

BAZI GEÇİŞ METALLERİNİN KARIŞIK LİGANTLI
5-AMİNOİZOFTALAT KOMPLEKSLERİNİN
SENTEZİ, SPEKTROSKOPİK, TERMİK VE YAPISAL
ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

Handan GÜNAY

Yüksek Lisans Tezi

Kimya Anabilim Dalı

Temmuz - 2011

BAZI GEÇİŞ METALLERİNİN KARIŞIK LİGANTLI 5-AMİNOİZOFTALAT
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ, SPEKTROSKOPİK, TERMİK VE YAPISAL
ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

Handan GÜNAY

Dumlupınar Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Öğretim ve Sınav Yönetmeliği Uyarınca
Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında
YÜKSEK LİSANS TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır.

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Alper Tolga ÇOLAK

Temmuz – 2011

KABUL ve ONAY SAYFASI

Handan GÜNEY'in YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı BAZI GEÇİŞ METALLERİNİN KARIŞIK LİGANTLI 5-AMİNOİZOFTALAT KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ, SPEKTROSKOPİK, TERMİK VE YAPISAL ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

22 / 07 /2011

Üye: Prof. Dr. Asım OLGUN

Üye: Doç. Dr. Okan Zafer YEŞİLEL

Üye: Yrd. Doç. Dr. Alper Tolga ÇOLAK

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

Prof. Dr. Atalay KÜÇÜKBURSA
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

**BAZI GEÇİŞ METALLERİNİN KARIŞIK LİGANTLI 5-AMİNOİZOFTALAT
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ, SPEKTROSKOPİK, TERMİK VE YAPISAL
ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

Handan Günay

Kimya, Yüksek Lisans Tezi, 2011

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Alper Tolga ÇOLAK

ÖZET

Bu çalışmada, 5-aminoizoftalik asidin (H_2aif) Mn(II), Co(II) ve Ni(II) geçiş metalleri ile karışık ligantlı kompleksleri sentezlendi. İkincil ligant olarak 2,2'-bipiridin (bpy), 1,10-fenantrolin (phen), etilendiamin (en), imidazol (im), 4-metilimidazol (4-meim) ve pka (2-piridinkarboksialdehit) ligantları kullanıldı. Komplekslerin yapısı X-ışınları tek kristal yöntemi, elementel analiz, manyetik duyarlık ölçümleri, FT-IR, UV-Gör. ve termik analiz (TG-DTA-DTG) teknikleri ile karakterize edildi. Komplekslerin kapalı formüllerinin $\{[Mn_2(\mu-aif)_2(bpy)_2] \cdot (dmf)_2 \cdot 2H_2O\}_n$ (**1**), $[Co(pmi)(H_2O)_4] \cdot 3H_2O$ (**2**), $\{[Ni(\mu-aif)(H_2O)_2(en)] \cdot 3H_2O\}_n$ (**3**), $[Ni(\mu-aif)(H_2O)_2(im)]_n$ (**4**), $[Ni(aif)(H_2O)_3(phen)] \cdot 2H_2O$ (**5**) ve $[Ni(5-meim)_6]_2(aif)_2 \cdot 8H_2O$ (**6**) şeklinde olduğu belirlendi. Ni(II) komplekslerinin paramanyetik olduğu, **1** kompleksinde mangan iyonunun 5 eşleşmemiş elektronu olduğu belirlendi. **2** kompleksinde spin manyetik momente orbital katkısı olduğu belirlendi. **1** kompleksinde mangan(II) oktahedral zayıf alanda hem orbital hemde spin yasaklı olduğundan d-d geçişi gözlenmedi. **2** kompleksinin elektronik spektrumunda 812 ($\epsilon=13 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) ve 476 ($\epsilon=61 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) de iki absorpsiyon bandı gözlemlendi. **3** kompleksin elektronik spektrumunda d-d geçişi gözlenmedi. **4** ve **5** komplekslerinin elektronik spektrumunda sırasıyla 681 nm ($\epsilon=14 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) ve 663 nm ($\epsilon=15 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) de d-d geçişinden kaynaklı bir bant gözlemlendi. **6** kompleksinde ise 646 ($19 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 490 ($49 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) de d-d geçişinden kaynaklı iki bant gözlemlendi. Komplekslerin bozulmuş oktahedral geometrileri, ikincil nötral ligantlarla ve/veya akua ligantlarının metal atomlarına koordinasyonu ile tamamlanmaktadır. **1** kompleksinin iki boyutlu gözenekli bir koordinasyonu polimeri olduğu, **2** kompleksinde reaksiyon sırasında aif ligantının schiff bazı kompleksi elde edildiği ve bu komplekste iki boyutlu metal-su kümeleri olduğu gözlemlendi. Bir boyutlu polinükleer **3** kompleksinde yeni bir bağlanma modu gözlemlendi. **4** kompleksinin iki boyutlu bir koordinasyon polimeri olduğu ve **6** kompleksinde aif molekülünün tamamlayıcı iyon olarak bulunduğu ve bu kompleksin bir proton transfer kompleksi olduğu belirlendi.

Anahtar Kelimeler: 5-aminoizoftalik Asit, Gözenekli Koordinasyon Bileşiği, Metal-Su Kümesi, Schiff Bazı Kompleksi.

**TRANSITION METALS WITH MIXED LIGAND 5-AMINOISOPHTHALATE
COMPLEXES; SYNTHESSES, SPECTROSCOPIC, THERMAL STUDIES AND
CRYSTAL STRUCTURES**

Handan Günay

Chemistry, M.S.Thesis, 2011

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

SUMMARY

In this study, mixed ligand complexes of Mn(II), Co(II) and Ni(II) transition metal ions with 5-aminoisophthalic acid (H₂aif) were synthesized. As secondary ligands in the complexes, 2,2'-bipyridine (bpy), 1,10-phenanthroline (phen), ethylenediamin (en), im (imidazole), 4-meim (4-methylimidazole) and pka (2-pyridinecarboxyaldehyde) have been chosen. The structural and spectroscopic properties of synthesized complexes were characterized by using elemental analyses, magnetic susceptibilities, FT-IR, UV-Vis. and thermal analysis techniques (TG-DTA-DTG). Structure of complexes {[Mn₂(μ-aif)₂(bpy)₂](dmf)₂·2H₂O}_n (**1**), [Co(pmi)(H₂O)₄]·3H₂O (**2**), {[Ni(μ-aif)(H₂O)₂(en)]·3H₂O}_n (**3**), [Ni(μ-aif)(H₂O)₂(im)]_n (**4**), [Ni(aif)(H₂O)₃(phen)]·2H₂O (**5**) ve [Ni(5-meim)₆]₂(aif)₂·8H₂O (**6**) were identified by X-Ray single crystal method. Nickel complexes which are paramagnetic have two unpaired electrons. In the **1** complex, manganese has five unpaired electrons. In addition to spin magnetic moment, there is orbital contribution in complex **2**. **1** has weak bands in the electronic spectrum in an octahedral environment because of disbanded spin and orbital transitions. Electronic spectra of **2** and **6** in DMSO exhibit two absorption bands 812 (ε=13 Lmol⁻¹cm⁻¹) and 476 (ε=61 Lmol⁻¹cm⁻¹) for **2**, 646 (19 Lmol⁻¹cm⁻¹) and 490 (49 Lmol⁻¹cm⁻¹) for **6**. In the **3** complex d-d transitions didn't appeared. There are one d-d transition bands in **4** and **5** complexes, 681 nm (ε=14 Lmol⁻¹cm⁻¹) and 663 nm (ε=15 Lmol⁻¹cm⁻¹); respectively. Distorted octahedral geometries of the complexes are completed with neutral ligands and/or aqua ligands. The complex **1** is a 2D porous coordination polymer. X-ray single-crystal diffraction study reveals that compound **2** is a Schiff base complex which has 2D metal-water cluster. A new coordination mode of aif is found in 2D polymer **3** complex. Complex **4** is a two dimensional coordination polymer. In the **6** complex, aif is not coordinated to nickel ion and this complex is a proton transfer compound.

Keywords: 5-aminoisophthalic Acid, Porous Coordination Compound, Metal-Water Cluster, Schiff Base Complex.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim süresince bilgilerini ve deneyimlerini aktaran, doğru bilgiye ulaşmam için bana yol gösteren danışman hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Alper Tolga ÇOLAK'a tüm içtenliğimle teşekkür ediyorum.

Yüksek lisans çalışmalarım sırasında, komplekslerin X-ışınları tek kristal verilerinin değerlendirilmesinde, çözümünde ve yorumlanmasında büyük katkısı olan Sayın Doç. Dr. Okan Zafer YEŞİLEL'e teşekkürlerimi sunuyorum.

Komplekslerin X-ışınları tek kristal yöntemi ile yapılarının aydınlatılmasında, kristal verilerinin toplanmasında katkıda bulunan Sayın Prof. Dr. Orhan BÜYÜKGÜNGÖR, Yrd. Doç. Dr. Filiz YILMAZ ve Ersin TEMEL'e teşekkür ediyorum.

Komplekslerin IR spektrumlarının çekiminde yardımcı olan Sayın Doç. Dr. Zeki KARTAL ve Aytaç GÜNAL'a teşekkür ediyorum.

Yüksek lisans eğitimim boyunca her türlü desteğinden dolayı çalışma arkadaşım Gönül PAMUK ve Fatih ACAR'a destekleri için teşekkürlerimi sunuyorum.

Bugüne kadar beni her zaman destekleyen ve tez çalışmam süresince desteklerini ve varlıklarını her zaman yanımda hissettiğim aileme sonsuz derecede minnettarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	iv
SUMMARY	v
TEŞEKKÜR.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	xi
KISALTMALAR DİZİNİ.....	xii
1. GİRİŞ VE ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	1
1.1. Giriş	1
1.2 Önceki Çalışmalar.....	5
1.2.1 5-aminoizoftalik asitin (H ₂ aif) ligant özelliği	5
1.2.2 5-aminoizoftalat kompleksleri	8
1.2.2.1 Tek dişli 5-aminoizoftalat kompleksleri.....	8
1.2.2.2 İki dişli 5-aminoizoftalat kompleksleri.....	10
1.2.2.3 Üç dişli 5-aminoizoftalat kompleksleri	11
1.2.2.4 Dört dişli 5-aminoizoftalat kompleksleri.....	13
1.2.2.5 Beş dişli 5-aminoizoftalat kompleksleri	15
1.2.2.6 Altı dişli 5-aminoizoftalat kompleksleri.....	16
2. MATERYAL VE YÖNTEM	23
2.1 Materyal.....	23
2.2 Yöntem	23
2.3 Komplekslerin Sentezi	25
3. BULGULAR VE TARTIŞMA	28
3.1 Elementel Analiz Verileri	28
3.2 IR Spektroskopisi Çalışmaları	29
3.3 Manyetik Duyarlık ve UV-Gör. Spektroskopisi Çalışmaları.....	35
3.4 Termik Analiz Çalışmaları.....	41
3.5 X-ışınları Tek Kristal Çalışmaları.....	48

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
3.5.1 {[Mn ₂ (μ-aif) ₂ (bpy) ₂](dmf) ₂ ·2H ₂ O} _n (1) kompleksinin kristal yapısı.....	49
3.5.2 [Co(pmi)(H ₂ O) ₄]·3H ₂ O (2) kompleksinin kristal yapısı	52
3.5.3 {[Ni(μ-aif)(H ₂ O) ₂ (en)]·3H ₂ O} _n (3) kompleksinin kristal yapısı.....	55
3.5.4 [Ni(μ-aif)(H ₂ O) ₂ (im)] _n (4) kompleksinin kristal yapısı	59
3.5.5 [Ni(aif)(H ₂ O) ₃ (phen)]·2H ₂ O (5) kompleksinin kristal yapısı.....	62
3.5.6 [Ni(5-meim) ₆] ₂ (aif) ₂ ·8H ₂ O (6) kompleksinin kristal yapısı	65
4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	69
4.1 Sonuçlar	69
4.2 Öneriler	71
KAYNAKLAR DİZİNİ	72

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
1.1. (a) Hemoglobinin (b) klorofilin kimyasal yapısı.....	2
1.2. Farklı boyutlarda (1, 2 ve 3 boyutlu) koordinasyon bileşikleri.....	3
1.3. Metal-organik yapılarda supramoleküler etkileşimler.....	4
1.4. Ftalik asit, izoftalik asit ve 5-aminoizoftalik asitin yapıları.....	4
1.5. (a) Monoanyonik 5-aminoizoftalat (Haif ⁻) (b) dianyonik 5-aminoizoftala (aif ²⁻).....	6
1.6. Monoanyonik 5-aminoizoftalatın metal iyonlarına bağlanma şekilleri.....	6
1.7. Dianyonik 5-aminoizoftalatın metal iyonlarına bağlanma şekilleri.....	7
1.8. [Na ₂ (Haif) ₂ (H ₂ aif) ₂ (H ₂ O) ₆] [20] iyonik bileşiğinin yapısı.....	9
1.9. [Ni(aif)(H ₂ O) ₃ (phen)]·3H ₂ O [25] kompleksinin kristal yapısı.....	9
1.10. [Cd(Haif) ₂ (H ₂ O) ₂]·2H ₂ O [15] kompleksinin kristal yapısı.....	10
1.11. {[Co(aif)(H ₂ O) ₂ (bipy)](bipy)(dmf)} _n [26] kompleksinin kristal yapısı.....	11
1.12. [Co(Haif) ₂] _n ·3nH ₂ O [23] kompleksinin kristal yapısı.....	12
1.13. [Zn(aif)(atz)]·3H ₂ O [15] kompleksinin kristal yapısı.....	13
1.14. {[Pr ₂ (Haif) ₂ (aif)(NO ₃) ₂]·8H ₂ O} _n [33] kompleksinin molekül yapısı.....	14
1.15. [Co(aif)(H ₂ O) ₂] _n ·nH ₂ O [29] kompleksinin kristal yapısı.....	15
1.16. {[Mn(aif)(H ₂ O)]·H ₂ O} _n [35] kompleksinin kristal yapısı.....	16
1.17. [Ce ₂ (aif) ₃ (H ₂ O) ₂] _n [44] kompleksinin kristal yapısı.....	17
2.1. 6 kompleksinde proton transfer sonucu 5-meim ligantının oluşumu.....	26
2.2. H ₂ aif ile pka'nın reaksiyonu sonucu oluşan pmi ligantı.....	26
3.1. 5-aminoizoftalik asidin IR spektrumu.....	30
3.2. {[Mn ₂ (μ-aif) ₂ (bpy) ₂]·(dmf) ₂ ·2H ₂ O} _n (1) kompleksinin IR spektrumu.....	30
3.3. [Co(pmi)(H ₂ O) ₄]·3H ₂ O (2) kompleksinin IR spektrumu.....	32
3.4. {[Ni(μ-aif)(H ₂ O) ₂ (en)]·3H ₂ O} _n (3) kompleksinin IR spektrumu.....	32
3.5. [Ni(μ-aif)(H ₂ O) ₂ (im)] _n (4) kompleksinin IR spektrumu.....	33
3.6. [Ni(aif)(H ₂ O) ₃ (phen)]·2H ₂ O (5) kompleksinin IR spektrumu.....	33
3.7. [Ni(5-meim) ₆] ₂ (aif) ₂ ·8H ₂ O (6) kompleksinin IR spektrumu.....	34
3.8. {[Mn ₂ (μ-aif) ₂ (bpy) ₂]·(dmf) ₂ ·2H ₂ O} _n (1) kompleksinin UV-Gör. spektrumu.....	36
3.9. [Co(pmi)(H ₂ O) ₄]·3H ₂ O (2) kompleksinin UV-Gör. spektrumu.....	37
3.10. {[Ni(μ-aif)(H ₂ O) ₂ (en)]·3H ₂ O} _n (3) kompleksinin UV-Gör. spektrumu.....	37
3.11. [Ni(μ-aif)(H ₂ O) ₂ (im)] _n (4) kompleksinin 10 ⁻² M DMSO çözeltilisinde kaydedilen UV-Gör. spektrumu.....	38

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
3.12. $[\text{Ni}(\mu\text{-aif})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{im})]_n$ (4) kompleksinin 10^{-3}M DMSO çözeltisinde kaydedilen UV-Gör. spektrumu.	38
3.13. $[\text{Ni}(\text{aif})(\text{H}_2\text{O})_3(\text{phen})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (5) kompleksinin 10^{-2}M DMSO çözeltisinde kaydedilen UV-Gör. spektrumu.	39
3.14. $[\text{Ni}(\text{aif})(\text{H}_2\text{O})_3(\text{phen})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (5) kompleksinin 10^{-3}M DMSO çözeltisinde kaydedilen UV-Gör. spektrumu.	39
3.15. $[\text{Ni}(5\text{-meim})_6]_2(\text{aif})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (6) kompleksinin UV-Gör. spektrumu.	40
3.16. 5-aminoizoftalik asitin TG, DTG, DTA eğrileri.	42
3.17. $\{[\text{Mn}_2(\mu\text{-aif})_2(\text{bpy})_2] \cdot (\text{dmf})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (1) kompleksinin TG, DTG, DTA eğrileri.	43
3.18. $[\text{Co}(\text{pmi})(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (2) kompleksinin TG, DTG, DTA eğrileri.	43
3.19. $\{[\text{Ni}(\mu\text{-aif})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{en})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ (3) kompleksinin TG, DTG, DTA eğrileri.	44
3.20. $[\text{Ni}(\mu\text{-aif})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{im})]_n$ (4) kompleksinin TG, DTG, DTA eğrileri.	44
3.21. $[\text{Ni}(\text{aif})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (5) kompleksinin TG, DTG, DTA eğrileri.	45
3.22. $[\text{Ni}(5\text{-meim})_6]_2(\text{aif})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (6) kompleksinin TG, DTG, DTA eğrileri.	46
3.23. $\{[\text{Mn}_2(\mu\text{-aif})_2(\text{bpy})_2] \cdot (\text{dmf})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (1) kompleksinin molekül yapısı.	49
3.24. $\{[\text{Mn}_2(\mu\text{-aif})_2(\text{bpy})_2] \cdot (\text{dmf})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (1) kompleksinin gözenekli yapısı (a) bpy halkaları arasındaki $\pi \cdots \pi$ etkileşimi (b) dmf molekülleri ile aif ligandı arasındaki C-H $\cdots \pi$ etkileşimi.	51
3.25. $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{pmi})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (2) kompleksinin molekül yapısı.	53
3.26. $[\text{Co}(\text{pmi})(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (2) kompleksinde 2 boyutlu metal-su kümeleri.	54
3.27. $[\text{Co}(\text{pmi})(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (2) kompleksinde Hidrojen bağları, C-O $\cdots \pi$ ve $\pi \cdots \pi$ etkileşimleri.	54
3.28. $\{[\text{Ni}(\mu\text{-aif})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{en})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ (3) kompleksinin molekül yapısı.	56
3.29. $\{[\text{Ni}(\mu\text{-aif})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{en})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ (3) kompleksinde hidrojen bağları.	57
3.30. $[\text{Ni}(\mu\text{-aif})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{im})]_n$ (4) kompleksinin molekül yapısı.	59
3.31. $[\text{Ni}(\mu\text{-aif})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{im})]_n$ (4) kompleksinde C-O $\cdots \pi$ ve $\pi \cdots \pi$ etkileşimleri.	60
3.32. $[\text{Ni}(\mu\text{-aif})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{im})]_n$ (4) kompleksinde oluşan polimerik yapı.	61
3.33. $[\text{Ni}(\text{aif})(\text{H}_2\text{O})_3(\text{phen})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (5) kompleksinin molekül yapısı.	63
3.34. $[\text{Ni}(\text{aif})(\text{H}_2\text{O})_3(\text{phen})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (5) kompleksinde C-H $\cdots \pi$ ve $\pi \cdots \pi$ etkileşimleri.	64
3.35. $[\text{Ni}(5\text{-meim})_6]_2(\text{aif})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (6) kompleksinin simetrik biriminin molekül yapısı.	65
3.36. $[\text{Ni}(5\text{-meim})_6]_2(\text{aif})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (6) kompleksinde hidrojen bağları aracılığı ile $[\text{Ni}(5\text{-meim})_6]^{2+}$ katyonu ve aif^{2-} anyonunu içeren iki tabakalı yapısının oluşumu.	66
3.37. B tabakasındaki aif hidrat molekülleri arasında hidrojen bağları sonucu su kümelerinin oluşumu ((i) x+1, y, z; (ii) x-1, y, z; (iii) x, y-1, z).	66
3.38. (6) kompleksinde hidrojen bağları ile 3 boyutlu supramoleküler yapının oluşumu.	67

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
1.1. Dört dişli dianyonik 5-aminoizoftalat kompleksleri.	14
1.2. Beş dişli dianyonik 5-aminoizoftalat kompleksleri.....	15
1.3. Altı dişli dianyonik 5-aminoizoftalat kompleksleri.	16
1.4. 5-aminoizoftalik asit ile yapılan çalışmalar ve kullanılan yöntemler.....	18
2.1. Komplekslerin sentezinde kullanılan organik ligantlar ve özellikleri.....	27
3.1. Komplekslerin molekül ağırlıkları, renk ve elementel analiz sonuçları.....	28
3.2. Komplekslerin karakteristik IR titreşim değerleri.....	35
3.3. Komplekslerin manyetik moment verileri.....	36
3.4. 5-aminoizoftalat komplekslerinin UV-Gör. verileri.....	41
3.5. Tüm komplekslerin TGA eğrilerinden elde edilen termoanalitik sonuçlar.....	47
3.6. Komplekslerin kristal verileri.	48
3.7. $\{[\text{Mn}_2(\mu\text{-aif})_2(\text{bpy})_2] \cdot (\text{dmf})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (1) kompleksinin bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağ geometrileri.	52
3.8. $[\text{Co}(\text{pmi})(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (2) kompleksinin bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağ geometrileri.....	55
3.9. $\{[\text{Ni}(\mu\text{-aif})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{en})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ (3) kompleksinin bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağ geometrileri.	58
3.10. $[\text{Ni}(\mu\text{-aif})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{im})]_n$ (4) kompleksinin bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağ geometrileri.....	62
3.11. $[\text{Ni}(\text{aif})(\text{H}_2\text{O})_3(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (5) kompleksinin bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağ geometrileri.	64
3.12. $[\text{Ni}(5\text{-meim})_6]_2(\text{aif})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (6) kompleksinin bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağ geometrileri.	68

KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
4-meim	4-metilimidazol
atm	Atmosfer
BM	Bohr manyetonu
bpy	2,2'-bipiridin
Den.	Deneysel
DMSO	Dimetilsülfoksit
DTA	Diferansiyel termal analiz
DTG	Diferansiyel termogravimetri
en	Etilendiamin
etOH	Etanol
HT	Hidrotermal yöntem
H ₂ aif	5-aminoizoftalik asit
H ₂ pmi	5-(piridin-2-ilmetilenamino)izoftalik asit
im	imidazol
K	Kelvin
MA	Molekül ağırlığı
meOH	Metanol
NH ₃	Amonyak
phen	1,10-fenantrolin
pka	2-piridinkarboksialdehit
Teo.	Teorik
TGA	Termogravimetrik analiz

1. GİRİŞ VE ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

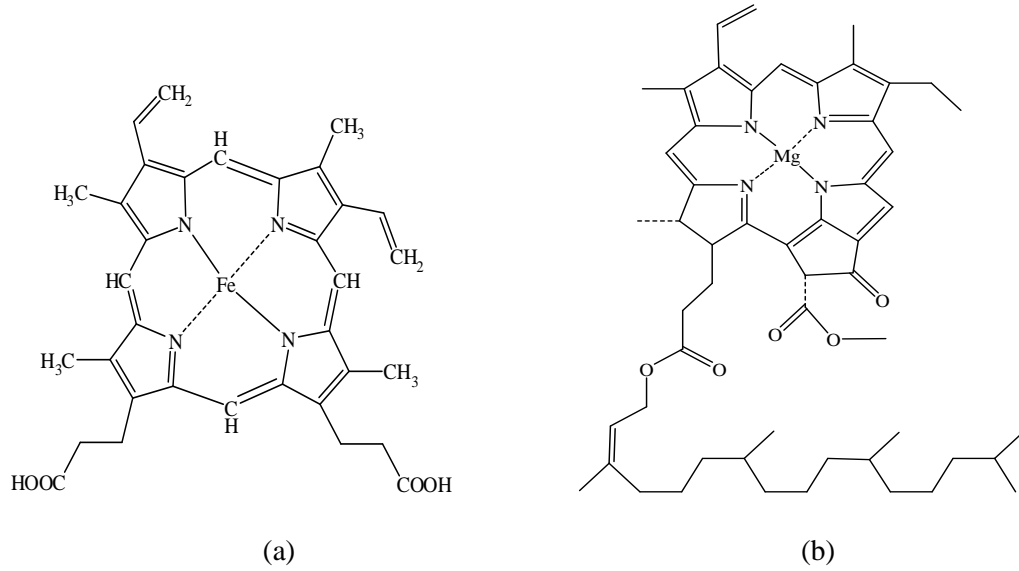
1.1 Giriş

Metal iyonlarının, ligant adı verilen elektron çifti verici moleküllerle oluşturduğu kompleks bileşiklerin özelliklerini inceleyen bilim dalına koordinasyon kimyası denir. Koordinasyon bileşiklerinde, bir metal iyonu, elektron verici (donör) grup ile bağ oluşturmuş durumdadır. Koordinasyon bileşiği oluşum reaksiyonu, ortaklaşa kullanılmak üzere merkez atomunun elektron çifti alıcı, ligantların ise elektron çifti verici oldukları dikkate alınırsa, bir Lewis asit-baz reaksiyonu olarak düşünülebilir [1]. Kompleksler genellikle bütün metaller tarafından oluşturulabilirler. Bilinen çok sayıda ligant olmasına rağmen metal ile birleşebilen donör atomların sayısı azdır. Bunların en çok bilinenleri ve geniş ölçüde incelenmiş olanları azot, oksijen ve kükürttür [2].

Kompleks bileşiklerin diğer adıyla koordinasyon bileşiklerinin yapı ve özelliklerinin incelenmesi, bilim ve teknikte gün geçtikçe önem kazanmaktadır. Koordinasyon bileşikleri ilaç sanayisinde, tıpta, suların sertliğinin giderilmesinde, antioksidan, dezenfektan ve stabilizatör maddelerin sentezinde, metalurjide, ağır metallerin geri kazanımı veya çevresel örneklerden temizlenmesinde, roket yakıtı hazırlanmasında ve bunlardan başka birçok alanda bu bileşiklerden büyük ölçüde yararlanılmakta ve yeni sentezlerinin yapılması yönündeki çalışmalar yoğun bir şekilde devam etmektedir [3]. Biyolojik sistemlerde koordinasyon bileşikleri çok büyük bir öneme sahiptir. Hemoglobin ve klorofil bunun tipik örnekleridir. Bilindiği gibi hemoglobinin oksijen taşımadaki rolü ve klorofilin yeşil bitkilerde oksijen üretmesindeki fonksiyonu hayati derecede önemlidir. Hemoglobin Fe^{2+} iyonunun porfirin ile yaptığı bir komplekstir. Miyogloblin, klorofil ve vitamin B12'de benzer öneme sahip koordinasyon bileşiklerindedir (Şekil 1.1) [4].

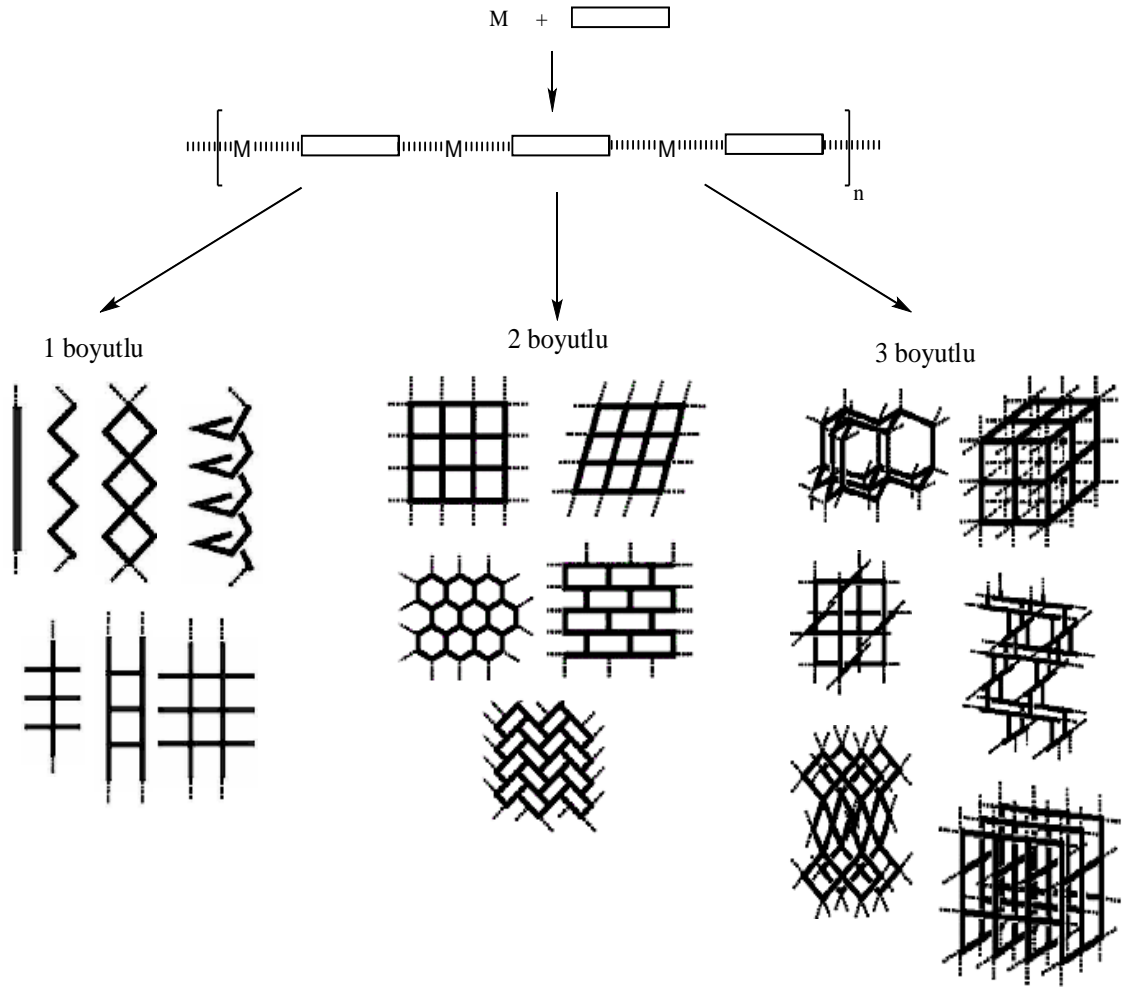
Koordinasyon bileşiklerinin yapılarının aydınlatılmasında başta X-ışınları tek kristal analizi, NMR, FT-IR, UV-görünür, magnetik duyarlık, elementel analiz, MS, TG-DTA-DTG gibi yöntemler kullanılmaktadır. X-ışınları tek kristal yöntemi sayesinde sentezlenen koordinasyon bileşiğinin molekül yapısı ve fiziksel özellikleri elde edilebilir. Molekülün titreşim frekansları IR bölgesinde spektrum vermektedir. IR spektroskopisi ile kompleksin yapısında bulunan fonksiyonel grupların karakteristik titreşim frekansları belirlenir. Bir molekül veya atomda dış kabuktaki geçişler görünür bölge ve mor ötesi bölgede spektrum vermektedirler. Bu spektrum sayesinde komplekste meydana gelen elektronik geçişleri ve bu geçişlere karşılık gelen λ_{maks} değerleri hakkında bilgi edinilebilir. Manyetik duyarlık ölçümleri ile koordinasyon bileşiğindeki metal iyonunun eşleşmemiş elektron sayısı ve manyetik

özellikleri belirlenebilmektedir. Termik analiz teknikleri (TG, DTG, DTA) ile maddeye kontrollü sıcaklık programı uygulanıp, kompleksin yapısından ayrılan grupları, termik kararlılıkları, bozunma basamaklarına ait kinetik verileri belirlenebilmektedir. Elementel analiz ile de bileşiğin yapısında bulunan C, H ve N atomlarının yüzde miktarları belirlenebilir.



Şekil 1.1 (a) Hemoglobinin (b) klorofilin kimyasal yapısı.

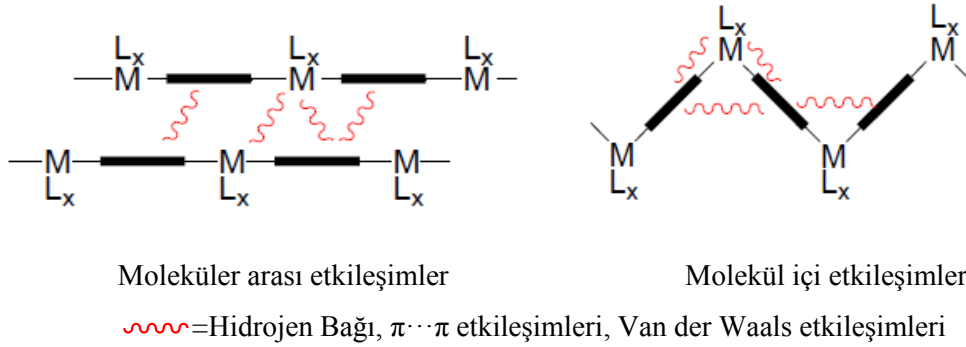
Bir geçiş metal iyonu genelde, koordinasyon polimerlerinin yapımında esnek bağlantılar üretmek için kullanılmaktadır. Metal iyonuna ve metalin değerliğine bağlı olarak, çeşitli koordinasyon geometrileri bulunmaktadır (tetrahedral, oktahedral, kare piramidal, üçgen bipiramidal, üçgen çiftprizma v.b. geometriler) [5]. Koordinasyon bileşikleri, kullanılan metal atomuna ve liganta bağlı olarak farklı boyutlarda sentezlenebilmektedir (Şekil 1.2).



Şekil 1.2 Farklı boyutlarda (1, 2 ve 3 boyutlu) koordinasyon bileşikleri.

