

MANGAN(II), NİKEL(II) VE BAKIR(II) İLE HOMOFTALAT
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Oğuzhan ORHAN

Yüksek Lisans Tezi

Kimya Anabilim Dalı

Haziran - 2014

MANGAN(II), NİKEL(II) VE BAKIR(II) İLE
HOMOFTALAT KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ
VE KARAKTERİZASYONU

Oğuzhan ORHAN

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

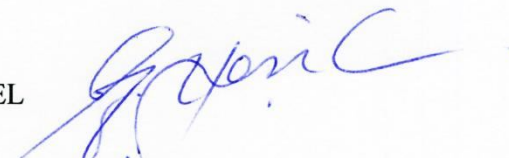
Danışman: Doç. Dr. Alper Tolga ÇOLAK


Haziran – 2014


KABUL VE ONAY SAYFASI

Oğuzhan ORHAN'ın YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı MANGAN(II), NİKEL(II) VE BAKIR(II) İLE HOMOFTALAT KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

11 / 06 /2014

Üye: Prof. Dr. Okan Zafer YEŞİLEL 

Üye: Doç. Dr. Filiz YILMAZ 

Üye: Doç. Dr. Alper Tolga ÇOLAK 

Fen Bilimleri Enstitüsünün Yönetim Kurulu'nun ... / ... / 2014 gün ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Hasan GÖÇMEZ

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

MANGAN(II), NİKEL(II) VE BAKIR(II) İLE HOMOFTALAT KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Oğuzhan Orhan

Kimya, Yüksek Lisans Tezi, 2014

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Alper Tolga ÇOLAK

ÖZET

Bu çalışmada, homoftalik asidin (H₂hmp) Mn(II), Ni(II) ve Cu(II) geçiş metalleri ile karışık ligantlı kompleksleri sentezlendi. İkincil ligant olarak, 2,2'-bipiridin (bipy), N,N'-dimetiletan-1,2-diamin (dmen), imidazol (im) ve 1,10-fenantrolin (phen) kullanıldı. Sentezlenen komplekslerin yapısı ve spektroskopik özellikleri elementel analiz, manyetik duyarlık ölçümleri, FT-IR, UV-Gör. ve termik analiz (TG-DTA-DTG) teknikleri ile karakterize edildi. Komplekslerin kapalı formüllerinin $[Mn(\mu\text{-hmp})(H_2O)_2(bipy)]_n$ **(1)**, $[Ni(hmp)(H_2O)(dmen)_2] \cdot H_2O$ **(2)**, $[Cu(\mu_3\text{-hmp})(im)_2]_n$ **(3)** ve $[CuCl(phen)_2](Hhmp) \cdot (H_2hmp)$ **(4)** şeklinde olduğu X-ışınları tek kristal yöntemi ile belirlendi. **1** kompleksinde mangan iyonu 5 eşleşmemiş elektrona sahiptir. **1** kompleksinde mangan(II) oktahedral zayıf alanda hem orbital hemde spin yasaklı olduğundan d-d geçişi gözlenmedi. **2** kompleksinin elektronik spektrumunda 642 nm ($\epsilon = 6 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) ve 363 nm'de ($\epsilon = 23 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) görülen bantlar d-d geçişleridir. **3** ve **4** Cu(II) komplekslerinin elektronik spektrumlarında sırasıyla 692 nm'de ($\epsilon = 16 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) 716 nm'de ($\epsilon = 16 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) d-d geçişi görülmüştür. **1** ve **2** komplekslerin oktahedral geometrileri, ikincil nötral ligantlarla ve akua ligantlarının metal atomlarına koordinasyonu ile tamamlanmıştır. Bozulmuş kare piramit yapısındaki **3** kompleksi ve üçgen çift piramit yapıdaki **4** komplekslerinin yapıları ikincil nötral ligantların metal atomlarına koordinasyonu ile tamamlanmaktadır. Ayrıca, **1** kompleksinin bir boyutlu, **3** kompleksinin ise iki boyutlu koordinasyon polimeri olduğu tespit edilmiştir. **4** kompleksinde bir Hhmp ligantının koordinasyon küresi dışında bir protonunu kaybetmiş monoanyon olarak, bir H₂hmp'nin de protonlanmamış halde olduğu gözlemlendi.

Anahtar Kelimeler: 1,10-fenantrolin, 1D, 2,2'-bipiridin, 2D, homoftalik asit, imidazol, koordinasyon bileşiği, koordinasyon polimeri ve N,N'-dimetiletan-1,2-diamin.

**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF HOMOPHTHALATE COMPLEXES
WITH MANGANESE(II), NICKEL(II) AND COPPER(II)**

Oğuzhan Orhan

Chemistry, M.S.Thesis, 2014

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

SUMMARY

In this study, mixed ligand complexes of Mn(II), Ni(II) and Cu(II) transition metal ions with homophthalic acid (H₂hmph) were synthesized. As secondary ligands, 2,2'-bipyridine (2,2'-bpy), N,N-dimethylethane-1,2-diamine (dmen), im (imidazole) and 1,10-phenanthroline (phen) have been used. The structural and spectroscopic properties of synthesized complexes were characterized by using X-ray single crystal method, elemental analyses, magnetic susceptibilities, FT-IR, UV-Vis. and thermal analysis (TG-DTA-DTG) techniques. Structure of complexes [Mn(μ-hmph)(H₂O)₂(bipy)]_n (**1**), [Ni(hmph)(H₂O)(dmen)₂·H₂O (**2**), [Cu(μ₃-hmph)(im)₂]_n (**3**) ve [CuCl(phen)₂](Hhmph)·(H₂hmph) (**4**) were identified by X-Ray single crystal method. In the **1** complex manganese has five unpaired electrons. **1** has weak bands in the electronic spectrum in an octahedral environment because of disbanded spin and orbital transitions. Electronic spectra of complex **2** exhibits two absorption d-d transition band in 642 nm ($\epsilon = 6 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) and 363 nm ($\epsilon = 23 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$). Electronic spectra of Cu(II) complexes **3** and **4** exhibit one absorption d-d transition band in 692 nm ($\epsilon = 16 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) and in 716 nm ($\epsilon = 16 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$), respectively. Octahedral geometries of the complexes **1** and **2** are completed with neutral ligands and aqua ligands. Distorted square-pyramidal geometry of complex **3** and pair of triangular-pyramid geometry of complex **4** are completed with neutral ligands. Also 1D for complex **1** and 2D for complex **3** are identified to exhibit coordination polymers. For complex **4**, one Hhmph ligand exists lost one proton and H₂hmph ligand exists unprotoned form out side of the coordination sphere.

Keywords: 1,10-phenanthroline, 1D, 2,2'-bipyridine, 2D, coordination compound, coordination polymer, homophthalic acid, imidazole and N,N'-dimethylethane-1,2-diamine.

TEŞEKKÜR

Eğitim-öğretim hayatım boyunca beni her zaman, her şekilde destekleyen aileme minnettarım.

Lisans ve yüksek lisans eğitimim süresince bana karşı bilgisini hiçbir zaman esirgemeyen ve bana yol gösteren hocam Sayın Doç. Dr. Alper Tolga ÇOLAK'a her şey için çok teşekkür ederim.

Yüksek lisans çalışmalarımnda komplekslerin X-ışınları tek kristal verilerinin değerlendirilmesi, çözümlenmesi ve yorumlanmasında katkılarından dolayı Sayın Dr. Onur ŞAHİN'e teşekkür ederim.

Komplekslerin IR spektrumlarının çekiminde yardımcı olan Sayın Prof. Dr. Zeki KARTAL'a teşekkür ederim.

Tezimin şekil yönünden incelemesini yapıp gerekli düzenlemeleri yapmamda yardımcı olan Sayın Arş. Grv. Sait ALTUN'a teşekkür ederim.

Tezimin hazırlanması sırasında emeği geçen yüksek lisans ve doktora yapan arkadaşlarıma yardımları için ayrı ayrı teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	IV
SUMMARY	V
TEŞEKKÜR	VI
ŞEKİLLER DİZİNİ	VIII
ÇİZELGELER DİZİNİ	X
KISALTMALAR DİZİNİ	XI
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. LİTERATÜR ÖZETİ	5
2.1. Homoftalik Asidin Ligant Özelliği	5
2.2. Homoftalik Asidin Fiziksel Ve Kimyasal Özellikleri	5
2.3. Homoftalik Asit Kompleksleri.....	6
2.3.1. Monoanyonik homoftalat kompleksleri	9
2.3.2. Dianyonik homoftalat kompleksleri	11
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	23
3.1. Materyal	23
3.2. Yöntem.....	23
3.3. Komplekslerin Sentezi	25
4. ANALİZLER VE TARTIŞMA	27
4.1. Elementel Analiz Verileri.....	27
4.2. IR Spektroskopisi Çalışmaları	27
4.3. Manyetik Duyarlık Ve UV-Görünür Spektroskopisi Çalışmaları.....	33
4.4. Termik Analiz Çalışmaları	37
4.5. X-Işımları Tek Kristal Çalışmaları.....	41
4.5.1. $[\text{Mn}(\mu\text{-hmpH})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{bipy})]_n$ kristal yapısı	42
4.5.2. $[\text{Ni}(\text{hmpH})(\text{H}_2\text{O})(\text{dmen})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinin kristal yapısı	47
4.5.3. $[\text{Cu}(\mu_3\text{-hmpH})(\text{im})_2]_n$ kristal yapısı	52
4.5.4. $[\text{CuCl}(\text{phen})_2](\text{HhmpH}) \cdot (\text{H}_2\text{hmpH})$ kompleksinin kristal yapısı	56
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	62
5.1. Sonuçlar.....	62
5.2. Öneriler	64
KAYNAKLAR DİZİNİ	65

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. (a) Homoftalik asit (b) Monoanyonik homoftalik asit (c) Dianyonik homoftalik asit	5
2.2. Homoftalik asit ile yapılan komplekslerin bağlanma modları.	6
2.3. $[\text{Ni}(\text{Hdap})_2(\text{Hhmp})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin yapısı.	10
2.4. $[\text{Ni}(\text{Me}_3\text{tsc})_2(\text{hmp})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin yapısı.	11
2.5. $[\text{Zn}_2(\text{hmp})_2(2,2'\text{-bben})_2]$ kompleksinin yapısı.	12
2.6. $[\text{Zn}(\text{phen})(\text{hmp})(\text{H}_2\text{O})]_n$ kompleksinin yapısı.	13
2.7. $\{[\text{Ni}(\text{hmp})(\text{dpa})] \cdot 1,33\text{H}_2\text{O}\}_n$ kompleksinin yapısı.	14
2.8. $[\text{Cd}(\text{phen})(\text{hmp})]_n$ kompleksinin yapısı.	15
2.9. $[\text{Cd}_2(\text{hmp})_2(4\text{-bfp})]_n$ kompleksinin yapısı.	16
4.1. Homoftalik Asitin IR Spektrumu.	28
4.2. $[\text{Mn}(\mu\text{-hmp})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{bipy})]_n$ (1) kompleksinin IR spektrumu.	30
4.3. $[\text{Ni}(\text{hmp})(\text{H}_2\text{O})(\text{dmen})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (2) kompleksinin IR spektrumu.	31
4.4. $[\text{Cu}(\mu_3\text{-hmp})(\text{im})_2]_n$ (3) kompleksinin IR spektrumu.	31
4.5. $[\text{CuCl}(\text{phen})_2](\text{Hhmp}) \cdot (\text{H}_2\text{hmp})$ (4) kompleksinin IR spektrumu.	32
4.6. $[\text{Mn}(\mu\text{-hmp})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{bipy})]_n$ (1) kompleksinin 10^{-4} M UV-gör. spektrumu.	35
4.7. $[\text{Ni}(\text{hmp})(\text{H}_2\text{O})(\text{dmen})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (2) kompleksinin 10^{-3} M UV-gör. spektrumu.	35
4.8. $[\text{Cu}(\mu_3\text{-hmp})(\text{im})_2]_n$ (3) kompleksinin 10^{-3} M UV-gör. spektrumu.	36
4.9. $[\text{CuCl}(\text{phen})_2](\text{Hhmp}) \cdot (\text{H}_2\text{hmp})$ (4) 10^{-3} M UV-gör. spektrumu.	36
4.10. $[\text{Mn}(\mu\text{-hmp})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{bipy})]_n$ (1) kompleksinin TG, DTG, DTA eğrileri.	38
4.11. $[\text{Ni}(\text{hmp})(\text{H}_2\text{O})(\text{dmen})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (2) kompleksinin TG, DTG, DTA eğrileri.	39
4.12. $[\text{Cu}(\mu_3\text{-hmp})(\text{im})_2]_n$ (3) kompleksinin TG, DTG, DTA eğrileri.	39
4.13. $[\text{Mn}(\mu\text{-hmp})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{bipy})]_n$ (1) kompleksinin moleküler yapısı,	43
4.14. $[\text{Mn}(\mu\text{-hmp})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{bipy})]_n$ (1) kompleksinin bir boyutlu polimer yapısı.	46
4.15. $[\text{Mn}(\mu\text{-hmp})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{bipy})]_n$ (1) kompleksinin O-H...O hidrojen bağları.	46
4.16. $[\text{Mn}(\mu\text{-hmp})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{bipy})]_n$ (1) kompleksine ait $\pi \cdots \pi$ etkileşimlerinin gösterimi.	47
4.17. $[\text{Ni}(\text{hmp})(\text{H}_2\text{O})(\text{dmen})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (2) kompleksinin moleküler yapısı.	48
4.18. $[\text{Ni}(\text{hmp})(\text{H}_2\text{O})(\text{dmen})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (2) kompleksinin iki boyutlu supramoleküler ağ yapısı. ...	51
4.19. $[\text{Ni}(\text{hmp})(\text{H}_2\text{O})(\text{dmen})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (2) kompleksine ait C-H... π etkileşimlerinin gösterimi. Etkileşimlerin daha net görülmesi için etkileşme yapmayan hidrojen atomları silinmiştir.	52
4.20. $[\text{Cu}(\mu_3\text{-hmp})(\text{im})_2]_n$ (3) kompleksinin moleküler yapısı.	53
4.21. $[\text{Cu}(\mu_3\text{-hmp})(\text{im})_2]_n$ (3) kompleksinin iki boyutlu tabaka (a) ve kafes (b) yapısı.	55

