektedir. Ayrıca 5-sülfosalisilik asit ligantının bu komplekslerde metal iyonlarına altı farklı biçimde koordine olduğı belirlenmiştir (Şekil 2.2.).

(i) Monoanyonik dört dişli H₂ssa ligandı

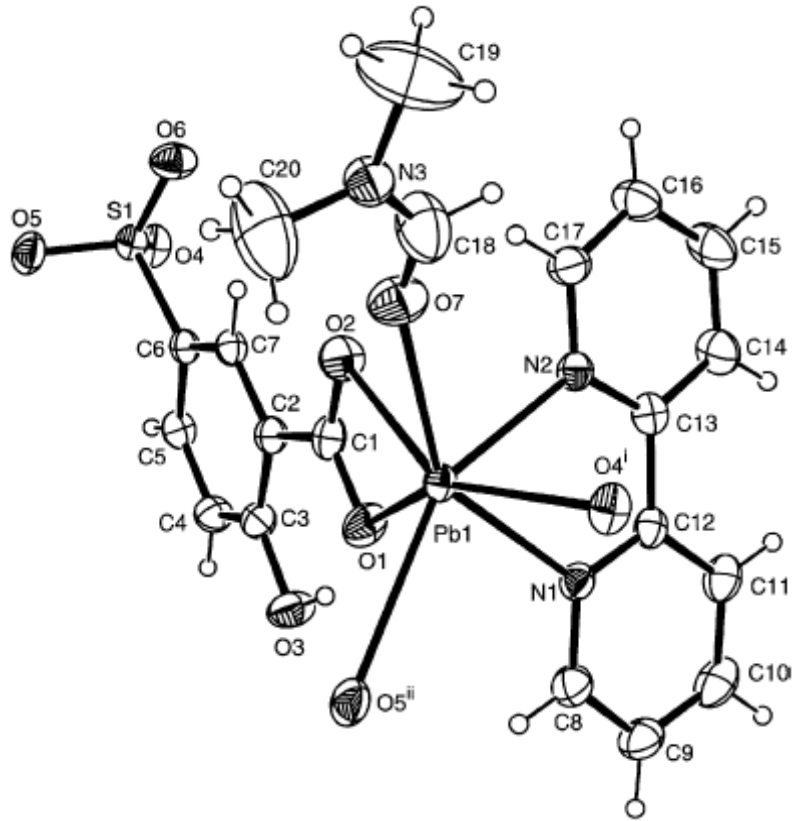
Yapılan çalışmalar incelendiğinde sadece gümüş metaliyle sentezlen [Ag₂(H₂ssa)₂(H₂O)₃]H₂O (Ma *et al.* 2005) kompleksinde monoanyonik 5-sülfosalisilat ligandı metal iyonuna dört dişli koordine olmuştur. Komplekste –SO₃H grubu protonunu kaybetmesine karşın –COOH ve –OH grupları nötral haldedir. Sülfonat grubuna ait bir oksijen iki farklı gümüş iyonuna bağlanırken diğer bir oksijen atomu da farklı bir gümüş iyonuna bağlanır ve böylece her bir sülfonat grubu 3 farklı gümüş iyonuna koordine olarak gümüş iyonları arasında köprü oluşturur ve bir boyutlu polimerik zincir meydana gelir. Karboksil grubu da bir gümüş iyonuna koordine olarak polimerik zincirler arasında bağ kurar ve iki boyutlu (2D) yapıyı oluşturur (Şekil 2.23.).



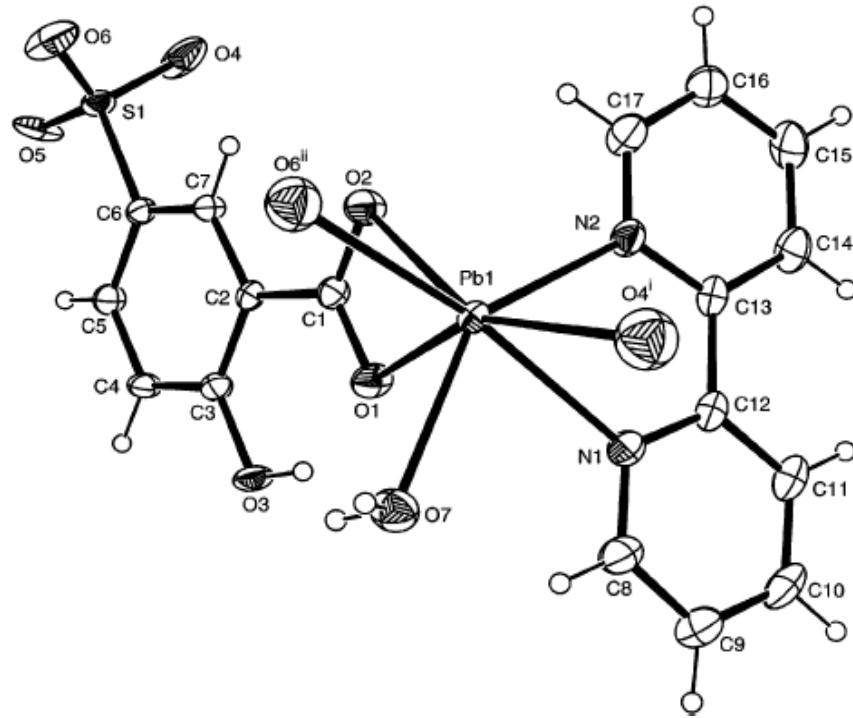
Şekil 2.23. [Ag₂(H₂ssa)₂(H₂O)₃]H₂O kompleksinin kristal yapısı

(ii) Dianyonik dört dişli Hssal ligandı

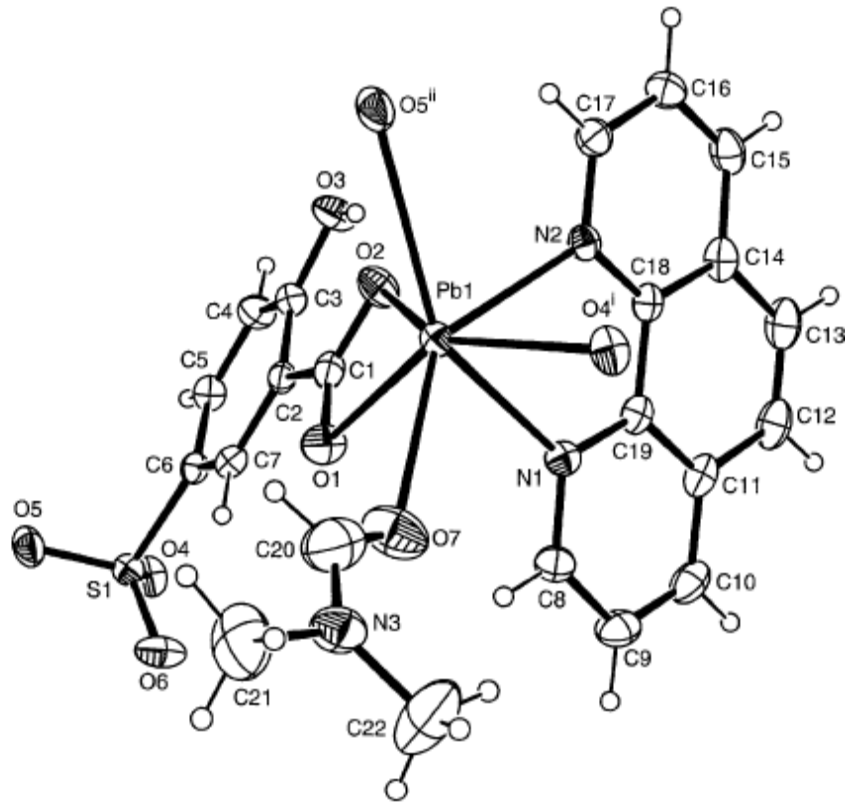
$[\text{Pb}(\text{Hssal})(2,2'\text{-bipy})(\text{DMF})]_n$ ve $[\text{Pb}(\text{Hssal})\text{-}(\text{phen})(\text{DMF})]_n$, $[\text{Pb}(\text{Hssal})(2,2'\text{-bipy})(\text{H}_2\text{O})]_n$ (Zhu et al., 2006), $\{[\text{Pb}(\text{Hssal})(2,2'\text{-bipy})](4,4'\text{-bipy})_{0.5}\}_n$, $[\text{Pb}_2(\text{Hssal})_2(2,2'\text{-bipy})_2(4,4'\text{-bipy})(\text{H}_2\text{O})_2]$, $[\text{Pb}(\text{Hssal})(\text{phen})(4,4'\text{-bipy})_{0.5}]_n$ ve $[\text{Pb}(\text{Hssal})(2,2'\text{-bipy})(\text{bpe})_{0.5}]_n$ (Zhu et al. 2007) komplekslerinde Hssal ligandı metal atomlarına dört dişli koordine olmuştur. Komplekslerin tek kristal X-ışını verileri incelendiğinde sadece Pb metaliyle dört dişli dianyonik kompleksler sentezlendiği görülmüştür. Hssal ligandı sentezlenen tüm komplekslerde $-\text{SO}_3\text{H}$ ve $-\text{COOH}$ gruplarındaki protonlarını kaybederek metal atomlarına koordine oldukları halde $-\text{OH}$ grubu nötral haledir.



Şekil 2.24. $[\text{Pb}(\text{Hssal})(2,2'\text{-bipy})(\text{DMF})]_n$ kompleksinin kristal yapısı



Şekil 2.25. $[\text{Pb}(\text{Hssal})(2,2'\text{-bipy})(\text{H}_2\text{O})]_n$ kompleksinin kristal yapısı

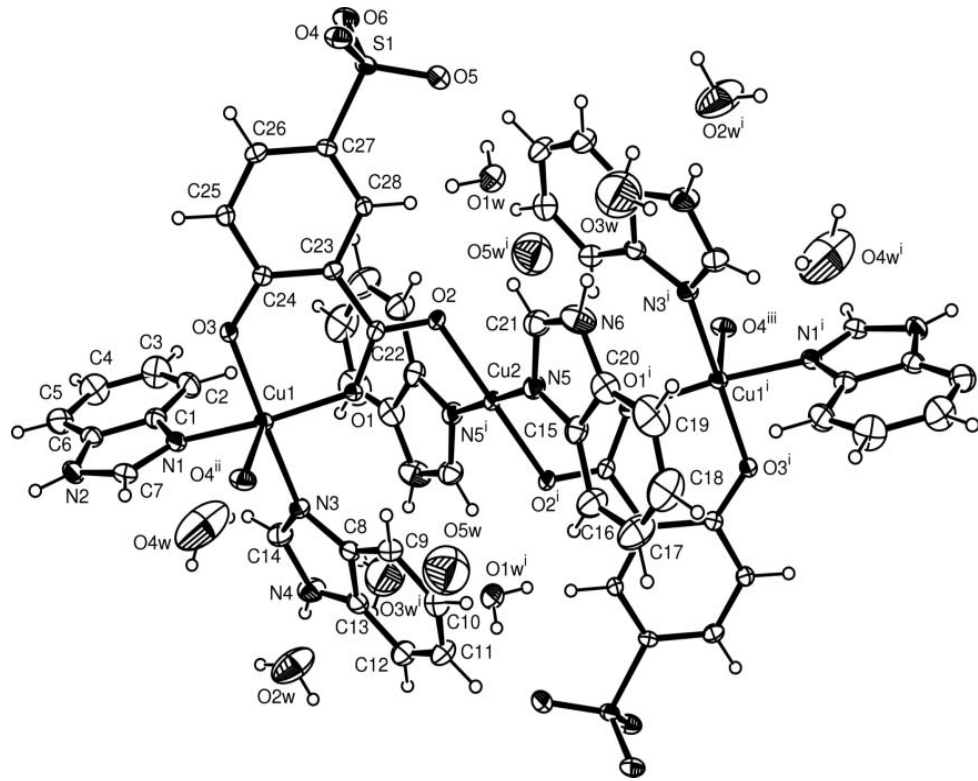


Şekil 2.26. $[\text{Pb}(\text{Hssal})\text{-(phen)}(\text{DMF})]_n$ kompleksinin kristal yapısı

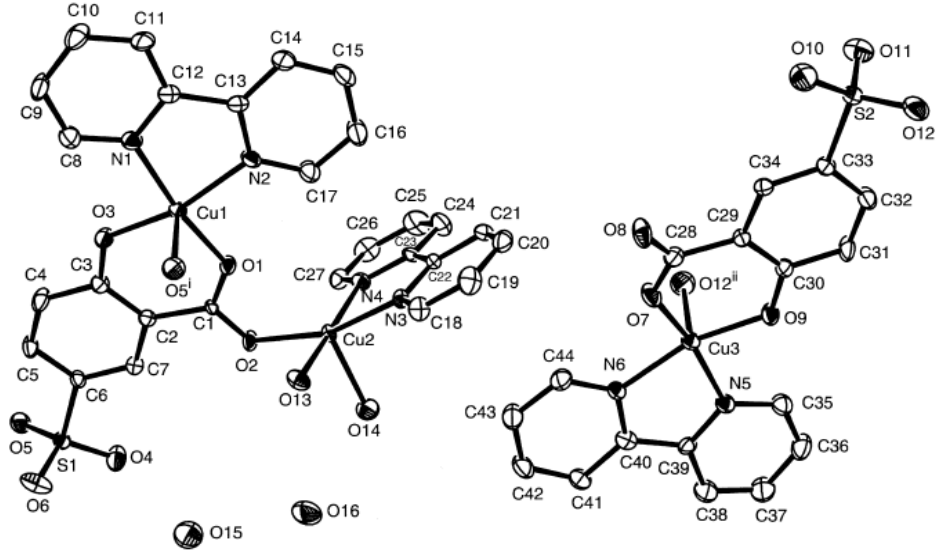
(iii) Trianyonik dört dişli Ssal ligandı

Geçmişte yapılan çalışmalar incelendiğinde Ssal ligantının $\{[\text{Cu}_3(\text{C}_7\text{H}_3\text{O}_6\text{S})_2(\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2)_6] \cdot 8\text{H}_2\text{O}\}_n$ (Zhu *et al.* 2005), $\{[\text{Cu}(\text{ssal})(2,2'\text{-bipy})]\}$ $[\text{Cu}_2(\text{ssal})(2,2'\text{-bipy})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{O})_n$ (Zhu *et al.* 2006), $[\text{Cd}_3(\text{bix})_3(\text{ssal})_2(\text{H}_2\text{O})_4]_n$ (Meng *et al.* 2007) komplekslerinde metal iyonlarına dört dişli koordine olduğu görülmektedir.

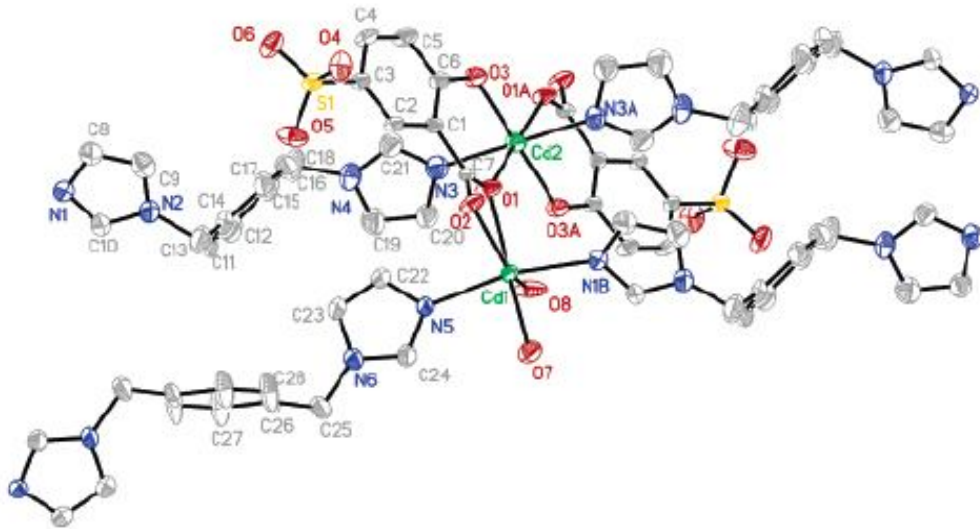
Bu komplekslerden $\{[\text{Cu}_3(\text{C}_7\text{H}_3\text{O}_6\text{S})_2(\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2)_6] \cdot 8\text{H}_2\text{O}\}_n$ kristalinin yapısı incelendiğinde simetri merkezine sahip ve üç çekirdekli olduğu görülmüştür. Her bir komplekste kristalografik olarak birbirinden bağımsız 2 farklı Cu atomu bulunmaktadır. Cu2 atomu terslenme merkezine sahiptir. Tek dişli iki benzimidazol ligantına ait iki N atomu ve iki sülfosalisilat ligantının karboksilat grubuna ait iki O atomu ile kare düzlem geometridedir. Cu1 atomu ise Ssal ligantının karboksilat ve hidroksil grubuna ait iki O atomu sülfonat grubuna ait bir O atomu ve iki benzimidazol ligantına ait iki N atomu ile kare piramit geometridedir.



Şekil 2.27. $\{[\text{Cu}_3(\text{C}_7\text{H}_3\text{O}_6\text{S})_2(\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2)_6] \cdot 8\text{H}_2\text{O}\}_n$ kompleksinin kristal yapısı



Şekil 2.28. $\{[\text{Cu}(\text{ssal})(2,2'\text{-bipy})] [\text{Cu}_2(\text{ssal})(2,2'\text{-bipy})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{O})\}_n$ kompleksinin kristal yapısı



Şekil 2.29. $[\text{Cd}_3(\text{bix})_3(\text{ssal})_2(\text{H}_2\text{O})_4]_n$ kompleksinin kristal yapısı

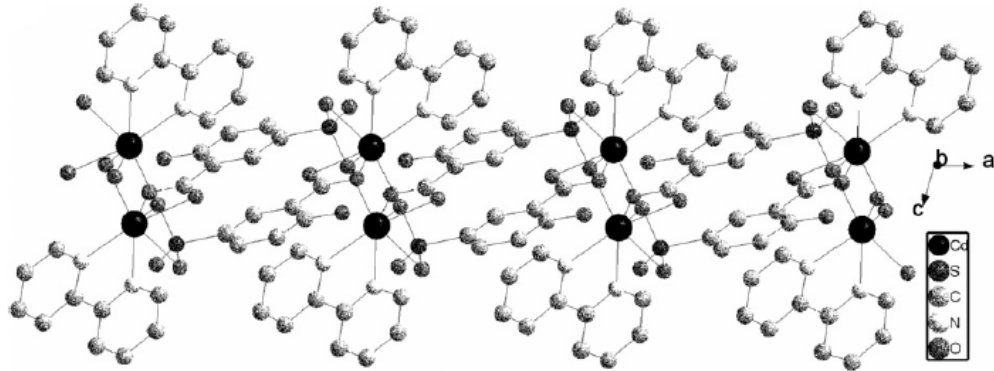
2.2.5. Beş dişli 5-sülfosalisilat ligandı

5-sülfosalisilik asitin 5 dişli olarak davrandığı kompleks bileşikleri incelendiğinde, ligantın dianyonik ve trianyonik formlarda bulunabildiği görülmektedir. Ayrıca 5-

sülfosalisilik asit ligantının sentezlenen komplekslerde metal iyonlarına 4 farklı biçimde koordine olduğu belirlenmiştir (Şekil 2.2.).

(i)Dianyonik beş dişli Hssal ligantı

Cd metali ile sentezlenen $[Cd(Hssal)_2(phen)_2]$ (Xu *et al.* 2007) kompleksinin yapısı incelendiğinde bşr boyutlu polimerik yapıda olduğu görülmüştür. Kompleks asimetric birimde bir Cd atomu, bir Hssal ve bir 2,2'-bipiridil ligantlarını içermektedir. Cd atomları bozulmuş oktahedral geometridedir. Komplekste temel düzlem 2,2'-bipiridil ligantından gelen iki N atomu, farklı Hssal ligantlarına ait birer karboksilat ve sülfonat oksijeninden oluşmaktadır ve bu O atomları eksenlerdedir. Her bir Hssal anyonu karboksilat ve sülfonat grupları ile üç Cd atomuyla etkileşerek metal merkezlerini birbirine bağlar ve köprü ligant görevi görür. Kompleks halkalar arası $\pi \dots \pi$ etkileşimleri ile iki boyutlu ve supramoleküler etkileşimlerle üç boyutlu yapı sergilemektedir (Şekil 2.30.).



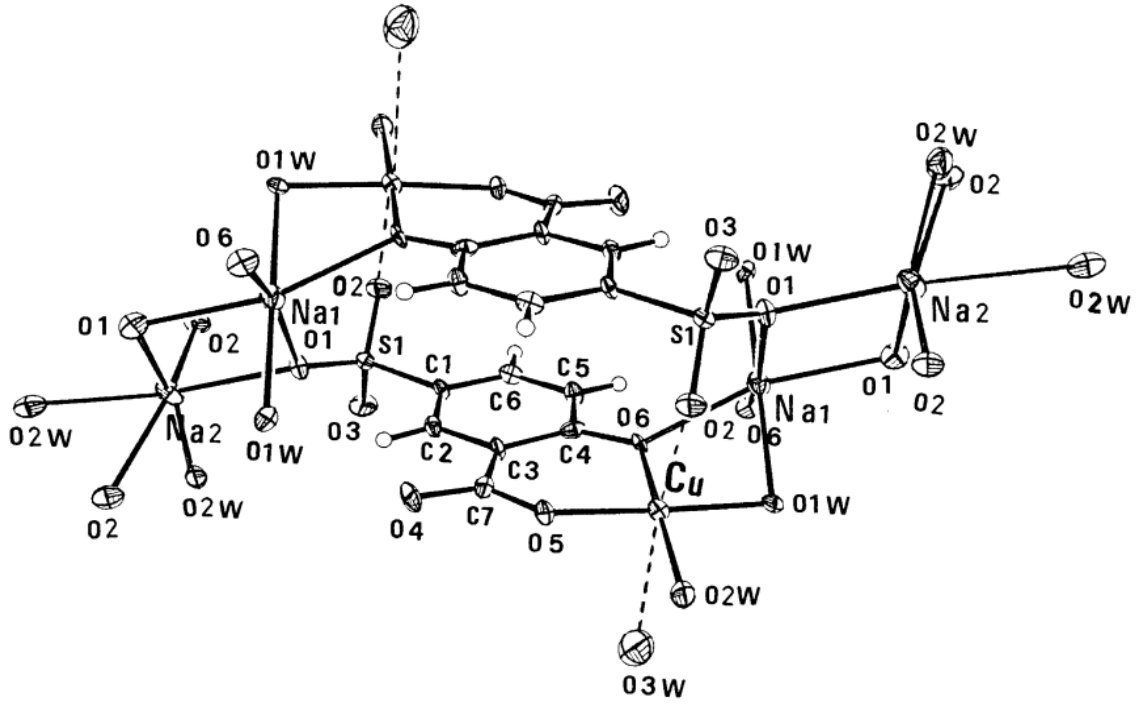
Şekil 2.30. $[Cd(Hssal)_2(phen)_2]$ kompleksinin kristal yapısı

(ii)Trianyonik beş dişli ssal ligantı

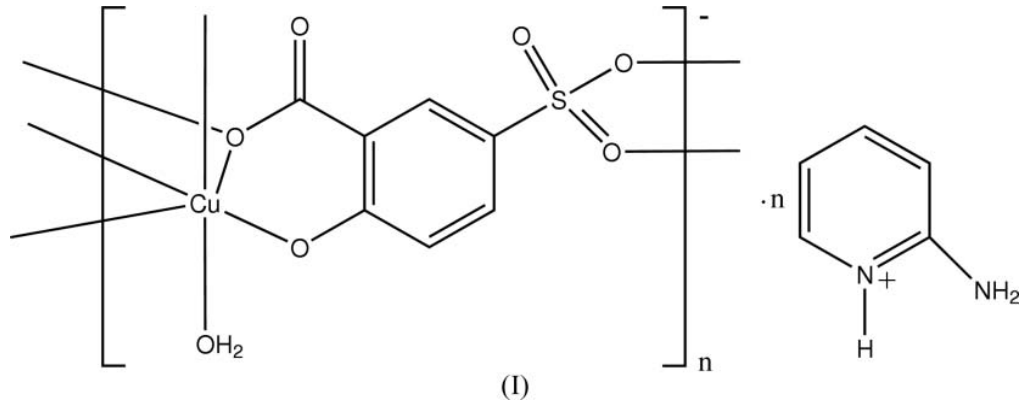
5- sülfosalisilat ligantının metal iyonlarına trianyonik beş dişli olarak koordine olduğu $Na[(H_2O)_3(Ssal)Cu(II)] \cdot 2 \times 0.5H_2O$ (Marzotto *et al.* 2001), $\{[Cu(C_7H_3O_6S)(H_2O)](C_5H_7N_2)\}_n$ (Zhu *et al.*, 2005),

$\{[\text{Cu}_3(\text{C}_7\text{H}_3\text{O}_6\text{S})_2(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$ (Zhu *et al.* 2005) kompleksleri önceki çalışmalarda sentezlenmiştir.

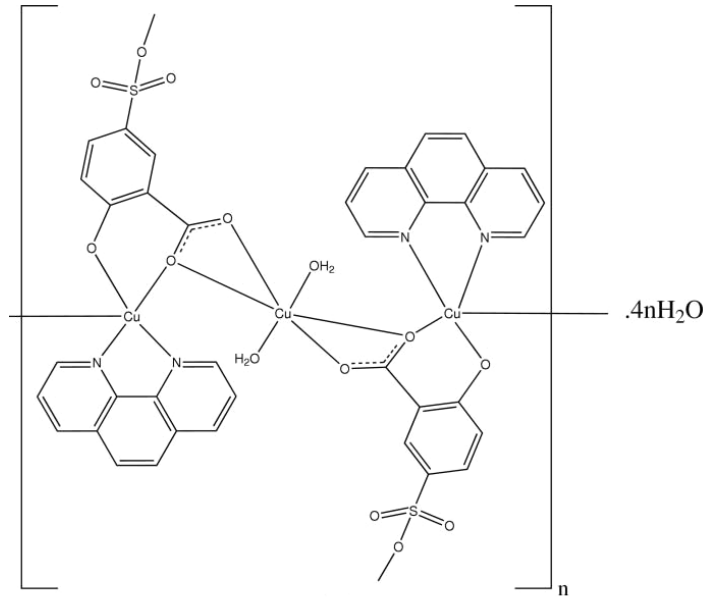
$\text{Na}[(\text{H}_2\text{O})_3(\text{Ssal})\text{Cu}(\text{II})] \cdot 2 \times 0.5\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin kristal yapısı incelendiğinde 5-sülfosalisilat anyonunun bütün protonlarını kaybederek Na ve Cu metal atomları arasında köprü ligant görevinde olduğu gözlemlenmiştir. Yapıda Cu atomları kare düzlem geometriye sahipken Na atomları bozulmuş oktahedral geometridedir. Kompleks, Ssal'in köprü ligant olması ile bir ve iki boyutlu polimerik yapıyı kazanırken sülfonat, karboksilat ve fenolat gruplarıyla moleküller arası hidrojen bağları yaparak üç boyutlu yapıya sahip olur.



Şekil 2.31. $\text{Na}[(\text{H}_2\text{O})_3(\text{Ssal})\text{Cu}(\text{II})] \cdot 2 \times 0.5\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin kristal yapısı



Şekil 2.32. $\{[Cu(C_7H_3O_6S)(H_2O)](C_5H_7N_2)\}_n$ kompleksinin kristal yapısı



Şekil 2.33. $\{[Cu_3(C_7H_3O_6S)_2(C_{12}H_8N_2)_2(H_2O)_2].4nH_2O\}_n$ kompleksinin kristal yapısı

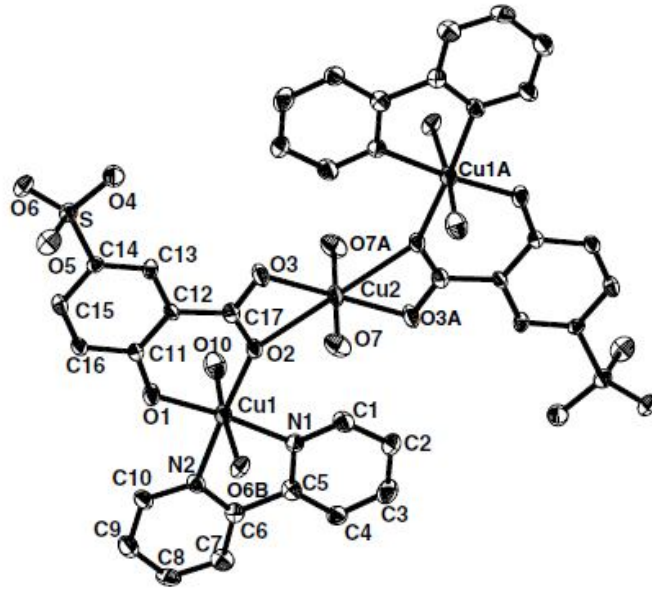
2.2.6. Altı dişli 5-sülfosalisilat ligandı

5-sülfosalisilik asitin 6 dişli olarak davrandığı kompleks bileşikleri incelendiğinde, ligantın sadece trianyonik formda bulunabildiği görülmektedir. Ayrıca 5-sülfosalisilik asit ligantının sentezlenen komplekslerde metal iyonlarına 3 farklı biçimde koordine olduğu belirlenmiştir. (Şekil 2.2.).

(i) Trianyonik altı dişli Ssal ligantı

Sentezlenen $[\text{Cu}_3(\text{Ssa})_2(\text{Bpy})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Zhang *et al.* 2004), $\text{Ln}(\text{Ssa})(\text{H}_2\text{O})_2$ [Ln: Ce(III) (1), Pr(III) (2), Nd(III) (3) and Dy(III) (4)] (Xu *et al.* 2007), $[\text{Pb}_3(\text{ssal})_2(\text{phen})_3]_n$ (Zhu *et al.* 2006) komplekslerinde 5-sülfosalisilat ligantı tamamen protonlarını kaybetmiş ve altı dişli olarak metal merkezlerine koordine olmuştur.

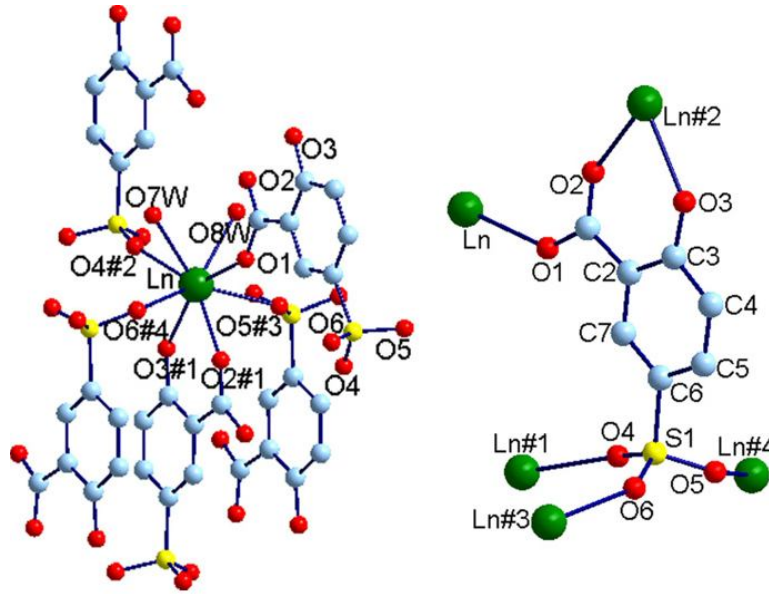
Bu komplekslerden $[\text{Cu}_3(\text{Ssa})_2(\text{Bpy})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ kristal yapısı incelendiğinde kompleksin üç çekirdekli birimlerden oluştuğu ve Cu atomlarının oktahedral geometride olduğu belirlenmiştir. 5- sülfosalisilat ligantının tüm protonlarını kaybederek karboksilat, sülfonat ve fenolat oksijenleri ile üç çekirdekli birimlere koordine olduğu ve aralarında köprü ligant görevi görerek birbirlerine bağladığı gözlemlenmiştir. Böylece *a* eksenı boyunca bir boyutlu polimerik zincir meydana gelmiştir. Ayrıca karboksilat ve sülfonat gruplarına ait oksijen atomları ve su molekülleri arasında meydana gelen hidrojen bağları ile kompleks üç boyutlu yapıya ulaşmıştır (Şekil 2.34.).



Şekil 2.34. $[\text{Cu}_3(\text{Ssa})_2(\text{Bpy})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin kristal yapısı

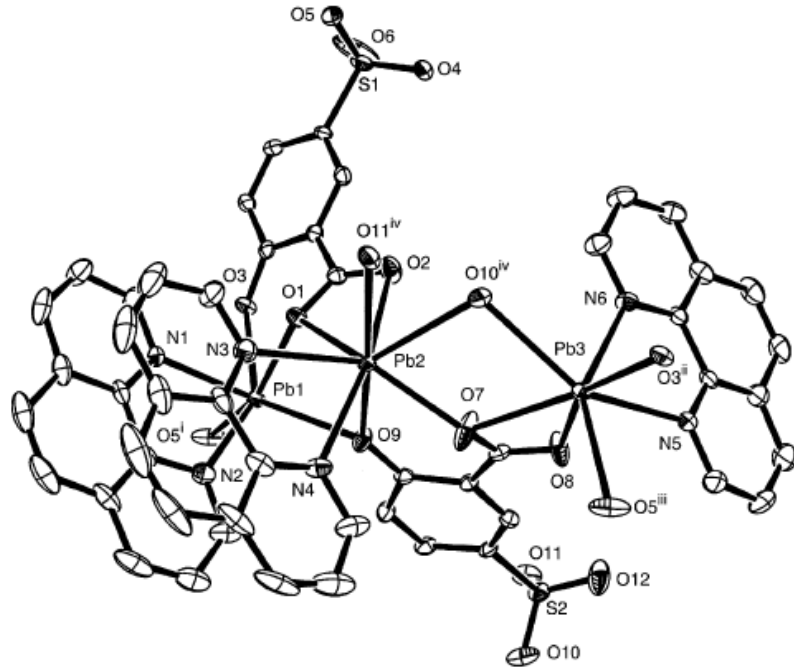
$\text{Ln}(\text{Ssa})(\text{H}_2\text{O})_2$ [Ln: Ce(III) (1), Pr(III) (2), Nd(III) (3) and Dy(III) (4)], (Xu *et al.* 2007) kompleksinin tek kristal X-ışını verileri incelendiğinde ortorombik sistemde $\text{P}2_12_12_1$

uzay grubunda kristallendiği belirlenmiştir. Her bir Ln(III) iyonu iki su molekülü ve beş farklı Ssal ligantından sekiz O atomuyla çevrilidir. Ssal ligantı protonları tamamen kaybederek karboksilat grubundan çift dişli, fenolat grubundan tek dişli ve sülfonat grubundaki oksijen atomları ile tek dişli olarak beş farklı Ln atomuna koordine olmuştur (Şekil 2.35.).

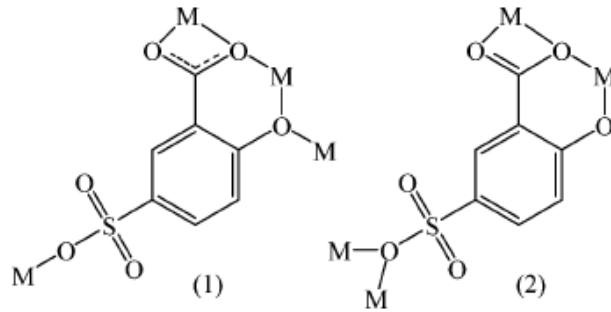


Şekil 2.35. Ln(Ssa)(H₂O)₂ [Ln: Ce(III) (1), Pr(III) (2), Nd(III) (3) and Dy(III) (4)], (Xu *et al.* 2007) kompleksinin kristal yapısı

[Pb₃(ssal)₂(phen)₃]_n (Zhu *et al.* 2006) kompleksinin kristal yapısı incelendiğinde iki boyutlu (2D) polimerik yapıda olduğu gözlemlenmiştir. 5-sülfosalisilat ligantı tamamen protonlarını kaybederek metal merkezlerine altı dişli bağlanmış ve yapıda iki farklı koordinasyon modu sergilemiştir. İki koordinasyonda da karboksil grubu şelat oluşturmuş ve iki oksijen atomuyla metal iyonlarına koordine olmuştur. Sülfonat ve fenolat grupları ise bir koordinasyon modunda metal iyonlarına tek dişli bağlanırken diğerinde iki dişli koordine olmuştur (Şekil 2.36.).



(a)



(b)

Şekil 2.36. $[Pb_3(ssal)_2(phen)_3]_n$ (Zhu *et al.* 2006) kompleksinin kristal yapısı (a), Ssal ligantının komplekste bağlanma modları

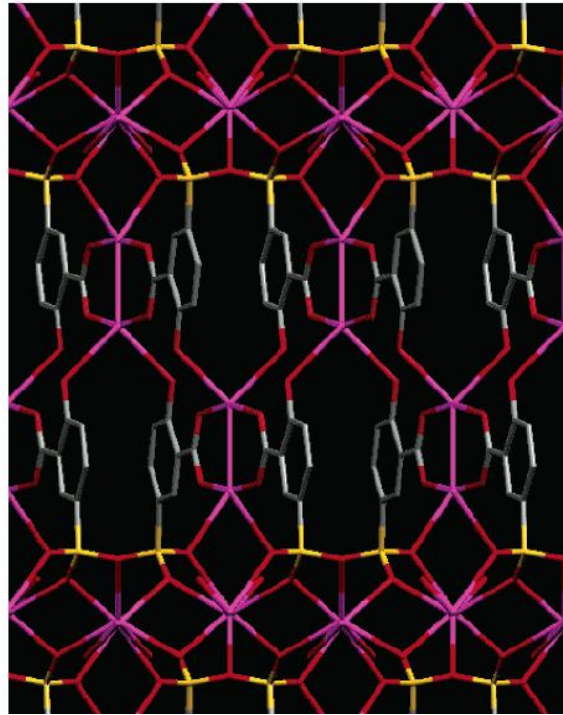
2.2.7. Sekiz dişli 5-sülfosalisilat ligandı

5-sülfosalisilik asitin 8 dişli olarak davrandığı kompleks bileşikleri incelendiğinde, ligantın sadece trianyonik formda bulunabildiği görülmektedir. Ayrıca 5-sülfosalisilik asit ligantının sentezlenen komplekslerde metal iyonlarına 2 farklı biçimde koordine olduğu belirlenmiştir. (Şekil 2.2.).

(i) Trianyonik sekiz dişli Ssal ligandı

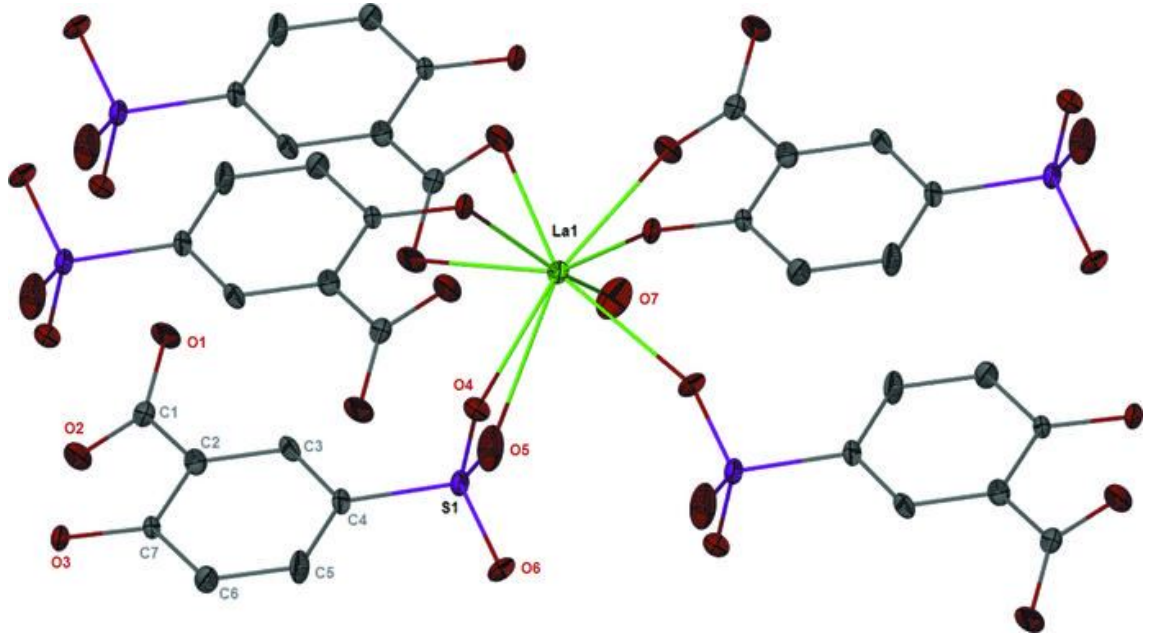
$\text{Ag}_2(\text{ssal})(\text{H}_2\text{O})$ (Ma *et al.* 2005) ve $[\text{La}(\text{C}_7\text{H}_3\text{O}_6\text{S})(\text{H}_2\text{O})]_n$ (Sheng *et al.* 2009) komplekslerinde 5-sülfosalisilat ligantının $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$ ve $-\text{OH}$ gruplarındaki protonlarını kaybederek La ve Ag metal iyonlarına sekiz dişli olarak koordine olduğu gözlemlenmiştir.

