

**T.C.
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**1-VİNİLİMİDAZOL İÇEREN POLİMERİK SKUARİK ASİT VE
PİRAZİN-2,3-DİKARBOKSİLİK ASİT KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU VE HİDROJEN DEPOLAMA KAPASİTELERİ**

DOKTORA TEZİ

Hakan YILMAZ

Kimya Anabilim Dalı

**ARALIK 2014
SAMSUN**



T.C.
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



KİMYA ANABİLİM DALI

**1-VİNİLİMİDAZOL İÇEREN POLİMERİK SKUARİK ASİT VE
PİRAZİN-2,3-DİKARBOKSİLİK ASİT KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU VE HİDROJEN DEPOLAMA KAPASİTELERİ**

DOKTORA TEZİ

**Hakan YILMAZ
(08210536)**

Tezin Savuma Tarihi : 21 Kasım 2014

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Ömer ANDAÇ

Bu doktora tez çalışması TÜBİTAK 110T131 nolu proje ile desteklenmiştir.

Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalında

Hakan YILMAZ Tarafından Hazırlanan

**1-VİNİLİMİDAZOL İÇEREN POLİMERİK SKUARİK ASİT VE
PİRAZİN-2,3-DİKARBOKSİLİK ASİT KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU VE HİDROJEN DEPOLAMA KAPASİTELERİ**

**başlıklı bu çalışma jürimiz tarafından 21/11/2014 tarihinde yapılan sınav ile
DOKTORA tezi olarak kabul edilmiştir.**

Başkan : **Prof. Dr. Hümevra BATI**

Ondokuz Mayıs Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Ömer ANDAÇ**

Ondokuz Mayıs Üniversitesi

Prof. Dr. Ahmet KARADAĞ

Gaziosmanpaşa Üniversitesi

Doç. Dr. Mustafa MACİT

Ondokuz Mayıs Üniversitesi

Yrd. Doç. Dr. Sevim ALIŞIR

Ondokuz Mayıs Üniversitesi

21/11/2014

Prof. Dr. Hüseyin DEMİR

Enstitü Müdürü

ÖNSÖZ

İlk olarak tez çalışmalarım sırasında karşılaştığım sorunların çözümünde bana yol gösteren, bu süre içerisinde yardımlarını esirgemeyen, bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım değerli danışman hocam Prof. Dr. Ömer ANDAÇ'a en derin saygı ve şükranlarımı sunmayı bir borç bilirim.

Laboratuvar çalışmalarım esnasında bilgi alışverişinde bulunduğum ve çalışmanın tamamlanmasında bana yardımcı olan Prof. Dr. Halis ÖLMEZ, Prof. Dr. Hümeysra BATI, Prof. Dr. Müberra ANDAÇ, Yrd. Doç. Dr. Sevim ALIŞIR, Dr. Serkan DEMİR, Yüksek Kimyager Ramazan ŞAHİN, Yüksek Kimyager Ahmet BODUR ve Arş. Gör. Taşkın BASILI'ya teşekkür ederim.

Tez çalışmasında yer alan bazı analizlerin gerçekleştirilmesinde sağlamış oldukları katkıdan dolayı Prof. Dr. Orhan BÜYÜKGÜNGÖR, Prof. Dr. Murat TAŞ, Doç. Dr. Selçuk DEMİR ve Uz. Dr. Nalan TÜRKÖZ KARAKULLUKÇU'ya teşekkür ederim.

Tez çalışmam süresince yardımlarını ve desteklerini esirgemeyen diğer hocalarıma ve arkadaşlarıma da teşekkür ederim.

Hem 110T131 nolu Araştırma Projesi hem de 2211 Yurt İçi Doktora Burs Programı ile tez çalışmama sağlamış olduğu destekten dolayı TÜBİTAK'a teşekkür ederim.

Hayatım boyunca maddi ve manevi her türlü desteğini gördüğüm çok değerli aileme sonsuz teşekkür eder, saygı ve şükranlarımı sunarım.

Aralık 2014

Hakan YILMAZ

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	v
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELER LİSTESİ.....	ix
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR	xix
ÖZET.....	xxi
ABSTRACT	xxiii
1. GİRİŞ.....	1
1.1 Hidrojen	5
1.1.1 Hidrojenin depolanması	7
1.1.1.1 Sıvı olarak depolama	8
1.1.1.2 Kimyasal depolama	10
1.1.1.3 Fiziksel depolama	13
1.2 Metal Organik Kafes Yapılı Bileşikler	16
1.2.1 MOF sentezinde kullanılan metaller	23
1.2.2 MOF sentezinde kullanılan ligantlar	23
1.2.3 MOF sentez yöntemleri.....	25
1.2.3.1 Solvotermal sentez yöntemi	25
1.2.3.2 İyonotermal sentez yöntemi	25
1.2.3.3 Oda sıcaklığında sentez yöntemi	26
1.2.3.4 Elektrokimyasal sentez yöntemi	26
1.2.3.5 Mekanik-kimyasal sentez yöntemi	26
1.2.3.6 Sono-kimyasal sentez yöntemi	27
1.2.3.7 Mikrodalga sentez yöntemi	27
1.2.4 Metal organik kafes yapılı bileşiklerde aktivasyon.....	28
1.3 Skuarik Asit.....	28
1.3.1 Literatürde yer alan bazı skuarik asit kompleksleri	33
1.4 Pirazin-2,3-dikarboksilik Asit	41
1.4.1 Literatürde yer alan bazı pirazin-2,3-dikarboksilik asit kompleksleri	43
1.5 1-Vinilimidazol	64
1.6 Adsorpsiyon	68
1.6.1 Adsorpsiyon izotermi.....	69
1.6.1.1 BET (Brunauer, Emmett, Teller) adsorpsiyon izotermi.....	71
1.7 Hesaplamalı Kimya	72
1.7.1 Hesaplamalı kimyada kullanılan yöntemler	72
1.7.1.1 Moleküler mekanik yöntemler	72
1.7.1.2 Yarı deneysel yöntemler	72
1.7.1.3 Ab initio yöntemler	73
1.7.2 Baz setler.....	74
1.7.3 Moleküler simülasyon yöntemleri	75

1.8 Çalışmanın Amacı	75
2. MATERYAL VE METOT	79
2.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler	79
2.2 Metot.....	79
2.3 Komplekslerin Sentezi	85
2.3.1 Skuarat komplekslerinin sentezi	86
2.3.2 Pirazin-2,3-dikarboksilat komplekslerinin sentezi	88
3. BULGULAR VE TARTIŞMA	91
3.1 Elementel Analiz Çalışmaları	91
3.2 IR Çalışmaları	92
3.2.1 Skuarat komplekslerinin IR çalışmaları	92
3.2.2 Pirazin-2,3-dikarboksilat komplekslerinin IR çalışmaları	100
3.3 Termik Analiz Çalışmaları.....	107
3.3.1 Skuarat komplekslerine ait termik analiz çalışmaları	107
3.3.2 Pirazin-2,3-dikarboksilat komplekslerine ait termik analiz çalışmaları..	117
3.4 Manyetik Duyarlılık Çalışmaları	125
3.5 X-Işını Toz Kırınım Çalışmaları	126
3.6 X-Işını Tek Kristal Çalışmaları.....	132
3.6.1 {Ni(sq)(vim) ₂ (H ₂ O) ₂ } _n kristalinin yapısı	132
3.6.2 {Cu(sq)(vim) ₂ (H ₂ O) ₂ } _n kristalinin yapısı.....	137
3.6.3 {Zn(sq)(vim) ₂ (H ₂ O) ₂ } _n kristalinin yapısı	143
3.6.4 {Cd(sq)(vim) ₂ (H ₂ O) ₂ } _n kristalinin yapısı.....	148
3.6.5 {Co(pzdc)(vim) ₃ (H ₂ O)} _n kristalinin yapısı	154
3.6.6 {Zn ₃ (pzdc) ₃ (vim) ₇ (H ₂ O) ₂ } _n kristalinin yapısı	161
3.7.7 {Cd(pzdc)(vim) ₄ (H ₂ O) ₂ } _n kristalinin yapısı.....	169
3.7 Yüzey Alanı Çalışmaları.....	174
3.8 Hidrojen Depolama Kapasitesi Çalışmaları.....	184
3.9 Teorik Çalışmalar	191
3.9.1 Teorik olarak ligantların hidrojen molekülü ile etkileşimi.....	191
3.9.2 Komplekslerin teorik hidrojen depolama çalışmaları	194
3.9.2.1 {Ni(sq)(vim) ₂ (H ₂ O) ₂ } _n kompleksine ait teorik çalışmalar	196
3.9.2.2 {Cu(sq)(vim) ₂ (H ₂ O) ₂ } _n kompleksine ait teorik çalışmalar	196
3.9.2.3 {Zn(sq)(vim) ₂ (H ₂ O) ₂ } _n kompleksine ait teorik çalışmalar.....	197
3.9.2.4 {Cd(sq)(vim) ₂ (H ₂ O) ₂ } _n kompleksine ait teorik çalışmalar	198
3.9.2.5 {Co(pzdc)(vim) ₃ (H ₂ O)} _n kompleksine ait teorik çalışmalar.....	198
3.9.2.6 {Zn ₃ (pzdc) ₃ (vim) ₇ (H ₂ O) ₂ } _n kompleksine ait teorik çalışmalar	199
3.9.2.7 {Cd(pzdc)(vim) ₄ (H ₂ O) ₂ } _n kompleksine ait teorik çalışmalar	200
4. SONUÇ VE ÖNERİLER	203
KAYNAKLAR.....	207
ÖZGEÇMİŞ.....	225

ÇİZELGELER LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 1.1. ABD Enerji Bakanlığı'nın hafif hizmet taşıtları için hidrojen depolama hedefleri (Ahluwalia ve diğ., 2012; Yang ve diğ., 2010).....	3
Çizelge 1.2. Hidrojen gazının özellikleri	5
Çizelge 1.3. Bazı metal alaşım türleri ve depolayabildikleri hidrojen miktarları (Chen ve Zhu, 2008)	11
Çizelge 2.1. X-ışını toz kırınım deseninin toplandığı cihaz parametreleri	83
Çizelge 2.2. Komplekslerin sentezinde kullanılan ligantlar ve bazı özellikleri.....	86
Çizelge 2.3. Skuarat komplekslerinin kristal şekilleri, renkleri ve %verim değerleri	87
Çizelge 2.4. Pirazin-2,3-dikarboksilat komplekslerinin kristal şekilleri, renkleri ve %verim değerleri.....	89
Çizelge 2.5. Tek kristali elde edilen koordinasyon bileşiklerinin adlandırılması.....	89
Çizelge 3.1. Skuarat komplekslerinin elementel analiz sonuçları	91
Çizelge 3.2. Pirazin-2,3-dikarboksilat komplekslerinin elementel analiz sonuçları..	92
Çizelge 3.3. Skuarat komplekslerine ait bazı karakteristik IR titreşim değerleri	100
Çizelge 3.4. Pirazin-2,3-dikarboksilat komplekslerine ait bazı karakteristik IR titreşim değerleri	107
Çizelge 3.5. Skuarat komplekslerinin termik analiz eğrilerinden elde edilen termoanalitik veriler	116
Çizelge 3.6. Pirazin-2,3-dikarboksilat komplekslerinin termik analiz eğrilerinden elde edilen termoanalitik veriler	124
Çizelge 3.7. Skuarat komplekslerinin manyetik özellikleri	125
Çizelge 3.8. Pirazin-2,3-dikarboksilat komplekslerinin manyetik özellikleri	125
Çizelge 3.9. $\{Ni(sq)(vim)_2(H_2O)_2\}_n$ kompleksinin kristal verileri	133
Çizelge 3.10. $\{Ni(sq)(vim)_2(H_2O)_2\}_n$ kompleksi için seçilmiş bazı geometrik parametreler	135
Çizelge 3.11. $\{Ni(sq)(vim)_2(H_2O)_2\}_n$ kompleksinde hidrojen bağı etkileşimleri....	135
Çizelge 3.12. $\{Cu(sq)(vim)_2(H_2O)_2\}_n$ kompleksinin kristal verileri.....	138
Çizelge 3.13. $\{Cu(sq)(vim)_2(H_2O)_2\}_n$ kompleksi için seçilmiş bazı geometrik parametreler	140
Çizelge 3.14. $\{Cu(sq)(vim)_2(H_2O)_2\}_n$ kompleksinde hidrojen bağı etkileşimleri ...	141
Çizelge 3.15. $\{Zn(sq)(vim)_2(H_2O)_2\}_n$ kompleksinin kristal verileri.....	144
Çizelge 3.16. $\{Zn(sq)(vim)_2(H_2O)_2\}_n$ kompleksi için seçilmiş bazı geometrik parametreler	145
Çizelge 3.17. $\{Zn(sq)(vim)_2(H_2O)_2\}_n$ kompleksinde hidrojen bağı etkileşimleri ...	146
Çizelge 3.18. $\{Cd(sq)(vim)_2(H_2O)_2\}_n$ kompleksinin kristal verileri.....	149
Çizelge 3.19. $\{Cd(sq)(vim)_2(H_2O)_2\}_n$ kompleksi için seçilmiş bazı geometrik parametreler	151
Çizelge 3.20. $\{Cd(sq)(vim)_2(H_2O)_2\}_n$ kompleksinde hidrojen bağı etkileşimleri ...	151
Çizelge 3.21. $\{Co(pzdc)(vim)_3(H_2O)\}_n$ kompleksinin kristal verileri.....	155

Çizelge 3.22. $\{Co(pzdc)(vim)_3(H_2O)\}_n$ kompleksi için seçilmiş bazı geometrik parametreler.....	158
Çizelge 3.23. $\{Co(pzdc)(vim)_3(H_2O)\}_n$ kompleksinde hidrojen bağı etkileşimleri.	159
Çizelge 3.24. $\{Co(pzdc)(vim)_3(H_2O)\}_n$ kompleksinde C-H $\cdots\pi$ etkileşimleri	160
Çizelge 3.25. $\{Zn_3(pzdc)_3(vim)_7(H_2O)_2\}_n$ kompleksinin kristal verileri	162
Çizelge 3.26. $\{Zn_3(pzdc)_3(vim)_7(H_2O)_2\}_n$ kompleksi için seçilmiş bazı geometrik parametreler.....	166
Çizelge 3.27. $\{Zn_3(pzdc)_3(vim)_7(H_2O)_2\}_n$ kompleksinde hidrojen bağı etkileşimleri	167
Çizelge 3.28. $\{Cd(pzdc)(vim)_4(H_2O)_2\}_n$ kompleksinin kristal verileri.....	170
Çizelge 3.29. $\{Cd(pzdc)(vim)_4(H_2O)_2\}_n$ kompleksi için seçilmiş bazı geometrik parametreler.....	173
Çizelge 3.30. Skuarat komplekslerinin BET yüzey alanları	183
Çizelge 3.31. Pirazin-2,3-dikarboksilat komplekslerinin BET yüzey alanları	184
Çizelge 3.32. Skuarat komplekslerinin hidrojen depolama miktarları.....	190
Çizelge 3.33. Pirazin-2,3-dikarboksilat komplekslerinin hidrojen depolama miktarları	190
Çizelge 3.34. Ligantların hidrojen molekülü ile etkileşim enerjileri	193
Çizelge 3.35. Ligantların hidrojen molekülü ile etkileşim enerjilerinin DFT kullanılarak bulunması	194
Çizelge 3.36. Tek kristali elde edilen skuarat ve pirazin-2,3-dikarboksilat komplekslerin 0,8 Å Connolly çapında sahip oldukları serbest hacimleri ve erişilebilir yüzey alanları	201
Çizelge 4.1. Hidrojen depolama kapasiteleri belirlenen skuarat komplekslerinin yüzey alanları	205
Çizelge 4.2. Hidrojen depolama kapasiteleri belirlenen pirazin-2,3-dikarboksilat komplekslerinin yüzey alanları	206

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1. Hidrojen ekonomisinde hidrojen kullanarak enerji transferi önerilen bir sistem	1
Şekil 1.2. Hidrojenin farklı depolanmış şekillerine ait hacimlerin karşılaştırılması....	2
Şekil 1.3. Hidrojenin basit faz diyagramı	6
Şekil 1.4. Farklı depolama sistemlerinin hidrojen yoğunluğu ve hidrojenin geri alınması kinetiği	7
Şekil 1.5. Hidrojen depolama metotlarında hidrojen yoğunluğu (Schlapbach ve Züttel, 2001; Züttel, 2004)	8
Şekil 1.6. Basınçlı tüplerde hidrojen depolama (Mori ve Hirose, 2009)	8
Şekil 1.7. Sıvı hidrojen depolayan tank (Wolf, 2002)	9
Şekil 1.8. Bir karbon nanotüpün yapısı.....	15
Şekil 1.9. Bazı koordinasyon polimerlerinin yapıları (Ye ve diğ., 2005).....	17
Şekil 1.10. 1D polimerik $[Cu_2(OOCCH_3)_4(4,4'-bpy)]_n \cdot DMF$ kompleksinin yapısı (Bie ve diğ., 2005)	17
Şekil 1.11. $[Mn(pht)(pyz)(H_2O)_2]_n$ yapısında ftalat ve pirazin ligantları ile oluşmuş 2D koordinasyon polimeri (Gherco ve diğ., 2011)	18
Şekil 1.12. Sırasıyla 3D polimerik MOF-5, HKUST-1 (Sarı ve mavi boşluklar), MIL-101 ve MOF-74 koordinasyon bileşikleri (Bo ve diğ., 2009).....	18
Şekil 1.13. Farklı basınçlarda IRMOF-10'un hidrojen adsorpsiyon simülasyonları (Frost ve diğ., 2006).....	19
Şekil 1.14. Bazı MOF yapılarının yüzey alanları ve hidrojen depolama kapasiteleri (Suh ve diğ., 2012).....	20
Şekil 1.15. MOF-5 yapısında Zn_4O tetrahedralleri (CCDC No=282411)	21
Şekil 1.16. MOF-5 yapısına ait paketlenme şekli (CCDC No=282411)	21
Şekil 1.17. Hidrojen molekülünün metal ile etkileşimi	22
Şekil 1.18. MOF sentezinde kullanılan ligantlar	24
Şekil 1.19. MOF sentezinde kullanılan ligantların gözenek boyutuna etkisi (Rowcell ve diğ., 2005; Rowcell ve diğ., 2004; Lu ve diğ., 2014).....	24
Şekil 1.20. Solvotermal ve mikrodalga sentez yöntemi ile elde edilen MOF-5'in elektron mikroskobu ile elde edilen görüntüleri (Choi ve diğ., 2008).....	28
Şekil 1.21. Skuarik asidin molekül yapısı.....	29
Şekil 1.22. Skuarik aside ait iki protonun sırayla yapıdan uzaklaşması	29
Şekil 1.23. Skuarat dianyonunun metal iyonlarına farklı bağlanma modları (Massoud ve diğ., 2008a; Manna ve diğ., 2005; Massoud ve diğ., 2008b)	31
Şekil 1.24. Köprü ligantı olarak skuarat dianyonu içeren iki boyutlu bir koordinasyon ağı (Greve ve diğ., 2003)	32
Şekil 1.25. Skuarat dianyonu içeren bir dimerik komplekste hidrojen bağları ile kristal yapının düzenlenmesi (Cangussu ve diğ., 2005).....	32

Şekil 1.26. Skuarato liganının $\mu_{1,3}$ - modunda tek dişli köprü liganı olarak davrandığı polimerik $[\text{Co}(\mu_{1,3}\text{-C}_4\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2(2\text{-mim})_2] \cdot 2(2\text{-mim})$ kompleksinin yapısı (Erer ve diğ., 2010)	33
Şekil 1.27. Skuarat dianyonunun köprü liganı ve tamamlayıcı iyon olarak davrandığı iki merkezli $[\text{Mn}_2(\text{phen})_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_4\text{O}_4)]\text{C}_4\text{O}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin yapısı (Uçar ve diğ., 2006).....	34
Şekil 1.28. $[\text{Cu}_2(\text{pmedien})_2(\mu_{1,3}\text{-C}_4\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin kristal yapısı (Massoud ve diğ., 2008b)	35
Şekil 1.29. Polimerik $[\text{Fe}(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{bpp})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin kristal yapısı (Manna ve diğ., 2005)	35
Şekil 1.30. Skuarato liganının bis- tek dişli olarak davrandığı $[\text{Co}(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_4]_n$ kompleksinin yapısı.....	36
Şekil 1.31. Skuarato liganının $\mu_{1,2}$ - modunda tek dişli olarak davrandığı iki merkezli $[\text{Fe}_2(\text{OH})_2(\text{C}_4\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin yapısı (Carranza ve diğ., 2011).....	36
Şekil 1.32. $[\text{Cu}_2(\text{DPA})_2(\mu_{1,2}\text{-C}_4\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$ kompleksinin kristal yapısı.....	37
Şekil 1.33. $[\text{Cu}_2(\text{DPA})_2(\mu_{1,2}\text{-C}_4\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$ kompleksinde meydana gelen hidrojen bağı etkileşimleri (Massoud ve diğ., 2008b).....	37
Şekil 1.34. $\text{Cr}_2(\text{C}_4\text{O}_4)_2(\text{OH})_2(\text{C}_2\text{H}_6\text{SO})_4(\text{H}_2\text{O})$ kaba formülüne sahip dimerik kompleksin yapısı (McNeely ve Cage, 2012)	38
Şekil 1.35. Skuarato liganının $\mu_{1,2}$ - bağlanma modunda köprü liganı olduğu üç merkezli $[\text{Pt}_3(\mu_2\text{-C}_4\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{NPr}^i)_6]$ kompleksinin yapısı (Grabner ve diğ., 2005)	38
Şekil 1.36. $[\text{Cu}_3(\text{pmap})_3(\mu_{1,2,3}\text{-C}_4\text{O}_4)]^{4+}$ kationunun moleküler yapısı (Vicente ve diğ., 2008)	39
Şekil 1.37. Skuarato liganının $\mu_{1,2,3,4}$ - bağlanma modunda tek dişli olarak davrandığı dört merkezli $[\text{Cu}_4(\text{tren})_4(\text{C}_4\text{O}_4)]^{6+}$ kompleks iyonunun yapısı (Castro ve diğ., 1995).....	40
Şekil 1.38. Skuarik asit ve izonikotinamit arasında proton paylaşımı ile oluşan kararlı yapı (Köroğlu ve diğ., 2005)	40
Şekil 1.39. Pirazin-2,3-dikarboksilik asidin (a), monoanyonik formunun (b) ve dianyonik formunun (c) yapısı (Mojumdar ve diğ., 2003; Yeşilel ve diğ., 2010a; Yeşilel ve diğ., 2009)	41
Şekil 1.40. Pirazin-2,3-dikarboksilik asidin dianyonik formunun bağlanma modları (Yeşilel ve diğ., 2010a; Yeşilel ve diğ., 2009; Yeşilel ve diğ., 2010b).....	42
Şekil 1.41. $[\text{Cu}(\text{pzdc})(\text{H}_2\text{O})(\text{en})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (a) ve $[\text{Cu}(\text{pzdc})(\text{H}_2\text{O})(\text{dmpen})_2]$ (b) komplekslerinin moleküler yapısı (Yeşilel ve diğ., 2008a)	44
Şekil 1.42. $\{[\text{Ph}_3\text{Sn}(\text{pzdc})\text{SnPh}_3]_2(\text{H}_2\text{O})\}_n$ kompleksinin yapısı (Yin ve diğ., 2007)	44
Şekil 1.43. $[\text{Cu}(\text{pzdc})(\text{phen})_2] \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin moleküler yapısı	45
Şekil 1.44. $[\text{Cu}_2(\text{pzdc})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{dmen})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin moleküler yapısı (Yeşilel ve diğ., 2008b)	46
Şekil 1.45. Polimerik $[\text{Cu}_2(\text{pzdc})_2(\text{pyz})]_n$ kompleksinin kristal yapısı (Kondo ve diğ., 1999).....	46
Şekil 1.46. $[\text{Co}(\text{pzdc})(\text{phen})_2]_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin kristal yapısı	47
Şekil 1.47. $(\text{H}_2\text{tmen})[\text{Co}(\text{pzdc})_2(\text{tmen})] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin kristal yapısı	48
Şekil 1.48. $[\text{Co}(\text{CO}_3)(\text{dmpen})_2](\text{pzdc})_{0,5} \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinin kristal yapısı (Yeşilel ve diğ., 2010b)	48
Şekil 1.49. Polimerik $\{[\text{Cu}(\text{pzdc})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ kompleksinin kristal yapısı (Okubo ve diğ., 1997)	49
Şekil 1.50. Polimerik $[\text{Cd}(\text{pzdc})(\text{bipy})]_n$ kompleksinde iki merkezli $[\text{Cd}_2(\text{pzdc})_2(\text{bipy})_2]$ alt birimlerinin yapısı	50

Şekil 1.51. [Cd(pzdc)(bipy)] _n kompleksinin üç boyutlu yapısı (Ma ve diğ., 2008) ..	50
Şekil 1.52. [Cu(pzdc)(H ₂ O) ₂]·H ₂ O kompleksinin polimerik zincir yapısı	51
Şekil 1.53. [Cu(pzdc)(H ₂ O) ₂]·H ₂ O kompleksinin tekrarlanan zincir biriminin yapısı (Konar ve diğ., 2004)	52
Şekil 1.54. {[Cu(pzdc)(NH ₃) ₂]·H ₂ O} _n kompleksinin polimerik zincir yapısı (Taşçıoğlu ve diğ., 2011)	52
Şekil 1.55. Polimerik [Zn(pzdc)·3H ₂ O]·H ₂ O kompleksinin tekrarlanan zincir biriminin yapısı	53
Şekil 1.56. Polimerik [Zn(pzdc)·3H ₂ O]·H ₂ O kompleksinin bir boyutlu kare dalga benzeri zincir yapısı	53
Şekil 1.57. Polimerik [Zn ₂ (pzdc) ₂ ·4H ₂ O]·2,5H ₂ O kompleksinin tekrarlanan zincir biriminin yapısı	54
Şekil 1.58. Polimerik [Zn ₂ (pzdc) ₂ ·4H ₂ O]·2,5H ₂ O kompleksinin merdiven benzeri zincir yapısı	54
Şekil 1.59. Polimerik [Zn(pzdc)(phen)·4H ₂ O] _n kompleksinin tekrarlanan zincir biriminin yapısı	55
Şekil 1.60. Polimerik [Zn(pzdc)(phen)·4H ₂ O] _n kompleksinin bir boyutlu zikzak benzeri zincir yapısı	55
Şekil 1.61. [Zn(pzdc)·3H ₂ O]·H ₂ O (a), [Zn ₂ (pzdc) ₂ ·4H ₂ O]·2,5H ₂ O (b) ve [Zn(pzdc)(phen)·4H ₂ O] _n (c) komplekslerinde pirazin-2,3-dikarboksilato ligantlarının bağlanma modları	56
Şekil 1.62. [Zn(pzdc)·3H ₂ O]·H ₂ O, [Zn ₂ (pzdc) ₂ ·4H ₂ O]·2,5H ₂ O ve [Zn(pzdc)(phen)·4H ₂ O] _n komplekslerinde üç boyutlu moleküler ağırlık oluşum süreci (Lin ve diğ., 2009)	56
Şekil 1.63. {[Cd(pzdc)(4-mim)(5-mim) ₂]·½H ₂ O} _n kompleksinin kristal yapısı.....	57
Şekil 1.64. [Cu ₂ (μ-pzdc) ₂ (pen) ₂]·2H ₂ O kompleksinin kristal yapısı	58
Şekil 1.65. {[Cu(pzdc)(tmen)]·H ₂ O} _n (a) ve {[Cu(pzdc)(bipy)]·H ₂ O} _n (b) komplekslerinin kristal yapısı (Yeşilel ve diğ., 2009)	59
Şekil 1.66. {[Mn(pzdc)(H ₂ O) ₂]·2H ₂ O} _n kompleksinde merdiven benzeri zincirli yapı (Eshtiagh-Hosseini ve diğ., 2010)	59
Şekil 1.67. Polimerik [K(C ₆ H ₃ N ₂ O ₄)(C ₆ H ₄ N ₂ O ₄)(H ₂ O) ₂] _n kompleksinin kristal yapısı (Tombul ve diğ., 2008)	60
Şekil 1.68. Hidrojen pirazin-2,3-dikarboksilato ligantının çeşitli bağlanma modları	60
Şekil 1.69. Polimerik {[Cu ₂ (μ-Cl) ₂ (μ ₃ -Hpzdc)(Cl)(H ₂ O) ₂]·1,5H ₂ O} _n kompleksinin kristal yapısı	61
Şekil 1.70. Polimerik {[Cd(μ-Cl)(μ-Hpzdc)]·H ₂ O} _n kompleksinin kristal yapısı	62
Şekil 1.71. Polimerik {[Cd(μ-Cl)(μ-Hpzdc)]·H ₂ O} _n kompleksinde beşgen çift piramit geometrinin gösterimi (Günay ve diğ., 2011)	62
Şekil 1.72. [Cu ₄ (pyz) ₆][SiW ₁₂ O ₄₀]·2H ₂ O kompleksinde üç boyutlu sandviç yapının oluşum şekli	63
Şekil 1.73. [Ag ₂ (pyz) ₂][Ag ₂ (pyz)(H ₂ O) ₂ (SiW ₁₂ O ₄₀)] kompleksinde üç boyutlu sandviç yapının oluşum şekli (Tang ve diğ., 2012)	63
Şekil 1.74. İmidazol halkasının numaralandırılması	64
Şekil 1.75. 1-Vinylimidazol bileşiğinin yapısı (URL-11)	65
Şekil 1.76. 1-Vinylimidazol ligantı içeren [Co(vim) ₆] ²⁺ kompleks iyonunun yapısı (Baran ve Linert, 1999)	66
Şekil 1.77. 1-Vinylimidazol ligantı içeren triosmiyum klastırı (Akter ve diğ., 2000)	67
Şekil 1.78. [ReCl ₂ (CO) ₂ (vim) ₂] kompleksinin yapısı	67
Şekil 1.79. [Re ₂ (CO) ₈ (vim) ₂] kompleksinin yapısı (Ghosh ve diğ., 2009).....	68

Şekil 1.80. Poli(1-vinilimidazol) içeren bir Ru(II) kompleksi (Suzuki ve diğ., 1999)	68
Şekil 1.81. Adsorpsiyon izotermelerinin sınıflandırılması	70
Şekil 2.1. CHNS-932 (LECO) marka elementel analiz cihazı	79
Şekil 2.2. Bruker marka Vertex-80V model FT-IR spektrofotometresi	80
Şekil 2.3. TA Instruments SDT Q600 model termik analiz cihazı	80
Şekil 2.4. MX I Model Sherwood Scientific manyetik duyarlılık terazisi	81
Şekil 2.5. Pananalytical marka X'pert Pro MPD model çok amaçlı X-ışını toz kırınım cihazı	82
Şekil 2.6. STOE IPDS II difraktometresi	83
Şekil 2.7. SuperNova X-ray cihazı	84
Şekil 2.8. Yüzey alanlarının belirlenmesinde kullanılan Quantachrome Instrument Nova4200e cihazı	84
Şekil 2.9. VTI marka HPVA 100 model yüksek basınç adsorpsiyon analiz cihazı	85
Şekil 2.10. Polimerik skuarat komplekslerinin genel sentez reaksiyonu	87
Şekil 2.11. Polimerik pirazin-2,3-dikarboksilat komplekslerinin genel sentez reaksiyonu	88
Şekil 3.1. Skuarik asidin IR spektrumu	93
Şekil 3.2. 1-Vinilimidazol ligantının IR spektrumu	93
Şekil 3.3. $\{Co(sq)(vim)_2(H_2O)_2\}_n$ kompleksinin IR spektrumu	95
Şekil 3.4. $\{Co_3(sq)_3(vim)_4(H_2O)_3\}_n$ kompleksinin IR spektrumu	96
Şekil 3.5. $\{Ni(sq)(vim)_2(H_2O)_2\}_n$ kompleksinin IR spektrumu	96
Şekil 3.6. $\{Cu(sq)(vim)_2(H_2O)_2\}_n$ kompleksinin IR spektrumu	97
Şekil 3.7. $\{Cu(sq)(vim)_3(H_2O)_2\}_n$ kompleksinin IR spektrumu	97
Şekil 3.8. $\{Zn(sq)(vim)_2(H_2O)_2\}_n$ kompleksinin IR spektrumu	98
Şekil 3.9. $\{Zn(sq)(vim)(H_2O)\}_n$ kompleksinin IR spektrumu	98
Şekil 3.10. $\{Cd(sq)(vim)_2(H_2O)_2\}_n$ kompleksinin IR spektrumu	99
Şekil 3.11. $\{Cd(sq)(vim)(H_2O)\}_n$ kompleksinin IR spektrumu	99
Şekil 3.12. Pirazin-2,3-dikarboksilik asidin IR spektrumu	101
Şekil 3.13. $\{Co(pzdc)(vim)_3(H_2O)\}_n$ kompleksinin IR spektrumu	103
Şekil 3.14. $\{Ni(pzdc)(vim)_2\}_n$ kompleksinin IR spektrumu	103
Şekil 3.15. $\{Cu(pzdc)(vim)(H_2O)\}_n$ kompleksinin IR spektrumu	104
Şekil 3.16. $\{Cu(pzdc)(vim)_4(H_2O)_2\}_n$ kompleksinin IR spektrumu	104
Şekil 3.17. $\{Zn_3(pzdc)_3(vim)_7(H_2O)_2\}_n$ kompleksinin IR spektrumu	105
Şekil 3.18. $\{Zn(pzdc)(vim)\}_n$ kompleksinin IR spektrumu	105
Şekil 3.19. $\{Cd(pzdc)(vim)_4(H_2O)_2\}_n$ kompleksinin IR spektrumu	106
Şekil 3.20. $\{Cd_2(pzdc)_2(vim)_3(H_2O)_4\}_n$ kompleksinin IR spektrumu	106
Şekil 3.21. $\{Co(sq)(vim)_2(H_2O)_2\}_n$ kompleksinin termik analiz grafiği	108
Şekil 3.22. $\{Co_3(sq)_3(vim)_4(H_2O)_3\}_n$ kompleksinin termik analiz grafiği	109
Şekil 3.23. $\{Ni(sq)(vim)_2(H_2O)_2\}_n$ kompleksinin termik analiz grafiği	110
Şekil 3.24. $\{Cu(sq)(vim)_2(H_2O)_2\}_n$ kompleksinin termik analiz grafiği	111
Şekil 3.25. $\{Cu(sq)(vim)_3(H_2O)_2\}_n$ kompleksinin termik analiz grafiği	112
Şekil 3.26. $\{Zn(sq)(vim)_2(H_2O)_2\}_n$ kompleksinin termik analiz grafiği	113
Şekil 3.27. $\{Zn(sq)(vim)(H_2O)\}_n$ kompleksinin termik analiz grafiği	114
Şekil 3.28. $\{Cd(sq)(vim)_2(H_2O)_2\}_n$ kompleksinin termik analiz grafiği	115
Şekil 3.29. $\{Cd(sq)(vim)(H_2O)\}_n$ kompleksinin termik analiz grafiği	116
Şekil 3.30. $\{Co(pzdc)(vim)_3(H_2O)\}_n$ kompleksinin termik analiz grafiği	117
Şekil 3.31. $\{Ni(pzdc)(vim)_2\}_n$ kompleksinin termik analiz grafiği	118
Şekil 3.32. $\{Cu(pzdc)(vim)(H_2O)\}_n$ kompleksinin termik analiz grafiği	119
Şekil 3.33. $\{Cu(pzdc)(vim)_4(H_2O)_2\}_n$ kompleksinin termik analiz grafiği	120

Şekil 3.34. $\{Zn_3(pzdc)_3(vim)_7(H_2O)_2\}_n$ kompleksinin termik analiz grafiği	121
Şekil 3.35. $\{Zn(pzdc)(vim)\}_n$ kompleksinin termik analiz grafiği	122
Şekil 3.36. $\{Cd(pzdc)(vim)_4(H_2O)_2\}_n$ kompleksinin termik analiz grafiği	123
Şekil 3.37. $\{Cd_2(pzdc)_2(vim)_3(H_2O)_4\}_n$ kompleksinin termik analiz grafiği	124
Şekil 3.38. $\{Co(sq)(vim)_2(H_2O)_2\}_n$ kompleksine ait toz kırınım deseni.....	126
Şekil 3.39. $\{Co_3(sq)_3(vim)_4(H_2O)_3\}_n$ kompleksine ait toz kırınım deseni.....	127
Şekil 3.40. $\{Ni(sq)(vim)_2(H_2O)_2\}_n$ kompleksine ait toz kırınım deseni	127
Şekil 3.41. $\{Cu(sq)(vim)_2(H_2O)_2\}_n$ kompleksine ait toz kırınım deseni.....	127
Şekil 3.42. $\{Cu(sq)(vim)_3(H_2O)_2\}_n$ kompleksine ait toz kırınım deseni.....	128
Şekil 3.43. $\{Zn(sq)(vim)_2(H_2O)_2\}_n$ kompleksine ait toz kırınım deseni.....	128
Şekil 3.44. $\{Zn(sq)(vim)(H_2O)\}_n$ kompleksine ait toz kırınım deseni	128
Şekil 3.45. $\{Cd(sq)(vim)_2(H_2O)_2\}_n$ kompleksine ait toz kırınım deseni.....	129
Şekil 3.46. $\{Cd(sq)(vim)(H_2O)\}_n$ kompleksine ait toz kırınım deseni	129
Şekil 3.47. $\{Co(pzdc)(vim)_3(H_2O)\}_n$ kompleksine ait toz kırınım deseni	129
Şekil 3.48. $\{Ni(pzdc)(vim)_2\}_n$ kompleksine ait toz kırınım deseni	130
Şekil 3.49. $\{Cu(pzdc)(vim)(H_2O)\}_n$ kompleksine ait toz kırınım deseni	130
Şekil 3.50. $\{Cu(pzdc)(vim)_4(H_2O)_2\}_n$ kompleksine ait toz kırınım deseni.....	130
Şekil 3.51. $\{Zn_3(pzdc)_3(vim)_7(H_2O)_2\}_n$ kompleksine ait toz kırınım deseni	131
Şekil 3.52. $\{Zn(pzdc)(vim)\}_n$ kompleksine ait toz kırınım deseni	131
Şekil 3.53. $\{Cd(pzdc)(vim)_4(H_2O)_2\}_n$ kompleksine ait toz kırınım deseni.....	131
Şekil 3.54. $\{Cd_2(pzdc)_2(vim)_3(H_2O)_4\}_n$ kompleksine ait toz kırınım deseni	132
Şekil 3.55. $\{Ni(sq)(vim)_2(H_2O)_2\}_n$ kompleksinin 1D polimer yapısı.....	132
Şekil 3.56. $\{Ni(sq)(vim)_2(H_2O)_2\}_n$ kompleksinde 1D polimerlerin hidrojen bağları ile bağlanması	136
Şekil 3.57. $\{Ni(sq)(vim)_2(H_2O)_2\}_n$ kompleksinde π - π etkileşimi	137
Şekil 3.58. $\{Ni(sq)(vim)_2(H_2O)_2\}_n$ kompleksinin paketlenme şekli.....	137
Şekil 3.59. $\{Cu(sq)(vim)_2(H_2O)_2\}_n$ kompleksinin 1D polimer yapısı	139
Şekil 3.60. $\{Cu(sq)(vim)_2(H_2O)_2\}_n$ kompleksinde 1D polimerlerin hidrojen bağları ile bağlanması	141
Şekil 3.61. $\{Cu(sq)(vim)_2(H_2O)_2\}_n$ kompleksinde π - π etkileşimi	142
Şekil 3.62. $\{Cu(sq)(vim)_2(H_2O)_2\}_n$ kompleksinin paketlenme şekli	142
Şekil 3.63. $\{Zn(sq)(vim)_2(H_2O)_2\}_n$ kompleksinin 1D polimer yapısı	143
Şekil 3.64. $\{Zn(sq)(vim)_2(H_2O)_2\}_n$ kompleksinde 1D polimerlerin hidrojen bağları ile bağlanması	147
Şekil 3.65. $\{Zn(sq)(vim)_2(H_2O)_2\}_n$ kompleksinde π - π etkileşimi.....	147
Şekil 3.66. $\{Zn(sq)(vim)_2(H_2O)_2\}_n$ kompleksinin paketlenme şekli	148
Şekil 3.67. $\{Cd(sq)(vim)_2(H_2O)_2\}_n$ kompleksinin 1D polimer yapısı	148
Şekil 3.68. $\{Cd(sq)(vim)_2(H_2O)_2\}_n$ kompleksinde 1D polimerlerin hidrojen bağları ile bağlanması	152
Şekil 3.69. $\{Cd(sq)(vim)_2(H_2O)_2\}_n$ kompleksinde π - π etkileşimi	153
Şekil 3.70. $\{Cd(sq)(vim)_2(H_2O)_2\}_n$ kompleksinde 1D boyutlu polimerlerin oluşturduğu tabakalı yapı	153
Şekil 3.71. $\{Cd(sq)(vim)_2(H_2O)_2\}_n$ kompleksinin paketlenme şekli	154
Şekil 3.72. $\{Co(pzdc)(vim)_3(H_2O)\}_n$ kompleksinde Co(II) iyonu etrafındaki bozulmuş oktahedral geometri	156
Şekil 3.73. $\{Co(pzdc)(vim)_3(H_2O)\}_n$ kompleksinde Co(II) iyonuna ligantların koordinasyonu	156
Şekil 3.74. $\{Co(pzdc)(vim)_3(H_2O)\}_n$ kompleksinin polimerik yapısı	157
Şekil 3.75. $\{Co(pzdc)(vim)_3(H_2O)\}_n$ kompleksinde 1D polimerlerin hidrojen bağları ile bağlanması	159

Şekil 3.76. $\{Co(pzdc)(vim)_3(H_2O)\}_n$ kompleksinde π - π etkileşimi.....	160
Şekil 3.77. $\{Co(pzdc)(vim)_3(H_2O)\}_n$ kompleksinin paketlenme şekli.....	161
Şekil 3.78. $\{Zn_3(pzdc)_3(vim)_7(H_2O)_2\}_n$ kompleksinde Zn(II) iyonlarına ligantların koordinasyonu	161
Şekil 3.79. $\{Zn_3(pzdc)_3(vim)_7(H_2O)_2\}_n$ kompleksinde farklı koordinasyon çevrelerine sahip Zn(II) iyonlarının geometrileri.....	164
Şekil 3.80. $\{Zn_3(pzdc)_3(vim)_7(H_2O)_2\}_n$ kompleksinin polimerik yapısı.....	167
Şekil 3.81. $\{Zn_3(pzdc)_3(vim)_7(H_2O)_2\}_n$ kompleksinde 2D yapının hidrojen bağlarıyla oluşması.....	168
Şekil 3.82. $\{Zn_3(pzdc)_3(vim)_7(H_2O)_2\}_n$ kompleksinde 3D yapının hidrojen bağlarıyla oluşması.....	168
Şekil 3.83. $\{Cd(pzdc)(vim)_4(H_2O)_2\}_n$ kompleksinde Cd(II) iyonu etrafındaki bozulmuş beşgen çift piramit geometri	169
Şekil 3.84. $\{Cd(pzdc)(vim)_4(H_2O)_2\}_n$ kompleksinde Cd(II) iyonuna ligantların koordinasyonu	171
Şekil 3.85. $\{Cd(pzdc)(vim)_4(H_2O)_2\}_n$ kompleksinin polimerik yapısı	172
Şekil 3.86. $\{Cd(pzdc)(vim)_4(H_2O)_2\}_n$ kompleksinin paketlenmesinde solvate grupların kapladığı yerler	174
Şekil 3.87. $\{Co(sq)(vim)_2(H_2O)_2\}_n$ kompleksinin BET yüzey alanı izotermi	175
Şekil 3.88. $\{Co_3(sq)_3(vim)_4(H_2O)_3\}_n$ kompleksinin BET yüzey alanı izotermi	175
Şekil 3.89. $\{Ni(sq)(vim)_2(H_2O)_2\}_n$ kompleksinin BET yüzey alanı izotermi.....	176
Şekil 3.90. $\{Cu(sq)(vim)_2(H_2O)_2\}_n$ kompleksinin BET yüzey alanı izotermi	176
Şekil 3.91. $\{Cu(sq)(vim)_3(H_2O)_2\}_n$ kompleksinin BET yüzey alanı izotermi	177
Şekil 3.92. $\{Zn(sq)(vim)_2(H_2O)_2\}_n$ kompleksinin BET yüzey alanı izotermi	177
Şekil 3.93. $\{Zn(sq)(vim)(H_2O)\}_n$ kompleksinin BET yüzey alanı izotermi	178
Şekil 3.94. $\{Cd(sq)(vim)_2(H_2O)_2\}_n$ kompleksinin BET yüzey alanı izotermi	178
Şekil 3.95. $\{Cd(sq)(vim)(H_2O)\}_n$ kompleksinin BET yüzey alanı izotermi.....	179
Şekil 3.96. $\{Co(pzdc)(vim)_3(H_2O)\}_n$ kompleksinin BET yüzey alanı izotermi	179
Şekil 3.97. $\{Ni(pzdc)(vim)_2\}_n$ kompleksinin BET yüzey alanı izotermi.....	180
Şekil 3.98. $\{Cu(pzdc)(vim)(H_2O)\}_n$ kompleksinin BET yüzey alanı izotermi.....	180
Şekil 3.99. $\{Cu(pzdc)(vim)_4(H_2O)_2\}_n$ kompleksinin BET yüzey alanı izotermi	181
Şekil 3.100. $\{Zn_3(pzdc)_3(vim)_7(H_2O)_2\}_n$ kompleksinin BET yüzey alanı izotermi.	181
Şekil 3.101. $\{Zn(pzdc)(vim)\}_n$ kompleksinin BET yüzey alanı izotermi.....	182
Şekil 3.102. $\{Cd(pzdc)(vim)_4(H_2O)_2\}_n$ kompleksinin BET yüzey alanı izotermi ...	182
Şekil 3.103. $\{Cd_2(pzdc)_2(vim)_3(H_2O)_4\}_n$ kompleksinin BET yüzey alanı izotermi	183
Şekil 3.104. $\{Co(sq)(vim)_2(H_2O)_2\}_n$ kompleksinin çeşitli basınçlarda %küttele hidrojen depolama kapasitesi	185
Şekil 3.105. $\{Ni(sq)(vim)_2(H_2O)_2\}_n$ kompleksinin çeşitli basınçlarda %küttele hidrojen depolama kapasitesi	186
Şekil 3.106. $\{Cu(sq)(vim)_2(H_2O)_2\}_n$ kompleksinin çeşitli basınçlarda %küttele hidrojen depolama kapasitesi	186
Şekil 3.107. $\{Zn(sq)(vim)_2(H_2O)_2\}_n$ kompleksinin çeşitli basınçlarda %küttele hidrojen depolama kapasitesi	187
Şekil 3.108. $\{Cd(sq)(vim)_2(H_2O)_2\}_n$ kompleksinin çeşitli basınçlarda %küttele hidrojen depolama kapasitesi	187
Şekil 3.109. $\{Co(pzdc)(vim)_3(H_2O)\}_n$ kompleksinin çeşitli basınçlarda %küttele hidrojen depolama kapasitesi	188
Şekil 3.110. $\{Ni(pzdc)(vim)_2\}_n$ kompleksinin çeşitli basınçlarda %küttele hidrojen depolama kapasitesi.....	188

Şekil 3.111. {Cu(pzdc)(vim)(H ₂ O)} _n kompleksinin çeşitli basınçlarda %kütlece hidrojen depolama kapasitesi	189
Şekil 3.112. {Zn ₃ (pzdc) ₃ (vim) ₇ (H ₂ O) ₂ } _n kompleksinin çeşitli basınçlarda %kütlece hidrojen depolama kapasitesi	189
Şekil 3.113. {Cd(pzdc)(vim) ₄ (H ₂ O) ₂ } _n kompleksinin çeşitli basınçlarda %kütlece hidrojen depolama kapasitesi	190
Şekil 3.114. Skuarik asit ve hidrojen molekülü etkileşimine ait geometri optimizasyonu	192
Şekil 3.115. Pirazin-2,3-dikarboksilik asit ve hidrojen molekülü etkileşimine ait geometri optimizasyonu	192
Şekil 3.116. 1-Vinilimidazol ve hidrojen molekülü etkileşimine ait geometri optimizasyonu	193
Şekil 3.117. MOF-5 bileşiğine ait paketlenme şekli (CCDC No=282411)	195
Şekil 3.118. MOF-5 bileşiğinden oluşturulan süper hücrede hidrojen depolama bölgeleri	195
Şekil 3.119. {Ni(sq)(vim) ₂ (H ₂ O) ₂ } _n kompleksi için 2*a, 2*b ve 2*c yapılmış birim hücrede Connolly çapı 0,8 Å olduğunda işgal edilebilir alanlar	196
Şekil 3.120. {Cu(sq)(vim) ₂ (H ₂ O) ₂ } _n kompleksi için 2*a, 2*b ve 2*c yapılmış birim hücrede Connolly çapı 0,8 Å olduğunda işgal edilebilir alanlar	197
Şekil 3.121. {Zn(sq)(vim) ₂ (H ₂ O) ₂ } _n kompleksi için 2*a, 2*b ve 2*c yapılmış birim hücrede Connolly çapı 0,8 Å olduğunda işgal edilebilir alanlar	197
Şekil 3.122. {Cd(sq)(vim) ₂ (H ₂ O) ₂ } _n kompleksi için 2*a, 2*b ve 2*c yapılmış birim hücrede Connolly çapı 0,8 Å olduğunda işgal edilebilir alanlar	198
Şekil 3.123. {Co(pzdc)(vim) ₃ (H ₂ O)} _n kompleksi için 2*a, 2*b ve 2*c yapılmış birim hücrede Connolly çapı 0,8 Å olduğunda işgal edilebilir alanlar	199
Şekil 3.124. {Zn ₃ (pzdc) ₃ (vim) ₇ (H ₂ O) ₂ } _n kompleksi için 2*a, 2*b ve 2*c yapılmış birim hücrede Connolly çapı 0,8 Å olduğunda işgal edilebilir alanlar	199
Şekil 3.125. {Cd(pzdc)(vim) ₄ (H ₂ O) ₂ } _n kompleksi için 2*a, 2*b ve 2*c yapılmış birim hücrede Connolly çapı 0,8 Å olduğunda işgal edilebilir alanlar	200

SİMGELER VE KISALTMALAR

BDC	: 1,4-benzendikarboksilat
BET	: Brunauer, Emmett, Teller
bipy	: 2,2'-bipiridin
BM	: Bohr Magnetonu
bpp	: 1,3-bis(4-piridil)propan
BSSE	: Basis Set Superposition Error
BTB	: 1,3,5-benzentribenzoat
CCDC	: The Cambridge Crystallographic Data Centre
D	: Boyut
DFT	: Yoğunluk Fonksiyonel Teori
dmen	: N,N'-dimetiletilediamin
dmpen	: 2,2-dimetilpropan-1,3-diamin
DPA	: Di(2-piridilmetil)amin
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
DTG	: Türevsel Termogravimetri
en	: Etilendiamin
GCMC	: Grand Canonical Monte Carlo
HF	: Hartree-Fock
HPVA	: High Pressure Volumetric Analyzer
H₂pzdc	: Pirazin-2,3-dikarboksilik Asit
H₂sq	: Skuarik Asit
IR	: Kızılötesi
IUPAC	: Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği
MA	: Molekül Ağırlığı
MOF	: Metal Organik Kafes Yapı
MOF-5	: Zn ₄ O(BDC) ₃
pen	: 1,3-propandiamin
phen	: Fenantrolin
pht	: Ftalat
pmap	: Bis[2-(2-piridil)etil]-(2-piridil)metilamin
pmedien	: N,N,N',N''-N'''-pentametildietilentriamin
pyz	: Pirazin
T	: Geçirgenlik
TG	: Termogravimetri
tmen	: N,N,N',N'-tetrametiletilediamin
tren	: Tris(2-aminoetil)-amin
vim	: 1-Vinilimidazol
2-mim	: 2-Metilimidazol
4,4'-bpy	: 4,4'-bipiridin
μ-	: Köprü Ligant
μ_d	: Deneysel Manyetik Moment
ν	: Titreşim Frekansı

1-VİNİLİMİDAZOL İÇEREN POLİMERİK SKUARİK ASİT VE PİRAZİN-2,3-DİKARBOKSİLİK ASİT KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE HİDROJEN DEPOLAMA KAPASİTELERİ

ÖZET

Bu çalışmada skuarik asit ve pirazin-2,3-dikarboksilik asit kullanılarak 1-vinilimidazol içeren yeni polimerik koordinasyon bileşikleri sentez edildi. Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) ve Cd(II) iyonları ile oluşturulan koordinasyon polimerlerinin yapıları elementel analiz, IR spektroskopisi, termik analiz, manyetik duyarlılık ölçümü, X-ışınları toz kırınım ve X-ışınları tek kristal tekniği ile aydınlatıldı.

Yapısı X-ışınları tek kristal verileri ile aydınlatılan komplekslerde skuarato liganının $\mu_{1,3}$ - modunda tek dişli ve pirazin-2,3-dikarboksilato liganının da halka azotları ve karboksil grupları ile farklı bağlanma modlarında köprü liganı olarak davrandığı belirlendi. 1-Vinilimidazolün ise halka azotu üzerinden metal iyonlarına tek dişli olarak koordine olduğu gözlemlendi. Tek kristali elde edilen tüm skuarat komplekslerinde merkez iyonlarının oktahedral geometriye sahip olduğu bulundu. Pirazin-2,3-dikarboksilato liganı içeren komplekslerde Co(II) iyonlarının oktahedral geometriye, Cd(II) iyonlarının ise beşgen çift piramit geometriye sahip olduğu belirlendi. Pirazin-2,3-dikarboksilato liganı içeren Zn(II) kompleksinde kare piramit, tetrahedral ve oktahedral geometriye sahip Zn(II) iyonlarının olduğu gözlemlendi.

Bileşiklerin yüzey alanları ve hidrojen depolama kapasiteleri belirlendi. Düşük BET yüzey alanlarına rağmen komplekslerin çeşitli basınçlarda depoladığı %kütlece hidrojen miktarları dikkat çekmektedir.

Teorik çalışmalar yapılarak hidrojen molekülü ile liganların etkileşim enerjisi hesaplandı ve en yüksek etkileşim enerjisi hidrojen molekülü ile skuarik asit arasında meydana geldi. Tek kristali elde edilen bileşiklerin hidrojen depolama özelliği Grand Canonical Monte Carlo (GCMC) simülasyonları yapılarak incelendi ve kristal örgüdeki boşlukların hidrojen molekülü için küçük olduğu belirlendi.

Anahtar Kelimeler: Skuarik asit, pirazin-2,3-dikarboksilik asit, 1-vinilimidazol, koordinasyon polimeri, yüzey alanı, hidrojen depolama, GCMC simülasyonları

THE SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND HYDROGEN STORAGE CAPACITIES OF POLYMERIC SQUARIC ACID AND PYRAZINE-2,3-DICARBOXYLIC ACID COMPLEXES CONTAINING 1-VINYLMIDAZOLE

ABSTRACT

In this study, new polymeric coordination compounds that contain 1-vinylimidazole were synthesized using the agents of squaric acid and pyrazine-2,3-dicarboxylic acid. The structures of the coordination polymers formed by Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) and Cd(II) ions were characterized by numerous techniques including elemental analysis, IR spectroscopy, thermal analysis, magnetic susceptibility measurement, X-ray powder diffraction and X-ray single crystal.

Squarate acting as a bridging ligand is a monodentate ligand in the $\mu_{1,3}$ - mode and pyrazin-2,3-dicarboxylate acting as a bridging ligand with the nitrogen atoms of the aromatic ring and the carboxyl groups is a ligand in the different binding modes in the structures of the complexes illuminated by the results of X-ray single crystal. It was observed that 1-vinylimidazole coordinate to metal ions as a monodentate ligand by the ring nitrogen atom. The central ions of all the squarate complexes obtained as single crystal have been found to have octahedral geometry. Co(II) ions have been found to have octahedral geometry and Cd(II) ions have been found to have pentagonal bipyramid geometry in the complexes containing pyrazin-2,3-dicarboxylate. It was observed that Zn(II) ions have square pyramidal geometry, tetrahedral geometry and octahedral geometry in the pyrazin-2,3-dicarboxylate complex containing Zn(II) ions.

Surface areas and hydrogen storage capacities of the complexes were determined. The stored hydrogen quantities as percentage by weight at various pressures are notable in spite of low BET surface areas.

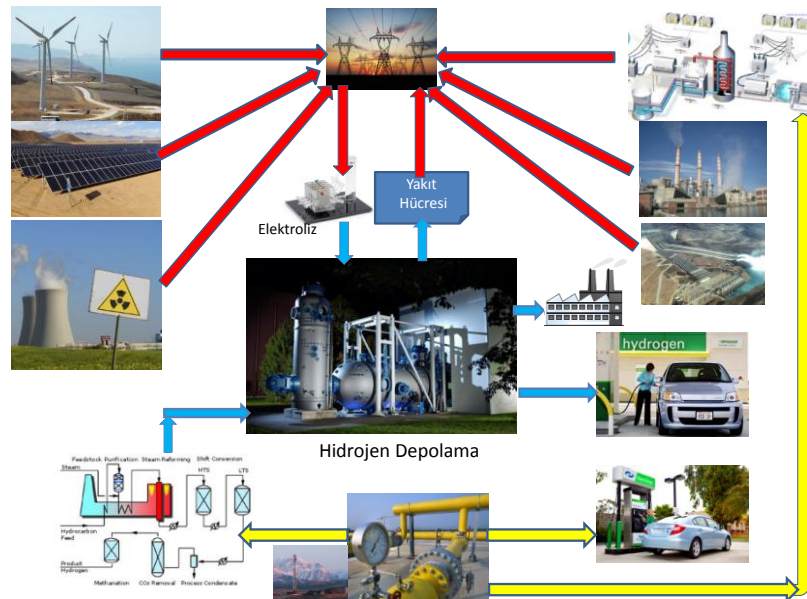
Interaction energies between the hydrogen molecule and the ligands were theoretically calculated and squaric acid is found to have the highest interaction energy. Hydrogen storage properties of the compounds obtained as single crystals were examined by Grand Canonical Monte Carlo (GCMC) simulations and the voids in the crystal lattice were determined to be small for hydrogen molecules.

Keywords: Squaric acid, pyrazine-2,3-dicarboxylic acid, 1-vinylimidazole, coordination polymer, surface area, hydrogen storage, GCMC simulations

1. GİRİŞ

Dünya enerji tüketimi nüfus artışına, sanayileşmeye ve teknolojik gelişmelere bağlı olarak sürekli artmakta olup, artan enerji talebine paralel olarak da fosil enerji kaynağı rezervleri hızla azalmaktadır. Dünya enerji ihtiyacının büyük miktarının sağlandığı petrolün, daha sonra da doğal gazın biteceği bilinmektedir. Bu nedenle tükenmez enerji kaynakları olan güneş, rüzgâr, biyokütle, termal enerji gibi yenilenebilir enerji kaynaklarına geçiş gündemi sürekli olarak meşgul etmektedir (Pimentel ve diğ., 2002; Taljan ve diğ., 2008).

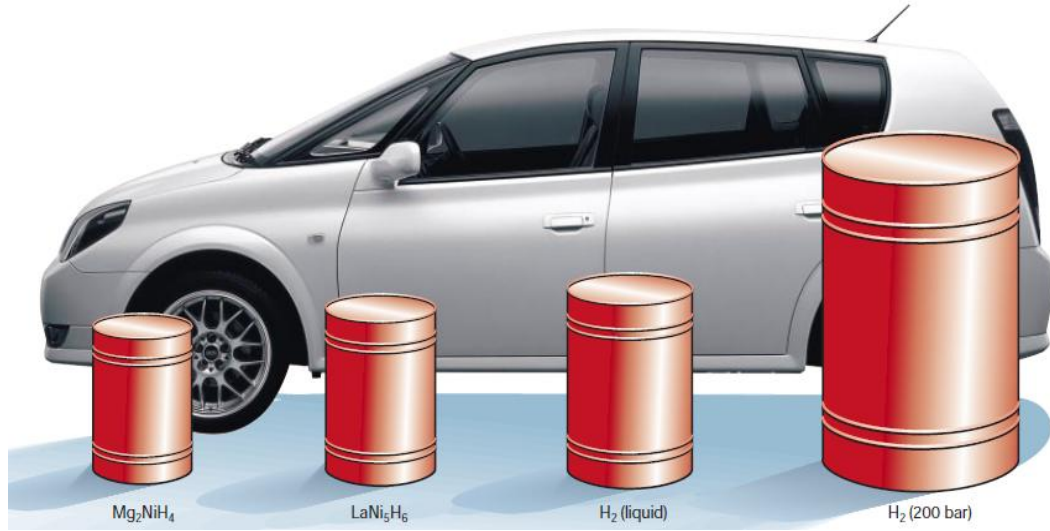
Yenilenebilir enerji kaynaklarının sürekli olmamaları sebebiyle, yenilenebilir enerji kaynaklarından elde edilen enerjinin **Şekil 1.1**'de gösterildiği gibi depolanması ve taşınması gerekmektedir (URL-1; URL-2). Hidrojenin enerji yoğunluğunun (hidrojen: 123 MJ/kg, benzin: 47,2 MJ/kg) yüksek olması sebebi ile enerji depolayıcı ve taşıyıcı olarak kullanımı önem taşımaktadır (Lattina ve Utgikar, 2007; Momirlan ve Veziroğlu, 2005). Hidrojenin kütlece enerji yoğunluğu benzine göre üç kat fazla olmasına karşın standart sıcaklık ve basınçta (SSB) hidrojenin hacimce enerji yoğunluğu (hidrojen: 8 MJ/L, benzin: 32 MJ/L) düşüktür (Suh ve diğ., 2012).



Şekil 1.1. Hidrojen ekonomisinde hidrojen kullanarak enerji transferi önerilen bir sistem

Hidrojenin üretim, dağıtım, depolanma ve kullanımı arasında karşı karşıya kalınan en büyük zorluk dağıtım ve depolanmasıdır (Wong-Foy ve diğ., 2006). Bu nedenle hidrojenin farklı şekillerde depolanması ve taşınması konusunda çok sayıda çalışma yapılmaktadır (URL-3; Rowsell ve Yaghi, 2005; Yaghi ve Li, 2009). Hidrojen doğrudan yüksek basınçta sıkıştırılmış gaz ya da düşük sıcaklıkta sıvı olarak saklanabileceği gibi, bileşiklerde kimyasal olarak (kemisorpsiyon) depolanabilir ya da yüzey etkileşimiyle (fiziksel adsorpsiyon) maddelere adsorbe edilebilir (Züttel, 2008).

Lüks olmayan bir arabanın 400 km mesafeye gidebilmesi için ortalama 24 kg benzin gerekmektedir. Hidrojenin enerji yoğunluğunun benzinden yüksek olması sebebi ile aynı mesafeye gidilebilmesi için daha az hidrojen (içten yanmalı ise 8 kg ve yakıt hücresi ile çalışıyor ise 4 kg) gereklidir. 4 kg hidrojen standart sıcaklık ve basınçta 45.000 L, 200 bar basınçta 225 L ve sıvı halde 56,5 L hacim (**Şekil 1.2**) kaplar (Schlapbach ve Züttel, 2001).



Şekil 1.2. Hidrojenin farklı depolanmış şekillerine ait hacimlerin karşılaştırılması

ABD Enerji Bakanlığı'nın hafif araçlarda on-board yakıt ikmali için yayınladığı nihai hedefe göre, hidrojen depolama sisteminin depolama kapasitesinin en az %7,5 olması öngörülmektedir (**Çizelge 1.1**). Hidrojeni basınç altında ya da sıvılaştırarak saklamak enerji yoğunluğunu artırır. Yüksek basınçlara dayanıklı kompozit tanklarda 700 bar basınçta %6 gravimetrik depolama yoğunluğuna ulaşılmaktadır (Zhang ve diğ., 2005). Hidrojenin kaynama noktası $-252\text{ }^{\circ}\text{C}$ ve kritik sıcaklığı $-242\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'dir (Schlapbach ve Züttel, 2001). Hidrojen $-240\text{ }^{\circ}\text{C}$ üzerinde sıvı halde bulunamaz. Sıvı hidrojenin kriyojenik şartlarda saklandığı hidrojen

sistemlerinde enerji kaybı oldukça önemlidir (Murray ve diğ., 2009). Enerji yoğunluğu avantajının korunması için hidrojen depolama ve dağıtım sisteminin enerji verimli olması gerekmektedir. Basıncılı kaplarda saklamak için enerjinin %10-15'i sıkıştırma sürecinde harcanırken, hidrojenin sıvılaştırılması sırasında 36-46 MJ/kg enerji gerektirmesi sebebi ile hidrojenin enerjisinin 1/3'nün sıvılaştırmada harcanması gerekmektedir (URL-4).

Çizelge 1.1. ABD Enerji Bakanlığı'nın hafif hizmet taşıtları için hidrojen depolama hedefleri (Ahluwalia ve diğ., 2012; Yang ve diğ., 2010)

Depolama Parametresi	Birimler	2010	2015	Son Hedef
Sistemin gravimetrik kapasitesi	MJ/kg	5,4	6,5	9,0
	kWh/kg	1,5	1,8	2,5
	% Kütlece H ₂	4,5	5,5	7,5
Sistemin volumetrik kapasitesi	kWh/L	0,9	1,3	2,3
	g H ₂ /L	28	40	70
Çalışma sıcaklığı	°C	-30/50	-40/60	-40/60
Çalışma basıncı	MPa	0,5/1,2	0,5/1,2	0,3/1,2
Sistem dolum zamanı (5 kg H ₂)	Dakika	4,2	3,3	2,5
	kg H ₂ /dakika	1,2	1,5	2,0
On-board verimlilik	%	90	90	90
Kullanım ömrü (1/4 dolu)	Döngü	1000	1500	1500
Kinetik	(g H ₂ /s)/kW	0,02	0,02	0,02
Kullanılabilir H ₂ kaybı	(g/h)/depolanan kg H ₂	0,1	0,05	0,05

Kemisorpsiyon temelli hidrojen depolama malzemelerinde hidrojen kimyasal bağ ile bağlanmaktadır. Adsorpsiyon ve desorpsiyon sürecine ilişkin aktivasyon enerjisinin yüksek olması durumunda kemisorpsiyon geri dönüşümsüz olabilmektedir. On-board hidrür materyalleri ve off-board rejenere edilebilir hidrür materyalleri kemisorpsiyon temelli hidrojen depolama malzemelerindedir. Ara yüzey metal hidrürler (LaNi₅H_x), kovalent bağlı hidrürler (MgH₂ ve AlH₃), metal amitler {LiNH₂ ve Mg(NH₂)₂} ve bor hidrürler {LiBH₄, NaBH₄, Mg(BH₄)₂} on-board geri dönüşümlü malzemelerdir (Suh ve diğ., 2012). Off-board rejenere edilebilir hidrür materyalleri ise hidrojenin kovalent bağ ile bağlı olduğu hidrokarbonlar ve amonyum boran gibi maddelerdir. Hidrojenin metal hidrürler

halinde depolanması volumetrik olarak avantajlı görünmesine karşın gravimetrik olarak dezavantaj oluşturmaktadır. Ayrıca bağlanma enerjisinin yüksek olması sebebi ile hidrür oluşumu sırasında enerji açığa çıkar ve hidrojenin tekrar geri alınabilmesi için ısıtılması gerekmektedir (Zhang ve diğ., 2005). Hidrürün oluşumu sırasında açığa çıkan ısının uzaklaştırılması, hidrojenin geri alınabilmesi için ısıtmaya ihtiyaç duyulması ve bu sırada hacim değişikliğine uğramaları ise en büyük dezavantajlarıdır.

Fiziksel adsorpsiyonun olduğu hidrojen depolama sistemlerinde, hidrojen molekülü ile malzeme arasındaki etkileşim zayıf van der Waals etkileşimidir. Etkileşim enerjisinin çok düşük olması ve aktivasyon enerjisi olmaması sebebi ile fiziksel adsorpsiyon geri dönüşümlüdür. Hidrojen metal organik kafes yapılı bileşikler, gözenekli karbonlar, zeolitler, klatratlar ve organik polimerler gibi bu sınıfta yer alan malzemelerin gözeneklerinde fiziksel olarak adsorbe olmaktadır. Bu sınıf hidrojen depolama malzemelerinde hidrojen depolama kapasitesi yüzey alanına ve gözenek hacmine bağlıdır. Sıcaklığın artışı ile moleküllerin kinetik enerjilerinin artışı zayıf van der Waals etkileşimi ile hidrojenin malzemelerde adsorplanmasını engellediği için oda sıcaklığında hidrojen depolama kapasiteleri oldukça düşüktür ve yüksek depolama kapasitesi için sıvı azot sıcaklığına kadar inilmesi gerekmektedir. Ancak fiziksel adsorpsiyonun olduğu depolama sistemlerinin adsorpsiyon ve desorpsiyon kinetiklerinin çok hızlı olması, on-board yakıt ikmali için avantaj oluşturmaktadır (Züttel, 2008; Suh ve diğ., 2012).

Metal organik kafes yapılı bileşikler, oldukça düşük yoğunluğa ve yüksek yüzey alanına sahip gözenekli kristal yapılardır. Bu özelliklerinden dolayı gaz depolama, saflaştırma, kataliz ve sensör yapımında kullanılmaktadır. Bu nedenle her yıl binlerce metal organik yapılı bileşik literatüre bildirilmekte ve bildirilen bileşiklerin sayısı katlanarak artmaktadır (Suh ve diğ., 2012; URL-3). MOF bileşikleri ile hidrojen molekülü arasında zayıf van der Waals etkileşiminin bulunması, etkileşim enerjisinin de (4–6 kJ/mol) düşük olmasına sebep olmaktadır (Dienberg ve diğ., 2013). Azot sıcaklığında hedeflenen gravimetrik kapasiteye ulaşılmasına rağmen, hedeflenen çalışma sıcaklığı aralığında henüz nihai hedefe ulaşamamıştır (URL-5).

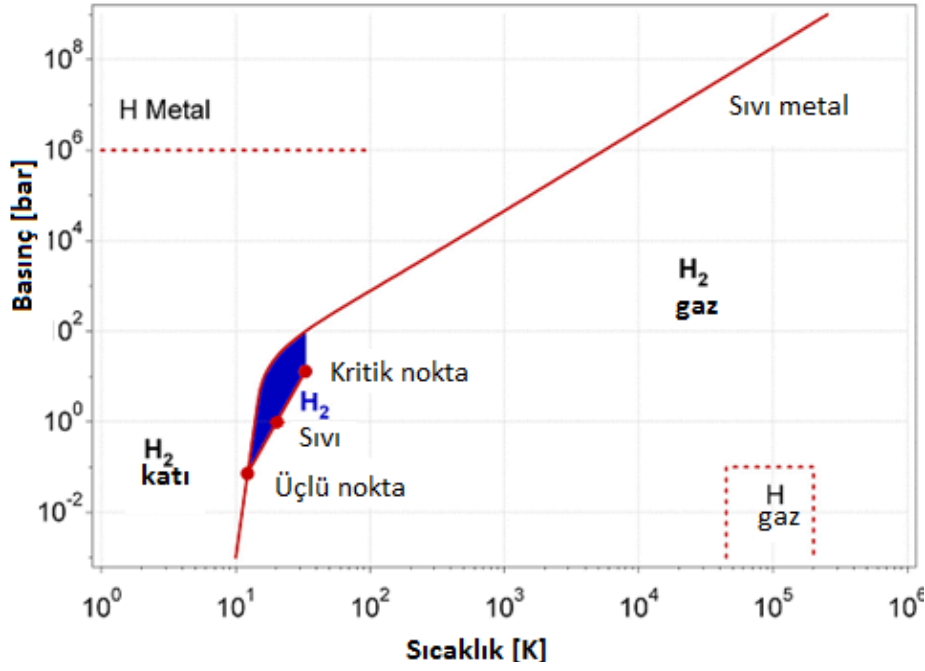
1.1 Hidrojen

Hidrojen elementinin sembolü H olup, doğada H₂ şeklinde bulunmaktadır. Bu gaz standart sıcaklık ve basınç altında renksiz, kokusuz, tatsız ve oldukça yanıcıdır. 1,00794 g/mol'lük atomik kütlesi ile tüm elementler arasında en hafif elementtir. Hidrojen evrenin kütlesinin %75'ini oluşturan ve evrende en çok bulunan elementtir. Yıldızların çoğunluğu plazma halinde olan hidrojenden oluşmaktadır.

Hidrojen gazının bazı temel özellikleri **Çizelge 1.2**'de verilmektedir. Hidrojen molekülü apolar bir molekül olup, hidrojen molekülleri arasındaki etkileşim zayıf van der Waals etkileşimidir. Bu nedenle **Şekil 1.3**'te görüldüğü gibi kaynama ve kritik noktası oldukça düşüktür. Hidrojenin sıvı halde bile yoğunluğu oldukça düşüktür. Hidrojenin kendiliğinden alevlenme sıcaklığı oldukça yüksek olmasına karşın, hava ile %4-75 oranında karıştığında alevlenebilmektedir (URL-6; URL-7; Leung ve diğ., 1976; Züttel, 2003)

Çizelge 1.2. Hidrojen gazının özellikleri

Molekül Formülü	H ₂
Kaynama Noktası (1 atm)	-252,8 °C
Erime/Donma Noktası	-259,2 °C
Alevlenme Sıcaklığı	-253 °C
Kendiliğinden Alevlenme Sıcaklığı	585,5 °C
Hidrojenin Alevlenebilme Aralığı	%4-75
Bağ Enerjisi	432,0 kJ/mol
Gaz Yoğunluğu (21,1 °C, 1 atm)	0,083 kg/m ³
Kritik Sıcaklığı	-240 °C
Kritik Basınç	12,8 atm
Sudaki Çözünürlük (v/v, 15,6 °C)	0,019
Normal kaynama noktasında sıvı yoğunluğu	70,8 kg/m ³
20 °C, 1 atm'de yoğunluğu	0,08376 kg/m ³
Alt Isıl Değer	120,7 MJ/kg
Üst Isıl Değer	140,9 MJ/kg



Şekil 1.3. Hidrojenin basit faz diyagramı

Hidrojen doğada saf halde bulunmaz, ancak çeşitli yöntemlerle üretilmektedir. Genel olarak hidrojenin üretim teknolojileri dört alt kategoriye ayrılabilir:

- Termokimyasal teknoloji: Buhar reformasyonu, hidrojen zengin doğal gaz, kömür, metanol, etanol, hatta benzin gibi hammaddelerden hidrojenin elde edildiği teknolojidir. Kömür, odun ve diğer biyokütle gibi katılardan hidrojen elde edilmesi sürecinde gazlaştırma ve piroliz işlemleri uygulanır (Timpe ve diğ., 1996; O'Brien ve Hochgreb, 1997; Asadullah ve diğ., 2002; Hanaoka ve diğ., 2005). Termokimyasal teknolojiye katalizör kullanılır. Kullanılan katalizörün etkilenmemesi için kükürt içermemesi gerekmektedir (Holladay ve diğ., 2009).

- Elektrokimyasal teknoloji: Elektroliz, hidrojen üretmek için kullanılan en yaygın olarak bilinen teknolojidir. Ancak verimliliği düşüktür (Miller ve diğ., 2004). 1 kg hidrojen üretimi için 192-252 MJ/kg enerji gerekmektedir. Suyun elektrolizi ile sudan yüksek saflıkta H₂ ve O₂ elde edilir. Saf su elektroliz olayında iletkenliğinin çok az olması nedeniyle genellikle kullanılmaz. Elektrokimyasal yollarla sudan hidrojen elde edilmesinde verimin artırılması için çok sayıda araştırma yapılmaktadır (Carmo ve diğ., 2013; Wang ve diğ., 2014).

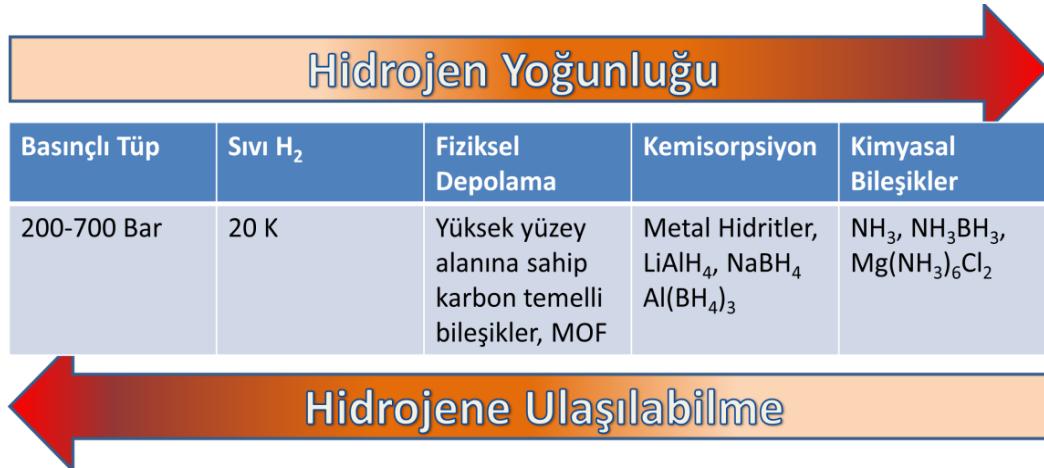
- Fotobiyolojik teknoloji: Fotobiyolojik sistemlerin, yeşil alglerin ve bakterilerin doğal fotosentezleri ile hidrojen üretimidir. Doğrudan ve dolaylı biyofotoliz, fotofermantasyon ve karanlıkta oluşan fermantasyonu içerir. Bu yöntem

ile hidrojen üretimi yavaştır (Prince ve Khesghi, 2005; Haryanto ve diğ., 2005; Levin ve diğ., 2004).

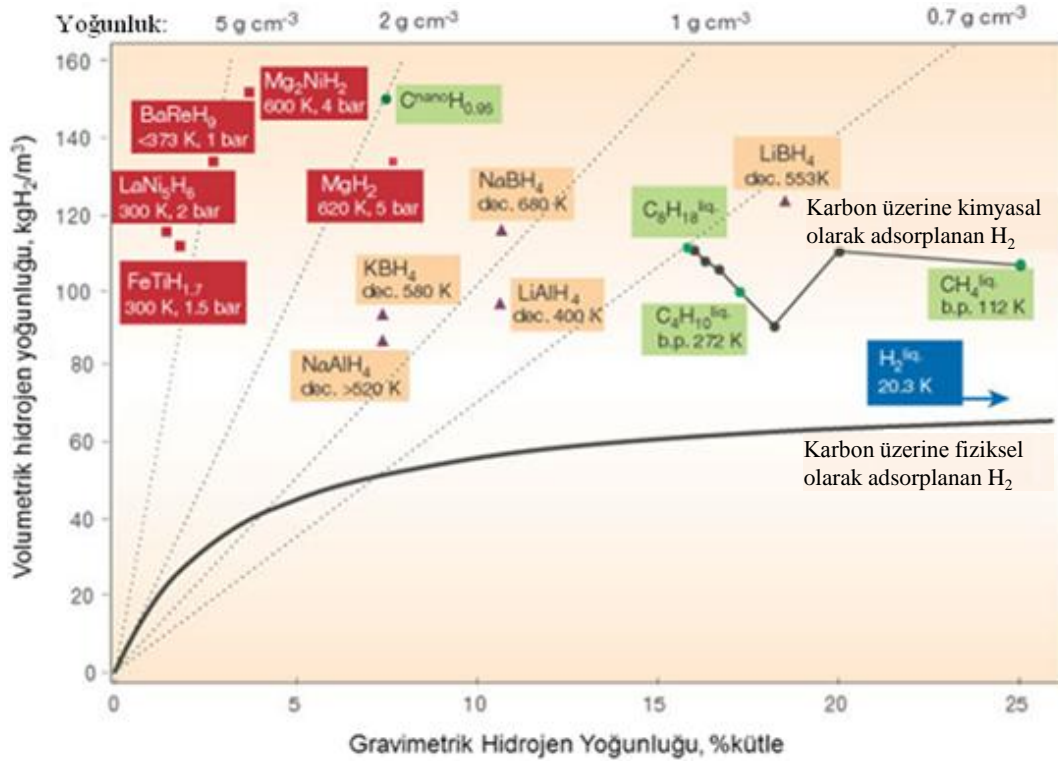
• Fotoelektrokimyasal teknoloji: Suya daldırılmış yarı iletkenin güneş ışığı altında doğrudan hidrojen açığa çıkarmasıdır (Satsangi ve diğ., 2012).

1.1.1 Hidrojenin depolanması

Hidrojen temiz enerji taşıyıcısı olarak önemli bir maddedir. Hidrojenin üretiminden sonra diğer problem taşınması ve depolanmasıdır. Depolama, hidrojen ekonomisinin yaygınlaşmasında en önemli engellerden biridir (Dalebrook ve diğ., 2013). Kullanım alanlarına göre hidrojen, gaz veya sıvı olarak saf halde tanklarda depolanabileceği gibi, fiziksel olarak maddelere tutunarak veya kimyasal olarak hidrürler şeklinde de depolanabilmektedir (Schlapbach ve Züttel, 2001; Züttel ve diğ., 2008). Hidrojenin gaz olarak yüksek basınçlı tüplerde, sıvı olarak düşük sıcaklıklarda ya da gözenekli malzemelerde depolanması fiziksel olarak depolanmaya örnek verilebilir. Fiziksel depolamada hidrojen moleküler halini korur. Kimyasal depolamada ise hidrojen kovalent olarak bağlanmaktadır (Dalebrook ve diğ., 2013). Farklı depolama sistemlerinin hidrojen depolama performansı ve hidrojenin geri alınma kinetiği **Şekil 1.4**'te ve hidrojen depolama yoğunlukları **Şekil 1.5**'te gösterilmektedir.



Şekil 1.4. Farklı depolama sistemlerinin hidrojen yoğunluğu ve hidrojenin geri alınması kinetiği



Şekil 1.5. Hidrojen depolama metotlarında hidrojen yoğunluğu (Schlapbach ve Züttel, 2001; Züttel, 2004)

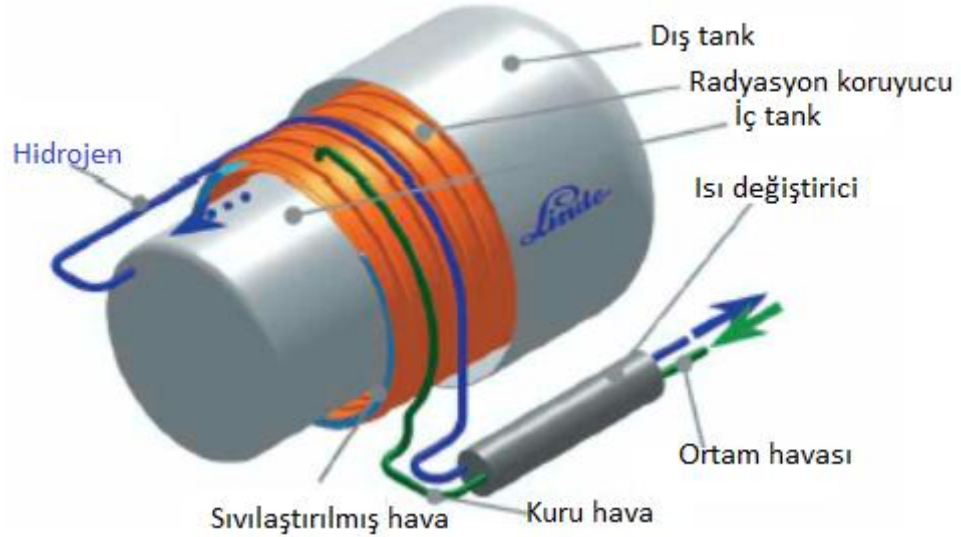
1.1.1.1 Sıvı olarak depolama

Hidrojen saf olarak yüksek basınç tüplerinde gaz halde ya da sıvı halde saklanabilmektedir. Hidrojenin yoğunluğunun çok düşük olmasından dolayı hacimsel enerji yoğunluğu çok düşüktür. Hidrojenin depolandığı basınçlı tüpler genelde 200-350 bar arasında yer almaktadır (Şekil 1.6). Yüksek basınca dayanabilecek tanklar ağırlıklarından dolayı depolama sisteminde önemli bir yer tutmaktadır. Ancak kompozit malzemelerin gelişimi 700 bar basınçta hidrojen depolama imkânı sağlamaktadır (Felderhoff ve diğ., 2007; Weinberger ve Lamari, 2009).



Şekil 1.6. Basınçlı tüplerde hidrojen depolama (Mori ve Hirose, 2009)

Yüksek basınç ve soğutma işlemleriyle hidrojen gazı yaklaşık $-252\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta sıvılaştırılabilir. Sıvı depolarında izolasyon çok önemlidir. **Şekil 1.7**'de sıvı hidrojen depolayan tank gösterilmektedir. Günümüzde sıvı hidrojen, özellikle uzay teknolojisinde ve bazı roketlerde kullanılmaktadır. Sıvı hidrojen, 900 bar basınç altındaki hidrojen gazıyla aynı yoğunluğa sahiptir (71 kg/m^3). Ancak sıvı depolamada, gaz sıkıştırmaya göre daha düşük basınçlarla çalışıldığı için daha emniyetlidir. Ayrıca depolama tankı ile sıvı hidrojenin ağırlık oranı %26 civarındadır. Bu yöntem orta veya küçük ölçekte depolama için en çok kullanılan yöntemdir, ancak büyük miktarlar için oldukça pahalıdır. Çünkü hidrojeni sıvılaştırmak için gereken enerji, hidrojenin sağlayacağı yakıt enerjisinin %28'i civarındadır (Emans ve diğ., 2007; Züttel ve diğ., 2008; Suh ve diğ., 2012).



Şekil 1.7. Sıvı hidrojen depolayan tank (Wolf, 2002)

Hidrojenin basınçlı tüplerde yüksek basınç altında ya da düşük sıcaklıklarda sıvı olarak depolanması yaygın olarak kullanılmaktadır. Hidrojenin gravimetrik enerji yoğunluğunun (hidrojen: 123 MJ/kg , benzin: $47,2\text{ MJ/kg}$) yüksek olmasına rağmen volumetrik enerji yoğunluğunun düşük olması hidrojenin yaygın olarak kullanılmasını engellemektedir. Hidrojenin volumetrik enerji yoğunluğu benzine göre ($31,6\text{ MJ/L}$) oldukça düşüktür. Hidrojen 700 bar basınçta $4,4\text{ MJ/L}$ ve sıvı halde $8,4\text{ MJ/L}$ volumetrik enerji yoğunluğuna sahiptir (Jena, 2011; Lattina ve Utgikar, 2007). 1 m^3 sıvı hidrojen $70,8\text{ kg}$ ve 1 m^3 su oksijen içermesine rağmen 111 kg hidrojen içermektedir. Bu nedenle hidrojenin fiziksel ya da kimyasal olarak bir malzemede depolanması volumetrik enerji yoğunluğunu arttırabilecektir.

1.1.1.2 Kimyasal depolama

Kimyasal depolamada, hidrojen kimyasal bağ ile bağlanır. Hidrojenin depolanması sırasında kimyasal bağ oluşması ve geri alınması sırasında da oluşan bağın koparılması gerekmektedir. Kimyasal bağ enerjisinin yüksek olması sebebi ile sistemde ısı iletiminin iyi olması gerekmektedir.

Hidrojen kimyasal olarak hidrürler halinde metallerde, alaşımlarda ve yarı metallerde depolanabilmektedir. Amorf maddeler ve kuazi kristaller de hidrojen depolama amacı ile kullanılmaktadır.

Metal hidrürler sabit depolama alanlarında kullanılabildiği gibi mobil uygulamalarda da kullanılmaktadır. Hacimsel hidrojen yoğunluklarının yüksekliği ve hidrojen yükleme sırasındaki basınç düşüklüğü metal hidrürlerin ve alaşımların en önemli iki avantajıdır. Metal hidrürler güvenlik, hidrojen depolama kapasiteleri ve mobil uygulamalardaki uygulanabilirlikleri açısından avantaja sahiptirler (Reilly, 1979). Birçok metal hidrojen ile tepkimeye girerek metal hidrür oluşturabilmektedir. Ancak bunların bazıları kararsız olabildikleri gibi bazıları da çok kararlı oldukları için hidrojenin geri alınabilmesi mümkün olmamaktadır. Kararlı ve kararsız metal hidrür oluşturabilen metal bileşenleri kullanarak alaşım ya da intermetalik bileşenler oluşturulmakta ve hidrojenin geri alınabilme özellikleri değiştirilebilmektedir (Broom, 2011). Bazı metal alaşım türleri ve depolayabildikleri hidrojen miktarları **Çizelge 1.3**'te verilmektedir. A_mB_n türü intermetalik bileşikler, katı çözelti alaşımlar, modifiye ikili hidrürler ara yüzey hidrürlerden bazılarıdır. Ara yüzey hidrürler, hidrojeni ayrılmış atomlar halinde geri dönüşümlü olarak ara yüzeylerinde depolayabilen A ve B olarak tanımlanan en az iki metalik bileşenden oluşmakta ve ikili ya da daha yüksek hidrürler oluşturmaktadırlar. Ara yüzey hidrürlerin yüzeyinde moleküler hidrojen, hidrojen atomuna ayrışır ve bileşimin örgüsü içinde ara yüzeyde depolanırlar.

Çizelge 1.3. Bazı metal alaşım türleri ve depolayabildikleri hidrojen miktarları (Chen ve Zhu, 2008)

Tipi	Metal	Hidrür	%Hidrojen	Denge Basıncı, Sıcaklığı
AB ₅	LaNi ₅	LaNi ₅ H ₆	1,4	2 bar, 298 K
AB ₃	CaNi ₃	CaNi ₃ H _{4,4}	1,8	0,5 bar, 298 K
AB ₂	ZrV ₂	ZrV ₂ H _{5,5}	3,0	10 ⁻⁸ bar, 323 K
AB	TiFe	TiFeH _{1,8}	1,9	5 bar, 303 K
A ₂ B	Mg ₂ Ni	Mg ₂ NiH ₄	3,6	1 bar, 555K
Katı çözelti	Ti-V temelli	Ti-V-H ₄	2,6	1 bar, 298K
Elementel	Mg	MgH ₂	7,6	1bar, 573 K

İntermetalik bileşikler A ve B bileşenlerinin kararlı ve kararsız hidrür oluşturma eğilimi vardır. **Çizelge 1.3'**te bazı örnekleri verildiği gibi A_mB_nH_z türünde ara yüzey metal hidrürler oluşur. Örneğin La çok kararlı LaH₂ ($\Delta H = -104$ kJ/mol) oluşturur. Nikel hidrür ise kararsızdır ($\Delta H = -3$ kJ/mol). LaNi₅, LaNi₂, LaNi, La₂Ni ve La₅Ni için hesaplanan hidrür oluşum entalpileri sırası ile -13,3, -23,0, -40,3, -60,6 ve -82,5 kJ/mol bulunmuştur (Griessen ve Riesterer, 1988).

Katı çözelti alaşımlar intermetalik bileşiklere benzerdir ancak stokiometrik değildirler. Ti-V-Fe (Ti_{43,5}V_{49,0}Fe_{7,5}) alaşımının %4 hidrojen depoladığı ancak geri dönüşüm kapasitesinin %2,5 olduğu bildirilmektedir (Sakintuna ve diğ., 2007).

İki bileşenli hidrürler içinde MgH₂ hidrojen yoğunluğu (kütlece %7,7) açısından dikkati çekmektedir. Ancak MgH₂'nin termodinamik kararlılığının yüksek olması ($\Delta H = -75$ kJ/mol) sebebi ile hidrür oluşum ve dekompozisyon kinetiği yavaştır. Bu nedenle yüksek sıcaklıklara çıkılması gerekmektedir. Nb₂O₅ gibi katalizör kullanılarak adsorpsiyon ve desorpsiyon oranlarının arttığı görülmüştür (Barkhordarian ve diğ., 2006).

Kompleks hidrürler alantlar, amitler ve bor hidrürler için kullanılan terimdir. [AlH₄]⁻, [NH₂]⁻ ve [BH₄]⁻ anyonik hidrürlerin alkali ve toprak alkali bileşikleridir (Schüth ve diğ., 2004; Orimo ve diğ., 2007).

Alantlar, hidrürler içinde yüksek gravimetrik depolama ile dikkati çekmektedir (Bogdanovic ve Schwickardi, 2001). Titanyum içeren NaAlH₄ gelecek vaat etmekte ve 250 °C'de %4,5 oranında hidrojen depolamaktadır. Ancak 35 defa tekrarlanan doldurma-boşaltma sonunda hidrojen depolama kapasitesinin %4,5'ten %3,5'e indiği gözlenmiştir (Biniwale ve diğ., 2008; Sakintuna ve diğ., 2007).

Lityum imit (Li_2NH) ve lityum amit (LiNH_2) hidrojen depolamada kullanılabilen bileşiklerdir. İmitlerden hidrojenin geri alınabilmesi için yüksek vakum ve 600 K gibi yüksek sıcaklık gerekmektedir (Chen ve diğ., 2002).

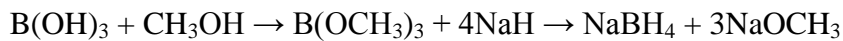
Bor hidrürler, hidrojen depolama kapasitesi açısından oldukça dikkat çekicidir (Züttel ve diğ., 2003). LiBH_4 ağırlıkça %18,5 hidrojen içermektedir. Fakat bozunma sıcaklığı 553 K olup, bozunma entalpisi -88,7 kJ/mol'dür. LiNH_4 'ün bozunması ile hidrojen eldesi ve tekrar LiNH_4 eldesi geri dönüşümlüdür (Orimo ve diğ., 2007).

Mg_2FeH_6 , Mg_2NiH_4 ve Mg_2CoH_5 gibi kompleks geçiş metal hidrürleri de geri dönüşümlü olarak hidrojen depolayabilmektedir. Diğer metal hidrürler gibi adsorpsiyon ve desorpsiyon yüksek sıcaklıklarda olmaktadır (Orimo ve diğ., 2001; Blomqvist ve diğ., 2002; Haussermann ve diğ., 2002).

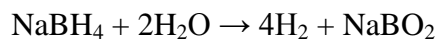
Hidrojenin katalitik olarak atomlarına ayrıştırılması ve hidrojen atomlarının adsorplanması ya da absorplanması çalışmaları da bulunmaktadır (Wang ve Yang, 2008; Cheng ve diğ., 2008; Conner ve Falconer, 1995).

Bor içeren kompleks hidrürler sıvı koşullarda kullanılması nedeni ile de önem taşımaktadır. Bunun nedeni tehlikesiz olmasıdır. Bor esaslı sistemler temel olarak sodyum bor hidrürü esas almaktadır. NaBH_4 katı halde ağırlıkça %10,5 hidrojen içerir.

Sodyum bor hidrür ilk olarak Schlesingehr prosesi olarak bilinen yöntem ile aşağıdaki eşitlikte görüldüğü gibi borik asidin metanol ile trimetil borata dönüşmesi ve daha sonra sodyum hidrür ile indirgenmesi sonucunda elde edilmiştir (Schlesingehr ve diğ., 1953).



Stokiyometrik olarak ürünün %75'nin sodyum metoksite dönüşmesi verimin düşüklüğüne ve bu da büyük ölçekli uygulanabilirliğine engel olmaktadır. Günümüzde bu verimi artırıcı birçok çalışma gerçekleştirilmektedir (URL-8). Sulu çözelti halindeki sodyum bor hidrür, aşağıdaki gibi hidrojen oluşturacak şekilde reaksiyona girer. Bu reaksiyonun en büyük avantajı, ürün hidrojenin yarısının sudan elde edilmesidir.



H_2O ve NaOH ilavesi ile sodyum bor hidrürün sıvı içerisindeki miktarı ağırlıkça %20-35 arasında olabilmekte, bu da sistemde ağırlıkça %4,4-7,7 arasında hidrojenin depolanmasına olanak vermektedir (Zhang ve diğ., 2007).

Sodyum bor hidrürde hidrojen depolamanın en önemli üstünlüğü, depolanan hidrojenin oda sıcaklığında geri alınabilmesi ve geri alımın katalizör yardımı ile kolaylıkla kontrol edilebilmesidir. Mg_2Ni , metal oksit destekli Pt, Pd, Rh, Ru, Ir, Os, Au ve Ag katalizörlerin oda sıcaklığına yakın sıcaklıkta bazik çözeltilerde sodyum bor hidrürün hidrolizini katalizlediği bildirilmiştir, ancak üretim maliyetini arttırmaktadırlar (Zhu ve diğ., 2013). Sodyum bor hidrürün, hidrojen depolama amaçlı kullanımında en önemli sorun, oluşan metaboratın tekrar $NaBH_4$ 'e dönüştürülmesinde yaşanan problemlerdir. Ülkemizde Bor Enstitüsü kurulmuş olup, bor konusunda çok sayıda araştırma devam etmektedir (URL-9).

Metanol veya etanol gibi hidrokarbonlu yakıtlar, saf sıvı hidrojenden daha fazla hidrojen içerirler. Yüksek sıcaklıklarda su buharı kullanılarak hidrokarbonlardan hidrojen ayrıştırılabilir. Böylece %70-75 oranında hidrojenin yanı sıra, karbondioksit, karbonmonoksit ve su oluşur (Nguyen ve diğ., 2008; Tomoya ve diğ., 2005).

1.1.1.3 Fiziksel depolama

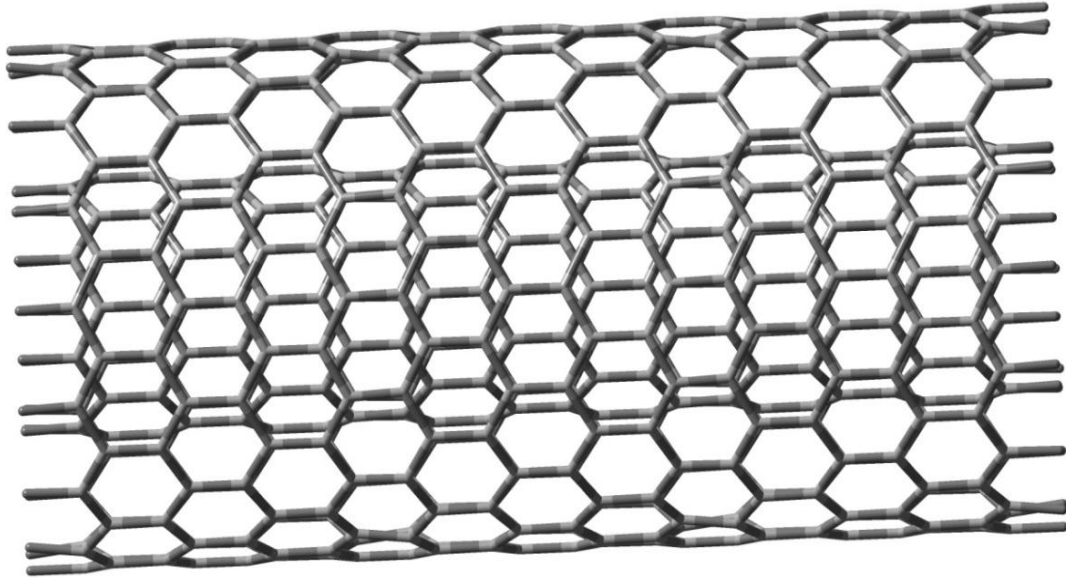
Gözenekli yapıya sahip katıların iç yüzey alanları, dış yüzey alanlarından daha büyüktür. Katının dış yüzeyinde olduğu gibi iç yüzeylerinde de adsorpsiyon gözlenir, ancak gaz molekülleri içeri girerken katının atom, molekül veya iyonları ile etkileşerek kılcal yoğunlaşma adı verilen gözeneklerde yoğunlaşma olayı gerçekleşir. Katı bir cisim içerisinde atom veya moleküller kuvvetli iyonik bağdan daha zayıf van der Waals çekim kuvvetleri arasında değişen bağlayıcı kuvvetler etkisi ile bir arada tutulurlar. Van der Waals kuvvetleri sebebiyle oluşan ve genellikle düşük sıcaklıklarda gözlenen düşük enerjili adsorpsiyona fiziksel adsorpsiyon adı verilmektedir. Bağlanma enerjisinin düşük olmasından dolayı düşük sıcaklıklarda gözlenen fiziksel adsorpsiyonda katı yüzeyinde tutulan gaz molekülleri arasında hızla bir denge kurulur ve geri döndürülebilir. Sıcaklık artırıldığında fiziksel adsorpsiyon miktarı hızla düşer ve adsorplanan bileşiğin kritik sıcaklığında çok daha düşük olur. Adsorplanan madde miktarına göre moleküller katının yüzeyinde birincil, ikincil ve üçüncül tabakalar oluşmaya başlar. Adsorpsiyon katının sahip olduğu boşlukların boyutları ve dağılımları ile değişebilmektedir. Gözenekli adsorbentler dışındaki adsorbentlerde fiziksel adsorpsiyon dengesi çok hızlı kurulur. Gözenekli adsorbentlerde ise dengenin kurulması bazen saatlerce sürebilir. Adsorpsiyon hızı adsorplanan moleküller ve adsorbent özelliklerine göre değişir. Adsorpsiyon

esnasında katı yüzeyi ile gaz veya buhar molekülleri esnek veya esnek olmayan çarpışma yaparlar. Esnek çarpışmada herhangi bir enerji değişimi olmaksızın molekül geri sıçrar. Esnek olmayan çarpışmada ise molekül, katı yüzeyinde belirli bir süre temas halinde kalır (Ruthven, 1984).

Mikroskobik skalada, tüm katıların yüzeyleri düzgün olmayan inişli çıkışlı ve düzensiz bir yapıdadır. Bu düzensizlik yüzeyde çeşitli kuvvet alanları oluşturur. Bu bölgelerdeki yüzey atomları çevresini saran gaz veya sıvı halindeki atom veya molekülleri çeker. Adsorbentler granüler tabletler veya küresel yapıda bulunur. Boyutları yüzey alanlarının olabildiğince geniş tutulmasına bağlı olarak değişir (Gregg ve Sing, 1982).

