

T.C.
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



GEÇİŞ METAL-2-AMİNOTEREFİTALİK ASİT VE 5-AMİNOİZOFİTALİK ASİT
KOORDİNASYON POLİMERLERİNİN SENTEZİ, YAPISI, SPEKTROSKOPİK VE
TERMİK ÖZELLİKLERİ;
YÜZEY ALANI KARAKTERİZASYON ÇALIŞMALARI

GÜLNUR ERDOĞMUŞ

DOKTORA TEZİ

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

DOKTORA TEZİ

**GEÇİŞ METAL-2-AMİNOTEREFİTALİK ASİT VE 5-AMİNOİZOFİTALİK
ASİT KOORDİNASYON POLİMERLERİNİN SENTEZİ, YAPISI
SPEKTROSKOPİK VE TERMİK ÖZELLİKLERİ;
YÜZEY ALANI KARAKTERİZASYON ÇALIŞMALARI**

GÜLNUR ERDOĞMUŞ

KİMYA ANABİLİM DALI

SAMSUN 2020

Her hakkı saklıdır

TEZ ONAYI

Glnur ERDOĞMUŞ tarafından hazırlanan ‘‘Geçiş metal-2-aminotereftalik asit ve 5-aminoizofitalik asit koordinasyon polimerlerinin sentezi, yapısı, spektroskopik ve termik özellikleri; yüzey alanı karakterizasyon çalışmaları’’ adlı tez çalışması 06/02/2020 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda **Doktora Tezi** olarak kabul edilmiştir.

Danışman Prof. Dr. Zerrin HEREN
Kimya Anabilim Dalı



Jüri yeleri

Baőkan Prof. Dr. Hasan İÇBUDAK
Ondokuz Mayıs Üniversitesi
Kimya Anabilim Dalı



ye Prof. Dr. Canan KAZAK
Ondokuz Mayıs Üniversitesi
Fizik Anabilim Dalı



ye Doç. Dr.Serkan DEMİR
Giresun Üniversitesi
Endüstri Müh. Anabilim Dalı



ye Dr. Öğr.yesi Serkan GÜNEY
Ordu Üniversitesi
Kimya ve Kimyasal İőleme
Teknolojileri Bölümü



Yukarıdaki sonucu onaylarım. .../.../2020

Prof. Dr. Bahtiyar ÖZTÜRK
Enstitü Müdürü

ETİK BEYAN

Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez içindeki bütün bilgilerin doğru ve tam olduğunu, bilgilerin üretilmesi aşamasında bilimsel etiğe uygun davrandığımı, yararlandığım bütün kaynakları atıf yaparak belirttiğimi beyan ederim.

06/02/2020

.....

Gölnur ERDOĞMUŞ

ÖZET

Doktora Tezi

GEÇİŞ METAL-2-AMİNOTEREFİTALİK ASİT VE 5-AMİNOİZOFİTALİK ASİT KOORDİNASYON POLİMERLERİNİN SENTEZİ, YAPISI SPEKTROSKOPİK VE TERMİK ÖZELLİKLERİ; YÜZEY ALANI KARAKTERİZASYON ÇALIŞMALARI

Gülnur ERDOĞMUŞ

Ondokuz Mayıs Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Zerrin HEREN

Bu çalışmada, 2-aminoterefitalik asit ve 5-aminoizofitalik asidin, piridin, 3-pikolin ve 1,10-fenantrolin ile karışık ligantlı $\{[Mn(\mu_4-atp)(3-pic)_2].0.5atp.(H_2O)]_n$, $[Co(\mu_2-atp)(3-pic)_2(H_2O)_2]_n$, $[Ni(Hatp)_2(3-pic)_2].3H_2O$, $\{[Mn_2(\mu_4-atp)_2(py)_2(H_2O)_2].py\}_n$, $\{[Mn(\mu_4-aip)(H_2O)].(H_2O)_2\}_n$, $[Co(\mu_2-aip)(3-pic)_2(H_2O)_2]_n$, $[Cu(\mu_3-aip)(3-pic)_2]_n$, $[Co(aip)(phen)(H_2O)_2]$, $[Ni(aip)(phen)(H_2O)_2]$, $[Cu(aip)(phen)(H_2O)_3].2H_2O$ kompleksleri sentezlendi. Bu komplekslerin bileşimleri elementel analiz ölçümleriyle; manyetik özellikleri manyetik duyarlık çalışmalarıyla, spektroskopik özellikleri IR ve UV-Vis teknikleriyle; yapıları X-ışınları tek kristal kırınım tekniği ile aydınlatıldı. Komplekslerin termik davranışları ise eşzamanlı TG, DTG ve DTA teknikleri ile incelendi. Yüzey alanı ve gözenek karakterizasyon çalışmaları ile komplekslerin yüzey alanları ve gözenek boyut dağılımları belirlendi.

FT-IR çalışmalarında, 2-aminoterefitalik asit ve 5-aminoizofitalik asidin tüm komplekslerdeki karakteristik titreşim frekansları belirlendi. Komplekslerin ve ligantların (2-aminoterefitalik asit ve 5-aminoizofitalik asit) FT-IR spektrumları karşılaştırıldı. Bu ligantların asimetrik ve simetrik COO^- gerilme titreşim frekansları arasındaki farkları metale bağlanma şekillerini açıklamada kullanıldı.

X-ışını kırınım çalışmalarında, 2-aminoterefitalik asit ve 5-aminoizofitalik asidin metale köprü veya şelat yaparak 1D ve 2D koordinasyon polimerlerini oluşturduğu belirlendi. Sentezlenen komplekslerden $[Cu(aip)(3-pic)_2]$ yapısının molekül geometrisinin karepiramit, diğerlerinin ise oktahedral olduğu tespit edildi.

Komplekslerin termik özellikleri, eşzamanlı TG, DTG ve DTA teknikleri ile incelendi. Yapısında akua ligantı ve hidrat suyu içeren komplekslerde ilk aşamada deakuasyon gerçekleştiği gözlemlendi. Takip eden basamaklarda sırası ile nötral ligantların (py, 3-pic, phen) uzaklaştığı ve atp, aip ligantlarının bozunmasıyla karşılık gelen metal oksitlerin oluştuğu belirlendi.

Şubat 2020, 166 sayfa

Anahtar Kelimeler: 2-aminoterefitalik asit, 5-aminoizofitalik asit, piridin, 3-pikolin, 1,10-fenantrolin, termik analiz, X-ışınları tek kristal kırınımı

ABSTRACT

Doctoral Dissertation

THE SYNTHESIS OF TRANSITION METAL-2-AMINOTEREPHTHALIC ACID AND 5-AMINOISOPHTHALIC ACID COORDINATION POLYMERS, STRUCTURE, SPECTROSCOPIC AND THERMAL PROPERTIES; SURFACE CHARACTERIZATION STUDIES

Gölnur ERDOĐMUĐ

Ondokuz Mayıs University
Graduate School of Sciences
Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Zerrin HEREN

In this study, new $\{[\text{Mn}(\mu_4\text{-atp})(3\text{-pic})_2].0.5\text{atp}(\text{H}_2\text{O})\}_n$, $[\text{Co}(\mu_2\text{-atp})(3\text{-pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$, $[\text{Ni}(\text{Hatp})_2(3\text{-pic})_2].3\text{H}_2\text{O}$, $\{[\text{Mn}_2(\mu_4\text{-atp})_2(\text{py})_2(\text{H}_2\text{O})_2].\text{py}\}_n$, $\{[\text{Mn}(\mu_4\text{-aip})(\text{H}_2\text{O})].(\text{H}_2\text{O})_2\}_n$, $[\text{Co}(\mu_2\text{-aip})(3\text{-pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, $[\text{Cu}(\mu_3\text{-aip})(3\text{-pic})_2]_n$, $[\text{Co}(\text{aip})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_2]$, $[\text{Ni}(\text{aip})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_2]$, $[\text{Cu}(\text{aip})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_3].2\text{H}_2\text{O}$ mixed ligand 2-aminoterephthalic acid and 5-aminoisophthalic acid complexes with pyridine, 3-picoline and 1,10-phenanthroline were synthesized. The structural and spectroscopic properties of the complexes were investigated by elemental analysis, magnetic measurements, FT-IR, UV-Vis techniques and single crystal X-ray diffraction technique. Thermal behaviours of the complexes were studied by combined thermal analysis techniques (TG, DTG, and DTA). Surface area and pore characterization studies revealed surface area and pore size distributions of complexes.

In the FT-IR spectroscopy studies, the characteristic vibrational frequencies of 2-aminoterephthalic acid and 5-aminoisophthalic acid in the complexes were determined. The FT-IR spectra of the complexes were compared with the free ligands (2-aminoterephthalic acid and 5-aminoisophthalic acid). The differences between the asymmetric and symmetric COO^- stretching vibration frequencies of these ligands are used to describe the manner in which they attach to the metal.

In X-ray diffraction studies, mainly ligand behaviour of 2-aminoterephthalic acid and 5-aminoisophthalic acid in the compounds and the role of crystal packing and formation of supramolecular structure have been mentioned. H_2atp and H_2aip ligands exhibit bridging and chelating coordination modes and create 1D and 2D coordination polymers. Also, the synthesized complexes are octahedral, the $[\text{Cu}(\text{aip})(3\text{-pic})_2]$ complex exhibits square pyramidal geometry.

The thermal behaviours of these complexes were investigated by simultaneous TG, DTG and DTA techniques. Thermal analysis studies show that the first decomposition stages correspond to dehydration and then the ligands are partially or completely decomposed. This stage is followed by the exothermal burn of the remained organic residue. The final decomposition products correspond to the metal oxide.

February 2020, 166 pages

Keywords: 2-aminoterephthalic acid, 5-aminoisophthalic acid, pyridine, 3-picoline, 1,10-phenanthroline, thermal analysis, single crystal XRD method

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Bilgi birikimi, tecrübesi ve hoşgörüsüyle bana her zaman destek olan, yardım ve desteğini esirgemeyen, kendisiyle çalışmaktan onur ve gurur duyduğum çok değerli hocam Sayın Prof. Dr. Zerrin HEREN'e sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Tez izleme süresince öneri ve yardımlarıyla beni yönlendiren değerli hocalarım Prof. Dr. Hasan İÇBUDAK ve Prof. Dr. Canan KAZAK' a

Spektroskopik ve kristalografik verilerin toplanmasında yardımcı olan ve çeşitli konularda bilgilerinden faydalandığım Prof. Dr. Orhan BÜYÜKGÜNGÖR, Prof. Dr. Yıldırım TOPÇU, Prof. Dr. Nazan OCAK, Doç.Dr. Namık ÖZDEMİR, Dr. Öğr. Gör. Hakkı YILDIRIM, Dr. Öğr. Gör. Zeynep DEMİRCİOĞLU, Dr. Öğr. Gör. Seyhan ÖZTÜRK, Öğr. Gör. Hakan BÜLBÜL' e,

Akademik hayatım boyunca yardım ve desteğini her zaman hissettiğim çok değerli hocam Prof. Dr. Fatma AYGÜN' e,

Bugünlere ulaşmamda sonsuz ilgi ve destekleri ile yanımda olan canım annem Mükerrer KIR ve canım babam Ahmet KIR' a,

Doktora eğitimim boyunca ilgi, desteğini esirgemeyen sevgili eşim Seçkin ERDOĞMUŞ' a ve hayatımın anlamları, canım kızım Gül ERDOĞMUŞ VE canım oğlum Poyraz ERDOĞMUŞ'a

Sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bu tez çalışması, PYO.FEN.1904.15.018 nolu Bilimsel Araştırma Projesi olarak Ondokuz Mayıs Üniversitesi tarafından desteklenmiştir.

Şubat 2020, Samsun

Gülnur ERDOĞMUŞ

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

ÖZET	i
ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiii
1. GİRİŞ	1
1.1. Koordinasyon Polimerleri	1
1.1.1. Koordinasyon polimerlerinin sınıflandırılması	2
1.1.2. Koordinasyon polimerlerinde yüzey alanının belirlenmesi (adsorpsiyon ve desorpsiyon)	8
1.1.3. Koordinasyon polimerlerinde adsorpsiyon denklemleri	11
1.1.4. Koordinasyon polimerlerinde gözeneklilik	12
1.2. Çalışmanın Amacı	15
2. KAYNAK ÖZETLERİ	17
2.1. 2-Aminoterefitalik Asit	17
2.1.1. 2-aminoterefitalik asit kompleksleri	19
2.2. 5-aminoizofitalik Asit	26
2.2.1. 5-aminoizofitalik asit kompleksleri	29
2.3. Kullanılan Nötral Ligantlar	41
3. MATERYAL ve YÖNTEM.	43
3.1. Materyal	43
3.2. Yöntemler	43
3.3. Komplekslerin Sentezi	45
3.3.1. M(II)-2-aminoterefitalat komplekslerinin sentezi (M: Mn(II), Co(II), Ni(II))	45
3.3.2. M(II)-5-aminoizofitalat komplekslerinin sentezi (M: Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II))	46
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	48
4.1. Metal-2-Aminoterefitalat Komplekslerine Ait Çalışmalar	48
4.1.1. Elementel analiz	48
4.1.2. Manyetik çalışmalar	48
4.1.3. UV-Vis çalışmaları	50
4.1.4. FT-IR çalışmaları	54
4.1.5. Termik analiz çalışmaları	61
4.1.6. X-Işınları tek kristal çalışmaları	66
4.1.6.1. $\{[Mn(\mu_4\text{-atp})(3\text{-pic})_2].0.5\text{atp}(\text{H}_2\text{O})\}_n$ kompleksinin X-ışınları tek kristal çalışmaları	66
4.1.6.2. $\{[Mn_2(\mu_4\text{-atp})_2(\text{py})_2(\text{H}_2\text{O})_2].\text{py}\}_n$ kompleksinin X-ışınları tek kristal çalışmaları	69
4.1.6.3. $[\text{Co}(\mu_2\text{-atp})(3\text{-pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ kompleksinin X-ışınları tek kristal çalışmaları	73
4.1.6.4. $[\text{Ni}(\text{Hatp})_2(3\text{-pic})_2].3\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin X-ışınları tek kristal çalışmaları	76
4.1.7. Yüzey alanı çalışmaları	79
4.2. Metal-5-Aminoizofitalat Komplekslerine Ait Çalışmalar	83

4.2.1. Elementel analiz	83
4.2.2. Manyetik çalışmalar	83
4.2.3. UV-Vis çalışmaları	85
4.2.4. FT-IR çalışmaları	90
4.2.5. Termik analiz çalışmaları	99
4.2.6. X-Işınları tek kristal çalışmaları	107
4.2.6.1. $\{[\text{Mn}(\mu_4\text{-aip})(\text{H}_2\text{O})].(\text{H}_2\text{O})_2\}_n$ kompleksinin X-ışınları tek kristal çalışması	107
4.2.6.2. $[\text{Co}(\mu_2\text{-aip})(3\text{-pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ kompleksinin X-ışınları tek kristal çalışmaları	112
4.2.6.3. $[\text{Cu}(\mu_3\text{-aip})(3\text{-pic})_2]_n$ kompleksinin X-ışınları tek kristal çalışmaları	115
4.2.6.4. $[\text{Co}(\text{aip})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin X-ışınları tek kristal çalışmaları	119
4.2.6.5. $[\text{Ni}(\text{aip})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin X-ışınları tek kristal çalışmaları	123
4.2.6.6. $[\text{Cu}(\text{aip})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_3].2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin X-ışınları tek kristal çalışmaları	127
4.2.7. Yüzey alanı çalışmaları	132
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER	135
KAYNAKLAR	140
ÖZGEÇMİŞ	147

SİMGELER ve KISALTMALAR

bpp	1,3-bis(pirazol)propan
DEF	Dietilformamid
DMF	Dimetilformamid
DTG	Türevsel termogravimetri
DTA	Diferansiyel termal analiz
F	Yapı faktörü
FT-IR	:İnfrared (kırmızı altı)
H ₂ aip	5-aminoizofitalik asit
H ₂ atp	2-aminoterefitalik asit
impy	2,6-bis(1-imidazol)piridin
py	Piridin
phen	1,10-fenantrolin
3-pic	3-pikolin
UV-Vis	:Ultraviyole görünür bölge
TG	Termogravimetri
XRD	:X-ışını kırınımı

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1.	Koordinasyon polimerlerinin sınıflandırılması	2
Şekil 1.2.	$[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CPh})_4(\text{pyz})]_n$ kompleksinin yapısı	3
Şekil 1.3.	$[\text{Ni}(\text{pyza})_2\text{H}_2\text{O}]_n$ kompleksinin yapısı	3
Şekil 1.4.	2-D yapılarda tabakaların görünümü	4
Şekil 1.5.	a) 2-D bal peteği görünümlü yapılar b) 2-D birbiri içine girmiş yapılar	4
Şekil 1.6.	3-D Sütun tabakalı yapılar	5
Şekil 1.7.	$[\text{Cu}(\text{dhbc})_2(4,4'\text{-bpy})]$ kompleksinin yapısı	5
Şekil 1.8.	Misafir molekül ile gözenek yapısının değişimi	6
Şekil 1.9.	$[(\text{ZnI}_2)_3(\text{tpt})_2].6\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ kompleksinin yapısı	6
Şekil 1.10.	MOF geometrileri a) çark şeklinde b) çinkoasetat merkezli c) trimer oksijen merkezli	7
Şekil 1.11.	MOF-5 (İkincil yapı birimlerinin gösterimi)	7
Şekil 1.12.	MOF-5 3D yapısı	8
Şekil 1.13.	Gaz adsorpsiyon izotermelerinin sınıflandırılması	10
Şekil 1.14.	Gözenekli bir katının kesitinin şematik gösterimi	13
Şekil 2.1.	2-aminotereftalik asidin molekül yapısı	17
Şekil 2.2.	2-aminotereftalik asidin koordinasyon modları	18
Şekil 2.3.	$\{[\text{Eu}_2(\text{atp})_3(\text{H}_2\text{O})_2].0.5(4,4'\text{-bpy})(\text{H}_2\text{O})\}_n$ kompleksinde atp ligantının bağlanma modları	19
Şekil 2.4.	$\{[\text{Eu}_2(\text{atp})_3(\text{H}_2\text{O})_2].0.5(4,4'\text{-bpy})(\text{H}_2\text{O})\}_n$ kompleksinin molekül yapısı	20
Şekil 2.5.	$\{[\text{Mn}_3(\text{Hatp})_2(\text{atp})_2](\text{H}_2\text{O})_2(\text{DEF})_4\}_n$ kompleksinin molekül yapısı .	20
Şekil 2.6.	$\{[\text{Mn}_3(\text{Hatp})_2(\text{atp})_2](\text{H}_2\text{O})_2(\text{DEF})_4\}_n$ kompleksinin 3D yapısı	21
Şekil 2.7.	$[\text{Ca}(\text{atp})(\text{DMF})]$ kompleksinin molekül yapısı	21

Şekil 2.8.	[Ca(atp)(DMF)] kompleksinin 3D yapısı	22
Şekil 2.9.	[Na ₂ (atp)(H ₂ O) ₅].H ₂ O kompleksinin molekül yapısı	22
Şekil 2.10.	[Na ₂ (atp)(H ₂ O) ₅].H ₂ O kompleksinin 2D yapısı	23
Şekil 2.11.	[Co(atp)(bpp)] _n kompleksinin molekül yapısı	23
Şekil 2.12.	[Co(atp)(bpp)] _n kompleksinin 2D yapısı	24
Şekil 2.13.	[Mn(atp)(impy)] _n kompleksinin molekül yapısı	24
Şekil 2.14.	[Mn(atp)(impy)] _n kompleksinin 2D yapısı	25
Şekil 2.15.	{[Mn(atp)(H ₂ O) ₂].H ₂ O} _n kompleksinin molekül yapısı	25
Şekil 2.16.	{[Mn(atp)(H ₂ O) ₂].H ₂ O} _n kompleksinin 2D yapısı	26
Şekil 2.17.	5-aminoizofitalik asidin molekül yapısı	26
Şekil 2.18.	5-aminoizofitalik asidin koordinasyon modları	28
Şekil.2.19.	[Co(aip)(H ₂ O)] _n kompleksinin molekül yapısı	29
Şekil 2.20.	[Co(aip)(H ₂ O)] _n kompleksinin bal peteği yapısı	30
Şekil 2.21.	[Ni(aip)(H ₂ O) ₂] _n kompleksinin molekül yapısı	30
Şekil 2.22.	[Ni(aip)(H ₂ O) ₂] _n kompleksinin 2D yapısı	31
Şekil.2.23.	[Zn(aip)(H ₂ O)] _n kompleksinin molekül yapısı	31
Şekil 2.24.	[Zn(aip)(H ₂ O)] _n kompleksinin 2D yapısı	32
Şekil 2.25.	{[Cu(Haip) ₂].H ₂ O} _n kompleksinin molekül yapısı	32
Şekil 2.26.	{[Cu(Haip) ₂].H ₂ O} _n kompleksinin 2D yapısı	33
Şekil 2.27.	Co-aip komplekslerinin molekül yapıları	33
Şekil 2.28.	H ₂ aip ligantının komplekslerdeki koordinasyon modları	34
Şekil 2.29.	[Na ₂ (Haip) ₂ (aip) ₂ (H ₂ O) ₆] kompleksinin molekül yapısı	34
Şekil 2.30.	{[Mn(aip)(DMF)] _n kompleksinin molekül yapısı	35
Şekil 2.31.	[Cd(Haip) ₂ (H ₂ O) ₂].2H ₂ O kompleksinin molekül yapısı	36
Şekil 2.32.	[Cd(Haip) ₂ (H ₂ O) ₂].2H ₂ O kompleksinde 2D yapısı	36

Şekil 2.33.	$[\text{Pb}(\text{aip})]_n$ kompleksinin molekül yapısı	37
Şekil 2.34.	$[\text{Pb}(\text{aip})]_n$ kompleksinin 2D yapısı	37
Şekil 2.35.	$[\text{Mg}(\text{aip})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ kompleksinin molekül yapısı	38
Şekil 2.36.	$[\text{Mg}(\text{aip})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ kompleksinin 3D yapısı.....	38
Şekil 2.37.	$[\text{Ni}(\text{aip})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_3].3\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin molekül yapısı	39
Şekil 2.38.	$[\text{Ag}_2(\text{aip})(\text{NH}_3)]_n$ kompleksinin molekül yapısı	39
Şekil 2.39.	$[\text{Ag}_2(\text{aip})(\text{NH}_3)]_n$ kompleksinin 2D yapısı.....	40
Şekil 2.40.	(a) $[\text{Cd}(\text{aip})(\text{H}_2\text{O})].\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin molekül yapısı (b) aip ligantının koordinasyonu	41
Şekil 2.41.	$[\text{Cd}(\text{aip})(\text{H}_2\text{O})].\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin 2D tabakalı yapısı.....	41
Şekil 2.42.	Ligantların molekül yapıları (a) piridin (b) 3-pikolin (c) 1,10-fenantrolin	42
Şekil 4.1.	$\{[\text{Mn}(\mu_4\text{-atp})(3\text{-pic})_2]0.5\text{atp}.\text{(H}_2\text{O})\}_n$ kompleksinin UV-Vis spektrumu.	51
Şekil 4.2.	$\{[\text{Mn}_2(\mu_4\text{-atp})_2(\text{py})_2(\text{H}_2\text{O})_2].\text{py}\}_n$ kompleksinin UV-Vis spektrumu	52
Şekil 4.3.	$[\text{Co}(\mu_2\text{-atp})(3\text{-pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ kompleksinin UV-Vis spektrumu.....	52
Şekil 4.4.	$[\text{Ni}(\text{Hatp})_2(3\text{-pic})_2].3\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin UV-Vis spektrumu.....	53
Şekil 4.5.	2-aminoterefitalik asidin FT-IR spektrumu	56
Şekil 4.6.	$\{[\text{Mn}(\mu_4\text{-atp})(3\text{-pic})_2]0.5\text{atp}.\text{(H}_2\text{O})\}_n$ kompleksinin IR spektrumu (kırmızı), 2-aminoterefitalik asidin FT-IR spektrumu (mavi)	57
Şekil 4.7.	$\{[\text{Mn}_2(\mu_4\text{-atp})_2(\text{py})_2(\text{H}_2\text{O})_2].\text{py}\}_n$ kompleksinin FT-IR spektrumu (kırmızı), 2-aminoterefitalik asidin FT-IR spektrumu (mavi)	57
Şekil 4.8.	$[\text{Co}(\mu_2\text{-atp})(3\text{-pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ kompleksinin FT-IR spektrumu (kırmızı), 2-aminoterefitalik asidin FT-IR spektrumu (mavi)	58
Şekil.4.9.	$[\text{Ni}(\text{Hatp})_2(3\text{-pic})_2].3\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin FT-IR spektrumu (kırmızı), 2-aminoterefitalik asidin FT-IR spektrumu (mavi)	58
Şekil 4.10.	Komplekslerin karşılaştırılmış FT-IR spektrumları.....	59
Şekil 4.11.	$\{[\text{Mn}(\mu_4\text{-atp})(3\text{-pic})_2]0.5\text{atp}.\text{(H}_2\text{O})\}_n$ kompleksinin termik analiz eğrileri	61

Şekil 4.12.	$\{[Mn_2(\mu_4-atp)_2(py)_2(H_2O)_2].py\}_n$ kompleksinin termik analiz eğrileri	62
Şekil 4.13.	$[Co(\mu_2-atp)(3-pic)_2(H_2O)_2]_n$ kompleksinin termik analiz eğrileri....	63
Şekil 4.14.	$[Ni(Hatp)_2(3-pic)_2].3H_2O$ kompleksinin termik analiz eğrileri	64
Şekil 4.15.	$\{[Mn(\mu_4-atp)(3-pic)_2].0.5atp.(H_2O)\}_n$ 2D koordinasyon polimerinin molekül yapısı.....	66
Şekil 4.16.	$\{[Mn(\mu_4-atp)(3-pic)_2].0.5atp.(H_2O)\}_n$ 2D koordinasyon polimerinin paketlenme deseni	67
Şekil 4.17.	$\{[Mn_2(\mu_4-atp)_2(py)_2(H_2O)_2].py\}_n$ 2D koordinasyon polimerinin molekül yapısı.....	70
Şekil 4.18.	$\{[Mn_2(\mu_4-atp)_2(py)_2(H_2O)_2].py\}_n$ kompleksine ait 3D paket yapı görünümü	71
Şekil 4.19.	$[Co(\mu_2-atp)(3-pic)_2(H_2O)_2]_n$ 1D koordinasyon polimerinin molekül yapısı.....	74
Şekil 4.20.	$[Co(\mu_2-atp)(3-pic)_2(H_2O)_2]_n$ 1D koordinasyon polimerinin -b ekseninden bakıldığında görünen paketlenme deseni	74
Şekil 4.21.	$[Ni(Hatp)_2(3-pic)_2].3H_2O$ kompleksinin molekül yapısı	77
Şekil 4.22.	$[Ni(Hatp)_2(3-pic)_2].3H_2O$ kompleksinin -b ekseninden bakıldığında görünen paketlenme deseni.....	77
Şekil 4.23.	$\{[Mn(\mu_4-atp)(3-pic)_2].0.5atp(H_2O)\}_n$ kompleksinin adsorpsiyon izotermi	80
Şekil 4.24.	$[Ni(Hatp)_2(3-pic)_2].3H_2O$ kompleksinin adsorpsiyon izotermi	80
Şekil 4.25.	$\{[Mn(\mu_4-atp)(3-pic)_2].0.5atp(H_2O)\}_n$ kompleksinin DFT yöntemine göre gözenek boyut dağılımı gelişimi.....	82
Şekil 4.26.	$[Ni(Hatp)_2(3-pic)_2].3H_2O$ kompleksinin DFT yöntemine göre gözenek boyut dağılımı gelişimi.....	82
Şekil 4.27.	$\{[Mn(\mu_4-aip)(H_2O)].(H_2O)_2\}_n$ kompleksinin UV-Vis spektrumu	86
Şekil 4.28.	$[Co(\mu_2-aip)(3-pic)_2(H_2O)_2]_n$ kompleksinin UV-Vis spektrumu.....	87
Şekil 4.29.	$[Co(aip)(phen)(H_2O)_2]$ kompleksinin UV-Vis spektrumu.....	87
Şekil 4.30.	$[Ni(aip)(phen)(H_2O)_2]$ kompleksinin UV-Vis spektrumu	88
Şekil 4.31.	$[Cu(\mu_3-aip)(3-pic)_2]_n$ kompleksinin UV-Vis spektrumu.....	88

Şekil 4.33.	5-aminoizofitalik asidin FT-IR spektrumu	93
Şekil 4.34.	$\{[\text{Mn}(\mu_4\text{-aip})(\text{H}_2\text{O})].(\text{H}_2\text{O})_2\}_n$ kompleksinin FT-IR spektrumu (kırmızı), 5-aminoizofitalik asidin FT-IR spektrumu (mavi)	93
Şekil.4.35.	$[\text{Co}(\mu_2\text{-aip})(3\text{-pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ kompleksinin IR spektrumu (kırmızı), 5-aminoizofitalik asidin FT-IR spektrumu (mavi).....	94
Şekil 4.36.	$[\text{Cu}(\mu_3\text{-aip})(3\text{-pic})_2]_n$ kompleksinin FT-IR spektrumu (kırmızı), 5-aminoizofitalik asidin FT-IR spektrumu (mavi).....	94
Şekil 4.37.	$[\text{Co}(\text{aip})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin FT-IR spektrumu (kırmızı), 5-aminoizofitalik asidin FT-IR spektrumu (mavi).....	95
Şekil 4.38.	$[\text{Ni}(\text{aip})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin FT-IR spektrumu (kırmızı), 5-aminoizofitalik asidin FT-IR spektrumu (mavi).....	95
Şekil 4.39.	$[\text{Cu}(\text{aip})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_3].2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin IR spektrumu (kırmızı), 5-aminoizofitalik asidin FT-IR spektrumu (mavi).....	96
Şekil 4.40.	Komplekslerin çakıştırılmış FT-IR spektrumları...	96
Şekil 4.41.	Komplekslerin çakıştırılmış FT-IR spektrumları.....	97
Şekil 4.42.	$\{[\text{Mn}(\mu_4\text{-aip})(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})_2\}_n$ kompleksinin termik analiz eğrileri .	99
Şekil 4.43.	$[\text{Co}(\mu_2\text{-aip})(3\text{-pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ kompleksinin termik analiz eğrileri..	100
Şekil 4.44.	$[\text{Cu}(\mu_3\text{-aip})(3\text{-pic})_2]_n$ kompleksinin termik analiz eğrileri	101
Şekil 4.45.	$[\text{Co}(\text{aip})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin termik analiz eğrileri.....	102
Şekil 4.46.	$[\text{Ni}(\text{aip})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin termik analiz eğrileri	103
Şekil 4.47.	$[\text{Cu}(\text{aip})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_3].2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin termik analiz eğrileri	104
Şekil 4.48.	$\{[\text{Mn}(\mu_4\text{-aip})(\text{H}_2\text{O})].(\text{H}_2\text{O})_2\}_n$ kompleksinin asimetric birimi	107
Şekil 4.49.	$\{[\text{Mn}(\mu_4\text{-aip})(\text{H}_2\text{O})].(\text{H}_2\text{O})_2\}_n$ kompleksinin molekül yapısı	108
Şekil 4.50.	$\text{Mn}(\mu_4\text{-aip})(\text{H}_2\text{O})].(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ kompleksinde kafes yapılar.....	109
Şekil 4.51.	$\{[\text{Mn}(\mu_4\text{-aip})(\text{H}_2\text{O})].(\text{H}_2\text{O})_2\}_n$ kompleksinin 2D yapısı	109
Şekil 4.52.	$\{[\text{Mn}(\mu_4\text{-aip})(\text{H}_2\text{O})].(\text{H}_2\text{O})_2\}_n$ kompleksinde hidrojen bağlarının gösterimi	111
Şekil 4.53.	$[\text{Co}(\mu_2\text{-aip})(3\text{-pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ 1D koordinasyon polimerinin molekül yapısı	113

Şekil 4.54.	$[\text{Co}(\mu_2\text{-aip})(3\text{-pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ 1D koordinasyon polimerinin (100) düzleminden paketlenme deseni	113
Şekil 4.55.	$[\text{Cu}(\mu_3\text{-aip})(3\text{-pic})_2]_n$ kompleksinin molekül yapısı	116
Şekil 4.56.	$[\text{Cu}(\mu_3\text{-aip})(3\text{-pic})_2]_n$ 2D kompleksinin -a ekseninden bakıldığında görünen paketlenme deseni.....	117
Şekil 4.57.	$[\text{Co}(\text{aip})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin molekül yapısı	120
Şekil 4.58.	$[\text{Co}(\text{aip})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})]$ kompleksinin paket yapısı	121
Şekil 4.59.	$[\text{Co}(\text{aip})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})]$ kompleksinde hidrojen bağları	121
Şekil 4.60.	$[\text{Ni}(\text{aip})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin molekül yapısı	124
Şekil 4.61.	$[\text{Ni}(\text{aip})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin paket yapısı.....	125
Şekil 4.62.	$[\text{Ni}(\text{aip})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinde hidrojen bağları.....	125
Şekil 4.63.	$[\text{Cu}(\text{aip})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_3].2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin molekül yapısı	128
Şekil 4.64.	$[\text{Cu}(\text{aip})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_3].2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinde Cu(II) iyonu ve verici atomların dizilişi	129
Şekil 4.65.	$[\text{Cu}(\text{aip})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_3].2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinde Cu(II) iyonu ve verici atomların dizilişi	129
Şekil 4.66.	$[\text{Cu}(\text{aip})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_3].2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinde hidrojen bağları ve su kümeleri	130
Şekil 4.67.	$[\text{Cu}(\text{aip})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_3].2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinde dörtlü su kümeleri ...	130
Şekil 4.68.	$\{[\text{Mn}(\mu_4\text{-aip})(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})_2\}_n$ kompleksinin adsorpsiyon izotermi	133
Şekil 4.69.	$\{[\text{Mn}(\mu_4\text{-aip})(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})_2\}_n$ kompleksinin DFT yöntemine göre gözenek boyut dağılımı gelişimi.....	134

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1.	Gözenekleri çaplarına göre sınıflandırılması	13
Çizelge 2.1.	2-aminotereftalik asidin fiziksel özellikleri	17
Çizelge 2.2.	5-aminoizofitalik asidin fiziksel özellikleri.....	27
Çizelge 2.3.	Nötral ligantların fiziksel özellikleri	42
Çizelge 4.1.	Metal-atp komplekslerinin renk, verim ve elementel analiz verileri	49
Çizelge 4.2.	Metal-atp komplekslerinin manyetik moment verileri (BM).....	50
Çizelge 4.3.	Metal-atp komplekslerinin UV-Vis verileri	53
Çizelge 4.4.	Metal-atp komplekslerinin FT-IR spektrum verileri (cm ⁻¹)	60
Çizelge 4.5.	Metal-atp komplekslerinin bozunmalarından elde edilen termoanalitik veriler.....	65
Çizelge 4.6.	{[Mn(μ ₄ -atp)(3-pic) ₂].0.5atp.(H ₂ O)} _n kompleksine ait kristalografik veriler.....	68
Çizelge 4.7.	{[Mn(μ ₄ -atp)(3-pic) ₂].0.5atp.(H ₂ O)} _n kompleksine ait seçili önemli bağ uzunlukları ve açıları	69
Çizelge 4.8.	{[Mn(μ ₄ -atp)(3-pic) ₂].0.5atp.(H ₂ O)} _n kompleksinin hidrojen bağ geometrisi (Å, °)	69
Çizelge 4.9.	{[Mn ₂ (μ ₄ -atp) ₂ (py) ₂ (H ₂ O) ₂].py} _n kompleksine ait kristalografik veriler.....	72
Çizelge 4.10.	[Mn ₂ (μ ₄ -atp) ₂ (py) ₂ (H ₂ O) ₂].py} _n kompleksine ait seçili önemli bağ uzunlukları ve açıları	73
Çizelge 4.11.	{[Mn ₂ (μ ₄ -atp) ₂ (py) ₂ (H ₂ O) ₂].py} _n kompleksinin hidrojen bağ geometrisi (Å, °)	73
Çizelge 4.12.	[Co(μ ₂ -atp)(3-pic) ₂ (H ₂ O) ₂] _n kompleksine ait kristalografik veriler	75
Çizelge 4.13.	[Co(μ ₂ -atp)(3-pic) ₂ (H ₂ O) ₂] _n kompleksine ait seçili önemli bağ uzunlukları ve açıları	76

Çizelge 4.14. $[\text{Co}(\mu_2\text{-atp})(3\text{-pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ kompleksinin hidrojen bağı geometrisi ($\text{\AA}$, $^\circ$).....	76
Çizelge 4.15. $[\text{Ni}(\text{Hatp})_2(3\text{-pic})_2].3\text{H}_2\text{O}$ kompleksine ait kristalografik veriler.....	78
Çizelge 4.16. $[\text{Ni}(\text{Hatp})_2(3\text{-pic})_2].3\text{H}_2\text{O}$ kompleksine ait seçili önemli bağ uzunlukları ve açıları	79
Çizelge 4.17. $[\text{Ni}(\text{Hatp})_2(3\text{-pic})_2].3\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin hidrojen bağ geometrisi ($\text{\AA}$, $^\circ$).....	79
Çizelge 4.18. BET yüzey alanları	81
Çizelge 4.19. DR yöntemine göre N_2 verilerinden elde edilen gözeneklilik sonuçları.....	82
Çizelge 4.20. Metal-aip komplekslerinin renk, verim ve elementel analiz verileri.....	84
Çizelge 4.21. Metal-aip komplekslerinin manyetik moment verileri (BM)	85
Çizelge 4.22. Metal-aip komplekslerinin UV-Vis verileri	90
Çizelge 4.23. Metal-aip komplekslerinin FT-IR spektrum verileri (cm^{-1})	98
Çizelge 4.24. Metal-aip komplekslerinin bozunmalarından elde edilen termoanalitik veriler.....	105
Çizelge 4.25. $\{[\text{Mn}(\mu_4\text{-aip})(\text{H}_2\text{O})].(\text{H}_2\text{O})_2\}_n$ kompleksine ait kristalografik veriler	110
Çizelge 4.26. $\{[\text{Mn}(\mu_4\text{-aip})(\text{H}_2\text{O})].(\text{H}_2\text{O})_2\}_n$ kompleksi için seçili önemli bağ uzunlukları ve açıları	111
Çizelge 4.27. $\{[\text{Mn}(\mu_4\text{-aip})(\text{H}_2\text{O})].(\text{H}_2\text{O})_2\}_n$ kompleksinin hidrojen bağ geometrisi ($\text{\AA}$, $^\circ$)	112
Çizelge 4.28. $[\text{Co}(\mu_2\text{-aip})(3\text{-pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ kompleksine ait kristalografik veriler.....	114
Çizelge 4.29. $[\text{Co}(\mu_2\text{-aip})(3\text{-pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ kompleksine ait seçili önemli bağ uzunlukları ve açıları	115
Çizelge 4.30. $[\text{Co}(\mu_2\text{-aip})(3\text{-pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ kompleksinin hidrojen bağ geometrisi ($\text{\AA}$, $^\circ$)	115
Çizelge 4.31. $[\text{Cu}(\mu_3\text{-aip})(3\text{-pic})_2]_n$ kompleksine ait kristalografik veriler	118

Çizelge 4.32.	$[\text{Cu}(\mu_3\text{-aip})(3\text{-pic})_2]_n$ kompleksine ait seçili önemli bağ uzunlukları ve açıları.....	119
Çizelge 4.33.	$[\text{Cu}(\mu_3\text{-aip})(3\text{-pic})_2]_n$ kompleksinin hidrojen bağ geometrisi ($\text{\AA}$, $^\circ$).....	119
Çizelge 4.34.	$[\text{Co}(\text{aip})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin kristalografik verileri.....	122
Çizelge 4.35.	$[\text{Co}(\text{aip})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})]$ kompleksine ait seçili önemli bağ uzunlukları ve bağ açıları	123
Çizelge 4.36.	$[\text{Co}(\text{aip})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin hidrojen bağ geometrisi ($\text{\AA}$, $^\circ$).....	123
Çizelge 4.37.	$[\text{Ni}(\text{aip})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksine ait kristalografik veriler.....	126
Çizelge 4.38.	$[\text{Ni}(\text{aip})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksine ait seçili önemli bağ uzunlukları ve açıları	127
Çizelge 4.39.	$[\text{Ni}(\text{aip})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin hidrojen bağ geometrisi ($\text{\AA}$, $^\circ$).....	127
Çizelge 4.40.	$[\text{Cu}(\text{aip})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_3].2\text{H}_2\text{O}$ kompleksine ait kristalografik veriler.....	131
Çizelge 4.41.	$[\text{Cu}(\text{aip})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_3].2\text{H}_2\text{O}$ kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları	132
Çizelge 4.42.	$[\text{Cu}(\text{aip})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_3].2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin hidrojen bağ geometrisi ($\text{\AA}$, $^\circ$).....	132

1. GİRİŞ

Metal iyonu ve organik ligantların; koordinasyon bağları, moleküller arası etkileşimler (π - π etkileşimleri ya da van der Waals etkileşimleri gibi) ve hidrojen bağları ile oluşturduğu sistemler koordinasyon polimerleri olarak bilinmektedir (Sánchez-Serratos vd, 2016). Koordinasyon polimerleri özellikle metal-metal veya metal-ligant-metal köprü bağlantılarından oluşan makro moleküler yapılar olup; bir, iki veya üç boyutlu olabilmektedirler. Bu tür kompleksler kimya, biyoloji ve malzeme bilimi gibi farklı alanlarda uygulama alanlarına sahip olmalarından dolayı son zamanlarda birçok araştırmacının ilgi odağı haline gelmiştir. Böyle yapılar katalizör, moleküler mıknatıs, moleküler tanıyıcı ve iyon değiştirici materyaller gibi birçok konuda uygulama alanı bulmuştur (Liu vd, 2008; Thirumurugan, 2004; Zhou, 2006).

Metal-organik ağ (MOF) olarak da adlandırılan koordinasyon polimerlerinin sentezi ikincil yapı birimlerinin (SBU) kullanılmasıyla elde edilir. Sentez esnasında ikincil yapı birimlerinin yönelimi ve sertliği, moleküllerin kendiliğinden bir araya gelip, bağ oluşturmadaki başarıyı sağlamaktadır. Bu ikincil yapı birimleri, polimerik yapıda tekrarlanan yapılar olup her biri diğeri ile kuvvetli bağlar vasıtasıyla tutunur. Bu kuvvetli bağlara metal-oksijen bağı, oksijen-karbon bağı, karbon-karbon bağları örnek verilebilir (Rowsel vd, 2008).

MOF bileşiklerinde kafes yapının esnekliği, geometrisi ve boyutunun belirlenmesinde organik ligantlar önemlidir. Organik ligant kaynağı olarak genellikle di-karboksilik asitler ve tri-karboksilik asitler kullanılmaktadır. Bu organik ligantların bağlanma yönelimleri önemlidir. Özellikle benzen türevi 1,3- ve 1,4- yöne bağlı ligantlar ile çok sayıda ve mükemmel kafes yapılar elde edilmektedir. Bu durumda kafes yapı çeşitliliği sağlanmaktadır (Cheetham vd, 2006).

1.1. Koordinasyon Polimerleri

Koordinasyon polimerleri (MOF), oldukça düşük yoğunluğa ve yüksek yüzey alanına sahip gözenekli kristal yapılar olup, ilk olarak 1960 yılında ortaya çıkmıştır.

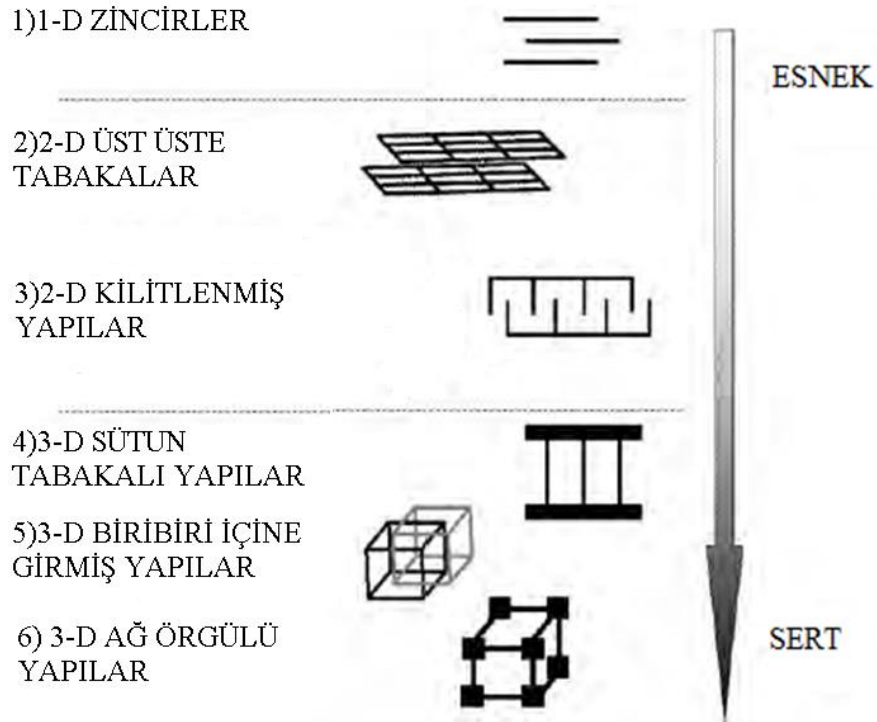
MOF ların gözenekli ve tekrarlanabilir olması, esnekliği ve kimyasal modifikasyonu istenilen özelliklerindendir. Bu özelliklerinden dolayı her geçen gün binlerce metal organik kafes yapı sentezlenmektedir.

Özellikle, metal karboksilatlardan ve farklı organik ligantlardan çıkılarak değişik amaçlar için çeşitli gözenek büyüklüğüne ve işlevselliğine sahip yüksek gözenekli yapılar tasarlanabilmektedir (Rowse ve Yaghi, 2006).

1.1.1. Koordinasyon polimerlerinin sınıflandırılması

Koordinasyon polimerleri gözenek yapısına göre esnek gözenek ve sert gözenek olmak üzere 2 gruba ayrılmaktadırlar. Esnek gözenek, misafir molekülün yapıdan çıkmasıyla gözenek yapısında değişim olan; sert gözenek misafir molekülün varlığı ve yokluğunda gözenek yapısında değişim olmayan yapılardır. Esnek gözenekli yapıdan sert gözenek yapısına koordinasyon polimerlerinin değişimi, moleküller arası ve moleküller içi etkileşimlerle açıklanmaktadır (Kitagawa ve Kondo, 1998).

Uzaydaki yönelmelerine göre ise koordinasyon polimerleri 6 sınıfta toplanmıştır (Şekil 1.1).

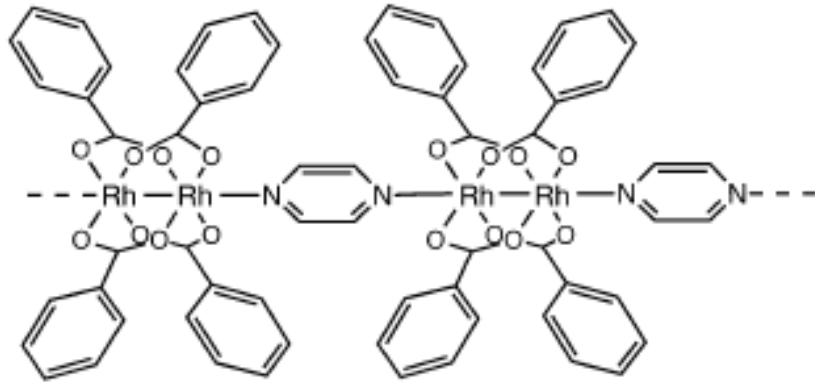


Şekil 1.1. Koordinasyon polimerlerinin sınıflandırılması

1D Zincirli Yapılar

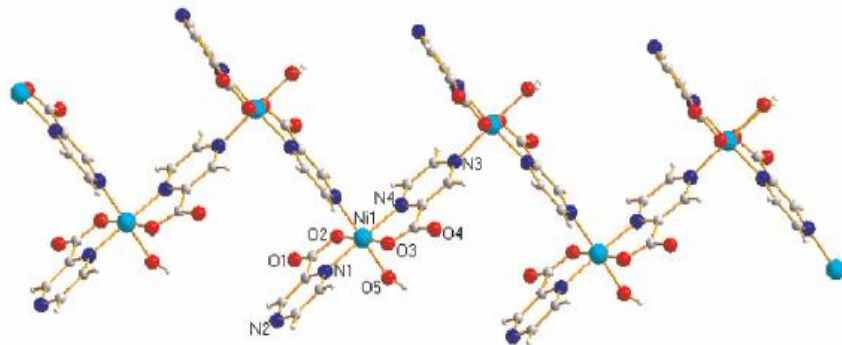
1 boyutlu zincir şeklinde paketlenen koordinasyon polimerlerinin tamamı gözenekli yapı göstermezler. Gözenek içeren yapılara sahip olanlarda ise gözenekler esnektir. Bu yapılar genellikle zayıf etkileşimlerin varlığında oluşur. Yapılar düz ya da zig-zag oluşturacak şekillerde istiflenebilmektedir.

1D zincir yapısına örnek olarak $[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CPh})_4(\text{pyz})]_n$ (pyz=pyrazine) molekülü verilebilir (Şekil 1.2). Monoklinik uzay grubunda kristallenen komplekste misafir moleküllerin tutunması için yeterli kanallar yoktur, yönelmeler ile oluşan boşluklar vardır. Yaklaşık 1 Å kadar olan boşluklar dört köşede benzoatın benzen halkasının zincir şeklinde paralel düzenlenmesiyle oluşmuştur (Takamizawa vd, 2003).



Şekil 1.2. $[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CPh})_4(\text{pyz})]_n$ kompleksinin yapısı

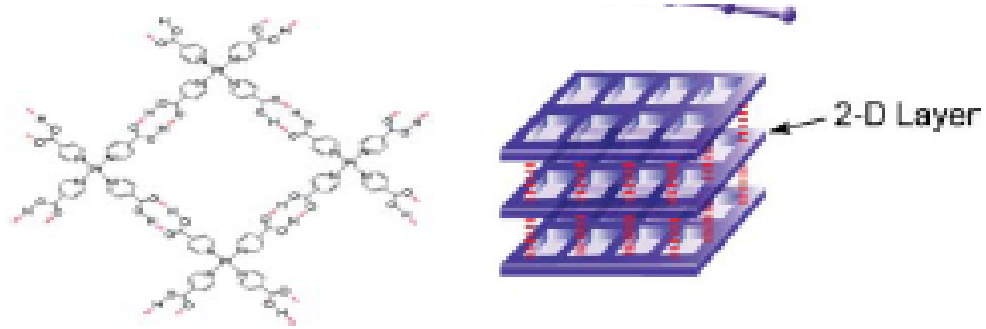
$[\text{Ni}(\text{pyza})_2\text{H}_2\text{O}]_n$ koordinasyon polimeri ise 1D zig zag zincir yapısına örnektir (Şekil 1.3). Kompleksin bozulmuş oktahedral geometrisi, Ni(II) merkez iyonuna su molekülünden gelen bir oksijen, üç farklı Hpyza ligantından gelen iki oksijen ve üç azot atomunun koordine olmasıyla oluşmuştur (Huang ve Yan, 2008).



Şekil 1.3. $[\text{Ni}(\text{pyza})_2\text{H}_2\text{O}]_n$ kompleksinin yapısı

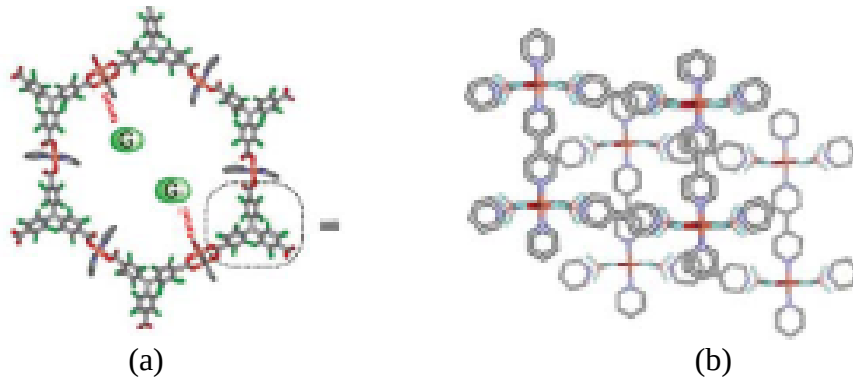
2-D Yapılar

2 boyutlu bu komplekslerde tabakalar arasında ve içinde boşluklar bulunmaktadır. Sağlam esnek yapı hidrojen bağları ile oluşmuştur (Kepert vd, 1999). Genellikle uzun köprü ligantların kullanımı ile oluşan bu yapılar örgülerin birbiri içine nüfuz etmesine sebep olur (Şekil 1.4).



Şekil 1.4. 2-D yapılar tabakalarının görünümü

Bal peteği görümlü (Şekil 1.5a) ve birbiri içine girmiş (Şekil 1.5b) olmak üzere iki çeşit 2D tabakalı yapıları mevcuttur Bal peteği görümlü komplekslerde tabakalar geniş hegzagonal pencereler içerir.



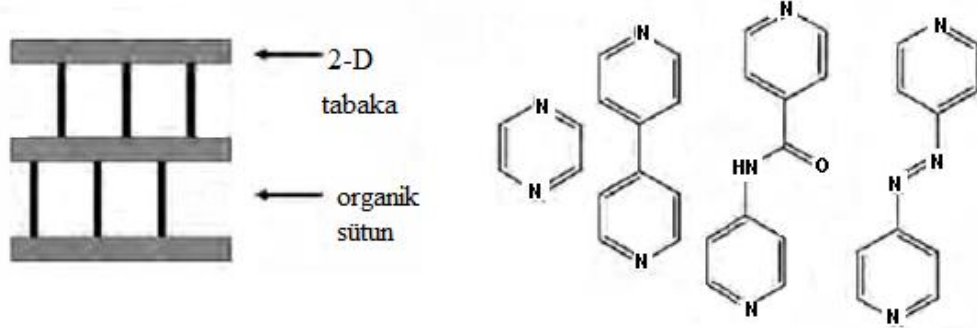
Şekil 1.5. a) 2-D bal peteği görümlü yapılar b) 2-D birbiri içine girmiş yapılar

Birbiri içine girmiş yapılar ise metal iyonu etrafında ligantların T-şekilli koordinasyonu ile oluşmaktadır. Bu yapılar tabakalar arasında hidrojen bağı meydana gelmektedir (Kepert ve Rosseinsky, 1999).

3-D Sütun Tabakalı Yapılar

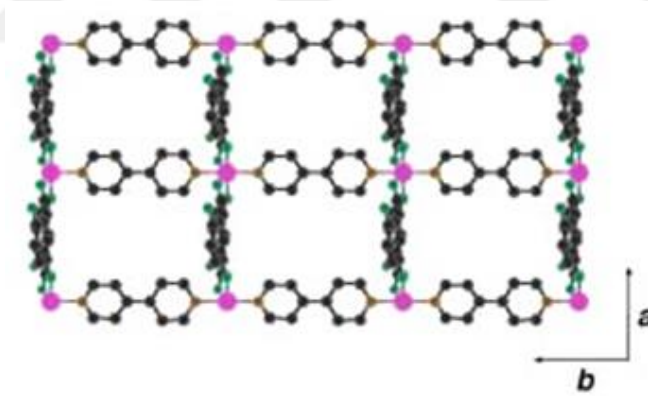
2 boyutlu tabakaya ligantın dik konumlanmasıyla sütun elde edilir. Tabaka ve sütunların etkileşmesiyle 3-D sütun tabakalı yapılar meydana gelir (Şekil 1.6). Bu

yapılarda gözenğin kimyasal çevresi ve büyüklüğü, tabakaların ya da sütunların değiştirilmesiyle kontrol edilebilir. Uzun organik sütunlar kullanılarak gözenekler büyütülebilir (Kondo vd, 1999).



Şekil 1.6. 3-D Sütun tabakalı yapılar

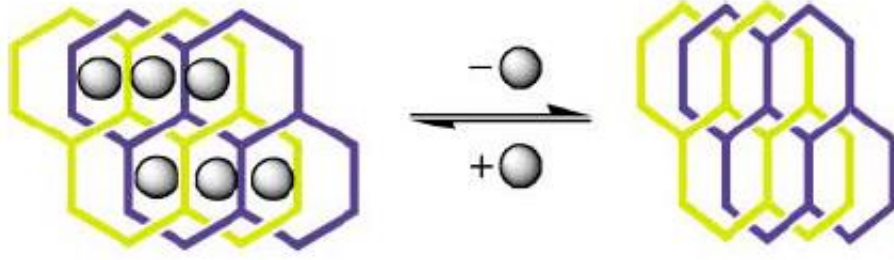
[Cu(dhbc)₂(4,4'-bpy)] kompleksinde 4,4'-bipiridin gibi uzun köprü ligantlar kullanıldığında geniş kanallar içeren kompleksler oluşur (Şekil 1.7). İlaven, spesifik gruplar içeren ligantlar seçilerek gözenek yüzey özellikleri ayarlanabilir (Kitaura vd, 2003).



Şekil 1.7. [Cu(dhbc)₂(4,4'-bpy)] kompleksinin yapısı

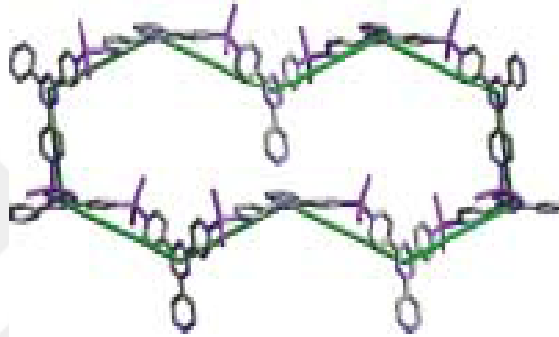
3-D Birbiri İçine Girmiş Yapılar

Bu yapılarda misafir molekülün çıkarılmasıyla gözenek yapısında büzülme, geri dönmesiyle genişleme gözlenir (Şekil 1.8).



Şekil 1.8. Misafir molekül ile gözenek yapısının değişimi

3-D birbiri içine geçen yapılara iyi bir örnek $[(\text{ZnI}_2)_3(\text{tpt})_2] \cdot 6\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ kompleksidir. Kompleksin yapısı Şekil 1.9'da verilmiştir.



Şekil 1.9. $[(\text{ZnI}_2)_3(\text{tpt})_2] \cdot 6\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ kompleksinin yapısı

Misafir molekülün varlığı ve yokluğunda kompleksin yapısında değişim olduğu görülmüştür.

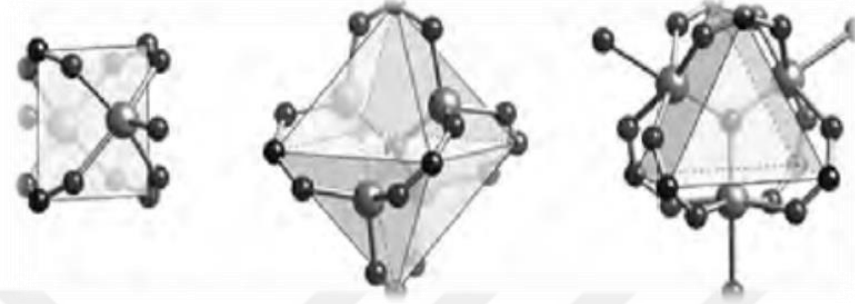
Bu değişimlerden dikkat çekici olanlar aşağıda verilmiştir.

- Misafir molekülün (nitrobenzen) çıkmasıyla kristal yapısı bozulmaksızın ağ örgüsünde kısılma meydana gelmektedir.
- Kristalin rengi yeşilden renksiz dönüşmektedir.
- Orijinal kompleks monoklinik uzay grubuna sahipken, misafir molekülün çıkmasıyla oluşan kompleks triklinik uzay grubuna sahiptir (Biradha ve Fujita, 2002).

3-D Ağ Örgülü Yapılar

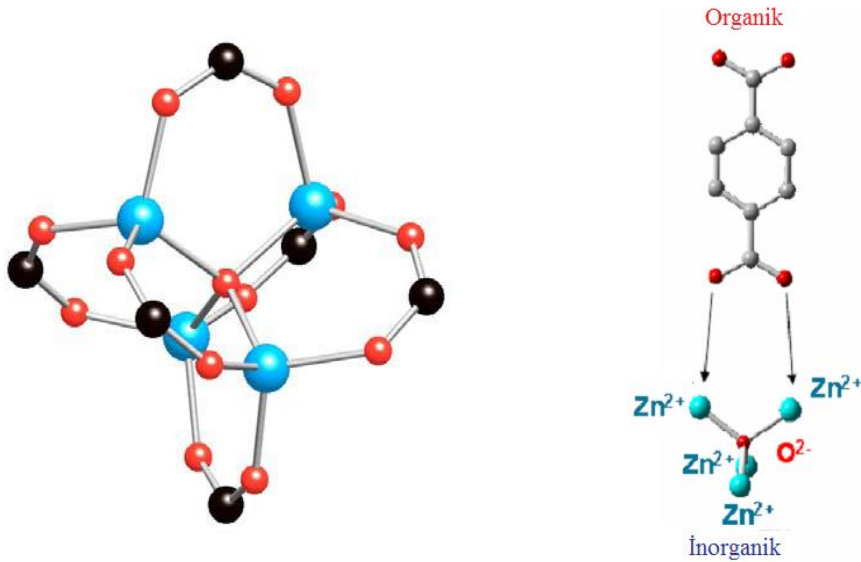
Katı, sağlam 3-D gözenekli yapılar, ikincil yapı birimlerinin (SBU) kullanılmasıyla sentezlenebilir. Sentez esnasında ikincil yapı birimlerinin yönelimi ve sertliği, moleküllerin kendiliğinden bir araya gelip bağ oluşturmadaki başarıyı sağlamaktadır.