$\text{Ag}_2(\text{ssal})(\text{H}_2\text{O})$ (Ma *et al.* 2005) kompleksinin kristal yapısı incelendiğinde sülfonat grubundaki iki oksijende iki farklı Ag iyonuna koordine olurken üçüncü oksijen atomu bir Ag iyonuna koordine olmaktadır ve daha önceden yapılan çalışmalar incelendiğinde sülfonat grubuna ait bu beşli bağlanma modu ilk kez görülmektedir. Karboksilat grubu iki gümüş iyonu arasında köprü ligant görevindedir ve her iki karboksilat oksijeni de birer Ag iyonuna koordine olmuştur. Hidroksil grubu ise sadece bir Ag iyonuna bağlanmıştır ve sülfosalisilat anyonu toplamda sekiz metal iyonuna koordine olmuştur. Sülfonat, karboksilat ve hidroksil gruplarının yaptığı bağlarla kristal üç boyutlu (3D) yapıya ulaşmıştır (Şekil 2.37.).

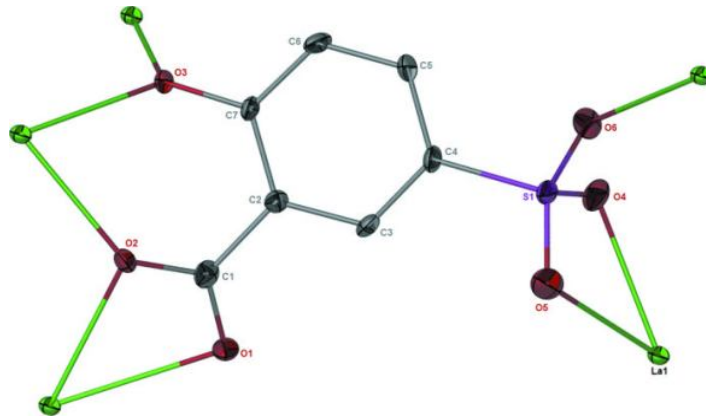


Şekil 2.37. $\text{Ag}_2(\text{ssal})(\text{H}_2\text{O})$ (Ma *et al.* 2005) kompleksinin kristal yapısı

$\text{La}(\text{C}_7\text{H}_3\text{O}_6\text{S})(\text{H}_2\text{O})_n$ (Sheng *et al.* 2009) kompleksi üç boyutlu yapıya sahiptir ve asimetrik birimde La(III) iyonu, bir sülfosalisilat ligantı ve bir koordine su molekülü içermektedir. 5-sülfosalisilat anyonu komplekste bütün protonlarını kaybetmiştir ve sülfonat, karboksilat ve hidroksil gruplarındaki oksijen atomlarıyla sekiz dişli köprü ligant olarak La iyonlarına koordine olmuştur (Şekil 2.38.).



Şekil 2.38. $\text{La}(\text{C}_7\text{H}_3\text{O}_6\text{S})(\text{H}_2\text{O})_n$ (Sheng *et al.* 2009) kompleksinin kristal yapısı



Şekil 2.39. $\text{La}(\text{C}_7\text{H}_3\text{O}_6\text{S})(\text{H}_2\text{O})_n$ (Sheng *et al.* 2009) kompleksinde Ssal ligantının metal iyonlarına bağlanma modu

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyal

Komplekslerin sentezinde Sigma-Aldrich marka; $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, AgNO_3 , Riedel-de Haen marka $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich marka; 5-sülfosalisilik asit, imidazol, 1-metilimidazol, 2-metilimidazol, 1,2-dimetilimidazol, 4-metilimidazol, N,N'-dimetiletilendiamin ve çözücü olarak da Riedel-de Haen marka; metanol, etanol ve saf su kullanılmıştır.

3.2. Yöntem

1. Komplekslerin elementel analizleri (C, H ve N, S) Dicle Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Merkezi'nde yapıldı.
2. Kızılötesi spektroskopisi çalışmalarında Bruker Tensor 27 FT-IR *Spektrometresi* kullanıldı. Sentezlenen komplekslerin spektrumları KBr ile disk yapılarak $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ aralığında kaydedildi.
3. Komplekslerin fotoluminesans (uyarma ve emisyon) spektrumları *Perkin-Elmer LS-55* marka Spektrofotometre ile katı halde oda sıcaklığında kaydedildi.
4. Isıl analiz çalışmalarında, Perkin Elmer Diamond TG/DTA Isıl Analiz Cihazı kullanıldı. TG, DTG ve DTA eğrileri aşağıda belirtilen şartlarda eşzamanlı olarak kaydedildi.

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

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

Kroze: Platin,

Atmosfer : Durgun hava,
Numune miktarı: 8-12 mg,
Sıcaklık aralığı: 30-700 °C.

5. Komplekslerin yapıları, X-ışınları tek kristal yöntemi ile aydınlatıldı. Analizler, Atatürk Üniversitesinde bulunan sırasıyla Rigaku R-AXIS RAPID-S difraktometresi kullanılarak yapıldı. Difraktometrede ışın kaynağı olarak MoK_α ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) ışıması seçildi ve XSCANS veri toplama metodu ile belli bir maksimum θ üst değerine kadar toplanan verilerden bir kısmı arıtmada değerlendirildi. Veri indirgemede XSCANS, yapı çözümünde SHELX97 ve SIR97, verilerin arıtılmasında SHELXL97 yöntemi kullanıldı. Moleküler grafikler ise Mercury grafik programı kullanılarak elde edildi (Macrae *et al.* 2006). Tüm yapılar direkt metotlar kullanılarak çözüldü ve F^2 'ye bağlı tam matriks en küçük kareler yöntemine uygun olarak arıtıldı (Sheldrick 1997; Burnett ve Johnson 1996; Farrugia 1997; Altomare *et al.* 1999).

3.3. Sentez

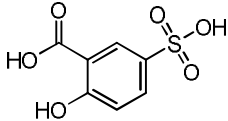
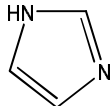
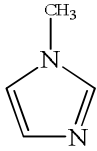
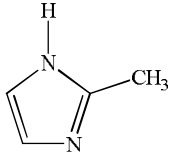
Tez kapsamında toplam 8 adet kompleks sentezlenmiştir. Komplekslerin sentezinde 5-sülfosalisilk asitin yanı sıra ikincil ligant olarak verici atomu azot olan imidazol ve etilendiamin türevi ligantlar kullanıldı.

Tez kapsamında sentezlenen komplekslerin kapalı formülleri Çizelge 3.1.'de, sentezde kullanılan ligantların açık yapısı ve fiziksel özellikleri Çizelge 3.2.'de özetlenmiştir

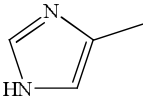
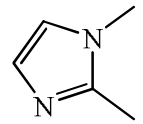
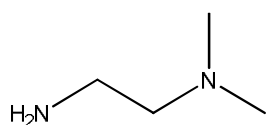
Çizelge 3.1. Sentezlenen komplekslerin kapalı formülleri

Kompleks No	Kapalı Formül
1	[Cu ₃ (nnen) ₅ (μ-ssal) ₄ (H ₂ O) ₂].H ₂ O
2	[Zn ₃ (nnen) ₅ (μ-ssal) ₄ (H ₂ O) ₂].H ₂ O
3	[Cd(nnen) ₂ (Hssal)(H ₂ O)].H ₂ O
4	[Mn ₃ (μ-ssal) ₄ (H ₂ O) ₂ (im) ₆].H ₂ O
5	[Ni(5mim) ₆](Hssal) ₃ H ₂ O
6	(Him) ₂ [Ag ₂ (μ-Hssal) ₂ (H ₂ O) ₂]
7	(H ₂ -mim)[Ag ₂ (μ-Hssal) ₄ (H ₂ O) ₂]
8	[Ag ₄ (dmen) ₄ (μ-ssal) ₄]

Çizelge 3.2. Kullanılan organik moleküllerin bazı fiziksel özellikleri

Adı ve Formülü	Açık Yapısı	MA g/mol	d g/mL	Erime nok. °C	Kayna ma nok. °C
5-sülfosalisilik asit dihidrat (C ₇ H ₁₀ O ₈ S)		254,21	0,8	106-110	705,7
İmidazol (C ₃ H ₄ N ₂)		68,08	1,116	88-91	257
1-metilimidazol (C ₄ H ₆ N ₂)		82,10	1,030	-60	198
2-metilimidazol (C ₄ H ₆ N ₂)		82,10	0,851	142-143	267-268

Çizelge 3.2. (devam)

4-metilimidazol (C ₄ H ₆ N ₂)		82,10	1,02	46-48	263
1,2-dimetilimidazol (C ₅ H ₈ N ₂)		96,13	1,084	38	204
N,N-Dimethylethylenediamine (C ₄ H ₁₂ N ₂)		88,15	0,828	-	106

Komplekslerin Sentezi

Aşamalı sentez yöntemi

Sentezlenen komplekslerin hepsi iki aşamada sentezlenmiştir. İlk aşamada metal klorür ve metal asetatların (17 mmol) 10 mL sudaki çözeltisi ile 5-sülfosalisilik asitin (2,85 g, 17 mmol) 20 mL sulu çözeltisinin 60 °C'de karıştırılmasıyla **1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, ve 8** başlangıç kompleksleri elde edilmiştir. İkinci aşamada ise başlangıç komplekslerinin (2 mmol) 10 mL sulu çözeltisine, 2-mim (0,32 g, 4 mmol) (**7**), im (2,30 g, 34 mmol) (**4, 6**), 1,2-dmim (0,32 g, 4 mmol) (**8**), 4-mim (0,32 g, 4mmol) (**4**), phen (0,72 g, 4 mmol) (**8**) ve nnene (0,50 g, 4 mmol) (**1, 2, 3**) ligantlarının 10 mL sulu çözeltileri 1:2 oranında ilave edildi. 4 saat 50-60 °C'de karıştırıldı ve oda sıcaklığına soğutuldu. İki üç haftada oluşan tek kristaller süzüldü, su ile yıkandı ve havada kurutuldu.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

Komplekslerin yapıları, elementel analiz, kızılötesi ve morötesi-görünür bölge spektroskopisi, manyetik duyarlık ve X-ışını tek kristal çalışmaları ile belirlendi. Komplekslerin ısı kararlılıkları ve ısı bozunma mekanizmaları ve ısı analiz yöntemleri kullanılarak aydınlatıldı.

4.1. Elementel Analiz

Sentezlenen komplekslerin elementel analiz sonuçları ve renkleri Çizelge 4.1’de verilmiştir. Elementel analiz sonuçlarından da görüldüğü gibi deneysel ve teorik değerler uyum içerisinde. Bu sonuçlar önerdiğimiz yapıların doğruluğunu göstermektedir.

Çizelge 4.1. Komplekslerin molekül ağırlıkları, renk ve elementel analiz sonuçları *

Kompleksler	MA (g/mol)	% C	% H	% N	Renk
[Cu ₃ (nmen) ₅ (μ-ssal) ₄ (H ₂ O) ₂].H ₂ O C ₁₅ H ₃ Cu ₂ N ₄ O ₈ S (1)	522,8	34,46 (34,94)	5,98 (5,40)	10,72 (10,96)	Mavi
[Zn ₃ (nmen) ₅ (μ-ssal) ₄ (H ₂ O) ₂].2H ₂ O C ₁₅ H ₃₁ Zn ₂ N ₄ O ₈ S (2)	525,6	34,28 (34,81)	5,95 (5,10)	10,66 (10,91)	Beyaz
[Cd(nmen) ₂ (Hssal)(H ₂ O)].H ₂ O C ₁₁ H ₂₀ CdN ₂ O ₈ S (3)	540,9	33,31 (41,19)	5,96 (3,84)	10,36 (21,35)	Beyaz
[Mn ₃ (μ-ssal) ₄ (H ₂ O) ₂ (im) ₆] C ₁₃ H ₁₅ Mn ₂ N ₄ O ₈ S (4)	249,9	35,30 (35,40)	3,42 (3,15)	12,67 (12,53)	Kahverengi
[Ni(5mim) ₆](Hssal) ₃ H ₂ O C ₁₉ H ₂₄ NiN ₆ O ₇ S(5)	785,5	47,40 (47,10)	5,39 (5,23)	21,40 (21,09)	Mavi
(Him) ₂ [Ag ₂ (μ-Hssal) ₂ (H ₂ O) ₂] C ₁₀ H ₁₁ AgN ₂ O ₇ S (6)	411,14	29,43 (29,56)	1,98 (1,95)	6,86 (6,95)	Kahverengi
[Ag ₄ (1,2dimim) ₄ (μ-ssal) ₄] C ₂₄ H ₂₂ Ag ₄ N ₄ O ₁₂ S ₂ (7)	623,2	32,77 (32,50)	3,07 (3,45)	8,99 (8,60)	Beyaz
(H2-mim)[Ag ₂ (μHssal) ₄ (H ₂ O) ₂] C ₁₈ H ₁₆ Ag ₂ N ₂ O ₁₃ S ₂ (8)	850,3	31,08 (31,20)	3,08 (3,15)	6,59 (6,87)	Beyaz

*Hesaplanan değerler parantez içinde verildi.

Elementel analiz sonuçlarına göre metal:Ssal oranının 1, 2, 3 nolu komplekslerinde 1:1 olduğu, metal:Hssal oranının 4, 5, 6 komplekslerinde 1:1 olduğu, metal:Ssal oranının 7 kompleksinde 1:2 olduğu ve metal:Hssal oranının 8 kompleksinde 1:2 olduğu belirlenmiştir. Verici azot atomu olan nötral ligantlar incelendiğinde metal:nötral ligant oranının 1 ve 4 kompleksinde 1:2 olduğu, 2 ve 3 kompleksinde 3:5 olduğu, 5 kompleksinde 1:6 olduğu, 6 ve 7 kompleksinde 1:1 olduğu, 8 kompleksinde ise 2:1 olduğu belirlenmiştir. Komplekslerin önerilen yapıları, ısıl analiz ve X-ışını tek kristal çalışmalarıyla da doğrulanmıştır.

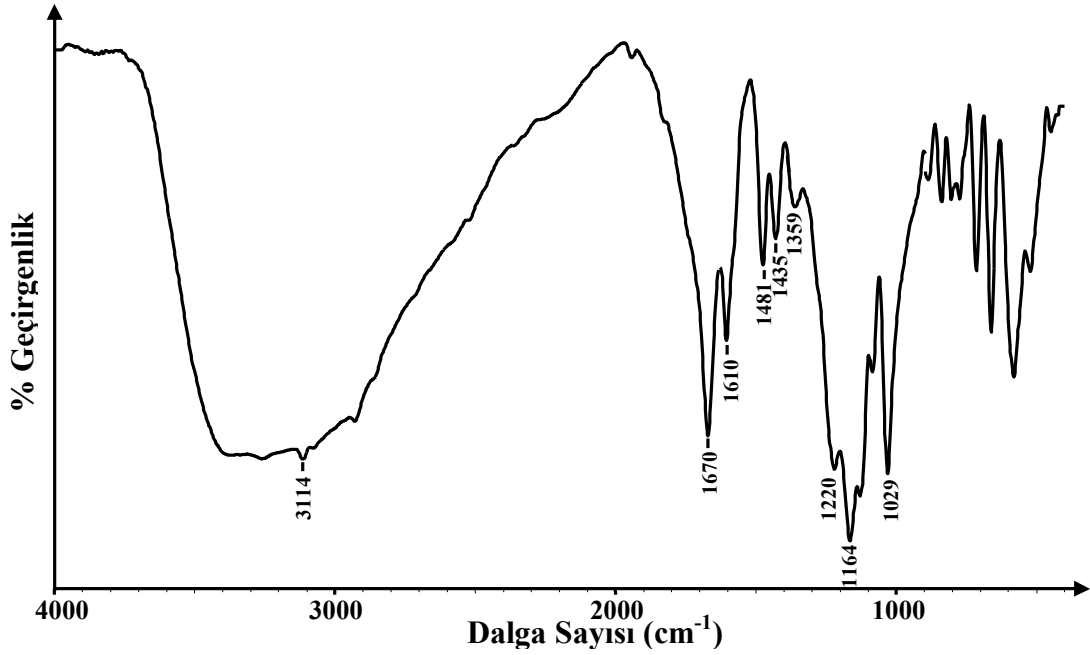
4.2. Kırmızıaltı Spektroskopisi Çalışmaları

Sentezlenen komplekslerin kırmızıaltı spektrumları incelenip karakteristik titreşimler belirlenerek yapılarıyla spektrumları arasındaki ilişki incelendi. 5-sülfosalisilik asit'in kırmızıaltı spektrumu Şekil 4.1'de, komplekslerin karakteristik titreşim bandları ise Çizelge 4.2'de verildi.

Kırmızıaltı spektrumları ile ligantın metale hangi atomundan ve nasıl koordine olduğunu tespit etmek oldukça zordur. Tez kapsamında birincil ligant olarak kullanılan 5-sülfosalisilk asit yapısında bulunan çok sayıda verici atomları ile çok farklı şekillerde metal atomlarına koordine olabilmektedir. Ayrıca H_3ssal ligantı sentezlenen komplekslerin yapılarında hem monoanyonik hem de dianyonik olarak bulunabilmektedir. H_3ssal ligantı karboksilat grubu içermektedir. Karboksilat grupları içeren ligantlarla yapılan çalışmalar, kompleks oluşumuyla karboksil gruplarının çevrelerinin değiştiğini ve karbon-oksijen bağına ait gerilme titreşimlerine ait bantların kaydığını göstermiştir. Karboksilat gruplarına ait gerilme titreşimlerindeki yer değiştirmeler, ligantın metale nasıl koordine olduğu ile ilgili fikir vermektedir (Nakamoto 1997).

Şekil 4.1'de verilen 5-sülfosalisilik asit ligantının kırmızıaltı spektrumu incelendiğinde karboksilat grubuna ait asimetric (ν_{asCOOH}) ve simetric (ν_{sCOOH}) gerilme titreşimlerinin sırasıyla $1670cm^{-1}$ ve $1359cm^{-1}$ 'de ortaya çıktığı gözlemlenmiştir. $1610cm^{-1}$ de görülen

şiddetli pik aromatik halkaya ait C=C titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. Ayrıca 3406cm^{-1} de gözlenen yayvan pik $\nu_{\text{C-OH}}$ 'tan, 1220cm^{-1} , 1164cm^{-1} ve 1029cm^{-1} 'de gözlenen pikler ise sırasıyla $\nu_{\text{asS=O}}$, $\nu_{\text{sS=O}}$ ve, $\nu_{\text{S-O}}$ titreşimlerinden meydana gelmiştir.

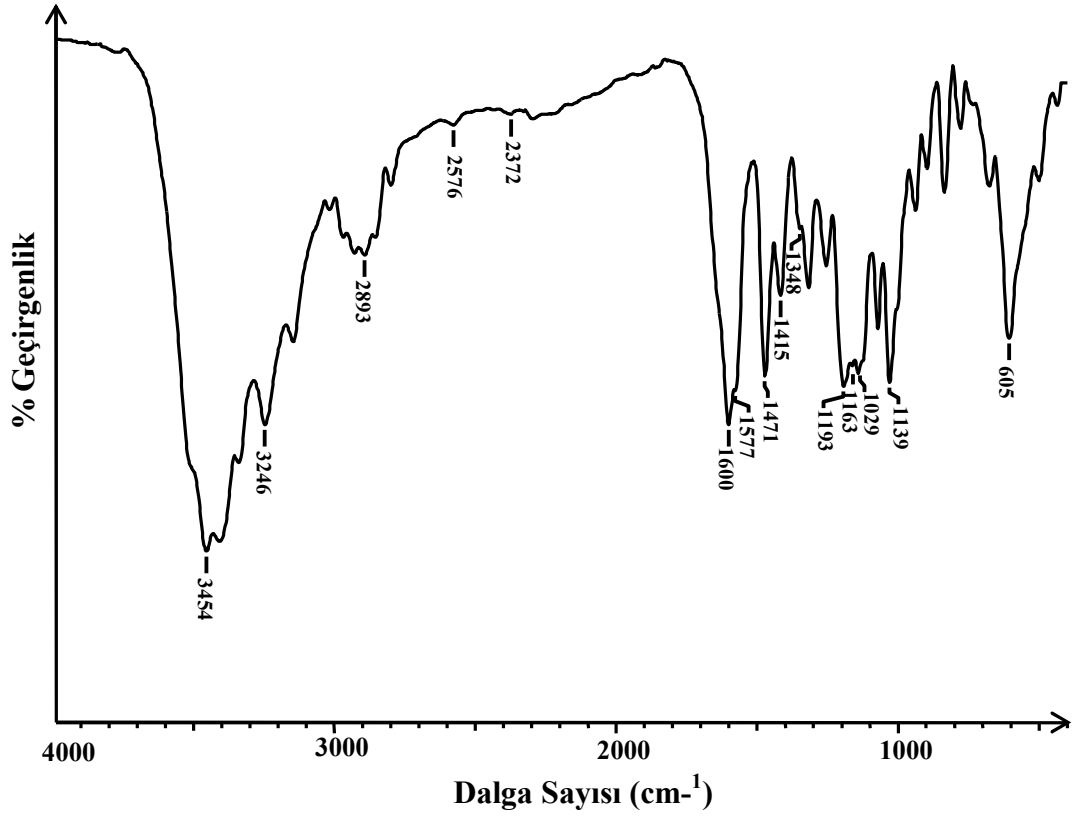


Şekil 4.1. 5-sülfosalisilik asit ligantının kırmızıaltı spektrumu

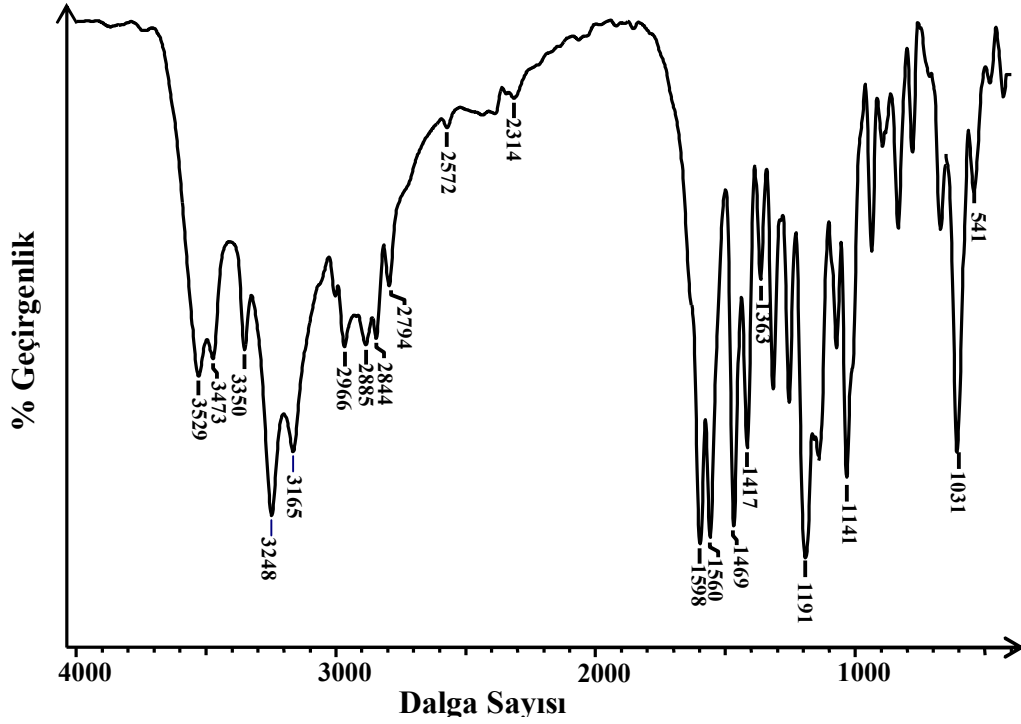
Kompleks oluşumuyla 5-sülfosalisilik asitin kızılötesi spektrumundaki karboksilat gruplarına ait piklerin yer değiştirmesi, karboksil grubundan hidrojenlerin uzaklaştığı ve metal atomlarına koordine olduğunu göstermektedir. Ayrıca 5-sülfosalisilik asitin karboksil gruplarının asimetrik (ν_{as}) ve simetrik (ν_{s}) gerilme titreşimleri arasındaki fark ($\Delta\nu = \nu_{\text{as}} - \nu_{\text{s}}$) hesaplanarak, karboksil gruplarının koordinasyonu hakkında bilgi elde edilebilmektedir (Nakamoto 1997).

Benzer yapıları $[\text{Cu}_3(\text{nmen})_5(\mu\text{-ssal})_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**1**) ve $[\text{Zn}_3(\text{nmen})_5(\mu\text{-ssal})_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**2**) komplekslerinin IR spektrumları Şekil 4.2. ve Şekil 4.3.'de görülmektedir. X-ışınları çalışmaları her iki kompleksinde üç çekirdekli olduğunu göstermiştir. Spektrumlarda sırasıyla 3454 ve 3473cm^{-1} bölgesinde kristal ve koordine sulara ait $\nu(\text{O-H})$ gerilme titreşimleri görülmektedir. Komplekslerde 5-sülfosalisilat ligantına ait asimetrik gerilme titreşimleri keskin pikler halinde 1577 ve 1560cm^{-1} 'de,

simetrik gerilme titreşimleri ise 1415 ve 1363cm^{-1} 'de gözlenmiştir ve her iki komplekste de karboksilat grubu köprü ligant olarak davranmıştır. Fenil grubuna ait hidrojen atomunun koştuğunu gösteren pikler komplekslerde $1471\text{-}1348\text{cm}^{-1}$ ve $1469\text{-}1417\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenmiştir. Aromatik C-C etkileşimleri 1600 ve 1598cm^{-1} 'de gözlenirken -SO_3^- grubuna ait asimetrik gerilme titreşimleri $1193\text{-}1163\text{-}1139$ ve $1191\text{-}1157\text{-}1141\text{cm}^{-1}$ 'de, simetrik gerilme titreşimleri ise 1029 ve 1031cm^{-1} bölgesine meydana gelmiştir. Her iki komplekste de kullanılan 2-dimetilaminoetilamin ligantına ait NH_2 titreşimleri 3246 , 3248cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Ayrıca komplekslerde 2800 ile 2200cm^{-1} 'de $\nu(\text{CH}/\text{CH}_2)$ titreşimleri gözlenmiştir.

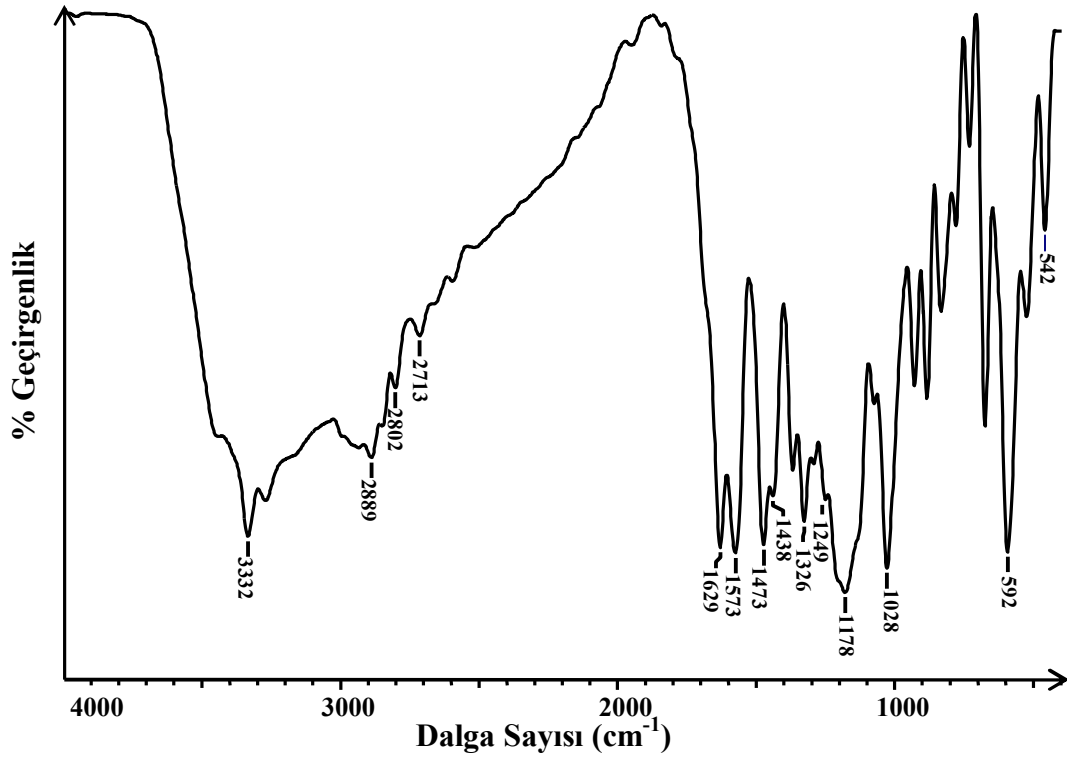


Şekil 4.2. 1 kompleksinin kırmızı altı spektrumu



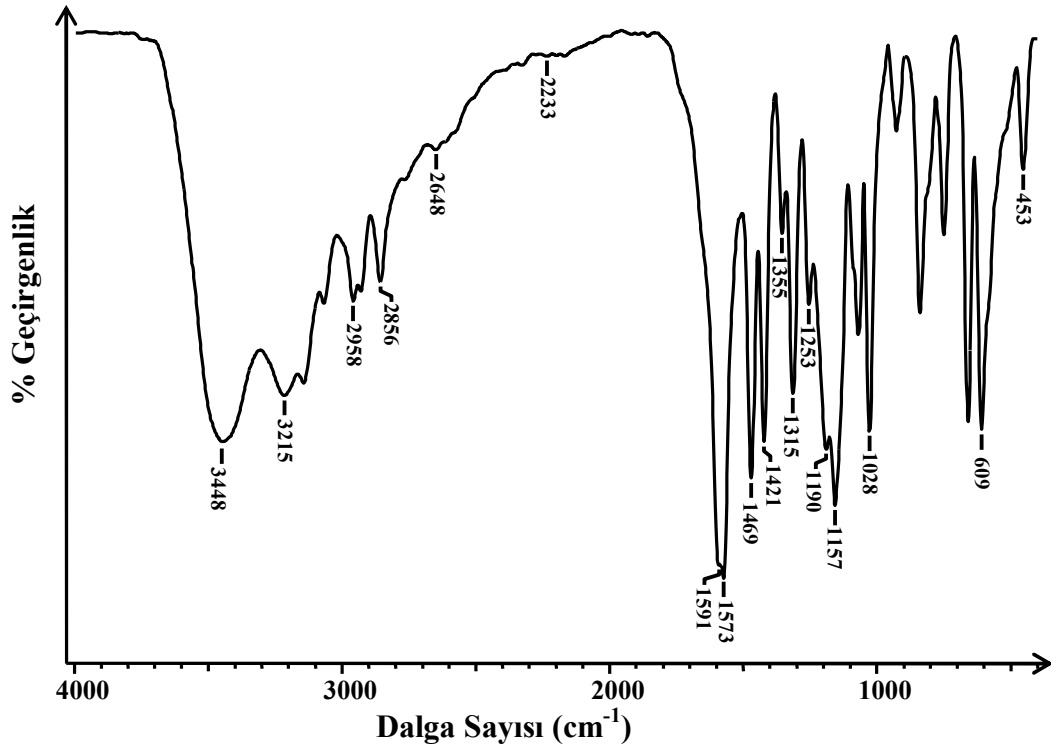
Şekil 4.3. 2 kompleksinin kırmızı altı spektrumu

[Cd(nen)₂(Hssal)(H₂O)].H₂O (**3**) kompleksinin IR spektrumu şekil X 'de verilmiştir. Spektrumda 3332 cm⁻¹ bölgesinde kristal ve koordine sulara ait O-H gerilme titreşimleri görülmektedir. Komplekslerde 5-sülfosalisilat ligantının karboksilat grubuna ait asimetrik gerilme titreşimi keskin bir pik halinde 1573, simetrik gerilme titreşimleri ise 1326cm⁻¹'de gözlenmiştir. Kompleks için hesaplanan $\Delta\nu$ değeri 247'dir. Bu değer ligantın karboksil grubundan tek dişli olarak metale koordine olduğunu göstermektedir ve tek kristal X-ışını analizi sonucu elde edilen verilerle doğrulanmıştır. Aromatik C-C etkileşimleri 1629cm⁻¹'de gözlenirken -SO₃⁻ grubuna ait asimetrik gerilme titreşimleri 1292-1249-1178cm⁻¹'de, simetrik gerilme titreşimleri ise 1028cm⁻¹ bölgesine meydana gelmiştir. Kullanılan 2-dimetilaminoetilamin ligantına ait NH₂ titreşimleri 2889cm⁻¹'de gözlenmiştir. Ayrıca komplekslerde 2800 ile 2200cm⁻¹'de CH/CH₂ titreşimleri gözlenmiştir.



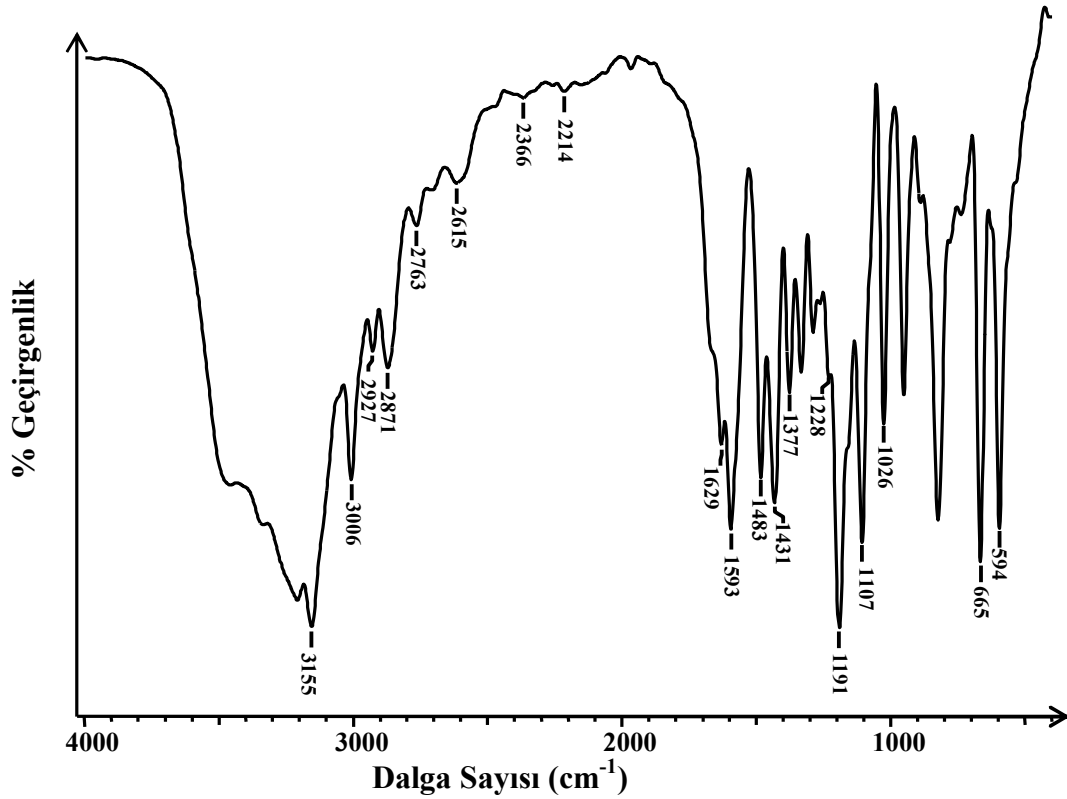
Şekil 4.4. 3 nolu kompleksin kırmızı altı spektrumu

Yapısında imidazol ligantı bulunduran $[Mn_3(\mu\text{-ssal})_4(H_2O)_2(im)_6]$ (**4**) kompleksinin Şekil 4.5.'de verilen IR spektrumu incelendiğinde 3448cm^{-1} 'de yapıda bulunan H_2O moleküllerinden kaynaklanan gerilme titreşimleri şiddetli ve yayvan bir band halinde görülmektedir. Kompleksteki NH gerilme şiddetine ait pikler 3215cm^{-1} 'de geniş ve şiddetli olarak gözlemlendi. 1591cm^{-1} bölgesinde aromatik halkaya ait C-C titreşimleri gözlemlenmiştir. Karboksilat grubuna ait asimetric gerilme titreşimi keskin bir pik halinde 1573 , simetric gerilme titreşimleri ise 1469cm^{-1} de gözlemlenmiştir. Fenil grubuna ait hidrojen atomunun koptuğunu gösteren pikler komplekste 1469 ve 1421cm^{-1} 'de, protonunu kaybetmiş $-\text{SO}_3^-$ grubuna ait asimetric gerilme titreşimleri $1253\text{-}1190\text{-}1157\text{cm}^{-1}$ 'de, simetric gerilme titreşimleri ise 1028cm^{-1} bölgesine meydana gelmiştir. 609cm^{-1} 'de gözlenen keskin pik Mn-O, 453cm^{-1} 'de gözlenen pik ise Mn-N koordinasyonundan kaynaklanmaktadır. Ayrıca $2958\text{-}2233\text{cm}^{-1}$ arasında gözlenen zayıf pikler imidazol ve 5-sülfosalisilat ligantlarına ait C-H gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.5. 4 nolu kompleksin kırmızıaltı spektrumu

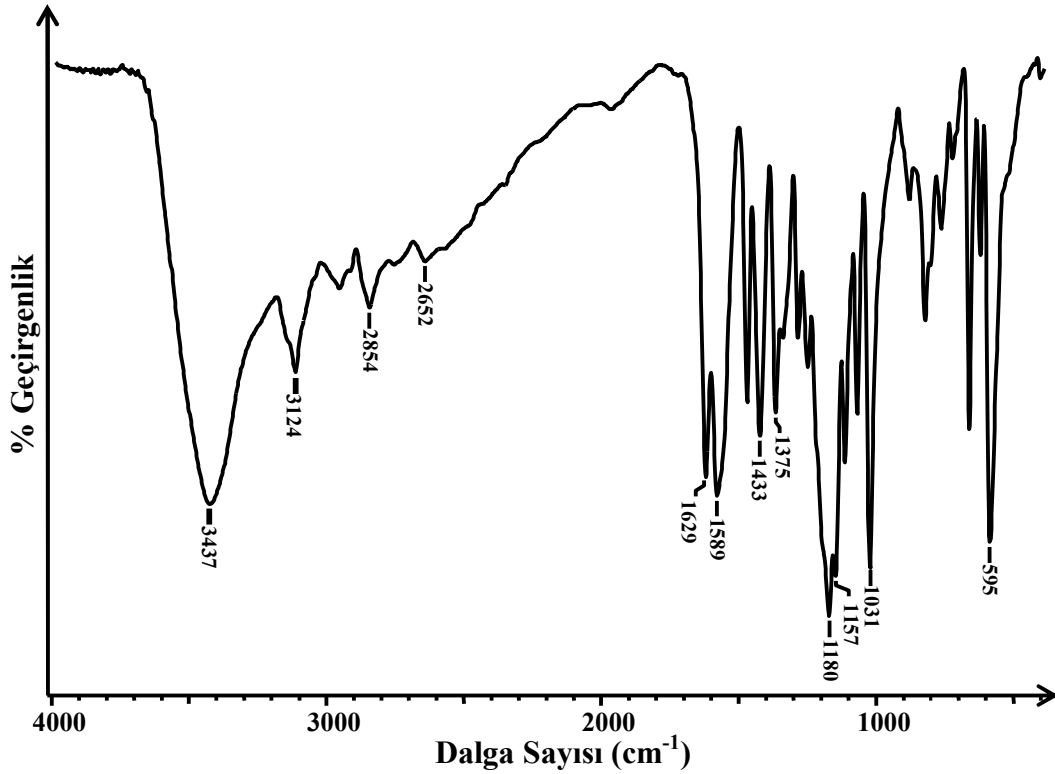
[Ni(5mim)₆](Hssal)₃H₂O kompleksinin kırmızıaltı spektrumu incelendiğinde 3155cm⁻¹'de gözlenen şiddetli pik imidazol ligantına ait N-H gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. 1629cm⁻¹'de aromatik C-C gerilme titreşimleri, karboksilat grubuna ait asimetrik ve simetrik gerilme titreşimleri sırasıyla 1593 – 1431cm⁻¹'de ve 3006 ile 2214cm⁻¹ aralığında 4-metil imidazol halkasına ait CH/CH₃ gerilme titreşimleri gözlenmiştir.



