

BAZI GEÇİŞ METALLERİ İLE 5-AMİNO VE  
5-HİDROKSİİZOFALAT KOMPLEKSLERİNİN  
SENTEZİ VE YAPISAL KARAKTERİZASYONU

Handan GÜNAY  
Doktora Tezi  
Kimya Anabilim Dalı  
Ağustos- 2015

BAZI GEÇİŞ METALLERİ İLE 5-AMİNO VE 5-HİDROKSİİZOFTALAT  
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE YAPISAL KARAKTERİZASYONU

Handan GÜNAY

DUMLUPINAR ÜNİVERSİTESİ

Fen Bilimleri Enstitüsü

Lisansüstü Eğitim Öğretim ve Sınav Yönetmeliği Uyarınca

Kimya Anabilim Dalında

DOKTORA TEZİ

Olarak Hazırlanmıştır.

Danışman: Doç. Dr. Alper Tolga ÇOLAK

Ağustos – 2015

**KABUL VE ONAY SAYFASI**

Handan GÜNAY'ın DOKTORA tezi olarak hazırladığı "Bazı Geçiş Metalleri ile 5-Amino ve 5-Hidroksiizoftalat Komplekslerinin Sentezi ve Yapısal Karakterizasyonu" başlıklı bu çalışma, jürimizce Dumlupınar Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

10/08/2015

Üye : Doç. Dr. Alper Tolga ÇOLAK (Danışman)

Üye : Prof. Dr. Okan Zafer YEŞİLEL

Üye : Prof. Dr. M. Kasım ŞENER

Üye : Doç. Dr. Filiz YILMAZ

Üye : Doç. Dr. Rafet KILINÇARSLAN

Fen Bilimleri Enstitüsünün Yönetim Kurulu'nun ... / ... / .... gün ve ..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Hasan GÖÇMEZ  
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

**ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANI**

Bu tezin hazırlanmasında Akademik kurallara riayet ettiğimizi, özgün bir çalışma olduğunu ve yapılan tez çalışmasının bilimsel etik ilke ve kurallara uygun olduğunu, çalışma kapsamında teze ait olmayan veriler için kaynak gösterildiğini ve kaynaklar dizininde belirtildiğini, Yüksek Öğretim Kurulu tarafından kullanılmak üzere önerilen ve Dumlupınar Üniversitesi tarafından kullanılan İntihal Programı ile tarandığını ve benzerlik oranının %7 çıktığını beyan ederiz. Aykırı bir durum ortaya çıktığı takdirde tüm hukuki sonuçlara razı olduğumuzu taahhüt ederiz.

Danışman Adı Soyadı

Öğrenci Adı Soyadı

Doç. Dr. Alper Tolga ÇOLAK

Handan GÜNAY

## BAZI GEÇİŞ METALLERİ İLE 5-AMİNO VE 5-HİDROKSİİZOFTALAT KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE YAPISAL KARAKTERİZASYONU

Handan GÜNAY

Kimya, Doktora Tezi, 2015

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Alper Tolga ÇOLAK

### ÖZET

Bu çalışmada bazı geçiş metallere (M(II): Mn, Co, Ni, Cu, Zn ve Ag(I), Mo(III)), 5-aminoizoftalik asit ( $H_2aip$ ), 5-hidroksiizoftalik asit ( $H_2aip$ ) ve nötral ligantlarla 13'ü tek kristal, 6'sı polikristal olmak üzere 19 kompleksi sentezlendi. Bu komplekslerde imidazol, piridin, amin, kinolin ve tiyol türevli organik moleküller ikincil ligant olarak kullanıldı. Tüm komplekslerin yapısı elementel analiz, manyetik duyarlık ölçümleri, FT-IR, UV-Vis., kütle, atomik absorpsiyon spektroskopisi, X-ışınları toz kristal difraksiyonu ve termik analiz (TG-DTA-DTG) teknikleri ile karakterize edildi. Kristal halde sentezlenen komplekslerin kesin yapıları X-ışınları tek kristal yöntemi ile yapıları aydınlatıldı. Ayrıca Zn(II) ve Ag(I) komplekslerinin lüminesans çalışmaları da yapıldı ve komplekslerde kırmızıya kayma gözlemlendi. Manyetik analiz çalışmalarına göre Zn(II) ve Ag(I) komplekslerinin diyamanyetik; Mn(II), Co(II), Ni(II), Mo(III) ve Cu(II) paramanyetik oldukları belirlendi. Termik analiz çalışmasında kontrollü sıcaklık programı uygulamak suretiyle komplekslerin yapısından ayrılan gruplar incelendi. Uygulanan sıcaklık ile komplekslerden ilk olarak su moleküllerinin daha sonra ikincil ligant(lar)ın ve son olarak da anyonik ligantın uzaklaştığı tespit edildi. Komplekslerin ve ligantların fonksiyonel gruplarına ait karakteristik titreşim değerleri FT-IR spektrumlarından bulundu. Ligantların metal iyonuna koordine olduğu bağa ait titreşimin kompleksleşmeden sonra daha düşük dalga sayısına kaydığı tespit edildi. Kütle spektrumlarından komplekslerin molekül ağırlıkları, UV-Vis. spektrumlarından ise d-d, ligant içi ve yük aktarım geçişleri tespit edildi. X-ışınları tek kristal analizi sonucunda komplekslerden on ikisinin polimerik yapıda, altı tanesinin iki boyutlu, beş tanesinin bir boyutlu ve bir tanesinin de sıfır boyutlu olduğu tespit edildi. Komplekslerin bozulmuş oktahedral geometrileri, ikincil nötral ligantlarla ve/veya akua ligantlarının metal atomlarına koordinasyonu ile tamamlanmaktadır. Kristal analiz sonuçlarından komplekslerin hidrojen bağları, C-H $\cdots$  $\pi$  ve  $\pi \cdots \pi$  etkileşimleri ile üç boyutlu yapıya ulaştığı görüldü.

**Anahtar Kelimeler:** 5-aminoizoftalik asit, 5-hidroksiizoftalik asit, Koordinasyon polimeri.

## **SYNTHESES AND STRUCTURAL CHARACTERIZATIONS OF 5-AMINO AND 5-HYDROXYISOPHTHALATE COMPLEXES WITH SOME TRANSITION METALS**

Handan GÜNEY

Chemistry, PhD Thesis, 2015

Thesis Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Alper Tolga ÇOLAK

### **SUMMARY**

In this study, 19 complexes which 13 of these crystal and 6 amorphous were synthesized with some transition metals (M(II): Mn, Co, Ni, Cu, Zn and Ag(I), Mo(III)), 5-aminoisophthalic acid (H<sub>2</sub>aip), 5-hydroxyisophthalic acid (H<sub>2</sub>hip) and neutral ligands. Imidazole, pyridine, amine, quinoline and thiol derivative organic molecules were used as secondary ligands in the complexes. All complexes were characterized by elemental analysis, magnetic susceptibility measurements, FT-IR, UV-Vis., mass, atomic absorption spectroscopy, powder X-ray diffraction and thermic analysis (TG-DTA-DTG) techniques. The structural analyses were characterized with X-ray single crystal structure of synthesized complexes as crystal. In addition to these analyses, involving Zn(II) and Ag(I) metal ion complexes were analyzed with luminescence analysis. The emission bands of the complexes are red-shifted. It was determined that Zn(II) ve Ag(I) complexes are diamagnetic, Mn(II), Co(II), Ni(II), Mo(III) ve Cu(II) are paramagnetic. Decomposition groups of complexes were investigated by controlled temperature programme in thermic analyses. Firstly water molecules, then secondary neutral ligand(s) and finally anionic ligands were removed through temperature. Characteristic vibrations of functional groups of ligands and complexes were found from IR spectra. The wave numbers of the vibrations of bonds which provide electrons to metal ions are observed fallen wavenumber than vibration of related bond which free moleules after being complex. Molecular weight from mass spectroscopy, d-d, ligand and LMCT transitions from UV-vis. were determined. X-ray single crystal analyses reveal that 12 complexes are polymeric, 6 complexes are 2D and one of complexes are 0D. Three dimensional structure were formed via hydrogen bonds, C-H... $\pi$  and  $\pi$ ... $\pi$  interactions.

**Keywords:** 5-aminoisophthalic acid, 5-hydroxyisophthalic acid, Coordination polymer.

## TEŞEKKÜR

Doktora eğitimim süresince bilgilerini ve deneyimlerini tüm içtenliğiyle aktaran, doğru bilgiye ulaşmam için her zaman yol gösterici olan danışman hocam Sayın Doç. Dr. Alper Tolga ÇOLAK'a,

Değerli katkılarından dolayı tez izleme jürimde bulunan Sayın Prof. Dr. Okan Zafer YEŞİLEL ve Doç. Dr. Filiz YILMAZ'a,

Komplekslerin X-ışınları tek kristal yöntemi ile yapılarının aydınlatılmasında, kristal verilerinin toplanmasında katkıda bulunan Sayın Prof. Dr. Orhan BÜYÜKGÜNGÖR, Prof. Dr. Murat TAŞ'a ve Doç. Dr. Tuncay TUNÇ'a,

Doktora çalışmalarım sırasında, komplekslerin X-ışınları tek kristal verilerinin değerlendirilmesinde, çözümünde ve yorumlanmasında katkısı olan Sayın Prof. Dr. Okan Zafer YEŞİLEL ve Yrd. Doç. Dr. Ersin TEMEL'e,

Kristallerin çözümündeki programların kullanımı konusunda yardımcı olan Sayın Prof. Dr. Murat TAŞ'a,

Komplekslerin FT-IR spektrumlarının çekiminde yardımcı olan Sayın Prof. Dr. Zeki KARTAL'a, lüminesans analiz çalışmalarındaki yardımından dolayı Arş. Gör. Mürsel ARICI ve termal analiz çalışmalarında yardımcı olan Semanur ŞEN'e, laboratuvar çalışmalarında yardımlarını gördüğüm Erdem BEŞLİ ve diğer arkadaşlarıma,

Doktora eğitimim süresince manevi desteklerini gördüğüm arkadaşlarım Gülistan S. DERİCİ ve Gülkibar MUTLU'ya,

Tezle ilgili yardımları ve her konudaki desteği için Fatih ACAR'a,

Tez çalışmam süresince hiçbir konuda desteklerini esirgemeyen, varlıklarını her zaman yanımda hissettiğim annem Yıldız GÜNAY, babam İsmail GÜNAY, kardeşlerim Candan BATMAZ ve Ceylan CAN'a;

çok teşekkür ediyorum.

## İÇİNDEKİLER

### Sayfa

ÖZET .....	v
SUMMARY .....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xiv
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	xxi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xxiiv
1. GİRİŞ .....	1
2. LİTERATÜR ÖZETİ.....	7
2.1. 5-aminoizoftalik asidin Literatür Çalışması.....	8
2.2. 5-hidroksiizoftalik asidin Literatür Çalışması .....	24
3. MATERYAL VE YÖNTEM .....	39
3.1. Materyal .....	39
3.2. Yöntem .....	39
3.3. Komplekslerin Sentezi .....	40
4. BULGULAR VE TARTIŞMA .....	45
4.1. $[\text{Mn}(\mu_3\text{-aip})(\text{etim})_2]_n$ (1) Kompleksinin Analizleri Ve Yapısı.....	46
4.1.1. $[\text{Mn}(\mu_3\text{-aip})(\text{etim})_2]_n$ (1) kompleksinin elementel analiz ve AAS verileri .....	46
4.1.2. $[\text{Mn}(\mu_3\text{-aip})(\text{etim})_2]_n$ (1) kompleksinin FT-IR spektroskopisi.....	46
4.1.3. $[\text{Mn}(\mu_3\text{-aip})(\text{etim})_2]_n$ (1) kompleksinin manyetik duyarlık ve UV-Vis. spektroskopisi .....	49
4.1.4. $[\text{Mn}(\mu_3\text{-aip})(\text{etim})_2]_n$ (1) kompleksinin kristal yapısı .....	50
4.1.5. $[\text{Mn}(\mu_3\text{-aip})(\text{etim})_2]_n$ (1) kompleksinin termik analiz ve X-ışınları toz difraksiyon (XRPD) çalışmaları.....	53
4.1.6. $[\text{Mn}(\mu_3\text{-aip})(\text{etim})_2]_n$ (1) kompleksinin kütle spektroskopisi çalışmaları .....	55
4.2. $[\text{Co}(\mu_3\text{-aip})(\text{mim})]_n$ (2) Kompleksinin Analizleri Ve Yapısı .....	55
4.2.1. $[\text{Co}(\mu_3\text{-aip})(\text{mim})]_n$ (2) kompleksinin elementel analiz ve AAS verileri.....	55
4.2.2. $[\text{Co}(\mu_3\text{-aip})(\text{mim})]_n$ (2) kompleksinin FT-IR spektroskopisi .....	56
4.2.3. $[\text{Co}(\mu_3\text{-aip})(\text{mim})]_n$ (2) kompleksinin manyetik duyarlık ve UV-Vis. spektroskopisi .....	57
4.2.4. $[\text{Co}(\mu_3\text{-aip})(\text{mim})]_n$ (2) kompleksinin kristal yapısı.....	58



## İÇİNDEKİLER(devam)

### Sayfa

4.2.5. [Co( $\mu_3$ -aip)(mim)] <sub>n</sub> (2) kompleksinin termik analiz ve X-ışınları toz difraksiyon (XRPD) çalışmaları.....	61
4.2.6. [Co( $\mu_3$ -aip)(mim)] <sub>n</sub> (2) kompleksinin kütle spektroskopisi çalışmaları.....	63
4.3. [Ni( $\mu$ -aip)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (tmen)] <sub>n</sub> (3) Kompleksinin Analizleri Ve Yapısı.....	63
4.3.1. [Ni( $\mu$ -aip)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (tmen)] <sub>n</sub> (3) kompleksinin elementel analiz ve AAS verileri .....	63
4.3.2. [Ni( $\mu$ -aip)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (tmen)] <sub>n</sub> (3) kompleksinin FT-IR spektroskopisi.....	64
4.3.3. [Ni( $\mu$ -aip)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (tmen)] <sub>n</sub> (3) kompleksinin manyetik duyarlık ve UV-Vis. spektroskopisi .....	65
4.3.4. [Ni( $\mu$ -aip)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (tmen)] <sub>n</sub> (3) kompleksinin kristal yapısı .....	67
4.3.5. [Ni( $\mu$ -aip)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (tmen)] <sub>n</sub> (3) kompleksinin X-ışınları toz difraksiyon (XRPD) çalışmaları.....	71
4.3.6. [Ni( $\mu$ -aip)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (tmen)] <sub>n</sub> (3) kompleksinin kütle spektroskopisi çalışmaları .....	72
4.4. {H <sub>2</sub> dap[Zn <sub>2</sub> ( $\mu$ -aip)( $\mu_3$ -aip) <sub>2</sub> ]·8H <sub>2</sub> O} <sub>n</sub> (4) Kompleksinin Analizleri Ve Yapısı .....	73
4.4.1. {H <sub>2</sub> dap[Zn <sub>2</sub> ( $\mu$ -aip)( $\mu_3$ -aip) <sub>2</sub> ]·8H <sub>2</sub> O} <sub>n</sub> (4) kompleksinin elementel analiz ve AAS verileri.....	73
4.4.2. {H <sub>2</sub> dap[Zn <sub>2</sub> ( $\mu$ -aip)( $\mu_3$ -aip) <sub>2</sub> ]·8H <sub>2</sub> O} <sub>n</sub> (4) kompleksinin FT-IR spektroskopisi .....	73
4.4.3. {H <sub>2</sub> dap[Zn <sub>2</sub> ( $\mu$ -aip)( $\mu_3$ -aip) <sub>2</sub> ]·8H <sub>2</sub> O} <sub>n</sub> (4) kompleksinin UV-Vis. spektroskopisi....	75
4.4.4. H <sub>2</sub> dap[Zn <sub>2</sub> ( $\mu$ -aip)( $\mu_3$ -aip) <sub>2</sub> ]·8H <sub>2</sub> O} <sub>n</sub> (4) kompleksinin kristal yapısı.....	76
4.4.5. {H <sub>2</sub> dap[Zn <sub>2</sub> ( $\mu$ -aip)( $\mu_3$ -aip) <sub>2</sub> ]·8H <sub>2</sub> O} <sub>n</sub> (4) kompleksinin termik analiz ve X-ışınları toz difraksiyon çalışmaları (XRPD).....	80
4.4.6. {H <sub>2</sub> dap[Zn <sub>2</sub> ( $\mu$ -aip)( $\mu_3$ -aip) <sub>2</sub> ]·8H <sub>2</sub> O} <sub>n</sub> (4) kompleksinin kütle spektroskopisi çalışmaları.....	82
4.4.7. {H <sub>2</sub> dap[Zn <sub>2</sub> ( $\mu$ -aip)( $\mu_3$ -aip) <sub>2</sub> ]·8H <sub>2</sub> O} <sub>n</sub> (4) kompleksinin fotolüminesans spektroskopisi çalışmaları.....	82
4.5. {[Zn <sub>2</sub> ( $\mu_3$ -Haip) <sub>2</sub> ( $\mu$ -aip)]·5H <sub>2</sub> O} <sub>n</sub> (5) Kompleksinin Analizleri Ve Yapısı.....	84
4.5.1. {[Zn <sub>2</sub> ( $\mu_3$ -Haip) <sub>2</sub> ( $\mu$ -aip)]·5H <sub>2</sub> O} <sub>n</sub> (5) kompleksinin elementel analiz ve AAS verileri .....	84
4.5.2. {[Zn <sub>2</sub> ( $\mu_3$ -Haip) <sub>2</sub> ( $\mu$ -aip)]·5H <sub>2</sub> O} <sub>n</sub> (5) kompleksinin FT-IR spektroskopisi .....	84
4.5.3. {[Zn <sub>2</sub> ( $\mu_3$ -Haip) <sub>2</sub> ( $\mu$ -aip)]·5H <sub>2</sub> O} <sub>n</sub> (5) kompleksinin UV-Vis. spektroskopisi .....	85
4.5.4. {[Zn <sub>2</sub> ( $\mu_3$ -Haip) <sub>2</sub> ( $\mu$ -aip)]·5H <sub>2</sub> O} <sub>n</sub> (5) kompleksinin kristal yapısı .....	86
4.5.5. {[Zn <sub>2</sub> ( $\mu_3$ -Haip) <sub>2</sub> ( $\mu$ -aip)]·5H <sub>2</sub> O} <sub>n</sub> kompleksinin termik analiz ve X-ışınları toz difraksiyon çalışmaları (XRPD) .....	88
4.5.6. {[Zn <sub>2</sub> ( $\mu_3$ -Haip) <sub>2</sub> ( $\mu$ -aip)]·5H <sub>2</sub> O} <sub>n</sub> (5) kompleksinin kütle spektroskopisi çalışmaları .....	90
4.5.7. {[Zn <sub>2</sub> ( $\mu_3$ -Haip) <sub>2</sub> ( $\mu$ -aip)]·5H <sub>2</sub> O} <sub>n</sub> (5) kompleksinin fotolüminesans spektroskopisi çalışmaları.....	90
4.6. [Mo <sub>2</sub> ( $\mu$ -Haip) <sub>2</sub> (aip) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] (6) Kompleksinin Analizleri Ve Yapısı.....	91
4.6.1. [Mo <sub>2</sub> ( $\mu$ -Haip) <sub>2</sub> (aip) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] (6) kompleksinin manyetik duyarlık ve elementel analiz çalışmaları .....	91
4.6.2. [Mo <sub>2</sub> ( $\mu$ -Haip) <sub>2</sub> (aip) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] (6) kompleksinin FT-IR spektroskopisi.....	92
4.6.3. [Mo <sub>2</sub> ( $\mu$ -Haip) <sub>2</sub> (aip) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] (6) kompleksinin kristal yapısı .....	93

## İÇİNDEKİLER(devam)

### Sayfa

4.6.4. [Mo( $\mu$ -Haip)(aip)(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ] (6) kompleksinin termik analiz ve X-ışınları toz difraksiyon çalışmaları (XRPD) .....	95
4.7. [Ag( $\mu_4$ -Haip)] <sub>n</sub> (7) Kompleksinin Analizleri Ve Yapısı .....	97
4.7.1. [Ag( $\mu_4$ -Haip)] <sub>n</sub> (7) kompleksinin elementel analiz ve AAS verileri .....	97
4.7.2. [Ag( $\mu_4$ -Haip)] <sub>n</sub> (7) kompleksinin FT-IR spektroskopisi .....	97
4.7.3. [Ag( $\mu_4$ -Haip)] <sub>n</sub> (7) kompleksinin UV-Vis. spektroskopisi.....	98
4.7.4. [Ag( $\mu_4$ -Haip)] <sub>n</sub> (7) kompleksinin kristal yapısı.....	99
4.7.5. [Ag( $\mu_4$ -Haip)] <sub>n</sub> (7) kompleksinin termik analiz ve X-ışınları toz difraksiyon (XRPD) çalışmaları.....	102
4.7.6. [Ag( $\mu_4$ -Haip)] <sub>n</sub> (7) kompleksinin kütle spektroskopisi çalışmaları.....	104
4.7.7. [Ag( $\mu_4$ -Haip)] <sub>n</sub> (7) kompleksinin fotoluminesans spektroskopisi çalışmaları .....	104
4.8. {[Co(aip)(2amp)]·2H <sub>2</sub> O} <sub>n</sub> (8) Kompleksinin Analizleri Ve Yapısı .....	105
4.8.1. {[Co(aip)(2amp)]·2H <sub>2</sub> O} <sub>n</sub> (8) kompleksinin elementel analiz ve AAS verileri....	105
4.8.2. {[Co(aip)(2amp)]·2H <sub>2</sub> O} <sub>n</sub> (8) kompleksinin FT-IR spektroskopisi.....	106
4.8.3. {[Co(aip)(2amp)]·2H <sub>2</sub> O} <sub>n</sub> (8) kompleksinin manyetik duyarlık ve UV-Vis. spektroskopisi .....	107
4.8.4. {[Co(aip)(2amp)]·2H <sub>2</sub> O} <sub>n</sub> (8) kompleksinin termik analiz ve X-ışınları toz difraksiyon (XRPD) çalışmaları .....	108
4.8.5. {[Co(aip)(2amp)]·2H <sub>2</sub> O} <sub>n</sub> (8) kompleksinin kütle spektroskopisi çalışmaları .....	110
4.8.6. {[Co(aip)(2amp)]·2H <sub>2</sub> O} <sub>n</sub> (8) kompleksinin önerilen yapısı .....	110
4.9. [Co( $\mu$ -hip)(2-hepy) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> (9) Kompleksinin Analizleri Ve Yapısı .....	111
4.9.1. [Co( $\mu$ -hip)(2-hepy) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> (9) kompleksinin elementel analiz ve AAS verileri.....	111
4.9.2. [Co( $\mu$ -hip)(2-hepy) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> (9) kompleksinin FT-IR spektroskopisi .....	111
4.9.3. [Co( $\mu$ -hip)(2-hepy) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> (9) kompleksinin manyetik duyarlık ve UV-Vis. spektroskopisi .....	114
4.9.4. [Co( $\mu$ -hip)(2-hepy) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> (9) kompleksinin kristal yapısı.....	115
4.9.5. [Co( $\mu$ -hip)(2-hepy) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> (9) kompleksinin termik analiz ve X-ışınları toz difraksiyon (XRPD) çalışmaları.....	118
4.9.6. [Co( $\mu$ -hip)(2-hepy) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> (9) kompleksinin kütle spektroskopisi çalışmaları.....	120
4.10. [Ni( $\mu$ -hip)(2-hepy) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> (10) Kompleksinin Analizleri Ve Yapısı .....	120
4.10.1. [Ni( $\mu$ -hip)(2-hepy) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> (10) kompleksinin elementel analiz ve AAS verileri.....	120
4.10.2. [Ni( $\mu$ -hip)(2-hepy) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> (10) kompleksinin FT-IR spektroskopisi .....	121
4.10.3. [Ni( $\mu$ -hip)(2-hepy) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> (10) kompleksinin manyetik duyarlık ve UV-Vis. spektroskopisi .....	122
4.10.4. [Ni( $\mu$ -hip)(2-hepy) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> (10) kompleksinin kristal yapısı.....	123
4.10.5. [Ni( $\mu$ -hip)(2-hepy) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> (10) kompleksinin termik analiz ve X-ışınları toz difraksiyon (XRPD) çalışmaları .....	127
4.10.6. [Ni( $\mu$ -hip)(2-hepy) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> (10) kompleksinin kütle spektroskopisi çalışmaları.....	128
4.11. [Ni <sub>2</sub> ( $\mu$ -hip) <sub>2</sub> (dap) <sub>4</sub> ] <sub>n</sub> (11) Kompleksinin Analizleri Ve Yapısı .....	129
4.11.1. [Ni <sub>2</sub> ( $\mu$ -hip) <sub>2</sub> (dap) <sub>4</sub> ] <sub>n</sub> (11) kompleksinin elementel analiz ve AAS verileri.....	129
4.11.2. [Ni <sub>2</sub> ( $\mu$ -hip) <sub>2</sub> (dap) <sub>4</sub> ] <sub>n</sub> (11) kompleksinin FT-IR spektroskopisi .....	129

## İÇİNDEKİLER(devam)

### Sayfa

4.11.3. $[\text{Ni}_2(\mu\text{-hip})_2(\text{dap})_4]_n$ (11) kompleksinin manyetik duyarlık ve UV-Vis. spektroskopisi .....	130
4.11.4. $[\text{Ni}_2(\mu\text{-hip})_2(\text{dap})_4]_n$ (11) kompleksinin kristal yapısı .....	131
4.11.5. $[\text{Ni}_2(\mu\text{-hip})_2(\text{dap})_4]_n$ (11) kompleksinin termik analiz ve X-ışınları toz difraksiyon (XRPD) çalışmaları.....	135
4.11.6. $[\text{Ni}_2(\mu\text{-hip})_2(\text{dap})_4]_n$ (11) kompleksinin kütle spektroskopisi çalışmaları .....	136
4.12. $[\text{Ni}_2(\mu\text{-hip})_2(\text{dmpd})_4]_n$ (12) Kompleksinin Analizleri Ve Yapısı.....	137
4.12.1. $[\text{Ni}_2(\mu\text{-hip})_2(\text{dmpd})_4]_n$ (12) kompleksinin elementel analiz ve AAS verileri .....	137
4.12.2. $[\text{Ni}_2(\mu\text{-hip})_2(\text{dmpd})_4]_n$ (12) kompleksinin FT-IR spektroskopisi.....	137
4.12.3. $[\text{Ni}_2(\mu\text{-hip})_2(\text{dmpd})_4]_n$ (12) kompleksinin manyetik duyarlık ve UV-Vis. spektroskopisi .....	139
4.12.4. $[\text{Ni}_2(\mu\text{-hip})_2(\text{dmpd})_4]_n$ (12) kompleksinin kristal yapısı .....	140
4.12.5. $[\text{Ni}_2(\mu\text{-hip})_2(\text{dmpd})_4]_n$ (12) kompleksinin termik analiz ve X-ışınları toz difraksiyon (XRPD) çalışmaları .....	142
4.12.6. $\{[\text{Ni}(\mu\text{-hip})(\text{dmpd})_2]_2\}_n$ (12) kompleksinin kütle spektroskopisi çalışmaları.....	143
4.13. $[\text{Ni}(\mu\text{-hip})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{etim})_2]_n$ (13) Kompleksinin Analizleri Ve Yapısı .....	144
4.13.1. $[\text{Ni}(\mu\text{-hip})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{etim})_2]_n$ (13) kompleksinin elementel analiz ve AAS verileri .....	144
4.13.2. $[\text{Ni}(\mu\text{-hip})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{etim})_2]_n$ (13) kompleksinin FT-IR spektroskopisi .....	144
4.13.3. $[\text{Ni}(\mu\text{-hip})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{etim})_2]_n$ (13) kompleksinin manyetik duyarlık ve UV-Vis. spektroskopisi .....	146
4.13.4. $[\text{Ni}(\mu\text{-hip})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{etim})_2]_n$ (13) kompleksinin kristal yapısı .....	146
4.13.5. $[\text{Ni}(\mu\text{-hip})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{etim})_2]_n$ (13) kompleksinin termik analiz ve X-ışınları toz difraksiyon (XRPD) çalışmaları .....	147
4.13.6. $[\text{Ni}(\mu\text{-hip})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{etim})_2]_n$ (13) kompleksinin kütle spektroskopisi çalışmaları .	149
4.14. $\{[\text{Zn}(\mu\text{-hip})(\mu\text{-bpp})]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ (14) Kompleksinin Analizleri Ve Yapısı.....	149
4.14.1. $\{[\text{Zn}(\mu\text{-hip})(\mu\text{-bpp})]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ (14) kompleksinin elementel analiz ve AAS verileri .....	149
4.14.2. $\{[\text{Zn}(\mu\text{-hip})(\mu\text{-bpp})]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ (14) kompleksinin FT-IR spektroskopisi.....	150
4.14.3. $\{[\text{Zn}(\mu\text{-hip})(\mu\text{-bpp})]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ (14) kompleksinin UV-Vis. spektroskopisi.....	151
4.14.4. $\{[\text{Zn}(\mu\text{-hip})(\mu\text{-bpp})]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ (14) kompleksinin kristal yapısı .....	152
4.14.5. $\{[\text{Zn}(\mu\text{-hip})(\mu\text{-bpp})]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ (14) kompleksinin termik analiz ve X-ışınları toz difraksiyon (XRPD) çalışmaları .....	156
4.14.6. $\{[\text{Zn}(\mu\text{-hip})(\mu\text{-bpp})]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ (14) kompleksinin kütle spektroskopisi çalışmaları	157
4.14.7. $\{[\text{Zn}(\mu\text{-hip})(\mu\text{-bpp})]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ (14) kompleksinin fotoluminesans spektroskopisi çalışmaları.....	158
4.15. $\{[\text{Co}(\text{hip})(\text{bpy})]\cdot\text{DMF}\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ (15) Kompleksinin Analizleri Ve Yapısı .....	159
4.15.1. $\{[\text{Co}(\text{hip})(\text{bpy})]\cdot\text{DMF}\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ (15) kompleksinin elementel analiz ve AAS verileri .....	159
4.15.2. $\{[\text{Co}(\text{hip})(\text{bpy})]\cdot\text{DMF}\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ (15) kompleksinin FT-IR spektroskopisi .....	159
4.15.3. $\{[\text{Co}(\text{hip})(\text{bpy})]\cdot\text{DMF}\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ (15) kompleksinin manyetik duyarlık ve UV-Vis. spektroskopisi .....	160

## İÇİNDEKİLER(devam)

### Sayfa

4.15.4. {[Co(hip)(bpy)]·DMF·H <sub>2</sub> O} <sub>n</sub> (15) kompleksinin termik analiz ve X-ışınları toz difraksiyon (XRPD) çalışmaları .....	161
4.15.5. {[Co(hip)(bpy)]·DMF·H <sub>2</sub> O} <sub>n</sub> (15) kompleksinin kütle spektroskopisi çalışmaları .....	163
4.15.6. [Co(hip)(bpy)]·DMF·H <sub>2</sub> O <sub>n</sub> (15) kompleksinin önerilen yapısı .....	163
4.16. {[Co(hip)(8hk) <sub>2</sub> ]·2(8hk)} <sub>n</sub> (16) Kompleksinin Analizleri Ve Yapısı .....	164
4.16.1. {[Co(hip)(8hk) <sub>2</sub> ]·2(8hk)} <sub>n</sub> (16) kompleksinin elementel analiz ve AAS verileri	164
4.16.2. {[Co(hip)(8hk) <sub>2</sub> ]·2(8hk)} <sub>n</sub> (16) kompleksinin FT-IR spektroskopisi .....	164
4.16.3. {[Co(hip)(8hk) <sub>2</sub> ]·2(8hk)} <sub>n</sub> (16) kompleksinin manyetik duyarlık ve UV-Vis. spektroskopisi .....	166
4.16.4. {[Co(hip)(8hk) <sub>2</sub> ]·2(8hk)} <sub>n</sub> (16) kompleksinin termik analiz ve X-ışınları toz difraksiyon (XRPD) çalışmaları .....	167
4.16.5. {[Co(hip)(8hk) <sub>2</sub> ]·2(8hk)} <sub>n</sub> (16) kompleksinin kütle spektroskopisi çalışmaları .	169
4.16.6. {[Co(hip)(8hk) <sub>2</sub> ]·2(8hk)} <sub>n</sub> (16) kompleksinin önerilen yapısı .....	169
4.17. {[Mn(hip)(ath) <sub>2</sub> ]·2H <sub>2</sub> O} <sub>n</sub> (17) Kompleksinin Analizleri Ve Yapısı .....	170
4.17.1. {[Mn(hip)(ath) <sub>2</sub> ]·2H <sub>2</sub> O} <sub>n</sub> (17) kompleksinin elementel analiz ve AAS verileri .	170
4.17.2. {[Mn(hip)(ath) <sub>2</sub> ]·2H <sub>2</sub> O} <sub>n</sub> (17) kompleksinin FT-IR spektroskopisi .....	170
4.17.3. {[Mn(hip)(ath) <sub>2</sub> ]·2H <sub>2</sub> O} <sub>n</sub> (17) kompleksinin manyetik duyarlık ve UV-Vis. spektroskopisi .....	173
4.17.4. [Mn(hip)(ath) <sub>2</sub> ]·2H <sub>2</sub> O <sub>n</sub> (17) kompleksinin termik analiz ve X-ışınları toz difraksiyon (XRPD) çalışmaları .....	174
4.17.5. [Mn(hip)(ath) <sub>2</sub> ]·2H <sub>2</sub> O <sub>n</sub> (17) kompleksinin kütle spektroskopisi çalışmaları .....	175
4.17.6. {[Mn(hip)(ath) <sub>2</sub> ]·2H <sub>2</sub> O} <sub>n</sub> (17) kompleksinin önerilen yapısı .....	176
4.18. [Cu(hip)(ath) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> (18) Kompleksinin Analizleri Ve Yapısı .....	176
4.18.1. [Cu(hip)(ath) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> (18) kompleksinin elementel analiz ve AAS verileri .....	176
4.18.2. [Cu(hip)(ath) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> (18) kompleksinin FT-IR spektroskopisi .....	177
4.18.3. [Cu(hip)(ath) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> (18) kompleksinin manyetik duyarlık ve UV-Vis. spektroskopisi .....	178
4.18.4. [Cu(hip)(ath) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> (18) kompleksinin termik analiz ve X-ışınları toz difraksiyon (XRPD) çalışmaları .....	178
4.18.5. [Cu(hip)(ath) <sub>2</sub> ] (18) kompleksinin kütle spektroskopisi çalışmaları .....	180
4.18.6. [Cu(hip)(ath) <sub>2</sub> ] (18) kompleksinin önerilen yapısı .....	181
4.19. [Zn(Hhip) <sub>2</sub> (ath) <sub>4</sub> ] (19) Kompleksinin Analizleri Ve Yapısı .....	181
4.19.1. [Zn(Hhip) <sub>2</sub> (ath) <sub>4</sub> ] (19) kompleksinin elementel analiz ve AAS verileri .....	181
4.19.2. [Zn(Hhip) <sub>2</sub> (ath) <sub>4</sub> ] (19) kompleksinin FT-IR spektroskopisi .....	182
4.19.3. [Zn(Hhip) <sub>2</sub> (ath) <sub>4</sub> ] (19) kompleksinin UV-Vis. spektroskopisi .....	183
4.19.4. [Zn(Hhip) <sub>2</sub> (ath) <sub>4</sub> ] (19) kompleksinin termik analiz ve X-ışınları toz difraksiyon (XRPD) çalışmaları .....	183
4.19.5. [Zn(Hhip) <sub>2</sub> (ath) <sub>4</sub> ] (19) kompleksinin kütle spektroskopisi çalışmaları .....	185
4.19.6. [Zn(Hhip) <sub>2</sub> (ath) <sub>4</sub> ] (19) kompleksinin önerilen yapısı .....	185
4.19.7. [Zn(Hhip) <sub>2</sub> (ath) <sub>4</sub> ] (19) kompleksinin fotoluminesans spektroskopisi çalışmaları .....	186
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER .....	188

## İÇİNDEKİLER(devam)

	<u>Sayfa</u>
5.1 Sonuçlar .....	188
5.2. Öneriler .....	201
KAYNAKLAR DİZİNİ .....	202
ÖZGEÇMİŞ	

## ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
1.1. Prusya mavisinin kristal yapısı. ....	1
1.2. Koordinasyon polimeri ve supramoleküler koordinasyon bileşiği. ....	2
1.3. Koordinasyon polimerlerinin bir, iki ve üç boyutlu yapılarına örnekler. ....	2
1.4. Aynı grupların reaksiyonu sonucu oluşabilecek farklı birimler. ....	3
1.5. Organik-inorganik hibrit komplekslerin sentezinde sıkça kullanılan yöntemler. ....	3
2.1. 5-aminoizoftalik asit ve 5-hidroksiizoftalik asidin molekül yapısı. ....	7
2.2. İzofталatın karboksilat gruplarında gözlenen bozulmalar. ....	8
2.3. $[\text{Co}_4(\text{NiL})(\text{aip})]$ kompleksinin yapısı. ....	11
2.4. $[\text{Cu}(\mu_4\text{-aip})(\text{dmf})_n]$ kompleksinin yapısı. ....	13
2.5. $[\text{Zn}(\text{aip})(\text{atz})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin yapısı ve emisyon spektrumu. ....	15
2.6. $[\text{Cd}(\text{NiL})(\text{aip})]$ kompleksinin yapısı ve emisyon spektrumu. ....	17
2.7. $[\text{Ag}_2(\text{aip})(\text{NH}_3)]_n$ kompleksinin yapısı ve emisyon spektrumu. ....	18
2.8. (a) Tb(III) kompleksinin emisyon spektrumu, (b) Tb(III) kompleksinin 341 nm’de uyarıldığında 546 nm’de görülen $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ geçişinin farklı çözücülerdeki şiddetleri. ....	22
2.9. $[\text{Pr}_2(\text{aip})(\text{Haip})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin boşluk profili ve $\text{N}_2$ adsorpsiyon izotermi. ....	23
2.10. $\text{H}_2\text{aip}$ literatüründe sentezlenen komplekslerin bazı özelliklerinin incelenme oranları. ....	23
2.11. $[\text{Ca}(\text{hip})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ve $[\text{Sr}(\text{hip})(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ve $[\text{Ba}(\text{hip})(\text{H}_2\text{O})_3]$ komplekslerinde görülen bağlanma modları. ....	24
2.12. $[\text{Mn}(\text{hip})(2\text{-pbim})]_n \cdot 1,5\text{nH}_2\text{O}$ kompleksinin yapısı ve sıcaklığa bağlı manyetik özelliğinin teorik ve deneysel değerinin grafiği. ....	25
2.13. $[\text{Fe}(\text{hip})(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ kompleksinin yapısı. ....	26
2.14. $[\text{Co}(4\text{-bpdh})(\text{hip})]_n$ kompleksinin yapısı ve dört organik boyanın bozunması. ....	28
2.15. 77 K’deki $\text{N}_2$ izotermi (solda) ve 298 K’deki $\text{CO}_2$ adsorpsiyon izotermi. ....	34
2.16. $[\text{Cd}(\text{hip})(\text{bpe})_{1,5}]_n$ kompleksinin bir boyutlu yapısı, iki boyutlu yapısı ve oluşan üç boyutlu yapı. ....	34
2.17. Kompleksin yapısı, farklı konsantrasyonlardaki E. Coli ve S. aureus büyüme grafikleri. ....	36
2.18. $[\text{Ln}(\text{hip})(\text{phen})]_n$ komplekslerinin sıcaklığa bağlı manyetik özellikleri, $[\text{Dy}(\text{hip})(\text{phen})]_n$ kompleksine ait farklı frekans ve sıcaklıklardaki manyetik özellikleri. ....	37
2.19. $\text{H}_2\text{hip}$ ile sentezlenen komplekslerin bazı özelliklerinin incelenme oranları. ....	38
3.1. 1, 3, 6 ve 10 komplekslerinin sentez şemaları. ....	41
3.2. 2, 4, 5, 7 ve 9 komplekslerinin sentez şemaları. ....	41
3.3. 11 kompleksinin sentez şeması. ....	42
3.4. 12 ve 13 komplekslerinin genel sentez şeması. ....	42

## ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
3.5. 14 kompleksinin sentez şeması. ....	43
3.6. 8, 15-19 komplekslerinin sentez şemaları. ....	43
4.1. 5-aminoizoftalik asidin (H <sub>2</sub> aip) FT-IR spektrumu. ....	47
4.2. Etim molekülüne ait FT-IR spektrumu. ....	48
4.3. [Mn(μ <sub>3</sub> -aip)(etim) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> (1) kompleksine ait FT-IR spektrumu. ....	49
4.4. [Mn(μ <sub>3</sub> -aip)(etim) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> (1) kompleksinin UV-Vis. spektrumu. ....	50
4.5. [Mn(μ <sub>3</sub> -aip)(etim) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> (1) kompleksinin molekül yapısı. ....	51
4.6. 1 kompleksinin iki boyutlu tabaka yapısı ve oluşan sekiz üyeli Mn <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> halkası. ....	51
4.7. Komplekste bulunan C-H···π etkileşimleri. ....	52
4.8. Kompleksin üç boyutlu yapısı. ....	52
4.9. [Mn(μ <sub>3</sub> -aip)(etim) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> (1) kompleksinin TG, DTG, DTA eğrileri. ....	54
4.10. (1) kompleksinin bozunma ürünü ve MnO'e ait XRPD spektrumları. ....	54
4.11. [Mn(μ <sub>3</sub> -aip)(etim) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> (1) kompleksinin kütle spektrumu. ....	55
4.12. Mim molekülüne ait FT-IR spektrumu. ....	56
4.13. [Co(μ <sub>3</sub> -aip)(mim)] <sub>n</sub> (2) kompleksinin FT-IR spektrumu. ....	57
4.14. [Co(μ <sub>3</sub> -aip)(mim)] <sub>n</sub> (2) kompleksinin UV-Vis. spektrumu. ....	58
4.15. (2) kompleksinin molekül yapısı. ....	59
4.16. Kompleksin iki boyutlu yapısı. ....	60
4.17. Komplekste bulunan hidrojen bağları. ....	60
4.18. [Co(μ <sub>3</sub> -aip)(mim)] <sub>n</sub> (2) kompleksinin TG, DTG, DTA eğrileri. ....	62
4.19. (2) kompleksinin bozunma ürünü ve CoO ve Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 'e ait XRPD spektrumları. ....	62
4.20. [Co(μ <sub>3</sub> -aip)(mim)] <sub>n</sub> (2) kompleksinin kütle spektrumu. ....	63
4.21. Tmen molekülüne ait FT-IR spektrumu. ....	64
4.22. [Ni(μ-aip)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (tmen)] <sub>n</sub> (3) kompleksine ait FT-IR spektrumu. ....	65
4.23. [Ni(μ-aip)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (tmen)] <sub>n</sub> (3) kompleksinin UV-Vis. spektrumu. ....	66
4.24. [Ni(μ-aip)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (tmen)] <sub>n</sub> (3) kompleksinin UV-Vis. spektrumu. ....	67
4.25. [Ni(μ-aip)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (tmen)] <sub>n</sub> (3) kompleksinin molekül yapısı. ....	68
4.26. (3) kompleksinin bir boyutlu zincir yapısı. ....	68
4.27. (3) kompleksinde C-H···π etkileşimleri sonucu oluşan iki boyutlu yapı. ....	69
4.28. (3) kompleksinde bulunan molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağları. ....	69
4.29. Komplekste bulunan boşlukların gösterimi. ....	70

## ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.30. $[\text{Ni}(\mu\text{-aip})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{tmen})]_n$ (3) kompleksinin TG, DTG, DTA eğrileri.....	71
4.31. (3) kompleksinin bozunma ürünü ve NiO'e ait XRPD spektrumları.....	72
4.32. $[\text{Ni}(\mu\text{-aip})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{tmen})]_n$ (3) kompleksinin kütle spektrumu. ....	72
4.33. Dap molekülüne ait FT-IR spektrumu. ....	74
4.34. $\{\text{H}_2\text{dap}[\text{Zn}_2(\mu\text{-aip})(\mu_3\text{-aip})_2]\cdot 8\text{H}_2\text{O}\}_n$ (4) kompleksine ait FT-IR spektrumu. ....	75
4.35. $\{\text{H}_2\text{dap}[\text{Zn}_2(\mu\text{-aip})(\mu_3\text{-aip})_2]\cdot 8\text{H}_2\text{O}\}_n$ (4) kompleksinin UV-Vis. spektrumu. ....	76
4.36. $\{\text{H}_2\text{dap}[\text{Zn}_2(\mu\text{-aip})(\mu_3\text{-aip})_2]\cdot 8\text{H}_2\text{O}\}_n$ (4) kompleksinin molekül yapısı.....	77
4.37. 4 kompleksinde hidrojen bağları aracılığıyla oluşan halka.....	78
4.38. $\text{H}_2\text{dap}^{2+}$ kasyonu ile aip ligantı arasındaki C-H $\cdots\pi$ ve fenil halkaları arasındaki $\pi\cdots\pi$ etkileşimi.....	78
4.39. İki boyutlu komplekste bulunan bir boyutlu boşluklar. ....	79
4.40. $\{\text{H}_2\text{dap}[\text{Zn}_2(\mu\text{-aip})(\mu_3\text{-aip})_2]\cdot 8\text{H}_2\text{O}\}_n$ (4) kompleksinin TG, DTG, DTA eğrileri. ....	81
4.41. (4) kompleksinin bozunma ürünü ve ZnO'e ait XRPD spektrumları. ....	81
4.42. $\{\text{H}_2\text{dap}[\text{Zn}_2(\mu\text{-aip})(\mu_3\text{-aip})_2]\cdot 8\text{H}_2\text{O}\}_n$ (4) kompleksinin kütle spektrumu.....	82
4.43. $\text{H}_2\text{aip}$ ve (4) kompleksinin emisyon spektrumları.....	83
4.44. $\{[\text{Zn}_2(\mu_3\text{-Haip})_2(\mu\text{-aip})]\cdot 5\text{H}_2\text{O}\}_n$ (5) kompleksinin FT-IR spektrumu. ....	84
4.45. $\{[\text{Zn}_2(\mu_3\text{-Haip})_2(\mu\text{-aip})]\cdot 5\text{H}_2\text{O}\}_n$ (5) kompleksinin UV-Vis. spektrumu.....	85
4.46. (5) kompleksinin molekül yapısı.....	86
4.47. İki boyutlu (5) kompleksinde bulunan bir boyutlu boşluklar.....	87
4.48. $\{[\text{Zn}_2(\mu_3\text{-Haip})_2(\mu\text{-aip})]\cdot 5\text{H}_2\text{O}\}_n$ (5) kompleksinin TG, DTG, DTA eğrileri.....	89
4.49. 5 kompleksinin bozunma ürünü ve ZnO'e ait XRPD spektrumları. ....	89
4.50. $\{[\text{Zn}_2(\mu_3\text{-Haip})_2(\mu\text{-aip})]\cdot 5\text{H}_2\text{O}\}_n$ (5) kompleksinin kütle spektrumu. ....	90
4.51. $\text{H}_2\text{aip}$ ve (5) kompleksinin emisyon spektrumları.....	91
4.52. $[\text{Mo}_2(\mu\text{-Haip})_2(\text{aip})_2(\text{H}_2\text{O})_6]$ (6) kompleksinin FT-IR spektrumu. ....	93
4.53. $[\text{Mo}(\mu\text{-Haip})(\text{aip})(\text{H}_2\text{O})_3]$ (6) kompleksinin kristal yapısı. ....	94
4.54. (6) kompleksinin üç boyutlu yapısı.....	94
4.55. $[\text{Mo}_2(\mu\text{-Haip})_2(\text{aip})_2(\text{H}_2\text{O})_6]$ (6) kompleksinin TG, DTG, DTA eğrileri.....	96
4.56. (6) kompleksinin bozunma ürünü ve $\text{Mo}_2\text{O}_3$ 'e ait XRPD spektrumları.....	96
4.57. $[\text{Ag}(\mu_4\text{-Haip})]_n$ (7) kompleksine ait FT-IR spektrumu. ....	98
4.58. $[\text{Ag}(\mu_4\text{-Haip})]_n$ (7) kompleksinin UV-Vis. spektrumu. ....	99
4.59. $[\text{Ag}(\mu_4\text{-Haip})]_n$ (7) kompleksinin molekül yapısı.....	100
4.60. Kompleksin iki boyutlu yapısı. ....	100



## ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
4. 61. $[Ag(\mu_4\text{-Haip})]_n$ (7) kompleksinde bulunan hidrojen bağları.....	101
4.62. $[Ag(\mu_4\text{-Haip})]_n$ (7) kompleksinin üç boyutlu yapısı.....	101
4. 63. $[Ag(\mu_4\text{-Haip})]_n$ (7) kompleksinin TG, DTG, DTA eğrileri.....	103
4.64. 7 kompleksinin bozunma ürünü ve $Ag_2O$ 'e ait XRPD spektrumları.....	103
4.65. $[Ag(\mu_4\text{-Haip})]_n$ (7) kompleksinin kütle spektrumu.....	104
4.66. $H_2aip$ ve (7) kompleksinin emisyon spektrumları.....	105
4.67. 2amp molekülüne ait FT-IR spektrumu.....	106
4.68. $\{[Co(aip)(2amp)] \cdot 2H_2O\}_n$ (8) kompleksinin FT-IR spektrumu.....	106
4.69. $\{[Co(aip)(2amp)] \cdot 2H_2O\}_n$ (8) kompleksinin UV-Vis. spektrumu.....	108
4.70. $\{[Co(aip)(2amp)] \cdot 2H_2O\}_n$ (8) kompleksinin TG, DTG, DTA eğrileri.....	109
4.71. (8) kompleksinin bozunma ürünü, $CoO$ ve $Co_2O_3$ 'e ait XRPD spektrumları.....	109
4.72. $\{[Co(aip)(2amp)] \cdot 2H_2O\}_n$ (8) kompleksinin kütle spektrumu.....	110
4.73. $\{[Co(aip)(2amp)] \cdot 2H_2O\}_n$ (8) kompleksinin ait önerilen yapısı.....	111
4.74. 5-hidroksiizoftalik asidin ( $H_2hip$ ) FT-IR spektrumu.....	112
4.75. 2-hepy molekülüne ait FT-IR spektrumu.....	113
4.76. $[Co(\mu\text{-hip})(2\text{-hepy})_2]_n$ (9) kompleksinin FT-IR spektrumu.....	114
4.77. $[Co(\mu\text{-hip})(2\text{-hepy})_2]_n$ (9) kompleksinin UV-Vis. spektrumu.....	115
4.78. (9) kompleksinin molekül yapısı.....	116
4.79. (9) kompleksinde bulunan hidrojen bağları.....	116
4.80. (9) kompleksinde bulunan $C-H \cdots \pi$ ve $\pi \cdots \pi$ etkileşimleri.....	117
4.81. (9) kompleksinin üç boyutlu yapısı.....	117
4.82. $[Co(\mu\text{-hip})(2\text{-hepy})_2]_n$ (9) kompleksinin TG, DTG, DTA eğrileri.....	119
4.83. (9) kompleksinin bozunma ürünü, $CoO$ ve $Co_2O_3$ 'e ait XRPD spektrumları.....	119
4.84. $[Co(\mu\text{-hip})(2\text{-hepy})_2]_n$ (9) kompleksinin kütle spektrumu.....	120
4.85. $[Ni(\mu\text{-hip})(2\text{-hepy})_2]_n$ (10) kompleksine ait FT-IR spektrumu.....	122
4.86. $[Ni(\mu\text{-hip})(2\text{-hepy})_2]_n$ (10) kompleksinin UV-Vis. spektrumu.....	123
4.87. $[Ni(\mu\text{-hip})(2\text{-hepy})_2]_n$ (10) kompleksinin molekül yapısı.....	124
4.88. (10) kompleksinde bulunan hidrojen bağları.....	125
4.89. (10) kompleksinde bulunan $C-H \cdots \pi$ etkileşimleri.....	125
4.90. (10) kompleksin üç boyutlu yapısı.....	126
4.91. $[Ni(\mu\text{-hip})(2\text{-hepy})_2]_n$ (10) kompleksinin TG, DTG, DTA eğrileri.....	127
4.92. (10) kompleksinin bozunma ürünü ve $NiO$ 'e ait XRPD spektrumları.....	128

## ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.93. $[\text{Ni}(\mu\text{-hip})(2\text{-hepy})_2]_n$ (10) kompleksinin kütle spektrumu.....	128
4.94. $[\text{Ni}_2(\mu\text{-hip})_2(\text{dap})_4]_n$ (11) kompleksine ait FT-IR spektrumu.....	130
4.95. $[\text{Ni}_2(\mu\text{-hip})_2(\text{dap})_4]_n$ (11) kompleksinin UV-Vis. spektrumu.....	131
4.96. (11) kompleksinin molekül yapısı.....	132
4.97. (11) kompleksinde bulunan hidrojen bağları. ....	132
4.98. (11) kompleksindeki C-H $\cdots\pi$ etkileşimleri.....	133
4.99. (11) kompleksinin üç boyutlu yapısı.....	133
4.100. $[\text{Ni}_2(\mu\text{-hip})_2(\text{dap})_4]_n$ (11) kompleksinin TG, DTG, DTA eğrileri.....	135
4.101. (11) kompleksinin bozunma ürünü ve NiO'e ait XRPD spektrumları.....	136
4.102. $[\text{Ni}_2(\mu\text{-hip})_2(\text{dap})_4]_n$ (11) kompleksinin kütle spektrumu. ....	136
4.103. Dmpd molekülüne ait FT-IR spektrumu. ....	137
4.104. $[\text{Ni}_2(\mu\text{-hip})_2(\text{dmpd})_4]_n$ (12) kompleksinin FT-IR spektrumu. ....	138
4.105. $[\text{Ni}_2(\mu\text{-hip})_2(\text{dmpd})_4]_n$ (12) kompleksinin UV-Vis. spektrumu. ....	139
4.107. $[\text{Ni}(\mu\text{-hip})(\text{dmpd})_2]$ zincirlerinden birinin yapısı .....	140
4.108. $[\text{Ni}(\mu\text{-hip})(\text{dmpd})_2]$ zincirlerinden diğerinin yapısı .....	141
4.109. (12) kompleksindeki hidrojen bağları ile oluşan iki boyutlu yapı. ....	141
4.110. $\{[\text{Ni}(\mu\text{-hip})(\text{dmpd})_2]_2\}_n$ (12) kompleksinin TG, DTG, DTA eğrileri. ....	143
4.111. (12) kompleksinin bozunma ürünü ve NiO'e ait XRPD spektrumları.....	143
4.112. $[\text{Ni}_2(\mu\text{-hip})_2(\text{dmpd})_4]_n$ (12) kompleksinin kütle spektrumu. ....	144
4.113. $[\text{Ni}(\mu\text{-hip})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{etim})_2]_n$ (13) kompleksinin FT-IR spektrumu. ....	145
4.114. $[\text{Ni}(\mu\text{-hip})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{etim})_2]_n$ (13) kompleksinin UV-Vis. spektrumu.....	146
4.115. $[\text{Ni}(\mu\text{-hip})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{etim})_2]_n$ (13) molekülünün yapısı. ....	147
4.116. $[\text{Ni}(\mu\text{-hip})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{etim})_2]_n$ (13) kompleksinin TG, DTG, DTA eğrileri.....	148
4.117. (13) kompleksinin bozunma ürünü ve NiO'e ait XRPD spektrumları.....	148
4.118. $[\text{Ni}(\mu\text{-hip})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{etim})_2]_n$ (13) kompleksinin kütle spektrumu. ....	149
4.119. Bpp molekülüne ait FT-IR spektrumu. ....	150
4.120. $\{[\text{Zn}(\mu\text{-hip})(\mu\text{-bpp})]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ (14) kompleksine ait FT-IR spektrumu. ....	151
4.121. $\{[\text{Zn}(\mu\text{-hip})(\mu\text{-bpp})]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ (14) kompleksinin UV-Vis. spektrumu. ....	152
4.122. $\{[\text{Zn}(\mu\text{-bpp})(\mu\text{-hip})]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ (14) kompleksinin molekül yapısı. ....	153
4.123. (14) kompleksinde hip ligantları arasındaki hidrojen bağı.....	154
4.124. (14) kompleksinin iki boyutlu dalgalı tabaka yapısı. ....	154

## ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.125. İki boyutlu tabakaların birbiri içine girmesi.....	155
4.126. {[Zn(μ-hip)(μ-bpp)]·H <sub>2</sub> O} <sub>n</sub> (14) kompleksinin TG, DTG, DTA eğrileri.....	156
4.127. (14) kompleksinin bozunma ürünü ve ZnO' e ait XRPD spektrumları. ....	157
4.128. {[Zn(μ-hip)(μ-bpp)]·H <sub>2</sub> O} <sub>n</sub> (14) kompleksinin kütle spektrumu. ....	157
4.129. H <sub>2</sub> hip ve (14) kompleksinin emisyon spektrumları.....	158
4.130. Bpy molekülüne ait FT-IR spektrumu. ....	159
4. 131. {[Co(hip)(bpy)]·DMF·H <sub>2</sub> O} <sub>n</sub> (15) kompleksine ait FT-IR spektrumu.....	160
4.132. [Co(hip)(bpy)]·DMF·H <sub>2</sub> O <sub>n</sub> (15) kompleksinin UV-Vis. spektrumu.....	161
4.133. {[Co(hip)(bpy)]·DMF·H <sub>2</sub> O} <sub>n</sub> (15) kompleksinin TG, DTG, DTA eğrileri.....	162
4.134. (15) kompleksinin bozunma ürünü, CoO ve Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ' e ait XRPD spektrumları. ....	162
4.135. {[Co(hip)(bpy)]·DMF·H <sub>2</sub> O} <sub>n</sub> (15) kompleksinin kütle spektrumu. ....	163
4.136. {[Co(hip)(bpy)]·DMF·H <sub>2</sub> O} <sub>n</sub> (15) kompleksinin önerilen yapısı.....	164
4. 137. 8hk molekülüne ait FT-IR spektrumu. ....	165
4.138. {[Co(hip)(8hk) <sub>2</sub> ]·2(8hk)} <sub>n</sub> (16) kompleksine ait FT-IR spektrumu. ....	166
4.139. {[Co(hip)(8hk) <sub>2</sub> ]·2(8hk)} <sub>n</sub> (16) kompleksinin UV-Vis. spektrumu. ....	167
4.140. {[Co(hip)(8hk) <sub>2</sub> ]·2(8hk)} <sub>n</sub> (16) kompleksinin TG, DTG, DTA eğrileri.....	168
4.141. (16) kompleksinin bozunma ürünü, CoO ve Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ' e ait XRPD spektrumları. ....	168
4.142. {[Co(hip)(8hk) <sub>2</sub> ]·2(8hk)} <sub>n</sub> (16) kompleksinin kütle spektrumu. ....	169
4.143. {[Co(hip)(8hk) <sub>2</sub> ]·2(8hk)} <sub>n</sub> (16) kompleksinin önerilen yapısı. ....	170
4.144. Ath molekülünün tiyol ve tiyon tautomerleri.....	171
4.145. Ath molekülüne ait FT-IR spektrumu. ....	171
4.146. {[Mn(hip)(ath) <sub>2</sub> ]·2H <sub>2</sub> O} <sub>n</sub> (17) kompleksinin FT-IR spektrumu.....	172
4.147. {[Mn(hip)(ath) <sub>2</sub> ]·2H <sub>2</sub> O} <sub>n</sub> (17) kompleksinin UV-Vis. spektrumu.....	173
4.148. {[Mn(hip)(ath) <sub>2</sub> ]·2H <sub>2</sub> O} <sub>n</sub> (17) kompleksinin TG, DTG, DTA eğrileri. ....	174
4.149. (17) kompleksinin bozunma ürünü MnO' e ait XRPD spektrumları. ....	175
4.150. [Mn(hip)(ath) <sub>2</sub> ]·2H <sub>2</sub> O <sub>n</sub> (17) kompleksinin kütle spektrumu. ....	175
4.151. [Mn(hip)(ath) <sub>2</sub> ]·2H <sub>2</sub> O <sub>n</sub> (17) kompleksinin önerilen yapısı.....	176
4.152. [Cu(hip)(ath) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> (18) kompleksine ait FT-IR spektrumu.....	177
4.153. [Cu(hip)(ath) <sub>2</sub> ] (18) kompleksinin UV-Vis. spektrumu. ....	178
4.154. [Cu(hip)(ath) <sub>2</sub> ] (18) kompleksinin TG, DTG, DTA eğrileri. ....	179
4.155. (18) kompleksinin bozunma ürünü ve CuO' e ait XRPD spektrumları. ....	180
4.156. [Cu(hip)(ath) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> (18) kompleksinin kütle spektrumu. ....	180

**ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)**

<b><u>Sekil</u></b>	<b><u>Sayfa</u></b>
4.157. [Cu(hip)(ath) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> (18) kompleksinin önerilen yapısı. ....	181
4.158. [Zn(Hhip) <sub>2</sub> (ath) <sub>4</sub> ] (19) kompleksine ait FT-IR spektrumu. ....	182
4.159. [Zn(Hhip) <sub>2</sub> (ath) <sub>4</sub> ] (19) kompleksinin UV-Vis. spektrumu. ....	183
4.160. [Zn(Hhip) <sub>2</sub> (ath) <sub>4</sub> ] (19) kompleksinin TG, DTG, DTA eğrileri. ....	184
4.161. (19) kompleksinin bozunma ürünü ve ZnO'e ait XRPD spektrumları. ....	184
4.162. [Zn(Hhip) <sub>2</sub> (ath) <sub>4</sub> ] (19) kompleksinin kütle spektrumu. ....	185
4.163. [Zn(Hhip) <sub>2</sub> (ath) <sub>4</sub> ] (19) kompleksinin önerilen yapı.....	186
4.164. H <sub>2</sub> hip ve (19) kompleksinin emisyon spektrumları.....	187

## ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Mn(II) iyonu ile sentezlenen aip komplekslerinde görülen bağlanma modları.....	8
2.2. Co(II) iyonu ile sentezlenen aip komplekslerinde görülen bağlanma modları. ....	10
2.3. Ni(II) iyonu ile sentezlenen aip komplekslerinde görülen bağlanma modları. ....	12
2.4. Cu(II) iyonu ile sentezlenen aip komplekslerinde görülen bağlanma modları. ....	13
2.5. Zn(II) iyonu ile sentezlenen aip komplekslerinde görülen bağlanma modları.....	14
2.6. Cd(II) iyonu ile sentezlenen aip komplekslerinde görülen bağlanma modları. ....	16
2.7. Ln(III) iyonları ile sentezlenen aip kompleksleri.....	19
2.8. Aip ligantının lantanit metal iyonlarına bağlanma modları. ....	20
2.9. Mn(II) iyonu ile sentezlenen hip komplekslerinde görülen bağlanma modları. ....	25
2.10. Co(II) iyonu ile sentezlenen hip komplekslerinde görülen bağlanma modları. ....	26
2.11. Ni(II) iyonu ile sentezlenen hip komplekslerinde görülen bağlanma modları. ....	28
2.12. Cu(II) iyonu ile sentezlenen hip komplekslerinde görülen bağlanma modları. ....	29
2.13. Feller ve Cheetham'in 2009 yılında yayınladıkları makaledeki komplekslerin bağlanma modları. ....	31
2.14. Zn(II) metal iyonu ve hip ligantını içeren komplekslerin kapalı formülleri. ....	31
2.15. Zn(II) iyonu ile sentezlenen hip komplekslerinde görülen bağlanma modları. ....	33
2.16. Cd(II) iyonu ile sentezlenen hip komplekslerinde görülen bağlanma modları. ....	35
2.17. Ln(III) iyonu ile sentezlenen hip komplekslerinde görülen bağlanma modları. ....	36
4.1. 1 kompleksinin molekül ağırlığı, elementel analiz, AAS sonuçları ve rengi.....	46
4.2. Kompleksin kristal verileri.....	53
4.3. 1 kompleksinin bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°).....	53
4.4. 2 kompleksinin molekül ağırlığı, elementel analiz, AAS sonuçları ve rengi.....	55
4.5. 2 kompleksinin kristal verileri. ....	60
4.6. 2 kompleksinin bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°).....	61
4.7. 3 kompleksinin molekül ağırlığı, elementel analiz, AAS sonuçları ve rengi.....	63
4.8. 3 kompleksinin kristal verileri. ....	70
4.9. 3 kompleksinin bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağ geometrileri. ....	70
4.10. 4 kompleksinin molekül ağırlığı, elementel analiz, AAS sonuçları ve rengi.....	73
4.11. 4 kompleksinin kristal verileri. ....	79
4.12. 4 kompleksinin bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağ geometrileri. ....	80
4.13. H <sub>2</sub> aip ve 4 kompleksinin uyarma ve emisyon dalga boyları.....	83
4.14. 5 kompleksinin molekül ağırlığı, elementel analiz, AAS sonuçları ve rengi.....	84

## ÇİZELGELER DİZİNİ (devam)

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
4.15. 5 kompleksinin kristal verileri. ....	87
4.16. 5 kompleksinin bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağ geometrileri. ....	88
4.17. H <sub>2</sub> aip ve 5 kompleksinin uyarma ve emisyon dalga boyları. ....	91
4.18. 6 kompleksinin molekül ağırlığı, elementel analiz sonuçları ve rengi. ....	92
4.19. 6 kompleksinin kristal verileri. ....	94
4.20. 6 kompleksinin bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°). ....	95
4.21. 7 kompleksinin molekül ağırlığı, elementel analiz, AAS sonuçları ve rengi. ....	97
4.22. 7 kompleksinin kristal verileri. ....	102
4.23. 7 kompleksinin bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°). ....	102
4.24. H <sub>2</sub> aip ve 7 kompleksinin uyarma ve emisyon dalga boyları. ....	104
4.25. 8 kompleksinin molekül ağırlığı, elementel analiz, AAS sonuçları ve rengi. ....	105
4.26. 9 kompleksinin molekül ağırlığı, elementel analiz, AAS sonuçları ve rengi. ....	111
4.27. 9 kompleksin kristal verileri. ....	118
4.28. 9 kompleksinin bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°). ....	118
4. 29. 10 kompleksinin molekül ağırlığı, elementel analiz, AAS sonuçları ve rengi. ....	120
4.30. 10 kompleksinin kristal verileri. ....	125
4.31. 10 kompleksinin bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağ geometrileri. ....	126
4.32. 11 kompleksinin molekül ağırlığı, elementel analiz, AAS sonuçları ve rengi. ....	129
4.33. 11 kompleksinin kristal verileri. ....	134
4.34. 11 kompleksinin bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağ geometrileri. ....	134
4.35. 12 kompleksinin molekül ağırlığı, elementel analiz, AAS sonuçları ve rengi. ....	137
4.36. 12 kompleksin kristal verileri. ....	141
4.37. 12 kompleksinin bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağ geometrileri. ....	142
4. 38. 13 kompleksinin molekül ağırlığı, elementel analiz, AAS sonuçları ve rengi. ....	144
4.39. 14 kompleksinin molekül ağırlığı, elementel analiz, AAS sonuçları ve rengi. ....	149
4.40. 14 kompleksinin kristal verileri. ....	155
4.41. 14 kompleksinin bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°). ....	155
4.42. H <sub>2</sub> hip ve 14 kompleksinin uyarma ve emisyon dalga boyları. ....	158
4.43. 15 kompleksinin molekül ağırlığı, elementel analiz, AAS sonuçları ve rengi. ....	159
4.44. 16 kompleksinin molekül ağırlığı, elementel analiz, AAS sonuçları ve rengi. ....	164
4.45. 17 kompleksinin molekül ağırlığı, elementel analiz, AAS sonuçları ve rengi. ....	170
4.46. 18 kompleksinin molekül ağırlığı, elementel analiz, AAS sonuçları ve rengi. ....	176

**ÇİZELGELER DİZİNİ (devam)**

<b><u>Çizelge</u></b>	<b><u>Sayfa</u></b>
4.47. 19 kompleksinin molekül ağırlığı, elementel analiz, AAS sonuçları ve rengi.....	181
4.48. H <sub>2</sub> hip ve 19 kompleksinin uyarma ve emisyon dalga boyları.....	186
5.1. Komplekslerin molekül ağırlıkları, renk ve elementel analiz sonuçları.....	188
5.2. Komplekslerin AAS sonuçları. ....	190
5.3. Komplekslerin manyetik moment verileri. ....	191
5.4. Komplekslerin karakteristik IR titreşim değerleri.....	192
5.5. Komplekslerdeki aip ve hip ligantlarının metal iyonlarına bağlanma modları. ....	194
5.6. H <sub>2</sub> aip, H <sub>2</sub> hip, 4, 5, 7, 14 ve 19 komplekslerinin uyarma ve emisyon dalga boyları.....	196
5.7. Komplekslerin UV-Vis. verileri.....	197
5.8. Tüm komplekslerin TG-DTG-DTA eğrilerinden elde edilen termoanalitik sonuçlar .....	199

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<b><u>Simgeler</u></b>	<b><u>Açıklama</u></b>
$\nu$	Frekans
$\lambda$	Dalga boyu
<b><u>Kısaltmalar</u></b>	<b><u>Açıklama</u></b>
2-hepy	2-hidroksietilpiridin
8hk	8-hidroksikinolin
AAS	Atomik absorpsiyon spektroskopisi
ath	5-amino-1,3,4-tiyadiazol-2-tiyol
ATR	Attenuated Total Reflectance (Toplam azaltılmış yansıma)
BM	Bohr manyetonu
bpp	1,3-bis(4-piridil)propan
bpy	2,2'-bipiridin
dap	1,3-diaminopropan
Den.	Deneysel
DMF	N,N-dimetilformamit
dmpd	2,2-dimetil-1,3-diaminopropan
DMSO	Dimetilsülfoksit
DTA	Diferansiyel termal analiz
DTG	Diferansiyel termogravimetri
etim	1-etilimidazol
Gör.	Görünür
H <sub>2</sub> aip	5-aminoizoftalik asit
H <sub>2</sub> hip	5-hidroksiizoftalik asit
K	Kelvin
MA	Molekül ağırlığı
Maks.	Maksimum
Mim	N-metilimidazol
NMR	Nükleer manyetik rezonans
SCI	Science Citation Index
Teo.	Teorik

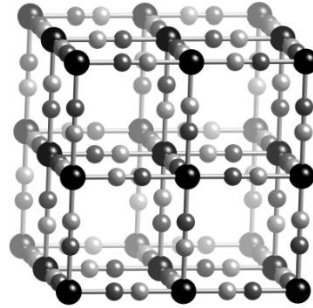


**SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)**

TGA	Termogravimetrik analiz
TG	Termogravimetri
tmen	N,N,N'-N'-tetrametiletildiamin
XRPD	X-ray powder diffraction (X-ışınları toz difraksiyonu)

## 1. GİRİŞ

Koordinasyon bileşiği (kompleks) genelde bir metal ve bu metale elektron sunabilecek ligant yada ligantlardan oluşmaktadır, fakat bazı komplekslerde metal iyonuna koordine olmayan yüksüz veya tamamlayıcı iyon denilen pozitif yada negatif yüklü moleküller de bulunmaktadır. İlk koordinasyon bileşiği 1704 yılında Alman araştırmacı Diesbach'ın kırmızı pigment elde etmeyi planladığı deneyde, demirsülfata eklenecek potasyumkarbonat çözeltisinin konsantrasyonunu derişik hazırlaması sonucu oluşan  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  kapalı formülüne sahip Prusya mavisidir, yapısı Şekil 1.1'de gösterilmiştir (Neville vd., 2009).

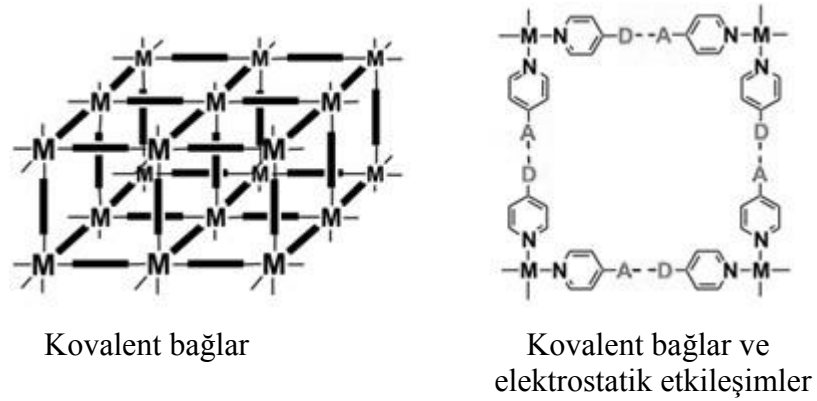


Şekil 1.1. Prusya mavisinin kristal yapısı.

Koordinasyon bileşiklerinin yapısı hakkındaki ilk çalışmalar Jorgensen ve Werner tarafından gerçekleştirilmiştir. 1893'de elektronun keşfinden önce Werner kararlı bir bileşik olan  $\text{CoCl}_3$  tuzu ile  $\text{NH}_3$ 'ü farklı miktarlarda reaksiyona sokmuş ve elde ettiği bileşikler ışığında komplekslerdeki bağlanma için bazı öneriler sunmuştur. 1980'lerden sonra çok fazla sayıda yeni koordinasyon bileşiği sentezlenmiş ve yapılan çalışmalar yayınlanmıştır (Williams vd., 1987; Le Fêbre vd., 1985). 1900'lü yıllara gelindiğinde koordinasyon bileşiklerine olan ilgi artmaya başlamıştır. Koordinasyon bileşikleri ile yapılan çalışmalara olan ilginin artması, kristal mühendisliği ve supramoleküler kimyanın gelişimine neden olmuştur. Kristal mühendisleri sentezlenen yeni bileşiklerin nasıl özelliklere sahip olduğunu, bu bileşiklerin malzeme olarak nasıl ve nerelerde kullanılabileceğini anlamaya çalışmışlar/çalışmaktadırlar (Desiraju, 1989). Kristal mühendisleri bu çalışmaları yaptıkça koordinasyon bileşiklerinin sentezi için çalışan araştırmacılar, sentezleyecekleri kompleksler için kendilerine çizilen yolu takip etmektedirler.

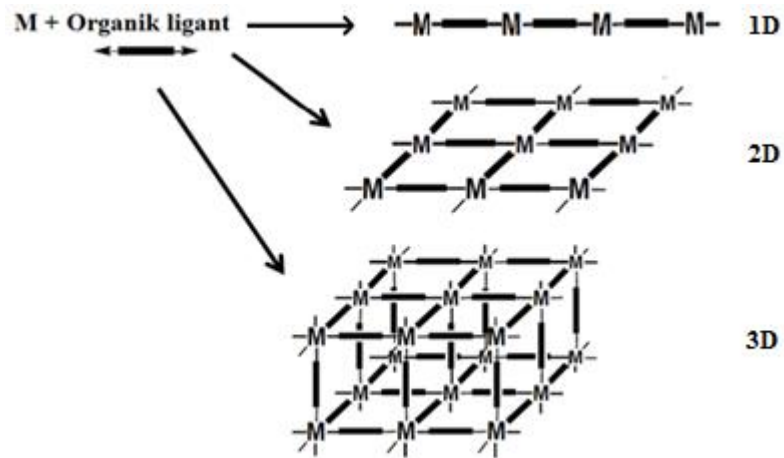
Organik ligant(lar) ve metal katyonları gibi inorganik grupların en azından bir boyutta kovalent bağlarla birbirlerine bağlanması sonucu organik-inorganik melez yapılu bileşikler oluşmaktadır. Bu bileşikler metal merkezlerinin birbirine hangi bağlarla ya da etkileşimlerle bağlandığına göre iki sınıfta gruplandırılabilirler. İlk grupta, bir kompleksteki birbirini takip

eden birim hücreler arasında kimyasal bağlar bulunur ve taneciklerin birbirlerine kimyasal bağlarla bağlanması sonucu koordinasyon polimerleri elde edilir. İkinci grupta ise, birbirini takip eden birim hücreler arasında ikincil etkileşimler de denilen van der Waals kuvvetleri bulunmaktadır ve bu etkileşimler aracılığıyla supramoleküler bileşikler denilen kompleks bileşikler oluşmaktadır (Şekil 1.2).

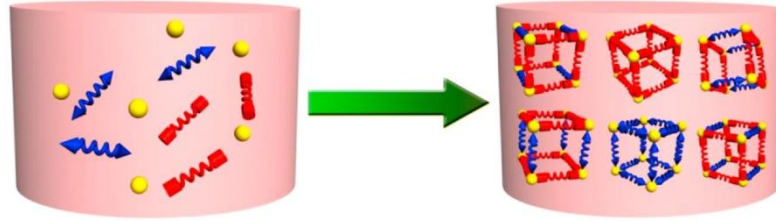


**Şekil 1.2.** Koordinasyon polimeri ve supramoleküler koordinasyon bileşiği.

Son yıllarda koordinasyon kimyasında çalışmaların artması ve bu alandaki gelişmeler sayesinde, reaksiyon şartlarının kontrollü bir şekilde uygulanması, organik ligant/ligantların ve metal iyonlarının amaca uygun olarak seçilmesi sonucunda çalışılacak alana uygun koordinasyon bileşikleri elde edilebilmektedir. Örneğin, seçilen bir ligantla, farklı metal iyonları kullanılarak farklı boyutlarda ve birim hücrelerde kompleksler elde edilebilmektedir (Şekil 1.3 ve 1.4).



**Şekil 1.3.** Koordinasyon polimerlerinin bir, iki ve üç boyutlu yapılarına örnekler.

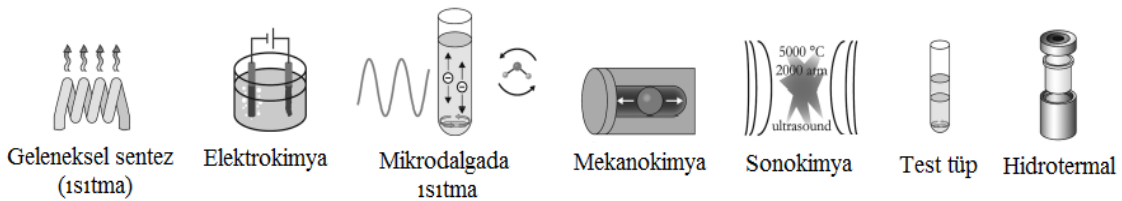


**Şekil 1.4.** Aynı grupların reaksiyonu sonucu oluşabilecek farklı birimler (Du vd., 2013a).

Koordinasyon bileşiklerinin sentezinde geometrilerinin daha kolay öngörülebilmesi ve kinetik kararlılıkları nedeniyle geçiş metalleri lantanitlere göre daha sık kullanılmaktadır. Son zamanlarda fazlaca ilgi çekmeye başlayan lantanit komplekslerinde ise koordinasyon sayısının fazla olması sonucu ilginç düzenlenmeler oluşmaktadır ve bu sayede değişik uygulama alanlarına yönelik kompleksler sentezlenebilmektedir (Neville vd., 2009).

Koordinasyon bileşikleri farklı özellikleri ile birçok uygulama alanında kullanılmış ve kullanılmaktadırlar. Biribirinden farklı kullanım alanları ile ilgili o kadar çok çalışma yapılmıştır ki; bazı dergiler bir sayısını yalnızca bu bileşiklerin uygulama alanlarına göre incelendiği review denen makalelere ayırmıştır. Bu bileşikler CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> gibi gazların absorpsiyonuna olanak sağlayan gözenekli malzeme (Sumida vd., 2012; Suh vd., 2012), iyon değişiminde (Kitagawa ve Masaoka, 2003), zeolitik malzemelerin sentezinde (Wang vd., 2012b), elektrikle ilgili uygulamalarda (Gao vd., 2010), kimyasal sensör (Kreno vd., 2012), lüminesans malzeme (Allendorf vd., 2009), non-lineer optik malzeme (Evans ve Lin, 2002), katalitik malzeme (Lee vd., 2009; Ma vd., 2009b), ince film üretiminde (Bétard ve Fischer, 2012), ve manyetik malzeme (Kurmo, 2009) olarak kullanılmaktadırlar.

Şekil 1.5’de koordinasyon bileşiklerinin sentezinde sıklıkla kullanılan yöntemler verilmiştir. Son otuz yıldır bu bileşiklerin çok çalışılmış olması farklı sentez yöntemlerinin bulunmasına olanak sağlamıştır. Geleneksel sentez yöntemine ek olarak mikrodalgada ısıtma, hidro/solvotermal, test tüp, elektrokimya ve yüksek frekanslı ses dalgalarının (ultrasonik) kullanımı gibi yöntemler bu malzemelerin sentezinde kullanılmaktadır.



**Şekil 1.5.** Organik-inorganik hibrit komplekslerin sentezinde sıkça kullanılan yöntemler.

Tez kapsamında sentez yöntemi olarak çoğunlukla geleneksel sentez yöntemi ve bir komplekste de solvotermal yöntem kullanılmıştır. Bu kapsamda kullanılan sentez yöntemlerine kısaca değinecek olursak, geleneksel sentez reaksiyonlarında, reaksiyon ısı ve süresi elde edilmesi istenen kimyasal maddenin sentezinde temel parametrelerdir. Son yıllarda sentezlenen melez malzemelerin büyük çoğunluğu hidrotermal yöntemle sentezlenmiştir. Metal iyonu içeren melez yapı malzemelerin hidrotermal yöntemle sentezinde çözücü molekülü, metal tuzu ve metal iyonlarını birbirine bağlayacak organik ligant teflon kaba aktararak bu kapta paslanmaz çelikten yapılmış reaksiyon kabına konular ve sistem 250 °C'ye kadar yüksek sıcaklıklara kadar ısıtılabilir. Bu yöntemde çözücü olarak genelde su kullanılır, fakat asetonitril, metanol, tetrahidrofuran ya da dimetilformamit gibi polar çözücüler de kullanılabilir ve bu çözücülerin kullanıldığı yöntem solvotermal yöntem adını alır. Çözücü, organik ve inorganik grupları içeren çözelti aşamalı olarak ısıtıldıktan sonra yavaşça oda sıcaklığına soğutulur, teflonda bulunan kristaller çözeltiden süzme yoluyla alınır.

Dünyada ve ülkemizde koordinasyon bileşiklerinin sentezi, karakterizasyonu ve çeşitli uygulama alanlarına entegrasyonları konusunda oldukça fazla çalışma yapılmaktadır. Bu konuda çalışan araştırmacılar sentezlenen koordinasyon bileşiklerinin yapısını aydınlatmak için çeşitli analizler yapmaktadırlar. Bunlar başta X-ışınları tek kristal analizi olmak üzere, NMR, FT-IR, UV-görünür, manyetik duyarlık, elementel analiz, AAS, iletkenlik ölçümü, termik analiz ve kütle spektroskopisi gibi yöntemlerdir. Burada yalnızca tez kapsamında yapılacak analiz yöntemleri üzerinde kısaca durulacaktır. İlk olarak sentezlenen bileşik kristal halde alındıysa, X-ışınları tek kristal analiz tekniği ile kompleksin yapısı aydınlatılır. Bu teknik ile kompleksteki merkez atomuna koordine olan ligantların sayısı ve konumları, hangi atomlar üzerinden koordine oldukları, kompleksteki atomlara ait bağ açıları, bağ uzunlukları, kompleksin geometrisi, birim hücrenin türü, birim hücredeki molekül sayısı ve birim hücrenin hacmi gibi kristal özellikleri belirlenir. Aynı zamanda X-ışınları tek kristal analizi, moleküler paketlenme ve molekül içi etkileşimleri de görmemize olanak sağlar. Diğer bir analiz yöntemi de kompleksin yapısında bulunan C, H, N, O ve S atomlarının kütlece yüzdelerinin bulunabildiği elementel analizdir. Bu analiz sonucunda atomlara ait kütlece yüzde verileri yüksek hassasiyetle bulunmaktadır. Atomik absorpsiyon spektroskopisinde (AAS) ise kompleksin yeterince derişik HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gibi kuvvetli asit çözeltilerinde karıştırılmasıyla kompleksteki tüm bağların kırılması sağlanmakta ve böylece kompleksteki metal atomunun kütlece yüzdesi çok yüksek duyarlılıkla tespit edilebilmektedir. Termik analiz tekniklerinde ise (TG, DTG, DTA) maddeye kontrollü sıcaklık programı uygulanır ve maddenin yapısından ayrılan gruplara ait fiziksel özelliklerin sıcaklıkla değişimi incelenir. Tez kapsamında termik analiz çalışmaları sayesinde

sıcaklık değişimi ile yapıdan ayrılan gruplar öngörülmüştür. IR spektroskopisi ile kompleksin yapısında bulunan ligantlara ait fonksiyonel grupların karakteristik titreşim frekansları belirlenebilmektedir. Bu titreşim frekansları komplekste bulunan moleküllerin tespit edilmesine, bazen de ligantların metal iyonuna nasıl bağlandığı konusunda yardımcı olmaktadır. UV-Vis. spektroskopisi ile komplekste meydana gelen elektronik geçişler (d-d, ligant içi geçiş ve yük aktarım) ve bu geçişlere karşılık gelen  $\lambda_{maks.}$  değerleri hakkında bilgi edinilebilmektedir. Manyetik duyarlık ölçümü ile kompleksteki eşleşmemiş elektron sayısı ve bu sayede kompleksin manyetik özellikleri belirlenebilmektedir. Yapıyı karakterize etmek için kullanılan diğer bir analiz ise kütle spektroskopisidir. Bu analiz, numunedeki taneciklerin gaz fazında iyonlara dönüştürülmesi ve bu iyonların m/z oranına göre sıralanması prensibine göre çalışmaktadır. Kütle spektroskopisi sayesinde kompleksin molekül ağırlığı ve parçalanma ürünleri tespit edilebilmektedir. Bütün analizler sonucunda kompleksin yapısı ve karakterizasyonu tamamlanmaktadır.

Son yıllarda koordinasyon bileşiklerine olan ilgi artmış ve araştırmacılar tarafından çok sayıda değişik yapıda ve boyutta koordinasyon bileşikleri sentezlenmiş ve sentezlenmeye devam edilmektedir. Bu aşamada seçilen metal iyonuna elektron sunacak grupların tasarlanan maddeye uygun olarak seçilmesi büyük önem taşımaktadır. Koordinasyon bileşiklerinin sentezinde, komşu iki metal atomu arasında köprü görevi görebilecek ve yapısında özellikle aromatik ve/veya hetero halkalı moleküller ligant olarak tercih edilmektedir.

Mono-, di- yada tri- karboksilik asitler, proton verici hidroksil grubu ve proton alıcı karbonil grubu içeren ve R-COOH formülüne sahip organik asitlerdir ve aromatik yada alifatik yapıda bulunabilmektedirler. Sentezlenen komplekslerin supramoleküler özelliğe sahip olması için, seçilen ligantların, H-bağı, C-H $\cdots\pi$  ve  $\pi\cdots\pi$  etkileşimleri yapabilmeleri de son derece önemlidir. Çünkü bu zayıf elektrostatik etkileşimler aracılığı ile supramoleküler yapılar bir arada durabilmektedir. Tez kapsamında birincil ligant olarak 5-aminoizoftalik asit (H<sub>2</sub>aip) ve 5-hidroksiizoftalik asit (H<sub>2</sub>hip) seçilmiştir. Bu moleküllerde H bağı oluşumuna katılacak karboksilik asit, amin ve hidroksil grupları bulunmaktadır. Ayrıca her iki molekül de halkalı yapıda olması, sentezlenen komplekslerin C-H $\cdots\pi$  ve  $\pi\cdots\pi$  etkileşimleri içermesine olanak sağlamaktadır. Karboksilik asit grupları halka etrafında dönebilmektedir. Bu karboksilik asitler kullanılarak sentezlenen komplekslerin yapısında metal iyonundan başka, yapılarında özellikle N, O ve S donör atomları bulunan farklı ligantlar da kullanılabilir, tez içerisinde bunlara ikincil ya da nötral ligantlar denilecektir. Bu ligantlar piridin, amin, imidazol ve tiyazol türevleri gibi organik bileşikler olabilmektedir.

Tez kapsamında Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Ag(I) ve Mo(III) geçiş metalleri ile karışık ligantlı 5-aminoizoftalat ve 5-hidroksiizoftalat komplekslerinin sentezlenmesi amaçlanmıştır. Sentez aşamasında literatürle paralellik gösteren yöntemler olduğu gibi farklı yöntemler de denenmiştir. Tez kapsamında 13'ü kristal 6'sı polikristal olmak üzere 19 kompleks sentezlenmiştir. Bunlardan 8'i aip, 11'i ise hip içeren kompleksleridir. İlk 14 kompleksin 9 tanesi uygun kristal verilere sahiptir (**1, 3, 4, 7, 9-12**). Yapısı tam olarak aydınlatılan bu 9 kompleksin sentezlenmesindeki amaç komplekslerin yapısı ve metal iyonu ya da ligantlar arasında kıyaslama yapmaktır. **17-19** komplekslerinde hip ve nötral ligant (ath) sabit tutulmuş, metal iyonları değiştirilmiştir. Sentezlenen tüm komplekslerin yapılarının elementel analiz, manyetik duyarlık ölçümleri, IR ve UV-görünür bölge, kütle, atomik absorpsiyon spektroskopisi, termik analiz (TG-DTG-DTA), toz kırınım ve X-ışını tek kristal yöntemleriyle aydınlatılması amaçlanmıştır. Tüm bu analizlere ek olarak **4, 5, 7, 14** ve **19** komplekslerinin lüminesans özellikleri de tez kapsamında incelenmiştir.

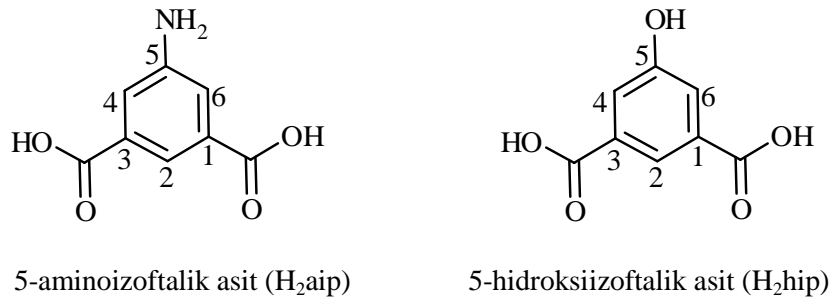
Doktora tezi olarak hazırlanan bu çalışmada en temel amacımız aromatik dikarboksilik asitler ile metal iyonları arasında gerçekleşecek kimyasal bağlanmanın ve bu bağlanmanın getireceği fiziksel etkileşimlerin doğasını anlamaya çalışmaktır. Bu amaçla tez kapsamında ikincil ligant da olarak isimlendirdiğimiz nötral ligantlar kullanılmış ve kullanılan bu ligantların aromatik dikarboksilik asit ile metal iyonları arasındaki bağlanmaya olan kimyasal ve fiziksel etkileri incelenmiştir.

Sentez alanında yapılan çalışmalar her zaman büyük önem arz etmiştir. Çünkü her yeni kimyasal madde yeni ve farklı fiziksel özellikler göstermektedir. İnsanoğlunun hayatına dokunan bu fiziksel özelliklerin temelinde ise maddenin kimyasal özellikleri yatmaktadır.

Bu tezde farklı fiziksel özelliklerin perde arkasında gizlenen kimyasal sırlara bir yolculuk yapılmaya çalışılmıştır.

## 2. LİTERATÜR ÖZETİ

5-aminoizoftalik asit ( $H_2aip$ ) ve 5-hidroksiizoftalik asit ( $H_2hip$ ) benzen halkasının 1- ve 3- konumuna bağlı iki karboksilik asit grubu ve 5- konumuna bağlı amin ( $-NH_2$ ,  $H_2aip$  için) veya hidroksil ( $-OH$ ,  $H_2hip$  için) grubu içeren moleküllerdir (Şekil 2.1). İçerdikleri bu (oksijen ve azot) donör atomları sayesinde metal iyonları ile kolaylıkla kompleks bileşikler oluşturabilmektedirler. Amin/hidroksil ve karboksilik asit gruplarının benzen halkasına 1, 3, 5- konumunda bağlanması nedeniyle oluşturdukları kompleks bileşiklerde genelde köprü ligant görevi görmektedirler. Her iki asidin literatürüne bakıldığında sentezlenen komplekslerin çoğunlukla polimerik yapıda oldukları görülmektedir. Uygun reaksiyon şartları sağlandığında karboksilik asit gruplarında bulunan bir veya iki hidrojen yapıdan uzaklaşır ve bunun sonucunda moleküller monoanyonik ya da dianyonik duruma geçerler.



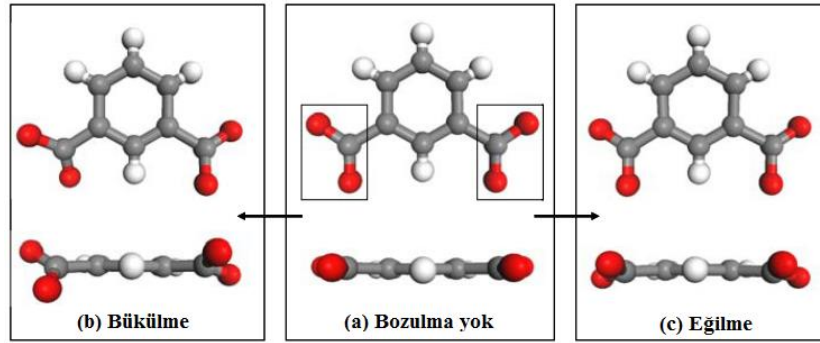
**Şekil 2.1.** 5-aminoizoftalik asit ve 5-hidroksiizoftalik asidin molekül yapısı.

Aip ve hip'te bulunan karboksilat gruplarının metal iyonuna koordinasyonu sonucu karboksilat gruplarının  $-OCO$  açısında değişimler olabilmektedir, bunlar Şekil 2.2'de gösterilmiştir.

5-aminoizoftalik asit kompleksleri voltametik demir analizinde (Wharton ve Wilson, 2002), organoregülatör yapımında (Potluri ve Hamilton, 2002), nanotüp hazırlanmasında (Sayes vd., 2006), kolon hazırlanmasında (Dhaubhadel vd., 2005), ferrosen oluşumunda (Karasik vd., 2002) ve polimerik malzeme yapımında (Mallakpour ve Sepehri, 2008) kullanılmıştır.

5-hidroksiizoftalik asit kompleksleri katalitik (Wang vd., 2015), antibakteriyel (Lu vd., 2014) malzeme olarak ve atık suların temizlenmesinde (Collado vd., 2013) kullanılmıştır.





Şekil 2.2. İzofталatın karboksilat gruplarında gözlenen bozulmalar.

Tez kapsamında kompleksleri sentezlenecek olan 5-aminoizofталik asit ( $H_2aip$ ) ve 5-hidroksiizofталik asit ( $H_2hip$ ) ile yapılan çalışmalar ayrı ayrı incelenecektir.

### 2.1. 5-aminoizofталik asidin Literatür Çalışması

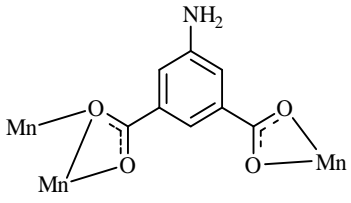
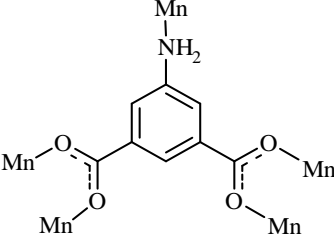
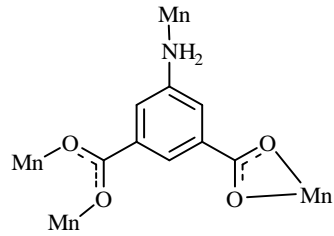
5-aminoizofталik asidin literatürüne bakıldığında, s ve p-blok elementleri (Na, Mg, Ca, Ba, In, ve Pb) ile 7 tane iyonik aip bileşiği sentezlenmiş ve bu bileşikler 7 makalede yayınlanmıştır. Geçiş metalleri ile 98 kompleksin bulunduğu 80 makale, lantanit metal iyonlarıyla ise 61 kompleks içeren 22 makale yayınlanmıştır.

Bugüne kadar aip'nin Mn(II) metal iyonu ile 10 kompleksi SCI kapsamındaki dergilerde bildirilmiştir. Bu komplekslerde, aip'nin Mn(II) iyonuna bağlanma modları Çizelge 2.1'de gösterilmektedir. Hepsi polimerik yapıda olan bu komplekslerden 5 tanesinde Mn(II) metal iyonuna aip yada Haip ligantının yanı sıra yalnızca nötral akua ligant(lar)ı koordine olmuştur (Xiao vd, 2007; Liao ve Yao, 2006; Li vd., 2006a; Yang vd., 2013a).

Çizelge 2.1. Mn(II) iyonu ile sentezlenen aip komplekslerinde görülen bağlanma modları.

Çift dişli	Üç dişli	Dört dişli
Yang vd., 2013a; Yin vd., 2012	Wang vd., 2013a	Kongshaug ve Fjellvag, 2007; Günay vd., 2012

**Çizelge 2.1.** Mn(II) iyonu ile sentezlenen aip komplekslerinde görülen bağlanma modları (devamı).

Beş dişli	Beş dişli	Beş dişli
		
Yin vd., 2012	Yin vd., 2012	Xiao vd., 2007; Liao vd., 2006; Li vd., 2006a.

Yin ve çalışma arkadaşlarının 2012’de yayınladığı makalede  $[Mn(Haip)_2(H_2O)_2]$  ve  $[Mn_2(aip)_2(bpy)] \cdot 3H_2O$  kapalı formülüne sahip iki kompleks bulunmaktadır. Her iki komplekse ait bağlanma modları Çizelge 2.1’de görülmektedir. Nötral ligant olarak 2,2’-bipiridin kullanıldığı hidrotermal yöntemle sentezlenen ikinci komplekste iki farklı bağlanma modu bulunmaktadır. Bu bağlanma modlarından birinde, aip ligantı Mn(II) metal iyonuna her iki karboksilat grubundaki iki oksijenden birer dişli olarak birer metal iyonuna ve amin grubundan da tek dişli olmak üzere toplamda beş dişli ligant olarak koordine olmuştur. Diğer bağlanma modunda ise; aip ligantı bir karboksilat grubundaki iki oksijen atomundan bir metal iyonuna çift dişli, diğer karboksilat grubundaki iki oksijen atomundan iki metal iyonuna üç dişli olmak üzere toplamda beş dişli ligant olarak koordine olmuştur. Makalede komplekslerin spektroskopik ve manyetik özellikleri incelenmiştir.

Nötral ligant olarak dimetilformamit, 1,10-fenantrolin ve 2,2’-bipiridin kullanıldığı 3 kompleks bulunmaktadır.  $[Mn(aip)(dmf)]_n$  (Kongshaug ve Fjellvag, 2007) kompleksinin manyetik özellikleri,  $[Mn(aip)(phen)]_n$  (Wang vd., 2013a) kompleksinin lüminesans özellikleri incelenmiş,  $\{[Mn_2(aip)_2(bpy)_2] \cdot 2dmf \cdot 2H_2O\}_n$  (Günay vd., 2012) kompleksinin ise teorik gaz absorpsiyonu çalışmaları yapılmıştır.

Fe(II) metal iyonu ile yalnızca bir tane aip kompleksi bulunmaktadır (Song vd., 2008). Üç boyutlu  $\{[Fe(aip)(H_2O)] \cdot 2H_2O\}_n$  formülündeki kompleksin yalnızca X-ışını tek kristal analizi yapılmış, yapısı aydınlatılmıştır. Bu komplekste aip ligantı Fe(II) iyonuna, amin grubundaki azot atomundan tek dişli, bir karboksilat grubundaki iki oksijen atomundan bir metal atomuna çift dişli, diğer karboksilat grubundaki oksijen atomlarından (tek dişle) iki metal atomuna çift dişli olmak üzere toplamda beş dişli ligant olarak koordine olmuştur. Fe(II)

iyonuna aip'nin yanı sıra bir su molekülü de koordine olarak oktahedral geometri tamamlanmıştır.

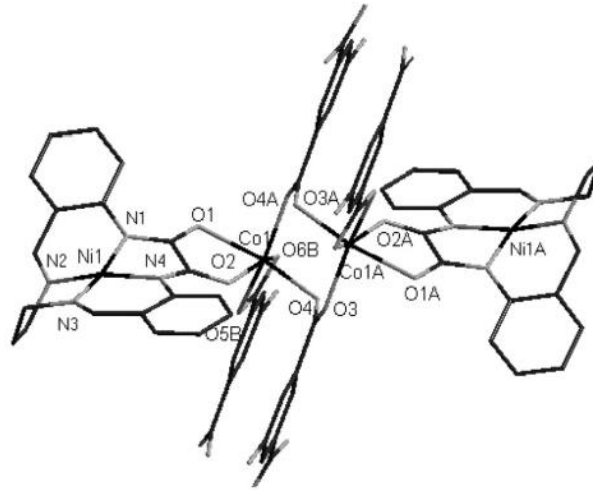
Literatürde aip'nin Co(II) metal iyonu ile 39 kompleksinin bulunduğu 29 makale SCI kapsamındaki dergilerde bildirilmiştir. Bu komplekslerden 8 tanesinde Co(II) metal iyonuna, aip ligantının yanı sıra yalnızca nötral su molekül(ler)i koordine olmuştur. Bu 39 komplekse ait on iki farklı bağlanma modu bulunmaktadır, Çizelge 2.2'de gösterilmiştir.

**Çizelge 2.2.** Co(II) iyonu ile sentezlenen aip komplekslerinde görülen bağlanma modları.

<b>Tek dişli</b>	<b>Çift dişli</b>	<b>Çift dişli</b>
Zhang vd., 2010	Wu vd., 2002b	He vd., 2006; Wang vd., 2013b; Yang vd., 2012; Wang vd., 2013c.
<b>Üç dişli</b>	<b>Üç dişli</b>	<b>Üç dişli</b>
Tang vd., 2006	Banerjee vd., 2007	Wang vd., 2014d
<b>Üç dişli</b>	<b>Dört dişli</b>	<b>Dört dişli</b>
Wang vd., 2014c Wang vd., 2013d	Sun vd., 2014; Lush ve Shen, 2010; Wang vd., 2012; Yang vd., 2013a	Wang vd., 2014d

Aip'nin Co(II) metal iyonunu içeren komplekslerinde nötral ligant olarak piridin, imidazol, pirazin ve amin türevleri kullanılmıştır. Bu literatürdeki dört komplekste ise H<sub>2</sub>aip ile 2-piridinmetanol ve 2-piridinkarboksialdehitin reaksiyonu sonucu Schiff bazları sentezlenmiş (H<sub>2</sub>pmi: 5-(piridin-2-ilmetil)aminoizoftalik asit, H<sub>3</sub>imi: 5-(1H-imidazol-4-ilmetil)aminoizoftalik asit) ve bazlar Co(II) iyonuna koordine olmuştur [Co(pmi)(H<sub>2</sub>O)] (Kuai vd., 2011a), {[Co(pmi)(H<sub>2</sub>O)]·3,5H<sub>2</sub>O}<sub>n</sub> (Zhu ve Cheng, 2011), [Co(pmi)(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]·2H<sub>2</sub>O (Günay vd., 2012) ve {[Co(imi)(phen)(H<sub>2</sub>O)]·8H<sub>2</sub>O}<sub>n</sub> (Xu vd., 2009). Bu komplekslerin tamamında Co(II) iyonu oktahedral geometriye sahiptir.

Bu literatürde sadece bir tane heterometalik kompleks bulunmaktadır (Sun vd., 2014), [Co<sub>4</sub>(NiL)(aip)] (H<sub>2</sub>L: 2,3-diokzo-5,6,14,15-dibenzo-1,4,8,12-tetraazosiklo-pentadeka-7,13-dien) kapalı formülüne sahip bu komplekste nötral ligant oksijen atomlarından Co(II) iyonuna, azot atomlarından ise Ni(II) iyonuna koordine olmuştur (Şekil 2.3). Aip ligantı yalnızca Co(II) iyonuna, bir karboksilat grubundaki iki oksijen atomundan bir metal iyonuna çift dişli, diğer karboksilat grubundaki oksijen atomlarından tek dişle birer metal iyonuna olmak üzere toplamda dört dişli ligant olarak koordine olmuştur. Sun ve arkadaşları bu kompleksin spektroskopik ve manyetik özelliklerini incelemişlerdir.



**Şekil 2.3.** [Co<sub>4</sub>(NiL)(aip)] (Sun vd., 2014) kompleksinin yapısı.

Literatürde aip'nin Ni(II) iyonu ile 14 kompleksinin bulunduğu 10 makalesi yayınlanmıştır. Bu komplekslerden 2 tanesinde Ni(II) metal iyonuna aip/Haip ligantının yanı sıra yalnızca nötral akua ligant(lar)ı koordine olmuştur, [Ni(aip)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (Wu vd., 2002a) ve [Ni(Haip)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (Shi vd., 2011). Bu komplekslerden birinde H<sub>2</sub>aip ile 2-(2-hidroksietil)piridinin reaksiyonu sonucu Schiff bazı sentezlenmiş ve bu oluşan bu ligantın (pmi)

Ni(II) iyonuna koordinasyonu sonucu  $[\text{Ni}(\text{pmi})(\text{H}_2\text{O})]_n$  üç boyutlu kompleksi sentezlenmiş, yapısı X-ışınları tek kristal analiziyle aydınlatılmış ve çeşitli spektroskopik ve termik analizlerle karakterize edilmiştir (Kuai vd., 2011b). Ni(II) metal iyonu ile sentezlenen komplekslerden yalnızca  $[\text{Ni}(\text{5-meim})_6]_2 \cdot 2(\text{aip}) \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (Çolak vd., 2012) kompleksinde aip tamamlayıcı iyon olarak bulunmaktadır. Ni(II) metal iyonu ile sentezlenen aip komplekslerinin bağlanma modları Çizelge 2.3’de gösterilmiştir. Araştırmacılar bu komplekslerin spektroskopik ve manyetik özelliklerini incelemişlerdir.

**Çizelge 2.3.** Ni(II) iyonu ile sentezlenen aip komplekslerinde görülen bağlanma modları.

<b>Tek dişli</b>	<b>Çift dişli</b>	<b>Çift dişli</b>
Huang vd., 2011; Günay vd., 2012	Shi vd., 2011	Günay vd., 2012; Yang vd., 2013c
<b>Üç dişli</b>	<b>Dört dişli</b>	
Günay vd., 2012	Hu vd., 2009; Sarma vd., 2009; Xu vd., 2011; Wu vd., 2002a	

Cu(II) metal iyonu ile altı aip kompleksi, altı ayrı makalede yayınlanmıştır. Bu komplekslerde görülen bağlanma modları Çizelge 2.4’de gösterilmektedir. 2004 yılında yayınlanan  $\{[\text{Cu}(\text{Haip})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$  kompleksi Cu(II) iyonu ile aip’nin sentezlenen ilk kompleksidir (Liao vd., 2004) ve bu kompleksin yalnızca X-ışınları tek kristal analizi ile yapısı aydınlatılmıştır.  $[\text{Cu}(\text{aip})(3\text{-dpyh})_{0.5}(\text{H}_2\text{O})]$  (3-dpyh: N,N’-bis(3-piridinkarboksiamit)-1,6-hekzan) (Wang vd., 2013) kompleksinin lüminesans, elektrokimyasal ve katalitik özellikleri araştırılmıştır. Cu(II)-aip komplekslerinden beşi hidrotermal sentez yöntemiyle, 110-150 °C

aralığındaki çeşitli sıcaklıklarda 72 ya da 96 saat ısıtılıp daha sonra dakikada 5 derece hızla oda sıcaklığına soğutularak elde edilmiştir.

$[\text{Cu}(\mu_4\text{-aip})(\text{DMF})]_n$  (Xiao vd., 2007) kompleksi ise oda şartlarında sentezlenmiş ve sadece kristal yapısı aydınlatılmıştır. Bu komplekste iki karboksilat grubundaki bütün oksijenler tek dişle birer metal iyonuna koordine olmuşlardır (Şekil 2.4). Aynı karboksilat grubundaki oksijenlerden Cu(II) metal iyonlarına koordinasyon sonucu Cu-Cu metal bağı oluşmaktadır, bu iki metal iyonu arasındaki uzunluk 2,629 Å'dür. Karboksilat grubundaki O-C-O bağ açısı  $125,74^\circ$ , C-O-M bağ açısı ise  $117,83$  ve  $127,64^\circ$  dir.



Şekil 2.4.  $[\text{Cu}(\mu_4\text{-aip})(\text{dmf})]_n$  (Xiao vd., 2007) kompleksinin yapısı.

Çizelge 2.4. Cu(II) iyonu ile sentezlenen aip komplekslerinde görülen bağlanma modları.

Çift dişli	Çift dişli	Üç dişli
Liao vd., 2004	Lin vd., 2014	Wang vd., 2013e

**Çizelge 2.4.** Cu(II) iyonu ile sentezlenen aip komplekslerinde görülen bağlanma modları (devamı).

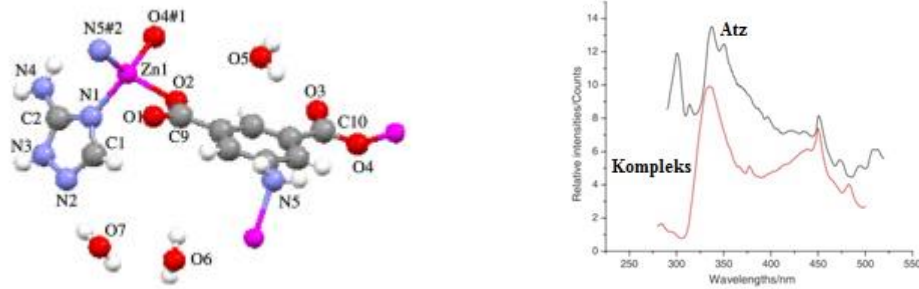
Dört dişli	Dört dişli	Beş dişli
Wang vd., 2012	Xiao vd., 2007	Fan vd., 2011

Aip'nin Zn(II) metal iyonu ile 10 kompleksinin bulunduğu on makale yayınlanmıştır. Bu komplekslerde görülen bağlanma modları Çizelge 2.5'de gösterilmektedir.