İkincil yapı birimlerinin geometrileri ve ligantları değiştirilerek farklı metal organik ağ yapıları polimerler elde edilebilir. Örneğin, üçgen prizma, karepiramit, tetrahedral, oktahedral gibi farklı geometrilere sahip ikincil yapı birimleri olabilir. Bu farklı birimler aynı geometrideki ligantlar ile koordine edildiğinde farklı geometride metal organik ağ yapısı elde edilir (Şekil 1.10) (Rowse ve Yaghi, 2003).



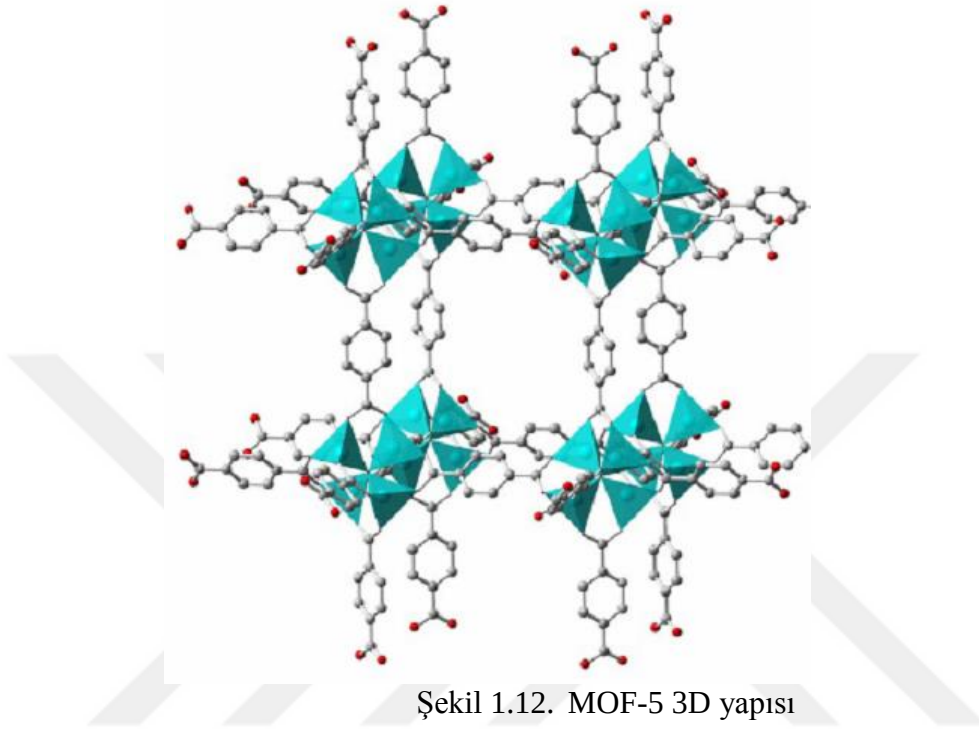
Şekil 1.10. MOF geometrileri a) çark şeklinde b) çinkoasetat merkezli c) trimer oksijen merkezli

MOF ların çok önemli bir serisi çinko asetat temelli SBU içeren yapılardır. Bu yapılarda SBU biriminin bütün formülleri $ZnO_4(L)_3$ olup bütün şekilleri aynı kübik geometridedir. Bu seriyi içeren ligantlara ilk örnek benzen-1,4-dikarboksilat (1,4-bdc, MOF-5) verilebilir. 1,4-bdc ligantının köprü ligant olarak metal iyonlarına bağlanmasıyla merkez atom etrafında tetrahedral geometri oluşur (Şekil 1.11).



Şekil 1.11. MOF-5 (İkincil yapı birimlerinin gösterimi)

Bu şekilde yapı içinde birbirini tekrarlayan ikincil yapı birimi oluşur. Bu ikincil yapı birimi Zn_4O olup, tetrahedral geometriye sahiptir. İkincil yapı birimlerinin üç boyutlu tekrarı ile de metal organik ağ yapılı MOF-5 koordinasyon polimeri elde edilmiştir (Şekil 1.12).



1.1.2. Koordinasyon polimerlerinde yüzey alanının belirlenmesi (adsorpsiyon ve desorpsiyon)

Atom, iyon ya da moleküllerin bir katı yüzeyine tutunmasına adsorpsiyon, tutunan taneciklerin yüzeyden ayrılmasına desorpsiyon, katıya adsorban veya adsorplayıcı, katı yüzeyinde tutunan maddeye ise adsorbant veya adsorplanan adı verilir.

Adsorpsiyon ısı -20 kJ/mol civarında olan etkileşimler sonundaki tutunmalara fiziksel adsorpsiyon, -200 kJ/mol civarında olan etkileşimler sonundaki tutunmalara ise kimyasal adsorpsiyon denilmektedir.

Fiziksel adsorpsiyon sırasında adsorplanan tanecikler ile katı yüzeyinde çekim kuvvetleri (van der Waals) zayıf olduğu için desorpsiyon daha kolay ve hızlıdır. Adsorbsiyon tersinir olup, süreç çok hızlıdır. Genellikle düşük sıcaklıkta gözlenir ve buna bağlı olarak düşük enerjili bir adsorpsiyon ile karakterize edilir. Sıcaklık arttıkça fiziksel adsorpsiyon genellikle azalmaktadır. Bu tür adsorpsiyonda

adsorplanmış tabaka bir ya da daha fazla molekül kalınlığında (çok tabaka) olabilir. Kimyasal adsorpsiyonda kimyasal etkileşim söz konusu olduğu için desorpsiyon daha güç olur. Kimyasal olarak adsorplanmış moleküller ara yüzeyde serbest olarak hareket edemezler. Bu tür adsorpsiyonda adsorplanan, adsorplayıcı üzerindeki aktif merkezlerle kuvvetli bağlar oluşturur. Adsorplayıcı ve adsorplanan arasındaki bağ, kimyasal tepkimelerde olduğu gibi sıcaklık artışıyla daha da kuvvetlenir. Kimyasal adsorpsiyon yalnızca bir tabakalı yani monomolekülerdir (Karaman, 2010).

Sabit sıcaklıkta adsorpsiyon sadece basınca, çözültiden adsorpsiyon ise sadece konsantrasyona bağlıdır. Bu durumda adsorplanan madde miktarının basınçla ya da konsantrasyonla değişimini veren eğrilere adsorpsiyon izotermi denir.

Bir kristal yapıya sahip olsun veya olmasın tüm katılar az ya da çok adsorplama gücüne sahiptir. Adsorplama gücü yüksek katılar gözenekli yapıya sahiptirler. Katının bir gramında bulunan gözenek hacmine özgül gözenek hacmi, bu gözeneklerin sahip olduğu duvarların toplam yüzeyine ise özgül yüzey alanı denir. Bir katının adsorplama gücü özgül yüzey alanı, özgül gözenek hacmi ve gözenek boyut dağılımına bağlı olarak değişmektedir (Heren, 1996).

Adsorpsiyon dengesini belirtmek için, sabit sıcaklıkta gaz fazında dengede kalan adsorplananın derişimine karşı, adsorbentin birim ağırlığına adsorplanan miktarı grafiğe geçirilerek adsorpsiyon izotermi adı verilen eğriler elde edilir. Gazlar için bu derişim genellikle mol yüzdesi veya kısmi basınç olarak verilir. Genel olarak adsorbentin birim ağırlığında adsorbe olan madde miktarı artan derişimle artar.

Adsorpsiyon izotermi genel olarak Şekil 1.13'de gösterildiği gibi 6 ayrı sınıfta değerlendirilir (Ruthven, 1984; Sing vd, 1985).

Tip I izotermi en az karmaşık halde bulunan izotermdir. Adsorplanan miktarın bağıl basınç (P/P_0) değerlerinde sınır değere yaklaşması ile karakterize edilir. Çok ince gözenekli yapıda olan bir katıdaki izotermier yaklaşık olarak bu biçimdedir. Adsorpsiyon hemen hemen basıncın çizgisel bir fonksiyonu olarak başlar, daha sonra daha az hızlı olarak yükselir. Tip I izotermi tek tabaka adsorpsiyonu, öteki tip izotermier ise çok tabaka adsorpsiyonu gösterir.

Tip II izotermi S biçimli (sigmoidal) izotermdir. Gözenekli olmayan veya makro gözenekli pek çok katılar üzerindeki azot (77 K) ve diğer buharlar tarafından verilen izoterm bu tiptendir. BET izotermier Tip II biçimindedir. BET kuramına

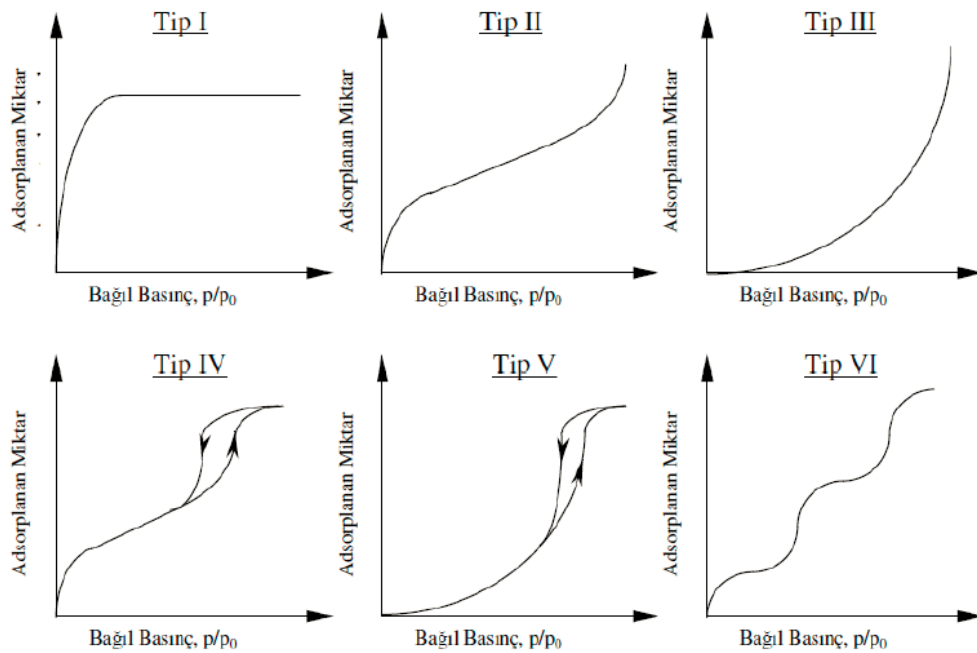
göre ilk tabaka haricindeki bütün tabakalarda adsorplanan miktarlar aynıdır. Burada ilk tabaka dolmadan ikinci tabaka da biraz dolmaktadır. Orta çizgisel bölgenin başlangıcı olan nokta tek tabaka örtüsünün tamamlandığı ve çok tabaka adsorpsiyonunun başlamak üzere olduğu durum olarak tanımlanmıştır.

Tip III izotermi, adsorpsiyon ısının yoğunlaşma ısısına eşit veya daha küçük olduğu hallerde görülür ve nadiren rastlanır. Tip III izotermi basınç eksenine göre dış bükeydir. Çok tabakalı adsorpsiyon, adsorpsiyon ısısının pozitif veya negatif oluşuna bağlı olarak sıra ile Tip II ve Tip III izotermelerini verir (Tosun, 2005).

Tip IV izotermi, izotermin başlangıç kısmında mezo gözenekli veya gözenek çapı 2 nm ile 50 nm arasında olan bir katı için Tip II izotermi ile aynı yolu izler. Doygunluk basıncına yakın yerde ise basınç eksenine paralel seyrederek BET yöntemi ayrıca Tip IV adsorpsiyon izotermine uygulanabilir.

Tip V izotermi en zor yorumlanan tiptir. Tip III izoterminde olduğu gibi adsorplayıcı-adsorplanan ilgisi zayıftır.

Tip VI izotermi, düzgün bir yüzey üzerinde basamaklı çok tabakalı adsorpsiyonun sonucudur. İlk birkaç tabakanın her biri bağıl basıncın sınırlanmış bir bölgesi üzerinde adsorplanır; çok düşük bağıl basınçta izoterm basınç eksenine dış bükeydir.



Şekil 1.13. Gaz adsorpsiyon izotermlerinin sınıflandırılması

1.1.3. Koordinasyon polimerlerinde adsorpsiyon denklemleri

Deneyssel olarak belirlenen adsorpsiyon izotermelerini ve diğer adsorpsiyon verilerini değerlendirebilmek için çok sayıda denklem türetilmiştir. Özgül yüzey alanı belirlenmesinde Langmuir, Brunauer-Emmett-Teller (BET), Boer-Lippens (BL), Dubinin -Radushkevich- Kagner (DRK) ve Harkins-Jura (HJ) yöntemlerinden biri kullanılmaktadır (Sarıkaya, 1981).

Brunauer-Emmett-Teller (BET) denklemi

Katıların özgül yüzey alanlarının bulunmasında $P/P_0 = 0,05-0,35$ aralığında II ve IV adsorpsiyon izotermine uygulanan BET izotermi kullanılmaktadır.

BET izotermi şu varsayımları kabul etmektedir.

- 1) Katının yüzeyi tek katlı bir tabaka tarafından kaplanmadan önce bir takım çok katlı tabakalar oluşur.
- 2) Adsorpsiyon dengesi gerçekleştiğinde tabakalardan her biri için bir denge hali meydana gelir.
- 3) Birinci tabaka dışında, bağ enerjisinin sorumlu kuvvetleri, gazın sıvılaşmasındaki kuvvetlerin aynıdır.

Brauner, Emmett ve Teller bu varsayımlardan hareket ederek aşağıdaki bağıntıyı bulmuşlardır.

$$\frac{P/P_0}{V(1-P/P_0)} = \frac{1}{V_m c} + \left(\frac{c-1}{V_m c} \times P/P_0 \right) \quad (1.1)$$

P = Adsorbe olan gazın basıncı

P_0 = Adsorbe olan gazın çalışma sıcaklığındaki doymuş buhar basıncı

P/P_0 = Bağıl basınç

V_m = Tek tabaka kapasitesi

c = Adsorpsiyon ısıyla ilgili bir sabit olup aşağıdaki eşitlikle verilir.

$$c = e^{(E_1 - E_s)/RT} \quad (1.2)$$

E_1 = Birinci tabakanın adsorpsiyon ısı

E_s = Gazın sıvılaşma ısısı

Absise P/P_o , ordinata $[(P/P_o)/V(1-P/P_o)]$ değerleri konulduğu takdirde elde edilen doğrunun eğimi $(c-1)/V_m c$ yi, ordinatı kestiği nokta ise $(1/V_m c)$ ' yi verir.

Bu iki eşitlikten V_m bulunur. V_m 'den de adsorbanın özgül yüzey alanı hesaplanabilir.

Özgül yüzey alanı= tek tabakadaki molekül sayısı x bir molekülün kesit alanı

77,4 °K de yapılan sıvı yoğunluk ölçümlerinden azot molekülünün kesit alanı 16,2 Å olarak bulunmuştur. Dolayısıyla azot gazı kullanıldığında özgül yüzey alanı aşağıdaki eşitlikten hesaplanabilir.

$$S(m^2/g) = \frac{V_m N 10^{-20}}{22,414} \times 16,2 \quad (1.3)$$

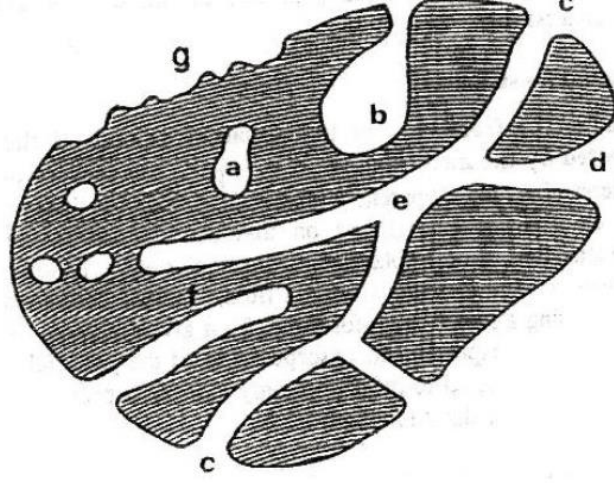
Gözenekli maddelerdeki adsorpsiyon sırasında bazı problemler ortaya çıkmaktadır. Normal doygunluk basıncı P_o 'ın altındaki basınçlarda kapiler yoğunlaşma meydana gelmekte adsorpsiyon değerlerindeki sapmalar BET eşitliğinin uygulanmasını sınırlamaktadır.

Bu tip gözenekli maddelerin adsorpsiyon teorisi, adsorpsiyon izoterminden gözenek boyut dağılımının hesaplanmasını da içermeli, ortalama gözenek yarıçapı ve gözenek hacmi bulunabilmelidir.

1.1.4. Koordinasyon polimerlerinde gözeneklilik

Katıların içinde görünen ve yüzeyinde bulunan boşluk, oyuk, kanal ve çatlaklara genel olarak gözenek (por) adı verilir. Gözenekler dış ortam akışkanına olanak verip vermemesine göre sınıflandırılabilir. Buna göre, gözenek komşularından tamamen izole olmuş bir şekilde konumlanmış ise, kapalı gözenek adını alır (Şekil 1.14a). Bu tip gözenekler yığın yoğunluğu, mekanik dayanıklılık ve ısı iletkenlik gibi makroskopik özellikleri etkiler. Bunlar akışkan akışı ve gazların adsorpsiyonu gibi süreçlerde rol oynamazlar. Şekil 1.14'de b, c, d, e ve f gibi dış ortam ile iletişim kurabilecek sürekli kanallara sahip gözenekler, açık gözenekler olarak adlandırılır. Bu tip gözeneklerden bir kısmı sadece bir uçtan açık olabilir (Şekil 1.14b ve Şekil 1.14f); bu tip gözeneklere kör (veya ölü uçlu) gözenekler adı verilir. Gözenekler her iki uçtan da açık olabilir (Şekil 1.14e). Gözenekler şekillerine göre silindirik,

mürekkep şişesi şeklinde, huni veya oluklu (slit) şeklinde sınıflandırılabilir. Ayrıca dış yüzeyin pürüzlülüğü de malzemenin gözenekliliği gibi gözükendir (Şekil 1.14g) (Sing vd,1987).



Şekil 1.14. Gözenekli bir katının kesitinin şematik gösterimi

IUPAC resmi olarak gözenekleri açıklığına (genişliğine) göre sınıflandırmıştır. 50 nm den büyük gözenek çapına makro gözenekli yapılar, 2-50 nm aralığında gözenek çapına mezo gözenekli yapılar, 2 nm den küçük gözenek çapına mikro gözenekli yapılar denilmektedir (Çizelge 1.1).

Çizelge 1.1. Gözenekleri çaplarına göre sınıflandırılması

Gözenekler	Gözenek açıklığı
Mikro gözenekler	$<20 \text{ Å}$ (2 nm)
Mezo gözenekler	$20-500 \text{ Å}$ (2-50 nm)
Makro gözenekler	$>500 \text{ Å}$ (50 nm)

Bazı katılarda makro gözenekler, bazılarında mezo gözenekler, bazılarında ise mikro gözenekler çoğunluktadır. Çoğu katılarda makro, mezo ve mikro gözenekler birlikte bulunmaktadır. Kimyasal ve ısı işlemlerden mikro ve mezo gözenekler daha çok etkilenir. Makro gözenekler ise yüksek basınçtan etkilenmektedir (Sarıkaya, 1981).

Gözenekli malzemelerin farklı gözenek yapılarına sahip olmaları ve çoğunlukla tek çeşit gözenek yapısı göstermemeleri, mikro, mezo ve makro gözeneklerin varlığı gibi nedenlerle, katı gözenekli malzemelerin gözenek yapılarının belirlenmesinde çeşitli yöntemler uygulanmaktadır (Marsh, 1987; Rouquerol, 1994).

Dubinin Radushkevich (DR) Yöntemi

Mikro gözenek içeriğinin değerlendirilmesi, genellikle düşük basınç izoterm verilerinin uygulandığı DR eşitliği ile yapılmaktadır. Gözenek boyut dağılımı ve mikro gözenek hacminin hesaplanmasında DR eşitliğinden yararlanılmaktadır. Genel DR eşitliği şu şekilde matematiksel olarak ifade edilebilmektedir:

$$\ln W = \ln W_0 - \left(\frac{RT}{\beta E_0} \right)^2 \times \ln^2 \left(\frac{P_0}{P} \right) \quad (1.4)$$

Wo: Toplam mikro gözenek hacmi

W: Rölatif basınçta gözenekte adsorplanan hacim

Eo: Adsorpsiyonda karakteristik enerji

β : Adsorban etki katsayısı

$\ln W - \ln_2(P_0/P)$ grafiğinde düşük P/P_0 değerlerindeki doğru bölgenin eğiminden (RT/E_0^β) bulunur. Bu değer y eksenini kestiği nokta ise $\ln W_0$ dir. Böylece mikro gözenek hacmi bulunmuş olur.

Horvath-Kawazoe (HK) Yöntemi

G.Horwath ve K. Kawazoe, adsorpsiyon izotermi verilerinden aktif karbon gibi oluklu (slit) şekle sahip gözenekli malzemelerin etkin mikro gözenek boyut dağılımı belirlemek için bir yöntem geliştirmişlerdir (Webb ve Orr, 1997). HK eşitliği aşağıdaki şekilde ifade edilmektedir.

$$RT \ln \left(\frac{P}{P_0} \right) = K \left[\frac{N_a A_a + N_A A_A}{\sigma^4 (1-d)} \right] \left[\frac{\sigma^4}{3(1-d/2)^3} - \frac{\sigma^{10}}{9(1-d/2)^9} - \frac{\sigma^4}{3(d/2)^3} + \frac{\sigma^{10}}{9(d/2)^9} \right] \quad (1.5)$$

Burada $RT \ln(P/P_0)$ serbest enerji değişimi; K, avagadro sayısı; N_a , adsorplayıcı katı malzemenin birim alan başına atom sayısı; N_A , adsorplanan gazın birim alanı başına molekül sayısı; A_a ve A_A , adsorplayıcı malzeme ve adsorplanan gazın Lennard-Jones potansiyel sabitleri; σ , bir gaz atomu ve sıfır etkileşim enerjisindeki

yüzeyin çekirdekler arasındaki mesafesi; l , iki tabaka çekirdekleri arasındaki (slit açıklığı) uzaklık mesafe ve d , adsorplanan gaz molekülünün çapıdır.

Barrett, Joyner ve Halenda (BJH) Yöntemi

Bu yöntem genellikle mezo gözenek boyut dağılımı bilgilerinin elde edilmesi amacıyla desorpsiyon izoterm verilerine uygulanmaktadır. Bu yöntemin uygulanması karmaşık olup, bilgisayar çözümleme ile gözenek boyut dağılımı elde edilmektedir (Webb ve Orr, 1997).

DFT Yöntemi

DFT (Density Functional Theory) yöntemi, diğer klasik yöntemlerin aksine, moleküler esaslı istatistiksel termodinamik teorisi ile adsorpsiyon izotermi sistemin mikroskopik özellikleri (akışkan-akışkan ve akışkan-katı etkileşim enerji parametreleri, gözenek boyutu, gözenek geometrisi ve sıcaklık) ile ilişkilendiren bir yöntemdir (Webb ve Orr, 1997).

Günümüzde bu yöntem için muhtelif katı malzemeler ve çeşitli gözenek geometrileri ve çeşitli gazlar için oluşturulmuş hesaplama modelleri kullanılarak, ilgili katı malzemenin gözenek boyut dağılımı bilgisayar yazılımları yardımıyla hesaplanabilmektedir.

1.2. Çalışmanın Amacı

Koordinasyon polimerleri özellikle metal-metal veya metal-ligant-metal köprü bağlantılarından oluşan makro moleküler yapılar olup; bir, iki veya üç boyutlu olabilmektedirler. Yüksek yüzey alanları, yüksek gözenek hacimleri, esnek kafes yapıları ve yüksek adsorplama kapasiteleri ile sıra dışı özelliklere sahip yeni bir gözenekli malzeme sınıfıdır. Yüksek gözenek hacmine sahip olmaları nedeniyle faz saflaştırma, ayırma ve depolamada tercih edilirler. Aynı zamanda kontrollü ilaç salınımında, ilaç depolamada, doğalgaz proseslerinde, katalizör ve sensör olarak çeşitli alanlarda nano malzeme olarak kullanılmaktadırlar (Blanita vd, 2017; Preiss vd, 2017).

2-aminoterefitalik asit, 5-aminoizofitalik asit IUPAC adlandırılmasıyla 2-amino-1,4-benzendikarboksilik asit ve 5-amino-1,3-benzendikarboksilik asit MOF sentezinde yaygın kullanılan dikarboksilik asitlerdendir. Karboksilat grupları hem metalin yük dengesine hem de yüksek kararlılıkta kompleks oluşumuna katkı sağlamaktadır. Metal iyonuna amino grubundan ve iki karboksilat grubundan bağlanarak tek dişli, iki dişli ve köprü ligant olarak koordine olabilmektedirler. Bu ligantlar proton verici amin grubu ve proton alıcı karboksilat grupları ile kuvvetli hidrojen bağları yaparlar (Rzyczna vd, 2007). Sentezlemeyi amaçladığımız 1D, 2D ve 3D koordinasyon polimerlerinin oluşabilmesi açısından bu hidrojen bağları önem taşımaktadır.

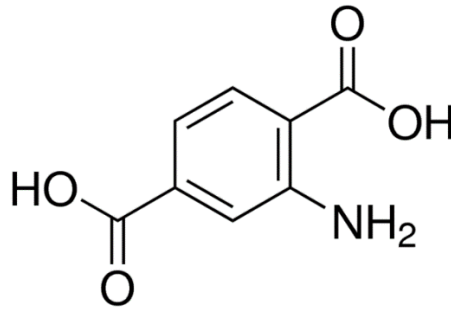
İkincil ligant olarak düzlemsel ve özellikle moleküller arası π - π etkileşimi yapabilecek moleküller seçilerek M(II) iyonunun katı örgü içinde bir eksen boyunca dizilmesi ya da çözelti ortamında belirli yönlenmeye sahip koordinasyon polimerlerinin sentezlenmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla piridin, piridin türevleri ve fenantrolin seçilmiştir.

Çalışmamızda, farklı bağlanma modları ve gözenek yapıları içeren H₂atp ve H₂aip karışık ligantlı koordinasyon polimerlerinin sentezlenmesi ve yapılarının aydınlatılması amaçlanmıştır. Karboksilat ve amin gruplarının farklı konumlarda yer almasının H₂atp ve H₂aip ligantlarının koordinasyonunu üzerindeki etkileri araştırılacaktır. Ayrıca ikincil ligantlarla hangi koşullar altında ne tür bağlanma göstereceklerinin araştırılması ve sentezlenen komplekslerin özellikleriyle ilgili sistematik bilgi sağlanması da hedeflenmiştir. H₂atp ve H₂aip ligantlarının koordinasyon davranışları hakkında elde edilen bilgilerin yeni sentezlenecek karışık koordinasyon bileşiklerine ışık tutacağı düşünülmektedir. Bu çalışma kapsamında teflon reaktör kullanarak Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) gibi geçiş-metal iyonlarının karışık ligantlı koordinasyon polimerlerinin sentezlenmesi; sentezlenen komplekslerin spektroskopik özelliklerinin FT-IR ve UV-Vis spektroskopisi; yapı ve özelliklerinin elementel analiz, manyetik duyarlılık ve X-ışını kırınım yöntemleri; termik özelliklerinin ise termik analiz teknikleri (TG, DTG ve DTA) ile araştırılması amaçlanmıştır. Sentezlenen polimerik komplekslerin yapılarının aydınlatılması ve yüzey-gözenek karakterizasyon çalışmalarının yapılması hedeflenmiştir.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

2.1. 2-Aminoterefitalik Asit

2-aminoterefitalik asit (H_2atp) veya IUPAC adlandırılmasıyla, 2-Amino-1,4-benzendikarboksilik asit; kimyasal formülü $C_8H_7NO_4$, benzen halkasında iki karboksilat grubu ve bir amin grubu olan dikarboksilli asittir. Asidin yapısı ve fiziksel özellikleri Şekil 2.1' de ve Çizelge 2.1' de verilmiştir.



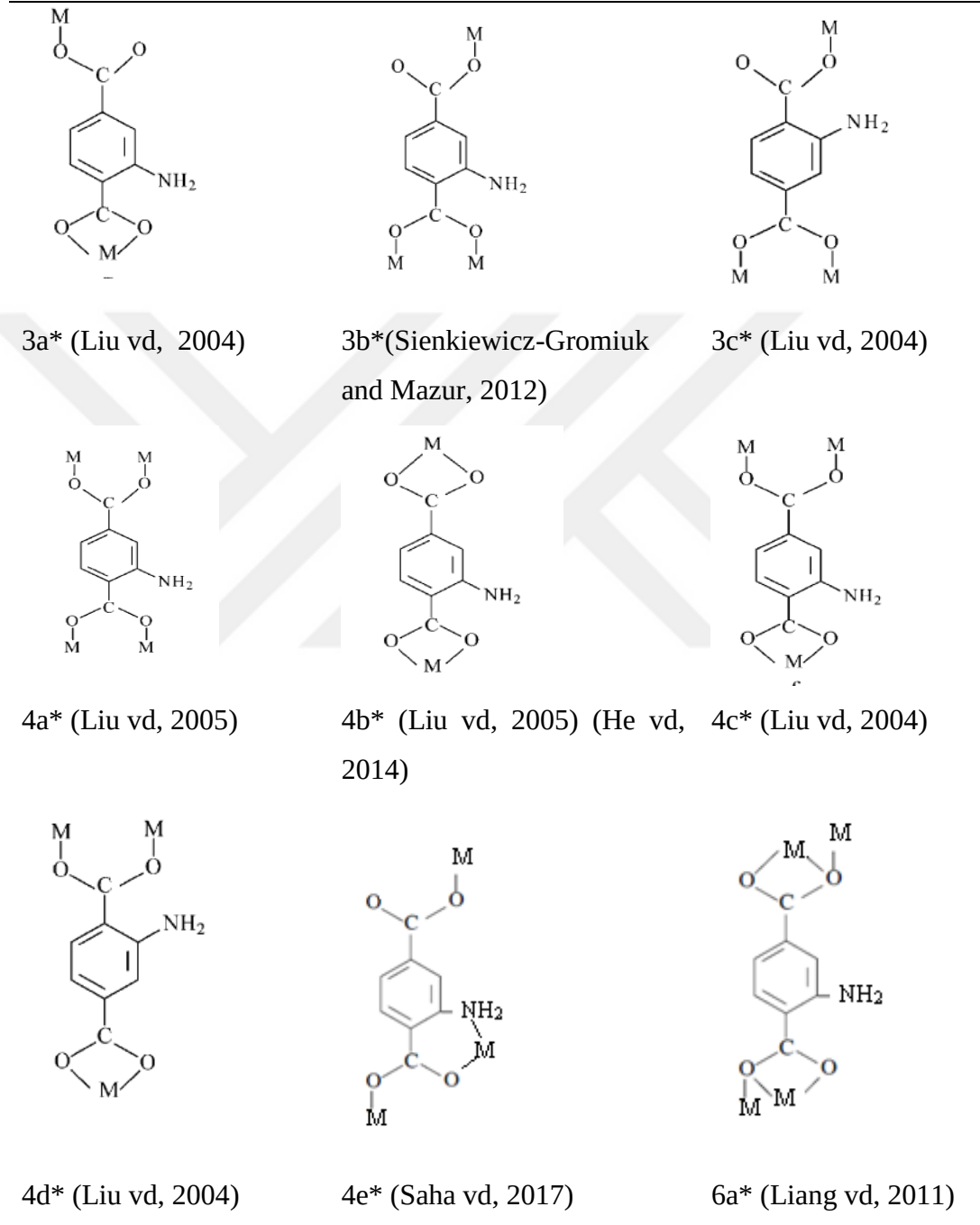
Şekil 2.1. 2-aminoterefitalik asidin molekül yapısı

2-aminoterefitalik asit sarımsı bir katıdır. Suda az çözünmekte olup, metanol etanol karışımında, DMF gibi organik çözücülerde çözünmektedir. Karboksilli asitlerin tipik reaksiyonlarını gerçekleştirebilmekte ve alkolle reaksiyona girdiğinde esterlere dönüşmektedir.

Çizelge 2.1. 2-aminoterefitalik asidin fiziksel özellikleri

Molekül Formülü	$C_8H_7NO_4$
Molekül Ağırlığı (g/mol)	181.15
Sistemik Adlandırma	2-aminoterefitalik asit
Erime Noktası ($^{\circ}C$)	330
Kaynama Noktası ($^{\circ}C$)	460
Fiziksel Durumu	Sarı toz
Çözünürlük	Suda az çözünür

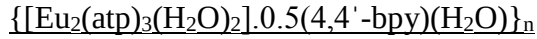
2-aminotereftalik asit, tamamen veya kısmen protonlanabilen iki karboksilat grubu ve amin grubu ile çok çeşitli bağlanma modlarına sahip olan bir dikarboksilli asittir. Karboksilat grubu tek dişli, çift dişli ve köprü davranışı gösterebilmektedir. Literatürde sıklıkla karşılaşılan koordinasyon modları Şekil 2.2’ de verilmiştir.



* : ligantın diş sayısı

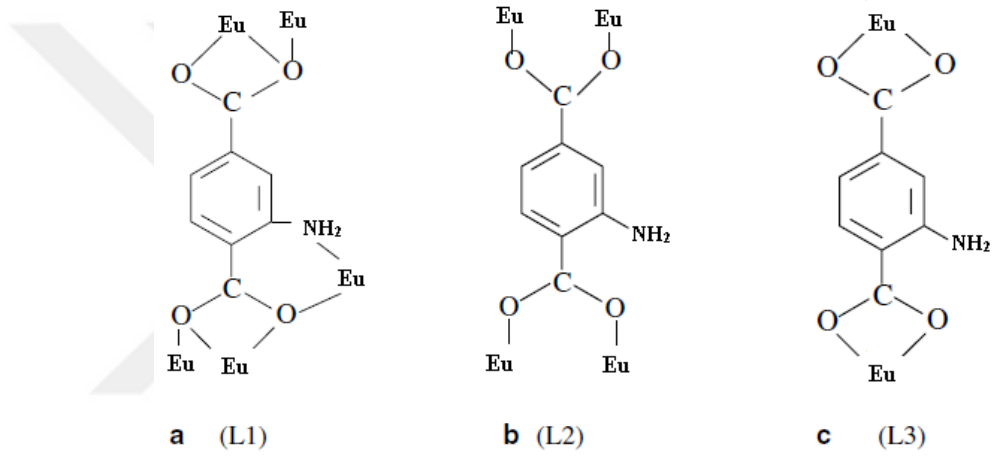
Şekil 2.2. 2-aminotereftalik asidin koordinasyon modları

2.1.1. 2-aminoterefitalik asit kompleksleri



Komplekste atp ligantı üç farklı bağlanma moduna sahiptir. a) L1 sekiz dişli ligant olarak davranmış olup bir tane L1 ligantı beş tane Eu(III) metal merkezine koordine olmuştur.

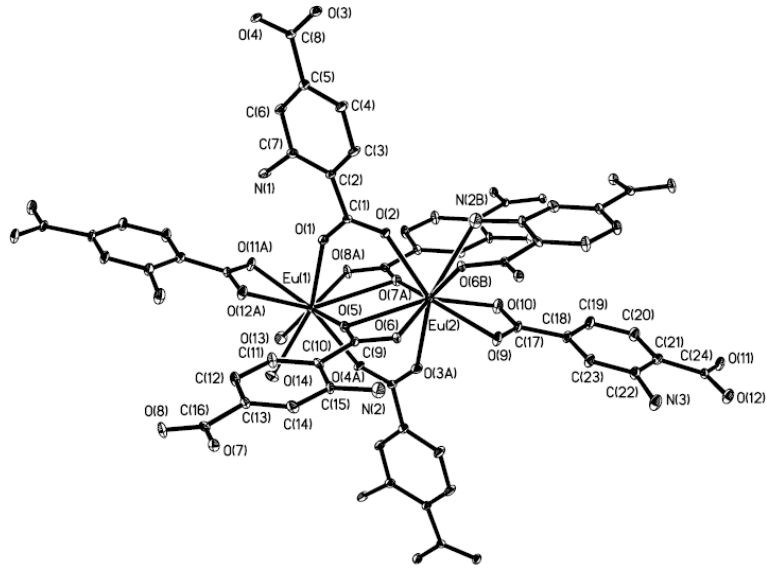
b) L2 ligantı karboksilat oksijen atomları ile dört tane Eu(III) atomuna köprü ligant olarak bağlanmıştır. c) atp ligantı iki Eu(III) iyonuna şelat yaparak bağlanmış olup L3 ile gösterilmiştir (Şekil 2.3).



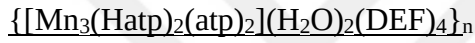
Şekil 2.3. $\{[Eu_2(atp)_3(H_2O)_2] \cdot 0.5(4,4'-bpy)(H_2O)\}_n$ kompleksinde atp ligantının bağlanma modları

Asimetrik birimden oluşan komplekste europiyum(III) iyonu, üç atp ligantı, ikisi koordine üç akua ligantı, $\frac{1}{2}$ koordine olmayan 4,4'-bipiridin ligantı içermektedir. Eu1 birimi 2L1, 2L2 ve 3L3 ligantlarından yedi oksijen atomu ve iki akua ligantı oksijen atomu olmak üzere dokuz koordinasyonludur.

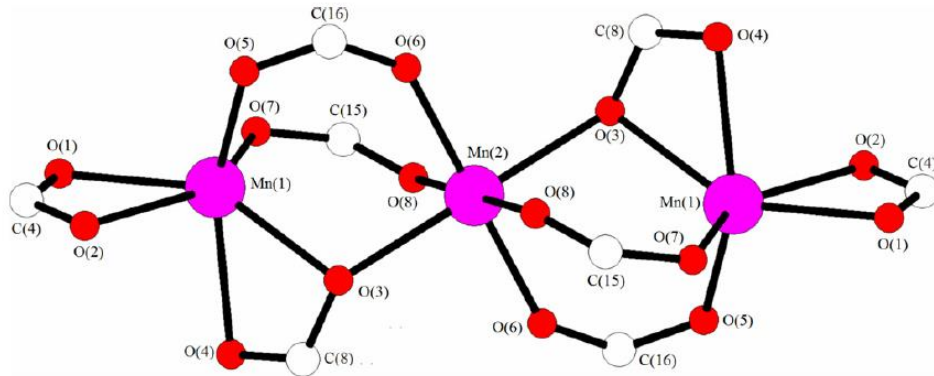
Eu2 birimi bir akua ligantı oksijeni, bir amin grubu azot atomu ve sekiz tane de karboksilat oksijeni (L1, 2L2, L3) olmak üzere dokuz koordinasyon sayısına sahiptir (Şekil 2.4) (Liu vd, 2005).



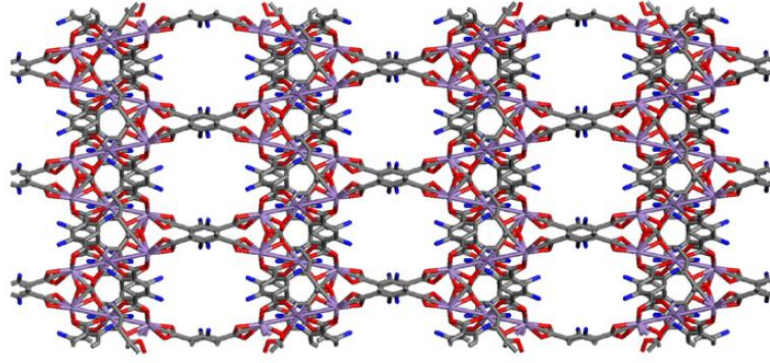
Şekil 2.4. $\{[Eu_2(atp)_3(H_2O)_2].0.5(4,4'-bpy)(H_2O)\}_n$ kompleksinin molekül yapısı



Monoklinik C2/v uzay grubunda kristallenen trinükleer komplekste Mn_3 ünitesi temel yapı birimini oluşturmaktadır. Komplekste metal merkezleri Mn1, Mn2 ile gösterilmektedir. Mn2 birimi karboksilat oksijenleri ile oldukça düzenli oktahedral geometriye sahip iken Mn1 atomları düzensiz koordinasyona sahiptir. Köprü ve şelat davranışı gösteren atp ligantları Mn merkezlerini birbirlerine bağlamaktadır (Şekil 2.5). 3D koordinasyon polimeri olan kompleks CPO-10 olarak adlandırılmaktadır (Şekil 2.6) (Kongshaug ve Fjellvag, 2007).



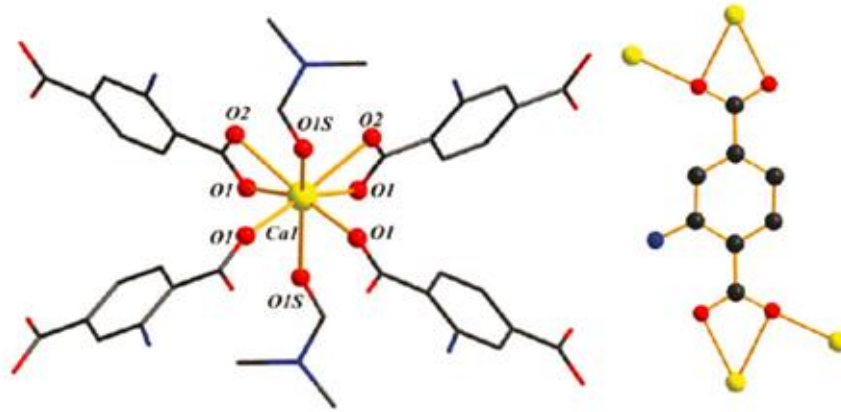
Şekil 2.5. $\{[Mn_3(Hatp)_2(atp)_2](H_2O)_2(DEF)_4\}_n$ kompleksinin molekül yapısı



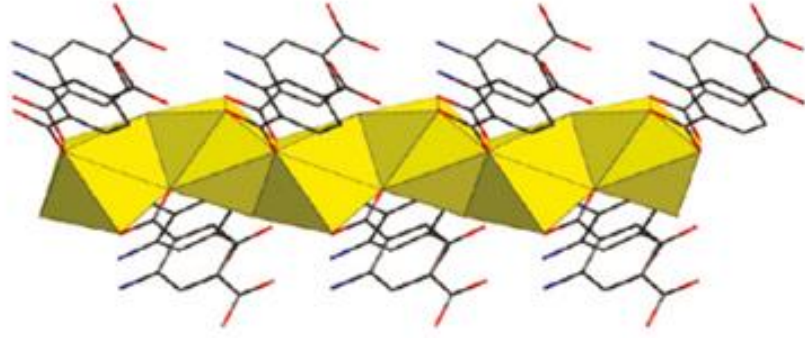
Şekil 2.6. $\{[Mn_3(Hatp)_2(atp)_2](H_2O)_2(DEF)_4]\}_n$ kompleksinin 3D yapısı

[Ca(atp)(DMF)]

Pnma uzay grubunda kristallenen kompleksin birim hücresi bir atp ve iki su molekülünden oluşmaktadır. Ca(II) iyonu altı karboksilat oksijeni ve iki DMF oksijeni ile sekiz koordinasyon yapmıştır. atp ligantının her karboksilat grubu, Ca(II) iyonları ile şelat oluşturken aynı zamanda da farklı iki Ca(II) iyonu ile de tek dişli koordinasyon yapmaktadır. Kompleks pentagonal bipiramidal geometridedir. Şekil 2.7-2.8’de kompleksin molekül ve 3D yapıları verilmiştir (Liang vd, 2011).



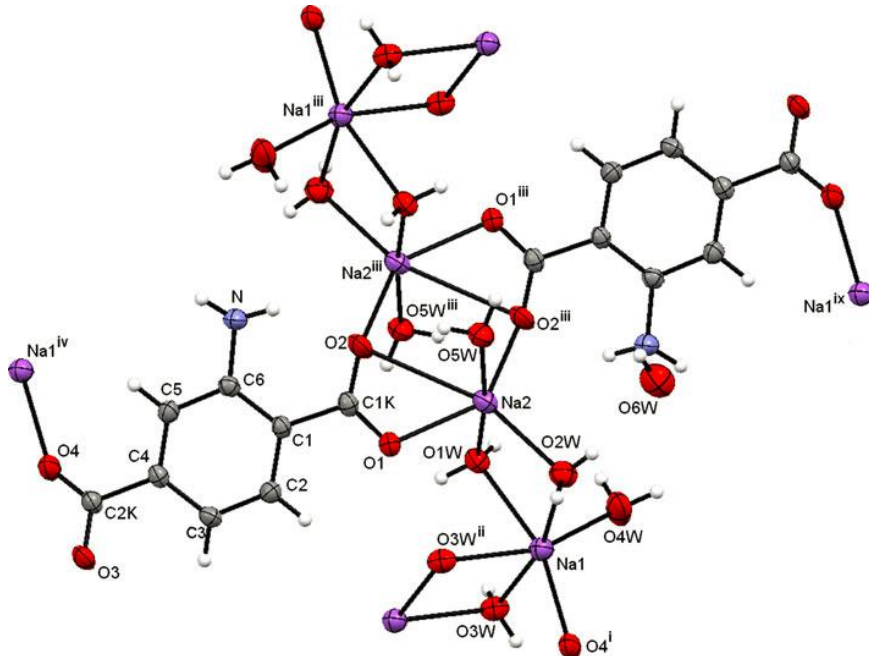
Şekil 2.7. [Ca(atp)(DMF)] kompleksinin molekül yapısı

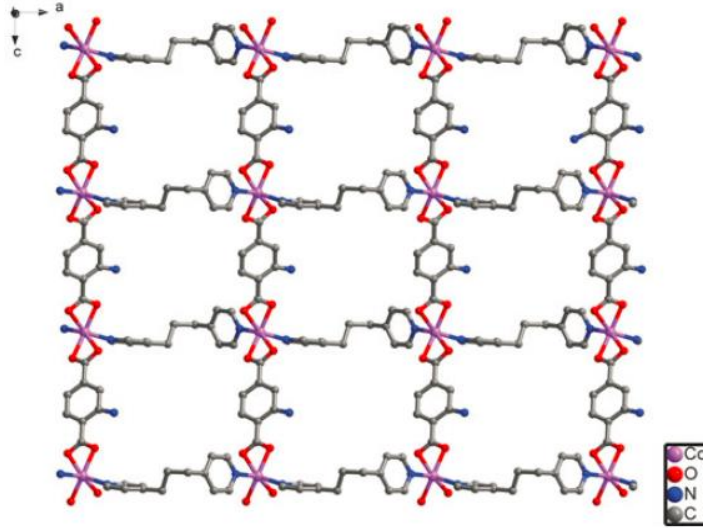


Şekil 2.8. $[\text{Ca}(\text{atp})(\text{DMF})]$ kompleksinin 3D yapısı

$[\text{Na}_2(\text{atp})(\text{H}_2\text{O})_5] \cdot \text{H}_2\text{O}$

Dimerik $[\text{Na}_2(\text{atp})(\text{H}_2\text{O})_5] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinde Na1 ve Na2 olmak üzere iki farklı kristal yapısı mevcuttur. Na1 iyonu beş su molekülünün oksijen atomu ve bir karboksilat oksijeni ile çevrelenmiştir. Na2 iyonu ise üç su molekülünün oksijen atomu ve üç tane atp ligantının karboksilat oksijenleri ile altı koordinasyon yapmıştır. Molekül geometrisi bozulmuş oktahedraldir (Sienkiewicz-Gromiuk vd, 2012). Şekil 2.9-2.10'da kompleksin molekül yapısı ve 2D yapısı verilmiştir.

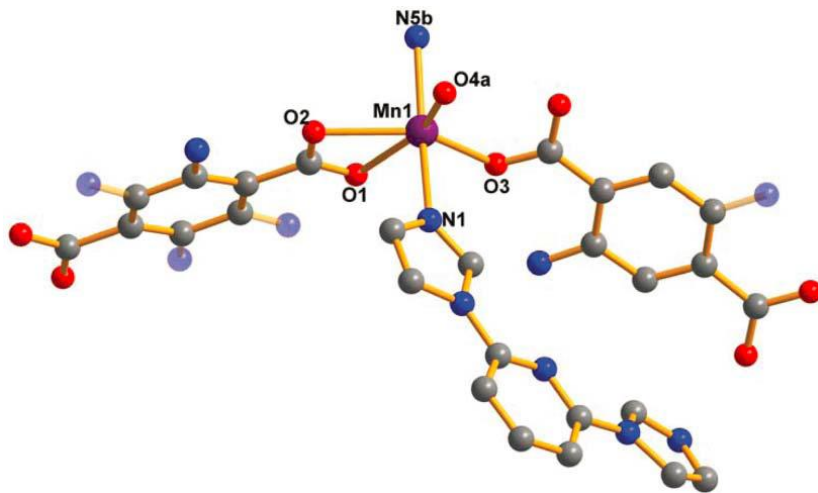




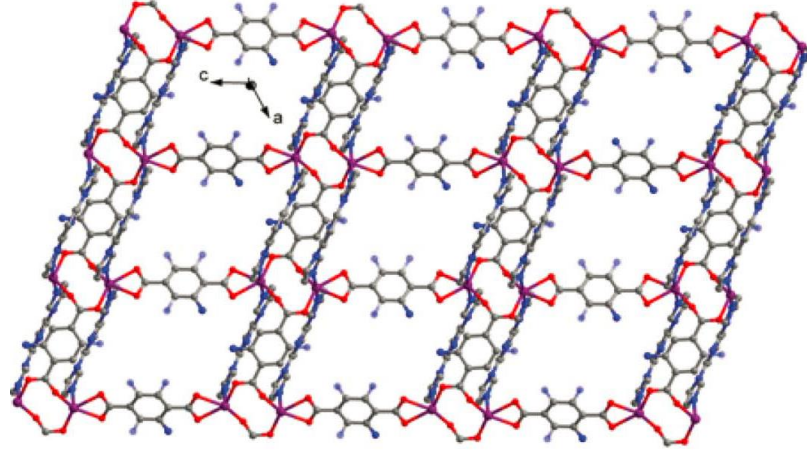
Şekil 2.12. $[\text{Co}(\text{atp})(\text{bpp})]_n$ kompleksinin 2D yapısı

$[\text{Mn}(\text{atp})(\text{impy})]_n$

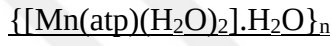
Pbcn uzay grubuna sahip komplekste atp ligantının metale iki farklı bağlanma modunda koordine olduğu görülmektedir. Yatay eksenindeki atp ligantı iki ayrı Mn(II) merkezine karboksilat oksijenleri ile bağlanarak şelat oluştururken; dikey eksenindeki atp ligantı dört ayrı metal merkezine karboksilat oksijenleri ile dört dişli koordine olmaktadır. Molekül geometrisi oktedehraldır (Şekil 2.13-2.14) (Liu1 ve Liu2, 2016).



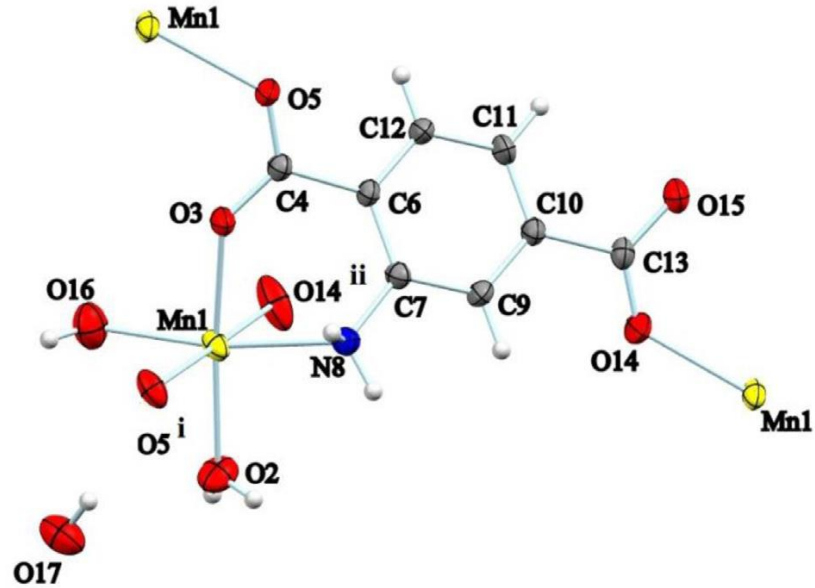
Şekil 2.13. $[\text{Mn}(\text{atp})(\text{impy})]_n$ kompleksinin molekül yapısı



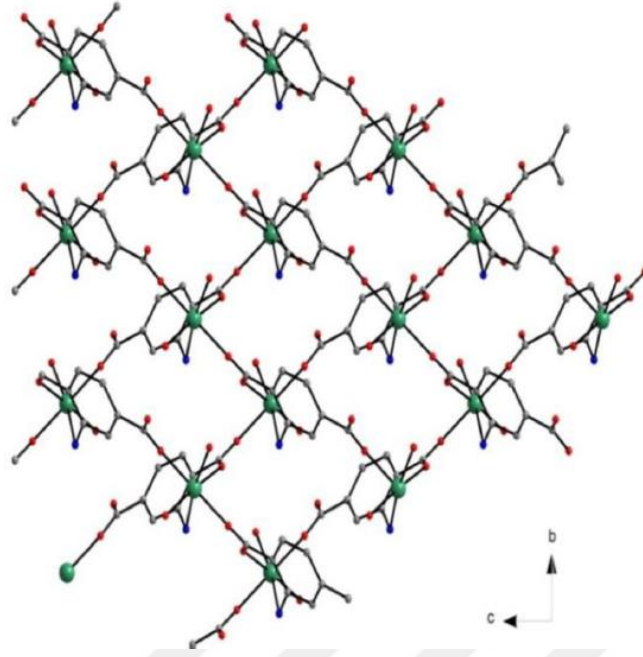
Şekil 2.14. $[\text{Mn}(\text{atp})(\text{impy})_n]$ kompleksinin 2D yapısı



$P2_1$ uzay grubunda kristallenen $\{[\text{Mn}(\text{atp})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ dianyonik kompleksi oktahedral geometridedir. Asimetrik birimde bir atp ve iki su molekülü Mn(II) iyonu etrafına koordine olmuştur (Şekil 2.15). Her atp ligandı dört dişli olarak (N, O, O, O) üç ayrı Mn(II) atomuna koordine olarak 2D polimerik yapıyı oluşturmuştur (Şekil 2.16) (Saha vd, 2017).



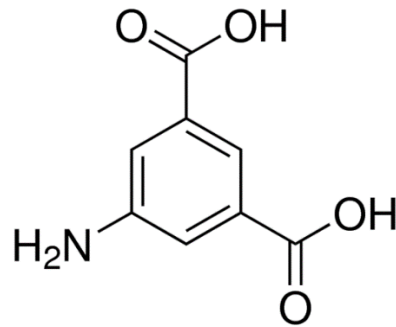
Şekil 2.15. $\{[\text{Mn}(\text{atp})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ kompleksinin molekül yapısı



Şekil 2.16. {[Mn(atp)(H₂O)₂].H₂O}_n kompleksinin 2D yapısı

2.2. 5-aminoizofitalik Asit

5-aminoizofitalik asit (H₂aip) veya IUPAC adlandırılmasıyla 5-Amino-1,3-benzendikarboksilik asidin kimyasal formülü C₈H₇NO₄ dür. Benzen halkasında iki karboksilat grubu ve bir amin grubu olan dikarboksilli asittir. 1,3,5-benzentrikarboksilik aside benzeyen üçgen şeklinde tam simetrik olmayan bir liganttır. Asidin molekül yapısı Şekil 2.17’de, fiziksel özellikleri Çizelge 2.2’de verilmiştir.



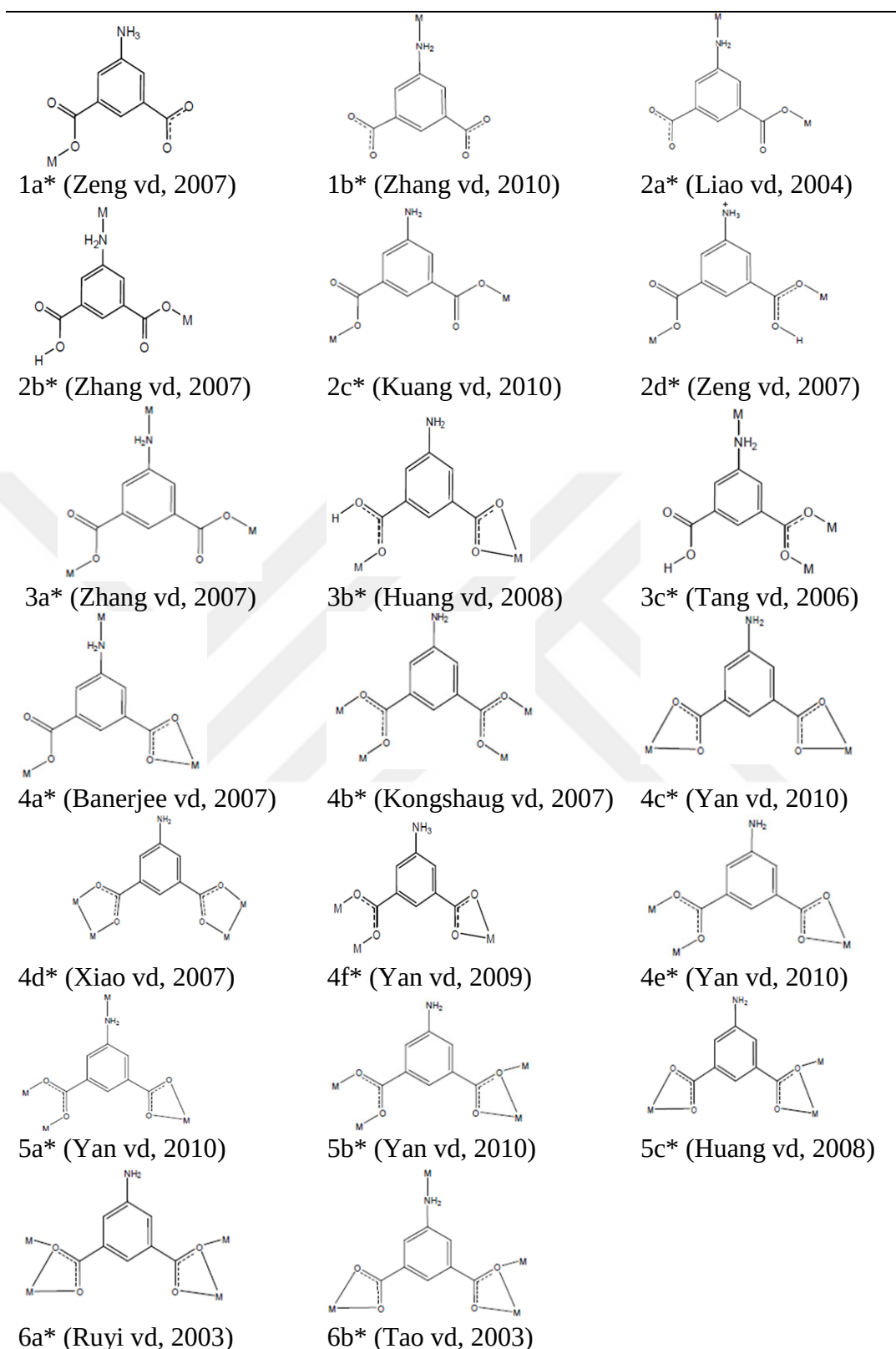
Şekil 2.17. 5-aminoizofitalik asidin molekül yapısı

5-aminoizofitalik asit suda çözünmezken, metanol-etanol karışımında, DMF gibi organik çözücüde çözünabilmektedir. Çok dişli sert ligant olan 5-aminoizofitalik asit (Liao vd, 2004) yapısında bulundurduğu karboksilat grupları ve amino grubu nedeniyle koordinasyon kimyası açısından önemli bir liganttır.

Çizelge 2.2. 5-aminoizofitalik asidin fiziksel özellikleri

Molekül Formülü	C ₈ H ₇ NO ₄
Molekül Ağırlığı (g/mol)	181.15
Sistemik Adlandırma	5-aminoizofitalik Asit
Erime Noktası (°C)	300
Kaynama Noktası (°C)	500
Fiziksel Durumu	Renksiz
Fiziksel Durumu	Suda çözünmez

Reaksiyon ortamı yeterince bazik olduğunda H₂aip ligantındaki karboksilat gruplarından bir hidrojen uzaklaşması (Dobson ve Gergin, 1998) ile ya da karboksilat grubundaki iki hidrojenin uzaklaşması ve amino grubuna bir hidrojen bağlanması ile monoanyonik 5-aminoizofitalat oluşur (Zeng vd, 2007). Karboksilat gruplarındaki hidrojenlerin uzaklaşması ile de dianyonik 5-aminoizofitalat oluşmaktadır (Kuai ve Cheng, 2011). 5-aminoizofitalik asidin literatürde sıklıkla karşılaşılan koordinasyon modları Şekil 2.19’da verilmiştir.