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.22. $[\text{Cu}(\mu_3\text{-hmp})_2(\text{im})_2]_n$ (3) kompleksinin üç boyutlu supramoleküler ağ yapısı.	56
4.23. $[\text{CuCl}(\text{phen})_2](\text{Hhmp}) \cdot (\text{H}_2\text{hmp})$ (4) kompleksinin moleküler yapısı.	57
4.24. $[\text{CuCl}(\text{phen})_2](\text{Hhmp}) \cdot (\text{H}_2\text{hmp})$ (4) kompleksinin bir boyutlu (a)	59
4.25. $[\text{CuCl}(\text{phen})_2](\text{Hhmp}) \cdot (\text{H}_2\text{hmp})$ (4) kompleksine ait C-H $\cdots\pi$ ve $\pi\cdots\pi$	61

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Monoanyonik tek dişli homofalat kompleksleri.	10
2.2. Dianyonik üç dişli homofalat kompleksleri.	13
2.3. Dianyonik dört dişli homofalat kompleksleri.	14
2.4. Dianyonik beş dişli homofalat kompleksleri.	15
2.5. Homofalitik asit ile yapılan çalışmalar ve kullanılan yöntemler.	17
3.1. Komplekslerin sentezinde kullanılan organik ligantlar ve özellikleri.	26
4.1. Komplekslerin molekül ağırlıkları, renk ve elementel analiz sonuçları.	27
4.2. Komplekslerin karakteristik IR titreşim değerleri.	33
4.3. Komplekslerin manyetik moment verileri.	34
4.4. Homofalat komplekslerinin UV-Gör. verileri.	37
4.5. Tüm komplekslerin TGA eğrilerinden elde edilen termoanalitik sonuçlar.	40
4.6. Komplekslerin kristal verileri ve arıtım değerleri.	41
4.7. $[\text{Mn}(\mu\text{-hmpH})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{bipy})]$ (1) kompleksinin bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°).	44
4.8. $[\text{Mn}(\mu\text{-hmpH})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{bipy})]_n$ (1) kompleksine ait hidrojen bağları ve C-H... π etkileşimlerinin geometrisi (Å, °).	45
4.9. $[\text{Mn}(\mu\text{-hmpH})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{bipy})]_n$ (1) kompleksine ait $\pi\cdots\pi$ etkileşimleri mesafeleri (Å).	45
4.10. $[\text{Ni}(\text{hmpH})(\text{H}_2\text{O})(\text{dmen})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (2) kompleksinin bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°).	49
4.11. $[\text{Ni}(\text{hmpH})(\text{H}_2\text{O})(\text{dmen})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (2) kompleksine ait hidrojen bağları ve C-H... π etkileşimlerinin geometrisi (Å, °).	50
4.12. $[\text{Cu}(\mu_3\text{-hmpH})(\text{im})_2]_n$ (3) kompleksinin bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°).	54
4.13. $[\text{Cu}(\mu_3\text{-hmpH})(\text{im})_2]_n$ (3) kompleksine ait hidrojen bağları geometrisi (Å, °).	54
4.14. $[\text{Cu}(\text{phen})_2\text{Cl}]\cdot(\text{HhmpH})(\text{H}_2\text{hmpH})$ (4) kompleksinin bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°).	58
4.15. $[\text{CuCl}(\text{phen})_2](\text{HhmpH})\cdot(\text{H}_2\text{hmpH})$ (4) kompleksine ait hidrojen bağları ve C-H... π etkileşimlerinin geometrisi (Å, °).	60
4.16. $[\text{CuCl}(\text{phen})_2](\text{HhmpH})\cdot(\text{H}_2\text{hmpH})$ (4) kompleksine ait $\pi\cdots\pi$ etkileşimleri mesafeleri (Å).	60

KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
2,2'-bben	[2,2'-(1,2-ethanediil)bis(1H-benzimidazol)]
4,4'-bipy	4,4'-bipiridin
4-bpfp	Bis(4-piridilformil)piperazin
4-bpmp	Bis(4-piridilmetil)piperazin
4-pna	4-piridilnikotinamit
bipy	2,2'-bipiridin
BM	Bohr manyetonu
bpe	1,2-di(4-piridil)etilen
bpp	1,3-di(piridin-4-il)propan
dap	2,6-diaminopürin
Den.	Deneysel
dmen	N,N'-dimetiletan-1,2-diamin
dpa	4,4'-dipiridilamin
dpp	1,3-bis(4-piridil)propan
DTA	Diferansiyel termal analiz
DTG	Diferansiyel termogravimetri
H ₂ hmp	Homoftalik asit
hmp ²⁻	Homoftalat
im	İmidazol
KOH	Potasyum hidroksit
MA	Molekül ağırlığı
Me ₃ tsc	N,2,2'-trimetilhidrazinkarbotiyoamit
NaOH	Sodyum hidroksit
nik	Nikotinat
phen	1,10-fenantrolin
Teo.	Teorik
TGA	Termogravimetrik analiz
tmtsc	1,1,4-trimetil-tiyosemikarbazit
trz	1,2,4-triazol
tu	Tiyöüre

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Bir metal atomu veya iyonunun etrafına değişik sayıda ligantla koordine olmuş yapılara koordinasyon bileşikleri adı verilir. Koordine olan bu ligantlar H_2O , NH_3 , CO gibi nötr moleküller olabildiği gibi; Cl^- , OH^- , ve CN^- gibi anyonlar da olabilmektedir. Ligant moleküllerinde merkez atomuna bağlanan atoma verici atom denilmesinin nedeni ligantların Lewis bazları olarak elektron çifti verdiklerinin bilinmesidir (Tunalı ve Özkar, 2011).

Koordinasyon merkezinde eksi yüklü iyon yer almamaktadır. Bilinen elektrostatik kurallara göre, eksi yükler cisimlerin çevresine doğru yayılmak zorundadır. Merkez atomları yan gruplara bağlanırken elektron çifti aldıkları için Lewis asidi olarak kabul edilirler (Tunalı ve Özkar, 2011).

Merkez atomuna kimyasal bağlarla bağlı ligantların oluşturduğu bölgeye birincil koordinasyon küresi denir. $[Ni(CO)_4]$, $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ ve $[Fe(CN)_6]^{4-}$ örneklerinde olduğu gibi birincil koordinasyon küresi nötr, artı yüklü veya eksi yüklü olabilir. Birincil koordinasyon küresinin dışında ikincil, üçüncül gibi koordinasyon küreleri de olabilir (Tunalı ve Özkar, 2011).

Geçiş metalleri periyodik çizelgede d bloğunda bulunmaktadır ve bu metallerin sık rastlanan değerliklerinde kısmın dolu d orbitalleri bulunmaktadır. Bu yüzden geçiş metalleri ana grup elementlerinden ayrılırlar ve bazı genel özelliklere sahiptirler (Tunalı ve Özkar, 2011):

- 1) Geçiş metalleri çoğunlukla birden farklı değerlikte bulunabilirler.
- 2) Geçiş metalleri genellikle renklidir.
- 3) Geçiş metallerinin çoğu paramanyetiktir.
- 4) Geçiş metal iyonları değişik molekül veya iyonlarla kompleks bileşikler veya iyonlar oluşturabilirler.
- 5) Geçiş metalleri veya bileşikleri çoğunlukla katalitik özellik gösterirler.

Geçiş metallerinin değerliklerinin çeşitli olması d orbitallerindeki elektronları verebilmelerinden dolayıdır. Örneğin mangan, bileşiklerinde sekiz farklı değerlikte bulunabilirken (0, +1, +2, +3, +4, +5, +6 ve +7), skandiyum ise sadece tek değerlikte (+3) bulunabilmektedir (Tunalı ve Özkar, 2011).

Geçiş metallerinin hidratlaşmış iyonları genellikle renklidir. Ancak d^0 ve d^{10} yapısındaki iyonlar renksizdir. Bileşikler ışık spektrumunda görünür bölgeye (380-760 nm) rastlamaları halinde renkli olarak görülürler. Örneğin $[Cr(H_2O)_6]^{2+}$ gök mavisi, $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$ soluk pembe,

$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ pembe, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ise yeşil renktelerdir. Geçiş metalleri d orbitallerindeki elektron geçişlerinden dolayı renkli oldukları söylenebilir (Tunalı ve Özkar, 2011).

Orbitallerinde çiftlenmemiş elektronları bulunan maddeler paramanyetik, bütün elektronları çiftlenmiş olarak bulunan maddeler ise diyamanyetik özellik gösterir. Bir kristal yapıda yinelenen paramanyetik atomların çiftlenmemiş elektronları paralel spinli olarak yönelirse, birbirine paralel olan spin manyetik moment vektörlerinin bileşkesinden çok kuvvetli bir manyetik alan oluşur. Böyle maddelere ferromanyetik maddeler denir. Kristal yapıdaki paramanyetik atomlar, spin manyetik momentleri birbirinin etkisini yok edecek şekilde dizilmişlerse madde antiferromanyetik özellik gösterir. Bütün bu özellikleri geçiş metallerinin kısmen dolu d orbitallerindeki elektronlar neden olur (Tunalı ve Özkar, 2011).

Koordinasyon bileşiklerinin yapısı konusunda ilk çalışmalar, Danimarkalı Kimyager S. M. Jorgensen (1837-1914) ve İsviçreli Alfred Werner (1866-1919) tarafından yapılmıştır. Werner, koordinasyon teorisini elektronun keşfinden (J. J. Thomson, 1896) önce önermiş (1893) ve başarılı çalışmaları kendisine 1913 yılında Nobel ödülü kazandırmıştır (Ölmez ve Yılmaz, 2009).

Werner, kararlı bir bileşik olan CoCl_3 tuzu ile, gene kararlı bir molekül olan NH_3 'ü farklı miktarlarda reaksiyona soktuğundan $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$, $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ ve $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$ bileşiklerini elde etmiştir. Bu bileşikler sırası ile sarı, mor ve üçüncü bileşik bazen yeşil, bazen de menekşe renkli idi. X-ışını kırınımı gibi modern tekniklerin bilinmediği o yıllarda, basit reaksiyon kimyası bilgileri ile Werner, bu ve benzer kompleks bileşiklerdeki kimyasal bağın niteliğini açıklayabilmek için, komplekslerdeki metal atomunun iki farklı değeriğe sahip olması ileri sürmüştür (Ölmez ve Yılmaz, 2009):

- i. Birincil değeriğe: Yöne bağımlı olmayan bu değeriğe kompleks iyonun pozitif yük miktarı anlamındadır. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6] \cdot \text{Cl}_3$ kompleksi gerçekte $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ve 3Cl^- iyonları şeklinde bulunduğundan birincil değeriğe üçtür, yani üç tane iyonik bağ vardır.
- ii. İkincil değeriğe: Yöne bağımlı olan bu değeriğe, metal atomuna koordine olan ligant atomlarının miktarı yani koordinasyon sayısı anlamındadır. Buna göre $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6] \cdot \text{Cl}_3$ kompleks bileşiminde, üç tane Cl^- iyonu sebebi ile Co atomunun birinci değeriği üç, altı NH_3 molekülü sebebiyle ikinci değeriği, yani koordinasyon sayısı altıdır. İkincil değeriğe yöne bağımlı olduğundan kompleksin yapısını da tayin eder.

Koordinasyon kimyasının Alfred Werner ile başladığı kabul edilmesine rağmen bu bileşikler çok daha önceden beri bilinmekteydi. Eski çağlardan günümüze boyarmadde olarak

kullanılan Prusya mavisi ($KFe[Fe(CN)_6]$), Aurolin ($K_3[Co(NO_2)_6] \cdot 6H_2O$ (sarı) ve Alizarin kırmızısı (1,2-dihidroksi-9,10-antrakinonun kalsiyum ve alüminyum tuzları) bilinen ilk koordinasyon bileşikleridir. Bu bileşiklerin dikkat çekici renkleri günümüze kadar gelen çalışmaların temelini oluşturmuştur (Meisler, 2009).

Koordinasyon bileşikleri yaşayan organizmalar için hayati rol oynar. Pek çok kompleksler biyolojik sistemlerde çeşitli önemli rolü vardır. Pek çok enzimler metal kompleksleridir. Örneğin karboksipeptidaz proteininde pek çok amino asit kalıntıları çinko iyonu içerir ve sindirim için önemli bir hidrolitik enzimdir. Bir diğer enzim katalaz enzimi ise demir-porfirin kompleksleri içerir ve hidrojen peroksidin ayrışması için etkin bir katalizördür. Bu iki nedenden dolayı koordine olmuş metal iyonları muhtemelen katalitik aktivitede rol oynar. Hemoglobinin de ayrıca demir-porfirin kompleksleri içerir. Hemoglobinin rolü ise oksijen taşıyıcısı olarak oksijen molekülleriyle koordine olarak ilgili yerlere taşınmasını sağlamaktır. Diğer biyolojik öneme sahip koordinasyon bileşikleri klorofil (magnezyum-porfirin kompleksi) ve B12 vitamini ki corrin olarak bilinen bir makrosiklik ligant ile kobalt kompleksidir (<http://www.britannica.com>).