**Çizelge 2.5.** Zn(II) iyonu ile sentezlenen aip komplekslerinde görülen bağlanma modları.

Dört dişli	Çift dişli	Üç dişli
Fan vd., 2011	Wu vd., 2012; Kan ve Ma, 2011	Wang vd., 2013f; Shi vd., 2013; Kuai ve Cheng, 2011; Tang vd., 2007; Zhang vd., 2007; Wu vd., 2002b
Yang vd., 2013c	Fan vd., 2011	

Oda şartlarında sentezlenen üç boyutlu  $[Zn(aip)(atz)] \cdot 3H_2O$  (atz : 3-amino-1,2,4-triazol) (Zhang vd., 2007) kompleksinde Şekil 2.5’de gösterildiği gibi aip, Zn(II) iyonuna toplam üç dişli ligant olarak koordine olmuş ve atz ligantının 4- konumundaki azot atomundan koordinasyonu sonucu tetrahedral geometri tamamlanmıştır. Kompleks mavi bölgede luminesans özellik göstermiş ve çalışmalar sonucunda fotoaktif malzemelerde kullanılmak üzere iyi bir madde olduğu bildirilmiştir.



Şekil 2.5.  $[Zn(aip)(atz)] \cdot 3H_2O$  kompleksinin yapısı ve emisyon spektrumu.

$[Zn_4L(aip)_2] \cdot 2(CH_3OH) \cdot 3H_2O$  (Wu vd., 2012),  $[Zn(aip)(phen)]_n$  (Wang vd., 2013f),  $\{[Zn_2(aip)_2(bmb)] \cdot 2H_2O\}_n$  (Shi vd., 2013),  $[Zn_2(aip)(Haip)_2(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$  (Fan vd., 2011) kompleksleri hidrotermal yöntemle sentezlenmiş, luminesans özellikleri incelenmiştir. Aynı zamanda  $[Zn_2(aip)(Haip)_2(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$  (Fan vd., 2011) kompleksinde aip ligantı hem monoanyonik hem de dianyonik davranış göstermiş ve Zn(II) metal iyonuna iki farklı bağlanma modu ile koordine olmuştur.

Hidrotemal yöntemle sentezlenen  $[Zn(aip)(H_2O)]_n$  (Wu vd., 2012),  $[Zn(aip)(bipy)_{0.5}(H_2O)]_n \cdot 0,75nH_2O$  (Tang vd., 2007),  $\{[Zn(aip)(im)] \cdot 0,25H_2O\}_n$  (Kuai ve Cheng, 2011) ve  $[Zn(aip)(dma)]_n$  (Yang vd., 2013c) (bipy: 4,4'-bipiridin, im: imidazol, dma: N,N-dimetilasetamit) komplekslerinin X-ışınları tek kristal analizi ile yapıları aydınlatılmış, termik ve çeşitli spektroskopik analizlerle yapısal özellikleri tartışılmıştır.

Aip'nin Cd(II) metal iyonu ile 11 kompleksinin bulunduğu on makale yayınlanmıştır. Bu komplekslerde görülen bağlanma modları Çizelge 2.6'da gösterilmektedir.



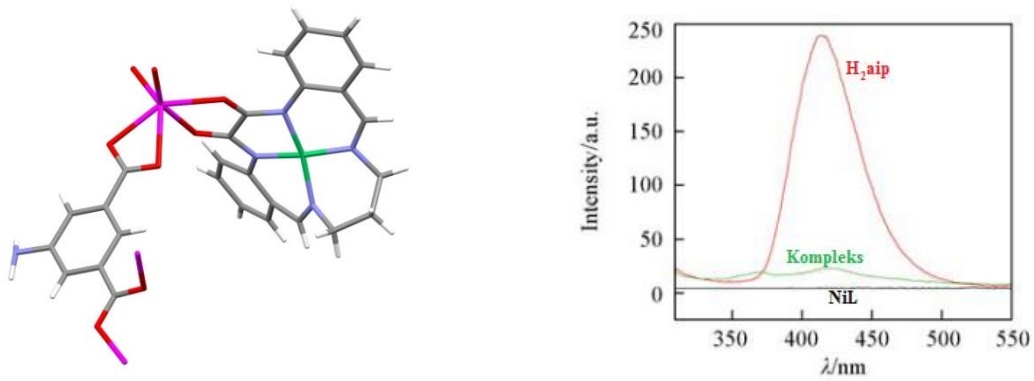
**Çizelge 2.6.** Cd(II) iyonu ile sentezlenen aip komplekslerinde görülen bağlanma modları.

<b>İki dişli</b>	<b>Dört dişli</b>	<b>Dört dişli</b>
Zhang vd., 2007	Wu vd., 2012	Wu vd., 2012
<b>Beş dişli</b>	<b>Beş dişli</b>	<b>Beş dişli</b>
Wang vd., 2012	Liu vd., 2013	Qu vd., 2008; Wang vd., 2012; Wang vd., 2013a
<b>Altı dişli</b>		
Tao vd., 2003; Yuan vd., 2010		

[Cd(aip)(bpy)]<sub>n</sub>·nbpy (Qu vd., 2008) kompleksi; metal tuzunun, ligantın, aip'nin ve çözücünün karıştırılması, çözelti hazırlandıktan sonra 160 °C'de 3 gün ısıtılıp, daha sonra aşamalı olarak soğutulmasıyla sentezlenmiştir. Kompleksin yalnızca X-ışınları tek kristal analizi ile yapısı aydınlatılmıştır. Bu kompleks haricindeki tüm Cd(II) metal iyonunu içeren aip komplekslerinin spektroskopik özelliklerinin yanı sıra lüminesans özellikleri de incelenmiştir.

$[Cd_3L(aip)] \cdot 5,5H_2O$  (L: 36 üyeli makrosiklik bir molekül) (Wu vd., 2012) kompleksinde aip ligantı metal iyonuna iki farklı bağlanma moduyla koordine olmuştur. Bunlardan ilkinde aip ligantının bir karboksilat grubundaki iki oksijen atomundan tek dişle birer metal iyonuna, diğer karboksilat grubundaki iki oksijen atomundan bir metal iyonuna çift dişli olmak üzere toplamda dört dişli ligant olarak koordine olmuştur. Diğer bağlanma modunda ise her iki karboksilat grubundaki iki oksijen atomundan bir metal iyonuna çift dişli olmak üzere toplamda dört dişli ligant olarak koordine olmuştur. Kompleksin yapısı X-ışınları tek kristal analizi ile aydınlatıldıktan sonra elementel, termal analiz ve IR spektroskopisi ile yapısı karakterize edilmiştir. Kompleksin lüminesans ve yüzey özellikleri incelenmiştir.

$[Cd(NiL)(aip)]$  ( $H_2L=2,3$ -diokzo-5,6,14,15-dibenzo-1,4,8,12-tetraazasiklo-pentadeka-7,13-dien) (Wu vd., 2012) kompleksi Cd(II)-aip literatüründeki tek heterometalik komplekstir. Şekil 2.6'dan görüldüğü üzere L ligantı azot atomlarından Ni(II) iyonuna, aip ise oksijen atomları ile Cd(II) iyonuna koordine olmuştur. Aip ligantı Cd(II) iyonuna, bir karboksilat grubundaki iki oksijen atomundan bir metal iyonuna çift dişli, diğer karboksilat grubundaki iki oksijen atomundan birer metal iyonuna tek dişli olmak üzere toplamda dört dişli ligant olarak koordine olmuştur.

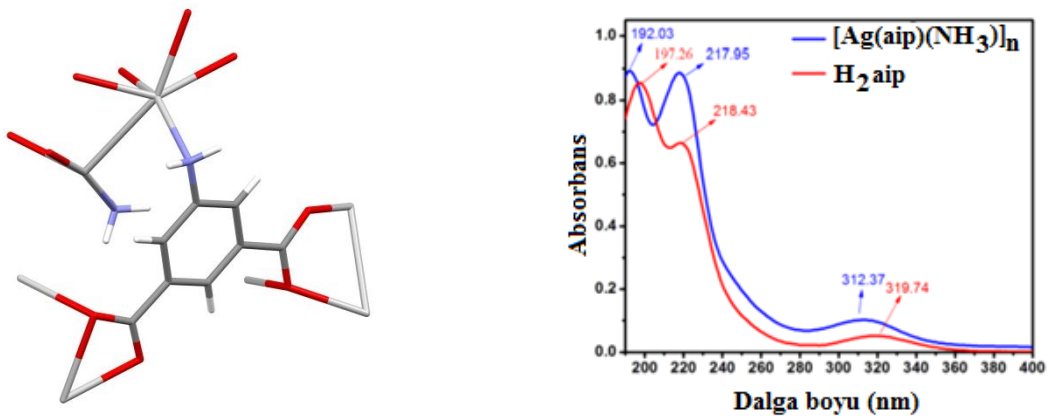


Şekil 2.6.  $[Cd(NiL)(aip)]$  kompleksinin yapısı ve emisyon spektrumu.

Aip komplekslerinin literatürü incelendiğinde Ag(I) iyonu ile yalnızca iki kompleks yayınlandığı görülmektedir.  $[Ag_{2,5}(aip)(bbmi)_2] \cdot 0,5(OH) \cdot 0,5(EtOH) \cdot 1,5H_2O$  (bbmi: 1,1'-(1,4-bütandiil)bis(2-metilbenzimidazol)) (Liu vd., 2011b) kompleksi  $Ag_2CO_3$ ,  $H_2aip$  ve bbmi'nin 1:1:1 mol oranında etanol çözeltisinde oda şartlarında sentezlenmiştir. Bu komplekste aip ligantı Ag(I) iyonuna, bir karboksilat grubundaki oksijen atomundan tek dişle bir metal iyonuna, diğer karboksilat grubundaki iki oksijen atomu ile de bir metal iyonuna çift dişli olmak üzere

toplamda üç dişli ligant olarak koordine olmuştur. Kompleksin spektroskopik özelliklerinin yanı sıra termik ve lüminesans özellikleri de incelenmiştir.

$[Ag_2(aip)(NH_3)]_n$  kompleksi (Lei vd., 2013) oda şartlarında sentezlenmiş üç boyutlu bir komplekstir. Bu komplekste aip ligantı Ag(I) iyonuna, amin grubundaki azot atomundan tek dişli, bir karboksilat grubundaki iki oksijen atomundan iki metal iyonuna üç dişli ve diğer karboksilat grubundaki iki oksijen atomundan üç metal iyonuna üç dişli olmak üzere toplamda yedi dişli ligant olarak koordine olmuştur. Bir karboksilat grubundaki iki oksijen atomundan koordine olduğu iki Ag(I) iyonu arasında zayıf bir etkileşim bulunmaktadır. Ag(I)⋯Ag(I) uzaklığı 3,0865(8) Å'dür. Sulu fazda çekilen lüminesans spektroskopisinde mor bölgede lüminesans göstermiştir (Şekil 2.7).



Şekil 2.7.  $[Ag_2(aip)(NH_3)]_n$  kompleksinin yapısı ve emisyon spektrumu.

Lantanit metalleri içeren 17 amorf ve 28 kristal maddeden oluşan 45 tane aip kompleksinden 17 makale yayınlanmıştır. Lantanit grubundan Pm(III) ve Lu(III) metal iyonları ile aip kompleksi bulunmamaktadır. Lantanit metalleri içeren kompleksler Çizelge 2.7'de özetlenmiştir.

**Çizelge 2.7.** Ln(III) iyonları ile sentezlenen aip kompleksleri.

<b>Kompleksin Kapalı Formülü</b>	<b>Referans</b>
Gd <sub>2</sub> (aip) <sub>3</sub> ·13H <sub>2</sub> O	Rzaczyńska vd., 2007
Tm <sub>2</sub> (aip) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O	
{[La(aip)(Haip)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]·H <sub>2</sub> O} <sub>n</sub>	Huang vd., 2008a
[Sm(aip)(Haip)(phen)]	Liu vd., 2008
[Eu(Haip)(ox)(H <sub>2</sub> O)] <sub>n</sub>	
[Ho(Haip)(ox)(H <sub>2</sub> O)] <sub>n</sub>	Haitao vd., 2002
[La(aip) <sub>1,5</sub> (H <sub>2</sub> O)] <sub>n</sub>	
[Nd <sub>2</sub> (aip) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ] <sub>n</sub>	Yang vd., 2003
[Pr(aip) <sub>1,5</sub> (H <sub>2</sub> O)] <sub>n</sub>	Ruyi, 492
[Ce <sub>2</sub> (aip) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>	Ma vd., 2008b
[La <sub>2</sub> (aip) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>	Thim vd., 2008
[Dy(Haip)(ox)(H <sub>2</sub> O)] <sub>n</sub>	Yan vd., 2009
{[Pr <sub>2</sub> (aip) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]·3H <sub>2</sub> O} <sub>n</sub>	Qiu vd., 2009
{[Pr <sub>2</sub> (aip)(Haip) <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]·8H <sub>2</sub> O} <sub>n</sub>	Liu vd., 2011a
[Pr <sub>2</sub> (aip) <sub>2</sub> (Haip) <sub>2</sub> (phen) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>	
[Eu <sub>2</sub> (aip) <sub>2</sub> (Haip) <sub>2</sub> (phen) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>	Sarma vd., 2010
[M(aip)(OH)]	
M(III): La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Er	
{[Ln <sub>6</sub> (aip) <sub>7</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>24</sub> ]·2aip·6H <sub>2</sub> O}	Luo vd., 2011
Ln(III): Tm, Yb	
{[Ln <sub>2</sub> (aip) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>10</sub> ]·aip·4H <sub>2</sub> O} <sub>n</sub>	Zhao vd., 2012
Ln: La-Er (Pm hariç)	
{[Ln <sub>2</sub> Ni(Himdc) <sub>2</sub> (aip) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ]·6H <sub>2</sub> O}	Wang vd., 2014b
Ln(III): Nd, La.	
[Yb(aip)(ox) <sub>0,5</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ] <sub>n</sub>	Jin vd., 2012
[Tb(Haip)(ox)(H <sub>2</sub> O)] <sub>n</sub>	
{[Er(aip)(ox) <sub>0,5</sub> (H <sub>2</sub> O)]·H <sub>2</sub> O} <sub>n</sub>	Ye vd., 2013
[Yb <sub>4</sub> (aip) <sub>6</sub> (bpy)] <sub>n</sub>	
{[Ln(aip)(H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub> ]·0.5(bdc)·3H <sub>2</sub> O} <sub>n</sub>	
[Ln: Eu(III) ve Tb(III)]	

Phen: 1,10-fenantrolin, ox: okzalit, H<sub>3</sub>imdc: imidazol-4,5-dikarboksi asit, H<sub>2</sub>bdc: 1,4-benzendikaboksilik asit

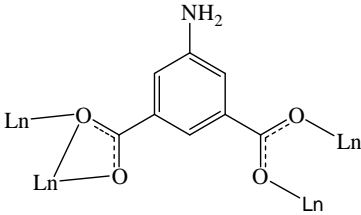
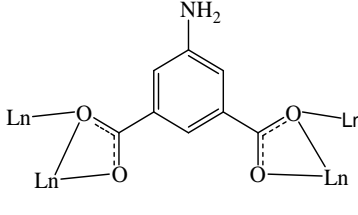
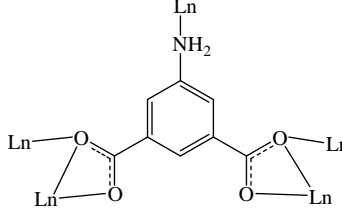
Lantanit metallerini içeren aip komplekslerinin neredeyse hepsi hidro-solvotermal yöntemle sentezlenmiştir. Bu kompleksleri içeren tüm makaleler incelenmiş ve Ln(III) iyonlarının koordinasyon sayılarının çoğunlukla 8 veya 9 olduğu görülmüştür. Bir metale ait koordinasyon sayısı her bir komplekste farklılık gösterebilmektedir. Örneğin; [La(aip)(OH)] (Sarma vd., 2010) kompleksinde La(III) metal iyonunun koordinasyon sayısı 8,

$\{[Ln_2(aip)_2(H_2O)_{10}] \cdot aip \cdot 4H_2O\}_n$  (Luo vd., 2011) kompleksinde 9,  $\{La_2Ni(Himdc)_2(aip)_2(H_2O)_4\} \cdot 6H_2O$  (Zhao vd., 2012) kompleksinde ise 10'dur. Komplekslerde, aip ligantının lantanit metal iyonlarına bağlanma modları Çizelge 2.8'de gösterilmiştir.

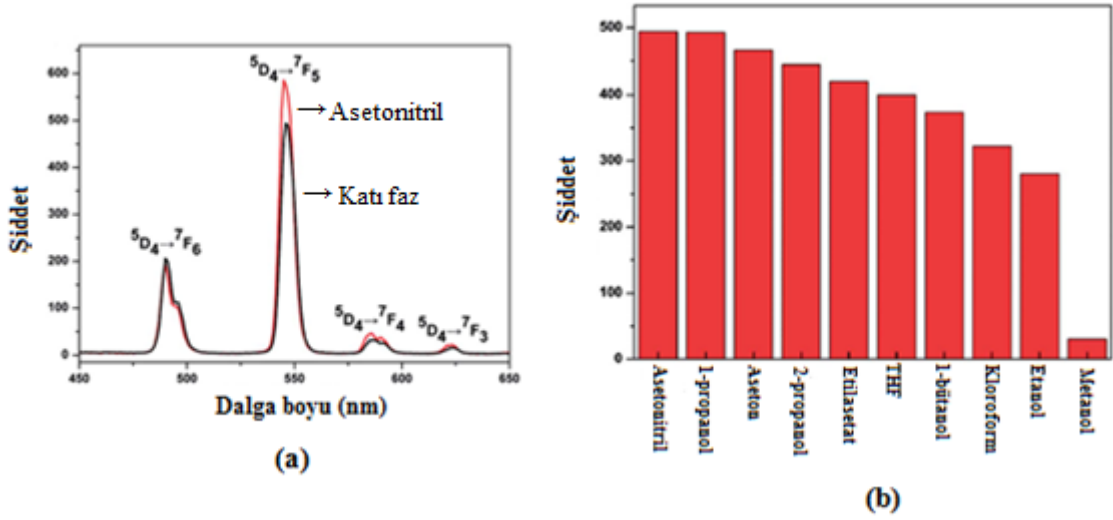
**Çizelge 2.8.** Aip ligantının lantanit metal iyonlarına bağlanma modları.

<b>İki dişli</b>	<b>Üç dişli</b>	<b>Dört dişli</b>
Huang vd., 2008a → Sm(III) Liu vd., 2011a → Eu(III)	Huang vd., 2008a	Liu vd., 2008 → Eu(III) Liu vd., 2008 → Ho(III) Yan vd., 2009 → Dy(III)
<b>Üç dişli</b>	<b>Dört dişli</b>	
Jin vd., 2012	Qiu vd., 2009 → Pr(III) Yang vd., 2003 → Pr(III) Ye vd., 2013 → Yb(III)	Jin vd., 2012 → Tb(III) Huang vd., 2008a → La(III) Liu vd., 2011a → Eu(III)
<b>Dört dişli</b>	<b>Beş dişli</b>	
Wang vd., 2014 → Eu(III) Luo vd., 2011 → Eu(III) Luo vd., 2011 → Er(III)	Zhao vd., 2012 → La(III) Zhao vd., 2012 → Nd(III)	Huang vd., 2008a → Sm(III) Liu vd., 2011a → Pr(III) Liu vd., 2011a → Eu(III)

**Çizelge 2.8.** Aip ligantının lantanit metal iyonlarına bağlanma modları (devamı).

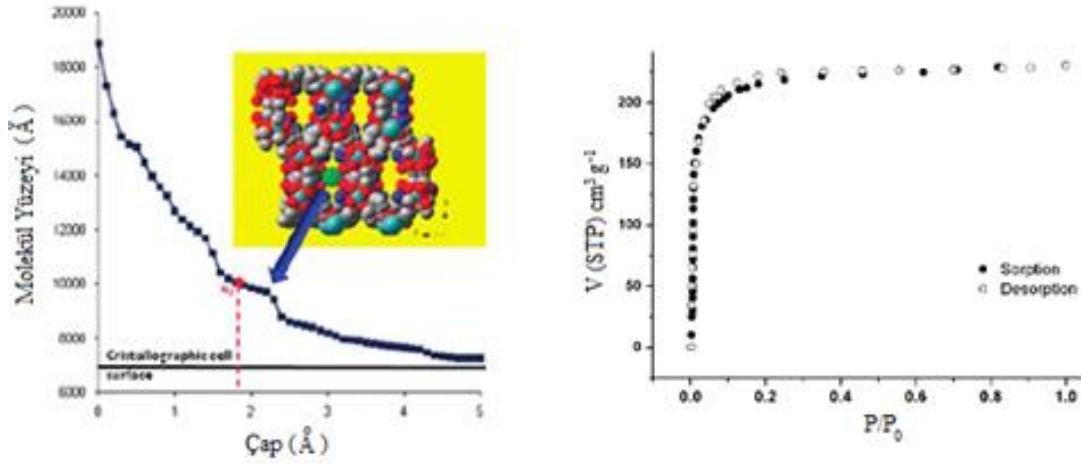
<b>Beş dişli</b>	<b>Altı dişli</b>	<b>Yedi dişli</b>
 <p>Ma vd., 2008a → Ce(III)            Qiu vd., 2009 → Pr(III)            Ruyi, 492 → Pr(III)            Yang vd., 2003 → Nd(III)            Thim vd., 2008 → La(III)            Jin vd., 2012 → Er(III)            Haitao vd., 2002 → La(III)            Ye vd., 2013 → Yb(III)</p>	 <p>Sarma vd., 2010 → La(III)            Ma vd., 2008a → Ce(III)            Ruyi, 492 → Pr(III)            Thim vd., 2008 → La(III)            Haitao vd., 2002 → La(III)</p>	 <p>Sarma vd., 2010 → Pr(III)            Sarma vd., 2010 → Nd(III)</p>

$\{[Ln(aip)(H_2O)_5] \cdot 0,5(bdc) \cdot 3H_2O\}_n$  [Ln : Eu(III) ve Tb(III) (Wang vd., 2014b) kompleksleri oda şartlarında difüzyon tekniği ile altı haftada sentezlenmişlerdir.  $\{[Tb(aip)(H_2O)_5] \cdot 0,5(bdc) \cdot 3H_2O\}_n$  kompleksinin kristalinin elde edilemediği tespit edilmiştir.  $\{[Eu(aip)(H_2O)_5] \cdot 0,5(bdc) \cdot 3H_2O\}_n$  kompleksi  $P2_1/c$  uzay grubunda monoklinik kristal sistemde kristallenmiştir. Eu(III) iyonu, farklı birimlerdeki iki aip ligantının dört oksijen atomunun ve beş akua ligantının koordinasyonu sonucunda 9 koordinasyona sahiptir ve geometrik yapısı hafif bozulmuş üç şapkalı trigonal prizmadır.  $\{[Tb(aip)(H_2O)_5] \cdot 0,5(bdc) \cdot 3H_2O\}_n$  kompleksinin luminesans spektrumu farklı çözücülerde çekilmiş,  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$  elektronik geçişi diğer çözücülere oranla metanolde yüksek duyarlık ve seçicilik göstermiştir (Şekil 2.8). Bu nedenle kompleks, çeşitli uygulama alanlarında metanolün tanınmasını sağlayan potansiyel bir luminesans sensörü olarak kullanılabileceği rapor edilmiştir.



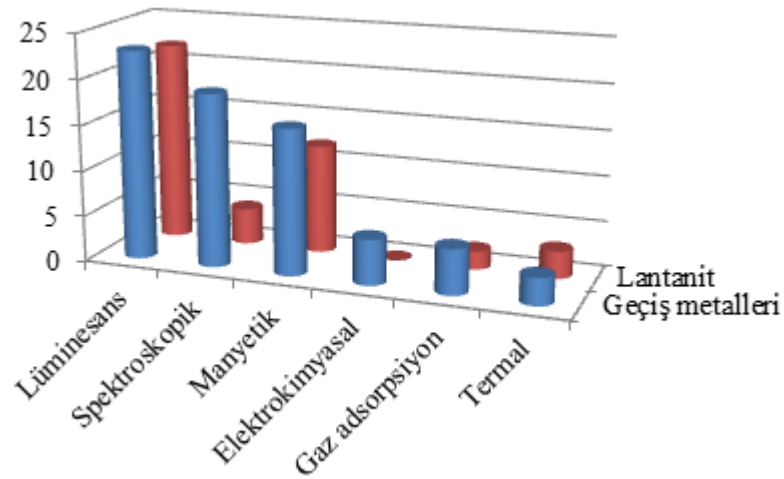
**Şekil 2.8.** (a) Tb(III) kompleksinin emisyon spektrumu, (b) Tb(III) kompleksinin 341 nm’de uyarıldığında 546 nm’de görülen  $5D_4 \rightarrow 7F_5$  geçişinin farklı çözücülerdeki şiddetleri.

Üç boyutlu  $\{[Pr_2(aip)_3(H_2O)_2] \cdot 3H_2O\}_n$  ve  $\{[Pr_2(aip)(Haip)_2(NO_3)_2] \cdot 8H_2O\}_n$  (Qiu vd., 2009) kompleksleri hidrotermal yöntemle sentezlenmiştir (Qiu vd., 2009). Bu makaledeki ilk kompleks;  $H_2aip$  (1,00 mmol),  $Pr_6O_{11}$  (0,15 mmol),  $HClO_4$  (1,90 mmol) ve 10 mL su içeren karışım, 23 mL sıvı kapasiteli teflon kaplara konduktan sonra, bu kaplar çelikten yapılmış özel kaplara konulmuş, karışım 50 saat 150 °C’de ısıtılmış ve sonra saatte 10 °C soğutulmuş oda sıcaklığına getirilmiştir. İkinci komplekste ise tek fark  $HClO_4$  yerine 3,00 mmol  $HNO_3$  kullanılmasıdır. Her iki komplekste de Ln(III) iyonlarının koordinasyon sayısı 8’dir, ilk komplekste Pr(III) metal iyonuna farklı birimlerdeki aip ligantlarının yalnızca oksijen atomlarının koordinasyonu mevcutken, ikinci komplekste aip’nin oksijen atomlarının koordinasyonunun yanı sıra  $NO_3^-$  ligantının da iki oksijeninin koordinasyonu mevcuttur. Komplekslerin yapıları spektroskopik ve termik çalışmalarla karakterize edilmiştir. Bu çalışmada ayrıca komplekslerin ne kadar poroziteye (boşluğa) sahip oldukları teorik hesaplamalarla bulunmuştur. İlk kompleksin yalnızca He tutabilecek boşluklara, ikincinin ise daha büyük boşluklara sahip olduğunu, 77 K ve 1 atm şartlarında 230  $cm^3/g$   $N_2$  depolama kapasitesi olduğu teorik ve deneysel çalışmalarla görülmüştür. XRPD analiz sonuçları da kararlı kanalları bulunan bu kompleksin küçük çözücü moleküllere ev sahipliği yapabileceğini göstermiştir (Şekil 2.9).



**Şekil 2.9.**  $[\text{Pr}_2(\text{aip})(\text{Haip})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}]_n$  kompleksinin boşluk profili (solda) (molekül yüzeyi/boşluğun çapı) ve sağda  $\text{N}_2$  adsorpsiyon izotermi (77 K).

Şekil 2.10'da aip ile sentezlenmiş komplekslerin hangi özelliklerinin incelendiği gösterilmiştir. Hem lantanit hem de geçiş metallerinde sentezlenen komplekslerin çoğunun lüminesans özelliklerinin incelendiği görülmektedir. Geçiş metal komplekslerinin genelinde yalnızca spektroskopik özelliklerin incelendiği, yine yüksek bir yüzdede manyetik özelliklerin araştırıldığı grafikten görülmektedir. Lantanit metal iyon komplekslerinin de lüminesans özelliklerine ek olarak sıcaklığa bağlı manyetik özelliklerinin incelendiği tespit edilmiştir.



**Şekil 2.10.**  $\text{H}_2\text{aip}$  literatüründe sentezlenen komplekslerin bazı özelliklerinin incelenme oranları.



## 2.2. 5-hidroksiizoftalik asidin Literatür Çalışması

H<sub>2</sub>hip ve toprak alkali grubu (2A) metalleri ile 2-boyutlu [Ba(hip)(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>] (Shuai vd., 2006), [Ca(hip)(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]·H<sub>2</sub>O, [Sr(hip)(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]·H<sub>2</sub>O ve [Ba(hip)(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>] (Shuai vd., 2007) iyonik bileşikleri sentezlenmiş ve bu bileşiklerin termokimyasal özellikleri araştırılmıştır. [Ca(hip)(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]·H<sub>2</sub>O ve [Sr(hip)(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]·H<sub>2</sub>O bileşiklerinde hip ligandı metal iyonuna, karboksilat grubundaki bir oksijen atomundan bir metal iyonuna tek dişli, diğer karboksilat grubundaki iki oksijen atomundan bir metal iyonuna çift dişli olmak üzere toplamda üç dişli ligant olarak koordine olduğu görülmektedir. [Ba(hip)(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>] bileşiğinde ise hip ligandı Ba(II) iyonuna bir karboksilat grubundaki iki oksijen atomundan bir metal iyonuna çift dişli, diğer karboksilat grubundaki iki oksijen atomundan iki metal iyonuna üç dişli olmak üzere toplamda beş dişli ligant olarak koordine olmuştur (Şekil 2.11).



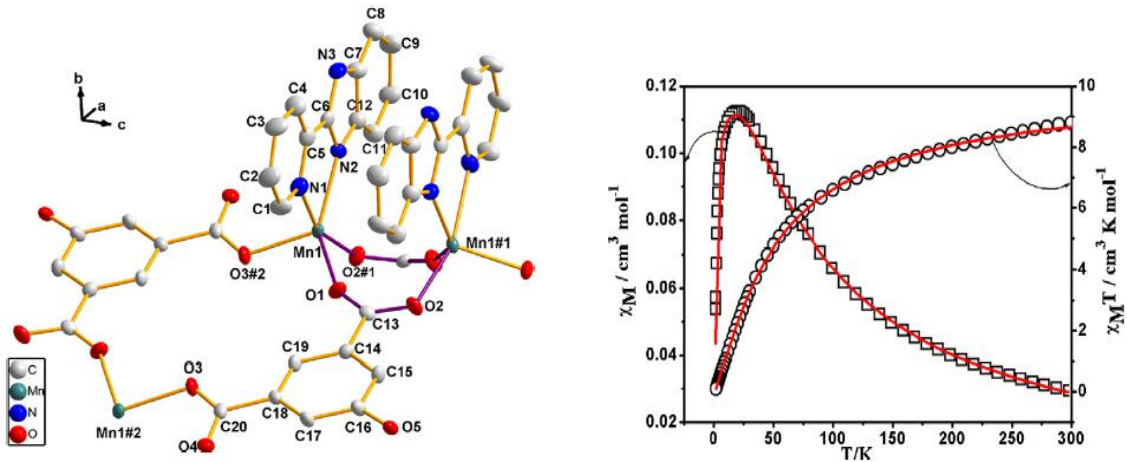
**Şekil 2.11.** [Ca(hip)(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]·H<sub>2</sub>O ve [Sr(hip)(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]·H<sub>2</sub>O (solda) ve [Ba(hip)(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>] (sağda) komplekslerinde görülen bağlanma modları.

Literatürde hip'in Mn(II) metal iyonu ile dokuz kompleksinin bulunduğu altı makalesi yayınlanmıştır. Bu komplekslerden birinde Mn(II) metal iyonuna hip ligantının yanı sıra yalnızca nötral akua ligantları koordine olmuştur, [Mn(hip)(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]·2H<sub>2</sub>O (Plater, 2001) kapalı formülüne sahip kompleksin sıcaklığa bağlı manyetik çalışmaları yapılmıştır. [Mn(hip)(2-pbim)]<sub>n</sub>·1,5nH<sub>2</sub>O (Li vd., 2011), [Mn(hip)(bpy)]·H<sub>2</sub>O, [Mn<sub>2</sub>(hip)<sub>2</sub>(pyd)<sub>2</sub>]·H<sub>2</sub>O (Plater vd., 2001), {[Mn(hip)(phen)]·H<sub>2</sub>O}<sub>n</sub> (Skakle vd., 2001), [Mn(hip)(bpy)(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>], [Mn(hip)(bpy)]·0,25bpy·2H<sub>2</sub>O (Feller ve Cheetham, 2008), [Mn<sub>2</sub>(hip)<sub>2</sub>(bidpe)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (Hu vd., 2011a) ve {[Mn(hip)(flu)<sub>2</sub>]·8H<sub>2</sub>O}<sub>n</sub> (Pan vd., 2014) (bpy: 2,2'-bipiridin, pyd: piridin-2-(1H-pirazol-3-il, phen: 1,10-fenantrolin, bidpe: 4,4'-bis(imidazol-1-il)difenil eter, flu: flukonazol) komplekslerinin de bulunduğu Mn(II) metal iyonunun bulunduğu hip komplekslerinin bağlanma modları Çizelge 2.9'da verilmiştir.

**Çizelge 2.9.** Mn(II) iyonu ile sentezlenen hip komplekslerinde görülen bağlanma modları.

Üç dişli	Dört dişli	Dört dişli
Li vd., 2011, Hu vd., 2011a	Plater vd., 2011	Plater vd., 2011, Skakle ve Foreman 2001; Feller ve Cheetham, 2008

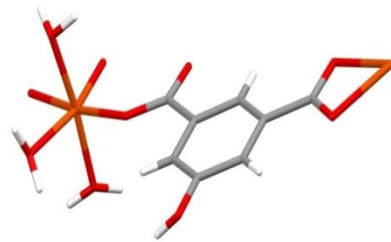
$[Mn(hip)(2-pbim)]_n \cdot 1,5nH_2O$  (2-pbim: 2-(2-pyridil)benzimidazol) (Li vd., 2011) kompleksinde hip, Mn(II) metal iyonuna bir karboksilat grubundaki bir oksijen atomundan tek dişli, diğer karboksilat grubundaki iki oksijen atomundan tek dişle iki metal iyonuna iki dişli olmak üzere toplamda üç dişli ligant olarak koordine olmuştur. Kompleksin manyetik ve lüminesans özellikleri araştırılmıştır, katı halde çekilen analizlerde lüminesans özellik görülmemiştir (Şekil 2.12).



**Şekil 2.12.**  $[Mn(hip)(2-pbim)]_n \cdot 1,5nH_2O$  kompleksinin yapısı ve sıcaklığa bağlı manyetik özelliğinin teorik ve deneysel değerinin grafiği.

Literatürde Fe(II) iyonu ile hip'in tek bir kompleksi bulunmaktadır. 2010 yılında yayınlanan polimerik yapıdaki  $[Fe(hip)(H_2O)_3]_n$  (Fan ve Yang, 2010) kapalı formülüne sahip bu kompleksin sadece kristal yapısı araştırılmıştır. Kompleks ortorombik kristal sistemde ve Pccn uzay grubunda kristallenmiştir. Hip ligandı bir karboksilat grubundaki iki oksijen atomundan bir

metal iyonuna çift dişli, diğer karboksilat grubundaki bir oksijen atomundan ise komşu birimdeki metal iyonuna tek dişli olmak üzere toplamda üç dişli ligant olarak koordine olmuştur, üç su molekülünün de koordinasyonu ile oktahedral geometri tamamlanmıştır (Şekil 2.13). Koyu kırmızı renkteki bu kompleks, H<sub>2</sub>hip ve Fe(NH<sub>4</sub>)(SO<sub>4</sub>)·6H<sub>2</sub>O (demir amonyum sülfat heksahidrat) metal tuzunun 1:1 mol oranında 20 mL H<sub>2</sub>O/CH<sub>3</sub>OH (1:1, v/v) çözücü karışımında karıştırılıp, süzülmesi; elde edilen süzütünün yavaşça buharlaştırılması ile elde edilmiştir.



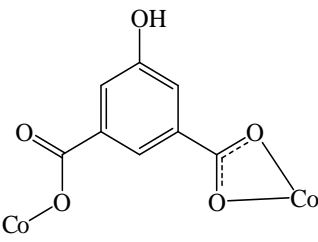
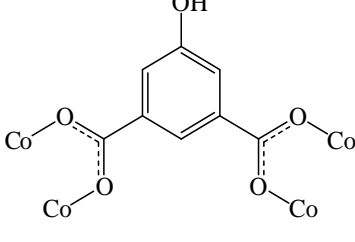
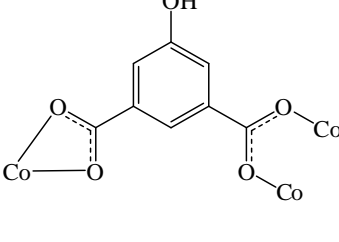
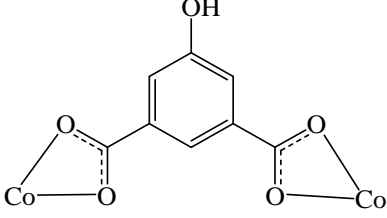
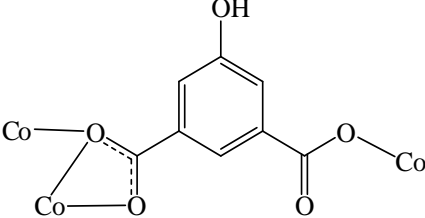
Şekil 2.13. [Fe(hip)(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]<sub>n</sub> kompleksinin yapısı.

Co(II) metal iyonu ve hip ile 19 kompleks sentezlenmiş ve bunlar 19 makalede yayınlanmıştır. Bu komplekslerde hip ligandı 8 farklı bağlanma moduyla Co(II) metal iyonuna koordine olmuştur (Çizelge 2.10).

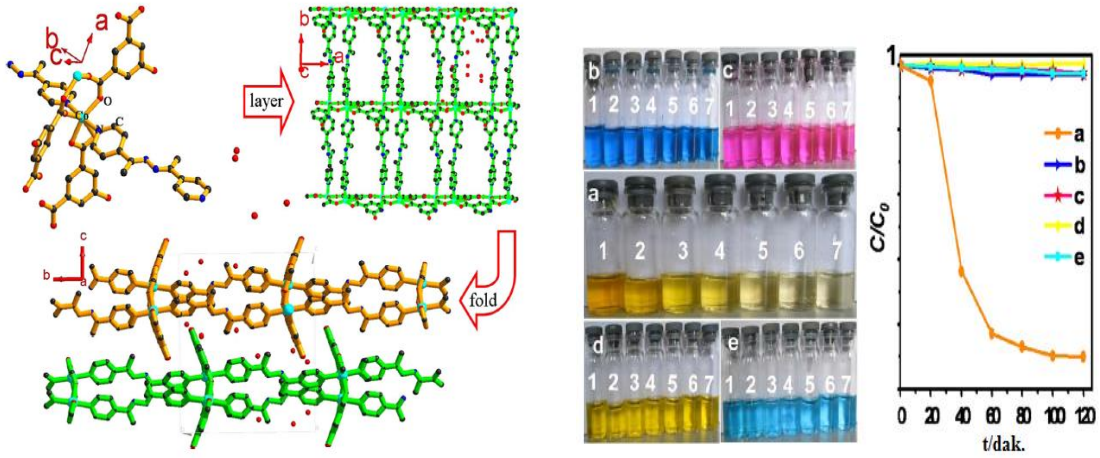
Çizelge 2.10. Co(II) iyonu ile sentezlenen hip komplekslerinde görülen bağlanma modları.

Tek dişli	Çift dişli	Üç dişli
Lucas vd., 2011; Qin vd., 2013; Liu ve Guo, 2012; Wang vd., 2014	Li vd., 2005a; Hu vd., 2010	Han vd., 2009

**Çizelge 2.10.** Co(II) iyonu ile sentezlenen hip komplekslerinde görülen bağlanma modları (devamı).

<p style="text-align: center;"><b>Üç dişli</b></p> 	<p style="text-align: center;"><b>Dört dişli</b></p> 	<p style="text-align: center;"><b>Dört dişli</b></p> 
<p>Ma vd., 2008a; Guo vd., 2011; Hu vd., 2007</p>	<p>Ji vd., 2009</p>	<p>Ji vd., 2009; Pochodylo ve Duca, 2011a; Cao vd., 2004c; Zhuo vd., 2006a; Ye vd., 2015.</p>
<p style="text-align: center;"><b>Dört dişli</b></p> 	<p style="text-align: center;"><b>Dört dişli</b></p> 	
<p>Hu vd., 2011a; Zhang ve Guo, 2011</p>	<p>Li vd., 2006</p>	

[Co(4-bpdh)(hip)]<sub>n</sub> (4-bpdh: 2,5-bis(4-piridil)-3,4-diaza-2,4-hekzadien) (Ye vd., 2015) kompleksinde aip ligandı, Co(II) iyonuna bir karboksilat grubundaki iki oksijen atomundan çift dişle bir metal iyonuna, diğer karboksilat grubundaki iki oksijen atomundan birer dişle iki metal iyonuna çift dişli olmak üzere toplam dört dişli ligant olarak koordine olmuştur. 4-bpdh ligantının da koordinasyonu sonucu oktahedral geometri tamamlanmıştır. Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O ve H<sub>2</sub>hip'in suda reaksiyonu sonucu oluşan çözelti test tüpün dibine konmuş, üstüne de yavaşça ligantın (4-bpdh) metanol çözeltisi eklenmiş ve arada tabaka oluşumu sağlanmıştır. Yaklaşık iki hafta sonra kırmızı kristaller tüpün içinden alınmıştır. Mikro kristal yapıdaki bu kompleks organik boyaların bozunmasını incelemek amacıyla sentezlenmiştir. Kompleks metil oranjın bozunmasında (% 90) liganttan metale yük transferi nedeniyle seçicilik göstermiştir. Sentezlenen kataliz özellikli maddenin aynı zamanda organik boyaların bozunmasında da çok etkili olduğu belirtilmektedir (Şekil 2.14).



**Şekil 2.14.** [Co(4-bpdh)(hip)]<sub>n</sub> kompleksinin yapısı ve dört organik boyanın bozunması (a: metil oranj, b: metilen mavisi, c: rodamin, d: oranj, e: malahit yeşili, 12 ppm konsantrasyon).

Ni(II) metal iyonu ve hip ile on kompleks sentezlenmiş ve bunlar SCI kapsamındaki dokuz makalede yayınlanmıştır. Bu komplekslerde hip ligandı üç farklı bağlanma moduyla Ni(II) metal iyonuna koordine olmuştur (Çizelge 2.11). Bu komplekslerden yalnızca [Ni(hip)(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]<sub>n</sub> (Sun, 2005) kompleksinde ikincil nötral ligant (akua ligandı dışında) kullanılmamıştır. [Ni(en)<sub>3</sub>](hip)·H<sub>2</sub>O (Wang vd., 2011) kompleksinde hip ligandı Ni(II) iyonuna koordine olmamış, tamamlayıcı iyon olarak davranmıştır. Diğer sekiz kompleks polimerik yapıdadır ve nötral ligant olarak araştırmacıların literatürle aynı biçimde sentezledikleri N-donör atoma sahip simetrik ligantlar kullanılmıştır.

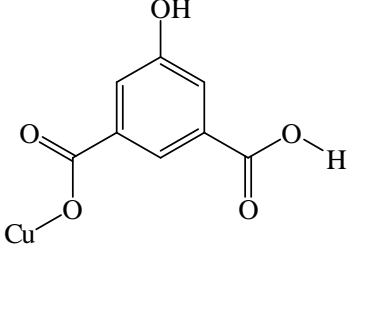
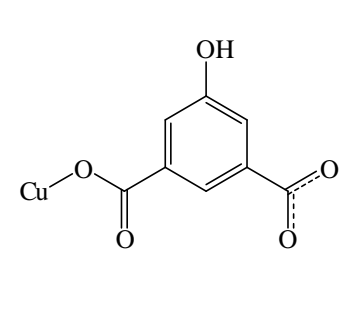
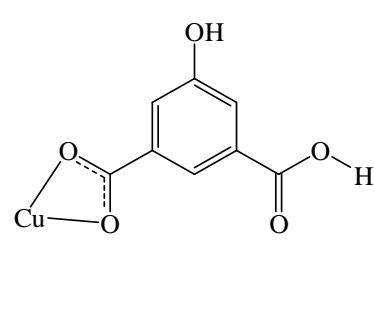
**Çizelge 2.11.** Ni(II) iyonu ile sentezlenen hip komplekslerinde görülen bağlanma modları.

Tek dişli	Çift dişli	Üç dişli
Hu vd., 2011a Wang vd., 2014a	Ma vd., 2009	Li vd., 2005a; Sun, 2005; Guo vd., 2011; Zhang vd., 2013b; Feller ve Cheetham, 2008; Wang vd., 2014a

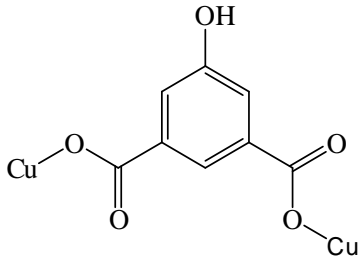
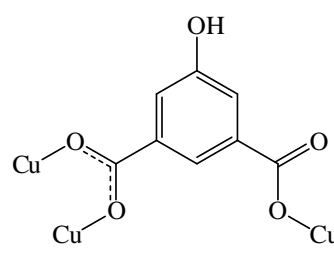
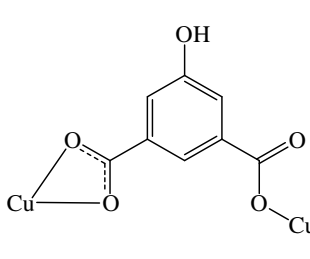
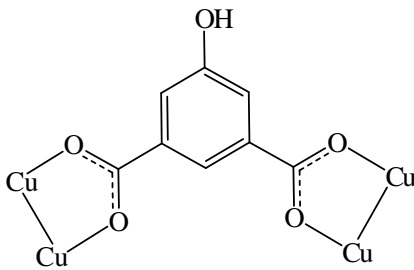
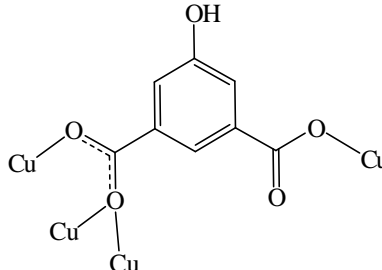
$\{[\text{Ni}_2(\text{bpk})_2(\text{hip})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$  (bpk: N,N'-bis(piridin-3-il)pyridine-3,5-dikarboksiamit) (Wang vd., 2014a) kompleksi hidrotermal yöntemle sentezlenmiştir. Hip ligantının Ni(II) iyonuna üç dişli ligant olarak koordine olduğu bu komplekste, bpk ligantı literatüre uygun şekilde (Mu vd., 2009) sentezlenmiştir. Kompleksin elektrokimyasal özellikleri incelenmiştir. Bu kompleks suda ve organik çözücülerde çözünmediğinden, çalışılacak elektrot olarak en uygun seçenek olarak modifiye karbon içeren elektrotlar üretilmiştir.

Cu(II) metal iyonunu içeren on dört hip kompleksini içeren on iki makale yayınlanmıştır. Monomerik  $[\text{Cu}(\text{hip})\text{Cl}(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$  (Xiao vd., 2005) ve dimerik  $[\text{Cu}_2(\text{hip})_2(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (Xiao vd., 2004) kompleksleri hariç diğer tüm kompleksler polimerik yapıdadır. Çoğu komplekste Cu(II) iyonu kare piramit geometride bulunmaktadır.  $[\text{Cu}(\text{hip})_2(\text{bpy})]_n$  (bpy: 2,2'-bipiridin; Feller ve Cheetham, 2008) ve  $[\text{Cu}_2(\text{hip})_2(\text{bipy})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$  (bipy: 4,4'-bipiridin; Cao vd., 2009) komplekslerinde Cu(II) iyonu oktahedral geometride,  $[\text{Cu}_3(\text{hip})_2(\text{bime})_2(\text{OH})_2]_n$  (bime: 1,2-bis(imidazol-1'-il)etan, Li vd., 2006) kompleksinde oktahedral ve kare düzlem geometride,  $[\text{Cu}(\text{hip})(\text{phen})]_n$  (Wang vd., 2007) kompleksinde ise üçgen düzlem geometridedir. Cu(II) metal iyonunu ve hip ligantını içeren komplekslerden 12'sinin yalnızca kristal yapıları incelenmiştir. Komplekslerde hip ligantının Cu(II) metal iyonuna bağlanma modları Çizelge 2.12'de gösterilmiştir.

**Çizelge 2.12.** Cu(II) iyonu ile sentezlenen hip komplekslerinde görülen bağlanma modları.

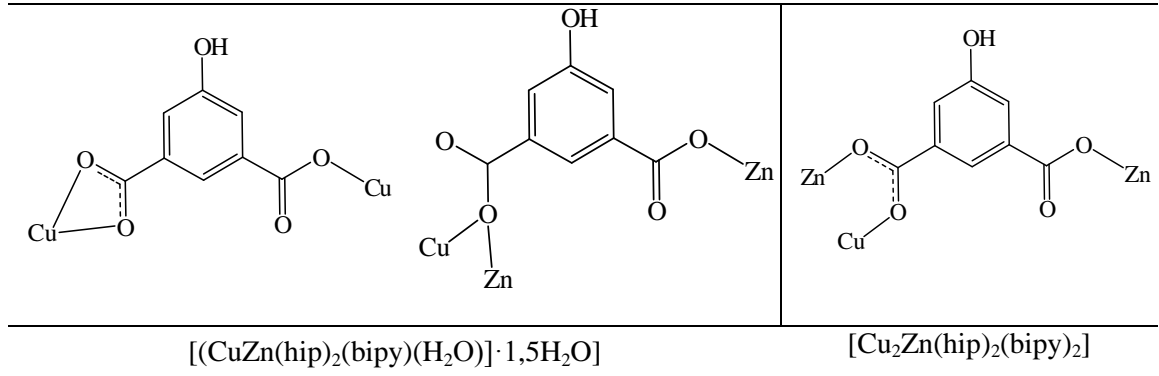
Tek dişli	Tek dişli	Çift dişli
		
Xiao vd., 2005	Feller ve Cheetham, 2008	Cao vd., 2009

**Çizelge 2.12.** Cu(II) iyonu ile sentezlenen hip komplekslerinde görülen bağlanma modları (devamı).

Çift dişli	Üç dişli	
		
Xiao vd., 2004; Ene vd., 2008	Li vd., 2011; Wu vd., 2005; Cao vd., 2004b; Han vd., 2009	
<b>Dört dişli</b>		
		
Abourahma vd., 2001	Li vd., 2006b	

Feller ve Cheetham'ın 2009 yılında yayınladıkları makalede hidrotermal yöntemle sentezlenen üç Cu(I/II)-Zn(I/II) heterometalik komplekslerinde metaller, hip ve diğer maddeler aynı oranlarda kullanılmış, yalnızca reaksiyon süresi ve maksimum sıcaklık değeri değiştirilmiştir. Sonuç olarak  $[(\text{CuZn}(\text{hip})_2(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})) \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}]$ ,  $[\text{CuZn}_2(\text{hip})_2(\text{bipy})_2(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})_2]$  ve  $[\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{hip})_2(\text{bipy})_2]$  kapalı formüllerine sahip üç kompleks sentezlenmiştir. Bu komplekslerin bağlanma modları Çizelge 2.12'den ayrı olarak Çizelge 2.13'de gösterilmiştir. İlk komplekste iki farklı bağlanma modu bulunmaktadır. İlk bağlanma modunda hip ligandı yalnızca Cu(II) metal iyonuna koordine olmuşken, ikinci bağlanma modunda hip ligandı hem Cu(II) hem de Zn(II) metal iyonlarına koordine olmuştur.  $[\text{CuZn}_2(\text{hip})_2(\text{bipy})_2(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})_2]$  kompleksinde hip ligandı yalnızca Zn(I) metal iyonuna koordine olmuş, Cu(II) metal iyonu ise bipy ligantına koordine olmuştur, bu nedenle Çizelge 2.12'de bağlanma modu gösterilmemiştir.  $[\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{hip})_2(\text{bipy})_2]$  kompleksinde hip ligandı hem Cu(I) hem de Zn(II) metal iyonuna koordine olmuştur.

**Çizelge 2.13.** Feller ve Cheetham'ın 2009 yılında yayınladıkları makaledeki komplekslerin bağlanma modları.



Hip ligantının geçiş ve lantanit komplekslerine ilişkin literatür bilgisine bakıldığında, sayıca en fazla çalışılan metal iyonunun Zn(II) iyonu olduğu görülmektedir. Zn-hip literatüründe hepsi polimerik yapıda olan otuz üç kompleks bulunmaktadır. Komplekslerin kapalı formülleri Çizelge 2.14'de verilmiştir.

**Çizelge 2.14.** Zn(II) metal iyonu ve hip ligantını içeren komplekslerin kapalı formülleri.

Kapalı Formül	Referans
$[\text{Zn}(\text{hip})(\text{pbim})]_n$	Li vd., 2011a
$[\text{Zn}(\text{hip})(\text{bpy})]_n$	Plater vd., 2001
$[\text{Zn}_2(\text{hip})_2(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	Feller ve Cheetham, 2008
$\{[\text{Zn}(\text{hip})(\text{bime})] \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}\}$	Li vd., 2007a
$\{(\text{dma})_4[\text{Zn}(\text{hip})\text{SO}_4]\}_n$	Chun, 2011
$\{[\text{Zn}(\text{hip})(\text{btrp})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}$	Tian vd., 2010
$\{[\text{Zn}(\text{hip})(\text{phen})] \cdot \text{H}_2\text{O}\}$	Cao vd., 2004a
$[\text{Zn}(\text{hip})(\text{H}_2\text{O})_3]_n$	Xiao, 2006
$[\text{Zn}(\text{hip})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$	Wang vd., 2006
$[\text{Zn}(\text{hip})(\text{bpe})]_n$	
$\{[\text{Zn}(\text{hip})(\text{dpe})] \cdot 0,5\text{dpe}\}_n$	Li vd., 2006c
$\{[\text{Zn}(\text{hip})(\text{bpp})] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$	
$[\text{Zn}(\text{hip})(\text{bbie})]_n$	Liu vd., 2011c
$[\text{Zn}(\text{hip})(\text{pbix})]_n$	Xia vd., 2011b
$\{[\text{Zn}_7(\text{hip})_4(\text{trz})_6(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}\}_n$	Ren vd., 2009
$\{[\text{Zn}(\text{hip})(\text{bpmp})] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$	Pochodylo ve LaDuca, 2011b



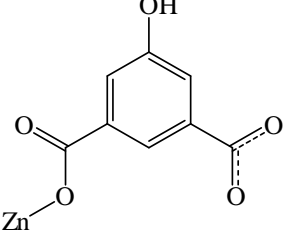
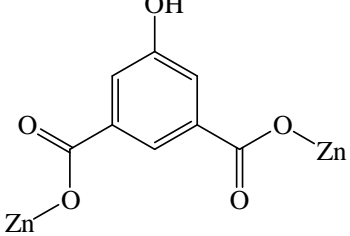
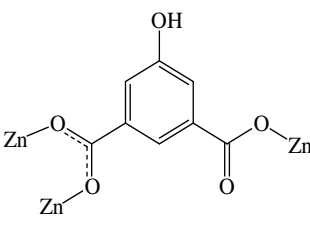
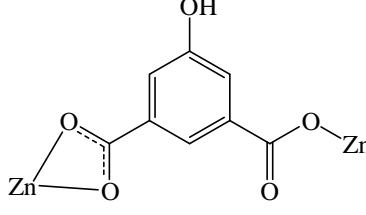
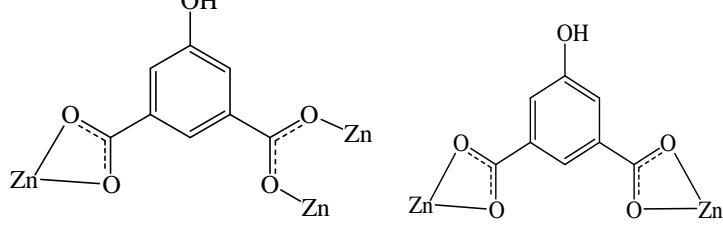
**Çizelge 2.14.** Zn(II) metal iyonu ve hip ligantını içeren komplekslerin kapalı formülleri(devamı).

$[Zn(hip)(bib)]_n$	Xu vd., 2012
$[Zn(hip)(bib)_{0,5}]_n$	
$[Zn(hip)(tib)]_n$	Guo, 2013
$\{[Zn(hip)(bpe)] \cdot 0,5bpe\}_n$	Wang ve Lei, 2013
$\{[Zn_3(hip)(bidpe)_3] \cdot 4H_2O\}_n$	Hu vd., 2011a
$[Zn(hip)(bmbi)(H_2O)]_n$	Wu vd., 2009
$[Zn(hip)(bibp)]_n$	Xia vd., 2011c
$\{[Zn_2(hip)_2(py)_4] \cdot 2(py)\}_n$	Zhuo vd., 2009
$[Zn(hip)(pbie)]_n$	Liu vd., 2011d
$\{[Zn_2(hip)_2(tpom)] \cdot DMF \cdot H_2O\}_n$	Hu vd., 2012
$\{[Zn_5(dmtrz)_3(hip)_3(OH)] \cdot DMF \cdot 5H_2O\}_n$	Ling vd., 2012
$\{[Zn(bpe)_2(hip)] \cdot 1,25H_2O\}_n$	Li vd., 2010b
$[Zn(hip)(bmbi)(H_2O)]$	Wu vd., 2009
$[Zn_4(tpmm)_2(hip)_2]_n \cdot nH_2O$	Ren vd., 2014
$\{[Zn(hip)(bpy)] \cdot 2H_2O\}_n$	
$\{[Zn(hip)(tib)] \cdot 2H_2O\}_n$	Zhang vd., 2013b
$\{[Zn_2(hip)_2] \cdot 5H_2O\}_n$	

**Pbim:** 2-(2-piridil)benzimidazol, **bpy:** 2,2'-bipiridin, **bime:** 1,2-bis(imidazol-10-il)etan, **dma:** dimetilamin, **btrp:** 1,3-bis(1,2,4-triazol-1-il)propan, **phen:** 1,10-fenantrolin, **bpe:** 1,2-bis(4-piridil)etan, **dpe:** 1,2-di(4-piridil)etilen, **bpp:** 1,3-bi(4-piridil)propan, **bbie:** 2,2'-dietil-1,10-(bütan-1,4-diil)diimidazol, **pbix:** 1,4-bis((1H-imidazol-1-il)metil)benzen, **Htrz:** 1,2,4-triazol, **bpmp:** bis(4-piridilmetil)piperazin, **bib:** 1,4-bis(2-metil-imidazol-1-il)bütan, **tib:** 1,3,5,-tris(1-imidazol) benzen, **bidpe:** 4,4'-bis(imidazol-1-il)difenil eter, **bmbi:** 2,2'-bis(2-metilbenzimidazol) eter, **bilbp:** 4,4'-bis(imidazol-1-ilmetil)bifenil, **py:** piridin, **pbie:** 2,2'-dietil-1,10-(propan-1,3-diil)di-1H-imidazol, **tpom:** Tetrakis(4-piridiloksi-metilen) metan, **dmtrz:** 3,5-dimetil-1H-1,2,4-triazol, **tpmm:** tetrakis(3-piridiloksimetilen) metan.

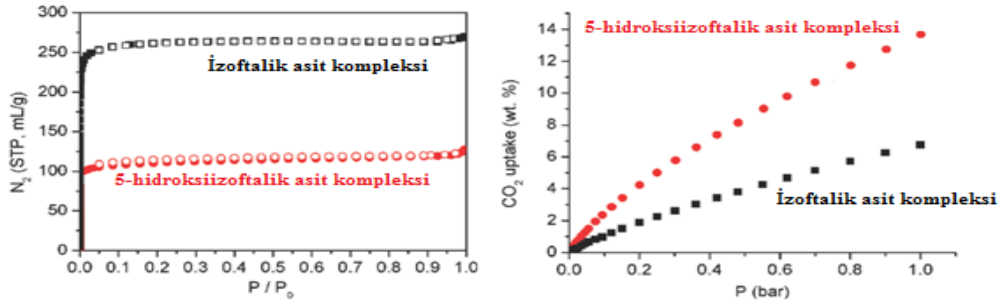
Zn(II) iyonunu ve hip ligantını içeren komplekslerin bağlanma modları Çizelge 2.15'de gösterilmektedir. Bu komplekslerin çoğunda araştırmacılar eskiden bildirilen sentez reaksiyonlarına bağlı kalarak ikincil nötral ligantları kendileri sentezlemişlerdir. Bu ligantların seçilme nedeni simetrik yapıda donör atomlar bulundurmalarıdır. Böylece sentezlenen komplekslerin 3 boyutlu yapıda olacağı öngörülmektedir.

**Çizelge 2.15.** Zn(II) iyonu ile sentezlenen hip komplekslerinde görülen bağlanma modları.

Tek dişli	Çift dişli	Üç dişli
 <p>Ren vd., 2014; Xia vd., 2011c</p>	 <p>Liu vd., 2011c; Li vd., 2004; Xia vd., 2011b; Guo, 2013; Wang ve Lei, 2013; Liu vd., 2011d; Hu vd., 2012; Zhang vd., 2013b; Wu vd., 2009</p>	 <p>Plater vd., 2001; Ren vd., 2009; Xu vd., 2012; Zhuo vd., 2009; Li vd., 2010b; Zhang vd., 2013b</p>
Üç dişli	Dört dişli	
 <p>Li vd., 2007a; Chun, 2011; Tian vd., 2010; Xiao, 2006; Wang vd., 2006d; Li vd., 2004; Pochodylo ve LaDuca, 2011b; Hu vd., 2011a</p>	 <p>Feller ve Cheetham, 2008; Cao vd., 2004a; Li vd., 2007b; Ling vd., 2012</p> <p>Li vd., 2011a; Xu vd., 2012</p>	

{[Zn<sub>5</sub>(dmtrz)<sub>3</sub>(hip)<sub>3</sub>(OH)]·dmf·5H<sub>2</sub>O}<sub>n</sub> (dmtrz: 3,5-dimetil-1H-1,2,4-triazol, Ling vd., 2012) kompleksi solvotermal yöntemle sentezlenmiştir. 5 mL DMF'de çözünen Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>aip ve dmtrz'nin 5 mL DMF çözeltisine eklenmiş (1,5:1:1), çözelti 10 dakika oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra 15 mL hacimdeki teflon kaba aktarılmış, 3 gün 140°C'de ısıtılmış ve oda sıcaklığına soğutulması sonucu kristaller elde edilmiştir. Komplekste hip ligantının Zn(II) metal iyonuna bağlanma biçimi (dört dişli) Çizelge 2.15'de gösterilmektedir. Kompleksin yüzey alanını incelemek için 77 K'de N<sub>2</sub> adsorpsiyon izotermi ölçülmüştür. Makalede aynı yöntemle aynı kapalı formüle sahip bir de isoftalik asit (ip) kompleksi sentezlenmiştir. Çalışmada hip kompleksinin 339 (496) m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> yüzey alanına ve 0.16 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> boşluk hacmine, ip kompleksinin ise 796 (1151) m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> yüzey alanına ve 0.4 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> boşluk hacmine sahip olduğu görülmüştür. Hip kompleksine ait yüzey alanı ve boşluk

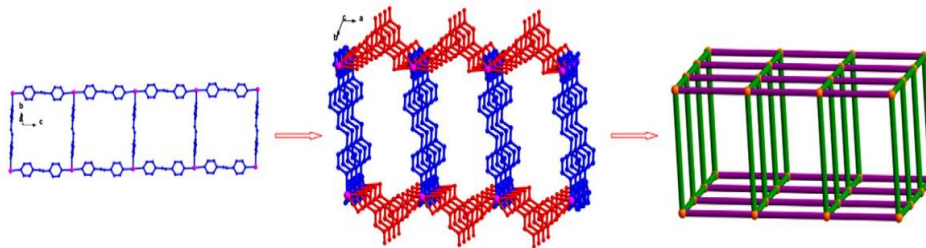
hacmindeki azalmanın fonksiyonel –OH gruplarının boşlukları doldurmasından kaynaklı olduğu (ip kompleksine göre) bildirilmiştir. Gaz adsorpsiyonu çalışmaları, bu kompleksin boşluklarında tutabileceği CO<sub>2</sub> miktarının (elektrostatik etkileşimin fazla olması nedeniyle) ip kompleksine göre önemli derecede fazla olduğunu göstermiştir. (Şekil 2.15).



Şekil 2.15. 77 K'deki N<sub>2</sub> izotermi (solda) ve 298 K'deki CO<sub>2</sub> adsorpsiyon izotermi.

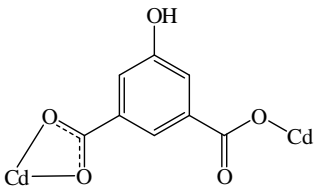
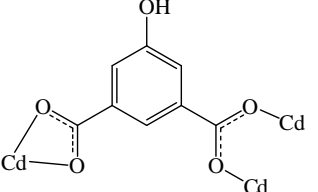
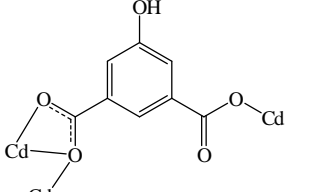
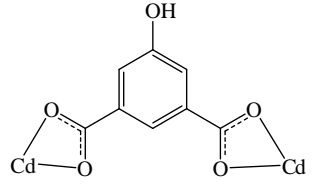
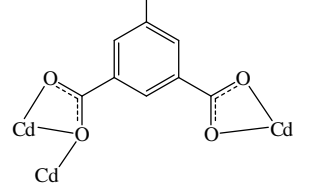
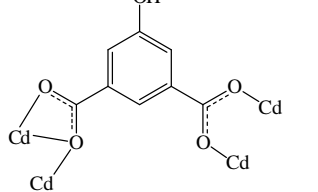
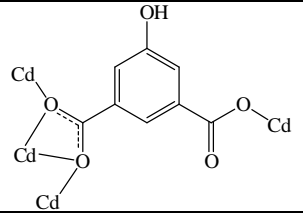
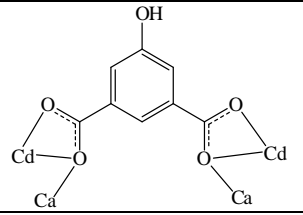
Cd(II) metal iyonu ile sentezlenen 22 hip kompleksi araştırmacılar tarafından bildirilmiştir. Bu komplekslerde hip ligantının Cd(II) metal iyonuna bağlanma biçimi Çizelge 2.16'da görülmektedir. Bu komplekslerden yalnızca [Cd(hip)(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]<sub>n</sub> kompleksinde ikincil ligant kullanılmamıştır (Wei ve Zhao, 2011). Literatürdeki komplekslerden çoğu N-donör atomuna sahip simetrik ligantlar içermektedir. Bu gruptaki komplekslerin hepsi polimerik yapıdadır.

[Cd(hip)(bpe)<sub>1,5</sub>]<sub>n</sub> (bpe: 1,2-bis(4-piridil)etan; Zhang vd., 2012a) kompleksi 160 °C maksimum sıcaklıkta hidrotermal yöntemle sentezlenmiştir. Hip ligantının dört dişli koordinasyonu ve farklı birimlerdeki üç bpe ligantının birer azot atomundan birer dişle üç dişli koordinasyonu sonucu Cd(II) iyonu yedi koordinasyonlu bozulmuş (CdN<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) pentagonal bipiramit geometriye ulaşmıştır. İki boyutlu birbirine paralel tabakaların iç içe geçmesiyle 3 boyutlu yapı oluşmaktadır (Şekil 2.16).



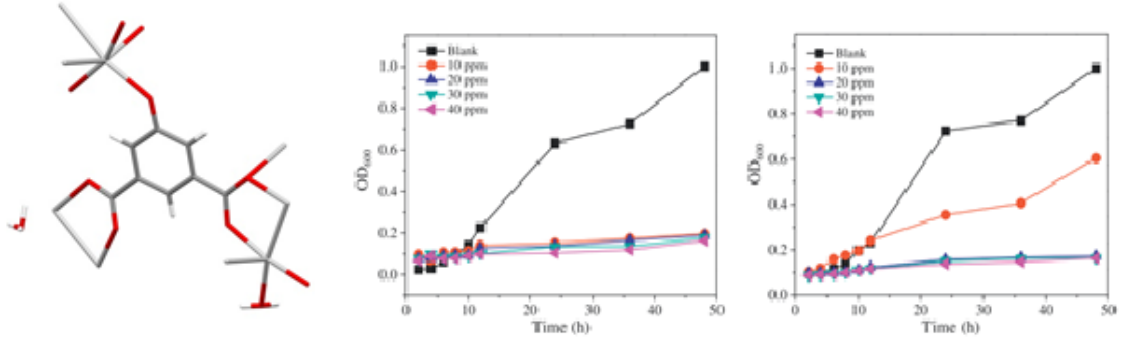
Şekil 2.16. [Cd(hip)(bpe)<sub>1,5</sub>]<sub>n</sub> kompleksinin bir boyutlu yapısı (solda), iki boyutlu yapısı (ortada) ve oluşan üç boyutlu yapı (sağda).

**Çizelge 2.16.** Cd(II) iyonu ile sentezlenen hip komplekslerinde görülen bağlanma modları.

Üç dişli	Dört dişli	
		
Wei ve Zhao, 2011; Li vd., 2010a; Yang vd., 2008	Xu vd., 2008 Zhao, 2012	Hu vd., 2011b
Dört dişli	Beş dişli	
		
Li vd., 2005a; Tian vd., 2011; Zhang vd., 2012a; Xia vd., 2011a), Hu vd., 2010; Li vd., 2011b; Hu vd., 2011a; Yao vd., 2011; Lin vd., 2010a; Pan vd., 2014	Li vd., 2011a; Zhuo vd., 2006b	Yang vd., 2013b; Du vd., 2013b
Beş dişli		
		
Li vd., 2005b	Lin vd., 2010b	

Ag(I) metal iyonu ile hip ligantının yayınlanan yalnızca bir kompleksi bulunmaktadır. Üç boyutlu  $\{[Ag_2(hip)(H_2O)] \cdot (H_3O)\}_n$  (Lu vd., 2014) kompleksinde hip ligantı Ag(I) iyonuna, hidroksil grubundan tek dişli, bir karboksilat grubundaki iki oksijen atomundan birer dişle iki metal iyonuna çift dişli, diğer karboksilat grubundaki iki oksijen atomundan üç metal iyonuna üç dişli olmak üzere toplamda altı dişli ligant olarak koordine olmuştur. Hip ligantının metal kompleksleri içinde yalnızca bu komplekste hidroksil grubundan metal iyonuna koordinasyon

gerçekleşmiştir. Kompleksin Gram-negatif, Gram-pozitif, Escherichia coli (E. coli) ve Staphylococcus aureus (S. aureus) bakterilerine karşı aktiviteleri incelenmiştir (Şekil 2.17).



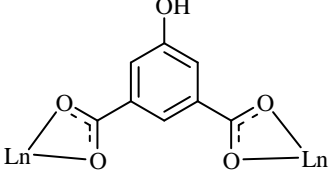
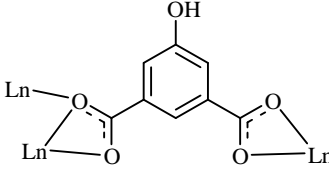
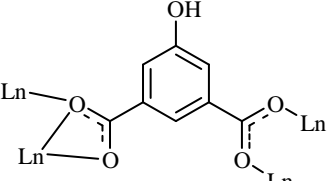
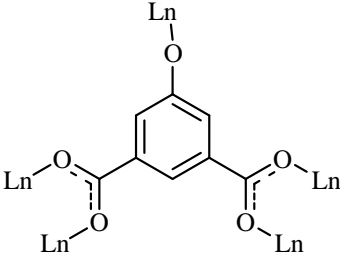
**Şekil 2.17.** Kompleksin yapısı (solda), farklı konsantrasyonlardaki E. Coli (ortada) ve S. aureus (sağda) büyüme grafikleri.

Lantanit metalleri ve hip ile yirmi iki kompleksin sentezlendiği on iki makale yayınlanmıştır.  $[Zr(hip)(dpe)] \cdot H_2O$  (dpe: 1,2-di-4-piridiletan; Zhao vd., 2005) kompleksi hariç diğer kompleksler polimerik yapıdadır. Bu komplekslerde Gd(III), Tb(III), Dy(III) ve Er(III) metal iyonları ile üçer, La(III) metal iyonu ile iki, Sm(III), Eu(III), Zr(III); Tm(III), Ce(III), Nd(III) ve Ho(III) metal iyonları ile birer kompleks bulunmaktadır. Bildirilen 12 komplesten altısında hip ligantının yanında yalnızca su molekül(ler)i metal iyonuna koordine olmuştur. Diğer komplekslerde ikincil nötral ligant olarak 2,2'-bipiridin, 1,10-fenantrolin ve 1,2-di-4-piridiletan kullanılmıştır. Ln(III) iyonunu ve hip ligantını içeren komplekslerin bağlanma modları Çizelge 2.17'de gösterilmektedir.

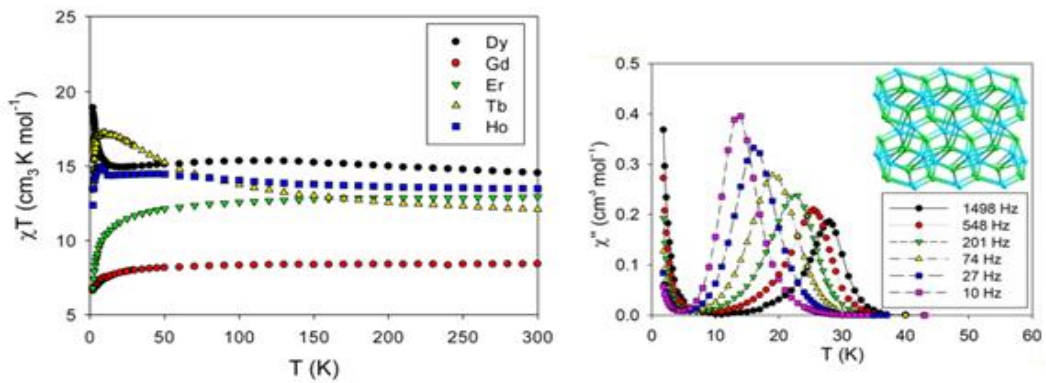
**Çizelge 2.17.** Ln(III) iyonu ile sentezlenen hip komplekslerinde görülen bağlanma modları.

Çift dişli	Çift dişli	Dört dişli
Huang vd., 2008b → Sm(III) Huang vd., 2008c → La(III) Zhao vd., 2005 → Zr(III) Zhang vd., 2013c → Zr(III) Cao vd., 2014 → Ce(III)	Zhang vd., 2013c → Er(III)	Zhang, 2011a → Gd(III) Zhang, 2011b → Dy(III) Chen vd., 2014 → Ho(III) Zhang vd., 2013c → Tm(III)

**Çizelge 2.17.** Ln(III) iyonu ile sentezlenen hip komplekslerinde görülen bağlanma modları (devamı).

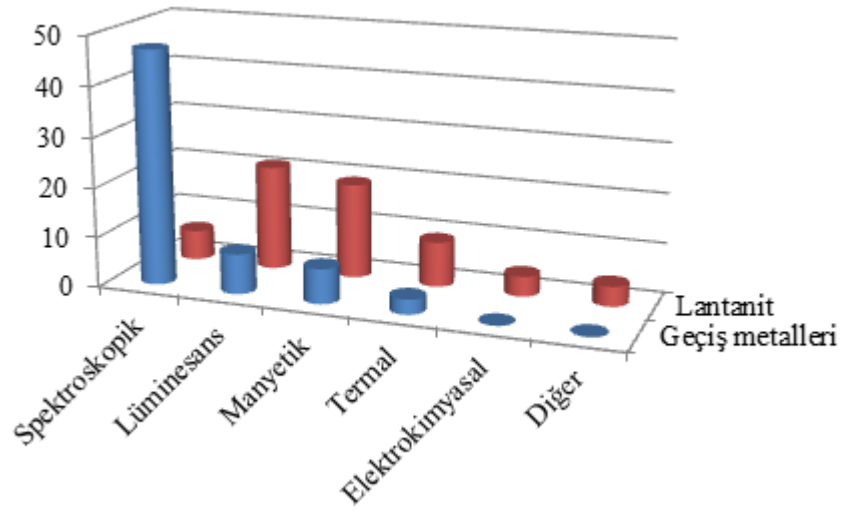
Dört dişli	Beş dişli	
 <p data-bbox="279 696 624 831">Hu ve Li, 2004 → Gd(III), Eu(III), Tb(III), Dy(III), Er(III); Zhang vd., 2013c → Tm(III)</p>	 <p data-bbox="699 730 991 797">Zhang, 2011a → Gd(III) Zhang, 2011b → Dy(III)</p>	 <p data-bbox="1061 680 1390 842">Huang vd., 2008a → Sm(III) Huang vd., 2008c → La(III) Chen vd., 2014 → Ho(III) Cao vd., 2014</p>
Beş dişli		
		
<p data-bbox="568 1211 1086 1308">Chen vd., 2014 → Dy(III), Gd(III), Ho(III), Er(III) ve Tb(III) Yu vd., 2008 → Nd(III)</p>		

Beş tane üç boyutlu aynı kapalı formüle sahip fakat farklı metal iyonu içeren kompleksin  $[\text{Ln}(\text{hip})(\text{phen})]_n$  (Ln(III): Dy, Gd, Ho, Er ve Tb; Chen vd., 2014) bildirildiği makalede komplekslerin sıcaklığa bağlı manyetik özellikleri incelenmiştir (Şekil 2.18).



**Şekil 2.18.**  $[\text{Ln}(\text{hip})(\text{phen})]_n$  komplekslerinin sıcaklığa bağlı manyetik özellikleri (solda),  $[\text{Dy}(\text{hip})(\text{phen})]_n$  kompleksine ait farklı frekans ve sıcaklıklardaki manyetik özellikleri (sağda).

Şekil 2.19’da hip ile sentezlenen komplekslerin hangi özelliklerinin incelendiği gösterilmiştir. Geçiş metal komplekslerinin çoğunda yalnızca spektroskopik özellikler incelendiği, yaklaşık aynı sayıda komplekste lüminesans ve manyetik özelliklerin incelendiği grafikten görülmektedir. Lantanit iyonlarını içeren komplekslerin yaklaşık yarısının lüminesans ve manyetik özelliklerinin incelendiği görülmektedir.



Şekil 2.19. H<sub>2</sub>hip ile sentezlenen komplekslerin bazı özelliklerinin incelenme oranları.

### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

#### 3.1. Materyal

5-aminoizoftalik asit ( $H_2aip \cdot H_2O$ ), 5-hidroksiizoftalik asit ( $H_2hip$ ), 1-etilimidazol (etim), 2-(2-hidroksietil)piridin (2-hepy), 1,3-diaminopropan (dap), N,N,N'-N'-tetrametiletilendiamin (tmen), 1,3-bis(4-piridil)propan (bpp), 1-metilimidazol (mim), 2,2-dimetil-1,3-propandiamin (dmpd), 2,2'-bipiridin (bpy), 2-aminometilpiridin (2amp), 8-hidroksikinolin (8hk), 5-amino-1,3,4-tiyadiazol-2-tiyol (ath),  $Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ ,  $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ ,  $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ ,  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ ,  $AgNO_3$ ,  $Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ ,  $MoO_3 \cdot H_2O$ ,  $Cu(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ , dimetilformamit, asetonitril, toluen ve etanol, Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir ve saflaştırılmadan kullanılmıştır.

#### 3.2. Yöntem

FT-IR çalışmalarında Bruker Marka, Vertex 70 model (Dumlupınar Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü) FT-IR cihazı kullanıldı. Sentezlenen katı komplekslerin spektrumları ATR kullanılarak  $4000-400 \text{ cm}^{-1}$  aralığında kaydedildi.

Komplekslerin elementel (C, H ve N) analizleri Giresun Üniversitesi'nde Costech marka (ECS 4010) elementel analiz cihazı ile yapıldı.

Komplekslerin elektronik spektrumları, Shimadzu (UV-2450) marka UV-Vis. spektrofotometresinde çözücü olarak su, DMF ya da DMSO kullanılarak 200-800 nm aralığında kaydedildi.

Manyetik ölçümler, XM I Model Sherwood Scientific Manyetik Duyarlık terazisiyle Evans Metodu'na göre yapıldı. Ölçümler, toz haline getirilmiş numuneler homojen bir şekilde 1,5-2 cm yükseklikte özel tüpüne doldurularak alındı. İlgili denklemler ve eşitlikler kullanılarak eşleşmemiş elektron sayısı bulundu.

Termik analiz çalışmalarında, Perkin Elmer Diamond TG/DTA Termik Analiz Cihazı kullanıldı. TG, DTG ve DTA eğrileri  $\alpha-Al_2O_3$  referans maddesine karşı oksijen gazı altında platin kroze içinde 5-10 mg numune dakikada  $5 \text{ }^\circ\text{C}$  ısıtma hızı ile eş zamanlı olarak kaydedildi.

Komplekslerin yapıları, X-ışınları tek kristal yöntemi ile aydınlatıldı. Bunun için üç ayrı cihaz kullanıldı. Analizler, Giresun Üniversitesi'nde Oxford Diffraction Agilent SuperNova (1, 2, 5 ve 6), Ondokuz Mayıs Üniversitesi'nde Stoe IPDS-II (3, 4, ve 10-12) ve Aksaray Üniversite'sinde bulunan Bruker Kappa APEXII (7, 9 ve 13) difraktometreleri kullanılarak yapıldı. Difraktometrelerde ışın kaynağı olarak  $MoK_\alpha$  ( $\lambda=0,71073 \text{ \AA}$ ) ışınması seçildi ve XSCANS veri toplama metodu ile belli bir maksimum  $\theta$  üst değerine kadar toplanan verilerden



bir kısmı arıtıldı. Veri indirgemedede XSCANS, yapı çözümünde SHELX97 ve SIR97, verilerin arıtılmasında SHELXL97 yöntemi kullanıldı. Tüm yapılar direkt metotlar kullanılarak çözüldü ve  $F^2$ 'ye bağlı tam matris en küçük kareler yöntemine uygun olarak arıtıldı (Sheldrick, 1997). Moleküler grafikler Windows Mercury programı kullanılarak hazırlandı (Macrae vd., 2006).

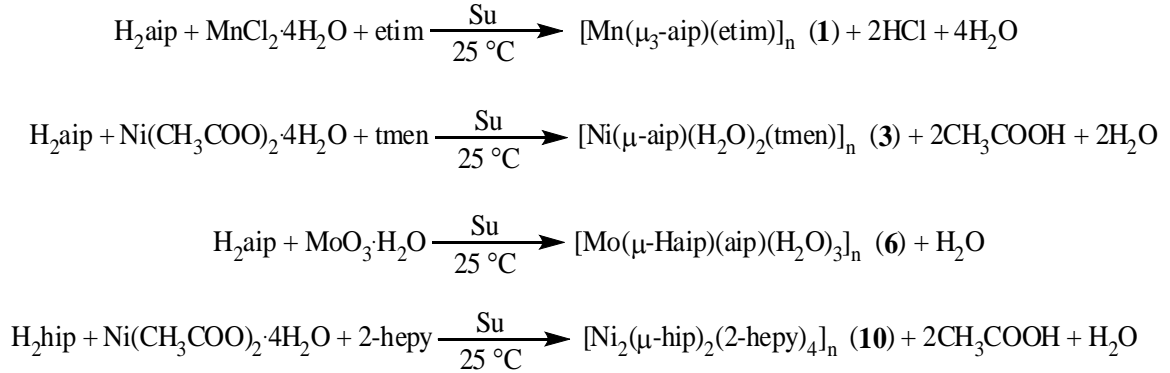
Komplekslerin kütle spektrumları, Agilent (6530 QTOF-LC-MS) marka cihaz kullanılarak Dumlupınar Üniversitesi İleri Teknolojiler Araştırma Merkezi'nde (DPÜ-İLTEM) yapıldı. Kütle spektrumları için komplekslerden 1 mg alındı, üzerine maddenin çözündüğü çözücüden 10 mL eklendi ve hazırlanan çözeltilerin kütle spektrumları kaydedildi.

Komplekslerin AAS analizleri, Analytik Jena ContraAA 300 cihazı kullanılarak, DPÜ-İLTEM'de yapıldı. Komplekslerin (0,005-0,010 gram) üzerine 2M HNO<sub>3</sub> çözeltisinden (sadece **16** ve **18**. komplekslerde 4M HNO<sub>3</sub>) 10 mL eklendi. Komplekslerin yapısının parçalanması ile çözeltiliye geçen metal iyonunun kütlece yüzdesi belirlendi.

Anyonik ligant ve komplekslerin katı halde yapılan lüminesans çalışmaları, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi'nde Perkin Elmer LS55 floresans spektrometresinde kaydedildi.

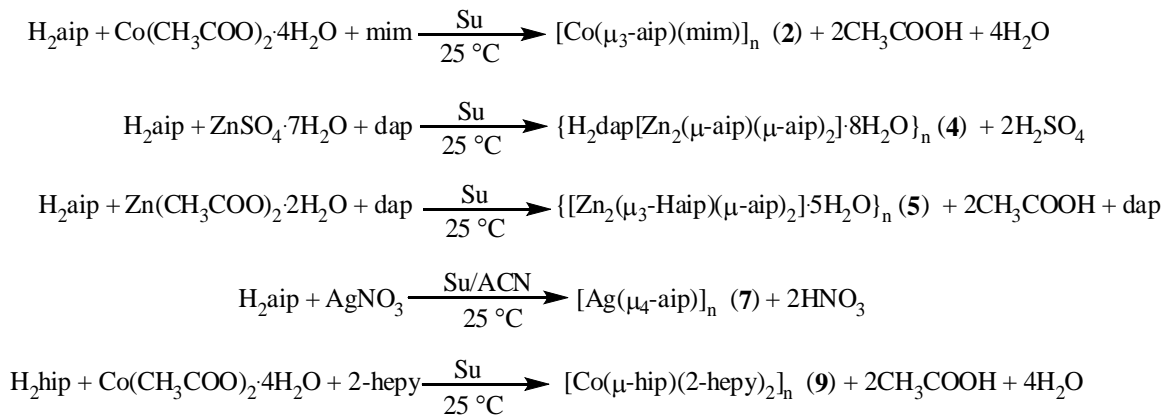
### 3.3. Komplekslerin Sentezi

$[\text{Mn}(\mu_3\text{-aip})(\text{etim})_2]_n$  (**1**),  $[\text{Ni}(\mu\text{-aip})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{tmen})]_n$  (**3**),  $[\text{Mo}_2(\mu\text{-Haip})_2(\text{aip})_2(\text{H}_2\text{O})_6]$  (**6**) ve  $[\text{Ni}_2(\mu\text{-hip})_2(2\text{-hepy})_4]_n$  (**10**) komplekslerinin sentezinde, H<sub>2</sub>aip (0,36 g, 2,0 mmol) ve H<sub>2</sub>hip'in (0,36g, 2,0 mmol) 40 mL sudaki çözeltisine 1:2 mol oranında KOH'in 20 mL sulu çözeltisi eklenerek H<sub>2</sub>aip (**1**, **3** ve **6** için) ve H<sub>2</sub>hip (**10** için) nötrleştirildi. Bu çözeltilerin üzerine Mn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (0,56 g, 2,3 mmol; **1** için), Ni(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (0,46 g, 2,3 mmol; **3** için) ve MoO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O (0,36 g, 2,2 mmol; **6** için) metal tuzları eklendi. On dakika karıştırıldıktan sonra, etim (0,26 g, 2,3 mmol; **1** için), tmen (0,34g, 2,3 mmol; **3** için) ve 2-hepy (0,34 g, 2,3 mmol; **10** için) eklendi. Çözeltiler bir gün oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra süzüldü ve çözücünün buharlaştırılması yöntemiyle kristallendirildi.



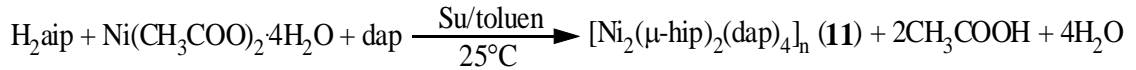
**Şekil 3.1.** 1, 3, 6 ve 10 komplekslerinin sentez şemaları.

$[\text{Co}(\mu_3\text{-aip})(\text{mim})]_n$  (2),  $\{\text{H}_2\text{dap}[\text{Zn}_2(\mu\text{-aip})(\mu_3\text{-aip})_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}\}_n$  (4),  $\{[\text{Zn}_2(\mu_3\text{-Haip})_2(\mu\text{-aip})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}\}_n$  (5),  $[\text{Ag}(\mu_4\text{-Haip})]_n$  (7) ve  $[\text{Co}(\mu\text{-hip})(2\text{-hepy})_2]_n$  (9) kompleksleri tek basamakta sentezlendi. 5-aminoizoftalik asitin (0,36 g, 2,0 mmol) ve 5-hidroksiizoftalik asidin (0,37 g, 2,0 mmol) 30 mL sudaki çözeltilerine (su-asetonitril, 2:1; 7 için)  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (0,50 g, 2,0 mmol; 2 ve 9 için),  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (0,54 g, 2,0 mmol; 4 için),  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 'ın (0,45 g, 2,0 mmol; 5 için) ve  $\text{AgNO}_3$ 'ın (0,34 g, 2,0 mmol) 40 mL sulu çözeltileri ilave edildi. Bir saat karıştırıldıktan sonra N-metilimidazol (0,16 g, 2,0 mmol; 2 için), 1,3-diaminopropan (0,15 g, 2,0 mmol; 4 ve 5 için) ve 2-(2-hidroksietil)piridin (0,25 g, 2,0 mmol; 9 için) çözeltiye eklendi. Elde edilen çözeltiler iki gün oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra süzüldü ve kristallenmeleri için bekletildi. Yaklaşık iki ay sonra 2 kompleksinden bordo, 4 ve 5 komplekslerinden sarı, 7 kompleksinden krem ve yaklaşık iki hafta sonra ise 9 kompleksinden turuncu renkli kristaller elde edildi.



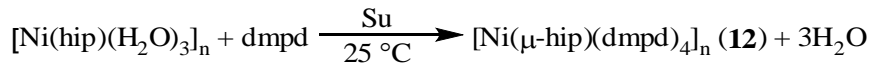
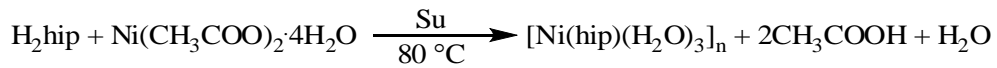
**Şekil 3.2.** 2, 4, 5, 7 ve 9 komplekslerinin sentez şemaları.

$[\text{Ni}_2(\mu\text{-hip})_2(\text{dap})_4]_n$  (**11**) kristali tek basamakta sentezlendi.  $\text{H}_2\text{hip}$  (0,36 g, 2,0 mmol) üzerine 40 mL toluen eklendi, yaklaşık 5 dakika karıştırıldıktan sonra üzerine (0,49 g, 2,0 mmol)  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  eklendi. Yarım saat oda şartlarında karıştırıldıktan sonra çözeltinin üzerine dap (0,15 g, 2,0 mmol) eklendi ve yeşil çökelek oluştu. Çökelek 40 mL saf su ile çözüldü. Bir gün oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra süzüldü ve oda sıcaklığında buharlaşması sonucunda mor kristaller elde edildi.



**Şekil 3.3.** **11** kompleksinin sentez şeması.

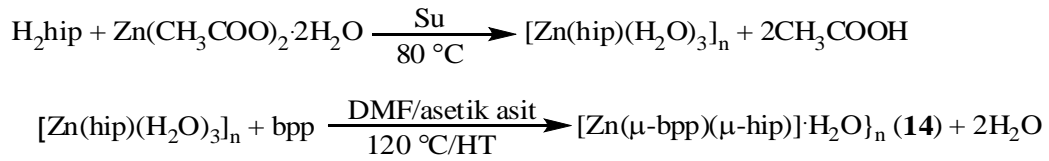
$[\text{Ni}_2(\mu\text{-hip})_2(\text{dmpd})_4]_n$  (**12**) ve  $[\text{Ni}(\mu\text{-hip})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{etim})_2]_n$  (**13**) kompleksleri iki basamaklı sentezlendi. İlk basamakta 5-hidroksiizoftalik asitin (0,36 g ve 2,0 mmol) 20 mL sudaki çözeltisine,  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (0,36 g 2,0 mmol) 40 mL sulu çözeltisi ilave edildi. İki gün 80 °C'de karıştırıldıktan sonra oluşan çökelek saf su ile yıkanıp kurutuldu ve  $[\text{Ni}(\text{hip})(\text{H}_2\text{O})_3]_n$  kompleksi elde edildi. İkinci basamakta, elde edilen  $[\text{Ni}(\text{hip})(\text{H}_2\text{O})_3]_n$  kompleksinin (0,10, 2,0 mmol) 30 mL sulu çözeltisinin üzerine dmpd'nin (0,20 g, 2,0 mmol; **12** için) ve etim'in (0,20 g, 2,0 mmol; **13** için) etanol çözeltisi eklendi. Elde edilen çözeltiler bir gün oda şartlarında karıştırıldıktan sonra süzüldü ve kristallenmeleri için bekletildi. Yaklaşık bir ay sonra yeşil kristaller oluştu.



**Şekil 3.4.** **12** ve **13** komplekslerinin genel sentez şeması.

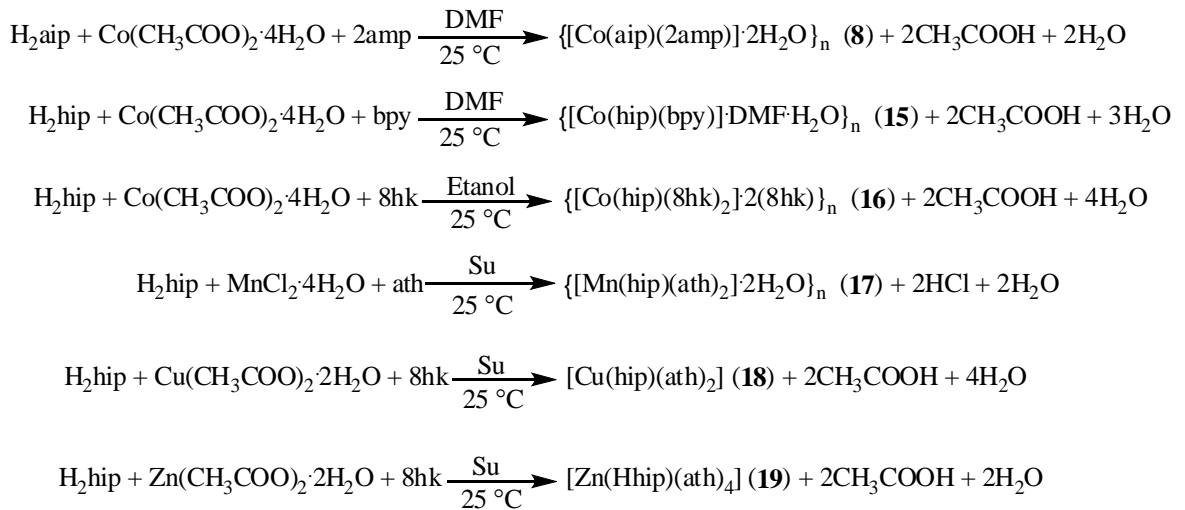
$\{[\text{Zn}(\mu\text{-hip})(\mu\text{-bpp})] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$  (**14**) kristalinin iki basamakta sentezlendi. İlk basamakta 5-hidroksiizoftalik asitin (0,36 g, 2,0 mmol) 30 mL sudaki çözeltisine,  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 'ın (0,49 g, 2,0 mmol) 30 mL sulu çözeltisi ilave edildi. İki gün 80 °C'de karıştırıldıktan sonra oluşan çökelek saf su ile yıkandı ve kurutuldu. İkinci basamakta ise, elde edilen  $[\text{Zn}(\text{hip})(\text{H}_2\text{O})_3]_n$  kompleksine (0,1 g, 2,0 mmol) 5 mL DMF çözeltisi ve bpp ligantı (0,08 g, 2,0

mmol) ilave edildi. Karışım 15 dakika karıştırıldıktan sonra 10 damla asetik asit eklendi. Elde edilen çözelti iki saat oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra etüve konuldu, 120 °C'de 4 gün ısıtıldı ve saatte 5 °C sıcaklık düşürülerek oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Elde edilen uçuk sarı çözelti süzüldü ve kristallenmesi için bekletildi. Yaklaşık bir hafta sonra beyaz kristaller alındı.



Şekil 3.5. 14 kompleksinin sentez şeması.

**8, 15-19** kompleksleri tek basamakta sentezlendi. H<sub>2</sub>aip (0,36 g, 2,0 mmol; **8** için) veya H<sub>2</sub>hip (0,36 g, 2,0 mmol; **15-19** için) üzerine 40 mL dimetilformamit (**8** ve **15** için), etanol (**16** için) ve su (**17-19** için) eklendi. Oluşan çözeltiler on dakika karıştırıldıktan sonra Co(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (0,68 g, 2,0 mmol; **8, 15** ve **16** için), Mn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (0,49 g, 2,0 mmol; **17** için), Cu(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (0,54 g, 2,0 mmol; **18** için) ve Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (0,50 g, 2,0 mmol; **19** için) eklendi ve yarım saat karıştırıldı. Daha sonra üzerlerine 2amp (0,44 g, 4,0 mmol; **8** için), bpy (0,62 g, 4,0 mmol; **15** için), 8hk (0,58 g, 4,0 mmol; **16** için) ve ath (0,53 g, 4,0 mmol; **17-19** için) moleküllerinin 10 mL etanol çözeltisi eklendi. Bu işlemler sonucunda çökme gözlemlendi ve karışımlar ısıtılıp çözücü 10 mL kalana dek buharlaştırıldı ve çökelekler süzüldü, toluen ve kloroform ile yıkandı.



Şekil 3.6. 8, 15-19 komplekslerinin sentez şemaları.

**Çizelge 3.1.** Komplekslerin sentezinde kullanılan organik ligantlar ve özellikleri.

Adı	Formülü	Açık yapısı	MA g/mol	d g/mL	Erime Nok. °C	Kaynama Nok. °C
5-aminoizoftalik asit <b>H<sub>2</sub>aip</b>	C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>4</sub>		181,15	-	300	-
5-hidroksiizoftalik asit <b>H<sub>2</sub>hip</b>	C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> O <sub>5</sub>		182,13	-	320	-
1-etilimidazol <b>etim</b>	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub>		96,13	0,997	-	106
1-metilimidazol <b>mim</b>	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub>		82,10	1,03	-6	198
N,N,N',N'- tetrametiletilendiamin <b>tmen</b>	C <sub>6</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub>		116,20	0,776	-58,6	121,1
1,3-diaminopropan <b>dap</b>	C <sub>3</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub>		74,13	0,888	-12	1401
2-aminometilpiridin <b>2amp</b>	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub>		108,14	1,049	-	82-85
2-hidroksietilpiridin <b>2-hepy</b>	C <sub>7</sub> H <sub>9</sub> NO		123,15	1,093	-	114-116
2,2-dimetil-1,3- propandiamin <b>dmpd</b>	C <sub>5</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub>		102,18	0,851	29-31	152-154
1,3-bis(4-piridil)propan <b>bpp</b>	C <sub>13</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub>		198,26	-	57-60	-
2,2'-bipiridin <b>bpy</b>	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub>		156,18	-	71	273
8-hidroksikinolin <b>8hk</b>	C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> NO		145,16	1,034	76	276
5-amino-1,3,4- tiyadiazol-2-tiyol <b>ath</b>	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N <sub>3</sub> S <sub>2</sub>		133,20	-	235	-

#### 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Sentezlenen komplekslerin yapıları, elementel analiz, manyetik duyarlık ölçümleri, IR ve UV-görünür bölge, kütle, atomik adsorpsiyon spektroskopisi, termik analiz (TG-DTG-DTA), toz kırınım ve X-ışını tek kristal yöntemleriyle aydınlatıldı.

Sentezlenen komplekslerin elementel analiz sonuçları ile hesaplanan C, H ve N yüzdele değerlerinin birbiriyle uyumlu olduğu görüldü ve yapıların doğruluğu desteklendi.

Komplekslerde bulunan metalin kütlece yüzdesi hesaplandı ve AAS çalışmaları ile elde edilen deneysel değerlerin uyumlu olduğu görüldü.

Sentezlenen koordinasyon bileşiklerinin FT-IR spektrumları incelenip yapıyı aydınlatmada yardımcı olacak fonksiyonel gruplara ait karakteristik titreşimler belirlendi. Komplekslerde ligant olarak kullanılan moleküllerin IR spektrumlarında kompleksleşmenin gerçekleştiği bağ ve yakın çevresi üzerinden yorumlar yapıldı. IR spektrumlarında, karboksilat grubuna ait asimetric ( $\nu_{as}$ ) ve simetric ( $\nu_s$ ) gerilme titreşimleri arasındaki farktan ( $\Delta\nu = \nu_{as} - \nu_s$ ), ligantın karboksilat grubu üzerinden metal iyonuna nasıl koordine olduğu bulunabilmektedir. Metal iyonuna karboksilat grubu üzerinden tek dişli ligant olarak koordine olan komplekslerde, asimetric ve simetric gerilme titreşimleri arasındaki fark ( $\Delta\nu$ ) 200-250  $\text{cm}^{-1}$ , çift dişli ligant olarak koordine olduğu komplekslerde ( $\Delta\nu$ ) 50-60  $\text{cm}^{-1}$  ve ligantın karboksilat grubu üzerinden metal iyonuna koordine olmadığı komplekslerde (iyonik) bu fark yaklaşık 160  $\text{cm}^{-1}$ 'dir (Nakamoto, 1997).

Komplekslere ait hesaplanan manyetik moment değerleri, spin manyetik moment ( $\mu_s$ ) değerleridir. Manyetik duyarlık ölçümleri ve gerekli hesaplamalar yapıldığında elde edilen deneysel değerler ile teorik manyetik moment değerleri birbiriyle kıyaslandı. Komplekslerin UV-Vis. bölge spektrumları, su, DMF yada DMSO ile hazırlanan  $10^{-3}$  ve  $10^{-4}$  M çözeltileri kullanılarak kaydedildi.

Komplekslerin termik analizleri çekildikten sonra kalan bozunma ürünlerinin X-ışını toz kırınım analizleri yapıldı. Elde edilen sonuçlarla, ilgili metal oksit bileşiğinin toz kırınımları difraksiyonları karşılaştırıldı.

Kütle spektrometresi manyetik veya elektriksel bir alanda hareket eden yüklü parçacıkların bombardımanı ile analitin, gaz fazında iyonlarının oluşturulması ve bunun sonucunda parçalanmış yüklü analit parçacıklarının kütle/yük ( $m/z$ ) oranlarına göre diğer yüklü parçacıklardan ayırt edilerek analiz edilmesi esasına göre çalışmaktadır (Erdik, 1994). Kütle

spektroskopisi kaydedilen komplekslerin spektrumlarından, komplekslerin molekül ağırlığı bulunmaya çalışıldı ve ayrıca komplekslerde bulunan moleküllerin varlığı doğrulandı.

#### 4.1. $[\text{Mn}(\mu_3\text{-aip})(\text{etim})_2]_n$ (1) Kompleksinin Analizleri Ve Yapısı

##### 4.1.1. $[\text{Mn}(\mu_3\text{-aip})(\text{etim})_2]_n$ (1) kompleksinin elementel analiz ve AAS verileri

Kompleksin elementel analiz sonuçları ile hesaplanan kütlece yüzde C, H ve N değerleri Çizelge 4.1'de görüldüğü üzere uyumludur. Komplekste bulunan metalin kütlece yüzdesi hesaplandı ve atomik absorpsiyon spektroskopisi ile elde edilen deneysel değer ile uyumlu olduğu görüldü.

**Çizelge 4.1. 1** kompleksinin molekül ağırlığı, elementel analiz, AAS sonuçları<sup>(\*)</sup> ve rengi.

Kompleks	MA (g/mol)	%C	%H	%N	%Mn	Renk
$[\text{Mn}(\mu_3\text{-aip})(\text{etim})_2]_n$ (1)	427,34	50,85 (50,59)	5,56 (5,19)	17,03 (16,39)	13,75 (12,86)	K.rengi

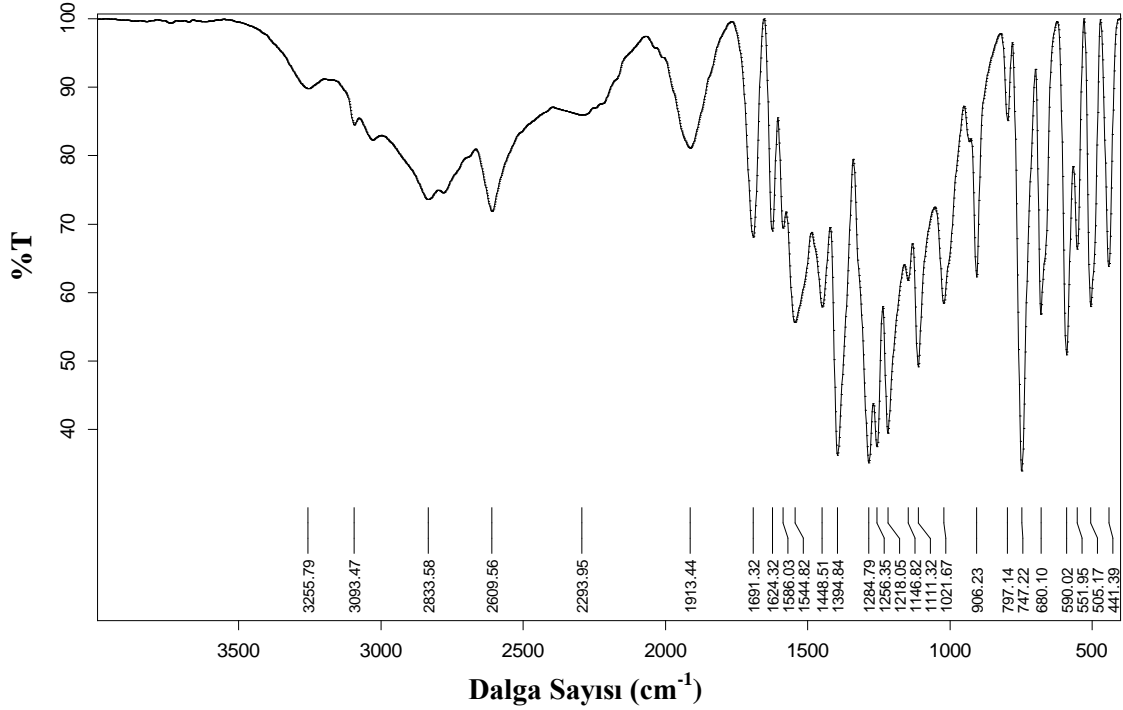
(\*) Hesaplanan değerler parantez içinde verilmiştir.

##### 4.1.2. $[\text{Mn}(\mu_3\text{-aip})(\text{etim})_2]_n$ (1) kompleksinin FT-IR spektroskopisi

Komplekste bulunan ligantların FT-IR spektrumları incelenerek, kompleks oluşumu ile ilgili bağdaki titreşim değerlerinin değişimi incelendi.  $\text{H}_2\text{aip}$ 'nin FT-IR spektrumu Şekil 4.1'de, etim molekülünün ise Şekil 4.2'de verildi.

Şekil 4.1'de  $\text{H}_2\text{aip}$ 'nin IR spektrumunda  $3255$  ve  $2609$   $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısı aralığındaki yayvanlık  $\text{H}_2\text{aip}$ 'de bulunan su molekülüne ait O-H titreşimlerinden kaynaklıdır. Bu su molekülü  $\text{H}_2\text{aip}$ 'ye hidrojen bağıyla tutunmuştur. Hidrojen bağı oluşumu da piklerin genişlemesine ve daha düşük dalga sayısında görülmelerine neden olur. Bu nedenle O-H titreşimi bu kadar düşük değerdeki dalga sayısı aralığında gözlenmiştir. N-H titreşiminden kaynaklı görülmesi gereken iki pik, su molekülü nedeniyle görülemedi.  $3093$   $\text{cm}^{-1}$ 'deki pik aromatik grubun C-H bağının gerilme titreşiminden kaynaklıdır.  $1544$   $\text{cm}^{-1}$ 'deki pik  $\text{NH}_2$  eğilmesinden ileri gelmektedir. Benzen halkasındaki karbon atomu ile amino grubunun azot atomuna ait C-N bağının gerilme titreşimi  $1394$  ve  $1258$   $\text{cm}^{-1}$ 'de, eğilme titreşimi ise  $1111$   $\text{cm}^{-1}$  de görülmektedir.  $1691$   $\text{cm}^{-1}$ 'de görülen pik karboksilik aside ait C=O gerilme titreşiminden kaynaklıdır. Benzen halkasındaki C=C bağlarının titreşimi sonucu  $1624$   $\text{cm}^{-1}$ 'deki pik gözlenmiştir.  $1021$   $\text{cm}^{-1}$ 'deki pik karboksilik asit gruplarındaki C-O bağı titreşiminden ileri

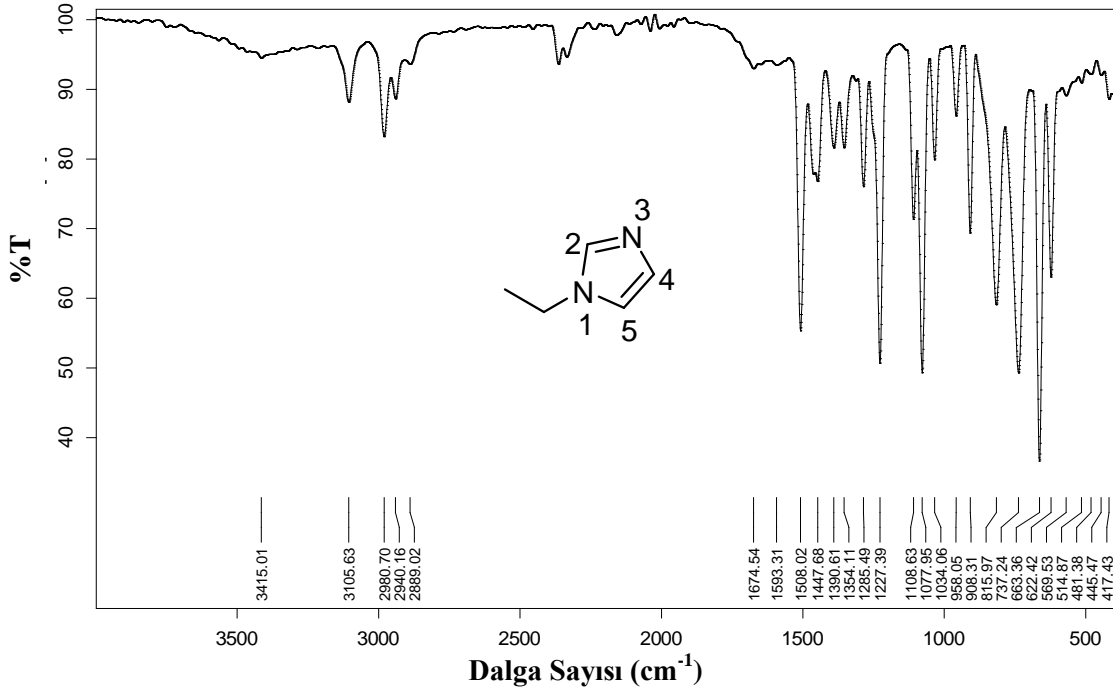
gelmektedir. Benzen grubuna 1-, 3- ve 5- konumunda süstitüentlerin bağı olduğu moleküllerin titreşim spektrumlarında, düzlem dışı C-H bükülmeleri, 910-820 ve 710-650  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısı aralığında iki pik ile tespit edilmektedir. H<sub>2</sub>aip'nin spektrumunda 906 ve 680  $\text{cm}^{-1}$ 'de orta kuvvette iki pik gözlenmiştir.