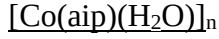


* : liganın dış sayısı

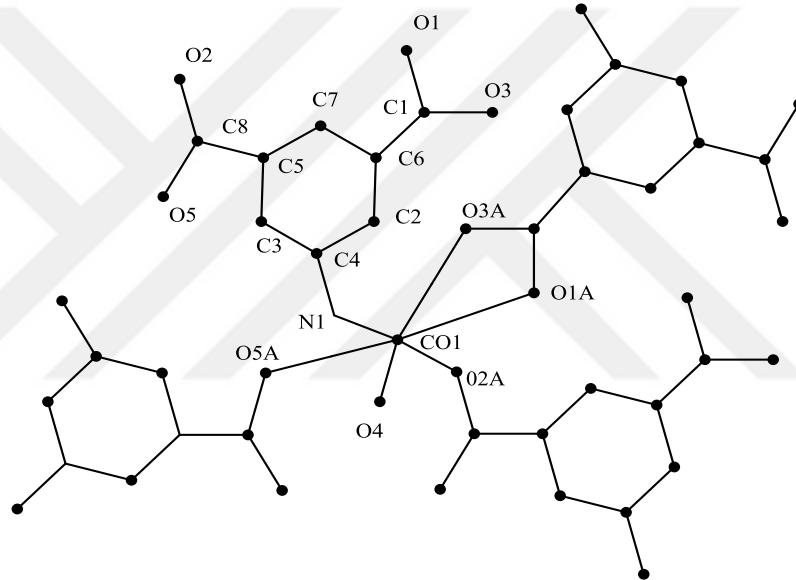
Şekil 2.18. 5-aminoizofitalik asidin koordinasyon modları

5-aminoizofitalik asit kompleksleri gaz depolama ve ayırma, polimerik malzeme yapımı, kataliz, kirleticilerin ayrılması ve medikal uygulamalar gibi birçok kullanım alanına sahiptirler (Blanita vd, 2017; Preiss vd, 2017).

2.2.1. 5-aminoizofitalik asit kompleksleri

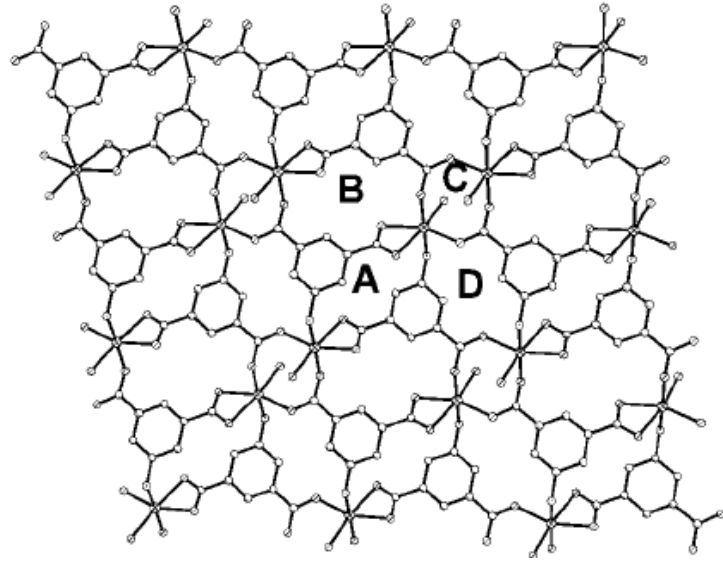


Hidrotermal ve pH ayarlı yöntem ile sentezlenen $[Co(aip)(H_2O)]_n$ kompleksinde aip ligandı içerdiği karboksilat grupları ve amino grubu ile dört metal merkezine koordine olmaktadır (Şekil 2.19).

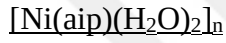


Şekil.2.19. $[Co(aip)(H_2O)]_n$ kompleksinin molekül yapısı

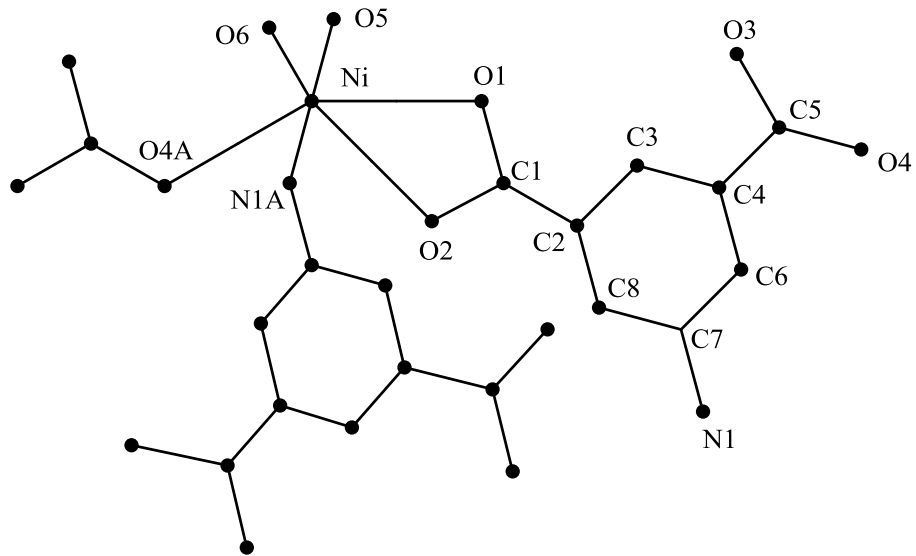
Karboksilat gruplarından biri, iki ayrı Co(II) katyonuna köprü, diğer karboksilat oksijenleri üçüncü Co(II) katyonuna şelat yaparak koordine olurken, amin grubu ise dördüncü Co(II) katyonuna koordine olmuştur (Şekil 2.20). Kompleksin geometrisi bozulmuş oktahedrondur (Wu vd, 2002).



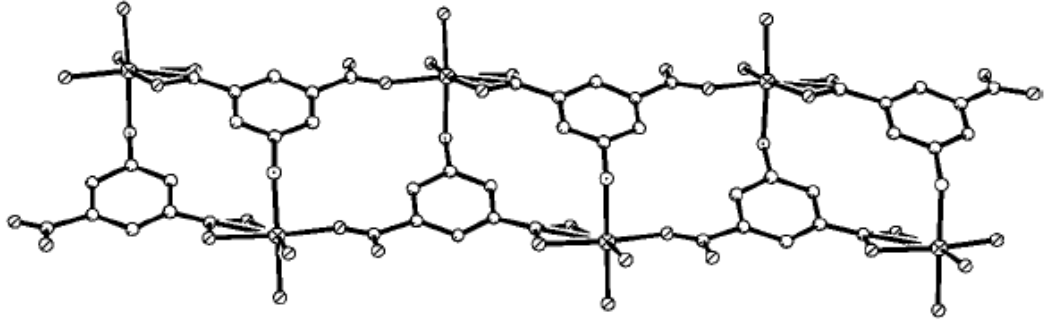
Şekil 2.20. $[\text{Co}(\text{aip})(\text{H}_2\text{O})]_n$ kompleksinin bal peteği yapısı



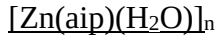
P1 uzay grubunda kristallenen komplekste aip ligantının karboksilat gruplarından biri iki oksijen ile metal atomuna bağlanarak şelat oluştururken, diğer karboksilat grubu tek dişli olarak diğer metale koordine olmuştur (Şekil 2.21). İki akua ligantının koordinasyonu ile da her Ni(II) atomu etrafındaki oktahedral geometri tamamlanmaktadır (Şekil 2.22) (Wu vd, 2002).



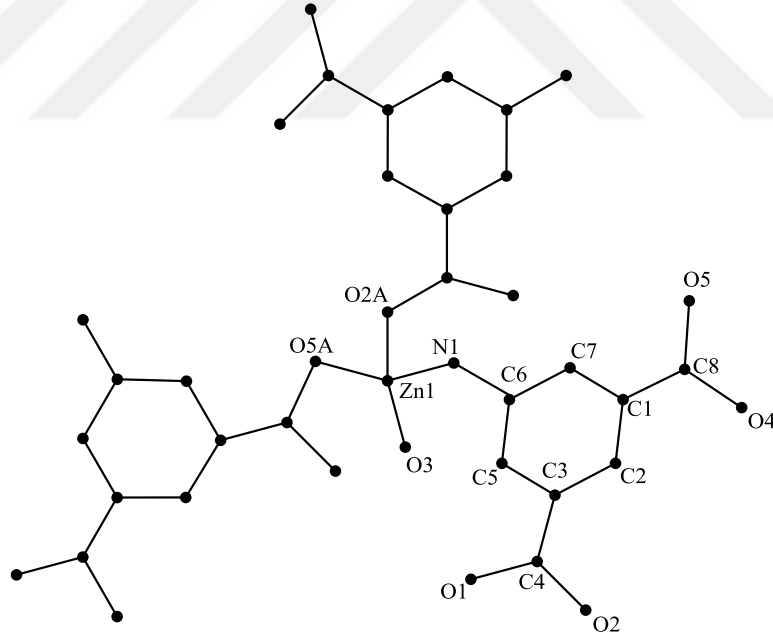
Şekil 2.21. $[\text{Ni}(\text{aip})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ kompleksinin molekül yapısı



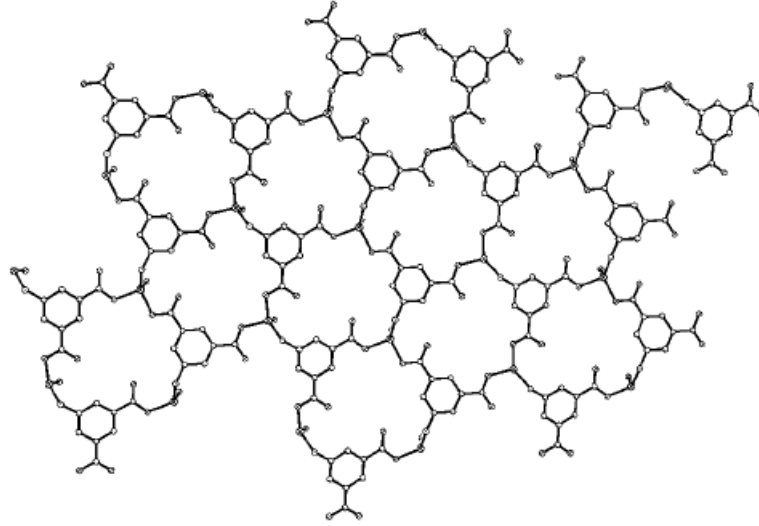
Şekil 2.22. $[\text{Ni}(\text{aip})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ kompleksinin 2D yapısı



Komplekste aip ligantı karboksilat grupları ile iki metal merkezi arasında köprü oluştururken amin grubuyla da üçüncü metal merkezine koordine olarak üç dişli ligant olarak davranmıştır (Şekil 2.23). P2(1) uzay grubuna sahip kompleks tetrahedral geometriye sahiptir (Wu vd, 2002). Kompleksin 2D yapısı Şekil 2.24’de verilmiştir.



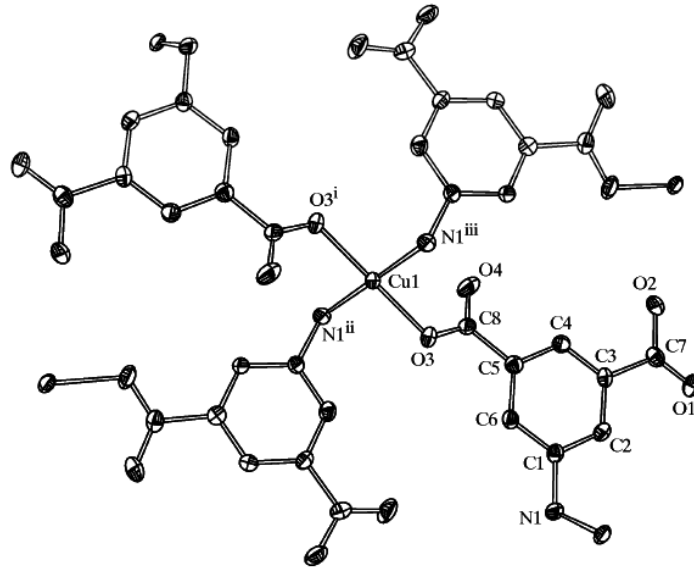
Şekil.2 23. $[\text{Zn}(\text{aip})(\text{H}_2\text{O})]_n$ kompleksinin molekül yapısı



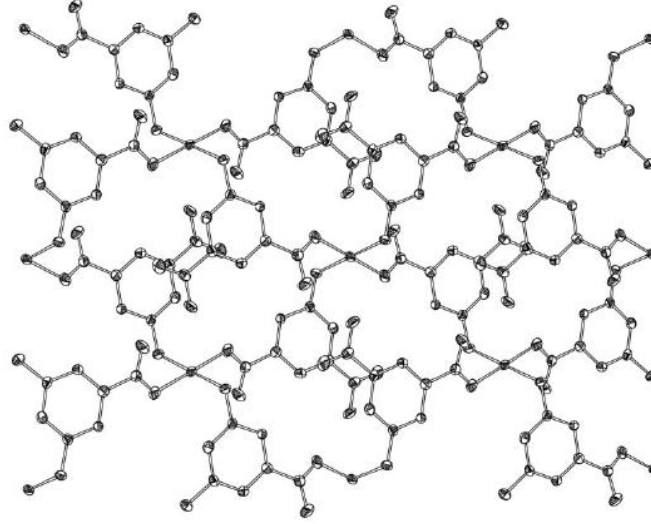
Şekil 2.24. $[\text{Zn}(\text{aip})(\text{H}_2\text{O})]_n$ kompleksinin 2D yapısı



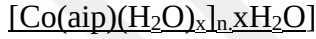
Kompleks monoklinik birim hücrede $C2/c$ uzay grubunda kristallenmiştir. $\text{Cu}(\text{II})$ iyonuna dört ayrı aip ligantından gelen iki tane O ve iki tane N atomu koordine olarak karedüzlem geometri oluşmuştur. Şekil 2.25’de kompleksin molekül yapısı görülmektedir. Komplekste aip ligantının karboksilat gruplarından sadece birisi deproton olmuştur. Molekül içi hidrojen bağları ile 2D supramoleküler yapı oluşmaktadır (Şekil 2.26) (Liao vd, 2004).



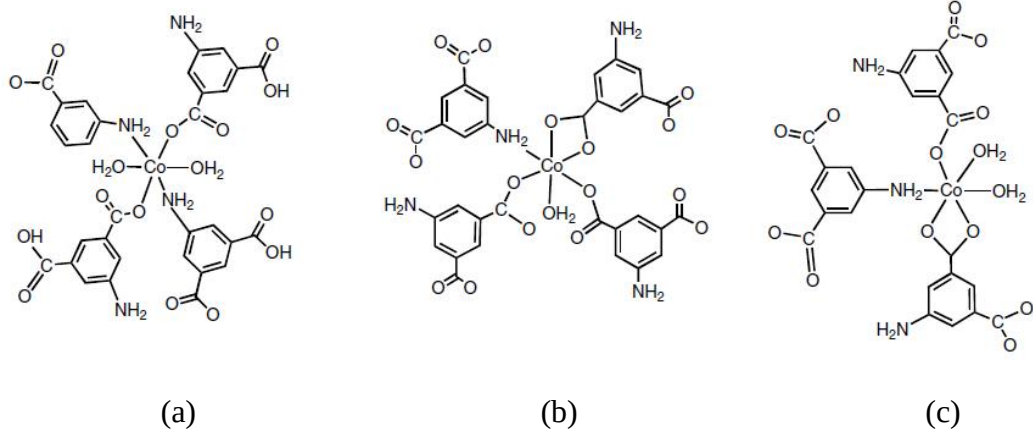
Şekil 2.25. $\{[\text{Cu}(\text{Haip})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ kompleksinin molekül yapısı



Şekil 2.26. $\{[Cu(Haip)_2].H_2O\}_n$ kompleksinin 2D yapısı



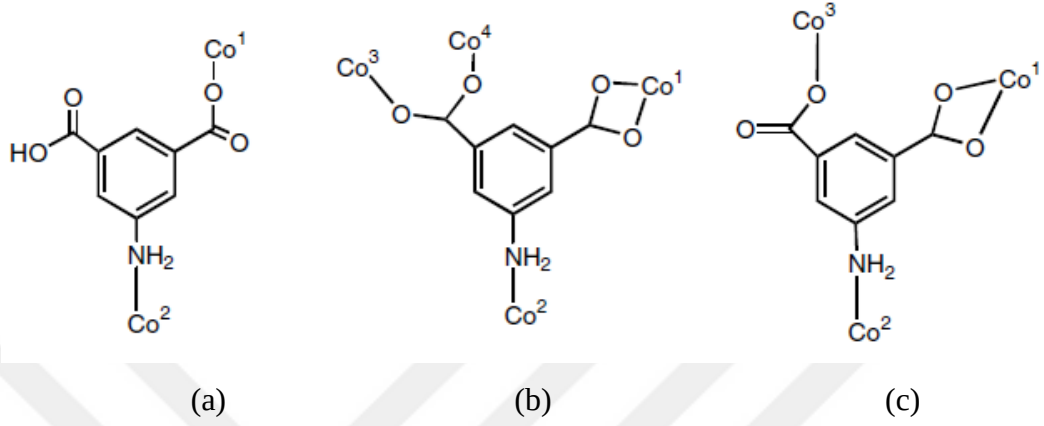
Hidrotermal sentez yöntemi ile; pH: 5,32 ve 170 °C’ de $[Co(aip)(H_2O)]_n$ (a), pH ayarlamaksızın $[Co(Haip)_2(H_2O)_2]_n$ (b), oda sıcaklığında ve çözelti yavaşça buharlaştırıldığında ise $[Co(aip)(H_2O)_2]_n.nH_2O$ (c) kompleksleri sentezlenmiştir. Şekil 2.27’de komplekslerin molekül yapıları verilmiştir.



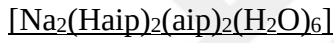
Şekil 2.27. Co-aip komplekslerinin molekül yapıları

Kompleks (c) bozulmuş oktahedral geometriye sahip olup Co(II) iyonu karboksilat gruplarındaki üç oksijen atomu, iki su molekülü ve amin azotu ile koordine olmuştur. Kompleks (a)’da Co(II) iyonu iki karboksilat oksijeni, iki su molekülü ve iki amin atomu ile çevrelenmekte iken, (b) ve (c) yapılarında CoO_5N koordinasyon çevresine sahiptir.

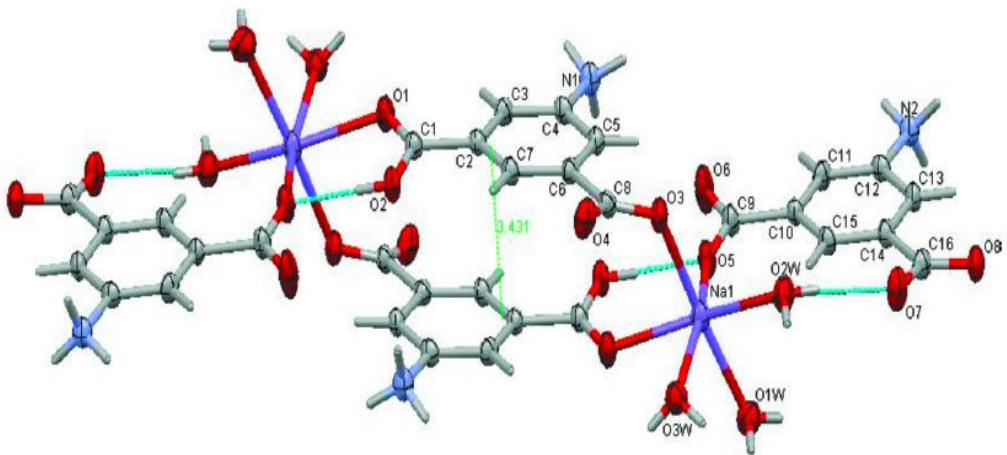
Kompleks (c)'de aip ligantı amin azotu ve bir karboksilat grubu ile iki ayrı Co(II) iyonuna, diğer karboksilat grubuyla da şelat yaparak üçüncü Co(II) iyonuna koordine olmuştur. (a) yapısında iki dişli, (b) yapısında dört ayrı Co(II) iyonuna beş dişli koordinasyon yapmaktadır. (Şekil 2.28) (Banarjee vd, 2007).



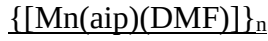
Şekil 2.28. H₂aip ligantının komplekslerdeki koordinasyon modları



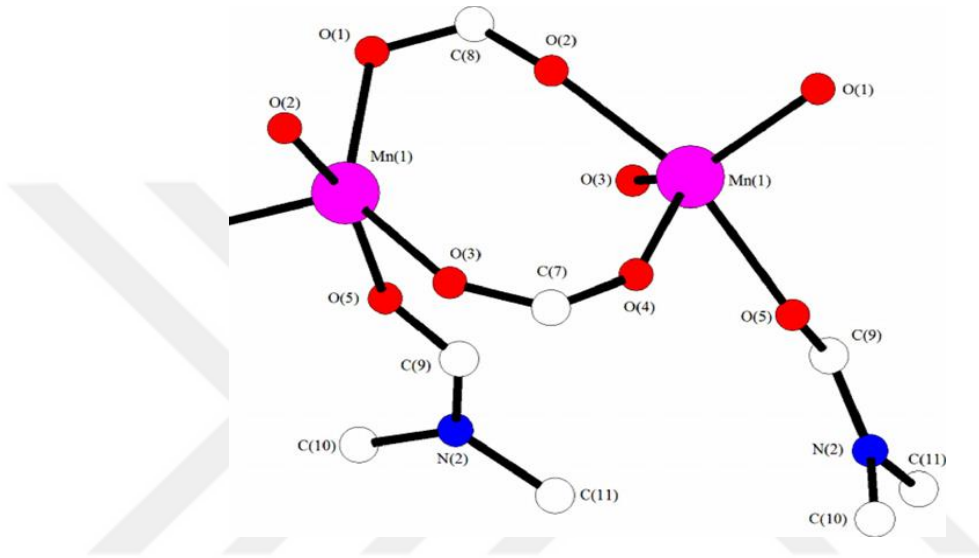
5-aminoizofitalatın tek dişli ligant olarak metal iyonuna koordine olduğu tek kompleks [Na₂(Haip)₂(aip)₂(H₂O)₆] dir. Dimerik komplekste her Na iyonuna üç aip ligantının karboksilat oksijenleri ve üç tane su molekülünün oksijen atomları koordine olmaktadır. Molekül geometrisi bozulmuş oktahedraldir (Şekil 2.29) (Zeng vd, 2007).



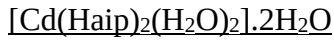
Şekil 2.29. [Na₂(Haip)₂(aip)₂(H₂O)₆] kompleksinin molekül yapısı



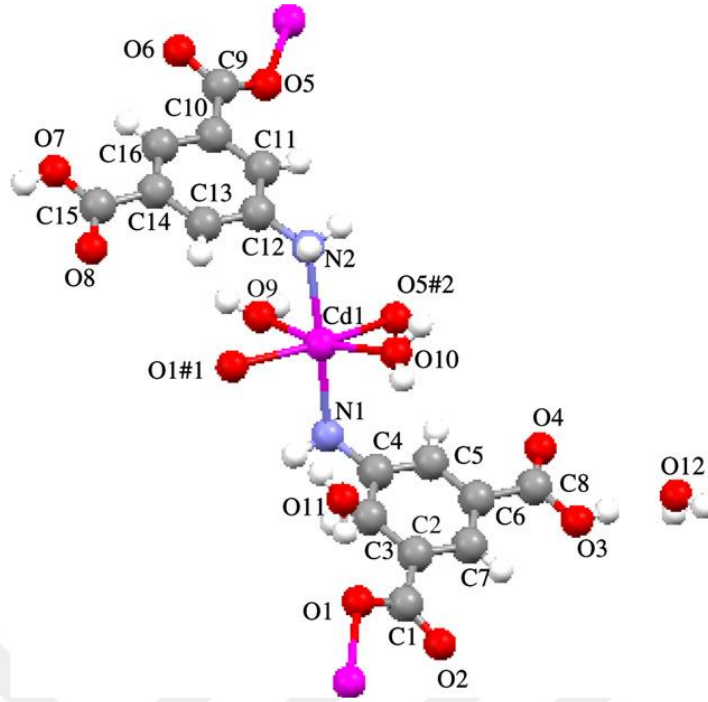
Pna2₁ uzay grubunda kristallenen kompleksin birim hücresi; bir aip, bir Mn(II) ve bir DMF molekülü içermektedir. Dört ayrı aip ligantından gelen oksijen atomu (O1, O2, O3 ve O4) ve DMF molekülünden gelen oksijen atomunun (O5) Mn(II) iyonuna koordine olmasıyla beş koordinasyonlu üçgen bipiramidal geometri oluşmuştur (Şekil 2.30) (Kongshaug.ve Fjellvag, 2007).



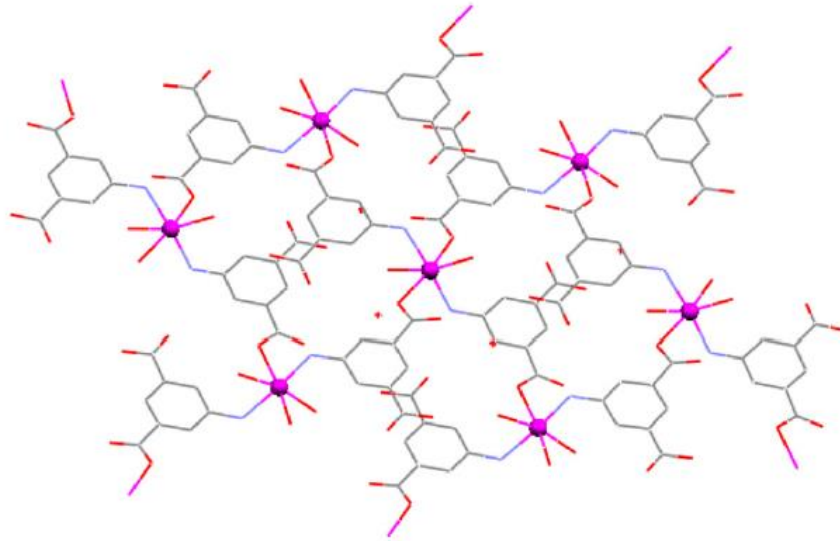
Şekil 2.30. {[Mn(aip)(DMF)]}_n kompleksinin molekül yapısı



P2(1)_n uzay grubunda kristallenen kompleksin birim hücresi; iki Haip ligantı, iki koordine su molekülü ve iki kafes su molekülünden oluşmaktadır. Molekül geometrisi bozulmuş oktahedraldir (Şekil 2.31). Ekvatoryal düzlemi iki Haip ligantının iki karboksilat oksijeni ile iki su molekülünün oksijen atomları oluşturmakta, diğer iki Haip ligantının amino azot atomları ise aksiyal pozisyonda yer almaktadır. (Şekil 2.32) (Zhang vd, 2007).



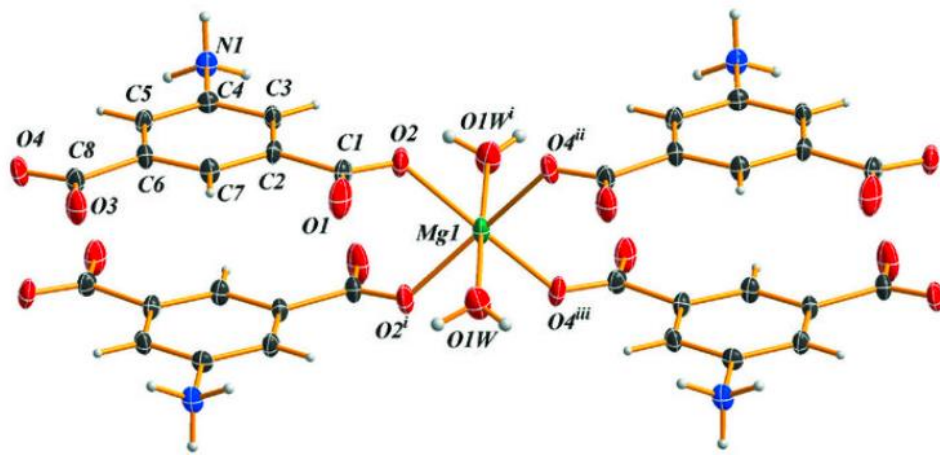
Şekil 2.31. $[\text{Cd}(\text{Haip})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin molekül yapısı



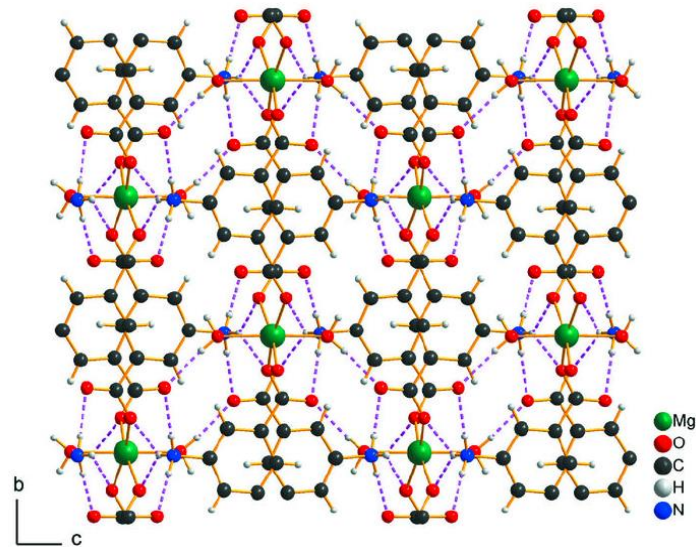
Şekil 2.32. $[\text{Cd}(\text{Haip})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinde 2D yapısı

$[\text{Pb}(\text{aip})]_n$

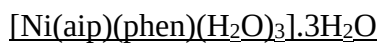
P1 uzay grubunda kristallenen komplekste her Pb(IV) iyonuna üç tane aip ligantı koordine olmuştur (Şekil 2.33). İki aip ligantı karboksilat grupları ile üçüncü aip ligantı ise amin grubu ile koordinasyona katılmış olup molekül geometrisi bozulmuş kare piramittir (Şekil 2.34). 2D koordinasyon polimeri olan komplekste hidrojen bağları ve π - π etkileşimleri ile 3D supramoleküler yapı oluşmuştur (Yan vd, 2010).



Şekil 2.35. $[\text{Mg}(\text{aip})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ kompleksinin molekül yapısı

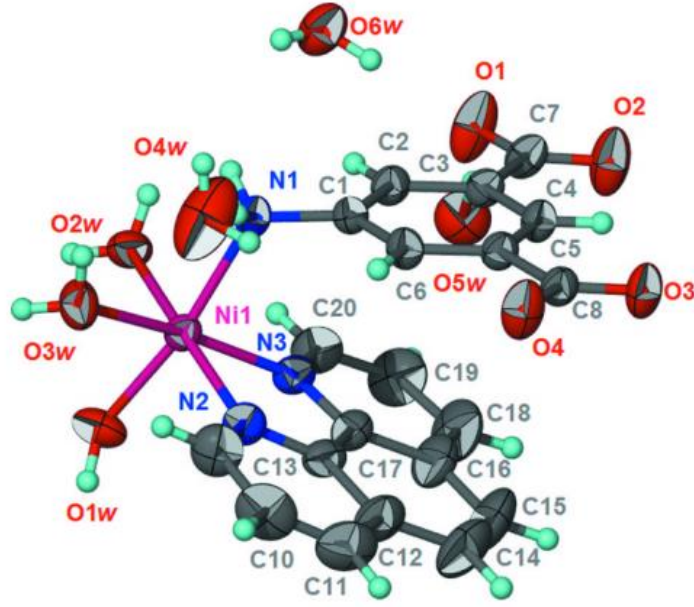


Şekil 2.36. $[\text{Mg}(\text{aip})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ kompleksinin 3D yapısı

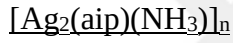


P21/n uzay grubunda kristallenen kompleks NiN_3O_3 çevresi ile altı koordinasyonlu oktahedral geometridedir. Komplekste aip ligantı amino azot atomu ile koordine olmuştur (Şekil 2.37).

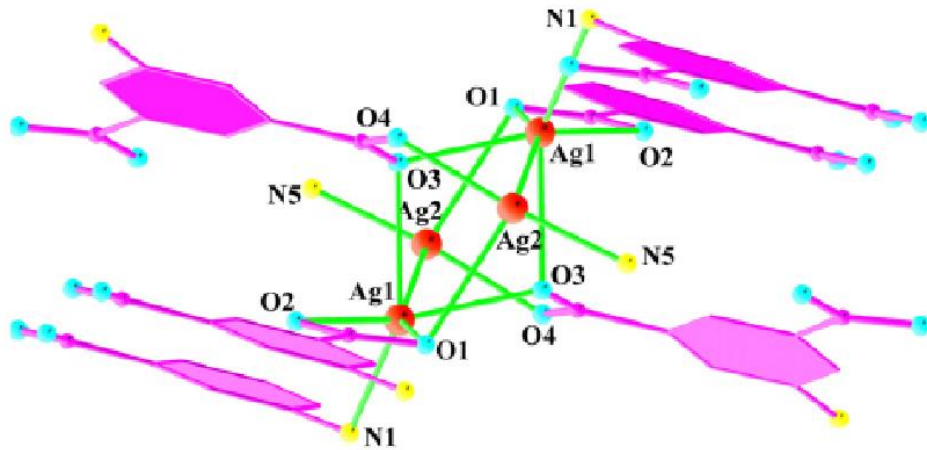
Ligant ile koordine ve kristal su molekülleri arasındaki O-H...O ve N-H...O hidrojen bağları ile üç boyutlu yapı meydana gelmektedir (Huang vd, 2011).



Şekil 2.37. $[\text{Ni}(\text{aip})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_3].3\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin molekül yapısı

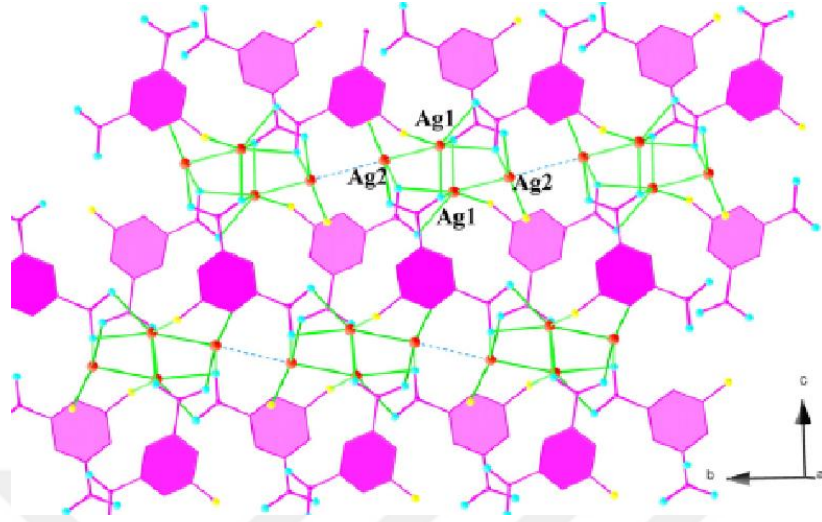


Kompleks $P2_1/c$ monoklinik uzay grubunda kristallenmektedir. Şekil 2.38’de görüldüğü gibi kompleksin asimetrik biriminde iki Ag(I) iyonu bulunmaktadır. Ag1 iyonu dört ayrı aip ligantından gelen dört oksijen atomu (O1, O2, O3, O4) ve bir azot atomu ile çevrelenmiş olup, bozulmuş üçgen çift piramit geometridedir. Ag2 çevresinde amonyak molekülünün azotu ve bir aip ligantının iki oksijen atomunun (O1, O4) koordinasyonu ile üçgen düzlem geometri oluşmuştur.



Şekil 2.38. $[\text{Ag}_2(\text{aip})(\text{NH}_3)]_n$ kompleksinin molekül yapısı

Her aip ligantı altı ayrı Ag(I) iyonu arasında köprü ligant olarak davranmaktadır (Şekil 2.39) (Lei vd, 2013).

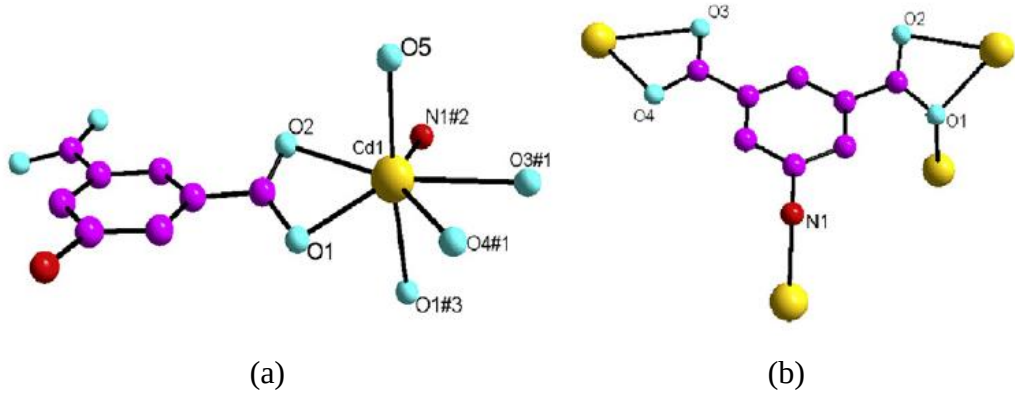


Şekil 2.39. $[Ag_2(aip)(NH_3)]_n$ kompleksinin 2D yapısı

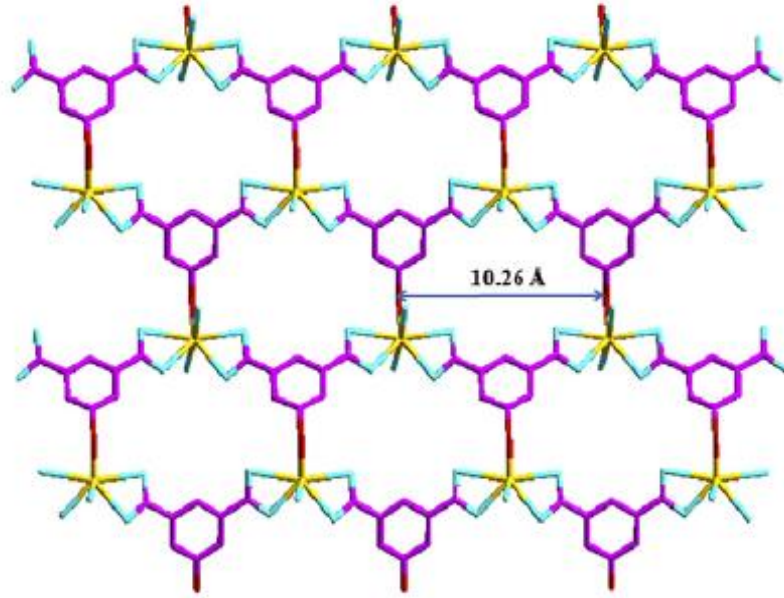
$[Cd(aip)(H_2O)] \cdot H_2O$

Kompleks Pmmn uzay grubunda ortorombik sistemde kristallenmiştir. Birim hücre bir Cd(II), bir aip ligantı, bir koordine su ve bir örgü su molekülünden oluşmuştur. Her Cd(II) merkezi aip ligantından beş oksijen atomu (O1, O1³ⁱ, O2, O3, O4) ve bir azot atomuyla ve de koordine sudan bir oksijen atomu (O5) ile çevrelenmiştir. Molekül geometrisi pentagonal bipiramittir. Kompleksin moleküler yapısı ve ligantın bağlanma modu Şekil 2.40’ da, 2D yapısı ise Şekil 2.41’ de verilmiştir.

Süperoksit dismutaz (SOD) hücrede serbest radikallere karşı temel savunma hattını oluşturan temel enzimlerden biridir. Anti-aging, anti radyasyon ve anti virüs etkileri nedeni ile SOD, insan bedeninin çöpçüsü olarak adlandırılmaktadır. $[CdL(H_2O)] \cdot H_2O$ kompleksinin SOD etkisinin yüksek çıkması özellikle dikkat çekicidir (Zhang vd, 2019).



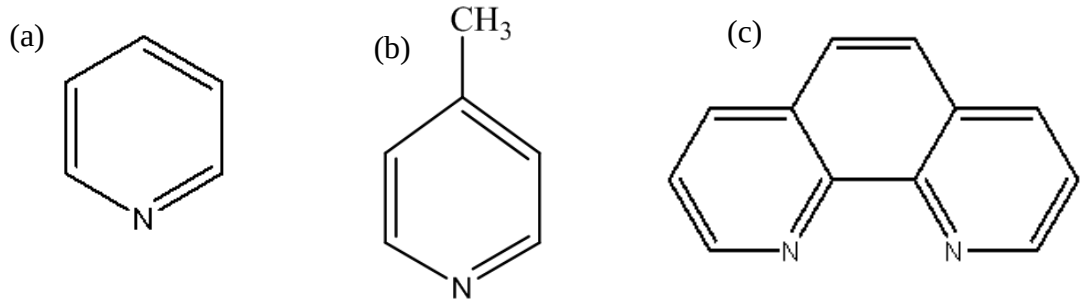
Şekil 2.40. (a) [Cd(aip)(H₂O)].H₂O kompleksinin molekül yapısı (b) aip ligantının koordinasyonu



Şekil 2.41. [Cd(aip)(H₂O)].H₂O kompleksinin 2D tabakalı yapısı

2.3. Kullanılan Nötral Ligantlar

Bu çalışmada yapı ve özellikleri incelenen 2-aminotereftalik asit ve 5-aminoizofitalik asit metal komplekslerinin sentezlenmesinde ikincil ligant olarak nötral ligantlar kullanılmıştır. Bu nötral ligantların ortak özellikleri ise düzlemsel olmaları ve özellikle moleküller arası π - π etkileşimi yapabilecek moleküller olmalarıdır. Bu nötral ligantların molekül yapıları Şekil 2.42, fiziksel özellikleri Çizelge 2.3' de verilmektedir.



Şekil 2.42. Ligantların molekül yapıları (a) piridin (b) 3-pikolin (c) 1,10-fenantrolin

Çizelge 2.3. Nötral ligantların fiziksel özellikleri

Ligantlar	MA (g/mol)	Kapalı formülü	Renk	Çözünürlük
Piridin (py)	79.10	C ₅ H ₅ N	Renksiz (Sıvı)	Su
3-pikolin (3-pic)	93.13	C ₆ H ₇ N	Renksiz (Sıvı)	Su
1,10-fenantrolin (phen)	180.21	C ₁₂ H ₈ N ₂	Renksiz (toz)	Su

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyal

Komplekslerin sentezinde; Sigma-Aldrich marka 5-aminoizofitalik asit ve 2-aminotereftalik asit; Merck marka piridin, 3-pikolin, 1,10-fenantrolin; metal tuzları olarak $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $NiSO_4 \cdot 6H_2O$, $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$; çözücü olarak da Carlo Ebra marka metanol, etanol ve saf su kullanıldı.

3.2. Yöntemler

1. Manyetik ölçümler MXI Model Sherwood Scientific manyetik duyarlılık terazisiyle, Gouy yönteminin daha geliştirilmiş bir şekli olan Evans yöntemine göre yapıldı. Numune homojen olarak 1,5–2,0 cm yükseklikte özel tüpüne doldurularak aşağıdaki eşitlikle manyetik moment (μ) ve tek elektron sayısı (n) hesaplandı.

$$X_g = \frac{C_{ter} l (R - R_0)}{10^9 m} \quad (3.1)$$

X_g	: gram duyarlılık ($erg \cdot cm^{-1} \cdot G^{-2}$)
l	: numunenin uzunluğu (cm)
m	: numunenin ağırlığı (g)
R_0	: boş tüp için okunan değer ($erg \cdot cm^{-1} \cdot G^{-2}$)
R	: numune doldurulduktan sonra okunan değer ($erg \cdot cm^{-1} \cdot G^{-2}$)
C_{ter}	: terazinin kalibrasyon sabiti ($C_{ter} = 0,924$)

$$X_M = X_g M_A \quad (3.2)$$

M_A	: numunenin molekül ağırlığı
X_M	: molar duyarlılık

$$\mu_{TD} = 2,828 \sqrt{X_m T} \quad (3.3)$$

μ : manyetik moment (Bohr Magnetonu)

T : mutlak sıcaklık (K)

Teorik hesaplamalar aşağıda verilen formülle yapılarak tek elektron sayısına geçildi.

n: tek elektron sayısı

$$\mu = \sqrt{n(n+2)} \quad (3.4)$$

Referans madde olarak $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\mu=4,95$ BM) ve $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\mu= 2,89$ BM) kullanıldı.

2. Komplekslerin UV-Vis spektrumları, Unicam UV2 marka UV-Vis spektrometresinde çözücü olarak metanol kullanılarak, 200–900 nm aralığında kaydedildi. Molar absorpsiyon katsayısı (ϵ)'nın hesaplanmasında, Beer-Lambert eşitliği kullanıldı.

$$A = \epsilon \times l \times C \quad (3.5)$$

A : absorpsiyon

ϵ : molar absorpsiyon katsayısı ($\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$)

l : küvetin kenar uzunluğu (1 cm)

C : konsantrasyon (1×10^{-3} M)

3. Komplekslerin FT-IR spektrumları KBr disk yapılarak Bruker Vertex 80V FT-IR spektrometresi ile $4000\text{--}400\text{cm}^{-1}$ aralığında kaydedildi.

4. Termik analiz çalışmalarında, Perkin Elmer Diamond Termal analiz cihazı kullanılarak; TG, DTG ve DTA eğrileri aşağıda belirtilen şartlarda eşzamanlı olarak kaydedildi.

Komplekslerin termik analiz eğrilerinin alındığı şartlar;

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

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

Kroze : platin kroze

Atmosfer : oksijen

Numune miktarı : 5-10 mg

Sıcaklık aralığı : $30\text{--}1000^\circ\text{C}$

5. Bu tez çalışmasındaki tüm komplekslerin moleküler yapıları tek kristal X-ışını kırınım yöntemiyle deneysel olarak incelenmiştir. Kompleks yapılara ait kırınım

şiddet verileri çalışmaları Sinop Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırmalar Uygulama Merkezi ve Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fizik Bölümü X-ışınları Laboratuvarı bünyelerindeki, Bruker APEX-II CCD ve STOE IPDS 2 difraktometresi ile MoK_α ışınması kullanılarak elde edilmiştir. Veri toplama ve indirgeme süreçlerinde sırasıyla X-AREA (Farrugia, 1999) ve X-RED (Farrugia, 1999) programları kullanılmıştır.

Kristal yapılar, direkt yöntemler kullanılarak WinGX (Stoe & Cie, 2002) programı içerisinde bulunan SHELXS-2013 (Sheldrick, 2008) yazılımı yardımıyla çözülüp SHELXL-2014 (Sheldrick, 2008) yazılımı ile arıtılmıştır. Bulunan sonuçlar Ortep-3 (Farrugia, 1997), OLEX2 (Dolomanov ve ark., 2009) ve Platon (Spek, 2009) yazılımları kullanılarak görsel hale getirilmiştir.

İncelenen tüm komplekslerde çözüm işlemi ile hidrojen dışındaki tüm atomların konumları belirlenmiş ve yapı arıtımına başlanmıştır. Arıtımın ilk aşamasında, atomların konumlarının daha duyarlı hale gelmesi ve eksik atomların belirlenmesi için izotropik arıtım yapılmıştır. Arıtım sonucunda, hidrojen atomları dışında eksik atom olmadığı görülmüş ve anizotropik arıtım yapılmıştır. C atomlarına bağlı tüm H hidrojen atomları geometrik olarak yerleştirilip izotropik arıtım yapılmıştır. Aromatik hidrojen atomları için C-H bağ uzunluğu 0,93-0,95 Å olarak sabitlenmiştir. O ve N atomlarına bağlı hidrojenlerin konumları Fourier haritasından belirlenmiş ve izotropik olarak arıtılmıştır..

6. Yüzey ve gözenek karakterizasyon çalışmaları ODTÜ Merkezi Laboratuvarı AR-GE Eğitim ve Ölçme Merkezinde Autosorb 6B cihazı ile yapılmıştır.

3.3. Komplekslerin Sentezi

3.3.1. M(II)-2-aminoterefitalat komplekslerinin sentezi (M: Mn(II), Co(II), Ni(II))

2-aminoterefitalik asit (1 mmol) metanol/etanol (10 ml, v/v, 1:1) karışımında çözüldü, üzerine suda çözünmüş $\text{M}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (1 mmol) eklendi. Renksiz çökelek oluştu. Oda sıcaklığında 1 saat manyetik karıştırıcıda karıştırıldıktan sonra 3-pic (2 mmol) eklendi. Elde edilen çözelti Parr Teflon reaktöre konularak 120 °C'de

6 saat ısıtıldı. Yavaşca soğutulan çözelti süzülerek kristallenmeye bırakıldı. Sarı renkli Mn(II) kompleksi elde edildi. Aynı işlemler Co(II) kompleksinin sentezi için de tekrarlandı. Pembe renkli tek kristaller elde edildi.

Ni(II) kompleksinin sentezinde ise 2-aminotereftalik asit (1mmol) metanol/etanol (10 ml, v/v, 1:1) karışımında çözüldü üzerine suda çözünmüş NiSO₄.6H₂O (1 mmol) eklendi. Yeşil renkli çökelek oluştu. Manyetik karıştırıcıda karıştırılan çözeltiye 3-pikolin (1mmol) eklenmesiyle çökelek tamamen çözüldü. Manyetik karıştırıcıda bir saat daha karıştırıldı. Çözelti süzülerek kristallenmeye bırakıldı. Yeşil renkli tek kristaller elde edildi.

Mn(II) kompleksinin sentezinde 2-aminotereftalik asit (1 mmol) metanol/etanol (10 ml, v/v; 1:1) karışımında çözüldü, üzerine suda çözünmüş Mn(NO₃)₂.4H₂O (1 mmol) eklendi. Renksiz çökelek oluştu. Oda sıcaklığında bir saat manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Daha sonra piridin (2 mmol) eklenen çözelti Parr Teflon reaktöre konularak 120 °C’de altı saat ısıtıldı. Yavaşca soğutulan çözelti süzülerek kristallenmeye bırakıldı. Sarı renkli Mn(II) kompleksi elde edildi.

3.3.2. M(II)-5-aminoizofitalat komplekslerinin sentezi (M: Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II))

5-aminoizofitalik asit (1 mmol) metanol/etanol (10 ml, v/v, 1:1) karışımında çözüldü, üzerine suda çözünmüş Mn(NO₃)₂.6H₂O (1 mmol) eklenerek karıştırıldı. Daha sonra 3-pikolin (2 mmol) eklendi. Elde edilen çözelti Parr Teflon reaktöre konularak 120 °C’de altı saat ısıtıldı. Yavaşca soğutulan çözelti süzülerek kristallenmeye bırakıldı. Sarı renkli tek kristaller elde edildi. Aynı işlemler Co(II) kompleksinin sentezi için de tekrarlandı. Koyu pembe renkli Co(II) kompleksi elde edildi.

5-aminoizofitalik asit (1 mmol) metanol/etanol (10 ml, v/v, 1:1) karışımında çözüldü üzerine Cu(NO₃)₂.6H₂O (1 mmol) çözeltisi karıştırılarak eklendi. Yeşil çökelek oluştu. Manyetik karıştırıcıda 50 °C’ de karıştırıldı. bir saat sonra 3-pikolin (2 mmol) ilave edildi. Elde edilen çözelti Parr teflon reaktöre konularak 100 °C’ de 24 saat ısıtıldı. Yavaşca soğutulan çözelti süzülerek kristallenmeye bırakıldı. Mavi renkli Cu(II) kompleksi elde edildi.

5-aminoizofitalik asit (1 mmol) metanol/etanol (10 ml, v/v, 1:1) karışımında çözüldü üzerine suda çözülmüş $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1 mmol) eklendi. Pembe renkli çözelti oda sıcaklığında manyetik karıştırıcıda bir saat karıştırıldı. 1,10-fenantrolin (2 mmol) suda (10 ml) çözülerek eklendi. Çözelti rengi 1,10-fenantrolin ilavesi ile koyulaştı. Yaklaşık üç saat daha oda sıcaklığında manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Çözelti süzülerek oda sıcaklığında kristallenmeye bırakıldı. Koyu pembe renkli $\text{Co}(\text{II})$ kompleksi elde edildi.

$\text{Ni}(\text{II})$ kompleksinin sentezinde ise 5-aminoizofitalik asit (1 mmol) metanol/etanol (10 ml, v/v, 1:1) karışımında çözüldü üzerine suda çözülmüş $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1 mmol) eklendi. Yeşil çökelek oluştu. 30 dk sonra 1,10-fenantrolin (1 mmol) karıştırılarak eklendi. Çökelek tamamen çözüldü ve üç saat daha manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Çözelti süzülerek oda sıcaklığında kristallenmeye bırakıldı. Yeşil kristaller elde edildi.

$\text{Cu}(\text{II})$ kompleksinin sentezinde ise 5-aminoizofitalik asit (1 mmol) metanol/etanol (10 ml, v/v, 1:1) karışımında çözüldü üzerine suda çözülmüş $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1 mmol) eklendi. Yeşil çökelek oluştu. 50 °C' de karıştırılarak 1,10-fenantrolin (1 mmol) eklendi. Çökelek tamamen çözüldü, mavi renkli çözelti bir saat manyetik karıştırıcıda karıştırılarak süzüldü. Mavi renkli kristaller elde edildi.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Metal-2-Aminoterefitalat Komplekslerine Ait Çalışmalar

4.1.1. Elementel analiz

Sentezlenen komplekslerin renk, moleköl ağırlığı, verim ve elementel analiz verileri Çizelge 4.1’de verilmiştir. Elementel analiz sonuçları incelendiğinde teorik değerler ile deneysel değerlerin uyumlu olduğu görülmektedir.

Kompleksler %60 ve daha düşük verimle elde edildi.

$\{[\text{Mn}(\mu_4\text{-atp})(3\text{-pic})_2]0.5\text{atp}(\text{H}_2\text{O})\}_n$ kompleksinde Mn/atp/3-pic/H₂O oranının 1:3/2:2:1, $\{[\text{Mn}_2(\mu_4\text{-atp})_2(\text{py})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{py}\}_n$ kompleksinde Mn/atp/py/H₂O oranı 1:1:3/2:1, $[\text{Co}(\mu_2\text{-atp})(3\text{-pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ kompleksinde Co/atp/3-pic/H₂O oranının 1/1/2/2, $[\text{Ni}(\text{Hatp})_2(3\text{-pic})_2]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ kompleksinde Ni/atp/3-pic/H₂O oranının 1:2:2:3 olduğu belirlendi.

4.1.2. Manyetik çalışmalar

Sentezlenen komplekslere ait deneysel manyetik momentler Bohr Magnetonu cinsinden Çizelge 4.2’de verilmiştir.

Temel hali S olan atom ve iyonlarda toplam manyetik momenti hesaplarken orbital açısal momentumu ihmal edilir. Spin manyetik momet değeriyle deneysel değerler uyumludur. Çünkü toplam orbital açısal momentum kuvantum sayısı sıfır olduğundan (L=0) manyetik momente hiçbir katkısı yoktur. Bu durumda spin manyetik moment formülü başarı ile kullanılabilir. Ancak temel hali D ve F olan geçiş metal iyonları çok daha yaygındır ve orbital açısal momentum sıfır değildir (sırasıyla L=2 ve 3). Dalga mekaniği özellikle birinci sıra geçiş elementlerinin atom ve iyonlarının toplam manyetik momentleri için, orbital katkısı tam olmak şartıyla, Toplam manyetik moment;

$$\mu_{S+L} = \sqrt{4S(S+1) + L(L+1)} \quad (4.1)$$

S; temel haldeki atom veya iyonun toplam spin açısal momentum kuvantum sayısı L; toplam orbital açısal momentum kuvantum sayısıdır.

Çizelge 4.1. Metal-atp komplekslerinin renk, verim ve elementel analiz verileri

Kompleksler	Renk	Molekül ağırlığı (g/mol)	Deneysel (hesaplanan)			Verim (%)
			%C	%N	%H	
$\{[\text{Mn}(\mu_4\text{-atp})(3\text{-pic})_2]0.5\text{atp} \cdot (\text{H}_2\text{O})\}_n$	Sarı	552,44	53,75 (52,13)	11,60 (12,67)	4,26 (4,89)	55
$\{[\text{Mn}_2(\mu_4\text{-atp})_2(\text{py})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{py}\}_n$	Sarı	763,44	50,42 (48,73)	11,73 (12,70)	4,05 (3,01)	40
$[\text{Co}(\mu_2\text{-atp})(3\text{-pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$	Pembe	475,36	52,17 (53,01)	10,05 (11,78)	4,97 (5,05)	60
$[\text{Ni}(\text{Hatp})_2(3\text{-pic})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Yeşil	659,28	52,5 (50,96)	9,12 (8,49)	4,95 (4,85)	52

Deneyisel sonuçlar spin manyetik moment değerine oldukça yakındır. Yani orbital açısal momentum, manyetik momente beklenen oranda katkı yapamaz. Bu gözlemler, orbital açısal momentum bastırılması (söndürülmesi) olarak ifade edilir. Metal iyonlarının çevrelerinde bulunan diğer atom, iyon ve moleküllerin elektrik alanları, elektronların orbital hareketini kısmen veya tamamen bastırabilir. Bunun sonucu olarak, toplam manyetik momente orbital moment katkısı da kısmen veya tamamen bastırılmış olur. Mn(II) kompleksinde toplam orbital açısal momentum sıfır olduğundan ($L=0$) manyetik momente herhangi bir katkı söz konusu değildir. Ayrıca Co(II) kompleksinin yüksek spinli olduğu belirlenmiştir.

Çizelge 4.2. Metal-atp komplekslerinin manyetik moment verileri (BM)

Kompleksler	d e ⁻ sayısı	n tek e ⁻ sayısı	μ_s teorik	μ_{s+L} teorik	μ_s deneysel
$\{[\text{Mn}(\mu_4\text{-atp})(3\text{-pic})_2]0.5\text{atp}(\text{H}_2\text{O})\}_n$	d ⁵	5	5.92	5.92	6.05
$\{[\text{Mn}_2(\mu_4\text{-atp})_2(\text{py})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{py}\}_n$	d ⁵	5	5.92	5.92	5.99
$[\text{Co}(\mu_2\text{-atp})(3\text{-pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$	d ⁷	3	3.87	5.20	4.20
$[\text{Ni}(\text{Hatp})_2(3\text{-pic})_2]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	d ⁸	2	2.83	4.47	3.07

4.1.3. UV-Vis çalışmaları

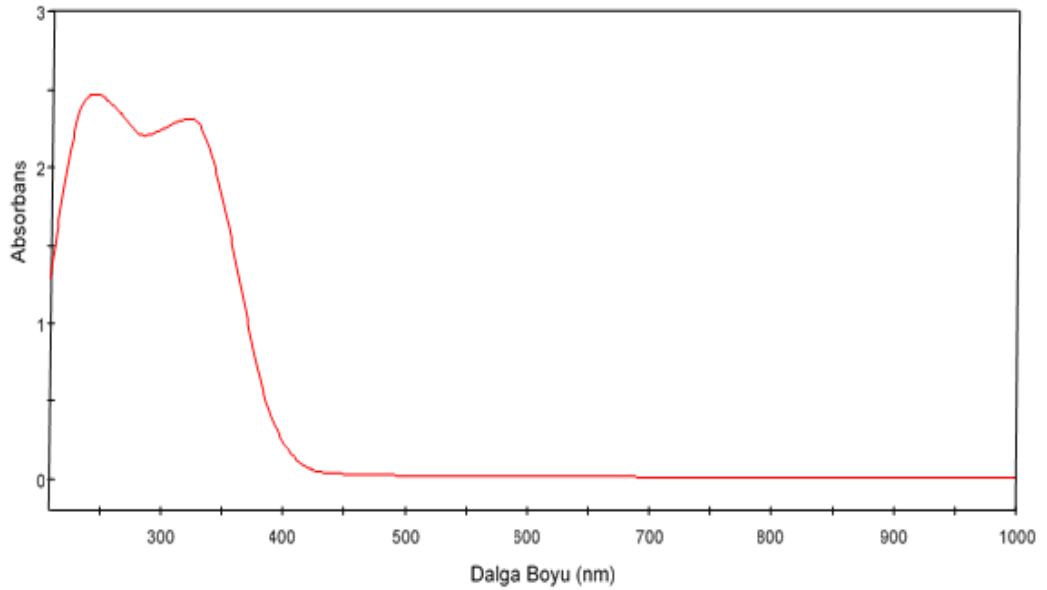
Sentezlenen metal-atp komplekslerinin UV-Vis spektrumları 10^{-3} M'lık çözeltileri su metil alkol (1:1) ile hazırlanarak kaydedildi. Komplekslerin UV-Vis spektrumları Şekil 4.1-4.4 aralığında UV-Vis verileri Çizelge 4.3'de verilmiştir.

