

T.C.
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



BAZI DİKARBOKSİLİK ASİT KOMPLEKSLERİNİN GEOMETRİK,
SPEKTROSKOPİK VE ELEKTRONİK YAPILARININ DENEYSEL VE
TEORİK OLARAK İNCELENMESİ

SEVGİ KANSIZ

DOKTORA TEZİ

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

DOKTORA TEZİ

**BAZI DİKARBOKSİLİK ASİT KOMPLEKSLERİNİN GEOMETRİK,
SPEKTROSKOPİK VE ELEKTRONİK YAPILARININ DENEYSEL VE
TEORİK OLARAK İNCELENMESİ**

SEVGİ KANSIZ

FİZİK ANABİLİM DALI

SAMSUN

2019

Her hakkı saklıdır.

TEZ ONAYI

Sevgi KANSIZ tarafından hazırlanan “Bazı Dikarboksilik Asit Komplekslerinin Geometrik, Spektroskopik ve Elektronik Yapılarının Deneysel ve Teorik Olarak İncelenmesi” adlı tez çalışması 29/01/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı’nda **Doktora Tezi** olarak kabul edilmiştir.

Danışman Doç. Dr. Necmi Dege
Fizik Anabilim Dalı

Jüri Üyeleri

Başkan Prof. Dr. Yusuf ATALAY
Sakarya Üniversitesi
Fizik Anabilim Dalı

Üye Prof. Dr. Ender BİÇER
Ondokuz Mayıs Üniversitesi
Kimya Anabilim Dalı

Üye Prof. Dr. Cem Cüneyt ERSANLI
Sinop Üniversitesi
Fizik Anabilim Dalı

Üye Dr. Öğr. Üyesi Şehriman ATALAY
Ondokuz Mayıs Üniversitesi
Fizik Anabilim Dalı

Yukarıdaki sonucu onaylarım. 29/01/2019

.....

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.

29/01/2019

.....

Sevgi KANSIZ

ÖZET

Doktora Tezi

BAZI DİKARBOKSİLİK ASİT KOMPLEKSLERİNİN GEOMETRİK, SPEKTROSKOPİK VE ELEKTRONİK YAPILARININ DENEYSEL VE TEORİK OLARAK İNCELENMESİ

Sevgi Kansız

Ondokuz Mayıs Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Necmi Dege

Bu tez çalışmasında, süksinik asit ve fümariik asit içeren sekiz tane geçiş metal kompleksleri $\{[Co(sük)_2(nia)_2(H_2O)_2] \cdot H_2O\}_n$, $[Co(füm)(nia)_2(H_2O)_2]_n$, $[Ni(füm)(nia)_2(H_2O)_2]_n$, $[Ni(sük)(tetrakis) \cdot 4(H_2O)]$, $\{[Ni_2(sük)(inia)_2(H_2O)_4] \cdot 2(H_2O)\}_n$, $[Ni(füm)(inia)_2(H_2O)_4]$, $[Co(sük)(inia)_2(H_2O)_4]$ ve $[Co(füm)(inia)_2(H_2O)_4]$ sentezlenmiştir. Bu komplekslerin moleküler ve geometrik yapıları tek kristal X-ışını kırınımı yöntemi ve spektroskopik yöntemlerden ise FT-IR spektroskopisi ile aydınlatılmaya çalışılmıştır. Moleküller arası etkileşim hakkında ilave bir bilgi almamızı sağlayan üç boyutlu Hirshfeld yüzeyi ve 2 boyutlu gösterimi (parmak izi çizimi) *CrystalExplorer3.1* programı kullanılarak oluşturulmuştur. Sıcaklığa bağlı kütle kaybını belirlemek için termik analiz eğrileri elde edilmiştir. Ayrıca $\{[Co(sük)_2(nia)_2(H_2O)_2] \cdot H_2O\}_n$, $[Co(füm)(nia)_2(H_2O)_2]_n$, $[Ni(füm)(nia)_2(H_2O)_2]$ ve $[Ni(sük)(tetrakis) \cdot 4(H_2O)]$ kompleksleri için deneysel olarak elde edilen sonuçları desteklemek ve karşılaştırma yapmak amacıyla Yoğunluk Fonksiyoneli Kuramı kullanılarak komplekslerin moleküler geometrileri ve IR spektrumları teorik olarak belirlenmiştir. Titreşim frekansları deneysel ve kuramsal yöntemler sonucu elde edilen sonuçlara göre karşılaştırılmıştır. Moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) hesabı ve Mulliken populasyon analizi ile yapıların kimyasal aktif bölgeleri ve yük dağılımları analiz edilmiştir. Bunlara ek olarak, sınır orbitalleri (öncü moleküler orbitaller) olan, elektronlar tarafından işgal edilmiş en yüksek enerjili dolu moleküler orbital (HOMO) ve elektronlar tarafından işgal edilmemiş en düşük enerjili boş moleküler orbital (LUMO) enerjileri hesaplanmış ve bu orbitallerin iyonlaşma potansiyeli, elektron ilgisi, yumuşaklık ve sertlik bilgisi incelenmiştir.

Ocak 2019, 155 sayfa

Anahtar Kelimeler: Süksinik asit, Fümariik asit, X-ışını kırınımı yöntemi, Yoğunluk fonksiyoneli kuramı, FT-IR, Termik analiz, Hirshfeld yüzeyi

ABSTRACT

Doctoral Dissertation

EXPERIMENTAL AND THEORETICAL INVESTIGATION OF THE GEOMETRIC, SPECTROSCOPIC AND ELECTRONIC STRUCTURES OF SOME DICARBOXYLIC ACID COMPLEXES

Sevgi Kansız

Ondokuz Mayıs University
Graduate School of Science
Department of Physics

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Necmi Dege

In this thesis, eight transition metal complexes containing succinic acid and fumaric acid, $\{[\text{Co}(\text{succ})_2(\text{nia})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$, $[\text{Co}(\text{fum})(\text{nia})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$, $[\text{Ni}(\text{fum})(\text{nia})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$, $[\text{Ni}(\text{succ})(\text{tetrakis}) \cdot 4(\text{H}_2\text{O})]$, $\{[\text{Ni}_2(\text{succ})(\text{inia})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2(\text{H}_2\text{O})\}_n$, $[\text{Ni}(\text{fum})(\text{inia})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$, $[\text{Co}(\text{succ})(\text{inia})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ and $[\text{Co}(\text{fum})(\text{inia})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ were synthesized. The molecular and geometrical structures of these complexes were investigated by single crystal X-ray diffraction method and spectroscopic methods as FT-IR spectroscopy. The three-dimensional Hirshfeld surfaces and their 2D representations (fingerprint drawing), which allow us to obtain additional information on intermolecular interactions, were created using the *CrystalExplorer3.1* program. Thermal analysis curves were obtained to determine the temperature-dependent mass loss. Also, for $\{[\text{Co}(\text{succ})_2(\text{nia})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$, $[\text{Co}(\text{fum})(\text{nia})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$, $[\text{Ni}(\text{fum})(\text{nia})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ and $[\text{Ni}(\text{succ})(\text{tetrakis}) \cdot 4(\text{H}_2\text{O})]$ complexes, molecular geometries and IR spectra of complexes were determined theoretically by using Density Functional Theory to support and compare experimentally obtained results. Vibration frequencies were compared according to the results obtained from experimental and theoretical methods. The chemical active regions and charge distribution of structures were investigated with molecular electrostatic potential (MEP) calculations and Mulliken population analyses. In addition, the energies of the highest occupied molecular orbital (HOMO) and the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) energies which are boundary orbitals (precursor molecular orbitals) were calculated and the ionization potential, electron affinity, softness and hardness were examined.

January 2019, 155 pages

Key Words: Succinic acid, Fumaric acid, X-ray diffraction method, Density functional theory, FT-IR spectroscopy, Thermal analysis, Hirshfeld surface

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Doktora çalışmalarım boyunca her türlü yardım ve desteğini esirgemeyen, her konuda bilgi ve tecrübesinden yararlandığım çok değerli danışman hocam Sayın Doç. Dr. Necmi Dege'ye en içten duygularıyla teşekkür ediyorum.

Çalışmalarım boyunca her türlü desteğini gördüğüm değerli hocam Dr. Öğr. Üyesi Şehriman Atalay'a çok teşekkür ederim.

Doktora tezi hazırlama sürecinde, bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım Prof. Dr. Ender Biçer hocama çok teşekkür ederim.

Kristallerin FT-IR spektrumlarının ve termik analiz eğrilerinin elde edilmesinde büyük emeği geçen Sayın Doç. Dr. Yıldırım Topcu hocama yardımlarından dolayı çok teşekkür ediyorum.

Doktora eğitimim boyunca benden desteklerini esirgemeyen çalışma arkadaşlarım Arş. Gör. Dr. Zeynep Demircioğlu, Dr. Işın Kılıç Çıkla ve Öğr. Gör. Hakan Bülbül'e de ayrıca teşekkür ederim.

Maddi ve manevi karşılıksız destekleriyle bugünlere gelmemde en büyük pay sahibi olan sevgili aileme,

Desteğini hiçbir zaman esirgemeyen, sevgili eşim Kenan Kansız'a ve biricik kızım Nisanur'uma,

Sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ocak 2019, Samsun

Sevgi Kansız

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	iv
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xi
1. GİRİŞ	1
1.1. Karboksilik Asitler	4
1.2. Dikarboksilik Asitler	5
1.2.1. Fumarik asit.....	6
1.2.2. Süksinik asit	6
1.3. Literatürdeki Bazı Karışık Liganlı Süksinik Asit Kompleksleri.....	7
1.4. Literatürdeki Bazı Karışık Liganlı Fumarik Asit Kompleksleri	10
2. GENEL BİLGİLER	14
2.1. X-Işınları	14
2.2. X-Işını Oluşumu.....	14
2.3. Sürekli X-Işınları.....	15
2.4. Karakteristik X-Işınları	16
2.5. X-Işınlarının Madde ile Etkileşmesi ve Kırınım.....	17
2.6. Hidrojen Bağları.....	20
2.6.1. D—H···A tipi hidrojen bağları	20
2.6.2. D—H··· π tipi hidrojen bağları.....	21
2.6.3. π ··· π tipi etkileşmeler	21
2.7. Kuramsal Yöntemler	21
2.7.1 Moleküler mekanik yöntemler	22
2.7.2 Elektronik yapı yöntemleri.....	22
2.8. Enerjiden Hesaplanan Özellikler.....	23
2.8.1 Geometrik optimizasyon	23
2.8.2 Dipol moment	23
2.8.3 Moleküler elektrostatik potansiyel.....	24
2.9. Hirshfeld Yüzey Analizi	24
2.10. Termik Analiz	26
3. MATERYAL VE YÖNTEM.	28
3.1. Kristallerin Sentezinde Kullanılan Kimyasallar.....	28
3.2. Kristallerin X-Işını Kırınımının Elde Edilmesi.....	29
3.1.1. (C ₁₆ H ₂₂ NiN ₄ O ₉) _n kristalinin elde edilişi.....	29
3.1.2. (C ₁₆ H ₂₂ NiN ₄ O ₉) _n kristalinin X-ışını kırınımı bulguları.....	29
3.1.3. (C ₁₆ H ₂₂ NiN ₄ O ₉) _n kristalinin yoğunluk fonksiyoneli kuramı ile incelenmesi.....	34
3.1.4. (C ₁₆ H ₂₂ NiN ₄ O ₉) _n kristalinin IR spektroskopisinin incelenmesi.....	39
3.1.5. (C ₁₆ H ₂₂ NiN ₄ O ₉) _n kristalinin termik analizi	41
3.1.6. (C ₁₆ H ₂₂ NiN ₄ O ₉) _n kristalinin Hirshfeld yüzey alanının incelenmesi.....	43
3.2.1. (C ₁₆ H ₁₈ CoN ₄ O ₈) _n kristalinin elde edilişi	46
3.2.2. (C ₁₆ H ₁₈ CoN ₄ O ₈) _n kristalinin X-ışını kırınımı bulguları	46

3.2.3. $(C_{16}H_{18}CoN_4O_8)_n$ yoğunluk fonksiyoneli kuramı ile incelenmesi	51
3.2.4. $(C_{16}H_{18}CoN_4O_8)_n$ kristalinin IR spektroskopisinin incelenmesi	55
3.2.5. $(C_{16}H_{18}CoN_4O_8)_n$ kristalinin termik analizi	57
3.2.6. $(C_{16}H_{18}CoN_4O_8)_n$ kristalinin Hirshfeld yüzey alanının incelenmesi.....	59
3.3.1. $(C_{16}H_{18}NiN_4O_8)_n$ kristalinin elde edilişi.....	63
3.3.2. $(C_{16}H_{18}NiN_4O_8)_n$ kristalinin X-ışını kırınımı bulguları.....	63
3.3.3. $(C_{16}H_{18}NiN_4O_8)_n$ kristalinin yoğunluk fonksiyoneli kuramı ile incelenmesi.....	67
3.3.4. $(C_{16}H_{18}NiN_4O_8)_n$ kristalinin IR spektroskopisinin incelenmesi.....	71
3.3.5. $(C_{16}H_{18}NiN_4O_8)_n$ kristalinin termik analizi	74
3.3.6. $(C_{16}H_{18}NiN_4O_8)_n$ kristalinin Hirshfeld yüzey alanının incelenmesi.....	75
3.4.1. $(C_{14}H_{28}NiN_2O_8) \cdot 4(H_2O)$ kristalinin elde edilişi	79
3.4.2. $(C_{14}H_{28}NiN_2O_8) \cdot 4(H_2O)$ kristalinin X-ışını kırınımı bulguları	79
3.4.3. $(C_{14}H_{28}NiN_2O_8) \cdot 4(H_2O)$ kristalinin yoğunluk fonksiyoneli kuramı ile incelenmesi.....	84
3.4.4. $(C_{14}H_{28}NiN_2O_8) \cdot 4(H_2O)$ kristalinin IR spektroskopisinin incelenmesi	89
3.4.5. $(C_{14}H_{28}NiN_2O_8) \cdot 4(H_2O)$ kristalinin termik analizi	92
3.4.6. $(C_{14}H_{28}NiN_2O_8) \cdot 4(H_2O)$ kristalinin Hirshfeld yüzey alanının incelenmesi	93
3.5.1. $(C_{16}H_{22}N_4NiO_{10})_n$ kristalinin elde edilişi	96
3.5.2. $(C_{16}H_{22}N_4NiO_{10})_n$ kristalinin X-ışını kırınımı bulguları	96
3.5.3. $(C_{16}H_{22}N_4NiO_{10})_n$ kristalinin IR spektroskopisinin incelenmesi.....	102
3.5.4. $(C_{16}H_{22}N_4NiO_{10})_n$ kristalinin termik analizi.....	104
3.5.5. $(C_{16}H_{22}N_4NiO_{10})_n$ kristalinin Hirshfeld yüzey alanının incelenmesi	105
3.6.1. $[Ni(C_6H_6N_2O)_2(H_2O)_4](C_4H_2O_4)$ kristalinin elde edilişi.....	108
3.6.2. $[Ni(C_6H_6N_2O)_2(H_2O)_4](C_4H_2O_4)$ kristalinin X-ışını kırınımı bulguları	109
3.6.3. $[Ni(C_6H_6N_2O)_2(H_2O)_4](C_4H_2O_4)$ kristalinin IR spektroskopisinin incelenmesi.....	113
3.6.4. $[Ni(C_6H_6N_2O)_2(H_2O)_4](C_4H_2O_4)$ kristalinin termik analizi	115
3.6.5. $[Ni(C_6H_6N_2O)_2(H_2O)_4](C_4H_2O_4)$ kristalinin Hirshfeld yüzey alanının incelenmesi.....	116
3.7.1. $[Co(C_6H_6N_2O)_2(H_2O)_4](C_4H_4O_4)$ kristalinin elde edilişi	120
3.7.2. $[Co(C_6H_6N_2O)_2(H_2O)_4](C_4H_4O_4)$ kristalinin X-ışını kırınımı bulguları ...	120
3.7.3. $[Co(C_6H_6N_2O)_2(H_2O)_4](C_4H_4O_4)$ kristalinin IR spektroskopisinin incelenmesi.....	125
3.7.4. $[Co(C_6H_6N_2O)_2(H_2O)_4](C_4H_4O_4)$ kristalinin termik analizi	127
3.7.5. $[Co(C_6H_6N_2O)_2(H_2O)_4](C_4H_4O_4)$ kristalinin Hirshfeld yüzey alanının incelenmesi.....	128
3.8.1. $[Co(C_6H_6N_2O)_2(H_2O)_4](C_4H_2O_4)$ kristalinin elde edilişi	131
3.8.2. $[Co(C_6H_6N_2O)_2(H_2O)_4](C_4H_2O_4)$ kristalinin X-ışını kırınımı bulguları ...	131
3.8.3. $[Co(C_6H_6N_2O)_2(H_2O)_4](C_4H_2O_4)$ kristalinin IR spektroskopisinin incelenmesi.....	137
3.8.4. $[Co(C_6H_6N_2O)_2(H_2O)_4](C_4H_2O_4)$ kristalinin termik analizi	139
3.8.5. $[Co(C_6H_6N_2O)_2(H_2O)_4](C_4H_2O_4)$ kristalinin Hirshfeld yüzey alanının incelenmesi.....	140
4. SONUÇ VE ÖNERİLER	145
KAYNAKLAR	149
ÖZGEÇMİŞ	

SİMGELER VE KISALTMALAR

SİMGELER

a, b, c, α , β , γ	: Birim hücre parametreleri
h, k, l	: Miller indisleri
Å	: Angström
°	: Derece
Mo K α	: Molibden K-alfa ($\lambda=0.71073$ Å)
λ	: X-ışını dalgaboyu
n	: (Bragg) yansımalarının mertebesi
d	: Düzlemler arası uzaklık
dhkl	: hkl düzlemleri arası uzaklık
θ	: (Bragg) gelme ve yansıma açısı
I	: Işın şiddeti
V	: Birim hücre hacmi
μ	: Lineer soğurma katsayısı
θ	: Veri toplama aralığı
R	: Güvenilirlik indeksi
a	: Birim hücrenin uzunluğu
wR	: $ F $ 'ye dayalı ağırlıklı güvenilirlik faktörü
$\Delta\rho(xyz)$	: Birim hücrede bir x, y, z noktasındaki ölçülen ve hesaplanan elektron yoğunluk farkları (artık elektron yoğunluğu)
Goof, S	: F2'ye dayalı uyum derecesi
°C	: Santigrat
NaOH	: Sodyum hidroksit

KISALTMALAR

DGT	: Diferansiyel Termogravimetri
DTA	: Diferansiyel Termik Analiz
füm	: Fümarik asit
IR	: İnfrared
inia	: İzonikotinamit
nia	: Nikotinamit
sük	: Süksinik asit
tetrakis	: N,N,N',N'-tetrakis(2-hidroksietil)etilendiamin
TG	: Termogravimetri
XRD	: X-Işını Kırınımı
IR	: İnfrared
YFK	: Yoğunluk Fonksiyonel Kuramı

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Fumarik asit	6
Şekil 1.2. Süksinik asit	7
Şekil 1.3. $\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_4$ kompleksinin moleküler yapısı	8
Şekil 1.4. $[\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)(\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}_2)] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin moleküler yapısı	8
Şekil 1.5. $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_{10}\text{Zn}$ kompleksinin moleküler yapısı	9
Şekil 1.6. $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_5\text{Zn}$ kompleksinin moleküler yapısı	9
Şekil 1.7. $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{N}_6\text{O}_{10}\text{Zn}_2$ kompleksinin moleküler yapısı	10
Şekil 1.8. $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)$ kompleksinin moleküler yapısı	11
Şekil 1.9. $[\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)(\text{C}_{11}\text{H}_9\text{N}_3\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})]_n$ kompleksinin moleküler yapısı	11
Şekil 1.10. $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_5\text{Zn}$ kompleksinin moleküler yapısı	12
Şekil 1.11. $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_6\text{O}_{10}\text{Zn}_2$ kompleksinin moleküler yapısı	12
Şekil 1.12. $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_6\text{Ni}$ kompleksinin moleküler yapısı	13
Şekil 2.1. Havası boşaltılmış tüp içerisinde X-ışınlarının oluşumu	15
Şekil 2.2. Karakteristik X-ışınlarının isimlendirilmesi	16
Şekil 2.3. Molibden'in X-ışını spektrumu	17
Şekil 2.4. X-ışınlarının madde ile etkileşmesi	18
Şekil 2.5. X-ışınının bir kristalden kırınımı	19
Şekil 2.6. Kovalent, metalik, iyonik ve Van der Waals yarıçaplarının gösterimi	24
Şekil 3.1.1. (a) $(\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{NiN}_4\text{O}_9)_n$ kristalinin %30 olasılıklı ısısal elipsoitlerle çizilmiş ORTEP3 diyagramı (b) YFK yöntemi ile elde edilen geometrik yapı	31
Şekil 3.1.2. $(\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{NiN}_4\text{O}_9)_n$ kristalinin paket gösterimi	32
Şekil 3.1.3. $(\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{NiN}_4\text{O}_9)_n$ kristalinin paketlenmesinde etkin olan hidrojen bağı etkileşimleri	32
Şekil 3.1.4. $(\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{NiN}_4\text{O}_9)_n$ kristalinin moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) haritası görünümü	36
Şekil 3.1.5. $(\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{NiN}_4\text{O}_9)_n$ kristalinin deneysel (siyah) ve teorik (kırmızı) FT-IR spektrum gösterimi	41
Şekil 3.1.6. $(\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{NiN}_4\text{O}_9)_n$ kristalinin termik analiz eğrisi.	42
Şekil 3.1.7. $(\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{NiN}_4\text{O}_9)_n$ kristalinin kristalinin Hirshfeld yüzeyi (d_{norm})	43
Şekil 3.1.8. $(\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{NiN}_4\text{O}_9)_n$ kristalinin parmak izi gösterimi	44
Şekil 3.1.9. $(\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{NiN}_4\text{O}_9)_n$ kristali için toplam Hirshfeld yüzeyine katkıda bulunan etkileşimler	45
Şekil 3.1.10. $(\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{NiN}_4\text{O}_9)_n$ kristali için moleküler elektrostatik potansiyel yüzeyi	46

Şekil 3.2.1. (a) $(C_{16}H_{18}CoN_4O_8)_n$ kristalinin %20 olasılıklı ısısal elipsoitlerle çizilmiş ORTEP3 diyagramı (b) YFK yöntemi ile elde edilen geometrik yapı.....	48
Şekil 3.2.2. $(C_{16}H_{18}CoN_4O_8)_n$ kristalinin paket gösterimi.....	49
Şekil 3.2.3. $(C_{16}H_{18}CoN_4O_8)_n$ kristalinin paketlenmesinde etkin olan hidrojen bağı etkileşimleri.....	49
Şekil 3.2.4. $(C_{16}H_{18}CoN_4O_8)_n$ kristalinin moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) haritası görünümü	54
Şekil 3.2.5. $(C_{16}H_{18}CoN_4O_8)_n$ kristalinin deneysel (siyah) ve teorik (kırmızı) FT-IR spektrum gösterimi.....	57
Şekil 3.2.6. $(C_{16}H_{18}CoN_4O_8)_n$ kristalinin termik analiz eğrisi.	58
Şekil 3.2.7. $(C_{16}H_{18}CoN_4O_8)_n$ kristalinin Hirshfeld yüzeyi (d_{norm})	59
Şekil 3.2.8. $(C_{16}H_{18}CoN_4O_8)_n$ kristalinin d_{norm} ile haritalanmış Hirshfeld yüzey alanı	60
Şekil 3.2.9. $(C_{16}H_{18}CoN_4O_8)_n$ kristalinin parmak izi gösterimi	60
Şekil 3.2.10. $(C_{16}H_{18}CoN_4O_8)_n$ kristali için toplam Hirshfeld yüzeyine katkıda bulunan etkileşimler	61
Şekil 3.2.11. $(C_{16}H_{18}CoN_4O_8)_n$ kristali için moleküler elektrostatik potansiyel yüzeyi	62
Şekil 3.3.1. (a) $(C_{16}H_{22}NiN_4O_8)_n$ kristalinin %20 olasılıklı ısısal elipsoitlerle çizilmiş ORTEP3 diyagramı (b) YFK yöntemi ile elde edilen geometrik yapı.....	64
Şekil 3.3.2. $(C_{16}H_{22}NiN_4O_8)_n$ kristalinin paket gösterimi	65
Şekil 3.3.3. $(C_{16}H_{22}NiN_4O_8)_n$ kristalinin paketlenmesinde etkin olan hidrojen bağı etkileşimleri.....	65
Şekil 3.3.4. $(C_{16}H_{22}NiN_4O_8)_n$ kristalinin moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) haritası görünümü	69
Şekil 3.3.5. $(C_{16}H_{22}NiN_4O_8)_n$ kristalinin deneysel (siyah) ve teorik (kırmızı) FT-IR spektrum gösterimi.....	72
Şekil 3.3.6. $(C_{16}H_{22}NiN_4O_8)_n$ kristalinin termik analiz eğrisi.	75
Şekil 3.3.7. $(C_{16}H_{22}NiN_4O_8)_n$ kristalinin Hirshfeld yüzeyi (d_{norm})	76
Şekil 3.3.8. $(C_{16}H_{22}NiN_4O_8)_n$ kristalinin d_{norm} ile haritalanmış Hirshfeld yüzey alanı	76
Şekil 3.3.9. $(C_{16}H_{22}NiN_4O_8)_n$ kristalinin parmak izi gösterimi.....	77
Şekil 3.3.10. $(C_{16}H_{22}NiN_4O_8)_n$ kristali için toplam Hirshfeld yüzeyine katkıda bulunan etkileşimler	78
Şekil 3.3.11. $(C_{16}H_{22}NiN_4O_9)_n$ kristali için moleküler elektrostatik potansiyel yüzeyi	79
Şekil 3.4.1. (a) $(C_{14}H_{28}NiN_2O_8) \cdot 4(H_2O)$ kristalinin %30 olasılıklı ısısal elipsoitlerle çizilmiş ORTEP3 diyagramı (b) YFK yöntemi ile elde edilen geometrik yapı.....	81
Şekil 3.4.2. $(C_{14}H_{28}NiN_2O_8) \cdot 4(H_2O)$ kristalinin paket gösterimi	82

Şekil 3.4.3. ($C_{14}H_{28}NiN_2O_8$)·4(H_2O) kristalinin paketlenmesinde etkin olan hidrojen bağlı etkileşimleri.....	82
Şekil 3.4.4. ($C_{14}H_{28}NiN_2O_8$)·4(H_2O) kristalinin moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) haritası görünümü.....	85
Şekil 3.4.5. ($C_{14}H_{28}NiN_2O_8$)·4(H_2O) kristalinin deneysel (siyah) ve teorik (kırmızı) FT-IR spektrum gösterimi.....	90
Şekil 3.4.6. ($C_{14}H_{28}NiN_2O_8$)·4(H_2O) kristalinin termik analiz eğrisi.	92
Şekil 3.4.7. ($C_{14}H_{28}NiN_2O_8$)·4(H_2O) kristalinin Hirshfeld yüzeyi (d_{norm})	93
Şekil 3.4.8. ($C_{14}H_{28}NiN_2O_8$)·4(H_2O) kristalinin d_{norm} ile haritalanmış Hirshfeld yüzey alanı	94
Şekil 3.4.9. ($C_{14}H_{28}NiN_2O_8$)·4(H_2O) kristalinin parmak izi gösterimi	94
Şekil 3.4.10. ($C_{14}H_{28}NiN_2O_8$)·4(H_2O) kristali için toplam Hirshfeld yüzeyine katkıda bulunan etkileşimler	95
Şekil 3.5.1. ($C_{16}H_{22}NiN_4O_{10}$) _n kristalinin %30 olasılıklı ısısal elipsoitlerle çizilmiş ORTEP3 diyagramı	97
Şekil 3.5.2. ($C_{16}H_{22}NiN_4O_{10}$) _n kristalinin paket gösterimi	98
Şekil 3.5.3. ($C_{16}H_{22}NiN_4O_{10}$) _n kristalinin paketlenmesinde etkin olan hidrojen bağı etkileşimleri	98
Şekil 3.5.4. ($C_{16}H_{22}NiN_4O_{10}$) _n kristalinin deneysel FT-IR spektrum gösterimi.....	103
Şekil 3.5.5. ($C_{16}H_{22}NiN_4O_{10}$) _n kristalinin termik analiz eğrisi.....	104
Şekil 3.5.6. ($C_{16}H_{22}NiN_4O_{10}$) _n kristalinin Hirshfeld yüzeyi (d_{norm}).....	105
Şekil 3.5.7. ($C_{16}H_{22}NiN_4O_{10}$) _n kristalinin d_{norm} ile haritalanmış Hirshfeld yüzey alanı	106
Şekil 3.5.8. ($C_{16}H_{22}NiN_4O_{10}$) _n kristalinin parmak izi gösterimi	106
Şekil 3.5.9. ($C_{16}H_{22}NiN_4O_{10}$) _n kristali için toplam Hirshfeld yüzeyine katkıda bulunan etkileşimler	107
Şekil 3.5.10. ($C_{16}H_{22}NiN_4O_{10}$) _n kristali için moleküler elektrostatik potansiyel yüzeyi.....	108
Şekil 3.6.1. [$Ni(C_6H_6N_2O)_2(H_2O)_4$]($C_4H_2O_4$) kristalinin %30 olasılıkla ısısal elipsoitlerle ORTEP3 diyagramı	109
Şekil 3.6.2. [$Ni(C_6H_6N_2O)_2(H_2O)_4$]($C_4H_2O_4$) kristalinin paket gösterimi	110
Şekil 3.6.3. [$Ni(C_6H_6N_2O)_2(H_2O)_4$]($C_4H_2O_4$) kristalinin paketlenmesinde etkin olan hidrojen bağı etkileşimleri	110
Şekil 3.6.4. [$Ni(C_6H_6N_2O)_2(H_2O)_4$]($C_4H_2O_4$) kristalinin deneysel FT-IR spektrum gösterimi.....	114
Şekil 3.6.5. [$Ni(C_6H_6N_2O)_2(H_2O)_4$]($C_4H_2O_4$) kristalinin termik analiz eğrisi.	116
Şekil 3.6.6. [$Ni(C_6H_6N_2O)_2(H_2O)_4$]($C_4H_2O_4$) kristalinin Hirshfeld yüzeyi (d_{norm}).....	117
Şekil 3.6.7. [$Ni(C_6H_6N_2O)_2(H_2O)_4$]($C_4H_2O_4$) kristalinin d_{norm} ile haritalanmış Hirshfeld yüzey alanı	117
Şekil 3.6.8. [$Ni(C_6H_6N_2O)_2(H_2O)_4$]($C_4H_2O_4$) kristali için toplam Hirshfeld yüzeyine	

katkıda bulunan etkileşimler	118
Şekil 3.6.9. $[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)$ kristalinin parmak izi gösterimi	119
Şekil 3.6.10 $[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)$ kristali için moleküler elektrostatik potansiyel yüzeyi.....	119
Şekil 3.7.1. $[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)$ kristalinin %30 olasılıklı ısısal elipsoitlerle ORTEP3 diyagramı	121
Şekil 3.7.2. $[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)$ kristalinin paket gösterimi.....	122
Şekil 3.7.3. $[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)$ kristalinin paketlenmesinde etkin olan hidrojen bağı etkileşimleri	122
Şekil 3.7.4. $[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)$ kristalinin deneysel FT-IR spektrum gösterimi.....	126
Şekil 3.7.5. $[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)$ kristalinin termik analiz eğrisi.	128
Şekil 3.7.6. $[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)$ kristalinin Hirshfeld yüzeyi (d_{norm})	129
Şekil 3.7.7. $[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)$ kristalinin d_{norm} ile haritalanmış Hirshfeld yüzey alanı	129
Şekil 3.7.8. $[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)$ kristali için toplam Hirshfeld yüzeyine katkıda bulunan etkileşimler	130
Şekil 3.7.9. $[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)$ kristalinin parmak izi gösterimi	131
Şekil 3.7.10. $[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)$ kristali için moleküler elektrostatik potansiyel yüzeyi.....	131
Şekil 3.8.1. $[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)$ kristalinin %30 olasılıklı ısısal elipsoitlerle ORTEP3 diyagramı	133
Şekil 3.8.2. $[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)$ kristalinin paket gösterimi.....	134
Şekil 3.8.3. $[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)$ kristalinin paketlenmesinde etkin olan hidrojen bağı etkileşimleri	134
Şekil 3.8.4. $[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)$ kristalinin deneysel FT-IR spektrum gösterimi.....	138
Şekil 3.8.5. $[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)$ kristalinin termik analiz eğrisi.	140
Şekil 3.8.6. $[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)$ kristalinin Hirshfeld yüzeyi (d_{norm})	141
Şekil 3.8.7. $[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)$ kristalinin d_{norm} ile haritalanmış Hirshfeld yüzey alanı	141
Şekil 3.8.8. $[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)$ kristali için toplam Hirshfeld yüzeyine katkıda bulunan etkileşimler	142
Şekil 3.8.9. $[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)$ kristalinin parmak izi gösterimi	143
Şekil 3.8.10. $[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)$ kristali için moleküler elektrostatik potansiyel yüzeyi.....	143

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. Bazı dikarboksilik asit çeşitleri	5
Çizelge 1.2. Fumarik asitin yapısal özellikleri	6
Çizelge 1.3. Süksinik asitin yapısal özellikleri	7
Çizelge 2.1. Hidrojen bağlarının sınıflandırılması	20
Çizelge 2.2. Termik analiz teknikleri	27
Çizelge 3.1. Komplekslerde kullanılan ligantların yapısal özellikleri	28
Çizelge 3.1.1. $(C_{16}H_{22}NiN_4O_9)_n$ kristali için X-ışını kırınımı yapı arıtım verileri	33
Çizelge 3.1.2. $(C_{16}H_{22}NiN_4O_9)_n$ kristali için hidrojen bağı geometrileri	34
Çizelge 3.1.3. $(C_{16}H_{22}NiN_4O_9)_n$ kristalinin moleküler geometrisine ait deneysel ve kuramsal parametreler	35
Çizelge 3.1.4. $(C_{16}H_{22}NiN_4O_9)_n$ kristalinde atomlar üzerindeki Mulliken kısmi yükleri	37
Çizelge 3.1.5. $(C_{16}H_{22}NiN_4O_9)_n$ kristali için YFK/B3LYP/LANL2DZ yöntemi kullanılarak elde edilen bazı teorik parametreler	38
Çizelge 3.1.6. $(C_{16}H_{22}NiN_4O_9)_n$ kristali için deneysel ve teorik olarak elde edilmiş bazı karakteristik titreşim bandları	40
Çizelge 3.2.1. $(C_{16}H_{18}CoN_4O_8)_n$ kristali için X-ışını kırınımı yapı arıtım verileri	50
Çizelge 3.2.2. $(C_{16}H_{18}CoN_4O_8)_n$ kristali için hidrojen bağı geometrileri	51
Çizelge 3.2.3. $(C_{16}H_{18}CoN_4O_8)_n$ kristalinin moleküler geometrisine ait deneysel ve kuramsal parametreler	52
Çizelge 3.2.4. $(C_{16}H_{18}CoN_4O_8)_n$ kristalinde atomlar üzerindeki Mulliken kısmi yükleri	53
Çizelge 3.2.5. $(C_{16}H_{18}CoN_4O_8)_n$ kristali için YFK/B3LYP/6-311G(d,p) yöntemi kullanılarak elde edilen bazı teorik parametreler	55
Çizelge 3.2.6. $(C_{16}H_{18}CoN_4O_8)_n$ kristali için deneysel ve teorik olarak elde edilmiş bazı karakteristik titreşim bandları	56
Çizelge 3.3.1. $(C_{16}H_{18}NiN_4O_8)_n$ kristali için X-ışını kırınımı yapı arıtım verileri	66
Çizelge 3.3.2. $(C_{16}H_{18}NiN_4O_8)_n$ kristali için hidrojen bağı geometrileri	67
Çizelge 3.3.3. $(C_{16}H_{18}NiN_4O_8)_n$ kristalinin moleküler geometrisine ait deneysel ve kuramsal parametreler	68
Çizelge 3.3.4. $(C_{16}H_{18}NiN_4O_8)_n$ kristalinde atomlar üzerindeki Mulliken kısmi yükleri	70
Çizelge 3.3.5. $(C_{16}H_{18}NiN_4O_8)_n$ kristali için YFK/B3LYP/LANL2DZ yöntemi kullanılarak elde edilen bazı teorik parametreler	71

Çizelge 3.3.6. $(C_{16}H_{18}NiN_4O_8)_n$ kristali için deneysel ve teorik olarak elde edilmiş bazı karakteristik titreşim bandları	73
Çizelge 3.4.1. $(C_{14}H_{28}NiN_2O_8) \cdot 4(H_2O)$ kristali için X-ışını kırınımı yapı arıtım verileri.....	83
Çizelge 3.4.2. $(C_{14}H_{28}NiN_2O_8) \cdot 4(H_2O)$ kristali için hidrojen bağı geometrileri.....	84
Çizelge 3.4.3. $(C_{14}H_{28}NiN_2O_8) \cdot 4(H_2O)$ kristalinin moleküler geometrisine ait deneysel ve kuramsal parametreler	86
Çizelge 3.4.4. $(C_{14}H_{28}NiN_2O_8) \cdot 4(H_2O)$ kristalinde atomlar üzerindeki Mulliken kısmi yükleri	87
Çizelge 3.4.5. $(C_{14}H_{28}NiN_2O_8) \cdot 4(H_2O)$ kristali için YFK/B3LYP/LANL2DZ yöntemi kullanılarak elde edilen bazı teorik parametreler	89
Çizelge 3.4.6. $(C_{14}H_{28}NiN_2O_8) \cdot 4(H_2O)$ kristali için deneysel ve teorik olarak elde edilmiş bazı karakteristik titreşim bandları	91
Çizelge 3.5.1. $(C_{16}H_{22}NiN_4O_{10})_n$ kristali için X-ışını kırınımı yapı arıtım verileri.....	99
Çizelge 3.5.2. $(C_{16}H_{22}NiN_4O_{10})_n$ kristali için hidrojen bağı geometrileri	100
Çizelge 3.5.3. $(C_{16}H_{22}NiN_4O_{10})_n$ kristalinin moleküler geometrisine ait deneysel parametreler	101
Çizelge 3.5.4. $(C_{16}H_{22}NiN_4O_{10})_n$ kristali için deneysel olarak elde edilmiş bazı karakteristik titreşim bandları	102
Çizelge 3.6.1. $[Ni(C_6H_6N_2O)_2(H_2O)_4](C_4H_2O_4)$ kristali için X-ışını kırınımı yapı arıtım verileri	111
Çizelge 3.6.2. $[Ni(C_6H_6N_2O)_2(H_2O)_4](C_4H_2O_4)$ kristalinin moleküler geometrisine ait deneysel parametreler.....	112
Çizelge 3.6.3. $[Ni(C_6H_6N_2O)_2(H_2O)_4](C_4H_2O_4)$ kristali için hidrojen bağı geometrileri.....	113
Çizelge 3.6.4. $[Ni(C_6H_6N_2O)_2(H_2O)_4](C_4H_2O_4)$ kristali için deneysel olarak elde edilmiş bazı karakteristik titreşim bandları	115
Çizelge 3.7.1. $[Co(C_6H_6N_2O)_2(H_2O)_4](C_4H_4O_4)$ kristali için X-ışını kırınımı yapı arıtım verileri	123
Çizelge 3.7.2. $[Co(C_6H_6N_2O)_2(H_2O)_4](C_4H_4O_4)$ kristalinin moleküler geometrisine ait deneysel parametreler	124
Çizelge 3.7.3. $[Co(C_6H_6N_2O)_2(H_2O)_4](C_4H_4O_4)$ kristali için hidrojen bağı geometrileri.....	125
Çizelge 3.7.4. $[Co(C_6H_6N_2O)_2(H_2O)_4](C_4H_4O_4)$ kristali için deneysel olarak elde edilmiş bazı karakteristik titreşim bandları	127
Çizelge 3.8.1. $[Co(C_6H_6N_2O)_2(H_2O)_4](C_4H_2O_4)$ kristali için X-ışını kırınımı yapı arıtım verileri	135
Çizelge 3.8.2. $[Co(C_6H_6N_2O)_2(H_2O)_4](C_4H_2O_4)$ kristalinin moleküler geometrisine ait deneysel parametreler	136
Çizelge 3.8.3. $[Co(C_6H_6N_2O)_2(H_2O)_4](C_4H_2O_4)$ kristali için hidrojen bağı geometrileri.....	137

Çizelge 3.8.4. $[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)$ kristali için deneysel olarak elde edilmiş bazı karakteristik titreşim bandları	139
Çizelge 4.1. Komplekslerin bazı karakteristik titreşim frekansları.....	147
Çizelge 4.2. Komplekslerin bozunmalarına ait termik analiz verileri	148



1. GİRİŞ

Süksinik ve fumarik asit gibi asitler ve bunların tuzları organik asitlerdir. Organik asitler yapıları karbon iskeletine dayalı asitlerdir ve bunların çoğu zararsızdır; meyveler ve diğer yiyeceklere tat verir. Doğada saf olarak bitkisel ve hayvansal organizmada bulunabilirler ve ayrıca doğal yollardan elde edilebilirler. Hayvan vücudunda kullanılıp, metabolize olduktan sonra karbondioksit ve suya okside olurlar. Dolayısıyla canlı organizma için herhangi bir sağlık sorunu ya da bir risk oluşturabilecek hiçbir kalıntı bırakmazlar. Bu özellikleri nedeniyle organik asitler, kâr büyütme faktörlerinin hayvan beslemede kullanımının yasaklanmasından sonra antibiyotiklerin yerini alabilecek çok güçlü bir alternatif olması nedeniyle günümüzde büyük bir popülerite kazanmıştır (Durmaz, 2011). Süksinik asit ve fumarik asit genellikle asitlik düzenleyici ve lezzet zenginleştirici olarak kullanılır. Bilinen yan etkisi yoktur; vücut tarafından metabolize edilir (vücut hücrelerinin normal bileşenidir) (Durmaz, 2011).

Süksinik ve fumarik asit nispeten büyük miktarda sentez veya fermentasyon ile elde edilmektedir. Süksinik asit biyolojik olarak parçalanabilen polimerler, kimyasal ara ürünler ve sentetik reçinelerin üretimi için bitki kökenli hammadde olarak büyük ilgi çeken $C_4H_6O_4$ formülüne sahip bir dikarboksilik asittir (Lynd vd., 1999). Aynı zamanda çeşitli sayıda esterleri ve tuzları üretmek için de kullanılır. Türevleri plastik, kaplama, tarım kimyasalları, yiyecek ve parfüm endüstrilerinde de kullanılmaktadır. Süksinik asit geleneksel proseslerle ham petrolden kimyasal sentezlerle üretilmektedir. Bununla birlikte petrol maliyetlerindeki artış ve giderek artan çevresel kaygılar nedeniyle mikrobiyal fermentasyonla yenilenebilir kaynaklardan üretimine çok büyük ilgi vardır. Süksinik asit fermentasyonunda Robert Knock süksinik asidin insan metabolizmasına pozitif bir etkisi olduğunu kanıtlanmıştır ve insan vücudunda birikiminin de herhangi bir riski yoktur. Yiyecek endüstrisinde de kullanılmaktadır (Aşçı ve İnci, 2010).

Yukarıda bahsedildiği üzere, süksinik asit, fumarik asit ve bu asit türevlerinin geniş kullanım alanları olması nedeniyle; biz bu tez çalışmamızda aşağıda özetlediğimiz gibi dört tane karşık ligant ve metalli süksinat, dört tane de karşık

ligant ve metalli fümarat kompleksleri tarafımızca sentezlenip, kristalografik yapıları ve spektroskopik özellikleri incelenmiştir.

Bu tezde; ilk olarak, poli[diakuabis(nikotinamit- κ^2N,N')nikel(II)- μ -süksinato- κ^2O,O'] monohidrat, $\{[Co(C_4H_4O_4)(C_6H_6N_2O)(H_2O)_2]\cdot H_2O\}_n$, $\{[Co(s k)_2(nia)_2(H_2O)_2]\cdot H_2O\}_n$ veya $(C_{16}H_{22}NiN_4O_9)_n$ molekülünün, moleküler ve geometrik yapısı tek kristal X-ışını kırınımı yöntemi, kuramsal hesaplamalardan yoğunluk fonksiyoneli kuramı (YFK), spektroskopik yöntemlerden ise FT-IR spektroskopisi ile aydınlatılmaya çalışılmıştır. Çalışma kapsamındaki tüm teorik hesaplamalarda B3LYP/LANL2DZ baz seti kullanılmıştır. Moleküller arası etkileşim hakkında ilave bir bilgi almamızı sağlayan Hirshfeld yüzeyi ve 2 boyutlu gösterimi (parmak izi  izimi) *CrystalExplorer3.1* programı kullanılarak oluşturulmuştur. Sıcaklığa bağlı kütle kaybını belirlemek için termik analiz eğrileri elde edilmiştir.

 kinci olarak; poli{*katena* [μ -fumaratobis(nikotinamit- κN)diaquakobalt(II)]}, $[Co(\mu-C_4H_2O_4)(C_6H_6N_2O)_2(H_2O)_2]_n$, $[Co(f m)(nia)_2(H_2O)_2]_n$ veya $(C_{16}H_{18}CoN_4O_8)_n$ molekülünün moleküler ve geometrik yapısı tek kristal X-ışını kırınımı yöntemi, kuramsal hesaplamalardan yoğunluk fonksiyoneli kuramı (YFK), spektroskopik yöntemlerden ise FT-IR spektroskopisi ile aydınlatılmaya çalışılmıştır. Çalışma kapsamındaki tüm teorik hesaplamalarda B3LYP/6-311G(d,p) baz seti kullanılmıştır. Moleküller arası etkileşim hakkında ilave bir bilgi almamızı sağlayan Hirshfeld yüzeyi ve 2 boyutlu gösterimi (parmak izi  izimi) *CrystalExplorer3.1* programı kullanılarak oluşturulmuştur. Sıcaklığa bağlı kütle kaybını belirlemek için termik analiz eğrileri elde edilmiştir.

   nc  olarak incelediğimiz poli{*katena* [μ -fumaratobis(nikotinamit- κN)diaquanikel(II)]}, $[Ni(C_4H_2O_4)(C_6H_6N_2O)_2(H_2O)_2]_n$, $[Ni(f m)(nia)_2(H_2O)_2]_n$ veya $(C_{16}H_{18}NiN_4O_8)_n$ molekülünün moleküler ve geometrik yapısı tek kristal X-ışını kırınımı yöntemi, kuramsal hesaplamalardan yoğunluk fonksiyoneli kuramı (YFK), spektroskopik yöntemlerden ise FT-IR spektroskopisi ile aydınlatılmaya çalışılmıştır. Çalışma kapsamındaki tüm teorik hesaplamalarda B3LYP/LANL2DZ baz seti kullanılmıştır. Moleküller arası etkileşim hakkında ilave bir bilgi almamızı sağlayan Hirshfeld yüzeyi ve 2 boyutlu gösterimi (parmak izi  izimi) *CrystalExplorer3.1* programı kullanılarak oluşturulmuştur. Sıcaklığa bağlı kütle kaybını belirlemek için termik analiz eğrileri elde edilmiştir.

Dördüncü olarak incelediğimiz (süksinato- κO)[N,N,N',N' -tetrakis(2-hidroksietil)etilendiamin- $\kappa^5 O,N,N',O',O''$]nikel(II) tetrahidrat, $[Ni(C_4H_4O_4)(C_{10}H_{24}N_2O_4) \cdot 4(H_2O)]$, $[Ni(sük)(tetrakis) \cdot 4(H_2O)]$ veya $(C_{14}H_{28}NiN_2O_8) \cdot 4(H_2O)$ molekülünün moleküler ve geometrik yapısı tek kristal X-ışını kırınımı yöntemi, kuramsal hesaplamalardan yoğunluk fonksiyoneli kuramı (YFK) ile aydınlatılmaya çalışılmıştır. Çalışma kapsamındaki tüm teorik hesaplamalarda B3LYP/6-311G(d,p) baz seti kullanılmıştır. Moleküller arası etkileşim hakkında ilave bir bilgi almamızı sağlayan Hirshfeld yüzeyi ve 2 boyutlu gösterimi (parmak izi çizimi) *CrystalExplorer3.1* programı kullanılarak oluşturulmuştur. Sıcaklığa bağlı kütle kaybını belirlemek için termik analiz eğrileri elde edilmiştir.

X-ışını kırınımı yöntemi ile sentezlenen metal-organik kompleksinin bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsiyon açıları hesaplanmış, molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağları belirlenmiştir. Molekülün geometrik ve fiziksel özellikleri, literatürde daha önce sentezlenen benzer bileşiklerle karşılaştırılması yapılarak açıklanmaya çalışılmıştır.

Bu dört kompleks için de, deneysel olarak elde edilen sonuçları desteklemek ve karşılaştırma yapmak amacıyla Gaussian 03W (Frisch vd, 2004) ve GaussView 4.1.2 (Dennington vd, 2007) paket programları ile Yoğunluk Fonksiyoneli Kuramı (Density Functional Theory, DFT) kullanılarak kristallerin moleküler geometrisi ve IR spektrumu teorik olarak belirlenmiştir. Titreşim frekansları deneysel ve kuramsal yöntemler sonucu elde edilen sonuçlara göre karşılaştırılmıştır. Moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) hesabı ve Mulliken populasyon analizi ile yapının kimyasal aktif bölgeleri ve yük dağılımları analiz edilmiştir. Bunlara ek olarak, sınır orbitalleri (öncü moleküler orbitaller) olan, elektronlar tarafından işgal edilmiş en yüksek enerjili dolu moleküler orbital (Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO) ve elektronlar tarafından işgal edilmemiş en düşük enerjili boş moleküler orbital (Lowest Unoccupied Molecular Orbital, LUMO) enerjileri hesaplanmış ve bu orbitallerin iyonlaşma potansiyeli, elektron ilgisi, yumuşaklık ve sertlik bilgisi incelenmiştir.

Beşinci olarak incelediğimiz poli[diakuabis(izonikotinamit- $\kappa^2 N,N'$)dinikel(II)- μ -süksinato- $\kappa^2 O,O'$] dihidrat, $\{[Ni_2(C_4H_4O_4)(C_6H_6N_2O)_2(H_2O)_4] \cdot 2(H_2O)\}_n$, $\{[Ni_2(sük)(inia)_2(H_2O)_4] \cdot 2(H_2O)\}_n$ veya $(C_{16}H_{22}N_4NiO_{10})_n$ molekülünün moleküler ve geometrik yapısı tek kristal X-ışını kırınımı yöntemi ve spektroskopik

yöntemlerden ise FT-IR spektroskopisi ile aydınlatılmaya çalışılmıştır. Moleküller arası etkileşim hakkında ilave bir bilgi almamızı sağlayan üç boyutlu Hirshfeld yüzeyi ve 2 boyutlu gösterimi (parmak izi çizimi) *CrystalExplorer3.1* programı kullanılarak oluşturulmuştur. Sıcaklığa bağlı kütle kaybını belirlemek için termik analiz eğrileri elde edilmiştir.

Altıncı olarak incelediğimiz tetraakuabis(izonikotinamit- κN)nikel(II) fümarat, $[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)$ veya $[\text{Ni}(\text{füm})(\text{inia})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ molekülünün moleküler ve geometrik yapısı tek kristal X-ışını kırınımı yöntemi ve spektroskopik yöntemlerden ise FT-IR spektroskopisi ile aydınlatılmaya çalışılmıştır. Moleküller arası etkileşim hakkında ilave bir bilgi almamızı sağlayan üç boyutlu Hirshfeld yüzeyi ve 2 boyutlu gösterimi (parmak izi çizimi) *CrystalExplorer3.1* programı kullanılarak oluşturulmuştur. Sıcaklığa bağlı kütle kaybını belirlemek için termik analiz eğrileri elde edilmiştir.

Yedinci olarak incelediğimiz tetraakuabis(izonikotinamit- κN)kobalt(II) süksinat, $[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)$ veya $[\text{Co}(\text{sük})(\text{inia})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ molekülünün moleküler ve geometrik yapısı tek kristal X-ışını kırınımı yöntemi ve spektroskopik yöntemlerden ise FT-IR spektroskopisi ile aydınlatılmaya çalışılmıştır. Moleküller arası etkileşim hakkında ilave bir bilgi almamızı sağlayan üç boyutlu Hirshfeld yüzeyi ve 2 boyutlu gösterimi (parmak izi çizimi) *CrystalExplorer3.1* programı kullanılarak oluşturulmuştur. Sıcaklığa bağlı kütle kaybını belirlemek için termik analiz eğrileri elde edilmiştir.

Son olarak, sekizinci kompleks olarak incelediğimiz tetraakuabis(izonikotinamit- κN)kobalt(II) fümarat, $[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)$ veya $[\text{Co}(\text{füm})(\text{inia})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ molekülünün moleküler ve geometrik yapısı tek kristal X-ışını kırınımı yöntemi ve spektroskopik yöntemlerden ise FT-IR spektroskopisi ile aydınlatılmaya çalışılmıştır. Moleküller arası etkileşim hakkında ilave bir bilgi almamızı sağlayan üç boyutlu Hirshfeld yüzeyi ve 2 boyutlu gösterimi (parmak izi çizimi) *CrystalExplorer3.1* programı kullanılarak oluşturulmuştur. Sıcaklığa bağlı kütle kaybını belirlemek için termik analiz eğrileri elde edilmiştir.

1.1. Karboksilik Asitler

Karboksilik asitler, karboksil grubu olan organik asitlerdir ve $-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$ formülüne sahiptirler. Genelde $-\text{COOH}$ veya $-\text{CO}_2\text{H}$ olarak da yazılır. Karboksilik asitler, Brønsted asitleridir, yani proton vericileridir. Karboksilik asitlerin tuz ve anyonlarına

karboksilat denir. Bileşiklerde birden fazla karboksilik asit grubu bulunabilir. Bu bileşikler dikarboksilik asit, trikarboksilik asit şeklinde adlandırılırlar.

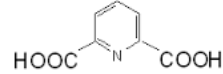
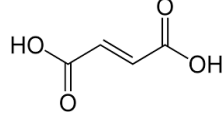
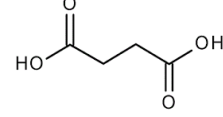
1.2. Dikarboksilik Asitler

Dikarboksilik asitler, iki karboksilik asit grubuna sahip olan organik bileşiklerdir. Çizelge 1.1’de dikarboksilik asit grubunun birkaç örneği sunulmuştur. Dikarboksilik asit için moleküler formüllerde bu gruplar çoğu zaman HOOC-R-COOH olarak yazılır, burada R genelde bir alkil, alkenil veya alkinil gruptur. Dikarboksilik asitler naylon ve polietilen tereftalat gibi kopolimerler hazırlamak için kullanılırlar.

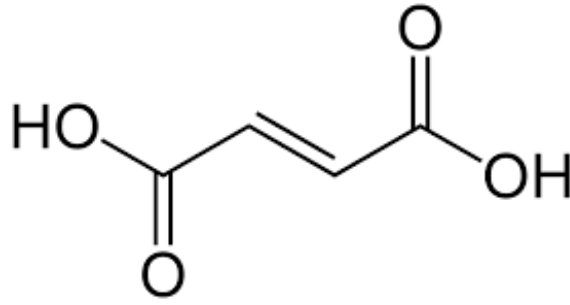
Genelde dikarboksilik asitler monokarboksilik asitlerle aynı kimyasal davranışları ve tepkimeleri gösterirler. İkinci karboksil grubunun iyonlaşması birincisinden daha zor olur. Bunun nedeni çift yüklü bir anyondan bir hidrojen iyonunun ayrışmasının tek yüklü bir anyondan ayrışmasına kıyasla daha fazla enerji gerektirmesidir.

Dikarboksilik asitlerin metal tuzlarıyla kristallenmesi ve kompleksin karakterizasyonu oldukça zordur. Bu kompleksler çoğu zaman polimerik moleküller yapılar oluşturur. Bu yüzden tek kristallerini elde etmek zahmetli bir süreci gerektirmektedir. Çoğunlukla beherde toz olarak çökmektedirler (Devereux vd, 2002).

Çizelge 1.1. Bazı dikarboksilik asit çeşitleri

Genel ismi	Kimyasal formülü	Molekül yapısı
Dipikolinik asit	$\text{NC}_5\text{H}_3(\text{COOH})_2$	
Fumarik asit	HOOCCH=CHCOOH	
Süksinik asit	$\text{HOOC-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$	

1.2.1. Fumarik asit



Şekil 1.1. Fumarik asit

Fumarik asit (trans-bütandioik asit) (Şekil 1.1), doğada yaygın olarak bulunan organik bileşikler arasında yer alır ve organik asitler biyosentezinde önemli bir ara maddedir. Fumarik asitin, diğer organik moleküller ile kolayca kompleksler oluşturduğu bilinmektedir (Wang vd, 1998; Ryu ve Wee, 2001; Alagar vd, 2003). Fumarik asit, polimerik materyallerin sentezi üzerindeki fonksiyonu ve hücre kültürü maddesinin bir bileşeni olması nedeniyle, kağıt ve gıda sanayii için de son derece önemli bir maddedir (Wang vd, 1998; Ryu ve Wee, 2001).

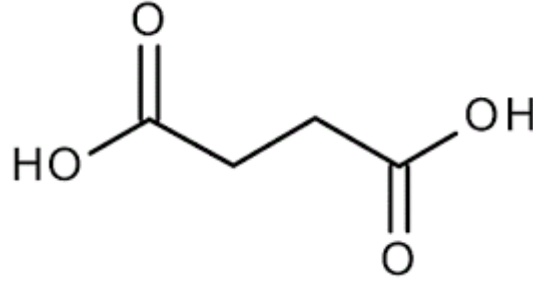
Çizelge 1.2. Fumarik asitin yapısal özellikleri

Molekül formülü	C ₄ H ₄ O ₄
Molekül ağırlığı (g/mol)	116,07
Sistematik adlandırma	Fumarik asit
Fiziksel durumu	Beyaz toz
Kaynama noktası (°C)	290
Erime noktası (°C)	287
Suda çözünürlüğü	0,63 g/100 mL (25 °C’de)

1.2.2. Süksinik asit

Süksinik asit (Şekil 1.2), hücresel metabolizmanın bir ara ürünüdür. Tarım, gıda, ilaç, kozmetik ve polimer sentezinde geniş uygulama alanları vardır (Winstrom, 1983; Zeikus vd, 1999). Halen kimyasal işlemlerle üretilmektedir. Fermantasyon yoluyla süksinik asit üretimi, yenilenebilir hammaddelerin kullanımı için alternatif bir sentez türüdür (Zeikus vd, 1999). Süksinik asit genelde metal merkezleri arasındaki

karboksilat köprüleriyle geçiş metallerine bağlanır ve dimerik veya polimerik kompleksler oluşturur (Devereux vd, 2002; Ranjbar vd, 2002; Ma vd, 2003).



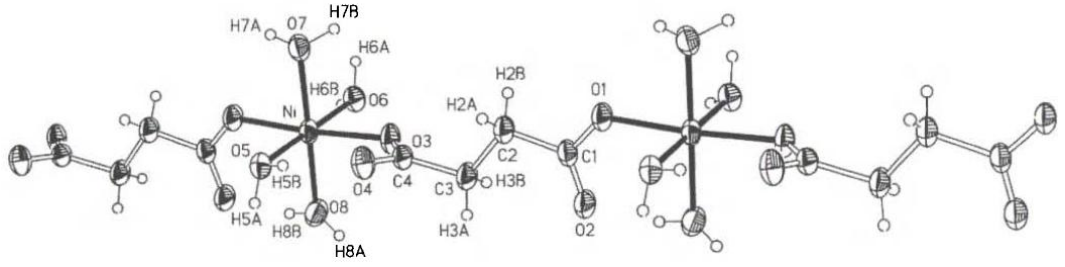
Şekil 1.2. Süksinik asit

Çizelge 1.3. Süksinik asitin yapısal özellikleri

Molekül formülü	C ₄ H ₆ O ₄
Molekül ağırlığı (g/mol)	118,09
Sistemik adlandırma	Süksinik asit
Fiziksel durumu	Beyaz toz
Kaynama noktası (°C)	235
Erime noktası (°C)	186
Suda çözünürlüğü	83,2 mg/mL (25 °C’de)

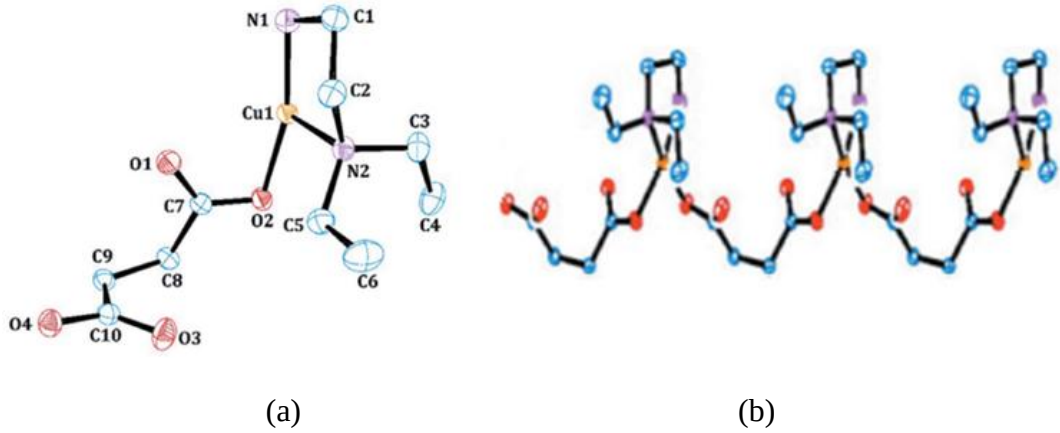
1.3. Literatürdeki Bazı Karışık Liganlı Süksinik Asit Kompleksleri

Ni(C₄H₄O₄)(H₂O)₄, *catena*-tetraaquasuccinato-O,O'-nickel(II) (Zheng ve Lin, 2000), metal kompleksinde (Şekil 1.3) iki süksinik anyonunun iki oksijen atomu ve su moleküllerinin dört oksijen atomundan Ni(II) iyonuna oktahedral geometri ile koordine olmuştur. Süksinat köprülü polimerik kompleks sentezlenmiştir. Koordineli O atomlarının C—O bağ uzunlukları (1,275–1,279 Å), koordine olmayan O atomlarınınkinden (1,249–1,256 Å) önemli ölçüde uzundur. O—C—O açıları yaklaşık 123,4 (1)°’dir. C—C bağ uzunlukları 1,515 Å ile 1,518 Å arasında ve C—C—C açısı ise 112,7° ile 113,5° arasındadır.



Şekil 1.3. $\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_4$ kompleksinin moleküler yapısı

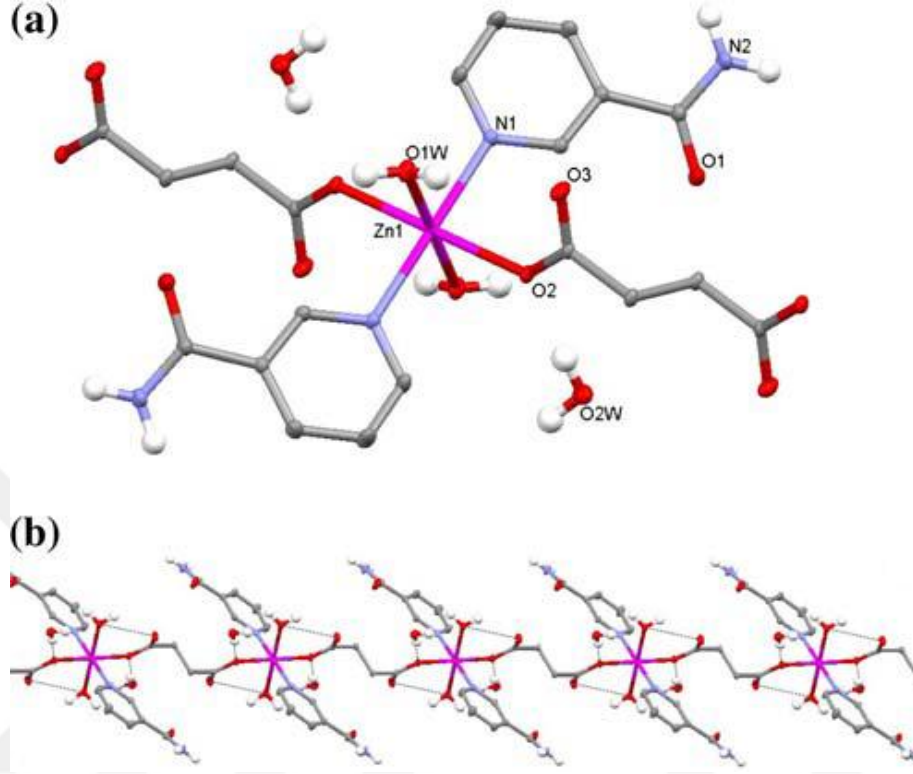
$[\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)(\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}_2)] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, *catena*-poly[[[(*N,N*-diethylethylenediamine- $\kappa^2\text{N},\text{N}'$)copper(II)]- μ -succinato- $\kappa^2\text{O}^1:\text{O}^4$] tetrahydrate] (Şen ve vd., 2017) metal kompleksinde Cu(II) atomu, *N,N*-dietiletilendiamin ligandının iki N atomu ve diğer Cu(II) atomlarına köprü yapan iki süksinat ligandlarının her birinden iki O atomu ile çevrili, çarpık kare-düzlemsel bir ortamdadır (Şekil 1.4). Karboksilat gruplarının diğer O atomları çok zayıf şekilde koordine olmaktadır [Cu1—O2 = 2,5799 (14) Å ve Cu1—O3 ($x, y+1, z$) = 2,6436 (15) Å] ve yakın temas olarak kabul edilebilir.



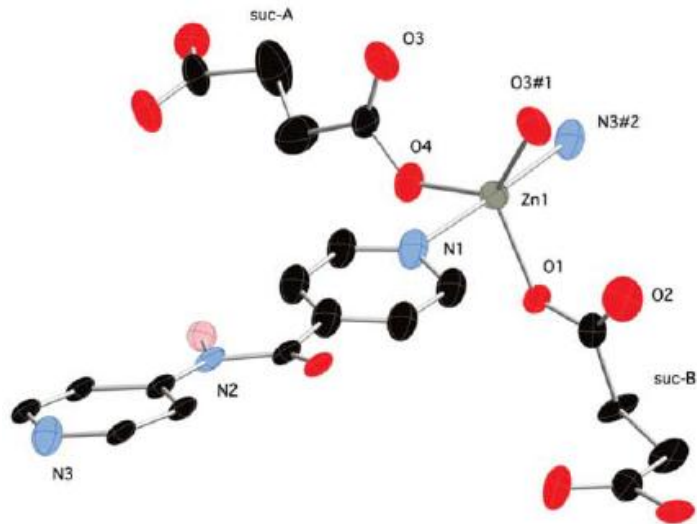
Şekil 1.4. $[\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)(\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}_2)] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin moleküler yapısı

$\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_{10}\text{Zn}$ (Demir vd., 2009) metal kompleksinde Zn(II) atomu, iki nikotinamid ligandının iki N atomu, iki süksinat ligandının iki O atomu ve iki su molekülünün iki O atomlarıyla oktahedral olarak koordine olmuştur (Şekil 1.5). Kompleks bir boyutlu koordinasyon polimeridir. Nikotinamid, piridin grubunun N atomu boyunca bir monodentat ligand olarak görev görürken, süksinat ligandı metal iyonlarını köprüleyerek bir boyutlu zincir oluşturmaktadır. Süksinat ligandı, ayrıştırılmış O atomu boyunca monodentat bölgesi olarak davranan iki karboksilat

grubuna sahiptir. Süksinat ligandları ile ayrılan zincir içi Zn—Znⁱ mesafesi 9,461 Å'dir ($i = -x+1, -y+1, -z+1$).