Şekil 4.1. 5-aminoizoftalik asidin (H<sub>2</sub>aip) FT-IR spektrumu.

Şekil 4.2'de IR spektrumu görülen etim molekülüne ait C=C ve C=N titreşimlerine 1508  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pik eşlik etmektedir. 1354  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pik etim molekülündeki 1- konumundaki aromatik amine ait C-N gerilmesinden; 1285  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pik ise moleküldeki ikincil amine ait C-N gerilmesinden kaynaklıdır.

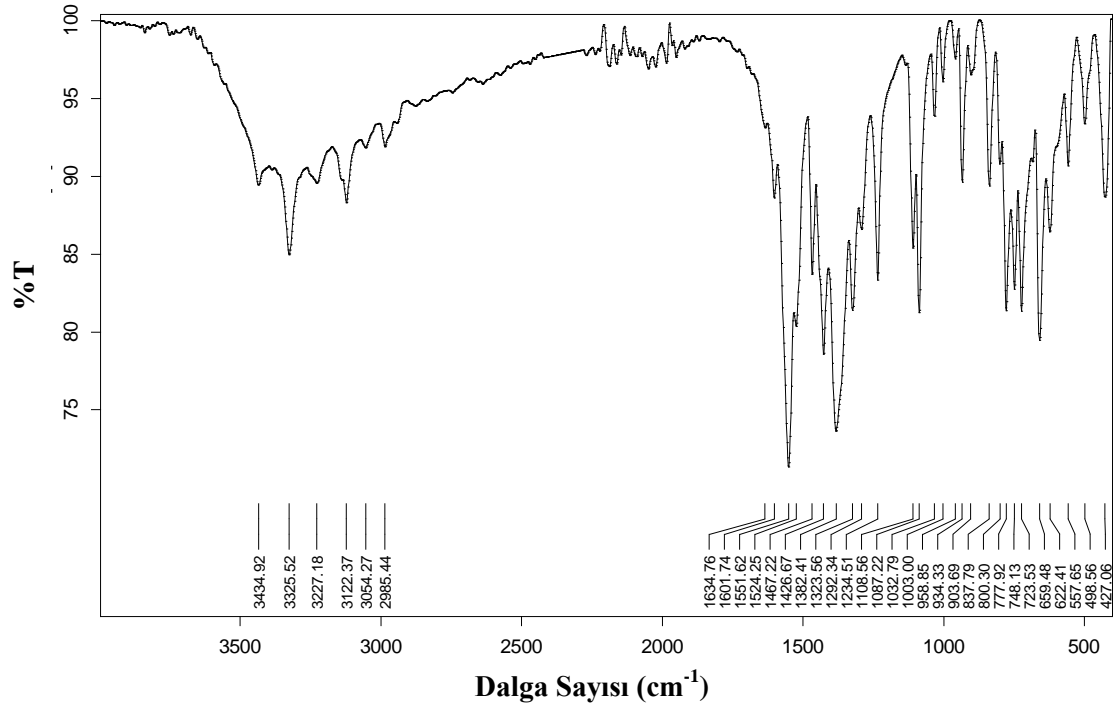




Şekil 4.2. Etim molekülüne ait FT-IR spektrumu.

**1** kompleksine ait IR spektrumu Şekil 4.3’de verilmiştir. **1** kompleksinde 3434 ve 3325  $\text{cm}^{-1}$ ’deki pikler aip ligantındaki primer  $\text{NH}_2$  grubuna ait N-H titreşiminden ileri gelmektedir. 3054  $\text{cm}^{-1}$ ’deki pik aip ve etim ligantlarındaki aromatik C-H titreşimlerine aittir. Benzen halkasındaki 5 nolu karbon atomu ile amino grubundaki azot atomuna ait C-N bağının gerilme titreşimi 1382 ve 1234  $\text{cm}^{-1}$ ’deki piklerle, eğilme titreşimi ise 1108  $\text{cm}^{-1}$ ’deki pikle doğrulanmaktadır.  $\text{H}_2\text{aip}$ ’nin IR spektrumunda 1691  $\text{cm}^{-1}$ ’de görülen karboksilik asidin C=O grubuna ait pik, kompleks oluşumuyla karbonil gruplarının hidrojenlerinin ayrıldığı, dianyonik aip olduğu ve bu nedenle karboksilik asit grubuna ait pik gözlenememiştir. 1551  $\text{cm}^{-1}$ ’deki güçlü pik C=C ve C=N titreşimlerinden ileri gelmektedir. Eti molekülünün IR spektrumuna bakıldığında, metal iyonuna koordinasyonun gerçekleştiği amin grubuna ait C-N gerilme titreşimi 1285  $\text{cm}^{-1}$ ’de görülürken, komplekste bu titreşime ait pik 1234  $\text{cm}^{-1}$ ’de görülmüştür. Bu komplekste aip ligantı Mn(II) iyonuna karboksilat grupları üzerinden çift dişli ve köprü ligant olarak koordine olmuştur. Bu kompleks için, karboksilat grupları üzerinden Mn(II) iyonuna koordinasyonu IR spektrumuyla belirlemek neredeyse imkansızdır.  $\text{H}_2\text{aip}$ ’nin spektrumunda karboksilik asit gruplarına ait C-O bağ titreşiminin 1021  $\text{cm}^{-1}$ ’de gözlemlendiği söylenmişti. Bu komplekste ise ilgili bağdaki oksijene bağlı olan hidrojen atomu çıkmış,  $\text{COO}^-$  grubu oluşmuştur ve C-O grubu arasındaki tekli bağ 1,5 bağa ulaşmıştır, aynı zamanda bu bağdan da metal iyonuna koordinasyon gerçekleşmiştir. Karboksilat grubundaki elektronların

delokalizasyonu nedeniyle bağ güçlendiği için C-O bağ titreşimi komplekste daha yüksek dalga sayısına kaymış ve titreşime ait pik  $1077\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenmiştir.  $837$  ve  $659\text{ cm}^{-1}$ 'deki iki pik, benzen halkasına 1-, 3- ve 5- konumunda süstituentlerin bağlı olduğu aip ligantına ait düzlem dışı C-H bükülmelerinden kaynaklanmaktadır.  $498\text{ cm}^{-1}$ 'deki pik Mn-O titreşimine,  $427\text{ cm}^{-1}$ 'deki pik ise Mn-N titreşimine aittir (Tadjarodi ve Aghabozorg, 1990).



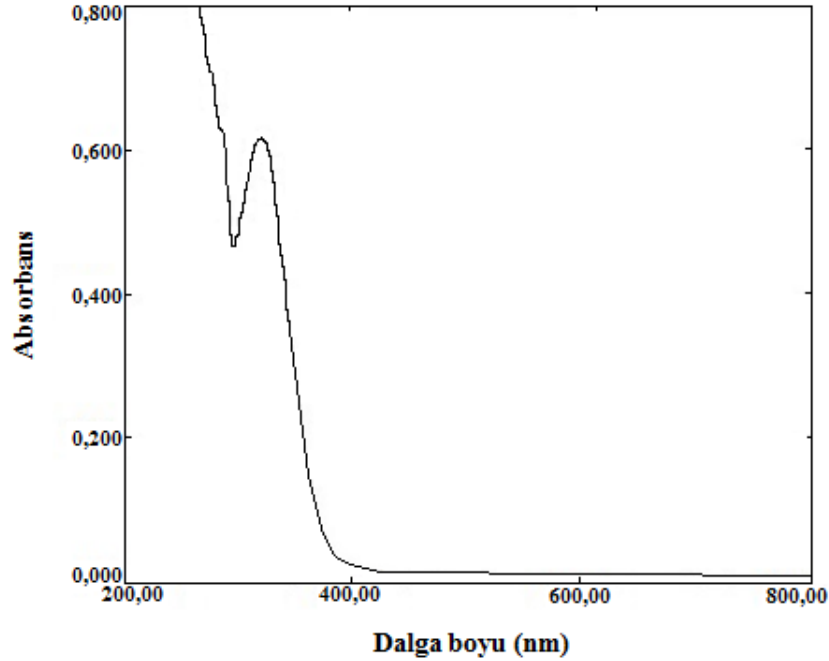
Şekil 4.3.  $[\text{Mn}(\mu_3\text{-aip})(\text{etim})_2]_n$  (1) kompleksine ait FT-IR spektrumu.

#### 4.1.3. $[\text{Mn}(\mu_3\text{-aip})(\text{etim})_2]_n$ (1) kompleksinin manyetik duyarlık ve UV-Vis. spektroskopisi

Kompleksin manyetik duyarlık analiz çalışmalarından deneysel manyetik moment değerinin  $4,31\text{ BM}$ ; hesaplanan manyetik moment değerinin ise  $5,91\text{ BM}$  olduğu tespit edildi. **1** kompleksinde  $[\text{Ar}] 3d^5$  elektron dizilimine sahip mangan(II) iyonu oktahedral zayıf alanda beş ortaklaşmamış elektrona sahiptir. **1** kompleksinde birbirine en yakın iki Mn(II) iyonu arası mesafe  $4,014\text{ Å}$  olduğundan, deneysel manyetik moment değerinin hesaplanan değerden düşük olmasının sebebinin antiferromanyetik etkiden kaynaklandığı düşünülmektedir.

**1** kompleksinde Mn(II) iyonu  $[\text{Ar}] 3d^5$  elektron dizilişine sahiptir, oktahedral geometride bulunan  $d^5$  dizilişindeki bir metal iyonunda, elektronik geçişler hem d-d orbitalleri arası hem de spin yasaklı olduğundan kompleksin elektronik spektrumunda d-d geçişi gözlenmedi (Özkar ve Tunalı, 2009). Kompleksin  $10^{-3}\text{ M}$  DMF çözeltisinde kaydedilen elektronik spektrumunda  $330\text{ nm}$ 'de ( $\epsilon = 680\text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) bir absorpsiyon piki gözlenmiştir. Bu

pikin aip ve etim ligantlarının  $n-\pi^*$  ve  $\pi-\pi^*$  geçişlerinden kaynaklandığı düşünülmektedir (Şekil 4.4).

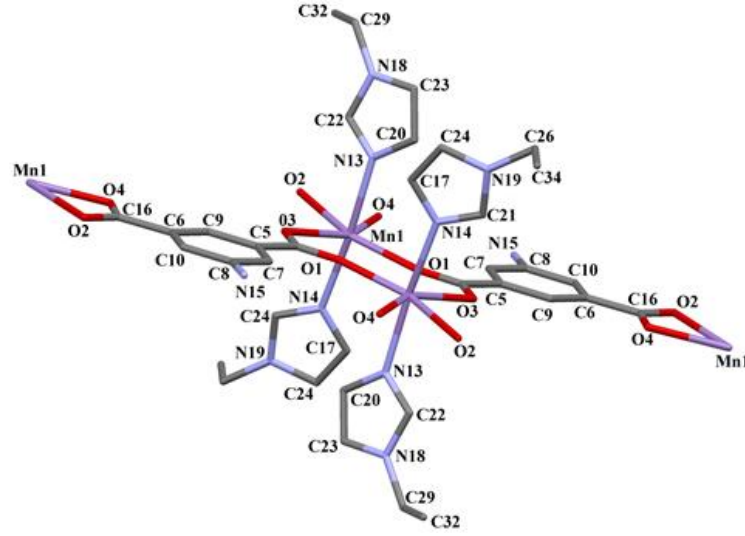


Şekil 4.4.  $[\text{Mn}(\mu_3\text{-aip})(\text{etim})_2]_n$  (1) kompleksinin UV-Vis. spektrumu.

#### 4.1.4. $[\text{Mn}(\mu_3\text{-aip})(\text{etim})_2]_n$ (1) kompleksinin kristal yapısı

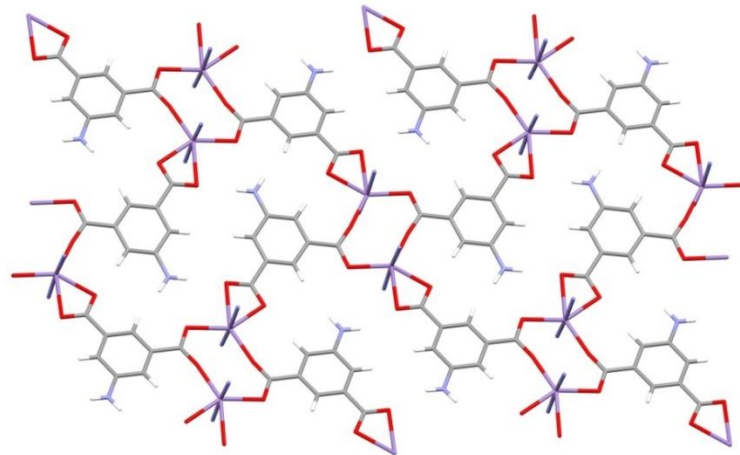
$[\text{Mn}(\mu_3\text{-aip})(\text{etim})_2]_n$  (1) kompleksinin kristal yapısı Şekil 4.5’de, kristal verileri Çizelge 4.2’de, bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°) Çizelge 4.3’de verildi. Polinükleer yapıda olan bu kompleks monoklinik kristal sistemde ve  $P2_1/n$  uzay grubunda kristallenmiştir. Aip ligantı köprü konumunda bis(bidentat) bağlanma modunda metal iyonuna koordine olmuştur. Aip ligantının Mn(II) iyonuna, bir karboksilat grubundaki oksijen atomlarından (O2 ve O4) bir metal iyonuna çift dişli, diğer karboksilat grubundaki oksijen atomlarından (O1 ve O3) komşu birim hücrelerdeki iki metal iyonuna çift dişli olmak üzere toplam dört dişli köprü ligant olarak koordine olduğu görülmektedir. Mn(II) iyonu ekvatoryal düzlemde dört aip oksijenine, aksiyal konumda ise etim ligantının iki nitrojen atomuna koordine olmasıyla bozulmuş oktahedral geometrili yapı oluşmuştur (Şekil 4.5). Bu koordinasyon sonucunda iki boyutlu (2D) yapı oluşmaktadır. Mn(II) metal iyonu ile sentezlenen aip komplekslerinin literatürüne bakıldığında; aip ligantının Mn(II) iyonuna bu kompleksteki gibi koordine olduğu bağlanma modu olmadığı görülmektedir. Oktahedral geometriyi oluşturan atomlar dikkate alındığında, Mn-O bağ uzunluğu 2,122-2,455 Å, Mn-N bağ uzunlukları ise 2,227 ve 2.231 Å aralığındadır. Mn-N ve

Mn-O bağ uzunlukları literatürdeki ilgili bağlarla uyum içerisindedir (Wang vd., 2013a; Yin vd., 2012). Yalnızca Mn1-O2<sup>i</sup> (i: -x+3/2, y+1/2, -z+1/2) bağ uzunluğu 2,455 Å literatürdeki değerlerle kıyaslandığında daha uzundur. Her aip ligantı diğer birim hücrelerdeki üç Mn(II) iyonunu birbirine bağlamıştır ve birbirine en yakın mesafedeki iki Mn(II) iyonu arasındaki uzaklık (Mn<sup>i</sup>⋯Mn<sup>j</sup>; i: 1-x, -y, 1-z) 4,014 Å'tür.



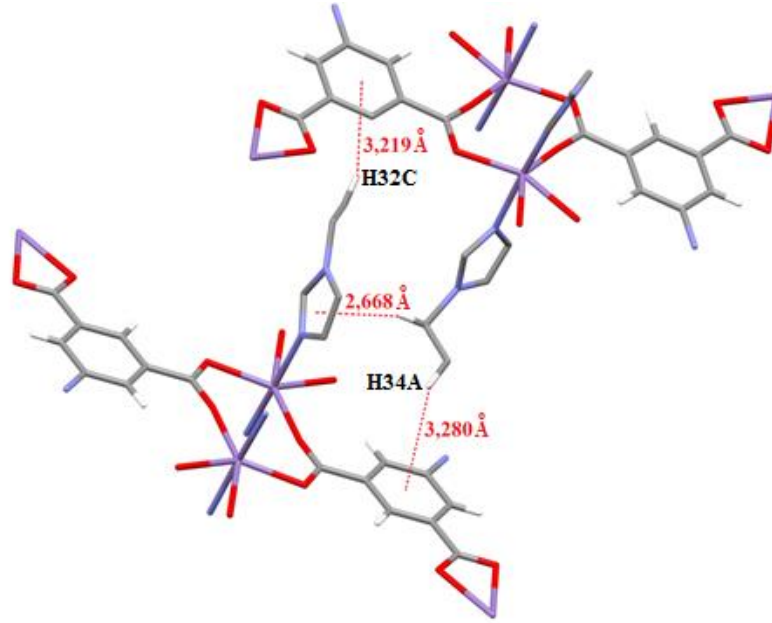
Şekil 4.5. [Mn(μ<sub>3</sub>-aip)(etim)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (1) kompleksinin molekül yapısı.

Farklı simetride bulunan dört aip ligantının karboksilat oksijenleri ile Mn(II) metal iyonuna koordine olması sonucu sekiz üyeli Mn<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> halkası oluşmuştur (Şekil 4.6). Bu metal kümelerinin aip ligantları ile birbirine bağlanması ile iki boyutlu tabaka yapısı elde edilmiştir.

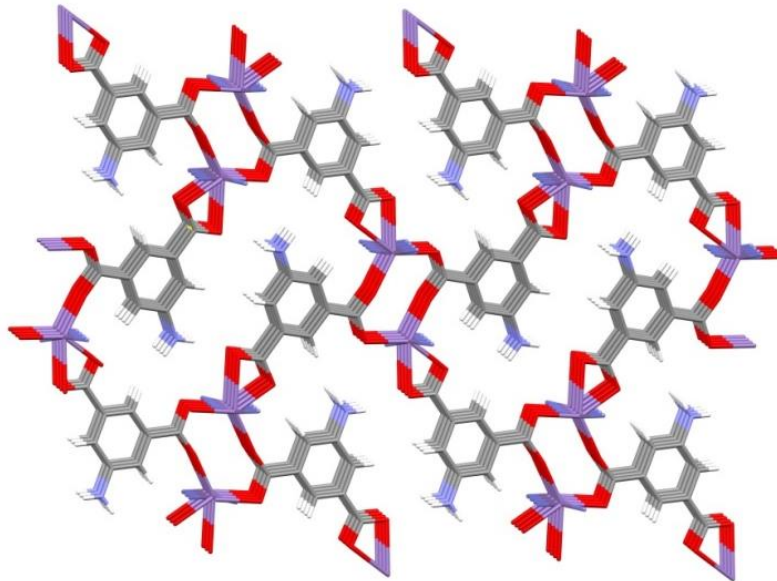


Şekil 4.6. 1 kompleksinin iki boyutlu tabaka yapısı (etim ligantları gösterilmedi) ve oluşan sekiz üyeli Mn<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> halkası.

Komplekste bulunan C-H $\cdots\pi$  (C32-H32C $\cdots$ Cg1, C34-H34A $\cdots$ Cg1 ve C26-H26B $\cdots$ Cg2; Cg1: C5-C10 Cg2: N13-C20-C23-N18-C22) etkileşimleri (Şekil 4.7) aracılığıyla üç boyutlu yapı oluşmuştur (Şekil 4.8).



Şekil 4.7. Komplekste bulunan C-H $\cdots\pi$  etkileşimleri.



Şekil 4.8. Kompleksin üç boyutlu yapısı.

Çizelge 4.2. Kompleksin kristal verileri.

<b>Formülü</b>	C <sub>18</sub> H <sub>21</sub> N <sub>5</sub> O <sub>4</sub> Mn	<b>α(°)</b>	90,000(5)
<b>MA (g/mol)</b>	427,34	<b>β(°)</b>	98,140(5)
<b>Difraktometre</b>	Agilent SuperNova	<b>γ(°)</b>	90,000(5)
<b>Rad. /(Å)</b>	MoKα/ 0.71073	<b>V(Å<sup>3</sup>)</b>	2033,8(15)
<b>Sıcaklık (K)</b>	296	<b>Z</b>	4
<b>Renk</b>	Kahverengi	<b>d (mg m<sup>-3</sup>)</b>	1,485
<b>Kristal sistemi</b>	Monoklinik	<b>θ<sub>maks</sub> (°)</b>	28,8
<b>Uzay grubu</b>	P2 <sub>1</sub> /n	<b>R[F<sup>2</sup>&gt;2σ(F<sup>2</sup>)]</b>	0,087
<b>a(Å)</b>	9,140(5)	<b>wR(F<sup>2</sup>)</b>	0,267
<b>b(Å)</b>	14,348(5)	<b>S</b>	1,04
<b>c(Å)</b>	15,666(5)		

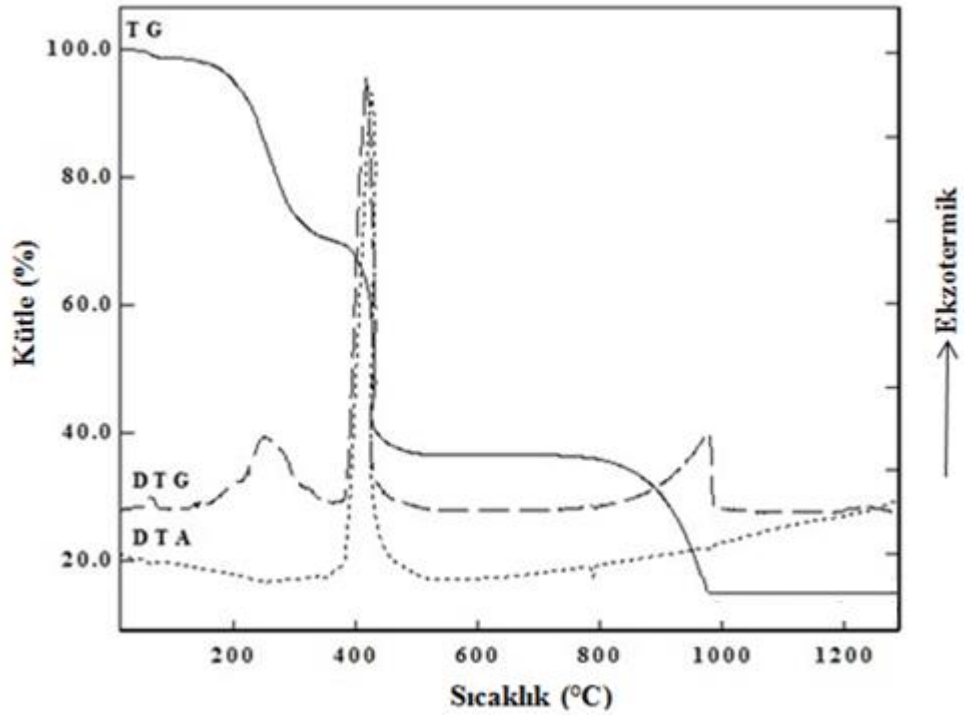
Çizelge 4.3. 1 kompleksinin bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°).

<b>Bağ uzunlukları (Å)</b>			
O11—Mn1	2,122 (4)	O2 <sup>i</sup> —Mn1	2,455 (4)
N13—Mn1	2,231 (5)	O4 <sup>i</sup> —Mn1	2,227 (3)
N14—Mn1	2,227 (5)	O3 <sup>ii</sup> —Mn1	2,184 (3)
<b>Bağ açıları (°)</b>			
O11—Mn1—N13	94,81 (19)	O11—Mn1—O3 <sup>ii</sup>	121,18 (13)
O11—Mn1—N14	91,09 (19)	O11—Mn1—O4 <sup>i</sup>	93,97 (13)
O3 <sup>ii</sup> —Mn1—N13	90,29 (17)	O3 <sup>ii</sup> —Mn1—O2 <sup>i</sup>	89,23 (11)
O3 <sup>ii</sup> —Mn1—N14	89,99 (17)	O3 <sup>ii</sup> —Mn1—O4 <sup>i</sup>	144,84 (12)
O4 <sup>i</sup> —Mn1—O2 <sup>i</sup>	55,61 (11)	N13—Mn1—O2 <sup>i</sup>	85,03 (16)
O4 <sup>i</sup> —Mn1—N13	87,22 (17)	N14—Mn1—O2 <sup>i</sup>	87,91 (15)
O11—Mn1—O2 <sup>i</sup>	149,58 (12)	N14—Mn1—O4 <sup>i</sup>	88,48 (16)

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

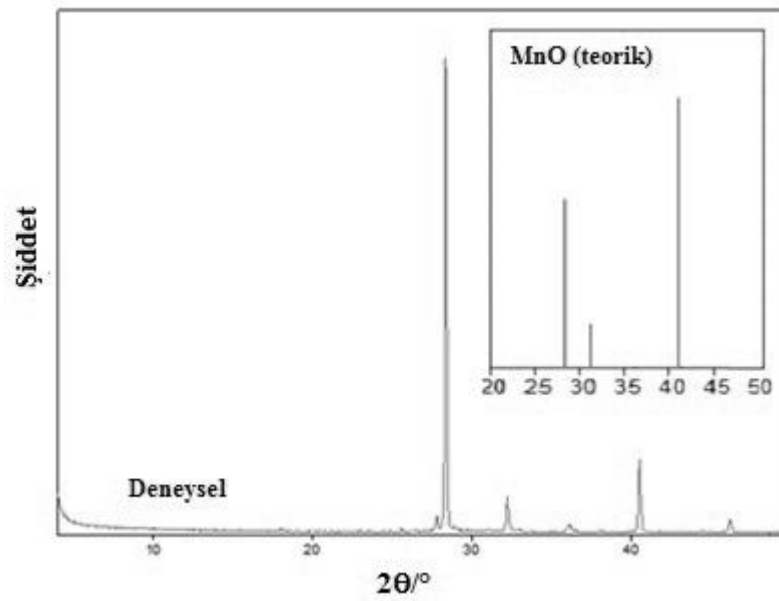
#### 4.1.5. [Mn(μ<sub>3</sub>-aip)(etim)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (1) kompleksinin termik analiz ve X-ışınları toz difraksiyon (XRPD) çalışmaları

1 kompleksinin termik bozunması üç basamakta gerçekleşmiştir (Şekil 4.9). 30-400 °C sıcaklık aralığındaki (DTG<sub>maks.</sub>= 66, 261 °C) ilk iki basamakta iki etim ligantı yapıdan endotermik olarak uzaklaşmaktadır. 400-988 °C sıcaklık aralığındaki üçüncü basamakta gözlenen ekzotermik pik (DTG<sub>maks.</sub>=415 °C) aip ligantının yapıdan uzaklaşmasından kaynaklıdır. Bozunma ürünü MnO'tir. Deneysel değer (%12,4) ile teorik değer (%13,3) uyumludur.



Şekil 4.9.  $[\text{Mn}(\mu_3\text{-aip})(\text{etim})_2]_n$  (1) kompleksinin TG, DTG, DTA eğrileri.

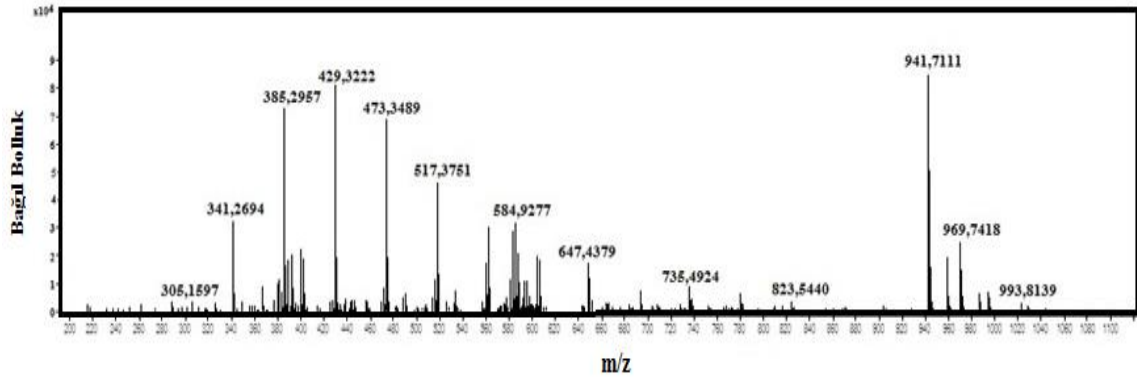
Kompleksin termik analizi çekildikten sonra kalan bozunma ürünlerinin X-ışını toz kırınım analizi yapıldı. Kompleksin son bozunma ürününün MnO olduğu XRPD analizi ile doğrulandı (Şekil 4.10).



Şekil 4.10. (1) kompleksinin bozunma ürünü ve MnO'e ait XRPD spektrumları.

#### 4.1.6. $[\text{Mn}(\mu_3\text{-aip})(\text{etim})_2]_n$ (1) kompleksinin kütle spektroskopisi çalışmaları

(1) kompleksinin kütle spektrumu Şekil 4.11’de verilmiştir.  $[\text{Mn}(\mu_3\text{-aip})(\text{etim})_2]_n$  kapalı formülüne ait hesaplanan molekül ağırlığı ise 427,34 g/mol’dür. Kütle spektrumunda görülen 429,32 g/mol’e karşılık gelen pik moleküle iki hidrojen katılmasıyla  $[\text{M}+2\text{H}]^+$  elde edilmiştir. Bu pik kompleksin kapalı formülünün doğruluğunu göstermektedir.



Şekil 4.11.  $[\text{Mn}(\mu_3\text{-aip})(\text{etim})_2]_n$  (1) kompleksinin kütle spektrumu.

#### 4.2. $[\text{Co}(\mu_3\text{-aip})(\text{mim})]_n$ (2) Kompleksinin Analizleri Ve Yapısı

##### 4.2.1. $[\text{Co}(\mu_3\text{-aip})(\text{mim})]_n$ (2) kompleksinin elementel analiz ve AAS verileri

Kompleksin elementel analiz sonuçları ile hesaplanan kütlece yüzde C, H ve N değerleri Çizelge 4.4’de görüldüğü üzere uyumludur. Komplekste bulunan metalin kütlece yüzdesi hesaplandı ve atomik absorpsiyon spektroskopisi ile elde edilen deneysel değer ile uyumlu olduğu görüldü.

Çizelge 4.4. 2 kompleksinin molekül ağırlığı, elementel analiz, AAS sonuçları<sup>(\*)</sup> ve rengi.

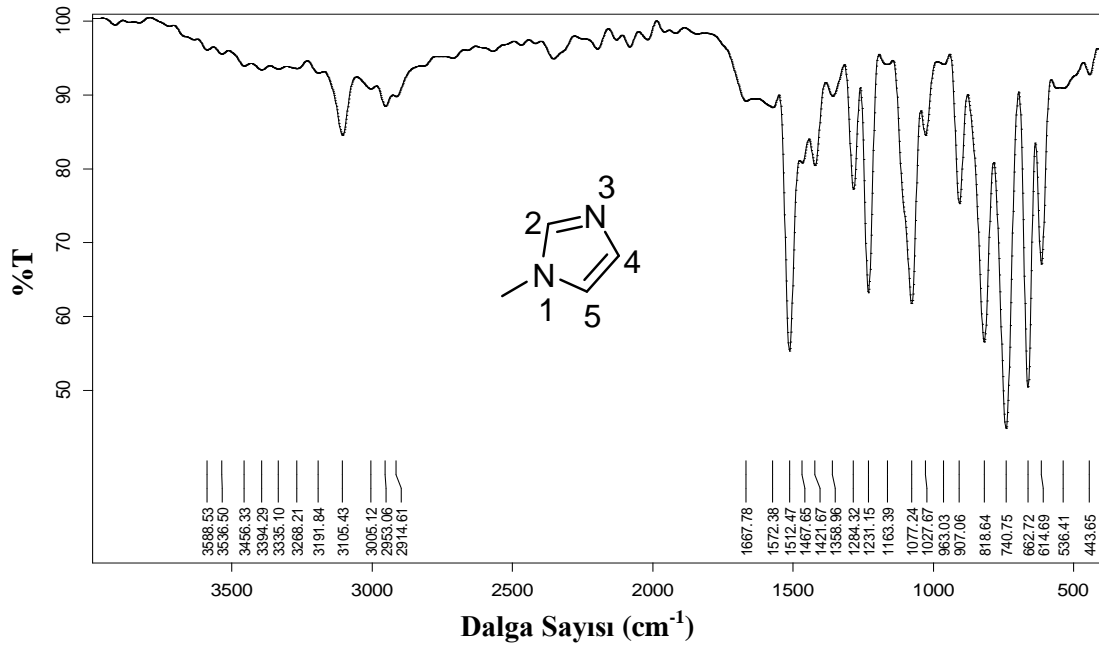
Kompleks	MA (g/mol)	%C	%H	%N	%Co	Renk
$[\text{Co}(\mu_3\text{-aip})(\text{mim})]_n$ (2)	320,10	46,07 (45,02)	4,21 (3,46)	12,10 (13,12)	17,82 (18,41)	Eflatun

(\*) Hesaplanan değerler parantez içinde verilmiştir.



#### 4.2.2. $[\text{Co}(\mu_3\text{-aip})(\text{mim})]_n$ (2) kompleksinin FT-IR spektroskopisi

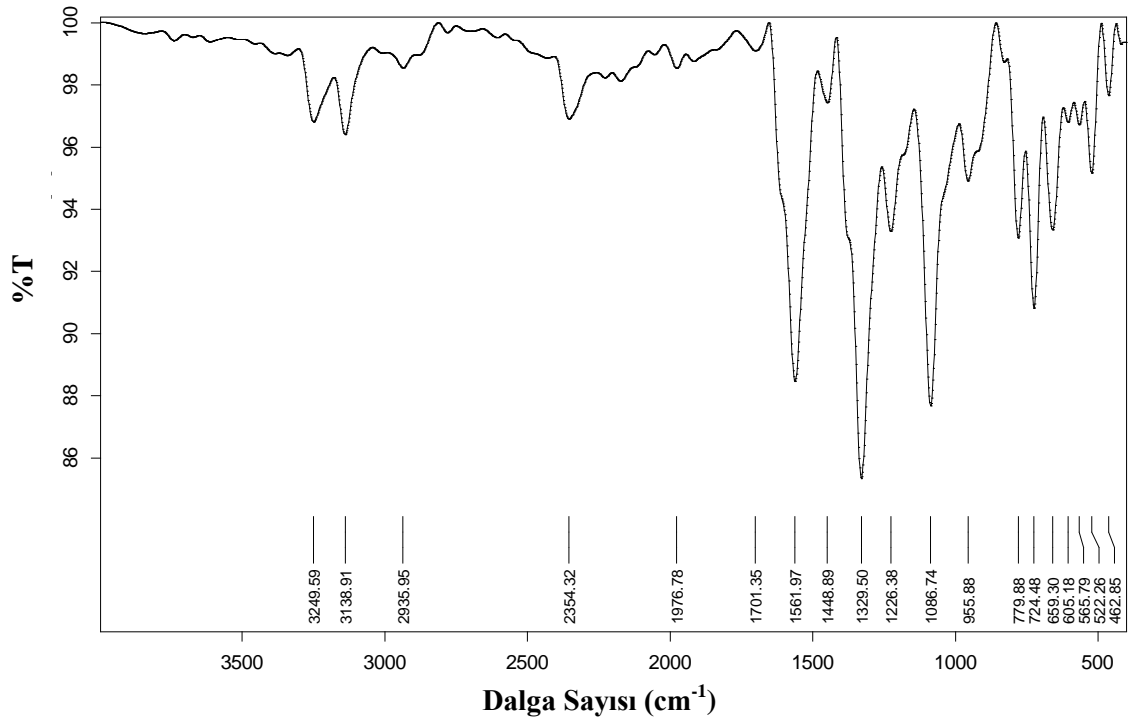
Şekil 4.12’de IR spektrumu görülen mim molekülüne ait C=C ve C=N titreşimlerine  $1512\text{ cm}^{-1}$ ’deki pik eşlik etmektedir.  $1358\text{ cm}^{-1}$ ’deki pik etim molekülündeki 1 konumundaki aromatik amine ait C-N gerilmesinden;  $1284\text{ cm}^{-1}$ ’deki pik ise moleküldeki ikincil amine ait C-N gerilmesinden kaynaklıdır.



Şekil 4.12. Mim molekülüne ait FT-IR spektrumu.

Şekil 4.1’de  $\text{H}_2\text{aip}$ ’nin spektrumunda N-H titreşiminden kaynaklı görülmesi gereken iki pik, su molekülü nedeniyle görülemediği. 2 kompleksinin IR spektrumu incelendiğinde ise (Şekil 4.13)  $3249$  ve  $3138\text{ cm}^{-1}$ ’de aip ligandındaki amin grubundan kaynaklı N-H titreşim pikleri görülebilmektedir. Sübstitüe amin gruplarına ait karakteristik N-H titreşimi  $3400\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$  aralığında gelmektedir. Bu komplekste titreşimlerin daha düşük dalga sayısında gelmesinin nedeni  $\text{NH}_2$  grubunun metale koordine olması sonucu N-H bağının zayıflamasıdır. Aip ve Mim ligantlarındaki C=C ve C=N titreşimleri  $1561\text{ cm}^{-1}$ ’deki pikin altında kaldığından dalga sayısı verilememektedir. Karboksilat grubuna ait  $1561\text{ cm}^{-1}$ ’deki pik asimetrik,  $1329\text{ cm}^{-1}$ ’deki pik ise simetrik titreşimden kaynaklıdır ve fark ( $\Delta\nu$ )  $232\text{ cm}^{-1}$ ’dir, bu fark karboksilat grubunun metal iyonuna tek dişli koordine olduğunu doğrulamaktadır. Diğer karboksilat grubuna ait  $1448\text{ cm}^{-1}$ ’deki pikin asimetrik,  $1329\text{ cm}^{-1}$ ’ün altında kalan pikin ise simetrik titreşime karşılık geldiği düşünülmektedir. Bu değerler de diğer karboksilat grubundan Co(II) iyonuna çift dişli koordinasyonu doğrulamaktadır. Bu komplekste aip ligantının amin grubundaki azot atomundan

da Co(II) iyonuna koordinasyon gerçekleşmiştir, bu nedenle benzen halkasındaki karbon atomu ile koordinasyonun olduğu azot atomu arasındaki bağın gerilme titreşimi  $1228\text{ cm}^{-1}$ 'de ( $\text{H}_2\text{aip}$  molekülünde  $1258\text{ cm}^{-1}$ ), eğilme titreşimi ise  $1086\text{ cm}^{-1}$ 'de ( $\text{H}_2\text{aip}$  molekülünde  $1111\text{ cm}^{-1}$ ) gözlenmiştir. Mim molekülünün titreşim spektrumunda metal iyonuna koordinasyonun gerçekleştiği amin grubuna ait C-N gerilme titreşimi  $1284\text{ cm}^{-1}$ 'de görülürken, koordinasyon sonucu bu titreşime ait pik  $1226\text{ cm}^{-1}$ 'ye kaymıştır.  $829$  ve  $659\text{ cm}^{-1}$ 'deki iki pik, benzen halkasına 1-, 3- ve 5- konumunda süstitüentlerin bağlı olduğu aip ligantına ait düzlem dışı C-H bükülmelerinden kaynaklanmaktadır.  $522\text{ cm}^{-1}$ 'deki pik Co-O titreşimine (Ferenc vd., 2006),  $462\text{ cm}^{-1}$ 'deki pik ise Co-N (Nayak vd., 2003) titreşimine aittir.

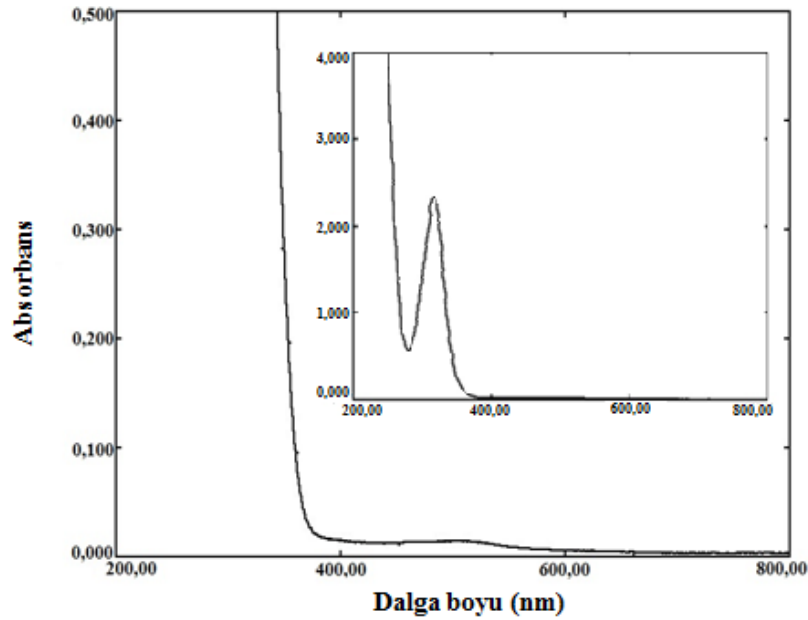


Şekil 4.13.  $[\text{Co}(\mu_3\text{-aip})(\text{mim})]_n$  (2) kompleksinin FT-IR spektrumu.

#### 4.2.3. $[\text{Co}(\mu_3\text{-aip})(\text{mim})]_n$ (2) kompleksinin manyetik duyarlık ve UV-Vis. spektroskopisi

2 kompleksinde Co(II) metal iyonu kare piramit geometride olduğundan üç eşleşmemiş elektrona sahiptir. Co(II) metal iyonunu içeren komplekslerde deneysel olarak ölçülen manyetik moment değerinde, spin manyetik momentin yanı sıra orbital manyetik momentin de katkısı olduğundan, deneysel değer ( $3,97\text{ BM}$ ) teorik değerden ( $3,87\text{ BM}$ ) yüksektir (Ölmez ve Yılmaz, 2004).

2 kompleksinde Co(II) oktahedral geometride ve [Ar] 3d<sup>7</sup> elektronik dizilişinde olduğundan, kompleksin elektronik spektrumunda  ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ ,  ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}$  (P) ve  ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4A_{2g}$  olmak üzere üç tane d-d geçişi beklenmektedir. Bu geçişlerin dalga boyları sırasıyla 1114, 548 ve 438 nm civarında görülmektedir (Fernández vd., 2008). Şekil 4.14'e bakıldığında 504 nm'de ( $\epsilon = 7 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) yalnızca  ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}$  (P) d-d geçişi görülmektedir. Beklenen diğer iki geçişin UV ve IR bölgelere kaydıkları düşünülmektedir. Kompleksin  $10^{-4}$  M sulu çözeltisine ait UV-Vis. spektrumu Şekil 4.14'de (içteki spektrum) gösterilmektedir. 313 nm'de ( $\epsilon = 2325 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) gözlenen geçişin liganttan metale yük aktarımından kaynaklandığı düşünülmektedir.



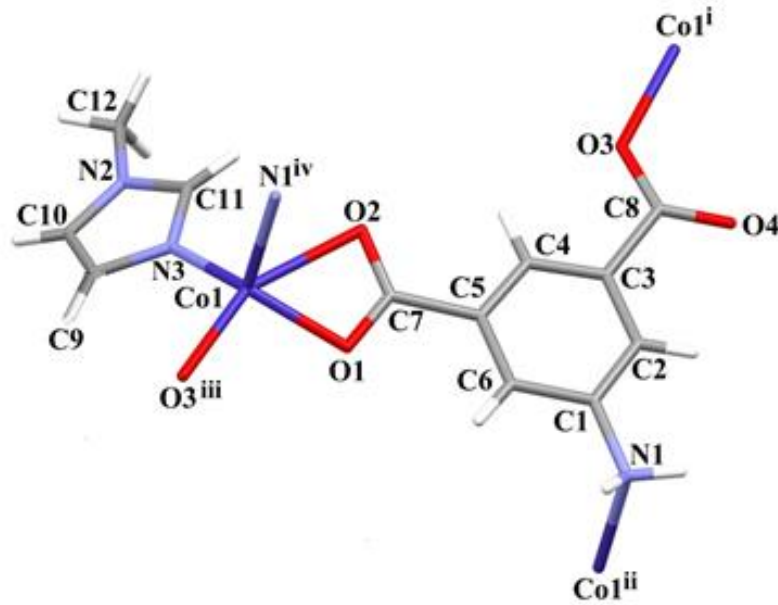
Şekil 4.14.  $[\text{Co}(\mu_3\text{-aip})(\text{mim})]_n$  (2) kompleksinin UV-Vis. spektrumu.

#### 4.2.4. $[\text{Co}(\mu_3\text{-aip})(\text{mim})]_n$ (2) kompleksinin kristal yapısı

$[\text{Co}(\mu_3\text{-aip})(\text{mim})]_n$  (2) kompleksinin kristal yapısı Şekil 4.15'de, kristal verileri Çizelge 4.5'de, bağ uzunlukları (Å), ve bağ açıları (°) Çizelge 4.6'da verildi. Polinükleer yapıda olan bu kompleks monoklinik kristal sistemde ve  $P2_1/n$  uzay grubunda kristallenmiştir.  $\text{H}_2\text{aip}$  molekülünde bulunan iki karboksilik asit grubundaki iki hidrojen de kopmuş ve dianyonik aip ligantı köprü konumunda metal iyonuna koordine olmuştur. Aip ligantı Co(II) iyonuna, bir karboksilat grubundaki oksijen atomlarından (O1 ve O2) bir metal iyonuna çift dişli, diğer karboksilat grubundaki oksijen atomundan (O3) ve amin grubundaki azot atomlarından tek dişli komşu Co(II) iyonuna köprü ligant olarak koordine olmuştur (Şekil 4.15). Bu koordinasyon sonucunda iki boyutlu (2D) çok çekirdekli tabakalı yapı oluşmaktadır (Şekil 4.16). Co(II)

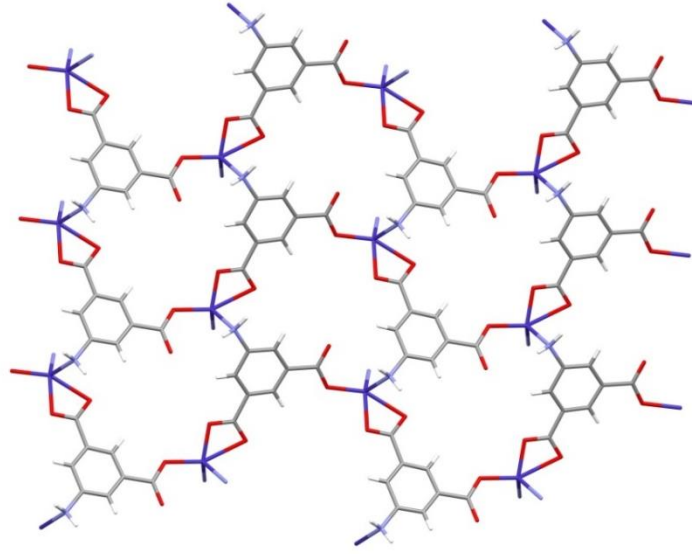
iyonuna tek dişli bir mim ligantının ve aip ligantının dört dişli koordinasyonu sonucu kare piramit geometri tamamlanmıştır. Metal iyonuna beş koordinasyonun olduğu durumlarda kare piramit ve üçgen çift piramit olmak üzere iki geometri mümkündür. Kompleksin geometrisi, tau ( $\tau$ ) değeri hesaplanarak bulunmaktadır ( $\tau = \alpha - \beta / 60$ ;  $\alpha > \beta$ ,  $\alpha$  ve  $\beta$  en geniş iki açı). Hesaplanan değer 1'e yakınsa geometri üçgen çift piramit, 0'a yakınsa kare piramittir.  $\tau$  değeri 0,18 olduğundan ( $\tau = 124,9 - 113,8 / 60 = 0,18$ ) kompleksin kare piramit geometrili olduğu tespit edilmiştir.

Geometriyi oluşturan atomlar dikkate alındığında, Co-O bağ uzunluğu 2,122-2,455 Å ve Co-N bağ uzunlukları ise 2,227 ve 2,231 Å aralığındadır. Bu kompleksin kristal yansımaları istenen derecede olmadığından, yapılan diğer analizlerle kompleksin yapısı doğrulanmıştır.

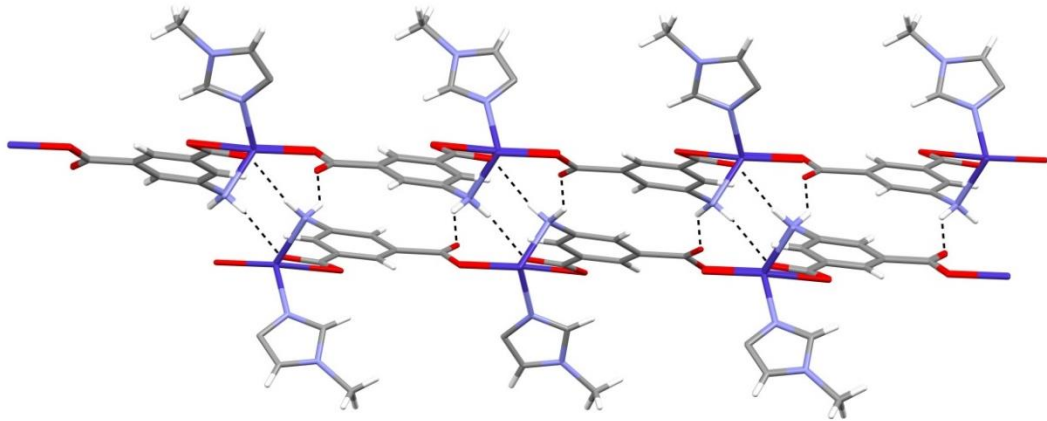


**Şekil 4.15.** (2) kompleksinin molekül yapısı (i:  $-1/2+x, 1/2-y, -1/2+z$ , ii:  $x, 1+y, z$ , iii:  $1/2+x, 1/2-y, 1/2+z$ , iv:  $x, -1+y, z$ ).

Bu kompleks için toplam boşluk hacmi  $165,7 \text{ \AA}^3$ , bu da kompleksin %12,5'lük bir bölümünün boşluktan oluştuğunu göstermektedir (Spek, 2009). Şekil 4.17'de kompleksteki N1-H1A $\cdots$ O1 ve N1-H1B $\cdots$ O4 hidrojen bağları gösterilmiştir.



Şekil 4.16. Kompleksin iki boyutlu yapısı (mim ligantları gösterilmedi).



Şekil 4.17. Kompleksteki hidrojen bağları.

Çizelge 4.5. 2 kompleksinin kristal verileri.

<b>Formülü</b>	C <sub>18</sub> H <sub>21</sub> N <sub>5</sub> O <sub>4</sub> Mn	<b>α(°)</b>	90,000(5)
<b>MA (g/mol)</b>	427,34	<b>β(°)</b>	98,140(5)
<b>Difraktometre</b>	Agilent SuperNova	<b>γ(°)</b>	90,000(5)
<b>Rad. /(Å)</b>	MoKα/ 0.71073	<b>V(Å<sup>3</sup>)</b>	2033,8(15)
<b>Sıcaklık (K)</b>	296	<b>Z</b>	4
<b>Renk</b>	Kahverengi	<b>d (mg m<sup>-3</sup>)</b>	1,485
<b>Kristal sistemi</b>	Monoklinik	<b>θ<sub>maks</sub> (°)</b>	28,8
<b>Uzay grubu</b>	P2 <sub>1</sub> /n	<b>R[F<sup>2</sup>&gt;2σ(F<sup>2</sup>)]</b>	0,087
<b>a(Å)</b>	9,140(5)	<b>wR(F<sup>2</sup>)</b>	0,267
<b>b(Å)</b>	14,348(5)	<b>S</b>	1,04
<b>c(Å)</b>	15,666(5)		

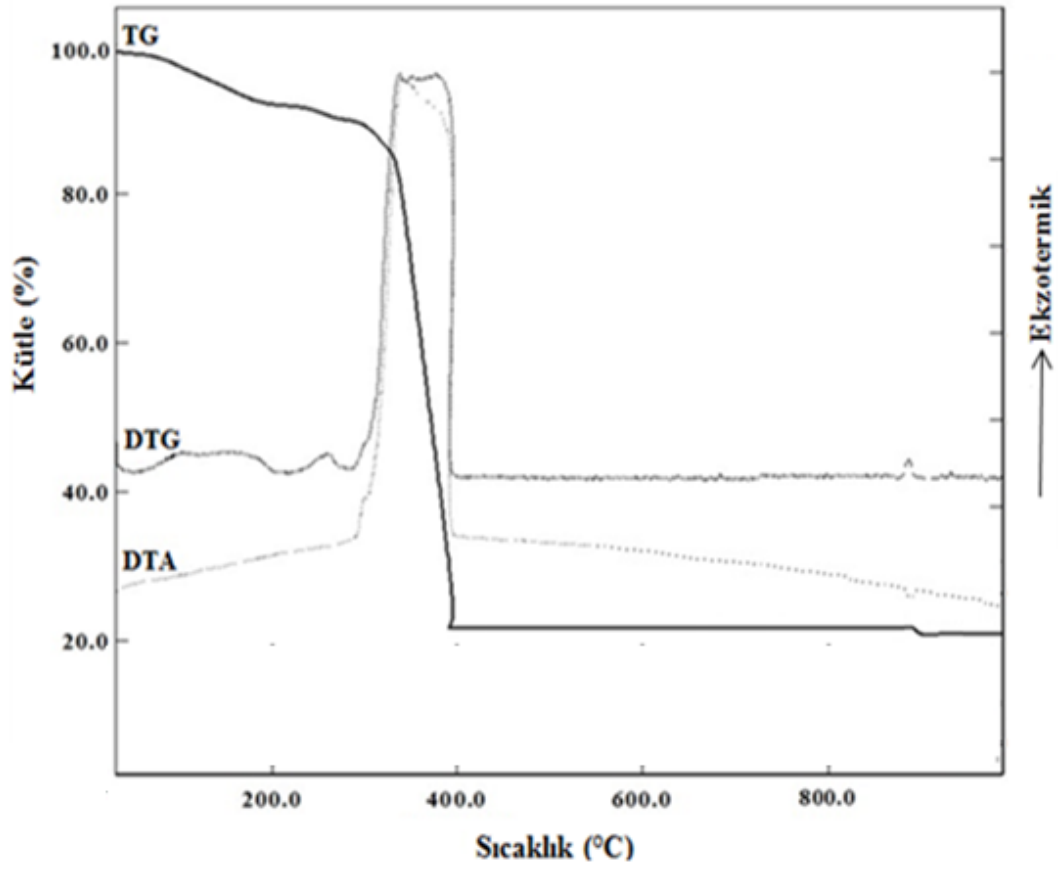
**Çizelge 4.6. 2** kompleksinin bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°).

<b>Bağ uzunlukları (Å)</b>			
O3—Co1	1,952 (9)	N3—Co1	2,066 (13)
O1—Co1	1,945 (10)	N1 <sup>i</sup> —Co1	2,101 (12)
<b>Bağ açıları (°)</b>			
O1—Co1—O3	98,7 (4)	N3—Co1—O3	101,3 (4)
N3—Co1—O1	124,9 (4)	N1 <sup>i</sup> —Co1—O3	113,8 (5)
N1 <sup>i</sup> —Co1—O1	105,9 (4)	N1 <sup>i</sup> —Co1—N3	111,6 (5)
<b>Simetri kodları:</b> (i) x, y-1, z.			

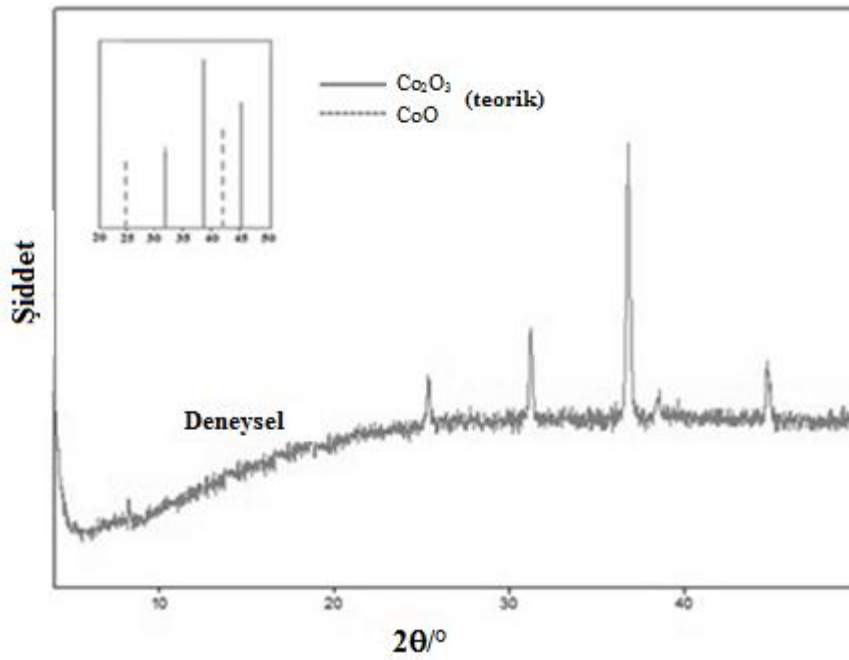
#### 4.2.5. [Co( $\mu_3$ -aip)(mim)]<sub>n</sub> (2) kompleksinin termik analiz ve X-ışınları toz difraksiyon (XRPD) çalışmaları

2 kompleksinin termik bozunması Şekil 4.18'de görülmektedir. Kompleksin termal analiz eğrisinden de görüleceği üzere yapıdan bir grup ayrıldıktan sonra bozunma sürekli şekilde devam ettiği için ligantların hangi sıcaklık aralığında bozunduğunu söylemek oldukça zordur. 395 °C'ye kadar yapıdan ilk olarak mim, daha sonra da aip ligantının düşünülmemektedir (den. % 78,3; teo. % 81,61). Mim ve aip ligantlarının yapıdan uzaklaşmasına 93 (endotermik), 261 (endotermik) ve 357 (ekzotermik) °C sıcaklıklardaki DTA pikleri eşlik etmektedir. Bozunma ürünü Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>'e ait deneysel değer (% 21,7) ile teorik değer (% 23,4) uyumludur. Şekil 4.18'de TG eğrisinde 905 °C'de görülen madde kaybı Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'e aittir ve daha sonra kalan bozunma ürünü CoO'tir.

2 kompleksi 800 °C'ye ısıtıldıktan sonra kalan bozunma ürününe X-ışını toz kırınım analizi yapıldı. Kompleksin son bozunma ürününün CoO ve Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oksitlerinin karışımı olduğu XRPD analizi ile doğrulandı (Şekil 4.19).



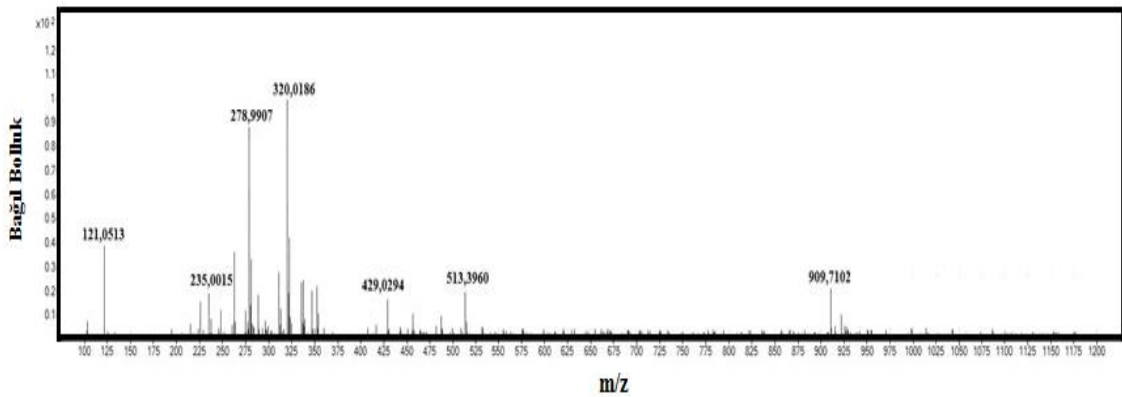
Şekil 4.18.  $[\text{Co}(\mu_3\text{-aip})(\text{mim})]_n$  (2) kompleksinin TG, DTG, DTA eğrileri.



Şekil 4.19. (2) kompleksinin bozunma ürünü ve  $\text{CoO}$  ve  $\text{Co}_2\text{O}_3$ 'e ait XRPD spektrumları.

#### 4.2.6. $[\text{Co}(\mu_3\text{-aip})(\text{mim})]_n$ (2) kompleksinin kütle spektroskopisi çalışmaları

+1 yüklü, kütlesi 320,02 g/mol olan pik,  $[\text{Co}(\mu_3\text{-aip})(\text{mim})]_n$  kompleksinin molekül pikidir (teorik: 320,10 g/mol).  $[\text{Co}(\mu_3\text{-aip})(\text{mim})]_n$  (2) kompleksine ait kütle spektrumu (Şekil 4.20) incelendiğinde, 121,05 kütle/yük oranına sahip pik, aip'nin parçalanması sonucu benzen grubuna bağlı bir karboksilat grubuna bir hidrojen katılmasıyla oluşan iyon aittir  $[\text{aip}(\text{COO}+\text{NH}_2)+\text{H}]^+$  (teorik değer 121,11 g/mol). Spektrumda görülen 235,00 g/mol değeri  $[\text{Co}(\text{aip})]^+$  katyonuna ait piktir ve hesaplanan değer olan 235,06 g/mol ile uyum içerisinde.



Şekil 4.20.  $[\text{Co}(\mu_3\text{-aip})(\text{mim})]_n$  (2) kompleksinin kütle spektrumu.

#### 4.3. $[\text{Ni}(\mu\text{-aip})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{tmen})]_n$ (3) Kompleksinin Analizleri Ve Yapısı

##### 4.3.1. $[\text{Ni}(\mu\text{-aip})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{tmen})]_n$ (3) kompleksinin elementel analiz ve AAS verileri

Çizelge 4.7'de 3 kompleksinin elementel analiz çalışmalarından elde edilen %C, %H ve %N ve AAS sonucu elde edilen %Ni değerleri teorik değerlerle karşılaştırıldı.

Çizelge 4.7. 3 kompleksinin molekül ağırlığı, elementel analiz, AAS sonuçları<sup>(\*)</sup> ve rengi.

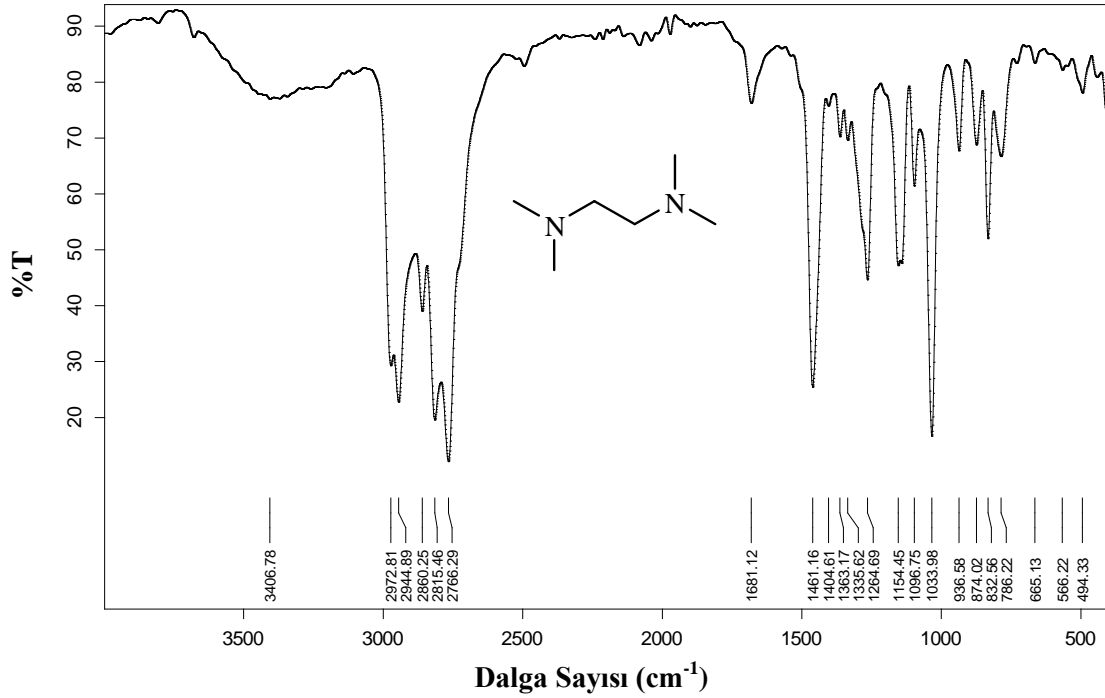
Kompleks	MA (g/mol)	%C	%H	%N	%Ni	Renk
$[\text{Ni}(\mu\text{-aip})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{tmen})]_n$ (3)	390,08	44,05 (43,11)	6,99 (6,46)	11,12 (10,77)	14,76 (15,05)	Yeşil

(\*) Hesaplanan değerler parantez içinde verilmiştir.



### 4.3.2. $[\text{Ni}(\mu\text{-aip})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{tmen})]_n$ (3) kompleksinin FT-IR spektroskopisi

3 kompleksinde bulunan aip ligantının FT-IR spektrumu Şekil 4.1’de, tmen molekülünün FT-IR spektrumu ise Şekil 4.21’de verildi.

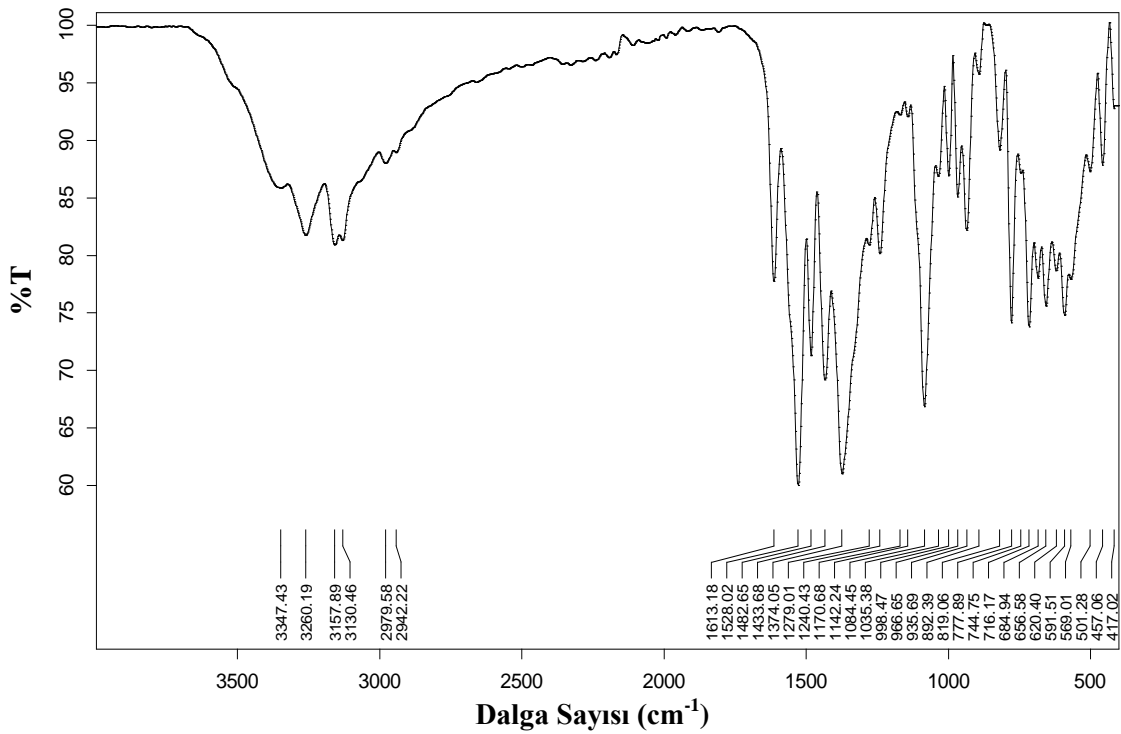


Şekil 4.21. Tmen molekülüne ait FT-IR spektrumu.

Tmen molekülünün titreşim spektrumunda 3046 cm<sup>-1</sup>'deki pik -CH<sub>3</sub>, 1461 cm<sup>-1</sup>'deki pik ise -CH<sub>2</sub> gruplarından ileri gelmektedir. 1154 cm<sup>-1</sup>'de görülen pik alifatik zincirdeki C-N-C gerilmesinden kaynaklıdır. Üçüncül amin grubuna ait C-N gerilme titreşimine 1033 cm<sup>-1</sup>'deki pik eşlik etmektedir (Şekil 4.21).

3 kompleksinde 3260 cm<sup>-1</sup>'deki pik akua ligantındaki O-H titreşiminden ileri gelmektedir (Şekil 4.22). 3157 ve 3130 cm<sup>-1</sup>'deki pikler aip ligantındaki amin grubuna ait N-H titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. Alifatik tmen ligantına ait C-H titreşimlerine 2979 cm<sup>-1</sup>'deki pik eşlik etmektedir. H<sub>2</sub>aip'nin spektrumunda 1691 cm<sup>-1</sup>'de gözlenen karboksilik grubuna ait C=O bağ titreşimi kompleksin spektrumunda gözlenmemiştir, bu da aip'nin karboksilik gruplarındaki iki hidrojenin de yapıdan uzaklaştığını doğrulamaktadır. 1613 cm<sup>-1</sup>'deki pik C=C ve C=N titreşimlerinden ileri gelmektedir. Bu komplekste karboksilat grupları Ni(II) iyonuna tek dişli ligant olarak koordine olmuştur. Komplekste karboksilat gruplarına ait asimetric titreşimler 1528 cm<sup>-1</sup>'de, simetric titreşimler ise 1279 cm<sup>-1</sup>'de gözlendi. Bu komplekste  $\Delta\nu$  249

$\text{cm}^{-1}$ 'dir ve bu sonuç aip ligantının karboksilat grupları üzerinden metal iyonuna tek dişli ligant olarak koordine olduğunu doğrulamaktadır (Nakamoto, 1997). Benzen halkasındaki 5 nolu karbon atomu ile amino grubundaki azot atomuna ait C-N bağının gerilme titreşimi 1374 ve  $1240 \text{ cm}^{-1}$ 'deki piklerle, eğilme titreşimi ise  $1035 \text{ cm}^{-1}$ 'deki pikle doğrulanmaktadır.  $\text{H}_2\text{aip}$ 'nin karboksilik asit gruplarına ait C-O bağ titreşimi  $1021 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenmiş iken; bu komplekste karboksilat gruplarındaki elektronun delokalizasyonu nedeniyle bağ güçlendiği için C-O bağ titreşimi komplekste daha yüksek dalga sayısına kaymış ve titreşime ait pik  $1084 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenmiştir. Tmen molekülündeki C-N gerilme titreşimi  $1033 \text{ cm}^{-1}$  iken, ligantın karbona bağlı azot atomu üzerinden Ni(II) iyonuna koordine olması sonucu ilgili bağın gerilme titreşimi  $998 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenmiştir.  $892$  ve  $684 \text{ cm}^{-1}$ 'deki iki pik aip ligantına ait düzlem dışı C-H bükülmelerinden kaynaklanmaktadır.  $501 \text{ cm}^{-1}$ 'deki pik Ni-O titreşimine (Khatib vd., 2009),  $457 \text{ cm}^{-1}$ 'deki pik ise Ni-N titreşimine aittir (Ramos vd., 2011).



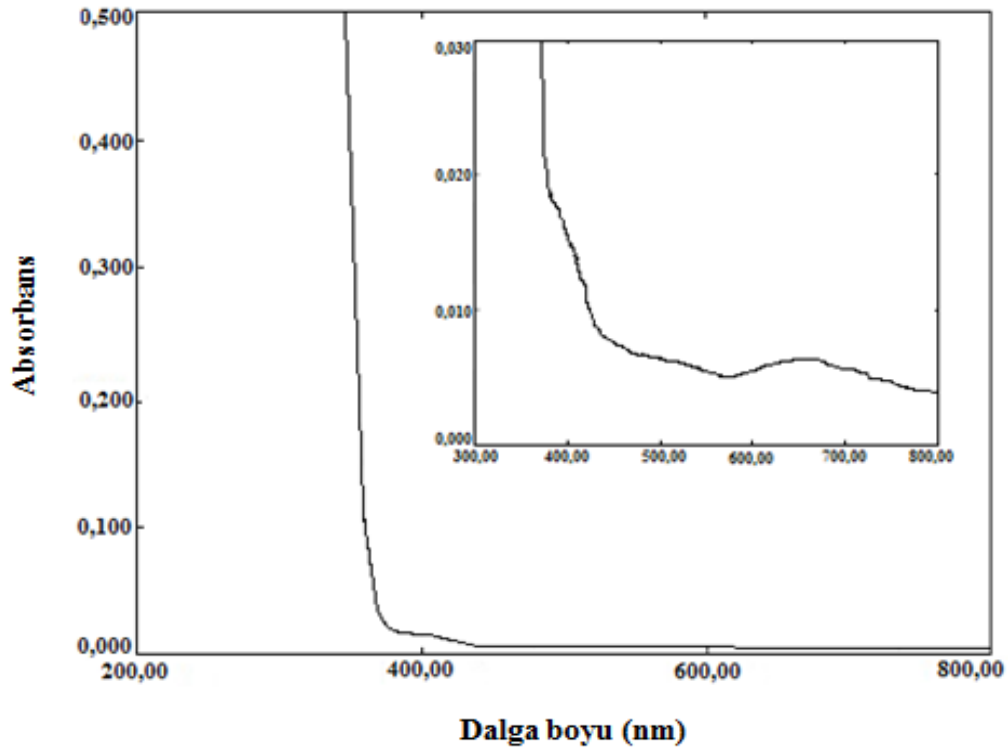
Şekil 4.22.  $[\text{Ni}(\mu\text{-aip})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{tmen})]_n$  (3) kompleksine ait FT-IR spektrumu.

#### 4.3.3. $[\text{Ni}(\mu\text{-aip})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{tmen})]_n$ (3) kompleksinin manyetik duyarlık ve UV-Vis. spektroskopisi

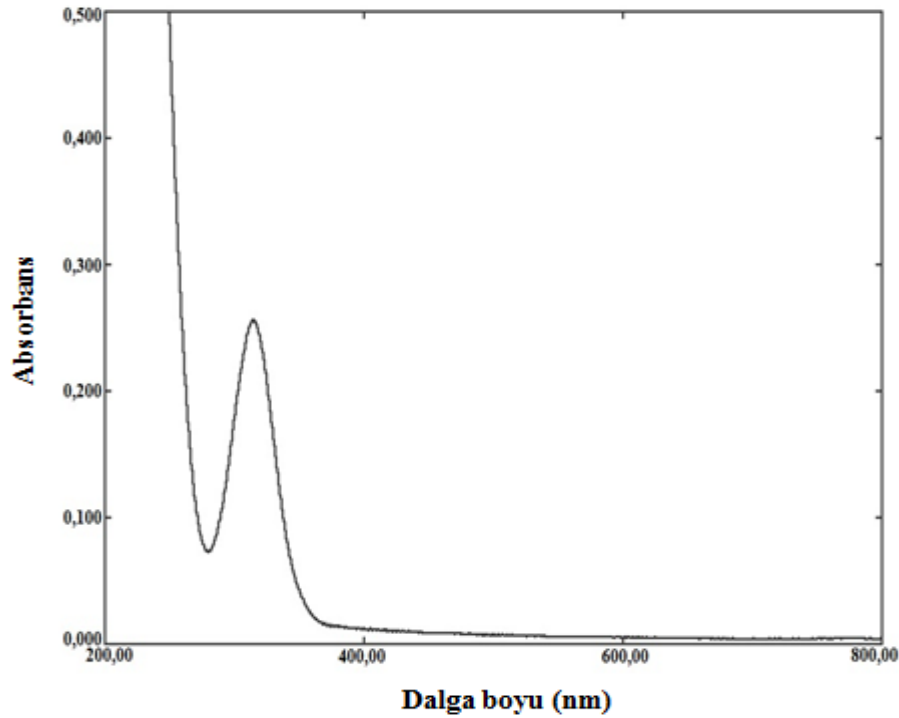
Oktahedral geometrideki bu komplekste Ni(II) iyonu üç eşleşmemiş elektrona sahiptir. Kompleksin manyetik duyarlık analizi çalışmalarından manyetik momenti  $2,85 \text{ BM}$  bulundu.

Üç eşleşmemiş elektron için hesaplanan spin manyetik moment değeri ise 2,83 BM'dur. Deneysel ve teorik manyetik moment değerlerinin birbirine çok yakın olduğu tespit edildi.

Şekil 4.23'de **3** kompleksinin  $10^{-3}$  M sulu çözeltisinde çekilen UV-Vis. spektrumu görülmektedir. Oktahedral geometride bulunan Ni(II) iyonuna ait  ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$ ,  ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$  ve  ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$  olmak üzere üç geçiş beklenmektedir. Bu geçişler sırasıyla yaklaşık 1470-787, 847-518 ve 485-344 nm dalga boyu aralıklarında gözlenmektedir (Higgs ve Carrano, 1997). Absorbans aralığı 0,0-0,5 olduğunda geçişler gözlenemedi, bu nedenle spektrumun dalga boyu ve absorbans aralığı genişleterek ilgili spektrumun iç kısmına kaydedildi. Absorbans aralığı daraltıldığı zaman 658 nm'de ( $\epsilon = 6 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )  ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$  geçişi ve 398 nm'de ( $\epsilon = 16 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )  ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$  geçişleri gözlemlendi. Kompleksin  $10^{-4}$  M sulu çözeltisinde çekilen UV-Vis. spektrumunda (Şekil 4.23, içteki spektrum) 314 nm'de ( $\epsilon = 256 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) görülen bantın aip ve tmen ligantlarındaki  $n-\pi^*$  ve  $\pi-\pi^*$  geçişlerinden kaynaklandığı düşünülmektedir.



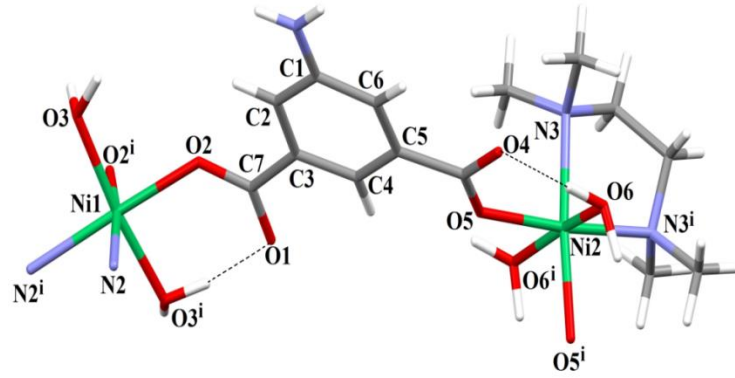
Şekil 4.23.  $[\text{Ni}(\mu\text{-aip})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{tmen})]_n$  (**3**) kompleksinin UV-Vis. spektrumu.



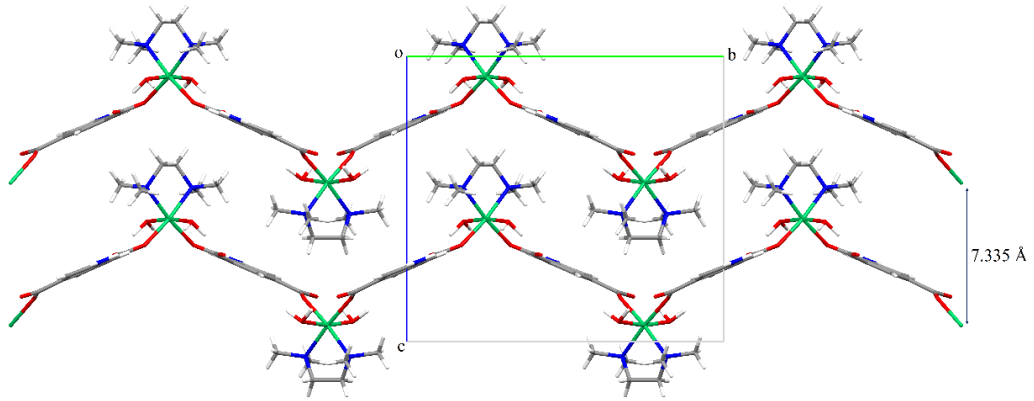
Şekil 4.24.  $[\text{Ni}(\mu\text{-aip})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{tmen})]_n$  (3) kompleksinin UV-Vis. spektrumu.

#### 4.3.4. $[\text{Ni}(\mu\text{-aip})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{tmen})]_n$ (3) kompleksinin kristal yapısı

3 kompleksinin kristal yapısı Şekil 4.25’de, kristal verileri Çizelge 4.8’de, bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağları Çizelge 4.9’da verildi. Bir boyutlu (1D) yapıda olan bu kompleks ortorombik kristal sistemde ve Pccn uzay grubunda kristallenmiştir.  $\text{H}_2\text{aip}$  molekülünde bulunan iki karboksilik asit grubundaki iki hidrojen uzaklaşmış ve dianyonik aip ligantı Ni(II) iyonuna, her bir karboksilat grubundan bir oksijen atomuna tek dişli (O2 ve O5) olarak köprü ligant olarak koordine olmuştur. Tmen ligantı Ni(II) iyonuna iki azot atomundan (N2, N2<sup>i</sup>→Ni1 ve N3, N3<sup>i</sup>→Ni2) çift dişli ligant olarak koordine olmuştur. Nikel(II) iyonuna iki farklı aip ligantının tek dişli, bir tmen ve iki akua ligantının koordinasyonu sonucu oktahedral geometrilik yapı oluşmuştur (Şekil 4.25). Bu koordinasyon sonucunda bir boyutlu (1D) zincir meydana gelmiştir (Şekil 4.26). Ni-O bağ uzunluğu 2,058-2,092 Å, Ni-N bağ uzunluğu ise 2,164 Å aralığındadır. Bağ uzunlukları literatürdeki bağ uzunlukları ile uyumludur (Huang vd., 2011; Yang vd., 2013).



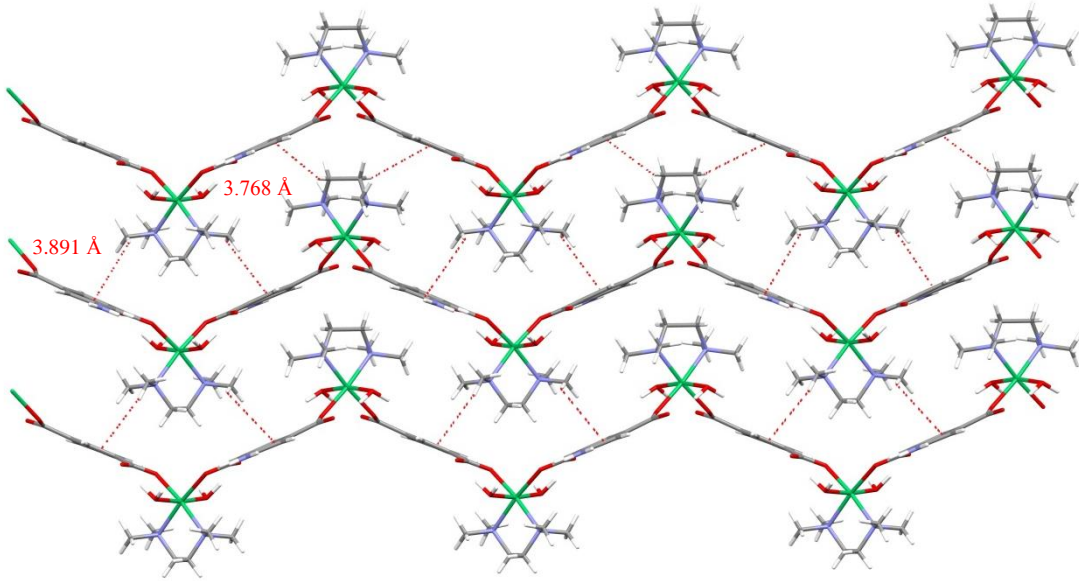
Şekil 4.25.  $[\text{Ni}(\mu\text{-aip})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{tmen})]_n$  (**3**) kompleksinin molekül yapısı.



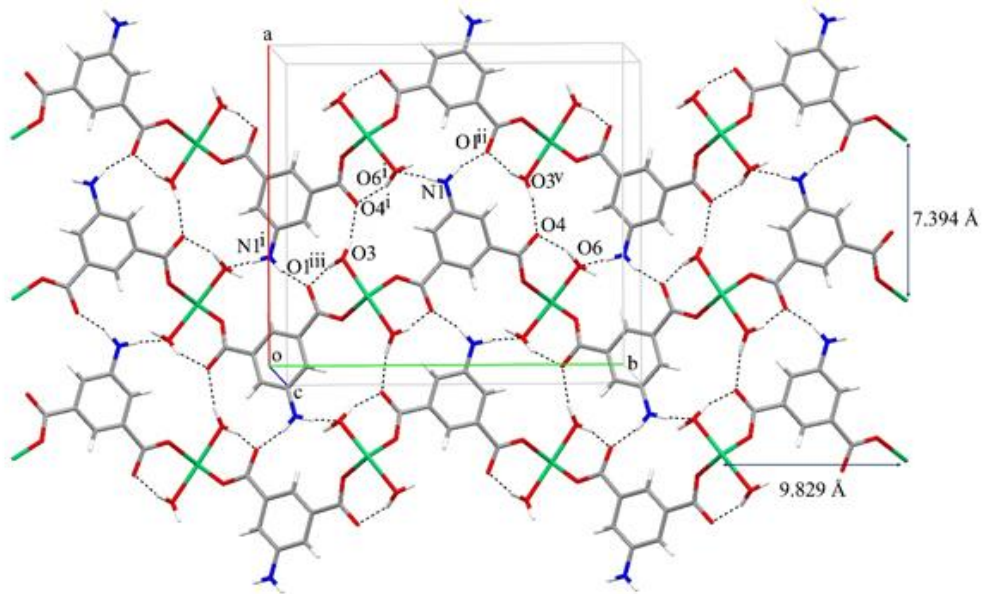
Şekil 4.26. (**3**) kompleksinin bir boyutlu zincir yapısı.

Bir boyutlu zig-zag şeklindeki polimerik zincirler birbirine C-H $\cdots$  $\pi$  etkileşimleri (C10-H10C $\cdots$ Cg3, 3,891Å ve C12-H12B $\cdots$ Cg3, 3,768Å Cg3: C1-C2-C3-C4-C5-C6) ile tutunmaktadır (Şekil 4.27).

Komplekste molekül içi (O6—H6 $\cdots$ O4 ve O3i—H3 $\cdots$ O1) ve moleküller arası hidrojen bağları bulunmaktadır. Hidrojen bağları aracılığıyla  $R_3^2(13)$ ,  $R_3^2(11)$  ve  $R_2^2(12)$  motifli halkalar oluşmuştur (Şekil 4.28). N1 atomuna bağlı H1A ve H1B atomlarının, akua ligantına ait O6 atomu (1-x, -1/2+y, 3/2-z) ve karboksilat grubuna ait O1 atomu (1/2+x, 1-y, 3/2-z) arasındaki hidrojen bağları sonucu  $R_2^2(12)$  halkası oluşmuştur. Akua ligantına ait H3A/H6A atomları ve karboksilat grubuna ait O4 atomu arasındaki hidrojen bağı aracılığıyla  $R_3^2(13)$  motifli halka oluşmuştur. Benzer olarak N1-H1B $\cdots$ O1, O3-H3B $\cdots$ O1 ve O3-H3A $\cdots$ O4 hidrojen bağları  $R_3^2(11)$  halkasını oluşturmaktadır. Aynı zamanda moleküller arası hidrojen bağı aracılığıyla da S(6) halkası oluşmaktadır.

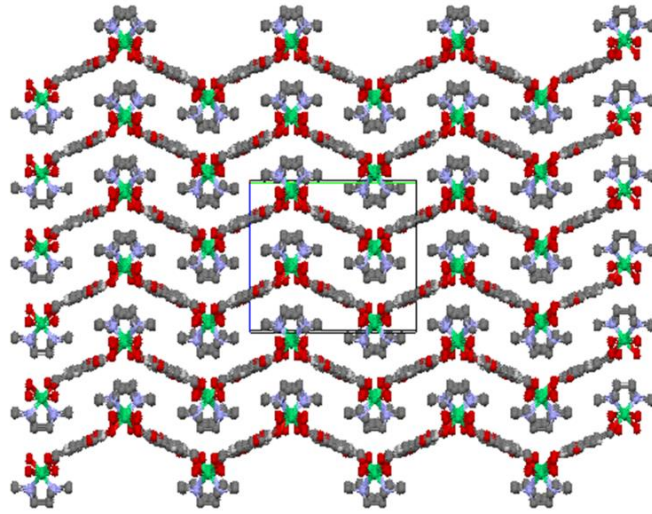


Şekil 4.27. (3) kompleksinde C-H... $\pi$  etkileşimleri sonucu oluşan iki boyutlu yapı.



Şekil 4.28. (3) kompleksinde bulunan molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağları (ligant hidrojen bağına katılmadığı için gösterilmedi).

Ayrıca bu komplekste  $369.9 \text{ \AA}^3$ 'lük, yapının %10,4'üne karşılık gelen boşluklar bulunmaktadır (Şekil 4.29) (Spek, 2009).



Şekil 4.29. Komplekste bulunan boşlukların gösterimi.

Çizelge 4.8. 3 kompleksinin kristal verileri.

<b>Formülü</b>	$C_{14}H_{25}N_3O_6Ni$	$\alpha(^{\circ})$	90
<b>MA (g/mol)</b>	390,08	$\beta(^{\circ})$	90
<b>Difraktometre</b>	Stoe IPDS-II	$\gamma(^{\circ})$	90
<b>Rad. /(Å)</b>	MoK $\alpha$ / 0.71073	$V(\text{Å}^3)$	3540,9(3)
<b>Sıcaklık (K)</b>	296	<b>Z</b>	8
<b>Renk</b>	Yeşil	<b>d (mg m<sup>-3</sup>)</b>	1,463
<b>Kristal sistemi</b>	Ortorombik	$\theta_{\text{maks}} (^{\circ})$	28,0
<b>Uzay grubu</b>	Pccn	$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$	0,073
<b>a(Å)</b>	14,7834 (10)	$wR(F^2)$	0,153
<b>b(Å)</b>	16,3272 (7)	<b>S</b>	1,01
<b>c(Å)</b>	14,6701 (7)		

Çizelge 4.9. 3 kompleksinin bağ uzunlukları (Å), bağ açıları ( $^{\circ}$ ) ve hidrojen bağ geometrileri.

<b>Bağ uzunlukları (Å)</b>			
O2—Ni1	2,091 (4)	N2—Ni1	2,164 (5)
O3—Ni1	2,092 (5)	O5—Ni2	2,058 (4)
<b>Bağ açıları (<math>^{\circ}</math>)</b>			
O6—Ni2—N3	94,6 (2)	O5—Ni2—N3 <sup>ii</sup>	174,4 (2)
O5 <sup>ii</sup> —Ni2—N3 <sup>ii</sup>	91,0 (2)	N3—Ni2—N3 <sup>ii</sup>	83,5 (3)
O6—Ni2—N3 <sup>ii</sup>	93,1 (2)	O3—Ni1—O3	172,3(2)
O2—Ni1—N2	172,1(2)	O6—Ni2—O6	169,8(2)

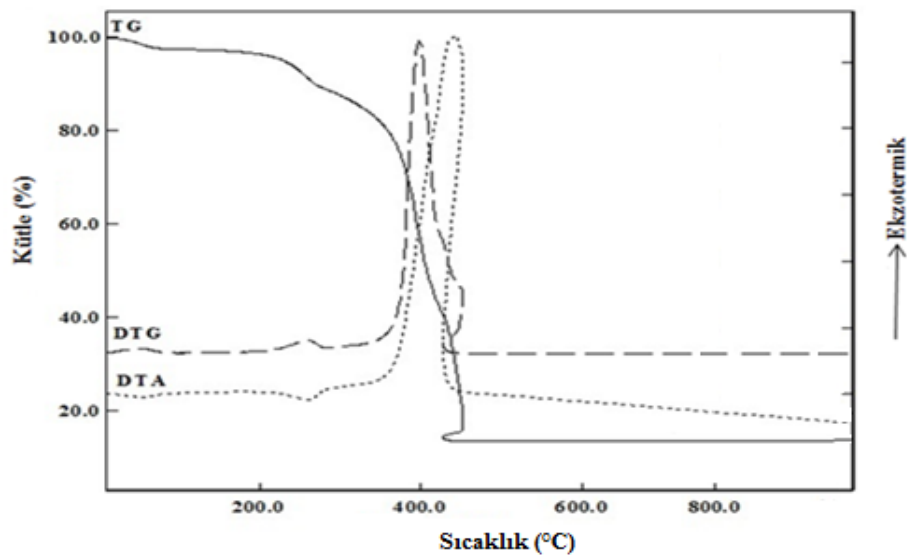
**Çizelge 4.9. 3** kompleksinin bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağ geometrileri (devamı).

Hidrojen bağı geometrileri (Å, °)				
D—H···A	D—H	H···A	D···A	D—H···A
O6—H6A···O4	0,97 (1)	1,72 (3)	2,664 (7)	163 (10)
O3—H3B···O1 <sup>i</sup>	0,97 (1)	1,72 (2)	2,674 (6)	167 (8)
O3—H3B···O2 <sup>i</sup>	0,97 (1)	2,54 (8)	2,972 (6)	107 (6)
O6—H6B···O5 <sup>ii</sup>	0,97 (1)	2,31 (9)	2,817 (6)	112 (6)
O3—H3A···O4 <sup>iii</sup>	0,97 (1)	1,96 (2)	2,918 (7)	168 (8)
N1—H1A···O6 <sup>iii</sup>	0,86	2,34	3,102 (6)	149
N1—H1B···O1 <sup>iv</sup>	0,86	1,88	2,679 (6)	154
O6—H6B···N1 <sup>v</sup>	0,97 (1)	2,45 (8)	3,102 (6)	124 (7)

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

#### 4.3.5. $[\text{Ni}(\mu\text{-aip})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{tmen})]_n$ (3) kompleksinin X-ışınları toz difraksiyon (XRPD) çalışmaları

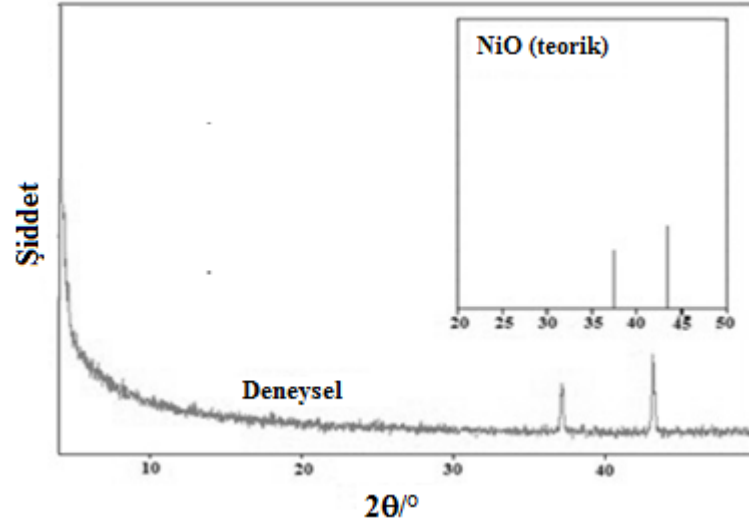
3 kompleksinin termik bozunması Şekil 4.30'da görülmektedir. 30-202 °C sıcaklık aralığındaki ( $\text{DTG}_{\text{maks.}} = 60$  °C) ilk basamakta iki akua ligantı yapıdan endotermik olarak uzaklaşmaktadır. Takip eden basamakta 202-451 °C sıcaklık aralığındaki bir endotermik ve bir ekzotermik pik ( $\text{DTA}_{\text{maks.}} = 258$  ve 451 °C) tmen ve aip ligantlarının yapıdan uzaklaşmasından kaynaklıdır. Bozunma ürünü NiO'tir, deneysel değer (%16,3) ile teorik değer (%18,0) uyumludur.



**Şekil 4.30.**  $[\text{Ni}(\mu\text{-aip})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{tmen})]_n$  (3) kompleksinin TG, DTG, DTA eğrileri.



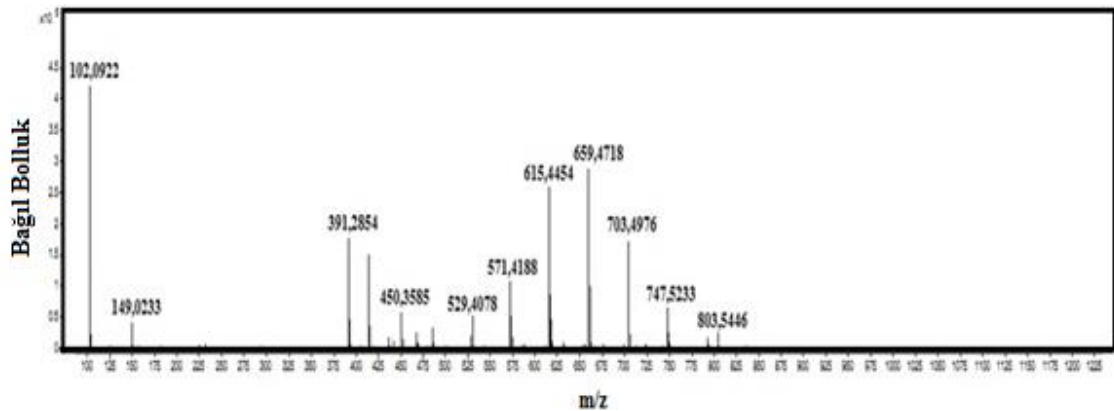
Kompleksin termal analizi yapıldıktan sonra kalan bozunma ürününün X-ışını toz kırınım analizi yapıldı ve son bozunma ürününün NiO olduğu doğrulandı (Şekil 4.31).



Şekil 4.31. (3) kompleksinin bozunma ürünü ve NiO'ye ait XRPD spektrumları.

#### 4.3.6. $[\text{Ni}(\mu\text{-aip})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{tmen})]_n$ (3) kompleksinin kütle spektroskopisi çalışmaları

Kütle/yük oranı 391,28 g/mol olan pik, kompleksin molekül pikidir ( $[\text{Ni}(\text{aip})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{tmen})+\text{H}]^+$ , 391,08 g/mol).  $[\text{Ni}(\mu\text{-aip})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{tmen})]_n$  (3) kapalı formülüne sahip kompleksin kütle spektrumu Şekil 4.32'de görülmektedir. Spektrumda gözlenen bağlı bolluğu en yüksek olan 102,09 kütle/yük oranına sahip pik, tmen molekülünün parçalanması sonucu bir metil ( $-\text{CH}_3$ ) grubunun eksik olduğu analit parçasından ( $[\text{tmen}-(\text{CH}_3)]^+$ , 102,18 g/mol) kaynaklıdır. 149,02 kütle/yük oranına sahip pik, tmen ve iki su molekülünün  $[(\text{tmen}+2\text{H}_2\text{O})-\text{H}]^+$ ; teorik 149,24 g/mol) varlığını desteklemektedir.



Şekil 4.32.  $[\text{Ni}(\mu\text{-aip})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{tmen})]_n$  (3) kompleksinin kütle spektrumu.

#### 4.4. $\{H_2dap[Zn_2(\mu-aip)(\mu_3-aip)_2]\cdot 8H_2O\}_n$ (4) Kompleksinin Analizleri Ve Yapısı

##### 4.4.1. $\{H_2dap[Zn_2(\mu-aip)(\mu_3-aip)_2]\cdot 8H_2O\}_n$ (4) kompleksinin elementel analiz ve AAS verileri

4 kompleksindeki hesaplanan yüzde C, H, N ve Zn değerleri, elementel analiz ve AAS analizleri sonununda elde edilen deneysel değerler Çizelge 4.10'da verildi.

**Çizelge 4.10.** 4 kompleksinin molekül ağırlığı, elementel analiz, AAS sonuçları<sup>(\*)</sup> ve rengi.

Kompleks	MA (g/mol)	%C	%H	%N	%Zn	Renk
$\{H_2dap[Zn_2(\mu-aip)(\mu_3-aip)_2]\cdot 8H_2O\}_n$ (4)	874,29	37,82 (37,09)	3,64 (3,34)	8,73 (8,01)	16,43 (14,96)	Krem

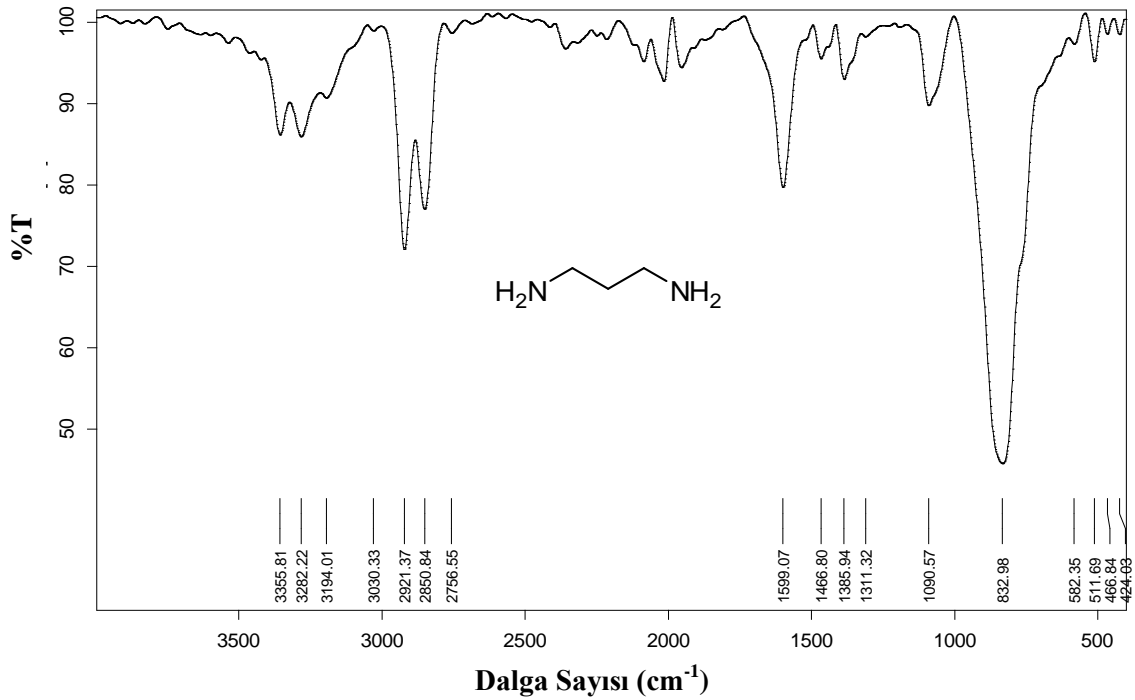
(\*) Hesaplanan değerler parantez içinde verilmiştir.

##### 4.4.2. $\{H_2dap[Zn_2(\mu-aip)(\mu_3-aip)_2]\cdot 8H_2O\}_n$ (4) kompleksinin FT-IR spektroskopisi

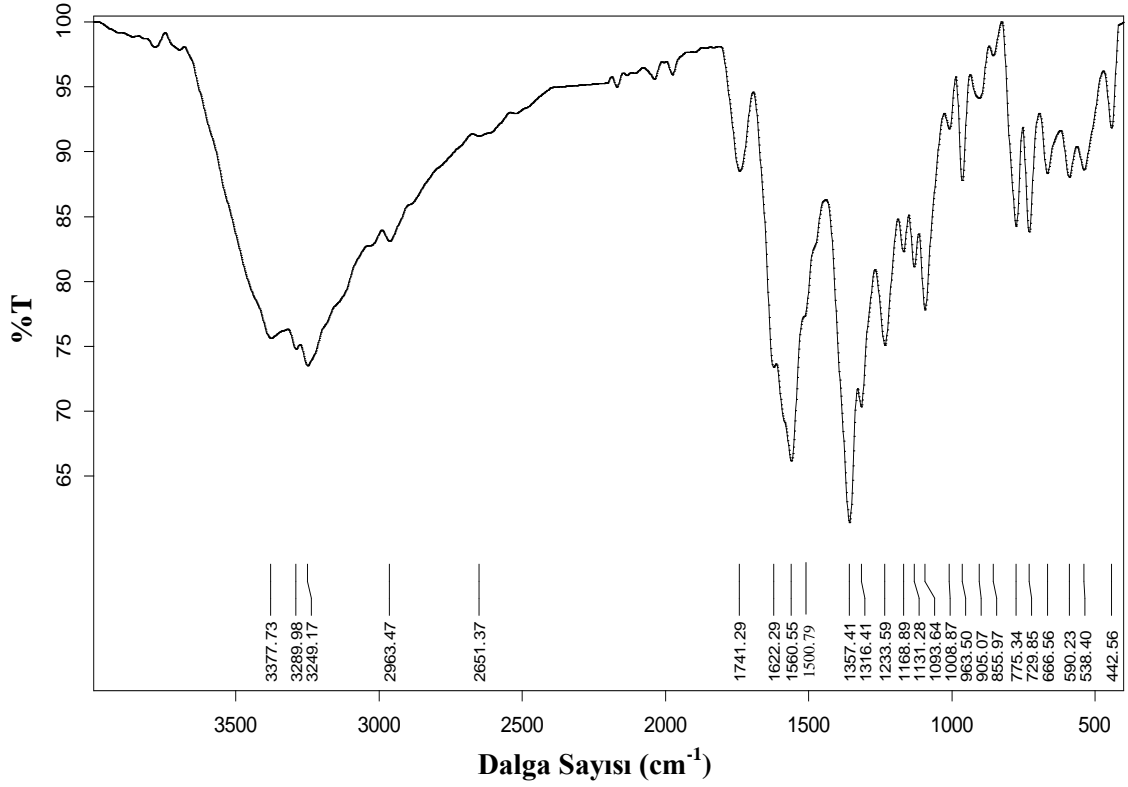
Dap molekülüne ait FT-IR spektrumu Şekil 4.33'de verilmiştir. 3355 ve 3282  $cm^{-1}$ 'deki pikler dap molekülündeki birincil amin gruplarına ait N-H gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. 2921  $cm^{-1}$ 'deki pik alifatik moleküle ait C-H titreşimlerinden ileri gelmektedir. Amin grubuna ait N-H eğilme titreşimi 1599  $cm^{-1}$ 'de gözlenmiştir. Bu alifatik moleküldeki birincil amine ait C-N gerilme titreşimi 1090  $cm^{-1}$ 'de görülmüştür.

$\{H_2dap[Zn_2(\mu-aip)(\mu_3-aip)_2]\cdot 8H_2O\}_n$  (4) kompleksinin spektrumunda (Şekil 4.34) 3337  $cm^{-1}$ 'deki pik hidrat moleküllerindeki O-H titreşimlerinden ileri gelmektedir. 3289 ve 3249  $cm^{-1}$ 'deki pikler aip ligantındaki ve  $H_2dap$  katyonundaki amin grubuna ait N-H titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. Bu titreşimlerin serbest dap molekülüne göre daha düşük değerde gelmesinin nedeni  $H_2dap$  katyonunun yaptığı hidrojen bağlarıdır. Kompleksin spektrumunda 2963  $cm^{-1}$ 'deki pik  $H_2dap$  katyonundaki alifatik C-H titreşimlerine aittir. Dap molekülünün, kompleksin sentezi sırasında iki proton kazanması sonucu oluşan  $-NH_3$  gruplarına ait  $NH_3$  asimetric ve simetric gerilmesi yaklaşık 3000  $cm^{-1}$ 'de görülmektedir ve C-H titreşimiyle çakışmaktadır (Erdik, 1993). 1500  $cm^{-1}$ 'de okunan değer  $NH_3$  grubunun simetric eğilmesinden kaynaklıdır. 1741  $cm^{-1}$ 'deki pik, C=C titreşimlerinden ileri gelmektedir. Bu komplekste aip ligantı her iki karboksilat oksijenleri üzerinden Zn(II) iyonuna tek dişli köprü ligant olarak koordine olmuştur. Karboksilat gruplarına ait asimetric titreşim 1622  $cm^{-1}$ 'de, simetric titreşim ise 1560  $cm^{-1}$ 'de gözlendi. Komplekste  $\Delta\nu$  62  $cm^{-1}$ 'dir ve bu sonuç karboksilat gruplarının metal iyonuna tek dişli ligant olarak koordine olduğunu doğrulamaktadır (Nakamoto, 1997). Benzen

halkasındaki 5 nolu karbon atomu ile amino grubundaki azot atomuna ait C-N bağının gerilme titreşimi 1357 ve 1233  $\text{cm}^{-1}$ 'deki piklerle, eğilme titreşimi ise 1008  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pikle doğrulanmaktadır. **4** kompleksinde 1093  $\text{cm}^{-1}$ 'de görülen pik  $\text{H}_2\text{dap}^{2+}$  katyonunda birincil amine ait C-N gerilmesinden kaynaklıdır. 855 ve 666  $\text{cm}^{-1}$ 'deki iki pik aip ligantına ait düzlem dışı C-H bükülmelerinden kaynaklanmaktadır. 538  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pik Zn-O (Babu vd., 2013) titreşimine, 442  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pik ise Zn-N (Benavides vd., 2008) titreşimine aittir.