: Ligant

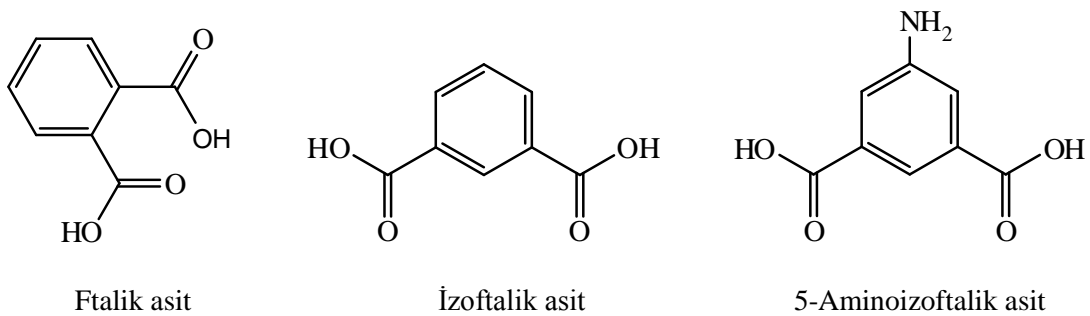
Son yıllarda bilim adamları tarafından çok sayıda değişik yapıda ve boyutta koordinasyon bileşikleri, özellikle polimerlerin bir üyesi olan, metal iyonları ve organik köprü ligantlardan oluşan koordinasyon polimerleri sentezlenmiştir. Değişik boyutlarda supramoleküler koordinasyon bileşiklerinin oluşumunda başta hidrojen bağları olmak üzere, C-H \cdots π ve $\pi\cdots\pi$ etkileşimleri de (Şekil 1.3) önemli role sahiptirler.



Şekil 1.3 Metal-organik yapılarda supramoleküler etkileşimler.

Karboksilik asitler yapılarında karbonil ve alkol grubu bulunduran organik asitlerdir, $C(=O)OH$ formülüne sahiptirler, bu genelde $-COOH$ veya CO_2H olarak yazılır. Karboksilik asitler Bronsted asitleridir, yani proton vericileridir. Karboksilik asitlerin tuz ve anyonlarına karboksilat denir. Karboksilik asitler polar moleküllerdir ve birbirleriyle hidrojen bağları oluşturabilirler.

Halkalı dikarboksilik asitler, yapılarında bulundurdıkları iki karboksilik asit grubundaki dört oksijen atomu ile kolaylıkla polinükleer kompleksler verebilen çok yönlü ve değişken ligantlardır. Ftalik asitler de bu türden asitlerdir (Şekil 1.4). Bu asitler yapılarında bulunan dört donör atom sayesinde çok çeşitli koordinasyon modlarında kompleksler verebilmektedir. Bu asitlerle kompleksler elde edilirken sadece bir asit ve metal kullanılmamakta, çok değişik ve yapılarında özellikle N, O, S donör atomlarını içeren organik ligantlar da kullanılabilir. Özellikle piridin türevleri, diaminler, imidazoller, tiyoller, kinolinler vb. organik grupların kullanıldığı görülmektedir. Bu bileşikler sentezlenirken genellikle metallerin klorür, nitrat, asetat, sülfat ya da perklorat tuzları kullanılmaktadır.



Şekil 1.4 Ftalik asit, izoftalik asit ve 5-aminoizoftalik asitin yapıları.

5-aminoizoftalik asit (5-amino-1,3-benzendikarboksilik asit) (H_2aif) bir dikarboksilik asit olan ftalik asitin türevidir. Mononükleer yapıda bulunan yalnızca 6 kompleks olup bunların üç tanesi kristal, 2 tanesi amorf haldedir [15,24,25,27,49,50]. İyonik kompleksleri ise hiç bulunmamaktadır. Bu asit koordinasyon kimyasında yeni keşfedilmiş ve bu zamana kadar sadece 52'si kristal 2'si amorf olmak üzere yalnızca 54 bileşiği elde edilebilmiştir. Araştırmacılar bu bileşiklerin floresans, fosforesans, katalizör, manyetik, termik özelliklerini araştırmışlardır.

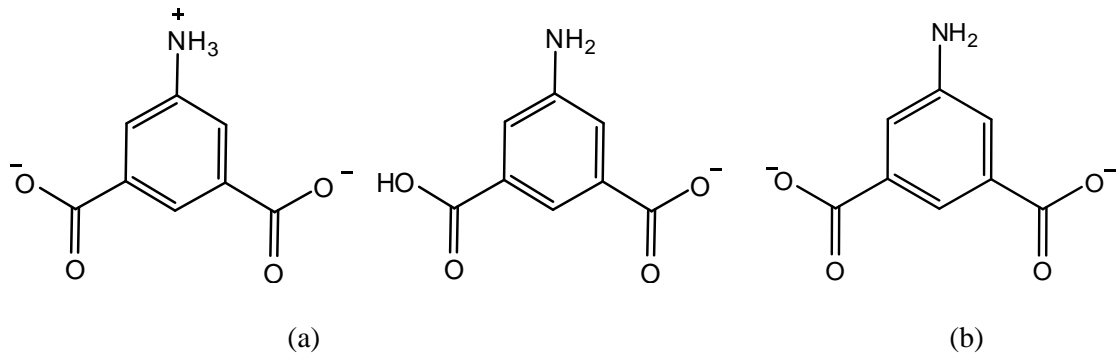
Tez kapsamında bazı birinci sıra geçiş metalleri ile karışık ligantlı 5-aminoizoftalat komplekslerinin sentezi ve yapılarının elementel analiz, manyetik duyarlık ölçümleri, IR ve UV-görünür bölge spektroskopisi, termik analiz (TG-DTG-DTA) ve X-ışını tek kristal yöntemleriyle aydınlatılması amaçlanmıştır.

1.2 Önceki Çalışmalar

1.2.1 5-aminoizoftalik asitin (H_2aif) ligant özelliği

H_2aif , yapısında bulunan iki karboksilik asit grubundaki dört oksijen ve benzen halkasına bağlı amin grubundaki azot atomu ile kolaylıkla kompleks bileşikler oluşturabilmektedir. H_2aif oluşturduğu kompleks bileşiklerde genelde köprü ligant görevi görmektedir. Bu sebeple kristal halde bileşiklerini elde etmek bir hayli zordur. Literatürde bulunan kristal yapıdaki monoanyonik ve dianyonik komplekslerinin çoğu polinükleer yapıdadır. 5-aminoizoftalik asit kompleksleri kolon hazırlanmasında [6], voltametrik demir analizinde [7,8], nanotüp hazırlanmasında [9], organoregülatör yapımında [10], ferrosen oluşumunda [11] ve polimerik malzeme yapımında [12] kullanılmaktadır.

5-aminoizoftalik asit yapısında bulundurduğu karboksil grupları ve amino grubu nedeniyle koordinasyon kimyası açısından önemli bir liganttır. Reaksiyon ortamı yeterince bazik olduğunda H_2aif 'deki karboksil gruplarından bir hidrojen uzaklaşması ile [13-15] ya da karboksil grubundaki iki hidrojenin uzaklaşması ve amino grubuna bir hidrojen bağlanması ile [16,17] monoanyonik 5-aminoizoftalat ($Haif^-$) oluşmaktadır. H_2aif 'nin karboksil gruplarındaki hidrojenlerin uzaklaşması [15,18,19] ile dianyonik 5-aminoizoftalat (aif^{2-}) oluşmaktadır (Şekil 1.5).

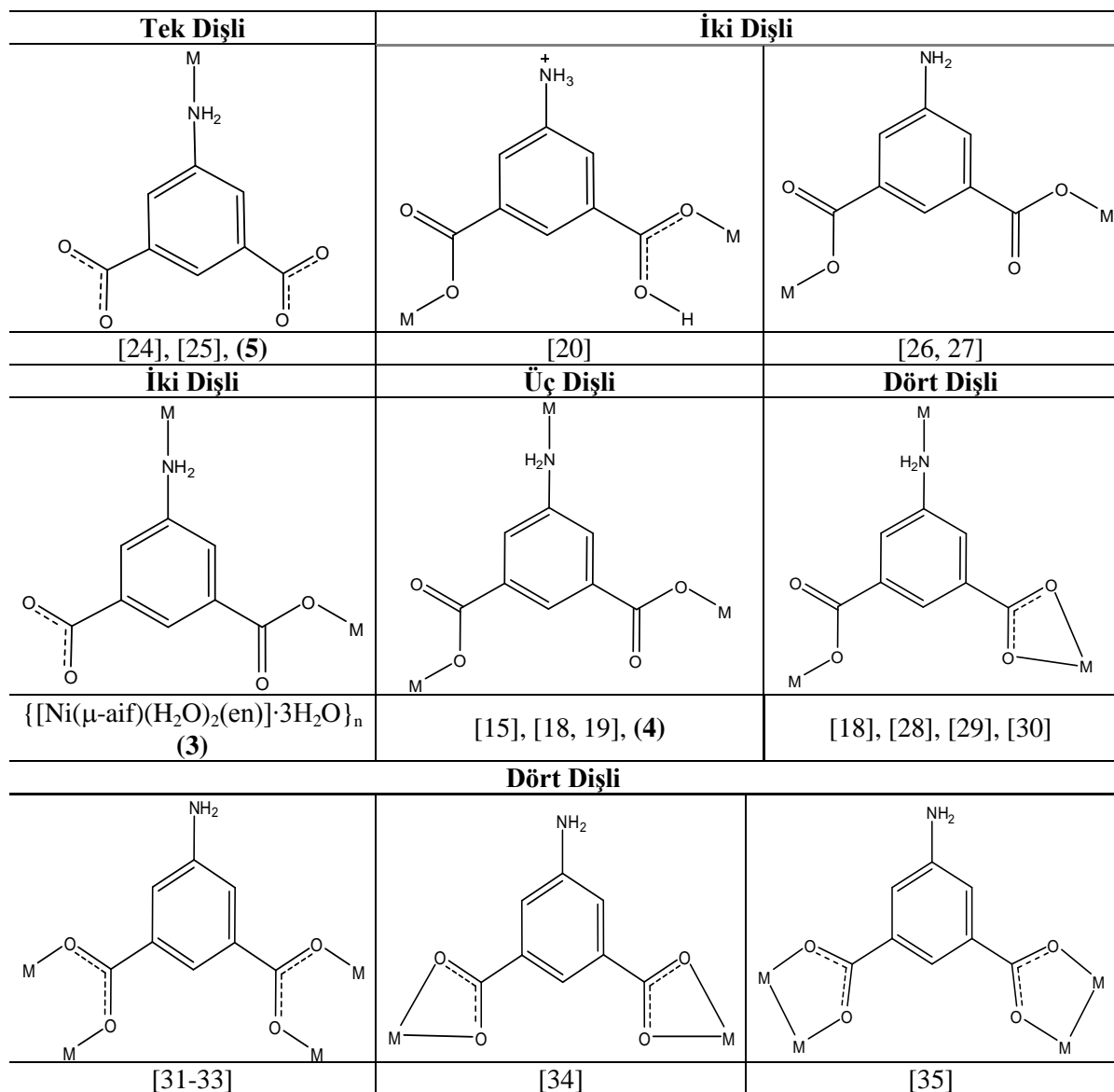


Şekil 1.5 (a) Monoanyonik 5-aminoizoftalat (Haif) (b) dianyonik 5-aminoizoftalat (aif^{2-}).

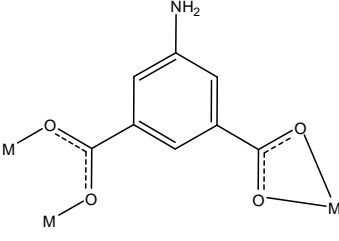
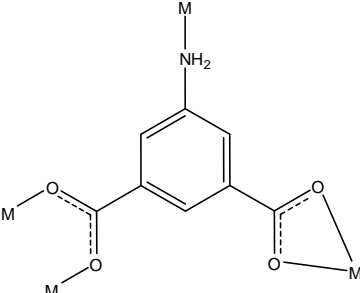
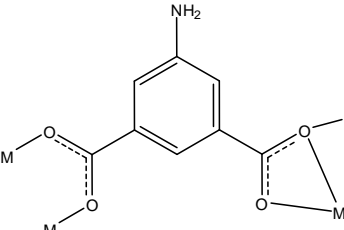
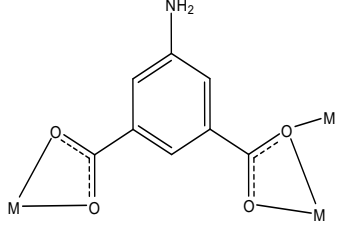
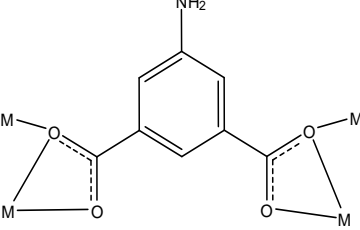
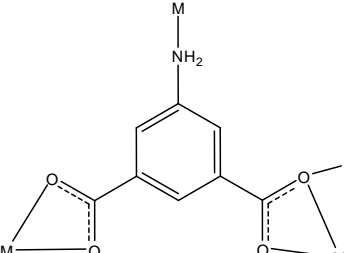
5-aminoizoftalat metal iyonuna amino grubundan ve iki karboksilat grubundan bağlanarak tek dişli, iki dişli ve çok dişli olarak koordine olabilmektedir. Bugüne kadar sentezlenen komplekslerde aif ligantının metal iyonuna 21 farklı şekilde koordine olduğu görülmektedir (Şekil 1.6 ve 1.7).

Tek Dişli	İki Dişli	
<p>[20]</p>	<p>[13-15], [21]</p>	<p>[20]</p>
Üç Dişli		Dört Dişli
<p>[22]</p>	<p>[23]</p>	<p>[16, 17]</p>

Şekil 1.6 Monoanyonik 5-aminoizoftalatın metal iyonlarına bağlanma şekilleri.



Şekil 1.7 Dianyonik 5-aminoizoftalatın metal iyonlarına bağlanma şekilleri.

Dört Dişli	Beş Dişli	
		
[22], [36], [37], (1)	[18], [23], [35], [38-41]	[32, 33], [42-45]
Beş Dişli	Altı Dişli	
		
[22], [36], [46]	[42-45]	[47, 48]

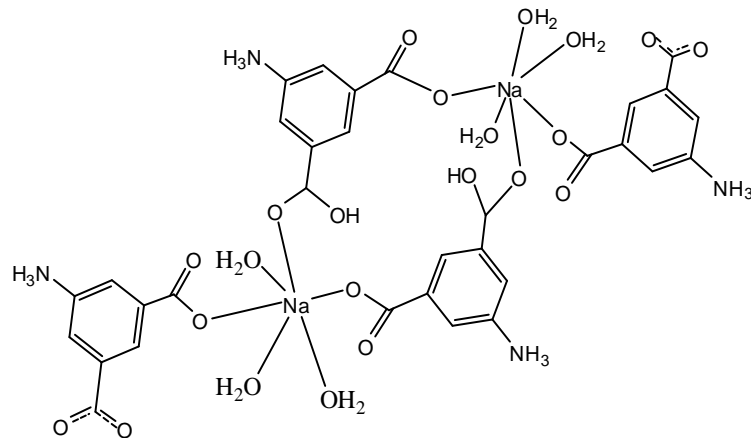
Şekil 1.7 (devam).

1.2.2 5-aminoizoftalat kompleksleri

Literatürde aif ligantının geçiş ve iç geçiş metalleriyle 54 kompleksi bulunmaktadır. Bu komplekslerde aif ligandı monoanyonik yada dianyonik şekilleriyle metal iyonlarına tek, iki, üç, dört, beş ve altı dişli ligant olarak koordine olmuştur.

1.2.2.1 Tek dişli 5-aminoizoftalat kompleksleri

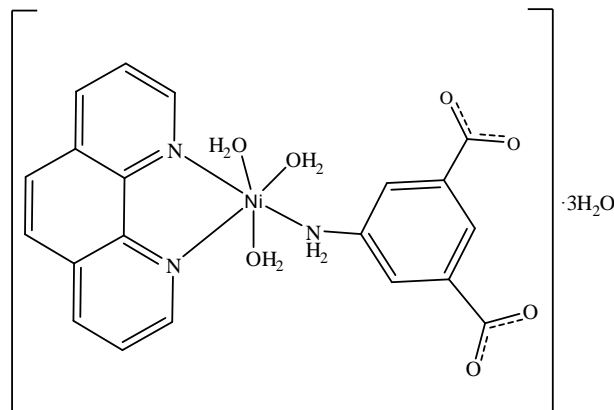
Monoanyonik 5-aminoizoftalatın tek dişli ligant olarak metal iyonuna koordine olduğu tek bileşik $[\text{Na}_2(\text{Haif})_2(\text{H}_2\text{aif})_2(\text{H}_2\text{O})_6]$ [20] iyonik bileşiğidir (Şekil 1.8).



Şekil 1.8 $[\text{Na}_2(\text{Haif})_2(\text{H}_2\text{aif})_2(\text{H}_2\text{O})_6]$ [20] iyonik bileşiğinin yapısı.

Tek çekirdekli $[\text{Co}(\text{aif})(\text{H}_2\text{O})_3(\text{phen})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [24], $[\text{Ni}(\text{aif})(\text{H}_2\text{O})_3(\text{phen})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [25] ve $[\text{Ni}(\text{aif})(\text{H}_2\text{O})_3(\text{phen})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**5**) komplekslerinde dianyonik aif ligandı, metal iyonlarına amino grubundaki azottan tek dişli bağlanmıştır. Hepsi oda sıcaklığında sentezlenen oktahedral geometrili bu üç komplekste metal iyonlarına phen ligantının çift dişli koordine olduğu gözlenmiştir.

$[\text{Ni}(\text{aif})(\text{H}_2\text{O})_3(\text{phen})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [25] kompleksinde Ni(II) iyonuna, çift dişli phen ligandı, aif ligantının amino grubundan bir azot atomu ve üç akua ligantının oksijen atomları koordine olması sonucu oktahedral yapı oluşmaktadır (Şekil 1.9). Ni(II) iyonuna koordine olan ve olmayan su molekülleri arasındaki N-H \cdots O ve O-H \cdots O tipi hidrojen bağları ile üç boyutlu supramoleküler yapı oluşmuştur.

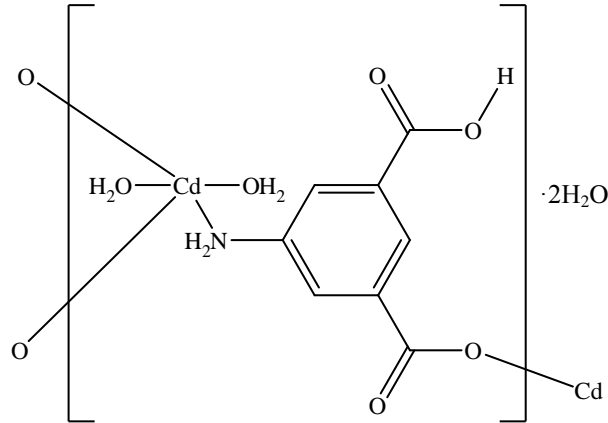


Şekil 1.9 $[\text{Ni}(\text{aif})(\text{H}_2\text{O})_3(\text{phen})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [25] kompleksinin kristal yapısı.

1.2.2.2 İki dişli 5-aminoizoftalat kompleksleri

Monoanyonik iki dişli 5-aminoizoftalat komplekslerinde, aif ligantı metal iyonuna karboksilat oksijeninden ve amino grubundaki azot atomundan bağlanmıştır. Monoanyonik Haif ligantının metal iyonuna iki dişli ligant olarak koordine olduğu kompleksler $[\text{Co}(\text{Haif})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$ [13], $\{[\text{Cu}(\text{Haif})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ [14], $[\text{Cd}(\text{Haif})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [15] ve $[\text{Sm}(\text{aif})(\text{Haif})(\text{phen})]_n$ [22] kompleksleridir.

Monoanyonik Haif ligantının metal iyonuna iki dişli ligant olarak koordine olduğu komplekslerden $[\text{Cd}(\text{Haif})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [15] kompleksi incelendiğinde, 5-aminoizoftalatın metal iyonuna, amino grubundaki azot atomundan tek dişli ve karboksilat grubundaki oksijen atomundan tek dişli olmak üzere iki dişli köprü ligant olarak koordine olduğu görülmüştür. Polinükleer ve iki boyutlu olan bu kompleksin geometrik yapısı bozulmuş oktahedraldir (Şekil 1.10). Hidrojen bağları ve $\pi \cdots \pi$ etkileşimleri ile üç boyutlu supramoleküler yapı oluşmaktadır. Bu çalışmada kompleksin katı halde fotoluminesans özellikleri araştırılmış ve mavi görünür bölgede emisyon yaptığı belirlenmiştir.

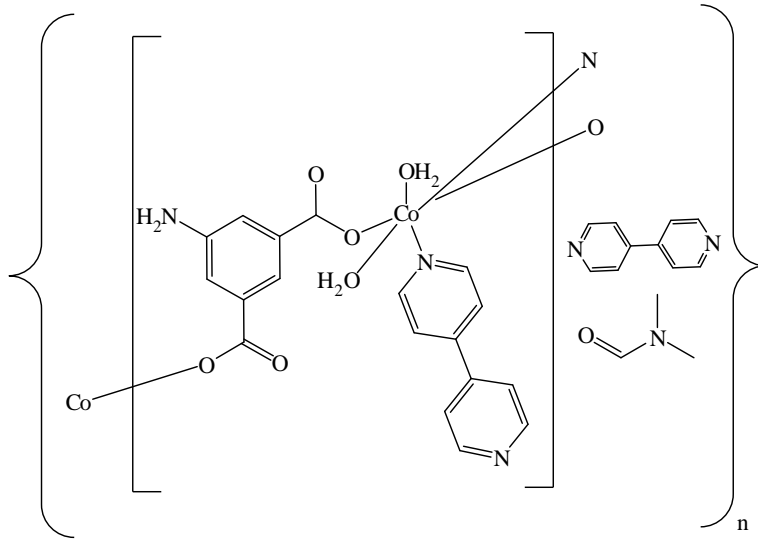


Şekil 1.10 $[\text{Cd}(\text{Haif})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [15] kompleksinin kristal yapısı.

$[\text{Na}_2(\text{Haif})_2(\text{H}_2\text{aif})_2(\text{H}_2\text{O})_6]$ [20], $\{[\text{Co}(\text{aif})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{bipy})](\text{bipy})(\text{dmf})\}_n$ [26] ve $\{[\text{Ni}(\text{aif})(\text{H}_2\text{O})_3(\text{en})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**3**) komplekslerinde dianyonik 5-aminoizoftalat anyonu metal iyonuna iki dişli ligant olarak koordine olmuştur.

$\{[\text{Co}(\text{aif})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{bipy})](\text{bipy})(\text{dmf})\}_n$ [26] kompleksinde Co(II) iyonuna, birim hücrede aif ligantının karboksilat grubundaki oksijen atomundan tek dişli ve bpy ligantının azotundan tek dişli, komşu birimdeki aif ligantının karboksilat oksijeninden tek dişli ve bpy ligantının

azotundan tek dişli olmak üzere dört dişli ligant olarak koordine olmuş ve iki akua molekülünün koordinasyonu ile oktahedral yapı tamamlanmıştır (Şekil 1.11).

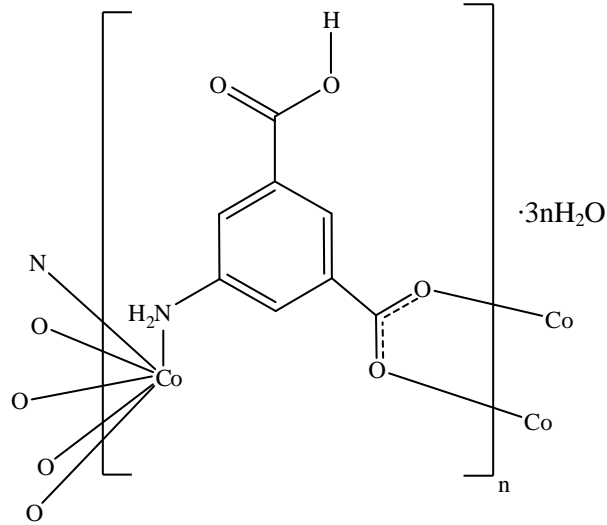


Şekil 1.11 {[Co(aif)(H₂O)₂(bipy)](bipy)(dmf)}_n [26] kompleksinin kristal yapısı.

1.2.2.3 Üç dişli 5-aminoizoftalat kompleksleri

Monoanyonik üç dişli Haif komplekslerinde aif'nin anyonik karboksilat oksijeninden ve/veya amino grubundaki azot atomundan metal iyonuna bağlanmaktadır. Haif 'nin üç dişli ligant metal iyonuna koordine olduğu kompleksler [La(aif)(Haif)(H₂O)₂].H₂O [22] ve [Co(Haif)₂]_n.3nH₂O [23] kompleksleridir.

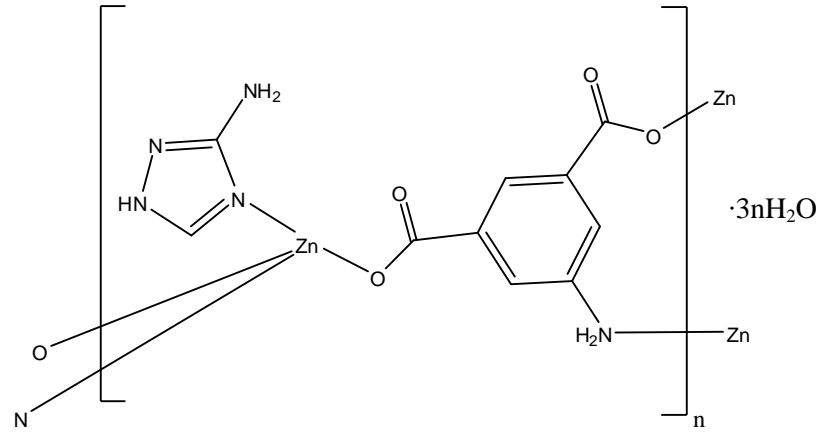
Hidrotermal yöntemle sentezlenen ve X-ışınları tek kristal yöntemi ile yapısı aydınlatılan [Co(Haif)₂]_n.3nH₂O [23] kompleksinde 5-aminoizoftalat, metal iyonuna ikincil bir ligant olmadan koordine olmuştur. Co(II) katyonu aif'nin amino grubundaki azottan ve bir karboksilat grubundan iki dişli olarak bir kobalt iyonuna bağlanmıştır. Gözenekli koordinasyon polimeri olan bu kompleksin geometrisi bozulmuş oktahedral geometrilidir (Şekil 1.12). Bu kompleksin düşük sıcaklıkta (3,5 K) manyetik özellikleri incelenmiş ve metal merkezleri arasında zayıf antiferromanyetik etkileşimler olduğu belirlenmiştir. Bir boyutlu bu koordinasyon polimerinde hidrojen bağları aracılığı ile üç boyutlu supramoleküler yapı oluşmuştur.



Şekil 1.12 $[Co(Haif)_2]_n \cdot 3nH_2O$ [23] kompleksinin kristal yapısı.

Dianyonik aif ligantının metal iyonuna 3 dişli koordine olduğu komplekslerin hepsi aynı bağlanma moduna sahiptir. Bu grubun tüm komplekslerinde aif ligantı metal iyonuna, iki karboksilat grubundaki birer oksijenden birer metal iyonuna iki dişli ve amino grubundaki azot atomundan tek dişli olmak üzere üç dişli ligant olarak bağlanmıştır. Aif²⁻'nin metal iyonuna dianyonik 3 dişli ligant olarak koordine olduğu kompleksler $[Zn(aif)(atz)] \cdot 3H_2O$ [15], $[Zn(aif)(H_2O)_n]$ [18] ve $[Zn(aif)(H_2O)(bipy)_{0,5}]_n \cdot 0,75nH_2O$ [19] kompleksleridir.

Polinükleer $[Zn(aif)(atz)] \cdot 3H_2O$ kompleksinin yapısı bozulmuş tetrahedraldir. Aif ligantı yapıda köprü ligant durumundadır. İkincil ligant olarak yapıya atz girmiştir. Komplekste aif anyonu metal iyonuna, iki karboksilat grubundaki birer oksijenden Zn(II) iyonlarına tek dişli ve amino grubunun azotundan metal iyonuna tek dişli olmak üzere üç metali bağlayan üç dişli köprü ligant olarak bağlanmıştır (Şekil 1.13). Hidrojen bağları ve $\pi \cdots \pi$ etkileşimleri ile üç boyutlu supramoleküler yapı oluşmaktadır. Bu çalışmada kompleksin katı halde fotoluminesans özellikleri araştırılmış ve mavi görünür bölgede emisyon yaptığı belirlenmiştir.



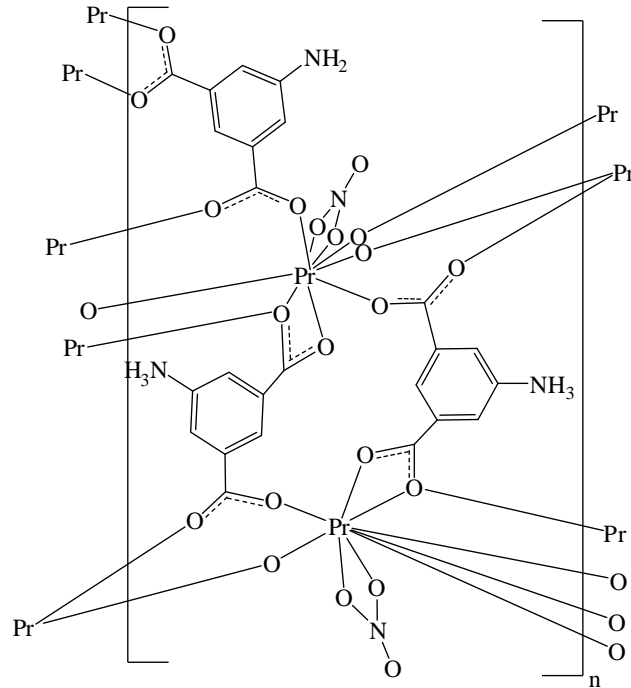
Şekil 1.13 $[Zn(aif)(atz)] \cdot 3H_2O$ [15] kompleksinin kristal yapısı.

1.2.2.4 Dört dişli 5-aminoizoftalat kompleksleri

$\{[Pr_2(Haif)_2(aif)(NO_3)_2] \cdot 8H_2O\}_n$ [33] kompleksi hem monoanyonik hem de dianyonik davranış göstermektedir ve aynı zamanda dört dişli ve beş dişli monoanyonik özellik gösteren tek komplekstir.

Polinükleer yapıda bulunan bu komplekste dianyonik aif ligantı metal iyonuna, iki karboksilat grubundaki dört oksijen atomlarının her birinden tek dişli olmak üzere dört dişli ligant olarak Pr iyonuna dört dişli ligant olarak koordine olmuştur.

Ligantın metal iyonuna beş dişli olarak koordine olduğu durumda ise monoanyonik aif ligantı, bir karboksilat grubundaki iki oksijenden tek dişli olarak iki metale ve diğer karboksilat grubundaki oksijenlerden birisi bir metale tek dişli diğeri ise iki metale çift dişli ligant olarak bağlanmıştır. 3 boyutlu gözenekli koordinasyon polimeri olan bu kompleks hidrotermal yöntemle sentezlenmiştir. Gözeneklerin boyutları incelenip 77 K ve 1 atm'de 287 mg/g N_2 molekülünü bu boşluklara absorbe edebileceği gözlenmiştir (Şekil 1.14). X-ışınları toz yöntemi ölçümleri de gözenekleri dolduracak konuk moleküllerin küçük çözücü molekülleri (su, metanol ve etanol gibi) olabileceğini göstermiştir.



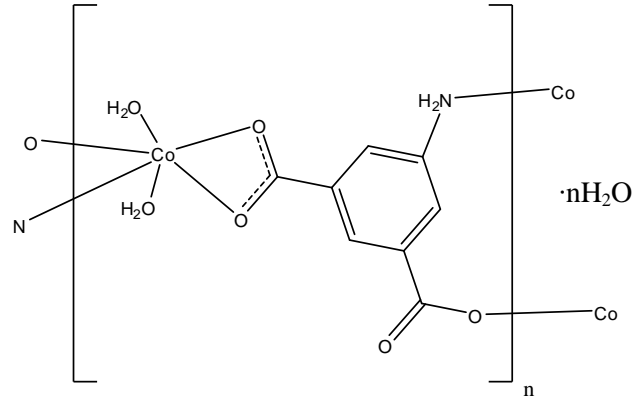
Şekil 1.14 {[Pr₂(Haif)₂(aif)(NO₃)₂]·8H₂O}_n [33] kompleksinin molekül yapısı.

Dianyonik aif ligantının metal iyonlarına dört dişli ligant olarak koordine olduğu tüm kompleksler Çizelge 1.1’de gösterilmektedir.

Çizelge 1.1 Dört dişli dianyonik 5-aminoizoftalat kompleksleri.

Kompleksler	Kaynaklar	Kompleksler	Kaynaklar
[Co(aif)(H ₂ O) ₂] _n	[7]	[Nd ₂ (aif) ₃ ·4H ₂ O] _n	[32]
[Ni(aif)(H ₂ O) ₂] _n	[18]	{Pr ₂ (aif) ₃ (H ₂ O) ₂ ·3H ₂ O} _n	[33]
{[La(aif)(Haif)(H ₂ O) ₂]·H ₂ O} _n	[22]	{Pr ₂ (Haif) ₂ (aif)(NO ₃) ₂ ·8H ₂ O} _n	[33]
[Sm(aif)(Haif)(phen)] _n	[22]	{Pr ₂ (Haif) ₂ (aif)(NO ₃) ₂ ·8H ₂ O} _n	[33]
[Co(aif)(H ₂ O) ₂] _n ·nH ₂ O	[29]	{[Ca(aif)(H ₂ O) ₄]·H ₂ O} _n	[34]
[Mn(aif)(dmf)] _n	[31]	[Cu(aif)(dmf)] _n	[35]

[Co(aif)(H₂O)₂]_n·nH₂O [29] kompleksinde, aif ligantı üç Co(II) iyonu arasında köprü olarak davranmıştır. Aif ligantı metal iyonuna, bir karboksilat grubundaki iki oksijenden tek dişli olarak iki Co(II) iyonuna iki dişli, diğer karboksilat grubundaki tek bir oksijenden bir Co(II) iyonuna tek dişli ve amino grubundan tek dişli ligant olmak üzere dört dişli ligant olarak koordine olmuştur (Şekil 1.15). Oda sıcaklığında sentezlenen bu bileşik bir boyutlu bir koordinasyon polimeridir. Hidrojen bağı, C-H···π ve C-O···π etkileşimleri ile üç boyutlu supramoleküler yapı oluşmuştur.