Koordinasyon bileşiklerinin kimyada ve teknolojiye uygulamaları fazla ve çeşitlidir. Pek çok koordinasyon bileşiğinin parlak ve yoğun renkleri (prusya mavisi gibi) boyaların ve pigmentlerin değerli olmasına yol açmaktadır. Ftalosiyanın kompleksleri (bakır ftalosiyanın gibi) boya fabrikaları için önemlidir (<http://www.britannica.com>).

Birkaç önemli hidrometalurjik üretimlerde de metal komplekslerinden faydalanılır. Nikel, kobalt ve bakır ile sulu amonyak kullanılarak kendi amin kompleksleri elde edilebilir. Amin komplekslerinin kararlılıkları ve çözünme farklılıkları nedeniyle metallerin ayrılmasında çöktürme için kullanılabilir. Damıtılan ve termik saf metalin ayrıştırılabilmesinde kullanılan nikelin saflaştırılmasında, uçucu tetrakarbonilnikel kompleksini oluşturmak için karbon monoksit ile tepkimeye sokulur. Sulu siyanür çözeltileri genellikle son derece kararlı disiyanoaurat(-1) kompleksinde altını ayırmak için kullanılır. Bu siyanür komplekslerinin ayrıca elektrokaplama uygulamaları vardır (<http://www.britannica.com>).

Koordinasyon bileşilerini elde etmek için en çok kullanılan organik gruptan biri de aromatik karboksilli asitlerdir. Aromatik asitler bir aromatik halkaya bağlı bir $-COOH$ gurubunu içeren bileşikler içerir. Aromatik asitlerin yapıca en basiti benzoik asittir. Aromatik karboksilik asitler sadece karboksilik asitlerin asitliğini ve beklenen reaksiyonlarını göstermez, diğer aromatik bileşik guruplarının özelliklerini de taşır ve elektrofilik süstitüsyon

reaksiyonlarına maruz kalır. Tepkimelerde –COOH gurubunun devre dışı bırakılması elektrofilik süstitüsyonun benzen tarafından daha kolay gerçekleştirilebileceği anlamına gelir.

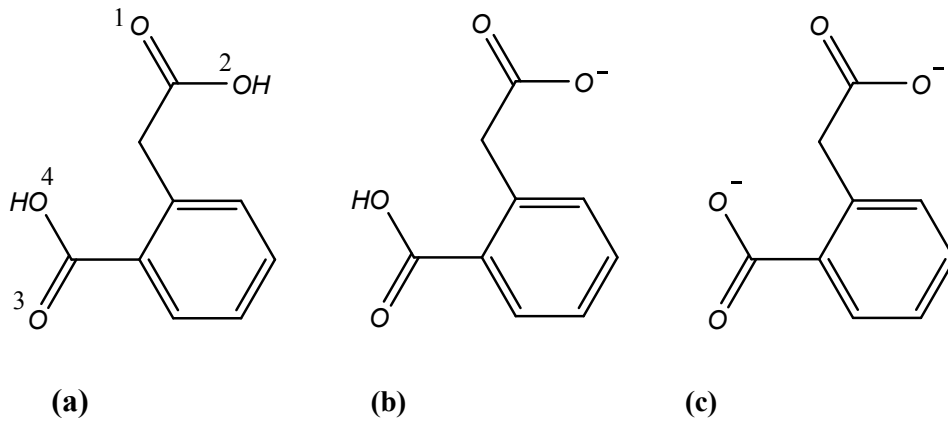
Koordinasyon bileşiklerinin yapısının aydınlatılmasında X-ışınları tek kristal analizi, FT-IR, UV-görünür, manyetik duyarlık, elementel analiz, TG-DTA-DTG gibi yöntemler kullanılmaktadır. X-ışınları tek kristal yöntemi ile sentezlenen koordinasyon bileşiklerinin molekül yapıları ve fiziksel özellikleri elde edilebilmektedir. Molekülün titreşim frekansları IR bölgesinde spektrum vermektedir. IR spektroskopisi ile kompleksin yapısında bulunan fonksiyonel grupların karakteristik titreşim frekansları belirlenir. Bir molekül veya atomda dış kabuktaki geçişler görünür bölge ve mor ötesi bölgede spektrum vermektedirler. Bu spektrum sayesinde komplekste meydana gelen elektronik geçişleri ve bu geçişlere karşılık gelen λ_{maks} değerleri hakkında bilgi edinilebilir. Manyetik duyarlık ölçümleri ile koordinasyon bileşiğindeki metal iyonunun eşleşmemiş elektron sayısı ve manyetik özellikleri belirlenebilmektedir. Termik analiz teknikleri (TG, DTG, DTA) ile maddeye kontrollü sıcaklık programı uygulanıp, kompleksin yapısından ayrılan grupları, termik kararlılıkları, bozunma basamaklarına ait kinetik verileri belirlenebilmektedir. Elementel analiz ile de bileşiğin yapısında bulunan C, H ve N atomlarının yüzde miktarları belirlenebilir (Günay, 2011).

Bu tezin amacı hmpH asidinin koordinasyon kimyasını incelemektir. Kullanılan farklı metaller ve ligantlar ile bir dikarboksilik asit olan hmpH asidinin geçiş metalleri ve organik ligantlarla olan reaksiyonları incelenmiştir. Yapılan spektroskopik, termik ve analitik analizler ile bu asidin koordinasyon kimyasına katkıda bulunması amaçlanmıştır.

2. LİTERATÜR ÖZETİ

2.1. Homoftalik Asidin Ligant Özelliği

Homoftalik asit (H_2hmp) yapısında benzen halkası ve iki karboksilat gurubu içermesinden dolayı koordinasyon kimyası için önemli bir liganttır. Homoftalik asit metal atomlarına oksijen 1-, 2-, 3- ve 4 konumlarından 1, 2, 3, 4, 5 ve 6 dişli olarak köprü ligantı olarak koordine olabilmektedir. Komplekslerinde monoanyonik yada dianyonik olarak davranmaktadır. H_2hmp ligantının en sık görülen bağlanma modu dört dişli olarak dianyonik olarak metale bağlanmış olduğu yapılarıdır.



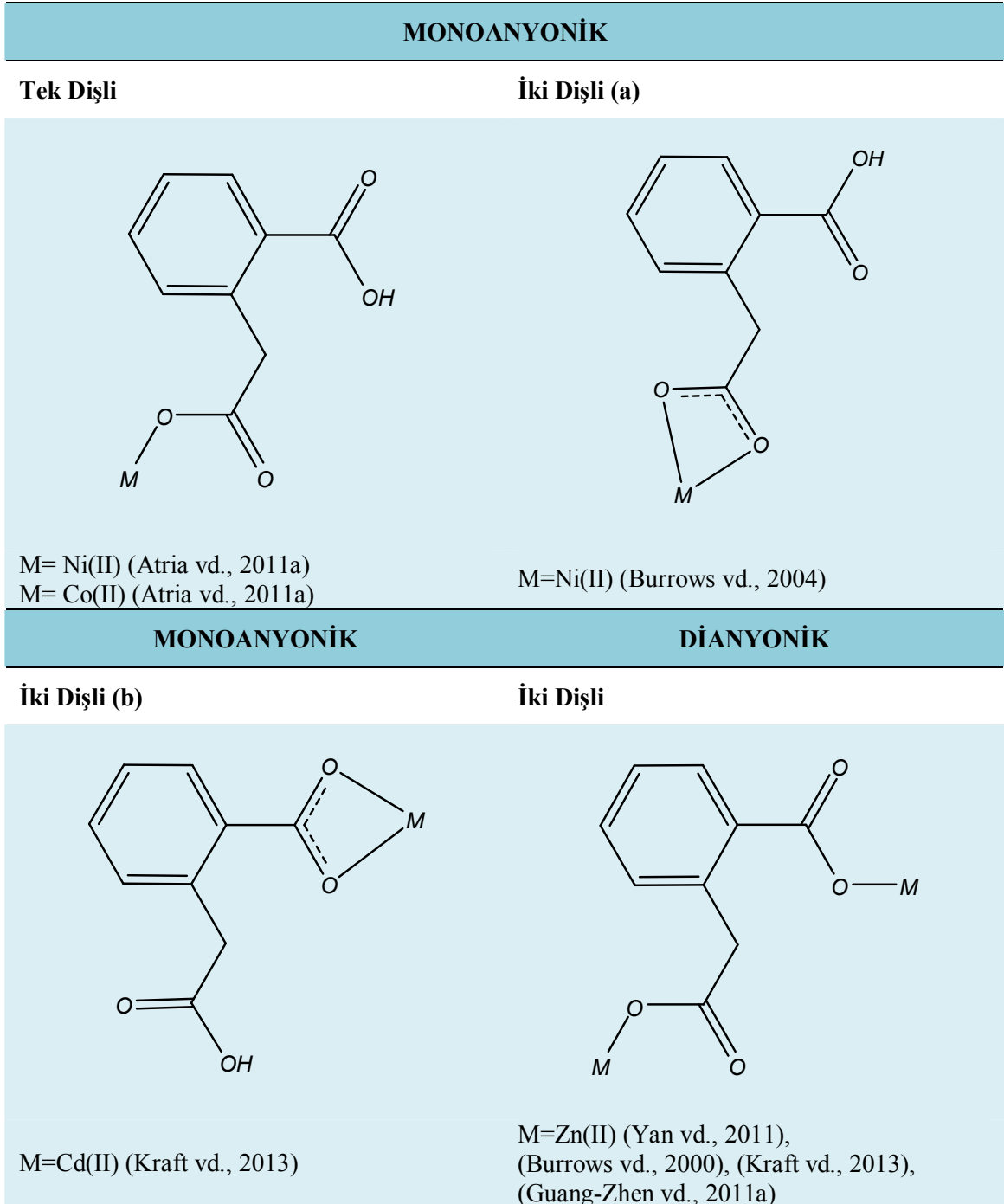
Şekil 2.1. (a) Homoftalik asit (b) Monoanyonik homoftalik asit (c) Dianyonik homoftalik asit.

2.2. Homoftalik Asidin Fiziksel Ve Kimyasal Özellikleri

- **Eş anlamlıları:** 2-(karboksimetil)benzoik asit, 2-karboksiphenilasetik asit, α -karboksio-toluik asit
- **Kapalı formülü:** $C_9H_8O_4$
- **Molekül Kütlesi:** 180,16 g/mol
- **Kaynama Noktası:** 455 °C
- **Erime Noktası:** 278 °C
- **Kritik Sıcaklığı:** 567 °C
- **Rengi:** Açık Sarı
- **pH:** 2 (10 g/L sulu çözeltisi)

2.3. Homoftalik Asit Kompleksleri

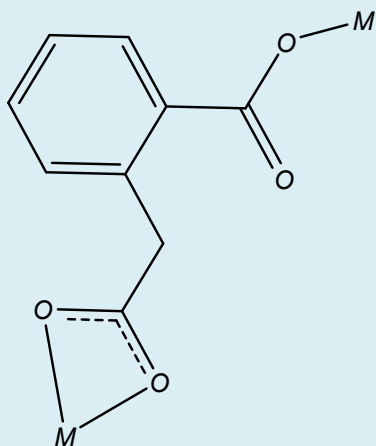
Şimdiye kadar sentezlenen bütün homoftalik asit kompleksleri incelendiğinde homoftalik asidin metal atomlarına ondört farklı şekilde koordine olduğu (Şekil 2.2) görülmektedir.



Şekil 2.2. Homoftalik asit ile yapılan komplekslerin bağlanma modları.