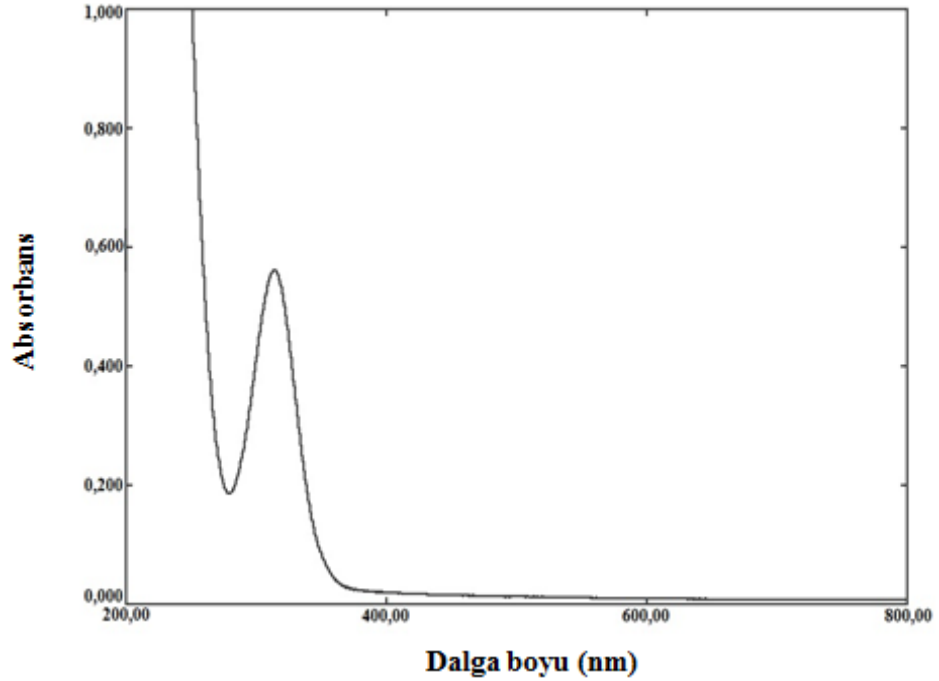
Şekil 4.33. Dap molekülüne ait FT-IR spektrumu.



Şekil 4.34.  $\{H_2dap[Zn_2(\mu\text{-aip})(\mu_3\text{-aip})_2]\cdot 8H_2O\}_n$  (4) kompleksine ait FT-IR spektrumu.

#### 4.4.3. $\{H_2dap[Zn_2(\mu\text{-aip})(\mu_3\text{-aip})_2]\cdot 8H_2O\}_n$ (4) kompleksinin UV-Vis. spektroskopisi

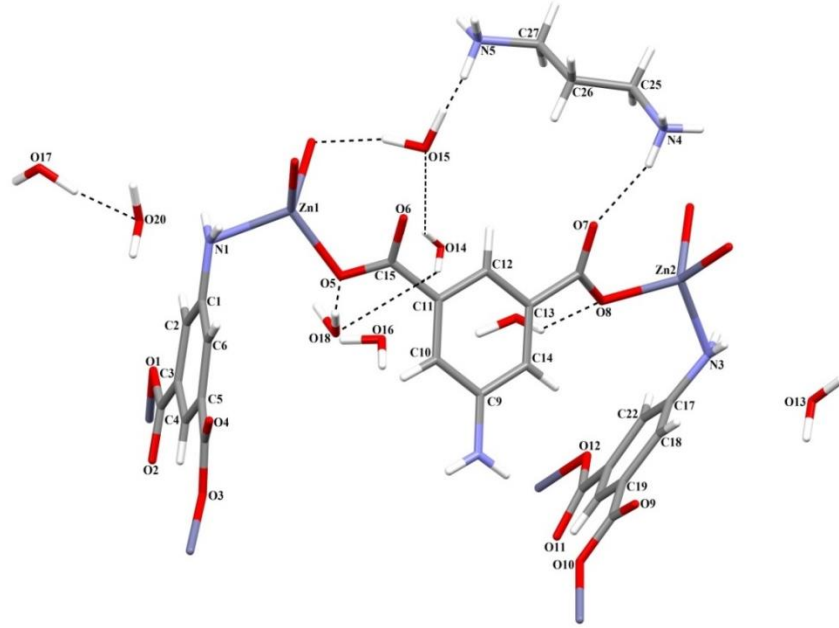
4 kompleksinde bulunan Zn(II) iyonu  $d^{10}$  elektron yapısına sahip olduğundan, bu kompleksin elektronik spektrumunda d-d geçişi beklenmemektedir. Kompleksteki ligant içi geçişleri veya yük aktarım geçişlerini görmek amacıyla spektrumlar kaydedilmiştir. Her iki kompleksin de  $10^{-3}$  M sulu çözeltilerinde çekilen spektrumlarında bir geçiş gözlenmiştir (Şekil 4.35). 314 nm'de ( $\epsilon = 562 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) gözlenen bant kompleksteki ligant içi geçişlerden kaynaklıdır.



Şekil 4.35.  $\{H_2dap[Zn_2(\mu\text{-aip})(\mu_3\text{-aip})_2]\cdot 8H_2O\}_n$  (4) kompleksinin UV-Vis. spektrumu.

#### 4.4.4. $H_2dap[Zn_2(\mu\text{-aip})(\mu_3\text{-aip})_2]\cdot 8H_2O\}_n$ (4) kompleksinin kristal yapısı

4 kompleksinin kristal yapısı Şekil 4.36'da, kristal verileri Çizelge 4.11'de, bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağları Çizelge 4.12'de verildi. 4 kompleksinde birim hücrede iki Zn(II) iyonu, üç aip ligantı, koordinasyon küresinin dışında tamamlayıcı iyon olarak  $H_2dap^{2+}$  katyonu ve sekiz hidrat suyu bulunmaktadır. Komplekste metal iyonuna yalnızca aip ligantı koordine olmuş, dap ligantı protonlanmış ve tamamlayıcı iyon olarak davranmıştır. Aip ligantının amin ve karboksilat gruplarından koordinasyonu sonucunda tetrahedral geometri oluşmuştur. Bu komplekste aip'nin iki farklı bağlanma modu vardır, bunlardan ilkinde iki karboksilat grubundaki oksijen atomlarından tek dişli olmak üzere toplamda çift dişli ligant olarak metal iyonuna koordine olmuş, ikinci bağlanma modunda ise birinci bağlanma şekline ek olarak aip ligantının amin grubundaki azot atomundan da metal iyonuna koordinasyon sonucu toplam üç dişli ligant olarak koordine olmuştur (Şekil 4.36). Komplekste Zn-O bağ uzunluğu 1,952-2,007 Å, Zn-N bağ uzunluğu ise 2,069 ve 2,072 Å aralığındadır. İlgili bağ uzunlukları literatürdeki değerlerle kıyaslandığında Zn(II) metal iyonu ve aip ligantını içeren çoğu komplekse göre yakın değerlerde olduğu görülmüştür (Shi vd., 2013; Tang vd., 2007).

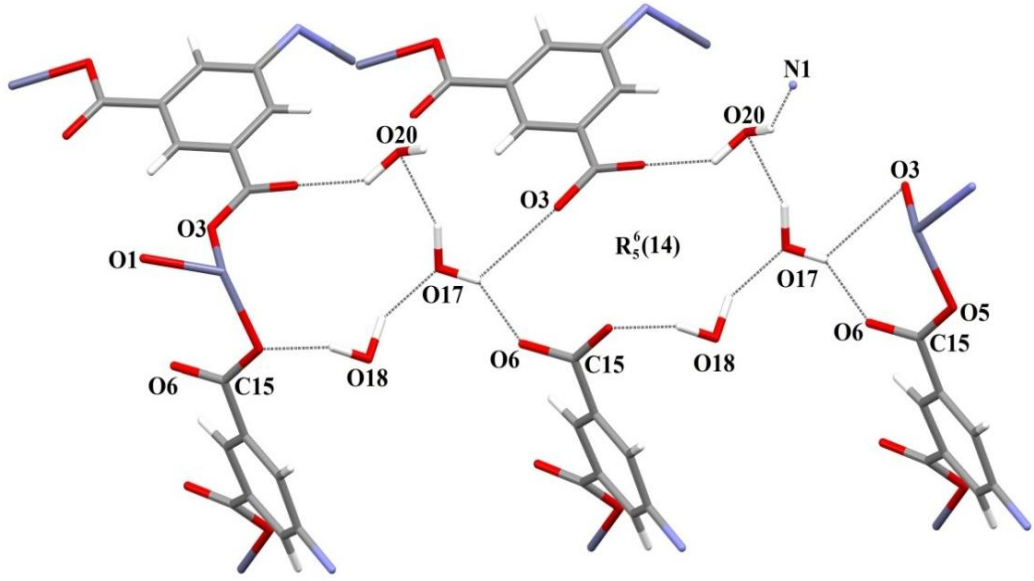


**Şekil 4.36.**  $\{H_2dap[Zn_2(\mu\text{-aip})(\mu_3\text{-aip})_2]\cdot 8H_2O\}_n$  (**4**) kompleksinin molekül yapısı.

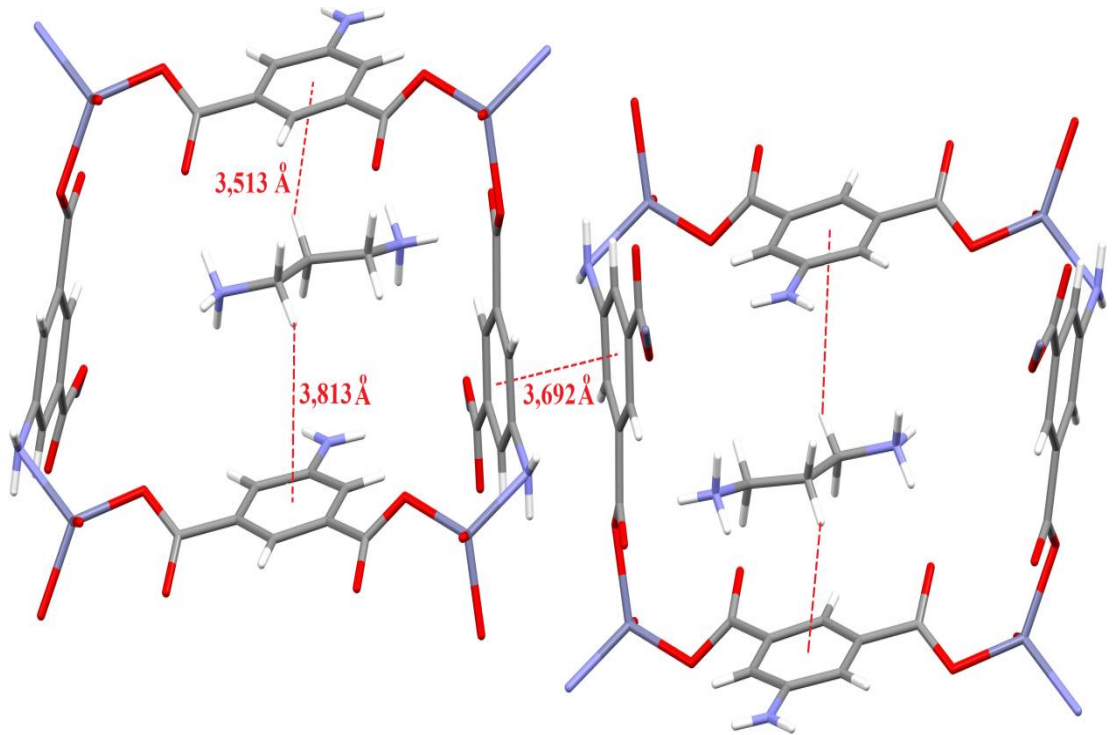
Zn(II) iyonuna çift dişli ligant olarak koordine olan aip ligantının birbirine bağladığı iki farklı simetrideki Zn(II) iyonu arasındaki mesafe 10,122; üç dişli aip ligantlarının köprü görevi gördüğü Zn...Zn uzunluğu 8,570 Å'dür.

Komplekste sekiz hidrat molekülü bulunmaktadır ve ana yapıya hidrojen bağlarıyla tutunmuşlardır. Dap molekülü aip ligantına hidrojen bağı (Şekil 4.36) ve C-H... $\pi$  etkileşimleri (C27-H27B...Cg1, Cg1: C1-C2-C3-C4-C5-C6) ile tutunmuştur (Şekil 4.37).

Komplekste su moleküllerinin ve aip ligantının aracılığıyla hidrojen bağları oluşmuştur, bu bağları aracılığıyla  $R_5^6(14)$  motifli halka oluşmuştur (Şekil 4.37). Bu etkileşimler sonucunda da üç boyutlu supramoleküler yapı oluşmuştur.

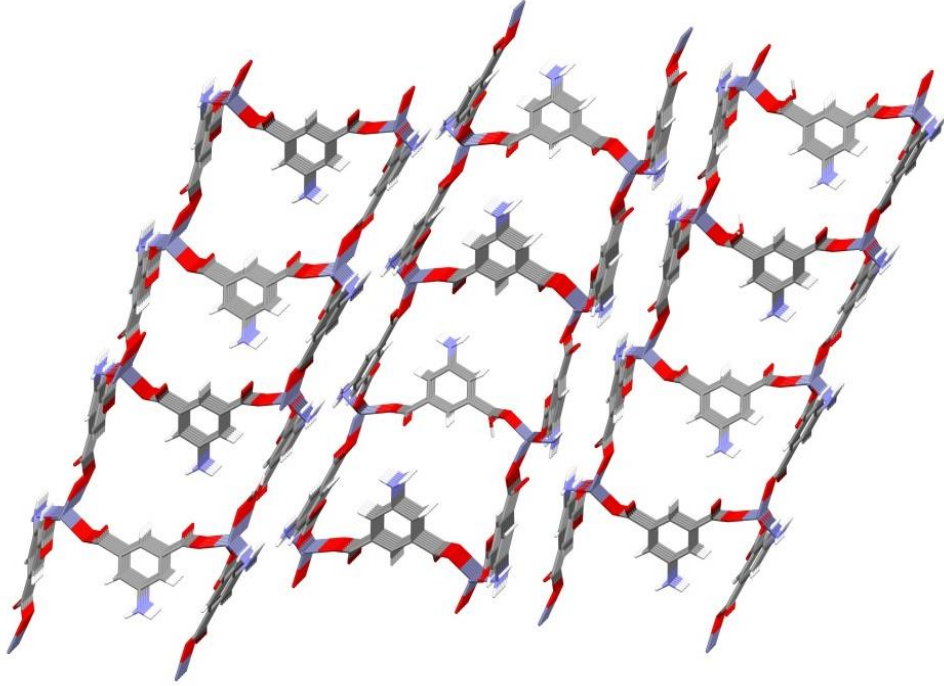


Şekil 4.37. 4 kompleksinde hidrojen bağları aracılığıyla oluşan halka.



Şekil 4.38.  $H_2dap^{2+}$  kationu ile aip ligandı arasındaki  $C-H \cdots \pi$  ve fenil halkaları arasındaki  $\pi \cdots \pi$  etkileşimi.

Ayrıca bu komplekste  $304,6 \text{ \AA}^3$ 'lük, yapının %8,6'sına karşılık gelen boşluklar bulunmaktadır (Spek, 2009). İki boyutlu yapıda bir boyutlu boşluklar bulunmaktadır (Şekil 4.39).



Şekil 4.39. İki boyutlu komplekste bulunan bir boyutlu boşluklar.

Çizelge 4.11. 4 kompleksinin kristal verileri.

<b>Formülü</b>	$C_{27}H_{43}N_5O_{20}Zn_2$	$\alpha(^{\circ})$	90
<b>MA (g/mol)</b>	874,29	$\beta(^{\circ})$	100,542(3)
<b>Difraktometre</b>	Stoe IPDS-II	$\gamma(^{\circ})$	90
<b>Rad. /(Å)</b>	MoK $\alpha$ / 0.71073	<b>V</b> (Å <sup>3</sup> )	3705,0(2)
<b>Sıcaklık (K)</b>	296	<b>Z</b>	4
<b>Renk</b>	Krem	<b>d</b> (mg m <sup>-3</sup> )	1,567
<b>Kristal sistemi</b>	Monoklinik	$\theta_{maks}$ (°)	27,3
<b>Uzay grubu</b>	P2 <sub>1</sub> /c	<b>R</b> [ $F^2 > 2\sigma(F^2)$ ]	0,077
<b>a</b> (Å)	28,759 (1)	<b>wR</b> ( $F^2$ )	0,148
<b>b</b> (Å)	8,3448 (4)	<b>S</b>	0,94
<b>c</b> (Å)	15,7035 (5)		

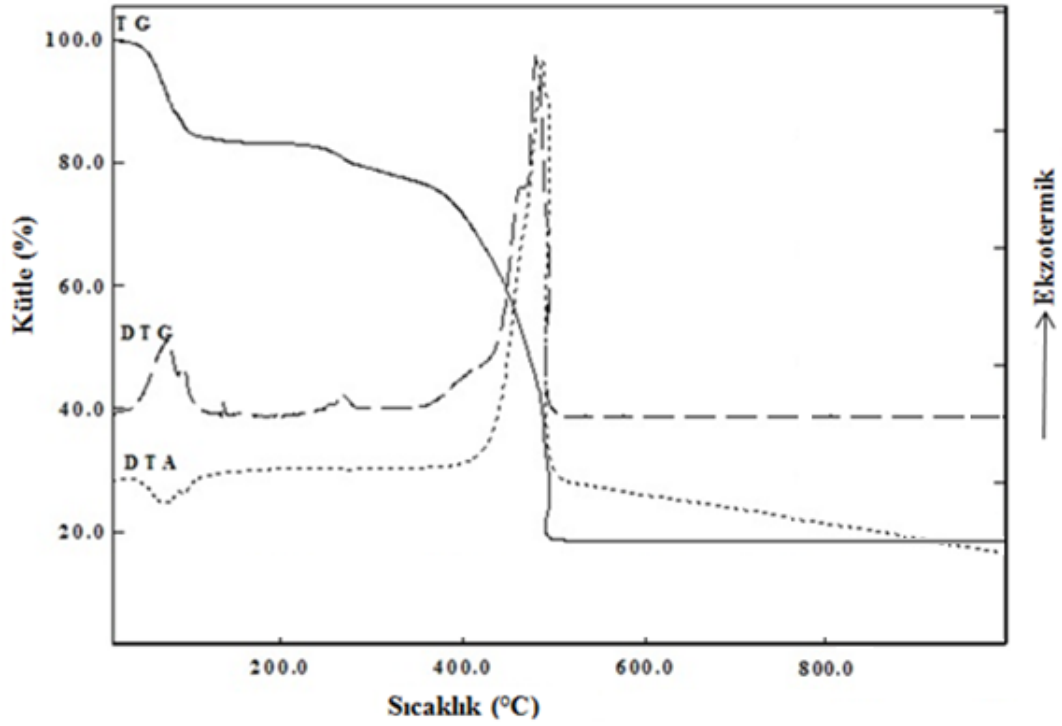


**Çizelge 4.12.** 4 kompleksinin bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağ geometrileri.

Bağ uzunlukları (Å)				
N1—Zn1	2,072 (7)	O3—Zn1	2,005 (6)	
O1—Zn1	2,007 (5)	O5—Zn1	1,992 (6)	
O10—Zn2	1,957 (6)	O8—Zn2	1,952 (6)	
N3—Zn2	2,069 (6)	O12—Zn2	1,991 (5)	
Bağ açıları (°)				
O5—Zn1—O3	106,1 (3)	O3—Zn1—O1	93,1 (2)	
O5—Zn1—O1	128,2 (2)	O5—Zn1—N1	104,6 (2)	
O3—Zn1—N1	112,6 (2)	O1—Zn1—N1	111,4 (2)	
O8—Zn2—O10	114,9 (3)	O10—Zn2—O12	90,5 (2)	
O8—Zn2—O12	120,4 (2)	O8—Zn2—N3	100,6 (2)	
O10—Zn2—N3	114,4 (2)	O12—Zn2—N3	117,0 (3)	
Hidrojen bağları (Å, °)				
D—H···A	D—H	H···A	D···A	D—H···A
O3—H3B···O1 <sup>i</sup>	0,97(7)	1,72(7)	2,673(7)	167(7)
O6—H6A···O4	0,97(9)	1,73(10)	2,663(7)	163(8)
O3—H3A···O4 <sup>ii</sup>	0,97(6)	1,96(5)	2,918(6)	169(7)
O6—H6B···N1 <sup>ii</sup>	0,97(7)	2,45(7)	3,101(7)	124(5)
N1—H1A···O6 <sup>ii</sup>	0,86	2,34	3,101(7)	148
N1—H1B···O1 <sup>iii</sup>	0,86	1,88	2,680(7)	154
<b>Simetri kodları:</b> (i) 1/2-x, 1/2-y, z; (ii) -x, -1/2+y, 1/2-z; (iii) -1/2+x, 1-y, 1/2-z.				

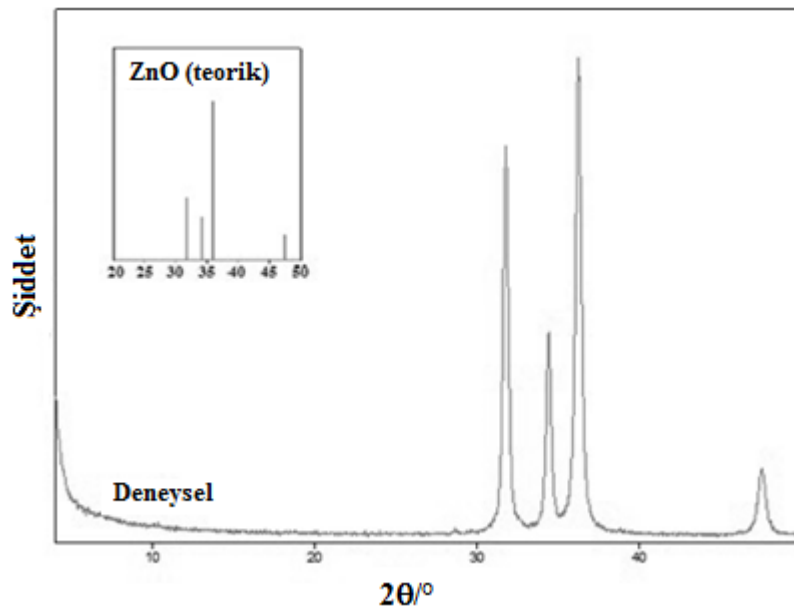
#### 4.4.5. {H<sub>2</sub>dap[Zn<sub>2</sub>(μ-aip)(μ<sub>3</sub>-aip)<sub>2</sub>]·8H<sub>2</sub>O}<sub>n</sub> (4) kompleksinin termik analiz ve X-ışınları toz difraksiyon çalışmaları (XRPD)

4 nolu komplekste 100 °C'ye kadar olan ilk basamakta sekiz hidrat molekülü endotermik olarak (DTA<sub>maks.</sub> = 91 °C) yapıdan uzaklaşmıştır (den. %15,2; teo. %16,5). Bir endotermik pikin (DTG<sub>maks.</sub> = 266 °C) gözlendiği 100-360 °C sıcaklık aralığındaki ikinci basamakta H<sub>2</sub>dap katyonu yapıdan uzaklaşmıştır (den. %9,1; teo. %8,7). Son olarak 360-495 °C sıcaklık aralığındaki şiddetli ekzotermik pik (DTG<sub>maks.</sub> = 486 °C) üç aip ligantının yapıdan uzaklaşmasıyla ilişkilidir (den. %57,8 teo. %60,8). Bozunma ürünü iki ZnO'tir. Deneysel değer (%18,5) ile teorik değer (%18,6) uyumludur (Şekil 4.40).



Şekil 4.40.  $\{H_2dap[Zn_2(\mu\text{-aip})(\mu_3\text{-aip})_2]\cdot 8H_2O\}_n$  (4) kompleksinin TG, DTG, DTA eğrileri.

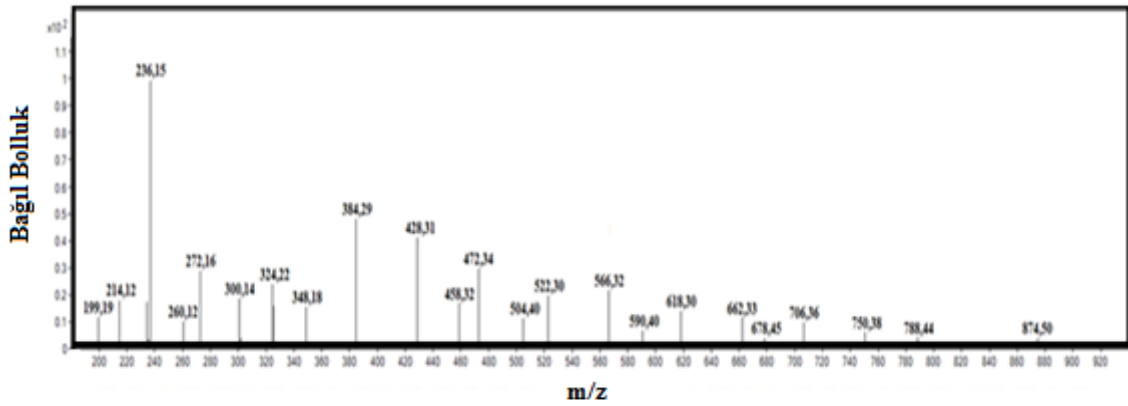
Kompleksin termal analizi çalışması yapıldıktan sonra kalan bozunma ürünü X-ışını toz kırınımı yapılmak üzere analize gönderildi ve son bozunma ürününün ZnO olduğu doğrulandı (Şekil 4.41).



Şekil 4.41. (4) kompleksinin bozunma ürünü ve ZnO'e ait XRPD spektrumları.

#### 4.4.6. $\{H_2dap[Zn_2(\mu-aip)(\mu_3-aip)_2] \cdot 8H_2O\}_n$ (4) kompleksinin kütle spektroskopisi çalışmaları

$\{H_2dap[Zn_2(\mu-aip)(\mu_3-aip)_2] \cdot 8H_2O\}_n$  (4) kompleksine ait kütle spektromu Şekil 4.42'de gösterilmektedir. Zn(II) iyonu ve aip molekülünün yapısından bir karboksilat grubu ve bir hidrojen çıkması sonucu elde edilen değer 199,39 g/mol'dür. Spektromda görülen kütle/yük oranı 199,19 olan pik  $[Zn+(aip-COO)]^+$  iyonuna aittir. Aip molekülünden amin grubunun ayrılması ve dap molekülü 237,23 g/mol'lük bir kısma denk gelmektedir.  $[dap+(aip-NH_2)-H]^+$  iyonu spektromdaki 236,15 pik ile doğrulanmıştır. Komplekste koordinasyon küresinin içinde bulunan iki Zn(II) iyonu, üç aip molekülü, tamamlayıcı iyon  $H_2dap$  ve bir su molekülünden elde edilen değer 748,29 g/mol, spektromda gözlenen değer ise 750,38 g/mol'dür. Bu pik  $[2Zn+3(aip)+H_2dap+H_2O+2H]^+$  analit parçasından kaynaklıdır. Bu kompleksten bir proton çıkması sonucu beklenen molekül ağırlığı  $[M]^+$  874,29 g/mol ve spektromda görülen deneysel değer ile (874,50 g/mol) uyumludur.



Şekil 4.42.  $\{H_2dap[Zn_2(\mu-aip)(\mu_3-aip)_2] \cdot 8H_2O\}_n$  (4) kompleksinin kütle spektromu.

#### 4.4.7. $\{H_2dap[Zn_2(\mu-aip)(\mu_3-aip)_2] \cdot 8H_2O\}_n$ (4) kompleksinin fotoluminesans spektroskopisi çalışmaları

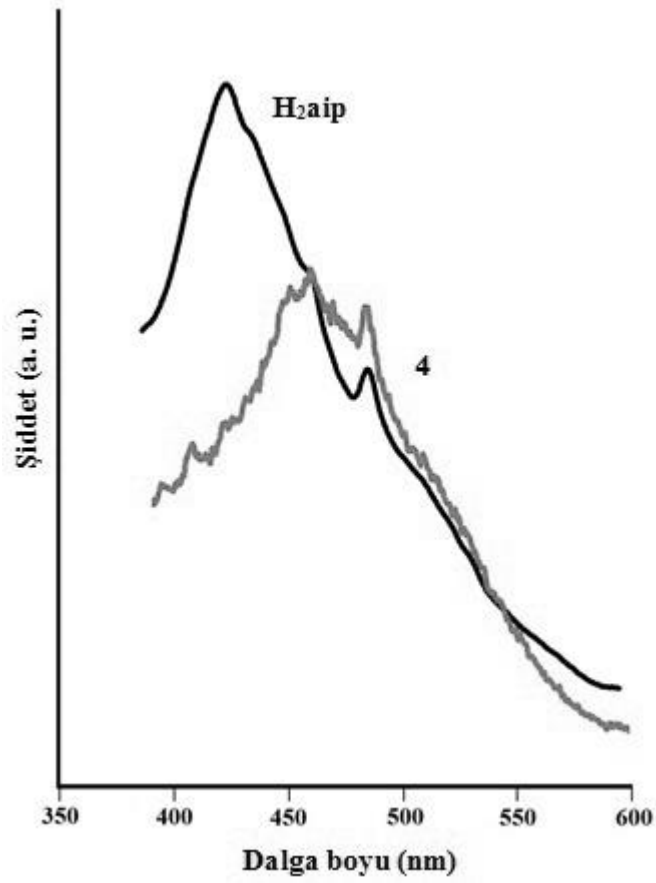
$H_2aip$  ve 4 kompleksinin luminesans özellikleri oda sıcaklığında katı halde incelendi. Kompleksin emisyon spektromu ile serbest  $H_2aip$ 'nin emisyon spektromu karşılaştırıldı. Anyonik ligant ve komplekse ait emisyon spektromları Şekil 4.43'de, emisyon ve uyarma dalga boyları Çizelge 4.13'de verildi.

$H_2aip$  348 nm'de uyarıldıığında 422 nm'de şiddetli bir emisyon yapmıştır. Bu emisyon bantının  $\pi^* \rightarrow n$  ve  $\pi^* \rightarrow \pi$  geçişlerinden kaynaklı olduğu düşünülmektedir. 4 kompleksi de 348 nm'de uyarıldı, 465 nm'de bir emisyon gözlemlendi ve kırmızıya kayma olduğu tespit edildi.

Komplekste gözlenen emisyonların metalden liganta yük aktarımından kaynaklandığı düşünülmektedir.

**Çizelge 4.13.** H<sub>2</sub>aip ve **4** kompleksinin uyarma ve emisyon dalga boyları.

Ligant /Kompleks	$\lambda_{uyarma}$ (nm)	$\lambda_{emisyon}$ (nm)
H <sub>2</sub> aip	348	422
<b>4</b>	348	465



**Şekil 4.43.** H<sub>2</sub>aip ve (**4**) kompleksinin emisyon spektrumları.

#### 4.5. {[Zn<sub>2</sub>(μ<sub>3</sub>-Haip)<sub>2</sub>(μ-aip)]·5H<sub>2</sub>O}<sub>n</sub> (5) Kompleksinin Analizleri Ve Yapısı

##### 4.5.1. {[Zn<sub>2</sub>(μ<sub>3</sub>-Haip)<sub>2</sub>(μ-aip)]·5H<sub>2</sub>O}<sub>n</sub> (5) kompleksinin elementel analiz ve AAS verileri

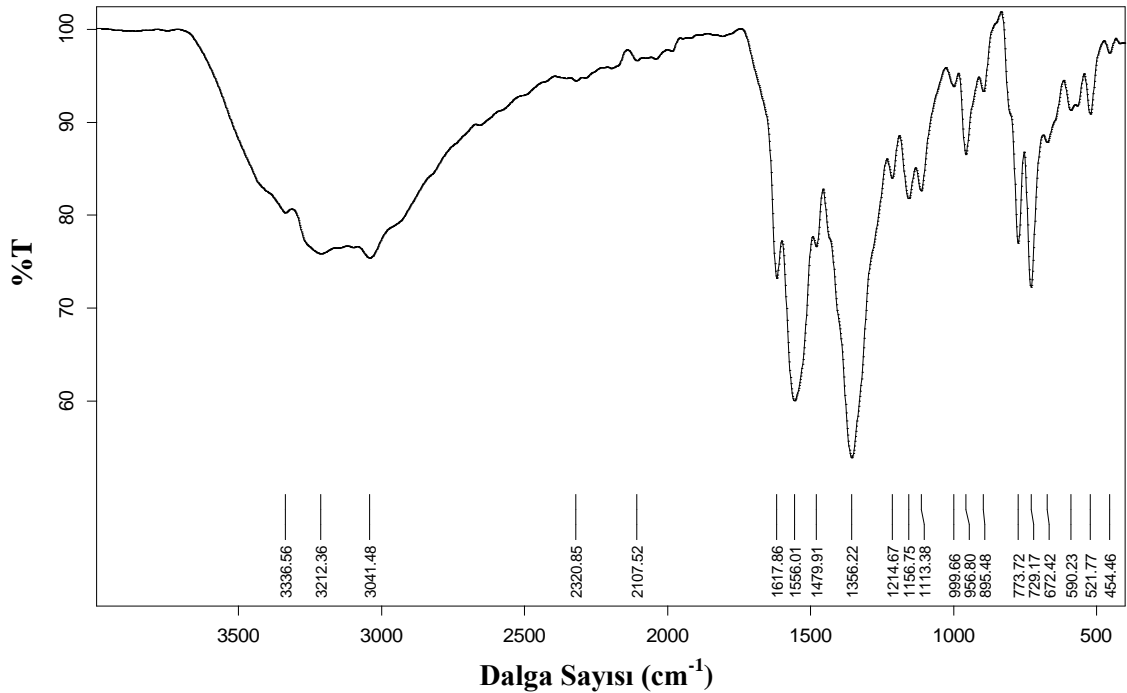
Komplekste hesaplanan yüzde C, H, N ve Zn değerleri, elementel analiz ve AAS analizleri sonucunda elde edilen deneysel değerler Çizelge 4.14’de verildi.

**Çizelge 4.14.** 5 kompleksinin molekül ağırlığı, elementel analiz, AAS sonuçları<sup>(\*)</sup> ve rengi.

Kompleks	MA (g/mol)	%C	%H	%N	%Zn	Renk
{[Zn <sub>2</sub> (μ <sub>3</sub> -Haip) <sub>2</sub> (μ-aip)]·5H <sub>2</sub> O} <sub>n</sub> (5)	763,25	38,41 (37,77)	2,76 (3,17)	4,39 (4,91)	9,13 (8,56)	Krem

(\*) Hesaplanan değerler parantez içinde verilmiştir.

##### 4.5.2. {[Zn<sub>2</sub>(μ<sub>3</sub>-Haip)<sub>2</sub>(μ-aip)]·5H<sub>2</sub>O}<sub>n</sub> (5) kompleksinin FT-IR spektroskopisi



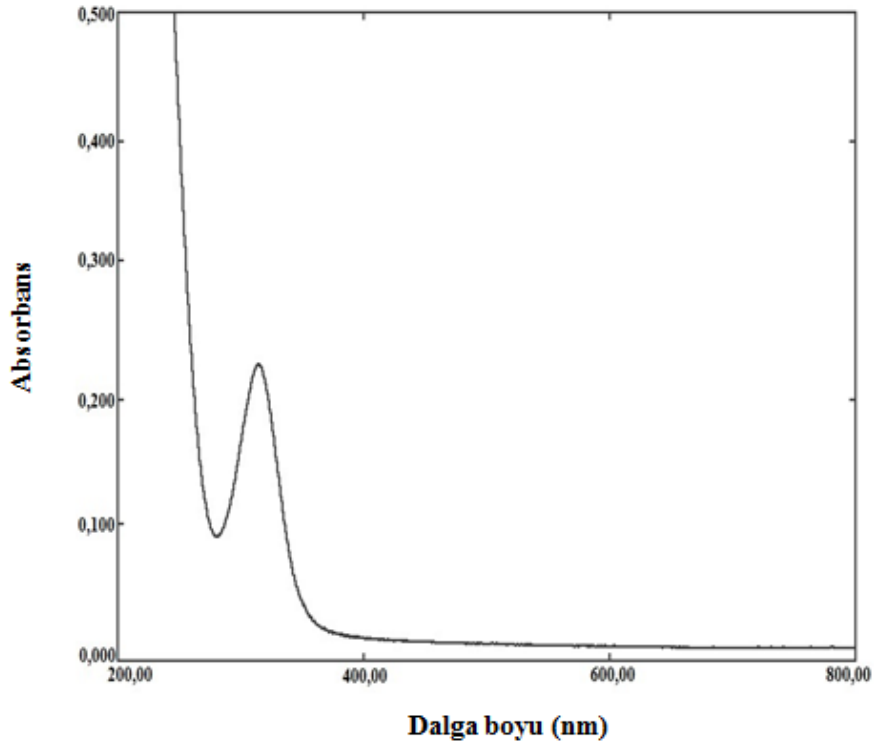
**Şekil 4.44.** {[Zn<sub>2</sub>(μ<sub>3</sub>-Haip)<sub>2</sub>(μ-aip)]·5H<sub>2</sub>O}<sub>n</sub> (5) kompleksinin FT-IR spektrumu.

{[Zn<sub>2</sub>(μ<sub>3</sub>-Haip)<sub>2</sub>(μ-aip)]·5H<sub>2</sub>O}<sub>n</sub> (5) kompleksinin spektrumunda 3336 cm<sup>-1</sup>'deki pik hidrat moleküllerindeki O-H titreşimlerinden ileri gelmektedir. 1617 cm<sup>-1</sup>'deki pik, aip/Haip ligantlarındaki C=C titreşimlerinden ileri gelmektedir. Aip ligantı her iki karboksilat oksijenleri

üzerinden Zn(II) iyonuna tek dişli köprü ligant olarak koordine olmuştur. Karboksilat gruplarına ait asimetrik titreşim  $1556\text{ cm}^{-1}$ 'de, simetrik titreşim ise  $1479\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlemlendi. Komplekslerde  $\Delta\nu$   $77\text{ cm}^{-1}$ 'dir ve bu sonuç karboksilat gruplarının metal iyonuna tek dişli ligant olarak koordine olduğunu doğrulamaktadır (Nakamoto, 1997). Benzen halkasındaki 5 nolu karbon atomu ile amino grubundaki azot atomuna ait C-N bağının gerilme titreşimi  $1356$  ve  $1214\text{ cm}^{-1}$ 'deki piklerle, eğilme titreşimi ise  $1111\text{ cm}^{-1}$ 'deki pikle doğrulanmaktadır.  $895$  ve  $672\text{ cm}^{-1}$ 'deki iki pik aip ligantına ait düzlem dışı C-H bükülmelerinden kaynaklanmaktadır.  $521\text{ cm}^{-1}$ 'deki pik Zn-O (Babu vd., 2013) titreşimine,  $454\text{ cm}^{-1}$ 'deki pik ise Zn-N (Benavides vd., 2008) titreşimine aittir (Şekil 4.44).

#### 4.5.3. $\{[\text{Zn}_2(\mu_3\text{-Haip})_2(\mu\text{-aip})]\cdot 5\text{H}_2\text{O}\}_n$ (5) kompleksinin UV-Vis. spektroskopisi

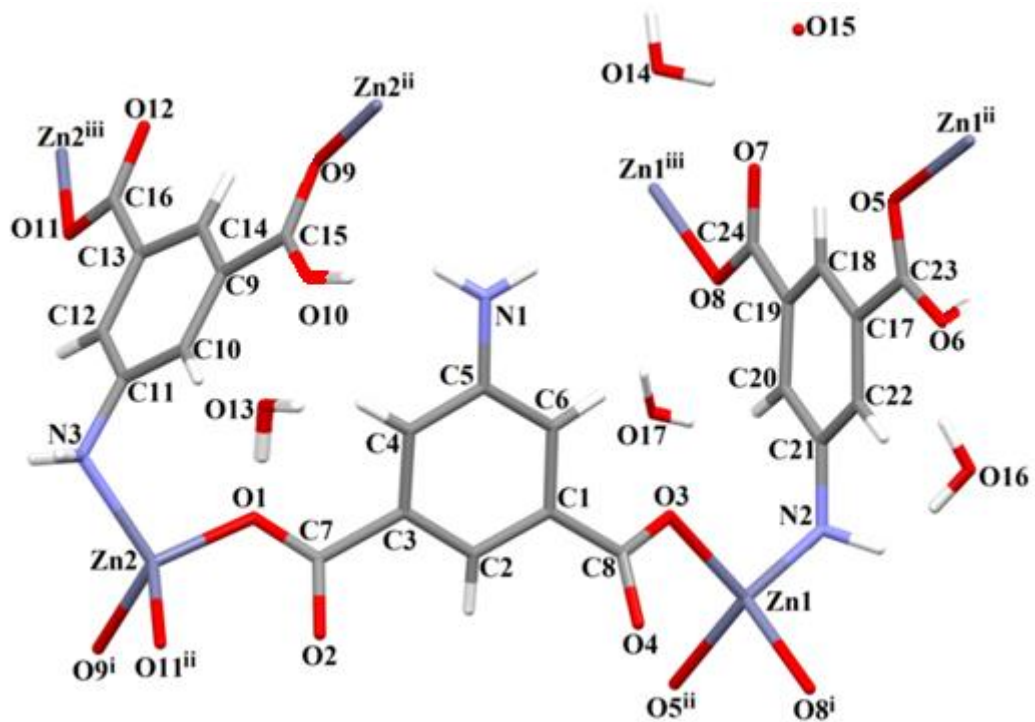
$d^{10}$  elektron yapısına sahip Zn(II) iyonunda orbitaller elektronlarla dolu olduğundan, kompleksin elektronik spektrumunda d-d geçişi beklenmemektedir. Kompleksin sulu çözeltisinde çekilen elektronik spektrumunda bir geçiş gözlemlenmiştir (Şekil 4.45).  $314\text{ nm}$ 'de ( $\epsilon = 220\text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) gözlenen bant kompleksteki ligant içi geçişlerden kaynaklıdır.



Şekil 4.45.  $\{[\text{Zn}_2(\mu_3\text{-Haip})_2(\mu\text{-aip})]\cdot 5\text{H}_2\text{O}\}_n$  (5) kompleksinin UV-Vis. spektrumu.

#### 4.5.4. {[Zn<sub>2</sub>(μ<sub>3</sub>-Haip)<sub>2</sub>(μ-aip)]·5H<sub>2</sub>O}<sub>n</sub> (5) kompleksinin kristal yapısı

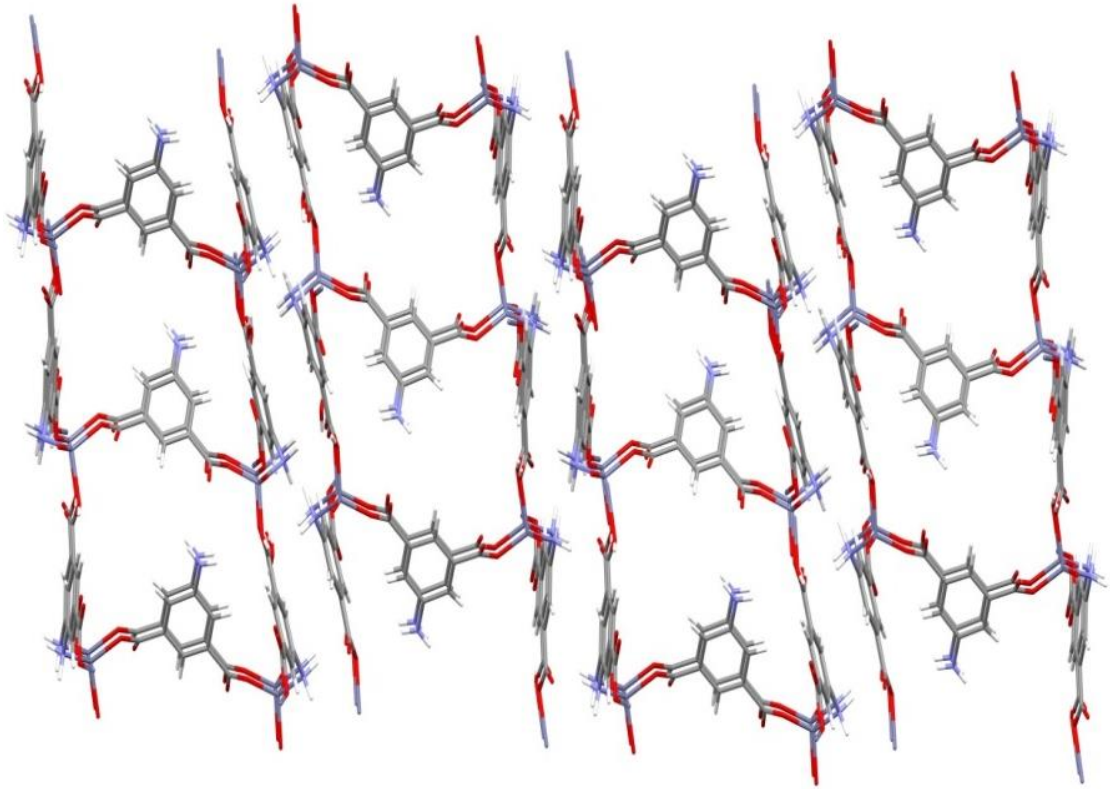
5 kompleksinin kristal yapısı Şekil 4.46'da, kristal verileri Çizelge 4.15'de, bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağları Çizelge 4.16'da verildi. Polinükleer yapıda olan bu kompleks monoklinik kristal sistemde ve P2<sub>1</sub>/c uzay grubunda kristallenmiştir. Kompleksin asimetrik biriminde iki Zn(II) iyonu, bir aip, iki Haip ligandı ve beş hidrat molekülü bulunmaktadır. Komplekste bulunan aip ligantı Zn(II) iyonuna, karboksilat gruplarında bulunan birer oksijen atomundan (O1 ve O3) bis(monodentat) köprü ligant olarak koordine olmuştur (Şekil 4.46). Ayrıca komplekste bulunan iki Haip ligantı Zn(II) iyonuna, her bir karboksilat grubundan birer oksijen ve amino grubundaki azot atomundan Zn(II) iyonuna üç dişli köprü ligant olarak koordine olmuştur. Haip ligantında, karboksilat grubundan Zn(II) iyonuna koordinasyon hidrojen bağlı oksijenle (O5 ve O9) aynı atom üzerinden olmuştur. Hidrojenin bağlı olup olmadığı oksijen atomları ile karbon arası bağ dikkate alındığında; C15-O10 (1,234) bağ uzunluğu, C15-O9 (1,290) bağından, C23-O6 (1,200) bağ uzunluğu da, C23-O5 (1,273) bağından daha kısadır.



Şekil 4.46. (5) kompleksinin molekül yapısı (i: x, 1+y, z; ii: x, 1,5-y, ½+z; iii: x, -1+y, z).

Aip ligantının birbirine bağladığı iki farklı simetrideki Zn(II) iyonu arasındaki mesafe 10,124 Å'dur. Haip ligantlarının köprü görevi gördüğü Zn...Zn uzunluğu 8,344 ve 8,572 Å'dur.

Bu mesafeler **4** kompleksindeki Zn...Zn uzunluğuna oldukça yakındır. Aynı zamanda **4** kompleksinde koordinasyon küresinin içinde de **5** kompleksine benzer olarak iki Zn(II) iyonu ve üç aip ligandı vardır. **4** kompleksinde yük denkleğini tamamlayıcı iyon olan  $H_2dap^{2+}$  sağlarken; **5** kompleksinde yük dengliği iki Haip ile sağlanır. İki boyutlu bu komplekste bir boyutlu boşluklar bulunmaktadır (Şekil 4.47).



Şekil 4.47. İki boyutlu (**5**) kompleksinde bulunan bir boyutlu boşluklar.

Çizelge 4.15. **5** kompleksinin kristal verileri.

<b>Formülü</b>	$C_{24}H_{27}N_3O_{17}Zn_2$	$\alpha(^{\circ})$	90
<b>MA (g/mol)</b>	763,25	$\beta(^{\circ})$	100,487 (4)
<b>Difraktometre</b>	Agilent SuperNova	$\gamma(^{\circ})$	90
<b>Rad. /(<math>\text{\AA}</math>)</b>	MoK $\alpha$ / 0.71073	$V(\text{\AA}^3)$	3683,4(3)
<b>Sıcaklık (K)</b>	296	<b>Z</b>	4
<b>Renk</b>	Krem	<b>d (mg m<sup>-3</sup>)</b>	1,172
<b>Kristal sistemi</b>	Monoklinik	$\theta_{maks} (^{\circ})$	29,57
<b>Uzay grubu</b>	$P2_1/c$	$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$	0,156
<b>a(<math>\text{\AA}</math>)</b>	28,7673 (14)	$wR(F^2)$	0,478
<b>b(<math>\text{\AA}</math>)</b>	8,3437 (3)	<b>S</b>	1,75
<b>c(<math>\text{\AA}</math>)</b>	15,7074 (5)		

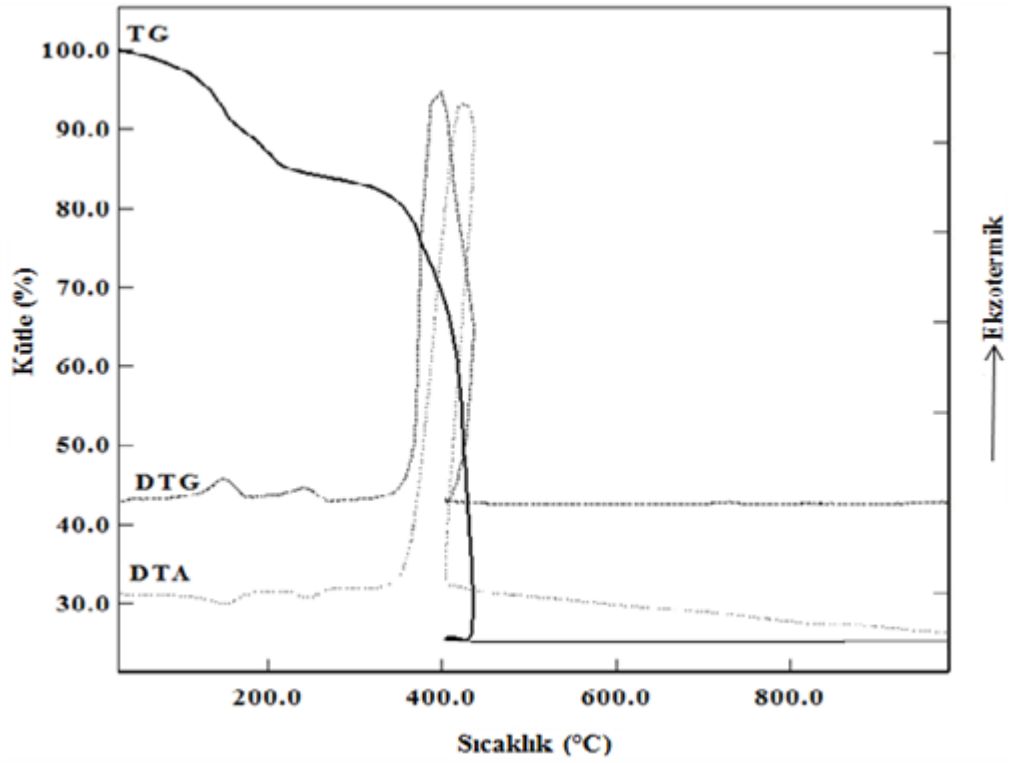


**Çizelge 4.16.** 5 kompleksinin bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağ geometrileri.

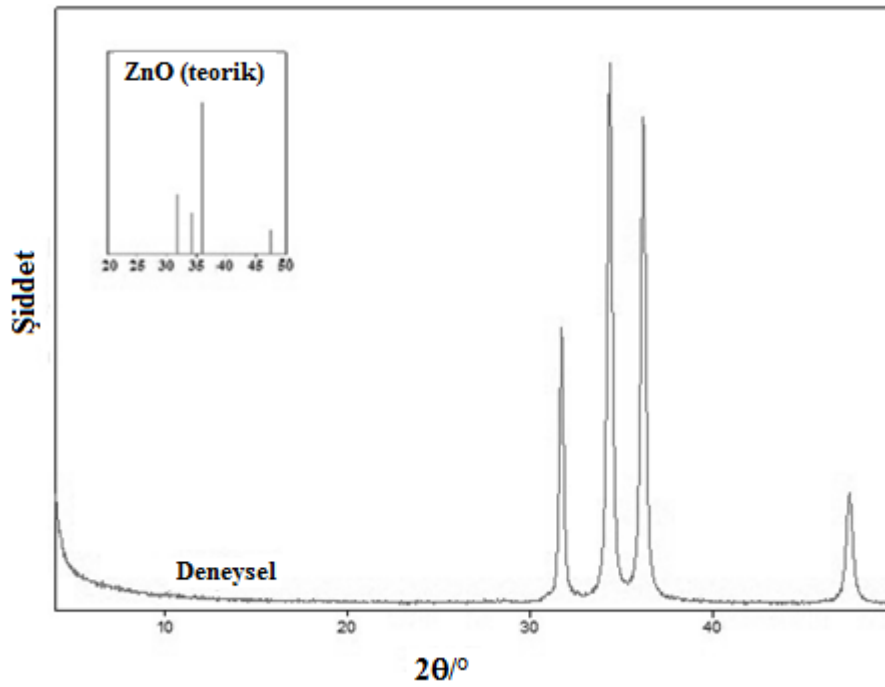
Bağ uzunlukları (Å)				
O2—Zn1	2,033 (8)	O5—Zn1	1,972 (6)	
O11—Zn1	1,984 (4)	O6—Zn2	1,999 (3)	
O10—Zn2	1,957 (6)	O8—Zn2	1,928 (6)	
N6—Zn1	2,069 (6)	N15—Zn2	2,063 (8)	
Bağ açıları (°)				
O5—Zn1—O2	108,5 (3)	O6—Zn2—O8	89,4 (4)	
O2—Zn1—O11	91,5 (5)	O6—Zn2—N15	118,6 (3)	
O11—Zn1—N6	110,0 (3)	O10—Zn2—N15	101,6 (1)	
O5—Zn1—N6	105,8 (2)	O10—Zn2—O8	115,4 (3)	
O5—Zn1—O11	127,1 (7)	O6—Zn2—O10	119,2 (1)	
Hidrojen bağları (Å, °)				
D—H···A	D—H	H···A	D···A	D—H···A
O12—H12B···O4 <sup>i</sup>	0,98(7)	1,75(3)	2,594(8)	153(2)
O17—H17A···O16	0,97(8)	1,72(8)	2,845(3)	161(4)
O14—H14A···O1 <sup>ii</sup>	0,94(5)	1,96(5)	2,918(6)	169(7)
O14—H14B···O3 <sup>ii</sup>	0,91(7)	2,01(4)	2,941(3)	152(6)
N6—H6B···O11 <sup>ii</sup>	0,93(5)	1,97(5)	2,956(8)	157
<b>Simetri kodları:</b> (i) 1/2-x,1/2-y,z;(ii) -x,-1/2+y,1/2-z; (iii) -1/2+x,1-y,1/2-z.				

#### 4.5.5. {[Zn<sub>2</sub>(μ<sub>3</sub>-Haip)<sub>2</sub>(μ-aip)]·5H<sub>2</sub>O}<sub>n</sub> kompleksinin termik analiz ve X-ışınları toz difraksiyon çalışmaları (XRPD)

5 kompleksinin termik bozunması üç basamakta gerçekleşmiştir (Şekil 4.48). 40-222 °C sıcaklık aralığındaki (DTA<sub>maks.</sub>= 150 °C) ilk basamakta beş kristal suyu yapıdan endotermik pik eşliğinde uzaklaşmaktadır (den. %13,27; teo. %11,79). 222-437 °C sıcaklık aralığındaki gözlenen bir endotermik ve bir ekzotermik pik (DTA<sub>maks.</sub>= 237 ve 421 °C) Haip ve aip ligantlarının yapıdan uzaklaşmasından kaynaklıdır. Bozunma ürünü iki ZnO'tir. Deneysel değer (%22,76) ile teorik değer (%21,32) uyumludur. Şekil 4.49'da görülen XRPD sonucu da kalan ürünün ZnO olduğunu desteklemektedir.



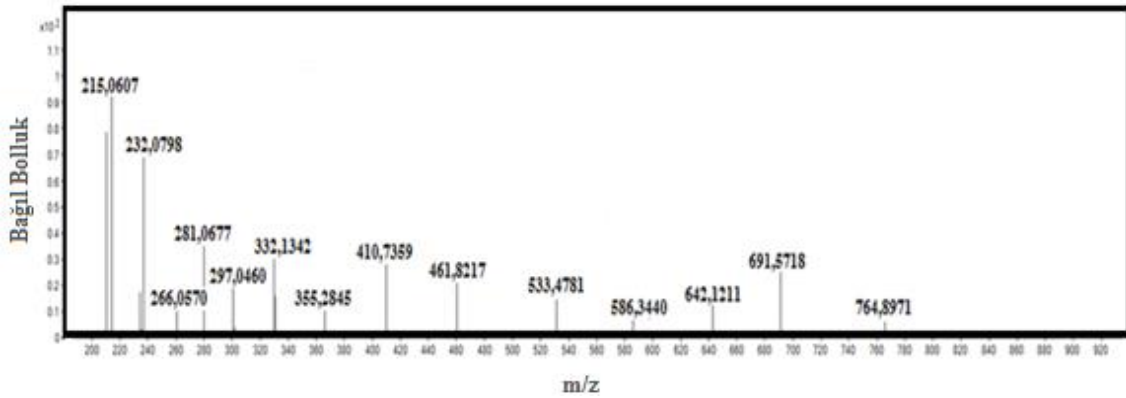
Şekil 4.48.  $\{[Zn_2(\mu_3\text{-Haip})_2(\mu\text{-aip})]\cdot 5H_2O\}_n$  (5) kompleksinin TG, DTG, DTA eğrileri.



Şekil 4.49. 5 kompleksinin bozunma ürünü ve ZnO' e ait XRPD spektrumları.

#### 4.5.6. $\{[Zn_2(\mu_3\text{-Haip})_2(\mu\text{-aip})]\cdot 5H_2O\}_n$ (5) kompleksinin kütle spektroskopisi çalışmaları

$\{[Zn_2(\mu_3\text{-Haip})_2(\mu\text{-aip})]\cdot 5H_2O\}_n$  (5) kompleksinin kütle spektrogramu Şekil 4.50'de görülmektedir. Aip ve iki su molekülünün kütlesi  $[aip+2H_2O]^+$  215,16 g/mol'e denk gelir, spektrogramda görülen 215,09 piki de bu moleküllerin varlığını doğrulamaktadır. Zn(II) iyonu, aip ve iki su molekülünden elde edilen değer 280,57 g/mol'dür. Spektrogramda görülen kütle/yük oranı 280,07 olan pik  $[Zn+aip+2H_2O+H]^+$  iyonuna aittir. İki Zn, üç Haip, bir aip ve bir su molekülünden elde edilen değer 691,25 g/mol'dür,  $[2Zn+3(Haip)+aip+H_2O]^+$  katyonuna ait deneysel değer ise 691,57 g/mol'dür. Kompleks için beklenen molekül ağırlığı 763,25; deneysel değer  $[M+H]^+$  ise 764,89 g/mol'dür.



Şekil 4.50.  $\{[Zn_2(\mu_3\text{-Haip})_2(\mu\text{-aip})]\cdot 5H_2O\}_n$  (5) kompleksinin kütle spektrogramu.

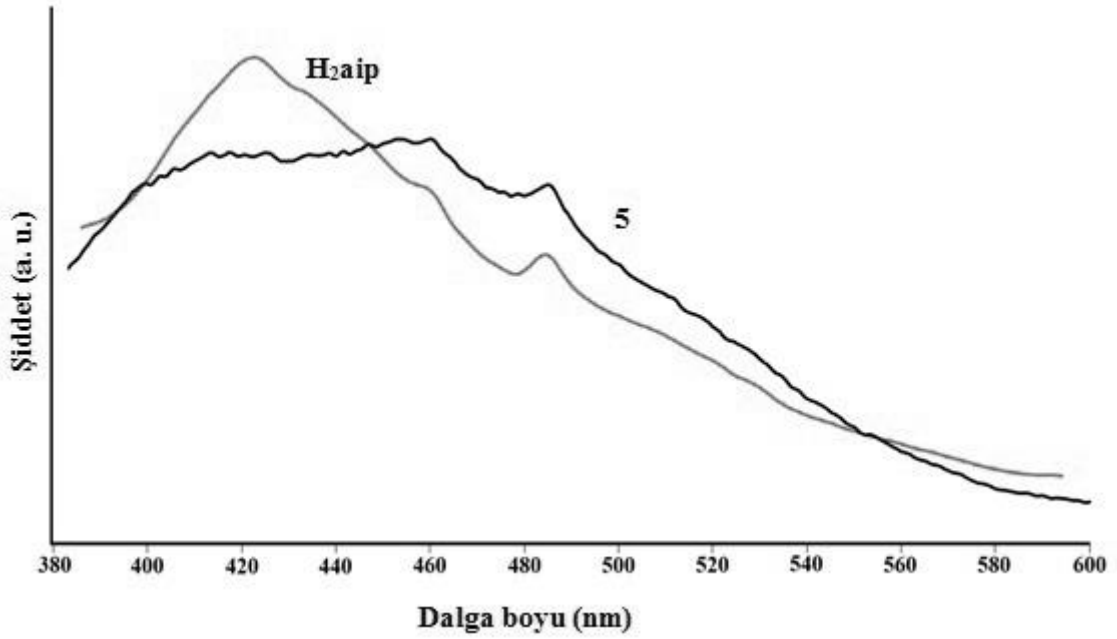
#### 4.5.7. $\{[Zn_2(\mu_3\text{-Haip})_2(\mu\text{-aip})]\cdot 5H_2O\}_n$ (5) kompleksinin fotoluminesans spektroskopisi çalışmaları

$H_2aip$  ve **5** kompleksinin luminesans özellikleri oda sıcaklığında katı halde incelendi.  $H_2aip$  ve komplekse ait emisyon spektrogramları Şekil 4.51'de, emisyon ve uyarma dalga boyları Çizelge 4.17'de verildi.

$H_2aip$  348 nm'de uyarıldığında 422 nm'de şiddetli bir emisyon yapmıştır. Bu emisyon bantının  $\pi^* \rightarrow n$  ve  $\pi^* \rightarrow \pi$  geçişlerinden kaynaklı olduğu düşünülmektedir. **4** kompleksinde kırmızıya kayma gözlemlendi. Komplekste gözlenen emisyonun metalden liganta yük aktarımından kaynaklandığı düşünülmektedir.

**Çizelge 4.17.** H<sub>2</sub>aip ve 5 kompleksinin uyarma ve emisyon dalga boyları.

Ligant /Kompleks	$\lambda_{\text{uyarma}}$ (nm)	$\lambda_{\text{emisyon}}$ (nm)
H <sub>2</sub> aip	348	422
5	348	460



**Şekil 4.51.** H<sub>2</sub>aip ve (5) kompleksinin emisyon spektrumları.

#### 4.6. [Mo<sub>2</sub>( $\mu$ -Haip)<sub>2</sub>(aip)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>] (6) Kompleksinin Analizleri Ve Yapısı

6 kompleksi herhangi bir çözücünde çözünmediği için AAS, UV-Vis. bölge ve kütle spektrumu alınmadı.

##### 4.6.1. [Mo<sub>2</sub>( $\mu$ -Haip)<sub>2</sub>(aip)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>] (6) kompleksinin manyetik duyarlık ve elementel analiz çalışmaları

Kompleksin elementel analiz sonuçları ile hesaplanan C, H ve N yüzdeleri Çizelge 4.18'de verilmiştir, hesaplanan ve deneysel değerlerin birbiriyle uyumlu olduğu görülmektedir.

Oktahedral geometrideki bu komplekste Mo(III) iyonu üç eşleşmemiş elektrona sahiptir. Kompleksin manyetik duyarlık analizi çalışmalarından bir Mo(III) iyonu için manyetik momenti 3,93 BM bulundu. Üç eşleşmemiş elektron için hesaplanan spin manyetik moment değeri ise 3,87 BM'dur. Deneysel ve teorik manyetik moment değerlerinin birbirine çok yakın olduğu tespit edildi.

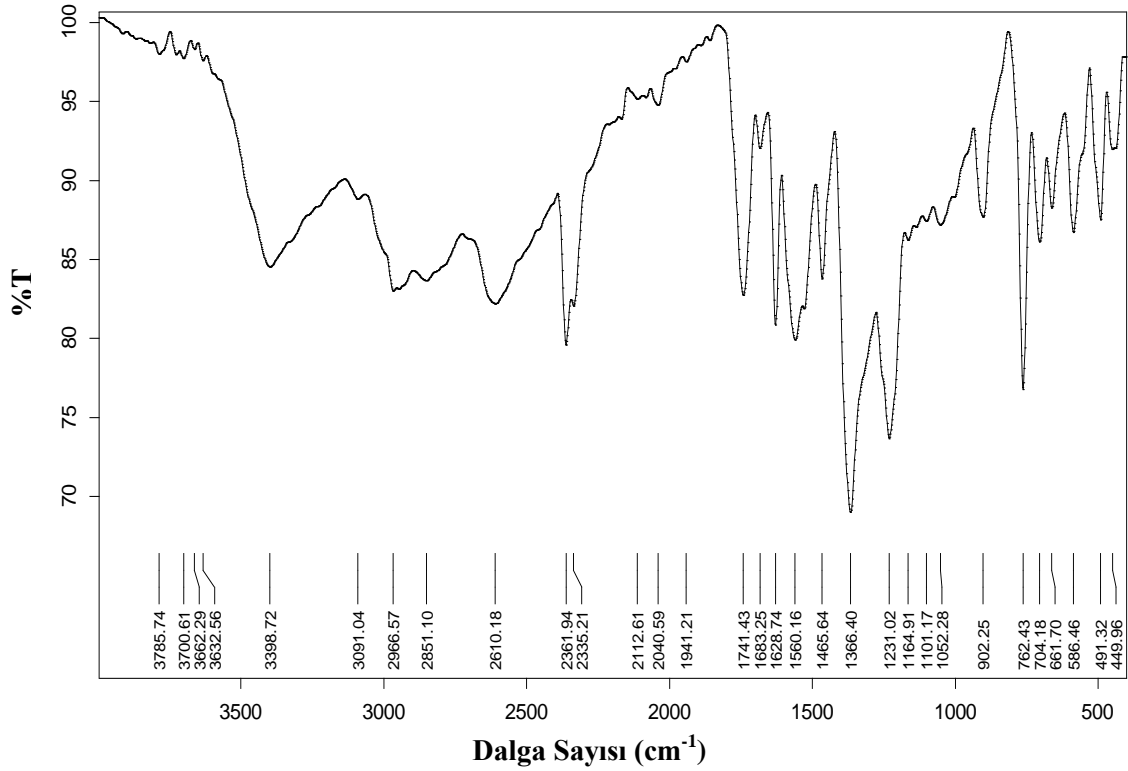
**Çizelge 4.18.** **6** kompleksinin molekül ağırlığı, elementel analiz sonuçları<sup>(\*)</sup> ve rengi.

Kompleks	MA (g/mol)	%C	%H	%N	Renk
[Mo <sub>2</sub> (μ-Haip) <sub>2</sub> (aip) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] ( <b>6</b> )	1017,9	40,11 (39,85)	4,17 (2,93)	4,17 (2,93)	Bej

(\*) Hesaplanan değerler parantez içinde verilmiştir.

#### 4.6.2. [Mo<sub>2</sub>(μ-Haip)<sub>2</sub>(aip)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>] (**6**) kompleksinin FT-IR spektroskopisi

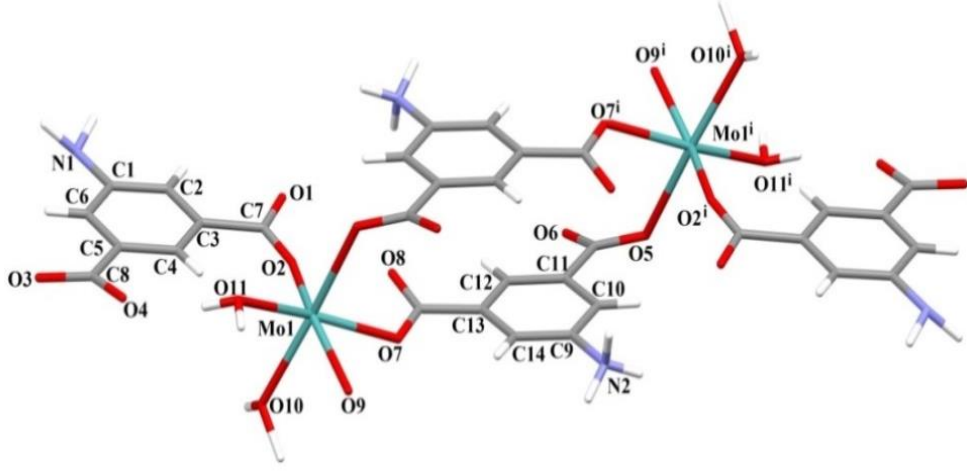
**6** kompleksinin IR spektrumunda, 3398 cm<sup>-1</sup>'deki pik aip ligantındaki amin grubuna ait N-H titreşiminden kaynaklıdır. Görülmesi gereken ikinci pikin 3398 cm<sup>-1</sup>'in altında kaldığı düşünülmektedir. 3398-2610 cm<sup>-1</sup> arasındaki yayvanlık akua ligantından kaynaklanmaktadır. 1741 cm<sup>-1</sup>'deki pik C=O bağının titreşimine aittir. Bu komplekste aip ligantı karboksilat grupları üzerinden Mo(II) iyonuna tek dişli ligant olarak koordine olmuştur. Komplekste karboksilat gruplarına ait asimetrik titreşimi 1683 cm<sup>-1</sup>'de, simetrik titreşim ise 1465 cm<sup>-1</sup>'de gözlemlendi. Bu komplekste Δν 218 cm<sup>-1</sup>'dir ve bu sonuç karboksilat grupları üzerinden metal iyonuna tek dişli koordine olduğunu doğrulamaktadır. 1628 cm<sup>-1</sup>'deki pik benzen halkasındaki C=C titreşimine aittir. 1560 cm<sup>-1</sup>'deki pik primer amin grubundaki -NH<sub>2</sub> eğilmesinden kaynaklıdır. Benzen halkasındaki 5 nolu karbon atomu ile amino grubundaki azot atomuna ait C-N bağının gerilme titreşimi 1366 ve 1231 cm<sup>-1</sup>'deki piklerle, eğilme titreşimi ise 1052 cm<sup>-1</sup>'deki pikle doğrulanmaktadır. 902 ve 661 cm<sup>-1</sup>'deki iki pik aip ligantına ait düzlem dışı C-H bükülmelerinden kaynaklanmaktadır. 762 cm<sup>-1</sup>'deki pik Mo-O bağlarının gerilme titreşimine (Frost vd., 2008) aittir (Şekil 4.52).



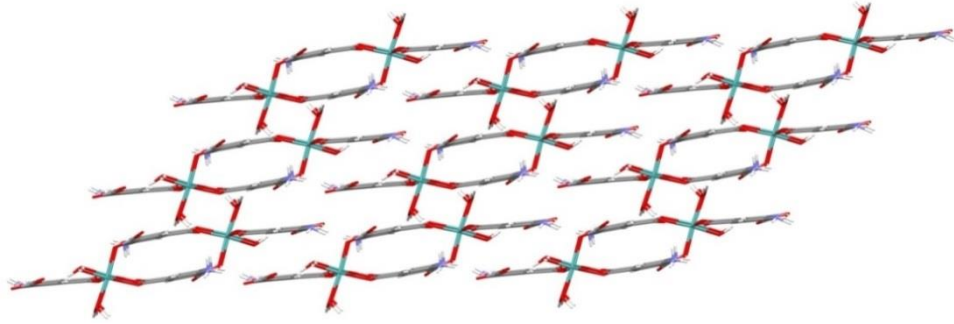
Şekil 4.52.  $[\text{Mo}_2(\mu\text{-Haip})_2(\text{aip})_2(\text{H}_2\text{O})_6]$  (6) kompleksinin FT-IR spektrumu.

#### 4.6.3. $[\text{Mo}_2(\mu\text{-Haip})_2(\text{aip})_2(\text{H}_2\text{O})_6]$ (6) kompleksinin kristal yapısı

6 kompleksinin kristal yapısı Şekil 4.53'de, kristal verileri Çizelge 4.19'da, bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°) Çizelge 4.20'de verildi. Dinükleer yapıda olan bu kompleks triklinik kristal sistemde ve P-1 uzay grubunda kristallenmiştir. Kompleksin asimetrik biriminde bir Mo(III) iyonu, bir Haip, bir aip ve üç akua ligantı bulunmaktadır. Mo(III) iyonuna ekvatoryal düzlemde üç farklı aip/Haip ligantının üç oksijen atomu ve bir akua ligantının bir oksijen atomu, aksiyal konumda ise bir akua ve bir aip ligantından olmak üzere iki oksijen atomunun koordinasyonu ile oktahedral geometri gözlenmiştir (Şekil 4.53). Monoanyonik Haip, iki dişli köprü ligant olarak davranmıştır ve iki Mo(III) iyonunu birbirine bağlamıştır. Aip ligantı ise bir karboksilat grubundaki bir oksijen atomundan Mo(III) iyonuna tek dişli ligant olarak koordine olmuştur. Kompleksin kristallerinin yeterince düzgün olamaması nedeniyle akua ligantlarına (O9-O11) hidrojen atomları bağlanamadı. Kompleksin üç boyutlu yapısı Şekil 4.54'de verildi.



Şekil 4.53.  $[\text{Mo}(\mu\text{-Haip})(\text{aip})(\text{H}_2\text{O})_3]$  (6) kompleksinin kristal yapısı.



Şekil 4.54. (6) kompleksinin üç boyutlu yapısı.

Aip literatüründe bugüne kadar herhangi bir molibden kompleksi bulunmamaktadır. 6 kompleksi bu açıdan önemli olmasına rağmen kompleksin kristal verileri istenilen düzeyde elde edilemedi ve diğer karakterizasyon çalışmaları ile kompleksin kapalı formülü doğrulandı.

Çizelge 4.19. 6 kompleksinin kristal verileri.

<b>Formülü</b>	$\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{Mo}_2\text{N}_4\text{O}_{22}$	$\alpha(^{\circ})$	95,172 (5)
<b>MA (g/mol)</b>	1017,8	$\beta(^{\circ})$	98,680 (5)
<b>Difraktometre</b>	Super Nova	$\gamma(^{\circ})$	95,186 (5)
<b>Rad. /(<math>\text{\AA}</math>)</b>	MoK $\alpha$ / 0.71073	$V(\text{\AA}^3)$	897,3 (8)
<b>Sıcaklık (K)</b>	296	<b>Z</b>	2
<b>Renk</b>	Bej	<b>d (mg m<sup>-3</sup>)</b>	0,697
<b>Kristal sistemi</b>	?	$\theta_{\text{maks}}(^{\circ})$	30,4
<b>Uzay grubu</b>	P-1	$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$	0,239
<b>a(<math>\text{\AA}</math>)</b>	8,178 (5)	$wR(F^2)$	0,570
<b>b(<math>\text{\AA}</math>)</b>	8,889 (5)	<b>S</b>	2,18
<b>c(<math>\text{\AA}</math>)</b>	12,608 (5)		

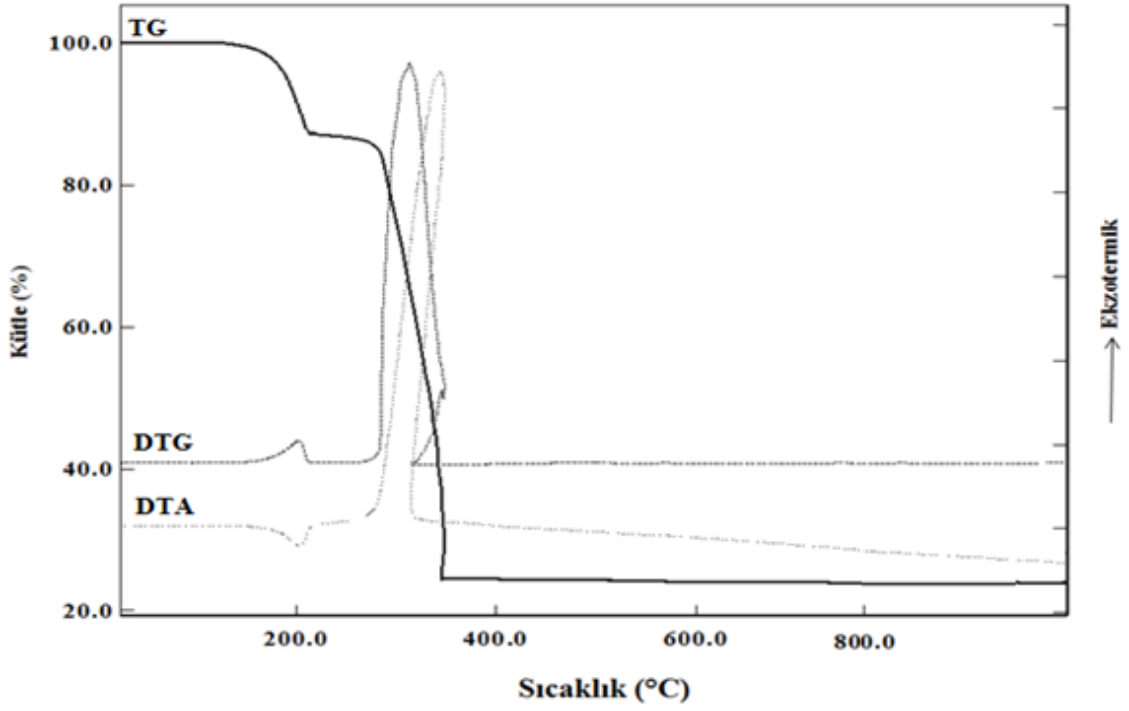
**Çizelge 4.20.** **6** kompleksinin bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°).

Bağ uzunlukları (Å)			
O7 <sup>i</sup> —Mo1	2,390 (6)	O5 <sup>ii</sup> —Mo1	2,436 (6)
O10—Mo1	2,402 (7)	O9 <sup>iii</sup> —Mo1	2,399 (10)
O11—Mo1	2,368 (6)	O2—Mo1	2,348 (7)
Bağ açıları (°)			
O5 <sup>ii</sup> —Mo1—O2	97,7 (2)	O5 <sup>ii</sup> —Mo1—O7 <sup>i</sup>	90,2 (2)
O5 <sup>ii</sup> —Mo1—O10	172,6 (2)	O5 <sup>ii</sup> —Mo1—O11	85,4 (2)
O9 <sup>iii</sup> —Mo1—O2	164,0 (3)	O9 <sup>iii</sup> —Mo1—O7 <sup>i</sup>	83,6 (3)
O9 <sup>iii</sup> —Mo1—O10	85,5 (3)	O9 <sup>iii</sup> —Mo1—O11	84,1 (3)
O9 <sup>iii</sup> —Mo1—O5 <sup>ii</sup>	90,6 (3)		
<b>Simetri kodları:</b> (i) $-x+1, -y+1, -z+1$ ; (ii) $x, y-1, z$ ; (iii) $-x+2, -y+1, -z+1$ ; (iv) $x, y+1, z$ .			

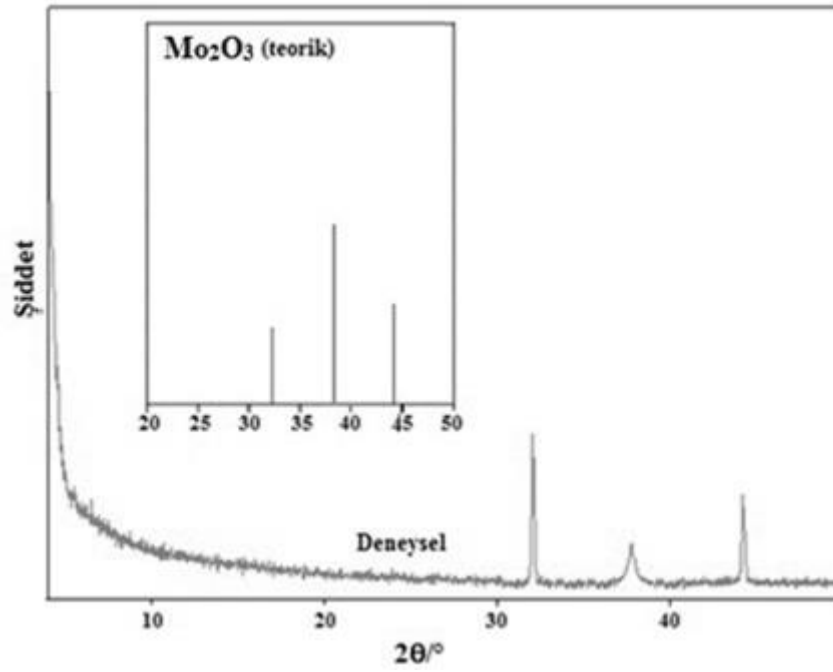
#### 4.6.4. [Mo( $\mu$ -Haip)(aip)(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>] (6) kompleksinin termik analiz ve X-ışınları toz difraksiyon çalışmaları (XRPD)

**6** kompleksi 146 °C'ye kadar termal olarak kararlıdır. Kompleksin termik bozunması iki basamakta gerçekleşmiştir (Şekil 4.55). 146-208 °C sıcaklık aralığındaki (DTA<sub>maks.</sub> = 201 °C) ilk basamakta üç aqua ligandı yapıdan endotermik olarak uzaklaşmaktadır (den. %12,6; teo. %10,6). 208-378 °C sıcaklık aralığında şiddetli bir ekzotermik pik (DTA<sub>maks.</sub> = 342 °C) Haip ve aip ligantlarının yapıdan uzaklaşmasından kaynaklıdır. Bozunma ürünü iki Mo<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'tür. Deneysel değer (%24,76) ile teorik değer (%23,56) uyumludur. Şekil 4.56'da görülen XRPD sonucu da kalan ürünün Mo<sub>2</sub>O<sub>3</sub> olduğunu desteklemektedir.





Şekil 4.55.  $[\text{Mo}_2(\mu\text{-Haip})_2(\text{aip})_2(\text{H}_2\text{O})_6]$  (6) kompleksinin TG, DTG, DTA eğrileri.



Şekil 4.56. (6) kompleksinin bozunma ürünü ve  $\text{Mo}_2\text{O}_3$ 'e ait XRPD spektrumları.

#### 4.7. [Ag( $\mu_4$ -Haip)]<sub>n</sub> (7) Kompleksinin Analizleri Ve Yapısı

##### 4.7.1. [Ag( $\mu_4$ -Haip)]<sub>n</sub> (7) kompleksinin elementel analiz ve AAS verileri

[Ag( $\mu_4$ -Haip)]<sub>n</sub> (7) kompleksinin elementel analiz ve AAS çalışmalarından elde edilen yüzde C, H, N ve Ag değerleri ve hesaplanan değerler Çizelge 4.21’de verilmiştir.

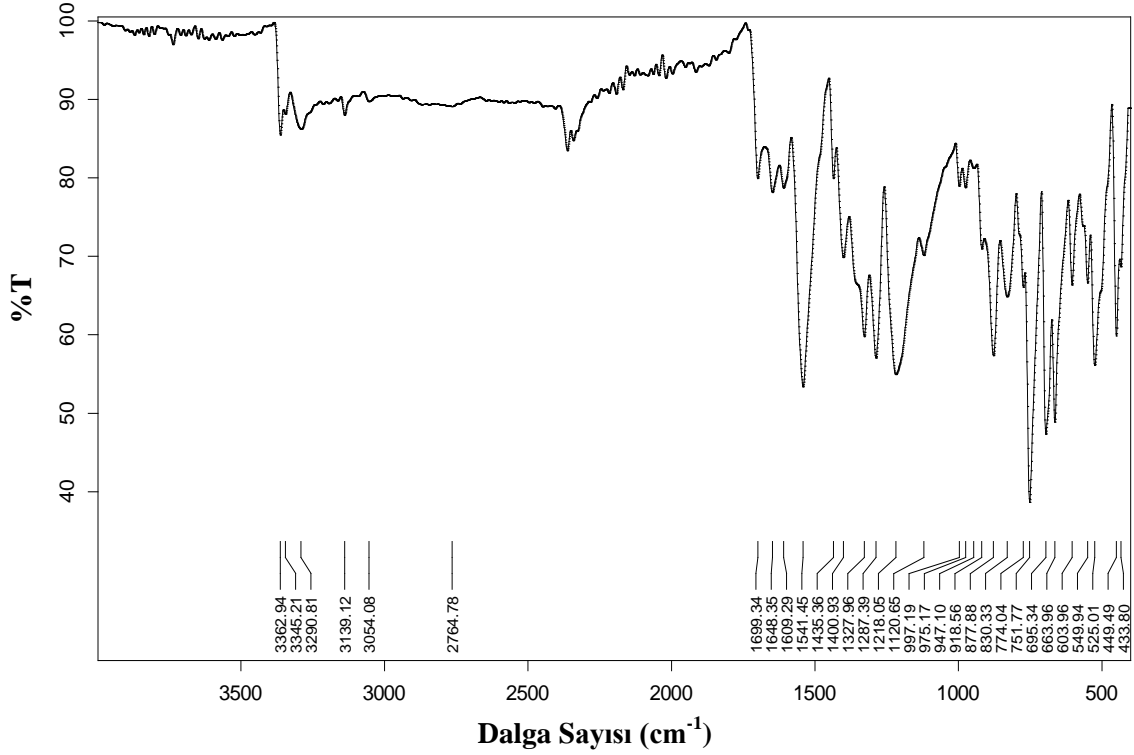
**Çizelge 4.21.** 7 kompleksinin molekül ağırlığı, elementel analiz, AAS sonuçları<sup>(\*)</sup> ve rengi.

Kompleks	MA (g/mol)	%C	%H	%N	%Ag	Renk
[Ag( $\mu_4$ -Haip)] <sub>n</sub> (7)	288,01	34,59 (33,36)	2,31 (2,10)	5,38 (4,86)	26,00 (27,15)	Bej

(\*) Hesaplanan değerler parantez içinde verilmiştir.

##### 4.7.2. [Ag( $\mu_4$ -Haip)]<sub>n</sub> (7) kompleksinin FT-IR spektroskopisi

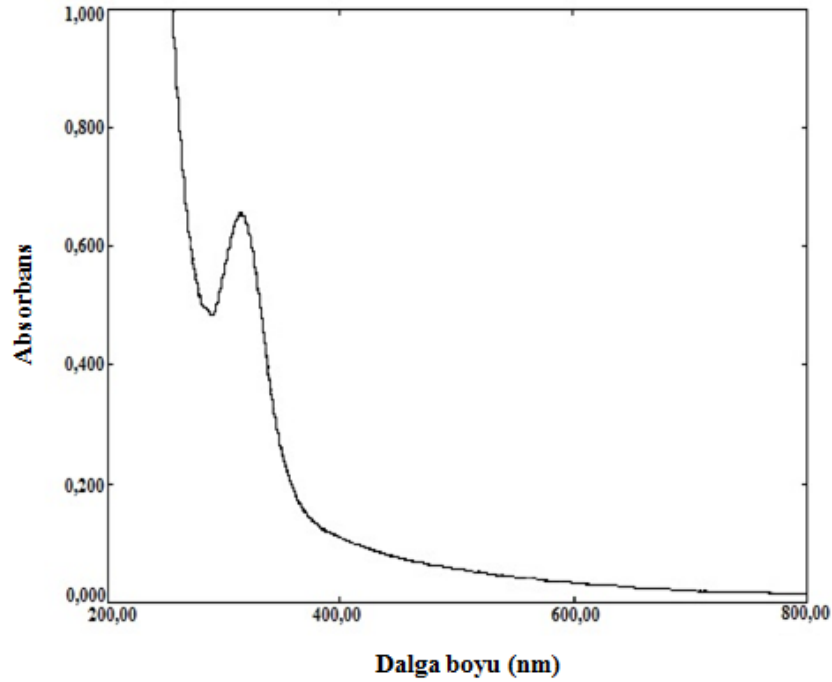
7 kompleksinin IR spektrumundaki 3362 ve 3345 cm<sup>-1</sup>’deki pikler primer amin grubundaki N-H titreşiminden kaynaklıdır. Bu komplekste karboksilik asit gruplarından birindeki asidik hidrojen kopmamıştır, Haip ligantı monoanyonik (Haip<sup>-</sup>) olarak Ag(I) iyonuna koordine olmuştur. 1699 cm<sup>-1</sup>’deki şiddetli pik karboksilik asit grubuna ait C=O titreşiminden kaynaklıdır. Haip ligantı Ag(I) iyonuna karboksilat gruplarının biri tek dişli, diğer karboksilat grubu üzerinden ise iki Ag(I) iyonuna köprü ligant olarak koordine olmuştur. Bu kompleks için, karboksilat grupları üzerinden Ag(I) iyonuna koordinasyonu IR spektrumuyla belirlemek neredeyse imkansızdır. 1541 cm<sup>-1</sup>’deki pik NH<sub>2</sub> eğilmesinden ileri gelmektedir. Benzen halkasındaki 5 nolu karbon atomu ile amino grubundaki azot atomuna ait C-N bağının gerilme titreşimi 1327 ve 1218 cm<sup>-1</sup>’deki piklerle doğrulanmaktadır. 947 cm<sup>-1</sup>’deki pik karboksilik asit grubuna ait O-H titreşiminden kaynaklıdır. 877 ve 663 cm<sup>-1</sup>’deki iki pik aip ligantına ait düzlem dışı C-H bükülmelerinden kaynaklanmaktadır. Ag-O titreşimine 525 cm<sup>-1</sup>, Ag-N titreşimine 449 cm<sup>-1</sup>’deki (Ociepa ve Michalska, 2003) pik eşlik etmektedir (Şekil 4.57).



Şekil 4.57.  $[\text{Ag}(\mu_4\text{-Haip})]_n$  (7) kompleksine ait FT-IR spektrumu.

#### 4.7.3. $[\text{Ag}(\mu_4\text{-Haip})]_n$ (7) kompleksinin UV-Vis. spektroskopisi

7 kompleksinde bulunan Ag(I) iyonu  $d^{10}$  elektron yapısına sahip olduğundan, bu kompleksin elektronik spektrumunda d-d orbitalleri arası elektron geçişi beklenmemektedir, ligant içi geçişleri görmek amacıyla spektrum kaydedilmiştir. Kompleksin  $10^{-3}$  M sulu çözeltisinde çekilen spektrumunda bir geçiş gözlenmiştir (Şekil 4.58). 315 nm'de ( $\epsilon = 654 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) gözlenen bu bant aip'nin  $n-\pi^*$  ve  $\pi-\pi^*$  geçişlerinden kaynaklıdır.



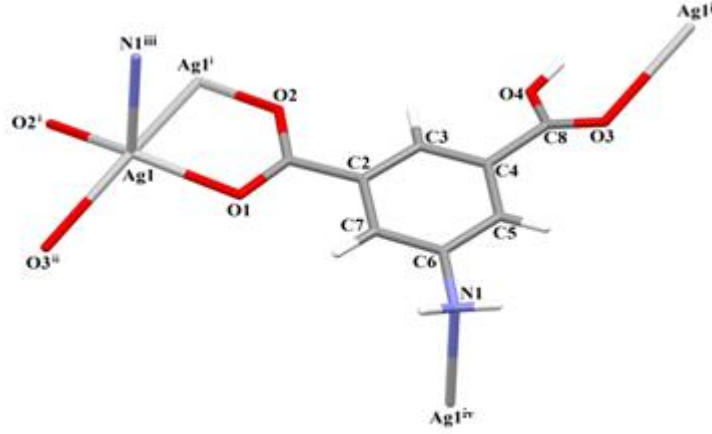
Şekil 4.58.  $[Ag(\mu_4\text{-Haip})]_n$  (7) kompleksinin UV-Vis. spektrumu.

#### 4.7.4. $[Ag(\mu_4\text{-Haip})]_n$ (7) kompleksinin kristal yapısı

$[Ag(\mu_4\text{-Haip})]_n$  (7) kompleksinin kristal yapısı Şekil 4.59’da, kristal verileri Çizelge 4.22’de, bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağları Çizelge 4.23’de verildi. Polinükleer yapıda olan bu kompleks triklinik kristal sistemde ve P-1 uzay grubunda kristallenmiştir. X-ışını tek kristal analizi kompleksin iki boyutlu bir koordinasyon polimeri olduğu göstermiştir. Asimetrik birim bir Ag(I) iyonu ve bir Haip ligandı içermektedir.  $H_2aip$  molekülünün bir karboksilik asit grubundaki hidrojen reaksiyon sırasında kopmuş, oluşan monoanyonik Haip ligandı, 5-konumundaki amino grubunun azot atomundan (N1) ve üç karboksilat grubundaki oksijen atomlarından dört dişli köprü ligant olarak Ag(I) iyonuna koordine olmuştur (Şekil 4.59).

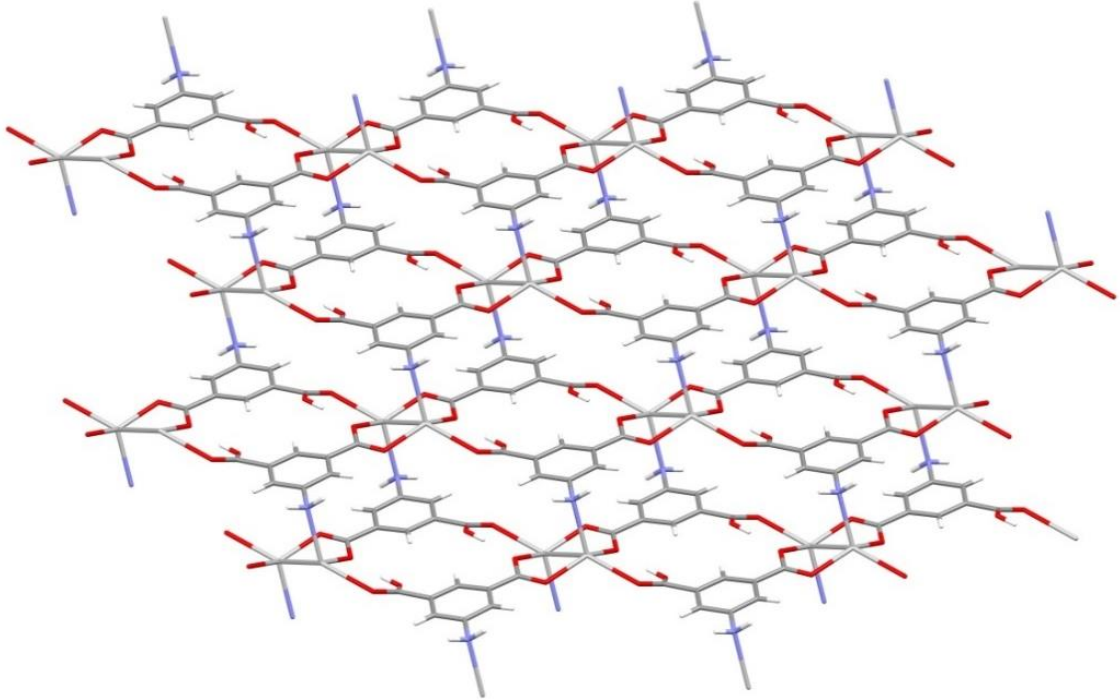
7 kompleksine ait bağlanma modu 5-aminoizoftalik asitin koordinasyon bileşiklerinde bugüne kadar görülmemiş bir bağlanma modudur.

Şekil 4.60’den görüldüğü üzere komşu Ag(I) iyonları karboksilat gruplarının köprü ligant olarak davranması sonucu birbirlerine bağlanmışlardır ve sekiz üyeli  $Ag_2C_2O_4$  halkası oluşmuştur. Komplekste bulunan  $Ag\cdots Ag$  etkileşimi (3,097 Å), iki gümüş atomu için teorik van der Waals yarıçapından (3,40 Å) daha kısadır. Bu da liganttan kaynaklı arjentofilik etkileşimin varlığını göstermektedir (Bondi, 1964).

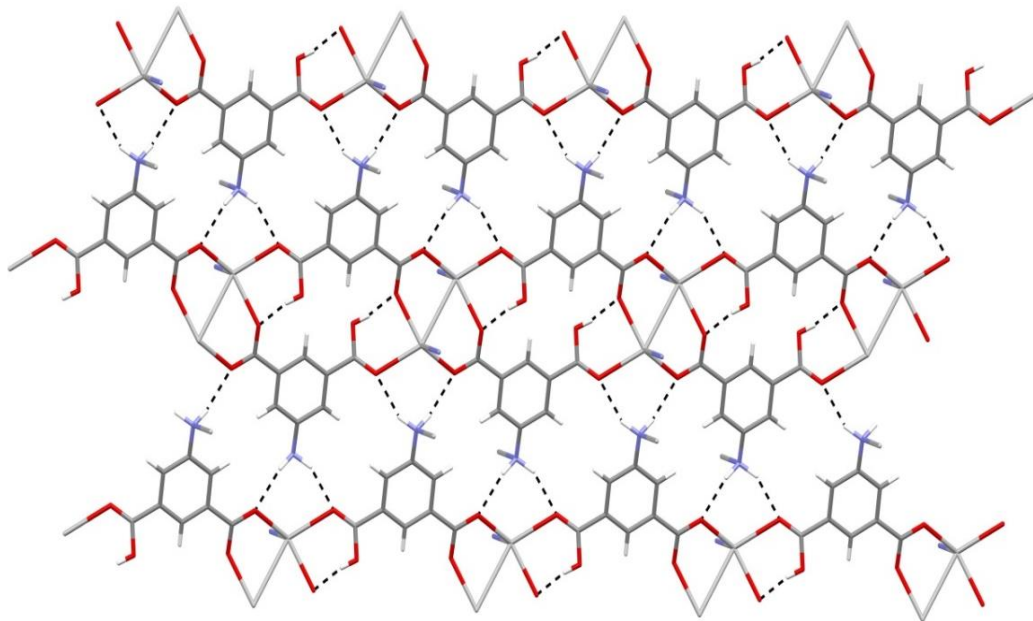


**Şekil 4.59.**  $[Ag(\mu_4\text{-Haip})]_n$  (**7**) kompleksinin molekül yapısı ((i)  $2-x, -1-y, 1-z$ ; (ii)  $1+x, -1+y, -1+z$ ; (iii)  $x, -1+y, z$ , (iv)  $x, 1+y, z$ ).

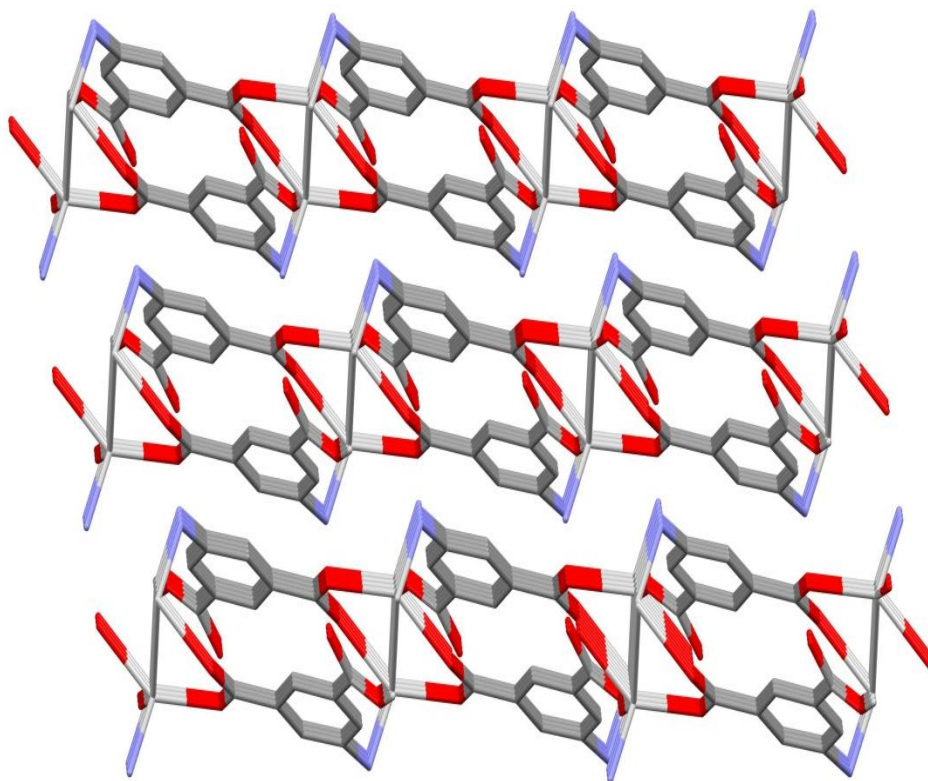
Birbirine komşu durumda bulunan  $[Ag_2(\text{Haip})_2]^{2+}$  birimlerinin karboksilat oksijen atomları ile birbirine bağlanmasıyla iki boyutlu yapı oluşmuştur. İki boyutlu zincirde O-H $\cdots$ O tipi hidrojen bağları görülmektedir. İki boyutlu zincirler birbirine kovalent bağların yanı sıra N-H $\cdots$ O tipindeki hidrojen bağları ile bağlanmıştır. İki boyutlu olan bu kompleks (Şekil 4.60) bu hidrojen bağları sayesinde üç boyutlu yapıya ulaşmaktadır (Şekil 4.61 ve 4.62).



**Şekil 4.60.** Kompleksin iki boyutlu yapısı.



Şekil 4. 61.  $[Ag(\mu_4\text{-Haip})]_n$  (7) kompleksinde bulunan hidrojen bağları.



Şekil 4.62.  $[Ag(\mu_4\text{-Haip})]_n$  (7) kompleksinin üç boyutlu yapısı.

Çizelge 4.22. 7 kompleksinin kristal verileri.

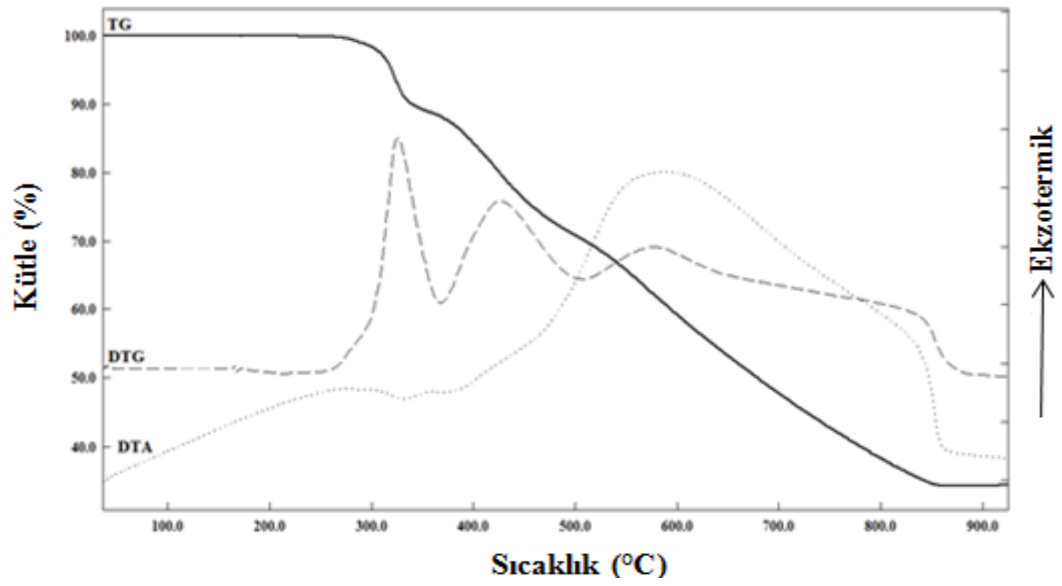
<b>Formülü</b>	C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> NO <sub>4</sub> Ag	<b>α(°)</b>	89.538 (3)
<b>MA (g/mol)</b>	288.01	<b>β(°)</b>	77.301 (3)
<b>Difraktometre</b>	Bruker Kappa APEXII	<b>γ(°)</b>	72.143 (3)
<b>Rad. /(Å)</b>	MoKα/ 0.71073	<b>V(Å<sup>3</sup>)</b>	387,14(4)
<b>Sıcaklık (K)</b>	296	<b>Z</b>	1
<b>Renk</b>	Sarı	<b>d (mg m<sup>-3</sup>)</b>	2,215
<b>Kristal sistemi</b>	Triklinik	<b>θ<sub>maks</sub> (°)</b>	28,4
<b>Uzay grubu</b>	P-1	<b>R[F<sup>2</sup>&gt;2σ(F<sup>2</sup>)]</b>	0,033
<b>a(Å)</b>	6.2404 (4)	<b>wR(F<sup>2</sup>)</b>	0,085
<b>b(Å)</b>	8.0853 (5)	<b>S</b>	0,95
<b>c(Å)</b>	8.2803 (6)		

Çizelge 4.23. 7 kompleksinin bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°).

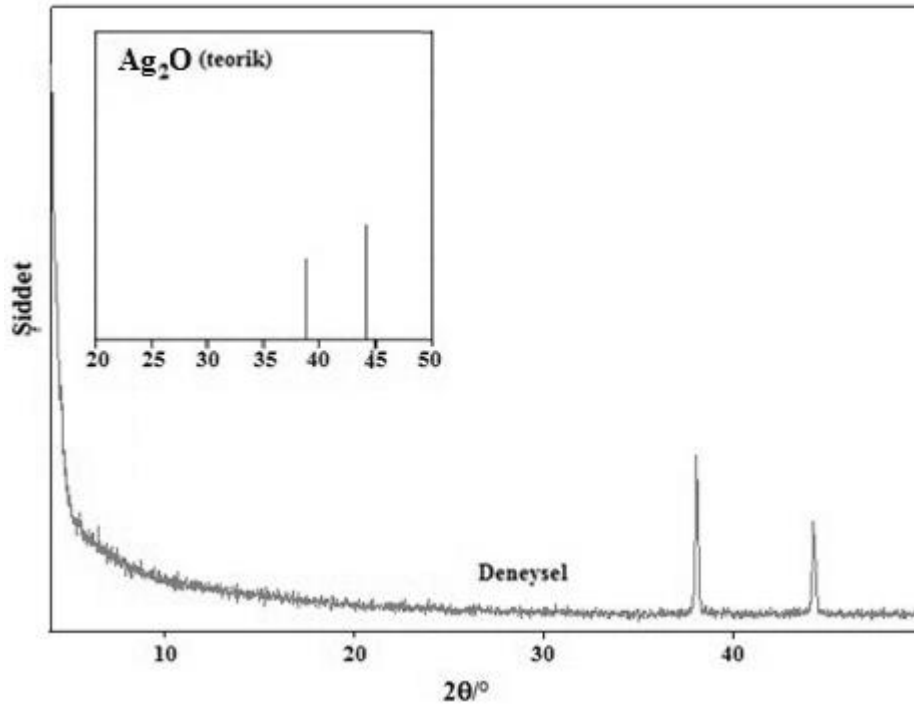
<b>Bağ uzunlukları (Å)</b>				
Ag1—O2	2,280 (2)	Ag1—O1 <sup>i</sup>	2,361 (2)	
Ag1—Ag1 <sup>i</sup>	3,0975 (7)	Ag1—N1 <sup>ii</sup>	2,401 (3)	
Ag1—O2	2,280 (2)	Ag1—O1 <sup>i</sup>	2,361 (2)	
<b>Bağ açıları (°)</b>				
N1 <sup>ii</sup> —Ag1—O2	101,64 (8)	N1 <sup>ii</sup> —Ag1—O1 <sup>i</sup>	101,93 (8)	
O1 <sup>i</sup> —Ag1—O2	143,65 (9)			
<b>Hidrojen bağları (Å, °)</b>				
<b>D—H···A</b>	<b>D—H</b>	<b>H···A</b>	<b>D···A</b>	<b>&lt;D—H···A</b>
O4—H4···O2 <sup>iii</sup>	0,82	1,73	2,539 (3)	169
N1—H2···O3 <sup>iv</sup>	0,90	2,23	3,041 (3)	149
N1—H1···O1 <sup>v</sup>	0,90	2,30	2,899 (3)	124
<b>Simetri kodları:</b> (i) -x+2, -y-1, -z+1; (ii) x, y-1, z; (iii) x, y+1, z; (iv) 2-x, -y, 2-z; (v) 3-x, -y, 1-z.				

#### 4.7.5. [Ag(μ<sub>4</sub>-Haip)]<sub>n</sub> (7) kompleksinin termik analiz ve X-ışınları toz difraksiyon (XRPD) çalışmaları

7 kompleksinin termik bozunması Şekil 4.63'de görülmektedir. Kompleks 258 °C'ye kadar termal olarak karardır. 258-857 °C arasında monoanyonik 5-aminoizofalat ligantının iki endotermik (334, 383 °C) ve bir ekzotermik pik (581 °C) eşliğinde yapıdan uzaklaştığı tespit edilmiştir (den. %64,3; teo. %62,5). Kompleksin bozunma ürününün Ag<sub>2</sub>O olduğu XRPD sonucu (Şekil 4.64) ile de desteklenmiştir (den. %35,6; teo. % 37,1).