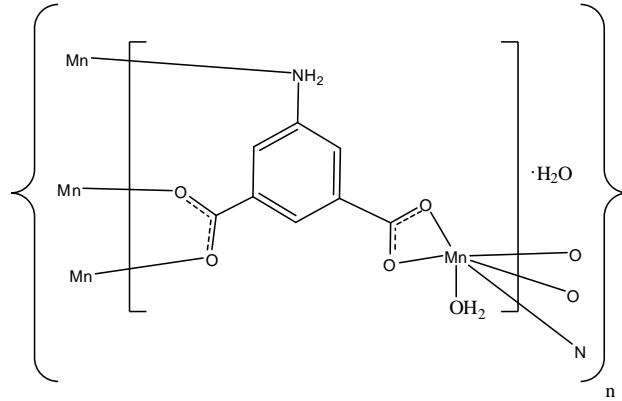
Şekil 1.15 $[\text{Co}(\text{aif})(\text{H}_2\text{O})_2]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [29] kompleksinin kristal yapısı.

1.2.2.5 Beş dişli 5-aminoizoftalat kompleksleri

Çizelge 1.2 Beş dişli dianyonik 5-aminoizoftalat kompleksleri.

Kompleksler	Kaynaklar	Kompleksler	Kaynaklar
$[\text{Co}(\text{aif})(\text{H}_2\text{O})]_n$	[18]	$[\text{Co}(\text{aif})(\text{H}_2\text{O})]_n$	[40]
$[\text{Sm}(\text{aif})(\text{Haif})(\text{phen})]_n$	[22]	$[\text{Co}(\text{aif})(\text{H}_2\text{O})]_n \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$	[40]
$[\text{Co}(\text{aif})(\text{H}_2\text{O})]_n$	[23]	$\{[\text{Fe}(\text{aif})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$	[41]
$[\text{Nd}_2(\text{aif})_3 4\text{H}_2\text{O}]_n$	[32]	$[\text{La}(\text{aif})_{1.5}(\text{H}_2\text{O})]_n$	[42]
$\{\text{Pr}_2(\text{aif})_3(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$	[33]	$[\text{Pr}(\text{aif})_{1.5}(\text{H}_2\text{O})]_n$	[43]
$\{[\text{Mn}(\text{aif})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$	[35]	$[\text{Ce}_2(\text{aif})_3(\text{H}_2\text{O})_2]_n$	[44]
$[\text{Mn}(\text{aif})(\text{H}_2\text{O})]_n \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$	[38]	$[\text{La}_2(\text{aif})_3(\text{H}_2\text{O})_2]_n$	[45]
$\{[\text{Mn}(\text{aif})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$	[39]	$[\text{Cd}(\text{aif})(\text{bpy})]_n \cdot n\text{bpy}$	[46]

$\{[\text{Mn}(\text{aif})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ [35] kompleksinde aif ligandı metal iyonuna, bir karboksilat grubundaki iki oksijen atomundan bir metal iyonuna çift dişli, diğer karboksilat grubundaki iki oksijen atomundan komşu birimlerdeki iki metal iyonuna iki dişli ve amino grubundaki azot atomundan tek dişli olmak üzere beş dişli ligant olarak koordine olmuştur (Şekil 1.16). Polinükleer yapıdaki bu kompleks iki boyutludur.



Şekil 1.16 {[Mn(aif)(H₂O)]·H₂O}_n [35] kompleksinin kristal yapısı.

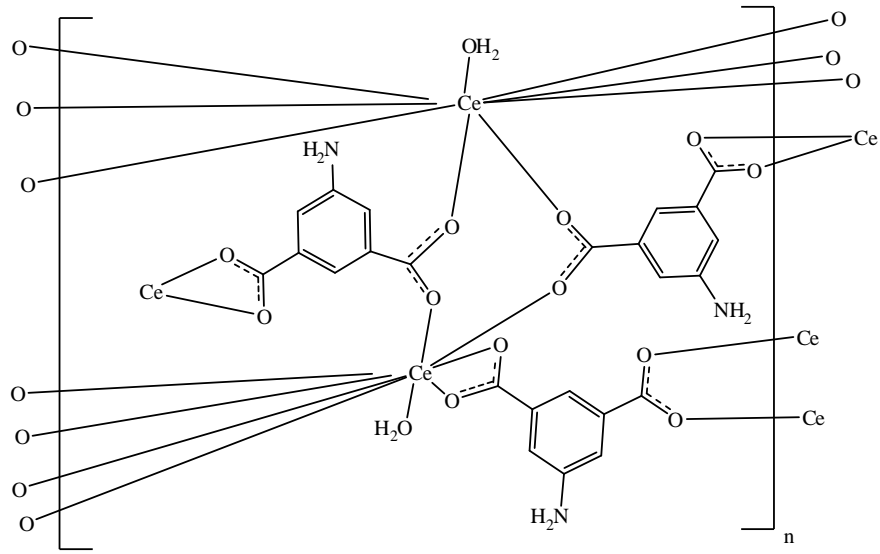
1.2.2.6 Altı dişli 5-aminoizoftalat kompleksleri

Dianyonik 5-aminoizoftalatın altı dişli ligant olarak metal iyonlarına koordine olduğu komplekslerde metal olarak daha çok lantanit grubu metallerinin yer aldığı görülmektedir. Ligantın metale altı dişli olarak bağlandığı komplekslerde iki ayrı bağlanma şekli görülmektedir.

Çizelge 1.3 Altı dişli dianyonik 5-aminoizoftalat kompleksleri.

Kompleksler	Kaynaklar	Kompleksler	Kaynaklar
[Sm(aif)(Haif)(phen)] _n	[22]	[La ₂ (aif) ₃ (H ₂ O) ₂] _n	[45]
[La(aif) _{1,5} (H ₂ O)] _n	[42]	[Cd(aif)(H ₂ O)]·H ₂ O	[47]
[Pr(aif) _{1,5} (H ₂ O)] _n	[43]	[Cd(aif)(H ₂ O)] _n ·2nH ₂ O	[48]
[Ce ₂ (aif) ₃ (H ₂ O) ₂] _n	[44]		

[Ce₂(aif)₃(H₂O)₂]_n [44] kompleksinde dianyonik 5-aminoizoftalat metal iyonuna bir karboksilat grubundaki bir oksijen atomundan tek dişli, diğer karboksilat grubundaki iki oksijen atomundan iki metal iyonuna iki dişli ve amin grubundaki azot atomundan tek dişli olmak üzere altı dişli köprü ligant olarak koordine olmuştur (Şekil 1.17). Kristal yapıda O-H···O ve N-H···O tipi hidrojen bağları bulunmaktadır.



Şekil 1.17 $[\text{Ce}_2(\text{aif})_3(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ [44] kompleksinin kristal yapısı.

Çizelge 1.4 5-aminoizoftalik asit ile yapılan çalışmalar ve kullanılan yöntemler.

Yapı	Kullanılan Metal Tuzu	Kullanılan Çözücü ve Reaktifler	Ligant	Yöntem	Kullanılan Yapı Aydınlatma Teknikleri	Kristal Sistem ve Uzak Yapısı	Koordinasyon
$\text{Co}(\text{Haif})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$ [13]	$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Su	-	HT	X-ışınları, IR FT-Raman	Monoklinik C2/c	Bozulmuş oktahedral
$\{[\text{Cu}(\text{Haif})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ [14]	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Su	-	HT	X-ışınları Elementel	Monoklinik C2/c	Bozulmuş oktahedral
$[\text{Cd}(\text{Haif})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [15]	$(\text{CdCl}_2) \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$	meOH/su	-	Oda koşulları	X-ışınları, FT-IR, TG, Elementel	Monoklinik P2 ₁ /n	Bozulmuş oktahedral
$[\text{Zn}(\text{aif})(\text{atz})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [15]	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	meOH/su	atz	Oda koşulları	X-ışınları , FT-IR, TG	Monoklinik P2 ₁ /n	Bozulmuş tetrahedral
$[\text{Eu}(\text{aif})(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})]_n$ [16]	EuCl_2	Su	ox	HT	X-ışınları, IR TGA, elementel	Monoklinik C2/c	Üçgen prizma
$[\text{Ho}(\text{aif})(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})]_n$ [16]	EuCl_2	Su	ox	HT	X-ışınları, IR, TGA elementel	Monoklinik C2/c	Üçgen prizma
$[\text{Dy}(\text{Haif})(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})]_n$ [17]	$\text{DyCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Su	ox	HT	X-ışınları, Elementel	Monoklinik C2/c	Üçgen prizma
$[\text{Co}(\text{aif})(\text{H}_2\text{O})]_n$ [18]	$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Su	-	HT	X-ışınları, FT-IR Elementel Man.süb.	Triklinik P $\bar{1}$	Bozulmuş oktahedral

Çizelge 1.4 (devam)

[Ni(aif)(H ₂ O) ₂] _n [18]	NiCl ₂ ·6H ₂ O	Su	-	HT	X-ışınları,IR FT-Raman Elementel Man.süb.	Triklinik P $\bar{1}$	Bozulmuş oktahedral
[Zn(aif)(H ₂ O)] _n [18]	Zn(CH ₃ COO) ₂ ·2H ₂ O	Su	-	HT	X-ışınları,IR FT-Raman Elementel	Monoklinik P _{21/n}	Bozulmuş tetrahedral
[Zn(aif)(H ₂ O)(bipy) _{0,5}] _n ·0,75nH ₂ O [19]	Zn(CH ₃ COO) ₂ ·2H ₂ O	etOH/su	bipy	HT	X-ışınları, IR, Elementel	Monoklinik P _{21/c}	Bozulmuş oktahedral
[Ni(Haif) ₂ (H ₂ O) ₂] _n [21]	-	Su	-	HT	X-ışınları, UV	Monoklinik C _{2/c}	Bozulmuş oktahedral
{[La(aif)(Haif)(H ₂ O) ₂ ·H ₂ O] _n [22]	La(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	Su	-	HT	X-ışınları, IR, elementel	Triklinik P $\bar{1}$	Bozulmuş kareprizma
[Sm(aif)(Haif)(phen)] _n [22]	Sm(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	Su	phen	HT	X-ışınları, IR elementel	Triklinik P $\bar{1}$	Bozulmuş trigonal prizma
[Co(Haif) ₂] _n ·3nH ₂ O [23]	CoSO ₄ ·7H ₂ O	Su	-	HT	X-ışınları IR,TGA Elemente	Monoklinik C _{2/c}	Bozulmuş oktahedral
[Co(aif)(H ₂ O)] _n [23]	CoSO ₄ ·7H ₂ O	Su	-	HT	X-ışınları, IR,TGA Elementel	Monoklinik P _{21/c}	Bozulmuş oktahedral
[Co(aif)(H ₂ O) ₃ (phen)]·3H ₂ O [24]	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	Su	phen	Oda koşulları	X-ışınları, elementel	Monoklinik P _{21/n}	Bozulmuş oktahedral
[Ni(aif)(H ₂ O) ₃ (phen)]·3H ₂ O [25]	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	Su	phen	HT	X-ışınları	Monoklinik P _{21/n}	Bozulmuş oktahedral

Çizelge 1.4 (devam)

$\{[\text{Co}(\text{aif})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{bipy})](\text{bipy})(\text{dmf})\}_n$ [26]	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	dmf	bipy	-	X-ışınları	Ortorombik Pccn	Bozulmuş oktahedral
$[\text{Ca}(\text{aif})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{phen})] \cdot \text{phen} \cdot \text{H}_2\text{O}$ [27]	$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	meOH/su	phen	Oda koşulları	X-ışınları, elementel	Monoklinik P2_1	Bozulmuş oktahedral
$[\text{Co}(\text{aif})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ [28]	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Su	-	HT	X-ışınları	Triklinik $\text{P}\bar{1}$	Bozulmuş oktahedral
$[\text{Co}(\text{aif})(\text{H}_2\text{O})_2]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [29]	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Su	-	Oda koşulları	X-ışınları, IR, elementel	Triklinik $\text{P}\bar{1}$	Bozulmuş oktahedral
$[\text{Co}(\text{aif})(\text{H}_2\text{O})(\text{bipy})_{0.5}]_n \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$ [30]	-	Su	bipy	HT	PXRD, TGA	Monoklinik $\text{P2}_1/c$	Bozulmuş oktahedral
$[\text{Ni}(\text{aif})(\text{H}_2\text{O})(\text{bipy})_{0.5}]_n \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$ [30]	-	Su	bipy	HT	PXRD, TGA	Monoklinik $\text{P2}_1/c$	Bozulmuş oktahedral
$\{[\text{Mn}(\text{aif})(\text{dmf})]\}_n$ [31]	$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	dmf	dmf	Oda koşulları	X- ışınları, TGA,	Ortorombik Pna2_1	Trigonal bipiramidal
$[\text{Nd}_2(\text{aif})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]_n$ [32]	Nd_2O_3	etOH	-	HT	X-ışınları, IR	Triklinik $\text{P}\bar{1}$	Kare antiprizma
$\{[\text{Pr}_2(\text{aif})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ [33]	Pr_6O_{11}	Su	-	HT	X-ışınları, TGA	Triklinik $\text{P}\bar{1}$	Kare antiprizma
$[\text{Pr}_2(\text{Haif})_2(\text{aif})(\text{NO}_3)_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}]_n$ [33]	Pr_6O_{11}	Su	NO_3	HT	X-ışınları, TGA, FT-IR	Ortorombik Pnma	Üçgen prizma
$\{[\text{Ca}(\text{aif})(\text{H}_2\text{O})_4](\text{H}_2\text{O})\}_n$ [34]	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	Su	-	-	X-ışınları, Floresans	$\text{R}\bar{3}$	Kare antiprizma
$[\text{Cu}(\mu_4\text{-aif})(\text{dmf})]_n$ [35]	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	dmf	dmf	Oda koşulları	X-ışınları, FT-IR,	Monoklinik $\text{P2}_1/c$	Bozulmuş oktahedral

Çizelge 1.4 (devam)

$\{[\text{Mn}(\text{aif})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ [35]	$\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	meOH/su	-	Oda koşulları	X-ışınları, TGA elementel	Triklinik $P\bar{1}$	Bozulmuş oktahedral
$[\text{Pr}_2(\text{aif})_2(\text{Haif})_2(\text{phen})_2]_n$ [36]	$\text{PrCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Su	phen	HT	X-ışınları, IR, elementel	Triklinik $P\bar{1}$	Üçgen prizma
$[\text{Eu}_2(\text{aif})_2(\text{Haif})_2(\text{phen})_2]_n$ [36]	$\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Su	phen	HT	X-ışınları, IR, elementel, fotoluminesans	Triklinik $P\bar{1}$	Üçgen Prizma
$[\text{Co}(\text{aif})(\text{pyrdl})]_n$ [37]	CoBr_2	Su	pyrdl	HT	X-ışınları	Triklinik $P\bar{1}$	Bozulmuş oktahedral
$\{[\text{Mn}(\text{aif})(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})_2\}_n$ [38]	$\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot \text{H}_2\text{O}$	Su	-	HT	X-ışınları, IR, ESR, FT-Raman elementel	Triklinik $P\bar{1}$	Bozulmuş oktahedral
$\{[\text{Mn}(\text{aif})(\text{H}_2\text{O})]\cdot(\text{H}_2\text{O})_2\}_n$ [39]	$\text{MnCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Su	-	Oda koşulları	X-ışınları, IR, Elementel	Triklinik $P\bar{1}$	Bozulmuş oktahedral
$[\text{Co}(\text{aif})(\text{H}_2\text{O})]_n\cdot 2n\text{H}_2\text{O}$ [40]	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	etOH/su	-	HT	X-ışınları, Elementel, IR, TG	Monoklinik $P2_1/c$	Bozulmuş oktahedral
$[\text{Co}(\text{aif})(\text{H}_2\text{O})]_n$ [40]	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	etOH/su	-	HT	X-ışınları, Elementel, IR, TG	Monoklinik $P2_1/c$	Bozulmuş oktahedral
$\{[\text{Fe}(\text{aif})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ [41]	FeCl_2	Su	-	HT	X-ışınları	Triklinik $P\bar{1}$	Bozulmuş oktahedral
$[\text{La}(\text{aif})_{1,5}(\text{H}_2\text{O})]_n$ [42]	$\text{La}(\text{NO}_3)_3$	Su	-	HT	TGA, EPR, IR	Ortorombik $Pbcn$	Üçgen prizma

Çizelge 1.4 (devam)

[Pr(aif) _{1,5} (H ₂ O)] _n [43]	-	Su	-	HT	X-ışınları, IR	Ortorombik Pbcn	Üçgen Prizma
[La ₂ (aif) ₃ (H ₂ O) ₂] _n [44]	Ce(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	Su	-	HT	X-ışınları	Ortorombik Pbcn	Üçgen prizma
[Ce ₂ (aif) ₃ (H ₂ O) ₂] _n [45]	La(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	Su	-	HT	X-ışınları	Ortorombik Pbcn	Üçgen prizma
[Cd(aif)(bpy)] _n ·nbpy [46]	Cd(CH ₃ COO) ₂ ·H ₂ O	Su	bpy	HT	X-ışınları, IR, elementel,	Ortorombik C222 ₁	Bozulmuş oktahedral
{[Cd(aif)(H ₂ O)]·H ₂ O} _n [47]	Cd(CH ₃ COO) ₂ ·2H ₂ O	Su	-	HT	X-ışınları, Fotoluminesans	Monoklinik P2 ₁ /n	Bozulmuş oktahedral
[Cd(aif)(H ₂ O)] _n ·2nH ₂ O [48]	Cd(CH ₃ COO) ₂ ·2H ₂ O	meOH/ su	-	Oda koşulları	X-ışınları, FT-IR	Triklinik P $\bar{1}$	Şapkalı üçgen prizma
[Zn ₂ (aif)(Haif) ₂ (H ₂ O) ₂] _n ·2nH ₂ O [49]	ZnCl ₂ ·H ₂ O	Su	-	HT	X-ışınları lüminesans	Monoklinik P2 ₁ /c	Bozulmuş beşgen bipiramit
[Cu ₂ (aif)(H ₂ O)(μ-OH) ₂] _n [49]	Cu(ClO ₄) ₂ ·6H ₂ O	Su	-	HT	X-ışınları lüminesans	Monoklinik P2 ₁ /c	Bozulmuş oktahedral
[Co(aif)(bpmp)]·3H ₂ O [50]	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	Su	bpmp	HT	X-ışınları, Elementel, manyetik	Monoklinik P2 ₁ /c	Bozulmuş oktahedral
[Ni(aif)(bpmp)]·3H ₂ O [50]	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	Su	bpmp	HT	X-ışınları, Elementel,	Monoklinik P2 ₁ /c	Bozulmuş oktahedral
[Co(aif)(dpdo)(H ₂ O)] _n [51]	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	etOH/su	dpdo	HT	X-ışınları, elementel	Triklinik P $\bar{1}$	Bozulmuş oktahedral

bipy=4,4'-bipiridin, atz=3-amino-1,2,4-triazol, bpy=2,2'-bipiridin, phen=1,10-fenantrolin, ox=okzalot, pyrdl=1,2-bis(4-piridil)etan, dpdo=4,4'-bipiridil-N,N'-dioksit, bpmp=N,N'-bis-(4-piridil-metil) piperazin

2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1 Materyal

5-aminoizoftalik asit, amonyak, dimetilformamit, $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 2,2'-bipiridin, 1,10-fenantrolin, etilendiamin, imidazol, 4-metilimidazol, 2-piridinkarboksialdehit maddeleri Aldrich firmasından temin edilmiştir ve saflaştırılmadan kullanılmıştır.

2.2 Yöntem

- Komplekslerin elementel (C, H ve N) analizleri TÜBİTAK, MAM'da yapıldı.
- IR çalışmalarında Bruker Marka, Vertex 70 model (Dumlupınar Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü) FT-IR cihazı kullanıldı. Sentezlenen katı komplekslerin spektrumları KBr ile disk yapılarak veya ATR kullanılarak 4000-400 cm^{-1} aralığında kaydedildi.
- Komplekslerin elektronik spektrumları, Shimadzu UV-2450 marka UV-Vis Spektrofotometresinde çözücü olarak DMSO kullanılarak, 190-1000 nm aralığında kaydedildi.
- Manyetik ölçümler, XM I Model Sherwood Scientific Manyetik Duyarlık Terazisiyle, Gouy Metodu'nun daha geliştirilmiş bir şekli olan Evans Metodu'na göre yapıldı. Ölçümler, toz haline getirilmiş numuneler homojen bir şekilde 1,5-2 cm yükseklikte özel tüpüne doldurularak alındı. Aşağıda verilen eşitlikler kullanılarak χ_g , χ_M ve μ değerleri hesaplandı.

$$\chi_g = \frac{C_{\text{ter}} \times l \times (R - R_0)}{10^9 \times m}$$

χ_g : gram duyarlık (cm^3/g)

l : numunenin uzunluğu (cm)

m : numunenin ağırlığı (g)

R_0 : boş tüp için okunan değer

R : numune doldurulduktan sonra okunan değer

C_{ter} : terazinin kalibrasyon sabiti ($C=0,924$)

$$\chi_M = \chi_g \times MA$$

MA : numunenin molekül ağırlığı

χ_M : molar duyarlık (cm^3/mol)

$$\mu = 2,828\sqrt{\chi_M \times T}$$

μ : manyetik moment (Bohr Manyetonu, BM)

T : mutlak sıcaklık (K)

Aşağıda verilen formül aracılığı ile de tek elektron sayısına geçildi.

$$\mu_s = \sqrt{n(n+2)}$$

μ_s : spin manyetik moment (BM)

n : tek elektron sayısı

▪ Termik analiz çalışmalarında, *Perkin Elmer Diamond TG/DTA Termik Analiz Cihazı* kullanıldı. TG, DTG ve DTA eğrileri aşağıda belirtilen şartlarda eşzamanlı olarak kaydedildi.

Referans : Sinterleşmiş α - Al_2O_3 ,

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

Kroze : Platin,

Atmosfer : Durgun hava, azot.

Numune miktarı: 9-12 mg,

Sıcaklık aralığı : 30 - 1000°C .

▪ Komplekslerin yapıları, X-ışınları tek kristal yöntemi ile aydınlatıldı. Bunun için iki ayrı cihaz kullanıldı.

Komplekslerin yapıları, X-ışınları tek kristal yöntemi ile aydınlatıldı. Analizler, Ondokuz Mayıs ve Anadolu Üniversitelerinde bulunan *Stoe IPDS-II* ve *Bruker Kappa APEXII* difraktometreleri kullanılarak yapıldı. Difraktometrede ışın kaynağı olarak MoK_α ($\lambda=0,71073 \text{ \AA}$) ışınması seçildi ve XSCANS veri toplama metodu ile belli bir maksimum θ üst değerine kadar toplanan verilerden bir kısmı arıtmada değerlendirildi. Veri indirgemede XSCANS, yapı çözümünde SHELX97 ve SIR97, verilerin arıtılmasında SHELXL97 yöntemi kullanıldı. Tüm yapılar direkt metotlar kullanılarak çözüldü ve F^2 'ye bağlı tam matriks en küçük kareler yöntemine uygun olarak arıtıldı [52-57]. Moleküler grfikler Windows Mercury programı

kullanılarak hazırlandı [58]. Hazırlanan grafikleri yayımlamak için WinGX yazılımı kullanıldı [59].

2.3 Komplekslerin Sentezi

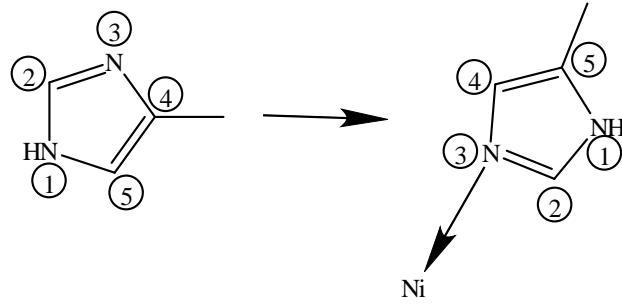
Karışık ligantlı komplekslerin sentezinde kullanılan nötral ligantların bazı fiziksel özellikleri Çizelge 2.1 de verilmektedir.

Kompleksler iki farklı yöntem ile sentezlendi. İki basamakta sentezlenen $\{[\text{Mn}_2(\mu\text{-aif})_2(\text{bpy})_2]\cdot(\text{dmf})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**1**), $\{[\text{Ni}(\mu\text{-aif})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{en})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**3**) ve $[\text{Ni}(\text{aif})(\text{H}_2\text{O})_3(\text{phen})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**5**) komplekslerinde ilk olarak başlangıç maddesi denilen aif'nin metal kompleksleri hazırlandı. Başlangıç maddesi, 5-aminoizoftalik asitin (0,36 g, 2,0 mmol) 60 mL sudaki çözeltisine $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,49 g, 2,0 mmol) yada $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 'ın (0,37 g, 2mmol) 40 mL sulu çözeltisi ilave edildi. 2 gün 100 °C'de ısıtıldıktan sonra oluşan çökelek saf su ile yıkanıp bir gün kurutuldu.

Bu başlangıç maddesi alınarak 50 mL sulu çözeltisinin üzerine **1**, **3** ve **5** kompleksleri için sırasıyla bpy (0,31 g, 2,0 mmol) ligantının 20 mL etanol çözeltisi, en (0,12 g, 2,0 mmol) ligantı 40 mL sulu çözeltisi ve phen (0,36 g, 2,0 mmol) ligantının 20 mL etanol çözeltisi ilave edildi. **3** kompleksi için yapılan deney bir gün karıştırıldıktan sonra süzüldü. **1** ve **5** kompleksleri oda sıcaklığında çözünmediği için 3 gün 100 °C'de ısıtıldı. **1** kompleksi sıcaklıkla çözünmeyince 15 mL dmf eklendi, bir miktar çözünme gerçekleşti. Tüm çözeltiler süzüldü ve oda sıcaklığında çözücülerin buharlaştırılması yöntemiyle kristallendirildi.

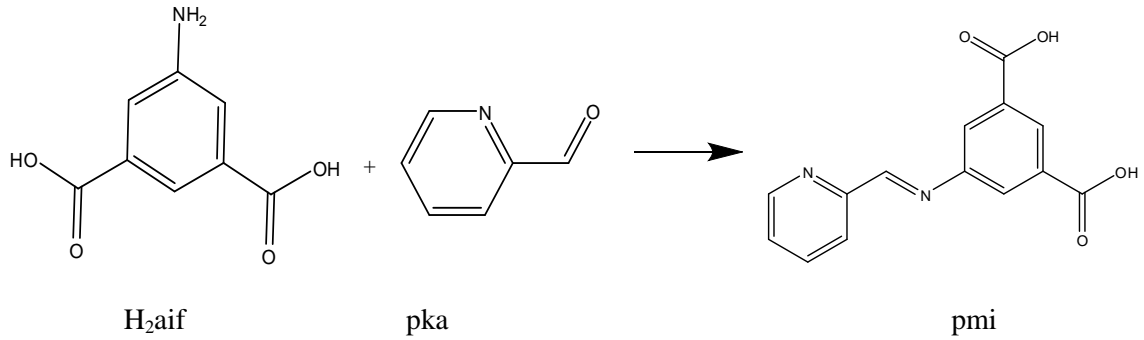
Tek basamakta sentezlenen $[\text{Co}(\text{pmi})(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**2**), $[\text{Ni}(\mu\text{-aif})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{im})]_n$ (**4**) ve $[\text{Ni}(5\text{-meim})_6]_2(\text{aif})_2(\text{H}_2\text{O})_8$ (**6**) komplekslerinde ise, H_2aif (0,36 g, 2,0 mmol) 40 mL sulu çözeltisi üzerine (**2**) kompleksi için $\text{CoCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 'ın (0,47 g, 2,0 mmol), **4** ve **6** için ise $\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 'ın (0,47 g, 2 mmol) sulu çözeltisi eklendi. Sonra bu kompleksler için sırasıyla pka (0,21 g, 2 mmol), im (0,14 g, 2,0 mmol) ve 4-meim (0,16 g, 2,0 mmol) ligantları eklendi. **4** kompleksi bir gün karıştırıldıktan sonra süzüldü.

4 kompleksinde ligant olarak 4-metilimidazol kullanıldı. Fakat reaksiyon sırasında 4-meim'deki 1 numaralı azot atomuna bağlı hidrojen koparak 3 numaralı azot atomuna bağlanmıştır. Hidrojenin yer değiştirmesi sonucu oluşan yeni yapıda artık 1 numaralı azot hidrojenin göç ettiği azot atomudur. Bu düzenlenmenin sebebi ise metil grubundan kaynaklanan sterik etkiyi azaltmaktır. Sonuç olarak deney sırasında 4-meim ligandı proton transferi sonucu 5-metilimidazole (5-meim) dönüşmüş ve bu şekliyle nikel iyonuna koordine olmuştur (Şekil 2.1).



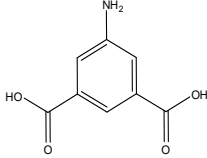
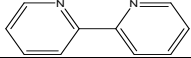
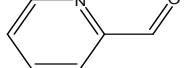

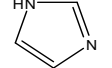
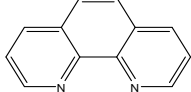
Şekil 2.1 6 kompleksinde proton transfer sonucu 5-meim ligantının oluşumu.

2 ve **6** ise 3 gün 100°C'de ısıtıldı. Tüm çözeltiler süzüldü ve oda sıcaklığında çözücülerin buharlaştırılması yöntemiyle kristallendirildi. **2** kompleksinde H₂aif ve pka arasındaki kondenzasyon reaksiyonu sonucu schiff bazı (pmi) elde edildi (Şekil 2.2). 5-aminoizoftalik asit ve 2-piridinkarboksialdehitin (pka) ligantlarının reaksiyonu sonucu oluşan pmi ligantına kobalt iyonunun koordinasyonu sonucu **2** kompleksi elde edildi.



Şekil 2.2 H₂aif ile pka'nın reaksiyonu sonucu oluşan pmi ligantı.

Çizelge 2.1 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 H₂aif	C ₈ H ₇ NO ₄		181,15	-	300	-
2,2'-bipiridin bpy	C ₁₀ H ₈ N ₂		156,18	-	71	273
2-piridinkarboksialdehit pka	C ₆ H ₅ NO		107,11	1,126	27	181
Etilendiamin en	C ₂ H ₈ N ₂		60,10	0,897	11	117
İmidazol im	C ₃ H ₄ N ₂		68,08	-	90	256
1,10-fenantrolin phen	C ₁₂ H ₈ N ₂		180,21	-	117	-

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

Sentezlenen altı kompleksin yapısı, elementel analiz, FT-IR spektroskopisi ve morötesi-görünür bölge spektroskopisi, manyetik duyarlık ölçümleri, termik analiz (TG-DTA-DTG) ve X-ışınları tek kristal yöntemi ile aydınlatıldı.

3.1 Elementel Analiz Verileri

Sentezlenen komplekslerin elementel analiz sonuçları ve renkleri Çizelge 3.1’de verilmektedir.

Çizelge 3.1 Komplekslerin molekül ağırlıkları, renk ve elementel analiz sonuçları.^(*)

Kompleksler	MA (g/mol)	%C	%H	%N	Renk
{[Mn ₂ (μ-aif) ₂ (bpy) ₂](dmf) ₂ ·2H ₂ O} _n C ₄₂ H ₄₄ N ₈ O ₁₂ Mn ₂ (1)	962,18	52,31 (52,40)	4,58 (4,61)	11,42 (11,41)	K.rengi
[Co(pmi)(H ₂ O) ₄]·3H ₂ O C ₁₄ H ₂₂ N ₂ O ₁₁ Co (2)	453,27	36,75 (37,02)	4,93 (5,10)	5,79 (6,17)	Turuncu
{[Ni(μ-aif)(H ₂ O) ₂ (en)]·3H ₂ O} _n C ₁₀ H ₂₃ N ₃ O ₉ Ni(3)	388,02	30,85 (30,96)	5,86 (5,97)	10,76 (10,83)	Yeşil
[Ni(μ-aif)(H ₂ O) ₂ (im)] _n C ₁₁ H ₁₃ N ₃ O ₆ Ni (4)	341,95	37,84 (38,64)	3,41 (3,83)	11,89 (12,29)	Yeşil
[Ni(aif)(H ₂ O) ₃ (phen)]·2H ₂ O C ₂₀ H ₂₃ N ₃ O ₉ Ni (5)	508,12	47,48 (47,55)	4,96 (5,19)	16,73 (16,64)	Yeşil
[Ni(5-meim) ₆] ₂ (aif) ₂ ·8H ₂ O C ₃₂ H ₉₈ N ₂₆ O ₁₆ Ni ₂ (6)	1605,01	47,65 (47,89)	5,83 (6,15)	22,45 (22,69)	Yeşil

(*) Hesaplanan değerler parantez içinde verilmiştir. (K.rengi=Kahverengi)

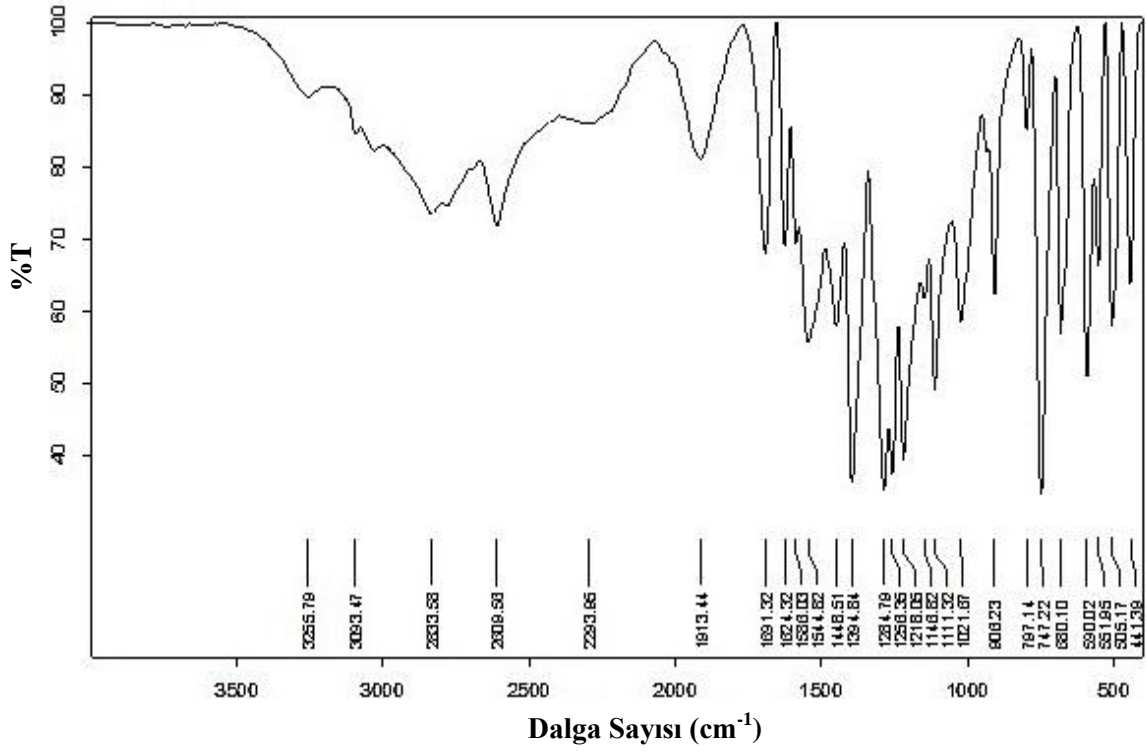
Sentezlenen komplekslerin elementel analiz sonuçları ile hesaplanan C, H ve N yüzdelерinin uyumlu olduğu Çizelge 3.1’den görülmektedir. Hesaplanan ve bulunan değerlerin birbirine yakınlığı önerdiğimiz yapıların doğruluğunu desteklemektedir. **2**, **3** ve **5** komplekslerinde hem metal iyonuna koordine olmuş su molekülleri hem de koordinasyon küresinin dışında su molekülleri bulunmaktadır. **4** kompleksinde sadece iki akua ligandı bulunmaktadır. **1** ve **6** kompleks bileşiklerinde ise metal iyonuna koordine olmayan kristal suları bulunmaktadır. Komplekslerin önerilen yapıları ve bulundurdukları akua ligandı ve/veya kristal suyu termik analiz ve X-ışınları tek kristal çalışmalarıyla doğrulandı.