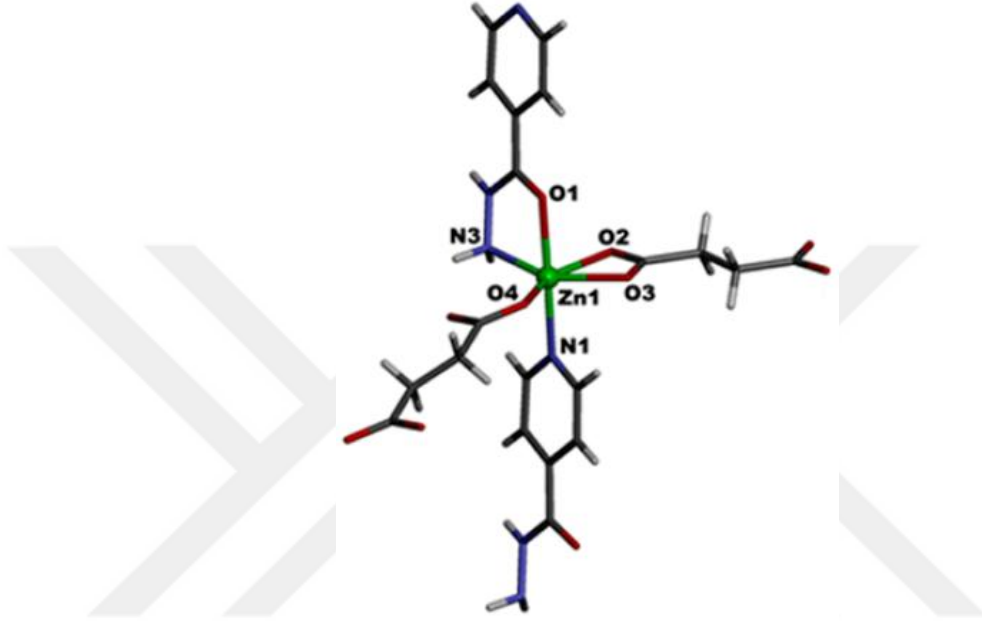


Şekil 1.5. $C_{16}H_{24}N_4O_{10}Zn$ kompleksinin moleküler yapısı



Şekil 1.6. $C_{15}H_{13}N_3O_5Zn$ kompleksinin moleküler yapısı

$C_{15}H_{13}N_3O_5Zn$ (Uebler vd., 2013) kompleksinin asimetrik birimi, tek bir Zn atomu, iki kristallografik olarak farklı süksinat ligandı (suc-A ve suc-B) ve kompleksin iki yarısını eşit olarak işgal etmiş tamamen düzensiz bir 4-pyridylisonicotinamide ligandını içerir (Şekil 1.6). Her Zn iyonu, hafifçe bozuk bir trigonal bipiramidal $\{ZnO_3N_2\}$ koordinasyon ortamında bulunur. Zn—Zn mesafesi, 3,755 Å'dur.

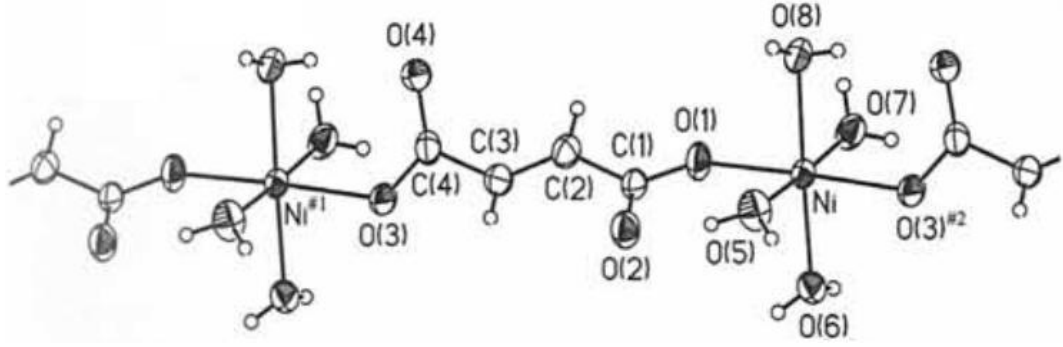


Şekil 1.7. $C_{20}H_{22}N_6O_{10}Zn_2$ kompleksinin moleküler yapısı

$C_{20}H_{22}N_6O_{10}Zn_2$ (Naskar vd., 2017) kompleksinde, iki süksinat ligandı ve iki isoniazid ligandı Zn(II) iyonuna bozulmuş oktahedral geometri ile koordine olmuştur (Şekil 1.7). Zn—N mesafesi, 2,099–2,195 Å aralığındadır. Zn—O mesafesi ise, 1,997–2,383 Å aralığındadır.

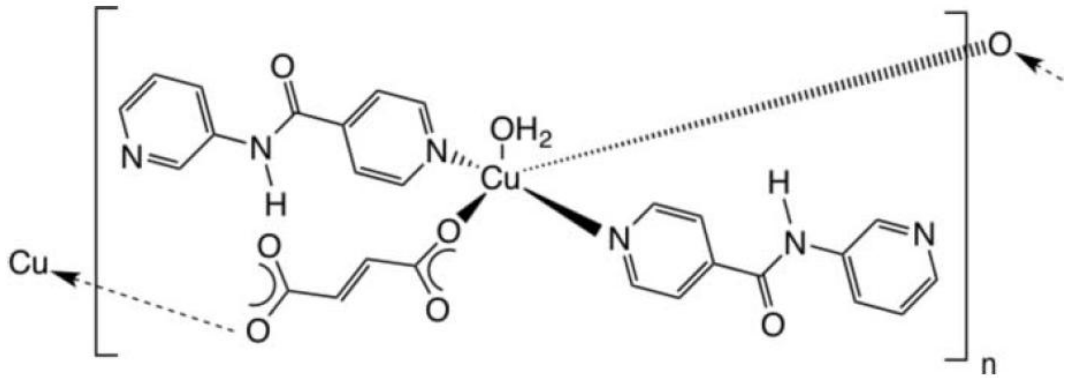
1.4. Literatürdeki Bazı Karışık Liganlı Fumarik Asit Kompleksleri

$Ni(H_2O)_4(C_4H_2O_4)$, tetraaquafumaratonickel(II) (Xie vd., 2003), metal kompleksinde (Şekil 1.8) iki fumarik anyonunun iki oksijen atomu ve su moleküllerinin dört oksijen atomundan Ni(II) iyonuna oktahedral geometri ile koordine olmuştur. Fumarat köprülü polimerik kompleks sentezlenmiştir. Ni—O bağ uzunlukları 2,044–2,088 Å arasında değişmektedir. O—Ni—O bağ açıları 84,6–94,3° arasında değer almaktadır.



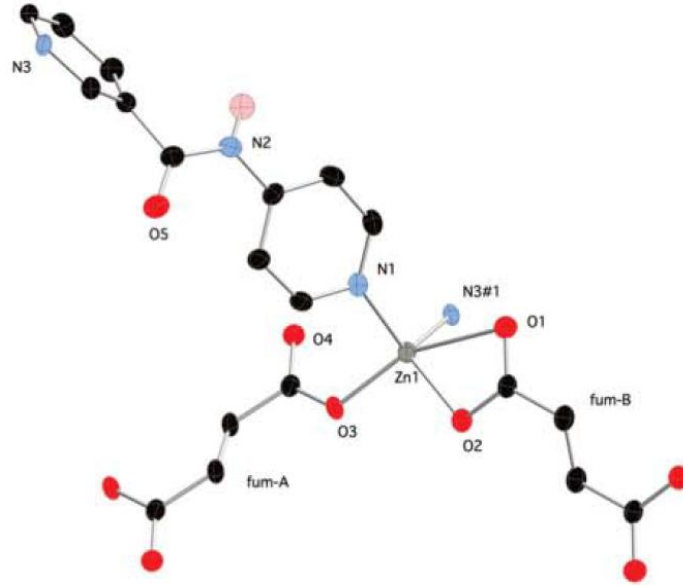
Şekil 1.8. $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)$ kompleksinin moleküler yapısı

$[\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)(\text{C}_{11}\text{H}_9\text{N}_3\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})]_n$, *catena*-Poly[[aquabis[*N*-(pyridin-3-yl)-isonicotinamide- κN^1]]copper(II)]-lfumarato- $\kappa^2\text{O}^1:\text{O}^4$] (Qiblawi ve LaDuca, 2012) kompleksindeki Cu(II) iyonları, kristallografik olarak ikikatlı dönme eksenidir ve kare piramitsel çevreyle koordine olmaktadır (Şekil 1.9). Cu(II) iyonu, iki fümaraat anyonunun iki oksijen atomu, iki 3-pyridylisonicotinamide ligandının azot atomları ve bir su molekülünün oksijen atomu ile koordine olmuştur. Cu—O bağ uzunlukları 1,9485 (17) Å ve 2,151 (3) Å'dur. Cu—N bağ uzunluğu ise 2,024 (2) Å'dur.



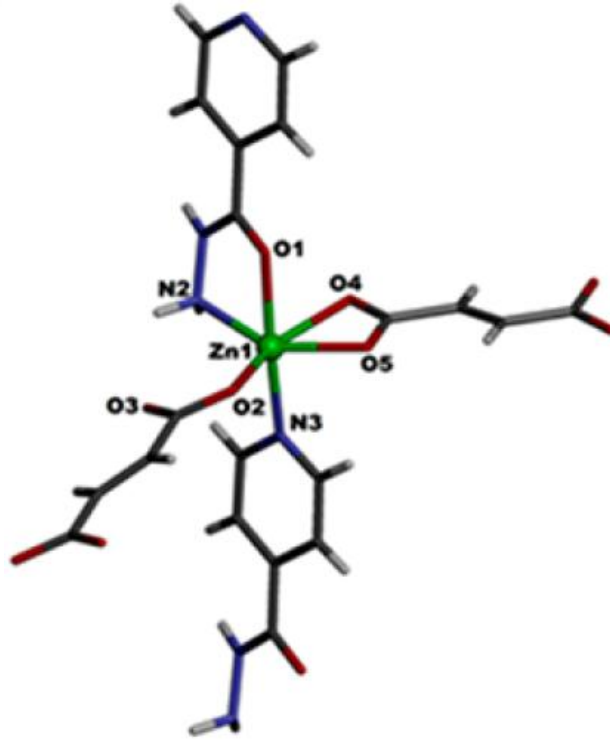
Şekil 1.9. $[\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)(\text{C}_{11}\text{H}_9\text{N}_3\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})]_n$ kompleksinin moleküler yapısı

$\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_5\text{Zn}$ (Uebler vd., 2013) kompleksinin asimetrik birimi, bir Zn atomu, iki kristallografik olarak farklı fümaraat ligandı (fum-A ve fum-B) ve bir 4-pyridylisonicotinamide ligandını içerir (Şekil 1.10). Her Zn atomu, beş atomla koordine olmuştur ve bozuk bir kare piramidsel $\{\text{ZnO}_3\text{N}_2\}$ koordinasyon geometrisine sahiptir. Zn—Zn mesafesi, 8.819 Å'dur.

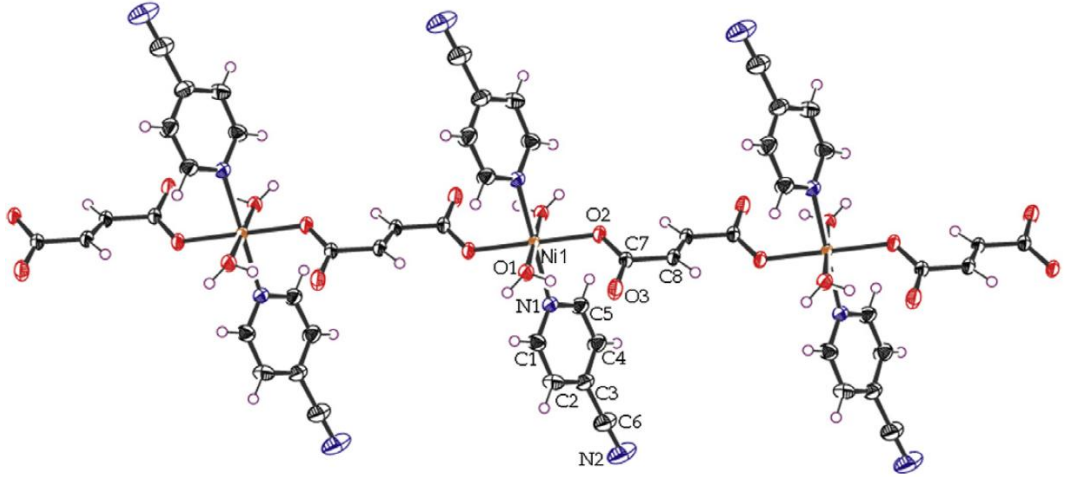


Şekil 1.10. $C_{15}H_{11}N_3O_5Zn$ kompleksinin moleküler yapısı

$C_{20}H_{18}N_6O_{10}Zn_2$ kompleksinde, iki fümarat ligandı ve iki isoniazid ligandı $Zn(II)$ iyonuna bozulmuş oktahedral geometri ile koordine olmuştur (Şekil 1.11). $Zn-N$ mesafesi, 2,104–2,197 Å aralığındadır. $Zn-O$ mesafesi ise, 1,999–2,385 Å aralığındadır.



Şekil 1.11. $C_{20}H_{18}N_6O_{10}Zn_2$ kompleksinin moleküler yapısı



Şekil 1.12. $C_{16}H_{14}N_4O_6Ni$ kompleksinin moleküler yapısı

$C_{16}H_{14}N_4O_6Ni$ kompleksi (Bora ve Das, 2011) bir boyutlu koordinasyon polimeridir. Fümarat dianyonları köprü oluşturarak, Ni(II) iyonları arasında köprü kurarak yaklaşık oktahedral yapıyı oluşturur (Şekil 1.12). Kristal yapıdaki polimer zinciri *c* eksenı boyunca uzanır. Ni—N bağ uzunluğu mesafesi 2,119 Å'dur. Ni—O bağ uzunluğu mesafeleri ise 2,031 Å ve 2,098 Å'dur.

2. GENEL BİLGİLER

Atom veya atom gruplarının oluşturduğu temel birimlerin üç boyutta belli bir düzen içerisinde kendini tekrarlaması sonucu oluşan yapılara kristal yapı denir (Dikici, 1993). Kristal yapıların ortaya çıkarılması ile ilgilenen bilim dalına Kristalografi denir. Bu nedenle belirli bir yapı ve düzene sahip olan madde, kristalografinin araştırma alanına girer. Kristal yapının belirlenmesinde kullanılan en kesin ve en yaygın yöntemlerden biri olan X-ışınları kırınımı yöntemi kullanılarak elde edilen kristalografik verilerin bilimsel çalışmalara çok sayıda katkısı vardır. Başarılı bir yapı analizi, incelenen bileşikte sadece hangi atomun hangisine bağlı olduğunu vermekle kalmayıp aynı zamanda bağ uzunluğu ve açılarını da yüksek duyarlılıkta vererek moleküler paketlenme ve molekül içi etkileşmelere de ışık tutmakla mümkün olur. Bir molekülün yapı ve özelliklerinin belirlenmiş olması, onun kimyasal reaksiyon yeteneği ve oluşturduğu maddenin özellikleri hakkında fikir sahibi olmamıza yardımcı olur.

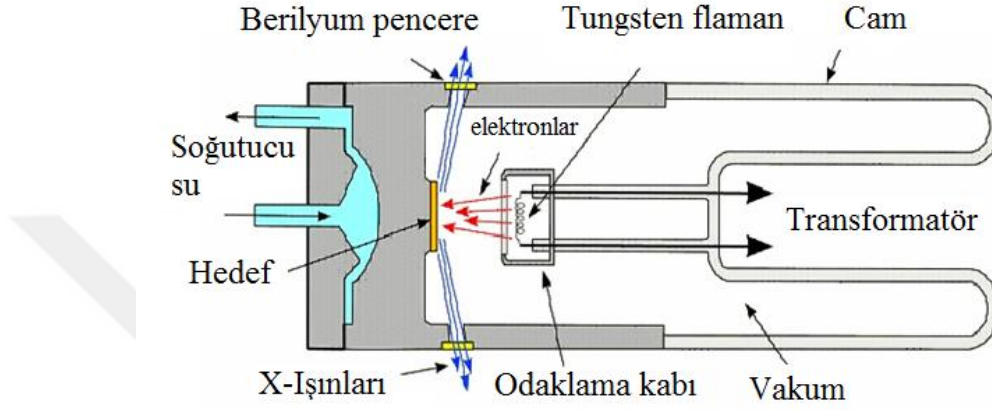
2.1. X-Işınları

X-ışınları ilk olarak 1895 yılında Alman fizikçi Wilhelm Conrad Roentgen tarafından keşfedilen elektromanyetik dalgalardır. Bu çalışması 1901 yılında Röntgen'e Nobel Fizik ödülü (ilk Nobel ödülü) kazandırmıştır. Sommerfeld X-ışınlarının dalga boyunu yaklaşık 0,4 Å olarak ölçmüştür. Max Von Laue tarafından önerilen kırınım olayı için kristallerin doğal örgüler olarak kullanılacağı fikrini Röntgen'in öğrencileri olan Friedrich ve Knipping deneysel olarak gerçekleştirmişlerdir. İngiliz fizikçi W. L. Bragg kırınım olayının gerçekleşebilmesi için gerekli olan matematiksel ifadeyi geliştirmiştir.

2.2. X-Işını Oluşumu

X-ışınları, havası boşaltılmış X-ışını tüpünde yüksek enerjili elektron demeti ile metalik hedef anodun bombardıman edilmesi sonucu elde edilir. Bu elektronlar, 10^{-6} - 10^{-8} mmHg basıncına sahip bir tüp içerisindeki tungsten tel katodun (flaman) ısıtılması ile serbest hale gelerek uygulanan potansiyel farkıyla (10-100 kV) anoda doğru hızlandırılırlar (Şekil 2.1). Hızlandırılan yüksek enerjili elektronlar metal

hedefin atomlarının çekirdeğine yaklaştıkça çok büyük bir ivmelenme ile yavaşlar. Elektronların çoğu hedef metalin atomunun elektronları ile tek bir çarpışmada enerjilerini kaybetmezler, bu çarpışmalar çoklu şekilde gerçekleşir. Elektronlar hedef metale ulaştıklarında hedef atomların Coulomb alanının etkisiyle sürekli hız kaybeder. Sonuç olarak beyaz radyasyon olarak isimlendirilen (Bremsstrahlung) ve dalga boyu sürekli bir dağılıma sahip olan X-ışınları oluşur.



Şekil 2.1. Havaşı boşaltılmış tüp içerisinde X-ışınlarının oluşumu

X-ışınlarının dalga boyu 0,1-100 Å aralığındadır ve elektromanyetik spektrumda gama ile mor ötesi bölgeleri arasında yer alır. X-ışınları çift karakterlidir, yani hem dalga hem de tanecik özelliği gösterirler. Fotoelektrik soğurulma, Compton saçılması (inkoherent saçılma) ve sintilasyon tanecik özellikleri; hız, yansıma, kırılma, polarizasyon, Rayleigh saçılma (koherent saçılma) dalga özellikleridir (Şahin ve Kurucu, 2005).

Bir X-ışını tüpünden iki tür X-ışını spektrumu elde edilir. Bunlar sürekli spektrum ve karakteristik spektrumdur.

2.3. Sürekli X-ışınları

Metalik katottan ayrılıp hızlanan elektronlar bütün kinetik enerjilerini tek bir çarpışmada X-ışınlarına dönüştürür ise, meydana gelen X-ışınının frekansı, enerjinin korunumu ilkesi dikkate alınarak;

$$eV = h\nu \quad (2.1)$$

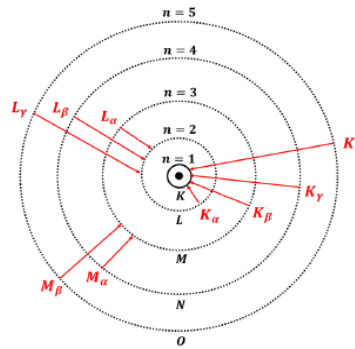
olarak yazılır. Gerçekte ise bütün elektronlar hedefe eV mertebeli enerjisi ile çarparlar, ancak enerjilerinin tamamının fotona dönüşmesini beklemek pek olası değildir. Çünkü ısı enerjisine dönüşüm söz konusudur. Kinetik enerjinin büyük bir kısmı ısı enerjisine dönüşür ve geriye kalan küçük miktardaki enerji, anot hedefi bir X-ışını kaynağına dönüştürür. Bu şekilde sürekli bir spektrum elde edilir. Yayınlanan X-ışınının enerjisi uygulanan voltajla doğru orantılıdır ve sürekli spektrumun minimum dalga boyu Angstrom (Å) olarak;

$$\lambda_{min} = \frac{hc}{E(keV)} \quad (2.2)$$

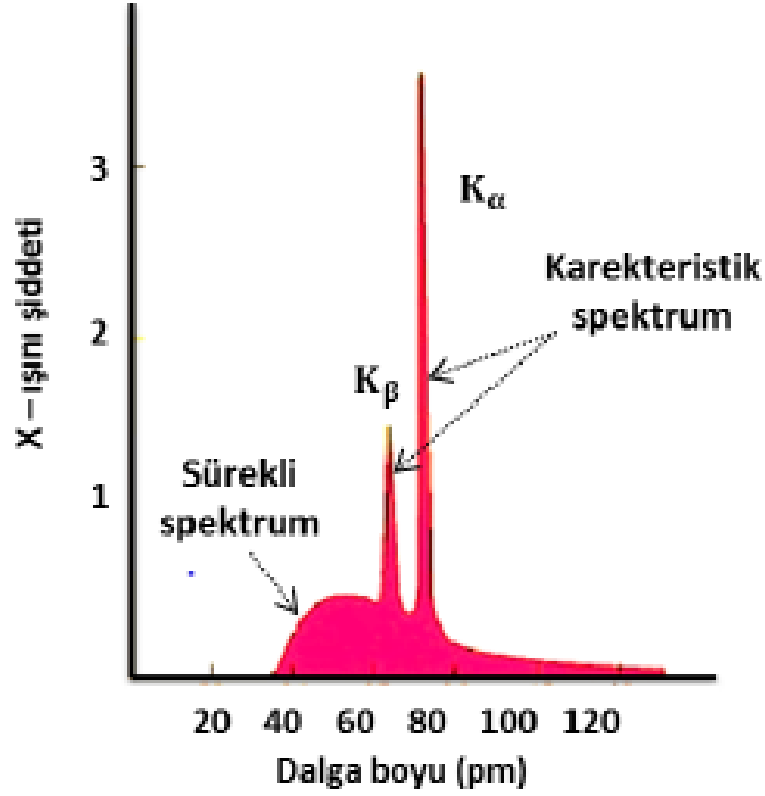
ifadesi ile verilir (Özdoğan vd, 2005).

2.4. Karakteristik X-ışınları

Hedefi bombardıman eden elektronlardan biri yeterli derecede kinetik enerjiye sahip ise K kabuğundaki bir elektronu uyarır ise, K kabuğunda oluşan boşluk L kabuğundan ya da daha üst kabuklardan gelen bir elektron tarafından doldurulur (Şekil 2.2). Bu durumda iki enerji düzeyi arasındaki enerjiye eşit enerjili bir foton salınır. Böylece karakteristik X-ışınları elde edilir ve enerji seviyeleri arasındaki geçişlerden dolayı her biri için spektrumda ayrı bir çizgi gözlenir. K kabuğundaki boşluğun L'deki elektronlarla doldurulması ile K_{α} , M'deki elektronlarla doldurulması ile K_{β} çizgisi oluşur. K kabuğundaki boşluğun L'den doldurulma olasılığı M'den doldurulma olasılığından daha fazladır. Bu sebeple K_{α} ışınının ışık şiddeti, K_{β} ışınının ışık şiddetinden daha büyüktür (Şekil 2.2). Fakat K_{α} ışınının dalga boyu daha büyüktür. Bundan dolayı enerjisi K_{β} 'dan daha küçüktür.



Şekil 2.2. Karakteristik X-ışınlarının isimlendirilmesi

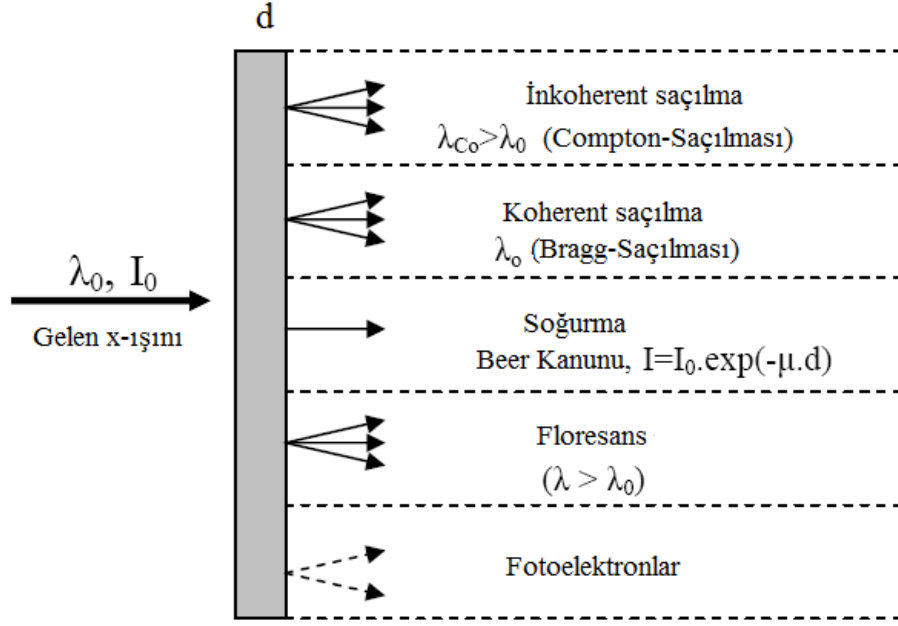


Şekil 2.3. Molibden'in X-ışını spektrumu

Şekil 2.3'te Molibden bir hedefe, 35 kV hızlandırma gerilimi altında hızlandırılan elektronların çapması sonucu elde edilen X-ışınları spektrumu görülmektedir. Sürekli spektrum üzerinde görülen keskin pikler Molibden'in K_{α} ve K_{β} çizgilerine karşılık gelir. Genellikle ışık şiddeti daha büyük olan K_{α} çizgileri, X-ışını kırınımında kullanılır (Dikici, 1993).

2.5. X-Işınlarının Madde ile Etkileşmesi ve Kırınım

Kristallerin yapıları belirlemek veya yapısal parametreleri tayin etmek için çeşitli kırınım teknikleri (elektron kırınımı, nötron kırınımı, X-ışını kırınımı) kullanılmaktadır. Katıların kristal yapı tayininde en yaygın kullanılan kırınım tekniği X-ışını kırınımıdır.



Şekil 2.4. X-ışınlarının madde ile etkileşmesi

X-ışını fotonları bir madde üzerine düşürüldüğünde Şekil 2.4'te gösterildiği gibi çeşitli etkileşmelere uğrar. Burada bunlardan ayrıntılı bahsetmeyeceğiz. Bu etkileşmelerden X-ışınlarının dalga boyu değişmeden maddeden saçılması (koherent, elastik veya Bragg saçılması) X-ışını kırınımının açıklanmasına imkân verir. Kristal yapı aydınlatma çalışmalarında madde üzerine tek renkli karakteristik X-ışını düşürülür, bu ışınların dalga boyu kristal örgü parametreleri ile kıyaslanabilir aralıktadır (Erdik, 1993).

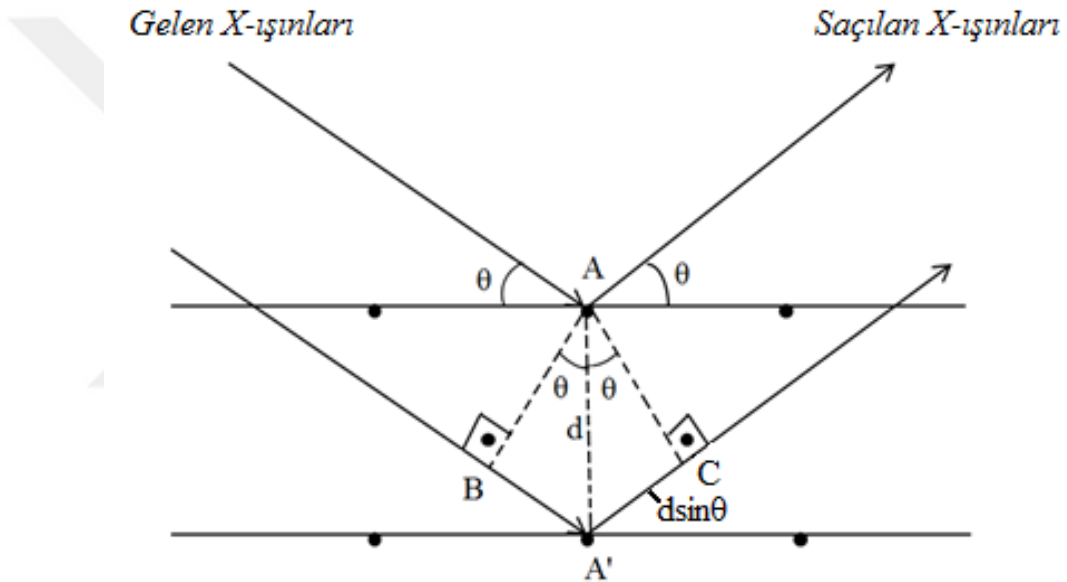
Kristaldeki kırınım olayının basit bir açıklaması W. L. Bragg tarafından yapılmıştır. Bragg teorisi basittir, ancak mükemmel derecede deneysel sonuçları doğrulayabildiği için çok önemlidir. Gelen bir elektromanyetik dalganın kristaldeki atomların oluşturduğu düzlem tabakalardan yansımalarının bir düz aynadaki gibi olduğunu kabul edelim (Şekil 2.5).

Paralel atom düzlemleri arasındaki uzaklığın d olduğunu ve bu düzlemler üzerine düşen ışınların düzlemlerle θ açısı yaptığını düşünelim. Her tabaka gelen ışının bir kısmını yansıtacaktır. Kırınım olayı bu farklı tabakalardan yansıyan X-ışınlarının girişimleri sonucu oluşur. Gelen ışın kâğıt düzlemindeyken. Komşu iki düzlemden yansıyan ışınlar arasındaki yol farkı $2d\sin\theta$ olur. Yapıcı bir girişim için

ardışık düzlemlerden yansıyan ışınlar arasındaki yol farkının dalga boyunun tam katları olması gerekmektedir.

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (n=1,2,3\dots) \quad (2.3)$$

Bu denklem Bragg yasası olarak bilinmektedir. Buradaki n değerleri yansıma mertebesi olarak bilinir. İlgilendiğimiz çoğu örnekte ilk kırınım mertebesi ($n=1$) alınır. Bragg yansımasının olabilmesi için $\lambda \leq 2d$ olmalıdır. Görünür bölge ışığının kırınım deneylerinde kullanılamamasının nedeni de budur (Kittel, 2004).



Şekil 2.5. X-ışınının bir kristalde kırınımı

Bragg aynı zamanda ardışık saçılma merkezlerinin X-ışınlarını yansıtan paralel düzlem takımları (her birinde atomların olduğu) ile temsil edilebileceğini kanıtlamıştır. Kübik sistemlerde bu düzlemler arası mesafe $d(hkl)$ örgü sabiti (a) ile orantılıdır (Akat, 2012).

$$d_{(hkl)} = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}} \quad (2.4)$$

2.6. Hidrojen Bağları

Hidrojen atomu elektronegativitesi yüksek bir atomla (F, O veya N gibi) kovalent bağ ile bağlandıktan sonra, bağ elektronları elektronegativitesi büyük olan atom tarafından çekilir ve böylece hidrojen atomu kısmen pozitif yüklü hale gelir. Kısmen pozitif yüklü hidrojen atomu ile başka bir moleküldeki kısmen negatif yüklü N, O ve F gibi atomların arasındaki çekim kuvvetine hidrojen bağı denir. Bu bağ kovalent bağa göre uzun ve zayıf bir bağ olmasına karşın, bir kristalin moleküler istiflenmesinde etkin rol oynamaktadır.

Hidrojen bağının oluşabilmesi için $H\cdots A$ mesafesinin, H ve A atomlarının van der Waals yarıçapının toplamından daha küçük olması gerekir (Bondi, 1964; Şen, 2015). Eğer mesafe limiti kullanılacaksa $X-H\cdots A$ etkileşmesinde $H\cdots A$ mesafesi 3,0 veya 3,2 Å kadar olmalıdır. Açısal sınırlama ise $(X-H\cdots A) > 90^\circ$ veya daha katı olarak $(X-H\cdots A) > 110^\circ$ olmalıdır (Jeffrey, 1997). Hidrojen bağları geometrilerine göre kuvvetli, orta ve zayıf olarak sınıflandırılabilirler. Kuvvetli hidrojen bağlarının kristal paketlenmesine katkısı oldukça fazladır. Zayıf hidrojen bağlarının kristal paketlenmesine katkısı ise değişkendir. Bu sınıflandırma ve tanımlayıcı parametre değerleri Çizelge 2.1’de verilmiştir (Desiraju ve Thomas, 2001).

Çizelge 2.1. Hidrojen bağlarının sınıflandırılması

Nicelik	Kuvvetli	Orta	Zayıf
$D(H\cdots A)$ aralığı (Å)	2,2–2,5	2,5–3,2	3,2–4,0
$D(D-H)$ aralığı (Å)	1,2–1,5	1,5–2,2	2,2–3,0
$\theta(X-H\cdots A)$ (°)	175–180	130–180	90–130

2.6.1. $D-H\cdots A$ tipi hidrojen bağları

Kristal yapılarda en sık karşılaşılan hidrojen bağlarıdır. $D-H\cdots A$ gösteriminde D donör (verici), H donör atoma bağlı hidrojen atomunu, A ise akseptör (alıcı) atomu simgelemektedir. $C-H\cdots C$, $C-H\cdots O$, $C-H\cdots N$, $O-H\cdots O$, $O-H\cdots N$, $N-H\cdots N$ ve $N-H\cdots O$ gibi çok farklı tiplerde meydana gelebilir.

2.6.2. D–H··· π tipi hidrojen bağları

Aromatik halkalarda meydana gelebilen π delokalizasyonu sebebiyle, halkanın merkezinde negatif bir yük yoğunluğu oluşur. Böylece bu negatif yüklü merkez elektronegatif atoma bağlı hidrojeni çekerek hidrojen bağı oluşturmuş olur. Bu durumda, D–H···A gösteriminde A yerine π sembolü getirilir.

2.6.3. π ··· π tipi etkileşmeler

Kimyada π istiflenmesi olarak da bilinen π ··· π etkileşimleri, π bağı içerdiği için aromatik halkalı bileşiklerde daha çok görülmektedir. Halkaların kısmen pozitif kısımları ile kısmen negatif kısımları arasındaki etkileşmeler olarak tanımlanabilir.

2.7. Kuramsal Yöntemler

Moleküler modelleme bir molekülün özelliklerinin fizik bilim insanlarının tespit ettiği doğa yasalarından hareketle bilgisayarla hesaplanmasıdır. Bu alanda çalışanlar genellikle bir metot geliştirmezler, daha çok var olan metotları kullanırlar. Moleküler modelleme fizik, kimya, biyoloji, ilaç sanayisi, malzeme biliminde geniş bir uygulama alanına sahiptir.

Deneyisel çalışmaları desteklemek ya da deneyisel çalışma yapmadan elde edilecek sonuçları önceden tahmin edebilmek amacıyla hesaplamalı yöntemler kullanılır. Moleküler modellemede enerji ifadesini elde etmek için kullanılan farklı yaklaşımlar ve farklı çıkış noktalarıyla birbirinden ayrılan dört temel yöntem vardır. Bunlar:

1. Moleküler mekanik (MM) yöntem

2. Elektronik yapı yöntemleri

- Yarı deneyisel (YD) yöntemler
- *Ab-initio* yöntemler
- Yoğunluk fonksiyoneli kuramıdır (YFK)

2.7.1. Moleküler mekanik yöntemler

Moleküler mekanik yöntemler, klasik fizik kanunlarını kullanarak moleküllerin yapılarını ve özelliklerini inceler. Bu yöntem ile incelenen molekülün toplam potansiyel enerjisini minimum yapan molekül yapısı bulunur. Moleküler mekanik hesaplamalarda elektronlar dikkate alınmaz. Moleküler mekanikte, molekül, yaylarla birbirine bağlanmış kütleler topluluğu olarak ele alınır. Burada, kütleler atom çekirdeklerini, yaylar ise atomlar arasındaki kimyasal bağları temsil etmektedir. Moleküler mekanik hesaplamalar, temel haldeki sistemin enerjisini tam olarak hesaplayabilen, oldukça hızlı bir yöntem olmasına rağmen, hesaplamalarda elektron etkileşimlerini ihmal edip, sadece çekirdekler arasındaki etkileşimleri dikkate aldığı için, elektronik yapıya bağlı olan özellikleri elde edemez. Moleküler mekanik yöntemler, “Kuvvet Alanı Yöntemleri” olarak da isimlendirilir.

2.7.2. Elektronik yapı yöntemleri

Elektronik yapı yöntemleri, klasik fizik yasalarını kullanmak yerine kuantum mekaniği yasalarını kullanarak hesaplama yapar. Kuantum mekaniğine göre, bir molekülün enerjisi ve buna bağlı diğer özellikleri Schrödinger eşitliğinin çözümü ile elde edilebilir. Schrödinger denklemi yalnızca hidrojen atomu için tam olarak çözülebilmektedir. Çok elektronlu sistemler için ise, Schrödinger denkleminin tam çözümü mümkün olmadığı için çeşitli yaklaşımlar yapılarak yöntem oluşturulmaya çalışılır. Elektronik yapı yöntemleri bu yaklaşım yöntemleri ile karakterize edilir. Bu nedenle, elektronik yapı yöntemleri üç ana grupta toplanır:

Ab-initio yöntemler, hesaplamalar sırasında hiçbir deneysel parametre kullanmadan molekül özelliklerini elde eder. Temeli Schrödinger eşitliğine dayanır ve hesaplama süresi diğer yöntemlere kıyasla oldukça uzundur. *Ab-initio* hesaplamalarında, en yaygın olarak kullanılan yöntem, Hartree-Fock öz uyumlu alan yöntemidir.

Yarı deneysel hesaplamaların temeli de Schrödinger eşitliğine dayanır, ancak *ab-initio* yöntemlerden farklı olarak, hesaplamalarda ihmaller ve bazı deneysel verilerden türetilen parametreleri integrallerde yerine yazarak parametrizasyon yapar. Ayrıca, iki elektron integrallerinin büyük bir kısmını ihmal eder. Yarı deneysel hesaplamalar, *ab-initio* hesaplamalarına göre oldukça hızlı olmasına rağmen,

hesaplama sonuçları kararsız ve elde edilebilen özellikler *ab-initio* yöntemlere göre daha kısıtlıdır. Yarı deneysel yöntemler, hem kuantum mekaniği kökenli, hem de deneysel verileri kullanan ve sıklıkla kullanılan bir yöntemler topluluğudur.

Yoğunluk Fonksiyoneli Kuramı (YFK), bir çeşit *ab-initio* yöntem olup olmadığı hala tartışılmakla birlikte, son yıllarda oldukça tercih edilen bir yöntemdir. YFK, molekülün enerjisini elde etmek için dalga fonksiyonu yerine deneysel olarak gözlenebilir bir nicelik olan elektron yoğunluğunu kullanır. YFK hesaplamaları ile *ab-initio* ve yarı deneysel hesaplamalardan elde edilen tüm özelliklere ulaşılabilir.

2.8. Enerjiden Hesaplanan Özellikler

2.8.1. Geometrik optimizasyon

Geometrik optimizasyon, bir moleküle ait en kararlı geometrik yapının bulunmasını amaçlar. Geometrik optimizasyon işlemi enerjinin atomik koordinatlara göre birinci türevi alınarak yapılır. Bu işlem yapılırken moleküle ait birden fazla kararlı yapı bulunabilir. Geometri optimizasyonunun amacı kararlı noktaları tespit ederek hangisinin en kararlı olduğunu bulmaktır (Jensen, 1999).

2.8.2. Dipol moment

Moleküle ait geometri özelliklerinin ortaya çıkarılmasında bağ uzunlukları, bağ açıları ve atomik koordinatlar kullanılırken, moleküle ait elektronik dağılımın tanımlanmasında dipol momentler kullanılır (Enchev vd, 2002). En basit elektrik momenti olan dipol moment vektörel bir niceliktir ve moleküldeki yük dağılımının bir göstergesidir. İki zıt yük arasındaki elektrik dipol momentinin yönü negatif yükten pozitif yüke doğru olup, büyüklük ifadesi yüke ve uzaklığa bağlı olarak değişir (Fessenden ve Fessenden, 1990; Fessenden vd, 2001).

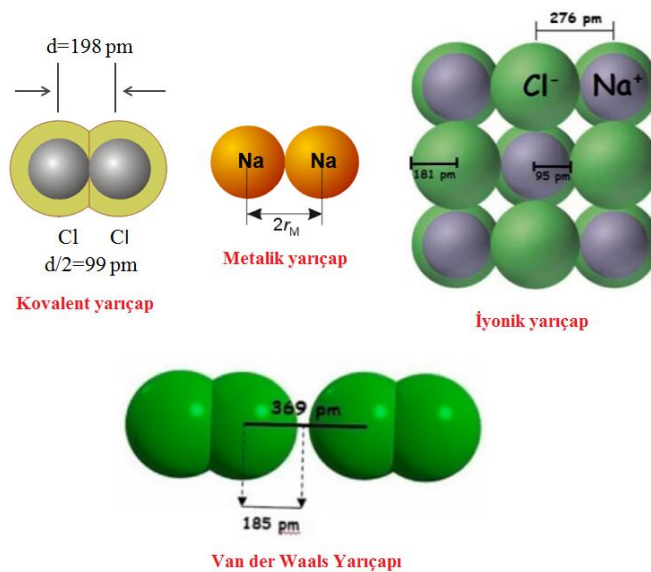
Molekül içinde farklı elektronegatifliğe sahip atomlar arasında meydana gelen ve bağ doğrultusunda bir vektör ile gösterilen dipoller bağ dipol momentleri olarak isimlendirilir (Griffiths, 1999).

2.8.3. Moleküler elektrostatik potansiyel

Moleküler elektrostatik potansiyel V , moleküler sistemin pozitif nokta yük ile etkileşim enerjisini tanımlar ve bir molekülün reaksiyon bölgelerinin bulunması için kullanılır. Ayrıca moleküler elektrostatik potansiyel, elektron yoğunluğu, hidrojen bağı etkileşimleri, elektrofilik ve nükleofilik reaksiyonları daha iyi anlayabilmek için açıklayıcı bir özelliktir (Scrocco ve Tomasi, 1979; Luque vd, 2000). Gerçek fiziksel özellikler için, V deneysel veya hesaplamalı kuramlar aracılığı ile tanımlanır (Politzer ve Truhlar, 1981). V , sadece elektronik dağılımı gösteren elektron yoğunluğu fonksiyonunun aksine, hem çekirdek dağılımından hem de elektronik dağılımdan gelen katkıları da içerir.

Moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) haritasında negatif (kırmızı) bölgeler elektrofilik tepkime yatkınlığını, pozitif bölgeler (mavi) ise nükleofilik tepkime yatkınlığını göstermektedir. Elektrofiller (elektronca fakir olan, elektron seven), artı yük içeren ya da elektronegatif atomların elektron almasından dolayı elektronca fakirleşip, kısmi artı yüklü hale gelen moleküllerdir. Nükleofiller (elektron bakımından zengin olan, çekirdek seven) ise, eksi yük içeren ya da serbest elektron çifti içeren moleküllerdir. Bunlar belirlenerek bir molekülün reaksiyon aktivitesinin hangi bölgelerinde yüksek olduğu tespit edilebilir.

2.9. Hirshfeld Yüzey Analizi



Şekil 2.6. Kovalent, metalik, iyonik ve Van der Waals yarıçaplarının gösterimi ($\text{pm} = 10^{-12} \text{ m}$)

Kristal yapısındaki moleküler Hirshfeld yüzeyleri (Hirshfeld, 1977; Spackman ve McKinnon, 2002; McKinnon vd, 2007; Spackman vd, 2008; Spackman ve Jayatilaka, 2009; Şen vd, 2017; Aydemir vd, 2018b; Gumus vd, 2018; Gümüş vd, 2018; Kansiz vd, 2018b; Sen vd, 2018a; Sen vd, 2018c), küresel atom elektron yoğunluklarının toplamı olarak hesaplanan elektron dağılımı temel alınarak yapılandırılmıştır (Spackman ve Byrom, 1997; McKinnon vd, 1998). Belirli bir kristal yapı ve küresel atomik elektron yoğunlukları için, Hirshfeld yüzeyi özgündür (McKinnon vd, 2004). Bir molekülün Hirshfeld yüzeyinin elde edilmesinde iki parametre tanımlanır: Bunlar;

d_e : Hirshfeld yüzeyinden yüzeyin dışındaki en yakın çekirdeğe olan uzaklık

d_i : Yüzeyin içindeki en yakın çekirdeğe karşılık gelen uzaklıktır.

Normalize temas mesafesi (d_{norm}) d_e , d_i ve atomun Van der Waals (vdw) yarıçapına bağlıdır. d_{norm} ;

$$d_{norm} = \frac{d_i - r_i^{vdw}}{r_i^{vdw}} + \frac{d_e - r_e^{vdw}}{r_e^{vdw}} \quad (2.5)$$

ile formülize edilir. Bu eşitlik moleküller arası hidrojen bağları için özel önem taşıyan bölgelerin belirlenmesini sağlar. d_{norm} kırmızı, beyaz ve mavi renkten oluşur. Eğer atomlar Van der Waals (vdw) yarıçaplarının toplamından daha yakın moleküller arası bağ yapıyorlarsa, bu bağlar yüzey üzerinden kırmızı bir nokta ile verilir. Van der Waals (vdw) yarıçaplarının toplamından uzak ise mavi, yakın ise beyaz renk ile gösterilir (Spackman ve McKinnon, 2002; Turner vd, 2017; Şen, 2018). 2D parmak izi grafiği (Parkin vd, 2007; Rohl vd, 2008; Aydemir vd, 2018a; Boulhaoua vd, 2019; Chkirate vd, 2019; Kansiz vd, 2018a; Meral vd, 2019; Sen vd, 2018b) biçimindeki d_e ve d_i kombinasyonu, kristal içindeki moleküller arası temasların bir özetini sağlar (Spackman ve McKinnon, 2002). Hirshfeld yüzeyleri d_{norm} kullanılarak haritalanmıştır ve bu tezde sunulan Hirshfeld yüzeyleri ve 2D parmak izi grafikleri *CrystalExplorer3.1* programı (Turner vd, 2017) kullanılarak oluşturulmuştur.

Kovalent yarıçap, kovalent bağı oluşturan iki atomun çekirdekleri arasındaki uzaklığın yarısıdır. Kovalent bağlı iki molekül (Örneğin; su molekülü) arasındaki bağ ise Van der Waals yarıçapıdır (Şekil 2.6). Bu iki molekülün kovalent yarıçapı Van

der Waals yarıçapından daha kısadır. Yani, Van der Waals yarıçapı, birbiri ile temas halinde olan moleküller arasındaki uzaklığı temel alır. Çekirdekler arasındaki uzaklık, Van der Waals yarıçapları toplamından büyükse bir bağ oluşmadığı söylenebilir.

2.10. Termik Analiz

Herhangi bir numune önceden belirlenmiş bir programa göre ısıtılıyor veya soğutuluyorken meydana gelen fiziksel değişikliklerin aynı anda kaydedildiği tekniklerin genel adına termik analiz adı verilir (İçbudak, 1996; Yazıcılar, 1997). Çizelge 2.2’de termik analiz teknikleri yer almaktadır.

Bu tekniklerden bazılarının önemi şöyle özetlenebilir;

Termogravimetri (TG) tekniğinde, numunenin sıcaklığı doğrusal olarak arttırılıyorken, aynı anda numune sıcaklığı ve ağırlığı sürekli olarak kaydedilir. Numunenin ağırlık kaybının sıcaklığa göre değişimini gösteren eğriye termogravimetrik eğri denir. Termogravimetri tekniği, numunenin ısısal bozunması esnasında oluşan uçucu bileşenlerin yapıdan uzaklaşarak numune ağırlığının azalması esasına dayanır. Bazı sıcaklık aralıklarında ise numune ağırlığı değişmez. Isıtma işlemleri genellikle inert azot atmosferinde sağlanır. Oksijen gazı gibi yükseltgen atmosferlerde çalışıldığı durumlarda oksidasyon sebebiyle ağırlık artışı gözlenebilir (Keattch ve Dollimore, 1975).

Türevsel (Diferansiyel) Termogravimetri (DGT) tekniğinde sıcaklığının doğrusal olarak arttırılması esnasında numunenin ağırlık kaybı hızı kaydedilir. Diferansiyel Termik Analiz (DTA) tekniğinde, aynı şartlar altında ısıtılan (veya soğutulan) numune ve inert referans arasındaki sıcaklık farkı sürekli olarak kaydedilir.

Isıtma işlemi sırasında numunede meydana gelen fiziksel veya kimyasal olay esnasında ısı açığa çıktığında, numunenin sıcaklığı referansa göre geçici olarak yükselir. Böylelikle DTA eğrisinde bu ekzotermik olayın karşılığı olan bir pik gözlenir. Ters durumda, gerçekleşen olay ısı alarak oluştuğunda, numunenin sıcaklığı referansa göre geçici olarak düşer ve bu olayın karşılığı DTA eğrisinde endotermik bir pik olarak gözlenir. Numunede meydana gelen kimyasal dönüşümler DTA eğrilerinde geniş ve yayvan pikler olarak gözlenirken, erime ve faz dönüşümü

gibi fiziksel dönüşümler keskin pikler şeklinde gözlenir (Daniels, 1973; Pope ve Judd, 1980; Topcu, 1998).

Sentezlenen metal komplekslerinin eş zamanlı termik analiz eğrileri bu bölümde belirtilen şartlarda kaydedilerek yapıları hakkında bilgi edinilmeye çalışıldı. Sentezlenen metal komplekslerinin eş zamanlı termik analiz eğrileri Bölüm 3’de incelenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, metal komplekslerinin erime noktasına sahip olmadıkları ve suyun yapıdan uzaklaşmasını takiben bozundukları anlaşılmıştır. Ligandların yapıdan uzaklaştığında geriye metal klorür kalmakta ve son basamakta metal klorür bozunmakta veya süblimleşmektedir.

Çizelge 2.2. Termik analiz teknikleri

Ölçülen fiziksel özellik	Tekniğin adı	Tekniğin kısaltması
Numune ağırlığı	Termogravimetri*	TG*
Ağırlık kaybı hızı	Türevsel Termogravimetri	DTG
Numune sıcaklığı	Isıtma (veya Soğutma) Eğrisi	-
Numune ve referans arasındaki sıcaklık farkı	Diferansiyel Termik Analiz*	DTA*
Numune ve referans arasındaki enerji farkı	Diferansiyel Taramalı Kalorimetri*	DSC*
Özgül ısı	Dinamik Adyabatik Kalorimetri	DAC
Numune uzunluğu ve hacmi	Dilatometri*	-
Uçucu ürünlerin toplam miktarı	Uçucu Gaz Belirlenmesi*	EGD*
Belirli uçucu ürünlerin yapısı ve miktarı	Uçucu Gaz Analizi*	EGA*
Manyetik duyarlık	Termomagnetometri	TM
Bastırabilirlik, sertlik ve genleşme	Termomekaniksel Analiz	TMA

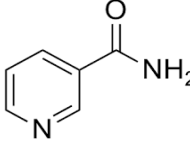
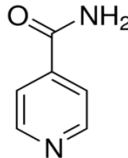
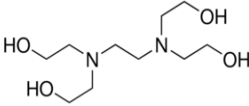
* ICTA (Uluslararası Termik Analiz Konfederasyonu) tarafından kullanılması önerilen isim ve kısaltmalar.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kristallerin Sentezinde Kullanılan Kimyasallar

Bu tez çalışmasındaki sekiz kristalin tümünün sentezi Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fizik Bölümündeki Kristal Sentezleme Laboratuvarında bulunan cihazlar ve kimyasallar ile sağlanmıştır. Kullandığımız kimyasallara ait molekül ağırlığı, kimyasal formül, kapalı formül ve diğer bazı özellikler Çizelge 3.1’de verilmiştir. Fumarat ve süksinat komplekslerinin sentezlenmesinde RIEDEL-DEHAEN, CARLO ERBA ve SIGMA-ALDRICH marka olan %99 saflıkta $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ metal tuzları kullanılmıştır. Tez çalışmasında kullanılacak olan fumarik asit hidrat %99 saflıkta olup MERCK markadır, süksinik asit hidrat ise %99 saflıkta olup ALDRICH markadır. Tezde kullanılan nötral ligandlar nikotinamid ve izonikotinamid %99 saflıkta ve *N,N,N',N'*-tetrakis(2-hidroksietil)etilendiamin ise %98 saflıktadır. Nikotinamid SIGMA, izonikotinamid ve *N,N,N',N'*-tetrakis(2-hidroksietil)etilendiamin ALDRICH markadır. Komplekslerin sentezlenmesinde deiyonize edilmiş su ve %99 saflıkta SIGMA-ALDRICH marka metanol ve etanol çözücüleri kullanılmıştır.

Çizelge 3.1. Komplekslerde kullanılan ligandların yapısal özellikleri

	Nikotinamid	İzonikotinamid	<i>N,N,N',N'</i> -Tetrakis (2-hidroksietil) etilendiamin
Molekül formülü	$\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O}$	$\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O}$	$\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_4$
Molekül ağırlığı (g/mol)	122,12	122,12	236,31
Kimyasal formül			
Kaynama noktası (°C)	150-160	334	280
Erime noktası (°C)	128-131	155-157	99

3.2. Kristallerin X-Işını Kırınımının Elde Edilmesi

Tarafımızdan sentezlenen tüm kristallere ait X-ışını kırınım verileri Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fizik Bölümü, X-ışınları Laboratuvarında bulunan alan detektörlü STOE IPDS II difraktometresi ile toplanmıştır. Veri toplama ve indirgeme süreçlerinde sırasıyla X-Area (Stoe ve Cie, 2002) ve X-RED (Stoe ve Cie, 2002) programları kullanılmıştır. Kristal yapılar, direkt yöntemler kullanılarak WinGX (Sheldrick, 2008) programı içerisinde bulunan SHELXT (Sheldrick, 2017) yazılımı yardımıyla çözülüp SHELXL17/1 (Sheldrick, 2017) yazılımı ile arıtılmıştır. Bulunan sonuçlar ORTEP3 (Farrugia, 1999) yazılımı kullanılarak görsel hale getirilmiştir.

İncelenen tüm kristallerde 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. Hidrojen atomlarının konumları ise birim hücredeki elektron yoğunluğunun Fark-Fourier haritalarından elde edilmiş veya bindirme yöntemine göre geometrik olarak yerleştirilip izotropik olarak arıtılmıştır.

3.1.1. (C₁₆H₂₂NiN₄O₉)_n kristalinin elde edilişi

Su ve metanol karışımında çözünen süksinik asit hidrat (3 g), NaOH (2 g) ile nötralize edildi. Elde edilen bu karışıma etanolde çözülmüş (5,94 g) NiCl₂·6H₂O çözeltisi ilave edildi. Karışım çözelti dibine tuz halinde çökene kadar ısıtıldı ve daha sonra süzülüp oda sıcaklığında kurumaya bırakıldı. Sentezlenen Ni(Sük)·3H₂O formülüne sahip bileşik (0,20 g) su-metanol karışımında çözülerek içerisine 1:1 oranında etanolde çözülmüş nikotinamid (1,75 mmol, 0,21 g) çözeltisi yavaş yavaş karıştırarak ilave edildi ve 80 °C sıcaklıkta 1 saat karıştırıldı. Elde edilen karışım oda sıcaklığında bekletildi. Yaklaşık dört hafta sonra mavi renkte tek kristaller elde edildi.

3.1.2. (C₁₆H₂₂NiN₄O₉)_n kristalinin X-ışını kırınımı bulguları

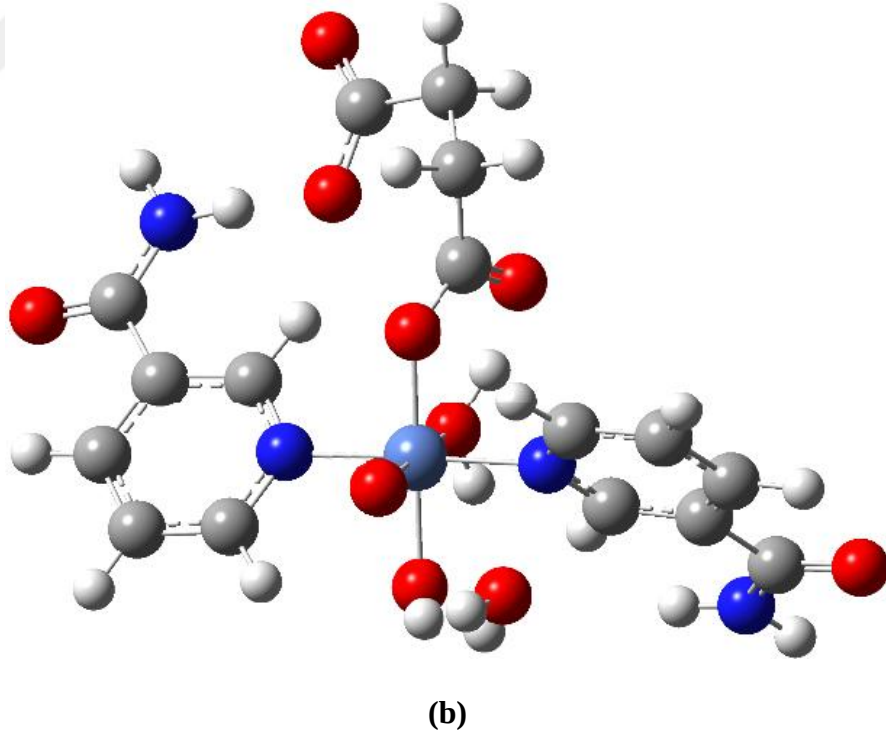
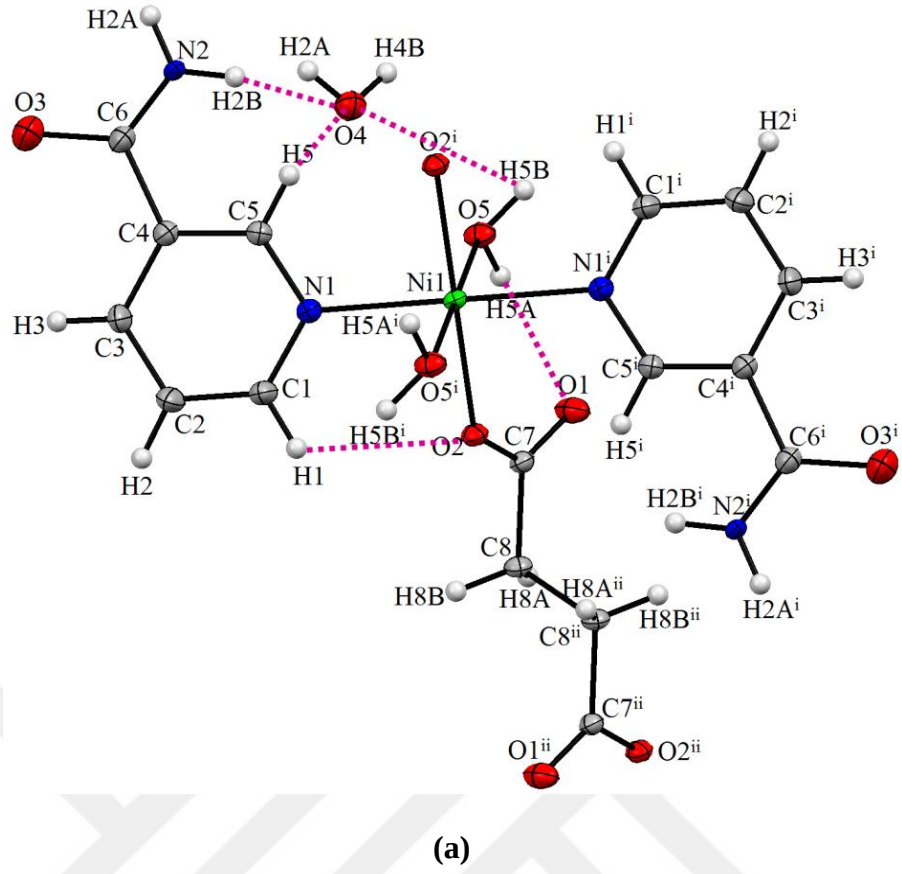
(C₁₆H₂₂NiN₄O₉)_n kristalinin moleküler yapısını gösteren ortep çizimi Şekil 3.1.1’de verilmiştir. Kristal sistemi triklinik yapıda olup uzay grubu P-1’dir ve birim hücrede

molekül sayısı (Z) birdir. Kristalin veri toplama ve arıtımı sürecindeki ayrıntılar Çizelge 3.1.1’de verilmiştir. Bu kristalin X-ışını çalışması daha önce yapılmıştır (Demir vd, 2010). Biz bu tez çalışmasında, $(C_{16}H_{22}NiN_4O_9)_n$ kristalinin YFK yöntemi ile teorik hesaplamaları yapılarak tezi zenginleştirmiş olduk. YFK yöntemi ile elde edilen teorik hesapla Mulliken atomik yükler ve moleküler elektrostatik (MEP) haritası yorumlanmıştır. HOMO-LUMO enerji değerleri hesaplatılıp, ilgili parametreler elde edilmiştir. Teorik ve deneysel FT-IR değerleri karşılaştırılmıştır. Termik analiz eğrileri incelenip, kristalin sıcaklığa bağlı kütle kaybı değerleri deneysel ve teorik olarak karşılaştırılmış. Ayrıca, Hirshfeld yüzey alanları elde edilip yorumlanmıştır.

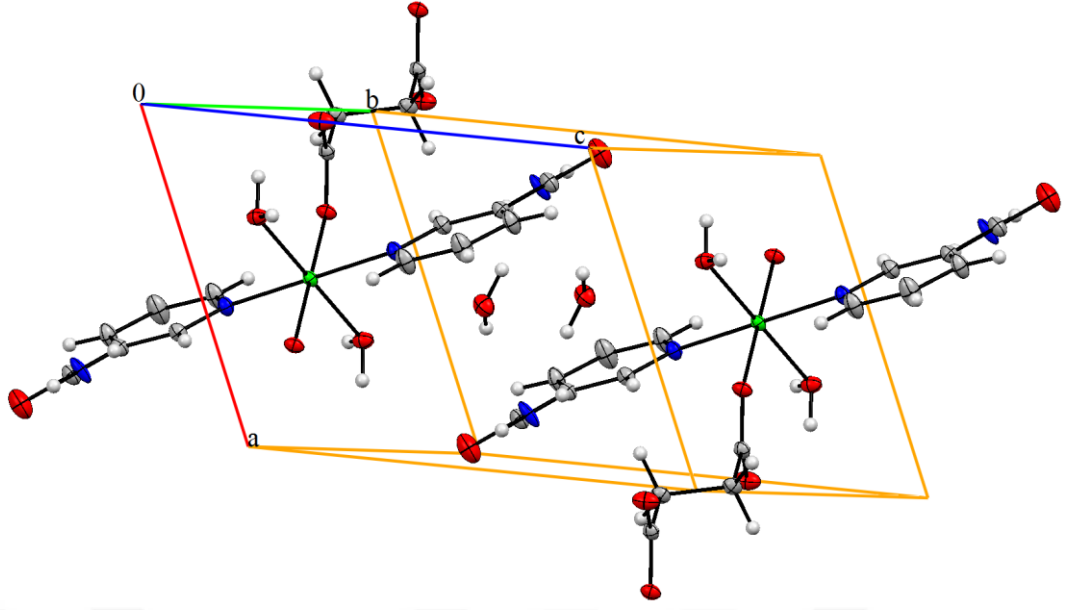
Kristalin paket yapı gösterimi ve yapıdaki bazı hidrojen bağları sırasıyla Şekil 3.1.2 ve Şekil 3.1.3’de verilmiştir. Bir boyutlu polimerik yapıya sahip $(C_{16}H_{22}NiN_4O_9)_n$ kompleksi için poli[diakuabis(nikotinamit- κ^2N,N')nikel(II)- μ -süksinato- κ^2O,O'] monohidrat isimlendirmesi uygun görülmüştür. Ni(II) iyonu, inversiyon simetrisiyle süksinat dianyonun iki karboksil oksijeni üzerinden, nikotinamit ligandının iki azot atomu ve iki su molekülünün oksijen atomları üzerinden bağlanarak oktahedral geometri oluşmaktadır.

Kompleksin kristal paketlenmesi molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağları ile gerçekleşmektedir. Kristalde, moleküller, $O-H\cdots O$, $N-H\cdots O$ ve $C-H\cdots O$ hidrojen bağları ile üç boyutlu süpramoleküler yapı oluşturarak birbirlerine bağlanırlar. Bu bağ ve elektrostatik Van der Waals çekim kuvveti ile kristal yapı bir arada durmaktadır. Bu hidrojen bağlarına ait $D-H$, $H\cdots A$, $D\cdots A$ bağ uzunlukları ve $D-H\cdots A$ açısı Çizelge 3.1.2’de verilmiştir. Kompleks için seçilmiş bazı geometrik parametreler Çizelge 3.1.3’de verilmektedir.

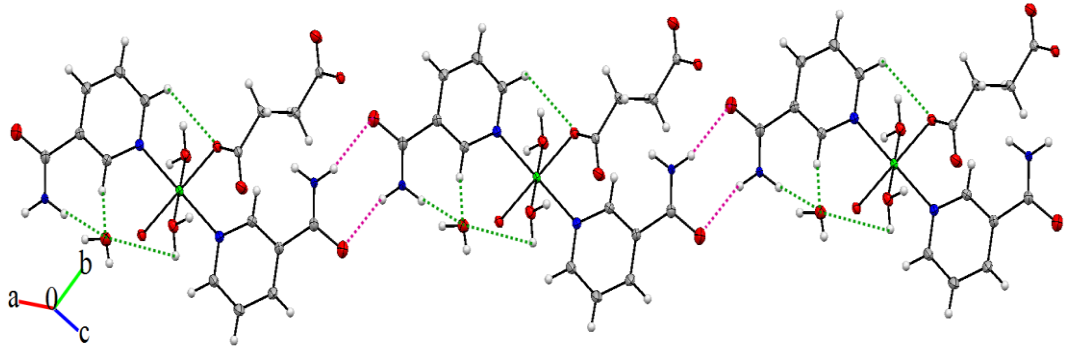
Çizelge 3.1.3’de, $Ni1-O2$, $Ni1-O5$ ve $Ni1-N1$ bağ uzunlukları sırasıyla 2,064 (2), 2,085 (2) ve 2,110 (2) Å olarak verilmektedir. Bu bağ uzunlukları, (Demir vd, 2010) ile kıyaslandığı zaman uyum sağlanmakla birlikte biraz daha düşük değerlerde oldukları gözlenmiştir. $C6=O3$, $C7=O1$ ve $C7=O2$ bağ uzunlukları sırasıyla 1,324 (4), 1,241 (3) ve 1,267 (3) Å değerleriyle çift bağ karakteri göstermektedir. Aynı şekilde, $C1-N1$, $C5-N1$ ve $C6-N2$ bağ uzunlukları 1,340 (4), 1,335 (3) ve 1,233 (4) Å değerleriyle tek bağ karakteri göstermektedir.



Şekil 3.1.1. (a) $(C_{16}H_{22}NiN_4O_9)_n$ kristalinin %30 olasılıklı ısısal elipsoitlerle çizilmiş ORTEP3 diyagramı [Simetri kodları: (i) $-x+1, -y+1, -z+2$; (ii) $-x+2, -y+2, -z+2$]. (b) YFK yöntemi ile elde edilen geometrik yapı



Şekil 3.1.2. $(C_{16}H_{22}NiN_4O_9)_n$ kristalinin paket gösterimi



Şekil 3.1.3. $(C_{16}H_{22}NiN_4O_9)_n$ kristalinin paketlenmesinde etkin olan hidrojen bağı etkileşimleri

Şekil 3.1.1.a'da $O5-H5B\cdots O4$, $N2-H2B\cdots O4$, $C5-H5\cdots O4$, $C1-H1\cdots O2$ ve $O5-H5A\cdots O1$ olmak üzere beş tane molekül içi hidrojen bağı görünmektedir. Şekil 3.1.3 ise moleküllerin $N-H\cdots O$ moleküller arası hidrojen bağı üzerinden birbirlerine bağlanmasını göstermektedir. $(C_{16}H_{22}NiN_4O_9)_n$ kristali için H atomunun bağlı olmadığı en kısa moleküller arası mesafe 2,833 Å'dur [$O4\cdots O2$ ($-x+1, -y+1, -z+1$) simetri kodu ile]. Aynı şekilde, H atomunun bağlı olduğu en kısa moleküller arası mesafe ise 2,05 Å'dur [$H4B\cdots O2$ ($-x+1, -y+1, -z+1$) simetri kodu ile].