Şekil 4. 63.  $[\text{Ag}(\mu_4\text{-Haip})]_n$  (7) kompleksinin TG, DTG, DTA eğrileri.

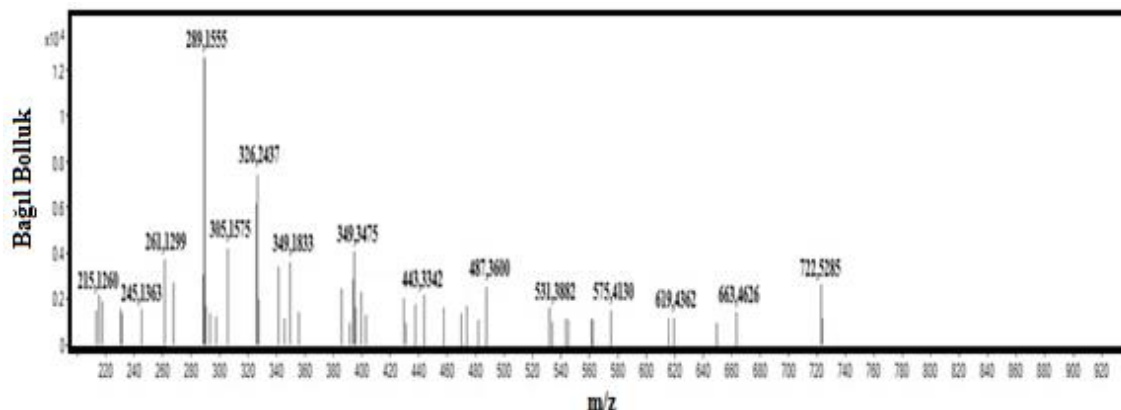


Şekil 4.64. 7 kompleksinin bozunma ürünü ve  $\text{Ag}_2\text{O}$ 'e ait XRPD spektrumları.



#### 4.7.6. $[\text{Ag}(\mu_4\text{-Haip})]_n$ (7) kompleksinin kütle spektroskopisi çalışmaları

$[\text{Ag}(\mu_4\text{-Haip})]_n$  (7) kompleksine ait kütle spektrumu Şekil 4.65’de görülmektedir. Bu kompleksten bir proton çıkması sonucu beklenen molekül ağırlığı  $[\text{M}]^+$  288,01 g/mol’dür ve spektrumda görülen deneysel değer ile ( $[\text{M}]^+$ ; 288,16 g/mol) uyumludur.



Şekil 4.65.  $[\text{Ag}(\mu_4\text{-Haip})]_n$  (7) kompleksinin kütle spektrumu.

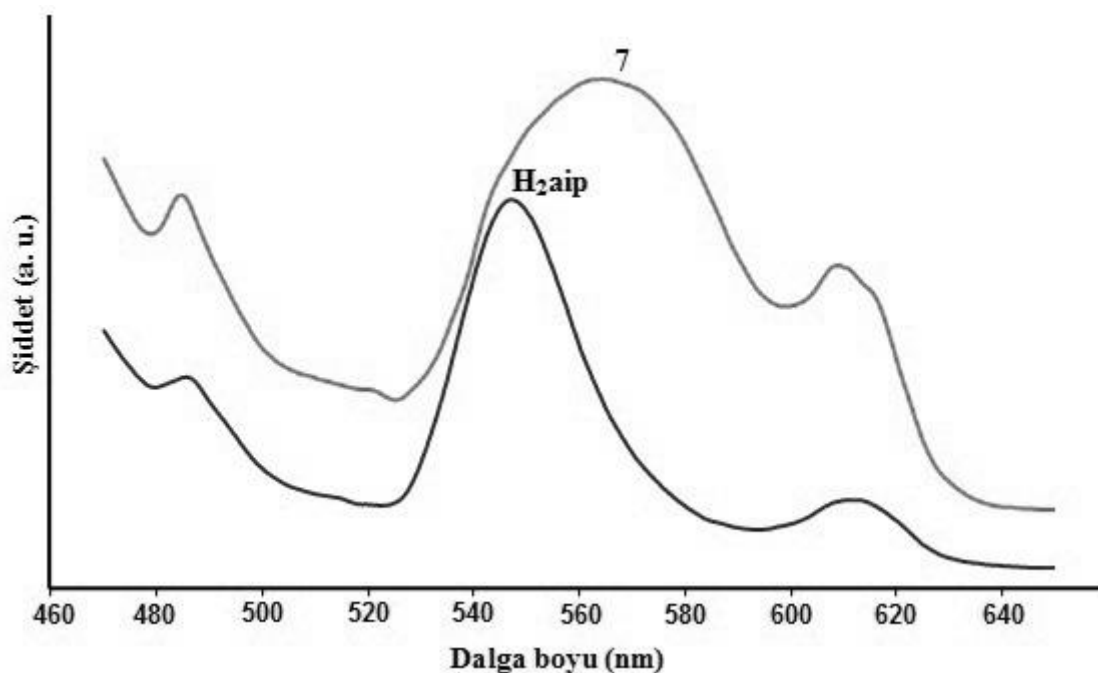
#### 4.7.7. $[\text{Ag}(\mu_4\text{-Haip})]_n$ (7) kompleksinin fotolüminesans spektroskopisi çalışmaları

Oda sıcaklığında katı halde lüminesans özellikleri incelenen  $\text{H}_2\text{aip}$  ve komplekse ait emisyon spektrumları Şekil 4.66’da, emisyon ve uyarma dalga boyları Çizelge 4.24’de verildi.

$\text{H}_2\text{aip}$ ’nin 363 nm’de uyarılması sonucu 443 nm’de şiddetli bir emisyon gözlenmiştir. Bu emisyon bantlarının  $\pi^* \rightarrow n$  ve  $\pi^* \rightarrow \pi$  geçişlerinden kaynaklı olduğu düşünülmektedir. 7 kompleksi de 363 nm’de uyarılmış ve 564 nm’de emisyon gözlenmiştir. Komplekste gözlenen emisyonların metalden liganta yük aktarımından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Çizelge 4.24.  $\text{H}_2\text{aip}$  ve 7 kompleksinin uyarma ve emisyon dalga boyları.

Ligant /Kompleks	$\lambda_{\text{uyarma}}$ (nm)	$\lambda_{\text{emisyon}}$ (nm)
$\text{H}_2\text{aip}$	363	543
7	363	564



Şekil 4.66. H<sub>2</sub>aip ve (7) kompleksinin emisyon spektrumları.

#### 4.8. {[Co(aip)(2amp)]·2H<sub>2</sub>O}<sub>n</sub> (8) Kompleksinin Analizleri Ve Yapısı

##### 4.8.1. {[Co(aip)(2amp)]·2H<sub>2</sub>O}<sub>n</sub> (8) kompleksinin elementel analiz ve AAS verileri

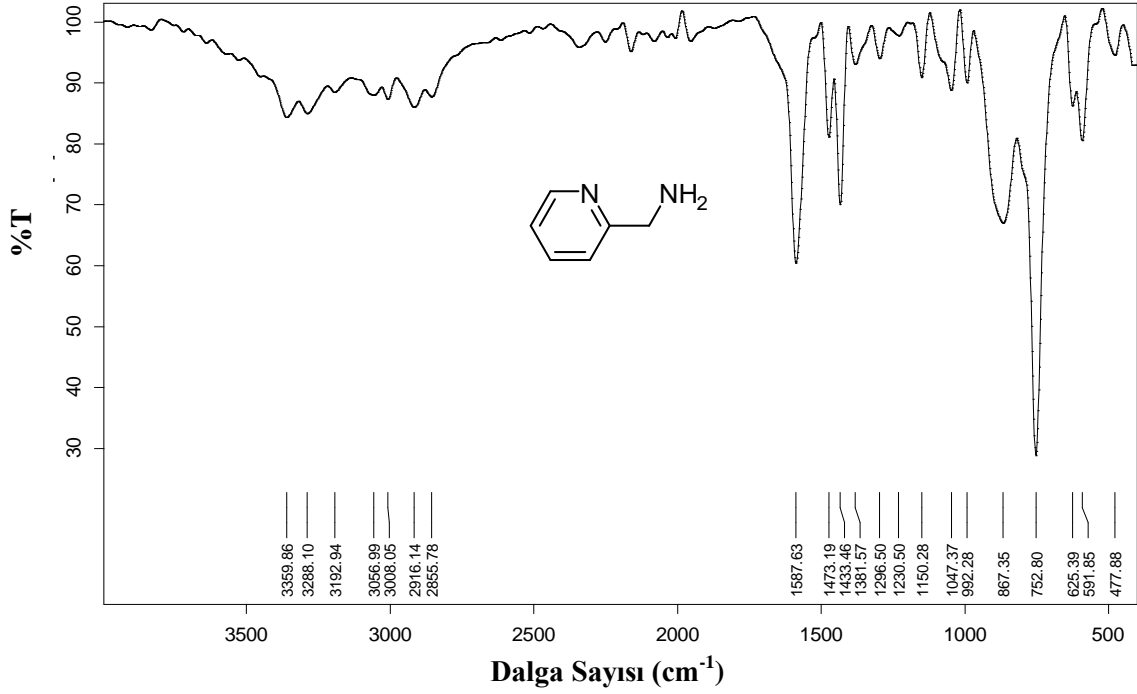
8 kompleksi kristal halde elde edilemedi, kompleksin yapısını araştırmak amacıyla tüm karakterizasyon çalışmaları yapıldı. Bu kompleks için elementel analiz değerleri hesaplandığında komplekste bir Co(II) iyonu, bir aip, bir 2amp molekülü ve iki kristal suyu olduğu öngörüldü (Çizelge 4.25).

Çizelge 4.25. 8 kompleksinin molekül ağırlığı, elementel analiz, AAS sonuçları<sup>(\*)</sup> ve rengi.

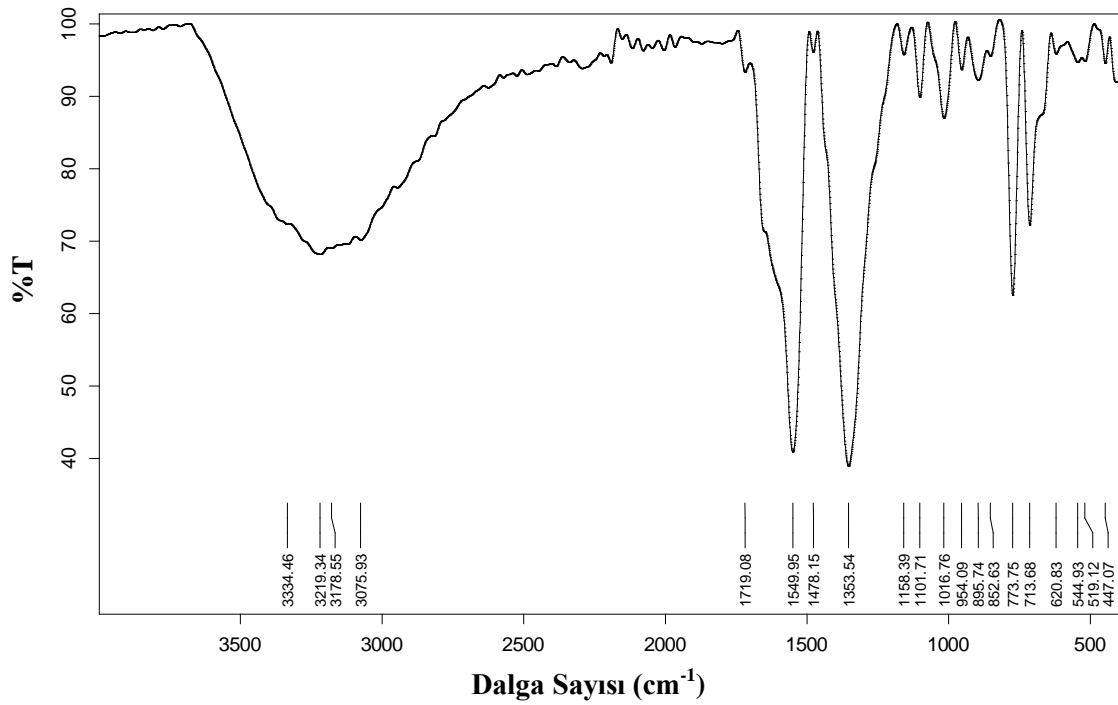
Kompleks	MA (g/mol)	%C	%H	%N	%Co	Renk
{[Co(aip)(2amp)]·2H <sub>2</sub> O} <sub>n</sub> (8)	384,25	42,64 (43,76)	3,56 (4,98)	10,47 (10,94)	14,31 (15,34)	Pembe

(\*) Hesaplanan değerler parantez içinde verilmiştir.

#### 4.8.2. {[Co(aip)(2amp)]·2H<sub>2</sub>O}<sub>n</sub> (8) kompleksinin FT-IR spektroskopisi



Şekil 4.67. 2amp molekülüne ait FT-IR spektrumu.



Şekil 4.68. {[Co(aip)(2amp)]·2H<sub>2</sub>O}<sub>n</sub> (8) kompleksinin FT-IR spektrumu.

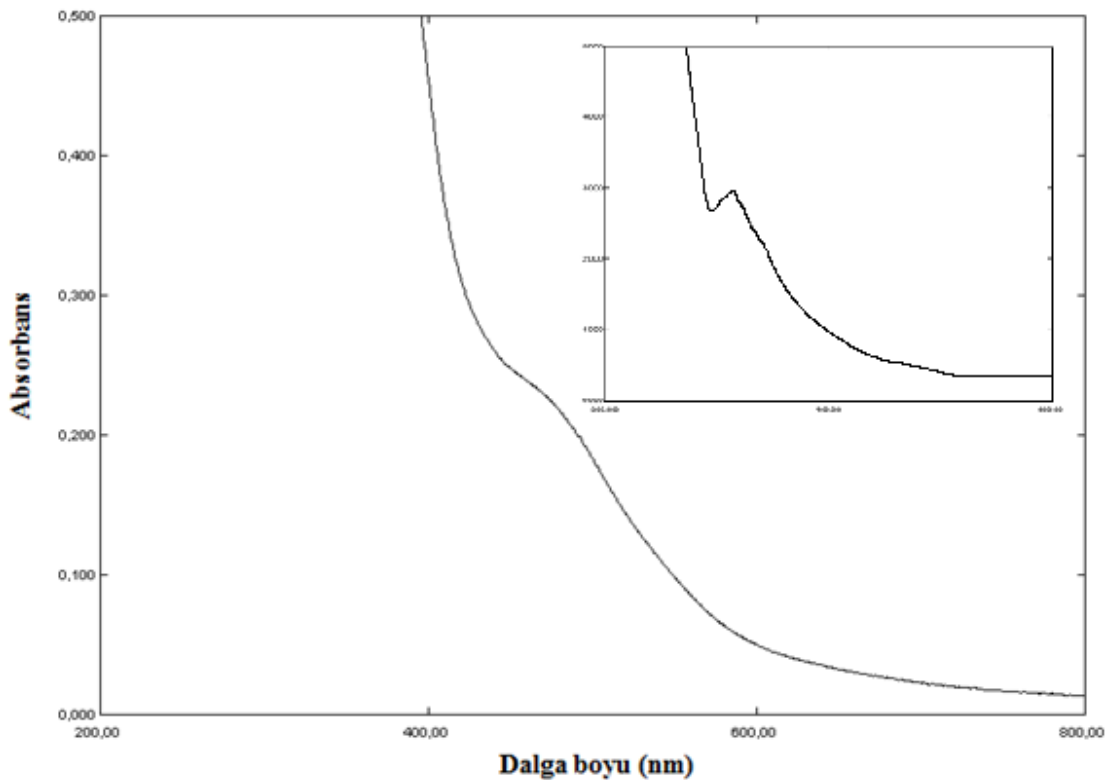
2amp molekülünün IR spektrumu Şekil 4.67'de görülmektedir. 3359 ve 3288  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pikler amin grubundaki N-H gerilmesinden kaynaklıdır. Aromatik C-H gerilmesine 3056  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pik eşlik eder. Piridin halkasındaki C=N ve C=C gerilme titreşimleri sırasıyla 1587 ve 1473  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısında gelmiştir. 1433  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pik, 2- konumundaki metil grubuna ait C atomu ile amin grubunun N atomu arasındaki bağın asimetric gerilmesinden ileri gelmektedir. 1047  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pik ise aynı C-N bağına ait simetrik gerilmeden kaynaklıdır. C-N bağına ait eğilme titreşimi 551  $\text{cm}^{-1}$ 'de görülmektedir.

**8** kompleksine ait Şekil 4.68'de görülen 3218  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pik hidrat moleküllerine ait O-H titreşimlerinden ileri gelmektedir. Aip ve 2amp ligantlarındaki amin gruplarından kaynaklı N-H gerilme pikleri, yayvan su pikinin altında kaldığından görülememiştir. Aromatik C-H bağlarına ait titreşime 3075  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pik eşlik etmektedir. 1719  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pik C=C ve C=N titreşimlerinden ileri gelmektedir. H<sub>2</sub>aip'nin IR spektrumunda 1691  $\text{cm}^{-1}$ 'de görülen karboksilik asidin C=O grubuna ait pik, kompleks oluşumuyla karbonil gruplarının hidrojenlerinin ayrıldığı, dianyonik aip oluştuğu ve bu nedenle karboksilik asit grubuna ait pik gözlenememiştir. Bu komplekste aip ligantı Co(II) iyonuna karboksilat grupları üzerinden tek dişli koordine olmuştur. 1550  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pik karboksilat gruplarına ait asimetric titreşimlerinden kaynaklanırken, 1354  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pik karboksilat gruplarına ait simetrik titreşiminden kaynaklıdır ve  $\Delta\nu$  196  $\text{cm}^{-1}$  (1550-1354)'dir; bu sonuç karboksilat gruplarının metal iyonuna tek dişli ligant olarak koordine olduğunu doğrulamaktadır (Nakamoto, 1997). Benzen halkasındaki 5 nolu karbon atomu ile amino grubundaki azot atomuna ait C-N bağının gerilme titreşimi 1353  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pikin altında kalmıştır, eğilme titreşimi ise 1018  $\text{cm}^{-1}$ 'de görülmüştür. 894 ve 623  $\text{cm}^{-1}$ 'deki iki pik aip ligantına ait düzlem dışı C-H bükülmelerinden kaynaklanmaktadır. 519  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pik Co-O titreşimine aittir. 2amp ligantı Co(II) iyonuna, amin grubundaki azot atomu üzerinden koordine olmuştur. 2amp ligantındaki C-N bağına ait eğilme titreşimi 551  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlemlendi. Komplekste bu bağ üzerinden metal iyonuna koordinasyon gerçekleştiğinden bağ zayıflamıştır ve Co-N eğilme titreşimi 447  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenmiştir.

#### 4.8.3. {[Co(aip)(2amp)]·2H<sub>2</sub>O}<sub>n</sub> (**8**) kompleksinin manyetik duyarlık ve UV-Vis. spektroskopisi

**8** kompleksinde oktahedral geometride bulunan Co(II) iyonu üç eşleşmemiş elektrona sahiptir. Bu komplekste deneysel olarak ölçülen manyetik moment değerinde, spin manyetik momentin yanı sıra orbital manyetik momentin de katkısı olduğundan, deneysel değer (4,01 BM) teorik değerden (3,87 BM) yüksektir.

**8** kompleksinde Co(II) oktahedral geometride ve [Ar] 3d<sup>7</sup> elektronik dizilişinde olduğundan, görünür bölgede  ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ ,  ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}$  (P) ve  ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4A_{2g}$  olmak üzere üç tane d-d geçişi beklenmektedir. Bu kompleks için 448 nm'de ( $\epsilon = 240 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) yalnızca  ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}$  (P) d-d geçişi görülmektedir (Şekil 4.69). Kompleksin  $10^{-4} \text{ M}$  çözeltisine ait UV-Vis. spektrumuna bakıldığında (Şekil 4.69, içteki spektrum) 365 nm'de ( $\epsilon = 2957 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) görülen geçişin yüksek molar absorptivite katsayılarından dolayı liganttan metale yük aktarım geçişinden kaynaklı olduğu düşünülmektedir.

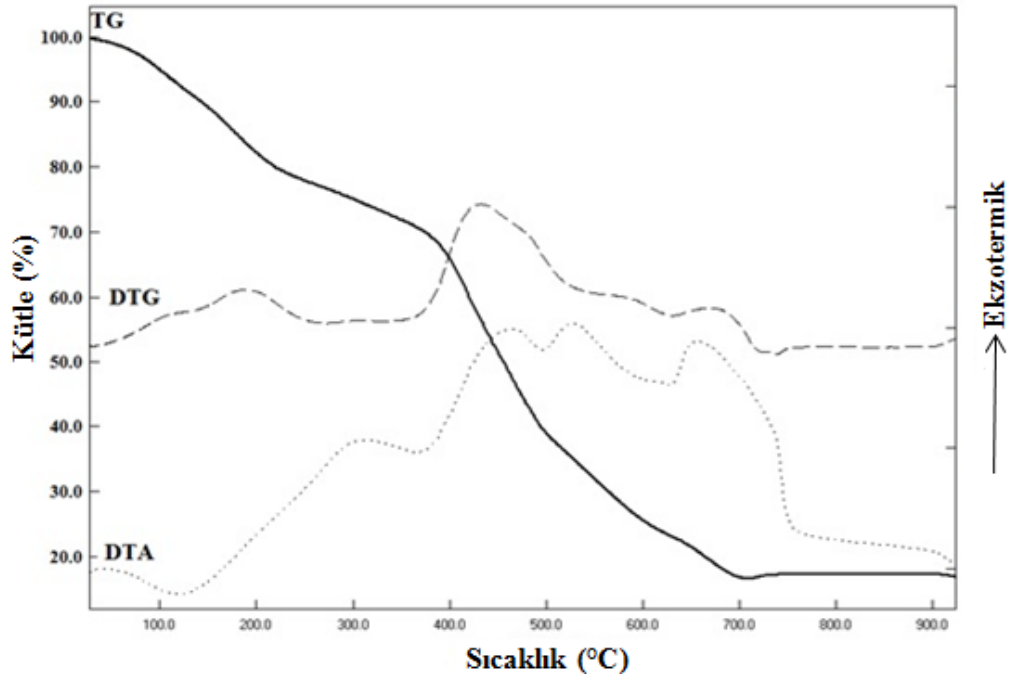


Şekil 4.69.  $\{[\text{Co}(\text{aip})(2\text{amp})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$  (**8**) kompleksinin UV-Vis. spektrumu.

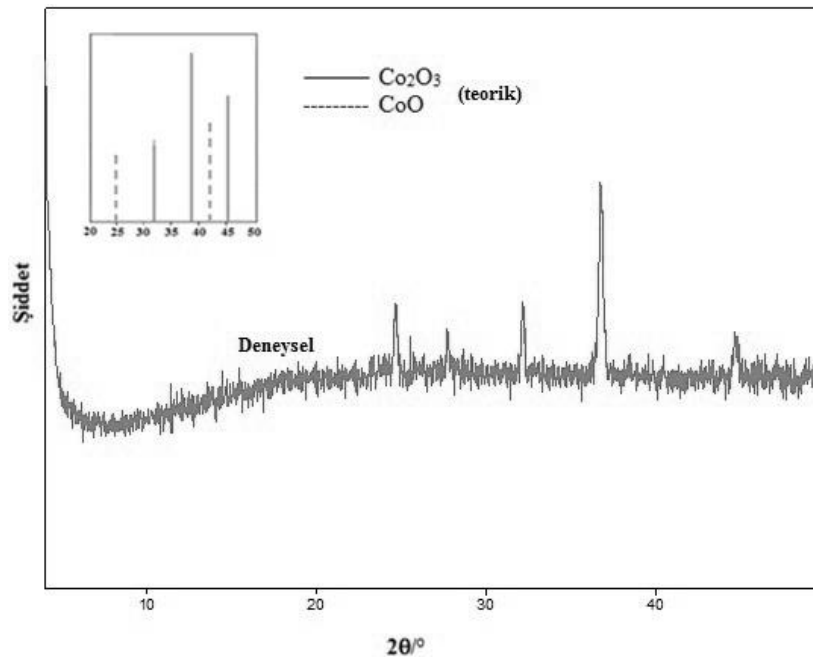
#### 4.8.4. $\{[\text{Co}(\text{aip})(2\text{amp})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**8**) kompleksinin termik analiz ve X-ışınları toz difraksiyon (XRPD) çalışmaları

**8** kompleksin DTG eğrilerine bakıldığında kompleksin dört basamakta bozunduğu görülmektedir (Şekil 4.70). TG eğrisine bakıldığında ise düz platolar görülmediğinden termal bozunmayı basamaklar halinde ayırabilmek oldukça zordur. Maddeye sıcaklık etdikikçe kompleksten ilk olarak hidrat moleküllerinin, daha sonra 2amp ve son olarak aip ligantının yapıdan uzaklaştığı düşünülmektedir (den. %83,6 teo. %85,3,  $\text{DTA}_{\text{maks.}} = 118, 369, 526$  ve  $625$  °C). Bozunma ürünü  $\text{Co}_3\text{O}_4$ 'tir ve deneysel değer (%17,4) ile teorik değer (%19,5) uyumludur.

Bu kompleks 800 °C'ye kadar ısıtıldı ve kalan bozunma ürününe toz kırınım analizi yapıldı. Şekil 4.71'deki XRPD sonucuna bakıldığında termik analiz sonucu kalan ürünün CoO ve Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> karışımı olan Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> olduğu görülmektedir. 905 °C'den sonra kalan bozunma ürünü ise CoO'tir.



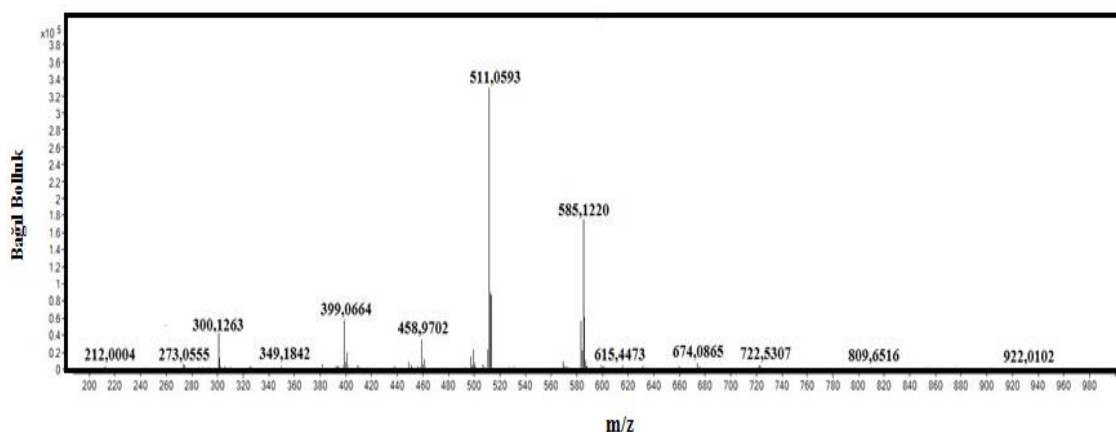
Şekil 4.70. {[Co(aip)(2amp)]·2H<sub>2</sub>O}<sub>n</sub> (8) kompleksinin TG, DTG, DTA eğrileri.



Şekil 4.71. (8) kompleksinin bozunma ürünü, CoO ve Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'e ait XRPD spektrumları.

#### 4.8.5. {[Co(aip)(2amp)]·2H<sub>2</sub>O}<sub>n</sub> (8) kompleksinin kütle spektroskopisi çalışmaları

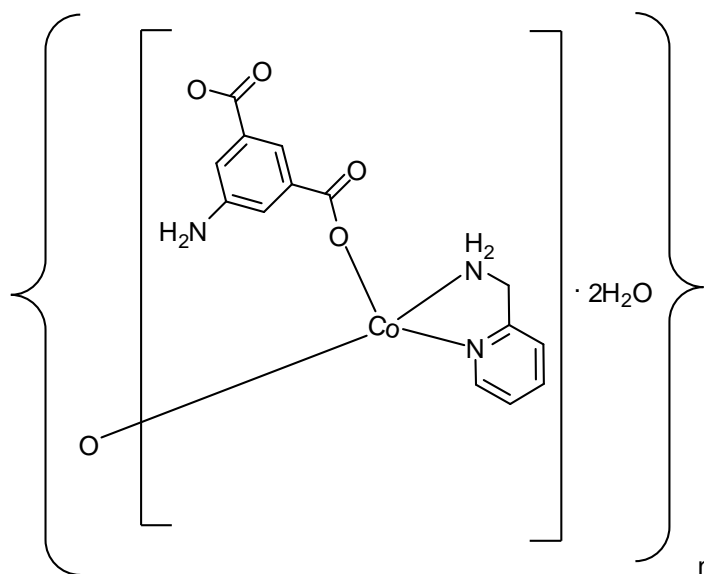
Sulu çözeltide kaydedilen {[Co(aip)(2amp)]·2H<sub>2</sub>O}<sub>n</sub> (8) kompleksinin kütle spektrogramı Şekil 4.72’de görülmektedir. Koordinasyon küresinin içinde bulunan Co(II) iyonu, aip ve 2amp ligantından bir elektron kopması sonucu oluşan iyonun kütle değeri 349,25 g/mol; [Co+aip+2amp+2H]<sup>+</sup> deneysel değer ise 349,13 g/mol’dür. Spektrogramda görülen temel pik komplekse bir 2amp ve iki hidrojen atomu eklenmesiyle elde edilen [Co+aip+2(2amp)+3H<sub>2</sub>O+2H]<sup>+</sup> analit parçasına aittir, deneysel değer 511,06 g/mol; teorik değer ise 511,41 g/mol’dür.



Şekil 4.72. {[Co(aip)(2amp)]·2H<sub>2</sub>O}<sub>n</sub> (8) kompleksinin kütle spektrogramı.

#### 4.8.6. {[Co(aip)(2amp)]·2H<sub>2</sub>O}<sub>n</sub> (8) kompleksinin önerilen yapısı

Kompleksin IR spektrogramundan hareketle, aip’nin Co(II) iyonuna koordine olduğu ve ayrıca karboksilat grubu üzerinden tek dişli ligant olarak Co(II) iyonuna koordine olduğu düşünülmektedir. Komplekste 2amp ligantının çift dişli ve aip’nin tek dişli Co(II) iyonuna koordinasyonundan hareketle yapının polimerik olduğu önerildi. Tüm bu analizler ışığında önerilen yapı Şekil 4.73’de görülmektedir.



Şekil 4.73.  $\{[\text{Co}(\text{aip})(2\text{amp})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$  (8) kompleksinin ait önerilen yapısı.

#### 4.9. $[\text{Co}(\mu\text{-hip})(2\text{-hepy})_2]_n$ (9) Kompleksinin Analizleri Ve Yapısı

##### 4.9.1. $[\text{Co}(\mu\text{-hip})(2\text{-hepy})_2]_n$ (9) kompleksinin elementel analiz ve AAS verileri

$[\text{Co}(\mu\text{-hip})(2\text{-hepy})_2]_n$  (9) kompleksinin elementel analiz ve AAS çalışmalarından elde edilen yüzde C, H, N ve Co değerleri ve hesaplanan değerler Çizelge 4.26’da verilmiştir.

Çizelge 4.26. 9 kompleksinin molekül ağırlığı, elementel analiz, AAS sonuçları<sup>(\*)</sup> ve rengi.

Kompleks	MA (g/mol)	%C	%H	%N	%Co	Renk
$[\text{Co}(\mu\text{-hip})(2\text{-hepy})_2]_n$ (9)	488,35	54,85 (54,44)	4,72 (4,57)	6,61 (5,77)	13,84 (12,15)	Turuncu

(\*) Hesaplanan değerler parantez içinde verilmiştir.

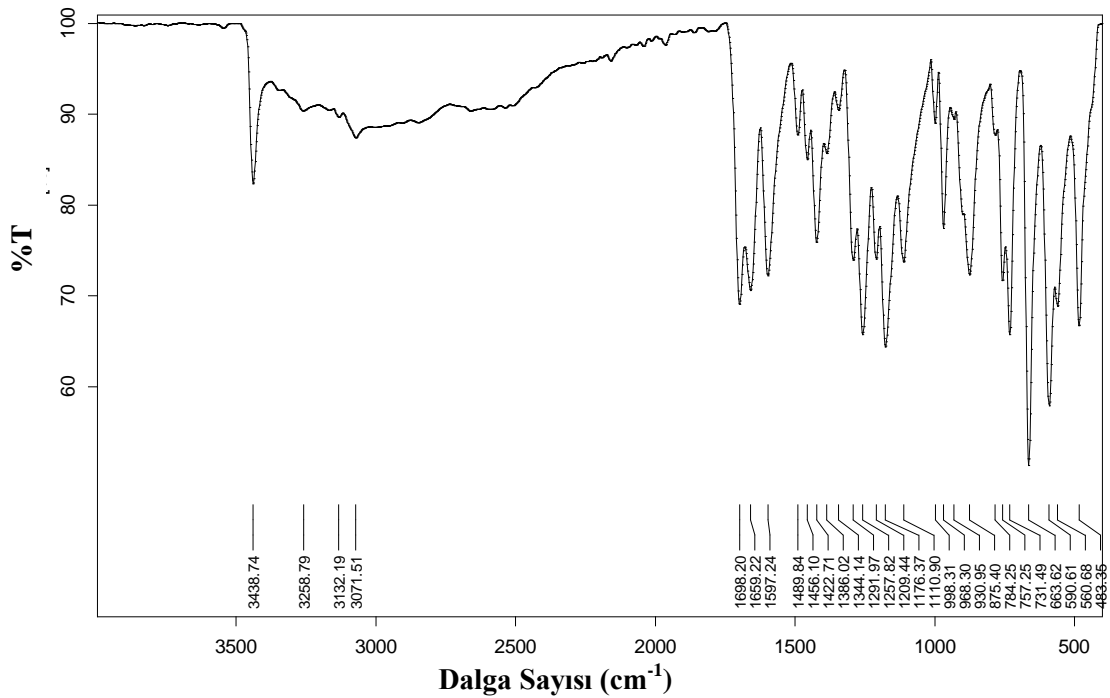
##### 4.9.2. $[\text{Co}(\mu\text{-hip})(2\text{-hepy})_2]_n$ (9) kompleksinin FT-IR spektroskopisi

$\text{H}_2\text{hip}$ , 2-hepy liganlarının ve kompleksin FT-IR spektrumları Şekil 4.74, 4.75 ve 4.76’da verilmiştir.

Şekil 4.74’de  $\text{H}_2\text{hip}$ ’in IR spektrumuna ait  $3438\text{ cm}^{-1}$ ’de görülen pik  $\text{H}_2\text{hip}$ ’deki OH grubunun titreşiminden ileri gelmektedir.  $3071\text{ cm}^{-1}$ ’deki pik aromatik grubun C-H bağlarının gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır.  $1698\text{ cm}^{-1}$ ’de görülen pik karboksilik aside ait C=O

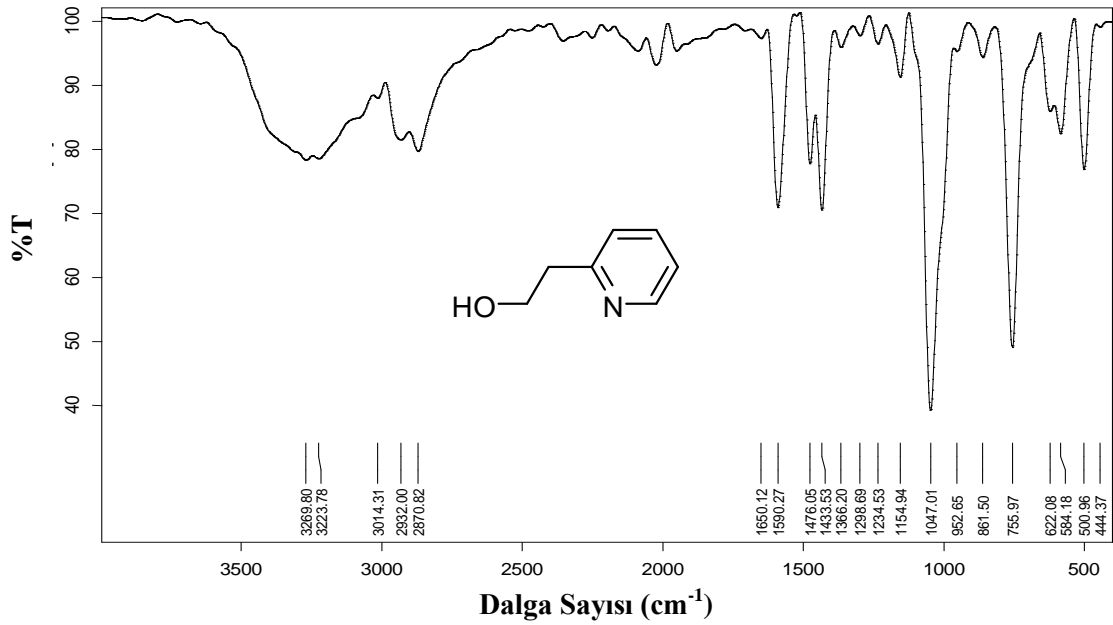


gerilme titreşiminden kaynaklıdır. Benzen halkasındaki C=C bağlarının titreşimi sonucu 1659  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pik gözlenmiştir. 1110  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pik karboksilik asit gruplarındaki C-O bağ titreşiminden ileri gelmektedir. Benzen grubuna 1-, 3- ve 5- konumlarında süstituentlerin bağlı olduğu moleküllerin titreşim spektrumlarında, düzlem dışı C-H bükülmeleri, 900-720  $\text{cm}^{-1}$  ve 710-650  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısı aralığında iki pik ile tespit edilmektedir. H<sub>2</sub>hip'in spektrumu incelendiğinde 784  $\text{cm}^{-1}$ 'de orta şiddette bir pik ve 663  $\text{cm}^{-1}$ 'de kuvvetli bir pik gözlenmiştir.



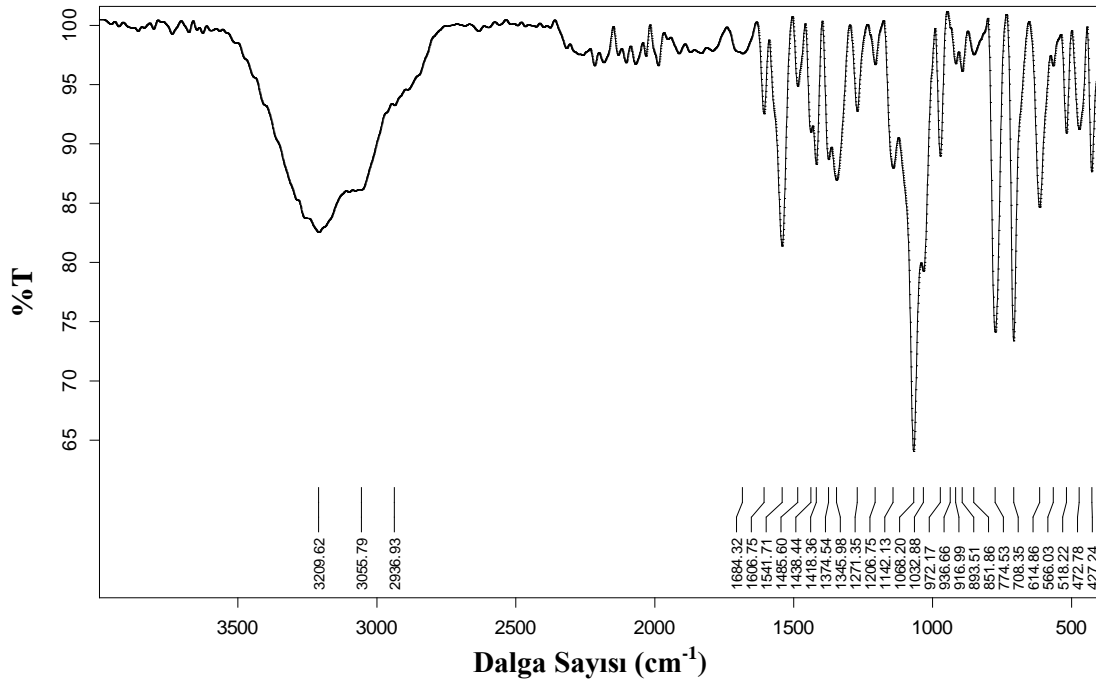
Şekil 4.74. 5-hidroksiizoftalik asidin (H<sub>2</sub>hip) FT-IR spektrumu.

2-hepy molekülünün IR spektrumu Şekil 4.75'de görülmektedir. 3289 ve 3014  $\text{cm}^{-1}$  arasındaki yayvan bölge moleküldeki -OH grubundan ileri gelmektedir. Aromatik C-H gerilmesine 3014  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pik, halkaya bağlı metil gruplarına ait C-H gerilmesine ise 2932  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pik eşlik eder. Piridin halkasındaki C=N ve C=C gerilme titreşimleri 1590  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısında gelmiştir. 1476  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pik 2-hepy ligantındaki -CH<sub>2</sub> gruplarından kaynaklıdır. 1047  $\text{cm}^{-1}$ 'deki şiddetli pik ise primer alkolün oksijen atomuyla bağlı olduğu karbon atomu arasındaki (C-O) gerilmeye aittir. C-N bağına ait eğilme titreşimi 551  $\text{cm}^{-1}$ 'de görülmüştür.



Şekil 4.75. 2-hepy molekülüne ait FT-IR spektrumu.

9 kompleksinin IR spektrumunda,  $3209\text{ cm}^{-1}$ 'deki yayvan pik hip ve 2-hepy ligantındaki O-H bağının titreşiminden kaynaklıdır. Aromatik C-H titreşimlerinden kaynaklı olarak  $3056\text{ cm}^{-1}$ 'de bir pik görülmektedir. Hip ligantı, Co(II) iyonuna her iki karboksilat grubu üzerinden de tek dişli ligant olarak koordine olmuştur.  $1684$  ve  $1606\text{ cm}^{-1}$ 'deki pikler karboksilat gruplarına ait asimetric titreşimlere karşılık gelirken,  $1485$  ve  $1374\text{ cm}^{-1}$ 'deki pikler karboksilat gruplarına ait simetric titreşimlere karşılık gelmektedir. Karboksilat gruplarına ait asimetric ve simetric titreşimlerin farkı ( $1684-1485$  ve  $1606-1374$ )  $199$  ve  $232\text{ cm}^{-1}$ 'dir, bu sonuç da karboksilat gruplarının Co(II) iyonuna tek dişle koordine olduğunu doğrulamaktadır. Co(II) iyonuna her iki karboksilat grubunun da tek dişli koordine olmasına rağmen, iki farklı asimetric ve simetric titreşim gelmesinin nedeni Co(II) iyonuna bu iki grubun koordinasyonunda Co-O bağlarının farklı uzunlukta olmasıdır.  $\text{H}_2\text{hip}$ 'in spektrumunda  $1698\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen karboksilik aside ait C=O şiddetli gerilme titreşim piki, kompleksin spektrumunda görülmedi; bu da karboksilik asitteki iki hidrojenin çıktığını doğrulamaktadır.  $\text{H}_2\text{hip}$ 'in karboksilik asit gruplarına ait C-O bağ titreşimi  $1110\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenmiş iken; komplekste karboksilat grublarındaki elektronun delokalizasyonu nedeniyle bağ güçlendiği için C-O bağ titreşimi komplekste daha yüksek dalga sayısına kaymış ve titreşime ait pik  $1157\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenmiştir.  $1032\text{ cm}^{-1}$ 'deki pik 2-hepy ligantındaki primer alkolün oksijen atomuyla bağlı olduğu karbon atomu arasındaki (C-O) gerilmesinden kaynaklıdır, serbest molekülde bu gerilme  $1047\text{ cm}^{-1}$ 'de görülmüştü.  $893$  ve  $614\text{ cm}^{-1}$ 'deki iki pik hip ligantına ait düzlem dışı C-H bükülmelerinden kaynaklanmaktadır. Co-O titreşimine  $518\text{ cm}^{-1}$ , Co-N titreşimine  $472\text{ cm}^{-1}$ 'deki pik eşlik etmektedir (Şekil 4.76).

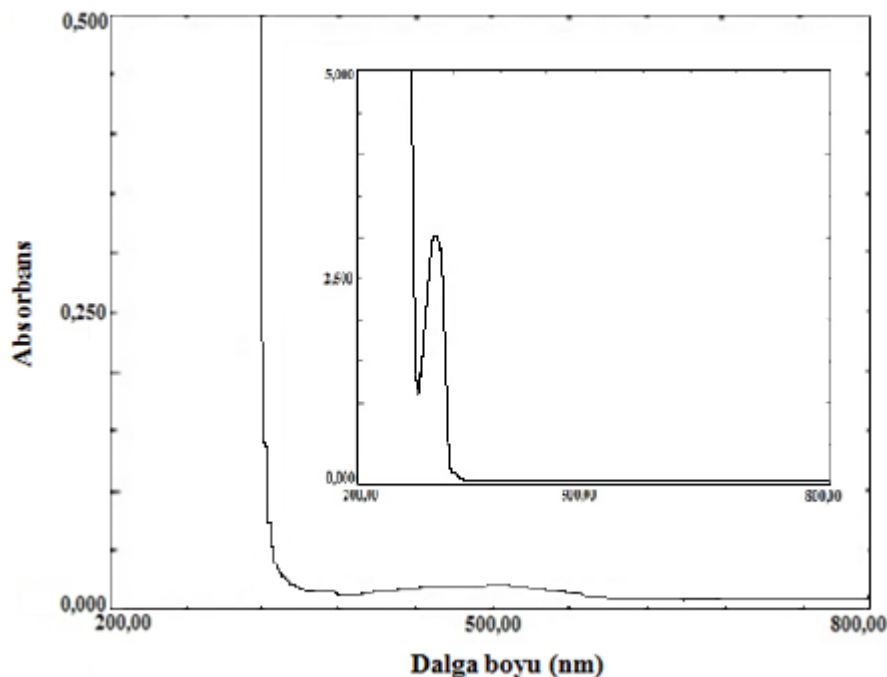


Şekil 4.76.  $[\text{Co}(\mu\text{-hip})(2\text{-hepy})_2]_n$  (**9**) kompleksinin FT-IR spektrumu.

#### 4.9.3. $[\text{Co}(\mu\text{-hip})(2\text{-hepy})_2]_n$ (**9**) kompleksinin manyetik duyarlık ve UV-Vis. spektroskopisi

Oktahedral geometride bulunan Co(II) iyonu üç eşleşmemiş elektrona sahiptir. Bu kompleks için deneysel olarak ölçülen manyetik moment değerinde, spin manyetik momentin yanı sıra orbital manyetik momentin de katkısı olduğundan, deneysel değer (4,09 BM) teorik değerden (3,87 BM) yüksektir.

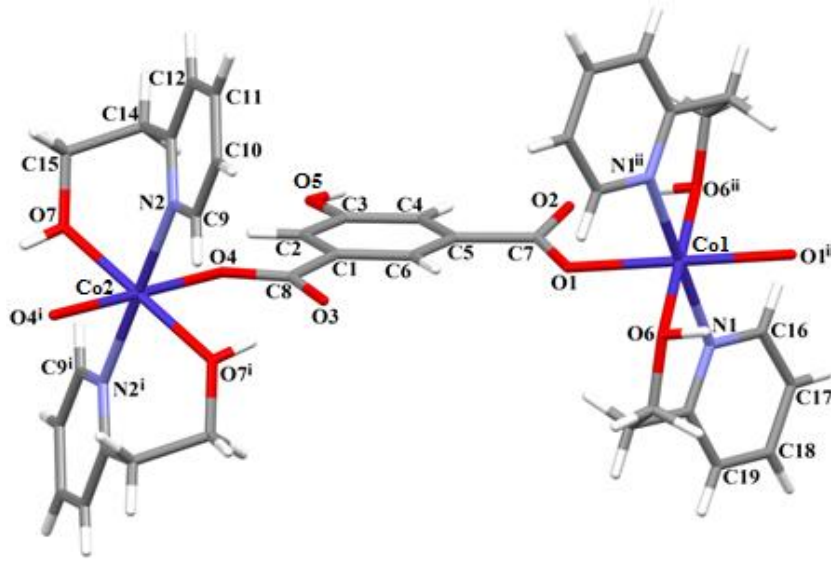
**9** kompleksinde  ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ ,  ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}$  (P) ve  ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4A_{2g}$  olmak üzere üç tane d-d geçişi beklenmektedir. Komplekste 567 nm'de ( $\epsilon = 9 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) yalnızca bir d-d geçişi  ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}$  (P) görülmektedir (Şekil 4.77). Kompleksin  $10^{-4} \text{ M}$  çözeltisine ait UV-Vis. spektrumuna bakıldığında (Şekil 4.77, içteki spektrum) 300 nm'de ( $\epsilon = 3061 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) görülen geçişin yük aktarım geçişinden kaynaklı olduğu düşünülmektedir.



Şekil 4.77.  $[\text{Co}(\mu\text{-hip})(2\text{-hepy})_2]_n$  (9) kompleksinin UV-Vis. spektrumu.

#### 4.9.4. $[\text{Co}(\mu\text{-hip})(2\text{-hepy})_2]_n$ (9) kompleksinin kristal yapısı

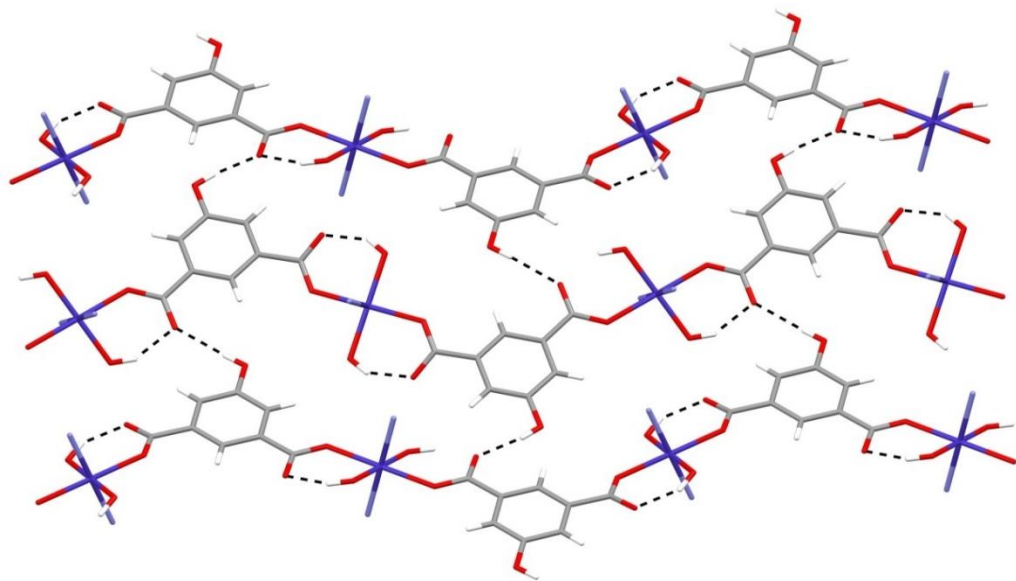
$[\text{Co}(\mu\text{-hip})(2\text{-hepy})_2]_n$  (9) kompleksinin molekül yapısı Şekil 4.78'de, kristal verileri Çizelge 4.27'de, bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağları Çizelge 4.28'de verilmiştir. Kompleks monoklinik kristal sistemde ve C2/c uzay grubunda kristallenmiştir. X-ışını tek kristal analizi kompleksin bir boyutlu polimerik yapıda olduğunu göstermektedir.  $\text{H}_2\text{hip}$  molekülünde bulunan iki karboksilik asit grubundaki iki hidrojen de kopmuş ve hip ligantı köprü konumunda iki dişli olarak Co(II) metal iyonuna koordine olmuştur. Hip ligantı Co(II) iyonuna, her iki karboksilat grubundaki birer oksijen atomundan (O2 ve O4) bir metal iyonuna (Co1 ve Co2) tek dişli olmak üzere toplamda çift dişli köprü ligant olarak koordine olmuştur. Co1 ve Co2 birim hücreye 0,5'lik katkı yapmaktadır. Metal iyonuna hip ligantının köprü ve iki 2-hepy ligantının çift dişli koordinasyonu sonucu bozulmuş oktahedral geometri oluşmuştur (Şekil 4.78). Oktahedral geometriyi oluşturan atomlar dikkate alındığında, Co-O bağ uzunluğu 2,072-2,130 Å, Co-N bağ uzunluğunun ise 2,104 ve 2,135 Å aralığında olduğu gözlenmiştir.



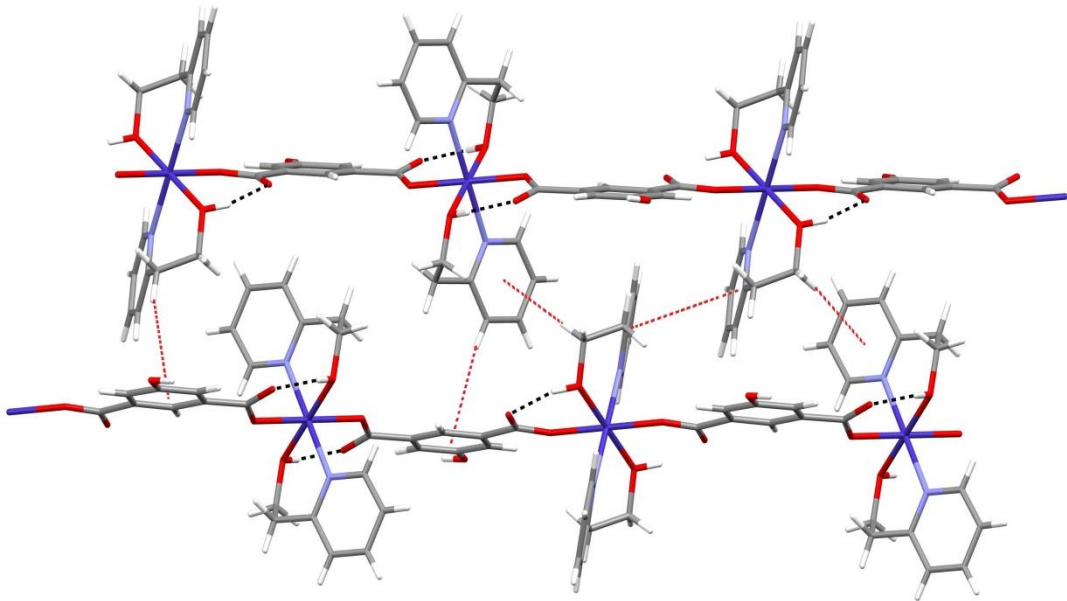
Şekil 4.78. (9) kompleksinin molekül yapısı (i: 1-x, -y, 1-z; ii: 2-x, -y, 2-z).

Her iki komplekste de hip ligantının hidroksil grubundaki hidrojen atomu veya 2-hepy ligantındaki –OH grubunun hidrojen atomu ile karboksilat gruplarındaki oksijen atomları arasında hidrojen bağları oluşmuştur (Şekil 4.79).

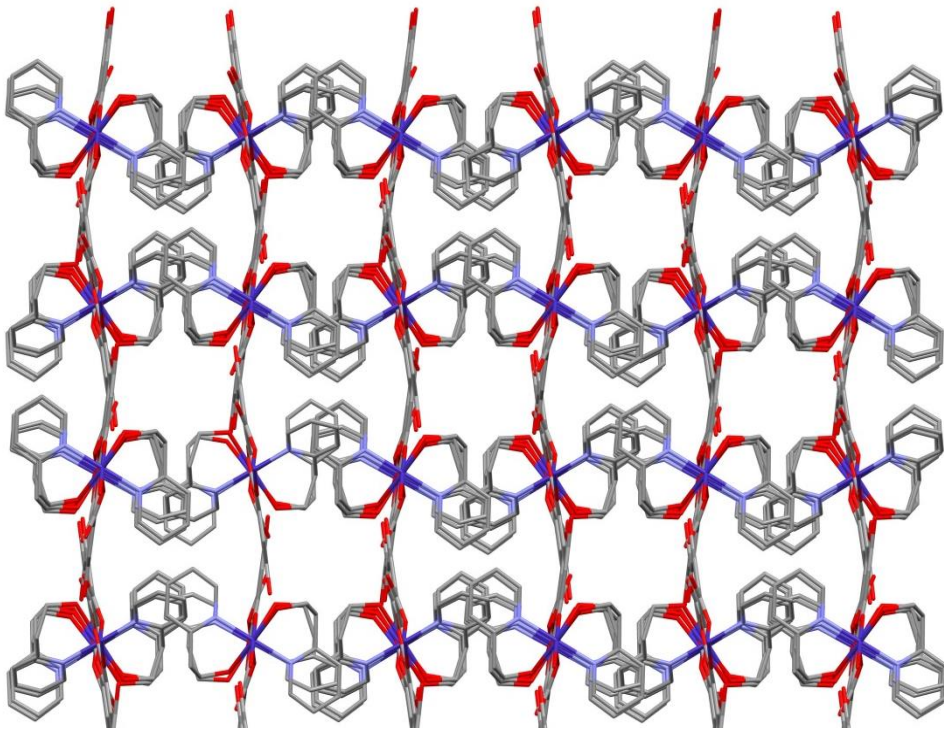
Komplekslerde bulunan C-H $\cdots$  $\pi$  ve  $\pi\cdots\pi$  etkileşimleri aracılığıyla üç boyutlu supramoleküler yapı oluşmaktadır (Şekil 4.80). Komplekslerin üç boyutlu supramoleküler yapıları Şekil 4.81’de verilmiştir.



Şekil 4.79. (9) kompleksinde bulunan hidrojen bağları.



Şekil 4.80. (9) kompleksinde bulunan C-H... $\pi$  ve  $\pi$ ... $\pi$  etkileşimleri.



Şekil 4.81. (9) kompleksinin üç boyutlu yapısı (Hidrojen atomları silinmiştir).

Çizelge 4.27. 9 kompleksin kristal verileri.

<b>Formülü</b>	C <sub>22</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>7</sub> Co	<b>α(°)</b>	90
<b>MA (g/mol)</b>	485,36	<b>β(°)</b>	111.0080 (12)
<b>Difraktometre</b>	Bruker Kappa APEXII	<b>γ(°)</b>	90
<b>Rad. /(Å)</b>	MoKα/ 0.71073	<b>V(Å<sup>3</sup>)</b>	4382,8
<b>Sıcaklık (K)</b>	296	<b>Z</b>	8
<b>Renk</b>	Turuncu	<b>d (mg m<sup>-3</sup>)</b>	1,471
<b>Kristal sistemi</b>	Monoklinik	<b>θ<sub>maks</sub> (°)</b>	27,0
<b>Uzay grubu</b>	C2/c	<b>R[F<sup>2</sup>&gt;2σ(F<sup>2</sup>)]</b>	0,036
<b>a(Å)</b>	17.6005 (4)	<b>wR(F<sup>2</sup>)</b>	0,109
<b>b(Å)</b>	14.7418 (4)	<b>S</b>	1,05
<b>c(Å)</b>	18.0944 (5)		

Çizelge 4.28. 9 kompleksinin bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°).

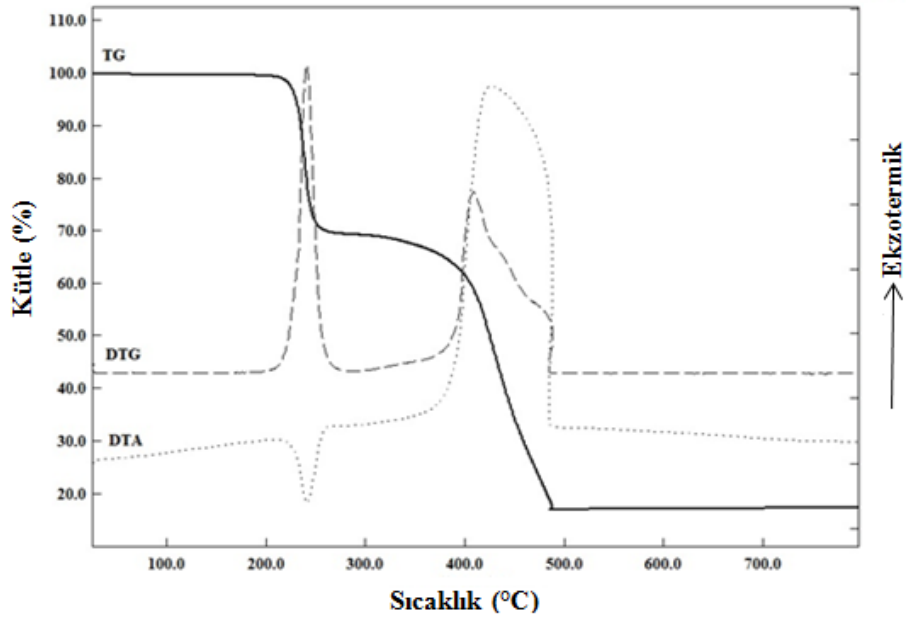
Bağ uzunlukları (Å)				
Co1—N1	2,1346 (18)	Co2—N2	2,1038 (18)	
Co1—O6 <sup>i</sup>	2,0722 (14)	Co1—O2 <sup>i</sup>	2,1387 (12)	
Co2—O4 <sup>ii</sup>	2,1025 (13)	Co2—O7 <sup>ii</sup>	2,1236 (16)	
Bağ açıları (°)				
O6—Co1—O2	92,98 (5)	O6—Co1—O2 <sup>i</sup>	87,02 (5)	
N1 <sup>i</sup> —Co1—O2	90,62 (6)	N1 <sup>i</sup> —Co1—O2 <sup>i</sup>	89,38 (6)	
N1—Co1—O6	87,31 (7)	N1 <sup>i</sup> —Co1—O6	92,69 (7)	
O7 <sup>ii</sup> —Co2—O4 <sup>ii</sup>	89,83 (6)	O7—Co2—O4 <sup>ii</sup>	90,17 (6)	
N2—Co2—O4	93,99 (6)	N2—Co2—O4 <sup>ii</sup>	86,01 (6)	
N2 <sup>ii</sup> —Co2—O7	91,01 (7)	N2—Co2—O7	88,99 (7)	
Hidrojen bağları (Å, °)				
D—H...A	D—H	H...A	D...A	<D—H...A
O5—H5A...O3	0,8200	2,0900	2,874(2)	161,00
O6—H6A...O2	0,88(3)	1,64(3)	2,498(2)	165(3)
O7—H7A...O3	0,83(3)	1,82(3)	2,633(2)	165(3)
O7—H7A...O4	0,83(3)	2,55(3)	2,902(2)	107(2)
<b>Simetri kodları:</b> (i) -x+2, -y, -z+2; (ii) -x+1, -y, -z+1.				

#### 4.9.5. [Co(μ-hip)(2-hepy)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (9) kompleksinin termik analiz ve X-ışınları toz difraksiyon (XRPD) çalışmaları

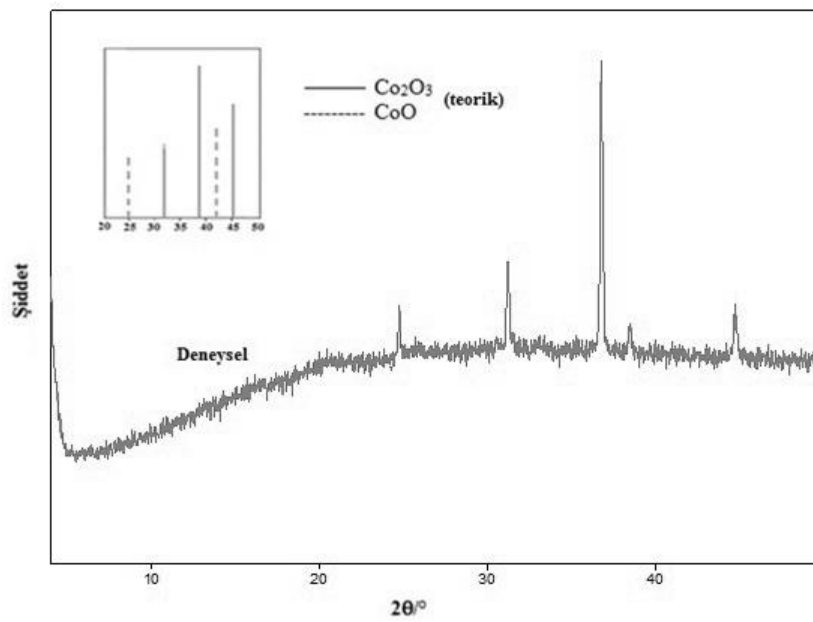
[Co(μ-hip)(2-hepy)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> kapalı formülüne sahip kompleksinin termogramına (Şekil 4.82) bakıldığında 9'un 209°C'ye kadar kararlı olduğu görülmektedir. Komplekste bulunan bir 2-hepy ligantı 209-248 °C aralığında endotermik pik eşliğinde yapıdan uzaklaşmaktadır (DTA<sub>maks.</sub> = 241 C). Takip eden basamakta 248-489 °C sıcaklık aralığındaki ekzotermik pik (DTA<sub>maks.</sub> = 410 °C)

2-hepy ve hip ligantlarının yapılardan uzaklaşmasıyla ilişkilidir. Bu kompleks için bozunma ürünü  $\text{Co}_3\text{O}_4$ 'tir (den. %16,3; teo. 17,5).

Bu kompleks 800 °C'ye kadar ısıtıldı, kalan bozunma ürününün XRPD analizi yapıldı ve analiz sonuçları ile bozunma ürününün  $\text{Co}_3\text{O}_4$  olduğu doğrulandı (Şekil 4.83). 905 °C'den sonra kalan bozunma ürünü ise  $\text{CoO}$ 'tir.



Şekil 4.82.  $[\text{Co}(\mu\text{-hip})(2\text{-hepy})_2]_n$  (9) kompleksinin TG, DTG, DTA eğrileri.

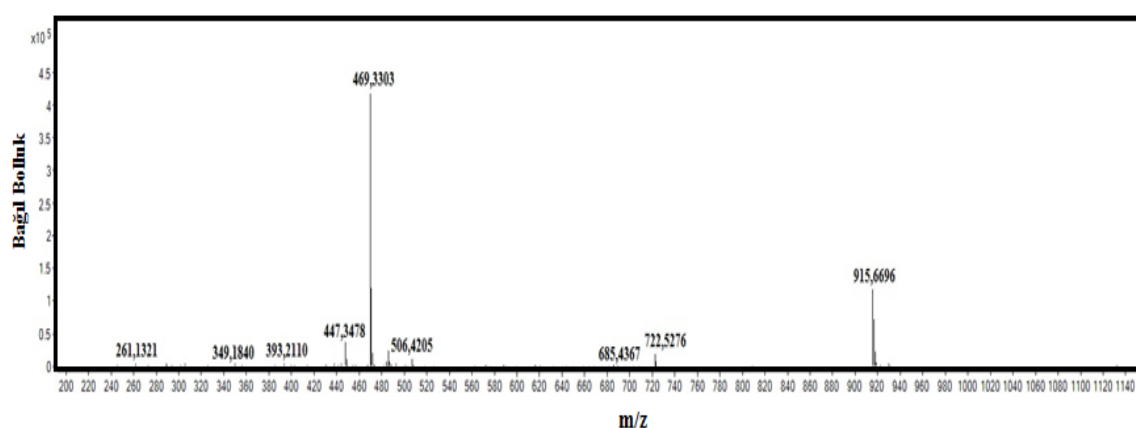


Şekil 4.83. (9) kompleksinin bozunma ürünü,  $\text{CoO}$  ve  $\text{Co}_2\text{O}_3$ 'e ait XRPD spektrumları.



#### 4.9.6. [Co( $\mu$ -hip)(2-hepy)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (9) kompleksinin kütle spektroskopisi çalışmaları

[Co( $\mu$ -hip)(2-hepy)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (9) kompleksinin kütle spektrumu Şekil 4.84'de görülmektedir. Bu komplekse ait beklenen moleküler iyon ağırlığı [M]<sup>+</sup> 485,35 g/mol'dür. Kompleksteki hip ligantından hidroksil (–OH) grubu ayrılması ile oluşan iyon, Co(II) iyonu ve iki 2-hepy molekülünün [Co(hip-OH)(2-hepy)<sub>2</sub>-H]<sup>+</sup> tamamı 469,37 g/mol'e denk gelmektedir. Spektrumda görülen 469,33 g/mol'lük pik Co(II) iyonunun, hip ve iki 2-hepy ligantının varlığını desteklemektedir.



Şekil 4.84. [Co( $\mu$ -hip)(2-hepy)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (9) kompleksinin kütle spektrumu.

#### 4.10. [Ni( $\mu$ -hip)(2-hepy)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (10) Kompleksinin Analizleri Ve Yapısı

##### 4.10.1. [Ni( $\mu$ -hip)(2-hepy)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (10) kompleksinin elementel analiz ve AAS verileri

Elementel analiz ve AAS analizi sonuçlarından elde edilen deneysel ve hesaplanan C, H, N yüzdeleri ve yüzdece Ni değerleri Çizelge 4.29'da verilmiştir.

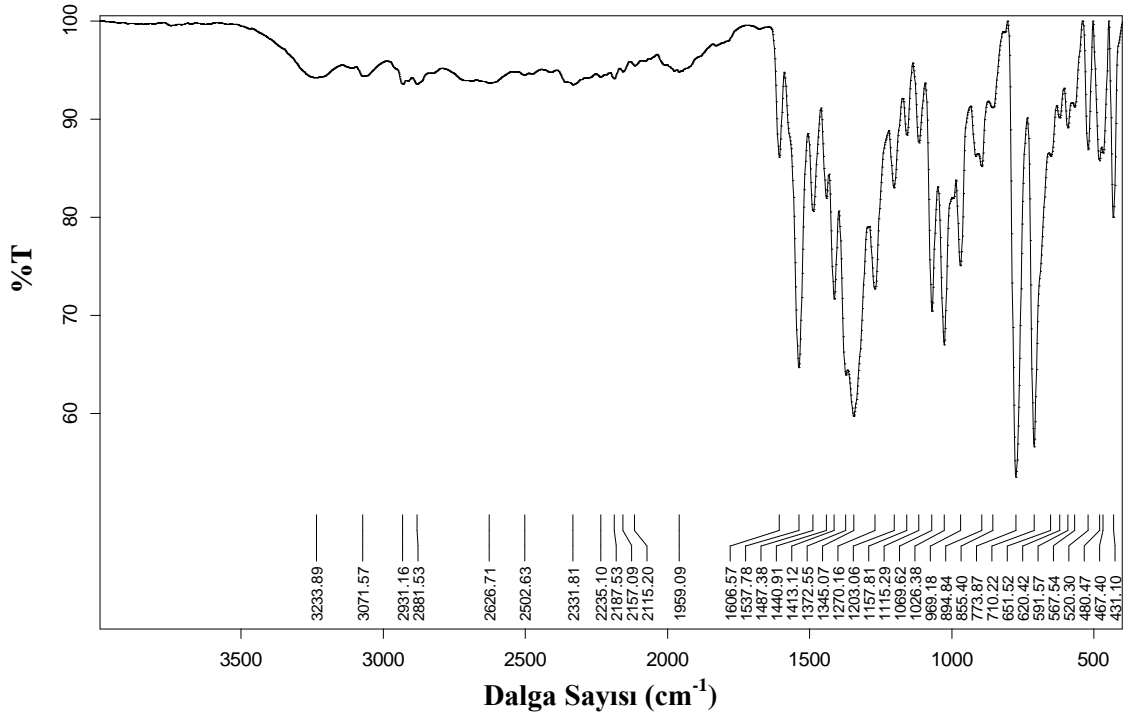
Çizelge 4. 29. 10 kompleksinin molekül ağırlığı, elementel analiz, AAS sonuçları<sup>(\*)</sup> ve rengi.

Kompleks	MA (g/mol)	%C	%H	%N	%Ni	Renk
[Ni( $\mu$ -hip)(2-hepy) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> (10)	483,11	55,09 (54,70)	4,87 (4,17)	5,96 (5,80)	11,09 (12,16)	Mavi

(\*) Hesaplanan değerler parantez içinde verilmiştir.

#### 4.10.2. $[\text{Ni}(\mu\text{-hip})(2\text{-hepy})_2]_n$ (**10**) kompleksinin FT-IR spektroskopisi

**10** kompleksinde  $3233\text{ cm}^{-1}$ 'deki pik hip ligantındaki OH grubuna ait titreşimlerinden kaynaklanmaktadır.  $3071\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen pik hip ve 2-hepy ligantlarındaki aromatik CH titreşimlerinden kaynaklıdır.  $\text{H}_2\text{hip}$ 'in spektrumunda  $1698\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen karboksilik aside ait  $\text{C}=\text{O}$  şiddetli gerilme titreşim piki, kompleksin spektrumunda görülmedi; bu da karboksilik asitteki iki hidrojenin çıktığını doğrulamaktadır.  $1606\text{ cm}^{-1}$ 'deki pik  $\text{C}=\text{C}$  ve  $\text{C}=\text{N}$  titreşimlerinden ileri gelmektedir, bu iki bağın titreşimi yakın dalga sayılarında geldiğinden iki bağın titreşimi bir pik olarak görüldü. Bu komplekste hip ligantı nikel(II) iyonuna karboksilat grupları üzerinden tek dişli ligant olarak koordine olmuşlardır, bu nedenle karboksilat gruplarının asimetrik ve simetrik titreşimleri farkı ( $\Delta\nu$ )  $218\text{ cm}^{-1}$  olmalıdır.  $1487\text{ cm}^{-1}$ 'deki pik karboksilat gruplarına ait asimetrik titreşimlerinden kaynaklanırken,  $1270\text{ cm}^{-1}$ 'deki pik karboksilat gruplarına ait simetrik titreşiminden kaynaklıdır. Bu komplekste  $\Delta\nu = 217\text{ cm}^{-1}$ 'dir ve bu sonuç **10** kompleksinde karboksilat gruplarının metal iyonuna tek dişli bağlandığını doğrulamaktadır. 2-hepy molekülünde  $1433\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen 2- konumundaki metil grubundaki karbon atomu ile piridin halkasındaki azot atomu arasındaki bağın asimetrik gerilmesinden kaynaklı pik, azot atomunun Ni(II) iyonuna koordinasyonu sonucu C-N bağının zayıflamasına ve bu bağa ilişkin titreşimin daha düşük dalga sayısında ( $1413\text{ cm}^{-1}$ ) gözlenmesine neden olmuştur.  $1026\text{ cm}^{-1}$ 'deki pik primer alkolün oksijen atomuyla bağlı olduğu karbon atomu arasındaki (C-O) gerilmesinden kaynaklıdır, serbest molekülde bu gerilme  $1047\text{ cm}^{-1}$ 'de görülmüştür.  $894$  ve  $620\text{ cm}^{-1}$ 'deki iki hip ligantına ait düzlem dışı C-H bükülmelerinden kaynaklanmaktadır.  $520\text{ cm}^{-1}$ 'deki pik Ni-O titreşimine,  $480\text{ cm}^{-1}$ 'deki pik ise Ni-N titreşimine aittir (Şekil 4.85).

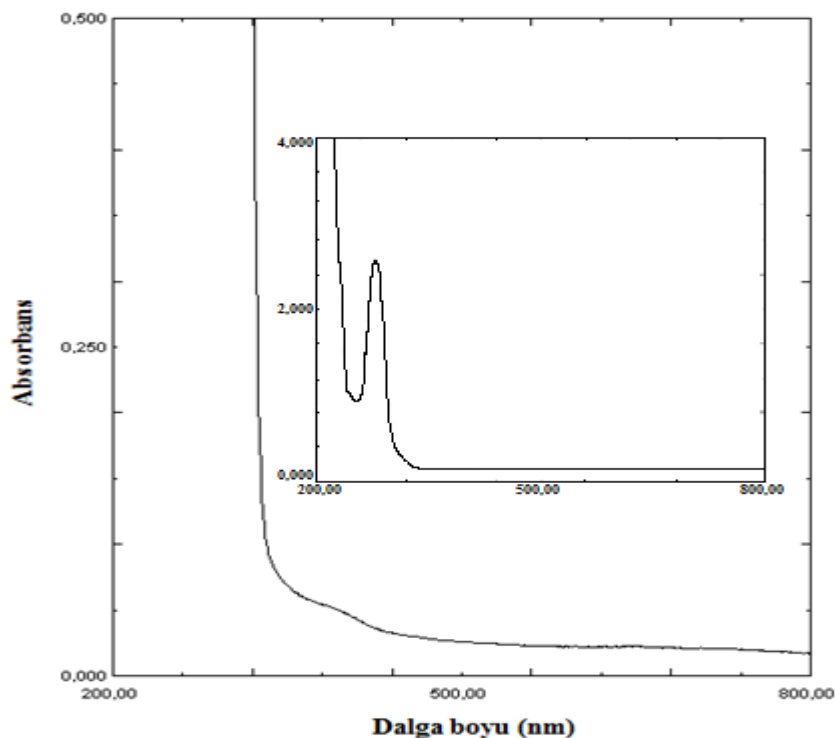


Şekil 4.85.  $[\text{Ni}(\mu\text{-hip})(2\text{-hepy})_2]_n$  (**10**) kompleksine ait FT-IR spektrumu.

#### 4.10.3. $[\text{Ni}(\mu\text{-hip})(2\text{-hepy})_2]_n$ (**10**) kompleksinin manyetik duyarlık ve UV-Vis. spektroskopisi

Oktahedral geometrideki bu komplekste Ni(II) iyonu iki eşleşmemiş elektrona sahiptir. Kompleksin manyetik duyarlık analizi çalışmalarından manyetik momenti 2,85 BM bulundu. Üç eşleşmemiş elektron için hesaplanan spin manyetik moment değeri ise 2,83 BM'dur. Deneysel ve teorik manyetik moment değerlerinin birbirine çok yakın olduğu tespit edildi.

**10** kompleksinde metal iyonu olarak Ni(II) iyonu bulunmaktadır, elektronik yapısı  $[\text{Ar}] 3d^8$  şeklindedir. Orgel diyagramından hareketle, oktahedral geometride bulunan  $d^8$  dizilişindeki metal iyonunda  ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$ ,  ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$  ve  ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$  olmak üzere üç tane d-d geçişi beklenmektedir. Bu kompleksin UV-Vis. spektrumunda sadece bir tane d-d geçişi gözlemlendi. 597 nm'de ( $\epsilon = 5 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) gözlenen d-d geçişi yukarıda belirtilen aralıklardan  ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$  d-d geçişine karşılık gelmektedir (Şekil 4.86).  ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$  geçişi için verilen dalga boyu aralığı IR bölgede olduğundan bu geçişler görünür bölgede gözlenemedi.  ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$  geçişinin kompleksteki ligant içi geçişlerin altında kaldığından görülemediği düşünülmektedir. Ligant içi geçişleri görebilmek için bu kompleksin  $10^{-4}$  M sulu çözeltisinin elektronik spektrumu kaydedildi. 287 nm'de ( $\epsilon = 2586 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) bir geçiş gözlemlendi (Şekil 4.86, içteki spektrum). Bu geçişin liganttan metale yük aktarımından kaynaklandığı düşünülmektedir.

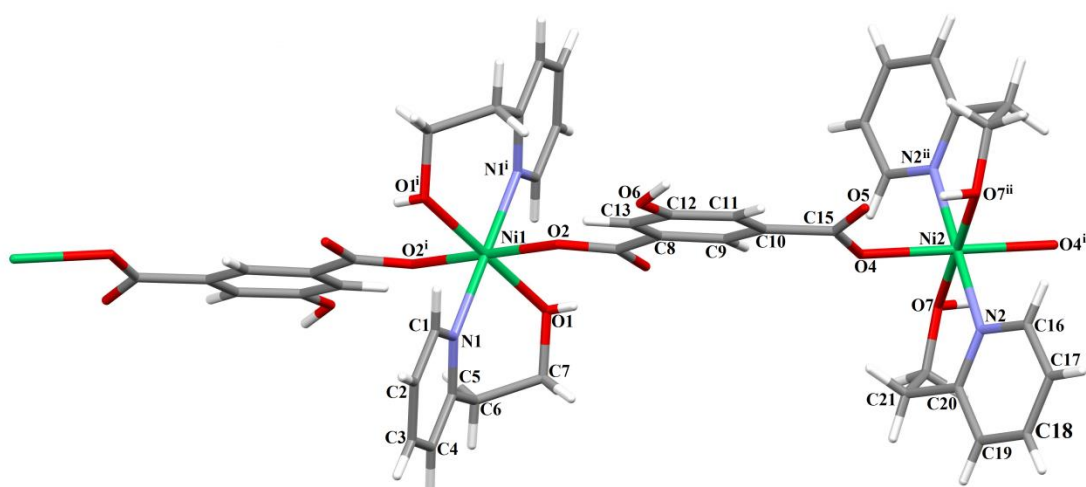


Şekil 4.86.  $[\text{Ni}(\mu\text{-hip})(2\text{-hepy})_2]_n$  (10) kompleksinin UV-Vis. spektrumu.

#### 4.10.4. $[\text{Ni}(\mu\text{-hip})(2\text{-hepy})_2]_n$ (10) kompleksinin kristal yapısı

$[\text{Ni}(\mu\text{-hip})(2\text{-hepy})_2]_n$  (10) kompleksinin molekül yapısı Şekil 4.87’de, kristal verileri Çizelge 4.30’da, bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağları Çizelge 4.31’de verilmiştir. X-ışını tek kristal analizi bu kompleksin monoklinik kristal sistemde ve C2/c uzay grubunda kristallendiğini ve bir boyutlu polimerik yapıda olduğunu göstermektedir. Bu komplekste  $\text{H}_2\text{hip}$  molekülünde bulunan iki karboksilik asit grubundaki iki hidrojen de kopmuş ve hip ligantı köprü konumunda iki dişli olarak Ni(II) iyonuna koordine olmuştur. Hip ligantı Ni(II) iyonuna, her bir karboksilat grubundan bir oksijen atomuna tek dişli (O2 ve O4) olmak üzere toplamda çift dişli ligant olarak metal iyonuna koordine olmuştur. 2-hepy ligantı Ni(II) iyonuna N ve O atomlarından (N1 ve O1→Ni1) çift dişli ligant olarak koordine olmuştur ve bu bağlanma sonucu altılı bir halka oluşmuştur. Metal iyonlarına hip ligantının köprü ve iki 2-hepy ligantının çift dişli koordinasyonu sonucu oktahedral geometri tamamlanmıştır (Şekil 4.86). Oktahedral geometriyi oluşturan atomlar dikkate alındığında, Ni-O bağ uzunluğu 2,057-2,112 Å, Ni-N bağ uzunluğunun ise 2,053-2,085 Å aralığında olduğu bulunmuştur. 2-hepy ligantının azot atomundan metal iyonuna koordinasyonu incelendiğinde; Ni-N<sub>2hepy</sub> bağ uzunluğu 2,083 (N1-Ni1) ve 2,053 (N2-Ni2) Å’dür.

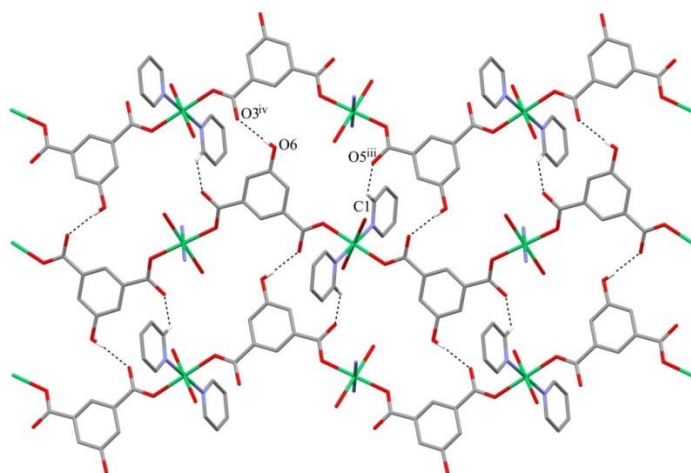
Aynı kapalı formüle sahip **9** kompleksi ile kıyaslandığında, Ni(II) iyonunun yarıçapı Co(II) iyonuna göre daha küçük olduğundan, Ni(II) iyonu ile N atomu arasındaki bağ (aynı kimyasal çevreye sahip olduğundan) uzunluğunun daha kısa olması beklenen bir durumdur. M-O<sub>2-hepy</sub> bağı dikkate alındığında, Co-O<sub>2hepy</sub> bağ uzunluğu 2,0722 (O6-Co1) ve 2,124 (O7-Co2) Å iken, Ni-O<sub>2hepy</sub> bağ uzunluğu 2,057 (O1-Ni1) ve 2,092 (O7-Ni2) Å'dür. Ni(II) metal iyonuna koordinasyon sonucu oluşan bağ uzunluğu yine Co(II) iyonuyla ilgili bağın uzunluğundan daha kısadır.



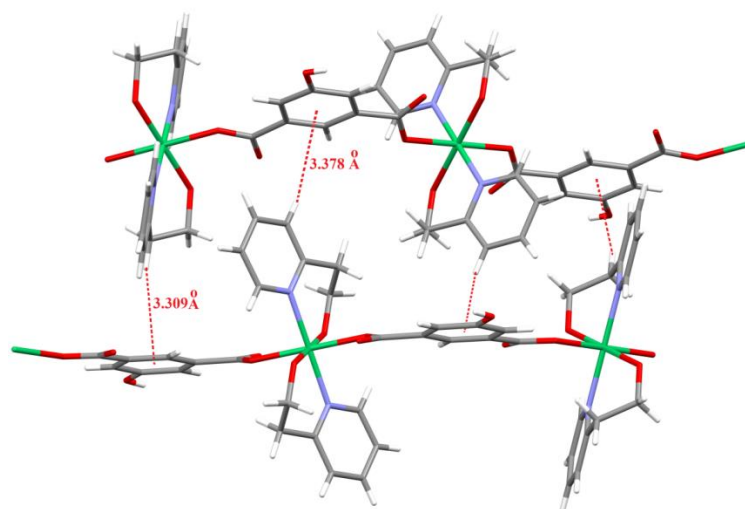
**Şekil 4.87.** [Ni( $\mu$ -hip)(2-hepy)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (**10**) kompleksinin molekül yapısı (i: 2-x, 1-y, 1-z, ii: 1-x, 1-y, -z).

Komplekste hip ligantının hidroksil grubundaki hidrojen atomu veya 2-hepy ligantındaki -OH grubunun hidrojen atomu ile karboksilat gruplarındaki oksijen atomları arasında hidrojen bağları oluşmuştur (Şekil 4.88).

Komplekslerde bulunan C-H $\cdots$  $\pi$  ve  $\pi\cdots\pi$  etkileşimleri aracılığıyla üç boyutlu supramoleküler yapı oluşmaktadır (Şekil 4.89). Komplekslerin üç boyutlu supramoleküler yapıları Şekil 4.90'da verilmiştir.



Şekil 4.88. (10) kompleksinde bulunan hidrojen bağları.



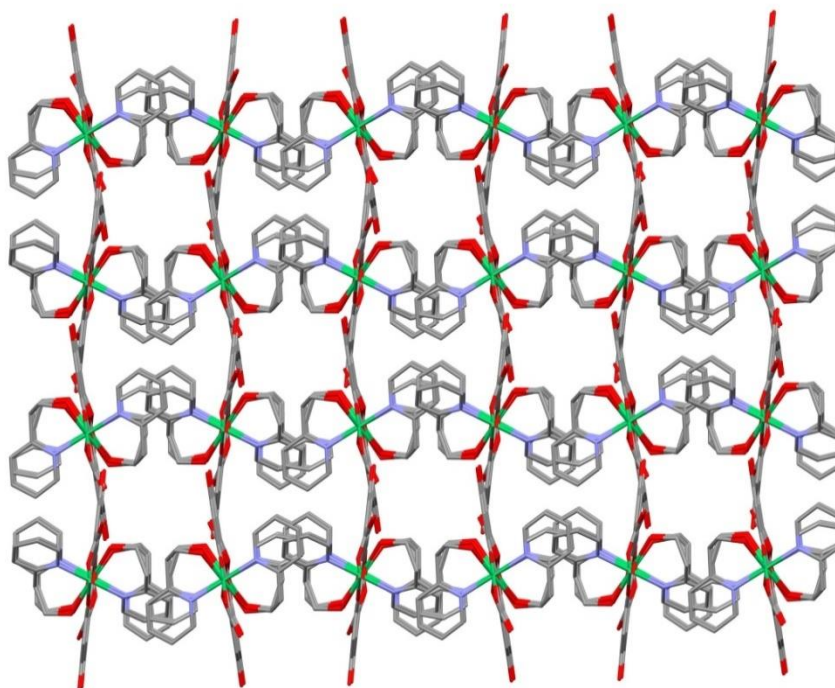
Şekil 4.89. (10) kompleksinde bulunan C-H... $\pi$  etkileşimleri.

Çizelge 4.30. 10 kompleksinin kristal verileri.

<b>Formülü</b>	$C_{22}H_{20}N_2O_7Ni$	$\alpha(^{\circ})$	90,000 (5)
<b>MA (g/mol)</b>	483,11	$\beta(^{\circ})$	110,953(8)
<b>Difraktometre</b>	Stoe IPDS-II	$\gamma(^{\circ})$	90,000 (5)
<b>Rad. /(<math>\text{\AA}</math>)</b>	MoK $\alpha$ / 0.71073	$V(\text{\AA}^3)$	4338,6 (7)
<b>Sıcaklık (K)</b>	Mavi	<b>Z</b>	8
<b>Renk</b>	Monoklinik	<b>d (mg m<sup>-3</sup>)</b>	1,479
<b>Kristal sistemi</b>	C2/c	$\theta_{\text{maks}} (^{\circ})$	28,0
<b>Uzay grubu</b>	17,405 (2)	$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$	0,041
<b>a(<math>\text{\AA}</math>)</b>	17,7445 (11)	$wR(F^2)$	0,093
<b>b(<math>\text{\AA}</math>)</b>	18,1032 (19)	<b>S</b>	1,05
<b>c(<math>\text{\AA}</math>)</b>	Mavi		

**Çizelge 4.31.** 10 kompleksinin bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağ geometrileri.

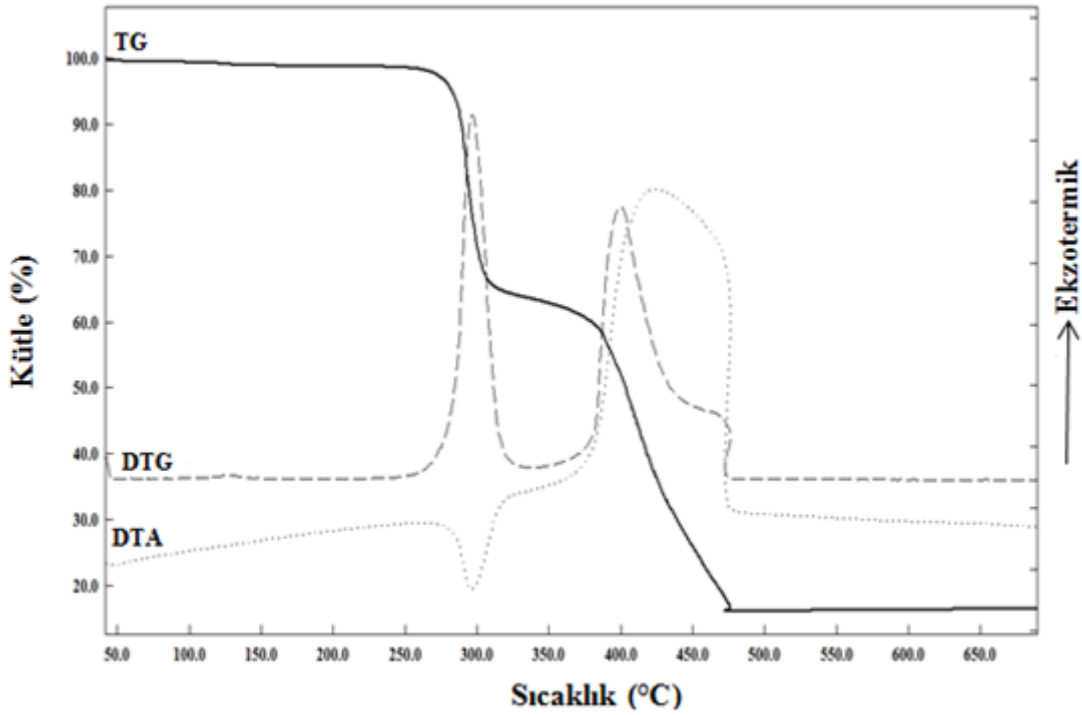
Bağ uzunlukları (Å)				
N1—Ni1	2,083 (2)	Ni1—O2	2,1115 (14)	
Ni2—N2	2,053 (2)	Ni2—O4	2,0846 (15)	
Ni1—O1	2,573 (15)	Ni2—O7	2,0952 (18)	
Bağ açıları (°)				
O1 <sup>i</sup> —Ni1—N1	91,17 (8)	O1 <sup>i</sup> —Ni1—O2	92,10 (6)	
O1—Ni1—N1	88,83 (8)	O1—Ni1—O2	87,90 (6)	
N2—Ni2—O4 <sup>ii</sup>	85,62 (7)	N1—Ni1—O2	89,77 (7)	
N2 <sup>ii</sup> —Ni2—O4 <sup>ii</sup>	94,38 (7)	N1 <sup>i</sup> —Ni1—O2	90,23 (7)	
N2—Ni2—O7	90,03 (8)	O1 <sup>i</sup> —Ni1—O2 <sup>i</sup>	87,90 (6)	
N2 <sup>ii</sup> —Ni2—O7	89,97 (8)	O4 <sup>ii</sup> —Ni2—O7	91,02 (7)	
O4—Ni2—O7	88,98 (7)			
D—H···A	D—H	H···A	D···A	D—H···A
C1—H1···O1 <sup>i</sup>	0,93	2,50	3,010 (3)	115
C6—H6A···O2 <sup>i</sup>	0,97	2,43	3,153 (3)	131
C16—H16···O7 <sup>ii</sup>	0,93	2,44	2,977 (4)	117
C1—H1···O5 <sup>iii</sup>	0,93	2,57	3,382 (4)	146
O6—H6C···O3 <sup>iv</sup>	0,70 (4)	2,19 (4)	2,877 (3)	170 (4)
<b>Simetri kodları:</b> (i) $-x+2, -y+1, -z+1$ ; (ii) $-x+1, -y+1, -z$ ; (iii) $x+1/2, -y+1/2, z+1/2$ ; (iv) $-x+3/2, y-1/2, -z+1/2$ .				



**Şekil 4.90.** (10) kompleksin üç boyutlu yapısı (Hidrojen atomları silinmiştir).

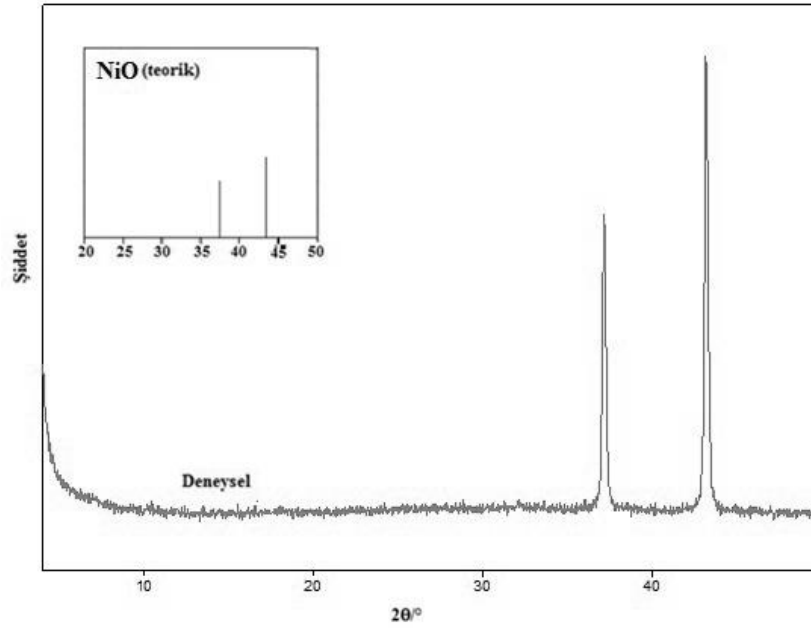
#### 4.10.5. $[\text{Ni}(\mu\text{-hip})(2\text{-hepy})_2]_n$ (**10**) kompleksinin termik analiz ve X-ışınları toz difraksiyon (XRPD) çalışmaları

**10** kompleksinin termogramına bakıldığında, kompleksin 261 °C'ye kadar kararlı olduğu görülmektedir (Şekil 4.91). Bu komplekste bulunan bir 2-hepy ligantı 261-299 °C aralığında endotermik pik eşliğinde yapıdan uzaklaşmaktadır ( $\text{DTA}_{\text{maks.}} = 295$  °C). Takip eden basamakta 299-471 °C (**10** için) sıcaklık aralığındaki ekzotermik pik ( $\text{DTA}_{\text{maks.}} = 430$  °C) 2-hepy ve hip ligantlarının yapılardan uzaklaşmasıyla ilişkilidir. Kompleksin bozunma ürünü NiO'tir (den. %16,8; teo. 15,4). Bu bozunma ürünleri XRPD sonuçları ile doğrulanmıştır (Şekil 4.92).



Şekil 4.91.  $[\text{Ni}(\mu\text{-hip})(2\text{-hepy})_2]_n$  (**10**) kompleksinin TG, DTG, DTA eğrileri.

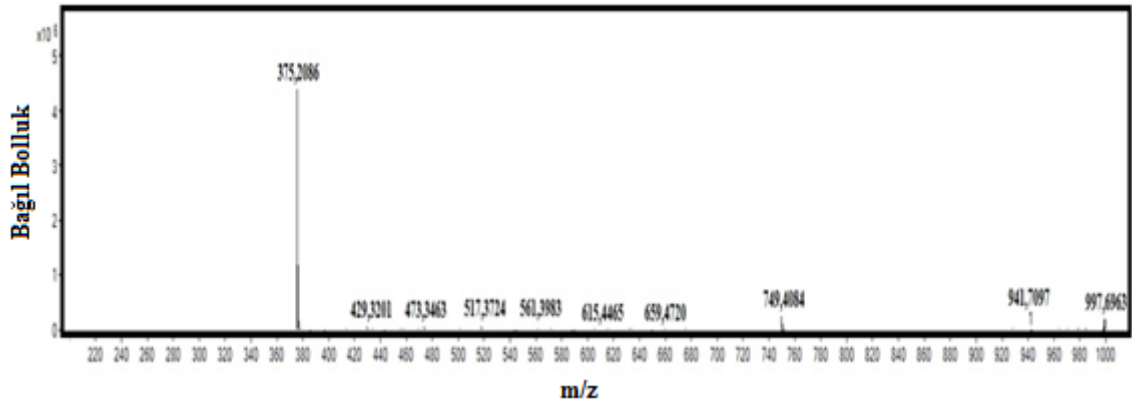




Şekil 4.92. (10) kompleksinin bozunma ürünü ve NiO'ye ait XRPD spektrumları.

#### 4.10.6. $[\text{Ni}(\mu\text{-hip})(2\text{-hepy})_2]_n$ (10) kompleksinin kütle spektroskopisi çalışmaları

$[\text{Ni}(\mu\text{-hip})(2\text{-hepy})_2]_n$  (10) kompleksine ait kütle spektromu Şekil 4.93'de görülmektedir. Ni(II) iyonu, hip, 2-hepy ligandı ve çözücüden gelen bir su molekülünden elde edilen değer 376,99 g/mol'dür. Spektrumda görülen kütle/yük oranı 376,21 olan pik  $[\text{Ni}+\text{hip}+(2\text{-hepy})+\text{H}_2\text{O}_{\text{çözücü}}+\text{H}]^+$  iyonuna aittir. Spektrumda görülen 749,41 kütle/yük oranına sahip pik Ni metali, hip, dört 2-hepy ligandı ve çözücünden kaynaklı bir  $\text{H}_2\text{O}$  molekülünden ileri gelmektedir.  $[\text{Ni}+(\text{hip})+4(2\text{-hepy})+\text{H}_2\text{O}_{\text{çözücü}}]^+$  katyonuna karşılık gelen teorik kütle değeri 749,23 g/mol'dür.



Şekil 4.93.  $[\text{Ni}(\mu\text{-hip})(2\text{-hepy})_2]_n$  (10) kompleksinin kütle spektromu.

#### 4.11. $[\text{Ni}_2(\mu\text{-hip})_2(\text{dap})_4]_n$ (11) Kompleksinin Analizleri Ve Yapısı

##### 4.11.1. $[\text{Ni}_2(\mu\text{-hip})_2(\text{dap})_4]_n$ (11) kompleksinin elementel analiz ve AAS verileri

11 kompleksinin hesaplanan ve deneysel elementel analiz ve AAS sonuçları Çizelge 4.32’de verilmiştir. Çizelgeden görüldüğü üzere deneysel ve hesaplanan değerler uyum içindedir.

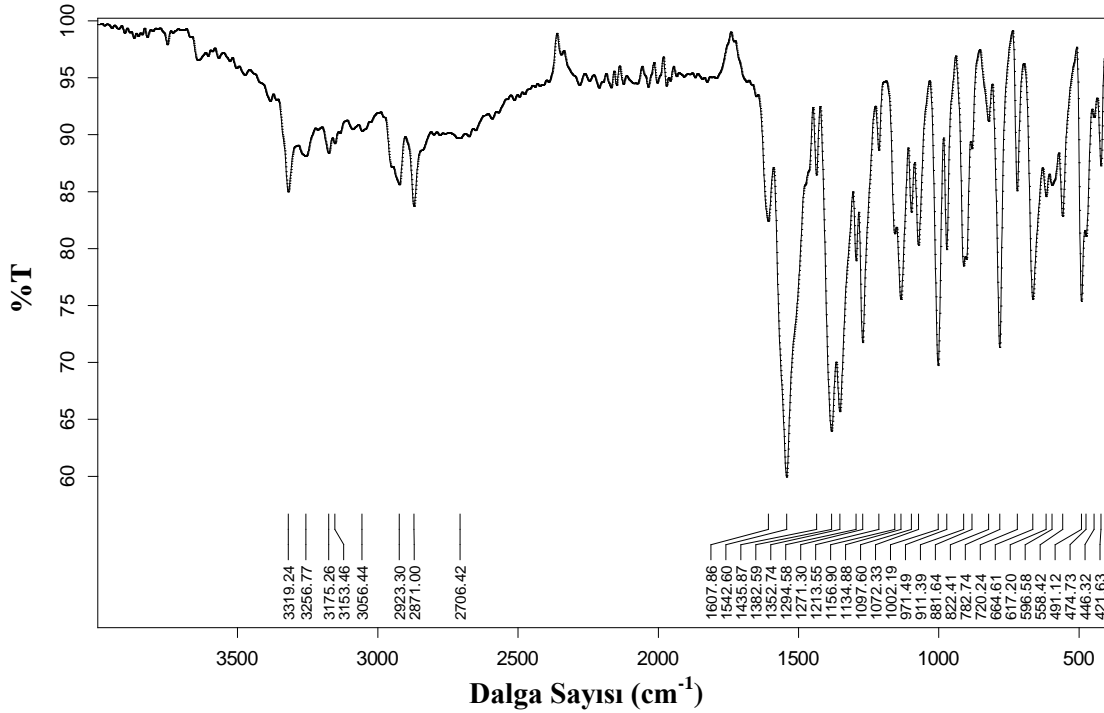
**Çizelge 4.32.** 11 kompleksinin molekül ağırlığı, elementel analiz, AAS sonuçları<sup>(\*)</sup> ve rengi.

Kompleks	MA (g/mol)	%C	%H	%N	% Ni	Renk
$[\text{Ni}_2(\mu\text{-hip})_2(\text{dap})_4]_n$ (11)	774,16	43,89 (43,44)	6,81 (6,25)	14,77 (14,48)	15,01 (15,17)	Mor

(\*) Hesaplanan değerler parantez içinde verilmiştir.

##### 4.11.2. $[\text{Ni}_2(\mu\text{-hip})_2(\text{dap})_4]_n$ (11) kompleksinin FT-IR spektroskopisi

Dap molekülüne ait FT-IR spektrumu Şekil 4.39’da, kompleksin spektrumu ise Şekil 4.94’de verildi. 11 kompleksinin spektrumundan okunan  $3319\text{ cm}^{-1}$ ’deki pik hip ligantındaki OH grubuna ait titreşimlerinden kaynaklanmaktadır.  $3256\text{ cm}^{-1}$ ’deki pik dap ligantındaki sekonder amin grubuna ait N-H titreşimlerinden ileri gelmektedir. N-H titreşiminin serbest moleküllere göre daha düşük dalga sayısında görülmesinin nedeni koordinasyonun azot atomları üzerinden olması ve dolayısıyla N-H bağının zayıflamasıdır.  $2923\text{ cm}^{-1}$ ’deki pik dap ligantındaki  $-\text{CH}_2$  gruplarının varlığını desteklemektedir.  $1607\text{ cm}^{-1}$ ’deki pik hip ligantındaki C=C bağlarına ait titreşimlerden ileri gelmektedir. Bu komplekste de hip ligantı Ni(II) iyonuna karboksilat grupları üzerinden tek dişli ligant olarak koordine olmuştur.  $1542\text{ cm}^{-1}$ ’deki pik karboksilat gruplarına ait asimetric titreşimlerinden kaynaklanırken,  $1352\text{ cm}^{-1}$ ’deki pik ise simetric titreşimlerden kaynaklıdır.  $\Delta\nu 190\text{ cm}^{-1}$  ( $1542-1352$ )’dir ve bu sonuç karboksilat gruplarının metal iyonuna tek dişli ligant olarak koordine olduğunu doğrulamaktadır (Nakamoto, 1997).  $1002\text{ cm}^{-1}$ ’deki pik dap ligantından metal iyonuna koordinasyonun sağlandığı azot ve ona bağlı karbon atomu arasındaki gerilmeden kaynaklıdır. Serbest dap molekülüne C-N titreşimleri  $1090\text{ cm}^{-1}$ ’de gözlenmişti.  $881$  ve  $617\text{ cm}^{-1}$ ’deki pikler hip ligantına ait düzlem dışı C-H bükülmelerinden kaynaklanmaktadır.  $558\text{ cm}^{-1}$ ’deki pik Ni-O titreşimine,  $474\text{ cm}^{-1}$ ’deki pik ise Ni-N titreşimine aittir.

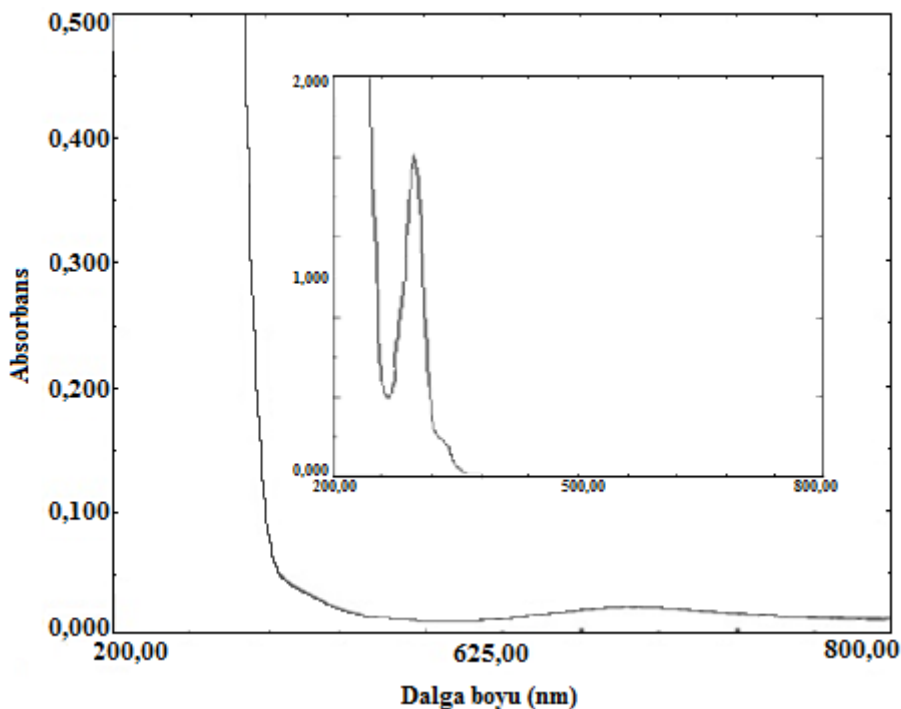


Şekil 4.94.  $[\text{Ni}_2(\mu\text{-hip})_2(\text{dap})_4]_n$  (**11**) kompleksine ait FT-IR spektrumu.

#### 4.11.3. $[\text{Ni}_2(\mu\text{-hip})_2(\text{dap})_4]_n$ (**11**) kompleksinin manyetik duyarlık ve UV-Vis. spektroskopisi

**11** kompleksinde  $[\text{Ar}] 3d^8$  elektron dizilimine sahip Ni(II) iyonu oktahedral zayıf alanda iki ortaklaşmamış elektrona sahiptir. Deneysel manyetik moment değerinin (2,86 BM) hesaplanan değer (2,83 BM) ile uyumlu olduğu görülmektedir.