3.2 IR Spektroskopisi Çalışmaları

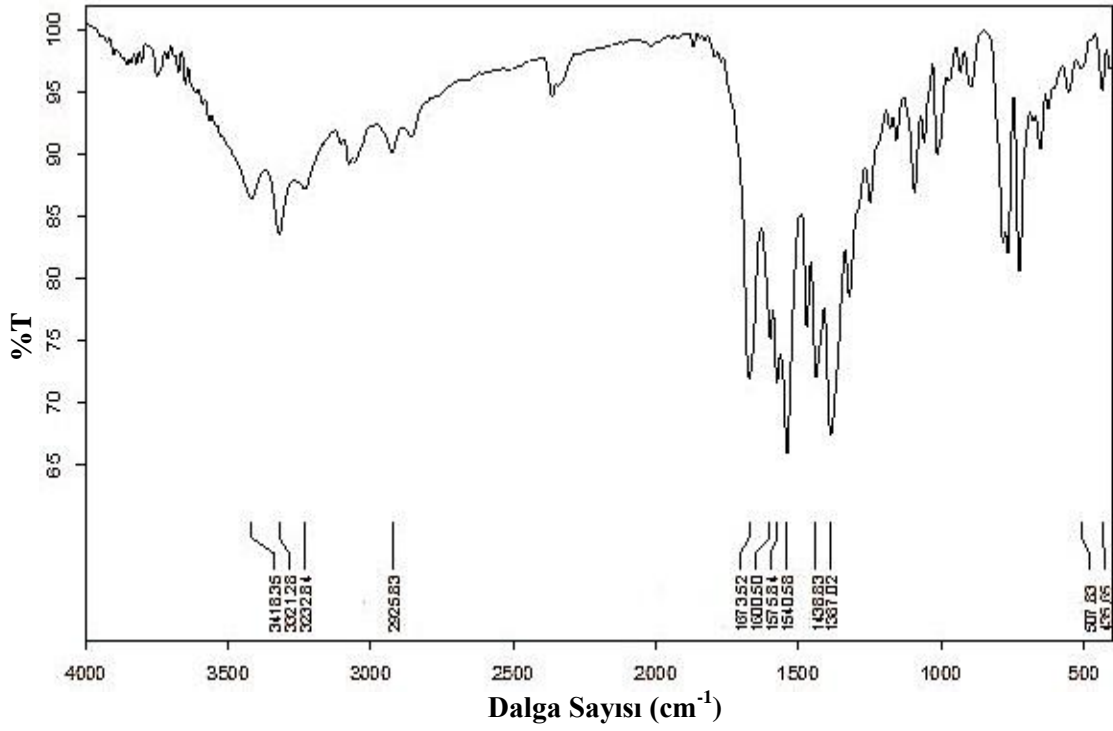
Sentezlenen koordinasyon bileşiklerinin IR spektrumları incelenip yapıyı aydınlatmada yardımcı olacak karakteristik titreşimler belirlendi. Bileşikler ile IR spektrumları arasındaki ilişki irdelendi. Komplekslerin IR spektrumları sırasıyla Şekil 3.2-3.7’de, komplekslerin fonksiyonel gruplarının titreşimlerine karşılık gelen dalga sayıları,değerleri Çizelge 3.2’de özetlendi.

IR spektrumlarında aif ligantının karboksilat grubundan metal iyonuna nasıl koordine olduğu (tek dişli, çift dişli, köprü), karboksilat grubuna ait asimetric (v_{as}) ve simetric (v_s) gerilme titreşimleri arasındaki farktan ($\Delta v = v_{as} - v_s$) bulunabilmektedir. Karboksilat grubundan tek dişli ligant olarak metal iyonuna koordine olan moleküllerde, asimetric ve simetric gerilme titreşimleri arasındaki fark yaklaşık 228 cm^{-1} , çift dişli ligant olarak metal iyonuna koordine olan moleküllerde (Δv) yaklaşık olarak 42 cm^{-1} ve karboksilat grubundan metale koordine olmayan moleküllerde (iyonik) ise bu fark (Δv) yaklaşık 164 cm^{-1} ’dir [60].

Şekil 3.1’de H_2aif ’nin IR spektrumunda 3255 cm^{-1} ’de görülen pik H_2aif ’deki NH_2 grubunun titreşiminden ileri gelmektedir. Bu pik çok şiddetli olduğundan NH_2 grubunun titreşimi iki pik şeklinde gözlenememiştir. 1691 cm^{-1} ’deki görülen pik $\text{C}=\text{N}$ 1624 cm^{-1} ’de pik ise $\text{C}=\text{C}$ titreşiminden kaynaklıdır. 1394 cm^{-1} ’deki pik karboksilat gruplarının asimetric gerilme ($v_{as}\text{COO}^-$) titreşiminden ileri gelir. 1264 cm^{-1} ’deki pik ise karboksilat gruplarının simetric gerilme ($v_s\text{COO}^-$) titreşiminden ileri gelir.



Şekil 3.1 5-aminoizoftalik asidin IR spektrumu.

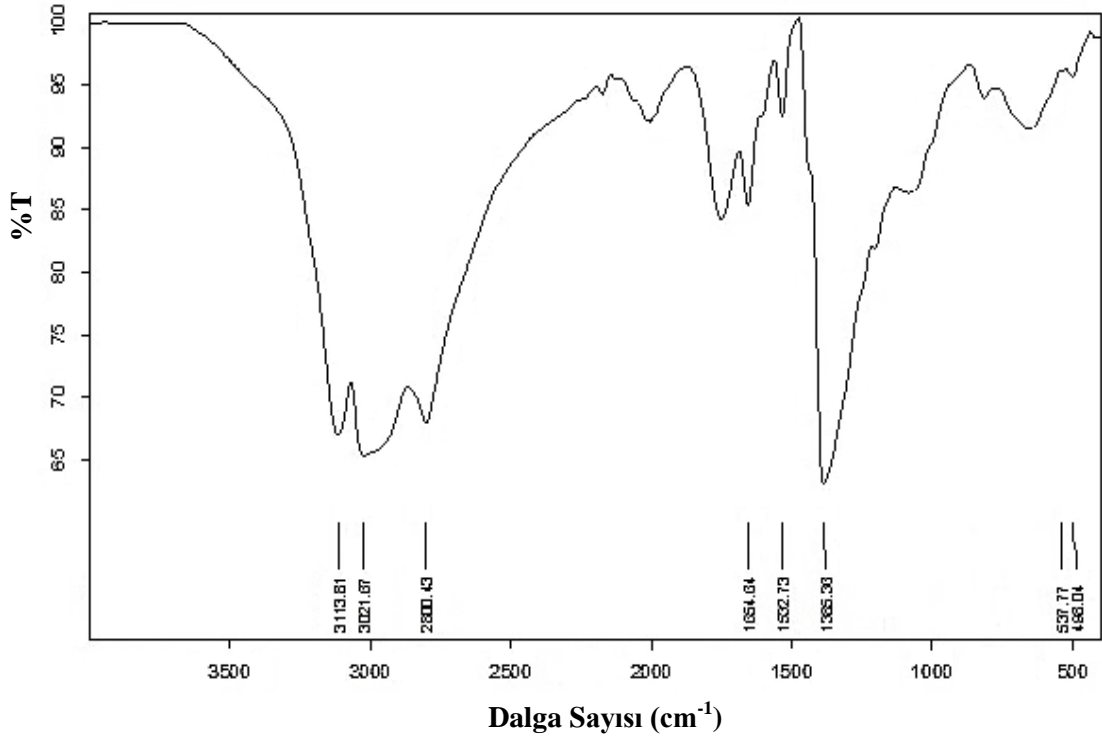


Şekil 3.2 $\{[Mn_2(\mu\text{-aif})_2(bpy)_2] \cdot (dmf)_2 \cdot 2H_2O\}_n$ (1) kompleksinin IR spektrumu.

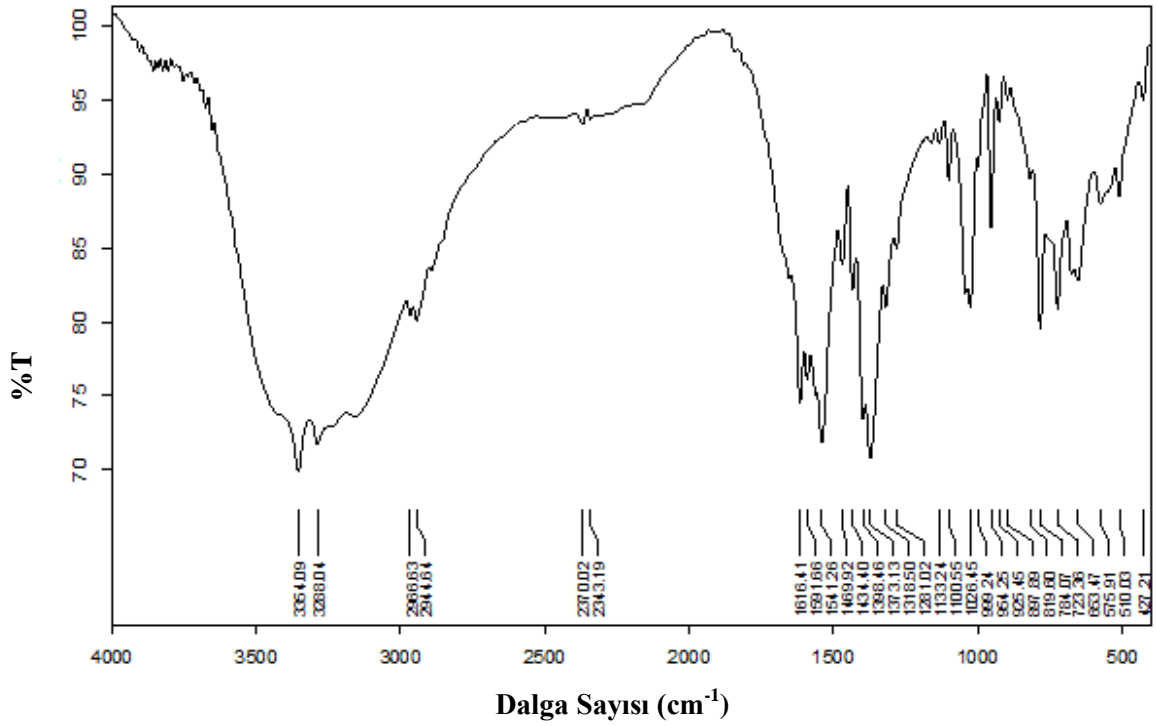
(1) kompleksinde 3418 cm^{-1} 'deki pik kristal su moleküllerindeki OH titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. 3321 ve 3232 cm^{-1} de görülen pik aif ligantındaki NH_2 titreşiminden ileri gelmektedir. 2925 cm^{-1} 'deki pik dmf moleküllerinde bulunan CH_3 titreşimine aittir. 1673 cm^{-1} 'deki pik dmf moleküllerindeki serbest CO titreşimlerinden kaynaklıdır. 1600 cm^{-1} 'deki güçlü pik $\nu(\text{C}=\text{C})+\nu(\text{C}=\text{N})$ titreşimlerinden ileri gelmektedir. Bu komplekste karboksilat grupları Mn(II) iyonuna çift dişli koordine olmuştur. Komplekste $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ 1540 ve 1387 cm^{-1} 'de $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ 1575 ve 1438 cm^{-1} 'de gözlemlendi. Ligantın karboksilat gruplarının metal iyonuna çift dişli ligant olarak koordine olduğu bu komplekste $\Delta\nu$ 35 cm^{-1} ($1575-1540$) ve 51 cm^{-1} ($1438-1387$) dir ve bu sonuç, karboksilat gruplarının metal iyonuna çift dişli ligant olarak koordine olduğunu doğrulamaktadır [60]. 507 cm^{-1} 'deki pik Mn-O titreşimine, 435 cm^{-1} 'deki pik ise Mn-N titreşimine aittir (Şekil 3.2).

(2) kompleksinde 3113 cm^{-1} 'deki pik kristal su moleküllerindeki OH titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. 3021 cm^{-1} de görülen pik aromatik CH titreşimlerinden kaynaklıdır. 2800 cm^{-1} de görülen pik CH titreşiminden ileri gelmektedir. 1654 cm^{-1} 'deki güçlü pik C=C ve C=N titreşimlerinden ileri gelmektedir. 1532 cm^{-1} 'deki pik COO^- gruplarının asimetrik titreşiminden kaynaklanırken, 1385 cm^{-1} 'deki pik COO^- gruplarının simetrik titreşiminden kaynaklıdır. 537 cm^{-1} 'deki pik Co-O titreşimine, 498 cm^{-1} 'deki pik ise Co-N titreşimine aittir (Şekil 3.3).

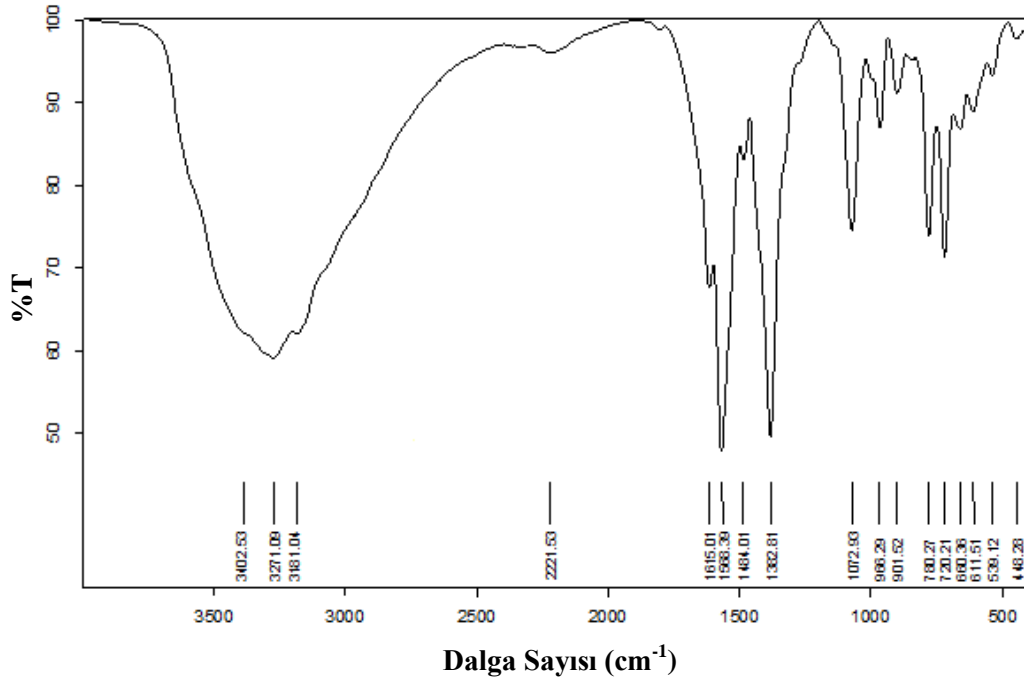
3 kompleksinde 3442 cm^{-1} 'deki geniş ve yayvan bant metal iyonuna koordine olmayan kristal suyu moleküllerindeki OH gerilmesinden kaynaklanmaktadır. 3354 ve 3288 cm^{-1} 'deki güçlü absorpsiyon bandı aif ve en ligantlarındaki NH_2 titreşiminden kaynaklanmaktadır. 1591 cm^{-1} 'deki pik C=C titreşimlerinden ileri gelmektedir. **3** kompleksinde aif ligantı nikel(II) iyonuna karboksilat grubunun bir oksijeninden tek dişli ve amino grubundaki azot atomundan tek dişli olmak üzere toplam iki dişli ligant olarak koordine olmuştur. Diğer karboksilat grubu ise aif ligantına koordine olmamıştır. Aif ligantı, bir karboksilat grubundan nikel(II) iyonuna tek dişli bağlandığından bu komplekste ($\Delta\nu$) 218 cm^{-1} beklenmektedir. $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ 1616 cm^{-1} 'de $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ 1398 cm^{-1} 'de gözlemlendi. Ligantın, metal iyonuna tek dişli bağlandığı bu karboksilat grubu için ($\Delta\nu$) 218 cm^{-1} 'dir ve bu sonuç, karbonil grubunun tek dişli ligant olarak metal iyonuna koordine olduğunu doğrulamaktadır [60]. Aif ligantı diğer karboksilat grubundan nikel(II) iyonuna koordine olmamaktadır. $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ piki 1541 cm^{-1} 'de, $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ piki ise 1373 cm^{-1} de gözlemlendi. Ligantın karboksilat grubundan metal iyonuna koordine olmadığı bu karboksilat grubunda ise ($\Delta\nu$) 168 cm^{-1} 'dir ve bu sonuç **3** kompleksinde bir karboksilat grubundan metal iyonuna bağlanma olmadığını doğrulamaktadır. 510 ve 427 cm^{-1} 'deki pikler sırasıyla Ni-O ve Ni-N titreşimlerinden kaynaklanmaktadır (Şekil 3.4).



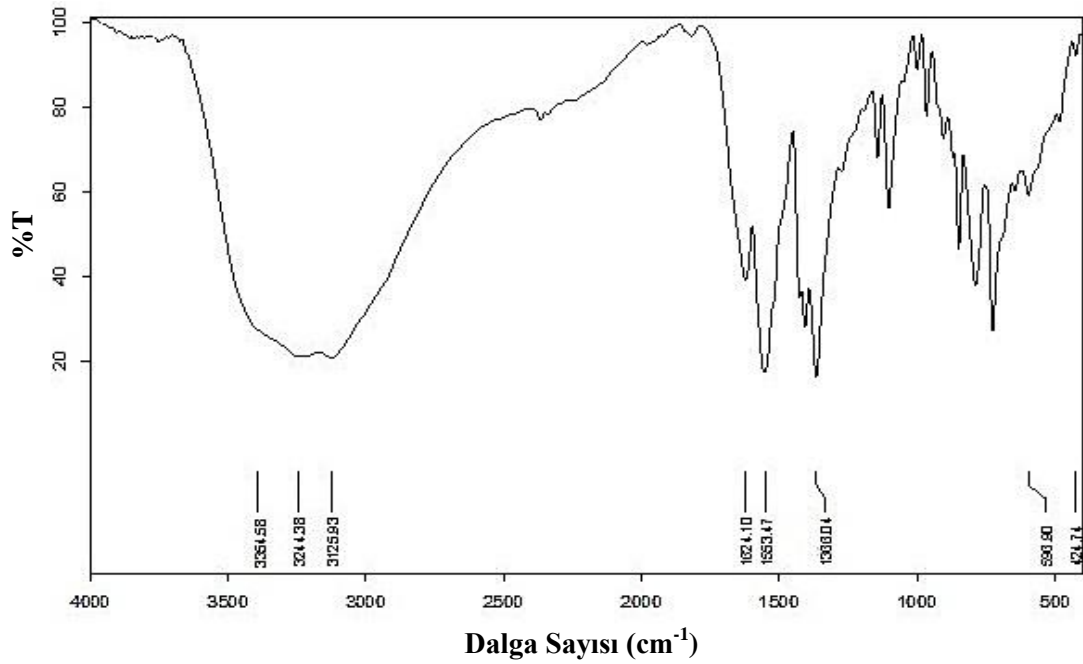
Şekil 3.3 [Co(pmi)(H₂O)₄] \cdot 3H₂O (2) kompleksinin IR spektrumu.



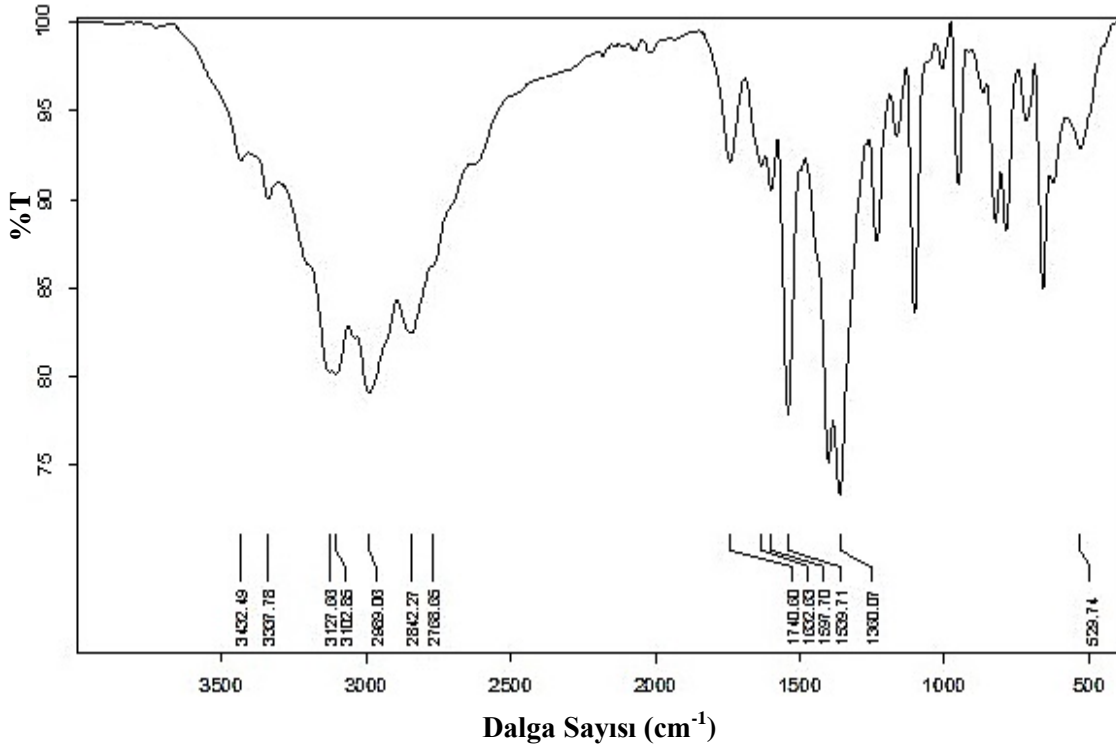
Şekil 3.4 {[Ni(μ -aif)(H₂O)₂(en)] \cdot 3H₂O}_n (3) kompleksinin IR spektrumu.



Şekil 3.5 $[\text{Ni}(\mu\text{-aif})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{im})]_n$ (4) kompleksinin IR spektrumu.



Şekil 3.6 $[\text{Ni}(\text{aif})(\text{H}_2\text{O})_3(\text{phen})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (5) kompleksinin IR spektrumu.



Şekil 3.7 [Ni(5-meim)₆]₂(aif)₂·8H₂O (**6**) kompleksinin IR spektrumu.

4 kompleksinde 3402 cm⁻¹'deki geniş ve yayvan bant akua ligantlarındaki OH titreşiminden kaynaklanmaktadır. 3271 ve 3184 cm⁻¹'de gözlenen yayvan pik aif ligantında bulunan NH₂ titreşimlerinden ileri gelmektedir. 1615 cm⁻¹ 'deki pik $\nu(\text{C}=\text{C})+\nu(\text{C}=\text{N})$ titreşimlerinden kaynaklıdır. 1568 cm⁻¹'deki keskin pik COO⁻ gruplarının asimetric titreşiminden, 1382 cm⁻¹'deki keskin pik ise COO⁻ gruplarının simetric titreşiminden ileri gelmektedir. 539 ve 448 cm⁻¹'deki pikler sırasıyla Ni-O ve Ni-N titreşimlerinden kaynaklanmaktadır (Şekil 3.5).

5 kompleksinin IR spektrumunda 3359 cm⁻¹'de görülen yayvan pik akua ligantlarındaki ve kristal sularındaki OH titreşiminden ileri gelmektedir. 3325 ve 3232 cm⁻¹'de görülen pikler aif ligantındaki NH₂ grubunun titreşiminden kaynaklıdır. $\nu(\text{C}=\text{C})+\nu(\text{C}=\text{N})$ titreşimlerine 1624 cm⁻¹'deki pik karşılık gelir. Komplekste karboksilat grubuna ait asimetric titreşimi 1563 cm⁻¹'de görünürken, simetric titreşimi 1366 cm⁻¹'de görünmektedir. $\Delta\nu=197$ cm⁻¹'dir ve bu sonuç karboksilat gruplarının metal iyonuna koordine olmadığını işaret etmektedir. Kristal çalışmaları ile de aif ligantının karboksilat gruplarının metal iyonuna koordine olmadığı doğrulanmıştır. 596 ve 424 cm⁻¹'deki pikler sırasıyla Ni-O ve Ni-N titreşimlerinden kaynaklanmaktadır (Şekil 3.6).

Şekil 3.7’de görüldüğü üzere **6** kompleksinde 3432 ve 3337 cm^{-1} de görülen pikler kristal su moleküllerindeki OH titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. 3127 ve 3102 cm^{-1} ’deki iki pik aif^{2-} anyonundaki NH_2 titreşiminden kaynaklıdır. 2989 cm^{-1} ’deki güçlü pik 5-meim ligantındaki CH_3 titreşiminden ileri gelmektedir. Orta enerji seviyesindeki 2842 ve 2768 cm^{-1} ’deki iki pik sırasıyla 5-meim ve aif ligantlarındaki CH titreşimlerine aittir. 1740 cm^{-1} ’deki pik CO grubunun karakteristik titreşim bandından kaynaklanmaktadır. 1632 cm^{-1} ’deki pik 5-meim ligantındaki $\nu(\text{C}=\text{N})$ titreşiminden, 1597 cm^{-1} ’deki pik ise aif^{2-} anyonundaki $\nu(\text{C}=\text{C})$ titreşiminden ileri gelmektedir. $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ titreşiminin 1539 cm^{-1} ’de, $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ titreşiminin ise 1360 cm^{-1} ’de gözlendiği bu komplekste $\Delta\nu$ 179 cm^{-1} ’dir ve bu sonuç bize aif ligantının karboksilat gruplarından metal iyonuna koordine olmadığını işaret etmektedir. 529 cm^{-1} ’deki pik Ni-N titreşiminden ileri gelmektedir.

Çizelge 3.2 Komplekslerin karakteristik IR titreşim değerleri.

Fonksiyonel gruplar	H_2aif	Kompleksler					
		1	2	3	4	5	6
$\nu(\text{OH})$	-	3418 ş	3113 ş	3442 ş	3402 ş	3359 ş	3432, 3337ş
$\nu(\text{NH}_2)$	3255 ş	3321 ş 3232 ş	-	3354 ş 3288 ş	3271 ş 3184 ş	3325, 3232 ş	3127ş 3102 ş
$\nu(\text{CO})$	-	1673 ş	-	-	-	-	1740 ş
$\nu(\text{C}=\text{C})$ $\nu(\text{C}=\text{N})$	1624 ş	1600 ş	1654 ş	1591 ş	1615 ş	1624 ş	1597 ş 1632 ş
$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$	1394 ş	1540 ş 1387 ş	1532 ş	1616ş 1541 ş	1568 ş	1563 ş	1539 ş
$\nu_{\text{s}}(\text{COO})$	1264 ş	1575 ş 1438	1385 ş	1398 ş 1371 ş	1382 ş	1366 ş	1360 ş
$\nu(\text{M}-\text{O})$	-	507 z	537 z	510 z	539 z	596 z	-
$\nu(\text{M}-\text{N})$	-	435 z	498 z	427 z	448 z	424 z	529 z

* ş: şiddetli, o: orta, z: zayıf

3.3 Manyetik Duyarlık ve UV-Gör. Spektroskopisi Çalışmaları

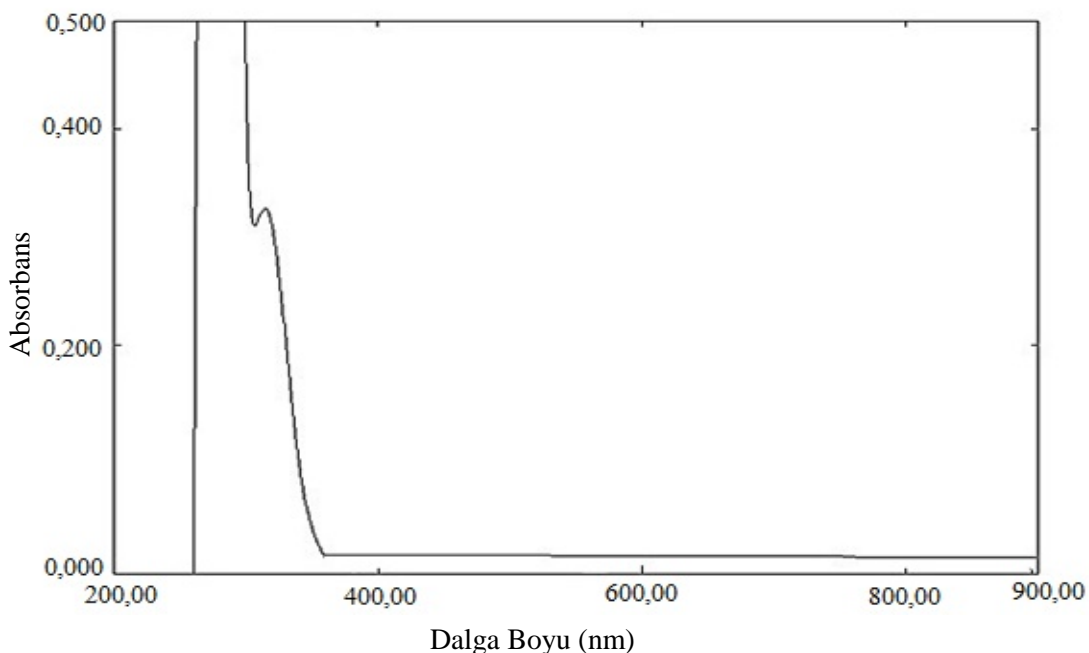
Teorik manyetik moment değerleri spin manyetik moment (μ_{s}) değerleridir. Çizelge 3.3’den de görüldüğü üzere deneysel ve teorik değerler birbiriyle uyum içerisindedir. **1** kompleksinde d^5 elektron dizilimine sahip mangan(II) iyonu oktahedral zayıf alanda beş ortaklaşmamış elektrona sahiptir. Deneysel sonucun hesaplanan sonuçtan düşük olmasının sebebi antiferromanyetik etkidir. **2** kompleksinde manyetik momente, spin manyetik momentin yanı sıra orbital manyetik momentin de katkısı olduğundan, deneysel manyetik moment değeri

teorik değerden yüksektir. Oktahedral geometriye sahip **3-6** komplekslerinde nikel metali 2 eşleşmemiş elektrona sahiptir.

Çizelge 3.3 Komplekslerin manyetik moment verileri.

Kompleksler	d^x	n	Teorik μ_s (BM)	Deneysel μ (BM)
$\{[Mn_2(\mu\text{-aif})_2(\text{bpy})_2] \cdot (\text{dmf})_2 \cdot 2H_2O\}_n$ (1)	d^5	5	5,91	4,07
$[Co(\text{pmi})(H_2O)_4] \cdot 3H_2O$ (2)	d^7	3	3,87	4,09
$\{[Ni(\mu\text{-aif})(H_2O)_2(\text{en})] \cdot 3H_2O\}_n$ (3)	d^8	2	2,83	2,89
$[Ni(\mu\text{-aif})(H_2O)_2(\text{im})]_n$ (4)	d^8	2	2,83	2,86
$[Ni(\mu\text{-aif})(H_2O)_3(\text{phen})] \cdot 2H_2O$ (5)	d^8	2	2,83	2,81
$[Ni(5\text{-meim})_6]_2(\mu\text{-aif})_2 \cdot 8H_2O$ (6)	d^8	2	2,83	2,87

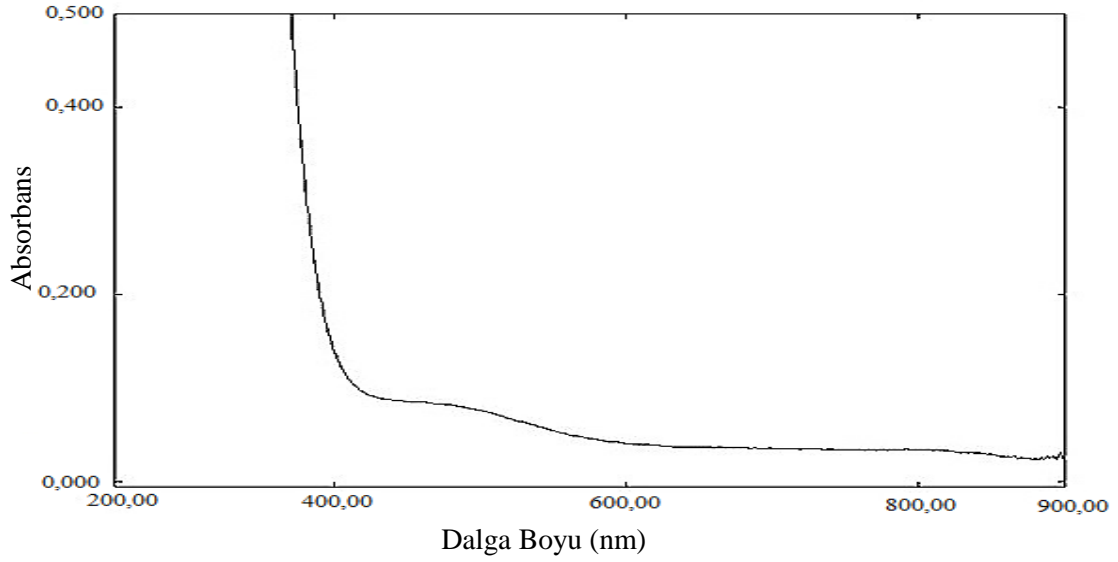
Komplekslerin UV-görünür bölge spektrumları, DMSO ile hazırlanan 10^{-3} ve 10^{-2} M çözeltileri kullanılarak kaydedildi. Komplekslerin spektrumları sırasıyla Şekil 3.8-3.15'de, komplekslerin elektronik geçişleri ve geçişlere karşılık gelen λ_{maks} değerleri Çizelge 3.4'de verilmektedir.