Fiziksel adsorpsiyon olan sistemlerde hidrojen karbon nanotüpler, nanofiberler, aktive edilmiş karbon, zeolitler, metal organik kafes yapıları bileşikler, klatratlar, değişik organik bileşikler ve organik polimerlerde gözenekli yapı içinde adsorbe olmaktadır (Bastos-Neto ve diğ., 2012; Dalebrook ve diğ., 2013).

Karbon nanotüp silindirik şeklindeki bir karbon allotropudur, sadece karbon atomu içerir. **Şekil 1.8**'de görüldüğü gibi karbon nanotüpler, grafit tabakalarının tüp şekline dönüştürülmüş halleridir. Uçları açık ya da kapalı olabildiği gibi tek veya çok katmanlı olabilir. Çapları birkaç nanometre veya 10-20 nanometre mertebesinde, boyları ise mikron seviyesindedir. Alkali elementler ile modifiye edildiklerinde yüksek hidrojen depoladıkları bildirilmiştir (Surya ve diğ., 2010; Zidan ve diğ., 2003). Karbon nanotüpler farklı ortamlarda modifiye edilerek hidrojen depolama kapasiteleri arttırılmaya çalışılmaktadır (Dillon ve diğ., 1997; Nikitin ve diğ., 2008). Tek katmanlı nanotüpler %14, çok katmanlılar %7,7, içlerine alkali metal yerleştirilenler ise %20 ağırlık oranına kadar hidrojen depolayabilmektedir. Nanotüplerin en büyük dezavantajı maliyetlerinin yüksek olmasıdır. Eğer gelecekte ucuz üretim yöntemleri geliştirilirse, yaygın olarak kullanılabilir hale gelebilirler (Gayathri ve diğ., 2010; Chen ve Huang, 2007).



Şekil 1.8. Bir karbon nanotüpün yapısı

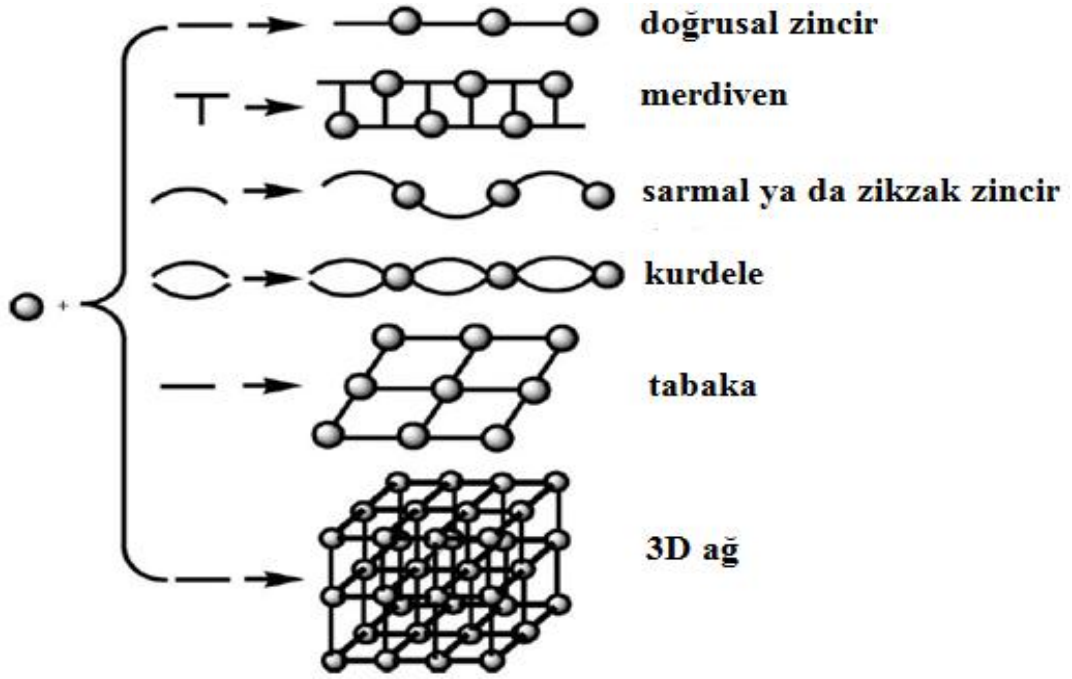
Grafit yüksek yüzey alanına sahip çok küçük parçacıklar haline getirilebilmesi, tabakaları arasında hidrojen ile etkileşebilen metal atomlarının yerleştirilebilmesi sebebi ile gaz depolamaya en elverişli maddelerden biridir. Ancak grafit düzlemleri arası uzaklığının 3,35 Å olması sebebi ile daha fazla hidrojen depolanabilmesi için tabakalar arasının açılması gerekmektedir. Grafitin yüksek basınçta bilyalı değirmende öğütülmesi ile %6,1 hidrojen depoladığı, ancak bu hidrojenin tekrar geri alınabilmesi için sıcaklığın 900 °C'ye çıkarılması gerektiği bildirilmektedir. Bu nedenle tabakalar arasında metal atomları yerleştirilerek tabakalar arası mesafe açılmaya ve daha fazla hidrojen depolama kapasitesi elde edilmeye çalışılmaktadır (Lovell, 2007; Zhang ve Book, 2013).

Zeolitler kristal yapıya sahip alimünosilikatlardır ve hidrojen depolama amacı ile kullanılabilirler (Weitkamp ve diğ., 1995; Dong ve diğ., 2007). Yapısında bulunan gözenek ve değişebilir iyonlardan dolayı, iyon değişim reçinelerinde, çevrede kirliliklerin giderilmesinde, tarım ve hayvancılıkta yaygın olarak kullanılmaktadırlar (Gülen ve diğ., 2012).

Metal organik kafes yapı (MOF) bileşikler yüksek yüzey alanları sebebi ile gaz ayırımı ve depolamada öne çıkmaktadır (Dalebrook ve diğ., 2013). Mevcut çalışmanın kapsamı dahilinde olduğu için ayrı başlık halinde incelenecektir.

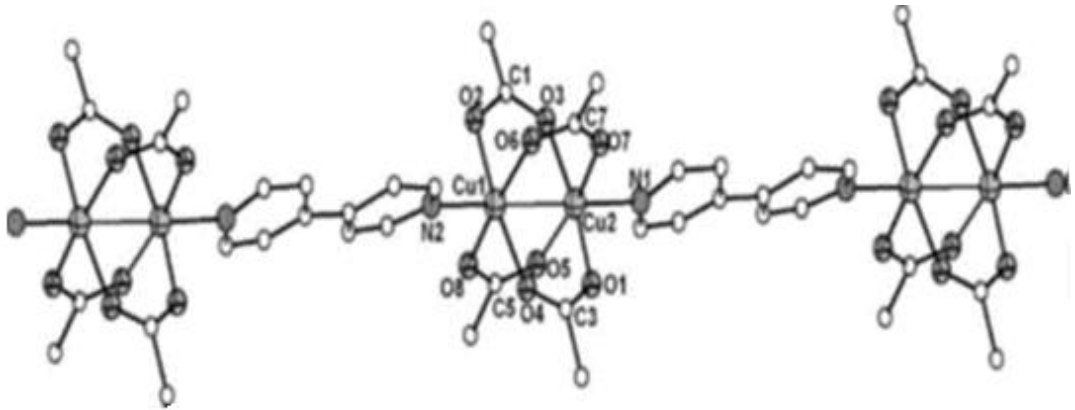
1.2 Metal Organik Kafes Yapılı Bileşikler

Bir merkezi atomun (M), ligant (L) adı verilen değişik sayıda atom veya atom gruplarınca koordine edilmesi ile oluşan bileşiğe koordinasyon bileşiği veya kompleks adı verilir. Merkezi atom, ligantlar ve koordinasyon bileşiği nötral veya iyonik olabilir. Merkezi atom genellikle pozitif yüklü geçiş elementidir. Ligantlar ise anyonik veya molekülerdir ve yapılarında bir veya daha çok sayıda ortaklanmamış elektron çifti bulunur (Ölmez ve Yılmaz, 2008). Koordinasyonun bir, iki ya da üç boyutta tekrarlanması ile koordinasyon polimeri oluşur. Yapısında moleküllerin girebileceği boşluk bulunduran koordinasyon polimerleri ise metal organik kafes yapılı bileşikler (MOF) olarak adlandırılır (Batten ve diğ., 2013). Metal-ligant koordinasyon polimerleri 1900'li yıllarda sentezlenmiş ve fonksiyonel malzeme olarak uygulama alanı bulmuştur (Musgrave ve Mattson, 1968; Peard ve Pflaum, 1958). Koordinasyon bileşiklerinin geometri ve boyutları hakkında 1970'li yıllarda A. F. Wells çalışmalar yapmıştır. Bu çalışmalarda koordinasyon bileşiklerinin geometrilerini ve sabit bağ noktalarını ele alarak yapılarını belli topolojilere göre sınıflandırmıştır. Gözenekli koordinasyon polimerlerinin dizaynı 1990'lı yılların başlarında Hoskins ve Robson tarafından gerçekleştirilmiş ve Wells'in çalışmalarının geliştirilmesiyle ele geçen yapıların metal organik kafes yapılar olduğu sonucuna ulaşılmıştır (Hoskins ve Robson, 1990). Metal iyonları veya metal kümeler köprü ligantlar boyunca koordinasyon bağları ile bağlanarak çok boyutlu kompleksler oluştururlar. Koordinasyon polimeri sentezinde kullanılan ligant ya da ligantların metal merkezleri arasında köprü kurabilme kabiliyetine sahip olması gerekmektedir. Bu nedenle iki ya da daha fazla elektron çifti sunabilen ligant ya da ligantlar kullanılmalıdır. Özellikle koordinasyon polimerleri oluşturulurken karboksilik asitler önemli rol oynamaktadır (Beatty, 2003; Robin ve Fromm, 2006; Ye ve diğ., 2005). Koordinasyon polimerinin boyutu metal merkezlerine ve ligantlara bağlıdır (**Şekil 1.9**).



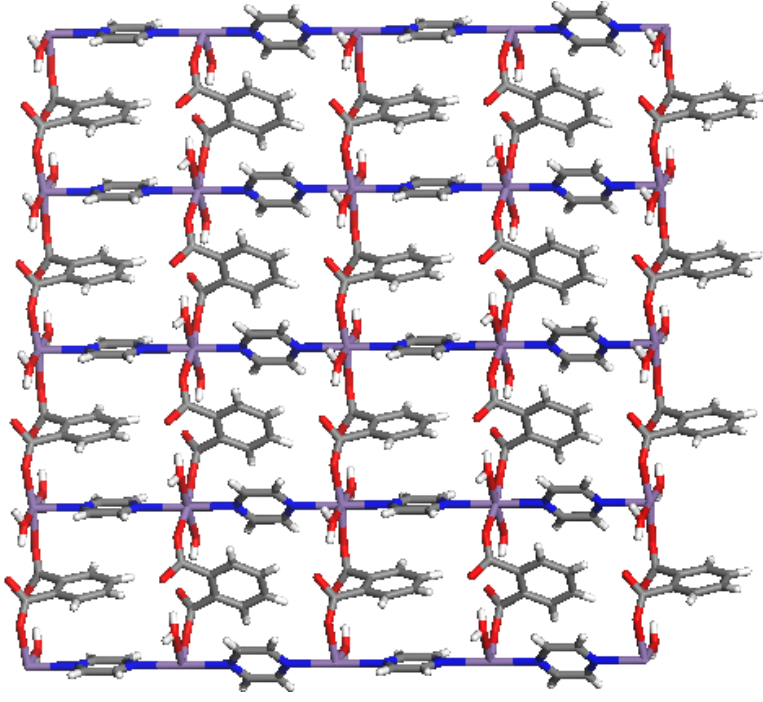
Şekil 1.9. Bazı koordinasyon polimerlerinin yapıları (Ye ve diğ., 2005)

$[\text{Cu}_2(\text{OOCCH}_3)_4(4,4'\text{-bpy})]_n$ yapısında (Şekil 1.10) asetat anyonu ile pedal tipi yapı oluşmakta ve 4,4'-bipiridin ile 1D koordinasyon polimeri oluşmaktadır.



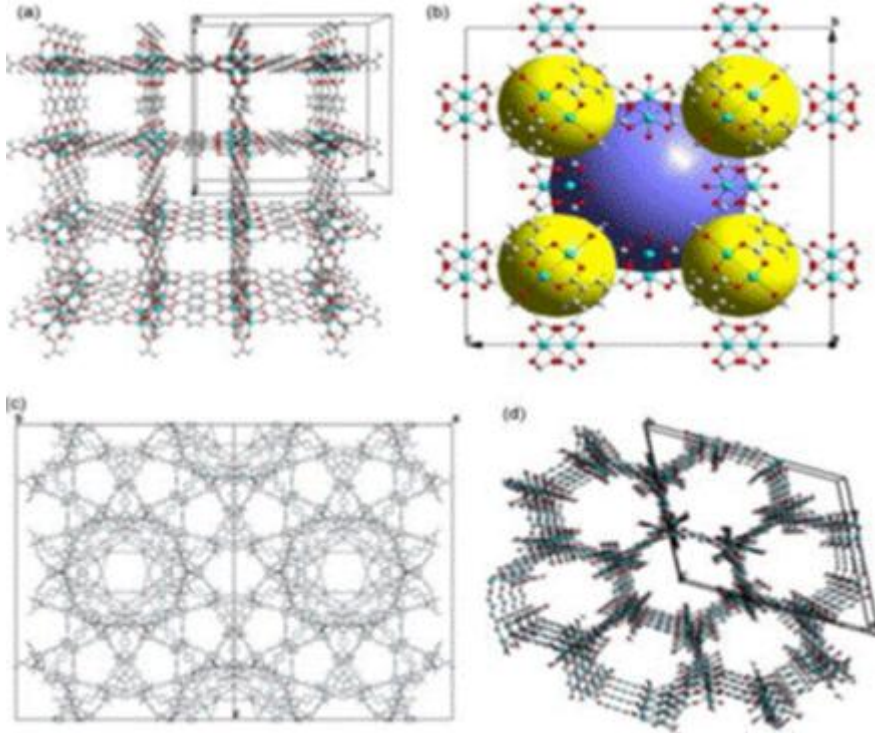
Şekil 1.10. 1D polimerik $[\text{Cu}_2(\text{OOCCH}_3)_4(4,4'\text{-bpy})]_n \cdot \text{DMF}$ kompleksinin yapısı (Bie ve diğ., 2005)

$[\text{Mn}(\text{pht})(\text{pyz})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ yapısında (Şekil 1.11) ftalat ligandı bir boyutta ve pirazin ligandı da diğer boyutta metal merkezlerini bağlayarak 2D koordinasyon polimerini oluşturmaktadır.



Şekil 1.11. $[\text{Mn}(\text{pht})(\text{pyz})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ yapısında ftalat ve pirazin ligantları ile oluşmuş 2D koordinasyon polimeri (Gherco ve diğ., 2011)

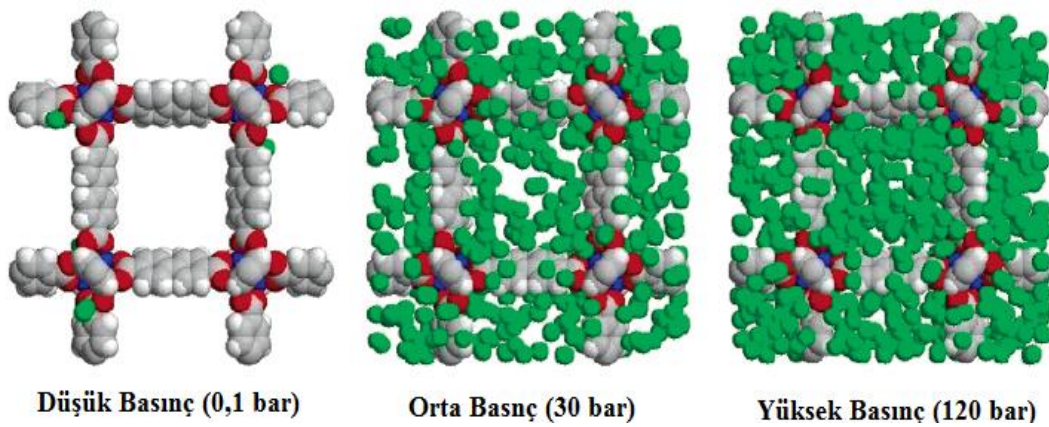
Polimerik MOF-5, HKUST-1, MIL-101 ve MOF-74 (Şekil 1.12) kompleksleri ise 3D koordinasyon polimerleridir.



Şekil 1.12. Sırasıyla 3D polimerik MOF-5, HKUST-1 (Sarı ve mavi boşluklar), MIL-101 ve MOF-74 koordinasyon bileşikler (Bo ve diğ., 2009)

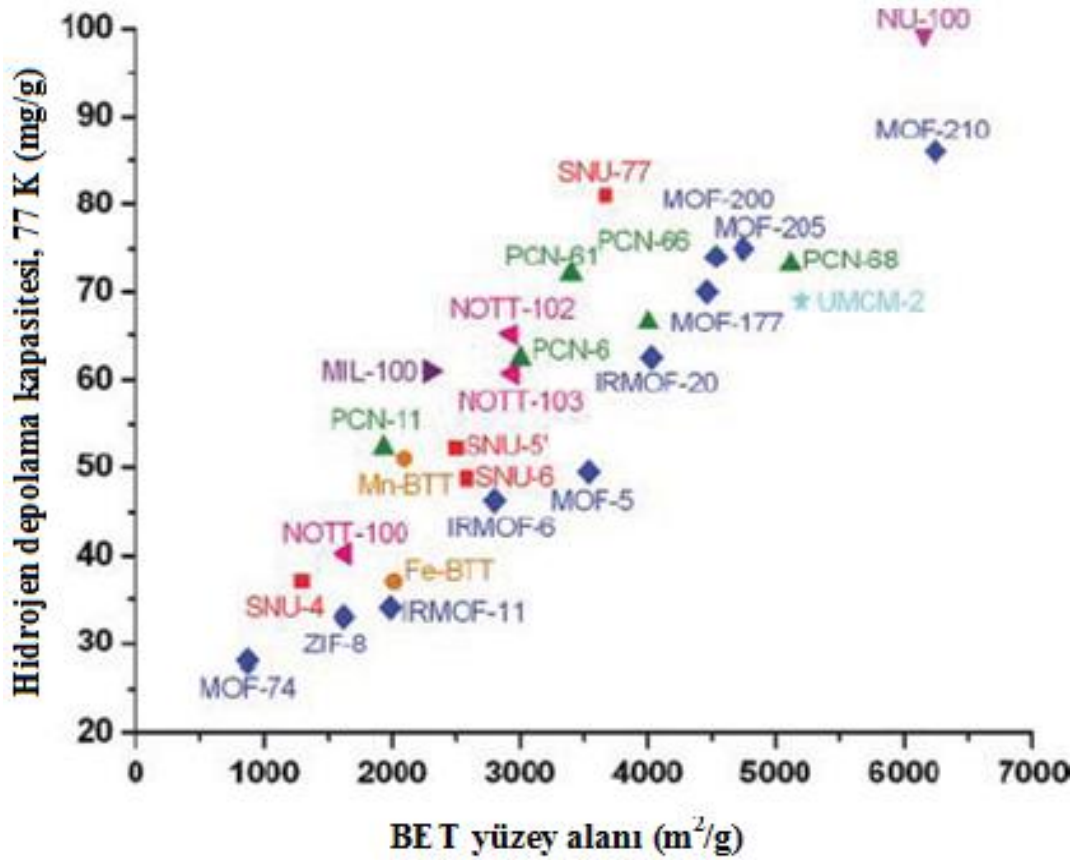
Metal organik kafes yapıli bileşiklerde, metal atomları ile organik ligantlar arasında sınırsız sayıda ağ oluşumu sonucunda 3D yüksek gözeneklere sahip polimerik malzemeler elde edilmektedir (Rowseil ve Yaghi, 2005). MOF'ların sahip olduğu kafes yapıların kontrollü bir şekilde elde edilmesi önem arz etmektedir. Gözenekli yapının hangi boyutta olacağını ise kullanılan organik ligant, metal ve çözücü belirlemektedir (Moulton ve Zaworotko, 2001; Braga ve diğ., 2005; Hill ve diğ., 2005; Deng ve diğ., 2012). Bu nedenle hedeflenen malzemeye göre metal ve ligant seçilmesi gerekmektedir (Yaghi ve diğ., 1998; Ockwig ve diğ., 2005; Chun ve diğ., 2005; Lin ve diğ., 2006; Yaghi ve Li, 2009). Metal merkezinin geometrisi ile organik bağlayıcılarının meydana getirdiği farklı kombinasyonlar çeşitli kafes yapıli bileşikleri meydana getirmektedir. Metal düğümler ile organik ligant bağlayıcıların sayıları, yönelimleri ve geometrileri kafes yapıların oluşumunda önemlidir (Eddaoudi ve diğ., 2001; Moulton ve Zaworotko, 2001; Evans ve Lin, 2002; Yaghi ve diğ., 2003; James, 2003).

Oda sıcaklığında MOF-H₂ etkileşimi çok zayıf olduğu için metal organik kafes yapıli bileşiklerin hidrojen depolama kapasiteleri düşüktür. Bu nedenle yüksek yüzey alanına sahip bileşikler sentezlenmekte ve hidrojen depolama ölçümleri 77 K sıcaklığında yapılmaktadır. **Şekil 1.13**'te basıncın artırılması ile IRMOF-10'a ait kafes yapının hidrojen depolama kapasitesinin nasıl arttığını gösteren simülasyon verilmektedir. Bu yapılarda hidrojen depolama miktarı yüzey alanı ile orantılı olarak değişmektedir (Dincă ve diğ., 2006).



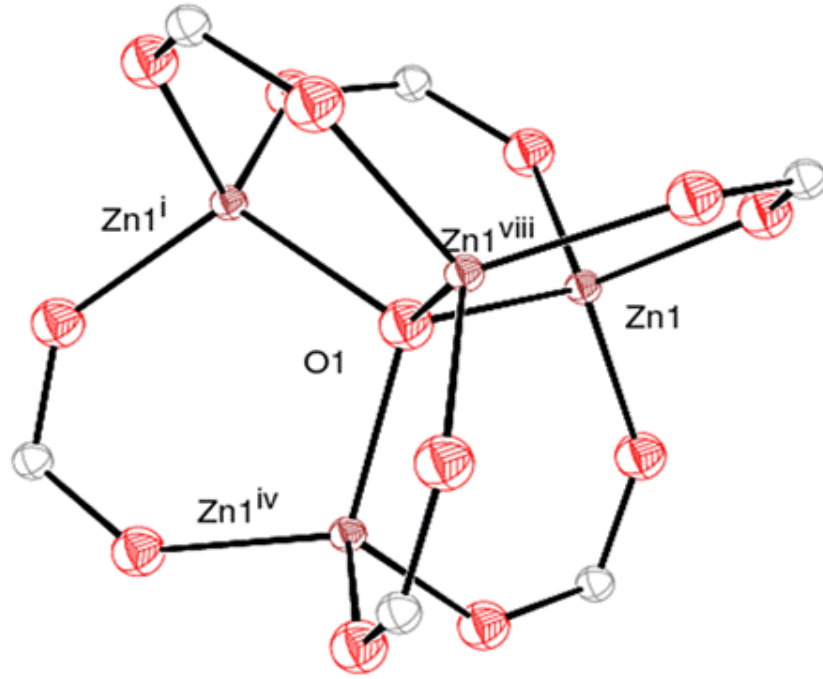
Şekil 1.13. Farklı basınçlarda IRMOF-10'un hidrojen adsorpsiyon simülasyonları (Frost ve diğ., 2006)

Dünyadaki birçok üniversite, araştırma merkezleri ve bilim insanları hidrojen depolama kapasitesi yüksek kafes yapıları sentezlemek amacıyla yoğun bir şekilde çalışmaktadır. Bu amaçla sentezlenen NU-100 kompleksi hidrojen depolama kapasitesi açısından en yüksek değere sahiptir (**Şekil 1.14**). Bu kompleks, 77 K ve 56 bar basınç altında 95,5 mg/g hidrojen depolayabilmektedir (Farha ve Hupp, 2010). Yaghi ve ekibi metal organik kafes yapıları sentezlemiş ve MOF ismini vermiştir. Bu bileşiklerden MOF-210 yapısında %89 boşluğa ve 6240 m²/g BET yüzey alanı ile ulaşılabilecek en yüksek yüzey alanına sahiptir (Furukawa ve diğ., 2010; Hirscher, 2011).



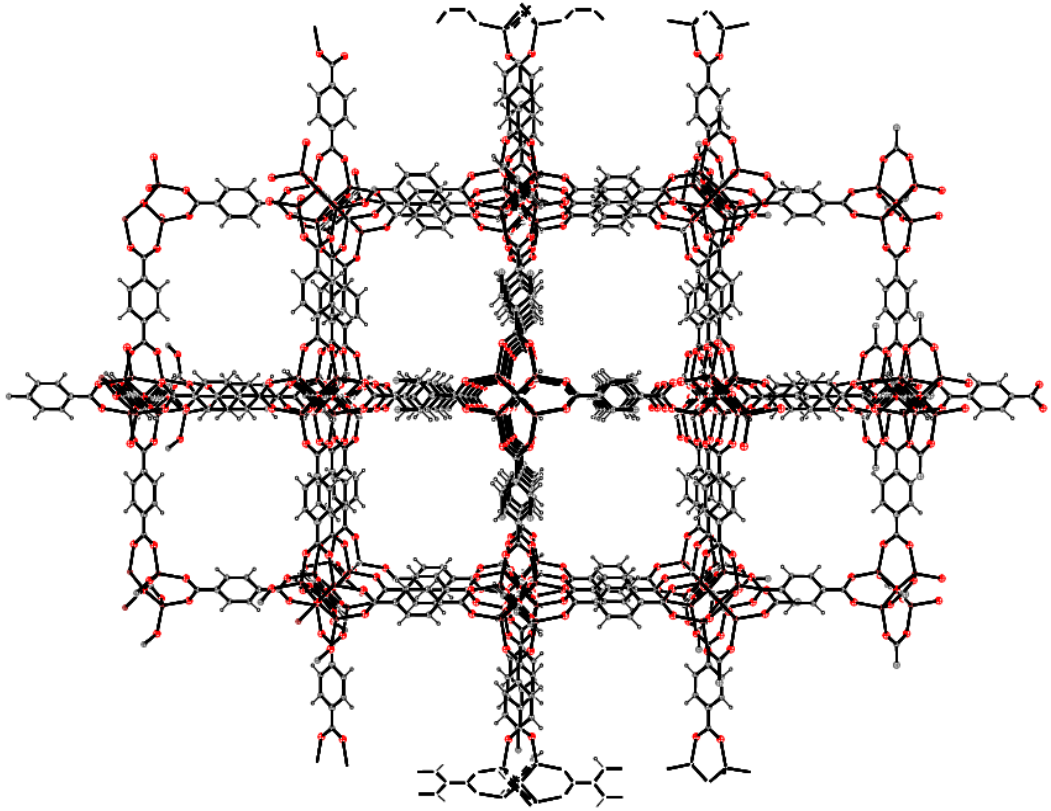
Şekil 1.14. Bazı MOF yapılarının yüzey alanları ve hidrojen depolama kapasiteleri (Suh ve diğ., 2012)

Üzerinde en fazla araştırma yapılan metal organik kafes yapıları bileşik MOF-5'tir. N,N-dimetilformamid çözücü ortamında tereftalik asit (benzen-1,4-dikarboksilik asit) ve çinko(II) nitrat karışımına trietilamin (TEA) ve hidrojen peroksit ilavesi ile Zn₄O(BDC)₃ bileşiği elde edilmiş ve bu bileşiğe MOF-5 adı verilmiştir (Li ve diğ., 1999). CCDC numarası 282411 olan bu bileşiğin kristallografik verileri kullanılarak üretilen şekillerinden moleküler yapı hakkındaki bilgiler çıkarılabilir. Yapıda Zn₄O tetrahedreleri bulunmaktadır (**Şekil 1.15**).



Şekil 1.15. MOF-5 yapısında Zn_4O tetrahedra (CCDC No=282411)

Tetrahedra tereftalatlar ile bağlanarak gözenekli 3D koordinasyon polimeri oluşturmaktadır (Şekil 1.16).



Şekil 1.16. MOF-5 yapısına ait paketlenme şekli (CCDC No=282411)

MOF-5 sentezi için çok fazla pahalı olmayan çinko tuzlarının ve tereftalik asidin kullanılması, ayrıca oda sıcaklığında da kolaylıkla sentezlenebilmesi avantaj sağlamaktadır (Li ve diğ., 1999; Tranchemontagne ve diğ., 2008). MOF-5, $[Zn_4O]^{6+}$ metal kümelerine ve 3D kanallara sahiptir (Rosi ve diğ., 2002). Hidrojen depolama kapasitesi 77 K ve 40 bar basınç altında kütlece %7,1 olarak belirlenmiştir (Kaye ve diğ., 2007). Aynı metal kümesi yapısına sahip, fakat bağlayıcı olarak BTB kullanılan MOF-177 de hidrojen depolama kapasitesi yüksek olan kafes yapılardandır. MOF-177, 77 K ve 70 bar basınç altında kütlece %7,5 hidrojen depolayabilmektedir (Wong-Foy ve diğ., 2006). MOF-5 ile aynı bağlayıcıya sahip ancak metal merkezinin değiştirildiği MIL-101'in hidrojen depolama kapasitesi ise 77 K ve 80 bar basınç altında kütlece %6,1 olarak bulunmuştur (Latroche ve diğ., 2006).

Hidrojen molekülünün temel düzey bağ orbitali σ_g 'nin enerji seviyesi -11,7 eV olup bağ ve antibağ molekül orbitalleri arasındaki enerji farkı 2 eV'tur (Lochan ve Head-Gordon, 2006). Dolu molekül orbitalleri arasındaki etkileşim itmedir, fakat dolu ve boş orbitaller arasındaki etkileşim yük transferi ve koordine kovalent bağ oluşturabilmektedir. Hidrojenin dolu ve boş orbitalleri arasındaki enerji farkı yük transferi ihtimalini düşürmektedir. Ancak hidrojen molekülü **Şekil 1.17**'de görüldüğü gibi metale elektron sunarak koordinasyon bileşiği ya da metal merkezleri arasında köprü konumunda yer alarak 3 merkezli, 2 elektronlu bağ oluşturabilmektedir (Crabtree, 1990; Kubas, 2001; Baik ve diğ., 2004). Diğer taraftan metale ait dolu orbitallerden hidrojen molekülünün antibağ molekül orbitaline elektron sunulduğunda, hidrojen molekülü arasındaki bağ zayıflamaktadır. Ayrıca, birçok metal organik kafes yapıları bileşiğin metal merkezinde yer alan adsorpsiyonun elektrostatik etkileşim ile olduğu bildirilmektedir (Zhou ve Yıldırım, 2008).



Şekil 1.17. Hidrojen molekülünün metal ile etkileşimi

Metal organik kafes yapıları bileşikler gaz depolamanın yanında gaz arıtma, gaz ayırma, kataliz, sensör ve manyetizma gibi birçok alanda da uygulama bulmaktadır. Özellikle gaz ayırma ve kataliz alanında yaygın olarak kullanılan zeolitler ve aktif karbonların yerini almaktadır (Ferey, 2000; Kitaura ve diğ., 2003).

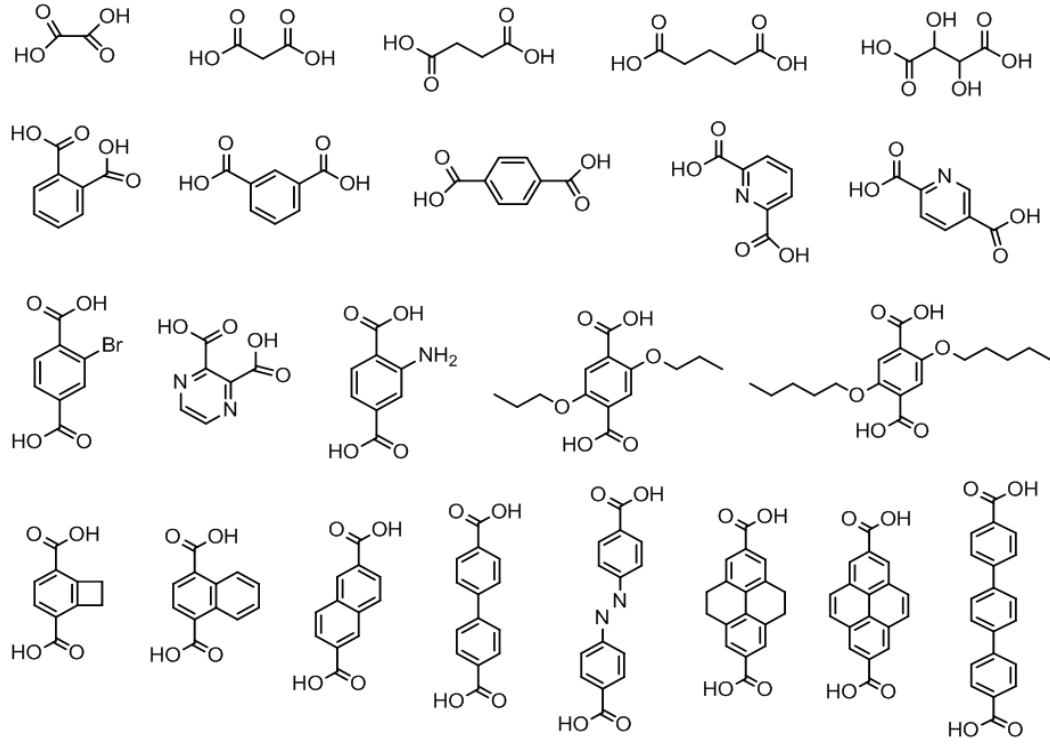
1.2.1 MOF sentezinde kullanılan metaller

MOF sentezinde en yaygın kullanılan metal merkezleri d-blokta yer alan geçiş metalleridir. Periyodik tablonun d- veya f-bloğunda yer alan elementler uygun organik ligantlar ile 2-12 koordinasyon sayısına sahip kafes yapılı bileşikler oluşturabilmektedir. Metalin bağlanma durumu ve ligantların geometrilerine göre doğrusal, T şeklinde, tetrahedral, karedüzlem, karepiramit, üçgen çift piramit, oktahedral, küp, üçgen prizma ve beşgen çift piramit geometrisine sahip bileşikler meydana gelmektedir (Blake ve diğ., 1999; Khlobystov ve diğ., 2001; Janiak, 2003).

Cr^{3+} ve Mn^{2+} metal iyonları sekizyüzlü yapı, Co^{2+} metal iyonu ise dörtyüzlü ve sekizyüzlü yapılar oluşturmaktadır. Ni^{2+} metal iyonu genellikle oksijen varlığında oktahedral geometriyi koordinasyon küresi oluştururken, bazen azot varlığında kare düzlem yapıda bulunabilmektedir. Zn^{2+} metal iyonu MOF'un sentezinde en çok kullanılan metal kaynağıdır. Co^{2+} iyonuna benzemekte olup çok yönlü bir metaldir. Yalıtılmış Cu^{2+} metal iyonu ise d^9 yapısında bulunduğu için Jahn Teller bozulmasına uğramaktadır. Cu^{2+} metal iyonu dikarboksilik asitler ile pedal şeklinde dimer yapılar oluşturmaktadır (Cheetham ve diğ., 2006).

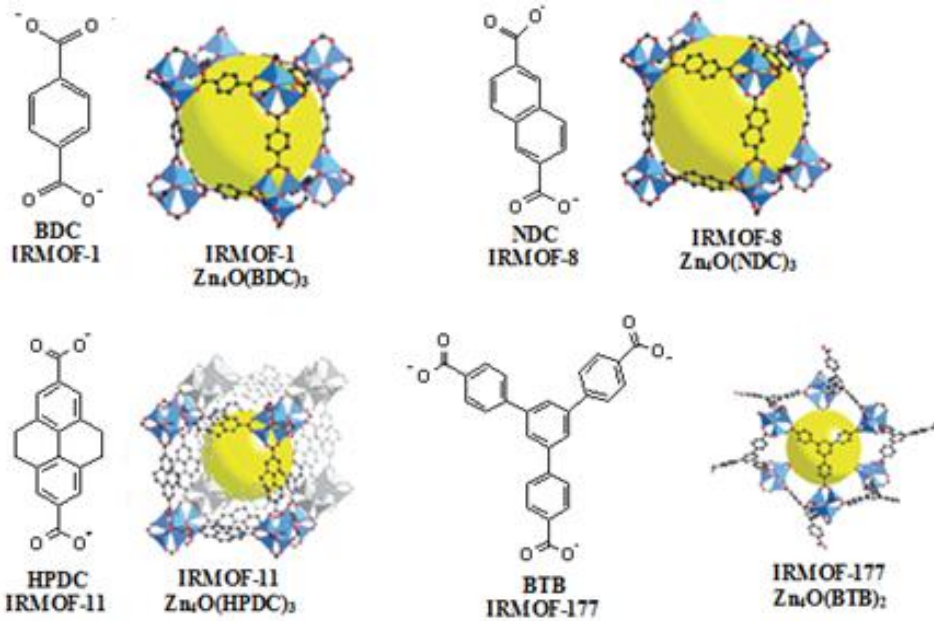
1.2.2 MOF sentezinde kullanılan ligantlar

MOF bileşiklerinde kafes yapının esnekliğinin, geometrisinin ve boyutunun belirlenmesinde organik ligantlar önemlidir. Organik ligant kaynağı olarak genellikle **Şekil 1.18**'de gösterilen dikarboksilik asitler ve trikarboksilik asitler kullanılmaktadır. Bu organik ligantların bağlanma yönelimleri önemlidir. Özellikle benzen türevi 1,3- ve 1,4- yöne bağlı ligantlar ile çok sayıda mükemmel kafes yapılı bileşikler elde edilmektedir. Bu durumda kafes yapı çeşitliliği de sağlanmaktadır (Lu ve diğ., 2014; Suh ve diğ., 2012; Cheetham ve diğ., 2006; Lin ve diğ., 2006; Frost ve diğ., 2006; Rowsell ve diğ., 2005; Rowsell ve Yaghi, 2005).



Şekil 1.18. MOF sentezinde kullanılan ligantlar

Organik ligantlar yapının esnek formda olmasını sağladığı gibi kararlı olmasına da katkı yapmaktadır. Kafes yapının esnek formda olması için iki veya daha fazla dişli ligantlar kullanılır. **Şekil 1.19'**da görüldüğü gibi ligantlar yapının gözenek boyutunu ve esnekliğini arttırmaktadır. Ligant olarak monokarboksilik asitler tercih edilmezler.



Şekil 1.19. MOF sentezinde kullanılan ligantların gözenek boyutuna etkisi (Rowcell ve diğ., 2005; Rowcell ve diğ., 2004; Lu ve diğ., 2014)

1.2.3 MOF sentez yöntemleri

MOF sentezinde birçok yöntem kullanılmaktadır (Lee ve diğ., 2013). Bunlardan bazıları;

- Solvotermal sentez yöntemi
- İyonotermal sentez yöntemi
- Oda sıcaklığında sentez yöntemi
- Elektrokimyasal sentez yöntemi
- Mekanik-kimyasal sentez yöntemi
- Sono-kimyasal sentez yöntemi
- Mikrodalga sentez yöntemi

1.2.3.1 Solvotermal sentez yöntemi

Solvotermal yöntemde çözücü ve sıcaklık parametreleri değiştirilerek 1D, 2D ve 3D kristal yapıya sahip maddeler sentezlenebilmektedir. Bundan dolayı polimerik koordinasyon bileşiklerinin sentezinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Solvotermal sentez yönteminde yüksek sıcaklık ve basınca çıkılmasını sağlayan içi teflon gibi inert malzeme ile kaplanmış özel kaplar (reaktörler) kullanılmaktadır. Reaktörde yüksek basınç ve sıcaklıkta metal kaynakları ve organik ligantlar kolaylıkla çözünebilmekte ve reaksiyon hızlandırılabilmektedir (Lee ve diğ., 2013; Lalena ve diğ., 1993). Solvotermal reaksiyonda sıcaklık, reaksiyon süresi, stokiometri, ligant türü, pH, metal kaynağı ve reaksiyon kabının doluluğu sentezde önemli faktörlerdir (Clausen ve diğ., 2005; Shekhah ve diğ., 2007; Khan ve Jung, 2009).

Solvotermal sentez yöntemine benzeyen hidrotermal yöntemde ise organik ligantlar ve metal tuzları deiyonize suda çözülerek teflon kaplı paslanmaz çelik otoklava koyularak fırında programlı olarak ısıtılır (Yaghi ve Li, 1995).

1.2.3.2 İyonotermal sentez yöntemi

Bu yöntemde reaksiyonun gerçekleştiği ortamda iyonik sıvılar veya ötektik karışımlar kullanılır. İyonik sıvıların reaksiyonda hem çözücü hemde kalıplama etkisi bulunmaktadır. İnorganik bileşiklerin çözünmesi için uygundur. Bu yöntemde organik ligantlar ve metal tuzları iyonik veya ötektik çözücü ile birlikte teflon kaplı çelik otoklava koyularak ısıtılır. Otoklav soğuduktan sonra kristaller ayrılıp yıkanır ve kurutulur (Ji ve diğ., 2009; Parnham ve Morris, 2007).

1.2.3.3 Oda sıcaklığında sentez yöntemi

Sentez edilmesi planlanan metal organik kafes yapılı bileşikler oda koşullarında sentez edilebilmekte ve yavaş buharlaştırma tekniği ile kristaller elde edilebilmektedir (Tranchemontagne ve diğ., 2008; Wang ve Cohen, 2008).

1.2.3.4 Elektrokimyasal sentez yöntemi

Bu sentez tekniğinde amaç nitrat, perklorat ve klorür gibi anyonların sentez sırasında reaksiyona girmesini engellemektir. Elektrokimyasal sentezde metal iyonları ile bağlayıcı özelliği olan organik ligantlar reaksiyona girerek metal organik kafes yapılı bileşikler meydana getirmektedir. Çözücü olarak protik çözücüler kullanıldığında H₂ gazı açığa çıkmaktadır. H₂ gazı oluşumunu azaltmak amacıyla akrilonitril kullanılmaktadır. Elektrokimyasal yöntemde normal kesikli reaksiyonlara göre katı madde elde etme olasılığı daha yüksek olmakta ve bu da endüstriyel üretimde avantaj sağlamaktadır (Müller ve diğ., 2005; Joaristi ve diğ., 2012).

Bu sentez tekniği kullanılarak Cu²⁺ metal iyonu ve Zn²⁺ metal iyonu içeren metal organik kafes yapılı bileşikler sentezlenmiştir. Sentezlenen bu bileşiklerin yüksek gözeneklere sahip olduğu belirlenmiştir (Müller ve diğ., 2006).

1.2.3.5 Mekanik-kimyasal sentez yöntemi

Mekanik kuvvet birçok fiziksel olaylar gibi kimyasal olayların da gerçekleşmesini sağlamaktadır (Fernandez-Bertran, 1999). Mekanik-kimyasal sentez, kimyasal reaksiyonda mekanik kuvvetin etkisiyle molekül içi bağların kopmasıdır. Bu sentez yöntemi sentetik kimya alanında uzun bir geçmişe sahip olup, son zamanlarda organik madde sentezinde ve polimer kimyasında yaygın olarak kullanılmaktadır (Boldyrev ve Tkacova, 2000; Friscic ve diğ., 2012).

Mekanik-kimyasal sentez yöntemi kullanılarak 2006 yılında ilk kafes yapılı bileşik sentez edilmiştir (Pichon ve diğ., 2006). Bu sentez tekniğinde 10 ile 60 dakika aralığında madde sentezi gerçekleştirilmektedir. Metal tuzlarının yapısında su bulunduğu için reaksiyon sonunda su oluşabilmektedir. Bu durumu önlemek için metal tuzlarının yerine metal oksitler kullanılmaktadır (Yuan ve diğ., 2010a; Yuan ve diğ., 2010b; Friscic ve diğ., 2012).

1.2.3.6 Sono-kimyasal sentez yöntemi

Sono-kimyasal sentez yöntemi yüksek enerjili ultrason ile reaksiyonun gerçekleşmesi esasına dayanır. Nano malzemelerin sentezinde kullanılmaktadır (Bang ve Suslick, 2010; Mason ve Peters, 2002). Ultrason insanların işitme sınırının üstünde yer alan ve 20 kHz ve 10 MHz frekansları arasında yer alan döngüsel mekanik titreşimdir. Dalgalar molekül boyutundan çok büyük olduğu için direk etkileşmeyerek, kimyasal reaksiyona sebep olmaktadır. Fakat yüksek enerjili ultrason sıvı ile etkileşime geçtiğinde sıkıştırma (yüksek basınç) ve seyreltme (düşük basınç) döngüsel alanların oluşmasına neden olmaktadır. Düşük basınç bölgesinde basınç altındaki çözücüler veya reaktanlar küçük baloncuklar oluşturarak buhar basıncının düşmesine sebep olmaktadır. Baloncuklar maksimum boyuta ulaştığında kararsız olurlar ve çökerler. Kabarcıkların oluşmasına, büyümesine ve çökmesine kavitasyon denir. Kavitasyon genelde hızlı soğutma ve ısınmadan meydana gelmektedir. Bu nedenle sono-kimyasal sentez yöntemi ile kısa sürede nano metal organik kafes yapılı bileşikler elde edilmektedir (Kim ve diğ., 2011).

1.2.3.7 Mikrodalga sentez yöntemi

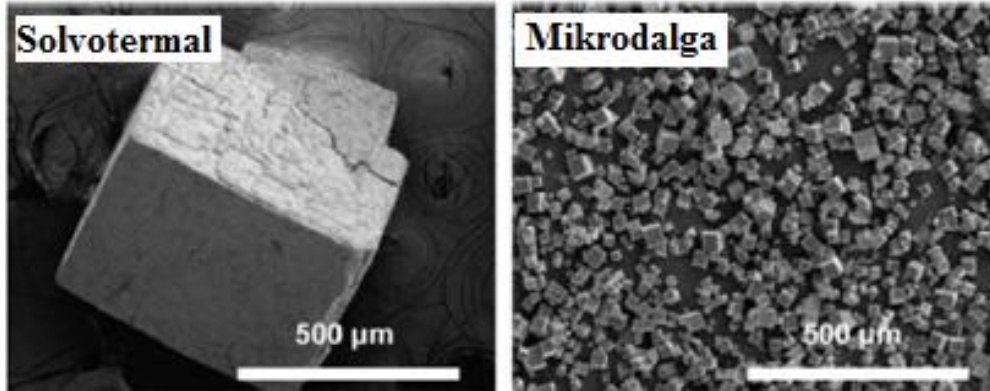
Mikrodalga enerjisinden yararlanılarak yapılan sentez tekniği kimyada iyi bilinen bir yöntem olup, genelde organik kimya alanında yaygın olarak kullanılmaktadır (Kappe, 2008; Kappe ve diğ., 2009). Günümüzde bu teknik zeolitlerin ve metal organik kafes yapılı bileşiklerin sentezinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Klinowski ve diğ., 2011).

Mikrodalga destekli sentez, hareketli elektrik yükleri ile elektromanyetik dalgalarının etkileşimine dayanmaktadır. Sentez için kullanılacak mikrodalga fırınlarının sıcaklık ve basınç kontrollü olması reaksiyonun kontrolünde kolaylık sağlamaktadır. Mikrodalga destekli sentezin sağladığı faydalar şunlardır:

- Kısa sürede ürün elde edilmesi
- Nano ölçekli ürünlerin oluşumu
- Saflığı yüksek ürün oluşumu
- Seçici polimer sentezlenmesi

Genellikle mikrodalga destekli sentezler 100 °C'de ve 1 saati geçmeyen sürelerde gerçekleşir. Mikrodalga ışınlarının kullanıldığı kimyasal reaksiyonlarda çözücü, ışınlama süresi, reaksiyon sıcaklığı, güç seviyesi ve reaktanların molar

derişimi ürünün oluşumunda etkilidir. Birçok metal organik kafes yapıli bileşik (Şekil 1.20) mikrodalga sentez yöntemiyle elde edilmiştir (Stock ve Biswas, 2012).



Şekil 1.20. Solvotermal ve mikrodalga sentez yöntemi ile elde edilen MOF-5'in elektron mikroskobu ile elde edilen görüntüleri (Choi ve diğ., 2008)

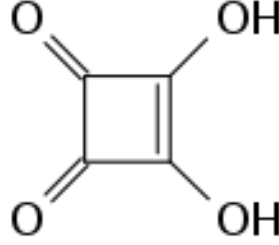
1.2.4 Metal organik kafes yapıli bileşiklerde aktivasyon

Sentez sırasında metal organik kafes yapıli bileşiklerin gözenekleri içerisinde çözücüler kalabilmektedir. Hidrojen moleküllerinin depolanabilmesi için gözeneklerin açılıp içindeki çözücülerin uzaklaştırılması gerekmektedir. Ancak çözücüler uzaklaştığında kristal yapının çökebileceği de bilinmektedir. Bu gözenekler içerisindeki çözücülerini uzaklaştırma işlemine aktivasyon denir. Metal organik kafes yapıli bileşikler genellikle vakum altında sıcaklık artışı ile buharlaştırma ve düşük kaynama noktasına sahip çözücülerin kullanıldığı yer değiştirme işlemiyle aktive edilmektedir. Aktive etmede kullanılan çözücü türü çok önemli olup, çözücünün yapıyı bozmaması gerekmektedir (Farha ve Hupp, 2010; Furukawa ve diğ., 2007). Özellikle hidrojen bağı yapan çözücüler metal organik kafes yapıli bileşiğin yapısını değiştirmektedir. Aktivasyon sonrası yapı değişimi X-ışını toz kırınım tekniği ile izlenebilmektedir. Sıcaklık artırılarak çözücü moleküllerinin uzaklaştırılması sırasında kafes yapının gözenekleri küçülebilir. Özellikle geniş gözenekli yapılarda aktivasyon işleminden sonra kısmen veya tamamen gözeneklilik kaybolabilir (Mondloch ve diğ., 2013; Park ve diğ., 2011).

1.3 Skuarik Asit

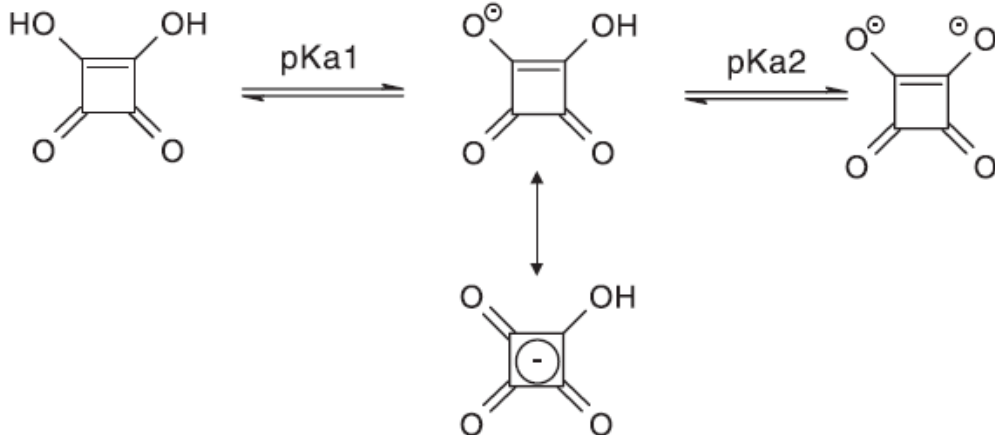
Skuarik asit kimyasal formülü $C_4H_2O_4$ olan ve gri kristalimsi toz görünümüne sahip organik bir bileşiktir. IUPAC (Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği) ismi 3,4-dihidroksi-3-siklobüten-1,2-dion'dur. Skuarik asit olarak da bilinen

diketosiklobütendiol ($C_4H_2O_4$) ilk defa Cohen, Lacher ve Park tarafından bulunmuş kuvvetli bir asittir (Şekil 1.21). Belirli metal iyonları ile renkli kompleksler vermektedir (Tedesco ve Walton, 1969).



Şekil 1.21. Skuarik asidin molekül yapısı

Skuarik asidin erime noktası $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'den büyüktür (URL-10). Konjuge bazı hidrojen skuarat anyonu ($C_4HO_4^-$), hidrojen skuarat anyonunun da konjuge bazı skuarat dianyonudur ($C_4O_4^{2-}$). Skuarat dianyonu karedüzlem bir yapıya sahiptir ve D_{4h} simetrisindedir. Bu formu sadece karbon ve oksijen içerdiğinden oksokarbon anyonlar grubunun bir üyesidir (Şekil 1.22). Skuarik asit dianyonu düzlemsel ve π elektronlarının tam dağılımı sayesinde aromatik bir karaktere sahiptir (Kotov ve diğ., 2004; Crisma ve diğ., 2001).



Şekil 1.22. Skuarik aside ait iki protonun sırayla yapıdan uzaklaşması

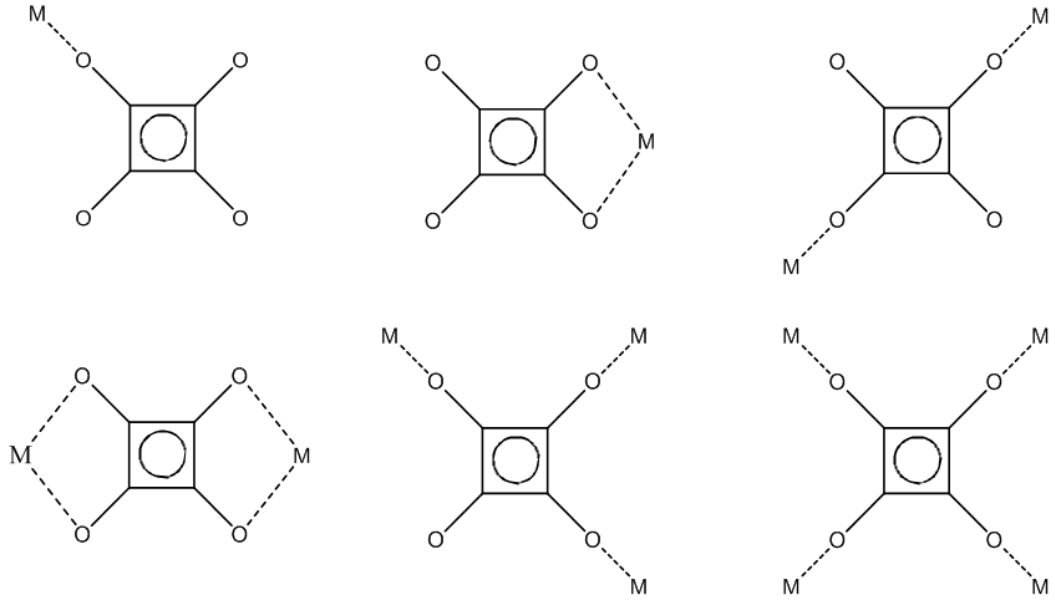
Skuarik asit inorganik asitlerle benzer kuvvete sahip (pK_a değerleri sırasıyla yaklaşık 1,0 ve 3,5) kuvvetli bir organik asittir (Stalikas ve diğ., 2003). Skuarik asidin kuvvetli asitliliği anyonun rezonans kararlılığına dayandırılabilir. Çünkü negatif yükler her bir oksijen atomu arasında eşit şekilde dağılabilir ve tüm C-C ve C-O bağ uzunlukları aynı olduğundan skuarik asidin kendisinin aksine dianyonu tam bir simetrik yapıya sahip olabilir (Crisma ve diğ., 2001; West ve Powell, 1963). Ayrıca iki çifte bağlı oksijen atomları üzerindeki π elektronları bir sonrakine kayar

ve böylece yapıdaki dört oksijen atomu da tek bağlı $-O^-$ grupları haline gelebilir. Halkada bulunan karbon atomları üzerindeki pozitif elektrik yükü de dağılabilir. Bu şekilde de halka aromatiklik için (2π elektron = $4n+2$, $n:0$) Hückel kuralına uyar. Dolayısıyla dianyonun sahip olduğu toplam simetri yük dağılımı ve aromatikliğin bir sonucudur (Kotov ve diğ., 2004; Ghiasi ve Monajjemi, 2007).

Halkalı karboksilatlar ve oksokarbonların koordinasyon kimyası, geniş bir biçimde araştırma konusu olmuştur. Çünkü bu türlerin oluşturduğu bileşikler değişik yapısal özelliklere ve çok sayıda uygulama alanına (biyolojik aktivite, manyetokimya gibi) sahiptir (Erer ve diğ., 2010). Okzalik asit, skuarik asit ve 2,5-dihidroksi-p-benzokinon gibi poliokso karbon ligantlar birden fazla verici atoma sahip olduğundan geçiş metalleri ile koordinasyon polimerleri oluşturmada kullanılmaktadır (Kumagai ve diğ., 2002). Skuarat dianyonunun, okzalat iyonu ile kıyaslandığında metal iyonları ile daha az kompleks verme eğiliminde olması, sahip olduğu aromatikliğin bir sonucu olarak düşünülebilir (Tedesco ve Walton, 1969).

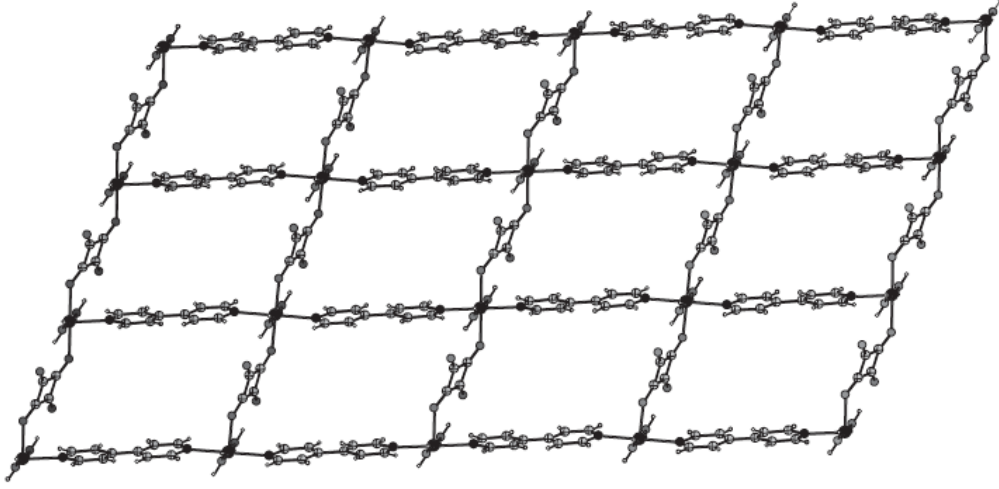
Sert ve düz dört üyeli halkası, proton verebilme ve alabilme yeteneği onu kristal mühendisliği açısından oldukça kullanışlı bir araç yapmaktadır. Potansiyel olarak dört tane elektron çifti verici oksijen atomuna sahip olması da onu koordinasyon kimyası açısından önemli kılmaktadır. Skuarat dianyonu iki ya da daha fazla metal atomu arasında köprü ligantı olarak tek dişli ya da çok dişli davranarak çeşitli koordinasyon modları oluşturabilmektedir (Legendziewicz ve diğ., 2004; Massoud ve diğ., 2008a).

Skuarat dianyonu içeren komplekslerin kararlılık sabitleri ve ilgili yapısal veriler, skuarat dianyonunun birinci ve ikinci sıra geçiş elementleriyle olan komplekslerinde genellikle bir, iki, üç ve dört tek dişli koordinasyon modlarında bulunmayı tercih ettiğini göstermektedir (**Şekil 1.23**). Bu koordinasyon davranışının nedeni skuarat dianyonunun büyük bir kavrama açısı değerine sahip olmasıdır (Castro ve diğ., 1999). Şelat ya da bis-şelat koordinasyon modları sadece daha büyük yarıçapa sahip metal iyonları ile oluşturduğu komplekslerde görülebilmektedir (Erer ve diğ., 2010; Yeşilel ve Ölmez, 2007). Skuarat dianyonunun yanında metal iyonlarına koordine olan diğer ligantların yapısı da skuarato ligantının bağlanma modunda oldukça etkilidir (Massoud ve diğ., 2008a).



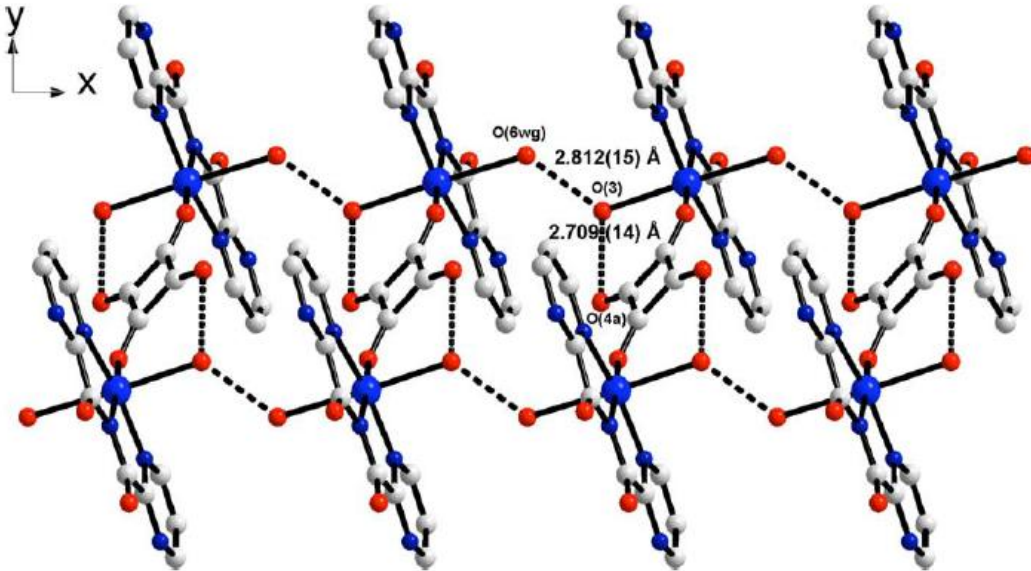
Şekil 1.23. Skuarat dianyonunun metal iyonlarına farklı bağlanma modları (Massoud ve diğ., 2008a; Manna ve diğ., 2005; Massoud ve diğ., 2008b)

Skuarat dianyonu metal iyonlarına çok farklı şekillerde bağlanabilmektedir. Özellikle μ -1,3-(trans), μ -1,2-(cis), μ -1,2,3- ve μ -1,2,3,4- gibi yaygın olarak bilinen çeşitli koordinasyon modlarını içeren kompleksler oluşturabilmektedir (Crispini ve diğ., 2000). Bunlardan özellikle $\mu_{1,3}$ - ya da $\mu_{1,2}$ - konumunda skuarato ligantı içeren iki merkezli metal kompleksleri genellikle zayıf antiferromanyetik etkileşimler sergilemektedir. Bu özellik sayesinde skuarato ligantı içeren polimerik koordinasyon bileşikleri son yıllarda çalışma konusu olmuştur (Massoud ve diğ., 2008a). Yapılan çalışmalar sonucu iki ya da daha fazla metal iyonu arasında tek dişli köprü ligantı skuarat dianyonu içeren bir, iki ya da üç boyutlu polimerik koordinasyon bileşikleri elde edilmiştir (Bernardinelli ve diğ., 1989). Bu yönde yapılan bir çalışmada skuarat dianyonunun köprü ligantı olarak davranmasıyla **Şekil 1.24**'te de görüldüğü gibi iki boyutlu polimerik bir yapı meydana gelmiştir.



Şekil 1.24. Köprü ligantı olarak skuarat dianyonu içeren iki boyutlu bir koordinasyon ağı (Greve ve diğ., 2003)

Komplekslerde skuarat dianyonunun koordine olmayan oksijen atomları ile koordine olarak yapıda bulunan ya da kristal örgü boşluğunda bulunan su molekülleri arasındaki moleküller arası hidrojen bağları koordinasyon polimerlerine ait yapıların kararlı olmasında ve büyük ağ örgüleri oluşturmada önemli rol oynar (Soto ve diğ., 2006; LeGuet ve diğ., 2009). **Şekil 1.25**'te bu dianyon sayesinde komplekste meydana gelen hidrojen bağlarının kristal yapı oluşumuna katkısı görülmektedir.



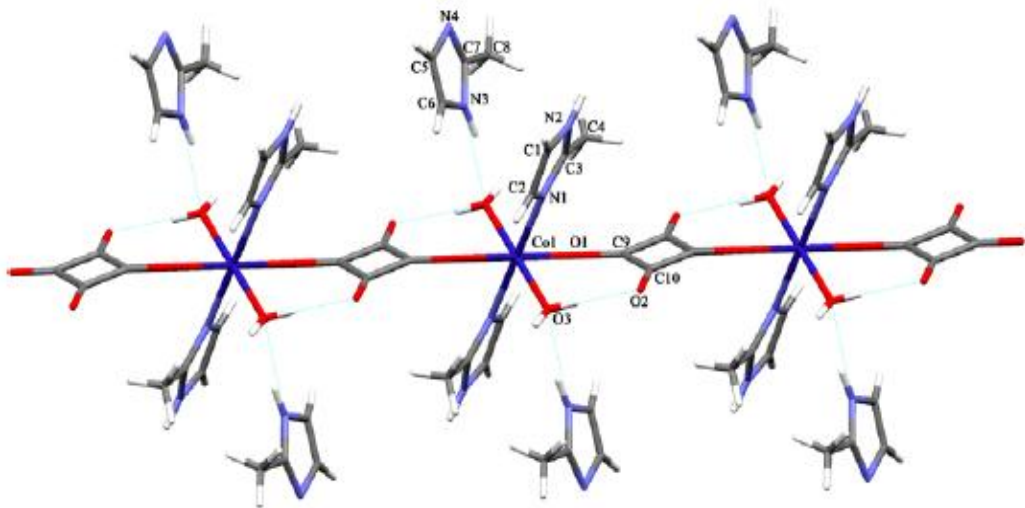
Şekil 1.25. Skuarat dianyonu içeren bir dimerik komplekste hidrojen bağları ile kristal yapının düzenlenmesi (Cangussu ve diğ., 2005)

Skuarik asit fotokopi fotoreseptörleri, organik güneş pilleri ve optik kaydediciler gibi potansiyel uygulama alanları olan kuvvetli bir diprotik asittir (Uçar ve diğ., 2006). Hidrojen bağı için hem alıcı hem de verici gruplara sahiptir. Bu

özellikleri bazı ilaçların ve organik moleküllerin biyolojik aktivitelerinin artırılmasında kullanılmasına olanak sağlar. Örneğin fosfonoskuarik asit skuaril grubu karboksilik aside karşılık gelen bir taklit molekül olarak sentezlenmiştir. Skuarik asit şeker-protein kompleks bağlayıcısı olarak değerlendirilmektedir. Farklı fonksiyonel gruplar içeren skuarik asit türevleri de benzer özellikler sergilemektedir (Sato ve diğ., 2001). Ayrıca Fe(III) ile olan spesifik reaksiyonundan yararlanılarak Fe(III) miktarının spektrofotometrik tayininde de kullanılmaktadır (Stalikas ve diğ., 2003).

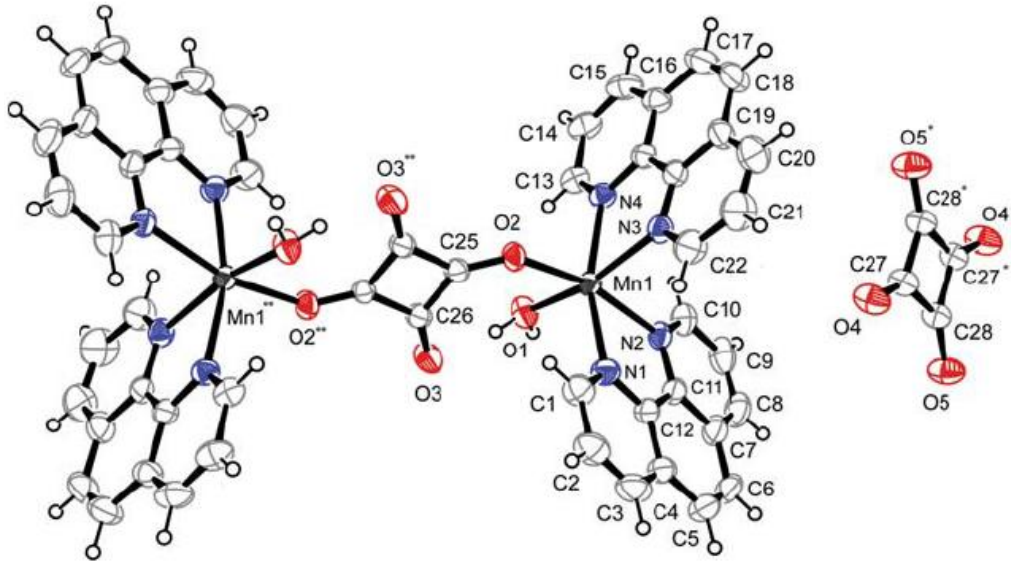
1.3.1 Literatürde yer alan bazı skuarik asit kompleksleri

2010 yılında yapılan bir çalışmada skuarato ligantı ve 2-metilimidazol kullanılarak yeni bir boyutlu koordinasyon polimeri sentezlenmiş ve yapısı X-ışınları tek kristal, IR spektroskopisi, UV-Vis spektroskopisi ve termik analiz teknikleri kullanılarak aydınlatılmıştır. Elde edilen koordinasyon bileşiğinde Şekil 1.26'da da görüldüğü gibi skuarato ligantı $\mu_{1,3}$ - modunda köprü ligantı olarak oksijen atomu üzerinden Co(II) iyonuna koordine olurken, 2-metilimidazol ligantı azot atomları üzerinden koordine olmuştur. İki tane 2-metilimidazol molekülü ise koordinasyona katılmamıştır. Co(II) iyonuna iki tane daha akua ligantı koordine olarak merkez iyon etrafındaki koordinasyon sayısı altı olmaktadır. Bu durumda geometri bozulmuş oktahedraldir. Aynı cins tüm ligantlar birbiri ile karşıt konumda yer almaktadır.



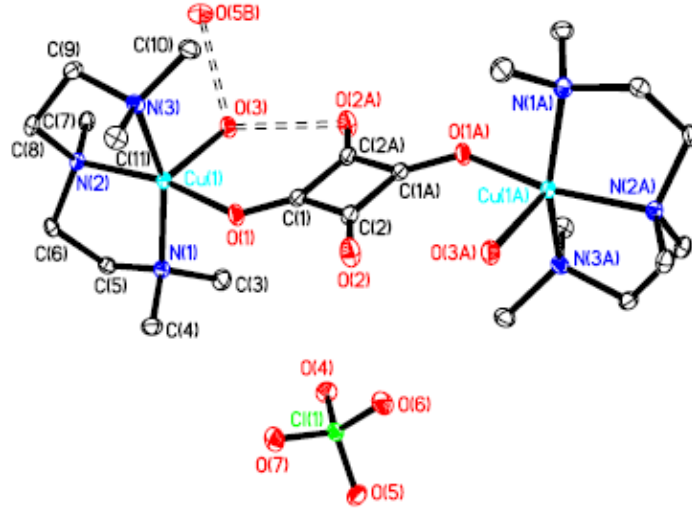
Şekil 1.26. Skuarato ligantının $\mu_{1,3}$ - modunda tek dişli köprü ligantı olarak davrandığı polimerik $[\text{Co}(\mu_{1,3}\text{-C}_4\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2(2\text{-mim})_2] \cdot 2(2\text{-mim})$ kompleksinin yapısı (Erer ve diğ., 2010)

Yapılan başka bir çalışmada $[\text{Mn}_2(\text{phen})_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_4\text{O}_4)]\text{C}_4\text{O}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ kompleksi sentezlenmiş ve IR spektroskopisi, termik analiz ve X-ışınları tek kristal teknikleri kullanılarak yapısı aydınlatılmıştır. Ayrıca kompleksin voltametrik davranışı incelenmiştir. İki merkezli yapıya sahip komplekste iki farklı skuarat dianyonu bulunmaktadır. **Şekil 1.27**'de görüldüğü gibi skuarat dianyonlarından bir tanesi $\mu_{1,3}$ şeklinde (bis- tek dişli) iki Mn^{2+} iyonuna koordine olurken (köprü ligandı olarak davranırken), diğeri tamamlayıcı iyon olarak davranmaktadır. Bu arada her bir Mn^{2+} iyonuna iki fenantrolin (çift dişli) ve bir akua ligandı daha koordine olarak iki metal iyonunun da geometrisi bozulmuş oktahedral olmaktadır. Metal iyonu etrafındaki altı koordinasyonun dördü fenantrolinlere ait dört azot atomu, skuarat dianyonuna ait bir oksijen atomu ve akua ligantına ait bir oksijen atomu tarafından sağlanmaktadır.



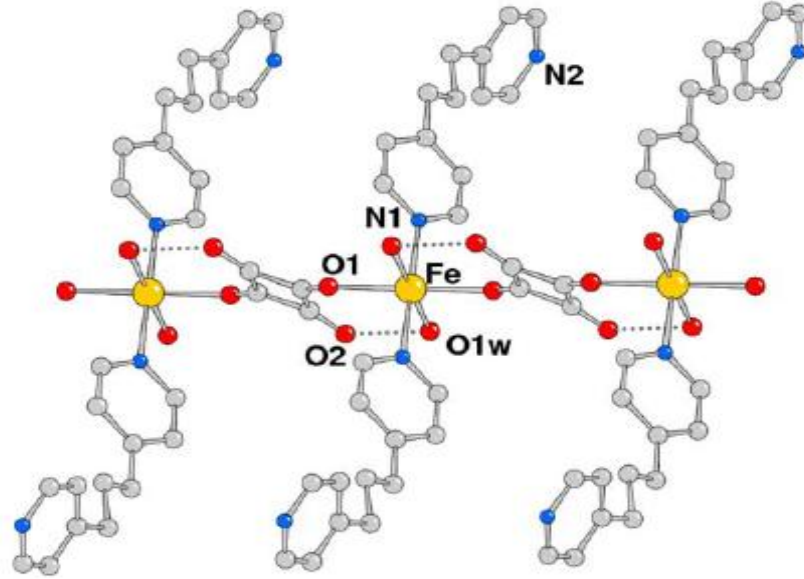
Şekil 1.27. Skuarat dianyonunun köprü ligandı ve tamamlayıcı iyon olarak davrandığı iki merkezli $[\text{Mn}_2(\text{phen})_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_4\text{O}_4)]\text{C}_4\text{O}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin yapısı (Uçar ve diğ., 2006)

$[\text{Cu}_2(\text{pmedien})_2(\mu_{1,3}\text{-C}_4\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ kompleksinde de skuarato ligandı aynı bağlanma modunu sergilemektedir (**Şekil 1.28**). Skuarato ligandı, iki $\text{Cu}(\text{II})$ iyonu arasında $\mu_{1,3}$ bağlanma modunda köprü ligandı olarak davranmaktadır. Ayrıca $\text{Cu}(\text{II})$ iyonuna $\text{N},\text{N},\text{N}',\text{N}''\text{-N}'''$ -pentametildietilentriamin (pmedien) ligandı üç azot atomu üzerinden ve akua ligandı oksijen atomu üzerinden koordine olarak $\text{Cu}(\text{II})$ iyonu etrafındaki koordinasyon sayısı beş olmakta ve bozulmuş kare piramidal geometri oluşmaktadır. Yapıdaki ClO_4^- iyonları ise tamamlayıcı iyon olarak davranmaktadır.



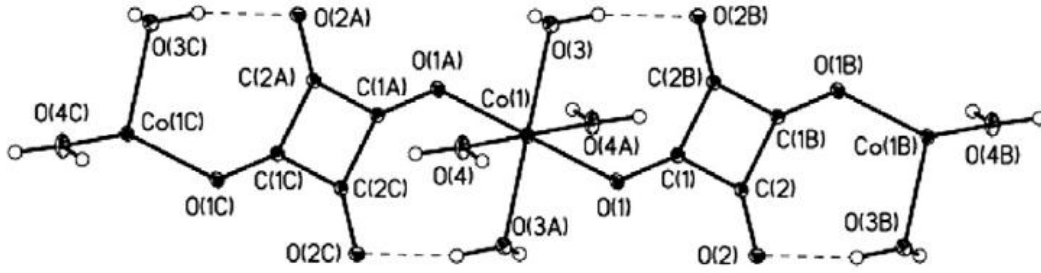
Şekil 1.28. $[\text{Cu}_2(\text{pmedien})_2(\mu_{1,3}\text{-C}_4\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin kristal yapısı (Massoud ve diğ., 2008b)

Aynı bağlanma modu polimerik $[\text{Fe}(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{bpp})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinde de görülmekte ve skuarato ligantı $\mu_{1,3}$ - modunda köprü ligantı olarak oksijen atomu üzerinden Fe(II) iyonuna koordine olmaktadır (**Şekil 1.29**). Fe(II) iyonuna iki tane 1,3-bis(4-piridil)propan (bpp) ligantı azot üzerinden ve iki tane akua ligantı oksijen üzerinden koordine olmakta ve bozulmuş oktahedral yapı meydana gelmektedir. Bir boyutlu polimerik yapıdaki komplekste 1,3-bis(4-piridil)propan (bpp) ligantları ve akua ligantları trans konumda yer almaktadır. Skuarato ligantı ve akua ligantı arasında molekül içi hidrojen bağları oluşmaktadır.



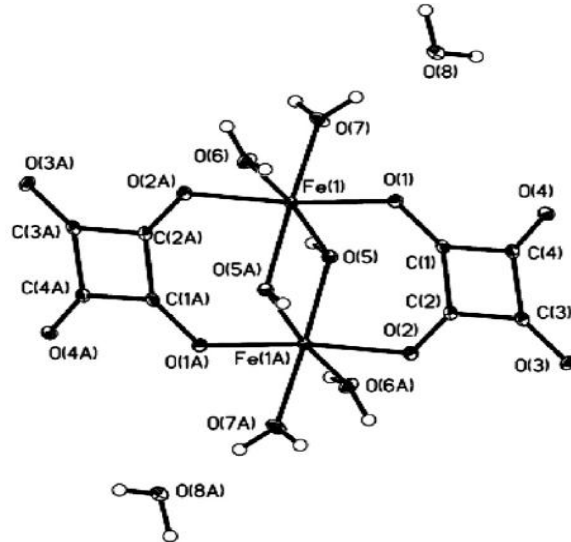
Şekil 1.29. Polimerik $[\text{Fe}(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{bpp})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin kristal yapısı (Manna ve diğ., 2005)

2011 yılında yapılan bir çalışmada skuarat dianyonu, akua ligantı ve Co(II) iyonu kullanılarak bir boyutlu polimerik koordinasyon bileşiği sentezlenmiş, bileşiğin kristal yapısı ve manyetik özellikleri incelenmiştir (Şekil 1.30). Bu komplekste de skuarat dianyonu çoğu komplekste olduğu gibi $\mu_{1,3-}$ modunda köprü ligantı olarak tek dişli davranmış ve Co(II) iyonuna dört tane akua ligantı da bağlanarak bozulmuş oktahedral geometriye sahip bir kompleks elde edilmiştir.



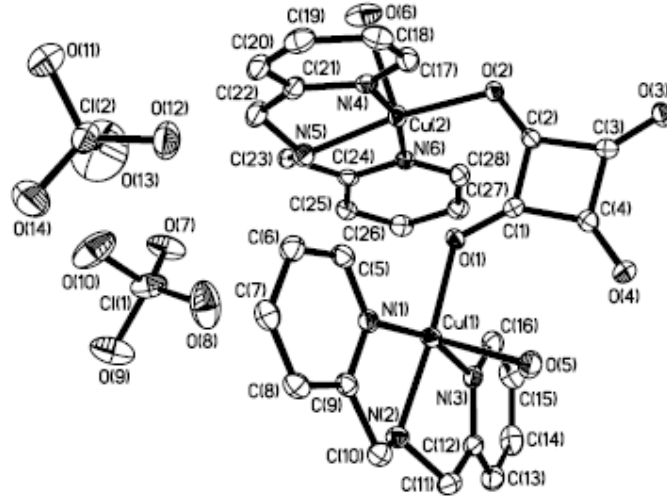
Şekil 1.30. Skuarato ligantının bis- tek dişli olarak davrandığı $[\text{Co}(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_4]_n$ kompleksinin yapısı

Aynı çalışmada skuarat dianyonu, akua ve hidrokso ligantları kullanılarak iki merkezli yeni koordinasyon bileşiği sentezlenmiş, bu bileşiğin de kristal yapısı ve manyetik özellikleri incelenmiştir (Şekil 1.31). Yapıdaki iki skuarat dianyonu $\mu_{1,2-}$ modunda köprü ligantı olarak tek dişli davranmıştır. Fe(II) iyonlarının her birine köprü ligantı olarak iki tane hidrokso ve iki tane akua ligantı daha bağlanarak metal iyonları etrafındaki koordinasyon sayısı altı olmuştur.



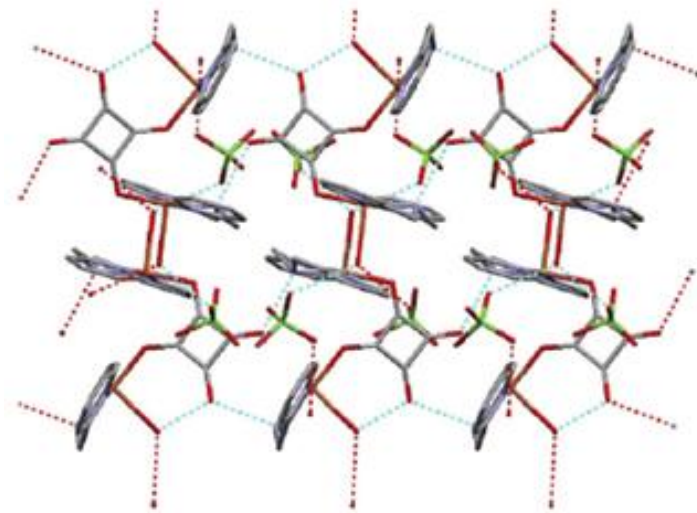
Şekil 1.31. Skuarato ligantının $\mu_{1,2-}$ modunda tek dişli olarak davrandığı iki merkezli $[\text{Fe}_2(\text{OH})_2(\text{C}_4\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin yapısı (Carranza ve diğ., 2011)

$[\text{Cu}_2(\text{DPA})_2(\mu_{1,2}\text{-C}_4\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$ kompleksinde de skuarato ligandı $\mu_{1,2}$ -bağlanma modunda köprü ligandı olarak davranmaktadır (**Şekil 1.32**). İki merkezli komplekste bir Cu(II) iyonuna skuarato ligandı bir oksijen atomundan, di(2-piridilmetil)amin (DPA) ligandı üç azot atomundan ve akua ligandı bir oksijen atomundan koordine olarak bozulmuş kare piramidal yapıya sahip kompleks meydana gelmektedir. Yapıdaki ClO_4^- iyonları ise tamamlayıcı iyon olarak davranmaktadır.



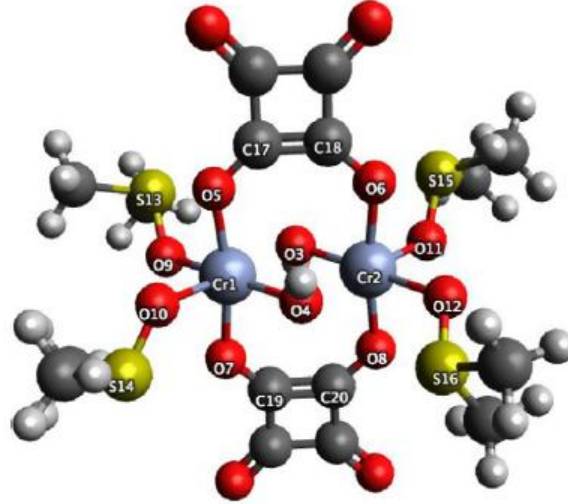
Şekil 1.32. $[\text{Cu}_2(\text{DPA})_2(\mu_{1,2}\text{-C}_4\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$ kompleksinin kristal yapısı

$[\text{Cu}_2(\text{DPA})_2(\mu_{1,2}\text{-C}_4\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$ kompleksinde **Şekil 1.33**'te de görüldüğü gibi N-H \cdots O ve O-H \cdots O şeklinde meydana gelen hidrojen bağı etkileşimleriyle moleküler yapı kararlılık kazanmaktadır.



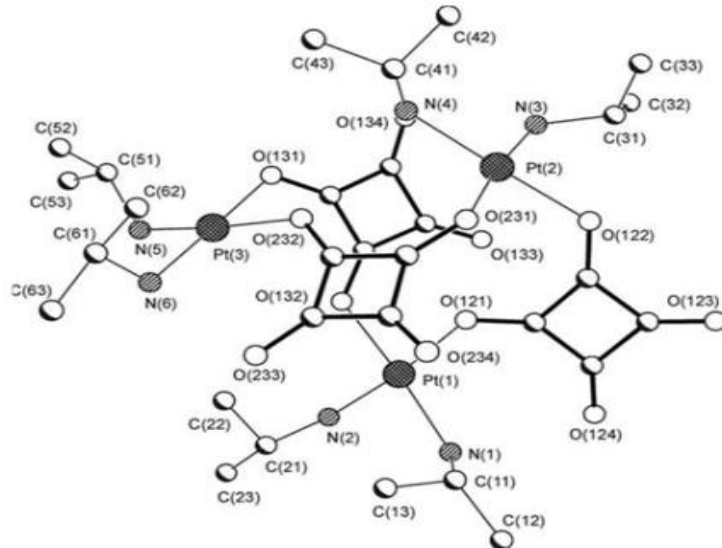
Şekil 1.33. $[\text{Cu}_2(\text{DPA})_2(\mu_{1,2}\text{-C}_4\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$ kompleksinde meydana gelen hidrojen bağı etkileşimleri (Massoud ve diğ., 2008b)

2012 yılında yapılan bir çalışmada **Şekil 1.34**'te de görüldüğü gibi krom(III) iyonu kullanılarak $\mu_{1,2}$ - tek dişli bağlanma modunda skuarat dianyonu içeren yeni bir dimerik kompleks sentezlenmiş, teorik hesaplamalar ve manyetik çalışmalar ile yapısal özellikler ortaya konmuştur.



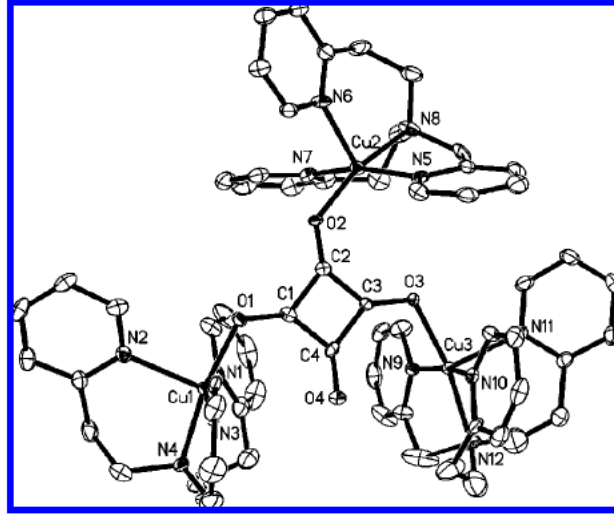
Şekil 1.34. $\text{Cr}_2(\text{C}_4\text{O}_4)_2(\text{OH})_2(\text{C}_2\text{H}_6\text{SO})_4(\text{H}_2\text{O})$ kaba formülüne sahip dimerik kompleksin yapısı (McNeely ve Cage, 2012)

Başka bir çalışmada izopropil amin de kullanılarak skuarat dianyonunun $\mu_{1,2}$ - bağlanma modunda köprü ligandı olduğu üç merkezli bir kompleks sentezlenmiş ve yapısı çeşitli teknikler kullanılarak aydınlatılmıştır (**Şekil 1.35**). Yapıdaki üç skuarato ligandı da komşu oksijen atomlarıyla iki platin iyonunu birbirine bağlamaktadır.



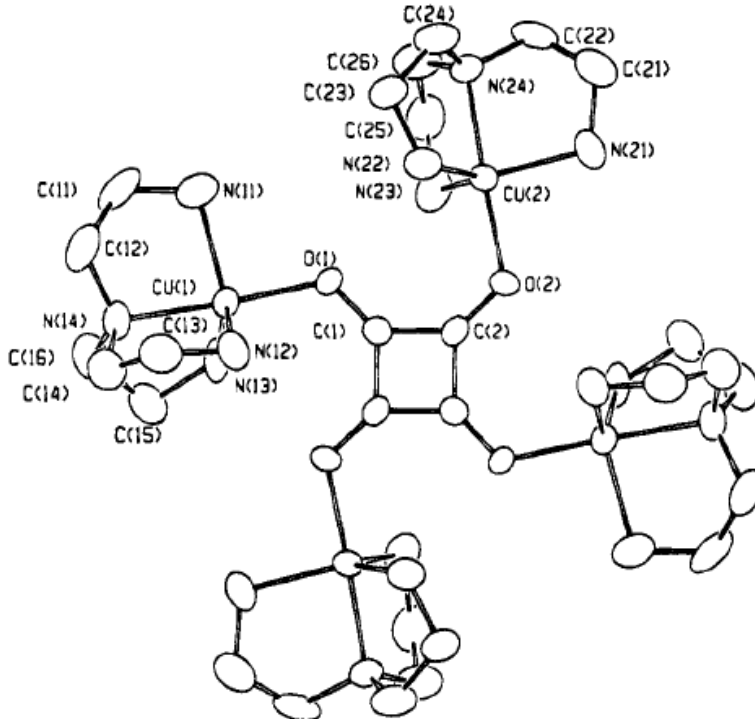
Şekil 1.35. Skuarato ligantının $\mu_{1,2}$ - bağlanma modunda köprü ligandı olduğu üç merkezli $[\text{Pt}_3(\mu_2\text{-C}_4\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{NPr}^i)_6]$ kompleksinin yapısı (Grabner ve diğ., 2005)

2008 yılında yapılan çalışmada sentezlenen $[\text{Cu}_3(\text{pmap})_3(\mu_{1,2,3}\text{-C}_4\text{O}_4)](\text{ClO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinde skuarato ligantı $\mu_{1,2,3}$ - modunda tek dişli köprü ligantı olarak Cu(II) iyonlarına koordine olmaktadır (Şekil 1.36). Elde edilen trimerik komplekste merkez skuarat dianyonundan bir oksijen atomu ve bis[2-(2-piridil)etil]-(2-piridil)metilamin (pmap) ligantından dört azot atomu bir Cu(II) iyonuna bağlanarak tüm Cu(II) iyonlarının koordinasyon sayısı beş olmaktadır. Tek bir skuarato ligantı ($\mu_{1,2,3}$ - bağlanma modunda) içeren bu kompleks, polimerik olmayan ve yapısı X-ışınları tek kristal çalışmalarıyla aydınlatılan ilk trimerik geçiş metal kompleksidir. Manyetik özellikleri de incelenen komplekste antiferromanyetik etkileşimlerin olduğu belirlenmiştir.



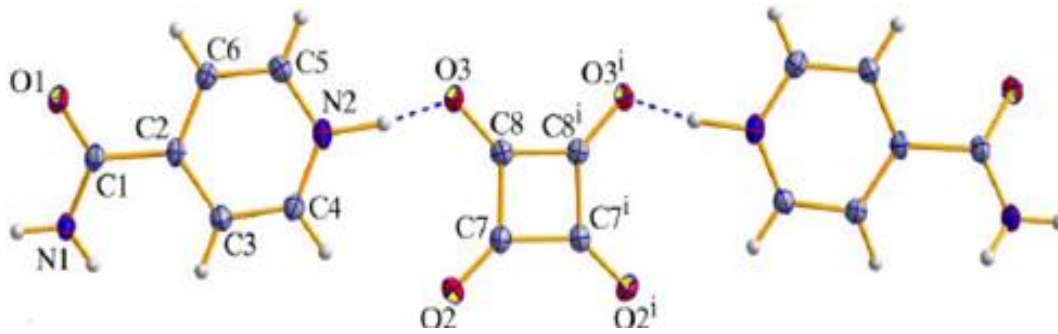
Şekil 1.36. $[\text{Cu}_3(\text{pmap})_3(\mu_{1,2,3}\text{-C}_4\text{O}_4)]^{4+}$ katyonunun moleküler yapısı (Vicente ve diğ., 2008)

Yapılan başka bir çalışmada skuarato ligantının farklı bir bağlanma modunun meydana geldiği $[\text{Cu}_4(\text{tren})_4(\text{C}_4\text{O}_4)](\text{ClO}_4)_6$ kompleksi sentezlenmiş ve yapısı X-ışınları tek kristal tekniği kullanılarak aydınlatılmıştır. Dört merkezli komplekste skuarato ligantı $\mu_{1,2,3,4}$ - bağlanma modunda tek dişli olarak dört tane Cu(II) iyonuna koordine olmaktadır (Şekil 1.37). Her bir Cu(II) iyonuna bir tane tris(2-aminoetil)-amin (tren) ligantı da koordine olarak Cu(II) iyonlarının koordinasyon sayısı beş olmakta ve Cu(II) iyonları etrafında üçgen çift piramit geometri oluşmaktadır. Yapıdaki ClO_4^- iyonları ise tamamlayıcı iyon olarak davranmaktadır. Tek bir skuarato ligantı ($\mu_{1,2,3,4}$ - bağlanma modunda) içeren bu kompleks polimerik olmayan ve yapısı X-ışınları tek kristal çalışmalarıyla aydınlatılan ilk tetramerik geçiş metal kompleksidir.



Şekil 1.37. Skuarato ligantının $\mu_{1,2,3,4}$ - bağlanma modunda tek dişli olarak davrandığı dört merkezli $[\text{Cu}_4(\text{tren})_4(\text{C}_4\text{O}_4)]^{6+}$ kompleks iyonunun yapısı (Castro ve diğ., 1995)

2005 yılında yapılan farklı bir çalışmada skuarik asit ve izonikotinamit kullanılarak proton paylaşımının gerçekleştiği reaksiyonda bis(4-karbamoil-piridinyum) skuarat bileşiği sentezlenmiş ve yapısı aydınlatılmıştır (Şekil 1.38). Bileşenlerin alıcı ve verici kısımları arasında meydana gelen proton paylaşımı sonucu katyonik ve anyonik türler oluşmakta ve bunlar arasında belirgin N-H \cdots O etkileşimleri meydana gelmektedir.



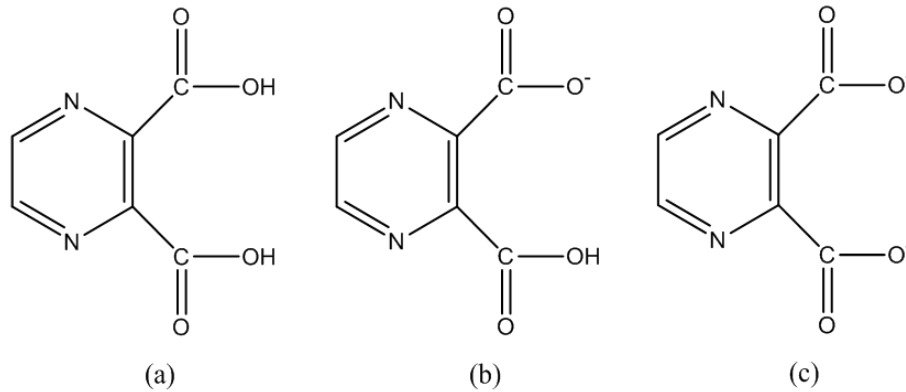
Şekil 1.38. Skuarik asit ve izonikotinamit arasında proton paylaşımı ile oluşan kararlı yapı (Köroğlu ve diğ., 2005)

1.4 Pirazin-2,3-dikarboksilik Asit

Karboksil grubu içeren ligantların farklı bağlanma modları göstermesi ve değişik boyutlarda polimerik kompleksler oluşturması onların çok çalışılan ligantlar arasında yer almasına neden olmuştur (Yeşilel ve diğ., 2008a). Pirazin-2,3-dikarboksilik asit de iki karboksil grubu içerdiğinden bu tür ligantlar arasında yer almaktadır. Yapısında bulunan halkada ayrıca iki azot atomu bulundurması onu diğer karboksilik asitlerden ayırmaktadır. Çünkü dikarboksilik asit gruplarındaki oksijen atomlarına ilave olarak halkadaki azot atomlarıyla da metal atomlarına koordine olabilmekte ve karboksil gruplarının kolayca bükülebilmesi nedeniyle farklı yapısal özelliklere sahip polimerik kompleksler oluşturabilmektedir.

Pirazin-2,3-dikarboksilik asidin yapısında bulunan karboksilik asit gruplarının asidik özellikleri farklıdır ($pK_{a1}=0,8$ ve $pK_{a2}=2,8$). Bu yüzden reaksiyon ortamının pH değeri pirazin-2,3-dikarboksilik asit bileşiğinin koordinasyon modlarını etkiler (Taşçıoğlu ve diğ., 2011).

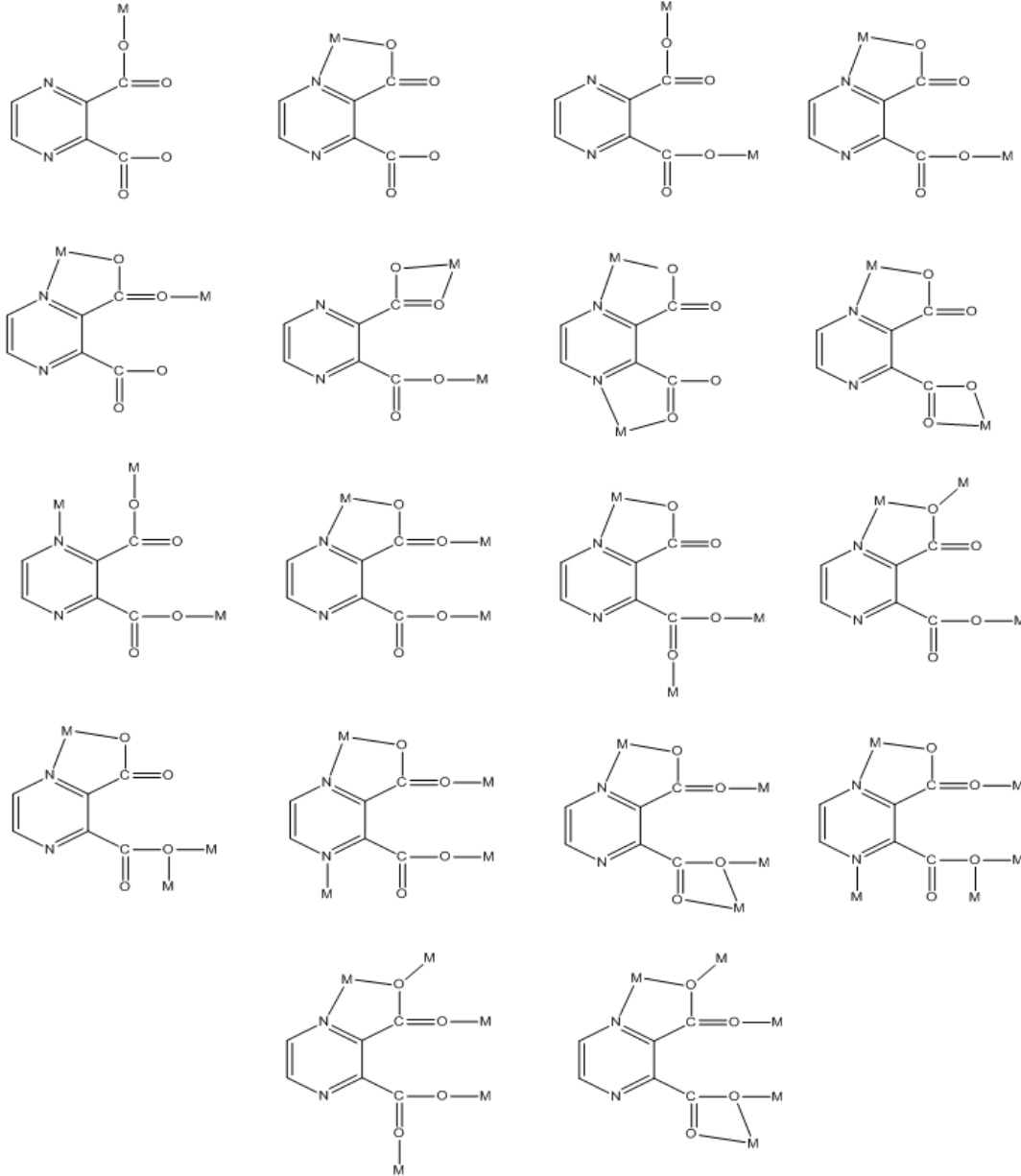
Pirazin-2,3-dikarboksilik asit bir protonunu vererek monoanyonik forma ve iki protonunu vererek dianyonik forma dönüşmektedir. Yapısında bulunan dört oksijen ve iki azot atomu sayesinde altı verici atoma sahiptir ve metal atomlarıyla çeşitli özelliklere sahip farklı kompleksler oluşturabilmektedir (**Şekil 1.39**). Genellikle iki ya da daha fazla metal atomu arasında köprü ligantı olarak davranmayı tercih ettiğinden oluşturduğu komplekslerin çoğu çok merkezlidir.



Şekil 1.39. Pirazin-2,3-dikarboksilik asidin (a), monoanyonik formunun (b) ve dianyonik formunun (c) yapısı (Mojumdar ve diğ., 2003; Yeşilel ve diğ., 2010a; Yeşilel ve diğ., 2009)

Pirazin-2,3-dikarboksilik asidin dianyonik formu çok çeşitli şekillerde metal atomlarına koordine olarak farklı bağlanma modları sergileyebilmektedir. Bu ligantın

bir, iki, üç, dört, beş, altı ve hatta yedi dişli davrandığı bağlanma modlarını içeren çok sayıda kompleks mevcuttur. Bu bağlanma modları **Şekil 1.40**'da görülmektedir.