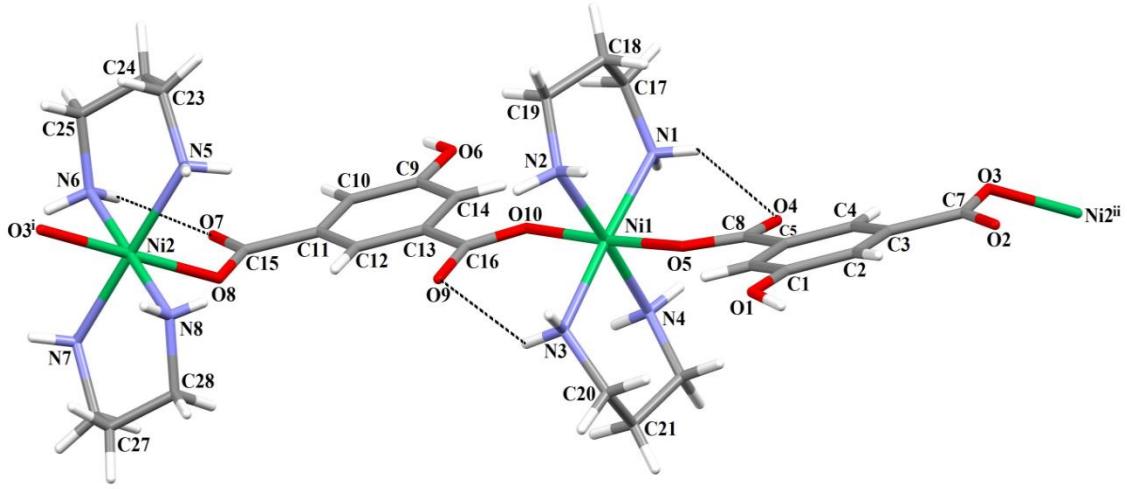
**11** kompleksinde oktahedral geometride bulunan Ni(II) iyonunda  ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$ ,  ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$  ve  ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(\text{P})$  olmak üzere üç tane d-d geçişi beklenmektedir. Kompleksin UV-Vis. spektrumunda ise sadece bir d-d geçişi gözlemlendi. 603 nm'de ( $\epsilon = 3 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) görülen bu geçiş  ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$  geçişine karşılık gelmektedir (Şekil 4.95). Kompleksin  $10^{-4} \text{ M}$  sulu çözeltisinin elektronik spektrumunda 300 nm'de ( $\epsilon = 1619 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) gözlenen geçişin ligant içi geçişlerden kaynaklı olduğu düşünülmektedir (Şekil 4.95, içteki spektrum).



Şekil 4.95.  $[\text{Ni}_2(\mu\text{-hip})_2(\text{dap})_4]_n$  (**11**) kompleksinin UV-Vis. spektrumu.

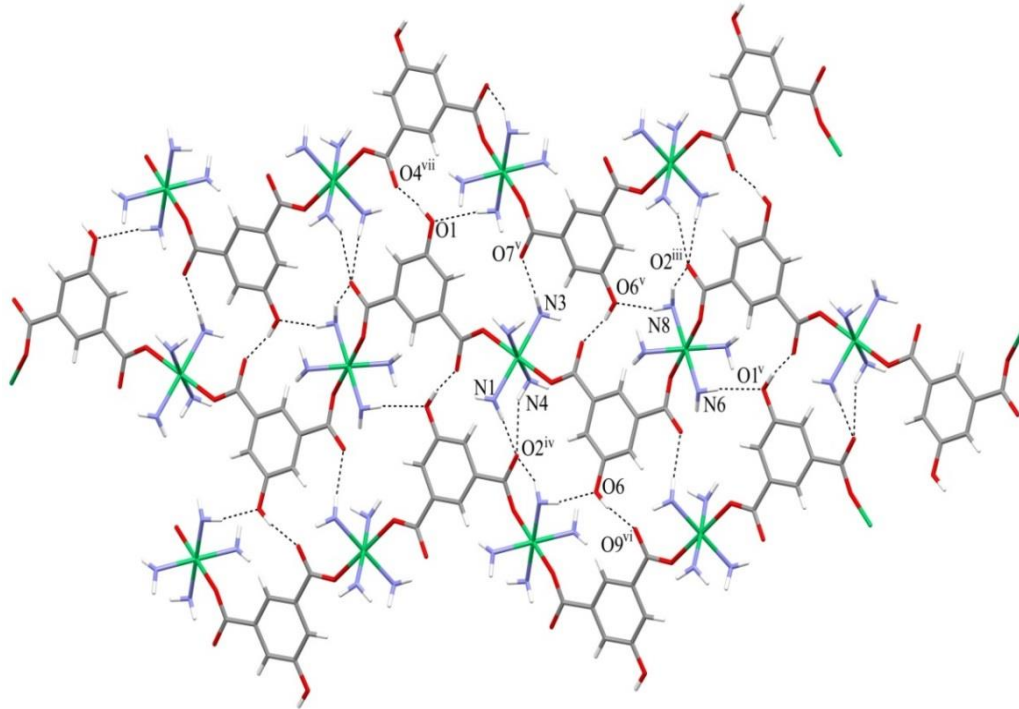
#### 4.11.4. $[\text{Ni}_2(\mu\text{-hip})_2(\text{dap})_4]_n$ (**11**) kompleksinin kristal yapısı

**11** kompleksinin kristal yapısı Şekil 4.96'da, kristal verileri Çizelge 4.33'de, bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağları Çizelge 4.34'de verildi. Polinükleer yapıda olan bu kompleks monoklinik kristal sistemde ve  $P2_1/c$  uzay grubunda kristallenmiştir. Kompleksin asimetrik biriminde iki Ni(II) iyonu, iki hip ve dört dap ligandı bulunmaktadır. Şekil 3.98'de görüldüğü üzere Ni1 ve Ni2 iyonu aynı koordinasyona sahiptir, fakat metal iyonlarının oksijen (karboksilat gruplarından) ve azot atomları (dap ligantından) ile yaptığı bağların uzunlukları farklıdır. Hip ligantı, iki karboksilat grubundaki birer oksijen atomundan birer metal iyonuna tek dişli olmak üzere toplam çift dişli ligant olarak Ni(II) iyonuna koordine olmuştur. Çift dişli iki dap ligantının Ni1 ve Ni2 iyonlarına koordinasyonu sonucu oktahedral geometri oluşmaktadır. Ni-O bağ uzunluğu 2,098(1)-2,102(2) Å, Ni-N bağ uzunluğu ise 2,094(2)-2,123(3) Å aralığındadır. Bu bağ uzunlukları Ni(II)-hip komplekslerindeki bağ uzunluklarına yakın değerlerdedir (Huang vd., 2011; Ma vd., 2009).

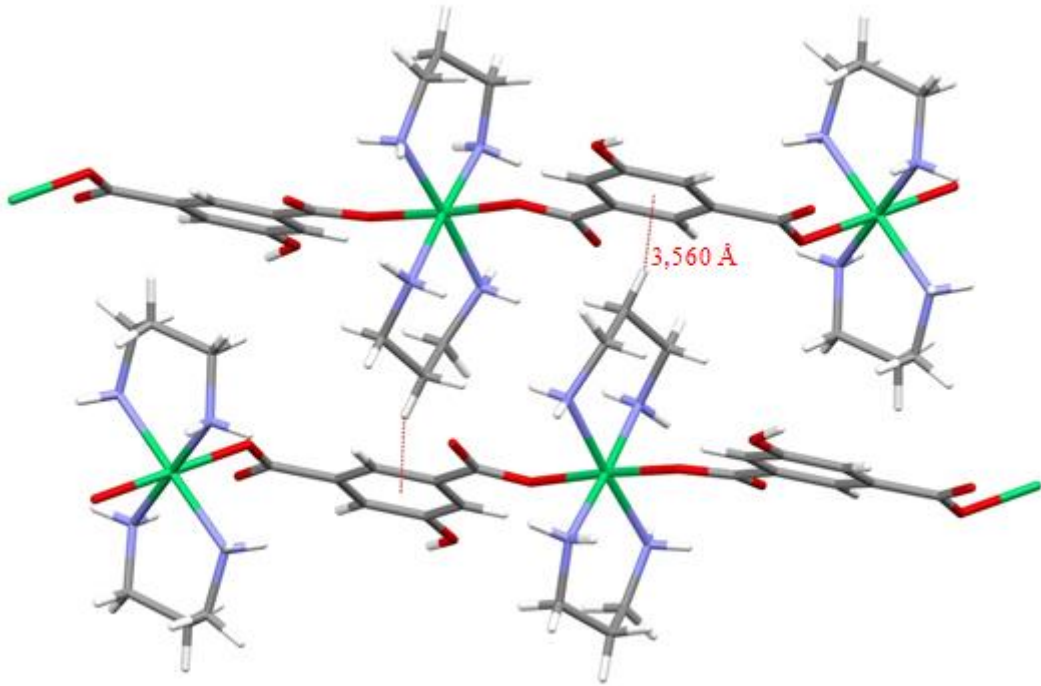


**Şekil 4.96.** (11) kompleksinin molekül yapısı (i: 1+x, y, 1+z, ii: -1+x, y, -1+z).

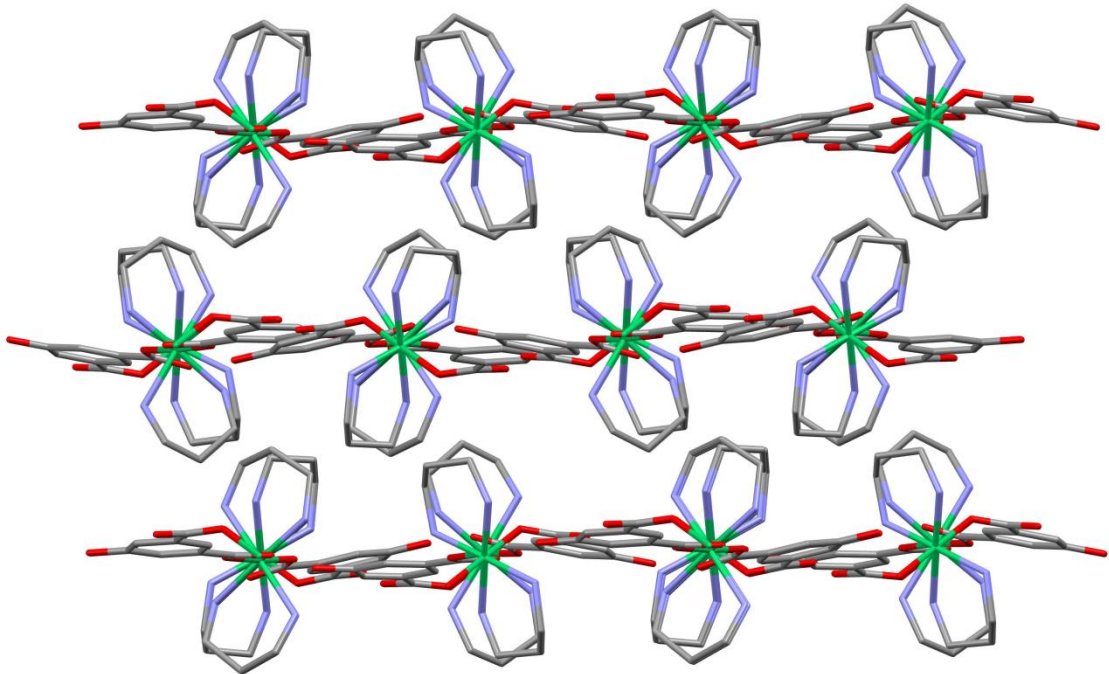
Komplekste molekül içi (N1—H1A···O4, N3—H3B···O9 ve N6—H6A···O7) ve moleküller arası hidrojen bağları bulunmaktadır (Şekil 4.97). Bu hidrojen bağları ile  $R_2^2(12)$ ,  $R_2^2(13)$ ,  $R_2^2(15)$  ve  $R_2^1(6)$  halkaları oluşmuştur. Aynı zamanda komplekste zayıf C-H··· $\pi$  etkileşimleri de bulunmaktadır (C21-H21B···Cg6; Cg6: C9-C10-C11-C12-C13; Şekil 4.98). Tüm bu etkileşimler sayesinde üç boyutlu supramoleküler yapı oluşmaktadır (Şekil 4.99).



**Şekil 4.97.** (11) kompleksinde bulunan hidrojen bağları.



Şekil 4.98. (11) kompleksindeki C-H... $\pi$  etkileşimleri.



Şekil 4.99. (11) kompleksinin üç boyutlu yapısı (hidrojen atomları gösterilmedi).

Çizelge 4.33. 11 kompleksinin kristal verileri.

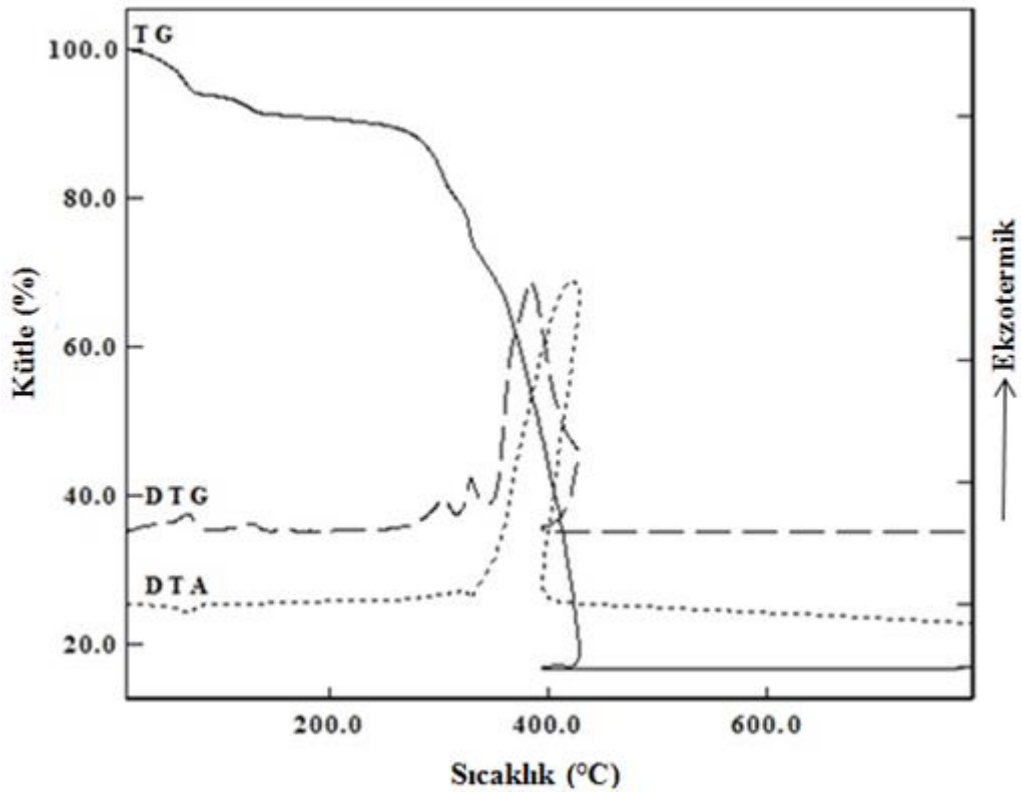
<b>Formülü</b>	C <sub>28</sub> H <sub>48</sub> N <sub>8</sub> O <sub>10</sub> Ni <sub>2</sub>	<b>α(°)</b>	90,000(5)
<b>MA (g/mol)</b>	774,16	<b>β(°)</b>	107,986(4)
<b>Difraktometre</b>	Stoe IPDS-II	<b>γ(°)</b>	90,000(5)
<b>Rad. /(Å)</b>	MoKα/ 0.71073	<b>V(Å<sup>3</sup>)</b>	3683,4(3)
<b>Sıcaklık (K)</b>	296	<b>Z</b>	4
<b>Renk</b>	Mor	<b>d (mg m<sup>-3</sup>)</b>	1,396
<b>Kristal sistemi</b>	Monoklinik	<b>θ<sub>maks</sub> (°)</b>	28,0
<b>Uzay grubu</b>	P2 <sub>1</sub> /c	<b>R[F<sup>2</sup>&gt;2σ(F<sup>2</sup>)]</b>	0,037
<b>a(Å)</b>	15,823(7)	<b>wR(F<sup>2</sup>)</b>	0,096
<b>b(Å)</b>	14,795(5)	<b>S</b>	1,04
<b>c(Å)</b>	16,542(8)		

Çizelge 4.34. 11 kompleksinin bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağ geometrileri.

Bağ uzunlukları (Å)				
N1—Ni1	2,1128 (17)	N7—Ni2	2,1140 (19)	
N2—Ni1	2,1118 (19)	N8—Ni2	2,0942 (16)	
N3—Ni1	2,1109 (17)	O3—Ni2 <sup>i</sup>	2,0976 (14)	
N4—Ni1	2,1062 (18)	O5—Ni1	2,1016 (13)	
N5—Ni2	2,1225 (19)	O8—Ni2	2,0980 (14)	
N6—Ni2	2,0992 (16)	O10—Ni1	2,1021 (13)	
Bağ açıları (°)				
O5—Ni1—O10	176,36 (7)	N3—Ni1—N1	177,03 (6)	
O5—Ni1—N4	97,55 (7)	N2—Ni1—N1	91,97 (8)	
O10—Ni1—N4	85,97 (7)	O8—Ni2—N5	86,05 (7)	
O5—Ni1—N3	85,54 (6)	N8—Ni2—O8	86,80 (6)	
O10—Ni1—N3	95,54 (6)	O3 <sup>ii</sup> —Ni2—O8	179,3 (6)	
N4—Ni1—N3	87,94 (7)	N8—Ni2—N6	179,40 (7)	
O5—Ni1—N2	84,59 (7)	O3 <sup>ii</sup> —Ni2—N6	86,61 (6)	
O10—Ni1—N2	91,93 (8)	O8—Ni2—N6	93,64 (6)	
Hidrojen Bağları (Å, °)				
D—H···A	D—H	H···A	D···A	D—H···A
N1—H1A···O4	0,90	2,31	3,050 (2)	140
N1—H1B···O2 <sup>iv</sup>	0,90	2,38	3,241 (2)	160
N3—H3A···O7 <sup>v</sup>	0,90	2,22	3,119 (2)	176
N3—H3B···O9	0,90	2,32	2,997 (2)	132
N4—H4B···O2 <sup>iv</sup>	0,90	2,32	3,091 (2)	144
N6—H6A···O7	0,90	2,20	3,010 (2)	149
N6—H6B···O1 <sup>v</sup>	0,90	2,27	3,166 (2)	172
N8—H8A···O6 <sup>v</sup>	0,90	2,22	3,075 (2)	159
N8—H8B···O2 <sup>iii</sup>	0,90	2,24	3,044 (2)	149
O1—H1C···O4 <sup>vii</sup>	0,89 (3)	1,75 (3)	2,630 (2)	170 (3)
O6—H6C···O9 <sup>vi</sup>	0,83 (3)	1,83 (3)	2,643 (2)	167 (3)
<b>Simetri kodları:</b> (i) -x+2, -y+1, -z+1; (ii) -x+1, -y+1, -z, (iii) x+1, y, z+1; (iv) -x, y-1/2, -z+1/2; (v) -x+1, y+1/2, -z+3/2; (vi) -x+1, y-1/2, -z+3/2; (vii) -x, y+1/2, -z+1/2.				

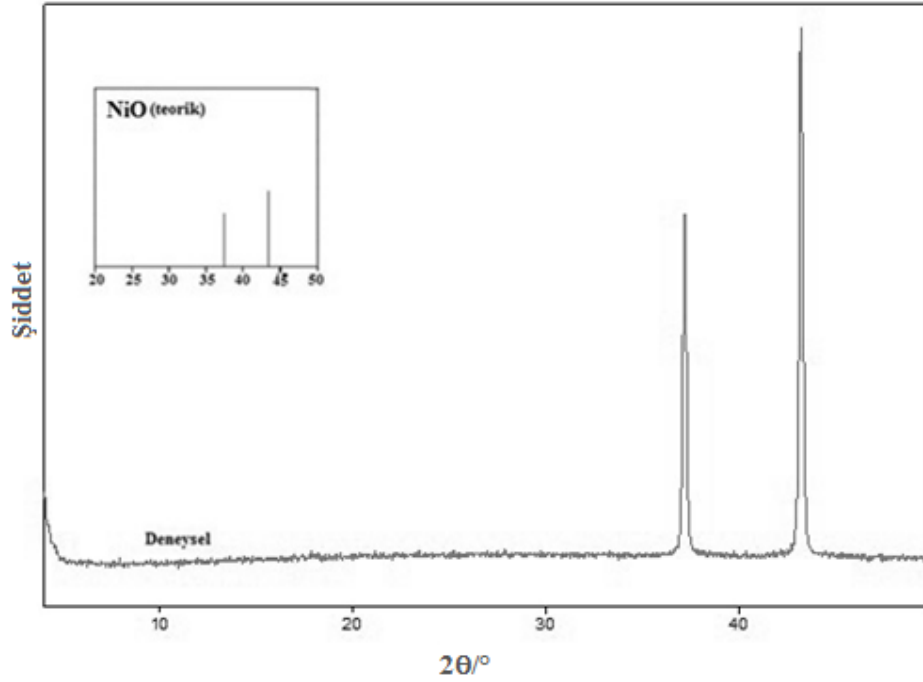
#### 4.11.5. $[\text{Ni}_2(\mu\text{-hip})_2(\text{dap})_4]_n$ (11) kompleksinin termik analiz ve X-ışınları toz difraksiyon (XRPD) çalışmaları

11 kompleksinde 40-354 °C aralığındaki üç endotermik ( $\text{DTA}_{\text{maks.}} = 70, 304$  ve  $328$  °C) pikin eşlik ettiği ilk basamakta dört dap ligandı yapıdan uzaklaşmıştır (den. %36,4; teo. %38,2). Takip eden 354-440 °C sıcaklık aralığındaki ekzotermik pik ( $\text{DTA}_{\text{maks.}} = 383$  °C) iki hip ligantının yapıdan uzaklaşmasından kaynaklıdır. Bozunma ürünü iki NiO'tir, deneysel değer (%17,7) ile teorik değer (%19,3) uyumludur (Şekil 4.100). Kompleksin bozunma ürününün NiO olduğu XRPD sonucu ile de desteklenmiştir (Şekil 4.101).



Şekil 4.100.  $[\text{Ni}_2(\mu\text{-hip})_2(\text{dap})_4]_n$  (11) kompleksinin TG, DTG, DTA eğrileri.

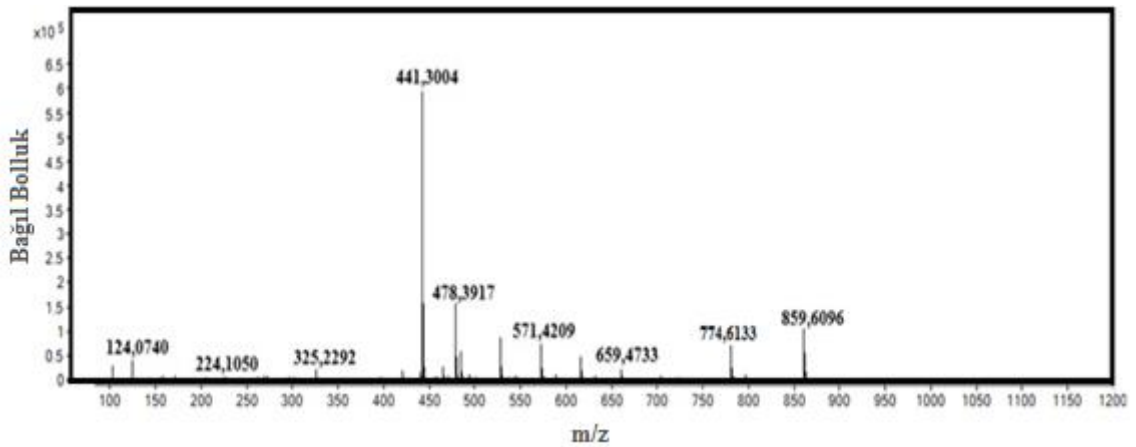




Şekil 4.101. (11) kompleksinin bozunma ürünü ve NiO'ye ait XRPD spektrumları.

#### 4.11.6. $[\text{Ni}_2(\mu\text{-hip})_2(\text{dap})_4]_n$ (11) kompleksinin kütle spektroskopisi çalışmaları

Sulu çözeltide kaydedilen  $[\text{Ni}_2(\mu\text{-hip})_2(\text{dap})_4]_n$  (11) kompleksinin kütle spektromu Şekil 4.102'de görülmektedir. İki nikel iyonu, hip ve iki dap ligantının  $[2\text{Ni}+(\text{hip})+2(\text{dap})-\text{H}]^+$  teorik kütle değeri 441,42 g/mol, deneysel değeri ise 441,30 g/mol'dür. Bu komplekse ait beklenen molekül ağırlığı  $[\text{M}]^+$  774,16 g/mol, deneysel değer ise 774,61 g/mol'dür. Deneysel ve hesaplanan değerlerin uyumu kompleksin kapalı formülünü doğrulamaktadır.



Şekil 4.102.  $[\text{Ni}_2(\mu\text{-hip})_2(\text{dap})_4]_n$  (11) kompleksinin kütle spektromu.

#### 4.12. $[\text{Ni}_2(\mu\text{-hip})_2(\text{dmpd})_4]_n$ (12) Kompleksinin Analizleri Ve Yapısı

##### 4.12.1. $[\text{Ni}_2(\mu\text{-hip})_2(\text{dmpd})_4]_n$ (12) kompleksinin elementel analiz ve AAS verileri

Komplekse ait hesaplanan ve deneysel kütlece yüzde C, H, N ve Ni (elementel analiz ve AAS) değerlerinin birbiri ile uyum içerisinde olduğu Çizelde 4.35’de görülmektedir.

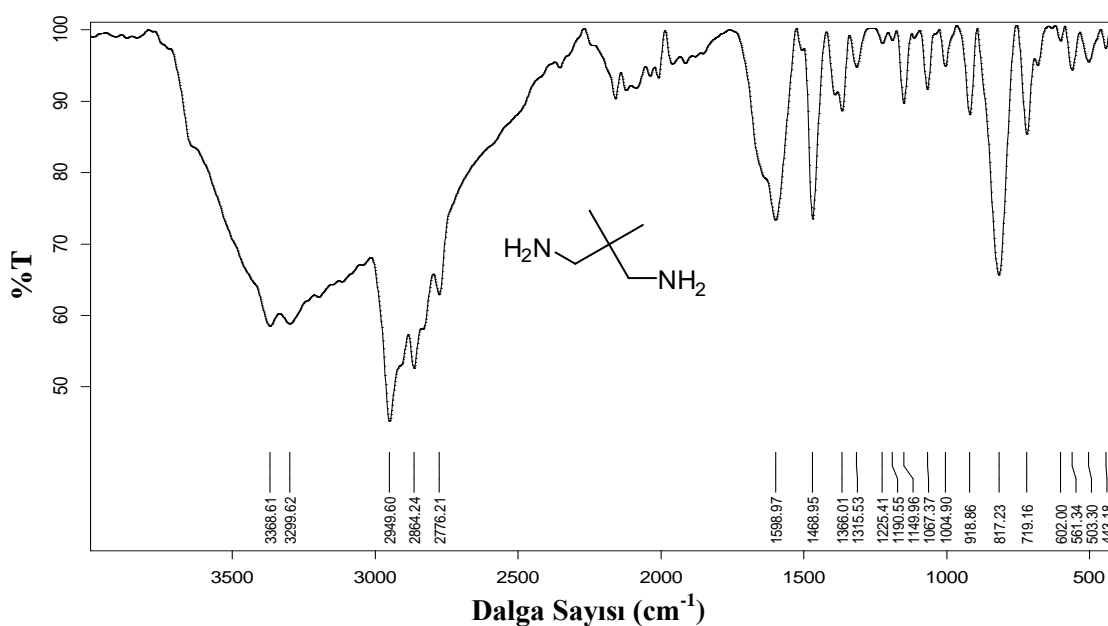
**Çizelge 4.35.** 12 kompleksinin molekül ağırlığı, elementel analiz, AAS sonuçları<sup>(\*)</sup> ve rengi.

Kompleks	MA (g/mol)	%C	%H	%N	%Ni	Renk
$[\text{Ni}_2(\mu\text{-hip})_2(\text{dmpd})_4]_n$ (12)	884,36	47,14 (48,76)	7,13 (7,70)	13,03 (12,64)	14,61 (13,25)	Mavi

(\*) Hesaplanan değerler parantez içinde verilmiştir.

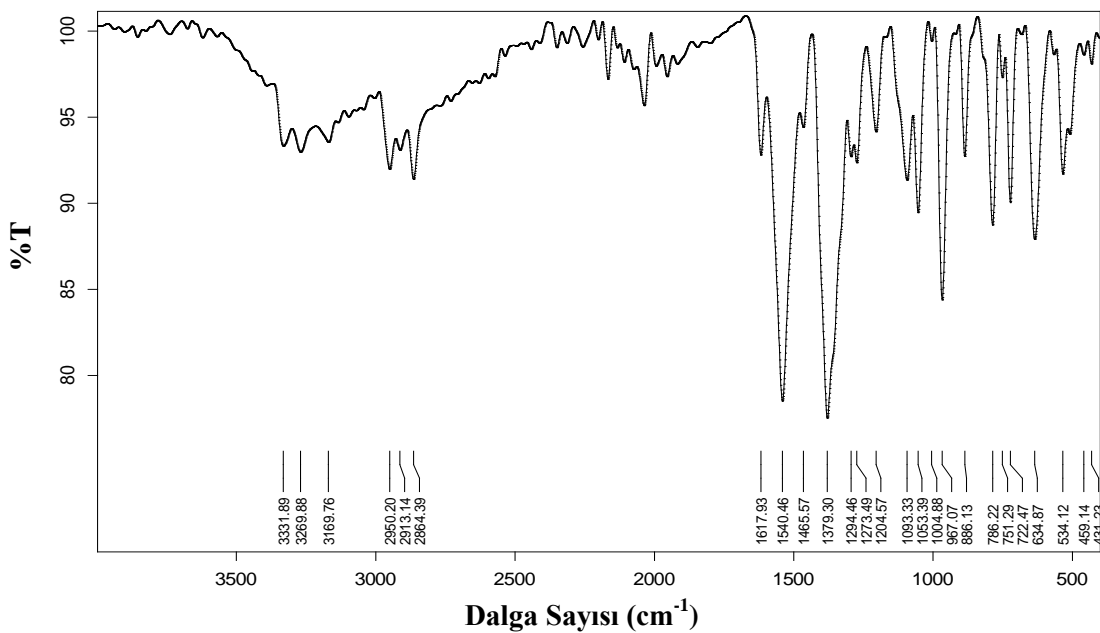
##### 4.12.2. $[\text{Ni}_2(\mu\text{-hip})_2(\text{dmpd})_4]_n$ (12) kompleksinin FT-IR spektroskopisi

Dmpd molekülünün IR sepktrumu Şekil 4.103’de verilmiştir. 3368 ve 3229  $\text{cm}^{-1}$ ’deki pikler dmpd molekülündeki birincil amin gruplarına ait N-H gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. 2949  $\text{cm}^{-1}$ ’deki pik alifatik moleküle ait C-H titreşimlerinden ileri gelmektedir. Amin grubuna ait N-H eğilme titreşimi 1598  $\text{cm}^{-1}$ ’de gözlenmiştir. Bu alifatik moleküldeki birincil amine ait C-N gerilme titreşimi 1067  $\text{cm}^{-1}$ ’de görülmüştür.



**Şekil 4.103.** Dmpd molekülüne ait FT-IR spektrogramu.

(12) kompleksinin FT-IR spektrumunda (Şekil 4.104) 3331  $\text{cm}^{-1}$ 'de görülen pik dmpd ligantındaki sekonder amin grubuna ait N-H titreşimlerinden ileri gelmektedir. Bu bağa ait titreşimin serbest moleküldeki ilgili bağın titreşimine göre daha düşük dalga sayısında görülmesinin nedeni koordinasyonun azot atomları üzerinden olması ve dolayısıyla N-H bağının zayıflamasıdır. 3209  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pik hip ligantındaki OH grubuna ait titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. Dmpd ligantındaki  $-\text{CH}_3$  ve  $-\text{CH}_2$  gruplarının varlığı 2950  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pik ile desteklenmektedir. 1617  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pik hip ligantındaki C=C bağlarına ait titreşimlerden ileri gelmektedir. 1379  $\text{cm}^{-1}$ 'deki şiddetli pik dmpd ligantındaki  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2$  grubundan ileri gelmektedir, bu gruba ait biri orta diğeri şiddetli olan iki pik görülmesi gerektiği bildirilmiştir (Erdik, 1993). 1379  $\text{cm}^{-1}$ 'de pik çok şiddetli olduğundan görülmesi gereken diğeri pikin, bu pikin altında kaldığı düşünülmektedir. Bu komplekste de hip ligantı Ni(II) iyonuna karboksilat grupları üzerinden tek dişli ligant olarak koordine olmuştur. 1540  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pik karboksilat gruplarına ait asimetric titreşimden kaynaklanırken, 1294  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pik ise gruba ait simetric titreşimlerden kaynaklıdır.  $\Delta\nu$  246  $\text{cm}^{-1}$  (1540-1294)'dir ve bu sonuç karboksilat gruplarının metal iyonuna tek dişli ligant olarak koordine olduğunu doğrulamaktadır (Nakamoto, 1997). 1004  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pik dmpd ligantından metal iyonuna koordinasyonun sağlandığı azot ve ona bağlı karbon atomu arasındaki gerilmeden kaynaklıdır. Bu bağa ilişkin titreşim değeri serbest dmpd molekülünde 1067  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenmişti. 886 ve 634  $\text{cm}^{-1}$ 'deki iki pik hip ligantına ait düzlem dışı C-H bükülmelerinden kaynaklanmaktadır. 534  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pik Ni-O titreşimine, 459  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pik ise Ni-N titreşimine aittir.

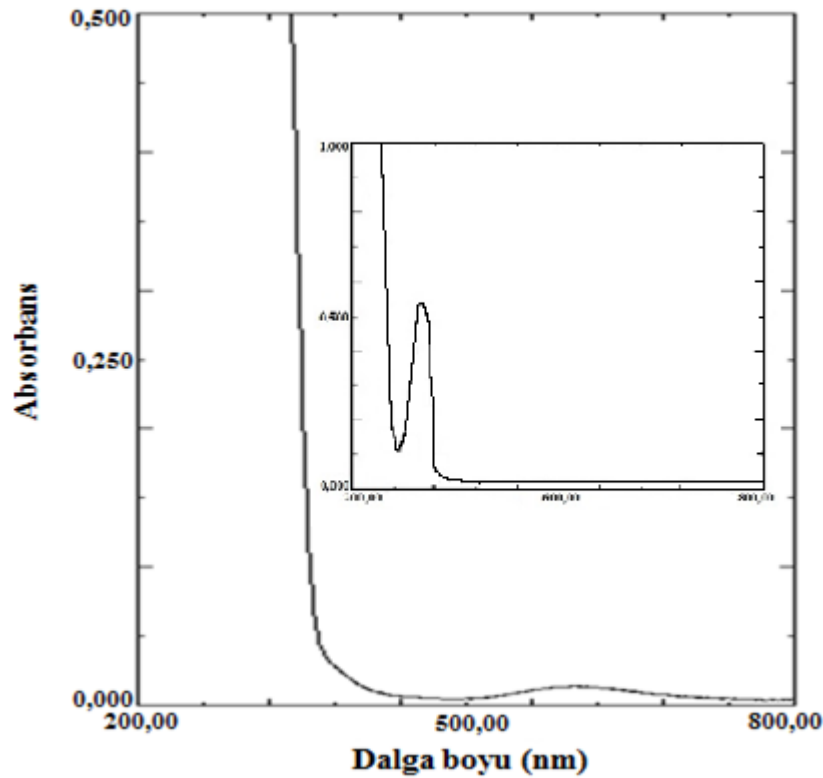


Şekil 4.104.  $[\text{Ni}_2(\mu\text{-hip})_2(\text{dmpd})_4]_n$  (12) kompleksinin FT-IR spektrumu.

#### 4.12.3. $[\text{Ni}_2(\mu\text{-hip})_2(\text{dmpd})_4]_n$ (12) kompleksinin manyetik duyarlık ve UV-Vis. spektroskopisi

Manyetik duyarlık analizi çalışmaları sonucunda kompleksin manyetik moment değeri 2,84 BM olarak tespit edildi. Ni(II) iyonuna ait iki eşleşmemiş elektron için hesaplanan spin manyetik moment değeri ise 2,83 BM'dur. Deneysel ve teorik manyetik moment değerlerinin uyumlu olduğu görülmektedir.

Bu kompleksin UV-Vis. spektrumunda 602 nm'de ( $\epsilon = 254 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )  ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}$  elektronik geçişi gözlemlendi (Şekil 4.105).  ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{2g}$  geçişi için verilen dalga boyu aralığı IR bölgede olduğundan bu geçiş görünür bölgede gözlenemedi.  ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}(\text{P})$  geçişinin kompleksteki ligant içi geçişlerin altında kaldığından gözlenemediği düşünülmektedir. Ligant içi geçişleri görebilmek için bu kompleksin  $10^{-4}$  M sulu çözeltisinin de elektronik spektrumları kaydedildi ve 300 nm'de ( $\epsilon = 535 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) ligant içi geçişlerden kaynaklı bir bant gözlemlendi (Şekil 4.105, içteki spektrum).

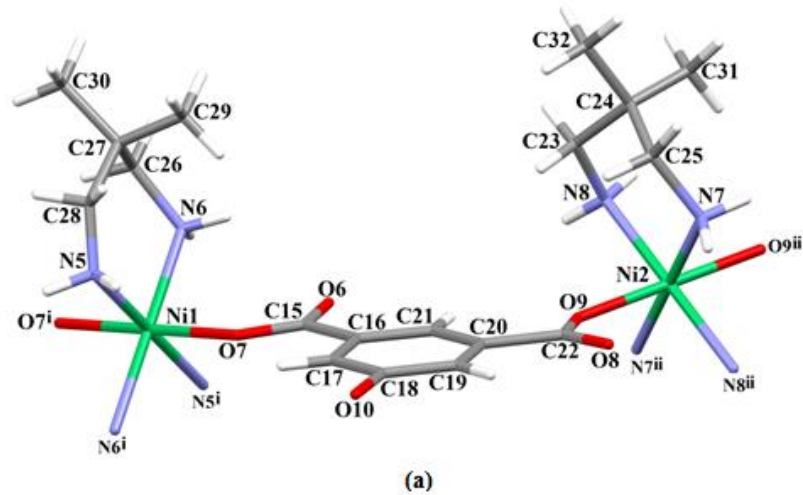


Şekil 4.105.  $[\text{Ni}_2(\mu\text{-hip})_2(\text{dmpd})_4]_n$  (12) kompleksinin UV-Vis. spektrumu.

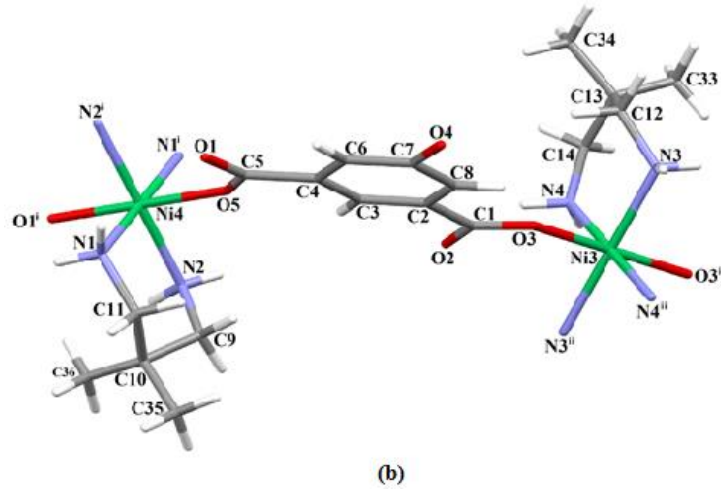
#### 4.12.4. $[\text{Ni}_2(\mu\text{-hip})_2(\text{dmpd})_4]_n$ (12) kompleksinin kristal yapısı

12 kompleksinin kristal yapısı Şekil 4.107 ve 4.108’de, kristal verileri Çizelge 4.36’da, bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağları Çizelge 4.37’de verildi. Polinükleer yapıda olan bu kompleks triklinik kristal sistemde ve P-1 uzay grubunda kristallenmiştir. H2hip molekülünde bulunan iki karboksilik asit grubundaki iki hidrojen de kopmuş ve hip ligantı Ni(II) iyonuna, her bir karboksilat grubundan bir oksijen atomuna tek dişli (O3 ve O5, O7 ve O9) olmak üzere toplamda çift dişli ligant olarak metal iyonuna koordine olmuştur. Asimetrik birimde aynı çevreye ve geometriye sahip dört farklı Ni(II) iyonu bulunmaktadır. Her Ni(II) iyonu iki farklı hip ligantına ait karboksilat oksijeni ile eksenlerden, dmpd ligantları ile ekvatoral koordine edilmiştir. Dmpd ligantı Ni(II) iyonuna azot atomlarından çift dişli ligant olarak koordine olmuş ve bu bağlanma sonucu altı üyeli  $\text{NiN}_2\text{C}_3$  halkası oluşmuştur. Nikel(II) iyonuna iki farklı hip ligantının karboksilat oksijenlerinden tek dişli ve iki dmpd ligantının çift dişli koordinasyonu sonucu oktahedral geometri tamamlanmıştır. Komplekste asimetrik birimde  $[\text{Ni}(\mu\text{-hip})(\text{dmpd})_2]$  formülüne sahip iki zincir vardır ve bu zincirler birbirine hidrojen bağları ile tutunmaktadır. Metal iyonuna koordinasyonları göz önünde bulundurulduğunda dmpd ligantları birbirlerine göre cis (Şekil 4.106) ve trans (Şekil 4.107) konumunda bulunmaktadır.

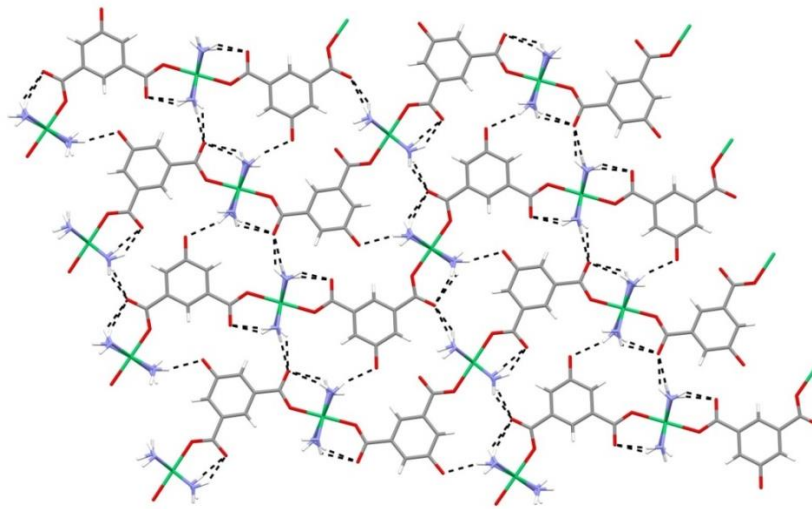
Oktahedral geometriyi oluşturan atomlar dikkate alındığında, Ni-O bağ uzunluğu 2,027-2,097 Å, Ni-N bağ uzunluğu ise yaklaşık 2,097(5) Å’dür. Komplekste molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağları bulunmaktadır (Şekil 4.109).



Şekil 4.107.  $[\text{Ni}(\mu\text{-hip})(\text{dmpd})_2]$  zincirlerinden birinin yapısı (i: -x, 1-y, 1-z; ii: 1-x, 1-y, -z).



Şekil 4.108.  $[\text{Ni}(\mu\text{-hip})(\text{dmpd})_2]$  zincirlerinden diğ erinin yapısı (i: -x, -y, 1-z; ii: 1-x, -y, -z).



Şekil 4.109. (12) kompleksindeki hidrojen bağları ile oluşan iki boyutlu yapı.

Çizelge 4.36. 12 kompleksin kristal verileri.

<b>Formülü</b>	$\text{C}_{36}\text{H}_{62}\text{N}_8\text{Ni}_2\text{O}_{10}$	$\alpha(^{\circ})$	77,237 (4)
<b>MA (g/mol)</b>	884.36	$\beta(^{\circ})$	86,977 (4)
<b>Difraktometre</b>	Stoe IPDS-II	$\gamma(^{\circ})$	69,382 (4)
<b>Rad. /(<math>\text{\AA}</math>)</b>	MoK $\alpha$ / 0.71073	$V(\text{\AA}^3)$	2297,1 (3)
<b>Sıcaklık (K)</b>	296	<b>Z</b>	2
<b>Renk</b>	Yeşil	<b>d (mg m<math>^{-3}</math>)</b>	1,279
<b>Kristal sistemi</b>	Triklinik	$\theta_{\text{maks}}(^{\circ})$	28,7
<b>Uzay grubu</b>	P-1	$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$	0,071
<b>a(<math>\text{\AA}</math>)</b>	10,347 (8)	$wR(F^2)$	0,241
<b>b(<math>\text{\AA}</math>)</b>	14,668 (10)	<b>S</b>	1,02
<b>c(<math>\text{\AA}</math>)</b>	16,586 (11)		

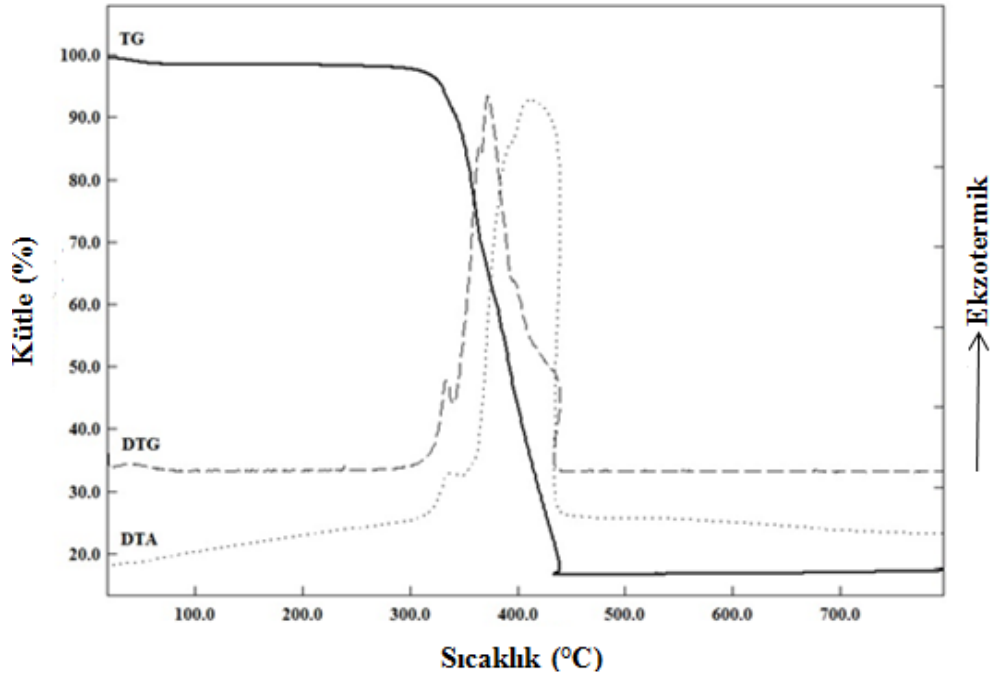
**Çizelge 4.37. 12 kompleksinin bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağ geometrileri.**

Bağ uzunlukları (Å)			
O7—Ni1	2,097 (2)	O9—Ni2	2,028 (3)
N6—Ni1	2,098 (3)	N8—Ni2	2,098 (4)
N5—Ni1	2,099 (4)	N7—Ni2	2,101 (4)
O3—Ni3	2,098 (2)	O1—Ni4	2,027 (3)
N3—Ni3	2,102 (3)	N1—Ni4	2,094 (4)
N4—Ni3	2,104 (4)	N2—Ni4	2,104 (4)
Bağ açıları (°)			
O7—Ni1—N6	93,57 (13)	O9—Ni2—N8	87,35 (15)
O7 <sup>i</sup> —Ni1—N6	86,43 (13)	O9—Ni2—N8 <sup>iii</sup>	92,65 (15)
O7—Ni1—N5 <sup>i</sup>	94,13 (14)	O9—Ni2—N7	91,93 (15)
O7 <sup>i</sup> —Ni1—N5 <sup>i</sup>	85,87 (14)	O9 <sup>iii</sup> —Ni2—N7	88,07 (15)
N6—Ni1—N5 <sup>i</sup>	90,12 (16)	N8 <sup>iii</sup> —Ni2—N7	88,06 (18)
N6 <sup>i</sup> —Ni1—N5 <sup>i</sup>	89,88 (16)	N8—Ni2—N7	91,94 (18)
O3 <sup>ii</sup> —Ni3—N3	93,80 (13)	O9—Ni2—N7 <sup>iii</sup>	88,07 (15)
O3—Ni3—N3	86,20 (13)	N8 <sup>iii</sup> —Ni2—N7 <sup>iii</sup>	91,94 (18)
O3 <sup>ii</sup> —Ni3—N4 <sup>ii</sup>	94,27 (14)	N8—Ni2—N7 <sup>iii</sup>	88,06 (18)
O3—Ni3—N4 <sup>ii</sup>	85,73 (14)	O1 <sup>iv</sup> —Ni4—N2	92,56 (15)
N3—Ni3—N4 <sup>ii</sup>	90,27 (16)	O1—Ni4—N2	87,44 (15)
N3 <sup>ii</sup> —Ni3—N4 <sup>ii</sup>	89,73 (16)	N1—Ni4—N2	91,63 (18)

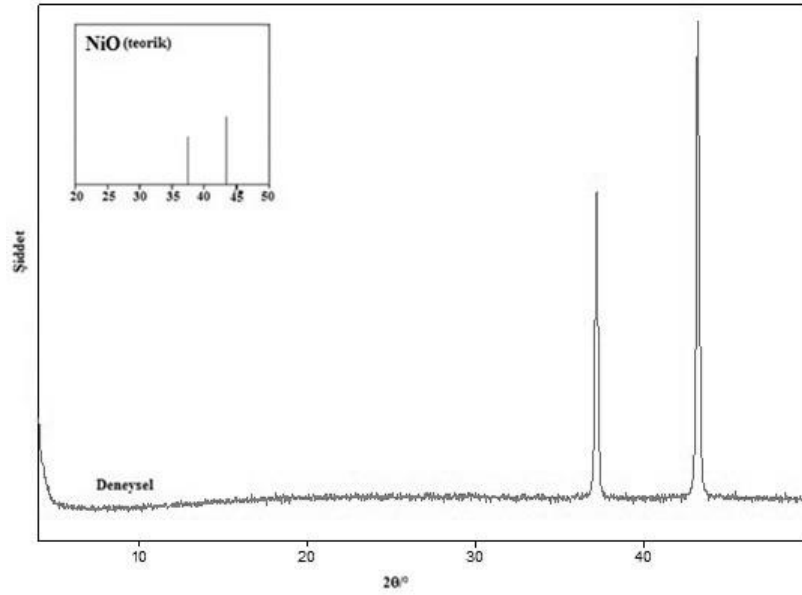
**Simetri kodları:** (i)  $-x, -y+1, -z+1$ ; (ii)  $-x+1, -y, -z$ ; (iii)  $-x+1, -y+1, -z$ ; (iv)  $-x, -y, -z+1$ .

#### 4.12.5. $[\text{Ni}_2(\mu\text{-hip})_2(\text{dmpd})_4]_n$ (12) kompleksinin termik analiz ve X-ışınları toz difraksiyon (XRPD) çalışmaları

Şekil 4.110'da termal bozunması görülen (12) kompleksinin 69 °C'ye kadar %1,5'lük kütle kaybına uğradığı görülmektedir. Kompleksin molekül ağırlığına oranlandığında %1,5'lük kütle 6,6 grama karşılık gelmektedir. Dolayısıyla bu kompleks için bu kütlede bir yapı için olmadığından bu kaybın nenden kaynaklandığı düşünülmektedir. 69 ve 436 °C sıcaklık aralığında iki ekzotermik pik eşliğinde ( $\text{DTG}_{\text{maks.}} = 333$  ve  $371$  °C) ilk olarak dört dmpd, daha sonra iki hip ligantının uzaklaştığı düşünülmektedir (den. % 82,9; teo. % 86,7). Son bozunma ürünü olarak kalan iki NiO'in hesaplanan kütlece yüzde değeri %16,9 iken; kompleksin TG eğrisinden bulduğumuz kütlece yüzde değeri % 16,8'dir. Bu bozunma ürünü XRPD sonucu ile doğrulanmıştır (Şekil 4.111).



Şekil 4.110.  $\{[\text{Ni}(\mu\text{-hip})(\text{dmpd})_2]_2\}_n$  (12) kompleksinin TG, DTG, DTA eğrileri.



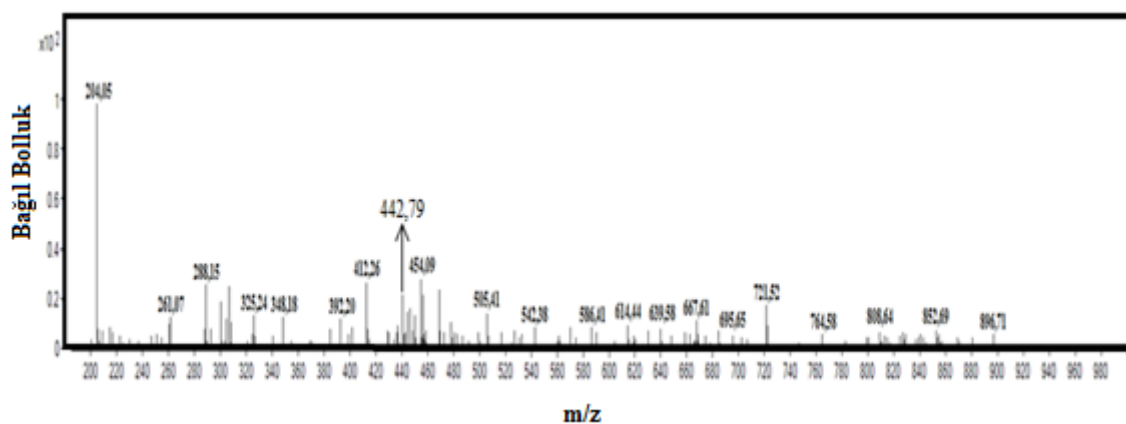
Şekil 4.111. (12) kompleksinin bozunma ürünü ve NiO'ye ait XRPD spektrumları.

#### 4.12.6. $\{[\text{Ni}(\mu\text{-hip})(\text{dmpd})_2]_2\}_n$ (12) kompleksinin kütle spektroskopisi çalışmaları

$[\text{Ni}_2(\mu\text{-hip})_2(\text{dmpd})_4]_n$  (12) kompleksine ait kütle spektromu Şekil 4.112'de görülmektedir. İki dmpd molekülünden elde edilen kütle değeri 204,36 g/mol'dür. Spektrumda



bağıl bolluğu en fazla olan 204,05 m/z oranında görülen pik  $[2(\text{dmpd})]^+$  iyonuna aittir. Spektrumda görülen 261,07 kütle/yük oranına sahip pik Ni(II) iyonu ve iki dmpd molekülünden kaynaklıdır.  $[\text{Ni}+2(\text{dmpd})-\text{H}]^+$  kationuna karşılık gelen teorik kütle değeri 261,16 g/mol'dür. Bu komplekste birim hücrede  $[\text{Ni}(\text{hip})(\text{dmpd})_2]$  biriminden iki tane bulunmaktadır. Kütle spektrumunda gözlenen 442,79'deki pik bir Ni, bir hip ve iki dmpd molekülünden bir hidrojen ayrılması sonucu oluşan katyona ait piktir ( $[\text{Ni}+\text{hip}+2(\text{dmpd})]^+$  teo. 442,18 g/mol).



Şekil 4.112.  $[\text{Ni}_2(\mu\text{-hip})_2(\text{dmpd})_4]_n$  (12) kompleksinin kütle spektrumu.

#### 4.13. $[\text{Ni}(\mu\text{-hip})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{etim})_2]_n$ (13) Kompleksinin Analizleri Ve Yapısı

##### 4.13.1. $[\text{Ni}(\mu\text{-hip})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{etim})_2]_n$ (13) kompleksinin elementel analiz ve AAS verileri

13 kompleksinin elementel analiz ve AAS çalışmaları sonucu elde edilen deneysel ve hesaplanan değerler uyum içerisindedir (Çizelge 4.38).

Çizelge 4. 38. 13 kompleksinin molekül ağırlığı, elementel analiz, AAS sonuçları<sup>(\*)</sup> ve rengi.

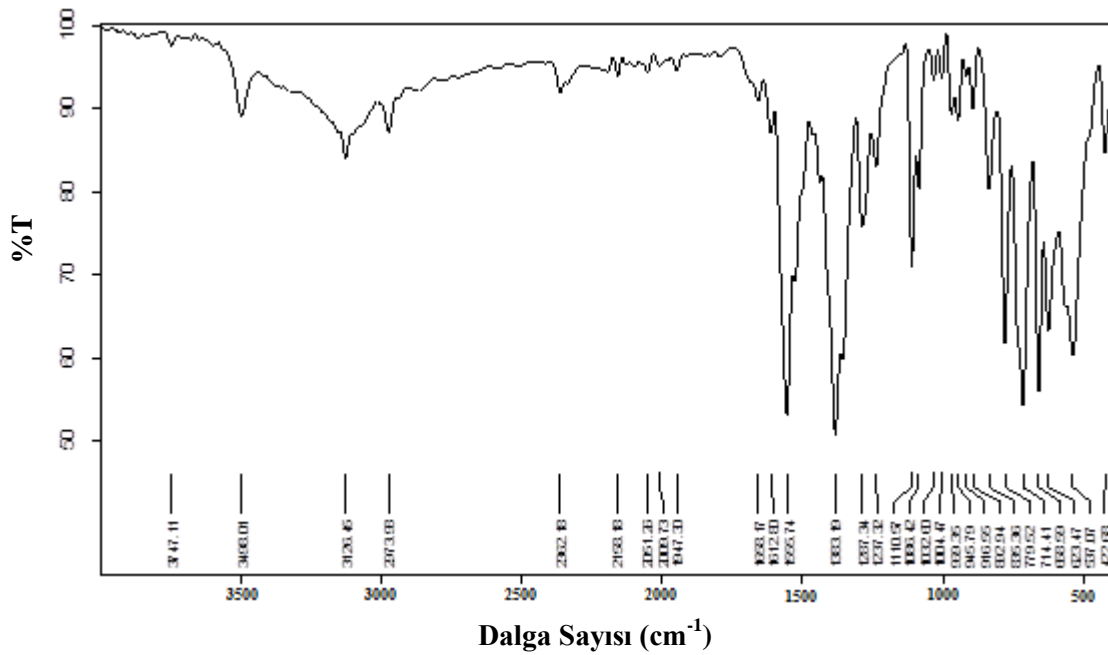
Kompleks	MA (g/mol)	%C	%H	%N	%Ni	Renk
$[\text{Ni}(\mu\text{-hip})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{etim})_2]_n$ (13)	467,10	47,11 (46,79)	5,44 (5,59)	11,66 (11,99)	11,01 (12,56)	Yeşil

(\*) Hesaplanan değerler parantez içinde verilmiştir.

##### 4.13.2. $[\text{Ni}(\mu\text{-hip})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{etim})_2]_n$ (13) kompleksinin FT-IR spektroskopisi

Kompleksteki etim ve  $\text{H}_2\text{hip}$  ligantlarının FT-IR spektrumları sırasıyla Şekil 4.2 ve 4.74'de verilmiştir. 13 kompleksinde  $3488\text{ cm}^{-1}$ 'deki pik hip ligantındaki hidroksil grubuna ait O-H titreşiminden kaynaklanmaktadır.  $3126\text{ cm}^{-1}$ 'deki pik etim ve hip ligantlarındaki aromatik,

2973  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pik ise etim ligantındaki alifatik C-H titreşimlerinden kaynaklıdır.  $\text{H}_2\text{hip}$ 'nin IR spektrumunda 1698  $\text{cm}^{-1}$ 'de görülen karboksilik asidin C=O grubuna ait pik, kompleks oluşumuyla karbonil gruplarının hidrojenlerinin ayrıldığı, dianyonik aip olduğu ve bu nedenle karboksilik asit grubuna ait pik gözlenememiştir. 1688 ve 1612  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pikler C=C ve C=N titreşimlerinden ileri gelmektedir. Bu komplekste hip ligantı nikel(II) iyonuna karboksilat grupları üzerinden tek dişli ligant olarak koordine olmuşlardır, 1555  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pik karboksilat gruplarına ait asimetrik titreşimlerinden kaynaklanırken, 1383  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pik karboksilat gruplarına ait simetrik titreşimden kaynaklıdır. Bu komplekste  $\Delta\nu = 172 \text{ cm}^{-1}$ 'dir ve bu sonuç **13** kompleksinde aip'nin karboksilat grupları üzerinden metal iyonuna tek dişli ligant olarak bağlandığını doğrulamaktadır. Şekil 3.3'de etim molekülünün IR spektrumu incelendiğinde ikincil amine ait C-N bağına ait 1285  $\text{cm}^{-1}$ 'de pik görülmektedir. **13** kompleksinde etim ligantı metal iyonuna C-N $\rightarrow$ M üzerinden koordine olduğundan bu titreşime ait pik daha düşük dalga sayısında 1237  $\text{cm}^{-1}$ 'de görülmektedir. 835 ve 623  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pikler hip ligantına ait düzlem dışı C-H bükülmelerinden kaynaklanmaktadır. 537  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pik Ni-O titreşimine, 422  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pik ise Ni-N titreşimine aittir (Şekil 4.113).

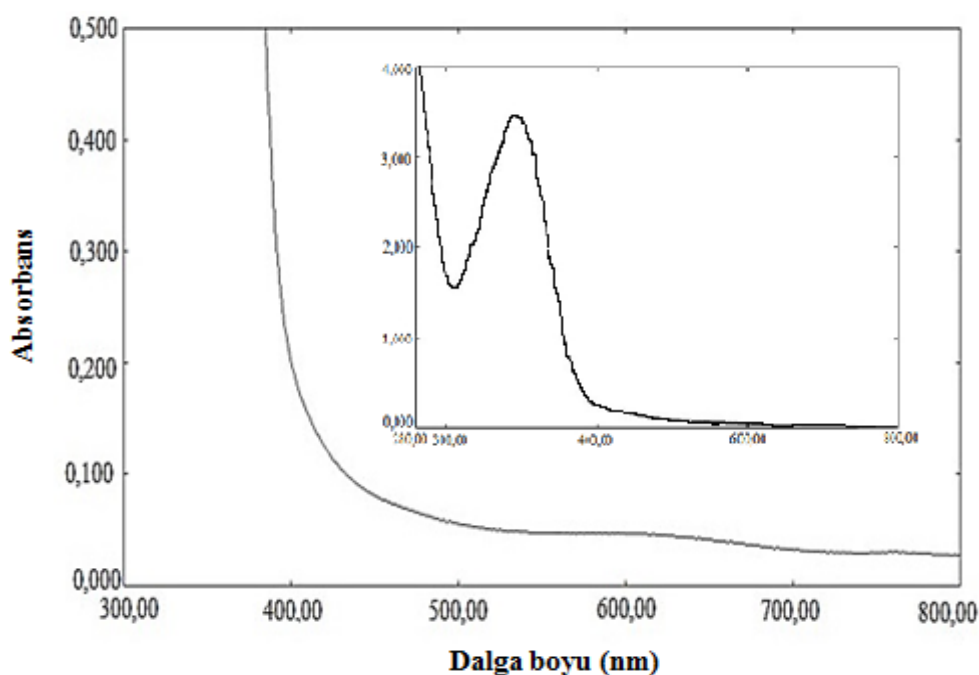


Şekil 4.113.  $[\text{Ni}(\mu\text{-hip})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{etim})_2]_n$  (**13**) kompleksinin FT-IR spektrumu.

#### 4.13.3. $[\text{Ni}(\mu\text{-hip})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{etim})_2]_n$ (**13**) kompleksinin manyetik duyarlık ve UV-Vis. spektroskopisi

Manyetik duyarlık analizi çalışmaları sonucunda kompleksin manyetik moment değeri 2,87 BM olarak tespit edildi. Ni(II) iyonuna ait iki eşleşmemiş elektron için hesaplanan spin manyetik moment değeri ise 2,83 BM'dur. Deneysel ve teorik manyetik moment değerlerinin uyumlu olduğu görülmektedir.

**13** kompleksinin UV-Vis. spektrumunda yalnızca bir d-d geçişi gözlenmiştir. 663 nm'de ( $\epsilon = 17 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ , **13**) gözlenen (Şekil 4.114) d-d geçişi yukarıda belirtilen aralıklardan  ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}$  geçişine karşılık gelmektedir. Ayrıca kompleksler  $10^{-4} \text{ M}$  sulu çözeltisinin de elektronik spektrumu kaydedildi. 343 nm'de ( $\epsilon = 3455 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ , **13** için) görülen geçişin liganttan metale yük aktarımından kaynaklandığı düşünülmektedir (Şekil 4.114, içteki spektrum).

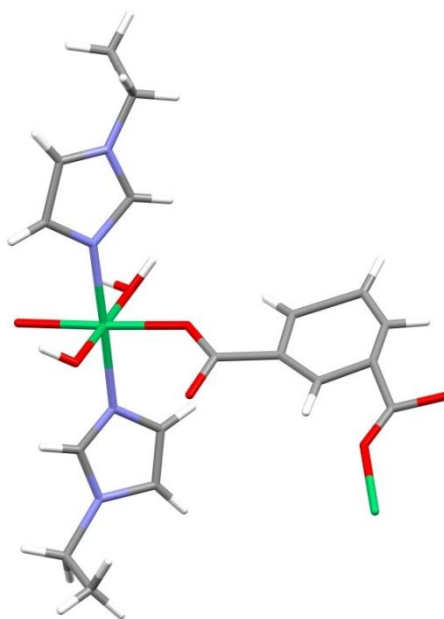


Şekil 4.114.  $[\text{Ni}(\mu\text{-hip})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{etim})_2]_n$  (**13**) kompleksinin UV-Vis. spektrumu.

#### 4.13.4. $[\text{Ni}(\mu\text{-hip})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{etim})_2]_n$ (**13**) kompleksinin kristal yapısı

**13** kompleksinin kristal yapısı Şekil 4.115'de verildi. Polinükleer yapıda olan bu kompleks monoklinik kristal sistemde ve  $C2/c$  uzay grubunda kristallenmiştir. Kompleksin asimetric biriminde bir Ni(II) iyonu, bir hip, iki etim ve iki akua ligantı bulunmaktadır. Bu

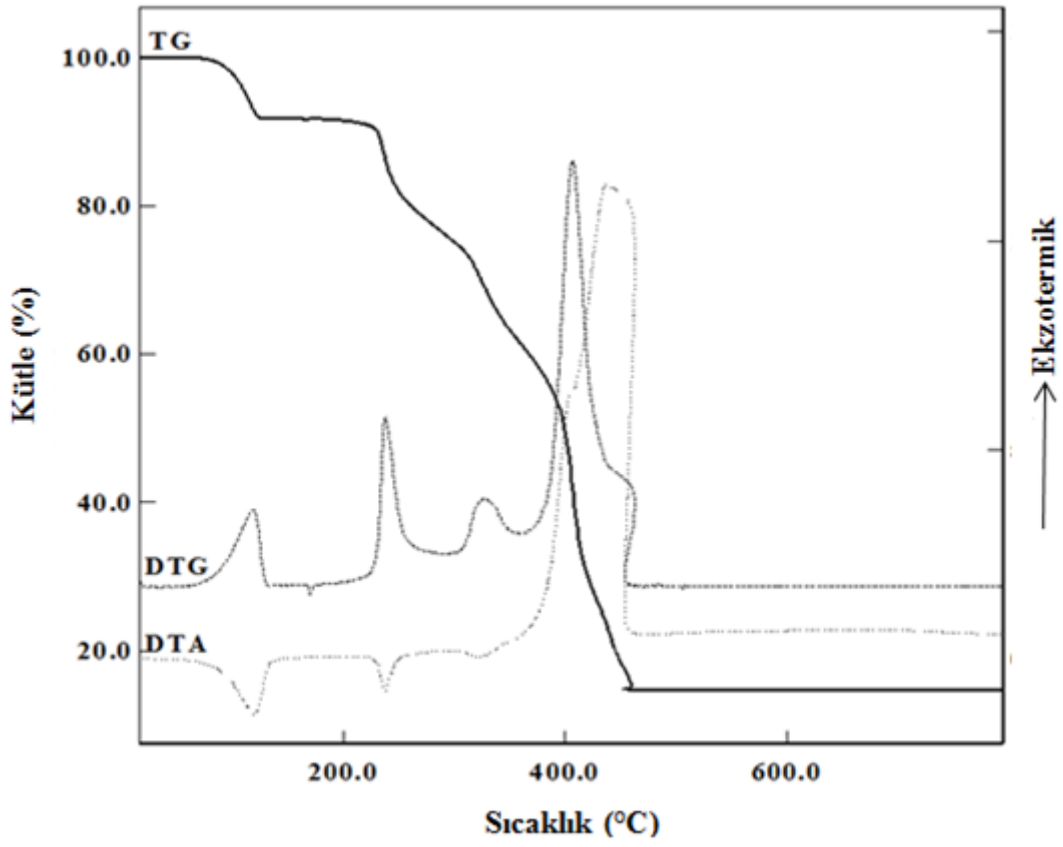
kompleks X-ışını tek kristal analizinde madde, yapının çözülebilmesi için yeterli yansımalar vermediğinden yapı tam olarak çözülemedi. Şekil 4.115’de görüldüğü üzere hip ligantının yapısı oluşturulamadı. Sentez sırasında maddenin çeşitli safsızlıklardan arındırılmadığı düşünülüp kristal tekrar X-ışınları analizine gönderildi fakat sonuç yine aynı şekilde oldu. Yapısal formül diğer spektroskopik ve termik analiz çalışmaları ile doğrulandı.



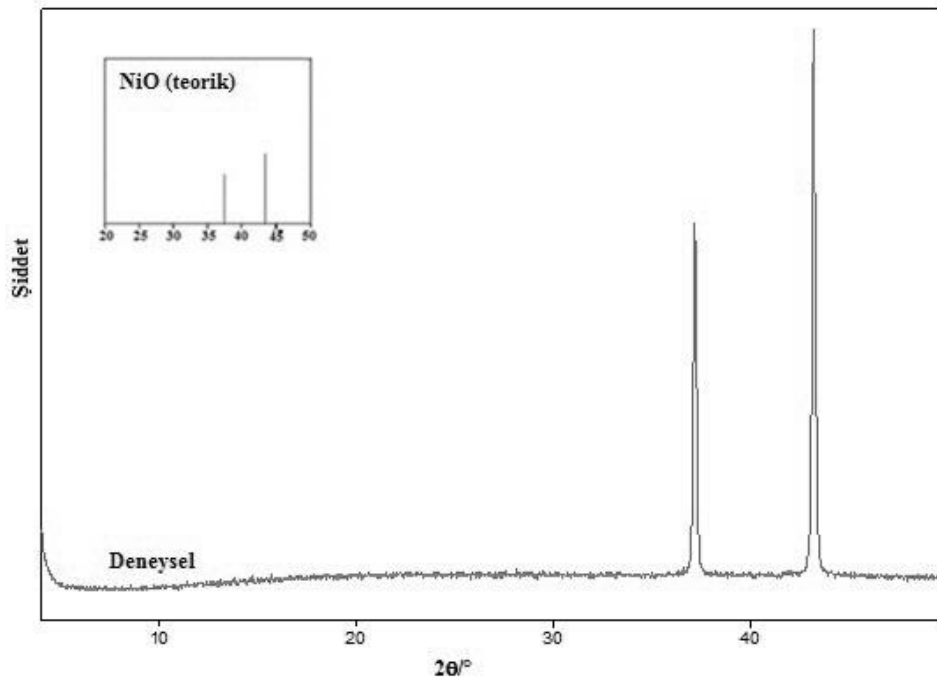
Şekil 4.115.  $[\text{Ni}(\mu\text{-hip})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{etim})_2]_n$  (**13**) molekülünün yapısı.

#### 4.13.5. $[\text{Ni}(\mu\text{-hip})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{etim})_2]_n$ (**13**) kompleksinin termik analiz ve X-ışınları toz difraksiyon (XRPD) çalışmaları

**13** kompleksinin termogravimetrik bozunması Şekil 4.116’da görülmektedir. Kompleks 76 °C’ye kadar termal olarak kararlıdır. Kompleksin termal bozunması incelendiğinde, ilk olarak 76-121 °C sıcaklık aralığında iki aqua ligantının endotermik olarak ( $\text{DTA}_{\text{maks.}} = 117$  °C) yapıdan uzaklaştığı görülmektedir (den. %7,5; teo. %7,7). İkinci basamakta, 121-315 °C sıcaklık aralığında bir etim ligantının yapıdan uzaklaştığı tespit edilmiştir (den. %19,8; teo. %20,6;  $\text{DTA}_{\text{maks.}} = 237$  °C). Takip eden 315-463 °C sıcaklık aralığında yapıdan bir etim ve bir hip ligantının ( $\text{DTA}_{\text{maks.}} = 324$  ve  $442$  °C) uzaklaştığı görülmüştür (den. %59,9; teo. %59,1). Son bozunma ürünü olan NiO’in deneysel değeri (%14,1) ile teorik değeri (%14,9) uyumludur. XRPD sonucu da bu komplekste son bozunma ürününün NiO olduğunu göstermektedir (Şekil 4.117).



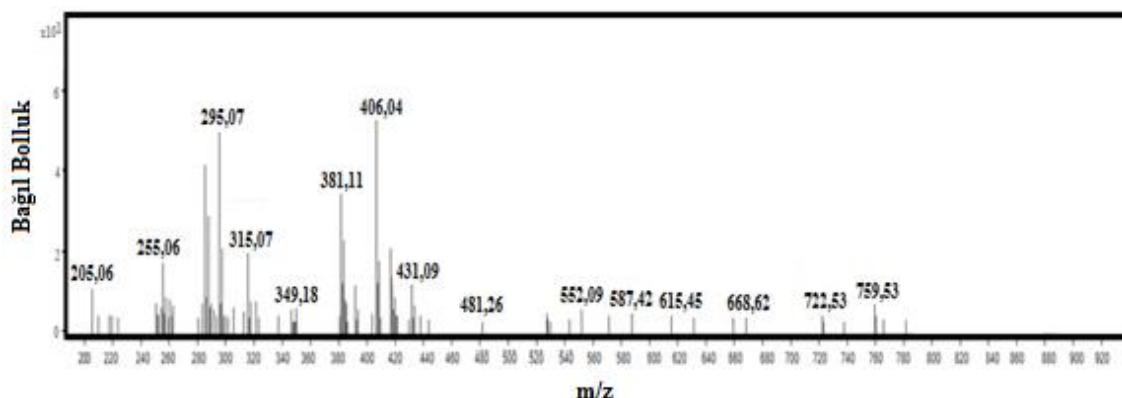
Şekil 4.116.  $[\text{Ni}(\mu\text{-hip})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{etim})_2]_n$  (**13**) kompleksinin TG, DTG, DTA eğrileri.



Şekil 4.117. (**13**) kompleksinin bozunma ürünü ve NiO'ye ait XRPD spektrumları.

#### 4.13.6. $[\text{Ni}(\mu\text{-hip})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{etim})_2]_n$ (**13**) kompleksinin kütle spektroskopisi çalışmaları

$[\text{Ni}(\mu\text{-hip})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{etim})_2]_n$  (**13**) kompleksinin kütle spektrumu Şekil 4.118'de görülmektedir. Hip ve etim ve bir su molekülünün kütlesi  $[\text{hip}+\text{etim}+\text{H}_2\text{O}]^+$  294,26 g/mol'e denk gelir, spektrumda görülen 295,07 piki de bu moleküllerin varlığını doğrulamaktadır. Hip, iki etim ve iki su molekülünden elde edilen değer 408,40 g/mol'dür. Spektrumda görülen kütle/yük oranı 406,04 olan pik  $[\text{hip}+2(\text{etim})+2\text{H}_2\text{O}]^+$  iyonuna aittir. Bir Ni(II) iyonu, bir hip ve iki etim molekülünden elde edilen değer 431,07 g/mol, bu  $[\text{Ni}+\text{hip}+2(\text{etim})]^+$  katyonuna ait deneysel değer ise 431,09 g/mol'dür.



Şekil 4.118.  $[\text{Ni}(\mu\text{-hip})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{etim})_2]_n$  (**13**) kompleksinin kütle spektrumu.

#### 4.14. $\{[\text{Zn}(\mu\text{-hip})(\mu\text{-bpp})]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**14**) Kompleksinin Analizleri Ve Yapısı

##### 4.14.1. $\{[\text{Zn}(\mu\text{-hip})(\mu\text{-bpp})]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**14**) kompleksinin elementel analiz ve AAS verileri

Komplekste hesaplanan yüzde C, H, N ve Zn değerleri, elementel analiz ve AAS analizleri sonucunda elde edilen deneysel değerler Çizelge 4.39'da verildi.

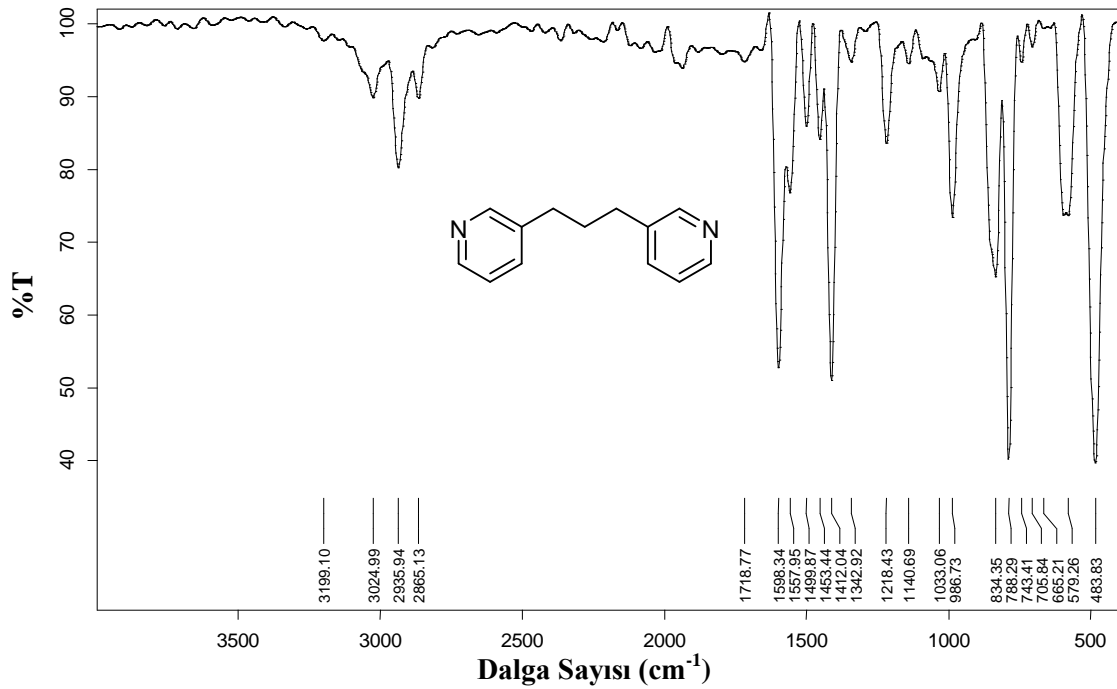
Çizelge 4.39. **14** kompleksinin molekül ağırlığı, elementel analiz, AAS sonuçları<sup>(\*)</sup> ve rengi.

Kompleks	MA (g/mol)	%C	%H	%N	%Zn	Renk
$\{[\text{Zn}(\mu\text{-hip})(\mu\text{-bpp})]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ ( <b>14</b> )	461,80	54,37 (54,62)	5,01 (4,37)	6,93 (6,07)	16,66 (14,15)	Beyaz

(\*) Hesaplanan değerler parantez içinde verilmiştir.

#### 4.14.2. {[Zn( $\mu$ -hip)( $\mu$ -bpp)] $\cdot$ H<sub>2</sub>O}<sub>n</sub> (**14**) kompleksinin FT-IR spektroskopisi

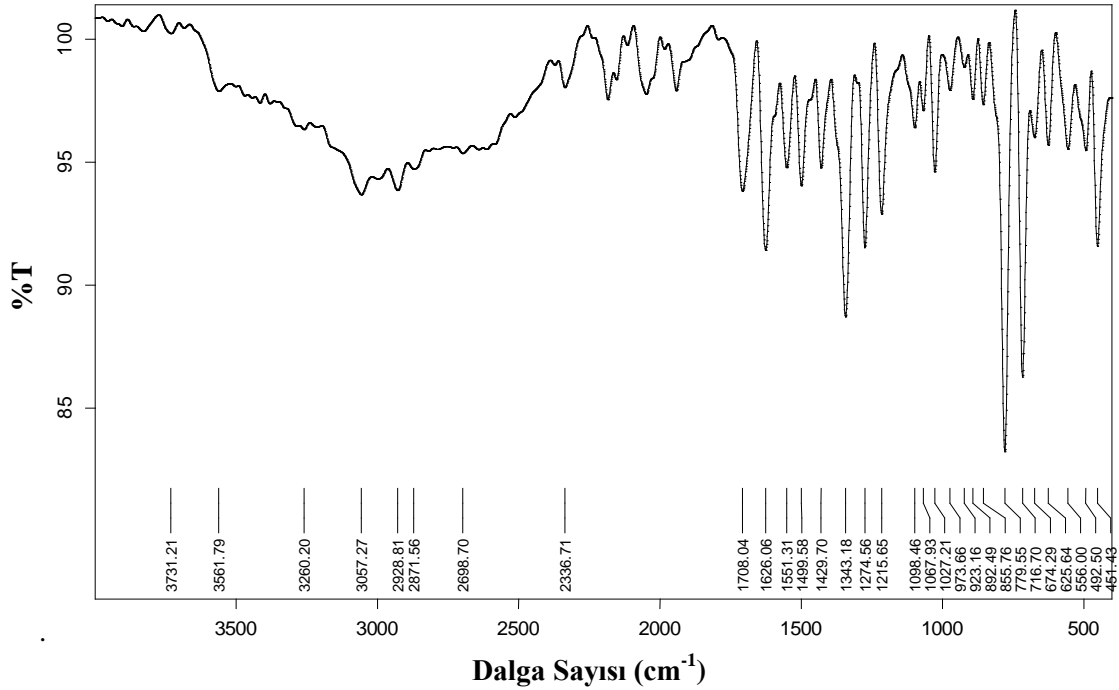
Bpp molekülünün IR spektrumu Şekil 4.119'da görülmektedir. 3024 cm<sup>-1</sup>'deki pik aromatik C-H titreşimlerinden kaynaklıdır. Piridin halkasındaki C=N bağına ait titreşim 1598 cm<sup>-1</sup> ve C=C bağına ait gerilme titreşimleri 1557 cm<sup>-1</sup> dalga sayısında gelmiştir. 1412 cm<sup>-1</sup>'deki pik -CH<sub>2</sub> gruplarından kaynaklıdır.



Şekil 4.119. Bpp molekülüne ait FT-IR spektrumu.

**14** kompleksinde 3561 cm<sup>-1</sup>'deki pik hip ligantındaki hidroksil grubuna ait O-H titreşiminden kaynaklanmaktadır. 3561-2698 cm<sup>-1</sup> arasındaki yayvanlık su molekülünün varlığını doğrulamaktadır. 3057 cm<sup>-1</sup>'deki pik bpp ve hip ligantlarındaki aromatik C-H titreşimlerinden kaynaklıdır. H<sub>2</sub>hip'in IR spektrumunda 1698 cm<sup>-1</sup>'de görülen karboksilik asidin C=O grubuna ait pik, kompleks oluşumuyla karbonil gruplarının hidrojenlerinin ayrıldığı, dianyonik aip olduğu ve bu nedenle karboksilik asit grubuna ait pik gözlenememiştir. 1708 cm<sup>-1</sup>'deki pik C=C ve C=N titreşimlerinden ileri gelmektedir. Bu komplekste hip ligantı Zn(II) iyonuna karboksilat grupları üzerinden tek dişli ligant olarak koordine olmuşlardır, 1626 cm<sup>-1</sup>'deki pik karboksilat gruplarına ait asimetrik titreşimlerinden kaynaklanırken, 1429 cm<sup>-1</sup>'deki pik karboksilat gruplarına ait simetrik titreşiminden kaynaklıdır. Bu komplekste  $\Delta\nu = 197$  cm<sup>-1</sup>'dir ve bu sonuç **14** kompleksinde hip'in karboksilat grupları üzerinden metal iyonuna tek dişli ligant olarak bağlandığını doğrulamaktadır. 855 ve 625 cm<sup>-1</sup>'deki pikler hip ligantına ait düzlem

dışı C-H bükümlerinden kaynaklanmaktadır.  $556\text{ cm}^{-1}$ 'deki pik Zn-O titreşimine,  $451\text{ cm}^{-1}$ 'deki pik ise Zn-N titreşimine aittir (Şekil 4.120).

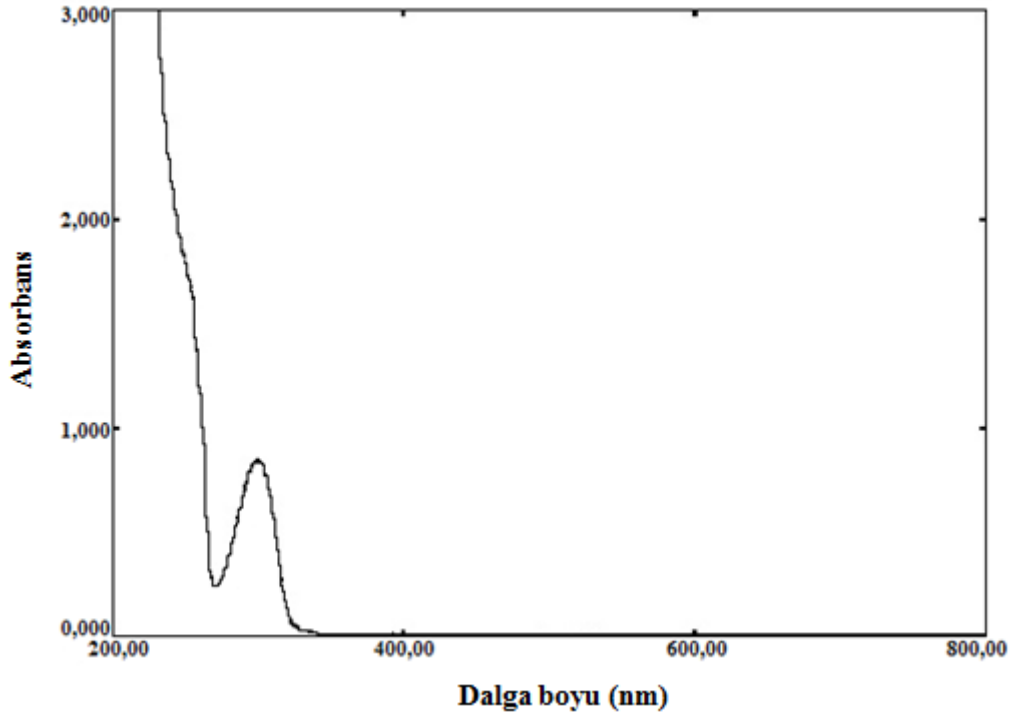


Şekil 4.120.  $\{[\text{Zn}(\mu\text{-hip})(\mu\text{-bpp})]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$  (14) kompleksine ait FT-IR spektrumu.

#### 4.14.3. $\{[\text{Zn}(\mu\text{-hip})(\mu\text{-bpp})]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ (14) kompleksinin UV-Vis. spektroskopisi

14 kompleksinde bulunan Zn(II) iyonu  $d^{10}$  elektron yapısına sahip olduğundan, bu komplekslerin elektronik spektrumunda d-d geçişi beklenmemektedir. Komplekslerdeki ligant içi geçişleri ve/veya LMCT/MLCT geçişlerini görmek amacıyla spektrumlar kaydedilmiştir. Kompleksin  $10^{-3}\text{M}$  sulu çözeltilerinde çekilen spektrumunda bir geçiş gözlenmiştir.  $300\text{ nm}$ 'de ( $\epsilon = 774\text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) gözlenen bu bant aip ve bpp'nin  $n-\pi^*$  ve  $\pi-\pi^*$  geçişlerinden kaynaklanmaktadır (Şekil 4.121).

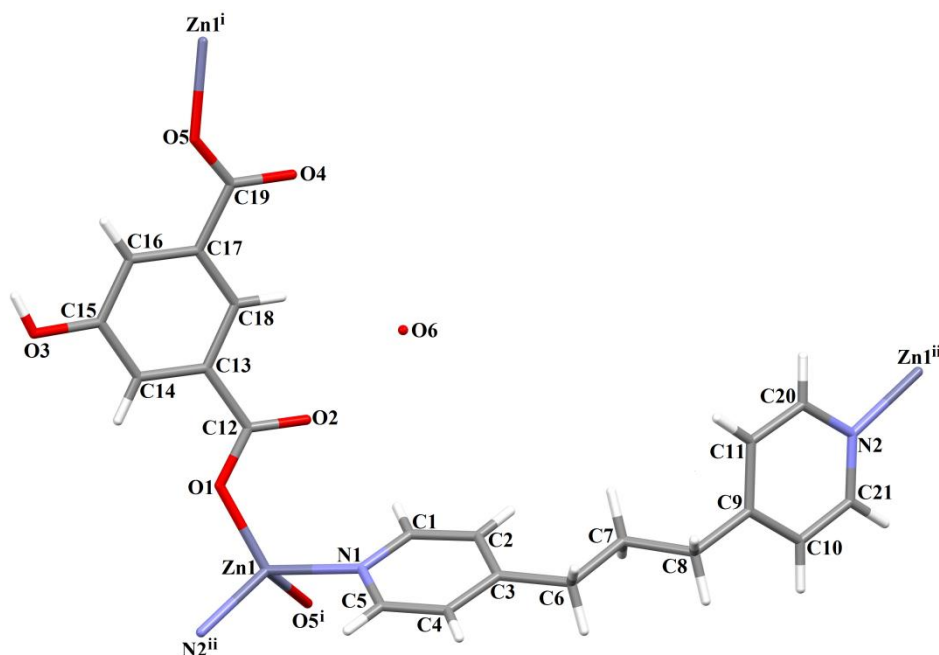




Şekil 4.121. {[Zn(μ-hip)(μ-bpp)]·H<sub>2</sub>O}<sub>n</sub> (14) kompleksinin UV-Vis. spektrumu.

#### 4.14.4. {[Zn(μ-hip)(μ-bpp)]·H<sub>2</sub>O}<sub>n</sub> (14) kompleksinin kristal yapısı

14 kompleksinin kristal yapısı Şekil 4.122’de, kristal verileri Çizelge 4.40’da, bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağları Çizelge 4.41’de verildi. Polinükleer yapıda olan bu kompleks monoklinik kristal sistemde ve P2<sub>1</sub>/n uzay grubunda kristallenmiştir. Kompleksin asimetric biriminde bir Zn(II) iyonu, bir hip, bir bpp ligantı ve bir kristal suyu bulunmaktadır. H<sub>2</sub>hip ligantının her iki karboksilik asit grubundaki iki hidrojen atomu reaksiyon sırasında kopmuştur. Hip ligantı her iki karboksilik asit grubundaki birer oksijen atomundan farklı birimlerde iki Zn(II) iyonuna birer dişle olmak üzere toplamda çift dişli köprü ligant olarak koordine olmuştur. Zn(II) iyonuna iki hip ve iki bpp ligantının koordinasyonu sonucu tetrahedral geometri oluşmuştur. Bu komplekste hem hip hem de bpp nötral ligantı iki Zn(II) iyonunu birbirine bağlayan köprü ligant görevi görmüştür ve iki boyutlu yapı oluşmuştur (Şekil 4.122).

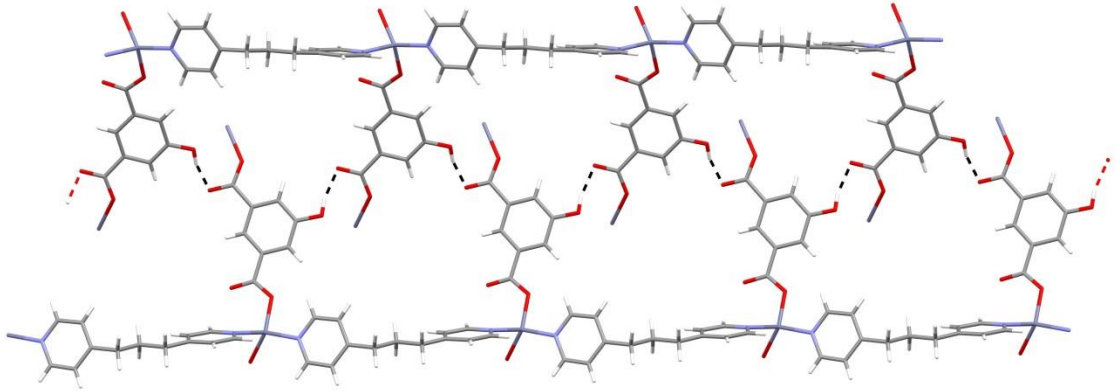


**Şekil 4.122.** {[Zn( $\mu$ -bpp)( $\mu$ -hip)]·H<sub>2</sub>O}<sub>n</sub> (**14**) kompleksinin molekül yapısı (i:  $\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$ ; ii:  $-1+x, y, -1+z$ ; iii:  $1+x, y, 1+z$ ).

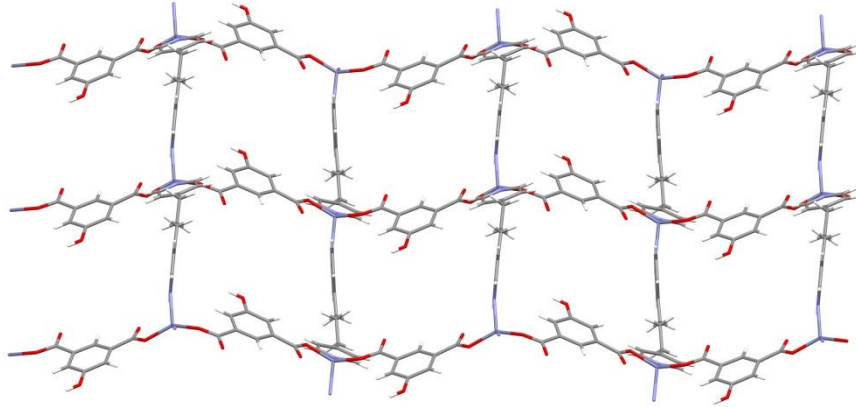
Zn(II) metal iyonuna koordine olan atomlar dikkate alındığında Zn-O bağ uzunluğu 1,925 ve 1,946, Zn-N bağ uzunlukları ise 2,0439 ve 2,071 Å'dür. Literatürde bu komplekse benzer olan bir kompleks bulunmaktadır. {[Zn(bpp)(hip)]·H<sub>2</sub>O}<sub>n</sub> (Li vd., 2004) kompleksinde Zn-O bağ uzunluğu 1,971 iken Zn-N bağ uzunluğu 2,042 ve 2,050 Å'dür. **14** kompleksindeki Zn-O bağ uzunluğu Li ve arkadaşlarının sentezlediği komplekse göre daha kısa, Zn-N bağ uzunlukları ise birbirlerine oldukça yakındır. Her iki kompleksin kristal sistemi ve uzay grupları aynıdır. Her iki kompleksin kristalografik açıdan en önemli farkı birim hücre uzunluklarıdır. Li ve çalışma arkadaşlarının yayınladığı komplekste birim hücre kenar uzunlukları a= 11,1365(2); b= 10,9605(4) ve c= 16,3438(7) Å'dür. Tez kapsamında sentezlenen komplekste ise a= 7,8602(12); b= 19,621(3) ve c= 12,8133 (19) Å'dür.

Komplekste hip ligantının birbirine bağladığı farklı simetriterdeki iki Zn(II) iyonu arası mesafe 10,734 Å'dür. Bpp ligantının bağladığı iki Zn(II) iyonu arası mesafe ise 13,468 Å'dür. Li tarafından sentezlenen komplekste ise hip ligantının bağladığı Zn $\cdots$ Zn iyonları arası mesafe 9,784 Å iken bpp ligantının bağladığı Zn(II) iyonları arası mesafe 12,722 Å'dür. Tez kapsamında sentezlenen bu komplekste Zn(II) iyonları arası uzaklık daha fazladır.

**14** kompleksinde hip ligantları arasında O-H $\cdots$ O tipi hidrojen bağları bulunmaktadır (O3<sup>i</sup>-H3<sup>i</sup> $\cdots$ O4; i:  $\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}+z$ ) (Şekil 4.123).

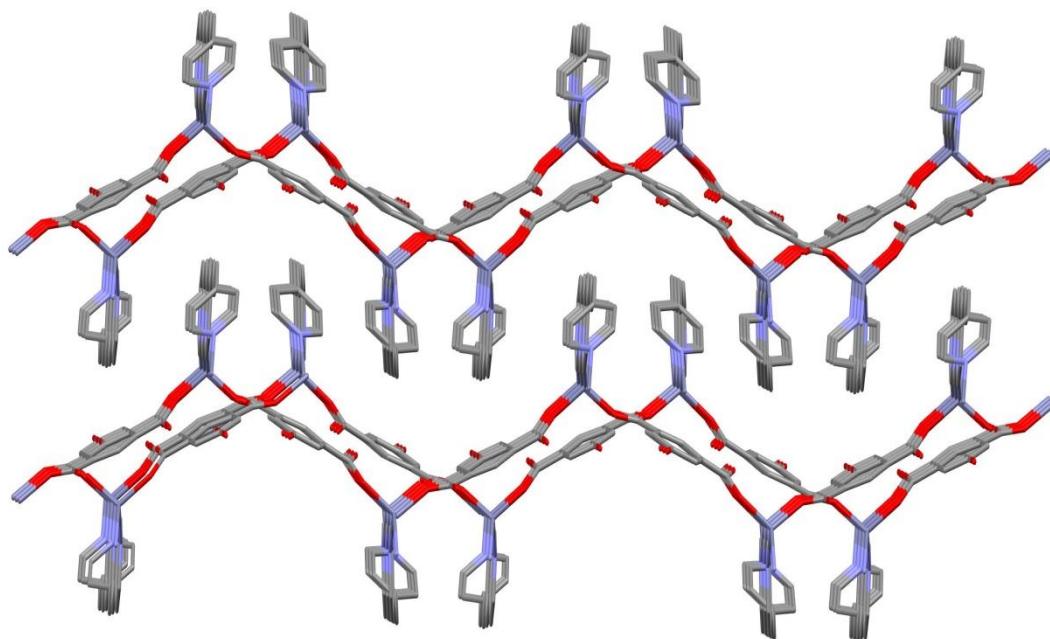


**Şekil 4.123.** (14) kompleksinde hip ligantları arasındaki hidrojen bağı.



**Şekil 4.124.** (14) kompleksinin iki boyutlu dalgalı tabaka yapısı.

X-ışınları tek kristal analizi sonuçları yapının iki boyutlu olduğunu göstermektedir (Şekil 4.124). Bu yapının Zn(II) iyonları bağlantı noktası olarak kabul edildiğinde birbirine paralel iki farklı iki boyutlu tabaka gözlenmiştir (Şekil 4.125).



Şekil 4.125. İki boyutlu tabakaların birbiri içine girmesi.

Çizelge 4.40. 14 kompleksinin kristal verileri.

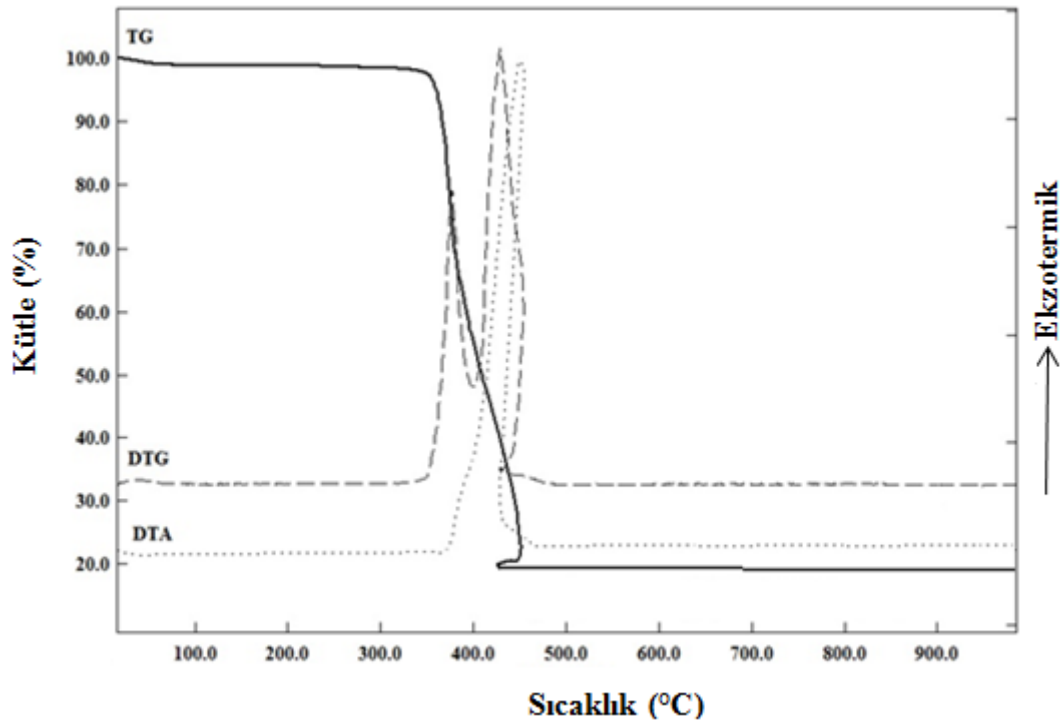
<b>Formülü</b>	C <sub>21</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> Zn	<b>α(°)</b>	77,237 (4)
<b>MA (g/mol)</b>	461,80	<b>β(°)</b>	86,977 (4)
<b>Difraktometre</b>	Stoe IPDS-II	<b>γ(°)</b>	69,382 (4)
<b>Rad. /(Å)</b>	MoKα/ 0.71073	<b>V(Å<sup>3</sup>)</b>	2297,1 (3)
<b>Sıcaklık (K)</b>	296	<b>Z</b>	2
<b>Renk</b>	Yeşil	<b>d (mg m<sup>-3</sup>)</b>	1,279
<b>Kristal sistemi</b>	Triklinik	<b>θ<sub>maks</sub> (°)</b>	28,7
<b>Uzay grubu</b>	P-1	<b>R[F<sup>2</sup>&gt;2σ(F<sup>2</sup>)]</b>	0,071
<b>a(Å)</b>	10,347 (8)	<b>wR(F<sup>2</sup>)</b>	0,241
<b>b(Å)</b>	14,668 (10)	<b>S</b>	1,02
<b>c(Å)</b>	16,586 (11)		

Çizelge 4.41. 14 kompleksinin bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°).

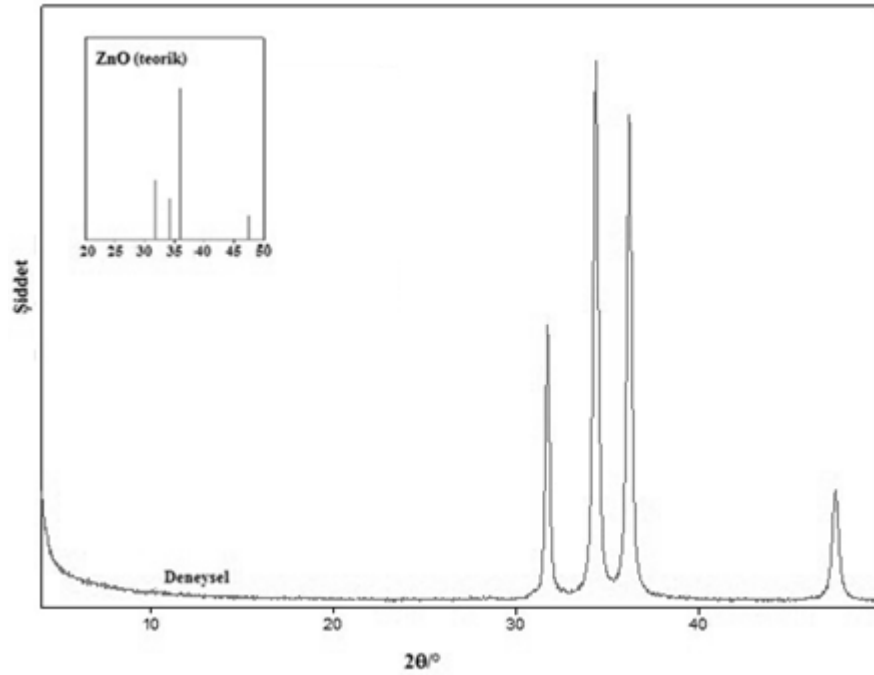
<b>Bağ uzunlukları (Å)</b>			
O1—Zn1	1,9252 (16)	N2—Zn1	2,0439 (19)
O5—Zn1	1,9464 (15)	N1—Zn1	2,071 (2)
<b>Bağ açıları (°)</b>			
O1—Zn1—O5	126,57 (7)	O1—Zn1—N1	111,63 (7)
O1—Zn1—N2	98,83 (7)	O5—Zn1—N1	89,55 (7)
O5—Zn1—N2	118,52 (7)	N2—Zn1—N1	111,76 (8)

#### 4.14.5. {[Zn( $\mu$ -hip)( $\mu$ -bpp)] $\cdot$ H<sub>2</sub>O}<sub>n</sub> (14) kompleksinin termik analiz ve X-ışınları toz difraksiyon (XRPD) çalışmaları

14 kompleksinin termik bozunması üç basamakta gerçekleşmektedir (Şekil 4.126). 40-340 °C sıcaklık aralığındaki endotermik pikin (DTA<sub>maks.</sub>= 58 °C) eşlik ettiği ilk basamakta bir kristal suyu yapıdan uzaklaşmıştır (den. 1,9; teo. %3,9). 340-448 °C sıcaklık aralığında gözlenen iki ekzotermik pik ise (DTA<sub>maks.</sub>= 369 ve 461 °C) bpp ve hip ligantlarının yapıdan uzaklaşmasından kaynaklıdır. Bozunma ürünü ZnO olduğu XRPD analizi sonucu (Şekil 4.127) ile desteklenmiştir (den. %17,6; teo. % 19,4).



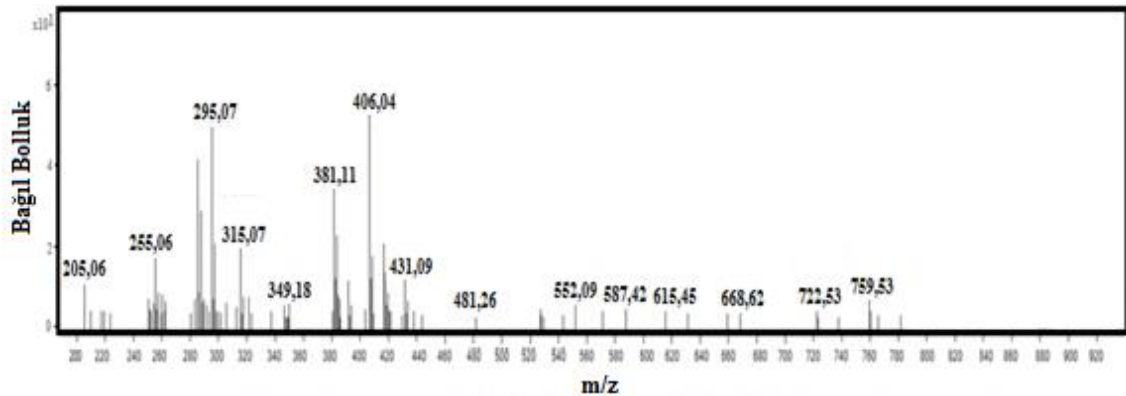
Şekil 4.126. {[Zn( $\mu$ -hip)( $\mu$ -bpp)] $\cdot$ H<sub>2</sub>O}<sub>n</sub> (14) kompleksinin TG, DTG, DTA eğrileri.



Şekil 4.127. (14) kompleksinin bozunma ürünü ve ZnO'ye ait XRPD spektrumları.

#### 4.14.6. {[Zn(μ-hip)(μ-bpp)]·H<sub>2</sub>O}<sub>n</sub> (14) kompleksinin kütle spektroskopisi çalışmaları

Şekil 4.128'de {[Zn(μ-hip)(μ-bpp)]·H<sub>2</sub>O}<sub>n</sub> (14) kompleksinin kütle spektromu görülmektedir. Zn iyonu, bpp ligandı ve iki su molekülünden bir elektron ayrılmasıyla oluşan [Zn+bpp+2H<sub>2</sub>O+H]<sup>+</sup> kationunun beklenen molekül ağırlığı 300,70 g/mol, spektrumdan okunan değer ise 300,13 g/mol'dür. Molekülün beklenen molekül piki 460,80 g/mol, spektrumdan okunan değer ise [M+H]<sup>+</sup> 461,32 g/mol'dür. Spektrumda görülen 610,19 g/mol'lük temel pik kapalı formüldeki moleküllere iki Zn(II) iyonu ve bir su molekülünün eklenmesi sonucu görülmüştür, [3Zn+(hip)+(bpp)+2H<sub>2</sub>O+H]<sup>+</sup> teorik değer ise 610,64 g/mol'dür.



Şekil 4.128. {[Zn(μ-hip)(μ-bpp)]·H<sub>2</sub>O}<sub>n</sub> (14) kompleksinin kütle spektromu.