Komplekslerin dalga boyuna (nm) karşı absorpsiyonun (ABS) kaydedildiği UV-Vis spektrumları genel olarak değerlendirildiğinde, 200-400 nm aralığında atp ve 3-pic ligantlarına ait yüksek şiddetli $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine ait pikler ve 400-800 nm aralığında da düşük şiddetli ve yayvan d-d geçişlerine ait pikler görülmektedir.

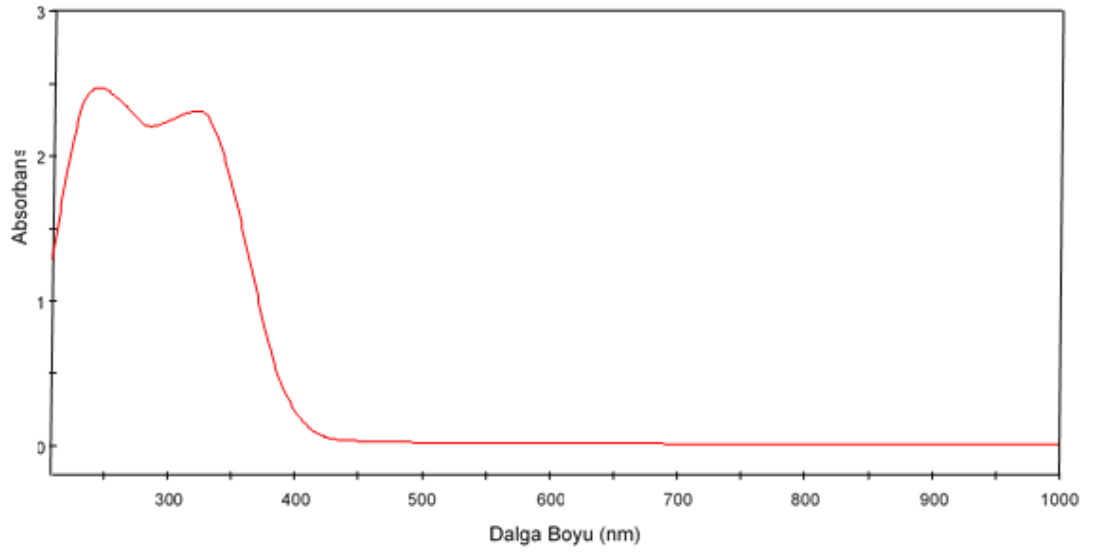
Oktahedral geometrili d^5 yapılı Mn(II) komplekslerinin spektrumları incelendiğinde d-d geçişine ait herhangi bir soğurma bandı gözlenmemiştir. Çünkü d-d geçişlerine ait pikler, spin ve orbital yasaklıdır.

Tanabe Sugano diyagramına göre d^7 elektronik düzenine sahip, oktahedral geometrili Co(II) iyonuna ait elektronik spektrumda d-d geçişlerine ($v_1 = {}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}$, $v_2 = {}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$, $v_3 = {}^4T_{1g} \rightarrow {}^4A_{2g}$) karşılık gelen üç absorpsiyon piki olması beklenmektedir. Yüksek spinli, oktahedral geometrili ve $[Co(\mu_2\text{-atp})(3\text{-pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ kompleksine ait UV-Vis spektrumunda üç pik yerine tek pik gözlenmektedir. Bu piklerden birinin 800 nm' den daha büyük dalga boyunda olduğu düşünülmektedir. Gözlenemeyen ikinci pikin UV bölgeye kaydığı ve ligantlara ait yüksek enerjili pikler tarafından örtüldüğü düşünülmektedir. 486 nm'de d-d geçişinden kaynaklanan bir bant görülmektedir. Bu gözlenen bandın ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$ geçişine karşılık geldiği düşünülmektedir.

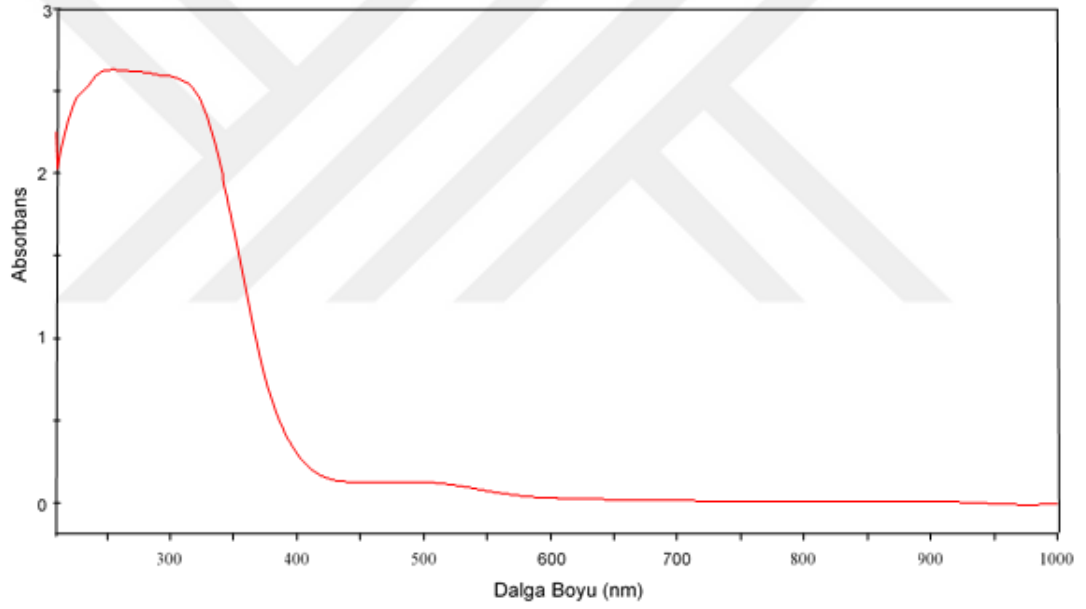
Oktahedral geometrili $[Ni(\text{Hatp})_2(3\text{-pic})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ kompleksine ait UV-Vis spektrumunda Tanabe-Sugano diyagramına göre $v_3 = {}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$, $v_2 = {}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$ ve $v_1 = {}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$ olmak üzere üç d-d geçişi beklenir. UV-Vis spektrumu incelendiğinde bu komplekse ilişkin tek pik gözlenmiştir. Gözlenemeyen yüksek enerjili geçişin UV bölgeye kaydığı ve ligant bantları tarafından örtüldüğü düşünülmektedir. 656 nm' de gelen pik ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$ geçişi ile ilişkilidir. ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$ geçişine karşılık gelen pikin ise 900 nm den yukarıya kaydığı düşünülmektedir.



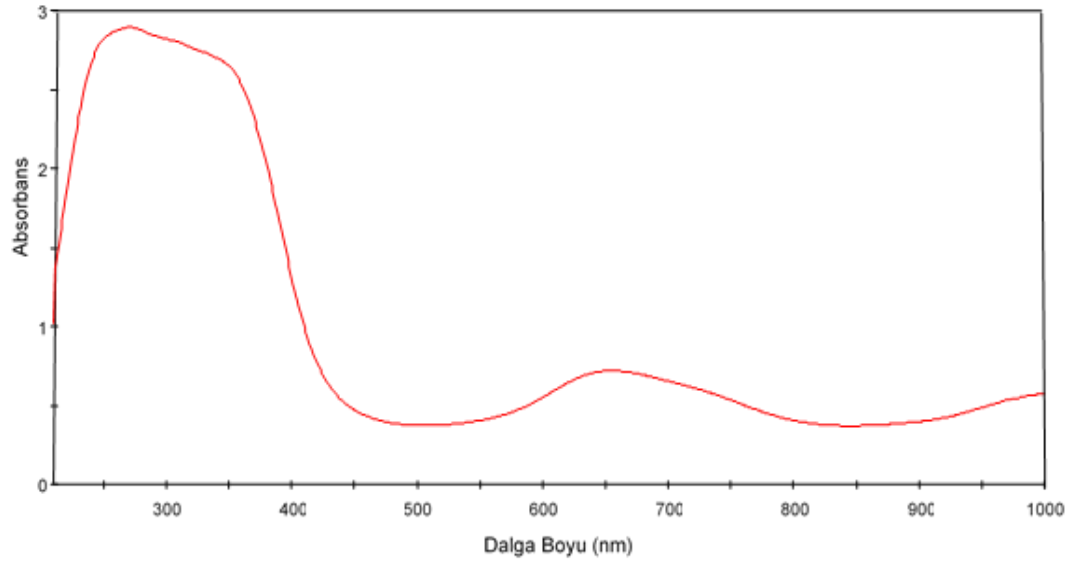
Şekil 4.1. $\{[Mn(\mu_4\text{-atp})(3\text{-pic})_2]0.5\text{atp} \cdot (\text{H}_2\text{O})\}_n$ kompleksinin UV-Vis spektrumu



Şekil 4.2. $\{[\text{Mn}_2(\mu_4\text{-atp})_2(\text{py})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{py}\}_n$ kompleksinin UV-Vis spektrumu



Şekil 4.3. $[\text{Co}(\mu_2\text{-atp})(3\text{-pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ kompleksinin UV-Vis spektrumu



Şekil 4.4. $[\text{Ni}(\text{Hatp})_2(3\text{-pic})_2].3\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin UV-Vis spektrumu

Çizelge 4.3. Metal-atp komplekslerinin UV-Vis verileri

Kompleksler	$\lambda_{\text{max}} (\text{nm}); \epsilon (\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1})$		
	Ligant	d→d	d→d geçiş türü
$\{[\text{Mn}(\mu_4\text{-atp})(3\text{-pic})_2]0.5\text{atp}(\text{H}_2\text{O})\}_n$	206 (3921)		
	244 (1235)	—	—
	322 (1156)		
$\{[\text{Mn}_2(\mu_4\text{-atp})_2(\text{py})_2(\text{H}_2\text{O})_2].\text{py}\}_n$	206(2227)		
	250(2313)	—	—
	310(2109)		
$[\text{Co}(\mu_2\text{-atp})(3\text{-pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$	209 (2278)		
	256 (2871)	486 (64)	$^4\text{T}_{1g} \rightarrow ^4\text{T}_{1g}(\text{P})$
	301 (2476)		
$[\text{Ni}(\text{Hatp})_2(3\text{-pic})_2].3\text{H}_2\text{O}$	236 (2600)	656 (51)	$^3\text{A}_{2g} \rightarrow ^3\text{T}_{1g}$
	270 (2895)		

4.1.4. FT-IR çalışmaları

Bu çalışmada $\{[Mn(\mu_4\text{-atp})(3\text{-pic})_2]0.5\text{atp} \cdot (\text{H}_2\text{O})\}_n$, $\{[Mn_2(\mu_4\text{-atp})_2(\text{py})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{py}\}_n$, $[\text{Co}(\mu_2\text{-atp})(3\text{-pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ ve $[\text{Ni}(\text{Hatp})_2(3\text{-pic})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ komplekslerin titreşimsel frekanslarının incelenmesi orta IR bölgesinde, 2-aminotereftalik asit, 3-pikolin ve piridin ligantlarının karakteristik titreşimleri göz önüne alınarak yapılmıştır. 2-aminotereftalik asit ve komplekslerin IR spektrumları Şekil 4.5-10'da, FT-IR verileri Çizelge 4.4'de verilmektedir.

Serbest 2-aminotereftalik asidin yapısal davranışı primer amin (NH_2) grubunun gerilme titreşimleri ve karboksilat gruplarının simetrik ve asimetrik gerilme titreşimleri ile karakterize edilir. Karboksilik asidin koordine olup olmamasına, protone ve deprotone durumlarına veya hidrojen bağına katılıp katılmadığına göre titreşim frekanslarında kaymalar gözlenmektedir.

Serbest 2-aminotereftalik asidin IR spektrumunda yüksek enerji bölgesinde $3500\text{-}3420\text{ cm}^{-1}$ 'de asimetrik, $3420\text{-}3340\text{ cm}^{-1}$ 'de simetrik NH_2 gerilme titreşimlerine ait pikler gözlenmektedir (Karabacak vd, 2010). Komplekslerde bu titreşim frekanslarında negatif yönde kayma daha kuvvetli hidrojen bağlarının oluştuğunu gösterir.

Karboksilik asit monomerleri birbirleriyle hidrojen bağı yaptıklarından, yaklaşık olarak 3500 cm^{-1} 'de görülmesi gereken serbest hidroksil grubu gerilme titreşimi 2-aminotereftalik asidin IR spektrumunda gözlenememiştir (Şekil 4.5). Bu pik sadece çok seyreltik çözeltiler ve apolar çözücülerde veya buhar fazında görülmektedir (Şenel, 2005). Ancak teorik çalışmalarda O-H titreşim frekansının $3774\text{-}3770\text{ cm}^{-1}$ 'de geldiği görülmektedir (Karabacak vd, 2010).

Ligantın FT-IR spektrumunda 1687 cm^{-1} 'de gözlenen çok kuvvetli pik $\text{C}=\text{O}$ gerilme titreşimine atfedilir. 1233 cm^{-1} 'deki keskin pik ise C-NH_2 gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. Benzen halkasının soluklanma titreşimine ait keskin pik 753 cm^{-1} 'de görülmektedir (Karabacak vd, 2010).

2-aminotereftalik asidin yapısal davranışı karboksilat gruplarının simetrik ve asimetrik gerilme titreşimi ile karakterize edilebilir. Karboksilato oksijenlerinin metal iyonunu nasıl koordine ettiğini belirlemek için, komplekslerin infrared spektrumlarında gözlenen karboksilat grubunun asimetrik ve simetrik karboksilat gerilme titreşimleri arasındaki fark ($\Delta\nu$), $[\Delta\nu = \nu_{\text{asim}}(\text{COO}) - \nu_{\text{sim}}(\text{COO})]$,

kullanılabilmektedir. Kompleksler için elde edilen bu $\Delta\nu$ değeri ile, serbest veya Na(K)-karboksilatın $\Delta\nu$ değeri karşılaştırılarak ligantların hangi atomları vasıtasıyla merkez atoma bağlandığı hakkında bilgi elde edilmeye çalışılır. Karboksilik asitlerle yapılan çalışmalarda $\Delta\nu$ sodyum tuzuna yakın olduğunda karboksilik asidin iki oksijeni üzerinden farklı iki metale koordine olduğu ve köprü olarak davrandığı belirtilmiştir. Tek dişli koordinasyonda (bir çeşit ester oluşumu) $\Delta\nu$ iyonik değerlerden daha büyük çıkmaktadır. Karboksilato grubunun iki oksijeni de aynı metali koordine ettiğinde (şelat oluşumu) ise, daha düşük $\Delta\nu$ değerlerinin gözleendiği rapor edilmiştir (Nakamoto, 1968).

$\{[\text{Mn}(\mu_4\text{-atp})(3\text{-pic})_2]0.5\text{atp}(\text{H}_2\text{O})\}_n$, $\{[\text{Mn}_2(\mu_4\text{-atp})_2(\text{py})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{py}\}_n$, $[\text{Co}(\mu_2\text{-atp})(3\text{-pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ ve $[\text{Ni}(\text{Hatp})_2(3\text{-pic})_2]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ve komplekslerinin FT-IR spektrumları incelediğinde $3483\text{-}3251\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenen pikler OH ve NH_2 gruplarına ait gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. Aromatik C-H gerilme titreşimleri sırasıyla $3081\text{-}3060\text{ cm}^{-1}$; 3-pikolin ligantına ait alifatik C-H gerilme titreşimleri ise $2985\text{-}2950\text{ cm}^{-1}$ de görülmektedir.

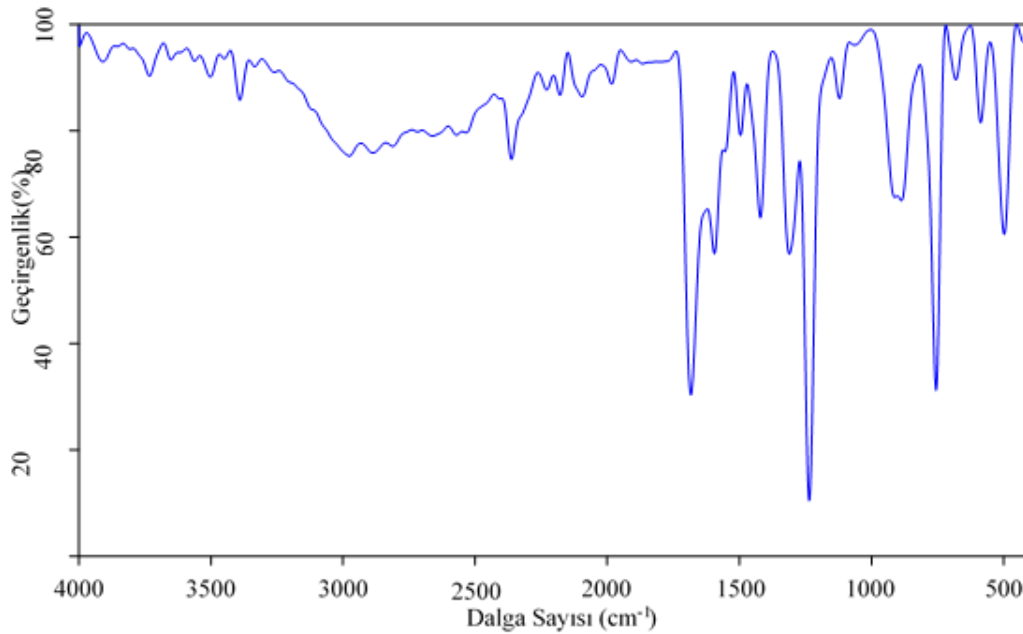
$\{[\text{Mn}(\mu_4\text{-atp})(3\text{-pic})_2]0.5\text{atp}(\text{H}_2\text{O})\}_n$, $\{[\text{Mn}_2(\mu_4\text{-atp})_2(\text{py})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{py}\}_n$, $[\text{Co}(\mu_2\text{-atp})(3\text{-pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ komplekslerinde asimetrik ve simetrik NH_2 titreşim pikleri serbest atp ligantına göre $\approx 40\text{ cm}^{-1}$ aşağı kaymıştır. Bu durum ligantın NH_2 grubunun orta şiddette hidrojen bağı yapması ile açıklanabilir (Saja vd, 2006). $[\text{Ni}(\text{Hatp})_2(3\text{-pic})_2]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ kompleksinde ise bu kayma dikkat çekici olup 142 cm^{-1} dir. Bu durum atp ligantının NH_2 grubundan da koordinasyona katıldığına atfedilebilir (Rosa vd, 2017).

Ligantda 1687 cm^{-1} de gözlenen C=O gerilme titreşimine ait keskin pik $\{[\text{Mn}(\mu_4\text{-atp})(3\text{-pic})_2]0.5\text{atp}(\text{H}_2\text{O})\}_n$, $\{[\text{Mn}_2(\mu_4\text{-atp})_2(\text{py})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{py}\}_n$, $[\text{Co}(\mu_2\text{-atp})(3\text{-pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ komplekslerinde kaybolmuştur. Bu pikin yerine $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ ve $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ gruplarının gerilme titreşimlerinden kaynaklanan bandların gözlenmesi 2-aminoterefitalik asidin deprotona olduğunu ve metal iyonuna oksijen atomu üzerinden bağlandığını düşündürmektedir. $\{[\text{Mn}(\mu_4\text{-atp})(3\text{-pic})_2]0.5\text{atp}(\text{H}_2\text{O})\}_n$, $\{[\text{Mn}_2(\mu_4\text{-atp})_2(\text{py})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{py}\}_n$ ve $[\text{Co}(\mu_2\text{-atp})(3\text{-pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ kompleksleri için karboksilat gruplarına ait gerilme titreşimleri sırasıyla $1547, 1367; 1548, 1366; 1560, 1382\text{ cm}^{-1}$ de görülmekte olup $\Delta\nu$ değerleri sırasıyla $181, 182, 178\text{ cm}^{-1}$ bulunmuştur.

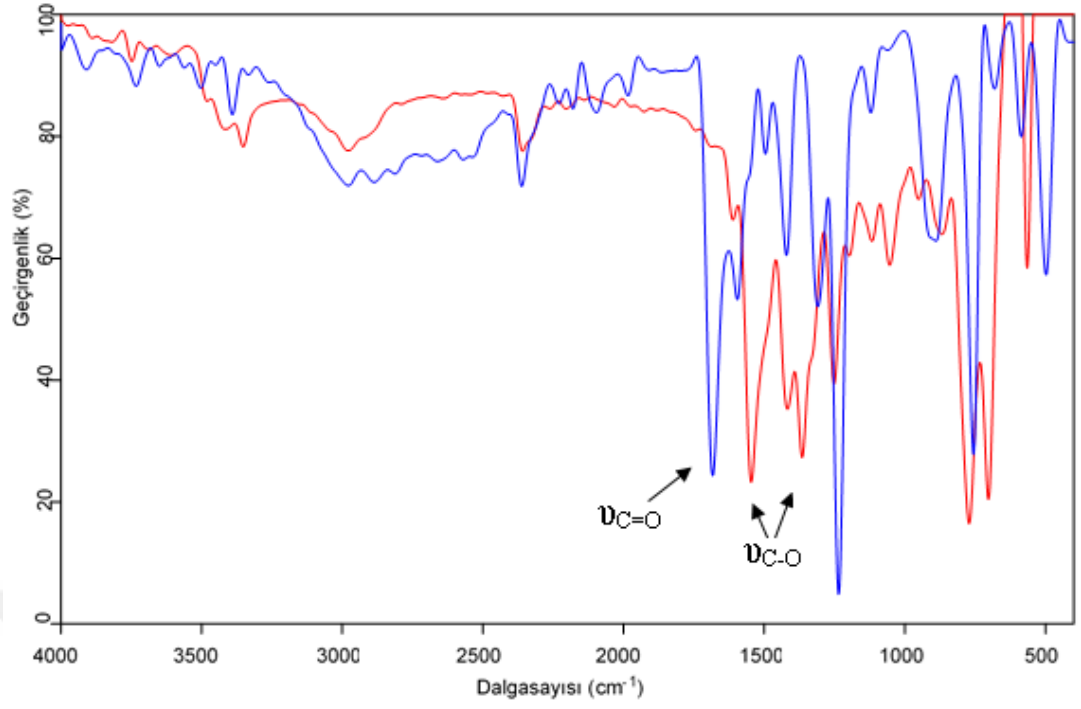
Bu değerler üç komplekste de atp'nin köprü ligant olarak davrandığını gösterebilir (Saha vd, 2017). 1150-1050 cm^{-1} aralığında 3-pikolin ve piridin ligantlarına ait alifatik C-H düzlem içi ve dışı eğilme titreşimleri, 769-703 cm^{-1} aralığındaki sırasıyla ligantlara ait hem aromatik C-H düzlem içi eğilme hem de aromatik C-H düzlem dışı eğilme titreşimleri gözlenmiştir.

[Ni(Hatp)₂(3-pic)₂].3H₂O kompleksinde diğer komplekslerden farklı olarak 1681 cm^{-1} 'de $\nu(\text{C}=\text{O})$ pikinin gözlenmiş olması atp'nin karboksilat gruplarından birinin deprotonolmadığını gösterebilir (Rosa vd, 2017). Bu durum X-ışını tek kristal çalışmaları ile doğrulanmıştır Hidrojen bağları nedeniyle $\nu(\text{C}=\text{O})$ titreşimi 1687 cm^{-1} 'den 1681 cm^{-1} 'e kaymıştır. $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ ve $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ gerilme titreşimleri 1546 cm^{-1} ve 1302 cm^{-1} olup $\Delta\nu = 244 \text{ cm}^{-1}$ 'dir. Bu değer atp'nin metal iyonuna tek karboksilat oksijeni ile koordine olduğunu gösterebilir (Johnston vd, 2010). 1040 cm^{-1} 'de 3-pic ligantına ait alifatik C-H düzlem içi ve dışı eğilme titreşimleri, 759 cm^{-1} 'de ise her iki liganta ait hem aromatik C-H düzlem içi eğilme hem de aromatik C-H düzlem dışı eğilme titreşimleri gözlenmiştir.

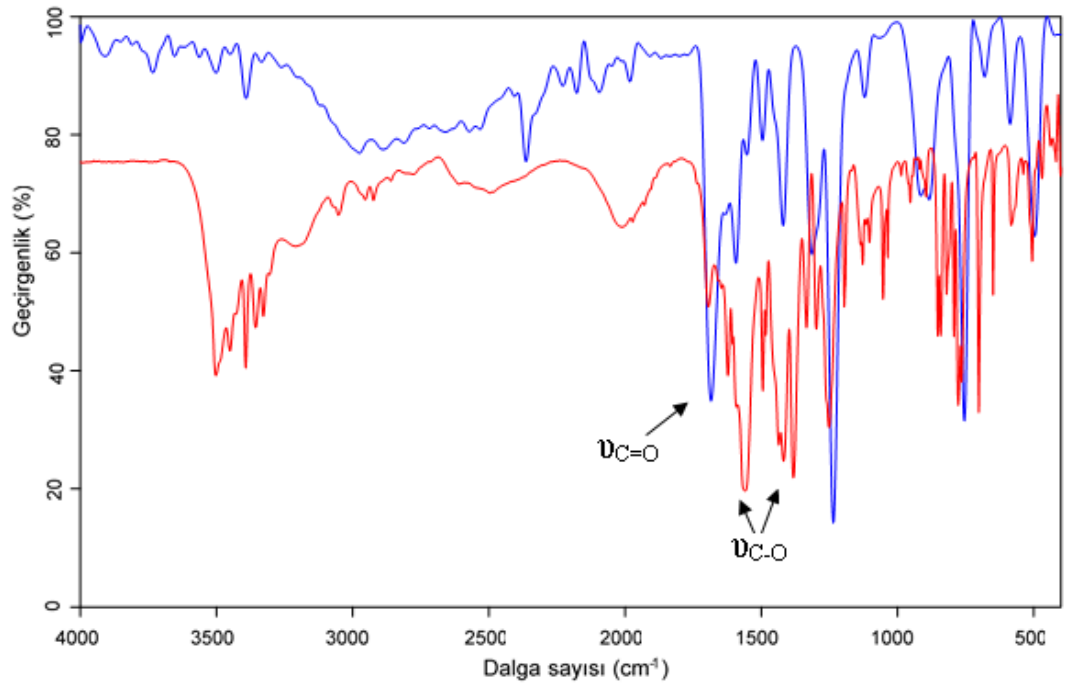
Komplekslerde 600 cm^{-1} 'in altındaki zayıf pikler M-O ve M-N gerilme titreşimlerine atfedilebilir.



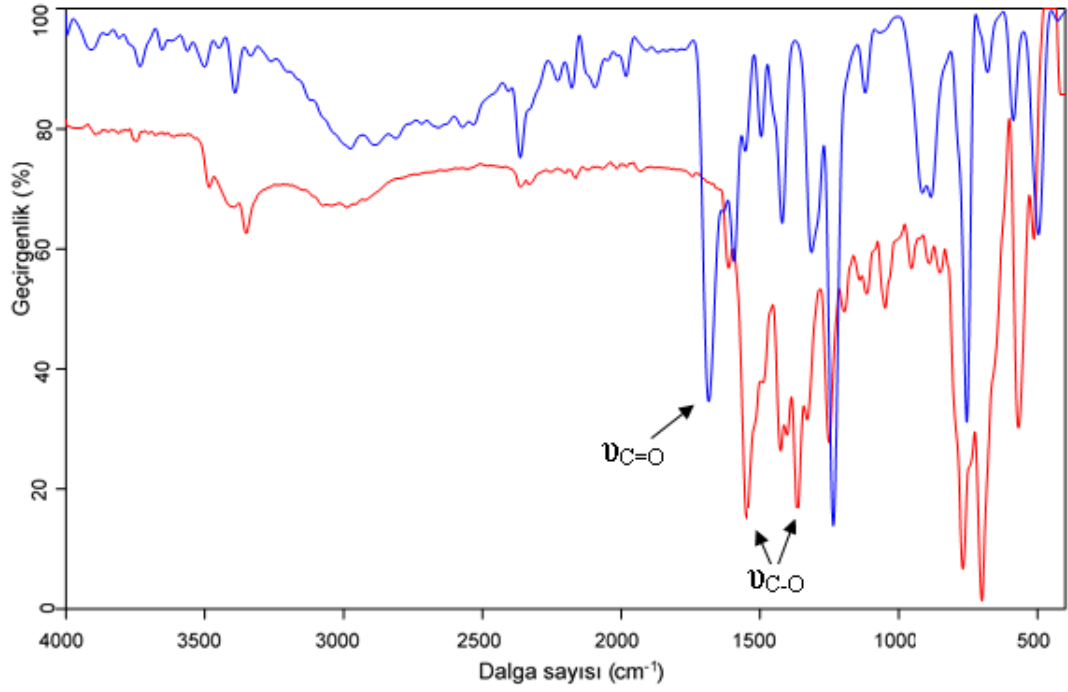
Şekil 4.5. 2-aminotereftalik asidin FT-IR spektrumu



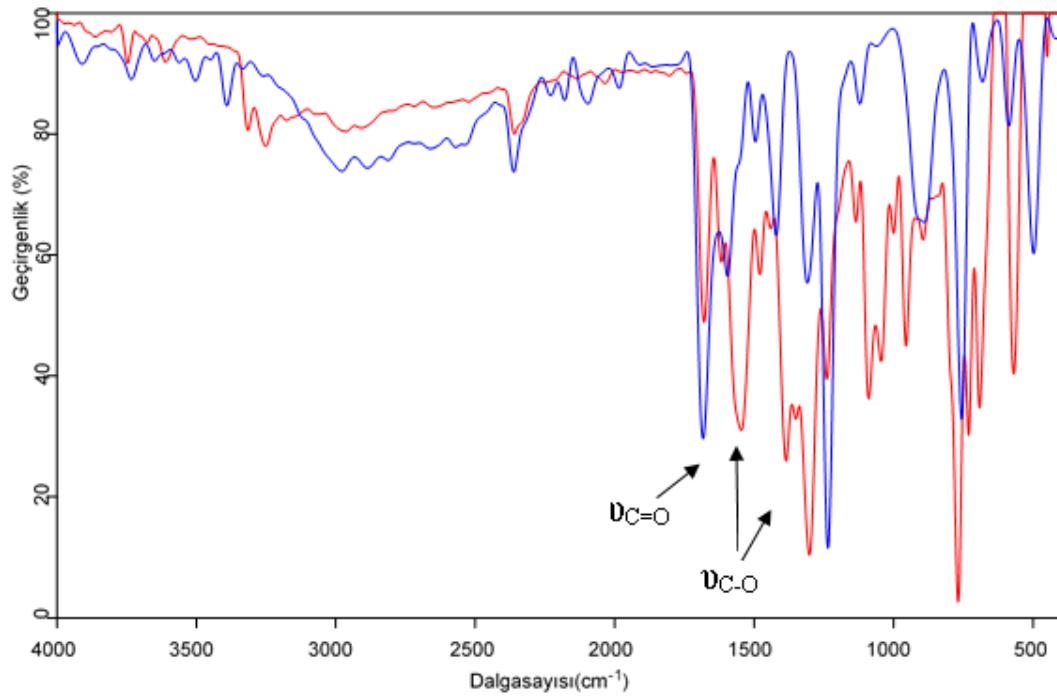
Şekil 4.6. $\{[\text{Mn}(\mu_4\text{-atp})(3\text{-pic})_2]0.5\text{atp}.\text{(H}_2\text{O)}\}_n$ kompleksinin IR spektrumu (kırmızı), 2-aminotereftalik asidin FT-IR spektrumu (mavi)



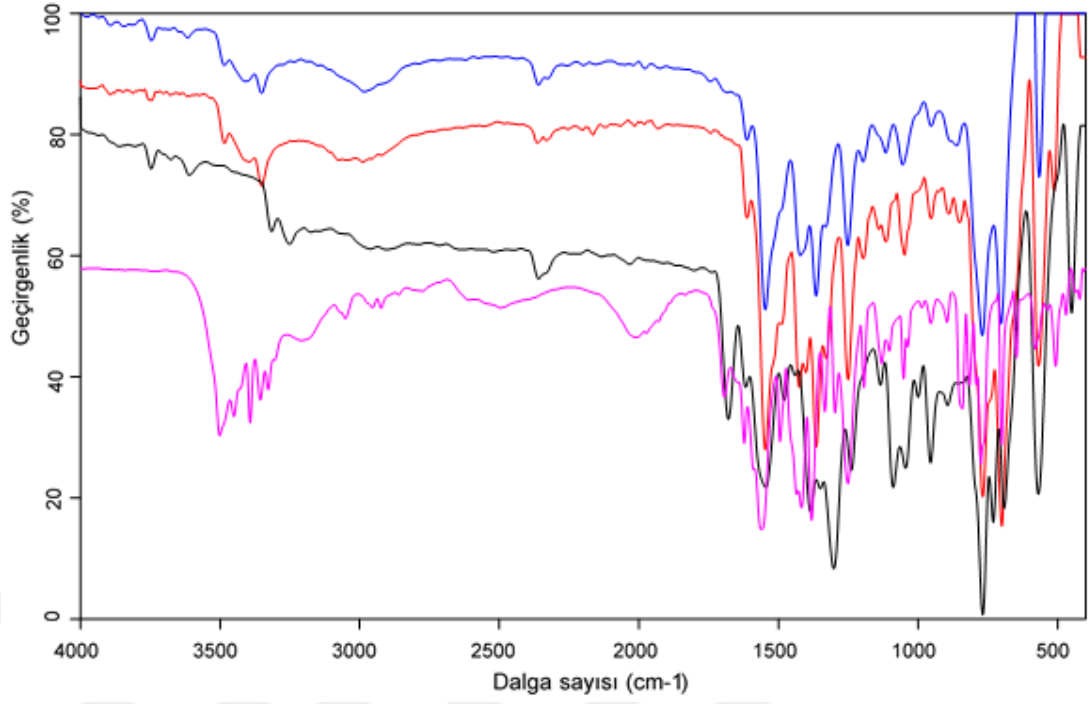
Şekil 4.7. $\{[\text{Mn}_2(\mu_4\text{-atp})_2(\text{py})_2(\text{H}_2\text{O})_2].\text{py}\}_n$ kompleksinin FT-IR spektrumu (kırmızı), 2-aminotereftalik asidin FT-IR spektrumu (mavi)



Şekil 4.8. [Co(μ₂-atp)(3-pic)₂(H₂O)₂]ₙ kompleksinin FT-IR spektrumu (kırmızı), 2-aminoterephthalic asidin FT-IR spektrumu (mavi)



Şekil.4.9. [Ni(Hatp)₂(3-pic)₂].3H₂O kompleksinin FT-IR spektrumu (kırmızı), 2-aminoterephthalic asidin FT-IR spektrumu (mavi)



Şekil 4.10. Komplekslerin karşılaştırılmış FT-IR spektrumları mavi: $[\text{Mn}(\mu_4\text{-atp})(3\text{-pic})_2]0.5\text{atp}(\text{H}_2\text{O})\}_n$, pembe: $\{[\text{Mn}_2(\mu_4\text{-atp})_2(\text{py})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{py}\}_n$ kırmızı: $[\text{Co}(\mu_2\text{-atp})(3\text{-pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$, siyah: $[\text{Ni}(\text{Hatp})_2(3\text{-pic})_2]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Çizelge 4.4. Metal-atp komplekslerinin FT-IR spektrum verileri (cm⁻¹)

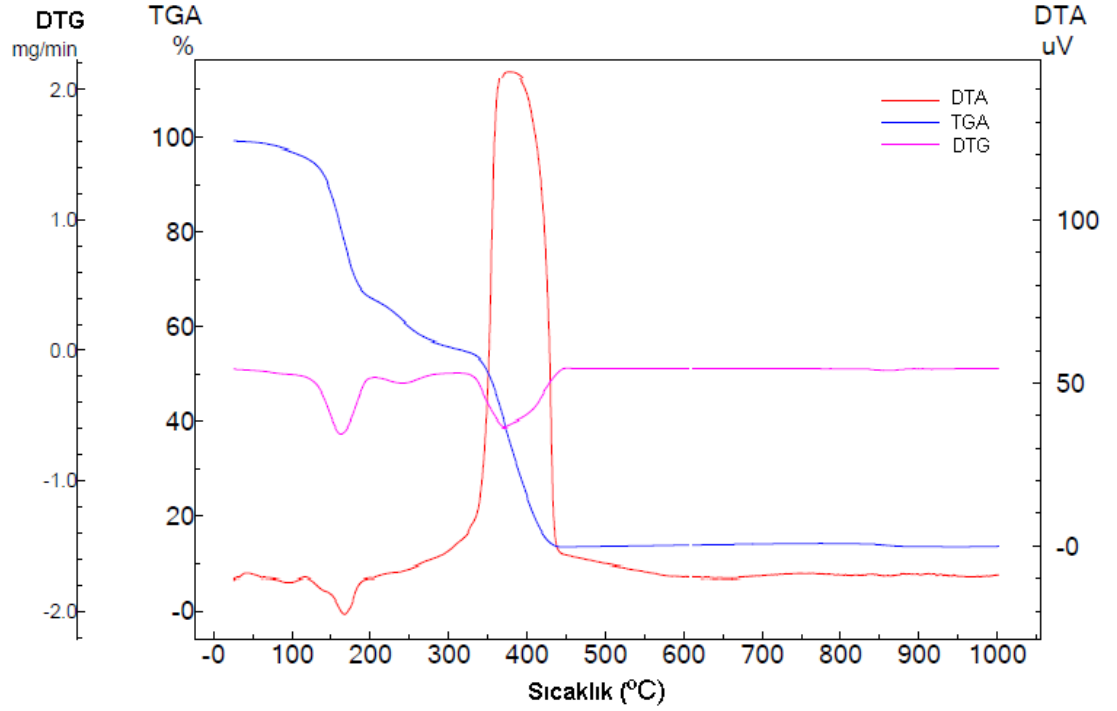
Kompleksler	$\nu(\text{NH}_2)^+$ $\nu(\text{OH})$	$\nu(\text{CH})_{\text{ar}+\text{alif}}$	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$	$\nu_{\text{sim}}(\text{COO}^-)$	$\Delta\nu$
H ₂ atp ^a	3503 3393	3055	1687			
Na-atp ^b	3436 3393	3060	—	1573	1371	202
{[Mn(μ_4 -atp)(3-pic) ₂]0.5atp.(H ₂ O)} _n	3483 3352	3060 2985	—	1547	1367	181
{[Mn ₂ (μ_4 -atp) ₂ (py) ₂ (H ₂ O) ₂].py} _n	3450 3357	3053 2947	—	1560	1382	178
[Co(μ_2 -atp)(3-pic) ₂ (H ₂ O) ₂] _n	3484 3351	3081 2970	—	1548	1366	182
[Ni(Hatp) ₂ (3-pic) ₂].3H ₂ O	3318 3251	3067 2950	1681	1546	1302	244

^a(Karabacak vd, 2010), ^b(Sienkiewicz-Gromiuk, 2012)

4.1.5. Termik analiz çalışmaları

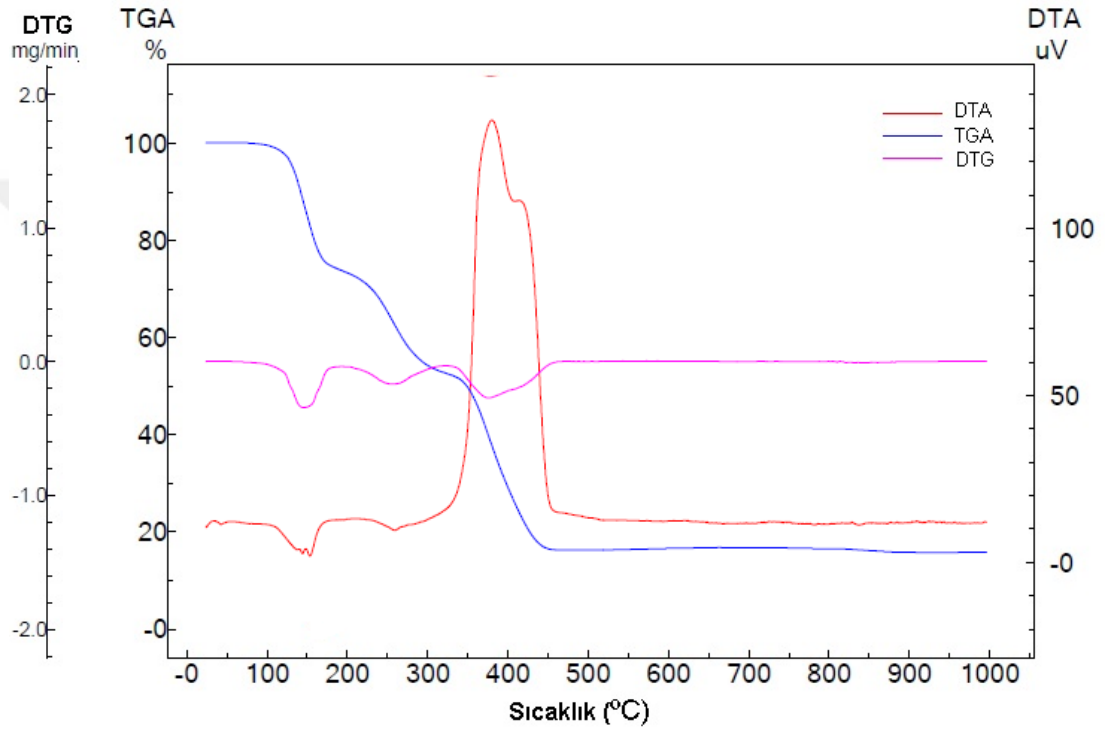
$\{[\text{Mn}(\mu_4\text{-atp})(3\text{-pic})_2]0.5\text{atp}(\text{H}_2\text{O})\}_n$ kompleksine ait termik analiz eğrileri Şekil 4.11’ de verilmiştir.

Komplekste TG eğrisinde 39-120 °C aralığında %4.3’lük kütle kaybı gözlenmiştir. Bu kayıp bir mol suyun uzaklaşmasına ilişkindir (teorik: %3.3). 125-489 °C sıcaklık aralığında sürekli ağırlık kaybı 3-pic ve atp ligantlarının bozunmasına karşılık gelmektedir. DTA eğrisinde 398 °C’de gözlenen aşırı ekzotermik pik organik kalıntının yanmasıyla ilişkilidir. Kompleksin toplam kütle kaybı son bozunma ürününün yeşil MnO olduğunu göstermektedir (deneysel: %11.2; teorik: %12.8).



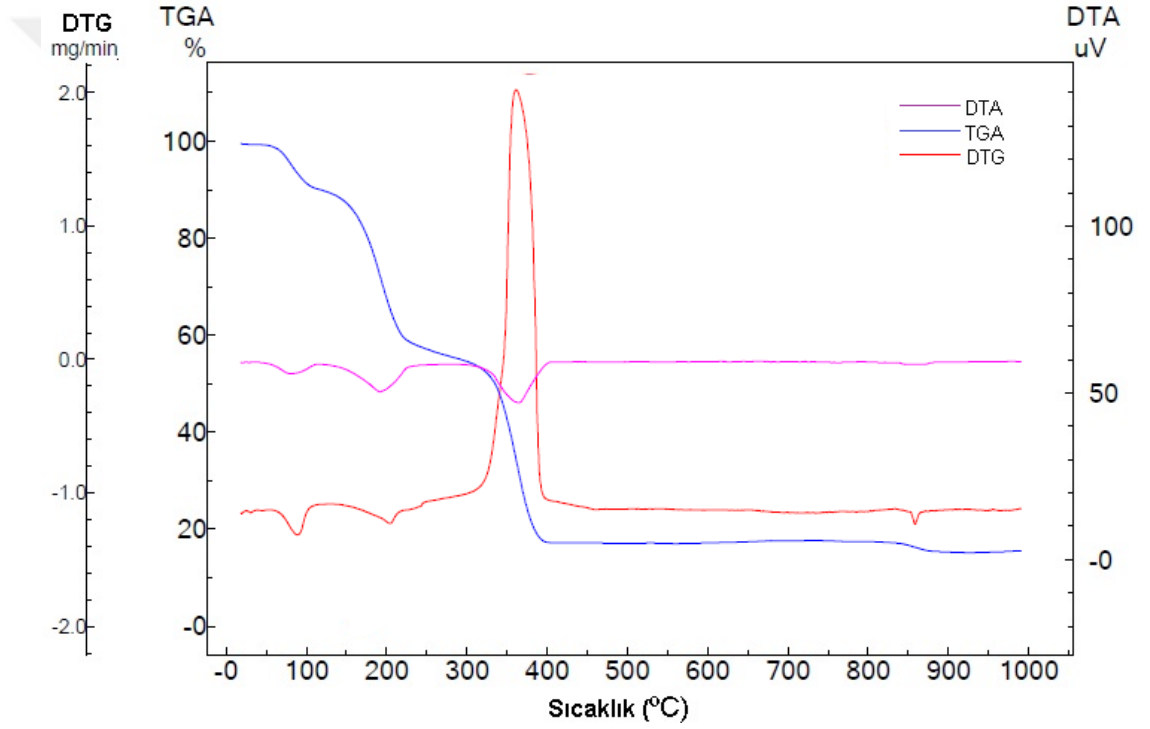
Şekil 4.11. $\{[\text{Mn}(\mu_4\text{-atp})(3\text{-pic})_2]0.5\text{atp}(\text{H}_2\text{O})\}_n$ kompleksinin termik analiz eğrileri

$\{[Mn_2(\mu_4-atp)_2(py)_2(H_2O)_2].py\}_n$ kompleksine ait termik analiz eğrileri Şekil 4.12’de verilmiştir. Komplekste TG eğrisinde 50-100 °C aralığında %3.7’lik kütle kaybı gözlenmiştir (teorik: %4.8). Bu kayıp iki mol suyun uzaklaşmasına karşılık gelmektedir. 115- 469 °C sıcaklık aralığında piridin ve atp ligantlarının bozunması gerçekleşmektedir. DTA eğrisinde 387 °C’de gözlenen aşırı ekzotermik pik organik kalıntının yanmasıyla ilişkilidir. Kompleksin toplam kütle kaybı son bozunma ürününün MnO olduğunu göstermektedir (deneysel: %16.3; teorik; %18.5).



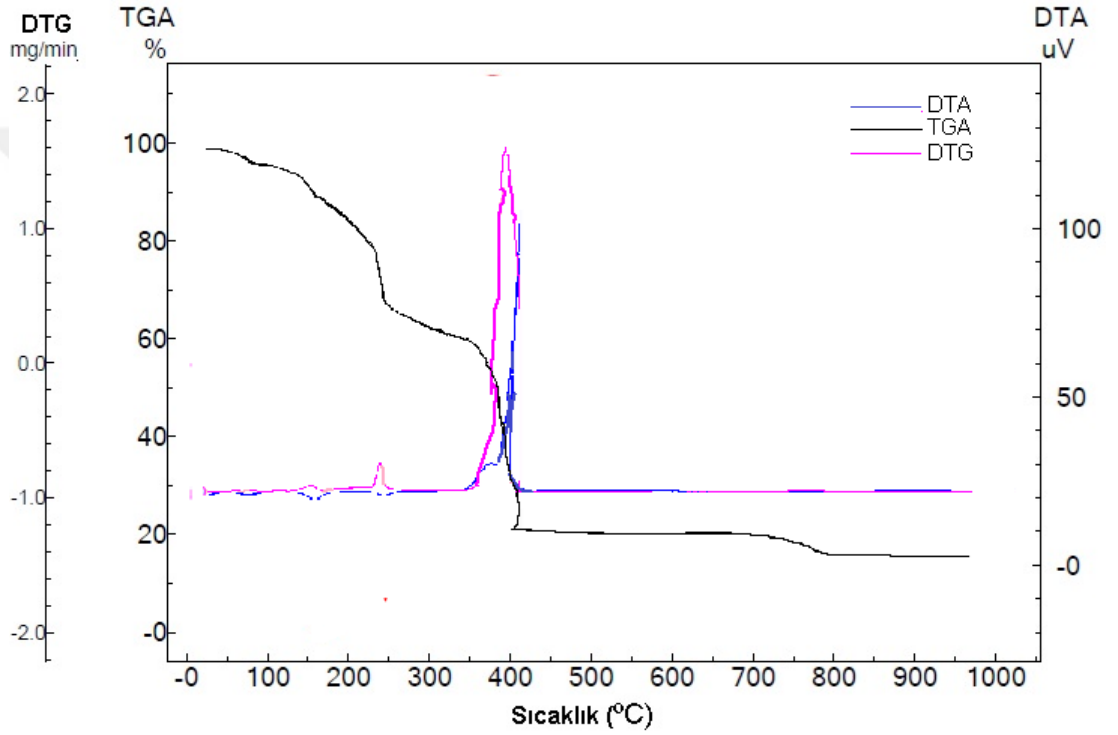
Şekil 4.12. $\{[Mn_2(\mu_4-atp)_2(py)_2(H_2O)_2].py\}_n$ kompleksinin termik analiz eğrileri

$[\text{Co}(\mu_2\text{-atp})(3\text{-pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ kompleksine ait termik analiz eğrileri Şekil 4.13’de verilmiştir. Kompleks 54 °C’ye kadar kararlı olup bu sıcaklıktan sonra üç basamakta bozunmaktadır. TG eğrisinde 54-130 °C aralığında %7.6’ lık kütle kaybı gözlenmiştir (teorik: %7.5). Bu kayıp iki mol koordine suyun endotermik olarak uzaklaşmasına ilişkindir (DTA_{maks} : 103 °C). 132-292 °C sıcaklık aralığındaki kütle kaybı iki mol 3-pic ligantının uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır (deneysel: %36.1; teorik: %39.1). DTA eğrisinde 373 °C’de gözlenen aşırı ekzotermik pik organik kalıntının yanmasıyla, 873 °C’ de gözlenen endotermik pik ise Co_3O_4 ün CoO dönüşümü ile ilişkilidir (deneysel: %15.9; teorik: %15.8). Son bozunma ürününün siyah CoO olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.13. $[\text{Co}(\mu_2\text{-atp})(3\text{-pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ kompleksinin termik analiz eğrileri

[Ni(Hatp)₂(3-pic)₂].3H₂O kompleksine ait termik analiz eğrileri Şekil 4.14’de verilmiştir. Komplekste TG eğrisinde 34-124 °C aralığında %6.2’lik kütle kaybı gözlenmiştir (teorik: %8.1). Bu kütle kaybı üç mol koordine suyun endotermik olarak uzaklaşmasına ilişkindir (DTA_{maks}: 69, 105 °C). 124-460 °C sıcaklık aralığında sürekli ağırlık kaybıyla 3-pic ve atp ligantlarının bozunması gerçekleşmektedir. DTA eğrisinde 390 °C’de gözlenen aşırı ekzotermik pik organik kalıntının yanmasıyla ilişkilidir. Bu bozunmalar sonucunda NiO’e dönüşüm gerçekleşmektedir (deneysel: %13.9; teorik: % 11.3).

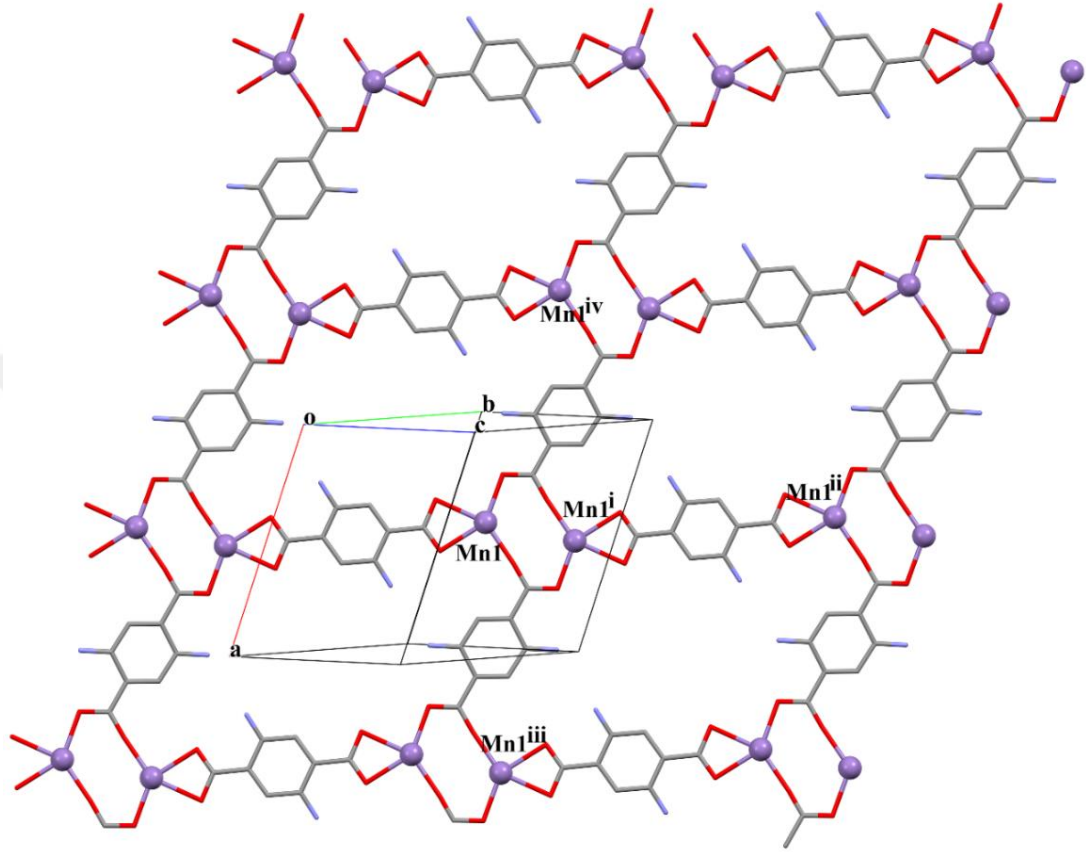


Şekil 4.14. [Ni(Hatp)₂(3-pic)₂].3H₂O kompleksinin termik analiz eğrileri

Çizelge 4.5. Metal-atp komplekslerinin bozunmalarından elde edilen termoanalitik veriler

Kompleksler	Sıcaklık	DTG _{maks}	Ayrıldığı	Kütle Kaybı (%)		Kalan Madde
	Aralığı (°C)	(°C)	düşünülen grup	Deneysel/Teorik		
{[Mn(μ ₄ -atp)(3-pic) ₂]0.5atp.(H ₂ O)} _n	39-120	115	(H ₂ O)	4.3	3.3	
	125-489	385	2(3-pic)+1.5(atp)	-	-	
				Kalan 11.2	12.8	MnO (yeşil)
{[Mn ₂ (μ ₄ -atp) ₂ (py) ₂ (H ₂ O) ₂].py} _n	82-194	154	2(H ₂ O)+2(py)	25.7	25.4	
	195-469	264, 383	(py)+(atp)	-	-	
				Kalan:16.3	18.5	MnO (yeşil)
[Co(μ ₂ -atp)(3-pic) ₂ (H ₂ O) ₂] _n	54-130	94	2(H ₂ O)	7.6	7.5	
	132-292	206	2(3-pic)	36.1	39.1	
	292-465	378	(atp)	-	-	
				Kalan 15.9	15.8	CoO (siyah)
[Ni(Hatp) ₂ (3-pic) ₂].3H ₂ O	34-124	98	3(H ₂ O)	6.2	8.1	
	124-460	249, 375	2(3-pic)+2(atp)	-	-	
				Kalan 13.9	11.3	NiO (yeşil)

Kristalin üç boyutlu paket yapısı, dikey ekseninde atp karboksilat oksijenlerinin dört ayrı Mn(II) iyonuna dört dişli olarak bağlanmasıyla; yatay ekseninde ise atp karboksilat oksijenlerinin iki ayrı Mn(II) iyonuna şelat oluşturarak bağlanmasıyla oluşmuştur (Şekil 4.16).



Şekil 4.16. $\{[Mn(\mu_4\text{-atp})(3\text{-pic})_2]\}.0.5\text{atp}.\text{(H}_2\text{O)}\}_n$ 2D koordinasyon polimerinin paketlenme deseni (H atomları ve 3-pic grupları sadelik için gizlenmiştir) (simetri kodları: (i) $-x+1, -y+1, -z$; (ii) $-x+1, -y+2, -z+1$; (iii) $1-x, -y+1, -z$; (iv) $-x, 1-y, -z$)

Yapıda güçlü C19—H19...O1 molekül içi hidrojen bağı yedi atomlu R(7) halkasını oluşturmuştur. N3—H3C...O1 ve N5—H5A...O6 molekül içi hidrojen bağı ise S6 halka motifini oluşturmuştur. Mn(II) kompleksi N-H...O, N-H...N ve O-H...O moleküller arası hidrojen bağları ile üç boyutlu paket yapıyı oluşturmuştur.

Komplekste 3-pikolin halkalarında disorder bulunmaktadır. Çözümü için atomların bölme işlemi gerçekleştirilmiş ve SEMU, DELU, ISOR, FLAT ve SAME gibi düzeltme komutları kullanılarak mümkün olan en uygun değerler elde edilmiştir. Ancak 2-aminotereftalik asit ligandında amin grubunda bulunan statik disorder nedeniyle R güvenilirlik değeri yüksek çıkmıştır.