Şekil 4.6. 5 nolu kompleksin kırmızıaltı spektrumu

Benzer yapıya sahip $(\text{Him})_2[\text{Ag}_2(\mu\text{-HSsal})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (**6**) ve $(\text{H}_2\text{-mim})[\text{Ag}_2(\mu\text{-Hssal})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ (**7**) komplekslerinin kırmızıaltı spektrumu incelendiğinde sırasıyla $3437\text{-}3419\text{cm}^{-1}$ bölgelerinde metal atomuna koordine su molekülleri ve hidrojen bağlarından kaynaklanan yayvan ve şiddetli bir pikler gözlenmiştir. $1629\text{-}1622\text{cm}^{-1}$ bölgelerinde aromatic C-C bağlarından kaynaklanan gerilme titreşimleri, karboksilat grubuna ait asimetrik ve simetrik gerilme titreşimleri ise $1589\text{-}1433\text{cm}^{-1}$, $1585\text{-}1435$ bölgelerinde belirlenmiştir. Her iki komplekste de 5-sülfosalisilat ligandı metal iyonuna karboksilat grubundan çift dişli olarak bağlanmıştır. **6** kompleksinde fenil grubuna ait hidrojeninin kopmasıyla $1479\text{-}1375\text{cm}^{-1}$ 'de şiddetli pikler oluşmuştur ve bu pikler hidrojenin kaybetmeyen **7** kompleksinde $1481\text{-}1373\text{cm}^{-1}$ aralığında gözlenmiştir. Ayrıca -SO_3^- grubuna ait asimetrik gerilme titreşimleri komplekslerde $1257\text{-}1180\text{-}1157\text{cm}^{-1}$ 'de ve $1209\text{-}1182\text{-}1125\text{cm}^{-1}$ gözlenirken 1031 ve 1029cm^{-1} 'de simetrik gerilme titreşimi gözlenmiştir. **7** kompleksinde 1182cm^{-1} 'de gözlenen şiddetli pik sülfonat grubuna ait oksijen atomunun metale koordine olduğunu göstermektedir. Protonlanmış imidazol ve

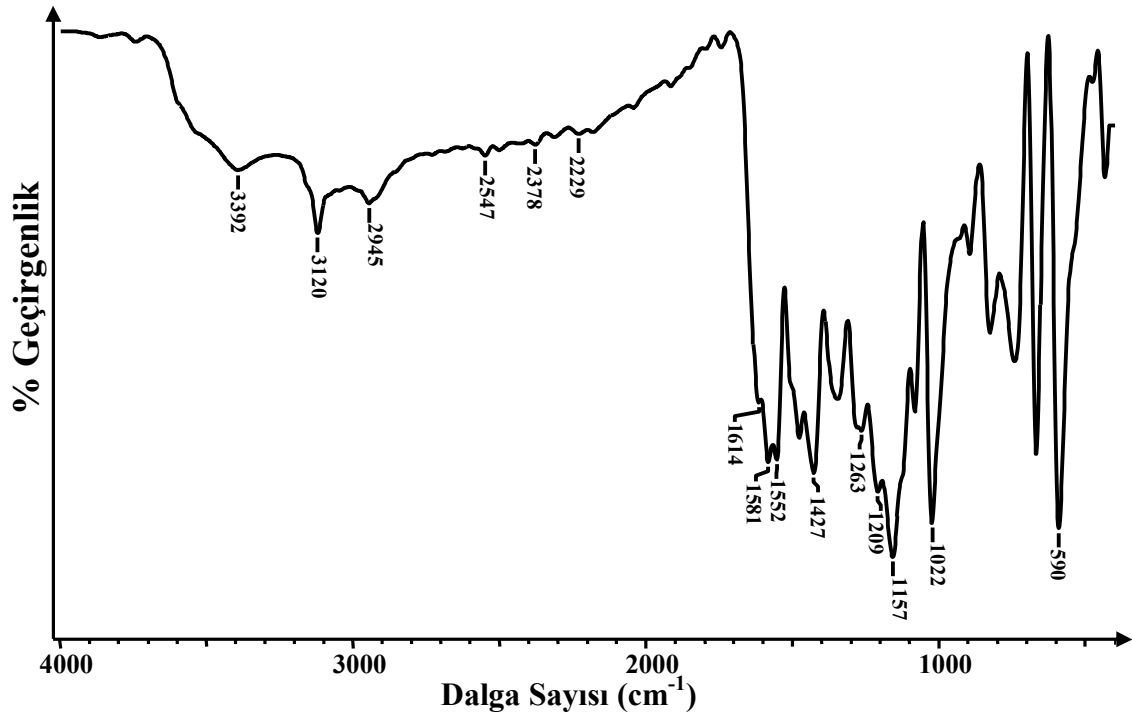
2-metil imidazol halkalarına ait N-H gerilme titreşimleri $3124-3170\text{cm}^{-1}$ bölgesinde orta şiddetli pikler halindedir. 2985cm^{-1} 'de gözlemlenene şiddetli pikler 2-metil imidazol ligantının metil grubuna ait gerilme titreşimlerinden, 2962 ile 2000cm^{-1} arasında gözlenen zayıf pikler ise C-H gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.7. 6 ve 7 nolu kompleksin kırmızı altı spektrumu

$[\text{Ag}_4(\text{dmen})_4(\mu\text{-ssal})_4]$ (**8**) kompleksinin kırmızı altı spektrumu incelendiğinde 3392cm^{-1} 'de gözlenen orta şiddette yayvan pik, koordine su molekülleri ve yapıda meydana gelen hidrojen bağlarından kaynaklanmaktadır. 3120cm^{-1} 'de 1,2-dimetil imidazol ligantına ait N-H gerilme titreşimlerinden kaynaklanan orta şiddette bir pik belirlenmiştir. 2945 ile 2229cm^{-1} aralığında gözlenen orta şiddetli pikler ise CH/CH₃ gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. 1614 bölgesinde aromatik C-C bağlarından kaynaklanan gerilme titreşimleri ve $1581-1427\text{cm}^{-1}$ 'de ise karboksilat grubuna ait asimetrik ve simetrik gerilme titreşimleri belirlenmiştir. Komplekste 5-sülfosalisilat ligantı metal iyonları arasında karboksilat grubu ile köprü ligant görevi görmüştür.

Ayrıca $-\text{SO}_3^-$ grubu komplekste iki farklı metal iyonuna koordine olmuştur ve asimetric gerilme titreşimi $1263\text{-}1209\text{-}1157\text{cm}^{-1}$ e kayarken, simetric gerilme titreşimi ise 1022cm^{-1} de gözlemlenmiştir.

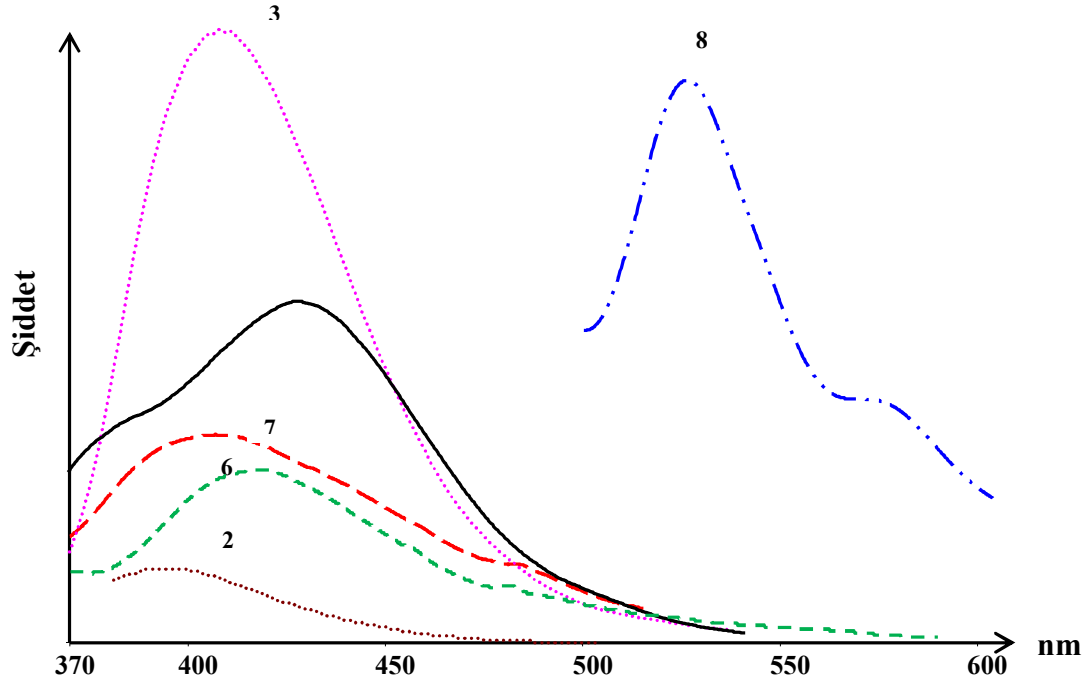


Şekil 4.8. 8 kompleksinin kırmızıaltı spektrumu

4.3. Fotoluminesans Spektroskopisi Çalışmaları

H_3ssal ligantının ve komplekslerin luminesans özellikleri benzer şartlar altında oda sıcaklığında ve katı halde araştırılmıştır. H_3ssal ligantının ve komplekslerin emisyon spektrumları Şekil 4.22-4.25'de, H_3ssal ligantına ve komplekslere ait emisyon ve uyarma dalga boyları Çizelge 4.4.'de verilmiştir. H_3ssal ligantı 350 nm 'de uyarıldığında 447 nm 'de zayıf emisyon yapmıştır. Bu emisyon bandının H_3ssal ligantındaki $\pi^* \rightarrow n$ veya $\pi^* \rightarrow \pi$ geçişlerinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Komplekslerdeki emisyon bandlarının, H_3ssal ile karşılaştırıldığında 8 kompleksi kırmızıya kaydığı, 2, 3, 6, 7 komplekslerinin maviye kaydığı gözlenmiştir. 8 kompleksleri sarı-yeşil, 2, 3, 6, 7

kompleksleri mor, fotolüminesans sergilemiştir. Bu emisyonların, liganttan metale yük transfer geçişlerinden (LMCT) kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 4.9. H₃ssal ve 2-8 komplekslerinin oda sıcaklığında ve katı halde emisyon spektrumu

Çizelge 4.2. Komplekslerin emisyon ve uyarma maksimum dalga boyları

Kompleksler / Ligant	$\lambda_{emis.}$ (nm)	$\lambda_{uyar.}$ (nm)
H ₃ ssal	447	350
2	393	358
3	408	344
6	410	353
7	407	347
8	528	382

4.4. X-ışını Tek Kristal Çalışmaları

Tüm komplekslerin yapısı, X-ışınları tek kristal çalışmaları ile aydınlatılmıştır. Elde edilen kristallerin şiddet verilerinin toplanması, yapının çözülmesi ve arıtılmasına ait veriler Çizelge 4.5-4.8’de özetlenmiştir.

Çizelge 4.3. 1, 2, 3, 4 ve 5 nolu komplekslerin kristal parametreleri, şiddet verilerinin toplanması ve yapının arıtılmasına ait veriler

Kompleks	1	2	3	4	5
Formülü	$C_{15}H_{31}Cu_2N_4O_8S_1$	$C_{15}H_{42}Cd_1N_4O_8S$	$C_{15}H_{50}Cu_2N_4O_8S$	$C_{12}H_{10}Mn_2N_{2,6}O_{5,3}S_{0,6}$	$C_{31}H_{142}NiN_{12}O_8S$
MA (g mol⁻¹)	522,8	547,9	540,9	294,9	785,5
Difraktometre			Rigaku R-axis		
Rad. /λ (Å)			MoK _α / 0,71073		
Sıcaklık (K)			293		
Renk	mavi	beyaz	beyaz	kahverengi	mavi
Kristal sistemi	triklinik	triklinik	monoklinik	triklinik	monoklinik
Uzay grubu	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	<i>C</i> 2 _c	<i>P</i> -1	<i>C</i> 2 _c
a (Å)	9.209(5)	9.1941(2)	9.379(5)	9.6438(2)	31.963(5)
b (Å)	9.598(5)	9.8312(2)	23.878(5)	9.8446(2)	10.379(5)
c (Å)	13.725(5)	13.7608(4)	9.981(5)	11.7419(4)	25.825(5)
α (°)	76.124(5)	74.012(8)	90	82.926(6)	90
β (°)	74.043(5)	74.516(9)	93.965(5)	69.154(5)	104.972(5)
γ (°)	74.043(5)	69.958(8)	90	76.882(6)	90
V (Å³)	1092.9(9)	1102.60(8)	2229.9(17)	1013.51(6)	8276(4)
Z	2	2	4	3	8
d (g cm⁻³)	1,59	1,58	1,61	1,4	1,26
			Veri Toplama		
θ_{min}- θ_{maks} (°)	2,3-4	2,3-26,5	2,2-26,5	2,1-26,5	22-26,5
Ölçülen yansıma sayısı	24046	23979	45917	21651	51579
Bağımsız yansıma sayısı	4472	4530	4574	4155	8443
h, k, l aralığı	-11/11, -11/11, -17/17	-11/11, -12/12, -17/17	-11/11, -29/29, -12/12	-12/12, -12/11, -14/14	-40/39, -12/11, -32/32
Geçirgenlik faktörü T_{min}, T_{max} (%)	0,680-0,710	0,721-0,805	0,621-0,180	0,839-0,898	0,840-0,880
R_{int}	0,125	0,100	0,094	0,067	0,106
			Arıtım		
Arıtımda kullanılan yansıma sayısı [I ≥ σ (I)]	3198	3103	3455	2962	5395
Arıtılan parametre sayısı	266	261	265	245	468
R₁ ve wR₂ değerleri	0,097-0,067	0,096-0,060	0,082-0,061	0,101-0,124	0,107-0,148
S, (Δ/σ)_{maks}	1,095	1,056	1,039	1,519	1,226
Δρ_{min}, Δρ_{maks}	-0,420/0,70	-0,746/0,848	-1,033/1,095	-444/3,331	-1,199/3,031

Çizelge 4.4. 6, 7 ve 8 nolu komplekslerin kristal parametreleri, şiddet verilerinin toplanması ve yapının arıtılmasına ait veriler

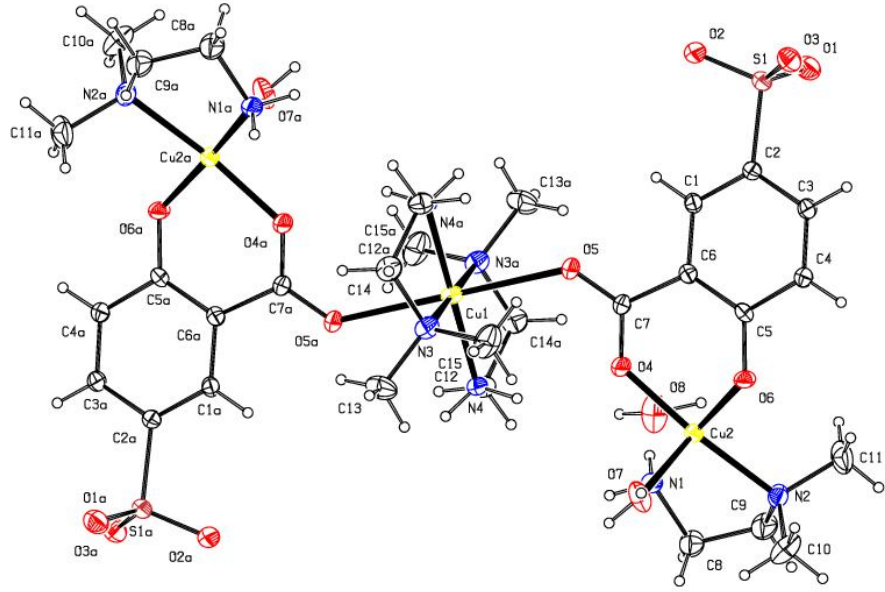
Kompleks	6	7	8
Formülü	C ₁₀ H ₈ CAgN ₂ O ₇ S	C ₂₂ H ₂₆ Ag ₂ N ₄ O ₁₄ S ₂	C ₁₇ H ₁₉ Ag ₂ N ₄ O ₆ S
MA (gmol⁻¹)	408,1	850,3	623,2
Difraktometre	Rigaku R-axis	Rigaku R-axis	Rigaku R-axis
Dalga boyu MoK_α (Å)	0,71073	0,71073	0,71073
Sıcaklık (K)	293	293	293
Renk	renksiz	beyaz	Renksiz
Kristal sistemi	triklinik	monoklinik	Triklinik
Uzay grubu	<i>P</i> -1	C2/c	<i>P</i> -1
a (Å)	7.059(5)	17,5060 (7)	9.656(5)
b (Å)	8.462(5)	7,1260 (2)	9.828(5)
c (Å)	11.912(5)	24,2304(9)	11.180(5)
α (°)	71.838(5)	90	101.507(5)
β (°)	74.622(5)	103,23	91.473(5)
γ (°)	80.439(5)	90	91.685(5)
V (Å³)	649.2(7)	2942,44 (18)	1038.7(9)
Z	2	4	2
d (g cm⁻³)	1,596	2,09	1,99
		Veri Toplama	
θ_{min}- θ_{maks} (°)	2,4-26,5	2,4-30,2	2,1-26,5
Ölçülen yansıma sayısı	13973	27962	21782
Bağımsız yansıma sayısı	2661	2986	4338
h, k, l aralığı	-7/8, -10/10, -14/14	-21/-20, -8/8, -33/32	-10/12, -12/12, -13/13
Geçirgenlik faktörü T_{mim}, T_{max} (%)	0,726-0,801	0,839-0,898	0,801-0,890
R_{int}	0,059	0,058	0,069
		Arıtım Parametreleri	
Arıtımda kullanılan yansıma sayısı [I≥σ (I)]	2322	2610	3191
Arıtılan parametre sayısı	192	192	271
R₁ ve wR₂ değerleri	0,062-0,68	0,062-0,169	0,049-0,071
S, (Δ/ σ)_{maks}	1,043	1,085	1,140
Δρ_{min} , Δρ_{maks},	-1,011/2,122	-1,205/1,355-	-0,999/0,714

4.4.1. [Cu₃(nnen)₅(μ-ssal)₄(H₂O)₂].H₂O (1) ve [Zn₃(nnen)₅(μ-ssal)₄(H₂O)₂].H₂O (2) komplekslerinin kristal yapısı

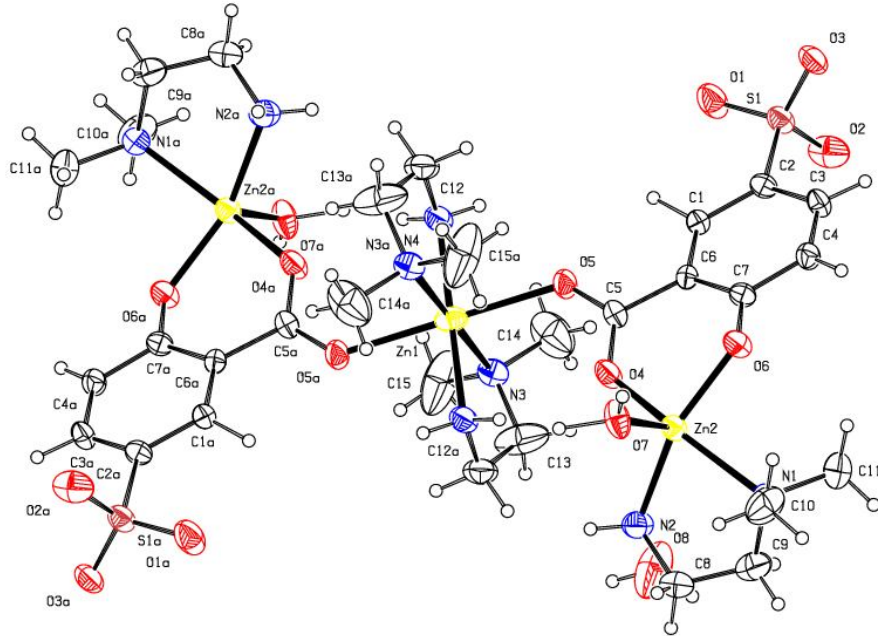
[Cu₃(nnen)₅(μ-ssal)₄(H₂O)₂].H₂O (1) ve [Zn₃(nnen)₅(μ-ssal)₄(H₂O)₂].H₂O (2) kompleksinin kristal yapısı Şekil 4.10-4.11-4.12-4.13-4.14ve 4.15’de, bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°), hidrojen geometrileri, atomik koordinatlar ve eşdeğer izotropik termal parametreler, anizotropik yer değiştirme parametreleri (Å²) Çizelge 4.6-4.7-4.8-4.9-4.10-4.11-4.12 -4.13-4.14-4.15’de verilmiştir.

Üç çekirdekli **1** ve **2** kompleksleri triklinik birim hücrede ve *P*-1 uzay grubunda kristallenmiştir. Her iki komplekste de birim hücre birbirinden kristallografik olarak bağımsız iki farklı Cu(II) ve Zn(II) iyonu içermektedir. Kristal yapıda Cu1 ve Zn1 atomları terslenme (inversiyon) merkezinde bulunmaktadır. İki dişli iki nnen ligantına ait dört N atomu ekvatoryal düzlemde bulunurken, iki farklı 5-sülfosalisilat ligantına ait iki O atomu eksenleri işgal etmiştir. Cu1-O5, Cu1-N4 ve Cu1-N3 bağ uzunlukları sırasıyla 2,481-1,968-2,144 Å' ve Zn1-O5, Zn1-N4 ve Zn1-N3'e ait bağ uzunlukları sırasıyla 2,276-2,030-2,293 Å'dur. Cu1 ve Zn1 iyonları bozulmuş oktahedral geometriye sahiptir. Cu2 ve Zn2 iyonlarının koordinasyon çevresinde bir Ssal³ ligantının karboksilat ve fenolat grubuna ait iki O ve bir nnen ligantına ait iki N atomu eksenlerde bulunurken koordine su molekülü ekvatoryal düzlemdedir. Cu2-O4, Cu2-O6, Cu2-N2, Cu2-N1, Cu2-O7 bağ uzunlukları sırasıyla 1,946-1,909-2,101-1,989-2,252 Å ve Zn2-O4, Zn2-O6, Zn2-N2, Zn2-N1, Zn2-O7 bağ uzunlukları sırasıyla 2,032-1,960-2,053-2,262-2,011Å'dur. Cu2 ve Zn2 iyonları bozulmuş kare piramit geometriye sahiptir (Şekil 4.10-4-11). Kristal yapıda Cu1-Cu2 arasındaki uzaklık 5,502Å'dur. Bu değer önceki çalışmalarda sentezlenmiş {[Cu₃(C₇H₃O₆S)₂-(C₁₂H₈N₂)₂(H₂O)₂].4H₂O} (Fan and Zhu 2005) üç çekirdekli kompleksindeki Cu1-Cu2 arasındaki mesafeden (4,2493 Å) daha uzundur. Zn1-Zn2 arasındaki mesafe 5,489Å'dur ve 2 kristali literatürde yapılan ilk üç çekirdekli Zn kompleksidir.

Komplekslerde aynı bağlanma moduna sahip olan Ssal ligantı karboksilat grubuna ait O4 ve fenolat grubuna ait O6 atomlarıyla Cu2 ve Zn2 atomlarına koordine olurken, karboksilat gruna ait O5 atomuyla Cu1 atomuna üç dişli koordine olmuştur ve iki metal merkezi arasında köprü ligant görevindedir.

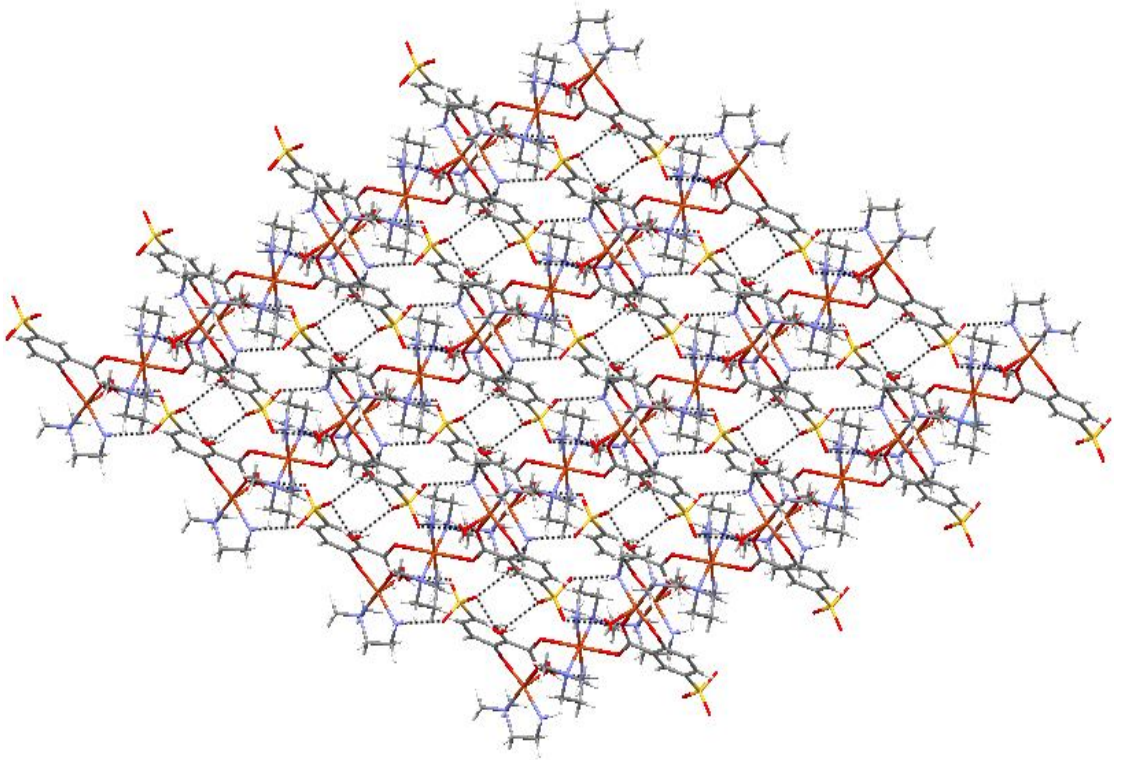


Şekil 4.10. 1 kristalinin Ortep çizimi (Sıcaklık titreşim elipsoidleri %40 olasılıkla verilmiştir).

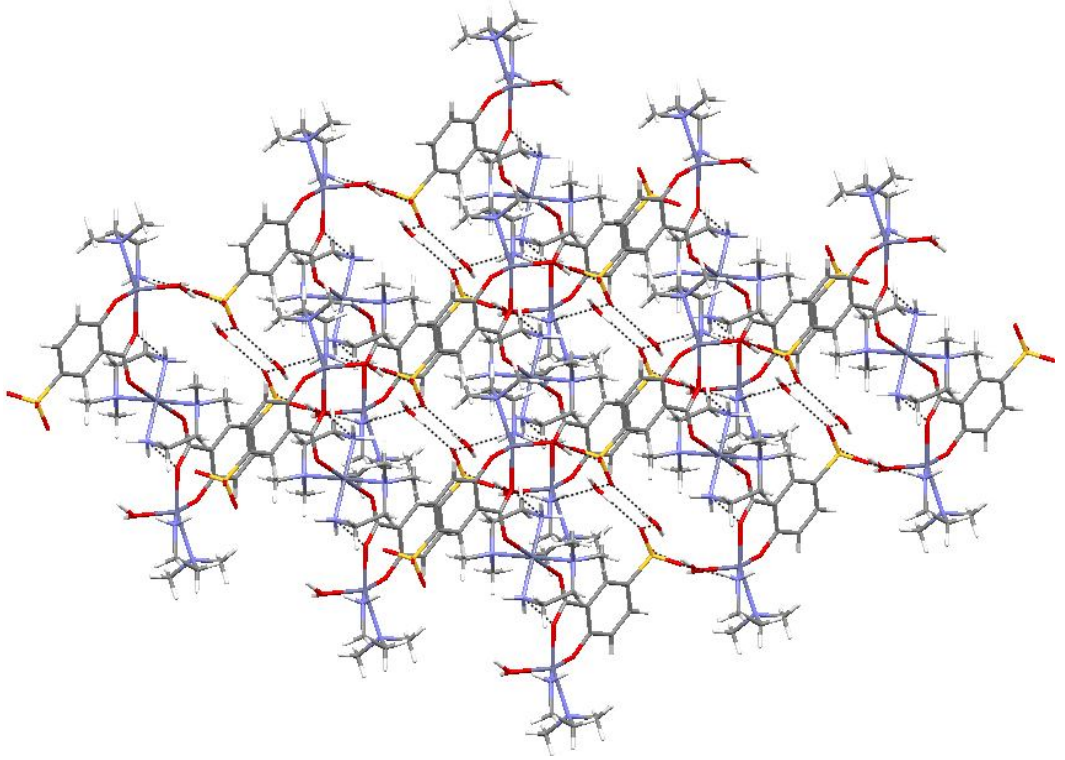


Şekil 4.11. 2 kristalinin Ortep çizimi (Sıcaklık titreşim elipsoidleri %40 olasılıkla verilmiştir).

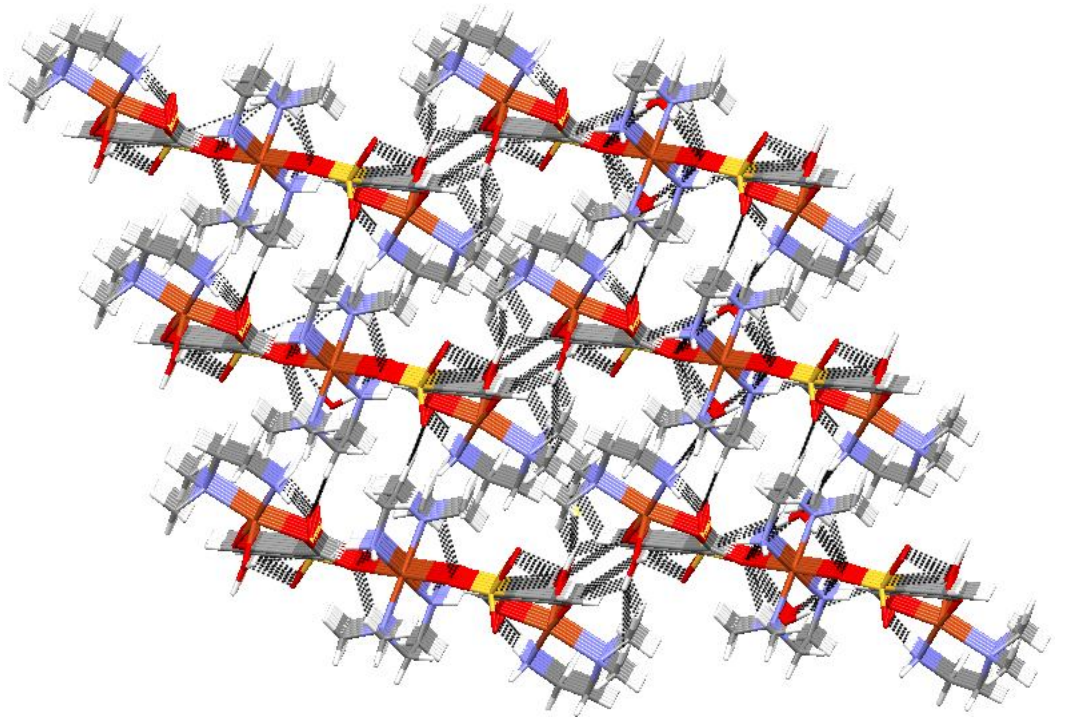
Komplekslerin kistal paketlenmesinde incelendiğinde yapılar koordine olmayan SO_3^- grubuna ait O atomları ile kristal su molekülleri arasında oluşan hidrojen bağı etkileşimleri sonucu 1 ve 2 kompleksleri için sırasıyla bant şeklinde sekiz üyeli $R_4^2(8)$ ve $R_4^2(8)$ halkaları ile bir boyutlu (1D); SO_3^- grubu, koordine su molekülleri ve nmen ligantına ait NH_2 grubu arasında meydana gelen hidrojen bağı etkileşimleri sonucu oluşan bant şeklinde on bir üyeli $R_6^4(11)$ ve $R_4^3(11)$ halkaları ile iki boyutlu (2D) yapıya ulaşmıştır (Şekil 4.12-4.13) (Infantes *et al.* 2003). Moleküller arası meydana gelen supramoleküler etkileşimler sonucu her iki kompleks için üç boyutlu (3D) yapı meydana gelmiştir (Şekil 4.14-4.15) .



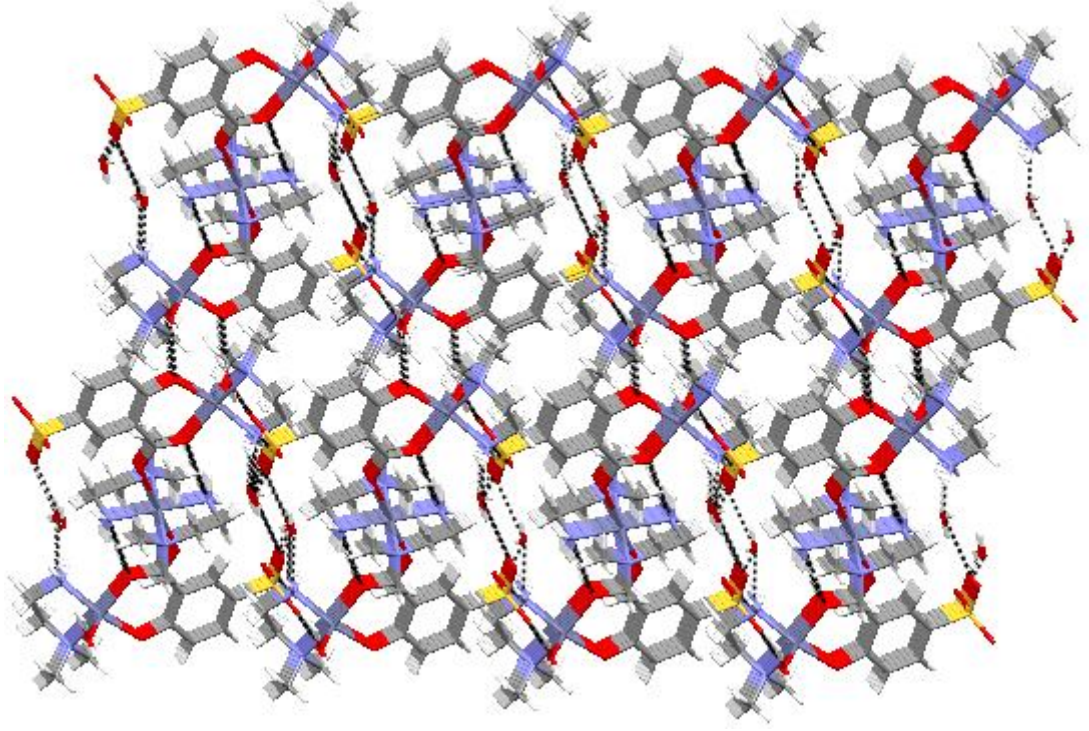
Şekil 4.12. 1 kristaline ait ($R_4^2(8)$) ve ($R_6^4(11)$) motiflerinin görünüşü ve kompleksin iki boyutlu yapısı



Şekil 4.13. 2 kristaline ait ($R_2^2(6)$) ve ($R_4^3(11)$) motiflerinin görünüşü ve kompleksin iki boyutlu yapısı



Şekil 4.14. 1 kopmleksinin üç boyutlu (3D) yapısı



Şekil 4.15. 2 kopmleksinin üç boyutlu (3D) yapısı

Çizelge 4.5. 1 kompleksine ait kesirsel atom koordinatları ve eşdeğer izotropik yerdeğiştirme parametreleri

	x/a	y/b	z/c	U
CU(1)	0.50000	0.50000	0.50000	0.04014
CU(2)	0.64704(8)	0.62751(8)	0.82553(5)	0.03529
s(1)	0.15744(17)	92721(17)	0.71440(12)	0.03929
O(2)	0.1151(6)	0.9209(5)	0.6213(3)	0.05697
O(3)	0.1495(5)	0.7954(5)	0.7914(3)	0.05365
O(1)	0.3067(5)	0.9595(5)	0.6921(4)	0.05795
C(3)	0.0193(7)	1.0948(6)	0.8654(4)	0.03947
H(3)	0.08905	1.02421	0.90180	0.04737
C(2)	0.0172(7)	1.0794(6)	0.7678(4)	0.03515
C(4)	-0.0802(7)	1.2129(6)	0.9078(4)	0.03804
H(4)	-0.07644	1.22252	0.97282	0.04564
C(1)	-0.0893(6)	1.1818(6)	0.7157(4)	0.03548
H(1)	-0.09241	1.16894	0.65137	0.04257
O(6)	0.7188(5)	0.4344(4)	0.9011(3)	0.04169
N(1)	0.6096(6)	0.8297(5)	0.7411(4)	0.04275
H(1A)	0.68630	0.83132	0.68396	0.05130
H(1B)	0.51814	0.85224	0.72166	0.05130
O(4)	0.6349(5)	0.5449(5)	0.7125(3)	0.04714
O(5)	0.3304(5)	0.6320(5)	0.3758(3)	0.05178
N(2)	0.7049(6)	0.7275(6)	0.9250(4)	0.04798
C(6)	-0.1928(6)	1.3045(6)	0.7572(4)	0.03446

Çizelge 4.5. (devam)

	x/a	y/b	z/c	U
C(5)	-0.1898(6)	1.3221(6)	0.8555(4)	0.03228
C(7)	-0.3026(7)	1.4125(7)	0.6929(4)	0.03919
C(8)	0.6053(10)	0.9411(8)	0.7997(6)	0.06326
H(8A)	0.50188	0.97122	0.84275	0.07591
H(8B)	0.62980	1.02839	0.75330	0.07591
C(9)	0.7229(10)	0.8719(8)	0.8642(7)	0.06862
H(9A)	0.82696	0.85854	0.82031	0.08235
H(9B)	0.71297	0.93838	0.91036	0.08235
N(4)	0.4512(6)	0.6889(5)	0.5497(4)	0.04117
H(4C)	0.34910	0.73561	0.55349	0.04941
H(4D)	0.47007	0.67064	0.61307	0.04941
O(7)	0.39051	0.65551	0.89658	0.06611
N(3)	0.3005(6)	0.4340(6)	0.6008(4)	0.04703
C(15)	0.4529(8)	0.2150(7)	0.5204(6)	0.05291
H(15A)	0.49962	0.16325	0.57878	0.06349
H(15B)	0.44685	0.14160	0.48489	0.06349
C(14)	0.2923(8)	0.3107(8)	0.5562(6)	0.05547
H(14A)	0.24105	0.35148	0.49877	0.06657
H(14B)	0.23062	0.25060	0.60766	0.06657
C(10)	0.5810(12)	0.7462(11)	1.0206(6)	0.08413
H(10A)	0.57186	0.65021	1.05871	0.12619
H(10B)	0.48297	0.80243	1.00291	0.12619
H(10C)	0.60843	0.79787	1.06187	0.12619
C(13)	0.1478(8)	0.5480(9)	0.6029(7)	0.07265
H(13A)	0.14857	0.62960	0.63161	0.10897
H(13B)	0.06505	0.50470	0.64424	0.10897
H(13C)	0.13138	0.58332	0.53413	0.10897
C(12)	0.3203(11)	0.3802(11)	0.7074(6)	0.08151
H(12A)	0.32551	0.46059	0.73547	0.12226
H(12B)	0.41536	0.30216	0.70834	0.12226
H(12C)	0.23315	0.34265	0.74796	0.12226
C(11)	0.8518(10)	0.6398(10)	0.9567(8)	0.08507
H(11A)	0.83879	0.54571	0.99629	0.12761
H(11B)	0.87810	0.69283	0.99758	0.12761
H(11C)	0.93419	0.62376	0.89671	0.12761
O(8)	0.14013	1.12314	0.43279	0.08930
H(8D)	0.15040	1.06171	0.50020	0.12(4)
H(8E)	0.04370	1.14111	0.41020	0.12(4)
H(7A)	0.33131	0.73539	0.86731	0.09(3)
H(7B)	0.33949	0.58480	0.94520	0.22(7)

Çizelge 4.6. 1 kompleksine ait anizotropik yerdeğiştirme parametreleri Å²

	U11	U22	U33	U12	U13	U23
CU(1)	0.0441(6)	0.0351(6)	0.0416(6)	-0.0083(5)	-0.0060(5)	-0.0137(5)
CU(2)	0.0376(4)	0.0357(4)	0.0324(4)	-0.0064(3)	-0.0093(3)	-0.0077(3)
S(1)	0.0366(8)	0.0377(8)	0.0407(8)	-0.0029(6)	-0.0107(6)	-0.0077(6)
O(2)	0.063(3)	0.055(3)	0.051(3)	0.005(2)	-0.023(2)	-0.021(2)
O(3)	0.053(3)	0.048(3)	0.055(3)	-0.008(2)	-0.015(2)	-0.001(2)
O(1)	0.047(3)	0.055(3)	0.069(3)	-0.009(2)	-0.012(2)	-0.013(2)
C(3)	0.049(4)	0.032(3)	0.036(3)	-0.004(3)	-0.018(3)	-0.001(2)

Çizelge 4.6. (devam)

	U11	U22	U33	U12	U13	U23
C(2)	0.037(3)	0.031(3)	0.036(3)	-0.005(2)	-0.011(2)	-0.006(2)
C(4)	0.039(3)	0.041(3)	0.033(3)	-0.006(3)	-0.011(3)	-0.008(3)
C(1)	0.029(3)	0.045(3)	0.031(3)	-0.006(2)	-0.008(2)	-0.007(3)
O(6)	0.056(3)	0.029(2)	0.034(2)	0.001(2)	-0.013(2)	-0.007(2)
N(1)	0.048(3)	0.036(3)	0.043(3)	-0.006(2)	-0.013(2)	-0.008(2)
O(4)	0.061(3)	0.041(2)	0.039(2)	0.002(2)	-0.023(2)	-0.012(2)
O(5)	0.061(3)	0.051(3)	0.048(3)	0.001(2)	-0.031(2)	-0.018(2)
N(2)	0.057(3)	0.044(3)	0.052(3)	-0.015(3)	-0.024(3)	-0.007(3)
C(6)	0.033(3)	0.034(3)	0.036(3)	-0.007(2)	-0.010(2)	-0.004(2)
C(5)	0.026(3)	0.032(3)	0.034(3)	-0.004(2)	-0.007(2)	-0.001(2)
C(7)	0.044(3)	0.044(4)	0.031(3)	-0.006(3)	-0.013(3)	-0.009(3)
C(8)	0.079(5)	0.048(4)	0.071(5)	-0.020(4)	-0.029(4)	-0.006(4)
C(9)	0.090(6)	0.046(4)	0.083(6)	-0.024(4)	-0.034(5)	-0.010(4)
N(4)	0.047(3)	0.035(3)	0.043(3)	-0.004(2)	-0.014(2)	-0.014(2)
O(7)	0.041(3)	0.094(4)	0.048(3)	-0.009(3)	-0.013(2)	0.010(3)
N(3)	0.050(3)	0.051(3)	0.042(3)	-0.021(3)	-0.002(2)	-0.011(2)
C(15)	0.059(4)	0.042(4)	0.057(4)	-0.012(3)	-0.011(3)	-0.012(3)
C(14)	0.058(4)	0.053(4)	0.060(4)	-0.025(3)	-0.008(3)	-0.009(3)
C(10)	0.110(7)	0.103(7)	0.059(5)	-0.049(6)	-0.008(5)	-0.034(5)
C(13)	0.044(4)	0.071(5)	0.091(6)	-0.008(4)	0.006(4)	-0.024(5)
C(12)	0.089(6)	0.121(8)	0.042(4)	-0.051(6)	-0.004(4)	-0.010(5)
C(11)	0.075(6)	0.077(6)	0.126(8)	-0.023(5)	-0.062(6)	-0.009(6)
O(8)	0.080(4)	0.134(6)	0.063(4)	-0.059(4)	-0.020(3)	0.013(4)