Şekil 1.40. Pirazin-2,3-dikarboksilik asidin dianyonik formunun bağlanma modları (Yeşilel ve diğ., 2010a; Yeşilel ve diğ., 2009; Yeşilel ve diğ., 2010b)

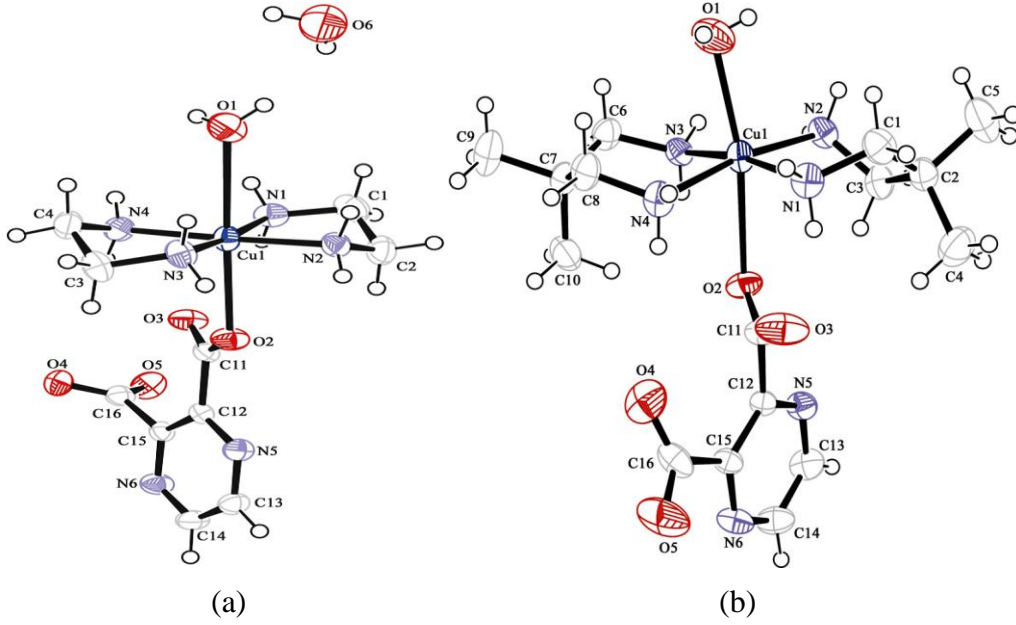
Çok boyutlu metal organik kafes yapılı bileşiklerin sentezinde farklı dikarboksilatlar kullanılmaktadır (Konar ve diğ., 2004). Metal organik kafes yapılı bileşikler (MOFs) aynı zamanda gözenekli koordinasyon polimerleri (PCPs) olarak da bilinir. Bu tür bileşikler düzenli gözenek boyutuna ve biçimine sahiptir. Bu yüzden moleküler depolama, heterojen kataliz ve adsorpsiyon yoluyla gaz ayırma gibi önemli uygulama alanlarında kullanılmaktadırlar (Garcia-Ricard ve Hernandez-Maldonado, 2010; Kondo ve diğ., 1999).

Uygun metal iyonları ve köprü ligantları seçilerek bir boyutlu zincirler ve merdivenler, iki boyutlu ızgara ve üç boyutlu şebeke şeklinde moleküler yapılar sentezlenebilir. Heterosiklik karboksilik asitler bu tür koordinasyon polimerlerinin sentezinde kullanılmaktadır (Ma ve diğ., 2008). Piridin dikarboksilik asitlere kıyasla pirazin-2,3-dikarboksilik asit daha zengin koordinasyon modlarına, hidrojen bağı alıcılara ve vericilere sahip olduğundan belli avantajlara sahiptir. Özellikle metal organik kafes yapılı bileşiklerin oluşturulmasında aranılan ligantların başında gelmekte ve bununla alakalı literatürde çok sayıda kompleksi bulunmaktadır (Lin ve diğ., 2009).

Pirazin-2,3-dikarboksilik asit ve onun dianyonu çok boyutlu kafes yapılı bileşiklerin oluşturulmasında oldukça uygun bir yapıya sahiptir. Sahip olduğu komşu iki karboksilat grubundaki oksijen atomları ve pirazin halkasındaki azot atomları onu çok fonksiyonlu ilginç bir ligant haline getirmektedir. Bu anlamda geçiş metallerine ilaveten potasyum, kalsiyum, magnezyum, sodyum ve sezyum kompleksleri de literatürde mevcuttur (Tombul ve diğ., 2008).

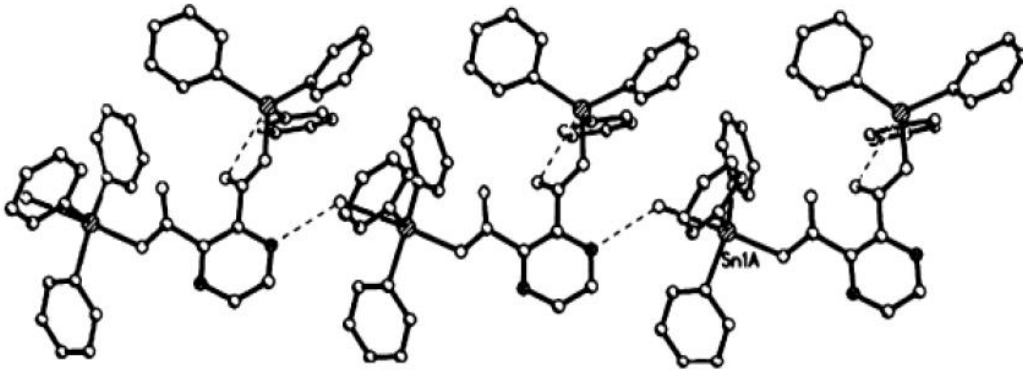
1.4.1 Literatürde yer alan bazı pirazin-2,3-dikarboksilik asit kompleksleri

2008 yılında yapılan bir çalışmada iki tane pirazin-2,3-dikarboksilato ligantı içeren yeni kompleks sentezlenmiştir. Sentezlenen bu yeni $[\text{Cu}(\text{pzdc})(\text{H}_2\text{O})(\text{en})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (en: etilendiamin) ve $[\text{Cu}(\text{pzdc})(\text{H}_2\text{O})(\text{dmpen})_2]$ (dmpen: 2,2-dimetilpropan-1,3-diamin) komplekslerinde pirazin-2,3-dikarboksilato ligantı karboksil oksijeninden tek dişli olarak Cu(II) iyonuna koordine olmakta, akua ve diğer nötral ligantlarla koordinasyon sayısı altıya ulaşmaktadır (**Şekil 1.41**). Nötral ligantlar etilendiamin ve 2,2-dimetilpropan-1,3-diamin sırasıyla beş ve altı üyeli halka meydana getirerek, çift dişli olarak Cu(II) iyonuna koordine olmaktadır. Elde edilen monomerik komplekslerin geometrisi bozulmuş oktahedraldir. Pirazin-2,3-dikarboksilato ligantının tek dişli bağlanma modunu içeren ilk kompleksler bu çalışma ile literatüre kazandırılmıştır.



Şekil 1.41. $[\text{Cu}(\text{pzdc})(\text{H}_2\text{O})(\text{en})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (a) ve $[\text{Cu}(\text{pzdc})(\text{H}_2\text{O})(\text{dmpen})_2]$ (b) komplekslerinin moleküler yapısı (Yeşilel ve diğ., 2008a)

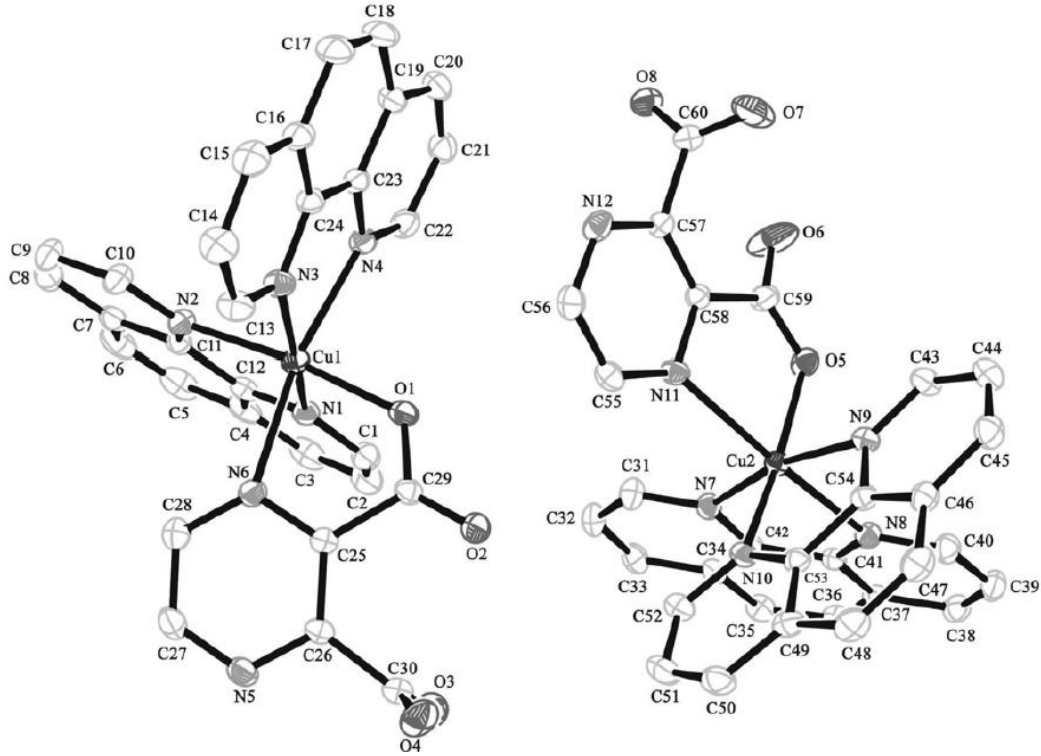
$\{[\text{Ph}_3\text{Sn}(\text{pzdc})\text{SnPh}_3]_2(\text{H}_2\text{O})\}_n$ kompleksinde pirazin-2,3-dikarboksilato ligandı kalay iyonları arasında köprü ligandı olarak davranmıştır (Şekil 1.42). Karboksilat gruplarındaki oksijen atomlarından tek dişli olarak bağlanarak bis- tek dişli bağlanma modu sergilemiştir.



Şekil 1.42. $\{[\text{Ph}_3\text{Sn}(\text{pzdc})\text{SnPh}_3]_2(\text{H}_2\text{O})\}_n$ kompleksinin yapısı (Yin ve diğ., 2007)

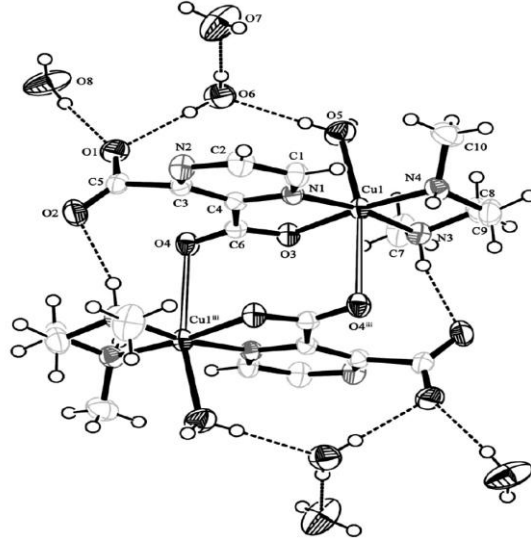
Yapılan başka bir çalışmada Cu(II) iyonunun pirazin-2,3-dikarboksilik asit ile karışık ligantlı iki kompleksi sentezlenmiştir. Sentezlenen $[\text{Cu}_2(\text{pzdc})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{dmen})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve $[\text{Cu}(\text{pzdc})(\text{phen})_2] \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$ komplekslerinde pirazin-2,3-dikarboksilato ligandı karboksil oksijeni ve komşu halka azotu üzerinden çift dişli olarak Cu(II) iyonuna koordine olmaktadır. $[\text{Cu}(\text{pzdc})(\text{phen})_2] \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$ kompleksi monomerik bir yapıya sahipken, $[\text{Cu}_2(\text{pzdc})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{dmen})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ kompleksi dimerik bir yapıya sahiptir. Kompleksler bozulmuş oktahedral geometriye sahiptir.

[Cu(pzdc)(phen)₂]-5,5H₂O kompleksinin bozulmuş oktahedral geometrisi, çift dişli pirazin-2,3-dikarboksilato ligantından gelen karboksil oksijen atomu ile halka azot atomu ve iki tane 1,10-fenantrolin ligantından gelen dört azot atomu ile tamamlanmaktadır (Şekil 1.43).



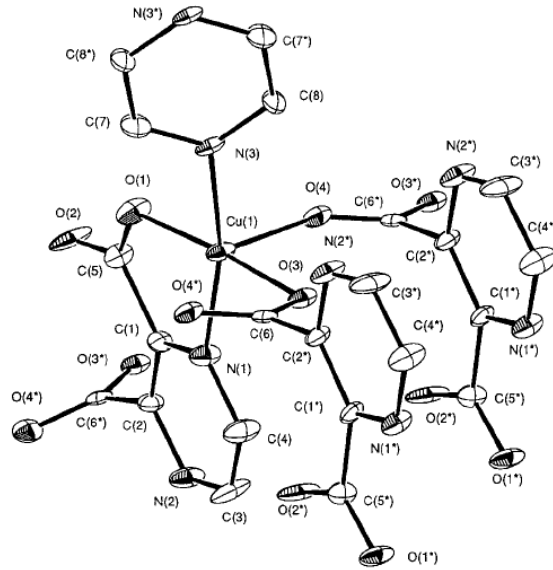
Şekil 1.43. [Cu(pzdc)(phen)₂]-5,5H₂O kompleksinin moleküler yapısı

[Cu₂(pzdc)₂(H₂O)₂(dmen)₂]-6H₂O kompleksi iki merkezlidir ve pirazin-2,3-dikarboksilato ligantı iki metal atomu arasında üç dişli köprü ligantı olarak davranmaktadır. Pirazin-2,3-dikarboksilato ligantı Cu(II) iyonuna, pirazin halkasındaki azot atomu ve karboksil oksijeninden çift dişli olarak koordine olurken, diğer Cu(II) iyonuna aynı karboksil grubundaki diğer oksijenden tek dişli olarak bağlanmaktadır (Şekil 1.44). N,N'-dimetiletildiamin ligantı ise çift dişli olarak azot atomlarından Cu(II) iyonuna koordine olmaktadır. Kompleks bozulmuş oktahedral geometriye sahiptir.



Şekil 1.44. $[\text{Cu}_2(\text{pzdc})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{dmen})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin moleküler yapısı (Yeşilel ve diğ., 2008b)

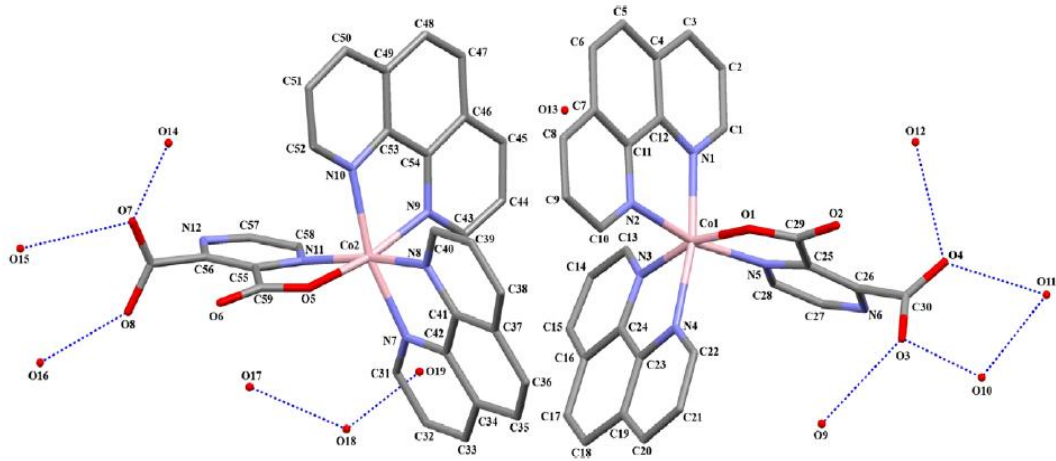
Sentezlenen polimerik $[\text{Cu}_2(\text{pzdc})_2(\text{pyz})]_n$ kompleksinde bir Cu(II) iyonuna üç tane pirazin-2,3-dikarboksilato ligandı ve bir tane pirazin ligandı bağlanmaktadır. Bir pirazin-2,3-dikarboksilato ligandı karboksilat oksijenlerinden biri ve komşu azot atomu üzerinden çift dişli olarak Cu(II) iyonuna koordine olurken, diğer pirazin-2,3-dikarboksilato ligantları tek dişli olarak karboksilat oksijenlerinden Cu(II) iyonuna koordine olmaktadır (Şekil 1.45). Ayrıca bir pirazin ligandı da azot atomundan tek dişli olarak koordine olarak Cu(II) iyonu etrafındaki koordinasyon sayısı beş olmakta ve kompleks bozulmuş kare piramidal geometriye sahip olmaktadır.



Şekil 1.45. Polimerik $[\text{Cu}_2(\text{pzdc})_2(\text{pyz})]_n$ kompleksinin kristal yapısı (Kondo ve diğ., 1999)

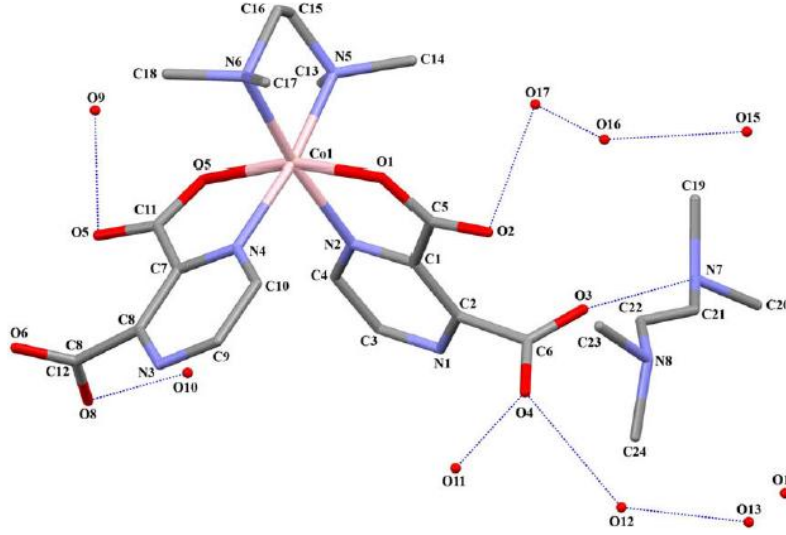
Pirazin-2,3-dikarboksilat anyonunun 1,10-fenantrolin (phen), N,N,N',N'-tetrametiletilendiamin (tmen) ve 2,2-dimetilpropan-1,3-diamin (dmpen) ligantlarıyla oluşturduğu üç yeni Co kompleksi 2010 yılında literatüre kazandırılmıştır. Sentezlenen $[\text{Co}(\text{pzdc})(\text{phen})_2]_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$, $(\text{H}_2\text{tmen})[\text{Co}(\text{pzdc})_2(\text{tmen})] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ve $[\text{Co}(\text{CO}_3)(\text{dmpen})_2](\text{pzdc})_{0,5} \cdot \text{H}_2\text{O}$ komplekslerinin yapısı elementel analiz, termik analiz, IR spektroskopisi, UV-Vis spektroskopisi ve X-ışınları tek kristal çalışmaları ile aydınlatılmıştır.

$[\text{Co}(\text{pzdc})(\text{phen})_2]_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ ve $(\text{H}_2\text{tmen})[\text{Co}(\text{pzdc})_2(\text{tmen})] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ komplekslerinde pirazin-2,3-dikarboksilato ligantı karboksilat grubundaki oksijen atomu ve pirazin halkasındaki komşu azot atomu üzerinden çift dişli olarak Co(II) iyonuna koordine olmakta ve bozulmuş oktahedral geometri meydana gelmektedir (**Şekil 1.46**).



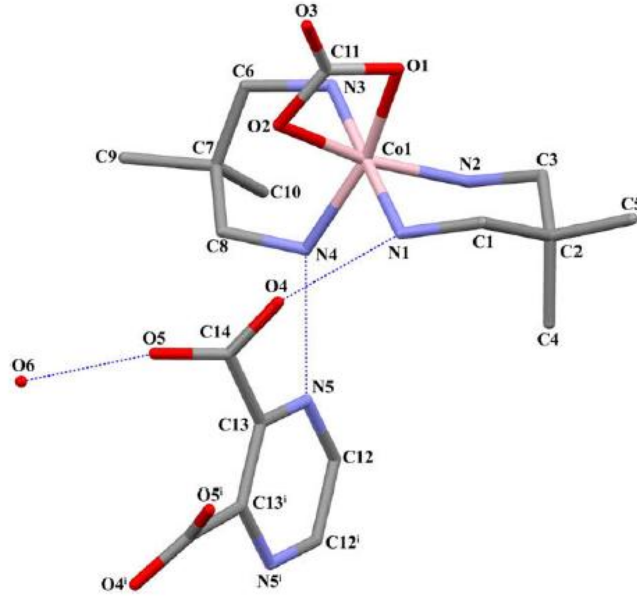
Şekil 1.46. $[\text{Co}(\text{pzdc})(\text{phen})_2]_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin kristal yapısı

$(\text{H}_2\text{tmen})[\text{Co}(\text{pzdc})_2(\text{tmen})] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ kompleksinde N,N,N',N'-tetrametiletilendiamin (tmen) ligantı kimyasal olarak farklı fonksiyonlar göstermektedir. Bir taraftan Co(II) iyonuna çift dişli olarak koordine olurken, diğer taraftan protonlanarak tamamlayıcı iyon olarak davranmaktadır (**Şekil 1.47**).



Şekil 1.47. $(\text{H}_2\text{tmen})[\text{Co}(\text{pzdc})_2(\text{tmen})]\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin kristal yapısı

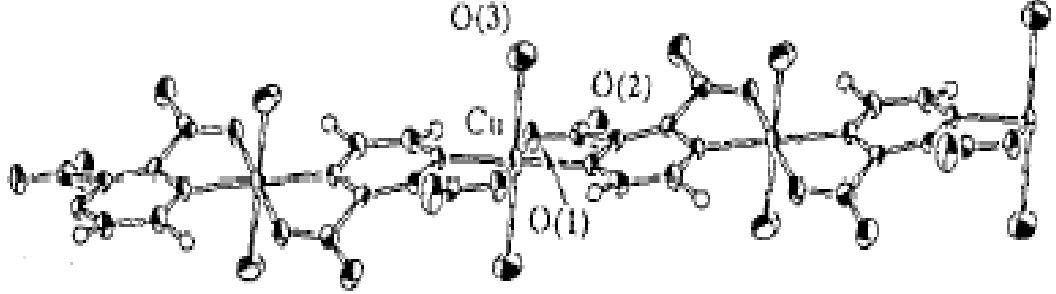
$[\text{Co}(\text{CO}_3)(\text{dmpen})_2](\text{pzdc})_{0,5}\cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinde iki tane 2,2-dimetilpropan-1,3-diamin (dmpen) ligandı çift dişli olarak iki azot atomu üzerinden ve karbonato ligandı da çift dişli olarak iki oksijen atomu üzerinden Co(III) iyonuna koordine olarak bozulmuş oktahedral geometri meydana gelmektedir. Pirazin-2,3-dikarboksilat anyonu ise **Şekil 1.48**'de de görüldüğü gibi tamamlayıcı iyon olarak davranmaktadır.



Şekil 1.48. $[\text{Co}(\text{CO}_3)(\text{dmpen})_2](\text{pzdc})_{0,5}\cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinin kristal yapısı (Yeşilel ve diğ., 2010b)

Başka bir çalışmada bir boyutlu polimerik $\{[\text{Cu}(\text{pzdc})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ kompleksi sentezlenmiş ve yapısı aydınlatılmıştır. Komplekte pirazin-2,3-dikarboksilato ligandı karboksil grubundaki oksijen ve komşu halka azotu üzerinden çift dişli olarak bir Cu(II) iyonuna bağlanırken, diğer karboksil grubu oksijeni ve

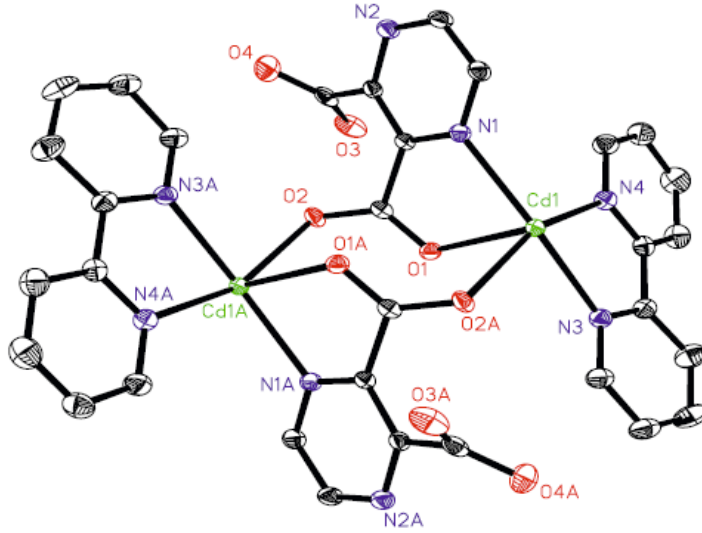
komşu halka azotu üzerinden çift dişli olarak komşu Cu(II) iyonuna koordine olmaktadır (Şekil 1.49). Cu(II) iyonlarına iki akua ligantı daha koordine olarak koordinasyon sayısı altı olmakta ve bozulmuş oktahedral geometri oluşmaktadır. Oluşan bir boyutlu polimerik zincirler hidrojen bağlarıyla birbirine bağlanmaktadır.



Şekil 1.49. Polimerik {[Cu(pzdc)(H₂O)₂]·2H₂O}_n kompleksinin kristal yapısı (Okubo ve diğ., 1997)

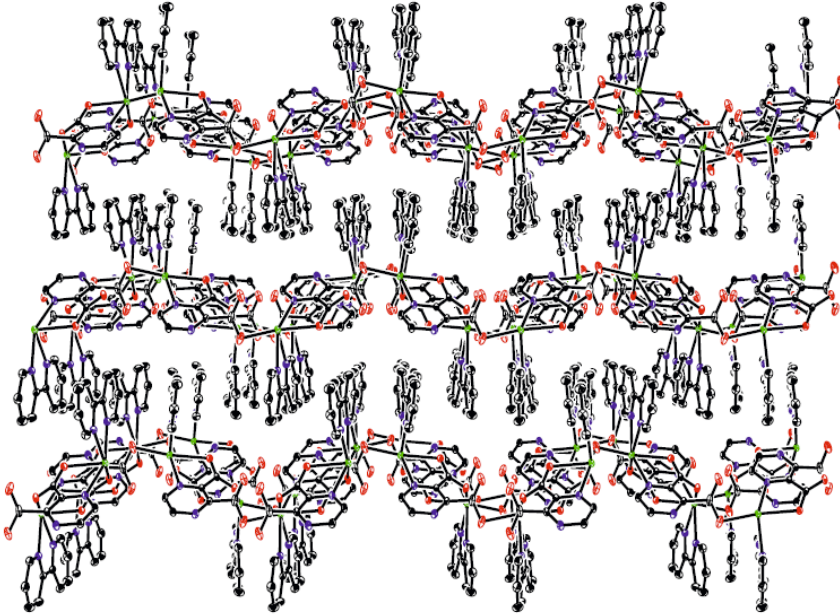
2008 yılında yapılan bir çalışmada üç boyutlu yeni bir koordinasyon polimeri sentezlenmiş ve sentezlenen bu [Cd(pzdc)(bipy)]_n kompleksinin yapısı (bipy: 2,2'-bipiridin) elementel analiz, IR spektroskopisi ve X-ışınları tek kristal çalışmaları ile aydınlatılmıştır. İki boyutlu tabakaların güçlü $\pi \cdots \pi$ etkileşimleriyle paketlenmesi sonucu ilginç özelliklere sahip üç boyutlu fermuar benzeri moleküler yapı meydana gelmiştir.

[Cd(pzdc)(bipy)]_n kompleksinin asimetric birim hücresi bir tane Cd(II) iyonu, bir tane pirazin-2,3-dikarboksilato ligantı ve bir tane 2,2'-bipiridin ligantından oluşmaktadır. Sentezlenen komplekste pirazin-2,3-dikarboksilato ligantı ilginç bir bağlanma modu göstermektedir. İki numaralı karboksil grubundaki oksijen ve komşu halka azotu üzerinden çift dişli olarak Cd(II) iyonuna koordine olurken, aynı karboksil grubundaki diğer oksijen ve üç numaralı karboksil grubundaki bir oksijen üzerinden tek dişli olarak farklı iki Cd(II) iyonuna daha koordine olmaktadır. İki numaralı karboksil grubu iki komşu Cd(II) iyonu arasında köprü görevi görmektedir. Pirazin-2,3-dikarboksilato ligantı hem iki dişli hem de tek dişli koordinasyon modlarında üç ayrı Cd(II) iyonuna bağlanmaktadır (Şekil 1.50). Bu ligantın bu şekildeki bir bağlanma moduna rastlanılmamıştır. İki pirazin-2,3-dikarboksilato ligantına ait iki numaralı karboksil gruplarının Cd(bipy) çiftleri arasında köprü görevi görmesiyle iki merkezli [Cd₂(pzdc)₂(bipy)₂] alt birimleri oluşmaktadır. Bu alt birimler pirazin-2,3-dikarboksilato ligantlarına ait üç numaralı karboksil grupları ile birbirine bağlanarak iki boyutlu bir tabaka meydana gelmektedir.



Şekil 1.50. Polimerik $[\text{Cd}(\text{pzdc})(\text{bipy})]_n$ kompleksinde iki merkezli $[\text{Cd}_2(\text{pzdc})_2(\text{bipy})_2]$ alt birimlerinin yapısı

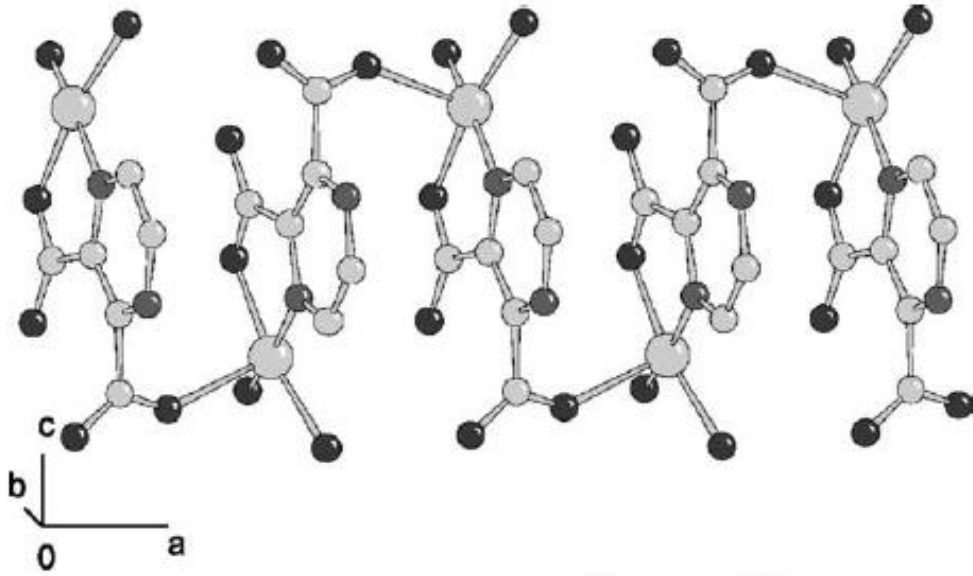
$[\text{Cd}(\text{pzdc})(\text{bipy})]_n$ kompleksinin polimerik yapısında bulunan iki boyutlu tabakalar hemen hemen birbirine paraleldir. Komşu tabakalar bir fermuar şeklinde paketlenmiştir. Yan yana bulunan 2,2'-bipiridin moleküllerinin aromatik grupları arasındaki $\pi \cdots \pi$ etkileşimleri üç boyutlu yapının oluşmasına neden olmaktadır. Ayrıca pirazin-2,3-dikarboksilato ligandındaki karbon ve oksijen atomları arasındaki güçlü hidrojen bağı etkileşimleri komşu tabakaları birbirine bağlamaktadır. Hidrojen bağı ve $\pi \cdots \pi$ etkileşimleri ile kompleksin kararlılığı artmakta ve **Şekil 1.51**'de görülen üç boyutlu fermuar benzeri yapı oluşmaktadır.



Şekil 1.51. $[\text{Cd}(\text{pzdc})(\text{bipy})]_n$ kompleksinin üç boyutlu yapısı (Ma ve diğ., 2008)

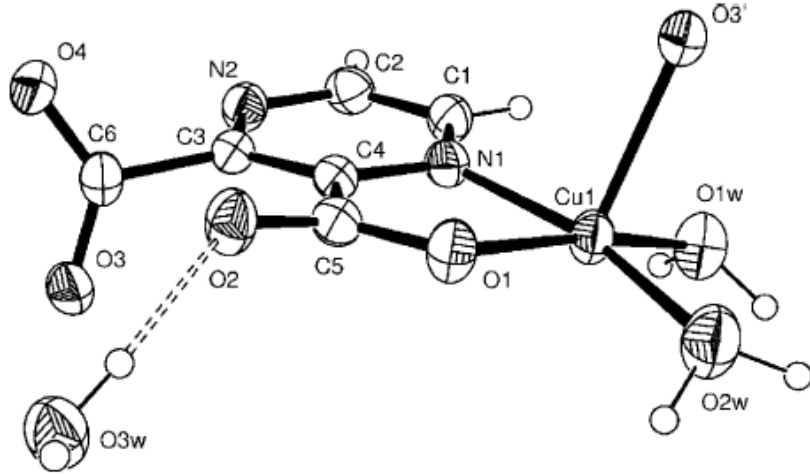
Pirazin-2,3-dikarboksilato ligantının çok farklı bağlanma modları mümkündür. Karboksilat oksijenlerinden biri ve komşu halka azotu üzerinden bir metal atomuna çift dişli olarak koordine olurken, diğer karboksilat grubuna bağlı oksijen atomundan da tek dişli olarak komşu metal atomuna koordine olması ve bu şekilde üç dişli bir köprü ligantı olarak davranması en yaygın görülen bağlanma şeklidir (Yeşilel ve diğ., 2008a).

Bu yönde yapılan çalışmaların birinde $[\text{Cu}(\text{pzdc})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksi elde edilmiş ve kompleksin bir boyutlu polimerik sonsuz sinüs eğrisi şeklinde bir zincir yapısına sahip olduğu belirlenmiştir (Şekil 1.52).



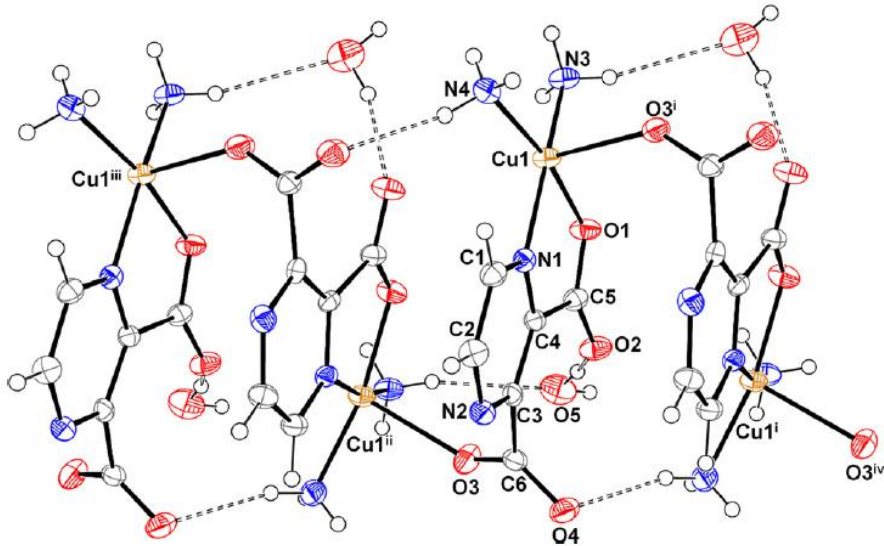
Şekil 1.52. $[\text{Cu}(\text{pzdc})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinin polimerik zincir yapısı

$[\text{Cu}(\text{pzdc})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinde pirazin-2,3-dikarboksilato ligantı karboksilat oksijenlerinden biri ve komşu halka azotu üzerinden bir Cu(II) iyonuna çift dişli olarak koordine olurken, diğer karboksilat grubuna bağlı oksijen atomundan da tek dişli olarak komşu Cu(II) iyonuna koordine olmaktadır (Şekil 1.53). Ayrıca iki akua ligantı daha Cu(II) iyonuna koordine olarak merkez iyon etrafındaki koordinasyon sayısı beş olmaktadır.



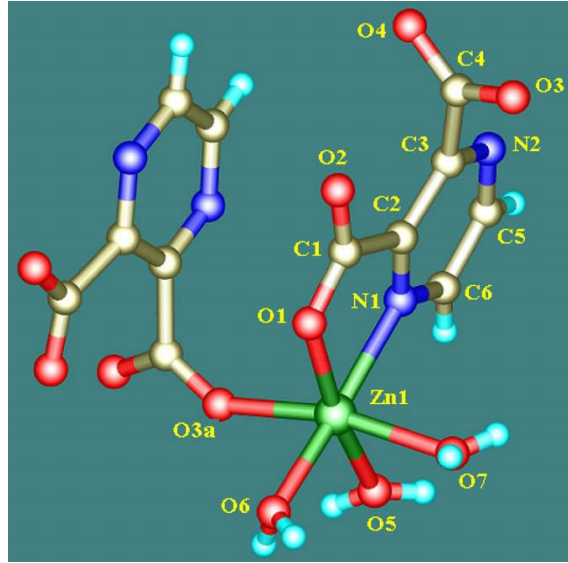
Şekil 1.53. $[\text{Cu}(\text{pzdc})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinin tekrarlanan zincir biriminin yapısı (Konar ve diğ., 2004)

2011 yılında sentezlenen polimerik $\{[\text{Cu}(\text{pzdc})(\text{NH}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ kompleksinin asimetrik biriminde bir tane Cu(II) iyonu, bir tane pirazin-2,3-dikarboksilato ligandı ve iki tane amin ligandı yer almaktadır. Pirazin-2,3-dikarboksilato ligandı Cu(II) iyonlarına karboksilat gruplarındaki iki oksijen atomundan ve halka azotundan bağlanmaktadır. Bir karboksilat oksijeni ve komşu halka azotu üzerinden bir Cu(II) iyonuna çift dişli olarak koordine olurken, diğer karboksilat grubundaki bir oksijen üzerinden de komşu Cu(II) iyonuna tek dişli olarak koordine olmaktadır (Şekil 1.54). Cu(II) iyonuna iki amin ligandı daha azot atomu üzerinden koordine olarak bozulmuş kare piramidal geometriye sahip bir kompleks elde edilmiştir.



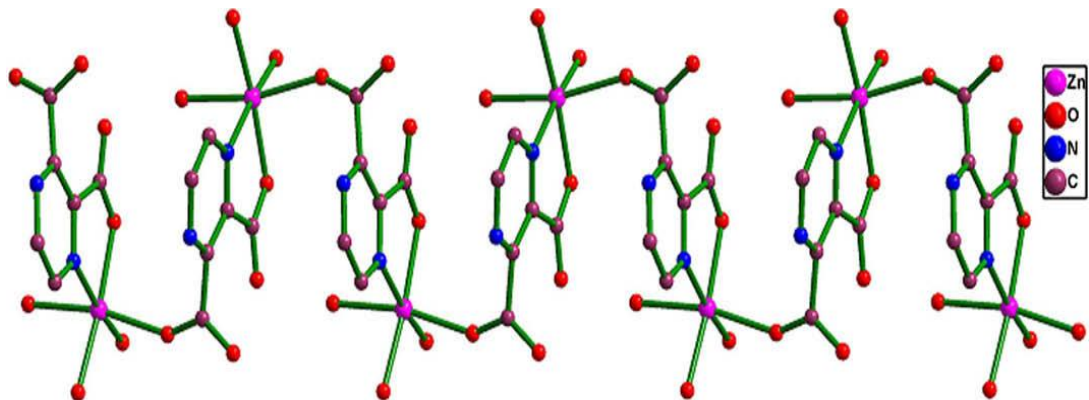
Şekil 1.54. $\{[\text{Cu}(\text{pzdc})(\text{NH}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ kompleksinin polimerik zincir yapısı (Taşcıoğlu ve diğ., 2011)

Yapılan başka bir çalışmada pirazin-2,3-dikarboksilato ligandı içeren üç yeni kompleks sentezlenmiş ve yapıları farklı teknikler kullanılarak aydınlatılmıştır. Birinci komplekste pirazin-2,3-dikarboksilato ligandı karboksilat oksijenlerinden biri ve komşu halka azotu üzerinden bir Zn(II) iyonuna çift dişli olarak koordine olurken, diğer karboksilat grubuna bağlı oksijen atomundan da tek dişli olarak komşu Zn(II) iyonuna koordine olmaktadır (Şekil 1.55). Ayrıca üç akua ligandı daha Zn(II) iyonuna koordine olarak merkez iyon etrafındaki koordinasyon sayısı altı olmaktadır.



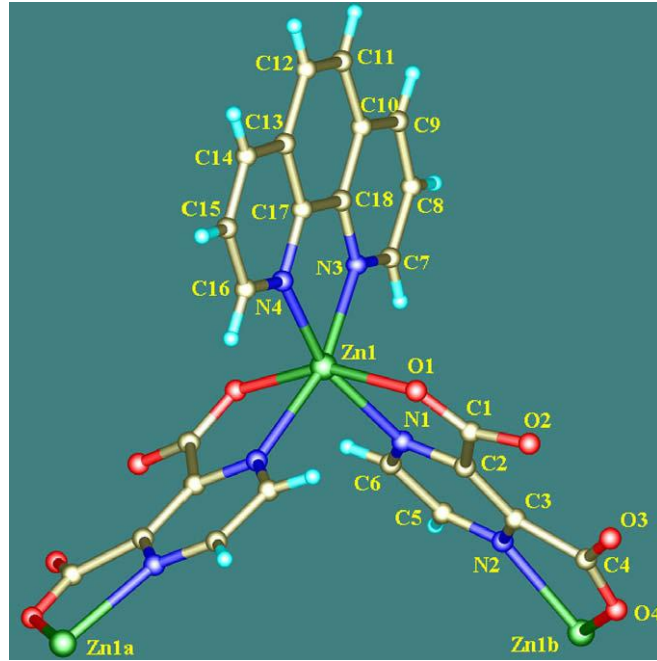
Şekil 1.55. Polimerik $[Zn(pzdc) \cdot 3H_2O] \cdot H_2O$ kompleksinin tekrarlanan zincir biriminin yapısı

$[Zn(pzdc) \cdot 3H_2O] \cdot H_2O$ kompleksinde pirazin-2,3-dikarboksilato ligantının köprü ligandı olarak davranması sonucu kare dalga benzeri bir boyutlu polimerik zincir meydana gelmiştir (Şekil 1.56).



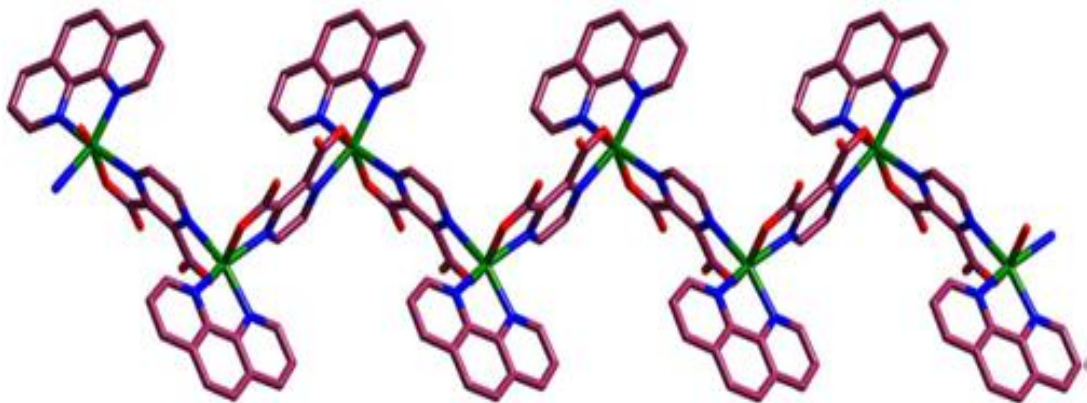
Şekil 1.56. Polimerik $[Zn(pzdc) \cdot 3H_2O] \cdot H_2O$ kompleksinin bir boyutlu kare dalga benzeri zincir yapısı

Üçüncü komplekste ise pirazin-2,3-dikarboksilato ligandı karboksilat oksijenlerinden biri ve komşu halka azotu üzerinden bir Zn(II) iyonuna çift dişli olarak koordine olurken, diğer karboksilat oksijenlerinden biri ve komşu halka azotu üzerinden de bir Zn(II) iyonuna çift dişli olarak koordine olmaktadır (Şekil 1.59). Ayrıca bir Zn(II) iyonuna çift dişli 1,10-fenantrolin ligandı daha koordine olarak merkez iyon etrafındaki koordinasyon sayısı altı olmaktadır.



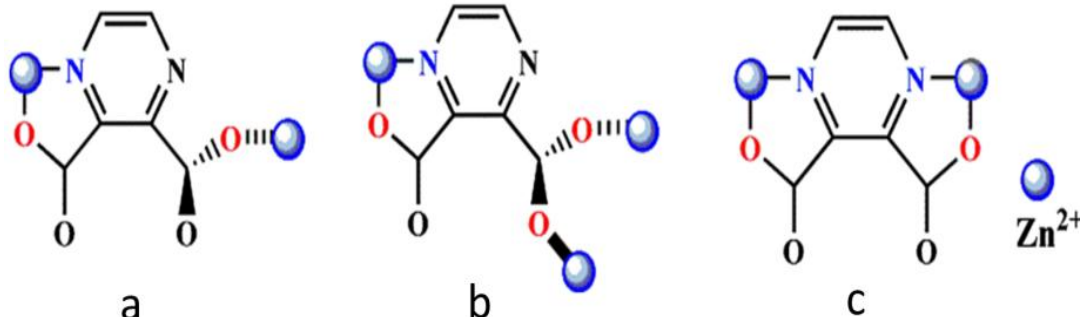
Şekil 1.59. Polimerik $[Zn(pzdc)(phen)·4H_2O]_n$ kompleksinin tekrarlanan zincir biriminin yapısı

$[Zn(pzdc)(phen)·4H_2O]_n$ kompleksinde pirazin-2,3-dikarboksilato ligantının köprü ligandı olarak davranması sonucu zikzak benzeri bir boyutlu polimerik zincir meydana gelmiştir (Şekil 1.60).



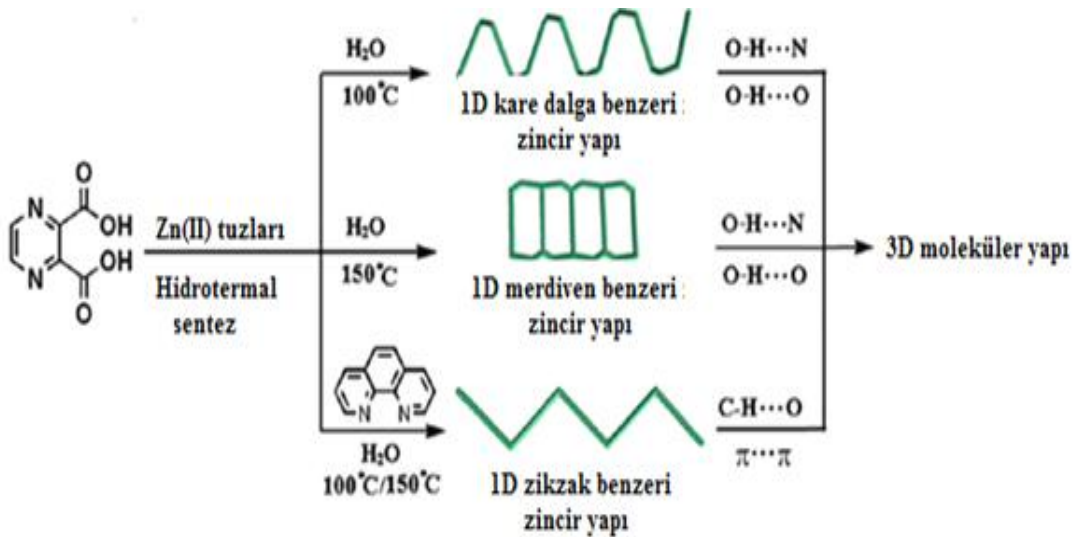
Şekil 1.60. Polimerik $[Zn(pzdc)(phen)·4H_2O]_n$ kompleksinin bir boyutlu zikzak benzeri zincir yapısı

Üç komplekste de Zn(II) iyonları etrafındaki koordinasyon sayısı altıdır ve bozulmuş oktahedral geometri meydana gelmiştir. Bu komplekslerde bulunan pirazin-2,3-dikarboksilato ligantlarının Zn(II) iyonlarına bağlanma modları Şekil 1.61'de topluca gösterilmiştir. Zn(II) iyonları etrafındaki koordinasyon boşluğu diğer ligantlar tarafından doldurulmuştur.



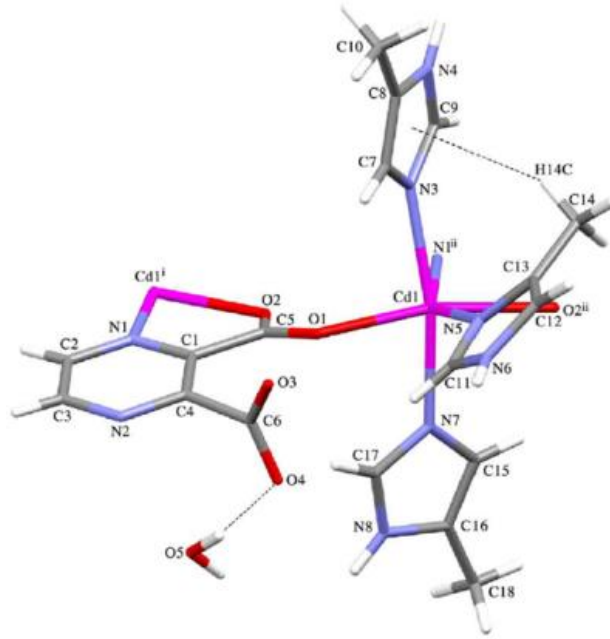
Şekil 1.61. $[Zn(pzdc) \cdot 3H_2O] \cdot H_2O$ (a), $[Zn_2(pzdc)_2 \cdot 4H_2O] \cdot 2,5H_2O$ (b) ve $[Zn(pzdc)(phen) \cdot 4H_2O]_n$ (c) komplekslerinde pirazin-2,3-dikarboksilato ligantlarının bağlanma modları

Yapılan bu çalışmada Zn(II) iyonu ile pirazin-2,3-dikarboksilik asit farklı hidrotermal şartlarda reaksiyona sokularak bir boyutlu farklı zincir yapılarına sahip üç yeni kompleks elde edilmiştir (Şekil 1.62). Elde edilen komplekslerde hidrojen bağları (O-H...O, O-H...N ve C-H...O gibi) ve $\pi \cdots \pi$ etkileşimleri ile üç boyutlu moleküler yapı oluşmaktadır.



Şekil 1.62. $[Zn(pzdc) \cdot 3H_2O] \cdot H_2O$, $[Zn_2(pzdc)_2 \cdot 4H_2O] \cdot 2,5H_2O$ ve $[Zn(pzdc)(phen) \cdot 4H_2O]_n$ komplekslerinde üç boyutlu moleküler ağın oluşum süreci (Lin ve diğ., 2009)

2010 yılında yapılan bir çalışmada pirazin-2,3-dikarboksilato ligantının farklı bir bağlanma modunu içeren bir boyutlu $\{[\text{Cd}(\text{pzdc})(4\text{-mim})(5\text{-mim})_2] \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}\}_n$ kompleksi sentezlenmiştir. Pirazin-2,3-dikarboksilato ligantının köprü ligantı olarak davrandığı komplekste Cd(II) iyonu bozulmuş oktahedral geometriye sahiptir. Her bir Cd(II) iyonuna iki oksijen ve dört azot atomu koordine olmaktadır. Bu azot atomlarından biri 4-metilimidazol ligantı, ikisi 5-metilimidazol ligantı ve kalanı da pirazin-2,3-dikarboksilato ligantına aittir. Oksijen atomları da pirazin-2,3-dikarboksilato ligantındaki karboksil gruplarında yer almaktadır (Şekil 1.63). Pirazin-2,3-dikarboksilato ligantı karboksilat oksijenlerinden biri ve komşu halka azotu üzerinden bir Cd(II) iyonuna çift dişli olarak koordine olurken, aynı karboksilat grubundaki diğer oksijen atomundan da diğer Cd(II) iyonuna tek dişli koordine olarak üç dişli bir köprü ligantı olarak davranmaktadır.

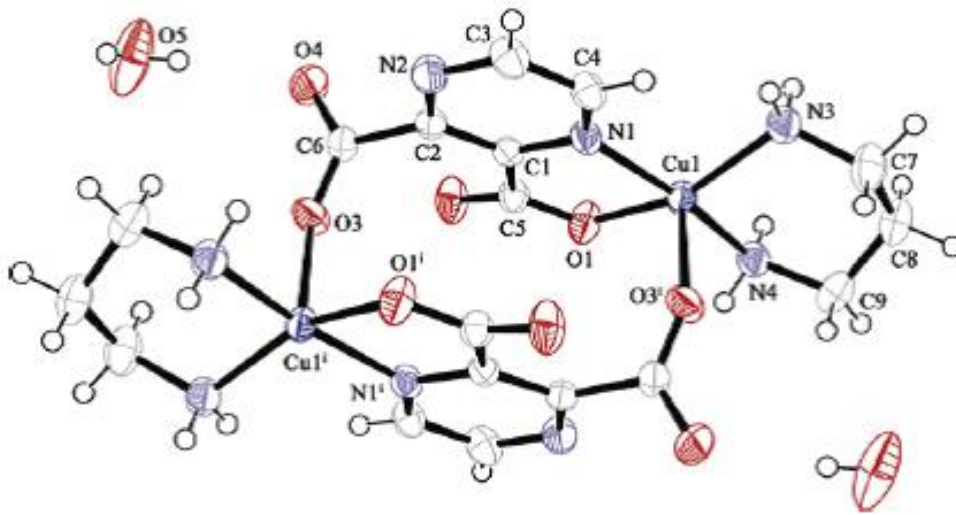


Şekil 1.63. $\{[\text{Cd}(\text{pzdc})(4\text{-mim})(5\text{-mim})_2] \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}\}_n$ kompleksinin kristal yapısı

Pirazin-2,3-dikarboksilato ligantının literatürde çok sayıda farklı bağlanma modu yer alırken, bu şekilde bağlanma modu pek bilinmemektedir. Bu çalışmanın diğer bir özelliği de 4(5)-metilimidazol ligantının aynı koordinasyon küresinde iki farklı bağlanma tipi göstermesidir. Bunun örneği yalnızca bağlanma izomerliğinde görülmektedir (Yeşilel ve diğ., 2010a).

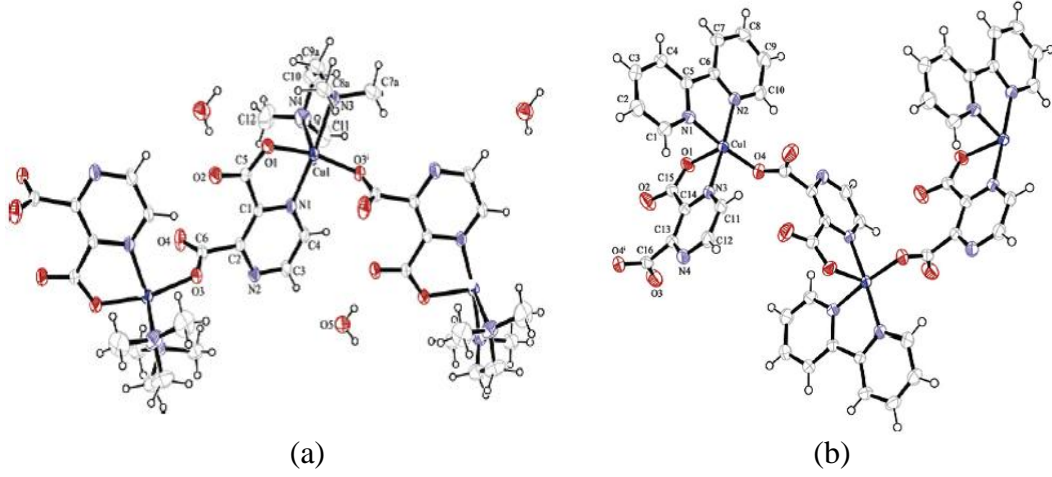
Yapılan başka bir çalışmada Cu(II) iyonunun pirazin-2,3-dikarboksilik asit ile karışık ligantlı üç kompleksi sentezlenmiştir. İkincil ligant olarak verici atomları azot olan çift dişli 1,3-propandiamin (pen), N,N,N',N'-tetrametiletildiamin (tmen) ve

2,2'-bipiridin (bipy) kullanılmıştır. Sentezlenen $[\text{Cu}_2(\mu\text{-pzdc})_2(\text{pen})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\{[\text{Cu}(\mu\text{-pzdc})(\text{tmen})]\cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ ve $\{[\text{Cu}(\mu\text{-pzdc})(\text{bipy})]\cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ komplekslerinin yapıları elementel analiz, termik analiz, manyetik duyarlılık, UV-Vis spektroskopisi, IR spektroskopisi ve X-ışınları tek kristal çalışmaları ile aydınlatılmıştır. Bunlardan $[\text{Cu}_2(\mu\text{-pzdc})_2(\text{pen})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksi iki merkezlidir ve kompleksin yapısında bulunan pirazin-2,3-dikarboksilato ligandı üç dişli köprü ligandı olarak davranmaktadır. Literatürde bu ligandın çok merkezli çok fazla metal kompleksi olmasına rağmen ilk iki merkezli kompleks bu çalışmada sentezlenmiştir. Pirazin-2,3-dikarboksilato ligandı Cu(II) iyonuna pirazin halkasındaki azot atomu ve karboksil oksijeninden çift dişli olarak koordine olurken, diğer Cu(II) iyonuna komşu karboksil oksijeninden bağlanmaktadır. 1,3-propandiamin (pen) ligandı ise çift dişli olarak azot atomlarından koordine olmaktadır. Kompleks bozulmuş kare piramidal geometriye sahiptir (Şekil 1.64).



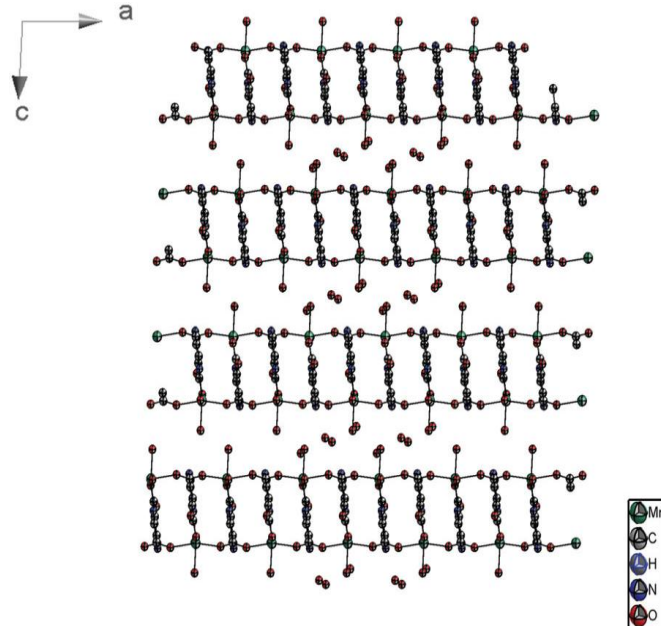
Şekil 1.64. $[\text{Cu}_2(\mu\text{-pzdc})_2(\text{pen})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin kristal yapısı

Çok merkezli $\{[\text{Cu}(\mu\text{-pzdc})(\text{tmen})]\cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ ve $\{[\text{Cu}(\mu\text{-pzdc})(\text{bipy})]\cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ polimerik komplekslerinde de pirazin-2,3-dikarboksilato ligandı köprü ligandı olarak davranmaktadır. Pirazin halkasındaki azot atomu ve karboksilat oksijeni ile Cu(II) iyonlarından birine çift dişli koordine olurken, komşu Cu(II) iyonuna ise diğer karboksilat grubuna ait oksijen atomuyla tek dişli olarak koordine olmaktadır (Şekil 1.65). Bu bağlanma modu bu ligandın en yaygın görülen bağlanma modudur. Her bir Cu(II) iyonunda bozulmuş kare piramidal geometri çift dişli N,N,N',N'-tetrametiletilendiamin (tmen) ve 2,2'-bipiridin (bipy) ligantlarıyla tamamlanmaktadır.



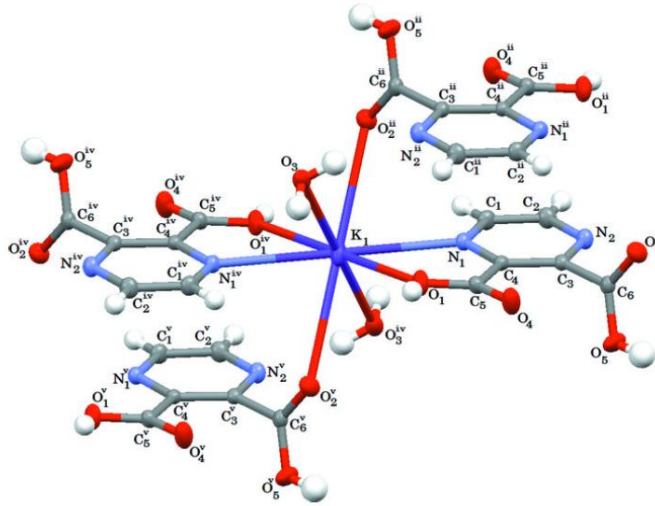
Şekil 1.65. $\{[Cu(pzdc)(tmen)] \cdot H_2O\}_n$ (a) ve $\{[Cu(pzdc)(bipy)] \cdot H_2O\}_n$ (b) komplekslerinin kristal yapısı (Yeşilel ve diğ., 2009)

2010 yılında yapılan farklı bir çalışmada $\{[Mn(pzdc)(H_2O)_2] \cdot 2H_2O\}_n$ kompleksi sentezlenmiştir. Sentezlenen komplekste Mn(II) iyonuna bir azot atomu ve beş oksijen atomu koordine olmakta ve bozulmuş oktahedral geometri meydana gelmektedir. Her bir pirazin-2,3-dikarboksilato ligandı üç tane Mn(II) iyonuna koordine olmaktadır. Pirazin-2,3-dikarboksilato ligantlarının koordinasyonu bir boyutlu merdiven benzeri polimer oluşumuna neden olmaktadır (**Şekil 1.66**). Kompleksin kristal yapısı, üç boyutlu moleküler yapının oluşumunda hidrojen bağı ve kovalent bağların etkili olduğunu göstermektedir.



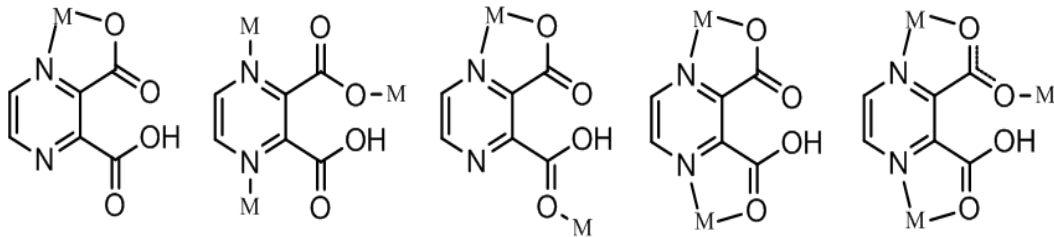
Şekil 1.66. $\{[Mn(pzdc)(H_2O)_2] \cdot 2H_2O\}_n$ kompleksinde merdiven benzeri zincirli yapı (Eshtiagh-Hosseini ve diğ., 2010)

Diğer bir çalışmada polimerik $[K(C_6H_3N_2O_4)(C_6H_4N_2O_4)(H_2O)_2]_n$ kompleksi sentezlenmiştir. Kompleksin birim ünitesi bir tane potasyum katyonu, bir tane hidrojen pirazin-2,3-dikarboksilat anyonu, bir tane pirazin-2,3-dikarboksilik asit molekülü ve iki tane su molekülünden oluşmaktadır. Hem anyon hem de asit molekülü iki potasyum katyonunu birbirine bağlamaktadır. **Şekil 1.67**'de de görüldüğü gibi her bir potasyum katyonuna pirazin-2,3-dikarboksilik asit karboksil oksijeni ve komşu halka azotu üzerinden çift dişli, hidrojen pirazin-2,3-dikarboksilat anyonu ise karboksil oksijeninden tek dişli ve iki tane akua ligantı oksijen üzerinden tek dişli bağlanarak merkez iyonunun koordinasyon sayısının sekiz olduğu farklı bir kompleks meydana gelmiştir.



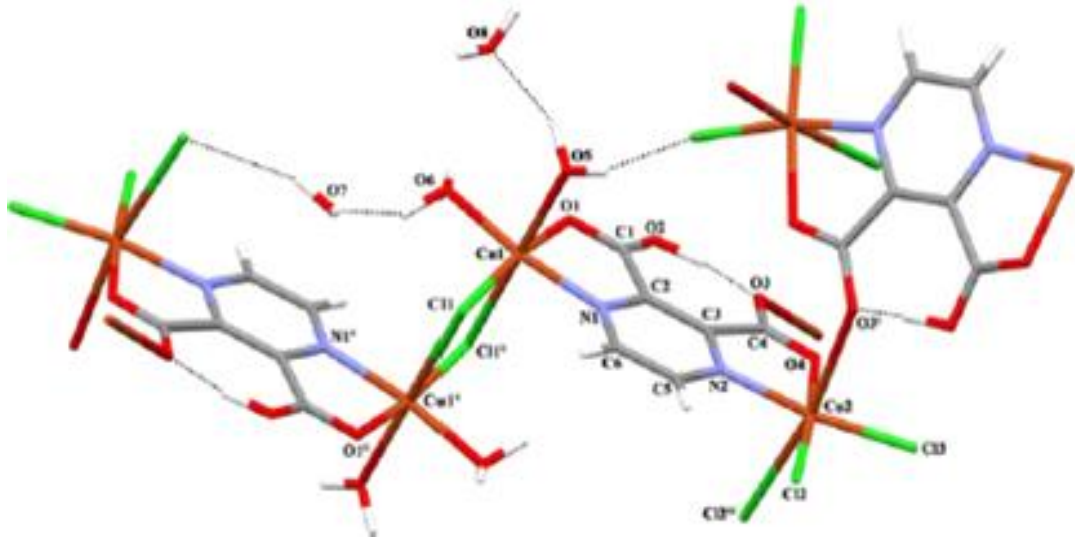
Şekil 1.67. Polimerik $[K(C_6H_3N_2O_4)(C_6H_4N_2O_4)(H_2O)_2]_n$ kompleksinin kristal yapısı (Tombul ve diğ., 2008)

Pirazin-2,3-dikarboksilik asit farklı pH değerlerinde bir protonunu vererek monoanyonik forma ve iki protonunu vererek dianyonik forma dönüşmektedir. Bu şekilde metal iyonlarına çok farklı şekillerde koordine olabilmekte ve ilginç bağlanma modları oluşabilmektedir (**Şekil 1.68**). Dianyonik formuna kıyasla monoanyonik formunun bulunduğu kompleksler pek yaygın değildir.



Şekil 1.68. Hidrojen pirazin-2,3-dikarboksilato ligantının çeşitli bağlanma modları

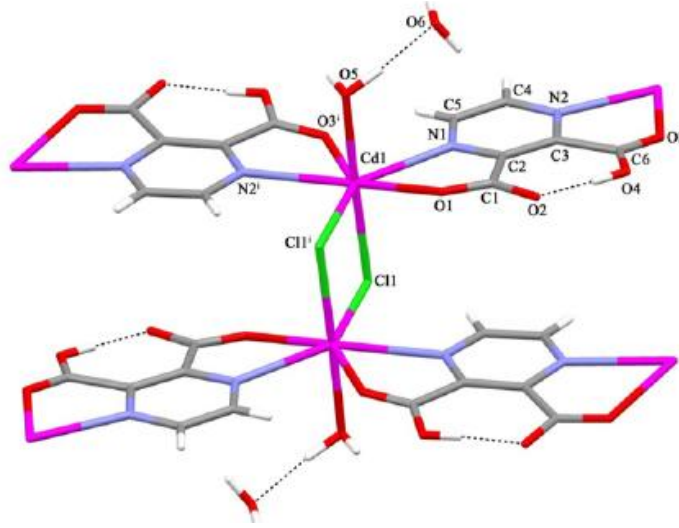
2011 yılında yapılan bir çalışmada pirazin-2,3-dikarboksilik asit kullanılarak $\{[\text{Cu}_2(\mu\text{-Cl})_2(\mu_3\text{-Hpzdc})(\text{Cl})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}\}_n$ ve $\{[\text{Cd}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-Hpzdc})] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ kompleksleri sentezlenmiş, komplekslerin kristal yapısı ve spektroskopik özellikleri incelenmiştir. Pirazin-2,3-dikarboksilik asit her iki komplekste de tek protonu uzaklaştırılmış halde bulunmaktadır. Bu şekildeki bağlanma moduna literatürde daha önce rastlanılmamıştır. $\{[\text{Cu}_2(\mu\text{-Cl})_2(\mu_3\text{-Hpzdc})(\text{Cl})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}\}_n$ kompleksinde Cu(II) iyonları kare çift piramit geometriye ($4+1+1^*$ tipi koordinasyon) sahiptir. Fakat bu geometriye sahip koordinasyon çevreleri farklı iki tür Cu(II) iyonu vardır. Bu Cu(II) iyonlarından birine temel düzlemde bir pirazin azotu, bir karboksilat oksijeni, bir akua oksijeni ve bir klor atomu koordine olmaktadır. Tepe noktasından bir akua oksijeni ve diğer taraftan bundan daha uzun mesafede bir klor atomu daha bağlanarak koordinasyon sayısı altı olmaktadır. Diğer Cu(II) iyonuna ise temel düzlemde bir pirazin azotu, bir karboksilat oksijeni ve iki klor atomu koordine olurken, eksenel konumda komşu kompleks moleküldeki karboksilat oksijeni ve diğer taraftan bundan daha uzun mesafede bir klor atomu daha bağlanarak koordinasyon sayısı altı olmaktadır. Hidrojen pirazin-2,3-dikarboksilato ligandı köprü ligandı olarak davranmaktadır (Şekil 1.69).



Şekil 1.69. Polimerik $\{[\text{Cu}_2(\mu\text{-Cl})_2(\mu_3\text{-Hpzdc})(\text{Cl})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}\}_n$ kompleksinin kristal yapısı

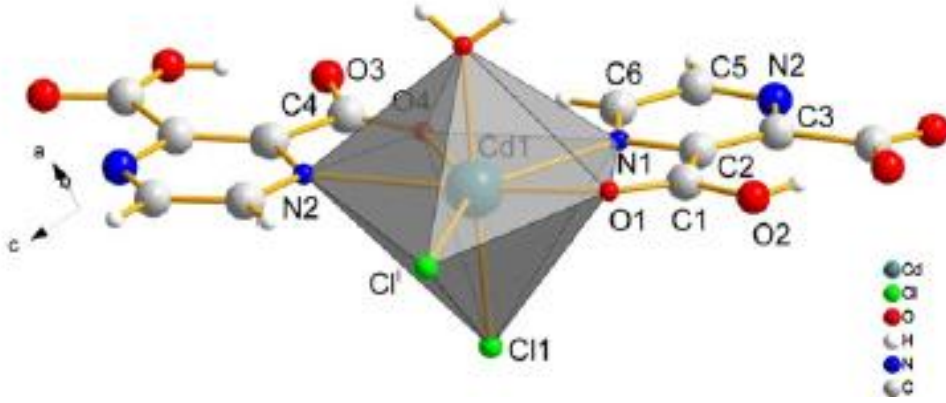
$\{[\text{Cd}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-Hpzdc})] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ kompleksinde ise iki azot atomu, üç oksijen atomu ve iki klor atomu Cd(II) iyonuna koordine olmaktadır. Azot atomları ve üç oksijen atomundan ikisi hidrojen pirazin-2,3-dikarboksilato ligantından, sonuncu oksijen atomu akua ligantından gelmektedir. Klor atomları pirazin halkalarının

oluşturduğu düzleme dik bir konumda köprü görevi yapmaktadır. Hidrojen pirazin-2,3-dikarboksilato ligandı karboksil oksijeni ve komşu halka azotu üzerinden çift dişli olarak Cd(II) iyonuna koordine olmaktadır (Şekil 1.70).



Şekil 1.70. Polimerik {[Cd(μ-Cl)(μ-Hpzdc)]·H₂O}_n kompleksinin kristal yapısı

Şekil 1.71'de görüldüğü gibi komplekste Cd(II) iyonuna yedi atom koordine olmakta ve beşgen çift piramit geometri oluşmaktadır.

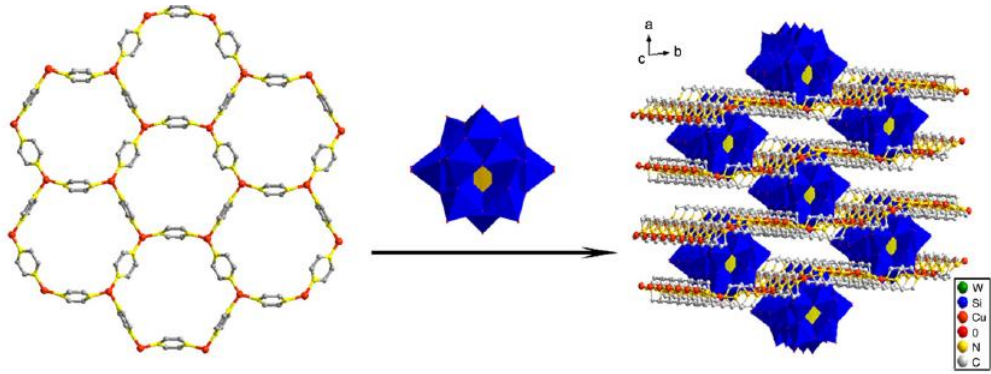


Şekil 1.71. Polimerik {[Cd(μ-Cl)(μ-Hpzdc)]·H₂O}_n kompleksinde beşgen çift piramit geometrinin gösterimi (Günay ve diğ., 2011)

Pirazin-2,3-dikarboksilato ligantının büyük yarıçaplı metal atomları (Ca, Sr, Cd ve lantanitler gibi) ile oluşturduğu komplekslerde beş, altı ve hatta yedi dişli olarak da davranabildiği belirlenmiştir. Bu şekilde davrandığı kompleksleri içeren çok fazla çalışma mevcut değildir. Fakat özellikle lantanitler kullanılarak bu ligantın farklı bağlanma modlarını içeren komplekslerin sentezine devam edilmektedir. Bu amaçla yapılan bir çalışmada pirazin-2,3-dikarboksilato ligantını içeren ilginç bir kompleks elde edilmiş ve elde edilen [Eu₂(pzdc)₃(H₂O)_n·2nH₂O] kompleksinde bu ligant dört,

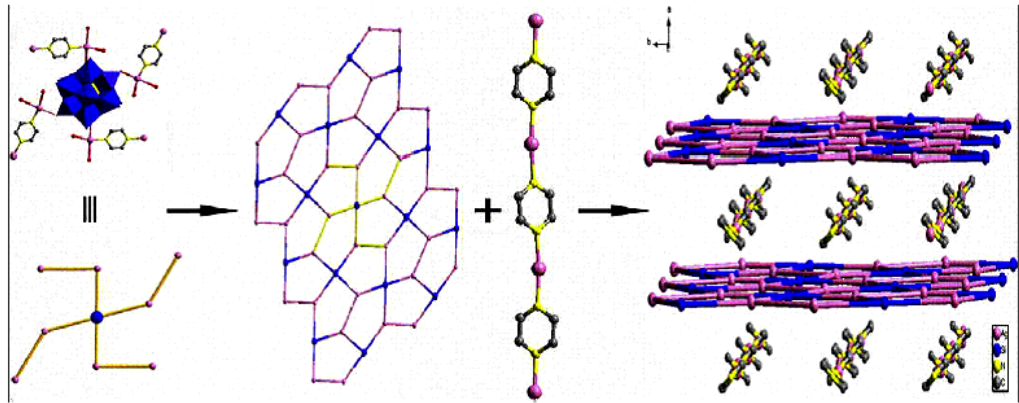
altı ve yedi dişli davranarak farklı bağlanma modlarını bir arada göstermiştir (Liu ve diğ., 2007; Zheng ve diğ., 2002).

2012 yılında yapılan çalışmada; sandviç tipli iki tane Keggin polioksometalat bileşiği, $[\text{Cu}_4(\text{pyz})_6][\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve $[\text{Ag}_2(\text{pyz})_2][\text{Ag}_2(\text{pyz})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})]$, hidrotermal şartlarda pirazin-2,3-dikarboksilik asitten pirazin ligantı oluşturularak sentezlenmiştir. Bileşiklerin yapıları IR spektroskopisi, termik analiz teknikleri ve X-ışınları tek kristal çalışmaları ile aydınlatılmıştır. $[\text{Cu}_4(\text{pyz})_6][\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinde pirazin ve Cu(I) iyonlarının kombinasyonu iki boyutlu petekler oluşturmakta ve petekler arasında $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ iyonları yer alarak multi-sandviç yapıları meydana gelmektedir (Şekil 1.72).



Şekil 1.72. $[\text{Cu}_4(\text{pyz})_6][\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinde üç boyutlu sandviç yapının oluşum şekli

$[\text{Ag}_2(\text{pyz})_2][\text{Ag}_2(\text{pyz})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})]$ kompleksinde ise Şekil 1.73'te görüldüğü gibi $[\text{Ag}_2(\text{pyz})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n^{2n+}$ ve $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]_n^{4n-}$ iyonlarından iki boyutlu tabaka oluşmakta ve bu tabakalar arasında bir boyutlu $[\text{Ag}_2(\text{pyz})_2]_n^{2n+}$ doğrusal zincirleri yerleşmektedir. Bu şekilde multi-sandviç yapıları elde edilmiştir.

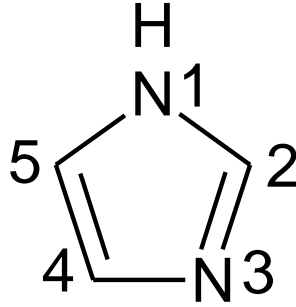


Şekil 1.73. $[\text{Ag}_2(\text{pyz})_2][\text{Ag}_2(\text{pyz})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})]$ kompleksinde üç boyutlu sandviç yapının oluşum şekli (Tang ve diğ., 2012)

1.5 1-Vinylimidazol

İmidazol ilk olarak H. Debus tarafından 1858 yılında sentezlendi, fakat çeşitli imidazol türevleri yaklaşık 1840'lı yılların başlarında keşfedilmişti. Sentezde imidazol oluşturmak için amonyakta glioksal ve formaldehit kullanılmıştır. Bu sentez nispeten düşük miktarda ürün vermekte iken hâlâ C-substitüe imidazoller oluşturmak için kullanılmaktadır (Venkatesan ve Begum, 2009).

İmidazol terimi beş üyeli heterosiklik halka sistemini ifade eder. İmidazol halkasının doğru numaralandırılması **Şekil 1.74**'te gösterilmektedir. İmino azotu pozisyon 1'i alır ve numaralandırma pozisyon 3 olarak dizayn edilen üçüncü sıradaki azota olası en küçük numarayı atayarak halkayı takip eder. Substitüe azot, N-substitüe imidazollerin numaralandırılması için başlangıç noktasını temsil eder.



Şekil 1.74. İmidazol halkasının numaralandırılması

İmidazollerin bazik yapısı bir proton kabul edebilen piridin azotundan kaynaklanmaktadır. Metil gruplarının imidazol halkasına ilavesi onun bazlık kuvvetini arttırmaktadır. Bu piridin azotu etrafındaki elektron yoğunluğunu artırma eğiliminde olan metil gruplarının elektron verici özellik göstermesiyle açıklanabilir. Fenil grubu, nitro grubu ya da bir halojen gibi elektron çekici gruplar ise bazlık gücünü düşürür (Hofmann, 1953).

İmidazol sp^2 hibritli azot atomuna sahip bir bileşik için anormal bazik bir bileşiktir. İmidazolün yüksek bazlığı tahminen konjuge asidin simetrikliği ve rezonans kararlılığının bir sonucudur (Streitwieser ve Heathcock, 1985).

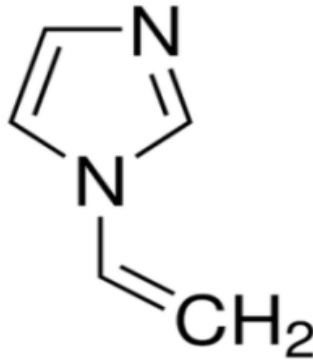
Bazik doğasına ilave olarak imidazol zayıf bir şekilde asidik (sahte asidik) özellikler de sergileyebilir. İmidazolün sahte asidik doğası substitüe içermeyen bir imino grubunun varlığına bağlıdır (Hofmann, 1953).

Multi-substitüe imidazoller ilaç endüstrisindeki bileşiklerin önemli bir sınıfını oluşturur ve çok yönlü biyolojik aktiviteler sergilerler (Shaabani ve diğ., 2007). Azot

içeren bu beş üyeli heterosiklik yapı, aminoasit histidinin bir kısmı olarak proteinlerde, adenin ve guanin bir bölümü olarak nükleik asit yapılarında ve benzimidazol olarak vitamin B₁₂ koenziminde bulunmaktadır (Pettinari ve diğ., 1998). Asit-baz kimyası, kataliz, H-bağı ve metal kompleksleşmesinde önemli rol oynar. Elektron çifti verici gruplarının bağlanma özellikleri biyomoleküllerin fizyolojik olarak metal iyonlarıyla etkileşmelerinin planlanmalarında geniş çapta kullanılmaktadır. Örneğin, birçok metaloproteindeki histil kısmının imidazol parçası Cu(II) iyonlarının bağlanma yerinin bir kısmını ya da tamamını oluşturur (Boghaei ve diğ., 2007).

İmidazol, bakır gibi belirli geçiş metallere bir korozyon inhibitörü olarak geniş çapta kullanılmaktadır. Özellikle sulu sistemlerde bakırın korozyonunun önlenmesi önemlidir, çünkü korozyon nedeniyle bakırın iletkenliği düşmektedir. Endüstriyel ve teknolojik önemi olan birçok bileşik imidazol içermektedir. Termik açıdan kararlı polibenzimidazol (PBI), imidazol içerir ve ateş geciktirici olarak davranır. İmidazol aynı zamanda fotoğraf ve elektronik bilimi için kullanılan çeşitli bileşiklerde de bulunmaktadır (Ashnagar ve Bruce, 2011).

Bir imidazol türevi olan 1-vinylimidazol molekül ağırlığı 94,1 g/mol olan C₅H₆N₂ kapalı formülüne sahip organik bir bileşiktir (**Şekil 1.75**). Yoğunluğu 1,039 g/mL (25 °C) olan kahverengi renkli sıvı bir maddedir.

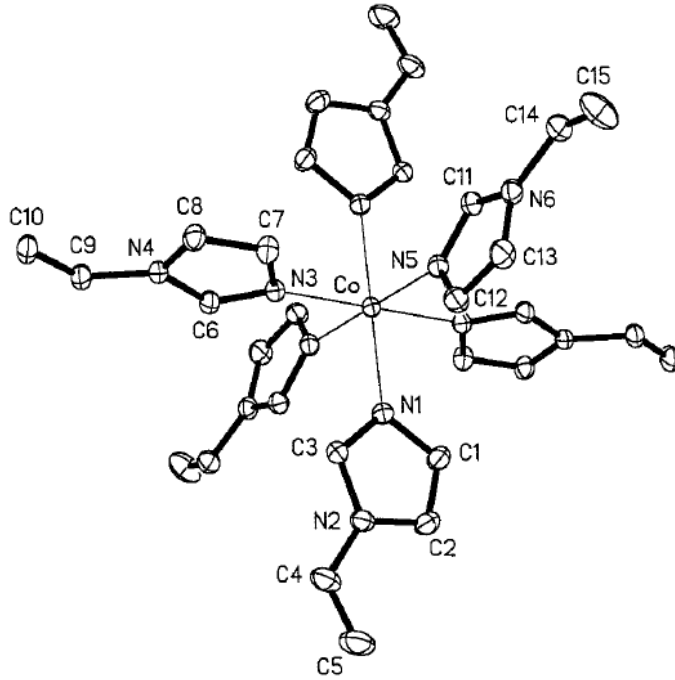


Şekil 1.75. 1-Vinylimidazol bileşiğinin yapısı (URL-11)

Vinil grubu içeren azot karışık halkalı bileşiklerin reaktifliği ilgi çekici konulardandır. Ayrıca bu tür bileşiklere verici grupları sayesinde koordinasyon kimyasında da rastlanılmaktadır. Bu ligantların bağlanma modu halka yapısında bulunan fonksiyonel gruplara ve kullanılan geçiş metallere bağlıdır (Ghosh ve diğ., 2009).

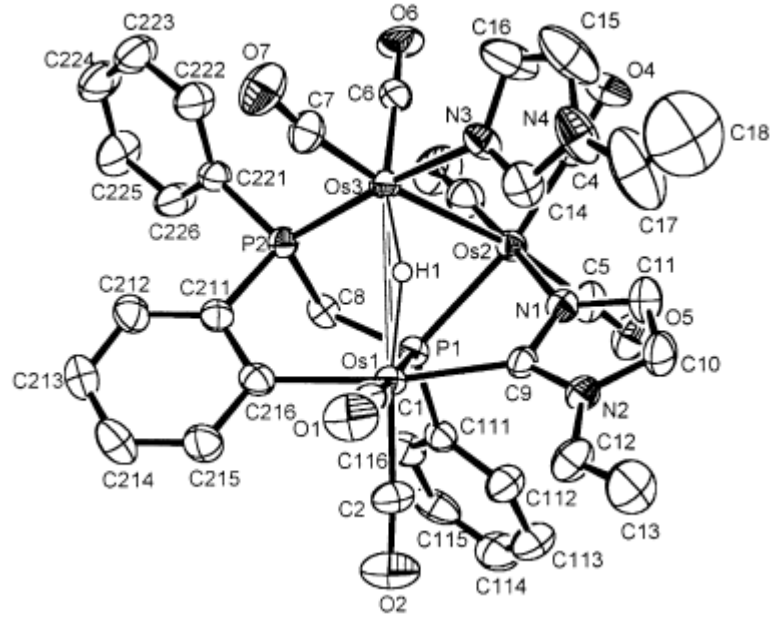
Literatürde geçiş metallerinin imidazol içeren çok sayıda kompleksi mevcuttur. Bunlar içerisinde Cu(II) iyonunun imidazol ligandı ile oluşturduğu kompleksler yaygındır. Bu komplekslerin bazıları kristallografik olarak karakterize edilmiştir. Bununla birlikte literatürde geçiş metallerinin 1-vinylimidazol ile oluşturduğu komplekslere pek rastlanılmamaktadır.

Baran ve Linert tarafından yapılan bir çalışmada 1-vinylimidazol içeren Co(II) kompleksi sentezlenmiş ve yapısı karakterize edilmiştir. Merkez iyon etrafındaki koordinasyon sayısı altı ve kompleksin geometrisi bozulmuş oktahedraldir (Şekil 1.76). Beklenildiği gibi 1-vinylimidazol ligandı imidazol azotu üzerinden merkez iyona koordine olmuştur.



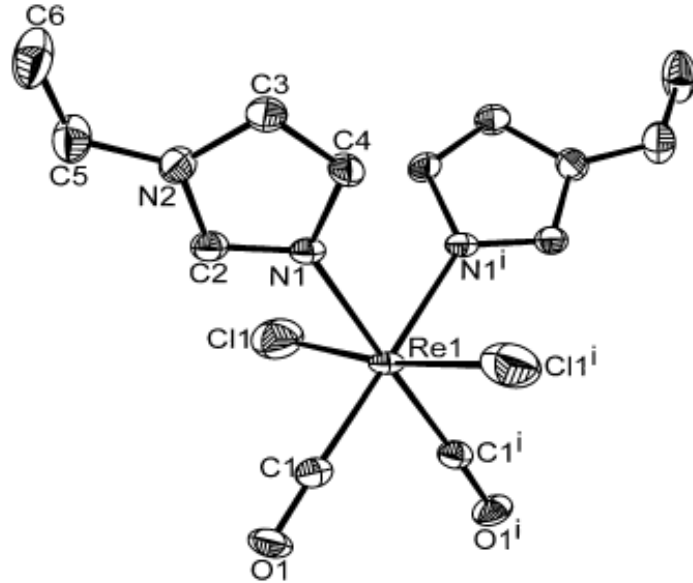
Şekil 1.76. 1-Vinylimidazol ligandı içeren $[Co(vim)_6]^{2+}$ kompleks iyonunun yapısı (Baran ve Linert, 1999)

$[Ru_3(CO)_{12}]$, $[Os_3(CO)_{12}]$ ya da $[Os_3(CO)_{10}(MeCN)_2]$ gibi rutenyum ve osmiyum trimetalik klastırların heterosiklik alifatik ya da aromatik azotla olan reaksiyonları oldukça ilgi çekici çalışma konularından biridir. Çünkü bu reaksiyonlar, endüstriyel öneme sahip katalitik prosesler için model görevi görmektedir. Bu amaçla 2000 yılında 1-vinylimidazol ligandı kullanılarak Şekil 1.77'de görülen yeni bir triosmiyum bileşiği sentezlenmiştir.



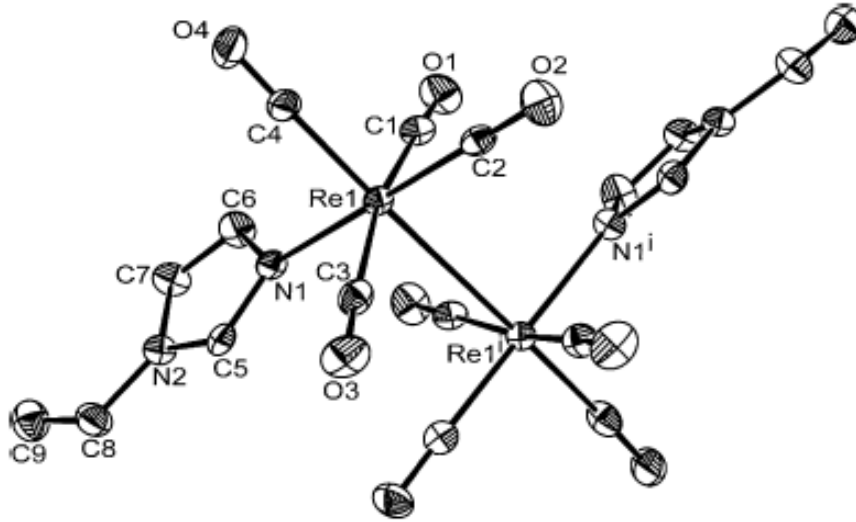
Şekil 1.77. 1-Vinylimidazol ligantı içeren triosmiyum klastır (Akter ve diğ., 2000)

2009 yılında yapılan bir çalışmada yine 1-vinylimidazol ligantı kullanılarak farklı iki kompleks elde edilmiştir. Elde edilen komplekslerden birinde Re(II) iyonuna 1-vinylimidazol ve karbonil ligantları cis konumunda koordine olurken, kloro ligantları trans konumunda koordine olmaktadır. Merkez iyon etrafındaki koordinasyon sayısı altıdır ve bileşiğin geometrisi bozulmuş oktahedraldir (Şekil 1.78).



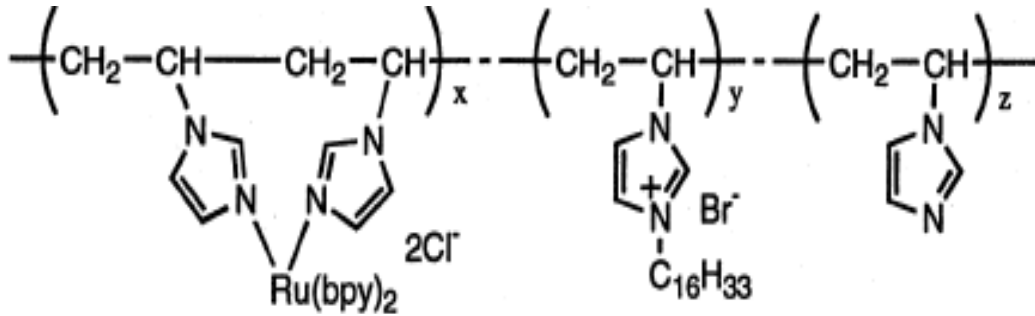
Şekil 1.78. $[ReCl_2(CO)_2(vim)_2]$ kompleksinin yapısı

Diğer kompleks ise bir klastırdır. **Şekil 1.79**'da görüldüğü gibi iki renyum atomu arasında bir kovalent bağ oluşurken, her bir renyum atomuna bir tane 1-vinylimidazol ligandı ve dört tane karbonil ligandı koordine olmaktadır.



Şekil 1.79. $[\text{Re}_2(\text{CO})_8(\text{vim})_2]$ kompleksinin yapısı (Ghosh ve diğ., 2009)

Başka bir çalışmada ise poli(1-vinylimidazol) ve rutenyum(II) içeren bir kompleks sentezlenmiştir (**Şekil 1.80**). Poli(1-vinylimidazol) ve poli(4-vinilpiridin) içeren rutenyum(II) kompleksleri oldukça çok ilgi çekmekte ve bu polimerlerin katalitik ve ışık fonksiyonelli materyallerde kullanılabileceği önerilmektedir.



Şekil 1.80. Poli(1-vinylimidazol) içeren bir Ru(II) kompleksi (Suzuki ve diğ., 1999)

1.6 Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, sıvı veya gaz fazında bulunan akışkan moleküllerin sabit fazdaki yüzey moleküllerine tutunmasıdır. Adsorpsiyon olayında hareket halindeki moleküllerin tutunduğu katıya adsorbent, hareket eden gaza adsorplanan, tutunan moleküllerin yüzeyden ayrılmasına ise desorpsiyon denir. Sabit basınçta gaz ile adsorbent teması ile gazın hacmi azalmaktadır. Sabit hacimdeki gaz adsorbente tutulduğunda ise gazın

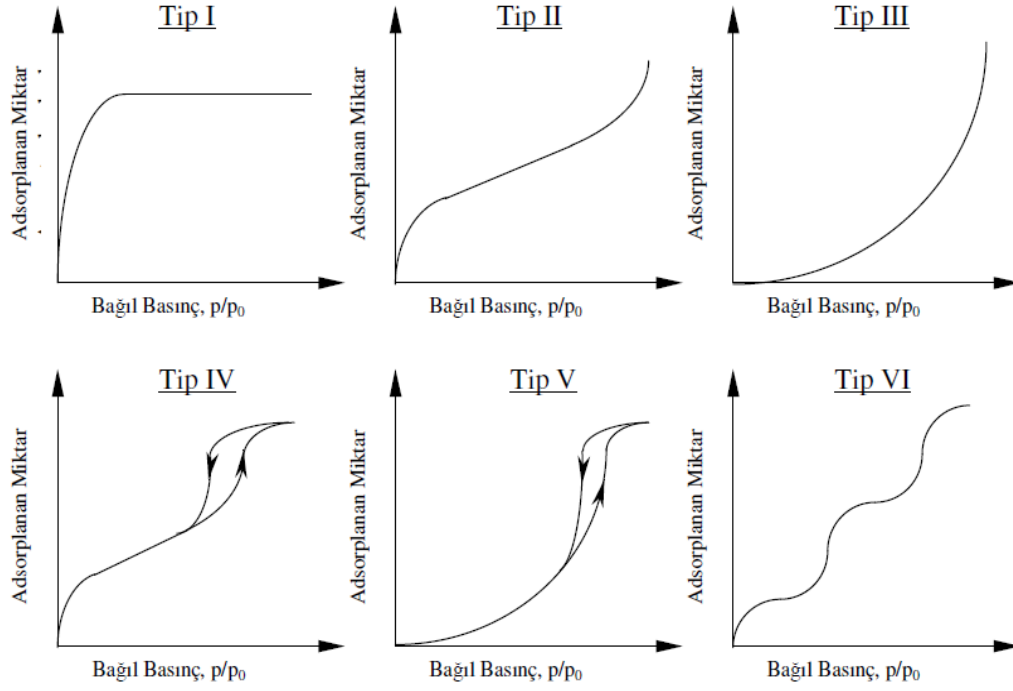
basıncı azalmaktadır. Gaz moleküllerinin katı içerisinde tutulması absorpsiyon, yüzeyde tutunması ise adsorpsiyon olarak adlandırılmaktadır.

Adsorplanan maddeler kuvvetli iyonik bağdan daha zayıf van der Waals çekim kuvvetleri arasında değişen çeşitli bağlayıcı kuvvetlerle adsorbent maddeye tutulurlar. Bunlardan van der Waals kuvvetleri sebebiyle oluşan ve genellikle düşük sıcaklıklarda gözlenen düşük enerjili adsorpsiyona fiziksel adsorpsiyon adı verilmektedir. Bağlanma enerjisinin düşük olmasından dolayı düşük sıcaklıklarda gözlenen fiziksel adsorpsiyonda katı yüzeyinde tutulan gaz molekülleri arasında hızla bir denge kurulur ve geri döndürülebilir. Sıcaklık artırıldığında fiziksel adsorpsiyon miktarı hızla düşer ve adsorplanan bileşiğin kritik sıcaklığında çok daha düşük olur. Adsorplanan madde miktarına göre moleküller katının yüzeyinde birinci, ikinci ve üçüncü tabakayı oluşturmaya başlar. Adsorpsiyon katının sahip olduğu boşlukların boyutları ve dağılımları ile değişebilmektedir.

Kimyasal adsorpsiyonda ise adsorplanan ve adsorbent arasında kimyasal bağ oluşur ve adsorplanan moleküllerin ara yüzey içerisinde serbest olarak hareket edemeyeceği düşünülür. Kimyasal adsorpsiyon işlemleri yüksek enerjili adsorpsiyon işlemleridir. Çünkü adsorplanan adsorbent üzerindeki aktif merkezlerle kuvvetli bağlar oluşturur. Kimyasal adsorpsiyon genellikle tersinmez bir olayken, fiziksel adsorpsiyon tersinirdir. Kimyasal adsorpsiyona fiziksel adsorpsiyonda olduğu gibi kolayca etki yapılamaz ve tek tabakadan fazla adsorpsiyon sağlanamaz. Çünkü kimyasal adsorpsiyonda ortaya çıkan ısı, fiziksel adsorpsiyonda ortaya çıkan ısıdan daha yüksektir ve bir yüzey bileşiği oluşumu söz konusudur (Ruthven, 1984; Sarıkaya, 2000).

1.6.1 Adsorpsiyon izotermi

Sabit sıcaklıkta adsorbent tarafından adsorplanan madde miktarı ile denge basıncı veya denge konsantrasyonu arasındaki ilişkiyi gösteren bağıntıya adsorpsiyon izotermi denir. Adsorpsiyon izotermi genel olarak **Şekil 1.81**'de gösterildiği gibi altı ayrı sınıfta değerlendirilir.



Şekil 1.81. Adsorpsiyon izotermelerinin sınıflandırılması

Tip I izotermi ağırlıklı olarak mikro gözenekli yapıdaki adsorbentlerde görülür. Tek tabakalı bir adsorpsiyon olduğunu gösterir.

Tip II izotermi genellikle çok tabakalı adsorpsiyonu gösteren ve gözenekli olmayan katılarda gözlenen adsorpsiyon tipini gösterir. Tek tabaka tamamlanmadan diğer tabakalar kondenzasyon şeklinde oluşmaya başlar. Tek tabaka adsorpsiyon üzerinde diğer tabakaların oluşması daha yüksek bağıl basınçlarda gözlenir.

Tip III izotermide adsorplanan moleküller arasındaki bağlayıcı kuvvet, adsorplanan moleküller ile adsorbent arasındaki kuvvetten daha büyüktür. Bağıl basınca göre elde edilen eğri dış bükeydir. Genellikle gözeneksiz veya makro gözenekli yapılarda rastlanır. Bu tip izotermiler zayıf adsorbent-adsorplanan madde etkileşimini gösterir.

Tip IV izotermide giderek artan eğim mezo gözeneklerin varlığından kaynaklanmaktadır. Kılcal yoğunlaşma ve yüksek bağıl basınçlarda sınırlı adsorpsiyon gözlenmektedir.

Tip V izotermide bağıl basınç ekseninde gözlenen dış bükeylik, zayıf adsorbent-adsorplanan madde ilişkisini göstermektedir. Bu tür izotermiler katıların mikro veya mezo gözenekliliğine işaret eder.

Tip VI izotermi ise ikinci bir adsorpsiyon tabakası oluşmadan önce tam bir monomoleküler tabakanın oluştuğu varsayımına dayanır. Tam homojen gözeneksiz katı yüzeylerinde gözlenir.

Adsorpsiyon izotermelerini matematiksel olarak ifade eden pek çok model geliştirilmiştir. Bu modellere Freundlich, Langmuir, BET, Harkins-Jura, Henderson, Halsey ve Smith adsorpsiyon izotermi örnek verilebilir (Gregg ve Sing, 1982; Ruthven, 1984; Rouquerol ve diğ., 1999; Sarıkaya, 2000).

Bu çalışmada elde edilen deneysel adsorpsiyon izoterm verileri BET adsorpsiyon izoterm modeli ile değerlendirildiğinden sadece bu model hakkında bilgi verilecektir.