Çizelge 3.1.1. (C₁₆H₂₂NiN₄O₉)_n kristali için X-ışını kırınımı yapı arıtım verileri

CCDC numarası	1885330
Renk	Mavi
Kimyasal formül	(C ₁₆ H ₂₂ NiN ₄ O ₉) _n
Formül ağırlığı (a. k. b.)	473,10
Sıcaklık (K)	296
Dalgaboyu (Å)	0,71073 Mo-K α
Kristal sistemi	Triklinik
Uzay grubu	P-1
a (Å); b (Å); c (Å)	7,5193 (6); 7,8367 (6); 9,7637 (8)
α (°) ; β (°) ; γ (°)	66,641 (6); 68,757 (6); 75,352 (6)
Birim hücrenin hacmi, V (Å ³)	488,27 (7)
Z	1
Hes. yoğunluk (mg.m ⁻³)	1,670
Soğurma katsayısı (mm ⁻¹)	1,06
Kristal boyutları (mm)	0,69 × 0,60 × 0,45
Difraktometre	STOE IPDS II
h, k, l aralığı	-8→9, -9→9, -12→12
θ veri toplama aralığı (°)	3,2 – 30,2
Toplam yansımaya sayısı	6209
Bağımsız yansımaya sayısı	2025
Gözlenen yansımaya sayısı (I>2 σ (I))	1902
Parametre sayısı	146
R _{int} ; ω R	0,035; 0,117
R[F ² > 2 σ (F ²)]	0,041
GOOF=S	1,09
T _{min} ; T _{max}	0,564; 0,740
(sin θ/λ) _{max} (Å ⁻¹)	0,628
F(000)	256
θ_{max} ; θ_{min} (°)	26,5; 3,4
$\Delta\rho_{maks.}$; $\Delta\rho_{min.}$ (e/Å ³)	0,67; -0,76

Çizelge 3.1.2. (C₁₆H₂₂NiN₄O₉)_n kristali için hidrojen bağı geometrileri (Å, °)

D—H···A	D—H	H···A	D···A	D—H···A
O5—H5B···O4	0,86	1,97	2,803 (3)	163
N2—H2B···O4	0,86	2,19	2,859 (3)	135
C5—H5···O4	0,93	2,62	3,099 (3)	112
C1—H1···O2	0,93	2,53	3,026 (4)	114
O5—H5A···O1	0,89	2,16	2,8683	136
N2—H2A···N2 ⁱ	0,86	2,64	3,321 (5)	137
N2—H2A···O3 ⁱ	0,86	2,16	2,952 (3)	153
C5—H5···O2 ⁱⁱ	0,93	2,45	3,027 (3)	120
O4—H4A···N2 ⁱⁱⁱ	0,85	2,13	2,8611	144
O4—H4B···O2 ⁱⁱⁱ	0,85	2,05	2,8330	153
O5—H5A···O1 ^{iv}	0,89	2,23	2,9483	137

D: donör ; A: Akseptör; [Simetri kodları: (i) -x+2, -y, -z+1; (ii) -x+2, -y+1, -z+2; (iii) -x+1, -y+1, -z+1; (iv) -x+2, -y+1, -z]

3.1.3. (C₁₆H₂₂NiN₄O₉)_n kristalinin yoğunluk fonksiyoneli kuramı ile incelenmesi

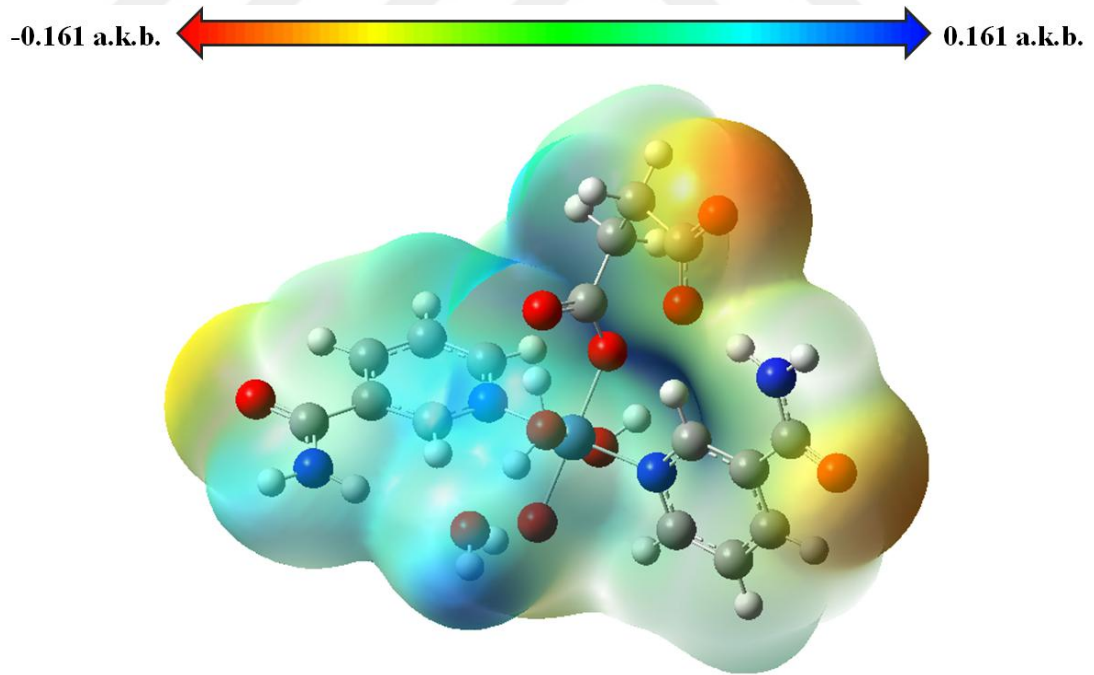
(C₁₆H₂₂NiN₄O₉)_n kristaline ait kuramsal hesaplamalarda Gaussian 03W (Becke, 1993) programı kullanılmıştır. Baz seti olarak B3LYP/LANL2DZ seçilmiştir (Lee vd, 1988). Bileşiğin optimize geometrisine ait seçilmiş bağ uzunlukları, bağ ve burulma açı değerleri X-ışını kırınımı deneyinden elde edilen değerlerle karşılaştırmalı olarak Çizelge 3.1.3’de verilmiştir. Gaz fazında hesaplama yapan yoğunluk fonksiyoneli kuramı, moleküller arası etkileşimleri ve moleküller arası kuvvetleri göz önüne almadığı için, geometrisi katı fazdaki deneysel geometriden farklı olabilmektedir. Genel olarak, teorik olarak elde edilen geometrik parametreler deneysel değerlerle uyum içerisinde olduğu görülmektedir.

Çizelge 3.1.3. (C₁₆H₂₂NiN₄O₉)_n kristalinin moleküler geometrisine ait deneysel ve kuramsal parametreler

Parametreler	Deneysel	YFK/LANL2DZ
Bağ uzunlukları (Å)		
Ni1—O2	2,064 (2)	2,0627
Ni1—O5	2,085 (2)	2,0859
Ni1—N1	2,110 (2)	2,1105
C4—C6	1,495 (4)	1,4963
C7—C8	1,520 (3)	1,5200
C6—O3	1,324 (4)	1,3244
C7—O1	1,241 (3)	1,2403
C7—O2	1,267 (3)	1,2678
C1—N1	1,340 (4)	1,3377
C5—N1	1,335 (3)	1,3355
C6—N2	1,233 (4)	1,2304
Bağ açıları (°)		
O2—Ni1—O5	94,85 (8)	95,0013
O2—Ni1—N1	89,04 (8)	88,9987
O5—Ni1—N1	89,78 (9)	89,6876
Ni1—N1—C5	119,63 (18)	119,5633
O3—C6—N2	122,6 (3)	122,5021
O1—C7—O2	124,8 (2)	124,8866
Torsiyon açıları (°)		
C4—C5—N1—Ni1	174,8 (2)	174,9535
O1—C7—O2—Ni1	5,8 (2)	5,8387
C8—C7—O2—Ni1	-176,49 (16)	-176,5614
C3—C4—C6—O3	17,2 (5)	17,0069

Mulliken populasyon analizi ile moleküler elektrostatik potansiyeli arasında doğrudan bir ilişki vardır. Moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) ile elektron yoğunluğu, hidrojen bağı etkileşimleri, elektrofilik ve nükleofilik reaksiyonlar daha iyi anlaşılabilir. MEP haritasında negatif (kırmızı) bölgeler elektrofilik tepkime yatkınlığını, pozitif bölgeler (mavi) ise nükleofilik tepkime yatkınlığını göstermektedir. Elektrofiller, artı yük içeren ya da elektronegatif atomların elektron almasından dolayı elektronca fakirleşip, kısmi artı yüklü hale gelen moleküllerdir. Nükleofiller ise, eksi yük içeren ya da serbest elektron çifti içeren moleküllerdir. Bunlar belirlenerek bir molekülün reaksiyon aktivitesinin hangi bölgelerinde yüksek olduğu tespit edilebilir (Grabowski ve Leszczynski, 2006).

Optimize edilmiş geometriden elde edilen MEP haritasında elektronegatif O2, O2ⁱⁱ ve O3 atomları civarında kırmızı (elektrofilik) ile kodlanmış bölgelerin tüm molekül üzerinden elektron yoğunluğunun en fazla olduğu, net pozitif atomik yüklerden dolayı da hidrojen atomları civarında da mavi (nükleofilik) ile kodlanmış bölgelerin yoğun olarak kümелendiği görülmektedir (Şekil 3.1.4).



Şekil 3.1.4. (C₁₆H₂₂NiN₄O₉)_n kristalinin moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) haritası görünümü

Çizelge 3.1.4. (C₁₆H₂₂NiN₄O₉)_n kristalinde atomlar üzerindeki Mulliken kısmi yükleri

Atom	Atom no	B3LYP/LANL2DZ Mulliken yükleri	Atom	Atom no	B3LYP/LANL2DZ Mulliken yükleri
Ni1	28	0,242	C7 ⁱⁱ	6	0,174
C1	6	0,078	C8 ⁱⁱ	6	-0,040
C2	6	0,071	N1	7	-0,119
C3	6	0,038	N2	7	-0,451
C4	6	0,274	N1 ⁱ	7	-0,105
C5	6	0,079	N2 ⁱ	7	-0,436
C6	6	0,067	O1	8	-0,379
C7	6	0,255	O2	8	-0,430
C8	6	0,039	O3	8	-0,350
C1 ⁱ	6	0,080	O4	8	-0,625
C2 ⁱ	6	0,064	O5	8	-0,571
C3 ⁱ	6	0,035	O3 ⁱ	8	-0,352
C4 ⁱ	6	0,282	O5 ⁱ	8	-0,596
C5 ⁱ	6	0,050	O1 ⁱⁱ	8	-0,280
C6 ⁱ	6	0,060	O2 ⁱⁱ	8	-0,289
H1	1	0,378	H8B	1	0,251
H2	1	0,332	H1 ⁱ	1	0,383
H2A	1	0,314	H2 ⁱ	1	0,328
H2B	1	0,335	H2A ⁱ	1	0,341
H3	1	0,304	H2B ⁱ	1	0,333
H4A	1	0,386	H3 ⁱ	1	0,387
H4B	1	0,339	H5 ⁱ	1	0,339
H5	1	0,384	H5A ⁱ	1	0,410
H5A	1	0,398	H5B ⁱ	1	0,411
H5B	1	0,417	H8A ⁱⁱ	1	0,212
H8A	1	0,282	H8B ⁱⁱ	1	0,270

(C₁₆H₂₂NiN₄O₉)_n kristalinin optimize moleküler geometrisi üzerinden Mulliken yükleri Çizelge 3.1.4’de verilmiştir. Mulliken popülasyon analiz sonuçları, kristaldeki tüm hidrojen atomlarının net bir pozitif yüke sahip olduğunu göstermektedir. Beklendiği üzere, H1 (0,378), H2A (0,314), H2B (0,335), H4A (0,386), H4B (0,339), H5 (0,384), H5A (0,398) ve H5B (0,417) atomlarının en büyük pozitif atomik yük değerine sahip olduğu elde edilmiştir. Bunun sebebi, yapıdaki güçlü moleküller arası hidrojen bağlarıdır. En negatif atomik yükler ise sırasıyla N2 (-0,451), O1 (-0,379), O2 (-0,430), O3 (-0,350), O4 (-0,625) ve O5 (-0,571) atomlarında gözlenmiştir (Çizelge 3.1.4).

En yüksek enerjili dolu orbital (HOMO) ve en düşük enerjili boş orbital (LUMO) enerjileri, sırasıyla -6,49 eV ve -5,47 eV olarak elde edilmiştir. HOMO ve LUMO arasındaki enerji aralığı ise 1,02 eV olarak hesaplanmıştır. Bu moleküler orbitallerin, tepkimelerde öncü rol oynadığı hatırlanacak olursa, (C₁₆H₂₂NiN₄O₉)_n molekülünün sahip olduğu enerji aralığı ile yüksek kararlılığa ve düşük kimyasal reaktiviteye sahip olduğu söylenebilir (Şen vd, 2017; Gümüş vd, 2018). Düşük HOMO-LUMO enerji aralığı yapının yumuşak ve kimyasal reaktivitesinin yüksek olmasına yol açar. Yüksek HOMO-LUMO enerji aralığı ise yapıyı sert, düşük kimyasal reaktiviteli ve kararlı yapar. İyonlaşma enerjisi, $I=-E_{\text{HOMO}}$, elektron ilgisi, $A=-E_{\text{LUMO}}$ ile hesaplanır. Mulliken elektronegatifliği $\chi=(I + A)/2$, kimyasal sertlik $\eta=(I-A)/2$ ve kimyasal yumuşaklık ise $S=1/2\eta$ ile hesaplanmıştır. Bunlara göre, (C₁₆H₂₂NiN₄O₉)_n kristalinin elektronegativitesi, kimyasal sertliği ve yumuşaklığı sırasıyla, 5,98 eV, 0,51 eV ve 0,98 eV olarak elde edilmiştir (Çizelge 3.1.5).

Çizelge 3.1.5. (C₁₆H₂₂NiN₄O₉)_n kristali için YFK/B3LYP/LANL2DZ yöntemi kullanılarak elde edilen bazı teorik parametreler

Parametreler		YFK/B3LYP
HOMO enerjisi	$E_{\text{HOMO}} \text{ (eV)}$	-6,49
LUMO enerjisi	$E_{\text{LUMO}} \text{ (eV)}$	-5,47
İyonlaşma enerjisi	$I=-E_{\text{HOMO}} \text{ (eV)}$	6,49
Elektron ilgisi	$A=-E_{\text{LUMO}} \text{ (eV)}$	5,47
Elektronegatiflik	$\chi=(I + A)/2 \text{ (eV)}$	5,98
Kimyasal sertlik	$\eta=(I - A)/2 \text{ (eV)}$	0,51
Kimyasal yumuşaklık	$S=1/2\eta \text{ (eV}^{-1}\text{)}$	0,98

3.1.4. (C₁₆H₂₂NiN₄O₉)_n kristalinin IR spektroskopisinin incelenmesi

Bu kısımda, (C₁₆H₂₂NiN₄O₉)_n kristaline ait kırmızı-altı (infrared, IR) spektrumu üzerinde deneysel ve teorik olarak çalışılmıştır. (C₁₆H₂₂NiN₄O₉)_n kristaline ait deneysel ve teorik IR spektrumları ve karakteristik IR titreşimleri sırasıyla Şekil 3.1.5 ve Çizelge 3.1.6'da verilmiştir. (C₁₆H₂₂NiN₄O₉)_n kristali 156 (3N=3×52=156) serbestlik derecesine sahiptir. Çalışılan kristalden, öteleme ve dönü serbestliği çıkarıldığında, 150 titreşim serbestlik derecesine sahip olur. Bu titreşim kipleri, onlara ait dalga sayısı ve IR şiddet değerleri YFK/B3LYP/LANL2DZ metoduyla hesaplanmıştır. Hesaplama sonucunda sanal frekans değeri gözlenmemesi, optimizasyon sonucunda ulaşılan molekül geometrisinin, potansiyel enerji yüzeyi üzerinde, bir minimuma karşılık geldiğinin işaretidir. Hesaplama sonucu elde edilen dalgasayıları için 0,9614 uyum çarpanı kullanılmıştır (Tamer vd, 2016).

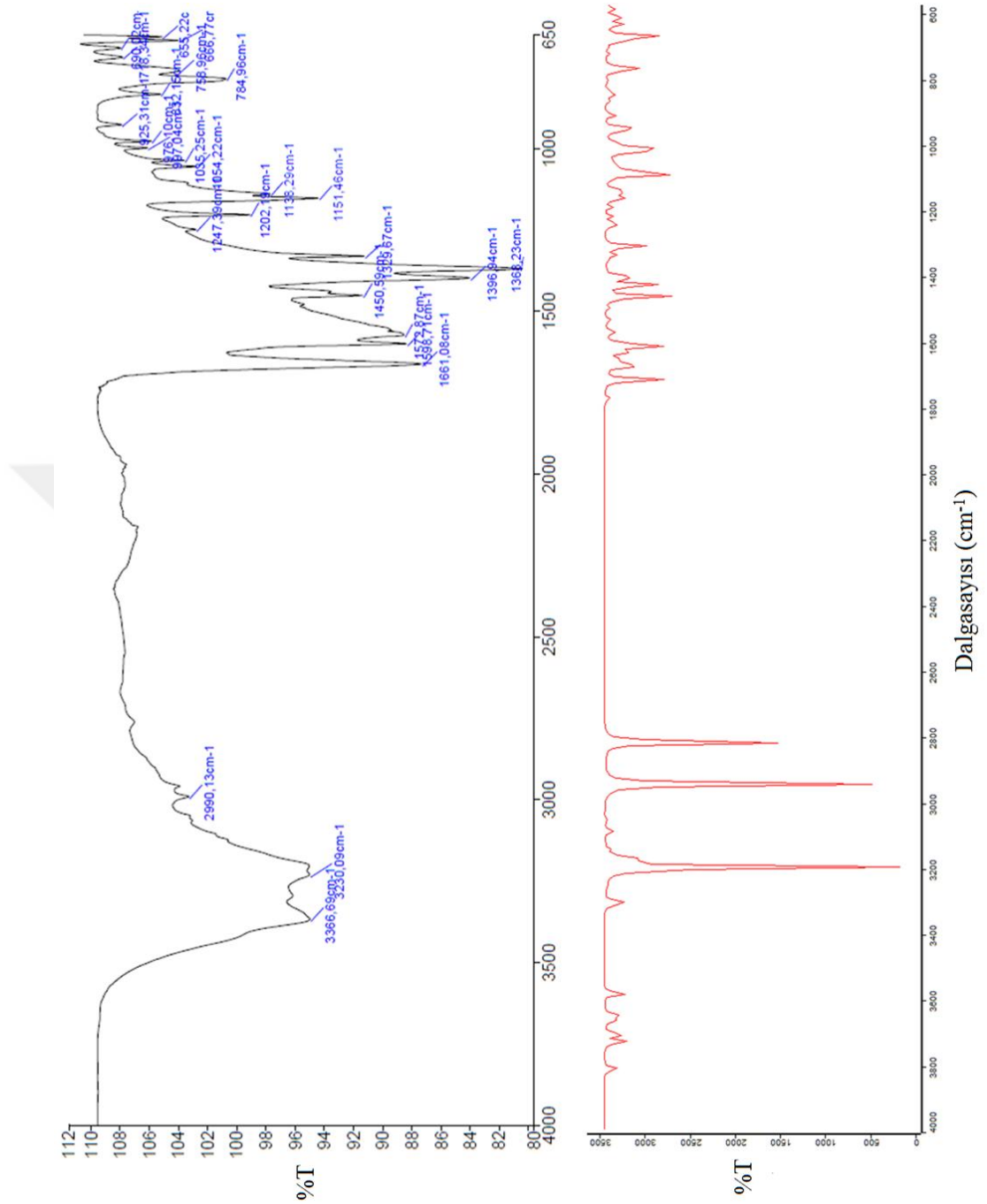
O—H ve N—H gerilme titreşimleri 3300-3500 cm⁻¹ aralığında görülmektedir (Varsanyi, 1969; Socrates, 1980; Dollish vd, 1997). (C₁₆H₂₂NiN₄O₉)_n kristali için O—H gerilme titreşimi FT-IR spektrumunda gözlemlenmezken, 3658 cm⁻¹ ve 3557 cm⁻¹ (asimetrik gerilme) olarak hesaplanmıştır. N—H gerilme titreşimi 3578 cm⁻¹, 3513 cm⁻¹ (asimetrik gerilme) ve 3437 cm⁻¹ olarak hesaplanmıştır (simetrik gerilme). FT-IR spektrumunda asimetrik ve simetrik N—H gerilme titreşimleri 3367 cm⁻¹ ve 3230 cm⁻¹'deki piklere atanmıştır. 3100-3000 cm⁻¹ aralığındaki pikler aromatik bileşik olan nikotinamitteki C—H gerilme titreşimlerine ve 2800-3000 cm⁻¹ aralığındaki pikler ise alifatik bir bileşik olan süksinattaki C—H gerilme titreşimlerine atanmıştır. Süksinata ait C=O gerilmeleri FT-IR spektrumunda 1599 cm⁻¹'de gözlemlenirken, bu gerilme titreşimi 1602 cm⁻¹ olarak hesaplanmıştır.

Nikotinamitteki N—H düzlem içi eğilme titreşimine ait pik 1661 cm⁻¹'de gözlemlenirken, 1694 cm⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Aynı şekilde, O—H ve C—H düzlem içi eğilme titreşimlerine ait pikler 1397 ve 1368 cm⁻¹'de gözlemlenirken, sırasıyla 1398 ve 1362 cm⁻¹ olarak hesaplanmıştır. O—H ve C—H düzlem dışı eğilme titreşimlerine ait pikler ise 1035 ve 1247 cm⁻¹'de gözlemlenmiştir. C—C gerilmesi FT-IR spektrumunda 1330 cm⁻¹'de gözlemlenirken, bu gerilme titreşimi 1341 cm⁻¹ olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 3.1.6. $(C_{16}H_{22}NiN_4O_9)_n$ kristali için deneysel ve teorik olarak elde edilmiş bazı karakteristik titreşim bandları

Deneysel (cm^{-1})	YFK/B3LYP LANL2DZ (cm^{-1})	Titreşim türü ^a
—	3658	ν_{as} (O—H)
—	3578	ν_{as} (N—H)
—	3557	ν_{as} (O—H)
3367	3513	ν_s (N—H)
3230	3437	ν_s (N—H)
—	3174	ν_s (N—H)
3000-3100	3069	ν (C—H) aromatik
2800-3000	2962, 2826, 2702	ν (C—H) alifatik
1661	1694	β düzlem içi (N—H)
—	1639	β düzlem içi (N—H)
1599	1602	ν (C=O)
1573	1542	ν (C=N)
1397	1398	β düzlem içi (O—H)
1368	1362	β düzlem içi (C—H)
1330	1341	ν (C—C)
1247	1252	β düzlem dışı (C—H)
1035	1040	β düzlem dışı (O—H)
759	734	β düzlem dışı (C—H)

^a ν gerilme titreşimi; β eğilme titreşimi; s: simetrik, as: asimetrik.



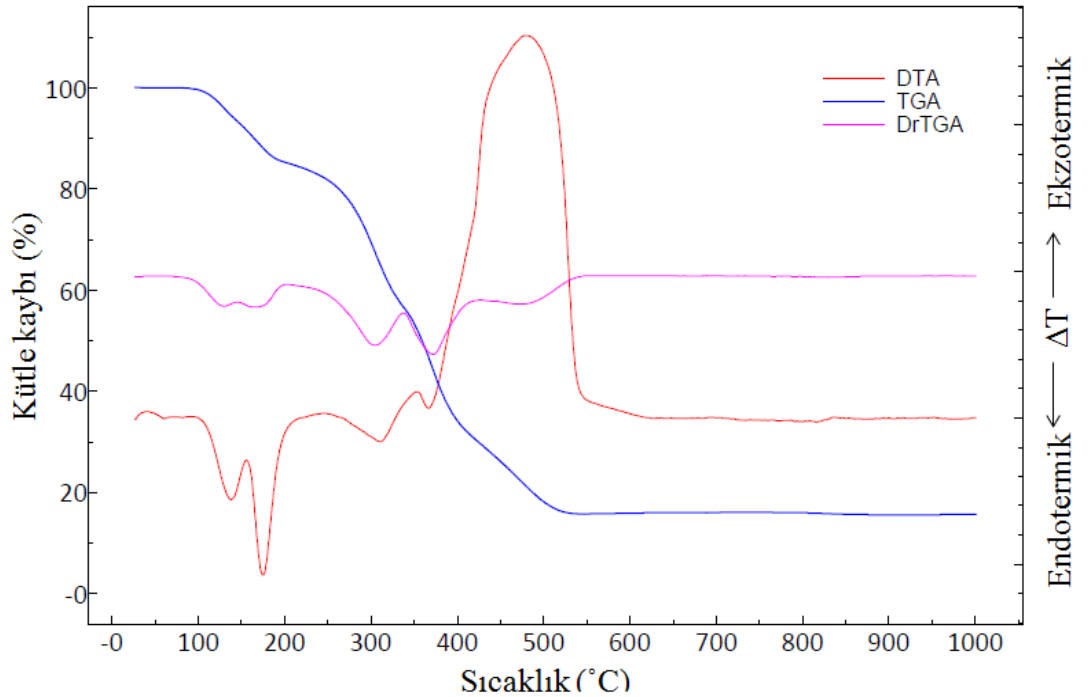
Şekil 3.1.5. $(C_{16}H_{22}NiN_4O_9)_n$ kristalinin deneysel (siyah) ve teorik (kırmızı) FT-IR spektrum gösterimi

3.1.5. $(C_{16}H_{22}NiN_4O_9)_n$ kristalinin termik analizi

Şekil 3.1.6'daki $(C_{16}H_{22}NiN_4O_9)_n$ kompleksinin termik analiz eğrilerine göre, bu kompleks 84 °C'ye kadar kararlı kalmaktadır. 84 °C'den sonra bileşik 3 basamakta bozunmaktadır. Birinci basamak eğrisi üzerinden yapılan ağırlık kaybı ölçümleri, bu

basamakta 84-203 °C arasında endotermik olarak %14,82'lik kayıp olduğunu göstermektedir. Birinci basamak için yapılan hesaplamalar, bu ağırlık kaybının yapıdaki su kaybının teorik değeriyle (%14,10) uyum içerisinde. İkinci basamak eğrisi üzerinden yapılan ağırlık kaybı ölçümleri, bu basamakta 203-337 °C arasında endotermik olarak %28,32'lik kayıp olduğunu göstermektedir. İkinci basamak için yapılan hesaplamalar, bu ağırlık kaybının yapıdaki süksinik asit kaybının teorik değeriyle yaklaşık olarak (%29,58) uyum içerisinde. Son olarak, üçüncü basamak eğrisi üzerinden yapılan ağırlık kaybı ölçümleri, bu basamakta 337-566 °C arasında ekzotermik olarak %41,00'lik kayıp olduğunu göstermektedir. Üçüncü basamak için yapılan hesaplamalar, bu ağırlık kaybının yapıdaki nikotinamid kaybının teorik değeriyle (%41,46) uyum içerisinde.

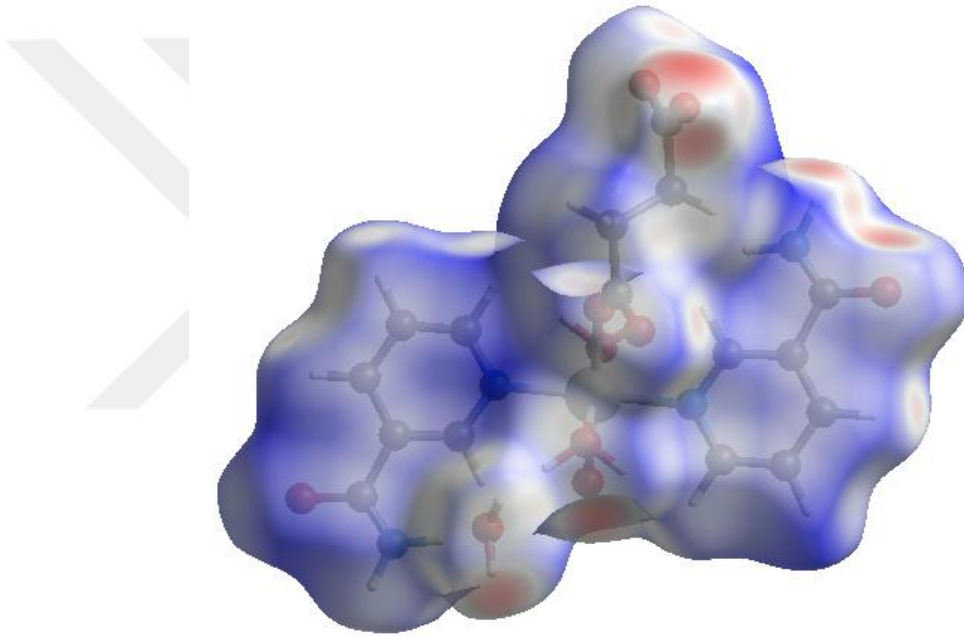
84-203 °C sıcaklıkları arasında kompleksin %84,14'ünün bozunarak uzaklaştığı görülmektedir. Yani, yapıda kalan ürünün %15,86 olduğu tespit edilmiştir. Isıtma işlemi hava atmosferinde gerçekleştirildiği için kalan ürünün nikel oksit olduğu düşünülmektedir.



Şekil 3.1.6. $(C_{16}H_{22}NiN_4O_9)_n$ kristalinin termik analiz eğrisi

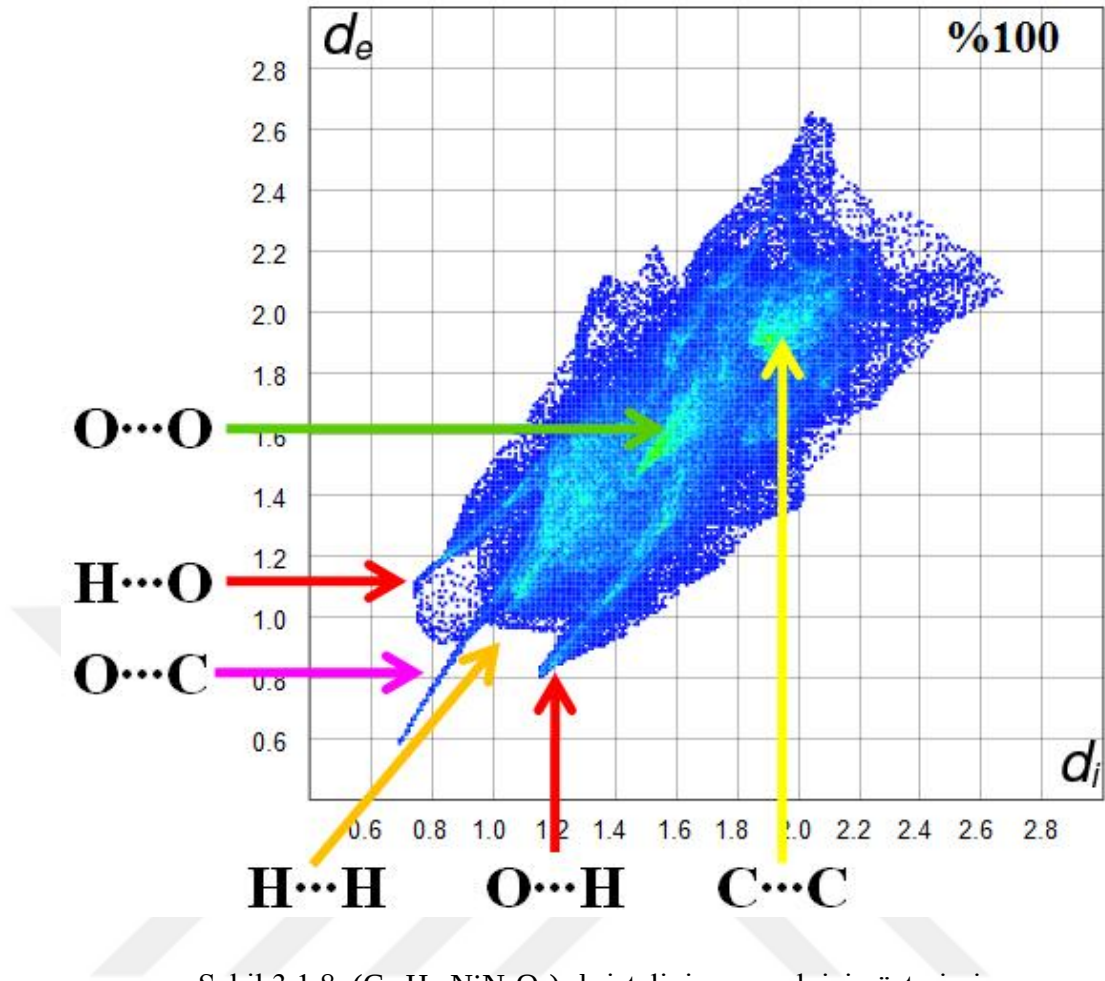
3.1.6. (C₁₆H₂₂NiN₄O₉)_n kristalinin Hirshfeld yüzey alanının incelenmesi

Bileşiğin Hirshfeld yüzey analizi *CrystalExplorer3.1* (Turner vd, 2017) programı vasıtasıyla gerçekleştirilmiştir ve bileşik için d_{norm} Hirshfeld yüzeyi (Şekil 3.1.7) oluşturulmuştur. Bu yüzeyler 3 boyutlu olarak d_{norm} -1,206 (kırmızı) ile 1,161 a.k.b. (mavi) renk skalasında elde edilmiştir. Hirshfeld yüzeyinde (d_{norm}) koyu kırmızı noktalar açık kırmızı noktalara göre daha kuvvetli hidrojen bağlarını göstermektedir (Şen, 2018). Şekil 3.1.7’de görülen kırmızı bölgeler O1, O2, O3, O4, O5, H2A, H2B, H4A, H4B, H5A ve H5B atomları üzerine yerleşmiştir ve Çizelge 3.1.2’de verilen hidrojen bağlarını doğrulayacak şekildedir.



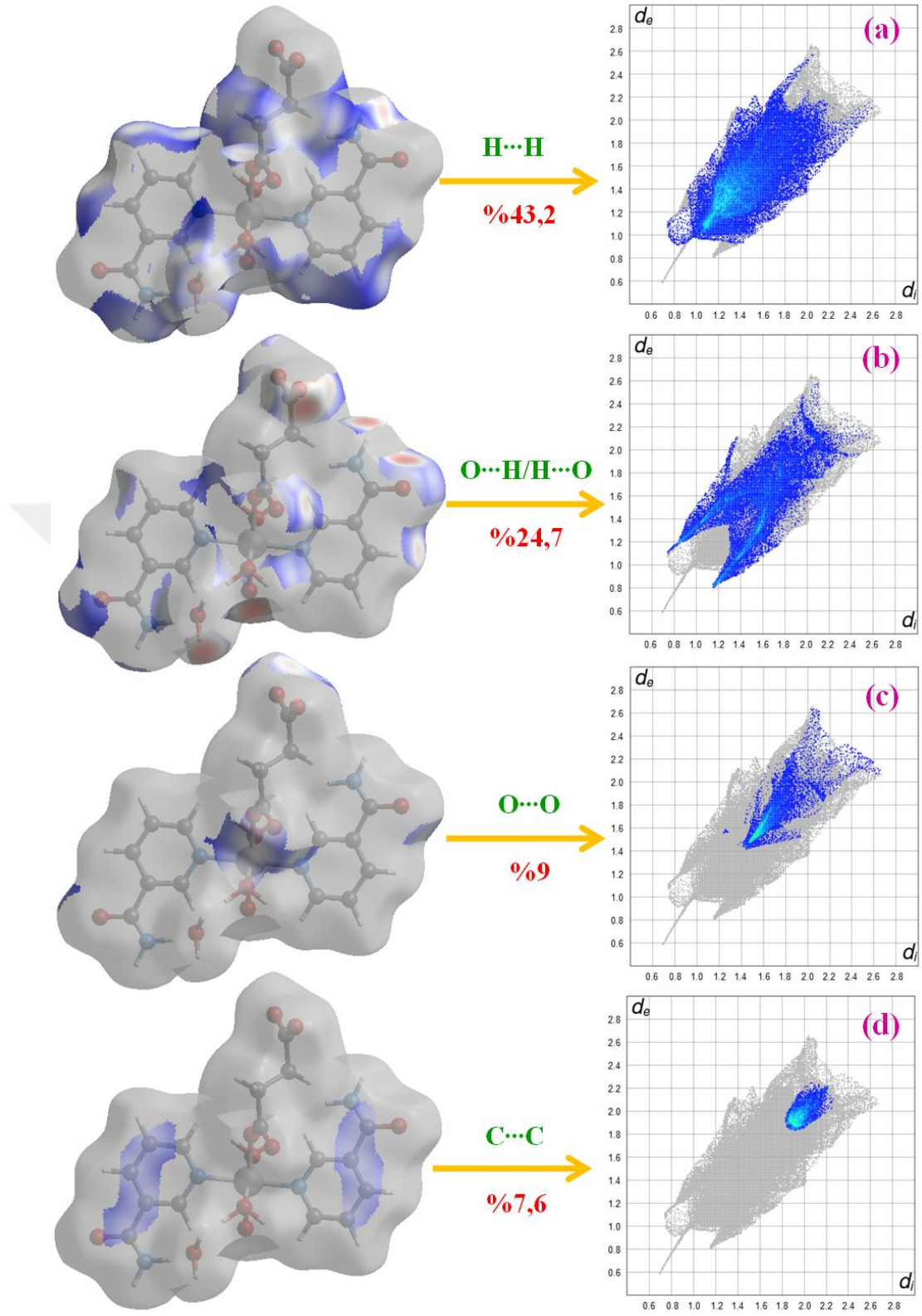
Şekil 3.1.7. (C₁₆H₂₂NiN₄O₉)_n kristalinin Hirshfeld yüzeyi (d_{norm}). Kırmızı noktalar verici-alıcı etkileşim bölgelerini göstermektedir

Bileşiğin parmak izi gösterimi Şekil 3.1.8’de verilmiştir. Bu çizimde gösterilmiş olan keskin orjindeki sivri uç H···H etkileşimlerine aittir. H···H etkileşimleri parmak izi çiziminin %43,2’sini oluşturur ki bu yüzde çizime katkıda bulunan en büyük yüzdedir (Şekil 3.1.9a). Parmak izi haritasının sağında ve solunda görülen iki sivri uç O···H/H···O etkileşimlerine aittir ve H···H etkileşimlerinden sonra %24,7’lik bir katkı ile en önemli etkileşimdir (Şekil 3.1.9b). O···H/H···O etkileşimleri %9 (Şekil 3.1.9c) ve C···C etkileşimleri %7,6 (Şekil 3.1.9d) ile parmak izi çizimine katkıda bulunur.

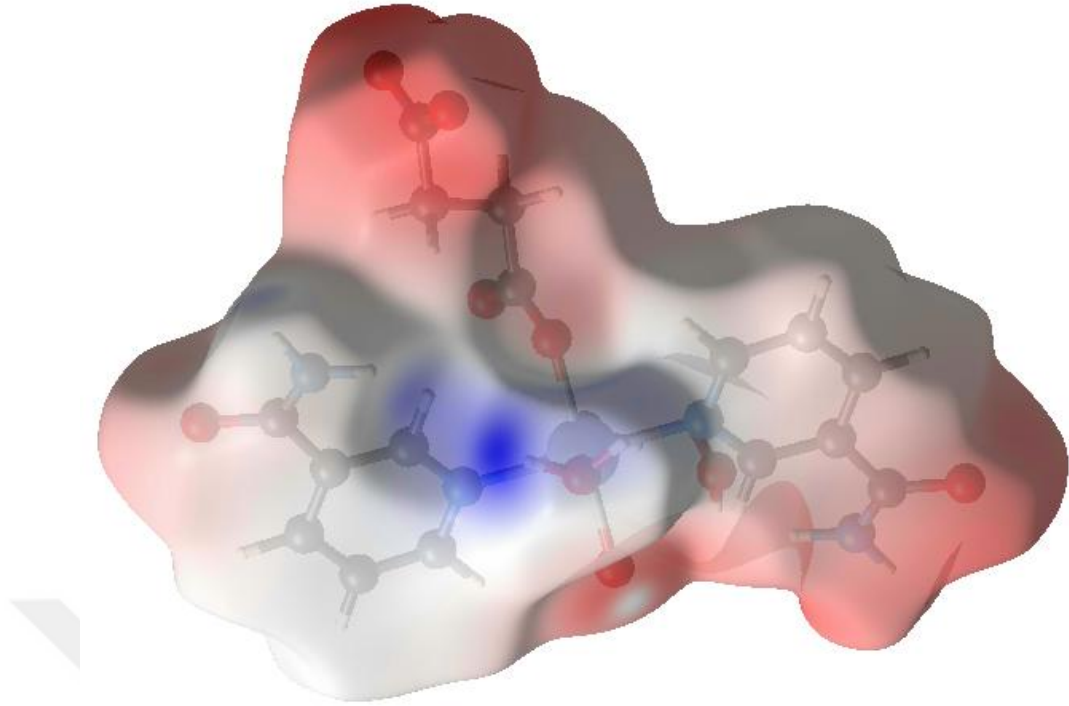


Şekil 3.1.8. $(C_{16}H_{22}NiN_4O_9)_n$ kristalinin parmak izi gösterimi

Ni(II) kompleksinin üç-boyutlu Hirshfeld yüzeyinin moleküler elektrostatik potansiyeli -0,342 ile 1,161 a.k.b. renk skalasında, teorik olarak Hartree-Fock seviyesinin STO-3G baz seti kullanılarak haritalandırılmıştır (Şekil 3.1.10). Şekil 3.1.10'da C—H...O, N—H...O ve O—H...O hidrojen bağlarının verici (donör) ve alıcı (akseptör) atomları sırasıyla mavi ve kırmızı renkle çevrelendiği görülmektedir. Burada, mavi renkli bölgeler, pozitif (hidrojen bağlı vericiler) moleküler elektrostatik potansiyeli ve kırmızı renkli bölgeler ise negatif (hidrojen bağlı alıcılar) elektrostatik potansiyeli göstermektedir.



Şekil 3.1.9. $(C_{16}H_{22}NiN_4O_9)_n$ kristali için toplam Hirshfeld yüzeyine katkıda bulunan etkileşimler



Şekil 3.1.10. $(C_{16}H_{22}NiN_4O_9)_n$ kristali için moleküler elektrostatik potansiyel yüzeyi

3.2.1. $(C_{16}H_{18}CoN_4O_8)_n$ kristalinin elde edilişi

Su ve metanol karışımında çözünen fümarik asit hidrat (3 g), NaOH (2 g) ile nötrale edildi. Elde edilen bu karışıma etanolde çözülmüş (6,19 g) $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ çözeltisi ilave edildi. Karışım çözelti dibine tuz halinde çökene kadar ısıtıldı ve daha sonra süzülüp oda sıcaklığında kurumaya bırakıldı. Sentezlenen $Co(Füm) \cdot 3H_2O$ formülüne sahip bileşik (0,20 g) su-metanol karışımında çözülerek içerisine 1:1 oranında etanolde çözülmüş nikotinamid (1,75 mmol) çözeltisi yavaş yavaş karıştırarak ilave edildi ve 80 °C sıcaklıkta 2 saat karıştırıldı. Elde edilen karışım oda sıcaklığında bekletildi. Yaklaşık dört hafta sonra kırmızı renkte tek kristaller elde edildi.

3.2.2. $(C_{16}H_{18}CoN_4O_8)_n$ kristalinin X-Işını kırınımı bulguları

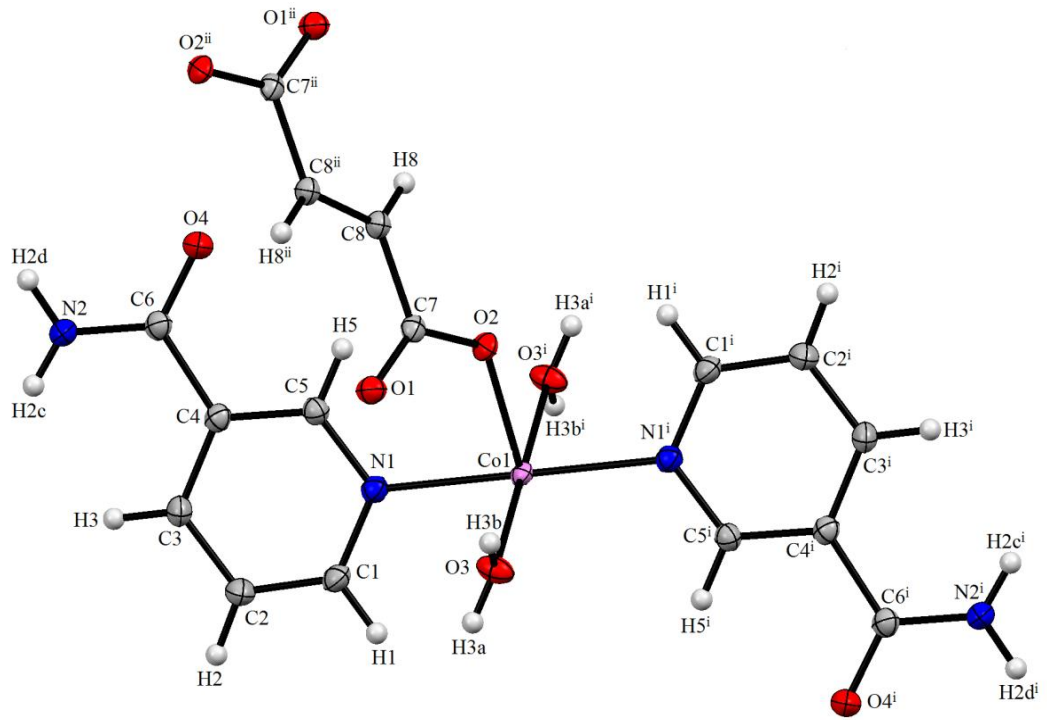
$(C_{16}H_{18}CoN_4O_8)_n$ kristalinin moleküler yapısını gösteren ortep çizimi Şekil 3.2.1’de verilmiştir. Kristal sistemi triklinik yapıda olup uzay grubu P-1’dir ve birim hücrede molekül sayısı (Z) ikidir. Kristalin veri toplama ve arıtımı sürecindeki ayrıntılar Çizelge 3.2.1’de verilmiştir. Kristalin paket yapı gösterimi ve yapıdaki bazı hidrojen bağları sırasıyla Şekil 3.2.2 ve Şekil 3.2.3’de verilmiştir. Bir boyutlu polimerik

yapıya sahip $(C_{16}H_{18}CoN_4O_8)_n$ kompleksi için poli[diakuabis(nikotinamit- κ^2N,N')kobalt(II)- μ -fümarato- κ^2O,O'] isimlendirmesi uygun görülmüştür. Co(II) iyonu, inversiyon simetrisiyle fümarat dianyonun iki karboksil oksijeni üzerinden, nikotinamit ligandının iki azot atomu ve iki su molekülünün oksijen atomları üzerinden bağlanarak oktahedral geometri oluşmaktadır.

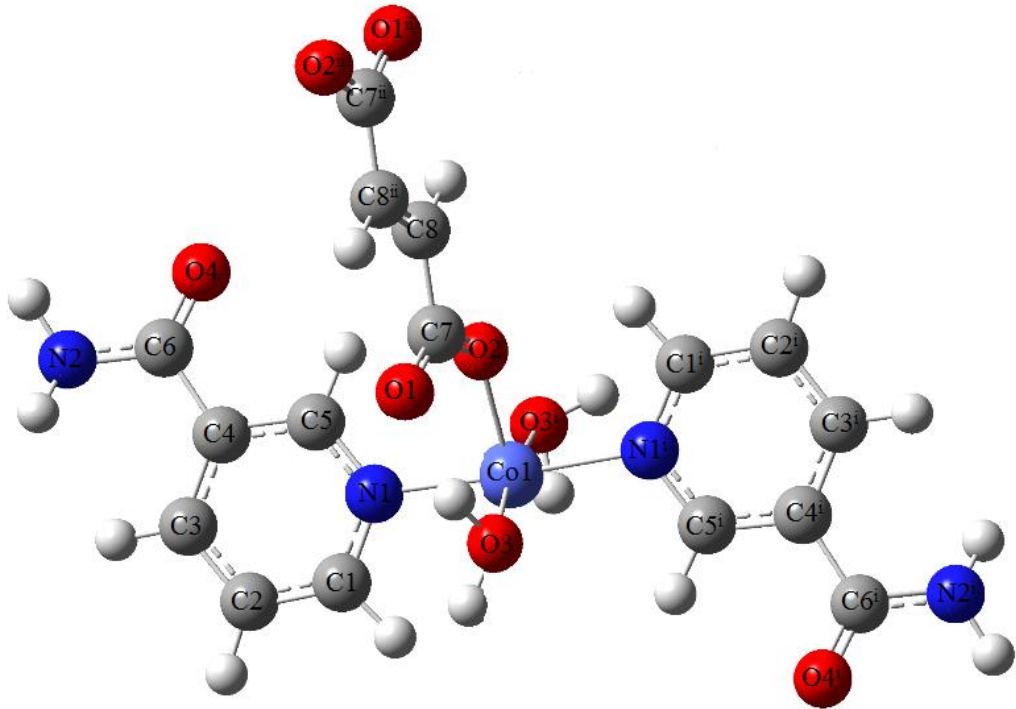
Kompleksin kristal paketlenmesi molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağları ile gerçekleşmektedir. Kristalde, moleküller, $O-H\cdots O$ ve $N-H\cdots O$ hidrojen bağları ile üç boyutlu süpramoleküler yapı oluşturarak birbirlerine bağlanırlar. Kristal yapıda, $O3-H3a\cdots O4^{iii}$, $O3-H3b\cdots O1^{iv}$, $N2-H2c\cdots O1^v$ ve $N2-H2d\cdots O4^{vi}$ moleküller arası hidrojen bağı vardır. Bu bağ ve elektrostatik Van der Waals çekim kuvveti ile kristal yapı bir arada durmaktadır. Bu hidrojen bağlarına ait $D-H$, $H\cdots A$, $D\cdots A$ bağ uzunlukları ve $D-H\cdots A$ açısı Çizelge 3.2.2’de verilmiştir. Kompleks için seçilmiş bazı geometrik parametreler deneysel ve teoik değerleriyle karşılaştırmalı olarak Çizelge 3.2.3’de verilmektedir.

Çizelge 3.2.3’de, $Co1-O2$, $Co1-O3$ ve $Co1-N1$ bağ uzunlukları sırasıyla 2,065 (2), 2,089 (2) ve 2,166 (2) Å olarak verilmektedir. $C6=O4$, $C7=O1$ ve $C7=O2$ bağ uzunlukları sırasıyla 1,241 (3), 1,252 (2) ve 1,266 (2) Å değerleriyle çift bağ karakteri göstermektedir. Aynı şekilde, $C1-N1$, $C5-N1$ ve $C6-N2$ bağ uzunlukları 1,339 (3), 1,340 (3) ve 1,325 (3) Å değerleriyle tek bağ karakteri göstermektedir. Bu bağ uzunlukları, $(C_{16}H_{22}NiN_4O_9)_n$ kristalindeki nikotinamitteki C—N bağ uzunlukları ile kıyaslandığı zaman uyum sağlanmakla birlikte biraz daha yüksek değerde oldukları gözlenmiştir.

Şekil 3.2.3 ise moleküllerin $N-H\cdots O$ moleküller arası hidrojen bağı üzerinden birbirlerine bağlanmasını göstermektedir. $(C_{16}H_{18}CoN_4O_8)_n$ kristali için H atomunun bağlı olmadığı en kısa moleküller arası mesafe 2,767 (2) Å’dur [$O3\cdots O1$ (-x+2, -y, -z) simetri kodu ile]. Aynı şekilde, H atomunun bağlı olduğu en kısa moleküller arası mesafe ise 1,95 (4) Å’dur [$H3b\cdots O1$ (-x+2, -y, -z) simetri kodu ile].

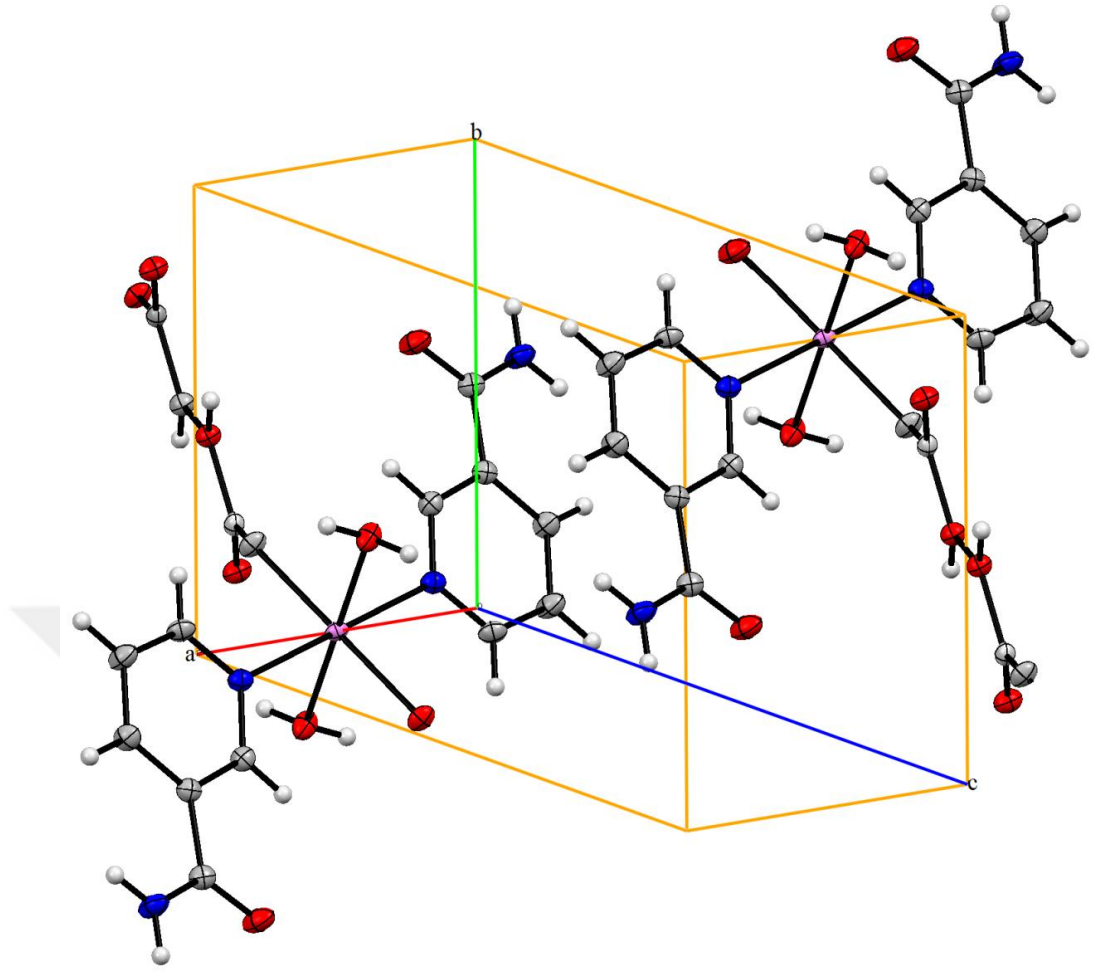


(a)

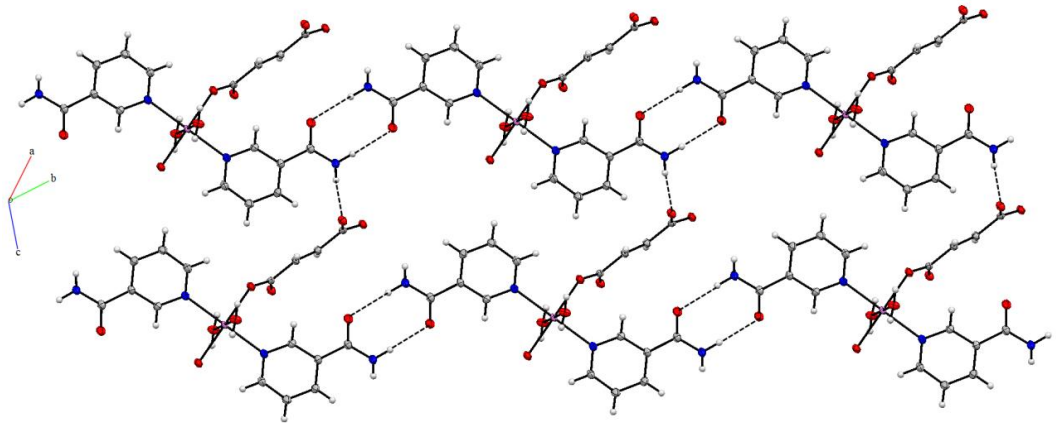


(b)

Şekil 3.2.1. (a) $(C_{16}H_{18}CoN_4O_8)_n$ kristalinin %20 olasılıklı ısısal elipsoitlerle çizilmiş ORTEP3 diyagramı [Simetri kodları: (i) $-x+1, -y, -z$; (ii) $-x+2, -y+1, -z$]. (b) YFK yöntemi ile elde edilen geometrik yapı



Şekil 3.2.2. $(C_{16}H_{18}CoN_4O_8)_n$ kristalinin paket gösterimi



Şekil 3.2.3. $(C_{16}H_{18}CoN_4O_8)_n$ kristalinin paketlenmesinde etkin olan hidrojen bağı etkileşimleri

Çizelge 3.2.1. (C₁₆H₁₈CoN₄O₈)_n kristali için X-ışını kırınımı yapı arıtım verileri

CCDC numarası	1563565
Renk	Kırmızı
Kimyasal formül	(C ₁₆ H ₁₈ CoN ₄ O ₈) _n
Formül ağırlığı (a. k. b.)	453,27
Sıcaklık (K)	296
Dalgaboyu (Å)	0,71073 Mo-Kα
Kristal sistemi	Triklinik
Uzay grubu	P-1
a (Å); b (Å); c (Å)	7,2362 (8); 7,5466 (8); 9,0027 (10)
α (°) ; β (°) ; γ (°)	109,582 (8); 103,132 (9); 97,681 (9)
Birim hücrenin hacmi (Å ³)	439,13 (9)
Z	2
Hes. yoğunluk (mg.m ⁻³)	1,714
Soğurma katsayısı (mm ⁻¹)	1,03
Kristal boyutları (mm)	0,71 × 0,50 × 0,39
Difraktometre	STOE IPDS II
h, k, l aralığı	-7→9, -9→9, -11→11
θ veri toplama aralığı (°)	2,5 - 27,3
Toplam yansıma sayısı	4113
Bağımsız yansıma sayısı	1782
Gözlenen yansıma sayısı (I>2σ(I))	1707
Parametre sayısı	153
R _{int} ; ωR	0,067; 0,098
R[F ² > 2σ(F ²)]	0,034
GOOF=S	1,09
T _{min} ; T _{max}	0,611; 0,760
(sin θ/λ) _{max} (Å ⁻¹)	0,628
F(000)	233
θ _{max} ; θ _{min} (°)	26,5; 2,5
Δρ _{maks.} ; Δρ _{min.} (e/Å ³)	0,52; -0,78

Çizelge 3.2.2. (C₁₆H₁₈CoN₄O₈)_n kristali için hidrojen bağı geometrileri (Å, °)

D—H···A	D—H	H···A	D···A	D—H···A
O3—H3a···O4 ⁱⁱⁱ	0,78 (4)	2,06 (4)	2,820 (2)	163 (4)
O3—H3b···O1 ^{iv}	0,84 (4)	1,95 (4)	2,767 (2)	163 (4)
N2—H2c···O1 ^v	0,83 (3)	2,08 (3)	2,906 (2)	173 (3)
N2—H2d···O4 ^{vi}	0,87 (3)	2,12 (3)	2,981 (3)	170 (3)

D: donör ; A: Akseptör; [Simetri kodları: (iii) x, y-1, z; (iv) -x+2, -y, -z; (v) -x+2, -y+1, -z+1; (vi) -x+2, -y+2, -z+1]

3.2.3. (C₁₆H₁₈CoN₄O₈)_n kristalinin yoğunluk fonksiyoneli kuramı ile incelenmesi

(C₁₆H₁₈CoN₄O₈)_n kristaline ait kuramsal hesaplamalarda Gaussian 03W programı kullanılmıştır. Baz seti olarak 6-311G(d,p) seçilmiştir. Bileşiğin optimize geometrisine ait seçilmiş bağ uzunlukları bağ ve burulma açı değerleri X-ışını kırınımı deneyinden elde edilen değerlerle karşılaştırmalı olarak Çizelge 3.2.3’de verilmiştir. Gaz fazında hesaplama yapan yoğunluk fonksiyoneli kuramı, moleküller arası etkileşimleri ve moleküller arası kuvvetleri göz önüne almadığı için, geometrisi katı fazdaki deneysel geometriden farklı olabilmektedir. Genel olarak, teorik olarak elde edilen geometrik parametreler deneysel değerlerle uyum içerisinde olduğu görülmektedir.

(C₁₆H₁₈CoN₄O₈)_n kristalinin optimize moleküler geometrisi üzerinden Mulliken yükleri Çizelge 3.2.4’de verilmiştir. Mulliken populasyon analiz sonuçları, kristaldeki tüm hidrojen atomlarının net bir pozitif yüke sahip olduğunu göstermektedir. Beklendiği üzere, H2C (0,218), H2D (0,242), H3A (0,267) ve H3B (0,274) atomlarının en büyük pozitif atomik yük değerine sahip olduğu elde edilmiştir. Bunun sebebi, yapıdaki güçlü moleküller arası hidrojen bağlarıdır. En negatif atomik yükler ise sırasıyla N1 (-0,508), N2 (-0,443), O1 (-0,446), O3 (-0,522) ve O4 (-0,356) atomlarında gözlenmiştir (Çizelge 3.2.4).

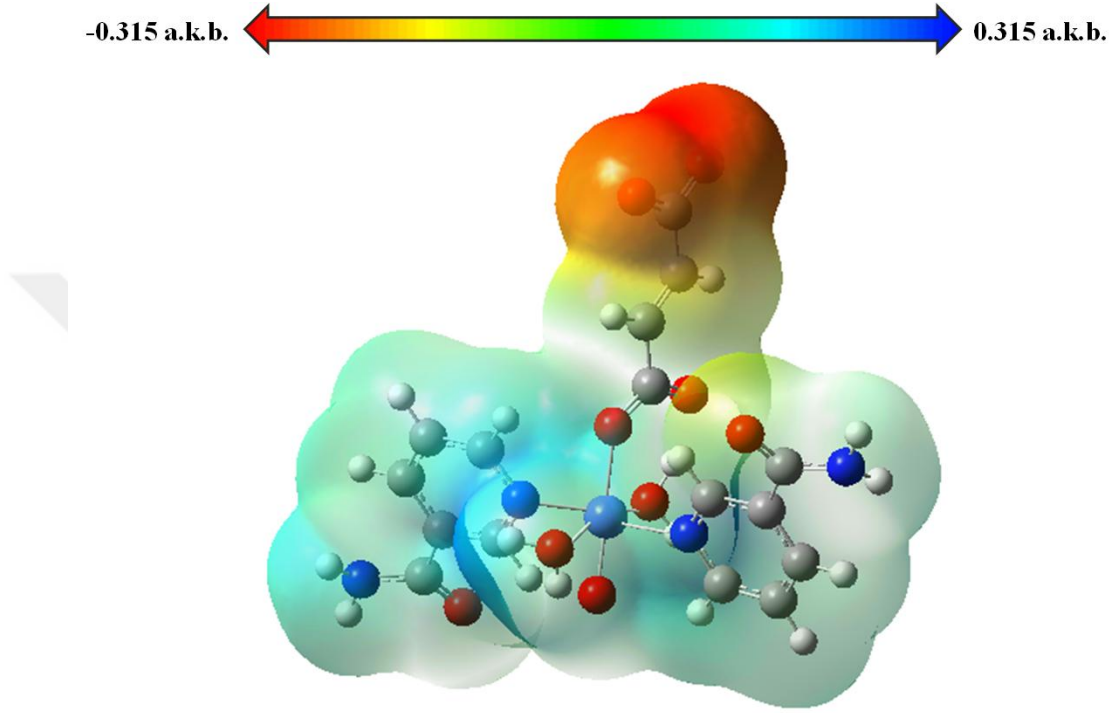
Çizelge 3.2.3. (C₁₆H₁₈CoN₄O₈)_n kristalinin moleküler geometrisine ait deneysel ve kuramsal parametreler

Parametreler	Deneysel	YFK/6-311G(d,p)
Bağ uzunlukları (Å)		
Co1—O2	2,065 (2)	2,0306
Co1—O3	2,089 (2)	2,0951
Co1—N1	2,166 (2)	2,1446
C1—C2	1,381 (3)	1,3910
C4—C6	1,497 (3)	1,4997
C7—C8	1,493 (3)	1,4984
C6—O4	1,241 (3)	1,2314
C7—O1	1,252 (2)	1,2477
C7—O2	1,266 (2)	1,2817
C1—N1	1,339 (3)	1,3427
C5—N1	1,340 (3)	1,3397
C6—N2	1,325 (3)	1,3515
Bağ açıları (°)		
O2—Co1—O3	96,21 (3)	91,6468
O2—Co1—N1	91,29 (6)	91,8501
O3—Co1—N1	92,76 (7)	92,6468
Co1—N1—C5	121,22 (14)	121,1548
C4—C6—O4	119,83 (19)	119,9231
O4—C6—N2	121,8 (2)	122,2413
O1—C7—O2	125,8 (2)	125,2782
Torsiyon açıları (°)		
C4—C5—N1—Co1	-171,84 (15)	-171,9323
O1—C7—O2—Co1	30,2 (3)	29,569
C8—C7—O2—Co1	-149,10 (14)	-149,7985
C5—C4—C6—N2	-176,39 (19)	-176,3875

Çizelge 3.2.4. (C₁₆H₁₈CoN₄O₈)_n kristalinde atomlar üzerindeki Mulliken kısmi yükleri

Atom	Atom no	B3LYP/6-311G(d,p) Mulliken yükleri	Atom	Atom no	B3LYP/6-311G(d,p) Mulliken yükleri
Co1	27	1,316	C7 ⁱⁱ	6	0,409
C1	6	0,124	C8 ⁱⁱ	6	-0,179
C2	6	-0,197	N1	7	-0,508
C3	6	0,096	N2	7	-0,443
C4	6	-0,325	N1 ⁱ	7	-0,504
C5	6	0,230	N2 ⁱ	7	-0,444
C6	6	0,417	O1	8	-0,446
C7	6	0,374	O2	8	-0,596
C8	6	-0,112	O3	8	-0,522
C1 ⁱ	6	0,120	O4	8	-0,356
C2 ⁱ	6	-0,197	O3 ⁱ	8	-0,502
C3 ⁱ	6	0,091	O4 ⁱ	8	-0,350
C4 ⁱ	6	-0,333	O1 ⁱⁱ	8	-0,257
C5 ⁱ	6	0,253	O2 ⁱⁱ	8	-0,223
C6 ⁱ	6	0,413			
H1	1	0,136	H1 ⁱ	1	0,142
H2	1	0,110	H2 ⁱ	1	0,111
H2C	1	0,218	H2C ⁱ	1	0,217
H2D	1	0,242	H2D ⁱ	1	0,240
H3	1	0,090	H3 ⁱ	1	0,090
H3A	1	0,267	H3A ⁱ	1	0,271
H3B	1	0,274	H3B ⁱ	1	0,279
H5	1	0,157	H5 ⁱ	1	0,157
H8	1	0,117	H8 ⁱⁱ	1	0,127

Optimize edilmiş geometriden elde edilen MEP haritasında elektronegatif O1 ve O2 atomları civarında kırmızı (elektrofilik) ile kodlanmış bölgelerin tüm molekül üzerinden elektron yoğunluğunun en fazla olduğu, net pozitif atomik yüklerden dolayı da hidrojen atomları civarında da mavi (nükleofilik) ile kodlanmış bölgelerin yoğun olarak kümелendiği görülmektedir (Şekil 3.2.4).



Şekil 3.2.4. $(C_{16}H_{18}CoN_4O_8)_n$ kristalinin moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) haritası görünümü

En yüksek enerjili dolu orbital (HOMO) ve en düşük enerjili boş orbital (LUMO) enerjileri, sırasıyla -5,03 eV, -2,36 eV olarak elde edilmiştir. HOMO ve LUMO arasındaki enerji aralığı ise 2,67 eV olarak hesaplanmıştır. Bu moleküler orbitallerin, tepkimelerde öncü rol oynadığı hatırlanacak olursa, $(C_{16}H_{18}CoN_4O_8)_n$ molekülünün sahip olduğu enerji aralığı ile yüksek kararlılığa ve düşük kimyasal reaktiviteye sahip olduğu söylenebilir (Aihara, 1999; Han ve Jung, 2005). Düşük HOMO-LUMO enerji aralığı yapının yumuşak ve kimyasal reaktivitesinin yüksek olmasına yol açar. Yüksek HOMO-LUMO enerji aralığı ise yapıyı sert, düşük kimyasal reaktiviteli ve kararlı yapar. Bunlara göre, $(C_{16}H_{18}CoN_4O_8)_n$ kristalinin elektronegatifliği, kimyasal sertliği ve yumuşaklığı sırasıyla, 3,695 eV, 2,67 eV ve 0,187 eV olarak elde edilmiştir (Çizelge 3.2.5).

Çizelge 3.2.5. $(C_{16}H_{18}CoN_4O_8)_n$ kristali için YFK/B3LYP/6-311G(d,p) yöntemi kullanılarak elde edilen bazı teorik parametreler

Parametreler		YFK/B3LYP
HOMO enerjisi	E_{HOMO} (eV)	-5,03
LUMO enerjisi	E_{LUMO} (eV)	-2,36
İyonlaşma enerjisi	$I=-E_{HOMO}$ (eV)	5,03
Elektron ilgisi	$A=-E_{LUMO}$ (eV)	2,36
Elektronegatiflik	$\chi=(I + A)/2$ (eV)	3,695
Kimyasal sertlik	$\eta=(I - A)/2$ (eV)	2,67
Kimyasal yumuşaklık	$S=1/2\eta$ (eV ⁻¹)	0,187

3.2.4. $(C_{16}H_{18}CoN_4O_8)_n$ kristalinin IR spektroskopisinin incelenmesi

Bu kısımda, $(C_{16}H_{18}CoN_4O_8)_n$ kristaline ait kırmızı-altı (infrared, IR) spektrumu üzerinde deneysel ve teorik olarak çalışılmıştır. $(C_{16}H_{18}CoN_4O_8)_n$ kristaline ait deneysel ve teorik IR spektrumları ve karakteristik IR titreşimleri sırasıyla Şekil 3.2.5 ve Çizelge 3.2.6’da verilmiştir. $(C_{16}H_{18}CoN_4O_8)_n$ kristali 141 ($3N=3 \times 47=141$) serbestlik derecesine sahiptir. Çalışılan kristalden, öteleme ve dönü serbestliği çıkarıldığında, 135 titreşim serbestlik derecesine sahip olur. Bu titreşim kipleri, onlara ait dalga sayısı ve IR şiddet değerleri YFK/B3LYP/6-311G(d,p) metoduyla hesaplanmıştır. Hesaplama sonucunda sanal frekans değeri gözlenmemesi, optimizasyon sonucunda ulaşılan molekül geometrisinin, potansiyel enerji yüzeyi üzerinde, bir minimuma karşılık geldiğinin işaretidir. Hesaplama sonucu elde edilen dalgasayıları için 0,9619 skalama çarpanı kullanılmıştır (Anderson ve Uvdal, 2005).