Şekil 3.8 $\{[Mn_2(\mu\text{-aif})_2(\text{bpy})_2] \cdot (\text{dmf})_2 \cdot 2H_2O\}_n$ (**1**) kompleksinin UV-Gör. spektrumu.

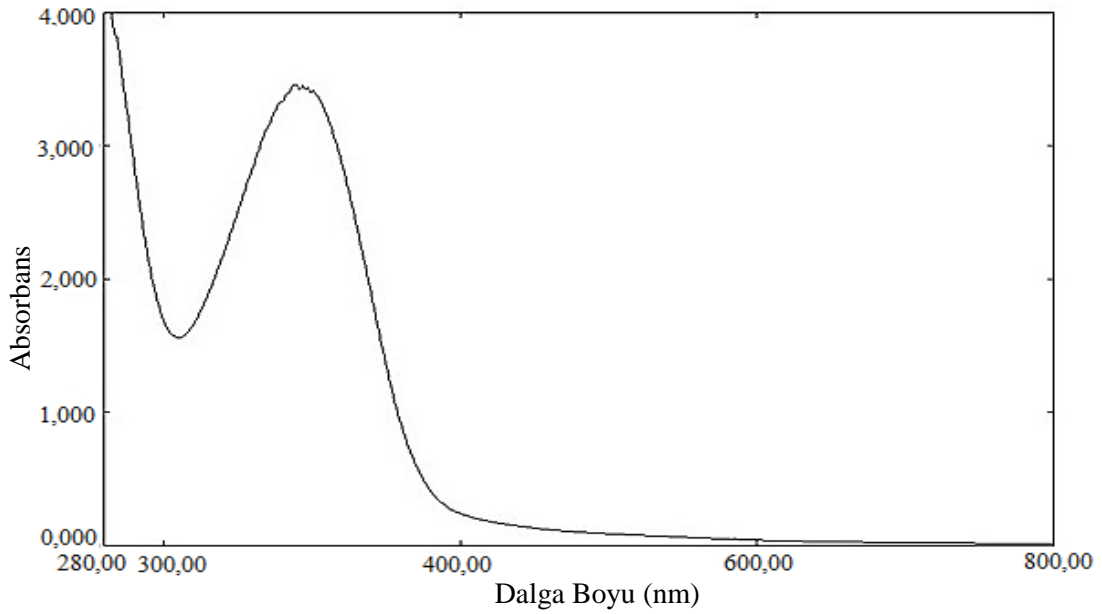
(**1**) kompleksi oktahedral ve d^5 elektron dizilimine sahip olduğundan hem La-Porte hemde spin yasaklıdır. Bu nedenle d-d geçişleri gözlenmemiştir. Kompleksin elektronik

spektrumunda 318 nm ($\epsilon = 3238 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) de bir absorpsiyon piki gözlenmiştir, bu pik ligant içi $n-\pi^*$ ve $\pi-\pi^*$ geçişlerinden kaynaklandığı düşünülmektedir (Şekil 3.8).



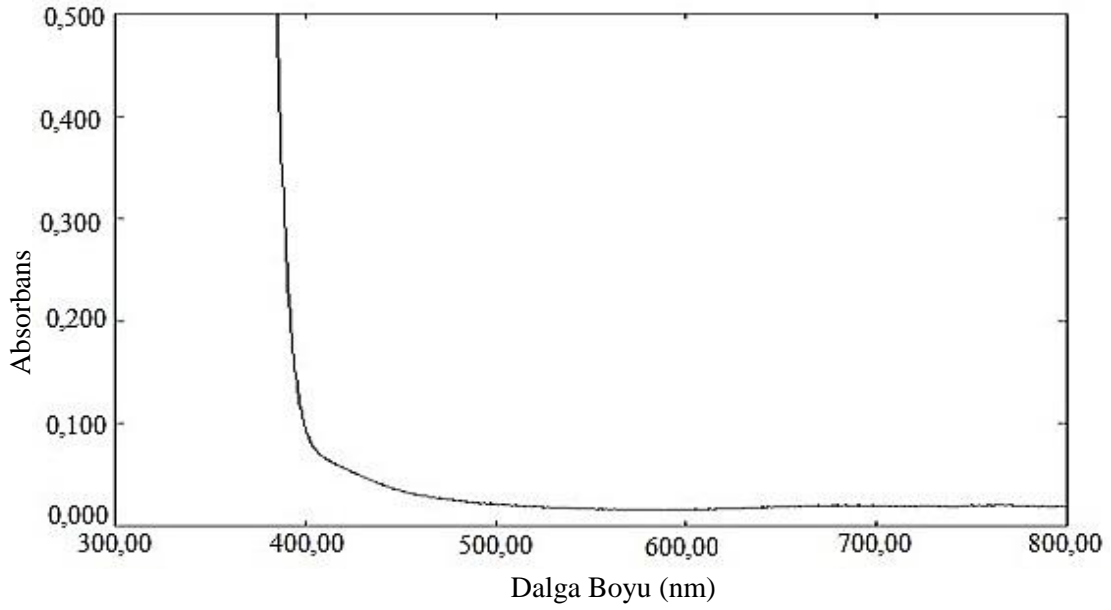
Şekil 3.9 $[\text{Co}(\text{pmi})(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**2**) kompleksinin UV-Gör. spektrumu.

2 kompleksinin elektronik spektrumunda 812 ($\epsilon=13 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) ve 476 ($\epsilon=61 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) de iki absorpsiyon bandı gözlemlendi (Şekil 3.9). Bu bantlar sırasıyla ${}^4\text{T}_{1g} \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}$ ve ${}^4\text{T}_{1g} \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{P})$ d-d geçişlerinden kaynaklanmaktadır. ${}^4\text{T}_{1g} \rightarrow {}^4\text{A}_{2g}$ d-d geçişi UV bölgeye kaymıştır.

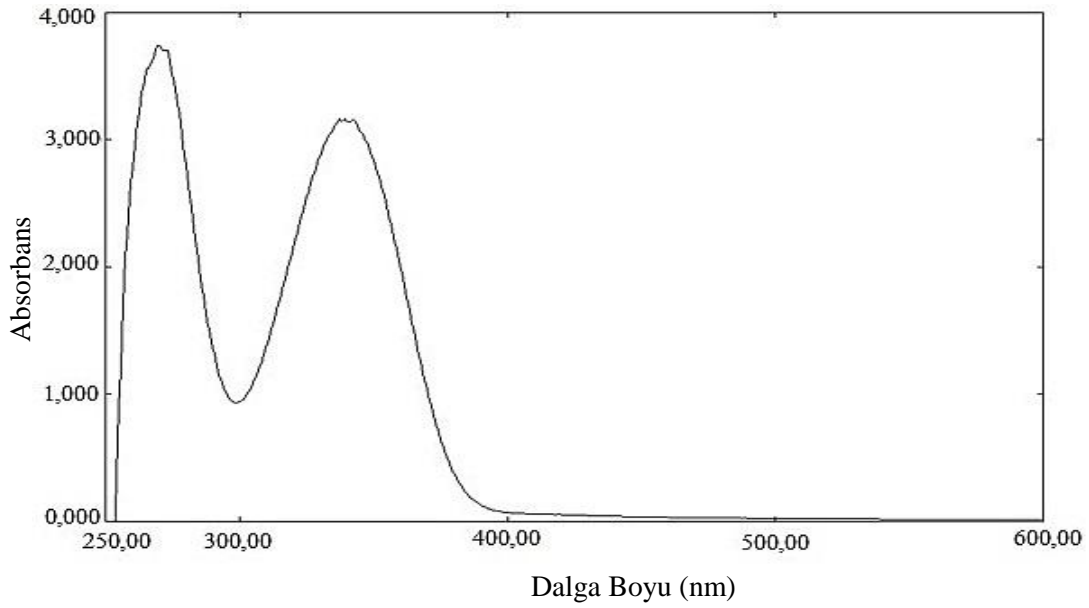


Şekil 3.10 $\{[\text{Ni}(\mu\text{-aif})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{en})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**3**) kompleksinin UV-Gör. spektrumu.

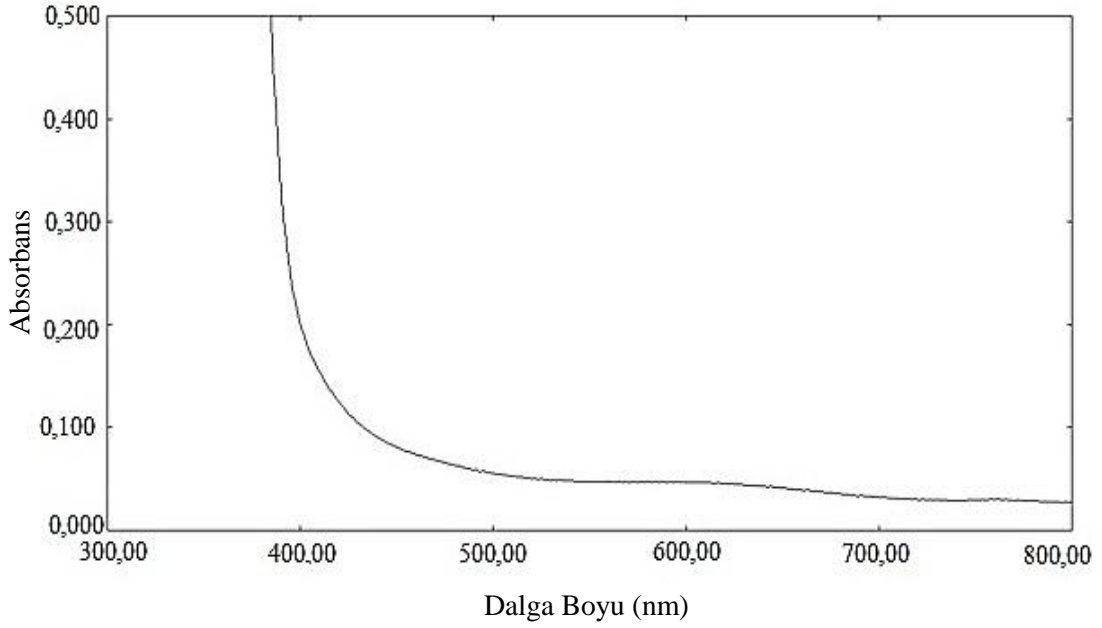
3 kompleksinin elektronik spektrumunda görünmesi gereken üç ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$, ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$ ve ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$ d-d geçişinden hiçbiri görünmedi. 343 nm ($\epsilon=3455 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) de liganttan metale yük aktarımından (LMCT) kaynaklı bir bant gözlemlendi (Şekil 3.10). d-d geçişlerinin görünmesi için kompleksin 10^{-2}M DMSO çözeltisinin UV-gör. spektrumu çekildi, fakat bu şekilde de d-d geçişi gözlenmedi.



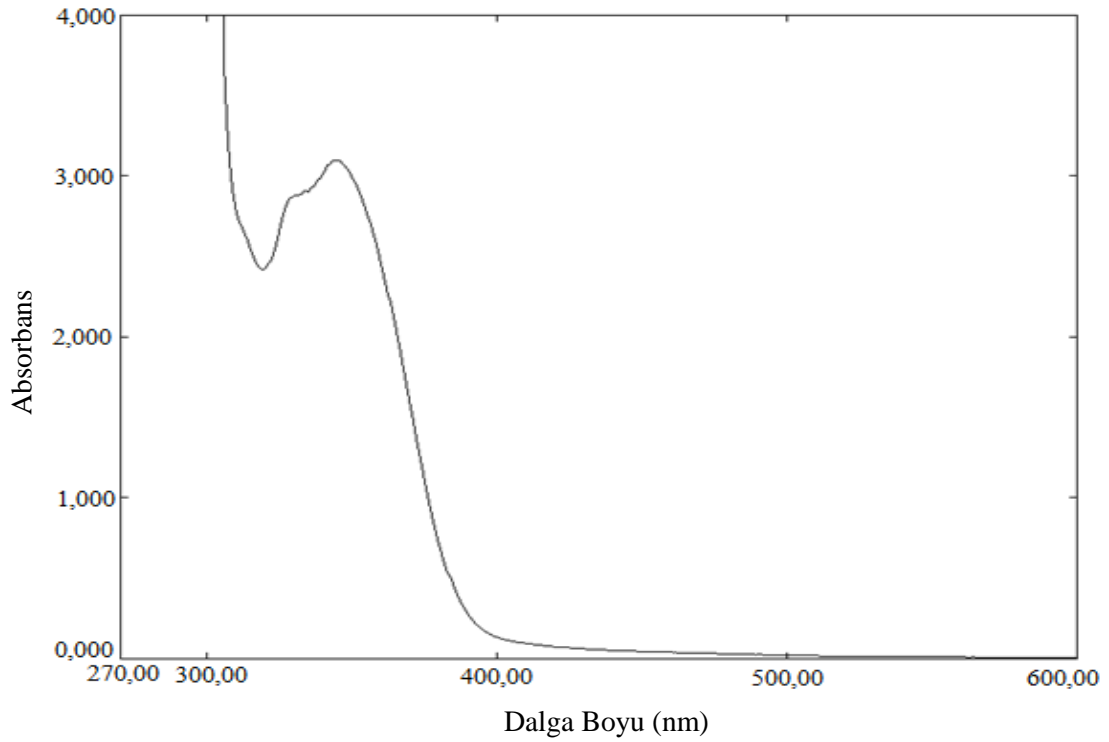
Şekil 3.11 $[\text{Ni}(\mu\text{-aif})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{im})]_n$ (**4**) kompleksinin 10^{-2}M DMSO çözeltisinde kaydedilen UV-Gör. spektrumu.



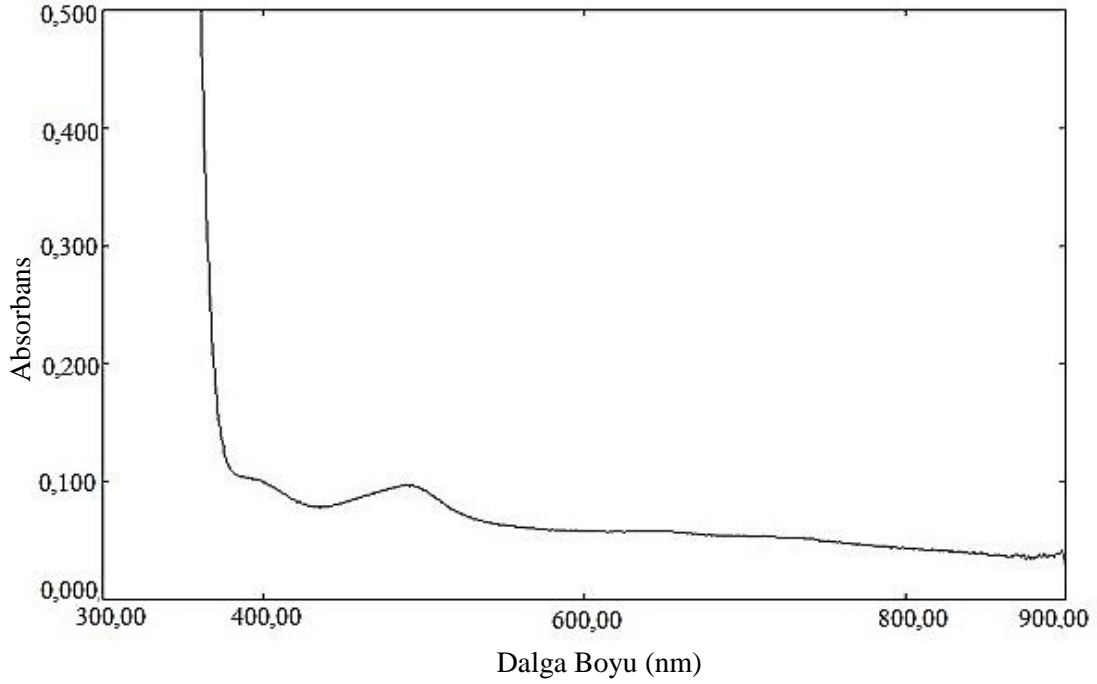
Şekil 3.12 $[\text{Ni}(\mu\text{-aif})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{im})]_n$ (**4**) kompleksinin 10^{-3}M DMSO çözeltisinde kaydedilen UV-Gör. spektrumu.



Şekil 3.13 $[\text{Ni}(\text{aif})(\text{H}_2\text{O})_3(\text{phen})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**5**) kompleksinin 10^{-2}M DMSO çözeltisinde kaydedilen UV-Gör. spektrumu.



Şekil 3.14 $[\text{Ni}(\text{aif})(\text{H}_2\text{O})_3(\text{phen})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**5**) kompleksinin 10^{-3}M DMSO çözeltisinde kaydedilen UV-Gör. spektrumu.



Şekil 3.15 $[\text{Ni}(\text{5-meim})_6]_2(\text{aif})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (**6**) kompleksinin UV-Gör. spektrumu.

4 ve **5** komplekslerinin 10^{-2}M DMSO çözeltisinde çekilen elektronik spektrumunda sırasıyla 681 nm ($\epsilon=14 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) ve 663 nm ($\epsilon=15 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) de bir bant gözlemlendi (Şekil 3.11 ve 3.13). Bu geçiş ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}(\text{P})$ d-d geçişinden kaynaklıdır. ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{2g}$ d-d geçişinin IR bölgeye, ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}$ d-d geçişinin ise UV bölgeye kayması nedeniyle, bu geçişler komplekslerin elektronik spektrumlarında gözlenmedi. **4** kompleksinin 10^{-3}M DMSO çözeltisinde çekilen elektronik spektrumunda ise 263 nm ($\epsilon=3870 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) de ligant içi geçişlerden kaynaklı bir bant ve 342 nm ($\epsilon=3159 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) de liganttan metale yük aktarımından (LMCT) kaynaklı bir bant gözlemlendi (Şekil 3.12). **5** kompleksinin 10^{-3}M DMSO çözeltisinde çekilen elektronik spektrumunda ise 355 nm ($\epsilon=4215 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) de liganttan metale yük aktarımından (LMCT) kaynaklı bir bant gözlemlendi (Şekil 3.14).

6 kompleksinde ise 646 ($19 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 490 ($49 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) de iki bant gözlemlendi. Bu pikler sırasıyla ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{2g}$ ve ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}$ d-d geçişlerinden kaynaklanmaktadır. ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}(\text{P})$ d-d geçişi ise UV bölgeye kaydığından dolayı bant gözlenmemiştir (Şekil 3.15).

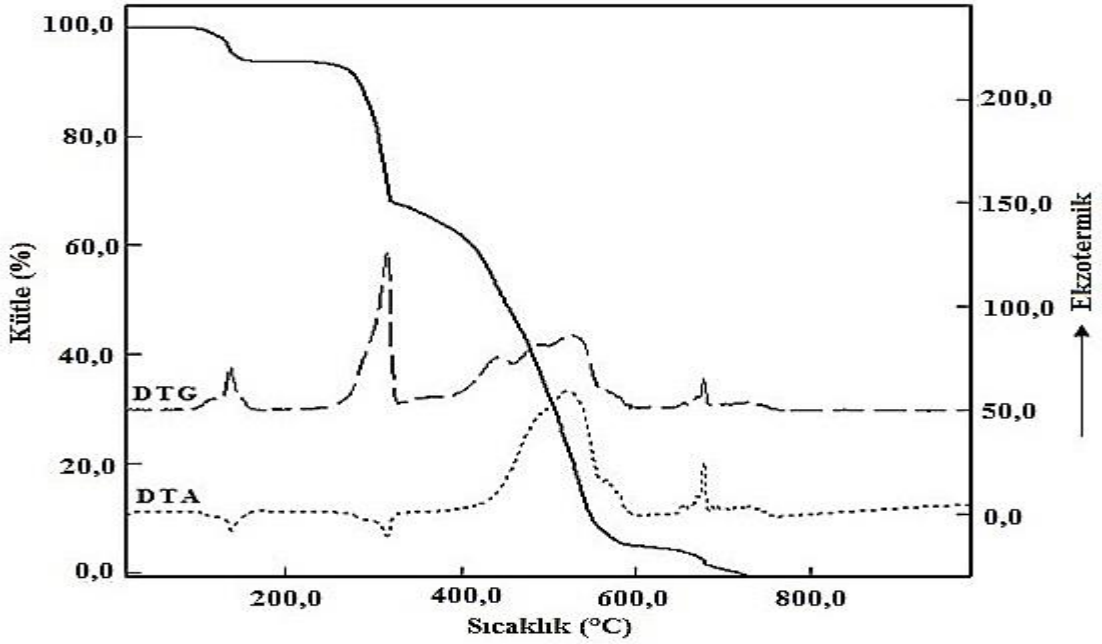
Çizelge 3.4 5-aminoizoftalat komplekslerinin UV-Gör. verileri.

Kompleksler	$\lambda_{\text{maks.}}$ (nm)	ϵ ($\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	d-d geçişleri	LMCT
$\{[\text{Mn}_2(\mu\text{-aif})_2(\text{bpy})_2] \cdot (\text{dmf})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (1)	-	-	-	-
$[\text{Co}(\text{pmi})(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (2)	812 476 -	13 61 -	${}^4\text{T}_{1g} \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}$ ${}^4\text{T}_{1g} \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{P})$ ${}^4\text{T}_{1g} \rightarrow {}^4\text{A}_{2g}$	-
$\{[\text{Ni}(\mu\text{-aif})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{en})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ (3)	- - -	- - -	${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{2g}$ ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}$ ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}(\text{P})$	343 nm $\epsilon=3455$
$[\text{Ni}(\mu\text{-aif})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{im})]_n$ (4)	- 681 -	- 14 -	${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{2g}$ ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}$ ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}(\text{P})$	342 nm $\epsilon=3159$
$[\text{Ni}(\text{aif})(\text{H}_2\text{O})_3(\text{phen})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (5)	- 663 -	- 15 -	${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{2g}$ ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}$ ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}(\text{P})$	355 nm $\epsilon=4215$
$[\text{Ni}(5\text{-meim})_6]_2(\text{aif})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (6)	646 490 -	19 49 -	${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{2g}$ ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}$ ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}(\text{P})$	-

3.4 Termik Analiz Çalışmaları

5-aminoizoftalik asitin termik analiz eğrisi Şekil 3.16’da ve komplekslerinin termik analiz eğrileri (TG, DTG ve DTA) Şekil 3.17-3.22’de verilmiştir. Tüm komplekslerin termik analiz eğrilerinden elde edilen termoanalitik sonuçlar Çizelge 3.5’de verilmektedir.

5-aminoizoftalik asit dört basamakta bozunmaktadır ve 99 °C’ye kadar kararlıdır. 682 °C’de tamamlanan bozunmada, DTA eğrisinden görüldüğü üzere kompleks iki endotermik ve iki ekzotermik pik eşlik etmektedir.



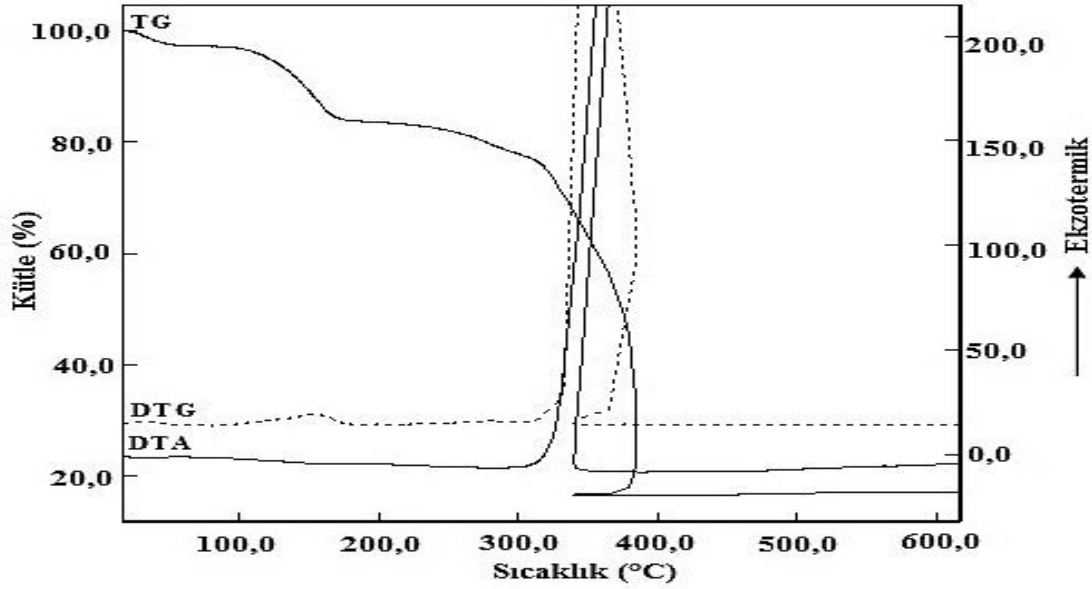
Şekil 3.16 5-aminoizoftalik asitin TG, DTG, DTA eğrileri.

1 kompleksinin termik bozunması üç basamakta gerçekleşmektedir (Şekil 3.17). 30-62 °C sıcaklık aralığındaki ($DTG_{maks.}=32$ °C) ilk basamakta iki kristal suyu yapıdan uzaklaşmıştır (den. %2,7; teo. %3,7). İkinci basamakta 62-172 °C sıcaklık aralığında endotermik pik ($DTG_{maks.}=156$ °C) iki dmf molekülünün yapıdan uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır. Takip eden basamakta ise 172-385 °C sıcaklık aralığındaki şiddetli ekzotermik pik ($DTG_{maks.}=284$ ve 365 °C) iki bpy ve iki aif ligantlarının yapıdan uzaklaşmasına ilişkindir. Bozunma ürünü iki MnO tir. Hesaplanan değer (den. %16,7) ile teorik değer (teo. %14,7) uyumludur.

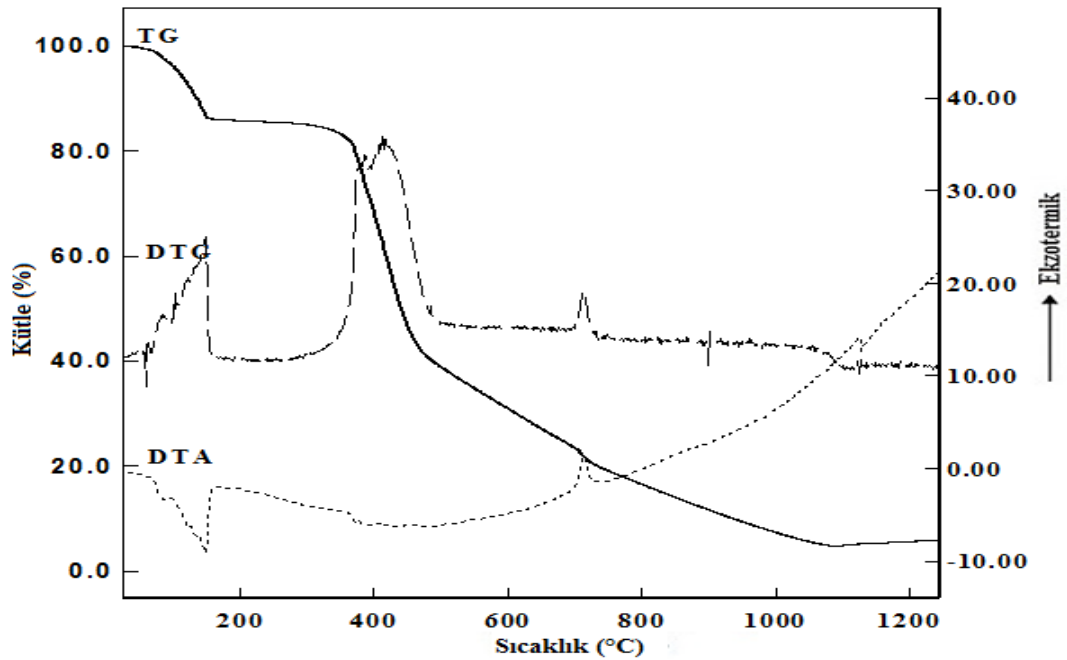
Yalnızca 2 kompleksinin termik analiz çalışmaları kuru azot altında yapılmıştır. Kompleks üç basamakta bozunmaktadır (Şekil 3.18). 30-152 °C sıcaklık aralığındaki endotermik ($DTG_{maks.}=149$ °C) ilk basamakta üç kristal suyu yapıdan uzaklaşmıştır (den. %11,9; teo. %13,6). Takip eden basamaklarda ise 152-1074 °C sıcaklık aralığında bir endotermik ve bir ekzotermik pik ($DTG_{maks.}=414$ ve 716 °C) dört akua ve pmi ligantının yapıdan uzaklaşmasından kaynaklıdır. Bozunma ürünü metalik kobalttır.

3 kompleksinin termik bozunması üç basamakta gerçekleşmektedir (Şekil 3.19). 16-90 °C sıcaklık aralığındaki endotermik ($DTG_{maks.}=83$ °C) ilk basamakta üç kristal suyu yapıdan uzaklaşmıştır (den. %13,9; teo. %13,9). İkinci basamakta ise 90-380 °C sıcaklık aralığında endotermik pik ($DTG_{maks.}=120$ ve 237 °C) üç akua ve en ligantının yapıdan uzaklaşmasından kaynaklıdır. Takip eden basamakta ise 380-440 °C sıcaklık aralığındaki şiddetli ekzotermik pik

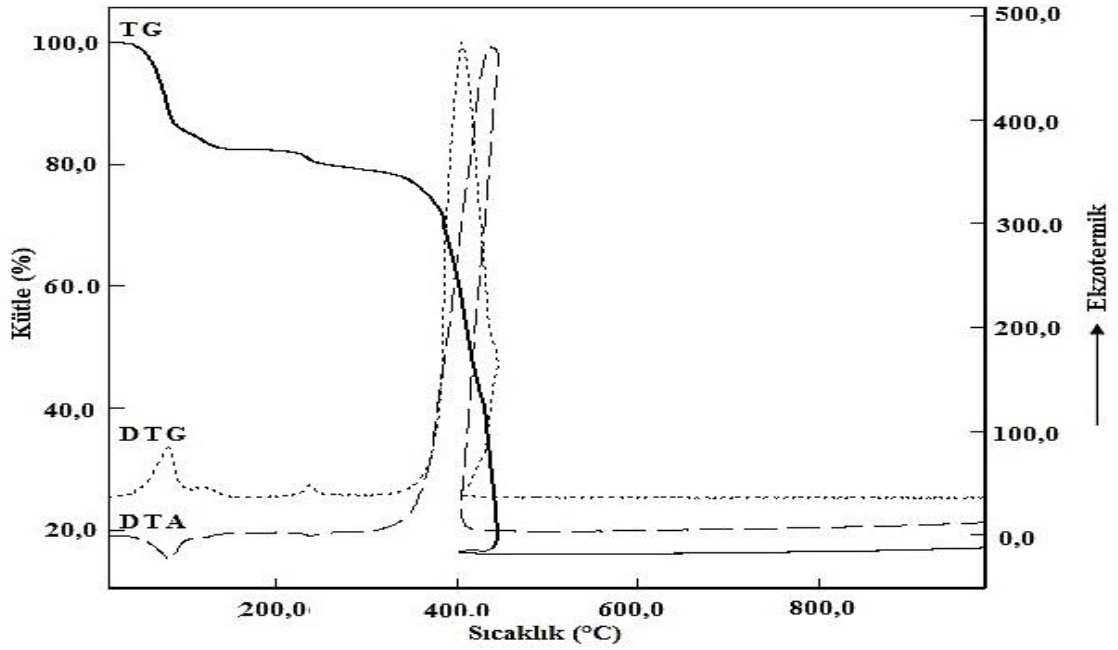
($DTG_{maks.}=404\text{ }^{\circ}\text{C}$) aif ligantının bozunmasıyla ilişkilidir. Bozunma ürünü NiO' tır. Hesaplanan değer (den. %19,1) ile teorik değer (teo. %19,0) uyumludur.



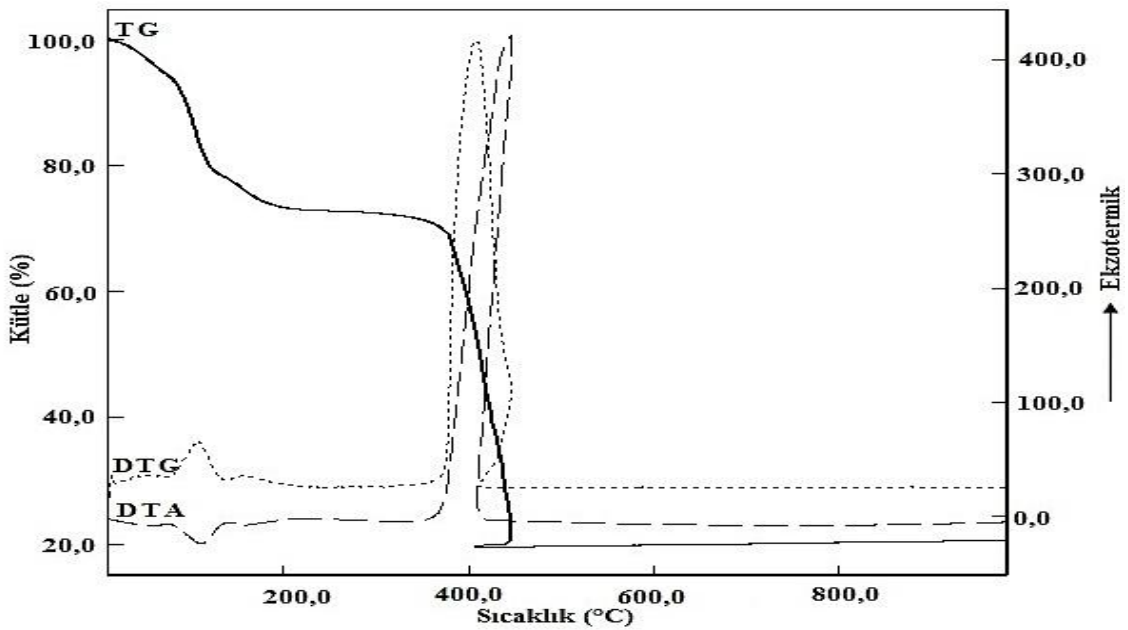
Şekil 3.17 $\{[Mn_2(\mu\text{-aif})_2(\text{bpy})_2]\cdot(\text{dmf})_2\cdot 2H_2O\}_n$ (1) kompleksinin TG, DTG, DTA eğrileri.