1.6.1.1 BET (Brunauer, Emmett, Teller) adsorpsiyon izotermi

Brunauer, Emmett ve Teller 1938 yılında tek tabakalı adsorpsiyonu kapsayan Langmuir denklemini çok tabakalı adsorpsiyon için geliştirmişlerdir. BET adsorpsiyon izotermi Tip II adsorpsiyon eğrisine uymaktadır. BET kuramına göre ilk tabaka dışındaki bütün tabakalarda adsorplanan miktarlar aynıdır. Burada ilk tabaka dolmadan ikinci tabaka oluşmaya başlar, ikinci tabaka dolmadan üçüncü tabaka oluşmaya başlar ve adsorpsiyon prosesi bu şekilde devam eder. Adsorbentlerin çoğu düşük sıcaklıklarda çok tabakalı adsorpsiyon yapar. Gazlar için BET adsorpsiyon izoterm eşitliği genellikle aşağıda belirtilen doğrusal biçimiyle kullanılır.

$$\frac{1}{W((P_0/P)-1)} = \frac{1}{W_m C} + \frac{C-1}{W_m C} \left(\frac{P}{P_0} \right)$$

Burada W bağıl denge basıncında adsorplayıcının birim miktarına tutunmuş gazın miktarını, W_m ise tek tabaka kapasitesini yani birim miktar adsorplayıcı yüzeyinin monomoleküler (tek tabaka) olarak kaplanması için gerekli gazın miktarını temsil eder. C ilk tabakanın oluşması sırasında ısı alışverişine bağlı bir sabittir ve adsorbent ile adsorplanan madde arasındaki etkileşimin büyüklüğünü gösterir.

Kısacası Langmuir adsorpsiyon izotermi çok tabakalılara uygulanmış halidir. Adsorplanan gazın miktarından adsorplanan maddenin yüzey alanı hesaplanabilir. Katı maddelerin yüzey alanlarının belirlenmesinde en çok kullanılan metottur (Brunauer ve diğ., 1938; Gregg ve Sing, 1982; Ruthven, 1984; Lowell ve Shields, 1984).

1.7 Hesaplmalı Kimya

Teorik kimya, kimyanın matematiksel olarak tanımlanmasıdır. Matematiksel metodun bilgisayarda uygulanabilecek düzeyde geliştirilmesi durumunda ise hesaplmalı kimya adını alır. Hesaplmalı kimya ile maddenin özellikleri hesaplanabilir ve deneysel sonuçlar ile karşılaştırılabilir. Hesaplmalı kimya ile sadece kararlı moleküller değil, aynı zamanda deneysel olarak elde edilmesi mümkün olmayan kısa ömürlü, kararsız ara ürünler ve geçiş halleri de incelenebilir.

Hesaplmalı kimyada kullanılan üç tür yöntem vardır. Bunlar moleküler mekanik, yarı deneysel ve ab initio yöntemlerdir (Young, 2001; Lewars, 2003).

1.7.1 Hesaplmalı kimyada kullanılan yöntemler

1.7.1.1 Moleküler mekanik yöntemler

Moleküler mekanik yöntemlerde moleküllerin yapı ve özellikleri klasik fizik yasaları ile açıklanır. Moleküler sistemlerin çekirdek etkileşimleri esas alınır ve molekül elektronları hesaba katılmaz. Moleküllerin yaylar (bağ) ile bağlı toplardan (atomlar) oluştuğu düşünülür. Yayların uzunluğunu ve aralarındaki açığı, yayları uzatmak ve eğmek için gerekli enerjiyi biliyorsak, yaylar ve toplardan oluşmuş sistemin (molekülün) enerjisini hesaplayabiliriz. Geometri değişimi ile en düşük enerji bulunarak geometri optimizasyonu yapılır. Sistemin toplam enerjisini hesaplayabilmek için mümkün olabilecek tüm etkileşimler göz önünde bulundurulmalıdır. Enerjinin matematiksel olarak ifadesi ve parametreleri kuvvet alanını oluşturur. Bu nedenle moleküler mekanik yöntemine kuvvet alanı (force field) yöntemi de denir. Farklı molekül türleri için geliştirilmiş farklı kuvvet alanları bulunmaktadır (Lewars, 2003; Hinchliffe, 1997; Kollman, 1985).

1.7.1.2 Yarı deneysel yöntemler

Bu yöntemlerde moleküllerin yapı ve özellikleri kuantum mekaniği yasaları ile açıklanır. Hesaplamayı kolaylaştırmak için deneysel verilerden türetilmiş parametreleri kullanır. Büyük molekülleri ab initio yöntemler ile hesaplamak çok fazla işlemci gücü ve iş gerektirmektedir. Bu nedenle hem daha çabuk, hem de güvenilir hesapların yapılabilmesi için yarı deneysel yöntemler geliştirilmiştir. Yarı deneysel yöntemlerde moleküler özelliklerin deneysel değerlere yakın sonuçlar vereceği parametreler mevcuttur. Schrödinger denklemini çözerken çok fazla

miktarda yaklaşımlar yapar. Bu eşitliğin yaklaşık çözümünü elde etmek için o sisteme uygun parametrelerin kullanılması gerekir. Etkileşim integralleri için yaklaşık fonksiyonların kullanılmasıyla hesaplama süresi kısalmır (Hinchliffe, 1997; Young, 2001; Lewars, 2003).

1.7.1.3 Ab initio yöntemler

Ab initio latince bir kelime olup baştan başlayarak anlamına gelmektedir. Herhangi bir deneysel sonuca ihtiyaç yoktur. Kuantum mekaniğine dayanır ve moleküldeki tüm elektronlar dikkate alınır. Kısaca deneysel verilerin kullanılmadığı, teorik ilkeler üzerine kurulu kuantum kimyasal hesaplamalara ab initio yöntemler denir. Bu yöntemlerin geniş aralıklı sistemler için kullanışlı olması, deneysel sonuçlara dayanmaması ve bozulmuş ya da uyarılmış durumlar için hesaplama yapabilmesi olumlu özellikleri arasında sayılabilir. Birçok sistem için doğruluk oranı yüksek sonuç verir ve kullanılan molekül küçüldükçe bu oran artar. Diğer yöntemlere göre pahalı olması ve hesaplama süresinin uzun olması da olumsuz yönleri olarak söylenilebilir.

Ab initio yöntemler ile yapı ve buna bağlı özellikler hesaplanabilir. Ab initio yöntemler moleküler mekanik ve yarı deneysel yöntemlerin tersine, ilgilenilen molekül için ışık hızı, Planck sabiti, elektronların kütlesi gibi temel fiziksel sabitler dışında deneysel değerler kullanmadan Schrödinger dalga denkleminin yaklaşık bir çözümüne dayanır. Bir molekül için Schrödinger denkleminin çözümü molekülün enerjisini ve dalga fonksiyonunu verir. Tek elektronlu hidrojen atomu için bu denklemin çözümü mümkün olsa da çok elektronlu sistemlerde çözüm çok zor olduğundan, moleküle ait Schrödinger eşitliğini çözmek için çeşitli ab initio yöntemler ortaya çıkmıştır.

Ab initio yöntemler olan Hartree-Fock ve yoğunluk fonksiyonel teorileri moleküllerin yapılarının tayin edilmesi, spektroskopik, elektronik ve lineer olmayan optik özellikler gibi moleküler özelliklerinin araştırılması için ideal yöntemlerdir. Bu yöntemlerin son yıllarda oldukça popüler olmalarının nedeni, hiçbir deneysel veriye ihtiyaç duymadan kullanılabilmesidir (Foresman ve Frisch, 1996; Jensen, 1999; Lewars, 2003).

Kuantum mekaniksel yöntemlerinin çoğunun başlangıç noktası olan Hartree-Fock teorisi çok elektronlu sistemlere uygulanan bir tek elektron yaklaşımıdır. Bir molekülün elektronik özelliklerini açıklayabilmek için sistemin dalga fonksiyonunun

oluşturulması gerekir. Bu teori çok elektronlu sistemlerde her bir tek elektron için dalga fonksiyonunu oluşturduktan sonra molekülün toplam dalga fonksiyonunu her bir tek elektron için hesaplanan dalga fonksiyonlarını toplayarak elde eder. Her bir elektronun dalga fonksiyonu determinantlar kullanılarak hesaplanır.

Çok elektronlu sistemlerde elektronlar tamamen bağımsız hareket edemez. Ancak Hartree-Fock teorisi her elektronu hidrojenik elektron gibi ele alır ve elektronlar arası itmeden kaynaklanan enerji değişimini hesaba katmaz. Bu etkiye elektronik korelasyon denir ve sistemin enerjisindeki değişim önemsenecek derecede fazla olur. Teorinin esas eksikliği bu elektronik korelasyonunun önemsenmemişidir (Foresman ve Frisch, 1996; Atkins ve Friedman, 1997; Haken ve Wolf, 2000).

Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT) ise diğer kuantum mekaniksel yöntemlerden farklı olarak elektron olasılık yoğunluğuna ya da kısaca elektron yoğunluğuna dayalı bir yöntemdir. Karşılıklı elektron etkileşimini dikkate alan DFT'nin önemli özelliklerinden birisi daha az hesaplama gerektirmesidir. Ayrıca d-bloğu metallerini içeren sistemler için DFT, yapılan HF hesaplamalarına göre deneysel verilerle daha uyumlu sonuçlar verir.

DFT'nin dayandığı temel fikir, elektronik bir sistemde enerjinin elektron olasılık yoğunluğu cinsinden yazılabileceği ve elektronik enerjinin (E) elektron yoğunluğunun bir fonksiyoneli olduğudur. Matematiksel bir büyüklük olan dalga fonksiyonunun aksine, elektron yoğunluğu fiziksel bir büyüklüktür ve X-ışını ya da elektron kırınımı gibi tekniklerle deneysel olarak ölçülebilmektedir. Dalga fonksiyonu yöntemlerine alternatif olarak elektron yoğunluğu basitçe x, y, z koordinatları ile verilen bir konumun fonksiyonudur.

DFT'de elektron yoğunluğu ile ilgili olarak farklı fonksiyoneller bulunmaktadır. Bu fonksiyonellerin bazıları kuantum mekaniğinden türetilmekte, bazıları ise deneysel sonuçlarla benzer sonuçlar verebilen fonksiyonlara ait parametrelerden türetilmektedir. Bu nedenle bazen ab initio, bazen de ayrı başlık halinde incelenebilmektedir (Hohenberg ve Kohn, 1964; Foresman ve Frisch, 1996; Lewars, 2003).

1.7.2 Baz setler

Baz (temel) setler, Schrödinger eşitliğinin çözümünü mümkün kılmak ve sonunda atomik orbitalleri tanımlayabilmek için kullanılan matematiksel fonksiyonlar takımıdır. Bu fonksiyonların her birine ise baz fonksiyonu denir. Diğer bir deyişle

atomik orbitallerin matematiksel tanımudur, elektronların bulunabileceği yerleri matematiksel olarak hesaplayan sayılar tablosudur. Atomik orbitallerin hesaplamalı kimyadaki karşılığı baz fonksiyonlarıdır. Atomik orbitaller daima atomlara yerleşmiştir. Fakat baz fonksiyonları sadece atomlara değil, bazen bağlara ya da serbest elektron çiftlerine de yerleşebilir. Bu yüzden daha esnek ve geneldir.

Hesaplamalı kimyada Slater tipi atomik orbitaller ve Gaussian tipi atomik orbitaller kullanılır. Gaussian tipi atomik orbitalleri tanımlayan baz fonksiyonları kullanılarak girişim integrallerinin ve diğer integrallerin hesaplanması daha kolaydır (Foresman ve Frisch, 1996; Atkins ve Friedman, 1997; Jensen, 1999).

Tüm baz setlerin baz fonksiyon içeriği Gaussian paket programına ait internet adresinden incelenebilir (URL-12).

1.7.3 Moleküler simülasyon yöntemleri

Simulasyonda hedef, gerçek bir sistemi tam ve doğru olarak tanımlayan deneysel sistem kurmaktır. Monte Carlo yöntemi rastgele sayılarla denemeler yaparak sonuca ulaşmayı amaçlayan bir yöntemdir. Sistemi tanımlayan yapılar rasal sayı üretici kullanılarak üretilmektedir. Hesaplamaların sonuçları, büyük ölçüde kullanılan rasal sayı üreticinin kalitesine bağlıdır. Algoritma Boltzmann dağılımına uygun olacak şekilde ayarlanmaktadır. Sıcaklık programda bir giriş parametresi olarak kullanılmakta ve bilgisayar belirli bir sıcaklıktaki ısı deposu gibi davranmaktadır.

Grand Canonical Monte Carlo (GCMC) simülasyonu verilen basınç ve sıcaklık şartlarında bir sistemde adsorbe olan moleküllerin sayısını vermektedir (Frenkel ve Smit, 2002). Sayının bulunabilmesi için istatistiksel algoritma kullanılmaktadır ve doğru sonucun elde edilebilmesi için çok sayıda basamak gerekmektedir (Fischer ve diğ., 2009; Fischer ve diğ., 2010).

1.8 Çalışmanın Amacı

Dünyadaki fosil yakıt rezervlerinin her geçen gün çeşitli nedenlerle azalması yakıt kullanım maliyetini arttırmaktadır. Ayrıca fosil yakıtların çevreye vermiş olduğu zararlar da her geçen gün katlanarak artmaktadır. Bu nedenler bilim insanlarını çevre dostu olan alternatif yakıtlar üzerinde araştırma yapmaya teşvik etmekte ve yenilenebilir enerji kaynaklarına büyük önem verilmesine neden olmaktadır. Ancak yenilenebilir enerjilerin kesikli olmaları ve ulaşımda kullanılamamaları, bunlardan elde edilen enerjinin başka bir formda depolanmasını ve taşınmasını

gerektirmektedir. Yapılan çalışmalar evrenimizde bol miktarda bulunan hidrojenin, bir yakıt için gerekli özelliklerin çoğuna sahip olduğunu göstermektedir. Yenilenebilir enerji kaynakları kullanılarak üretilen hidrojen, bir enerji depolayıcısı ve taşıyıcısı olarak basınçlı tüplerde gaz halinde ya da sıvılaştırılmış olarak depolanabilir. Ancak hidrojenin basınçlı gaz ya da sıvılaştırılmış olarak taşınması enerji yoğunluğunu düşürmekte, maliyeti arttırmakta ve en önemlisi de ciddi güvenlik sorunları çıkartmaktadır. Hidrojenin mevcut koşullarda diğer yakıtlardan ucuz olduğu ve yaygın bir enerji kaynağı olarak kullanımının, hidrojen üretiminde maliyeti düşürücü teknolojik gelişmelere bağlı olacağı bilinmektedir.

Depolanabilirliği hidrojenin en önemli özelliğidir. Ama büyük miktarlarda enerji depolamak için hâlâ uygun bir yöntemin bulunamamış olması, hidrojenin önemini daha da arttırmaktadır. Günümüz bilim dünyasında hidrojenin etkin, kolay ve güvenilir olarak depolanması ve taşınması en fazla ilgilenen konuların başında gelmektedir. Hidrojenin depolanma sorunun önüne geçmek için çeşitli yöntemler geliştirilmiştir.

Hidrojenin depolanmasında karbon nanotüpler, metal hidrürler, boratlar, zeolitler ve metal organik kafes yapılı (MOF) bileşikler kullanılmaktadır. Özellikle metal organik kafes yapılı bileşikler oldukça düşük yoğunlukları, yüksek yüzey alanları ve yüksek boşluk oranlarıyla dikkat çekmektedir. Hidrojenin saf olarak depolanması veya taşınması tehlikeliyken, bu tür bir depolayıcıda depolanarak taşınması tamamen zararsızdır. Bu nedenlerden dolayı hidrojen veya başka bir gazın depolanması için farklı gözenekli yapılara sahip metal organik kafes yapılı bileşikler sentez edilmektedir.

Bu çalışmanın amacı enerji kaynakları yüzünden meydana gelen günümüz sorunlarına çözüm olabilecek hidrojen ekonomisinde temel çıkmazlardan biri olan hidrojenin depolanması probleminin çözülmesi için alternatif olarak kullanılacak yeni tip metal organik kafes yapılı bileşiklerin sentez edilmesidir. Bunun için 1-vinilimidazol içeren polimerik skuarik asit ve pirazin-2,3-dikarboksilik asit kompleksleri sentez edilerek yapılarının elementel analiz, IR spektroskopisi, termik analiz, manyetik duyarlılık ölçümü, X-ışınları toz kırınım ve X-ışınları tek kristal tekniği ile aydınlatılması amaçlanmaktadır. Ayrıca bileşiklerin yüzey alanlarının ve hidrojen depolama kapasitelerinin belirlenmesi, teorik çalışmalar yapılarak hidrojen molekülü ile ligantların etkileşim enerjisinin hesaplanması ve tek kristali elde edilen

bileşiklerin hidrojen depolama özelliğinin Grand Canonical Monte Carlo (GCMC) simülasyonları yapılarak incelenmesi amaçlanmaktadır.

Skuarik asit ve pirazin-2,3-dikarboksilik asit ligant olarak birden çok verici atoma sahip olduğundan ortama göre metallere farklı koordinasyon modlarında bağlanabilmekte ve değişik boşluklara sahip polimerik koordinasyon bileşikleri oluşturabilmektedirler. Elde edilen bu polimerik koordinasyon bileşiklerinin gaz depolaması ile alakalı yeterince çalışma yapılmamıştır. 1-vinilimidazol ise vinil grubu içermesi ve bu vinil grubunun hidrojen depolamada etkili olabileceği düşünülerek seçilmiştir. 1-vinilimidazol içeren koordinasyon bileşikleri üzerine literatür taraması yapıldığında bu konuda bir boşluğun olduğu görülmektedir. Dolayısıyla literatürde çok farklı bağlanma modlarına sahip skuarik asit ve pirazin-2,3-dikarboksilik asit ligantlarının farklı bir ligant olan 1-vinilimidazol ile oluşturduğu kompleksler de yer almamaktadır. Bu komplekslerde ligant davranışlarının nasıl olacağı da koordinasyon kimyası açısından ilgi çekici olabilir.

Literatür taraması hidrojen depolama amacıyla en fazla Zn(II) içeren polimerik koordinasyon bileşiklerinin kullanıldığını ortaya koymaktadır. Cu(II) ve Ni(II) iyonları da polimerik koordinasyon bileşiklerde yer alan en yaygın iyonlardandır. Co metali ise koordinasyon bileşiklerinde ligantlardaki verici atoma bağlı olarak Co(II) ya da Co(III) yükseltgenme basamaklarında bulunabilmektedir. Kobaltın bu özelliği onu katalizör olarak kullanım alanında öne çıkarmaktadır. Cd(II) iyonu ise yarıçapının büyük olmasından dolayı altı ya da daha fazla koordinasyon sayısına sahip polimerik koordinasyon bileşikleri oluşturduğu için seçilmiştir.

Anlatılan bu nedenlerden dolayı skuarik asit ve pirazin-2,3-dikarboksilik asit kullanılarak 1-vinilimidazol içeren, merkez atomu Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) ve Cd(II) iyonları olan yeni polimerik koordinasyon bileşiklerinin sentezlenmesi, çeşitli teknikler kullanılarak yapılarının aydınlatılması ve özelliklerinin ortaya konması amaçlanmaktadır.

2. MATERYAL VE METOT

2.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Ligant olarak skuarik asit, pirazin-2,3-dikarboksilik asit ve 1-vinilimidazol, metal iyonu kaynağı olarak kobalt(II) karbonat hidrat ($\text{CoCO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$), bazik nikel(II) karbonat hidrat $\{\text{NiCO}_3 \cdot 2(\text{Ni}(\text{OH})_2) \cdot x\text{H}_2\text{O}\}$, bazik bakır(II) karbonat $\{\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2\}$, bazik çinko(II) karbonat $\{\text{ZnCO}_3 \cdot \text{Zn}(\text{OH})_2\}$, kadmiyum(II) karbonat (CdCO_3) ve kadmiyum(II) nitrat tetrahidrat $\{\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}$ kullanıldı. Çözücü olarak saf su, etanol ve dietileter kullanıldı. Kullanılan kimyasal maddeler Sigma-Aldrich marka olup, herhangi bir saflaştırma işlemi yapılmadan kullanıldı.

2.2 Metot

1. Komplekslerin elementel (C, H, N) analiz ölçümleri İnönü Üniversitesi Merkez Araştırma Laboratuvarı'nda yer alan CHNS-932 (LECO) marka cihazda yapıldı (Şekil 2.1).



Şekil 2.1. CHNS-932 (LECO) marka elementel analiz cihazı

2. Komplekslerin IR spektrumları KBr ile disk yapılarak, Bruker Vertex 80V FT-IR spektrofotometresiyle 4000-400 cm^{-1} aralığında kaydedildi (Şekil 2.2).



Şekil 2.2. Bruker marka Vertex-80V model FT-IR spektrofotometresi

3. Komplekslerin termik özellikleri Ondokuz Mayıs Üniversitesi Karadeniz İleri Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi bünyesinde yer alan TA Instruments SDT Q600 model termik analiz cihazı ile incelendi (Şekil 2.3).



Şekil 2.3. TA Instruments SDT Q600 model termik analiz cihazı

Komplekslerin TG, DSC ve DTG eğrileri aşağıda belirtilen şartlarda eşzamanlı olarak kaydedildi.

Referans : Boş kroze
Isıtma hızı : 10 °C/dak
Kroze : Platin
Atmosfer : Oksijen
Sıcaklık aralığı : 25-1000 °C

4. Manyetik ölçümler MX I Model Sherwood Scientific Manyetik Duyarlılık Terazisi ile Gouy Metodunun geliştirilmiş bir şekli olan Evans Metodu'na göre yapıldı.

Ölçümler, ince toz haline getirilmiş numunelerin homojen bir şekilde 1,5-2 cm yükseklikte özel tüpe doldurularak ilgili cihazda yapıldı (Şekil 2.4).



Şekil 2.4. MX I Model Sherwood Scientific manyetik duyarlılık terazisi

χ_g , χ_M ve μ değerleri aşağıdaki eşitliklere göre hesaplandı:

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

χ_g : Gram duyarlık (cm^3/g)

l : Numunenin uzunluğu (cm)

m : Numunenin kütlesi (g)

R_0 : Boş tüp için okunan değer

R : Tüp numune ile doldurulduğunda okunan değer

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

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

MA : Numunenin molekül ağırlığı (g/mol)

χ_M : Molar duyarlık (cm³/mol)

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

μ : Manyetik moment (Bohr Magnetonu, BM)

T : Mutlak sıcaklık (K)

Teorik manyetik moment : $\mu_s = \sqrt{n(n+2)}$

μ_s : Spin manyetik moment (BM)

n : Tek elektron sayısı

5. Komplekslerin X-ışını toz kırınım deseni Bilkent Üniversitesi Ulusal Nanoteknoloji Araştırma Merkezi (UNAM) bünyesinde yer alan Pananalytical marka X'pert Pro MPD model çok amaçlı X-ışını toz kırınım cihazı kullanılarak **Çizelge 2.1**'de belirtilen parametrelerde toplandı (**Şekil 2.5**).



Şekil 2.5. Pananalytical marka X'pert Pro MPD model çok amaçlı X-ışını toz kırınım cihazı

Çizelge 2.1. X-ışını toz kırınım deseninin toplandığı cihaz parametreleri

Cihaz Parametreleri	Değerleri
Tarama Aralığı	5-45 ° 2 θ
Adım Boyutu	0,0260 2 θ
Tarama Tipi	Sürekli
Iraksama Slit Tipi	Sabit
Iraksama Slit Büyüklüğü [°]	0,4354
K $_{\alpha 1}$ [Å]	1,54060
K $_{\alpha 2}$ [Å]	1,54443
K $_{\alpha 2}$ / K $_{\alpha 1}$ Oranı	0,5
X-ışını Jenaratörü	40 mA, 45 kV

6. Komplekslerin X-ışınları tek kristal verileri Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü Kristallografi Laboratuvarı'ndaki grafit monokromatörlü ($\lambda=0,71073$ Å) STOE IPDS II difraktometresi kullanılarak 293 ± 2 K'de toplandı (Şekil 2.6). Tüm yapılar direkt metotlar kullanılarak çözüldü ve F^2 'ye bağlı tam matris en küçük kareler yöntemiyle artırıldı (Sheldrick, 1997; Sheldrick, 2008; Farrugia, 1997).



Şekil 2.6. STOE IPDS II difraktometresi

Bu amaçla Giresun Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde yer alan grafit monokromatörlü Oxford Diffraction SuperNova difraktometresi de kullanıldı (Şekil 2.7).



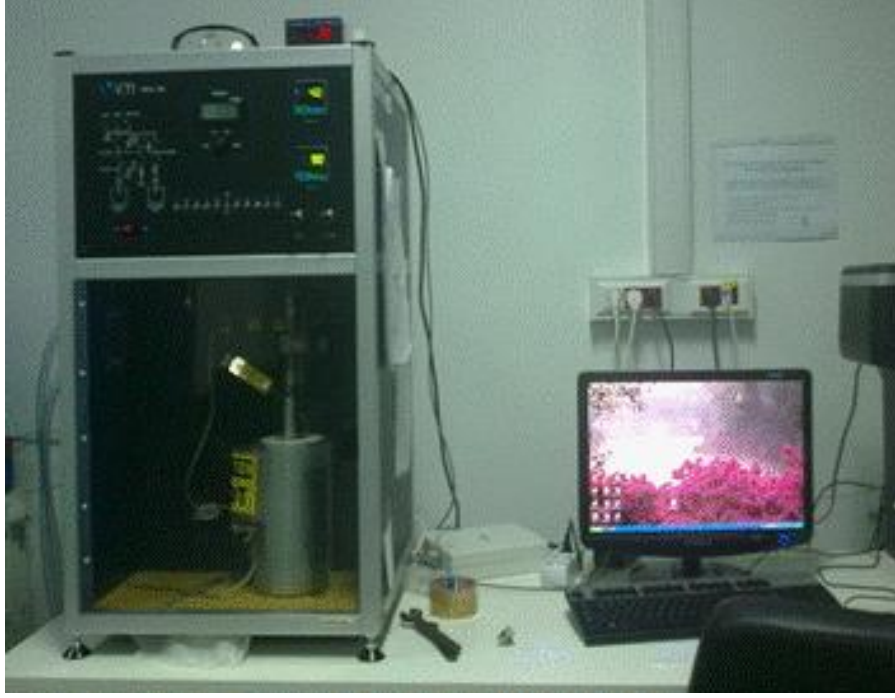
Şekil 2.7. SuperNova X-ray cihazı

7. Komplekslerin yüzey alanları Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde yer alan Quantachrome Instrument Nova4200e Surface Area and Pore Size Analyzer kullanılarak belirlendi (**Şekil 2.8**).



Şekil 2.8. Yüzey alanlarının belirlenmesinde kullanılan Quantachrome Instrument Nova4200e cihazı

8. Bileşiklerin hidrojen depolama kapasitelerinin ölçülmesinde Birleşmiş Milletler Uluslararası Hidrojen Enerjisi Teknolojileri Merkezi bünyesinde bulunan ve **Şekil 2.9**'da verilen VTI marka HPVA 100 model yüksek basınç adsorpsiyon analiz cihazı kullanıldı. Adsorpsiyon kinetiklerinin oluşturulmasında 75 K sıcaklıkta, 10 bar basınçtan 100 bar basınca kadar artan basınç değerleri kullanıldı ve numunelerin hidrojen adsorplama değerleri bulundu.



Şekil 2.9. VTI marka HPVA 100 model yüksek basınç adsorpsiyon analiz cihazı

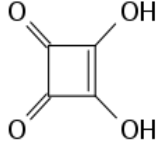
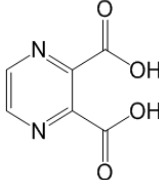
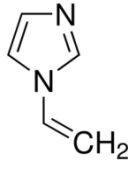
9. Sentezde kullanılan ligantların hidrojen molekülü ile etkileşim enerjileri teorik olarak hesaplandı. Teorik hesaplamalarda Gaussian 03W, Gaussian 09 ve Gaussview paket programları kullanıldı.

10. Yapısı X-ışınları tek kristal tekniği ile aydınlatılan koordinasyon bileşiklerinin hidrojen depolama simülasyonları Grand Canonical Monte Carlo (GCMC) kullanılarak yapıldı. Grand Canonical Monte Carlo (GCMC) simülasyonları da Accelrys Materials Studio paketinde yer alan Sorption modülü kullanılarak yapıldı.

2.3 Komplekslerin Sentezi

Kompleksler sentezlenirken **Çizelge 2.2**'de bazı özellikleri verilen skuarik asit, pirazin-2,3-dikarboksilik asit ve 1-vinilimidazol ligantları kullanıldı.

Çizelge 2.2. Komplekslerin sentezinde kullanılan ligantlar ve bazı özellikleri

Ligant	Kapalı Formülü	Açık Yapısı	MA (g/mol)	d (g/ml)	Erime Noktası (°C)	Kaynama Noktası (°C)
Skuarik asit (H ₂ sq)	C ₄ H ₂ O ₄		114,06	-	>300	-
Pirazin-2,3-dikarboksilik asit (H ₂ pzdc)	C ₆ H ₄ N ₂ O ₄		168,11	-	188 (boz.)	-
1-Vinilimidazol (vim)	C ₅ H ₆ N ₂		94,10	1,039	<-50	194

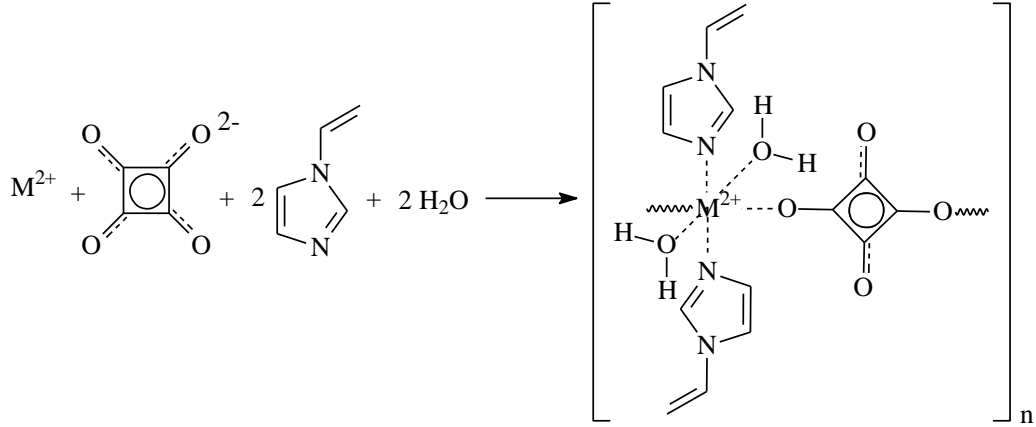
Skuarik asit beyaz toz, pirazin-2,3-dikarboksilik asit açık kahverengi toz ve 1-vinilimidazol açık kahverengi sıvı haldedir.

Bu çalışmada; 9 tane 1-vinilimidazol içeren skuarat kompleksi ve 8 tane 1-vinilimidazol içeren pirazin-2,3-dikarboksilat kompleksi olmak üzere toplam 17 tane polimerik koordinasyon bileşiği sentezlendi. Sentezlenen tüm kompleksler 1-vinilimidazol içerdiğinden komplekslerin farklılaştırılması köprü ligantı olarak yapıda bulunan skuarat ve pirazin-2,3-dikarboksilat anyonlarına göre yapıldı.

2.3.1 Skuarat komplekslerinin sentezi

200 ml sıcak saf su içerisine 2 mmol (0,228 g) skuarik asit ilave edildi. Çözelti sıcakken Co kompleksi için 2 mmol (0,274 g) kobalt(II) karbonat hidrat (CoCO₃·xH₂O), Ni kompleksi için 0,67 mmol (0,227 g) bazik nikel(II) karbonat hidrat {NiCO₃·2(Ni(OH)₂·xH₂O}, Cu kompleksi için 1 mmol (0,221 g) bazik bakır(II) karbonat {CuCO₃·Cu(OH)₂}, Zn kompleksi için 2 mmol (0,225 g) bazik çinko(II) karbonat {ZnCO₃·Zn(OH)₂} ve Cd kompleksi için 2 mmol (0,617 g) kadmiyum(II) nitrat tetrahidrat {Cd(NO₃)₂·4H₂O} karıştırılarak ilave edildi. Karışım önce 4 saat 80 °C'de, daha sonra da oda sıcaklığında 1 gün karıştırıldı. İlgili komplekslerin sentezi için, karışıma oda sıcaklığında 20 ml etil alkol içerisinde çeşitli stokiyometrilere 1-vinilimidazol (örneğin 4 mmol için 0,362 ml gibi) damla damla ilave edildi. Bir gün daha oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra elde edilen

berrak çözeltiler kristallenmeye, süspansiyon halindeki karışımlar dinlenmeye bırakıldı. Oluşan kristaller toplandı. Toz halindeki çökelekler ise süzülerek ayrıldı, su, alkol ve dietileter ile yıkanarak oda sıcaklığında kurutuldu. Komplekslerin genel sentez reaksiyonu **Şekil 2.10**'da verilmektedir.



Şekil 2.10. Polimerik skuarat komplekslerinin genel sentez reaksiyonu

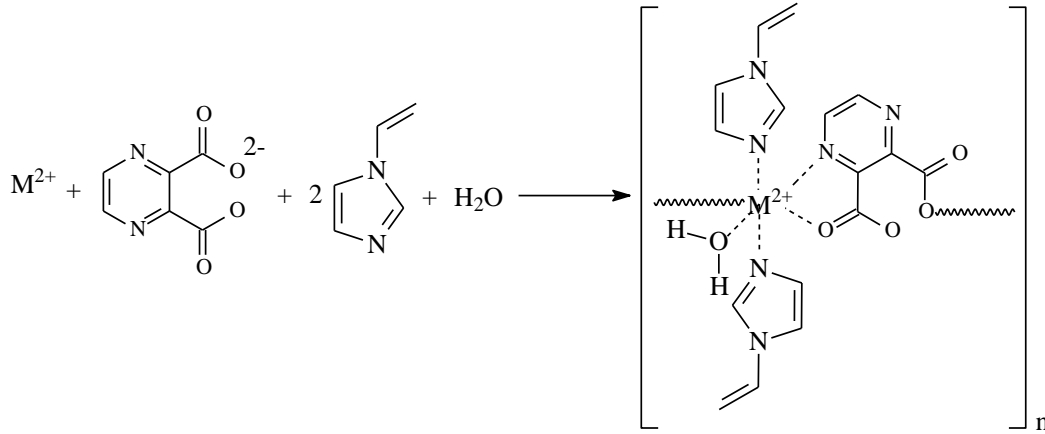
Skuarat anyonu içeren $\{\text{Ni}(\text{sq})(\text{vim})_2(\text{H}_2\text{O})_2\}_n$, $\{\text{Cu}(\text{sq})(\text{vim})_2(\text{H}_2\text{O})_2\}_n$, $\{\text{Zn}(\text{sq})(\text{vim})_2(\text{H}_2\text{O})_2\}_n$ ve $\{\text{Cd}(\text{sq})(\text{vim})_2(\text{H}_2\text{O})_2\}_n$ komplekslerinin tek kristali elde edilirken, diğer kompleksler toz halinde elde edildi (**Çizelge 2.3**).

Çizelge 2.3. Skuarat komplekslerinin kristal şekilleri, renkleri ve %verim değerleri

Kod	Kompleks	Kristal Şekli	Renk	% Verim
1	$\{\text{Co}(\text{sq})(\text{vim})_2(\text{H}_2\text{O})_2\}_n$	Toz kristal	Pembe	90
1a	$\{\text{Co}_3(\text{sq})_3(\text{vim})_4(\text{H}_2\text{O})_3\}_n$	Toz kristal	Pembe	55
2	$\{\text{Ni}(\text{sq})(\text{vim})_2(\text{H}_2\text{O})_2\}_n$	Tek kristal	Yeşil	70
3	$\{\text{Cu}(\text{sq})(\text{vim})_2(\text{H}_2\text{O})_2\}_n$	Tekkristal	Koyu yeşil	75
3a	$\{\text{Cu}(\text{sq})(\text{vim})_3(\text{H}_2\text{O})_2\}_n$	Toz kristal	Yeşil	50
4	$\{\text{Zn}(\text{sq})(\text{vim})_2(\text{H}_2\text{O})_2\}_n$	Tekkristal	Açık sarı	80
4a	$\{\text{Zn}(\text{sq})(\text{vim})(\text{H}_2\text{O})\}_n$	Toz kristal	Beyaz	60
5	$\{\text{Cd}(\text{sq})(\text{vim})_2(\text{H}_2\text{O})_2\}_n$	Tekkristal	Açık kahverengi	70
5a	$\{\text{Cd}(\text{sq})(\text{vim})(\text{H}_2\text{O})\}_n$	Toz kristal	Beyaz	75

2.3.2 Pirazin-2,3-dikarboksilat komplekslerinin sentezi

Skuarat komplekslerinin sentezinde yapılan işlemler aynen gerçekleştirildi. Sadece skuarik asit yerine 2 mmol (0,336 g) pirazin-2,3-dikarboksilik asit ve Cd kompleksi için $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ yerine 2 mmol (0,345 g) CdCO_3 kullanıldı. Komplekslerin genel sentez reaksiyonu Şekil 2.11’de verilmektedir.



Şekil 2.11. Polimerik pirazin-2,3-dikarboksilat komplekslerinin genel sentez reaksiyonu

Pirazin-2,3-dikarboksilat anyonu içeren $\{\text{Co}(\text{pzdc})(\text{vim})_3(\text{H}_2\text{O})\}_n$, $\{\text{Zn}_3(\text{pzdc})_3(\text{vim})_7(\text{H}_2\text{O})_2\}_n$ ve $\{\text{Cd}(\text{pzdc})(\text{vim})_4(\text{H}_2\text{O})_2\}_n$ komplekslerinin tek kristali elde edilirken, diğer kompleksler toz halinde elde edildi (Çizelge 2.4). Ayrıca $\{\text{Ni}(\text{pzdc})(\text{vim})_2\}_n$ ve $\{\text{Cu}(\text{pzdc})(\text{vim})(\text{H}_2\text{O})\}_n$ komplekslerinin elde edilen toz formunu kristallendirme çalışmaları yapıldı ve X-ışınları tek kristal çalışmaları için uygun boyutlarda olmayan kristal madde formları elde edildi.

Yapısı X-ışınları tek kristal tekniği ile aydınlatılan polimerik skuarat ve pirazin-2,3-dikarboksilat komplekslerinin koordinasyon bileşiği olarak gösterimleri ve adlandırılmaları Çizelge 2.5’te verilmektedir.

Çizelge 2.4. Pirazin-2,3-dikarboksilat komplekslerinin kristal şekilleri, renkleri ve % verim değerleri

Kod	Kompleks	Kristal Şekli	Renk	% Verim
6	$\{Co(pzdc)(vim)_3(H_2O)\}_n$	Tek kristal	Bordo	80
7	$\{Ni(pzdc)(vim)_2\}_n$	Toz kristal	Sarı	85
8	$\{Cu(pzdc)(vim)(H_2O)\}_n$	Toz kristal	Açık mavi	90
8a	$\{Cu(pzdc)(vim)_4(H_2O)_2\}_n$	Toz kristal	Yeşil	50
9	$\{Zn_3(pzdc)_3(vim)_7(H_2O)_2\}_n$	Tek kristal	Açık kahverengi	80
9a	$\{Zn(pzdc)(vim)\}_n$	Toz kristal	Beyaz	55
10	$\{Cd(pzdc)(vim)_4(H_2O)_2\}_n$	Tek kristal	Açık kahverengi	50
10a	$\{Cd_2(pzdc)_2(vim)_3(H_2O)_4\}_n$	Toz kristal	Açık kahverengi	85

Çizelge 2.5. Tek kristali elde edilen koordinasyon bileşiklerinin adlandırılması

Koordinasyon Bileşiği	Koordinasyon Bileşiğinin Adı
$[Ni(sq)(vim)_2(H_2O)_2]_n$	poli[diakuabis(1-vinilimidazol)- μ -skuarato (<i>O, O'</i>)nikel(II)]
$[Cu(sq)(vim)_2(H_2O)_2]_n$	poli[diakuabis(1-vinilimidazol)- μ -skuarato (<i>O, O'</i>)bakır(II)]
$[Zn(sq)(vim)_2(H_2O)_2]_n$	poli[diakuabis(1-vinilimidazol)- μ -skuarato (<i>O, O'</i>)çinko(II)]
$[Cd(sq)(vim)_2(H_2O)_2]_n$	poli[diakuabis(1-vinilimidazol)- μ -skuarato (<i>O, O'</i>)kadmium(II)]
$\{[Co(pzdc)(vim)_3] \cdot (H_2O)\}_n$	poli[tris(1-vinilimidazol)- μ -pirazin-2,3-dikarboksilato(<i>N, O, O'</i>)kobalt(II) 1-su]
$\{[Zn_3(pzdc)_3(vim)_6] \cdot 2(H_2O) \cdot (vim)\}$	poli[bis(1-vinilimidazol)- μ -pirazin-2,3-dikarboksilato(<i>N, O, O'</i>)çinko ¹ (II)-bis(1-vinilimidazol)- μ -pirazin-2,3-dikarboksilato(<i>N, N', O, O'</i>)çinko ² (II)-bis(1-vinilimidazol)- μ -pirazin-2,3-dikarboksilato(<i>O, O'</i>)çinko ³ (II) 2-su 1-(1-vinilimidazol)]
$\{[Cd(pzdc)(vim)_3] \cdot 2(H_2O) \cdot (vim)\}$	poli[tris(1-vinilimidazol)- μ -pirazin-2,3-dikarboksilato(<i>N, O, O', O''</i>)kadmium(II) 2-su 1-(1-vinilimidazol)]

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1 Elementel Analiz Çalışmaları

Sentezlenen komplekslerin elementel analiz sonuçları (Çizelge 3.1, Çizelge 3.2) polimerik koordinasyon bileşiklerinin birim metal başına bir tane köprü ligandı (skuarato ligandı ya da pirazin-2,3-dikarboksilato ligandı) ve değişik sayılarda 1-vinilimidazol ligandı içerdiğini göstermektedir. Ayrıca komplekslerin büyük çoğunluğu yapıda su bulundurmaktadır.

Çizelge 3.1. Skuarat komplekslerinin elementel analiz sonuçları

Kompleks	MA g/mol	%C		%H		%N	
		teorik	deneysel	teorik	deneysel	teorik	deneysel
{Co(sq)(vim) ₂ (H ₂ O) ₂ } _n	394,9	42,54	41,84	4,05	3,99	14,18	13,57
{Co ₃ (sq) ₃ (vim) ₄ (H ₂ O) ₃ } _n	942,7	40,73	40,11	3,18	2,98	11,88	11,08
{Ni(sq)(vim) ₂ (H ₂ O) ₂ } _n	394,7	42,56	42,50	4,05	4,01	14,19	13,73
{Cu(sq)(vim) ₂ (H ₂ O) ₂ } _n	399,5	42,05	42,16	4,01	3,99	14,02	13,68
{Cu(sq)(vim) ₃ (H ₂ O) ₂ } _n	493,5	46,20	46,39	4,46	4,84	17,02	17,61
{Zn(sq)(vim) ₂ (H ₂ O) ₂ } _n	401,4	41,85	41,82	3,99	3,97	13,95	13,64
{Zn(sq)(vim)(H ₂ O)} _n	289,4	37,32	37,69	2,76	2,60	9,68	9,12
{Cd(sq)(vim) ₂ (H ₂ O) ₂ } _n	448,4	37,47	37,50	3,57	3,76	12,49	12,08
{Cd(sq)(vim)(H ₂ O)} _n	336,4	32,10	32,54	2,38	2,35	8,32	8,41

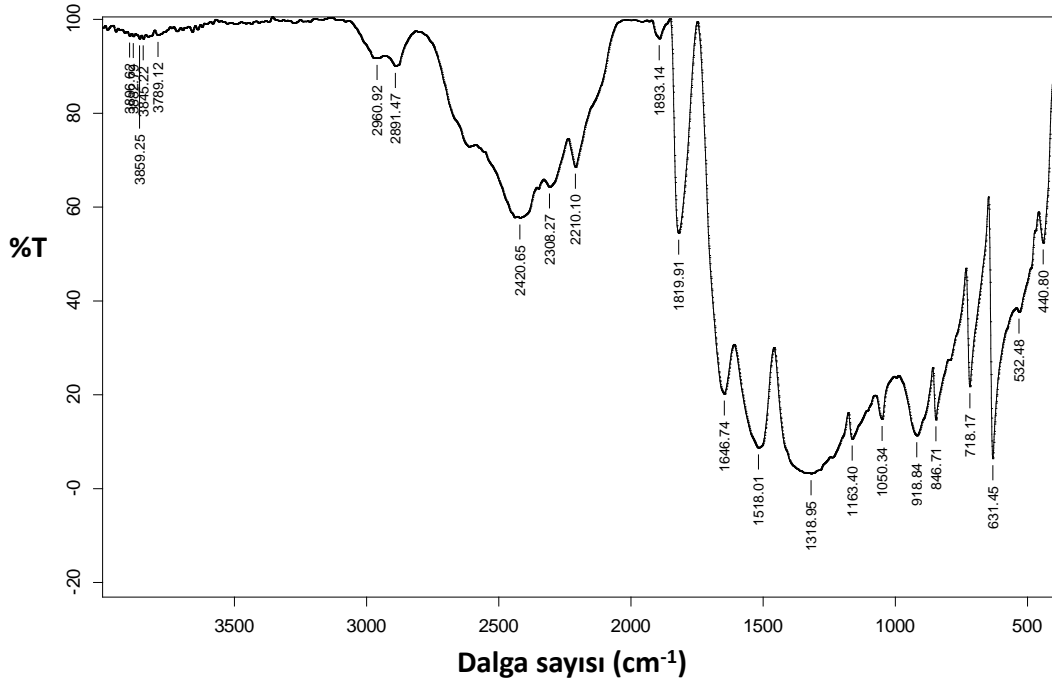
Çizelge 3.2. Pirazin-2,3-dikarboksilat komplekslerinin elementel analiz sonuçları

Kompleks	MA g/mol	%C		% H		%N	
		teorik	deneysel	teorik	deneysel	teorik	deneysel
{Co(pzdc)(vim) ₃ (H ₂ O)} _n	524,9	48,01	47,99	4,19	4,43	21,34	20,98
{Ni(pzdc)(vim) ₂ } _n	412,7	46,52	45,93	3,39	3,43	20,35	19,66
{Cu(pzdc)(vim)(H ₂ O)} _n	341,5	38,65	38,45	2,93	3,01	16,40	15,92
{Cu(pzdc)(vim) ₄ (H ₂ O) ₂ } _n	641,5	48,64	49,53	4,68	4,61	21,82	21,95
{Zn ₃ (pzdc) ₃ (vim) ₇ (H ₂ O) ₂ } _n	1388,2	45,81	45,74	3,75	3,79	20,17	19,90
{Zn(pzdc)(vim)} _n	325,4	40,57	39,91	2,46	2,59	17,21	16,75
{Cd(pzdc)(vim) ₄ (H ₂ O) ₂ } _n	690,4	45,19	45,83	4,35	4,32	20,28	20,44
{Cd ₂ (pzdc) ₂ (vim) ₃ (H ₂ O) ₄ } _n	910,8	35,57	35,26	3,29	3,71	15,37	14,65

3.2 IR Çalışmaları

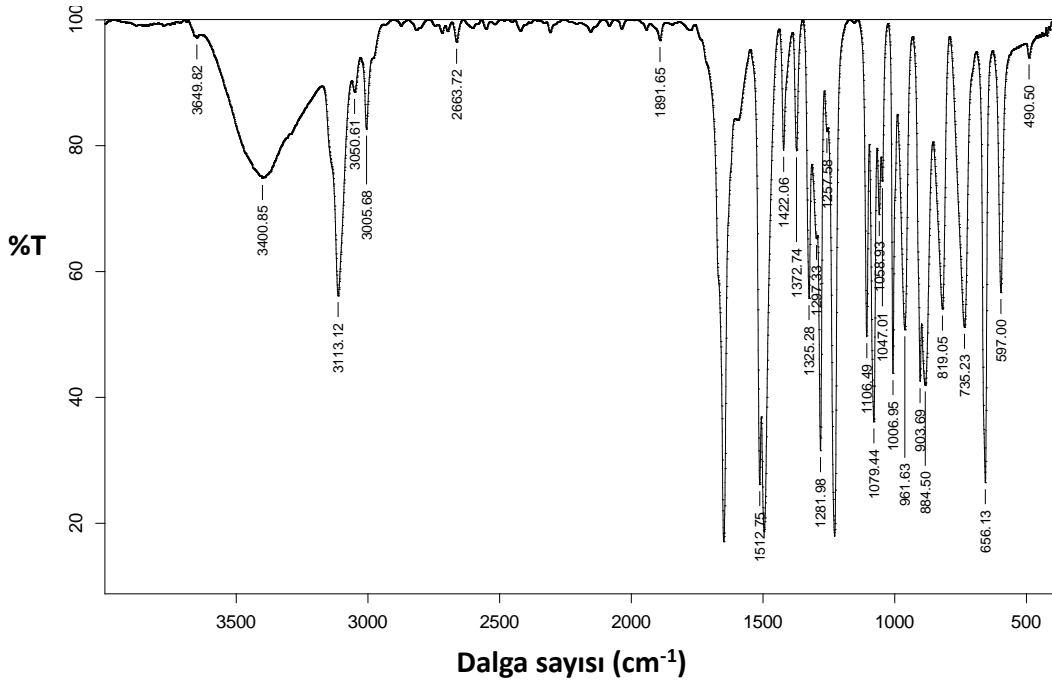
3.2.1 Skuarat komplekslerinin IR çalışmaları

Skuarik asit ve potasyum skuaratın (K₂C₄O₄) 4000-400 cm⁻¹ aralığında IR spektrumu incelendiğinde, 1500 cm⁻¹ civarında C-C ve C-O gerilme titreşimlerinin karışımı olan çok şiddetli ve oldukça geniş bir pik görülmektedir (**Şekil 3.1**). Bu pikler C_nO_n²⁻ (n=4-6) iyonu içeren tuzlar için karakteristiktir (Karipides ve Thomas, 1986; Bernardinelli ve diğ., 1989; Uçar ve diğ., 2006). 2500 cm⁻¹ civarlarında görülen geniş yayvan bant ise skuarik asidin O-H gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır. Spektrumda 1646 cm⁻¹'deki pik ν (C=C) gerilme titreşimine, 1819 cm⁻¹'deki pik ise ν (C=O) gerilme titreşimine aittir (West, 1980; Baglin ve Rose, 1970; Catro ve diğ., 1997; Das ve diğ., 1997; Wang ve diğ., 2004).



Şekil 3.1. Skuarik asidin IR spektrumu

1-Vinilimidazolün IR spektrumu incelendiğinde ise karakteristik $\nu(\text{C}=\text{N})$ ve $\nu(\text{C}=\text{C})$ gerilme titreşimlerine ait pikler sırasıyla 1649 cm^{-1} ve 1512 cm^{-1} 'de görülmektedir. Ayrıca liganta ait aromatik $\nu(\text{C}-\text{H})$ gerilme titreşimleri de $3150\text{-}3000 \text{ cm}^{-1}$ bölgesinde ortaya çıkmaktadır (Şekil 3.2).



Şekil 3.2. 1-Vinylimidazol ligantının IR spektrumu

Skuarat komplekslerinde $3600\text{-}3200 \text{ cm}^{-1}$ bölgesinde ortaya çıkan titreşim bantları kristal örgü ve koordine suların $\nu(\text{O}-\text{H})$ gerilme titreşimlerine aittir. Co(II),

Ni(II), Cu(II), Zn(II) ve Cd(II) komplekslerinde O-H gerilmesine ait pikler sırasıyla 3320 (3286), 3349, 3434 (3284), 3329 (3241), 3280 (3282) cm^{-1} 'de gözlenmektedir.

Sentezlenen tüm komplekslerde, skuarik aside ait karakteristik pikler literatür değerleri ile uyumlu olarak gözlendi (Castro ve diğ., 1999; Wang ve diğ., 2004; Uçar ve diğ., 2006). Skuarik asit için karakteristik olan $\nu(\text{C-C})$ ve $\nu(\text{C-O})$ titreşimlerine ait şiddetli ve geniş pik, komplekslerde de yaklaşık 1500 cm^{-1} 'de gözlenmektedir. Sentezlenen Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) ve Cd(II) komplekslerinde bu bantlar sırasıyla 1488 (1487), 1488, 1486 (1531), 1502 (1504), 1526 (1528) cm^{-1} 'de gözlenmektedir. Bu şiddetli ve geniş bantlar skuarat dianyonunun komplekslerde bulunduğunu göstermektedir.

Skuarik asidin IR spektrumunda 2500 cm^{-1} civarında görülen yayvan bantın komplekslerde kaybolması, kompleks oluşumu ile skuarik asit ligantındaki hidrojenlerin yapıdan ayrılıp ligantın karbonil gruplarından metale koordine olduğunu göstermektedir.

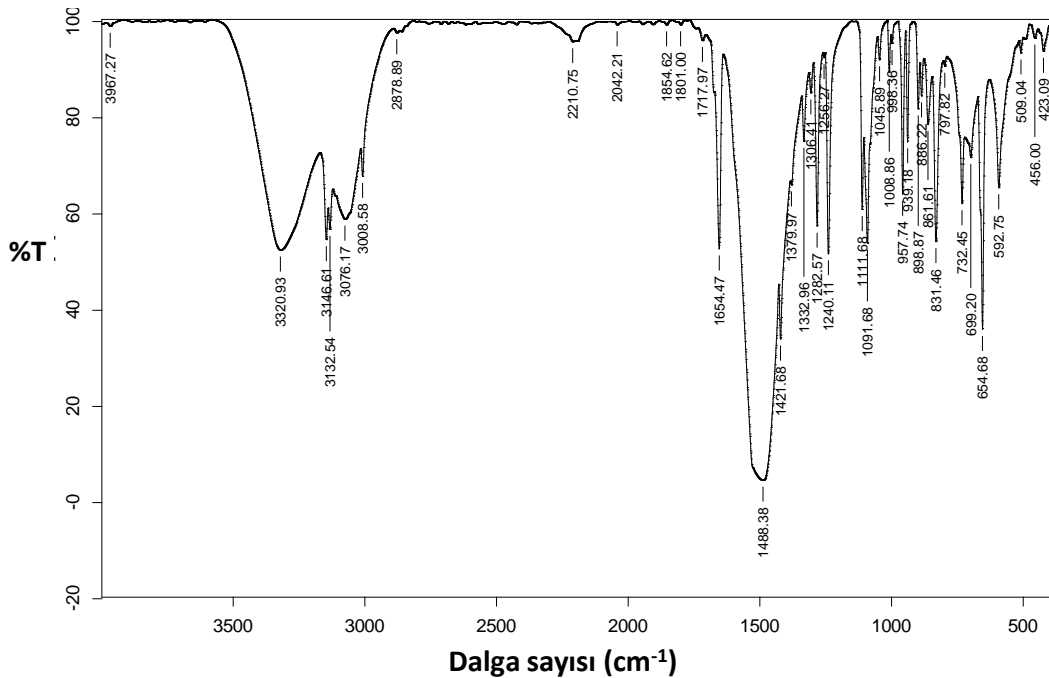
Skuarik asidin IR spektrumunda 1646 cm^{-1} 'deki $\nu(\text{C=C})$ ve 1819 cm^{-1} 'deki $\nu(\text{C=O})$ gerilme titreşimlerine ait pikler metal komplekslerinde de beklenen frekanslarda görüldü. Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) ve Cd(II) komplekslerinde skuarik aside göre daha düşük enerjili bölgede görülen 1654 (1654), 1655, 1654 (1650), 1653 (1649), 1649 (1648) cm^{-1} 'deki pikler C=O gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır (Castro ve diğ., 1999; Wang ve diğ., 2004; Uçar ve diğ., 2006). Bu değerlerin skuarik asidin IR spektrumuna göre daha düşük enerjili bölgede ortaya çıkması, ligantın karbonil grubunda bulunan oksijen atomlarından metale koordine olduğunu göstermektedir.

Skuarat komplekslerine ait IR spektrumlarından skuarat dianyonunun ligant davranışını analiz etmek oldukça güçtür. Çünkü skuarat dianyonunun potansiyel olarak dört tane elektron çifti verici oksijen atomuna sahip olması, komplekslerde skuarat dianyonunun simetrisinde meydana gelebilecek değişimler, hidrojen bağlarının ve yapıdaki diğer ligantların etkisi bu ligantın komplekslerdeki bağlanma modunun belirlenmesini zorlaştırmaktadır. Skuarat dianyonu metal iyonlarına çok farklı şekillerde bağlanabilmektedir. Bu çalışmada yapısı X-ışınları tek kristal tekniği ile aydınlatılan skuarat komplekslerinde, skuarato ligantlarının $\mu_{1,3}$ - modunda köprü ligant olarak davrandığı belirlendi. Bu yapılardaki skuarato ligantlarının koordine olan karbonil grupları ile koordine olmayan karbonil grupları arasındaki bağ uzunlukları küçük değişimler olmakla birlikte birbirine oldukça yakındır. Bu durum

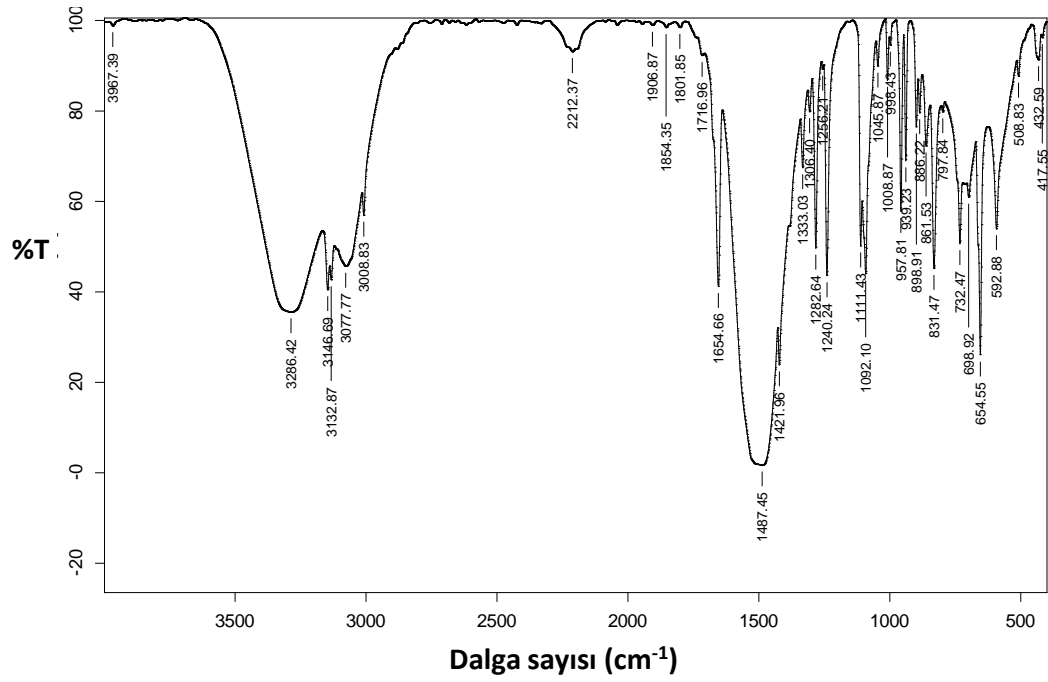
skuarato ligantlarında belirlenen C-C bağ uzunlukları ile birlikte yapıdaki rezonans yapıyı ortaya koymaktadır. Spektrumda yaklaşık 1500 cm^{-1} 'deki geniş yayvan banttın daha yüksek enerjili bölgede ortaya çıkan pikler yapıdaki karbonil gruplarına ait titreşim değerleridir (Wang ve diğ., 2004; Uçar ve diğ., 2006; Massoud ve diğ., 2008a). Belirtilen nedenlerden dolayı Ni(II) kompleksinde 1655 cm^{-1} 'de, Cu(II) kompleksinde 1654 cm^{-1} 'de ve Zn(II) kompleksinde de 1653 cm^{-1} 'de görülen karbonil gruplarına ait pikler hafif şekilde omuz içermektedir. Sadece Cd(II) kompleksinde diğer komplekslerde omuz şeklinde görülen karbonil gruplarının titreşim değerleri 1710 ve 1649 cm^{-1} 'de iki pik şeklinde gözlenmektedir.

Komplekslerin IR spektrumunda 1500 cm^{-1} civarlarında görülen oldukça şiddetli ve yayvan banta 1-vinilimidazol ligantına ait $\nu(\text{C}=\text{N})$ ve $\nu(\text{C}=\text{C})$ gerilme titreşimleri de katkı sağlamakta ve bu liganta ait aromatik $\nu(\text{C}-\text{H})$ gerilme titreşimleri $3150-3000\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde ortaya çıkmaktadır. Skuarat anyonunda aromatik ya da alifatik C-H grupları bulunmadığından bu bölgede görülen pikler 1-vinilimidazol ligantının yapıda bulunduğunu göstermektedir.

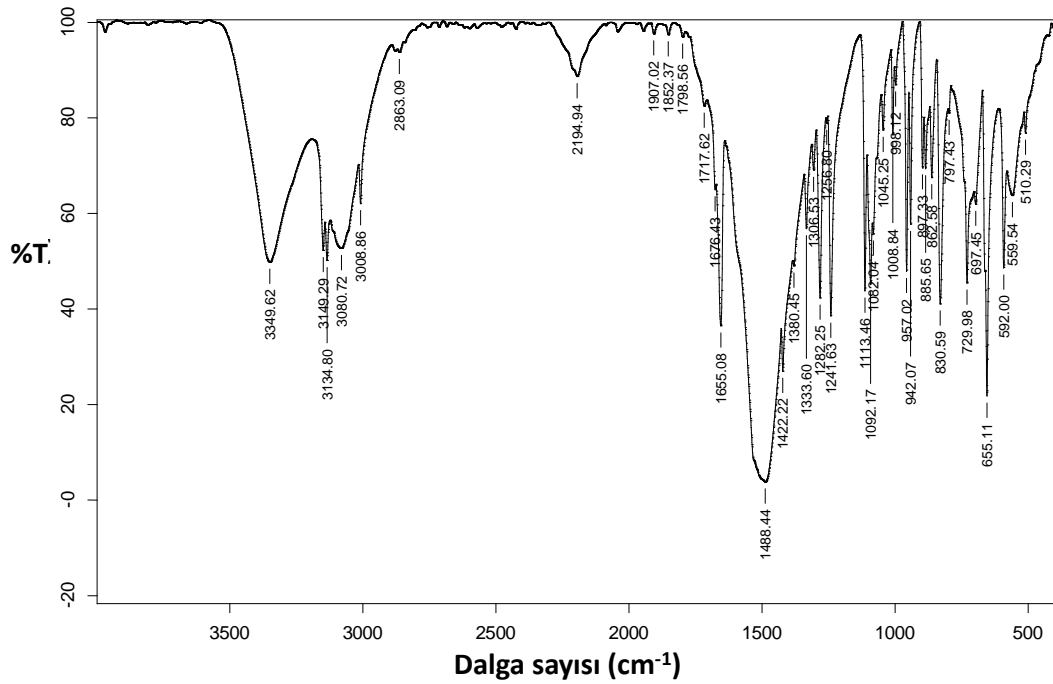
Elde edilen skuarat komplekslerine ait IR spektrumları **Şekil 3.3** ile **Şekil 3.11** aralığında verilmektedir. IR spektrumlarındaki küçük farklılıklar oluşan hidrojen bağlarından kaynaklanabilir.



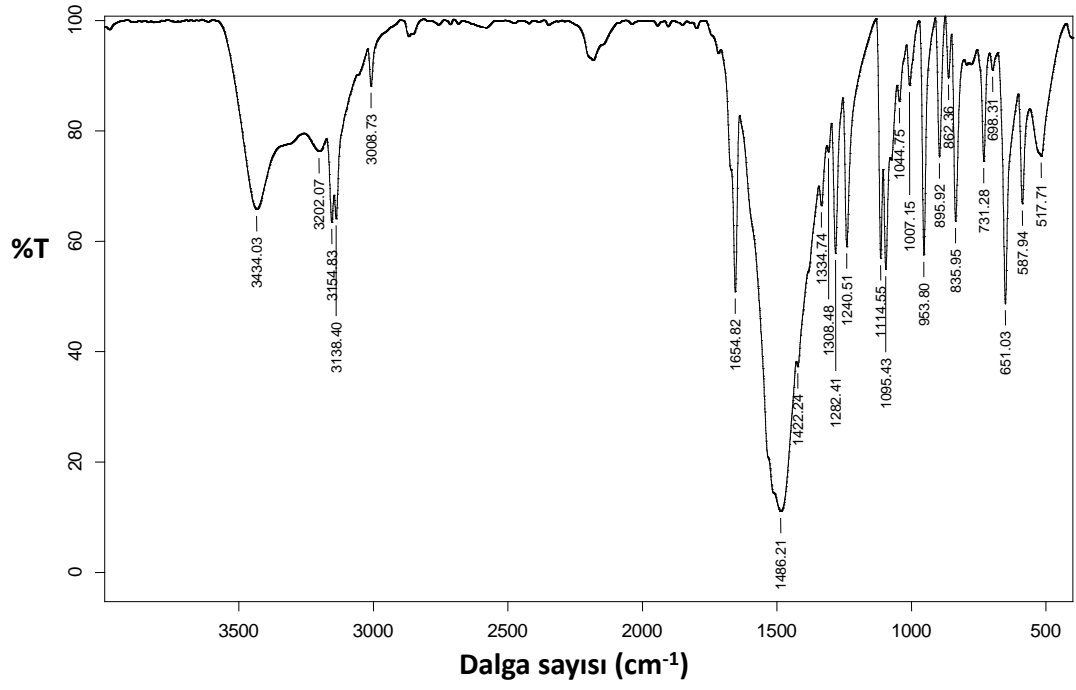
Şekil 3.3. $\{\text{Co}(\text{sq})(\text{vim})_2(\text{H}_2\text{O})_2\}_n$ kompleksinin IR spektrumu



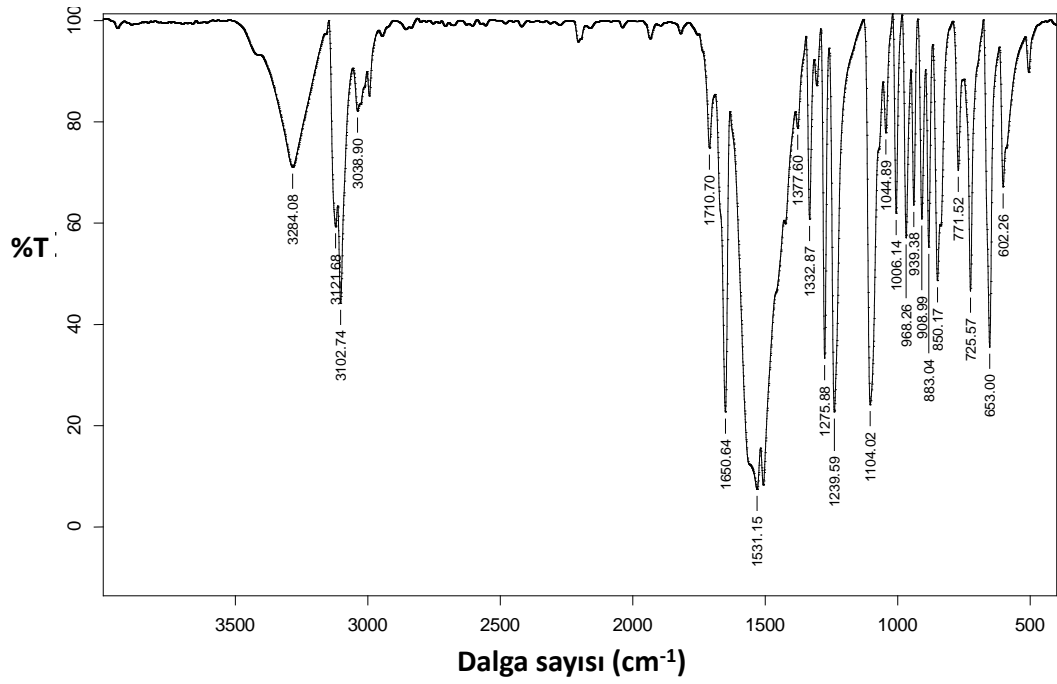
Şekil 3.4. $\{Co_3(sq)_3(vim)_4(H_2O)_3\}_n$ kompleksinin IR spektrumu



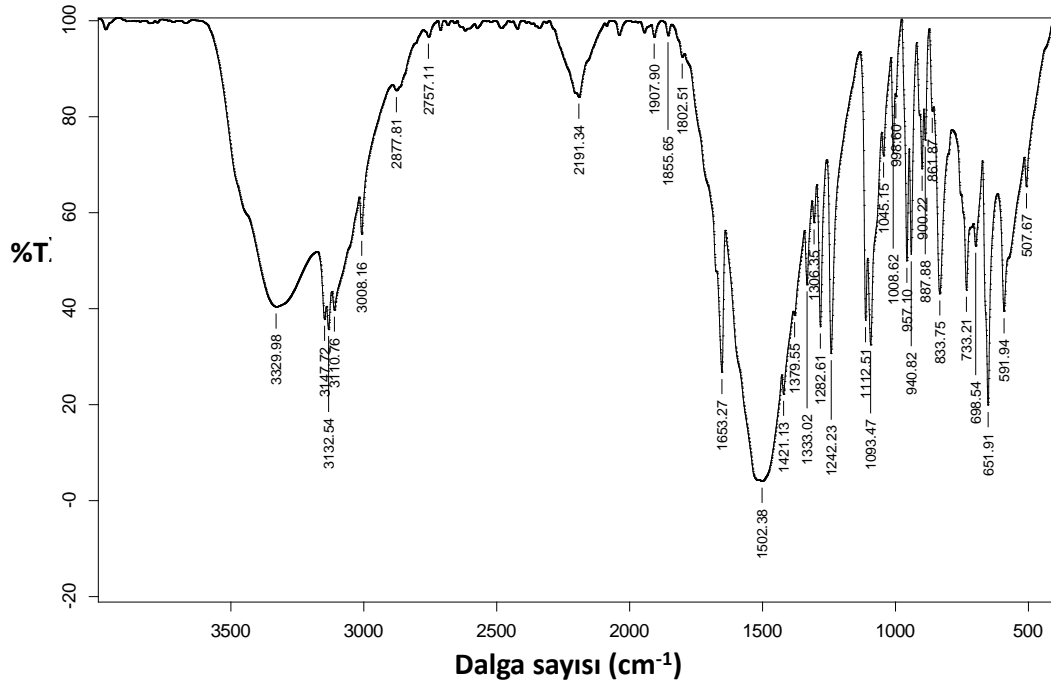
Şekil 3.5. $\{Ni(sq)(vim)_2(H_2O)_2\}_n$ kompleksinin IR spektrumu



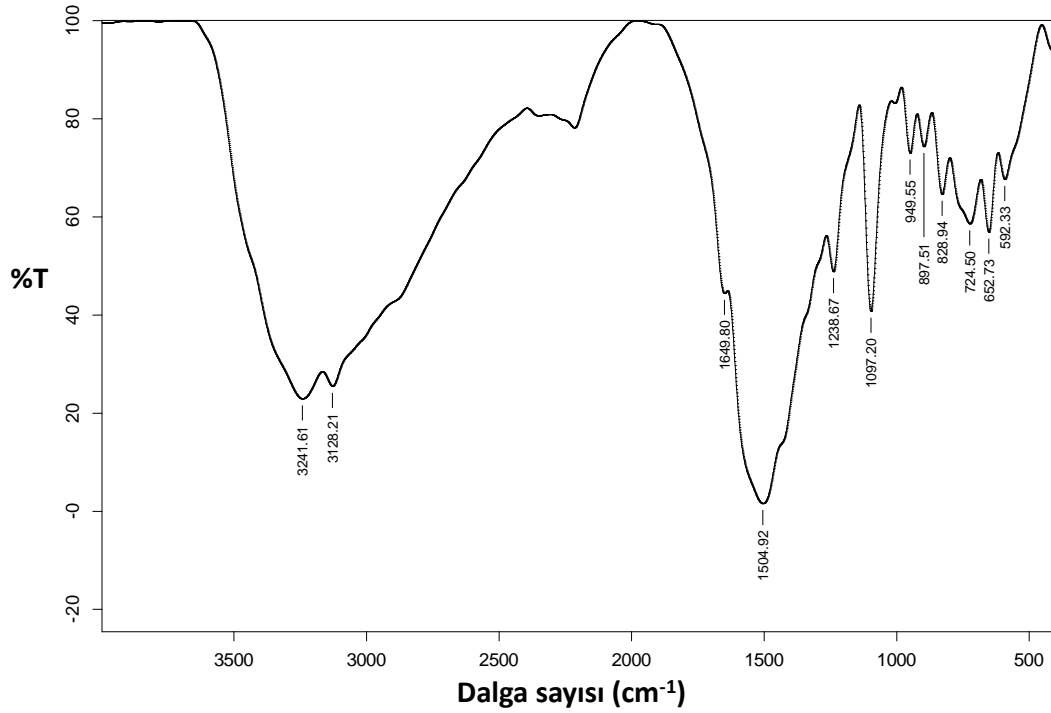
Şekil 3.6. $\{Cu(sq)(vim)_2(H_2O)_2\}_n$ kompleksinin IR spektrumu



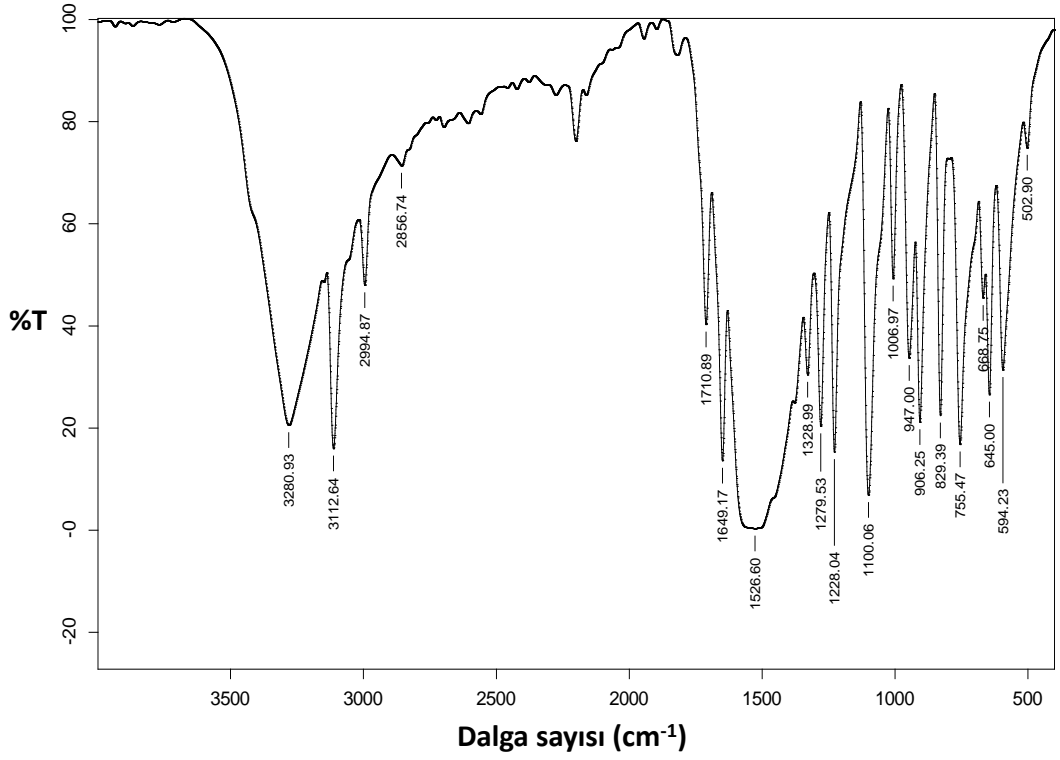
Şekil 3.7. $\{Cu(sq)(vim)_3(H_2O)_2\}_n$ kompleksinin IR spektrumu



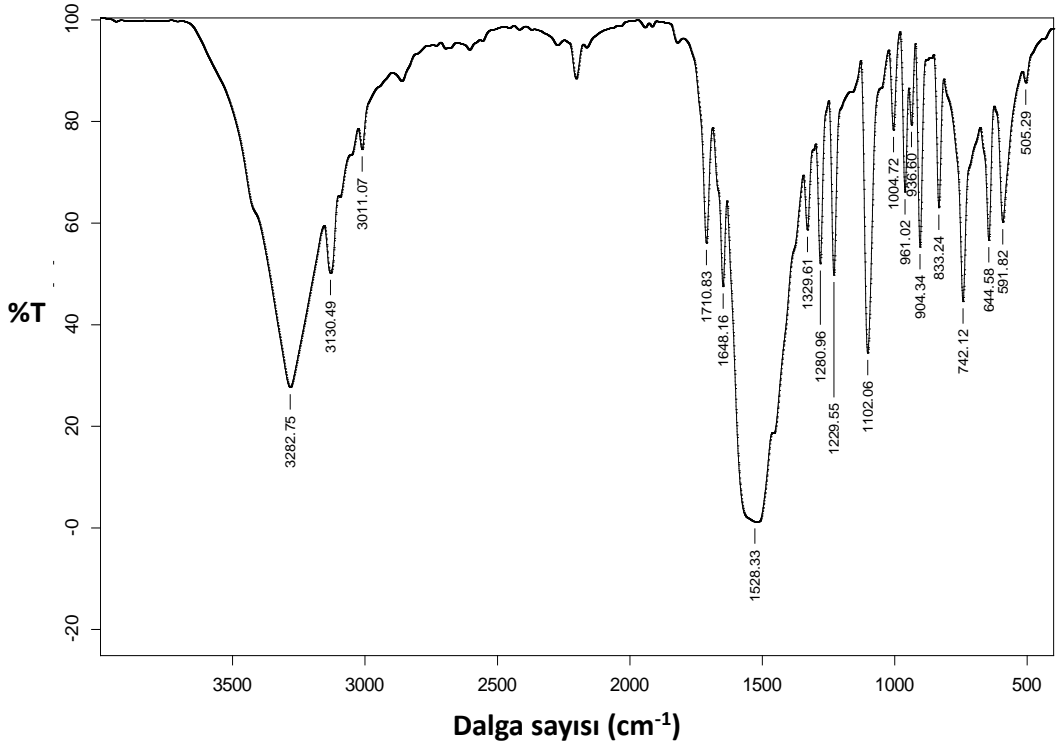
Şekil 3.8. $\{Zn(sq)(vim)_2(H_2O)_2\}_n$ kompleksinin IR spektrumu



Şekil 3.9. $\{Zn(sq)(vim)(H_2O)\}_n$ kompleksinin IR spektrumu



Şekil 3.10. $\{Cd(sq)(vim)_2(H_2O)_2\}_n$ kompleksinin IR spektrumu



Şekil 3.11. $\{Cd(sq)(vim)(H_2O)\}_n$ kompleksinin IR spektrumu

Skuarat komplekslerinin IR spektrumlarından elde edilen önemli gerilme titreşimlerine ait değerler Çizelge 3.3'te verilmektedir.

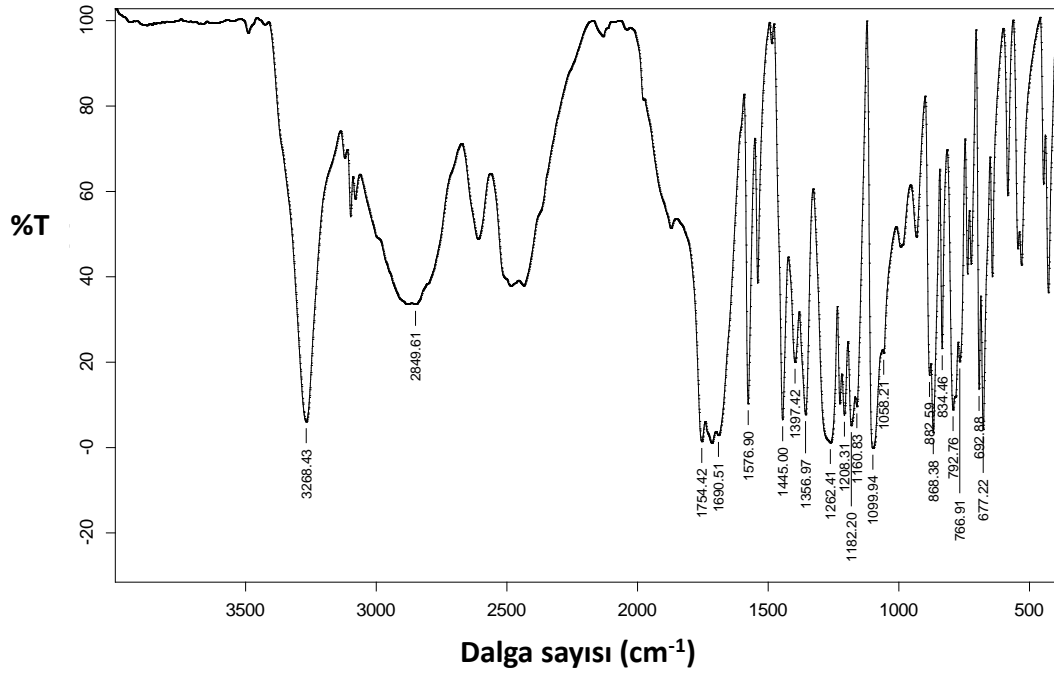
Çizelge 3.3. Skuarat komplekslerine ait bazı karakteristik IR titreşim değerleri

Kompleksler	$\nu(\text{O-H})$ cm^{-1}	$\nu(\text{C-H})$ cm^{-1}	$\nu(\text{C=O})$ cm^{-1}	$\nu(\text{C=N})$ cm^{-1}	$\nu(\text{C=C})$ cm^{-1}
$\{\text{Co}(\text{sq})(\text{vim})_2(\text{H}_2\text{O})_2\}_n$	3320 yo	3132-3008 ço	1654 ko	~1500 yş	~1500 yş
$\{\text{Co}_3(\text{sq})_3(\text{vim})_4(\text{H}_2\text{O})_3\}_n$	3286 yo	3132-3008 ço	1654 ko	~1500 yş	~1500 yş
$\{\text{Ni}(\text{sq})(\text{vim})_2(\text{H}_2\text{O})_2\}_n$	3349 yo	3149-3008 ço	1655 ko	~1500 yş	~1500 yş
$\{\text{Cu}(\text{sq})(\text{vim})_2(\text{H}_2\text{O})_2\}_n$	3434 yo	3154-3008 ço	1654 ko	~1500 yş	~1500 yş
$\{\text{Cu}(\text{sq})(\text{vim})_3(\text{H}_2\text{O})_2\}_n$	3284 yo	3121-3000 ço	1650 ko	~1500 yş	~1500 yş
$\{\text{Zn}(\text{sq})(\text{vim})_2(\text{H}_2\text{O})_2\}_n$	3329 yo	3147-3008 ço	1653 ko	~1500 yş	~1500 yş
$\{\text{Zn}(\text{sq})(\text{vim})(\text{H}_2\text{O})\}_n$	3241 yo	3128 yo	1649 ko	~1500 yş	~1500 yş
$\{\text{Cd}(\text{sq})(\text{vim})_2(\text{H}_2\text{O})_2\}_n$	3280 yo	3145-2994 ço	1649 ko	~1500 yş	~1500 yş
$\{\text{Cd}(\text{sq})(\text{vim})(\text{H}_2\text{O})\}_n$	3282 yo	3130-3011 ço	1648 ko	~1500 yş	~1500 yş

ş: şiddetli, o: orta, z: zayıf, y: yayvan, k: keskin, ç: çoklu

3.2.2 Pirazin-2,3-dikarboksilat komplekslerinin IR çalışmaları

Pirazin-2,3-dikarboksilik asit, yapısında bulunan iki karboksil grubundaki dört oksijen atomu ve halkadaki iki azot atomu ile çok farklı şekilde metal atomlarına koordine olabilmektedir. Bu nedenle liganın IR spektrumu ve komplekslerin spektrumlarının karşılaştırılması ile liganın metale hangi atomlarla koordine olduğunu belirlemek oldukça zordur. Yapılan çalışmalarda liganın yapısında bulunan hidrojenlerin uzaklaştığı ve karboksil gruplarından metale koordine olduğu belirtilmektedir (Yeşilel ve diğ., 2009; Yeşilel ve diğ., 2010b). **Şekil 3.12**'de verilen pirazin-2,3-dikarboksilik aside ait IR spektrumunda, 1760-1570 cm^{-1} aralığında $\nu(\text{C=O})$ ve $\nu(\text{C=N})$ gerilme titreşimlerine ait keskin ve şiddetli pikler, 2500 cm^{-1} civarında ise COOH gruplarına ait yayvan bantlar görülmektedir. Zayıf şiddetteki aromatik $\nu(\text{C-H})$ gerilme titreşimleri de 3150-3000 cm^{-1} bölgesinde ortaya çıkmaktadır.



Şekil 3.12. Pirazin-2,3-dikarboksilik asidin IR spektrumu

1-Vinilimidazolün IR spektrumu ve karakteristik titreşim değerleri skuarat komplekslerinin IR çalışmalarında verilmektedir.

Pirazin-2,3-dikarboksilat komplekslerinde $3600-3200\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde ortaya çıkan titreşim bantları kristal örgü ve koordine suların $\nu(\text{O-H})$ gerilme titreşimlerine aittir. Co(II), Cu(II), Zn(II) ve Cd(II) komplekslerinde O-H gerilmesine ait pikler sırasıyla $3460, 3456 (3388), 3432, 3378 (3420)\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenmektedir. $\{\text{Ni}(\text{pzdc})(\text{vim})_2\}_n$ ve $\{\text{Zn}(\text{pzdc})(\text{vim})\}_n$ kompleksleri ise yapıda su bulundurmamaktadır.

Komplekslerin IR spektrumlarında pirazin-2,3-dikarboksilik aside ait 2500 cm^{-1} 'deki bantların kaybolması, kompleks oluşumuyla ligantın yapısındaki iki hidrojenin yapıdan uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca $\nu(\text{C=O})$ ve $\nu(\text{C=N})$ gerilme titreşimlerine ait pikler komplekslerde daha düşük enerjili frekansta ortaya çıkmaktadır. Özellikle komplekslerde şiddetli $\nu(\text{C=O})$ gerilme titreşimine ait değerlerin daha düşük enerjili bölgede ortaya çıkması ligantın karboksil grubunda bulunan oksijen atomlarından metale koordine olduğunu göstermektedir. Bu $\nu(\text{C=O})$ gerilme titreşim değerleri Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) ve Cd(II) kompleksleri için sırasıyla $1651, 1681, 1681 (1605), 1651 (1660), 1649 (1618)\text{ cm}^{-1}$ 'dir.

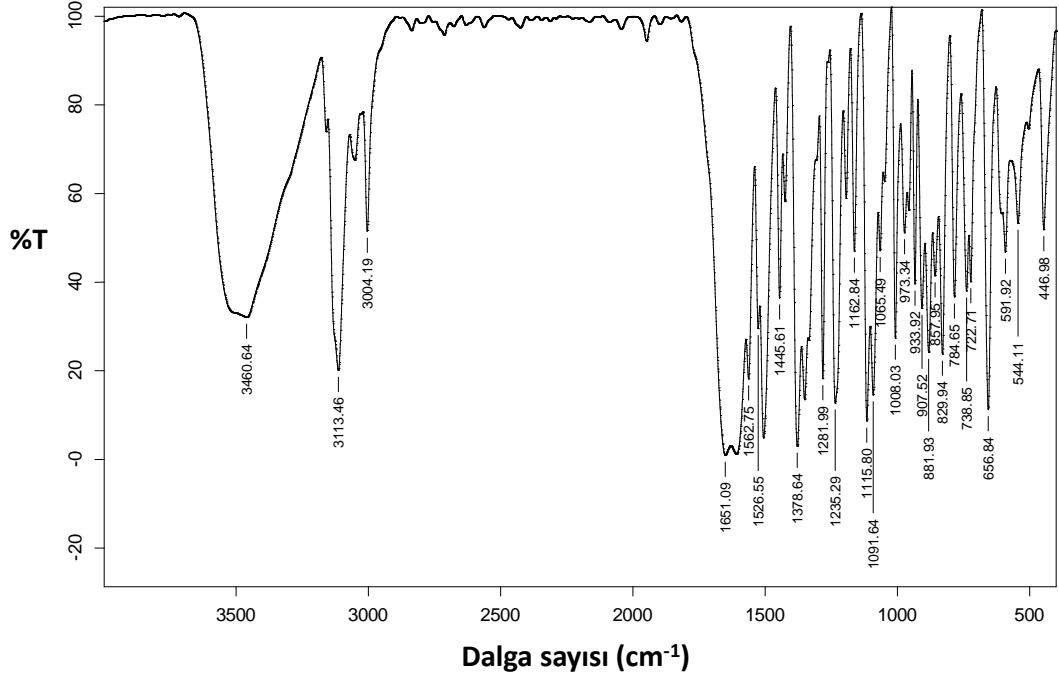
Ligantın karboksilat grupları ile metale nasıl koordine olduğu karboksilat gruplarının asimetrik (ν_{as}) ve simetrik (ν_{s}) gerilme titreşimlerinin arasındaki fark ($\Delta\nu=\nu_{\text{as}}-\nu_{\text{s}}$) ile belirlenebilmektedir (Nakamoto, 1997; Deacon ve Philips, 1980).

Fakat pirazin-2,3-dikarboksilat anyonunun iki karboksil grubu içermesi ve sentezlenen komplekslerde yapıda yer alan diğer liganta ait titreşim frekansları bu farkın doğru bir şekilde hesaplanmasını zorlaştırmaktadır.

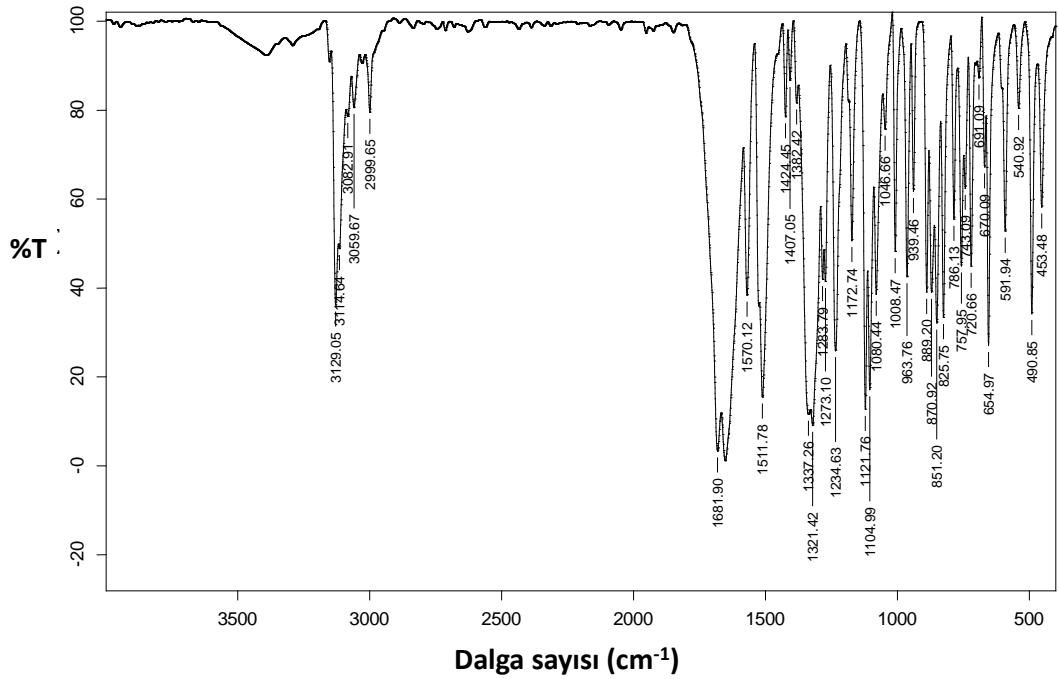
Pirazin-2,3-dikarboksilato ligantı metal iyonlarına çok farklı şekillerde bağlanabilmektedir. Bu bağlanma modlarını sadece IR spektrumlarını değerlendirerek belirlemek oldukça zordur. Bu açıdan X-ışınları tek kristal tekniği ile yapının aydınlatılması IR spektrumlarının daha doğru bir şekilde değerlendirilmesine yardımcı olmaktadır. Bu çalışmada da $\{Co(pzdc)(vim)_3(H_2O)\}_n$, $\{Zn_3(pzdc)_3(vim)_7(H_2O)_2\}_n$ ve $\{Cd(pzdc)(vim)_4(H_2O)_2\}_n$ komplekslerinin yapıları X-ışınları tek kristal tekniği ile aydınlatıldı. Polimerik Co(II) kompleksinde pirazin-2,3-dikarboksilato ligantlarının karboksil gruplarında bulunan oksijen atomları tek dişli olarak Co(II) iyonuna koordine olurken, karboksil gruplarında bulunan diğer oksijen atomları koordinasyona katılmamaktadır. Kompleksin IR spektrumunda 1651 cm^{-1} ve 1609 cm^{-1} 'de gözlenen piklerin bu iki farklı C-O gerilme titreşimine ait olduğu düşünülmektedir. Polimerik Zn(II) kompleksinde pirazin-2,3-dikarboksilato ligantları üç farklı bağlanma modunda köprü ligantı olarak davranmaktadır. Fakat bu üç farklı bağlanma modunda pirazin-2,3-dikarboksilato ligantlarının karboksil oksijenleri tek dişli olarak Zn(II) iyonuna koordine olurken, karboksil gruplarında bulunan diğer oksijen atomları koordinasyona katılmamaktadır. Kompleksin IR spektrumunda 1651 cm^{-1} ve 1616 cm^{-1} 'de gözlenen piklerin bu iki farklı C-O gerilme titreşimine ait olduğu düşünülmektedir. Polimerik Cd(II) kompleksinde ise pirazin-2,3-dikarboksilato ligantları farklı bir bağlanma modu sergilemektedir. Ligantın bir karboksil grubunda bulunan iki oksijen atomu birlikte Cd(II) iyonuna çift dişli olarak koordine olurken, diğer karboksil grubunda bulunan iki oksijen atomundan sadece biri tek dişli olarak koordinasyona katılmaktadır. Kompleksin IR spektrumunda 1649 cm^{-1} , 1620 cm^{-1} ve 1590 cm^{-1} 'de gözlenen piklerin bu üç farklı C-O gerilme titreşimine ait olduğu düşünülmektedir.

1-Vinilimidazol ligantına ait $\nu(C=N)$ ve $\nu(C=C)$ gerilme titreşimleri yaklaşık $1650-1500\text{ cm}^{-1}$ aralığında görülmektedir. Benzer bu gerilme titreşimlerinin pirazin-2,3-dikarboksilat anyonunda da bulunması kompleks spektrumlarında gözlenen bu titreşimlerin hangi liganta ait olduğu konusundaki ayrımı güçleştirmektedir. $3150-3000\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde ortaya çıkan pikler ise hem pirazin-2,3-dikarboksilat anyonu hem de 1-vinilimidazol ligantındaki aromatik $\nu(C-H)$ gerilme titreşimlerine aittir.

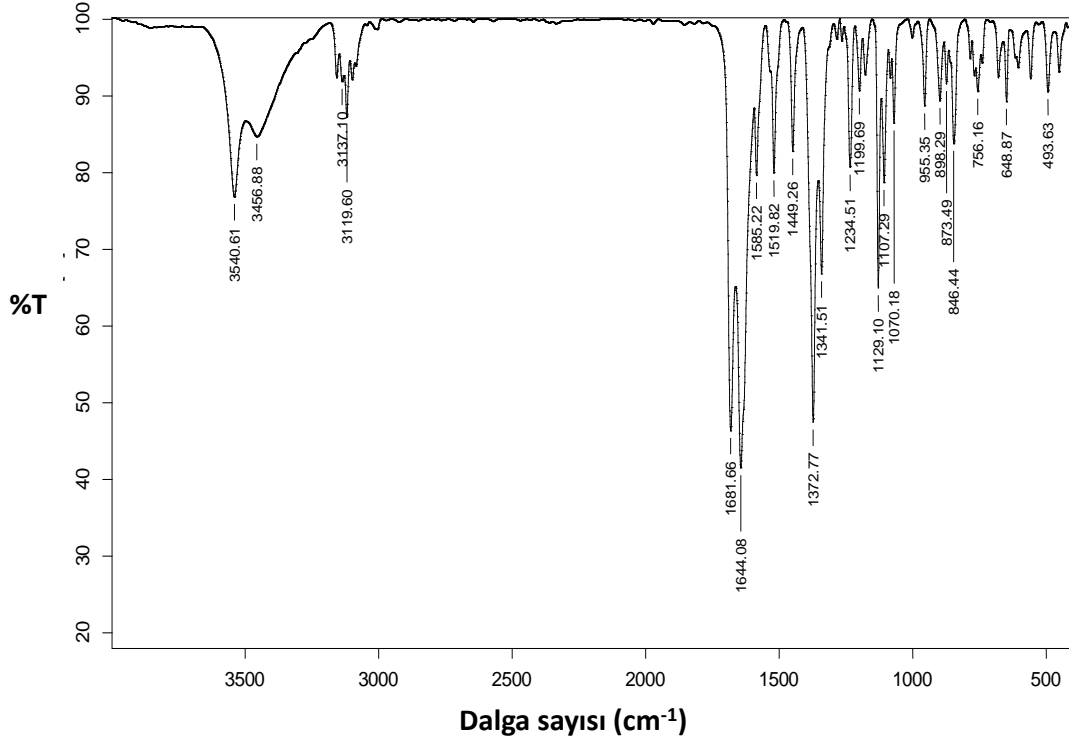
Elde edilen pirazin-2,3-dikarboksilat komplekslerine ait IR spektrumları **Şekil 3.13** ile **Şekil 3.20** aralığında verilmektedir. IR spektrumlarındaki küçük farklılıklar oluşan hidrojen bağlarından kaynaklanabilir.