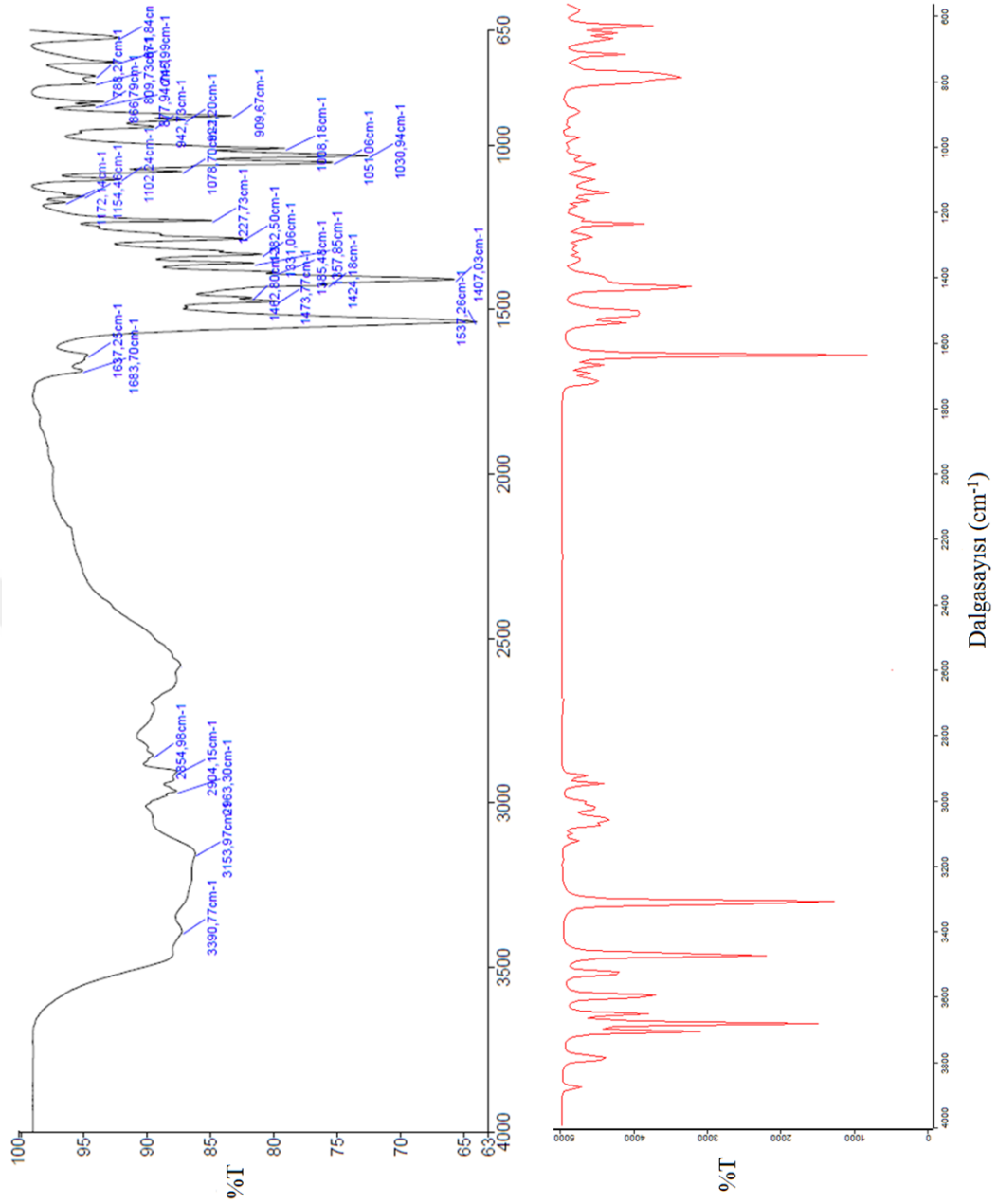
O—H ve N—H gerilme titreşimleri 3300-3500 cm⁻¹ aralığında görülmektedir. $(C_{16}H_{18}CoN_4O_8)_n$ kristali için asimetrik O—H gerilme titreşimi FT-IR spektrumunda gözlemlenmezken, 3739 cm⁻¹ ve 3718 cm⁻¹ (simetrik gerilme) olarak hesaplanmıştır. Simetrik O—H gerilme titreşimi FT-IR spektrumunda 3192 cm⁻¹ olarak atanmış, bu simetrik gerilme titreşimi 3234 cm⁻¹ ve 3173 cm⁻¹ olarak hesaplanmıştır. N—H gerilme titreşimi 3562 cm⁻¹ (asimetrik gerilme) ve 3443 cm⁻¹ olarak hesaplanmıştır (simetrik gerilme). FT-IR spektrumunda asimetrik ve simetrik N—H gerilme titreşimleri 3502 cm⁻¹ ve 3562 cm⁻¹’deki piklere atanmıştır. 3100-3000 cm⁻¹ aralığındaki pikler aromatik bileşik olan nikotinamitteki C—H gerilme titreşimlerine ve 2800-3000 cm⁻¹ aralığındaki pikler ise alifatik bir bileşik olan fümarattaki C—H

gerilme titreşimlerine atanmıştır. Fümarata ait C=O gerilmeleri FT-IR spektrumunda 1687 cm⁻¹'de gözlemlenirken, bu gerilem titreşimi 1709 cm⁻¹ olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 3.2.6. (C₁₆H₁₈CoN₄O₈)_n kristali için deneysel ve teorik olarak elde edilmiş bazı karakteristik titreşim bandları

Deneysel (cm ⁻¹)	YFK/B3LYP/6-311G(d,p) (cm ⁻¹)	Titreşim türü ^a
—	3739	ν_{as} (O—H)
—	3718	ν_{as} (O—H)
3502	3562	ν_{as} (N—H)
3360	3443	ν_s (N—H)
—	3234	ν_s (O—H)
3192	3173	ν_s (O—H)
3000-3100	3095	ν (C—H) aromatik
2800-3000	3061	ν (C—H) alifatik
1687	1709	ν (C=O)
1638	1607	ν (C=O)
1597	1579	ν (C=N)
1556	1563	ν (C=N)
1393	1499	ν (C=C)
1369	—	ν (C=C)
1153	1174	β düzlem içi (C—H)
810	810	β düzlem dışı (C—H)
692	736	β düzlem dışı (C—H)

^a ν gerilme titreşimi; β eğilme titreşimi; s: simetrik, as: asimetrik.



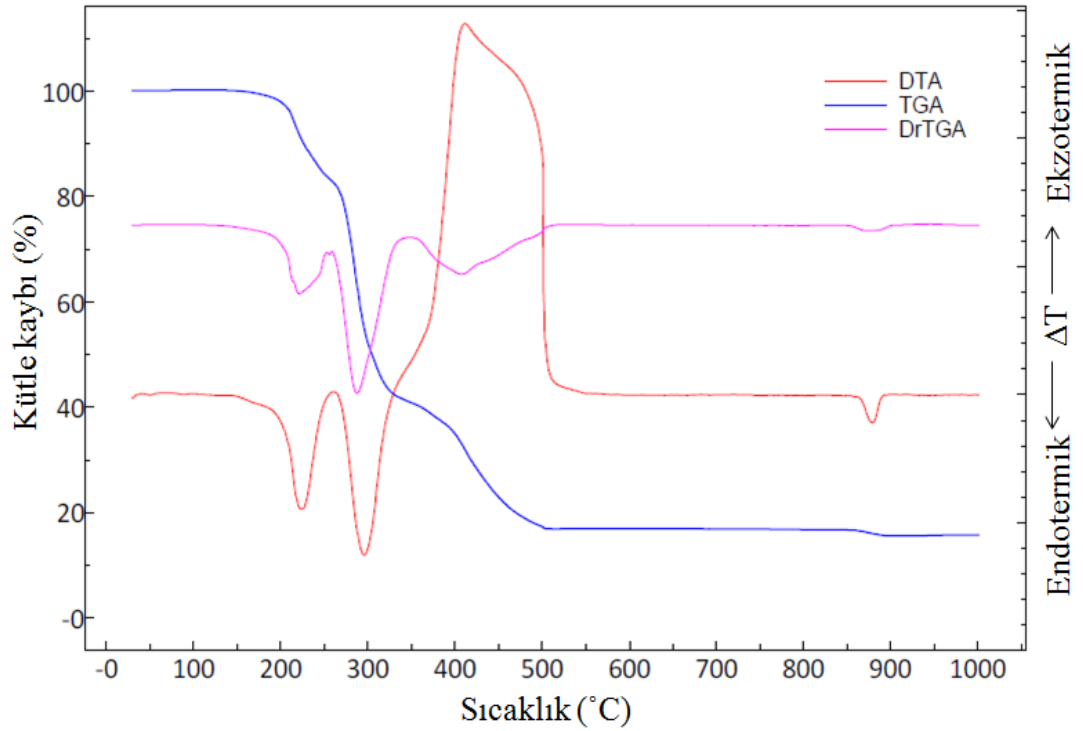
Şekil 3.2.5. $(C_{16}H_{18}CoN_4O_8)_n$ kristalinin deneysel (siyah) ve teorik (kırmızı) FT-IR spektrum gösterimi

3.2.5. $(C_{16}H_{18}CoN_4O_8)_n$ kristalinin termik analizi

Şekil 3.2.6'daki $(C_{16}H_{18}CoN_4O_8)_n$ kompleksinin termik analiz eğrilerine göre, bu kompleks $148\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar kararlı kalmaktadır. $148\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'den sonra bileşik 4 basamakta bozunmaktadır. Birinci basamak eğrisi üzerinden yapılan ağırlık kaybı ölçümleri, bu basamakta $148\text{--}258\text{ }^{\circ}\text{C}$ arasında endotermik olarak %17,15'lik kayıp olduğunu göstermektedir. Birinci basamak için yapılan hesaplamalar, bu ağırlık kaybının yapıdaki su ve bir miktar nikotinamit kaybının teorik değeriyle (%17,12) uyum

içerisindedir. İkinci basamak eğrisi üzerinden yapılan ağırlık kaybı ölçümleri, bu basamakta 258-347 °C arasında endotermik olarak %41,87'lik kayıp olduğunu göstermektedir. İkinci basamak için yapılan hesaplamalar, bu ağırlık kaybının yapıdaki fümarik asit ve nikotinamit kaybının teorik değeriyle yaklaşık olarak (%41,62) uyum içerisindedir. Üçüncü basamak eğrisi üzerinden yapılan ağırlık kaybı ölçümleri, bu basamakta 347-533 °C arasında ekzotermik olarak %24,09'luk kayıp olduğunu göstermektedir. Son olarak, dördüncü basamak eğrisi üzerinden yapılan ağırlık kaybı ölçümleri, bu basamakta 347-915 °C arasında endotermik olarak %1,55'lik kayıp olduğunu göstermektedir.

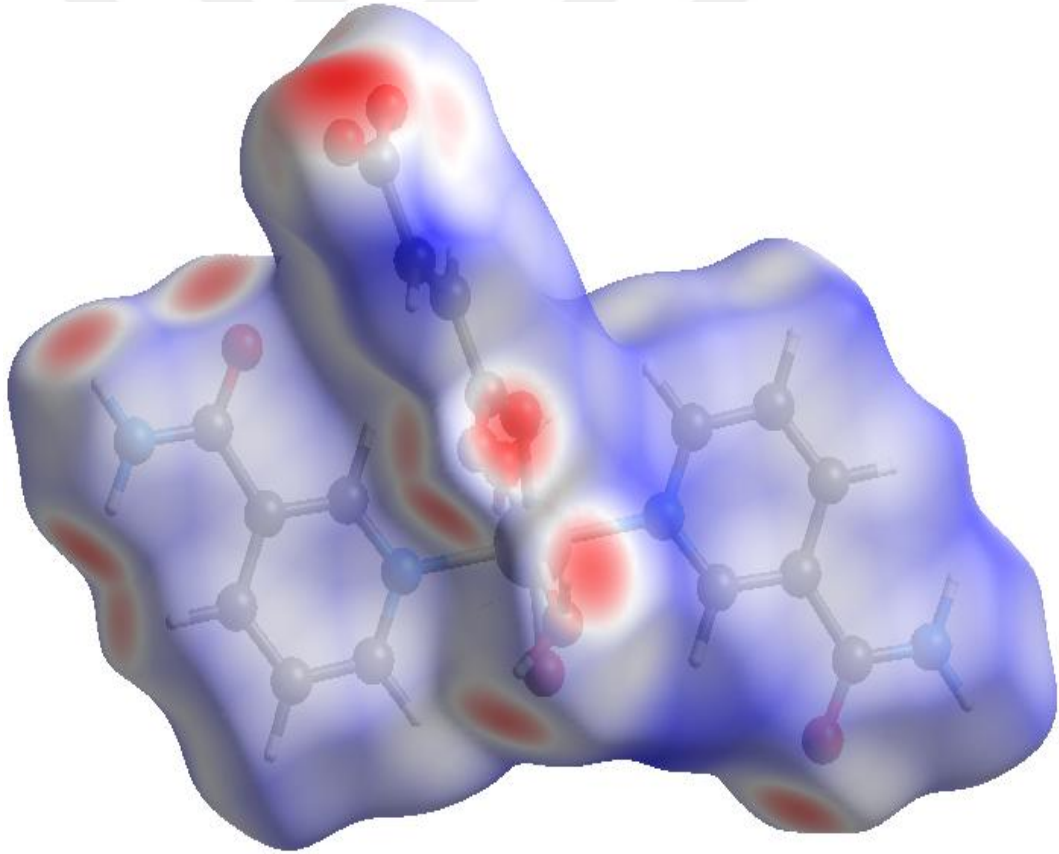
148-915 °C sıcaklıkları arasında kompleksin %84,66'sının bozunarak uzaklaştığı görülmektedir. Yani, yapıda kalan ürünün %15,34 olduğu tespit edilmiştir. Isıtma işlemi hava atmosferinde gerçekleştirildiği için kalan ürünün kobalt oksit olduğu düşünülmektedir.



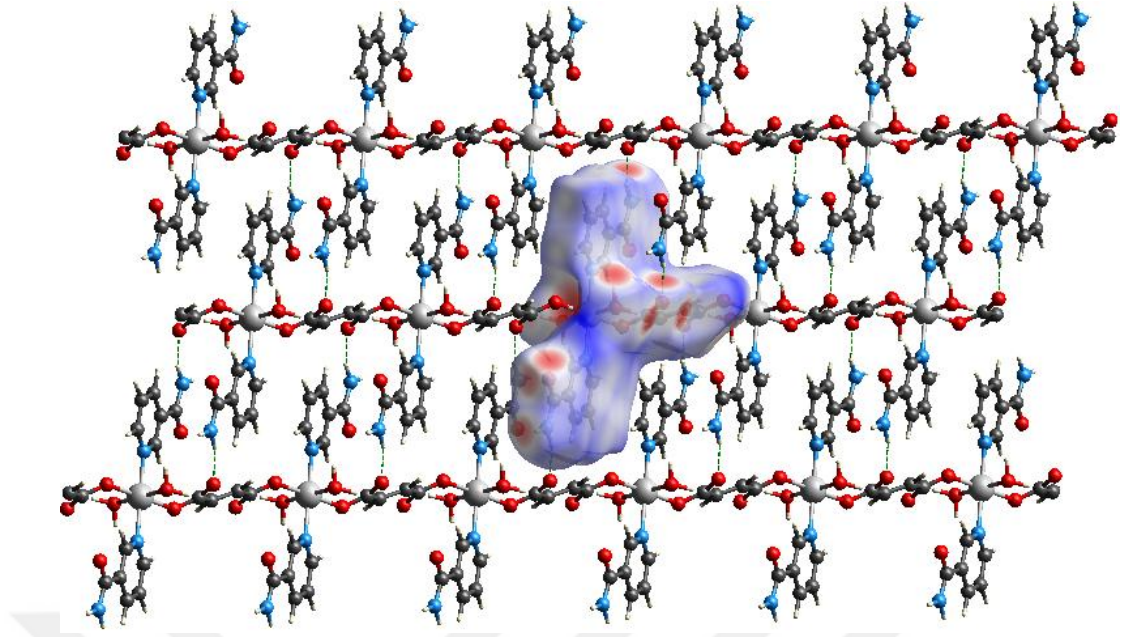
Şekil 3.2.6. $(C_{16}H_{18}CoN_4O_8)_n$ kristalinin termik analiz eğrisi

3.2.6. (C₁₆H₁₈CoN₄O₈)_n kristalinin Hirshfeld yüzey alanının incelenmesi

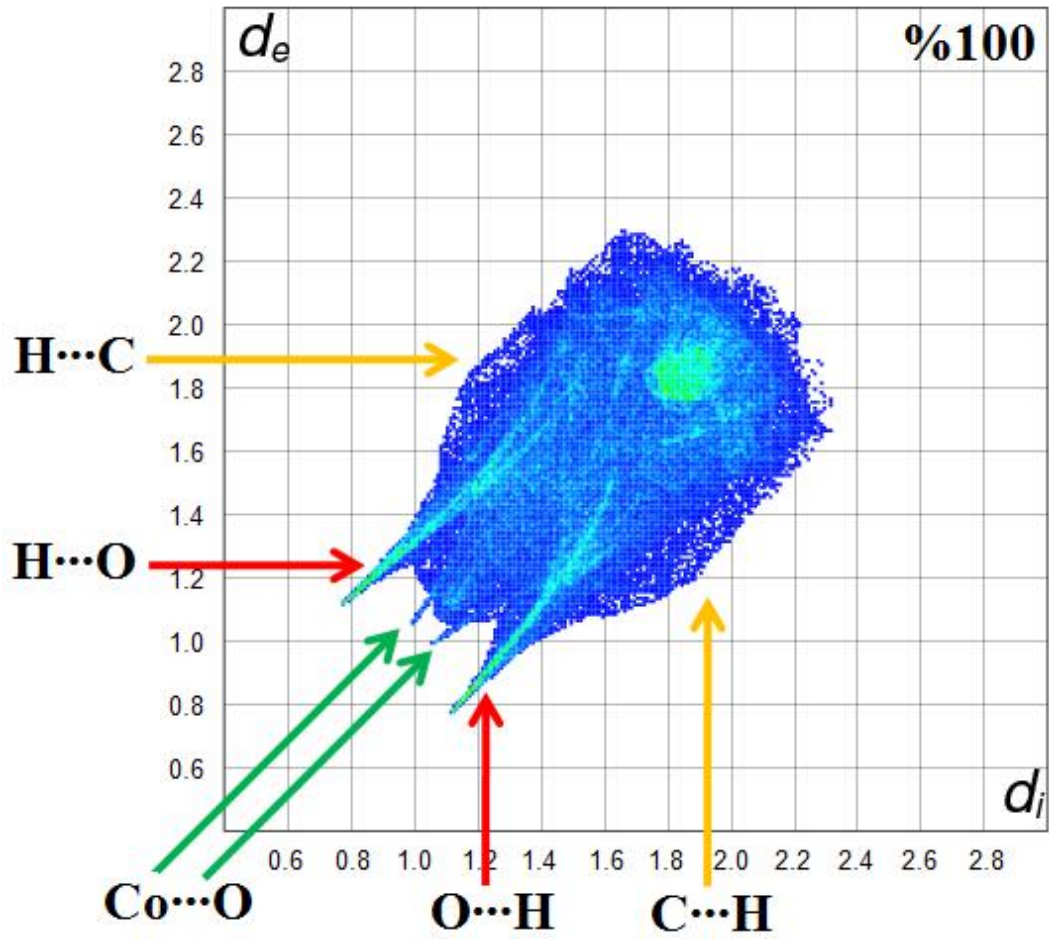
Bileşiğin Hirshfeld yüzey analizi *CrystalExplorer3.1* programı vasıtasıyla gerçekleştirilmiştir ve bileşik için d_{norm} Hirshfeld yüzeyi (Şekil 3.2.7) oluşturulmuştur. Bu yüzeyler 3 boyutlu olarak d_{norm} -0,810 (kırmızı) ile 1,438 a.k.b. (mavi) renk skalasında elde edilmiştir. Hirshfeld yüzeyinde (d_{norm}) koyu kırmızı noktalar açık kırmızı noktalara göre daha kuvvetli hidrojen bağlarını göstermektedir. Şekil 3.2.7’de görülen kırmızı bölgelerden 1’i diğerlerine nazaran daha koyu renkli ve büyüktür. Daha açık biraz daha küçük kırmızı bölgeler O4, H2c, H2d, H3a ve H3b atomları üzerine yerleşmiştir ve Çizelge 3.2.2’de verilen O3—H3a $\cdots$ O4ⁱⁱⁱ, O3—H3b $\cdots$ O1^{iv}, N2—H2c $\cdots$ O1^v ve N2—H2d $\cdots$ O4^{vi} hidrojen bağlarını doğrulayacak şekildedir.



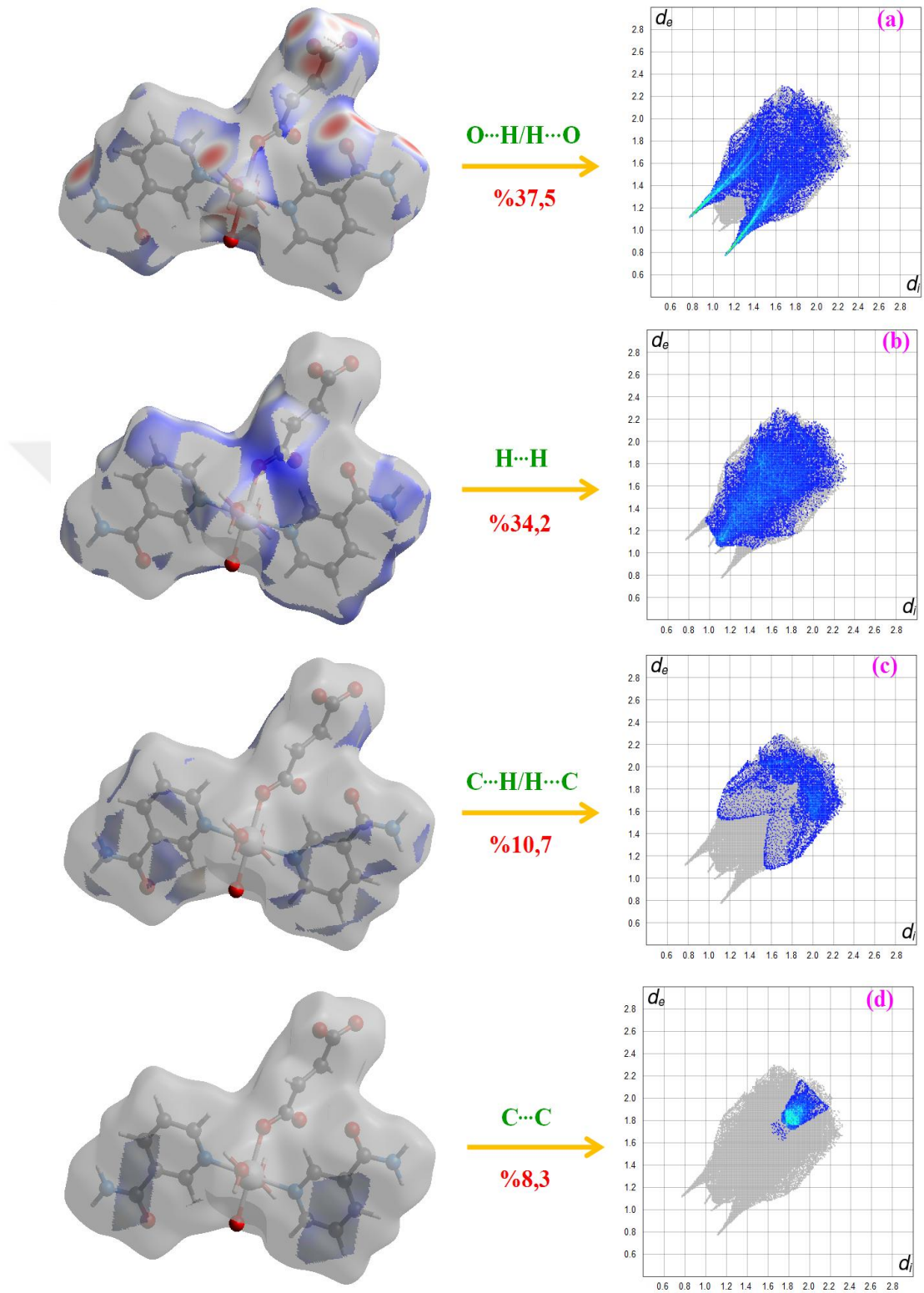
Şekil 3.2.7. (C₁₆H₁₈CoN₄O₈)_n kristalinin Hirshfeld yüzeyi (d_{norm}). Kırmızı noktalar verici-alıcı etkileşim bölgelerini göstermektedir



Şekil 3.2.8. $(C_{16}H_{18}CoN_4O_8)_n$ kristalinin d_{norm} ile haritalandırılmış Hirshfeld yüzey alanı

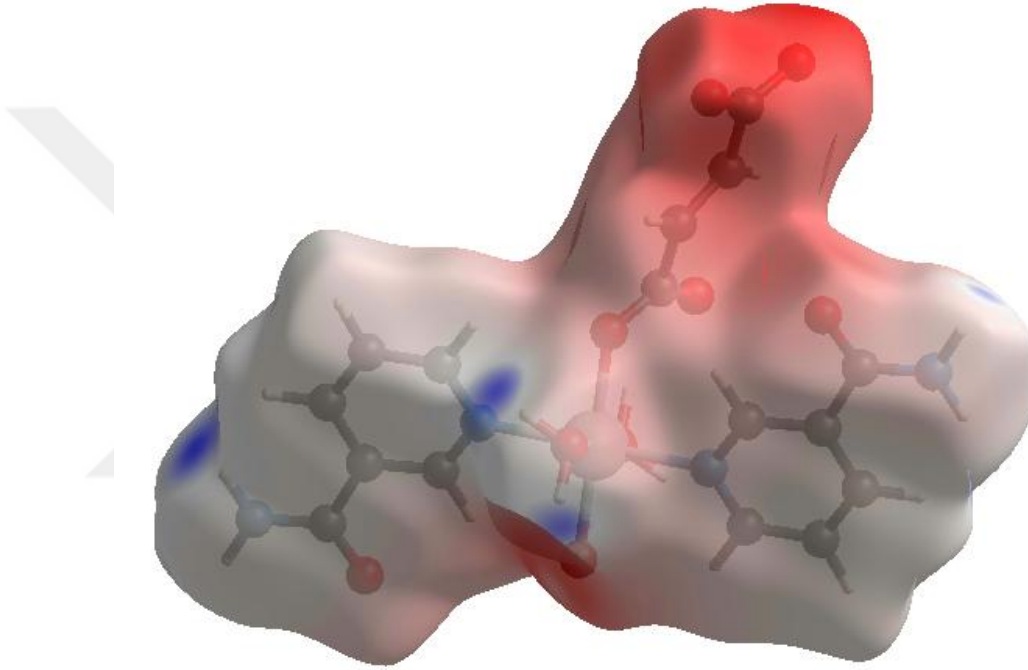


Şekil 3.2.9. $(C_{16}H_{18}CoN_4O_8)_n$ kristalinin parmak izi gösterimi



Şekil 3.2.10. $(C_{16}H_{18}CoN_4O_8)_n$ kristali için toplam Hirshfeld yüzeyine katkıda bulunan etkileşimler

Bileşiğin parmak izi gösterimi Şekil 3.2.9’da verilmiştir. Bu çizimde gösterilmiş olan dıştaki keskin sivri uçlar $O\cdots H/H\cdots O$ ve içteki küçük sivri uçlar ise $Co\cdots O/O\cdots Co$ etkileşimlerine aittir. $O\cdots H/H\cdots O$ etkileşimleri parmak izi çiziminin %37,5’ini oluşturur ki bu yüzde çizime katkıda bulunan en büyük yüzdedir (Şekil 3.2.10a). $H\cdots H$ etkileşimleri %34,2 (Şekil 3.2.10b), $C\cdots H/H\cdots C$ etkileşimleri %10,7 (Şekil 3.2.10c), $C\cdots C$ etkileşimleri %8,3 (Şekil 3.2.10d) ile parmak izi çizimine katkıda bulunur.



Şekil 3.2.11. $(C_{16}H_{18}CoN_4O_8)_n$ kristali için moleküler elektrostatik potansiyel yüzeyi

Co(II) kompleksinin üç-boyutlu Hirshfeld yüzeyinin moleküler elektrostatik potansiyeli -0,353 ile 0,093 a.k.b. renk skalasında, teorik olarak Hartree-Fock seviyesinin STO-3G baz seti kullanılarak haritalandırılmıştır (Şekil 3.2.11). Şekil 3.2.11’de $N-H\cdots O$ ve $O-H\cdots O$ hidrojen bağlarının verici (donör) ve alıcı (akseptör) atomları sırasıyla mavi ve kırmızı renkle çevrelendiği görülmektedir. Burada, mavi renkli bölgeler, pozitif (hidrojen bağlı vericiler) moleküler elektrostatik potansiyeli ve kırmızı renkli bölgeler ise negatif (hidrojen bağlı alıcılar) elektrostatik potansiyeli göstermektedir.

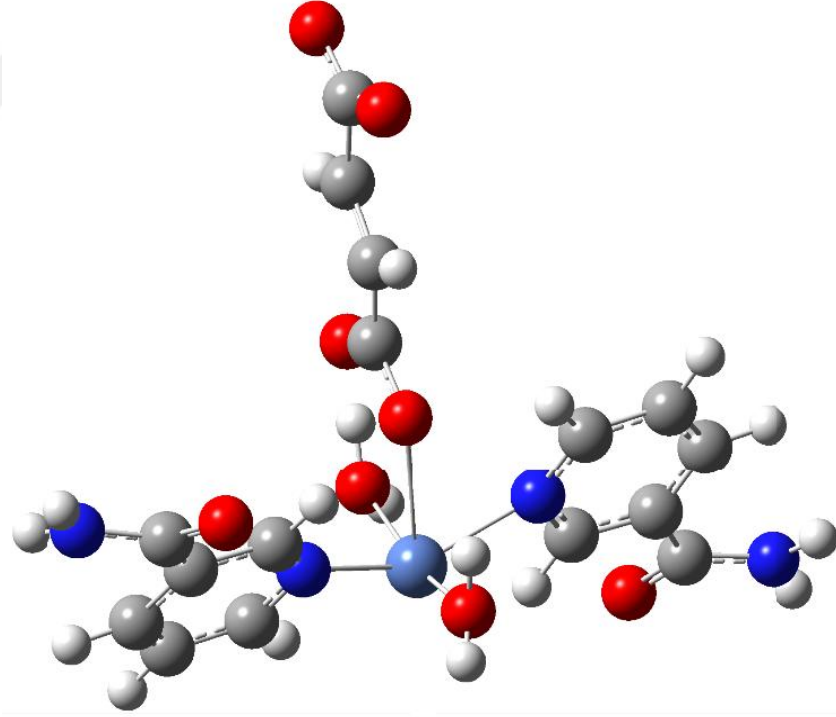
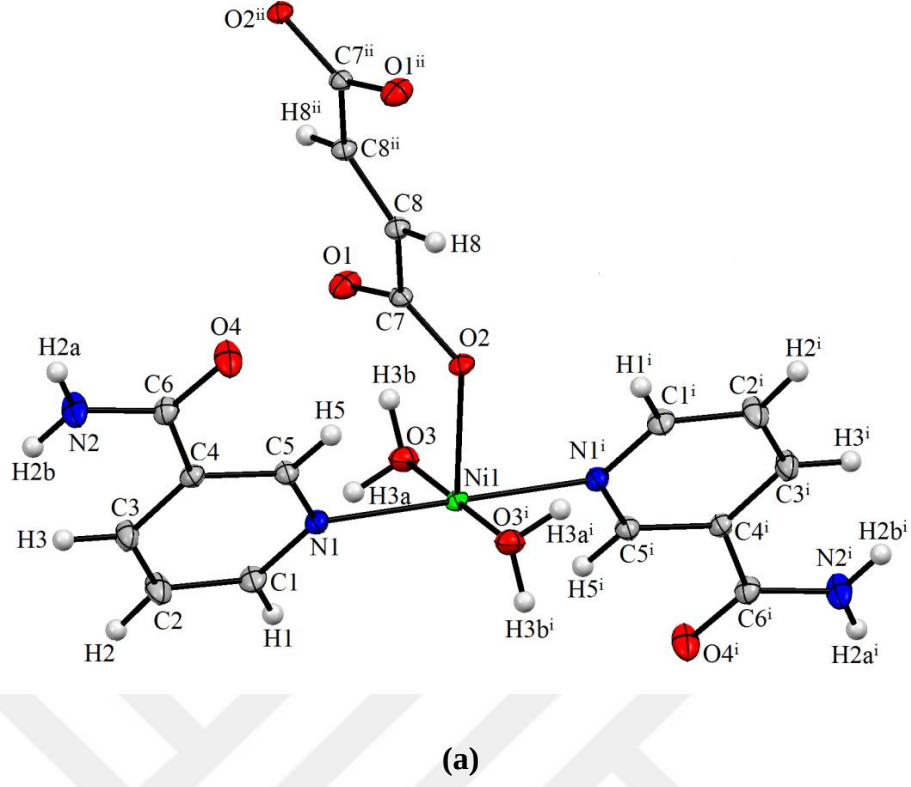
3.3.1. (C₁₆H₁₈NiN₄O₈)_n kristalinin elde edilişı

Su ve metanol karışımında çözünen fümarik asit hidrat (3 g), NaOH (2 g) ile nötralize edildi. Elde edilen bu karışıma etanolde çözünmüş (6,19 g) NiCl₂.6H₂O çözeltisi ilave edildi. Karışım çözelti dibine tuz halinde çökene kadar ısıtıldı ve daha sonra süzülüp oda sıcaklığında kurumaya bırakıldı. Sentezlenen Ni(Füm).3H₂O formülüne sahip bileşik (0,20 g) su-metanol karışımında çözülerek içerisine 1:1 oranında etanolde çözünmüş nikotinamit (1,75 mmol) çözeltisi yavaş yavaş karıştırarak ilave edildi ve 80 °C sıcaklıkta 1,5 saat karıştırıldı. Elde edilen karışım oda sıcaklığında bekletildi. Yaklaşık dört hafta sonra mavi renkte tek kristaller elde edildi.

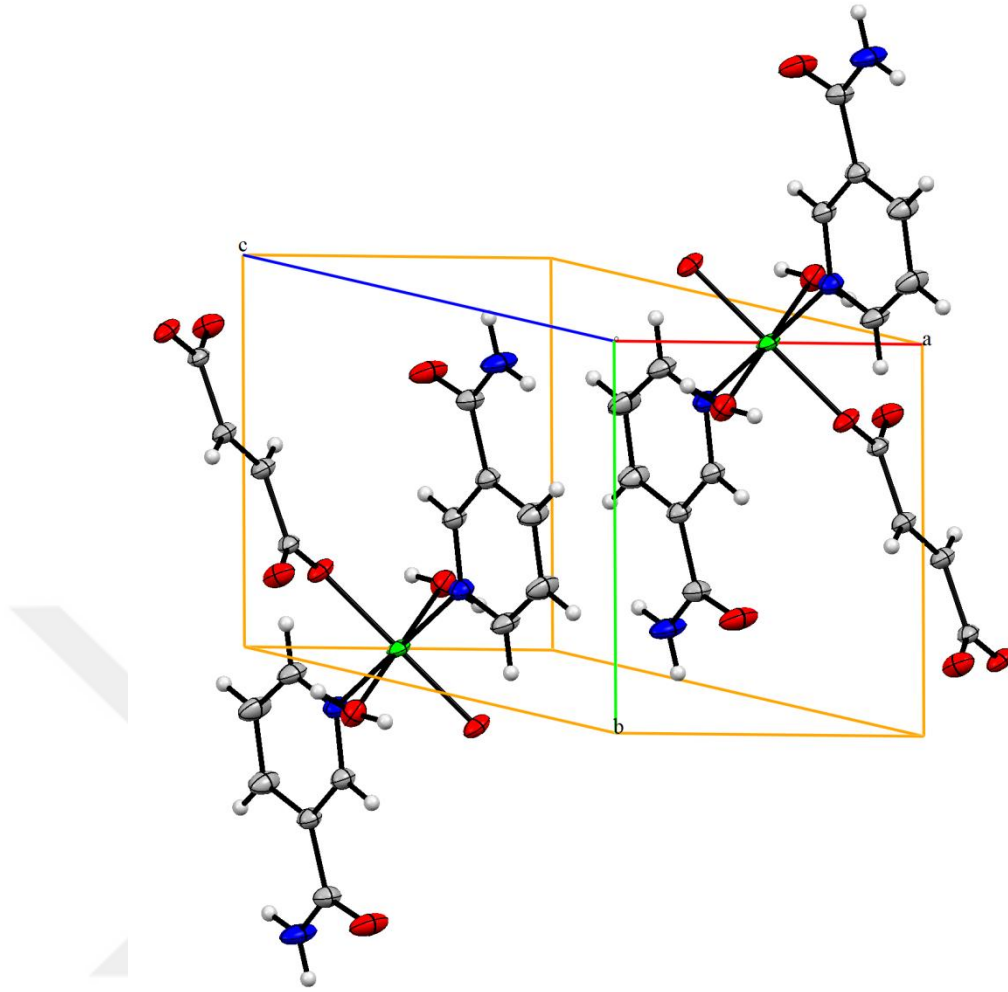
3.3.2. (C₁₆H₁₈NiN₄O₈)_n kristalinin X-ışını kırınımı bulguları

(C₁₆H₁₈NiN₄O₈)_n kristalinin moleküler yapısını gösteren çizim Şekil 3.3.1’de verilmiştir. Kristal triklinik yapıda olup uzay grubu P-1’dir ve birim hücrede molekül sayısı (Z) birdir. Kristalin veri toplama ve arıtımı sürecindeki ayrıntılar Çizelge 3.3.1’de verilmiştir. Kristalin paket yapı gösterimi ve yapıdaki bazı hidrojen bağları sırasıyla Şekil 3.3.2 ve Şekil 3.3.3’de verilmiştir. Bir boyutlu polimerik yapıya sahip (C₁₆H₁₈NiN₄O₈)_n kompleksi için *katena*-poli[diakuabis(nikotinamit-κ²N,N’)nikel(II)]-μ-fümarato-κ²O,O’] isimlendirmesi uygun görülmüştür. Ni(II) iyonu, inversiyon simetrisiyle fümarat dianyonun iki karboksil oksijeni üzerinden, nikotinamit ligandının iki azot atomu ve iki su molekülünün oksijen atomları üzerinden bağlanarak oktahedral geometri oluşmaktadır.

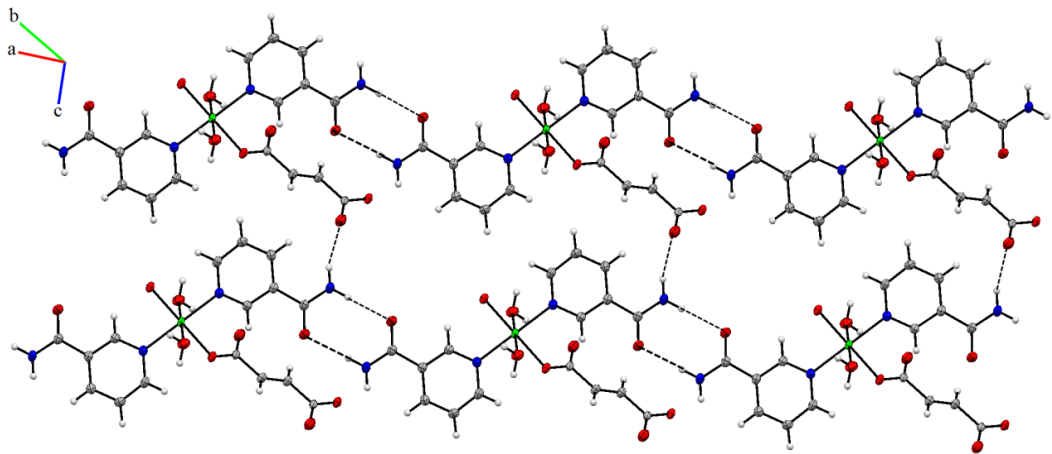
Kompleksin kristal paketlenmesi molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağları ile gerçekleşmektedir. Kristalde, moleküller, O—H...O ve N—H...O hidrojen bağları ile üç boyutlu süpramoleküler yapı oluşturarak birbirlerine bağlanırlar. Kristal yapıda, O3—H3a...O4ⁱⁱⁱ, O3—H3b...O1^{iv}, O3—H3b...O1^v, N2—H2a...O4^{vi} ve N2—H2b...O1^{vii} moleküller arası hidrojen bağı vardır. Bu bağ ve elektrostatik Van der Waals çekim kuvveti ile kristal yapı bir arada durmaktadır. Bu hidrojen bağlarına ait D—H, H...A, D...A bağ uzunlukları ve D—H...A açısı Çizelge 3.3.2’de verilmiştir. Kompleks için seçilmiş bazı geometrik parametreler deneysel ve teoik değerleriyle karşılaştırmalı olarak Çizelge 3.3.3’de verilmektedir.



Şekil 3.3.1. (a) $(C_{16}H_{18}NiN_4O_8)_n$ kristalinin %20 olasılıklı ısısal elipsoidlerle çizilmiş ORTEP3 diyagramı [Simetri kodu: (i) $-x+1, -y+2, -z+2$; (ii) $-x, -y+1, -z+2$]. (b) YFK yöntemi ile elde edilen geometrik yapı



Şekil 3.3.2. $(C_{16}H_{18}NiN_4O_8)_n$ kristalinin paket gösterimi



Şekil 3.3.3. $(C_{16}H_{18}NiN_4O_8)_n$ kristalinin paketlenmesinde etkin olan hidrojen bağı etkileşimleri

Çizelge 3.3.1. (C₁₆H₁₈NiN₄O₈)_n kristali için X-ışını kırınımı yapı arıtım verileri

CCDC numarası	1563283
Renk	Mavi
Kimyasal formül	(C ₁₆ H ₁₈ NiN ₄ O ₈) _n
Formül ağırlığı (a. k. b.)	453,05
Sıcaklık (K)	296
Dalgaboyu (Å)	0,71073 Mo-Kα
Kristal aistemi	Triklinik
Uzay grubu	P-1
a (Å); b (Å); c (Å)	7,3660 (5); 7,5521 (5); 8,9344 (6)
α (°) ; β (°) ; γ (°)	109,672 (2); 102,556 (2); 98,887 (2)
Birim hücrenin hacmi (Å ³)	442,57(5)
Z	1
Hes. yoğunluk (mg.m ⁻³)	1,700
Soğurma katsayısı (mm ⁻¹)	1,15
Kristal boyutları (mm)	0,21 × 0,17 × 0,14
Difraktometre	STOE IPDS II
h, k, l aralığı	-9→9, -10→10, -11→11
θ veri toplama aralığı (°)	3,0 - 28,3
Toplam yansıma sayısı	20590
Bağımsız yansıma sayısı	2203
Gözlenen yansıma sayısı (I>2σ(I))	2075
Parametre sayısı	134
R _{int} ; ωR	0,029, 0,076
R[F ² > 2σ(F ²)]	0,029
GOOF=S	1,09
T _{min} ; T _{max}	0,622; 0,746
(sin θ/λ) _{max} (Å ⁻¹)	0,669
F(000)	234
θ _{max} ; θ _{min} (°)	28,4; 2,9
Δρ _{maks.} ; Δρ _{min.} (e/Å ³)	0,33; -0,51

Çizelge 3.3.2. (C₁₆H₁₈NiN₄O₈)_n kristali için hidrojen bağı geometrileri (Å, °)

D—H···A	D—H	H···A	D···A	D—H···A
O3—H3A···O4 ⁱⁱⁱ	0,85	2,06	2,867 (2)	159
O3—H3B···O1 ^{iv}	0,85	2,17	2,855 (2)	138
O3—H3B···O1 ^v	0,85	2,30	2,992 (2)	138
N2—H2A···O4 ^{vi}	0,86	2,16	2,980 (2)	158
N2—H2B···O1 ^{vii}	0,86	2,10	2,929 (2)	161

D: donör ; A: Akseptör; [Simetri kodları: (iii) -x+1, -y+1, -z+2; (iv) x+1, y, z; (v) -x+1, -y+2, -z+2; (vi) -x, -y, -z+1; (vii) -x, -y+1, -z+1]

Şekil 3.3.3 ise moleküllerin N—H···O moleküller arası hidrojen bağı üzerinden birbirlerine bağlanmasını göstermektedir. (C₁₆H₁₈NiN₄O₈)_n kristali için H atomunun bağlı olmadığı en kısa moleküller arası mesafe 2,855 (2) Å'dur [O3···O1 (x+1, y, z) simetri kodu ile]. Aynı şekilde, H atomunun bağlı olduğu en kısa moleküller arası mesafe ise 2,06 Å'dur [H3A···O4 (-x+1, -y+1, -z+2) simetri kodu ile].

3.3.3. (C₁₆H₁₈NiN₄O₈)_n kristalinin yoğunluk fonksiyoneli kuramı ile incelenmesi

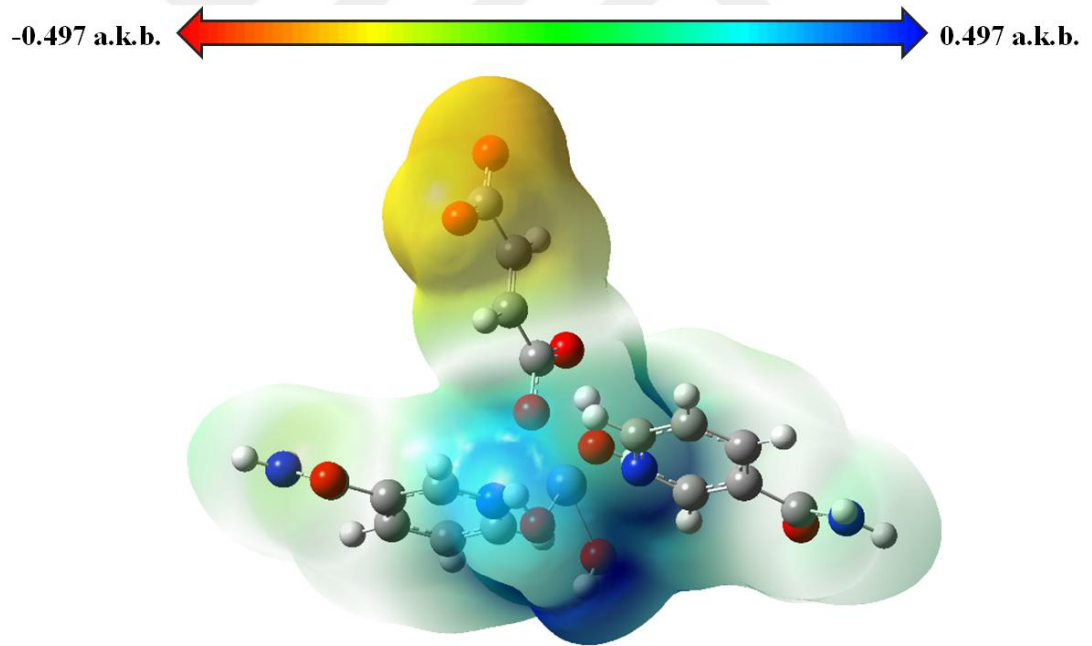
(C₁₆H₁₈NiN₄O₈)_n kristaline ait kuramsal hesaplamalarda Gaussian 03W programı kullanılmıştır. Baz seti olarak B3LYP/LANL2DZ seçilmiştir. Bileşiğin optimize geometrisine ait seçilmiş bağ uzunlukları bağ ve burulma açı değerleri X-ışını kırınımı deneyinden elde edilen değerlerle karşılaştırmalı olarak Çizelge 3.3.3'te verilmiştir. Gaz fazında hesaplama yapan yoğunluk fonksiyoneli kuramı, moleküller arası etkileşimleri ve moleküller arası kuvvetleri göz önüne almadığı için, geometrisi katı fazdaki deneysel geometriden farklı olabilmektedir. Genel olarak, teorik olarak elde edilen geometrik parametreler deneysel değerlerle uyum içerisinde olduğu görülmektedir.

Çizelge 3.3.3. (C₁₆H₁₈NiN₄O₈)_n kristalinin moleküler geometrisine ait deneysel ve kuramsal parametreler

Parametreler	Deneysel	YFK/LANL2DZ
Bağ uzunlukları (Å)		
Ni1—O2	2,048 (2)	2,0485
Ni1—O3	2,079 (2)	2,0791
Ni1—N1	2,119 (2)	2,1188
C1—C2	1,379 (3)	1,3791
C4—C6	1,500 (2)	1,4996
C7—C8	1,500 (2)	1,5004
C6—O4	1,236 (2)	1,2364
C7—O1	1,248 (2)	1,2473
C7—O2	1,266 (2)	1,2663
C1—N1	1,340 (2)	1,3392
C5—N1	1,341 (2)	1,3405
C6—N2	1,327 (2)	1,327
Bağ açıları (°)		
O2—Ni1—O3	83,78 (5)	83,7791
O2—Ni1—N1	90,59 (5)	90,5803
O3—Ni1—N1	86,92 (5)	86,9231
Ni1—N1—C5	121,25 (11)	121,2474
C4—C6—O4	120,06 (16)	120,0547
O4—C6—N2	122,05 (16)	122,016
O1—C7—O2	126,09 (15)	126,0842
Torsiyon açıları (°)		
C4—C5—N1—Ni1	172,22 (13)	172,2227
O1—C7—O2—Ni1	-26,7 (2)	-26,72
C8—C7—O2—Ni1	151,80 (11)	151,7726
C5—C4—C6—N2	176,32 (17)	176,3078

(C₁₆H₁₈NiN₄O₈)_n kristalinin optimize moleküler geometrisi üzerinden Mulliken yükleri Çizelge 3.3.4’de verilmiştir. Mulliken popülasyon analiz sonuçları, kristaldeki tüm hidrojen atomlarının net bir pozitif yüke sahip olduğunu göstermektedir. Beklendiği üzere, H2A (0,328), H2B (0,306), H3A (0,398) ve H3B (0,407) atomlarının en büyük pozitif atomik yük değerine sahip olduğu elde edilmiştir. Bunun sebebi, yapıdaki güçlü moleküller arası hidrojen bağlarıdır. En negatif atomik yükler ise sırasıyla N2 (-0,527), O3 (-0,562), O1 (-0,380) ve O4 (-0,260) atomlarında gözlenmiştir (Çizelge 3.3.4).

Optimize edilmiş geometriden elde edilen MEP haritasında elektronegatif O1ⁱⁱ ve O2ⁱⁱ atomları civarında kırmızı (elektrofilik) ile kodlanmış bölgelerin tüm molekül üzerinden elektron yoğunluğunun en fazla olduğu, net pozitif atomik yüklerden dolayı da hidrojen atomları civarında da mavi (nükleofilik) ile kodlanmış bölgelerin yoğun olarak kümелendiği görülmektedir (Şekil 3.3.4).



Şekil 3.3.4. (C₁₆H₁₈NiN₄O₈)_n kristalinin moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) haritası görünümü

Çizelge 3.3.4. (C₁₆H₁₈NiN₄O₈)_n kristalinde atomlar üzerindeki Mulliken kısmi yükleri

Atom	Atom no	B3LYP/LANL2DZ Mulliken yükleri	Atom	Atom no	B3LYP/LANL2DZ Mulliken yükleri
Ni1	28	0,222	C7 ⁱⁱ	6	0,193
C1	6	-0,279	C8 ⁱⁱ	6	-0,357
C2	6	-0,280	N1	7	-0,107
C3	6	-0,321	N2	7	-0,527
C4	6	0,230	N1 ⁱ	7	-0,115
C5	6	-0,319	N2 ⁱ	7	-0,527
C6	6	0,127	O1	8	-0,380
C7	6	0,260	O2	8	-0,436
C8	6	-0,343	O3	8	-0,562
C1 ⁱ	6	-0,270	O4	8	-0,260
C2 ⁱ	6	-0,279	O3 ⁱ	8	-0,565
C3 ⁱ	6	-0,318	O4 ⁱ	8	-0,271
C4 ⁱ	6	0,212	O1 ⁱⁱ	8	-0,291
C5 ⁱ	6	-0,315	O2 ⁱⁱ	8	-0,281
C6 ⁱ	6	0,123			
H1	1	0,387	H1 ⁱ	1	0,381
H2	1	0,325	H2 ⁱ	1	0,329
H2A	1	0,328	H2A ⁱ	1	0,324
H2B	1	0,306	H2B ⁱ	1	0,309
H3	1	0,313	H3 ⁱ	1	0,313
H3A	1	0,398	H3A ⁱ	1	0,401
H3B	1	0,407	H3B ⁱ	1	0,399
H5	1	0,428	H5 ⁱ	1	0,436
H8	1	0,348	H8 ⁱⁱ	1	0,347

En yüksek enerjili dolu orbital (HOMO) ve en düşük enerjili boş orbital (LUMO) enerjileri, sırasıyla -5,36 eV, -4,70 eV olarak elde edilmiştir. HOMO ve LUMO arasındaki enerji aralığı ise 0,66 eV olarak hesaplanmıştır. Bu moleküler orbitallerin, tepkimelerde öncü rol oynadığı hatırlanacak olursa, $(C_{16}H_{18}NiN_4O_8)_n$ molekülünün sahip olduğu enerji aralığı ile düşük kararlılığa ve yüksek kimyasal reaktiviteye sahip olduğu söylenebilir. Düşük HOMO-LUMO enerji aralığı yapının yumuşak ve kimyasal reaktivitesinin yüksek olmasına yol açar. Yüksek HOMO-LUMO enerji aralığı ise yapıyı sert, düşük kimyasal reaktiviteli ve kararlı yapar. Bunlara göre, $(C_{16}H_{18}NiN_4O_8)_n$ kristalinin elektronegatifliği, kimyasal sertliği ve yumuşaklığı sırasıyla, 4,70 eV, 0,33 eV ve 1,52 eV olarak elde edilmiştir (Çizelge 3.3.5).

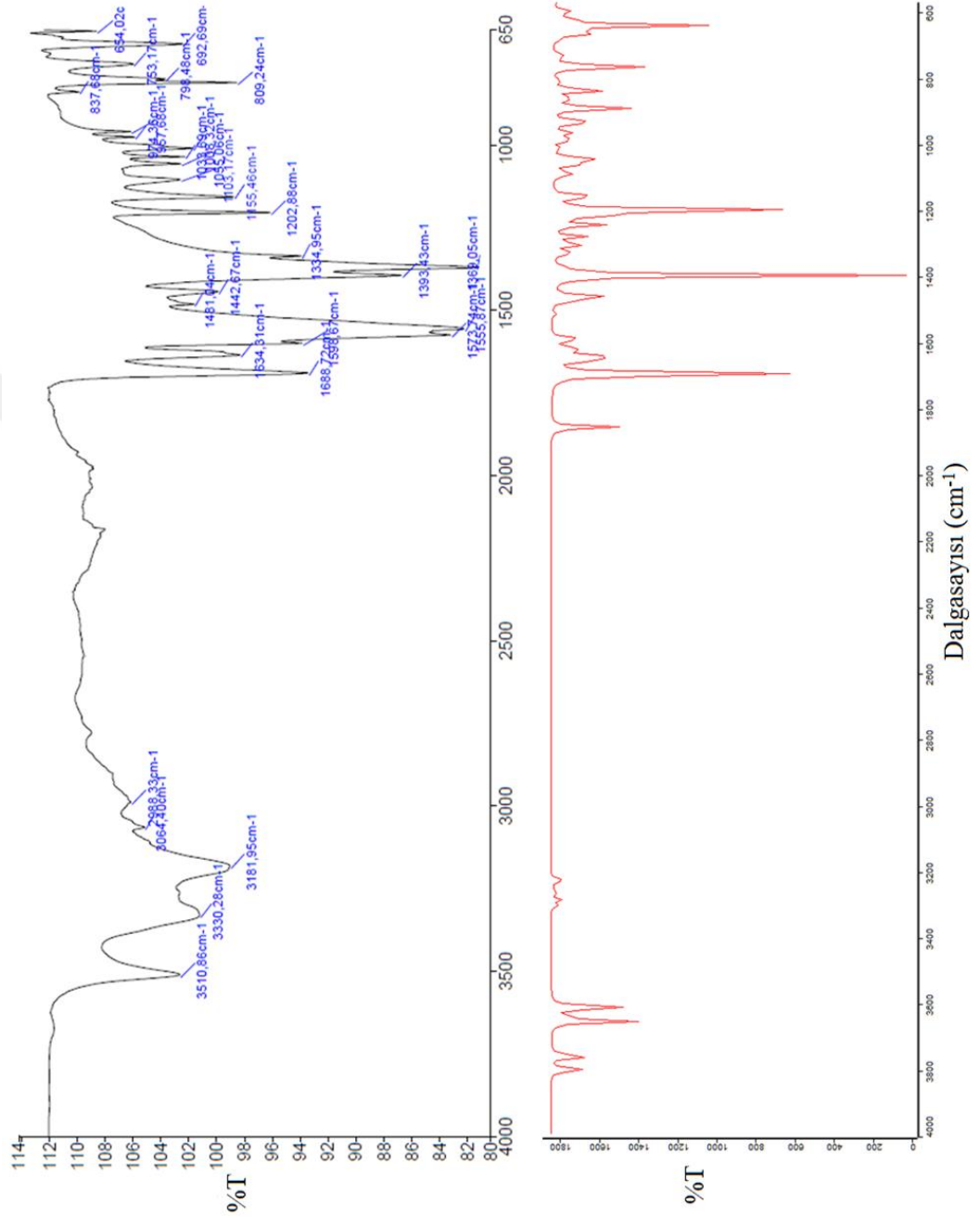
Çizelge 3.3.5. $(C_{16}H_{18}NiN_4O_8)_n$ kristali için YFK/B3LYP/LANL2DZ yöntemi kullanılarak elde edilen bazı teorik parametreler

Parametreler		YFK/B3LYP
HOMO enerjisi	E_{HOMO} (eV)	-5,36
LUMO enerjisi	E_{LUMO} (eV)	-4,70
İyonlaşma enerjisi	$I=-E_{HOMO}$ (eV)	5,36
Elektron ilgisi	$A=-E_{LUMO}$ (eV)	4,70
Elektronegatiflik	$\chi=(I + A)/2$ (eV)	5,03
Kimyasal sertlik	$\eta=(I - A)/2$ (eV)	0,33
Kimyasal yumuşaklık	$S=1/2\eta$ (eV ⁻¹)	1,52

3.3.4. $(C_{16}H_{18}NiN_4O_8)_n$ kristalinin IR spektroskopisinin incelenmesi

Bu kısımda, $(C_{16}H_{18}NiN_4O_8)_n$ kristaline ait kırmızı-altı (infrared, IR) spektrumu üzerinde deneysel ve teorik olarak çalışılmıştır. $(C_{16}H_{18}NiN_4O_8)_n$ kristaline ait deneysel ve teorik IR spektrumları ve karakteristik IR titreşimleri sırasıyla Şekil 3.3.5 ve Çizelge 3.3.6'da verilmiştir. $(C_{16}H_{18}NiN_4O_8)_n$ kristali 141 ($3N=3 \times 47=141$) serbestlik derecesine sahiptir. Çalışılan kristalden, öteleme ve dönü serbestliği çıkarıldığında, 135 titreşim serbestlik derecesine sahip olur. Bu titreşim kipleri, onlara ait dalga sayısı ve IR şiddet değerleri YFK/B3LYP/LANL2DZ metoduyla hesaplanmıştır. Hesaplama sonucunda sanal frekans değeri gözlenmemesi, optimizasyon sonucunda ulaşılan molekül geometrisinin, potansiyel enerji yüzeyi

üzerinde, bir minimuma karşılık geldiğinin işaretidir. Hesaplama sonucu elde edilen dalgasayıları için 0,9614 uyum çarpanı kullanılmıştır (Tamer vd, 2016).



Şekil 3.3.5. $(C_{16}H_{18}NiN_4O_8)_n$ kristalinin deneysel (siyah) ve teorik (kırmızı) FT-IR spektrum gösterimi

Çizelge 3.3.6. (C₁₆H₁₈NiN₄O₈)_n kristali için deneysel ve teorik olarak elde edilmiş bazı karakteristik titreşim bandları

Deneysel (cm ⁻¹)	YFK/B3LYP	Tireşim türü ^a
	LANL2DZ (cm ⁻¹)	
—	3647	ν_{as} (O—H)
—	3610	ν_{as} (N—H)
3511	3507	ν_s (O—H)
3330	3467	ν_s (N—H)
3182	3170	ν_s (N—H)
3000-3100	3152	ν (C—H) aromatik
2800-3000	3101	ν (C—H) alifatik
1689	1779	ν (C=O)
1634	1624	ν (C=O)
1599	1574	ν (C=C)
1574	—	ν (C=N)
1556	1549	ν (C=N)
1393	1338	ν (C—C)
1369	—	ν (C—C)
1203	1246	ν (C—N)
1155	1187	β düzlem dışı (C—H)
838	890	β düzlem dışı (N—H)
753	731	β düzlem dışı (C—H)

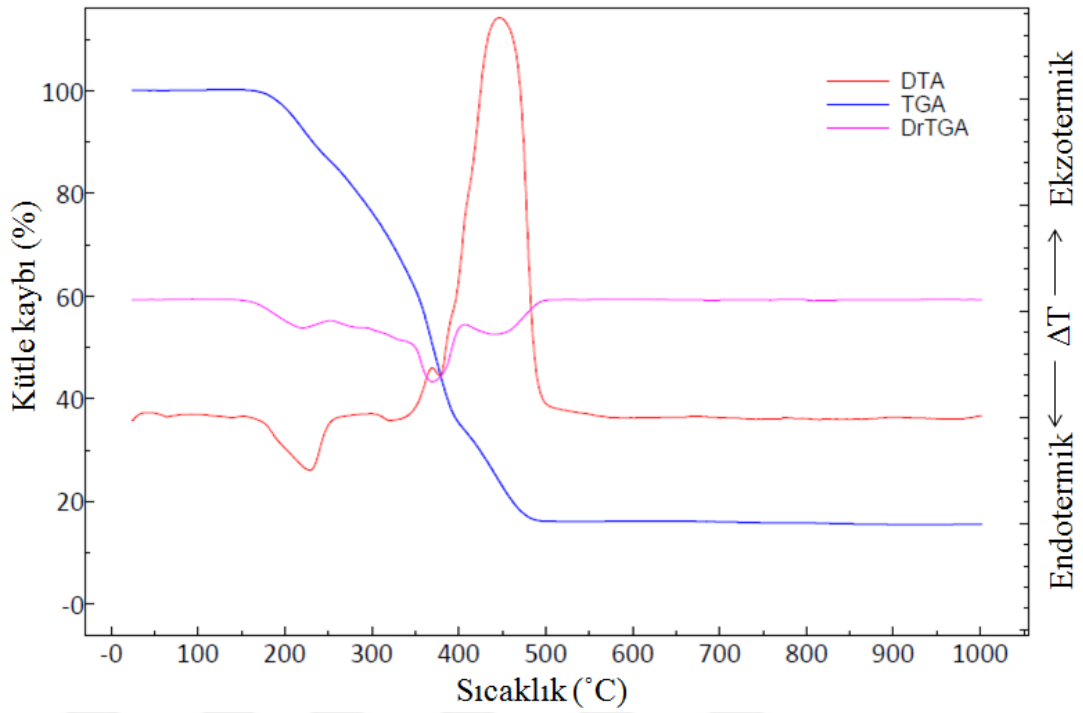
ν gerilme titreşimi; β eğilme titreşimi; s: simetrik, as: asimetrik.

(C₁₆H₁₈NiN₄O₈)_n kristali için asimetrik O—H gerilme titreşimi FT-IR spektrumunda gözlemlenmezken, 3647 cm⁻¹ (asimetrik gerilme) olarak hesaplanmıştır. Simetrik O—H gerilme titreşimi FT-IR spektrumunda 3511 cm⁻¹ olarak atanmış, bu simetrik gerilme titreşimi 3507 cm⁻¹ olarak hesaplanmıştır. N—H gerilme titreşimi 3610 cm⁻¹ (asimetrik gerilme), 3467 ve 3170 cm⁻¹ olarak hesaplanmıştır (simetrik gerilme). FT-IR spektrumunda asimetrik N—H gerilme titreşimleri gözlenmezken, simetrik N—H gerilme titreşimleri 3330 cm⁻¹ ve 3182 cm⁻¹'deki piklere atanmıştır. 3100-3000 cm⁻¹ aralığındaki pikler aromatik bileşik olan nikotinamitteki C—H gerilme titreşimlerine ve 2800-3000 cm⁻¹ aralığındaki pikler ise alifatik bir bileşik olan fümaraattaki C—H gerilme titreşimlerine atanmıştır. Fümaraata ait C=O gerilmeleri FT-IR spektrumunda 1689 ve 1634 cm⁻¹'de gözlemlenirken, bu gerilme titreşimleri 1779 ve 1624 cm⁻¹ olarak hesaplanmıştır.

3.3.5. (C₁₆H₁₈NiN₄O₈)_n kristalinin termik analizi

Şekil 3.3.6'daki (C₁₆H₁₈NiN₄O₈)_n kompleksinin termik analiz eğrilerine göre, bu kompleks 143 °C'ye kadar kararlı kalmaktadır. 143 °C'den sonra bileşik 3 basamakta bozunmaktadır. Birinci basamak eğrisi üzerinden yapılan ağırlık kaybı ölçümleri, bu basamakta 143-251 °C arasında endotermik olarak %13,82'lik kayıp olduğunu göstermektedir. Birinci basamak için yapılan hesaplamalar, bu ağırlık kaybının yapıdaki su ve bir miktar nikotinamit kaybının teorik değeriyle (%13,93) uyum içerisindedir. İkinci basamak eğrisi üzerinden yapılan ağırlık kaybı ölçümleri, bu basamakta 251-402 °C arasında endotermik olarak %51,52'lik kayıp olduğunu göstermektedir. İkinci basamak için yapılan hesaplamalar, bu ağırlık kaybının yapıdaki fümarik asit ve nikotinamit kaybının teorik değeriyle yaklaşık olarak (%50,97) uyum içerisindedir. Son olarak, üçüncü basamak eğrisi üzerinden yapılan ağırlık kaybı ölçümleri, bu basamakta 402-524 °C arasında ekzotermik olarak %18,72'luk kayıp olduğunu göstermektedir.

143-524 °C sıcaklıkları arasında kompleksin %84,06'sının bozunarak uzaklaştığı görülmektedir. Yani, yapıda kalan ürünün %15,94 olduğu tespit edilmiştir. Isıtma işlemi hava atmosferinde gerçekleştirildiği için kalan ürünün nikel oksit olduğu düşünülmektedir.