Şekil 3.18 $[Co(\text{pmi})(H_2O)_4]\cdot 3H_2O$ (2) kompleksinin TG, DTG, DTA eğrileri.



Şekil 3.19 $\{[\text{Ni}(\mu\text{-aif})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{en})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ (3) kompleksinin TG, DTG, DTA eğrileri.



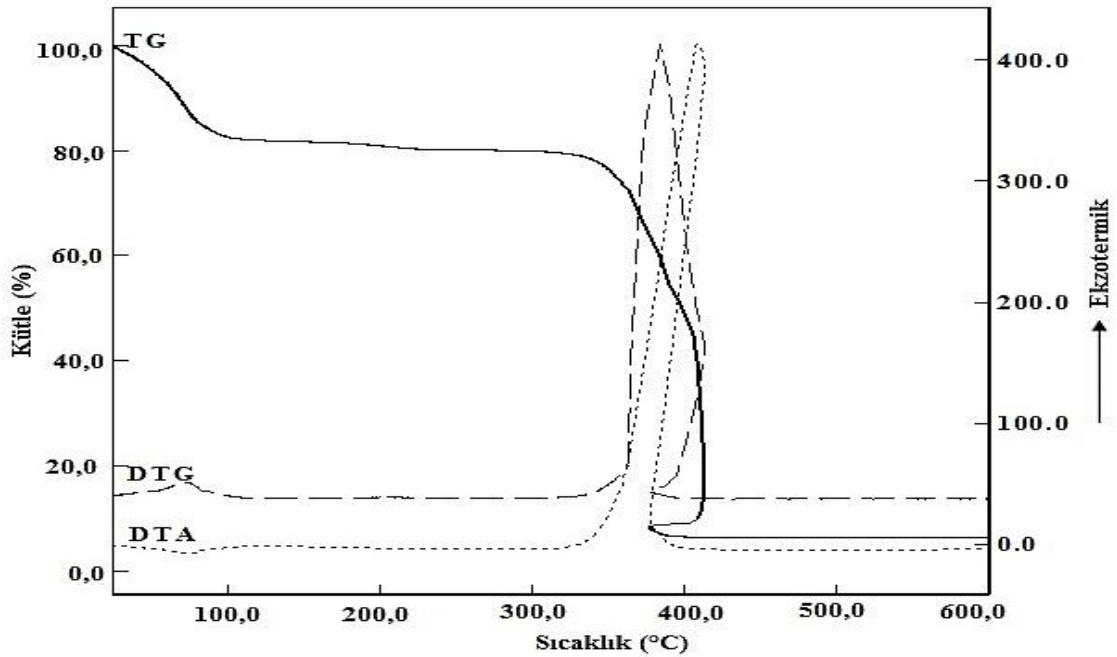
Şekil 3.20 $[\text{Ni}(\mu\text{-aif})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{im})]_n$ (4) kompleksinin TG, DTG, DTA eğrileri.

(4) kompleksinin termik bozunması üç basamakta gerçekleşmektedir (Şekil 3.20). 30-363 °C sıcaklık aralığındaki endotermik ($\text{DTG}_{\text{maks.}}=106$ ve 155 °C) ilk basamakta iki aqua ve im ligantı yapıdan uzaklaşmıştır (den. %30,4; teo. %29,2). Takip eden basamakta ise 363-462 °C sıcaklık aralığında şiddetli ekzotermik pik ($\text{DTG}_{\text{maks.}}=405$ °C) aif ligantının yapıdan

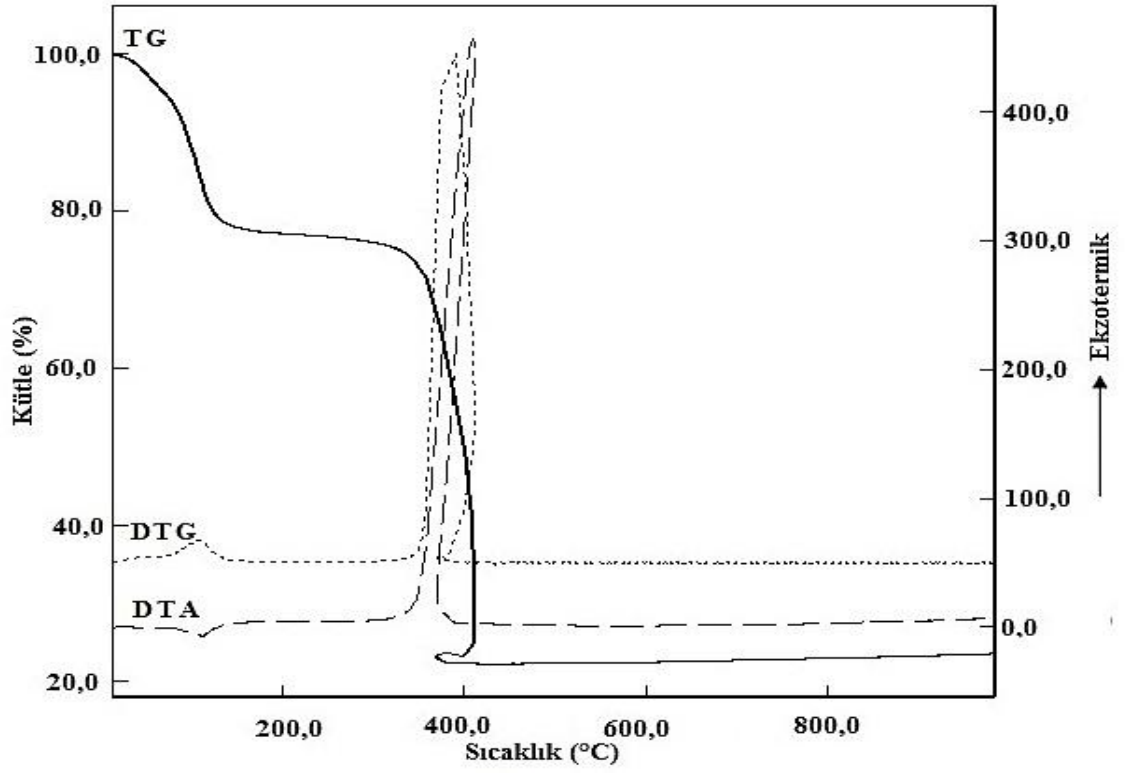
uzaklaşmasından kaynaklıdır. Bozunma ürünü NiO'tir ve toplam kütle kaybı (den. %80,2) hesaplanan değer ile (teo. %78,2) uyumludur.

(5) kompleksinin termik bozunması dört basamakta gerçekleşmektedir (Şekil 3.21). 30-119 °C sıcaklık aralığındaki endotermik ($DTG_{maks.}=46$ ve 73 °C) ilk basamakta üç akua ligantı ve iki kristal suyu yapıdan uzaklaşmıştır (den. %17,5; teo. %17,8). Takip eden basamakta ise 119-420 °C sıcaklık aralığında şiddetli ekzotermik pik ($DTG_{maks.}=384$ °C) phen ve aif ligantlarının tamamen yapıdan uzaklaşmasına ilişkindir. Bozunma ürünü NiO' tir ve toplam kütle kaybı (den. %86,4) hesaplanan değer ile (teo. %85,2) uyumludur.

(6) kompleksinin termik bozunması iki basamakta gerçekleşmektedir (Şekil 3.22). 30-376 °C sıcaklık aralığındaki endotermik ($DTG_{maks.}=129$ °C) ilk basamakta sekiz kristal suyu ve üç 5-meim ligantı yapıdan uzaklaşmaktadır (den. %23; teo. %24). İkinci basamakta ise 376-457 °C sıcaklık aralığında şiddetli ekzotermik pik ($DTG_{maks.}=403$ °C) dokuz 5-meim ligantının iki aif molekülünün yapıdan uzaklaşmasından kaynaklıdır. Son ürün NiO' tir.



Şekil 3.21 $[Ni(aif)(H_2O)_3(phen)] \cdot 2H_2O$ (5) kompleksinin TG, DTG, DTA eğrileri.



Şekil 3.22 $[\text{Ni}(\text{5-meim})_6]_2(\text{aif})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (6) kompleksinin TG, DTG, DTA eğrileri.

Çizelge 3.5 Tüm komplekslerin TGA eğrilerinden elde edilen termoanalitik sonuçlar.*

Kompleksler	Bozunma		DTG _{maks} (°C)	Uzaklaşan Grup	Ağırlık Kaybı, %		Toplam Ağırlık kaybı, %		Bozunma Ürünü
	Basa.	Aralığı			Teo.	Den.	Teo.	Den.	
{[Mn ₂ (μ-aif) ₂ (bpy) ₂](dmf) ₂ ·2H ₂ O} _n (1)	1	17-62	32(+)	2H ₂ O	3,7	2,7	85,3	83,3	{[Mn ₂ (aif) ₂ (bpy) ₂](dmf) ₂ } [Mn ₂ (aif) ₂ (bpy) ₂] MnO
	2	62-172	156(+)	2dmf					
	3	172-385	284, 365(-)	2(bpy+aif)					
[Co(pmi)(H ₂ O) ₄].3H ₂ O (2)	1	30-152	149(+)	3H ₂ O	11,9	13,6	12,54	5,8	[Co(pmi)(H ₂ O) ₄] Metalik Co
	2	152-1074	414(+), 716(-)	4H ₂ O+pmi					
{[Ni(μ-aif)(H ₂ O) ₂ (en)].3H ₂ O} _n (3)	1	16-90	83(+)	3H ₂ O	13,9	13,9	81,0	80,9	[Ni(aif)(en)(H ₂ O) ₃] [Ni(aif)] NiO
	2	90-380	120, 237(+)	3H ₂ O+en					
	3	380-440	404(-)	aif					
[Ni(μ-aif)(H ₂ O) ₂ (im)] _n (4)	1	13-363	110, 164 (+)	2H ₂ O+im	29,2	30,4	78,2	80,2	[Ni(aif)] NiO
	2	363-462	445(-)	aif					
[Ni(aif)(H ₂ O) ₃ (phen)].2H ₂ O (5)	1	19-119	43, 72(+)	5H ₂ O	17,4	17,5	90,9	91,3	[Ni(aif)(phen)] NiO
	2	119-420	409(-)	phen+ aif					
[Ni(5-meim) ₆] ₂ (aif) ₂ .8H ₂ O (6)	1	15-376	134 (+)	8H ₂ O+3 5-meim	24,0	22,0	90,7	80,2	Ni(5-meim) ₆ Ni(5-mim) ₃ aif ₂ NiO
	2	376-457	438 (-)	9 5-meim + 2aif					

* (+) Endotermik, (-) Ekzotermik

3.5 X-ışınları Tek Kristal Çalışmaları

Tüm komplekslerin yapısı, X-ışınları tek kristal yöntemi ile aydınlatıldı. Elde edilen kristal verileri Çizelge 3.6’da verildi.

Çizelge 3.6 Komplekslerin kristal verileri.

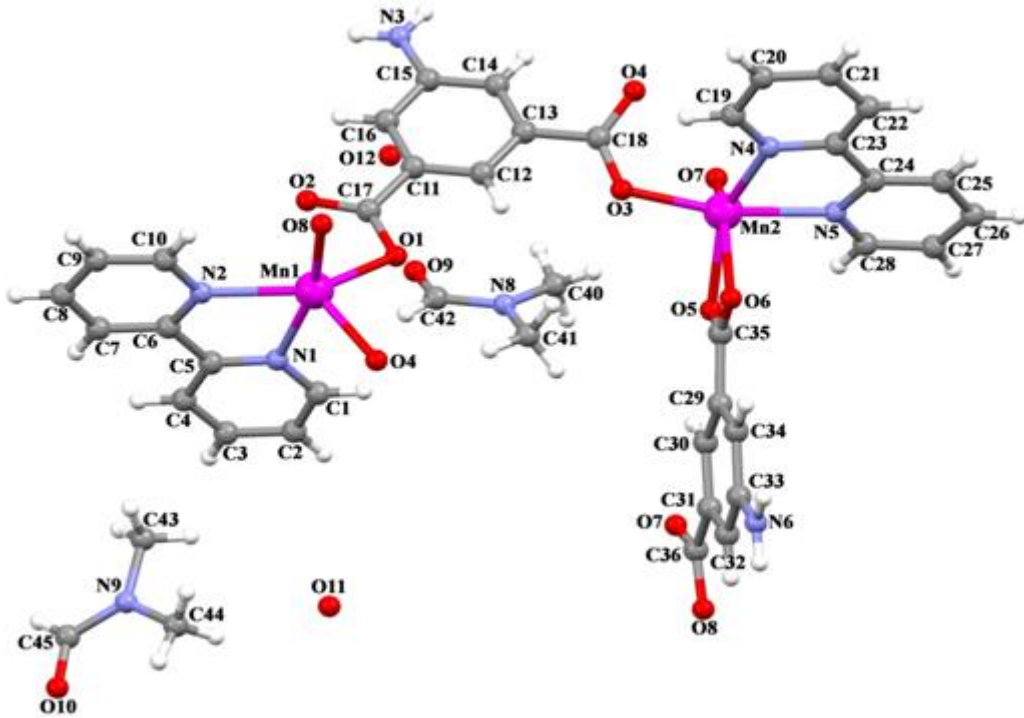
Kompleks	1	2	3
Formülü	C ₄₂ H ₄₄ N ₈ Mn ₂ O ₁₂	C ₁₄ H ₂₂ N ₂ CoO ₁₁	C ₁₀ H ₂₃ N ₃ NiO ₉
MA (g/mol)	962,18	453,27	388,02
Difraktometre	STOE IPDS-II		
Rad. /(Å)	MoK α / 0,71073		
Sıcaklık (K)	296	293	
Renk	Kahverengi	Turuncu	Yeşil
Kristal sistemi	Monoklinik		
Uzay grubu	P 2 ₁ /c		
a(Å)	14,6531(7)	7,3980(3)	9,7007(4)
b(Å)	13,9482(5)	16,6872(5)	11,3201(5)
c(Å)	24,6888(11)	16,8376(6)	14,3886(5)
α (°)	90	90	90
β (°)	119,116(3)	108,168(3)	91,725(3)
γ (°)	90	90	90
V(Å ³)	4408,4(3)	1975,01(12)	1579,34
Z	4	4	4
d (mg m ⁻³)	1,444	1,524	1,632
R[F ² > 2 σ (F ²)]	0,051	0,054	0,030
wR(F ²)	0,131	0,164	0,074
S	0,88	1,03	1,06
Kompleks	4	5	6
Formülü	C ₁₁ H ₁₃ N ₃ NiO ₆	C ₂₀ H ₂₆ NiN ₆ O ₆	C ₆₄ H ₉₈ N ₂₆ Ni ₂ O ₁₆
MA (g/mol)	341,95	504,3	1605,01
Difraktometre	STOE IPDS-II	Bruker APEXII	STOE IPDS-II
Rad. / λ (Å)	MoK α / 0,71073		MoK α / 0,71069
Sıcaklık (K)	299	296	299
Renk	Yeşil		
Kristal sistemi	Monoklinik		
Uzay grubu	P 2 ₁ /c	P 2 ₁ /n	P 2 ₁ /c
a(Å)	7,9819(3)	10,1714(6)	12,6719(4)
b(Å)	14,2417(6)	13,5182(7)	13,9727(6)
c(Å)	14,2967(5)	16,4316(9)	48,2885(14)
α (°)	90	90	90
β (°)	118,002(2)	101,071(3)	104,2010(23)
γ (°)	90	90	90
V(Å ³)	1434,93(10)	2217,28	8288,71
Z	4	4	4
d (mg m ⁻³)	1,583	1,513	1,281
R[F ² > 2 σ (F ²)]	0,072	0,054	0,054
wR(F ²)	0,193	0,164	0,143
S	1,10	1,03	1,06

3.5.1 {[Mn₂(μ-aif)₂(bpy)₂](dmf)₂·2H₂O}_n (1) kompleksinin kristal yapısı

{[Mn₂(μ-aif)₂(bpy)₂](dmf)₂·2H₂O}_n (1) kompleksinin kristal yapısı Şekil 3.23'de, bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağları Çizelge 3.7'de verildi. Polinükleer yapıda olan bu kompleks monoklinik kristal sistemde ve P2₁/c uzay grubunda kristallenmiştir.

Bu komplekste iki farklı mangan iyonu bulunmaktadır. aif²⁻ ligantının Mn2 iyonuna, bir karboksilat grubundaki iki oksijen atomundan (O5 ve O6) iki dişli ve diğer karboksilat grubundaki iki oksijen atomundan (O7 ve O8) iki dişli koordinasyonu sonucu dört dişli ligant olarak koordine olduğu görüldü. Mn1 iyonunun koordinasyon çevresine baktığımızda ise, aif²⁻ ligantının, bir karboksilat grubundaki bir oksijen atomundan (O1) metal iyonuna tek dişli ve diğer karboksilat grubundaki iki oksijen atomundan (O3 ve O4) iki metal iyonuna iki dişli koordinasyonu sonucu üç dişli ligant olarak koordine olduğu görüldü (Şekil 3.23).

Çift dişli bpy ligantı her iki metal iyonuna da koordine olmuştur. Sonuç olarak Mn1 iyonu kare piramidal geometriye sahip iken, Mn2 iyonu oktahedral geometriye sahiptir. Bu iki metal iyonunun koordinasyon çevresindeki tek fark O2 atomunun Mn1 iyonuna koordine olmamasıdır. Fakat Mn1 ile O2 arasındaki bağ da (Mn1-O2= 2,553 Å) dikkate alındığında Mn1 iyonunun da oktahedral geometriye sahip olduğu söylenebilir.

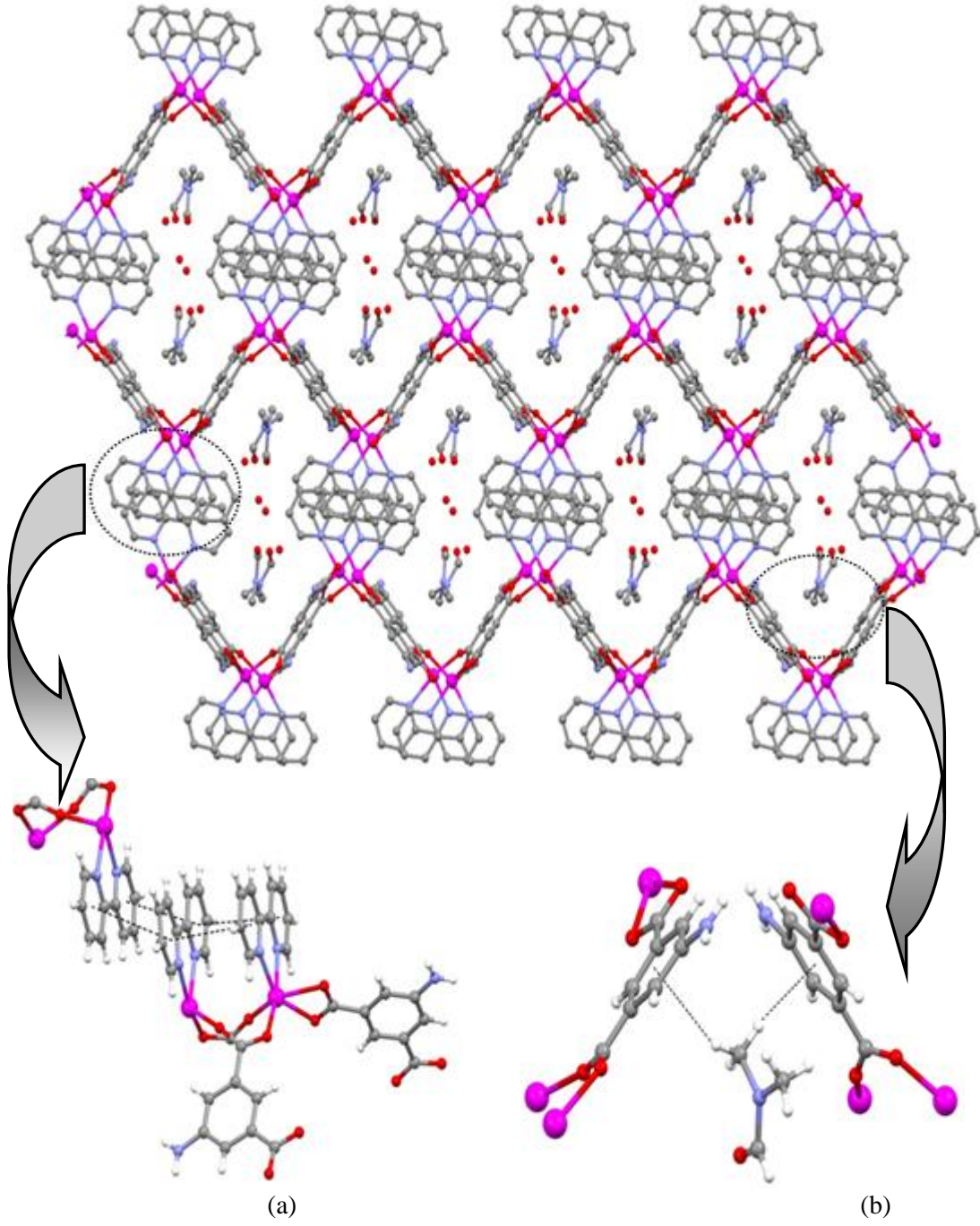


Şekil 3.23 {[Mn₂(μ-aif)₂(bpy)₂](dmf)₂·2H₂O}_n (1) kompleksinin molekül yapısı.

Kompleksin ekvatorial düzlemlerini karboksilat grubundaki üç oksijen atomu ($Mn2-O5 = 2,189 (3)$, $Mn2-O6 = 2,375 (3)$ ve $Mn2-O7^{ii} = 2,099 (3) \text{ \AA}$) ve bipiridin halkasındaki bir azot atomu ($Mn2-N4 = 2,240 (3) \text{ \AA}$) oluşturmaktadır. Eksenleri ise karboksilat grubundaki bir oksijen ($Mn2^i-O3 = 2,134 (3) \text{ \AA}$) ve bipiridin halkasındaki bir azot atomu oluşturmaktadır ($Mn2-N5 = 2,253 (3) \text{ \AA}$).

$\{[Mn(aif)(dmf)]\}_n$ [31] kompleksinde $Mn-O_{aif}$ bağ uzunluğu ($Mn-O_{aif} = 2,073(2) \text{ \AA}$) bu kompleksden daha kısadır. $\{[Mn(aif)(H_2O)](H_2O)_2\}_n$ [39] kompleksindeki $Mn-O_{aif}$ bağ uzunluğu ($Mn-O_{aif}: 2,240(2) \text{ \AA}$) ise bu kompleksin bağ uzunluğuna benzerdir.

Bu kompleks 2 boyutlu gözenekli bir koordinasyon polimeridir. Gözeneklerde iki hidrat molekülü ve iki dmf molekülü bulunmaktadır. Hidrat molekülleri ana yapıya hidrojen bağları ile tutunurken, dmf molekülleri aif ligantına $C-H \cdots \pi$ zayıf etkileşimi ile tutunmaktadır. aif ligantında bulunan amino grubundaki azot atomu (N3) dmf molekülündeki azot atomu (N6) ve bu azot atomlarına bağlı hidrojenler ile karboksilat gruplarındaki oksijen atomları arasında (O3 ve O6 ve O2) $N-H \cdots O$ tipi hidrojen bağları, bpy halkaları arasındaki $\pi \cdots \pi$ etkileşimi ve dmf molekülleri ile aif ligandı arasındaki $C-H \cdots \pi$ etkileşimi sonucu üç boyutlu supramoleküler yapı oluşmaktadır (Şekil 3.24).



Şekil 3.24 $\{[\text{Mn}_2(\mu\text{-aif})_2(\text{bpy})_2] \cdot (\text{dmf})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (1) kompleksinin gözenekli yapısı (a) bpy halkaları arasındaki $\pi \cdots \pi$ etkileşimi (b) dmf molekülleri ile aif ligandı arasındaki $\text{C-H} \cdots \pi$ etkileşimi.

Çizelge 3.7 {[Mn₂(μ-aif)₂(bpy)₂](dmf)₂·2H₂O}_n (**1**) kompleksinin bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağ geometrileri.

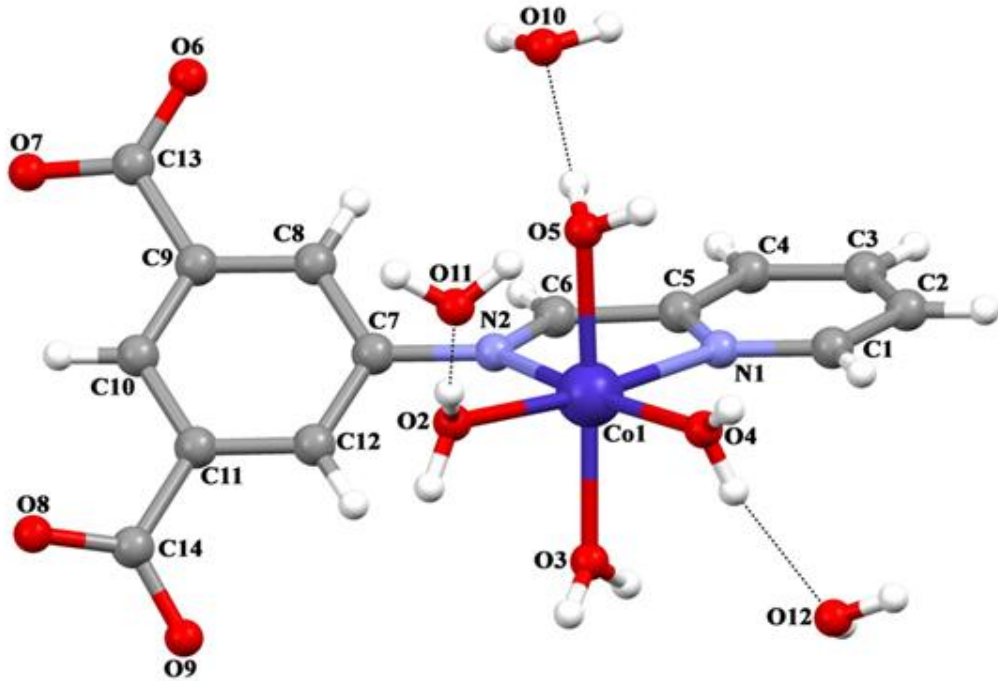
Bağ uzunlukları				
N1–Mn1	2,248 (4)	O5–Mn2	2,189 (3)	
N2–Mn1	2,263 (3)	O6–Mn2	2,375 (3)	
O1–Mn1	2,134 (3)	N4–Mn2	2,240 (3)	
O4–Mn1 ⁱ	2,089 (3)	N5–Mn2	2,253 (3)	
Mn1–O4 ⁱⁱⁱ	2,089 (3)	O3–Mn2 ⁱ	2,134 (3)	
Mn1–O8 ⁱⁱ	2,127 (3)	Mn2–O7 ⁱⁱ	2,099 (3)	
Bağ açıları				
O4 ⁱⁱⁱ –Mn1–O8 ⁱⁱ	97,74 (11)	O5–Mn2–N4	144,86 (11)	
O4 ⁱⁱⁱ –Mn1–O1	89,76 (11)	O7 ⁱⁱ –Mn2–N5	86,79 (12)	
O8 ⁱⁱ –Mn1–O1	98,01 (12)	O3 ⁱⁱⁱ –Mn2–N5	166,53 (12)	
O4 ⁱⁱⁱ –Mn1–N1	89,85 (12)	O5–Mn2–N5	93,76 (12)	
O8 ⁱⁱ –Mn1–N1	164,41 (13)	N4–Mn2–N5	72,03 (12)	
O1–Mn1–N1	95,61 (13)	O7 ⁱⁱ –Mn2–O6	148,90 (11)	
O4 ⁱⁱⁱ –Mn1–N2	124,02 (11)	O3 ⁱⁱⁱ –Mn2–O6	94,72 (10)	
O8 ⁱⁱ –Mn1–N2	92,55 (12)	O5–Mn2–O6	57,03 (10)	
O1–Mn1–N2	142,87 (11)	N4–Mn2–O6	90,40 (11)	
N1–Mn1–N2	71,96 (13)	N5–Mn2–O6	90,84 (11)	
O7 ⁱⁱ –Mn2–O3 ⁱⁱⁱ	94,65 (11)	O7 ⁱⁱ –Mn2–C35	120,50 (13)	
O7 ⁱⁱ –Mn2–O5	92,17 (11)	O3 ⁱⁱⁱ –Mn2–C35	98,48 (11)	
O3 ⁱⁱⁱ –Mn2–O5	99,56 (11)	O5–Mn2–C35	28,47 (12)	
O7 ⁱⁱ –Mn2–N4	118,04 (12)	N4–Mn2–C35	117,94 (13)	
O3 ⁱⁱⁱ –Mn2–N4	95,63 (12)	N5–Mn2–C35	92,27 (12)	
Hidrojen bağ geometrileri				
D–H···A	D–H	H···A	D···A	D–H···A
N3–H3A···O3 ⁱ	0.86	2.64	3.148 (4)	119
N3–H3B···O6 ^{iv}	0.86	2.37	2.994 (5)	130
N6–H6B···O2 ^v	0.86	2.28	2.973 (5)	138

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

3.5.2 [Co(pmi)(H₂O)₄]₃H₂O (**2**) kompleksinin kristal yapısı

[Co(pmi)(H₂O)₄]₃H₂O (**2**) kompleksinin kristal yapısı Şekil 3.25’de, bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve Hidrojen bağları Çizelge 3.8’de verildi.

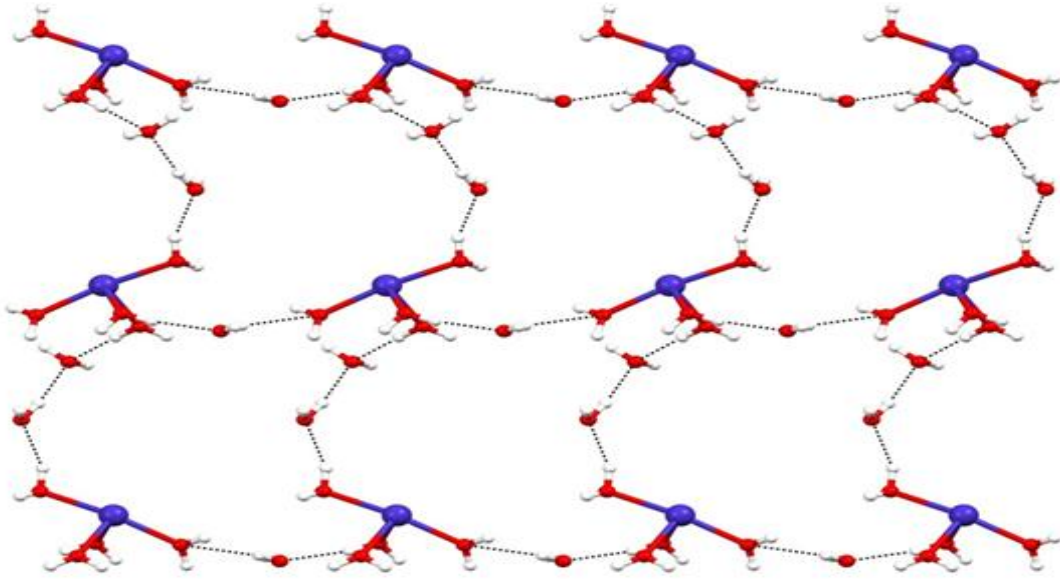
H₂aif ‘nin amino grubu ile pka’nın fonksiyonel aldehit grubunun reaksiyonu sonucu bir Schiff bazı oluşmuştur. Tek basamakta sentezlenen komplekste bu Schiff bazında (pmi) bulunan N1 ve N2 atomlarının metal iyonuna çift dişli ligant olarak koordinasyonu ve dört akua ligantının metal iyonuna koordinasyonu sonucu oktahedral yapı oluşmuştur (Şekil 3.25). Koordinasyon küresinin dışında bulunan üç hidrat molekülü ana yapıya hidrojen bağlarıyla tutunmaktadır. Metal iyonuna çift dişli ligant olarak bağlanan yapı tek çekirdeklidir.



Şekil 3.25 $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{pmi})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (2) kompleksinin molekül yapısı.

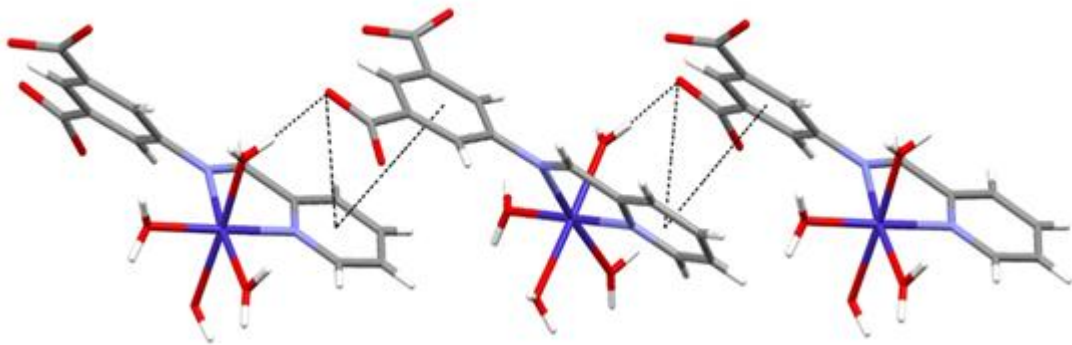
Kompleksin ekvatorial düzlemlerini pmi ligantındaki bir piridin azotu ($\text{Co1-N1} = 2,149$ (3) Å) ve akua ligantlarının metal iyonuna koordinasyonu oluşturmaktadır ($\text{Co1-O3} = 2,050$ (2), $\text{Co1-O5} = 2,109$ (3), $\text{Co1-O2} = 2,109$ (3) Å). Kompleksin eksenlerini ise bir akua ligantı ($\text{Co1-O4} = 2,116$ (3) Å) ve Schiff bazının C=N azotunun metal iyonuna koordinasyonu ($\text{Co1-N2} = 2,165$ (3) Å) oluşturmaktadır. Bu bağ uzunlukları $[\text{Co}(\text{aif})(\text{H}_2\text{O})_3(\text{phen})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [24] kompleksinde Co- N_{aif} bağ uzunluğu ($\text{Co-N}_{\text{aif}} = 2,199$ (1) Å) tez kapsamında sentezlenen (2) nolu kompleksten daha uzundur.