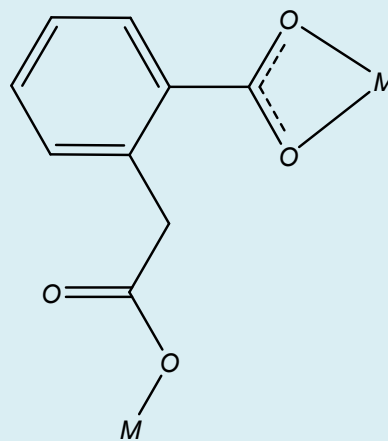
DİYONİK

Üç Dişli (a)



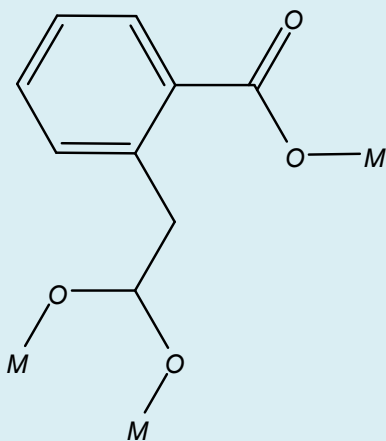
M=Cd(II) (Farnum vd., 2011a)
M=Zn(II) (Jinrun vd., 2006), (Jian-Hua, 2006)
M=Co(II) (Taohai vd., 2009)
M=Ni(II) (Pheng vd., 2009)
M=Mn(II) (Xiao-Ling vd., 2012)

Üç Dişli (b)



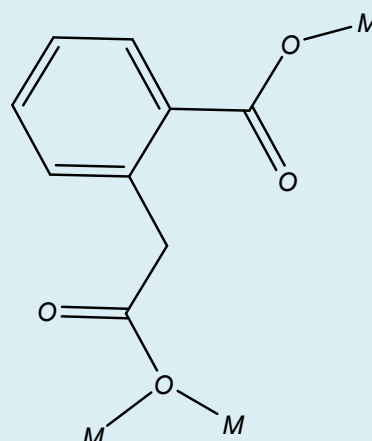
M=Cd(II) (Farnum vd., 2011b)
M=Cu(II) (Guang-Zhen vd., 2011a)
M=Zn(II) (Guang-Zhen vd., 2011b)

Üç Dişli (c)



M=Zn(II) (Guang-Zhen vd., 2011b)

Üç Dişli (d)

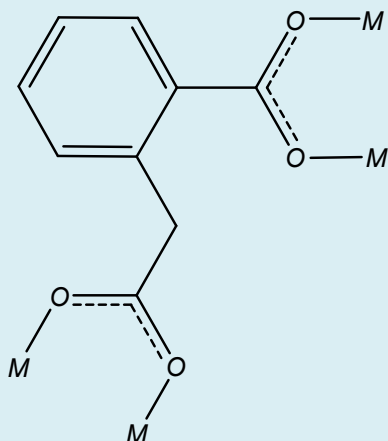


M=Cu(II) (Atria vd., 2011b)

Şekil 2.2. Homoftalik asit ile yapılan komplekslerin bağlanma modları (devamı).

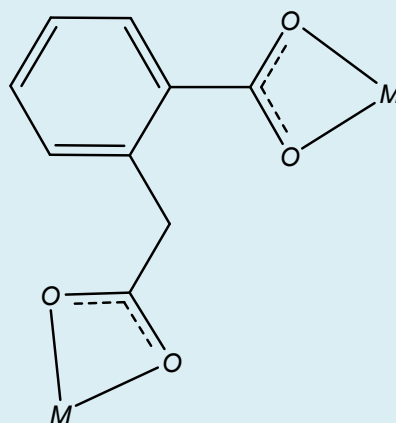
DİANYONİK

Dört Dişli (a)



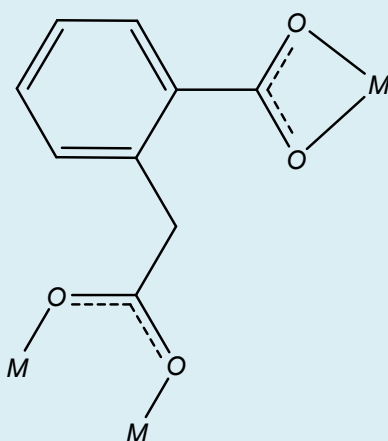
M=Zn(II) (Farnum vd., 2011a)

Dört Dişli (b)



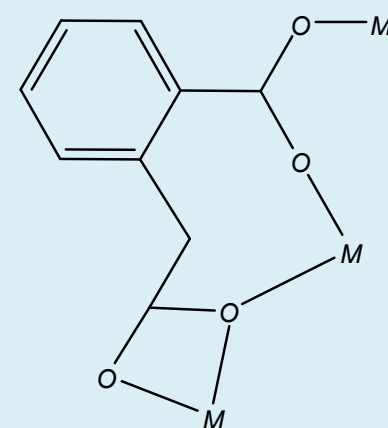
M=Ni(II) (Braverman vd., 2008)
M=Zn(II) (Burrows vd., 2003),
(Guang-Zhen vd., 2011b)
M=Cd(II) (Farnum vd., 2011b),
(Jin-Run vd., 2006),
(Guang-Zhen vd., 2011a), (Shyu vd., 2009),
(Wei-Xing vd., 2010), (Kraft vd., 2013)

Dört Dişli (c)



M=Cd(II) (Jin-Run vd., 2006),
(Farnum vd., 2011b)

Beş Dişli (a)

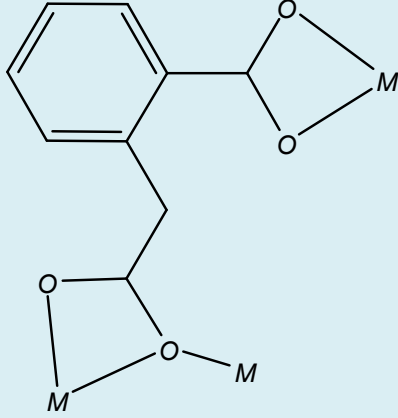


M=Zn(II) (Jinrun vd., 2006)
M=Cd(II) (Jin-Run vd., 2006)

Şekil 2.2. Homofthalik asit ile yapılan komplekslerin bağlanma modları (devamı).

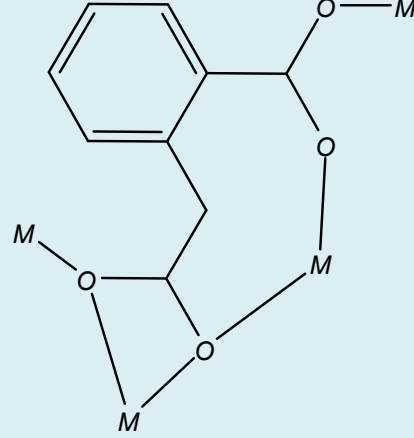
DİANYONİK

Beş Dişli (b)



M=Cd(II) (Jin-Run vd., 2006)

Altı Dişli



M=Cd(II) (Farnum vd., 2011a)

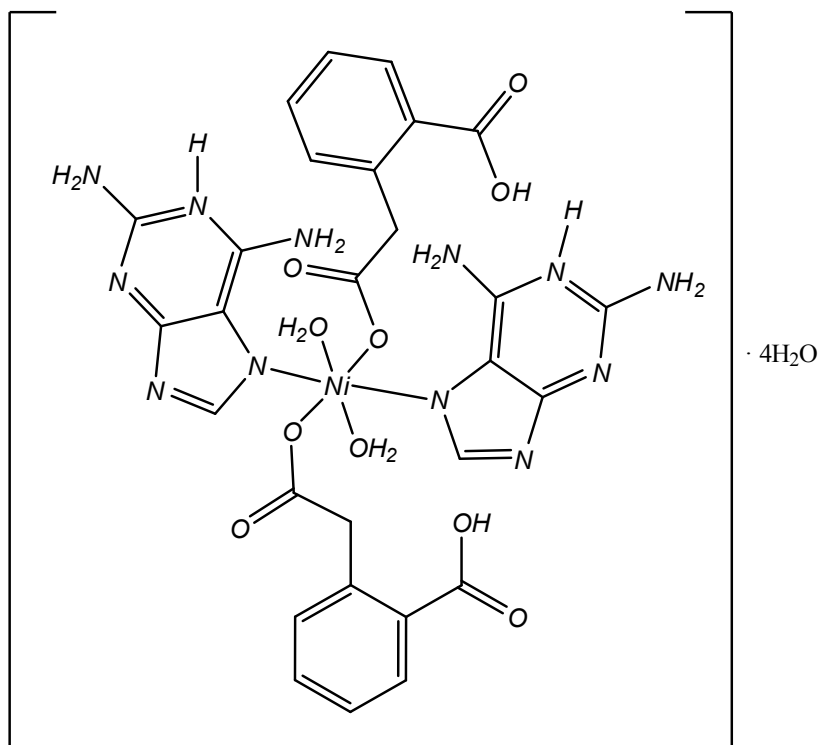
Şekil 2.2. Homoftalik asit ile yapılan komplekslerin bağlanma modları (devamı).

2.3.1. Monoanyonik homoftalat kompleksleri

Monoanyonik homoftalat anyonu (Hhmp⁻), homoftalik asidin sulu çözeltisine karboksil gruplarındaki bir hidrojeni kaybetmesiyle oluşmaktadır.

Tek dişli homoftalat

Bu bağlanma modunda monoanyonik tek dişli homoftalat karboksilat grubundaki bir oksijeninden bağlanmaktadır. Bu bağlanma modunu sergileyen $[\text{Ni}(\text{Hdap})_2(\text{Hhmp})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ve $[\text{Co}(\text{Hdap})_2(\text{Hhmp})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ kompleksleri homoftalik asidin NaOH ile nötrleşme reaksiyonu sonucunda metal tuzu ve Hdap ligantının metanol çözeltisi ilave edilerek oda koşullarında sentezlenmiştir (Atria vd., 2011a).



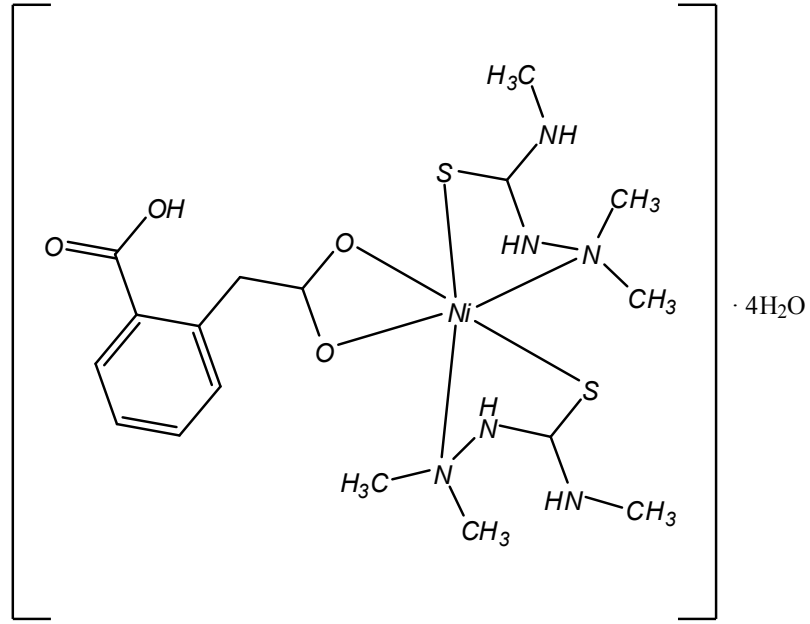
Şekil 2.3. $[\text{Ni}(\text{Hdap})_2(\text{Hhmp})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin yapısı.

Çizelge 2.1. Monoanyonik tek dişli homoftalat kompleksleri.

Kompleksler	Referans
$[\text{Ni}(\text{Hdap})_2(\text{Hhmp})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Atria vd., 2011a
$[\text{Co}(\text{Hdap})_2(\text{Hhmp})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Atria vd., 2011a

Monoanyonik çift dişli homoftalat

Literatürde homoftalatın monoanyonik çift dişli olarak davrandığı tek kompleks $[\text{Ni}(\text{Me}_3\text{tsc})_2(\text{hmp})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Burrows vd., 2004) kompleksidir. Bu komplekste homoftalik asit 1 ve 2 konumlarındaki karboksilat oksijenlerinden çift dişli olarak metale koordine olmuştur.



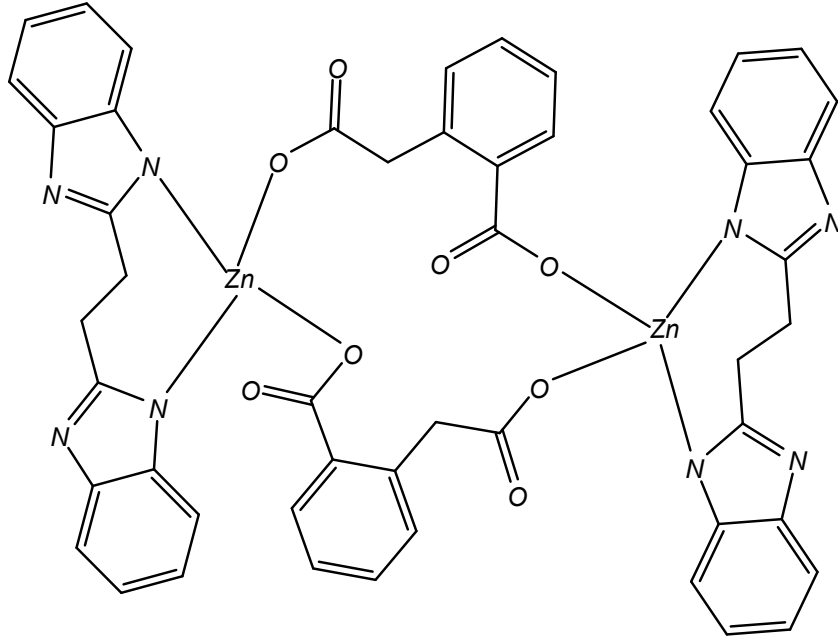
Şekil 2.4. $[\text{Ni}(\text{Me}_3\text{tsc})_2(\text{hmph})]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin yapısı.

2.3.2. Dianyonik homoftalat kompleksleri

Dianyonik homoftalat anyonu (hmp^{2-}), homoftalik asidin sulu çözeltisine karboksil gruplarındaki iki hidrojeni kaybetmesiyle oluşmaktadır.