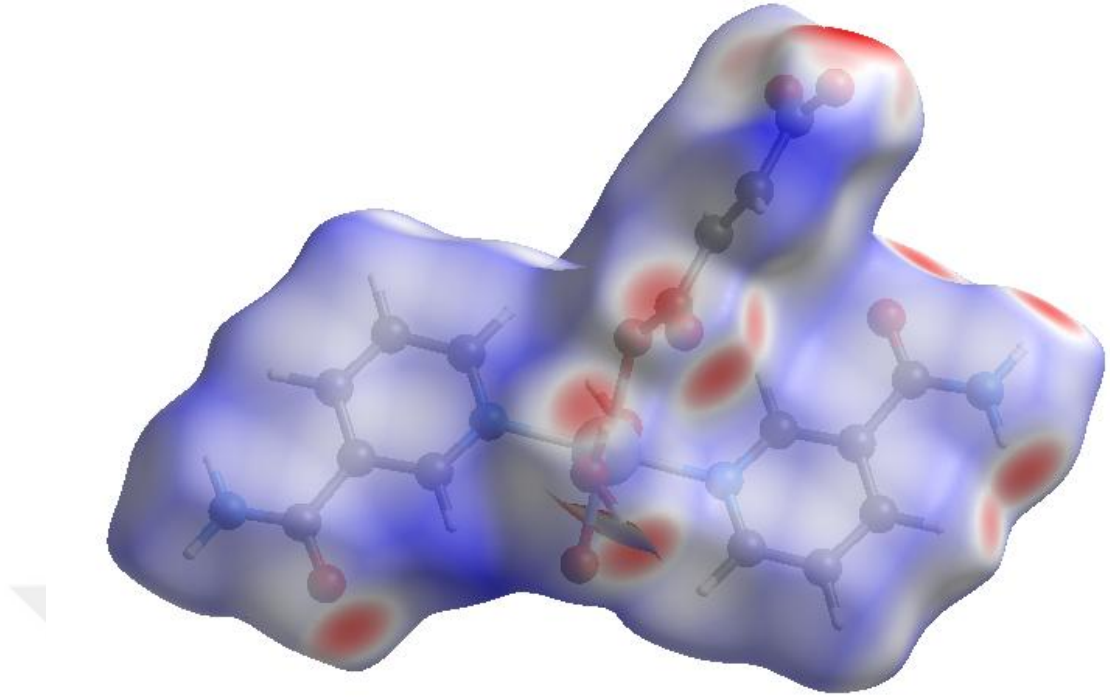


Şekil 3.3.6. $(C_{16}H_{18}NiN_4O_8)_n$ kristalinin termik analiz eğrisi

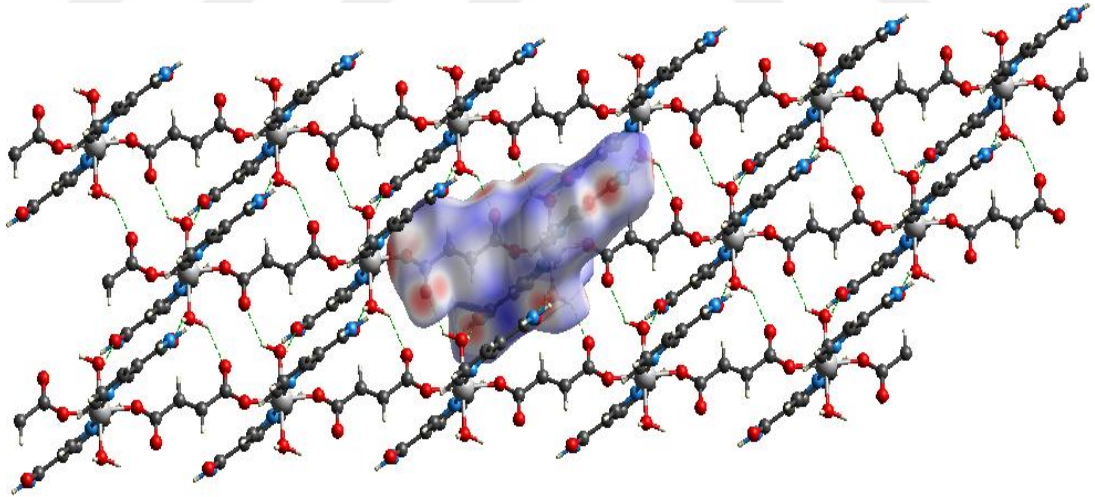
3.3.6. $(C_{16}H_{18}NiN_4O_8)_n$ kristalinin Hirshfeld yüzey alanının incelenmesi

Bileşiğin Hirshfeld yüzey analizi *CrystalExplorer3.1* programı vasıtasıyla gerçekleştirilmiştir ve bileşik için d_{norm} Hirshfeld yüzeyi (Şekil 3.3.7) oluşturulmuştur. Bu yüzeyler 3 boyutlu olarak d_{norm} -0,699 (kırmızı) ile 1,466 a.k.b. (mavi) renk skalasında elde edilmiştir. Hirshfeld yüzeyinde (d_{norm}) koyu kırmızı noktalar açık kırmızı noktalara göre daha kuvvetli hidrojen bağlarını göstermektedir. Şekil 3.3.8’de görülen kırmızı bölgeler O1, O3, O5, O6 ve O7 atomları üzerine yerleşmiştir ve Çizelge 3.3.2’de verilen O3—H3A···O4ⁱⁱⁱ, O3—H3B···O1^{iv}, O3—H3B···O1^v, N2—H2A···O4^{vi} ve N2—H2B···O1^{vii} hidrojen bağlarını doğrulayacak şekildedir.

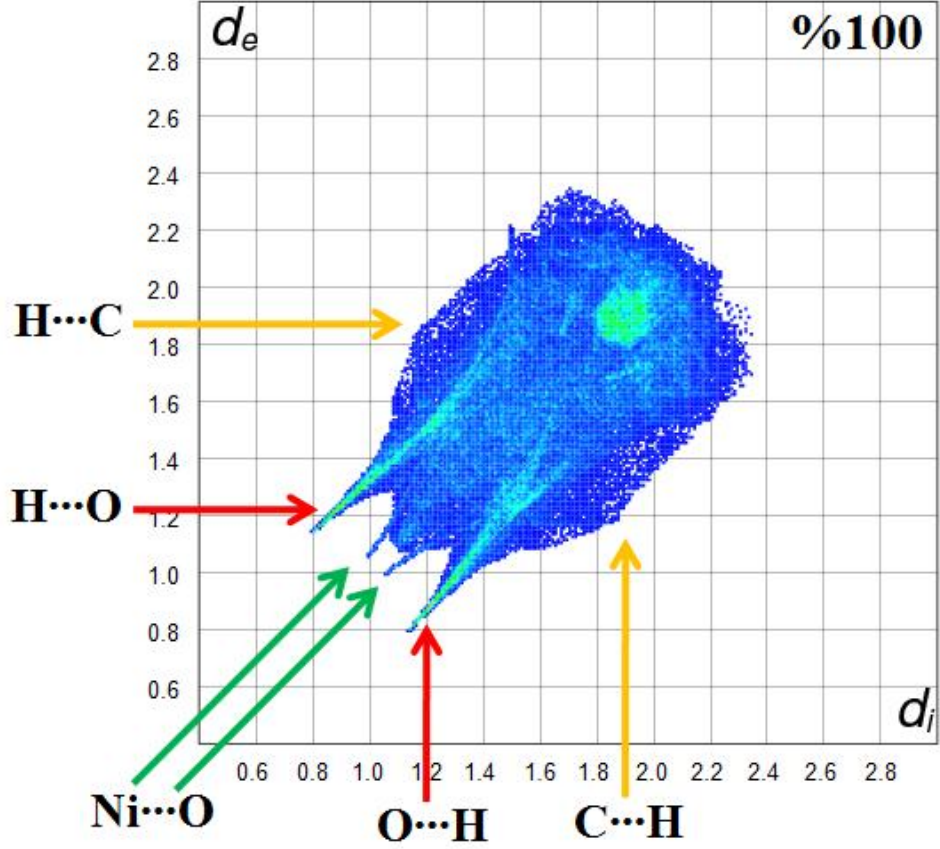
Bileşiğin parmak izi gösterimi Şekil 3.3.9’da verilmiştir. Bu çizimde gösterilmiş olan dıştaki keskin sivri uçlar O···H/H···O ve içteki küçük sivri uçlar ise Ni···O/O···Ni etkileşimlerine aittir. O···H/H···O etkileşimleri parmak izi çiziminin %37,5’ini oluşturur ki bu yüzde çizime katkıda bulunan en büyük yüzdedir (Şekil 3.3.10a). H···H etkileşimleri %34,4 (Şekil 3.3.10b), C···H/H···C etkileşimleri %10,7 (Şekil 3.3.10c), C···C etkileşimleri %8,5 (Şekil 3.3.10d) ile parmak izi çizimine katkıda bulunur.



Şekil 3.3.7. $(C_{16}H_{18}NiN_4O_8)_n$ kristalinin Hirshfeld yüzeyi (d_{norm}). Kırmızı noktalar verici-alıcı etkileşim bölgelerini göstermektedir

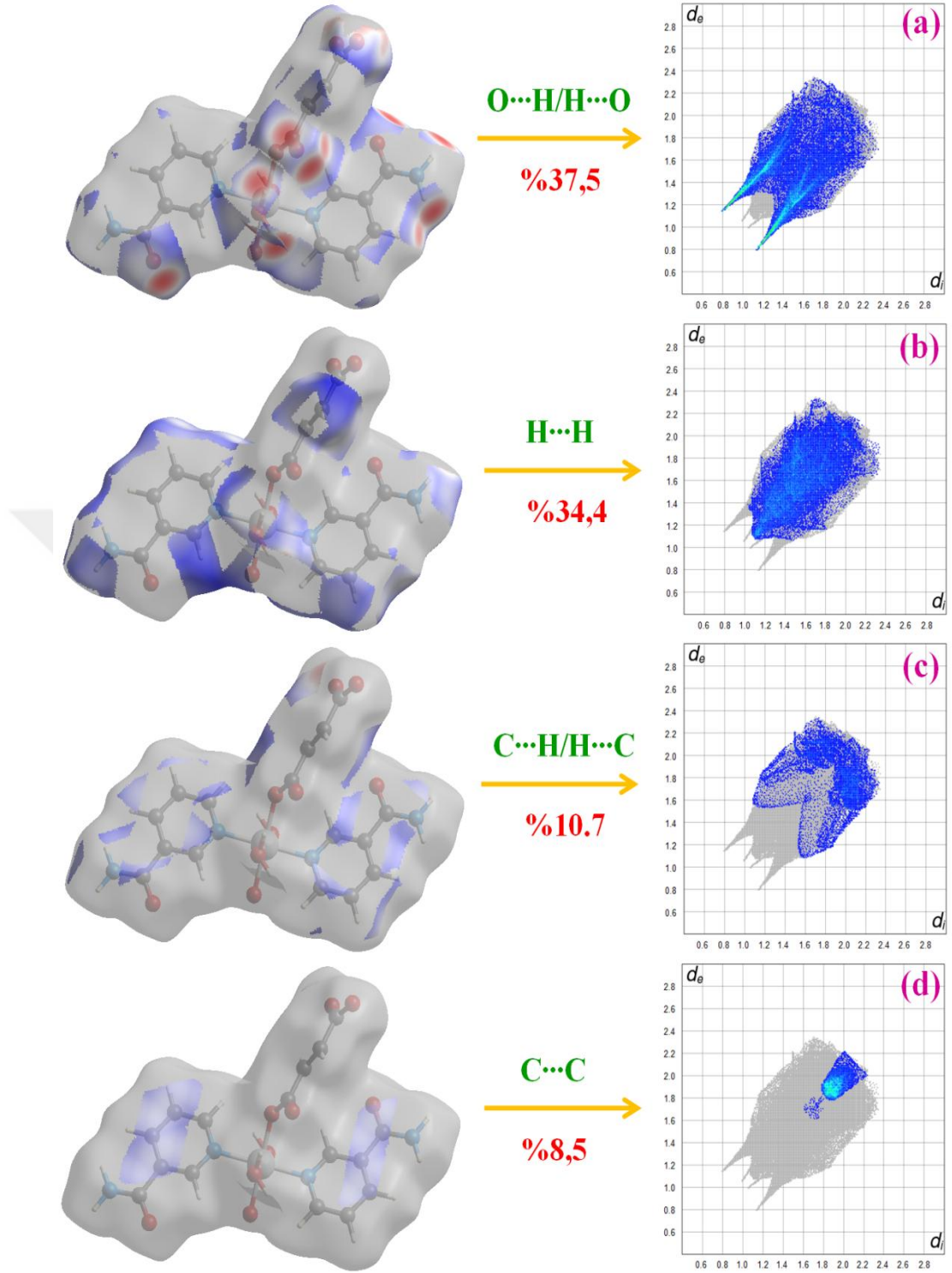


Şekil 3.3.8. $(C_{16}H_{18}NiN_4O_8)_n$ kristalinin d_{norm} ile haritalandırılmış Hirshfeld yüzey alanı

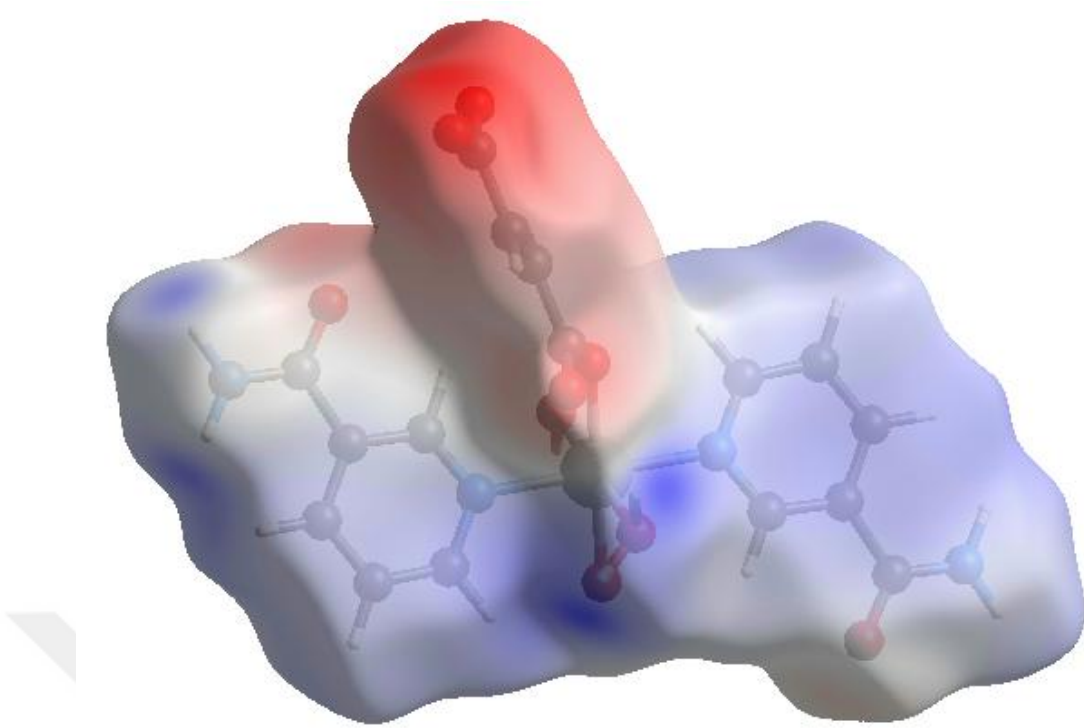


Şekil 3.3.9. $(C_{16}H_{18}NiN_4O_8)_n$ kristalinin parmak izi gösterimi

Ni(II) kompleksinin üç-boyutlu Hirshfeld yüzeyinin moleküler elektrostatik potansiyeli -0,284 ile 0,217 a.k.b. renk skalasında, teorik olarak Hartree-Fock seviyesinin STO-3G baz seti kullanılarak haritalandırılmıştır (Şekil 3.3.11). Şekil 3.3.11’de N—H...O ve O—H...O hidrojen bağlarının verici (donör) ve alıcı (akseptör) atomları sırasıyla mavi ve kırmızı renkle çevrelendiği görülmektedir. Burada, mavi renkli bölgeler, pozitif (hidrojen bağlı vericiler) moleküler elektrostatik potansiyeli ve kırmızı renkli bölgeler ise negatif (hidrojen bağlı alıcılar) elektrostatik potansiyeli göstermektedir.



Şekil 3.3.10. $(C_{16}H_{18}NiN_4O_8)_n$ kristali için toplam Hirshfeld yüzeyine katkıda bulunan etkileşimleri



Şekil 3.3.11. $(C_{16}H_{18}NiN_4O_8)_n$ kristali için moleküler elektrostatik potansiyel yüzeyi

3.4.1. $(C_{14}H_{28}NiN_2O_8) \cdot 4(H_2O)$ kristalinin elde edilişi

Su ve metanol karışımında çözünen fümariik asit hidrat (3 g), NaOH (2 g) ile nötralize edildi. Elde edilen bu karışıma etanolde çözülmüş (6,19 g) $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ çözeltisi ilave edildi. Karışım çözelti dibine tuz halinde çökene kadar ısıtıldı ve daha sonra süzülüp oda sıcaklığında kurumaya bırakıldı. Sentezlenen $Ni(Succ) \cdot 3H_2O$ formülüne sahip bileşik (0,20 g) su-metanol karışımında çözülerek içerisine 1:1 oranında metanolda çözülmüş N,N,N',N' -tetrakis(2-hidroksietil)etilendiamin (1,75 mmol) çözeltisi yavaş yavaş karıştırarak ilave edildi ve 80 °C sıcaklıkta 1 saat karıştırıldı. Elde edilen karışım oda sıcaklığında bekletildi. Yaklaşık dört hafta sonra mavi renkte tek kristaller elde edildi.

3.4.2. $(C_{14}H_{28}NiN_2O_8) \cdot 4(H_2O)$ kristalinin X-ışını kırınımı bulguları

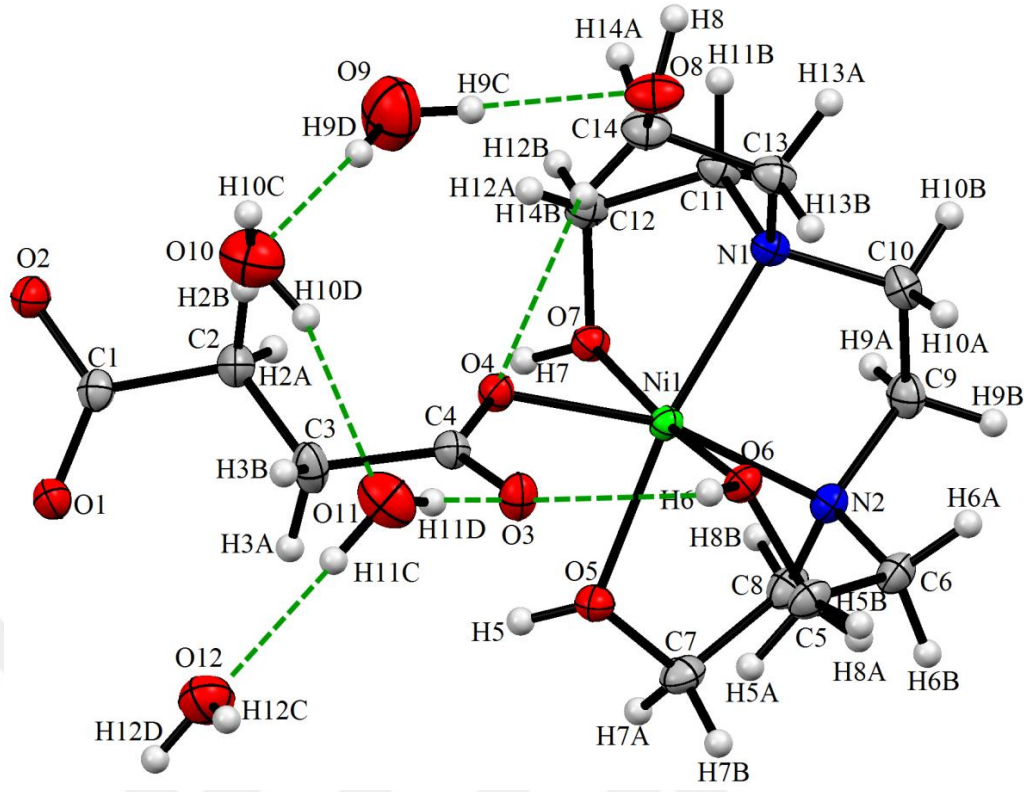
$(C_{14}H_{28}NiN_2O_8) \cdot 4(H_2O)$ kristalinin moleküler yapısını gösteren ortep çizimi Şekil 3.4.1'de verilmiştir. Kristal triklinik yapıda olup uzay grubu $P2_1/c$ 'dir ve birim hücrede molekül sayısı (Z) dördüttür. Kristalin veri toplama ve arıtımı sürecindeki ayrıntılar Çizelge 3.4.1'de verilmiştir. Kristalin paket yapı gösterimi ve yapıdaki bazı

hidrojen bağları sırasıyla Şekil 3.4.2 ve Şekil 3.4.3'de verilmiştir. $(C_{14}H_{28}NiN_2O_8) \cdot 4(H_2O)$ kompleksi için (süksinato- κO)[N,N,N',N' -tetrakis(2-hidroksietil)etilendiamin- $\kappa^5 O,N,N',O',O''$]nikel(II) tetrahidrat isimlendirmesi uygun görülmüştür. Ni(II) iyonu, inversiyon simetrisiyle süksinat anyonun bir karboksil oksijeni üzerinden, N,N,N',N' -tetrakis(2-hidroksietil)etilendiamin molekülünün üç oksijen ve iki azot atomları üzerinden bağlanarak oktahedral geometri oluşmaktadır.

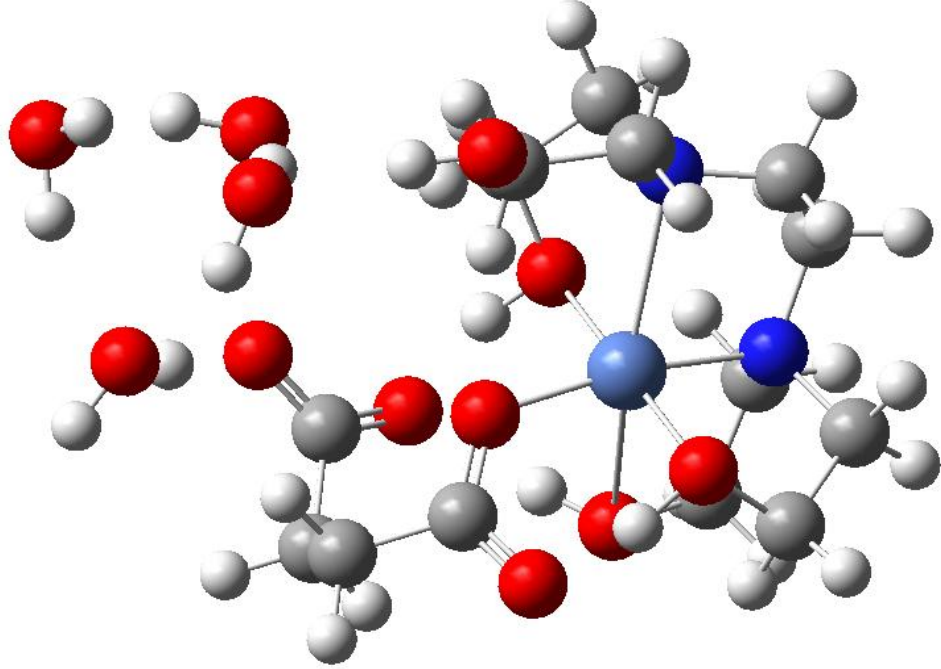
Kompleksin kristal paketlenmesi molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağları ile gerçekleşmektedir. Kristal yapıda, $C14-H14B \cdots O4$, $O6-H6 \cdots O3$, $O9-H9C \cdots O8$, $O9-H9D \cdots O10$, $O10-H10D \cdots O11$, $O11-H11C \cdots O12$ ve $O11-H11D \cdots O3$ olmak üzere 7 tane molekül içi hidrojen bağı bulunmaktadır. Ayrıca $O8-H8 \cdots O2^i$, $O6-H6A \cdots O10^{ii}$, $O7-H7 \cdots O1^{iii}$, $O5-H5 \cdots O2^{iii}$, $O10-H10C \cdots O11^{iv}$ ve $O12-H12C \cdots O1^v$ moleküller arası hidrojen bağı vardır. Bu bağ ve elektrostatik Van der Waals çekim kuvveti ile kristal yapı bir arada durmaktadır. Bu hidrojen bağlarına ait D—H, H $\cdots$ A, D $\cdots$ A bağ uzunlukları ve D—H $\cdots$ A açısı Çizelge 3.4.2'de verilmiştir.

Çizelge 3.4.3'de, Ni1—O4, Ni1—O5, Ni1—O6 ve Ni1—O7 bağ uzunlukları sırasıyla 2,017 (2), 2,114 (2), 2,062 (2) ve 2,077 (2) Å olarak verilmektedir. C1=O1, C1=O2 ve C4=O3 bağ uzunlukları sırasıyla 1,250 (3), 1,257 (3) ve 1,262 (3) Å değerleriyle çift bağ karakteri göstermektedir. Aynı şekilde, C9—N2, ve C10—N1 bağ uzunlukları 1,484 (4) ve 1,490 (3) Å değerleriyle tek bağ karakteri göstermektedir.

Şekil 3.4.1a'da $C14-H14B \cdots O4$, $O6-H6 \cdots O3$, $O9-H9C \cdots O8$, $O9-H9D \cdots O10$, $O10-H10D \cdots O11$, $O11-H11C \cdots O12$ ve $O11-H11D \cdots O3$ olmak üzere yedi tane molekül içi hidrojen bağı görünmektedir. Şekil 3.4.3 ise moleküllerin O—H $\cdots$ O moleküller arası hidrojen bağı üzerinden birbirlerine bağlanmasını göstermektedir. $(C_{14}H_{28}NiN_2O_8) \cdot 4(H_2O)$ kristali için H atomunun bağlı olmadığı en kısa moleküller arası mesafe 2,585 (3) Å'dur [$O5 \cdots O2$ ($-x+2$, $-y+1$, $-z+1$) simetri kodu ile]. Aynı şekilde, H atomunun bağlı olduğu en kısa moleküller arası mesafe ise 1,76 Å'dur [$H5 \cdots O2$ ($-x+2$, $-y+1$, $-z+1$) simetri kodu ile].

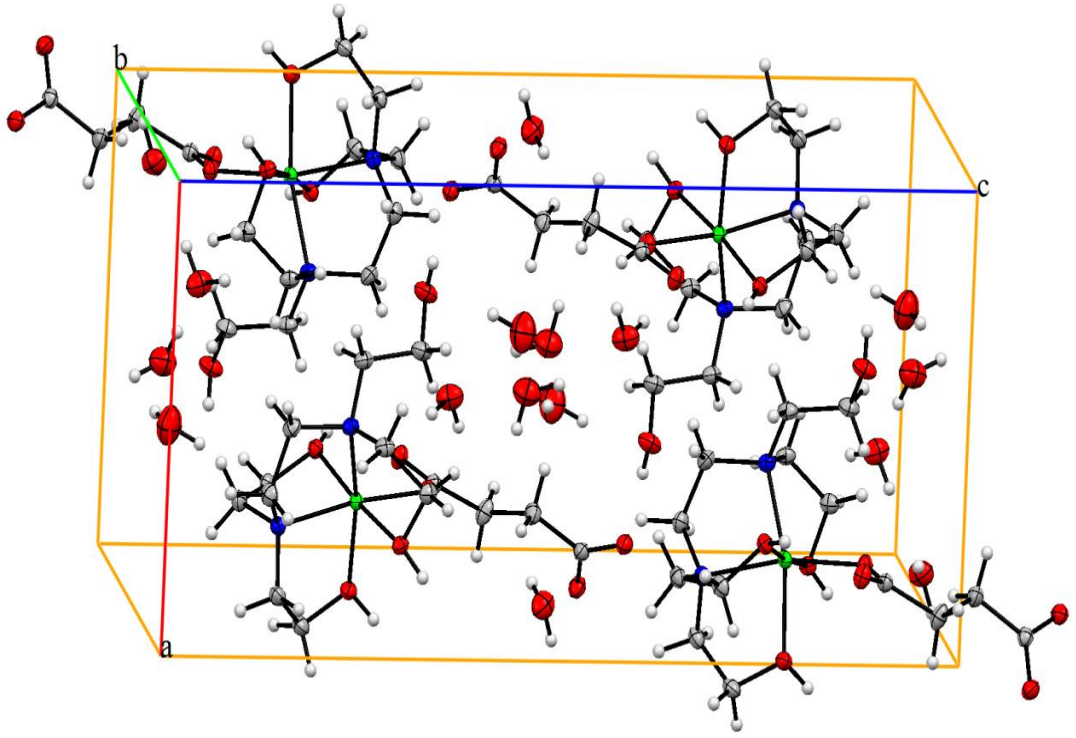


(a)

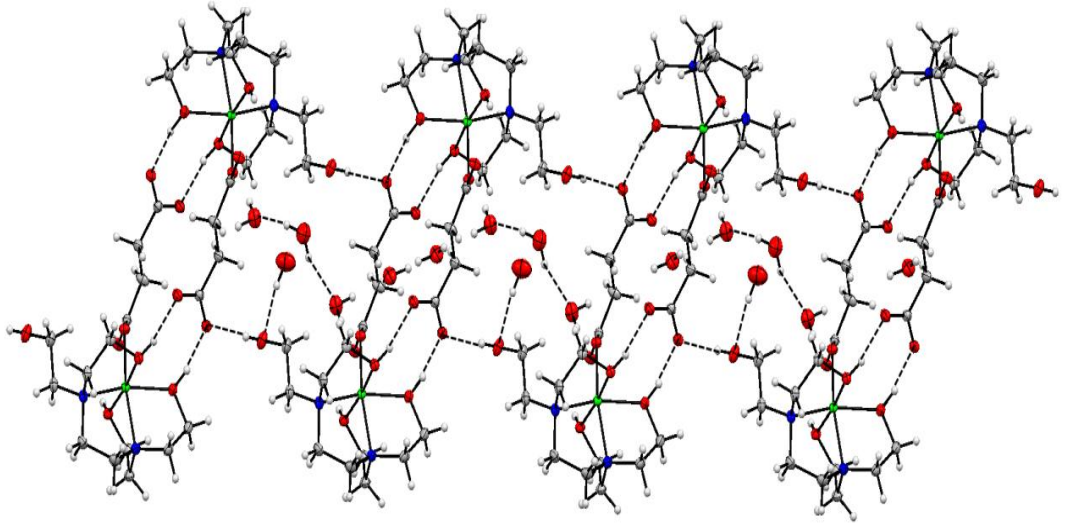


(b)

Şekil 3.4.1. (a) $(C_{14}H_{28}NiN_2O_8) \cdot 4(H_2O)$ kristalinin %30 olasılıklı ısısal elipsoitlerle çizilmiş ORTEP3 diyagramı. (b) YFK yöntemi ile elde edilen geometrik yapı



Şekil 3.4.2. $(C_{14}H_{28}NiN_2O_8) \cdot 4(H_2O)$ kristalinin paket gösterimi



Şekil 3.4.3. $(C_{14}H_{28}NiN_2O_8) \cdot 4(H_2O)$ kristalinin a eksenı boyunca paketlenmesinde etkin olan hidrojen bağı etkileşimleri

Çizelge 3.4.1. $(C_{14}H_{28}NiN_2O_8) \cdot 4(H_2O)$ kristali için X-ışını kırınımı yapı arıtım verileri

CCDC numarası	1564209
Renk	Mavi
Kimyasal formül	$(C_{14}H_{28}NiN_2O_8) \cdot 4(H_2O)$
Formül ağırlığı (a. k. b.)	483,16
Sıcaklık (K)	296
Dalgaboyu (Å)	0,71073 Mo-K α
Kristal sistemi	Monoklinik
Uzay grubu	P2 ₁ /c
a (Å); b (Å); c (Å)	10,1369 (6); 10,8182 (5); 19,7771 (12)
β (°)	90,172 (5)
Birim hücrenin hacmi (Å ³)	2168,8 (2)
Z	4
Hes. yoğunluk (mg m ⁻³)	1,480
Soğurma katsayısı (mm ⁻¹)	0,96
Kristal boyutları (mm)	0,64 × 0,53 × 0,42
Difraktometre	STOE IPDS II
h, k, l aralığı	-11→12, -13→13, -24→24
θ veri toplama aralığı (°)	1,9 – 27,7
Toplam yansıma sayısı	11333
Bağımsız yansıma sayısı	4472
Gözlenen yansıma sayısı ($I > 2\sigma(I)$)	3581
Parametre sayısı	283
R_{int} ; ωR	0,05; 0,113
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$	0,041
GOOF=S	1,06
T_{min} ; T_{max}	0,605; 0,735
$(\sin \theta/\lambda)_{max}$ (Å ⁻¹)	0,628
$F(000)$	1032
θ_{max} ; θ_{min} (°)	2,1; 26,5
$\Delta\rho_{maks.}$; $\Delta\rho_{min.}$ (e/Å ³)	0,53; -0,43

Çizelge 3.4.2. ($C_{14}H_{28}NiN_2O_8$)·4(H_2O) kristali için hidrojen bağı geometrileri (Å, °)

D—H···A	D—H	H···A	D···A	D—H···A
C14—H14B···O4	0,97	2,39	3,312 (4)	158
O6—H6···O3	0,87	2,03	2,581 (2)	121
O9—H9C···O8	0,85	1,98	2,803 (4)	162
O9—H9D···O10	0,85	1,94	2,767 (6)	164
O10—H10D···O11	0,85	2,10	2,913 (5)	160
O11—H11C···O12	0,85	1,99	2,836 (4)	178
O11—H11D···O3	0,85	2,02	2,865 (4)	172
O8—H8···O2 ⁱ	0,82	1,87	2,688 (3)	175
C6—H6A···O10 ⁱⁱ	0,97	2,57	3,458 (5)	152
O7—H7···O1 ⁱⁱⁱ	0,87	1,80	2,603 (2)	152
O5—H5···O2 ⁱⁱⁱ	0,86	1,76	2,585 (3)	158
O10—H10C···O11 ^{iv}	0,85	2,09	2,892 (5)	156
O12—H12C···O1 ^v	0,82	2,38	2,915 (4)	124

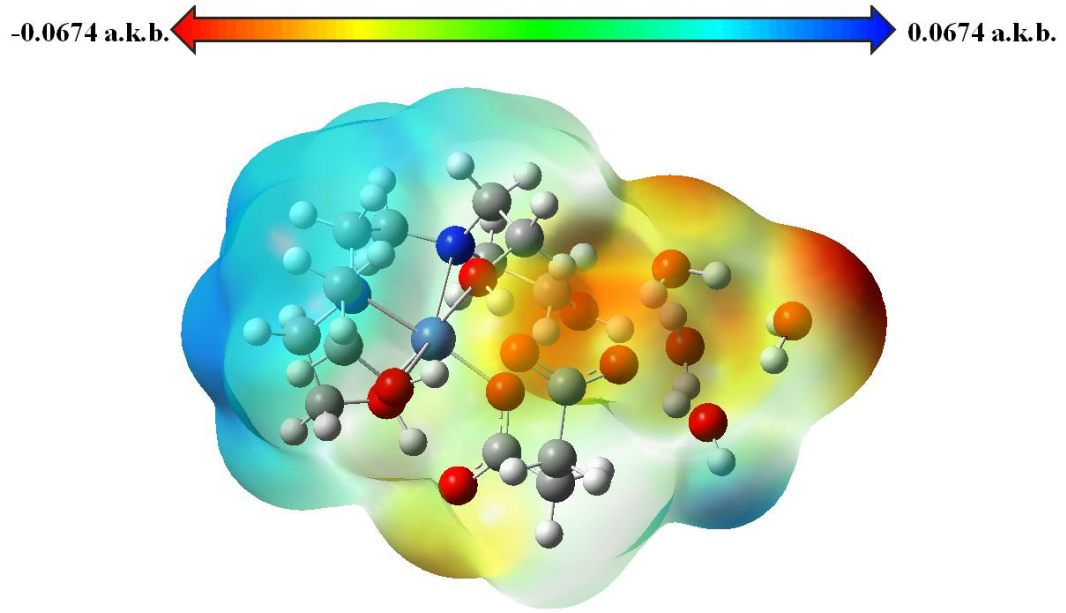
D: donör ; A: Akseptör; [Simetri kodları: (i) $-x-1, -y+1, -z+1$; (ii) $x, -y+3/2, z-1/2$; (iii) $-x+2, -y+1, -z+1$; (iv) $-x+1, -y+2, -z+1$; (v) $-x+2, -y+2, -z+1$]

3.4.3. ($C_{14}H_{28}NiN_2O_8$)·4(H_2O) kristalinin yoğunluk fonksiyoneli kuramı ile incelenmesi

($C_{14}H_{28}NiN_2O_8$)·4(H_2O) kristaline ait kuramsal hesaplamalarda Gaussian 03W programı kullanılarak Yoğunluk Fonksiyoneli Kuramı (YFK) hesapsal yöntem olarak seçilmiştir. Yapılan YFK hesaplamalarında Becke'in değiş tokuş (Lee vd, 1988), Lee, Yang ve Parr'ın bağlaşım terimlerini barındıran üç parametrelili melez değiş-tokuş korelasyon fonksiyoneli olan B3LYP fonksiyoneli kullanılmıştır. Baz seti olarak iyi bir geometri ve anlamlı enerji değerleri vermesi nedeni ile en çok tercih edilen baz setlerinden biri olan 6-311G(d,p) seçilmiştir. İncelenen tüm bileşiklerin minimum enerjili konformasyonu elde etmek amacıyla gerçekleştirilen geometri optimizasyonu hesaplamalarında başlangıç geometrisi olarak X- ışını kırınımı deneyinden elde edilen geometriler kullanılmıştır.

Bileşğin optimize geometrisine ait seçilmiş bağ uzunlukları bağ ve burulma açı değerleri X-ışını kırınımı deneyinden elde edilen değerlerle karşılaştırmalı olarak Çizelge 3.4.3'te verilmiştir. Gaz fazında hesaplama yapan yoğunluk fonksiyoneli kuramı, moleküller arası etkileşimleri ve moleküller arası kuvvetleri göz önüne almadığı için, geometrisi katı fazdaki deneysel geometriden farklı olabilmektedir. Bu yüzden deneysel ve kuramsal hesaplamalar sonucunda elde edilen verilerdeki göze çarpan farklılıklar şaşırtıcı değildir. Genel olarak, teorik olarak elde edilen geometrik parametreler deneysel değerlerle uyum içerisinde olduğu görülmektedir.

Optimize edilmiş geometriden elde edilen MEP haritasında elektronegatif O1, O9, O10, O11 ve O12 atomları civarında kırmızı (elektrofilik) ile kodlanmış bölgelerin tüm molekül üzerinden elektron yoğunluğunun en fazla olduğu, net pozitif atomik yüklerden dolayı da hidrojen atomları civarında da mavi (nükleofilik) ile kodlanmış bölgelerin yoğun olarak kümелendiği görülmektedir (Şekil 3.4.4).



Şekil 3.4.4. $(C_{14}H_{28}NiN_2O_8) \cdot 4(H_2O)$ kristalinin moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) haritası görünümü

Çizelge 3.4.3. $(C_{14}H_{28}NiN_2O_8) \cdot 4(H_2O)$ kristalinin moleküler geometrisine ait deneysel ve kuramsal parametreler

Parametreler	Deneysel	YFK/6-311G(d,p)
Bağ uzunlukları (Å)		
Ni1—O4	2,017 (2)	1,8813
Ni1—O5	2,114 (2)	2,1694
Ni1—O6	2,062 (2)	1,8754
Ni1—O7	2,077 (2)	1,9430
Ni1—N1	2,145 (2)	2,1644
Ni1—N2	2,069 (2)	1,9914
C1—O1	1,250 (3)	1,2716
C1—O2	1,257 (3)	1,3040
C4—O3	1,262 (3)	1,3110
C9—N2	1,484 (4)	1,5164
C10—N1	1,490 (3)	1,4831
Bağ açıları (°)		
O4—Ni1—O7	87,29 (7)	82,9561
O4—Ni1—N1	108,35 (8)	108,3161
O5—Ni1—O6	95,59 (8)	92,3960
N1—Ni1—N2	85,82 (9)	82,8488
C10—N1—Ni1	103,8 (2)	102,4956
O1—C1—O2	124,1 (2)	126,814
O3—C4—O4	124,6 (2)	120,3224
C10—C9—N2	109,6 (2)	114,3758
Torsiyon açıları (°)		
O3—C4—O4—Ni1	29,5 (4)	33,3864
C11—C12—O7—Ni1	56,1 (2)	57,8648
C10—C9—N2—Ni1	-42,5 (3)	-35,9028
C5—C6—N2—Ni1	17,3 (3)	21,8435

Çizelge 3.4.4. (C₁₄H₂₈NiN₂O₈)·4(H₂O) kristalinde atomlar üzerindeki Mulliken kısmi yükleri

Atom	Atom no	B3LYP/6-311G(d,p) Mulliken yükleri	Atom	Atom no	B3LYP/6-311G(d,p) Mulliken yükleri
Ni1	28	1,160	N1	7	-0,478
C1	6	0,336	N2	7	-0,586
C2	6	-0,277	O1	8	-0,469
C3	6	-0,236	O2	8	-0,537
C4	6	0,443	O3	8	-0,432
C5	6	0,056	O4	8	-0,574
C6	6	-0,112	O5	8	-0,461
C7	6	-0,011	O6	8	-0,643
C8	6	-0,105	O7	8	-0,530
C9	6	-0,085	O8	8	-0,430
C10	6	-0,123	O9	8	-0,607
C11	6	0,006	O10	8	-0,589
C12	6	-0,064	O11	8	-0,600
C13	6	-0,077	O12	8	-0,629
C14	6	-0,042			
H2A	1	0,075	H9C	1	0,248
H2B	1	0,121	H9D	1	0,334
H3A	1	0,133	H10A	1	0,122
H3B	1	0,169	H10B	1	0,138
H5	1	0,288	H10C	1	0,340
H5A	1	0,115	H10D	1	0,260
H5B	1	0,128	H11A	1	0,180
H6	1	0,353	H11B	1	0,136
H6A	1	0,139	H11C	1	0,233
H6B	1	0,134	H11D	1	0,321
H7	1	0,322	H12A	1	0,126

Çizelge 3.4.4. (devamı) $(C_{14}H_{28}NiN_2O_8) \cdot 4(H_2O)$ kristalinde atomlar üzerindeki Mulliken kısmi yükleri

Atom	Atom no	B3LYP/6-311G(d,p) Mulliken yükleri	Atom	Atom no	B3LYP/6-311G(d,p) Mulliken yükleri
H7A	1	0,134	H12B	1	0,118
H7B	1	0,119	H12C	1	0,250
H8	1	0,253	H12D	1	0,366
H8A	1	0,133	H13A	1	0,093
H8B	1	0,155	H13B	1	0,132
H9A	1	0,138	H14A	1	0,097
H9B	1	0,136	H14B	1	0,157

$(C_{14}H_{28}NiN_2O_8) \cdot 4(H_2O)$ kristalinin optimize moleküler geometrisi üzerinden Mulliken yükleri Çizelge 3.3.4’de verilmiştir. Mulliken populasyon analiz sonuçları, kristaldeki tüm hidrojen atomlarının net bir pozitif yüke sahip olduğunu göstermektedir. Beklendiği üzere, H5 (0,288), H6A (0,139), H7 (0,322), H8 (0,253) ve H14B (0,157) atomlarının en büyük pozitif atomik yük değerine sahip olduğu elde edilmiştir. Bunun sebebi, yapıdaki güçlü molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağlarıdır. En negatif atomik yükler ise sırasıyla O1 (-0,469), O2 (-0,537), O4 (-0,574), O5 (-0,461), O7 (-0,530), O8 (-0,430), O9 (-0,607), O10 (-0,589), O11 (-0,600) ve O12 (-0,629) atomlarında gözlenmiştir (Çizelge 3.4.4).

En yüksek enerjili dolu orbital (HOMO) ve en düşük enerjili boş orbital (LUMO) enerjileri, sırasıyla -5,81 eV, -2,38 eV olarak elde edilmiştir. HOMO ve LUMO arasındaki enerji aralığı ise 3,43 eV olarak hesaplanmıştır. Bu moleküler orbitallerin, tepkimelerde öncü rol oynadığı hatırlanacak olursa, $(C_{14}H_{28}NiN_2O_8) \cdot 4(H_2O)$ molekülünün sahip olduğu enerji aralığı ile yüksek kararlılığa ve düşük kimyasal reaktiviteye sahip olduğu söylenebilir. Düşük HOMO-LUMO enerji aralığı yapının yumuşak ve kimyasal reaktivitesinin yüksek olmasına yol açar. Yüksek HOMO-LUMO enerji aralığı ise yapıyı sert, düşük kimyasal reaktiviteli ve kararlı yapar. Bunlara göre, $(C_{14}H_{28}NiN_2O_8) \cdot 4(H_2O)$ kristalinin elektronegatifliği, kimyasal sertliği ve yumuşaklığı sırasıyla, 4,10 eV, 1,72 eV ve 0,29 eV olarak elde edilmiştir (Çizelge 3.4.5).

Çizelge 3.4.5. $(C_{14}H_{28}NiN_2O_8) \cdot 4(H_2O)$ kristali için YFK/B3LYP/6-311G(d,p) yöntemi kullanılarak elde edilen bazı teorik parametreler

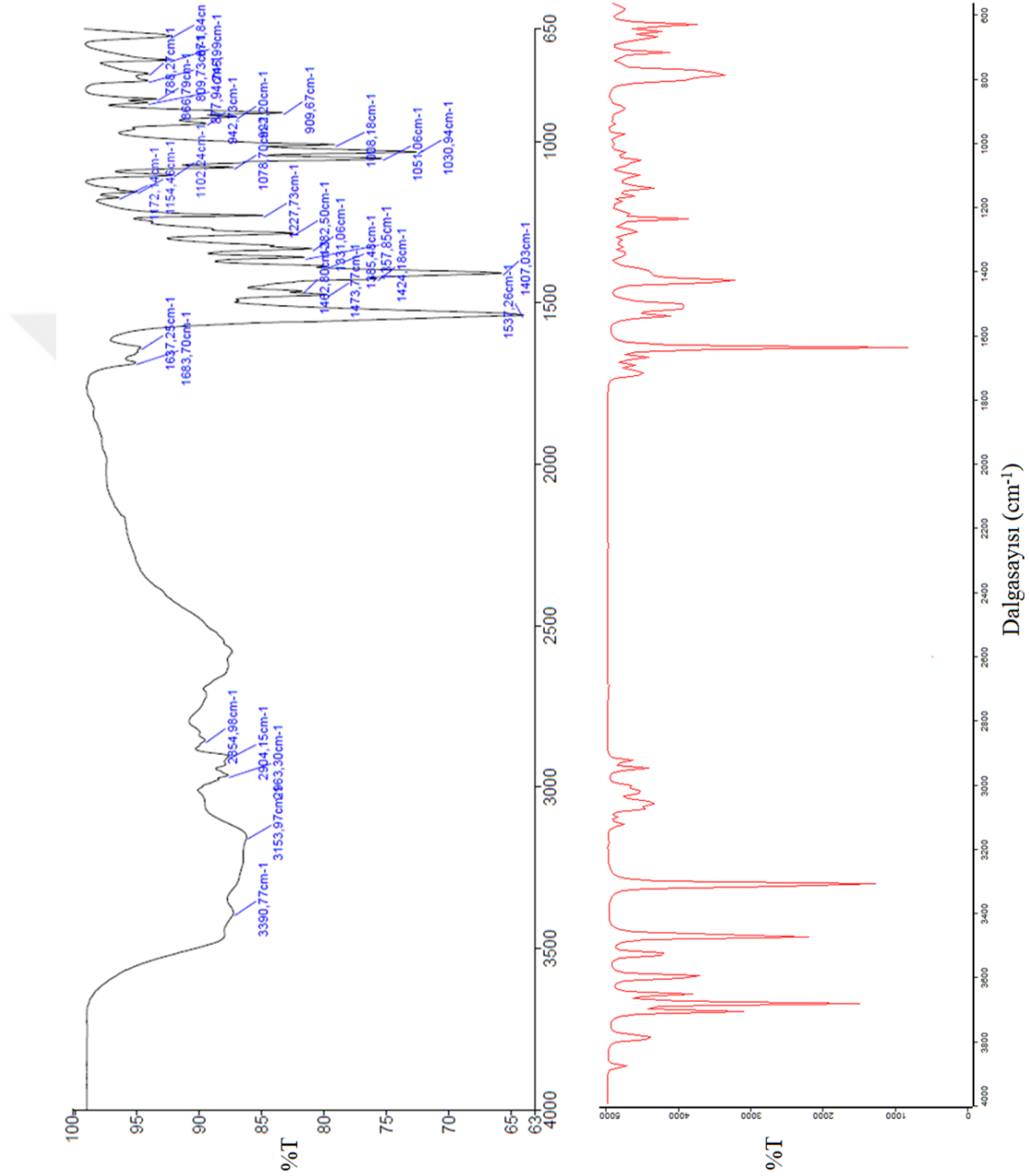
Parametreler		YFK/B3LYP
HOMO enerjisi	E_{HOMO} (eV)	-5,81
LUMO enerjisi	E_{LUMO} (eV)	-2,38
İyonlaşma enerjisi	$I = -E_{HOMO}$ (eV)	5,81
Elektron ilgisi	$A = -E_{LUMO}$ (eV)	2,38
Elektronegatiflik	$\chi = (I + A)/2$ (eV)	4,10
Kimyasal sertlik	$\eta = (I - A)/2$ (eV)	1,72
Kimyasal yumuşaklık	$S = 1/2\eta$ (eV ⁻¹)	0,29

3.4.4. $(C_{14}H_{28}NiN_2O_8) \cdot 4(H_2O)$ kristalinin IR spektroskopisinin incelenmesi

Bu kısımda, $(C_{14}H_{28}NiN_2O_8) \cdot 4(H_2O)$ kristaline ait kırmızı-altı (infrared, IR) spektrumu üzerinde deneysel ve teorik olarak çalışılmıştır. $(C_{14}H_{28}NiN_2O_8) \cdot 4(H_2O)$ kristaline ait deneysel ve teorik IR spektrumları ve karakteristik IR titreşimleri sırasıyla Şekil 3.4.5 ve Çizelge 3.4.6'da verilmiştir. $(C_{14}H_{28}NiN_2O_8) \cdot 4(H_2O)$ kristali 195 (3N=3×65=195) serbestlik derecesine sahiptir. Çalışılan kristalden, öteleme ve dönü serbestliği çıkarıldığında, 189 titreşim serbestlik derecesine sahip olur. Bu titreşim kipleri, onlara ait dalga sayısı ve IR şiddet değerleri YFK/B3LYP/6-311G(d,p) metoduyla hesaplanmıştır. Hesaplama sonucunda sanal frekans değeri gözlenmemesi, optimizasyon sonucunda ulaşılan molekül geometrisinin, potansiyel enerji yüzeyi üzerinde, bir minimuma karşılık geldiğinin işaretidir. Uyum çarpanı, 6-311G(d,p) baz seti için 0,9619 alınmıştır (Andersson ve Uvdal, 2005).

O—H gerilme titreşimleri 3300-3500 cm⁻¹ aralığında görülmektedir. $(C_{14}H_{28}NiN_2O_8) \cdot 4(H_2O)$ kristali için asimetric O—H gerilme titreşimi FT-IR spektrumunda gözlemlenmezken, O—H asimetric gerilme titreşimleri 3726, 3644, 3563 ve 3538 cm⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Simetrik O—H gerilme titreşimi FT-IR spektrumunda 3391 cm⁻¹ olarak atanmış, bu simetrik gerilme titreşimi 3510, 3458 ve 3390 cm⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Süksinat molekülünün yapısında bulunan C—H₂ gerilme titreşimleri 3001, 2980, 2955 ve 2938 cm⁻¹ (asimetric gerilme) olarak hesaplanmıştır. Simetrik gerilmeleri ise 2907, 2834 ve 2810 cm⁻¹ olarak bulunmuştur. Süksinata ait C=O gerilmeleri FT-IR spektrumunda 1537 cm⁻¹'de gözlemlenirken, bu gerilme titreşimi 1572 cm⁻¹ olarak hesaplanmıştır. C—C gerilmesi

FT-IR spektrumunda 1407 cm^{-1} 'de gözlemlenirken, bu gerilme titreşimi 1376 cm^{-1} olarak hesaplanmıştır. C—H düzlem dışı eğilme titreşimine ait pik 1172 cm^{-1} 'de gözlemlenirken, bu titreşime ait değer 1185 cm^{-1} olarak hesaplanmıştır.



Şekil 3.4.5. $(\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{NiN}_2\text{O}_8) \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$ kristalinin deneysel (siyah) ve teorik (kırmızı) FT-IR spektrum gösterimi

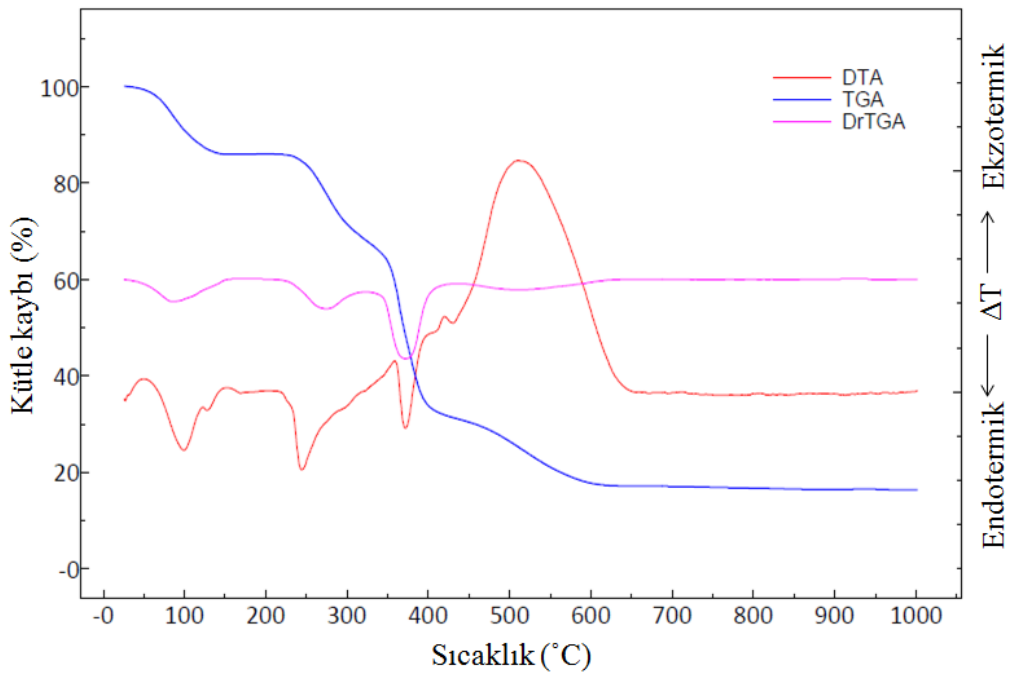
Çizelge 3.4.6. (C₁₄H₂₈NiN₂O₈)·4(H₂O) kristali için deneysel ve teorik olarak elde edilmiş bazı karakteristik titreşim bandları

Deneysel (cm ⁻¹)	YFK/B3LYP	Tireşim türü ^a
	6-311G(d,p) (cm ⁻¹)	
—	3726	ν_{as} (O—H)
—	3644	ν_{as} (O—H)
—	3563	ν_{as} (O—H)
—	3538	ν_{as} (O—H)
—	3510	ν_s (O—H)
—	3458	ν_s (O—H)
3391	3390	ν_s (O—H)
—	3340	ν (O—H)
3154	3180	ν_s (O—H)
—	3001	ν_{as} (C—H) metilen
—	2980	ν_{as} (C—H) metilen
—	2955	ν_{as} (C—H) metilen
—	2938	ν_{as} (C—H) metilen
2904	2907	ν_s (C—H) metilen
2855	2834	ν_s (C—H) metilen
—	2810	ν_s (C—H) metilen
1683	1652	β düzlem içi (O—H)
1637	1625	β düzlem içi (O—H)
—	1602	β düzlem içi (O—H)
1537	1572	ν (C=O)
—	1607	ν (C=O)
—	1479	β düzlem dışı (C—H)
1407	1376	ν (C—C)
1172	1185	β düzlem dışı (C—H)
788	752	β düzlem içi (C—H)

^a ν gerilme titreşimi; β eğilme titreşimi; s: simetrik, as: asimetrik.

3.4.5. (C₁₄H₂₈NiN₂O₈)·4(H₂O) kristalinin termik analizi

Şekil 3.4.6'daki (C₁₄H₂₈NiN₂O₈)·4(H₂O) kompleksinin termik analiz eğrilerine göre, bu kompleks 89 °C'ye kadar kararlı kalmaktadır. 89 °C'den sonra bileşik 4 basamakta bozunmaktadır. Birinci basamak eğrisi üzerinden yapılan ağırlık kaybı ölçümleri, bu basamakta 89-166 °C arasında endotermik olarak %14,07'lik kayıp olduğunu göstermektedir. Birinci basamak için yapılan hesaplamalar, bu ağırlık kaybının yapıdaki su kaybının teorik değeriyle (%14,91) uyum içerisinde. İkinci basamak eğrisi üzerinden yapılan ağırlık kaybı ölçümleri, bu basamakta 165-324 °C arasında endotermik olarak %17,97'lik kayıp olduğunu göstermektedir. İkinci basamak için yapılan hesaplamalar, bu ağırlık kaybının yapıdaki bir miktar süksinik asit ve N,N,N',N'-tetrakis(2-hidroksietil)etilendiamin moleküldeki kütle kaybının teorik değeriyle yaklaşık olarak (%18,22) uyum içerisinde. Üçüncü basamak eğrisi üzerinden yapılan ağırlık kaybı ölçümleri, bu basamakta 324-430 °C arasında ekzotermik olarak %36,71'lik kayıp olduğunu göstermektedir. Üçüncü basamak için yapılan hesaplamalar, bu ağırlık kaybının yapıdaki süksinik asit ve N,N,N',N'-tetrakis(2-hidroksietil)etilendiamin moleküllerinin kütle kaybının teorik değeriyle (%36,44) uyum içerisinde olduğunu göstermektedir. Son olarak, dördüncü basamak eğrisi üzerinden yapılan ağırlık kaybı ölçümleri, bu basamakta 430-644 °C arasında ekzotermik olarak %14,17'lik kayıp olduğunu göstermektedir.



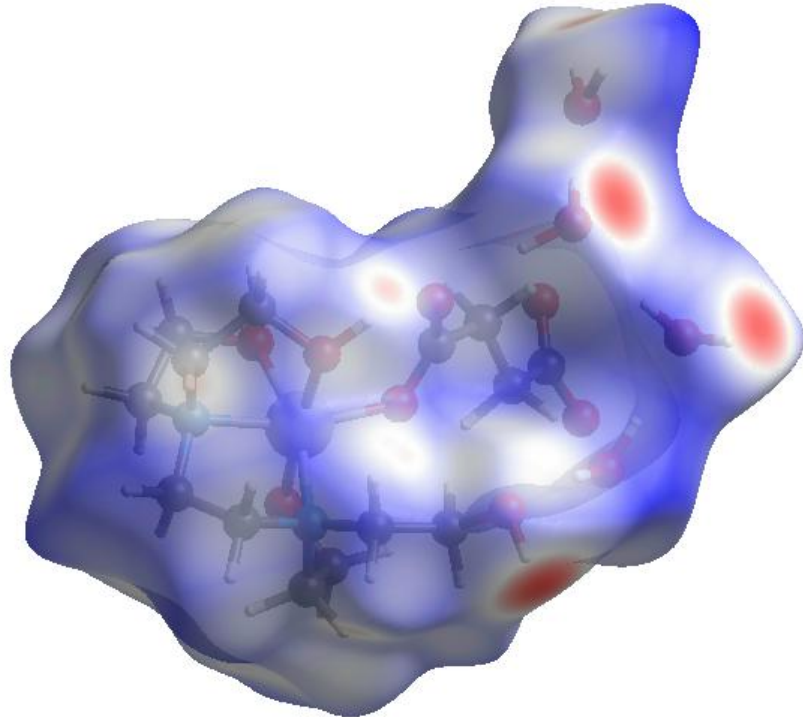
Şekil 3.4.6. (C₁₄H₂₈NiN₂O₈)·4(H₂O) kristalinin termik analiz eğrisi

89-644 °C sıcaklıkları arasında kompleksin %82,92'sinin bozunarak uzaklaştığı görülmektedir. Yani, yapıda kalan ürünün %17,08 olduğu tespit edilmiştir. Isıtma işlemi hava atmosferinde gerçekleştirildiği için kalan ürünün nikel oksit olduğu düşünülmektedir.

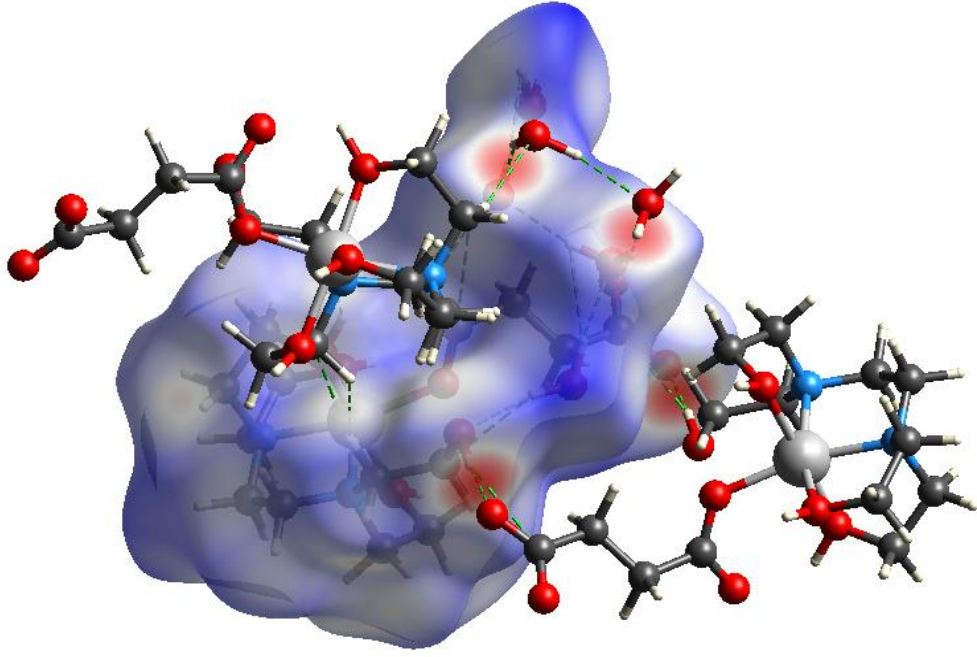
3.4.6. (C₁₄H₂₈NiN₂O₈)·4(H₂O) kristalinin Hirshfeld yüzey alanının incelenmesi

Bileşiğin Hirshfeld yüzey analizi *CrystalExplorer3.1* programı vasıtasıyla gerçekleştirilmiştir ve bileşik için d_{norm} Hirshfeld yüzeyi (Şekil 3.4.6) oluşturulmuştur. Bu yüzeyler 3 boyutlu olarak d_{norm} -0,643 (kırmızı) ile 1,3309 a.k.b. (mavi) renk skalasında elde edilmiştir.

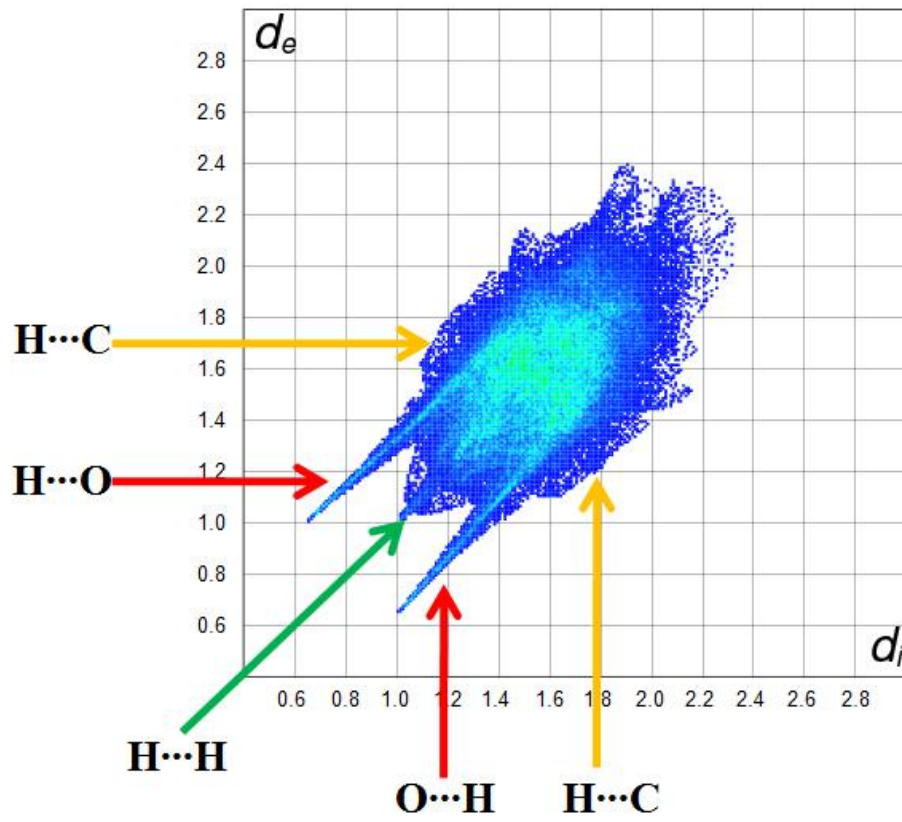
Hirshfeld yüzeyinde (d_{norm}) koyu kırmızı noktalar açık kırmızı noktalara göre daha kuvvetli hidrojen bağlarını göstermektedir (Şekil 3.4.6). Kırmızı bölgeler O1, O2, O4, O9, O10, O11 ve O12 atomları üzerine yerleşmiştir ve Çizelge 3.4.2'de verilen hidrojen bağlarını doğrulayacak şekildedir (Şekil 3.4.7).



Şekil 3.4.7. (C₁₄H₂₈NiN₂O₈)·4(H₂O) kristalinin Hirshfeld yüzeyi (d_{norm}). Kırmızı noktalar verici-alıcı etkileşim bölgelerini göstermektedir

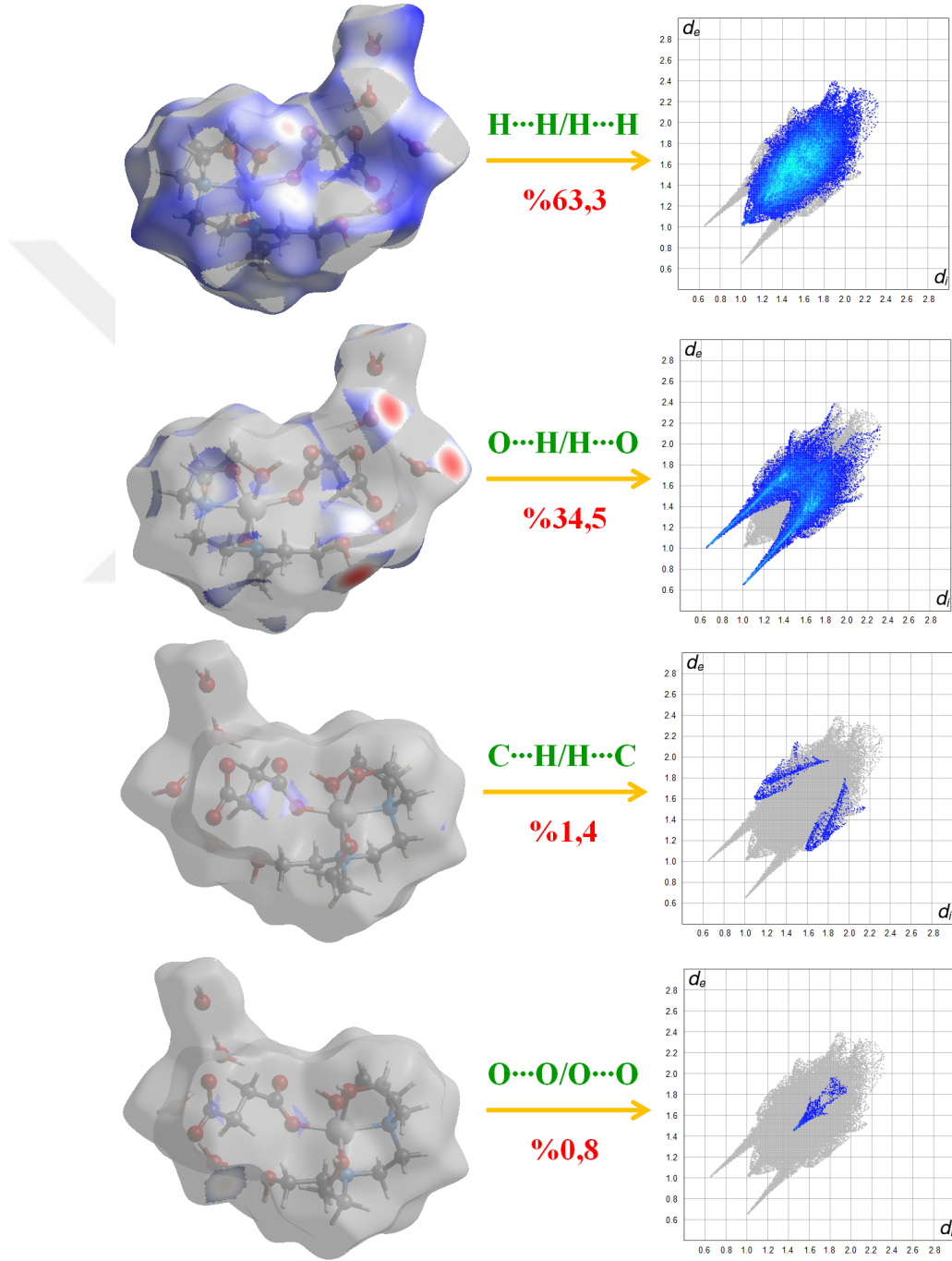


Şekil 3.4.8. $(C_{14}H_{28}NiN_2O_8) \cdot 4(H_2O)$ kristalinin d_{norm} ile haritalandırılmış Hirshfeld yüzey alanı



Şekil 3.4.9. $(C_{14}H_{28}NiN_2O_8) \cdot 4(H_2O)$ kristalinin parmak izi gösterimi

Bileşiğin parmak izi gösterimi Şekil 3.4.8’de verilmiştir. Bu çizimde gösterilmiş olan keskin sivri uçlar $O\cdots H/H\cdots O$ etkileşimlerine aittir. $H\cdots H/H\cdots H$ etkileşimleri parmak izi çiziminin %63,3’ünü oluşturur ki bu yüzde çizime katkıda bulunan en büyük yüzdendir (Şekil 3.4.9a). $O\cdots H/H\cdots O$ etkileşimleri %34,5 (Şekil 3.4.9b), $C\cdots H/H\cdots C$ etkileşimleri %1,4 (Şekil 3.4.9c), $O\cdots O/O\cdots O$ etkileşimleri %0,8 (Şekil 3.4.9d) ile parmak izi çizimine katkıda bulunur.