Çizelge 4.6. $\{[\text{Mn}(\mu_4\text{-atp})(3\text{-pic})_2]\cdot 0.5\text{atp}\cdot (\text{H}_2\text{O})\}_n$ kompleksine ait kristalografik veriler

Kristal Verileri	
Kimyasal Formül	$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{MnN}_4\text{O}_4\cdot \text{C}_4\text{H}_5\text{NO}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$
M_r	552.44
Kristal sistem, uzay grubu	Triklinik, P1
Ölçüm Sıcaklığı ($^{\circ}\text{K}$)	296
a, b, c ($\text{\AA}$)	10.338 (2), 11.334 (3), 11.448 (3)
$\alpha, \beta, \gamma (^{\circ})$	98.787 (9), 99.068 (12), 104.837 (12)
V ($\text{\AA}^3$)	1254.0 (5)
Z	1
Işın tipi	Mo $K\alpha$
μ (mm^{-1})	0.58
Kristal Boyutları (mm)	$0.17 \times 0.14 \times 0.10$
Veri Toplama	
Kırınım metre	Bruker APEX-II CCD
Soğurma Düzeltmesi	Çoklu-tarama (Multi-scan)
$T_{\min}, T_{\max}$	0.553, 0.746
Ölçülen, bağımsız ve $[I > 2\sigma(I)]$ şartını sağlayan gözlenen yansıma sayıları	14998, 4536, 2585
R_{int}	0.102
$(\sin \theta/\lambda)_{\max}$ ($\text{\AA}^{-1}$)	0.661
Arıtım	
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)], wR(F^2), S$	0.151, 0.456, 1.63
Arıtımda kullanılan yansıma sayısı	4536
Parametre sayısı	452
H-atom işlemleri	Parametreler sınırlandırıldı
$\Delta\rho_{\max}, \Delta\rho_{\min}$ ($e \text{\AA}^{-3}$)	2.09, -1.32

Çizelge 4.7. $\{[\text{Mn}(\mu_4\text{-atp})(3\text{-pic})_2].0.5\text{atp}(\text{H}_2\text{O})\}_n$ kompleksine ait seçili önemli bağ uzunlukları ve açıları

Bağ Uzunlukları (Å)			
N1—Mn1	2.279 (11)	N2—Mn1	2.253 (11)
O1—Mn1	2.2669 (7)	O2—Mn1	2.330 (7)
O3—Mn1	2.112 (9)	O4—Mn1	2.157 (8)
Bağ Açıları (°)			
O3—Mn1—O1	92.2 (3)	O4—Mn1—N2	90.9 (4)
O3—Mn1—N2	90.8 (4)	O3—Mn1—N1	88.6 (5)
O1—Mn1—N2	88.8 (3)	O1—Mn1—N1	91.4 (3)
O4—Mn1—N2	90.9 (4)	N1—Mn1—O2	90.4 (4)
N2—Mn1—N1	179.3 (4)	N2—Mn1—O2	90.3 (3)

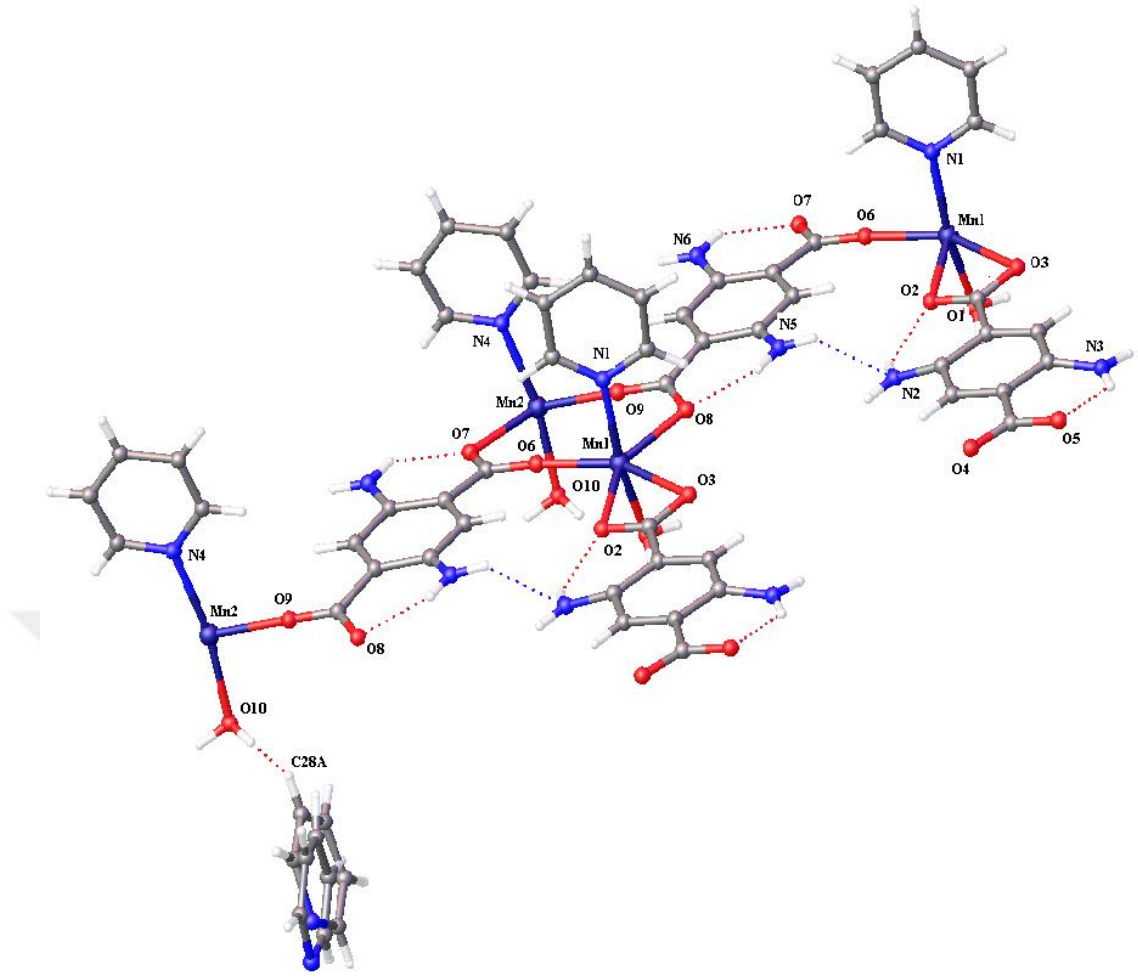
Çizelge 4.8. $\{[\text{Mn}(\mu_4\text{-atp})(3\text{-pic})_2].0.5\text{atp}(\text{H}_2\text{O})\}_n$ kompleksinin hidrojen bağı geometrisi (Å, °)

D—H···A	D—H	H···A	D···A	D—H···A
C19—H19···O1	0.93	2.43	3.33 (12)	164
N3—H3C···O1	0.86	1.93	2.59 (18)	132
N3—H3D···O5 ⁱ	0.86	1.99	2.82 (3)	162
N4—H4A···N3 ⁱⁱ	0.86	2.41	3.17 (4)	147
N4—H4B···O4 ⁱⁱⁱ	0.86	1.95	2.62 (2)	133
O6—H6···O7	0.82	1.75	2.56 (2)	169
O7—H7···O5 ^{iv}	0.85	1.97	2.71 (3)	145
N5—H5A···O6	0.89	2.00	2.73 (4)	138

simetri kodları: (i) $-x+1, -y+1, -z$; (ii) $-x+1, -y+2, -z+1$; (iii) $1-x, -y+1, -z$; (iv) $-x, 1-y, -z$

4.1.6.2. $\{[\text{Mn}_2(\mu_4\text{-atp})_2(\text{py})_2(\text{H}_2\text{O})_2].\text{py}\}_n$ kompleksinin X-ışınları tek kristal çalışmaları

$\{[\text{Mn}_2(\mu_4\text{-atp})_2(\text{py})_2(\text{H}_2\text{O})_2].\text{py}\}_n$ kompleksinin yapısı X-ışınları tek kristal çalışmaları ile aydınlatıldı. . Kompleksin kristalografik verileri Çizelge 4.9’da, molekül yapısı Şekil 4.17-4.18’de verilmiştir. Ayrıca seçilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları Çizelge 4.10, hidrojen bağları da Çizelge 4.11’de verildi.



Şekil 4.17. {[Mn₂(μ₄-atp)₂(py)₂(H₂O)₂].py}_n 2D koordinasyon polimerinin molekül yapısı

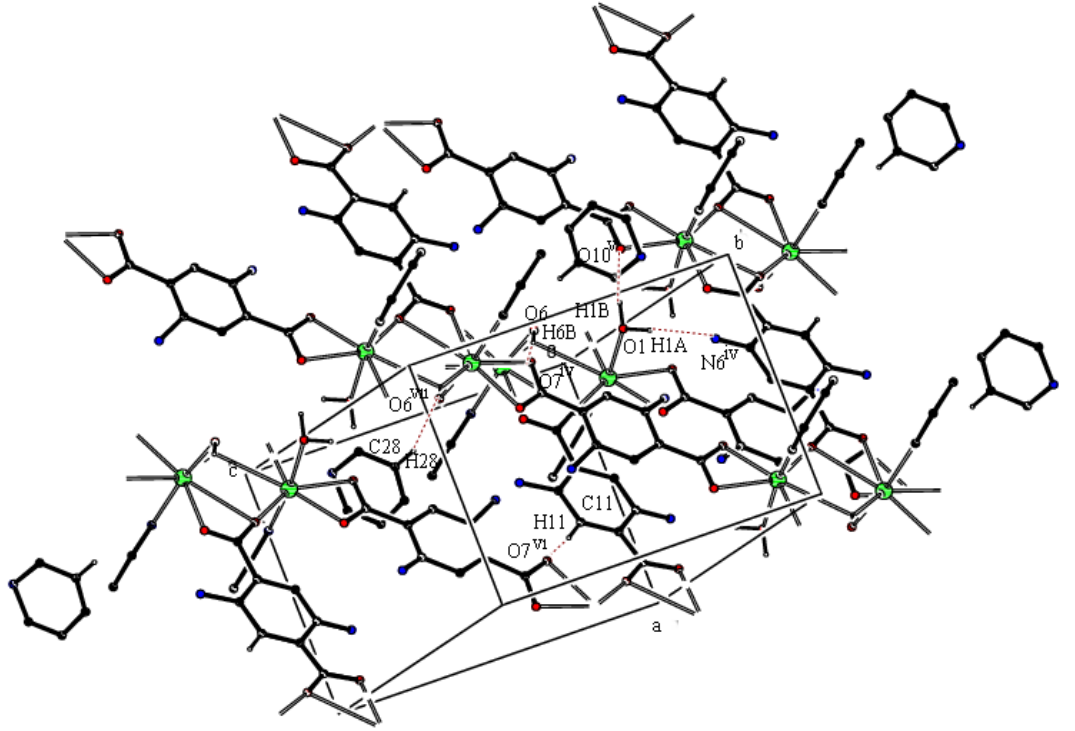
Mn(II) kompleksi, birim hücresinde iki molekül olacak şekilde triklinik kristal sisteminde ve P-1 uzay grubunda kristallenmiştir. Mn1 atomu Mn1-N1 2.281(8) Å, Mn1-O1 2.220(7)Å ve Mn1-O2 2.192(6)Å bağ uzunluğu ve N1-Mn1-O2 90.7(3)° ve O6-Mn1-O2 92.2(2)° bağ açılarını meydana getirmiştir.

Mn2 atomu ise bozulmuş oktahedral bir forma sahiptir. Mn2 atomunun yapmış olduğu Mn2-O7, Mn2-O9, Mn2-N4 ve Mn2-O10 bağları için bağ uzunlukları sırasıyla 2.187(6)Å, 2.131(6)Å, 2.278(9)Å ve 2.195(7) Å olarak bulunmuştur. Bağ açı değerleri ise N4-Mn2-O9 ve O9-Mn2-O10 için 91.5(3)°, 96.3(3)° olarak elde edilmiştir. Bu sonuçlar literatürde yer alan metal merkezli yapılara ait bağ uzunluğu ve bağ açısı değerleri ile oldukça uyumludur (He vd, 2014; Liu1 ve Liu2, 2016).

Kristalin üç boyutlu paket yapısında iki atp ligantından bir tanesi karboksilat oksijenleri ile şelat oluştururken, diğer atp ligantı karboksilat oksijenleri ile dört dişli

köprü ligant olarak davranmaktadır. Mn(II) kompleksine ait güçlü C11-H11...O8 ve C28-H28...O6 molekül içi hidrojen bağları mevcuttur (Şekil 4.18).

Mn(II) kompleksi, üç boyutlu uzayda C31-H31...Cg3ⁱ π -halka etkileşimi ve π ... π etkileşimleri ile paket yapıyı meydana getirmiştir. X-ışını kırınım verilerine göre π ... π etkileşimleri Cg1...Cg1ⁱⁱ: 3.6658(2), Cg2...Cg2ⁱⁱⁱ: 3.6527(2) ve Cg3...Cg4^{iv}: 3.5145(2) halkaları arasında gözlenmiştir. Komplekse ait halkalar Cg1:(N1, C1-C5), Cg2:(N2, C14-C18), Cg3:(C7-C12), Cg4:(C20-C25) olarak temsil edilmektedir. Bunlara ilave olarak O1-H1A...N6^{iv}, O1-H1B...O10^v, O6-H6B...O7^{iv}, C11-H11...O7^{vi} ve C28-H28...O6^{vii} moleküller arası hidrojen bağları da kristal yapının üç boyutta paketlenmesinde etkindir (Şekil 4.18).



Şekil 4.18. {[Mn₂(μ ₄-atp)₂(py)₂(H₂O)₂].py}_n kompleksine ait 3D paket yapı görünümü (kesikli çizgiler O1-H1A...N6^{iv}, O1-H1B...O10^v, O6-H6B...O7^{iv}, C11-H11...O7^{vi} ve C28-H28...O6^{vii} moleküller arası hidrojen bağlarını temsil etmektedir) (simetri kodları: (iv) 1-x,1-y,-z); (v) -x,1-y,-z; (vi) x,y,1+z; (vii) -x,1-y,1-z)

Komplekste piridin halkalarında disorder bulunmakta olup bunu gidermek için atomların bölme işlemi gerçekleştirilmiştir. DELU (N7, C27-C31), SİMU (N7, C27-C31) ve ISOR (N5, N6), FLAT ve SAME gibi düzeltme komutları kullanılarak mümkün olan en uygun değerler elde edilmiştir. R güvenilirlik değeri başlangıçta 0.112 iken piridin bölünmesi ile 0.095'e düşmüştür.

Çizelge 4.9. $\{[\text{Mn}_2(\mu_4\text{-atp})_2(\text{py})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{py}\}_n$ kompleksine ait kristalografik veriler

Kristal Verileri	
Kimyasal Formül	$\text{C}_{31}\text{H}_{23}\text{Mn}_2\text{N}_7\text{O}_{10}$
M_r	763.44
Kristal sistem, uzay grubu	Triklinik, P-1
Ölçüm Sıcaklığı (°K)	296
a, b, c (Å)	10.1974(6), 12.3831(8), 4.6535(9)
α, β, γ (°)	80.832(3), 70.535(3), 67.124(3)
V (Å ³)	1606.46(18)
Z	2
Işın tipi	Mo K α
μ (mm ⁻¹)	0.85
Kristal Boyutları (mm)	0.07 x 0.08 x 0.11
Veri Toplama	
Kırınım metre	Bruker APEX-II CCD
Soğurma Düzeltmesi	Çoklu-tarama (Multi-scan)
T _{min} , T _{max}	0.5588, 0.7457
Ölçülen, bağımsız ve $[I > 2\sigma(I)]$ şartını sağlayan gözlenen yansıma sayıları	50874, 5677, 4260
R _{int}	0.080
$(\sin \theta/\lambda)_{\text{max}}$ (Å ⁻¹)	0.596
Arıtım	
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$, wR(F ²), S	0.095, 0.241, 1.12
Arıtımda kullanılan yansıma sayısı	5677
Parametre sayısı	508
H-atom işlemleri	Serbest ve sınırlandırılmış biçimde arıtıldı
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}}$ (e Å ⁻³)	0.91, -1.27

Çizelge 4.10. $[\text{Mn}_2(\mu_4\text{-atp})_2(\text{py})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{py}\}_n$ kompleksine ait seçili önemli bağ uzunlukları ve açıları

Bağ Uzunlukları (Å)			
Mn1-O1	2.220(7)	Mn1-N1	2.281(8)
Mn1-O2	2.192(6)	Mn2-N4	2.278(9)
Mn2-O9	2.131(6)	Mn2-O10	2.195(7)
Bağ Açıları (°)			
N1-Mn1-O3	88.6(3)	O6-Mn1-O2	92.2(2)
N1-Mn1-O2	90.7(3)	O9-Mn2-N4	91.5(3)
O6-Mn1-O1	93.4(3)	O9-Mn2-O10	96.3(3)

Çizelge 4.11. $\{[\text{Mn}_2(\mu_4\text{-atp})_2(\text{py})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{py}\}_n$ kompleksinin hidrojen bağ geometrisi (Å, °)

D—H...A	D—H	H...A	D...A	D—H...A
C11-H11...O8	0.95	2.37	3.292(10)	163.2
C28-H28...O6	0.95	1.98	2.86(2)	152.2
C31-H31...Cg3 ⁱ	0.95	2.55	3.4951(2)	171
O1-H1A...N6 ^{iv}	0.93	2.39	3.3078(2)	174
O6-H6B...O7 ^{iv}	0.94	1.81	2.7480(2)	176
O1-H1B...O10 ^v	0.93	1.86	2.7750(2)	170
C11-H11...O7 ^{vi}	0.95	2.37	3.2923(2)	163
C28-H28...O6 ^{vii}	0.95	1.98	2.8560(2)	152

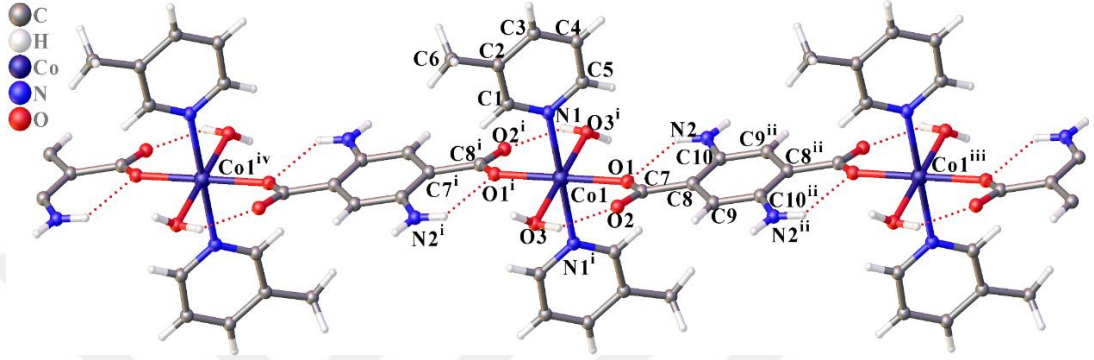
simetri kodları: (i) 1-x,-y,1-z; (iv) 1-x,1-y,-z; (v) -x,1-y,-z; (vi) x,y,1+z; (vii) -x,1-y,1-z

4.1.6.3. $[\text{Co}(\mu_2\text{-atp})(3\text{-pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ kompleksinin X-ışınları tek kristal çalışmaları

$[\text{Co}(\mu_2\text{-atp})(3\text{-pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ kompleksinin yapısı X-ışınları tek kristal çalışmaları ile aydınlatıldı. Kompleksin kristalografik verileri Çizelge 4.12, molekül yapısı Şekil 4.19-20’de verildi. Ayrıca seçilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları da Çizelge 4.13, hidrojen bağları Çizelge 4.14’de verildi.

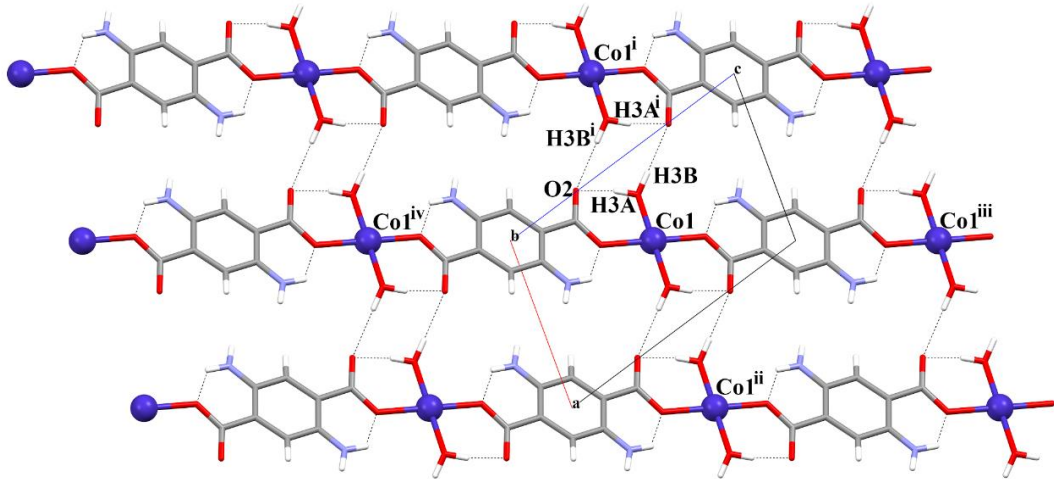
Co(II) kompleksi triklinik kristal sisteminde P-1 uzay grubunda kristallenmiştir. Bağ uzunlukları Co1-O1 2,056 (3) Å, Co1-N1 2,169(4) Å, elde

edilmiş olan kompleks oktahedral geometriye sahiptir. (Şekil 4.19). Bağ açı değerleri $O1^{ii}-Co1-O1$ 180° , $O3^{ii}-Co1-O3$ 180° , $O1^{ii}-Co1-N1^{ii}$ $90,65^\circ$, $O3^{ii}-Co1-N^{ii}$ $91,84^\circ$, $O1-Co1-N^{iii}$ $89,35^\circ$ olmasıyla yapının düzgün oktahedral bir geometriye sahip olduğu görülmektedir. Bu değerler literatürde yer alan $[Co(atp)(bpp)]_n$ kompleksine ait bağ uzunluğu ve bağ açısı değerleri ile örtüşmektedir (He vd; 2014).



Şekil 4.19. $[Co(\mu_2-atp)(3-pic)_2(H_2O)_2]_n$ 1D koordinasyon polimerinin molekül yapısı

Her bir atp ligandı karboksilat grubuna ait O1 atomlarıyla iki ayrı Co(II) iyonu arasında köprü oluşturmaktadır. Yapıda $N2-H2...O1$ molekül içi hidrojen bağı S(6) halka motifini oluşturmaktadır. Komplekste $O3-H3B...O2^{iii}$ ve $O3-H3A...O2^{iii}$ moleküller arası hidrojen bağlarıyla dimer formda üç boyutlu paket yapı meydana gelmektedir (Şekil 4.20).



Şekil 4.20. $[Co(\mu_2-atp)(3-pic)_2(H_2O)_2]_n$ 1D koordinasyon polimerinin -b ekseninden bakıldığında görünen paketlenme deseni (3-pic grupları sadelik için gizlenmiştir) (simetri kodları: i: -x, 1-y, 1-z, ii: 1+x, y, z, iii: 1+x, 1+y, 1+z, iv: -1+x, -1+y, -1+z)

Çizelge 4.12. $[\text{Co}(\mu_2\text{-atp})(3\text{-pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ kompleksine ait kristalografik veriler

Kristal Verileri	
Kimyasal Formül	$\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{CoN}_4\text{O}_6$
M_r	475.36
Kristal sistem, uzay grubu	Triklinik, P-1
Ölçüm Sıcaklığı (°K)	296
a, b, c (Å)	6.490 (2), 8.591 (3), 10.644 (4)
α, β, γ (°)	107.615 (13), 104.002 (12), 95.125 (13)
V (Å ³)	540.3 (3)
Z	1
Işın tipi	Mo K α
μ (mm ⁻¹)	0.84
Kristal Boyutları (mm)	0.20 × 0.16 × 0.14
Veri Toplama	
Kırınım metre	Bruker APEX-II CCD
Soğurma Düzeltmesi	Çoklu-tarama (Multi-scan)
$T_{\min}, T_{\max}$	0.462, 0.746
Ölçülen, bağımsız ve $[I > 2\sigma(I)]$ şartını sağlayan gözlenen yansıma sayıları	3741, 2298, 1994
R_{int}	0.039
$(\sin \theta/\lambda)_{\max}$ (Å ⁻¹)	0.660
Aritım	
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)], wR(F^2), S$	0.067, 0.171, 1.08
Aritımda kullanılan yansıma sayısı	1777
Parametre sayısı	131
H-atom işlemleri	Serbest ve sınırlandırılmış biçimde arıtıldı
$\Delta\rho_{\max}, \Delta\rho_{\min}$ (e Å ⁻³)	1.05, -1.11

Çizelge 4.13. $[\text{Co}(\mu_2\text{-atp})(3\text{-pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ kompleksine ait seçili önemli bağ uzunlukları ve açıları

Bağ Uzunlukları (Å)			
Co1—N1	2.169 (4)	Co1—O1	2.056 (3)
Co1—O3 ⁱⁱ	2.156 (4)	Co1—O3	2.156 (4)
Bağ Açıları (°)			
O1 ⁱⁱ —Co1—O1	180.0	O3 ⁱⁱ —Co1—O3	180.0
O1 ⁱⁱ —Co1—O3	87.95 (13)	O1—Co1—O3	92.05 (13)
O1—Co1—N1	90.65 (15)	O3—Co1—N1	91.84 (15)
N1 ⁱⁱ —Co1—N1	180.0	O3 ⁱⁱ —Co1—N1 ⁱⁱ	91.84 (15)

simetri kodları: (i) $-x, -y, -z$; (ii) $-x+1, -y+1, -z+1$

Çizelge 4.14. $[\text{Co}(\mu_2\text{-atp})(3\text{-pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ kompleksinin hidrojen bağı geometrisi (Å, °)

D—H $\cdots$ A	D—H	H $\cdots$ A	D $\cdots$ A	D—H $\cdots$ A
C1—H1 $\cdots$ O1 ⁱⁱ	0.93	2.61	3.114 (7)	114
C5—H5 $\cdots$ O1	0.93	2.65	3.119 (7)	112
N2—H2A $\cdots$ O1	0.86	2.05	2.664 (19)	128
O3—H3A $\cdots$ O2	0.83 (2)	1.98 (3)	2.726 (5)	151 (6)
O3—H3B $\cdots$ O2 ⁱⁱⁱ	0.84 (2)	2.00 (2)	2.828 (5)	169 (5)

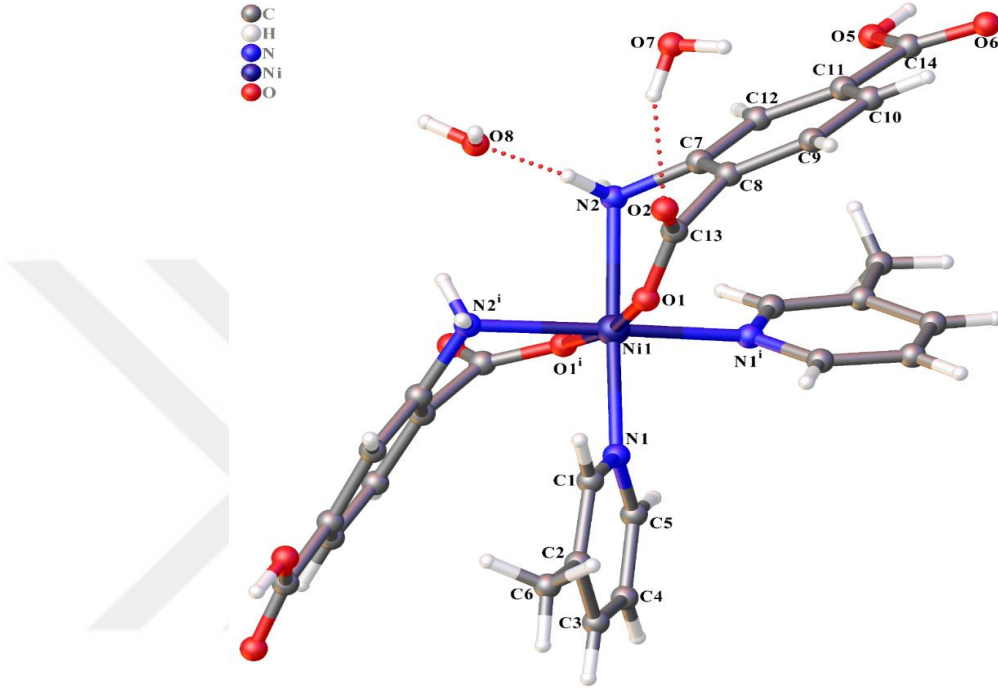
simetri kodları: (ii) $-x+1, -y+1, -z+1$ (iii): $1+x, 1+y, 1+z$

4.1.6.4. $[\text{Ni}(\text{Hatp})_2(3\text{-pic})_2].3\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin X-ışınları tek kristal çalışmaları

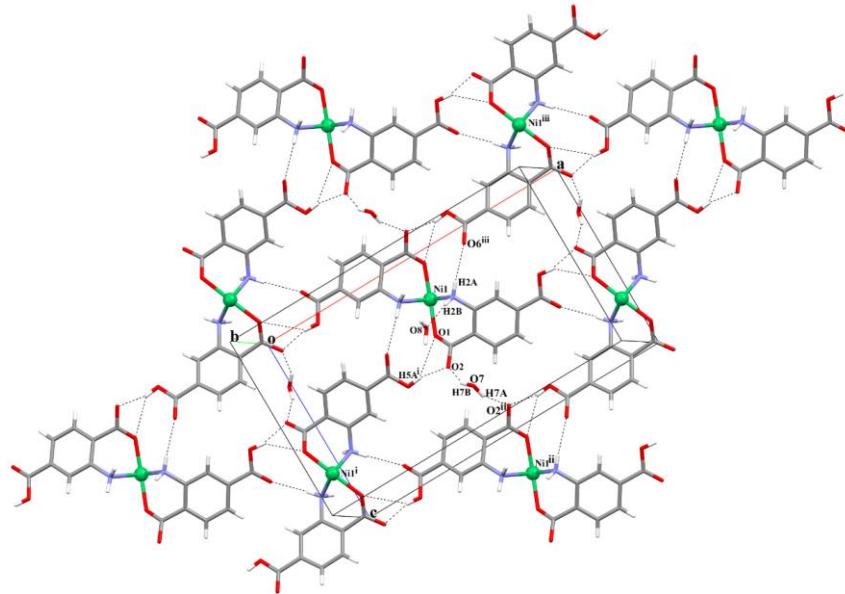
$[\text{Ni}(\text{Hatp})_2(3\text{-pic})_2].3\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin kristalografik verileri Çizelge 4.15, molekül yapısı Şekil 4.21-4.22’de verildi. Ayrıca seçilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları da Çizelge 4.16, hidrojen bağları da Çizelge 4.17’de verildi.

Ni(II) kompleksi ortorombik kristal sisteminde Pbcn uzay grubunda kristallenmiştir. Bağ uzunlukları Ni-N 102(2)- 2.142(2) Å ve Ni-O 2,053(18) Å aralığında elde edilmiş olan kompleks oktahedral bir geometriye sahiptir. $[\text{Ni}(\text{Hatp})_2(3\text{-pic})_2].3\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin Ni-N bağ uzunluklarının literatürde sentezlenen $\{[\text{Ni}(\mu\text{-aip})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{en})].3\text{H}_2\text{O}\}_n$ kompleksinden daha kısa, Ni-O bağ uzunlukları ise çok yakındır (Günay vd; 2012). Ni(II) kompleksinde Co(II) ve Mn(II) komplekslerinden farklı olarak atp ligantı O1 karboksilat oksijeni ve N2 azot atomuyla çift dişli bağlanarak şelat yapıyı oluşturmuştur (Şekil 4.21).

Komplekste N2—H2A....O6^v ve O5—H5A....O1 moleküller arası hidrojen bağlarıyla dimer formu R₂^{2D}(8) oluşmuştur. Ayrıca O5 atomuna bağlı H5A ile çatallanarak iki ayrı O1 ve O2 atomlarıyla moleküller arası hidrojen bağını oluşturmuştur. N2—H2B...O8 ve O7—H7B...O2 atomları ile molekül içi hidrojen bağı, O7—H7A...O2ⁱⁱ atomları ile moleküller arası hidrojen bağı ile zincir oluşturarak üç boyutlu paket yapıyı oluşturmuştur (Şekil 4.22).



Şekil 4.21. [Ni(Hatp)₂(3-pic)₂].3H₂O kompleksinin molekül yapısı



Şekil 4.22. [Ni(Hatp)₂(3-pic)₂].3H₂O kompleksinin -b ekseninden bakıldığında görünen paketlenme deseni (3-pic grupları sadelik için gizlenmiştir)

Çizelge 4.15. $[\text{Ni}(\text{Hatp})_2(3\text{-pic})_2]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ kompleksine ait kristalografik veriler

Kristal Verileri	
Kimyasal Formül	$\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{NiO}_8\cdot 3(\text{H}_2\text{O})$
M_r	659.28
Kristal sistem, uzay grubu	Ortorombik, Pbcn
Ölçüm Sıcaklığı (°K)	296
a, b, c (Å)	19.1246 (12), 14.4434 (11), 11.3636 (6)
α, β, γ (°)	3138.9 (4)
V (Å ³)	3138.9 (4)
Z	4
Işın tipi	Mo K α
μ (mm ⁻¹)	0.68
Kristal Boyutları (mm)	0.14 × 0.10 × 0.07
Veri Toplama	
Kırınım metre	Bruker APEX-II CCD
Soğurma Düzeltmesi	Çoklu-tarama (Multi-scan)
T _{min} , T _{max}	0.468, 0.746
Ölçülen, bağımsız ve $[I > 2\sigma(I)]$ şartını sağlayan gözlenen yansıma sayıları	30579, 3433, 2270
R _{int}	0.112
$(\sin \theta/\lambda)_{\text{max}}$ (Å ⁻¹)	0.639
Arıtım	
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$, wR(F ²), S	0.050, 0.111, 1.03
Arıtımda kullanılan yansıma sayısı	3433
Parametre sayısı	210
H-atom işlemleri	Serbest ve sınırlandırılmış biçimde arıtıldı
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}}$ (e Å ⁻³)	0.31, -0.30

Çizelge 4.16. $[\text{Ni}(\text{Hatp})_2(3\text{-pic})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ kompleksine ait seçili önemli bağ uzunlukları ve açıları

Bağ Uzunlukları (Å)			
N1—Ni1	2.102 (2)	N2—Ni1	2.142 (2)
O1—Ni1	2.0536 (18)		
Bağ Açıları (°)			
O1 ⁱⁱ —Ni1—O1	170.38 (12)	N1—Ni1—N1 ⁱⁱ	91.24 (14)
O1 ⁱⁱ —Ni1—N1	97.82 (8)	N1—Ni1—N2	172.93 (9)
O1—Ni1—N1	88.92 (8)	N2 ⁱⁱ —Ni1—N2	90.39 (14)
simetri kodları: (i) $-x+1, y, -z+3/2$; (ii) $-x+1, y, -z+1/2$			

Çizelge 4.17. $[\text{Ni}(\text{Hatp})_2(3\text{-pic})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin hidrojen bağ geometrisi (Å, °)

D—H···A	D—H	H···A	D···A	D—H···A
C1—H1···O1	0.93	2.51	3.033 (3)	116
C4—H4···O1 ⁱⁱⁱ	0.93	2.57	3.454 (4)	160
O5—H5A···O2 ^{iv}	0.82	1.76	2.556 (3)	163
N2—H2A···O6 ^v	0.85 (3)	2.27 (3)	3.113 (3)	173 (3)
N2—H2B···O8	0.90 (3)	2.15 (4)	3.032 (4)	166 (3)

simetri kodları: (iii) $x, -y, z-1/2$; (iv) $x+1/2, -y+1/2, -z+1$; (v) $-x+3/2, -y+1/2, z-1/2$

4.1.7. Yüzey alanı çalışmaları

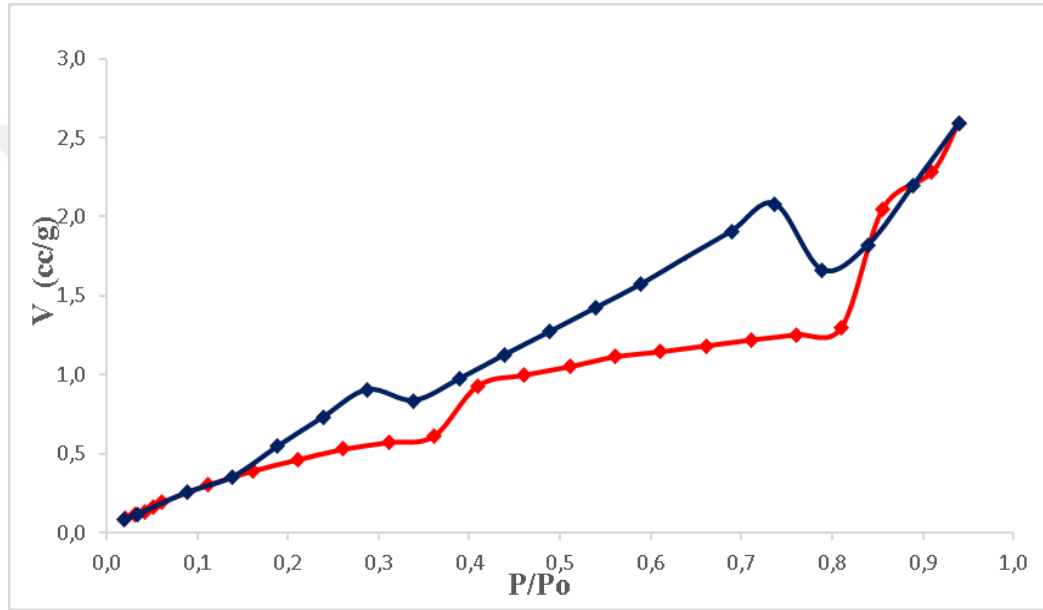
$\{[\text{Mn}(\mu_4\text{-atp})(3\text{-pic})_2] \cdot 0.5\text{atp}(\text{H}_2\text{O})\}_n$, $[\text{Ni}(\text{Hatp})_2(3\text{-pic})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ komplekslerinin yüzey alanı ve gözenek karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır.

Yüzey alanı, gözenek boyut ve dağılımının belirlenmesi amacıyla azot adsorpsiyon verileri elde edilmiş ve komplekslerin adsorplanan miktar $[\text{V}(\text{cc/g})]$ -bağıl buhar basıncı (P/P_0) grafikleri çizilerek adsorpsiyon izoterm eğrileri oluşturulmuştur (Şekil 4.23-4.24).

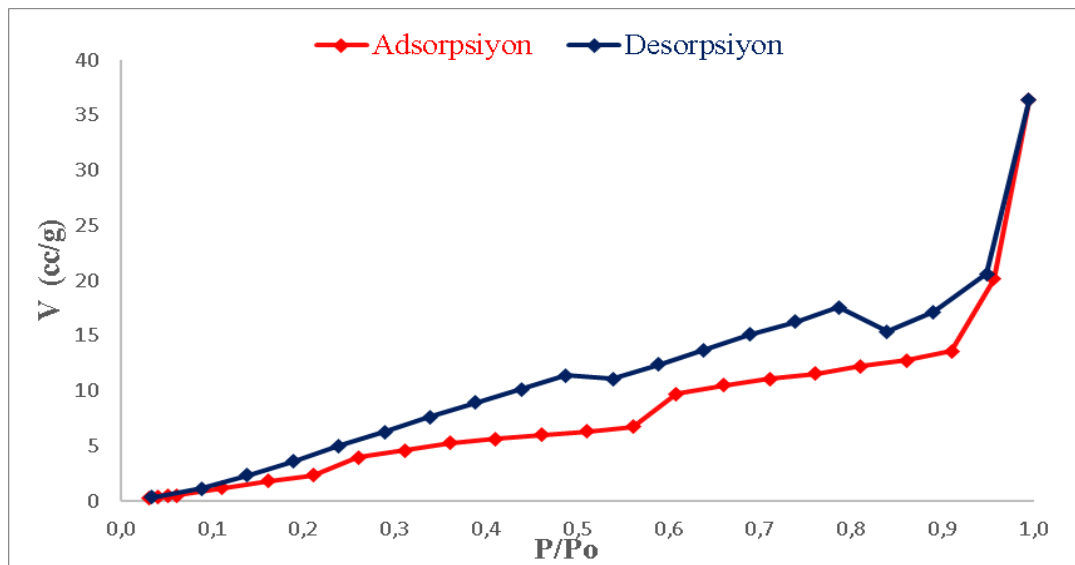
$\{[\text{Mn}(\mu_4\text{-atp})(3\text{-pic})_2] \cdot 0.5\text{atp}(\text{H}_2\text{O})\}_n$ ve $[\text{Ni}(\text{Hatp})_2(3\text{-pic})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ komplekslerinin adsorpsiyon izoterm eğrilerinin Tip IV'e benzediği ve mezo gözenekli yapılara uyduğu görülmüştür. Komplekslerin izoterm eğrilerinde adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermelerinin farklı yollar izlediği görülmektedir. Buna adsorpsiyon histerisisi denir Tersinmez adsorpsiyonlarda, adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermeleri arasında bir histerisis bulunmaktadır.

Adsorpsiyon-desorpsiyon izotermelerinde görülen histerisis, mezo gözenekli katı oluşumunu desteklemektedir. Bu durum mezo gözeneklerin dar ağızlarından dolup geniş ağızlarından boşalmasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca izoterm eğrilerinde düşük basınçlarda öncelikle mikro gözeneklerin dolmaya başladığı görülmektedir.

İlk katman (monolayer) düşük basınçlarda oluşmaya başlarken, “diz” kısmı ilk katman oluşumunun tamamlandığını göstermektedir. Çoklu katman oluşumu, ilk katman tamamlandıktan sonra daha yavaş bir hızda oluşmaya başlamaktadır. Kılcal yoğunlaşma mekanizması ile mezo gözenekler yüksek basınçta dolmaktadır.



Şekil 4.23. {[Mn(μ₄-atp)(3-pic)₂].0.5atp(H₂O)}_n kompleksinin adsorpsiyon izotermi



Şekil 4.24. [Ni(Hatp)₂(3-pic)₂].3H₂O kompleksinin adsorpsiyon izotermi

Literatürde sentezlenen Cr-terefitalat (MIL-101) kompleksinin yüzey alanı 1500 m²/g bulunmuştur (Blanita vd, 2017). Literatür sonuçlarına göre malzemenin yüzey alanı ölçümlerinden önce DMF, DMSO, metanol gibi çözücüler ile yıkanmasının safsızlıkların giderilmesinde ve daha yüksek BET yüzey alanı elde edilmesinde etkili olduğu görülmüştür (Hong vd, 2009; Ekinci, 2014). BET yüzey alanları {[Mn(μ₄-atp)(3-pic)₂].0.5atp(H₂O)}_n ve [Ni(Hatp)₂(3-pic)₂].3H₂O komplekslerinde sırasıyla 13.74 m²/g ve de 2.3 m²/g olarak bulunmuştur (Çizelge 4.18). Sentezlediğimiz komplekslerin yüzey alanlarının literatür değerlerine göre oldukça düşük olduğu görülmektedir (Ren vd, 2014). Komplekslerin yüzey alanı ölçüm işlemlerinin çeşitli çözücülerle ile ön yıkama yapılmadan tayin edilmesi daha düşük yüzey alanı değerlerinin bulunmasında bir etken olabilir. Ayrıca 3-pic molekülünün komplekslerdeki boşluklarda yer alması da düşük yüzey alanına yol açmış olabileceği düşünülmektedir. {[Mn(μ₄-atp)(3-pic)₂].0.5atp(H₂O)}_n'in yüzey alanı [Ni(Hatp)₂(3-pic)₂].3H₂O kompleksinden 6 kat daha yüksek çıkmıştır. Bu durum kompleks {[Mn(μ₄-atp)(3-pic)₂].0.5atp(H₂O)}_n'in 2D koordinasyon polimeri olmasıyla ilişkilendirilebilir.

Çizelge 4.18. BET yüzey alanları

Kompleksler	BET yüzey alanları (m ² /g)
{[Mn(μ ₄ -atp)(3-pic) ₂].0.5atp(H ₂ O)} _n	13.74
[Ni(Hatp) ₂ (3-pic) ₂].3H ₂ O	2.3

DR Yöntemi ile Mikro Gözenek Analizi

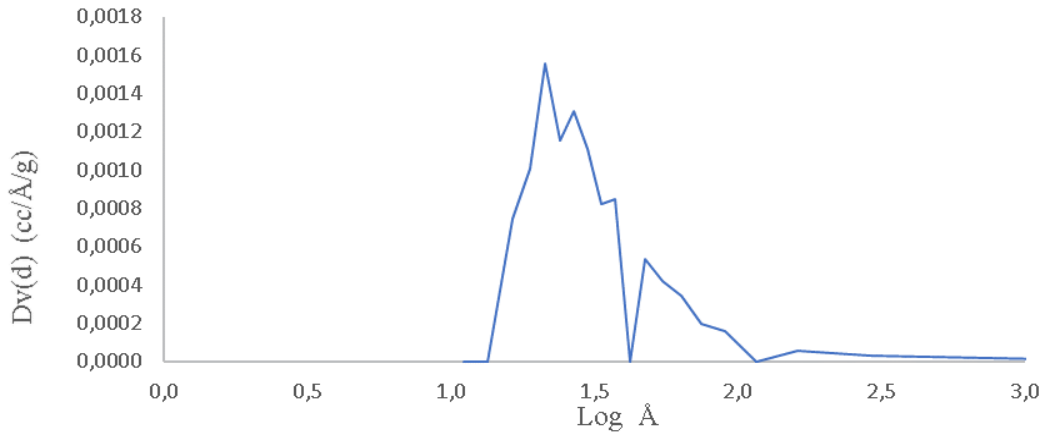
Komplekslerin N₂ izoterm verilerine DR yönteminin uygulanması ile elde edilmiş olan sonuçlar, Çizelge 4.19' da verilmiştir. Mikro gözenek hacmindeki azalmaya paralel olarak mikro yüzey alanı değerlerinde de azalma gerçekleştiği tespit edilmiştir. Ortalama gözenek genişliğinin ≈52 Å olması komplekslerin mezo gözenekli yapıda olduklarını göstermektedir (Çizelge 4.19). Mezo gözenekli yapı nedeni ile BET yüzey alanı değerleri düşük çıkmıştır.

Çizelge 4.19. DR yöntemine göre N₂ verilerinden elde edilen gözeneklilik sonuçları

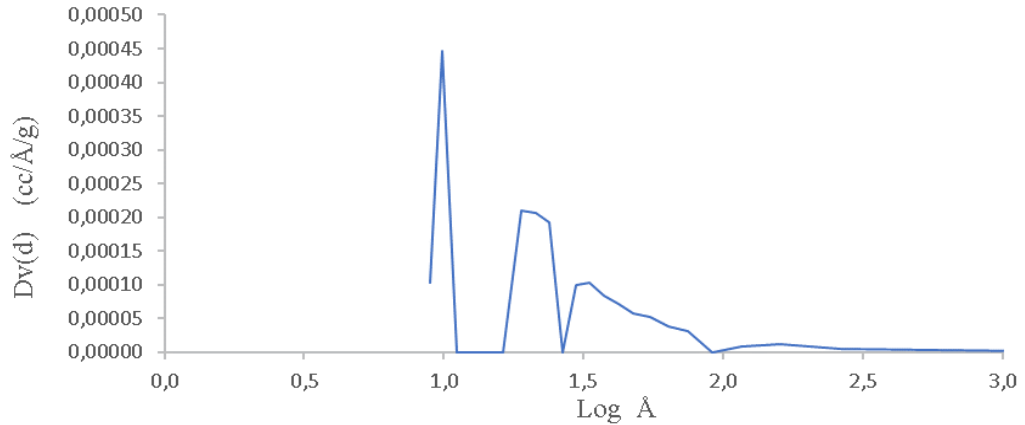
Kompleksler	V _{mikro} (cc/g)	S _{mikro} (m ² /g)	Ort.gözenek genişliği (Å)
{[Mn(μ ₄ -atp)(3-pic) ₂].0.5atp(H ₂ O)} _n	1.875x10 ⁻³	5.264	51.86
[Ni(Hatp) ₂ (3-pic) ₂].3H ₂ O	6.51x10 ⁻⁴	1.829	51.89

DFT ve HK Yöntemleriyle Gözenek Analizi

Azot verileri için -196 °C’ de oluklu gözenek yapısı için geliştirilmiş NLDFT denge modeli uygulanarak elde edilen DFT sonuçlarına göre çizilmiş olan gözenek boyut dağılımı ve kümülatif gözenek hacmi grafikleri Şekil 4.25-26’ da verilmiştir.



Şekil 4.25. {[Mn(μ₄-atp)(3-pic)₂].0.5atp(H₂O)}_n kompleksinin DFT yöntemine göre gözenek boyut dağılımı gelişimi



Şekil 4.26. [Ni(Hatp)₂(3-pic)₂].3H₂O kompleksinin DFT yöntemine göre gözenek boyut dağılımı gelişimi

$\{[\text{Mn}(\mu_4\text{-atp})(3\text{-pic})_2].0.5\text{atp}(\text{H}_2\text{O})\}_n$ ve $[\text{Ni}(\text{Hatp})_2(3\text{-pic})_2].3\text{H}_2\text{O}$ komplekslerinde 21 Å ve 10 Å gözlenen keskin pikler, bu gözenek boyutlarında gözenekliliğin olduğunu açık bir şekilde göstermektedir. Daha büyük gözenek boyutlarında da piklerin gözlenmesi, oluşan gözeneklerin sadece belirli bir bölgede ve aralıkta oluşmadığını daha geniş gözeneklere de sahip olduğunu göstermektedir.

4.2. Metal-5-Aminoizofitalat Komplekslerine Ait Çalışmalar

4.2.1. Elementel analiz

Sentezlenen komplekslerin renk, molekül ağırlığı, verim ve elementel analiz verileri Çizelge 4.20’de verilmiştir. Elementel analiz sonuçları incelendiğinde teorik değerler ile deneysel değerlerin uyumlu olduğu görülmektedir.

Kompleksler %55 ve daha düşük verimle elde edildi. $[\text{Mn}(\mu_4\text{-aip})(\text{H}_2\text{O})].(\text{H}_2\text{O})_2$ kompleksinde Mn/aip/ H_2O oranı 1/1/3, $[\text{Co}(\mu_2\text{-aip})(3\text{-pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ kompleksinde Co/aip/3-pic/ H_2O oranı 1/1/2/2 $[\text{Cu}(\mu_3\text{-aip})(3\text{-pic})_2]_n$ kompleksinde Cu/aip/3-pic oranı 1/1/2; $[\text{Co}(\text{aip})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_2]$ ve $[\text{Ni}(\text{aip})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_2]$ komplekslerinde M(II)/aip/phen/su oranı 1/1/1/2, $[\text{Cu}(\text{aip})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_3].2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinde ise Cu/aip/phen/su oranı 1/1/1/5 bulunmuştur.

4.2.2. Manyetik çalışmalar

Sentezlenen komplekslere ait deneysel manyetik momentler Bohr Magnetonu (BM) cinsinden Çizelge 4.21’ de verilmiştir.

$[\text{Co}(\mu_2\text{-aip})(3\text{-pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$, $[\text{Cu}(\mu_3\text{-aip})(3\text{-pic})_2]_n$, $[\text{Co}(\text{aip})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_2]$, $[\text{Ni}(\text{aip})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_2]$, $[\text{Cu}(\text{aip})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_3].2\text{H}_2\text{O}$ komplekslerinde, deneysel manyetik moment değerleri spin manyetik moment değerleri ile uyumludur. Bu durum toplam manyetik momente, orbital açısal moment katkısının kısmen bastırıldığını göstermektedir.

Çizelge 4.20. Metal-aip komplekslerinin renk, verim ve elementel analiz verileri

Kompleksler	Renk	Molekül ağırlığı (g/mol)	Deneyisel (hesaplanan)			Verim (%)
			%C	%N	%H	
$\{[\text{Mn}(\mu_4\text{-aip})(\text{H}_2\text{O})].(\text{H}_2\text{O})_2\}_n$	Sarı	288.12	33.32 (34.57)	4.86 (4.95)	3.82 (3.97)	55
$[\text{Co}(\mu_2\text{-aip})(3\text{-pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$	Koyu pembe	435.82	47.44 (49.56)	9.24 (9.63)	4.21 (5.16)	35
$[\text{Cu}(\text{aip})(3\text{-pic})_2]_n$	Mavi	428.92	53.81 (55.95)	9.27 (9.79)	4.35 (4.43)	40
$[\text{Co}(\text{aip})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_2]$	Koyu pembe	455.30	52,17 (52,71)	9,05 (9,22)	4,98 (3,95)	50
$[\text{Ni}(\text{aip})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_2]$	Yeşil	455.05	52,05 (52,71)	9,15 (9,22)	5,07 (3,95)	45
$[\text{Cu}(\text{aip})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_3].2\text{H}_2\text{O}$	Mavi	512.95	47.2 (46.8)	8.07 (8.19)	4.52 (4.45)	40

$\{[\text{Mn}(\mu_4\text{-aip})(\text{H}_2\text{O})].(\text{H}_2\text{O})_2\}_n$ kompleksinde ise toplam orbital açısal momentum sıfır olduğundan ($L=0$) toplam manyetik momente herhangi bir katkısı söz konusu değildir. Ayrıca Co(II) komplekslerinin yüksek spinli olduğu belirlenmiştir.

Çizelge 4.21. Metal-aip komplekslerinin manyetik moment verileri (BM)

Kompleksler	d e ⁻ sayısı	n tek e ⁻ sayısı	μ_s teorik	μ_{s+L} teorik	μ_s deneysel
$\{[\text{Mn}(\mu_4\text{-aip})(\text{H}_2\text{O})].(\text{H}_2\text{O})_2\}_n$	d ⁵	5	5.92	5.92	5.98
$[\text{Co}(\mu_2\text{-aip})(3\text{-pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$	d ⁷	3	3.87	5.20	4.21
$[\text{Co}(\text{aip})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_2]$	d ⁷	3	3,87	5,20	4,08
$[\text{Ni}(\text{aip})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_2]$	d ⁸	2	2.83	4.47	3.57
$[\text{Cu}(\mu_3\text{-aip})(3\text{-pic})_2]_n$	d ⁹	1	1,73	3,00	1,99
$[\text{Cu}(\text{aip})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_3].2\text{H}_2\text{O}$	d ⁹	1	1.73	3.00	1.95

4.2.3. UV-Vis çalışmaları

Sentezlenen metal-aip komplekslerinin UV-Vis spektrumları 10⁻³ M’lık sulu çözeltileri hazırlanarak kaydedildi. Komplekslerin UV-Vis spektrumları Şekil 4.27-32, UV-Vis verileri Çizelge 4.22’de verilmiştir.

Komplekslerin dalga boyuna (nm) karşı absorpsiyonun (ABS) kaydedildiği UV-Vis spektrumları genel olarak değerlendirildiğinde, 200-400 nm aralığında aip, 3-pic, phen ligantlarına ait yüksek şiddetli $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine ait pikler ve 400-800 nm aralığında da düşük şiddetli ve yayvan d-d geçişlerine ait pikler görülmektedir.

Oktahedral geometrili d⁵ yapılı Mn(II) kompleksinin spektrumu incelendiğinde d-d geçişine ait herhangi bir soğurma bandının gözlenmemiştir. Çünkü d-d geçişlerine ait pikler, spin ve orbital yönünden yasaklıdır.

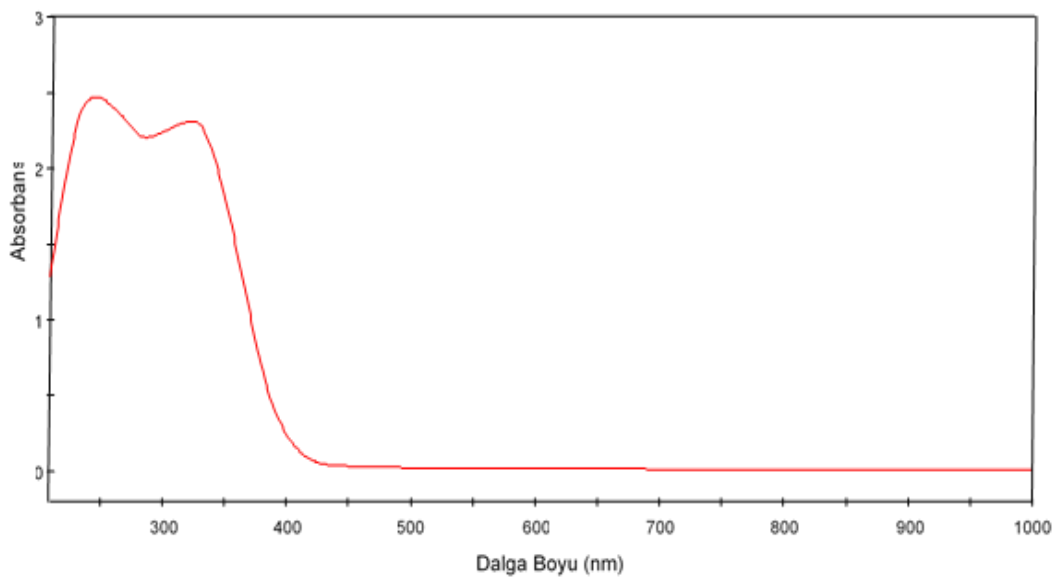
Oktahedral geometriye sahip d⁷ yapılı Co(II) kompleksinde teorik olarak üç geçiş bulunmalıdır ($v_3: {}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$; $v_2: {}^4T_{1g} \rightarrow {}^4A_{2g}$; $v_1: {}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}$). Fakat çoğu

zaman bu geçişlerin hepsi gözlenemeyebilir. Çünkü bu piklerden biri UV, diğeri IR bölgesine kayabileceği gibi, $^4T_{1g} \rightarrow ^4T_{1g}(P)$ ve $^4T_{1g} \rightarrow ^4A_{2g}$ geçişlerinin çakışması neticesinde de UV-Vis bölgede tek pik de gözlenebilmektedir (Yeşilel vd, 2003).

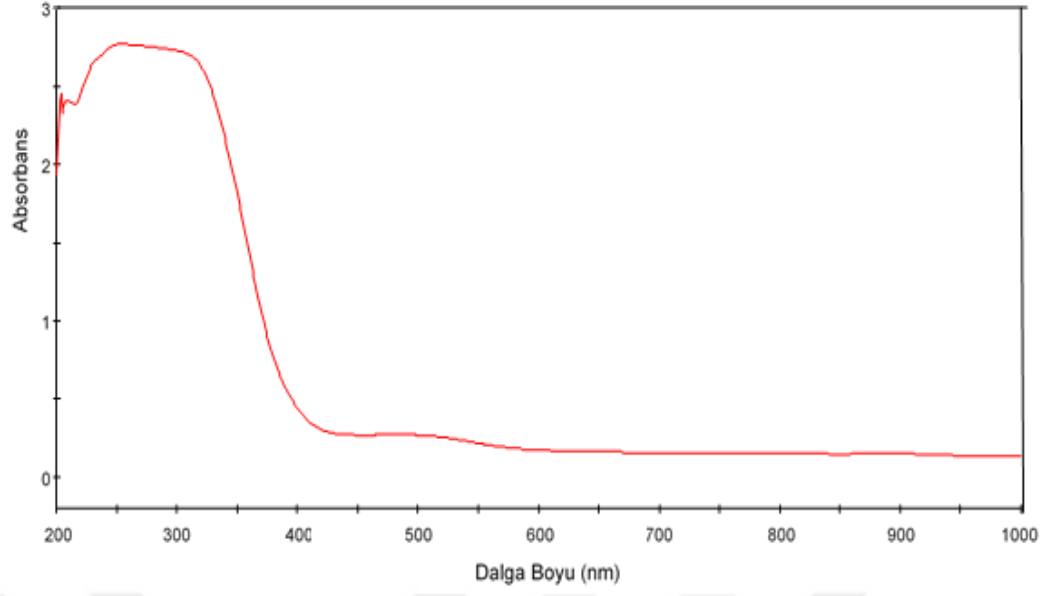
Yüksek spinli, oktahedral geometrilili $[Co(\mu_2-aip)(3-pic)_2(H_2O)_2]_n$ kompleksine ait UV-Vis spektrumunda üç pik yerine tek pik gözlenmektedir. Bu piklerden birinin 800 nm den daha büyük dalga boyunda olduğu düşünülmektedir. $^4T_{1g} \rightarrow ^4T_{2g}$, $^4T_{1g} \rightarrow ^4T_{1g}(P)$ geçişlerinin enerjileri yakın olduğu için ilk iki pikin örtüştüğü ya da yüksek enerjili pikin UV bölgeye kaydığı düşünülebilir. 491 nm de d-d geçişinden kaynaklanan bir bant görülmektedir.

$[Co(aip)(phen)(H_2O)_2]$ kompleksinde UV-Vis spektrumunda üç pik yerine 428 nm'de ve 593 nm'de d-d geçişlerine karşılık gelen iki absorpsiyon piki gözlenmektedir. $^4T_{1g} \rightarrow ^4T_{2g}$ geçişi ise düşük enerjili olduğundan IR bölgeye kaymıştır ve spektrumun 400-900 nm aralığında gözlenmemektedir.

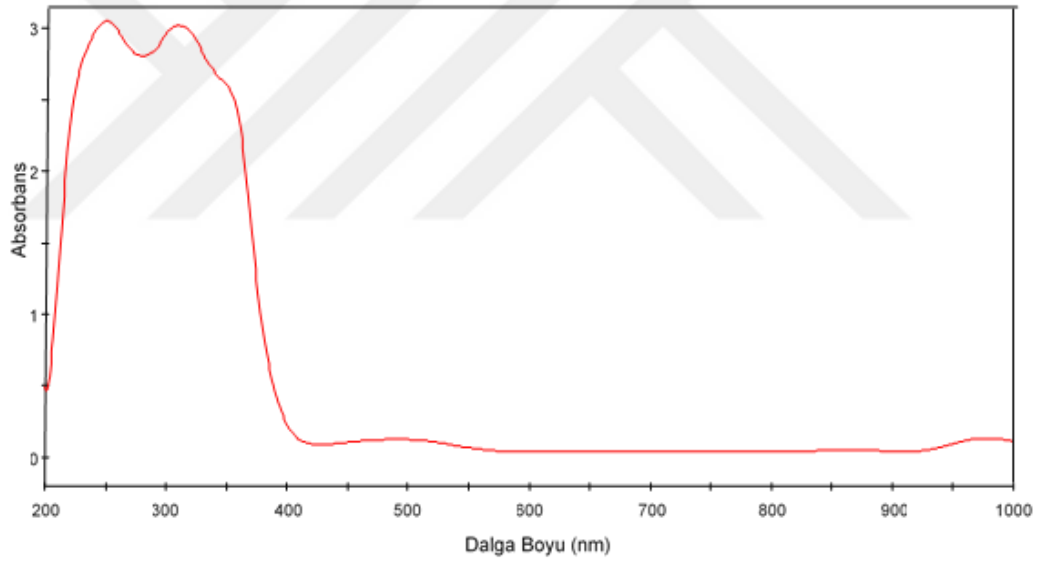
d^8 yapılı Ni(II) iyonunun oktahedral komplekslerinde enerji düzeyleri yarıldığından üç tane d-d geçişi bulunabilir (Ölmez ve Yılmaz, 2004). Bu geçişler Orgel Diyagramına göre $^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{2g}$, $^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{1g}(F)$ ve $^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{1g}(P)$ terim sembolleri ile gösterilirler. $[Ni(aip)(phen)(H_2O)_2]$ kompleksinin UV-Vis spektrumu incelendiğinde 472 nm, 591 nm ve iki absorpsiyon piki d-d geçişlerine karşılık gelmektedir. Düşük enerjili $^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{2g}$ geçişin ise IR bölgeye kaydığı düşünülmektedir.