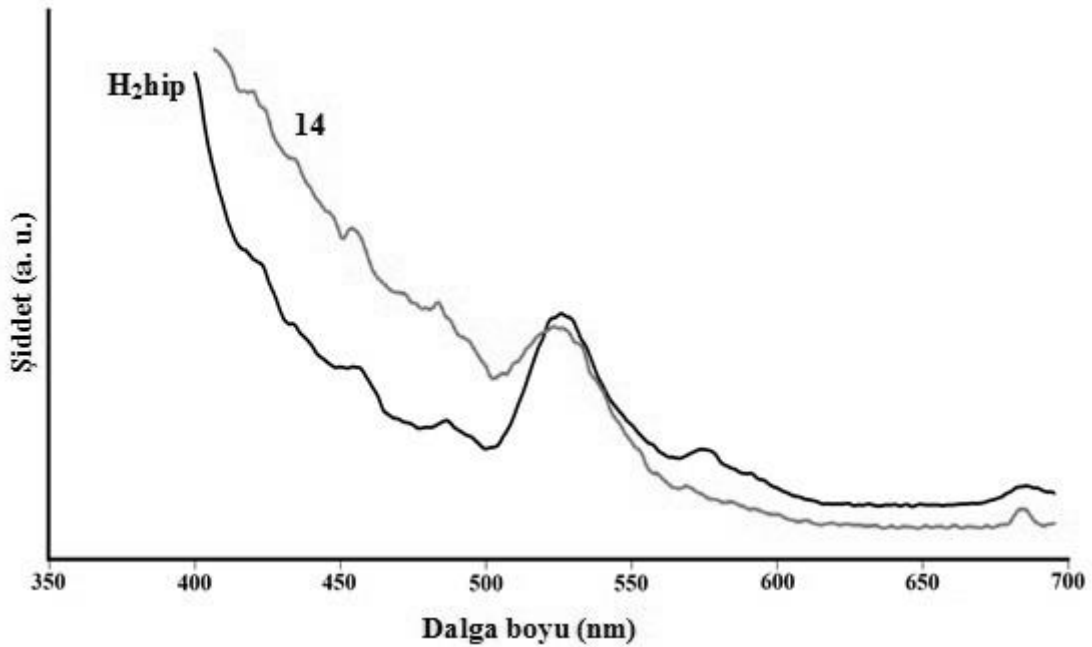
#### 4.14.7. {[Zn( $\mu$ -hip)( $\mu$ -bpp)] $\cdot$ H<sub>2</sub>O}<sub>n</sub> (**14**) kompleksinin fotolüminesans spektroskopisi çalışmaları

H<sub>2</sub>hip ve **14** kompleksinin lüminesans özellikleri oda sıcaklığında katı halde incelendi. H<sub>2</sub>hip ve komplekse ait emisyon spektrumları Şekil 4.129'da, emisyon ve uyarma dalga boyları Çizelge 4.42'de verildi.

H<sub>2</sub>hip 380 nm'de uyarıldığında 525 nm'de şiddetli bir emisyon yapmıştır. Bu emisyon bantlarının  $\pi^* \rightarrow n$  ve  $\pi^* \rightarrow \pi$  geçişlerinden kaynaklı olduğu düşünülmektedir. **14**'de herhangi bir kayma gözlenmedi, dolayısıyla kompleksin fotolüminesans özellik göstermediği gözlenmiştir.

Çizelge 4.42. H<sub>2</sub>hip ve **14** kompleksinin uyarma ve emisyon dalga boyları.

Ligant /Kompleks	$\lambda_{\text{uyarma}}$ (nm)	$\lambda_{\text{emisyon}}$ (nm)
H <sub>2</sub> hip	380	525
<b>14</b>	380	525



Şekil 4.129. H<sub>2</sub>hip ve (**14**) kompleksinin emisyon spektrumları.

#### 4.15. {[Co(hip)(bpy)]·DMF·H<sub>2</sub>O}<sub>n</sub> (15) Kompleksinin Analizleri Ve Yapısı

##### 4.15.1. {[Co(hip)(bpy)]·DMF·H<sub>2</sub>O}<sub>n</sub> (15) kompleksinin elementel analiz ve AAS verileri

15 kompleksinin elementel analiz ve AAS çalışmalarından elde edilen yüzde C, H, N ve Ag değerleri ve hesaplanan değerler Çizelge 4.43’de verilmiştir.

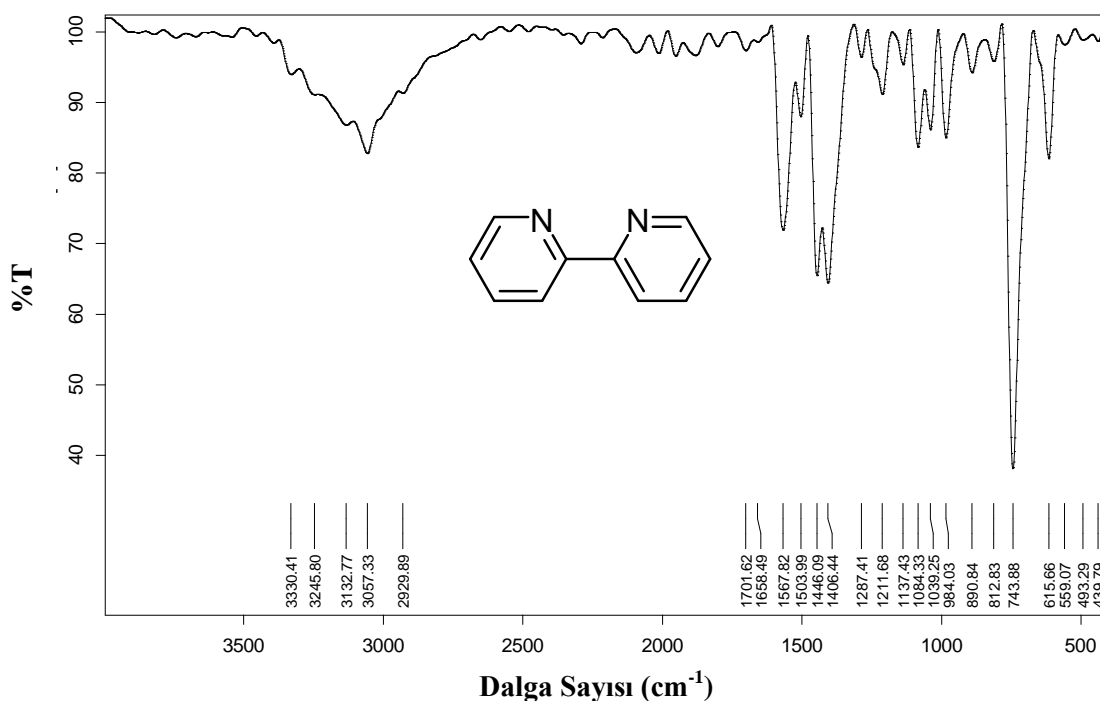
**Çizelge 4.43.** 15 kompleksinin molekül ağırlığı, elementel analiz, AAS sonuçları<sup>(\*)</sup> ve rengi.

Kompleks	MA (g/mol)	%C	%H	%N	%Co	Renk
{[Co(hip)(bpy)]·DMF·H <sub>2</sub> O} <sub>n</sub> (15)	488,36	51,70 (51,65)	4,26 (4,75)	8,61 (8,60)	12,36 (12,07)	Pembe

(\*) Hesaplanan değerler parantez içinde verilmiştir.

##### 4.15.2. {[Co(hip)(bpy)]·DMF·H<sub>2</sub>O}<sub>n</sub> (15) kompleksinin FT-IR spektroskopisi

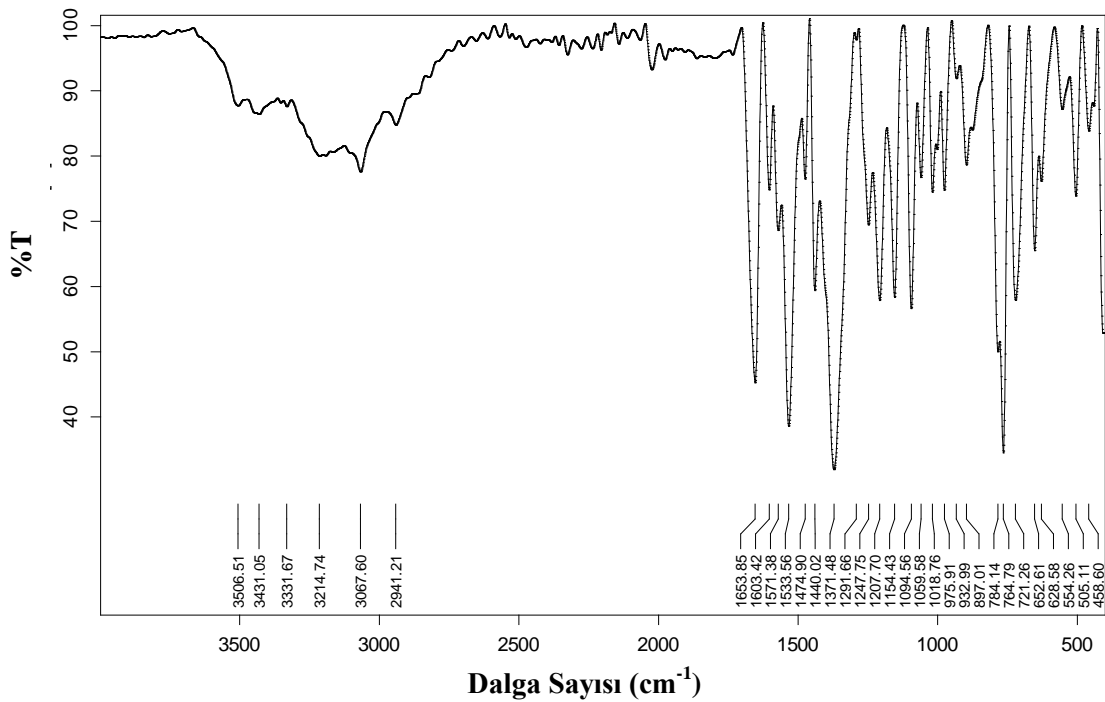
Şekil 4.130’da IR spektrumu görülen bpy molekülünde 3057 cm<sup>-1</sup>’deki pik aromatik halkaya ait C-H titreşimlerinden kaynaklıdır. 1567 cm<sup>-1</sup>’deki pik C=N, 1503 cm<sup>-1</sup>’deki pik ise C=C titreşimlerinden ileri gelmektedir. 1446 cm<sup>-1</sup>’deki pik C-N bağının asimetrik gerilmesinden, 1039 cm<sup>-1</sup>’deki pik ise simetrik gerilmeden kaynaklıdır.



Şekil 4.130. Bpy molekülüne ait FT-IR spektrogramı.



**15** kompleksinin IR spektrumundaki  $3505\text{ cm}^{-1}$ 'deki pik hip ligantındaki O-H titreşiminden,  $3431\text{ cm}^{-1}$ 'deki pik ise hidrat molekülündeki O-H titreşiminden kaynaklıdır. Aromatik C-H bağlarına ait titreşimler  $3057\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenmektedir.  $\text{H}_2\text{hip}$ 'in spektrumunda  $1698\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen karboksilik aside ait C=O şiddetli gerilme titreşim piki, kompleksin spektrumunda görülmedi; bu da karboksilik asitteki iki hidrojenin çıktığını doğrulamaktadır.  $1653\text{ cm}^{-1}$ 'deki pik, DMF molekülündeki azot atomuna bağlı C=O bağlarının titreşimlerinden ileri gelmektedir.  $1603\text{ cm}^{-1}$ 'deki pik, hip ve bpy ligantlarındaki C=C ve C=N bağlarının titreşimlerinden kaynaklıdır.  $1571\text{ cm}^{-1}$ 'deki karboksilat grubuna ait asimetric titreşimden,  $1371\text{ cm}^{-1}$ 'deki pik ise karboksilat grubuna ait simetric titreşimlerden kaynaklıdır, bu iki pik arasındaki fark hip ligantının Co(II) iyonuna karboksilat grubu üzerinden tek dişli ligant olarak koordine olduğunu göstermektedir.  $784$  ve  $628\text{ cm}^{-1}$ 'deki pikler hip ligantına ait düzlem dışı C-H bükülmelerinden kaynaklanmaktadır.  $505\text{ cm}^{-1}$ 'deki pik Co-O bağının,  $485\text{ cm}^{-1}$ 'deki pik ise Co-N bağının titreşiminden kaynaklanmaktadır (Şekil 4.131).



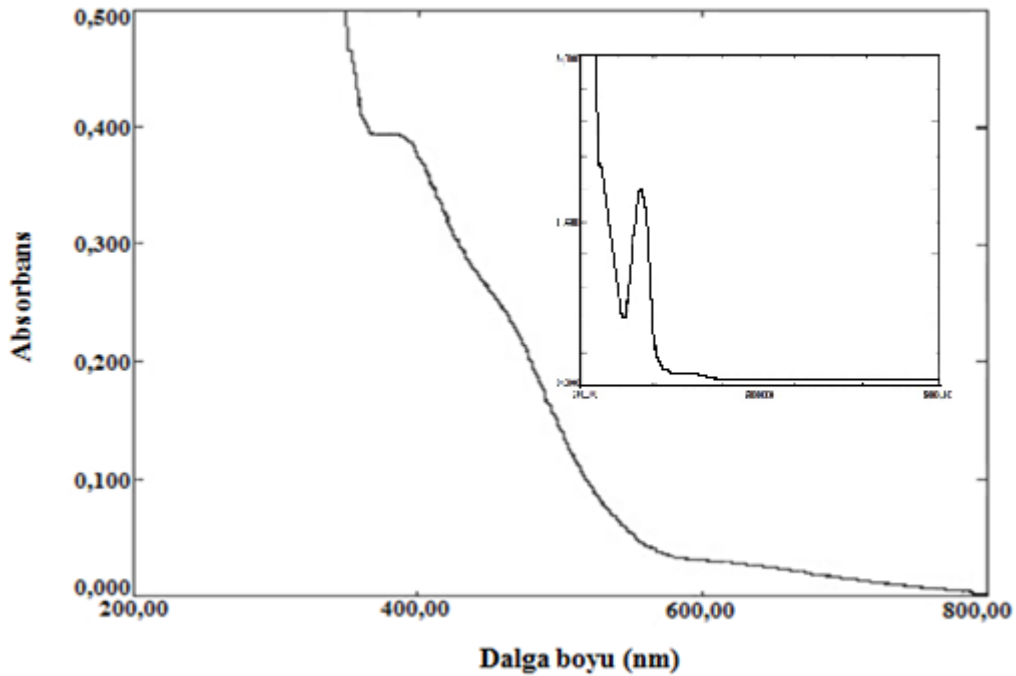
Şekil 4. 131.  $\{[\text{Co}(\text{hip})(\text{bpy})]\cdot\text{DMF}\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$  (**15**) kompleksine ait FT-IR spektrumu.

#### 4.15.3. $\{[\text{Co}(\text{hip})(\text{bpy})]\cdot\text{DMF}\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**15**) kompleksinin manyetik duyarlık ve UV-Vis. spektroskopisi

**15** kompleksinde Co(II) metal iyonu oktahedral geometride olduğundan iki eşleşmemiş elektrona sahiptir. Co(II) metal iyonunu içeren komplekslerde deneysel olarak ölçülen manyetik

moment değerinde, spin manyetik momentin yanı sıra orbital manyetik momentin de katkısı olduğundan, deneysel değer (4,13 BM) teorik değerden (3,87 BM) yüksektir.

**15** kompleksinde oktahedral geometrideki Co(II) iyonu içeren komplekslerde  ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ ,  ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}$  (P) ve  ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4A_{2g}$  olmak üzere üç tane d-d geçişi beklenmektedir. Bu kompleks için sırasıyla 633 nm'de ( $\epsilon = 29 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$  **15**) yalnızca  ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}$  (P) d-d geçişi görülmektedir (Şekil 4.132). Kompleksin  $10^{-4}$  M çözeltilerine ait UV-Vis. spektrumuna bakıldığında (Şekil 4.132, içteki spektrum) 384 nm'deki ( $\epsilon = 394 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) geçiş hip ve ikincil nötral ligantlardaki  $n \rightarrow \pi^*$  ve  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişlerinden kaynaklanmaktadır.

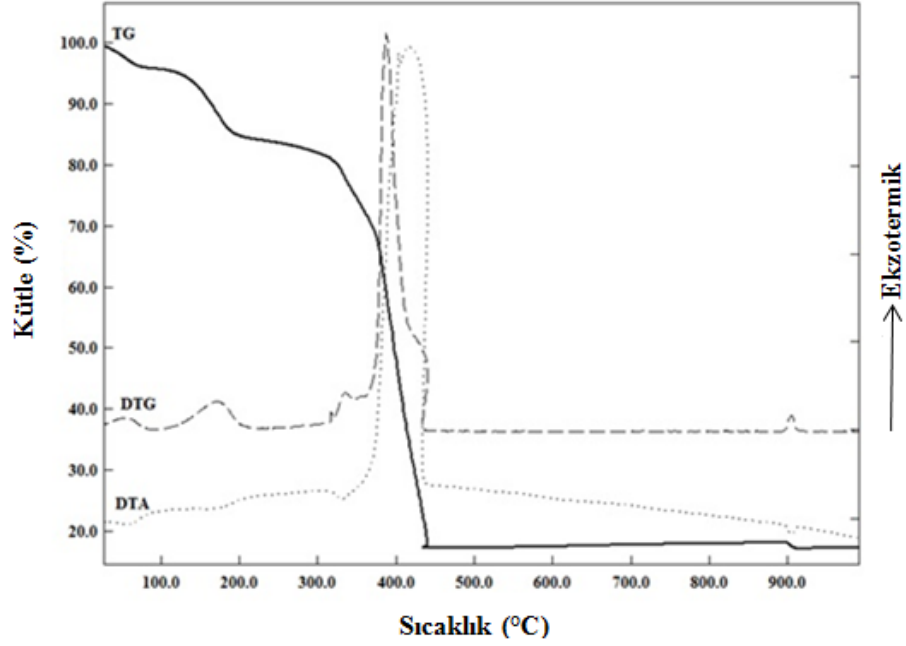


Şekil 4.132.  $[\text{Co}(\text{hip})(\text{bpy})]\cdot\text{DMF}\cdot\text{H}_2\text{O}]_n$  (**15**) kompleksinin UV-Vis. spektrumu.

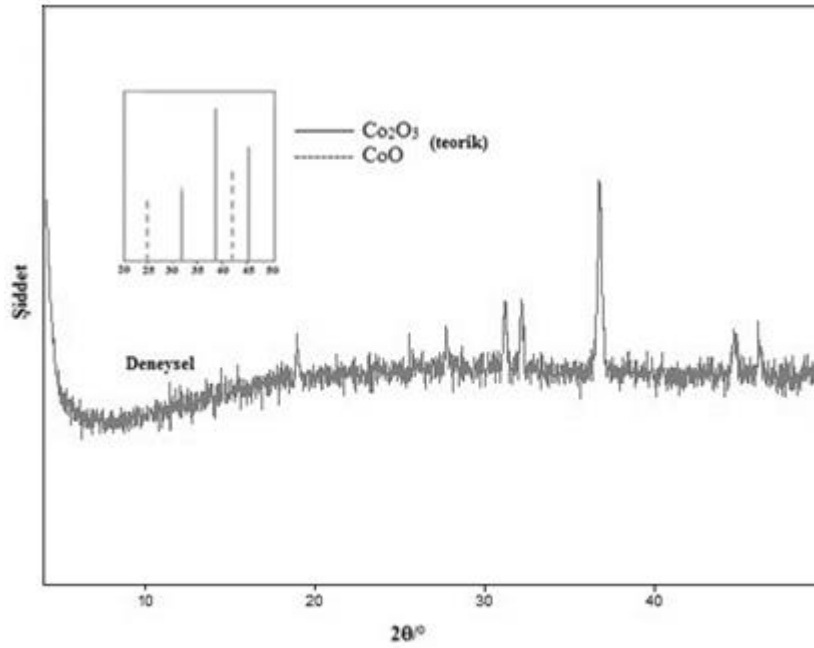
#### 4.15.4. $\{[\text{Co}(\text{hip})(\text{bpy})]\cdot\text{DMF}\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**15**) kompleksinin termik analiz ve X-ışınları toz difraksiyon (XRPD) çalışmaları

**15** nolu kompleksin termal bozunması incelendiğinde, ilk olarak 40-68 °C sıcaklık aralığında bir hidrat molekülünün 55 °C'de maksimum bozunma piki ile endotermik olarak yapıdan uzaklaştığı görüldü (den. %3,60; teo. %3,68). 68-307 °C sıcaklık aralığındaki 165 °C'deki bozunma piki dmf molekülünün yapıdan uzaklaşmasından kaynaklıdır (den. %14,97; teo. % 14,70). 307-443 °C sıcaklık aralığında şiddetli ekzotermik ise bpy ve hip ligantlarının ( $\text{DTA}_{\text{maks.}} = 419 \text{ }^\circ\text{C}$ ) yapıdan uzaklaşmasını gösterir. Son bozunma ürünü olan  $\text{Co}_3\text{O}_4$ 'in kütlece yüzde deneysel değeri (%17,10) ile teorik değeri (%16,43) uyumludur (Şekil 4.133). Kompleks

800 °C'ye kadar ısıtıldıktan sonra kalan bozunma ürününe XRPD analizi yapıldı ve kalan ürünün CoO ve Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> karışımı olan Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> olduğu doğrulandı (Şekil 4.134). 905 °C'den sonra kalan ürün ise CoO'tir.



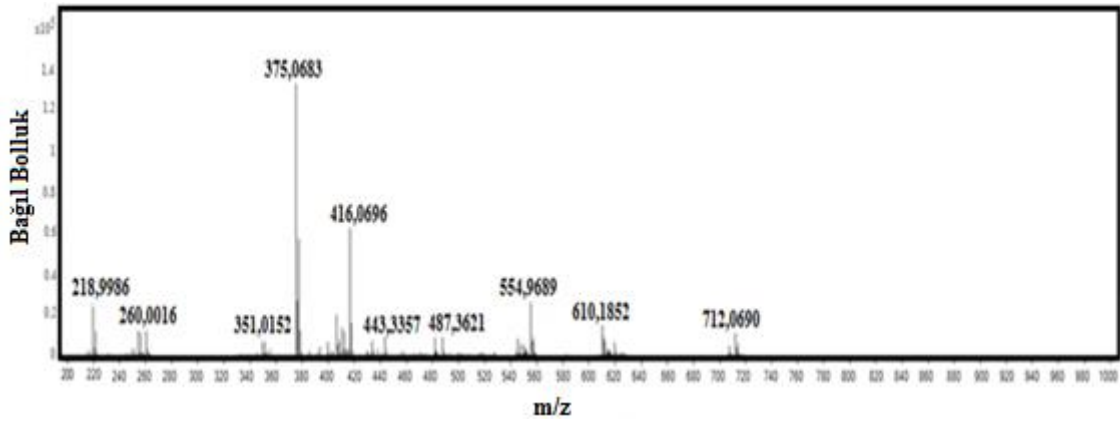
Şekil 4.133. {[Co(hip)(bpy)]·DMF·H<sub>2</sub>O}<sub>n</sub> (15) kompleksinin TG, DTG, DTA eğrileri.



Şekil 4.134. (15) kompleksinin bozunma ürünü, CoO ve Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'e ait XRPD spektrumları.

#### 4.15.5. {[Co(hip)(bpy)]·DMF·H<sub>2</sub>O}<sub>n</sub> (15) kompleksinin kütle spektroskopisi çalışmaları

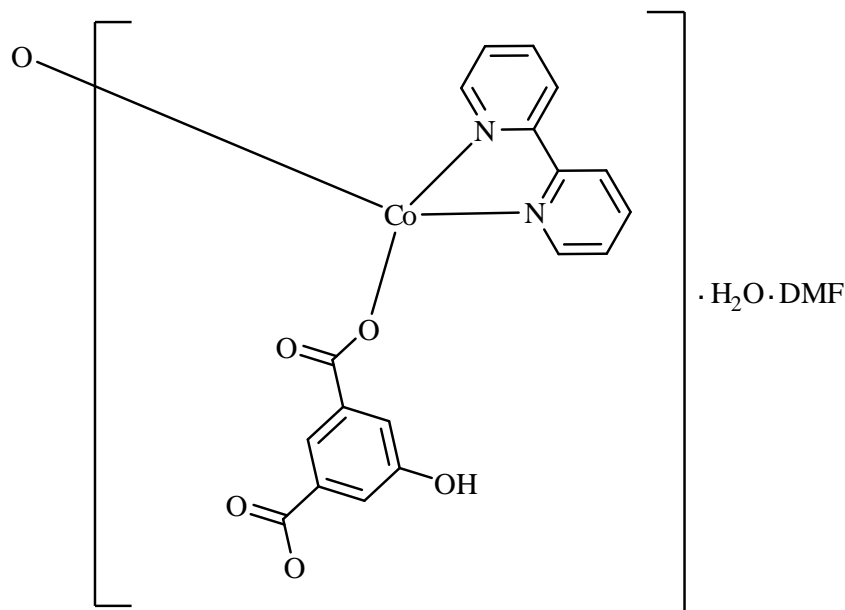
{[Co(hip)(bpy)]·DMF·H<sub>2</sub>O}<sub>n</sub> (15) kompleksine ait kütle spektrumu Şekil 4.135’de gösterilmektedir. Spektrumda görülen kütle/yük oranı 259,00 olan pik [Co+(hip)+(H<sub>2</sub>O)-H]<sup>+</sup> iyonuna aittir. Bu analit parçası için hesaplanan değer ise 259,08 g/mol’dür. Co(II) iyonu, hip ve bpy ligantı ve bir su molekülünden bir elektron ayrılmasıyla oluşan [Co+hip+bpy+H<sub>2</sub>O+H]<sup>+</sup> katyonunun beklenen molekül ağırlığı 416,26 g/mol, spektrumdan okunan değer ise 416,07 g/mol’dür. Bu kompleksin beklenen moleküler iyon ağırlığı [M]<sup>+</sup> 488,36 g/mol’dür ve spektrumda görülen deneysel değer ile [M-H]<sup>+</sup> (487,36 g/mol) uyumludur.



Şekil 4.135. {[Co(hip)(bpy)]·DMF·H<sub>2</sub>O}<sub>n</sub> (15) kompleksinin kütle spektrumu.

#### 4.15.6. [Co(hip)(bpy)]·DMF·H<sub>2</sub>O<sub>n</sub> (15) kompleksinin önerilen yapısı

Bu kompleks kristal halde elde edilemedi, kompleksin sentezi ve saflaştırılmasından sonra sentez sırasında kullanılan kimyasallar dikkate alınarak [Co(hip)(bpy)]·DMF·H<sub>2</sub>O<sub>n</sub> kapalı formülü önerildi. Bpy'nin çift dişli ligant olması, hip ligantının da Co(II) iyonuna tek dişli koordine olması sonucu oktahedral geometri tamamlanmamış ve bu nedenle yapının polimerik olduğu önerilmiştir. Bu kompleks için önerilen yapı Şekil 4.136’da verilmektedir.



Şekil 4.136.  $\{[\text{Co}(\text{hip})(\text{bpy})]\cdot\text{DMF}\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$  (**15**) kompleksinin önerilen yapısı.

#### 4.16. $\{[\text{Co}(\text{hip})(8\text{hk})_2]\cdot 2(8\text{hk})\}_n$ (**16**) Kompleksinin Analizleri Ve Yapısı

##### 4.16.1. $\{[\text{Co}(\text{hip})(8\text{hk})_2]\cdot 2(8\text{hk})\}_n$ (**16**) kompleksinin elementel analiz ve AAS verileri

**16** kompleksinin hesaplanan ve deneysel elementel analiz ve AAS sonuçları Çizelge 4.44'de verilmiştir. Çizelgeden görüldüğü üzere deneysel ve hesaplanan değerler uyum içindedir.

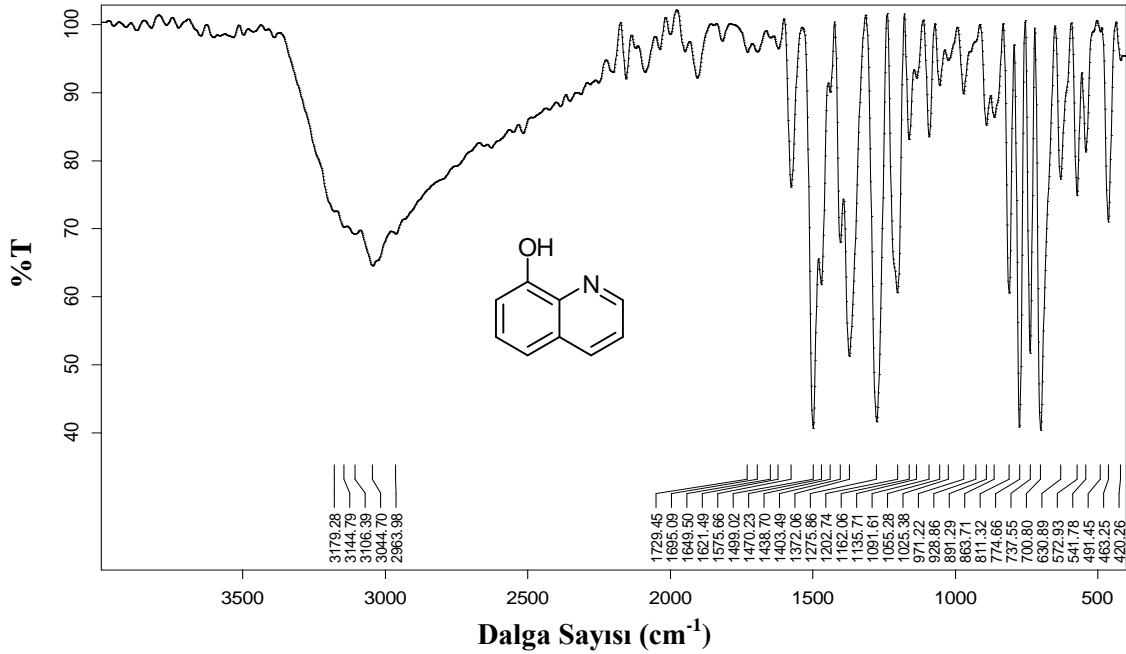
Çizelge 4.44. **16** kompleksinin molekül ağırlığı, elementel analiz, AAS sonuçları<sup>(\*)</sup> ve rengi.

Kompleks	MA (g/mol)	%C	%H	%N	%Co	Renk
$\{[\text{Co}(\text{hip})(8\text{hk})_2]\cdot 2(8\text{hk})\}_n$ ( <b>16</b> )	819,68	64,20 (64,31)	4,17 (4,15)	7,84 (6,84)	5,79 (7,19)	Mor

(\*) Hesaplanan değerler parantez içinde verilmiştir.

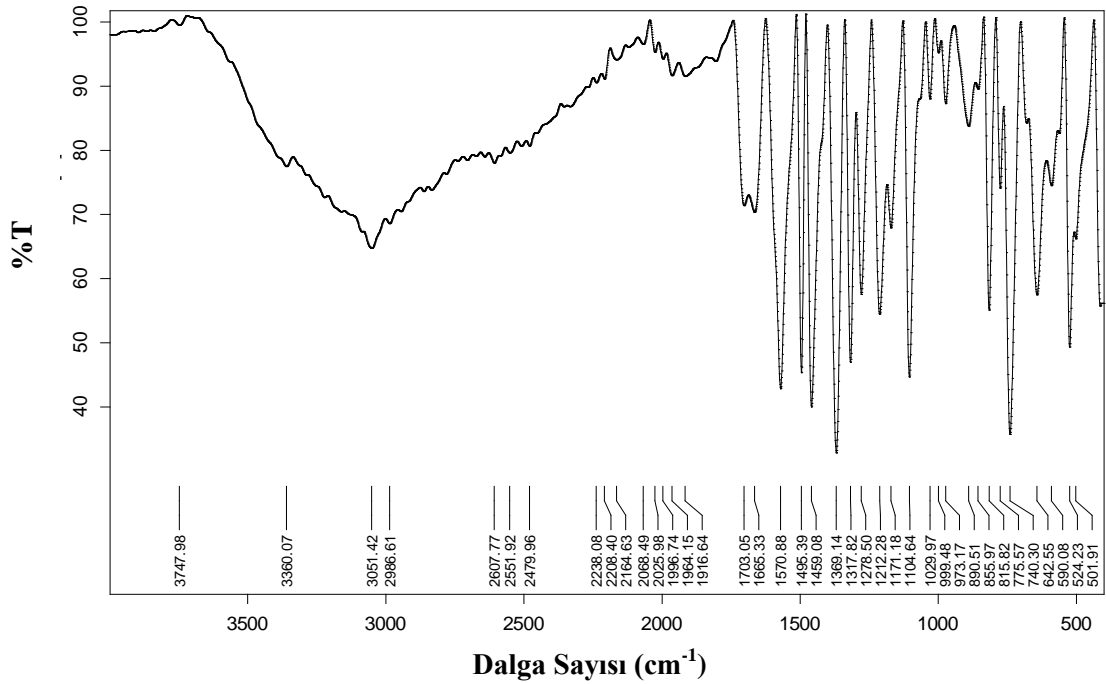
##### 4.16.2. $\{[\text{Co}(\text{hip})(8\text{hk})_2]\cdot 2(8\text{hk})\}_n$ (**16**) kompleksinin FT-IR spektroskopisi

Şekil 4.137'de IR spektrumu görülen 8hk molekülünde  $3044\text{-}2963\text{ cm}^{-1}$  arasındaki pikler moleküldeki O-H titreşiminden kaynaklıdır.  $3044\text{ cm}^{-1}$ 'deki pik aromatik C-H titreşimlerinden ileri gelmektedir.  $1621\text{ cm}^{-1}$ 'deki pik C=N,  $1575\text{ cm}^{-1}$ 'deki pik C=C gerilmesinden kaynaklıdır.



Şekil 4. 137. 8hk molekülüne ait FT-IR spektrumu.

**16** kompleksi  $3330\text{ cm}^{-1}$ 'deki pik hip ve 8hk ligantındaki O-H bağlarının titreşiminden kaynaklanmaktadır.  $3051\text{ cm}^{-1}$ 'deki pik aromatik C-H bağlarının titreşimlerinden ileri gelmektedir. C=N ve C=C bağlarının titreşimine  $1703$  ve  $1695\text{ cm}^{-1}$ 'deki pikler eşlik etmektedir. H<sub>2</sub>hip'nin IR spektrumunda  $1698\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen karboksilik asidin C=O grubuna ait pik, kompleks oluşumuyla karbonil gruplarının hidrojenlerinin ayrıldığı, dianyonik aip oluştuğu ve bu nedenle karboksilik asit grubuna ait pik gözlenememiştir. Hip ligantı metal iyonuna, karboksilat grubu üzerinden tek dişli ligant olarak koordine olmuştur. Karboksilat grubuna ait asimetrik titreşim  $1570\text{ cm}^{-1}$ 'de, simetrik titreşim ise  $1317\text{ cm}^{-1}$ 'de görülmektedir, asimetrik ve simetrik titreşimler arasındaki fark ( $1570-1317$ )  $253\text{ cm}^{-1}$  olarak hesaplanmıştır, bu fark da tek dişli koordinasyonu doğrulamaktadır.  $775$  ve  $642\text{ cm}^{-1}$ 'deki pikler hip ligantına ait düzlem dışı C-H bükülmelerinden kaynaklanmaktadır.  $524\text{ cm}^{-1}$ 'deki pik Co-O titreşimine,  $501\text{ cm}^{-1}$ 'deki pik ise Co-N titreşimine aittir (Şekil 4.138).

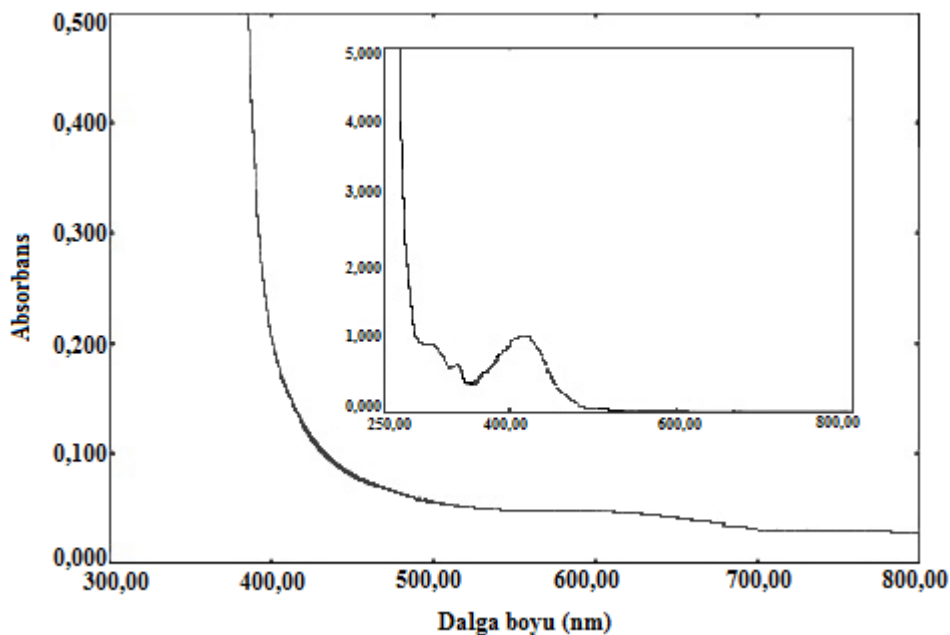


Şekil 4.138.  $[[\text{Co}(\text{hip})(8\text{hk})_2] \cdot 2(8\text{hk})]_n$  (16) kompleksine ait FT-IR spektrumu.

#### 4.16.3. $[[\text{Co}(\text{hip})(8\text{hk})_2] \cdot 2(8\text{hk})]_n$ (16) kompleksinin manyetik duyarlık ve UV-Vis. spektroskopisi

Oktahedral geometride bulunan Co(II) iyonu üç eşleşmemiş elektrona sahiptir. Bu kompleks için deneysel olarak ölçülen manyetik moment değerinde, spin manyetik momentin yanı sıra orbital manyetik momentin de katkısı olduğundan, deneysel değer (4,09 BM) teorik değerden (3,87 BM) yüksektir.

Bu komplekste Co(II) oktahedral geometride olduğundan  ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ ,  ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}$  (P) ve  ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4A_{2g}$  olmak üzere üç tane d-d geçişi beklenmektedir. 530 nm'de ( $\epsilon = 69 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) yalnızca  ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}$  (P) d-d geçişi görülmektedir (Şekil 4.139). Kompleksin  $10^{-4}$  M çözeltilerine ait UV-Vis. spektrumunda 306, 340 ve 417 nm'de ( $\epsilon = 914, 757$  ve  $1123 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) görülen geçişler hip ve ikincil nötral ligantlardaki  $n-\pi^*$  ve  $\pi-\pi^*$  geçişlerinden kaynaklanmaktadır (Şekil 4.139, içteki spektrum).



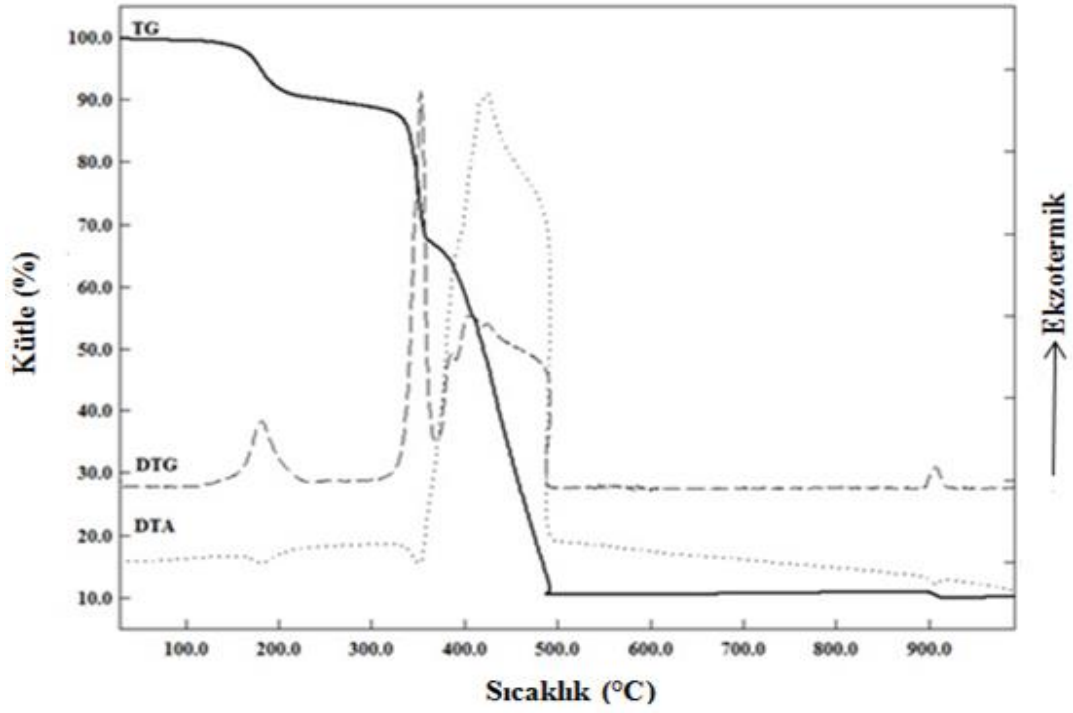
Şekil 4.139.  $[\text{Co}(\text{hip})(8\text{hk})_2] \cdot 2(8\text{hk})_n$  (**16**) kompleksinin UV-Vis. spektrumu.

#### 4.16.4. $[\text{Co}(\text{hip})(8\text{hk})_2] \cdot 2(8\text{hk})_n$ (**16**) kompleksinin termik analiz ve X-ışınları toz difraksiyon (XRPD) çalışmaları

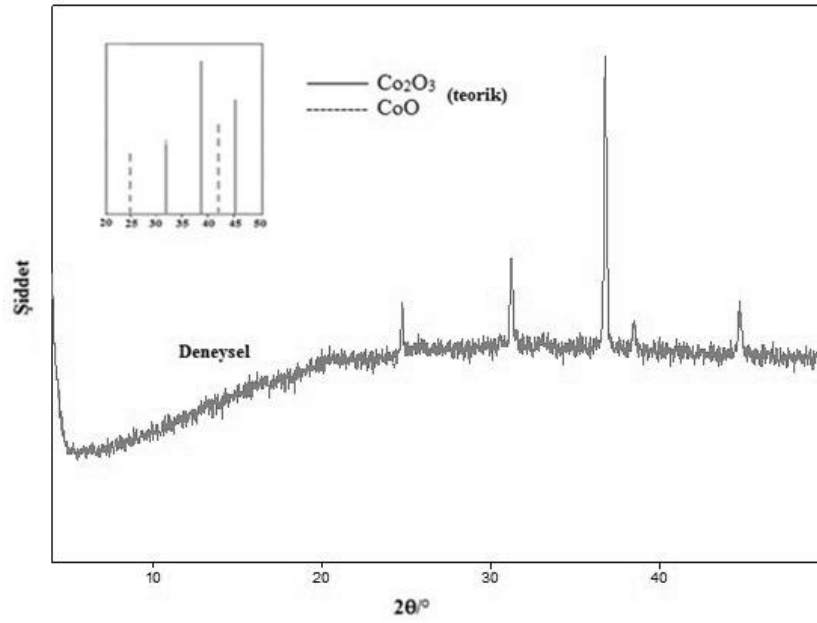
**16** nolu kompleksin termal bozunması incelendiğinde, ilk olarak 40-359 °C sıcaklık aralığında metal iyonuna koordine olmayan iki 8hk molekülünün iki endotermik pik ( $\text{DTA}_{\text{maks.}} = 180$  ve  $346$  °C) eşliğinde yapıdan uzaklaştığı görülmektedir (den. %32,2; teo. %34,4). Takip eden 359-495 °C sıcaklık aralığında iki 8hk ve bir hip ligantının yapıdan uzaklaştığı görüldü (den. %57,5; teo. %57,8,  $\text{DTA}_{\text{maks.}} = 453$  °C). Son bozunma ürünü olan  $\text{Co}_3\text{O}_4$ 'in deneysel kütlece yüzde değeri (10,10) ile teorik değeri (%9,81) uyumludur (Şekil 4.140).

Kompleks 800 °C'ye kadar ısıtıldı ve kalan bozunma ürünü X-ışını toz kırınımı analizi yapıldı. Bozunma ürününün  $\text{CoO}$  ve  $\text{Co}_2\text{O}_3$  karışımı olan  $\text{Co}_3\text{O}_4$  olduğu tespit edildi (Şekil 4.141). 905 °C'den sonra kalan ürün  $\text{CoO}$ 'tir.





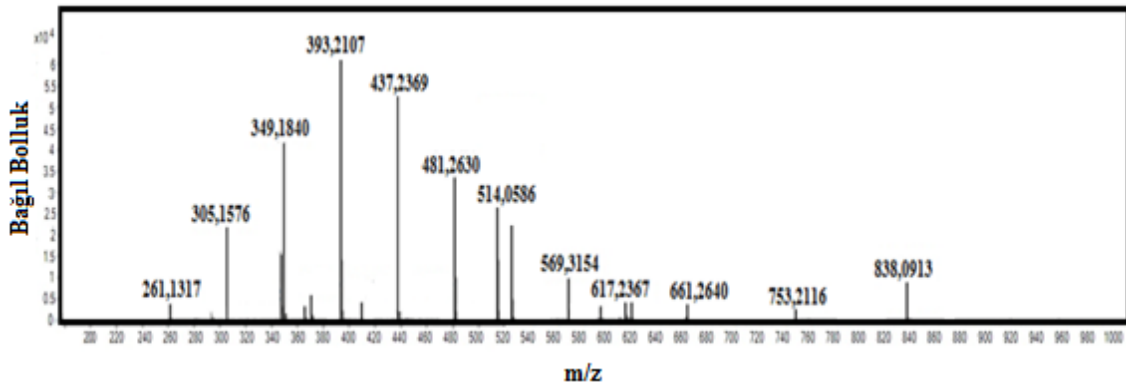
Şekil 4.140. {[Co(hip)(8hk)<sub>2</sub>]-2(8hk)}<sub>n</sub> (16) kompleksinin TG, DTG, DTA eğrileri.



Şekil 4.141. (16) kompleksinin bozunma ürünü, CoO ve Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'e ait XRPD spektrumları.

#### 4.16.5. {[Co(hip)(8hk)<sub>2</sub>]}<sub>n</sub>·2(8hk)}<sub>n</sub> (16) kompleksinin kütle spektroskopisi çalışmaları

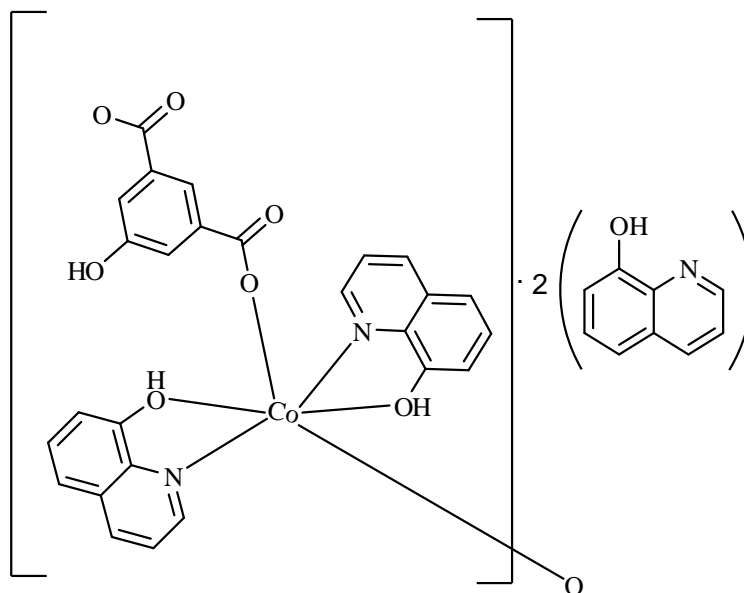
Sulu çözeltide kaydedilen {[Co(hip)(8hk)<sub>2</sub>]}<sub>n</sub>·2(8hk)}<sub>n</sub> (16) kompleksinin kütle spektromu Şekil 4.142’de görülmektedir. Bir kobalt iyonu ve iki 8hk molekülünün [Co+2(8hk)]<sup>+</sup> teorik kütle değeri 349,25 g/mol, deneysel değeri ise 349,18 g/mol’dür. Komplekse ait beklenen molekül pikine çözücü olarak kullanılan su molekülü de eklenince [Co+hip+4(8hk)+H<sub>2</sub>O<sub>çözücü</sub>+H]<sup>+</sup> beklenen molekül ağırlığı 838,68 g/mol, deneysel değer ise 838,09 g/mol’dür.



Şekil 4.142. {[Co(hip)(8hk)<sub>2</sub>]}<sub>n</sub>·2(8hk)}<sub>n</sub> (16) kompleksinin kütle spektromu.

#### 4.16.6. {[Co(hip)(8hk)<sub>2</sub>]}<sub>n</sub>·2(8hk)}<sub>n</sub> (16) kompleksinin önerilen yapısı

Kompleksin manyetik duyarlık çalışmaları sonucunda metal iyonunun oktahedral geometriye ve üç eşleşmemiş elektrona sahip olduğu belirlendi. 8hk'nın çift dişli ligant olması, hip ligantının da tek dişli koordine olması sonucu oktahedral geometri tamamlanmamış ve bu nedenle yapının polimerik olduğu önerilmiştir. 16 kompleksi için önerilen yapı Şekil 4.143'de verilmektedir.



Şekil 4.143.  $\{[Co(hip)(8hk)_2] \cdot 2(8hk)\}_n$  (16) kompleksinin önerilen yapısı.

#### 4.17. $\{[Mn(hip)(ath)_2] \cdot 2H_2O\}_n$ (17) Kompleksinin Analizleri Ve Yapısı

##### 4.17.1. $\{[Mn(hip)(ath)_2] \cdot 2H_2O\}_n$ (17) kompleksinin elementel analiz ve AAS verileri

17 kompleksinin hesaplanan ve deneysel elementel analiz ve AAS sonuçları Çizelge 4.45'de verilmiştir. Çizelgeden görüldüğü üzere deneysel ve hesaplanan değerler uyum içindedir.

Çizelge 4.45. 17 kompleksinin molekül ağırlığı, elementel analiz, AAS sonuçları<sup>(\*)</sup> ve rengi.

Kompleks	MA (g/mol)	%C	%H	%N	%Mn	Renk
$\{[Mn(hip)(ath)_2] \cdot 2H_2O\}_n$ (17)	538,49	26,60 (26,72)	2,54 (2,99)	15,38 (15,58)	12,20 (10,96)	Krem

(\*) Hesaplanan değerler parantez içinde verilmiştir.

##### 4.17.2. $\{[Mn(hip)(ath)_2] \cdot 2H_2O\}_n$ (17) kompleksinin FT-IR spektroskopisi

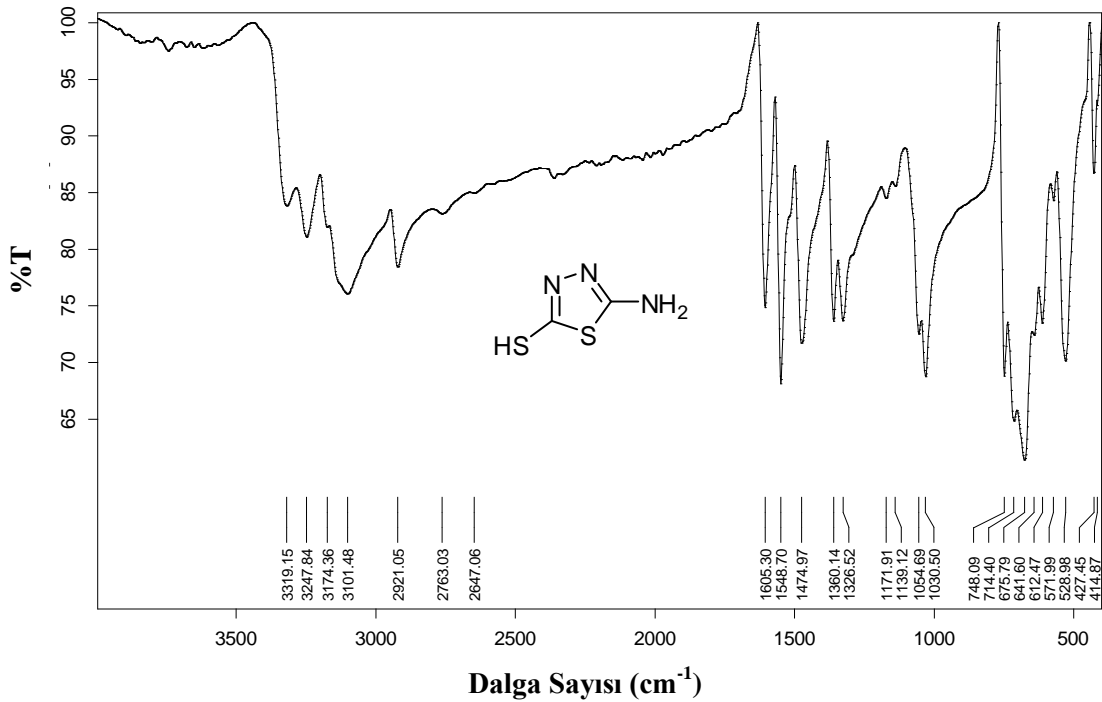
Şekil 4.145'de IR spektrumu görülen ath molekülünde 3319 ve 3247  $cm^{-1}$ 'deki pikler moleküldeki amin grubuna ait asimetric ve simetric N-H titreşiminden kaynaklıdır. Ath ligantı tiyol-tiyon tautomerizmi göstermektedir (Şekil 4.144). Katı fazda tiyol ve tiyon yapılarının her ikisinin de bulunduğu molekülün kristal datalarından tespit edilmiştir (Downie vd., 1972). 3101

ve  $2921\text{ cm}^{-1}$ 'deki pikler tiyon tautomerindeki halkanın azot atomu ve ona bağlı olan hidrojen arasındaki gerilmeden kaynaklıdır. S-H bağına ait gerilme titreşimine  $2763$  ve  $2647\text{ cm}^{-1}$ 'deki pikler eşlik etmektedir.  $1605$  ve  $748\text{ cm}^{-1}$ 'deki iki pik amin grubuna ait düzlem içi ve düzlem dışı eğilme titreşimlerinden ileri gelmektedir.  $1548\text{ cm}^{-1}$ 'deki pik ise C=N titreşiminden kaynaklıdır.

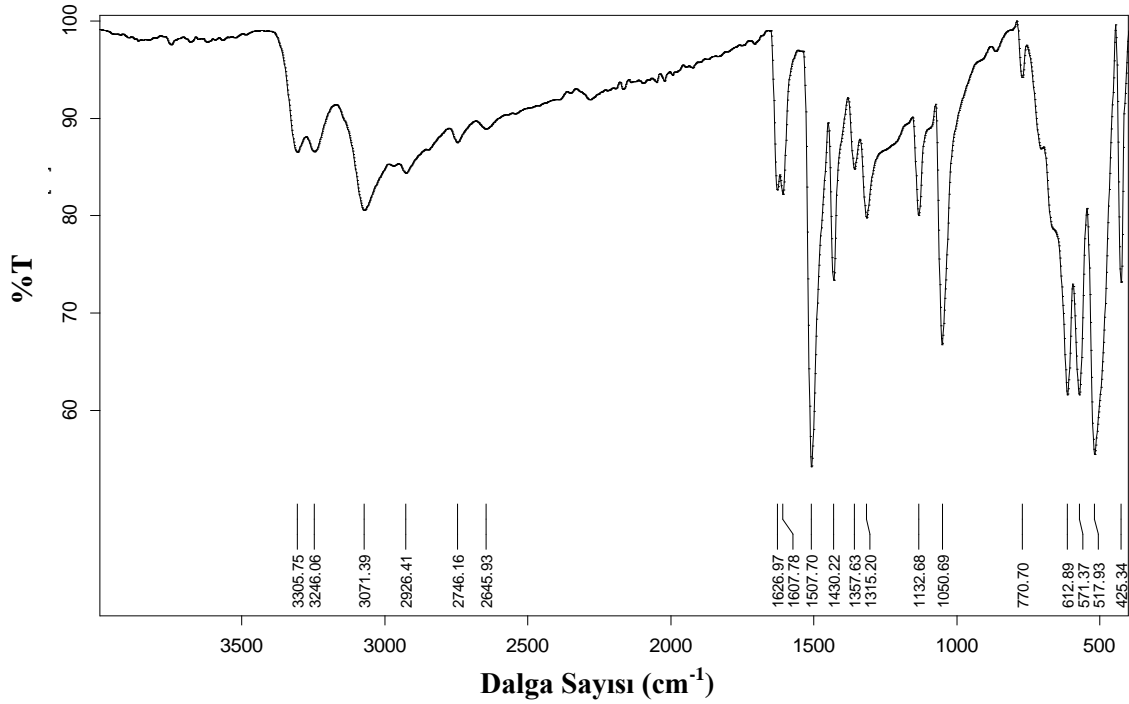
Beşli halkaya sahip ath molekülünün metal iyonlarına koordine olabilecek (amin grubunda azot atomu, tiyol grubundaki kükürt atomu ya da halkadaki azot atomu üzerinden) üç potansiyel atomu bulunmaktadır (Chufan vd., 1997). **17-19** komplekslerinde metal iyonuna hangi atomu üzerinden bağlandığı IR spektrumu ile tahmin edilmiştir.



**Şekil 4.144.** Ath molekülünün tiyol (solda) ve tiyon (sağda) tautomerleri.



**Şekil 4.145.** Ath molekülüne ait FT-IR spektrumu.



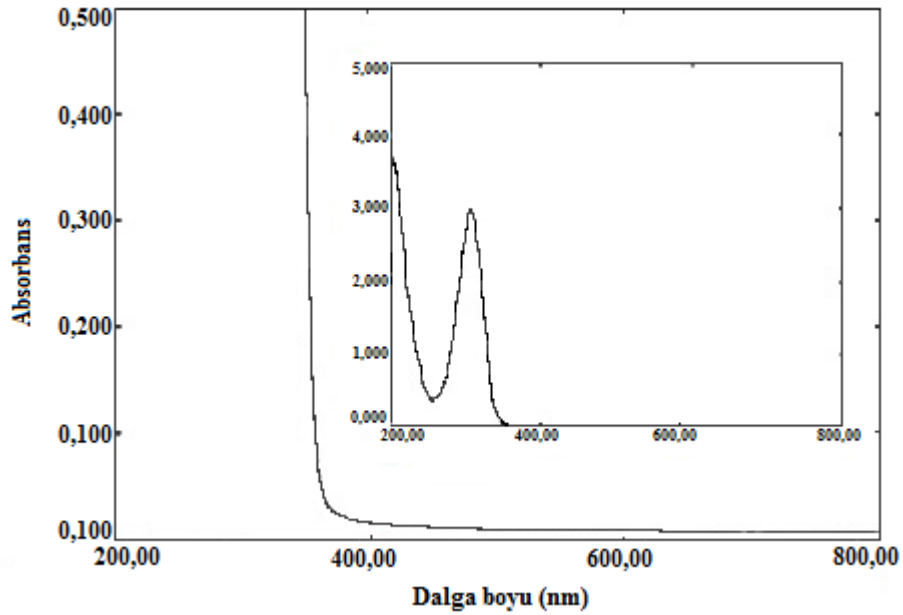
Şekil 4.146.  $\{[\text{Mn}(\text{hip})(\text{ath})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$  (17) kompleksinin FT-IR spektrumu.

17 kompleksine ait IR spektrumu Şekil 4.146'da gösterilmektedir. 3305 ve 2926  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pikler arasındaki yayvanlık akua ligantının varlığını desteklemektedir. 3305 ve 3246  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pikler ath ligantındaki amin grubuna ait N-H titreşimlerinden kaynaklıdır, amin grubuna ait bu iki pikin varlığı ath ligantının metal iyonuna amin grubu üzerinden bağlanmadığına işaret etmektedir. 3071 ve 2926  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pikler tiyon tautomerindeki halkanın azot atomu ve ona bağlı olan hidrojen arasındaki gerilmeden kaynaklıdır. 2746 ve 2645  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pikler ath ligantındaki S-H titreşiminden kaynaklıdır, bu pik de ath ligantının metal iyonuna tiyol grubu üzerinden koordine olmadığını destekler niteliktedir. Serbest molekülde 1548  $\text{cm}^{-1}$ 'deki görülen C=N titreşiminden kaynaklı pik, bu komplekste 1507  $\text{cm}^{-1}$ 'de görülmüştür, bu kayma da ath ligantının metal iyonuna koordinasyonun halkadaki azot atomu üzerinden olduğunu kuvvetle destekler. 1626 ve 1607  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pikler hip ve ath ligantlarındaki C=N ve C=C titreşimlerinden ileri gelmektedir. Bu komplekste hip ligantı mangan(II) iyonuna karboksilat grupları üzerinden köprü ligant olarak koordine olmuştur, karboksilat gruplarına ait asimetrik titreşim 1430  $\text{cm}^{-1}$ 'de, simetrik titreşim ise 1357  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenmiştir. 770 ve 612  $\text{cm}^{-1}$ 'deki iki pik aip ligantına ait düzlem dışı C-H bükülmelerinden kaynaklanmaktadır. Bu komplekste  $\Delta\nu = 73 \text{ cm}^{-1}$ 'dir. 517  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pik Mn-O titreşimine, 425  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pik ise Mn-N titreşimine aittir.

#### 4.17.3. {[Mn(hip)(ath)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O}<sub>n</sub> (17) kompleksinin manyetik duyarlık ve UV-Vis. spektroskopisi

Bu kompleksin manyetik duyarlık analiz çalışmalarından deneysel manyetik moment değerinin 5,01 BM; hesaplanan manyetik moment değerinin ise 5,91 BM olduğu tespit edildi. Deneysel manyetik moment değerinin hesaplanan değerden düşük olmasının sebebinin antiferromanyetik etkiden kaynaklandığı düşünülmektedir.

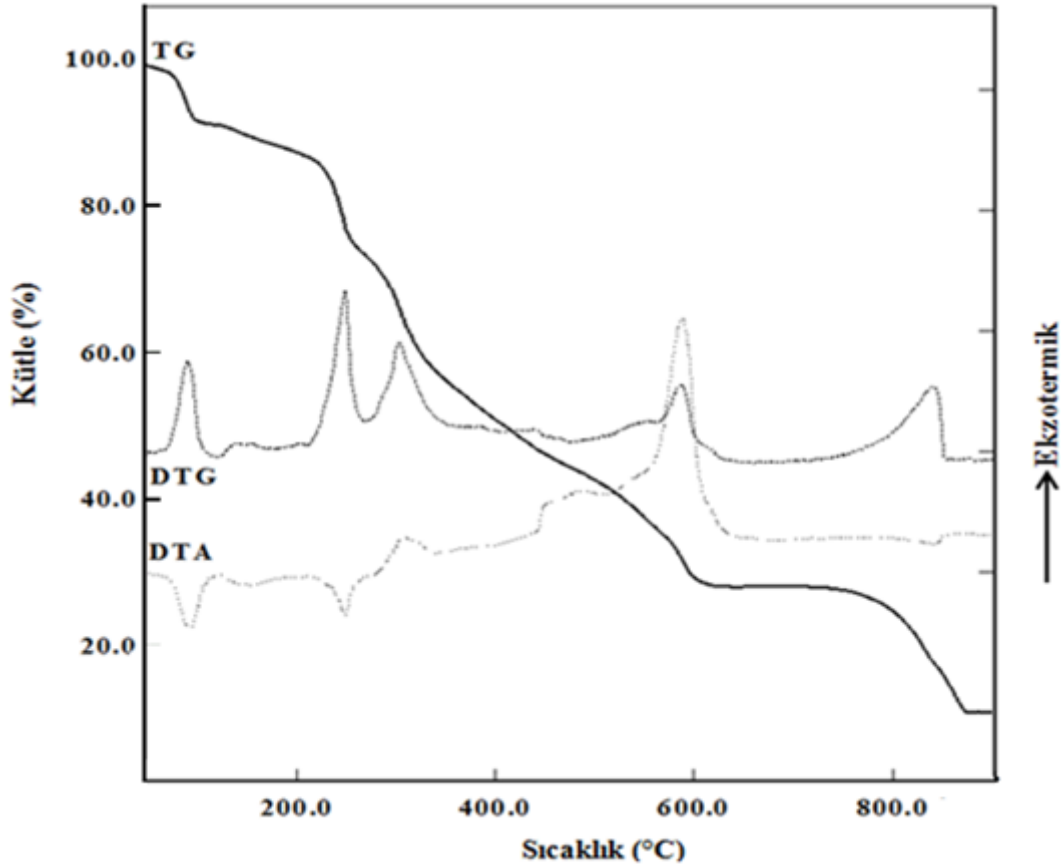
17 kompleksinde bulunan Mn(II) iyonu d<sup>5</sup> elektron yapısına sahip olduğundan, bu kompleksin elektronik spektrumunda d-d orbitalleri arası elektron geçişi beklenmemektedir. Kompleksin 10<sup>-3</sup> M sulu çözeltisinin elektronik spektrumuna (Şekil 4.147) bakıldığında bu durumu destekler biçimde herhangi bir geçiş görülmemiştir. Mn(II) iyonunda d-d geçişi gibi spin geçişi de yasaktır. Bu kompleksin 10<sup>-4</sup> M sulu çözeltisinin elektronik spektrumu çekilmiştir ve 307 nm'de ( $\epsilon = 2998 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) bir bant gözlenmiştir (Şekil 4.147, içteki spektrum). Bu bantın yüksek molar absorptivite değerinden dolayı liganttan metale yük aktarımından kaynaklı olduğu düşünülmektedir.



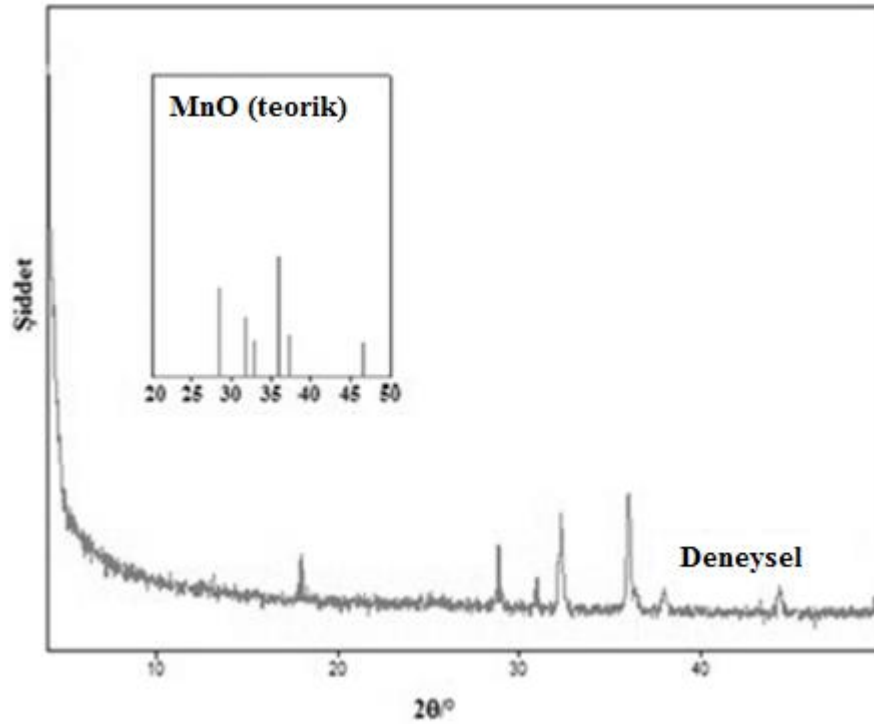
Şekil 4.147. {[Mn(hip)(ath)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O}<sub>n</sub> (17) kompleksinin UV-Vis. spektrumu.

#### 4.17.4. $[\text{Mn}(\text{hip})(\text{ath})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (17) kompleksinin termik analiz ve X-ışınları toz difraksiyon (XRPD) çalışmaları

17 kompleksinde 40-90 °C sıcaklık aralığındaki bir endotermik pik ( $\text{DTG}_{\text{maks.}} = 81$  °C) iki akua liganının (den. %8,4; teo. %6,7) yapıdan uzaklaşmasından kaynaklıdır. TG eğrisinde düz platolar görülmediğinden termal bozunmayı basamaklar halinde ayırabilmek oldukça zordur. 90-843 °C arasında kompleksten ilk olarak ath liganlarının daha sonra hip liganının yapıdan uzaklaştığı düşünülmektedir ( $\text{DTA}_{\text{maks.}} = 238, 429, 578$  ve  $829$  °C). Bozunma ürünü MnO'tir ve deneysel değer (%15,0) ile teorik değer (%13,2) uyumludur (Şekil 4.148). Şekil 4.149'daki XRPD sonucuna bakıldığında termik analiz sonucu kalan ürünün MnO olduğu görülmektedir.



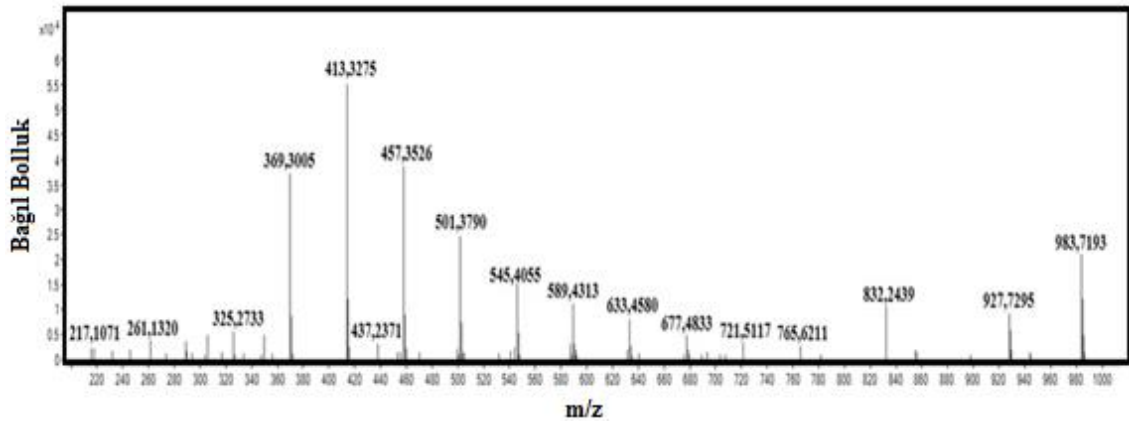
Şekil 4.148.  $[\text{Mn}(\text{hip})(\text{ath})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (17) kompleksinin TG, DTG, DTA eğrileri.



Şekil 4.149. (17) kompleksinin bozunma ürünü MnO'e ait XRPD spektrumları.

#### 4.17.5. $[\text{Mn}(\text{hip})(\text{ath})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (17) kompleksinin kütle spektroskopisi çalışmaları

$[\text{Mn}(\text{hip})(\text{ath})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (17) kompleksine ait kütle spektromu Şekil 4.150'de gösterilmektedir. Spektrumda görülen kütle/yük oranı 369,30 olan pik  $[\text{Mn}(\text{hip})(\text{ath})]^+$  iyonuna aittir. Bu analit parçası için hesaplanan değer ise 369,26 g/mol'dür. Bir mangan iyonu, hip ve ath molekülüne bir ath molekülünün daha eklenmesiyle oluşan  $[\text{Mn}+\text{hip}+2(\text{ath})]^+$  teorik ve deneysel kütle değeri 501,38 g/mol'dür.

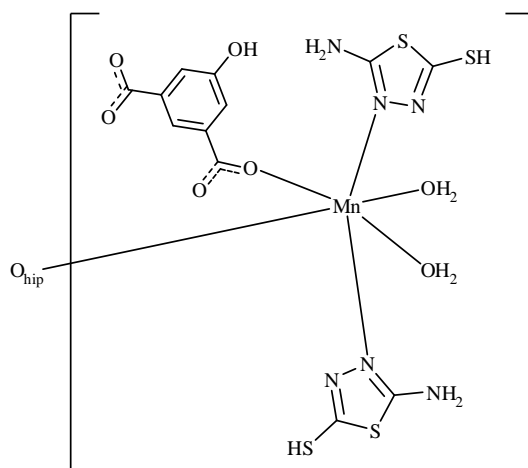


Şekil 4.150.  $[\text{Mn}(\text{hip})(\text{ath})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (17) kompleksinin kütle spektromu.



#### 4.17.6. {[Mn(hip)(ath)<sub>2</sub>]}<sub>n</sub>·2H<sub>2</sub>O} (17) kompleksinin önerilen yapısı

Kompleksin sentezi ve saflaştırılmasından sonra sentez sırasında kullanılan kimyasallar dikkate alınarak bazı kapalı formüller oluşturuldu. Yapılan tüm analiz çalışmaları ile yapı karakterize edildi ve {[Mn(hip)(ath)<sub>2</sub>]}<sub>n</sub>·2H<sub>2</sub>O} kapalı formülü önerildi. Kompleksin manyetik duyarlık çalışmaları sonucunda metal iyonunun beş eşleşmemiş elektrona sahip olduğu belirlendi. Literatüre bakıldığında Mn(II)-hip komplekslerinin çoğunun oktahedral geometride olması nedeniyle bu kompleks için de oktahedral geometri önerildi. Ath'nin tek dişli ve hip ligantının çift dişli koordinasyonu sonucu oktahedral geometri tamamlanmamış ve bu nedenle yapının polimerik olduğu önerilmiştir. Kompleksin önerilen yapısı Şekil 4.151'de verilmiştir.



Şekil 4.151. [Mn(hip)(ath)<sub>2</sub>]}<sub>n</sub>·2H<sub>2</sub>O} (17) kompleksinin önerilen yapısı.

#### 4.18. [Cu(hip)(ath)<sub>2</sub>]}<sub>n</sub> (18) Kompleksinin Analizleri Ve Yapısı

##### 4.18.1. [Cu(hip)(ath)<sub>2</sub>]}<sub>n</sub> (18) kompleksinin elementel analiz ve AAS verileri

Komplekste hesaplanan yüzde C, H, N ve Cu değerleri, elementel analiz ve AAS analizleri sonucunda elde edilen deneysel değerler Çizelge 4.46'da verildi.

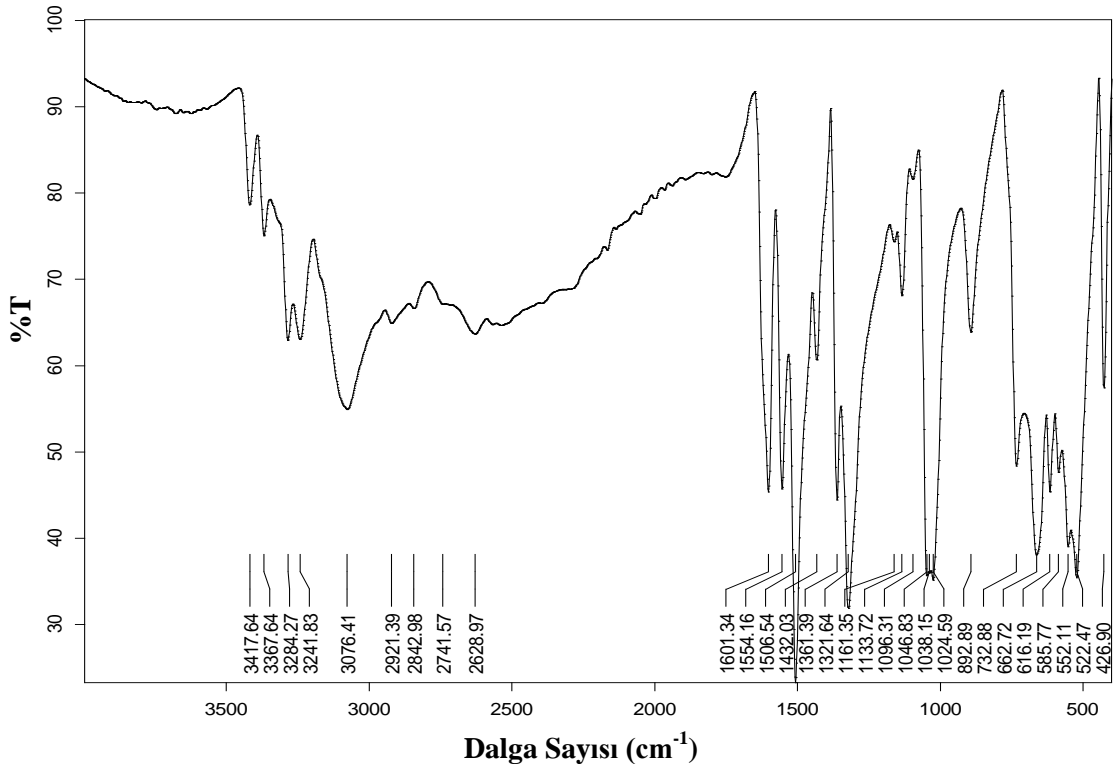
Çizelge 4.46. 18 kompleksinin molekül ağırlığı, elementel analiz, AAS sonuçları<sup>(\*)</sup> ve rengi.

Kompleks	MA (g/mol)	%C	%H	%N	%Cu	Renk
[Cu(hip)(ath) <sub>2</sub> ]} <sub>n</sub> (18)	510,05	29,88 (28,62)	2,88 (2,36)	16,69 (16,41)	11,29 (12,46)	Sarı

(\*) Hesaplanan değerler parantez içinde verilmiştir.

#### 4.18.2. [Cu(hip)(ath)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (18) kompleksinin FT-IR spektroskopisi

Şekil 4.152'de görüldüğü üzere **18** kompleksinde 3417 cm<sup>-1</sup>'de görülen pik hip ligantından kaynaklı O-H titreşiminden ileri gelmektedir. 3284 ve 3241 cm<sup>-1</sup>'de görülen pikler ath ligantındaki amin grubuna N-H titreşimlerinden kaynaklıdır, bu da ath ligantının Cu(II) metal iyonuna amin grubu üzerinden koordine olmadığını gösterir. 3076 cm<sup>-1</sup>'deki güçlü pik hip ligantındaki aromatik C-H titreşimlerinden ileri gelmektedir. 2921 cm<sup>-1</sup>'deki pikler tiyon tautomerindeki halkanın azot atomu ve ona bağlı olan hidrojen arasındaki gerilmeden kaynaklıdır. 2741 ve 2628 cm<sup>-1</sup>'deki pikler ath ligantındaki S-H titreşiminden kaynaklıdır, bu pik de ath ligantının metal iyonuna tiyol grubu üzerinden koordine olmadığını destekler niteliktedir. Serbest molekülde 1548 cm<sup>-1</sup>'deki görülen C=N titreşiminden kaynaklı pik, bu komplekste 1506 cm<sup>-1</sup>'de görülmüştür, bu kayma da ath ligantının metal iyonuna koordinasyonun halkadaki azot atomu üzerinden olduğunu desteklemektedir. 1601 cm<sup>-1</sup>'deki pik C=C ve C=N titreşimlerinden ileri gelmektedir. Bu komplekste hip ligantı Cu(II) iyonuna, karboksilat grubu üzerinden tek dişli ligant olarak bağlanmıştır, 1554 cm<sup>-1</sup>'deki pik karboksilat grubunun asimetrik titreşimlerinden kaynaklanırken, 1361 cm<sup>-1</sup>'deki pik karboksilat grubuna ait simetrik titreşiminden kaynaklıdır. Bu komplekste  $\Delta\nu= 193$  cm<sup>-1</sup>'dir. 522 cm<sup>-1</sup>'deki pik Cu-O (Ferenc vd., 2006) titreşimine, 426 cm<sup>-1</sup>'deki pik ise Cu-N (Sarhan, 2009) titreşimine aittir.

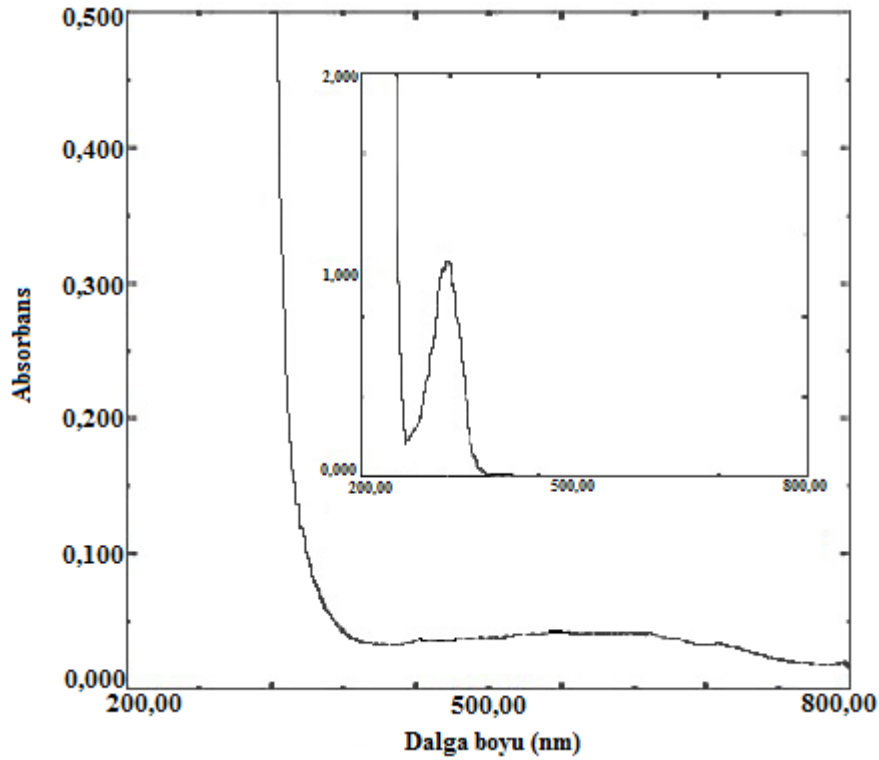


Şekil 4.152. [Cu(hip)(ath)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (18) kompleksine ait FT-IR spektrogramu.

#### 4.18.3. [Cu(hip)(ath)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (18) kompleksinin manyetik duyarlık ve UV-Vis. spektroskopisi

Oktahedral geometride bulunan Co(II) iyonu üç eşleşmemiş elektrona sahiptir. Bu kompleks için deneysel olarak ölçülen manyetik moment değerinde, spin manyetik momentin yanı sıra orbital manyetik momentin de katkısı olduğundan, deneysel değer (4,09 BM) teorik değerden (3,87 BM) yüksektir.

18 kompleksinde bulunan Cu(II) iyonu d<sup>9</sup> elektron yapısına ve kare piramit geometriye sahip olduğundan, bu kompleksin elektronik spektrumunda tek bir d-d geçişi beklenmektedir. Bu kompleks için 630 nm'de ( $\epsilon = 8 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) a<sub>1</sub>→b<sub>1</sub> geçişine karşılık gelen yayvan bir pik gözlemlendi (Şekil 4.153). Kompleksin 10<sup>-4</sup> M çözeltisinde kaydedilen UV-Vis. spektrumunda ise 320 nm'de ( $\epsilon = 1086 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) ligant içi geçişlerden kaynaklı bir bant gözlenmiştir (Şekil 4.153, içteki spektrum).

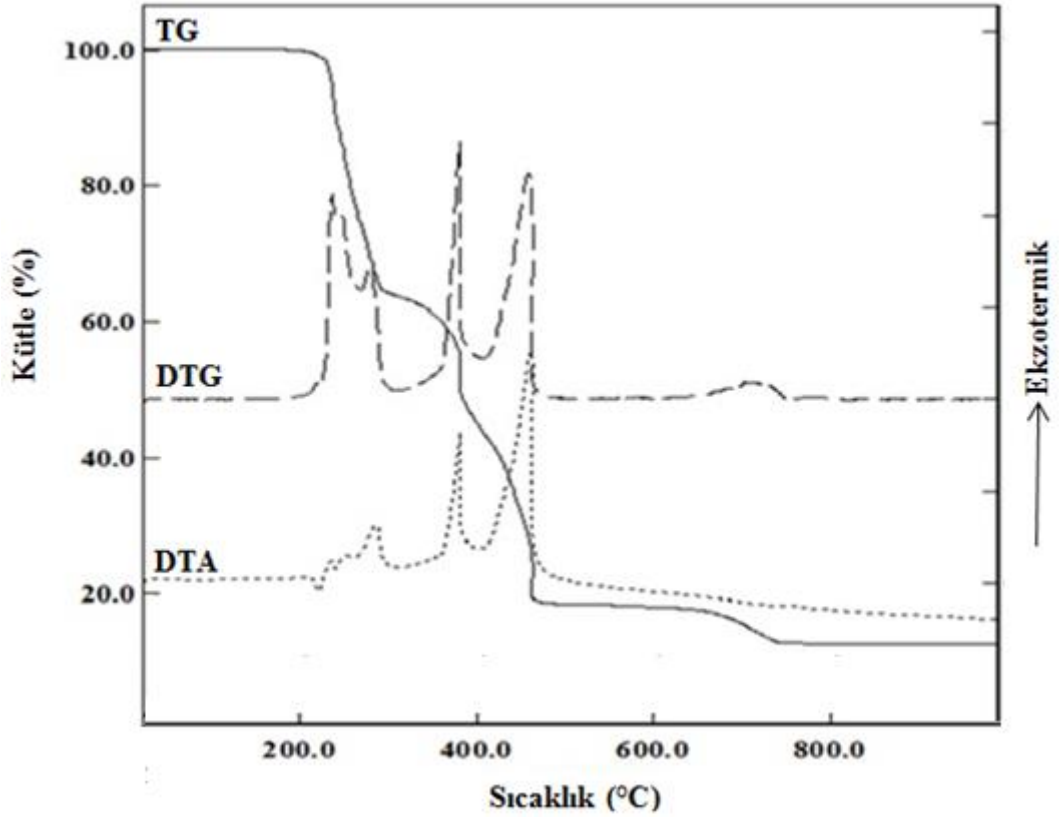


Şekil 4.153. [Cu(hip)(ath)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (18) kompleksinin UV-Vis. spektrumu.

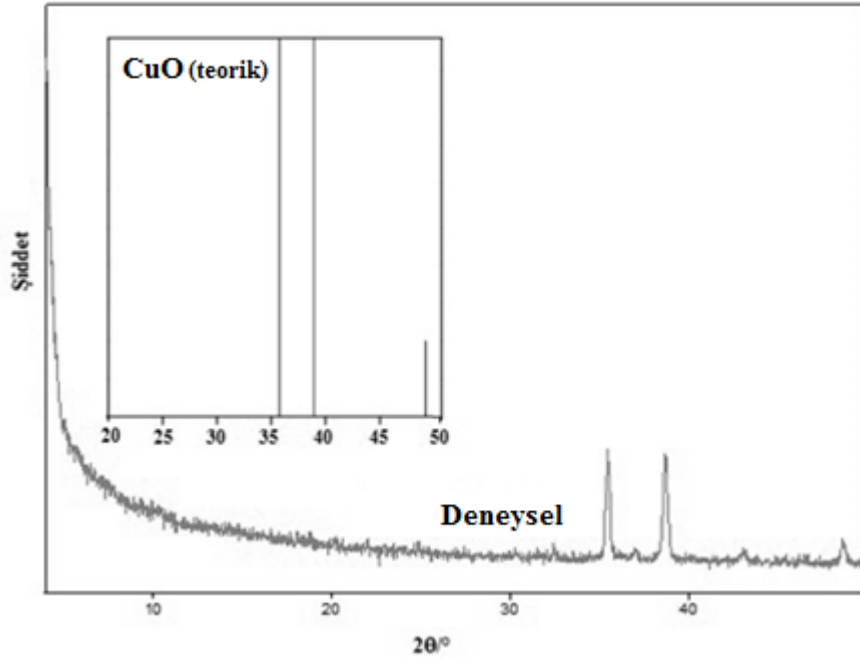
#### 4.18.4. [Cu(hip)(ath)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (18) kompleksinin termik analiz ve X-ışınları toz difraksiyon (XRPD) çalışmaları

Şekil 4.154'de 18 kompleksinin 193°C'ye kadar termal olarak kararlı olduğu görülmektedir. 193-734 °C sıcaklık aralığındaki bir endotermik, üç ekzotermik pik (DTA<sub>maks.</sub>=

227 (endotermik), 268, 374 ve 454 °C) iki ath ve bir hip ligantının (den. %88,1; teo. %90,1) yapıdan uzaklaşmasından kaynaklıdır. Bozunma ürünü CuO'tir, deneysel değer (%13,6) ile teorik değer (%15,1) uyumludur. Şekil 4.155'deki XRPD sonucuna bakıldığında termik analiz sonucu kalan ürünün CuO olduğu görülmektedir.



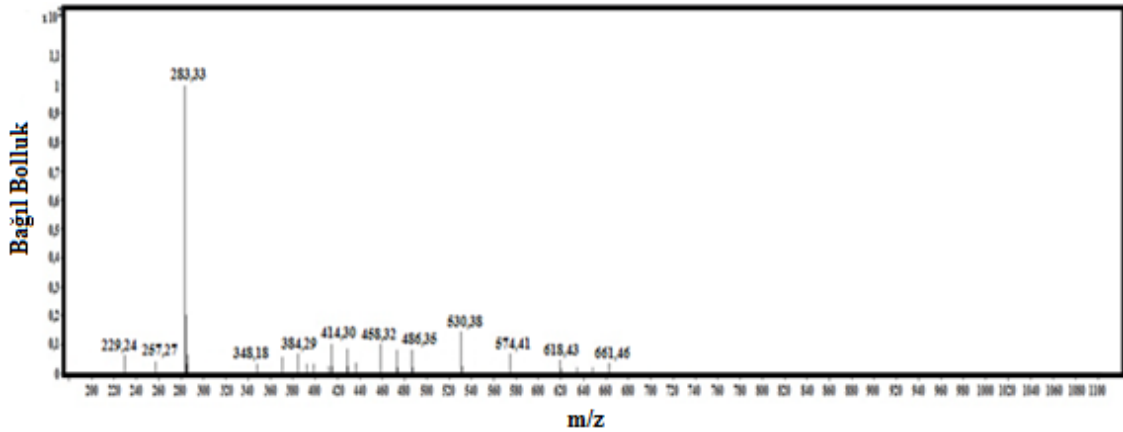
Şekil 4.154. [Cu(hip)(ath)<sub>2</sub>] (18) kompleksinin TG, DTG, DTA eğrileri.



Şekil 4.155. (18) kompleksinin bozunma ürünü ve CuO'e ait XRPD spektrumları.

#### 4.18.5. [Cu(hip)(ath)<sub>2</sub>] (18) kompleksinin kütle spektroskopisi çalışmaları

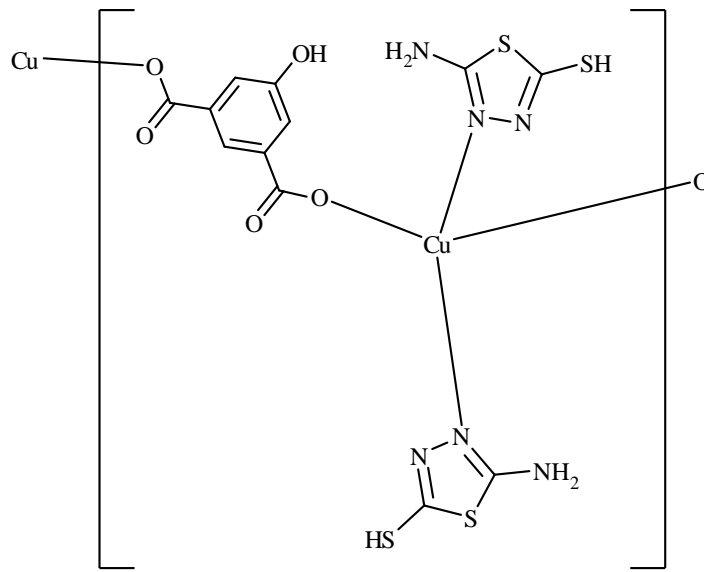
[Cu(hip)(ath)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (18) kompleksinde iki ath ligandı ve çözücünden kaynaklı su molekülüne [2(ath)+H<sub>2</sub>O<sub>çözücü</sub>] ait deneysel molekül ağırlığı 283,33 g/mol; hesaplanan molekül ağırlığı ise 283,88 g/mol'dür, bu da yapıda bulunan ath ligantlarının varlığını doğrulamaktadır. Spektrumda görülen 661,46 kütle/yük oranına sahip pik Cu iyonu, hip, üç ath molekülü ve çözücünden kaynaklı bir su molekülünden ileri gelmektedir. [Cu+(hip)+3(ath)+H<sub>2</sub>O<sub>çözücü</sub>+H]<sup>+</sup> katyonuna karşılık gelen teorik kütle değeri ise 661,25 g/mol'dür (Şekil 4.156).



Şekil 4.156. [Cu(hip)(ath)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (18) kompleksinin kütle spektrogramı.

#### 4.18.6. [Cu(hip)(ath)<sub>2</sub>] (18) kompleksinin önerilen yapısı

Literatürdeki Cu(II)-hip komplekslerinin çoğunun kare piramidal geometride olması nedeniyle bu kompleks içinde kare piramidal geometri önerildi. Kompleksin manyetik duyarlık çalışmaları sonucunda metal iyonunun bir eşleşmemiş elektrona sahip olduğu belirlendi. Ath ve hip ligantlarının da tek dişli koordine olması sonucu kare piramit geometri tamamlanmamış ve bu nedenle yapının polimerik olduğu önerilmiştir. Kompleks için önerilen yapı Şekil 4.157'de verilmektedir.



Şekil 4.157. [Cu(hip)(ath)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (18) kompleksinin önerilen yapısı.

#### 4.19. [Zn(Hhip)<sub>2</sub>(ath)<sub>4</sub>] (19) Kompleksinin Analizleri Ve Yapısı

##### 4.19.1. [Zn(Hhip)<sub>2</sub>(ath)<sub>4</sub>] (19) kompleksinin elementel analiz ve AAS verileri

Komplekse ait hesaplanan ve deneysel kütlece yüzde C, H, N ve Ni (elementel analiz ve AAS) değerlerinin birbiri ile uyum içerisinde olduğu Çizelde 4.47'de görülmektedir.

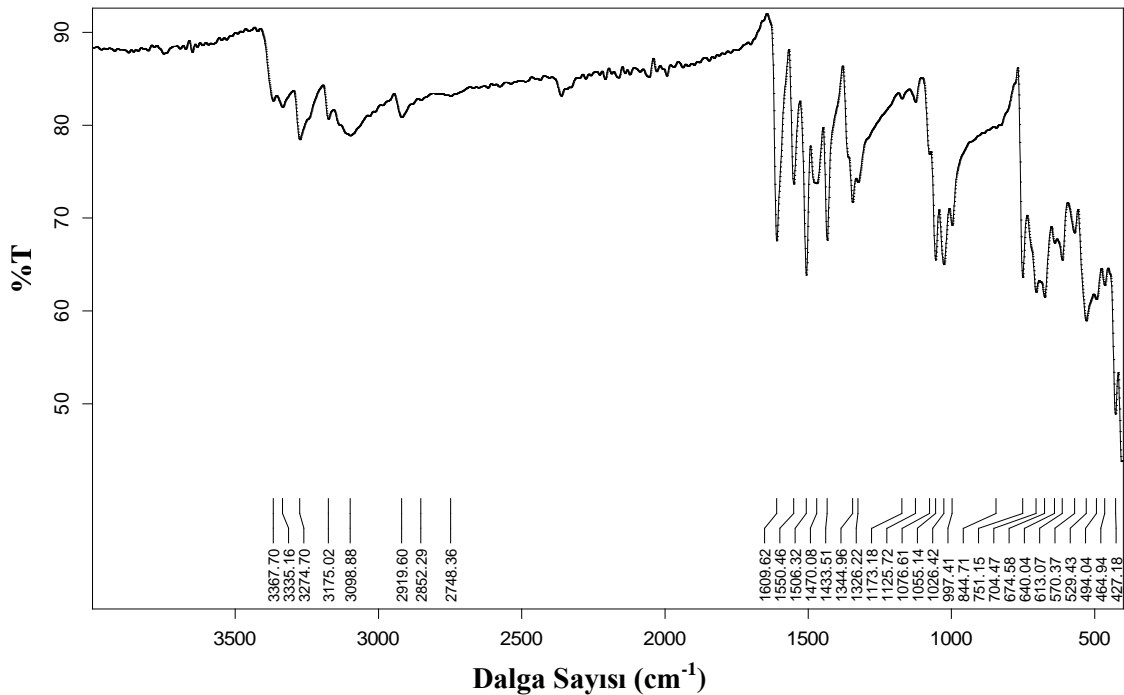
Çizelge 4.47. 19 kompleksinin molekül ağırlığı, elementel analiz, AAS sonuçları<sup>(\*)</sup> ve rengi.

Kompleks	MA (g/mol)	%C	%H	%N	%Zn	Renk
[Zn(Hhip) <sub>2</sub> (ath) <sub>4</sub> ] (19)	962,47	30,39 (29,89)	3,32 (2,72)	17,22 (17,43)	5,78 (6,79)	Sarı

(\*) Hesaplanan değerler parantez içinde verilmiştir.

#### 4.19.2. [Zn(Hhip)<sub>2</sub>(ath)<sub>4</sub>] (19) kompleksinin FT-IR spektroskopisi

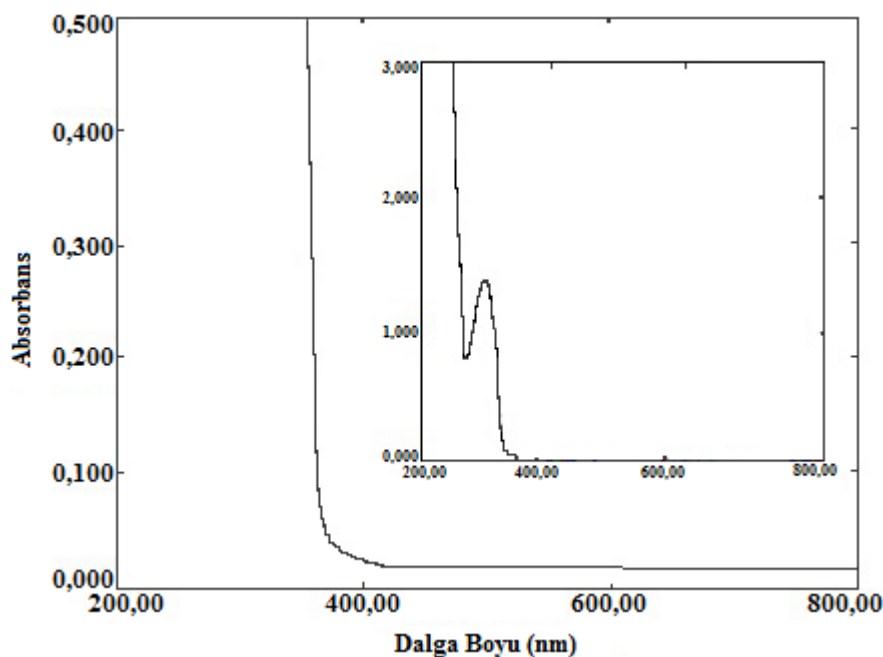
**19** kompleksine ait IR spektrumu Şekil 4.158'de gösterilmektedir. 3367 ve 3335 cm<sup>-1</sup>'deki pikler ath ligantının amin grubuna ait N-H titreşimlerinden kaynaklıdır. 3098 cm<sup>-1</sup>'deki güçlü pik hip ligantındaki aromatik C-H titreşimlerinden ileri gelmektedir. 2919 cm<sup>-1</sup>'deki pik tiyon tautomerindeki halkanın azot atomu ve ona bağlı olan hidrojen arasındaki gerilmeden kaynaklıdır. 2852 ve 2748 cm<sup>-1</sup>'deki pikler ath ligantındaki S-H titreşiminden kaynaklıdır, bu pik de ath ligantının metal iyonuna tiyol grubu üzerinden koordine olmadığını destekler niteliktedir. Serbest molekülde 1548 cm<sup>-1</sup>'deki görülen C=N titreşiminden kaynaklı pik, bu komplekste 1506 cm<sup>-1</sup>'de görülmüştür, bu kayma da ath ligantının metal iyonuna koordinasyonun halkadaki azot atomu üzerinden olduğunu destekler. 1609 cm<sup>-1</sup>'deki güçlü pik C=C ve C=N titreşimlerinden ileri gelmektedir. Bu komplekste aip ligantı çinko(II) iyonuna, karboksilat grubu üzerinden tek dişli ligant olarak bağlanmışlardır, 1550 cm<sup>-1</sup>'deki pik karboksilat gruplarının asimetrik titreşimlerinden kaynaklanırken, 1340 cm<sup>-1</sup>'deki pik karboksilat gruplarının simetrik titreşiminden kaynaklıdır ve bu komplekste  $\Delta\nu = 210$  cm<sup>-1</sup>'dir. 529 cm<sup>-1</sup>'deki pik Zn-O titreşimine, 464 cm<sup>-1</sup>'deki pik ise Zn-N titreşimine aittir.



Şekil 4.158. [Zn(Hhip)<sub>2</sub>(ath)<sub>4</sub>] (19) kompleksine ait FT-IR spektrumu.

#### 4.19.3. [Zn(Hhip)<sub>2</sub>(ath)<sub>4</sub>] (19) kompleksinin UV-Vis. spektroskopisi

(19) kompleksinde bulunan Zn(II) iyonu d<sup>10</sup> elektron yapısına sahip olduğundan, bu kompleksin elektronik spektrumunda d-d orbitalleri arası elektron geçişi beklenmemektedir (Şekil 4.159), ligant içi geçişleri görmek amacıyla spektrumlar kaydedilmiştir. 330 nm'de ( $\epsilon = 1379 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) bir bant gözlenmiştir (Şekil 4.159, içteki spektrum). Bu bantın liganttan metale yük aktarımından kaynaklı olduğu düşünülmektedir.

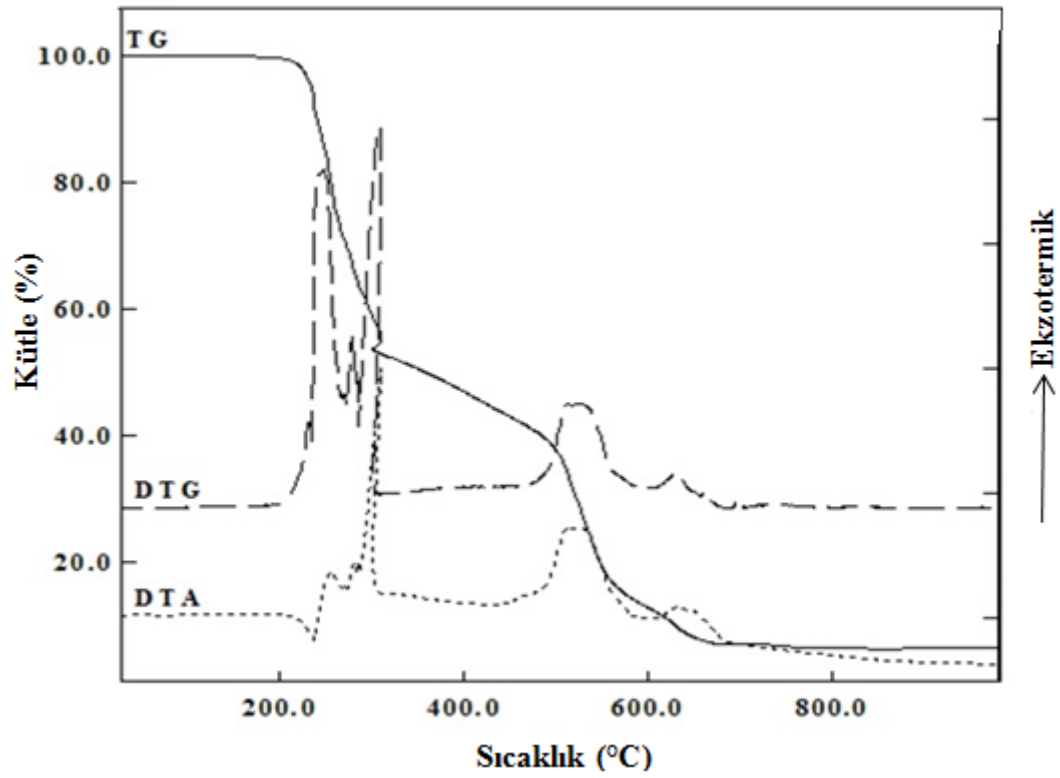


Şekil 4.159. [Zn(Hhip)<sub>2</sub>(ath)<sub>4</sub>] (19) kompleksinin UV-Vis. spektrumu.

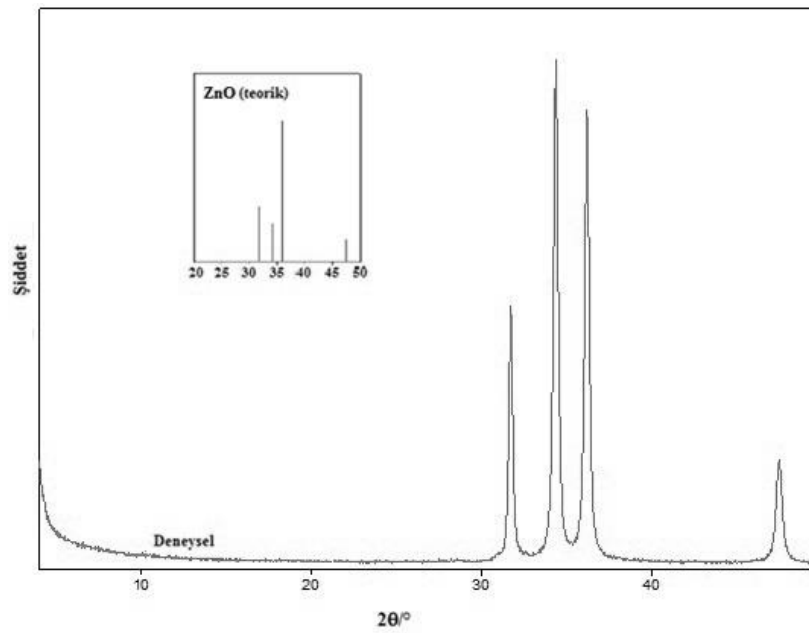
#### 4.19.4. [Zn(Hhip)<sub>2</sub>(ath)<sub>4</sub>] (19) kompleksinin termik analiz ve X-ışınları toz difraksiyon (XRPD) çalışmaları

19 kompleksinin TG eğrisinde komplekste 194 °C'ye kadar herhangi bir bozunma olmadığı, kompleksin bu sıcaklığa kadar termal olarak kararlı olduğu görülür. Kompleksin termik bozunması beş basamakta gerçekleşmektedir (Şekil 4.160). 194-310 °C sıcaklık aralığında bir endotermik ve bir ekzotermik pik eşliğinde (DTA<sub>maks.</sub> = 238 ve 255 °C) dört ath ligantı yapıdan uzaklaşmaktadır (den. %57,9 teo. % 55,5). Takip eden 310-672 °C sıcaklık aralığındaki üç ekzotermik pik (DTG<sub>maks.</sub> = 309, 523 ve 639 °C) iki Hhip ligantının yapıdan uzaklaşmasından kaynaklıdır. Bozunma ürünü ZnO'tir, deneysel değer (den. %6,4) ile teorik değer (teo. %8,4) uyumludur. Bu sonuç XRPD analizindeki Şekil 4.161 ile uyum içerisindedir.





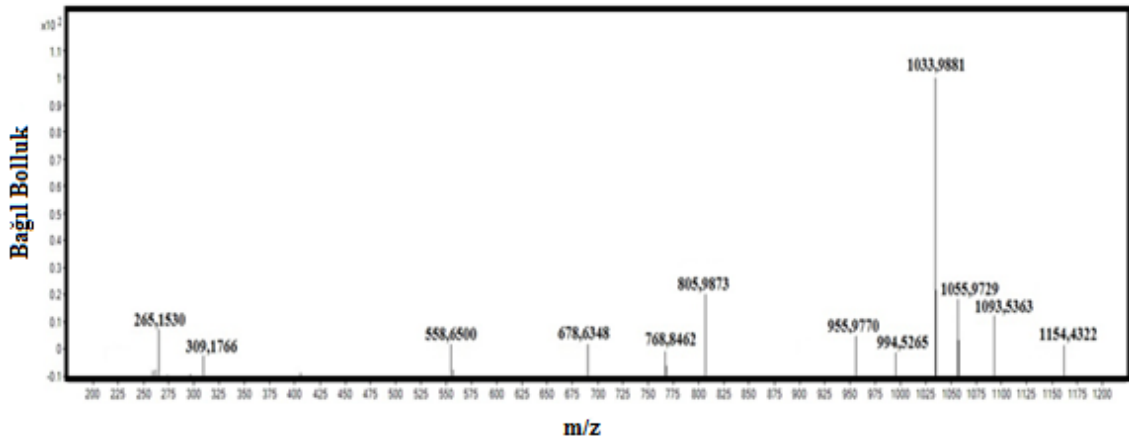
Şekil 4.160.  $[\text{Zn}(\text{Hhip})_2(\text{ath})_4]$  (19) kompleksinin TG, DTG, DTA eğrileri.



Şekil 4.161. (19) kompleksinin bozunma ürünü ve ZnO'ye ait XRPD spektrumları.

#### 4.19.5. [Zn(Hhip)<sub>2</sub>(ath)<sub>4</sub>] (19) kompleksinin kütle spektroskopisi çalışmaları

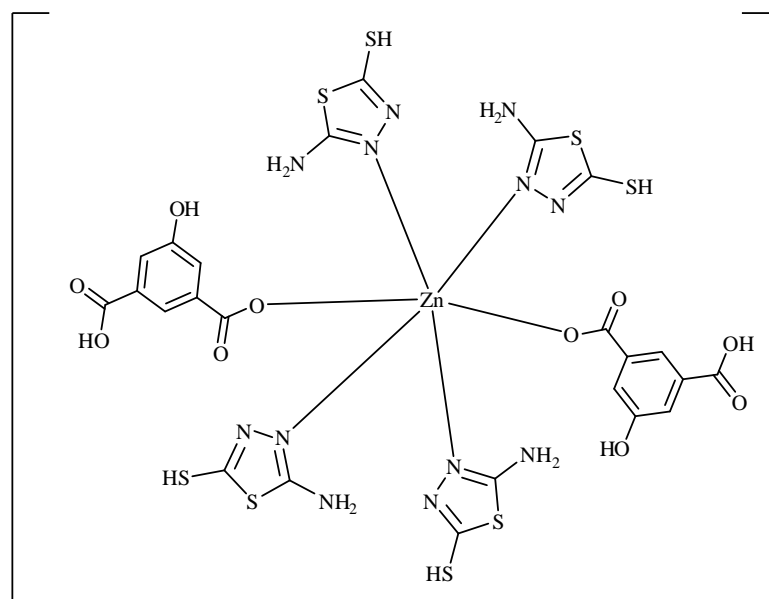
[Zn(Hhip)<sub>2</sub>(ath)<sub>4</sub>] (19) kompleksinin kütle spektrumu Şekil 4.162’de gösterilmiştir. Kütle/yük oranı 265,15 olan pik iki ath molekülünün varlığını [2(ath)]<sup>+</sup> doğrular (teorik değer: 265,38 g/mol). Bağlı bolluğu en fazla olan 1033,98’deki pik, komplekse bir Hhip ve bir ath molekülünün ilavesi ile oluşan [Zn+3(Hhip)+5(ath)+3H]<sup>+</sup> iyonuna aittir, hesaplanan değer ise 1033,22 g/mol’dür.