Şekil 3.4.10. $(C_{14}H_{28}NiN_2O_8) \cdot 4(H_2O)$ kristali için toplam Hirshfeld yüzeyine katkıda bulunan etkileşimler

3.5.1. (C₁₆H₂₂N₄NiO₁₀)_n kristalinin elde edilişı

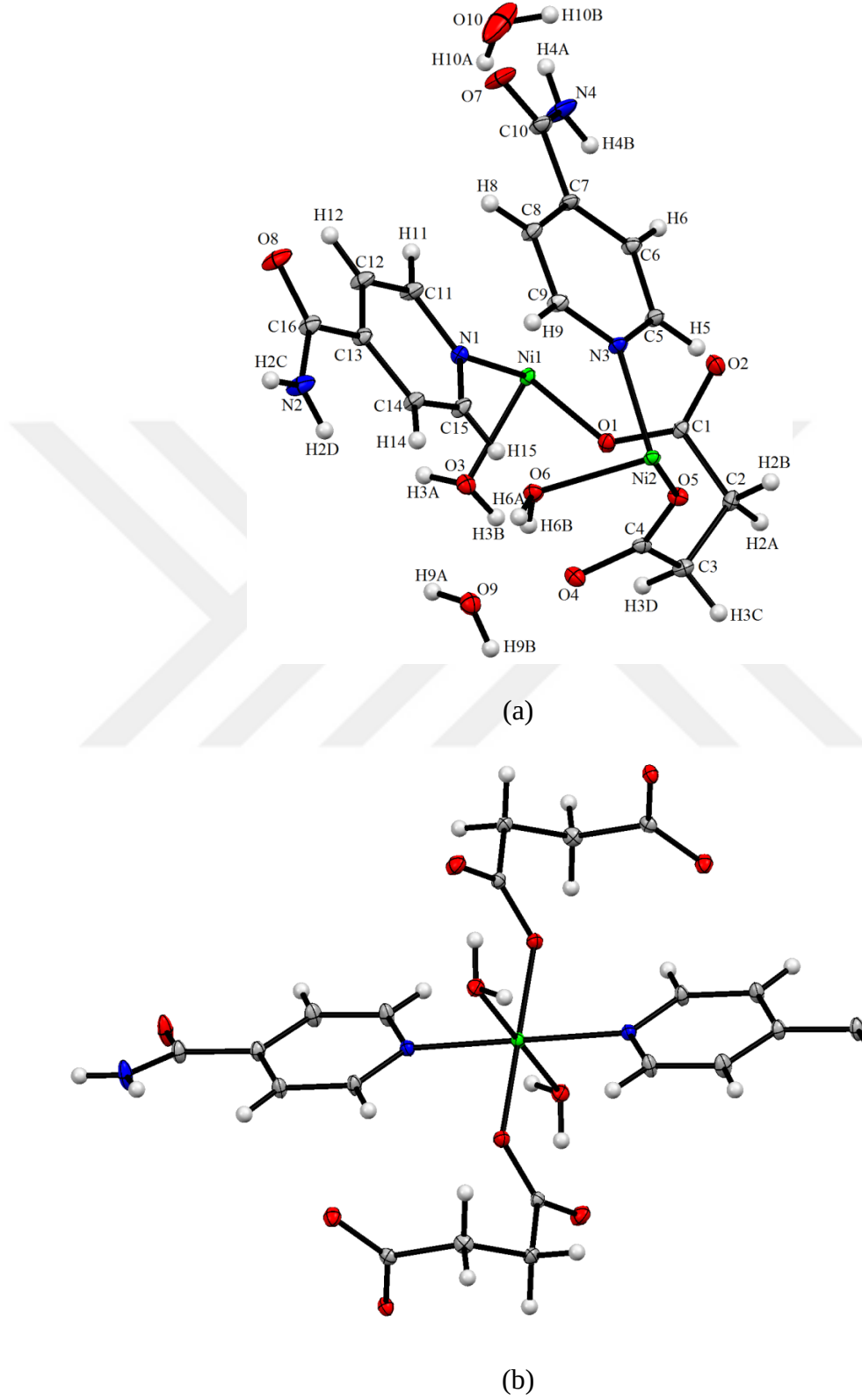
Su ve metanol karışımında çözünen süksinik asit hidrat (3 g), NaOH (2 g) ile nötrale edildi. Elde edilen bu karışıma etanolde çözülmüş (5,95 g) NiCl₂·6H₂O çözeltisi ilave edildi. Karışım çözelti dibine tuz halinde çökene kadar ısıtıldı ve daha sonra süzülüp oda sıcaklığında kurumaya bırakıldı. Sentezlenen Ni(Sük)·3H₂O formülüne sahip bileşik (0,20 g) su-metanol karışımında çözülerek içerisine 1:1 oranında metanolda çözülmüş izonikotinamit (1,75 mmol, 0,21 g) çözeltisi yavaş yavaş karıştırarak ilave edildi ve 80 °C sıcaklıkta 1 saat karıştırıldı. Elde edilen karışım oda sıcaklığında bekletildi. Yaklaşık üç hafta sonra mavi renkte tek kristaller elde edildi.

3.5.2. (C₁₆H₂₂N₄NiO₁₀)_n kristalinin X-ışını kırınımı bulguları

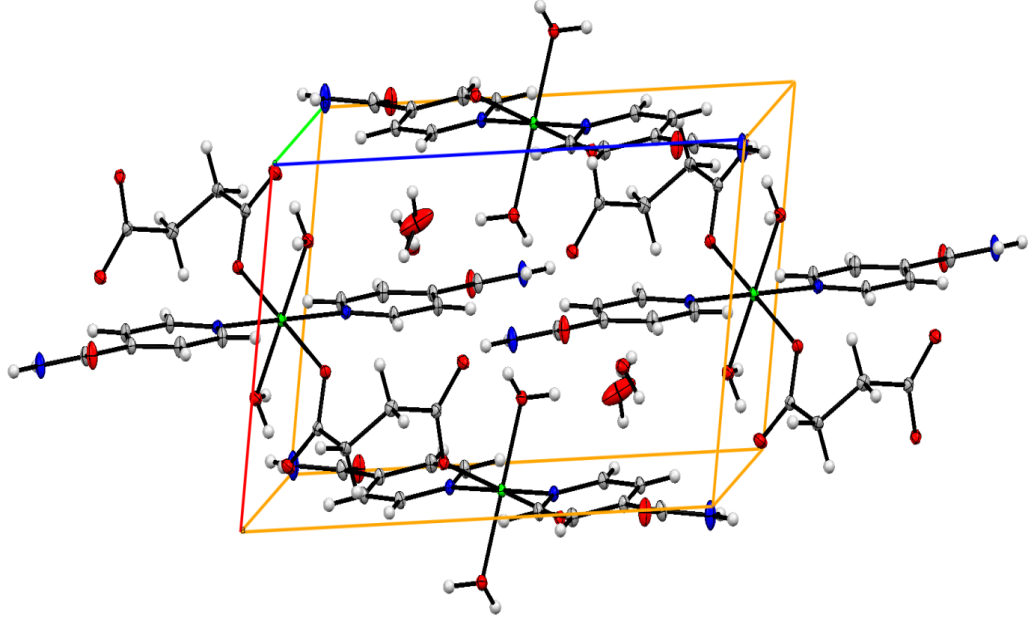
(C₁₆H₂₂N₄NiO₁₀)_n kristalinin moleküler yapısını gösteren ortep çizimi Şekil 3.5.1’de verilmiştir. Kristal sistemi triklinik yapıda olup uzay grubu *P*-1’dir ve birim hücrede molekül sayısı (*Z*) ikidir. Kristalin veri toplama ve arıtımı sürecindeki ayrıntılar Çizelge 3.5.1’de verilmiştir. Kristalin paket yapı gösterimi ve yapıdaki bazı hidrojen bağları sırasıyla Şekil 3.5.2 ve Şekil 3.5.3’de verilmiştir. Bir boyutlu polimerik yapıya sahip (C₁₆H₂₂N₄NiO₁₀)_n kompleksi için poli[diakuabis(izonikotinamit- κ^2N,N')dinikel(II)- μ -süksinato- κ^2O,O'] dihidrat isimlendirmesi uygun görülmüştür. Her bir Ni(II) iyonuna bir izonikotinamit ligandının azot atomu üzerinden, bir süksinik asit ligandının karboksil oksijeni üzerinden ve bir su molekülün oksijen atomu üzerinden üç dişli koordine olarak oktahedral geometri oluşmaktadır (Şekil 3.5.1b).

Kompleksin kristal paketlenmesi molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağları ile gerçekleşmektedir. Kristal yapıda, O1—H1B···O3, O9—H9C···O3, O9—H9D···O6, C5—HH5···O2 ve C11—H11···O5 molekül içi hidrojen bağları vardır. Ayrıca O—H···O, N—H···O ve C—H···O moleküller arası hidrojen bağları da vardır. Bu bağ ve elektrostatik Van der Waals çekim kuvveti ile kristal yapı bir arada durmaktadır. Hidrojen bağ geometrileri D—H, H···A, D···A bağ uzunlukları ve D—H···A açısı Çizelge 3.5.2’de verilmiştir. Çizelge 3.5.2’ye göre hidrojen bağları izonikotinamit ligandı, kristal örgü suyu ve süksinik asit ligandı arasında

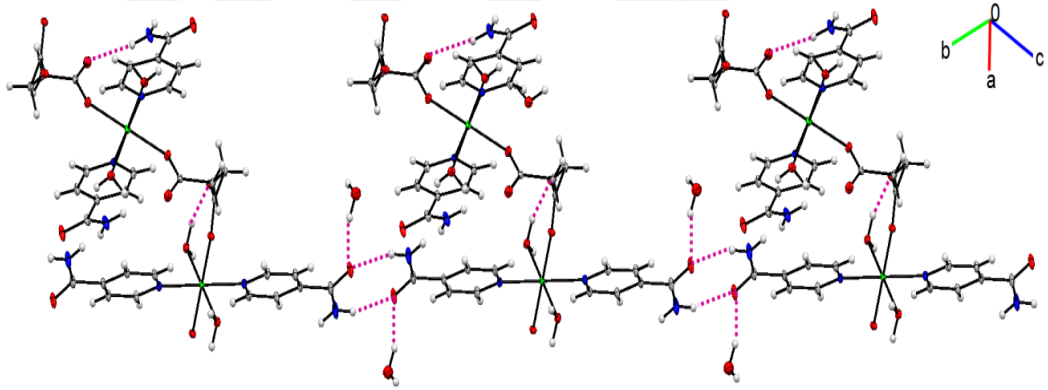
yapılanmaktadır (Şekil 3.5.3). Kompleks için seçilmiş bazı geometrik parametreler Çizelge 3.5.3’de verilmektedir.



Şekil 3.5.1. (a) $(C_{16}H_{22}N_4NiO_{10})_n$ kristalinin %30 olasılıklı ısısal elipsoitlerle çizilmiş asimetrik birime ait ORTEP3 diyagramı. (b) Bir tane nikel atomuna bağlı ligandların gösterimi



Şekil 3.5.2. $(C_{16}H_{22}N_4NiO_{10})_n$ kristalinin paket gösterimi



Şekil 3.5.3. $(C_{16}H_{22}N_4NiO_{10})_n$ kristalinin paketlenmesinde etkin olan hidrojen bağı etkileşimleri

Şekil 3.5.3 ise moleküllerin $N-H\cdots O$ ve $O-H\cdots O$ moleküller arası hidrojen bağları üzerinden birbirlerine bağlanmasını göstermektedir. $(C_{16}H_{22}N_4NiO_{10})_n$ kristali için H atomunun bağlı olmadığı en kısa moleküller arası mesafe 2,7406 Å'dur [$O6\cdots O4$ ($-x+1, -y+1, -z$) simetri kodu ile]. Aynı şekilde, H atomunun bağlı olduğu en kısa moleküller arası mesafe ise 2,04 Å'dur [$H6B\cdots O4$ ($-x+1, -y+1, -z$) simetri kodu ile].

Çizelge 3.5.1. $(C_{16}H_{22}N_4NiO_{10})_n$ kristali için X-ışını kırınımı yapı arıtım verileri

CCDC numarası	1842712
Renk	Mavi
Kimyasal formül	$C_{16}H_{22}N_4NiO_{10}$
Formül ağırlığı (a. k. b.)	489,08
Sıcaklık (K)	296
Dalgaboyu (Å)	0,71073 Mo-K α
Kristal sistemi	Triklinik
Uzay grubu	<i>P</i> -1
a (Å); b (Å); c (Å)	7,8284 (6); 11,6313 (8); 12,2846 (9)
α (°); β (°); γ (°)	89,975 (6); 98,911 (6); 93,581 (6)
Birim hücrenin hacmi (Å ³)	1102,86 (14)
Z	2
Hes. yoğunluk (mg.m ⁻³)	1,473
Soğurma katsayısı (mm ⁻¹)	0,94
Kristal boyutları (mm)	0,78 × 0,39 × 0,09
Difraktometre	STOE IPDS II
h, k, l aralığı	-9→10, -14→14, -15→15
θ veri toplama aralığı (°)	1,7 – 27,1
Toplam yansıma sayısı	11097
Bağımsız yansıma sayısı	4788
Gözlenen yansıma sayısı ($I > 2\sigma(I)$)	3740
Parametre sayısı	291
R_{int} ; ωR	0,059 0,241
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$	0,103
GOOF=S	1,13
T_{min} ; T_{max}	0,564; 0,740
$(\sin \theta/\lambda)_{max}$ (Å ⁻¹)	0,628
$F(000)$	512
θ_{max} ; θ_{min} (°)	26,5; 1,7
$\Delta\rho_{maks.}$; $\Delta\rho_{min.}$ (e/Å ³)	0,45; -0,65

Çizelge 3.5.2. (C₁₆H₂₂N₄NiO₁₀)_n kristali için hidrojen bağı geometrileri (Å, °)

D—H···A	D—H	H···A	D···A	D—H···A
O1—H1B···O3	0,85	1,91	2,6752	149
O9—H9C···O3	0,85	2,25	2,7691	119
O9—H9D···O6	0,85	2,50	2,9485	114
C5—H5···O2	0,93	2,53	2,9997	111
C15—H15···O5	0,93	2,43	2,9913	118
O1—H1A···O9 ⁱ	0,85	2,04	2,8124	150
N2—H2A···O8 ⁱⁱ	0,86	2,17	2,9971	163
N2—H2B···O4 ⁱⁱⁱ	0,86	2,53	3,2426	141
N4—H4A···O7 ^{iv}	0,86	2,06	2,9082	169
N4—H4B···O3 ⁱ	0,86	2,16	2,9325	149
O6—H6B···O4 ^v	0,85	2,51	3,0477	122
O6—H6B···O4 ^{vi}	0,85	2,04	2,7406	139
O10—H10A···O7 ^{vii}	0,85	2,09	2,9218	167
O10—H10B···O8 ^{viii}	0,85	2,15	2,7895	131
C4—H4···O4 ⁱⁱⁱ	0,93	2,34	3,2664	173
C15—H15···O5 ^{vi}	0,93	2,60	3,0765	112

D: donör ; A: Akseptör; [Simetri kodları: (i) -x+1, -y+1, -z+1; (ii) -x+2, -y+2, -z; (iii) -x+2, -y+1, -z; (iv) -x+1, -y+2, -z+1; (v) x-1, y, z; (vi) -x+1, -y+1, -z; (vii) x, y-1, z; (viii) x-1, y-1, z]

Çizelge 3.5.3’de, Ni1—O1, Ni1—O3 ve Ni1—N1 bağ uzunlukları sırasıyla 2,036 (6), 2,098 (6) ve 2,124 (7) Å olarak verilmektedir. C1=O1, C1=O2 ve C4=O4 bağ uzunlukları sırasıyla 1,269 (10), 1,235 (10) ve 1,257 (10) Å değerleriyle çift bağ karakteri göstermektedir.

Çizelge 3.5.3. $(C_{16}H_{22}N_4NiO_{10})_n$ kristalinin moleküler geometrisine ait deneysel parametreler

Parametreler	Deneysel	Parametreler	Deneysel
Bağ uzunlukları (Å)		Bağ açıları (°)	
Ni1—O1	2,036 (6)	O1—Ni1—O3	86,3 (2)
Ni1—O3	2,098 (6)	O1—Ni1—N1	89,7 (2)
Ni1—N1	2,124 (7)	O3—Ni1—N1	90,4 (2)
Ni2—O5	2,035 (6)	Ni1—O1—C1	127,8 (5)
Ni2—O6	2,071 (6)	Ni1—N1—C11	123,2 (5)
Ni2—N3	2,111 (6)	O5—Ni2—O6	92,3 (2)
C1—O1	1,269 (10)	O5—Ni2—N3	89,4 (2)
C1—O2	1,235 (10)	O6—Ni2—N3	88,0 (3)
C4—O4	1,257 (10)	Ni2—O5—C4	130,3 (6)
C4—O5	1,252 (10)	Ni2—N3—C5	119,4 (5)
C10—O7	1,229 (12)	O1—C1—O2	125,5 (7)
C16—O8	1,237 (11)	O4—C4—O5	124,2 (8)
C10—N4	1,303 (13)	O8—C16—N2	122,1 (8)
C16—N2	1,309 (12)	O7—C10—N4	117,5 (9)
C11—N1	1,338 (11)	Torsiyon açıları (°)	
C15—N1	1,328 (10)	Ni1—O1—C1—O2	14,4 (12)
C5—N3	1,329 (10)	Ni1—N1—C11—C12	174,7 (8)
C9—N3	1,330 (11)	Ni2—O5—C4—C3	-173,6 (5)
C7—C10	1,502 (11)	Ni2—O5—C4—O4	6,7 (12)
C13—C16	1,487 (11)	Ni2—N3—C5—C6	176,6 (7)
C2—C3	1,513 (12)	N2—C16—C13—C14	-13,8 (16)
C5—C6	1,393 (11)	C2—C3—C4—O5	-33,6 (10)

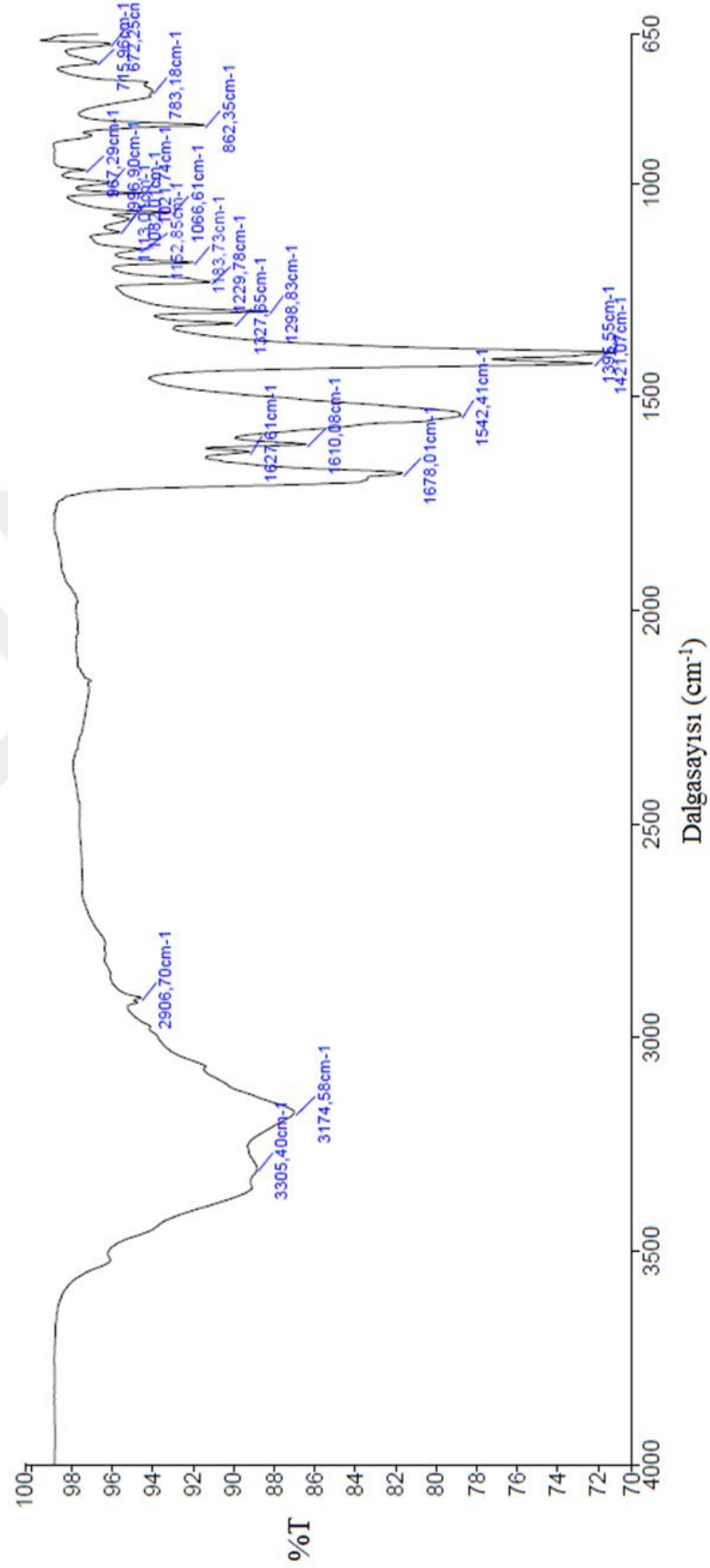
3.5.3. (C₁₆H₂₂N₄NiO₁₀)_n kristalinin IR spektroskopisinin incelenmesi

Bu kısımda, (C₁₆H₂₂N₄NiO₁₀)_n kristaline ait kırmızı-altı (infrared, IR) spektrumu üzerinde deneysel olarak çalışılmıştır. (C₁₆H₂₂N₄NiO₁₀)_n kristaline ait deneysel IR spektrumu ve karakteristik IR titreşimleri sırasıyla Şekil 3.5.4 ve Çizelge 3.5.4’de verilmiştir. N—H gerilme titreşimleri 3300-3500 cm⁻¹ aralığında görülmektedir. (C₁₆H₂₂N₄NiO₁₀)_n kristali için N—H gerilme titreşimi FT-IR spektrumunda 3305 cm⁻¹ (asimetrik gerilme) ve 3174 cm⁻¹’de gözlenmiştir (simetrik gerilme). Yapısında su bulunan bu kristal için FT-IR spektrumunda deneysel olarak O—H gerilmeleri gözlenmemiştir. Aromatik bileşikler için C—H gerilme titreşimleri 3100-3000 cm⁻¹ aralığında gözlemlenirken, alifatik bileşikler için bu aralık 2800-3000 cm⁻¹’dir. Süksinata ait C=O gerilmeleri FT-IR spektrumunda 1678, 1628 ve 1610 cm⁻¹’de gözlemlenmiştir. 1542 cm⁻¹’deki pik aromatik benzen halkasına ait C=C gerilmesi olarak atanmıştır. C—H eğilme titreşimleri 1421, 1396 ve 1327 cm⁻¹’deki piklere atanmıştır.

Çizelge 3.5.4. (C₁₆H₂₂N₄NiO₁₀)_n kristali için deneysel olarak elde edilmiş bazı karakteristik titreşim bandları

Deneysel (cm ⁻¹)	Titreşim türü ^a	Deneysel (cm ⁻¹)	Titreşim türü ^a
3305	ν _{as} (N—H)	1610	ν (C=O)
3174	ν _s (N—H)	1542	ν (C=C)
3000-3100	ν (C—H) aromatik	1421	β (C—H ₂)
2800-3000	ν (C—H) alifatik	1396	β (C—H ₂)
1678	ν (C=O)	1327	β (C—H ₂)
1628	ν (C=O)	862	β (C—H)

^a ν gerilme titreşimi; β eğilme titreşimi.

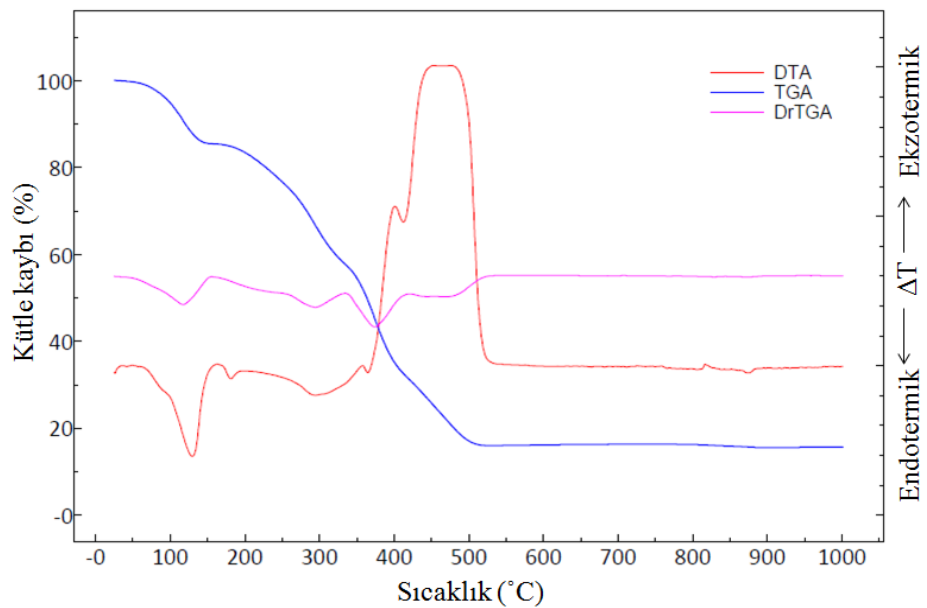


Şekil 3.5.4. $(C_{16}H_{22}N_4NiO_{10})_n$ kristalinin deneysel FT-IR spektrum gösterimi

3.5.4. (C₁₆H₂₂N₄NiO₁₀)_n kristalinin termik analizi

Şekil 3.5.5'deki (C₁₆H₂₂N₄NiO₁₀)_n kompleksinin termik analiz eğrilerine göre, bu kompleks 83 °C'ye kadar kararlı kalmaktadır. 83 °C'den sonra bileşik 3 basamakta bozunmaktadır. Birinci basamak eğrisi üzerinden yapılan ağırlık kaybı ölçümleri, bu basamakta 83-157 °C arasında endotermik olarak %14,48'lik kayıp olduğunu göstermektedir. Birinci basamak için yapılan hesaplamalar, bu ağırlık kaybının yapıdaki su ve bir miktar süksinik asit kaybının teorik değeriyle (%14,51) uyum içerisindedir. İkinci basamak eğrisi üzerinden yapılan ağırlık kaybı ölçümleri, bu basamakta 157-332 °C arasında endotermik olarak %27,44'lük kayıp olduğunu göstermektedir. İkinci basamak için yapılan hesaplamalar, bu ağırlık kaybının yapıdaki süksinik asit kaybının teorik değeriyle (%27,65) uyum içerisindedir. Son olarak, üçüncü basamak eğrisi üzerinden yapılan ağırlık kaybı ölçümleri, bu basamakta 332-534 °C arasında ekzotermik olarak %42,12'lik kayıp olduğunu göstermektedir. Üçüncü basamak için yapılan hesaplamalar, bu ağırlık kaybının yapıdaki bir miktar süksinik asit ve izonikotinamit kaybının teorik değeriyle (%41,68) uyum içerisindedir.

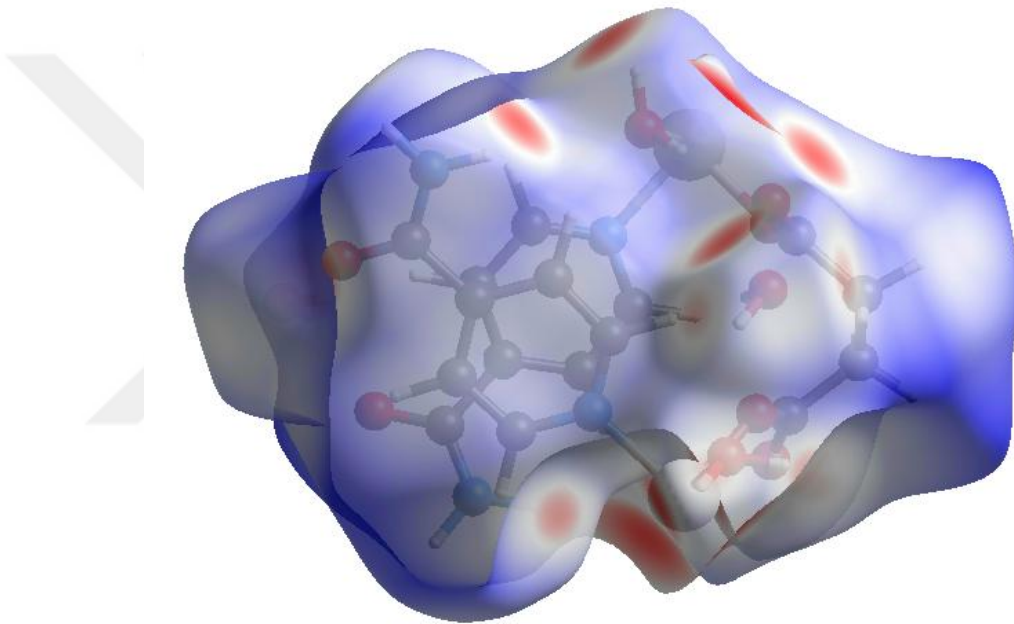
83-534 °C sıcaklıkları arasında kompleksin %84,04'ünün bozunarak uzaklaştığı görülmektedir. Yani, yapıda kalan ürünün %15,96 olduğu tespit edilmiştir. Isıtma işlemi hava atmosferinde gerçekleştirildiği için kalan ürünün nikel oksit olduğu düşünülmektedir.



Şekil 3.5.5. (C₁₆H₂₂N₄NiO₁₀)_n kristaline ait termik analiz eğrileri

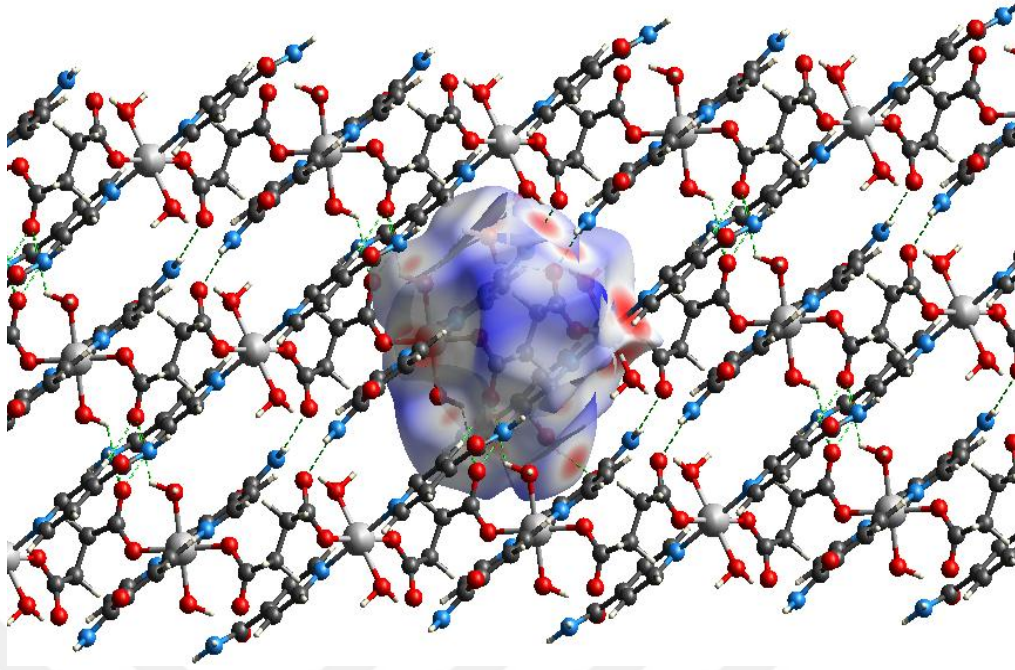
3.5.5. (C₁₆H₂₂N₄NiO₁₀)_n kristalinin Hirshfeld yüzey alanının incelenmesi

Bileşiğin Hirshfeld yüzey analizi Crystal Explorer 3.1 programı vasıtasıyla gerçekleştirilmiştir ve bileşik için d_{norm} Hirshfeld yüzeyi (Şekil 3.5.6) oluşturulmuştur. Bu yüzeyler 3 boyutlu olarak d_{norm} -0,707 (kırmızı) ile 1,936 a.k.b. (mavi) renk skalasında elde edilmiştir. Hirshfeld yüzeyinde (d_{norm}) koyu kırmızı noktalar açık kırmızı noktalara göre daha kuvvetli hidrojen bağlarını göstermektedir. Şekil 3.5.6 ve Şekil 3.5.7’de görülen kırmızı bölgeler, Çizelge 3.5.2’de verilen hidrojen bağlarını doğrulayacak şekilde donör ve akseptör atomların üzerine yerleşmiştir.

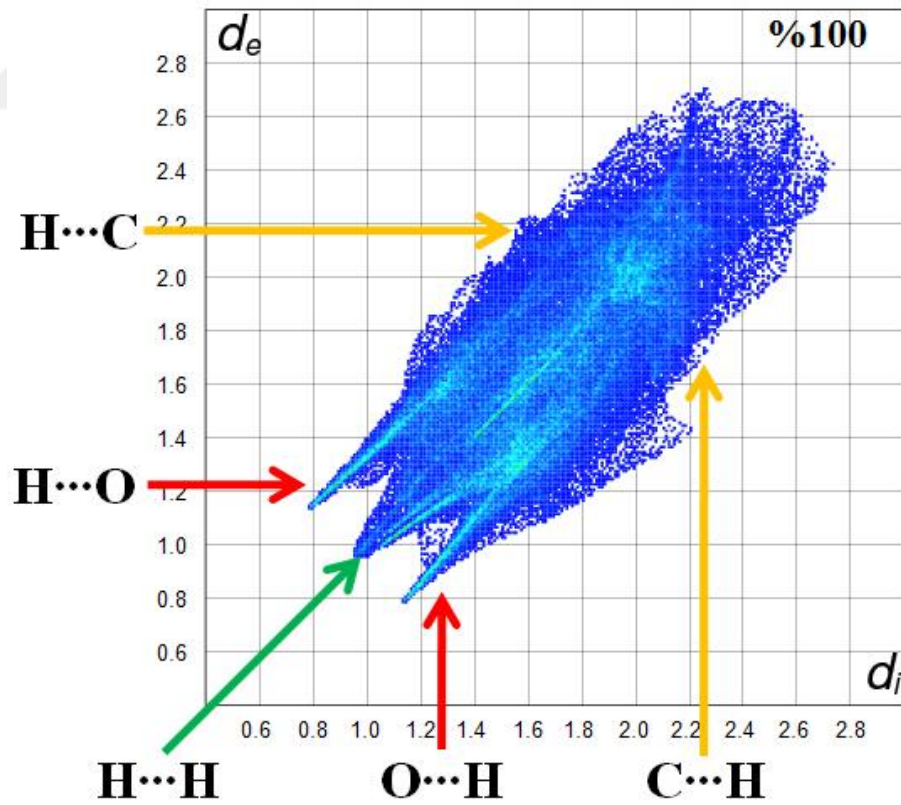


Şekil 3.5.6. (C₁₆H₂₂N₄NiO₁₀)_n kristalinin Hirshfeld yüzeyi (d_{norm}). Kırmızı noktalar verici-alıcı etkileşim bölgelerini göstermektedir

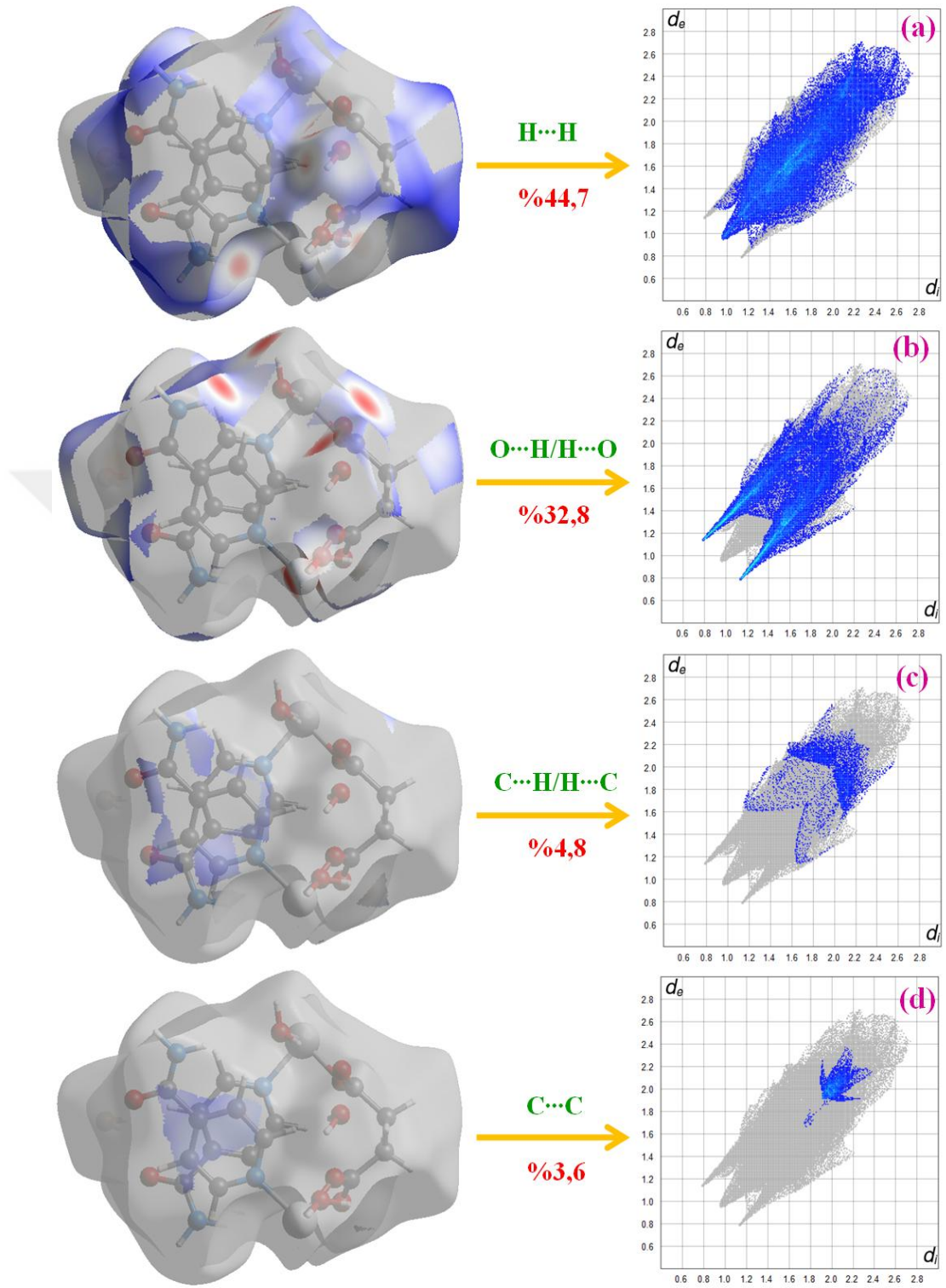
Bileşiğin parmak izi gösterimi Şekil 3.5.8’de verilmiştir. Bu çizimde gösterilmiş olan keskin orjindeki sivri uç H $\cdots$ H etkileşimlerine aittir. H $\cdots$ H etkileşimleri parmak izi çiziminin %44,7’sini oluşturur ki bu yüzde çizime katkıda bulunan en büyük yüzdedir (Şekil 3.5.9a). Parmak izi haritasının sağında ve solunda görülen iki sivri uç O $\cdots$ H/H $\cdots$ O etkileşimlerine aittir ve H $\cdots$ H etkileşimlerinden sonra %32,8’lik bir katkı ile en önemli etkileşimdir (Şekil 3.5.9b). C $\cdots$ H/H $\cdots$ C etkileşimleri %4,8 (Şekil 3.5.9c) ve C $\cdots$ C etkileşimleri %3,6 (Şekil 3.5.9d) ile parmak izi çizimine katkıda bulunur.



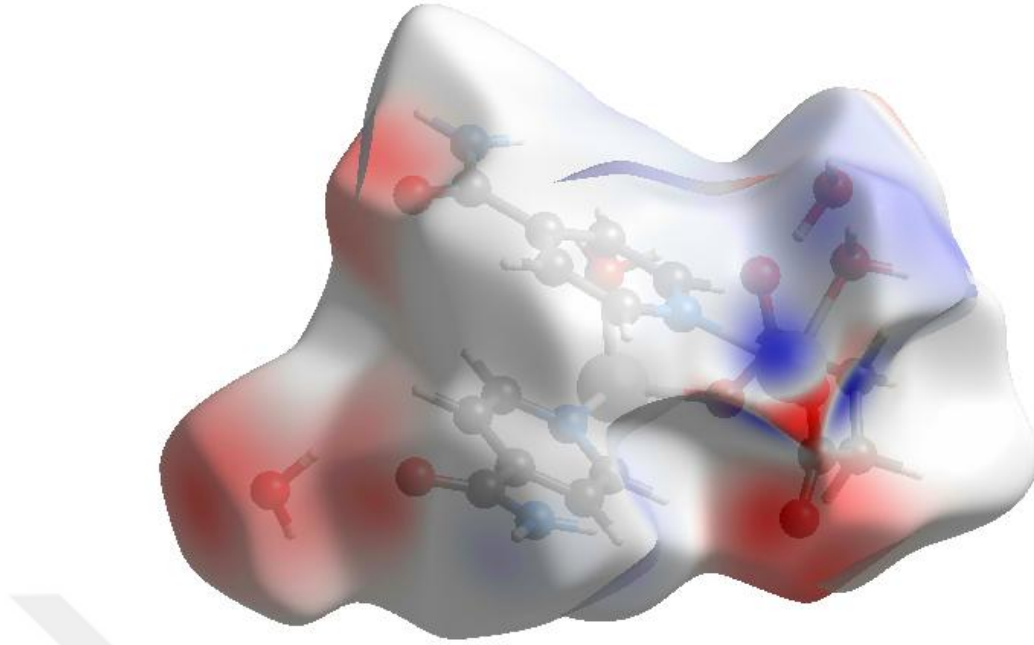
Şekil 3.5.7. $(C_{16}H_{22}N_4NiO_{10})_n$ kristalinin d_{norm} ile haritalandırılmış Hirshfeld yüzey alanı



Şekil 3.5.8. $(C_{16}H_{22}N_4NiO_{10})_n$ kristalinin parmak izi gösterimi



Şekil 3.5.9. $(C_{16}H_{22}N_4NiO_{10})_n$ kristali için toplam Hirshfeld yüzeyine katkıda bulunan etkileşimler



Şekil 3.5.10. $(C_{16}H_{22}N_4NiO_{10})_n$ kristali için moleküler elektrostatik potansiyel yüzeyi

Ni(II) kompleksinin üç-boyutlu Hirshfeld yüzeyinin moleküler elektrostatik potansiyeli -0,113 ile 0,409 a.k.b. renk skalasında, teorik olarak Hartree-Fock seviyesinin STO-3G baz seti kullanılarak haritalandırılmıştır (Şekil 3.5.10). Şekil 3.5.10'da $C-H\cdots O$, $N-H\cdots O$ ve $O-H\cdots O$ hidrojen bağlarının verici (donör) ve alıcı (akseptör) atomları sırasıyla mavi ve kırmızı renkle çevrelendiği görülmektedir. Burada, mavi renkli bölgeler, pozitif (hidrojen bağlı vericiler) moleküler elektrostatik potansiyeli ve kırmızı renkli bölgeler ise negatif (hidrojen bağlı alıcılar) elektrostatik potansiyeli göstermektedir.

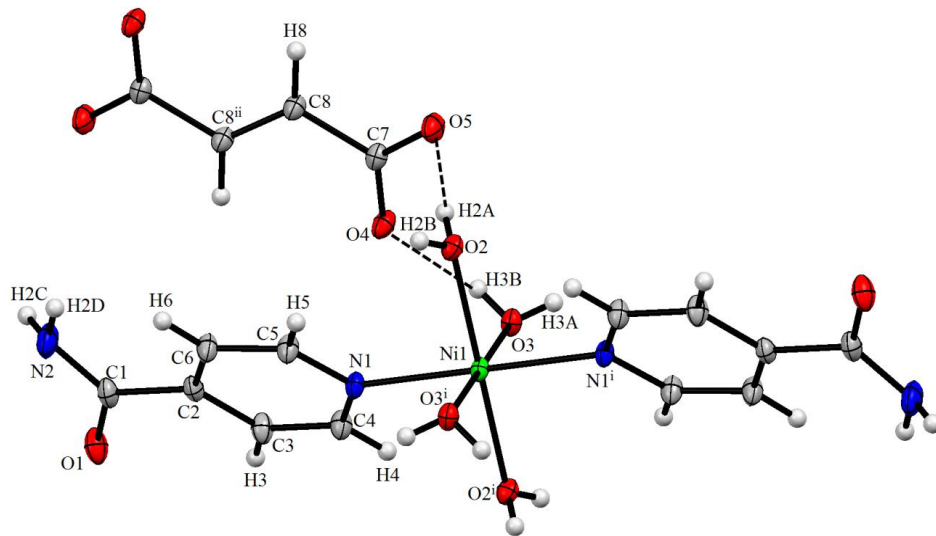
3.6.1. $[Ni(C_6H_6N_2O)_2(H_2O)_4](C_4H_2O_4)$ kristalinin elde edilişi

Su ve metanol karışımında çözünen fümariik asit hidrat (3 g), NaOH (2,07 g) ile nötralize edildi. Elde edilen bu karışıma etanolde çözülmüş (6,14 g) $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ çözeltisi ilave edildi. Karışım çözelti dibine tuz halinde çökene kadar ısıtıldı ve daha sonra süzülüp oda sıcaklığında kurumaya bırakıldı. Sentezlenen $Ni(Füm) \cdot 3H_2O$ formülüne sahip bileşik (0,20 g) su-metanol karışımında çözülerek içerisine 1:1 oranında metanolda çözülmüş izonikotinamit (1,76 mmol, 0,21 g) çözeltisi yavaş yavaş karıştırarak ilave edildi ve 80 °C sıcaklıkta 1 saat karıştırıldı. Elde edilen karışım oda sıcaklığında bekletildi. Yaklaşık üç hafta sonra mavi renkte tek kristaller elde edildi.

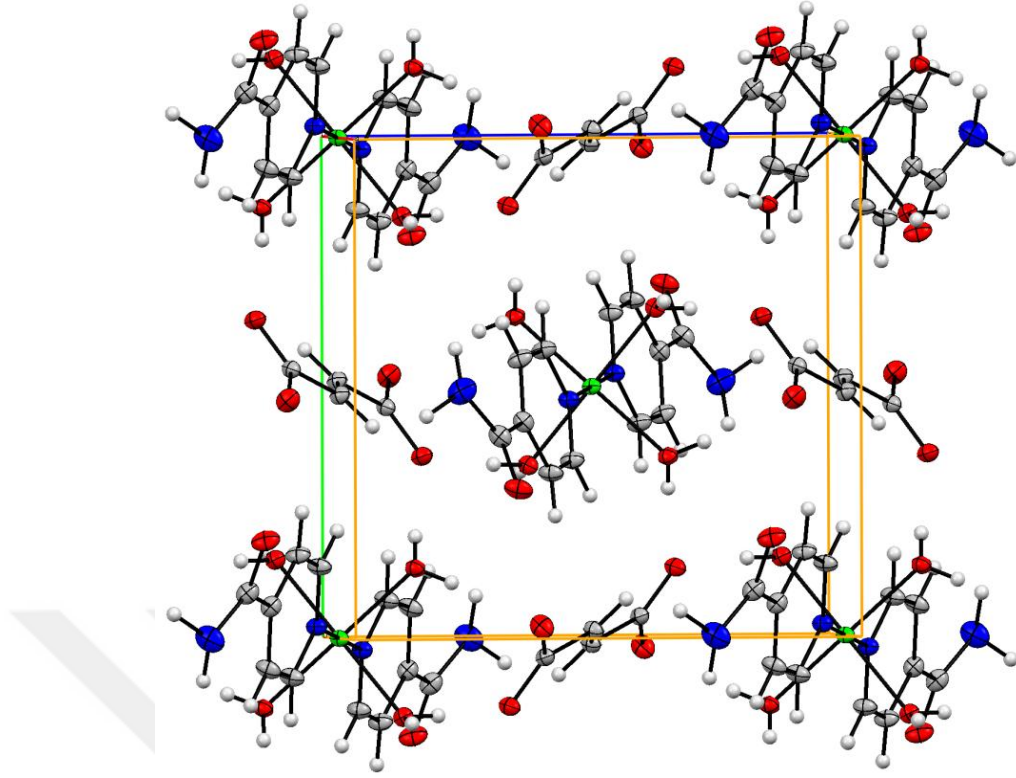
3.6.2. $[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)$ kristalinin X-ışını kırınımı bulguları

$[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)$ kristalinin moleküler yapısını gösteren ortep çizimi Şekil 3.6.1’de verilmiştir. Kristal sistemi monoklinik yapıda olup uzay grubu $P2_1/c$ ’dir ve birim hücrede molekül sayısı (Z) ikidir. Kristalin veri toplama ve arıtımı sürecindeki ayrıntılar Çizelge 3.6.1’de verilmiştir. Kristalin paket yapı gösterimi ve yapıdaki bazı hidrojen bağları sırasıyla Şekil 3.6.2 ve Şekil 3.6.3’de verilmiştir. $[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)$ kompleksi için tetraakuabis(izonikotinamit- κN)nikel(II) fümarat isimlendirmesi uygun görülmüştür. Kompleks, Ni(II) iyonuna dört su molekülünün oksijen atomu üzerinden ve iki izonikotinamit ligandının azot atomları üzerinden oktahedral geometriyi tamamlayacak şekilde koordine olmuştur. Fümarat anyonu komşu kompleks katyonuna $\text{O}_{\text{su}}-\text{H}\cdots\text{O}_{\text{fümarat}}$ hidrojen bağı üzerinden bağlanmıştır.

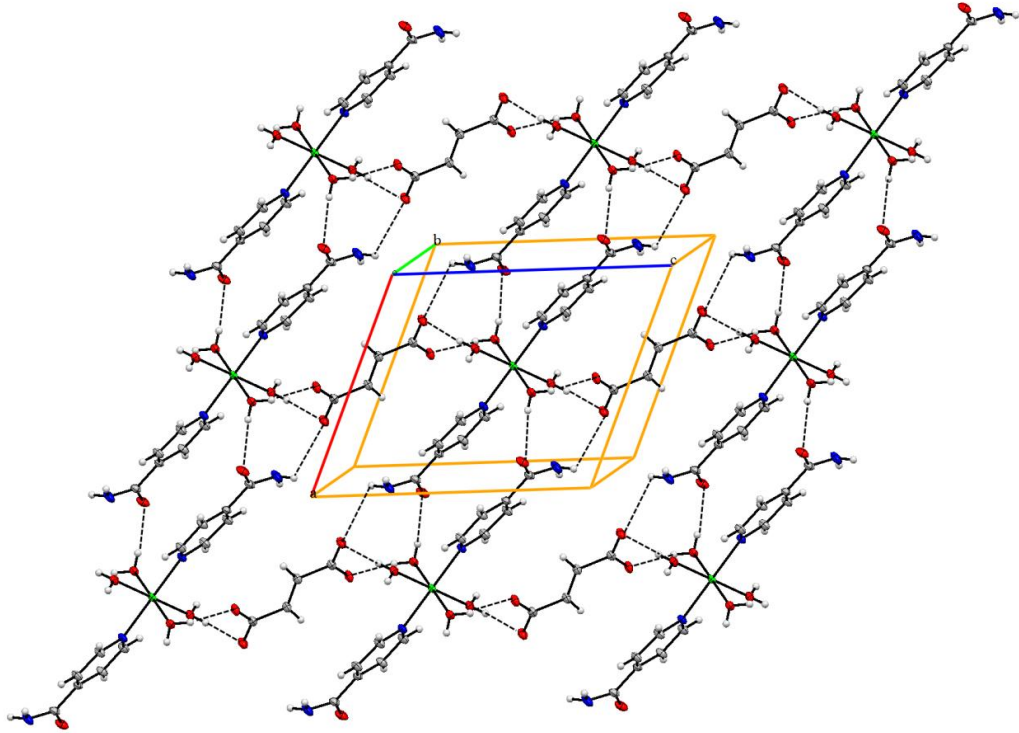
Kompleks için seçilmiş bazı geometrik parametreler Çizelge 3.6.2’de verilmektedir. Kompleksin kristal paketlenmesi molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağları ile gerçekleşmektedir. Kristalde, kompleks katyonları, $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$, $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ ve $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$ hidrojen bağları ile üç boyutlu süpramoleküler yapı oluşturarak birbirlerine bağlanırlar. Kristal yapıda bulunan, $\text{O3}-\text{H3B}\cdots\text{O4}$ ve $\text{O2}-\text{H2A}\cdots\text{O5}$ molekül içi; $\text{C6}-\text{H6}\cdots\text{O1}^{\text{iii}}$, $\text{N2}-\text{H2D}\cdots\text{O1}^{\text{iii}}$, $\text{C5}-\text{H5}\cdots\text{O4}^{\text{iv}}$, $\text{O2}-\text{H2B}\cdots\text{O4}^{\text{iv}}$ ve $\text{O3}-\text{H3A}\cdots\text{O1}^{\text{v}}$ moleküller arası hidrojen bağlarına ait $\text{D}-\text{H}$, $\text{H}\cdots\text{A}$, $\text{D}\cdots\text{A}$ bağ uzunlukları ve $\text{D}-\text{H}\cdots\text{A}$ açısı Çizelge 3.6.3’de verilmiştir.



Şekil 3.6.1. $[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)$ kristalinin %30 olasılıklı ısısal elipsoitlerle çizilmiş ORTEP3 diyagramı [Simetri kodları: (i) $-x+1, -y+1, -z+1$; (ii) $-x+1, -y+1, -z$]



Şekil 3.6.2. $[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)$ kristalinin paket gösterimi



Şekil 3.6.3. $[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)$ kristalinin paketlenmesinde etkin olan hidrojen bağı etkileşimleri

Çizelge 3.6.1. $[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)$ kristali için X-ışını kırınımı yapı
arıtım verileri

CCDC numarası	1579677
Renk	Mavi
Kimyasal formül	$[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)$
Formül ağırlığı (a. k. b.)	489,08
Sıcaklık (K)	296
Dalgaboyu (Å)	0,71073 Mo-K α
Kristal sistemi	Monoklinik
Uzay grubu	$P2_1/c$
a (Å); b (Å); c (Å)	9,6140 (8); 9,9819 (9); 11,3874 (10)
β (°)	113,157 (7)
Birim hücrenin hacmi (Å ³)	1004,76 (16)
Z	2
Hes. yoğunluk (mg.m ⁻³)	1,617
Soğurma katsayısı (mm ⁻¹)	1,03
Kristal boyutları (mm)	0,58 × 0,50 × 0,39
Difraktometre	STOE IPDS II
h, k, l aralığı	-12→10, -12→12, -14→14
θ veri toplama aralığı (°)	2,0 - 28,5
Toplam yansımaya sayısı	5175
Bağımsız yansımaya sayısı	2075
Gözlenen yansımaya sayısı ($I > 2\sigma(I)$)	1777
Parametre sayısı	171
R_{int} ; ωR	0,045; 0,104
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$	0,041
GOOF=S	1,05
T_{min} ; T_{max}	0,527; 0,593
$(\sin \theta/\lambda)_{\text{max}}$ (Å ⁻¹)	0,628
$F(000)$	508
θ_{max} ; θ_{min} (°)	26,5; 2,8
$\Delta\rho_{\text{maks.}}$; $\Delta\rho_{\text{min.}}$ (e/Å ³)	0,39; -0,82

Çizelge 3.6.2. $[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)$ kristalinin moleküler geometrisine ait deneysel parametreler

Parametreler	Deneysel	Parametreler	Deneysel
Bağ uzunlukları (Å)		Bağ açıları (°)	
Ni1—O2	2,0812 (15)	O2—Ni1—O3	92,00 (7)
Ni1—O3	2,0537 (16)	O2—Ni1—N1	92,05 (6)
Ni1—O2 ⁱ	2,0812 (15)	O3—Ni1—N1	86,97 (7)
Ni1—O3 ⁱ	2,0536 (15)	O3—Ni1—O3 ⁱ	180,0
Ni1—N1	2,1075 (18)	Ni1—N1—C5	121,62 (14)
Ni1—N1 ⁱ	2,1075 (18)	N1—C5—C6	123,3 (2)
C7—O4	1,253 (3)	C8—C7—O5	116,5 (2)
C7—O5	1,255 (3)	N1—C4—C3	123,1 (2)
C1—O1	1,242 (3)	O4—C7—C8	119,12 (18)
C4—N1	1,332 (3)	O4—C7—O5	124,33 (18)
C5—N1	1,334 (3)	C2—C1—O1	119,0 (2)
C1—N2	1,322 (4)	O1—C1—N2	122,9 (2)
C1—C2	1,501 (3)	C4—N1—C5	117,25 (18)
C2—C3	1,378 (3)	Torsiyon açıları (°)	
C3—C4	1,376 (3)	Ni1—N1—C4—C3	-172,50 (19)
C5—C6	1,379 (3)	Ni1—N1—C5—C6	171,21 (19)
C7—C8	1,499 (3)	O4—C7—C8—C8 ⁱⁱ	17,1 (4)
C8—C8 ⁱⁱ	1,309 (5)	O5—C7—C8—C8 ⁱⁱ	-160,8 (3)
O2—H2A	0,78 (3)	C1—C2—C6—C5	178,9 (2)
O2—H2B	0,73 (3)	C3—C2—C1—O1	15,0 (3)
O3—H3A	0,73 (3)	C6—C2—C1—O1	-163,2 (2)
O3—H3B	0,80 (3)	C6—C2—C1—N2	15,1 (4)

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

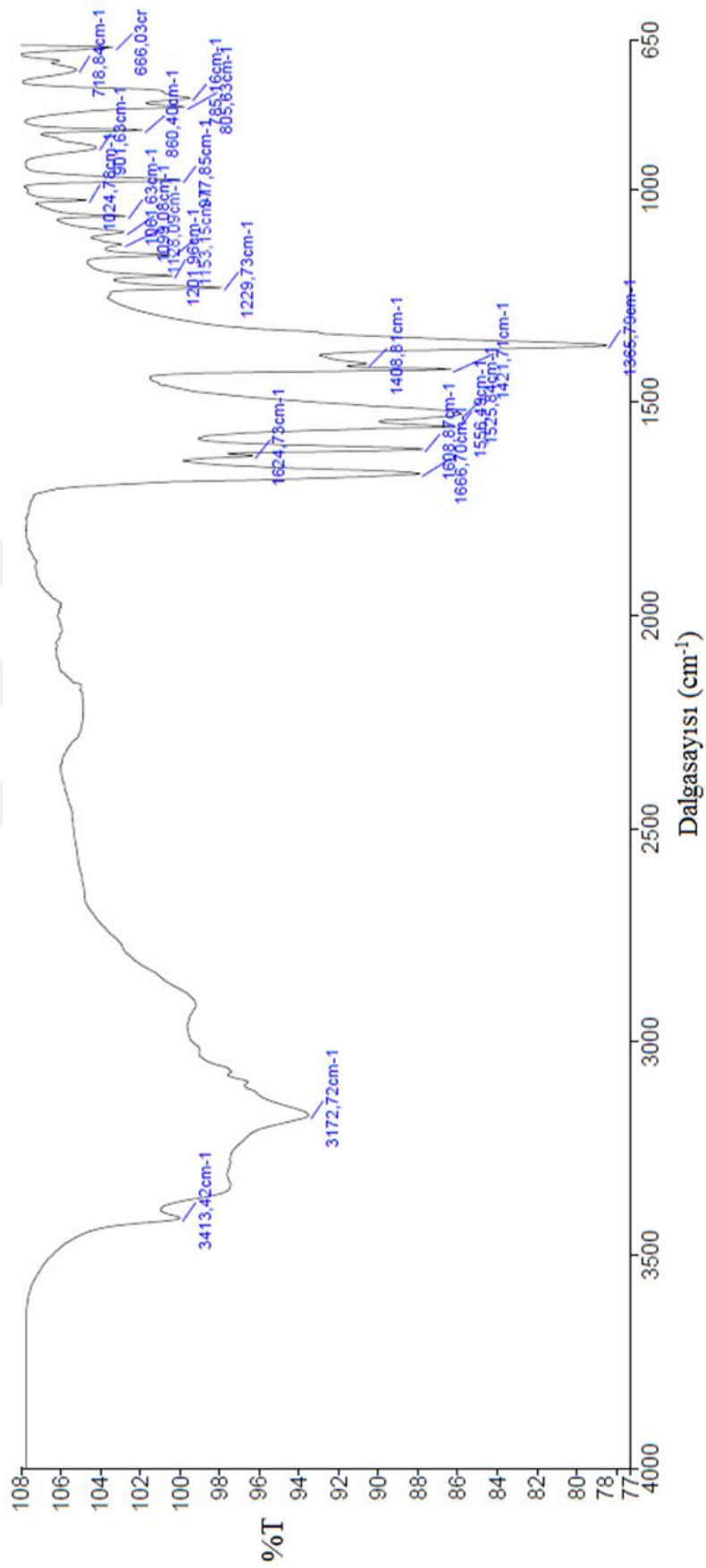
Çizelge 3.6.3. $[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)$ kristali için hidrojen bağı geometrileri (Å, °)

D—H...A	D—H	H...A	D...A	D—H...A
O3—H3B...O4	0,80 (3)	1,89 (3)	2,678 (2)	169 (3)
O2—H2A...O5	0,78 (3)	2,01 (3)	2,791 (3)	175 (39)
C6—H6...O1 ⁱⁱⁱ	0,93	2,31	3,230 (3)	172
N2—H2D...O1 ⁱⁱⁱ	0,93 (5)	2,31 (5)	3,230 (3)	172 (4)
C5—H5...O4 ^{iv}	0,93	2,38	3,282 (3)	165
O2—H2B...O4 ^{iv}	0,73 (3)	2,02 (3)	2,739 (2)	172 (3)
O3—H3A...O1 ^v	0,73 (3)	2,07 (3)	2,798 (3)	175 (3)

D: donör ; A: Akseptör; [Simetri kodları: (iii) $-x+2, y-1/2, -z+1/2$; (iv) $-x+1, y-1/2, -z+1/2$; (v) $x-1, y, z$]

3.6.3. $[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)$ kristalinin IR spektroskopisinin incelenmesi

Bu kısımda, $[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)$ kristaline ait kırmızı-altı (infrared, IR) spektrumu üzerinde deneysel olarak çalışılmıştır. $[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)$ kristaline ait deneysel IR spektrumu ve karakteristik IR titreşimleri sırasıyla Şekil 3.6.4 ve Çizelge 3.6.4’de verilmiştir. N—H gerilme titreşimleri 3300-3500 cm^{-1} aralığında görülmektedir. $[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)$ kristali için N—H gerilme titreşimi FT-IR spektrumunda 3413 cm^{-1} , 3338 cm^{-1} (asimetrik gerilme) ve 3173 cm^{-1} ’de gözlenmiştir (simetrik gerilme). 3100-3000 cm^{-1} aralığındaki pikler aromatik bileşik olan izonikotinamitteki C—H gerilme titreşimlerine ve 2800-3000 cm^{-1} aralığındaki pikler ise alifatik bir bileşik olan fümarattaki C—H gerilme titreşimlerine atanmıştır. Fümarata ait C=O gerilmeleri FT-IR spektrumunda 1667 ve 1608 cm^{-1} ’de gözlemlenmiştir. 1556 cm^{-1} ve 1525 cm^{-1} ’deki pikler aromatik benzen halkasına ait C=C gerilmesi olarak atanmıştır. C—H eğilme titreşimleri 1422, 1409, 1366 ve 1327 cm^{-1} ’deki piklere atanmıştır.



Şekil 3.6.4. $[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)$ kristalinin deneysel FT-IR spektrum gösterimi

Çizelge 3.6.4. $[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)$ kristali için deneysel olarak elde edilmiş bazı karakteristik titreşim bandları

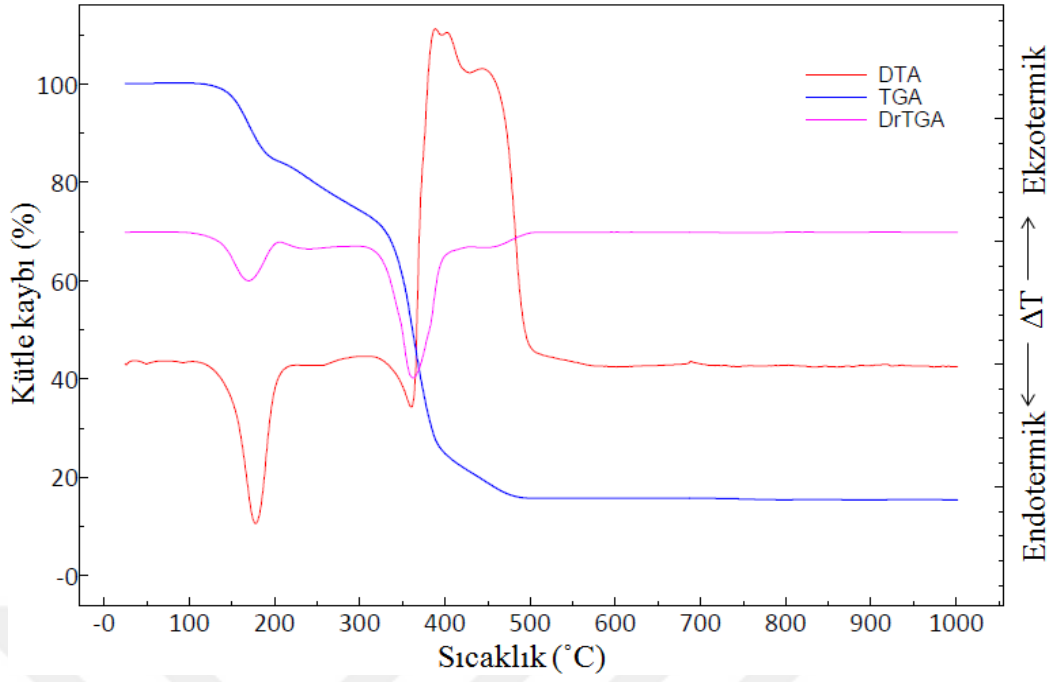
Deneysel (cm^{-1})	Titreşim türü ^a	Deneysel (cm^{-1})	Titreşim türü ^a
3413	$\nu_{\text{as}}(\text{N}-\text{H})$	1556	$\nu(\text{C}=\text{C})$
3338	$\nu_{\text{as}}(\text{N}-\text{H})$	1525	$\nu(\text{C}=\text{C})$
3173	$\nu_{\text{s}}(\text{N}-\text{H})$	1422	$\beta(\text{C}-\text{H}_2)$
3000-3100	$\nu(\text{C}-\text{H})$ aromatik	1409	$\beta(\text{C}-\text{H}_2)$
2800-3000	$\nu(\text{C}-\text{H})$ alifatik	1366	$\beta(\text{C}-\text{H}_2)$
1667	$\nu(\text{C}=\text{O})$	1327	$\beta(\text{C}-\text{H}_2)$
1608	$\nu(\text{C}=\text{O})$	978	$\beta(\text{C}-\text{H})$

ν gerilme titreşimi; β eğilme titreşimi.

3.6.4. $[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)$ kristalinin termik analizi

Şekil 3.6.5'deki $[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)$ kompleksinin termik analiz eğrilerine göre, bu kompleks 110 °C'ye kadar kararlı kalmaktadır. 110 °C'den sonra bileşik 3 basamakta bozunmaktadır. Birinci basamak eğrisi üzerinden yapılan ağırlık kaybı ölçümleri, bu basamakta 110-206 °C arasında endotermik olarak %15,87'lik kayıp olduğunu göstermektedir. Birinci basamak için yapılan hesaplamalar, bu ağırlık kaybının yapıdaki su kaybının teorik değeriyle (%14,72) uyum içerisindedir. İkinci basamak eğrisi üzerinden yapılan ağırlık kaybı ölçümleri, bu basamakta 206-301 °C arasında endotermik olarak %10,03'lük kayıp olduğunu göstermektedir. İkinci basamak için yapılan hesaplamalar, bu ağırlık kaybının yapıdaki fumarik asit kaybının teorik değeriyle yaklaşık olarak (%11,66) uyum içerisindedir. Son olarak, üçüncü basamak eğrisi üzerinden yapılan ağırlık kaybı ölçümleri, bu basamakta 301-520 °C arasında ekzotermik olarak %58,45'lik kayıp olduğunu göstermektedir. Üçüncü basamak için yapılan hesaplamalar, bu ağırlık kaybının yapıdaki bir miktar fumarik asit ve izonikotinamit kaybının teorik değeriyle (%58,44) uyum içerisindedir.