Çizelge 4.7. 1 kompleksine ait atomlar arası bağ uzunlukları (Å)

CU(1)-N(4)	1.968(5)	CU(1)-N(4)	1.968(5)
CU(2)-O(6)	1.909(4)	S(1)-O(2)	1.454(5)
S(1)-O(3)	1.448(5)	S(1)-O(1)	1.437(5)
S(1)-C(2)	1.779(6)	C(3)-H(3)	0.930(6)
C(3)-C(2)	1.388(8)	C(3)-C(4)	1.357(9)
C(2)-C(1)	1.375(8)	C(4)-H(4)	0.930(6)
C(4)-C(5)	1.420(8)	C(1)-H(1)	0.930(6)
C(1)-C(6)	1.396(8)	O(6)-C(5)	1.316(7)
N(1)-H(1A)	0.900(6)	N(1)-H(1B)	0.900(5)
O(4)-C(7)	1.282(8)	O(5)-C(7)	1.237(7)
N(2)-C(9)	1.469(10)	C(6)-C(5)	1.408(8)
C(6)-C(7)	1.509(9)	C(8)-H(8A)	0.970(9)
C(8)-H(8B)	0.970(8)	C(8)-C(9)	1.482(12)
C(9)-H(9A)	0.970(9)	C(9)-H(9B)	0.970(8)
N(4)-H(4C)	0.900(6)	N(4)-H(4D)	0.900(5)
O(7)-H(7A)	0.872	O(7)-H(7B)	0.967
C(15)-H(15A)	0.970(7)	C(15)-H(15B)	0.970(7)
C(15)-C(14)	1.499(11)	C(14)-H(14A)	0.970(8)
C(14)-H(14B)	0.970(8)	C(10)-H(10A)	0.960(10)
C(10)-H(10B)	0.960(10)	C(10)-H(10C)	0.960(9)
C(13)-H(13A)	0.960(8)	C(13)-H(13B)	0.960(8)
C(13)-H(13C)	0.960(9)	C(12)-H(12A)	0.960(9)
C(12)-H(12B)	0.960(10)	C(12)-H(12C)	0.960(9)
C(11)-H(11A)	0.960(10)	C(11)-H(11B)	0.960(9)
C(11)-H(11C)	0.960(10)	O(8)-H(8E)	0.972

Çizelge 4.8. 1 kompleksine ait atomlar arası bağ açıları (°)

N(4)-CU(1)-N(4)	180.0	O(2)-S(1)-O(3)	112.5(3)
O(2)-S(1)-O(1)	111.5(3)	O(2)-S(1)-C(2)	107.1(3)
O(3)-S(1)-O(1)	112.2(3)	O(3)-S(1)-C(2)	106.9(3)
O(1)-S(1)-C(2)	106.3(3)	H(3)-C(3)-C(2)	120.0(6)
H(3)-C(3)-C(4)	120.0(6)	C(2)-C(3)-C(4)	120.1(6)
S(1)-C(2)-C(3)	117.7(5)	S(1)-C(2)-C(1)	122.6(5)
C(3)-C(2)-C(1)	119.7(6)	C(3)-C(4)-H(4)	119.1(6)
C(3)-C(4)-C(5)	121.8(6)	H(4)-C(4)-C(5)	119.1(6)
C(2)-C(1)-H(1)	119.2(6)	C(2)-C(1)-C(6)	121.5(6)
H(1)-C(1)-C(6)	119.2(6)	CU(2)-O(6)-C(5)	122.1(4)
H(1A)-N(1)-H(1B)	108.1(6)	C(1)-C(6)-C(5)	119.1(5)
C(1)-C(6)-C(7)	117.5(5)	C(5)-C(6)-C(7)	123.4(5)
C(4)-C(5)-O(6)	118.2(5)	C(4)-C(5)-C(6)	117.8(5)
O(6)-C(5)-C(6)	123.9(5)	O(4)-C(7)-O(5)	122.7(6)
O(4)-C(7)-C(6)	119.1(5)	O(5)-C(7)-C(6)	118.1(6)
H(8A)-C(8)-H(8B)	108.5(7)	H(8A)-C(8)-C(9)	110.2(8)
H(8B)-C(8)-C(9)	110.2(8)	N(2)-C(9)-C(8)	112.4(7)
N(2)-C(9)-H(9A)	109.1(7)	N(2)-C(9)-H(9B)	109.1(8)
C(8)-C(9)-H(9A)	109.1(8)	C(8)-C(9)-H(9B)	109.1(7)
H(9A)-C(9)-H(9B)	107.9(8)	CU(1)-N(4)-CU(1)	0.0
CU(1)-N(4)-H(4C)	109.6(4)	CU(1)-N(4)-H(4D)	109.6(4)
CU(1)-N(4)-H(4C)	109.6(4)	CU(1)-N(4)-H(4D)	109.6(4)
H(4C)-N(4)-H(4D)	108.1(6)	H(7A)-O(7)-H(7B)	117.5
H(15A)-C(15)-H(15B)	108.4(7)	H(15A)-C(15)-C(14)	110.0(7)
H(15B)-C(15)-C(14)	110.0(6)	C(15)-C(14)-H(14A)	109.5(7)
C(15)-C(14)-H(14B)	109.5(7)	H(14A)-C(14)-H(14B)	108.1(7)
H(10A)-C(10)-H(10B)	109.5(10)	H(10A)-C(10)-H(10C)	109.5(9)
H(10B)-C(10)-H(10C)	109.5(10)	H(13A)-C(13)-H(13B)	109.5(9)
H(13A)-C(13)-H(13C)	109.5(9)	H(13B)-C(13)-H(13C)	109.5(7)
H(12A)-C(12)-H(12B)	109.5(9)	H(12A)-C(12)-H(12C)	109.5(8)
H(12B)-C(12)-H(12C)	109.5(10)	H(11A)-C(11)-H(11B)	109.5(10)
H(11A)-C(11)-H(11C)	109.5(9)	H(11B)-C(11)-H(11C)	109.5(9)

Çizelge 4.9. 1 kompleksinin hidrojen bağı geometrisi (Å, °)

Hidrojen bağı geometrileri				
V – H...A	V – H	H...A	V...A	V–H...A (°)
N1--H1A..O8	0.90	2.00	2.8839	167
N1--H1B ..O1 ⁱ	0.90	2.00	2.874(8)	163
N4--H4C ..O2	0.90	2.45	3.257(8)	150
N4--H4D..O4	0.90	2.20	2.986(7)	146
O7--H7A..O3	0.87	2.07	2.7923	139
O7--H7B..O6 ⁱⁱ	0.97	2.01	2.7058	128
O8--H8D..O2 ⁱⁱⁱ	0.98	1.90	2.8383	160
O8--H8E ..O2 ^{vi}	0.97	1.92	2.8249	154
C1--H1 ..O2	0.93	2.59	2.964(7)	105
C11--H11A ..O6	0.96	2.50	2.949(11)	108
C12--H12B..O5	0.96	2.51	3.078(12)	118
C13--H13C..O5	0.96	2.48	3.154(10)	127

*Simetri kodları:(i) 1+x,-1+y,z; (ii) 1-x,1-y,-z; (iii) -x,1-y,1-z; (vi) x,-1+y,z.

Çizelge 4.10. 2 kompleksine ait kesirsel atom koordinatları ve eşdeğer izotropik yerdeğiştirme parametreleri

	x/a	y/b	z/c	U
Zn(1)	0.50000	0.50000	0.50000	0.05058
Zn(2)	0.60749(7)	0.63084(7)	0.83276(5)	0.03987
S(1)	0.13886(17)	0.92413(15)	.71734(11)	0.04595
O(5)	0.3525(5)	0.6238(4)	0.3762(3)	0.05069
O(6)	0.7164(5)	0.4317(4)	0.8999(3)	0.04494
O(3)	0.1415(5)	0.7951(4)	0.7998(3)	0.05482
O(4)	0.6108(5)	0.5446(4)	0.7136(3)	0.05288
O(1)	0.0799(6)	0.9157(5)	0.6323(4)	0.07519
O(2)	0.2902(5)	0.9533(5)	0.6833(4)	0.07355
C(5)	0.6750(6)	0.4161(6)	0.6943(4)	0.03937
C(4)	-0.07816	1.21085	0.90548	0.04187
C(1)	-0.10747	1.18223	0.71608	0.03714
C(2)	0.0066(6)	1.0759(6)	0.7685(4)	0.03881
C(3)	0.0216	1.0904	0.8636(4)	0.04459
N(4)	0.5519(6)	0.2997(5)	0.4640(3)	0.04759
H(4A)	0.54348	0.31245	0.39815	0.05710
H(4B)	0.65213	0.24811	0.46985	0.05710
N(1)	0.6893(6)	0.7281(5)	0.9323(4)	0.05331
N(3)	0.7153(6)	0.5656(5)	0.3950(4)	0.05034
C(6)	-0.2071(6)	1.3063(5)	0.7565(4)	0.03337
N(2)	0.5957(6)	0.8347(5)	0.7380(4)	0.05343
H(2A)	0.67771	0.82666	0.68461	0.06412
H(2B)	0.50613	0.86887	0.71286	0.06412
C(7)	0.8071(6)	0.3219(6)	0.8525(4)	0.03688
C(12)	0.5543(8)	0.7842(7)	0.4683(5)	0.06327
H(12A)	0.50995	0.84164	0.40789	0.07593
H(12B)	0.56269	0.85271	0.50415	0.07593
C(8)	0.5995(9)	0.9396(7)	0.7958(6)	0.06940
H(8A)	0.62733	1.02394	0.74795	0.08328
H(8B)	0.49599	0.97510	0.83685	0.08328
C(9)	0.7164(10)	0.8650(8)	0.8633(6)	0.07546
H(9A)	0.82107	0.84140	0.82108	0.09055
H(9B)	0.71250	0.93218	0.90464	0.09055
C(10)	0.5688(11)	0.7594(9)	1.0242(6)	0.08676
H(10A)	0.55301	0.66834	1.06694	0.13014
H(10B)	0.47154	0.82249	1.00375	0.13014
H(10C)	0.60304	0.80773	1.06197	0.13014
C(13)	0.7115(11)	0.6882(9)	0.4359(8)	0.10827
H(13A)	0.77152	0.74772	0.38379	0.12992
H(13B)	0.76400	0.64868	0.49451	0.12992
C(11)	0.8398(10)	0.6344(9)	0.9645(7)	0.09768
H(11A)	0.82498	0.54440	1.00964	0.14652
H(11B)	0.87341	0.68642	0.99999	0.14652
H(11C)	0.91863	0.61155	0.90489	0.14652
C(15)	0.7097(12)	0.6037(14)	0.2876(6)	0.13876
H(15A)	0.71205	0.51849	0.26543	0.20814
H(15B)	0.79907	0.63738	0.24915	0.20814
H(15C)	0.61437	0.68101	0.27623	0.20814
C(14)	0.8661(10)	0.4541(11)	0.4064(8)	0.11842
H(14A)	0.87499	0.42590	0.47759	0.17763

Çizelge 4.10. (devam)

	x/a	y/b	z/c	U
H(14B)	0.95052	0.49401	0.36643	0.17763
H(14C)	0.87187	0.36892	0.38260	0.17763
O(7)	0.38044	0.65903	0.90321	0.05835
O(8)	-0.16093	0.88911	0.56039	0.12658
H(4)	-0.07930	1.22881	0.96910	0.03(1)
H(3)	0.10990	1.02210	0.89290	0.04(1)
H(1)	-0.13219	1.15140	0.65270	0.08(2)
H(7A)	0.29910	0.70590	0.84730	0.08(2)
H(7B)	0.33540	0.61831	0.95669	0.12(3)
H(8D)	-0.08051	0.91860	0.56560	0.10(3)
H(8C)	-0.19420	0.92830	0.49990	0.25(6)

Çizelge 4.11. 2 kompleksine ait anizotropik yerdeğiştirme parametreleri Å²

	U11	U22	U33	U12	U13	U23
ZN(1)	0.0538(6)	0.0396(5)	0.0591(6)	-0.0127(4)	-0.0008(5)	-0.0219(5)
ZN(2)	0.0416(4)	0.0361(3)	0.0380(4)	.0057(3)	-0.0083(3)	-0.0079(3)
S(1)	0.0459(8)	0.0373(7)	0.0474(8)	0.0000(6)	.0119(7)	-0.0098(6)
O(5)	0.058(3)	0.045(2)	0.054(2)	0.002(2)	-0.030(2)	-0.021(2)
O(6)	0.056(2)	0.038(2)	0.034(2)	-0.003(2)	-0.011(2)	-0.010(2)
O(3)	0.053(2)	0.039(2)	0.062(3)	-0.001(2)	-0.021(2)	-0.001(2)
O(4)	0.065(3)	0.038(2)	0.049(2)	0.008(2)	-0.027(2)	-0.013(2)
O(1)	0.095(4)	0.057(3)	0.070(3)	0.014(3)	-0.043(3)	-0.027(2)
O(2)	0.047(3)	0.058(3)	0.098(4)	-0.012(2)	0.014(2)	-0.020(3)
C(5)	0.037(3)	0.041(3)	0.034(3)	-0.006(2)	-0.010(2)	-0.003(2)
C(4)	0.049(3)	0.042(3)	0.038(3)	-0.009(3)	-0.016(3)	-0.009(2)
C(1)	0.034(3)	0.034(3)	0.042(3)	-0.007(2)	-0.011(2)	-0.006(2)
C(2)	0.038(3)	0.033(3)	0.040(3)	-0.005(2)	-0.004(2)	-0.009(2)
C(3)	0.037(3)	0.040(3)	0.050(3)	0.000(2)	-0.016(3)	-0.005(3)
N(4)	0.055(3)	0.038(3)	0.046(3)	-0.006(2)	-0.015(2)	-0.008(2)
N(1)	0.060(3)	0.045(3)	0.059(3)	-0.017(2)	-0.024(3)	-0.003(2)
N(3)	0.054(3)	0.045(3)	0.048(3)	-0.013(2)	-0.006(2)	-0.007(2)
C(6)	0.033(3)	0.036(3)	0.033(3)	-0.010(2)	-0.010(2)	-0.007(2)
N(2)	0.063(3)	0.045(3)	0.053(3)	-0.019(2)	-0.011(3)	-0.008(2)
C(7)	0.039(3)	0.034(3)	0.034(3)	-0.010(2)	-0.004(2)	-0.005(2)
C(12)	0.085(5)	0.038(3)	0.070(5)	-0.017(3)	-0.021(4)	-0.012(3)
C(8)	0.086(5)	0.041(4)	0.085(5)	-0.018(3)	-0.030(4)	-0.006(3)
C(9)	0.095(6)	0.059(4)	0.087(5)	-0.037(4)	-0.026(5)	-0.010(4)
C(10)	0.112(7)	0.102(6)	0.069(5)	-0.049(5)	-0.014(5)	-0.034(5)
C(13)	0.098(7)	0.079(6)	0.150(9)	-0.051(5)	0.033(6)	-0.050(6)
C(11)	0.088(6)	0.081(6)	0.145(8)	-0.026(5)	-0.072(6)	-0.006(5)
C(15)	0.123(8)	0.283(15)	0.050(5)	-0.124(10)	-0.003(5)	-0.026(7)
C(14)	0.060(5)	0.113(8)	0.140(9)	-0.012(5)	-0.007(5)	0.012(7)
O(7)	0.041(2)	0.083(3)	0.038(2)	-0.013(2)	-0.010(2)	0.004(2)
O(8)	0.120(5)	0.225(8)	0.067(4)	-0.119(6)	-0.014(4)	0.003(4)

Çizelge 4.12. 2 kompleksine ait atomlar arası bağ uzunlukları (Å)

ZN(1)-N(4)	2.030(5)	ZN(1)-N(4)	2.030(5)
ZN(2)-O(6)	1.960(4)	S(1)-O(3)	1.449(5)
S(1)-O(1)	1.446(5)	S(1)-O(2)	1.445(5)
S(1)-C(2)	1.755(6)	O(5)-C(5)	1.252(6)
O(6)-C(7)	1.329(7)	O(4)-C(5)	1.267(7)
C(5)-C(6)	1.503(8)	C(4)-C(3)	1.388(3)
C(4)-C(7)	1.421(6)	C(4)-H(4)	0.936
C(1)-C(2)	1.397(6)	C(1)-C(6)	1.404(5)
C(2)-C(3)	1.401(8)	C(3)-H(3)	0.961(3)
N(4)-H(4A)	0.900(5)	N(4)-H(4B)	0.900(5)
N(4)-C(12)	1.464(9)	N(1)-C(10)	1.468(10)
N(3)-C(13)	1.451(10)	N(3)-C(15)	1.432(9)
N(3)-C(14)	1.458(10)	C(6)-C(7)	1.415(7)
N(2)-H(2A)	0.900(6)	N(2)-H(2B)	0.900(5)
C(12)-H(12A)	0.970(7)	C(12)-H(12B)	0.970(6)
C(12)-C(13)	1.460(12)	C(8)-H(8A)	0.970(7)
C(8)-H(8B)	0.970(8)	C(8)-C(9)	1.475(11)
C(9)-H(9A)	0.970(9)	C(9)-H(9B)	0.970(7)
C(10)-H(10A)	0.960(9)	C(10)-H(10B)	0.960(9)
C(10)-H(10C)	0.960(8)	C(13)-H(13A)	0.970(10)
C(13)-H(13B)	0.970(10)	C(11)-H(11A)	0.960(9)
C(11)-H(11B)	0.960(8)	C(11)-H(11C)	0.960(10)
C(15)-H(15A)	0.960(12)	C(15)-H(15B)	0.960(11)
C(15)-H(15C)	0.960(12)	C(14)-H(14A)	0.960(11)
C(14)-H(14B)	0.960(9)	C(14)-H(14C)	0.960(9)
O(7)-H(7B)	0.814	O(8)-H(8D)	0.907
O(8)-H(8C)	0.902		

Çizelge 4.13. 2 kompleksine ait atomlar arası bağ açıları (°)

N(4)-ZN(1)-N(4)	180.0	O(3)-S(1)-O(1)	112.2(3)
O(3)-S(1)-O(2)	112.2(3)	O(3)-S(1)-C(2)	106.6(3)
O(1)-S(1)-O(2)	111.6(3)	O(1)-S(1)-C(2)	107.2(3)
O(2)-S(1)-C(2)	106.6(3)	ZN(2)-O(6)-C(7)	125.8(4)
O(5)-C(5)-O(4)	123.1(5)	O(5)-C(5)-C(6)	117.7(5)
O(4)-C(5)-C(6)	119.1(5)	C(3)-C(4)-C(7)	121.2(3)
C(3)-C(4)-H(4)	125.9(2)	C(7)-C(4)-H(4)	113.0(2)
C(2)-C(1)-C(6)	120.8(3)	S(1)-C(2)-C(1)	122.0(4)
S(1)-C(2)-C(3)	117.7(4)	C(1)-C(2)-C(3)	120.3(4)
C(4)-C(3)-C(2)	119.5(3)	C(4)-C(3)-H(3)	122.5(4)
C(2)-C(3)-H(3)	117.6(4)	ZN(1)-N(4)-H(4A)	109.4(4)
ZN(1)-N(4)-H(4B)	109.4(4)	ZN(1)-N(4)-C(12)	111.2(4)
ZN(1)-N(4)-H(4A)	109.4(4)	ZN(1)-N(4)-H(4B)	109.4(4)
ZN(1)-N(4)-C(12)	111.2(4)	H(4A)-N(4)-H(4B)	108.0(5)
H(4A)-N(4)-C(12)	109.4(5)	H(4B)-N(4)-C(12)	109.4(5)
C(13)-N(3)-C(15)	113.5(8)	C(13)-N(3)-C(14)	106.7(6)
C(15)-N(3)-C(14)	106.8(7)	C(5)-C(6)-C(1)	117.3(4)
C(5)-C(6)-C(7)	123.4(5)	C(1)-C(6)-C(7)	119.3(4)
H(2A)-N(2)-H(2B)	108.1(6)	O(6)-C(7)-C(4)	116.3(4)
O(6)-C(7)-C(6)	124.7(5)	C(4)-C(7)-C(6)	118.9(4)

Çizelge 4.13. (devam)

N(4)-C(12)-H(12A)	109.2(6)	N(4)-C(12)-H(12B)	109.2(6)
N(4)-C(12)-C(13)	112.1(6)	H(12A)-C(12)-H(12B)	107.9(6)
H(12A)-C(12)-C(13)	109.2(7)	H(12B)-C(12)-C(13)	109.2(7)
H(8A)-C(8)-H(8B)	108.2(6)	H(8A)-C(8)-C(9)	109.8(7)
H(8B)-C(8)-C(9)	109.8(7)	C(8)-C(9)-H(9A)	109.0(7)
C(8)-C(9)-H(9B)	109.0(7)	H(9A)-C(9)-H(9B)	107.8(8)
N(1)-C(10)-H(10A)	109.5(8)	N(1)-C(10)-H(10B)	109.5(7)
N(1)-C(10)-H(10C)	109.5(8)	H(10A)-C(10)-H(10B)	109.5(9)
H(10A)-C(10)-H(10C)	109.5(8)	H(10B)-C(10)-H(10C)	109.5(9)
N(3)-C(13)-C(12)	115.3(7)	N(3)-C(13)-H(13A)	108.4(9)
N(3)-C(13)-H(13B)	108.4(8)	C(12)-C(13)-H(13A)	108.5(8)
C(12)-C(13)-H(13B)	108.5(9)	H(13A)-C(13)-H(13B)	107.5(9)
H(11A)-C(11)-H(11B)	109.5(10)	H(11A)-C(11)-H(11C)	109.5(8)
H(11B)-C(11)-H(11C)	109.5(8)	N(3)-C(15)-H(15A)	109.5(10)
N(3)-C(15)-H(15B)	109.5(8)	N(3)-C(15)-H(15C)	109.5(9)
H(15A)-C(15)-H(15B)	109.5(10)	H(15A)-C(15)-H(15C)	109.5(10)
H(15B)-C(15)-H(15C)	109.5(12)	N(3)-C(14)-H(14A)	109.5(8)
N(3)-C(14)-H(14B)	109.5(9)	N(3)-C(14)-H(14C)	109.5(7)
H(14A)-C(14)-H(14B)	109.5(8)	H(14A)-C(14)-H(14C)	109.5(10)

Çizelge 4.14. 2 kompleksinin hidrojen bağı geometrisi (Å, °)

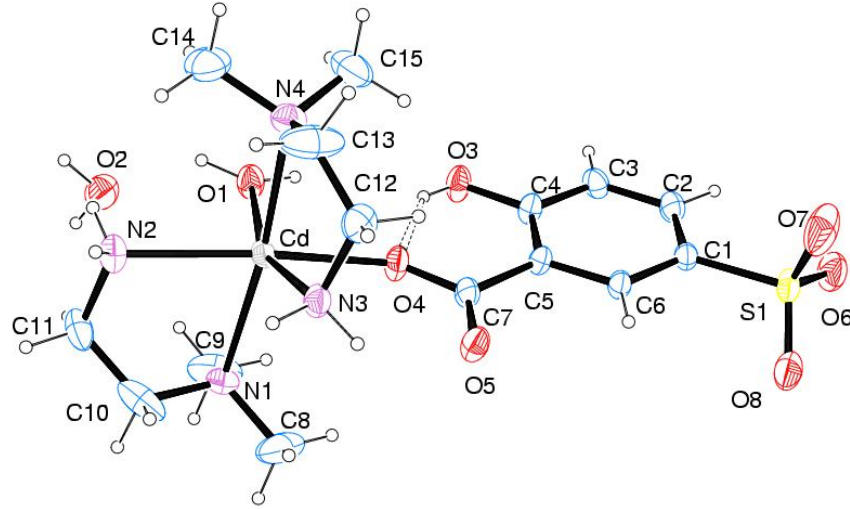
Hidrojen bağı geometrileri				
V – H...A	V – H	H...A	V...A	V–H...A (°)
N2 --H2A ..O8	0.90	2.05	2.9063	159
N2 --H2B..O2 ⁱ	0.90	1.98	2.866(8)	169
N4--H4A..O4 ⁱⁱ	0.90	2.23	2.979(6)	141
O7--H7A..O3 ⁱⁱⁱ	1.11	1.62	2.6920	160
O7 --H7B..O6 ^{vi}	0.81	1.87	2.6180	153
O7--H7B..O6	0.81	1.87	2.6180	153
O8--H8C..O1 ^v	0.90	2.30	2.8966	123
O8--H8D..O1	0.91	1.92	2.7676	154
C1--H1..O1	1.10	2.49	2.9449	103

*Simetri kodları:(i) 1-x,1-y,-z; (ii) 1-x,1-y,1-z; (iii)1+x,-1+y,z; (vi) -x,1-y,1-z; (v) 1-x,1-y,1-z

4.4.2. [Cd(nnen)₂ (Hssal) (H₂O)].H₂O (3) kompleksinin kristal yapısı

(3) kompleksinin kristal yapısında altı koordinasyonlu bir Cd(II) atomu, bir Hssal ligantı, iki nnen ligantı, bir akua ligantı ve bir kristal su molekü bulunmaktadır (Şekil 4.16). Cd(II) ataomu Hssal ligantından gelen iki oksijen, iki nnen ligantından gelen dört N ve bir akua ligantından gelen O atomu ile koordine olmuştur. Karboksilat oksijeni (O4), akua ligan tına ait oksijen (O7), ve iki nnen ligantına ait N atomları (N2, N3)

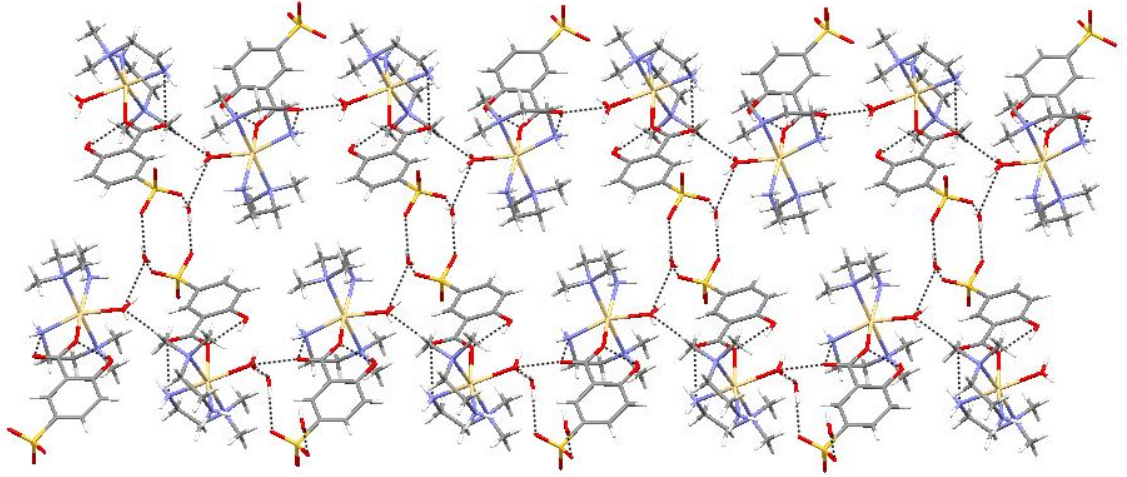
ekvatoryal düzlemi oluştururken, nnen ligantına ait N atomları (N1 ve N4) eksenlerde bulunmaktadır ve Cd(II) atomu bozulmuş oktahedral geometriye sahiptir.



Şekil 4.16. 3 kristalinin ortep çizimi (Sıcaklık titreşim elipsoidleri %40 olasılıkla verilmiştir).

Komplekste Hssal²⁻ ligantı karboksilat grubuna ait oksijen (O4) atomu ile Cd(II) atomuna tek dişli koordine olmuştur. komplekste Cd-O4 arası mesafe 2,314 ve komşu moleküllerdeki Cd-Cd arası mesafe 8,126Å'dur ve bu mesafe daha önce sentezlenmiş {[Cd(HCOO(H₂O)₂(4,4'-bipy))]-[Cd(4,4'-bipy) (Hssal)₂(H₂O)₂]}_n (Fan and Zhu 2009) kompleksindeki Cd-Cd arası mesafeden daha kısadır.

Yapıda SO₃⁻ grubuna ait oksijen atomları ile kristal su molekülleri arasında R₄⁴(12) ve Hssal, nnen, akua ligantı ve su molekülleri arasında otuz üyeli R₂³(30) motifleri güçlü hidrojen bağlarıyla meydana gelmiştir ve iki boyutlu yapı elde edilmiştir (Şekil 4.17).



Şekil 4.17. 3 kristaline ait $R_4^4(12)$ ve $R_2^3(30)$ motiflerinin görünüşü ve kompleksin iki boyutlu yapısı.

Çizelge 4.15. 3 kompleksine ait kesirsel atom koordinatları ve eşdeğer izotropik yerdeğiştirme parametreleri

	x/a	y/b	z/c	U
CD	-0.01998(5)	0.34905(2)	0.67662(4)	0.04645
s(1)	0.19639(18)	0.00403(7)	0.76534(19)	0.05980
O(4)	-0.0372(5)	0.2531(2)	0.7030(5)	0.06218
O(5)	0.1535(5)	0.2256(2)	0.8312(5)	0.06758
O(1)	-0.2447(5)	0.3312(2)	0.5608(5)	0.06781
H(1A)	-0.28012	0.29483	0.55504	0.08137
H(1B)	-0.29734	0.36053	0.52113	0.08137
O(3)	-0.1984(5)	0.1837(2)	0.5777(6)	0.06781
H(3C)	-0.16584	0.21477	0.59711	0.10171
N(4)	0.0964(7)	0.3432(3)	0.4676(6)	0.06668
O(2)	-0.4181(7)	0.4213(3)	0.5676(6)	0.09701
C(5)	0.0159(7)	0.1564(2)	0.7086(7)	0.04472
N(3)	0.2215(6)	0.3418(2)	0.7463(6)	0.05615
H(3A)	0.25572	0.37530	0.77459	0.06738
H(3B)	0.23380	0.31727	0.81464	0.06738
O(6)	0.1107(7)	-0.0476(2)	0.7494(6)	0.08680
N(1)	-0.1250(6)	0.3676(3)	0.8830(6)	0.05722
N(2)	-0.0674(6)	0.4460(2)	0.6665(6)	0.06335
H(2A)	0.01494	0.46490	0.66075	0.07601
H(2B)	-0.12466	0.45367	0.59273	0.07601
O(7)	0.3049(8)	0.0017(3)	0.6739(8)	0.13673
O(8)	0.2415(8)	0.0138(3)	0.9001(7)	0.11356
C(6)	0.1064(6)	0.1133(2)	0.7518(6)	0.04605
H(6)	0.18681	0.12119	0.80839	0.05526
C(4)	-0.1055(7)	0.1440(2)	0.6245(7)	0.05144
C(1)	0.0789(7)	0.0585(2)	0.7121(6)	0.04753
C(3)	-0.1342(7)	0.0888(3)	0.5864(7)	0.05726
H(3)	-0.21512	0.08042	0.53089	0.06871
C(7)	0.0485(7)	0.2149(2)	0.7538(7)	0.05121

Çizelge 4.15. (devam)

	x/a	y/b	z/c	U
C(2)	-0.0419(7)	0.0463(3)	0.6316(7)	0.05764
H(2)	-0.06193	0.00942	0.60720	0.06917
C(12)	0.2966(8)	0.3225(4)	0.6316(8)	0.07363
H(12A)	0.39756	0.33068	0.64850	0.08836
H(12B)	0.28654	0.28215	0.62484	0.08836
C(11)	-0.1366(9)	0.4640(3)	0.7865(10)	0.08090
H(11A)	-0.23958	0.46293	0.76852	0.09708
H(11B)	-0.10937	0.50231	0.80800	0.09708
C(15)	0.0519(12)	0.2939(4)	0.3911(10)	0.10205
H(15A)	-0.04909	0.29572	0.36809	0.15307
H(15B)	0.07325	0.26101	0.44403	0.15307
H(15C)	0.10201	0.29235	0.31054	0.15307
C(8)	-0.0561(13)	0.3359(6)	0.9930(10)	0.11969
H(8A)	-0.07611	0.29673	0.98002	0.17953
H(8B)	-0.09189	0.34796	1.07611	0.17953
H(8C)	0.04523	0.34188	0.99594	0.17953
C(10)	-0.0948(12)	0.4270(5)	0.9036(11)	0.11484
H(10A)	0.00686	0.43143	0.92609	0.13781
H(10B)	-0.14433	0.43973	0.98019	0.13781
C(9)	-0.2798(11)	0.3564(5)	0.8755(11)	0.11411
H(9A)	-0.29627	0.31699	0.86313	0.17116
H(9B)	-0.32546	0.37656	0.80116	0.17116
H(9C)	-0.31864	0.36833	0.95729	0.17116
C(14)	0.0632(13)	0.3926(5)	0.3794(10)	0.10568
H(14A)	0.09137	0.42626	0.42658	0.15852
H(14B)	-0.03754	0.39369	0.35500	0.15852
H(14C)	0.11454	0.38953	0.29973	0.15852
C(13)	0.2489(12)	0.3464(6)	0.5072(10)	0.13349
H(13A)	0.30016	0.32851	0.43775	0.16019
H(13B)	0.27619	0.38563	0.50899	0.16019
H(2C)	-0.46020	0.43699	0.61851	0.06(2)
H(2D)	-0.37939	0.45080	0.51210	0.09(3)

Çizelge 4.16. 3 kompleksine ait anizotropik yerdeğiştirme parametreleri Å²

	U11	U22	U33	U12	U13	U23
CD	0.0522(3)	0.0353(3)	0.0521(3)	0.0021(2)	0.0053(2)	-0.0020(2)
S(1)	0.061(1)	0.042(1)	0.077(1)	0.013(1)	0.013(1)	0.011(1)
O(4)	0.067(3)	0.036(2)	0.082(3)	0.003(2)	-0.009(2)	0.007(2)
O(5)	0.076(3)	0.043(2)	0.079(3)	-0.007(2)	-0.032(3)	0.004(2)
O(1)	0.064(3)	0.055(3)	0.081(4)	0.009(2)	-0.018(3)	-0.006(2)
O(3)	0.057(3)	0.048(2)	0.094(4)	0.008(2)	-0.025(3)	0.000(3)
N(4)	0.066(4)	0.080(4)	0.055(4)	0.005(3)	0.010(3)	-0.004(3)
O(2)	0.109(5)	0.098(5)	0.088(4)	0.043(4)	0.033(4)	0.017(4)
C(5)	0.045(3)	0.035(3)	0.054(3)	0.000(2)	0.001(3)	0.008(2)
N(3)	0.065(4)	0.039(3)	0.064(4)	-0.001(2)	-0.003(3)	0.001(2)
O(6)	0.107(4)	0.048(3)	0.104(4)	0.002(3)	-0.002(3)	0.009(3)
N(1)	0.057(3)	0.071(4)	0.045(3)	-0.002(3)	0.008(2)	-0.005(3)
N(2)	0.053(3)	0.046(3)	0.091(4)	0.001(2)	0.002(3)	0.001(3)
O(7)	0.104(5)	0.152(6)	0.163(7)	0.077(5)	0.073(5)	0.082(6)
O(8)	0.152(6)	0.077(4)	0.104(5)	0.053(4)	-0.048(4)	-0.014(3)

Çizelge 4.16. (devam)

	U11	U22	U33	U12	U13	U23
C(6)	0.049(3)	0.035(3)	0.053(3)	0.003(2)	-0.002(3)	0.003(2)
C(4)	0.048(3)	0.040(3)	0.065(4)	0.001(2)	-0.004(3)	0.007(3)
C(1)	0.054(3)	0.038(3)	0.051(3)	0.006(2)	0.007(3)	0.002(2)
C(3)	0.055(4)	0.049(3)	0.066(4)	0.000(3)	-0.007(3)	-0.015(3)
C(7)	0.061(4)	0.034(3)	0.059(4)	-0.006(3)	0.002(3)	0.001(3)
C(2)	0.065(4)	0.039(3)	0.069(4)	-0.003(3)	0.006(3)	-0.003(3)
C(12)	0.058(4)	0.082(5)	0.083(5)	0.017(4)	0.015(4)	0.008(4)
C(11)	0.087(6)	0.050(4)	0.109(7)	0.009(4)	0.034(5)	-0.013(4)
C(15)	0.128(8)	0.098(7)	0.085(6)	-0.008(6)	0.039(6)	-0.027(5)
C(8)	0.118(9)	0.186(12)	0.056(5)	0.047(8)	0.010(5)	0.021(6)
C(10)	0.111(8)	0.123(9)	0.114(8)	-0.030(7)	0.035(6)	-0.071(7)
C(9)	0.077(6)	0.191(13)	0.077(7)	-0.050(6)	0.023(5)	-0.021(6)
C(14)	0.134(9)	0.116(8)	0.070(6)	-0.018(7)	0.026(6)	0.012(6)
C(13)	0.074(7)	0.265(19)	0.062(6)	0.024(7)	0.015(5)	-0.005(7)

Çizelge 4.17. 3 kompleksine ait atomlar arası bağ uzunlukları (Å)

S(1)-O(6)	1.475(6)	S(1)-O(7)	1.414(8)
S(1)-O(8)	1.401(8)	S(1)-C(1)	1.763(7)
O(4)-C(7)	1.294(8)	O(5)-C(7)	1.236(9)
O(1)-H(1A)	0.930(5)	O(1)-H(1B)	0.930(5)
O(3)-H(3C)	0.820(5)	O(3)-C(4)	1.349(8)
N(4)-C(15)	1.449(12)	N(4)-C(13)	1.460(13)
O(2)-H(2C)	0.763(7)	C(5)-C(6)	1.384(8)
C(5)-C(4)	1.399(10)	C(5)-C(7)	1.493(8)
N(3)-H(3A)	0.900(6)	N(3)-H(3B)	0.900(6)
N(3)-C(12)	1.460(10)	N(1)-C(8)	1.449(13)
N(1)-C(10)	1.459(13)	N(2)-H(2A)	0.900(6)
N(2)-H(2B)	0.900(7)	N(2)-C(11)	1.466(11)
C(6)-H(6)	0.930(6)	C(6)-C(1)	1.386(8)
C(4)-C(3)	1.392(9)	C(1)-C(2)	1.374(10)
C(3)-H(3)	0.930(7)	C(3)-C(2)	1.389(10)
C(2)-H(2)	0.930(7)	C(12)-H(12A)	0.970(8)
C(12)-H(12B)	0.970(9)	C(12)-C(13)	1.411(14)
C(11)-H(11A)	0.970(9)	C(11)-H(11B)	0.970(8)
C(11)-C(10)	1.496(15)	C(15)-H(15A)	0.960(12)
C(15)-H(15B)	0.960(11)	C(15)-H(15C)	0.960(11)
C(8)-H(8A)	0.960(14)	C(8)-H(8B)	0.960(11)
C(8)-H(8C)	0.960(13)	C(10)-H(10A)	0.970(11)
C(10)-H(10B)	0.970(12)	C(9)-H(9A)	0.960(13)
C(9)-H(9B)	0.960(11)	C(9)-H(9C)	0.960(11)
C(14)-H(14A)	0.960(11)	C(14)-H(14B)	0.960(13)
C(14)-H(14C)	0.960(11)	C(13)-H(13A)	0.970(12)
C(13)-H(13B)	0.970(15)		