Dianyonik iki dişli homoftalat kompleksleri:

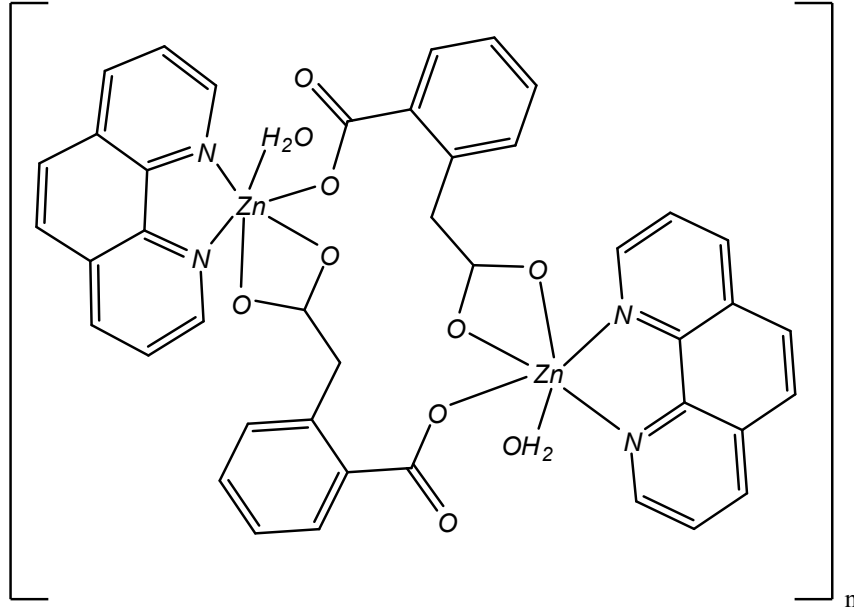
Homoftalat dianyonik iki dişli davranış sergilediği tek yapı $[\text{Zn}(\text{hmp})_2(2,2'\text{-bphen})_2]$ (Yan vd., 2011) kompleksidir. Bu komplekste homoftalik asit 2 ve 3 konumundaki karboksilat oksijenlerinden metale çift dişli olarak bağlanmıştır.



Şekil 2.5. $[Zn_2(hmph)_2(2,2'-bphen)_2]$ kompleksinin yapısı.

Dianyonik üç dişli homoftalat:

Dianyonik üç dişli homoftalatın iki farklı bağlanma modu gösterdiği tespit edilmiştir. Birincisinde homoftalik asit 1, 2 ve 4 konumundaki karboksilat oksijenlerinden üç dişli, ikincisinde ise 1, 3 ve 4 konumundaki karboksilat oksijenlerinden üç dişli olarak bağlandığı görülmektedir. Bu bağlanma modunda $\{Cd(hmph)(4-bpmp)_{1,5}\} \cdot 4H_2O$ ve $[Zn_2(hmph)_2(4-bpfp)]_n$ üç boyutlu yapıda polimer kompleksleridir. $[Zn(phen)(hmph)(H_2O)]_n$ ve $[Zn(2,2'-(bpy)(hmph)]_n \cdot 2,5nH_2O$ bileşikleri iki boyutlu yapıda olup bu yapılar farklı dimerlerin hidrojen bağları ve $\pi \cdots \pi$ etkileşimleri ile oluştuğu X-ışınları tek kristal sonuçlarına göre tespit edilmiştir.



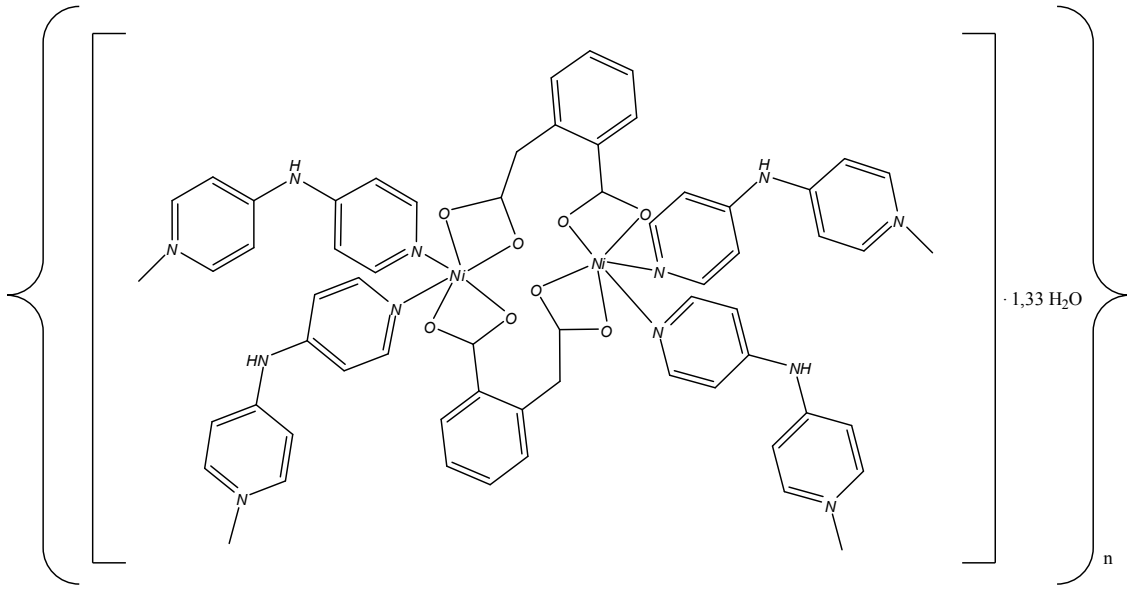
Şekil 2.6. $[Zn(phen)(hmp)(H_2O)]_n$ kompleksinin yapısı.

Çizelge 2.2. Dianyonik üç dişli homofalat kompleksleri.

Kompleksler	Referanslar
$\{Cd(hmp)(4-bpmp)_{1,5}\cdot 4H_2O\}_n$	Farnum vd., 2011a
$[Zn(phen)(hmp)(H_2O)]_n$	Jinrun vd., 2006
$[Zn(bipy)(hmp)]_n \cdot 2,5nH_2O$	Jinrun vd., 2006
$\{[Cd_6(hmp)(dpp)_{11}(H_2O)_4](ClO_4)\cdot 4H_2O\}_n$	Farnum vd., 2011b
$\{[Cu(hmp)(4,4'-bipy)]\cdot (H_2O)\}_n$	Guang-Zhen vd., 2011a

Dianyonik dört dişli homofalat:

Dianyonik dört dişli homofalat için üç farklı bağlanma modu tespit edilmiştir. Bütün bu bağlanma modlarında homofalatın dört oksijeninin her birinin birer bağ ile metale koordine olduğu tespit edilmiştir. Bu üç farklı bağlanma tipi $\{[Ni(hmp)(dpa)]\cdot 1,33H_2O\}_n$, $[Zn_2(hmp)_2(4-bpfp)]_n$ ve $[Cd(hmp)(4,4'-bipy)]_n \cdot nH_2O$ komplekslerinde tespit edilmiştir. Bu bağlanmalarda Braverman'ın yapmış olduğu çalışma sonucu sentezlenen $\{[Ni(hmp)(dpa)]\cdot 1,33H_2O\}_n$ kompleksindeki bağlanmanın dianyonik dört dişli homofalat için en fazla gözlenen bağlanma modudur ve bu modda yapıya en çok bağlanan metalin Cd(II) olduğu tespit edilmiştir.



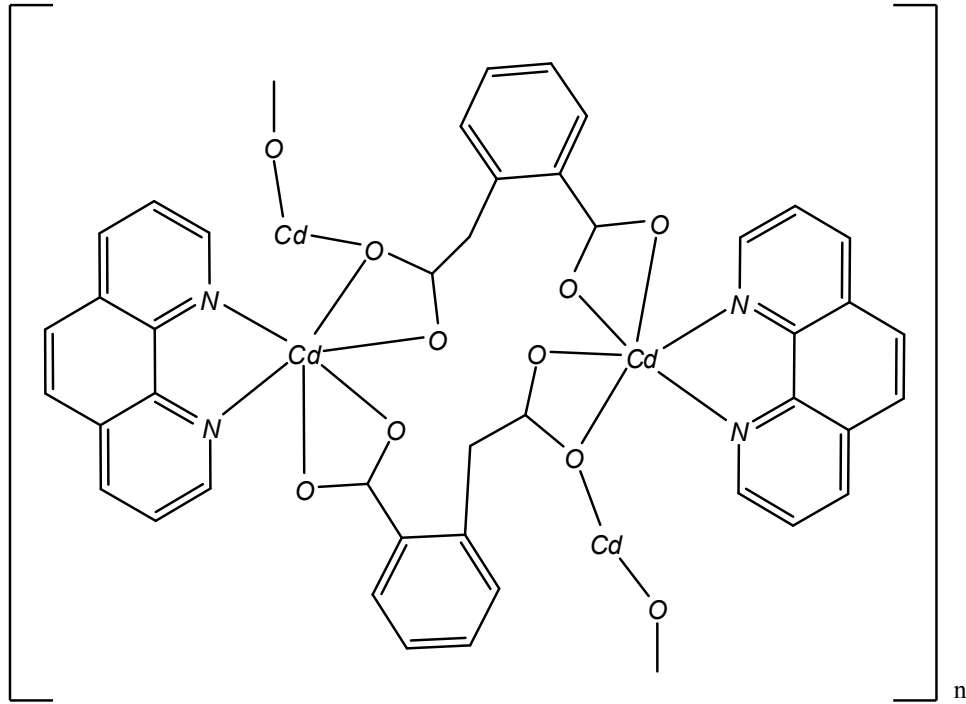
Şekil 2.7. {[Ni(hmph)(dpa)]·1,33H₂O}_n kompleksinin yapısı.

Çizelge 2.3. Dianyonik dört dişli homoftalat kompleksleri.

Kompleksler	Referanslar
{[Ni(hmph)(dpa)]·1,33H ₂ O} _n	Braverman vd., 2008
[Zn(tmtsc)(μ-hmph)] ₂	Burrows vd., 2003
[Zn ₂ (hmph) ₂ (4,4'-bipy)(H ₂ O) ₂] _n ·nH ₂ O	Jinrun vd., 2006
[Cd(hmph)(dpp)] _n	Farnum vd., 2011b
[Cd(hmph)(bipy)(H ₂ O)] _n ·2nH ₂ O	Jin-Run vd., 2006
{[Cd(hmph) ₂ (4,4'-bipy)(H ₂ O) ₂]·H ₂ O} _n	Guang-Zhen vd., 2011a
{[Cd(hmph)(dpa)]·H ₂ O} _n	Shyu vd., 2009
[Cd ₂ (hmph) ₂ (dpp) ₂]	Wei-Xing vd., 2010
[Zn ₂ (hmph) ₂ (4-bpfp)] _n	Farnum vd., 2011a
[Cd(hfm)(bipy)] _n	Jin-Run vd., 2006

Dianyonik beş dişli homoftalat:

Homoftalatın dianyonik beş dişli bağlanma modunda iki farklı yapı gösterdiği görülmüştür. Beş dişli bu iki farklı bağlanma modu için $[Zn_2(4,4'-bipy)(hmp)_2(H_2O)_2]_n \cdot nH_2O$ ve $[Cd(phen)(hmp)]_n$ kompleksleri vardır.



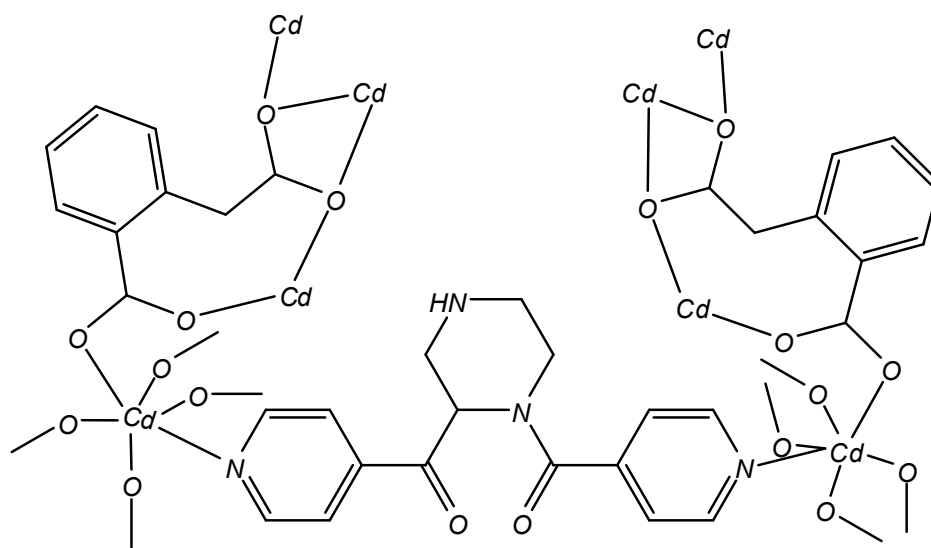
Şekil 2.8. $[Cd(phen)(hmp)]_n$ kompleksinin yapısı.

Çizelge 2.4. Dianyonik beş dişli homoftalat kompleksleri.

Kompleksler	Referanslar
$[Zn_2(4,4'-bipy)(hmp)_2(H_2O)_2]_n \cdot nH_2O$	Jinrun vd., 2006
$[Cd(hmp)(4,4'-bipy)]_n \cdot nH_2O$	Jin-Run vd., 2006
$[Cd(phen)(hmp)]_n$	Jin-Run vd., 2006

Dianyonik altı dişli homoftalat:

Bu bağlanma modu için literatürde sadece Farnum ve arkadaşlarının çalıştığı $[Cd_2(hmp)_2(4-bpfp)]_n$ (Farnum vd., 2011a) kompleksi mevcuttur.