110-520 °C sıcaklıkları arasında kompleksin %84,37'ünün bozunarak uzaklaştığı görülmektedir. Yani, yapıda kalan ürünün %15,63 olduğu tespit edilmiştir. Isıtma işlemi hava atmosferinde gerçekleştirildiği için kalan ürünün nikel oksit olduğu düşünülmektedir.

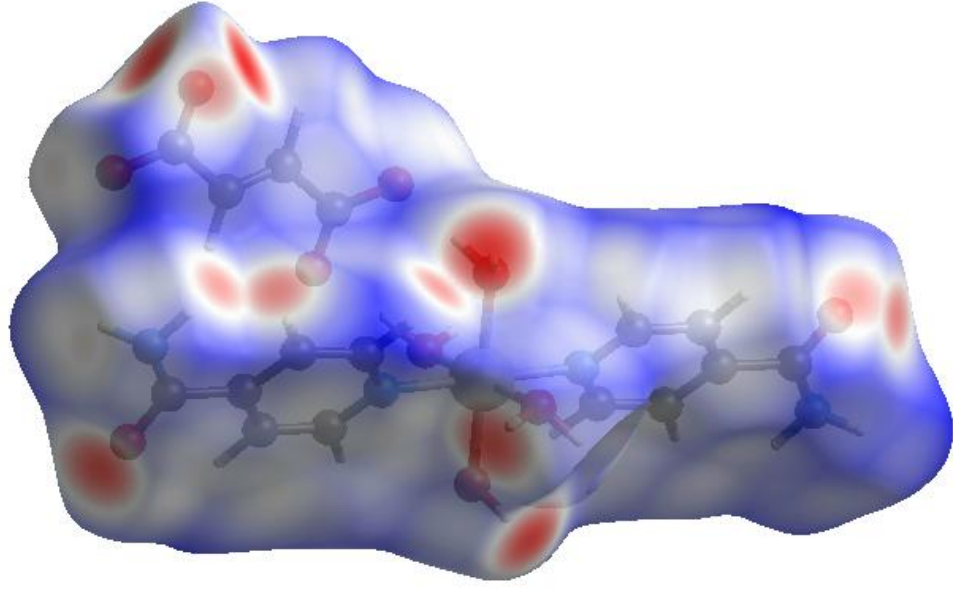


Şekil 3.6.5. $[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)$ kristaline ait termik analiz eğrileri

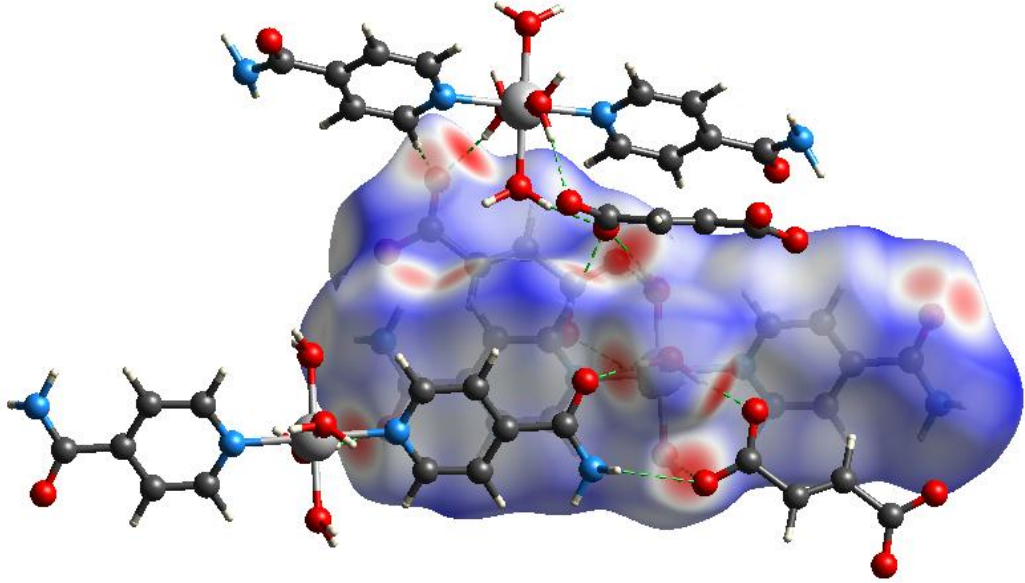
3.6.5. $[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)$ kristalinin Hirshfeld yüzey alanının incelenmesi

Bileşiğin Hirshfeld yüzey analizi *CrystalExplorer3.1* programı vasıtasıyla gerçekleştirilmiştir ve bileşik için d_{norm} Hirshfeld yüzeyi (Şekil 3.6.6) oluşturulmuştur. Bu yüzeyler 3 boyutlu olarak d_{norm} -0,701 (kırmızı) ile 1,286 a.k.b. (mavi) renk skalasında elde edilmiştir. Hirshfeld yüzeyinde (d_{norm}) koyu kırmızı noktalar açık kırmızı noktalara göre daha kuvvetli hidrojen bağlarını göstermektedir. Şekil 3.6.6 ve Şekil 3.6.7’de görülen kırmızı bölgeler, Çizelge 3.6.2’de verilen hidrojen bağlarını doğrulayacak şekilde donör ve akseptör atomların üzerine yerleşmiştir.

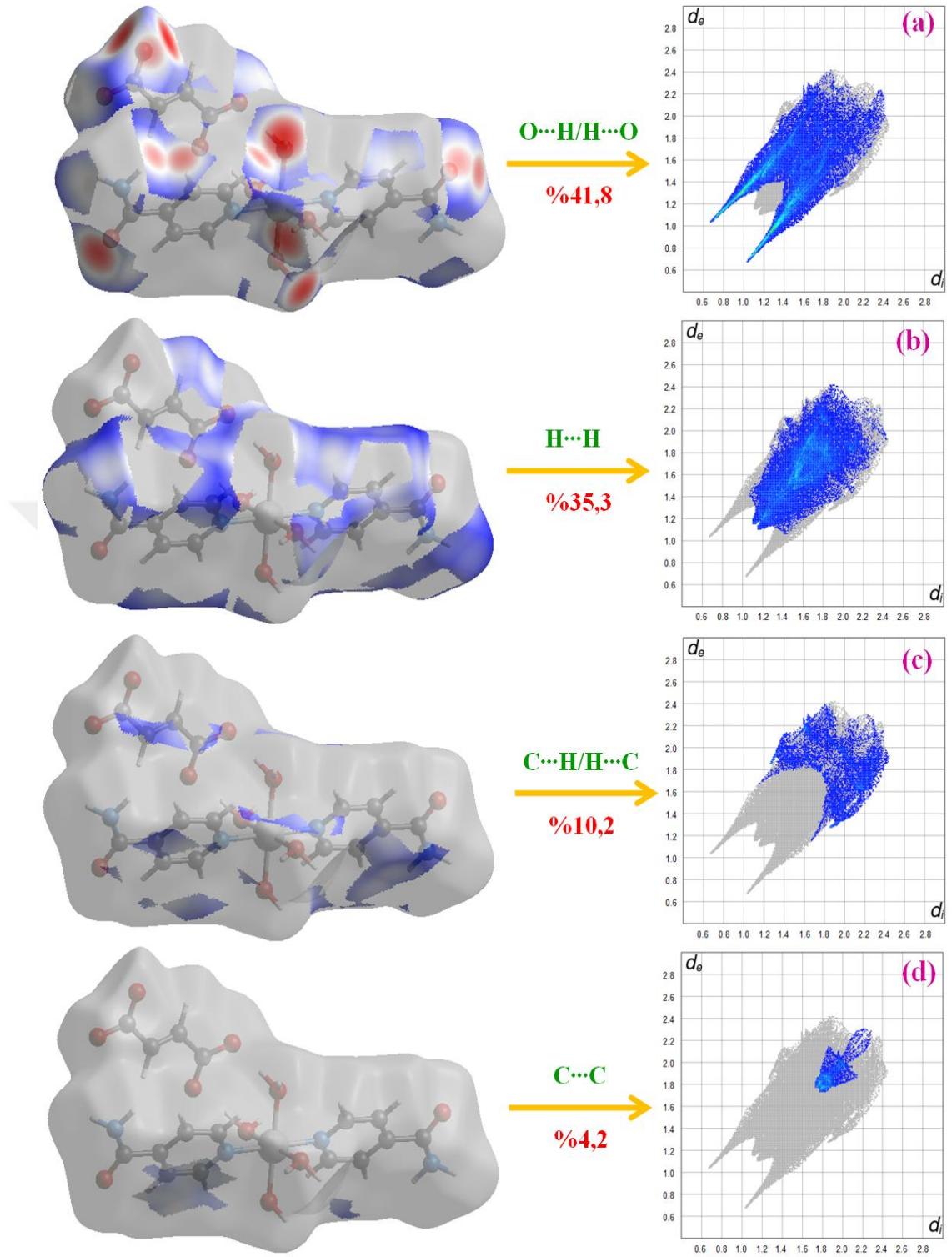
Parmak izi haritasının sağında ve solunda görülen iki sivri uç $\text{O}\cdots\text{H}/\text{H}\cdots\text{O}$ etkileşimlerine aittir. $\text{O}\cdots\text{H}/\text{H}\cdots\text{O}$ etkileşimleri parmak izi çiziminin %41,8’ini oluşturur ki bu yüzde çizime katkıda bulunan en büyük yüzdendir (Şekil 3.6.8a). Bu çizimde gösterilmiş olan orjindeki sivri uç $\text{H}\cdots\text{H}$ etkileşimlerine aittir ve $\text{O}\cdots\text{H}/\text{H}\cdots\text{O}$ etkileşimlerinden sonra %35,3’lük bir katkı ile en önemli etkileşimdir (Şekil 3.6.8b). $\text{C}\cdots\text{H}/\text{H}\cdots\text{C}$ etkileşimleri %10,2 (Şekil 3.6.8c) ve $\text{C}\cdots\text{C}$ etkileşimleri %4,2 (Şekil 3.6.8d) ile parmak izi çizimine katkıda bulunur. Bileşiğin tüm yüzey üzerinden parmak izi gösterimi Şekil 3.6.9’da verilmiştir.



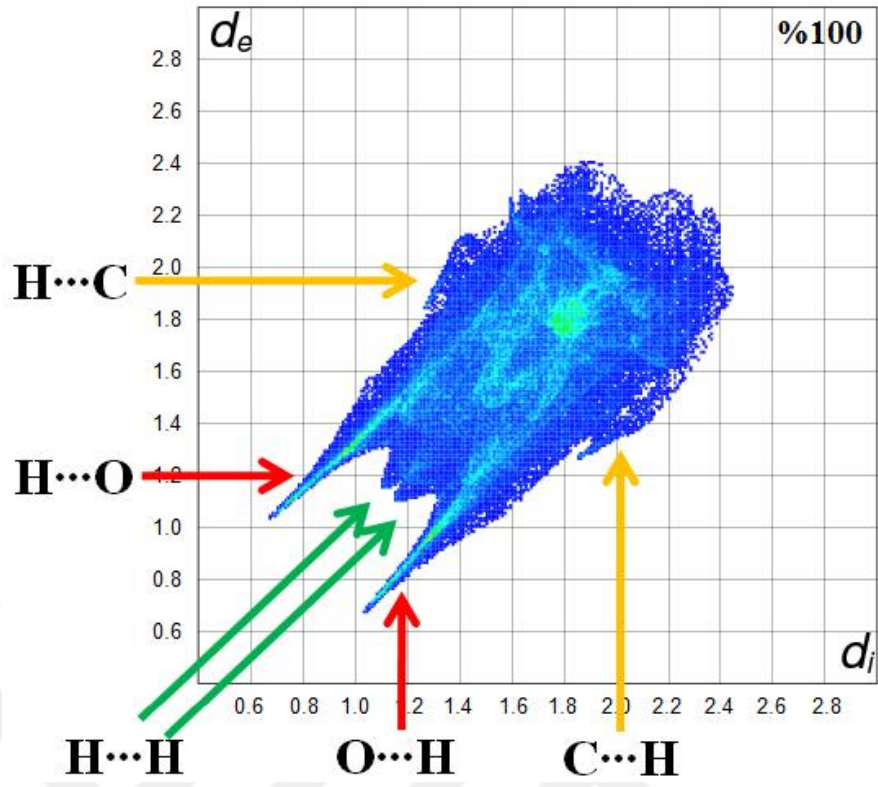
Şekil 3.6.6. $[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)$ kristalinin Hirshfeld yüzeyi (d_{norm}). Kırmızı noktalar verici-alıcı etkileşim bölgelerini göstermektedir



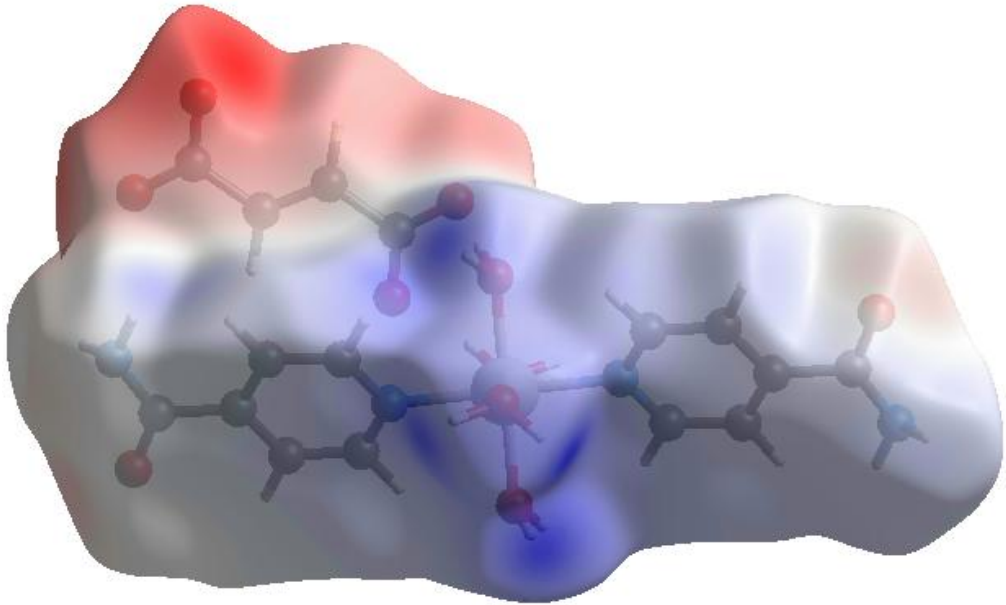
Şekil 3.6.7. $[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)$ kristalinin d_{norm} ile haritalandırılmış Hirshfeld yüzey alanı



Şekil 3.6.8. $[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)$ kristali için toplam Hirshfeld yüzeyine katkıda bulunan etkileşimler



Şekil 3.6.9. $[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)$ kristalinin parmak izi gösterimi



Şekil 3.6.10. $[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)$ kristali için moleküler elektrostatik potansiyel yüzeyi

Ni(II) kompleksinin üç-boyutlu Hirshfeld yüzeyinin moleküler elektrostatik potansiyeli -0,293 ile 0,316 a.k.b. renk skalasında, teorik olarak Hartree-Fock seviyesinin STO-3G baz seti kullanılarak haritalandırılmıştır (Şekil 3.6.10). Şekil 3.6.10'da C—H...O, N—H...O ve O—H...O hidrojen bağlarının verici (donör) ve alıcı (akseptör) atomları sırasıyla mavi ve kırmızı renkle çevrelendiği görülmektedir. Burada, mavi renkli bölgeler, pozitif (hidrojen bağlı vericiler) moleküler elektrostatik potansiyeli ve kırmızı renkli bölgeler ise negatif (hidrojen bağlı alıcılar) elektrostatik potansiyeli göstermektedir.

3.7.1. [Co(C₆H₆N₂O)₂(H₂O)₄](C₄H₄O₄) kristalinin elde edilişi

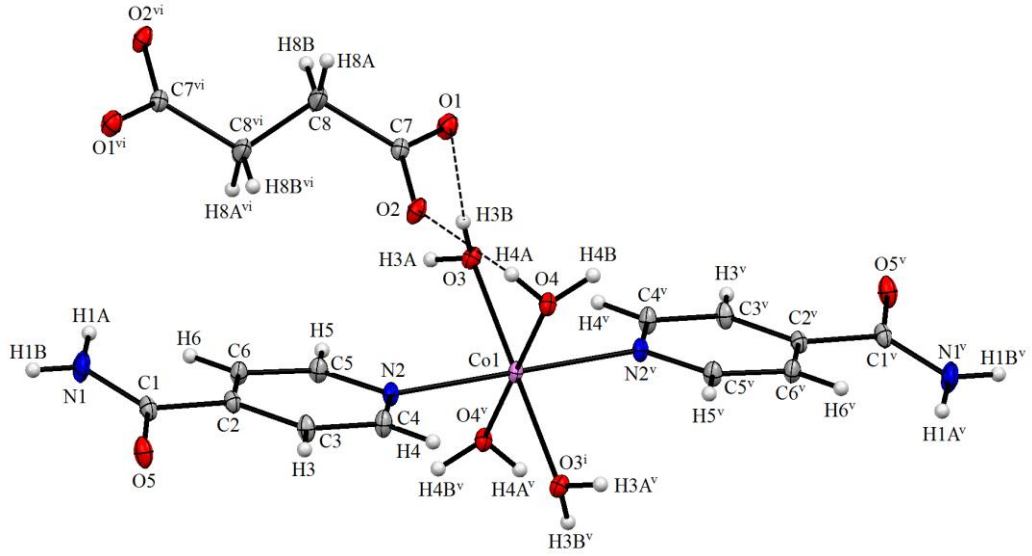
Su ve metanol karışımında çözünen süksinik asit hidrat (3 g), NaOH (2 g) ile nötrale edildi. Elde edilen bu karışıma etanolde çözünmüş (5,95 g) CoCl₂·6H₂O çözeltisi ilave edildi. Karışım çözelti dibine tuz halinde çökene kadar ısıtıldı ve daha sonra süzülüp oda sıcaklığında kurumaya bırakıldı. Sentezlenen Co(Sük)·3H₂O formülüne sahip bileşik (0,20 g) su-metanol karışımında çözülerek içerisine 1:1 oranında metanolda çözünmüş izonikotinamit (1,71 mmol, 0,21 g) çözeltisi yavaş yavaş karıştırarak ilave edildi ve 80 °C sıcaklıkta 1 saat karıştırıldı. Elde edilen karışım oda sıcaklığında bekletildi. Yaklaşık beş hafta sonra pembe renkte tek kristaller elde edildi.

3.7.2. [Co(C₆H₆N₂O)₂(H₂O)₄](C₄H₄O₄) kristalinin X-ışını kırınımı bulguları

[Co(C₆H₆N₂O)₂(H₂O)₄](C₄H₄O₄) kristalinin moleküler yapısını gösteren ortep çizimi Şekil 3.7.1'de verilmiştir. Kristal sistemi monoklinik yapıda olup uzay grubu *P*2₁/*c*'dir ve birim hücrede molekül sayısı (*Z*) ikidir. Kristalin veri toplama ve arıtımı sürecindeki ayrıntılar Çizelge 3.7.1'de verilmiştir. Kristalin paket yapı gösterimi ve yapıdaki bazı hidrojen bağları sırasıyla Şekil 3.7.2 ve Şekil 3.7.3'de verilmiştir. [Co(C₆H₆N₂O)₂(H₂O)₄](C₄H₄O₄) kompleksi için tetraakuabis(izonikotinamit-*κN*)kobalt(II) süksinat isimlendirmesi uygun görülmüştür. Kompleks, Co(II) iyonuna dört su molekülünün oksijen atomu üzerinden ve iki izonikotinamit ligandının azot atomları üzerinden oktahedral geometriyi tamamlayacak şekilde koordine olmuştur. Süksinat anyonu komşu kompleks katyonuna O_{su}—H...O_{süksinat} hidrojen bağı üzerinden bağlanmıştır.

Kompleks için seçilmiş bazı geometrik parametreler Çizelge 3.7.2’de verilmektedir. Çizelge 3.7.2’de, Co1—O3, Co1—O4 ve Co1—N2 bağ uzunlukları sırasıyla 2,1134 (15), 2,0795 (16) ve 2,1540 (16) Å olarak verilmektedir. C7=O1, C7=O2 ve C1=O5 bağ uzunlukları sırasıyla 1,247 (3), 1,257 (3) ve 1,235 (3) Å değerleriyle çift bağ karakteri göstermektedir. Aynı şekilde, C1—N1, C4—N2 ve C5—N2 bağ uzunlukları 1,317 (3), 1,333 (3) ve 1,3334 (3) Å değerleriyle tek bağ karakteri göstermektedir.

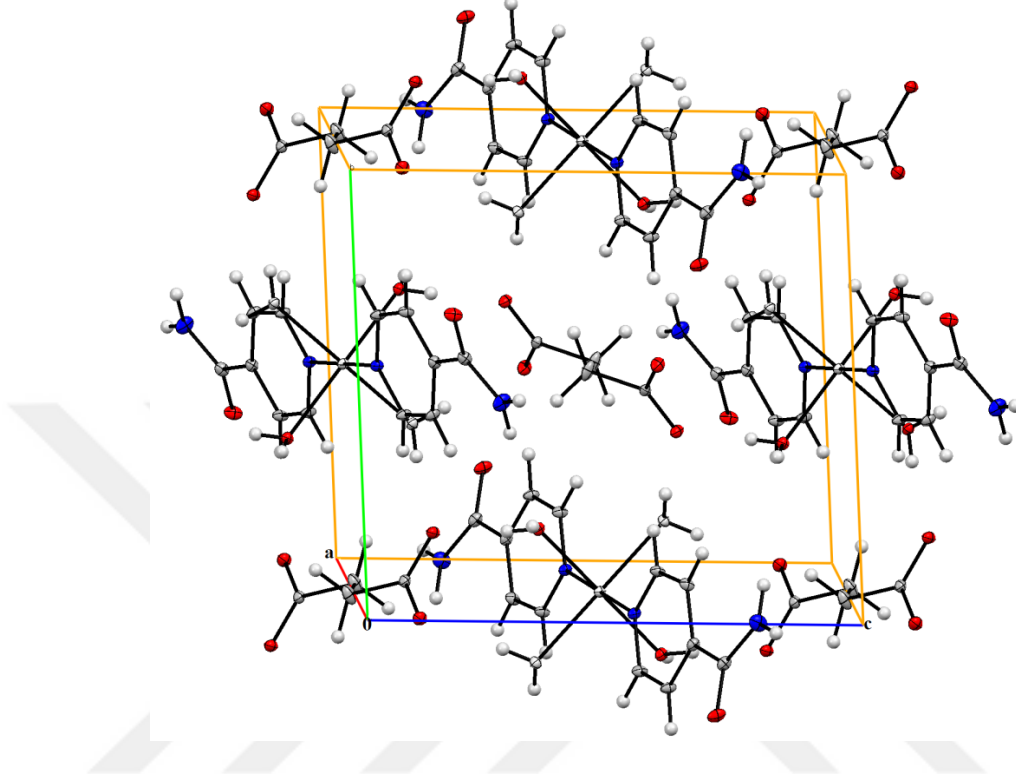
Kompleksin kristal paketlenmesi molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağları ile gerçekleşmektedir. Kristalde, kompleks katyonları, O—H···O, N—H···O ve C—H···O hidrojen bağları ile üç boyutlu süpamoleküler yapı oluşturarak birbirlerine bağlanırlar. Kristal yapıda bulunan, O3—H3B···O1 ve O4—H4A···O2 molekül içi; C3—H3A···O2ⁱⁱ, O4—H4B···O5ⁱⁱⁱ, N1—H1A···O5^{iv}, N1—H1B···O1^v, C6—H6···O5^{iv} ve C5—H5···O2ⁱⁱ moleküller arası hidrojen bağlarına ait D—H, H···A, D···A bağ uzunlukları ve D—H···A açısı Çizelge 3.7.3’de verilmiştir.



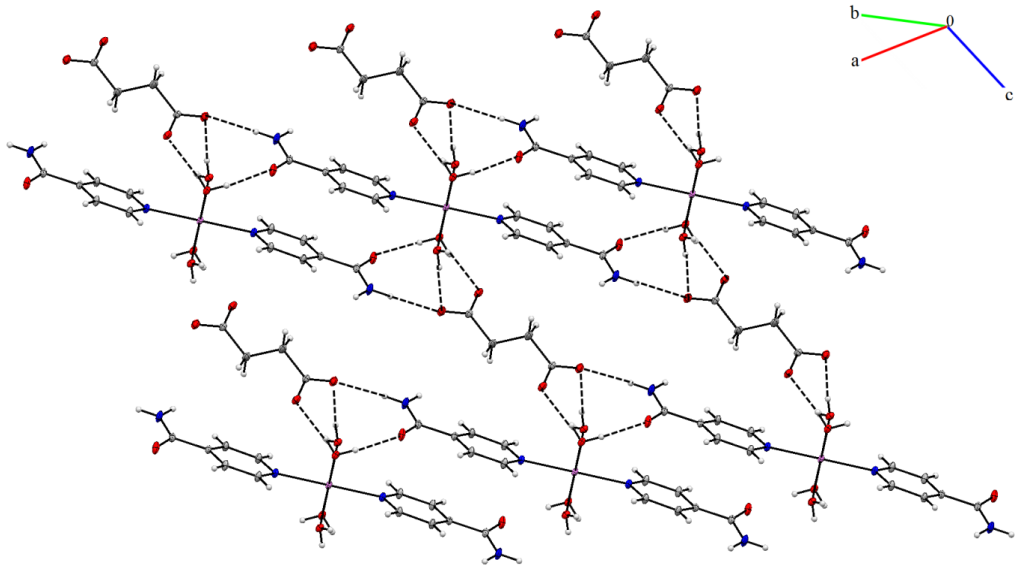
Şekil 3.7.1. $[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)$ kristalinin %30 olasılıklı ısısal elipsoitlerle çizilmiş ORTEP3 diyagramı [Simetri kodları: (v) $-x+1, -y+1, -z+2$; (vi) $-x+1, -y+1, -z+1$]

Şekil 3.7.3 ise moleküllerin N—H···O ve O—H···O moleküller arası hidrojen bağları üzerinden birbirlerine bağlanmasını göstermektedir. $[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)$ kristali için H atomunun bağlı olmadığı en kısa moleküller arası mesafe 2,223 (3) Å’dur $[\text{C5}\cdots\text{O5} (-x+2, y+1/2, -z+3/2)]$ simetri kodu

ile]. Aynı şekilde, H atomunun bağlı olduğu en kısa moleküller arası mesafe ise 1,92 (3) Å'dur [H3A...O2 (-x+1, y+1/2, -z+3/2) simetri kodu ile].



Şekil 3.7.2. $[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)$ kristalinin paket gösterimi



Şekil 3.7.3. $[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)$ kristalinin paketlenmesinde etkin olan hidrojen bağı etkileşimleri

Çizelge 3.7.1. $[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)$ kristali için X-ışını kırınımı yapı
arıtım verileri.

CCDC numarası	1842712
Renk	Pembe
Kimyasal formül	$[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)$
Formül ağırlığı (a. k. b.)	491,32
Sıcaklık (K)	296
Dalgaboyu (Å)	0,71073 Mo-K α
Kristal sistemi	Monoklinik
Uzay grubu	$P2_1/c$
a (Å); b (Å); c (Å)	9,6757 (8); 10,0381 (8); 11,4947 (10)
β (°)	112,489 (6)
Birim hücrenin hacmi (Å ³)	1031,53 (15)
Z	2
Hes. yoğunluk (mg.m ⁻³)	1,582
Soğurma katsayısı (mm ⁻¹)	0,89
Kristal boyutları (mm)	0,68 × 0,49 × 0,37
Difraktometre	STOE IPDS II
h, k, l aralığı	-12→12, -12→12, -14→10
θ veri toplama aralığı (°)	3,1 – 30,2
Toplam yansıma sayısı	5748
Bağımsız yansıma sayısı	2125
Gözlenen yansıma sayısı ($I > 2\sigma(I)$)	1709
Parametre sayısı	166
R_{int} ; ωR	0,033; 0,087
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$	0,034
GOOF=S	1,02
T_{min} ; T_{max}	0,6664; 0,770
$(\sin \theta/\lambda)_{\text{max}}$ (Å ⁻¹)	0,628
$F(000)$	510
θ_{max} ; θ_{min} (°)	26,5; 4,0
$\Delta\rho_{\text{maks.}}$; $\Delta\rho_{\text{min.}}$ (e/Å ³)	0,28; -0,38

Çizelge 3.7.2. $[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)$ kristalinin moleküler geometrisine ait deneysel parametreler

Parametreler	Deneysel	Parametreler	Deneysel
Bağ uzunlukları (Å)		Bağ açıları (°)	
Co1—O3	2,1134 (15)	O3—Co1—O4	91,18 (7)
Co1—O4	2,0795 (16)	O3—Co1—N2	91,15 (6)
Co1—O3 ⁱ	2,1134 (15)	O4—Co1—N2	87,85 (6)
Co1—O4 ⁱ	2,0794 (16)	O3—Co1—O3 ⁱ	180
Co1—N2	2,1540 (16)	Co1—N2—C5	122,14 (13)
Co1—N2 ⁱ	2,1540 (16)	N2—C5—C6	123,66 (19)
C7—O1	1,247 (3)	C8—C7—O1	118,4 (2)
C7—O2	1,257 (3)	C8—C7—O2	117,47 (19)
C1—O5	1,235 (3)	N2—C4—C3	123,14 (19)
C4—N2	1,333 (3)	O1—C7—O2	124,09 (19)
C5—N2	1,334 (3)	C2—C1—O5	119,4 (2)
C1—N1	1,317 (3)	O5—C1—N1	122,8 (2)
C1—C2	1,504 (3)	C4—N2—C5	116,83 (17)
C2—C3	1,377 (3)	Torsiyon açıları (°)	
C3—C4	1,370 (3)	Co1—N2—C4—C3	171,39 (19)
C5—C6	1,372 (3)	Co1—N2—C5—C6	-171,37 (19)
C7—C8	1,519 (3)	O1—C7—C8—C8 ⁱⁱ	136,1 (3)
C8—C8 ⁱⁱ	1,456 (5)	O2—C7—C8—C8 ⁱⁱ	-44,5 (5)
O3—H3A	0,81 (3)	C1—C2—C6—C5	-179,5 (2)
O3—H3B	0,79 (4)	C3—C2—C1—O5	-14,5 (3)
O4—H4A	0,77 (3)	C6—C2—C1—O5	163,5 (2)
O4—H4B	0,83 (4)	C6—C2—C1—N2	-15,7 (3)

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

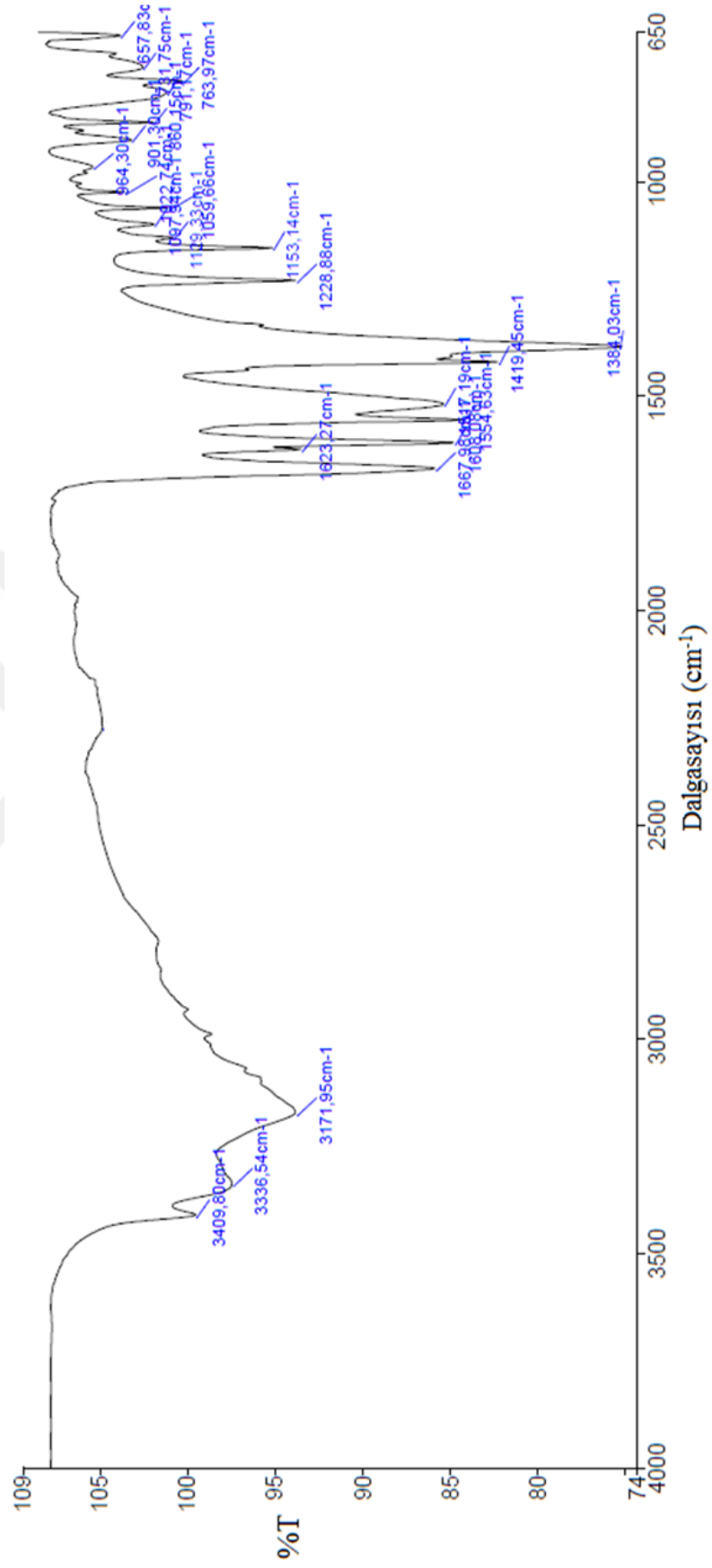
Çizelge 3.7.3. $[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)$ kristali için hidrojen bağı geometrileri (Å, °)

D—H···A	D—H	H···A	D···A	D—H···A
O3—H3B···O1	0,79 (4)	1,97 (4)	2,756 (3)	176 (3)
O4—H4A···O2	0,77 (3)	1,88 (3)	2,651 (2)	174 (3)
O3—H3A···O2 ⁱ	0,81 (3)	1,92 (3)	2,729 (2)	175 (3)
O4—H4B···O5 ⁱⁱ	0,83 (4)	1,97 (4)	2,801 (2)	174 (3)
N1—H1A···O5 ⁱⁱⁱ	0,92 (4)	2,34 (4)	3,227 (3)	160 (3)
N1—H1B···O1 ^{iv}	0,87 (4)	2,14 (4)	2,966 (3)	160 (3)
C5—H5···O2 ⁱ	0,93	2,41	3,307 (3)	161
C5—H6···O5 ⁱⁱⁱ	0,93	2,31	2,223 (3)	167

D: donör ; A: Akseptör; [Simetri kodları: (i) $-x+1, y+1/2, -z+3/2$; (ii) $x-1, y, z$; (iii) $-x+2, y+1/2, -z+3/2$; (iv) $x+1, y, z$]

3.7.3. $[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)$ kristalinin IR spektroskopisinin incelenmesi

Bu kısımda, $[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)$ kristaline ait kırmızı-altı (infrared, IR) spektrumu üzerinde deneysel olarak çalışılmıştır. $[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)$ kristaline ait deneysel IR spektrumu ve karakteristik IR titreşimleri sırasıyla Şekil 3.7.4 ve Çizelge 3.7.4’de verilmiştir. $[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)$ kristali için N—H gerilme titreşimi FT-IR spektrumunda 3410 cm^{-1} , 3336 cm^{-1} (asimetrik gerilme) ve 3172 cm^{-1} ’de gözlenmiştir (simetrik gerilme). $3100\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki pikler aromatik bileşik olan izonikotinamitteki C—H gerilme titreşimlerine ve $2800\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki pikler ise alifatik bir bileşik olan süksinattaki C—H gerilme titreşimlerine atanmıştır. Süksinata ait C=O gerilmeleri FT-IR spektrumunda 1667 ve 1608 cm^{-1} ’de gözlemlenmiştir. 1555 cm^{-1} ve 1517 cm^{-1} ’deki pikler aromatik benzen halkasına ait C=C gerilmesi olarak atanmıştır. C—H eğilme titreşimleri $1419, 1384, 1229$ ve 1153 cm^{-1} ’deki piklere atanmıştır.



Şekil 3.7.4. [Co(C₆H₆N₂O)₂(H₂O)₄](C₄H₄O₄) kristalinin deneysel FT-IR spektrum gösterimi

Çizelge 3.7.4. $[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)$ kristali için deneysel olarak elde edilmiş bazı karakteristik titreşim bandları

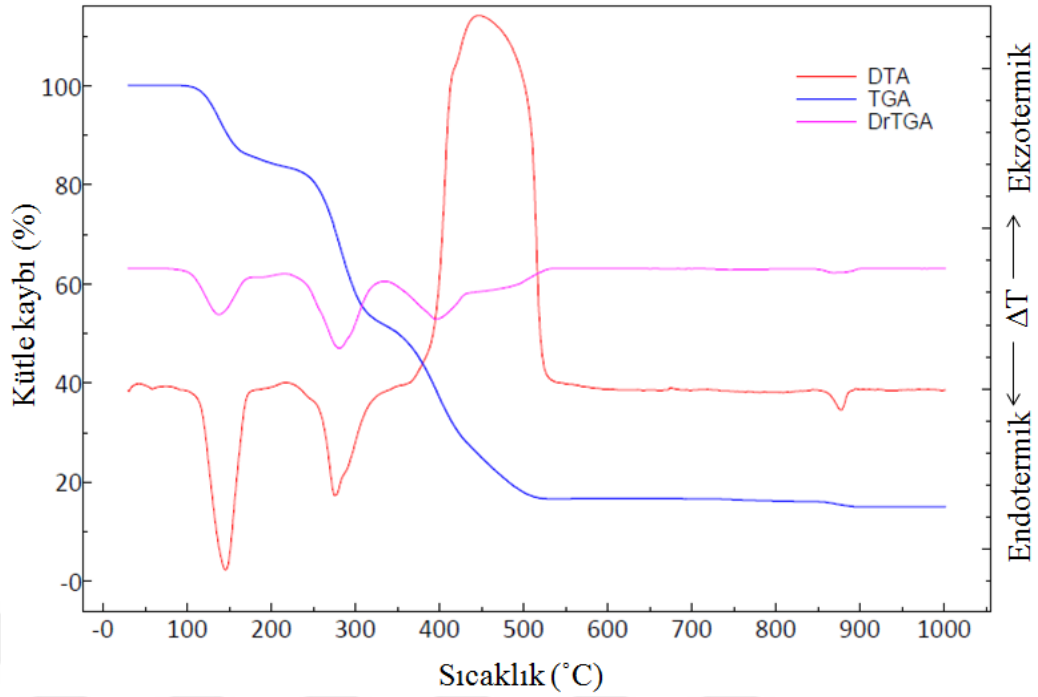
Deneysel (cm^{-1})	Titreşim türü ^a	Deneysel (cm^{-1})	Titreşim türü ^a
3410	$\nu_{\text{as}}(\text{N—H})$	1555	$\nu(\text{C}=\text{C})$
3336	$\nu_{\text{as}}(\text{N—H})$	1517	$\nu(\text{C}=\text{C})$
3172	$\nu_{\text{s}}(\text{N—H})$	1419	$\beta(\text{C—H}_2)$
3000-3100	$\nu(\text{C—H})$ aromatik	1384	$\beta(\text{C—H}_2)$
2800-3000	$\nu(\text{C—H})$ alifatik	1229	$\beta(\text{C—H}_2)$
1667	$\nu(\text{C}=\text{O})$	1153	$\beta(\text{C—H}_2)$
1608	$\nu(\text{C}=\text{O})$	791	$\beta(\text{C—H})$

^a ν gerilme titreşimi; β eğilme titreşimi.

3.7.4. $[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)$ kristalinin termik analizi

Şekil 3.7.5’deki $[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)$ kompleksinin termik analiz eğrilerine göre, bu kompleks 94 °C’ye kadar kararlı kalmaktadır. 94 °C’den sonra bileşik 3 basamakta bozunmaktadır. Birinci basamak eğrisi üzerinden yapılan ağırlık kaybı ölçümleri, bu basamakta 94-185 °C arasında endotermik olarak %14,77’lik kayıp olduğunu göstermektedir. Birinci basamak için yapılan hesaplamalar, bu ağırlık kaybının yapıdaki su kaybının teorik değeriyle (%14,66) uyum içerisinde. İkinci basamak eğrisi üzerinden yapılan ağırlık kaybı ölçümleri, bu basamakta 185-333 °C arasında endotermik olarak %33,45’lik kayıp olduğunu göstermektedir. Son olarak, üçüncü basamak eğrisi üzerinden yapılan ağırlık kaybı ölçümleri, bu basamakta 333-558 °C arasında ekzotermik olarak %35,19’lik kayıp olduğunu göstermektedir.

94-558 °C sıcaklıkları arasında kompleksin %83,41’inin bozunarak uzaklaştığı görülmektedir. Yani, yapıda kalan ürünün %16,59 olduğu tespit edilmiştir. Isıtma işlemi hava atmosferinde gerçekleştirildiği için kalan ürünün kobalt oksit olduğu düşünülmektedir.



Şekil 3.7.5. $[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)$ kristaline ait termik analiz eğrileri

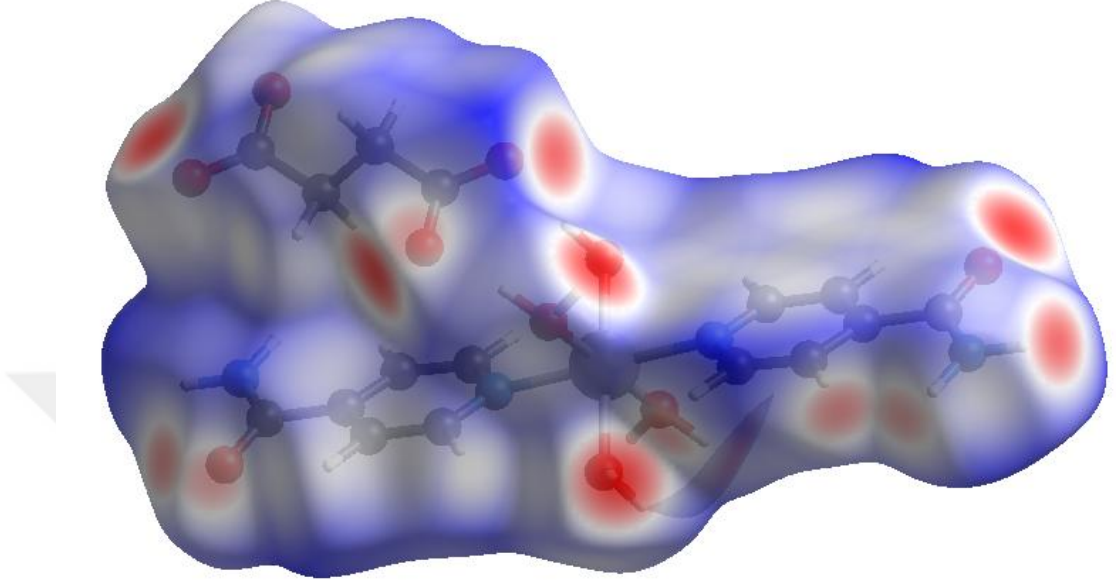
3.7.5. $[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)$ kristalinin Hirshfeld yüzey alanının incelenmesi

Bileşiğin Hirshfeld yüzey analizi *CrystalExplorer3.1* programı vasıtasıyla gerçekleştirilmiştir ve bileşik için d_{norm} Hirshfeld yüzeyi (Şekil 3.7.6) oluşturulmuştur. Bu yüzeyler 3 boyutlu olarak d_{norm} -0,728 (kırmızı) ile 1,428 a.k.b. (mavi) renk skalasında elde edilmiştir.

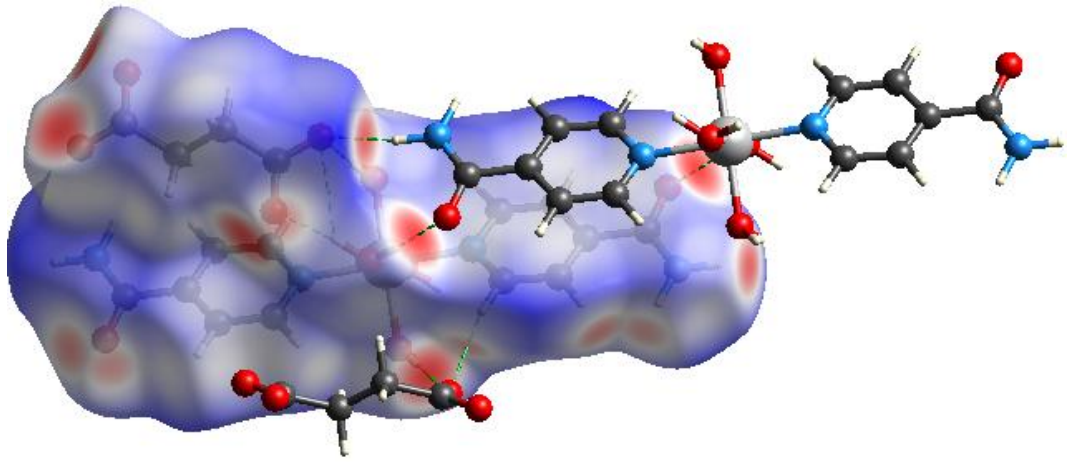
Hirshfeld yüzeyinde (d_{norm}) koyu kırmızı noktalar açık kırmızı noktalara göre daha kuvvetli hidrojen bağlarını göstermektedir. Şekil 3.7.6’da görülen kırmızı bölgeler O1, O2, O3, O4, O5, H1A, H1B,, H3A, H3B, H4A ve H4B atomları üzerine yerleşmiştir ve Çizelge 3.7.3’de verilen O3—H3B $\cdots$ O1, O4—H4A $\cdots$ O2, O4—H4B $\cdots$ O5ⁱⁱ, N1—H1A $\cdots$ O5ⁱⁱⁱ ve N1—H1B $\cdots$ O1^{iv} hidrojen bağlarını doğrulayacak şekildedir (Şekil 3.7.7).

Bu çizimde gösterilmiş olan keskin sivri uçlar O $\cdots$ H/H $\cdots$ O etkileşimlerine aittir. O $\cdots$ H/H $\cdots$ O etkileşimleri parmak izi çiziminin %43’ünü oluşturur ki bu yüzde çizime katkıda bulunan en büyük yüzdedir (Şekil 3.7.8a). H $\cdots$ H etkileşimleri % 39,8 (Şekil 3.7.8b), C $\cdots$ H/H $\cdots$ C etkileşimleri %8,4 (Şekil 3.7.8c), C $\cdots$ C etkileşimleri

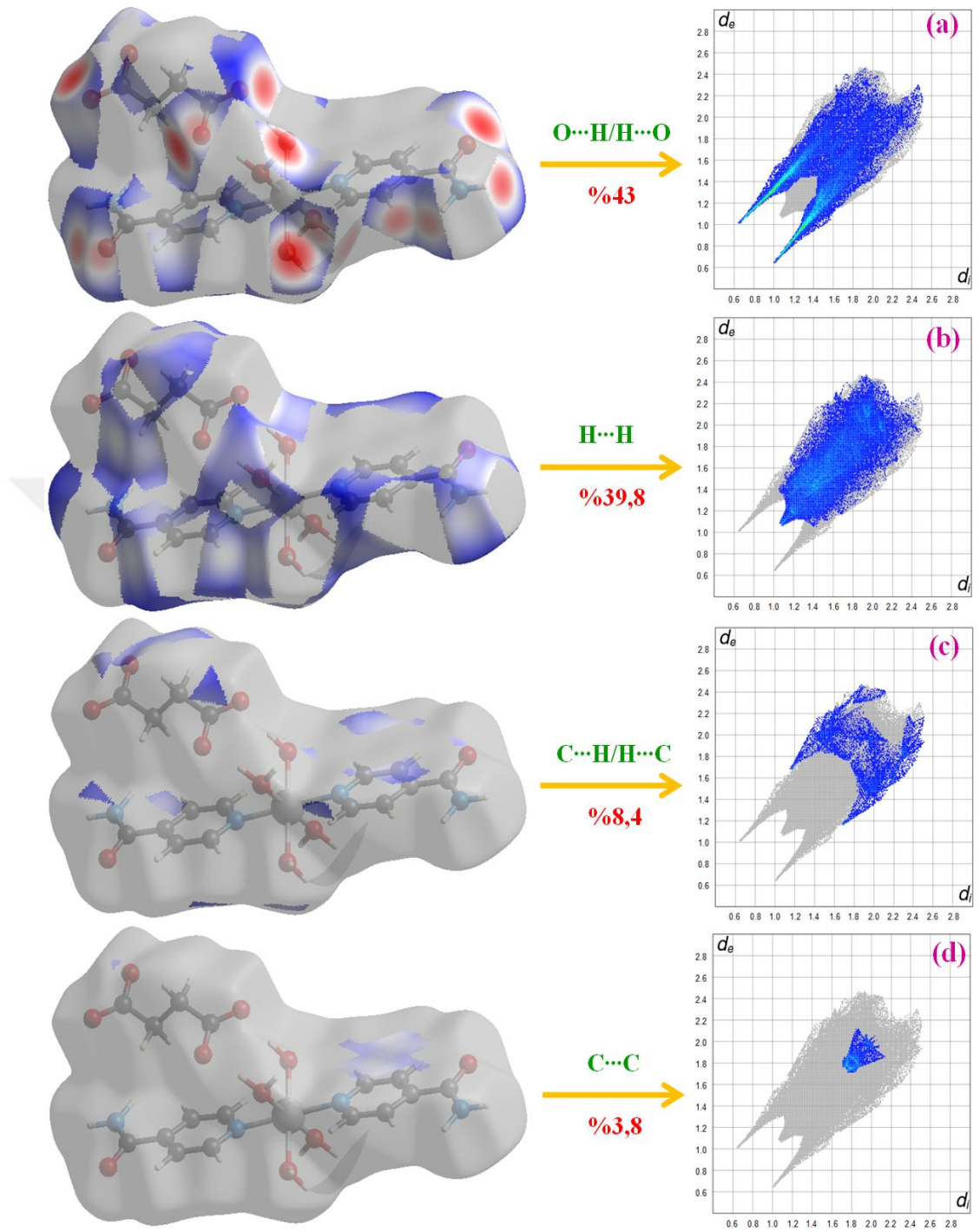
%3,8 (Şekil 3.7.8d) ile parmak izi çizimine katkıda bulunur. Bileşiğin tüm yüzey üzerinden parmak izi gösterimi Şekil 3.7.9'da verilmiştir.



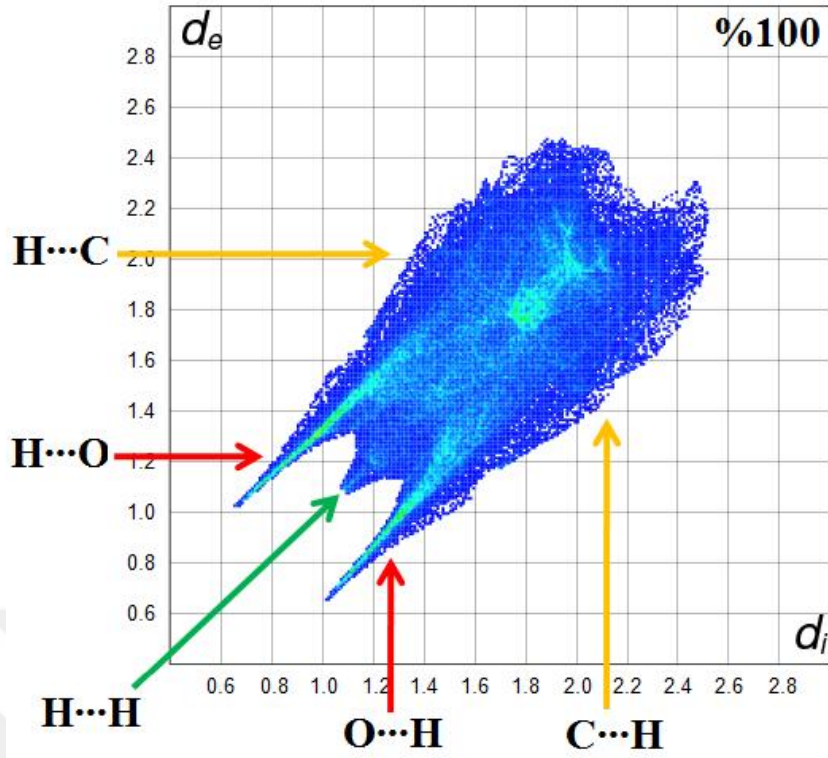
Şekil 3.7.6. $[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)$ kristalinin Hirshfeld yüzeyi (d_{norm}). Kırmızı noktalar verici-alıcı etkileşim bölgelerini göstermektedir



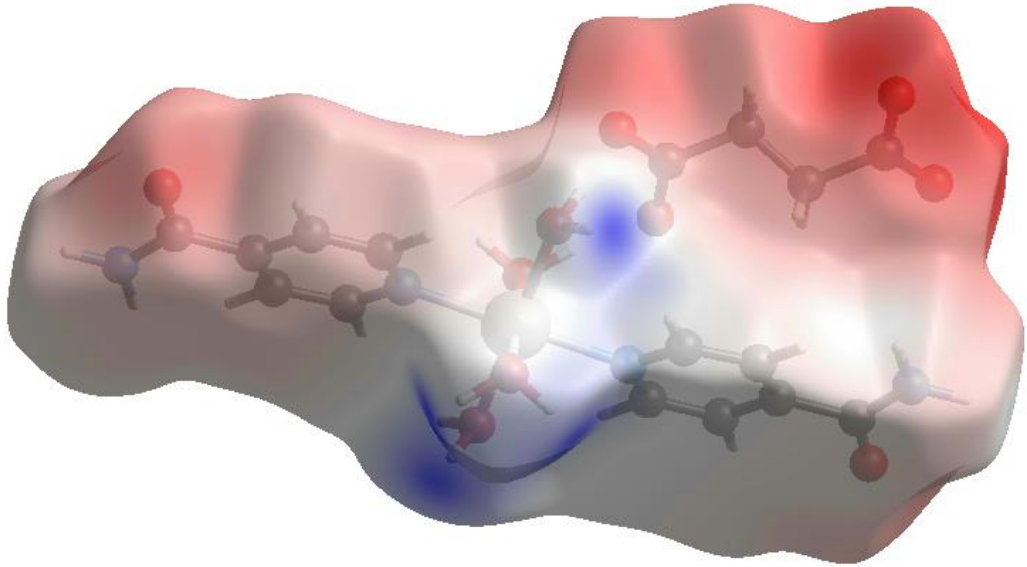
Şekil 3.7.7. $[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)$ kristalinin d_{norm} ile haritalandırılmış Hirshfeld yüzey alanı



Şekil 3.7.8. [Co(C₆H₆N₂O)₂(H₂O)₄](C₄H₄O₄) kristali için toplam Hirshfeld yüzeyine katkıda bulunan etkileşimler



Şekil 3.7.9. $[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)$ kristalinin parmak izi gösterimi



Şekil 3.7.10. $[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)$ kristali için moleküler elektrostatik potansiyel yüzeyi

Co(II) kompleksinin üç-boyutlu Hirshfeld yüzeyinin moleküler elektrostatik potansiyeli -0,366 ile 0,236 a.k.b. renk skalasında, teorik olarak Hartree-Fock seviyesinin STO-3G baz seti kullanılarak haritalandırılmıştır (Şekil 3.7.10). Şekil

3.7.10'da C—H...O, N—H...O ve O—H...O hidrojen bağlarının verici (donör) ve alıcı (akseptör) atomları sırasıyla mavi ve kırmızı renkle çevrelendiği görülmektedir. Burada, mavi renkli bölgeler, pozitif (hidrojen bağlı vericiler) moleküler elektrostatik potansiyeli ve kırmızı renkli bölgeler ise negatif (hidrojen bağlı alıcılar) elektrostatik potansiyeli göstermektedir.

3.8.1. [Co(C₆H₆N₂O)₂(H₂O)₄](C₄H₂O₄) kristalinin elde edilişi

Su ve metanol karışımında çözünen fümariik asit hidrat (3 g), NaOH (2,07 g) ile nötralize edildi. Elde edilen bu karışıma etanolde çözünmüş (6,19 g) CoCl₂·6H₂O çözeltisi ilave edildi. Karışım çözelti dibine tuz halinde çökene kadar ısıtıldı ve daha sonra süzülüp oda sıcaklığında kurumaya bırakıldı. Sentezlenen Co(Füm)·3H₂O formülüne sahip bileşik (0,20 g) su-metanol karışımında çözülerek içerisine 1:1 oranında metanolda çözünmüş izonikotinamit (1,75 mmol, 0,21 g) çözeltisi yavaş yavaş karıştırarak ilave edildi ve 80 °C sıcaklıkta 1 saat karıştırıldı. Elde edilen karışım oda sıcaklığında bekletildi. Yaklaşık beş hafta sonra turuncu renkte tek kristaller elde edildi.

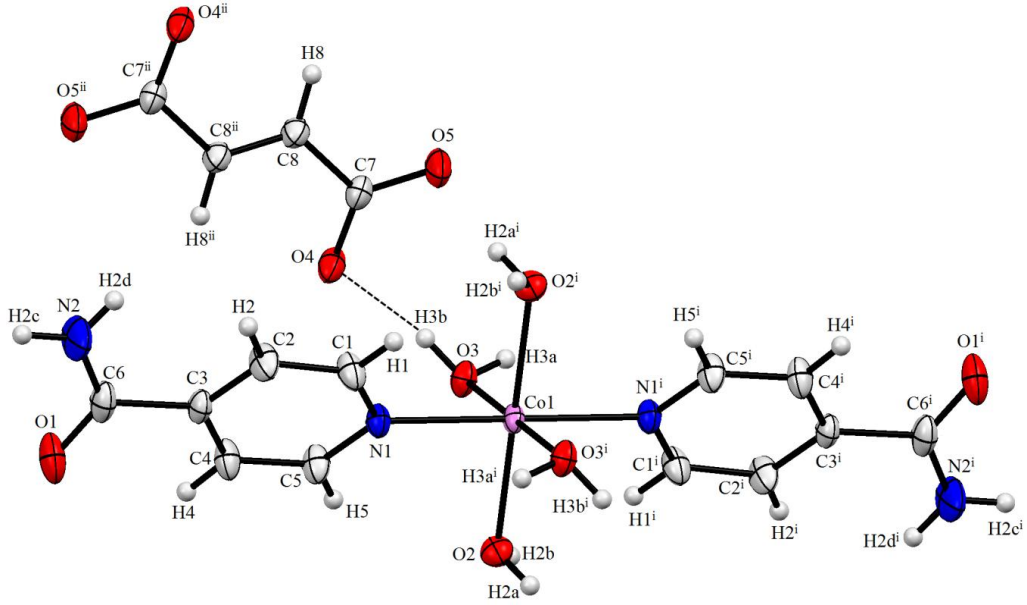
3.8.2. [Co(C₆H₆N₂O)₂(H₂O)₄](C₄H₂O₄) kristalinin X-ışını kırınımı bulguları

[Co(C₆H₆N₂O)₂(H₂O)₄](C₄H₂O₄) kristalinin moleküler yapısını gösteren ortep çizim Şekil 3.8.1'de verilmiştir. Kristal sistemi monoklinik yapıda olup uzay grubu *P*₂₁/*c*'dir ve birim hücrede molekül sayısı (*Z*) ikidir. Kristalin veri toplama ve arıtımı sürecindeki ayrıntılar Çizelge 3.8.1'de verilmiştir. Kristalin paket yapı gösterimi ve yapıdaki bazı hidrojen bağları sırasıyla Şekil 3.8.2 ve Şekil 3.8.3'de verilmiştir. [Co(C₆H₆N₂O)₂(H₂O)₄](C₄H₂O₄) kompleksi için tetraakuabis(izonikotinamit-*κN*)kobalt(II) fümariat isimlendirmesi uygun görülmüştür. Kompleks, Co(II) iyonuna dört su molekülünün oksijen atomu üzerinden ve iki izonikotinamit ligandının azot atomları üzerinden oktahedral geometriyi tamamlayacak şekilde koordine olmuştur. Süksinat anyonu komşu kompleks katyonuna O_{su}—H...O_{fümariat} hidrojen bağı üzerinden bağlanmıştır.

Kompleks için seçilmiş bazı geometrik parametreler Çizelge 3.8.2'de verilmektedir. Çizelge 3.8.2'de, Co1—O2, Co1—O3 ve Co1—N1 bağ uzunlukları sırasıyla 2,1171 (13), 2,0731 (13) ve 2,1694 (16) Å olarak verilmektedir. C7=O4,

C7=O5 ve C6=O1 bağ uzunlukları sırasıyla 1,258 (2), 1,254 (2) ve 1,236 (2) Å değerleriyle çift bağ karakteri göstermektedir. Aynı şekilde, C1—N1, C5—N1 ve C6—N2 bağ uzunlukları 1,332 (3), 1,337 (3) ve 1,320 (3) Å değerleriyle tek bağ karakteri göstermektedir.

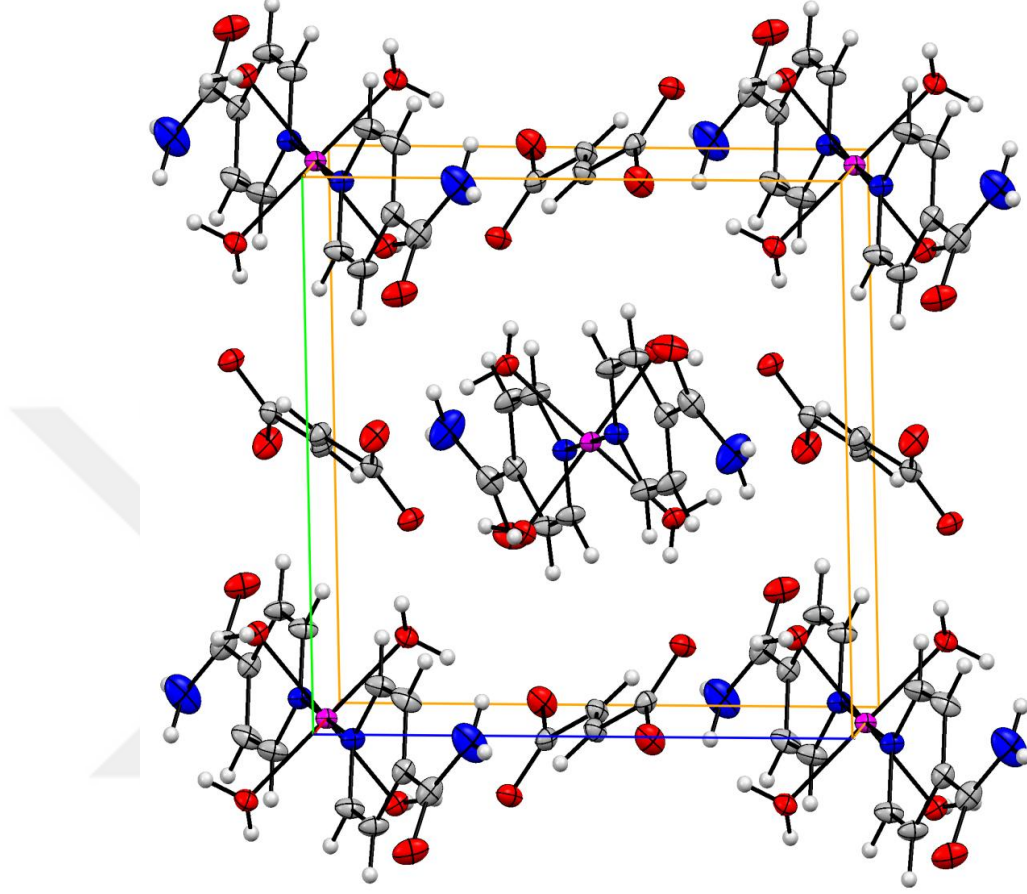
Kompleksin kristal paketlenmesi molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağları ile gerçekleşmektedir. Kristalde, kompleks katyonları, O—H···O, N—H···O ve C—H···O hidrojen bağları ile üç boyutlu süpamoleküler yapı oluşturarak birbirlerine bağlanırlar. Kristal yapıda, O3—H3B···O4ⁱⁱ molekül içi; O2—H2A···O5ⁱ, O2—H2B···O4ⁱⁱ, O3—H3A···O1ⁱⁱⁱ, N2—H2C···O5^{iv}, N2—H2D···O1^v, C1—H1···O4^{vi} ve C2—H2···O1^v moleküller arası hidrojen bağı vardır. Bu bağ ve elektrostatik Van der Waals çekim kuvveti ile kristal yapı bir arada durmaktadır. Bu hidrojen bağlarına ait D—H, H···A, D···A bağ uzunlukları ve D—H···A açısı Çizelge 3.8.3’de verilmiştir.



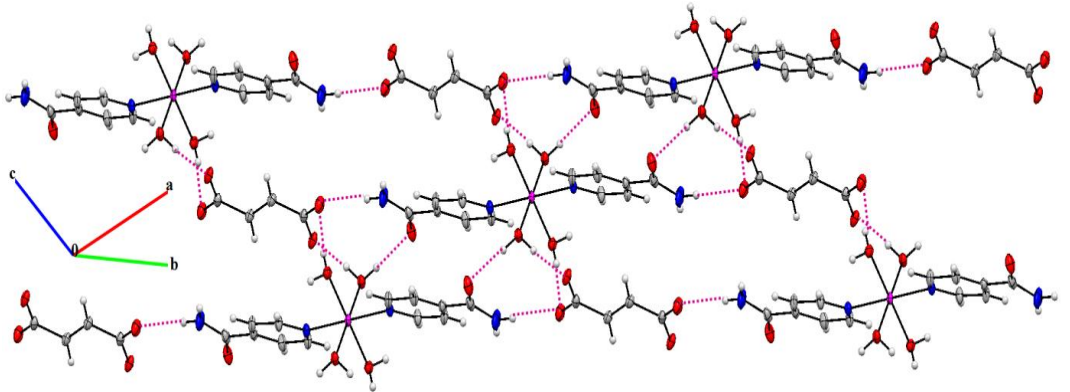
Şekil 3.8.1. $[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)$ kristalinin %30 olasılıklı ısısal elipsoitlerle çizilmiş ORTEP3 diyagramı [Simetri kodları: (i) $-x+1, -y+1, -z+1$; (ii) $-x+1, -y+1, -z+2$]

Şekil 3.8.3 ise moleküllerin N—H···O ve O—H···O moleküller arası hidrojen bağları üzerinden birbirlerine bağlanmasını göstermektedir. $[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)$ kristali için H atomunun bağlı olmadığı en kısa moleküller arası mesafe 2,7165 (19) Å’dur $[\text{O2} \cdots \text{O4} (x, -y+3/2, z-1/2)]$ simetri kodu

ile]. Aynı şekilde, H atomunun bağlı olduğu en kısa moleküller arası mesafe ise 1,88 Å'dur [H2B...O4 ($x, -y+3/2, z-1/2$) simetri kodu ile].