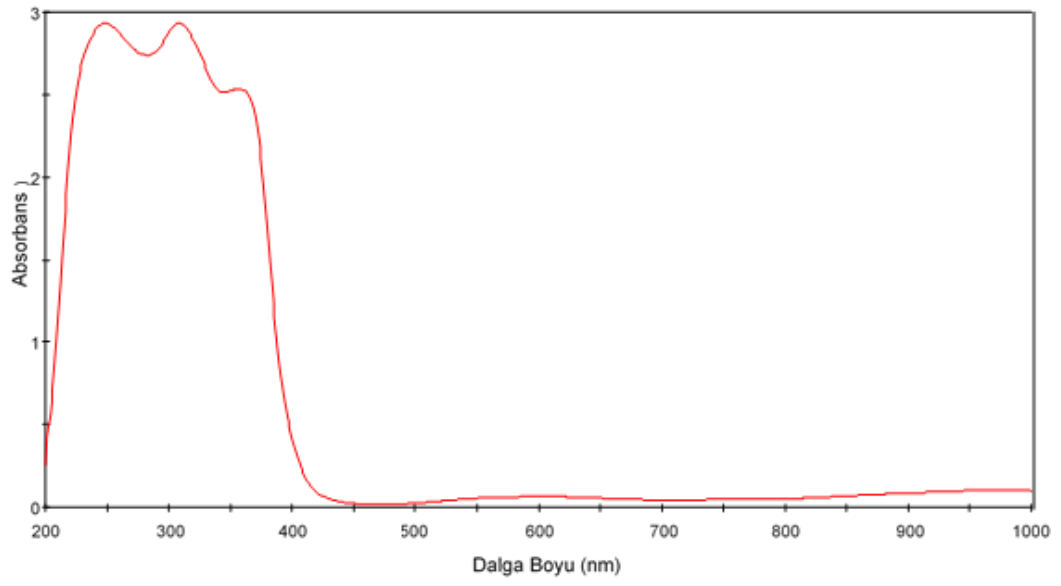
Şekil 4.27. $\{[Mn(\mu_4-aip)(H_2O)].(H_2O)_2\}_n$ kompleksinin UV-Vis spektrumu



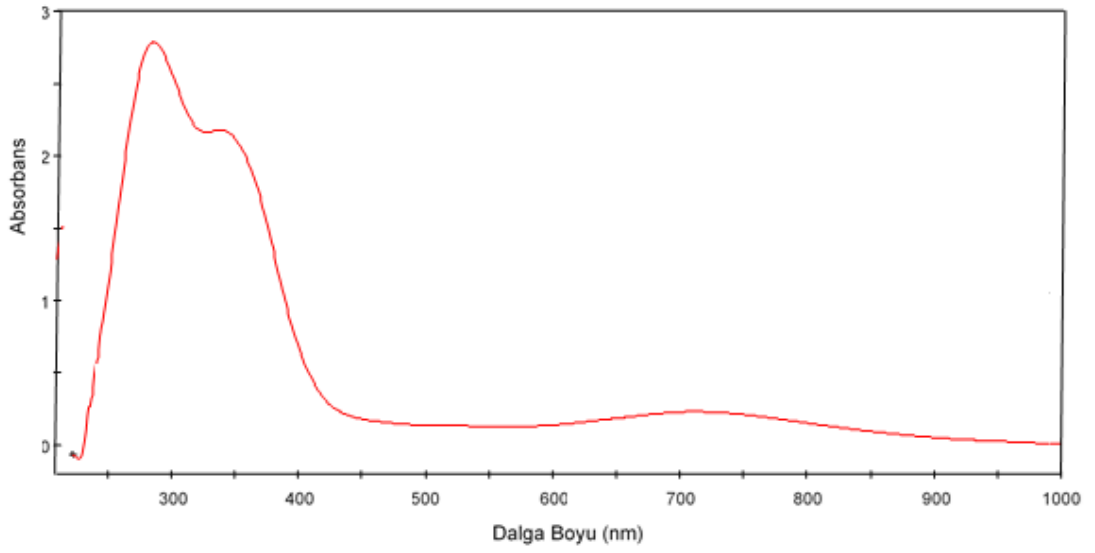
Şekil 4.28. $[\text{Co}(\mu_2\text{-aip})(3\text{-pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ kompleksinin UV-Vis spektrumu



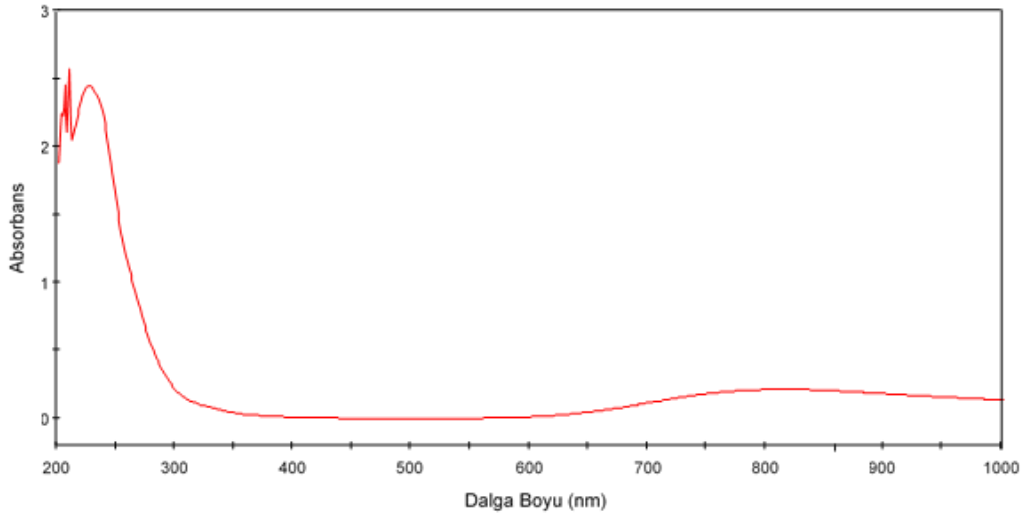
Şekil 4.29. $[\text{Co}(\text{aip})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin UV-Vis spektrumu



Şekil 4.30. [Ni(aip)(phen)(H₂O)₂] kompleksinin UV-Vis spektrumu



Şekil 4.31. [Cu(μ₃-aip)(3-pic)₂]_n kompleksinin UV-Vis spektrumu



Şekil 4.32. [Cu(aip)(phen)(H₂O)₃]. 2H₂O kompleksinin UV-Vis spektrumu

Karepiramit geometrili d⁹ yapılı [Cu(μ₃-aip)(3-pic)₂]_n kompleksine ait UV-Vis spektrumunda 712 nm de A₁(d_{z²})→ B₁(d_{x²-y²}) geçişinden kaynaklanan tek bir pik gözlenmiştir (Shriver ve Atkins, 1999).

Orgel diyagramları incelendiğinde d⁹ yapılı Cu(II) iyonunun oktahedral kompleksinde d-d geçişine ait tek pik gözlenir. [Cu(aip)(phen)(H₂O)₃]. 2H₂O kompleksinin UV-Vis spektrumunda 752 nm'de gözlenen tek pik 2E_g→2T_{2g} geçişinden kaynaklanmaktadır.

Çizelge 4.22. Metal-aip komplekslerinin UV-Vis verileri

Kompleksler	$\lambda_{\max}$ (nm); ϵ (M ⁻¹ cm ⁻¹)		
	Ligant	d→d	d→d geçiş türü
{[Mn(μ ₄ -aip)(H ₂ O)].(H ₂ O) ₂] _n }	209(2227)	455(62) 485 (64)	—
	254(2565)		
	302(2576)		
[Co(μ ₂ -aip)(3-pic) ₂ (H ₂ O) ₂] _n	236(2601)	491(37)	⁴ T _{1g} → ⁴ T _{2g}
	270(2895)		⁴ T _{1g} → ⁴ T _{1g} (P)
[Co(aip)(phen)(H ₂ O) ₂]	241(1944)	428 (88) 593 (36)	⁴ T _{1g} → ⁴ A _{2g}
	293(2882)		⁴ T _{1g} → ⁴ T _{1g} (P)
	310(2900)		
[Ni(aip)(phen)(H ₂ O) ₂]	247(2923)	472 (32) 591 (65)	³ A _{2g} → ³ T _{1g} (P)
	306(2854)		³ A _{2g} → ³ T _{1g} (F)
	326(2717)		
[Cu(μ ₃ -aip)(3-pic) ₂] _n	271(2752)	712(42)	A ₁ (d _{z2}) → B ₁ (d _{x2-y2})
	328(2175)		
[Cu(aip)(phen)(H ₂ O) ₃].2H ₂ O	209(2592)	752 (22)	2E _g → 2T _{2g}
	225(2457)		

4.2.4. FT-IR çalışmaları

Bu çalışmada {[Mn(μ₄-aip)(H₂O)].(H₂O)₂]_n}, [Co(μ₂-aip)(3-pic)₂(H₂O)₂]_n, [Cu(μ₃-aip)(3-pic)₂]_n, [Co(aip)(phen)(H₂O)₂], [Ni(aip)(phen)(H₂O)₂] ve [Cu(aip)(phen)(H₂O)₃].2H₂O komplekslerinin titreşimsel olarak incelenmesi orta IR bölgesinde, 5-aminoizofitalik asit, 3-pikolin ve 1,10-fenantrolin ligantlarının karakteristik titreşimleri göz önüne alınarak yapılmaktadır. 5-aminoizofitalik asit ve komplekslerin IR spektrumları Şekil 4.33-4.41, FT-IR spektrum verileri Çizelge 4.23' de verilmektedir.

5-aminoizofitalik asit, sentrosimetrik uzay grubu C₂/2 de zwitter iyonik formda kristallenir. Karboksilat protonlarından bir tanesi amino grubundaki azot atomuna transfer olarak zwitter iyon oluşturur. Karboksilik gruptan amino grubuna proton transferiyle oluşan zwitter iyonik form IR spektrumunda 2620 cm⁻¹'de gözlenen ve NH₃⁺ oluşumuna atfedilen kuvvetli bir band verir (Dobson ve Gerkin, 1998).

Serbest 5-aminoizofitalik asitte 3200-2700 cm⁻¹ aralığında gözlenen yayvan pik O-H gerilme titreşimlerine ve aromatik C-H piklerine atfedilmektedir. Karakteristik karboksilat titreşimleri 1700 cm⁻¹'deki protonlanmış karboksilat grubuna (COOH) ait olan kuvvetli pik ve asidin diğer deprotone karboksilat grubunun (COO⁻) 1548 ve 1400 cm⁻¹ de gözlenen asimetric ve simetric gerilme titreşimleridir.

Komplekslerin tamamında serbest aip ligantında 2620 cm⁻¹'de gözlenen NH₃⁺ bandı kaybolmuştur.

{[Mn(μ₄-aip)(H₂O)].(H₂O)₂]_n ve [Co(μ₂-aip)(3-pic)₂(H₂O)₂]_n komplekslerinde NH₂ ve OH gerilme bantları 3449-3356 cm⁻¹ ve 3418-3232 cm⁻¹ aralığında görülmektedir. Ligantda 1700 cm⁻¹ gözlenen C=O gerilme titreşimine ait keskin pik komplekslerde {[Mn(μ₄-aip)(H₂O)].(H₂O)₂]_n ve [Co(μ₂-aip)(3-pic)₂(H₂O)₂]_n kaybolmuştur. Bu pikin yerine ν_{as}(COO⁻) ve ν_s(COO⁻) gruplarının gerilme titreşimlerinden kaynaklanan bandların gözlenmesi aip ligantının deprotone olduğunu ve metale oksijen atomu üzerinden bağlandığını düşündürmektedir. Karboksilat gruplarına ait gerilme titreşimleri sırasıyla 1559, 1381; 1543, 1381 cm⁻¹ de görülmekte olup Δν= 178 cm⁻¹ ve Δν=162 cm⁻¹ olarak bulunmuştur. Bu değerler aip ligantının köprü ligant olarak davrandığını gösterebilir (Ashalatha vd, 2019). 783 cm⁻¹ ve 707 cm⁻¹'de ki pikler ise sırasıyla her iki liganta ait C-N gerilme titreşimlerine atfedilmektedir.

[Cu(μ₃-aip)(3-pic)₂]_n kompleksinde 3407 cm⁻¹ ve 3319 cm⁻¹'de asimetric ve simetric NH₂ gerilme titreşimleri görülmekte iken suya ait OH gerilme piki gözlenmemiştir. Ligantda 1700 cm⁻¹'de gözlenen C=O bandının kaybolması komplekste aip ligantının deprotone olduğunu göstermektedir. Karboksilat grubunun asimetric ve simetric gerilme titreşimlerine ait pikler 1552 cm⁻¹ ve 1358 cm⁻¹ olup Δν=194 cm⁻¹'dir. Bu değer aip'nin köprü ligant olarak davrandığını gösterebilir (Zhang vd, 2019). 1059 cm⁻¹'de ortaya çıkan pik 3-pic ligantına ait alifatik C-H düzlem içi ve dışı eğilme titreşimlerine, 782 cm⁻¹ ve 705 cm⁻¹'deki pikler ise sırasıyla her iki liganta ait C-N gerilme titreşimlerine atfedilmektedir.

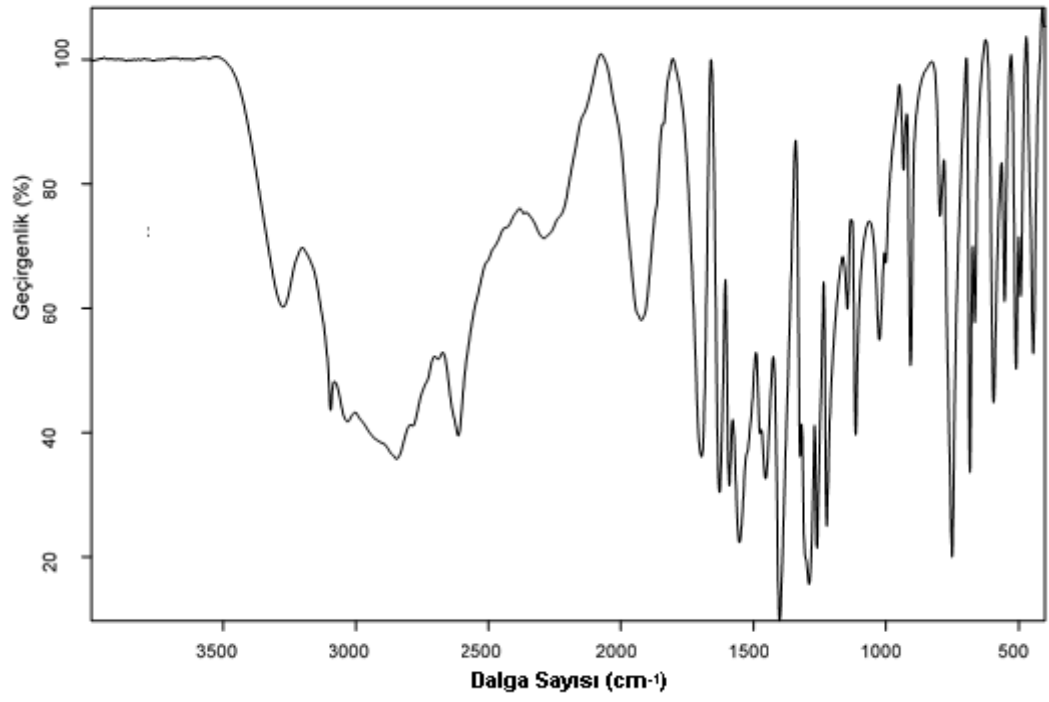
[Co(aip)(phen)(H₂O)₂] ve [Ni(aip)(phen)(H₂O)₂] komplekslerinin 3600-3173 cm⁻¹ aralığında OH ve NH₂ gruplarına ait gerilme titreşimlerinden kaynaklanan bandlar görülmektedir. 3150-3050 cm⁻¹ aralığındaki zayıf pikler ise aip ve phen ligantlarının aromatik C-H gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır.

Karboksilat gruplarına ait gerilme titreşimleri [Co(aip)(phen)(H₂O)₂] ve [Ni(aip)(phen)(H₂O)₂] kompleksleri için sırasıyla 1553, 1395; 1542, 1390 cm⁻¹ görülmekte olup $\Delta\nu = 158$ cm⁻¹ ve $\Delta\nu = 152$ cm⁻¹ olarak bulunmuştur. $\Delta\nu$ 'nin küçük çıkması ligantın bağlanmaya katılmayan karboksilat grubunun oksijen atomu ile aqua ligantı arasında meydana gelen molekül içi H-bağına atfedilebilir (Kaizer vd., 2005).

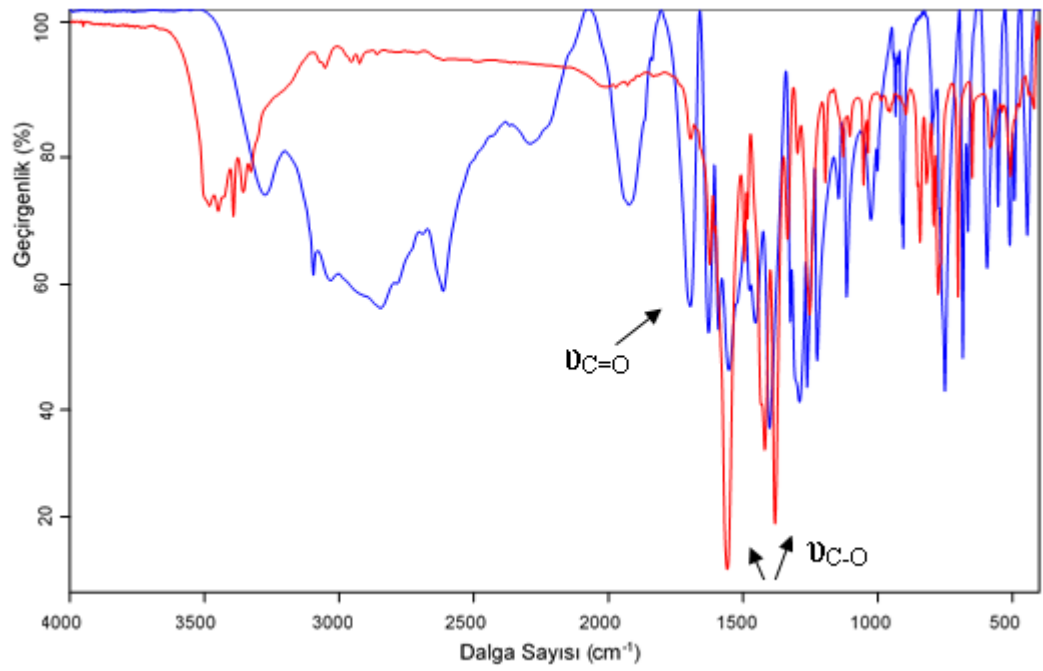
[Cu(aip)(phen)(H₂O)₃].2H₂O kompleksinin IR spektrumunda 3423, 3399 cm⁻¹ gözlenen pikler OH ve NH₂ gruplarına ait gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. Ligantda 1700 cm⁻¹'de gözlenen C=O gerilme titreşimine ait keskin pik komplekste kaybolmuştur. Karboksilat gruplarına ait simetrik ve asimetrik gerilme titreşimleri 1568, 1391 cm⁻¹'de görülmekte olup $\Delta\nu = 177$ cm⁻¹ olarak bulunmuştur (Günay vd, 2012).

Serbest aip ligantında 1629 cm⁻¹'de gözlenen kuvvetli -NH₂ makaslama bandının komplekslerde, ([Co(aip)(phen)(H₂O)₂], [Ni(aip)(phen)(H₂O)₂] ve [Cu(aip)(phen)(H₂O)₃].2H₂O) kaybolması, metal iyonuna koordinasyonun sadece COO⁻ gruplarındaki oksijen atomları üzerinden değil azot atomu üzerinden de gerçekleştiğini gösterebilir. X-ışını tek kristal çalışmaları önerdiğimiz bağlanma modlarını doğrulamaktadır. 988- 843 cm⁻¹ aralığındaki pikler ligantların düzlem içi ve düzlem dışı C-H gerilme titreşimlerine aittir.

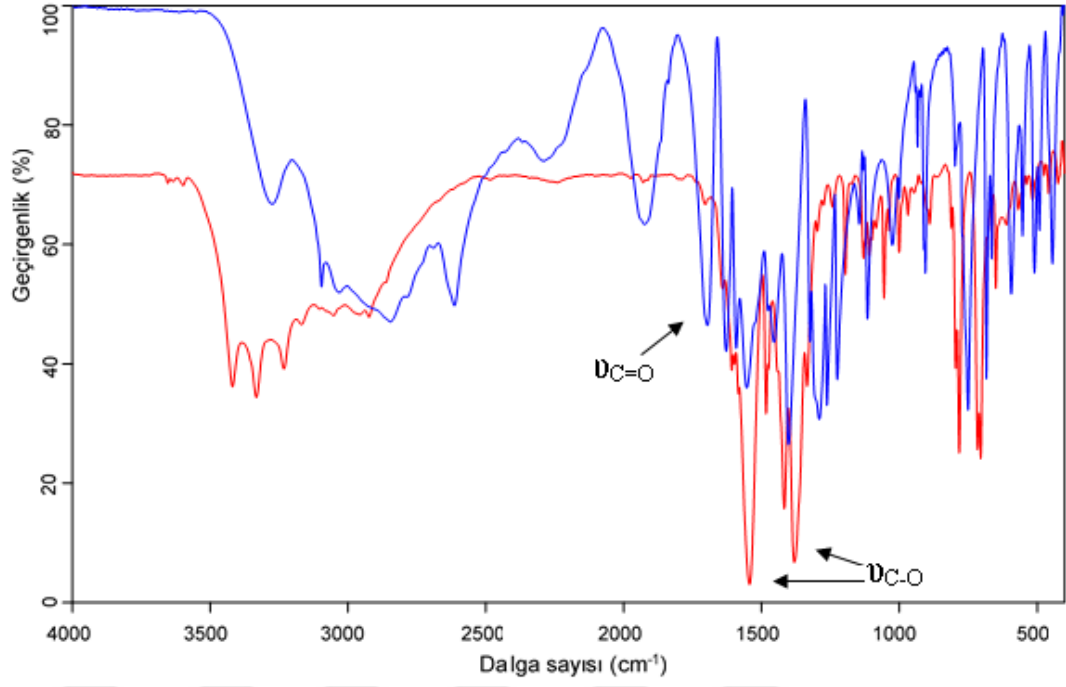
600 cm⁻¹ altındaki zayıf pikler M-N ve M-O gerilme titreşimlerine atfedilmektedir.



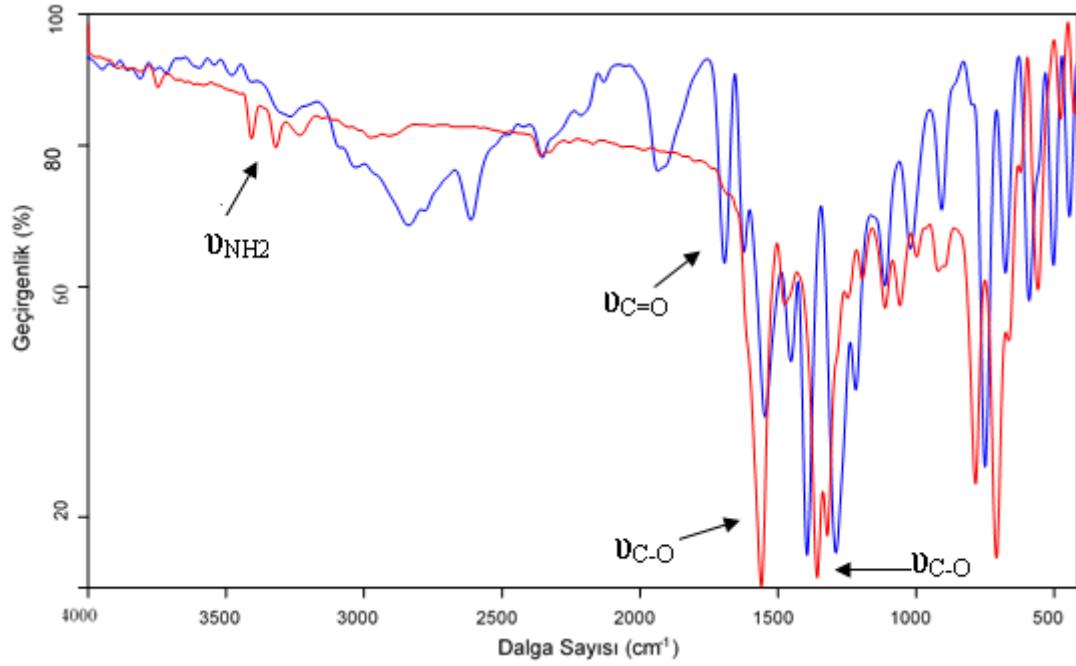
Şekil 4.33. 5-aminoizofitalik asidin FT-IR spektrumu



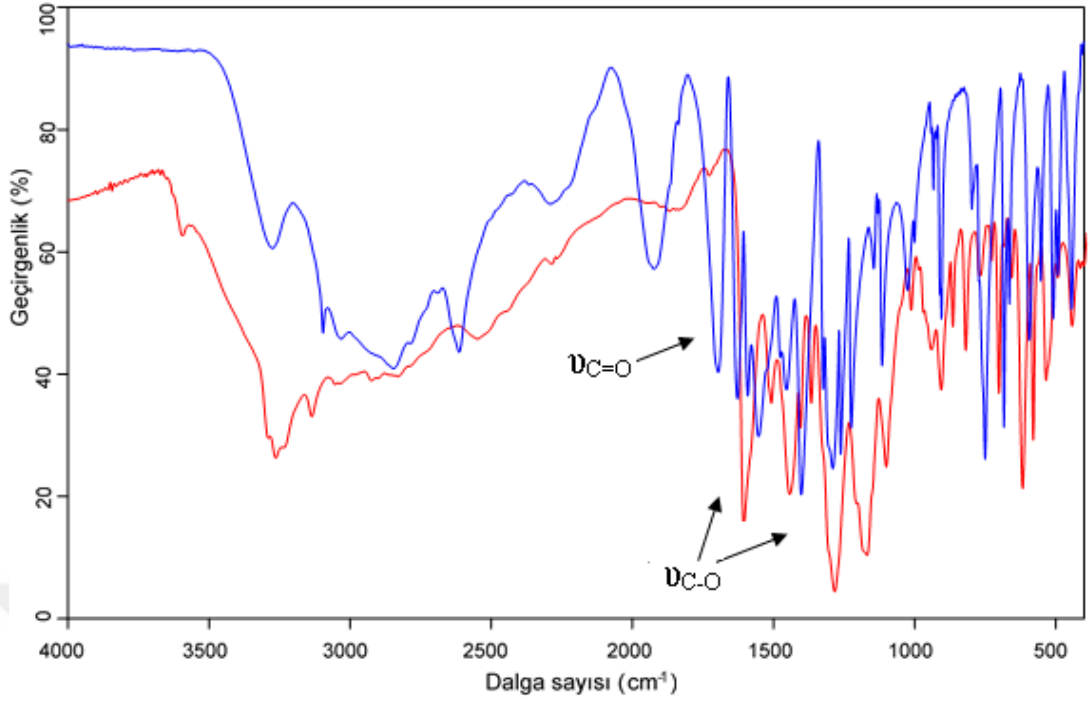
Şekil 4.34. $\{[\text{Mn}(\mu_4\text{-aip})(\text{H}_2\text{O})].(\text{H}_2\text{O})_2\}_n$ kompleksinin FT-IR spektrumu (kırmızı), 5-aminoizofitalik asidin FT-IR spektrumu (mavi)



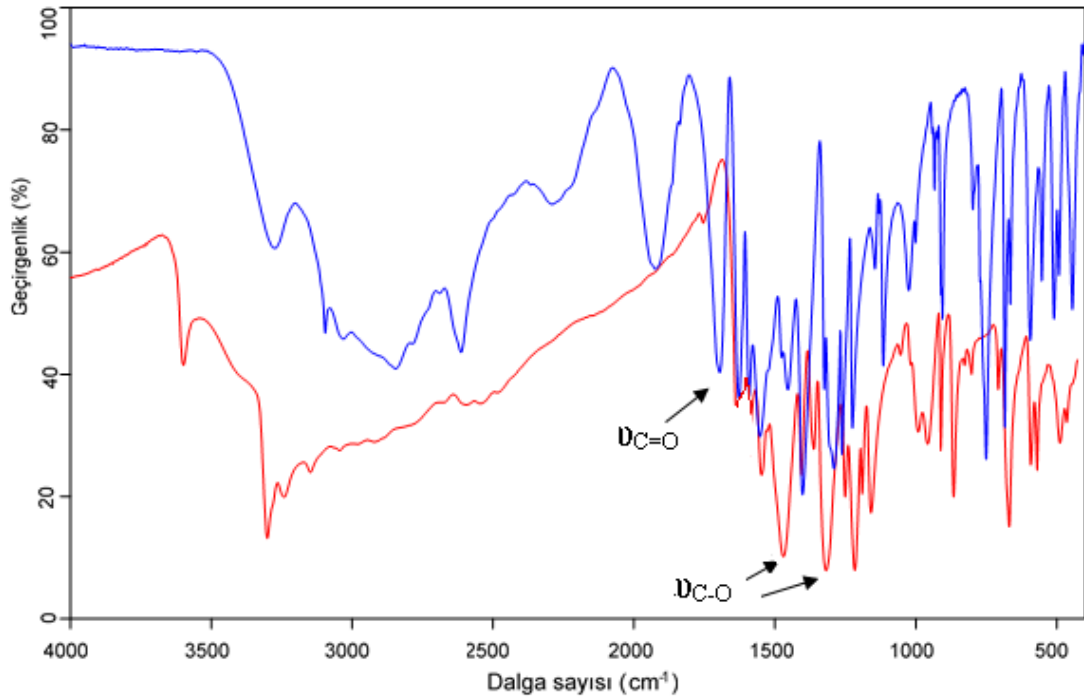
Şekil.4.35. $[\text{Co}(\mu_2\text{-aip})(3\text{-pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ kompleksinin IR spektrumu (kırmızı), 5-aminoizofitalik asidin FT-IR spektrumu (mavi)



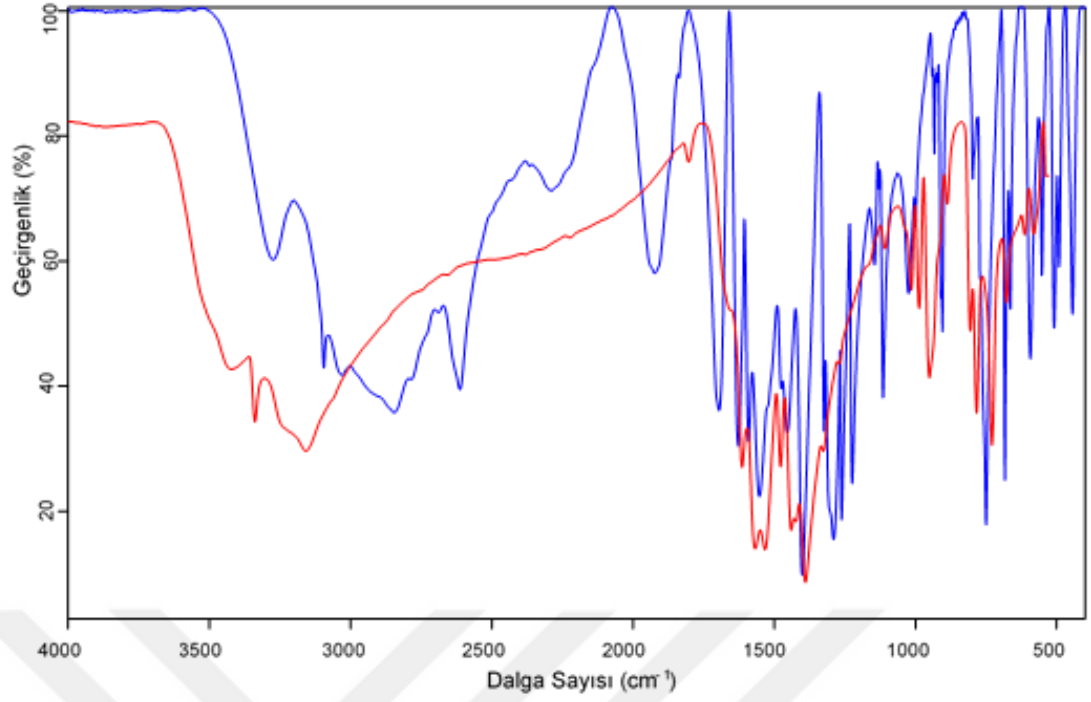
Şekil 4.36. $[\text{Cu}(\mu_3\text{-aip})(3\text{-pic})_2]_n$ kompleksinin FT-IR spektrumu (kırmızı), 5-aminoizofitalik asidin FT-IR spektrumu (mavi)



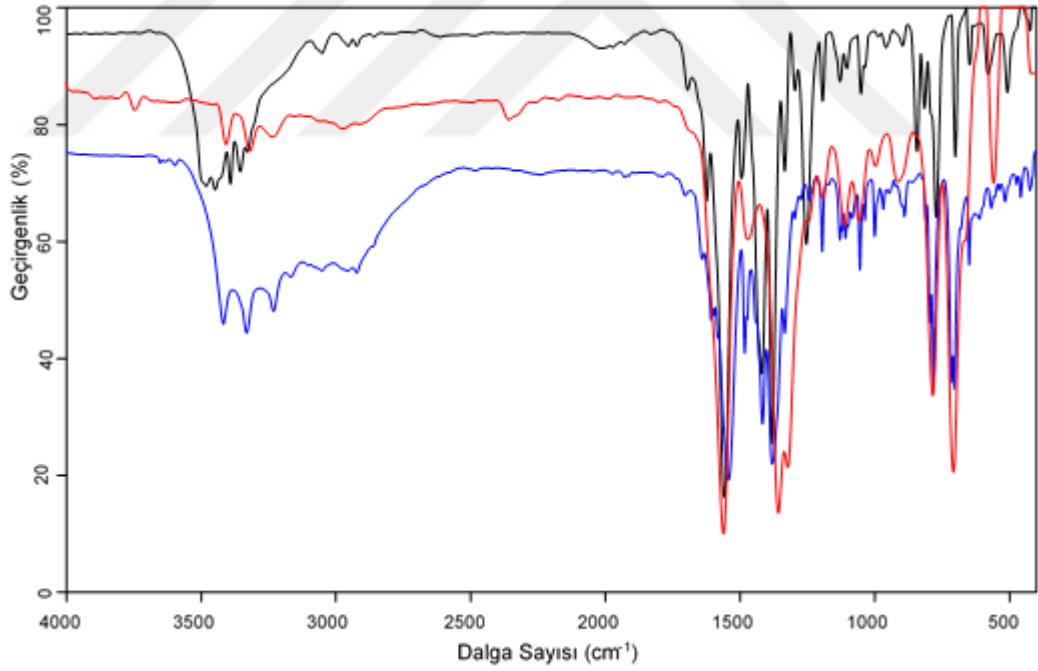
Şekil 4.37. [Co(aip)(phen)(H₂O)₂] kompleksinin FT-IR spektrumu (kırmızı), 5-aminoizofitalik asidin FT-IR spektrumu (mavi)



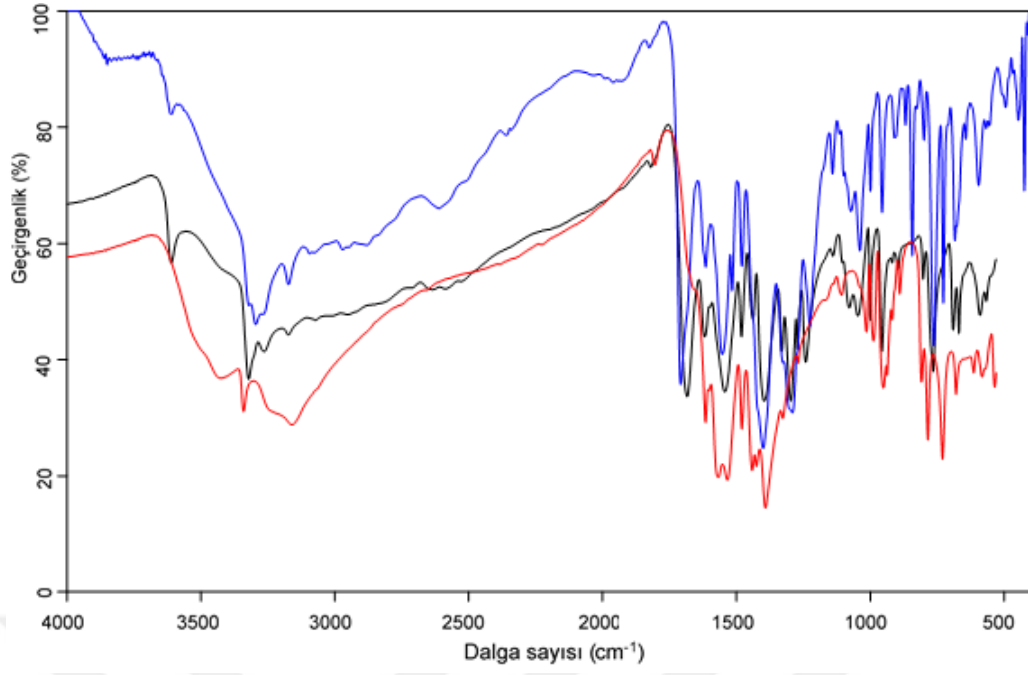
Şekil 4.38. [Ni(aip)(phen)(H₂O)₂] kompleksinin FT-IR spektrumu (kırmızı), 5-aminoizofitalik asidin FT-IR spektrumu (mavi)



Şekil 4.39. $[\text{Cu}(\text{aip})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin IR spektrumu (kırmızı), 5-aminoizofitalik asidin FT-IR spektrumu (mavi)



Şekil 4.40. Komplekslerin karşılaştırılmış FT-IR spektrumları (kırmızı: $[\text{Cu}(\mu_3\text{-aip})(3\text{-pic})_2]_n$, mavi: $[\text{Co}(\mu_2\text{-aip})(3\text{-pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$, siyah: $\{[\text{Mn}(\mu_4\text{-aip})(\text{H}_2\text{O})] \cdot (\text{H}_2\text{O})_2\}_n$)



Şekil 4.41. Komplekslerin karşılaştırılmış FT-IR spektrumları mavi: $[\text{Co}(\text{aip})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_2]$, siyah: $[\text{Ni}(\text{aip})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_2]$, kırmızı: $[\text{Cu}(\text{aip})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

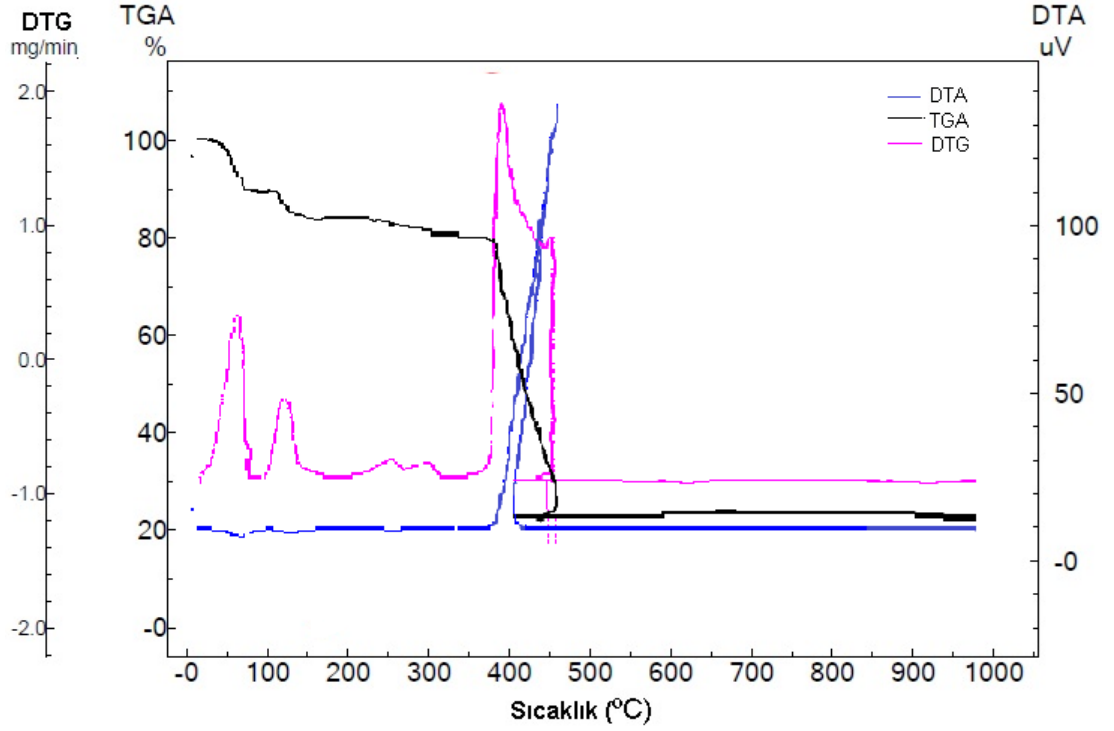
Çizelge 4.23. Metal-aip komplekslerinin FT-IR spektrum verileri (cm⁻¹)

Kompleksler	$\nu(\text{NH}_2)+$ $\nu(\text{OH})$	$\nu(\text{CH})_{\text{ar}^+\text{alif}}$	$\nu(\text{C=O})$	$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$	$\nu_{\text{sim}}(\text{COO}^-)$	$\Delta\nu$
H ₂ aip ^a	3200-2500	3055	1700	1548	1400	148
{[Mn(μ_4 -aip)(H ₂ O)].(H ₂ O) ₂] _n }	3449-3356	3052	—	1559	1381	178
[Co(μ_2 -aip)(3-pic) ₂ (H ₂ O) ₂] _n	3418-3332	2984	—	1543	1381	162
[Cu(μ_3 -aip)(3-pic) ₂] _n	3409-3341	2976	—	1552	1358	194
[Co(aip)(phen)(H ₂ O) ₂]	3600- 3173	3071	—	1553	1395	158
[Ni(aip)(phen)(H ₂ O) ₂]	3600-3262	3150	—	1542	1390	152
[Cu(aip)(phen)(H ₂ O) ₃].2H ₂ O	3423-3399	3145	—	1568	1391	177

^a(Rzaczynska vd, 2007)

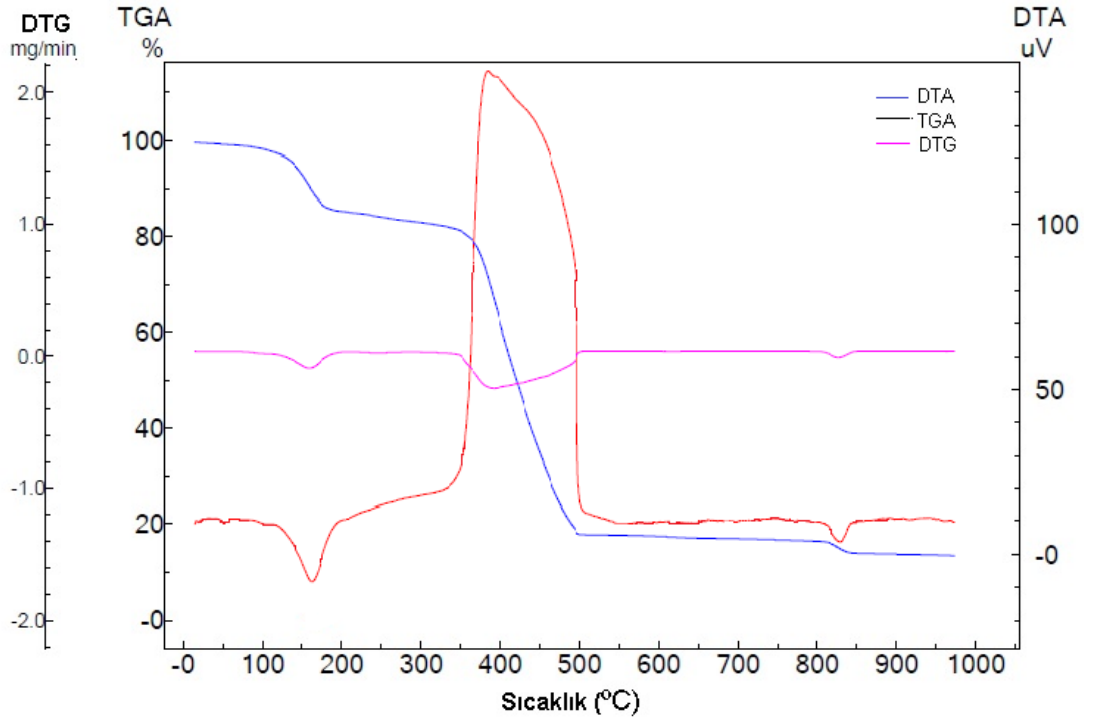
4.2.5. Termik analiz çalışmaları

$\{[\text{Mn}(\mu_4\text{-aip})(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})_2\}_n$ kompleksine ait termik analiz eğrileri Şekil 4.42’de verilmiştir. 45-81 °C ve 85-140 °C aralığında iki basamaklı kütle kaybı gözlenmekte olup DTG eğrisinde 73 °C ve 131 °C’de pikler vermektedir. Bu durum kompleksteki hidrat suların (deneysel: %12.1; teorik:12.5) ve koordine suyun (deneysel: 5.1; teorik:6.2) iki basamak halinde uzaklaştığını göstermektedir. İkinci bozunma ise 200-448 °C aralığında olup, aip ligantının bozunmasına karşılık gelmektedir (deneysel: %61,1 teorik: %61.9). DTA eğrisinde 440 °C’deki aşırı ekzotermik pik, organik kalıntının yanmasıyla ilişkilidir. Son bozunma ürününün yeşil MnO olduğunu belirlenmiştir (deneysel: %21; teorik: %24.5).



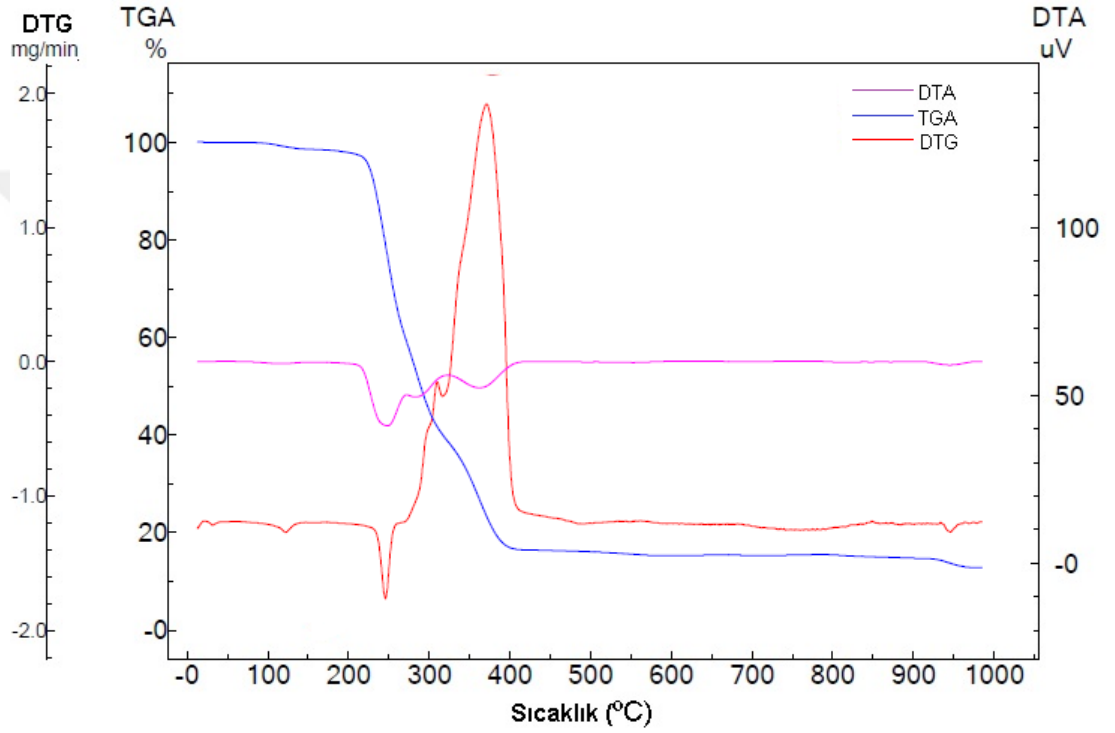
Şekil 4.42. $\{[\text{Mn}(\mu_4\text{-aip})(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})_2\}_n$ kompleksinin termik analiz eğrileri

$[\text{Co}(\mu_2\text{-aip})(3\text{-pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ kompleksine ait termik analiz eğrileri Şekil 4.43’de verilmiştir. Kompleksin ilk bozunma basamağı 51-173 °C aralığında gerçekleşmekte olup %7.8’lik kütle azalması iki mol suyun endotermik olarak uzaklaşmasına karşılık gelmektedir (teorik: %9.3). 174-543 °C sıcaklık aralığında ise sürekli kütle kaybı ile ligantların uzaklaşmaları ve bozunmaları gerçekleşmektedir. DTA eğrisinde 401 °C’ de gözlenen aşırı ekzotermik pik organik kalıntının yanmasına ilişkindir. Son bozunma ürününün siyah CoO olduğu FT-IR çalışmalarıyla belirlenmiştir (deneysel: %16.3; teorik: %17.2).



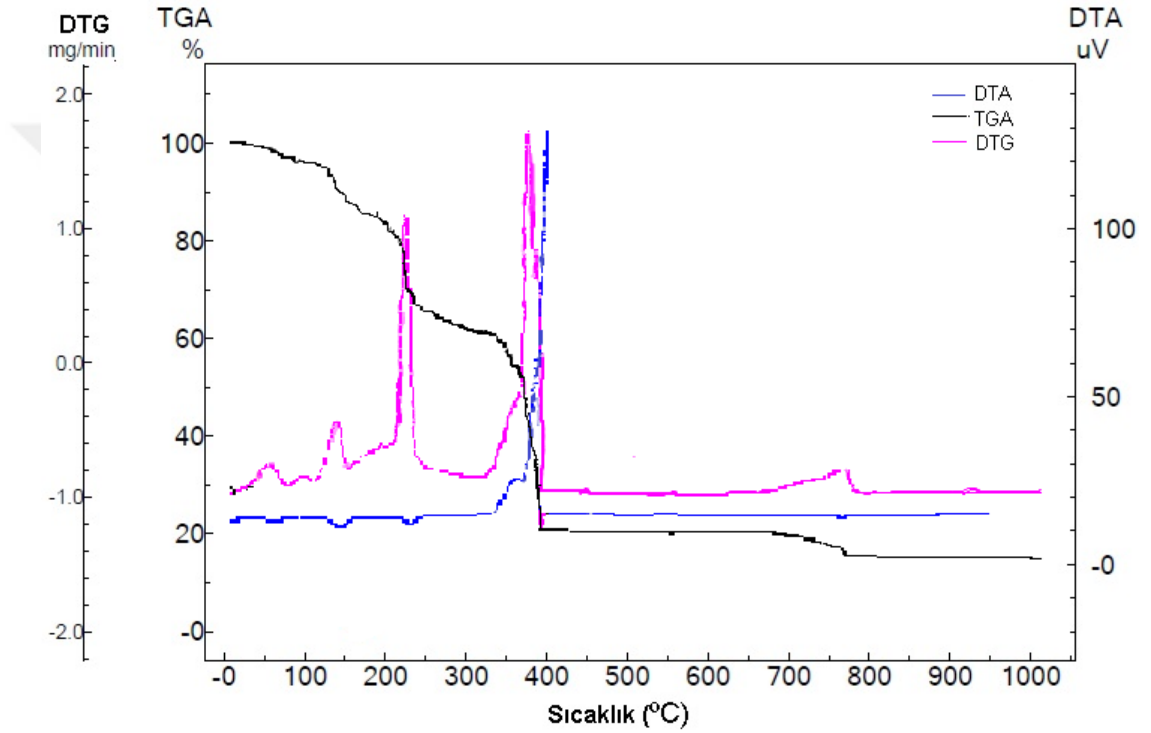
Şekil 4.43. $[\text{Co}(\mu_2\text{-aip})(3\text{-pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ kompleksinin termik analiz eğrileri

$[\text{Cu}(\mu_3\text{-aip})(3\text{-pic})_2]_n$ kompleksine ait termik analiz eğrileri Şekil 4.44’de verilmiştir. Kompleks 162 °C’ye kadar kararlı olup, 163 °C’den itibaren eriyerek bozunmaya başlamaktadır. 163- 443 °C sıcaklık aralığında (DTG_{maks} 267, 327 ve 379 °C) 3-pic ve aip ligantlarının uzaklaşma ve bozunma süreçlerine karşılık gelen sürekli kütle kaybı gözlenmektedir. DTA eğrisinde 387 °C’de gözlenen aşırı ekzotermik pik organik kalıntının yanmasıyla ilişkilidir. Son bozunma ürünü siyah renkli CuO’dur (deneysel: %17.6; teorik: 18.5).



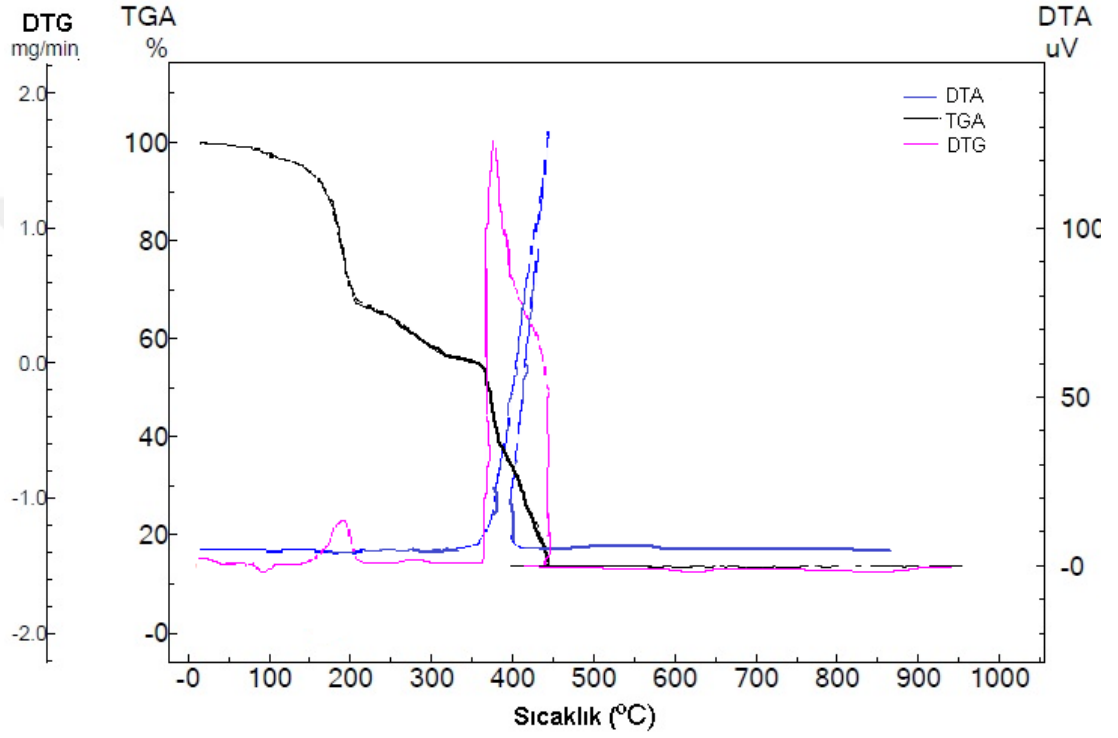
Şekil 4.44. $[\text{Cu}(\mu_3\text{-aip})(3\text{-pic})_2]_n$ kompleksinin termik analiz eğrileri

[Co(aip)(phen)(H₂O)₂] kompleksine ait termik analiz eğrisi Şekil 4.45’de verilmiştir. Komplekste TG eğrisinde 50-140 °C aralığında %6.7’lik kütle kaybı gözlenmiştir. Bu kayıp iki mol koordine suyun endotermik olarak (DTA_{maks}: 78 °C) uzaklaşmasına karşılık gelir (teorik: %7.9). 150- 465 °C sıcaklık aralığında sürekli ağırlık kaybıyla phen ve aip ligantlarının bozunmaları gerçekleşmektedir. DTA eğrisinde 400 °C’de gözlenen aşırı ekzotermik pik organik kalıntının yanmasına ilişkindir. Kompleksin toplam kütle kaybından son bozunma ürününün siyah CoO olduğunu belirlenmiştir (deneysel: %14.76; teorik: %16.46).



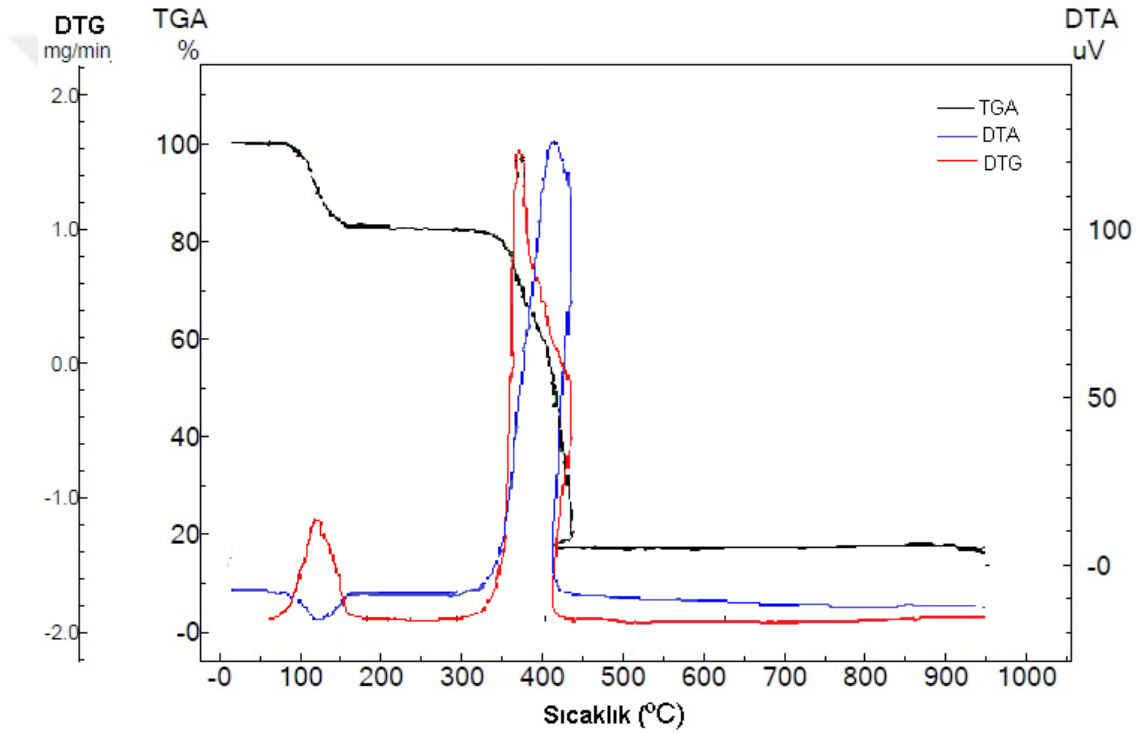
Şekil 4.45. [Co(aip)(phen)(H₂O)₂] kompleksinin termik analiz eğrileri

[Ni(aip)(phen)(H₂O)₂] kompleksine ait termik analiz eğrisi Şekil 4.46’da verilmiştir. Komplekste TG eğrisinde 39-110 °C aralığında %8.3’lük ağırlık kaybı gözlenmiştir (teorik: 7.9). 115- 489 °C sıcaklık aralığında sürekli ağırlık kaybıyla phen ve aip ligantlarının bozunmaları gerçekleşmektedir. DTA eğrisinde 400 °C’ de gözlenen aşırı ekzotermik pik organik kalıntının yanmasıyla ilişkindir. Kompleksin toplam kütle kaybından son bozunma ürününün NiO olduğu belirlenmiştir (deneysel: %18.7; teorik: %16.4).



Şekil 4.46. [Ni(aip)(phen)(H₂O)₂] kompleksinin termik analiz eğrileri

[Cu(aip)(phen)(H₂O)₃].2H₂O kompleksine ait termik analiz eğrisi Şekil 4.47’de verilmiştir. Kompleksin 94 °C’ye kadar kararlı olduğu görülmektedir. İlk bozunma 94-196 °C sıcaklık aralığında %17.4 kütle kaybı ile olup DTG eğrisinde 145 °C’de maksimum vermektedir. Bu ağırlık kaybının iki molünün hidrat sudan üç molünün ise koordine sudan kaynaklandığı düşünülmektedir (teorik: %17.5). İkinci bozunma ise 350-472 °C sıcaklık aralığında olup phen ve aip ligantlarının uzaklaşma ve bozunmalarına karşılık gelmektedir (deneysel: %66.8 teorik: %66.7). DTA eğrisinde 410 °C’de görülen aşırı ekzotermik pik organik kalıntının yanmasıyla ilişkilidir. Bu bozunmalar sonucu komplekste son bozunma ürünü siyah CuO olarak belirlenmiştir (deneysel :15.8; teorik: 15.5).