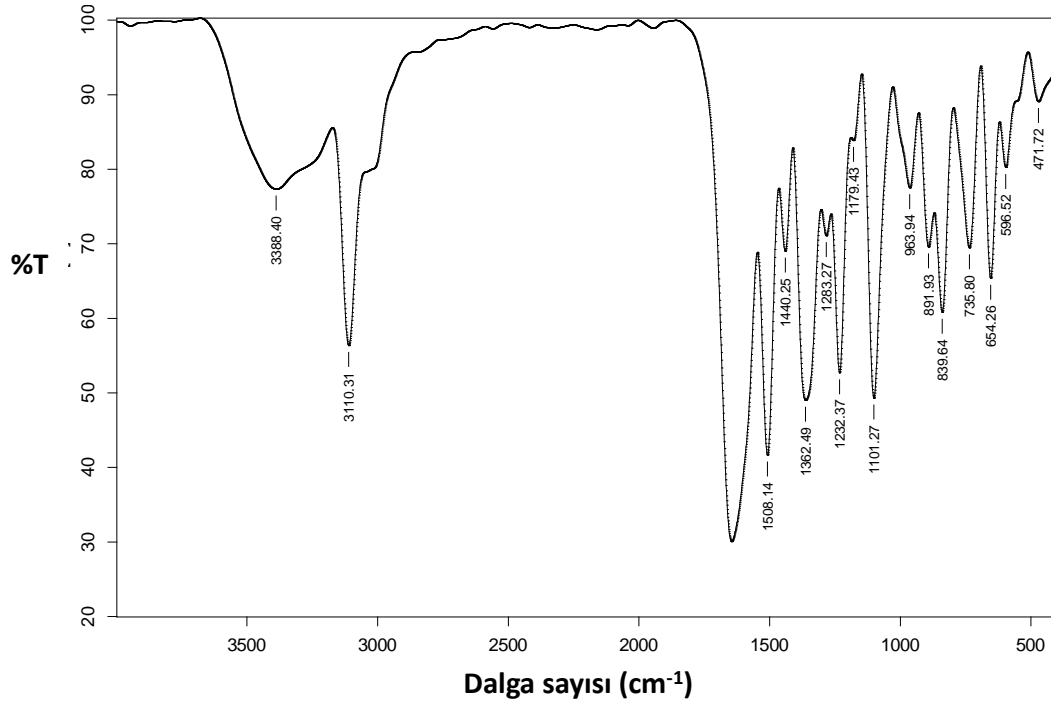
Şekil 3.13. $\{Co(pzdc)(vim)_3(H_2O)\}_n$ kompleksinin IR spektrumu



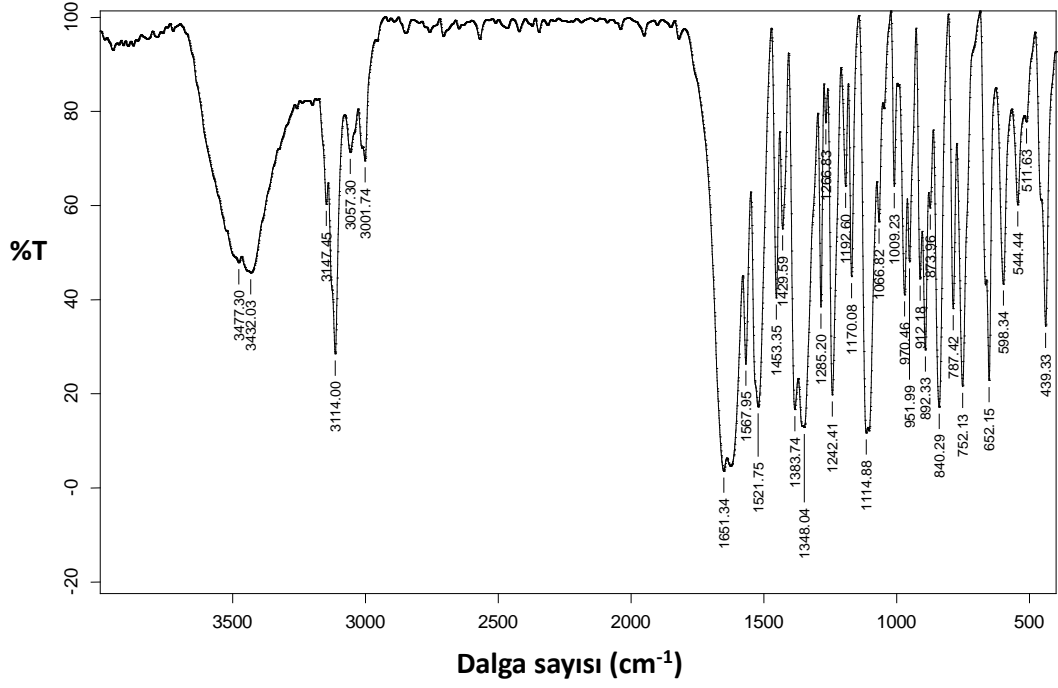
Şekil 3.14. $\{Ni(pzdc)(vim)_2\}_n$ kompleksinin IR spektrumu



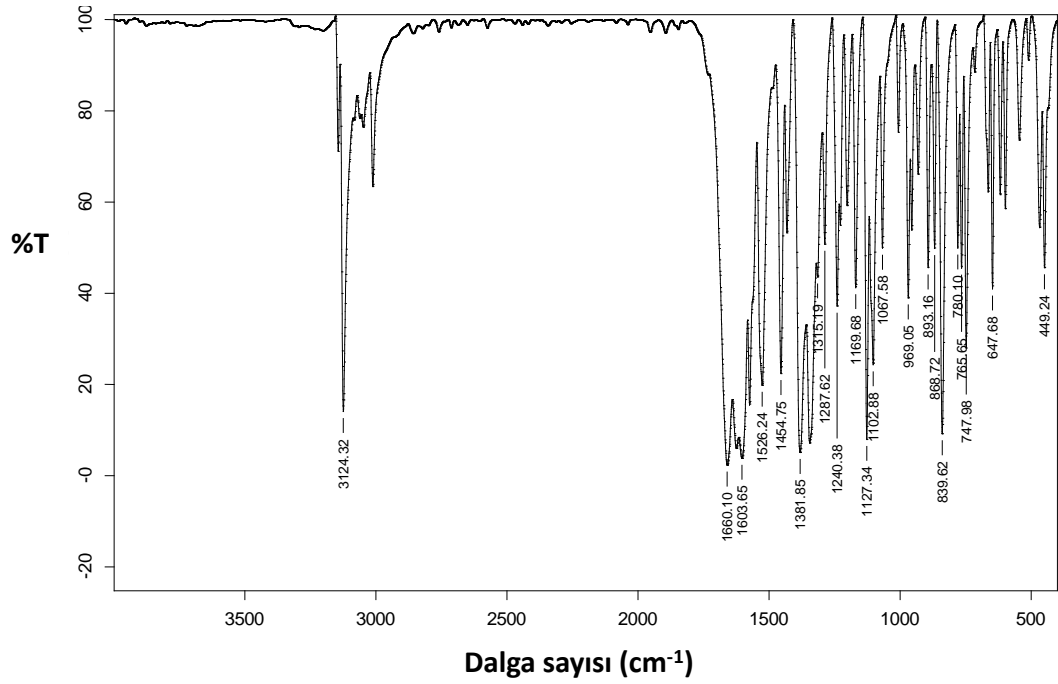
Şekil 3.15. $\{Cu(pzdc)(vim)(H_2O)\}_n$ kompleksinin IR spektrumu



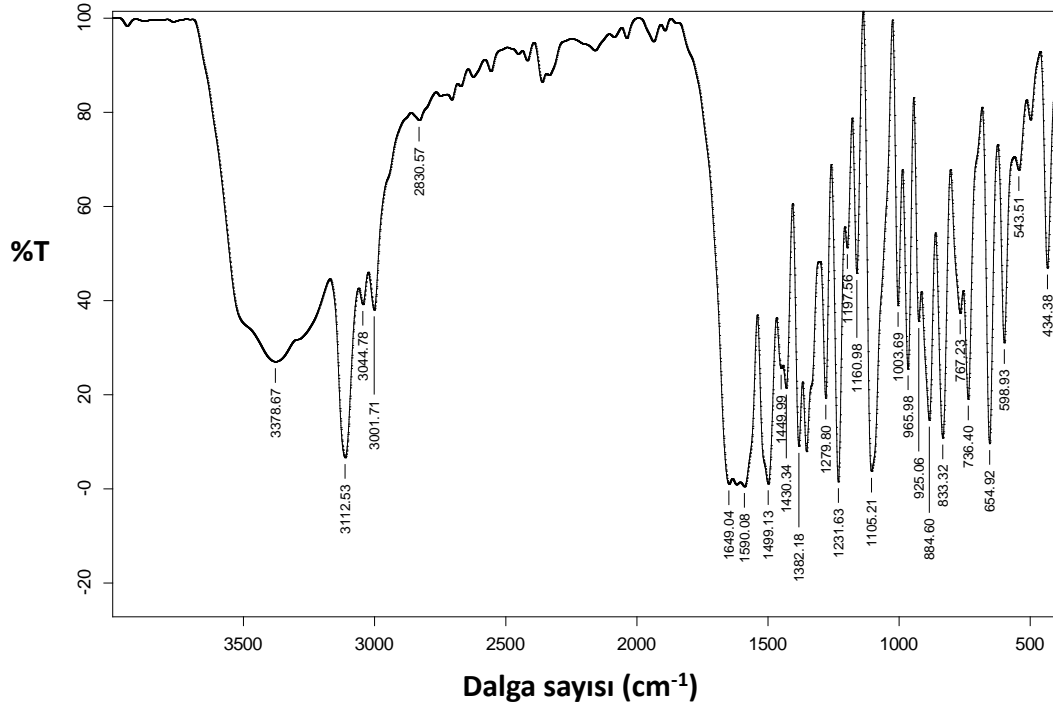
Şekil 3.16. $\{Cu(pzdc)(vim)_4(H_2O)_2\}_n$ kompleksinin IR spektrumu



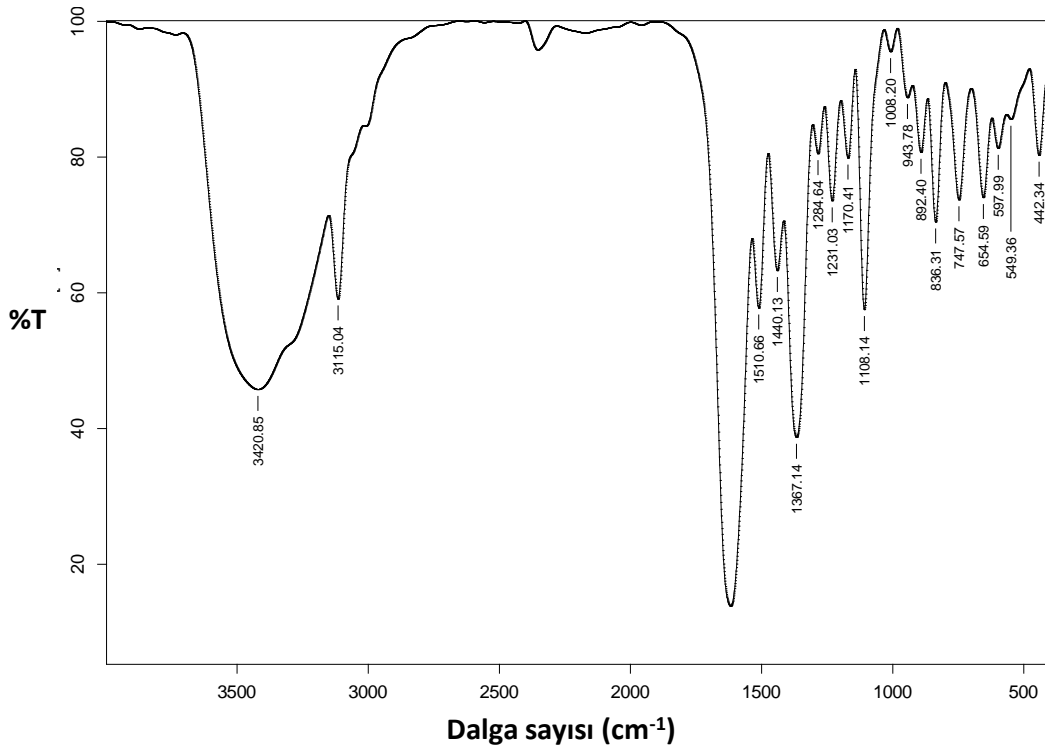
Şekil 3.17. $\{Zn_3(pzdc)_3(vim)_7(H_2O)_2\}_n$ kompleksinin IR spektrumu



Şekil 3.18. $\{Zn(pzdc)(vim)\}_n$ kompleksinin IR spektrumu



Şekil 3.19. $\{Cd(pzdc)(vim)_4(H_2O)_2\}_n$ kompleksinin IR spektrumu



Şekil 3.20. $\{Cd_2(pzdc)_2(vim)_3(H_2O)_4\}_n$ kompleksinin IR spektrumu

Pirazin-2,3-dikarboksilat komplekslerinin IR spektrumlarından elde edilen önemli gerilme titreşimlerine ait değerler Çizelge 3.4'te verilmektedir.

Çizelge 3.4. Pirazin-2,3-dikarboksilat komplekslerine ait bazı karakteristik IR titreşim değerleri

Kompleksler	$\nu(\text{O-H})$ cm^{-1}	$\nu(\text{C-H})$ cm^{-1}	$\nu(\text{C=O})$ cm^{-1}	$\nu(\text{C=N})$ cm^{-1}	$\nu(\text{C=C})$ cm^{-1}
$\{\text{Co}(\text{pzdc})(\text{vim})_3(\text{H}_2\text{O})\}_n$	3460 yo	3115-3004 ço	1651 kş	1562 ko	1445 ko
$\{\text{Ni}(\text{pzdc})(\text{vim})_2\}_n$	-	3149-2999 ço	1681 kş	1570 ko	1424 kz
$\{\text{Cu}(\text{pzdc})(\text{vim})(\text{H}_2\text{O})\}_n$	3456 yz	3150-3010 çz	1681 kş	1582 kz	1449 kz
$\{\text{Cu}(\text{pzdc})(\text{vim})_4(\text{H}_2\text{O})_2\}_n$	3388 yo	3110-3010 ço	1605 kş	1508 ko	1440 kz
$\{\text{Zn}_3(\text{pzdc})_3(\text{vim})_7(\text{H}_2\text{O})_2\}_n$	3432 yo	3147-3001 ço	1651 kş	1567 ko	1453 ko
$\{\text{Zn}(\text{pzdc})(\text{vim})\}_n$	-	3140-3010 ço	1660 kş	1526 ko	1454 ko
$\{\text{Cd}(\text{pzdc})(\text{vim})_4(\text{H}_2\text{O})_2\}_n$	3378 yo	3112-3001 ço	1649 kş	1499 kş	1449 ko
$\{\text{Cd}_2(\text{pzdc})_2(\text{vim})_3(\text{H}_2\text{O})_4\}_n$	3420 yo	3115-3000 ço	1618 kş	1510 kz	1440 kz

ş: şiddetli, o: orta, z: zayıf, y: yayvan, k: keskin, ç: çoklu

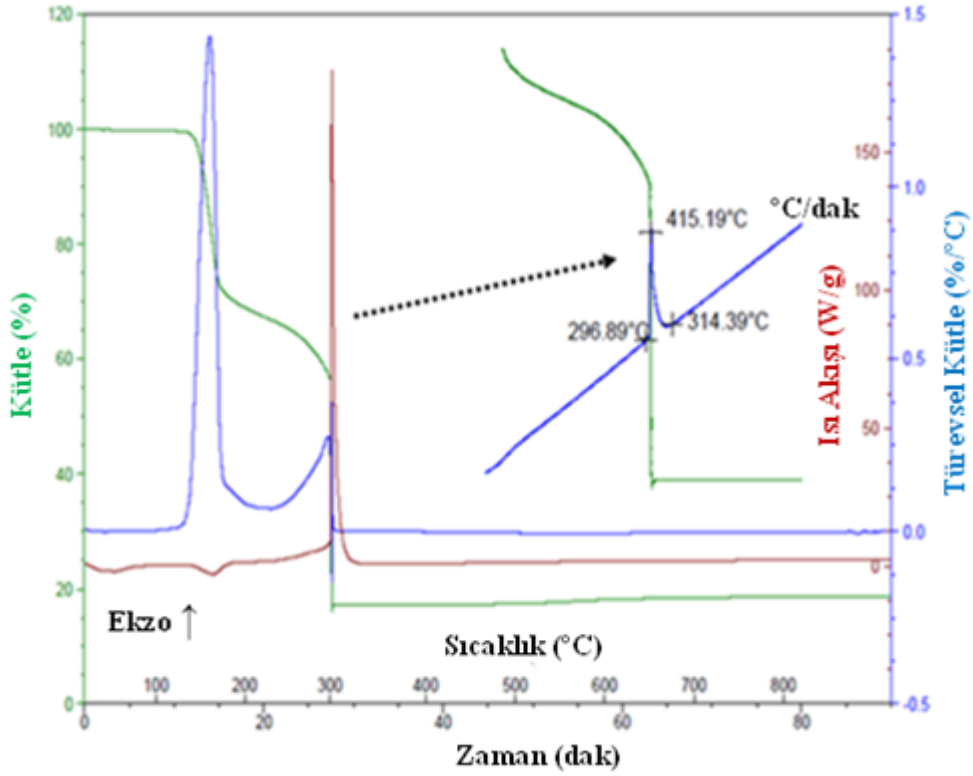
3.3 Termik Analiz Çalışmaları

3.3.1 Skuarat komplekslerine ait termik analiz çalışmaları

Skuarat komplekslerinin termik analiz çalışmaları sırasında son ürün oluşmadan önce meydana gelen çok şiddetli ekzotermik olay ortamdaki sıcaklığın beklenilenden fazla değişmesine neden olmakta ve bu da termik analiz eğrilerinin şekline etki etmektedir.

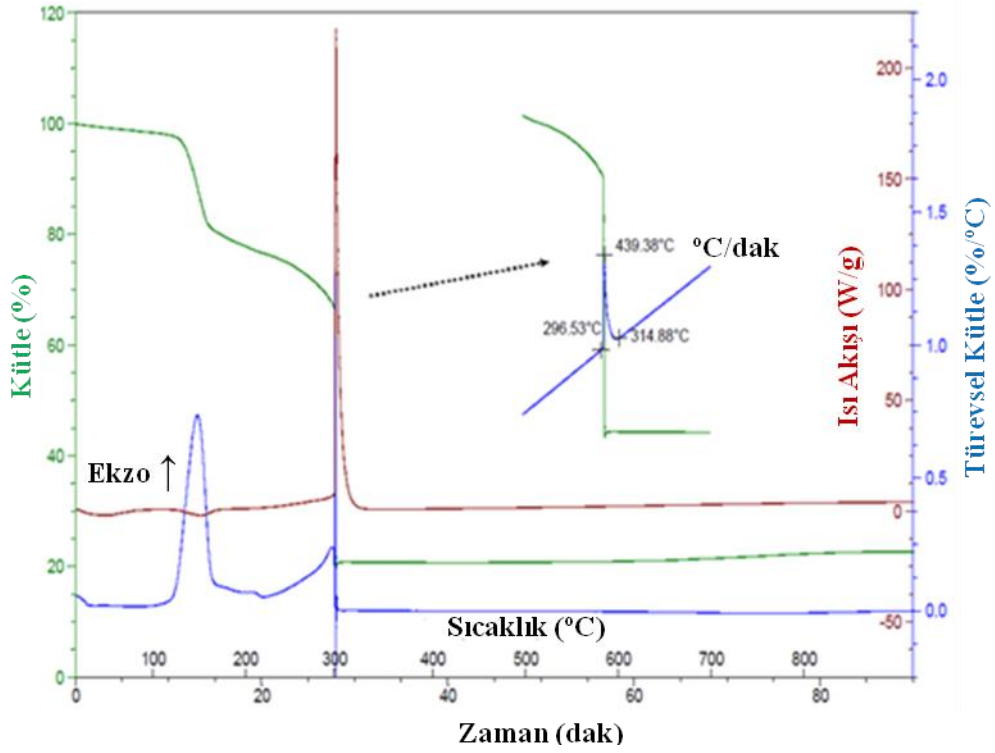
$\{\text{Co}(\text{sq})(\text{vim})_2(\text{H}_2\text{O})_2\}_n$ kompleksinin termik analiz eğrilerine göre termik bozunma iki ana basamakta gerçekleşmektedir (**Şekil 3.21**). Kompleks 134 °C'ye kadar kararlıdır. İlk bozunma 134-171 °C ($\text{DTG}_{\text{mak.}}$: 157 °C) arasında meydana gelmektedir. $\text{DSC}_{\text{mak.}}$: 160 °C'deki endotermik pik akua ligantlarının yapıdan uzaklaştığını göstermektedir. Oluşan kararsız ürün 304 °C'ye kadar kısmi kütle kayıpları ile bozunmaktadır. Bu ana kadar toplam %43,8'lik kütle kaybı meydana gelmektedir. Bu aralıkta (134-304 °C) sırasıyla 2 mol akua ligantı ve 1,5 mol 1-vinilimidazol ligantının uzaklaştığı düşünülmektedir (teorik: %44,8). Ürün 304 °C'den sonra kuvvetli ekzotermik bir şekilde ($\text{DSC}_{\text{mak.}}$: 404 °C) yanarak bozulmakta ve belirgin bir şekilde kütle kaybı meydana gelmektedir ($\text{DTG}_{\text{mak.}}$: 400 °C). Bu basamakta kalan 0,5 mol 1-vinilimidazol ve skurarato ligantı yapıdan uzaklaşmaktadır. Son ürün olarak CoO kalmaktadır. Deneysel ve teorik kalan kütle

değerlerinin uyumu da bu düşüncüyü doğrulamaktadır (deneysel: %18,7; teorik: %19,0).



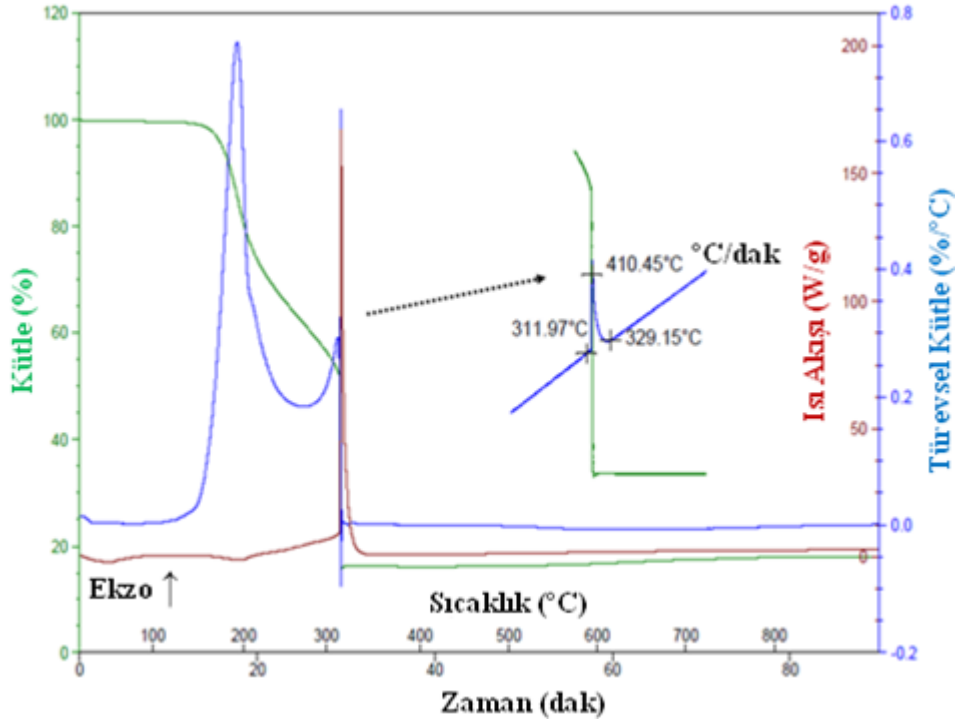
Şekil 3.21. $\{Co(sq)(vim)_2(H_2O)_2\}_n$ kompleksinin termik analiz grafiği

$\{Co_3(sq)_3(vim)_4(H_2O)_3\}_n$ kompleksinin termik analiz eğrilerine göre termik bozunma iki ana basamakta gerçekleşmektedir (Şekil 3.22). Kompleks 125 °C'ye kadar kararlıdır. İlk bozunma 125-158 °C ($DTG_{mak.}$: 146 °C) arasında meydana gelmektedir. $DSC_{mak.}$: 149 °C'deki endotermik pik akua ligantlarının yapıdan uzaklaştığını göstermektedir. Oluşan kararsız ürün 301 °C'ye kadar kısmi kütle kayıpları ile bozunmaktadır. Bu ana kadar toplam %30,9'luk kütle kaybı meydana gelmektedir. Bu aralıkta (125-301 °C) sırasıyla 3 mol su ve 2,5 mol 1-vinilimidazol ligantının uzaklaştığı düşünülmektedir (teorik: %30,7). Ürün 301 °C'den sonra kuvvetli ekzotermik bir şekilde ($DSC_{mak.}$: 437 °C) yanarak bozulmakta ve belirgin bir şekilde kütle kaybı meydana gelmektedir ($DTG_{mak.}$: 409 °C). Bu basamakta kalan 1,5 mol 1-vinilimidazol ve skurarato liganti yapıdan uzaklaşmaktadır. Son ürün olarak CoO kalmaktadır. Deneysel ve teorik kalan kütle değerlerinin uyumu da bu düşüncüyü doğrulamaktadır (deneysel: %23,0; teorik: %23,8).



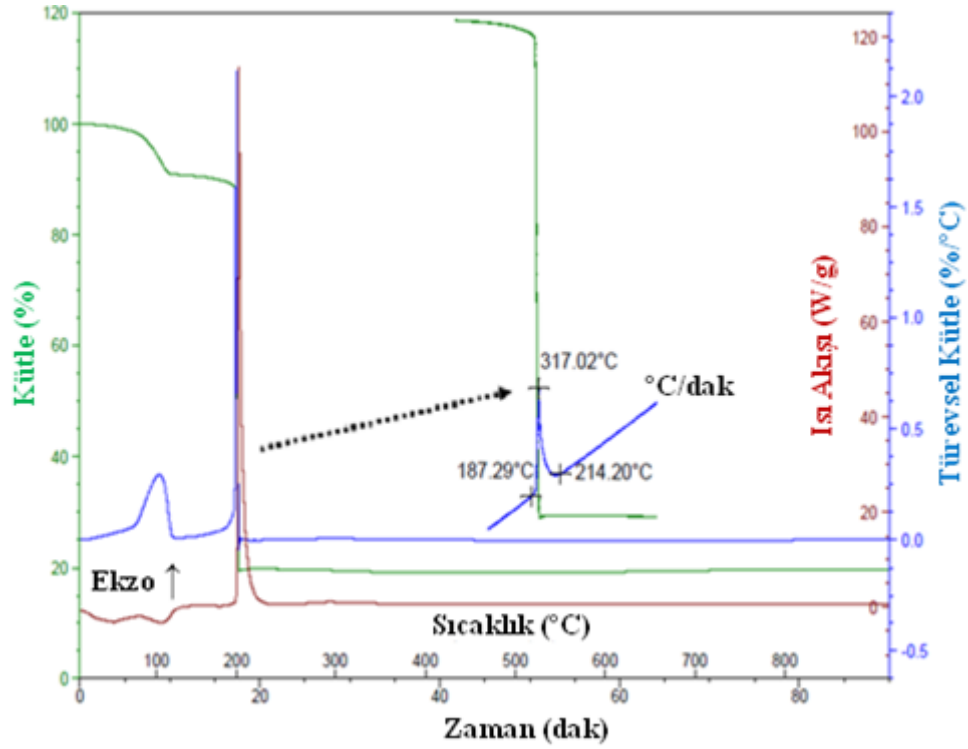
Şekil 3.22. $\{Co_3(sq)_3(vim)_4(H_2O)_3\}_n$ kompleksinin termik analiz grafiği

$\{Ni(sq)(vim)_2(H_2O)_2\}_n$ kompleksinin termik analiz eğrilerine göre termik bozunma ardışık bozunma reaksiyonlarını içeren iki basamakta gerçekleşmektedir (Şekil 3.23). Diğer bir ifadeyle kararlı ara ürünler oluşmamaktadır. Kompleks 130 °C'ye kadar kararlıdır. DTG eğrisinde $DTG_{mak.}: 191\text{ °C}$ ve $DTG_{mak.}: 315\text{ °C}$ 'de gözlenen iki pik birbirini takip eden iki bozunma reaksiyonunun meydana geldiğini göstermektedir. Bir reaksiyon bitmeden diğeri başladığından TG eğrisinde sürekli bir kütle kaybı görünmekte ve bu reaksiyonları birbirinden ayırt etmek oldukça zor olmaktadır. DSC eğrisinde $DSC_{mak.}: 196\text{ °C}$ 'de gözlenen endotermik pik ve $DSC_{mak.}: 370\text{ °C}$ 'de gözlenen aşırı ekzotermik pik sırasıyla yapıdan akua ligantları, 1-vinilimidazol ligantları ve skuarato ligantının parçalanarak uzaklaştığını göstermektedir. Son ürün olarak NiO kalmaktadır. Deneysel ve teorik kalan kütle değerlerinin uyumu da bu düşüncüyü doğrulamaktadır (deneysel: %18,0; teorik: %18,9).



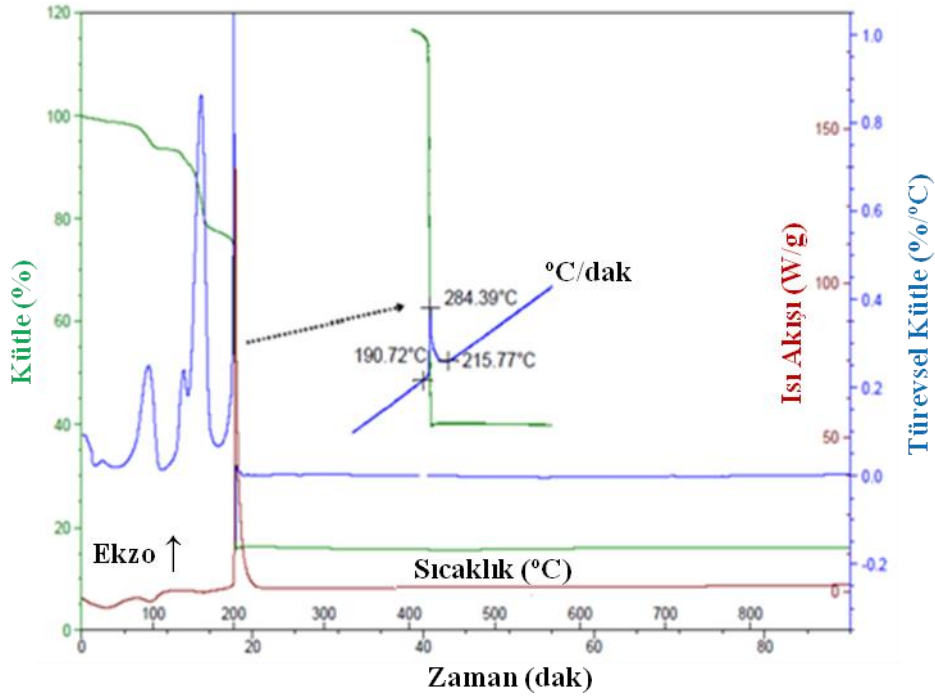
Şekil 3.23. $\{Ni(sq)(vim)_2(H_2O)_2\}_n$ kompleksinin termik analiz grafiği

$\{Cu(sq)(vim)_2(H_2O)_2\}_n$ kompleksinin termik analiz eğrilerine göre termik bozunma iki ana basamakta gerçekleşmektedir (Şekil 3.24). Kompleks 65 °C'ye kadar kararlıdır. İlk bozunma 65-116 °C ($DTG_{mak.}$: 102 °C) arasında meydana gelmektedir. $DSC_{mak.}$: 107 °C'deki endotermik pik bu basamakta 2 mol akua liganının yapıdan uzaklaştığını göstermektedir (deneysel: %8,2; teorik: %9,0). Oluşan ara ürün 185 °C'ye kadar kararlılığını sürdürmektedir. Bundan sonra $DSC_{mak.}$: 264 °C'de gözlenen aşırı ekzotermik pik, yapıdan 2 mol 1-vinilimidazol ve 1 mol skuarato liganının yanarak uzaklaştığını göstermektedir ($DTG_{mak.}$: 253 °C). Son ürün olarak CuO kalmaktadır. Deneysel ve teorik kalan kütle değerlerinin uyumu da bu düşünceyi doğrulamaktadır (deneysel: %19,6; teorik: %19,9).



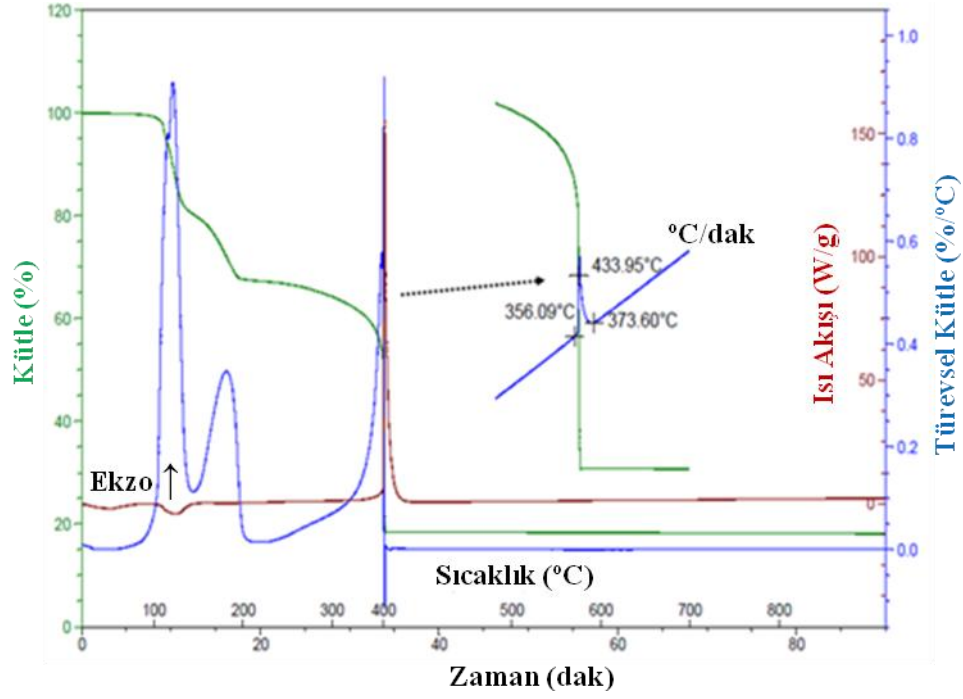
Şekil 3.24. $\{Cu(sq)(vim)_2(H_2O)_2\}_n$ kompleksinin termik analiz grafiği

$\{Cu(sq)(vim)_3(H_2O)_2\}_n$ kompleksinin termik analiz eğrilerine göre termik bozunma üç ana basamakta gerçekleşmektedir (Şekil 3.25). Kompleks 83 °C'ye kadar kararlıdır. İlk bozunma 83-102 °C (DTG_{mak.}: 94 °C) arasında meydana gelmektedir. DSC_{mak.}: 91 °C'deki endotermik pik yapıdaki 1 mol suyun uzaklaştığını göstermektedir (deneysel: %3,8; teorik: %3,6). İkinci basamakta 130-147 °C arası görülen omuz şeklindeki azalma DTG eğrisinde (DTG_{mak.}: 137 °C) daha net bir şekilde görülmekte ve bu basamakta muhtemelen geride kalan 1 mol su yapıdan uzaklaşmaktadır (deneysel: %3,4; teorik: %3,6). Hemen ardından 148-162 °C arasında 0,5 mol 1-vinilimidazol ligantının uzaklaştığı düşünülmektedir (deneysel: %9,9; teorik: %9,5). Oluşan ara ürün 190 °C'de bozunmaya başlamakta, geriye kalan 1-vinilimidazol ve skuarato ligantlarının şiddetli bir şekilde yanarak yapıdan uzaklaşması ile sıcaklık 190 °C'den 284 °C'ye çıkmaktadır. Son ürün olarak CuO kalmaktadır. Deneysel ve teorik kalan kütle değerlerinin uyumu da bu düşüncüyü doğrulamaktadır (deneysel: %16,0; teorik: %16,1).



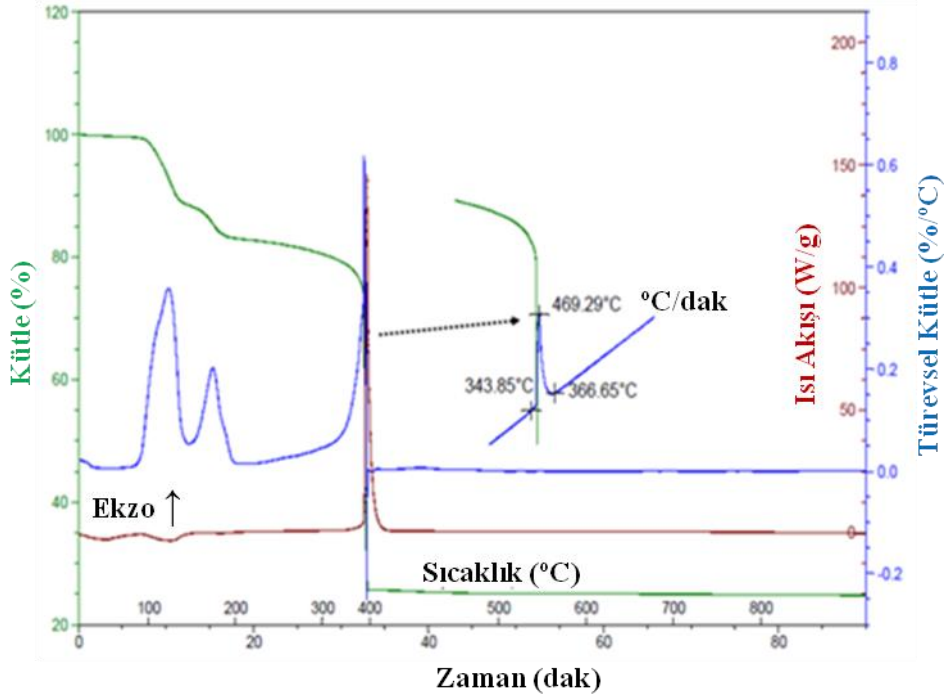
Şekil 3.25. $\{Cu(sq)(vim)_3(H_2O)_2\}_n$ kompleksinin termik analiz grafiği

$\{Zn(sq)(vim)_2(H_2O)_2\}_n$ kompleksinin termik analiz eğrilerine göre termik bozunma üç ana basamakta gerçekleşmektedir (Şekil 3.26). Kompleks 105 °C'ye kadar kararlıdır. İlk bozunma 105-134 °C ($DTG_{mak.}$: 118 °C) arasında meydana gelmektedir. $DSC_{mak.}$: 120 °C'deki endotermik pik ilk olarak akua ligantlarının yapıdan uzaklaştığını göstermektedir. Oluşan kararsız ürün 194 °C'ye kadar kısmi kütle kayıpları ile bozunmaktadır ($DTG_{mak.}$: 180 °C). Bu ana kadar toplam %32,0'lık kütle kaybı meydana gelmektedir. Bu aralıkta (105-194 °C) sırasıyla 2 mol akua ligantı ve 1 mol 1-vinilimidazol ligantının yapıdan uzaklaştığı düşünülmektedir (teorik: %32,4). Oluşan ara ürün 346 °C'ye kadar kararlılığını sürdürmektedir. Bu sıcaklıktan sonra meydana gelen son bozunma basamağında ise kalan organik kısım kuvvetli ekzotermik bir şekilde ($DSC_{mak.}$: 439 °C) yanarak bozulmakta ve belirgin bir şekilde kütle kaybı meydana gelmektedir ($DTG_{mak.}$: 417 °C). Bu basamakta kalan 1 mol 1-vinilimidazol ligantı ve skurarato ligantı yapıdan uzaklaşmaktadır. Son ürün olarak ZnO bileşiğinin kaldığı düşünülmektedir. Oksijen atmosferinde skuarato ligantının şiddetli bir şekilde yanması sonucu meydana gelen ani gaz çıkışı ile fazladan kütle kaybı meydana gelmekte ve bu da beklenenden daha düşük değerlerin elde edilmesine neden olmaktadır (deneysel: %18,5; teorik: %20,3).



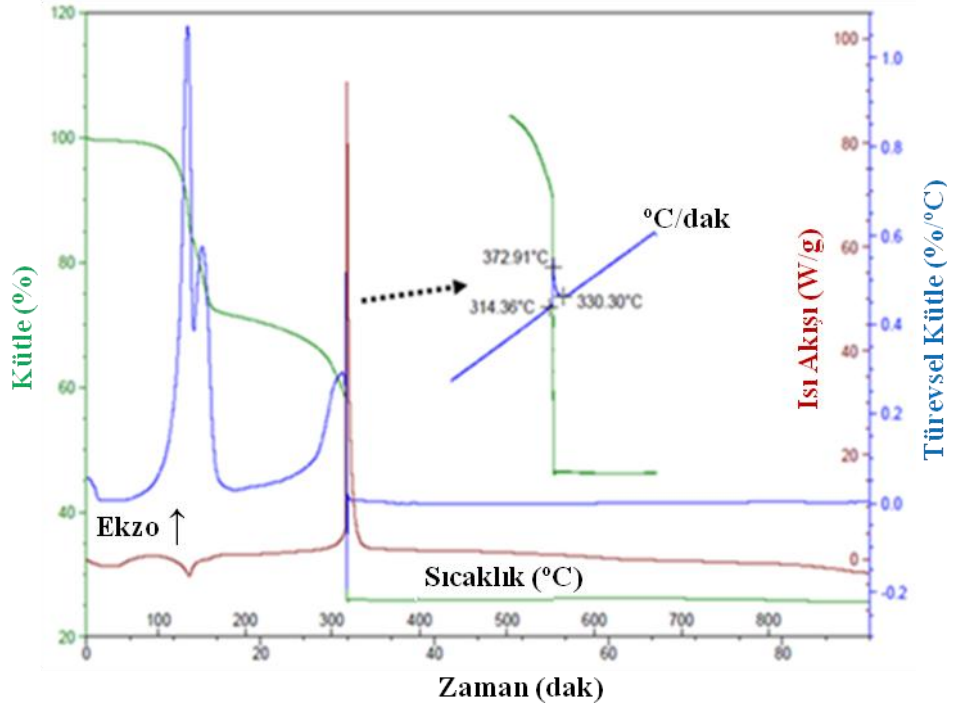
Şekil 3.26. $\{Zn(sq)(vim)_2(H_2O)_2\}_n$ kompleksinin termik analiz grafiği

$\{Zn(sq)(vim)(H_2O)\}_n$ kompleksinin termik analiz eğrilerine göre termik bozunma üç ana basamakta gerçekleşmektedir (Şekil 3.27). Kompleks 96 °C'ye kadar kararlıdır. İlk bozunma 96-133 °C ($DTG_{mak.}$: 119 °C) arasında meydana gelmektedir. $DSC_{mak.}$: 121 °C'deki endotermik pik ilk olarak suyun yapıdan uzaklaştığını desteklemektedir. Oluşan kararsız ara ürün 186 °C'ye kadar kısmi kütle kayıpları ile bozunmaktadır ($DTG_{mak.}$: 174 °C). Bu basamaklarda 1-vinilimidazol ligandı kısmi olarak bozunmaktadır. Oluşan ara ürün 338 °C'ye kadar kararlılığını sürdürmektedir. $DSC_{mak.}$: 407 °C'de görülen aşırı ekzotermik pikten de anlaşılacağı gibi son basamakta kalan organik kısım şiddetli bir şekilde yanarak bozulmakta ($DTG_{mak.}$: 382 °C) ve belirgin bir şekilde kütle kaybı meydana gelmektedir. Son ürün olarak ZnO bileşiğinin kaldığı düşünülmektedir. Oksijen atmosferinde skuarato ligantının şiddetli bir şekilde yanması sonucu meydana gelen ani gaz çıkışı ile fazladan kütle kaybı meydana gelmekte ve bu da beklenenden daha düşük değerlerin elde edilmesine neden olmaktadır (deneysel: %25,1; teorik: %28,1).



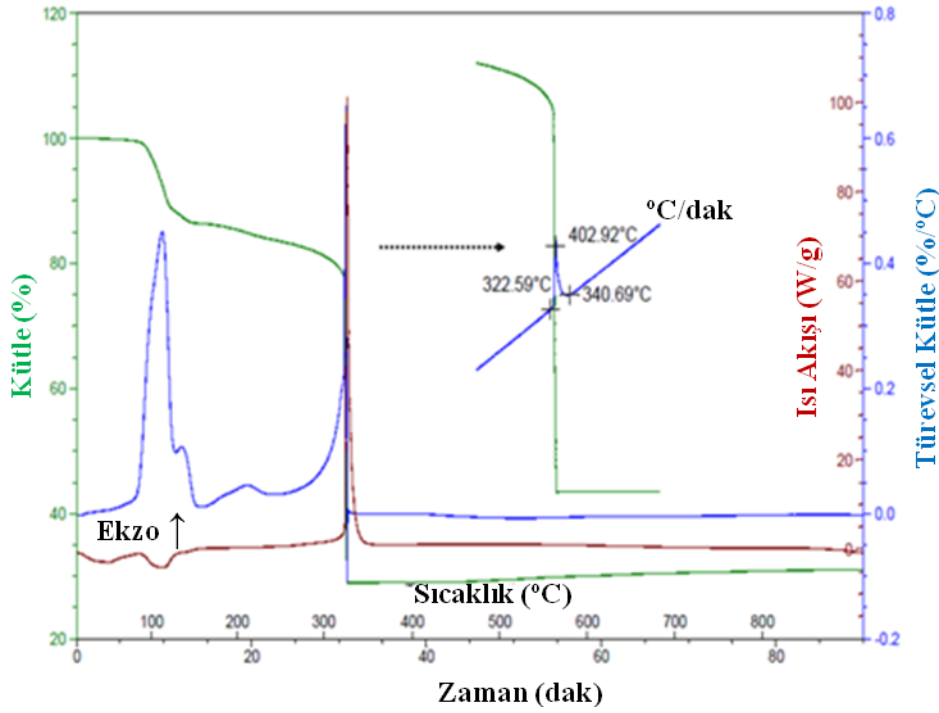
Şekil 3.27. $\{Zn(sq)(vim)(H_2O)\}_n$ kompleksinin termik analiz grafiği

$\{Cd(sq)(vim)_2(H_2O)_2\}_n$ kompleksinin termik analiz eğrilerine göre termik bozunma iki ana basamakta gerçekleşmektedir (Şekil 3.28). Kompleks 105 °C'ye kadar kararlıdır. İlk bozunma basamağı 105-165 °C ($DSC_{mak.}$: 131 °C) arasında meydana gelmektedir. Bu basamakta üst üste örtüşen ve birbirini seri olarak takip eden iki bozunma reaksiyonu meydana gelmektedir ($DTG_{mak.}$: 130 °C ve $DTG_{mak.}$: 148 °C). TG eğrisinden tam olarak anlaşılamayan bu bozunma reaksiyonları DTG eğrisinde net bir şekilde görülmektedir. Bu ana kadar toplam %29,0'lık kütle kaybı meydana gelmektedir. Bu aralıkta (105-165 °C) sırasıyla 2 mol akua ligandı ve 1 mol 1-vinilimidazol ligantının uzaklaştığı düşünülmektedir (teorik: %27,7). Oluşan ara ürün 280 °C'ye kadar kararlılığını sürdürmektedir. Bu sıcaklıktan sonra kalan organik kısım şiddetli bir şekilde yanarak ($DSC_{mak.}$: 345 °C) bozulmakta ve belirgin bir şekilde kütle kaybı meydana gelmektedir ($DTG_{mak.}$: 321 °C). Bu bozunma basamağında kalan 1 mol 1-vinilimidazol ligandı ve skurarato ligandı yapıdan uzaklaşmaktadır. Son ürün olarak CdO bileşiğinin kaldığı düşünülmektedir. Oksijen atmosferinde skuarato ligantının şiddetli bir şekilde yanması sonucu meydana gelen ani gaz çıkışı ile fazladan kütle kaybı meydana gelmekte ve bu da beklenenden daha düşük değerlerin elde edilmesine neden olmaktadır (deneysel: %26,3; teorik: %28,6).



Şekil 3.28. $\{Cd(sq)(vim)_2(H_2O)_2\}_n$ kompleksinin termik analiz grafiği

$\{Cd(sq)(vim)(H_2O)\}_n$ kompleksinin termik analiz eğrilerine göre termik bozunma iki ana basamakta gerçekleşmektedir (Şekil 3.29). Kompleks 90 °C'ye kadar kararlıdır. İlk bozunma basamağı 90-149 °C ($DSC_{mak.}$: 114 °C) arasında meydana gelmektedir. Bu basamakta üst üste örtüşen ve birbirini seri olarak takip eden iki bozunma reaksiyonu meydana gelmektedir ($DTG_{mak.}$: 111 °C ve $DTG_{mak.}$: 137 °C). Bozunma reaksiyonlarının suyun yapıdan uzaklaşması ve 1-vinilimidazol ligantının kısmi yapısal bozunmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. TG eğrisinden tam olarak anlaşılamayan bu bozunma reaksiyonları DTG eğrisinde net bir şekilde görülmektedir. İlk bozunma basamağından sonra oluşan ara ürün 305 °C'ye kadar kararlılığını sürdürmektedir. Bu sıcaklıktan sonra kalan organik kısım şiddetli bir şekilde yanarak ($DSC_{mak.}$: 373 °C) bozulmakta ve belirgin bir şekilde kütle kaybı meydana gelmektedir ($DTG_{mak.}$: 363 °C). Bu bozunma basamağında kalan kısmi 1-vinilimidazol ligantı ve skurato ligantı yapıdan uzaklaşmaktadır. Son ürün olarak CdO bileşiğinin kaldığı düşünülmektedir. Oksijen atmosferinde skurato ligantının şiddetli bir şekilde yanması sonucu meydana gelen ani gaz çıkışı ile fazladan kütle kaybı meydana gelmekte ve bu da beklenenden daha düşük değerlerin elde edilmesine neden olmaktadır (deneysel: %31,0; teorik: %38,2).



Şekil 3.29. $\{Cd(sq)(vim)(H_2O)\}_n$ kompleksinin termik analiz grafiği

Skuarat komplekslerinin termik analiz çalışmaları ile belirlenen bozunma sıcaklıkları, kalan kütle miktarları ve kalan ürünleri **Çizelge 3.5**'te verilmektedir.

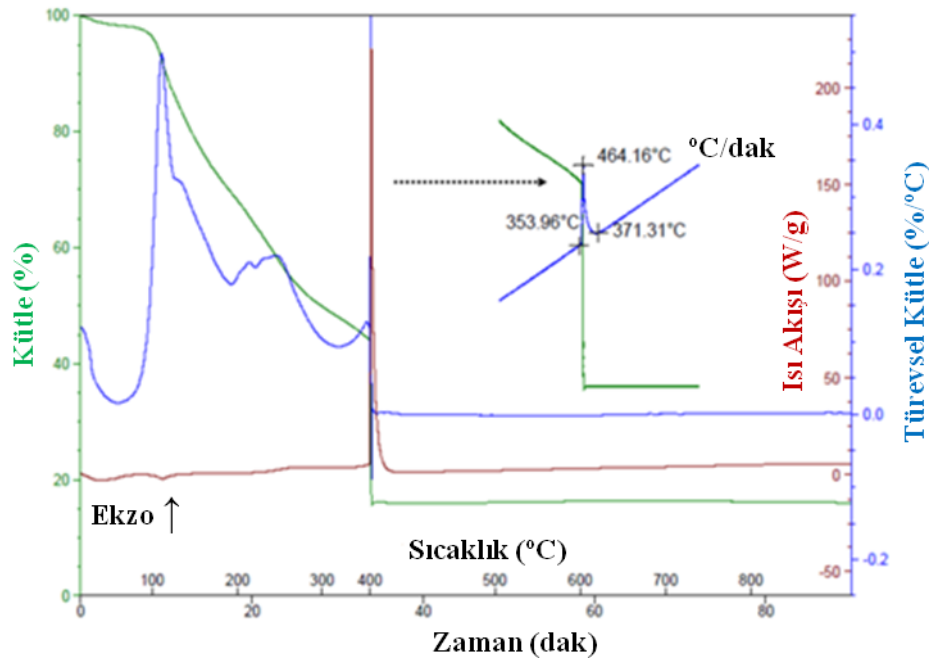
Çizelge 3.5. Skuarat komplekslerinin termik analiz eğrilerinden elde edilen termoanalitik veriler

Kompleksler	Bozunma Sıcaklığı (°C)	Kalan Kütle Miktarı (%)		Kalan Ürün
		Teorik	DeneySEL	
$\{Co(sq)(vim)_2(H_2O)_2\}_n$	134	19,0	18,7	CoO
$\{Co_3(sq)_3(vim)_4(H_2O)_3\}_n$	125	23,8	23,0	CoO
$\{Ni(sq)(vim)_2(H_2O)_2\}_n$	130	18,9	18,0	NiO
$\{Cu(sq)(vim)_2(H_2O)_2\}_n$	65	19,9	19,6	CuO
$\{Cu(sq)(vim)_3(H_2O)_2\}_n$	83	16,1	16,0	CuO
$\{Zn(sq)(vim)_2(H_2O)_2\}_n$	105	20,3	18,5	ZnO
$\{Zn(sq)(vim)(H_2O)\}_n$	96	28,1	25,1	ZnO
$\{Cd(sq)(vim)_2(H_2O)_2\}_n$	105	28,6	26,3	CdO
$\{Cd(sq)(vim)(H_2O)\}_n$	90	38,2	31,0	CdO

3.3.2 Pirazin-2,3-dikarboksilat komplekslerine ait termik analiz çalışmaları

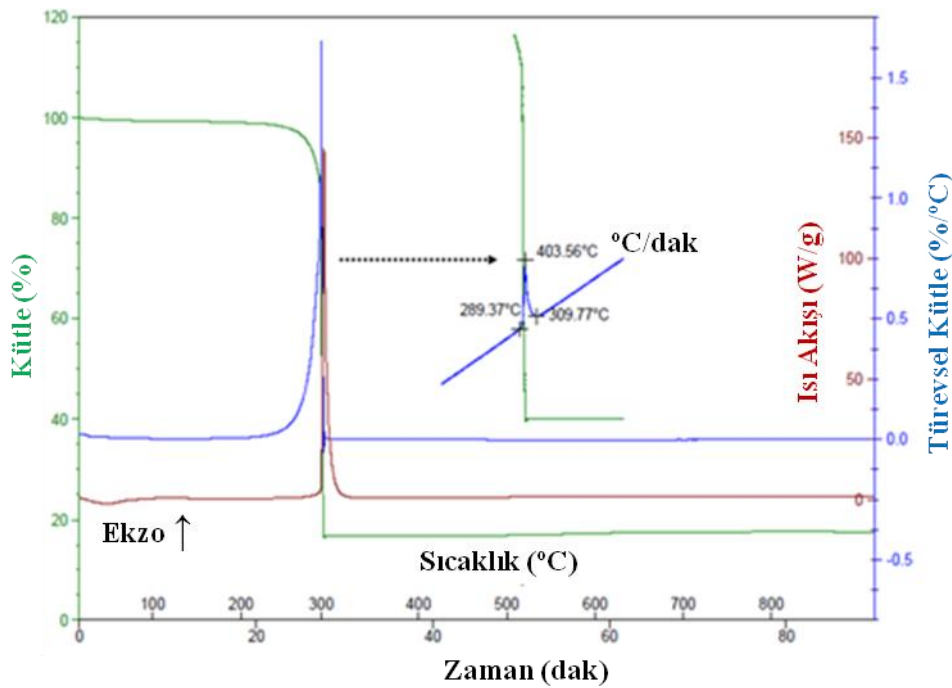
Pirazin-2,3-dikarboksilat komplekslerinin termik analiz çalışmaları sırasında son ürün oluşmadan önce meydana gelen şiddetli ekzotermik olay ortamdaki sıcaklığın beklenilenden fazla değişmesine ve bu da termik analiz eğrilerinin şekline etki etmektedir.

{Co(pzdc)(vim)₃(H₂O)}_n kompleksinin termik analiz eğrilerine göre termik bozunma iki ana basamakta gerçekleşmektedir. Kompleks erken bozunmaya başlamakta ve 28-94 °C arasında 1 mol kristal suyu yapıdan ayrılmaktadır (deneysel: %2,9; teorik: %3,4). DSC_{mak.}: 51 °C’de görülen endotermik pik yapıdan kristal suyun ayrıldığını desteklemektedir. 98 °C’den sonra susuz yapı sürekli bozunarak sabit ağırlık platoları oluşmamaktadır. Diğer bir ifadeyle bozunma reaksiyonları üst üste örtüşmekte ve bir reaksiyon bitmeden diğeri başlamaktadır. TG eğrisinde tek basamakta görülen bu bozunmanın DTG eğrisinde beş basamakta (DTG_{mak.}: 109 °C, 130 °C, 215 °C, 244 °C ve 388 °C) gerçekleştiği görülmektedir. DTG eğrisi üst üste binen reaksiyonları bize daha ayrıntılı bir şekilde göstermektedir. Bu basamaklarda sırasıyla 1-vinilimidazol ve pirazin-2,3-dikarboksilato ligantları yapıdan uzaklaşmaktadır. DSC_{mak.}: 425 °C’de görülen aşırı ekzotermik pik kalan organik kalıntının şiddetli bir şekilde yandığını göstermektedir (Şekil 3.30). Son ürün olarak Co₂O₃ kalmaktadır. Deneysel ve teorik kalan kütle değerlerinin uyumu da bu düşünceyi doğrulamaktadır (deneysel: %16,1; teorik: %15,8).



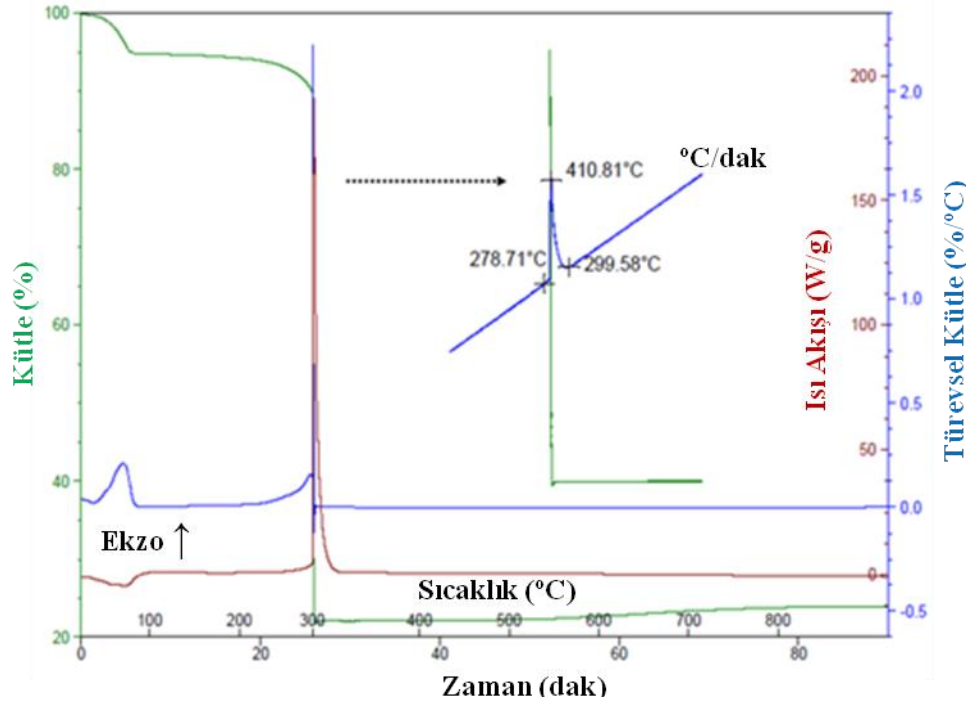
Şekil 3.30. {Co(pzdc)(vim)₃(H₂O)}_n kompleksinin termik analiz grafiği

{Ni(pzdc)(vim)₂}_n kompleksinin termik analiz eğrilerine göre termik bozunma tek basamakta gerçekleşmektedir. Kompleks kristal suyu ya da akua ligantı bulundurmamaktadır. Bu yüzden de 250 °C'ye kadar kararlıdır. Bu sıcaklıktan sonra sırasıyla 2 mol 1-vinilimidazol ligantı ve 1 mol pirazin-2,3-dikarboksilato ligantı peş peşe yapıdan ayrılmakta ve birbirini izleyen yanma reaksiyonlarıyla yapı tek basamakta bozunmaktadır (DTG_{mak.}: 326 °C). DSC_{mak.}: 345 °C'de görülen aşırı ekzotermik pik yanmanın şiddetli olduğunu göstermektedir (Şekil 3.31). Son ürün olarak NiO kalmaktadır. Deneysel ve teorik kalan kütle değerlerinin uyumu da bu düşüncüyü doğrulamaktadır (deneysel: %17,6; teorik: %18,1).



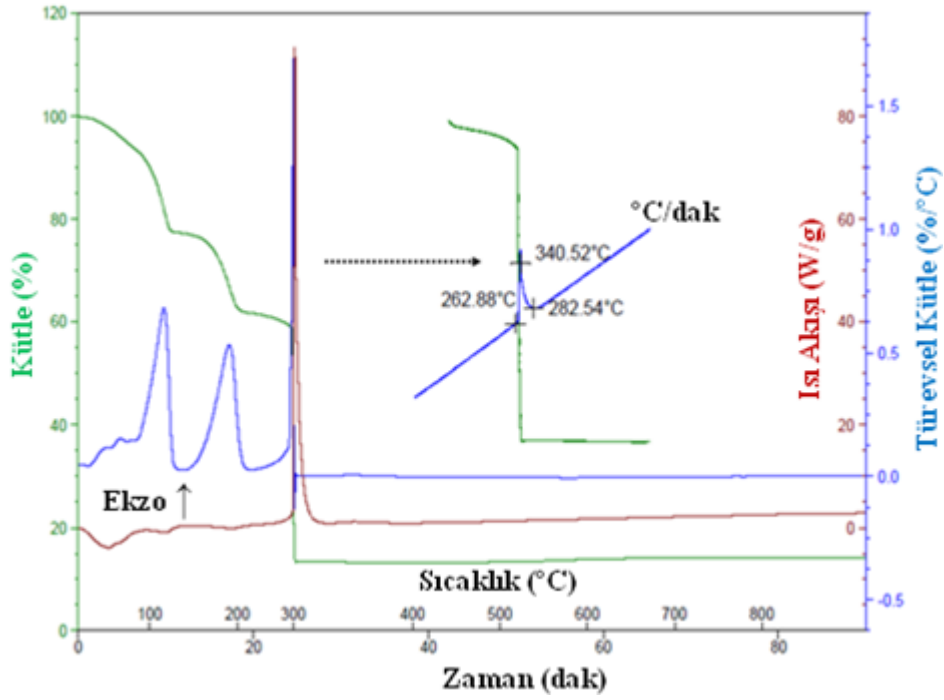
Şekil 3.31. {Ni(pzdc)(vim)₂}_n kompleksinin termik analiz grafiği

{Cu(pzdc)(vim)(H₂O)_n kompleksinin termik analiz eğrilerine göre termik bozunma iki ana basamakta gerçekleşmektedir. Kompleks erken bozunmaya başlamakta ve 30-81 °C arasında 1 mol su yapıdan ayrılmaktadır (deneysel: %5,1; teorik: %5,3). DSC_{mak.}: 72 °C'de görülen endotermik pik yapıdan suyun ayrıldığını desteklemektedir (DTG_{mak.}: 68 °C). 81 °C ile 285 °C arasında susuz kararlı bir ara ürün oluşmaktadır. Bu sıcaklıktan sonra sırasıyla 1-vinilimidazol ve pirazin-2,3-dikarboksilato ligantları yapıdan uzaklaşmaktadır (DTG_{mak.}: 346 °C). DSC_{mak.}: 351 °C'de görülen aşırı ekzotermik pik kalan organik kalıntının şiddetli bir şekilde yandığını göstermektedir (Şekil 3.32). Son ürün olarak CuO kalmaktadır. Deneysel ve teorik kalan kütle değerlerinin uyumu da bu düşüncüyü doğrulamaktadır (deneysel: %23,9; teorik: %23,3).



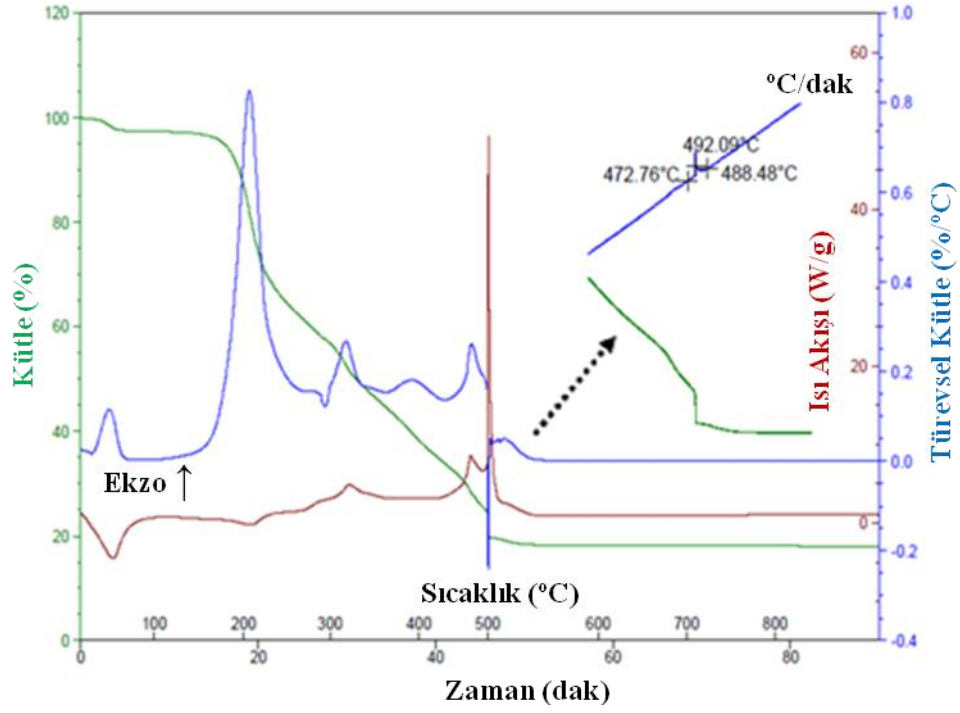
Şekil 3.32. $\{Cu(pzdc)(vim)(H_2O)\}_n$ kompleksinin termik analiz grafiği

$\{Cu(pzdc)(vim)_4(H_2O)_2\}_n$ kompleksinin termik analiz eğrilerine göre termik bozunma dört ana basamakta gerçekleşmektedir. Kompleks erken bozunmaya başlamakta ve 30-82 °C arası sular yapıdan ayrılmaktadır (deneysel: %6,2; teorik: %5,6). $DSC_{mak.}$: 58 °C’de görülen endotermik pik bunu desteklemektedir. $DTG_{mak.}$: 44 °C ve $DTG_{mak.}$: 65 °C’de görülen iki pik suların farklı iki basamakta yapıdan uzaklaştığını göstermektedir. 90-125 °C arası meydana gelen kütle kaybı ($DTG_{mak.}$: 115 °C) 1 mol 1-vinilimidazol ligantının yapıdan uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır (deneysel: %14,9; teorik: %14,7). Ardından 154-204 °C arası 1 mol daha 1-vinilimidazol ligantı ($DTG_{mak.}$: 191 °C) yapıdan uzaklaşmaktadır (deneysel: %14,5; teorik: %14,7). Son bozunma basamağında ise geriye kalan 2 mol 1-vinilimidazol ve 1 mol pirazin-2,3-dikarboksilato ligantlarının şiddetli bir şekilde yanarak yapıdan uzaklaşması ile $DSC_{mak.}$: 321 °C’de aşırı ekzotermik pik ($DTG_{mak.}$: 304 °C) oluşmaktadır (**Şekil 3.33**). Son ürün olarak CuO bileşiğinin kaldığı düşünülmektedir. Deneysel ve teorik kalan kütle değerlerinin uyumu da bu düşüncüyü doğrulamaktadır (deneysel: %13,4; teorik: %12,4).



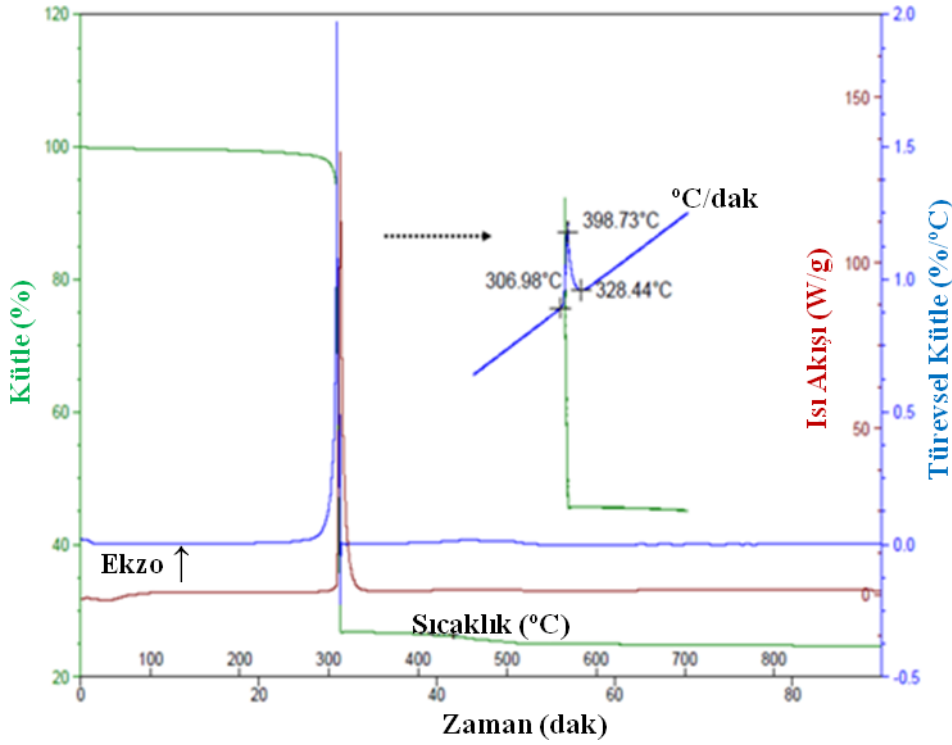
Şekil 3.33. $\{Cu(pzdc)(vim)_4(H_2O)_2\}_n$ kompleksinin termik analiz grafiği

$\{Zn_3(pzdc)_3(vim)_7(H_2O)_2\}_n$ kompleksinin termik analiz eğrilerine göre termik bozunma dört ana basamakta gerçekleşmektedir. Kompleks erken bozunmaya başlamakta ve ilk basamakta 29-60 °C arasında 2 mol kristal suyu yapıdan ayrılmaktadır (deneysel: %2,2; teorik: %2,6). $DSC_{mak.}$: 52 °C’de görülen endotermik pik yapıdan kristal suların ayrıldığını desteklemektedir ($DTG_{mak.}$: 48 °C). Oluşan susuz ara ürün 61 °C’den 170 °C’ye kadar kararlılığını sürdürmektedir. 170 °C’den sonra susuz ara ürün sürekli bozunarak sabit ağırlık platoları oluşmamaktadır. Diğer bir ifadeyle ilk bozunma basamağı dışındaki diğer bozunma basamakları üst üste örtüşmekte ve bir reaksiyon bitmeden diğeri başlamaktadır. TG eğrisinde belirgin bir şekilde görülmeyen bu son üç bozunma reaksiyonuna ait DTG eğrisinde dört farklı pik görülmektedir ($DTG_{mak.}$: 205 °C, 317 °C, 392 °C ve 462 °C). DTG eğrisi üst üste binen reaksiyonları bize daha ayrıntılı bir şekilde göstermektedir. Bu basamaklarda sırasıyla 1-vinilimidazol ve pirazin-2,3-dikarboksilato ligantları yapıdan uzaklaşmaktadır. $DSC_{mak.}$: 490 °C’de görülen aşırı ekzotermik pik kalan organik kalıntının şiddetli bir şekilde yandığını göstermektedir (Şekil 3.34). Son ürün olarak ZnO kalmaktadır. Deneysel ve teorik kalan kütle değerlerinin uyumu da bu düşüncelyi doğrulamaktadır (deneysel: %17,9; teorik: %17,6).



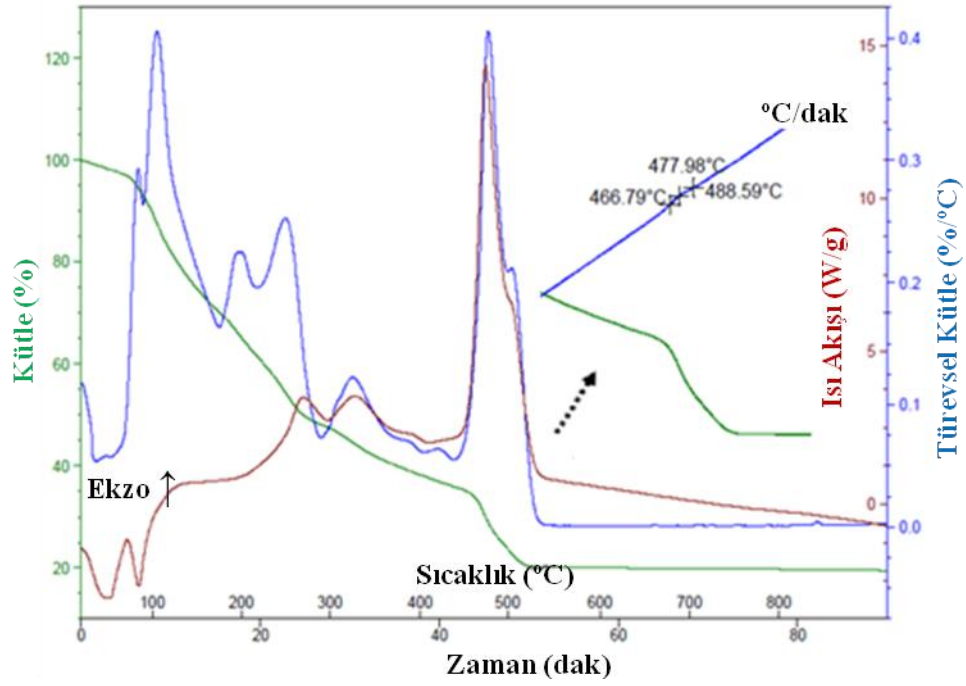
Şekil 3.34. $\{Zn_3(pzdc)_3(vim)_7(H_2O)_2\}_n$ kompleksinin termik analiz grafiği

$\{Zn(pzdc)(vim)\}_n$ kompleksinin termik analiz eğrilerine göre termik bozunma tek basamakta gerçekleşmektedir. Kompleks kristal suyu ya da akua ligantı bulundurmamaktadır. Bu yüzden de 293 °C'ye kadar kararlıdır. Bu sıcaklıktan sonra sırasıyla 1 mol 1-vinylimidazol ligantı ve 1 mol pirazin-2,3-dikarboksilato ligantı peş peşe yapıdan ayrılmakta ve birbirini izleyen yanma reaksiyonlarıyla yapı tek basamakta bozunmaktadır ($DTG_{mak.}$: 337 °C). $DSC_{mak.}$: 355 °C'de görülen aşırı ekzotermik pik yanmanın şiddetli olduğunu göstermektedir (Şekil 3.35). Son ürün olarak ZnO kalmaktadır. Deneysel ve teorik kalan kütle değerlerinin uyumu da bu düşüncüyü doğrulamaktadır (deneysel: %24,6; teorik: %25,0).



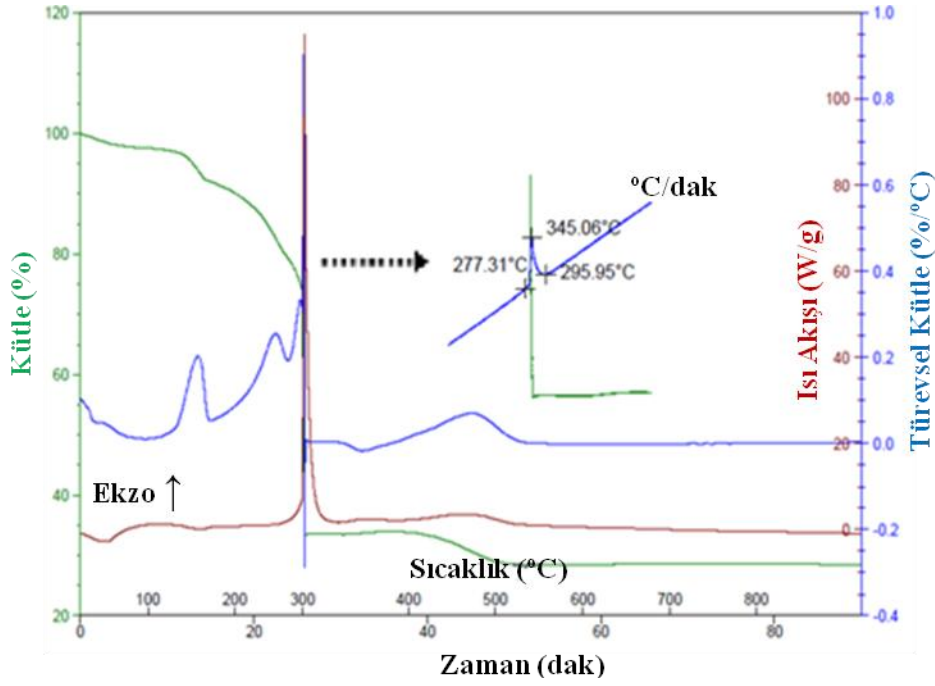
Şekil 3.35. $\{Zn(pzdc)(vim)\}_n$ kompleksinin termik analiz grafiği

$\{Cd(pzdc)(vim)_4(H_2O)_2\}_n$ kompleksinin termik analiz eğrilerine göre termik bozunma beş ana basamakta gerçekleşmektedir. Kompleks erken bozunmaya başlamakta ve 29-79 °C arasında 2 mol kristal suyu yapıdan ayrılmaktadır (deneysel: %4,2; teorik: %5,2). $DSC_{mak.}$: 51 °C’de görülen endotermik pik yapıdan kristal suyun ayrıldığını desteklemektedir. 79 °C’den sonra susuz yapı sürekli bozunarak sabit ağırlık platoları oluşmamaktadır. Diğer bir ifadeyle bozunma reaksiyonları üst üste örtüşmekte ve bir reaksiyon bitmeden diğeri başlamaktadır. DTG eğrisi üst üste binen reaksiyonları bize daha ayrıntılı bir şekilde göstermektedir. Üst üste örtüşen reaksiyonlarla önce yapıdaki solvate 1-vinilimidazol, daha sonra 1-vinilimidazol ve pirazin-2,3-dikarboksilato ligantları yapıdan uzaklaşmaktadır. $DSC_{mak.}$: 478 °C’de görülen aşırı ekzotermik pik ($DTG_{mak.}$: 480 °C) kalan organik kalıntının şiddetli bir şekilde yandığını göstermektedir (Şekil 3.36). Son ürün olarak CdO bileşiğinin kaldığı düşünülmektedir. Deneysel ve teorik kalan kütle değerlerinin uyumu da bu düşünceyi doğrulamaktadır (deneysel: %19,5; teorik: %18,6).



Şekil 3.36. $\{Cd(pzdc)(vim)_4(H_2O)_2\}_n$ kompleksinin termik analiz grafiği

$\{Cd_2(pzdc)_2(vim)_3(H_2O)_4\}_n$ kompleksinin termik analiz eğrilerine göre termik bozunma beş ana basamakta gerçekleşmektedir. Kompleks erken bozunmaya başlamakta ve ilk basamakta 29-72 °C arasında ($DTG_{mak.}: 45\text{ °C}$) 1 mol su yapıdan ayrılmaktadır (deneysel: %2,1; teorik: %2,0). 112-172 °C arasında ($DTG_{mak.}: 154\text{ °C}$) gerçekleşen ikinci basamakta da geriye kalan diğer 3 mol su yapıdan ayrılmaktadır (deneysel: %5,4; teorik: %6,0). İlk iki basamakta $DSC_{mak.}: 46\text{ °C}$ ve $DSC_{mak.}: 155\text{ °C}$ 'de görülen endotermik pikler yapıdan suların ayrıldığını desteklemektedir. Üst üste örtüşen diğer bozunma reaksiyonlarında da sırasıyla 1-vinilimidazol ve pirazin-2,3-dikarboksilato ligantları yapıdan uzaklaşmaktadır. Diğer bir ifadeyle birbirini seri halde izleyen yanma reaksiyonları meydana gelmektedir. Organik kalıntının yanması sonucu $DSC_{mak.}: 321\text{ °C}$ 'de şiddetli ekzotermik bir pik görülmektedir (Şekil 3.37). Son ürün olarak CdO kalmaktadır. Deneysel ve teorik kalan kütle değerlerinin uyumu da bu düşüncüyü doğrulamaktadır (deneysel: %28,5; teorik: %28,2).



Şekil 3.37. $\{Cd_2(pzdc)_2(vim)_3(H_2O)_4\}_n$ kompleksinin termik analiz grafiği

Pirazin-2,3-dikarboksilat komplekslerinin termik analiz çalışmaları ile belirlenen bozunma sıcaklıkları, kalan kütle miktarları ve kalan ürünleri Çizelge 3.6'da verilmektedir.

Çizelge 3.6. Pirazin-2,3-dikarboksilat komplekslerinin termik analiz eğrilerinden elde edilen termoanalitik veriler

Kompleksler	Bozunma Sıcaklığı (°C)	Kalan Kütle Miktarı (%)		Kalan Ürün
		Teorik	Deneysel	
$\{Co(pzdc)(vim)_3(H_2O)\}_n$	28	15,8	16,1	Co_2O_3
$\{Ni(pzdc)(vim)_2\}_n$	250	18,1	17,6	NiO
$\{Cu(pzdc)(vim)(H_2O)\}_n$	30	23,3	23,9	CuO
$\{Cu(pzdc)(vim)_4(H_2O)_2\}_n$	30	12,4	13,4	CuO
$\{Zn_3(pzdc)_3(vim)_7(H_2O)_2\}_n$	29	17,6	17,9	ZnO
$\{Zn(pzdc)(vim)\}_n$	293	25,0	24,6	ZnO
$\{Cd(pzdc)(vim)_4(H_2O)_2\}_n$	29	18,6	19,5	CdO
$\{Cd_2(pzdc)_2(vim)_3(H_2O)_4\}_n$	29	28,2	28,5	CdO

3.4 Manyetik Duyarlılık Çalışmaları

Elde edilen polimerik skuarat komplekslerinin manyetik özellikleri **Çizelge 3.7**'de, polimerik pirazin-2,3-dikarboksilat komplekslerinin manyetik özellikleri ise **Çizelge 3.8**'de verilmektedir. Sentezlenen bileşikler polimerik yapıda olduğundan yapılan işlemlerde birim metal başına olan manyetik özellikler dikkate alındı.

Çizelge 3.7. Skuarat komplekslerinin manyetik özellikleri

Kompleks	d ^x	n	μ _s	μ _d	Manyetik Özellik
{Co(sq)(vim) ₂ (H ₂ O) ₂ } _n	d ⁷	3	3,87	4,43	Paramanyetik
{Co ₃ (sq) ₃ (vim) ₄ (H ₂ O) ₃ } _n	d ⁷	3	3,87	4,27	Paramanyetik
{Ni(sq)(vim) ₂ (H ₂ O) ₂ } _n	d ⁸	2	2,83	2,80	Paramanyetik
{Cu(sq)(vim) ₂ (H ₂ O) ₂ } _n	d ⁹	1	1,73	1,86	Paramanyetik
{Cu(sq)(vim) ₃ (H ₂ O) ₂ } _n	d ⁹	1	1,73	1,27	Paramanyetik
{Zn(sq)(vim) ₂ (H ₂ O) ₂ } _n	d ¹⁰	0	0	0,51	Diyamanyetik
{Zn(sq)(vim)(H ₂ O)} _n	d ¹⁰	0	0	0,38	Diyamanyetik
{Cd(sq)(vim) ₂ (H ₂ O) ₂ } _n	d ¹⁰	0	0	0,58	Diyamanyetik
{Cd(sq)(vim)(H ₂ O)} _n	d ¹⁰	0	0	0,37	Diyamanyetik

d^x: d orbitallerindeki elektron sayısı

μ_s: Hesaplanan spin manyetik moment (BM)

n: Tek elektron sayısı

μ_d: Deneysel manyetik moment (BM)

Çizelge 3.8. Pirazin-2,3-dikarboksilat komplekslerinin manyetik özellikleri

Kompleks	d ^x	n	μ _s	μ _d	Manyetik Özellik
{Co(pzdc)(vim) ₃ (H ₂ O)} _n	d ⁷	3	3,87	4,37	Paramanyetik
{Ni(pzdc)(vim) ₂ } _n	d ⁸	2	2,83	2,96	Paramanyetik
{Cu(pzdc)(vim)(H ₂ O)} _n	d ⁹	1	1,73	1,79	Paramanyetik
{Cu(pzdc)(vim) ₄ (H ₂ O) ₂ } _n	d ⁹	1	1,73	1,59	Paramanyetik
{Zn ₃ (pzdc) ₃ (vim) ₇ (H ₂ O) ₂ } _n	d ¹⁰	0	0	0,64	Diyamanyetik
{Zn(pzdc)(vim)} _n	d ¹⁰	0	0	0,49	Diyamanyetik
{Cd(pzdc)(vim) ₄ (H ₂ O) ₂ } _n	d ¹⁰	0	0	0,59	Diyamanyetik
{Cd ₂ (pzdc) ₂ (vim) ₃ (H ₂ O) ₄ } _n	d ¹⁰	0	0	0,57	Diyamanyetik

d^x: d orbitallerindeki elektron sayısı

μ_s: Hesaplanan spin manyetik moment (BM)

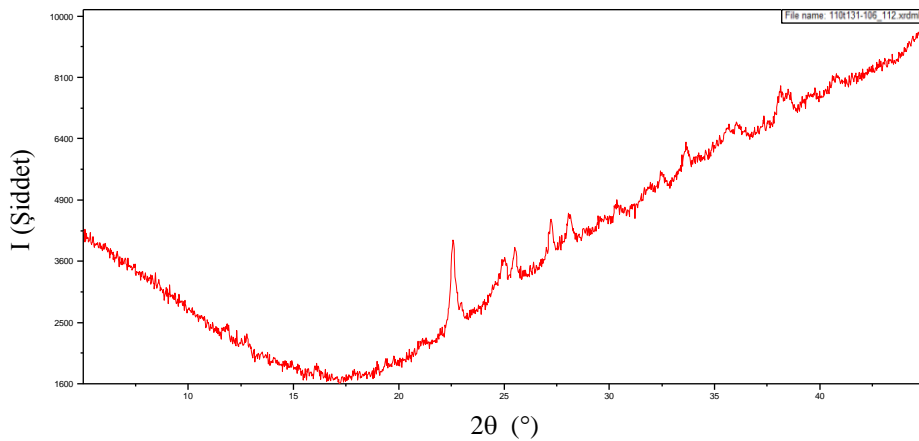
n: Tek elektron sayısı

μ_d: Deneysel manyetik moment (BM)

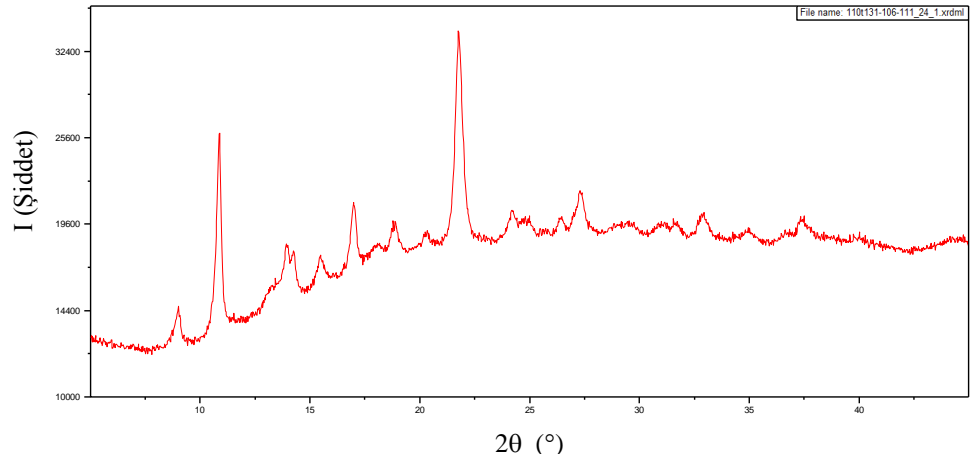
Hesaplanan manyetik moment değerleri sadece spin esaslı olup orbital katkısını içermez. Bu nedenle hesaplanan ve deneysel olarak bulunan manyetik moment değerleri arasında bazı farklılıklar gözlenebilmektedir. Co(II) komplekslerinde orbital katkısı bastırılmadığından deneysel manyetik moment, spin manyetik momentten daha büyük çıkmaktadır. Orbital katkısının bastırıldığı diğer komplekslerde ise teorik ve deneysel manyetik moment değerleri birbirleriyle uyumludur. Sadece $\{Cu(sq)(vim)_3(H_2O)_2\}_n$ ve $\{Cu(pzdc)(vim)_4(H_2O)_2\}_n$ komplekslerinde deneysel manyetik moment beklenen değerden düşük çıktı. Bunun nedeninin de antiferromanyetik etki olduğu düşünülmektedir (Konar ve diğ., 2004; Massoud ve diğ., 2008a; Zhang ve diğ., 2004). Eşleşmemiş elektron sayıları sırasıyla 3, 2, 1 olan Co(II), Ni(II) ve Cu(II) kompleksleri paramanyetik, d^{10} yapısına sahip ve tüm elektronları eşleşmiş olan Zn(II) ve Cd(II) kompleksleri diyamanyetikdir. Elektronların orbital hareketinden kaynaklanan diyamanyetizm tüm maddelerde rastlanan ortak bir özelliktir. Ancak bağıl olarak küçük olan bu özellik, paramanyetik maddelerde maskelenir. Paramanyetizm eşleşmemiş elektronların spin ve orbital hareketinden kaynaklanır. Tek elektron sayısı arttıkça paramanyetik özellik de artar (Ölmez ve Yılmaz, 2008).

3.5 X-Işını Toz Kırınım Çalışmaları

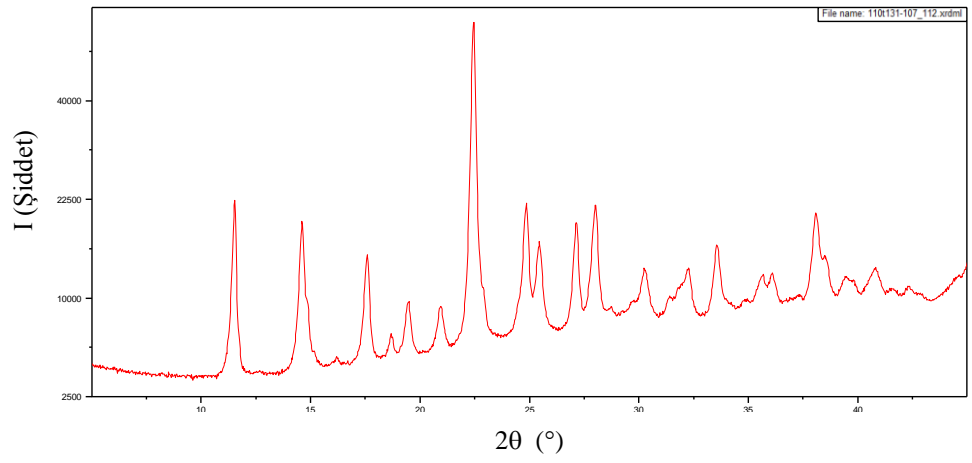
X-ışını toz kırınım desenleri elde edilen tüm polimerik koordinasyon bileşiklerinin kristal halde bulunduğunu göstermektedir (Şekil 3.38-Şekil 3.54). Sadece $\{Co(sq)(vim)_2(H_2O)_2\}_n$ kompleksinde kristal oranı oldukça düşüktür. Bu çalışmada sadece kırınım deseni oluşumuyla bileşiklerin amorf yapıda olmadıklarının gösterilmesi amaçlanmaktadır.



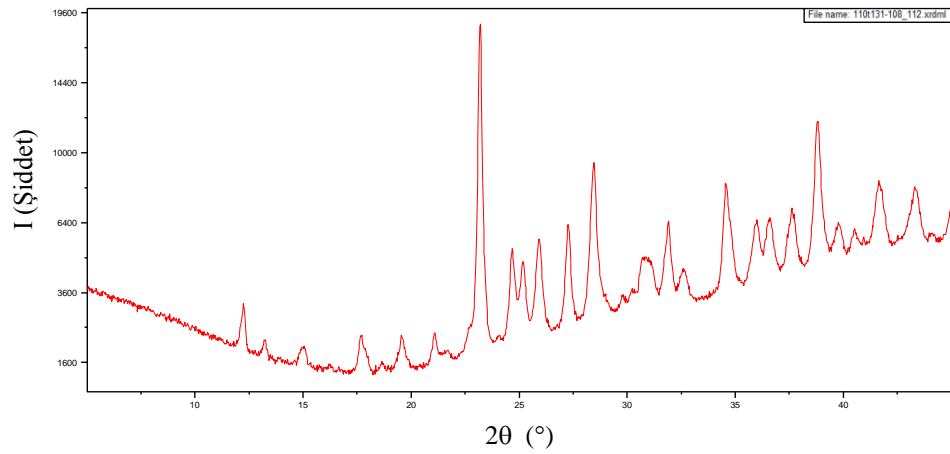
Şekil 3.38. $\{Co(sq)(vim)_2(H_2O)_2\}_n$ kompleksine ait toz kırınım deseni



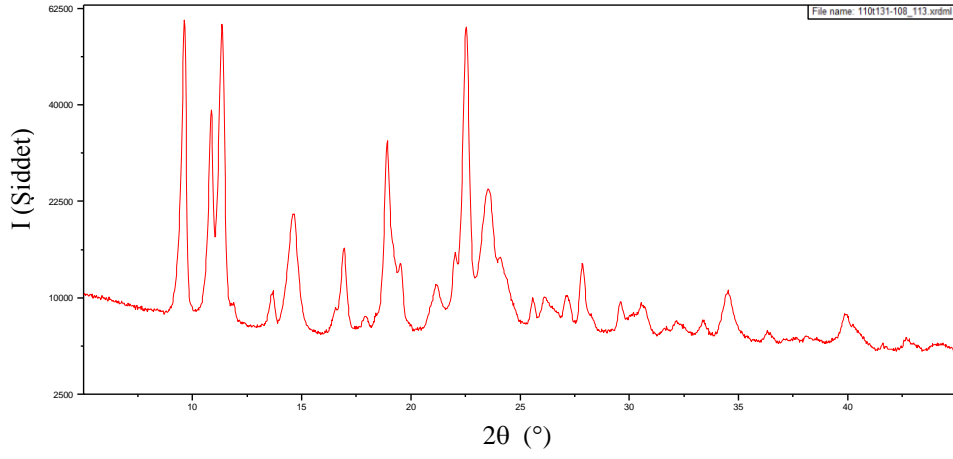
Şekil 3.39. $\{Co_3(sq)_3(vim)_4(H_2O)_3\}_n$ kompleksine ait toz kırınım deseni



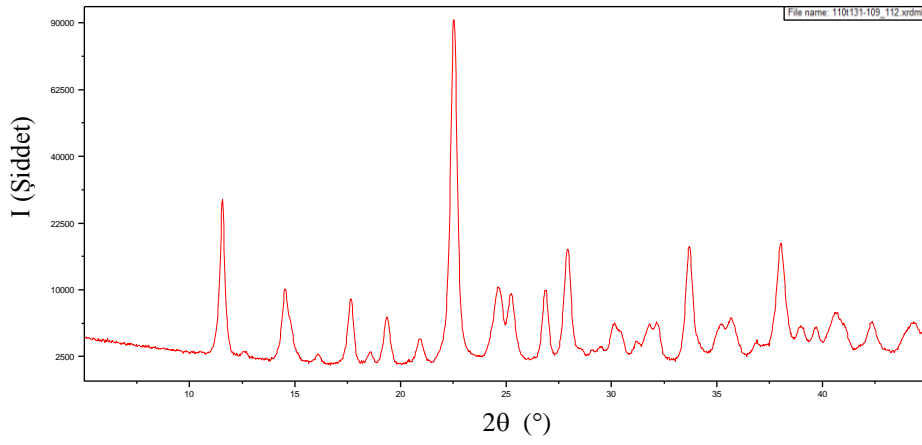
Şekil 3.40. $\{Ni(sq)(vim)_2(H_2O)_2\}_n$ kompleksine ait toz kırınım deseni



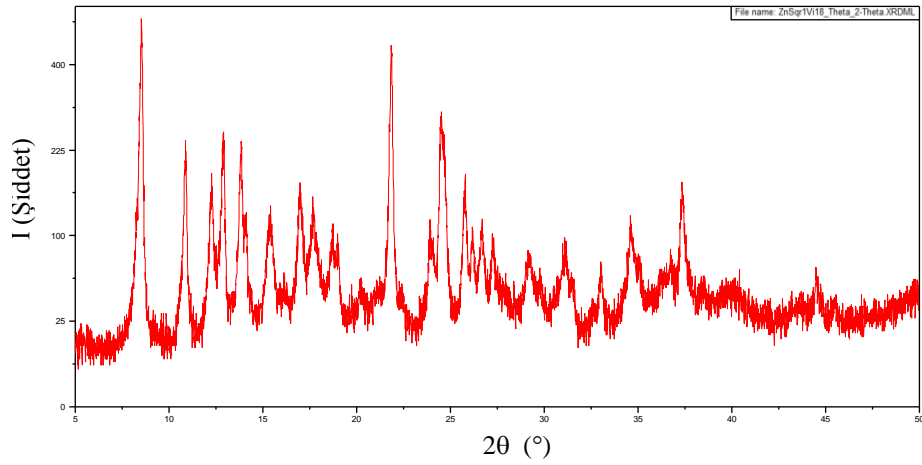
Şekil 3.41. $\{Cu(sq)(vim)_2(H_2O)_2\}_n$ kompleksine ait toz kırınım deseni



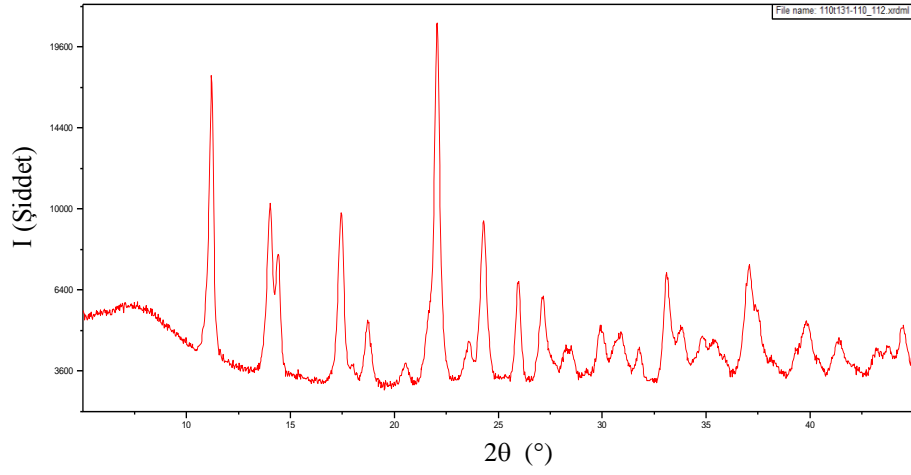
Şekil 3.42. $\{Cu(sq)(vim)_3(H_2O)_2\}_n$ kompleksine ait toz kırınım deseni



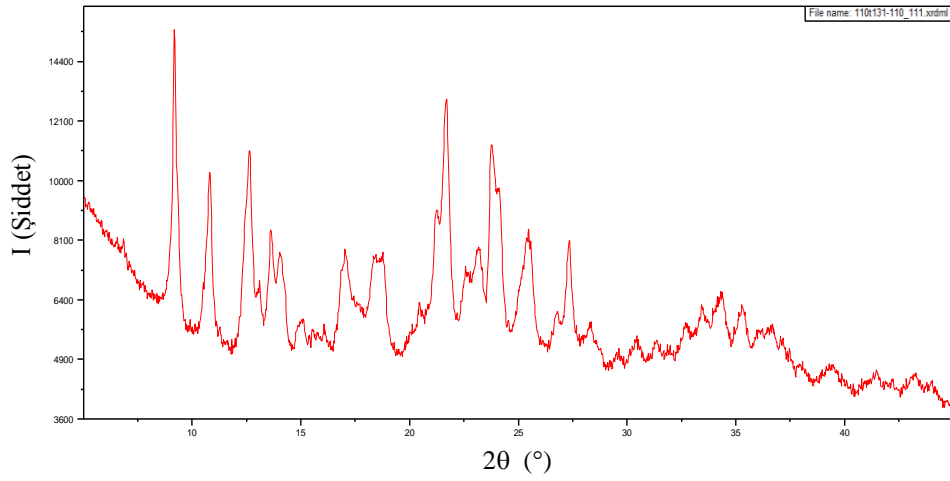
Şekil 3.43. $\{Zn(sq)(vim)_2(H_2O)_2\}_n$ kompleksine ait toz kırınım deseni



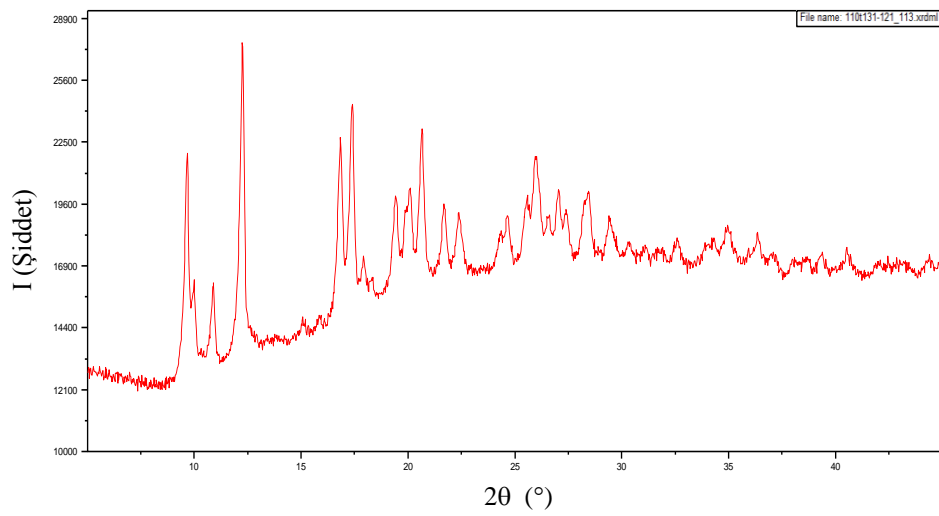
Şekil 3.44. $\{Zn(sq)(vim)(H_2O)\}_n$ kompleksine ait toz kırınım deseni



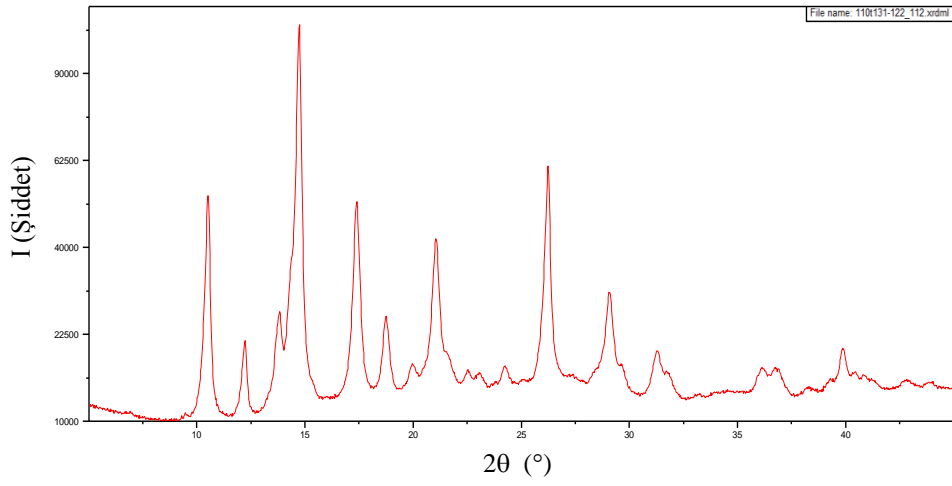
Şekil 3.45. $\{Cd(sq)(vim)_2(H_2O)_2\}_n$ kompleksine ait toz kırınım deseni



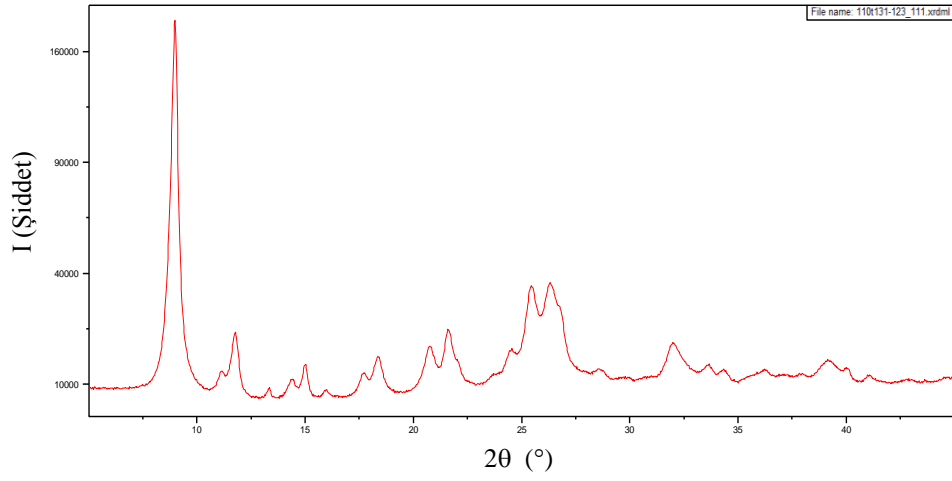
Şekil 3.46. $\{Cd(sq)(vim)(H_2O)\}_n$ kompleksine ait toz kırınım deseni



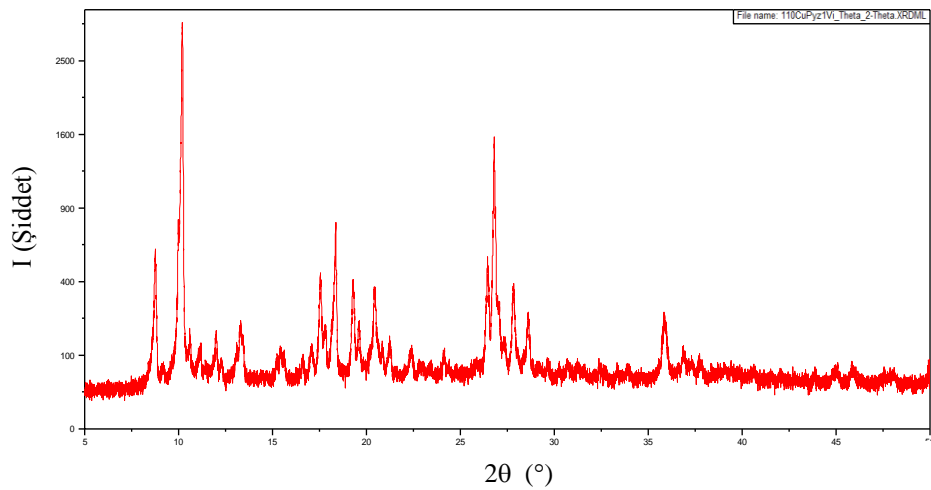
Şekil 3.47. $\{Co(pzdc)(vim)_3(H_2O)\}_n$ kompleksine ait toz kırınım deseni



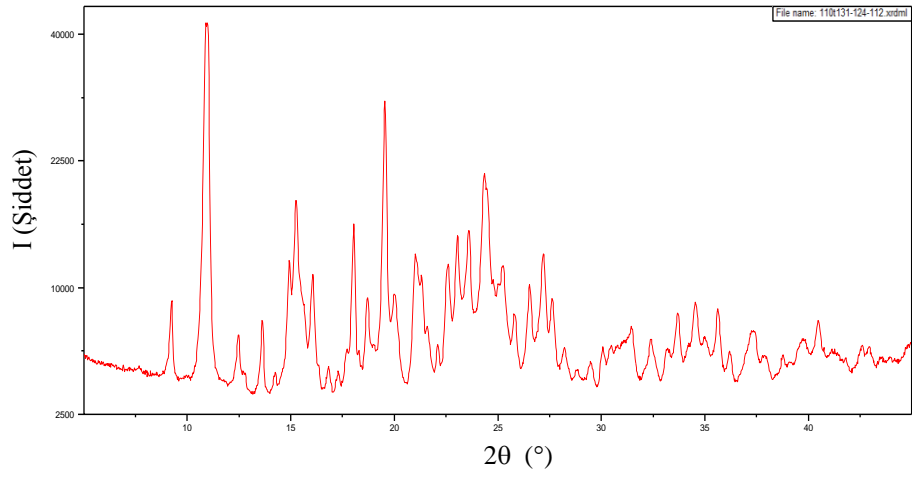
Şekil 3.48. $\{Ni(pzdc)(vim)_2\}_n$ kompleksine ait toz kırınım deseni



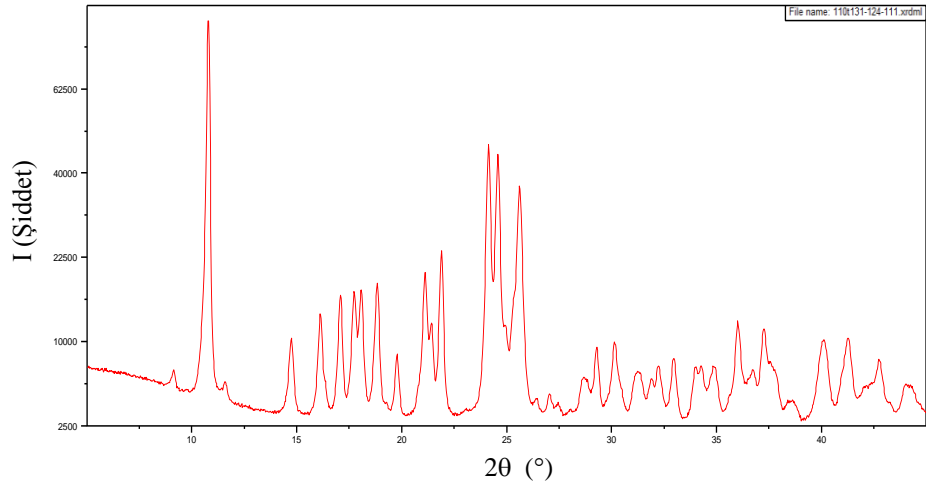
Şekil 3.49. $\{Cu(pzdc)(vim)(H_2O)\}_n$ kompleksine ait toz kırınım deseni



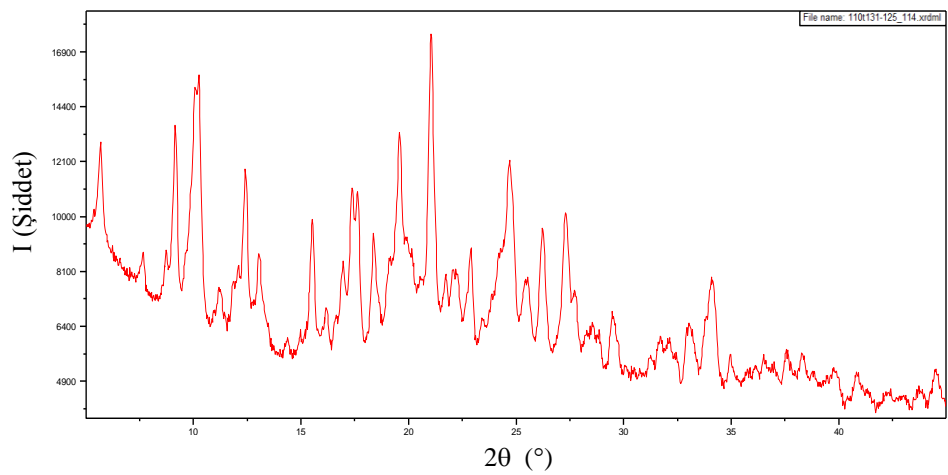
Şekil 3.50. $\{Cu(pzdc)(vim)_4(H_2O)_2\}_n$ kompleksine ait toz kırınım deseni



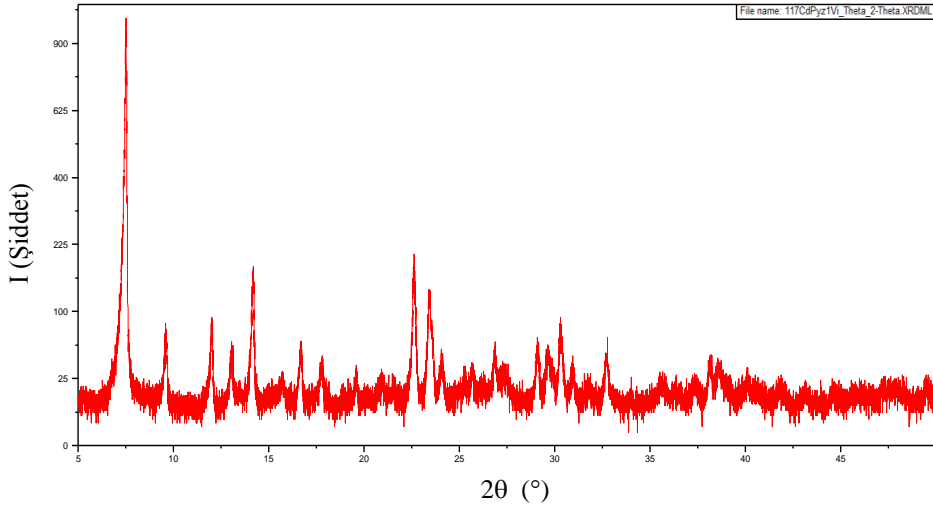
Şekil 3.51. $\{Zn_3(pzdc)_3(vim)_7(H_2O)_2\}_n$ kompleksine ait toz kırınım deseni



Şekil 3.52. $\{Zn(pzdc)(vim)\}_n$ kompleksine ait toz kırınım deseni



Şekil 3.53. $\{Cd(pzdc)(vim)_4(H_2O)_2\}_n$ kompleksine ait toz kırınım deseni



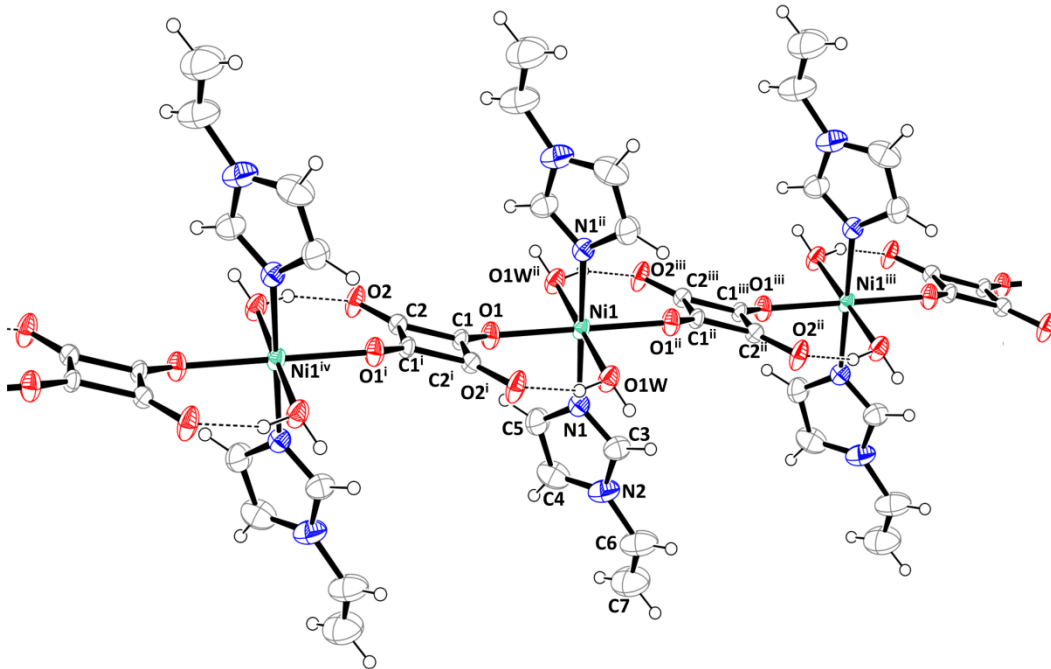
Şekil 3.54. $\{Cd_2(pzdc)_2(vim)_3(H_2O)_4\}_n$ kompleksine ait toz kırınım deseni

3.6 X-Işını Tek Kristal Çalışmaları

3.6.1 $\{Ni(sq)(vim)_2(H_2O)_2\}_n$ kristalinin yapısı

Elde edilen skuarat kompleksinin monoklinik uzay grubu $P2_1/n'$ 'de kristallendiği belirlendi. Kristale ait veriler Çizelge 3.9'da verilmektedir.