Şekil 2.9. $[Cd_2(hmph)_2(4-bfpf)]_n$ kompleksinin yapısı.

Çizelge 2.5. Homoftalik asit ile yapılan çalışmalar ve kullanılan yöntemler.

Yapı	Referans	Kullanılan Metal Tuzu	Kullanılan Çözücü ve Reaktifler	Ligant	Yöntem	Kullanılan Yapı Aydınlatma Teknikleri	Kristal Sistem ve Uzay Yapısı	Koordinasyon
$[\text{Ni}(\text{dap})_2(\text{hmpH})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Atria vd., 2011	$\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Su, MeOH ve NaOH	dap	Oda Koşulları	X-Işınları	Triklinik $P\bar{1}$	Bozulmuş oktahedral
$[\text{Co}(\text{dap})_2(\text{hmpH})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Atria vd., 2011	$\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Su, MeOH ve NaOH	dap	Oda Koşulları	X-Işınları	Triklinik $P\bar{1}$	Bozulmuş oktahedral
$[\text{Cu}(\text{hmpH})(\text{im})_2]_n$	Atria vd., 2011	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Su, EtOH ve NaOH	im	Riflaks	X-Işınları	Monoklinik $P2_1/c$	Kare piramit
$\{[\text{Ni}(\text{hmpH})(\text{dpa})] \cdot 1,33\text{H}_2\text{O}\}_n$	Braverman vd., 2008	$\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Su, NaOH	dpa	Hidrotermal	X-Işınları, TG, IR, Elementel Analiz, Manyetik Duyarlılık	Monoklinik $P2_1/c$	Bozulmuş oktahedral
$[\text{Zn}(\text{tmtsc})(\mu\text{-hmpH})_2]$	Burrows vd., 2003	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Su, NaOH ve EtOH	tmtsc	Oda Koşulları	X-Işınları, Elementel Analiz	Monoklinik $P2_1/c$	Bozulmuş oktahedral
$[\text{Ni}(\text{tmtsc})_2(\text{hmpH})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Burrows vd., 2004	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Su	me ₃ tsc	Oda Koşulları	X-Işınları, Elementel Analiz, IR, TG	Monoklinik $P2_1/n$	Bozulmuş oktahedral
$[\text{Zn}(\text{tu})_2(\mu\text{-hmpH})_2]$	Burrows vd., 2000	$[\text{ZnCl}_2(\text{tu})_4]$	Su ve NaOH	tu	Oda Koşulları	X-Işınları, Elementel Analiz, IR	Monoklinik $P2_1/n$	Bozulmuş tetrahedral

Çizelge 2.5. Homoftalik asit ile yapılan çalışmalar ve kullanılan yöntemler (devamı).

Yapı	Referans	Kullanılan Metal Tuzu	Kullanılan Çözücü ve Reaktifler	Ligant	Yöntem	Kullanılan Yapı Aydınlatma Teknikleri	Kristal Sistem ve Uzay Yapısı	Koordinasyon
$\{[Cd(hmph)(4-bpmp)_{1.5}] \cdot 4H_2O\}_n$	Farnum vd., 2011a	$Cd(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$	Su	4-bpmp	Hidrotermal	X-Işınları, TG, IR, Elementel Analiz, Floresans Spektroskopisi	Monoklinik $P2_1/n$	Bozulmuş oktahedral
$[Cd_2(hmph)_2(4-bpfp)]_n$	Farnum vd., 2011a	$Cd(NO_3)_2 \cdot 4HO$	Su ve NaOH	4-bpfp	Hidrotermal	X-Işınları, TG, IR, Elementel Analiz, Floresans Spektroskopisi	Triklinik $P\bar{1}$	Beşgen çiftpiramit
$[Zn_2(hmph)_2(4-bpfp)]_n$	Farnum vd., 2011a	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	Su ve NaOH	4-bpfp	Hidrotermal	X-Işınları, TG, IR, Elementel Analiz, Floresans Spektroskopisi	Monoklinik $P2_1/n$	Kare piramit
$[Cd(hmph)(dpp)]_n$	Farnum vd., 2011b	$CdSO_4 \cdot 8H_2O$	Su	dpp	Hidrotermal	X-Işınları, IR, Elementel Analiz, Floresans Spektroskopisi	Monoklinik $P2_1/c$	Bozulmuş oktahedral
$\{[Cd_6(hmph)_4(dpp)_{11}(H_2O)_4](ClO_4) \cdot 4H_2O\}_n$	Farnum vd., 2011b	$Cd(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$	Su	dpp	Hidrotermal	X-Işınları, IR, Elementel Analiz, Floresans Spektroskopisi	Monoklinik $C2/c$	Bozulmuş oktahedral

Çizelge 2.5. Homoftalik asit ile yapılan çalışmalar ve kullanılan yöntemler (devamı).

Yapı	Referans	Kullanılan Metal Tuzu	Kullanılan Çözücü ve Reaktifler	Ligant	Yöntem	Kullanılan Yapı Aydınlatma Teknikleri	Kristal Sistem ve Uzay Yapısı	Koordinasyon
$[Zn(hmph)(phen)(H_2O)]_n$	Jinrun vd., 2006	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	Su ve EtOH	phen	Hidrotermal	X-Işınları, TG, IR, Elementel Analiz	Monoklinik $P2_1/n$	Bozulmuş oktahedral
$[Zn(hmph)(bipy)]_n \cdot 2,5nH_2O$	Jinrun vd., 2006	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	Su ve EtOH	bipy	Hidrotermal	X-Işınları, TG, IR, Elementel Analiz	Monoklinik $C2/c$	Bozulmuş kare piramit
$[Zn_2(hmph)_2(4,4'-bipy)(H_2O)_2]_n$	Jinrun vd., 2006	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	Su ve EtOH	4,4'-bipy	Hidrotermal	X-Işınları, TG, IR, Elementel Analiz	Monoklinik $C2/c$	Bozulmuş oktahedral
$Cd(hmph)(phen)]_n$	Jin-Run vd., 2006	$Cd(as)_2 \cdot 2H_2O$	Su ve EtOH	phen	Hidrotermal	X-Işınları, IR, TG, Elementel Analiz, Floresans Spektroskopisi	Monoklinik $P2_1/n$	Bozulmuş oktahedral
$Cd(hmph)(bipy)]_n$	Jin-Run vd., 2006	$Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	Su ve EtOH	bipy	Hidrotermal	X-Işınları, IR, TG, Elementel Analiz, Floresans Spektroskopisi	Monoklinik $P2_1/c$	Bozulmuş oktahedral
$[Cd(hmph)(bipy)(H_2O)]_n \cdot 2nH_2O$	Jin-Run vd., 2006	$Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	Su ve EtOH	bipy	Hidrotermal	X-Işınları, IR, TG, Elementel Analiz, Floresans Spektroskopisi	Triklinik $P1'$	Bozulmuş beşgen çift piramit

Çizelge 2.5. Homoftalik asit ile yapılan çalışmalar ve kullanılan yöntemler (devamı).

Yapı	Referans	Kullanılan Metal Tuzu	Kullanılan Çözücü ve Reaktifler	Ligant	Yöntem	Kullanılan Yapı Aydınlatma Teknikleri	Kristal Sistem ve Uzay Yapısı	Koordinasyon
$[Cd(hmph)(4,4'-bipy)]_n \cdot nH_2O$	Jin-Run vd., 2006	$Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	Su ve EtOH	4,4'-bipy	Hidrotermal	X-Işınlari, IR, TG, Elementel Analiz, Floresans Spektroskopisi	Monoklinik $P2_1/n$	Bozulmuş üçgen çift piramit
$[Cd(hmph)(nik)(H_2O)]_2$	Kraft vd., 2013	$Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	Su	nik	Hidrotermal	X-Işınlari, IR, Elementel Analiz, Floresans Spektroskopisi	Monoklinik $P2_1/c$	Bozulmuş oktahedral
$[Cd(hmph)(4-pna)]_n$	Kraft vd., 2013	$Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	Su ve NaOH	4-pna	Hidrotermal	X-Işınlari, IR, Elementel Analiz, Floresans Spektroskopisi	Triklinik $P1'$	Bozulmuş oktahedral
$[Zn(hmph)(4-pna)]_n$	Kraft vd., 2013	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	Su ve NaOH	4-pna	Hidrotermal	X-Işınlari, IR, Elementel Analiz, Floresans Spektroskopisi	Monoklinik $P2_1/c$	Bozulmuş tetrahedral
$[Mn(hmph)(phen)(H_2O)]_2$	Xiao-Ling vd., 2012	$Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$	Su ve NaOH	phen	Hidrotermal	X-Işınlari	Monoklinik $P2_1/n$	Bozulmuş oktahedral
$[Co(hmph)(H_2O)(phen)]$	Taohai vd., 2009	$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	Su ve NaOH	phen	Hidrotermal	X-Işınlari	Monoklinik $P12_1/c1$	Bozulmuş oktahedral

Çizelge 2.5. Homoftalik asit ile yapılan çalışmalar ve kullanılan yöntemler (devamı).

Yapı	Referans	Kullanılan Metal Tuzu	Kullanılan Çözücü ve Reaktifler	Ligant	Yöntem	Kullanılan Yapı Aydınlatma Teknikleri	Kristal Sistem ve Uzay Yapısı	Koordinasyon
$[\text{Ni}_2(\text{hmpH})_2(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	Pheng vd., 2009	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Su ve NaOH	phen	Hidrotermal	X-Işınları	Monoklinik $P2_1/c$	Bozulmuş oktahedral
$\{[\text{Cd}(\text{hmpH})_2(4,4'\text{-bipy})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$	Guang-Zhen vd., 2011a	$\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Su ve NaOH	4,4'-bipy	Hidrotermal	X-Işınları, IR, Elementel Analiz, Manyetik Duyarlılık, Floresans Spektroskopisi	Monoklinik $C2/c$	Bozulmuş beşgen çift piramit
$[\text{Zn}(\text{hmpH})(4,4'\text{-bipy})]_n$	Guang-Zhen vd., 2011a	$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Su ve NaOH	4,4'-bipy	Hidrotermal	X-Işınları, IR, Elementel Analiz, Manyetik Duyarlılık, Floresans Spektroskopisi	Monoklinik $P2_1/c$	Bozulmuş tetrahedral
$\{[\text{Cu}(\text{hmpH})(4,4'\text{-bipy})] \cdot (\text{H}_2\text{O})\}_n$	Guang-Zhen vd., 2011a	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Su ve NaOH	4,4'-bipy	Hidrotermal	X-Işınları, IR, Elementel Analiz, Manyetik Duyarlılık, Floresans Spektroskopisi	Hekzagonal $P6_1$	Bozulmuş oktahedral
$[\text{Cd}(\text{hmpH})_2(2,2'\text{-bphen})_2]$	Wei-Xing vd., 2010	$\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	Su	2,2'-bphen	Hidrotermal	X-Işınları	Triklinik $P1'$	Bozulmuş oktahedral

Çizelge 2.5. Homoftalik asit ile yapılan çalışmalar ve kullanılan yöntemler (devamı).

Yapı	Referans	Kullanılan Metal Tuzu	Kullanılan Çözücü ve Reaktifler	Ligant	Yöntem	Kullanılan Yapı Aydınlatma Teknikleri	Kristal Sistem ve Uzak Yapısı	Koordinasyon
$[Zn(hmph)(bpe)]_n$	Guang-Zhen vd., 2011b	$Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$	Su ve NaOH	bpe	Hidrotermal	X-Işınları, TG, IR, Elementel Analiz, Floresans Spektroskopisi	Triklinik $P1^-$	Bozulmuş oktahedral
$[Zn(hmph)(bpp)]_n$	Guang-Zhen vd., 2011b	$Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$	Su ve NaOH	bpp	Hidrotermal	X-Işınları, TG, IR, Elementel Analiz, Floresans Spektroskopisi	Monoklinik $P2_1/c$	Bozulmuş oktahedral
$[Zn(hmph)(trz)]_n$	Guang-Zhen vd., 2011b	$Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$	Su ve NaOH	trz	Hidrotermal	X-Işınları, TG, IR, Elementel Analiz, Floresans Spektroskopisi	Trigonal $R3^-$	Bozulmuş oktahedral
$\{[Cd(hmph)(dpa)] \cdot H_2O\}_n$	Shyu vd., 2009	$Cd(ClO_4) \cdot H_2O$	Su	dpa	Hidrotermal	X-Işınları, TG, IR, Elementel Analiz, Floresans Spektroskopisi	Triklinik $P1^-$	Bozulmuş oktahedral
$[Zn_2(hmph)_2(phen)_2(H_2O)_2]$	Jian-Hua, 2006	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	Su ve EtOH	phen	Oda Sıcaklığı	X-Işınları	Monoklinik $P2_1/c$	Bozulmuş oktahedral
$[Zn(hmph)_2(2,2'-bphen)_2]$	Yan vd., 2011	$Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$	Su	2,2'-bphen	Hidrotermal	X-Işınları	Triklinik $P1^-$	Bozulmuş tetrahedral

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

Homoftalik asit Alfa Aesar firmasından; 1,10-fenantrolin Amsterdam Chemie Farmacie NV firmasından; amonyak, $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, imidazol, N,N-dimetiletan-1,2-diamin ve 2,2'-bpyridin maddeleri ise Aldrich firmasından temin edilmiştir ve saflaştırılmadan kullanılmışlardır.