Çizelge 4.18.3 kompleksine ait atomlar arası bağ açıları (°)

	x/a	y/b	z/c	U
MN(1)	0.50000	0.00000	0.00000	0.04373
MN(2)	0.50000	-0.50000	0.00000	0.04483
S(3)	0.6920(2)	-0.3467(2)	0.5215(2)	0.05153
C(1)	0.4324(7)	0.0574(6)	-0.2225(5)	0.04135
Q(6)	0.4703(6)	-0.0363(4)	-0.1422(4)	0.05125
C(5)	0.6046(7)	-0.2869(7)	0.3190(6)	0.04231
H(5)	0.60081	-0.38110	0.32359	0.05078
Q(7)	0.47677	-0.32891	-0.14047	0.06324
Q(1)	0.4979(6)	-0.1919(5)	0.0496(4)	0.05325
N(2)	0.2527(7)	-0.4509(7)	0.0922(6)	0.06080
N(1)	0.2450(8)	0.0531(8)	0.0897(7)	0.06898
C(4)	0.6464(7)	-0.2354(7)	0.4052(6)	0.04355
Q(2)	0.5353(7)	-0.3931(5)	0.1437(4)	0.05893
Q(3)	0.8011(8)	-0.4642(7)	0.4631(5)	0.08890
C(3)	0.6469(8)	-0.0934(7)	0.4004(6)	0.04617
H(3)	0.67355	-0.05777	0.45772	0.05541
Q(5)	0.5533(7)	-0.3813(7)	0.6064(5)	0.07762
C(9)	0.5327(7)	-0.2670(6)	0.1359(6)	0.03941
C(6)	0.5685(7)	-0.2006(6)	0.2270(5)	0.03803
Q(4)	0.7496(10)	-0.2666(8)	0.5836(7)	0.10659
C(2)	0.3918(8)	0.0055(7)	-0.3111(6)	0.04918
H(2)	0.39126	-0.08913	-0.30890	0.05902
C(11)	0.1773(12)	-0.4626(11)	0.2088(8)	0.08969
H(11)	0.22158	-0.48942	0.26873	0.10762
C(10)	0.1449(12)	-0.4059(14)	0.0380(11)	0.09944
H(10)	0.16330	-0.38584	-0.04499	0.11933
C(7)	0.1561(13)	0.1612(12)	0.1492(10)	0.09371
H(7)	0.18938	0.23783	0.16164	0.11246
C(8)	0.1535(12)	-0.0386(15)	0.0987(11)	0.10310
H(8)	0.18565	-0.12751	0.06828	0.12373
N(4)	0.0274(9)	-0.4309(10)	0.2307(8)	0.09060
H(4)	-0.04184	-0.43342	0.30114	0.10872
N(3)	0.0124(10)	0.1485(12)	0.1897(8)	0.10226
H(3A)	-0.06376	0.20999	0.22817	0.12272
Q(8)	0.24527	-0.31670	0.65048	0.20536
C(13)	0.0049(13)	-0.3956(18)	0.1271(14)	0.12784
H(13)	-0.08826	-0.36851	0.11573	0.15340
C(12)	0.0066(14)	0.0226(19)	0.1601(15)	0.13084
H(12)	-0.07927	-0.01514	0.17755	0.15701
H(2Q)	0.47899	-0.23840	-0.13419	0.08(3)
H(1Q)	0.49880	-0.33898	-0.21430	0.09(3)
H(1A)	0.21890	-0.25761	0.61400	0.6(3)
H(1B)	0.23790	-0.32820	0.72790	0.5(2)

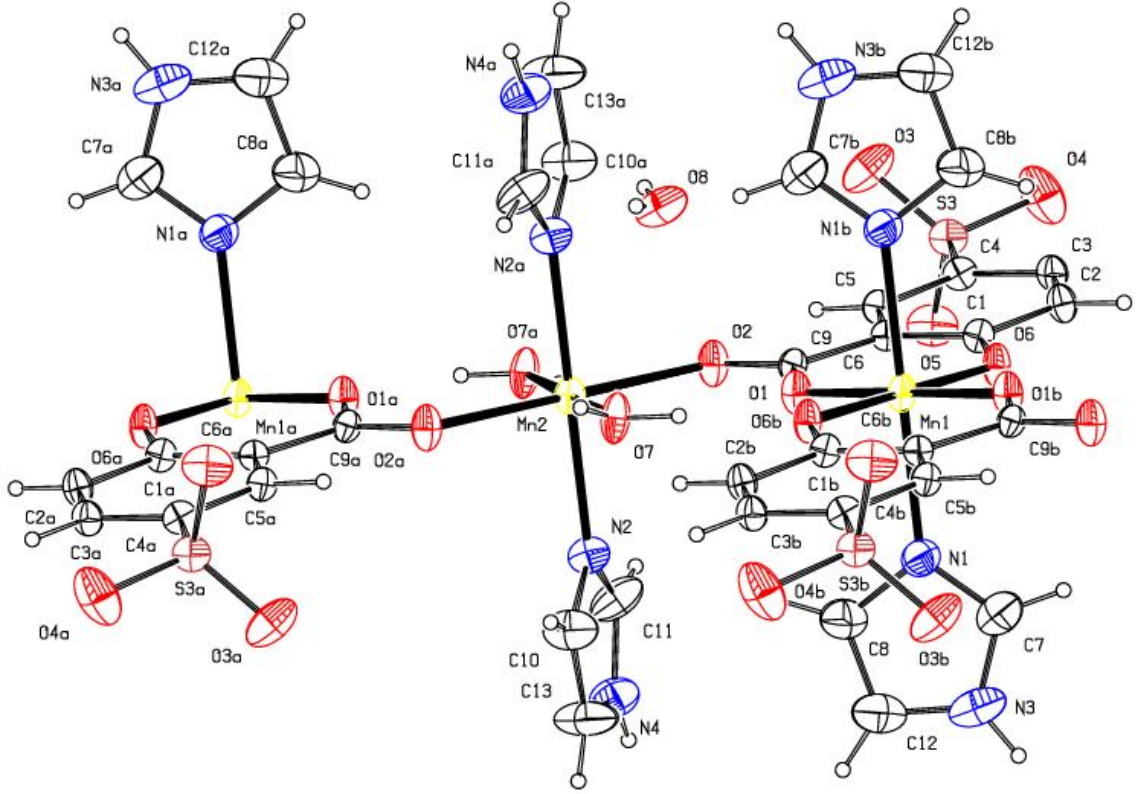
Çizelge 4.19. 3 kompleksinin hidrojen bağı geometrisi (Å, °)

Hidrojen bağı geometrileri				
V – H...A	V – H	H...A	V...A	V–H...A (°)
O1--H1A..O(5) ⁱ	0.93	2.33	2.775(7)	109
O1 --H1B ..O(2)	0.93	1.92	2.701(9)	141
N2--H2A ..O(7) ⁱⁱ	0.90	2.44	3.135(10)	134
N2--H2B..O(8) ⁱⁱⁱ	0.90	2.35	3.247(9)	172
O2--H2C..O(6)	0.76	2.03	2.758(9)	159
O2--H2D..O(8)	0.98	1.85	2.790(10)	159
N3--H3A ..O(6) ^{vi}	0.90	2.25	3.073(7)	152
N3--H3B..O(5)	0.90	2.32	2.982(7)	130
O3--H3C..O(4)	0.82	1.80	2.516(7)	145

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

4.4.3. $[\text{Mn}_3(\mu\text{-ssal})_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{im})_6]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (4) kompleksinin kristal yapısı

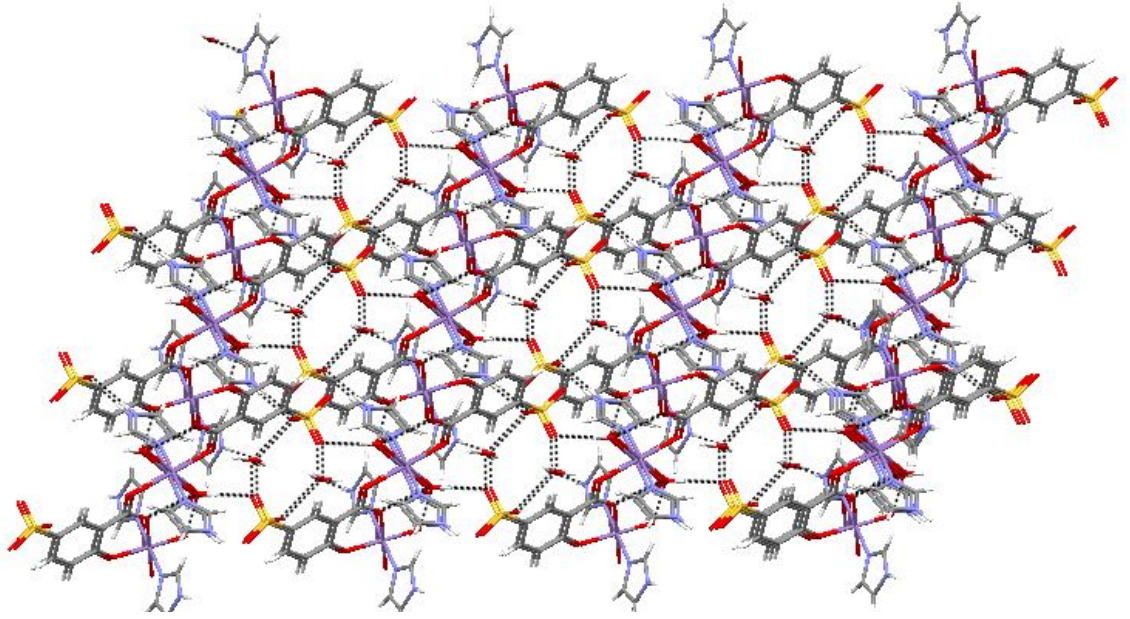
Literatürde tek çekirdekli (Zhu et al. 2005a; Zhu et al. 2006) ve iki çekirdekli (Fan and Zhu 2009) mangan kompleksleri bulunmasına rağmen üç çekirdekli mangan komplekslerinin sayısı oldukça azdır. Sentezlenen $[\text{Mn}_3(\mu\text{-ssal})_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{im})_6]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (4) üç çekirdekli kompleksi triklinik birim hücrede ve *P*-1 uzay grubunda kristallenmiştir. Kristalografik olarak birbirinden bağımsız iki farklı Mn(II) atomu içermektedir. Mn2 atomu koordine olan iki akua ligantı, iki imidazol ligan tına anit iki N atomu ve iki farklı Ssal ligantının fenolat gruplarına ait iki O atomu ile altı koordinasyon oluşturur ve bozulmuş oktahedral geometriye sahiptir (Şekil 4.18). Mn2-O2, Mn2-O7 ve Mn2-N2 arasındaki uzaklıklar sırasıyla 2,253-2,239-2,205 Å'dur. Mn1 atomu ise iki farklı Ssal3-ligantının karboksilat ve fenolat gruplarından gelen dört O atomu ve iki farklı imidazol ligan tına anit iki N atomu ile bozulmuş oktahedral geometriye sahiptir. Mn1-O1, Mn1-O6, Mn1-N1 atomları arasındaki uzaklık sırasıyla 1,910-1,879-2,267 Å'dur. Molekül içi Mn1-Mn2 arası mesafe 4,922 Å ve moleküller arası Mn...Mn mesafesi 11,762 Å'dur. Bu değerler $\{[\text{Mn}(\text{HCOO})(\text{H}_2\text{O})_2(4,4'\text{-bipy})]_2[\text{Mn}(4,4'\text{-bipy})(\text{Hssal})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\}_n$ (Fan and Zhu 2009) kompleksiyle karşılaştırıldığına molekül içi Mn1-Mn2 mesafesi daha kısayken, molekül arası Mn...Mn mesafesi sentezlenen komplekte daha uzundur.



Şekil 4.18. 4 kompleksinin kristal yapısı

Ssal kompleks oluşumu sırasında bütün protonlarını kaybetmiştir ve metal merkezlerine iki farklı bağlanma modu ile koordine olmuştur. Mn2 atomuna iki farklı Ssal'nin karboksilat grubuna ait iki O2 atomu tek dişli koordine olurken, Mn1 atomuna karboksilat ve fenolat gruplarına O1 ve O6 atomları ile çift dişli koordine olmuştur ve metal merkezleri arasında köprü ligant görevindedir.

Komplekste sülfonat, karboksilat gruplarına ait O atomları ile koordine ve koordine olmayan su molekülleri arasında $O \cdots H \cdots O$ kuvvetli hidrojen bağı etkileşimleri sonucu (R(8)) motifleri gerçekleşmiştir ve kompleks bu supramoleküler etkileşimler sonucunda üç boyutlu yapıya ulaşmıştır (Şekil 4.19).



Şekil 4.19. 4 kompleksinin hidrojen bağları ile oluşan üç boyutlu yapısı ve R(8) motifleri

Çizelge 4.20. 4 kompleksine ait kesirsel atom koordinatları ve eşdeğer izotropik yerdeğiştirme parametreleri

	x/a	y/b	z/c	U
MN(1)	0.50000	0.00000	0.00000	0.04373
MN(2)	0.50000	-0.50000	0.00000	0.04483
S(3)	0.6920(2)	-0.3467(2)	0.5215(2)	0.05153
C(1)	0.4324(7)	0.0574(6)	-0.2225(5)	0.04135
Q(6)	0.4703(6)	-0.0363(4)	-0.1422(4)	0.05125
C(5)	0.6046(7)	-0.2869(7)	0.3190(6)	0.04231
H(5)	0.60081	-0.38110	0.32359	0.05078
Q(7)	0.47677	-0.32891	-0.14047	0.06324
Q(1)	0.4979(6)	-0.1919(5)	0.0496(4)	0.05325
N(2)	0.2527(7)	-0.4509(7)	0.0922(6)	0.06080
N(1)	0.2450(8)	0.0531(8)	0.0897(7)	0.06898
C(4)	0.6464(7)	-0.2354(7)	0.4052(6)	0.04355
Q(2)	0.5353(7)	-0.3931(5)	0.1437(4)	0.05893
Q(3)	0.8011(8)	-0.4642(7)	0.4631(5)	0.08890
C(3)	0.6469(8)	-0.0934(7)	0.4004(6)	0.04617
H(3)	0.67355	-0.05777	0.45772	0.05541
Q(5)	0.5533(7)	-0.3813(7)	0.6064(5)	0.07762
C(9)	0.5327(7)	-0.2670(6)	0.1359(6)	0.03941
C(6)	0.5685(7)	-0.2006(6)	0.2270(5)	0.03803
Q(4)	0.7496(10)	-0.2666(8)	0.5836(7)	0.10659
C(2)	0.3918(8)	0.0055(7)	-0.3111(6)	0.04918
H(2)	0.39126	-0.08913	-0.30890	0.05902
C(11)	0.1773(12)	-0.4626(11)	0.2088(8)	0.08969
H(11)	0.22158	-0.48942	0.26873	0.10762

Çizelge 4.20. (devam)

	x/a	y/b	z/c	U
C(10)	0.1449(12)	-0.4059(14)	0.0380(11)	0.09944
H(10)	0.16330	-0.38584	-0.04499	0.11933
C(7)	0.1561(13)	0.1612(12)	0.1492(10)	0.09371
H(7)	0.18938	0.23783	0.16164	0.11246
C(8)	0.1535(12)	-0.0386(15)	0.0987(11)	0.10310
H(8)	0.18565	-0.12751	0.06828	0.12373
N(4)	0.0274(9)	-0.4309(10)	0.2307(8)	0.09060
H(4)	-0.04184	-0.43342	0.30114	0.10872
N(3)	0.0124(10)	0.1485(12)	0.1897(8)	0.10226
H(3A)	-0.06376	0.20999	0.22817	0.12272
Q(8)	0.24527	-0.31670	0.65048	0.20536
C(13)	0.0049(13)	-0.3956(18)	0.1271(14)	0.12784
H(13)	-0.08826	-0.36851	0.11573	0.15340
C(12)	0.0066(14)	0.0226(19)	0.1601(15)	0.13084
H(12)	-0.07927	-0.01514	0.17755	0.15701
H(2Q)	0.47899	-0.23840	-0.13419	0.08(3)
H(1Q)	0.49880	-0.33898	-0.21430	0.09(3)
H(1A)	0.21890	-0.25761	0.61400	0.6(3)
H(1B)	0.23790	-0.32820	0.72790	0.5(2)

Çizelge 4.21. 4 kompleksine ait anizotropik yerdeğiştirme parametreleri Å²

	U11	U22	U33	U12	U13	U23
MN(1)	0.066(1)	0.034(1)	0.037(1)	-0.007(1)	-0.028(1)	0.001(1)
MN(2)	0.0601(9)	0.0425(8)	0.0326(7)	-0.0118(6)	-0.0169(6)	0.0026(5)
S(3)	0.059(1)	0.059(1)	0.038(1)	-0.010(1)	-0.024(1)	0.010(1)
C(1)	0.052(4)	0.039(3)	0.035(3)	-0.005(3)	-0.021(3)	0.003(2)
Q(6)	0.088(4)	0.030(2)	0.047(3)	-0.010(2)	-0.039(2)	0.002(2)
C(5)	0.051(4)	0.037(3)	0.039(3)	-0.009(3)	-0.016(3)	0.003(2)
Q(7)	0.115(5)	0.035(3)	0.043(3)	-0.016(3)	-0.030(3)	0.002(2)
Q(1)	0.090(4)	0.039(2)	0.043(3)	-0.012(2)	-0.041(2)	0.004(2)
N(2)	0.059(4)	0.072(4)	0.044(3)	-0.009(3)	-0.014(3)	0.005(3)
N(1)	0.063(4)	0.071(5)	0.072(5)	-0.004(3)	-0.025(4)	-0.012(4)
C(4)	0.050(4)	0.048(4)	0.031(3)	-0.007(3)	-0.017(3)	0.006(2)
Q(2)	0.098(4)	0.039(3)	0.049(3)	-0.015(2)	-0.038(3)	0.002(2)
Q(3)	0.103(5)	0.078(4)	0.054(3)	0.031(3)	-0.021(3)	0.007(3)
C(3)	0.058(4)	0.051(4)	0.037(3)	-0.011(3)	-0.025(3)	-0.003(3)
Q(5)	0.075(4)	0.099(5)	0.051(3)	-0.023(3)	-0.018(3)	0.025(3)
C(9)	0.048(3)	0.032(3)	0.037(3)	-0.007(2)	-0.014(3)	0.001(2)
C(6)	0.042(3)	0.037(3)	0.036(3)	-0.008(2)	-0.015(2)	0.002(2)
Q(4)	0.160(7)	0.097(5)	0.118(6)	-0.050(5)	-0.110(6)	0.032(4)
C(2)	0.068(4)	0.041(4)	0.046(4)	-0.018(3)	-0.027(3)	0.003(3)
C(11)	0.087(7)	0.092(7)	0.053(5)	0.020(5)	-0.005(5)	0.005(5)
C(10)	0.072(6)	0.136(10)	0.084(7)	-0.013(6)	-0.025(5)	0.001(7)
C(7)	0.086(7)	0.091(8)	0.093(8)	0.005(6)	-0.026(6)	-0.016(6)
C(8)	0.069(6)	0.123(10)	0.111(9)	-0.023(6)	-0.015(6)	-0.027(7)
N(4)	0.068(5)	0.107(7)	0.073(5)	-0.013(5)	0.002(4)	-0.005(5)
N(3)	0.068(6)	0.129(9)	0.083(6)	0.016(5)	-0.014(4)	-0.005(6)
Q(8)	0.070(5)	0.157(10)	0.355(19)	0.013(6)	-0.014(8)	-0.133(11)
C(13)	0.051(6)	0.195(16)	0.120(11)	-0.008(7)	-0.016(6)	-0.015(10)
C(12)	0.069(7)	0.161(14)	0.162(14)	-0.015(8)	-0.033(8)	-0.039(12)

Çizelge 4.22. 4 kompleksine ait atomlar arası bağ uzunlukları (Å)

MN(1)-Q(6)	1.879(5)	MN(1)-Q(6)	1.879(5)
MN(1)-Q(1)	1.910(5)	MN(1)-Q(1)	1.910(5)
S(3)-C(4)	1.760(7)	S(3)-Q(3)	1.430(7)
S(3)-Q(5)	1.440(7)	S(3)-Q(4)	1.447(8)
C(1)-Q(6)	1.324(8)	C(1)-C(6)	1.402(9)
C(1)-C(2)	1.417(9)	C(5)-H(5)	0.930(7)
C(5)-C(4)	1.398(9)	C(5)-C(6)	1.385(9)
Q(7)-H(2Q)	0.909	Q(7)-H(1Q)	0.829
Q(1)-C(9)	1.277(8)	N(2)-C(11)	1.307(12)
N(2)-C(10)	1.369(13)	N(1)-C(7)	1.303(14)
N(1)-C(8)	1.370(14)	C(4)-C(3)	1.393(10)
Q(2)-C(9)	1.228(8)	C(3)-H(3)	0.930(7)
C(3)-C(2)	1.377(10)	C(9)-C(6)	1.493(8)
C(2)-H(2)	0.930(7)	C(11)-H(11)	0.930(10)
C(11)-N(4)	1.342(14)	C(10)-H(10)	0.930(12)
C(10)-C(13)	1.374(17)	C(7)-H(7)	0.930(11)
C(7)-N(3)	1.325(15)	C(8)-H(8)	0.930(14)
C(8)-C(12)	1.372(18)	N(4)-H(4)	0.860(9)
N(4)-C(13)	1.303(18)	N(3)-H(3A)	0.860(11)
N(3)-C(12)	1.35(3)	Q(8)-H(1A)	0.732
Q(8)-H(1B)	0.881	C(13)-H(13)	0.930(12)
C(12)-H(12)	0.930(14)		

Çizelge 4.23. 4 kompleksine ait atomlar arası bağ açıları (°)

Q(6)-MN(1)-Q(6)	180.0	Q(6)-MN(1)-Q(1)	87.6(2)
Q(6)-MN(1)-Q(1)	92.4(2)	Q(6)-MN(1)-Q(1)	92.4(2)
Q(6)-MN(1)-Q(1)	87.6(2)	Q(1)-MN(1)-Q(1)	180.0
C(4)-S(3)-Q(3)	106.6(4)	C(4)-S(3)-Q(5)	107.4(4)
C(4)-S(3)-Q(4)	106.8(4)	Q(3)-S(3)-Q(5)	114.1(4)
Q(3)-S(3)-Q(4)	113.3(5)	Q(5)-S(3)-Q(4)	108.2(5)
Q(6)-C(1)-C(6)	125.4(6)	Q(6)-C(1)-C(2)	116.0(6)
C(6)-C(1)-C(2)	118.7(6)	MN(1)-Q(6)-C(1)	126.6(4)
MN(1)-Q(6)-C(1)	126.6(4)	H(5)-C(5)-C(4)	119.3(7)
H(5)-C(5)-C(6)	119.3(6)	C(4)-C(5)-C(6)	121.3(6)
H(2Q)-Q(7)-H(1Q)	105.6	MN(1)-Q(1)-MN(1)	0.0
MN(1)-Q(1)-C(9)	131.4(5)	MN(1)-Q(1)-C(9)	131.4(5)
C(11)-N(2)-C(10)	105.2(8)	C(7)-N(1)-C(8)	105.7(9)
S(3)-C(4)-C(5)	120.7(5)	S(3)-C(4)-C(3)	120.2(5)
C(5)-C(4)-C(3)	119.0(6)	C(4)-C(3)-H(3)	119.8(7)
C(4)-C(3)-C(2)	120.4(6)	H(3)-C(3)-C(2)	119.8(7)
Q(1)-C(9)-Q(2)	119.7(6)	Q(1)-C(9)-C(6)	119.7(6)
Q(2)-C(9)-C(6)	120.6(6)	C(1)-C(6)-C(5)	119.7(6)
C(1)-C(6)-C(9)	123.1(6)	C(5)-C(6)-C(9)	117.2(6)
C(1)-C(2)-C(3)	120.8(7)	C(1)-C(2)-H(2)	119.6(7)
C(3)-C(2)-H(2)	119.6(7)	N(2)-C(11)-H(11)	124.4(10)
N(2)-C(11)-N(4)	111.1(9)	H(11)-C(11)-N(4)	124.4(10)
N(2)-C(10)-H(10)	125.9(11)	N(2)-C(10)-C(13)	108.3(11)
H(10)-C(10)-C(13)	125.9(12)	N(1)-C(7)-H(7)	124.1(11)
N(1)-C(7)-N(3)	111.7(11)	H(7)-C(7)-N(3)	124.1(12)

Çizelge 4.23. (devam)

N(1)-C(8)-H(8)	125.7(11)	N(1)-C(8)-C(12)	108.7(13)
H(8)-C(8)-C(12)	125.7(13)	C(11)-N(4)-H(4)	125.8(10)
C(11)-N(4)-C(13)	108.3(10)	H(4)-N(4)-C(13)	125.9(10)
C(7)-N(3)-H(3A)	126.0(12)	C(7)-N(3)-C(12)	108.1(11)
H(3A)-N(3)-C(12)	126.0(11)	H(1A)-Q(8)-H(1B)	133.1
C(10)-C(13)-N(4)	107.0(10)	C(10)-C(13)-H(13)	126.5(16)
N(4)-C(13)-H(13)	126.5(15)	C(8)-C(12)-N(3)	105.7(12)
C(8)-C(12)-H(12)	127.1(18)	N(3)-C(12)-H(12)	127.1(16)

Çizelge 4.24. 4 kompleksinin hidrojen bağı geometrisi (Å, °)

Hidrojen bağı geometrileri				
V – H...A	V – H	H...A	V...A	V–H...A (°)
O7–H1O...O5 ⁱ	0.83	2.05	2.8790	175
O7–H2O...O1	0.91	2.34	2.8340	114
O7–H2O...O6 ⁱⁱ	0.91	1.96	2.8650	171
N3–H3A...O8 ⁱⁱⁱ	0.86	1.99	2.8314	166
N4–H4...O3 ^{iv}	0.86	2.00	2.861(11)	173
C3–H3...O4	0.93	2.51	2.891(11)	105
C5–H5...O2	0.93	2.43	2.757(8)	100

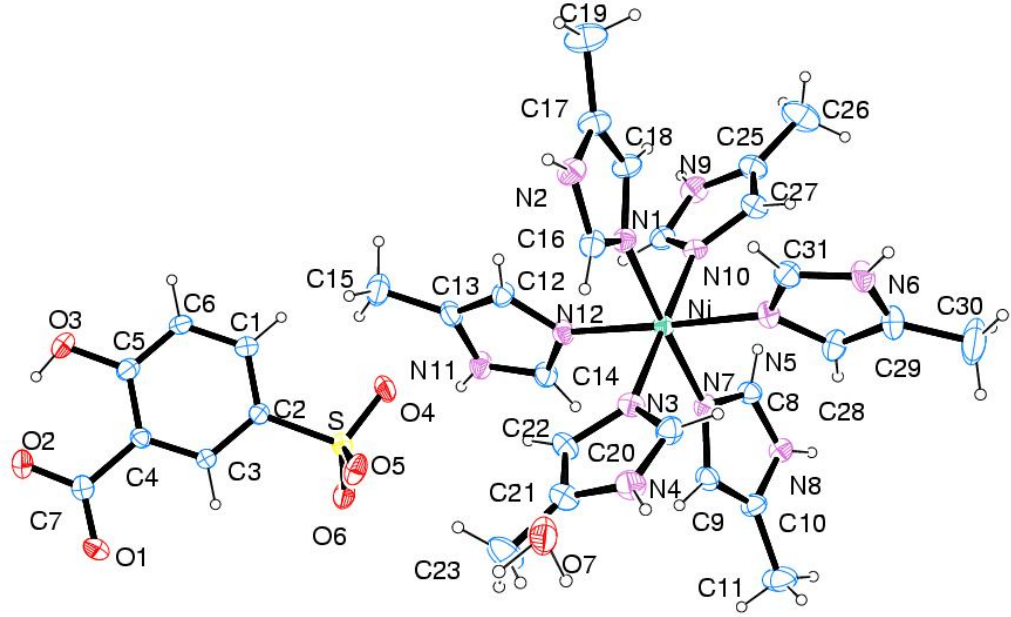
*Simetri kodları:(i) x,y,-1+z; (ii)1-x,2-y,-z (iii) -1+x,1+y,z; (iv) -1+x,y,z.

4.4.4. [Ni(5mim)₆](Hssal)₃H₂O (5) komplekslerinin kristal yapısı

[Ni(5mim)₆](Hssal)₃H₂O (5) kompleksinin kristal yapısı Şekil 4.20 ve Şekil 4.121’da, bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°), hidrojen geometrileri, atomik koordinatlar ve eşdeğer izotropik termal parametreler, anizotropik yer değiştirme parametreleri (Å²) Çizelge 4.26-4.27-4.28-4.29-4.30’da verilmiştir.

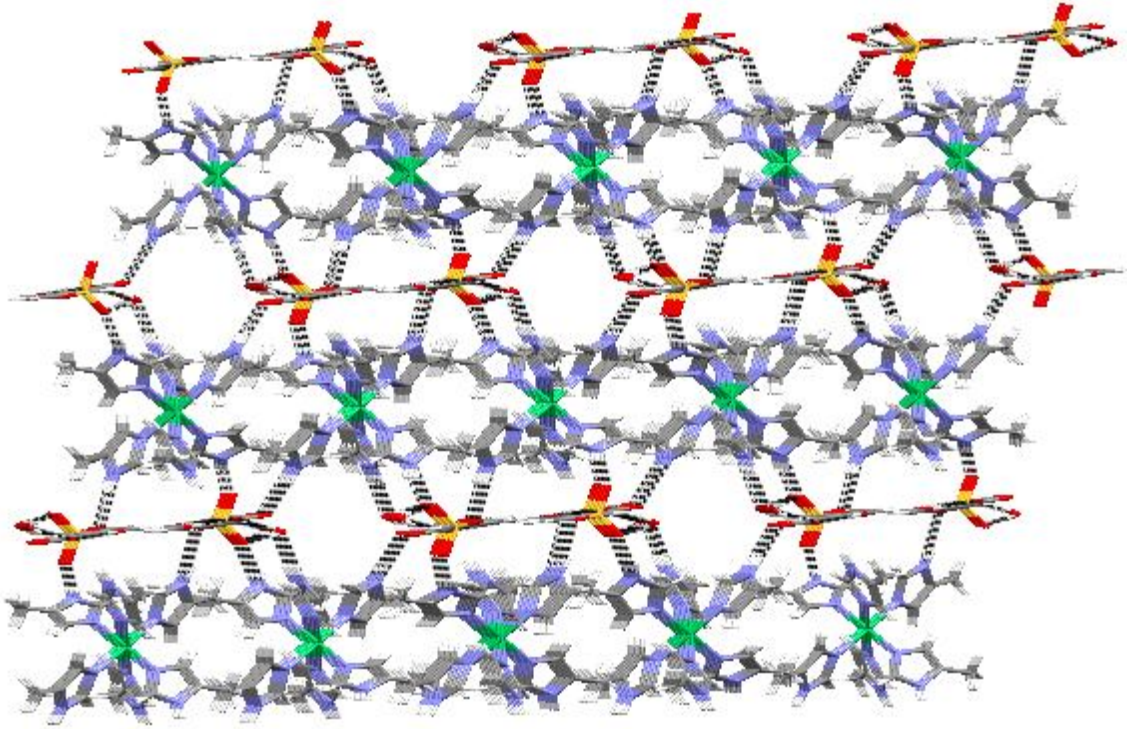
Kompleks monoklinik birim hücrede ve C2/c uzay grubunda kristallenmiştir. Kompleks anyon-kation çiftinden oluşmuştur. Kationik formda Ni atomuna üç farklı 4mim ligantına ait altı N azot atomu koordine olmuştur ve oktahedral geometriye sahiptir. Yapıda Ni-N1, Ni-N3, Ni-N5, Ni-N7, Ni-N10, Ni-N12 arasındaki mesafe sırasıyla 2,114-2,121-2,132-2,139-2,143-2,117Å’dur. Bu değerler literatürde bulunan [Ni(C₁₂H₈N₂)₂(H₂O)₂](C₇H₄O₆S).4H₂O (Zhu et al. 2005b) kompleksindeki Ni-N arası mesafelerden daha uzundur.

Komplekste metal atomuna koordine olmayan 5-sülfosalisilik asit ligandı iki protonunu kaybetmiştir ve kompleks içinde yük denliğini sağlamaktadır (Şekil 4. 20)



Şekil 4.20. 5 kristalinin ortep çizimi (Sıcaklık titreşim elipsoidleri %40 olasılıkla verilmiştir).

Kompleksin imidazol halkaları arasındaki $C\cdots H\cdots\pi$ etkileşimleri ve sülfonat ve karboksilat gruplarına ait oksijen atomları ile koordine olmamış su molekülleri arasında meydana gelen $C\cdots H\cdots O$ kuvvetli hidrojen bağları ile **b** eksenini boyunca bir boyutlu olarak ilerleyen, Hssal ligantının sülfonil grubuna ait oksijen atomları ve imidazol halkasının C-H grupları arasında meydana gelen $H\cdots C\cdots O$ bağı ile iki boyutlu ve diğer molekül arası hidrojen bağları ile üç boyutlu yapıya erişmektedir.



Şekil 4.21. 5 kompleksinin üç boyutlu yapısı

Çizelge 4.25. 5 kompleksine ait kesirsel atom koordinatları ve eşdeğer izotropik yerdeğiştirme parametreleri

	x/a	y/b	z/o	U
N1	0.3T83T(4)	0.0428T(11)	0.62909(4)	0.03915
S	0.35036(8)	0.58112(24)	0.84124(10)	0.04391
O(5)	0.3864(3)	0.5641(T)	0.81TT(3)	0.06269
O(6)	0.3623(3)	0.5T03(8)	0.8983(3)	0.069T3
O(4)	0.3146(3)	0.4960(8)	0.8159(3)	0.06289
O(3)	0.2929(3)	1.11T3(8)	0.T900(3)	0.06916
H(3A)	0.311T3	1.16T56	0.805T3	0.103T5
O(2)	0.3651(3)	1.1905(8)	0.8465(4)	0.06944
O(T)	0.58113	0.34069	0.568T1	0.08062
N(8)	0.4045(3)	-0.2203(9)	0.T580(3)	0.04865
H(8D)	0.39T92	-0.29001	0.TT214	0.05838
N(3)	0.4408(3)	0.1225(9)	0.63T0(3)	0.04833
N(1)	0.356T(3)	0.133T(8)	0.5536(3)	0.04698
N(5)	0.3954(3)	-0.120T(8)	0.5889(3)	0.04880
O(1)	0.4142(3)	1.0505(8)	0.8899(4)	0.0T199
N(12)	0.3595(3)	0.2060(8)	0.6668(3)	0.04694
N(T)	0.3990(3)	-0.0550(8)	0.T043(3)	0.04290
N(2)	0.3525(3)	0.2488(9)	0.4803(3)	0.055T8
H(9)	0.35993	0.298TT	0.45T63	0.06693
N(10)	0.3153(3)	-0.0380(8)	0.6209(3)	0.04426
N(9)	0.2503(3)	-0.069T(10)	0.6315(4)	0.06205

Çizelge 4.25. (devam)

	x/a	y/b	z/o	U
H(9B)	0.22T53	-0.0583T	0.64280	0.0T446
N(4)	0.50T6(3)	0.1508(11)	0.6323(4)	0.064T6
H(4)	0.53139	0.13801	0.62338	0.0TTT2
C(4)	0.3468(3)	0.96T9(10)	0.83T8(4)	0.04335
N(6)	0.4055(3)	-0.2502(10)	0.5264(4)	0.06302
H(6A)	0.40T04	-0.2T600	0.49524	0.0T563
N(11)	0.3490(3)	0.3389(9)	0.T280(3)	0.05816
H(11D)	0.34836	0.36834	0.T5889	0.06980
C(3)	0.3586(3)	0.8430(9)	0.8493(4)	0.04098
H(3)	0.38531	0.82506	0.8T280	0.04918
C(2)	0.3316(3)	0.T414(10)	0.826T(4)	0.04196
C(1T)	0.3124(4)	0.19T8(13)	0.4T51(4)	0.06183
C(8)	0.3T88(3)	-0.1544(11)	0.T1T9(4)	0.05010
H(8A)	0.3501T	-0.1T602	0.T0156	0.06011
C(21)	0.4996(4)	0.2512(13)	0.6621(5)	0.05895
C(13)	0.3352(4)	0.4030(11)	0.6T96(5)	0.055TT
C(12)	0.3424(3)	0.318T(10)	0.6433(4)	0.04TTT
H(12A)	0.33655	0.33518	0.606T3	0.05T32
C(1)	0.2919(3)	0.T663(11)	0.T918(4)	0.04T48
H(1)	0.2T3T4	0.69890	0.TT639	0.0569T
C(22)	0.45T9(4)	0.2353(11)	0.6643(4)	0.05421
H(22)	0.44289	0.29081	0.68145	0.06505
C(5)	0.3065(3)	0.9933(11)	0.8026(4)	0.05095
C(31)	0.395T(4)	-0.1304(12)	0.5390(4)	0.05695
H(31)	0.389T3	-0.06238	0.514T2	0.06834
C(T)	0.3T80(4)	1.0TT0(11)	0.8603(5)	0.05384
C(14)	0.3634(4)	0.2240(11)	0.T182(4)	0.05280
H(14)	0.3T495	0.16336	0.T4453	0.06336
C(9)	0.4393(4)	-0.05T6(10)	0.T404(4)	0.0526T
H(9A)	0.46085	0.0032T	0.T4163	0.06320
C(28)	0.40T0(4)	-0.2442(11)	0.6100(5)	0.06082
H(28)	0.41025	-0.26T00	0.64565	0.0T298
C(24)	0.2864(3)	0.0010(12)	0.6458(4)	0.05332
H(24)	0.29060	0.06881	0.6T014	0.06398
C(15)	0.3159(5)	0.5351(12)	0.6T65(6)	0.0T5T9
H(15A)	0.3160T	0.56386	0.T1188	0.11369
H(15B)	0.28664	0.532TT	0.65461	0.11369
H(15C)	0.33263	0.59338	0.66103	0.11369
C(2T)	0.296T(4)	-0.1439(12)	0.5900(4)	0.05T36
H(2T)	0.31013	-0.19341	0.56888	0.06883
C(10)	0.4432(3)	-0.156T(11)	0.TT26(4)	0.05443
C(18)	0.3156(3)	0.1260(12)	0.5201(4)	0.05435
H(18)	0.29313	0.0T818	0.52T16	0.06521
C(6)	0.2T93(3)	0.8930(11)	0.TT99(4)	0.05031
H(6)	0.25248	0.910T5	0.T565T	0.0603T
C(16)	0.3T91(4)	0.2060(11)	0.5283(4)	0.05544
H(16)	0.40836	0.22524	0.54082	0.06653
C(29)	0.4128(5)	-0.3246(13)	0.5T20(6)	0.0T122
C(20)	0.4T2T(4)	0.0T53(12)	0.6190(5)	0.05823
H(20)	0.4T109	-0.00085	0.59962	0.0698T
C(25)	0.2553(4)	-0.1639(13)	0.5956(5)	0.06233
C(23)	0.5304(4)	0.3548(16)	0.6845(T)	0.08956
H(23A)	0.55T29	0.3394T	0.6T546	0.13433

Çizelge 4.25. (devam)

	x/a	y/b	z/o	U
H(23B)	0.53533	0.35653	0.T22T4	0.13433
H(23C)	0.51866	0.43605	0.66981	0.13433
C(26)	0.2220(5)	-0.2614(19)	0.5T30(T)	0.10101
H(26A)	0.19696	-0.24T09	0.58633	0.15152
H(26B)	0.23334	-0.34590	0.5832T	0.15152
H(26C)	0.21390	-0.254T4	0.53460	0.15152
C(19)	0.2T4T(5)	0.2160(19)	0.4268(5)	0.09428
H(19A)	0.28298	0.2T23T	0.401T1	0.14141
H(19B)	0.250T9	0.25306	0.43TT2	0.14141
H(19C)	0.26618	0.13402	0.41012	0.14141
C(11)	0.4T99(5)	-0.2094(15)	0.81T9(6)	0.0952T
H(11A)	0.4T016	-0.28522	0.83264	0.14291
H(11B)	0.48833	-0.14526	0.84546	0.14291
H(11C)	0.50420	-0.23063	0.80420	0.14291
C(30)	0.4269(9)	-0.4614(16)	0.5T40(9)	0.13339
H(30A)	0.42815	-0.48848	0.53889	0.20008
H(30B)	0.40656	-0.51426	0.58594	0.20008
H(30C)	0.45501	-0.469T5	0.59844	0.20008
H(TA)	0.59639	0.29990	0.59900	0.05(3)
H(TB)	0.60020	0.41290	0.5T946	0.04(3)

Çizelge 4.26. 5 kompleksine ait anizotropik yerdeğiştirme parametreleri Å²

	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Ni	0.0422(8)	0.0385(8)	0.03T6(T)	-0.0001(5)	0.0118(5)	-0.0002(5)
S	0.053(1)	0.038(1)	0.043(1)	-0.002(1)	0.01T(1)	-0.001(1)
O(5)	0.062(5)	0.048(5)	0.091(6)	0.011(3)	0.044(4)	0.019(4)
O(6)	0.115(T)	0.049(5)	0.038(4)	0.018(4)	0.008(4)	-0.001(3)
O(4)	0.068(5)	0.042(4)	0.0TT(6)	-0.015(4)	0.016(4)	-0.008(4)
O(3)	0.068(5)	0.049(5)	0.082(6)	0.016(4)	0.005(4)	0.013(4)
O(2)	0.084(6)	0.039(5)	0.081(6)	-0.001(4)	0.014(5)	-0.002(4)
O(T)	0.129(8)	0.049(5)	0.05T(5)	0.010(5)	0.011(5)	0.001(4)
N(8)	0.050(5)	0.050(5)	0.049(5)	-0.001(4)	0.01T(4)	0.008(4)
N(3)	0.048(5)	0.058(6)	0.040(4)	-0.006(4)	0.013(4)	0.002(4)
N(1)	0.056(5)	0.044(5)	0.040(4)	0.004(4)	0.013(4)	0.002(4)
N(5)	0.054(5)	0.043(5)	0.052(5)	-0.003(4)	0.019(4)	-0.006(4)
O(1)	0.055(5)	0.064(6)	0.083(6)	-0.01T(4)	0.008(4)	-0.002(4)
N(12)	0.05T(5)	0.042(5)	0.044(4)	0.000(4)	0.016(4)	-0.003(4)
N(T)	0.046(5)	0.041(5)	0.043(4)	0.002(3)	0.015(4)	0.005(3)
N(2)	0.064(6)	0.061(6)	0.044(5)	0.006(5)	0.018(4)	0.012(4)
N(10)	0.03T(4)	0.051(5)	0.041(4)	0.002(3)	0.005(3)	0.003(4)
N(9)	0.043(5)	0.0T3(T)	0.0T5(T)	0.000(5)	0.025(5)	0.008(5)
N(4)	0.044(5)	0.0T1(T)	0.083(T)	-0.005(5)	0.023(5)	-0.004(5)
C(4)	0.043(5)	0.044(6)	0.042(5)	0.000(4)	0.00T(4)	-0.008(4)
N(6)	0.080(T)	0.055(6)	0.058(6)	0.004(5)	0.026(5)	-0.019(5)
N(11)	0.085(T)	0.048(5)	0.044(5)	0.008(5)	0.020(4)	-0.004(4)
C(3)	0.040(5)	0.038(5)	0.042(5)	0.002(4)	0.006(4)	-0.001(4)
C(2)	0.046(5)	0.042(5)	0.039(5)	0.003(4)	0.011(4)	0.000(4)
C(1T)	0.056(T)	0.088(9)	0.043(6)	0.010(6)	0.015(5)	0.005(6)
C(8)	0.050(6)	0.053(6)	0.045(5)	-0.003(5)	0.009(4)	0.002(5)
C(21)	0.05T(T)	0.06T(T)	0.053(6)	-0.011(6)	0.014(5)	-0.004(5)