Skuarato ligantlarının $\mu_{1,3}$ - modunda köprü ligant olarak davranmasıyla metal iyonları birbirine bağlanmakta ve kristallografik b eksenı boyunca 1D koordinasyon polimeri oluşmaktadır (Şekil 3.55). Ni(II) iyonu inversiyon merkezinde yer almaktadır.



Şekil 3.55. $\{Ni(sq)(vim)_2(H_2O)_2\}_n$ kompleksinin 1D polimer yapısı

Çizelge 3.9. {Ni(sq)(vim)₂(H₂O)₂}_n kompleksinin kristal verileri

Deneysel formül	C ₁₄ H ₁₆ N ₄ NiO ₆
Formül ağırlığı (g)	395,02
Sıcaklık (K)	293(2)
Dalgaboyu (Å)	0,71007
Kristal sistemi	Monoklinik
Uzay grubu	P2 ₁ /n
Birim hücre boyutları	
a, b, c (Å)	9,7809(10); 7,9991(7); 10,8745(11)
α, β, γ (°)	90; 105,261(10); 90
Birim hücre hacmi (Å³)	820,80(14)
Birim hücredeki molekül sayısı	2
Hesaplanan yoğunluk (Mg/m³)	1,598
Soğurma katsayısı (mm⁻¹)	1,222
Kristal boyutları (mm)	0,11 x 0,09 x 0,07
F(000)	408
Veri toplanan θ aralığı (°)	3,20-30,50
h, k, l aralığı	-11<=h<=13; -11<=k<=10; -15<=l<=10
Toplanan yansıma sayısı	4509
Bağımsız yansıma sayısı	2505 [R(int) = 0,0776]
Gözlenen yansıma (>2σ)	1288
Tamamlanan veri	1,000
Soğurma düzeltmesi	Multi-scan
Arıtım yöntemi	En küçük kareler yöntemi
Veri/restraints/parametreler	2505 / 3 / 124
Uyumluluk (F²)	1,051
Nihai R indisi [I>2σ(I)]	R~1 = 0,0777 wR~2 = 0,1360
R indisi (bütün veriler)	R~1 = 0,1433 wR~2 = 0,1915

Komplekste her bir Ni(II) iyonuna bir skuarato ligantı trans konumdaki oksijen atomları (O1, O1ⁱⁱ) üzerinden ve iki tane 1-vinilimidazol ligantı azot atomu (N1, N1ⁱⁱ) üzerinden koordine olmaktadır. Ayrıca her bir Ni(II) iyonuna iki tane akua ligantı daha oksijen atomu (O1W, O1Wⁱⁱ) üzerinden koordine olarak merkez iyon etrafında hafif bozulmuş oktahedral geometri meydana gelmektedir.

Hem 1-vinilimidazol ligantları hem de akua ligantları trans konumda yer almaktadır. Ni(II) iyonu, skuarato ligantının trans konumdaki iki oksijeni (O1, O1ⁱⁱ) ve iki akua ligantının iki oksijeni (O1W, O1Wⁱⁱ) 1D koordinasyon polimerini içine alan ekvatorial düzlemi oluşturmaktadır. İki tane 1-vinilimidazol ligantının azot atomları (N1, N1ⁱⁱ) ise bu düzleme dik konumda yer almaktadır.

Yapıdaki Ni(II) iyonu ve skuarato oksijeni arasındaki Ni1-O1 bağ uzunluğu 2,092(3) Å, Ni(II) iyonu ve akua oksijeni arasındaki Ni1-O1W bağ uzunluğu 2,097(4) Å ve Ni(II) iyonu ve 1-vinilimidazol azotu arasındaki Ni1-N1 bağ uzunluğu 2,054(4) Å olarak bulundu. Ayrıca bileşikteki O1ⁱⁱ-Ni1-O1 bağ açısı 180,0(2)°, O1Wⁱⁱ-Ni1-O1W bağ açısı 180,00(14)°, N1-Ni1-N1ⁱⁱ bağ açısı 180,0(2)°, N1-Ni1-O1W bağ açısı 93,09(17)° ve N1-Ni1-O1 bağ açısı 91,38(16)° olarak bulundu (**Çizelge 3.10**). Ligantlardan kaynaklanan sterik etkiden dolayı ideal oktahedral geometriye göre bağ açılarında ufak sayılabilecek değişimler meydana gelmektedir. Diğer bir neden de zincirlerdeki hidrojen bağlarının etkisi olabilir. Muhtemelen hidrojen bağları polimerik zincirlerdeki 1-vinilimidazol ve skuarato ligantlarına ait düzlemlerin yönelimlerinin farklılaşmasına neden olmaktadır. Sentezlenen komplekste skuarato, 1-vinilimidazol ve akua ligantlarının elektron çifti verici atomları (N ve O) ile Ni(II) iyonu arasındaki bağ uzunlukları ve bağ açıları değerlerinin, daha önce sentezlenmiş benzer ligantlar içeren komplekslere ait verilerle uyum içinde olduğu görüldü (Greve ve diğ., 2003; Massoud ve diğ., 2008a; Massoud ve diğ., 2008b; Erer ve diğ., 2010; Baran ve Linert, 1999).

Çizelge 3.10. $\{\text{Ni}(\text{sq})(\text{vim})_2(\text{H}_2\text{O})_2\}_n$ kompleksi için seçilmiş bazı geometrik parametreler

Bağ uzunlukları (Å)			
C1-O1	1,262(5)	C1-C2	1,459(6)
C1-C2 ⁱ	1,460(6)	C2-O2	1,260(5)
C2-C1 ⁱ	1,460(6)	C3-N1	1,297(7)
C3-N2	1,328(7)	C3-H3	0,9300
Ni1-O1	2,092(3)	Ni1-N1	2,054(4)
Ni1-N1 ⁱⁱ	2,054(4)	Ni1-O1W	2,097(4)
Ni1-O1W ⁱⁱ	2,097(4)	Ni1-O1 ⁱⁱ	2,092(3)
Bağ açıları (°)			
C3-N1-Ni1	126,4(4)	C5-N1-Ni1	128,3(4)
C1-O1-Ni1	130,6(3)	Ni1-O1W-H2W1	111(7)
Ni1-O1W-H1W1	119(5)	N1-Ni1-N1 ⁱⁱ	180,0(2)
N1-Ni1-O1 ⁱⁱ	88,62(16)	N1 ⁱⁱ -Ni1-O1 ⁱⁱ	91,38(16)
N1-Ni1-O1	91,38(16)	N1 ⁱⁱ -Ni1-O1	88,62(16)
O1 ⁱⁱ -Ni1-O1	180,0(2)	N1-Ni1-O1W ⁱⁱ	86,91(17)
N1 ⁱⁱ -Ni1-O1W ⁱⁱ	93,09(17)	O1 ⁱⁱ -Ni1-O1W ⁱⁱ	95,79(15)
O1-Ni1-O1W ⁱⁱ	84,21(15)	N1-Ni1-O1W	93,09(17)
N1 ⁱⁱ -Ni1-O1W	86,91(17)	O1 ⁱⁱ -Ni1-O1W	84,21(15)
O1-Ni1-O1W	95,79(15)	O1W ⁱⁱ -Ni1-O1W	180,00(14)

i: -x, -y-1, -z; ii: -x, -y, -z; iii: x, y-1, z; iv: x, y+1, z

Kristal istiflenme skuarato ve akua ligantları arasındaki molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağları ile gerçekleşmektedir (**Çizelge 3.11**).

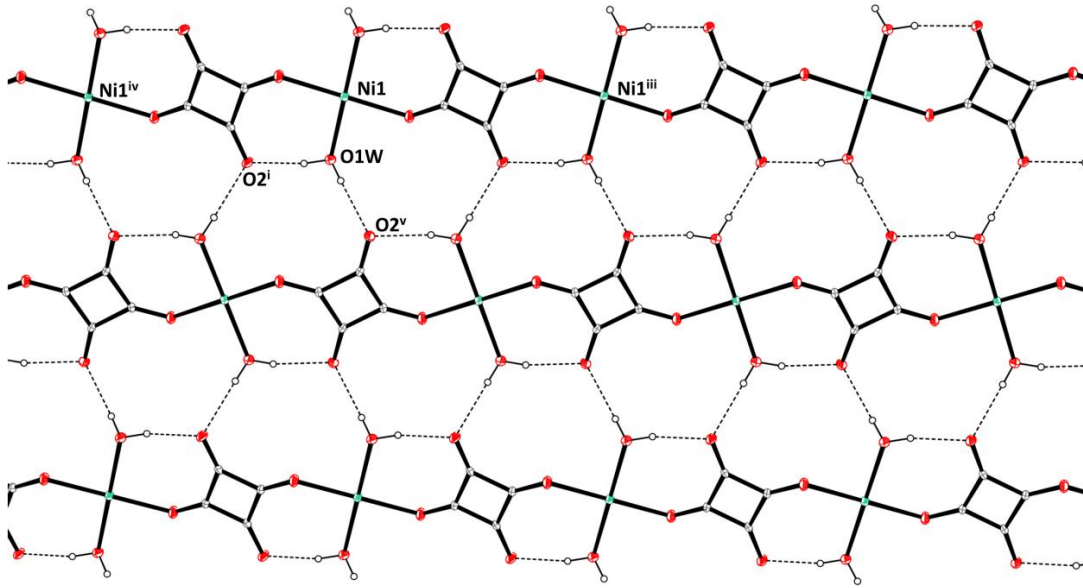
Çizelge 3.11. $\{\text{Ni}(\text{sq})(\text{vim})_2(\text{H}_2\text{O})_2\}_n$ kompleksinde hidrojen bağı etkileşimleri

V-H...A	V-H (Å)	H...A (Å)	V...A (Å)	V-H...A (°)
O1W—H1W1---O2 ^v	0,82(5)	2,02(5)	2,826(5)	172(6)
O1W—H2W1---O2 ⁱ	0,82(3)	1,88(3)	2,661(5)	158(8)
C3—H3---O2 ^v	0,93	2,43	3,210(7)	142

i: -x, -y-1, -z; v: x-1/2, -y-1/2, z-1/2

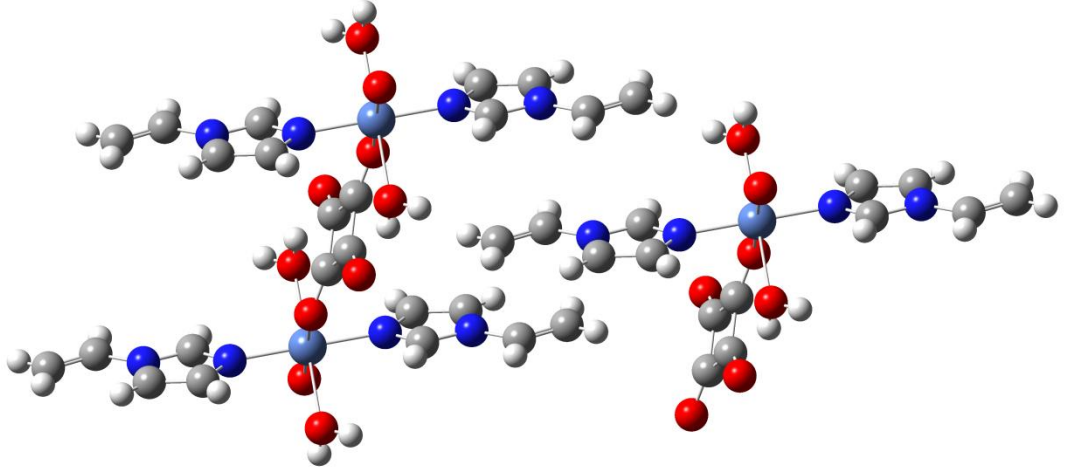
V: Verici, A: Alıcı

Polimerik 1D yapıda akua ligantlarının hidrojen atomları ile skuarato ligantlarının koordine olmayan karbonil oksijenleri arasında molekül içi hidrojen bağları meydana gelmektedir. Akua ligantlarının hidrojen atomları aynı zamanda komşu polimerik zincirdeki skuarato ligantlarının koordine olmayan karbonil oksijenleri ile moleküller arası hidrojen bağları oluşturmaktadır. 1D polimerlerin hidrojen bağları ile bu şekilde bağlanması 2D yapıyı meydana getirmektedir (Şekil 3.56). 1D polimerin hidrojen bağlarıyla bağlanmasının net olarak görülmesi için verilen şekilden 1-vinylimidazol ligantları çıkarıldı.



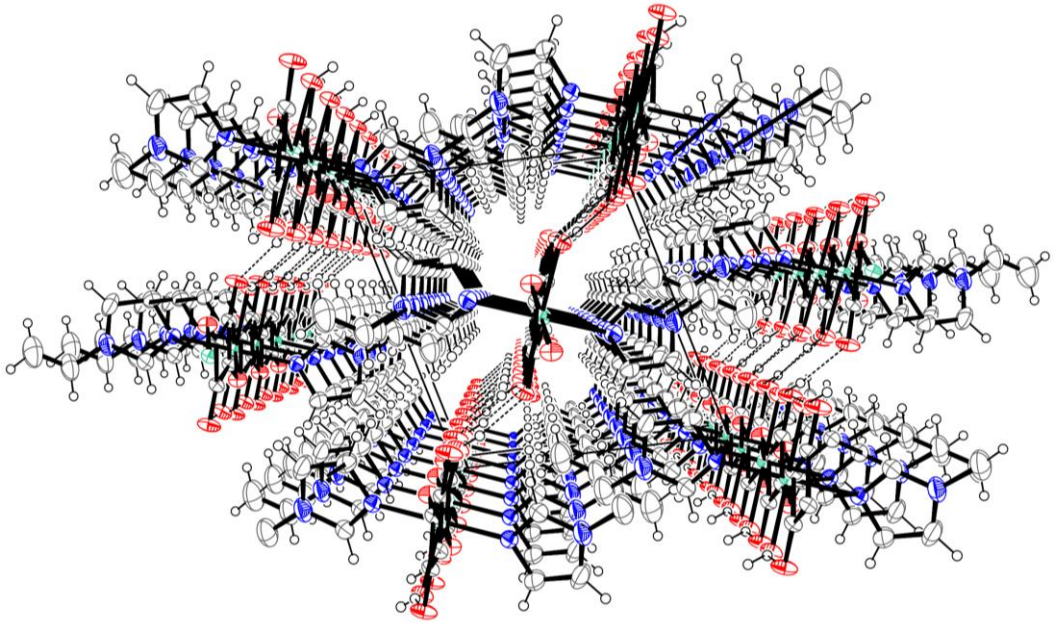
Şekil 3.56. $\{Ni(sq)(vim)_2(H_2O)_2\}_n$ kompleksinde 1D polimerlerin hidrojen bağları ile bağlanması

Komplekste π - π etkileşimleri de kristal yapının oluşumuna katkıda bulunmaktadır. 1-Vinylimidazol ligantına ait halkanın simetri ilişkili 1-vinylimidazol ligantının vinil grubuna uzaklığının yaklaşık 3,6 Å olması imidazol halkası ile simetri ilişkili vinil grubu arasında π - π etkileşimi olduğunu göstermektedir (Şekil 3.57). Ayrıca vinil grubu ile simetri ilişkili komşu vinil grubu arasındaki mesafe yaklaşık 4,1 Å olduğundan vinil grupları arasında da zayıf π - π etkileşimleri bulunmaktadır.



Şekil 3.57. $\{Ni(sq)(vim)_2(H_2O)_2\}_n$ kompleksinde π - π etkileşimi

$\{Ni(sq)(vim)_2(H_2O)_2\}_n$ kompleksinde hidrojen bağları ve π - π etkileşimleri birlikte kristal yapının oluşumuna katkıda bulunmakta ve 3D yapıyı meydana getirmektedir (Şekil 3.58).



Şekil 3.58. $\{Ni(sq)(vim)_2(H_2O)_2\}_n$ kompleksinin paketlenme şekli

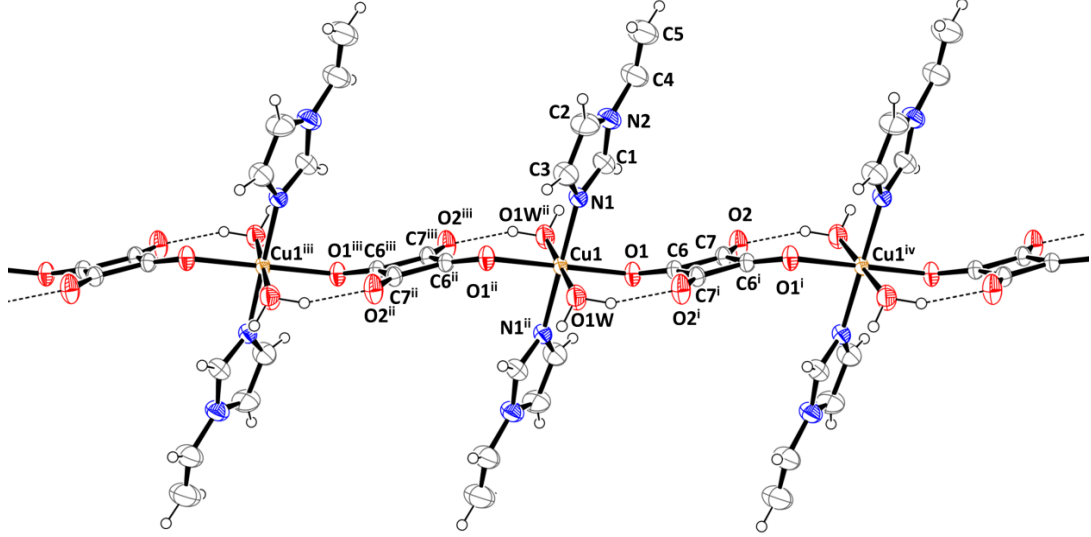
3.6.2 $\{Cu(sq)(vim)_2(H_2O)_2\}_n$ kristalinin yapısı

Elde edilen skuarat kompleksinin monoklinik uzay grubu $P2_1/n'$ 'de kristallendiği belirlendi. Kristale ait veriler Çizelge 3.12'de verilmektedir.

Çizelge 3.12. {Cu(sq)(vim)₂(H₂O)₂}_n kompleksinin kristal verileri

Deneysel formül	C ₁₄ H ₁₆ CuN ₄ O ₆
Formül ağırlığı (g)	399,85
Sıcaklık (K)	293(2)
Dalgaboyu (Å)	0,71073
Kristal sistemi	Monoklinik
Uzay grubu	P2 ₁ /n
Birim hücre boyutları	
a, b, c (Å)	9,7496(4); 7,9504(4); 10,8368(4)
α, β, γ (°)	90; 102,418(3); 90
Birim hücre hacmi (Å³)	820,34(6)
Birim hücredeki molekül sayısı	2
Hesaplanan yoğunluk (Mg/m³)	1,619
Soğurma katsayısı (mm⁻¹)	1,371
Kristal boyutları (mm)	0,720 x 0,447 x 0,240
F(000)	410
Veri toplanan θ aralığı (°)	3,17-27,57
h, k, l aralığı	-12<=h<=12; -10<=k<=10; -14<=l<=14
Toplanan yansıma sayısı	30610
Bağımsız yansıma sayısı	1743 [R(int) = 0,0634]
Gözlenen yansıma (>2σ)	1634
Tamamlanan veri	0,914
Soğurma düzeltmesi	Multi-scan
Arıtım yöntemi	En küçük kareler yöntemi
Veri/restraints/parametreler	1743 / 0 / 124
Uyumluluk (F²)	1,119
Nihai R indisi [I>2σ(I)]	R~1 = 0,0442 wR~2 = 0,1273
R indisi (bütün veriler)	R~1 = 0,0470 wR~2 = 0,1299

Skuarato ligantlarının $\mu_{1,3}$ - modunda köprü ligant olarak davranmasıyla metal iyonları birbirine bağlanmakta ve kristallografik b eksenine boyunca 1D koordinasyon polimeri oluşmaktadır (Şekil 3.59). Cu(II) iyonu inversiyon merkezinde yer almaktadır.



Şekil 3.59. $\{Cu(sq)(vim)_2(H_2O)_2\}_n$ kompleksinin 1D polimer yapısı

Komplekste her bir Cu(II) iyonuna bir skuarato ligantı trans konumdaki oksijen atomları (O1, O1ⁱⁱ) üzerinden ve iki tane 1-vinilimidazol ligantı azot atomu (N1, N1ⁱⁱ) üzerinden koordine olmaktadır. Ayrıca her bir Cu(II) iyonuna iki tane akua ligantı daha oksijen atomu (O1W, O1Wⁱⁱ) üzerinden koordine olarak merkez iyon etrafında hafif bozulmuş oktahedral geometri meydana gelmektedir.

Hem 1-vinilimidazol ligantları hem de akua ligantları trans konumda yer almaktadır. Cu(II) iyonu, skuarato ligantının trans konumdaki iki oksijeni (O1, O1ⁱⁱ) ve iki akua ligantının iki oksijeni (O1W, O1Wⁱⁱ) 1D koordinasyon polimerini içine alan ekvatorial düzlemi oluşturmaktadır. İki tane 1-vinilimidazol ligantının azot atomları (N1, N1ⁱⁱ) ise bu düzleme dik konumda yer almaktadır.

Yapıdaki Cu(II) iyonu ve skuarato oksijeni arasındaki Cu1-O1 bağ uzunluğu 2,073(2) Å, Cu(II) iyonu ve akua oksijeni arasındaki Cu1-O1W bağ uzunluğu 2,346(3) Å ve Cu(II) iyonu ve 1-vinilimidazol azotu arasındaki Cu1-N1 bağ uzunluğu 1,963(2) Å olarak bulundu. Ayrıca bileşikteki O1-Cu1-O1ⁱⁱ bağ açısı 180,0°, O1Wⁱⁱ-Cu1-O1W bağ açısı 180,0°, N1ⁱⁱ-Cu1-N1 bağ açısı 180,0°, N1-Cu1-O1W bağ açısı 86,54(10)° ve N1-Cu1-O1 bağ açısı 89,32(10)° olarak bulundu (Çizelge 3.13). Ligantlardan kaynaklanan sterik etkiden dolayı ideal oktahedral geometriye göre bağ açılarında ufak sayılabilecek değişimler meydana gelmektedir.

Diğer bir neden de zincirlerdeki hidrojen bağlarının etkisi olabilir. Muhtemelen hidrojen bağları polimerik zincirlerdeki 1-vinilimidazol ve skuarato ligantlarına ait düzlemlerin yönelimlerinin farklılaşmasına neden olmaktadır. Sentezlenen komplekste skuarato, 1-vinilimidazol ve akua ligantlarının elektron çifti verici atomları (N ve O) ile Cu(II) iyonu arasındaki bağ uzunlukları ve bağ açıları değerlerinin, daha önce sentezlenmiş benzer ligantlar içeren komplekslere ait verilerle uyum içinde olduğu görüldü (Greve ve diğ., 2003; Massoud ve diğ., 2008a; Massoud ve diğ., 2008b; Erer ve diğ., 2010; Baran ve Linert, 1999).

Çizelge 3.13. $\{Cu(sq)(vim)_2(H_2O)_2\}_n$ kompleksi için seçilmiş bazı geometrik parametreler

Bağ uzunlukları (Å)			
C6-O1	1,251(3)	C6-C7	1,463(4)
C6-C7 ⁱ	1,472(4)	C7-O2	1,241(3)
C7-C6 ⁱ	1,472(4)	C2-N2	1,362(6)
C3-N1	1,362(4)	C3-H3	0,9300
Cu1-O1	2,073(2)	Cu1-N1	1,963(2)
Cu1-N1 ⁱⁱ	1,963(2)	Cu1-O1W	2,346(3)
Cu1-O1W ⁱⁱ	2,346(3)	Cu1-O1 ⁱⁱ	2,073(2)
Bağ açıları (°)			
C1-N1-Cu1	125,5(2)	C6-O1-Cu1	130,09(19)
C3-N1-Cu1	128,7(2)	Cu1-O1W-H2W1	105(4)
Cu1-O1W-H1W1	124(3)	N1 ⁱⁱ -Cu1-N1	180,0
N1 ⁱⁱ -Cu1-O1	90,68(10)	N1-Cu1-O1	89,32(10)
N1 ⁱⁱ -Cu1-O1 ⁱⁱ	89,32(10)	N1-Cu1-O1 ⁱⁱ	90,68(10)
O1-Cu1-O1 ⁱⁱ	180,0	N1 ⁱⁱ -Cu1-O1W ⁱⁱ	86,54(10)
N1-Cu1-O1W ⁱⁱ	93,46(10)	O1-Cu1-O1W ⁱⁱ	82,96(9)
O1 ⁱⁱ -Cu1-O1W ⁱⁱ	97,04(9)	N1 ⁱⁱ -Cu1-O1W	93,46(10)
N1-Cu1-O1W	86,54(10)	O1-Cu1-O1W	97,04(9)
O1 ⁱⁱ -Cu1-O1W	82,96(9)	O1W ⁱⁱ -Cu1-O1W	180,0

i: -x+1, -y+2, -z+1; ii: -x+1, -y+1, -z+1; iii: x, y-1, z; iv: x, y+1, z

Kristal istiflenme skuarato ve akua ligantları arasındaki molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağları ile gerçekleşmektedir (**Çizelge 3.14**).

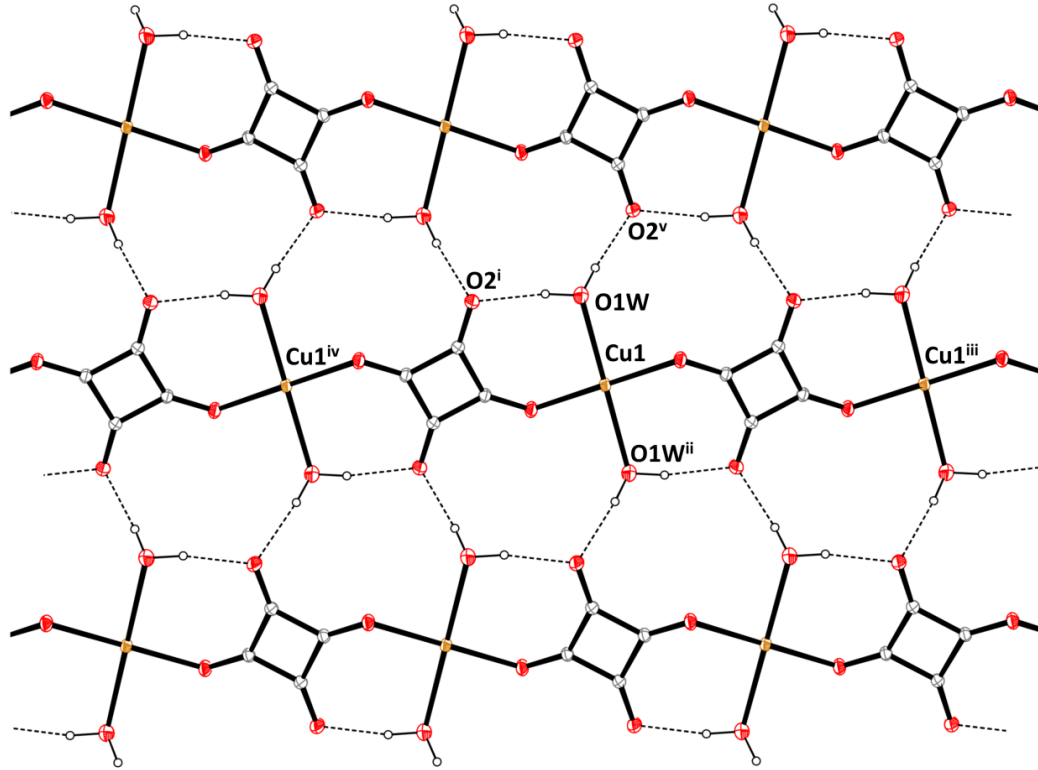
Çizelge 3.14. $\{Cu(sq)(vim)_2(H_2O)_2\}_n$ kompleksinde hidrojen bağı etkileşimleri

V—H···A	V—H (Å)	H···A (Å)	V···A (Å)	V—H···A (°)
O1W—H1W1---O2 ^v	0,88(5)	1,98(5)	2,853(5)	175(4)
O1W—H1W1---O2 ⁱⁱ	0,90(8)	1,84(3)	2,697(3)	160(7)
C1—H1---O2 ^v	0,93	2,47	3,232(7)	140

ii: -x+1, -y+2, -z+1; v: x+1/2, -y+3/2, z+1/2

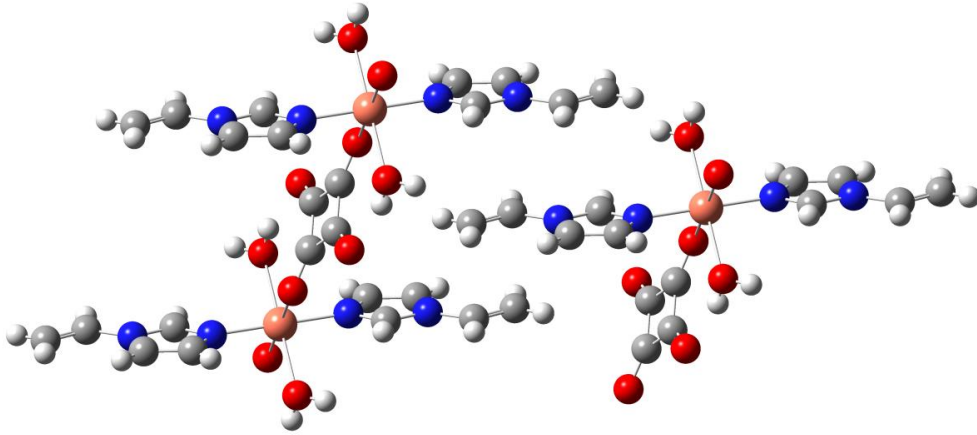
V: Verici, A: Alıcı

Polimerik 1D yapıda akua ligantlarının hidrojen atomları ile skuarato ligantlarının koordine olmayan karbonil oksijenleri arasında molekül içi hidrojen bağları meydana gelmektedir. Akua ligantlarının hidrojen atomları aynı zamanda komşu polimerik zincirdeki skuarato ligantlarının koordine olmayan karbonil oksijenleri ile moleküller arası hidrojen bağları oluşturmaktadır. 1D polimerlerin hidrojen bağları ile bu şekilde bağlanması 2D yapıyı meydana getirmektedir (**Şekil 3.60**). 1D polimerin hidrojen bağlarıyla bağlanmasının net olarak görülmesi için verilen şekilden 1-vinilimidazol ligantları çıkarıldı.



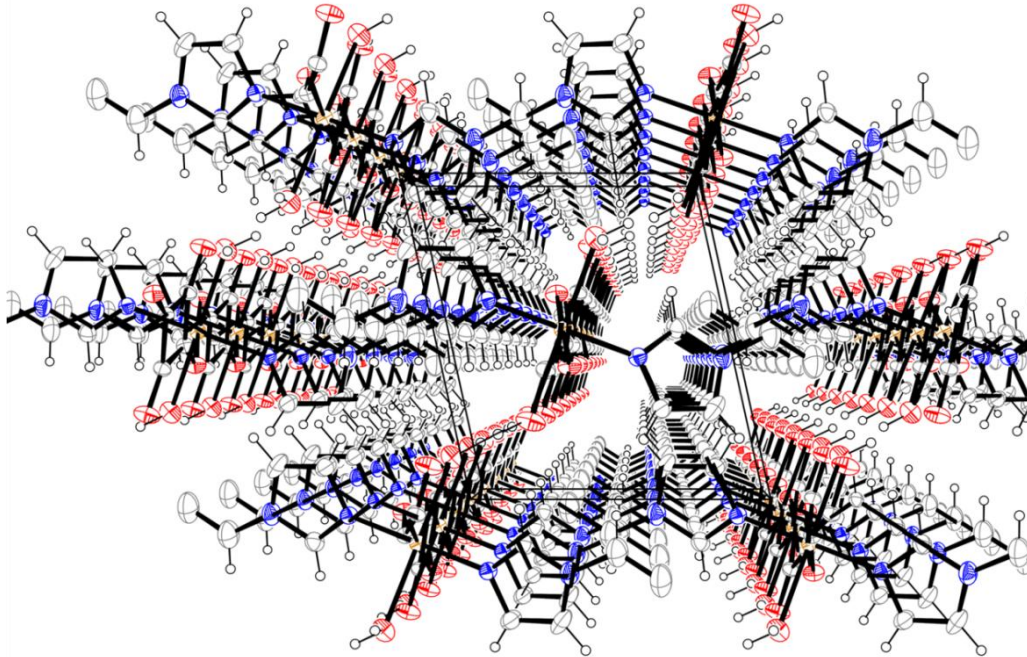
Şekil 3.60. $\{Cu(sq)(vim)_2(H_2O)_2\}_n$ kompleksinde 1D polimerlerin hidrojen bağları ile bağlanması

Komplekste π - π etkileşimleri de kristal yapının oluşumuna katkıda bulunmaktadır. 1-Vinylimidazol ligantına ait halkanın simetri ilişkili 1-vinylimidazol ligantının vinil grubuna uzaklığının yaklaşık 3,6 Å olması imidazol halkası ile simetri ilişkili vinil grubu arasında π - π etkileşimi olduğunu göstermektedir (Şekil 3.61). Ayrıca vinil grubu ile simetri ilişkili komşu vinil grubu arasındaki mesafe yaklaşık 4,1 Å olduğundan vinil grupları arasında da zayıf π - π etkileşimleri bulunmaktadır.



Şekil 3.61. $\{Cu(sq)(vim)_2(H_2O)_2\}_n$ kompleksinde π - π etkileşimi

$\{Cu(sq)(vim)_2(H_2O)_2\}_n$ kompleksinde hidrojen bağları ve π - π etkileşimleri birlikte kristal yapının oluşumuna katkıda bulunmakta ve 3D yapıyı meydana getirmektedir (Şekil 3.62).



Şekil 3.62. $\{Cu(sq)(vim)_2(H_2O)_2\}_n$ kompleksinin paketlenme şekli

Çizelge 3.15. $\{Zn(sq)(vim)_2(H_2O)_2\}_n$ kompleksinin kristal verileri

Deneysel formül	$C_{14}H_{16}N_4O_6Zn$
Formül ağırlığı (g)	401,68
Sıcaklık (K)	293(2)
Dalgaboyu (Å)	0,71070
Kristal sistemi	Monoklinik
Uzay grubu	$P2_1/c$
Birim hücre boyutları	
a, b, c (Å)	9,8296(4); 8,0962(2); 10,8009(4)
α, β, γ (°)	90; 104,709(4); 90
Birim hücre hacmi (Å³)	831,39(5)
Birim hücredeki molekül sayısı	2
Hesaplanan yoğunluk (Mg/m³)	1,605
Soğurma katsayısı (mm⁻¹)	1,517
Kristal boyutları (mm)	0,50 x 0,40 x 0,20
F(000)	412
Veri toplanan θ aralığı (°)	3,24-28,28
h, k, l aralığı	-13<=h<=8; -10<=k<=5; -14<=l<=13
Toplanan yansıma sayısı	3781
Bağımsız yansıma sayısı	2055 [R(int) = 0,0289]
Gözlenen yansıma (>2σ)	1665
Tamamlanan veri	0,999
Soğurma düzeltmesi	Multi-scan
Arıtım yöntemi	En küçük kareler yöntemi
Veri/restraints/parametreler	2055 / 0 / 121
Uyumluluk (F²)	1,065
Nihai R indisi [I>2σ(I)]	R~1 = 0,0446 wR~2 = 0,0941
R indisi (bütün veriler)	R~1 = 0,0559 wR~2 = 0,1025

Yapıdaki Zn(II) iyonu ve skuarato oksijeni arasındaki Zn1-O1 bağ uzunluğu 2,1541(19) Å, Zn(II) iyonu ve akua oksijeni arasındaki Zn1-O1W bağ uzunluğu 2,149(2) Å ve Zn(II) iyonu ve 1-vinilimidazol azotu arasındaki Zn1-N1 bağ uzunluğu 2,088(3) Å olarak bulundu. Ayrıca bileşikteki O1ⁱⁱ-Zn1-O1 bağ açısı 180,00(4)°, O1W-Zn1-O1Wⁱⁱ bağ açısı 180,00(14)°, N1ⁱⁱ-Zn1-N1 bağ açısı 180,00(12)°, N1-Zn1-O1W bağ açısı 86,91(10)° ve N1-Zn1-O1 bağ açısı 91,80(9)° olarak bulundu (**Çizelge 3.16**).

Çizelge 3.16. {Zn(sq)(vim)₂(H₂O)₂}_n kompleksi için seçilmiş bazı geometrik parametreler

Bağ uzunlukları (Å)			
C2-C3	1,366(6)	C3-H3	0,9300
C3-N1	1,361(4)	C6-O1	1,251(3)
C6-C7	1,462(4)	C6-C7 ⁱ	1,465(4)
C7-O2	1,252(3)	C7-C6 ⁱ	1,465(4)
Zn1-N1	2,088(3)	Zn1-O1	2,1541(19)
Zn1-O1W	2,149(2)	Zn1-N1 ⁱⁱ	2,088(3)
Zn1-O1W ⁱⁱ	2,149(2)	Zn1-O1 ⁱⁱ	2,1541(19)
Bağ açıları (°)			
C3-N1-Zn1	129,1(2)	C6-O1-Zn1	130,21(18)
C1-N1-Zn1	125,5(2)	Zn1-O1W-H2W1	108(3)
Zn1-O1W-H1W1	120(3)	N1 ⁱⁱ -Zn1-N1	180,00(12)
N1 ⁱⁱ -Zn1-O1W	93,09(10)	N1-Zn1-O1W	86,91(10)
N1 ⁱⁱ -Zn1-O1W ⁱⁱ	86,91(10)	N1-Zn1-O1W ⁱⁱ	93,09(10)
O1W-Zn1-O1W ⁱⁱ	180,00(14)	N1 ⁱⁱ -Zn1-O1 ⁱⁱ	91,80(9)
N1-Zn1-O1 ⁱⁱ	88,20(9)	O1W-Zn1-O1 ⁱⁱ	95,57(8)
O1W ⁱⁱ -Zn1-O1 ⁱⁱ	84,43(8)	N1 ⁱⁱ -Zn1-O1	88,20(9)
N1-Zn1-O1	91,80(9)	O1W-Zn1-O1	84,43(8)
O1W ⁱⁱ -Zn1-O1	95,57(8)	O1 ⁱⁱ -Zn1-O1	180,00(4)

i: -x, -y-1, -z; ii: -x, -y, -z; iii: x, y-1, z; iv: x, y+1, z

Ligantlardan kaynaklanan sterik etkiden dolayı ideal oktahedral geometriye göre bağ açılarında ufak sayılabilecek değişimler meydana gelmektedir. Diğer bir neden de zincirlerdeki hidrojen bağlarının etkisi olabilir. Muhtemelen hidrojen bağları polimerik zincirlerdeki 1-vinilimidazol ve skuarato ligantlarına ait

düzlemlerin yönelimlerinin farklılaşmasına neden olmaktadır. Sentezlenen komplekste skuarato, 1-vinilimidazol ve akua ligantlarının elektron çifti verici atomları (N ve O) ile Zn(II) iyonu arasındaki bağ uzunlukları ve bağ açıları değerlerinin, daha önce sentezlenmiş benzer ligantlar içeren komplekslere ait verilerle uyum içinde olduğu görüldü (Greve ve diğ., 2003; Wang ve diğ., 2004; Massoud ve diğ., 2008b; Erer ve diğ., 2010; Baran ve Linert, 1999).

Kristal istiflenme skuarato ve akua ligantları arasındaki molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağları ile gerçekleşmektedir (**Çizelge 3.17**).

Çizelge 3.17. {Zn(sq)(vim)₂(H₂O)₂}_n kompleksinde hidrojen bağı etkileşimleri

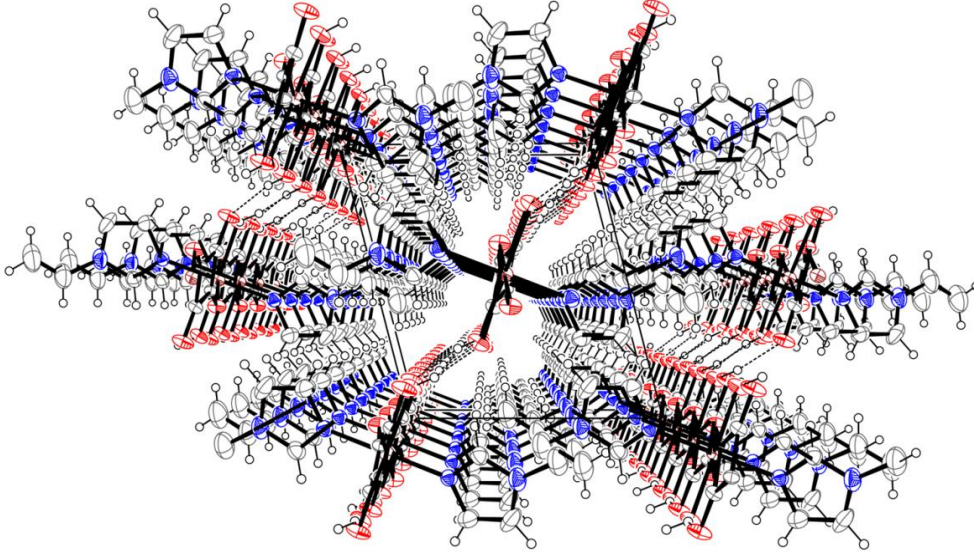
V—H···A	V—H (Å)	H···A (Å)	V···A (Å)	V—H···A (°)
O1W—H1W1---O2 ^v	0,83(4)	1,99(4)	2,807(3)	169(4)
O1W—H2W1---O2 ⁱⁱ	0,83(4)	1,88(4)	2,685(3)	164(4)
C1—H1---O2 ^{vi}	0,93	2,47	3,223(5)	142

ii: -x, -y, -z; v: x+1/2, -y-1/2, z+1/2; vi: -x-1/2, y+1/2, -z-1/2

V: Verici, A: Alıcı

Polimerik 1D yapıda akua ligantlarının hidrojen atomları ile skuarato ligantlarının koordine olmayan karbonil oksijenleri arasında molekül içi hidrojen bağları meydana gelmektedir. Akua ligantlarının hidrojen atomları aynı zamanda komşu polimerik zincirdeki skuarato ligantlarının koordine olmayan karbonil oksijenleri ile moleküller arası hidrojen bağları oluşturmaktadır. 1D polimerlerin hidrojen bağları ile bu şekilde bağlanması 2D yapıyı meydana getirmektedir (**Şekil 3.64**). 1D polimerin hidrojen bağlarıyla bağlanmasının net olarak görülmesi için verilen şekilden 1-vinilimidazol ligantları çıkarıldı.

$\{Zn(sq)(vim)_2(H_2O)_2\}_n$ kompleksinde hidrojen bağları ve π - π etkileşimleri birlikte kristal yapının oluşumuna katkıda bulunmakta ve 3D yapıyı meydana getirmektedir (Şekil 3.66).

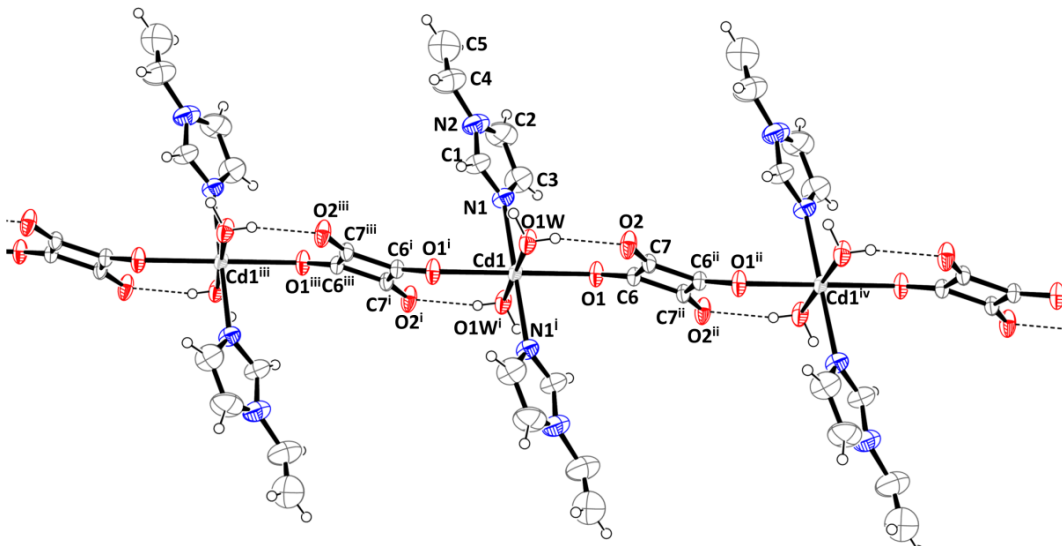


Şekil 3.66. $\{Zn(sq)(vim)_2(H_2O)_2\}_n$ kompleksinin paketlenme şekli

3.6.4 $\{Cd(sq)(vim)_2(H_2O)_2\}_n$ kristalinin yapısı

Elde edilen skuarat kompleksinin monoklinik uzay grubu $P2_1/c'$ 'de kristallendiği belirlendi. Kristale ait veriler Çizelge 3.18'de verilmektedir.

Skuarato ligantlarının $\mu_{1,3}$ - modunda köprü ligant olarak davranmasıyla metal iyonları birbirine bağlanmakta ve kristalografik b eksenine boyunca 1D koordinasyon polimeri oluşmaktadır (Şekil 3.67). Cd(II) iyonu inversiyon merkezinde yer almaktadır.



Şekil 3.67. $\{Cd(sq)(vim)_2(H_2O)_2\}_n$ kompleksinin 1D polimer yapısı

Çizelge 3.18. $\{Cd(sq)(vim)_2(H_2O)_2\}_n$ kompleksinin kristal verileri

Deneysel formül	C ₁₄ H ₁₆ CdN ₄ O ₆
Formül ağırlığı (g)	448,71
Sıcaklık (K)	293(2)
Dalgaboyu (Å)	0,71073
Kristal sistemi	Monoklinik
Uzay grubu	P2 ₁ /c
Birim hücre boyutları	
a, b, c (Å)	10,0361(7); 8,3459(3); 12,7039(8)
α, β, γ (°)	90; 125,042(4); 90
Birim hücre hacmi (Å³)	871,20(9)
Birim hücredeki molekül sayısı	2
Hesaplanan yoğunluk (Mg/m³)	1,711
Soğurma katsayısı (mm⁻¹)	1,291
Kristal boyutları (mm)	0,50 x 0,40 x 0,20
F(000)	448
Veri toplanan θ aralığı (°)	3,13-26,50
h, k, l aralığı	-12<=h<=12; -10<=k<=10; -15<=l<=15
Toplanan yansıma sayısı	12818
Bağımsız yansıma sayısı	1809 [R(int) = 0,1344]
Gözlenen yansıma (>2σ)	1675
Tamamlanan veri	0,999
Soğurma düzeltmesi	Multi-scan
Arıtım yöntemi	En küçük kareler yöntemi
Veri/restraints/parametreler	1809 / 0 / 118
Uyumluluk (F²)	1,150
Nihai R indisi [I>2σ(I)]	R~1 = 0,0331 wR~2 = 0,0743
R indisi (bütün veriler)	R~1 = 0,0351 wR~2 = 0,0756

Komplekste her bir Cd(II) iyonuna bir skuarato ligantı trans konumdaki oksijen atomları (O1, O1ⁱ) üzerinden ve iki tane 1-vinilimidazol ligantı azot atomu (N1, N1ⁱ) üzerinden koordine olmaktadır. Ayrıca her bir Cd(II) iyonuna iki tane akua ligantı daha oksijen atomu (O1W, O1Wⁱ) üzerinden koordine olarak merkez iyon etrafında hafif bozulmuş oktahedral geometri meydana gelmektedir.

Hem 1-vinilimidazol ligantları hem de akua ligantları trans konumda yer almaktadır. Cd(II) iyonu, skuarato ligantının trans konumdaki iki oksijeni (O1, O1ⁱ) ve iki akua ligantının iki oksijeni (O1W, O1Wⁱ) 1D koordinasyon polimerini içine alan ekvatorial düzlemi oluşturmaktadır. İki tane 1-vinilimidazol ligantının azot atomları (N1, N1ⁱ) ise bu düzleme dik konumda yer almaktadır.

Yapıdaki Cd(II) iyonu ve skuarato oksijeni arasındaki Cd1-O1 bağ uzunluğu 2,3124(19) Å, Cd(II) iyonu ve akua oksijeni arasındaki Cd1-O1W bağ uzunluğu 2,324(2) Å ve Cd(II) iyonu ve 1-vinilimidazol azotu arasındaki Cd1-N1 bağ uzunluğu 2,270(3) Å olarak bulundu. Ayrıca bileşikteki O1-Cd1-O1ⁱ bağ açısı 180,0°, O1Wⁱ-Cd1-O1W bağ açısı 180,000(1)°, N1ⁱ-Cd1-N1 bağ açısı 180,0°, N1-Cd1-O1W bağ açısı 93,13(10)° ve N1-Cd1-O1 bağ açısı 93,44(9)° olarak bulundu (**Çizelge 3.19**). Ligantlardan kaynaklanan sterik etkiden dolayı ideal oktahedral geometriye göre bağ açılarında ufak sayılabilecek değişimler meydana gelmektedir. Diğer bir neden de zincirlerdeki hidrojen bağlarının etkisi olabilir. Muhtemelen hidrojen bağları polimerik zincirlerdeki 1-vinilimidazol ve skuarato ligantlarına ait düzlemlerin yönelimlerinin farklılaşmasına neden olmaktadır. Sentezlenen komplekste skuarato, 1-vinilimidazol ve akua ligantlarının elektron çifti verici atomları (N ve O) ile Cd(II) iyonu arasındaki bağ uzunlukları ve bağ açıları değerlerinin, daha önce sentezlenmiş benzer ligantlar içeren komplekslere ait verilerle uyum içinde olduğu görüldü (Greve ve diğ., 2003; Wang ve diğ., 2004; Massoud ve diğ., 2008b; Erer ve diğ., 2010; Baran ve Linert, 1999).

Çizelge 3.19. $\{Cd(sq)(vim)_2(H_2O)_2\}_n$ kompleksi için seçilmiş bazı geometrik parametreler

Bağ uzunlukları (Å)			
Cd1-N1 ⁱ	2,270(3)	Cd1-N1	2,270(3)
Cd1-O1	2,3124(19)	Cd1-O1 ⁱ	2,3124(19)
Cd1-O1W ⁱ	2,324(2)	Cd1-O1W	2,324(2)
C7-O2	1,245(3)	C7-C6 ⁱⁱ	1,461(4)
C7-C6	1,467(4)	C6-O1	1,243(3)
C6-C7 ⁱⁱ	1,461(4)	C1-N1	1,305(4)
C1-N2	1,318(5)	C2-C3	1,366(7)
Bağ açıları (°)			
N1 ⁱ -Cd1-N1	180,0	N1 ⁱ -Cd1-O1	86,56(9)
N1-Cd1-O1	93,44(9)	N1 ⁱ -Cd1-O1 ⁱ	93,44(9)
N1-Cd1-O1 ⁱ	86,56(9)	O1-Cd1-O1 ⁱ	180,0
N1 ⁱ -Cd1-O1W ⁱ	93,13(10)	N1-Cd1-O1W ⁱ	86,87(10)
O1-Cd1-O1W ⁱ	84,56(8)	O1 ⁱ -Cd1-O1W ⁱ	95,44(8)
N1 ⁱ -Cd1-O1W	86,87(10)	N1-Cd1-O1W	93,13(10)
O1-Cd1-O1W	95,44(8)	O1 ⁱ -Cd1-O1W	84,56(8)
O1W ⁱ -Cd1-O1W	180,000(1)	C6-O1-Cd1	129,85(17)
Cd1-O1W-H1W1	113(3)	Cd1-O1W-H2W1	118(3)
C3-N1-Cd1	130,6(3)	C1-N1-Cd1	124,3(2)

i: -x+1, -y+1, -z+1; ii: -x+1, -y+2, -z+1; iii: x, y-1, z; iv: x, y+1, z

Kristal istiflenme skuarato ve akua ligantları arasındaki molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağları ile gerçekleşmektedir (**Çizelge 3.20**).

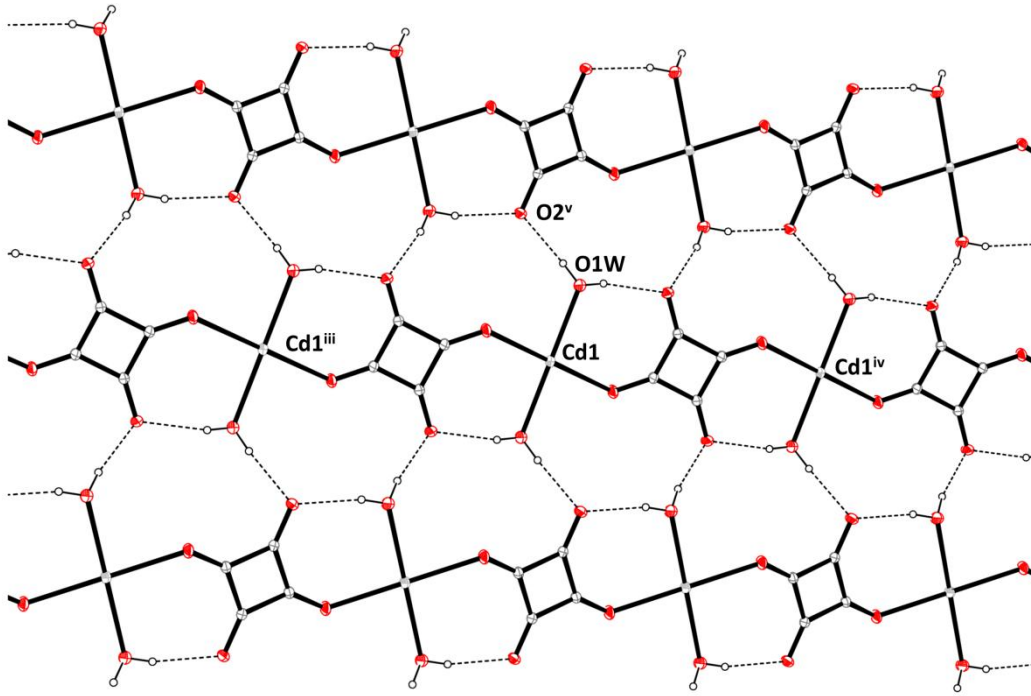
Çizelge 3.20. $\{Cd(sq)(vim)_2(H_2O)_2\}_n$ kompleksinde hidrojen bağı etkileşimleri

V-H...A	V-H (Å)	H...A (Å)	V...A (Å)	V-H...A(°)
O1W—H1W1---O2	0,75(5)	1,96(5)	2,691(3)	166(5)
O1W—H1W1---O2 ^v	0,88(6)	1,92(6)	2,785(4)	167(6)
C1—H1---O2 ^v	0,93	2,47	3,278(5)	146

v: 1-x, -1/2+y, 3/2-z

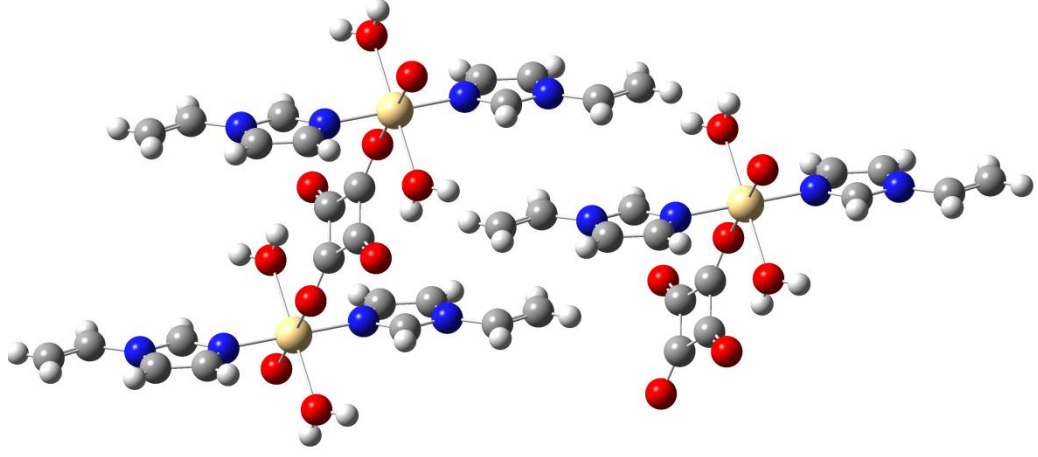
V: Verici, A: Alıcı

Polimerik 1D yapıda akua ligantlarının hidrojen atomları ile skuarato ligantlarının koordine olmayan karbonil oksijenleri arasında molekül içi hidrojen bağları meydana gelmektedir. Akua ligantlarının hidrojen atomları aynı zamanda komşu polimerik zincirdeki skuarato ligantlarının koordine olmayan karbonil oksijenleri ile moleküller arası hidrojen bağları oluşturmaktadır. 1D polimerlerin hidrojen bağları ile bu şekilde bağlanması 2D yapıyı meydana getirmektedir (**Şekil 3.68**). 1D polimerin hidrojen bağlarıyla bağlanmasının net olarak görülmesi için verilen şekilden 1-vinylimidazol ligantları çıkarıldı.

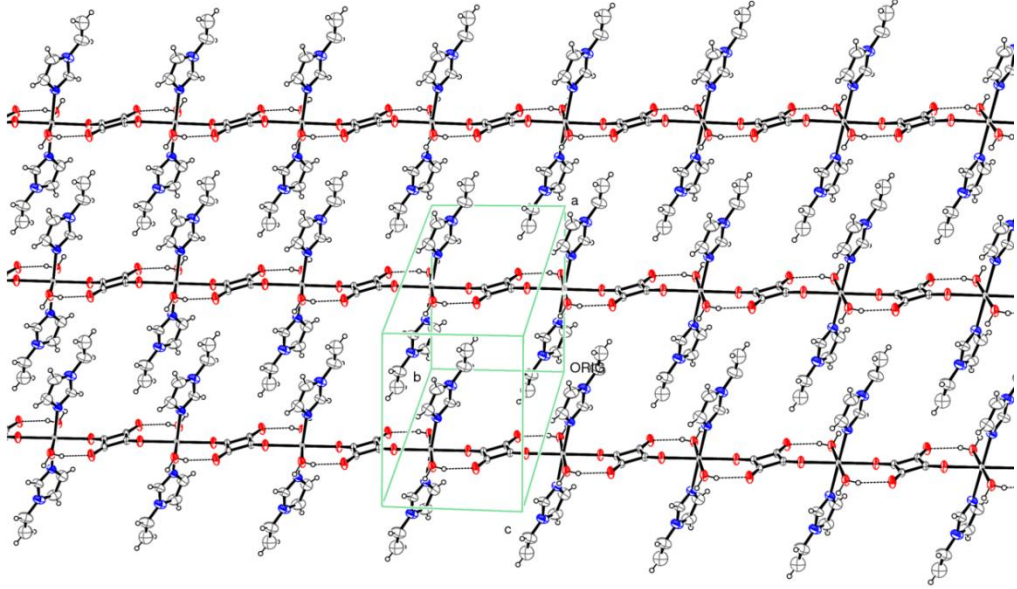


Şekil 3.68. $\{Cd(sq)(vim)_2(H_2O)_2\}_n$ kompleksinde 1D polimerlerin hidrojen bağları ile bağlanması

Komplekste $\pi-\pi$ etkileşimleri de kristal yapının oluşumuna katkıda bulunmaktadır. 1-Vinylimidazol ligantına ait halkanın simetri ilişkili 1-vinylimidazol ligantının vinil grubuna uzaklığının yaklaşık 3,7 Å olması imidazol halkası ile simetri ilişkili vinil grubu arasında $\pi-\pi$ etkileşimi olduğunu göstermektedir (**Şekil 3.69**, **Şekil 3.70**). Ayrıca vinil grubu ile simetri ilişkili komşu vinil grubu arasındaki mesafe yaklaşık 4,2 Å olduğundan vinil grupları arasında da zayıf $\pi-\pi$ etkileşimleri bulunmaktadır.

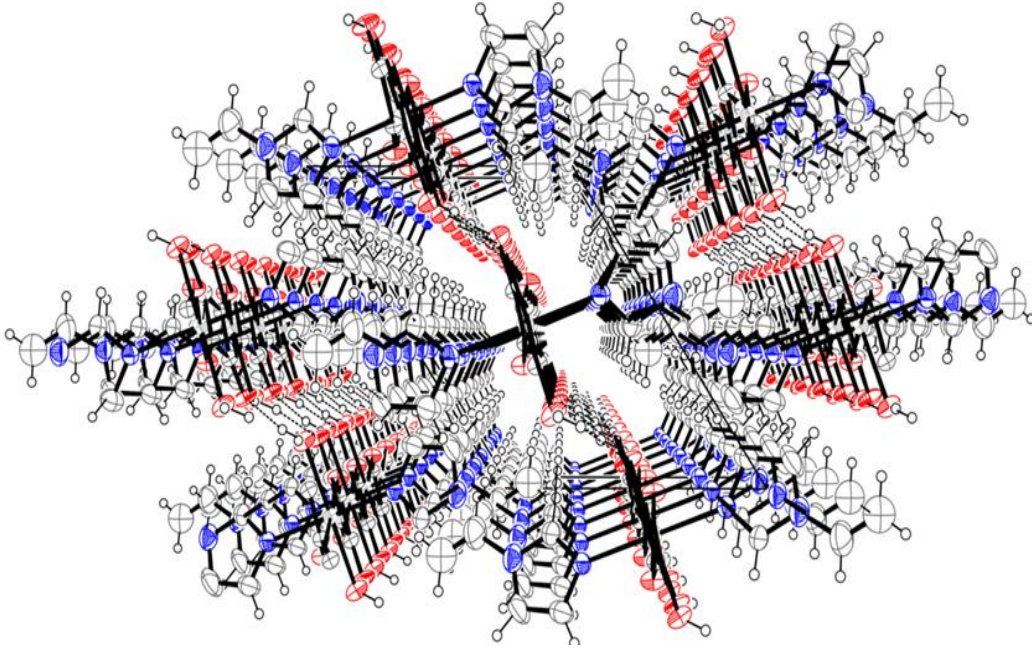


Şekil 3.69. $\{Cd(sq)(vim)_2(H_2O)_2\}_n$ kompleksinde π - π etkileşimi



Şekil 3.70. $\{Cd(sq)(vim)_2(H_2O)_2\}_n$ kompleksinde 1D boyutlu polimerlerin oluşturduğu tabakalı yapı

$\{Cd(sq)(vim)_2(H_2O)_2\}_n$ kompleksinde hidrojen bağları ve π - π etkileşimleri birlikte kristal yapının oluşumuna katkıda bulunmakta ve 3D yapıyı meydana getirmektedir (Şekil 3.71).



Şekil 3.71. $\{Cd(sq)(vim)_2(H_2O)_2\}_n$ kompleksinin paketlenme şekli

3.6.5 $\{Co(pzdc)(vim)_3(H_2O)\}_n$ kristalinin yapısı

Elde edilen pirazin-2,3-dikarboksilat kompleksinin hekzagonal uzay grubu $P6_5$ 'te kristallendiği belirlendi. Kristale ait veriler **Çizelge 3.21**'de verilmektedir.

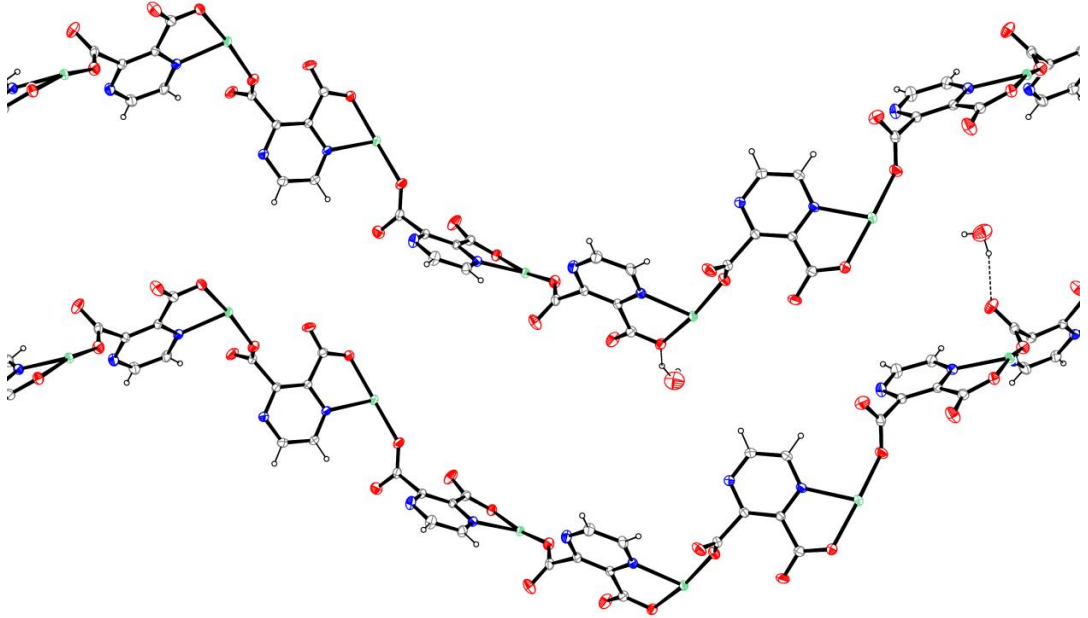
Polimerik $\{Co(pzdc)(vim)_3(H_2O)\}_n$ kompleksinde bir Co(II) iyonuna bir tane pirazin-2,3-dikarboksilato ligandı ve üç tane 1-vinylimidazol ligandı düşmektedir. Bir pirazin-2,3-dikarboksilato ligandı karboksilat oksijenlerinden biri ve komşu azot atomu üzerinden çift dişli olarak Co(II) iyonuna koordine olurken, diğer karboksilat grubundaki bir oksijen atomu üzerinden de komşu Co(II) iyonuna tek dişli olarak koordine olmaktadır. Bu şekilde pirazin-2,3-dikarboksilato ligantları Co(II) iyonları arasında üç dişli köprü ligant olarak davranmaktadır. Nötral üç tane 1-vinylimidazol ligandı da azot atomları üzerinden tek dişli olarak Co(II) iyonuna koordine olmaktadır. Bu şekilde Co(II) iyonu etrafındaki koordinasyon sayısı altı olmakta ve bozulmuş oktahedral geometri meydana gelmektedir (**Şekil 3.72**). Polimerik yapı aynı zamanda tekrarlanan birim başına 1 tane de kristal suyu içermektedir.

Çizelge 3.21. $\{Co(pzdc)(vim)_3(H_2O)\}_n$ kompleksinin kristal verileri

Kimyasal formül	$C_{21}H_{22}CoN_8O_5$
Formül ağırlığı (g)	525,39
Sıcaklık (K)	293(2)
Dalgaboyu (Å)	0,71073
Kristal sistemi	Hekzagonal
Uzay grubu	$P6_5$
Birim hücre boyutları	
a, b, c (Å)	10,7546(2); 10,7546(2); 35,6128(8)
α, β, γ (°)	90; 90; 120
Birim hücre hacmi (Å³)	3567,18(12)
Birim hücredeki molekül sayısı	6
Hesaplanan yoğunluk (Mg/m³)	1,467
Soğurma katsayısı (mm⁻¹)	0,771
Kristal boyutları (mm)	0,590 x 0,313 x 0,110
F(000)	1626
Veri toplanan θ aralığı (°)	2,187-25,117
h, k, l aralığı	-12<=h<=12; -12<=k<=12; -42<=l<=42
Toplanan yansıma sayısı	43891
Bağımsız yansıma sayısı	4219 [R(int) = 0,0619]
Gözlenen yansıma (>2σ)	3909
Tamamlanan veri	0,999
Soğurma düzeltmesi	İntegrasyon
Arıtım yöntemi	En küçük kareler yöntemi
Veri/restraints/parametreler	4219 / 251 / 377
Uyumluluk (F²)	1,055
Nihai R indisi [I>2σ(I)]	R1 = 0,0309 wR2 = 0,0652
R indisi (bütün veriler)	R1 = 0,0357 wR2 = 0,0667

Co(II) iyonu, bir pirazin-2,3-dikarboksilato liganının halka azotu ve karboksil oksijeni (O4ⁱ, N2), diğer pirazin-2,3-dikarboksilato liganının karboksil oksijeni (O1) ve bir tane 1-vinilimidazol liganının azot atomu (N5) ekvatorial düzlemi oluştururken, diğer iki tane 1-vinilimidazol liganına ait azot atomları (N3, N7) bu düzleme dik konumda yer almaktadır. Diğer bir ifadeyle bu 1-vinilimidazol liganlarına ait azot atomları aksenal pozisyonlarda yer almaktadır.

Pirazin-2,3-dikarboksilato liganlarının Co(II) iyonları arasında üç dişli köprü ligan olarak davranmasıyla 1D polimerik yapı meydana gelmektedir (**Şekil 3.74**). 1D polimerik yapının daha net görülmesi için verilen şekilden 1-vinilimidazol liganları çıkarıldı.



Şekil 3.74. {Co(pzdc)(vim)₃(H₂O)}_n kompleksinin polimerik yapısı

Yapıdaki Co(II) iyonu ve pirazin-2,3-dikarboksilato oksijeni (halka azotu ile birlikte koordinasyona katılan) arasındaki Co1-O4ⁱ bağ uzunluğu 2,1021(19) Å, Co(II) iyonu ve pirazin-2,3-dikarboksilato azotu arasındaki Co1-N2ⁱ bağ uzunluğu 2,169(2) Å, Co(II) iyonu ve pirazin-2,3-dikarboksilato oksijeni (tek dişli olarak karşı taraftan yalnız koordinasyona katılan) arasındaki Co1-O1 bağ uzunluğu 2,0974(19) Å, Co(II) iyonu ve 1-vinilimidazol azotları arasındaki Co1-N3 bağ uzunluğu 2,178(3) Å, Co1-N5 bağ uzunluğu 2,115(2) Å, Co1-N7 bağ uzunluğu 2,132(2) Å olarak bulundu. Bunun yanında O1-Co1-O4ⁱ bağ açısı 169,42(8)°, N7-Co1-N3 bağ açısı 176,33(9)° ve N5-Co1-N2ⁱ bağ açısı 166,47(8)° olarak bulundu. Liganlardan kaynaklanan sterik etkiden dolayı bağ açıları 90° ve 180°'den sapmalara

uğramaktadır (Çizelge 3.22). Diğer bir neden de zincirlerdeki hidrojen bağlarının etkisidir. Muhtemelen hidrojen bağları polimerik zincirlerdeki 1-vinilimidazol ve pirazin-2,3-dikarboksilato ligantlarına ait düzlemlerin yönelimlerinin farklılaşmasına neden olmaktadır. Sentezlenen komplekste pirazin-2,3-dikarboksilato ve 1-vinilimidazol ligantlarının elektron çifti verici atomları (N ve O) ile Co(II) iyonu arasındaki bağ uzunlukları ve bağ açıları değerlerinin, daha önce sentezlenmiş benzer ligantlar içeren komplekslere ait verilerle uyum içinde olduğu görüldü (Yeşilel ve diğ., 2009; Taşçıoğlu ve diğ., 2011; Yeşilel ve diğ., 2010b; Baran ve Linert, 1999).

Çizelge 3.22. {Co(pzdc)(vim)₃(H₂O)}_n kompleksi için seçilmiş bazı geometrik parametreler

Bağ uzunlukları (Å)			
Co1-O1	2,0974(19)	Co1-O4 ⁱ	2,1021(19)
Co1-N5	2,115(2)	Co1-N7	2,132(2)
Co1-N2 ⁱ	2,169(2)	Co1-N3	2,178(3)
Bağ açıları (°)			
O1-Co1-O4 ⁱ	169,42(8)	O1-Co1-N5	93,62(9)
O4 ⁱ -Co1-N5	90,48(8)	O1-Co1-N7	97,54(8)
O4 ⁱ -Co1-N7	92,12(8)	N5-Co1-N7	91,14(9)
O1-Co1-N2 ⁱ	99,82(8)	O4 ⁱ -Co1-N2 ⁱ	76,01(7)
N5-Co1-N2 ⁱ	166,47(8)	N7-Co1-N2 ⁱ	88,71(9)
O1-Co1-N3	86,13(9)	O4 ⁱ -Co1-N3	84,21(9)
N5-Co1-N3	88,75(9)	N7-Co1-N3	176,33(9)
N2 ⁱ -Co1-N3	90,54(9)	C3-N1-C2	116,5(2)
C4-N2-C5	118,8(2)	C4-N2-Co1 ⁱⁱ	127,55(18)
C5-N2-Co1 ⁱⁱ	113,64(16)	C7-N3-C9	105,7(3)
C7-N3-Co1	127,3(2)	C9-N3-Co1	126,8(2)
C17-N7-Co1	132,16(18)	C19-N7-Co1	123,6(2)
C6-O4-Co1 ⁱⁱ	117,49(16)	C1-O1-Co1	141,54(19)
C14A-N5-Co1	133,8(6)	C12B-N5-Co1	132,3(6)
C14B-N5-Co1	121,3(6)	C12A-N5-Co1	119,2(6)

i: x-y, x-1, z-1/6; ii: y+1, -x+y+1, z+1/6

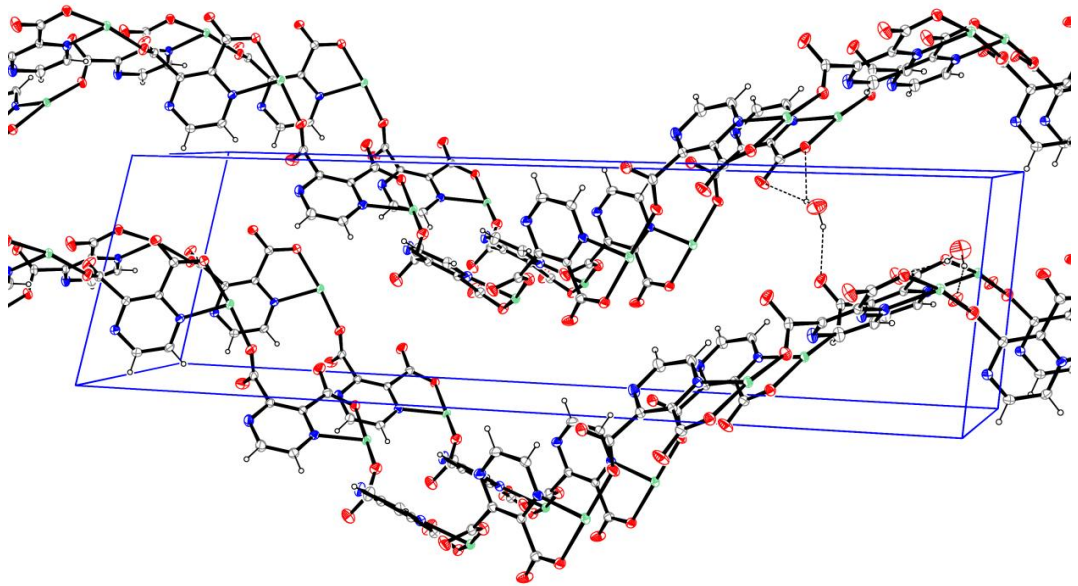
Kompleksin paketlenmesinde en etkili etkileşimler hidrojen bağlarıdır. Kristal su molekülüne ait hidrojen atomları ve pirazin-2,3-dikarboksilato ligantlarına ait oksijen atomları arasında moleküller arası hidrojen bağları meydana gelmektedir (Çizelge 3.23). Hidrojen bağı etkileşimleri ile bir boyutlu polimerik zincirler birbirine bağlanmaktadır (Şekil 3.75). Polimerik zincirlerin hidrojen bağları ile bağlanmasının daha net görülmesi için verilen şekilden 1-vinilimidazol ligantları çıkarıldı.

Çizelge 3.23. $\{Co(pzdc)(vim)_3(H_2O)\}_n$ kompleksinde hidrojen bağı etkileşimleri

V-H...A	V-H (Å)	H...A (Å)	V...A (Å)	V-H...A (°)
O1W—H1W1---O2	0,85(4)	2,16(3)	2,960(7)	159(6)
O1W—H2W1---O3 ⁱⁱⁱ	0,85(7)	2,48(6)	3,292(8)	160(6)
O1W—H2W1---O4 ⁱⁱⁱ	0,85(7)	2,55(7)	3,176(7)	131(5)
C11—H11B---O3 ^{iv}	0,93	2,31	3,235(15)	177
C12A—H12A---O1W ^v	0,93	2,46	3,37(3)	165
C16A—H16A---N1 ^{vi}	0,93	2,49	3,374(14)	159
C17—H17---O2	0,93	2,20	3,044(7)	150

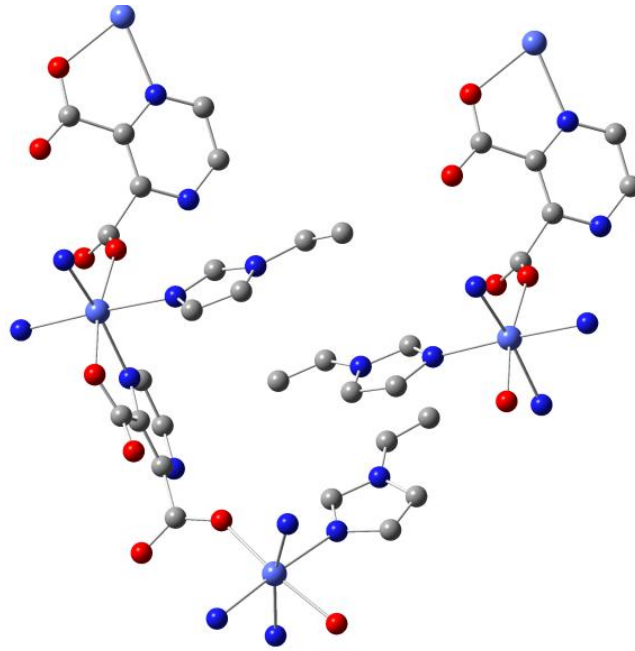
iii: 1+x-y, x, -1/6+z; iv: x, -1+y, z; v: -1+x, -1+y, z; vi: y, 1-x+y, 1/6+z

V: Verici, A: Alıcı



Şekil 3.75. $\{Co(pzdc)(vim)_3(H_2O)\}_n$ kompleksinde 1D polimerlerin hidrojen bağları ile bağlanması

Komplekste π - π etkileşimleri de kristal yapının oluşumuna katkıda bulunmaktadır. 1-Vinylimidazol ligantına ait halkanın simetri ilişkili 1-vinylimidazol ligantının vinil grubuna uzaklığının yaklaşık 3,4 Å olması imidazol halkası ile simetri ilişkili vinil grubu arasında π - π etkileşimi olduğunu göstermektedir (Şekil 3.76). Ayrıca bu vinil grubu ile simetri ilişkili komşu 1-vinylimidazol ligantına ait halka arasındaki mesafe yaklaşık 3,6 Å olduğundan bu vinil grubu ile simetri ilişkili imidazol halkası arasında da π - π etkileşimleri bulunmaktadır. Komplekste C-H \cdots π etkileşimleri de bulunmaktadır (Çizelge 3.24).



Şekil 3.76. $\{Co(pzdc)(vim)_3(H_2O)\}_n$ kompleksinde π - π etkileşimi

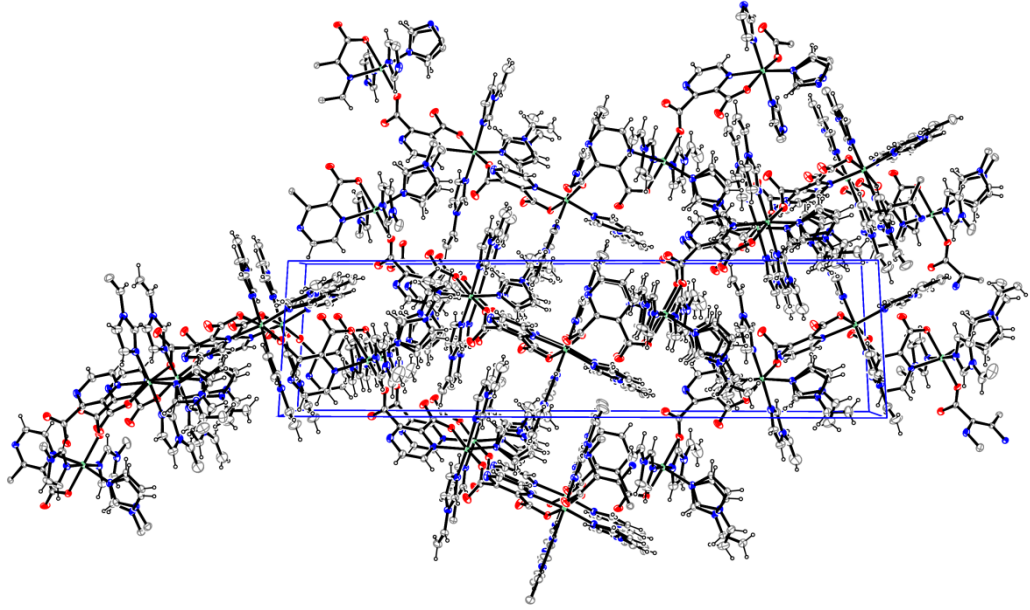
Çizelge 3.24. $\{Co(pzdc)(vim)_3(H_2O)\}_n$ kompleksinde C-H \cdots π etkileşimleri

V-H \cdots Pi	H \cdots Pi (Å)	V-H \cdots Pi (°)	V \cdots Pi (Å)
C3—H3---Cg1 ^{vii}	2,86	141	3,628(12)
C18—H18---Cg1 ^{viii}	2,71	134	3,420(15)

vii: 1+x, y, z; viii: x-y, x, -1/6+z; Cg1: (N5, C12A, N6A, C13A, C14A)

V: Verici

$\{Co(pzdc)(vim)_3(H_2O)\}_n$ kompleksinde hidrojen bağları, π - π ve C-H \cdots π etkileşimleri birlikte kristal yapının oluşumuna katkıda bulunmakta ve 3D yapıyı meydana getirmektedir (Şekil 3.77).

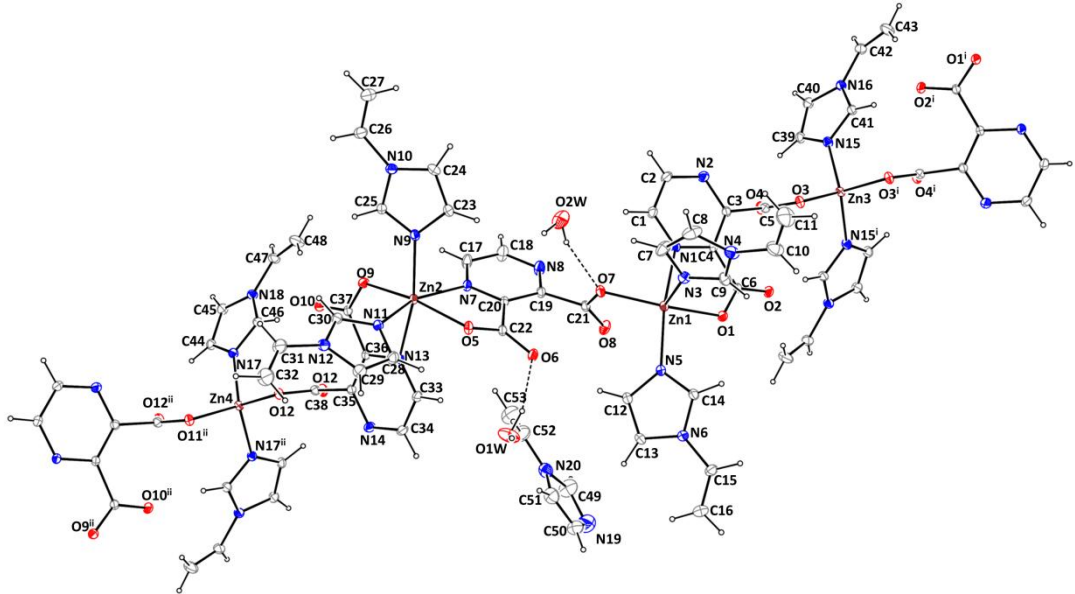


Şekil 3.77. $\{Co(pzdc)(vim)_3(H_2O)\}_n$ kompleksinin paketlenme şekli

3.6.6 $\{Zn_3(pzdc)_3(vim)_7(H_2O)_2\}_n$ kristalinin yapısı

Elde edilen pirazin-2,3-dikarboksilat kompleksinin monoklinik uzay grubu $C2'$ 'de kristallendiği belirlendi. Kristale ait veriler Çizelge 3.25'te verilmektedir.

Polimerik komplekste birim $Zn(II)$ iyonu başına bir tane pirazin-2,3-dikarboksilato ligandı ve iki tane 1-vinilimidazol ligandı düşmektedir. Aynı zamanda yapı tekrarlanan birim başına 2 tane kristal suyu ve 1 tane solvate 1-vinilimidazol içermektedir (Şekil 3.78).



Şekil 3.78. $\{Zn_3(pzdc)_3(vim)_7(H_2O)_2\}_n$ kompleksinde $Zn(II)$ iyonlarına ligantların koordinasyonu

Çizelge 3.25. $\{Zn_3(pzdc)_3(vim)_7(H_2O)_2\}_n$ kompleksinin kristal verileri

Kimyasal formül	$C_{53}H_{52}N_{20}O_{14}Zn_3$
Formül ağırlığı (g)	1389,25
Sıcaklık (K)	293(2)
Dalgaboyu (Å)	0,71069
Kristal sistemi	Monoklinik
Uzay grubu	C2
Birim hücre boyutları	
a, b, c (Å)	40,385(5); 12,859(5); 11,693(5)
α, β, γ (°)	90; 92,294(5); 90
Birim hücre hacmi (Å³)	6067(4)
Birim hücredeki molekül sayısı	4
Hesaplanan yoğunluk (Mg/m³)	1,521
Soğurma katsayısı (mm⁻¹)	1,257
Kristal boyutları (mm)	0,640 x 0,443 x 0,320
F(000)	2848
Veri toplanan θ aralığı (°)	1,662-27,581
h, k, l aralığı	-50<=h<=52; -16<=k<=16; -15<=l<=15
Toplanan yansıma sayısı	50674
Bağımsız yansıma sayısı	13723 [R(int) = 0,0584]
Gözlenen yansıma (>2σ)	11786
Tamamlanan veri	0,998
Soğurma düzeltmesi	İntegrasyon
Arıtım yöntemi	En küçük kareler yöntemi
Veri/restraints/parametreler	13723 / 8 / 824
Uyumluluk (F²)	0,966
Nihai R indisi [I>2σ(I)]	R1 = 0,0359 wR2 = 0,0781
R indisi (bütün veriler)	R1 = 0,0438 wR2 = 0,0804

Polimerik $\{Zn_3(pzdc)_3(vim)_7(H_2O)_2\}_n$ kompleksinin yapısında koordinasyon çevresi farklı üç tür Zn(II) iyonu vardır. Zn1 numaralı Zn(II) iyonuna bir pirazin-2,3-dikarboksilat ligandı karboksilat oksijenlerinden biri (O1) ve komşu azot atomu (N1) üzerinden çift dişli olarak koordine olurken, komşu pirazin-2,3-dikarboksilat ligandı karboksilat grubundaki bir oksijen atomu (O7) üzerinden koordine olmaktadır. Aynı Zn(II) iyonuna nötral iki tane 1-vinilimidazol ligandı daha azot atomları (N3, N5) üzerinden tek dişli olarak koordine olmaktadır. Bu şekilde Zn1 numaralı Zn(II) iyonu etrafında koordinasyon sayısı beş olmaktadır. Beş koordinasyonlu yapılarda kompleks kare piramit veya üçgen çift piramit geometriye sahip olabilmektedir. Bunun belirlenebilmesi için Tau (τ) büyüklüğü geliştirilmiştir. Tau yapı faktörü 1'e yaklaştıkça yapının üçgen çift piramit, 0'a yaklaştıkça yapının karepiramit olduğu yapılan çalışmalarla belirlenmiştir (Addison ve diğ., 1984).

$$\tau = (\beta - \alpha) / 60$$

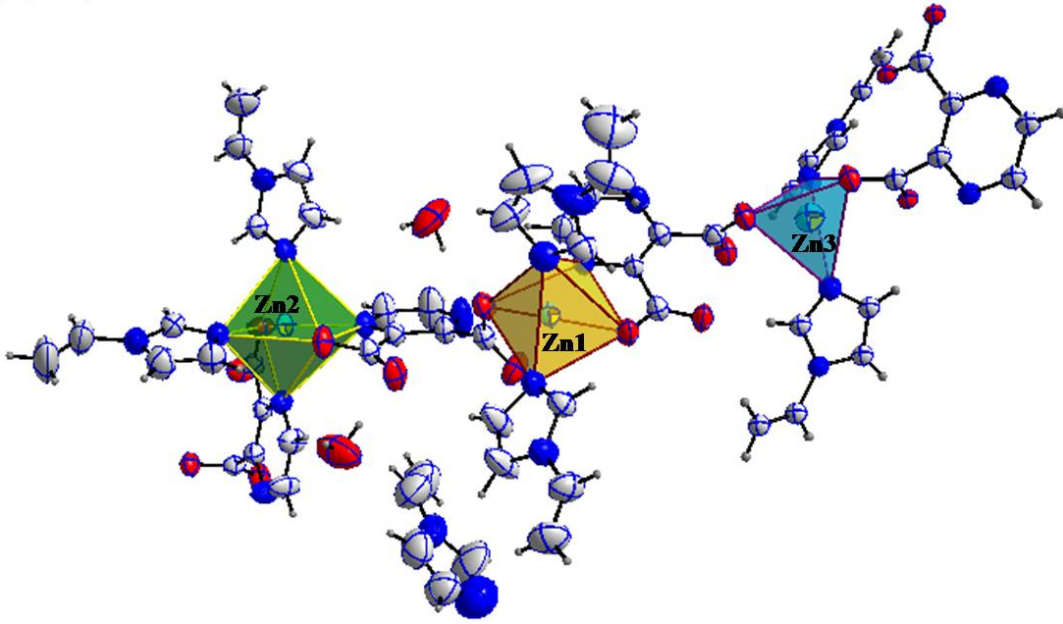
β : Molekülün sahip olduğu en büyük açı

α : Molekülün sahip olduğu ikinci büyük açı

Komplekste τ yapı faktörünün $(160,10-152,00)/60=0,14$ olması yapının karepiramit geometri olduğunu göstermektedir.

Zn2 numaralı Zn(II) iyonuna komşu olan iki pirazin-2,3-dikarboksilat ligandı aynı şekilde bu iyonu koordine olmaktadır. Komşu iki pirazin-2,3-dikarboksilat ligandı karboksilat oksijenlerinden biri (O5, O9) ve komşu azot atomu (N7, N13) üzerinden çift dişli olarak Zn(II) iyonuna koordine olmaktadır. Belirtilen Zn(II) iyonuna nötral iki tane 1-vinilimidazol ligandı daha azot atomları (N9, N11) üzerinden tek dişli olarak koordine olmaktadır. Bu şekilde Zn2 numaralı Zn(II) iyonu etrafında koordinasyon sayısı altı olmakta ve bozulmuş oktahedral geometri meydana gelmektedir.