3.2. Yöntem

- Komplekslerin elementel (C, H ve N) analizleri Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında yapıldı.
- IR çalışmalarında Bruker Marka, Vertex 70 model (Dumlupınar Üniversitesi Phen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü) FT-IR cihazı kullanıldı.
- Komplekslerin elektronik spektrumları, Shimadzu UV-2450 marka UV-Vis Spektrofotometresinde çözücü olarak su kullanılarak, 190-1000 nm aralığında kaydedildi.
- Manyetik ölçümler, XM I Model Sherwood Scientific Manyetik Duyarlık Terazisiyle, Gouy Metodu'nun daha geliştirilmiş bir şekli olan Evans Metodu'na göre yapıldı. Ölçümler, toz haline getirilmiş numuneler homojen bir şekilde 1,5-2 cm yükseklikte özel tüpüne doldurularak alındı. Aşağıda verilen eşitlikler kullanılarak χ_g , χ_M ve μ değerleri hesaplandı.

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

χ_g : gram duyarlık (cm^3/g)

l : numunenin uzunluğu (cm)

m : numunenin ağırlığı (g)

R_o : boş tüp için okunan değer

R : numune doldurulduktan sonra okunan değer

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

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

MA : numunenin molekül ağırlığı

χ_M : molar duyarlık (cm^3/mol)

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

μ : manyetik moment (Bohr Manyetonu, BM)

T : mutlak sıcaklık (K)

Aşağıda verilen formül aracılığı ile de tek elektron sayısına geçildi.

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

μ_s : spin manyetik moment (BM)

n : tek elektron sayısı

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

Referans : Sinterleşmiş α -Al₂O₃,

Isıtma hızı : 10 °C/dak.,

Kroze : Platin,

Atmosfer : Durgun hava, azot.

Numune miktarı: 15-20 mg,

Sıcaklık aralığı : 30-1000 °C.

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

Komplekslerin yapıları, X-ışınları tek kristal yöntemi ile aydınlatıldı. Analizler, Dicle Üniversitesi ve Anadolu Üniversitelerinde bulunan *Bruker Kappa APEXII* difraktometrelerinin 296 K'de grafit-monokromatik Mo-K _{α} ışınması kullanılarak yapıldı. Tüm yapılar direkt metotlar kullanılarak çözüldü ve bunun için SHELXS-97 (Sheldrick, 2008) ve F²'ye bağlı tam matriks SHELXL-97 kullanılarak en küçük kareler yöntemine uygun olarak artırıldı (Sheldrick, 2008). Moleküler grafikler için MERCURY (Mercury, version 3.0), supramoleküler analizler için PLATON (Spek, 2005) ve hazırlanan grafikleri kullanmak için WinGX (Farrugia, 1999) programı kullanıldı.

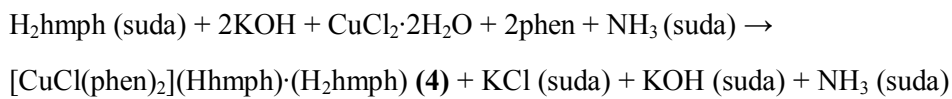
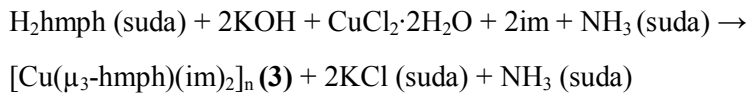
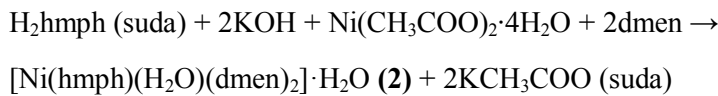
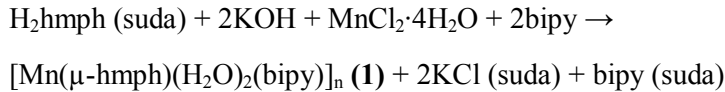
3.3. Komplekslerin Sentezi

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

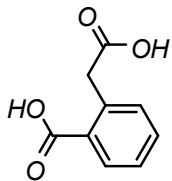
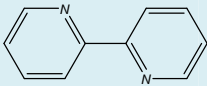
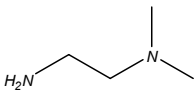

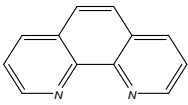
Sadece tek bir yöntem ile tek basamakta sentezlenen $[\text{Mn}(\mu\text{-hmpH})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{bipy})]_n$ (**1**), $[\text{Ni}(\text{hmpH})(\text{H}_2\text{O})(\text{dmen})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**2**), $[\text{Cu}(\mu_3\text{-hmpH})(\text{im})_2]_n$ (**3**) ve $[\text{CuCl}(\text{phen})_2](\text{HhmpH}) \cdot (\text{H}_2\text{hmpH})$ (**4**) komplekslerinde H_2hmpH 'nin (0,300 g, 1,665 mmol) 50 mL sulu çözeltisi üzerine KOH (0,186 g, 3,330 mmol) ilave edilerek asit nötralleştirilmiştir. Ardından **1** kompleksi için $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,330 g, 1,665 mmol), **2** kompleksi için $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,414 g, 1,665 mmol), **3** ve **4** kompleksleri için $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,284 g, 1,665 mmol) olduğu gibi ilave edilmiştir. Ardından bu kompleksler için sırasıyla 2,2'-bpy (0,5202 g, 3,330 mmol), dmen (0,294 g, 3,335 mmol), im (0,227 g, 3,334 mmol) ve phen (0,782 g, 0,332 mmol) ligantları eklendi ve iki gün karıştırılmaya bırakıldı.

İki günün ardından **3** ve **4** kompleksleri oda sıcaklığında çözünmediği için yarım saat 100 °C'de ısıtıldı, az miktarda çözünme gerçekleşince çözelti sıcak haldeyken 3 mL NH_3 eklendikten sonra karıştırılmaya devam edildi ve büyük miktarda çözünme gerçekleşti. Tüm çözeltiler süzüldü ve oda sıcaklığında çözücülerin yavaşça buharlaştırılması yöntemiyle elde edildi.

3.3.1. Komplekslerin Sentez Denklemleri



Çizelge 3.1. Komplekslerin sentezinde kullanılan organik ligantlar ve özellikleri.

Adı	Formülü	Açık yapısı	MA g/mol	d g/mL	Erime Nok. °C	Kaynama Nok. °C
Homoftalik asit H₂hmph	C ₉ H ₈ O ₄		180,16	1,41	180	-
2,2'-biyiridin bipy	C ₁₀ H ₈ N ₂		156,19	1,326	70-72	273
N,N-dimetiletan-1,2- diamin dmen	C ₄ H ₁₂ N ₂		88,15	0,943	-	-
İmidazol im	C ₃ H ₄ N ₂		68,08	1,23	90	256
1,10-phenantrolin phen	C ₁₂ H ₈ N ₂ · HCl·H ₂ O		234,7	1,31	117	-

4. ANALİZLER VE TARTIŞMA

4.1. Elementel Analiz Verileri

Sentezlenen komplekslerin elementel analiz sonuçları ve renkleri Çizelge 4.1’de verilmektedir.

Çizelge 4.1. Komplekslerin molekül ağırlıkları, renk ve elementel analiz sonuçları.^(*)

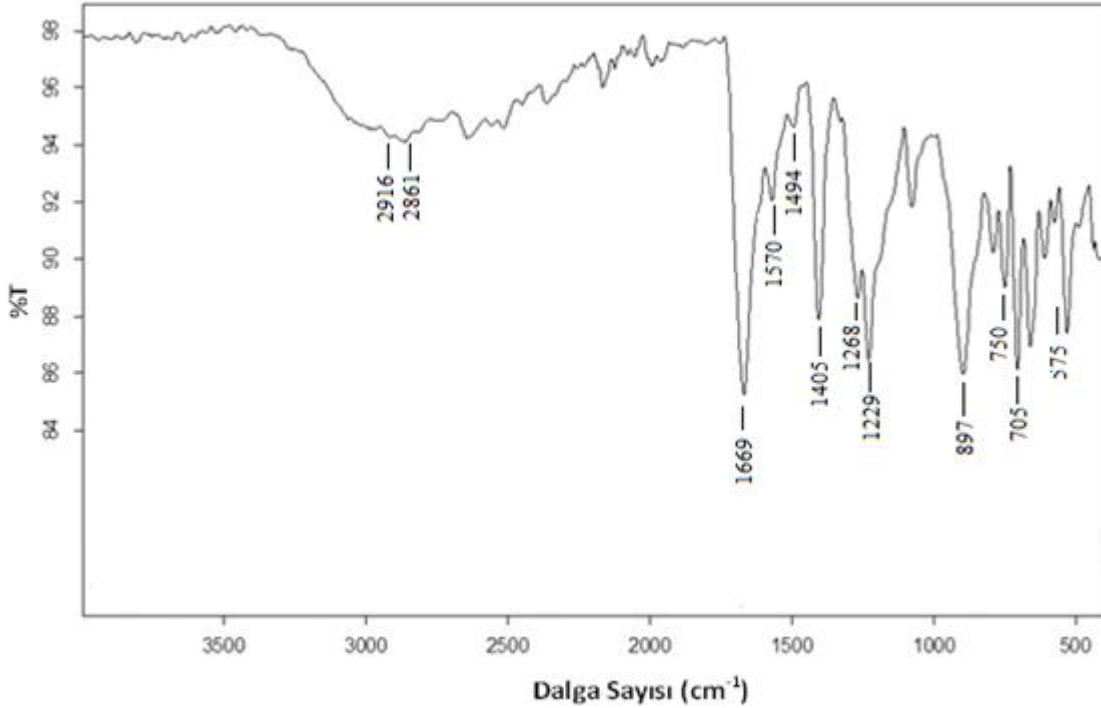
Kompleksler	MA (g/mol)	%C	%H	%N	Renk
$[\text{Mn}(\mu\text{-hmp})\text{(H}_2\text{O)}_2\text{(bipy)}]_n$ (1)	425,29	53,2 (53,5)	4,6 (4,5)	6,8 (6,6)	Sarı
$[\text{Ni}(\text{hmp})(\text{H}_2\text{O})(\text{dmen})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (2)	449,19	45,6 (45,3)	7,4 (7,6)	12,5 (12,5)	Mavi
$[\text{Cu}(\mu_3\text{-hmp})(\text{im})_2]_n$ (3)	377,84	47,9 (47,8)	3,1 (3,5)	14,4 (14,8)	Yeşil
$[\text{CuCl}(\text{phen})_2](\text{Hhmp}) \cdot (\text{H}_2\text{hmp})$ (4)	818,70	61,5 (61,5)	3,9 (3,9)	6,7 (6,8)	Yeşil

(*) Hesaplanan değerler parantez içinde verilmiştir.

Sentezlenen komplekslerin elementel analiz sonuçları ile olması gereken C, H ve N yüzdelerinin uyumluluğu Çizelge 4.1’den görülmektedir. Olması gereken ve bulunan değerlerin birbirine yakınlığı önerilen yapıların doğruluğunu desteklemektedir. **2** kompleksinde hem metal iyonuna koordine olmuş su molekülü hem de koordinasyon küresinin dışında su molekülü bulunmaktadır. Komplekslerin önerilen yapıları ve buldukları akua ligantı ve/veya kristal suyu termik analiz ve X-ışınları tek kristal çalışmalarıyla doğrulandı.

4.2. IR Spektroskopisi Çalışmaları

Sentezlenmiş olan koordinasyon bileşiklerinin IR spektrumları incelendi ve yapıyı aydınlatmada yardımcı olabilecek titreşimler belirlenerek incelendi. H_2hmp ve komplekslerin IR spektrumları sırasıyla Şekil 4.1-4.5’de, komplekslerin fonksiyonel gruplarının titreşimlerine karşılık gelen dalga değerleri Çizelge 4.2’de özetlendi.



Şekil 4.1. Homofthalik Asitin IR Spektrumu.

Şekil 4.1'de H_2hmpH' 'nin IR spektrumunda 2916 cm^{-1} 'deki pik $\nu(CH)$, 2861 cm^{-1} 'deki pik de $\nu(CH_2)$ titreşimlerini göstermektedir. 1669 cm^{-1} 'de görülen pik asidik $C=O$, 1570 cm^{-1} 'de pik ise $C=C$ titreşiminden kaynaklıdır. 1494 cm^{-1} 'deki pik $\nu(CH_2)$ eğilme, 1405 cm^{-1} 'deki pik $\nu(CH_3)$ eğilme ve 1268 cm^{-1} 'deki pik ise $\nu(CH)$ eğilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. 1229 cm^{-1} 'deki orta şiddetteki pik $\nu(C-O)$, $\nu(CH-O)$ ve $\nu(CH_2-O)$ eğilme veya gerilme titreşimlerinden kaynaklandığı düşünülmektedir. 897 ve 575 cm^{-1} 'deki titreşimlerin aromatik $\nu(CH)$ düzlem dışı eğilmesi, 750 ve 705 cm^{-1} 'de titreşim piklerinin ise $\nu(CH_2)$ düzlem dışı eğilmelerinden ileri gelmektedir.