Çizelge 4.26. (devam)

	U11	U22	U33	U12	U13	U23
C(13)	0.060(T)	0.04T(6)	0.059(6)	-0.004(5)	0.013(5)	-0.014(5)
C(12)	0.053(6)	0.046(6)	0.046(5)	0.008(4)	0.015(4)	0.001(4)
C(1)	0.042(5)	0.054(6)	0.045(5)	0.002(4)	0.009(4)	0.001(4)
C(22)	0.058(6)	0.053(T)	0.053(6)	-0.01T(5)	0.016(5)	-0.00T(5)
C(5)	0.052(6)	0.052(6)	0.04T(6)	0.010(5)	0.009(5)	0.004(5)
C(31)	0.065(T)	0.062(T)	0.044(6)	0.005(6)	0.015(5)	-0.003(5)
C(T)	0.058(T)	0.04T(6)	0.058(6)	-0.001(5)	0.018(5)	-0.003(5)
C(14)	0.068(T)	0.051(6)	0.041(5)	0.003(5)	0.016(5)	-0.005(5)
C(9)	0.055(6)	0.045(6)	0.055(6)	-0.013(5)	0.009(5)	0.002(5)
C(28)	0.0T1(8)	0.051(T)	0.06T(T)	0.012(6)	0.031(6)	0.005(5)
C(24)	0.052(6)	0.058(T)	0.050(6)	0.004(5)	0.015(5)	0.004(5)
C(15)	0.10(1)	0.05(1)	0.08(1)	0.01(1)	0.02(1)	0.01(1)
C(2T)	0.05T(6)	0.064(T)	0.050(6)	-0.008(5)	0.013(5)	-0.006(5)
C(10)	0.050(6)	0.056(T)	0.053(6)	0.003(5)	0.006(5)	0.012(5)
C(18)	0.049(6)	0.069(T)	0.045(6)	0.003(5)	0.012(5)	0.013(5)
C(6)	0.043(5)	0.054(6)	0.048(6)	0.008(5)	-0.001(4)	0.003(5)
C(16)	0.066(T)	0.052(T)	0.051(6)	0.003(5)	0.019(5)	0.002(5)
C(29)	0.08T(9)	0.049(T)	0.082(9)	0.00T(6)	0.029(T)	-0.013(6)
C(20)	0.048(6)	0.058(T)	0.0T2(T)	0.006(5)	0.022(5)	0.000(6)
C(25)	0.054(T)	0.0T1(8)	0.062(T)	-0.013(6)	0.013(5)	-0.002(6)
C(23)	0.061(8)	0.099(11)	0.111(11)	-0.039(8)	0.024(8)	-0.020(9)
C(26)	0.063(9)	0.135(15)	0.106(12)	-0.039(9)	0.022(8)	-0.023(11)
C(19)	0.08(1)	0.14(2)	0.06(1)	0.01(1)	0.01(1)	0.03(1)
C(11)	0.08(1)	0.09(1)	0.09(1)	-0.02(1) -	0.02(1)	0.04(1)
C(30)	0.22(2)	0.06(1)	0.12(2)	0.05(1)	0.04(2)	0.00(1)

Çizelge 4.27. 5 kompleksine ait atomlar arası bağ uzunlukları (Å)

S-O(5)	1.446(9)	S-O(6)	1.42T(8)
S - O(4)	1.458(9)	S-C(2)	1.1T6(11)
O(3) - H(3A)	0.820(9)	O(3) - C(5)	1.3T0(15)
O(2) - C(T)	1.269(14)	O(T) - H(TA)	0.912
O(T) - H(TB)	0.961	N(8) - H(8D)	0.860(9)
N(8) - C(8)	1.334(14)	N(8) - C(10)	1.366(14)
N(3) - C(22)	1.403(15)	N(3) - C(20)	1.318(15)
N(1) - C(18)	1.3T5(14)	N(1) - C(16)	1.322(15)
N(5) - C(31)	1.296(14)	N(5) - C(28)	1.404(15)
O(1) - C(T)	1.240(15)	N(12) - C(12)	1.364(14)
N(12) - C(14)	1.315(13)	N(T) - C(8)	1.313(14)
N(T) - C(9)	1.3T9(14)	N(2) - H(9)	0.860(9)
N(2) - C(1T)	1.360(16)	N(2) - C(16)	1.383(15)
N(10) - C(24)	1.318(14)	N(10) - C(2T)	1.39T(15)
N(9) - H(9B)	0.860(10)	N(9) - C(24)	1.336(15)
N(9) - C(25)	1.384(1T)	N(4) - H(4)	0.860(10)
N(4) - C(21)	1.358(1T)	N(4) - C(20)	1.333(16)
C(4) - C(3)	1.362(14)	C(4) - C(5)	1.39T(15)
C(4) - C(T)	1.523(15)	N(6) - H(6A)	0.860(10)
N(6) - C(31)	1.344(1T)	N(6) - C(29)	1.3TT(1T)
N(11) - H(11D)	0.860(9)	N(11) - C(13)	1.384(15)
N(11) - C(14)	1.32T(15)	C(3) - H(3)	0.930(10)
C(3) - C(2)	1.392(14)	C(2) - C(1)	1.3TT(14)

Çizelge 4.27. (devam)

C(1T) - C(18)	1.361(16)	C(1T) - C(19)	1.506(19)
C(8) - H(8A)	0.930(11)	C(21) - C(22)	1.361(1T)
C(21) - C(23)	1.4T(2)	C(13) - C(12)	1.345(16)
C(13) - C(15)	1.49T(18)	C(12) - H(12A)	0.930(11)
C(1) - H(1)	0.930(11)	C(1) - C(6)	1.386(16)
C(22) - H(22)	0.930(12)	C(5) - C(6)	1.385(16)
C(31) - H(31)	0.930(12)	C(14) - H(14)	0.930(11)
C(9) - H(9A)	0.930(12)	C(9) - C(10)	1.308(16)
C(28) - H(28)	0.930(13)	C(28) - C(29)	1.33T(19)
C(24) - H(24)	0.930(12)	C(15) - H(15A)	0.960(15)
C(15) - H(15B)	0.960(16)	C(15) - H(15C)	0.960(15)
C(2T) - H(2T)	0.930(12)	C(2T) - C(25)	1.386(1T)
C(10) - C(11)	1.529(19)	C(18) - H(18)	0.930(11)
C(6) - H(6)	0.930(11)	C(16) - H(16)	0.930(13)
C(29) - C(30)	1.49(3)	C(20) - H(20)	0.930(13)
C(25) - C(26)	1.48(3)	C(23) - H(23A)	0.960(15)
C(23) - H(23B)	0.960(1T)	C(23) - H(23C)	0.960(1T)
C(26) - H(26A)	0.960(16)	C(26) - H(26B)	0.96(2)
C(26) - H(26C)	0.960(1T)	C(19) - H(19A)	0.960(16)
C(19) - H(19B)	0.960(16)	C(19) - H(19C)	0.960(19)
C(11) - H(11A)	0.960(16)	C(11) - H(11B)	0.960(16)
C(11) - H(11C)	0.960(16)	C(30) - H(30A)	0.96(3)
C(30) - H(30B)	0.96(3)	C(30) - H(30C)	0.96(3)

Çizelge 4.28. 5 kompleksine ait atomlar arası bağ açıları (°)

O(5)-S-O(6)	113.3(6)	O(5)-S-O(4)	110.7(5)
O(5)-S-C(2)	106.8(5)	O(6)-S-O(4)	112.6(6)
O(6)-S-C(2)	106.1(5)	O(4)-S-C(2)	106.8(5)
H(3A)-O(3)-C(5)	109.5(9)	H(7A)-O(7)-H(7B)	87.4
H(8D)-N(8)-C(8)	126.4(10)	H(8D)-N(8)-C(10)	126.3(10)
C(8)-N(8)-C(10)	107.3(9)	C(22)-N(3)-C(20)	104.6(9)
C(18)-N(1)-C(16)	105.7(9)	C(31)-N(5)-C(28)	104.3(10)
C(12)-N(12)-C(14)	104.5(9)	C(8)-N(7)-C(9)	104.0(9)
H(9)-N(2)-C(17)	126.0(10)	H(9)-N(2)-C(16)	126.0(11)
C(17)-N(2)-C(16)	108.0(10)	C(24)-N(10)-C(27)	105.8(9)
H(9B)-N(9)-C(24)	125.3(12)	H(9B)-N(9)-C(25)	125.3(11)
C(24)-N(9)-C(25)	109.5(10)	H(4)-N(4)-C(21)	125.4(12)
H(4)-N(4)-C(20)	125.4(12)	C(21)-N(4)-C(20)	109.3(10)
C(3)-C(4)-C(5)	118.6(10)	C(3)-C(4)-C(7)	120.5(9)
C(5)-C(4)-C(7)	120.8(10)	H(6A)-N(6)-C(31)	126.0(11)
H(6A)-N(6)-C(29)	126.0(12)	C(31)-N(6)-C(29)	108.0(10)
H(11D)-N(11)-C(13)	126.1(11)	H(11D)-N(11)-C(14)	126.1(10)
C(13)-N(11)-C(14)	107.8(9)	C(4)-C(3)-H(3)	119.2(10)
C(4)-C(3)-C(2)	121.5(9)	H(3)-C(3)-C(2)	119.2(10)
S-C(2)-C(3)	118.8(8)	S-C(2)-C(1)	121.2(8)
C(3)-C(2)-C(1)	119.9(10)	N(2)-C(17)-C(18)	105.5(10)
N(2)-C(17)-C(19)	124.3(11)	C(18)-C(17)-C(19)	130.1(12)
N(8)-C(8)-N(7)	111.3(10)	N(8)-C(8)-H(8A)	124.3(11)
N(7)-C(8)-H(8A)	124.3(11)	N(4)-C(21)-C(22)	105.1(11)
N(4)-C(21)-C(23)	125.4(11)	C(22)-C(21)-C(23)	129.5(12)
N(11)-C(13)-C(12)	104.1(10)	N(11)-C(13)-C(15)	121.3(11)
C(12)-C(13)-C(15)	134.6(12)	N(12)-C(12)-C(13)	111.7(10)

Çizelge 4.28. (devam)

N(12)-C(12)-H(12A)	124.1(11)	C(13)-C(12)-H(12A)	124.2(11)
C(2)-C(1)-H(1)	120.4(11)	C(2)-C(1)-C(6)	119.2(10)
H(1)-C(1)-C(6)	120.4(10)	N(3)-C(22)-C(21)	109.7(10)
N(3)-C(22)-H(22)	125.1(11)	C(21)-C(22)-H(22)	125.2(12)
O(3)-C(5)-C(4)	120.9(10)	O(3)-C(5)-C(6)	118.7(10)
C(4)-C(5)-C(6)	120.4(11)	N(5)-C(31)-N(6)	112.0(11)
N(5)-C(31)-H(31)	124.0(12)	N(6)-C(31)-H(31)	124.0(11)
O(2)-C(7)-O(1)	124.3(11)	O(2)-C(7)-C(4)	116.7(10)
O(1)-C(7)-C(4)	119.1(10)	N(12)-C(14)-N(11)	111.9(10)
N(12)-C(14)-H(14)	124.0(12)	N(11)-C(14)-H(14)	124.1(11)
N(7)-C(9)-H(9A)	124.3(11)	N(7)-C(9)-C(10)	111.3(10)
H(9A)-C(9)-C(10)	124.3(12)	N(5)-C(28)-H(28)	124.5(12)
N(5)-C(28)-C(29)	110.9(11)	H(28)-C(28)-C(29)	124.5(13)
N(10)-C(24)-N(9)	111.1(10)	N(10)-C(24)-H(24)	124.5(11)
N(9)-C(24)-H(24)	124.4(11)	C(13)-C(15)-H(15A)	109.5(12)
C(13)-C(15)-H(15B)	109.5(12)	C(13)-C(15)-H(15C)	109.5(14)
H(15A)-C(15)-H(15B)	109.5(16)	H(15A)-C(15)-H(15C)	109.5(13)
H(15B)-C(15)-H(15C)	109.5(14)	N(10)-C(27)-H(27)	125.2(11)
N(10)-C(27)-C(25)	109.5(10)	H(27)-C(27)-C(25)	125.2(13)
N(8)-C(10)-C(9)	105.9(10)	N(8)-C(10)-C(11)	119.9(11)
C(9)-C(10)-C(11)	134.1(12)	N(1)-C(18)-C(17)	110.9(10)
N(1)-C(18)-H(18)	124.6(11)	C(17)-C(18)-H(18)	124.6(11)
C(1)-C(6)-C(5)	120.3(10)	C(1)-C(6)-H(6)	119.8(11)
C(5)-C(6)-H(6)	119.8(11)	N(1)-C(16)-N(2)	109.9(10)
N(1)-C(16)-H(16)	125.0(11)	N(2)-C(16)-H(16)	125.0(12)
N(6)-C(29)-C(28)	104.7(12)	N(6)-C(29)-C(30)	123.2(14)
C(28)-C(29)-C(30)	131.9(15)	N(3)-C(20)-N(4)	111.2(11)
N(3)-C(20)-H(20)	124.4(12)	N(4)-C(20)-H(20)	124.4(12)
N(9)-C(25)-C(27)	104.0(11)	N(9)-C(25)-C(26)	123.7(12)
C(27)-C(25)-C(26)	132.3(13)	C(21)-C(23)-H(23A)	109.5(15)
C(21)-C(23)-H(23B)	109.5(14)	C(21)-C(23)-H(23C)	109.5(13)
H(23A)-C(23)-H(23B)	109.5(15)	H(23A)-C(23)-H(23C)	109.5(16)
H(23B)-C(23)-H(23C)	109.5(16)	C(25)-C(26)-H(26A)	109.5(16)
C(25)-C(26)-H(26B)	109.5(14)	C(25)-C(26)-H(26C)	109.5(16)
H(26A)-C(26)-H(26B)	109.5(18)	H(26A)-C(26)-H(26C)	109.5(16)
H(26B)-C(26)-H(26C)	109.5(18)	C(17)-C(19)-H(19A)	109.5(14)
C(17)-C(19)-H(19B)	109.5(12)	C(17)-C(19)-H(19C)	109.5(16)
H(19A)-C(19)-H(19B)	109.5(18)	H(19A)-C(19)-H(19C)	109.5(14)
H(19B)-C(19)-H(19C)	109.4(16)	C(10)-C(11)-H(11A)	109.5(13)
C(10)-C(11)-H(11B)	109.5(14)	C(10)-C(11)-H(11C)	109.5(14)
H(11A)-C(11)-H(11B)	109.5(16)	H(11A)-C(11)-H(11C)	109.5(16)
H(11B)-C(11)-H(11C)	109.5(15)	C(29)-C(30)-H(30A)	109.5(17)
C(29)-C(30)-H(30B)	109.5(21)	C(29)-C(30)-H(30C)	109.5(17)
H(30A)-C(30)-H(30B)	109.5(20)	H(30A)-C(30)-H(30C)	109.5(25)
H(30B)-C(30)-H(30C)	109.5(20)		

Çizelge 4.29. 5 kompleksinin hidrojen bağı geometrisi (Å, °)

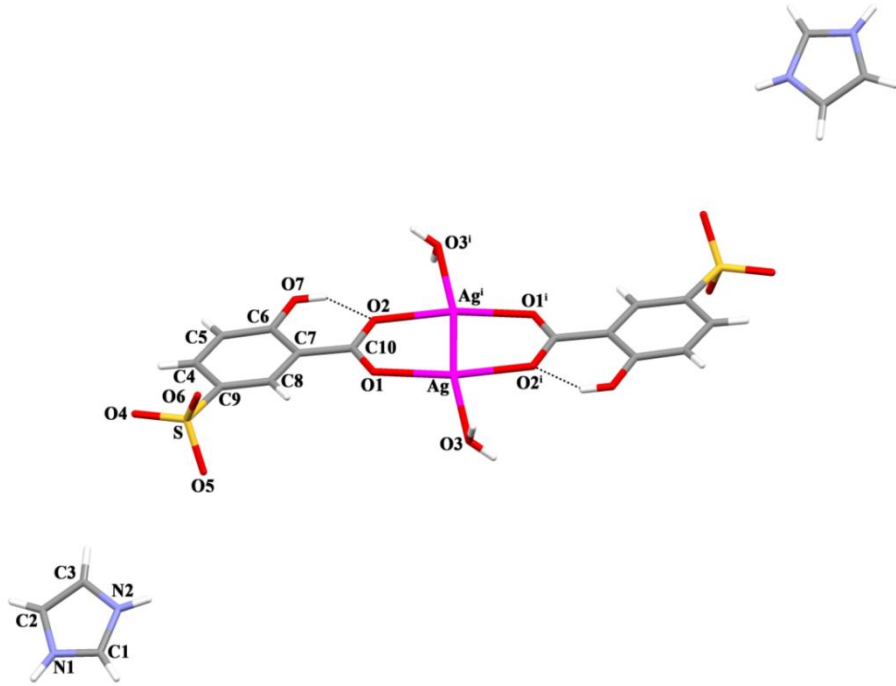
Hidrojen bağı geometrileri				
V – H...A	V – H	H...A	V...A	V–H...A (°)
O3–H3A...O2	0.82	1.77	2.508(13)	148
N4–H4...O1 ⁱ	0.86	2.07	2.897(14)	162
N6 –H6A...O7 ⁱⁱ	0.86	1.91	2.7617	172
O7 –H7A...O2	0.91	1.97	2.8695	177
O7–H7B...O6 ⁱⁱⁱ	0.96	2.02	2.9814	170
N8–H8D...O5	0.86	2.01	2.860(12)	166
N2–H9...O6	0.86	2.06	2.904(12)	165
N9–H9B ...O4 ^{iv}	0.86	2.00	2.841(14)	151
N11–H11D...O4 ^v	0.86	2.43	3.211(12)	105
C1–H...O4	0.93	2.55	2.924(14)	151
C1–H...O3 ^{vi}	0.93	2.51	3.353(14)	114
C8–H8A...N10	0.93	2.54	3.038(13)	111
C31–H31...N1	0.93	2.61	3.075(15)	119

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

4.4.5. (Him)₂[Ag₂(μ-HSsal)₂(H₂O)₂] (6) komplekslerinin kristal yapısı

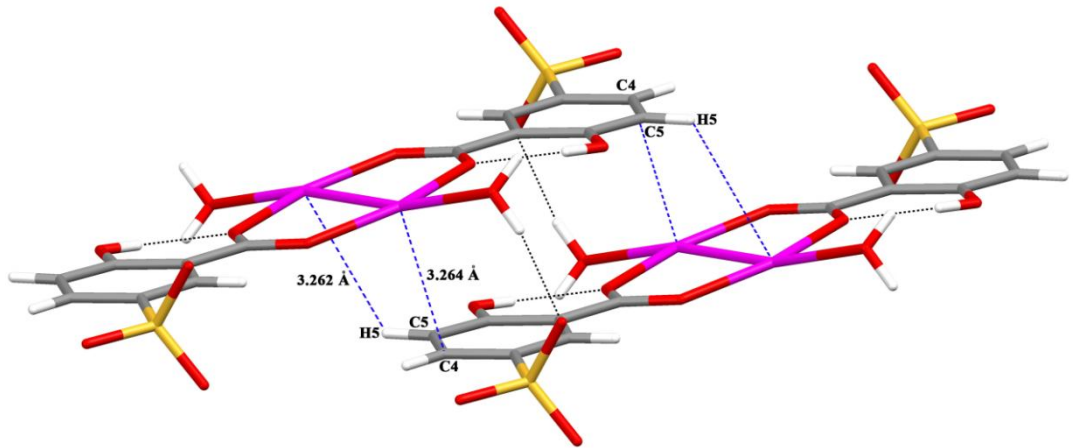
(Him)₂[Ag₂(μ-HSsal)₂(H₂O)₂] (6) kompleksinin kristal yapısı Şekil 4.22, Şekil 4.23 ve Şekil 4.24'de, bağı uzunlukları (Å), bağı açıları (°), atomik koordinatlar ve eşdeğer izotropik termal parametreler, anizotropik yer değiştirme parametreleri (Å²), hidrojen bağı geometrisi (Å, °) Çizelge 4.31-35'de verilmiştir.

Kompleksin X-ışını tek kristal verilerine göre asimetric birim bir [Ag(μ-Hssal)(H₂O)] ve bir protonlanmış imidazol halkası içermektedir. Hssal ligantı iki karboksilat O atomu ile iki Ag(I) iyonu arasında köprü ligant olmuştur ve düzlemsel iki metalli bir halka meydana gelmiştir. Her bir gümüş atomu bozulmuş kare-düzlem koordinasyon geometrisine sahiptir (Şekil 4.22). akua ligantının gümüş (I) iyonuna koordinasyonu oldukça nadirdir ve Ag–O_{su} bağı uzunluğu 2.51 Å'dur. İki çekirdekli birimde Ag...Ag arasındaki mesafe 2,834 Å'dur ve bu değer gümüş iyonları için van der Waals yarıçapından (3.44 Å) daha kısadır ve gümüş (I) iyonları arasında güçlü bir arjantofilik etkileşim oluşturur.



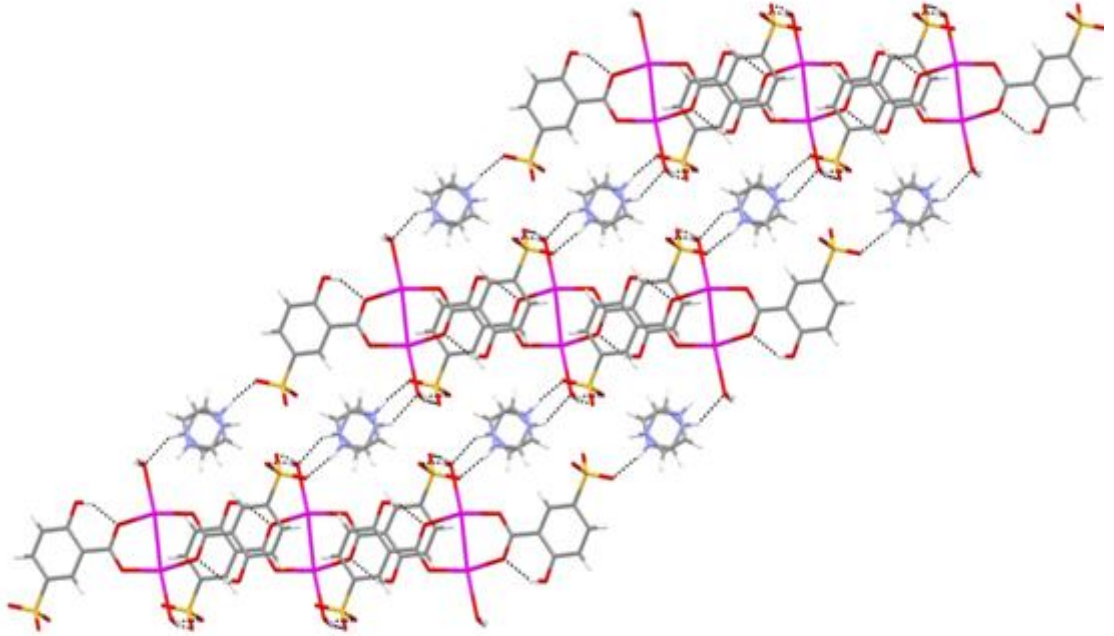
Şekil 4.22. 6 kompleksinin kristal yapısı

X-ışını kristal çalışmalarına göre gümüş(I) iyonları ve komşu molekülün fenil halkası arasında $\text{Ag}\cdots\text{H}$ ve $\text{Ag}\cdots\text{C}$ (η^1) etkileşimleri meydana gelmiştir. $\text{Ag}\cdots\text{H}$ ve $\text{Ag}\cdots\text{C}$ uzunlukları sırasıyla 3.159 ve 3.264 Å'dur [$d(\text{Ag}\cdots\text{H}) \approx d(\text{Ag}\cdots\text{C})$] ve aralarındaki açı 75.32 °dir [$\text{C}-\text{H}\cdots\text{Ag} < 100^\circ$]. Bu tür etkileşimler moleküller arası pseudo-agostic etkileşimler (IPA) olarak adlandırılmaktadır (Desiraju *et al.* 1996). 6 kompleksi H_3ssal ligandı için ilk $\text{Ag}\cdots(\text{C}-\text{H})$ etkileşimi içeren yapıdır (Şekil 4.23).



Şekil 4.23. 6 kompleksine ait $\text{Ag}\cdots(\text{C}-\text{H})$ etkileşimleri

Kompleksin üç boyutlu yapıya ulaşmasında moleküller arası etkileşimler rol oynamaktadır. Him katyonu iki çekirdekli birimler arasında oluşturduğu moleküller arası etkileşi sonucu köprü görevindedir. Ortalama $N\cdots O$ ve $H\cdots O$ arasındaki bağ uzunluğu sırasıyla 2.881 and 2.200 Å ve ortalama hidrojen bağ açıları 142.0°'dir. Kompleks imidazol halkaları arasında meydana gelen $\pi\cdots\pi$ etkileşimleri ile üç boyutlu yapıya ulaşmıştır. $[N1-C1-N2-C3-C2 = Cg1, Cg1\cdots Cg1^i = 3.5548 \text{ \AA}$, ve $Cg1\cdots Cg1^{ii} = 3.5152 \text{ \AA}$, (i) $-x, -y, -z$ and (ii) $1-x, -y, -z$] (Şekil 4.24)



Şekil 4.24. 6 kompleksine ait $\pi\cdots\pi$ etkileşimler ve kompleksin üç boyutlu yapısı.

Çizelge 4.30. 6 kompleksine ait kesirsel atom koordinatları ve eşdeğer izotropik yerdeğiştirme parametreleri

	x/a	y/b	z/c	U
AG(1)	1.03092(7)	0.52962(5)	0.37295(4)	0.06674
S	0.65639(16)	0.41593(13)	0.19412(10)	0.03916
O(5)	0.8510(5)	0.4248(5)	0.1124(3)	0.05890
O(7)	0.7125(5)	-0.0383(5)	0.6752(3)	0.05149
O(1)	0.8933(5)	0.7791(4)	0.3741(3)	0.04982
O(6)	0.5249(5)	0.3444(4)	0.1521(3)	0.04771
O(2)	1.1614(5)	0.2712(4)	0.4251(3)	0.04936
O(4)	0.5719(6)	0.5752(4)	0.2171(3)	0.05806
O(3)	1.1636(5)	0.5452(4)	0.1574(3)	0.04896

Çizelge 4.30. (devam)

	x/a	y/b	z/c	U
N(2)	1.2665(6)	0.8724(5)	0.0168(4)	0.04979
H(2)	1.27838	0.76600	0.02893	0.05975
N(1)	1.2935(6)	1.1287(5)	-0.0684(4)	0.04918
H(1)	1.32732	1.22032	-0.12217	0.05902
C(7)	0.7664(6)	0.0019(5)	0.4590(4)	0.03637
C(10)	0.8383(6)	-0.1778(6)	0.4703(4)	0.04118
C(9)	0.6873(6)	0.2792(5)	0.3353(4)	0.03726
C(2)	1.1764(7)	1.1182(7)	0.0435(5)	0.05450
H(2A)	1.11890	1.20644	0.07570	0.06540
C(6)	0.7085(6)	0.0630(6)	0.5635(4)	0.03935
C(1)	1.3475(7)	0.9802(6)	-0.0827(5)	0.04772
H(1A)	1.42908	0.95529	-0.15155	0.05726
C(5)	0.6493(7)	0.2296(6)	0.5497(4)	0.04765
H(5)	0.61868	0.27003	0.61721	0.07(2)
C(3)	1.1600(8)	0.9548(7)	0.0988(5)	0.05508
H(3)	1.09004	0.90718	0.17715	0.06610
C(8)	0.7514(6)	0.1152(5)	0.3473(4)	0.03732
H(8)	0.78660	0.07730	0.27854	0.04(1)
C(4)	0.6340(7)	0.3387(6)	0.4381(4)	0.04344
H(4)	0.58902	0.45029	0.43118	0.05213

Çizelge 4.31. 6 kompleksine ait anizotropik yerdeğiştirme parametreleri Å²

	U11	U22	U33	U12	U13	U23
AG(1)	0.1034(5)	0.0353(3)	0.0487(3)	0.0162(3)	-0.0113(3)	-0.0104(2)
S	0.0476(6)	0.0283(6)	0.0359(6)	-0.0010(4)	-0.0039(4)	-0.0071(4)
O(5)	0.055(2)	0.069(3)	0.041(2)	-0.011(2)	0.006(1)	-0.011(2)
O(7)	0.070(2)	0.045(2)	0.034(2)	0.003(2)	-0.009(1)	-0.009(1)
O(1)	0.073(2)	0.032(2)	0.038(2)	0.007(1)	-0.003(1)	-0.013(1)
O(6)	0.057(2)	0.036(2)	0.051(2)	0.002(1)	-0.019(1)	-0.011(1)
O(2)	0.065(2)	0.031(2)	0.041(2)	0.007(1)	-0.005(1)	-0.006(1)
O(4)	0.094(3)	0.027(2)	0.047(2)	0.003(2)	-0.011(2)	-0.009(1)
O(3)	0.058(2)	0.043(2)	0.042(2)	-0.001(1)	-0.009(1)	-0.009(1)
N(2)	0.055(2)	0.032(2)	0.061(3)	-0.001(2)	-0.015(2)	-0.010(2)
N(1)	0.049(2)	0.040(2)	0.051(2)	-0.005(2)	-0.007(2)	-0.005(2)
C(7)	0.039(2)	0.032(2)	0.036(2)	-0.001(2)	-0.006(2)	-0.009(2)
C(10)	0.042(2)	0.034(2)	0.042(2)	-0.001(2)	-0.003(2)	-0.010(2)
C(9)	0.041(2)	0.032(2)	0.035(2)	0.000(2)	-0.005(2)	-0.009(2)
C(2)	0.059(3)	0.052(3)	0.054(3)	0.002(2)	-0.008(2)	-0.025(3)
C(6)	0.041(2)	0.038(2)	0.037(2)	-0.002(2)	-0.006(2)	-0.012(2)
C(1)	0.044(2)	0.048(3)	0.050(3)	-0.001(2)	-0.007(2)	-0.018(2)
C(5)	0.059(3)	0.042(3)	0.041(2)	0.007(2)	-0.007(2)	-0.019(2)
C(3)	0.055(3)	0.055(3)	0.047(3)	-0.010(2)	-0.005(2)	-0.006(2)
C(8)	0.038(2)	0.034(2)	0.038(2)	-0.001(2)	-0.003(2)	-0.013(2)
C(4)	0.057(3)	0.033(2)	0.037(2)	0.007(2)	-0.008(2)	-0.014(2)

Çizelge 4.32. 6 kompleksine ait atomlar arası bağ uzunlukları (Å)

Ag (1)-Ag (1)	2.834(1)	S-O(5)	1.456(4)
S-O(6)	1.450(4)	S-O(4)	1.457(4)
S-C(9)	1.764(5)	O(7)-C(6)	1.345(6)
O(1)-C(10)	1.255(6)	O(2)-C(10)	1.251(6)
N(2)-H(2)	0.860(4)	N(2)-C(1)	1.305(7)
N(2)-C(3)	1.365(7)	N(1)-H(1)	0.860(5)
N(1)-C(2)	1.354(7)	N(1)-C(1)	1.302(7)
C(7)-C(10)	1.497(7)	C(7)-C(6)	1.429(7)
C(7)-C(8)	1.395(7)	C(9)-C(8)	1.361(7)
C(9)-C(4)	1.404(7)	C(2)-H(2A)	0.930(6)
C(2)-C(3)	1.343(8)	C(6)-C(5)	1.373(7)
C(1)-H(1A)	0.930(6)	C(5)-H(5)	0.930(5)
C(5)-C(4)	1.381(7)	C(3)-H(3)	0.930(6)
C(8)-H(8)	0.930(5)	C(4)-H(4)	0.930(5)

Çizelge 4.33. 6 kompleksine ait atomlar arası bağ açıları (°)

O(5)-S-O(6)	110.9(3)	O(5)-S-O(4)	113.1(3)
O(5)-S-C(9)	106.7(3)	O(6)-S-O(4)	112.2(3)
O(6)-S-C(9)	107.5(2)	O(4)-S-C(9)	106.0(3)
H(2)-N(2)-C(1)	125.2(5)	H(2)-N(2)-C(3)	125.2(5)
C(1)-N(2)-C(3)	109.5(5)	H(1)-N(1)-C(2)	124.9(5)
H(1)-N(1)-C(1)	124.9(5)	C(2)-N(1)-C(1)	110.2(5)
C(10)-C(7)-C(6)	120.8(4)	C(10)-C(7)-C(8)	121.6(4)
C(6)-C(7)-C(8)	117.6(4)	O(1)-C(10)-O(2)	126.0(5)
O(1)-C(10)-C(7)	117.1(4)	O(2)-C(10)-C(7)	116.9(4)
S-C(9)-C(8)	121.0(4)	S-C(9)-C(4)	119.3(4)
C(8)-C(9)-C(4)	119.6(4)	N(1)-C(2)-H(2A)	126.9(6)
N(1)-C(2)-C(3)	106.3(5)	H(2A)-C(2)-C(3)	126.9(6)
O(7)-C(6)-C(7)	121.7(4)	O(7)-C(6)-C(5)	118.9(5)
C(7)-C(6)-C(5)	119.4(5)	N(2)-C(1)-N(1)	107.7(5)
N(2)-C(1)-H(1A)	126.2(6)	N(1)-C(1)-H(1A)	126.2(6)
C(6)-C(5)-H(5)	119.2(5)	C(6)-C(5)-C(4)	121.7(5)
H(5)-C(5)-C(4)	119.2(5)	N(2)-C(3)-C(2)	106.3(5)
N(2)-C(3)-H(3)	126.9(6)	C(2)-C(3)-H(3)	126.9(6)
C(7)-C(8)-C(9)	122.4(4)	C(7)-C(8)-H(8)	118.8(5)
C(9)-C(8)-H(8)	118.8(5)	C(9)-C(4)-C(5)	119.2(5)
C(9)-C(4)-H(4)	120.4(5)	C(5)-C(4)-H(4)	120.4(5)

Çizelge 4.34. 6 kompleksinin hidrojen bağı geometrisi (Å, °)

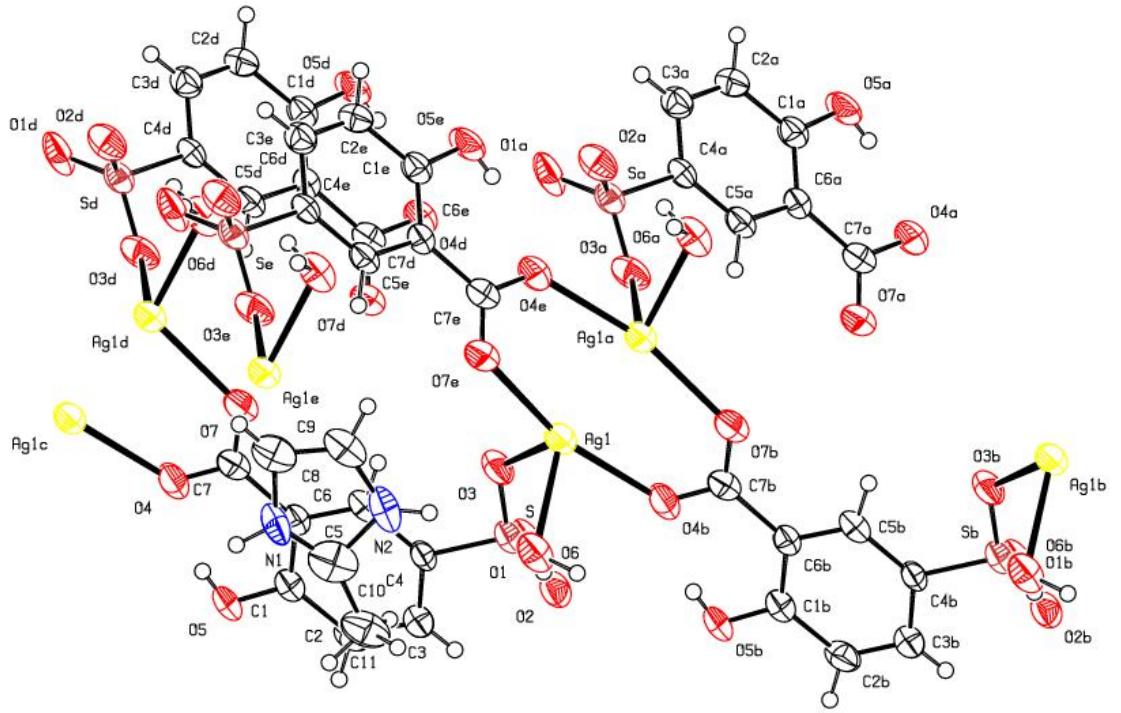
Hidrojen bağı geometrileri				
V – H...A	V – H	H...A	V...A	V-H...A (°)
N1-H1 ...O4i	0.86	1.88	2.729(6)	168
N2 -H2 ...O3ii	0.86	2.13	2.851(6)	141
N2 -H2...O6iii	0.86	2.59	3.068(6)	117
C1 -H1A...O7iv	0.93	2.46	3.345(7)	159
C1 -H1A...O6	0.93	2.50	3.039(7)	117
C2 -H2A...O5	0.93	2.47	3.321(8)	153
C3 -H3...O1	0.93	2.41	3.335(7)	176
C4 -H4...O4	0.93	2.46	2.857(6)	105

*Simetri kodları: (i) 1-x,1-y,-z; (ii) -1+x,y,z; (iii) 1-x,-y,-z; (iv) x,y,-1+z.

4.4.6. (H-2mim)[Ag₂(μ-Hssal)₄(H₂O)₂] (7) kompleksinin kristal yapısı

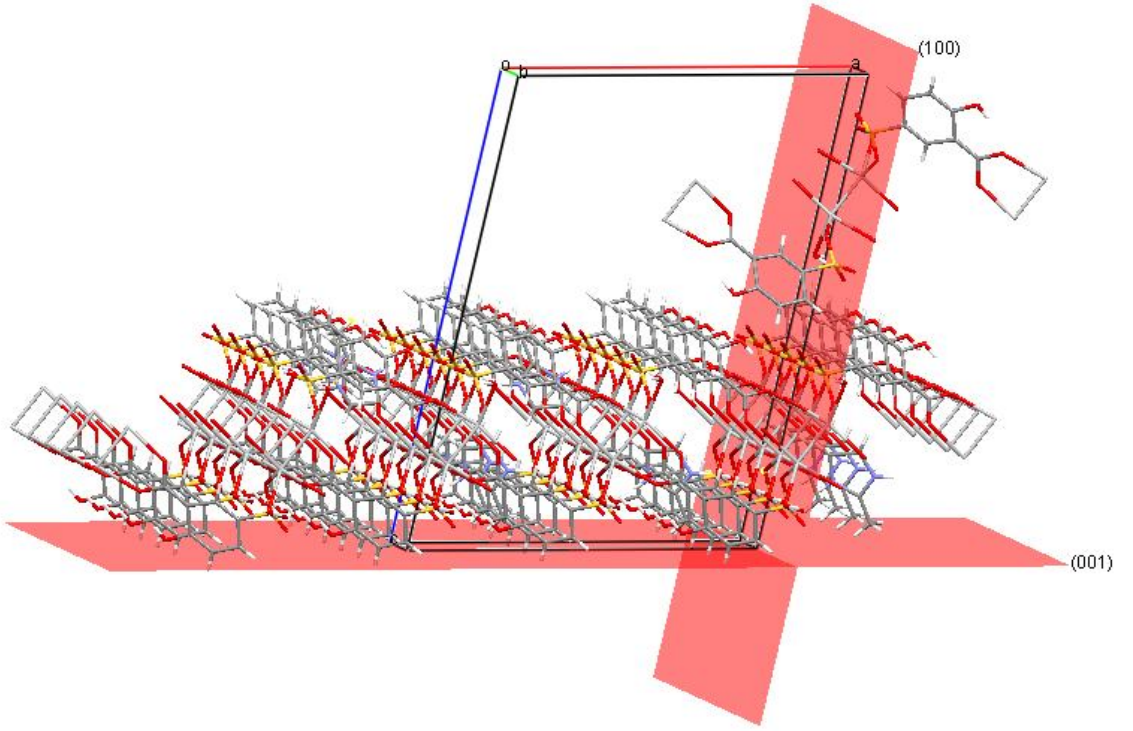
(H2-mim)[Ag₂(μ-Hssal)₄(H₂O)₂] (7) kompleksinin kristal yapısı Şekil 4.25-4.28'de, bağı uzunlukları (Å), bağı açıları (°), atomik koordinatlar ve eşdeğer izotropik termal parametreler, anizotropik yer değiştirme parametreleri (Å²), hidrojen bağı geometrisi (Å, °) Çizelge 4.36-40'da verilmiştir.