Şekil 4.47. [Cu(aip)(phen)(H₂O)₃].2H₂O kompleksinin termik analiz eğrileri

Çizelge 4.24. Metal-aip komplekslerinin bozunmalarından elde edilen termoanalitik veriler

Kompleksler	Sıcaklık Aralığı (°C)	DTG _{maks} (°C)	Ayrıldığı düşünülen grup	Kütle Kaybı (%)		Kalan Madde
				Deneysel	Teorik	
{[Mn(μ ₄ -aip)(H ₂ O)](H ₂ O) ₂ } _n	45-140	73	3(H ₂ O)	17.2	18.7	
		131				
	200-448	220	aip	61.1	61.9	
		390				
				Kalan 22	24.5	MnO
[Co(μ ₂ -aip)(3-pic) ₂ (H ₂ O) ₂] _n	51-173	92	3(H ₂ O)	7.85	7.82	
	174-543	373	2(3-pic)+(aip)	-	-	
				Kalan 16.3	17.2	CoO
[Cu(μ ₃ -aip)(3-pic) ₂] _n	163-443	267	2(3-pic)+(aip)	-	-	
		327				
		379				
					Kalan 17.6	18.5

Çizelge 4.24. (devam)

[Co(aip)(phen)(H ₂ O) ₂]	50-140	73	2(H ₂ O)	6.7	7.9	
		131				
	150-465	210	phen+aip	-	-	
		395				
				Kalan 14.8	16.4	CoO
[Ni(aip)(phen)(H ₂ O) ₂]	39-110	105	2(H ₂ O)	8.3	7.9	
		246	phen+aip	-	-	
	115-489	375				
				Kalan 18.7	16.4	NiO
[Cu(aip)(phen)(H ₂ O) ₃].2H ₂ O	94-196	145	5(H ₂ O)	17.1	17.5	
	350-472	371	phen+aip	-	-	
			-			
				Kalan 15.8	15.5	CuO

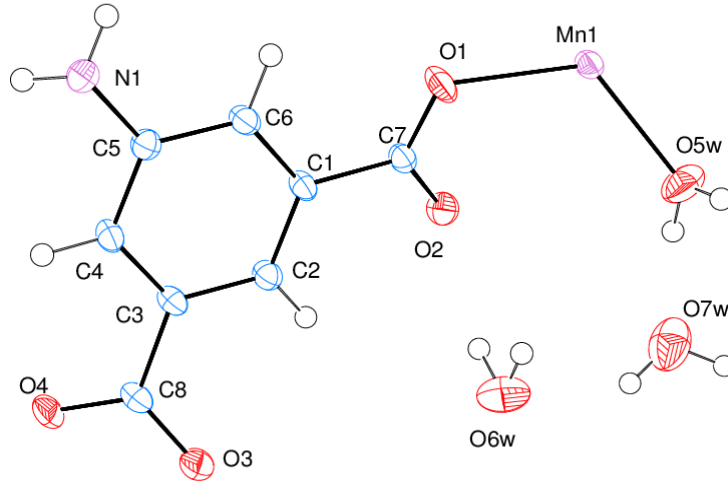
4.2.6. X-Işınları tek kristal çalışmaları

4.2.6.1. {[Mn(μ_4 -aip)(H₂O)].(H₂O)₂]_n kompleksinin X-ışınları tek kristal çalışması

{[Mn(μ_4 -aip)(H₂O)].(H₂O)₂]_n kompleksinin yapısı X-ışınları tek kristal çalışmaları ile aydınlatıldı (Qiu-Xia ve Yuan-Gen, 2006).

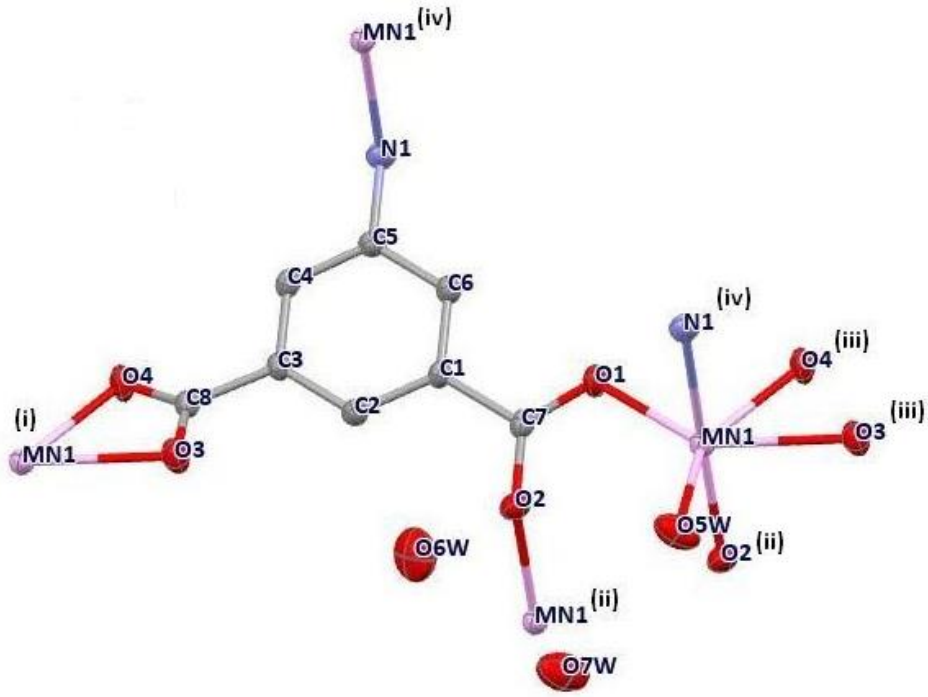
Kompleksin kristalografik verileri Çizelge 4.25, molekül yapısı Şekil 4.48-49'da verilmiştir. Ayrıca seçilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları da Çizelge 4.26, hidrojen bağları da Çizelge 4.27'de verildi.

Triklinik P-1 uzay grubunda kristallenmiş Mn(II) kompleksinin asimetrik biriminde bir Mn(II) katyonu, bir aip ligantı ve biri Mn(II) iyonu ile koordine halde ikisi serbest üç su molekülü bulunmaktadır (Şekil 4.48). Asimetrik birimdeki Mn(II) iyonu; N1^{iv}, O2ⁱⁱ, O3ⁱⁱⁱ ve O4ⁱⁱⁱ atomlarıyla, bozulmuş oktahedral koordinasyon çevresini tamamlamaktadır.



Şekil 4.48. {[Mn(μ_4 -aip)(H₂O)].(H₂O)₂]_n kompleksinin asimetrik birimi

İki boyutlu koordinasyon kompleksi oluşturan bileşiğin polimerik yapısı, asimetrik birimdeki karboksilat ligantındaki O3 ve O4 atomlarının, Mn1ⁱ atomuyla şelat halkası oluşturmasıyla tamamlanır (Şekil 4.49).

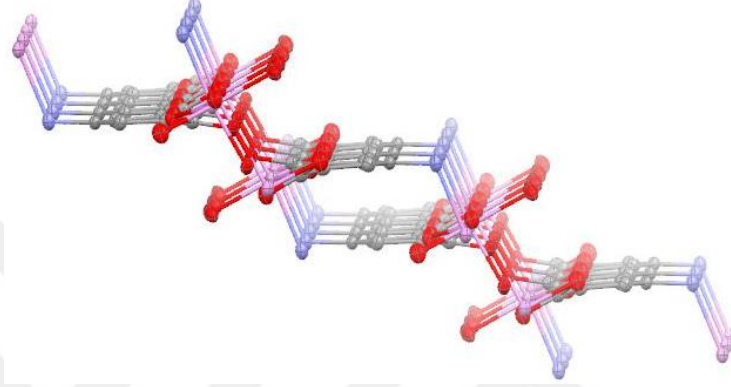


Şekil 4.49. $\{[\text{Mn}(\mu_4\text{-aip})(\text{H}_2\text{O})].(\text{H}_2\text{O})_2\}_n$ kompleksinin molekül yapısı (i:1+x, y, -1+z ii:-x, 1-y, 1-z iii:-1+x,y,1+z iv:1-x, -y,1-z)

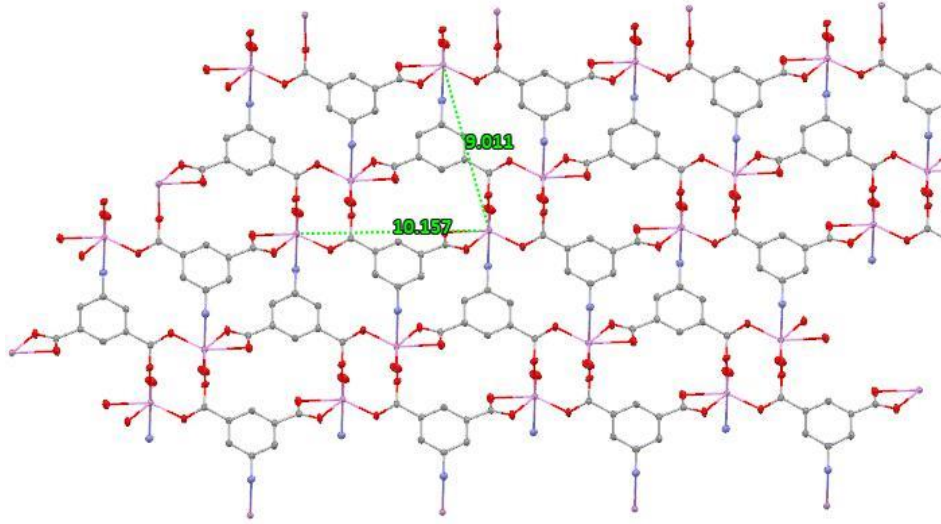
Polimerdeki tek ve çift dişli ligant davranışı gösteren karboksilat gruplarının bağ açılarında (O3-C8-O4 ile O2-C7-O2) önemli bir farklılık gözlenmez, ancak şelat halka gerilimi nedeniyle çift dişli karboksilat grubunun Mn iyonuyla yaptığı açı ideal oktahedral koordinasyon çevresinde olması gereken değerden (90°) oldukça düşüktür. Çift dişli karboksilat grubu tarafından polimerik oluşum sırasında meydana gelen bu bozulmanın nedeni O3 ve O4 atomlarının, Mn(II)^i iyonuyla oluşturduğu şelat halka gerilimidir. Bunun sonucu olarak $\text{O4}^{iii}\text{-Mn1-O3}^{iii}$ açısı 57.22° 'ye inerken, O1-Mn1-O5W açısı 120.75° ye kadar açılır. Polimerdeki Mn iyonlarının koordinasyon çevresi bozulmuş oktahedral olup, karboksilat ligantındaki Mn-O uzunlukları (O1-Mn1 ile O2-Mn1^{ii}) şelat oluşturan çift dişli Mn-O uzunluklarından (O3-Mn1^i ile O4-Mn^i) daha kısadır. Şelat halkasının düzlemiyle bağlı bulunduğu aromatik halka düzlemi arasındaki açı 27.82° 'dir. Oktahedral koordinasyon çevresindeki bozulma, ideal olarak 180° olması beklenen $\text{O2}^{ii}\text{-Mn1-N1}^{iv}$ açısında da kendini belli eder.

Çift dişli karboksilat ligantı yardımıyla oluşan polimerik yapı kristalografik (313) düzlemine paralel yönelirken, tek dişli karboksilat ligantı ve amin grubu yardımıyla kurulan polimerik zincirler (111) düzlemine paralel yönelirler (Şekil 4.50). Polimerlerden oluşan bu düzlemlerin kesişiminde sekiz üyeli koltuk

konformasyonundaki sentrosimetrik kafes yapıları oluşur (Şekil 4.50). Bu kafeslerin simetri merkezleri (1/2, 0, 1/2) noktasında yer alırken, koltuk yapısında bulunan Mn merkezleri arasındaki uzaklık 4.140 Å' dur. Çift dişli karboksilat ligantlarıyla kurulan komşu polimerik zincirlerdeki ardışık Mn iyonları arasındaki uzaklık 10.157 Å iken, amin ligantı yardımıyla kurulan polimerik zincirdeki ardışık Mn iyonları arasındaki uzaklık 9.011 Å' dur (Şekil 4.51).



Şekil 4.50. $\text{Mn}(\mu_4\text{-aip})(\text{H}_2\text{O})].(\text{H}_2\text{O})_2)_n$ kompleksinde kafes yapılar

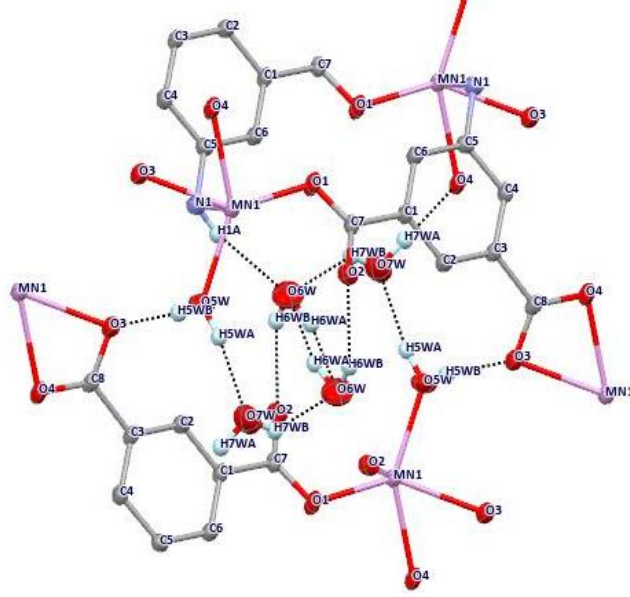


Şekil 4.51. $\{[\text{Mn}(\mu_4\text{-aip})(\text{H}_2\text{O})].(\text{H}_2\text{O})_2)_n$ kompleksinin 2D yapısı

Çizelge 4.25. $\{[\text{Mn}(\mu_4\text{-aip})(\text{H}_2\text{O})].(\text{H}_2\text{O})_2\}_n$ kompleksine ait kristalografik veriler

Kristal Verileri	
Kimyasal Formül	$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{MnNO}_7$
M_r	288.12
Kristal sistem, uzay grubu	Triklinik, P1
Ölçüm Sıcaklığı (°K)	293
a, b, c (Å)	7.7493 (5), 8.6090 (6), 8.7031 (6)
α, β, γ (°)	85.598 (2), 75.997 (2), 66.612 (2)
V (Å ³)	516.95 (6)
Z	2
Işın tipi	Mo K α
μ (mm ⁻¹)	1.30
Kristal Boyutları (mm)	0.15 × 0.12 × 0.08
Veri Toplama	
Kırınım metre	Bruker APEX-II CCD
Soğurma Düzeltmesi	Çoklu-tarama (Multi-scan)
$T_{\min}, T_{\max}$	0.609, 0.746
Ölçülen, bağımsız ve $[I > 2\sigma(I)]$ şartını sağlayan gözlenen yansıma sayıları	23668, 2585, 2412
R_{int}	0.022
$(\sin \theta/\lambda)_{\max}$ (Å ⁻¹)	0.668
Arıtım	
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)], wR(F^2), S$	0.025, 0.068, 1.16
Arıtımda kullanılan yansıma sayısı	2585
Parametre sayısı	180
H-atom işlemleri	Serbest ve sınırlandırılmış biçimde arıtıldı
$\Delta\rho_{\max}, \Delta\rho_{\min}$ (e Å ⁻³)	0.35, -0.31

Oluşan polimerik düzenlenimler serbest su moleküllerinin katıldığı hidrojen bağlarıyla (Şekil 4.44) kararlı hale getirilmektedir (Şekil 4.52).



Şekil 4.52. $\{[Mn(\mu_4\text{-aip})(H_2O)].(H_2O)_2\}_n$ kompleksinde hidrojen bağlarının gösterimi

Çizelge 4.26. $\{[Mn(\mu_4\text{-aip})(H_2O)].(H_2O)_2\}_n$ kompleksi için seçili önemli bağ uzunlukları ve açıları

Bağ Uzunlukları (Å)			
Mn1—O4 ⁱⁱⁱ	2.2416 (11)	Mn1—O3 ⁱⁱⁱ	2.3402 (11)
Mn1—O1	2.1085 (11)	Mn1—N1 ^{iv}	2.3755 (14)
Mn1—O2 ⁱⁱ	2.1393 (11)	Mn1—O5W	2.1493 (12)
Bağ Açıları (°)			
O1—Mn1—O2 ⁱⁱ	100.07 (5)	O2 ⁱⁱ —Mn1—O3 ⁱⁱⁱ	91.39 (4)
O1—Mn1—O5W	120.75 (5)	O5W—Mn1—O3 ⁱⁱⁱ	91.04 (5)
O2 ⁱⁱ —Mn1—O5W	89.68 (5)	O4 ⁱⁱⁱ —Mn1—O3 ⁱⁱⁱ	57.22 (4)
O5W—Mn1—N1 ^{iv}	83.55 (5)	O1—Mn1—N1 ^{iv}	85.75 (5)
O4 ⁱⁱⁱ —Mn1—N1 ^{iv}	94.23 (5)	O3 ⁱⁱⁱ —Mn1—N1 ^{iv}	86.07 (5)
O1—Mn1—O4 ⁱⁱⁱ	90.51 (4)	O2 ⁱⁱ —Mn1—O4 ⁱⁱⁱ	90.11 (4)
O5W—Mn1—O4 ⁱⁱⁱ	148.24 (5)	O1—Mn1—O3 ⁱⁱⁱ	145.92 (4)

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

Çizelge 4.27. $\{[\text{Mn}(\mu_4\text{-aip})(\text{H}_2\text{O})].(\text{H}_2\text{O})_2\}_n$ kompleksinin hidrojen bağ geometrisi (Å,°)

D—H···A	D—H (Å)	H···A (Å)	D···A (Å)	D—H···A (°)
N1—H1A···O6W1 ⁱ	0.85 (2)	2.18 (2)	3.018 (2)	168 (2)
O5W—H5WA···O7W	0.837 (16)	1.910 (17)	2.738 (2)	170 (2)
O5W—H5WB···O3 ⁱⁱ	0.816 (16)	1.910 (17)	2.7092 (18)	166 (3)
O6W—H6WB···O2	0.859 (15)	2.10 (2)	2.8580 (18)	147 (3)
O6W—H6WA···O6W ⁱⁱ	0.847(12)	2.206(10)	2.965(17)	149(2)
O7W—H7WA···O4 ^{iv}	0.867 (15)	1.981 (18)	2.809 (2)	159 (3)
O7W—H7WB···O6W	0.855 (15)	2.15 (2)	2.865 (3)	141 (3)

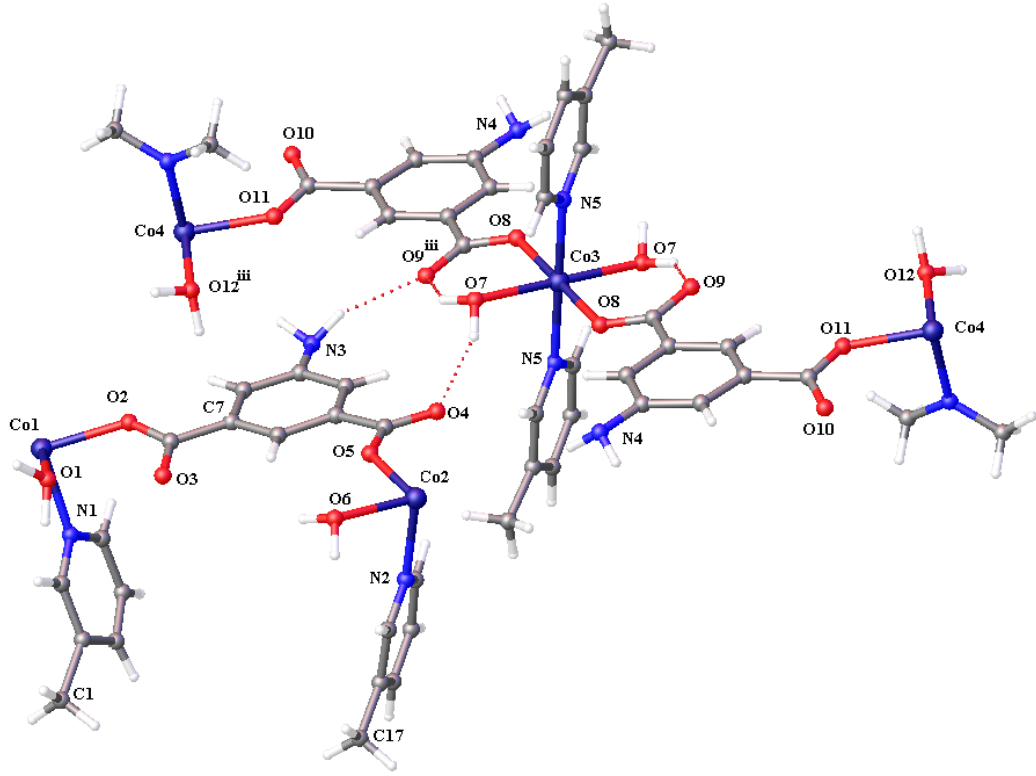
simetri kodları: (i) x, y-1, z; (ii) -x+1, -y+1, -z+1; (iv) x-1, y+1, z+1

4.2.6.2. $[\text{Co}(\mu_2\text{-aip})(3\text{-pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ kompleksinin X-ışınları tek kristal çalışmaları

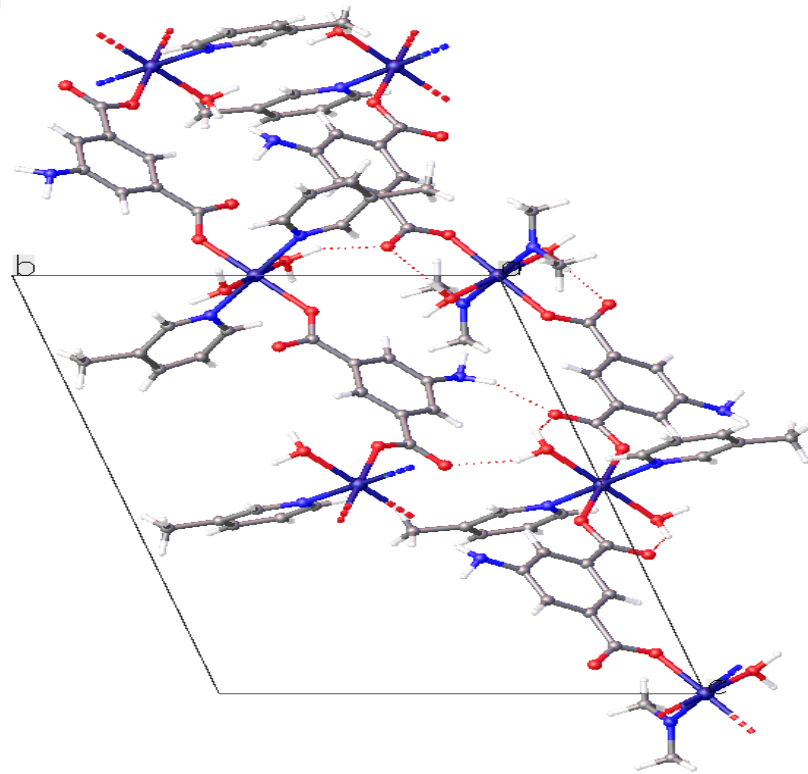
$[\text{Co}(\mu_2\text{-aip})(3\text{-pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ kompleksinin yapısı X-ışınları tek kristal çalışmaları ile aydınlatıldı. Kompleksin kristalografik verileri Çizelge 4.28, molekül yapısı Şekil 4.53-54' de verildi. Ayrıca seçilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları Çizelge 4.29, hidrojen bağları da Çizelge 4.30' da verildi.

P1 uzay grubunda triklinik sistemde kristallenmiş Co(II) kompleksinin asimetrik biriminde bir Co(II) katyonu, bir aip, iki 3-pic ve iki akua ligantı bulunmaktadır (Şekil 4.45). Co(II) iyonu O8, O8', N5, N5', O7, O7' atomlarıyla CoN_2O_4 koordinasyon çevresini oluşturmaktadır. Bir boyutlu koordinasyon polimeri olan kompleksin yapısı, aip ligantının karboksilat oksijenleri (O2, O5) ile iki ayrı Co(II) merkezine köprü yaparak bağlanması ile oluşmaktadır (Şekil 4.53). Yapının içinde kalan artık pikler çözüm dışı olduğundan squeeze işlemi yapılmıştır.

Co(II) kompleksinde güçlü O7-H7A...O4, O6-H6B...N4 ve N4-H4A...O6 molekül içi bağlar mevcuttur. Kompleksin paketlenmesinde O1—H10···O10ⁱ, N3—H3A···O12ⁱⁱ, O7—H7B···O9ⁱⁱ ve O12—H12A···O10ⁱⁱⁱ moleküller arası hidrojen bağları etkili olmuştur (Şekil 4.54).



Şekil 4.53. $[\text{Co}(\mu_2\text{-aip})(3\text{-pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ 1D koordinasyon polimerinin molekül yapısı



Şekil 4.54. $[\text{Co}(\mu_2\text{-aip})(3\text{-pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ 1D koordinasyon polimerinin (100) düzleminden paketlenme deseni

Çizelge 4.28. $[\text{Co}(\mu_2\text{-aip})(3\text{-pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ kompleksine ait kristalografik veriler

Kristal Verileri	
Kimyasal Formül	$\text{C}_{18}\text{H}_{22.50}\text{CoN}_3\text{O}_6$
M_r	435.82
Kristal sistem, uzay grubu	Triklinik, P1
Ölçüm Sıcaklığı (°K)	296
a, b, c (Å)	11.8609 (8), 13.5584 (9), 17.1495 (11)
α, β, γ (°)	105.505 (5), 98.573 (5), 106.447 (5)
V (Å ³)	2472.3 (3)
Z	4
Işın tipi	Mo K α
μ (mm ⁻¹)	0.73
Kristal Boyutları (mm)	0.17 × 0.14 × 0.10
Veri Toplama	
Kırınım metre	STOE IPDS 2
Soğurma Düzeltmesi	İntegrasyon
T _{min} , T _{max}	0.553, 0.746
Ölçülen, bağımsız ve $[I > 2\sigma(I)]$ şartını sağlayan gözlenen yansıma sayıları	23861, 10118, 4396
R _{int}	0.075
$(\sin \theta/\lambda)_{\text{max}}$ (Å ⁻¹)	0.661
Arıtım	
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$, wR(F ²), S	0.078, 0.272, 0.93
Arıtımda kullanılan yansıma sayısı	10118
Parametre sayısı	522
H-atom işlemleri	Parametreler sınırlandırıldı
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}}$ (e Å ⁻³)	0.93, -0.59

Çizelge 4.29. $[\text{Co}(\mu_2\text{-aip})(3\text{-pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ kompleksine ait seçili önemli bağ uzunlukları ve açıları

Bağ Uzunlukları (Å)			
Co1—O2	2.059 (4)	Co1—N1 ⁱ	2.167 (7)
Co1—O2 ⁱ	2.059 (4)	Co1—O1 ⁱ	2.173 (4)
Co1—N1	2.167 (7)	Co1—O1	2.173 (4)
Bağ Açıları (°)			
O2—Co1—O2 ⁱ	180.0	O2i—Co1—N1 ⁱ	89.1 (2)
O2—Co1—N1	89.1 (2)	N1—Co1—N1 ⁱ	180.0
O2i—Co1—N1	90.9 (2)	O2—Co1—O1 ⁱ	89.60 (16)
O2—Co1—N1 ⁱ	90.9 (2)	O2 ⁱ —Co1—O1 ⁱ	90.40 (16)
O2—Co1—O1	90.40 (16)	O1 ⁱ —Co1—O1	180.0

simetri kodları: (i) $-x+1, -y+1, -z$; (ii) $-x+2, -y+1, -z+1$; (iii) $-x+1, -y, -z+1$; (iv) $-x+2, -y, -z+2$

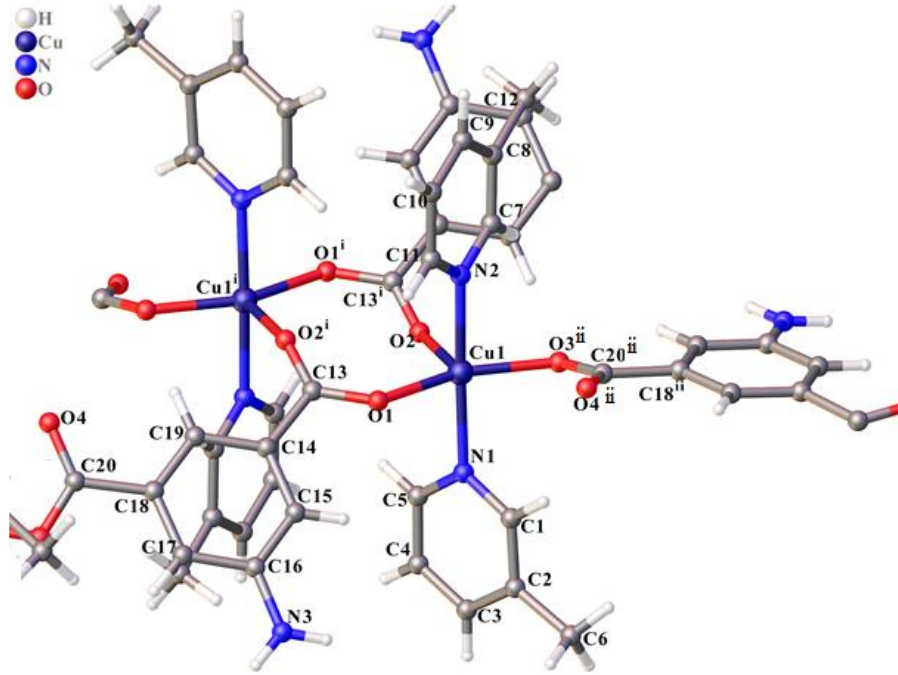
Çizelge 4.30. $[\text{Co}(\mu_2\text{-aip})(3\text{-pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ kompleksinin hidrojen bağ geometrisi (Å, °)

D—H···A	D—H	H···A	D···A	D—H···A
O6—H6A···O4	0.92	2.05	2.69 (2)	125
O7—H7A···O4	0.92	2.01	2.891(6)	158.3
O6—H6B···N4	0.62	2.42	3.273(7)	154.4
N4—H4A···O6	0.88	2.40	3.273(7)	172.6
O1—H10···O10 ⁱ	0.96	2.10	2.89(2)	139
N3—H3A···O12 ⁱⁱ	0.94	2.27	3.15 (2)	156
O7—H7B···O9 ⁱⁱ	0.92	1.86	2.63 (2)	140
O12—H12A···O10 ⁱⁱⁱ	0.97	1.95	2.63 (2)	126

simetri kodları: (i): $x-1, y, z-1$; (ii): $-x+1, -y, -z+1$; (iii): $-x+2, -y, -z+2$

4.2.6.3. $[\text{Cu}(\mu_3\text{-aip})(3\text{-pic})_2]_n$ kompleksinin X-ışınları tek kristal çalışmaları

Kompleksin kristalografik verileri Çizelge 4.31, molekül yapısı Şekil 4.55-56' da verildi. Ayrıca seçilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları da Çizelge 4.32, hidrojen bağları Çizelge 4.33' de verildi.

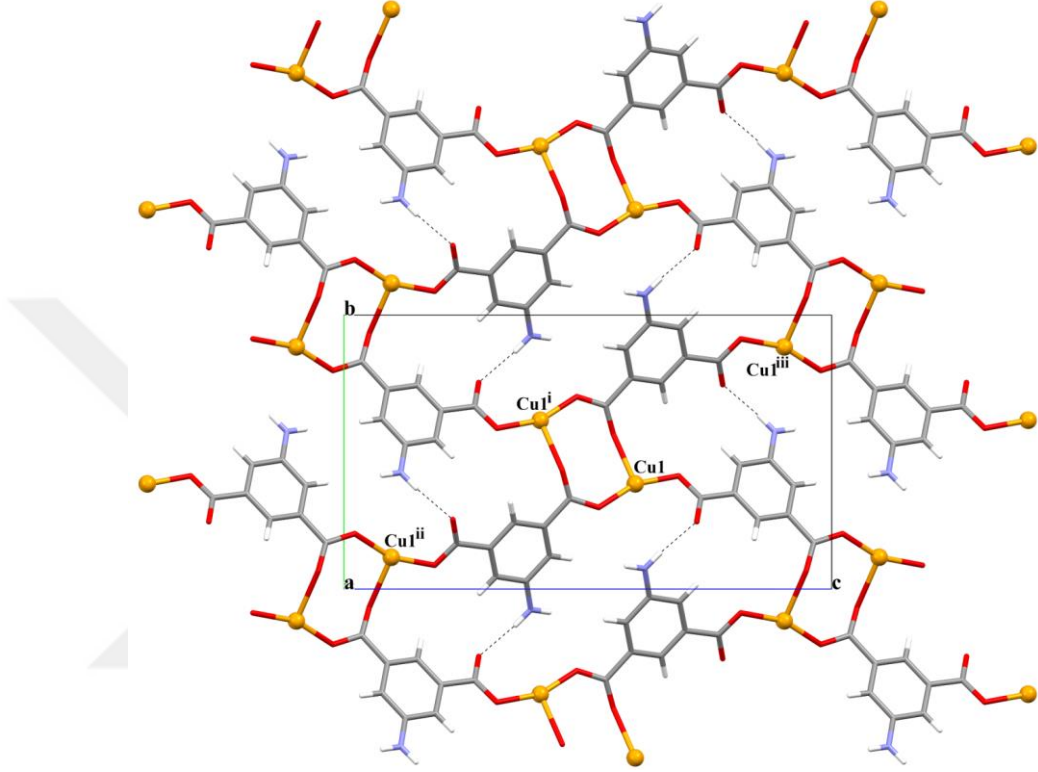


Şekil 4.55. $[\text{Cu}(\mu_3\text{-aip})(3\text{-pic})_2]_n$ kompleksinin molekül yapısı (simetri kodları i: 1-x, 1-y, 1-z, ii: $\frac{1}{2}+x$, $\frac{1}{2}-y$, $\frac{1}{2}+z$)

Cu(II) kompleksi birim hücresinde dört molekül olacak şekilde monoklinik kristal sisteminde $P2_1/n$ uzay grubunda kristallenmiştir. Cu(II) iyonu üç ayrı aip den üç karboksilat oksijeni, iki tane 3-pic den iki azot atomu ile çevrenmekte olup CuO_3N_2 koordinasyon çevresine sahiptir (Şekil 4.55). Beş koordinasyonlu sistemlerde kare piramit ve üçgen çift piramit olmak üzere iki farklı geometri vardır ve kompleksin geometrisi tau (τ) değeri hesaplanarak belirlenebilir. Tau değeri kompleksin en büyük iki açısının farkının, 60° 'a bölümünden [$\tau = (\beta - \alpha) / 60$] hesaplanmaktadır. Tau yapı faktörü 1'e yaklaştıkça geometri üçgen çift piramit, 0'a yaklaştıkça kare piramittir (Addison vd, 1984). Komplekste $\tau=(175.75-160.0)/60=0.2625$ hesaplanmıştır. Bu nedenle kompleksin geometrisi kare piramittir. Cu1-N1 2.035(4) Å, Cu-N2 2.016(4) Å, Cu1-O1 1.958(3) Å, Cu-O2 2.303 (4) Å ve Cu-O3 1.963 (3) Å bağ uzunlukları literatürde gözlenen bağ uzunluğu değerleri ile uyumlu olup kare piramit geometriyi desteklemektedir (Arıcı, 2018; Yan vd, 2010).

5-aminoizofitalik asit ligantı karboksilat uçlarından bir tanesinin oksijeni ile Cu(II) metaline bağlanırken diğer karboksilat ucundaki iki oksijen atomu ile iki ayrı metal merkezine bağlanarak üç metal merkezine köprü yaparak koordine olmuştur (Şekil 4.56). Bu üç dişli ligant Cu(II) ve oksijen atomlarının bağlaması ile sekiz üyeli

halkalı dimerleri oluşturmuştur. Şekil 4.48’de görüldüğü üzere paketlenmede N3—H3B···O4iv moleküller arası hidrojen bağı zincir şeklinde bağlanarak 15 atomlu bir donör ve bir alıcı ile R(15) halkasını meydana getirmiştir. Ayrıca komplekste zayıf C11—H11···O1 molekül içi hidrojen bağı gözlenmiştir (Çizelge 4.33).



Şekil 4.56. $[\text{Cu}(\mu_3\text{-aip})(3\text{-pic})_2]_n$ 2D kompleksinin -a ekseninden bakıldığında görünen paketlenme deseni (3-pic grupları sadelik için gizlenmiştir) (simetri kodları: (i) $1-x, 1-y, 1-z$; (ii) $-1/2+x, 1/2-y, -1/2+z$; (iii) $3/2-x, 1/2+y, 3/2-z$)

Çizelge 4.31. $[\text{Cu}(\mu_3\text{-aip})(3\text{-pic})_2]_n$ kompleksine ait kristalografik veriler

Kristal Verileri	
Kimyasal Formül	$\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{CuN}_3\text{O}_4$
M_r	428.92
Kristal sistem, uzay grubu	Monoklinik, $P2_1/n$
Ölçüm Sıcaklığı ($^\circ\text{K}$)	273
a, b, c ($\text{\AA}$)	8.532 (4), 10.943 (3), 19.597 (8)
α, β, γ ($^\circ$)	95.63 (3)
V ($\text{\AA}^3$)	1820.8 (11)
Z	4
Işın tipi	Mo $K\alpha$
μ (mm^{-1})	1.23
Kristal Boyutları (mm)	$0.36 \times 0.18 \times 0.04$
Veri Toplama	
Kırınım metre	STOE IPDS 2
Soğurma Düzeltmesi	İntegrasyon
$T_{\min}, T_{\max}$	0.787, 0.953
Ölçülen, bağımsız ve $[I > 2\sigma(I)]$ şartını sağlayan gözlenen yansıma sayıları	13965, 3946, 2187
R_{int}	0.104
$(\sin \theta/\lambda)_{\max}$ ($\text{\AA}^{-1}$)	0.639
Arıtım	
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)], wR(F^2), S$	0.058, 0.121, 0.89
Arıtımda kullanılan yansıma sayısı	3946
Parametre sayısı	255
H-atom işlemleri	Parametreler sınırlandırıldı
$\Delta\rho_{\max}, \Delta\rho_{\min}$ ($e \text{\AA}^{-3}$)	0.63, -0.39

Çizelge 4.32. $[\text{Cu}(\mu_3\text{-aip})(3\text{-pic})_2]_n$ kompleksine ait seçili önemli bağ uzunlukları ve açıları

Bağ Uzunlukları (Å)			
O1—Cu1	1.958 (3)	O3—Cu1 ⁱⁱ	1.963 (3)
O2—Cu1 ⁱ	2.303 (4)	N1—Cu1	2.035 (4)
N2—Cu1	2.016 (4)		
Bağ Açıları (°)			
O1—Cu1—N2	93.01 (16)	O3 ⁱⁱⁱ —Cu1—N1	88.60 (15)
O3 ⁱⁱⁱ —Cu1—N2	90.96 (15)	N2—Cu1—N1	175.75 (18)
O1—Cu1—N1	86.00 (16)		

simetri kodları: (i) $-x+1, -y+1, -z+1$; (ii) $x-1/2, -y+1/2, z-1/2$; (iii) $x+1/2, -y+1/2, z+1/2$

Çizelge 4.33. $[\text{Cu}(\mu_3\text{-aip})(3\text{-pic})_2]_n$ kompleksinin hidrojen bağ geometrisi (Å, °)

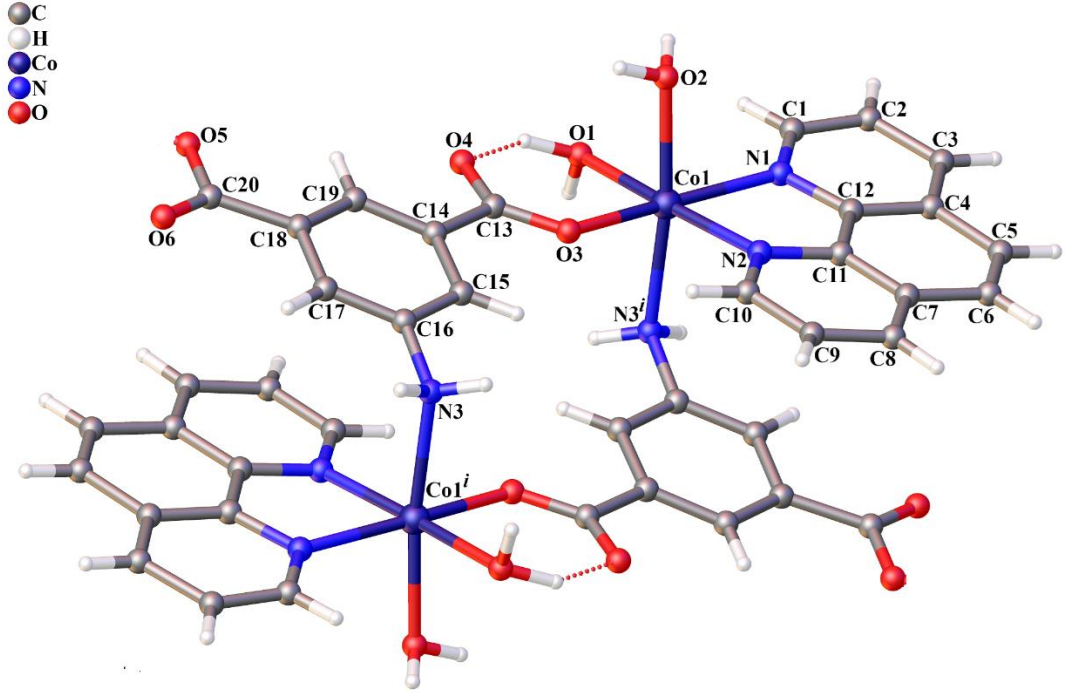
D—H $\cdots$ A	D—H(Å)	H $\cdots$ A(Å)	D $\cdots$ A(Å)	D—H $\cdots$ A(°)
C1—H1 $\cdots$ O4 ⁱⁱⁱ	0.93	2.60	3.378 (7)	142
C11—H11 $\cdots$ O1	0.93	2.54	3.031 (7)	113
C17—H17 $\cdots$ O4 ^{iv}	0.93	2.58	3.309 (6)	136
N3—H3B $\cdots$ O4 ^{iv}	0.86	2.17	2.960 (5)	152

simetri kodları: (iii) $x+1/2, -y+1/2, z+1/2$; (iv) $-x+1/2, y-1/2, -z+1/2$

4.2.6.4. $[\text{Co}(\text{aip})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin X-ışınları tek kristal çalışmaları

$[\text{Co}(\text{aip})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin yapısı X-ışınları tek kristal çalışmaları ile aydınlatıldı. Kompleksin kristalografik verileri Çizelge 4.34’de molekül yapısı Şekil 4.57-58’de verildi. Ayrıca seçilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları da Çizelge 4.35’de verildi.

Co(II) kompleksi triklinik kristal sisteminde P1 uzay grubunda kristallenmiştir. Bağ uzunlukları Co1-N1 2.131 Å, Co1-N2 2.130 Å, Co1-N3ⁱ 2.220 Å, Co1-O1 2.171 Å, Co1-O2 2.133 Å ve Co1-O3 2,036 Å olarak elde edilmiş olan Co(II) kompleksi oktahedral bir geometriye sahiptir. Bağ açı değerleri N2—Co1—O1 174.22°, O2—Co1—N3ⁱ 172.73°, N1—Co1—O2 88.14°, O3—Co1—O1 92.63°, O3—Co1—N2 92.95°, N2—Co1—O2 96.16° olmasıyla yapının oktahedral bir geometriye sahip olduğu desteklenmiştir.

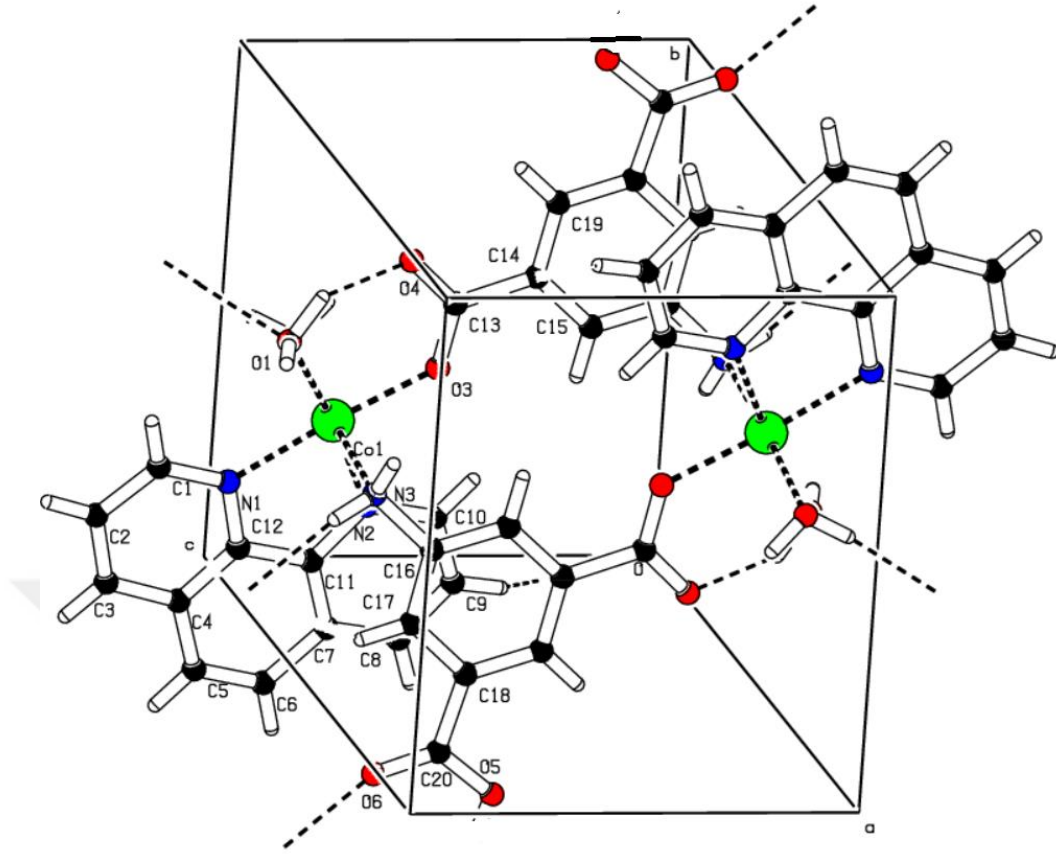


Şekil 4.57. $[\text{Co}(\text{aip})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin molekül yapısı (i: 1-x, 1-y, 1-z)

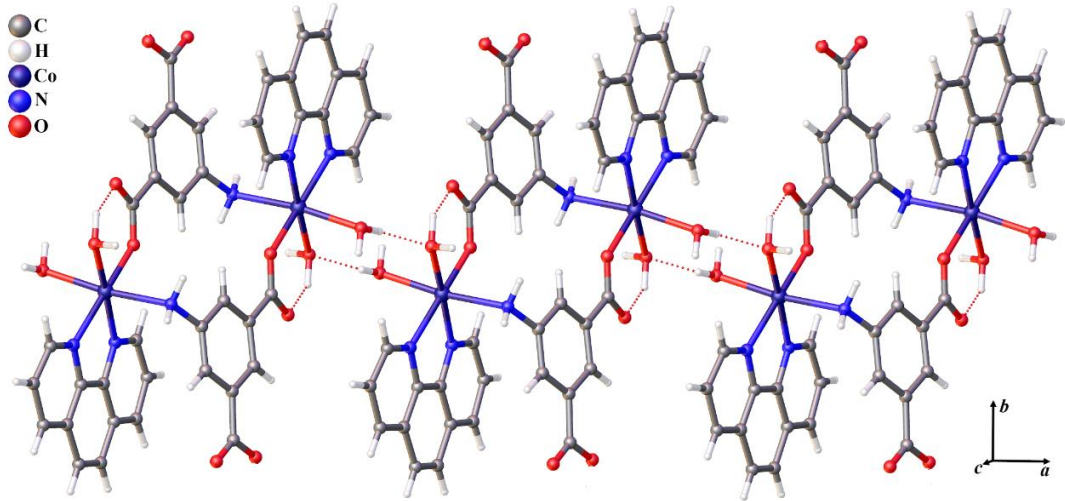
Co(II) iyonunun simetri merkezinde bulunduğu yapıda phen ligantı azot atomları ile iki dişli bağlanmışır. aip ligantı bir karboksilat oksijeni ve amin azotu ile iki dişli köprü ligant olarak koordine olmuştur. Diğer karboksilat grubu deproton olmamıştır. Co(II) iyonu aip den bir karboksilat oksijeni ve bir amin azotu, phen den iki azot atomu ve iki su molekülü ile çevrelenmekte olup CoO_3N_3 koordinasyon çevresine sahiptir. Fenantrolin ligantı beklenildiği gibi düzlemseldir, aip ligantı ise düzlemsellikten sapmıştır.

Co(II) kompleksinde molekül içi hidrojen bağı $\text{O1}—\text{H1A} \cdots \text{O4}$ ile S(6) halka motifini oluşturmaktadır. Kristalin paketlenmesinde supramoleküler ağ yapısı; aip ve akua ligantları arasındaki moleküller arası H bağlarıyla oluşmuştur (Şekil 4.58). Hidrojen bağlarına ait ayrıntılı veriler Çizelge 4.46'da görülmektedir.

Komplekste dimer formda $\text{O2}—\text{H2B} \cdots \text{O1}^{\text{iv}}$ moleküller arası hidrojen bağı $\text{R}_2^2(8)$ halkasını meydana getirerek paketlenmenin oluşumuna katkıda bulunmuştur (Şekil 4.59). Bunların yanı sıra, polimerik Co(II) kompleksinin paketlenmesinde $\text{C9}—\text{H9} \cdots \text{O5}^{\text{ii}}$, $\text{C17}—\text{H17} \cdots \text{O6}^{\text{iii}}$ ve $\text{N3}—\text{H3A} \cdots \text{O6}^{\text{iii}}$ moleküller arası hidrojen bağları moleküller arasında etkileşime sebep olarak polimerik zincirin oluşmasını sağlamaktadır (Çizelge 4.36).



Şekil 4.58. $[\text{Co}(\text{aip})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})]$ kompleksinin paket yapısı



Şekil 4.59. $[\text{Co}(\text{aip})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})]$ kompleksinde hidrojen bağları

Çizelge 4.34. [Co(aip)(phen)(H₂O)₂] kompleksinin kristalografik verileri

Kristal Verileri	
Kimyasal Formül	C ₂₀ H ₁₈ CoN ₃ O ₆
M _r	455.30
Kristal sistem, uzay grubu	Triklinik, P-1
Ölçüm Sıcaklığı (°K)	293
a, b, c (Å)	10.3850 (6) 11.1199 (6) 11.3758 (6)
α, β, γ (°)	67.119 (4) 68.140 (4) 80.464 (5)
V (Å ³)	1122.95 (12)
Z	2
Işın tipi	Mo Kα
μ (mm ⁻¹)	0.80
Kristal Boyutları (mm)	0.34 × 0.16 × 0.07
Veri Toplama	
Kırınım metre	STOE IPDS 2
Soğurma Düzeltmesi	İntegrasyon
T _{min} , T _{max}	0.787, 0.953
Ölçülen, bağımsız ve [I>2σ(I)] şartını sağlayan gözlenen yansıma sayıları	15646, 4662, 3060
R _{int}	0.116
(sin θ/λ) _{max} (Å ⁻¹)	0.639
Arıtım	
R[F ² > 2σ(F ²)], wR(F ²), S	0.047, 0.117, 0.9
Arıtımda kullanılan yansıma sayısı	4662
Parametre sayısı	274
H-atom işlemleri	Parametreler sınırlandırıldı
Δρ _{max} , Δρ _{min} (e Å ⁻³)	0.72, -0.26

Çizelge 4.35. [Co(aip)(phen)(H₂O)] kompleksine ait seçili önemli bağ uzunlukları ve bağ açıları

Bağ Uzunlukları (Å)			
O1—Co1	2.171 (2)	N1—Co1	2.131 (3)
O2—Co1	2.133 (2)	N2—Co1	2.130 (3)
O3—Co1	2.036 (2)	N3 ⁱ —Co1	2.220 (3)
Bağ Açıları (°)			
N2—Co1—O1	174.22 (10)	O2—Co1—N3 ⁱ	172.73 (9)
N1—Co1—O2	88.14 (10)	O3—Co1—O1	92.63 (8)
O3—Co1—N2	92.95 (10)	O3—Co1—N1	169.76 (10)
O3—Co1—O2	88.12 (9)	N2—Co1—O2	96.16 (10)

simetri kodları: (i) $-x+1, -y+1, -z+1$

Çizelge 4.36. [Co(aip)(phen)(H₂O)₂] kompleksinin hidrojen bağ geometrisi (Å, °)

D—H···A	D—H	H···A	D···A	D—H···A
C9—H9···O5 ⁱⁱ	0.93	2.46	3.253 (5)	143
C17—H17···O6 ⁱⁱⁱ	0.93	2.54	3.295 (4)	139
O1—H1A···O4	0.97	1.76	2.580 (3)	140
O2—H2B···O1 ^{iv}	0.87	1.98	2.816 (3)	163
N3—H3A···O6 ⁱⁱⁱ	0.89	2.13	2.997 (4)	164

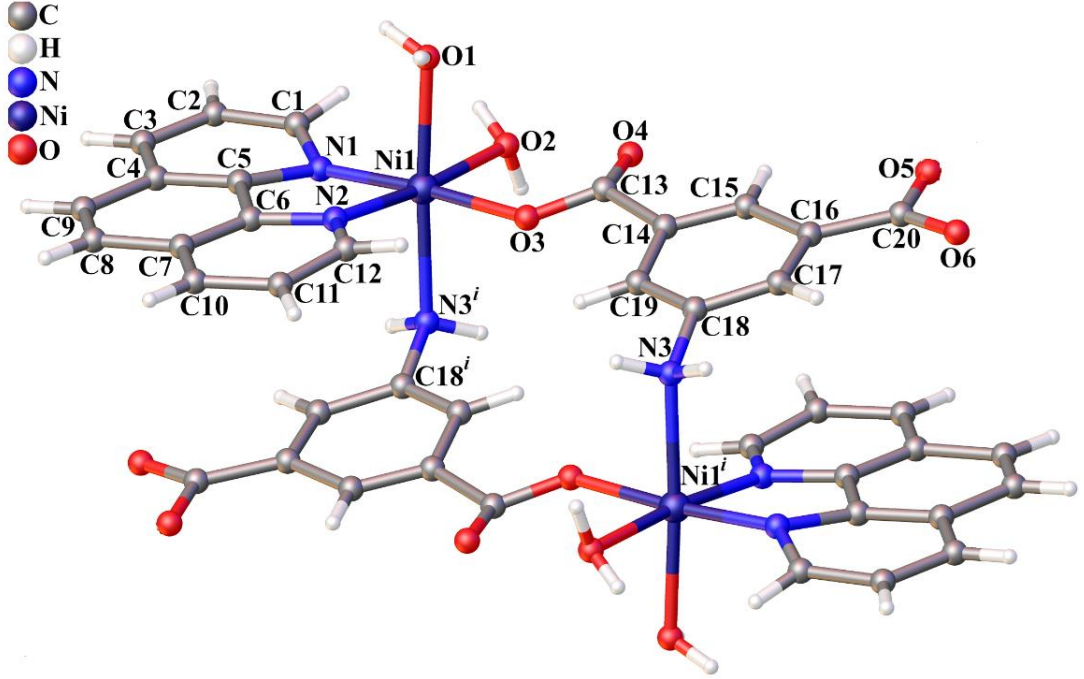
simetri kodları: (ii) $x, y-1, z$; (iii) $-x+1, -y+2, -z$; (iv) $-x, -y+1, -z+2$

4.2.6.5. [Ni(aip)(phen)(H₂O)₂] kompleksinin X-ışınları tek kristal çalışmaları

[Ni(aip)(phen)(H₂O)₂]_n kompleksinin yapısı X-ışınları tek kristal çalışmaları ile aydınlatıldı. Kompleksin kristalografik verileri Çizelge 4.37, molekül yapısı Şekil 4.60-62’de verildi. Ayrıca seçilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları Çizelge 4.38’de verildi.

Ni(II) kompleksi triklinik kristal sisteminde P₁ uzay grubunda kristallenmiştir. Bağ uzunlukları Ni1—N1 1.93 (3) Å, Ni1—O1 2.153(18) Å, Ni1—N2 2.03 (2) Å, Ni1—O2 2.119 (13) Å, Ni1—O3 2.035 (13) Å, Ni1—N3ⁱ 2.176 (17) Å olarak elde edilmiş olan Ni(II) kompleksi oktahedral bir geometriye sahiptir. Bağ açı değerleri N2—Ni1—O3 93.0°, O3—Ni1—O2 90.1°, N2—Ni1—O1 89.8°, O3—Ni1—O1

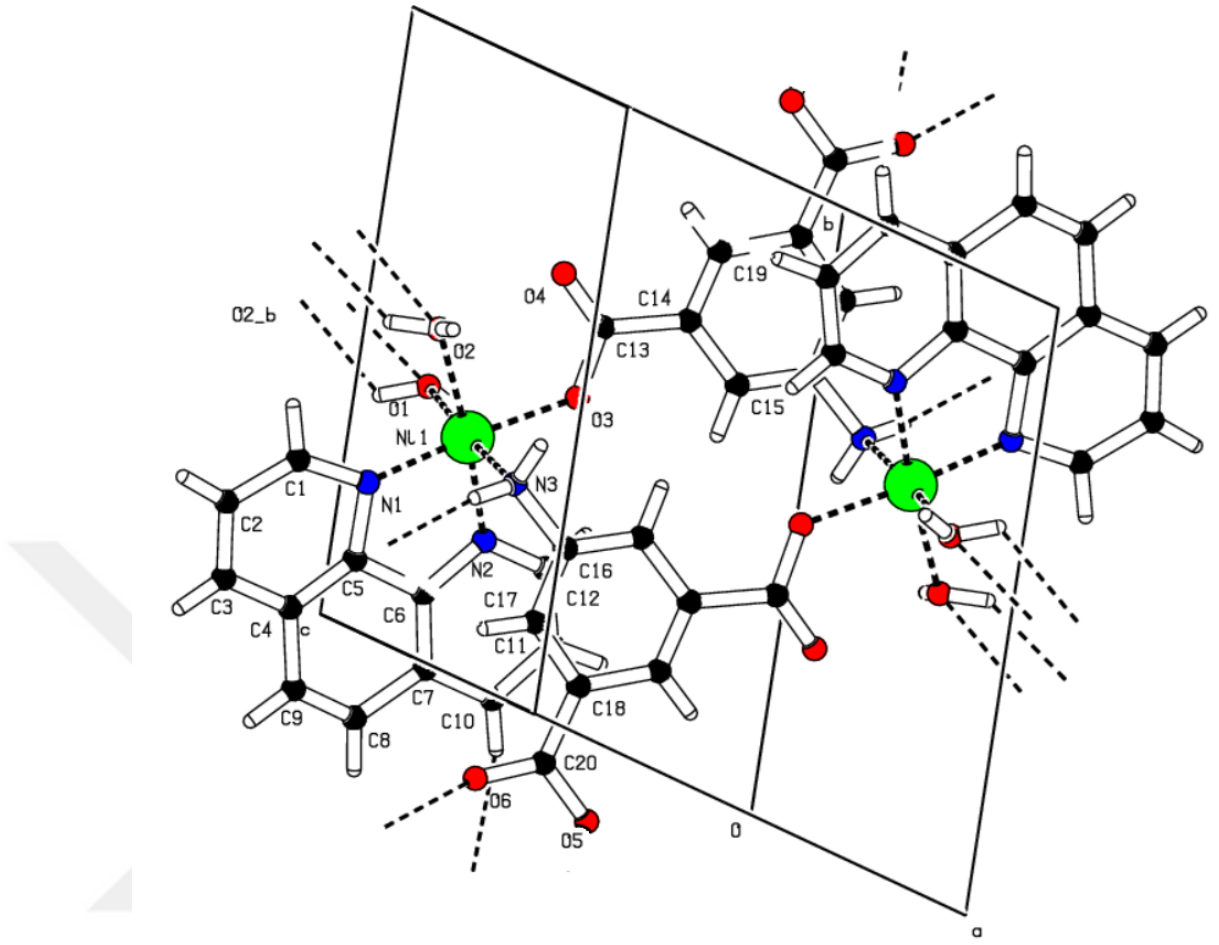
89.2°, N1—Ni1—N3ⁱ 89.6°, N2—Ni1—N3ⁱ 91.4°, O1—Ni1—N3ⁱ 176.2° olmasıyla yapının oktahedral bir geometriye sahip olduğu desteklenmiştir.



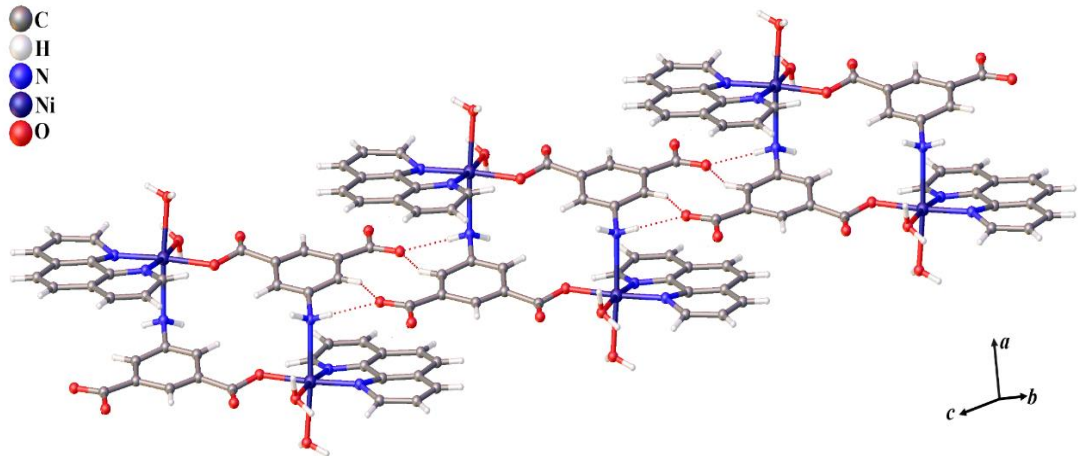
Şekil 4.60. [Ni(aip)(phen)(H₂O)₂] kompleksinin molekül yapısı (i: 1-x, 1-y, 1-z)

Ni(II) iyonunun simetri merkezinde bulunduğu yapıda phen ligantı azot atomları ile iki dişli olarak koordine olmuştur. aip ligantı bir karboksilat oksijeni ve amin azotu ile iki dişli köprü ligant olarak bağlanmıştır. Diğer karboksilat grubu deprotone olmamıştır. Ni(II) iyonu aip den bir karboksilat oksijeni ve bir amin azotu phen den iki azot atomu ve iki su molekülü ile çevrelenmekte olup NiO₃N₃ koordinasyon çevresine sahiptir. Fenantrolin ligantı beklenildiği gibi düzlemseldir, aip ligantı ise düzlemsellikten sapmıştır.