Üçüncü Zn(II) iyonuna yani Zn3 numaralı Zn(II) iyonuna komşu iki pirazin-2,3-dikarboksilat ligandı aynı şekilde koordine olmaktadır. Bu iyonu pirazin-2,3-dikarboksilat ligantlarının koordinasyonu karboksilat oksijenlerinden biri (O3, O3¹) ile tek dişli olarak gerçekleşmektedir. Belirtilen Zn(II) iyonuna nötral iki tane 1-vinilimidazol ligandı daha azot atomları (N15, N15¹) üzerinden tek dişli olarak koordine olmaktadır. Bu şekilde Zn3 numaralı Zn(II) iyonu etrafında koordinasyon sayısı dört olmakta ve bozulmuş tetrahedral yapı meydana gelmektedir (**Şekil 3.79**).



Şekil 3.79. $\{Zn_3(pzdc)_3(vim)_7(H_2O)_2\}_n$ kompleksinde farklı koordinasyon çevrelerine sahip Zn(II) iyonlarının geometrileri

Bozulmuş kare piramit geometri Zn1 numaralı Zn(II) iyonu etrafındaki iki oksijen ve üç azot atomu ile meydana gelmektedir. Bu atomlardan pirazin-2,3-dikarboksilato ligantındaki karboksil oksijeni (O1) ve halka azotu (N1), komşu pirazin-2,3-dikarboksilato ligantındaki karboksil oksijeni (O7) ve bir 1-vinilimidazol ligantına ait azot atomu (N5) bozulmuş karepiramit yapının taban düzlemini oluşturmaktadır. Diğer 1-vinilimidazol ligantına ait azot atomu (N3) ise bu taban düzlemine dik konumda yer almaktadır.

Bozulmuş kare piramit geometride Zn1-N5 bağ uzunluğu 2,041(2) Å, Zn1-O7 bağ uzunluğu 2,0428(19) Å, Zn1-N3 bağ uzunluğu 2,072(3) Å, Zn1-O1 bağ uzunluğu 2,075(2) Å ve Zn1-N1 bağ uzunluğu 2,203(2) Å olarak bulundu. Bozulmuş kare piramit geometride önemli bağ açılarından N5-Zn1-N1 bağ açısı 160,10(11)° ve O7-Zn1-O1 bağ açısı 152,00(10)°'dir.

Bozulmuş oktahedral geometri Zn2 numaralı Zn(II) iyonu etrafındaki iki oksijen ve dört azot atomu ile meydana gelmektedir. Bu atomlardan pirazin-2,3-dikarboksilato ligantlarına ait iki oksijen atomu (O5, O9), bir azot atomu (N7) ve 1-vinilimidazol ligantına ait azot atomu (N11) bozulmuş oktahedral geometrinin ekvatorial düzlemini oluşturmaktadır. Pirazin-2,3-dikarboksilato ligantlarından birine ait kalan azot atomu (N13) ve kalan 1-vinilimidazol ligantına ait azot atomu (N9) ise bu düzleme dik konumda yani eksenel pozisyonlarda yer almaktadır.

Bozulmuş oktahedral geometride Zn2-N9 bağ uzunluğu 2,068(3) Å, Zn2-O5 bağ uzunluğu 2,086(2) Å, Zn2-N11 bağ uzunluğu 2,110(3) Å, Zn2-O9 bağ uzunluğu 2,127(2) Å, Zn2-N13 bağ uzunluğu 2,221(2) Å ve Zn2-N7 bağ uzunluğu 2,270(3) Å olarak bulundu. Bozulmuş oktahedral geometride önemli bağ açılarından O5-Zn2-O9 bağ açısı 163,05(9)°, N9-Zn2-N13 bağ açısı 162,83(9)°, N11-Zn2-N7 bağ açısı 161,06(9)°'dir.

Bozulmuş tetrahedral geometri Zn3 numaralı Zn(II) iyonu etrafındaki iki oksijen ve iki azot atomu ile meydana gelmektedir. Bu atomlardan komşu iki tane pirazin-2,3-dikarboksilato ligantlarına ait karboksil oksijenleri (O3, O3ⁱ) ve iki tane 1-vinilimidazol ligantına ait azot atomları (N15, N15ⁱ) bozulmuş tetrahedral geometrinin köşe noktalarında yer almaktadır.

Bozulmuş tetrahedral geometride Zn3-N15 bağ uzunluğu 2,005(3) Å ve Zn3-O3 bağ uzunluğu 2,005(2) Å olarak bulundu. Bozulmuş tetrahedral geometride önemli bağ açılarından N15-Zn3-N15ⁱ bağ açısı 116,56(17)°, N15-Zn3-O3 bağ açısı 114,02(10)°, N15ⁱ-Zn3-O3 bağ açısı 107,74(9)° ve O3-Zn3-O3ⁱ bağ açısı 94,81(12)°'dir.

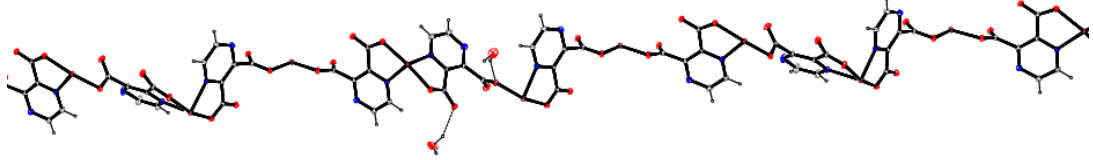
Ligantlardan kaynaklanan sterik etkiden dolayı bağ açıları ideal kare piramit, oktahedral ve tetrahedral geometriye özgü bağ açılarından sapmalara uğramaktadır (**Çizelge 3.26**). Diğer bir neden de zincirlerdeki hidrojen bağlarının etkisidir. Muhtemelen hidrojen bağları polimerik zincirlerdeki 1-vinilimidazol ve pirazin-2,3-dikarboksilato ligantlarına ait düzlemlerin yönelimlerinin farklılaşmasına neden olmaktadır. Sentezlenen komplekste pirazin-2,3-dikarboksilato ve 1-vinilimidazol ligantlarının elektron çifti verici atomları (N ve O) ile Zn(II) iyonu arasındaki bağ uzunlukları ve bağ açıları değerlerinin, daha önce sentezlenmiş benzer ligantlar içeren komplekslere ait verilerle uyum içinde olduğu görüldü (Konar ve diğ., 2004; Günay ve diğ., 2011; Kondo ve diğ., 1999; Lin ve diğ., 2009; Baran ve Linert, 1999).

Çizelge 3.26. $\{Zn_3(pzdc)_3(vim)_7(H_2O)_2\}_n$ kompleksi için seçilmiş bazı geometrik parametreler

Bağ uzunlukları (Å)			
Zn1-N5	2,041(2)	Zn3-N15	2,005(3)
Zn1-O7	2,0428(19)	Zn3-N15 ⁱ	2,005(3)
Zn1-N3	2,072(3)	Zn3-O3	2,005(2)
Zn1-O1	2,075(2)	Zn3-O3 ⁱ	2,005(2)
Zn1-N1	2,203(2)	Zn4-O11	1,994(2)
Zn2-N9	2,068(3)	Zn4-O11 ⁱⁱ	1,994(2)
Zn2-O5	2,086(2)	Zn4-N17	2,000(2)
Zn2-N11	2,110(3)	Zn4-N17 ⁱⁱ	2,000(2)
Zn2-O9	2,127(2)	Zn2-N7	2,270(3)
Zn2-N13	2,221(2)		
Bağ açıları (°)			
N5-Zn1-O7	100,40(8)	N15-Zn3-N15 ⁱ	116,56(17)
N5-Zn1-N3	104,56(12)	N15-Zn3-O3	114,02(10)
O7-Zn1-N3	102,60(11)	N15 ⁱ -Zn3-O3	107,74(9)
N5-Zn1-O1	89,19(9)	N15-Zn3-O3 ⁱ	107,74(9)
O7-Zn1-O1	152,00(10)	N15 ⁱ -Zn3-O3 ⁱ	114,02(10)
N3-Zn1-O1	100,27(10)	O3-Zn3-O3 ⁱ	94,81(12)
N5-Zn1-N1	160,10(11)	O11 ⁱⁱ -Zn4-O11	98,06(12)
O7-Zn1-N1	87,25(8)	O11 ⁱⁱ -Zn4-N17	113,62(9)
N3-Zn1-N1	91,45(10)	O11 ⁱⁱ -Zn4-N17 ⁱⁱ	105,39(9)
O1-Zn1-N1	76,18(8)	O11-Zn4-N17	105,39(9)
N9-Zn2-O5	105,77(9)	O11-Zn4-N17 ⁱⁱ	113,62(9)
N9-Zn2-N11	98,81(10)	N17-Zn4-N17 ⁱⁱ	118,95(16)
O5-Zn2-N11	86,80(9)	O9-Zn2-N13	75,05(8)
N9-Zn2-O9	88,03(9)	N9-Zn2-N7	89,19(10)
O5-Zn2-O9	163,05(9)	O5-Zn2-N7	74,48(9)
N11-Zn2-O9	101,03(10)	N11-Zn2-N7	161,06(9)
N9-Zn2-N13	162,83(9)	O9-Zn2-N7	96,35(9)
O5-Zn2-N13	90,45(9)	N13-Zn2-N7	89,80(10)
N11-Zn2-N13	87,48(10)		

i: -x+1, y, -z+2; ii: -x, y, -z+1

$\{Zn_3(pzdc)_3(vim)_7(H_2O)_2\}_n$ kompleksinde pirazin-2,3-dikarboksilato ligantlarının Zn(II) iyonları arasında farklı bağlanma modlarına sahip köprü ligant olarak davranmasıyla 1D polimerik yapı meydana gelmektedir (Şekil 3.80). 1D polimerik yapının daha net görülmesi için verilen şekilden 1-vinilimidazol ligantları çıkarıldı.



Şekil 3.80. $\{Zn_3(pzdc)_3(vim)_7(H_2O)_2\}_n$ kompleksinin polimerik yapısı

Kompleksin paketlenmesinde en etkili etkileşimler hidrojen bağlarıdır. Kristal su molekülleri ve pirazin-2,3-dikarboksilato ligantları arasında hidrojen bağları meydana gelmektedir (Çizelge 3.27).

Çizelge 3.27. $\{Zn_3(pzdc)_3(vim)_7(H_2O)_2\}_n$ kompleksinde hidrojen bağı etkileşimleri

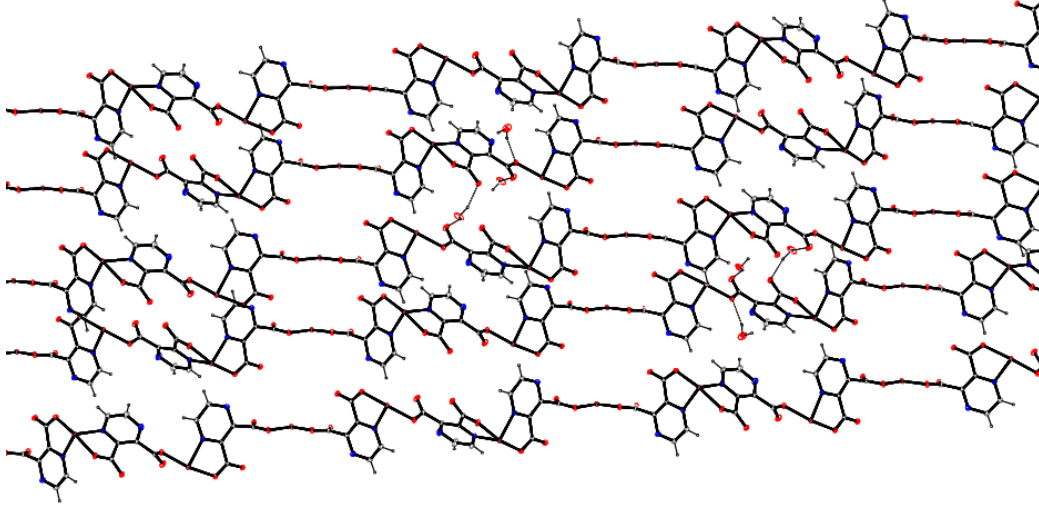
V—H···A	V—H (Å)	H···A (Å)	V···A (Å)	V—H···A (°)
O1W—H1W1---O6	0,86(7)	2,01(7)	2,807(7)	154(8)
O1W—H2W1---O8 ^{vi}	0,85(4)	2,12(6)	2,862(8)	147(11)
O2W—H1W2---O7	0,87(7)	1,97(7)	2,776(6)	154(7)
C12—H12---O6	0,93	2,45	3,250(6)	145
C14—H14---O12 ^{vi}	0,93	2,33	3,166(5)	149
C18—H18---O2W ^v	0,93	2,18	3,107(9)	175
C41—H41---O2 ⁱⁱⁱ	0,93	2,26	3,180(6)	172
C42—H42---O11 ^{vii}	0,93	2,32	3,231(7)	168
C46—H46---O10	0,93	2,33	3,252(6)	172
C47—H47---O3 ^v	0,93	2,36	3,269(7)	167
C50—H50---O1W	0,93	2,48	3,295(11)	147
C51—H51---O2W ^{viii}	0,93	1,83	2,761(10)	175
C53—H53A---O6 ^{iv}	0,93	2,59	3,427(12)	149

iii: 1-x, y, 2-z; iv: 1/2-x, 1/2+y, 1-z; v: 1/2-x, 1/2+y, 2-z; vi: 1/2-x, -1/2+y, 1-z;

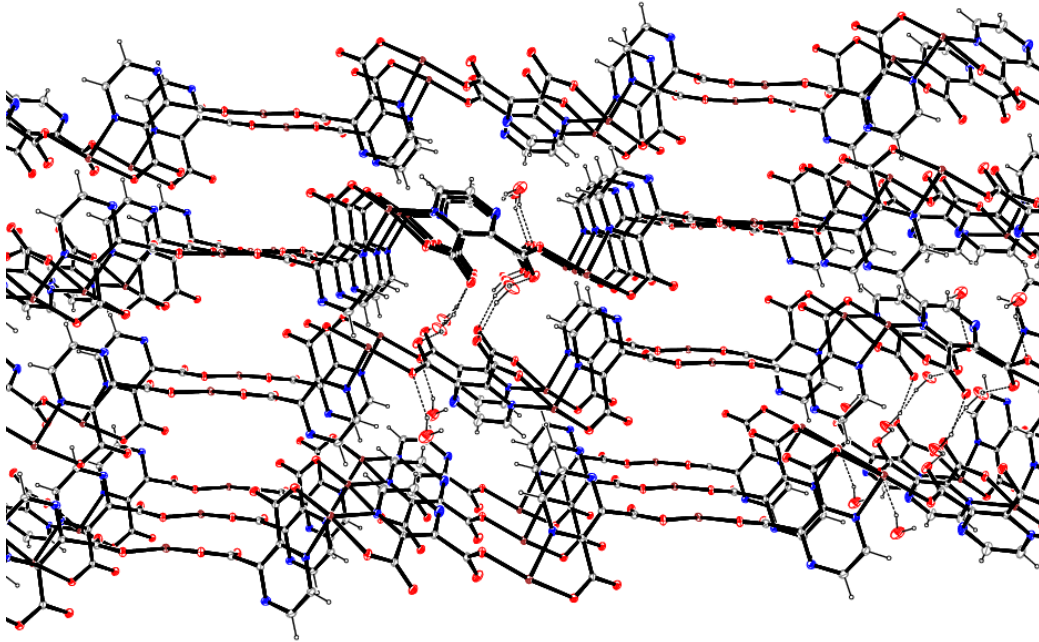
vii: 1/2+x, 1/2+y, 1+z; viii: x, y, -1+z

V: Verici, A: Alıcı

Kompleksteki 1D boyutlu polimerik zincirler hidrojen bağı etkileşimleri ile birbirine bağlanarak önce 2D yapıyı, daha sonra da 3D yapıyı meydana getirmektedir (Şekil 3.81, Şekil 3.82).



Şekil 3.81. $\{Zn_3(pzdc)_3(vim)_7(H_2O)_2\}_n$ kompleksinde 2D yapının hidrojen bağlarıyla oluşması



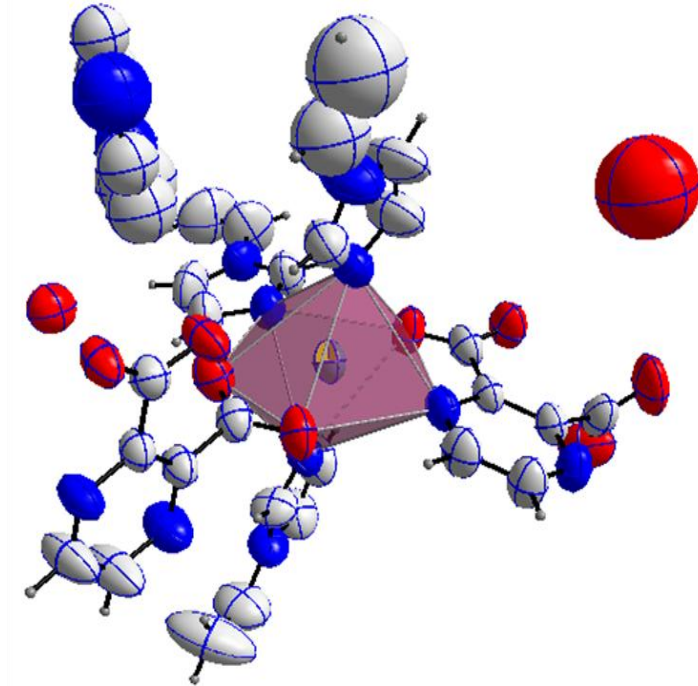
Şekil 3.82. $\{Zn_3(pzdc)_3(vim)_7(H_2O)_2\}_n$ kompleksinde 3D yapının hidrojen bağlarıyla oluşması

Polimerik komplekste $Cg1 \cdots Cg2$ ($1/2-x$, $-1/2+y$, $2-z$) halkaları arasında $3,746(3)$ Å'luk uzaklık ve $11,7(3)^\circ$ 'lik dihedral açı bulunmaktadır. Bundan dolayı komplekste $Cg1$ (N9, C23, C24, N10, C25) ve $Cg2$ (N1, C1, C2, N2, C3, C4) halkaları arasında $\pi \cdots \pi$ etkileşimi de bulunmaktadır.

3.7.7 {Cd(pzdc)(vim)₄(H₂O)₂}_n kristalinin yapısı

Elde edilen pirazin-2,3-dikarboksilat kompleksinin monoklinik uzay grubu P2₁/c'de kristallendiği belirlendi. Kristale ait veriler **Çizelge 3.28**'de verilmektedir.

Polimerik {Cd(pzdc)(vim)₄(H₂O)₂}_n kompleksinde bir Cd(II) iyonuna bir tane pirazin-2,3-dikarboksilato ligandı ve üç tane 1-vinilimidazol ligandı düşmektedir. Bir pirazin-2,3-dikarboksilato ligandı karboksilat oksijenlerinden biri ve komşu azot atomu üzerinden çift dişli olarak Cd(II) iyonuna koordine olurken, diğer karboksilat grubundaki iki oksijen atomu üzerinden de komşu Cd(II) iyonuna çift dişli olarak koordine olmaktadır. Bu şekilde pirazin-2,3-dikarboksilato ligantları Cd(II) iyonları arasında dört dişli köprü ligant olarak davranmaktadır. Nötral üç tane 1-vinilimidazol ligandı da azot atomları üzerinden tek dişli olarak Cd(II) iyonuna koordine olmaktadır. Bu şekilde Cd(II) iyonu etrafındaki koordinasyon sayısı yedi olmakta ve bozulmuş beşgen çift piramit geometri meydana gelmektedir (**Şekil 3.83**). Polimerik yapı aynı zamanda tekrarlanan birim başına 2 tane kristal suyu ve 1 tane solvate 1-vinilimidazol içermektedir.

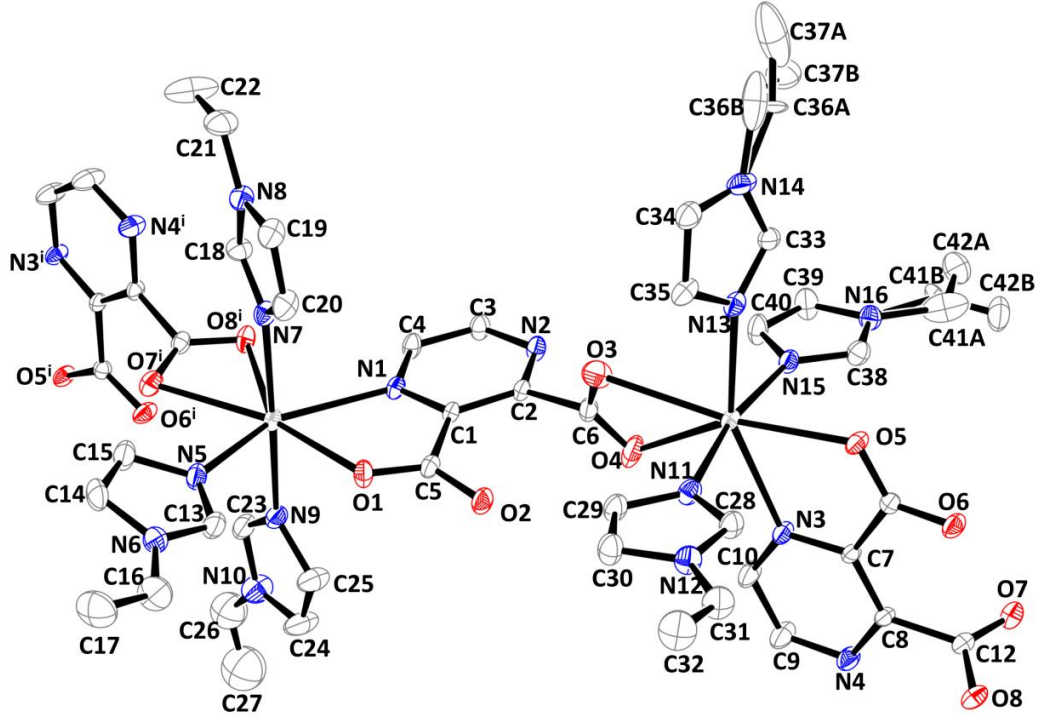


Şekil 3.83. {Cd(pzdc)(vim)₄(H₂O)₂}_n kompleksinde Cd(II) iyonu etrafındaki bozulmuş beşgen çift piramit geometri

Çizelge 3.28. {Cd(pzdc)(vim)₄(H₂O)₂}_n kompleksinin kristal verileri

Kimyasal formül	C ₃₂ H ₂₈ Cd ₂ N ₁₂ O ₈
Formül ağırlığı (g)	933,46
Sıcaklık (K)	293(2)
Dalgaboyu (Å)	0,71073
Kristal sistemi	Monoklinik
Uzay grubu	P2 ₁ /c
Birim hücre boyutları	
a, b, c (Å)	10,9791(3); 30,2223(11); 20,9827(7)
α, β, γ (°)	90; 116,939(2); 90
Birim hücre hacmi (Å³)	6206,9(4)
Birim hücredeki molekül sayısı	4
Hesaplanan yoğunluk (Mg/m³)	0,999
Soğurma katsayısı (mm⁻¹)	0,724
Kristal boyutları (mm)	0,530 x 0,433 x 0,350
F(000)	1856
Veri toplanan θ aralığı (°)	1,280-25,676
h, k, l aralığı	-13<=h<=13; -36<=k<=36; -25<=l<=21
Toplanan yansıma sayısı	27866
Bağımsız yansıma sayısı	11476 [R(int) = 0,0682]
Gözlenen yansıma (>2σ)	5383
Tamamlanan veri	0,982
Soğurma düzeltmesi	İntegrasyon
Arıtım yöntemi	En küçük kareler yöntemi
Veri/restraints/parametreler	11476 / 58 / 714
Uyumluluk (F²)	0,635
Nihai R indisi [I>2σ(I)]	R1 = 0,0470 wR2 = 0,1193
R indisi (bütün veriler)	R1 = 0,1097 wR2 = 0,1442

Bozulmuş beşgen çift piramit Cd(II) iyonu etrafındaki üç oksijen ve dört azot atomu ile meydana gelmektedir. Bu atomlar da pirazin-2,3-dikarboksilato ligandındaki karboksil oksijeni (O1) ve halka azotu (N1), komşu pirazin-2,3-dikarboksilato ligandındaki karboksil grubuna ait iki oksijen atomu (O7ⁱ, O8ⁱ) ve üç tane 1-vinilimidazol ligantına ait azot atomlarıdır (N5, N7, N9). Solvate grupların yer almadığı **Şekil 3.84**'te ligantların Cd(II) iyonuna koordinasyonu gösterilmektedir.



Şekil 3.84. $\{Cd(pzdc)(vim)_4(H_2O)_2\}_n$ kompleksinde Cd(II) iyonuna ligantların koordinasyonu

Cd(II) iyonu, bir pirazin-2,3-dikarboksilato ligantının halka azotu (N1) ve karboksil oksijeni (O1), diğer pirazin-2,3-dikarboksilato ligantının karboksil grubuna ait iki oksijen atomu (O7ⁱ, O8ⁱ) ve bir tane 1-vinilimidazol ligantının azot atomu (N5) bozulmuş beşgen çift piramit geometrinin ekvatorial düzlemini oluştururken, diğer iki tane 1-vinilimidazol ligantına ait azot atomları (N7, N9) bu düzleme dik konumda yer almaktadır. Diğer bir ifadeyle bu 1-vinilimidazol ligantlarına ait azot atomları aksenal pozisyonlarda yer almaktadır.

$\{Cd(pzdc)(vim)_4(H_2O)_2\}_n$ kompleksinde pirazin-2,3-dikarboksilato ligantlarının Cd(II) iyonları arasında dört dişli köprü ligant olarak davranmasıyla 1D polimerik yapı meydana gelmektedir (**Şekil 3.85**). 1D polimerik yapının daha net görülmesi için verilen şekilden 1-vinilimidazol ligantlarının verici atomları dışındaki kısımları çıkarıldı.



Şekil 3.85. $\{Cd(pzdc)(vim)_4(H_2O)_2\}_n$ kompleksinin polimerik yapısı

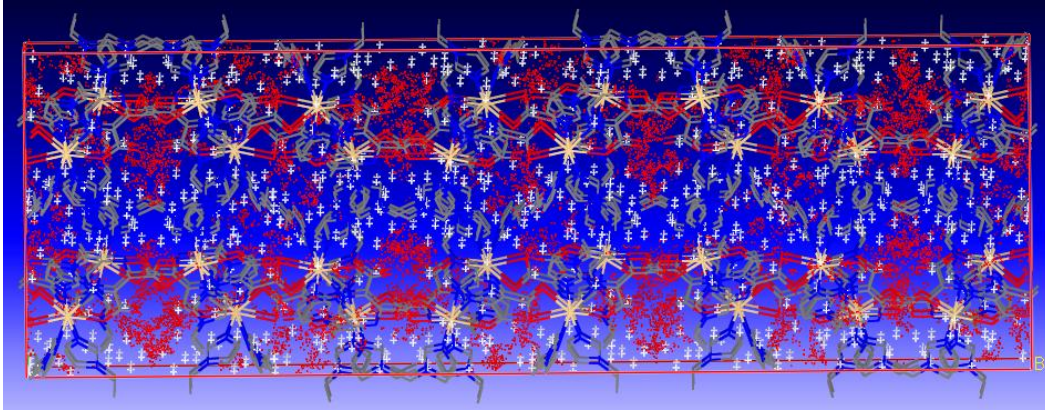
Yapıdaki Cd(II) iyonu ve pirazin-2,3-dikarboksilato oksijeni (halka azotu ile birlikte koordinasyona katılan) arasındaki Cd1-O1 bağ uzunluğu 2,357(4) Å, Cd(II) iyonu ve pirazin-2,3-dikarboksilato azotu arasındaki Cd1-N1 bağ uzunluğu 2,464(5) Å, Cd(II) iyonu ve pirazin-2,3-dikarboksilato oksijenleri (çift dişli olarak karşı taraftan koordinasyona katılan) arasındaki Cd1-O7ⁱ bağ uzunluğu 2,523(4) Å ve Cd1-O8ⁱ bağ uzunluğu 2,495(5) Å, Cd(II) iyonu ve 1-vinylimidazol azotları arasındaki Cd1-N5 bağ uzunluğu 2,335(6) Å, Cd1-N7 bağ uzunluğu 2,320(5) Å ve Cd1-N9 bağ uzunluğu 2,2765(13) Å olarak bulundu. Ayrıca N9-Cd1-N7 bağ açısı 177,53(15)°, N7-Cd1-N5 bağ açısı 85,7(2)°, N7-Cd1-O7ⁱ bağ açısı 86,49(16)°, N7-Cd1-N1 bağ açısı 90,60(18)°, O8ⁱ-Cd1-O7ⁱ bağ açısı 51,36(16)° ve O1-Cd1-N1 bağ açısı 67,88(15)° olarak bulundu. Ligantlardan kaynaklanan sterik etkiden dolayı ideal beşgen çift piramit geometriye göre bağ açılarında sapmalar meydana gelmektedir (**Çizelge 3.29**). Diğer bir neden de zincirlerdeki hidrojen bağlarının etkisidir. Muhtemelen hidrojen bağları polimerik zincirlerdeki 1-vinylimidazol ve pirazin-2,3-dikarboksilato ligantlarına ait düzlemlerin yönelimlerinin farklılaşmasına neden olmaktadır. Sentezlenen komplekste pirazin-2,3-dikarboksilato ve 1-vinylimidazol ligantlarının elektron çifti verici atomları (N ve O) ile Cd(II) iyonu arasındaki bağ uzunlukları ve bağ açıları değerlerinin, daha önce sentezlenmiş benzer ligantlar içeren komplekslere ait verilerle uyum içinde olduğu görüldü (Günay ve diğ., 2011; Yeşilel ve diğ., 2010a; Ma ve diğ., 2008; Baran ve Linert, 1999).

Çizelge 3.29. $\{Cd(pzdc)(vim)_4(H_2O)_2\}_n$ kompleksi için seçilmiş bazı geometrik parametreler

Bağ uzunlukları (Å)			
Cd1-N9	2,2765(13)	Cd2-N11	2,323(6)
Cd1-N7	2,320(5)	Cd2-N13	2,355(3)
Cd1-N5	2,335(6)	Cd2-O5	2,386(3)
Cd1-O1	2,357(4)	Cd2-N3	2,422(4)
Cd1-N1	2,464(5)	Cd2-O3	2,520(5)
Cd1-O8 ⁱ	2,495(5)	Cd2-O4	2,547(6)
Cd1-O7 ⁱ	2,523(4)	Cd2-N15	2,318(2)
Bağ açıları (°)			
N9-Cd1-N7	177,53(15)	N15-Cd2-N11	169,84(13)
N9-Cd1-N5	95,05(15)	N15-Cd2-N13	88,78(9)
N7-Cd1-N5	85,7(2)	N11-Cd2-N13	93,26(15)
N9-Cd1-O1	90,07(15)	N15-Cd2-O5	84,74(12)
N7-Cd1-O1	92,38(17)	N11-Cd2-O5	85,44(17)
N5-Cd1-O1	79,07(17)	N13-Cd2-O5	86,71(9)
N9-Cd1-N1	90,09(12)	N15-Cd2-N3	85,67(14)
N7-Cd1-N1	90,60(18)	N11-Cd2-N3	88,21(18)
N5-Cd1-N1	146,56(16)	N13-Cd2-N3	154,31(12)
O1-Cd1-N1	67,88(15)	O5-Cd2-N3	67,82(14)
N9-Cd1-O8 ⁱ	92,51(13)	N15-Cd2-O3	103,70(15)
N7-Cd1-O8 ⁱ	85,28(17)	N11-Cd2-O3	86,46(19)
N5-Cd1-O8 ⁱ	132,54(16)	N13-Cd2-O3	77,80(15)
O1-Cd1-O8 ⁱ	147,77(16)	O5-Cd2-O3	162,07(18)
N1-Cd1-O8 ⁱ	79,99(15)	N3-Cd2-O3	127,88(18)
N9-Cd1-O7 ⁱ	91,28(14)	N15-Cd2-O4	85,51(14)
N7-Cd1-O7 ⁱ	86,49(16)	N11-Cd2-O4	101,43(19)
N5-Cd1-O7 ⁱ	81,64(18)	N13-Cd2-O4	124,47(13)
O1-Cd1-O7 ⁱ	160,71(18)	O5-Cd2-O4	147,04(15)
N1-Cd1-O7 ⁱ	131,35(17)	N3-Cd2-O4	80,10(17)
O8 ⁱ -Cd1-O7 ⁱ	51,36(16)	O3-Cd2-O4	50,60(18)

i: -x+1, y-1/2, -z+1/2; ii: -x+1, y+1/2, -z+1/2

Kompleksin yapısında %30'a varan çözücülerin girebileceği boşluk bulunmaktadır (**Şekil 3.86**). Boşluğun büyük olması sebebiyle çözücü molekülleri farklı yönler yönelerek konumsal düzensizlik oluşturmaktadır. Bu nedenle örgü boşluğu içinde yer alan su ve 1-vinylimidazol moleküllerinin konumlarını belirlemek mümkün olmamaktadır. Çözücü moleküllerine ait pikler atılarak arıtım yapıldı ve sadece koordinasyon polimeri verildi. Bu nedenle yapıda olması çok muhtemel hidrojen bağları verilemedi. Ayrıca π - π etkileşimi için yapılan analizde uygun açılarda 4,5 Å'dan daha küçük mesafede etkileşim bulunamadı.

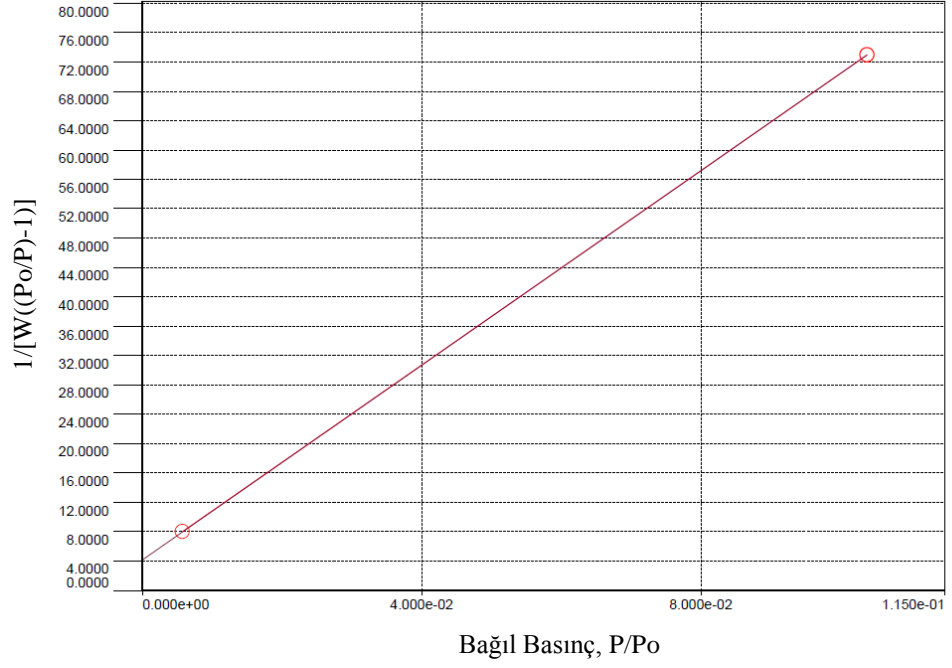


Şekil 3.86. $\{Cd(pzdc)(vim)_4(H_2O)_2\}_n$ kompleksinin paketlenmesinde solvate grupların kapladığı yerler

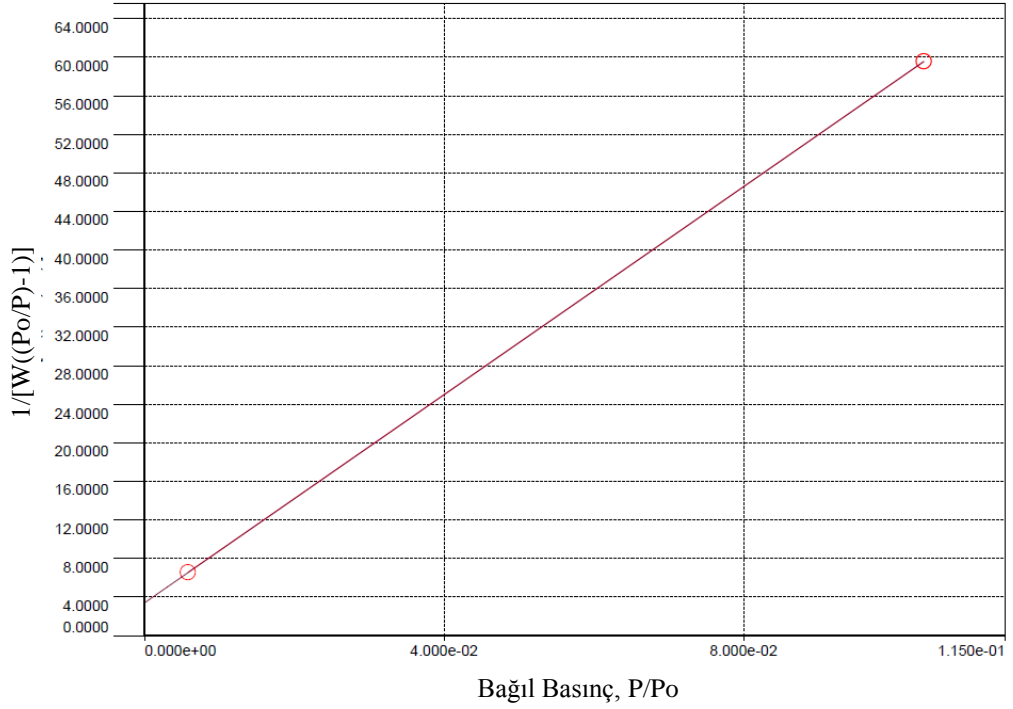
3.7 Yüzey Alanı Çalışmaları

Komplekslerin BET yüzey alanları belirli bağıl basınçlarda ve sıvı azot sıcaklığında (77 K), azot gazı adsorpsiyonu ile standart volumetrik metot uygulanarak belirlendi. Analiz öncesi yarım saat oda sıcaklığında vakum yapılarak degaz işlemi gerçekleştirildi.

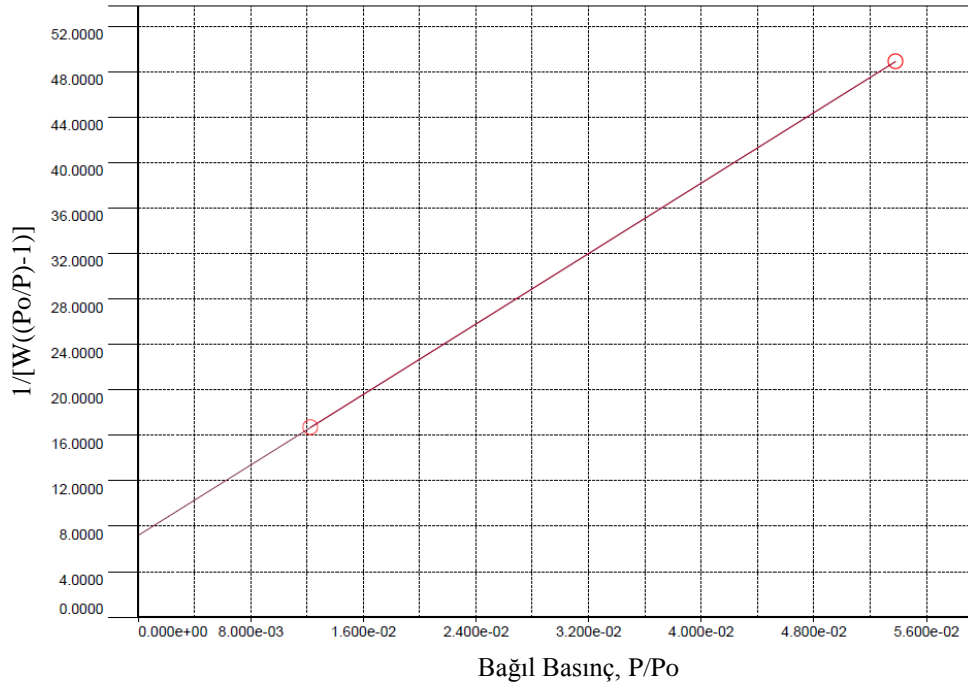
Sentezlenen tüm polimerik koordinasyon bileşiklerine ait BET yüzey alanı izotermeleri **Şekil 3.87** ile **Şekil 3.103** aralığında verilmektedir.



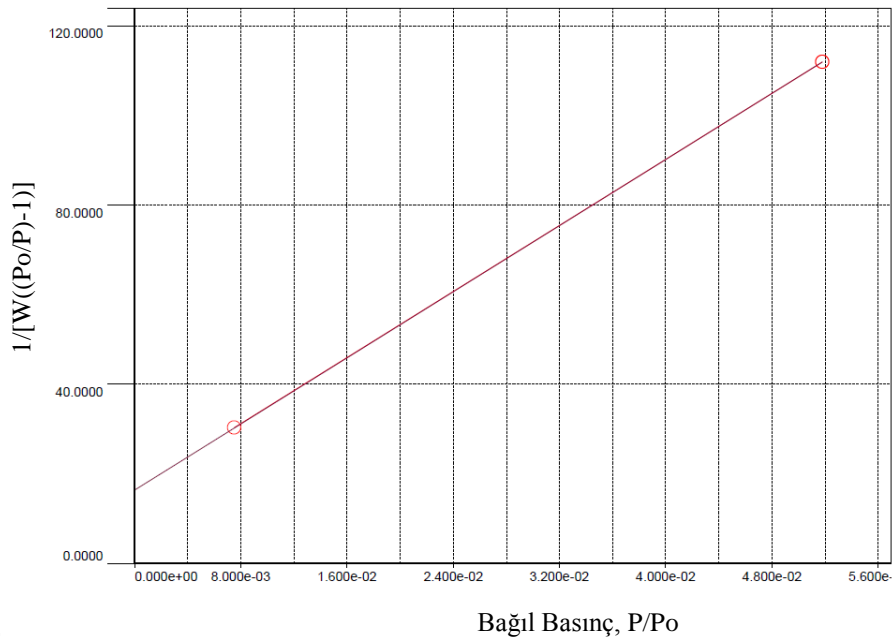
Şekil 3.87. $\{Co(sq)(vim)_2(H_2O)_2\}_n$ kompleksinin BET yüzey alanı izotermi



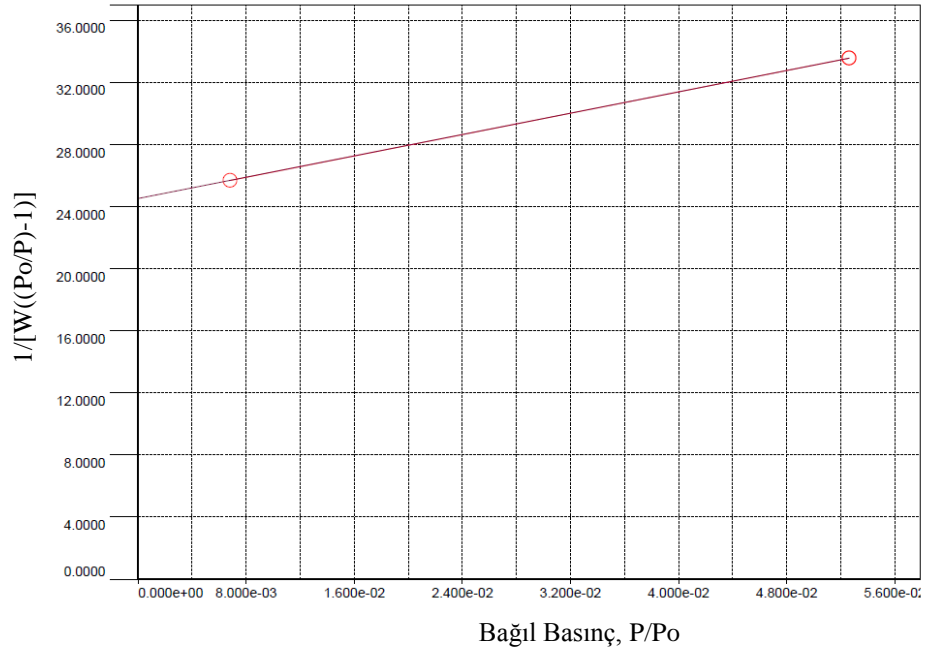
Şekil 3.88. $\{Co_3(sq)_3(vim)_4(H_2O)_3\}_n$ kompleksinin BET yüzey alanı izotermi



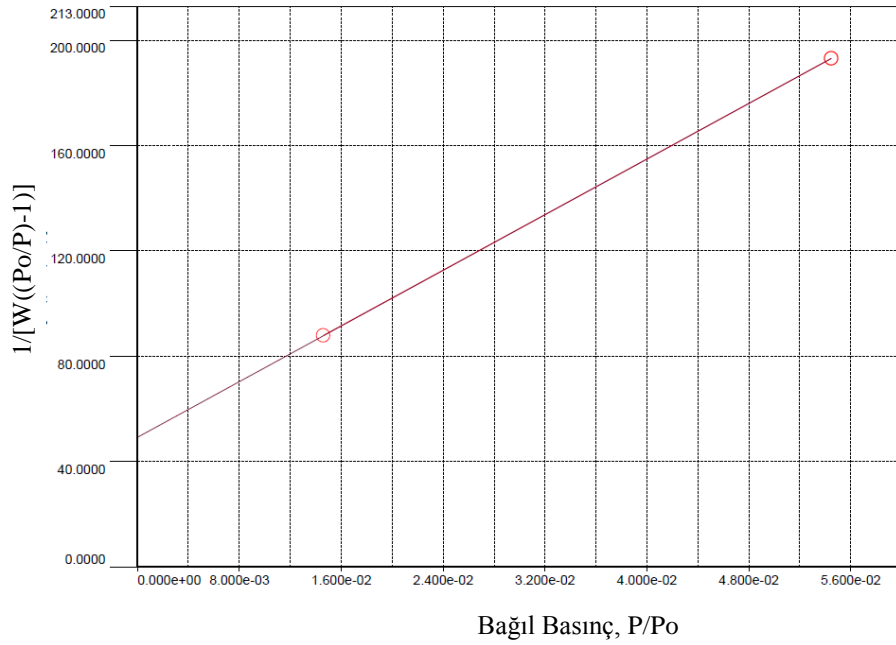
Şekil 3.89. $\{Ni(sq)(vim)_2(H_2O)_2\}_n$ kompleksinin BET yüzey alanı izotermi



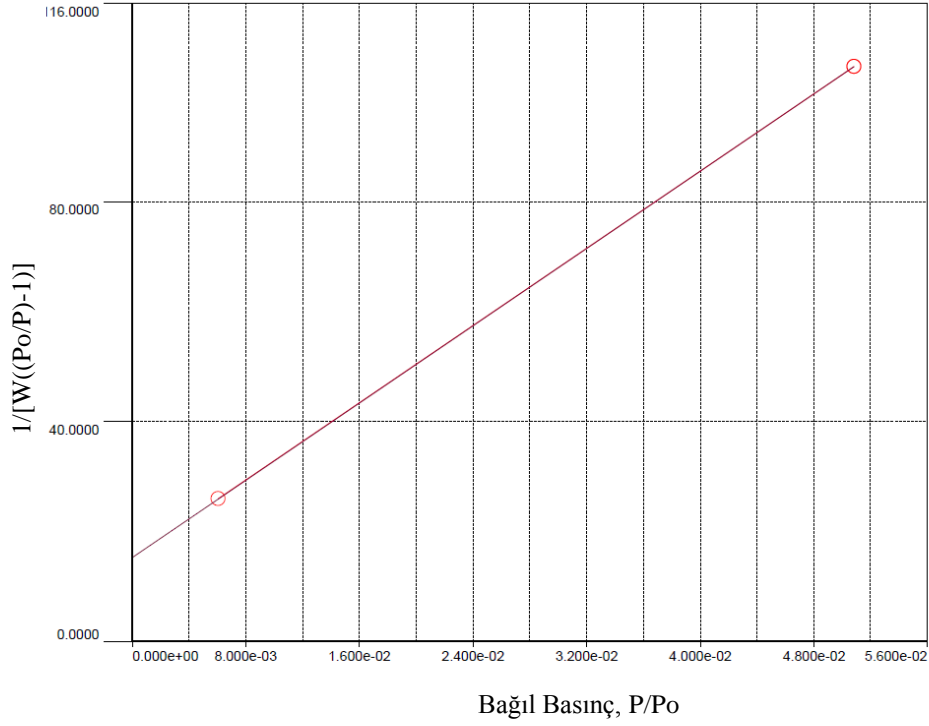
Şekil 3.90. $\{Cu(sq)(vim)_2(H_2O)_2\}_n$ kompleksinin BET yüzey alanı izotermi



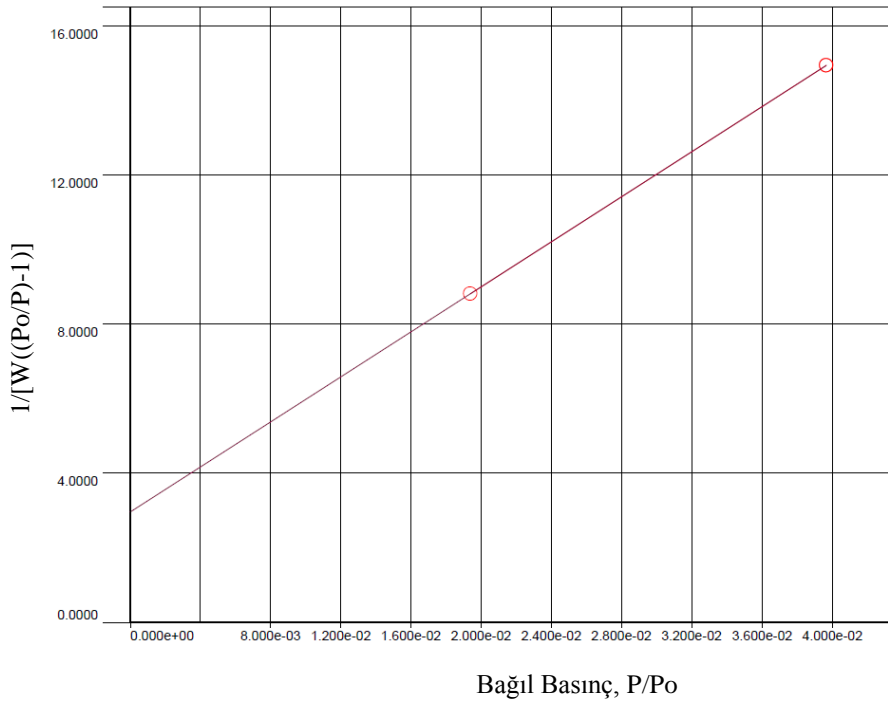
Şekil 3.91. $\{Cu(sq)(vim)_3(H_2O)_2\}_n$ kompleksinin BET yüzey alanı izotermi



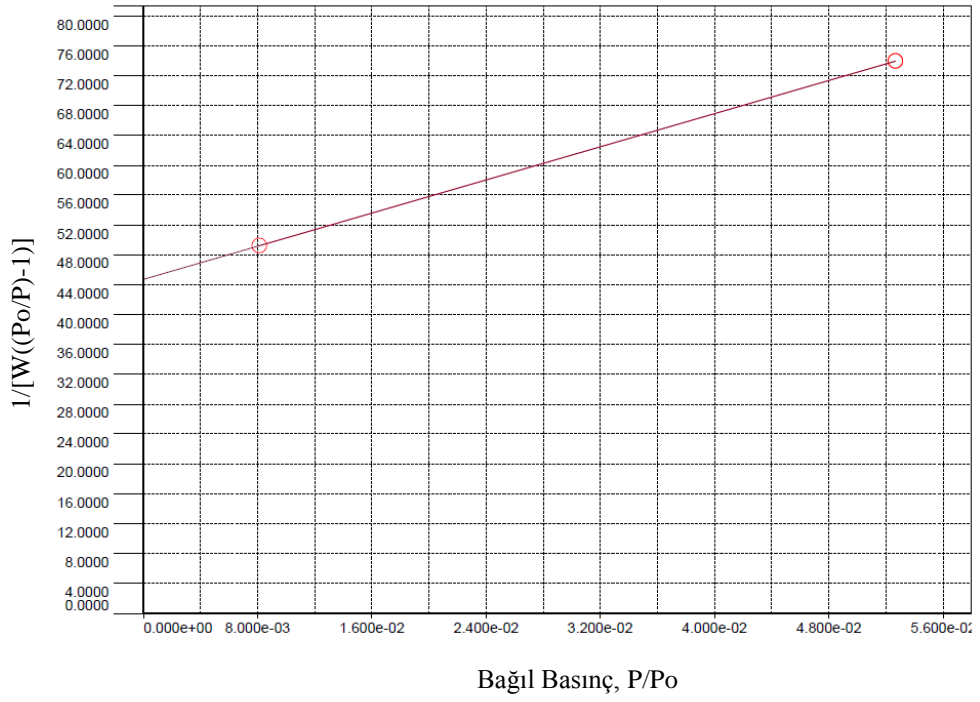
Şekil 3.92. $\{Zn(sq)(vim)_2(H_2O)_2\}_n$ kompleksinin BET yüzey alanı izotermi



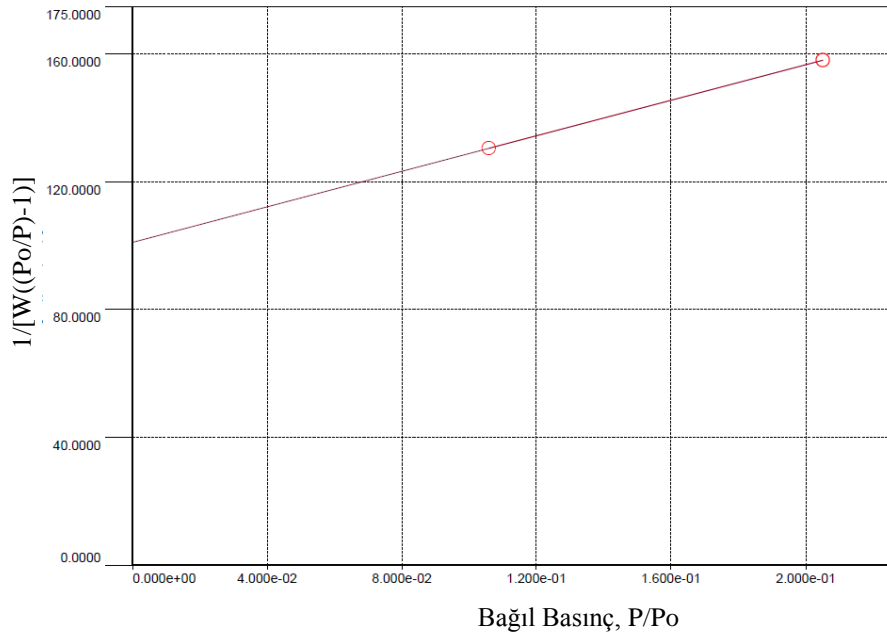
Şekil 3.93. $\{Zn(sq)(vim)(H_2O)\}_n$ kompleksinin BET yüzey alanı izotermi



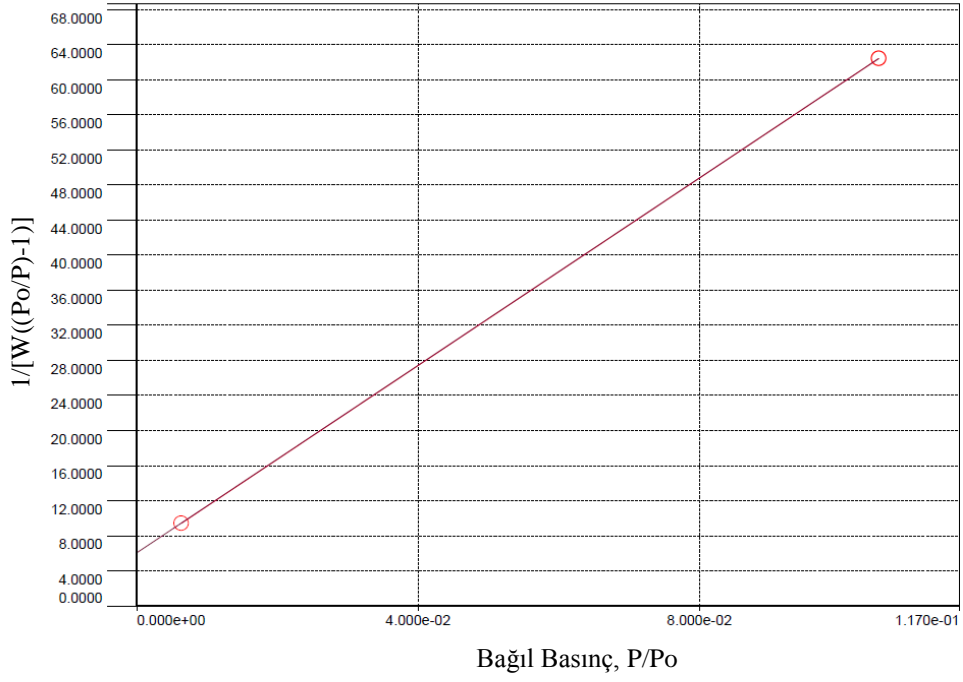
Şekil 3.94. $\{Cd(sq)(vim)_2(H_2O)_2\}_n$ kompleksinin BET yüzey alanı izotermi



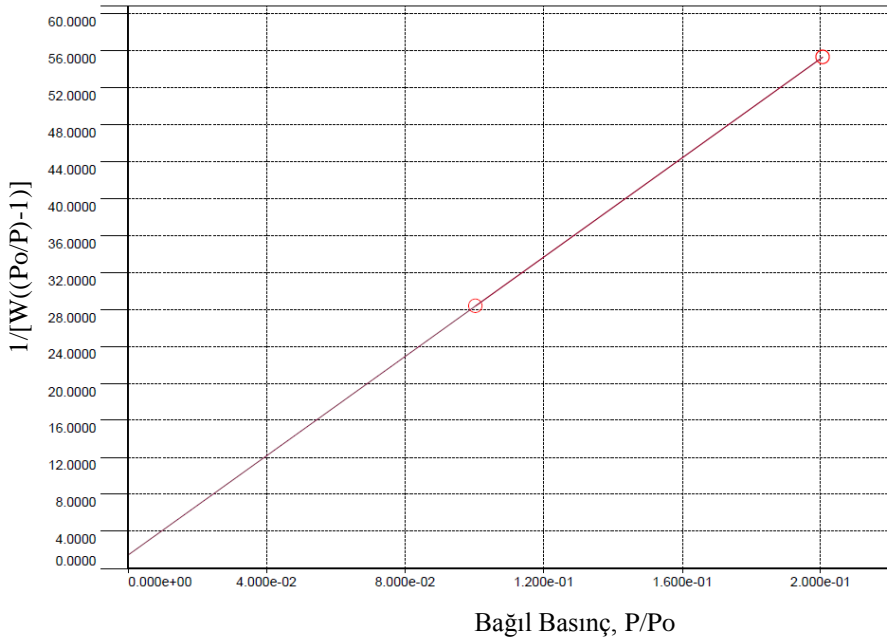
Şekil 3.95. $\{Cd(sq)(vim)(H_2O)\}_n$ kompleksinin BET yüzey alanı izotermi



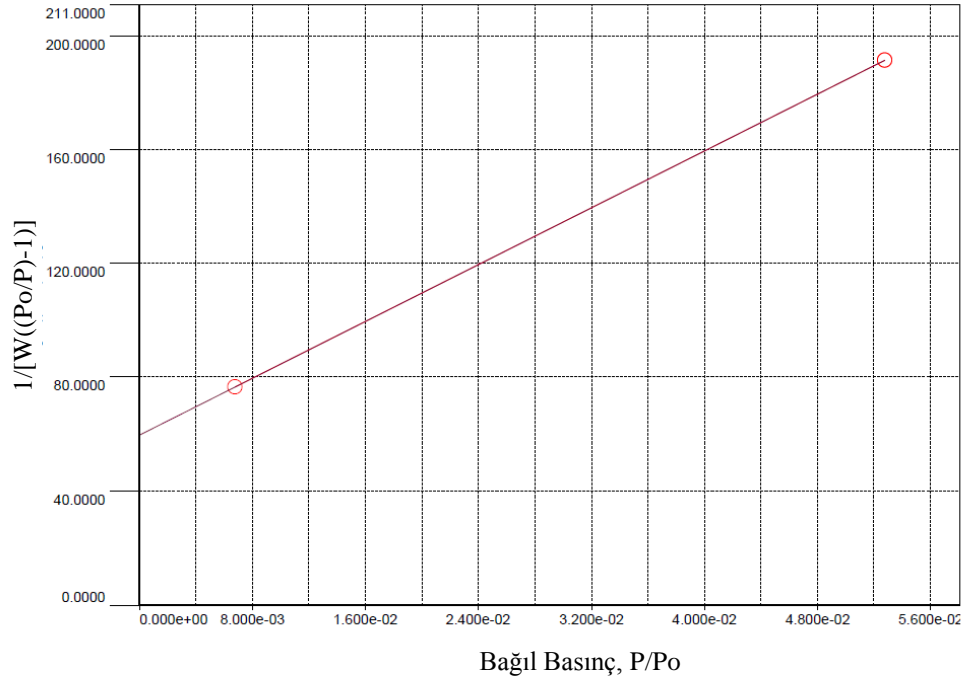
Şekil 3.96. $\{Co(pzdc)(vim)_3(H_2O)\}_n$ kompleksinin BET yüzey alanı izotermi



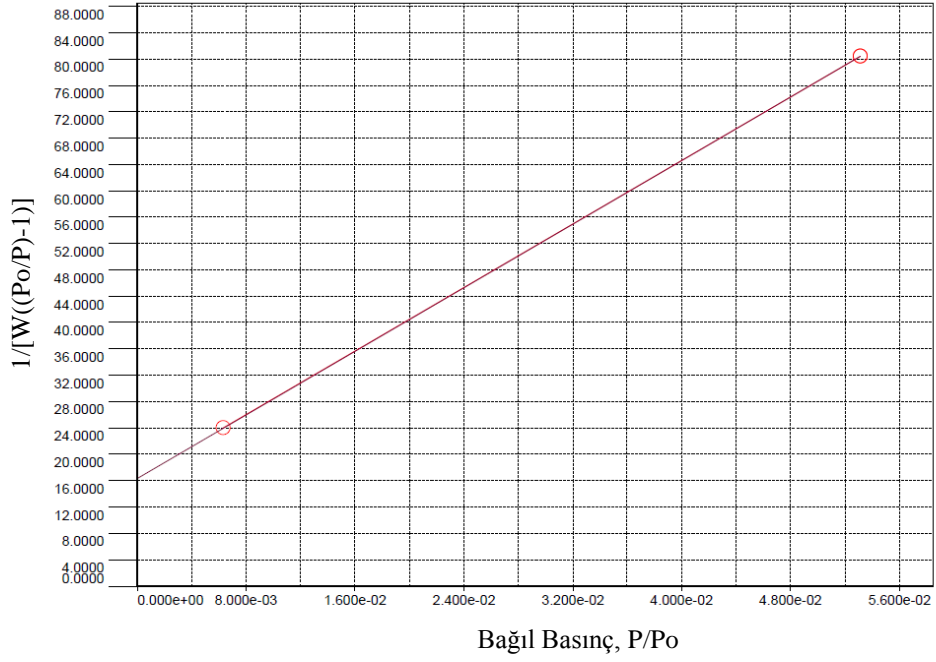
Şekil 3.97. $\{Ni(pzdc)(vim)_2\}_n$ kompleksinin BET yüzey alanı izotermi



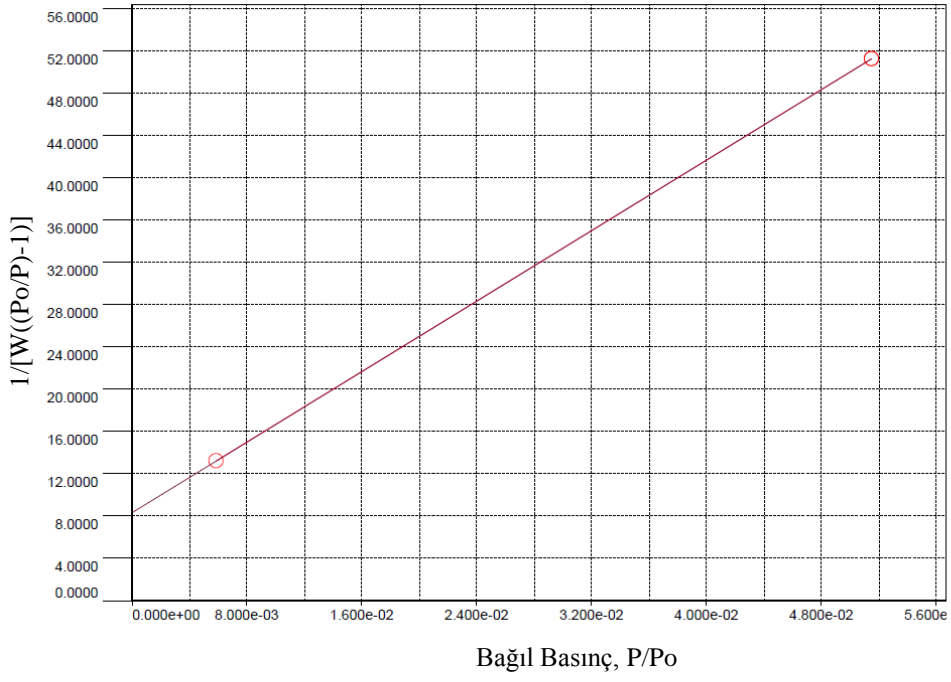
Şekil 3.98. $\{Cu(pzdc)(vim)(H_2O)\}_n$ kompleksinin BET yüzey alanı izotermi



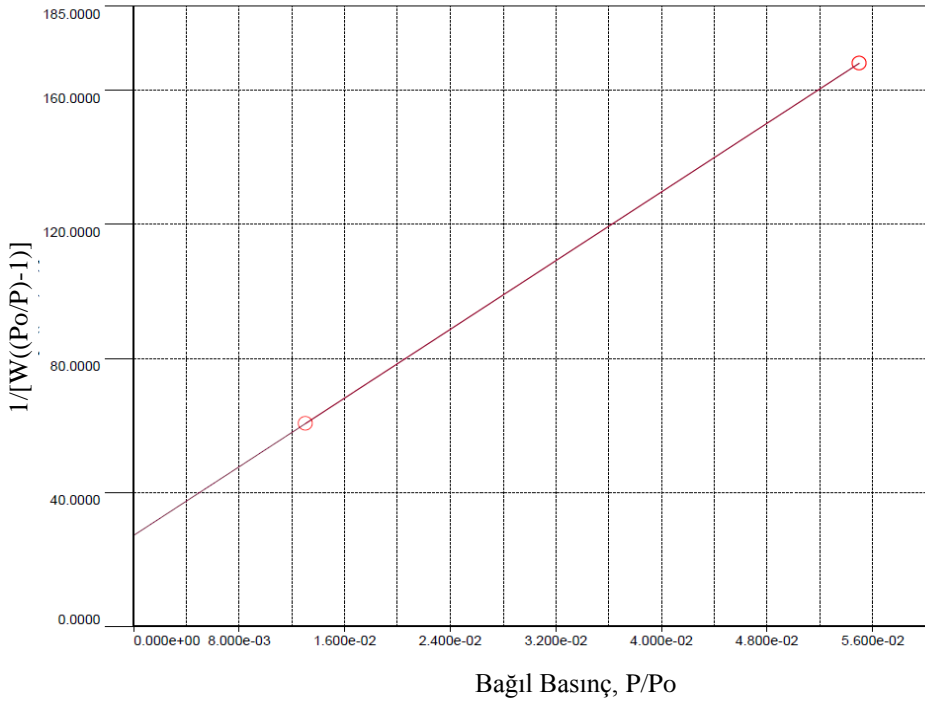
Şekil 3.99. $\{\text{Cu}(\text{pzdc})(\text{vim})_4(\text{H}_2\text{O})_2\}_n$ kompleksinin BET yüzey alanı izotermi



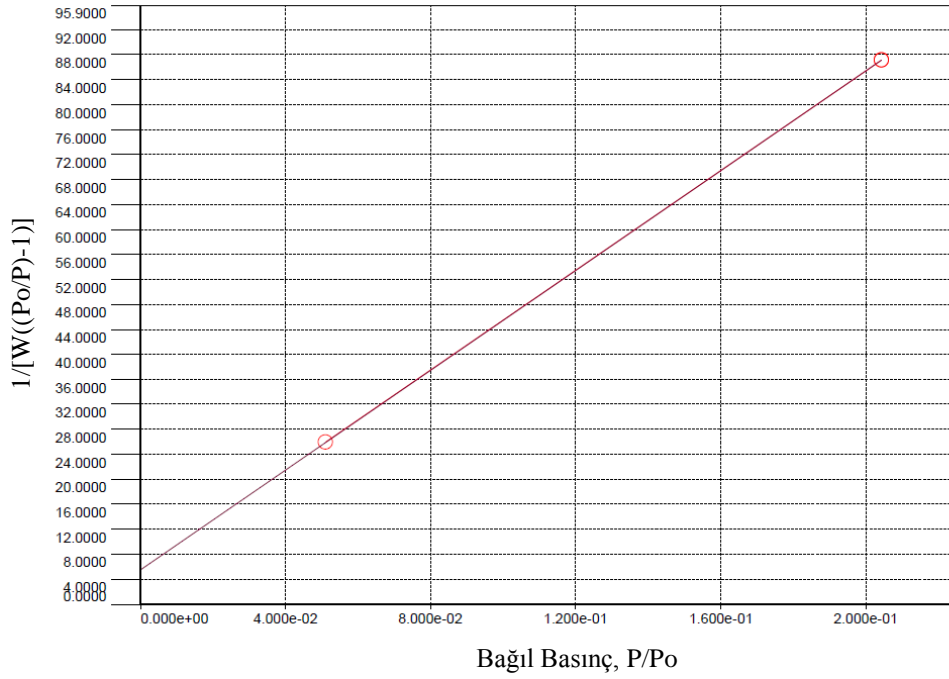
Şekil 3.100. $\{\text{Zn}_3(\text{pzdc})_3(\text{vim})_7(\text{H}_2\text{O})_2\}_n$ kompleksinin BET yüzey alanı izotermi



Şekil 3.101. $\{Zn(pzdc)(vim)\}_n$ kompleksinin BET yüzey alanı izotermi



Şekil 3.102. $\{Cd(pzdc)(vim)_4(H_2O)_2\}_n$ kompleksinin BET yüzey alanı izotermi



Şekil 3.103. $\{Cd_2(pzdc)_2(vim)_3(H_2O)_4\}_n$ kompleksinin BET yüzey alanı izotermi

Polimerik koordinasyon bileşiklerinin bulunan BET yüzey alanları **Çizelge 3.30** ve **Çizelge 3.31**'de verilmektedir.

Çizelge 3.30. Skuarat komplekslerinin BET yüzey alanları

Kompleks	BET Yüzey Alanı (m ² /g)
$\{Co(sq)(vim)_2(H_2O)_2\}_n$	5,22
$\{Co_3(sq)_3(vim)_4(H_2O)_3\}_n$	6,41
$\{Ni(sq)(vim)_2(H_2O)_2\}_n$	4,45
$\{Cu(sq)(vim)_2(H_2O)_2\}_n$	1,87
$\{Cu(sq)(vim)_3(H_2O)_2\}_n$	17,75
$\{Zn(sq)(vim)_2(H_2O)_2\}_n$	1,29
$\{Zn(sq)(vim)(H_2O)\}_n$	1,96
$\{Cd(sq)(vim)_2(H_2O)_2\}_n$	11,42
$\{Cd(sq)(vim)(H_2O)\}_n$	5,80

Çizelge 3.31. Pirazin-2,3-dikarboksilat komplekslerinin BET yüzey alanları

Kompleks	BET Yüzey Alanı (m²/g)
{Co(pzdc)(vim) ₃ (H ₂ O)} _n	9,18
{Ni(pzdc)(vim) ₂ } _n	6,44
{Cu(pzdc)(vim)(H ₂ O)} _n	12,89
{Cu(pzdc)(vim) ₄ (H ₂ O) ₂ } _n	1,36
{Zn ₃ (pzdc) ₃ (vim) ₇ (H ₂ O) ₂ } _n	2,85
{Zn(pzdc)(vim)} _n	4,14
{Cd(pzdc)(vim) ₄ (H ₂ O) ₂ } _n	1,34
{Cd ₂ (pzdc) ₂ (vim) ₃ (H ₂ O) ₄ } _n	8,60

Sentezlenen tüm polimerik komplekslerin BET yüzey alanları bu konuyla ilgili literatürde yer alan çalışmalara göre düşük çıktı (Suh ve diğ., 2012). Tek kristal verilerinden yararlanılarak yapılan teorik hesaplamalarda da yapılarda yer alan gözeneklerin hidrojen gazının adsorpsiyonu için yeterli büyüklükte olmadığı görülmektedir. Bu nedenle gözenekleri küçük olan bileşiklerin yüzey alanları da düşük bulundu. Ayrıca yeterli ve uygun aktivasyon işlemlerinin yapılamaması sonucu örgü boşluklarında yer alabilecek çözücü moleküllerinin yeterince uzaklaştırılmaması da değerlerin düşük çıkmasının önemli nedenleri arasında sayılabilir.

3.8 Hidrojen Depolama Kapasitesi Çalışmaları

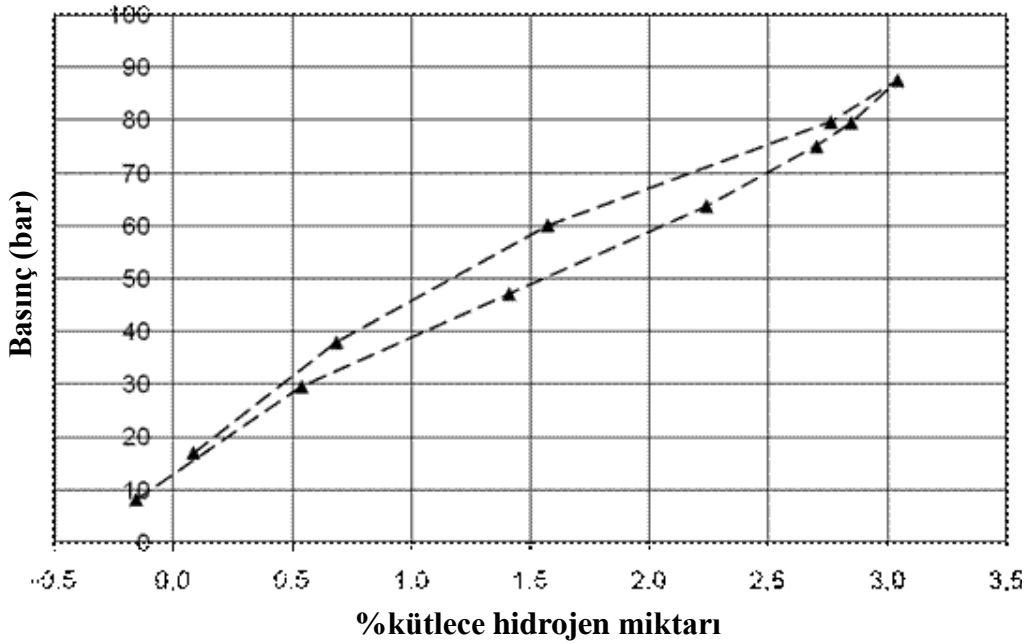
Bileşiklerin hidrojen depolama kapasitelerinin ölçülmesinde VTI marka HPVA 100 model yüksek basınç adsorpsiyon analiz cihazı kullanıldı. Adsorpsiyon kinetiklerinin oluşturulmasında 75 K sıcaklıkta, 10 bar basınçtan 100 bar basınca kadar artan basınç değerleri kullanıldı ve numunelerin hidrojen adsorplama değerleri bulundu.

HPVA statik volumetrik yöntem kullanılarak hidrojen, metan ve karbondioksit gibi gazların yüksek basınç altında adsorpsiyon izotermeleri elde edilebilmektedir. Analizi yapılacak olan numunenin içinden belli bir sıcaklık altında kuru hava geçirilmektedir. Daha sonra numunenin içinden helyum veya argon gazı geçirilmektedir. Numune adsorbenttir. Adsorbentin gaz ile dengeye ulaştığı ilk ve son denge basınçları kaydedilir. Kaydedilen bu veriler ile birlikte adsorbentin adsorbe ettiği gazın hacmi ölçülmektedir. Bu süreç önceden belirlenen basınç aralıkları boyunca devam etmekte olup en yüksek basınçta sona ermektedir. Her

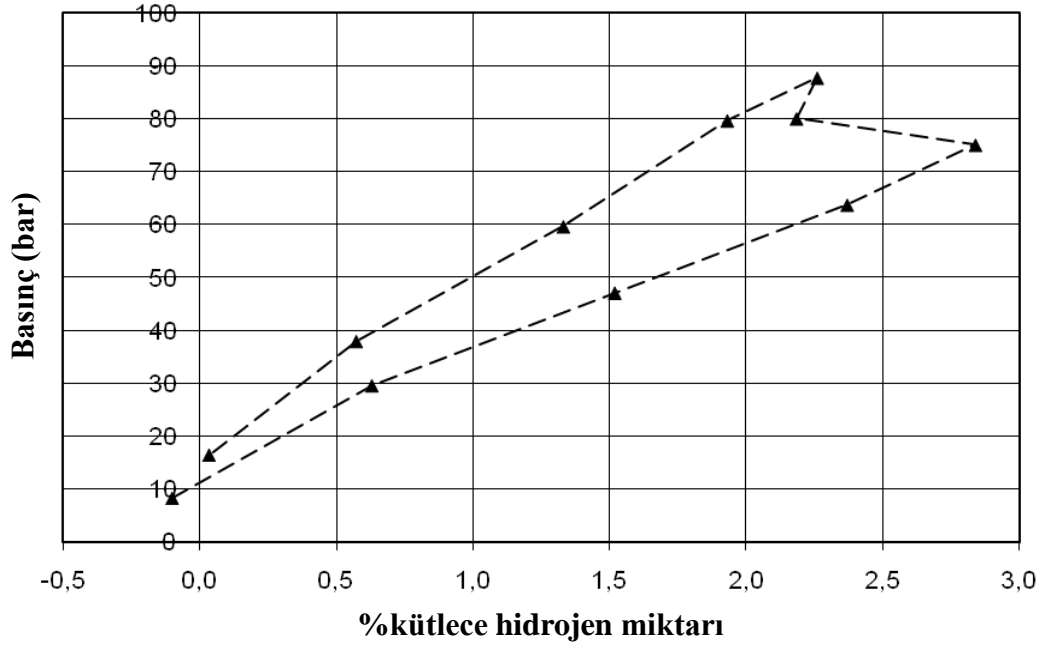
noktada ortaya çıkan denge noktaları değerleri alınarak adsorpsiyon izotermi elde edilmiştir.

Hidrojen depolama kapasiteleri belirlenecek kompleksler örnek hücre içinde tartılarak cihazın degaz portuna yerleştirildi ve uygun sıcaklıkta yaklaşık 6 saat tutularak degaz işlemi gerçekleştirildi. Daha sonra degaz portundan çıkartılan numune kabı tekrar tartılarak içindeki örneğin son miktarı ölçüldü ve analiz edilmek üzere cihazın örnek portuna yerleştirilerek adsorpsiyon ve desorpsiyon analizi gerçekleştirildi. 75 K sıcaklıkta yapılan bu ölçümler sonucu, komplekslerin çeşitli basınçlarda depoladığı %kütlece hidrojen miktarlarını gösteren adsorpsiyon ve desorpsiyon grafikleri elde edildi

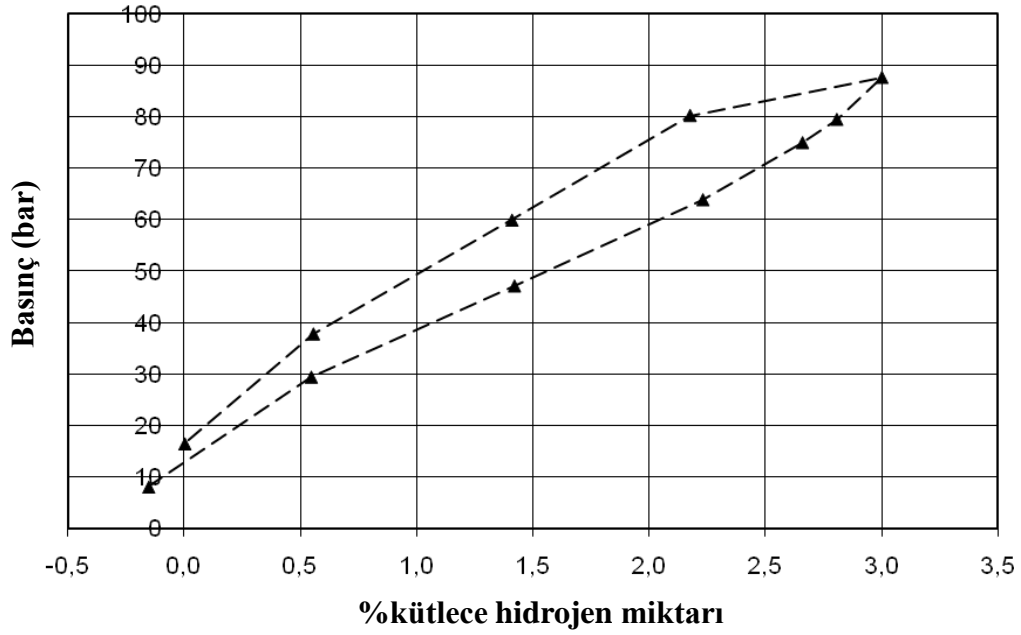
VTI marka HPVA 100 model yüksek basınç adsorpsiyon analiz cihazının bağlı bulunduğu kurumun tez çalışmaları esnasında kapatılması nedeniyle sadece bazı komplekslerin yüksek basınç ve sıvı azot sıcaklığında %kütlece hidrojen depolama kapasitesi belirlenebildi. Bu bileşiklerin hidrojen depolama kapasitesini gösteren adsorpsiyon ve desorpsiyon grafikleri Şekil 3.104-Şekil 3.113 aralığında verilmektedir.



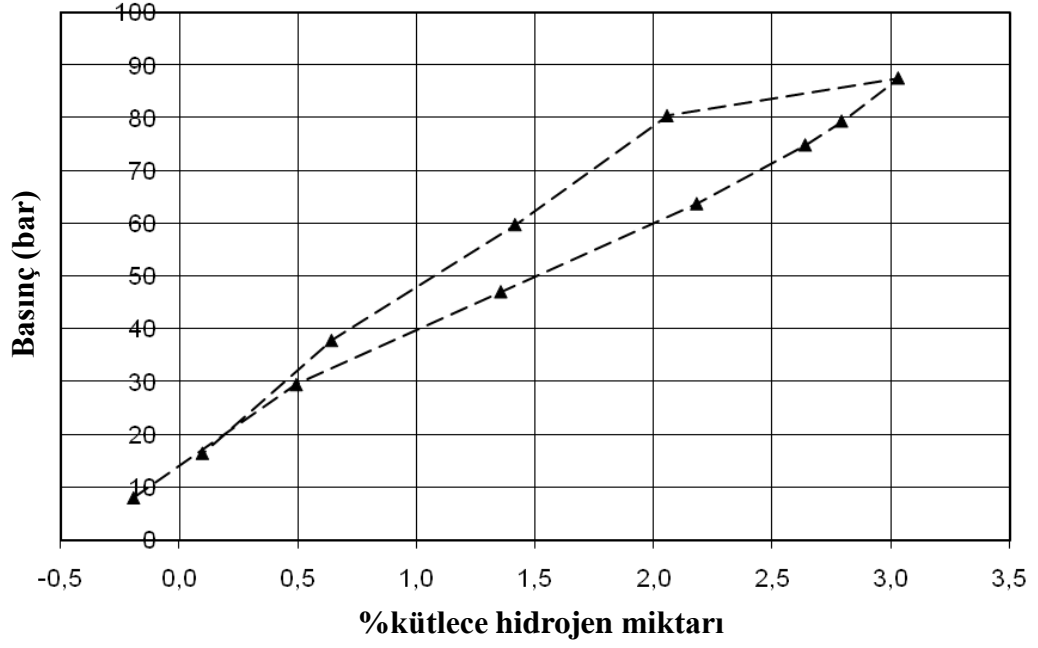
Şekil 3.104. $\{Co(sq)(vim)_2(H_2O)_2\}_n$ kompleksinin çeşitli basınçlarda %kütlece hidrojen depolama kapasitesi



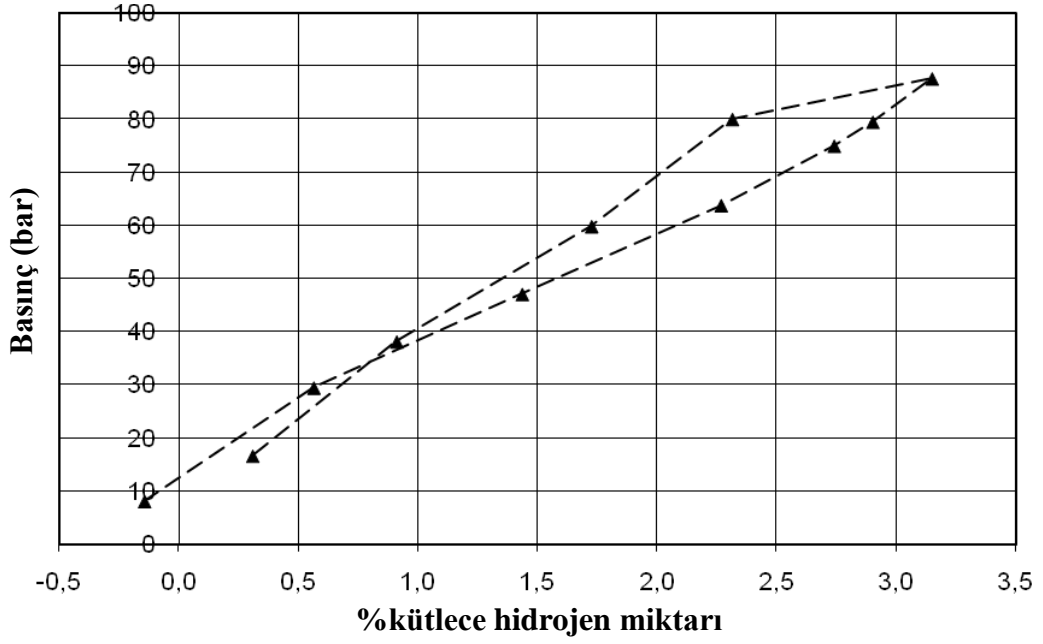
Şekil 3.105. {Ni(sq)(vim)₂(H₂O)₂}_n kompleksinin çeşitli basınçlarda %kütlece hidrojen depolama kapasitesi



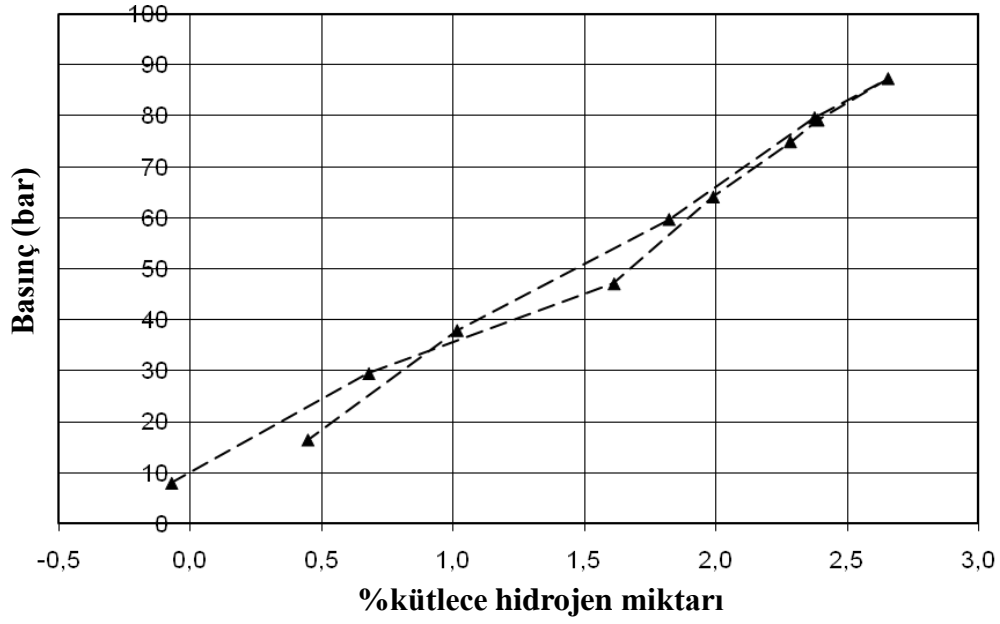
Şekil 3.106. {Cu(sq)(vim)₂(H₂O)₂}_n kompleksinin çeşitli basınçlarda %kütlece hidrojen depolama kapasitesi



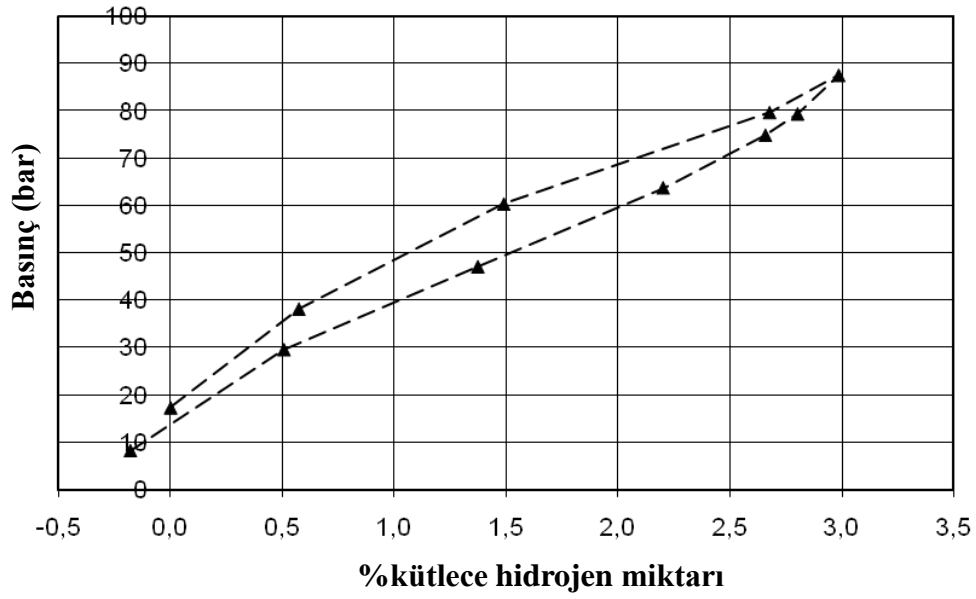
Şekil 3.107. {Zn(sq)(vim)₂(H₂O)₂}_n kompleksinin çeşitli basınçlarda %kütlece hidrojen depolama kapasitesi



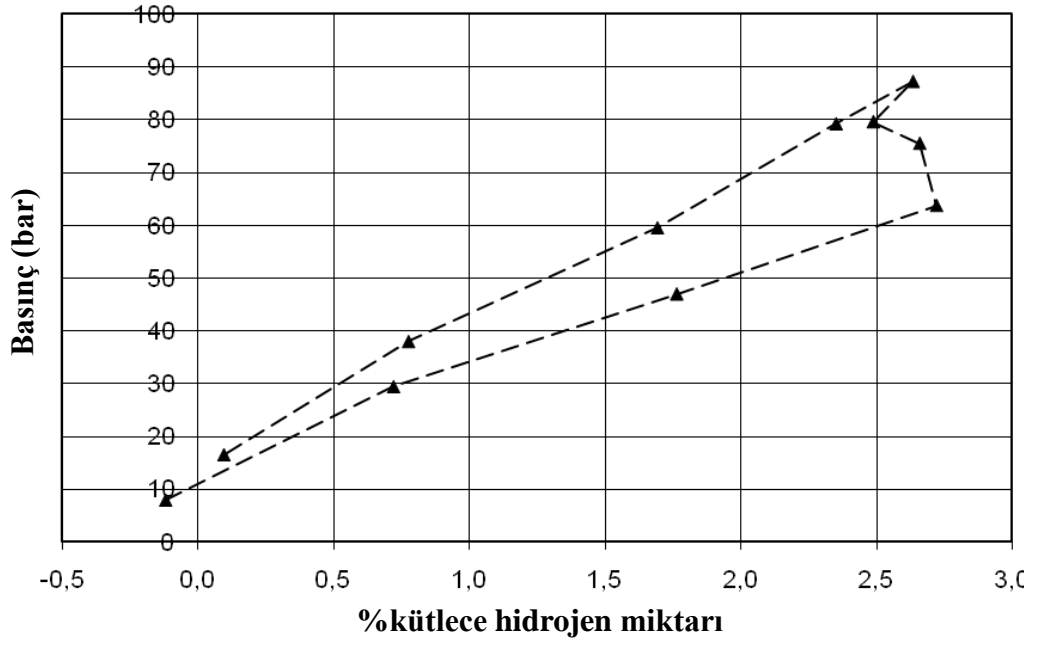
Şekil 3.108. {Cd(sq)(vim)₂(H₂O)₂}_n kompleksinin çeşitli basınçlarda %kütlece hidrojen depolama kapasitesi



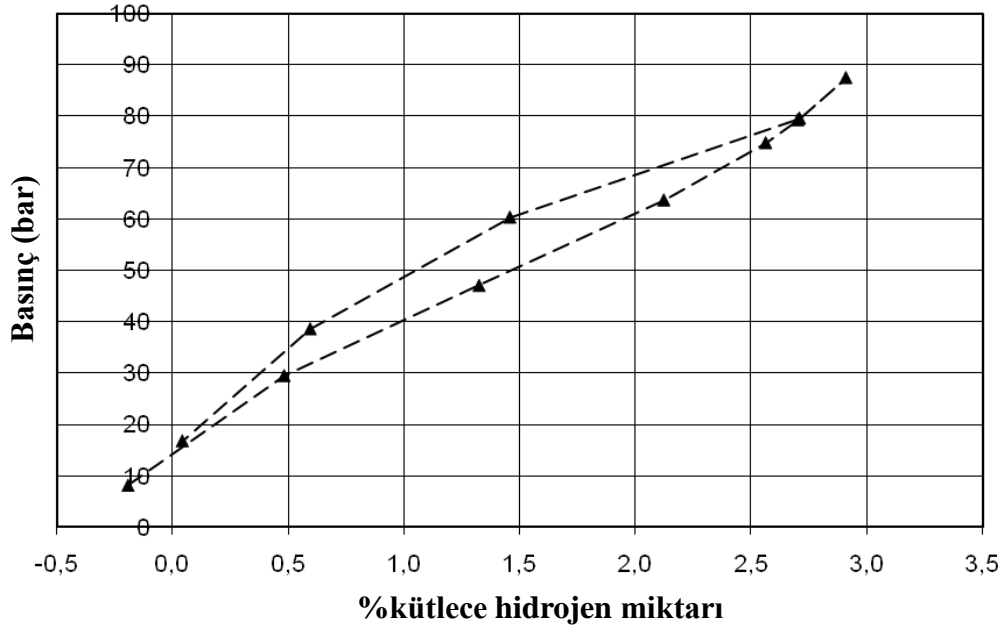
Şekil 3.109. $\{Co(pzdc)(vim)_3(H_2O)\}_n$ kompleksinin çeşitli basınçlarda %kütlece hidrojen depolama kapasitesi



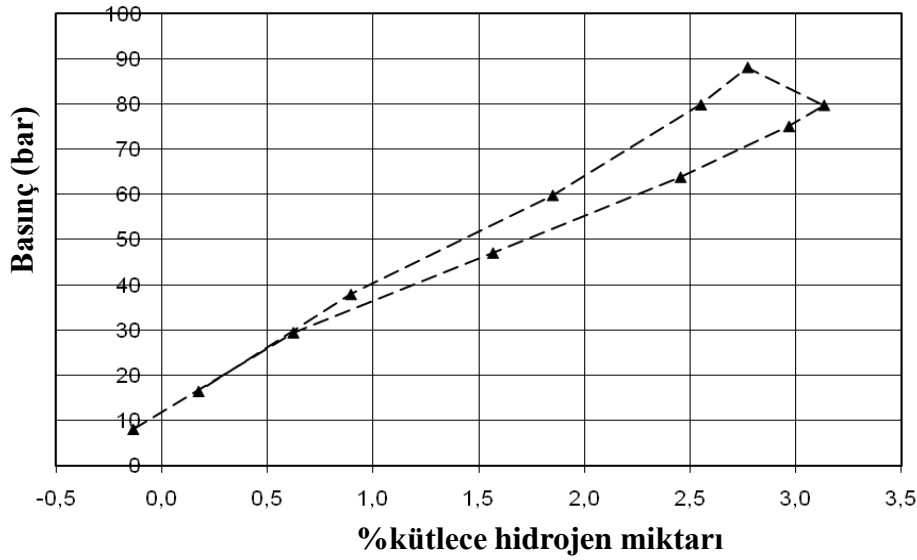
Şekil 3.110. $\{Ni(pzdc)(vim)_2\}_n$ kompleksinin çeşitli basınçlarda %kütlece hidrojen depolama kapasitesi



Şekil 3.111. {Cu(pzdc)(vim)(H₂O)}_n kompleksinin çeşitli basınçlarda %kütlece hidrojen depolama kapasitesi



Şekil 3.112. {Zn₃(pzdc)₃(vim)₇(H₂O)₂}_n kompleksinin çeşitli basınçlarda %kütlece hidrojen depolama kapasitesi



Şekil 3.113. $\{Cd(pzdc)(vim)_4(H_2O)_2\}_n$ kompleksinin çeşitli basınçlarda %kütlece hidrojen depolama kapasitesi

Sentezlenen komplekslerden bazılarının çeşitli basınçlarda hidrojen depolama kapasiteleri ölçüldü. Komplekslerin en fazla %kütlece hidrojen depoladıkları miktarlar **Çizelge 3.32** ve **Çizelge 3.33**'te verilmektedir.

Çizelge 3.32. Skuarat komplekslerinin hidrojen depolama miktarları

Kompleks	Hidrojen Depolama (%w)
$\{Co(sq)(vim)_2(H_2O)_2\}_n$	3,0
$\{Ni(sq)(vim)_2(H_2O)_2\}_n$	2,9
$\{Cu(sq)(vim)_2(H_2O)_2\}_n$	3,0
$\{Zn(sq)(vim)_2(H_2O)_2\}_n$	3,1
$\{Cd(sq)(vim)_2(H_2O)_2\}_n$	3,2

Çizelge 3.33. Pirazin-2,3-dikarboksilat komplekslerinin hidrojen depolama miktarları

Kompleks	Hidrojen Depolama (%w)
$\{Co(pzdc)(vim)_3(H_2O)\}_n$	2,7
$\{Ni(pzdc)(vim)_2\}_n$	3,0
$\{Cu(pzdc)(vim)(H_2O)\}_n$	2,7
$\{Zn_3(pzdc)_3(vim)_7(H_2O)_2\}_n$	2,9
$\{Cd(pzdc)(vim)_4(H_2O)_2\}_n$	3,2

Komplekslerin hidrojen depolama kapasiteleri bu konuyla ilgili literatürde yer alan çalışmalara göre düşük çıktı (Suh ve diğ., 2012). Komplekslerin yapısında bulunan gözeneklerin hidrojen molekülünün giremeyeceği kadar küçük olması hidrojen depolama kapasitelerinin de düşük olmasına neden olmaktadır. Bu durum tek kristal verilerinden yararlanılarak yapılan teorik hesaplamalarda da görülmektedir. Örgü boşluklarında yer alabilecek çözücü moleküllerinin yeterince uzaklaştırılmaması da değerlerin düşük çıkmasının önemli nedenleri arasında sayılabilir. Uygun şartlar sağlandığında yapılacak farklı ve etkili aktivasyon işlemleri gözlenen bu değerleri daha da yukarıya çıkarabilir. Ayrıca komplekslerin düşük yüzey alanlarına rağmen depoladıkları hidrojen miktarları dikkat çekicidir. Bu da bize komplekslerin hidrojen depolamasında hidrojenle etkileşimde bulunabilecek etkin merkezlerin varlığının önemli rol oynadığını göstermektedir.

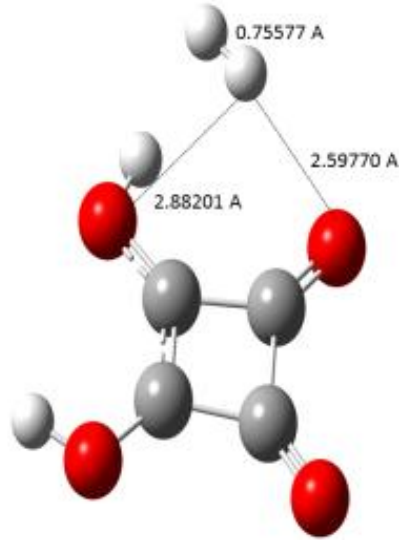
3.9 Teorik Çalışmalar

3.9.1 Teorik olarak ligantların hidrojen molekülü ile etkileşimi

Bileşikler sentezlenmeden önce sentezde kullanılacak ligantların hidrojen molekülü ile etkileşim enerjisi kuantum mekaniği ile hesaplandı. Yapılan hesaplamalarda Hartree-Fock (HF) ve Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT) kullanıldı.