Ayrıca bu komplekste su molekülleri hidrojen bağı aracılığıyla bir arada tutunurken, metal iyonu akua ligantları ve hidrat molekülleri arasında köprü görevi görmektedir. Bu şekilde 2 boyutlu metal-su kümeleri oluşmaktadır (Şekil 3.26).



Şekil 3.26 $[\text{Co}(\text{pmi})(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (2) kompleksinde 2 boyutlu metal-su kümeleri.

(2) kompleksinde metale koordine olan O3 atomuna bağlı hidrojen ile komşu birimin O7 karboksilat atomu arasında $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$ tipi hidrojen bağı ile iki birim birbirine bağlanmaktadır. Aynı şekildeki bağlanma O4 ve O12 atomları arasında ve O12 ile komşu birimin O6 karboksilat atomu arasında da gözlenmektedir. Yapıdaki N1 ve N2 atomları hidrojen bağlanmasına katılmamaktadır. Komplekse koordine olan 4 akua ligantı ve koordinasyon küresinin dışında bulunan 3 hidrat molekülünün oluşturduğu hidrojen bağları, C3 H3 ve pmi ligantının benzen halkası arasında $\text{C}-\text{H} \cdots \pi$, pmi ligantının piridin ve benzen halkaları arasında $\pi \cdots \pi$ ve C13 O6 ve pmi ligantının piridin halkası arasında $\text{C}-\text{O} \cdots \pi$ etkileşimleri sayesinde 3 boyutlu supramoleküler yapı tamamlanmaktadır (Şekil 3.27).



Şekil 3.27 $[\text{Co}(\text{pmi})(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (2) kompleksinde Hidrojen bağları, $\text{C}-\text{O} \cdots \pi$ ve $\pi \cdots \pi$ etkileşimleri.

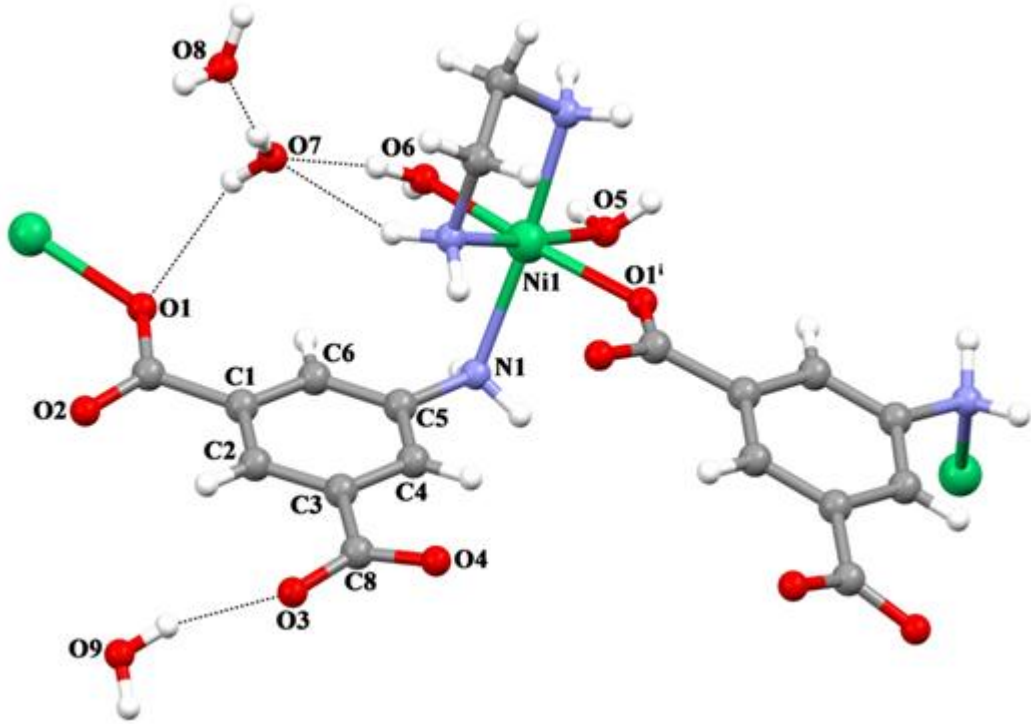
Çizelge 3.8 [Co(pmi)(H₂O)₄] \cdot 3H₂O (**2**) kompleksinin bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağ geometrileri.

Bağ uzunlukları				
N1–Co1	2,149 (3)	O1–Co1	2,066 (3)	
N2–Co1	2,165 (3)	O4–Co1	2,116 (3)	
O3–Co1	2,050 (2)	O2–Co1	2,109 (3)	
Bağ açıları				
O3–Co1–O1	88,91 (11)	O2–Co1–N1	91,16 (12)	
O3–Co1–O2	85,20 (12)	O4–Co1–N1	95,39 (15)	
O1–Co1–O2	172,68 (12)	O3–Co1–N2	97,07 (11)	
O3–Co1–O4	91,01 (15)	O1–Co1–N2	91,82 (12)	
O1–Co1–O4	89,06 (16)	O2–Co1–N2	93,22 (12)	
O2–Co1–O4	86,70 (16)	O4–Co1–N2	17,89 (14)	
O3–Co1–N1	172,45 (12)	N1–Co1–N2	76,50 (11)	
O1–Co1–N1	95,17 (11)			
Hidrojen bağ geometrileri				
D–H \cdots A	D–H	H \cdots A	D \cdots A	D–H \cdots A
O1–H1A \cdots O6 ⁱ	0.83 (2)	1.88 (2)	2.702 (4)	173 (5)
O1–H1B \cdots O7 ⁱⁱ	0.82 (2)	1.89 (2)	2.702 (4)	174 (5)
O2–H2A \cdots O9	0.84 (2)	1.88 (3)	2.681 (5)	158 (5)
O2–H2B \cdots O6 ⁱⁱⁱ	0.83 (2)	1.98 (2)	2.803 (4)	168 (5)
O3–H3A \cdots O8 ⁱⁱ	0.83 (2)	1.83 (2)	2.650 (4)	172 (5)
O3–H3B \cdots O10	0.84 (2)	1.85 (2)	2.675 (4)	171 (4)
O4–H4A \cdots O11	0.84 (2)	1.96 (2)	2.787 (7)	169 (5)
O4–H4B \cdots O6 ⁱⁱⁱ	0.82 (2)	2.64 (5)	3.053 (6)	113 (4)
O9–H9A \cdots O7 ⁱⁱⁱ	0.85 (2)	1.85 (3)	2.681 (5)	169 (9)
O9–H9B \cdots O11 ^{iv}	0.85 (2)	1.98 (3)	2.830 (7)	172 (11)
O10–H10A \cdots O8 ^v	0.84 (2)	1.88 (2)	2.716 (4)	178 (7)
O10–H10B \cdots O1 ^v	0.82	2.66	3.471 (5)	171 (1)
O11–H11A \cdots O5 ⁱ	0.83 (2)	1.96 (2)	2.787 (4)	174 (8)
O11–H11B \cdots O5 ^{vi}	0.82 (2)	1.93 (3)	2.734 (4)	166 (7)

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

3.5.3 {[Ni(μ -aif)(H₂O)₂(en)] \cdot 3H₂O}_n (**3**) kompleksinin kristal yapısı

{[Ni(μ -aif)(H₂O)₂(en)] \cdot 3H₂O}_n (**3**) kompleksinin kristal yapısı Şekil 3.28'de, bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağları Çizelge 3.9'da verildi. aif ligantının Ni(II) iyonuna, aif ligantının amino grubundan tek dişli ve bir karboksilat grubunun bir oksijen atomundan tek dişli olmak üzere çift dişli köprü ligant olarak koordine olması sonucu bir boyutlu (1D) çok çekirdekli zincir oluşmaktadır. Ni(II) iyonuna çift dişli en ligantının ve iki akua ligantının koordine olması ile oktahedral yapı tamamlanmıştır (Şekil 3.28). Kompleks monoklinik kristal sistemde ve P2₁/c uzay grubunda kristallenmiştir.



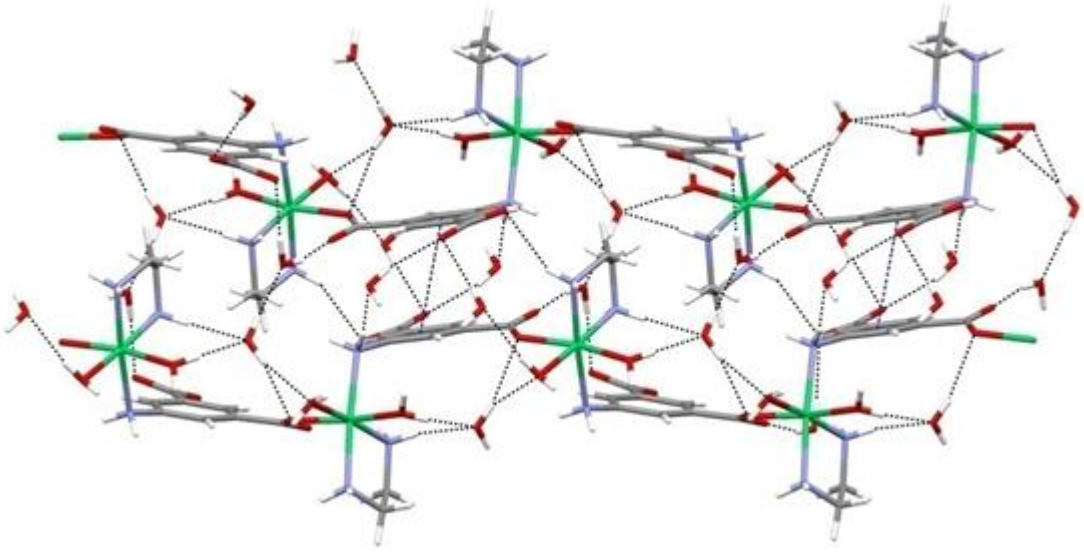
Şekil 3.28 $\{[\text{Ni}(\mu\text{-aif})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{en})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ (3) kompleksinin molekül yapısı.

Komplekste eksenleri iki dişli en ligantının bir amino grubundaki azot atomu (Ni1-N3 uzunluğu = 2,081 (2) Å) ve aif ligantının amino grubundaki azot atomu (Ni1-N1 = 2,175 (2) Å) oluşturmaktadır. Ekvatorial düzlemleri ise nikel iyonuna koordine olan en ligantının diğer amino grubundaki azot atomu (Ni1-N2 = 2,086 (2) Å), iki akua ligantı (Ni1-O5 = 2,103 (2) ve Ni1-O6 = 2,103 (1) Å) ve komşu birimdeki aif ligantının karboksilat grubundaki oksijen atomu (Ni1ⁱ-O1 = 2,064 (1) Å, (i) $x, -y+3/2, z-1/2$) oluşturmaktadır. Bu bağ uzunlukları $[\text{Ni}(\text{Haif})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ [21] kompleksi ile kıyaslandığında Haif ligantının metal iyonuna amin grubundan bağlandığı azot atomu metal iyonu arasındaki bağdan (Ni1-N1 = 2,144 (2) Å) daha uzundur.

Literatürde dianyonik aif²⁻ ligantının metal iyonuna bu şekilde koordine olduğu bir bağlanma biçimi bulunmamakla beraber, monoanyonik Haif ligantının metal iyonuna bu bağlanma şekliyle koordine olduğu $[\text{Ni}(\text{Haif})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ kompleksi bulunmaktadır [21].

(3) kompleksinde polimerik yapı N-H \cdots O ve O-H \cdots O tipi hidrojen bağları sayesinde oluşmaktadır. en ligantındaki azot ve hidrojen atomları ile aif ligantının karboksilat grubundaki oksijen atomu arasında N-H-O tipi (N1—H1A \cdots O9ⁱⁱⁱ, N2—H2A \cdots O7, N2—H2B \cdots O2ⁱⁱ, N3—H3A \cdots O4^{iv} ve N3—H3B \cdots O7^v (ii): $x, -y+3/2, z+1/2$; (iii): $-x+1, -y+2, -z+1$; (iv): $-x+1, y-1/2,$

$-z+3/2$); (v): $-x, -y+1, -z+1$) hidrojen bağları bulunmaktadır. Akua ligantlarındaki oksijen ve hidrojen atomları ile kristal suyundaki oksijen atomları arasında ve (O5—H5A \cdots O9^{vi}, O6—H6B \cdots O7, (vi): $x-1, -y+3/2, z+1/2$), kristal suyundaki hidrojen ve oksijen atomu ile diğer kristal suyundaki hidrojen atomu arasında (O7-H7A \cdots O8) O-H \cdots O tipi hidrojen bağları bulunmaktadır. Bu hidrojen bağları ile üç boyutlu supramoleküler yapı oluşmaktadır (Şekil 3.29).



Şekil 3.29 $\{[\text{Ni}(\mu\text{-aif})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{en})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**3**) kompleksinde hidrojen bağları.

Çizelge 3.9 $\{[\text{Ni}(\mu\text{-aif})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{en})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**3**) kompleksinin bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağ geometrileri.

Bağ uzunlukları			
N1—Ni1	2,175 (2)	O1—Ni1 ⁱ	2,064 (1)
N2—Ni1	2,086 (2)	Ni1—O5	2,103 (2)
N3—Ni1	2,081 (2)	Ni1—O6	2,103 (1)
Bağ açıları			
O1 ⁱⁱ —Ni1—N3	92,86 (7)	N2—Ni1—O6	91,72 (7)
O1 ⁱⁱ —Ni1—N2	101,17 (6)	O5—Ni1—O6	86,62 (6)
N3—Ni1—N2	82,45 (8)	O1 ⁱⁱ —Ni1—N1	89,86 (7)
O1 ⁱⁱ —Ni1—O5	80,56 (6)	N3—Ni1—N1	175,40 (7)
N3—Ni1—O5	92,57 (7)	N2—Ni1—N1	93,39 (7)
N2—Ni1—O5	174,79 (7)	O5—Ni1—N1	91,53 (7)
O1 ⁱⁱ —Ni1—O6	167,12 (6)	O6—Ni1—N1	89,19 (7)
N3—Ni1—O6	88,98 (7)		

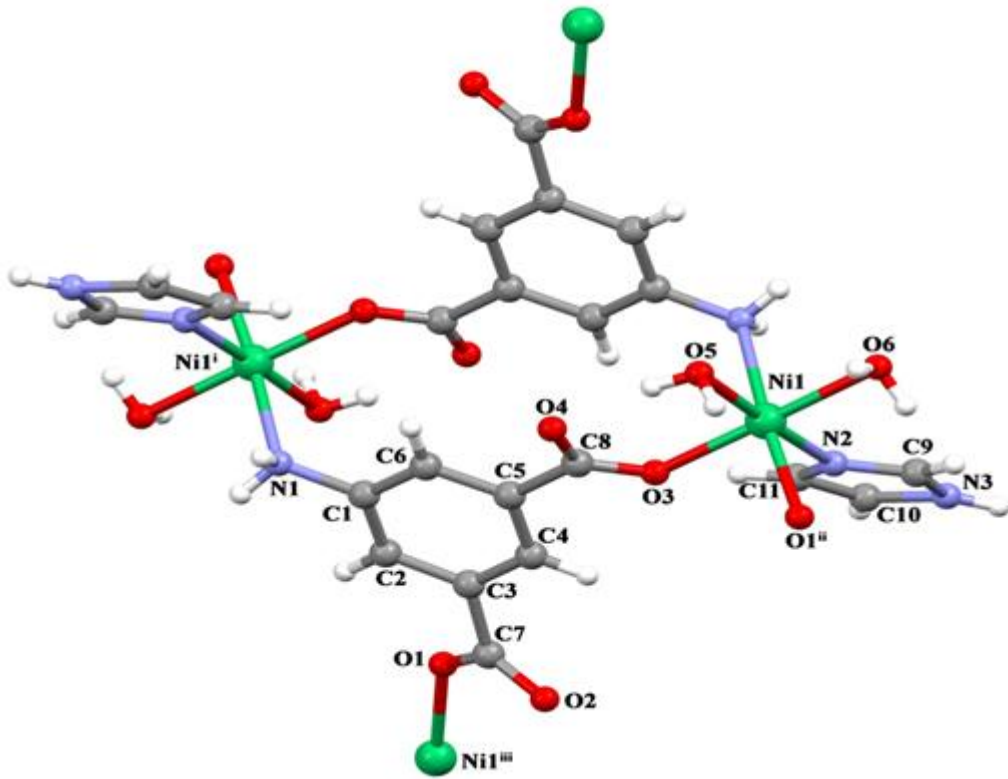
Simetri kodları: (i) $x, -y+3/2, z-1/2$; (ii) $x, -y+3/2, z+1/2$.

Hidrojen bağ geometrileri				
D—H···A	D—H	H···A	D···A	D—H···A
N1—H1A···O9 ⁱⁱⁱ	0,90	2,26	3,153 (3)	170
N2—H2A···O7	0,90	2,48	3,290 (3)	149
N2—H2B···O2 ⁱⁱ	0,90	2,36	2,958 (2)	124
N3—H3A···O4 ^{iv}	0,90	2,27	3,105 (3)	154
N3—H3B···O7 ^v	0,90	2,64	3,430 (4)	147
O5—H5A···O9 ^{vi}	0,82 (2)	2,09 (2)	2,904 (3)	172 (3)
O5—H5B···O4 ^{vii}	0,84 (2)	1,87 (2)	2,707 (2)	173 (3)
O6—H6A···O3 ^{viii}	0,84 (2)	1,99 (2)	2,824 (2)	174 (3)
O6—H6B···O7	0,82 (2)	1,85 (2)	2,658 (3)	170 (3)
O7—H7A···O8	0,80 (2)	1,81 (2)	2,601 (3)	170 (5)
O7—H7B···O1	0,80 (2)	2,33 (3)	3,043 (3)	148 (5)
O7—H7B···O5 ⁱ	0,80 (2)	2,37 (3)	3,038 (3)	142 (5)
O8—H8A···O2 ^{viii}	0,82 (2)	1,80 (2)	2,609 (3)	168 (6)
O8—H8B···O4 ^{ix}	0,84 (2)	1,96 (2)	2,798 (3)	172 (6)
O9—H9AA···O3	0,82 (2)	1,95 (2)	2,749 (2)	164 (3)
O9—H9BB···O3 ^x	0,81 (2)	2,13 (2)	2,929 (3)	167 (4)

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

3.5.4 $[\text{Ni}(\mu\text{-aif})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{im})]_n$ (4) kompleksinin kristal yapısı

$[\text{Ni}(\mu\text{-aif})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{im})]_n$ (4) kompleksinin kristal yapısı Şekil 3.30'da, bağ uzunlukları (Å), bağ açıları ($^\circ$) ve hidrojen bağları Çizelge 3.10'da verildi. Aif^{2-} ligandı $\text{Ni}(\text{II})$ iyonuna, bir karboksilat grubundaki bir oksijenden tek dişli ($\text{O3—Ni1} = 2,064$ (4) Å), amino grubundaki azot atomundan komşu birimdeki nikel iyonuna tek dişli ($\text{Ni1—N1}^i = 2,158$ (5) Å, (i) $-x+1, -y+1, -z+1$) ve diğer karboksilat grubundaki bir oksijen atomundan komşu birimdeki nikel iyonuna tek dişli ($\text{Ni1}^{ii}\text{-O1}: 2,062$ (4) Å, (ii) $-x+2, y+1/2, -z+3/2$) olmak üzere üç dişli ligant olarak koordine olmuştur (Şekil 3.30).

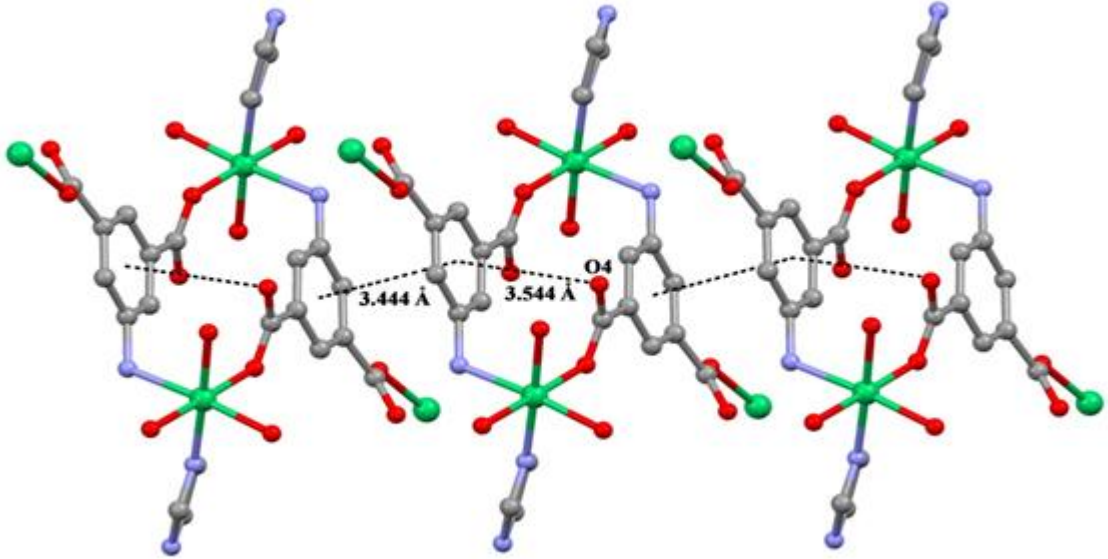


Şekil 3.30 $[\text{Ni}(\mu\text{-aif})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{im})]_n$ (4) kompleksinin molekül yapısı.

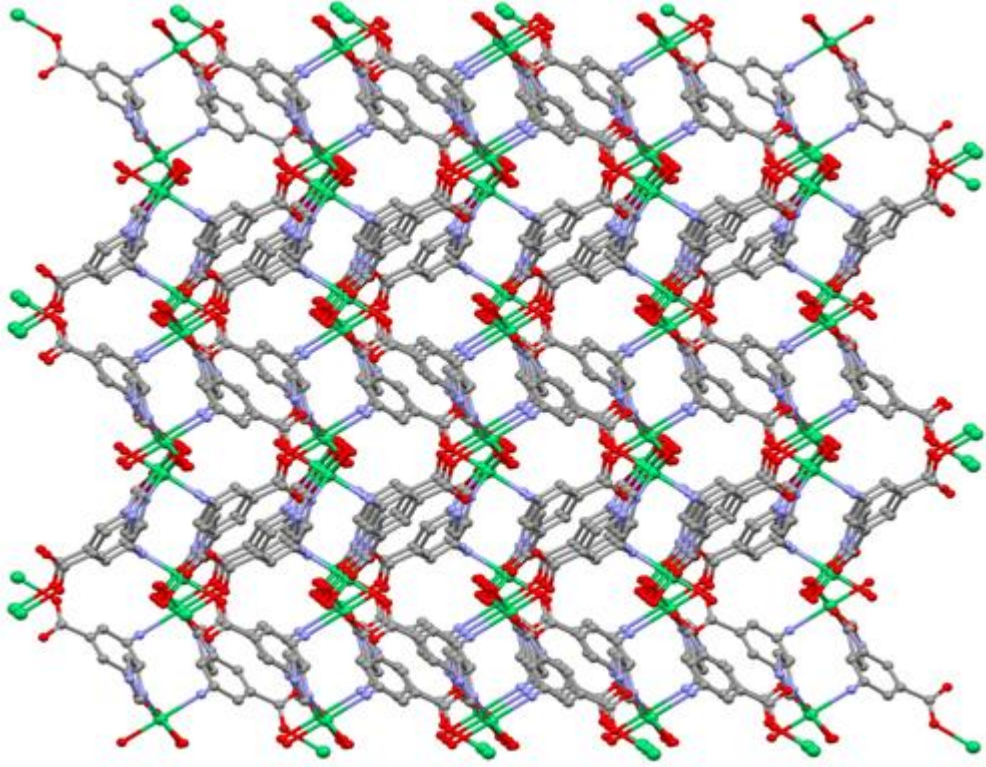
İki boyutlu olan bu komplekste, eksenleri im ligandı (Ni1-N2 uzunluğu = $2,070$ (5) Å) ve su molekülü ($\text{Ni1-O5} = 2,092$ (4) Å) oluşturmaktadır. Ekvatorial düzlem, karboksilat grubundaki iki oksijen atomu ($\text{Ni1-O3} = 2,064$ (4) Å), komşu birimdeki aif ligantının amino grubundaki azot atomu ($\text{Ni1-N1} = 2,158$ (5) Å), akua ligandı ($\text{Ni1-O6} = 2,116$ (5) Å) ile oluşmaktadır.

Literatürde dianyonik aif^{2-} ligantının metal iyonuna bu şekilde koordine olduğu $[\text{Ni}(\text{aif})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ [18] kompleksinde $\text{Ni}-\text{O}_{\text{aif}}$ bağ uzunlukları 2,030 - 2,156 Å arasındadır. Bu bağ uzunlukları sentezlenen (4) kompleksindeki bağ uzunlukları ile benzerdir.

Aif^{2-} ligantındaki amino grubundaki azot atomu ve azot atomuna bağlı hidrojen ile komşu birimdeki aif^{2-} ligantının karboksilat grubundaki oksijen ($\text{N1}-\text{H1A}\cdots\text{O2}^{\text{iv}}$) arasında $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ tipi ve iki akua ligantı ile karboksilat gruplarındaki oksijenler arasında $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ tipi hidrojen bağı oluşturmaktadır ($\text{O5}-\text{H5A}\cdots\text{O4}$, $\text{O5}-\text{H5A}\cdots\text{O3}$ ve $\text{O6}-\text{H6B}\cdots\text{O5}$ vb). aif ligantının karboksilat grubundaki C4 ve O4 atomları ile komşu birimdeki aif ligantının benzen halkası arasında $\text{C}-\text{O}\cdots\pi$ ve komşu aif birimleri arasında $\pi\cdots\pi$ etkileşimi bulunmaktadır. (4) kompleksinde 3 boyutlu yapı bu etkileşimler sayesinde oluşmaktadır (Şekil 3.31).



Şekil 3.31 $[\text{Ni}(\mu\text{-aif})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{im})]_n$ (4) kompleksinde $\text{C}-\text{O}\cdots\pi$ ve $\pi\cdots\pi$ etkileşimleri.



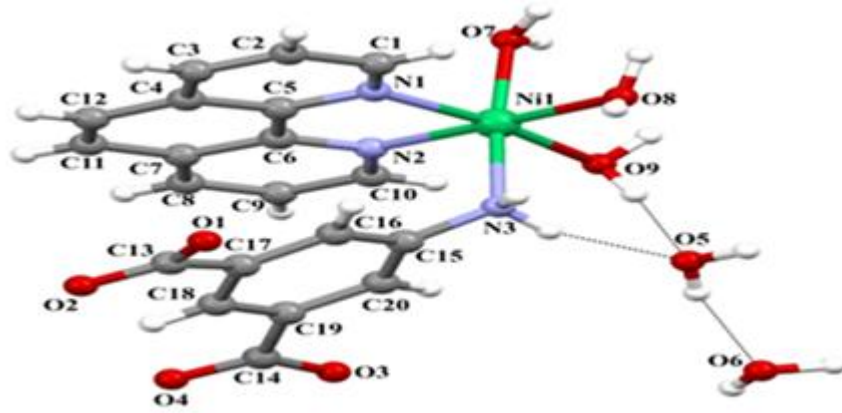
Şekil 3.32 $[\text{Ni}(\mu\text{-aif})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{im})]_n$ (4) kompleksinde oluşan polimerik yapı.

Çizelge 3.10 $[\text{Ni}(\mu\text{-aif})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{im})]_n$ (**4**) kompleksinin bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağ geometrileri.

Bağ uzunlukları				
N2—Ni1	2,070 (5)	Ni1—O5	2,092 (4)	
O3—Ni1	2,064 (4)	Ni1—N1 ⁱ	2,158 (5)	
Ni1—O6	2,116 (5)	Ni1 ⁱⁱ —O1	2,062 (4)	
Bağ açıları				
O1 ⁱⁱⁱ —Ni1—O3	91,04 (18)	N2—Ni1—O6	92,7 (2)	
O1 ⁱⁱⁱ —Ni1—N2	88,2 (2)	O5—Ni1—O6	86,0 (2)	
O3—Ni1—N2	88,9 (2)	O1 ⁱⁱⁱ —Ni1—N1 ⁱ	175,6 (2)	
O1 ⁱⁱⁱ —Ni1—O5	93,44 (17)	O3—Ni1—N1 ⁱ	91,68 (18)	
O3—Ni1—O5	92,50 (17)	N2—Ni1—N1 ⁱ	88,3 (2)	
N2—Ni1—O5	177,8 (2)	O5—Ni1—N1 ⁱ	89,91 (18)	
O1 ⁱⁱⁱ —Ni1—O6	88,70 (19)	O6—Ni1—N1 ⁱ	88,7 (2)	
O3—Ni1—O6	178,4 (2)			
Simetri kodları: (i) $-x+1, -y+1, -z+1$; (ii) $-x+2, y+1/2, -z+3/2$; (iii) $-x+2, y-1/2, -z+3/2$.				
Hidrojen bağ geometrileri (Å, °)				
D—H···A	D—H	H···A	D···A	D—H···A
N1—H1A···O2 ^{iv}	0,81 (8)	2,42 (8)	3,188 (7)	160 (7)
O5—H5A···O4	0,82 (8)	1,84 (8)	2,656 (6)	173 (7)
O5—H5A···O3	0,82 (8)	2,54 (8)	3,003 (5)	117 (7)
O5—H5B···O2 ⁱⁱⁱ	0,81 (7)	1,87 (7)	2,682 (6)	172 (8)
O5—H5B···O1 ⁱⁱⁱ	0,81 (7)	2,59 (8)	3,024 (6)	115 (7)
O6—H6A···O4 ^v	0,82 (2)	2,10 (2)	2,720 (7)	133 (3)
O6—H6B···O5	0,82 (5)	2,43 (4)	2,869 (7)	115 (3)
Simetri Kodları: (iii) $-x+2, y-1/2, -z+3/2$; (iv) $-x+2, -y+1, -z+1$; (v) $x, -y+1/2, z+1/2$.				

3.5.5 $[\text{Ni}(\text{aif})(\text{H}_2\text{O})_3(\text{phen})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**5**) kompleksinin kristal yapısı

$[\text{Ni}(\text{aif})(\text{H}_2\text{O})_3(\text{phen})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**5**) kompleksinin kristal yapısı Şekil 3.33'de, bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağları Çizelge 3.11'de verildi. Kompleks Ni(II) iyonuna amino grubundan koordine olmuş bir aif, çift dişli phen ve üç akua ligantının oktahedral yapıyı tamamlamasıyla oluşmaktadır (Şekil 3.33). Kompleksin içerdiği iki kristal suyu ana yapıya hidrojen bağlarıyla tutunmaktadır. 5-aminoizoftalat ligantının (aif) Ni(II) iyonuna tek dişli ligant olarak koordine olmasıyla bir boyutlu (1D) tek çekirdekli kompleks oluşmaktadır. Kompleks monoklinik kristal sistemde ve $P2_1/n$ uzay grubunda kristallenmiştir.

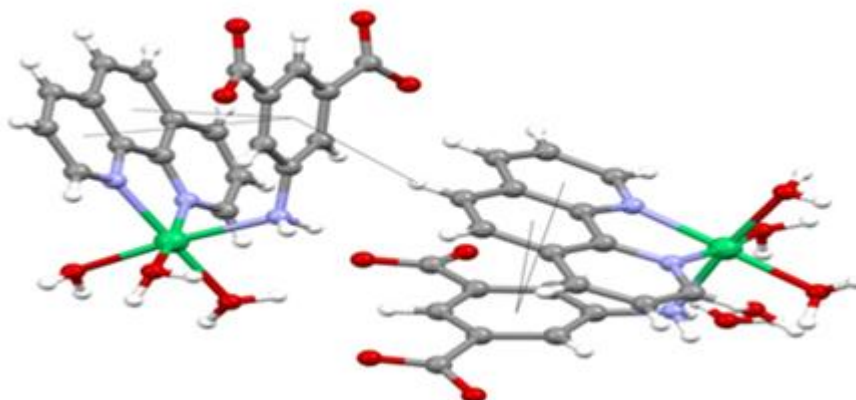


Şekil 3.33 [Ni(aif)(H₂O)₃(phen)]·2H₂O (**5**) kompleksinin molekül yapısı.

Ekvatorial düzlemleri iki dişli phen ligantı (N1-Ni1 uzunluğu = 2,103 (2) ve N2-Ni1 uzunluğu: 2,061 (2) Å) ve iki akua ligantı (Ni1-O8 uzunluğu: 2,082 (2) ve Ni1-O9 uzunluğu: 2,065 (2) Å) oluşturmaktadır. Eksenleri ise bir aif azotu (Ni1-N3 uzunluğu: 2,160(3) Å) ve akua ligantı (Ni1-O7 uzunluğu: 2,091(2) Å) oluşturmaktadır.

Metal iyonuna aif ligantının bu bağlanma biçimiyle koordine olduğu [Ni(aif)(H₂O)₃(phen)]·3H₂O [25] kompleksinde Ni-N_{aif} bağ uzunluğu (Ni-N_{aif} = 2.141 (2) Å) tez kapsamında sentezlenen (**5**) nolu kompleksten (Ni-N_{aif} = 2.160 (2) Å) daha kısadır.

Bu komplekste aif ligantının amino grubundaki azot ve hidrojen atomu ile karboksilat grubundaki oksijen atomu arasında (N3-H3B···O4) N-H···O tipi, kristal sularındaki oksijen ve hidrojen atomları ile karboksilat gruplarındaki oksijenler arasında (O5-H5D···O2ⁱ, O6-H6D···O3ⁱⁱ, O6-H6E···O1ⁱⁱⁱ) O-H···O tipi hidrojen bağları bulunmaktadır. Ayrıca C18 H18 ve phen ligantındaki benzen ve piridin halkaları arasında C-H···π ve aif ile phen ligantı arasında π···π etkileşimi bulunmaktadır. Tüm bu etkileşimler üç boyutlu supramoleküler yapıyı oluşturmaktadır (Şekil 3.34).



Şekil 3.34 [Ni(aif)(H₂O)₃(phen)]·2H₂O (**5**) kompleksinde C-H...π ve π...π etkileşimleri.