Kompleksin X-ışını tek kristal verilerine göre asimetrik birim bir [Ag₂(μ-Hssal)₂(H₂O)₂] ve bir protonlanmış 2-metil imidazol halkası içermektedir. Hssal ligantı iki karboksilat O atomu ile iki Ag(I) iyonu ve sülfonat grubuna ait O atomu ile komşu moleküle ait Ag(I) iyonuna koordine olarak metal merkezleri arasında köprü ligant görevi görmüştür ve düzlemsel iki metalli bir halka meydana gelmiştir. Her bir gümüş atomu bozulmuş kare-düzlem koordinasyon geometrisine sahiptir (Şekil 4.25). 6 kompleksinde olduğu gibi akua ligantı gümüş (1) iyonuna koordine olmuştur ve Ag-O_{su} bağı uzunluğu 2.360Å'dur ve 6 kompleksindeki Ag-O_{su} (2.51Å) arasındaki mesafeden daha kısadır. İki çekirdekli birimde Ag...Ag arasındaki mesafe 2,492 Å'dur ve bu değer gümüş iyonları için van der Waals yarıçapından (3.44 Å) daha kısadır ve gümüş (1) iyonları arasında güçlü bir arjantofilik etkileşim oluşturur. Ayrıca literatürde bu güne kadar sentezlenmiş en kısa Ag...Ag bağıdır (Ma et al. 2005)

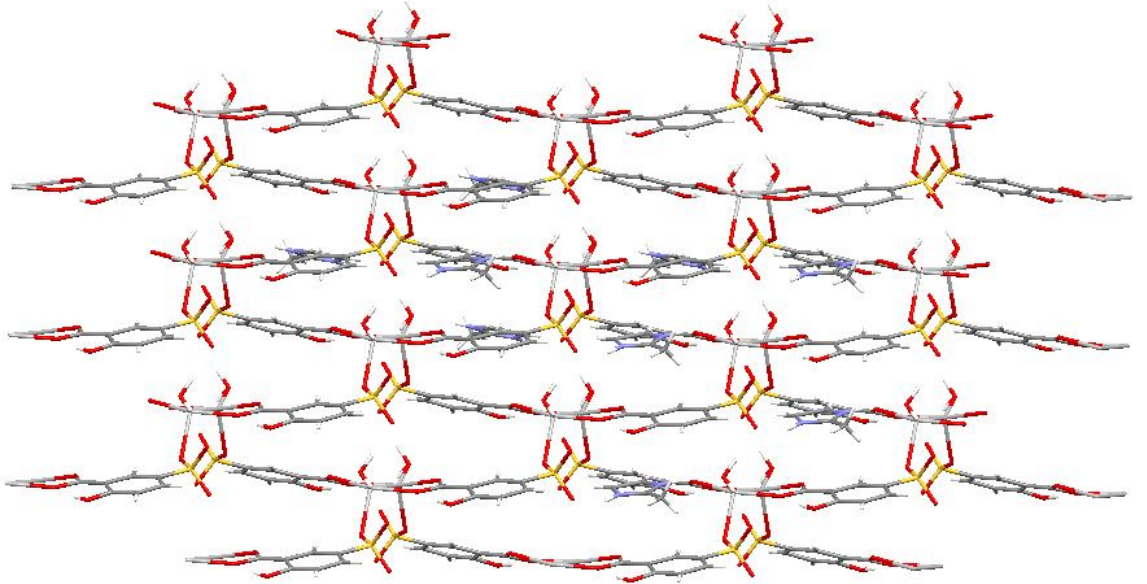


Şekil 4.25. 7 kristalinin Ortep çizimi (Sıcaklık titreşim elipsoidleri %40 olasılıkla verilmiştir).

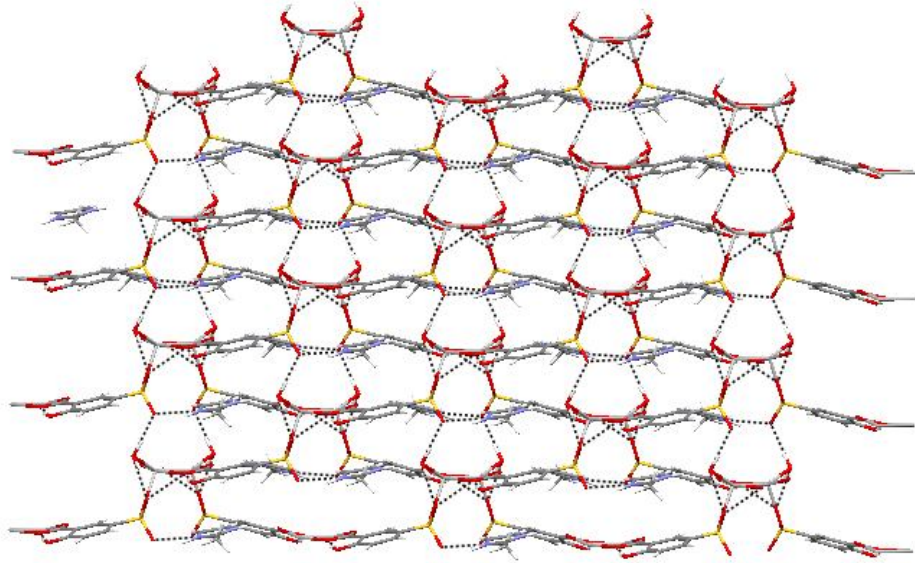
Komplekste 5-sülfosalisilik asit sülfonil ve karboksil gruplarındaki protonları kaybetmiştir. Metal merkezlerine karboksilat grubundaki O atomlarıyla çift dişli koordine olurken, sülfonat grubuna ait O atomuyla komşu moleküle ait Ag(I) iyonuna koordine olarak (μ^2), (001) düzlemi (Şekil 4.26) boyunca bir ve iki boyutlu polimerik zincirleri meydana getirmiştir (Şekil 4.27). Polimerik zincirler arasında 18 üyeli $R_1^3(18)$ halkası oluşmuştur (Şekil 4.28). Kristal yapı 2mim halkası ve Hssal halkaları arasında meydana gelen C11–H11C $\cdots\pi$ etkileşimleri ve diğer molekül arası ve içi hidrojen bağları ile daha kararlı hale gelmiştir. Moleküller arası hidrojen bağı ile kompleks üç boyutlu yapıya ulaşmıştır.



Şekil 4.26. Kompleks 7'nin birim hücre ile birlikte (001) ve (100) düzlemlerinin görüntüsü



Şekil 4.27. 7 kompleksinin 2 boyutlu polimerik yapısı



Şekil 4.28. 7 kompleksinde meydana gelen $R_1^3(18)$ motifleri ve hidrojen bağları

Çizelge 4.35. 7 kompleksine ait kesirsel atom koordinatları ve eşdeğer izotropik yerdeğiştirme parametreleri

	x/a	y/b	z/c	U
AG(1)	0.03132(4)	0.65675(11)	0.20868(3)	0.04677
S	0.00831(12)	0.29286(29)	0.11110(9)	0.03743
O(3)	0.0483(4)	0.3398(9)	0.1709(3)	0.05066
O(4)	-0.1088(4)	0.6472(10)	0.1551(3)	0.05331
O(6)	0.0448(4)	0.7771(10)	0.1210(3)	0.05314
O(1)	-0.0435(4)	0.1224(10)	0.0986(3)	0.05849
O(5)	-0.2165(4)	0.5872(11)	0.0505(3)	0.05233
N(5A)	-0.17827	0.58736	0.07736	0.07849
O(7)	0.1550(4)	0.7106(10)	0.2808(3)	0.05030
N(1)	0.3340(5)	0.6457(12)	0.1417(4)	0.05489
N(1)	0.36813	0.60784	0.12367	0.06587
N(2)	0.2220(5)	0.7130(12)	0.1557(4)	0.05785
N(2)	0.17308	0.73483	0.15334	0.06942
C(11)	0.1995(8)	0.6475(14)	0.0542(5)	0.06436
H(11A)	0.22572	0.60973	0.02527	0.09653
H(11C)	0.17454	0.76669	0.04437	0.09653
N(11B)	0.16060	0.55556	0.05736	0.09653
C(6)	-0.2567(5)	0.6871(11)	0.1232(3)	0.03370
C(7)	-0.1682(6)	0.6830(11)	0.1693(3)	0.03774
C(10)	0.2593(8)	0.6640(13)	0.1109(5)	0.06515
C(9)	0.3626(7)	0.6828(16)	0.2017(5)	0.06541
N(9)	0.41173	0.68311	0.22648	0.07850
C(8)	0.2872(6)	0.7173(17)	0.2070(4)	0.06563
N(8)	0.27730	0.74312	0.24233	0.07876
C(1)	-0.2758(5)	0.6391(11)	0.0670(4)	0.03784
C(5)	-0.3241(5)	0.7348(11)	0.1357(3)	0.03653

Çizelge 4.35. (devam)

	x/a	y/b	z/c	U
N(5)	-0.32188	0.76975	0.17303	0.04383
C(2)	-0.3619(6)	0.6449(13)	0.0248(4)	0.04563
N(2)	-0.36526	0.60943	-0.01262	0.05476
C(3)	-0.4273(6)	0.6944(12)	0.0381(4)	0.04051
N(3)	-0.47718	0.69875	0.01430	0.04861
C(4)	-0.4069(5)	0.7384(11)	0.0942(3)	0.03222
O(2)	-0.0388(4)	0.4473(9)	0.0746(3)	0.04944
N(6B)	0.00500	0.87630	0.10820	0.07(4)
N(6A)	0.01580	0.68620	0.10070	0.06(4)

Çizelge 4.36. 7 kompleksine ait anizotropik yerdeğiştirme parametreleri Å²

	U11	U22	U33	U12	U13	U23
AG(1)	0.0395(5)	0.0670(6)	-0.0365(4)	.0013(3)	0.0142(3)	-0.0031(3)
S	0.038(1)	0.040(1)	0.040(1)	0.004(1)	0.020(1)	-0.004(1)
O(3)	0.056(4)	0.059(4)	0.045(3)	0.015(3)	0.027(3)	-0.002(3)
O(4)	0.043(4)	0.077(5)	0.047(4)	0.003(3)	0.023(3)	-0.009(3)
O(6)	0.061(4)	0.047(4)	0.061(4)	0.002(3)	0.033(3)	0.002(3)
O(1)	0.059(4)	0.056(4)	0.078(5)	-0.008(3)	0.052(4)	-0.013(3)
O(5)	0.046(4)	0.076(4)	0.043(3)	0.012(4)	0.027(3)	-0.006(3)
O(7)	0.049(4)	0.068(4)	0.038(3)	-0.001(3)	0.019(3)	0.004(3)
N(1)	0.042(5)	0.068(6)	0.065(5)	0.000(4)	0.033(4)	-0.007(4)
N(2)	0.052(5)	0.055(5)	0.078(6)	0.003(4)	0.039(4)	-0.008(4)
C(11)	0.10(1)	0.05(1)	0.05(1)	-0.01(1)	0.03(1)	0.00(0)
C(6)	0.032(4)	0.037(4)	0.036(4)	0.000(3)	0.015(3)	0.000(3)
C(7)	0.049(5)	0.033(4)	0.035(4)	0.000(3)	0.018(4)	0.000(3)
C(10)	0.10(1)	0.03(0)	0.07(1)	-0.01(1)	0.03(1)	0.00(0)
C(9)	0.080(8)	0.068(7)	0.051(6)	-0.003(6)	0.023(5)	-0.008(5)
C(8)	0.079(7)	0.073(7)	0.056(6)	-0.003(6)	0.037(5)	-0.004(5)
C(1)	0.040(5)	0.038(4)	0.040(4)	0.001(3)	0.018(4)	-0.003(3)
C(5)	0.044(5)	0.034(4)	0.038(4)	-0.003(3)	0.022(4)	-0.003(3)
C(2)	0.051(6)	0.056(5)	0.034(4)	-0.006(4)	0.017(4)	-0.008(3)
C(3)	0.040(5)	0.045(5)	0.040(4)	0.003(4)	0.015(4)	-0.001(3)
C(4)	0.033(4)	0.034(4)	0.034(4)	0.005(3)	0.018(3)	0.000(3)
O(2)	0.055(4)	0.049(4)	0.052(3)	0.017(3)	0.027(3)	0.003(3)

Çizelge 4.37. 7 kompleksine ait atomlar arası bağ uzunlukları (Å)

Ag(1)-Ag(1)	2.493(1)	S-O(3)	1.496(7)
S-O(1)	1.505(8)	S-C(4)	1.673(9)
S-O(2)	1.531(7)	O(4)-C(7)	1.95(12)
O(6)-N(6A)	0.897(7)	O(5)-N(5A)	0.820(7)
O(5)-C(1)	1.249(12)	O(7)-C(7)	1.194(11)
N(1)-N(1)	0.860(9)	N(1)-C(10)	1.356(17)
N(1)-C(9)	1.449(14)	N(2)-N(2)	0.860(9)
N(2)-C(10)	1.431(15)	C(11)-N(11A)	0.960(13)
C(11)-N(11C)	0.960(12)	C(11)-N(11B)	0.960(13)
C(11)-C(10)	1.529(18)	C(6)-C(1)	1.368(12)

Çizelge 4.37. (devam)

C(6)-C(5)	1.329(12)	C(9)-N(9)	0.930(12)
C(9)-C(8)	1.376(16)	C(8)-N(8)	0.930(11)
C(5)-N(5)	0.930(8)	C(2)-N(2)	0.930(9)
C(2)-C(3)	1.307(14)	C(3)-N(3)	0.930(10)
C(3)-C(4)	1.359(12)		

Çizelge 4.38. 7 kompleksine ait atomlar arası bağ açıları (°)

O(3)-S-O(1)	120.2(5)	O(3)-S-C(4)	92.6(4)
O(3)-S-O(2)	118.1(4)	O(1)-S-C(4)	106.9(5)
O(1)-S-O(2)	104.1(4)	C(4)-S-O(2)	114.6(4)
N(5A)-O(5)-C(1)	109.5(8)	N(1)-N(1)-C(10)	116.5(10)
H(1)-N(1)-C(9)	116.5(10)	C(10)-N(1)-C(9)	127.1(10)
H(2)-N(2)-C(10)	127.9(10)	N(11A)-C(11)-N(11C)	109.5(11)
N(11A)-C(11)-N(11B);	109.5(11)	N(11A)-C(11)-C(10)	109.5(13)
[^] 11 [^] (11) [^] (118)	109.5(14)	H(11C)-C(11)-C(10)	109.5(10)
N(11B)-C(11)-C(10)	109.5(10)	C(1)-C(6)-C(5)	105.3(8)
O(4)-C(7)-O(7)	110.3(9)	N(1)-C(10)-N(2)	99.0(9)
N(1)-C(10)-C(11)	149.7(12)	N(2)-C(10)-C(11)	111.2(11)
N(1)-C(9)-N(9)	134.8(12)	N(1)-C(9)-C(8)	90.4(9)
N(9)-C(9)-C(8)	134.8(12)	C(9)-C(8)-N(8)	120.4(11)
O(5)-C(1)-C(6)	111.1(8)	C(6)-C(5)-N(5)	116.6(9)
N(2)-C(2)-C(3)	116.8(10)	C(2)-C(3)-N(3)	127.4(10)
C(2)-C(3)-C(4)	105.3(9)	N(3)-C(3)-C(4)	127.3(10)
S-C(4)-C(3)	104.7(7)		

Çizelge 4.39. 7 kompleksinin hidrojen bağı geometrisi (Å, °)

Hidrojen bağı geometrileri				
V – H...A	V – H	H...A	V...A	V–H...A (°)
N1 –H1...O1 ⁱ	0.86	1.79	2.596(12)	155
N2 –H2...O6	0.86	2.22	3.057(12)	164
O5–H5A...O4	0.82	2.04	2.825(10)	160
O6–H6A...O2	0.90	1.98	2.860(10)	165
O6–H6B...O1 ⁱⁱ	0.99	1.94	2.891(10)	160
C5–H5...O3	0.93	2.32	2.673(11)	102
C8–H8 ...O7 ⁱⁱⁱ	0.93	2.53	3.232(13)	132
C11–H11A...O5 ^{iv}	0.96	2.29	3.109(14)	143

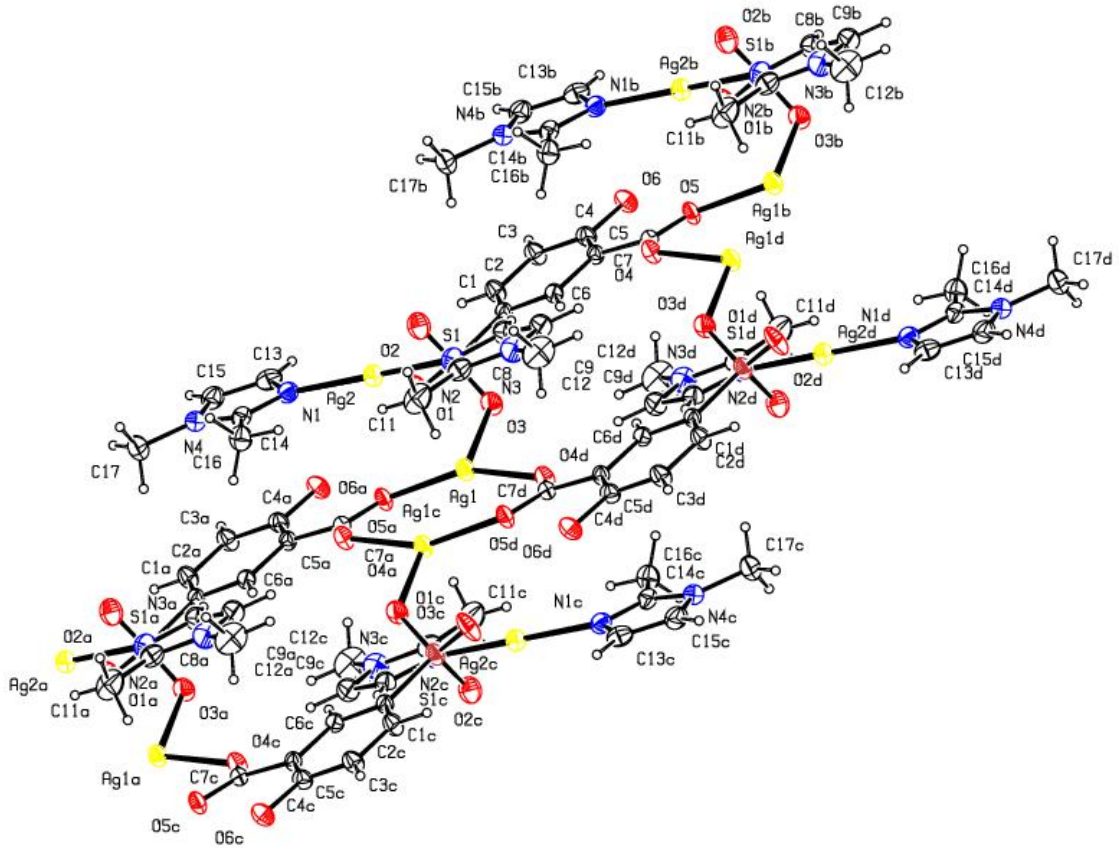
*Simetri kodları:(i) 1/2+x,1/2+y,z; (ii) x,1+y,z; (iii) 1/2-x,1/2+y,1/2-z; (vi) 1/2-x,1/2-y,-z

4.4.7. [Ag₄(1,2dimim)₄ (μ-ssal)₄] (8) kompleklerinin kristal yapısı

Him)₂[Ag₂(μ-HSsal)₂(H₂O)₂] (6) kompleksinin kristal yapısı Şekil 4.29 -4.31’de, bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°), atomik koordinatlar ve eşdeğer izotropik termal

parametreler, anizotropik yer değiştirme parametreleri (\AA^2) ve kompleksinin hidrojen bağı geometrisi izelge 4.41-45’de verilmiştir.

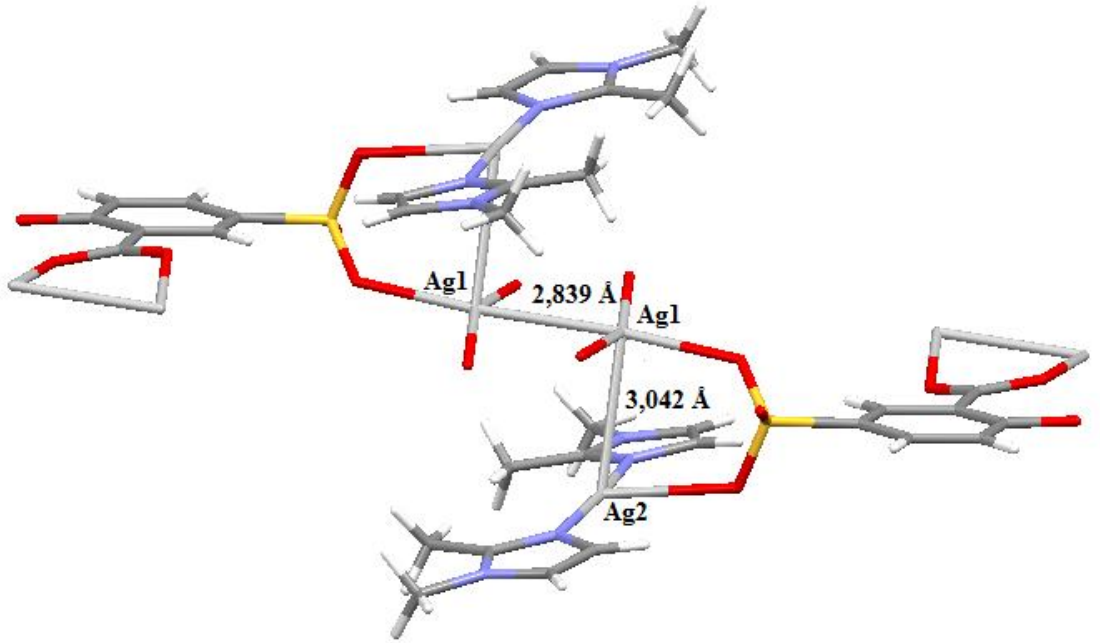
X-ışını kristal verilerine göre kopleks asimetrik birimde bir ssal ligantı, iki 1,2-dmim igantı ve iki Ag(I) atomu içermektedir. Yapıda ssal ligantı sülfonat ve karboksilat gruplarına ait iki O atomu ile Ag(I) atomlarına koordine olur ve metal merkezlerini birbirine bağlar ve düzlemsel iki metalli iki halka meydana getirir. Komplekste her bir Ag(I) atomu bozulmuş kare piramit geometriye sahiptir (şekil 4.29) .



şekil 4.29. 8 kristalinin Ortep izimleri (Sıcaklık titreşim elipsoidleri %40 olasılıkla verilmiştir).

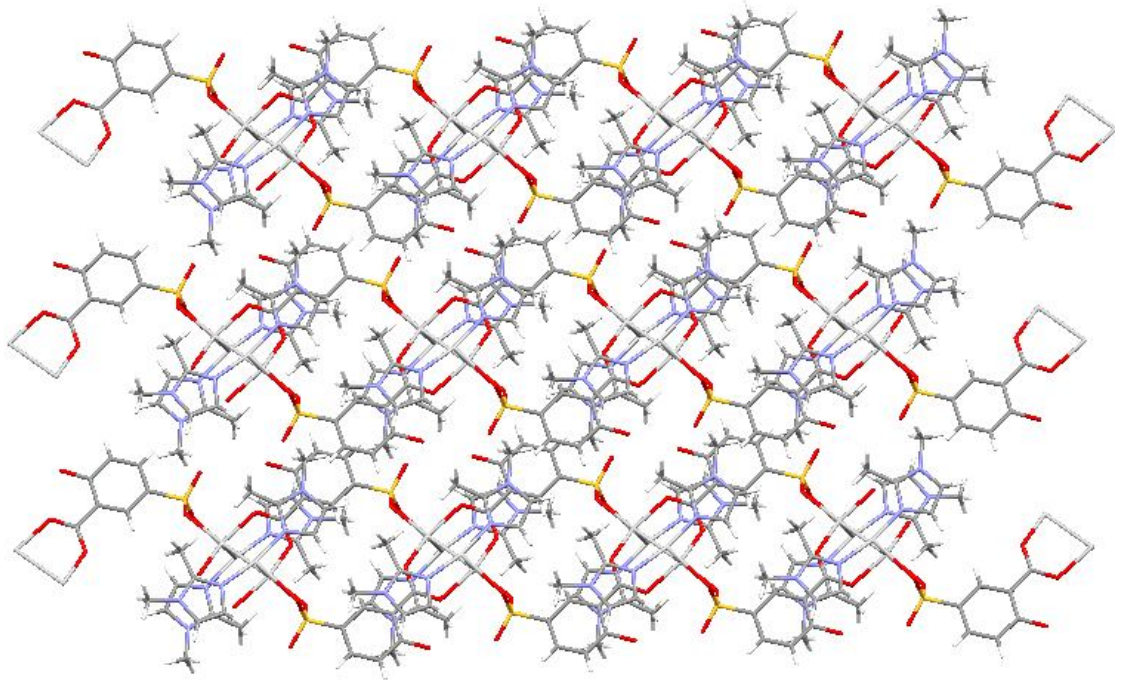
Ag1...Ag1 atomları trans konumdaki iki ssal ligantına ait dört karboksilat oksijeniyle birbirine bağlanır ve aralarındaki mesafe 2,839Å iken, Ag1...Ag2 atomları ssal’ın sülfonat grubuna ait iki oksijen atomu ile birbirine bağlanmakta ve aralarındaki mesafe

Ag1...Ag1 arasındaki mesafeden daha uzun olup 3,042Å'dur (Şekil 4.30). Bu değerler gümüş iyonları için iki van der Waals yarıçapından (3.44 Å) daha kısadır ve gümüş (I) iyonları arasında güçlü bir arjantofilik etkileşim oluşturur. Ag1...Ag1 ve Ag1...Ag2 arasındaki mesafe farkının sülfonat gruplarının bağlanmasında siterik engelin karboksilat gruplarına göre daha fazla olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir ve Ag1...Ag1...Ag2 arasındaki açı 91,81°dir. Sentez 6 ve 7 komplekslerinde Ag...Ag arası mesafe daha kısadır.



Şekil 4.30. 8 kompleksinde Ag(I) atomları arasındaki mesafe (Å)

Komplekste ssal ligantı metal atomlarına dört dışlı koordine olmuştur ve bir boyutlu polimerik zinciri meydana getirmiştir. Zincirler arasında ssal'a ait oksijen atomları ve imidazol ligantına ait hidrojen atomları arasında oluşan C...H...O hidrojen bağları ile kristal yapı iki boyutlu hale gelmiştir (Şekil 4.31). Literatürde sentezlenen Ag₂L(H₂O) ve [Ag₂(HL)₂(H₂O)₃]H₂O (Ma *et al.* 2005), [Mg(H₂O)₆][Ag₂(Hssal)] ve Sr₂Ag₄(Hssal)(H₂O)₁₄ .2H₂O (Gouo *et al.* 2006) kompleksleriyle 8 kompleksi karşılaştırıldığında Ag...Ag bağ mesafesi sentezlenen 8 kompleksinde daha uzundur.



Şekil 4.31. 8 kompleksinin iki boyutlu yapısı

Çizelge 4.40. 8 kompleksine ait kesirsel atom koordinatları ve eşdeğer izotropik yerdeğiştirme parametreleri

	x/a	y/b	z/c	U
Ag(2)	0.10184(5)	0.00742(6)	0.79445(5)	0.05949
Ag(1)	0.11998(5)	0.08356(5)	0.54444(4)	0.05273
S(1)	0.33173(15)	0.29691(17)	0.76259(15)	0.05074
O(5)	0.9655(4)	0.2251(5)	0.6410(4)	0.05434
O(4)	0.7943(4)	0.0619(4)	0.6060(4)	0.05541
O(3)	0.3097(4)	0.2292(5)	0.6349(4)	0.06346
O(1)	0.2598(5)	0.4244(5)	0.7933(5)	0.07867
O(2)	0.3092(5)	0.2021(6)	0.8441(5)	0.07884
O(6)	0.9299(4)	0.4546(4)	0.7941(4)	0.05853
C(1)	0.5109(6)	0.3433(6)	0.7762(5)	0.04148
C(7)	0.8411(6)	0.1821(6)	0.6512(5)	0.04256
N(1)	-0.0453(6)	0.1155(6)	0.9081(5)	0.05450
N(4)	-0.2355(6)	0.1770(6)	1.0050(5)	0.05828
C(2)	0.5612(7)	0.4681(7)	0.8427(6)	0.05524
H(2)	0.49935	0.53024	0.88390	0.06629
C(3)	0.7003(6)	0.5045(7)	0.8506(6)	0.05596
H(3)	0.73184	0.58956	0.89707	0.06716
C(5)	0.7478(6)	0.2838(6)	0.7231(5)	0.04104
N(3)	0.3028(7)	-0.3246(6)	0.5745(6)	0.07349
N(2)	0.2298(6)	-0.1322(6)	0.6811(5)	0.06240
C(6)	0.6047(6)	0.2495(6)	0.7162(5)	0.04384
H(6)	0.57240	0.16383	0.67150	0.05261

Çizelge 4.40. (devam)

C(14)	-0.1745(7)	0.0749(7)	0.9276(6)	0.05378
C(4)	0.7935(6)	0.4125(6)	0.7883(6)	0.04863
C(8)	0.3663(7)	-0.1120(8)	0.6554(6)	0.06366
H(8)	0.41856	-0.02951	0.67905	0.07639
C(17)	-0.3774(8)	0.1744(10)	1.0436(8)	0.08420
H(17A)	-0.39488	0.26005	1.09863	0.12630
H(17B)	-0.39207	0.09821	1.08433	0.12630
H(17C)	-0.43938	0.16339	0.97355	0.12630
C(11)	0.0582(9)	-0.3287(9)	0.6323(8)	0.09659
H(11A)	-0.00364	-0.26474	0.67795	0.14488
H(11B)	0.06645	-0.40805	0.66966	0.14488
H(11C)	0.02210	-0.35813	0.55003	0.14488
C(15)	-0.1407(8)	0.2857(8)	1.0372(6)	0.06662
H(15)	-0.15470	0.37019	1.08938	0.07994
C(12)	0.3065(11)	-0.4689(8)	0.5064(8)	0.10654
H(12A)	0.39733	-0.48642	0.47507	0.15981
H(12C)	0.23946	-0.48315	0.43977	0.15981
H(12B)	0.28519	-0.53135	0.55986	0.15981
C(16)	-0.2436(8)	-0.0596(7)	0.8706(7)	0.06665
H(16A)	-0.17969	-0.11579	0.81972	0.09998
H(16C)	-0.32240	-0.04344	0.82179	0.09998
H(16B)	-0.27362	-0.10690	0.93314	0.09998
C(13)	-0.0239(8)	0.2471(7)	0.9792(6)	0.06597
H(13)	0.05821	0.30027	0.98566	0.07916
C(9)	0.4118(9)	-0.2322(8)	0.5900(7)	0.07206
H(9)	0.50061	-0.24826	0.56125	0.08648
C(10)	0.1942(8)	-0.2606(8)	0.6310(7)	0.06616

Çizelge 4.41. 8 kompleksine ait anizotropik yerdeğiştirme parametreleri Å²

	U11	U22	U33	U12	U13	U23
AG(2)	0.0513(3)	0.0727(4)	0.0572(3)	0.0060(3)	0.0092(2)	0.0180(3)
AG(1)	0.0396(3)	0.0579(3)	0.0553(3)	0.0553(3)	-0.0031(2)	-0.0013(2)
S(1)	0.0343(8)	0.0571(10)	0.0555(9)	-0.0043(7)	0.0049(7)	-0.0009(7)
O(5)	0.031(2)	0.065(3)	0.065(3)	0.001(2)	0.011(2)	0.006(2)
O(4)	0.041(2)	0.052(3)	0.069(3)	0.002(2)	0.008(2)	0.000(2)
O(3)	0.044(3)	0.076(3)	0.059(3)	-0.012(2)	-0.004(2)	-0.010(2)
O(1)	0.040(3)	0.066(3)	0.118(4)	0.016(2)	0.010(3)	-0.013(3)
O(2)	0.058(3)	0.091(4)	0.090(4)	-0.017(3)	0.012(3)	0.029(3)
O(6)	0.035(2)	0.059(3)	0.079(3)	-0.018(2)	-0.005(2)	0.010(2)
C(1)	0.034(3)	0.049(3)	0.040(3)	-0.006(3)	0.003(2)	0.005(2)
C(7)	0.037(3)	0.050(4)	0.041(3)	0.002(3)	0.003(2)	0.010(3)
N(1)	0.054(3)	0.061(3)	0.048(3)	-0.005(3)	0.000(2)	0.011(3)
N(4)	0.051(3)	0.074(4)	0.052(3)	0.009(3)	0.003(3)	0.018(3)
C(2)	0.046(4)	0.049(4)	0.066(4)	0.007(3)	0.006(3)	0.000(3)
C(3)	0.042(4)	0.052(4)	0.066(4)	-0.006(3)	-0.004(3)	-0.004(3)
C(5)	0.036(3)	0.044(3)	0.041(3)	-0.004(2)	0.005(2)	0.005(2)
N(3)	0.086(5)	0.057(4)	0.080(4)	0.012(4)	0.007(4)	0.017(3)
N(2)	0.068(4)	0.060(4)	0.062(4)	-0.002(3)	0.008(3)	0.019(3)
C(6)	0.039(3)	0.050(3)	0.041(3)	-0.007(3)	0.001(2)	0.004(3)
C(14)	0.055(4)	0.063(4)	0.046(4)	-0.001(3)	0.006(3)	0.019(3)
C(4)	0.039(3)	0.052(4)	0.056(4)	-0.007(3)	-0.001(3)	0.015(3)

Çizelge 4.41. (devam)

	U11	U22	U33	U12	U13	U23
C(8)	0.061(5)	0.070(5)	0.064(4)	0.005(4)	0.010(4)	0.019(4)
C(17)	0.062(5)	0.113(7)	0.087(6)	0.028(5)	0.021(4)	0.037(5)
C(11)	0.108(7)	0.098(7)	0.085(6)	-0.045(6)	0.006(5)	0.028(5)
C(15)	0.075(5)	0.070(5)	0.051(4)	0.007(4)	0.001(4)	0.002(3)
C(12)	0.16(1)	0.05(1)	0.10(1)	0.02(1)	0.01(1)	0.01(0)
C(16)	0.065(5)	0.062(5)	0.073(5)	-0.010(4)	0.007(4)	0.014(4)
C(13)	0.077(5)	0.064(5)	0.056(4)	-0.008(4)	-0.015(4)	0.011(3)
C(9)	0.071(5)	0.081(6)	0.069(5)	0.022(5)	0.010(4)	0.022(4)
C(10)	0.079(5)	0.067(5)	0.058(4)	-0.001(4)	0.002(4)	0.025(4)

Çizelge 4.42. 8 kompleksine ait atomlar arası bağ uzunlukları (Å)

AG(2)-N(1)	2.098(6)	AG(2)-N(2)	2.122(6)
AG(1)-AG(1)	2.839(1)	S(1)-O(3)	1.457(5)
S(1)-O(1)	1.436(6)	S(1)-O(2)	1.443(6)
S(1)-C(1)	1.771(6)	O(5)-C(7)	1.277(8)
O(4)-C(7)	1.254(8)	O(6)-C(4)	1.365(8)
C(1)-C(2)	1.370(9)	C(1)-C(6)	1.397(8)
C(7)-C(5)	1.492(9)	N(1)-C(14)	1.335(9)
N(1)-C(13)	1.383(9)	N(4)-C(14)	1.348(9)
N(4)-C(17)	1.449(10)	N(4)-C(15)	1.371(10)
C(2)-H(2)	0.930(7)	C(2)-C(3)	1.376(9)
C(3)-H(3)	0.930(7)	C(3)-C(4)	1.393(9)
C(5)-C(6)	1.409(8)	C(5)-C(4)	1.382(9)
N(3)-C(9)	1.355(11)	N(3)-C(10)	1.345(11)
N(2)-C(8)	1.374(10)	N(2)-C(10)	1.306(10)
C(6)-H(6)	0.930(6)	C(14)-C(16)	1.480(10)
C(8)-H(8)	0.930(8)	C(8)-C(9)	1.351(11)
C(17)-H(17A)	0.960(9)	C(17)-H(17B)	0.960(9)
C(17)-H(17C)	0.960(8)	C(11)-H(11A)	0.960(9)
C(11)-H(11B)	0.960(9)	C(11)-H(11C)	0.960(9)
C(11)-C(10)	1.459(13)	C(15)-H(15)	0.930(8)
C(15)-C(13)	1.342(11)	C(12)-H(12A)	0.960(11)
C(12)-H(12C)	0.960(10)	C(12)-H(12B)	0.960(9)
C(16)-H(16A)	0.960(8)	C(16)-H(16C)	0.960(8)
C(16)-H(16B)	0.960(8)	C(13)-H(13)	0.930(8)
C(9)-H(9)	0.930(9)		

Çizelge 4.43. 8 kompleksine ait atomlar arası bağ açıları (°)

N(1)-AG(2)-N(2)	170.3(3)	O(3)-S(1)-O(1)	112.6(3)
O(3)-S(1)-O(2)	112.1(3)	O(3)-S(1)-C(1)	104.3(3)
O(1)-S(1)-O(2)	114.5(4)	O(1)-S(1)-C(1)	106.3(3)
O(2)-S(1)-C(1)	106.1(3)	S(1)-C(1)-C(2)	122.5(5)
S(1)-C(1)-C(6)	118.9(5)	C(2)-C(1)-C(6)	118.6(6)
O(5)-C(7)-O(4)	124.4(6)	O(5)-C(7)-C(5)	116.4(6)
O(4)-C(7)-C(5)	119.1(6)	AG(2)-N(1)-C(14)	128.7(5)

Çizelge 4.43. (devam)

AG(2)-N(1)-C(13)	125.0(5)	C(14)-N(1)-C(13)	106.3(6)
C(14)-N(4)-C(17)	126.1(7)	C(14)-N(4)-C(15)	107.8(6)
C(17)-N(4)-C(15)	126.1(7)	C(1)-C(2)-H(2)	118.9(7)
C(1)-C(2)-C(3)	122.1(6)	H(2)-C(2)-C(3)	118.9(7)
C(2)-C(3)-H(3)	120.4(7)	C(2)-C(3)-C(4)	119.3(6)
H(3)-C(3)-C(4)	120.4(6)	C(7)-C(5)-C(6)	117.6(5)
C(7)-C(5)-C(4)	123.4(6)	C(6)-C(5)-C(4)	118.9(6)
C(9)-N(3)-C(10)	108.0(7)	AG(2)-N(2)-C(8)	127.9(5)
AG(2)-N(2)-C(10)	124.8(6)	C(8)-N(2)-C(10)	107.0(7)
C(1)-C(6)-C(5)	120.5(6)	C(1)-C(6)-H(6)	119.8(6)
C(5)-C(6)-H(6)	119.8(6)	N(1)-C(14)-N(4)	109.8(6)
N(1)-C(14)-C(16)	125.8(6)	N(4)-C(14)-C(16)	124.4(7)
O(6)-C(4)-C(3)	117.6(6)	O(6)-C(4)-C(5)	121.9(6)
C(3)-C(4)-C(5)	120.5(6)	N(2)-C(8)-H(8)	125.8(8)
N(2)-C(8)-C(9)	108.5(7)	H(8)-C(8)-C(9)	125.8(8)
N(4)-C(17)-H(17A)	109.5(8)	N(4)-C(17)-H(17B)	109.5(8)
N(4)-C(17)-H(17C)	109.5(7)	H(17A)-C(17)-H(17B)	109.5(8)
H(17A)-C(17)-H(17C)	109.5(9)	H(17B)-C(17)-H(17C)	109.5(9)
H(11A)-C(11)-H(11B)	109.5(9)	H(11A)-C(11)-H(11C)	109.5(9)
H(11A)-C(11)-C(10)	109.5(8)	H(11B)-C(11)-H(11C)	109.5(9)
H(11B)-C(11)-C(10)	109.5(8)	H(11C)-C(11)-C(10)	109.5(8)
N(4)-C(15)-H(15)	126.5(8)	N(4)-C(15)-C(13)	107.0(7)
H(15)-C(15)-C(13)	126.5(8)	H(12A)-C(12)-H(12C)	109.5(9)
H(12A)-C(12)-H(12B)	109.5(9)	H(12C)-C(12)-H(12B)	109.5(10)
C(14)-C(16)-H(16A)	109.5(7)	C(14)-C(16)-H(16C)	109.5(7)
C(14)-C(16)-H(16B)	109.5(7)	H(16A)-C(16)-H(16C)	109.5(7)
H(16A)-C(16)-H(16B)	109.5(7)	H(16C)-C(16)-H(16B)	109.5(8)
N(1)-C(13)-C(15)	109.1(7)	N(1)-C(13)-H(13)	125.5(8)
C(15)-C(13)-H(13)	125.5(8)	N(3)-C(9)-C(8)	106.5(7)
N(3)-C(9)-H(9)	126.7(8)	C(8)-C(9)-H(9)	126.7(9)
N(3)-C(10)-N(2)	110.0(7)	N(3)-C(10)-C(11)	123.1(8)
N(2)-C(10)-C(11)	126.8(8)		

Çizelge 4.44. 8 kompleksinin hidrojen bağı geometrisi (Å, °)

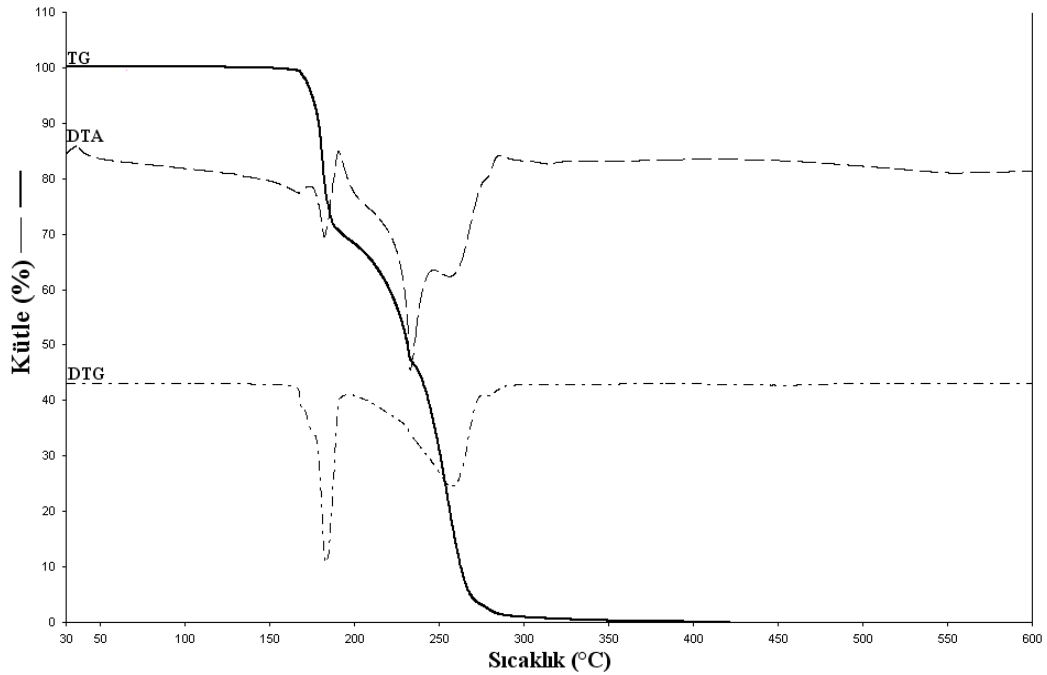
Hidrojen bağı geometrileri				
V – H...A	V – H	H...A	V...A	V–H...A (°)
C6–H6–O4	0.93	2.46	2.771(7)	100
C11–H11B–O6 ⁱ	0.96	2.50	3.292(10)	140
C15–H15–O1 ⁱⁱ	0.93	2.44	3.344(9)	164

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

4.5. Isıl Analiz Çalışmalar

5-sülfosalisilik asit ve komplekslerinin ısıl analiz eğrileri (TG, DTG ve DTA) Şekil 4.32-4.40'da verilmiş, ısıl bozunmalarına ilişkin termoanalitik veriler ise Çizelge 4.46'da özetlenmiştir.