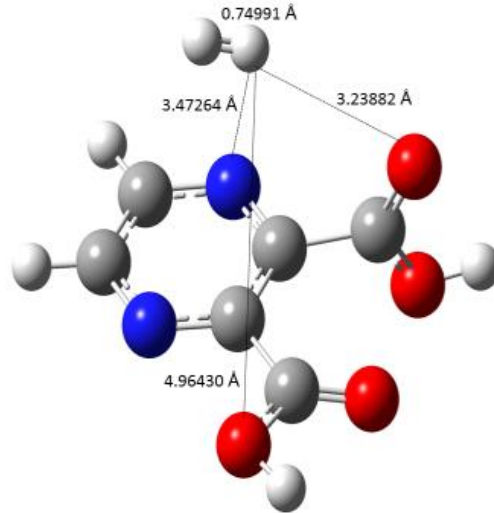
Skuarik asit, pirazin-2,3-dikarboksilik asit ve 1-vinilimidazol ligantlarının şekilleri Gaussview programı kullanılarak çizildi ve çok kısa sürede anlamlı geometri ve güvenilir başlangıç tahmini elde etmek için ilk önce HF/3-21G teori seviyesinde geometri optimizasyonları yapıldı. Bu geometri optimizasyonlarından elde edilen koordinatlar kullanılarak PW91PW91/3-21G teori seviyesinde geometri optimizasyonları yapıldı. Daha sonra bu optimize geometrilere hidrojen molekülü eklenerek yine aynı teori seviyesinde geometri optimizasyonları yapıldı.

Hidrojen molekülü skuarik asit halkasının merkezinden 3 Å uzaklığa yerleştirildi ve geometri optimizasyonu yapıldı. Optimizasyon sonucu hidrojen molekülünün skuarik asit molekülünün bir tarafında konumlandığı görülmektedir (Şekil 3.114). Diğer ligantlara göre skuarik asit ve hidrojen molekülü etkileşim enerjisinin yüksek çıkması dikkat çekici bir durum olarak karşımıza çıkmaktadır.



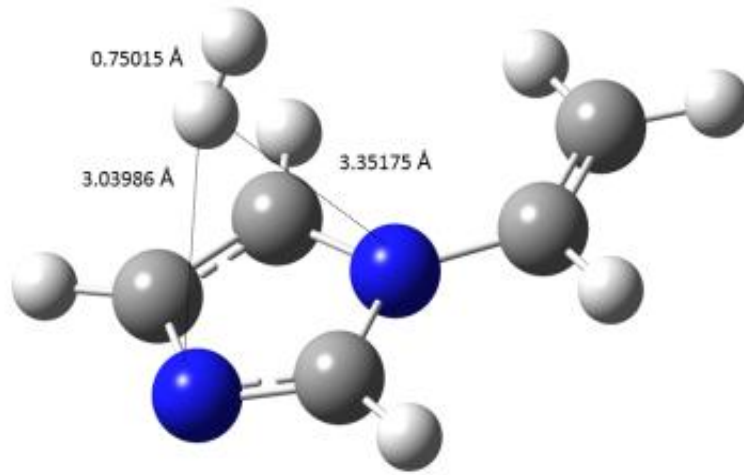
Şekil 3.114. Skuarik asit ve hidrojen molekülü etkileşimine ait geometri optimizasyonu

Hidrojen molekülü pirazin-2,3-dikarboksilik asidin fenil halkasının merkezinden 3 Å mesafede paralel olarak konumlandırılarak optimizasyon işlemi gerçekleştirildi. Optimize edilmiş yapıda hidrojen molekülünün pirazin-2,3-dikarboksilik asit yapısında bulunan azot ve oksijen atomu tarafına doğru konumlandığı görülmektedir (Şekil 3.115).



Şekil 3.115. Pirazin-2,3-dikarboksilik asit ve hidrojen molekülü etkileşimine ait geometri optimizasyonu

Hidrojen molekülü 1-vinylimidazol molekülündeki imidazol düzleminin merkezinden 3 Å uzaklığa paralel olarak konumlandırılarak optimizasyon işlemi gerçekleştirildi. Optimizasyon sonucu hidrojen molekülünün liganın uç azot atomuna doğru dik olarak konumlandığı görülmektedir (Şekil 3.116).



Şekil 3.116. 1-Vinilimidazol ve hidrojen molekülü etkileşimine ait geometri optimizasyonu

Ligantların hidrojen molekülü ile etkileşim enerjilerinin hesaplanmasında;

$$\text{Etkileşim Enerjisi} = E(\text{AB, DMBS}) - E(\text{A, DMBS}) - E(\text{B, DMBS})$$

eşitliği kullanıldı. Ligant A ve hidrojen molekülü B ile temsil edilmektedir. DMBS ise dimer merkezli baz setini ifade etmektedir (**Çizelge 3.34**).

Çizelge 3.34. Ligantların hidrojen molekülü ile etkileşim enerjileri

Ligant	A, Hartree	B, Hartree	AB, Hartree	BSSE enerjisi, Hartree	Bağlanma enerjisi, kJ/mol
H ₂ sq	-454,513964	-1,170059	-455,686296	0,000964	-5,967246
H ₂ pzdc	-641,500128	-1,170084	-642,670939	0,000469	-1,907861
vim	-303,605108	-1,170085	-304,776154	0,000146	-2,523553

Ligantların hidrojen molekülü ile etkileşim enerjilerinin bulunmasında Hartree-Fock (HF) yerine Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT) kullanılarak da hesaplamalar yapıldı ve **Çizelge 3.35**'te verilen sonuçlara ulaşıldı. Hartree-Fock ile yapılan hesaplamalarda hidrojen molekülü ile en yüksek etkileşim enerjisi skuarik asit ligantı ile meydana gelmektedir. Benzer sonuçlara DFT kullanılarak da ulaşıldı.

Çizelge 3.35. Ligantların hidrojen molekülü ile etkileşim enerjilerinin DFT kullanılarak bulunması

Ligant	PW91PW91 cc-pvtz 1 H₂	PBEPBE cc-pvtz 1 H₂
H ₂ sq	-8,35 kJ/mol	-7,35 kJ/mol
H ₂ pzdc	-3,84 kJ/mol	-2,84 kJ/mol
vim	-2,91 kJ/mol	-2,04 kJ/mol

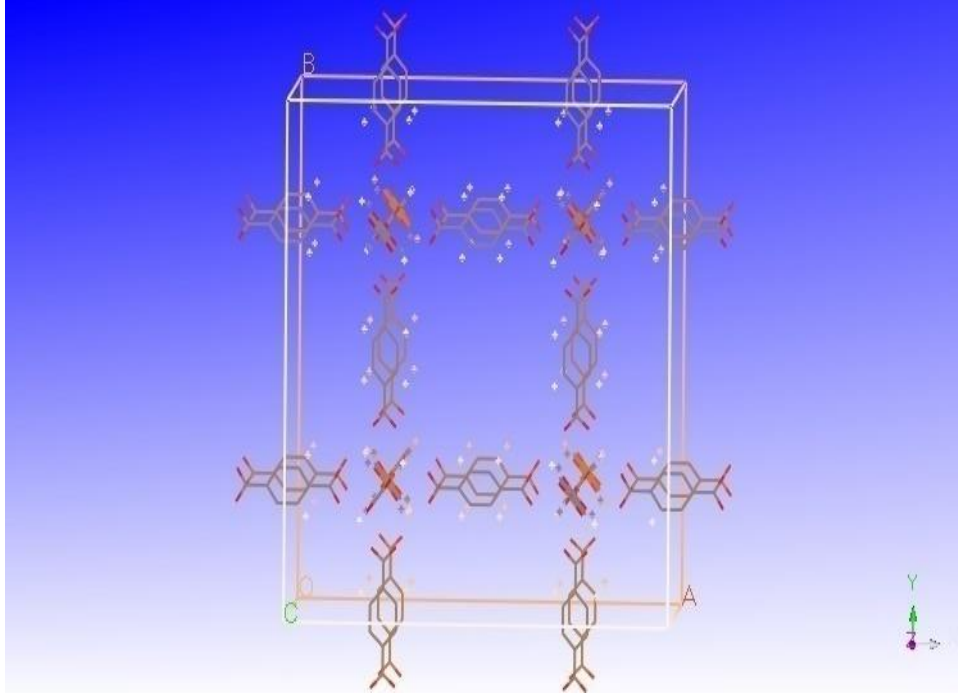
Hidrojen molekülünün skuarik asit ile etkileşim enerjisinin diğer ligantlara göre yüksek olduğu bulundu. Ancak skuarat anyonu içeren koordinasyon polimerlerinin gözenek boyutlarının hidrojenin dinamik yarıçapına göre küçük olması sebebi ile hesaplanan etkileşim enerjileri deneysel ölçüm sonuçları ile desteklenemedi.

Tüm baz setlerin baz fonksiyon içeriği Gaussian paket programına ait internet adresinden incelenebilir (URL-12).

3.9.2 Komplekslerin teorik hidrojen depolama çalışmaları

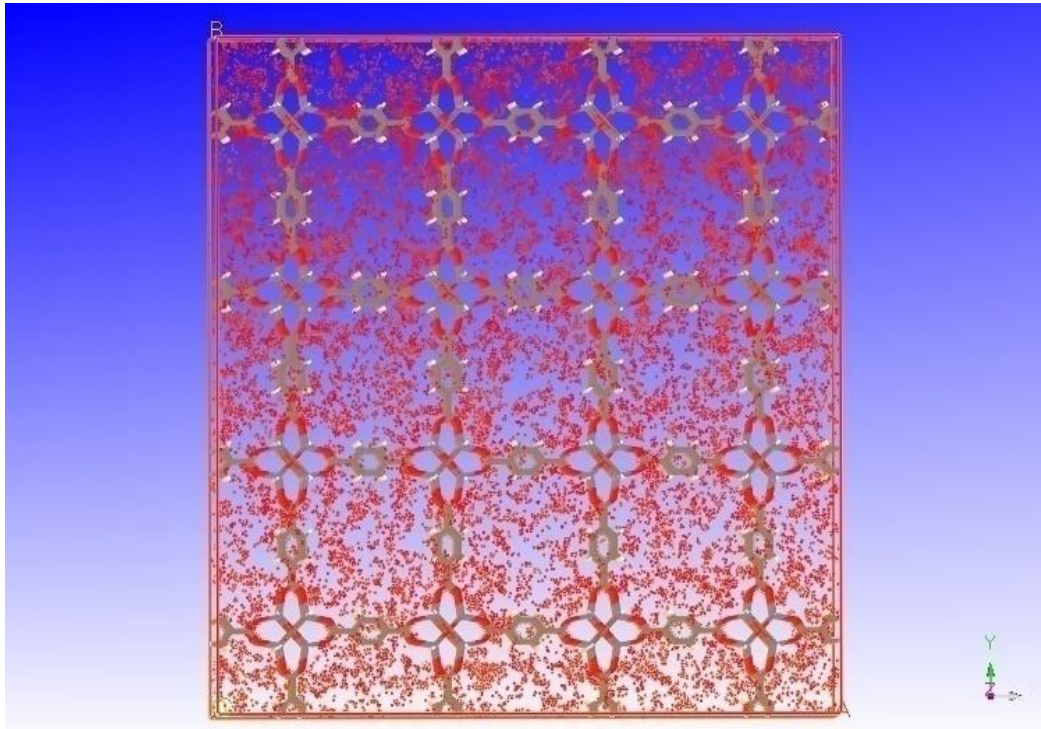
Yapısı X-ışınları tek kristal tekniği ile aydınlatılan koordinasyon bileşiklerinin hidrojen depolama simülasyonları Grand Canonical Monte Carlo (GCMC) kullanılarak yapıldı. Grand Canonical Monte Carlo (GCMC) simülasyonları da Accelrys Materials Studio paketinde yer alan Sorption modülü kullanılarak yapıldı.

Bu bölümde yapılan çalışmaların daha iyi anlaşılabilmesi için hidrojen depolama konusundaki çalışmaların odağında yer alan ve paketlenme şekli **Şekil 3.117**'de verilen MOF-5'e ait teorik hidrojen depolama çalışmalarına kısaca değinmek faydalı olacaktır.



Şekil 3.117. MOF-5 bileşiğine ait paketlenme şekli (CCDC No=282411)

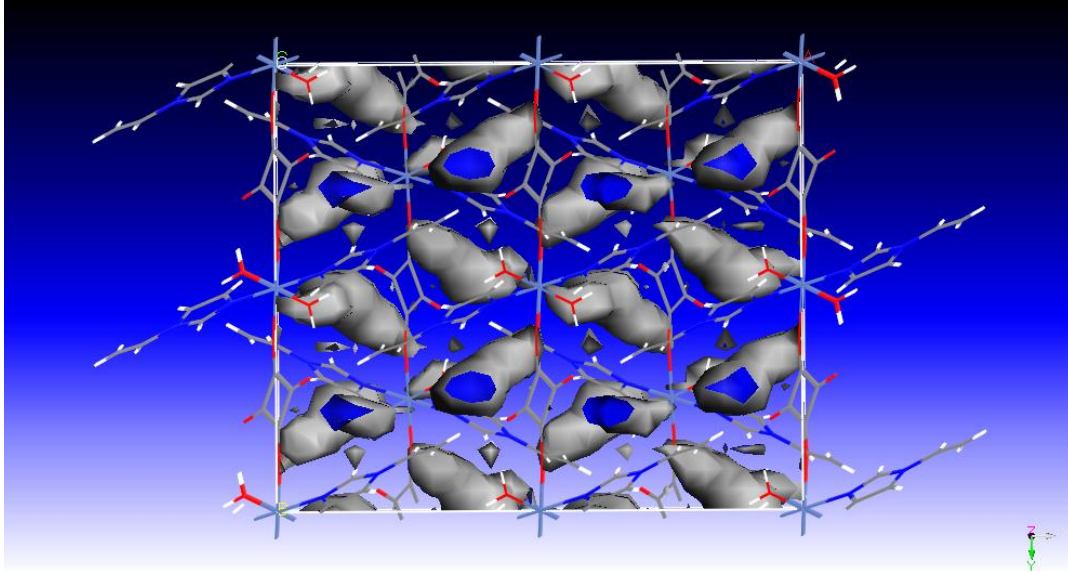
MOF-5 bileşiğine ait $a=2*a$, $b=2*b$ ve $c=2*c$ süper hücresi oluşturuldu ve 298 K'de hidrojen depolama kapasitesine ait GCMC simülasyonu oluşturuldu (**Şekil 3.118**). Simülasyonda kompleks yapıda bulunan gözeneklerin hidrojen molekülleri ile nasıl doldurulduğu görülmektedir.



Şekil 3.118. MOF-5 bileşiğinden oluşturulan süper hücrede hidrojen depolama bölgeleri

3.9.2.1 {Ni(sq)(vim)₂(H₂O)₂}_n kompleksine ait teorik çalışmalar

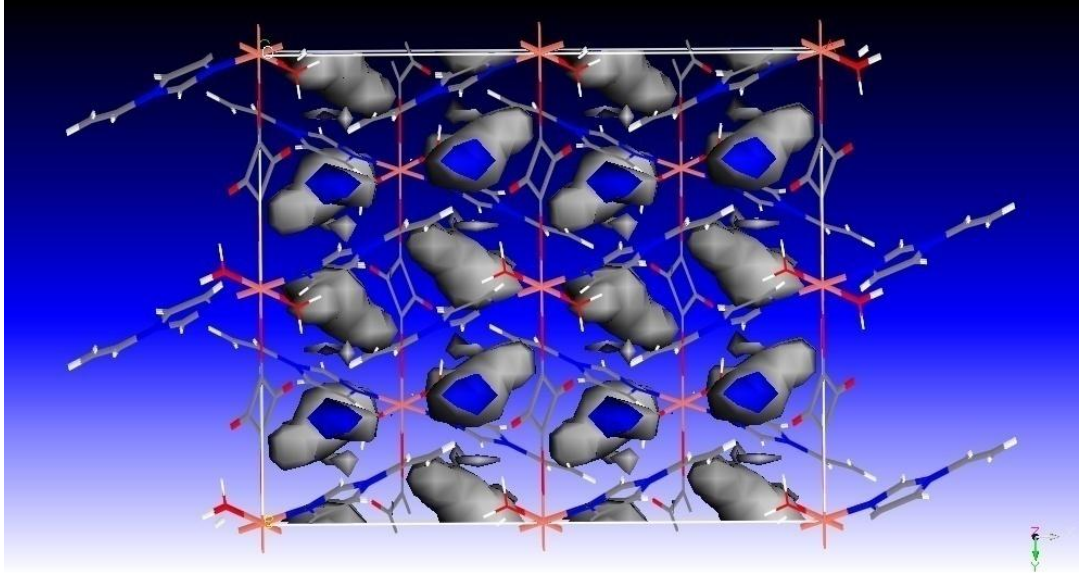
Materials Studio atom hacimleri ve yüzey araçları kullanılarak moleküler yüzey alanı hesaplamaları yapıldı. Hesaplamalar sonucu 0,8 Å Connolly çapında 2*a, 2*b ve 2*c yapılmış birim hücre içinde serbest hacim 573 Å³ ve erişilebilir yüzey alanı 1280 Å² olarak bulundu (Connolly, 1983). 0,8 Å Connolly çapı hidrojen molekülü için çok küçük olduğundan yapıdaki boşlukların hidrojenin girebilmesi için uygun olmadığı GCMC simülasyonu ile doğrulandı (Şekil 3.119).



Şekil 3.119. {Ni(sq)(vim)₂(H₂O)₂}_n kompleksi için 2*a, 2*b ve 2*c yapılmış birim hücrede Connolly çapı 0,8 Å olduğunda işgal edilebilir alanlar

3.9.2.2 {Cu(sq)(vim)₂(H₂O)₂}_n kompleksine ait teorik çalışmalar

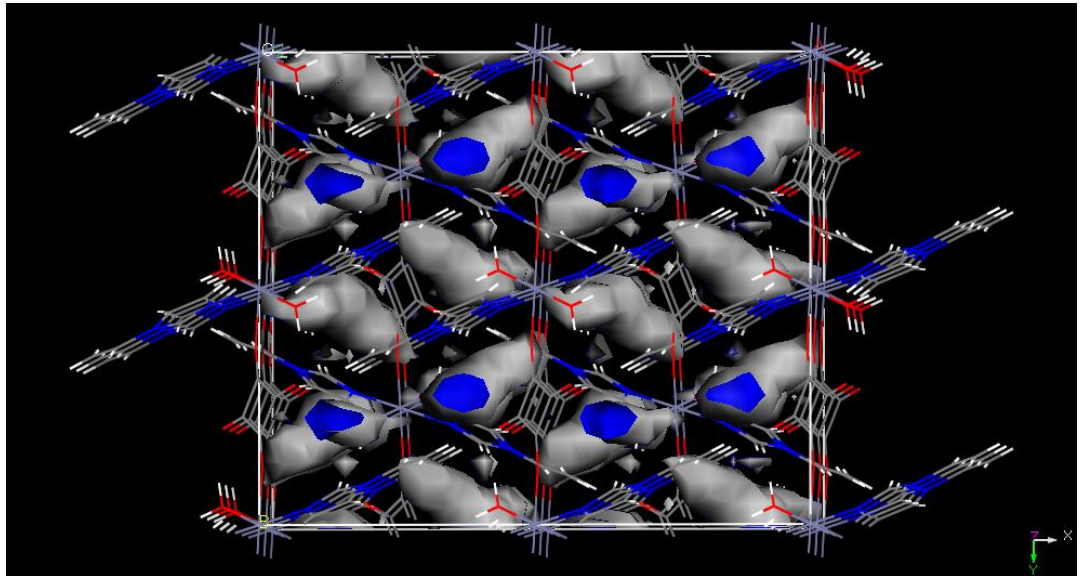
Materials Studio atom hacimleri ve yüzey araçları kullanılarak moleküler yüzey alanı hesaplamaları yapıldı. Hesaplamalar sonucu 0,8 Å Connolly çapında 2*a, 2*b ve 2*c yapılmış birim hücre içinde serbest hacim 528 Å³ ve erişilebilir yüzey alanı 1133 Å² olarak bulundu. 0,8 Å Connolly çapı hidrojen molekülü için çok küçük olduğundan yapıdaki boşlukların hidrojenin girebilmesi için uygun olmadığı GCMC simülasyonu ile doğrulandı (Şekil 3.120).



Şekil 3.120. $\{Cu(sq)(vim)_2(H_2O)_2\}_n$ kompleksi için $2*a$, $2*b$ ve $2*c$ yapılmış birim hücrede Connolly çapı $0,8 \text{ \AA}$ olduğunda işgal edilebilir alanlar

3.9.2.3 $\{Zn(sq)(vim)_2(H_2O)_2\}_n$ kompleksine ait teorik çalışmalar

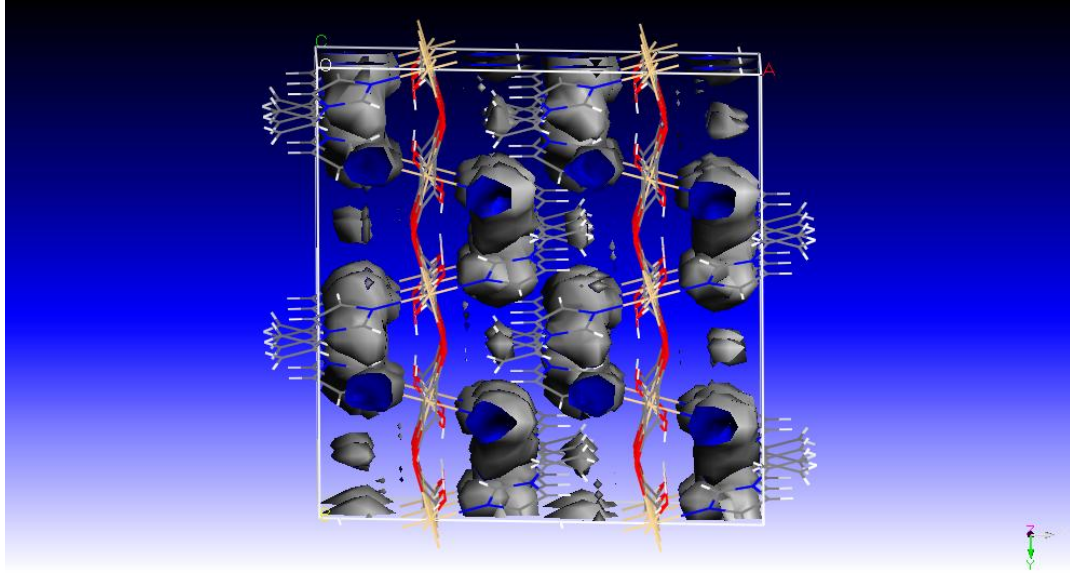
Materials Studio atom hacimleri ve yüzey araçları kullanılarak moleküler yüzey alanı hesaplamaları yapıldı. Hesaplamalar sonucu $0,8 \text{ \AA}$ Connolly çapında $2*a$, $2*b$ ve $2*c$ yapılmış birim hücre içinde serbest hacim 606 \AA^3 ve erişilebilir yüzey alanı 1310 \AA^2 olarak bulundu. $0,8 \text{ \AA}$ Connolly çapı hidrojen molekülü için çok küçük olduğundan yapıdaki boşlukların hidrojenin girebilmesi için uygun olmadığı GCMC simülasyonu ile doğrulandı (Şekil 3.121).



Şekil 3.121. $\{Zn(sq)(vim)_2(H_2O)_2\}_n$ kompleksi için $2*a$, $2*b$ ve $2*c$ yapılmış birim hücrede Connolly çapı $0,8 \text{ \AA}$ olduğunda işgal edilebilir alanlar

3.9.2.4 {Cd(sq)(vim)₂(H₂O)₂}_n kompleksine ait teorik çalışmalar

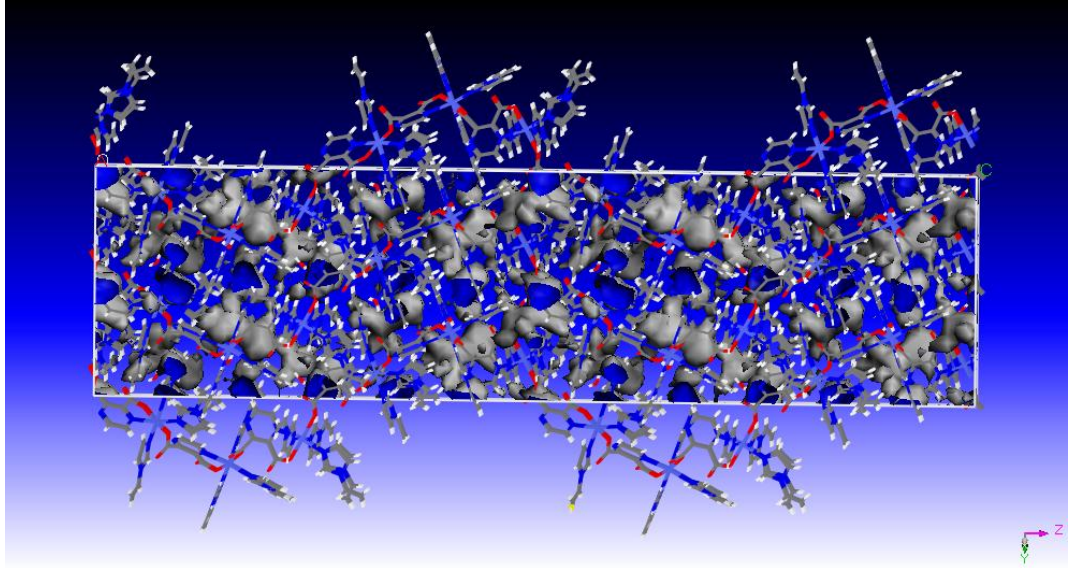
Materials Studio atom hacimleri ve yüzey araçları kullanılarak moleküler yüzey alanı hesaplamaları yapıldı. Hesaplamalar sonucu 0,8 Å Connolly çapında 2*a, 2*b ve 2*c yapılmış birim hücre içinde serbest hacim 744 Å³ ve erişilebilir yüzey alanı 1555 Å² olarak bulundu (Connolly, 1983). 0,8 Å Connolly çapı hidrojen molekülü için çok küçük olduğundan yapıdaki boşlukların hidrojenin girebilmesi için uygun olmadığı GCMC simülasyonu ile doğrulandı (Şekil 3.122).



Şekil 3.122. {Cd(sq)(vim)₂(H₂O)₂}_n kompleksi için 2*a, 2*b ve 2*c yapılmış birim hücrede Connolly çapı 0,8 Å olduğunda işgal edilebilir alanlar

3.9.2.5 {Co(pzdc)(vim)₃(H₂O)}_n kompleksine ait teorik çalışmalar

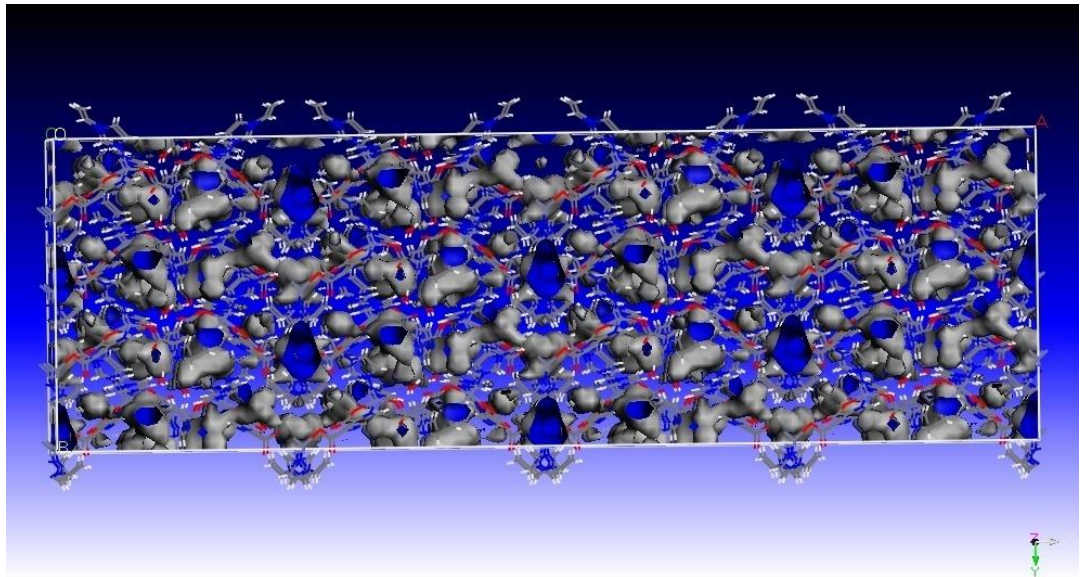
Materials Studio atom hacimleri ve yüzey araçları kullanılarak moleküler yüzey alanı hesaplamaları yapıldı. Hesaplamalar sonucu 0,8 Å Connolly çapında 2*a, 2*b ve 2*c yapılmış birim hücre içinde serbest hacim 3284 Å³ ve erişilebilir yüzey alanı 7404 Å² olarak bulundu. 0,8 Å Connolly çapı hidrojen molekülü için küçük olduğundan yapıdaki boşlukların hidrojenin girebilmesi için uygun olmadığı GCMC simülasyonu ile doğrulandı (Şekil 3.123).



Şekil 3.123. $\{Co(pzdc)(vim)_3(H_2O)\}_n$ kompleksi için 2*a, 2*b ve 2*c yapılmış birim hücrede Connolly çapı 0,8 Å olduğunda işgal edilebilir alanlar

3.9.2.6 $\{Zn_3(pzdc)_3(vim)_7(H_2O)_2\}_n$ kompleksine ait teorik çalışmalar

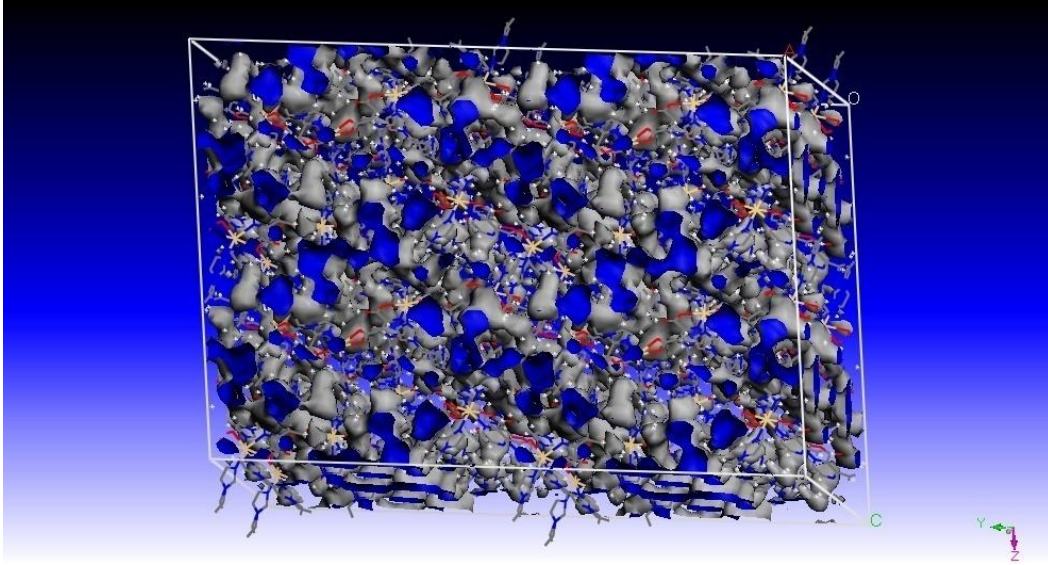
Materials Studio atom hacimleri ve yüzey araçları kullanılarak moleküler yüzey alanı hesaplamaları yapıldı. Hesaplamalar sonucu 0,8 Å Connolly çapında 2*a, 2*b ve 2*c yapılmış birim hücre içinde serbest hacim 6150 Å³ ve erişilebilir yüzey alanı 12362 Å² olarak bulundu (Connolly, 1983). 0,8 Å Connolly çapı hidrojen molekülü için çok küçük olduğundan yapıdaki boşlukların hidrojenin girebilmesi için uygun olmadığı GCMC simülasyonu ile doğrulandı (Şekil 3.124).



Şekil 3.124. $\{Zn_3(pzdc)_3(vim)_7(H_2O)_2\}_n$ kompleksi için 2*a, 2*b ve 2*c yapılmış birim hücrede Connolly çapı 0,8 Å olduğunda işgal edilebilir alanlar

3.9.2.7 {Cd(pzdc)(vim)₄(H₂O)₂}_n kompleksine ait teorik çalışmalar

Materials Studio atom hacimleri ve yüzey araçları kullanılarak moleküler yüzey alanı hesaplamaları yapıldı. Hesaplamalar sonucu 0,8 Å Connolly çapında 2*a, 2*b ve 2*c yapılmış birim hücre içinde serbest hacim 8866 Å³ ve erişilebilir yüzey alanı 17815 Å² olarak bulundu (Connolly, 1983). 0,8 Å Connolly çapı hidrojen molekülü için çok küçük olduğundan yapıdaki boşlukların hidrojenin girebilmesi için uygun olmadığı GCMC simülasyonu ile doğrulandı (Şekil 3.125).



Şekil 3.125. {Cd(pzdc)(vim)₄(H₂O)₂}_n kompleksi için 2*a, 2*b ve 2*c yapılmış birim hücrede Connolly çapı 0,8 Å olduğunda işgal edilebilir alanlar

Tek kristali elde edilen skuarat ve pirazin-2,3-dikarboksilat komplekslerinin GCMC simülasyonları ile belirlenen serbest hacimleri ve erişilebilir yüzey alanları Çizelge 3.36'da verilmektedir. Hesaplamalar hidrojenin dinamik yarıçapına göre düşük bir değer olan 0,8 Å Connolly çapında yapıldı.

Çizelge 3.36. Tek kristali elde edilen skuarat ve pirazin-2,3-dikarboksilat komplekslerin 0,8 Å Connolly çapında sahip oldukları serbest hacimleri ve erişilebilir yüzey alanları

Kompleks	Serbest Hacim (Å³)	Erişilebilir Yüzey Alanı (Å²)
{Ni(sq)(vim) ₂ (H ₂ O) ₂ } _n	573	1280
{Cu(sq)(vim) ₂ (H ₂ O) ₂ } _n	528	1133
{Zn(sq)(vim) ₂ (H ₂ O) ₂ } _n	606	1310
{Cd(sq)(vim) ₂ (H ₂ O) ₂ } _n	744	1555
{Co(pzdc)(vim) ₃ (H ₂ O)} _n	3284	7404
{Zn ₃ (pzdc) ₃ (vim) ₇ (H ₂ O) ₂ } _n	6150	12362
{Cd(pzdc)(vim) ₄ (H ₂ O) ₂ } _n	8866	17815

Komplekslere ait GCMC simülasyonlarına göre kristal örgüdeki boşlukların hidrojen molekülü için küçük olduğu ve bu bölgelerde hidrojen adsorpsiyonunun gerçekleşmediği gözlemlendi. Bu simülasyonlardan elde edilen sonuçların komplekslerin deneysel hidrojen depolama kapasiteleriyle uyumlu olduğu görüldü.

4. SONUÇ VE ÖNERİLER

$\{ML^1_aL^2_bL^3_c\}_n$ {M: Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) metal iyonları; L¹: Skuarat veya pirazin-2,3-dikarboksilat anyonları, L²: 1-Vinilimidazol, L³: Su} kapalı formülüne sahip polimerik koordinasyon bileşikleri sentezlendi ve karakterize edildi. Farklı yapısal özelliklere sahip yeni kompleksler literatüre kazandırıldı. Bileşiklerin karakterizasyonunda elementel analiz, IR spektroskopisi, termik analiz, manyetik duyarlılık ölçümü, X-ışınları toz kırınım ve X-ışınları tek kristal tekniği kullanıldı. Bileşiklerin yüzey alanları ve hidrojen depolama kapasiteleri belirlendi. Kullanılan ligantların hidrojen molekülü ile etkileşim enerjileri teorik olarak hesaplandı. Yapısı X-ışınları tek kristal tekniği ile aydınlatılan koordinasyon bileşiklerinin hidrojen depolama simülasyonları Grand Canonical Monte Carlo (GCMC) kullanılarak yapıldı.

Bileşikler sentezlenirken metal iyonu kaynağı olarak metal karbonatlar kullanıldı. Sadece Cd komplekslerinde metal iyonu kaynağı olarak Cd(NO₃)₂·4H₂O da kullanıldı. Elementel analiz sonuçlarına göre 17 farklı kompleks sentezlendi. Bunlardan 9 tanesi skuarat kompleksi, 8 tanesi ise pirazin-2,3-dikarboksilat kompleksidir. Skuarat komplekslerinden dört tanesinin ve pirazin-2,3-dikarboksilat komplekslerinden üç tanesinin tek kristali elde edildi.

Skuarik asit ve pirazin-2,3-dikarboksilik asit ligantlarının IR spektrumlarında yaklaşık 2500 cm⁻¹ civarındaki şiddetli yayvan bantın kompleks spektrumlarında olmayışı bu ligantların hidrojenlerini kaybedip karbonil gruplarından metale koordine olduğunu göstermektedir. Ayrıca kompleks spektrumlarında υ(C=O) gerilme titreşimlerine ait piklerin daha düşük enerjili bölgede görülmesi kompleks yapılarda bu köprü ligantlarının bulunduğunu göstermektedir. {Ni(pzdc)(vim)₂}_n ve {Zn(pzdc)(vim)}_n kompleksleri hariç diğer komplekslerin yapıda su bulundurduğu da IR spektrumlarından görülmektedir.

Oda sıcaklığında yapılan manyetik duyarlılık ölçümleri sonucu Co(II), Ni(II) ve Cu(II) iyonları içeren komplekslerin paramanyetik, Zn(II) ve Cd(II) iyonları içeren komplekslerin ise diyamanyetik olduğu belirlendi. Orbital katkısından dolayı

deneysel manyetik moment değerleri genellikle spin manyetik moment değerlerinden yüksek çıktı. Fakat bazı komplekslerde antiferromanyetik etki nedeniyle deneysel manyetik moment spin manyetik momentten düşük çıktı.

Termik analiz çalışmalarından komplekslerin bir ya da birkaç basamakta bozunduğu görülmektedir. Skuarat komplekslerinden $\{Cu(sq)(vim)_2(H_2O)_2\}_n$ ve $\{Cu(sq)(vim)_3(H_2O)_2\}_n$ kompleksleri düşük sıcaklıklarda bozunmaya başlarken, $\{Co(sq)(vim)_2(H_2O)_2\}_n$, $\{Co_3(sq)_3(vim)_4(H_2O)_3\}_n$ ve $\{Ni(sq)(vim)_2(H_2O)_2\}_n$ kompleksleri 100 C'den daha yüksek sıcaklıklarda bozunmaktadır. Diğer skuarat kompleksleri ise 100 C civarında bozunmaktadır. Pirazin-2,3-dikarboksilat komplekslerinde su içermeyen $\{Ni(pzdc)(vim)_2\}_n$ ve $\{Zn(pzdc)(vim)\}_n$ kompleksleri oldukça yüksek sıcaklıklarda bozunmaya uğrayarak dikkat çekmektedir. Su içeren diğer pirazin-2,3-dikarboksilat kompleksleri ise tam tersi oldukça düşük sıcaklıklarda bozunmaya uğramaktadır. Tüm komplekslerin termik bozunması sonucu son ürün olarak metal oksitler kaldı.

X-ışını toz kırınım verileri elde edilen tüm polimerik koordinasyon bileşiklerinin kristal halde bulunduğunu göstermektedir. Sadece $\{Co(sq)(vim)_2(H_2O)_2\}_n$ kompleksinde kristal oranı oldukça düşük bulundu.

Skuarat anyonu içeren $\{Ni(sq)(vim)_2(H_2O)_2\}_n$, $\{Cu(sq)(vim)_2(H_2O)_2\}_n$, $\{Zn(sq)(vim)_2(H_2O)_2\}_n$, $\{Cd(sq)(vim)_2(H_2O)_2\}_n$ komplekslerinin ve pirazin-2,3-dikarboksilat anyonu içeren $\{Co(pzdc)(vim)_3(H_2O)\}_n$, $\{Zn_3(pzdc)_3(vim)_7(H_2O)_2\}_n$, $\{Cd(pzdc)(vim)_4(H_2O)_2\}_n$ komplekslerinin tek kristali elde edildi. X-ışınları tek kristal verileri skuarat anyonun tüm komplekslerde $\mu_{1,3-}$ modunda tek dişli köprü ligantı olarak davrandığını göstermektedir. Pirazin-2,3-dikarboksilat anyonu da metal iyonu merkezleri arasında halka azotları ve karboksil grupları ile farklı bağlanma modlarında köprü ligantı olarak davranmaktadır. 1-Vinilimidazol ise halka azotu üzerinden metal iyonlarına tek dişli olarak koordine olmaktadır. Tek kristali elde edilen tüm skuarat komplekslerinde merkez iyonların oktahedral geometriye sahip olduğu bulundu. Pirazin-2,3-dikarboksilato ligantı içeren komplekslerde Co(II) iyonlarının oktahedral geometriye ve Cd(II) iyonlarının ise beşgen çift piramit geometriye sahip olduğu bulundu. Pirazin-2,3-dikarboksilato ligantı içeren Zn(II) kompleksinde ise farklı koordinasyon çevrelerine sahip Zn(II) iyonlarının olduğu belirlendi. Tek kristal çalışmaları aynı komplekste tetrahedral, kare piramit ve oktahedral geometriye sahip Zn(II) iyonlarının olduğunu gösterdi. Böylece komplekslerin yapısal özellikleri ve ligant davranışları belirlendi.

Sentezlenen tüm polimerik koordinasyon bileşiklerinin yüzey alanları ölçüldü. En yüksek yüzey alanına skuarat kompleksleri arasında 17,75 m²/g alan ile {Cu(sq)(vim)₃(H₂O)₂}_n kompleksi, pirazin-2,3-dikarboksilat kompleksleri arasında ise 12,89 m²/g alan ile {Cu(pzdc)(vim)(H₂O)_n kompleksi sahiptir.

VTI marka HPVA 100 model yüksek basınç adsorpsiyon analiz cihazının bağlı bulunduğu kurumun tez çalışmaları esnasında kapatılması nedeniyle bazı komplekslerin yüksek basınç ve sıvı azot sıcaklığında %kütlece hidrojen depolama kapasitesi belirlenebildi. Hidrojen depolama kapasitesi belirlenen kompleksler arasında en yüksek hidrojen depolama miktarına %3,2 ile {Cd(sq)(vim)₂(H₂O)₂}_n ve {Cd(pzdc)(vim)₄(H₂O)₂}_n kompleksleri sahiptir.

Ligantlarla yapılan teorik hesaplamalar sonucu ligantların hidrojen molekülü ile etkileşim enerjisi hesaplandı ve en yüksek etkileşim enerjisi hidrojen molekülü ile skuarik asit ligantı arasında meydana geldi. Fakat tek kristali elde edilen komplekslerin X-ışınları tek kristal verileri alınarak yapılan Grand Canonical Monte Carlo (GCMC) simülasyonlarına göre kristal örgüdeki boşlukların hidrojen molekülü için küçük olduğu belirlendi.

Çalışma kapsamında sentezlenen tüm bileşiklerin yüzey alanları ve bazılarının hidrojen depolama kapasiteleri ölçüldü. Bu değerler literatüre göre düşük çıktı (**Çizelge 4.1**, **Çizelge 4.2**). Ancak bu kadar düşük yüzey alanına göre literatür verileriyle kıyaslanabilecek kadar hidrojen depolamaları iyi bir özellik olarak dikkati çekmektedir.

Çizelge 4.1. Hidrojen depolama kapasiteleri belirlenen skuarat komplekslerinin yüzey alanları

Kompleks	Yüzey Alanı (m²/g)	Hidrojen Depolama (%w)
{Co(sq)(vim) ₂ (H ₂ O) ₂ } _n	5,22	3,0
{Ni(sq)(vim) ₂ (H ₂ O) ₂ } _n	4,45	2,9
{Cu(sq)(vim) ₂ (H ₂ O) ₂ } _n	1,87	3,0
{Zn(sq)(vim) ₂ (H ₂ O) ₂ } _n	1,29	3,1
{Cd(sq)(vim) ₂ (H ₂ O) ₂ } _n	11,42	3,2

Çizelge 4.2. Hidrojen depolama kapasiteleri belirlenen pirazin-2,3-dikarboksilat komplekslerinin yüzey alanları

Kompleks	Yüzey Alanı (m²/g)	Hidrojen Depolama (%w)
{Co(pzdc)(vim) ₃ (H ₂ O)} _n	9,18	2,7
{Ni(pzdc)(vim) ₂ } _n	6,44	3,0
{Cu(pzdc)(vim)(H ₂ O)} _n	12,89	2,7
{Zn ₃ (pzdc) ₃ (vim) ₇ (H ₂ O) ₂ } _n	2,85	2,9
{Cd(pzdc)(vim) ₄ (H ₂ O) ₂ } _n	1,34	3,2

Bu sonuçlar polimerik koordinasyon bileşiklerinin hidrojen depolamasında gözeneklilik ve yüzey alanı yanında hidrojenle etkileşimde bulunabilecek etkin merkezlerin varlığının önemli rol oynadığını göstermektedir.

Uygun şartlar sağlandığında yapılacak farklı ve etkili aktivasyon işlemleri elde edilen bu değerleri daha da yukarıya çıkarabilecektir. Bu konuda hedeflenen değerlere tam olarak ulaşılmasına rağmen, yapılan tez çalışması yeni komplekslerin literatüre katılması ve hidrojen depolama simülasyonlarının yapılması yönü ile önem arz etmektedir. Çalışma yüksek yüzey alanına ve fazla hidrojen depolama kapasitesine sahip yeni polimerik koordinasyon bileşiklerinin sentezine ışık tutacaktır. Ayrıca burada kullanılan ligantlarla oluşturulacak yeni komplekslerin sentezine, yapılarının aydınlatılmasına ve hidrojen depolama özelliklerinin incelenmesine de yardımcı olacaktır.

Ülkemiz yenilenebilir enerji kaynakları açısından önemli avantajlara sahiptir. Yenilenebilir enerji kaynaklarından elde edilen enerjinin hidrojen yoluyla depolanabilmesi ülkemizin enerji ihtiyacı konusundaki sorunlarını yakından ilgilendirmektedir. Hidrojenin depolanması konusunda metal organik kafes yapılı bileşikler düşük yoğunlukları ve yüksek yüzey alanları ile oldukça çok dikkat çekmekte ve hidrojenin metal organik kafes yapılı bileşiklerde depolanması yönünde çok sayıda çalışma yapılmaktadır. Bu çalışmalar sonucu elde edilebilecek olumlu gelişmeler ülkemizin enerji ihtiyacının giderilmesine ve enerji açısından dışa bağımlılığın ortadan kaldırılmasına katkı sağlayacaktır. Yapılan tez çalışması bu yönüyle de önem arz etmektedir.

KAYNAKLAR

- Addison A. W., Rao T. N., Reedijk J., Rijn J. V., Verschoor G. C., 1984. Tau-Descriptor for 5-Coordination, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1349-1356.
- Ahluwalia R. K., Hua T. Q., Peng J. K., 2012. On-board and Off-board performance of hydrogen storage options for light-duty vehicles, *International Journal of Hydrogen Energy*, 37, 2891-2910.
- Akter J., Azam K. A., Kabir S. E., Malik K. M. A., Mottalib M. A., 2000. Novel triosmium clusters derived from the reaction of $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-dppm})]$ with 1-vinylimidazole, *Inorganic Chemistry Communications*, 3, 553-556.
- Asadullah M., Ito S., Kunimori K., Yamada M. Y., Mishige K. I., 2002. Energy Efficient Production of Hydrogen and Syngas from Biomass: Development of Low-Temperature Catalytic Process for Cellulose Gasification, *Environ. Sci. Technol.*, 36, 4476-4481.
- Ashnagar A., Bruce J. M., 2011. Synthesis of 2-bis-(1-methylimidazol-2-yl)methoxycarbonyl-9,10-anthraquinone, *Int. J. Chem. Tech. Res.*, 3, 4, 1937-1940.
- Atkins P. W., Friedman R. S., 1997. *Molecular Quantum Mechanics*, Third Edition, Oxford University Press, Oxford.
- Baglin F. G., Rose C. B., 1970. The Infrared and Raman Spectra of Crystalline Squaric Acid, *Spectrochimica Acta*, 26A, 2293-2304.
- Baik M. H., Richard A., Friesner R. A., Parkin G., 2004. Theoretical investigation of the metal-metal interaction in dimolybdenum complexes with bridging hydride and methyl ligands, *Polyhedron*, 23, 2879-2900.
- Bang J. H., Suslick K. S., 2010. Applications of Ultrasound to the Synthesis of Nanostructured: Materials, *Advanced Material*, 22, 1039-1059.
- Baran Y., Linert W., 1999. Hexa(1-vinylimidazole)Co(II) perchlorate, *Journal of Chemical Crystallography*, 29, 10, 1077-1079.
- Barkhordarian G., Klassen T., Bormann R., 2006. Catalytic mechanism of transition-metal compounds on Mg hydrogen sorption reaction, *J. Phys. Chem.*, 110, 11020-11024.
- Bastos-Neto M., Patzschke C., Lange M., Möllmer J., Möller A., Fichtner S., Schrage C., Lässig D., Lincke J., Staudt R., Krautscheid H., Gläser R., 2012. Assessment of hydrogen storage by physisorption in porous materials, *Energy Environ. Sci.*, 5, 8294-8303.

- Batten S. R., Champness N. R., Chen X. M., Garcia-Martinez J., Kitagawa S., Öhrström L., O’Keeffe M., Suh M. P., Reedijk J., 2013. Terminology of metal-organic frameworks and coordination polymers (IUPAC Recommendations 2013), *Pure Appl. Chem.*, 85, 8, 1715–1724.
- Beatty A. M., 2003. Open-framework coordination complexes from hydrogen-bonded networks: toward host/guest complexes, *Coordination Chemistry Reviews*, 246, 1-2, 131-143.
- Bernardinelli G., Deguenon D., Soules R., Castan P., 1989. Versatility of squaric acid as ligand. Crystal, molecular structures and magnetic studies of four poly- or dimetallic Cu(II) complexes, *Can. J. Chem.*, 67, 1158-1165.
- Bie H. Y., Yu J. H., Zhao K., Lu J., Duan L. M., Xu J. Q., 2005. Syntheses, characterization and fluorescent properties of two square pyramidal Cu(II) inorganic-organic hybrid polymers, *Journal of Molecular Structure*, 741, 77-84.
- Biniwale R. B., Rayalu S., Devotta S., Ichikawa M., 2008. Chemical hydrides: A solution to high capacity hydrogen storage and supply, *International Journal of Hydrogen Energy*, 33, 360–365.
- Blake A. J., Champness N. R., Hubberstey P., Li W. S., Withersby M. A., Schröder M., 1999. Inorganic Crystal Engineering Using Self-Assembly of Tailored Building-Blocks, *Coord. Chem. Rev.*, 183, 117–138.
- Blomqvist H., Rönnebro E., Noréus D., Kujii T., 2002. Competing stabilisation mechanisms in Mg₂NiH₄, *Journal of Alloys and Compounds*, 330–332, 268–270.
- Bo X., Qingchun Y., 2009. Nanoporous Metal Organic Framework Materials for Hydrogen Storage, *Particuology*, 7, 2, 129-140.
- Bogdanovic B., Schwickardi M., 2001. Ti-doped NaAlH₄ as a hydrogen-storage material-preparation by Ti-catalyzed hydrogenation of Aluminum powder in conjunction with sodium hydride, *Applied Physics A*, 72, 221-223.
- Boghaei D. M., Askarizadeh E., Bezaatpour A., 2007. Synthesis, characterization, spectroscopic and thermodynamic studies of charge transfer interaction of a new water-soluble cobalt(II) Schiff base complex with imidazole derivatives, *Spectrochimica Acta Part A*, 254, 1386-1425.
- Boldyrev V. V., Tkacova K., 2000. Mechanochemistry of solids: past, present, and prospects, *J. Mater. Synth. Proc.*, 8, 121-132.
- Braga D., Brammer L., Champness N. R., 2005. New Trends in Crystal Engineering, *Cryst. Eng. Comm.*, 7, 1–19.
- Broom D. P., 2011. *Hydrogen Storage Materials The Characterisation of Their Storage Properties*, Springer-Verlag, London.
- Brunauer S., Emmett P. H., Teller E., 1938. Adsorption of gases in multimolecular layers, *Journal of American Chemical Society*, 60, 2, 309-319.
- Cangussu D., Stumpf H. O., Adams H., Thomas J. A., Lloret F., Julve M., 2005. Oxalate, squarate and croconate complexes with bis(2-pyrimidylcarbonyl) amidatecopper(II): synthesis, crystal structures and magnetic properties, *Inorganica Chimica Acta*, 358, 2292–2302.

- Carmo M., Fritz D. L., Mergel J., Stolten D., 2013. A comprehensive review on PEM water electrolysis, *International Journal of Hydrogen Energy*, 38, 12, 4901-4934.
- Carranza J., Sletten J., Lloret F., Julve M., 2011. Iron(III), chromium(III) and cobalt(II) complexes with squarate: Synthesis, crystal structure and magnetic properties, *Inorganica Chimica Acta*, 371, 13-19.
- Castro I., Sletten J., Calatayud M. L., Julve M., Cano J., Lloret F., Caneschi A., 1995. Synthesis and Magnetic Properties of a Tetranuclear Copper(II) Complex with a μ -1,2,3,4-Squarato Coordination Mode. Crystal Structure of (μ -1,2,3,4-Squarato)tetrakis[tris(2-aminoethyl)amine]copper(II) Perchlorate, *Inorg. Chem.*, 34, 4903-4909.
- Castro I., Calatayud M. L., Sletten J., Lloret F., Julve M., 1997. Syntheses, crystal structures and magnetic properties of $[\text{Ni}_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{tren})_2][\text{ClO}_4]_2$ and $[\text{Ni}_2(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{tren})_2(\text{H}_2\text{O})_2][\text{ClO}_4]_2$ [tren=tris(2-aminoethyl)amine], *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 811-818.
- Castro I., Calatayud M. L., Sletten J., Lloret F., Julve M., 1999. Crystal structures and magnetic properties of the squarate- O^1, O^n -bridged dinuclear copper(II) complexes $[\text{Cu}_2(\text{phen})_4(\text{C}_4\text{O}_4)](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (n=2) and $[\text{Cu}_2(\text{bipy})_4(\text{C}_4\text{O}_4)](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (n=3), *Inorganica Chimica Acta*, 287, 173-180.
- Cheetham K. A., Rao C. N. R., Feller K. R., 2006. Structural Diversity and Chemical Trends in Hybrid Inorganic-Organic Framework Materials, *Chem. Commun.*, 4780-4795.
- Chen C. H., Huang C. C., 2007. Hydrogen storage by KOH-modified multi-walled carbon nanotubes, *International Journal of Hydrogen Energy*, 32, 237-246.
- Chen P., Xiong Z., Luo J., Lin J., Tan K. L., 2002. Interaction of hydrogen with metal nitrides and imides, *Nature*, 420, 302-304.
- Chen P., Zhu M., 2008. Recent progress in hydrogen storage, *Materials Today*, 11, 12, 36-43.
- Cheng H., Chen L., Cooper A. C., Sha X., Pez G. P., 2008. Hydrogen spillover in the context of hydrogen storage using solid-state materials, *Energy Environ. Sci.*, 1, 338-354.
- Choi J. S., Son W. J., Kim J., Ahn W. S., 2008. Metal-organic framework MOF-5 prepared by microwave heating: Factors to be considered, *Microporous and Mesoporous Materials*, 116, 727-731.
- Chun H., Dybtsev D. N., Kim H., Kim K., 2005. Synthesis, X-Ray crystal structures, and gas sorption properties of pillared square grid nets based on paddle-wheel motifs: implications for hydrogen storage in porous materials, *Chem. Eur. J.*, 11, 3521-3529.
- Clausen H. F., Poulsen R. D., Bond A. D., Chevallier M. C., Iversen B. B., 2005. Solvothermal synthesis of new metal organic framework structures in the zinc-terephthalic acid-dimethyl formamide system, *Journal of Solid State Chemistry*, 178, 3342-3351.
- Conner W. C., Falconer J. L., 1995. Spillover in heterogeneous catalysis, *Chem. Rev.*, 95, 759-788.
- Connolly M. L., 1983. Analytical molecular surface calculation, *J. Appl. Cryst.*, 16, 548-558.

- Crabtree R., 1990. Dihydrogen Complexes: Some Structural and Chemical Studies, *Acc. Chem. Res.*, 23, 4, 95-101.
- Crisma M., Fornasier R., Marcuzzi F., 2001. The crystal structure of the 1:1 inclusion complex of β -cyclodextrin with squaric acid, *Carbohydrate Research*, 333, 145–151.
- Crispini A., Pucci D., Aiello I., Ghedini M., 2000. Synthesis and crystal structure of dinuclear cyclopalladated 1,2- and 1,3-bridged squarato complexes, *Inorganica Chimica Acta*, 304, 219–223.
- Dalebrook A. F., Gan W., Grasemann M., Moret S., Laurency G., 2013. Hydrogen storage: beyond conventional methods, *Chem. Commun.*, 49, 8735-8751.
- Das D., Ghosh A., Chaudhuri N. R., 1997. Preparation, Characterization, and Solid State Thermal Studies of Nickel(II) Squarate Complexes of 1,2-Ethanediamine and Its Derivatives, *Bulletion Chemical Society*, 70, 789-797.
- Deacon G. B., Philips R. J., 1980. Relationships between the carbon-oxygen stretching frequencies of carboxylato complexes and the type of carboxylate coordination, *Coordination Chemistry Reviews*, 33, 227-250.
- Deng H., Grunder S., Cordova K. E., Valente C., Furukawa H., Hmadeh M., Gándara F., Whalley A., Liu Z., Asahina S., Kazumori H., O’Keeffe M., Terasaki O., Stoddart F., Yaghi O. M., 2012. Large-Pore Apertures in a Series of Metal-Organic Frameworks, *Science*, 336, 1018-1023.
- Dienberg L., Haug J., Rauhut G., Roduner E., 2013. Hydrogen storage by physisorption on dodecahydro-closo-dodecaboranes, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 15, 5836—5843.
- Dillon A. C., Jones K. M., Bekkedahl T. A., Kiang C. H., Bethune D. S., Heben M. J., 1997. Storage of hydrogen in single-walled carbon nanotubes, *Nature*, 386, 377–379.
- Dincă M., Dailly A., Liu Y., Brown C. M., Neumann D. A., Long J. R., 2006. Hydrogen Storage in A Microporous Metal–Organic Framework with Exposed Mn^{2+} Coordination Sites, *J. Am. Chem. Soc.*, 128, 16876-16883.
- Dong J., Wang X., Xu H., Zhao Q., Li J., 2007. Hydrogen storage in several microporous zeolites, *International Journal of Hydrogen Energy*, 32, 4998–5004.
- Eddaoudi M., Moler D. B., Li H., Chen B., Reineke T. M., O’Keeffe M., Yaghi O. M., 2001. Modular Chemistry: Secondary Building Units as a Basis for the Design of Highly Porous and Robust Metal-Organic Carboxylate Frameworks, *Acc. Chem. Res.*, 34, 4, 319-330.
- Emans M., Mori D., Krainz G., 2007. Analysis of back-gas behaviour of an automotive liquid hydrogen storage system during refilling at the filling station, *International Journal of Hydrogen Energy*, 32, 1961–1968.
- Erer H., Yeşilel O. Z., Büyükgüngör O., 2010. One-dimensional coordination polymers of Co(II) and Cd(II)-squarate with 2-methylimidazole and 4(5)-methylimidazole ligands, *Polyhedron*, 29, 1163–1167.

- Eshtiagh-Hosseini H., Hassanpoor A., Alfi N., Mirzaei M., Fromm K. M., Shokrollahi A., Gschwind F., Karami E., 2010. Synthesis, X-ray crystal structure, thermal and solution studies of a centrosymmetric metal–organic polymer based on proton transfer methodology, *Journal of Coordination Chemistry*, 63, 18, 3175–3186.
- Evans O. R., Lin W., 2002. Crystal Engineering of NLO Materials Based on Metal–Organic Coordination Networks, *Acc. Chem. Res.*, 35, 511–522.
- Farha O. K., Hupp J. T., 2010. Rational Design, Synthesis, Purification and Activation of Metal–Organic Framework Materials, *Acc. Chem. Res.*, 43, 1166–1175.
- Farrugia L. J., 1997. ORTEP-3 for Windows - a version of ORTEP-III with a Graphical User Interface (GUI), *J. Appl. Cryst.*, 30, 565.
- Felderhoff M., Weidenthaler C., Helmolt R. V., Eberle U., 2007. Hydrogen storage: the remaining scientific and technological challenges, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 9, 2643–2653.
- Ferey G., 2000. Building Units Design And Scale Chemistry, *J. Solid State Chem.*, 152, 37–48.
- Fernandez-Bertran J. F., 1999. Mechanochemistry: An Overview, *Pure Appl. Chem.*, 71, 581–586.
- Fischer M., Hoffmann F., Fröba M., 2009. Preferred Hydrogen Adsorption Sites in Various MOFs—A Comparative Computational Study, *Chem. Phys. Chem.*, 10, 2647–2657.
- Fischer M., Hoffmann F., Fröba M., 2010. Molecular simulation of hydrogen adsorption in metal-organic frameworks, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 357, 35–42.
- Foresman J. B., Frisch A., 1996. *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*, Second Edition, Gaussian Inc., Pittsburgh.
- Frenkel D., Smit B., 2002. *Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications*, Second Edition, Academic Press, San Diego.
- Friscic T., Halasz I., Strukil V., Eckert-Maksic M., Dinnebier R. E., 2012. Clean and Efficient Synthesis Using Mechanochemistry: Coordination Polymers, Metal–Organic Frameworks and Metallodrugs, *Croat. Chem. Acta*, 85, 367–378.
- Frost H., Düren T., Snurr R. Q., 2006. Effects of Surface Area, Free Volume, and Heat of Adsorption on Hydrogen Uptake in Metal–Organic Frameworks, *J. Phys. Chem. B*, 110, 9565–9570.
- Furukawa H., Miller M. A., Yaghi O. M. J., 2007. Independent verification of the saturation hydrogen uptake in MOF-177 and establishment of a benchmark for hydrogen adsorption in metal–organic frameworks, *J. Mater. Chem.*, 17, 3197–3204.
- Furukawa H., Ko N., Go Y. B., Aratani N., Choi S. B., Yazaydin A. O., Snurr R. Q., O’Keeffe M., Kim J., Yaghi O. M., 2010. Ultrahigh Porosity in Metal–Organic Frameworks, *Science*, 329, 424–428.

- Garcia-Ricard O. J., Hernandez-Maldonado A. J., 2010. $\text{Cu}_2(\text{pyrazine-2,3-dicarboxylate})_2(4,4'\text{-bipyridine})$ Porous Coordination Sorbents: Activation Temperature, Textural Properties, and CO_2 Adsorption at Low Pressure Range, *J. Phys. Chem. C*, 114, 1827–1834.
- Gayathri V., Devi N. R., Geetha R., 2010. Hydrogen storage in coiled carbon nanotubes, *International Journal of Hydrogen Energy*, 35, 1313–1320.
- Gherco O., Keene T. D., Filippova I. G., Baca S. G., Decurtins S., 2011. Two-dimensional manganese(II) coordination polymer based on phthalate and pyrazine bridges exhibiting antiferromagnetic properties, *Moldavian Journal of the Physical Sciences*, 10, 1, 103-108.
- Ghiasi R., Monajjemi M., 2007. Theoretical study of interaction of alkaline earth metal with $\text{C}_4\text{O}_4^{2-}$ and $\text{C}_4\text{S}_4^{2-}$: structure, electronic properties and aromaticity, *Journal of Sulfur Chemistry*, 28, 6, 537–546.
- Ghosh S., Ahmed F., Hossain G. M. G., Haworth D. T., Kabir S. E., 2009. Reactivity of $[\text{Re}_2(\text{CO})_8(\text{MeCN})_2]$ with 1-vinylimidazole: X-ray Structures of $[\text{Re}_2(\text{CO})_8\{\eta^1\text{-NC}_3\text{H}_3\text{N}(\text{CH}=\text{CH}_2)\}_2]$ and $[\text{ReCl}_2(\text{CO})_2\{\eta^1\text{-NC}_3\text{H}_3\text{N}(\text{CH}=\text{CH}_2)\}_2]$, *J. Chem. Crystallogr.*, 39, 702–707.
- Grabner S., Modec B., Cemazar M., Bukovec N., 2005. Crystal structures and cytotoxicity of isopropylamine Pt(II) complexes: A trinuclear squarato bridged $[\text{Pt}_3(\mu_2\text{-C}_4\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{NPr}^1)_6]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ and a mononuclear cis- $[\text{Pt}(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{NPr}^1)_2]$, *Journal of Inorganic Biochemistry*, 99, 1465–1471.
- Gregg S. J., Sing K. S. W., 1982. *Adsorption, Surface Area And Porosity*, Academic Press, London.
- Greve J., JeB I., Näther C., 2003. Synthesis, crystal structures and investigations on the dehydration reaction of the new coordination polymers poly[$\text{diaqua}(\mu_2\text{-squarato-O,O}')(\mu_2\text{-4,4'-bipyridine-N,N'})\text{Me(II)}$] hydrate (Me=Co, Ni, Fe), *Journal of Solid State Chemistry*, 175, 328–340.
- Griessen R., Riesterer T., 1988. Heat of formation models, Editor: Schlapbach L., *Hydrogen in Intermetallic Compounds I. Surface and dynamic properties, applications*, Springer-Verlag, Berlin.
- Gülen J., Zorbay F., Arslan S., 2012. Zeolitler ve Kullanım Alanları, *Karaelmas Science and Engineering Journal*, 2, 63-68.
- Günay G., Yeşilel O. Z., Soylu M. S., Keskin S., Dal H., 2011. Two novel 2D and 3D coordination polymers constructed from pyrazine-2,3-dicarboxylic acid and chloride bridged secondary building units, *Synthetic Metals*, 161, 2471-2480.
- Haken H., Wolf H. C., 2000. *The Physics of Atoms and Quanta: Introduction to Experiments and Theory*, Sixth Edition, Springer-Verlag, Berlin.
- Hanaoka T., Yoshida T., Fujimoto S., Kamei K., Harada M., Suzuki Y., Hatano H., Yokoyama S., Minowa T., 2005. Hydrogen production from woody biomass by steam gasification using a CO_2 sorbent, *Biomass Bioenergy*, 28, 63-68.
- Haryanto A., Fernando S., Murali N., Adh S., 2005. Current Status of Hydrogen Production Techniques by Steam Reforming of Ethanol: A Review, *Energy & Fuels*, 19, 2098-2106.
- Haussermann U., Blomqvist H., Noréus D., 2002. Bonding and stability of the hydrogen storage material Mg_2NiH_4 , *Inorg. Chem.*, 41, 3684–3692.

- Hill R. J., Long D. L., Champness N. R., Hubberstey P., Schröder M., 2005. New Approaches to the Analysis of High Connectivity Materials: Design Frameworks Based upon 4^4 - and 6^3 -Subnet Tectons, *Acc. Chem. Res.*, 38, 335–348.
- Hinchliffe A., 1997. *Modelling Molecular Structures*, John Wiley & Sons, New York.
- Hirscher M., 2011. Hydrogen Storage by Cryoadsorption in Ultrahigh-Porosity Metal–Organic Frameworks, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 50, 581–582.
- Hofmann K., 1953. *Imidazole and Its Derivatives*, Interscience Publishers, New York.
- Hohenberg P., Kohn W., 1964. Inhomogeneous Electron Gas, *Phys. Rev. B*, 136, B864–B871.
- Holladay J. D., Hu J., King D. L., Wang Y., 2009. An overview of hydrogen production technologies, *Catalysis Today*, 139, 244–260.
- Hoskins B. F., Robson R., 1990. Design and construction of a new class of scaffolding-like materials comprising infinite polymeric frameworks of 3D-linked molecular rods. A reappraisal of the zinc cyanide and cadmium cyanide structures and the synthesis and structure of the diamond-related frameworks $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{CuIZnII}(\text{CN})_4]$ and $\text{CuI}[4,4',4'',4''']$ -tetracyanotetraphenylmethane] $\text{BF}_4\text{x}\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$, *J. Am. Chem. Soc.*, 112, 4, 1546–1554.
- James S. L., 2003. Metal-Organic Frameworks, *Chem. Soc. Rev.*, 32, 276–288.
- Janiak C., 2003. Engineering Coordination Polymers Towards Applications, *Dalton Trans.*, 2781–2804.
- Jena P., 2011. Materials for Hydrogen Storage: Past, Present, and Future, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2, 206–211.
- Jensen F., 1999. *Introduction to Computational Chemistry*, John Wiley & Sons, West Sussex.
- Ji J. W., Zhang W., Zhang G. X., Han Z. B., 2009. Ionothermal synthesis of a new cobalt metal-organic framework based on tetranuclear cobalt clusters, *Inorganic Chemistry Communications*, 12, 956–958.
- Joaristi A. M., Juan-Alcañiz J., Serra-Crespo P., Kapteijn F., Gascon J., 2012. Electrochemical Synthesis of Some Archetypical Zn^{2+} , Cu^{2+} , and Al^{3+} Metal Organic Frameworks, *Cryst. Growth Des.*, 12, 3489–3498.
- Kappe C. O., 2008. Microwave Dielectric Heating in Synthetic Organic Chemistry, *Chem. Soc. Rev.*, 37, 1127–1139.
- Kappe C. O., Dallinger D., Murphree S., 2009. *Practical Microwave Synthesis for Organic Chemists: Strategies, Instruments, and Protocols*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany.
- Karipides A., Thomas B., 1986. The Structures of Tetraaqua(uracil-6-carboxylato)zinc(II) Monohydrate (A) and Tetraaqua(uracil-6-carboxylato)nickel(II) Monohydrate (B), *Acta Crystallography*, C42, 1705–1707.
- Kaye S. S., Dailly A., Yaghi O. M., Long J. R., 2007. Impact of Preparation and Handling on the Hydrogen Storage Properties of $\text{Zn}_4\text{O}(\text{1,4-benzenedicarboxylate})_3$ (MOF-5), *J. Am. Chem. Soc.*, 129, 14176–14177.

- Khan N. A., Jhung H. S., 2009. Facile Syntheses of Metal-organic Framework $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3$ under Ultrasound, *Bull. Korean Chem. Soc.*, 30, 12, 2921-2926.
- Khlobystov A. N., Blake A. J., Champness N. R., Lemenovskii D. A., Majouga A. G., Zyk N. V., Schröder M., 2001. Supramolecular design of one-dimensional coordination polymers based on silver(I) complexes of aromatic nitrogen-donor ligands, *Coord. Chem. Rev.*, 222, 155–192.
- Kim J., Yang S. T., Choi S. G., Sim J., Kim J., Ahn W. S., 2011. Control of catenation in CuTATB-n metal–organic frameworks by sonochemical synthesis and its effect on CO_2 adsorption, *J. Mater. Chem.*, 21, 3070-3076.
- Kitaura R., Seki K., Akiyama G., Kitagawa S., 2003. Porous Coordination-Polymer Crystals with Gated Channels Specific for Supercritical Gases, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 42, 428–431.
- Klinowski J., Paz F. A. A., Silva P., Rocha J., 2011. Microwave-Assisted Synthesis of Metal–Organic Frameworks, *Dalton Trans.*, 40, 321-330.
- Kollman P., 1985. Theory of Complex Molecular Interactions: Computer Graphics, Distance Geometry, Molecular Mechanics, and Quantum Mechanics, *Acc. Chem. Res.*, 18, 105-111.
- Konar S., Manna S. C., Zangrando E., Chaudhuri N. R., 2004. Crystal structure and magnetic behavior of a copper(II)-(pyrazine-2,3-dicarboxylate) coordination polymer: 3D architecture stabilized by H-bonding, *Inorganica Chimica Acta*, 357, 1593–1597.
- Kondo M., Okubo T., Asami A., Noro S. I., Yoshitomi T., Kitagawa S., Ishii T., Matsuzaka H., Seki K., 1999. Rational Synthesis of Stable Channel-Like Cavities with Methane Gas Adsorption Properties: $[\{\text{Cu}_2(\text{pzdc})_2(\text{L})\}_n]$ (pzdc=pyrazine-2,3-dicarboxylate; L=a Pillar Ligand), *Angew. Chem. Int. Ed.*, 38, 1-2, 140-143.
- Kotov S. V., Georgieva M. G., Kolev T. M., 2004. Preparation and use of novel molybdenum-containing organic complexes as catalysts in the epoxidation of cyclohexene II. Synthesis and applicability of molybdenum complexes based on squaric acid, 1-phenyl-1-ethanamine and 1,3-diamino-2-propanol, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 207, 5–13.
- Köroğlu A., Bulut A., Uçar İ., Nichol G. S., Harrington R. W., Clegg W., 2005. Proton sharing in bis(4-carbamoyl-pyridinium) squarate, *Acta Cryst.*, C61, o678-o680.
- Kubas G. J., 2001. *Metal Dihydrogen and σ -Bond Complexes*, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York.
- Kumagai H., Oka Y., Akita-Tanaka M., Inoue K., 2002. Hydrothermal synthesis and characterization of a two-dimensional nickel(II) complex containing benzenhexacarboxylic acid (mellitic acid), *Inorganica Chimica Acta*, 332, 176–180.
- Lalena J. N., Cleary D. A., Carpenter E., Dean N., 1993. *Inorganic Materials Synthesis And Fabrication*, Kindle Book, New Jersey.

- Latroche M., Surble S., Serre C., Mellot-Draznieks C., Llewellyn P. L., Lee J. H., Chang J. S., Jung S. H., Ferey G., 2006. Hydrogen Storage in the Giant-Pore Metal–Organic Frameworks MIL-100 and MIL-101, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 45, 48, 8227–8231.
- Lattina W. C., Utgikar V. P., 2007. Transition to hydrogen economy in the United States: A 2006 status report, *International Journal of Hydrogen Energy*, 32, 3230–3237.
- Lee Y. R., Kim J., Ahn W. S., 2013. Synthesis of metal-organic frameworks: A mini review, *Korean J. Chem. Eng.*, 30, 9, 1667-1680.
- Legendziewicz J., Gawryszewska P., Cybinska J., Oremek G., 2004. Spectroscopy, magnetism and non-radiative processes in heteronuclear Cu:Pr squarate; $[\text{Pr}_2\text{Cu}(\text{C}_4\text{O}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_{16}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, *Journal of Alloys and Compounds*, 380, 389–395.
- LeGuet T., Mautner F. A., Demeshko S., Meyer F., Perkins R. S., Massoud S. S., 2009. A novel 1-D coordination Cu(II) polymer with alternating $\mu_{1,3}$ -squarato and binucleating polypyridylamine bridges, *Inorganic Chemistry Communications*, 12, 321–324.
- Leung W. B., March N. H., Motz H., 1976. Primitive Phase Diagramm for Hydrogen, *Physics Letters A*, 56, 6, 425-426.
- Levin D. B., Pitt L., Love M., 2004. Biohydrogen Production: Prospects and Limitations to Practical Application, *International Journal of Hydrogen Energy*, 29, 173-185.
- Lewars E., 2003. *Computational Chemistry: Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics*, First Edition, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.
- Li H., Eddaoudi M., O'Keeffe M., Yaghi O. M., 1999. Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework, *Nature*, 402, 276-279.
- Lin X., Jia J., Zhao X., Thomas K. M., Blake A. J., Walker G. S., Champness N. R., Hubberstey P., Schröder M., 2006. High H₂ Adsorption by Coordination-Framework Materials, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 45, 7358–7364.
- Lin X. M., Chen L., Fang H. C., Zhou Z. Y., Zhou X. X., Chen J. Q., Xu A. W., Cai Y. P., 2009. Construction of three one-dimensional zinc(II) complexes containing pyrazine-2,3-dicarboxylic acid, *Inorganica Chimica Acta*, 362, 2619–2626.
- Liu Y. Y., Zhu G. S., Fan G. Z., Qiu S. L., 2007. A new two-dimensional Cd(II) coordination polymer constructed by pyrazine-2,3-dicarboxylate, *Acta Crystallographica*, C63, m159-m160.
- Lochan R. C., Head-Gordon M., 2006. Computational studies of molecular hydrogen binding affinities: The role of dispersion forces, electrostatics, and orbital interactions, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 8, 1357-1370.
- Lovell A., 2007. Tuneable graphite intercalates for hydrogen storage, PhD Thesis, Condensed Matter and Materials Physics Department of Physics and Astronomy University College, London, England.
- Lowell S., Shields J. E., 1984. *Powder Surface Area and Porosity*, Second Edition, Chapman and Hall, London.

- Lu W., Wei Z., Gu Z. Y., Liu T. F., Park J., Park J., Tian J., Zhang M., Zhang Q., Gentle T., Bosch M., Zhou H. C., 2014. Tuning the structure and function of metal–organic frameworks via linker design, *Chem. Soc. Rev.*, 43, 5561–5593.
- Ma Y., He Y. K., Zhang L. T., Gao J. Q., Han Z. B., 2008. Synthesis and Structure of a New Coordination Polymer $[\text{Cd}(\text{pzdc})(\text{bpy})]_n$ (H_2pzdc =Pyrazine-2,3-dicarboxylic Acid, bpy =2,2'-Bipyridine), *J. Chem. Crystallogr.*, 38, 267–271.
- Manna S. C., Zangrando E., Ribas J., Chaudhuri N. R., 2005. Squarato-bridged polymeric networks of iron(II) with N-donor coligands: Syntheses, crystal structures and magnetic properties, *Inorganica Chimica Acta*, 358, 4497–4504.
- Mason T. J., Peters D., 2002. *Practical Sonochemistry, Power Ultrasound Uses and Applications*, Horwood Publishing, Chichester, UK.
- Massoud S. S., Mautner F. A., Vicente R., Louka F. R., 2008a. μ -1,3- (trans) and μ -1,2- (cis) Bonding in Squarato-Bridged Dinuclear Copper(II) and Nickel(II) Complexes Derived from Polypyridyl Amines, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 3709–3717.
- Massoud S. S., Mautner F. A., Vicente R., Dickens J. S., 2008b. Squarato-metal(II) complexes. 1: Structural and magnetic characterization of squarato-bridged dinuclear nickel(II) and copper(II) complexes, *Inorganica Chimica Acta*, 361, 299–308.
- McNeely J., Cage B., 2012. DFT-BS examination of exchange coupling in chromium(III) dimers containing the $\mu_{1,2}$ -squarato bridge, *Inorganica Chimica Acta*, 384, 189–196.
- Miller G. Q., Penner D. W., 2004. Possibilities and Challenges for a Transition to a Hydrogen Economy, *Technical Program*, Pisa, Italy, 16-19 May.
- Mojumdar S. C., Lebruskova K., Valigura D., 2003. Thermal Stability and Spectral Properties of Pyrazine-2,3-dicarboxylatocopper(II) Complexes with Ronicol, *Chem. Pap.*, 57, 4, 245-249.
- Momirlan M., Veziroğlu, T. N., 2005. The properties of hydrogen as fuel tomorrow in sustainable energy system for a cleaner planet, *International Journal of Hydrogen Energy*, 30, 7, 795–802.
- Mondloch J. E., Karagiari O., Farha O. K., Hupp J. T., 2013. Activation of metal–organic framework materials, *Cryst. Eng. Comm.*, 15, 9258-9264.
- Mori D., Hirose K., 2009. Recent challenges of hydrogen storage technologies for fuel cell vehicles, *International Journal of Hydrogen Energy*, 34, 4569-4574.
- Moulton B., Zaworotko M. J., 2001. From Molecules to Crystal Engineering: Supramolecular Isomerism and Polymorphism in Network Solids, *Chem. Rev.*, 101, 1629–1658.
- Murray L. J., Dinca M., Long J. R., 2009. Hydrogen storage in metal–organic frameworks, *Chem. Soc. Rev.*, 38, 1294–1314.
- Musgrave T. R., Mattson C. E., 1968. Coordination Chemistry of 4,4'-Bipyridine, *Inorg. Chem.*, 7, 1433–1436.
- Müller U., Pütter H., Hesse M., Wessel H., Schubert M., Huff J., Guzman M., 2005. Method for Electrochemical Production of a Crystalline Porous Metal Organic Skeleton Material, *PCT Patent*, WO/2005/049892.

- Müller U., Schubert M., Teich F., Putter H., Schierle-Arndt K., Pastre J., 2006. Metal–Organic Frameworks—Prospective Industrial Applications, *J. Mater. Chem.*, 16, 626-636.
- Nakamoto K., 1997. *Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds*, Fifth Edition, Wiley Interscience, New York.
- Nguyen M. C., Lee H., Ihm J., 2008. Hydrogen storage using functionalized saturated hydrocarbons, *Solid State Communications*, 147, 419–422.
- Nikitin A., Li X., Zhang Z., Ogasawara H., Dai H., Nilsson A., 2008. Hydrogen Storage in Carbon Nanotubes through the Formation of Stable C-H Bonds, *Nano Lett.*, 8, 162-167.
- O'Brien C. J., Hochgreb S., 1997. Thermodynamic Analysis of Fuel Processing, *Western States Meeting of the Combustion Institute*, Livermore, CA, 14-15 April.
- Ockwig N. W., Delgado-Friedrichs O., O'keeffe M., Yaghi O. M., 2005. Reticular Chemistry: Occurrence and Taxonomy of Nets and Grammar for the Design of Frameworks, *Acc. Chem. Res.*, 38, 176–182.
- Okubo T., Kondo M., Kitagawa S., 1997. Synthesis, Structure, and Magnetic Properties of One-Dimensional Copper(II) Coordination Polymer, $\{[\text{Cu}(\text{pyrazine-2,3-dicarboxylate})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$, *Synthetic Metals*, 85, 1661-1662.
- Orimo S., Fujii H., 2001. Materials science of Mg-Ni-based new hydrides, *Appl. Phys. A*, 72, 167–186.
- Orimo S., Nakamori Y., Eliseo J. R., Züttel A., Jensen C. M., 2007. Complex hydrides for hydrogen storage, *Chem. Rev.*, 107, 4111–4132.
- Ölmez H., Yılmaz V. T., 2008. *Anorganik Kimya, Temel Kavramlar*, 4. Basım, Marmara Kitap Merkezi, Bursa.
- Park H. J., Lim D. W., Yang W. S., Oh T. R., Suh M. P., 2011. A Highly Porous Metal–Organic Framework: Structural Transformations of a Guest-Free MOF Depending on Activation Method and Temperature, *Chem. Eur. J.*, 17, 7251–7260.
- Parnham E. R., Morris R. E., 2007. Ionothermal Synthesis of Zeolites, Metal–Organic Frameworks, and Inorganic–Organic Hybrids, *Acc. Chem. Res.*, 40, 1005–1013.
- Peard W. J., Pflaum R. T., 1958. Interaction of Metal Ions with Heterocyclic Amines. Silver(I) Complexes, *J. Am. Chem. Soc.*, 80, 1593–1596.
- Pettinari C., Marchetti F., Cingolani A., Troyanov S. I., Drozdov A., 1998. Ligation properties of N-substituted imidazoles: synthesis, spectroscopic and structural investigation and behaviour in solution of zinc(II) and cadmium(II) complexes, *Polyhedron*, 17, 10, 1677-1691.
- Pichon A., Lazuen-Garay A., James S. L., 2006. Solvent-free synthesis of a microporous metal–organic framework, *CrystEngComm*, 8, 211-214.
- Pimentel D., Herz M., Glickstein M., Zimmerman M., Allen R., Becker K., Evans J., Hussain B., Sarsfeld R., Grosfeld A., Seidel T., 2002. Renewable Energy: Current and Potential Issues, *BioScience*, 52, 12, 1111-1120.

- Prince R. C., Kheshgi H. S., 2005. The Photobiological Production of Hydrogen: Potential Efficiency and Effectiveness as a Renewable Fuel, *Critical Reviews in Microbiology*, 31, 19–31.
- Reilly J. J., 1979. Metal Hydride Technology, *Zeitschrift fur Physikalische Chemie Neue Folge*, 117, 155–184.
- Robin A. Y., Fromm K. M., 2006. Coordination polymer networks with O- and N-donors: What they are, why and how they are made, *Coordination Chemistry Reviews*, 250, 2127–2157.
- Rosi N. L., Eddaoudi M., Kim J., O’keeffe M., Yaghi O. M., 2002. Infinite Secondary Building Units and Forbidden Catenation in Metal-Organic Frameworks, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 41, 284-287.
- Rouquerol F., Rouquerol J., Sing K., 1999. *Adsorption by Powders and Porous Solids Principles, Methodology and Applications*, Academic Press, London, UK.
- Rowsell J. L. C., Millward A. R., Park K. S., Yaghi O. M., 2004. Hydrogen Sorption in Functionalized Metal-Organic Frameworks, *J. Am. Chem. Soc.*, 126, 5666-5667.
- Rowsell J. L. C., Eckert J., Yaghi O. M., 2005. Characterization of H₂ Binding Sites in Prototypical Metal–Organic Frameworks by Inelastic Neutron Scattering, *J. Am. Chem. Soc.*, 127, 14904-14910.
- Rowsell J. L. C., Yaghi O. M., 2005. Strategies for Hydrogen Storage in Metal–Organic Frameworks, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 44, 4670–4679.
- Ruthven D. M., 1984. *Principles of Adsorption & Adsorption Processes*, John Wiley & Sons, New York.
- Sakintuna B., Lamari-Darkrim F., Hircher M., 2007. Metal hydride materials for solid hydrogen storage: A review, *International Journal of Hydrogen Energy*, 32, 1121–1140.
- Sarikaya Y., 2000. *Fizikokimya*, 3. Baskı, Gazi Kitabevi, Ankara.
- Sato K., Seio K., Sekine M., 2001. Synthesis and properties of a new oligonucleotide analogue containing an internucleotide squaryl amide linkage, *Nucleic Acids Research Supplement*, 1, 121-122.
- Satsangi V. R., Shrivastav R., Dass S. 2012. Nanostructured bilayered thin films in photoelectrochemical water splitting- A review, *International Journal of Hydrogen Energy*, 37, 24, 18713-18730.
- Schlapbach L., Züttel A., 2001. Hydrogen-storage materials for mobile applications, *Nature*, 414, 353-358.
- Schlesingher H. I., Brown E., Finholjtam E., Gilbreathh E. S. R., Hoekstra E., Hyde E., 1953. Sodium borohydride, its hydrolysis and its use as a reducing agent and in the generation of hydrogen, *J. Am. Chem. Soc.*, 75, 215–219.
- Schüth F., Bogdanovic B., Felderhoff M., 2004. Light metal hydrides and complex hydrides for hydrogen storage, *Chem. Commun.*, 2249-2258.
- Shaabani A., Rahmati A., Farhangi E., Badri Z., 2007. Silica sulfuric acid promoted the one-pot synthesis of trisubstituted imidazoles under conventional heating conditions or using microwave irradiation, *Catalysis Communications*, 8, 1149-1152.

- Shekhah O., Wang H., Kowarik S., Schreiber F., Paulus M., Tolan M., Sternemann C., Evers F., Zacher D., Fischer R. A., Wöll C., 2007. Step-by-Step Route for the Synthesis of Metal-Organic Frameworks, *J. Am. Chem. Soc.*, 129, 15118-15119.
- Sheldrick G. M., 1997. *Shelxl-97*, University of Göttingen, Germany.
- Sheldrick G. M., 2008. A short history of SHELX, *Acta Cryst.*, A64, 112-122.
- Soto L., Ruiz N., Nunez H., Server-Carrio J., Escriva E., Sancho A., Garcia-Lozano J., 2006. Structure, spectroscopic and magnetic properties of a novel 1-D coordination copper(II) polymer containing BIMAM ligand [BIMAM = bis(imidazol-2-yl)methylaminomethane] and μ -1,3 squarato bridges, *Inorganica Chimica Acta*, 359, 3221-3228.
- Stalikas C. D., Pappas A. C., Karayannis M. I., Veltsistas P. G., 2003. Simple and Selective Spectrophotometric Method for the Determination of Iron (III) and Total Iron Content, Based on the Reaction of Fe(III) with 1,2-Dihydroxy-3,4-Diketocyclo-Butene (Squaric Acid), *Microchim. Acta*, 142, 43-48.
- Stock N., Biswas S., 2012. Synthesis of Metal-Organic Frameworks (MOFs): Routes to Various MOF Topologies, Morphologies And Composites, *Chem. Rev.*, 112, 933-969.
- Streitwieser A., Heathcock C. H., 1985. *Introduction to Organic Chemistry*, Third Edition, Macmillan Publishing Company, New York.
- Suh M. P., Park H. J., Prasad T. K., Lim D. W., 2012. Hydrogen Storage in Metal-Organic Frameworks, *Chem. Rev.*, 112, 782-835.
- Surya V. J., Iyakutti K., Venkataramanan N., Mizuseki H., Kawazoe Y., 2010. The role of Li and Ni metals in the adsorbate complex and their effect on the hydrogen storage capacity of single walled carbon nanotubes coated with metal hydrides, LiH and NiH₂, *International Journal of Hydrogen Energy*, 35, 2368-2376.
- Suzuki M., Yokoyama N., Kimura M., Hanabusa K., Shirai H., 1999. NMF effect on photosensitized charge separation using partially quaternized poly(1-vinylimidazole)-bound ruthenium(II) complexes, *Reactive & Functional Polymers*, 40, 241-248.
- Taljan G., Fowler M., Canizares C., Verbic G., 2008. Hydrogen storage for mixed wind-nuclear power plants in the context of a hydrogen economy, *International Journal of Hydrogen Energy*, 33, 4463-4475.
- Tang Q., Zhang, C. J., Zhang, C. H., Wang, H. Y., Chen, Y. G., Liu, S. X., 2012. Two sandwich-type compounds from Keggin polyoxometalate, d¹⁰ metals and the product of in situ catalyzed decarboxylation of pyrazine-2,3-dicarboxylic acid, *Inorganic Chemistry Communications*, 15, 238-242.
- Taşcıoğlu S., Aydın A., Yalçın B., Kakı E., Andaç Ö., Büyükgüngör O., Koşar B., 2011. Synthesis and characterization of Cu(II) complexes of pyrazine-2,3-dicarboxylic acid, *Polyhedron*, 30, 2171-2180.
- Tedesco P. H., Walton H. F., 1969. Metal Complexes of 'Squaric Acid' (Diketocyclobutenediol) in Aqueous Solution, *Inorganic Chemistry*, 8, 4, 932-937.

- Timpe R. C., Hauserman W. B., Kulas R. W., Young B. C., 1996. Hydrogen Production from Fossil Fuels and Other Regionally Available Feedstocks, *11th World Hydrogen Energy Conference*, Stuttgart, Germany, 23-28 June, 489-498.
- Tombul M., Güven K., Svoboda I., 2008. Poly[*diaqua*(μ_2 -3-carboxypyrazine-2-carboxylato)(μ_2 -pyrazine-2,3-dicarboxylic acid)potassium(I)], *Acta Cryst.*, E64, m246–m247.
- Tomoya T., Yoshigo S., Toshihiko H., Naotsugu I., 2005. Hydrogen solubility in a chemical hydrogen storage medium, aromatic hydrocarbon, cyclic hydrocarbon, and their mixture for fuel cell systems, *Fluid Phase Equilibria*, 228–229, 499–503.
- Tranchemontagne D. J., Hunt J. R., Yaghi O. M., 2008. Room temperature synthesis of metal-organic frameworks: MOF-5, MOF-74, MOF-177, MOF-199, and IRMOF-0, *Tetrahedron*, 64, 8553–8557.
- Uçar İ., Bulut A., Büyükgüngör O., Karadağ A., 2006. Dinuclear cobalt and manganese squarate complexes with bidentate N donor ligand: syntheses, crystal structures, spectroscopic, thermal and voltammetric studies, *Transition Metal Chemistry*, 31, 1057–1065.
- URL-1: http://www.fuelcelltoday.com/media/1871508/water_electrolysis___renewable_energy_systems.pdf, (Ziyaret tarihi: 31 Ağustos 2013).
- URL-2: http://www.eie.gov.tr/teknoloji/h_depolanmasi.aspx, (Ziyaret tarihi: 18 Ekim 2013).
- URL-3: https://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/pdfs/best_practices_hydrogen_storage_section_6.pdf, (Ziyaret tarihi: 4 Şubat 2013).
- URL-4: http://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/9013_energy_requirements_for_hydrogen_gas_compression.pdf, (Ziyaret tarihi: 11 Ağustos 2013).
- URL-5: http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/storage/pdfs/targets_onboard_hydro_storage.pdf, (Ziyaret tarihi: 11 Ağustos 2013).
- URL-6: http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/tech_validation/pdfs/fcm01r0.pdf, (Ziyaret tarihi: 11 Ağustos 2013).
- URL-7: <http://ntl.bts.gov/lib/12000/12200/12207/index.html>, (Ziyaret tarihi: 13 Eylül 2014).
- URL-8: <http://www.freepatentsonline.com/7214439.pdf>, (Ziyaret tarihi: 18 Ekim 2013).
- URL-9: <http://boren.gov.tr/>, (Ziyaret tarihi: 18 Ekim 2013).
- URL-10: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/123447?lang=en®ion=TR>, (Ziyaret tarihi: 15 Ağustos 2012).
- URL-11: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/235466?lang=en®ion=TR>, (Ziyaret tarihi: 19 Ekim 2013).
- URL-12: http://www.gaussian.com/g_tech/g_ur/m_basis_sets.htm, (Ziyaret tarihi: 26 Temmuz 2014).
- Venkatesan S., Begum K. M. S., 2009. Emulsion liquid membrane pertraction of imidazole from dilute aqueous solutions by Aliquat-336 mobile carrier, *Desalination*, 236, 65-77.

- Vicente R., Cano J., Ruiz E., Massoud S. S., Mautner F. A., 2008. Squarato-Metal(II) Complexes. 2. Unusual Bonding Mode for a Squarato-Bridged Trinuclear Copper(II) Complex, *Inorg. Chem.*, 47, 4648-4655.
- Wang C. C., Yang C. H., Tseng S. M., Lee G. H., Sheu H. S., Phyu K., 2004. A new moisture-sensitive metal-coordination solids $\{[\text{Cd}(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_\infty$ (bipy=4,4'-bipyridine), *Inorganica Chimica Acta*, 357, 3759–3764.
- Wang M., Wang Z., Gong X., Guo Z., 2014. The intensification technologies to water electrolysis for hydrogen production – A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 29, 573-588.
- Wang L., Yang R. T., 2008. New sorbents for hydrogen storage by hydrogen spillover – A review, *Energy Environ. Sci.*, 1, 268–279.
- Wang Z., Cohen S. M., 2008. Tandem Modification of Metal–Organic Frameworks by a Postsynthetic Approach, *Angew. Chem.*, 120, 4777–4780.
- Weinberger B., Lamari F. D., 2009. High pressure cryo-storage of hydrogen by adsorption at 77 K and up to 50 MPa, *International Journal of Hydrogen Energy*, 34, 3058–3064.
- Weitkamp J., Fritz M., Ernst S., 1995. Zeolites as media for hydrogen storage, *International Journal of Hydrogen Energy*, 20, 967-970.
- West R., Powell D. L., 1963. New Aromatic Anions. III. Molecular Orbital Calculations on Oxygenated Anions, *J. Am. Chem. Soc.*, 85, 17, 2577–2579.
- West R., 1980. *Oxocarbons*, Academic Press, London.
- Wolf J., 2002. Liquid-Hydrogen Technology for Vehicles, *MRS Bulletin*, 684-687.
- Wong-Foy A. G., Matzger A. J., Yaghi O. M., 2006. Exceptional H₂ Saturation Uptake in Microporous Metal-Organic Frameworks, *J. Am. Chem. Soc.*, 128, 3494-3495.
- Yaghi O. M., Li H., 1995. Hydrothermal Synthesis of a Metal-Organic Framework Containing Large Rectangular Channels, *J. Am. Chem. Soc.*, 117, 41, 10401–10402.
- Yaghi O. M., Li H., Davis C., Richardson D., Groy T. L., 1998. Synthetic Strategies, Structure Patterns, and Emerging Properties in the Chemistry of Modular Porous Solids, *Acc. Chem. Res.*, 31, 474–484.
- Yaghi O. M., O’Keeffe M., Ockwig N. W., Chae H. K., Eddaoudi M., Kim J., 2003. Reticular Synthesis and the Design of New Materials, *Nature*, 423, 705-714.
- Yaghi O. M., Li Q., 2009. Reticular Chemistry and Metal-Organic Frameworks for Clean Energy, *MRS Bulletin*, 34, 682-690.
- Yang J., Sudik A., Wolverton C., Siegel D. J., 2010. High capacity hydrogen storage materials: attributes for automotive applications and techniques for materials discovery, *Chem. Soc. Rev.*, 39, 656–675.
- Ye B. H., Tong M. L., Chen X. M., 2005. Metal-organic molecular architectures with 2,2-bipyridyl-like and carboxylate ligands, *Coordination Chemistry Reviews*, 249, 545–565.

- Yeşilel O. Z., Ölmez H., 2007. Syntheses and spectrothermal studies of triethanolamine complexes of Co(II), Ni(II), Cu(II) and Cd(II) squarates, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 89, 1, 261–265.
- Yeşilel O. Z., Mutlu A., Büyükgüngör O., 2008a. A new coordination mode of pyrazine-2,3-dicarboxylic acid and its first monodentate complexes: Syntheses, spectral, thermal and structural characterization of $[\text{Cu}(\text{pzdca})(\text{H}_2\text{O})(\text{en})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ and $[\text{Cu}(\text{pzdca})(\text{H}_2\text{O})(\text{dmpen})_2]$, *Polyhedron*, 27, 2471–2477.
- Yeşilel O. Z., Mutlu A., Büyükgüngör O., 2008b. Syntheses, spectral, thermal and structural characterization of copper(II) complexes of 2,3-pyrazinedicarboxylate with N, N'-dimethylethylenediamine and 1,10-phenanthroline, *Journal of Coordination Chemistry*, 61, 20, 3267–3275.
- Yeşilel O. Z., Mutlu A., Büyükgüngör O., 2009. Novel dinuclear and polynuclear copper(II)-pyrazine-2,3-dicarboxylate supramolecular complexes with 1,3-propanediamine, N,N,N',N'-tetramethylethylenediamine and 2,2'-bipyridine, *Polyhedron*, 28, 437–444.
- Yeşilel O. Z., Günay G., Mutlu A., Ölmez H., Büyükgüngör O., 2010a. Linkage isomerism for 4-methylimidazole and a new coordination mode of pyrazine-2,3-dicarboxylate ligand in $\{[\text{Cd}(\text{pzdc})(4\text{-mim})(5\text{-mim})_2]\cdot\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}\}_n$ coordination polymer, *Inorganic Chemistry Communications*, 13, 1173–1177.
- Yeşilel O. Z., Mutlu A., Darcan C., Büyükgüngör O., 2010b. Syntheses, structural characterization and antimicrobial activities of novel cobalt-pyrazine-2,3-dicarboxylate complexes with N-donor ligands, *Journal of Molecular Structure*, 964, 39–46.
- Yin H. D., Li F. H., Wang C. H., 2007. Syntheses, characterization and crystal structure of diorganotin and triorganotin heterocyclicdicarboxylates with monomeric, 2D network and 3D framework structures, *Inorganica Chimica Acta*, 360, 2797-2808.
- Young D. C., 2001. *Computational Chemistry: A Practical Guide for Applying Techniques to Real-World Problems*, John Wiley & Sons, New York.
- Yuan W., Lazuen-Garay A., Pichon A., Clowes R., Wood C. D., Cooper A. I., James S. L., 2010a. Study of the mechanochemical formation and resulting properties of an archetypal MOF: $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ (BTC=1,3,5-benzenetricarboxylate), *CrystEngComm*, 12, 4063-4065.
- Yuan W., Friscic T., Apperley D., James S. L., 2010b. High Reactivity of Metal–Organic Frameworks under Grinding Conditions: Parallels with Organic Molecular Materials, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 49, 3916-3919.
- Zhang J., Fisher T. S., Ramachandran P. V., Gore J. P., Mudawar I., 2005. A Review of Heat Transfer Issues in Hydrogen Storage Technologies, *Journal of Heat Transfer*, 127, 1391-1398.
- Zhang J., Zheng Y., Gore J. P., Fisher T. S., 2007. 1 kWe sodium borohydride hydrogen generation system Part I: Experimental study, *Journal of Power Sources*, 165, 844–853.
- Zhang Y., Book D., 2013. Hydrogen storage properties of ball-milled graphite with 0.5 wt %Fe, *Int. J. Energy Res.*, 37, 720–725.

- Zhang Z. H., Yang H. L., Tang Y., Ma Z. H., Zhu Z. A., 2004. The effect of small ions on transition metal complex configurations. Synthesis, crystal structures and properties of two new copper(II) complexes containing a tripodal ligand, *Transition Metal Chemistry*, 29, 590–595.
- Zheng X. J., Jin L. P., Lu S. Z., 2002. Hydrothermal syntheses, structures, and properties of first examples of lanthanide(III) 2,3-pyrazinedicarboxylates with three-dimensional framework, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 3356–3363.
- Zhou W., Yildırım T., 2008. Nature and tunability of enhanced hydrogen binding in metal-organic frameworks with exposed transition metal sites, *J. Phys. Chem. C*, 112, 8132–8135.
- Zhu J., Li R., Niu W., Wu Y., Gou X., 2013. Fast hydrogen generation from NaBH₄ hydrolysis catalyzed by carbon aerogels supported cobalt nanoparticles, *International Journal of Hydrogen Energy*, 38, 10864–10870.
- Zidan R., Rao A. M., Au M., 2003. Doped Carbon Nanotubes for Hydrogen Storage, *Hydrogen, Fuel Cells, and Infrastructure Technologies*, FY 2003 Progress Report, Savannah River Technology Center, Aiken.
- Züttel A., 2003. Materials for hydrogen storage, *Materials Today*, 6, 9, 24–33.
- Züttel A., Rentsch S., Fischer P., Wenger P., Sudan P., Mauron P., Emmenegger C., 2003. Hydrogen storage properties of LiBH₄, *Journal of Alloys Compounds*, 356–357, 515–520.
- Züttel A., 2004. Hydrogen storage methods, *Naturwissenschaften*, 91, 157–172.
- Züttel A., Borgschulte A., Schlapbach L., 2008. *Hydrogen as a Future Energy Carrier*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, Germany.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Hakan Yılmaz

Doğum Yeri : Rize

Doğum Tarihi : 11.11.1980

Medeni Hali : Bekar

Yabancı Dil : İngilizce

Adres : Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü

Atakum/Samsun

E-Posta : hakan.yilmaz@omu.edu.tr

Lisans : Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü

Yüksek Lisans: Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Doktora : Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Çalıştığı Kurum : Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı - Araştırma Görevlisi