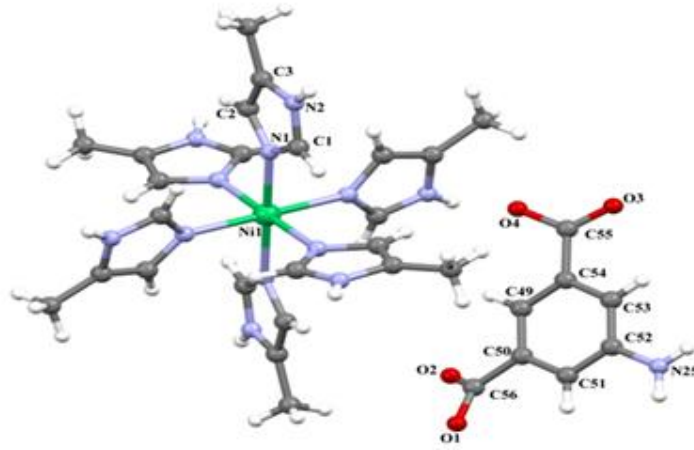
Çizelge 3.11 [Ni(aif)(H₂O)₃(phen)(H₂O)₃]·2H₂O (**5**) kompleksinin bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağ geometrileri.

Bağ uzunlukları				
N1—Ni1	2,1028 (18)	Ni1—O7	2,0912 (16)	
N2—Ni1	2,0613 (19)	Ni1—O8	2,0824 (17)	
N3—Ni1	2,1595 (17)	Ni1—O9	2,0646 (16)	
Bağ açıları				
N2—Ni1—O9	91,59 (8)	N2—Ni1—O8	178,61 (8)	
O9—Ni1—O8	89,80 (7)	N2—Ni1—O7	90,35 (7)	
O9—Ni1—O7	90,57 (7)	O8—Ni1—O7	89,62 (7)	
N2—Ni1—N1	79,77 (8)	O9—Ni1—N1	170,82 (8)	
O8—Ni1—N1	98,84 (8)	O7—Ni1—N1	92,57 (7)	
N2—Ni1—N3	95,29 (7)	O9—Ni1—N3	88,87 (7)	
O8—Ni1—N3	84,75 (7)	O7—Ni1—N3	174,34 (7)	
N1—Ni1—N3	88,84 (7)			
Hidrojen bağ geometrileri				
D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
N3—H3B...O4 ⁱ	0,90	2,05	2,916 (2)	161
O5—H5D...O2 ⁱ	0,97 (2)	1,76 (2)	2,731 (3)	174 (3)
O6—H6D...O3 ⁱⁱ	0,97 (2)	1,87 (2)	2,826 (3)	168 (4)
O6—H6E...O1 ⁱⁱⁱ	0,84 (2)	1,96 (2)	2,763 (3)	160 (4)
Simetri kodları: (i) $-x+1/2, y+1/2, -z+1/2$; (ii) $-x+3/2, y+1/2, -z+1/2$; (iii) $x+1, y, z$.				

3.5.6 [Ni(5-meim)₆]₂(aif)₂·8H₂O (6) kompleksinin kristal yapısı

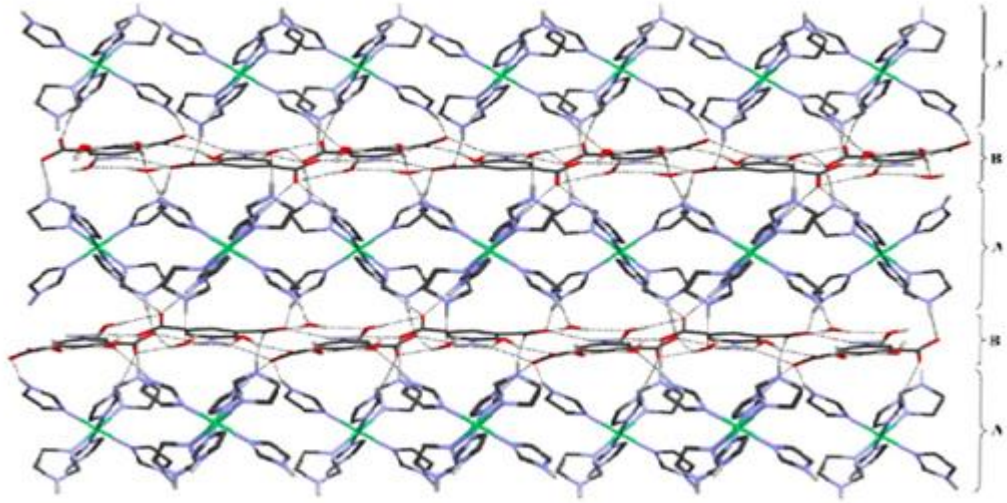
[Ni(5-meim)₆]₂(aif)₂·8H₂O (6) kompleksinin kristal yapısı Şekil 3.35’de, bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağları Çizelge 3.12’de verildi. Tek çekirdekli olan bu kompleks monoklinik kristal sistemde ve P2₁/c uzay grubunda kristallenmiştir.

Bu komplekste aif²⁻ molekülü metal iyonuna koordine olmamıştır. Komplekste simetrik birim, [Ni(5-meim)]²⁺ kationundan, aif²⁻ anyonundan ve dört hidrat molekülünden oluşmaktadır (Şekil 3.35).

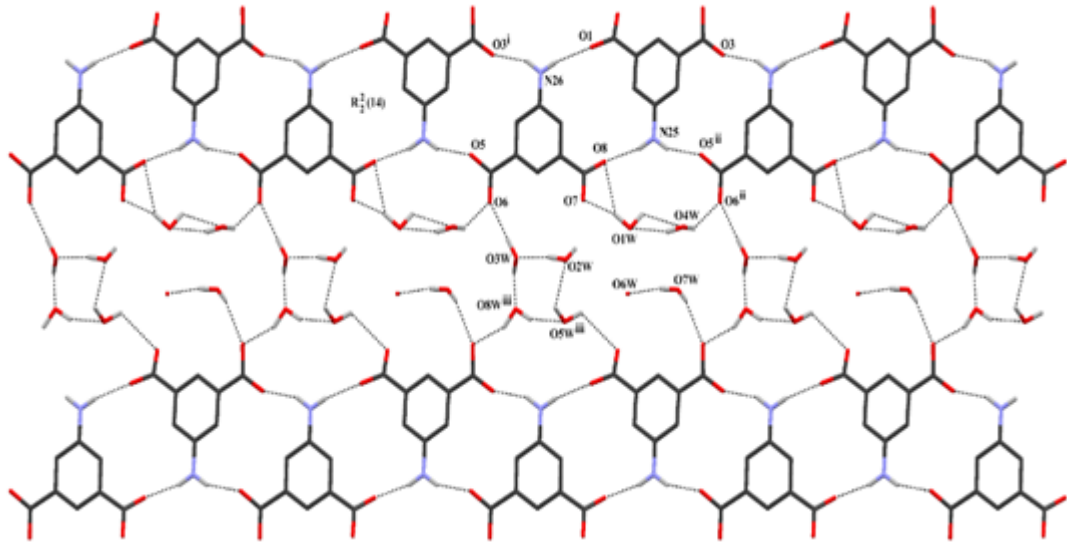


Şekil 3.35 [Ni(5-meim)₆]₂(aif)₂·8H₂O (6) kompleksinin simetrik biriminin molekül yapısı.

[Ni(5-meim)₆]₂(aif)₂·8H₂O (6) kompleksi [Ni(5-meim)₆]²⁺ kationu ve aif²⁻ anyonunu içeren A-B-A şeklinde devam eden iki tabakadan oluşmaktadır. Bu iki tabaka hidrojen bağları ile birbirine tutunmaktadır (Şekil 4.36).



Şekil 3.36 $[\text{Ni}(5\text{-meim})_6]_2(\text{aif})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (6) kompleksinde hidrojen bağları aracılığı ile $[\text{Ni}(5\text{-meim})_6]^{2+}$ kasyonu ve aif^{2-} anyonunu içeren iki tabakalı yapısının oluşumu.

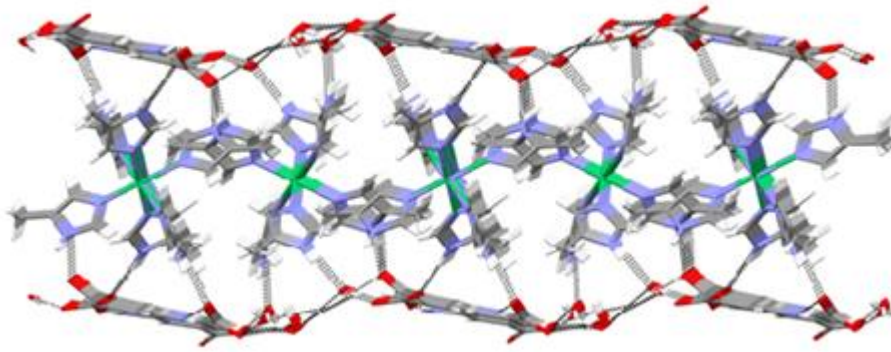


Şekil 3.37 B tabakasındaki aif hidrat molekülleri arasında hidrojen bağları sonucu su kümelerinin oluşumu ((i) $x+1, y, z$; (ii) $x-1, y, z$; (iii) $x, y-1, z$).

Şekil 3.37'den görüldüğü gibi 2 boyutlu B tabakasını N-H \cdots O ve O-H \cdots O tipi hidrojen bağları oluşturmaktadır. aif^{2-} anyonları birbirlerine $R_2^2(14)$ halkaları oluşturarak a ekseninde N-H \cdots O tipi hidrojen bağlarıyla bağlanmaktadır. Bu bağlanmada amino gruplarındaki azot atomları elektron sunar iken, karboksilat gruplarındaki oksijen atomları elektron alıcıdır. Ek olarak dörtlü su kümeleri aif^{2-} anyonuna bağlanmaktadır. Dörtlü su kümelerini O2W, O3W,

O5W ve O8W atomları arasındaki hidrojen bağı oluştururken, ikili su kümelerini O1W ve O4W atomları oluşturmaktadır. Karboksilat gruplarındaki oksijen atomları bu su kümelerine hidrojen bağıyla bağlıdır. Dörtlü su kümesinde O-O bağı uzunluğu 2,681 (19) Å – 2,920 (17) Å aralığında iken, ikili su kümesindeki O-O bağı uzunluğu 2,69 (2) Å ve 2,794 (18) Å' dır.

Her Ni(II) iyonunun altı imidazol grubundaki altı azot atomuna koordine olması sonucu bozulmuş oktahedral geometrili kompleks oluşmaktadır. Komplekste ekvatorial düzlemlerdeki bağı uzunlukları Ni1-N1 = 2,14 (1), Ni1-N5 = 2,14 (1), Ni1-N7 = 2,09 (1) ve Ni1-N11 = 2,095 (9) Å ve eksenlerdeki bağı uzunlukları Ni1-N3 = 2,15 (1) ve Ni1-N9 = 2,12 (1) Å'dır. Nikel(II) iyonu koordinasyonundaki atomların açıları 89,4(4) -91,5(4)° arasında olup birbirine çok yakındır.



Şekil 3.38 (6) kompleksinde hidrojen bağları ile 3 boyutlu supramoleküler yapının oluşumu.

Çizelge 3.12 $[\text{Ni}(\text{5-meim})_6]_2(\text{aif})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (**6**) kompleksinin bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağ geometrileri.

Bağ uzunlukları			
Ni1-N1	2,137(9)	Ni2-N13	2,106(10)
Ni1-N3	2,150(10)	Ni2-N15	2,126(10)
Ni1-N5	2,137(11)	Ni2-N17	2,110(11)
Ni1-N7	2,093(11)	Ni3-N19	2,092(10)
Ni1-N9	2,118(10)	Ni3-N21	2,112(10)
Ni1-N11	2,096(10)	Ni3-N23	2,112(10)
Bağ açıları			
N7-Ni1-N9	90,3(4)	N1-Ni1-N3	87,8(4)
N11-Ni1-N9	89,5(4)	N5-Ni1-N3	90,3(4)
N11-Ni1-N1	89,8(4)	N13-Ni2-N17	89,9(4)
N9-Ni1-N1	91,5(4)	N13-Ni2-N15	88,8(4)
N7-Ni1-N5	89,5(4)	N17-Ni2-N15	89,9(4)
N9-Ni1-N5	90,8(4)	N19-Ni3-N23	90,1(4)
N1-Ni1-N5	89,6(4)	N19-Ni3-N21	90,2(4)
N7-Ni1-N3	90,4(4)	N23-Ni3-N21	89,8(4)
N11-Ni1-N3	89,4(4)		

Hidrojen bağ geometrileri				
D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
N2-H02...O5	0,86	1,96	2,785(13)	160
N4-H04...O7	0,86	2,03	2,833(13)	155
N6-H06...O1	0,86	1,98	2,835(13)	177
N8-H08...O2W ⁱ	0,86	2,05	2,881(15)	164
N10-H010...O5 ⁱⁱ	0,86	2,02	2,870(13)	172
N12-H012...O4 ⁱⁱⁱ	0,86	1,96	2,806(15)	167
N14-H014...O2	0,86	1,97	2,792(14)	160
N16-H016...O1W ^{iv}	0,86	2,05	2,877(16)	160
N18-H018...O8W ^v	0,86	1,97	2,823(16)	170
N20-H020...O2	0,86	2,13	2,868(15)	143
N22-H022...O3 ^{vi}	0,86	1,96	2,784(14)	160
O5W-H5WA...O2	0,95(13)	2,52(18)	3,085(14)	118(15)
O5W-5WB...O2W ^{iv}	0,9(2)	2,24(16)	2,920(17)	128(15)
O7W-H7WB...O6W	0,95(12)	1,77(8)	2,69(2)	162
O7W-H7WA...O4	0,96(12)	2,10(18)	2,793(15)	128(18)
O8W-H8WA...O5W	0,96(12)	1,91(6)	2,803(15)	155(13)
O8W-H8WB...O4 ^{vii}	0,95(13)	1,84(7)	2,723(14)	153(13)

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

4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

4.1 Sonuçlar

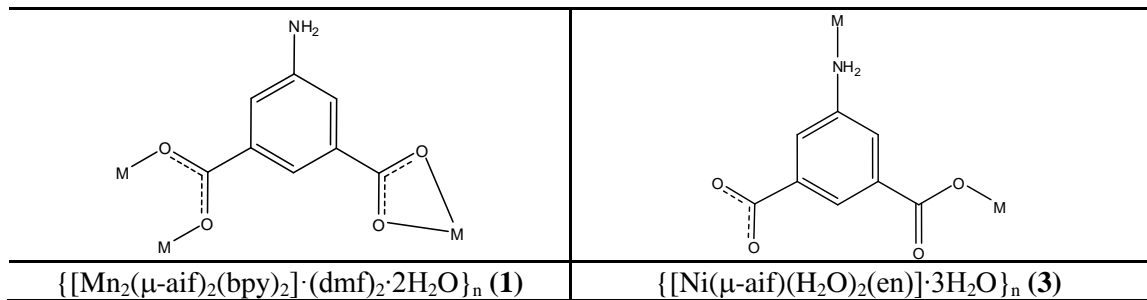
1. Bu tez çalışmasında Mn(II), Co(II) ve Ni(II)-5-aminoizoftalatın (aif), 1,10-fenantrolin (phen), etilendiamin (en), imidazol (im), 4-metilimidazol (4-meim), 2,2'-bipiridin (bpy), 5-(piridin-2-ylmetilenamino)izoftalik asit (pmi) ligantları ile altı tane kompleks bileşiği sentezlendi ve komplekslerin yapıları, elementel analiz, manyetik duyarlık ölçümleri, IR, UV-Gör. spektroskopi teknikleri, termik analiz ve X-ışını tek kristal yöntemleriyle aydınlatıldı.

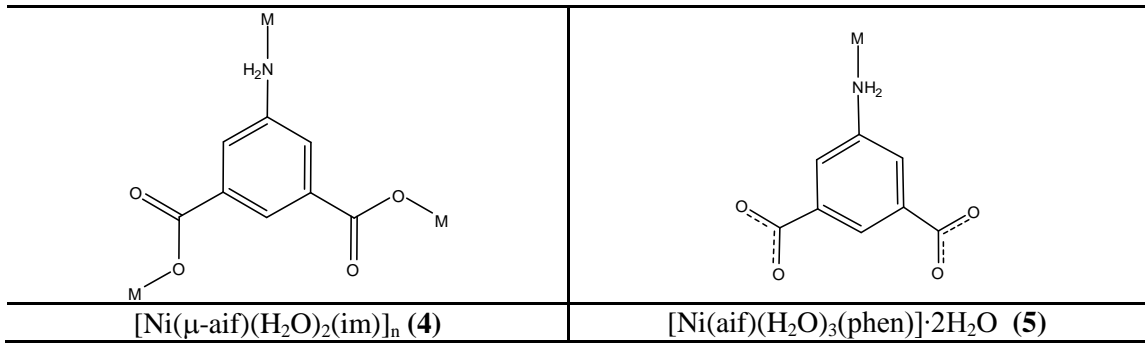
2. Komplekslerin elementel analiz sonuçlarına göre tüm komplekslerde M(II):aif oranının 1:1, **1** kompleksinde M(II):ikincil ligant oranının 1:1, **6** kompleksinde ise 1:6 olduğu tespit edildi.

3. Komplekslerin $\{[\text{Mn}_2(\mu\text{-aif})_2(\text{bpy})_2] \cdot (\text{dmf})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**1**), $\{[\text{Ni}(\mu\text{-aif})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{en})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**3**), $[\text{Ni}(\mu\text{-aif})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{im})]_n$ (**4**), $[\text{Ni}(\text{aif})(\text{H}_2\text{O})_3(\text{phen})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**5**) ve $[\text{Ni}(5\text{-meim})_6]_2(\text{aif})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (**6**) kapalı formüllerine sahip olduğu belirlendi.

4. Ni(II) komplekslerinin **3-6** paramanyetik ve iki eşleşmemiş elektronu olduğu, **1** kompleksinde mangan iyonunun 5 eşleşmemiş elektronu olduğu belirlendi. **2** kompleksinde spin manyetik momente orbital katkısı olduğu belirlendi.

5. Sentezlenen altı komplekste, 5-aminoizoftalat ligantının metal iyonlarına bir, iki, üç ve dört beşli olmak üzere dört farklı şekilde koordine olduğu ve **3** kompleksinde aif yeni bir bağlanma biçimi sergilediği belirlendi.





6. Yapıları X-ışınları tek kristal yöntemi ile aydınlatılan **1**, **3** ve **4** komplekslerinin polinükleer yapıda olduğu ve **1** ve **5** komplekslerinin iki boyutlu, **3** ve **4** komplekslerin bir boyutlu olduğu görüldü. **2** kompleksinde sentez sırasında pka ligantının aldehit grubu ile aif ligantının amino grubu arasında dehidratasyon sonucu bir Schiff bazı olduğu görüldü. **1** kompleksinde gözenekler olduğu ve bu gözeneklerde bulunan dmf ve su moleküllerinin C-H...π etkileşimi ve hidrojen bağı etkileşimi ile ana yapıya tutunduğu gözlemlendi. Ayrıca X-ışınları tek kristal yöntemi çalışmaları sonucu tüm komplekslerin oktahedral geometriye sahip olduğu görüldü. (**6**) kompleksinde aif ligantının Ni(II) iyonuna koordine olmayarak tamamlayıcı iyon olarak davrandığı görüldü. Bu kompleksin sentezinde kullanılan 4-meim ligantının bir protonunun transferi sonucu, 5-meim molekülüne dönüşerek nikel iyonuna koordine olmuştur.

7. Termik analiz çalışmalarında ilk basamakta sıcaklıkla kristal suyu veya akua ligantlarının yapıdan uzaklaştığı, takip eden basamaklarda önce ikincil ligantların ısı alarak daha sonra aif ligantının ısı vererek yapıdan uzaklaştığı görüldü. Tüm komplekslerde son bozunma ürününün metal oksit olduğu gözlemlendi.

8. **1** kompleksinde mangan(II) oktahedral zayıf alanda hem orbital hemde spin yasaklı olduğundan d-d geçişi gözlenmedi. Kompleksin elektronik spektrumunda görünür bölgede ligant içi geçişlerden kaynaklı bir absorpsiyon piki gözlemlendi. **2** kompleksinin elektronik spektrumunda 812 ($\epsilon=13 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) ve 476 ($\epsilon=61 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) de iki absorpsiyon bandı gözlemlendi. **3** kompleksin elektronik spektrumunda d-d geçişi gözlenmedi. 343 nm ($\epsilon=3455 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) de liganttan metale yük aktarımından (LMCT) kaynaklı bir bant gözlemlendi. **4** ve **5** komplekslerinin elektronik spektrumunda sırasıyla 681 nm ($\epsilon=14 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) ve 663 nm ($\epsilon=15 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) de bir bant gözlemlendi. **4** kompleksinin elektronik spektrumunda 263 nm ($\epsilon=3870 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) de ligant içi geçişlerden kaynaklı bir bant gözlemlendi. **4** ve **5** kompleksleri için sırasıyla 342 nm ($\epsilon=3159 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) ve 355 nm'de ($\epsilon=4215 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) liganttan metale yük aktarımından (LMCT) kaynaklı bir bant gözlemlendi. **6** kompleksinde ise 646 ($19 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 490 ($49 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) de d-d geçişinden kaynaklı iki bant gözlemlendi.

9. Sentezlenen komplekslerin cif dosyaları "Cambridge Crystallographic Data Centre" dan bulunabilir. Komplekslerin CCDC numaraları **1-6** için sırasıyla 824520, 824521, 824519, 824522, 824524 ve 808686 dır.

4.2 Öneriler

1. pH, sıcaklık, çözücü, metal tuzu ve konsantrasyon gibi parametreler değiştirilerek 5-aminoizoftalatın aynı metal ve ligantlarla farklı kompleksleri sentezlenebilir.

2. Hidrotermal yöntemle ya da oda sıcaklığında heteronükleer kompleksler sentezlenebilir.

3. H_2aif 'nin 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 kristallendirme yapılabilir.

6. Organik ligantlar seçilirken polimerik iki ya da üç boyutlu kompleksler elde etmek için simetrik ligantlar seçilebilir.

7. H_2aif ligantı koordinasyon kimyasının yeterince gelişmemesi sebebiyle zengin bir çalışma alanına sahiptir. Özellikle ikinci ve üçüncü sıra geçiş metalleri ile hiç çalışılmamış olması manidardır. Yine birinci sıra geçiş metallerinden Sc, Ti, V ve Cr gibi metallerle hiç kompleksin olmaması da bu asitle çalışma konusunda heuecan yaratmaktadır. Araştırmacılar H_2aif ile kompleks bileşiği sentezlenmemiş metallerin kompleks bileşiklerini sentezleyebilirler.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- [1] Ö. Bekaroğlu, 1972, Koordinasyon Kimyası Kurtuluş Matbaası İstanbul.
- [2] T. Uyar, S. Aksoy, R. İnam, 2006, Genel Kimya, Palme Yayıncılık.
- [3] Gürbüz M., 2006, Geçiş Metal Komplekslerinin Kataliz Özelliklerinin İncelenmesi, Sütçü İmam Üniversitesi Yüksek Lisans Tezi, 49 s.
- [4] Keskin, H., 1975, Gıda Kimyası, İstanbul Üniversitesi Yayınları, 365 s.
- [5] Noro S.İ., Kitagawa S., Akutagawa T., Nakamura T., 2009, Coordination polymers constructed from transition metal ions and organic N-containing heterocyclic ligands: Crystal structures and microporous properties, *Progress in Polymer Science*, 34, 240–279.
- [6] Dhaubhadel S., Kuflu K., Romero M.C., Gijzen M., 2005, A soybean seed protein with carboxylate-binding activity, *Journal of Experimental Botany*, 56, 2335–2344.
- [7] Wharton T. and 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, 561–564.
- [8] Wharton T. and Wilson L.J., 2002, Highly-Iodinated Fullerene as a Contrast Agent For X-ray Imaging, *Bioorganic&Medicinal Chemistry*, 10, 3545–3554.
- [9] 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, 135–142.
- [10] Potluri V.K. and Hamilton A.D., 2002, Isophthalic Acid-Derived Organogelators, *Journal of Supramolecular Chemistry*, 2, 321–326.
- [11] 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, 2251-2256.
- [12] Mallakpour S. and 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, *European Polymer Journal*, 44, 87–97.
- [13] Wu C.D., Lu C.Z., Zhuang H.H., Huang J.S., 2002, A New 5-Aminoisophthalic Acid Bridged Cobalt(II) Polymeric Complex Obtained By Hydrothermal Reaction, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 628, 1935-1937.
- [14] Liao Q.X., Li Z.J., Zhang J., Kang Y., Dai Y.M., Yao Y.G., 2004, Poly[[copper(II)-di-1-5-amino-isophthalato(1-)-κ⁴N:O] mono-hydrate], *Acta Crystallographica*, C60, m509-m511.
- [15] 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, 2461–2469.
- [16] 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, *Journal of Molecular Structure*, 879, 25–29.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- [17] Yan L.S., Huang D.H., Liu C.B., 2009, Poly[μ -5-ammonioisophthalato-aqua-loxalato-dysprosium(III)], *Acta Crystallographica*, E65, m750 p.
- [18] Wu C.D., Lu C.Z., Yang W.B., Zhuang H.H., Huang J.S., 2002, Hydrothermal Synthesis, Structures, and Magnetic Properties of Three Novel 5-Aminoisophthalic Acid Ligand Bridged Transition Metal Cation Polymers, *Inorganic Chemistry*, 41, 3302-3307.
- [19] Tang E., Yu D., Li Z.J., Wang X.Q., Yin P.X., Yao Y.G., 2007, A Zn(II) 5-Aminoisophthalate Coordination Polymer, *Jiegou Huaxue (Chinese Journal of Structure Chemistry)*, 6, 529-532.
- [20] Zeng R.H., Fang Z.Q., Sun F., Jiang L.S., Tang Y.W., 2007, Bis (μ -3-amino-5-carboxybenzoato- κ^2 O:O') bis [(5-aminoisophthalato)-triaquasodium(I)], *Acta Crystallographica*, E63, m1813–m1814 p.
- [21] Shi Z., Li L., Niu S., Jin J., Chi Y., Zhang L., Liu J., Xing Y., 2011, A series of dⁿ transition metal coordination complexes: Structures and comparative study of surface electron behaviors (n=9, 8, 7, 6, 5), *Inorganica Chimica Acta*, 368, 101–110.
- [22] Huang Y., Yan B., Shao M., 2008, Hydrothermal synthesis, structures and photoluminescent properties of two lanthanide 5-aminoisophthalate coordination polymers with layer structures, *Solid State Sciences*, 10, 90-98.
- [23] Tang E., Dai Y.M., Zhang J., Z.J. Li, Yao Y.G., Zhang J., Huang X.D., 2006, Two Cobalt(II) 5-Aminoisophthalate Complexes and Their Stable Supramolecular Microporous Frameworks, *Inorganic Chemistry*, 45, 6276-6281.
- [24] Zhang K.L., Dia G.W., Ng S.W., 2010, 5-Aminoisophthalato- κ N)triaqua(1,10-phenanthroline- κ^2 N,N')cobalt(II)trihydrate, *Acta Crystallographica*, E66, m1421 p.
- [25] Huang H., Zhang K.L., Ng S.W., 2011, (5-Aminoisophthalato- κ N)triaqua(1,10-phenanthroline- κ^2 N,N')nickel(II)trihydrate, *Acta Crystallographica*, E67, m444–m445 p.
- [26] He H.Y., Zhou Y.L., Zhu L.G., 2006, The Synthesis and Crystal Structure {[Co(aif)(bpy)(H₂O)₂](bpy)(dmf)}_n, *Chinese Inorganic Chemistry*, 22, 142-144 p.
- [27] Kuang R. Y., Zhou X. C., Liu L. J., Lin J.Y., 2010, A New 1D Coordination Polymer Constructed by CaCl₂ with 5-Aminoisophthalic Acid (H₂aif) and 1,10-Phenanthroline Ligands Using the Water Bath Method, *Russian Journal of Coordination Chemistry*, 36, 918–922 p.
- [28] Yang Y., Zeng M.H., Zhang S.H., Liang H., 2007, catena-Poly[[diaquacobalt(II)]- μ_3 -5-aminoisophthalato- κ^4 O,O':O":N], *Acta Crystallographica*, E63, m2056–m2057 p.
- [29] Banerjee S., Shanmugan S., Murugavel R., 2007, Cobalt-5-aminoisophthalate: [Co(aif)(OH₂)₂]_n·nH₂O: a new one-dimensional rail-road polymer with occluded water molecules, *Structure Chemistry*, 18, 165–169.
- [30] Hu Y., Zhang W., Zhang X., Wang Z., Li Y., Bai J., 2009, Two corrugated 2D bilayer (6³)(6⁵8) topological coordination polymers: Synthesis, structure, and water-induced reversible transformation, *Inorganic Chemistry Communications*, 12, 166–168.
- [31] Kongshaug K.O. and Fjellva H., 2007, Syntheses, structures and magnetic properties of Mn(II) containing 3D polymeric networks, *Polyhedron*, 26, 5113–5119.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- [32] Yang R., Zheng N., Xu H., Li Z., Jin X., 2003, Single-crystal structure of coordination polymer $[\text{Nd}_2(\text{C}_8\text{H}_5\text{NO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]_\infty$, Chinese Science Bulletin, 48, 1111-1114.
- [33] Qiu Y., Deng H., Yang S., Mou J., Daiguebonne 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, Inorganic Chemistry, 48, 3976-3981.
- [34] 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, Inorganic Chemistry, 46, 6828-6830.
- [35] 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, 1107-1111.
- [36] Liu C.B., Tang X.H., Ding Y., Shu H.Y., Huang Z.M., 2011, Hydrothermal Syntheses and Structures of Lanthanide Coordination Polymers with 5-Aminoisophthalate and 1,10-Phenanthroline, Journal of Chemistry Crystallography, 41, 198–203 p.
- [37] Lush S.F. and Shen F.M., 2010, Poly $[(\mu_3\text{-5-aminoisophthalato-}\kappa^4\text{O,O':O'':O''})[\mu_2\text{-1,2-bis(4-pyridyl)-ethane-}\kappa^2\text{N:N'}]\text{cobalt(II)}]$, Acta Crystallographica, E66, m1069–m1070 p.
- [38] Liao Q.X. and Yao Y.G., 2006, Hydrothermal Synthesis and Structure of $[\text{Mn}(\text{aif})(\text{H}_2\text{O})]_n \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$, Jiegou Huaxue (Chinese Journal of Structure Chemistry), 25, 465-468.
- [39] Li X., Yuan D., Zhang X., Cao R., 2006, Synthesis, crystal structure and magnetic property of a three-dimensional manganese(II) complex, Journal of Coordination Chemistry, 59, 969–976.
- [40] 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 (4,36) vs 3D Rutile nets, Journal of Molecular Structure, 876, 162–169.
- [41] Song W.D., Yan J.B., Ji L.L., Wang H., 2008, Poly $[(\mu_4\text{-5-aminoisophthalato})\text{aquairon(II)}]$ dihydrate], Acta Crystallographica, E64, m549 p.
- [42] Haitao X., Nengwu Z., Xianglin J., Ruyi Y., Zhengquan L., 2002, Hydrothermal Synthesis of Highly Robust 2D Layered Coordination Polymer of La, Chemistry Letters, 1144-1145 p.
- [43] Ruyi Y., Nengwu Z., Haitao X., Zhengquan L., 2003, Study of Hydrothermal Synthesis and the Single-crystal Structure of the Coordination Polymer of Pr(II) and 5-aminoisophthalic acid.
- [44] Ma H.J., Fan Y.H., Wang Q., Bi C.F., Zhang D.M., 2008, Poly\mu_3\text{-5-aminoisophthalato})diaquadicerium(III)], Acta Crystallographica, E64, m1326 p.
- [45] Tham W.T., Rohana A., Fun H.K., Jebas S.R., 2008, Poly\mu_4\text{-5-aminoisophthalato})diaquadilanthanum(III)], Acta Crystallographica, E64, m971–m972 p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- [46] Ou 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: $[Cd(aif)(bpy)]_n \cdot nbpy$ ($H_2aif=5$ -Aminoisophthalic Acid, $Bpy=2,2'$ -Bipyridyl), *Jiegou Huaxue*, 27, 159-162.
- [47] Tao J., Yin X., Jiang Y.B., Huang R.B., Zheng L.S., 2003, A three-dimensional (3,4)-connected network of 6^38 topology containing hexagonal channels constructed from cadmium(II) and 5-aminoisophthalate, *Inorganic Chemistry Communications*, 6, 1171–1174.
- [48] 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-aminoisophthalic acid, *Journal of Molecular Structure*, 965, 82–88.
- [49] 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, *Inorganic Chemistry Communications*, 14, 1156–1160.
- [50] 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, *Inorganic Chemistry Communications* (unpublished).
- [51] Zhang S.H., Jin Z.J., Zou H.H., Zhong F., Ge C.M., 2009, Solvothermal Synthesis and Structure of the $[Co(5-NH_2-bdc)(4,4'-dpdo)(H_2O)]_n$ Complex ($4,4'$ -dpdo=4,4'-Bipyridyl-N,N'-dioxide, $5-NH_2-bdc=5$ -Aminoisophthalic Acid), *Jiegou Huaxue (Chinese Journal of Structure Chemistry)*, 28, 1630-1634.
- [52] Sheldrick, G.M., 1997 a, SHELXL-97. Program for the refinement of crystal structures, University of Göttingen, Germany.
- [53] Sheldrick, G.M., 1997 b, SHELXL-97 and SHELXLS97, University of Göttingen, Germany.
- [54] Sheldrick, G.M., 1997 c, SHELX-97, Programs for crystal structure analysis (release 97-2), University of Göttingen, Germany.
- [55] Burnett, M. N. and Johnson, C. K., 1996, ORTEPIII. Report ORNL-6895. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA.
- [56] Farrugia, L. J., 1997, ORTEPIII, Molecular drawing program, *Journal of Applied Chemistry*, 30, 565 p.
- [57] Altomare, A., Burla, M. C., Camalli, M., Cascarano, G., Giacovazzo, C., Guagliardi, A., Moliterni, A. G. G., Polidori, G. and Spagna, R., 1999, SIR97: A new tool for crystal structure determination and refinement, *Journal of Applied Crystallography*, 32, 115 p.
- [58] Farrugia, L.J., 1997, ORTEP–III. Program For Molecular Drawing, *Journal Applied Crystallographica*, 30, 565 p.
- [59] Farrugia, L.J., 1999, WinGX Suite for Single Crystal Small Molecule Crystallography, *Journal Applied Crystallographica*, 32, 837 p.
- [60] Nakamoto, K., 1997, Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, fifth ed., Wiley Interscience, New York.