5-sülfosalisilik asit 166°C'ye kadar kararlıdır. 166-197°C ve 197-350°C sıcaklık aralığındaki iki ısılan basamakta bozunmaktadır (Şekil 4.32). H₃ssal yaklaşık 350°C'de tamamen uzaklaşmaktadır.

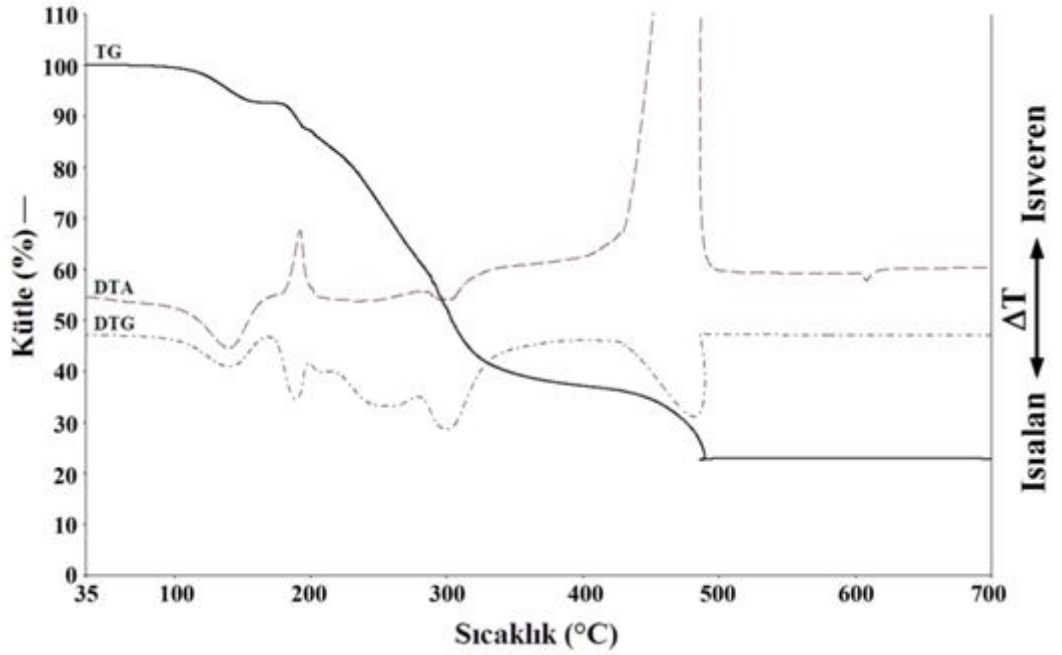


Şekil 4. 32. 5-sülfosalisilik asit'in TG, DTG ve DTA eğrileri

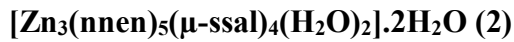
[Cu₃(nnen)₅(μ-ssal)₄(H₂O)₂].H₂O (1)

Şekil 4.33'de görüldüğü gibi 88-154°C sıcaklık aralığına karşılık gelen ilk basamakta iki akua ligantı ve bir kristal su molekülü uzaklaşmaktadır (den. %5,55; teo.%7,07). Takip eden basamakta 154-235°C aralığında 2-dimetilaminoetilamin ligantı yapıdan uzaklaşmış (den. %38,19; teo.%30,52) ve son basamakta 235-520°C aralığında Ssal

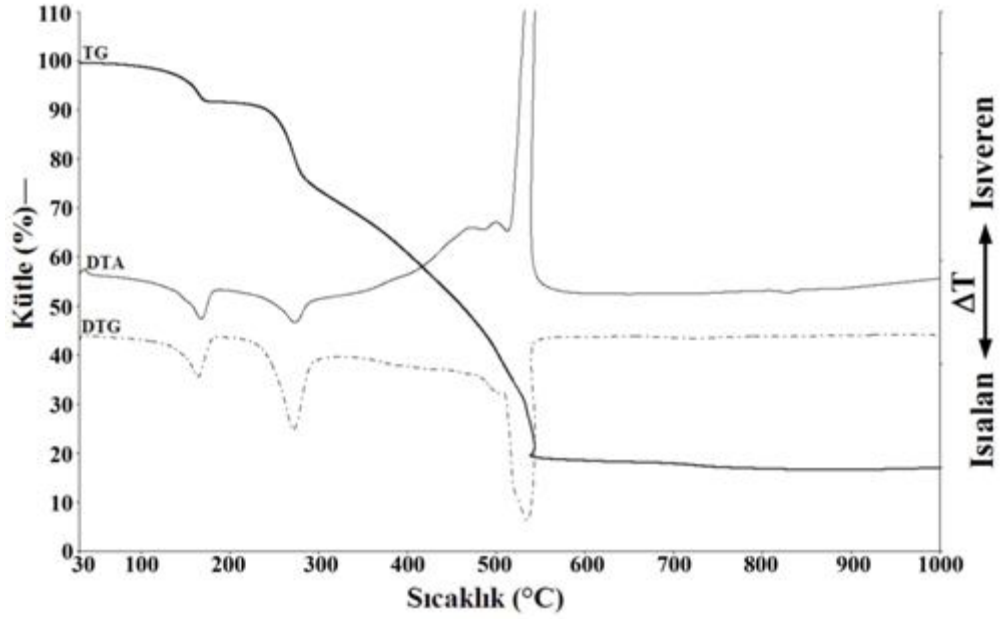
ligantı bozunmuştur (den. %37,71; teo.%37,15). Bu basamağa, DTA eğrisinde şiddetli ısı veren pik eşlik etmektedir (DTA_{max}= 481,64). Bozunma ürünü Cu₃O₄ ve toplam kütle kaybı (den. %81,45) hesaplanan değer ile uyumludur (teo. %78). Yaklaşık 685°C'deki bozunma Cu₃O₄'ün CuO'e dönüşümüne karşılık gelmektedir.



Şekil 4.33. 1 kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri



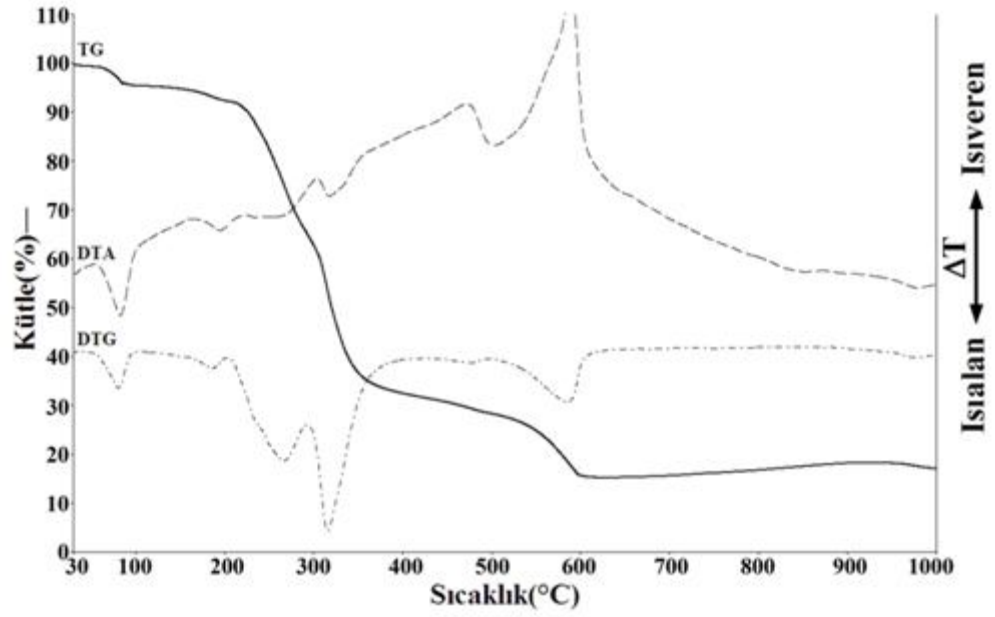
Şekil 4.34.'den de görüldüğü gibi 2 kompleksi üç basamakta bozunmuştur. İlk iki basamakta 127-182°C aralığında akua ligantı ve kristal su molekülü yapıdan uzaklaşmıştır (den. %6,96; teo. 8,38). 182-590°C aralığında nmen ve Ssal ligantları bozunmaktadır (den.%69,84; teo. %71,78). Kompleks için toplam kütle kaybı %76,8'dir (teo.81,78). Bozunma ürünü ZnO 'dur.



Şekil 4.34. 2 kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri

[Cd(nnen)₂(Hssal)(H₂O)].H₂O (3)

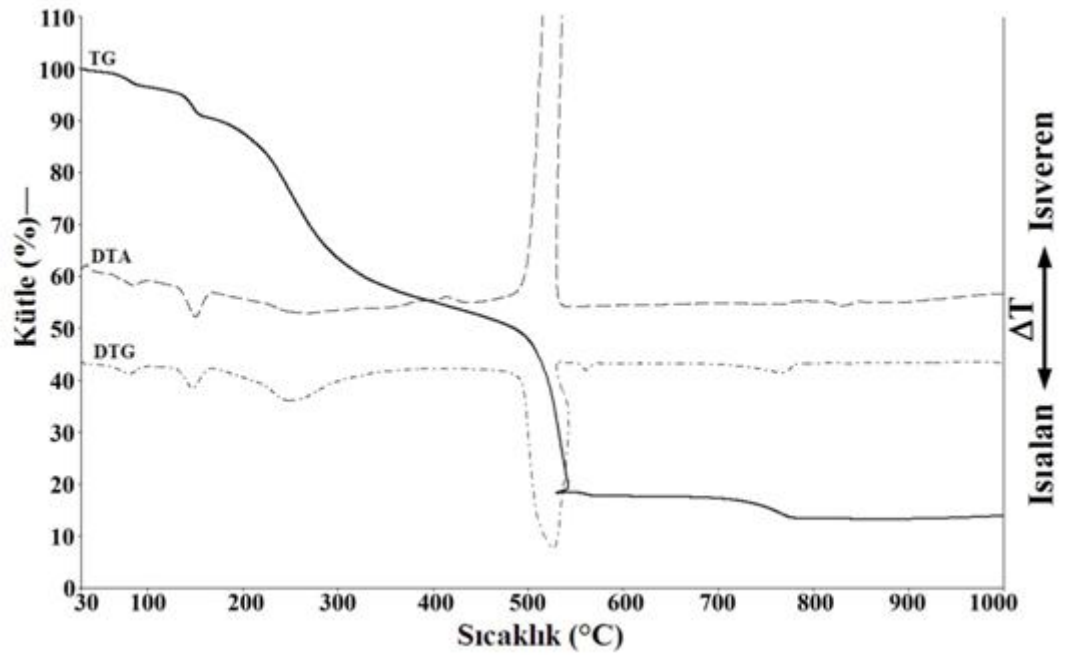
Beş basamakta bozulan **3** kompleksinde (Şekil 4.35), 46-218°C aralığına karşılık gelen bir ve ikinci basamaklarda sırasıyla kristal suyu molekülü (den. %3,32; teo.%3,5) ve akua ligantı uzaklaşmaktadır (den. %3,58; teo.%3,97). Takip eden basamaklarda nnen ve Hssa ligantları 218-640°C aralığında ısı vererek yapıdan uzaklaşmaktadır (den. %74,8; teo.% 75,59). Isıl bozunma ürünü CdO ve toplam kütle kaybı (%81,7), hesaplanan değer (%85) ile uyumludur.



Şekil 4.35. 3 kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri

$[\text{Mn}_3(\mu\text{-ssal})_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{im})_6].\text{H}_2\text{O}$ (4)

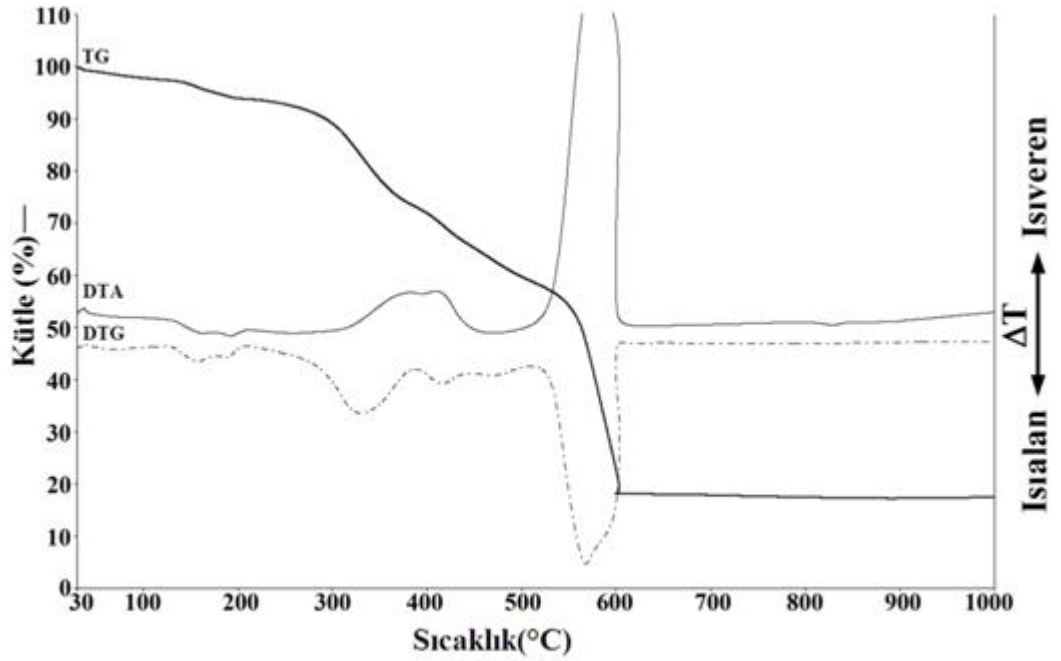
Kompleksinin ısıl bozunması 5 basamakta gerçekleşmektedir (Şekil 4.36). İlk basamakta 57°C 'de kristal su molekülü uzaklaşırken (den. %1,4; teo.%1,06) $99\text{-}128^\circ\text{C}$ aralığına karşılık gelen ikinci basamakta akua ligantı ısı olarak uzaklaşmaktadır (den. %2,85; teo.%3,11). Üç ve dördüncü basamaklarda, $128\text{-}340^\circ\text{C}$ im ligantı yapıdan ısı olarak uzaklaşırken Ssal ligantı bozunmaya başlamıştır (den. %33,32; teo.%36,65). Takip eden basamakta Ssal ligantı yapıdan uzaklamıştır (den. %39,32; teo.%36,05). Toplam kütle kaybı (%76,89), hesaplanan değerle (%82) uyumludur ve bozunma ürünü olan Mn_3O_4 780°C 'de MnO 'te dönüşmüştür.



Şekil 4.36. 4 kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri

[Ni(5mim)₆](Hssal)₃H₂O (5)

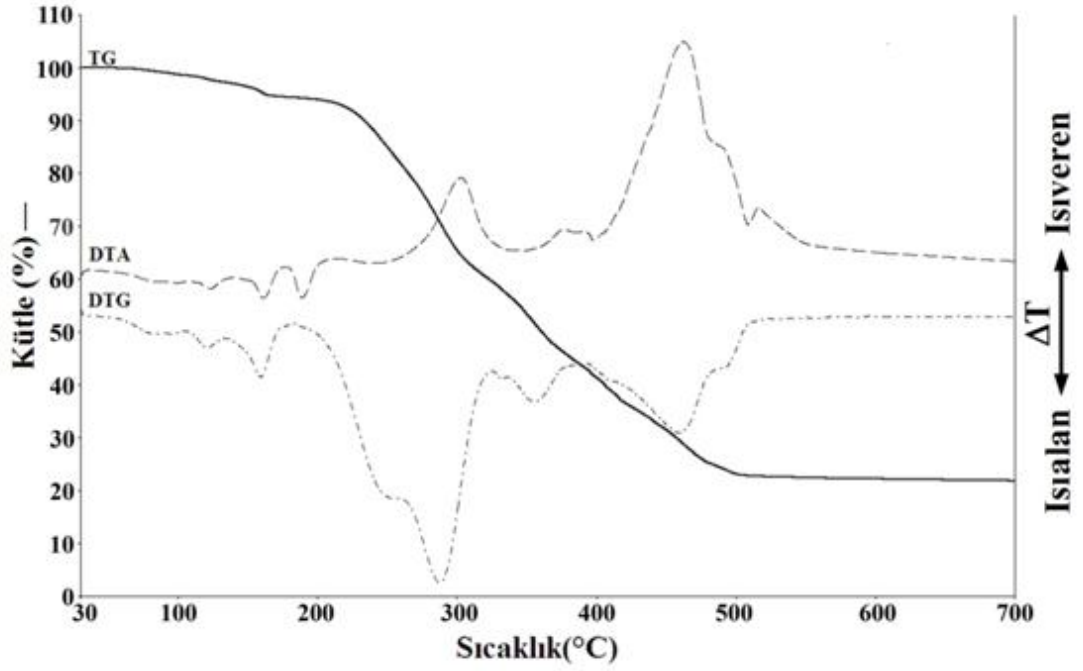
Komplekste 50-130°C aralında kristal suyu uzaklaşmaktadır (Şekil 4.37) (den. %2,28; teo.%2,72). Takip eden basamaklarda 130-462°C aralığında altı adet 4-mim ligantı uzaklaşmıştır (den. %40; teo.%344). Son basamakta Hssal ligantı ısı alarak bozunmuştur (den. %40; teo.%45,84) ve bozunma ürünü NiO'dir. Toplam kütle kaybı (%82,28), hesaplanan değerle (%83) uyumludur.



Şekil 4.37. 5 kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri

(Him)₂[Ag₂(μ-HSsal)₂(H₂O)₂] (6)

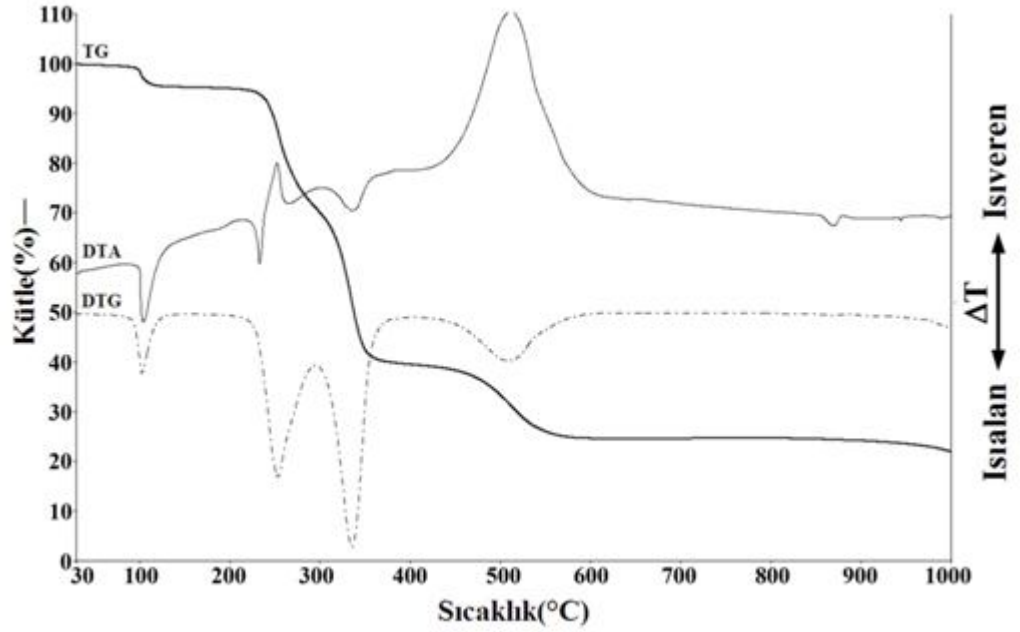
6 kompleksinin ısıl bozunması dört basamakta gerçekleşmektedir (Şekil 4.38). Yapıdaki akua ligantı 98-167°C aralığına karşılık gelen ilk basamakta uzaklaşmıştır (den. %4,76; teo.%6,4). Takip eden ikinci basamakta protonlanmış im ligantı 167-245°C arasında uzaklaşırken (den. %9,45; teo.%11,6), son iki basamakta 245-539°C arasında ssal ligantı ısı olarak bozunmaktadır (den. %65,95; teo.%70,8). Toplam kütle kaybı (%80,16) hesaplanan değere uygundur (%77,5) ve bozunma ürünü AgO 'dir.



Şekil 4.38. 6 kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri

(H2mim)[Ag₂(μ -Hssal)₄(H₂O)₂] (7)

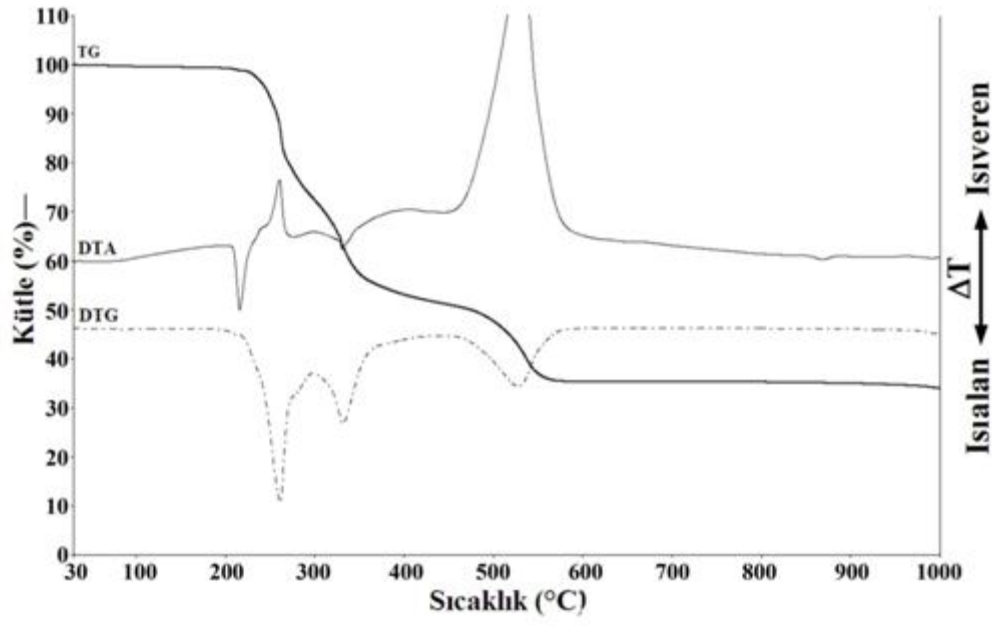
7 kompleksi Şekil 4.39'da görüldüğü gibi 4 basamakta gerçekleşmektedir. İlk basamakta 72-170°C arasında akua ligantı ısı olarak uzaklaşmaktadır (den. %2,98; teo.%4,3). 170-311°C arasına karşılık gelen ikinci basamakta 2mim ligantı yapıdan ayrılmaktadır (den. %25,49; teo.%28,92). Bu basamağı takip eden üçüncü basamakta Hssal ligantı ısı olarak bozunmakta ve son basamakta kalan organik kısım ısı vererek yanmaktadır (den. %46,34; teo.%43). Toplam kütle kaybı ise %74,47'dir (teo.%75). Kompleksin bozunma ürünü AgO'tir.



Şekil 4.39. 7 kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri

[Ag₄(dmen)₄(μ-ssal)₄] (8)

Yapısında su molekülü bulundurmayan **8** kompleksi üç basamakta bozunmaktadır (Şekil 4.40). 171°C'ye kadar kompleksin kararlı olduğu gözlenmiştir. 171-291°C arasında gerçekleşen ilk bozunma basamağına 1,2-dmim ligantı ısı olarak bozunmuştur (den. %30,68; teo.%25). Üçüncü ve dördüncü basamakta Ssal ligantı ısı olarak bozunmakta ve son basamakta kalan organik kısım ısı vererek yanmaktadır (den. %35; teo.%38,85). Toplam kütle kaybı ise %65,68'dir (teo.%65). Kompleksin bozunma ürünü AgO'tir.



Şekil 4.40. 8 kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri

Çizelge 4.46. (1-8) nolu komplekslerin TG, DTG ve DTA eğrilerinden elde edilen termoanalitik sonuçlar*

Kompleksler	Bozunma		DTG _{maks.} (°C)	Uzaklaşan Grup	Ağırlık Kaybı, %		Top. Ağırlık kaybı, %		Önerilen Bozunma Ürünü
	Basa.	Ara.(°C)			Teo.	Den.	Teo.	Den.	
1	1 2-5	154-235 235-520	139(+) 188(+) 300(+) 481(-)	H ₂ O nnen+ssal ⁻³	5,55 75,9	7,07 67,67	80,27	78	[Cu(ssal-3)(nnen)] Cu ₃ O ₄
2	1 2-3	127-182 182-590	164(+) 271(+) 534(-)	H ₂ O nnen+ssal ⁻³	6,96 69,84	8,38 71,78	76,8	81,78	[Zn(ssal-3)(nnen)] Zn ₃ O ₄
3	1-2 3-4	46-218 218-640	99(+) 278(+), 320(+), 598(-)	H ₂ O nnen+ssal ⁻³	3,32 74,8	3,5 75,59	81,7	85	[Cd(ssal-3)(nnen)] CdO
4	1-2 3-4	57-128 128-340	98(+) 147(+), 247(+) 526(-)	H ₂ O im+ssal ⁻³	4,25 73,04	4,16 72,7	76,89	82	[Mn ₃ (μ-ssal) ₄ (im) ₆] Mn ₃ O ₄
5	1 2-3	50-130 130-672	180(+) 329(+), 568(-)	H ₂ O 4-mim+ssal ⁻²	2,28 80	2,72 80,24	82,28	83	[Ni(5mim) ₆](Hssal) ₃ NiO
6	1-2 3-4	98-167 167-539	168(+) 294(+) 480(-)	H ₂ O im+ssal ⁻²	4,76 75,4	6,4 82,4	80,16	77,5	[(Him) ₂][Ag ₂ (μ-HSsal) ₂] AgO
7	1 2-4	72-170 170-630	102(+) 247(+), 335(+), 5085(-)	H ₂ O 2mim+ssal ³⁻	2,98 74,2	4,3 73,6	75,88	75,3	(H ₂ -mim)[Ag ₂ (μ- Hssal) ₄] AgO
8	1 2-3	171-291 291-650	261(+) 325(+) 527(-)	1,2dmim Ssal ³⁻	30,68 35	25 38,85	65,68	65	[Ag ₄ (μ-ssal) ₃] AgO

* (+) Isıalan ve (-) Isıveren

5. SONUÇ ve ÖNERİLER

5.1. Sonuçlar

Tez kapsamında, Mn(II), Cu(II), Zn(II), Ag(I) ve Cd(II)-5-sülfosalisilik asitin, imidazol (im), 1-metilimidazol (1-mim), 2-metilimidazol (2-mim), 1,2dimetilimidazol (1,2dmim), 1,2-dimetilaminoetilamin ile karışık ligantlı sekiz adet kompleksi sentezlenmiştir. Komplekslerin yapıları, elementel analiz, kırmızıaltı, fotoluminesans spektroskopisi teknikleri, ısıl analiz (TG, DTA, DTG) ve X-ışını tek kristal kırınım yöntemleriyle aydınlatılmıştır.

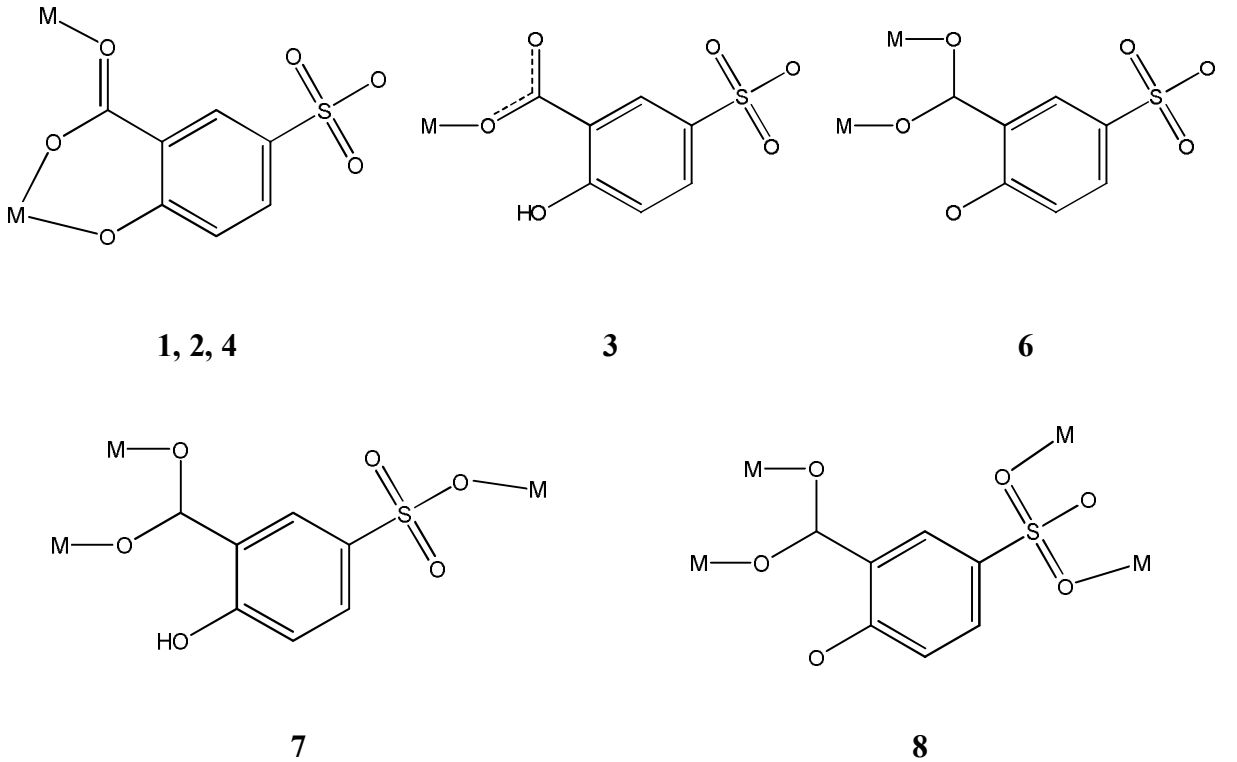
Elementel analiz çalışmaları sonucunda komplekslerin kapalı formüllerinin $[\text{Cu}_3(\text{nnen})_5(\mu\text{-ssal})_4(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**1**), $[\text{Zn}_3(\text{nnen})_5(\mu\text{-ssal})_4(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**2**), $[\text{Cd}(\text{nnen})_2(\text{Hssal})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**3**), $[\text{Mn}_3(\mu\text{-ssal})_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{im})_6]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**4**), $[\text{Ni}(5\text{mim})_6](\text{Hssal})_3\text{H}_2\text{O}$ (**5**), $[\text{Ag}_4(\text{dmen})_4(\mu\text{-ssal})_4]$ (**6**), $(\text{Him})_2[\text{Ag}_2(\mu\text{-Hssal})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (**7**), $(\text{H}_2\text{-mim})[\text{Ag}_2(\mu\text{-Hssal})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ (**8**) şeklinde olduğu belirlenmiştir. Komplekslerin havada kararlı olduğu gözlenmiştir.

d^{10} yapılı Ag(I), Zn(II) ve Cd(II) komplekslerinin oda sıcaklığında katı halde fotoluminesans özellik sergilediği gözlenmiştir.

Uygun tek kristali elde edilen 8 adet kompleksin yapısı X-ışını tek kristal çalışması ile tamamen aydınlatıldı. Komplekslerin genel olarak monoklinik, triklinik sistemlerde kristallendiği ve örgüde molekül içi ve moleküllerarası hidrojen bağları olduğu belirlenmiştir. **1-2-4** kompleksleri üç çekirdekli yapıya sahiptir ve Ssal ligantı iki metal atomu arasında köprü ligant şeklinde davranmıştır. **3** kompleksi tek çekirdekli yapıya sahiptir. **5** Kompleksinde Ssal metal atomuna koordine olmamıştır ve yapıda yük denliğini sağlamaktadır. **6** kompleksinde Ssal ligantı metal merkezleri arasında köprü ligant görevindedir ve yapı supramoleküler etkileşimlerle üç boyutludur. **7** kompleksi

literatürdeki en kısa Ag...Ag bağı mesafesini içermektedir ve iki boyutlu polimerik yapıdadır. **8** kompleksi bir boyutlu polimerik zincire sahiptir.

Hssal ve Ssal ligantı komplekslerde dianyonik ve trianyonik olarak davranmıştır. Hssal ligantının iki farklı koordinasyon sergilediği ve metal atomlarına bir ve üç dişli koordine olduğu, Ssal ligantının ise üç farklı koordinasyon biçiminde metal iyonlarına iki, üç ve dört dişli olarak koordine olduğu gözlenmiştir.



Şekil 5.1. Komplekslerde 5-sülfosalisilik asitin bağlanma biçimleri

Yapılarında akua ligantları ve çözücü molekülleri bulunan komplekslerin statik hava atmosferindeki ısıl analiz eğrileri incelendiğinde ilk basamak dehidrasyon ve çözücü kaybı ile ilişkilidir. Takip eden basamaklarda ise organik ligantlar yapıdan ayrılmaktadır. Tüm komplekslerde bozunma ürünü olarak karşılık gelen metal oksitlerin oluştuğu tespit edilmiştir.

5.2 Öneriler

1. Farklı geçiş metalleri veya lantanitler kullanılarak karışık ligantlı kompleksler sentezlenebilir ve farklı bağlanma modlarına sahip ssal ligantı ile koordinasyon polimerleri elde edilebilir.
2. Farklı pH aralıklarında Hssal ligantının koordinasyon davranışları incelenebilir.
3. Koordinasyon bileşiklerinin biyolojik özelliklerini araştırılabilir ve antimikrobiyal etki gösteren halkalı dikarboksilik asitlerin etkisi ile karşılaştırılabilir.

KAYNAKLAR

- Bekaroglu Ö. ve Tan N. 1990. Anorganik Kimya I. Gazi Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları, Ankara.
- Buser H.J., Schwazzenbach D., Petter W. and Ludi A. 1977. The crystal structure of Prussian Blue: $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. 16, 11.
- Desiraju G.R., Grepioni F., Braga D. and Biradha K. 1996. Hydrogen Bonding in Organometallic Crystals, Transition-Metal Complexes Containing Amido Groups. *Organometallics* 15, 1284-1295.
- Fan S.R. and Zhu L.G. 2005. Poly[[diaquabis(1,10-phenanthroline)bis(13-5-sulfonatosalicylate)tricopper(II)]tetrahydrate]. *Metal-organic papers* E61 (11), m2556-m2558.
- Fan S.R. and Zhu L.G. 2009. In situ 5-sulfosalicylate decarboxylation or dimethylformamide hydrolysis generating supramolecular assembly architectures. *Inorg Chim Acta* 362 (9), 2962-2976.
- Giacovazzo 1992. Fundamentals of crystallography. International Union of crystallography Oxford University Press.
- Giacovazzo G., Monaco H.L., Viterbo D., Scordari F., Gilli G., Zanotti G. and Catti M. 1992. Fundamentals of Crystallography. IUCr, Oxford University Press, New York.
- Gouo G.C, Huang J.S, Liu X., Fu M.L. and Li Q. 2006. Syntheses, structures and fluorescent properties of two silver(I) complexes with 5-sulfo-salicylic acid. *Inorg Chem Commun* 9, 767-771.
- Gündüz T. 1994. Koordinasyon Kimyası. Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları, Ankara.
- Infantes L., Chisholm J. and Motherwell S. 2003. Extended motifs from water and chemical functional groups in organic molecular crystals. *Crystengcomm* 5, 480-486.
- Li J.F., Zhao Y.J., Li X.H. and Hu M.L. 2004. Bis(mu-hydrogen 5-sulfosalicylate)bis[aqua(1,10-phenanthroline)lead(II)]. *Acta Crystallogr E* 60, M1210-M1212.
- Li Q., Fu M.L., Liu X., Guo G.C. and Huang J.S. 2006. Syntheses, structures and fluorescent properties of two silver(I) complexes with 5-sulfo-salicylic acid as ligand templated by alkaline-earth metals. *Inorg Chem Commun* 9 (7), 767-771.
- Ma J.F., Yang J., Li S.L. and Song S.Y. 2005. Two coordination polymers of Ag(I) with 5-sulfosalicylic acid. *Cryst Growth Des* 5 (2), 807-812.
- Ölmez H. and Yılmaz V.T. 2008. Anorganik Kimya Temel Kavramlar. Marmara Kitabevi.
- Sheldrick. 1990. SHELXS-86 University of Göttingen, Germany
- Song J.F., Chen Y., Li Z.G., Zhou R.S., Xu X.Y., Xu J.Q. and Wang T.G. 2007. Syntheses, supramolecular structures and properties of six coordination complexes based on 5-sulfosalicylic acid and bipyridyl-like chelates. *Polyhedron* 26 (15), 4397-4410.
- Stout and Jensen 1989. X-Ray Structure Determination. John Wiley & Sons.
- Tunalı N.K. ve Özkar S. 1993. Anorganik Kimya. Gazi Üniversitesi Yayınevi, Ankara.

- Xu J.Q., Song J.F., Li Z.G. and Xu X.Y. 2007. Syntheses, supramolecular structures and properties of six coordination complexes based on 5-sulfosalicylic acid and bipyridyl-like chelates. *Polyhedron* 26, 4397–4410.
- Yan C.F., Jiang F.L., Chen L., Feng R., Yang M. and Hong M.C. 2009. The d(10) metal-sulfosalicylate complexes: Herring-bone, ladder and double-stranded chain frameworks with green luminescences. *J Solid State Chem* 182 (11), 3162-3170.
- Zhu L.G. and Fan S.R. 2005. Catena-Poly[[cis-diaqua(1,10-phenanthroline- κ 2N,N')-manganese(II)]- μ 2-5-sulfonatosalicylato- κ 2O:O']. *Metal-organic papers* (E61), m1298 m1300.
- Zhu L.G. and Fan S.R. 2006. Catena-Poly[[cis-diaqua(1,10-bipyridine)-manganese(II)]- μ 2-5-sulfonatosalicylato']. *Metal-organic papers* (E62), m292-m294.
- Zhu L.G., Fan S.R. and Vhen M.J. 2005. Cis-Diaquabis(1,10-phenanthroline)nickel(II) 5-sulfonatosalicylate tetrahydrate. *Metal-organic papers* E61, m1724-m1726.

ÖZGEÇMİŞ

01,04,1985 tarihinde Torul'da doğdum. 1991-1996 tarihleri arasında Fatih İlköğretim Okul'unda ilköğretimimi tamamladım. Ortaokulu Mehmet Akif Ersoy İlköğretim Okul'unda 1996-1999 yılları arasında tamamadıktan sonra 1999'da Tefvik Serdar Anadolu Lisesi'ni kazandım ve 2003'te mezun oldum. 2005'te Atatürk Üniversitesi Kimya Bölümü'nü kazandım ve 2009 yılında mezun olduktan sonra aynı yıl içerisinde Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Anorganik Kimya Bilim Dalı'nda yüksek lisansa başladım ve 2012 yılında tamamladım.