Şekil 3.8.2. $[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)$ kristalinin paket gösterimi



Şekil 3.8.3. $[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)$ kristalinin paketlenmesinde etkin olan hidrojen bağı etkileşimleri

Çizelge 3.8.1. $[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)$ kristali için X-ışını kırınımı yapı
arıtım verileri

CCDC numarası	1842712
Renk	Turuncu
Kimyasal formül	$[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)$
Formül ağırlığı (a. k. b.)	489,30
Sıcaklık (K)	296
Dalgaboyu (Å)	0,71073 Mo-K α
Kristal sistemi	Monoklinik
Uzay grubu	$P2_1/c$
a (Å); b (Å); c (Å)	9,6914 (10); 10,0106 (11); 11,3811 (12)
β (°)	113,416 (3)
Birim hücrenin hacmi (Å ³)	1013,22 (19)
Z	2
Hes. yoğunluk (mg.m ⁻³)	1,604
Soğurma katsayısı (mm ⁻¹)	0,91
Kristal boyutları (mm)	0,25 × 0,19 × 0,16
Difraktometre	STOE IPDS II
h, k, l aralığı	-11→11, -12→12, -14→13
θ veri toplama aralığı (°)	3,1 – 28,3
Toplam yansıma sayısı	19963
Bağımsız yansıma sayısı	1962
Gözlenen yansıma sayısı ($I > 2\sigma(I)$)	1830
Parametre sayısı	144
R_{int} ; ωR	0,032; 0,077
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$	0,032
GOOF=S	1,14
T_{min} ; T_{max}	0,394; 0,746
$(\sin \theta/\lambda)_{\text{max}}$ (Å ⁻¹)	0,617
$F(000)$	506
θ_{max} ; θ_{min} (°)	26,0; 3,1
$\Delta\rho_{\text{maks.}}$; $\Delta\rho_{\text{min.}}$ (e/Å ³)	0,35; -0,35

Çizelge 3.8.2. $[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)$ kristalinin moleküler geometrisine ait deneysel parametreler

Parametreler	Deneysel	Parametreler	Deneysel
Bağ uzunlukları (Å)		Bağ açıları (°)	
Co1—O2	2,1171 (13)	O2—Co1—O3	88,15 (6)
Co1—O3	2,0731 (13)	O2—Co1—N1	88,15 (6)
Co1—O2 ⁱ	2,1171 (13)	O3—Co1—N1	86,92 (6)
Co1—O3 ⁱ	2,0731 (13)	O3—Co1—O3 ⁱ	180,0
Co1—N1	2,1694 (16)	Co1—N1—C5	120,48 (13)
Co1—N1 ⁱ	2,1694 (16)	N1—C5—C4	123,21 (18)
C7—O4	1,258 (2)	C8—C7—O4	124,37 (18)
C7—O5	1,254 (2)	C8—C7—O5	116,71 (18)
C6—O1	1,236 (3)	N1—C1—C2	123,47 (19)
C5—N1	1,337 (2)	O1—C6—N2	123,2 (2)
C1—N1	1,332 (3)	C3—C6—O1	119,28 (19)
C6—N2	1,320 (3)	C3—C6—N2	117,5 (2)
C1—C2	1,379 (3)	C1—N1—C5	117,00 (16)
C2—C3	1,380 (3)	Torsiyon açıları (°)	
C3—C4	1,383 (3)	Co1—N1—C1—C2	171,10 (17)
C4—C5	1,380 (3)	Co1—N1—C4—C5	-172,01 (17)
C7—C8	1,498 (3)	O4—C7—C8—C8 ⁱⁱ	15,7 (4)
C8—C8 ⁱ	1,313 (4)	O5—C7—C8—C8 ⁱⁱ	-161,6 (3)
O2—H2A	0,8564	C6—C3—C4—C5	-179,6 (2)
O2—H2B	0,8564	C2—C3—C6—N2	15,6 (3)
O3—H3A	0,8556	C4—C3—C6—N2	-166,7 (2)
O3—H3B	0,8555	C4—C3—C6—O1	14,9 (3)

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

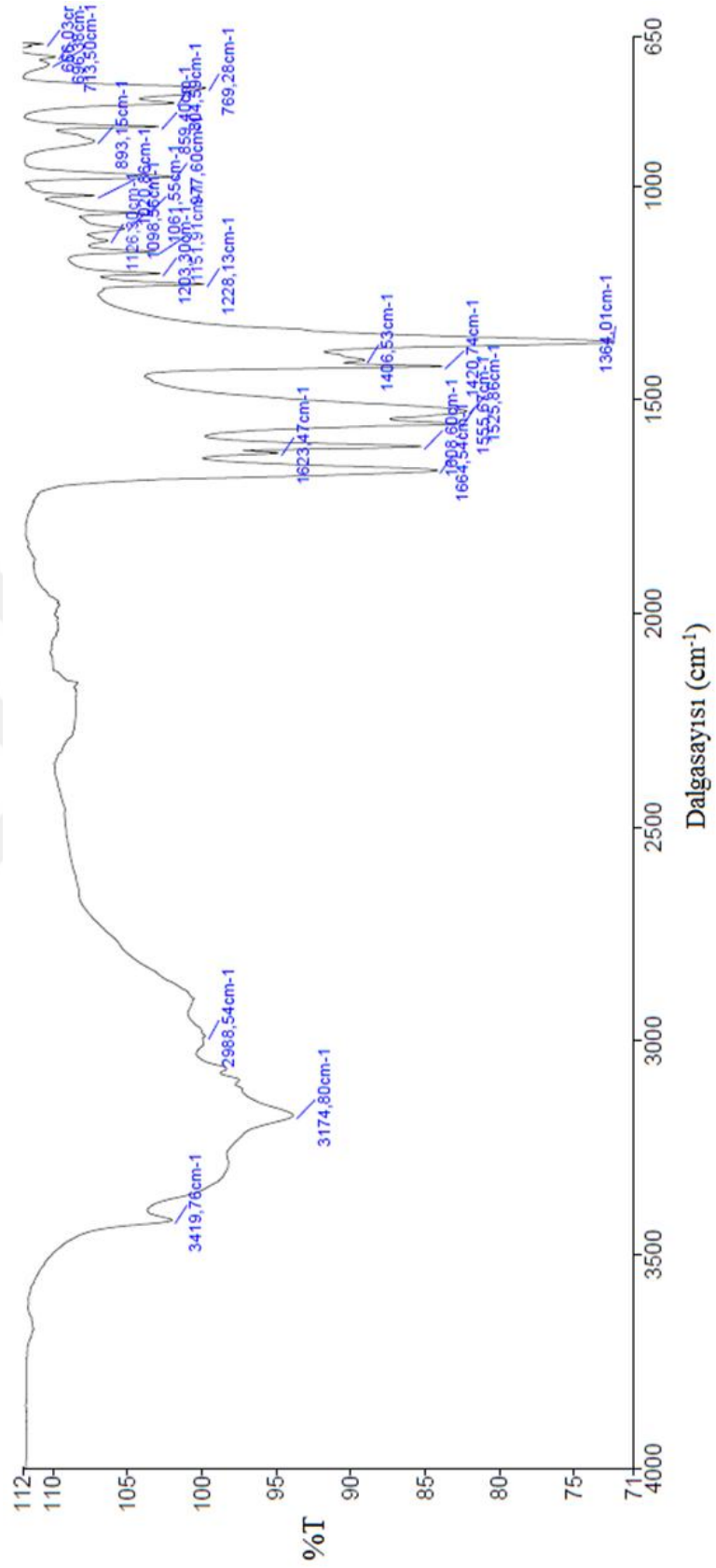
Çizelge 3.8.3. $[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)$ kristali için hidrojen bağı geometrileri (Å, °)

D—H···A	D—H	H···A	D···A	D—H···A
O3—H3B···O4	0,86	1,82	2,6652 (19)	172
O2—H2A···O5 ⁱ	0,86	1,96	2,814 (2)	171
O2—H2B···O4 ⁱⁱ	0,86	1,88	2,7165 (19)	165
O3—H3A···O1 ⁱⁱⁱ	0,86	1,95	2,792 (2)	168
N2—H2C···O5 ^{iv}	0,86	2,13	2,955 (2)	160
N2—H2D···O1 ^v	0,86	2,47	3,288 (3)	159
C1—H1···O4 ^{vi}	0,93	2,41	3,322 (2)	168
C2—H2···O1 ^v	0,93	2,30	3,225 (3)	173

D: donör ; A: Akseptör; [Simetri kodları: (i) $-x+1, -y+1, -z+1$; (ii) $x, -y+3/2, z-1/2$; (iii) $x+1, y, z$; (iv) $x-1, y, z$; (v) $-x, y-1/2, -z+3/2$; (vi) $-x+1, y-1/2, -z+3/2$]

3.8.3. $[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)$ kristalinin IR spektroskopisinin incelenmesi

Bu kısımda, $[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)$ kristaline ait kırmızı-altı (infrared, IR) spektrumu üzerinde deneysel olarak çalışılmıştır. $[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)$ kristaline ait deneysel IR spektrumu ve karakteristik IR titreşimleri sırasıyla Şekil 3.8.4 ve Çizelge 3.8.4’de verilmiştir. $[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)$ kristali için N—H gerilme titreşimi FT-IR spektrumunda 3420 cm^{-1} , 3342 cm^{-1} (asimetrik gerilme) ve 3175 cm^{-1} ’de gözlenmiştir (simetrik gerilme). $3100\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki pikler aromatik bileşik olan izonikotinamitteki C—H gerilme titreşimlerine ve $2800\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki pikler ise alifatik bir bileşik olan fümarattaki C—H gerilme titreşimlerine atanmıştır. Fümarata ait C=O gerilmeleri FT-IR spektrumunda 1664 ve 1609 cm^{-1} ’de gözlemlenmiştir. 1556 cm^{-1} ve 1526 cm^{-1} ’deki pikler aromatik benzen halkasına ait C=C gerilmesi olarak atanmıştır. C—H eğilme titreşimleri $1421, 1406, 1364$ ve 1228 cm^{-1} ’deki piklere atanmıştır.



Şekil 3.8.4. $[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)$ kristalinin deneysel FT-IR spektrum gösterimi

Çizelge 3.8.4. $[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)$ kristali için deneysel olarak elde edilmiş bazı karakteristik titreşim bandları

Deneysel (cm^{-1})	Titreşim türü ^a	Deneysel (cm^{-1})	Titreşim türü ^a
3420	$\nu_{\text{as}}(\text{N—H})$	1556	$\nu(\text{C}=\text{C})$
3342	$\nu_{\text{as}}(\text{N—H})$	1526	$\nu(\text{C}=\text{C})$
3175	$\nu_{\text{s}}(\text{N—H})$	1421	$\beta(\text{C—H}_2)$
3000-3100	$\nu(\text{C—H})$ aromatik	1406	$\beta(\text{C—H}_2)$
2800-3000	$\nu(\text{C—H})$ alifatik	1364	$\beta(\text{C—H}_2)$
1664	$\nu(\text{C}=\text{O})$	1228	$\beta(\text{C—H}_2)$
1609	$\nu(\text{C}=\text{O})$	769	$\beta(\text{C—H})$

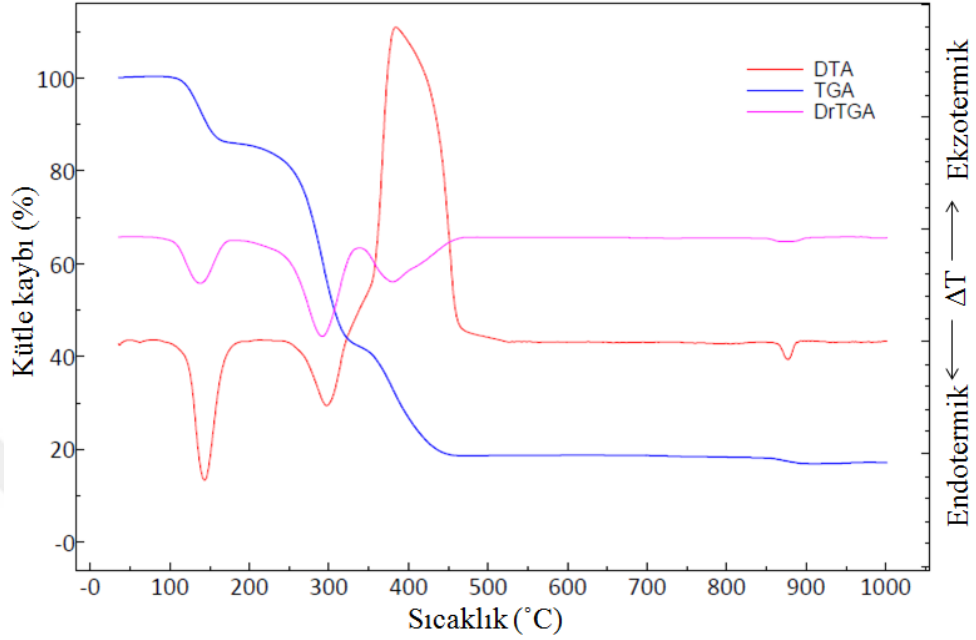
^a ν gerilme titreşimi; β eğilme titreşimi.

3.8.4. $[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)$ kristalinin termik analizi

Şekil 3.8.5’deki $[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)$ kompleksinin termik analiz eğrilerine göre, bu kompleks 91 °C’ye kadar kararlı kalmaktadır. 91 °C’den sonra bileşik 4 basamakta bozunmaktadır. Birinci basamak eğrisi üzerinden yapılan ağırlık kaybı ölçümleri, bu basamakta 91-182 °C arasında endotermik olarak %14,38’lik kayıp olduğunu göstermektedir. Birinci basamak için yapılan hesaplamalar, bu ağırlık kaybının yapıdaki su kaybının teorik değeriyle (%14,72) uyum içerisinde. İkinci basamak eğrisi üzerinden yapılan ağırlık kaybı ölçümleri, bu basamakta 182-337 °C arasında endotermik olarak %43,65’lik kayıp olduğunu göstermektedir. İkinci basamak için yapılan hesaplamalar, bu ağırlık kaybının yapıdaki izonikotinamit kaybının teorik değeriyle yaklaşık olarak (%43,66) uyum içerisinde. Üçüncü basamak eğrisi üzerinden yapılan ağırlık kaybı ölçümleri, bu basamakta 337-496 °C arasında ekzotermik olarak %23,62’lik kayıp olduğunu göstermektedir. Son olarak, dördüncü basamak eğrisi üzerinden yapılan ağırlık kaybı ölçümleri, bu basamakta 842-910 °C arasında endotermik olarak %1,25’lik kayıp olduğunu göstermektedir.

91-910 °C sıcaklıkları arasında kompleksin %82,90’ının bozunarak uzaklaştığı görülmektedir. Yani, yapıda kalan ürünün %17,10 olduğu tespit edilmiştir. Isıtma

işlemi hava atmosferinde gerçekleştirildiği için kalan ürünün kobalt oksit olduğu düşünülmektedir.

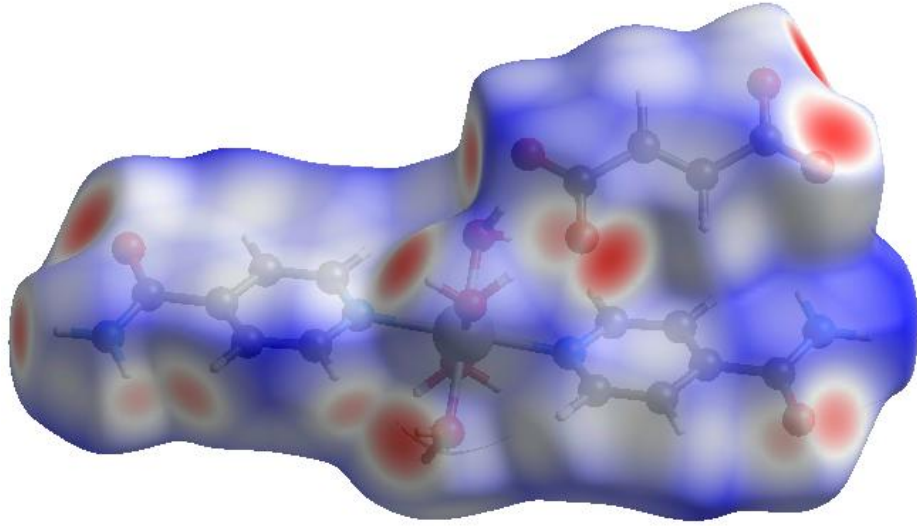


Şekil 3.8.5. $[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)$ kristaline ait termik analiz eğrileri

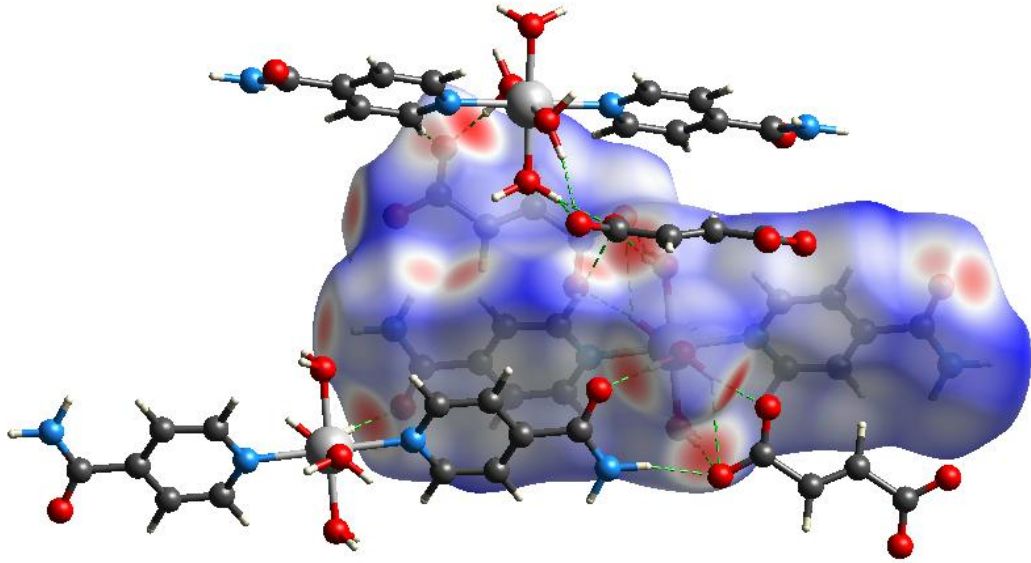
3.8.5. $[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)$ kristalinin Hirshfeld yüzey alanının incelenmesi

Bileşiğin Hirshfeld yüzey analizi *CrystalExplorer3.1* programı vasıtasıyla gerçekleştirilmiştir ve bileşik için d_{norm} Hirshfeld yüzeyi (Şekil 3.8.6) oluşturulmuştur. Bu yüzeyler 3 boyutlu olarak d_{norm} -0,713 (kırmızı) ile 1,278 a.k.b. (mavi) renk skalasında elde edilmiştir.

Hirshfeld yüzeyinde (d_{norm}) koyu kırmızı noktalar açık kırmızı noktalara göre daha kuvvetli hidrojen bağlarını göstermektedir. Şekil 3.8.6’da görülen kırmızı bölgeler O1, O4, O5, H2A, H2B, H2C, H2D, H3A ve H3B atomları üzerine yerleşmiştir ve Çizelge 3.8.3’de verilen O3—H3B $\cdots$ O4, O2—H2A $\cdots$ O5ⁱ, O2—H2B $\cdots$ O4ⁱⁱ, O3—H3A $\cdots$ O1ⁱⁱⁱ, N2—H2C $\cdots$ O5^{iv} ve N2—H2D $\cdots$ O1^v hidrojen bağlarını doğrulayacak şekildedir (Şekil 3.8.7).

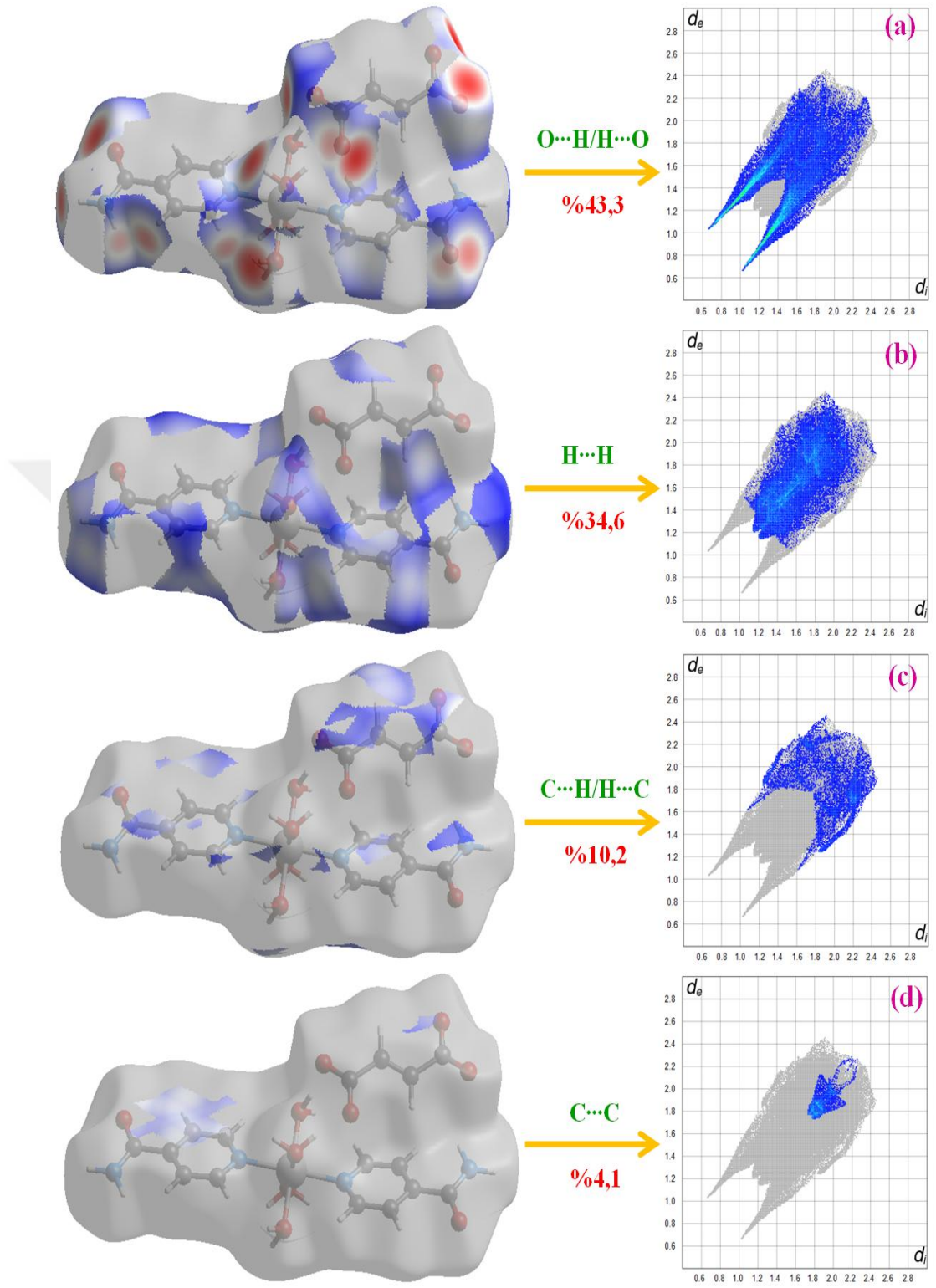


Şekil 3.8.6. $[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)$ kristalinin Hirshfeld yüzeyi (d_{norm}). Kırmızı noktalar verici-alıcı etkileşim bölgelerini göstermektedir

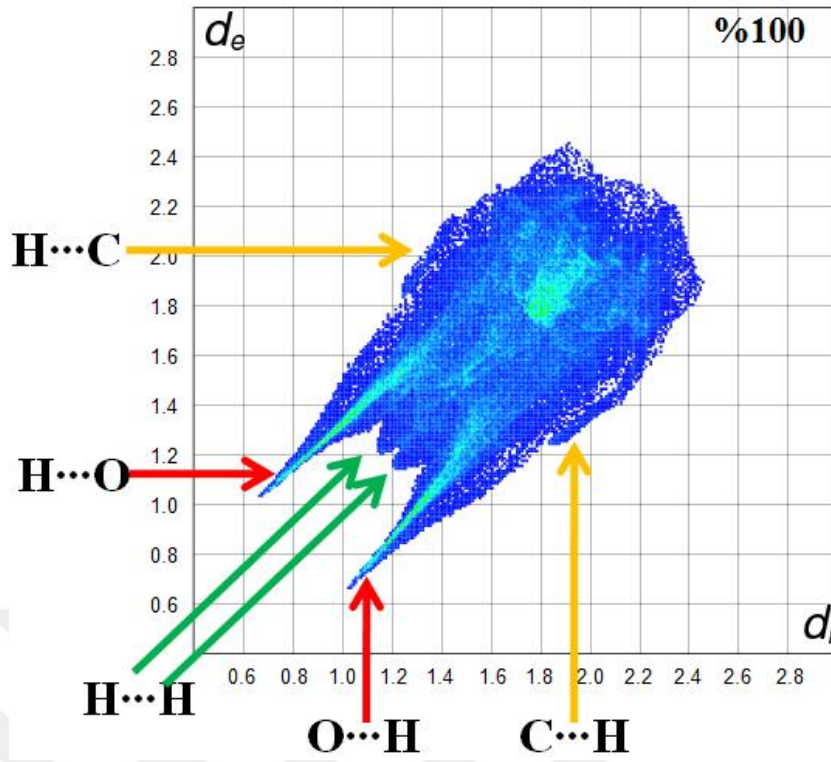


Şekil 3.8.7. $[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)$ kristalinin d_{norm} ile haritalandırılmış Hirshfeld yüzey alanı

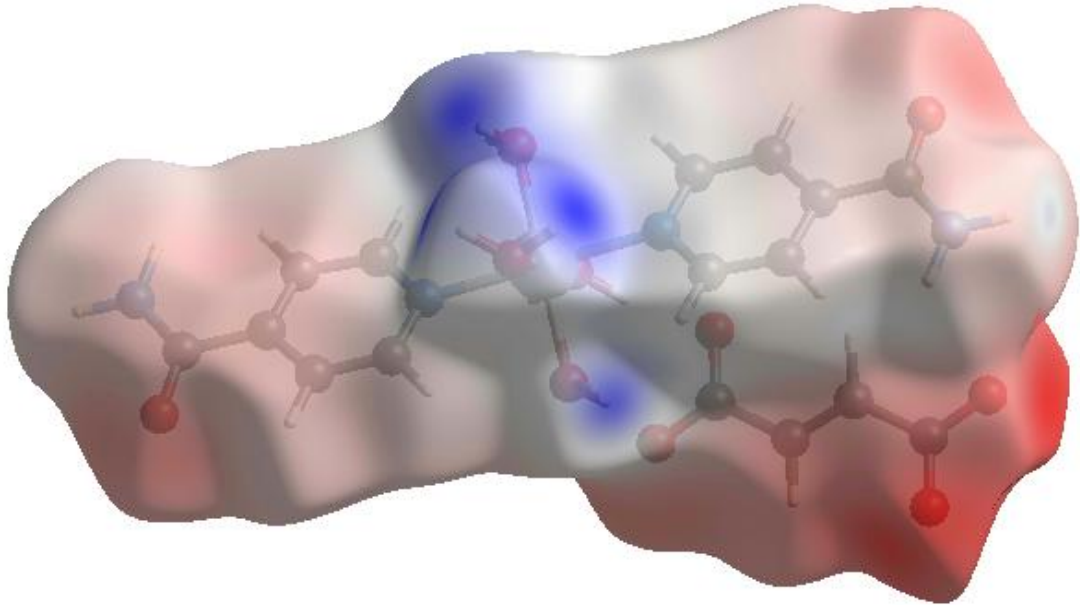
Bu çizimde gösterilmiş olan keskin sivri uçlar $\text{O}\cdots\text{H}/\text{H}\cdots\text{O}$ etkileşimlerine aittir. $\text{O}\cdots\text{H}/\text{H}\cdots\text{O}$ etkileşimleri parmak izi çiziminin %43,3'ünü oluşturur ki bu yüzde çizime katkıda bulunan en büyük yüzdedir (Şekil 3.8.8a). $\text{H}\cdots\text{H}$ etkileşimleri %34,6 (Şekil 3.8.8b), $\text{C}\cdots\text{H}/\text{H}\cdots\text{C}$ etkileşimleri %10,2 (Şekil 3.8.8c), $\text{C}\cdots\text{C}$ etkileşimleri %4,1 (Şekil 3.8.8d) ile parmak izi çizimine katkıda bulunur. Bileşiğin tüm yüzey üzerinden parmak izi gösterimi Şekil 3.8.9'da verilmiştir.



Şekil 3.8.8. [Co(C₆H₆N₂O)₂(H₂O)₄](C₄H₂O₄) kristali için toplam Hirshfeld yüzeyine katkıda bulunan etkileşimler



Şekil 3.8.9. $[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)$ kristalinin parmak izi gösterimi



Şekil 3.8.10. $[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)$ kristali için moleküler elektrostatik potansiyel yüzeyi

Co(II) kompleksinin üç-boyutlu Hirshfeld yüzeyinin moleküler elektrostatik potansiyeli -0,352 ile 0,230 a.k.b. renk skalasında, teorik olarak Hartree-Fock

seviyesinin STO-3G baz seti kullanılarak haritalandırılmıştır (Şekil 3.8.10). Şekil 3.8.10'da $C-H\cdots O$, $N-H\cdots O$ ve $O-H\cdots O$ hidrojen bağlarının verici (donör) ve alıcı (akseptör) atomları sırasıyla mavi ve kırmızı renkle çevrelendiği görülmektedir. Burada, mavi renkli bölgeler, pozitif (hidrojen bağlı vericiler) moleküler elektrostatik potansiyeli ve kırmızı renkli bölgeler ise negatif (hidrojen bağlı alıcılar) elektrostatik potansiyeli göstermektedir.



4. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında sekiz adet karışık ligandlı süksinat ve fümarat kompleksleri Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fizik Bölümü Kristal Laboratuvarında tarafımızdan sentezlenmiştir. Elde edilen tek kristallerin XRD verileri, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, X-ışını Laboratuvarındaki STOE IPDS II kırınım metresi ile toplanmıştır. Ayrıca, kristallerin yapıları spektroskopik yöntemlerden FT-IR spektroskopisi ile aydınlatılmıştır. Deneysel çalışmaları desteklemek ve elde edilen verilerin teorik sonuçlarla ne kadar uyumlu olduğunu görmek amacıyla hesaplamalı yöntemler kullanılmıştır. Tezde incelenen ilk dört kompleks için teorik hesaplamalar başarılı bir şekilde sonuçlanmıştır. Bu dört kompleks için YFK metodu kullanılarak teorik hesaplamaları yapılmıştır. Sentezlenen tüm kompleksler için, moleküller arası etkileşim hakkında ilave bir bilgi almamızı sağlayan Hirshfeld yüzeyi ve 2 boyutlu gösterimi (parmak izi çizimi) *CrystalExplorer3.1* programı kullanılarak oluşturulmuştur. Ayrıca bu komplekslerin sıcaklığa bağlı kütle kaybını belirlemek için termik analiz eğrileri elde edilmiştir.

İncelenen tüm 8 kompleks için Hirshfeld yüzey analizi başarı ile yapıldı ve elektrostatik potansiyel yüzeyi sadece dördüncü olarak incelenen $[\text{Ni}(\text{sük})(\text{tetrakis}) \cdot 4(\text{H}_2\text{O})]$ kompleks için oluşturulamamıştır. Hirshfeld yüzey analizi ile elde edilen moleküller arası etkileşim bölgelerinin, kristalin paketlenmesinde katkıda bulunan hidrojen bağlarındaki verici (donör) ve alıcı (akseptör) atomları ile uyumlu olduğu görülmüştür. Benzer şekilde, moleküler elektrostatik potansiyel yüzeylerindeki mavi renkli bölgelerin (hidrojen bağlı vericiler) ve kırmızı renkli bölgelerin (hidrojen bağlı alıcılar) hidrojen bağlarının verici (donör) ve alıcı (akseptör) atomları ile uyumlu olduğu görülmüştür.

İncelenen ilk dört kompleks için, elde edilen moleküler elektrostatik potansiyel yüzeyleri incelendiğinde genel olarak, karboksil O atomları negatif potansiyeli simgeleyen kırmızı renk ile çevrelenmişken, H_2O ligandlarına ait H atomları pozitif potansiyeli simgeleyen mavi renkle çevrelenmiştir. Bu sayede, MEP yüzeyleri kullanılarak hidrojen bağı etkileşmelerinin oluşumu kolaylıkla açıklanabilmektedir.

İlk dört kompleks için yapılabilen teorik hesaplama ile elde edilen Mulliken popülasyon analizine göre, genellikle en yüksek pozitif yük merkez metal iyonları üzerinde bulunurken, en büyük negatif yükler karboksil O atomları ve azot atomları üzerinde bulunmuştur. Mulliken, yük analizlerine göre, H atomlarının tamamı pozitif yüklere sahipken, C atomlarının bazıları pozitif bazıları da negatif yüke sahiptirler.

İncelenen ilk dört kompleks, HOMO ve LUMO enerjileri arasındaki farka göre $[\text{Ni}(\text{sük})(\text{tetrakis})\cdot 4(\text{H}_2\text{O})]$ (3,43 eV) > $[\text{Co}(\text{füm})(\text{nia})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (2,67 eV) > $\{[\text{Co}(\text{sük})_2(\text{nia})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (1,02 eV) > $[\text{Ni}(\text{füm})(\text{nia})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (0,66 eV) şeklinde sıralanmaktadır. Buradan, kimyasal reaktivliği en yüksek olan kristalin $[\text{Ni}(\text{füm})(\text{nia})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (0,66 eV) olduğu söylenebilir. HOMO ve LUMO enerjileri arasındaki fark ile η doğru orantılıdır. Yani, HOMO ve LUMO enerjileri arasındaki fark ne kadar büyük olursa kompleksin kimyasal sertliği de orantılı olarak artacaktır. Sentezlenen ilk dört kompleksler arasında, kimyasal olarak en kararlı kompleks $[\text{Ni}(\text{sük})(\text{tetrakis})\cdot 4(\text{H}_2\text{O})]$, en kararsız kompleks ise $[\text{Ni}(\text{füm})(\text{nia})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ olarak bulunmuştur. Buradan, HOMO'dan LUMO'ya bir elektron geçişi oluşturmak için gereken enerji $[\text{Ni}(\text{füm})(\text{nia})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ kompleksi için en düşüken, $[\text{Ni}(\text{sük})(\text{tetrakis})\cdot 4(\text{H}_2\text{O})]$ kompleksi için en yüksektir.

Sentezlenen komplekslerin 4000-650 cm^{-1} aralığında FT-IR spektrumları kaydedilmiştir. Daha sonra, ilk dört kompleks için minimum enerjili yapılar esas alınarak DFT/B3LYP yöntemiyle ve 6-311G(d,p), LanL2DZ baz setleriyle titreşim frekansları hesaplanmıştır. Elde edilen deneysel ve teorik titreşim frekansları karşılaştırıldığında aralarında iyi bir uyum olduğu görülmektedir. Tablo 4.1'de komplekslerin deneysel IR spektrumları karşılaştırmalı olarak verilmiştir. $\nu_s(\text{NH})$ simetrik gerilme titreşimleri 3172-3360 cm^{-1} aralığında gözlemlenmiştir. $\nu_{as}(\text{NH})$ asimetrik gerilme titreşimleri ise daha yüksek titreşim band aralığı olan 3305-3502 cm^{-1} aralığında gözlemlenmiştir. Genel olarak, bu tezde incelenen kompleksler için; $\nu(\text{NH})$ ve $\nu(\text{OH})$ titreşim band aralıkları üst üste çakıştığından deneysel olarak $\nu(\text{OH})$ titreşim piklerinin atanması zor olmuştur. $\nu(\text{CO})$ titreşim band aralığı ise 1599-1689 olduğu söylenebilir.

Komplekslerin termik özellikleri TG, DTG ve DTA teknikleri ile incelendi. İncelenen tüm komplekslerin yapısında su bulunduğundan, birinci basamak eğrisi üzerinden yapılan ağırlık ölçümleri endotermik olarak su kaybına denk gelmektedir. Ayrıca ikinci $[\text{Co}(\text{füm})(\text{nia})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$, dördüncü $[\text{Ni}(\text{sük})(\text{tetrakis})\cdot 4(\text{H}_2\text{O})]$ ve sekizinci olarak incelenen $[\text{Co}(\text{füm})(\text{inia})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ kompleksleri 4 basamakta

bozunurken diğer 5 kompleks yapı 3 basamakta bozunmaktadır (Çizelge 4.2). Isıtma işlemi hava atmosferinde gerçekleştirildiği için bozunma sonunda kalan son ürünün metal oksit olduğu düşünülmektedir.

Bu tez çalışması boyunca yoğun uğraşlar sonucu farklı nötral ligandlar kullanılmasına rağmen ancak dört adet süksinat-metal ve dört adet de fümaraat-metal kompleksi elde edilebilmiştir. Farklı kristallendirme teknikleri kullanılarak, karışık ligandlı süksinat ve fümaraat komplekslerinin sayısı arttırılabilir. Bu kompleksler, farklı spektroskopik yöntemlerle de incelenebilir. Ayrıca paramanyetik olan Co(II) komplekslerinin manyetik özellikleri araştırılabileceği gibi iletkenlik özellikleri de incelenebilir. Süksinik ve fümarik asitin vücut metabolizmasında çok farklı süreçlerde rol aldığı, besinlerde katkı maddesi olarak kullanıldığı ve biyolojik olarak aktif bir ligand olduğu bilinmektedir. Dolayısıyla, sentezlenen süksinat ve fümaraat komplekslerinin antimikrobiyal ve DNA bağlanma özellikleri incelenebilir.

Çizelge 4.1. Komplekslerin bazı karakteristik titreşim frekansları

Kompleks	Deneysel titreşimler (cm ⁻¹)			
	$\nu_{as}(NH)$	$\nu_s(NH)$	$\nu(CO)$	$\nu(CC)$
$\{[Co(sük)_2(nia)_2(H_2O)_2] \cdot H_2O\}_n$	3367	3230	1599	1330
$[Co(füm)(nia)_2(H_2O)_2]_n$	3502	3360	1687 1638	1393 1369
$[Ni(füm)(nia)_2(H_2O)_2]_n$	-	3330 3182	1689 1634	1393 1369
$[Ni(sük)(tetrakis) \cdot 4(H_2O)]$	-	-	1537	1407
$\{[Ni_2(sük)(inia)_2(H_2O)_4] \cdot 2(H_2O)\}_n$	3305	3174	1678 1628 1610	1542
$[Ni(füm)(inia)_2(H_2O)_4]$	3413 3338	3173	1667 1608	1556 1525
$[Co(sük)(inia)_2(H_2O)_4]$	3410 3336	3172	1667 1608	1555 1517
$[Co(füm)(inia)_2(H_2O)_4]$	3420 3342	3175	1664 1609	1556 1526

Çizelge 4.2. Komplekslerin bozunmalarına ait termik analiz verileri

Kompleks	Bozunma basamağı	Bozunma aralığı (°C)	Ağırlık kaybı (%)	
			Deneyssel	Teorik
{[Co(sük) ₂ (nia) ₂ (H ₂ O) ₂]·H ₂ O} _n	1	84-203	14,82	14,10
	2	203-337	28,32	29,58
	3	337-566	41,00	41,46
[Co(füm)(nia) ₂ (H ₂ O) ₂] _n	1	148-258	17,15	17,12
	2	258-347	41,87	41,62
	3	347-915	24,09	-
	4	347-915	1,55	-
[Ni(füm)(nia) ₂ (H ₂ O) ₂] _n	1	143-251	13,82	13,93
	2	251-402	51,52	50,97
	3	402-524	18,72	-
[Ni(sük)(tetrakis)·4(H ₂ O)]	1	89-166	14,07	14,91
	2	169-324	17,97	18,22
	3	324-430	36,71	36,44
	4	430-644	14,17	-
{[Ni ₂ (sük)(inia) ₂ (H ₂ O) ₄]·2(H ₂ O)} _n	1	83-157	14,48	14,51
	2	157-332	27,44	27,65
	3	332-534	42,12	41,68
[Ni(füm)(inia) ₂ (H ₂ O) ₄]	1	110-206	15,87	14,72
	2	206-301	10,03	11,66
	3	301-520	58,45	58,44
[Co(sük)(inia) ₂ (H ₂ O) ₄]	1	94-185	14,77	14,66
	2	185-333	33,45	-
	3	333-558	35,19	-
[Co(füm)(inia) ₂ (H ₂ O) ₄]	1	91-182	14,38	14,72
	2	182-337	43,65	43,66
	3	337-496	23,62	-
	4	842-910	1,25	-

KAYNAKLAR

- Aihara, J. 1999. Reduced HOMO-LUMO gap as an index of kinetic stability for polycyclic aromatic hydrocarbons. *The Journal of Physical Chemistry A*, 103(37), 7487-7495. doi: 10.1021/jp990092i.
- Akat, E. 2012. *Katıhal Fiziği Temelleri*, İstanbul: Papatya Yayıncılık.
- Alagar,, M., Krishnakumar, R. V., Subha Nandhini, M. and Natarajan, S. 2003. DL-Valinefumarcic acid (2/1). *Acta Crystallographica*. E59, o857-o859. doi: 10.1107/S1600536803010560.
- Andersson, M. P. and Uvdal, P. 2005. New scale factors for harmonic vibrational frequencies using the B3LYP density functional method with the triple- ζ basis set 6-311+G(d,p). *The Journal of Physical Chemistry A*, 109, 2937-2941. doi: 10.1021/jp045733a.
- Aşçı, Y.S. and İnci İ. 2010. Extraction Equilibria of Succinic Acid from Aqueous Solutions by Amberlite LA-2 in Various Diluents. *J. Chem. Eng. Data*, 55, 847-851. doi: 10.1021/jc9004917.
- Aydemir, E., Kansiz, S., Dege, N., Genc, H. and Gaidai, S. V. 2018a. Crystal structure and Hirshfeld surface analysis of (E)-1-[(4,7-dimethylquinolin-2-yl)methylidene]-semicarbazide dihydrate. *Acta Crystallographica*. E74, 1674-1677. doi: 10.1107/S2056989018014925.
- Aydemir, E., Kansiz, S., Gumus, M. K., Gorobets, N. Y. and Dege, N. 2018b. Crystal structure and Hirshfeld surface analysis of 7-ethoxy-5-methyl-2-(pyridin-3-yl)-11,12-dihydro-5,11-methano[1,2,4]triazolo[1,5-c][1,3,5]benzoxadiazocine. *Acta Crystallographica*. E74, 367-370. doi: 10.1107/S2056989018002621.
- Becke, A. D. 1993. Density-functional thermochemistry. III. The role of exchange. *The Journal of Chemical Physics*, 98, 5648-5652. doi: 10.1063/1.464913.
- Bondi, A. 1964. Van der Waals Volumes ve Radii. *The Journal of Physical Chemistry*, 68(3), 441-451. doi: 10.1021/j100785a001.
- Bora, S. J. and Das, B. K. 2011. Synthesis, structure and properties of a fumarate bridged Ni(II) coordination polymer. *Journal of Molecular Structure*, 999, 83–88. doi:10.1016/j.molstruc.2011.05.039.
- Boulhaoua, M., Kansiz, S., El Hafi, M., Lahmidi, S., Dege, N., Benchidmi, M. and Mague, J. T. 2019. Crystal structure and Hirshfeld surface analysis of 5-[(5-nitro-1H-indazol-1-yl)methyl]-3-phenyl-4,5-dihydroisoxazole. *Acta Crystallographica*. E75, 71-74. doi: 10.1107/S2056989018017590.
- Chkirate, K., Kansiz, S., Karrouchi, K., Mague, J. T., Dege, N. and Essassi, E. M. 2019. Crystal structure and Hirshfeld surface analysis of a new benzodiazepine derivative: 4-dichloromethyl- 2,3-dihydro-1H-1,5-benzodiazepin-2-one. *Acta Crystallographica*. E75, 33-37. doi: 10.1107/S205698901801681X.
- Daniels, T. 1973. *Thermal Analysis*. Kogan Page Ltd., London, 272 s.
- Demir, S., Yılmaz, V. T., Sarıboğa, B., Büyükgüngör, O. and Mrozinski, J. 2010. Metal(II) Nicotinamide Complexes Containing Succinato, Succinate and

- Succinic Acid: Synthesis, Crystal Structures, Magnetic, Thermal, Antimicrobial and Fluorescent Properties, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 20(2), 220-228. doi: 10.1007/s10904-010-9340-2.
- Dennington II, R., Keith, T. and Millam, J. 2007. *Gauss View Version 4.1.2*, Shawnee Mission, Kansas: Semichem Inc.
- Desiraju, G. R. and Thomas, S. 2001. *The Weak Hydrogen Bond: In Structural Chemistry and Biology*, Oxford, UK.: International Union of Crystallography.
- Devereux, M., McCann, M., Leon, V., McKee, V. and Ball, J. R. 2002. Synthesis and catalytic activity of manganese(II) complexes of heterocyclic carboxylic acids: X-ray crystal structures of $[\text{Mn}(\text{pyr})_2]_n$, $[\text{Mn}(\text{dipic})(\text{bipy})_2] \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ and $[\text{Mn}(\text{chedam})(\text{bipy})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (pyr:2-pyrazinecarboxylic acid; dipic:pyridine-2,6-dicarboxylic acid; chedam:chelidamic acid (4-hydroxypyridine-2,6-dicarboxylic acid); bipy:2,2'-bipyridine). *Polyhedron*, 21, 1063-1071. doi: 10.1016/S0277-5387(02)00842-2.
- Dikici, M. 1993. *Katıhal Fiziğine Giriş*, Samsun: Ondokuz Mayıs Üniversitesi.
- Dollish, F. R., Fateley, W. G. and Bentley, F. F. 1997. *Characteristic Raman Frequencies of Organic Compounds*. John Wiley & Sons, New York.
- Durmaz, H. 2011. Süksinik Asitin Membranlarla Ekstraksiyonu, Yüksek Lisans tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, 98 s.
- Enchev, V., Chorbadjiev, S. and Jordanov, B. 2002. Comparative Study of the Structure of Rhodanine, Isohodanine, Thiazolidine-2, 4-Dione, and Thiorhodanine. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, 38(9), 1110-1120. doi: 10.1023/A:1021217617954.
- Erdik, E. 1993. *Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler*, 4. Baskı, Gazi kitapevi, Ankara.
- Farrugia, L. J. 1999. WinGX suite for small-molecule single-crystal crystallography. *Journal of Applied Crystallography*, 32, 837-838. doi: 10.1107/S0021889899006020.
- Fessenden R. J. and Fessenden, J. S. 1990. *Organik Kimya*, Güneş Kitabevi Ltd. Ankara.
- Fessenden, R. J., Fessenden, J. S. and Logue, M. W. 2001. *Organik Kimya*. (Çeviri Editörü: Tahsin Uyar) Güneş Kitabevi, 1170 s, Ankara.
- Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., Montgomery, J. A., Vreven, T., Kudin, K. N., Burant, J. C., Millam, J. M., Iyengar, S. S., Tomasi, J., Barone, V., Mennucci, B., Cossi, M., Scalmani, G., Rega, N., Petersson, G. A., Nakatsuji, H., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Klene, M., Li, X., Knox, J. E., Hratchian, H. P., Cross, J. B., Bakken, V., Adamo, C., Jaramillo, J., Gomperts, R., Stratmann, R. E., Yazyev, O., Austin, A. J., Cammi, R., Pomelli, C., Ochterski, J. W., Ayala, P. Y., Morokuma, K., Voth, G. A., Salvador, P., Dannenberg, J. J., Zakrzewski, V. G., Dapprich, S., Daniels, A. D., Strain, M. C., Farkas, O., Malick, D. K., Rabuck, A. D., Raghavachari, K., Foresman, J. B., Ortiz, J. V., Cui, Q., Baboul, A. G., Clifford, S., Cioslowski, J., Stefanov, B. B., Liu, G., Liashenko,

- A., Piskorz, P., Komaromi, I., Martin, R. L., Fox, D. J., Keith, T., Al-Laham, M. A., Peng, C. Y., Nanayakkara, A., Challacombe, M., Gill, P. M. W., Johnson, B., Chen, W., Wong, M. W., Gonzalez, C. and Pople, J. A. 2004. *Gaussian 03, Revision E.01*, Wallingford CT: Gaussian, Inc.
- Grabowski, S. J. and Leszczynski, J. 2006. *Unrevealing the Nature of Hydrogen Bonds: π -electron delocalization shapes H-bond features*, chapter in: *Hydrogen Bonding-New Insights*, Academic Publishers.
- Griffiths, D. J. 1999. *Introduction to Electrodynamics*, 3rd ed., Prentice Hall.
- Gumus, M. K., Kansiz, S., Dege, N. and Kalibabchuk, V. A. 2018. Hirshfeld surface analysis and crystal structure of 7-methoxy-5-methyl-2-phenyl-11,12-dihydro-5,11-methano-1,2,4-triazolo[1,5-c][1,3,5]benzoxadiazocine. *Acta Crystallographica*. E74, 1211-1214. doi: 10.1107/S2056989018010848.
- Gümüş, M. K., Kansiz, S., Aydemir, E., Gorobets, N. Y. and Dege, N. 2018. Structural features of 7-methoxy-5-methyl-2-(pyridin-3-yl)-11,12-dihydro-5,11-methano[1,2,4]triazolo[1,5-c][1,3,5]benzoxadiazocine: Experimental and theoretical (HF and DFT) studies, surface properties (MEP, Hirshfeld). *Journal of Molecular Structure*, 1168, 280-290. doi: 10.1016/j.molstruc.2018.05.032.
- Han, K. H. and Jung, Y. K. 2005. Basis set effects on relative energies and HOMO-LUMO energy gaps of fullerene C₃₆. *Theoretical Chemistry Accounts*, 113(4), 233-237. doi: 10.1007/s00214-005-0630-7.
- Hirshfeld, F. L. 1977. Bonded-Atom Fragments for Describing Molecular Charge Densities. *Theoretica Chimica Acta*, 44(2), 129-138. doi: 10.1007/BF00549096.
- İçbudak, H. 1996. Bazı Trietanolamin-Metal Komplekslerinin Sentezi, Spektroskopik ve Termik Özellikleri, Doktora tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun, 121 s.
- Jeffrey, G. A. 1997. *An Introduction to Hydrogen Bonding*, New York: Oxford University Press.
- Jensen, F. 1999. *Introduction to Computational Chemistry*. John Wiley & Sons, Chichester.
- Kansiz, S., Macit, M., Dege, N. and Pavlenko, V. A. 2018a. Crystal structure and Hirshfeld surface analysis of (E)-2,4-di-tert-butyl-6-[(3-chloro-4-methylphenylimino)methyl]phenol. *Acta Crystallographica*. E74, 1887-1890. doi: 10.1107/S2056989018016377.
- Kansiz, S., Macit, M., Dege, N. and Tsapyuk, G. G. 2018b. Crystal structure and Hirshfeld surface analysis of (E)-N-[(2-ethoxynaphthalen-1-yl)methylidene]-5,6,7,8-tetrahydronaphthalen-1-amine. *Acta Crystallographica*. E74, 1513-1516. doi: 10.1107/S2056989018013117.
- Keatch, C. J. and Dollimore, D. 1975. *An Introduction to Thermogravimetry*. 2nd Ed., Heyden-Son Ltd., London, 194 s.
- Kittel, C. 2004. *Introduction to Solid State Physics*. 8th Edition, John Wiley & Sons, Inc., 704 s, New York, USA.

- Lee, C., Yang, W. and Parr, R. G. 1988. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical Review B*, 37 (2), 785-789. doi: 10.1103/PhysRevB.37.785.
- Luque, F. J., Lopez J. M. and Orozco, M. 2000. Perspective on “Electrostatic interactions of a solute with a continuum. A direct utilization of ab initio molecular potentials for the prevision of solvent effects”. *Theoretical Chemistry Accounts*, 103(3-4), 343-345. doi: 10.1007/s002149900013.
- Lynd, L. R., Wyman, C. E. and Gerngross, T. U. 1999. Biocommodity engineering. *Biotechnol. Progress*, 15, 777–793. doi: 10.1021/bp990109e.
- Ma, C., Chen, C., Liu, Q., Liao, D. and Li, L. 2003. The first structurally characterized trinuclear dipicolinato manganese complex and its conversion into a mononuclear species by ligand substitution. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2003(6), 1227-1231. doi: 10.1002/ejic.200390159.
- McKinnon, J. J., Jayatilaka, D. and Spackman, M. A. 2007. Towards quantitative analysis of intermolecular interactions with Hirshfeld surfaces. *Chemical Communications*, 3814-3816. doi: 10.1039/B704980C.
- McKinnon, J. J., Mitchell, A. S. and Spackman, M. A. 1998. Hirshfeld surfaces: a new tool for visualising and exploring molecular crystals. *A European Journal*, 4(11), 2136-2141. doi: 10.1002/(SICI)1521-3765(19981102)4:11<2136::AID-CHEM2136>3.0.CO;2-G.
- McKinnon, J. J., Spackman, M. A. and Mitchell, A. S. 2004. Novel tools for visualizing and exploring intermolecular interactions in molecular crystals. *Acta Crystallographica*, B60(6), 627-668. doi: 10.1107/S0108768104020300.
- Meral, S., Kansiz, S., Dege, N., Agar, A. A. and Tsapyuk, G. G. 2019. Crystal structure and Hirshfeld surface analysis of N,N'-[ethane-1,2-diylbis(oxy)]bis(4-methylbenzenesulfonamide). *Acta Crystallographica*. E75, 81-85. doi: 10.1107/S2056989018017437.
- Naskar, K., Dey, A., Dutta, B., Ahmed, F., Sen, C., Mir, M. H., Roy, P. P. and Sinha, C. 2017. Intercatenated Coordination Polymers (ICPs) of Carboxylato Bridged Zn(II)-Isoniazid and Their Electrical Conductivity. *Crystal Growth Design*, 17, 3267–3276. doi: 10.1021/acs.cgd.7b00251.
- Özdoğan, T., Kara, M., Gümüş, S. ve Orbay, M, 2005, *Modern Fizik*, Ankara: Pegem Akademi Yayıncılık.
- Parkin, A., Barr, G., Dong, W., Gilmore, C. J., Jayatilaka, D., Mckinnon, J. J., Spackman, M. A. and Wilson, C. C. 2007. Comparing entire crystal structures: structural genetic fingerprinting. *Crystal Engineering Communication*, 9, 648-652. doi: 10.1039/B704177B.
- Politzer, P. and Truhlar, D. G. 1981. *Chemical Applications of Atomic and Molecular Electrostatic Potentials*, Plenum, New York.
- Pope, M. I. and Judd, M. D. 1980. *Differential Thermal Analysis*, Vol. I, London, 490 s.
- Poroilo, N. P., Aliev, Z. G., Dzhardimalieva, G. I., Ivleya, I. N., Uflyand, I. E., Pomogailo, A. D. and Ovanesyan, N. S. 1997. Synthesis and reactivity of metal-containing monomers. 47. Synthesis and structure of salts of unsaturated

- dicarboxylic acids. *Russ. Chem. Bull.*, 46, 362-370. doi: 10.1007/BF02494382.
- Qiblawi, S. H. and Laduca, R. L. 2012. *catena*-Poly[[aquabis[*N*-(pyridin-3-yl)-isonicotinamide- κ N¹]copper(II)]-lfumarato- κ^2 O¹:O⁴]. *Acta Crystallographica*. E68, m1514. doi:10.1107/S1600536812047101.
- Ranjbar, M, Aghabozorg, H. and Moghimi, A. 2002. A seven-coordinate pyridine-2,6-di-carboxyl-ate-bridged cadmium(II) complex, at 110 K. *Acta Crystallographica*. E58, m304-m306. doi: 10.1107/S1600536802009066.
- Rohl, A. L., Moret, M., Kaminsky, W., Claborn, K., Mckinnon, J. J. and Kahr, B. 2008. Hirshfeld surfaces identify inadequacies in computations of intermolecular interactions in crystals: pentamorphic 1, 8-dihydroxyanthraquinone. *Crystal Growth Design*, 8(12), 4517-4525. doi: 10.1021/cg8005212.
- Ryu, H. W. and Wee, Y. J. 2001. Characterization of bioconversion of fumarate to succinate by alginate immobilized enterococcus faecalis RKY1. *Twenty-Second Symposium on Biotechnology for Fuels and Chemicals. ABAB Symposium. Humana Press, Totowa, NJ*, 525-535. doi: 10.1007/978-1-4612-0217-2_45.
- Scrocco, E. and Tomasi, J. 1979. Electronic molecular structure, reactivity and intermolecular forces: An euristic interpretation by means of electrostatic molecular potentials. *Advances in Quantum Chemistry*, 11, 115-193. doi: 10.1016/S0065-3276(08)60236-1.
- Sen, P., Kansiz, S., Dege, N., Iskenderov, T. S. and Yildiz, S. Z. 2018a. Crystal structure and Hirshfeld surface analysis of 4-[4-(1H-benzo[d]imidazol-2-yl)phenoxy]phthalonitrile monohydrate. *Acta Crystallographica*. E74, 994-997. doi: 10.1107/S2056989018008745.
- Sen, P., Kansiz, S., Dege, N., Yildiz, S. Z. and Tsapyuk, G. G. 2018b. Crystal structure and Hirshfeld surface analysis and of 2-ammoniumylmethyl-1H-benzimidazol-3-ium chloride monohydrate. *Acta Crystallographica*. E74, 1517-1520. doi: 10.1107/S205698901801335X.
- Sen, P., Kansiz, S., Golenya, I. A. and Dege, N., 2018c. Crystal structure and Hirshfeld surface analysis of *N,N'*-bis(3-tert-butyl-2-hydroxy-5-methylbenzylidene) ethane-1,2-diamine. *Acta Crystallographica*. E74, 1147-1150. doi: 10.1107/S2056989018009726.
- Sheldrick, G. M. 2017. SHELXL17/1, *Program for the Refinement of the Crystal Structures*, Univ. of Göttingen, Germany.
- Sheldrick, G. M. 2008. A short history of SHELX. *Acta Cryst.* A64, 112-122. doi: 10.1107/S0108767307043930.
- Socrates, G. 1980. *Infrared Characteristic Group Frequencies*. Wiley Intersciences Publication, New York.
- Spackman, M. A. and Byrom, P. G. 1997. A novel definition of a molecule in a crystal. *Chemical Physics Letters*, 267(3-4), 215-220. doi: 10.1016/S0009-2614(97)00100-0.
- Spackman, M. A. and Jayatilaka, D. 2009. Hirshfeld surface analysis. *Crystal Engineering Communication*, 11(1), 19-32. doi: 10.1039/B818330A.

- Spackman, M. A. and McKinnon, J. J. 2002. Fingerprinting intermolecular interactions in molecular crystals. *Crystal Engineering Communication*, 4, 378-392. doi: 10.1039/B203191B.
- Spackman, M. A., McKinnon, J. J. and Jayatilaka, D. 2008. Electrostatic potentials mapped on Hirshfeld surfaces provide direct insight into intermolecular interactions in crystals. *Crystal Engineering Communication*, 10(4), 377-388. doi: 10.1039/B715227B.
- Stoe and Cie, 2002. X-Area (Version 1.18) and X-RED32 (Version 1.04). Stoe&Cie, Darmstadt, Germany.
- Şahin, Y. ve Kurucu, Y. 2005. *Atom Fiziği*, Birinci Basım, Pegem A Yayıncılık, Ankara.
- Şen, F. 2015. Siklobütan içeren bazı bileşiklerin kristal, moleküler ve spektroskopik özelliklerinin deneysel ve teorik yöntemlerle incelenmesi. Doktora tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun, 231 s.
- Şen, F. 2018. 4-(3-metil-3-fenilsiklobütil)-2-(2-(piridin-4-ylmetilen)hidrazinil) tiyazol'un Sentezi, Karakterizasyonu, Kristalografik Yapısı ve Hirshfeld Yüzeyinin İncelenmesi, İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitü Dergisi, 8(1), 157-168. doi: 10.21597/jist.407864.
- Şen, F., Kansız, S. and Uçar, İ. 2017. A one-dimensional copper(II) coordination polymer incorporating succinate and N,N-diethylethylenediamine ligands: crystallographic analysis, vibrational and surface features, and DFT analysis. *Acta Crystallographica*. C73, 517-524. doi: 10.1107/S2053229617008452.
- Tamer, Ö., Avcı, D. and Atalay, Y. 2016. Synthesis, X-Ray crystal structure, photophysical characterization and nonlinear optical properties of the unique manganese complex with picolinate and 1,10 phenantroline: toward the designing of new high NLO response crystal. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 99, 124-133. doi: 10.1016/j.jpcs.2016.08.013.
- Topcu, Y. 1998. Bazı Geçiş Metal-DMF, DMSO Komplekslerinin Sentezi, Spektroskopik ve Termik Özellikleri, Yüksek Lisans tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun, 55 s.
- Turner, M. J., McKinnon, J. J., Wolff, S. K., Grimwood, D. J., Spackman, P. R., Jayatilaka, D. and Spackman, M. A. 2017. *CrystalExplorer17*, University of Western Australia.
- Uebler, J. W., Wilson, J. A. and LaDuca, R. L. 2013. Donor disposition and aliphatic conformation effects on structure in luminescent zinc dicarboxylate coordination polymers with isomeric dipyridylamide coligands. *Crystal Engineering Communication*, 15, 1586-1596. doi: 10.1039/C2CE26929E.
- Wang, X., Gong, C. S. and Tsao, G. T. 1998. Bioconversion of fumaric acid to succinic acid by recombinant E. coli. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 70(1), 919-928. doi: 10.1007/BF02920202.
- Winstrom, L. O. 1983. in *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, vol. 21, Grayson, M. and Eckroth, D., eds., Wiley, New York, pp. 848-864.
- Varsanyi, G. 1969. *Vibrational Spectra of Benzene Derivatives*. Academic Press, New York.

- Xie, H.-Z., Zheng, Y.-Q. and Wu, Q.-S. 2003. Crystal structure of tetraaquafumaratonickel(II), $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)$. *Z. Kristallogr.*, 218, 111-112. doi: 10.1524/ncrs.2003.218.jg.111.
- Yazıcılar, T. K. 1997. Bazı 4-(Dimetilamino)Benzaldehit-Metal Kompleklerinin Sentezi, Spektroskopik ve Termik Özellikleri, Doktora tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun, 84 s.
- Zeikus, J., Jain, M. K. and Elankovan, P. 1999. Biotechnology of succinic acid production and markets for derived industrial products. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 51(5), 545–552. doi: 10.1007/s002530051431.
- Zheng, Y.-Q. and Lin, J.-L. 2000. Crystal structure of catena-tetraaquisuccinato-O,O'-nickel(II). *Z. Kristallogr.* 215, 157-158. doi: 10.1515/ncrs-2000-0179.



ÖZGEÇMİŞ

Adı-Soyadı : Sevgi Kansız
Doğum Yeri : Samsun
Doğum Tarihi : 1985
Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim durumu

Lise : Giresun Hamdi Bozbağ Anadolu Lisesi (1999-2003)
Lisans : Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi,
Fizik Bölümü (2004-2008)
Yüksek Lisans : Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü,
Fizik Anabilim Dalı (2009-2012)

Çalıştığı Kurumlar

Araştırma Görevlisi : Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü,
Fizik Bölümü (2010-2018)

Tezden Türetilen Yayınlar:

- 1. Kansız, S.** and Dege, N. 2018. Synthesis, crystallographic structure, DFT calculations and Hirshfeld surface analysis of a fumarate bridged Co(II) coordination polymer. *Journal of Molecular Structure*, 1173, 42-51. doi: 10.1016/j.molstruc.2018.06.071.
- 2. Kansız, S.,** Almarhoon, Z. M. and Dege, N. 2018. Synthesis, crystal structure and Hirshfeld surface analysis of tetraaquabis(isonicotinamide- κN^1)-cobalt(II) fumarate. *Acta Cryst.* E74, 217-220. doi: 10.1107/S205698901800107X.
- 3. Kansız, S.,** Malinkin, S. and Dege, N. (2018). Synthesis, crystal structure and Hirshfeld surface analysis of tetraaquabis(isonicotinamide- κN^1)-cobalt(II) succinate. *Acta Cryst.* E74, 1026-1029. doi: 10.1107/S2056989018008861.
- 4. Kansız, S.,** Dege, N. and Kalibabchuk, V.A. 2018. Synthesis, crystal structure and Hirshfeld surface analysis of catena-poly{[diaquabis(nicotinamide- κN^1)nickel(II)- μ -fumarato- $\kappa^2 O^1:O^4$]. *Acta Cryst.* E74, 1263-1266. doi: 10.1107/S2056989018011489.
- 5. Kansız, S.,** Golenya, I.A. and Dege, N. 2018. Crystal structure and Hirshfeld surface analysis of tetraaquabis(isonicotinamide- κN^1)nickel(II) fumarate. *Acta Cryst.* E74, 1536-1539. doi: 10.1107/S2056989018013580.

6. Kansiz, S., Dege, N., Topcu, Y., Atalay, Y. and Gaidai, S. V. 2018. Crystal structure and Hirshfeld surface analysis of (succinato- κ O)[N,N,N',N'-tetrakis(2-hydroxyethyl)ethylenediamine- κ^5 O,N,N',O',O']nickel(II) tetrahydrate. *Acta Cryst.* E74, 1700-1704. doi: 10.1107/S2056989018015359.

Diğer Yayınlar:

7. Şen, F., Kansiz, S. and Uçar, İ. 2017. A one-dimensional copper(II) coordination polymer incorporating succinate and N,N-diethylethylenediamine ligands: crystallographic analysis, vibrational and surface features, and DFT analysis. *Acta Cryst.* C73, 517-524. doi: 10.1107/S2053229617008452.

8. Aydemir, E., Kansiz, S., Gumus, M. K., Gorobets, N. Y. and Dege, N. 2018. Crystal structure and Hirshfeld surface analysis of 7-ethoxy-5-methyl-2-(pyridin-3-yl)-11,12-dihydro-5,11-methano[1,2,4]triazolo[1,5-c][1,3,5]benzoxadiazocine. *Acta Cryst.* E74, 367-370. doi: 10.1107/S2056989018002621.

9. Kansiz, S., Çakmak, Ş., Dege, N., Meral, G. and Kütük, H. 2018. Crystal structure of 3-acetoxy-2-methyl-N-(4-nitrophenyl)benzamide. *X-Ray Structure Analysis Online.* 34, 17-18. doi: 10.1107/S2056989018002621.

10. Gümüş, M. K., Kansiz, S., Aydemir, E., Gorobets, N. Y. and Dege, N. 2018. Structural features of 7-methoxy-5-methyl-2-(pyridin-3-yl)-11,12-dihydro-5,11-methano[1,2,4]triazolo[1,5-c][1,3,5]benzoxadiazocine: Experimental and theoretical (HF and DFT) studies, surface properties (MEP, Hirshfeld). *Journal of Molecular Structure*, 1168, 280-290. doi: 10.1016/j.molstruc.2018.05.032.

11. Sen, P., Kansiz, S., Dege, N., Iskenderov, T. S. and Yildiz, S. Z. 2018. Crystal structure and Hirshfeld surface analysis of 4-[4-(1H-benzo[d]imidazol-2-yl)phenoxy]phthalonitrile monohydrate. *Acta Cryst.* E74, 994-997. doi: 10.1107/S2056989018008745.

12. Sen, P., Kansiz, S., Golenya, I. A. and Dege, N. 2018. Crystal structure and Hirshfeld surface analysis of N,N'-bis(3-tert-butyl-2-hydroxy-5-methylbenzylidene)ethane-1,2-diamine. *Acta Cryst.* E74, 1147-1150. doi: 10.1107/S2056989018009726.

13. Gumus, M. K., Kansiz, S., Dege, N. and Kalibabchuk, V. A. 2018. Hirshfeld surface analysis and crystal structure of 7-methoxy-5-methyl-2-phenyl-11,12-dihydro-5,11-methano-1,2,4-triazolo[1,5-c][1,3,5]benzoxadiazocine. *Acta Cryst.* E74, 1211-1214. doi: 10.1107/S2056989018010848.

14. Kansiz, S., Tınmaz, F., İlhan, İ. Ö., Sarıpınar, E. and Dege, N. 2018. Synthesis and Single Crystal X-Ray Structure of 3,5-Diphenyl-1-(phenylacetyl)-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1. *Crystallography Reports*, 63, 937-941. doi: 10.1134/S1063774518060160.

15. Kansiz, S., Macit, M., Dege, N. and Tsapyuk, G. G. 2018. Crystal structure and Hirshfeld surface analysis of (E)-N-[(2-ethoxynaphthalen-1-yl)methylidene]-5,6,7,8-tetrahydronaphthalen-1-amine. *Acta Cryst.* E74, 1513-1516. doi: 10.1107/S2056989018013117.

16. Sen, P., Kansiz, S., Dege, N., Yildiz, S. Z. and Tsapyuk, G. G. 2018. Crystal structure and Hirshfeld surface analysis and of 2-ammoniumylmethyl-1H-benzimidazol-3-ium chloride monohydrate. *Acta Cryst.* E74, 1517-1520. doi: 10.1107/S205698901801335X.

17. Aydemir, E., **Kansiz, S.**, Dege, N., Genc, H. and Gaidai, S. V. 2018. Crystal structure and Hirshfeld surface analysis of (E)-1-[(4,7-dimethylquinolin-2-yl)methylidene]-semicarbazide dihydrate. *Acta Cryst.* E74, 1674-1677. doi: 10.1107/S2056989018014925.
18. **Kansiz, S.**, Macit, M., Dege, N. and Pavlenko, V. A. 2018. Crystal structure and Hirshfeld surface analysis of (E)-2,4-di-tert-butyl-6-[(3-chloro-4-methylphenylimino)methyl]phenol. *Acta Cryst.* E74, 1887-1890. doi: 10.1107/S2056989018016377.
19. Chkirate, K., **Kansiz, S.**, Karrouchi, K., Mague, J. T., Dege, N. and Essassi, E. M. 2019. Crystal structure and Hirshfeld surface analysis of a new benzodiazepine derivative: 4-dichloromethyl- 2,3-dihydro-1H-1,5-benzodiazepin-2-one. *Acta Cryst.* E75, 33-37. doi: 10.1107/S205698901801681X.
20. Boulhaoua, M., **Kansiz, S.**, El Hafi, M., Lahmidi, S., Dege, N., Benchidmi, M. and Mague, J. T. 2019. Crystal structure and Hirshfeld surface analysis of 5-[(5-nitro-1H-indazol-1-yl)methyl]-3-phenyl-4,5-dihydroisoxazole. *Acta Cryst.* E75, 71-74. doi: 10.1107/S2056989018017590.
21. Meral, S., **Kansiz, S.**, Dege, N., Agar, A. A. and Tsapyuk, G. G. 2019. Crystal structure and Hirshfeld surface analysis of N,N''-[ethane-1,2-diylbis(oxy)]bis(4-methylbenzenesulfonamide). *Acta Cryst.* E75, 81-85. doi: 10.1107/S2056989018017437.
22. Chkirate, K., **Kansiz, S.**, Karrouchi, K., Mague, J. T., Dege, N. and Essassi, E. M. 2019. Crystal structure and Hirshfeld surface analysis of N-{2-[(E)-(4-methylbenzylidene)amino]phenyl}2-(5-methyl-1-H-pyrazol-3-yl)acetamide hemihydrate. *Acta Cryst.* E75, 154-158. doi: 10.1107/S2056989018017747.