Şekil 4.162. [Zn(Hhip)<sub>2</sub>(ath)<sub>4</sub>] (19) kompleksinin kütle spektrumu.

#### 4.19.6. [Zn(Hhip)<sub>2</sub>(ath)<sub>4</sub>] (19) kompleksinin önerilen yapısı

Dört ath ve iki Hhip ligantının tek dişli koordinasyonu sonucu oktahedral geometri tamamlanmış ve bu nedenle yapının monomerik olduğu önerilmiştir. Bu kompleks için önerilen yapı Şekil 4.163’de verilmektedir.



Şekil 4.163. [Zn(Hhip)<sub>2</sub>(ath)<sub>4</sub>] (**19**) kompleksinin önerilen yapı.

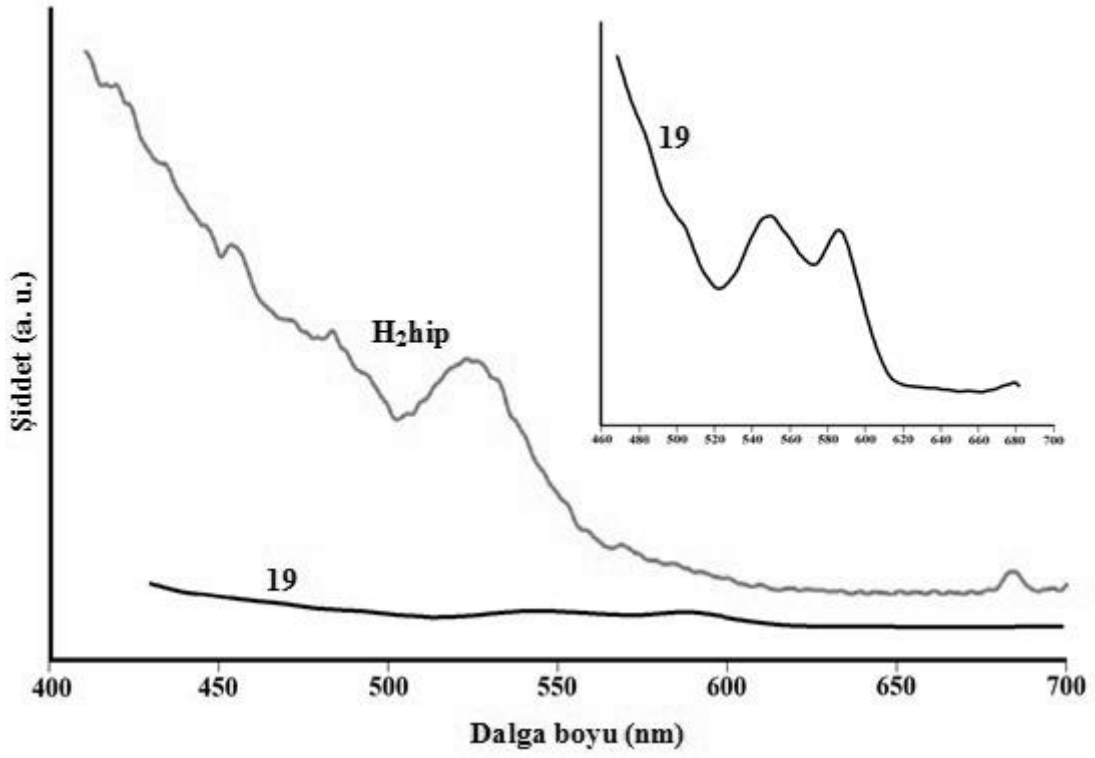
#### 4.19.7. [Zn(Hhip)<sub>2</sub>(ath)<sub>4</sub>] (**19**) kompleksinin fotoluminesans spektroskopisi çalışmaları

H<sub>2</sub>hip ve **19** kompleksinin luminesans özellikleri oda sıcaklığında katı halde incelendi. H<sub>2</sub>hip ve komplekse ait emisyon spektrumları Şekil 4.164’de, emisyon ve uyarma dalga boyları Çizelge 4.48’de verildi.

H<sub>2</sub>hip 380 nm’de uyarıldığında 525 nm’de şiddetli bir emisyon yapmıştır. Bu emisyon bantlarının  $\pi^* \rightarrow n$  ve  $\pi^* \rightarrow \pi$  geçişlerinden kaynaklı olduğu düşünülmektedir. **19** kompleksinde H<sub>2</sub>hip’e göre çok düşük bir şiddette emisyon görüldü. Komplekslerde gözlenen emisyonların metalden liganta yük aktarımından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Çizelge 4.48. H<sub>2</sub>hip ve **19** kompleksinin uyarma ve emisyon dalga boyları.

Ligant /Kompleks	$\lambda_{uyarma}$ (nm)	$\lambda_{emisyon}$ (nm)
H <sub>2</sub> hip	380	525
<b>19</b>	380	544 ve 586



Şekil 4.164. H<sub>2</sub>hip ve (19) kompleksinin emisyon spektrumları.

## 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

### 5.1 Sonuçlar

1. Bu çalışmada 1. ve 2. sıra geçiş metallere bazılarını ile (M(II): Mn, Co, Ni, Cu, Zn ve Ag(I), Mo(III)), 5-aminoizoftalik asit (H<sub>2</sub>aip), 5-hidroksiizoftalik asit (H<sub>2</sub>aip) ve nötral ligantlarla 13'ü kristal 6'sı polikristalin olmak üzere 19 kompleks sentezlendi. Bu komplekslerden 8'i aip, 11'i hip kompleksidir. Bu komplekslerde ikincil ligant olarak 1-etilimidazol (etim), 1-metilimidazol (mim), N,N,N'-N'-tetrametiletildiamin (tmen), 1,3-diaminopropan (dap), 2-hidroksietilpiridin (2-hepy), 2,2-dimetil-1,3-propandiamin (dmpd), 1,3-bis(4-piridil)propan (bpp), 2,2'-bipiridin (bpy), 8-hidroksikinolin (8hk) ve 5-amino-1,3,4-tiyadiazol-2-tiyol (ath) kullanıldı.

2. Kristal halde sentezlenen komplekslerinin X-ışınları tek kristal yöntemi ile yapıları aydınlatıldı. Tüm komplekslerin yapısı elementel analiz, manyetik duyarlılık ölçümleri, FT-IR, UV-Vis., kütle, atomik absorpsiyon spektroskopisi, ve X-ışınları toz kristal difraksiyonu ile karakterize edildi. Tüm komplekslerin termik analiz (TG-DTA-DTG) çalışmaları yapıldı. Ayrıca Zn(II) ve Ag(I) metal iyonlarını içeren beş kompleksin lüminesans analiz çalışmaları da yapıldı.

3. Sentezlenen komplekslerin elementel analiz sonuçları ile hesaplanan C, H ve N yüzdeleri Çizelge 5.1'de verilmiştir. Hesaplanan ve bulunan değerlerin birbiriyle uyumlu olduğu görüldü ve yapıların doğruluğu desteklenmiştir. Komplekslerin elementel analiz sonuçlarına göre tüm komplekslerde metal:anyonik ligant oranının **2, 3, 8, 14, 15** komplekslerinde 1:1, **1, 9-13, 16-19** komplekslerinde ise 1:2 olduğu tespit edildi.

**Çizelge 5.1.** Komplekslerin molekül ağırlıkları, renk ve elementel analiz sonuçları.<sup>(\*)</sup>

Kompleksler	MA (g/mol)	%C	%H	%N	Renk
[Mn(μ <sub>3</sub> -aip)(etim) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> (1)	427,34	50,85 (50,59)	5,56 (5,19)	17,03 (16,39)	Kahve rengi
[Co(μ <sub>3</sub> -aip)(mim)] <sub>n</sub> (2)	320,10	46,07 (45,02)	4,21 (3,46)	12,10 (13,12)	Eflatun
[Ni(μ-aip)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (tmen)] <sub>n</sub> (3)	390,08	44,05 (43,11)	6,99 (6,46)	11,12 (10,77)	Yeşil

**Çizelge 5.1.** Komplekslerin molekül ağırlıkları, renk ve elementel analiz sonuçları (devamı).

$\{\text{H}_2\text{dap}[\text{Zn}_2(\mu\text{-aip})(\mu_3\text{-aip})_2]\cdot 8\text{H}_2\text{O}\}_n$ (4)	874,29	37,82 (37,09)	3,64 (3,34)	8,73 (8,01)	Krem
$\{[\text{Zn}_2(\mu_3\text{-Haip})_2(\mu\text{-aip})]\cdot 5\text{H}_2\text{O}\}_n$ (5)	763,25	38,41 (37,77)	2,76 (3,17)	4,39 (4,91)	Krem
$[\text{Mo}_2(\mu\text{-Haip})_2(\text{aip})_2(\text{H}_2\text{O})_6]$ (6)	1017,9	40,11 (39,85)	4,17 (2,93)	6,73 (5,81)	Bej
$[\text{Ag}(\mu_4\text{-Haip})]_n$ (7)	288,01	34,59 (33,36)	2,31 (2,10)	5,38 (4,86)	Sarı
$\{[\text{Co}(\text{aip})(2\text{amp})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (8)	384,25	42,64 (43,76)	3,56 (4,98)	10,47 (10,94)	Pembe
$[\text{Co}(\mu\text{-hip})(2\text{-hepy})_2]_n$ (9)	485,35	54,85 (54,44)	4,72 (4,57)	6,61 (5,77)	Turuncu
$[\text{Ni}(\mu\text{-hip})(2\text{-hepy})_2]_n$ (10)	483,11	55,09 (54,70)	4,87 (4,17)	5,96 (5,80)	Mavi
$[\text{Ni}_2(\mu\text{-hip})_2(\text{dap})_4]_n$ (11)	774,16	43,89 (43,44)	6,81 (6,25)	14,77 (14,48)	Mor
$[\text{Ni}_2(\mu\text{-hip})_2(\text{dmpd})_4]_n$ (12)	884,36	47,14 (48,76)	7,13 (7,70)	13,03 (12,64)	Yeşil
$[\text{Ni}(\mu\text{-hip})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{etim})_2]_n$ (13)	467,10	47,11 (46,79)	5,44 (5,59)	11,66 (11,99)	Yeşil
$\{[\text{Zn}(\mu\text{-hip})(\mu\text{-bpp})]\cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (14)	461,80	54,37 (54,62)	5,01 (4,37)	6,93 (6,07)	Beyaz
$\{[\text{Co}(\text{hip})(\text{bpy})]\cdot \text{DMF}\cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (15)	488,36	51,70 (51,65)	4,26 (4,75)	8,61 (8,60)	Pembe
$\{[\text{Co}(\text{hip})(8\text{hk})_2]\cdot 2(8\text{hk})\}_n$ (16)	819,68	64,20 (64,31)	4,17 (4,15)	7,84 (6,84)	Mor
$\{[\text{Mn}(\text{hip})(\text{ath})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (17)	538,49	26,60 (26,72)	2,54 (2,99)	15,38 (15,58)	Krem
$[\text{Cu}(\text{hip})(\text{ath})_2]_n$ (18)	510,05	29,88 (28,62)	2,88 (2,36)	16,69 (16,41)	Sarı
$[\text{Zn}(\text{Hhip})_2(\text{ath})_4]$ (19)	962,47	30,39 (29,89)	3,32 (2,72)	17,22 (17,43)	Sarı

(\*) Hesaplanan değerler parantez içinde verilmiştir.

Komplekslerde bulunan metalin kütlece yüzdesi hesaplandı, deneysel sonuçlar ile hesaplanan değerler Çizelge 5.2’de gösterildi.

**Çizelge 5.2.** Komplekslerin AAS sonuçları. (\*)

	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>7</b>
<b>%M</b>	13,75 (12,86)	17,82 (18,41)	14,76 (15,05)	16,43 (14,96)	9,13 (8,56)	26,00 (27,15)
	<b>8</b>	<b>9</b>	<b>10</b>	<b>11</b>	<b>12</b>	<b>13</b>
<b>%M</b>	14,31 (15,34)	13,84 (12,15)	11,09 (12,16)	15,01 (15,17)	14,61 (13,25)	11,01 (12,56)
	<b>14</b>	<b>15</b>	<b>16</b>	<b>17</b>	<b>18</b>	<b>19</b>
<b>%M</b>	16,66 (14,15)	12,36 (12,07)	5,79 (7,19)	12,20 (10,96)	11,29 (12,46)	5,78 (6,79)

(\*) Hesaplanan değerler parantez içinde verilmiştir.

**4.** Komplekslerin kapalı formüllerinin  $[\text{Mn}(\mu_3\text{-aip})(\text{etim})_2]_n$  (**1**),  $[\text{Co}(\mu_3\text{-aip})(\text{mim})]_n$  (**2**),  $[\text{Ni}(\mu\text{-aip})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{tmen})]_n$  (**3**),  $\{\text{H}_2\text{dap}[\text{Zn}_2(\mu\text{-aip})(\mu_3\text{-aip})_2]\cdot 8\text{H}_2\text{O}\}_n$  (**4**),  $\{\text{Zn}_2(\mu_3\text{-Haip})_2(\mu\text{-aip})\cdot 5\text{H}_2\text{O}\}_n$  (**5**),  $[\text{Mo}_2(\mu\text{-Haip})_2(\text{aip})_2(\text{H}_2\text{O})_6]$  (**6**),  $[\text{Ag}(\mu_4\text{-Haip})]_n$  (**7**),  $\{[\text{Co}(\text{aip})(2\text{amp})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$  (**8**),  $[\text{Co}(\mu\text{-hip})(2\text{-hepy})_2]_n$  (**9**),  $[\text{Ni}(\mu\text{-hip})(2\text{-hepy})_2]_n$  (**10**),  $[\text{Ni}_2(\mu\text{-hip})_2(\text{dap})_4]_n$  (**11**),  $[\text{Ni}_2(\mu\text{-hip})_2(\text{dmpd})_4]_n$  (**12**),  $[\text{Ni}(\mu\text{-hip})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{etim})_2]_n$  (**13**),  $\{[\text{Zn}(\mu\text{-hip})(\mu\text{-bpp})]\cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$  (**14**),  $\{[\text{Co}(\text{hip})(\text{bpy})]\cdot \text{DMF}\cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$  (**15**),  $\{[\text{Co}(\text{hip})(8\text{hk})_2]\cdot 2(8\text{hk})\}_n$  (**16**),  $\{[\text{Mn}(\text{hip})(\text{ath})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$  (**17**),  $[\text{Cu}(\text{hip})(\text{ath})_2]_n$  (**18**) ve  $[\text{Zn}(\text{Hhip})_2(\text{ath})_4]$  (**19**) olduğu belirlendi.

**5.** **4** ve **5** komplekslerinin sentezinde tek fark, **4** kompleksinde  $\text{ZnSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , **5** kompleksinde ise  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  metal tuzu kullanılmıştır. Ligant olarak yapıya girmesi tasarlanan dap molekülü **5** kompleksinde yapıya girmemiş, **4** kompleksinde ise protonlanarak tamamlayıcı iyon olarak davranmıştır.

**6.** Çizelge 5.3’de belirtilen teorik manyetik moment değerleri, spin manyetik moment ( $\mu_s$ ) değerleridir. Çizelge incelendiğinde komplekslere ait deneysel ve teorik manyetik moment değerlerinin birbiriyle uyum içerisinde olduğu görülmektedir. **1** ve **17** komplekslerinin beş eşleşmemiş elektrona sahip olduğu ve antiferromanyetik etki nedeniyle deneysel değer hesaplanan spin manyetik kuantum değerinden düşük olduğu görülmüştür. **2**, **8**, **9**, **15** ve **16** komplekslerinde spin manyetik moment değerine orbital manyetik momentin de katkısı olduğundan deneysel değer, spin manyetik moment değerine göre yüksek olduğu görülmüştür.

**3** ve **10-13** komplekslerinde Ni(II) iyonunun 2 eşleşmemiş elektrona sahip olduğu, **18** kompleksinde Cu(II) iyonunun bir eşleşmemiş elektrona sahip olduğu ve paramanyetik olduğu tespit edildi.

**Çizelge 5.3.** Komplekslerin manyetik moment verileri.

Kompleksler	d <sup>x</sup>	n	Teorik μ <sub>s</sub> (BM)	Deneysel μ (BM)
[Mn(μ <sub>3</sub> -aip)(etim) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> ( <b>1</b> )	d <sup>5</sup>	5	5,91	4,31
[Co(μ <sub>3</sub> -aip)(mim)] <sub>n</sub> ( <b>2</b> )	d <sup>7</sup>	3	3,87	3,97
[Ni(μ-aip)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (tmen)] <sub>n</sub> ( <b>3</b> )	d <sup>8</sup>	2	2,83	2,85
[Mo <sub>2</sub> (μ-Haip) <sub>2</sub> (aip) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] ( <b>6</b> )	d <sup>3</sup>	3	3,87	3,93
{[Co(aip)(2amp)]·2H <sub>2</sub> O} <sub>n</sub> ( <b>8</b> )	d <sup>7</sup>	3	3,87	4,01
[Co(μ-hip)(2-hepy) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> ( <b>9</b> )	d <sup>7</sup>	3	3,87	4,09
[Ni(μ-hip)(2-hepy) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> ( <b>10</b> )	d <sup>8</sup>	2	2,83	2,85
[Ni <sub>2</sub> (μ-hip) <sub>2</sub> (dap) <sub>4</sub> ] <sub>n</sub> ( <b>11</b> )	d <sup>8</sup>	2	2,83	2,86
[Ni <sub>2</sub> (μ-hip) <sub>2</sub> (dmpd) <sub>4</sub> ] <sub>n</sub> ( <b>12</b> )	d <sup>8</sup>	2	2,83	2,84
[Ni(μ-hip)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (etim) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> ( <b>13</b> )	d <sup>8</sup>	2	2,83	2,87
{[Co(hip)(bpy)]·DMF·H <sub>2</sub> O} <sub>n</sub> ( <b>15</b> )	d <sup>7</sup>	3	3,87	4,13
{[Co(hip)(8hk) <sub>2</sub> ]·2(8hk)} <sub>n</sub> ( <b>16</b> )	d <sup>7</sup>	3	3,87	4,09
{[Mn(hip)(ath) <sub>2</sub> ]·2H <sub>2</sub> O} <sub>n</sub> ( <b>17</b> )	d <sup>5</sup>	5	5,91	5,01
[Cu(hip)(ath) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> ( <b>18</b> )	d <sup>9</sup>	1	1,73	1,65

**7.** IR spektrumlarından komplekslerde bulunan anyonik ya da nötral ligantların, su yada diğer çözücülerin varlığı ve metal iyonlarına koordinasyonları incelendi. Komplekslerde ligant olarak kullanılan moleküllerin IR spektrumları kaydedildi ve kompleksin spektrumuyla karşılaştırıldı. Komplekslerde metal iyonuna koordinasyonun olduğu bağın dalga sayısının serbest moleküllere göre daha düşük dalga sayısına kaydığı belirlendi. H<sub>2</sub>aip ve H<sub>2</sub>hip'in IR spektrumu incelendiğinde 1691 ve 1698 cm<sup>-1</sup>'de görülen karboksilik aside ait karbonil (C=O) bağının titreşiminin, kompleks oluşumu ile H<sub>2</sub>aip ve H<sub>2</sub>hip'in hidrojenlerini kaybettiğini ve karboksilat gruplarından metale koordine olduğunu göstermiştir. **17-19** komplekslerinde kullanılan ath ligantının ambidentat bir ligant olduğu literatürden de görüldü. Ath ligantının metal iyonuna hangi atomu üzerinden koordine olduğu IR spektrumu ile tahmin edildi.



**Çizelge 5.4.** Komplekslerin karakteristik IR titreşim değerleri.

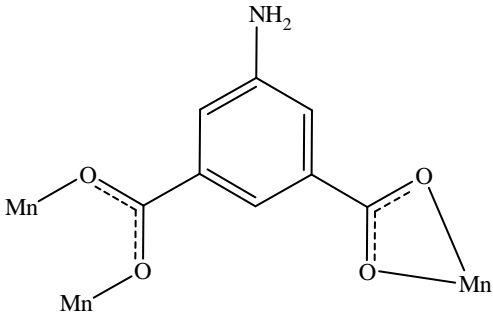
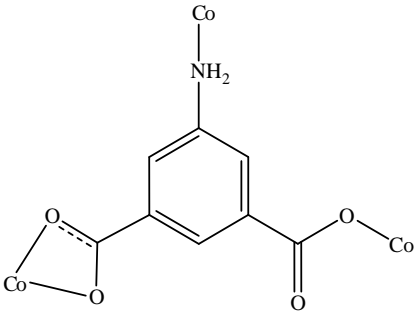
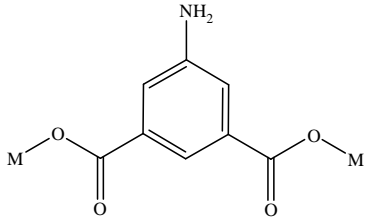
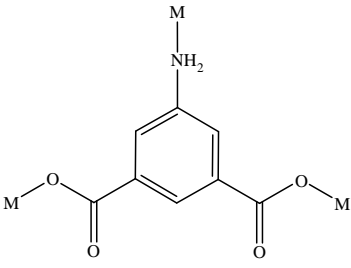
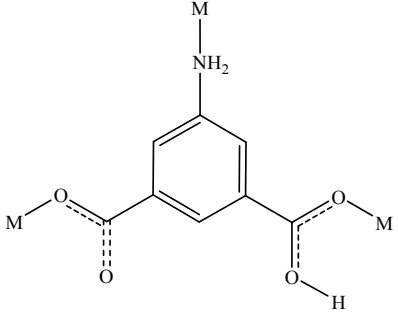
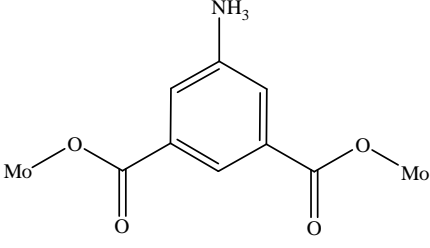
Fonksiyonel Grup	H <sub>2</sub> aip	1	2	3	4	5	6	7
v(OH)	-	-	-	3260	3337	3336	-	-
v(NH <sub>2</sub> )	-	3434, 3325	3249, 3138	3157, 3130	3289, 3249	-	3398	3362, 3345
Arom. C-H	3093	3054	-	-	-	-	-	-
Alif. C-H	-	-	-	2979	2963	-	-	-
v(C-N) <sub>aip</sub>	1394, 1258	1382, 1234	1228	1374, 1240	1357, 1233	1356, 1214	1366, 1231	1327, 1218
v(C=O)	1691	-	-	-	-	-	1741	1699
v(C=C) ve v(C=N)	1624	1551	-	1613	1741	1617	1628	-
v(C-N) <sub>ligant</sub>	-	1234	1226	1033	1093	-	-	-
v(C-O)	1021	1077	-	1084	-	-	-	-
v <sub>as</sub> (COO), v <sub>s</sub> (COO)	-	-	1561, 1329	1528, 998	1622, 1560	1556, 1479	1683, 1465	-
C-H <sub>aip</sub>	906, 680	837, 659	829, 659	892, 684	855, 666	895, 672	902, 661	887, 663
v(M-O)	-	498	522	501	538	521	762	525
v(M-N)	-	427	462	457	442	454	-	449

**Çizelge 5.4.** Komplekslerin karakteristik IR titreşim değerleri (devamı).

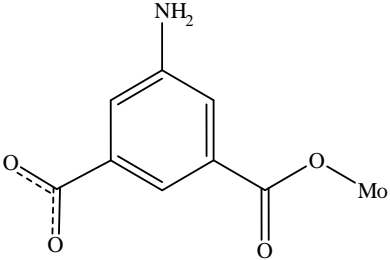
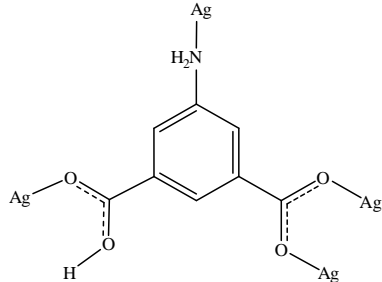
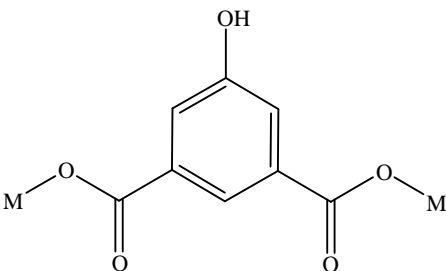
<b>Fonksiyonel Grup</b>	<b>H<sub>2</sub>hip</b>	<b>8</b>	<b>9</b>	<b>10</b>	<b>11</b>	<b>12</b>	<b>13</b>
v(OH)	3438	3218	3209	3233	3319	3209	3488
v(NH <sub>2</sub> )	-	-	-	-	3256	3331	-
Arom. C-H	3071	3075	-	3071			3126
Alif. C-H	-	-	-	-	2923	2950	2973
v(C=C) ve v(C=N)	1659	1719	-	1606	1607	1617	1688 ve 1612
δ(C-N) <sub>ligant</sub> v(C-O) <sub>ligant</sub>	-	1551	-	1413	1002	1004	1237
v(C-O)	1110	-	1157				
v <sub>as</sub> (COO), v <sub>s</sub> (COO)	-	1550, 1354	1684, 1606 1485, 1374	1487, 1270	1452, 1352	1540, 1294	1555, 1383
C-H <sub>trisübs. benzen</sub>	748, 663	894, 623	893, 614	894, 620	881, 617	886, 634	825, 623
v(M-O)	-	519	518,	520,	558,	534,	537,
v(M-N)	-	447	472	480	474	459	422
<b>Fonksiyonel Grup</b>	<b>H<sub>2</sub>hip</b>	<b>14</b>	<b>15</b>	<b>16</b>	<b>17</b>	<b>18</b>	<b>19</b>
v(OH)	3438	3561	3505 ve 3431	3330	-	3417	
v(NH <sub>2</sub> )	-			-	3305, 3246	3284, 3241	3367, 3335
Arom. C-H	3071	3057	3057	3051	-	3076	3098
v(S-H)	-	-	-	-	2746, 2645	2741, 2628	2852, 2748
v(C=O)	1698	-	1653 (DMF)		-		
v(C=C) ve v(C=N)	1659	1708	1603	1703, 1695	1626, 1507	1601	1609, 1506
v <sub>as</sub> (COO), v <sub>s</sub> (COO)	-	1626, 1429	1571, 1371	1570, 1317	1430, 1357	1554, 1361	1550, 1340
C-H <sub>trisübs. benzen</sub>	748, 663	855, 625	784, 628	775, 642	770, 612	-	-
v(M-O)	-	556,	505,	524,	517,	522,	529,
v(M-N)	-	451	485	501	425	426	464

**8.** Kristal halde elde edilen **1-7** ve **8-14** komplekslerinde, 5-aminoizoftalat ligantının metal iyonlarına bir, iki, üç ve dört dişli olmak üzere sekiz farklı şekilde koordine olduğu ve **7** kompleksinde Haip'nin yeni bir bağlanma biçimi sergilediği belirlendi. Hip ile sentezlenen komplekslerde ise, hip'in metal iyonlarına tek bir bağlanma modu ile koordine olduğu tespit edildi (Çizelge 5.5).

**Çizelge 5.5.** Komplekslerdeki aip ve hip ligantlarının metal iyonlarına bağlanma modları.

	
$[\text{Mn}(\mu_3\text{-aip})(\text{etim})_2]_n$ ( <b>1</b> )	$[\text{Co}(\mu_3\text{-aip})(\text{mim})]_n$ ( <b>2</b> )
	
$[\text{Ni}(\mu\text{-aip})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{tmen})]_n$ ( <b>3</b> ) $\{\text{H}_2\text{dap}[\text{Zn}_2(\mu\text{-aip})(\mu_3\text{-aip})_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}\}_n$ ( <b>4</b> ) $\{[\text{Zn}_2(\mu_3\text{-Haip})_2(\mu\text{-aip})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}\}_n$ ( <b>5</b> )	$\{\text{H}_2\text{dap}[\text{Zn}_2(\mu\text{-aip})(\mu_3\text{-aip})_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}\}_n$ ( <b>4</b> )
	
$\{[\text{Zn}_2(\mu_3\text{-Haip})_2(\mu\text{-aip})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}\}_n$ ( <b>5</b> )	$[\text{Mo}_2(\mu\text{-Haip})_2(\text{aip})_2(\text{H}_2\text{O})_6]$ ( <b>6</b> )

**Çizelge 5.5.** Komplekslerdeki aip ve hip ligantlarının metal iyonlarına bağlanma modları (devamı).

	
$[\text{Mo}_2(\mu\text{-Haip})_2(\text{aip})_2(\text{H}_2\text{O})_6] \text{ (6)}$	$[\text{Ag}(\mu_4\text{-Haip})]_n \text{ (7)}$
	
$[\text{Co}(\mu\text{-hip})(2\text{-hepy})_2]_n \text{ (9)}$ $[\text{Ni}(\mu\text{-hip})(2\text{-hepy})_2]_n \text{ (10)}$ $[\text{Ni}_2(\mu\text{-hip})_2(\text{dap})_4]_n \text{ (11)}$ $[\text{Ni}_2(\mu\text{-hip})_2(\text{dmpd})_4]_n \text{ (12)}$ $\{[\text{Zn}(\mu\text{-hip})(\mu\text{-bpp})] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n \text{ (14)}$	

9. Yapıları X-ışınları tek kristal yöntemi ile aydınlatılan komplekslerden **6** kompleksi hariç hepsinin polinükleer yapıda olduğu ve **1** ve **5** komplekslerinin iki boyutlu, **3** ve **4** komplekslerin bir boyutlu olduğu görüldü. Kristal analiz sonuçlarından **1**, **2**, **4**, **5**, **7** ve **14** komplekslerinin iki boyutlu, **3**, **9-12** komplekslerinin ise bir boyutlu olduğu tespit edildi. **4** kompleksinde metal iyonuna koordine olması planan dap molekülünün, iki amin ucuna da birer proton bağlanması sonucu koordinasyon küresinin dışında tamamlayıcı iyon olarak davrandığı görüldü. Komplekslerin X-ışınları analizlerine göre **1**, **3**, **6**, **7**, **9-13** komplekslerinin oktahedral, **4**, **5** ve **14** komplekslerinin tetrahedral ve **2** kompleksinin kare piramit geometride oldukları belirlendi.

**11.** **4**, **5**, **7**, **14** ve **19** komplekslerinin lüminesans özellikleri incelendi ve emisyon değerleri anyonik ligantlarla (aip/hip) karşılaştırıldı (Çizelge 5.6). Aip ligantıyla sentezlenmiş **4**, **5** ve **7** komplekslerinde kırmızıya kayma gözlemlendi. Hip ile sentezlenen komplekslerden **14**'de

herhangi bir kayma gözlenmedi. **19** kompleksinde H<sub>2</sub>hip'e göre çok düşük bir şiddette emisyon görüldü. Komplekslerde gözlenen emisyonların metalden liganta yük aktarımından kaynaklandığı düşünülmektedir.

**Çizelge 5.6.** H<sub>2</sub>aip, H<sub>2</sub>hip, **4**, **5**, **7**, **14** ve **19** komplekslerinin uyarma ve emisyon dalga boyları

Ligant /Kompleksler	$\lambda_{\text{uyarma}}$ (nm)	$\lambda_{\text{emisyon}}$ (nm)
<b>H<sub>2</sub>aip</b>	348	422
	363	564
<b>4</b>	348	465
<b>5</b>	348	460
<b>7</b>	363	543
<b>H<sub>2</sub>hip</b>	380	525
<b>14</b>	380	525
<b>19</b>	380	544 ve 586

**12.** Komplekslerin UV-Vis. spektrumlarından d-d, ligant içi ve yük aktarım geçişleri incelendi. Co(II) iyonunu içeren komplekslerde  ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ ,  ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$  ve  ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4A_{2g}$  olmak üzere üç geçiş beklenmektedir. Fakat yalnızca  ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$  geçişi gözlenmiştir. Ni(II) metal iyonunu içeren komplekslerde ise  ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$ ,  ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$  ve  ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$  geçişleri beklenmektedir. **10-13** komplekslerinde  ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$  geçişi, **3** kompleksinde ise  ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$  ve  ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$  geçişleri gözlenmiştir. Geometrisi kare piramit olarak önerilen **18** kompleksinde  $a_1 \rightarrow b_1$  geçişi 630 nm'de görüldü. **1**, **4**, **5**, **7**, **14**, **17** ve **19** komplekslerinde d-d elektronik geçişi gözlenmedi. **2**, **8-10** ve **13** komplekslerinde yük aktarım geçişleri, **1**, **3-7**, **11**, **12**, **14-19** komplekslerinde ise ligant içi geçişler tespit edildi. Tüm komplekslere ait elektronik geçişler Çizelge 5.7'de özetlendi.

Çizelge 5.7. Komplekslerin UV-Vis. verileri.

Kompleksler	d-d geçişleri $\lambda_{\text{maks. (nm)}}$ $\epsilon$ (Lmol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )	Beklenen d-d geçişleri	LMCT $\lambda_{\text{maks. (nm)}}$ $\epsilon$ (Lmol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )	Ligant içi geçişler $\lambda_{\text{maks. (nm)}}$ ( $\epsilon$ )
[Mn( $\mu_3$ -aip)(etim) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> (1)	-	-	-	330 (680)
[Co( $\mu_3$ -aip)(mim)] <sub>n</sub> (2)	- 504 (7) -	<sup>4</sup> T <sub>1g</sub> → <sup>4</sup> T <sub>2g</sub> <sup>4</sup> T <sub>1g</sub> → <sup>4</sup> T <sub>1g</sub> (P) <sup>4</sup> T <sub>1g</sub> → <sup>4</sup> A <sub>2g</sub>	313 (2325)	-
[Ni( $\mu$ -aip)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (tmen)] <sub>n</sub> (3)	- 658 (6) 398 (16)	<sup>3</sup> A <sub>2g</sub> → <sup>3</sup> T <sub>2g</sub> <sup>3</sup> A <sub>2g</sub> → <sup>3</sup> T <sub>1g</sub> <sup>3</sup> A <sub>2g</sub> → <sup>3</sup> T <sub>1g</sub> (P)	-	314 (256)
{H <sub>2</sub> dap[Zn <sub>2</sub> ( $\mu$ -aip)( $\mu_3$ -aip) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> ·8H <sub>2</sub> O} (4)	-	-	-	314 (562)
{[Zn <sub>2</sub> ( $\mu_3$ -Haip) <sub>2</sub> ( $\mu$ -aip)] <sub>n</sub> ·5H <sub>2</sub> O} (5)	-	-	-	314 (220)
[Ag( $\mu_4$ -Haip)] <sub>n</sub> (7)	-	-	-	315 (654)
{[Co(aip)(2amp)] <sub>n</sub> ·2H <sub>2</sub> O} (8)	- 448 (240) -	<sup>4</sup> T <sub>1g</sub> → <sup>4</sup> T <sub>2g</sub> <sup>4</sup> T <sub>1g</sub> → <sup>4</sup> T <sub>1g</sub> (P) <sup>4</sup> T <sub>1g</sub> → <sup>4</sup> A <sub>2g</sub>	365 (2957)	-
[Co( $\mu$ -hip)(2-hepy) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> (9)	- 567 (9) -	<sup>4</sup> T <sub>1g</sub> → <sup>4</sup> T <sub>2g</sub> <sup>4</sup> T <sub>1g</sub> → <sup>4</sup> T <sub>1g</sub> (P) <sup>4</sup> T <sub>1g</sub> → <sup>4</sup> A <sub>2g</sub>	300 (3061)	-
[Ni( $\mu$ -hip)(2-hepy) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> (10)	- 597 (5) -	<sup>3</sup> A <sub>2g</sub> → <sup>3</sup> T <sub>2g</sub> <sup>3</sup> A <sub>2g</sub> → <sup>3</sup> T <sub>1g</sub> <sup>3</sup> A <sub>2g</sub> → <sup>3</sup> T <sub>1g</sub> (P)	287 (2586)	-
[Ni <sub>2</sub> ( $\mu$ -hip) <sub>2</sub> (dap) <sub>4</sub> ] <sub>n</sub> (11)	- 603 (3) -	<sup>3</sup> A <sub>2g</sub> → <sup>3</sup> T <sub>2g</sub> <sup>3</sup> A <sub>2g</sub> → <sup>3</sup> T <sub>1g</sub> <sup>3</sup> A <sub>2g</sub> → <sup>3</sup> T <sub>1g</sub> (P)	-	300 (1619)
[Ni <sub>2</sub> ( $\mu$ -hip) <sub>2</sub> (dmpd) <sub>4</sub> ] <sub>n</sub> (12)	- 602 (254) -	<sup>3</sup> A <sub>2g</sub> → <sup>3</sup> T <sub>2g</sub> <sup>3</sup> A <sub>2g</sub> → <sup>3</sup> T <sub>1g</sub> <sup>3</sup> A <sub>2g</sub> → <sup>3</sup> T <sub>1g</sub> (P)	-	300 (535)
[Ni( $\mu$ -hip)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (etim) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> (13)	- 663 (17) -	<sup>3</sup> A <sub>2g</sub> → <sup>3</sup> T <sub>2g</sub> <sup>3</sup> A <sub>2g</sub> → <sup>3</sup> T <sub>1g</sub> <sup>3</sup> A <sub>2g</sub> → <sup>3</sup> T <sub>1g</sub> (P)	343 (3455)	-
{[Zn( $\mu$ -hip)( $\mu$ -bpp)] <sub>n</sub> ·H <sub>2</sub> O} (14)	-	-	-	300 (774)

[Co(hip)(bpy)]·DMF·H <sub>2</sub> O) <sub>n</sub> ( <b>15</b> )	- 384 (389) -	${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$ ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4A_{2g}$	-	384 (394)
---	---------------------	--	---	--------------

**Çizelge 5.7.** Komplekslerin UV-Vis. verileri (devamı).

Kompleksler	d-d geçişleri $\lambda_{\text{maks.}} \text{ (nm)}$ $\epsilon \text{ (Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}\text{)}$	Beklenen d-d geçişleri	LMCT $\lambda_{\text{maks.}} \text{ (nm)}$ $\epsilon \text{ (Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}\text{)}$	Ligant içi geçişler $\lambda_{\text{maks.}} \text{ (nm)}$ $\epsilon$
{[Co(hip)(8hk) <sub>2</sub> ]} <sub>n</sub> ·2(8hk) <sub>n</sub> ( <b>16</b> )	- 530 (69) -	${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$ ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4A_{2g}$	-	306 (914), 340 (757) ve 417 (1123)
{[Mn(hip)(ath) <sub>2</sub> ]} <sub>n</sub> ·2H <sub>2</sub> O) <sub>n</sub> ( <b>17</b> )	-	-	-	307 (2998)
[Cu(hip)(ath) <sub>2</sub> ] ( <b>18</b> )	630 (8)	$a_1 \rightarrow b_1$	-	320 (1086)
[Zn(Hhip) <sub>2</sub> (ath) <sub>4</sub> ] ( <b>19</b> )	-	-	-	330 (1379)

**10.** Termik analiz çalışmalarında ilk basamakta sıcaklıkla kristal suyu, çözücü molekülleri (DMF) veya akua ligantlarının yapıdan uzaklaştığı, takip eden basamaklarda önce ikincil ligantların ısı alarak daha sonra anyonik ligantların ise ısı vererek bozunduğu görüldü. Tüm komplekslerde son bozunma ürününün metal oksit olduğu gözlemlendi. Co(II) komplekslerinde 800 °C'deki bozunma ürününün CoO ve Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'ün karışımı olduğu belirlendi. 905 °C'de bozunma ürününün yalnızca CoO olduğu gözlemlendi. Aynı kapalı formüle sahip **9** ve **10** komplekslerinden **10**'un termal olarak daha kararlı olduğu görüldü. Her iki komplekste de yapıdan ilk olarak 2-hepy ligantı uzaklaştı. Daha küçük yarıçaplı Ni(II) iyonu içeren kompleksin (261 °C), Co(II) kompleksine (209 °C) göre daha kararlı olduğu görüldü. Aynı zamanda kristal analizi sonuçlarına bakıldığında **10** kompleksindeki M-O<sub>2-hepy</sub> ve M-N<sub>2-hepy</sub> bağ uzunluklarının **9** kompleksindeki kobalt(II) iyonu ile ilgili atomun bağ uzunluklarına göre daha kısa olduğu görülmektedir. Tüm bu sonuçlar Ni(II) iyonunun 2-hepy ligantıyla (Co(II) kompleksine göre) yaptığı bağın daha kuvvetli olduğunu göstermektedir. Komplekslerinin termik analiz eğrilerinden elde edilen termoanalitik sonuçlar Çizelge 5.8'de verilmektedir.

**Çizelge 5.8.** Tüm komplekslerin TG-DTG-DTA eğrilerinden elde edilen termoanalitik sonuçlar.(\*)

Kompleks	Bozunma		DTG <sub>maks</sub> (°C) Den.	Uzaklaşan Grup	Ağırlık Kaybı, %		Kalan ürün		Bozunma Ürünü
	Bas.	Ara. (°C)			Teo.	Den.	Teo.	Den.	
<b>1</b>	1, 2 3	30-400 400-988	66(+), 261(+) 415 (-)	2 etim aip	86,9	87,9	13,3	12,4	[Mn(aip)] MnO
<b>2</b>	1, 2 3	30-400	93(+), 261(+) 357(-)	mim aip	81,61	78,3	23,4	21,7	[Co(aip)] Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
<b>3</b>	1 2, 3	30-202 202-451	60(+), 258(+), 451(-)	2H <sub>2</sub> O tmen+aip	82,1	83,9	19,0	16,3	[Ni(aip)(tmen)] NiO
<b>4</b>	1 2 3	30-100 100-360 360-495	91(+) 266(+) 486(-)	8H <sub>2</sub> O H <sub>2</sub> dap 3aip	16,5 8,7 60,8	15,2 9,1 57,8	18,6	18,5	H <sub>2</sub> dap·[Zn <sub>2</sub> (aip) <sub>3</sub> ] [Zn <sub>2</sub> (aip) <sub>3</sub> ] 2ZnO
<b>5</b>	1 2-3	10-222 222-437	150(+) 237(+), 421(-)	5H <sub>2</sub> O 2Haip+aip	79,7	79,2	21,3	22,8	[Zn <sub>2</sub> (Haip) <sub>2</sub> (aip)] 2ZnO
<b>6</b>	1 2	146-208 208-378	201(+) 342(-)	3H <sub>2</sub> O aip+Haip	79,4	78,2	23,6	24,8	[Mo(haip)(aip)] Mo <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
<b>7</b>	1, 2 3	258-857	334, 383(+), 581(-)	Haip	62,5	64,3	37,1	35,6	Ag <sub>2</sub> O
<b>8</b>	1, 2 3, 4	30-700	118, 359, 526(+), 625(-)	2H <sub>2</sub> O+2amp + aip	85,3	83,6	19,5	17,4	[Co(aip)] Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
<b>9</b>	1 2	209-248 248-489	241(+) 410(-)	2hepy 2-hepy+hip	25,4 62,5	26,1 63,4	17,5	16,3	[Co(hip)(2-hepy)] Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
<b>10</b>	1 2	261-299 299-471	295(+) 430(-)	2-hepy 2-hepy+hip	88,3	85,9	16,3	15,5	[Ni(hip)(2-hepy)] NiO
<b>11</b>	1-3 4	40-354 354-440	70, 304, 328(+) 383(-)	4dap 2hip	38,2 -	36,4 -	17,7	19,3	[Ni(hip) <sub>2</sub> ] NiO

\* (+) Endotermik, (-) Ekzotermik.



**Çizelge 5.8.** Tüm komplekslerin TGA eğrilerinden elde edilen termoanalitik sonuçlar (devamı).

Kompleks	Bozunma		DTA <sub>maks</sub> (°C) Den.	Uzaklaşan Grup	Ağırlık Kaybı, %		Kalan ürün		Bozunma Ürünü
	Bas.	Ara. (°C)			Teo.	Den.	Teo.	Den.	
<b>12</b>	1-2	69-436	333(-), 371(-)	4dmpd+2hip	86,7	82,9	16,9	16,8	Ni NiO
<b>13</b>	1	76-121	117(+)	2H <sub>2</sub> O	7,7	7,5	14,1	14,9	[Ni(hip)(etim) <sub>2</sub> ] [Ni(hip)(etim)] NiO
	2	121-315	237(+)	etim	20,6	19,8			
	3, 4	315-463	324(+), 442(-)	etim+hip	59,11	59,9			
<b>14</b>	1	40-340	58(+)	H <sub>2</sub> O	83,5	81,7	17,6	19,4	[Zn(hip)(bpp)] ZnO
	2-3	340-448	369(-), 461(-)	bpp+hip					
<b>15</b>	1	40-68	55(+)	H <sub>2</sub> O	3,7	3,6	17,1	16,4	[Co(hip)(bpy)]·dmf [Co(hip)(bpy)] Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
	2	68-307	165(+)	dmf	14,7	14,9			
	3	307-443	419(-)	bpy+hip	68,8	70,3			
<b>16</b>	1, 2	40-359	180(+), 346(+)	2(8hk)	34,4	32,2	9,8	10,1	[Co(8hk) <sub>2</sub> ] Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
	3	359-495	453(-)	2(8hk)+hip	57,8	57,5			
<b>17</b>	1	40-90	81(+)	2H <sub>2</sub> O	6,7	8,4	13,2	15,0	[Mn(hip)(ath) <sub>2</sub> ]  MnO
	2-5	90-843	238(+), 429(+), 578(-), 829(+)	2ath+hip	90,4	87,6			
<b>18</b>	1-4	193-734	227(+), 268(-), 374(-), 454(-)	2ath+hip	90,1	88,1	15,1	13,6	CuO
<b>19</b>	1-2	194-310	238(+), 255(-),	4ath	55,5	57,9	8,4	6,4	[Zn(Hhip) <sub>2</sub> ]  ZnO
	3-5	310-672	309(-), 523(-), 639(-)	2Hhip	37,4	38,7			

\* (+) Endotermik, (-) Ekzotermik.

## 5.2. Öneriler

1. pH, sıcaklık, çözücü, metal tuzu ve konsantrasyon gibi parametreler değiştirilerek 5-aminoizoftalat ve 5-hidroksiizoftalatın yeni kompleksleri sentezlenebilir.

2. Hidrotermal yöntemle ya da oda sıcaklığında heteronükleer kompleksler sentezlenebilir.

3.  $H_2aip$  ve  $H_2hip$ 'in yapısının simetrik olması nedeniyle uygun ligantlar seçilerek gözenekli koordinasyon polimerleri sentezlenip, bu gözeneklere farklı moleküller yerleştirilebilir.

4. Literatürde bulunan lantanit grubu metalleri ile sentezde genellikle hidrotermal yöntem kullanılmıştır. Lantanit metalleri ile oda şartlarında kompleksler elde edilebilir.

5. Farklı tekniklerle sentez ve kristallendirme yapılabilir.

6. Organik ligantlar seçilirken polimerik iki ya da üç boyutlu kompleksler elde etmek için simetrik ligantlar seçilebilir.

7.  $H_2aip$  ve  $H_2hip$  ligantları koordinasyon kimyalarının yeterince gelişmemesi sebebiyle zengin bir çalışma alanına sahiptir. Özellikle ikinci ve üçüncü sıra geçiş metalleri ile hiç çalışılma bulunmamaktadır. Yine birinci sıra geçiş metallerinden Sc, Ti, V ve Cr gibi metallerle sentezlenen kompleksine rastlanılmamıştır. Bu metallerle de kompleksler sentezlenebilir.

## KAYNAKLAR DİZİNİ

- Abourahma, H., Coleman, A.W., Moulton, B., Rather, B., Shahgaldian, P., Zaworotko, M.J., (2001), Hydroxylated nanoballs: synthesis, crystal structure, solubility and crystallization on surfaces, *Chem. Commun.* s.2380–2381.
- Allendorf, M.D., Bauer, C.A., Bhakta, R.K., Hou, R.J.T., (2009), Luminescent metal–organic frameworks, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, 38, 1330–1352.
- Babu, K.S., Reddy, A.R., Sujatha, C., Reddy, K.V., Mallika, A.N., (2013), Synthesis and optical characterization of porous ZnO, *J. Adv. Ceramics* 2(3), s.260–265.
- Banerjee, S., Shanmugan, S., Murugavel, R., (2007), Cobalt-5-aminoisophthalate:  $[\text{Co}(\text{aif})(\text{OH})_2]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$ : a new one-dimensional rail-road polymer with occluded water molecules, *Struct. Chem.* 18, s.165–169.
- Bétard, A., Fischer, R.A., (2012), Metal-Organic Framework Thin Films: From Fundamentals to Applications, *Chem. Rev.* 112, s.1055-1083.
- Benavides, A.R.T., Tlahuextl, M., Tlahuext, H., Vidal, C.G., (2008), Synthesis of Zn compounds derived from 1H-benzimidazol-2-ylmethanamine, Issue in Honor of Prof Rosalinda Contreras Theurel 172-186.
- A. Bondi, (1964), Van der Waals Volumes and Radii, *The J. Phys. Chem.* 68, s.441-451.
- Cao, X.Y., Zhang, J., Kang, Y., Cheng, J.K., Li, Z.J., Wang, X.Q., Wen, Y.H., Yao, Y.G., (2004a), Poly[[[(1,10-phenanthroline- $\kappa^2\text{N},\text{N}'$ )-zinc(II)]- $\mu_3$ -5-hydroxyisophthalato- $\kappa^4\text{O},\text{O}':\text{O}'':\text{O}'''$ ] monohydrate], *Acta Cryst. C*60, m350-m352.
- Cao, X.Y., Zhang, J., Kang, Y., Cheng, J.K., Yao, Y.G., (2004b), Poly[[bis(pyridine- $\kappa\text{N}$ )copper(II)]- $\mu_3$ -5-hydroxyisophthalato- $\kappa^3\text{O}:\text{O}':\text{O}''$ ], *Acta Cryst. C*60, s.m654-m656.
- Cao, X.Y., Zhang, J., Kang, Y., Cheng, J.K., Li, Z.J., Wang, X.Q., Yao, Y.G., (2004c), Poly[[[(1,10-phenanthroline- $\kappa^2\text{N},\text{N}'$ )cobalt(II)]- $\mu_3$ -5-hydroxyisophthalato- $\kappa^4\text{O},\text{O}':\text{O}'':\text{O}'''$ ] monohydrate], *Acta Cryst. E*60, s.m460-m461.
- Cao, X.Y., Lin, Q.P., Qin, Y.Y., Zhang, J., Li, Z.J., Cheng, J.K., Yao, Y.G., (2009), In Situ Obtained Cu(II) Compound with Coexistence of Polycatenation and Polythreading, *Crystal Growth & Design* 9, s.20-23.
- Cao, X., Yu, L., Huang, R., (2014), Two Ce-containing 3D metal–organic frameworks: In situ formation of ligand (DDPD), *J. Solid Stat. Chem.* 210, 74–78.
- Chen, M., Wang, C., Hu, M., Liu, C.S., (2012), Adjusting the structures of lanthanide(III) complexes by variation of the metalsources: From a 2D ( $3^2.4$ )( $3^4.4^3.5^2.6^5.7$ ) layer to an unusual 3D ( $4^{12}.6^3$ )( $4^9.6^6$ ) nia network, *Inorg. Chem. Commun.* 17, s.104–107.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

Chen, M., Sañudo, E.C., Jiménez, E., Fang, S.M., Liu, C.S., Du, M., (2014), Lanthanide–Organic Coordination Frameworks Showing New 5-Connected Network Topology and 3D Ordered Array of Single-Molecular Magnet Behavior in the Dy Case, *Inorg. Chem.* 53, s.6708 – 6714.

Chufan, E.E., Pedregosa, J.C., Borrás, J., (1997), Spectroscopic behaviour of metal–drug complexes. Infrared spectra of Cu(II) complexes with 5-amino-1,3,4-thiadiazole-2-thiol Hatm, *Vibrational Spect.* 15, s.191–199.

Chun, H., (2011), A Square Grid Coordination Polymer from Tetrahedral Metal Ions and Angular Dicarboxylate Ligands, *J. Chem. Crystallogr.* 41, s.537–540.

Collado, S., Quero, D., Laca, A., Diaz, M., (2013), Efficiency and sensitivity of the wet oxidation/biological steps in coupled pharmaceutical wastewater treatment *Chemical Engin. J.* 234, s.484-490.

Çolak, A.T., Günay H., Yeşilel, O.Z., Temel, E., Büyükgüngör, O., (2012), Supramolecularly assembled tetrameric water cluster stabilized by a mixed complex of Ni(II) and 5-aminoisophthalate, *J. Mol. Struct.* 1022, s.125–129.

Deng, Q.J., Wu, M.C., Liu, Z.T., Zeng, M.H., Huang, J.Y., Liang, H., (2008), Two supramolecular isomers of dimeric cobalt(II)5-aminoisophthalate: 2D (4;  $\frac{3}{6}$ ) vs 3D Rutile nets, *J. Mol. Struct.* 876, s.162–169.

Desiraju G.R., (1989), Elsevier, *Cryst. Eng. Des. Org. Solids*, Amsterdam.

Dhaubhadel S., Kuflu K., Romero M.C., Gijzen M., (2005), A soybean seed protein with carboxylate-binding activity, *J. Exp. Botany* 56, s.2335–2344.

Downie, T.C., Harrison, W., Raper, E.S., (1972), The crystal and molecular structure of 5-Amino-2-thiol-1,3,4-thiadiazole, *Acta Cryst. B28*, s.1584-1590.

Du, M., Li, C.P., Liu, C.S, Fang, S.M., (2013a), Design and construction of coordination polymers with mixed-ligand synthetic strategy, *Coordin. Chem. Rev.* 257, s.1282-1305.

Du, F., Zhang, H., Tian, C., Du, S., (2013b), Synthesis and Structure of Two Acentric Heterometallic Inorganic – Organic Hybrid Frameworks with Both Nonlinear Optical and Ferroelectric Properties, *Cryst. Growth Des.* 13, s.1736 – 1742.

Ene, C.D., Tuna, F., Fabelo, O., Perez, C.R., Madalan, A.M., Roesky, H.W., Andruh, M., (2008), One-dimensional and two-dimensional coordination polymers constructed from copper(II) nodes and polycarboxylato spacers: Synthesis, crystal structures and magnetic properties, *Polyhedron* 27, s.574–582.

Erdik, E., (1993), *Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler*, Gazi Kitabevi 5. Baskı, s.128.

Evans, O.R., Lin, W.B., (2002), Crystal Engineering of NLO Materials Based on Metal–Organic Coordination Networks, *Acc. Chem. Res.* 35, s.511-522.

### KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Fan, G., Yang, Z.P., (2010), Crystal structure of triaqua(5-hydroxyisophthalato)iron(II),  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_5)$ , *Z. Kristallogr. NCS* 225, s.641-642.
- Fan, J., Xiao, T.T., Zheng, S.R., Cai, S.L., Zhang, W.G., (2011), Two new coordination frameworks based on rod-shaped secondary building blocks with five-nodal (3, 4, 5, 6)-connected and (3, 5, 6)-connected network topologies, *Inorg. Chem. Commun.* 14, s.1156–1160.
- Feller, R.K., Cheetham, A.K., (2008), Polytypism, homochirality, interpenetration, and hydrogen-bonding in transition metal (Mn(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II)) 5-hydroxyisophthalate coordination polymers containing 4,4-bipyridyl, *Dalton Trans.* s.2034–2042.
- Feller, R.K., Cheetham, A.K., (2009), Structural and chemical complexity in multicomponent inorganic–organic framework materials, *Cryst. Eng. Comm.* 11, s.980–985.
- Ferenc, W., Dziewulska, A.W., Sarzyński, J., (2006), Magnetic, thermal and spectral characterization of 2,6-dimethoxybenzoates of Co(II), Ni(II) and Cu(II), *Ecl. Quím., São Paulo*, 31(2), s.17-24.
- Fernández, M.C., Calle, R.B., Macías, A., Matarranz, L.V., Paulo, P.L., (2008), Co(II), Ni(II) and Cu(II) complexes of new [1+1] and [2+2] macrocyclic ligands derived from 1,4-bis(2'-formylphenyl)-1,4-dioxabutane and cis-1,2-diaminocyclohexane, *Polyhedron* 27, s.2301–2308.
- Frost, R.L., Cejka, J., Dickfos, M.J., (2008) Raman and infrared spectroscopic study of the molybdate containing uranyl mineral calcurmolite, *J. Raman Spectr.* 39(7), s.779-785.
- Gao, X., Zhai, Q.G., Li, S.N., Xia, R., Xiang, H.J., Jiang, Y.C., Hu, M.C., (2010), Two anionic  $[\text{Cu}_6^I\text{X}_7]_n^{n-}$  (X=Br and I) chain-based organic–inorganic hybrid solids with *N*-substituted benzotriazole ligands, *J. Solid State Chem.* 183, s.1150-1158.
- Guo, J., Ma, J.F., Liu, B., Kan, W.Q., Yang, J., (2011), A Series of 2D and 3D Metal–Organic Frameworks Based on a Flexible Tetrakis(4-pyridyloxymethylene)methane Ligand and Polycarboxylates: Syntheses, Structures, and Photoluminescent Properties, *Cryst. Growth Des.* 11, s.3609–3621.
- Guo, F., (2013), Hydrothermal syntheses, crystal structure and luminescent properties of four zinc(II) coordination polymers based on tipodal imidazole, *Inorg. Chim. Acta* 399, s.79–84.
- Günay, H., Çolak, A.T., Yeşilel, O.Z., Keskin, S., Büyükgüngör, O., (2012), Different dimensionality in Mn(II), Co(II) and Ni(II) aminoisophthalate metal–organic compounds: Synthesis, characterization and gas adsorption properties, *Polyhedron* 48, s.199–211.
- Haitao, X., Nengwu, Z., Xianglin, J., Ruyi, Y., Zhengquan, L., (2002), Hydrothermal Synthesis of Highly Robust 2-D Layered Coordination Polymer of La, *Chem. Letters*, s.1144-1145.
- Han, Z.B., Ji, J.W., An, H.Y., Zhang, W., Han, G.X., Zhang, G.X., Yang, L.G., (2009), Two 3D chiral coordination polymers with 4-connected  $6^6$  topological net: synthesis, structure and magnetic properties, *Dalton Trans.* s.9807–9811.

### KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- He, H.Y., Zhou, Y.L., Zhu, L.G., (2006), {[Co(4,4'-bipy)(ambdc)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](4,4'-bipy)(DMF)}<sub>n</sub>, *Chin. J. Inorg. Chem.* 22, s.142-144.
- Higgs, T.C., Carrano, C.J., (1997), A New Class of Biomimetically Relevant “Scorpionate” Ligands. 2. The (2-Hydroxyphenyl)bis(pyrazolyl)methanes: Structural Characterization of a Series of Mono-, Di-, and Trinuclear Nickel(II) Complexes, *Inorg. Chem.* 36, s.298 – 306.
- Hu, Y.H., Li, Y.Z., Zhang, R.L., Wua, J.Y., (2007), catena-Poly[[triaquacobalt(II)]-μ-5-hydroxybenzene-1,3-dicarboxylato-κO<sup>1</sup>:O<sup>3</sup>], *Acta Cryst.* E63, m2721.
- Hu, Y., Zhang, W., Zhang, X., Wang, Z., Li, Y., Bai, J., (2009), Two corrugated 2D bilayer (6<sup>3</sup>)(6<sup>5</sup>8) topological coordination polymers: Synthesis, structure, and water-induced reversible transformation, *Inorg. Chem. Commun.* 12, s.166–168.
- Hu, J.S., Shang, Y.J., Yao, X.Q., Qin, L., Li, Y.Z., Guo, Z.J., Zheng, H.G., Xue, Z.L., (2010), Syntheses, Structures, and Photoluminescence of Five New Metal-Organic Frameworks Based on Flexible Tetrapyridines and Aromatic Polycarboxylate Acids, *Crystal Growth&Design* 10, s. 2676-2684.
- Hu, J., Huang, L., Yao, X., Qin, L., Li, Y., Guo, Z., Zheng, H., Xue, Z., (2011a), Six New Metal-Organic Frameworks Based on Polycarboxylate Acids and V-shaped Imidazole-Based Synthons: Syntheses, Crystal Structures, and Properties, *Inorg. Chem.* 50, s.2404 – 2414.
- Hu, X.Y., Zhai, W.H., Ma, N., Yang, G.R., (2011b), Poly[(5,5'-dimethyl-2,2'-bipyridine-κ<sup>2</sup>N,N')(μ<sub>3</sub>-5-hydroxyisophthalato-κ<sup>4</sup>O<sup>1</sup>:O<sup>3</sup>,O<sup>3</sup>:O<sup>3</sup>)cadmium], *Acta Cryst.* E67, s.m1352.
- Hu, J.S., Yao, Q., Zhang, M.D., Qin, L., Li, Y.Z., Guo, Z.J., Zheng, H.G., Xue, Z.L., (2012), Syntheses, Structures, and Characteristics of Four New Metal–Organic Frameworks Based on Flexible Tetrapyridines and Aromatic Polycarboxylate Acids, *Cryst. Growth Des.* 12, s.3426–3435.
- Huang, Y., Yan, B., Shao, M., (2008a), Hydrothermal synthesis, structures and photoluminescent properties of two lanthanide 5-aminoisophthalate coordination polymers with layer structures, *Solid Stat. Sci.* 10, s.90-98.
- Huang, Y., Yan, B., Shao, M., (2008b), In-situ carboxylation and synthesis of two novel Sm(III) coordination polymers assembled from 5-hydroxyisophthalate and nitrate, chloride in hydrothermal reaction, *J. Solid Stat. Chem.* 181, s.2935–2940.
- Huang, Y., Yan, B., Shao, M., (2008c), A new series of 2D lanthanide 5-hydroxyisophthalate coordination polymers, *J. Mol. Struct.* 876, s.211–217.
- Huang, H., Zhang, K.L., Ng, S.W., (2011), (5-Aminoisophthalato-κN)triaqua(1,10-phenanthroline-κ<sup>2</sup>N,N')nickel(II)trihydrate, *Acta Cryst.* E67, s.m444–m445.
- Ji, J.W., Zhang, W., Zhang, G.X., Han, Z.B., (2009), Ionothermal synthesis of a new cobalt metal-organic framework based on tetranuclear cobalt clusters, *Inorg. Chem. Commun.* 12, s.956–958.

### KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Jin, H.G., Yan, Y.Z., Li, J., Gu, Z.G., Chen, J.H., Liu, Y.T., Zheng, Z.P., Zhan, Q.G., Cai, Y.P., (2012), 1-D to 3-D lanthanide coordination polymers constructed from 5-aminoisophthalic acid and oxalic acid, *Inorg. Chem. Commun.* 23, s.25–30.

Kan, W.Q., Ma, J.F., (2011), Crystal structure of (N,N'-butylenebis(imidazole))(5-aminoisophthalato)zinc(II),  $Zn(C_8H_5NO_4)(C_{10}H_{14}N_4)$ , *Z. Kristallogr. NCS* 226, s.394-396.

Karasik A.A., Naumov R.N., Sommer R., Sinyashin O.G., Hawkins E., (2002), Water-soluble aminomethyl(ferrocenylmethyl)phosphines and their trinuclear transition metal complexes, *Polyhedron* 21, s.2251-2256.

Khatib, A., Aqra, F., Deamer, D., Oliver, A., (2009), Synthesis And Crystal Structure Of [Bis(Dlalaninato)Diaqua]Nickel(II) Dihydrate, *J. Argent. Chem. Soc.* 97(2), s.1-10.

Kitagawa, S., Masaoka, S., (2003), Metal complexes of hexaazatriphenylene (hat) and its derivatives—from oligonuclear complexes to coordination polymers, *Coordin. Chem. Rev.* 246, s.73.

Kongshaug, K.O., Fjellva H., (2007), Syntheses, structures and magnetic properties of Mn(II) containing 3D polymeric networks, *Polyhedron* 26, s.5113–5119.

Kreno, L.E., Leong, K., Farha, O.K., Allendorf, M., Duyne, R.P., Hupp, J.T., (2012), Metal-Organic Framework Materials as Chemical Sensors, *Chem. Rev.* 112, s.1105-1125.

Kuai, H.W., Cheng, X.C., Feng, L.D., Zhu, X.H., (2011a), Synthesis, Characterization, and Crystal Structure of Three Coordination Polymers from 5-(Pyridin-2-ylmethyl)aminoisophthalic Acid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 637, s.1560–1565.

Kuai, H.W., Cheng, X.C., (2011b), Poly[[ $(\mu_3$ -5-aminoisophthalato- $\kappa^3O^1:O^3:N)$ (1H-imidazole- $\kappa N^3$ )zinc]0.25-hydrate], *Acta Cryst. E*67, s.m1835.

Kurmoo, M., (2009), Magnetic metal–organic frameworks, *Chem. Soc. Rev.* 38, s.1353-1379.

Le Fèvre, R.A., Groeneveld, L.R., Graaff, R.A.G, Haasnoot, J.G., Reedijk, V.J., (1985), Transition-metal(II) thiocyanate coordination compounds with 4-t-butyl-1,2,4-triazole: Structure and magnetic properties, *Inorg. Chim. Acta* 102, s.69-82.

Lee, J.Y., Farha, O.K., Roberts, J., Scheidt, K.A., Nguyen, S.T., Hupp, J.T., (2009), Metal–organic framework materials as catalysts, *Chem. Soc. Rev.* 38, s.1450-1459.

Lei, X.W., Zhou, F.X., Wang, M.F., Zhang, H.P., Yue, C.Y., Hong, M.C., (2013), Synthesis, crystal structure and characterization of new tetranuclear Ag(I) complex with 5-aminoisophthalate, *Inorg. Chem. Commun.* 27, s.171–174.

Li, X., Cao, R., Sun, D., Bi, W., Wang, Y., Li, X., Hong, M., (2004), Syntheses and Characterizations of Zinc(II) Compounds Containing Three-Dimensional Interpenetrating Diamondoid Networks Constructed by Mixed Ligands, *Crystal Growth & Design*, 4(4), s.775-780.

### KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Li, X.J., Cao, R., Bi, W.H., Wang, Y.Q., Wang, Y.L., Li, X., (2005a), Three interpenetrated frameworks constructed by long flexible N,N'-bipyridyl and dicarboxylate ligands, *Polyhedron* 24, s.2955–2962.
- Li, X., Cao, R., Bi, W., Wang, Y., Wang, Y., Li, X., Guo, Z., (2005b), A New Family of Cadmium(II) Coordination Polymers from Coligands: Effect of the Coexistent Groups (R = H, -NO<sub>2</sub>, -OH) on Crystal Structures and Properties, *Cryst. Growth Des.* 5 (4), s.1651-1656.
- Li, X., Yuan, D., Zhang, X., Cao, R., (2006a), Synthesis, crystal structure and magnetic property of a three-dimensional manganese(II) complex, *J. Coord. Chem.* 59, s.969–976.
- Li, X.J., Wang, X.Y., Gao, S., Cao, R., (2006b), Two Three-Dimensional Metal-Organic Frameworks Containing One-Dimensional Hydroxyl/Carboxylate Mixed Bridged Metal Chains: Syntheses, Crystal Structures, and Magnetic Properties, *Inorg. Chem.* 45, s.1508-1516.
- Li, X.J., Cao, R., Guo, Z.G., Li, Y.F., Zhu, X.D., (2007a), Conformational isomerism of 1,2-bis(imidazol-10-yl)ethane in five-coordination polymers: Influence of metal ions and m-isophthalate ligands bearing different substituents, *Polyhedron* 26, s.3911–3919.
- Li, X.F., An, Y., Yin, Y.S., (2007b), catena-Poly[[[(2,2'-bipyridyl-κ<sup>2</sup>N,N')-zinc(II)]-μ<sub>3</sub>-(5-hydroxyisophthalato-κ<sup>4</sup>O,O':O'':O''')] monohydrate], *Acta Cryst.* E63, s.m3117–m3118.
- Li, C.P., Yu, Q., Zhang, Z.H., Du, M., (2010a), Multifarious Zn II and Cd II coordination frameworks constructed by a versatile trans-1-(2-pyridyl)-2-(4-pyridyl)ethylene tecton and various benzenedicarboxyl ligands, *CrystEngComm.* 12, s.834–844
- Li, C.P., Yu, Q., Zhang, Z.H., Du, M., (2010b), Multifarious ZnII and CdII coordination frameworks constructed by a versatile trans-1-(2-pyridyl)-2-(4-pyridyl)ethylene tecton and various benzenedicarboxyl ligands, *Cryst. Eng. Comm.* 12, s.834–844.
- Li, J., Ji, C.C., Huang, L.F., Li, Y.Z., Zheng, H.G., (2011a), Syntheses, structures, luminescent and magnetic properties of a novel class of metal complexes constructed from 2-(2-pyridyl)benzimidazole and 5-hydroxy-1,3-benzenedicarboxylic acid, *Inorg. Chim. Acta* 371, s.27–35.
- Li, T., Lei, Y., Liu, S.Y., (2011b), Crystal structures and luminescence of two cadmium(II) polymers constructed from aromatic polycarboxylate and bis(1,2,4-triazol-1-yl)methane ligands, *J. Coord. Chem.* 64(16), s.2945–2952.
- Li, J., Xu, F., Si, X., Sun, L., Jiao, Q., Jiao, C., Gu, Z., Xin, H., (2013), Heat capacities and thermodynamic properties of [Co(aip)(bpy)<sub>0.5</sub>(H<sub>2</sub>O)]<sub>n</sub>·2nH<sub>2</sub>O, *Thermochim. Acta* 566, s.15-18.
- Liao, Q.X., Li, Z.J., Zhang, J., Kang, Y., Dai, Y.M., Yao, Y.G., (2004), Poly[[copper(II)-di-μ-5-amino-isophthalato(1-)-K<sup>4</sup>N:O] mono-hydrate], *Acta Cryst.* C60, m509-m511.



### KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Liao, Q.X., Yao, Y.G., (2006), Hydrothermal Synthesis and Structure of  $[\text{Mn}(\text{C}_8\text{H}_5\text{NO}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}]_n\cdot 2n\text{H}_2\text{O}$ , Chinese J. Struct. Chem., 25, s.465-468.
- Lin, J.D., Long, X.F., Lin, P., Du, S.W., (2010a), A Series of Cation-Templated, Polycarboxylate-Based Cd(II) or Cd(II)/Li(I) Frameworks with Second-Order Nonlinear Optical and Ferroelectric Properties, Cryst. Growth Des. 10(1), s.146-157.
- Lin, J.D., Wu, S.T., Li, Z.H., Du, S.W., (2010b), Syntheses, topological analyses, and NLO-active properties of new Cd(II)/M(II) (M = Ca, Sr) metal-organic frameworks based on R-isophthalic acids (R = H, OH, and t-Bu), Dalton Trans. 39, s.10719-10728.
- Lin, H.Y., Luan, J., Han, N., Liu, G.C., (2014), Syntheses, Characterization and Crystal Structures of Three New Copper(II) Complexes Based on N,N0-bis(4-pyridinecarboxamide)-1,4-butane and Three Different Aromatic Dicarboxylates, J. Chem. Crystallogr. 44, s.279-286.
- Ling, Y., Yang, F., Deng, M., Chen, Z., Liu, X., Weng, L., Zhou, Y., (2012), Novel Iso-Reticular Zn(II) Metal-Organic Frameworks constructed by Trinuclear-Triangular and Paddle-Wheel Units: Synthesis, Structure and Gas Adsorption, Dalton Trans. 41, s.4007.
- Liu, C.B., Wen, H.L., Tan, S.S., Yi, X.G., (2008), First examples of ternary lanthanide 5-aminoisophthalate complexes: Hydrothermal syntheses and structures of lanthanide coordination polymers with 5-aminoisophthalate and oxalate, J. Mol. Struct. 879, s.25-29.
- Liu, C.B., Tang, X.H., Ding, Y., Shu, H.Y., Huang, Z.M., (2011a), Hydrothermal Syntheses and Structures of Lanthanide Coordination Polymers with 5-Aminoisophthalate and 1,10-Phenanthroline, J. Chem. Crystallogr. 41, s.198-203.
- Liu, Y.Y., Jiang, Y.Y., Yang, J., Liu, Y.Y., Ma, J.F., (2011b), Syntheses, structures and photoluminescence of zinc(II) and silver(I) coordination polymers based on 1,1'-(1,4-butanediyl)bis(2-methylbenzimidazole) and different carboxylate ligands, Cryst. Eng. Comm. 13, s.6118-6129.
- Liu, Y.Y., Wang, X., Yan, Y.S., (2011c), Poly[[12-2,2'-diethyl-1,1'-(butane-1,4-diyl)diimidazole- $\kappa^2\text{N}^3:\text{N}^3$ ]]( $\mu_2$ -5-hydroxyisophthalato- $\kappa^2\text{O}^1:\text{O}^3$ )zinc], Acta Cryst. E67, s.m1477.
- Liu, Y.Y., Wang, C.J., Yan, Y.S., (2011d), Poly[[ $\mu$ -2,2'-diethyl-1,1'-(propane-1,3-diyl)di-1H-imidazole- $\kappa^2\text{N}^3:\text{N}^3$ ]]( $\mu$ -5-hydroxyisophthalato- $\kappa^2\text{O}^1:\text{O}^3$ )zinc], Acta Cryst. E67, s.m1544.
- Liu, H., Guo, F., (2012), Hydrothermal Synthesis, Crystal Structures and Photoluminescent Properties of Two New Co(II) Coordination Polymers Derived from Dicarboxylate and N-Donor Ligands, 22, 1391-1396.
- Liu, Y.Y., Liu, B., Yang, J., Ma, J.F., (2013), Five new coordination polymers constructed from 1,4-bis(1H-imidazol-1-yl)butane and different carboxylates: Syntheses, structures and photoluminescence, Polyhedron 56, s.96-101.
- Lu, X., Ye, J., Zhang, D., Xie, R., Bogale, R.F., Sun, Y., Zhao, L., Zhao, Q., Ning, G., (2014), Silver carboxylate metal-organic frameworks with highly antibacterial activity and biocompatibility, J. Inorg. Biochem. 138, s.114-121.

### KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Lucas, J.S., Bell, L.D., Gandolfo, C.M., LaDuca, R.L., (2011), Substituent dependent dimensionalities in cobalt isophthalate supramolecular complexes and coordination polymers containing dipyridylamine ligands, *Inorg. Chim. Acta* 378, s.269–279.
- Luo, Y., Calvez, G., Freslon, S., Bernot, K., Daiguebonne, C., Guillou, O., (2011), Lanthanide Aminoisophthalate Coordination Polymers: A Promising System for Tunable Luminescent Properties, *Eur. J. Inorg. Chem.* s.3705–3716.
- Lush, S.F., Shen, F.M., (2010), Poly[( $\mu$ -5-aminoisophthalato- $\kappa^4$ O,O':O'':O''') [ $\mu$ -1,2-bis(4-pyridyl)-ethane- $\kappa^2$ N:N']cobalt(II)], *Acta Cryst. E*66, s.m1069–m1070.
- Ma, L., Wang, L., Wang, Y., Hu, J., (2008a), Hydrothermal synthesis and structure of a 2D supramolecular framework with right- and left-helices based on mixed ligands, *Cryst. Res. Technol.* 43, s.995 – 998.
- Ma, H.J., Fan, Y.H., Wang, Q., Bi, C.F., Zhang, D.M. (2008b), Poly[tris( $\mu$ -5-aminoisophthalato)diaquadicerium(III)], *Acta Cryst. E*64, m1326.
- Ma, L.F., Wang, L.Y., Hu, J.L., Wang, Y.Y., Batten, S.R., Wang, J.G., (2009), Dicarboxylate anion-dependent assembly of Ni(II) coordination polymers with 4,4'-dipyridyl sulfide, *Cryst. Eng Comm.* 11, s.777–783.
- Ma, L., Abney, C., Lin, W., (2009b), Enantioselective catalysis with homochiral metal–organic frameworks, *Chem. Soc. Rev.* 38, s.1248-1256.
- Macrae, C.F., Edgington, P.R., McCabe, P., Pidcock, E., Shields, G.P., Taylor, R., Towler, M., Streek, J., (2006), Mercury: Visualization and analysis of crystal structures, *J. Applied Crystallogr.* 39, s.453-457.
- Mallakpour S., Sepehri S., (2008), A facile, microwave-assisted synthesis of novel optically active polyamides derived from 5-(3-methyl-2-phthalimidylpentanoylamino) isophthalic acid and different diisocyanates, *Eur. Polym. J.* 44, s.87–97.
- Mu, Y.J., Zhao, Y.F., Xu, H., Hou, H.W., Fan, Y.T., (2009), Influence Of Halide Anions On The Construction Of Coordination Complexes With Mercury(II) Center: Syntheses, Structures And Photoluminescent Properties, *J. Mol. Struct.* 935, s.144-150.
- Murugavel, R., Kumar, P., Walawalkar, M.G., Mathialagan, R., (2007), A Double Helix Is the Repeating Unit in a Luminescent Calcium 5-Aminoisophthalate Supramolecular Edifice with Water-Filled Hexagonal Channels, *Inorg. Chem.* 46, s.6828-6830.
- Nakamoto, K., (1997), *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Part B: Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry*, Wiley-Interscience publications, 5th edition, s. 60.
- Nayak, S.C., Das, P.K., Sahoo, K.K., (2003), Synthesis and Characterization of Some Cobalt(III) Complexes Containing Heterocyclic Nitrogen Donor Ligands, *Chem. Pap.* 57 (2), s.91—96.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

- Neville, S.M., Turner D.R., Batten R. S., (2009), Coordination Polymers: Design, Analysis and Application, Reville Edition, s.315.
- Ociepa, B.M., Michalska, D., (2003), Vibrational spectra of 1-methyluracilate complex with silver(I) and theoretical studies of the 1-MeU anion, *Spectrochimica Acta Part A* 59, s.1247-1254.
- Pan, G.H., Xu, S.H., Xu, W.J., Liang, P., Tian, W.M., Huang, Z.J., (2014), Synthesis, Crystal Structure and Fluorescence Properties of Three 1-D Coordination Polymers Based on Fluconazole, *J. Chem. Crystallogr.* 44, s.312-319.
- Plater, M.J., Foreman, M.R.J., Howie, R.A., Skakle, J.M.S., McWilliam, S.A., Coronado, E., Garcia, C.J., (2001), Synthesis and characterisation of polymeric manganese and zinc 5-hydroxyisophthalates, *Polyhedron* 20, s.2293-2303.
- Pochodylo, A.M., LaDuca, R.L., (2011a), Substituent dependent topologies in cobalt isophthalate coordination polymers with bis(pyridylmethyl)piperazine coligands, *Inorg. Chim. Acta* 371, s.71-78.
- Pochodylo, A.L., LaDuca, R.L., (2011b), Topological diversity in zinc coordination polymers with 5-substituted isophthalate and bis(4-pyridylmethyl)piperazine ligands, *Cryst. Eng. Comm.* 13, s.2249-2261.
- Potluri V.K., Hamilton A.D., (2002), Isophthalic Acid-Derived Organogelators, *Journal of Supramolecular Chem.* 2, s.321-326.
- Qin, L., Zheng, J., Xiao, S.L., Zheng, X.H., Cui, G.H., (2013), A new supramolecular net constructed with 2D (4,4) layer subunits displaying unique 4-connected msw/P42/nm topology: Structure, fluorescence and catalytic properties, *Inorg. Chem. Commun.* 34, s.71-74.
- Qiu, Y., Deng, H., Yang, S., Mou, J., Daguebonne, C., Kerbellec, N., Guillou, O., Batten, S.R., (2009), Syntheses, Crystal Structures, and Gas Storage Studies in New Three-Dimensional 5-Aminoisophthalate Praseodymium Polymeric Complexes, *Inorg. Chem.* 48, s.3976-3981.
- Qu, Y.J., Ma, C.B., Chen, H., Wang, H.S., Chen, C.N., Liu, Q.T., (2008), Synthesis and Crystal Structure of a Two-dimensional Cadmium(II) Coordination Polymer:  $[Cd(aip)(bpy)]_n \cdot nbpy$  ( $H_2AIP = 5$ -Aminoisophthalic Acid,  $Bpy = 2,2'$ -Bipyridyl), *Chinese J. Struct. Chem.* 27, s.159-162.
- Ölmez, H., Yılmaz, V.T., (2004), Anorganik Kimya Temel Kavramlar, Otak Form-Ofset Basımevi, Üçüncü Baskı, s.325.
- Özkar, S., Tunalı, N.K., (2009), Anorganik Kimya, Gazi Kitabevi 7. Baskı, s.139.
- Ramosa, J.M., Cruza, M.T.M., Costa, A.C., Versiane, O., Soto, C.A.T., (2011), Fourier transform infrared spectrum: Vibrational assignments using density functional theory and natural bond orbital analysis of the bis(guanidoacetate)nickel(II) complex, *ScienceAsia* 37, s.247-255.

### KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Ren, H., Song, T.Y., Xu, J.N., Jing, S.B., Yu, Y., Zhang, P., Zhang, L.R., (2009), Four Novel Three-Dimensional Pillared-Layer Metal-Organic Frameworks in the Zn/Triazolate/Carboxylate System: Hydrothermal Synthesis, Crystal Structure, and Luminescence Properties, *Crystal Growth & Design* 9(1), s.105-112.
- Ren, S.B., Lin, Y.Q., Zhang, Q., Tang, W.Y., Dai, G.L., Zhou, Q.Z., Li, F., Jia, W.P., Han, D.M., (2014), The variety of conformational isomerism of a flexible organic linker induced by the position and amounts of aromatic carboxylic groups, *Polyhedron* 83, s.130–136.
- Rzaczyńska, M., Woźniak, M., Wolodkiewicz, W., Ostasz, A., Pikus, S., (2007), Thermal Properties Of Lanthanide(III) Complexes With 5-Amino-1,3-Benzenedicarboxylic Acid, *J. Thermal Analysis and Calorimetry* 88, s.871–876.
- Ruyi, S., (2003), Single-crystal structure of coordination polymer  $[\text{Nd}_2(\text{aip})_34\text{H}_2\text{O}]_n$ , *Chinese Science Bulletin* 48, s.1111-1114.
- Sarhan, W.M., (2009), Preparation , characterization and molecular models of a ligand derivative of the 1,3,4-thiadiazole and some transition metal complexes, *J. Ker. Uni.* 7(4), s.61-73.
- Sarma, D., Ramanujachary, K.V., Lofland, S.E., Magdaleno, T., Natarajan, S., (2009), Amino Acid Based MOFs: Synthesis, Structure, Single Crystal to Single Crystal Transformation, Magnetic and Related Studies in a Family of Cobalt and Nickel Aminoisophthales, *Inorg. Chem.* 48, s.11660–11676.
- Sarma, D., Prabu, M., Biju, S., Reddy, M.L.P., Natarajan, S., (2010), Synthesis, Structure and Optical Studies of a Family of Three-Dimensional Rare-Earth Aminoisophthalates  $[\text{M}(\mu_2\text{-OH})(\text{C}_8\text{H}_5\text{NO}_4)]$  ( $\text{M} = \text{Y}^{3+}, \text{La}^{3+}, \text{Pr}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Gd}^{3+}, \text{Dy}^{3+}, \text{and Er}^{3+}$ ), *Eur. J. Inorg. Chem.* s.3813–3822.
- Sayes C.M., Liang F., Hudson J.L., Mendez J., Guo W., Beach J.M., Moore V.C., Doyle C.D., West J.L., Billups W.E., Ausman K.D., Colvin V.L., (2006), Functionalization density dependence of single-walled carbon nanotubes cytotoxicity in vitro, *Toxicology Letters* 161, s.135–142.
- Sheldrick, G.M., (1997), SHELXL-97. Program for the refinement of crystal structures, University of Göttingen, Germany.
- Shi, Z., Li, L., Niu, S., Jin, J., Chi, Y., Zhang, L., Liu, J., Xing, Y., (2011), A series of  $d^n$  transition metal coordination complexes: Structures and comparative study of surface electron behaviors ( $n = 9, 8, 7, 6, 5$ ), *Inorg. Chim. Acta* 368, s.101–110.
- Shi, J.T., Zhou, C.S., Liu, Y.L., Fang, Z.G., Zhao, R.L., Xu, L.L., Yue, K.F., (2013), Two Zinc(II) Coordination Polymers Based on the Ligand 1,4-Bis[(2-methyl-imidazol-1-yl)methyl]benzene: Syntheses, Crystal Structures and Properties, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 639, s.187–192.

### KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Shuai, Q., Chen, S., Yang, X., Gao, S., (2006), Synthesis, crystal structure and thermochemical behaviour of a barium complex  $[\text{Ba}(5\text{-OH-BDC})(\text{H}_2\text{O})_3]$  [5-OH-H<sub>2</sub>BDC = 5-hydroxyisophthalic acid], *Thermochim. Acta* 447, s.45–51.

Shuai Q., Chen S., Gao, S., (2007), Structural and thermal properties of three novel alkaline earth metal coordination polymers based on 5-hydroxyisophthalate ligand, *Inorg. Chim. Acta* 360 s.1381–1387.

Skakle, J.M.S., Foreman, M.R.J, Plater, M.J., (2001), catena-Poly[[[(1,10-phenanthroline) manganese(II)]- $\mu$ -(1-hydroxybenzene-3,5-dicarboxylato)] hydrate], *Acta Cryst.* E57, s.m373-m375.

Song, W.D., Yan, J.B., Ji, L.L., Wang, H., (2008), Poly[[ $(\mu_4$ -5-aminoisophthalato)aqua-iron(II)] dihydrate], *Acta Cryst.* E64, s. m549.

Spek, A.L., (2009), Structure validation in chemical crystallography, *Acta Cryst.* D65, s.148-155.

Suh, M.P., Park, H.J., Prasad, T.K., Lim, D.W., (2012), Hydrogen Storage in Metal-Organic Frameworks, *Chem. Rev.* 112, s. 782-835.

Sun, X.H., (2005), catena-Poly[[triaquanickel(II)]- $\mu$ -5-hydroxyisophthalato], *Acta Cryst.* E61, s. m2256–m2258.

Sumida, K., Rogow, D.L., Mason, J.A., McDonald, T.M., Bloch, E.D., Herm, Z.R., Bae, T.H., Long, J.R., (2012), Carbon Dioxide Capture in Metal-Organic Frameworks, *Chem. Rev.* 112, s.724-781.

Sun, Y.Q., Liu, S.Y., Xu, Y.Y., Wu, L., Gao, D.Z., Zhang, G.Y., Liao, D.Z., (2014), Six heterometallic coordination polymers containing cobalt(II):Syntheses, crystal structures and magnetic properties, *Polyhedron* 74, s.39–48.

Tadjarodi, A., Aghabozorg, H., (1990), Preparation and Characterization of Mn(III) Complexes, *J. Sci. R. Iran* 1(5), s.348-350.

Tang, E., Dai, Y.M., Zhang, J., Li, Z.J., Yao, Y.G., Zhang, J., Huang, X.D., (2006), Two Cobalt(II) 5-Aminoisophthalate Complexes and Their Stable Supramolecular Microporous Frameworks, *Inorg. Chem.* 45, s.6276–6281.

Tang, E., Dai, Y.M., Li, Z.J., Wang, X.Q., Yin, P.X., Yao, Y.G., (2007), A Zn(II) 5-Aminoisophthalate Coordination Polymer, *Chinese J. Struct. Chem.* 26, s.529-532.

Tao, J., Yin, X., Jiang, Y.B., Huang, R.B., Zheng, L.S., (2003), A three-dimensional (3,4)-connected network of 6<sup>5</sup>8 topology containing hexagonal channels constructed from cadmium(II) and 5-aminoisophthalate, *Inorg. Chem. Commun.* 6, s.1171–1174.

Thim, T.W., Adnan, R., Fun, H.K., Jebas, S.R., (2008), Poly[tris( $\mu_4$ -5-aminoisophthalato)diaquadilanthanum(III)], *Acta Cryst.* E64, s.m971–m972.

### KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Tian, L., Yang, N., Zhao, G.Y., (2010), Syntheses, structures, and luminescent properties of zinc(II) complexes assembled with aromatic polycarboxylate and 1,3-bis(1,2,4-triazol-1-yl)propane, *Inorg. Chem. Commun.* 13, s.1497–1500.
- Tian, L., Yan, L., Wang, L.P., Liang, Z.H., (2011), Syntheses, structures, and properties of three cadmium(II) complexes constructed from aromatic polycarboxylate and flexible triazole synthons, *J. Mol. Struct.* 998, s.30–36.
- Wang, Z.W., Li, Y.Z., Cai, Y., Zheng, H.G., (2006), catena-Poly[[triazazinc(II)]- $\mu$ -5-hydroxyisophthalato- $\kappa^2$ O:O'], *Acta Cryst. E*62, s.m734–m735.
- Wang, M.H., Wu, J.G., Luan, G.Y., (2007), catena-Poly[[1,10-phenanthroline- $\kappa^2$ N,N']-copper(II)]- $\mu$ -5-hydroxyisophthalato- $\kappa^2$ O<sup>1</sup>:O<sup>3</sup>], *Acta Cryst. E*63, s.m1039–m1041.
- Wang, S.H., Zhang, B., Wang, C., Xu, G.Q., Xie, Y., (2011), Tris(ethane-1,2-diamine- $\kappa^2$ N,N')-nickel(II) 5-hydroxyisophthalate monohydrate, *Acta Cryst. E*67, s.m257–m258.
- Wang, H.N., Meng, X., Qin, C., Wang, X.L., Yang, G.S., Su, Z.M., (2012a), A series of pillar-layer metal–organic frameworks based on 5-aminoisophthalic acid and 4,4'-bipyridine, *Dalton Trans.* 41, s.1047-1053.
- Wang, Z., Yu, J., Xu, R., (2012b), Needs and trends in rational synthesis of zeolitic materials, *Chem. Soc. Rev.* 41, s.1729-1741.
- Wang, J.J., Bao, Q.L., Chen, J.X., (2013a), Two 2-D layered coordination polymers based on 5-aminoisophthalate and 1,10-phenanthroline, *J. Coord. Chem.* 66, s.2578–2586.
- Wang, X.L., Mu, B., Lin, H.Y., Yang, S., Liu, G.C., Tian, A.X., Zhang, J.W., (2013b), Substituent groups from aromatic dicarboxylates modulated structural diversification in the assembly of Co(II) complexes based on the bis-pyridyl-bis-amide ligands, *Sci. China Chem.* 56, s.557-566.
- Wang, X.L., Hou, L.L., Zhang, J.W., Liu, G.C., Lin, H.Y., (2013c), Cobalt(II) coordination polymers based on a semi-rigid bis(benzimidazole) ligand: From linear chain to 3D 3-fold interpenetrated diamond framework tuned by the auxiliary carboxylates, *Polyhedron* 61 s.65–72.
- Wang, X.L., Sui, F.F., Lin, H.Y., Xu, C., Liu, C., Zhang, C.W., Tian, A.X., (2013d), Role of aromatic dicarboxylates in the structural diversity of cobalt(II) and copper(II) coordination polymers containing a flexible N,N'-di(3-pyridyl)octanediamide ligand, *CrystEngComm.* 15, s.7274–7284.
- Wang, X., Luan, J., Lin, H., Lu, Q., Xu, C., Liu, G., (2013e), Effect of flexible bis-pyridyl-bis-amide ligands and dicarboxylates on the assembly and properties of multifunctional Cu(II) metal–organic coordination polymers, *Dalton Trans.* 42, s.8375.
- Wang, G.H., Lei, Y.Q., (2013f), A fourfold interpenetrating diamondoid three-dimensional coordination polymer: poly[[ $\mu_2$ -1,2-bis(pyridin-4-yl)ethene- $\kappa^2$ N:N']( $\mu_2$ -5-hydroxyisophthalato- $\kappa^2$ O<sup>1</sup>:O<sup>3</sup>)-zinc(II)] 1,2-bis(pyridin-4-yl)ethene hemisolvate], *Acta Cryst. C*69, s.360–362.

### KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Wang, X.L., Chen, N.L., Liu, G.C., Lin, H.Y., Zhang, J.W., (2014a), Six tubular/helical nickel(II) coordination polymers tuned by V-like tri-pyridyl-bis-amide and dicarboxylates with different spacers, *Inorg. Chim. Acta* 421, s.473–480.

Wang, H.M., Liu, H.P., Chu, T.S., Yang, Y.Y., Hu, Y.S., Liu, W.T., Ng, S.W., (2014b), A luminescent terbium coordination polymer for sensing methanol, *RSC Adv.* 4, s.14035–14041.

Wang, X.L., Luan, J., Lin, H.Y., Liu, G.C., Le, M., (2014c), Four cobalt(II) coordination polymers based on a flexible N,N'-bis(3-pyridinecarboxamide)-1,6-hexane ligand: Modulation of crystal architectures through the substituent groups of isophthalates, *Polyhedron* 71, s.111–118.

Wang, X.L., Sui, F.F., Lin, H.Y., Zhang, J.W., Liu, G.C., (2014d), Multifunctional cobalt(II) coordination polymers tuned by flexible bis(pyridylamide) ligands with different spacers and polycarboxylates, *Cryst. Growth Des.* 14 (7), s.3438–3452.

Wang, X., Chen, N., Liu, G., Tian, A., Sha, X., Ma, K., (2015), A series of Cd<sup>II</sup>/Zn<sup>II</sup> coordination polymers containing helical chains constructed from a “V”-like bis-pyridyl-bis-amide and various dicarboxylates: Assembly, structures, photoluminescent and selective photocatalysis, *Inorg. Chim. Acta*, 432, s.128-135.

Wei, X.H., Zhao, J., (2011), catena-Poly[(triaquacadmium)-μ-5-hydroxyisophthalato-κ<sup>3</sup>O<sup>1</sup>,O<sup>1'</sup>:O<sup>3</sup>], *Acta Cryst.* E67, m1560.

Wharton T., Wilson L.J., (2002), Toward fullerene-based X-ray contrast agents: design and synthesis of non-ionic, highly-iodinated derivatives of C60, *Tetrahedron Letters* 43, s.561–564.

Williams, D.J., Winpenny, R.E.P., Goodgame, D.M.L., (1987), Novel Bimetallic Macrocyclic Polymer Structures Incorporating Deprotonated 2-Pyrrolidone Bridges: The Crystal Structures of [ {Hg<sub>2</sub>Cu(C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>NO)<sub>4</sub> }X<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (X = NO<sub>3</sub> or ClO<sub>4</sub>), *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26, s1044-1045.

Wu, C.D., Lu, C.Z., Yang, W.B., Zhuang, H.H., Huang, J.S., (2002a), Hydrothermal Synthesis, Structures, and Magnetic Properties of Three Novel 5-Aminoisophthalic Acid Ligand Bridged Transition Metal Cation Polymers, *Inorg. Chem.* 41, s.3302-3307.

Wu, C.D., Lu, C.Z., Zhuang, H.H., Huang, J.S., (2002b), A New 5-Aminoisophthalic Acid bridged Cobalt(II) Polymeric Complex obtained by Hydrothermal Reaction, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 628, s.1935-1937.

Wu, J.Y., Feng, D.M., He, H.Y., Wang, H.Q., Zhu, L.G., (2005), Poly[[[trans-bis(3-aminopyridine)copper(II)]-μ<sub>3</sub>-5-hydroxy-1,3-benzenedicarboxylato]monohydrate], *Acta Cryst.* E61, s.m1779–m1781.

Wu, H., Zhang, L.P., Liu, H.Y., Yang, J., Ma, J.F., (2009), A series of coordination polymers constructed from flexible bis(benzimidazole)ether ligands and different carboxylates, *Sci China Ser B-Chem.* 52(9), s.1490-1497.

### KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Wu, H., Yang, J., Ma, J.F., Li, J.Y., Xie, T.F., (2012), Syntheses, structures and photoelectronic properties of a series of tri- and tetra-nuclear metal complexes based on a 36-membered tetraphenol macrocyclic ligand, *Polyhedron* 31, s.136–142.
- Xia, D.C., Yao, J.H., Zhang, W.C., Huang, R.Q., Yang, X.Q., Jing, J., (2011a), Crystal structure of aqua[1,4-bis((1H-imidazol-1-yl)methyl)benzene]-(5-hydroxyisophthalato)cadmium(II),  $\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_4)(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_5)$ , *Z. Kristallogr. NCS.* 226, s.17-18.
- Xia, D.C., Han, Q.P., Han, S., Cao, X.L., Zhu, Y.D., (2011b), Crystal structure of (1,4-bis((1H-imidazol-1-yl)methyl)benzene)-(5-hydroxyisophthalato)zinc(II),  $\text{Zn}(\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_4)(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_5)$ , *Z. Kristallogr. NCS* 226, s.49-50.
- Xia, D.C., Shi, S., Yao J.H., Ma, H.X., Han, C.Q., Wang, L.P., Liu, Q.Y., (2011c), Crystal structure of (4,4'-bis(imidazol-1-ylmethyl)biphenyl)-(5-hydroxyisophthalato)zinc(II),  $\text{Zn}(\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_4)(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_5)$ , *Z. Kristallogr. NCS* 226, s.29-30.
- Xiao, H.P., Shi, Q., Ye, M.D., (2004), Di- $\mu$ -5-hydroxyisophthalato-bis[aqua(1,10-phenanthroline)copper(II)] trihydrate, *Acta Cryst.* E60, s.m1498-m1500.
- Xiao, H.P., Wang, W.D., Zhang, W.B., Wang, J.G., (2005), Aquachloro[5-hydroxyisophthalato( $\mu$ )](1,10-phenanthroline)copper(II) 2.5-hydrate, *Acta Cryst.* E61, s.m841–m843.
- Xiao, H.P., (2006), catena-Poly[[triaquazinc(II)- $\mu$ -5-hydroxyisophthalato- $\kappa^2\text{O}:\text{O}'$ ], *Acta Cryst.* E62, s.m731–m733.
- Xiao, H.P., Li, X.H., Morsali, A., Wang, J.G., Zhang, W.B., (2007), Copper(II) and Manganese(II) Coordination Polymers of 5-Aminobenzene-1,3-dicarboxylic Acid (abdc) Ligand, Structural Studies of  $[\text{Cu}(\mu_4\text{-abdc})(\text{DMF})]_n$  and  $\{[\text{Mn}(\mu_4\text{-abdc})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ , *Z. Anorg. Allg. Chem.* 633, s.1107-1111.
- Xu, H., Li, Y., (2004), The organic ligands as template: the synthesis, structures and properties of a series of the layered structure rare-earth coordination polymers, *J. Mol. Struct.* 690, s.137–143.
- Xu, Z.L., Niu, Y., Li, F.Y., Li, X.M., (2008), Synthesis and Crystal Structure of a New Cadmium(II) Polymer with One-dimensional Chain Structure:  $[\text{Cd}(5\text{-hip})(\text{phen})]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (5-hip = 5-Hydroxyisophthalate, phen = 1,10-Phenanthroline), *Chinese J. Struct. Chem.* 27, s.781-784.
- Xu, J., Su, Z., Chen, M.S., Chen, S.S., Sun, W.Y., (2009), New metal complexes with 5-(1H-imidazol-4-ylmethyl)aminoisophthalic acid: Syntheses, structures, electrochemistry and electrocatalysis, *Inorg. Chim. Acta* 362, s.4002–4008.
- Xu, B., Lü, J., Cao, M., Han, L., Cao, R., (2011), Synthesis and characterization of two isomorphous cobalt(II), nickel(II) complexes with  $(6^3)(6^7, 8^3)$  topologies, *Inorg. Chem. Commun.* 14, s.1237–1240.



### KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Xu, J., Sun, X., Fan, Y., Bi, C., Sun, M., (2012), Synthesis, Crystal Structures and Luminescent Properties of pH-Dependent Zn (II) Coordination Polymers, *J. Inorg. Organomet. Polym.* 22, s.910–915.
- Yan, L.S., Huang, D.H., Liu, C.B., (2009), Poly[ $\mu$ -5-ammonioisophthalato-aqua-loxalato-dysprosium(III)], *Acta Crystallogr.* E65, s.m750.
- Yang, R., Zheng, N., Xu, H., Li, Z., Jin, X., (2003), Single-crystal structure of coordination polymer  $[\text{Nd}_2(\text{C}_8\text{H}_5\text{NO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]_\infty$ , *Chin. Sci. Bulletin* 48, s.1111-1114.
- Yang, Y., Zeng, M.H., Zhang, S.H., Liang, H., (2007) catena-Poly[[diaquacobalt(II)]- $\mu_3$ -5-aminoisophthalato- $\kappa^4\text{O}:\text{O}':\text{O}'':\text{N}$ ], *Acta Crystallogr.* E63, s.m2056–m2057.
- Yang, E.C., Jia, F., Wang, X.G., Zhao, X.J., (2008), Three 1-(4-Hydroxyphenyl)-1H-1,2,4-triazole-based Cd(II) Coordination Polymers Directed by Aromatic Polycarboxylate Coligands, *Bull. Korean Chem. Soc.* 29(11), s.2195-2201.
- Yang, Y., Yan, L.T., Luo, X.J., Qin, R.H., Duan, W.G., (2012), Three coordination polymers of 5-aminoisophthalic acid with similar benzimidazole derivative ligands: synthesis, structure and DNA-binding studies, *Supramol. Chem.*, 24, s.810–818.
- Yang, C., Huang, F.P., Li, H.Y., Yao, D., Bian, H.D., Yu, Q., Xuan, D.F., (2013a), Syntheses and crystal structures of three pillared complexes based on  $\text{H}_2\text{AIP}$  and triazole-bipyridine ligands, *J. Coord. Chem.* 66, s.3939-3948.
- Yang, E., Li, H.Y., Liu, Z.S., Ling, Q.D., (2013b), Urothermal synthesis of two photoluminescent cadmium coordination polymers, *Inorg. Chem. Commun.* 30, s.152–155.
- Yang, S.Y., Yuan, H.B., Xu, X.B., Huang, R.B., (2013c), Influential factors on assembly of first-row transition metal coordination polymers, *Inorg. Chim. Acta* 403, s.53–62.
- Yao, X.Q., Cao, D.P., Hu, J.S., Li, Y.Z., Guo, Z.J., Zheng, H.G., (2011), Chiral and Porous Coordination Polymers Based on an N-Centered Triangular Rigid Ligand, *Cryst. Growth Des.* 11(1), s.231-239.
- Ye, J., Li, W., Zhao, L., Li, H., Gong, W., Lin, Y., Ning, G., (2013), Synthesis, structure and properties of a 3-D Yb(III) metal–organic framework constructed from rod-shaped molecular building blocks, *Inorg. Chem. Commun.* 32, 51–54.
- Ye, J., Gou, Y., Xu, Z.L., Xu, H., (2015), Selectively catalytic micro- and nanocrystals of metal–organic framework  $[\text{Co}(4\text{-bpdh})(\text{HIA})]_n$ , *J. Solid Stat. Chem.* 226, s.142–146.
- Yin, X., Xiao, T.T., Fan, J., Zheng, S.R., Wang, N., Cai, S.L., Tan, J.B., Zhang, W.G., (2012), Assembly of two new Mn(II) coordination polymers based on 5-aminoisophthalate: Structural diversity and properties, *Inorg. Chem. Commun.* 22 s.93–97.
- Yu, L.Q., Huang, R.D., Chi, Y.N., Hu, C.W., (2009), Preparation, Structure and Properties of 3D Supramolecular Architecture on the Basis of Hydrogen Bonds and  $\pi$ - $\pi$  Stacking Between 2D Layers with Windmill Building Blocks, *Chemical Research in Chinese Universities*, 24(3), s.251-254.

### KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Yuan, W., Liu, T., Guo, Z., Li, H., Cao, R., (2010), Crystal structures and fluorescence of two Cd(II) complexes based on N-(3-carboxyphenyl)iminodiacetic acid and 5-amino isophthalic acid, *J. Mol. Struct.* 965, s.82–88.

Zhang, K.L., Qiao, N., Gao, H.Y., Zhou, F., Zhang, M., (2007), Self assembly of two novel three-dimensional supramolecular networks with blue photoluminescence, *Polyhedron* 26, s.2461–2469.

Zhang, S.H., Jin, Z.J., Zou, H.H., Zhong, F., Ge, C.M., (2009), Solvothermal Synthesis and Structure of the  $[\text{*Co}(5\text{-NH}_2\text{-bdc})(4,4'\text{-dpdo})(\text{H}_2\text{O})_n]$  Complex (4,4'-dpdo = 4,4'-Bipyridyl-N,N'-dioxide, 5-NH<sub>2</sub>-bdc = 5-Aminoisophthalic Acid), *Chinese J. Struct. Chem.* 28, s.1630-1634.

Zhang, K.L., Diao, G.W., Ng, S.W., (2010), (5-Aminoisophthalato-κN)triaqua(1,10-phenanthroline-κ<sup>2</sup>N,N')cobalt(II)trihydrate, *Acta Cryst.* E66, s.m1421.

Zhang, Y.L., (2011a), Poly[[diaquabis(2,2'-bipyridine)bis(μ<sub>3</sub>-5-hydroxyisophthalato)(μ<sub>2</sub>-5-hydroxy-isophthalato)digadolinium(III)]trihydrate], *Acta Cryst.* E67, s.m1368–m1369.

Zhang, Y.L., (2011b), Poly[[diaquabis(2,2'-bipyridine-κ<sup>2</sup>N,N'))(μ<sub>3</sub>-5-hydroxyisophthalato-κ<sup>5</sup>O1,O1':O3,O3':O3'))(μ<sub>3</sub>-5-hydroxy-isophthalato-κ<sup>4</sup>O1,O1':O3:O3'))(μ<sub>2</sub>-5-hydroxyisophthalato-κ<sup>3</sup>O1,O1':O3)di-dysprosium(III)] dihydrate], *Acta Cryst.* E67, s.m1473–m1474.

Zhang, X., Li, Z.J., Qin, Y.Y., Yao, Y.G., (2012), Polycatenated bilayer motif constructed from flexible N, N'-bipyridyl and aromatic dicarboxylate ligands, *Inorg. Chem. Commun.* 15, s.1–4.

Zhang M., Guo, F., (2013a), The Construction of Two New Co(II) Coordination Polymers Via Dicarboxylate and N-Donor Coligands, *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry* 43, s.1040–1044.

Zhang, L., Guo, J., Meng, Q., Wang, R., Sun, D., (2013b), Syntheses, structures and characteristics of four metal–organic coordination polymers based on 5-hydroxyisophthalic acid and N-containing auxiliary ligands, *Cryst. Eng. Comm.* 15, s.9578-9587.

Zhang, F., Huang, X.T., Tian, Y.Y., Gong, Y.X., Chen, X.Y., Lin, J.J., Lu, D.S., Zhang, Y.L., Zeng, R.H., Zheng, S.R., (2013c), The construction of two lanthanide coordination polymers based on 5-hydroxyisophthalate and bipyridine, *J. Coord. Chem.* 66(15), s.2659-2668.

Zhao, Y.J., Liu, R.W., Li, X.H., (2005), Bis(1,2-di-4-pyridylethene)bis(5-hydroxyisophthalato)zirconium(II) monohydrate, *Acta Cryst.* E61, s.m535–m537.

Zhao, X., Ye, X.P., Chang, L.M., Wei, Z.Q., Liu, W.J., Yue, S.T., Liu, Y.L., Mo, H.H., Cai, Y.P., (2012), Two novel 3D microporous heterometallic 3d–4f coordination frameworks with unique (7, 8)-connected topology: Synthesis, crystal structure and magnetic properties, *Inorg. Chem. Commun.* 16, s.95–99.

Zhao, P.C., (2012), catena-Poly[[bis(μ<sub>3</sub>-5-hydroxy-isophthalato)bis(pyrazino[2,3-f][1,10]-phenanthroline)dicadmium] dihydrate], *Acta Cryst.* E68, s.m477–m478.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

Zhu, X.H., Cheng, X.C., (2011), Poly[aqua{ $\mu_3$ -5-[(pyridin-2-ylmethyl)-amino]isophthalato- $\kappa^5$ N,N':O<sup>1</sup>,O<sup>1'</sup>O<sup>3</sup>}]-cobalt(II)], Acta Cryst. E67, m1862.

Zhuo, X., Pan, Z.R., Wang, Z.W., Li, Y.Z., Zheng, H.G., (2006a), Poly[[[(2,2'-bipyridine- $\kappa^2$ N,N')cobalt(II)]- $\mu_3$ -5-hydroxyisophthalato- $\kappa^4$ O,O':O'':O'''] dihydrate], Acta Cryst. E62, s.m1722–m1724.

Zhuo, X., Wang, Z.W., Li, Y.Z., Zheng, H.G., (2006b), Poly[[[(2,2'-bipyridine- $\kappa^2$ N:N')cadmium(II)]- $\mu_3$ -5-hydroxyisophthalato- $\kappa^4$ O,O':O'':O''']], Acta Cryst. E62, s.m785–m787.

Zhou, D.S., Wang, F.K., Yang, S.Y., Xie, Z.X., Huang, R.B., (2009), Substituent effect on the assembly of coordination polymers containing isophthalic acid and its derivatives, Cryst. Eng. Comm. 11, s.2548–2554.

## ÖZGEÇMİŞ

1985 yılında İstanbul Kadıköy’de doğdu. İlkokulu 1992-1997 yılları arasında Münevver Şefik Fergar İlköğretim Okulu’nda, ortaokulu 1997-2000 yılları arasında aynı okulda tamamladı. Lise eğitimini ise Erenköy Kız Lisesi’nin yabancı dil ağırlıklı kısmında 2000-2004 yılları arasında tamamladı. 2005 yılında Dumlupınar Üniversitesi’nde Kimya Bölümü’nde lisans eğitimine başladı. 2009 yılında lisans eğitimini tamamladıktan sonra Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim dalı Anorganik Kimya Bilim Dalı’nda yüksek lisans eğitimine başladı ve 2011 Temmuz ayında mezun oldu. Aynı yıl Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Bilim Dalı Anorganik Kimya Anabilim Dalı’nda doktora eğitimine başladı. Yabancı dili İngilizce’dir.