Kristalin paketlenmesinde supramoleküler ağ yapısı; aip ve akua ligantları arasındaki moleküller arası H bağlarıyla oluşmuştur (Şekil 4.61). Ni(II) kompleksinde moleküller arası N3—H3B···O6ⁱ ve C17—H17···O6ⁱ hidrojen bağları S(6) halka motifini meydana getirmiştir. Ayrıca Ni(II) kompleksinin paketlenmesinde moleküller arası C17—H17···O6ⁱ hidrojen bağları dimer oluşturarak R₂²(10) halkasını meydana getirmiştir (Şekil 4.62). Bunların yanı sıra kompleks yapının paketlenmesinde etkin olan diğer hidrojen bağlarına ait ayrıntılı veriler Çizelge 4.39’da verilmiştir.



Şekil 4.61. $[\text{Ni}(\text{aip})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin paket yapısı



Şekil 4.62. $[\text{Ni}(\text{aip})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinde hidrojen bağları

Çizelge 4.37. [Ni(aip)(phen)(H₂O)₂] kompleksine ait kristalografik veriler

Kristal Verileri	
Kimyasal Formül	C ₂₁ H ₂₂ N ₃ NiO ₇
M _r	487.12
Kristal sistem, uzay grubu	Triklinik, P-1
Ölçüm Sıcaklığı (°K)	293
a, b, c (Å)	10.3345 (15), 11.0208 (14), 11.5356 (14)
α, β, γ (°)	66.217 (9), 67.891 (10), 80.101 (11)
V (Å ³)	1113.6 (3)
Z	2
Işın tipi	Mo Kα
μ (mm ⁻¹)	0.92
Kristal Boyutları (mm)	0.36 × 0.18 × 0.04
Veri Toplama	
Kırınım metre	STOE IPDS 2
Soğurma Düzeltmesi	İntegrasyon
T _{min} , T _{max}	0.787, 0.953
Ölçülen, bağımsız ve [I>2σ(I)] şartını sağlayan gözlenen yansıma sayıları	7988, 3634, 864
R _{int}	0.205
(sin θ/λ) _{max} (Å ⁻¹)	0.582
Arıtım	
R[F ² > 2σ(F ²)], wR(F ²), S	0.145, 0.380, 0.86
Arıtımda kullanılan yansıma sayısı	3634
Parametre sayısı	274
H-atom işlemleri	Parametreler sınırlandırıldı
Δρ _{max} , Δρ _{min} (e Å ⁻³)	1.10, -0.57

Çizelge 4.38. [Ni(aip)(phen)(H₂O)₂] kompleksine ait seçili önemli bağ uzunlukları ve açıları

Bağ Uzunlukları (Å)			
Ni1—N1	1.93 (3)	Ni1—O1	2.153 (18)
Ni1—N2	2.03 (2)	Ni1—O2	2.119 (13)
Ni1—O3	2.035 (13)	Ni1—N3 ⁱ	2.176 (17)
Bağ Açıları (°)			
N1—Ni1—N2	82.9 (8)	O3—Ni1—O1	89.2 (6)
N2—Ni1—O3	93.0 (7)	O2—Ni1—O1	86.5 (6)
N1—Ni1—O2	88.8 (3)	N1—Ni1—N3 ⁱ	89.6 (9)
O3—Ni1—O2	90.1 (5)	N2—Ni1—N3 ⁱ	91.4 (8)
N1—Ni1—O1	94.1 (9)	O3—Ni1—N3 ⁱ	87.1 (6)
N2—Ni1—O1	89.8 (8)	O2—Ni1—N3 ⁱ	92.6 (6)

simetri kodları: (i) -x+1, -y+1, -z+1

Çizelge 4.39. [Ni(aip)(phen)(H₂O)₂] kompleksinin hidrojen bağ geometrisi (Å, °)

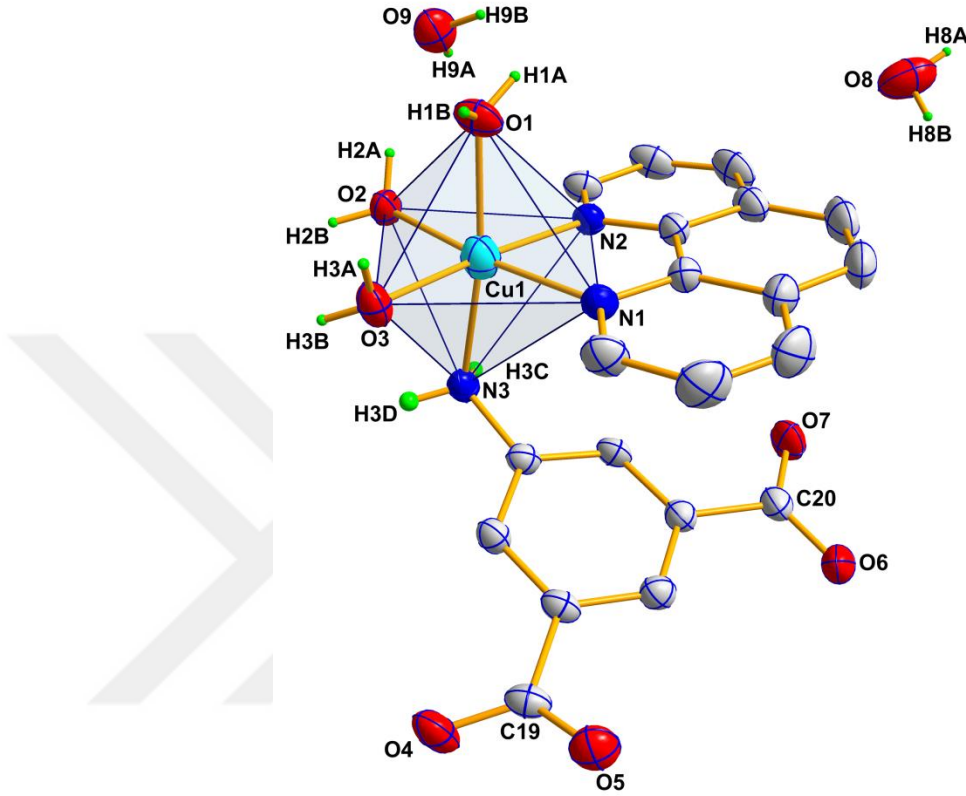
D—H···A	D—H	H···A	D···A	D—H···A
N3—H3B···O6 ⁱ	0.89	2.12	3.00 (2)	170
O2—H2A···O1 ⁱⁱ	0.85	2.09	2.807 (19)	142
C17—H17···O6 ⁱ	0.93	2.59	3.34 (2)	138
O1—H1B···O2 ⁱⁱ	0.85	2.59	2.807 (19)	119
C11—H11···O5 ⁱⁱⁱ	0.93	2.59	3.44 (3)	153

simetri kodları: (i) -x+1, -y, -z+2; (ii) -x+2, -y+1, -z; (iii) x, y+1, z

4.2.6.6. [Cu(aip)(phen)(H₂O)₃].2H₂O kompleksinin X-ışınları tek kristal çalışmaları

[Cu(aip)(phen)(H₂O)₃].2H₂O kompleksinin yapısı X-ışınları tek kristal çalışmaları ile aydınlatıldı. Kompleksin kristalografik verileri Çizelge 4.40, molekül yapısı Şekil 4.63, Cu(II) iyonu ve verici atomların b eksenini boyunca sıralanışı Şekil 4.64-4.67’de görülmektedir. Ayrıca seçilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları Çizelge 4.41, hidrojen bağları Çizelge 4.42’de verildi.

Komplekste aip ligantı ve phen ligantı N atomu üzerinden, akua ligantı O atomu üzerinden koordine olup, kompleks oktahedral geometriye sahiptir. aip ligantı amin grubu üzerinden bağlanarak tek dişli ligant davranışı göstermektedir. Cu(II) iyonu CuO_3N_3 koordinasyon çevresine sahiptir (Şekil 4.62).

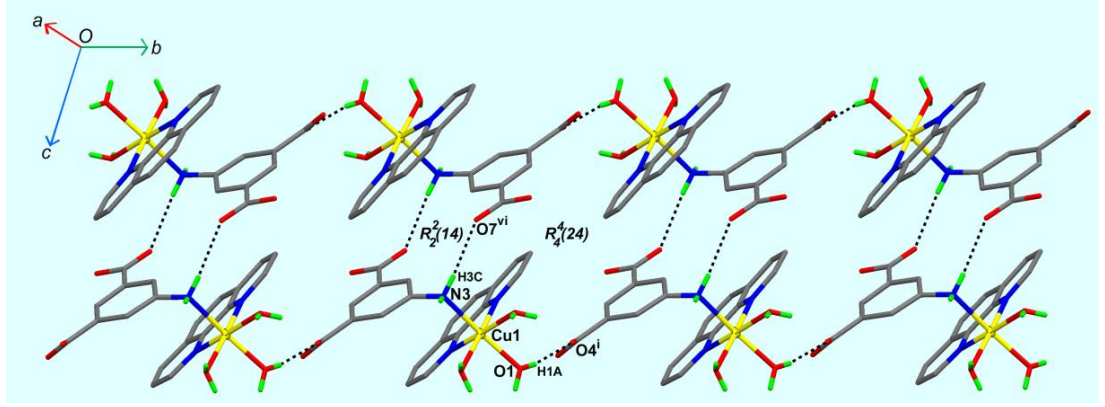


Şekil 4.63. $[\text{Cu}(\text{aip})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_3].2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin molekül yapısı

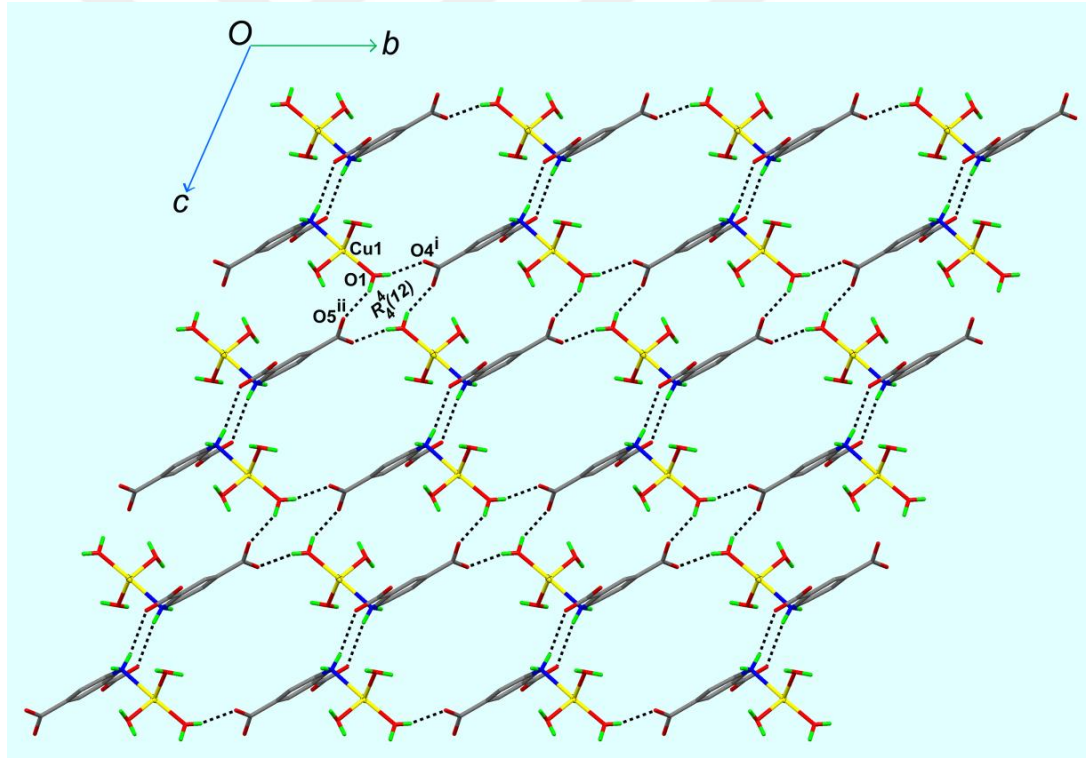
Fenantrolin ligantı beklenildiği gibi düzlemseldir, aip ligantı ise düzlemsellikten sapmıştır. Yine düzlemden önemli bir sapma da karboksilat grubu O atomlarında (O4, O5) görülmektedir. Karboksilat gruplarından biri aip ligantının ana düzleminden 26.91° bükülmüştür.

Kristalin paketlenmesinde supramoleküler ağ yapısı aip ligantı, akua ligantı ve kristal su molekülleri arasındaki moleküller arası H bağlarıyla oluşmuştur. Moleküller arası H bağları $[\text{O1-H1A} \cdots \text{O4}^i]$ (i: x, y+1, z) akua ligantı ile aip ligantının karboksilat grupları arasındadır ve C(9) zinciri oluşmaktadır. Ayrıca $\text{N3-H3C} \cdots \text{O7}^{vi}$ (vi: 1-x, -y, 1-z) arasındaki H bağları karşılıklı farklı moleküller arasında etkileşime sebep olarak polimerik zincirin oluşmasını sağlamaktadır (Şekil 4.64).

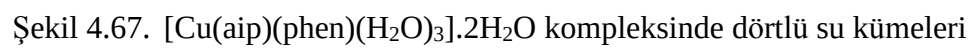
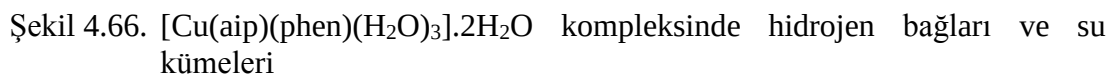
Molekülde polimerik zincirler arasındaki boşluklarda dörtlü su kümeleri mevcuttur (Şekil 4.65-4.67). Bu su kümeleri kendi aralarında oluşturdukları H bağları ile bir arada bulunmaktadır.



Şekil 4.64. $[\text{Cu}(\text{aip})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinde Cu(II) iyonu ve verici atomların dizilişi



Şekil 4.65. $[\text{Cu}(\text{aip})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinde Cu(II) iyonu ve verici atomların dizilişi



Çizelge 4.40. [Cu(aip)(phen)(H₂O)₃].2H₂O kompleksine ait kristalografik veriler

Kristal Verileri	
Kimyasal Formül	C ₂₀ H ₂₃ CuN ₃ O ₉
M _r	512.95
Kristal sistem, uzay grubu	Triklinik, P-1
Ölçüm Sıcaklığı (°K)	296
a, b, c (Å)	9.1679(5) ; 10.3749(6); 12.7983(7)
α, β, γ (°)	108.530(4); 110.590(4); 96.803(4)
V (Å ³)	1043.51(10)
Z	2
Işın tipi	Mo Kα
μ (mm ⁻¹)	1.11
Kristal Boyutları (mm)	0.42 × 0.33 × 0.21
Veri Toplama	
Kırınım metre	STOE X-RED
Soğurma Düzeltmesi	İntegrasyon
T _{min} , T _{max}	0.683, 0.832
Ölçülen, bağımsız ve [I>2σ(I)] şartını sağlayan gözlenen yansıma sayıları	13455, 4287, 4000
R _{int}	0.02
(sin θ/λ) _{max} (Å ⁻¹)	0.628
Arıtım	
R[F ² > 2σ(F ²)], wR(F ²), S	0.032, 0.098, 1.08
Arıtımda kullanılan yansıma sayısı	4287
Parametre sayısı	336
H-atom işlemleri	Parametreler sınırlandırıldı
Δρ _{max} , Δρ _{min} (e Å ⁻³)	0.61; -0.43

Çizelge 4.41. [Cu(aip)(phen)(H₂O)₃].2H₂O kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları

Bağ Uzunlukları (Å)			
Cu1-N1	2.097(2)	Cu1-O1	2.081(2)
Cu1-N2	2.058(2)	Cu1-O2	2.086(2)
Cu1-N3	2.173(2)	Cu1-O3	2.044(2)
Bağ Açıları (°)			
N1-Cu1-N2	79.73(7)	O1-Cu1-O2	87.93(7)
N1-Cu1-N3	97.06(7)	O1-Cu1-O3	88.33(7)
N2-Cu1-N3	93.31(7)	O2-Cu1-O3	94.89(7)

Çizelge 4.42. [Cu(aip)(phen)(H₂O)₃].2H₂O kompleksinin hidrojen bağ geometrisi (Å, °)

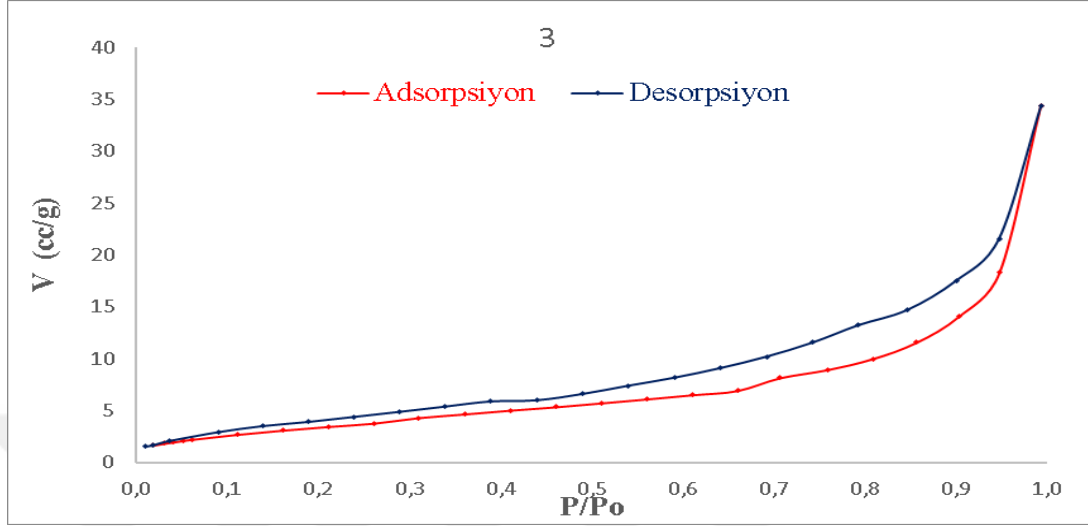
D-H...A	D-H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D-H...A
O1-H1A...O4 ⁱ	0.80(2)	1.93(2)	2.694(2)	162(3)
O1-H1B...O5 ⁱⁱ	0.79(2)	2.06(2)	2.795(2)	155(3)
O2-H2A...O9	0.81(2)	2.13(2)	2.896(3)	158(3)
O2-H2B...O7 ⁱⁱⁱ	0.80(2)	1.90(2)	2.700(2)	176(3)
O3-H3A...O5 ⁱⁱ	0.81(2)	1.95(2)	2.730(3)	164(3)
O3-H3B...O6 ⁱⁱⁱ	0.82(2)	1.80(2)	2.612(2)	172(3)
O8-H8B...O9 ^{iv}	0.81(2)	1.96(3)	2.734(3)	160(5)
O9-H9A...O8 ^v	0.80(2)	1.99(2)	2.780(4)	172(4)
O9-H9B...O4 ⁱ	0.82(2)	1.89(2)	2.696(3)	165(4)
N3-H3C...O7 ^{vi}	0.83(2)	2.35(2)	3.173(3)	171(4)

simetri kodları: (i) x, y+1, z; (ii) 1-x, -y, 2-z; (iii) x-1, y, z; (iv) x+1, y, z; (v) 1-x, 1-y, 1-z; vi: 1-x, -y, 1-z

4.2.7. Yüzey alanı çalışmaları

{[Mn(μ₄-aip)(H₂O)](H₂O)₂}_n kompleksinin yüzey ve gözenek karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Yüzey alanı, gözenek boyut ve dağılımının belirlenmesi amacıyla azot adsorpsiyon verileri elde edilmiş ve komplekslerin adsorplanan miktar [V(cc/g)]-bağıl buhar basıncı (P/P₀) grafikleri çizilerek, adsorpsiyon izoterm eğrileri Şekil 4.68’de oluşturulmuştur.

Elde edilen izoterm eğrileri adsorpsiyon izoterm eğrilerinden Tip IV'e benzediğinden mezogözenekli yapıya uymaktadır. Adsorpsiyon-desorpsiyon izotermelerinde görülen histerisis, mezogözenekli katı oluşumunu desteklemektedir.



Şekil 4.68. $\{[Mn(\mu_4\text{-aip})(H_2O)](H_2O)_2\}_n$ kompleksinin adsorpsiyon izotermi

BET yüzey alanı $13.16 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak bulunmuştur. Komplekslerin yüzey alanları MOF ların yüzey alanı değerlerine göre oldukça düşüktür (Ren vd, 2014). Çözücü moleküllerinin komplekslerdeki boşluklara yerleşmiş olmasının yüzey alanlarının düşük olmasına neden olduğu düşünülmektedir.

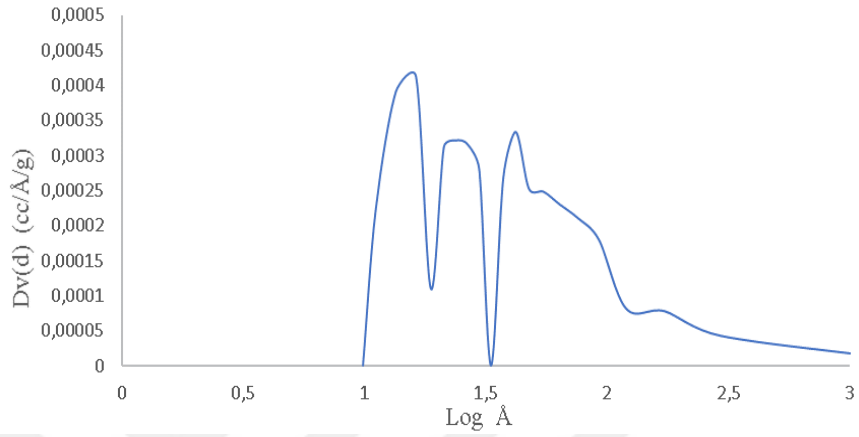
DR yöntemi ile mikro gözenek analizi

Komplekslerin N_2 izoterm verilerine DR yönteminin uygulanması ile elde edilmiş olan sonuçlara göre; mikro gözenek hacmi ($12.58 \text{ m}^2/\text{g}$), mikro yüzey alanı $4.48 \times 10^{-3} \text{ cc/g}$, mikro gözenek genişliği 29.91 Å tespit edilmiştir.

DFT ve HK yöntemleriyle gözenek analizi

Azot verileri için -196 °C 'de oluklu gözenek yapısı için geliştirilmiş NLDFT denge modeli uygulanarak elde edilen DFT sonuçlarına göre çizilmiş olan gözenek boyut dağılımı ve kümülatif gözenek hacmi grafikleri Şekil 4.69' da verilmiştir.

16 Å gözlenen keskin pik, bu gözenek boyutlarında gözenekliliğin olduğunu açık bir şekilde göstermektedir. Daha büyük gözenek boyutlarında da piklerin gözlenmesi, oluşan gözeneklerin sadece belirli bir bölgede ve aralıkta oluşmadığını daha geniş gözeneklere de sahip olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.69. $\{[\text{Mn}(\mu_4\text{-aip})(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})_2\}_n$ kompleksinin DFT yöntemine göre gözenek boyut dağılımı gelişimi

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Bu tez çalışması kapsamında 2-aminoterefitalik asit ve 5-aminoizofitalik asit içeren 10 adet karışık ligantlı kompleks sentezlendi. Bu komplekslerin bileşimleri elementel analiz yöntemiyle, manyetik özellikleri manyetik duyarlık çalışmalarıyla; spektroskopik özellikleri FT-IR ve UV-Vis teknikleriyle; yapıları X-ışınları tek kristal kırınım tekniği ile aydınlatıldı. Komplekslerin termik davranışları ise eşzamanlı TG, DTG ve DTA teknikleri ile incelendi. Yüzey alanı ve gözenek karakterizasyon çalışmaları ile komplekslerin yüzey alanları ve gözenek boyut dağılımları belirlendi.

Elementel analiz, X-ışınları ve termik analiz sonuçlarından hareketle $\{[Mn(\mu_4\text{-atp})(3\text{-pic})_2]0.5\text{atp}(\text{H}_2\text{O})\}_n$, Mn/atp/3-pic/H₂O oranı 1/1.5/2/1, $[Co(\mu_2\text{-atp})(3\text{-pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$, Co(II)/atp/3-pic/H₂O oranı 1/1/2/2, $[Ni(\text{Hatp})_2(3\text{-pic})_2].3\text{H}_2\text{O}$, Ni/atp/3-pic/H₂O oranı 1/2/2/3, $\{[Mn_2(\mu_4\text{-atp})_2(\text{py})_2(\text{H}_2\text{O})_2].\text{py}\}_n$ kompleksinde Mn(II)/atp/py/su oranı 1/1/1.5/1, $\{[Mn(\mu_4\text{-aip})(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})_2\}_n$ kompleksinde Mn(II)/aip/H₂O oranı 1/1/3, $[Co(\mu_2\text{-aip})(3\text{-pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ kompleksinde Co(II)/aip/3-pic/H₂O oranı 1/1/2/2, $[Cu(\mu_3\text{-aip})(3\text{-pic})_2]_n$ kompleksinde Cu(II)/aip/3-pic oranı 1/1/2, $[Co(\text{aip})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_2]$ ve $[Ni(\text{aip})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_2]$ komplekslerinde M(II)/aip/phen/H₂O oranı 1/1/1/2, $[Cu(\text{aip})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_3].2\text{H}_2\text{O}$ ise Cu(II)/aip/phen/su oranı 1:1:1:5 olduğu belirlenmiştir.

Manyetik duyarlık sonuçları komplekslerin paramanyetik olduğunu göstermiştir. Tüm komplekslerin hesaplanan manyetik moment değerleri ile deneysel değerler uyumludur.

UV-Vis spektrumlarında, Co, Ni, ve Cu içeren komplekslerde 200-300 nm aralığında ligantlara ait (atp, aip, 3-pic, py, phen) $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerinin pikleri ve görünür bölgede 350-800 nm aralığında metalden kaynaklanan düşük şiddetli d-d geçişlerine ait pikler görüldü. Mn kompleksleri ise spin ve orbital geçiş yasaklı olduğundan d-d geçişlerine ait pikler gözlenememiştir.

Sentezlenen komplekslerin IR spektrumları kaydedilerek, karakteristik grupların titreşim frekanslarının varlığı tespit edildi.

Komplekslerin yapıları ile IR spektrumlarındaki karakteristik NH₂, OH, asimetrik ve simetrik COO⁻ gerilme titreşim bandları arasındaki ilişkiler incelendi.

Yüksek $\Delta\nu$ değerleri tek dişli; düşük $\Delta\nu$ değerleri ise çift dişli veya şelat bağlanmayı göstermektedir. $\Delta\nu$ değerleri incelendiğinde, atp içeren yapılarda ligantın $\{[\text{Mn}(\mu_4\text{-atp})(3\text{-pic})_2]0.5\text{atp}(\text{H}_2\text{O})\}_n$, $[\text{Co}(\mu_2\text{-atp})(3\text{-pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$, $\{[\text{Mn}_2(\mu_4\text{-atp})_2(\text{py})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{py}\}_n$ kompleksinde köprü, $[\text{Ni}(\text{atp})_2(3\text{-pic})_2]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ kompleksinde ise şelat yaparak koordine olduğu düşünülmektedir. aip içeren yapılarda; $\{[\text{Mn}(\mu_4\text{-aip})(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})_2\}_n$, $[\text{Co}(\mu_2\text{-aip})(3\text{-pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$, $[\text{Cu}(\mu_3\text{-aip})(3\text{-pic})_2]_n$, $[\text{Co}(\text{aip})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_2]$ ve $[\text{Ni}(\text{aip})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_2]$ komplekslerinde ligant metal merkezleri arasında köprü davranışı gösterdiği öngörülmüştür.

Kompleksler	$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ (cm ⁻¹)	$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ (cm ⁻¹)	$\Delta\nu$ (cm ⁻¹)
$\{[\text{Mn}(\mu_4\text{-atp})(3\text{-pic})_2]0.5\text{atp}(\text{H}_2\text{O})\}_n$	1547	1367	181
$[\text{Co}(\mu_2\text{-atp})(3\text{-pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$	1548	1366	182
$[\text{Ni}(\text{Hatp})_2(3\text{-pic})_2]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	1546	1302	244
$\{[\text{Mn}_2(\mu_4\text{-atp})_2(\text{py})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{py}\}_n$	1560	1382	178
$\{[\text{Mn}(\mu_4\text{-aip})(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})_2\}_n$	1559	1381	178
$[\text{Co}(\mu_2\text{-aip})(3\text{-pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$	1543	1331	162
$[\text{Cu}(\mu_3\text{-aip})(3\text{-pic})_2]_n$	1552	1358	194
$[\text{Co}(\text{aip})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_2]$	1553	1395	158
$[\text{Ni}(\text{aip})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_2]$	1542	1390	152
$[\text{Cu}(\text{aip})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1568	1391	177

Komplekslerin FT-IR spektrumlarında asimetrik ve simetrik NH₂ ve OH gerilme bantları 3600-3300 cm⁻¹ aralığında görülmektedir. $[\text{Cu}(\mu_3\text{-aip})(3\text{-pic})_2]_n$ kompleksinde suya ait OH gerilme piki gözlenmemiştir.

Komplekslerin termik analiz eğrileri incelendiğinde; yapılarında akua ligantı ve kristal suyu içeren komplekslerde ilk aşamada dehidrasyonun gerçekleştiği, teorik ve deneysel kütle kayıplarının uyumlu olduğu belirlendi. Takip eden basamaklarda da sırası ile nötral ligantların (py, 3-pic, phen) uzaklaşması ve atp, aip ligantlarının bozunmasıyla karşılık gelen metal oksitlerin oluştuğu belirlenmiştir. Susuz $[\text{Cu}(\mu_3\text{-aip})(3\text{-pic})_2]_n$ kompleksi ise 162 °C ye kadar kararlı olup, 163 °C den itibaren eriyerek bozunmaya başlamaktadır.

Uygun tek kristali elde edilen 10 adet kompleksin yapısı X-ışınları tek kristal çalışmalarıyla tamamen aydınlatılmıştır.

atp-(3-pic) ve atp-py ligantları içeren yapılar incelendiğinde $\{[\text{Mn}(\mu_4\text{-atp})(3\text{-pic})_2]0.5\text{atp}(\text{H}_2\text{O})\}_n$, $\{[\text{Mn}_2(\text{atp})_2(\text{py})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{py}\}_n$ kompleksinin 2D; $[\text{Co}(\mu_2\text{-atp})(3\text{-pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ kompleksinin ise 1D koordinasyon polimeri olduğu belirlendi. $\{[\text{Mn}(\text{atp})(3\text{-pic})_2]0.5\text{atp}(\text{H}_2\text{O})\}_n$ ve $\{[\text{Mn}_2(\text{atp})_2(\text{py})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{py}\}_n$ komplekslerinde atp ligantı dikey ekseninde karboksilat oksijenleri ile dört ayrı Mn(II) iyonuna dört dişli olarak bağlanırken; yatay ekseninde ise iki ayrı Mn(II) iyonuna şelat yaparak 2D yapıyı oluşturmaktadır. $[\text{Co}(\mu_2\text{-atp})(3\text{-pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ kompleksinde ise atp iki ayrı karboksilat grubundaki oksijen atomları ile köprü yaparak 1D zincir yapıyı oluşturmaktadır. Diğer üç kompleksten farklı olarak, $[\text{Ni}(\text{Hatp})_2(3\text{-pic})_2]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ yapısında atp ligantı karboksilat oksijeni ve amin azotu ile metale bağlanarak şelat oluşturmaktadır.

$\{[\text{Mn}(\mu_4\text{-aip})(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})_2\}_n$ kompleksinde aip ligantı üç ayrı metal merkezine karboksilat gruplarından biri ile köprü, diğeri ile şelat yaparak koordine olmaktadır. Ayrıca amin azotu ile de dördüncü metal merkezine bağlanarak, 2D polimerik yapıyı oluşturmaktadır.

aip-3-pic ligantları içeren $[\text{Co}(\mu_2\text{-aip})(3\text{-pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ ve $[\text{Cu}(\text{aip})(3\text{-pic})_2]_n$ kompleksleri birbirinden farklı koordinasyon çevresine sahiptir. $[\text{Co}(\mu_2\text{-aip})(3\text{-pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ kompleksinde aip her iki karboksilat oksijeni ile iki ayrı metale köprü yaparak 1D zincir yapıyı oluşturmuştur. $[\text{Cu}(\mu_3\text{-aip})(3\text{-pic})_2]_n$ 'de ise diğer yapılardan farklı bağlanma modu tespit edilmiştir. Ligant bir karboksilat grubu oksijeni ile tek dişli, diğer karboksilat grubundaki oksijen atomları ile iki dişli olarak koordinasyon yaparak üç dişli köprü ligant olarak davranmıştır. Sentezlediğimiz diğer kompleksler oktahedral çevreye sahip iken, $[\text{Cu}(\mu_3\text{-aip})(3\text{-pic})_2]_n$ kare piramit geometridedir. Ayrıca literatür incelendiğinde Cu(II)-aip komplekslerinin oldukça az olduğu tespit edilmiştir (Erdogmus vd, 2020).

aip-phen ligantları içeren $[\text{Co}(\text{aip})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_2]$ ve $[\text{Ni}(\text{aip})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_2]$ komplekslerinde de ilginç bir durum göze çarpmaktadır. Literatürde $[\text{Co}(\text{aip})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ni}(\text{aip})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ komplekslerinin sadece amin azotundan metale koordine olduğu belirlenmiştir (Zhang vd, 2010; Huang vd, 2011). Kompleks $[\text{Co}(\text{aip})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_2]$ ve $[\text{Ni}(\text{aip})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_2]$ yapılarında ise

aip ligantı bir karboksilat oksijeni ve amin azotu ile metal merkezleri arasında köprü oluşturarak literatürden farklı bağlanma modu göstermiştir. $[\text{Cu}(\text{aip})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ yapısında aip amin azotu ile metale tek dişli bağlanmaktadır. Karboksilat grupları koordinasyona katılmamıştır. Cu-aip kompleksinin literatürde az rastlanması ve komplekste bulunan dörtlü su kümeleri oldukça ilgi çekicidir. Sentezlediğimiz tüm komplekslerin farklı bağlanma modları içermesi dikkate değerdir.

Yüzey alanı çalışmaları yapılan $\{[\text{Mn}(\mu_4\text{-atp})(3\text{-pic})_2]0.5\text{atp} \cdot (\text{H}_2\text{O})\}_n$, $[\text{Ni}(\text{Hatp})_2(3\text{-pic})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\{[\text{Mn}(\text{aip})(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})_2\}_n$ komplekslerinin adsorpsiyon izoterm grafikleri çizilerek izoterm sınıfları belirlenmiştir. Adsorpsiyon izoterm eğrileri Tip IV'e benzerlik gösterdiğinden mezogözenekli yapıda oldukları tespit edilmiştir.

Adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermlerinin farklı yollar izlemesiyle oluşan histerisis de bu durumu desteklemektedir. BET yüzey alanları $[\text{Mn}(\mu_4\text{-atp})(3\text{-pic})_2]0.5\text{atp} \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$ 13.75 m²/g; $[\text{Ni}(\text{Hatp})_2(3\text{-pic})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 2.3 m²/g; $\{[\text{Mn}(\mu_4\text{-aip})(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})_2\}_n$ 13.16 m²/g bulunmuştur. $\{[\text{Mn}(\mu_4\text{-atp})(3\text{-pic})_2]0.5\text{atp} \cdot (\text{H}_2\text{O})\}_n$ ve $\{[\text{Mn}(\mu_4\text{-aip})(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})_2\}_n$ komplekslerinin yüzey alanları $[\text{Ni}(\text{Hatp})_2(3\text{-pic})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ kompleksine göre 6 kat daha yüksek olması 2D koordinasyon polimeri olmalarıyla ilişkilendirilebilir. Ancak komplekslerin yüzey alanları literatürde yer alan MOF'ların yüzey alanı değerlerine göre oldukça düşüktür (Blanita vd, 2017). Komplekslerde çoğu zaman gözenekler çözücü molekülleri ile işgal edilebilir. Çözücü molekülleri uzaklaştırılırken, yapısal çöküş meydana gelebilir. Kafes yapısında gözenekliliği sağlamak mezo gözenekli yapılarda mikro gözeneklilere göre daha zordur. Ayrıca 3-pic molekülü komplekslerdeki boşluklara yerleşmiş olabilir. Bu gibi durumların yüzey alanının düşük olmasına sebep olabileceği düşünülmektedir.

Elde edilen koordinasyon polimerlerinin yüzey alanlarını arttırmak için farklı sentez yöntemleri denenebilir.

Gözenek büyüklüklerinin kontrolü için farklı büyüklüklere sahip nötral köprü ligantları kullanılarak yeni koordinasyon polimerleri sentezlenebilir. Gaz depolama özellikleri araştırılabilir.

Biyolojik açıdan oldukça önemli olan halkalı dikarboksilik asit ligantlar (atp, aip) ile sentezlenen komplekslerin biyolojik sistemlerde oynadığı rol, antiviral, anti bakteriyel davranışlarıyla elektrokimyasal özellikleri incelenebilir. Ayrıca son yıllarda yapılan çalışmalarda karboksilli asit ve 1,10-fenantrolin ligantlarıyla sentezlenen metal (kobalt, bakır, mangan ve gümüş) komplekslerinin diğer kullanılan ilaçlarla karşılaştırıldığında mantar hücreleri üzerine daha etkili olduğu belirlenmiştir. Burdan yola çıkarak fenantrolin içeren $[Co(aip)(phen)(H_2O)_2]$, $[Ni(aip)(phen)(H_2O)_2]$ ve $[Cu(aip)(phen)(H_2O)_3].2H_2O$ komplekslerinin mantar hücrelerine etkileri üzerine ortak çalışmalar fakültemiz biyoloji bölümü ile planlanmıştır.

Literatürde yeralan Cd kompleksinden (Zhang vd, 2019) yola çıkarak, serbest radikallere karşı savunma mekanizmasını oluşturan temel enzimlerden birisi SOD (süperoksit dismutaz) etkisi araştırılabilir. Bu amaçla bölümümüz biyokimya bilimsel ile ortak çalışmalarımız devam etmektedir.

KAYNAKLAR

- Addison, A.W., Rao, T. N., Reedijk, J., Van Rijn, J. and Verschoor, G. C., 1984. Synthesis, structure, and spectroscopic properties of copper (II) compounds containing nitrogen– sulphur donor ligands; the crystal and molecular structure of akua [1,7 bis(Nmethylbenzimidazol- 2'-yl)-2,6-dithiaheptane] copper (II) perchlorate. *Journal of the Chemical Society. Dalton Transactions*, 7, 1349-1356.
- Arıcı, M., 2018. Bir boyutlu (1D) 5-nitroisofthalat Cu(II) ve Cd(II)-koordinasyon polimerlerinin hidrotermal sentezi ve karakterizasyonu. *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 22 :3, 870-879.
- Ashalatha, A., Sudarsanakumar, M., Satheesh Chandran, P. and Dhanya, V., 2019. Synthesis and crystal structure of a new acetate bridged metal-organic framework constructed by Pr(III) with 5-aminoisophthalic acid-[Pr(CH₃COO)(AIP)(H₂O)₂]_n.nH₂O. *Indian Journal of Chemistry*, 58, 886-890.
- Banerjee S., Shanmugan S. and Murugavel R., 2007. Cobalt-5-aminoisophthalate: [Co(aip)(OH₂)₂]_n.nH₂O: a new one-dimensional rail-road polymer with occluded water molecules. *Structure Chemistry*, 18, 165–169.
- Biradha, K. and Fujita, M., 2002. A Springlike 3D-Coordination Network That Shrinks or Swells in a Crystal-to-Crystal Manner upon Guest Removal or Readsorption, *Angewandte Chemie International Edition*, 41:18, 3392-3395.
- Blanita, G., Streza, M., Lazar, M.D. and Lupu, D., 2017. Kinetics of hydrogen adsorption in MIL-101 single pellets. *International Journal Of Hydrogen Energy*, 42:5, 3064-3077.
- Cheetham, K. A., Rao, C. N. R. and Feller, K. R., 2006. Structural Diversity and Chemical Trends in Hybrid İnorganic-Organic Framework Materials. *Chemical Communications*, 46, 4780-4795.
- Dobson, A. J. and Gerkin, R. E., 1998. 5-aminoisophthalic Acid Hemihydrate. *Acta Crystallographica*, 54,1503-1505.
- Dolomanov, O. V., Bourhis, L. J., Gildea, R. J., Howard, J. A. K. and Puschmann, H. 2009. *Journal of Applied Crystallography*. 42, 339–341.
- Ekinci Kaya, E., 2014. Yeni Nesil MIL-101 Malzemesi Sentez ve Karakterizasyon Çalışmaları. *Gazi University Journal of Science*, 5:4, 179-185. doi: 10.29109/http-gujsc-gazi-edu-tr.306699.

- Erdogmus, G., Demircioglu, Z., Heren, Z., Topçu, Y., Büyükgüngör, O., 2020. Synthesis, characterization, crystal structure, Hirshfeld surface analysis and spectroscopic properties of bis(5-aminoisophthalato)bispicolinecopper (II). *Journal of Molecular Structure*, 1206, 127741, doi: 10.1016/j.molstruc.2020.
- Farrugia, L. J., 1999. WinGX suite for small-molecule single-crystal crystallography. *Journal of Applied Crystallography*, 32, 837-838. doi: 10.1107/S0021889899006020.
- Gromiuk, J., Mazur, L., Bartyzel A. and Rzaczyńska Z., 2012. Synthesis, Crystal Structure, Spectroscopic and Thermal Investigations of a Novel 2D Sodium(I) Coordination Polymer Based on 2-Aminoterephthalic Ligand. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*. 22, 1325–1331.
- Günay, H., Çolak, A., Yeşilel, O., Keskin, S. and Büyükgüngör, O., 2012. Different dimensionality in Mn(II), Co(II) and Ni(II) aminoisophthalate metal–organic compounds: Synthesis, characterization and gas adsorption properties. *Polyhedron*, 48, 199–211.
- He, C., Wang, W., and Wang, Y., 2014. Synthesis and Structures of Cobalt(II) and Manganese(II) Coordination Polymers With 2-Aminoterephthalic Acid and Various Dipyridyl-Type Coligands. *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*, 44, 492–497.
- Heren, Z. 1996. Katkılı Çimento Pastalarının Gözenek Dağılımı ve Dayanım İlişkisi. Doktora Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 98, Samsun.
- Hong, D-Y., Hwang Y.K., Serre, C., Fe'Ray, G. and Chang J-S., 2009. Porous Chromium Terephthalate MIL-101 with Coordinatively Unsaturated Sites: Surface Functionalization, Encapsulation, Sorption and Catalysis. *Advanced Functional Materials*, 19, 1537-1552.
- Huang Y., Yan B. and Shao M., 2008. Hydrothermal synthesis, structures and photoluminescent properties of two lanthanide 5-aminoisophthalate coordination polymers with layer structures. *Solid State Sciences*, 10, 90-98.
- Huang, H., Zhang, K. and Ng, S., 2011. (5-Aminoisophthalato- κ N)triakua(1,10-phenanthroline- κ^2 N,N')nickel(II)trihydrate. *Acta Crystallographica Section E*, 67, 444–445. doi:10.1107/S1600536811008919.
- Huang, Y., and Yan, B., 2008. A nickel 1-D zigzag chain coordination polymer of 2-pyrazinecarboxylic acid. *Journal of Coordination Chemistry*, 61:10, 1615–1621.
- Huang, Y., Yan, B. and Shao, M., 2008. Hydrothermal synthesis, structures and photoluminescent properties of two lanthanide 5-aminoisophthalate coordination polymers with layer structures. *Solid State Sciences*, 10, 90-98.

- Johnston L. L., Nettleman, J. H., Braverman, M. A., Sposato, L. K., Supkowski, R. M. and La Duca, R. L., 2010. Copper benzenedicarboxylate coordination polymers incorporating a long-spanning neutral co-ligand: Effect of anion inclusion and carboxylate pendant-arm length on topology and magnetism. *Polyhedron*, 29:1, 303-311. doi:10.1016/j.poly.2009.05.022.
- Kaizer, J., Csonka, R., Speier, G., Giorgi, M. and Reglier, M., 2005. Synthesis, structure and catalase-like activity of new dicopper(II) complexes with phenylglyoxylate and benzoate ligands. *Journal of Molecular Catalysis*, 236, 12-17.
- Karaman, İ. 2010. Soma linyitinin fiziksel aktivasyonu ve aktiflenmiş ürüne boyar madde adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 122, Ankara.
- Kitagawa, S. and Kondo, M., 1998. Functional Micropore Chemistry of Crystalline Metal Complex-Assembled Compounds. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 71:8, 1739-1753.
- Kitaura, R., Seki, K., Akiyama, G. and Kitagawa, S., 2003. Porous Coordination-Polymer Crystals with Gated Channels Specific for Supercritical Gases. *Angewandte Chemie International Edition*, 42:4, 428-431.
- Kongshaug, K. and Fjellvag, H., 2007. Syntheses, structures and magnetic properties of Mn(II) containing 3D polymeric networks. *Polyhedron*, 26, 5113–5119.
- Kuai, H. and Cheng, X., 2011. Poly [(13-5-aminoisophthalato- $\kappa^3\text{O}^1:\text{O}^3:\text{N}$)(1H-imidazole- $\kappa^3\text{N}^3$)zinc] 0.25-hydrate]. *Acta Crystallographica*. 67, 1835.
- Kuang R. Y., Zhou X. C., Liu L. J., Lin J.Y., 2010. A New 1D Coordination Polymer Constructed by CaCl_2 with 5-Aminoisophthalic Acid and 1,10-Phenanthroline Ligands Using the Water Bath Method. *Russian Journal of Coordination Chemistry*, 36, 918–922.
- Lei, X., Zhou, F., Wang, M., Zhang, H. and Yue, C., 2013. Synthesis, crystal structure and characterization of new tetranuclear Ag(I) complex with 5-aminoisophthalate. *Inorganic chemistry communications*, 27, 171-174.
- Liang, P., Liu, H., Yeh, C., Lin, C. and Zima, V., 2011. Supramolecular Assembly of Calcium Metal-Organic Frameworks with Structural Transformations. *Crystal Growth & Design*, 11:3, 699-708.
- Liao Q.X., Li Z., J., Zhang J., Kang Y., Dai Y., M. and Yao Y., G., 2004. Poly[copper(II)-di-1-5-amino-isophthalato(1-)- $\kappa^4\text{N}:\text{O}$] mono-hydrate]. *Acta Crystallographica*, 60, 509-511.

- Liu, C., Sun, C., Jin, L. and Lu, S., 2004. Supramolecular architecture of new lanthanide coordination polymers of 2-aminoterephthalic acid and 1,10-phenanthroline. *New Journal Chemistry*, 28, 1019-1026. doi: 10.1039/b402803a.
- Liu, C., Zheng, X., Yang, Y. and Jin, L., 2005. Template-assisted assembly of porous lanthanide coordination polymers with 2-aminoterephthalic acid. *Inorganic Chemistry Communications*, 8, 1045–1048.
- Liu, Y., Zhang, J., Xu, F., Zhang, T., You, W., Zhao, Y., Zeng, J., Zong, C. and Yang, D., 2004. Lithium-Based 3D Coordination Polymer with Hydrophilic Structure for Sensing of Solvent Molecules. *Crystal Growth&Design*, 8:9, 3127-3129.
- Liu1, Q., and Liu2, W., 2016. A New Mn(II) Coordination Polymer Based on Mixed 2-Aminoterephthalic Acid and 2,6-Bis(1-imidazolyl)pyridine Ligands: Synthesis, Structure, and Luminescent Property. Synthesis and Reactivity in Inorganic. *Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*, 46, 1861–1864.
- Marsh, H., 1987. Adsorption Methods to Study Microporosity in Coals and Carbons-A Critique. *Carbon*, 25:1, 49-58.
- Nakamoto, K., 1968. Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds, Wiley, 424, New York.
- Ölmez, H. ve Yılmaz, V.T., 2004. Anorganik Kimya. Otak Form-Ofset Basım San. Ve Tic. A.Ş., 413, Samsun.
- Preiss, T., Zimpel, A., Wuttke, S. and Radler, J.O., 2017. Kinetic Analysis of the Uptake and Release of Fluorescein by Metal-Organic Framework. *Nanoparticles Materials*, 10:2, 216.
- Qiu-Xia and Yuan-Gen, 2016. Hydrothermal Synthesis and Structure of $[\text{Mn}(\text{C}_8\text{H}_5\text{NO}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}]_n\cdot 2n\text{H}_2\text{O}$. *Chinese Journal Structure Chemistry*, 4, 465-468.
- Ren, J., Segakwenga, T., Langmia, H., Musyokaa,N., Northa , B., Mathe , M., Dmitri Bessarabov, D., 2014. Microwave-assisted modulated synthesis of zirconium-based metal–organic framework (Zr-MOF) for hydrogen storage applications. *International Journal of Materials Research*, 105:5, 516-519. doi: 10.3139/146.111047.
- Rosa, I., Santos, A., Giusto, L., Pinheiro, C., Doriguetto, A., 2017. Structural Invariance of a Zn(II) coordination polymer with 5-aminoisophthalic acid under different synthetic conditions. *Journal of the Brazillian Chemical Society*. 28:11, 2073-2083.
- Rouquerol, J., 1994. Recommendations for the Characterization of Porous Solids. *Pure & Applied Chemistry*, 66, 1739-1758.

- Rowsell, J. L. C. and Yaghi, O. M., 2004. Metal–organic frameworks: a new class of porous materials. *Microporous and Mesoporous Materials*, 73, 3–14. doi:10.1016/j.micromeso.2004.03.034.
- Rowsell, J. L. C. and Yaghi, O. M., 2006. Effects of Functionalization, Catenation and Variation Of The Metal Oxide and Organic Linking Units On The Low-Pressure Hydrogen Adsorption Properties Of Metal-Organic Frameworks. *Journal American Chemical. Society*, 128, 1304-1315.
- Ruthven, D. M., 1984. Principles Of Adsorption & Adsorption Processes, *John Wiley & Sons*, 433, USA. doi: 10.1002/aic.690310335.
- Ruyi Y., Nengwu Z., Haitao X. and Zhengquan L., 2003. Study of Hydrothermal Synthesis and the Single-crystal Structure of the Coordination Polymer of Pr(II) and 5-aminoisophthalic acid. *Journal of Molecular Structure*, 655, 339–342.
- Rzaczynska, Z., Wozniak, M., Wolodkiewicz, W., Ostasz, A. and Pikus, S., 2007. Thermal Properties of Lanthanide(III) Complexes with 5-amino-1,3-benzenedicarboxylic acid. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 88:3, 871–876.
- Saha, S., Choudhury, C., Gomez-García, C., Garribba, E., Bauzá, A., Frontera, A., Pilet, G. and Mitra, S., 2017. Magneto-structural and theoretical study of the weak interactions in a Mn(II) complex with a very unusual N,O-chelating coordination mode of 2-aminoterephthalate. *Inorganica Chimica Acta*, 461, 183–191.
- Saja, D., Joe, I. and Jayakumar V.S. 2006. Vibrational Spectra and Density functional calculation of Organic Nonlinear Optic Crystal p-Amino Acetanilide. *Journal of Physics, Conference Series*, 28, 123-126. doi:1088/1742-6596-/28/1/026.
- Sánchez-Serratos, M., Álvarez, J., R., González-Zamora, E. and Ibarra, I., 2016. Porous Coordination Polymers (PCPs): New Platforms for Gas Storage. *Journal Mexican Chemical Society*, 60:2, 43-57.
- Sarıkaya, Y., 1981. Heterojen katalizörlerde yüzey alanı tayini ve porozimetri. Sarıkaya, Y. 1981. *Doğa bilim dergisi, temel bilim*, 5, 203-212.
- Şenel, E., 2004. Etanolamin İçeren Bakır-okzalato ve Bakır-malonato Komplekslerinin Sentezi, Spektroskopik, Termik ve Yapısal Özellikleri, Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 91, Samsun.
- Sheldrick, G. M. 2008. A short history of SHELX. *Acta Crystallographica Section, A64*, 112-122. doi: 10.1107/S0108767307043930.
- Shriver, D.F., Atkins, P. W., 1999. Anorganik Kimya, Üçüncü baskı, Ankara Bilim Yayıncılık, 390, Ankara.

- Sienkiewicz-Gromiuk, J., Mazur, L., Bartyzel, A., Rzaczyńska, Z., 2012. Synthesis, Crystal Structure, Spectroscopic and Thermal Investigations of a Novel 2D Sodium(I) Coordination Polymer Based on 2-Aminoterephthalic Ligand. *Journal of Inorganic Organometal Polymer*, 22, 1325–1331.
- Sing, K.S., W., Everett, D.H., Haul, R. A., Moscou, L., Pierotti, R. A., Rouqueroel, J. and Siemieniowska, T., 1985. International union of pure and applied chemistry. *Pure Applied Chemistry*, 57:4, 603-619.
- Spek, A. L., 2009. Structure validation in chemical crystallography, *Acta Crystallographica*, 65, 148-155. doi:10.1107/S090744490804362X.
- Stoe & Cie, 2002. X-Area (Version 1.18) and X-RED32 (Version 1.04). Stoe & Cie, Darmstadt, Germany.
- Takamizawa, S., Nakata, E., Yokoyama, H., Mochizuki, K. and Mori, W., 2003. Carbon Dioxide Inclusion Phases of a Transformable 1D Coordination Polymer Host $[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CPh})_4(\text{pyz})]$. *Angewandte Chemical International Edition*, 42, 4331–4334. doi: 10.1002/anie.200351368.
- Tanga, E., Dai, Y., Zhang, J., Yao, Y., Zhang, J. and Huang, X., 2006. Two Cobalt(II) 5- Aminoisophthalate Complexes and Their Stable Supramolecular Microporous Frameworks. *Inorganic Chemistry*, 45, 6276-6281.
- Tao J., Yin X., Jiang Y. B., Huang R. B. and Zheng L.S., 2003. A three-dimensional (3,4)-connected network of 658 topology containing hexagonal channels constructed from cadmium(II) and 5-aminoisophthalate. *Inorganic Chemistry Communications*, 6, 1171–1174.
- Thirumurugan, A. and Natarajan, S., 2004. Yttrium coordination polymers with layered structures. *Solid State Sciences*, 6, 599-604.
- Tosun, N., 2005. Mezogözenekli Katıların Adsorplama Özelliklerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi-Fen Bilimleri Enstitüsü, 75, Ankara.
- Webb, P.A. and Orr, C., 1997. Analytical Methods in Fine Particle Technology, Micromeritics Instruments Corporation., 301, USA.
- Wu, C., Lu, C., Yang, W., Zhuang, H. and Huang J., 2002. Hydrothermal Synthesis, Structures, and Magnetic Properties of Three Novel 5- Aminoisophthalic Acid Ligand Bridged Transition Metal Cation Polymers. *Inorganic. Chemistry*, 41, 3302-3307.
- Wu, C.-Y. and Lin, Y., 2010. catena-Poly[[diakuaniummagnesium(II)]-bis(μ -5-ammonioisophthalato- $\kappa^2\text{O}^1:\text{O}^3$)]. *Acta Crystallographica*, 66, 1437, doi:10.1107/S1600536810040250.

- Xiao H.P., Li X.H., Morsali A., Wang J.G. and Zhang, W. B., 2007. Copper(II) and Manganese(II) Coordination Polymers of 5-Aminobenzene-1,3-dicarboxylic Acid (abdc) Ligand, Structural Studies of $[\text{Cu}(\mu_4\text{-abdc})(\text{DMF})]_n$ and $\{[\text{Mn}(\mu_4\text{-abdc})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$. *Anorganic Allg. Chemistry.*, 633, 1107-1111.
- Yan, L., Huang, D and Liu, C., 2009. Poly[1-5-ammonioisophthalato-akua-loxalato-dysprosium(III)]. *Acta Crystallographica*, 65, 750.
- Yan, Z., F. Li, F., Zeng, H., Luo, S., and Li, T., 2010. A New Coordination Mode of 5-Aminoisophthalate in Lead Coordination Polymers: Synthesis, Structure, and Photoluminescence Properties. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 7:4, 978-985.
- Yeşilel O. Z., İçbudak H., Ölmez H. ve Naumov P., 2003. Spectroscopic and thermal studies of *bis*(N,N-dimethylethylenediamine) and *bis*(N,Ndimethylethylenediamine)saccharinato complexes of Co (II), Ni (II) and Cu (II). *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal.-Organic Chemistry*, 33, 77-90.
- Zeng, R., Fang, Z., Sun, F., Jiang, L. and Tang, Y., 2007. Bis(μ -3-amino-5-carboxybenzoato- $\kappa^2\text{O}:\text{O}'$)bis[(5-aminoisophthalato)-triakuasodium(I)]. *Acta Crystallographica*, 63, 1813–1814.
- Zhang, K., Diaoa, G. and Ngb, S., 2010. (5-Aminoisophthalato- κN)triakua(1,10-phenanthroline- $\kappa^2\text{N},\text{N}'$)cobalt(II) trihydrate. *Acta Crystallographica*, 66, 1421.
- Zhang, K., Qiao, N., Gao, H., Zhou, F., Zhang, M., 2007. Self assembly of two novel three-dimensional supramolecular networks with blue photoluminescence. *Polyhedron*, 26, 2461–2469.
- Zhang, K., Zhang, Y., Wang, Y., Xing, Y. and Sun, L., 2019. Synthesis, crystal structure and efficient SOD activity of transition compounds constructed with 5-aminoisophthalic acid ligand. *Polyhedron*, 160, 247–254.
- Zhou, Y., Yue, C., Yuan, D., Chen, L., Chen, J., Lan, A., Jiang, F. and Hong, M., 2006. Nickel-organic Coordination Layers with Different Directional Cavities. *Journal of Inorganic Chemistry*, 4852-4856. doi: 10.1002/ejic.200600536.

ÖZGEÇMİŞ

Adı ve Soyadı :Gölnur ERDOĞMUŞ
Doğum Yeri :Samsun
Doğum Tarihi :1981
Yabancı Dili :İngilizce

Eğitim Durumu

Lise Tölay Başaran Anadolu Lisesi (2002)
Lisans Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen-Edebiyat Faköltesi
Kimya Bölümü (2003)
Lisans Ondokuz Mayıs Üniversitesi Mühendislik Faköltesi
Kimya Mühendisliği (2020)
Yüksek Lisans Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Eğitimi (tezsiz) (Eylöl 2003- Ağustos 2005)
Yüksek Lisans Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim dalı (Eylöl 2005- Ağustos 2008)

Çalıştığı Kurumlar

Araştırma Görevlisi Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Edebiyat
Faköltesi (2007- 2013)
Kimyager Gıda Kontrol Laboratuvar Müdürlüğü Samsun
(2013-)

Yayınlar

Erdogmus, G., Demircioglu, Z., Heren, Z.,Topçu, Y., Büyökgöngör, O., 2020.
Synthesis, characterization, crystal structure, Hirshfeld surface analysis and
spectroscopic properties of bis(5-aminoisophthalato)bispicolinecopper (II). *Journal
of Molecular Structure*, 1206, doi: 10.1016/j.molstruc.2020.127741.

Bildiriler

Erdogmus, G., Andaç, Ö., 2009. Tetra- μ -akrilato(O, O')-bis(4-vinilpiridin)bakır(II) kompleksinin sentezi ve yapısının aydınlatılması. II. Ulusal Anorganik Kimya Kongresi, 16-19 Mayıs 2009, Elazığ.

Erdogmus, G., Andaç, Ö., 2009. Tetra- μ -akrilato(O, O')-dipiridinbakır(II) kompleksinin sentezi ve yapısının aydınlatılması. 23. Ulusal Kimya Kongresi, 16-20 Haziran, Sivas

Erdogmus, G., Heren, Z., 2011. [Triaquafenantrolin(5-aminoisofthalato-k-N)bakır(II)] 2-hidrat kompleksinin sentezi ve yapısının aydınlatılması. III.Ulusal Anorganik Kimya Kongresi, 16-22 Mayıs, Çanakkale.

Talan, A., Özdemir, A., Erdogmus, G., Topcu, Y., İçbudak, H., Heren, Z., 2018. Synthesis Crystal structure Thermal and Spectroscopic properties of new Mn(II) Complex of 5-aminoisophthalic acid with 4-picoline. International Eurasian Conference on Biological and Chemical Sciences, 26-27 Nisan, Ankara.