1 kompleksinde 3334 cm^{-1} 'deki pik aqua ligantlarındaki $\nu(OH)$ titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. 3025 cm^{-1} 'deki pik $\nu(CH)$, 2905 cm^{-1} 'deki pik ise $\nu(CH_2)$ titreşimlerine aittir. 1552 cm^{-1} 'deki güçlü pik ise $\nu(C=C) + \nu(C=N)$ titreşimlerinden ileri gelmektedir. Bu güçlü piki aynı zamanda $\nu_{as}(COO)$ titreşimlerine ait olduğu düşünülmektedir. Asite ait $\nu_s(COO)$ piki de 1387 cm^{-1} 'de görülmektedir. 564 cm^{-1} 'deki pik $Mn-O$, 440 cm^{-1} 'deki pik ise $Mn-N$ titreşimlerinden kaynaklanmaktadır.

Karboksilik asitlerde ligantının karboksilat oksijenlerinin metale koordine olup olmadığı ya da nasıl koordine olduğu (tek dişli, çift dişli veya köprü) karboksilat gruplarının

asimetrik ($\nu_{as}COO$) ve simetrik (ν_sCOO) gerilme titreşimleri arasındaki fark dikkate alınarak ($\Delta\nu = \nu_{as} - \nu_s$) belirlenebilmektedir (Nakamoto, 2008b). Bu fark yaklaşık 180 ise karboksilat oksijenlerinin metal atomlarına koordine olmadığı ve ligantın tamamlayıcı iyon olarak davrandığı söylenebilir. Bu farkın $\Delta\nu$, karboksilat oksijenlerinin metal atomlarına tek dişli koordine olduğunda yaklaşık 250, çift dişli koordine olduğunda 50 ve iki metal atomu arasında köprü olarak davrandığında ise 150 olduğu bilinmektedir (Nakamoto, 2008a). Fakat yapısında iki karboksilik grubu bulduran karboksilat komplekslerinde IR spektrumundan yararlanılarak karboksil oksijenlerinin metal atomuna nasıl koordine olduğunun anlaşılması oldukça zordur. Çünkü karboksil grupları farklı koordinasyon özellikleri sergilediğinde iki gruba da ait pikler spektrumda görülecektir. Bu nedenle sadece IR spektrumu ile karboksilat gruplarının koordinasyonu hakkında kesin bilgi vermek zordur.

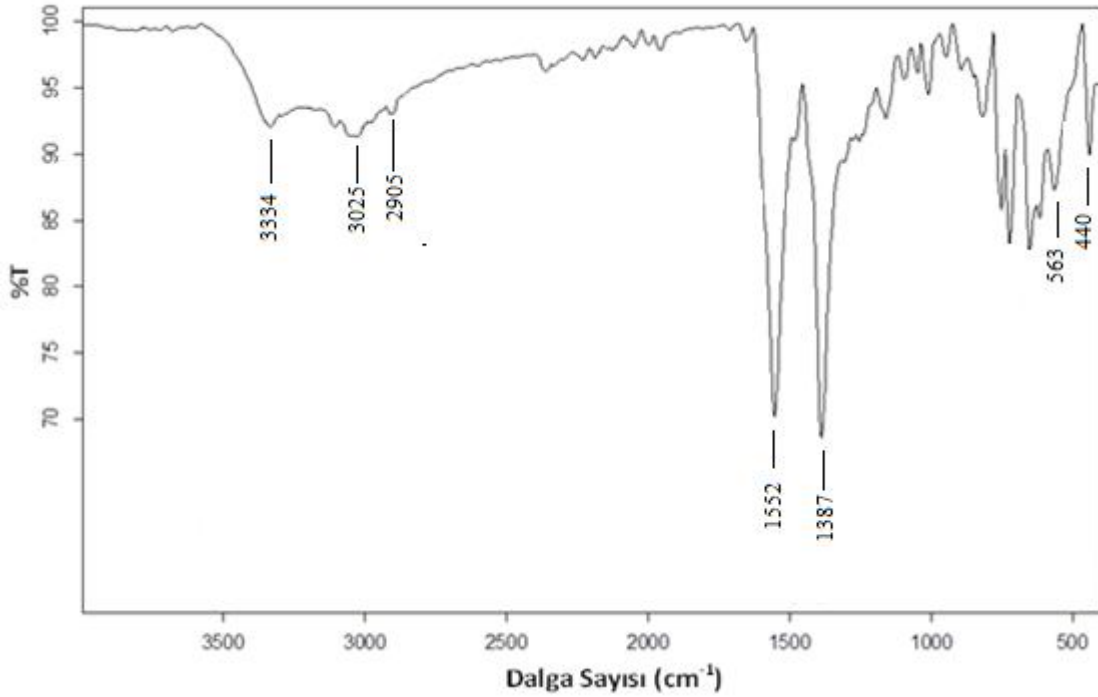
Tez kapsamında sentezlenen dört kompleksten sadece **1** kompleksinde karboksilat grupları metal atomuna aynı şekilde bağlandığı için simetrik ve asimetrik karboksilat piklerinin aynı bölgede gelmesi normaldir. Ancak **2** ve **3** komplekslerinde metallerin karboksilat anyonlarına bağlanma modları farklı olduğu için simetrik ve asimetrik karboksilat piklerinin farklı yerlerde gelmesi beklenir. (**1**) kompleksinde ($\Delta\nu = \nu_{as} - \nu_s$) bu fark (1552-1387) 165 cm^{-1} olarak ortaya çıkmıştır. Bu değer de homofalatin Mn atomları arasında köprü görevi gördüğünü kanıtlar.

2 kompleksinde 3750 ve 3612 cm^{-1} 'deki pikler aqua ligantını ve koordinasyon küresinin dışındaki su molekülünden dolayı meydana gelen $\nu(OH)$ titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. 3288 ve 3181 cm^{-1} 'deki pikler de $\nu(NH_2)$ titreşimlerini göstermektedir. 2978 cm^{-1} 'deki pik $\nu(CH)$ ve 2840 cm^{-1} 'deki pik ise $\nu(CH_2)$ titreşimlerini gösterir. 1609 cm^{-1} 'deki pik $\nu(C=C) + \nu(C=N)$ titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. Komplekste 1546 cm^{-1} 'deki pik $\nu_{as}(COO)$, 1386 cm^{-1} 'deki pik ise $\nu_s(COO)$ titreşimini göstermektedir. 1462 cm^{-1} 'deki pik fenil çekirdeğindeki $\nu(CH_2)$ eğilmesi, 720 ve 689 cm^{-1} 'deki çift pik ise $\nu(C-H)$ düzlem dışı eğilmelerinden kaynaklanmaktadır. 512 cm^{-1} 'deki pik Ni-O titreşimine, 444 cm^{-1} 'deki pik ise Ni-N titreşimine aittir.

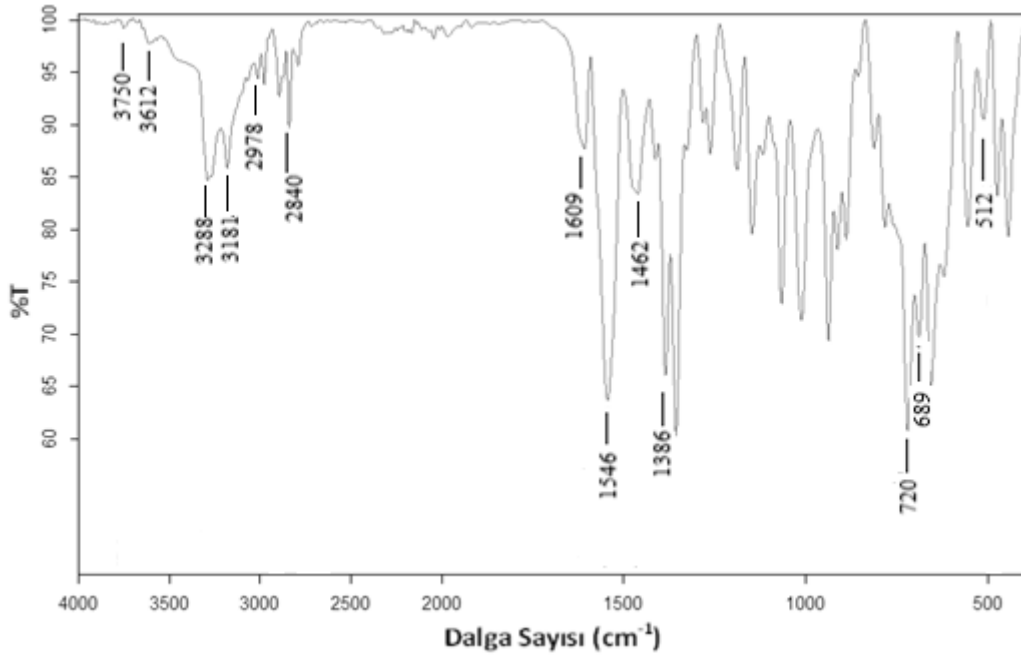
3 kompleksindeki 3137 cm^{-1} ve 3058 cm^{-1} 'deki pikler $\nu(NH_2)$ titreşimlerine ait olup; 3021 cm^{-1} 'deki pik $\nu(CH)$, 2873 cm^{-1} 'deki pik ise $\nu(CH_2)$ titreşimlerine aittir. 1362 cm^{-1} 'deki şiddetli pik $\nu(C=C) + \nu(C=N)$ titreşimlerine aittir. Bu komplekste karboksilat grupları metale farklı şekillerde koordine olmuşlardır. Bu durumda $\nu_{as}(COO)$ ve $\nu_s(COO)$ piklerinin ikişer tane olması beklenmektedir. Gerçektende IR spektrumunda bu durumu doğrular nitelikte dört adet pik görülmektedir. Komplekste köprü olarak davranan karboksilata ait piklerin tek dişli

davranan karboksilata göre daha düşük enerji seviyesinde gelmesini bekleriz. Böylece monodentat karboksilata ilişkin $\Delta\nu$ farkı (1589-1324) 265 cm^{-1} olarak belirlenmiştir. Köprü karboksilata ait $\Delta\nu$ farkı (1563-1400) 163 cm^{-1} olduğu gözlenmiştir. 508 cm^{-1} 'deki pik Cu-O, 464 cm^{-1} 'deki pik ise Cu-N titreşimlerine aittir.

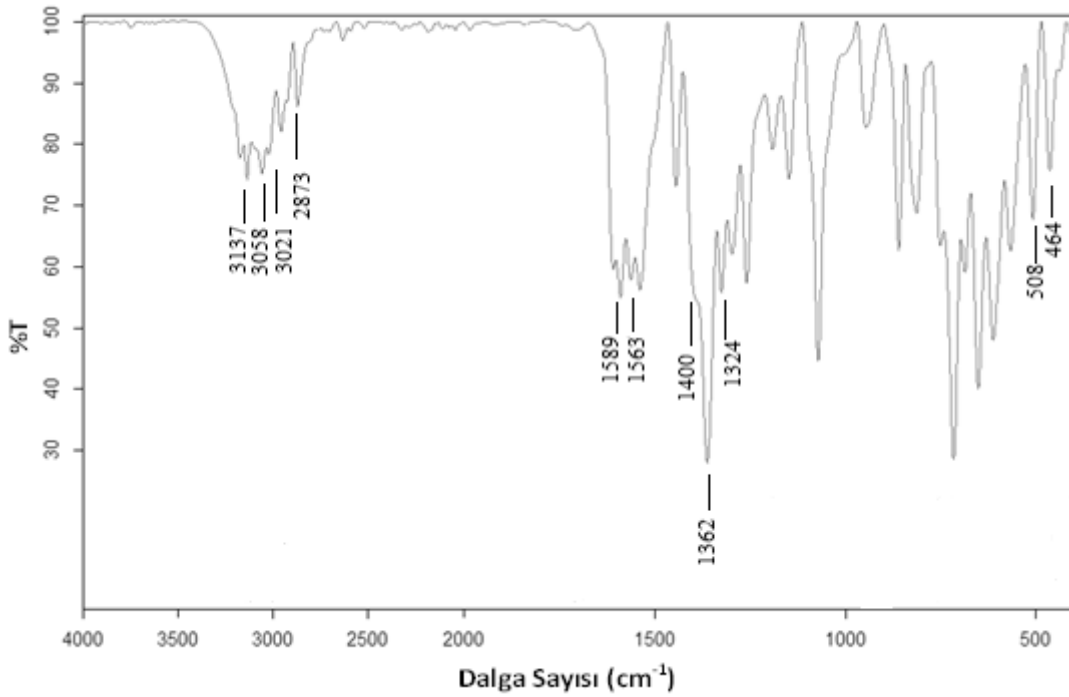
4 kompleksinde 3065 cm^{-1} 'deki pik $\nu(\text{CH})$, 2926 cm^{-1} 'deki pik ise $\nu(\text{CH}_2)$ titreşimlerinden dolayıdır. 1704 cm^{-1} 'deki pik $\nu(\text{CO})$ titreşimini göstermektedir. 1673 cm^{-1} 'deki pik $\nu(\text{C}=\text{N})$, 1586 cm^{-1} 'deki pik $\nu(\text{C}=\text{C})$ titreşimlerine aittir. Bu molekülde $\Delta\nu$ farkı (1514-1365) 149 cm^{-1} olup kompleksin iyonik yapıda olduğunu desteklemektedir. 1416 cm^{-1} 'deki pik $\nu(\text{CH}_3)$ ve 1217 cm^{-1} 'deki titreşim $\nu(\text{CH})$ eğiliminden, 845 ve 712 cm^{-1} 'deki titreşimler ise $\nu(\text{CH})$ düzlem dışı eğilmelerinden kaynaklanmaktadır. 532 cm^{-1} 'deki pik Cu-O, 482 cm^{-1} 'deki pik de Cu-N titreşimlerini gösterir.



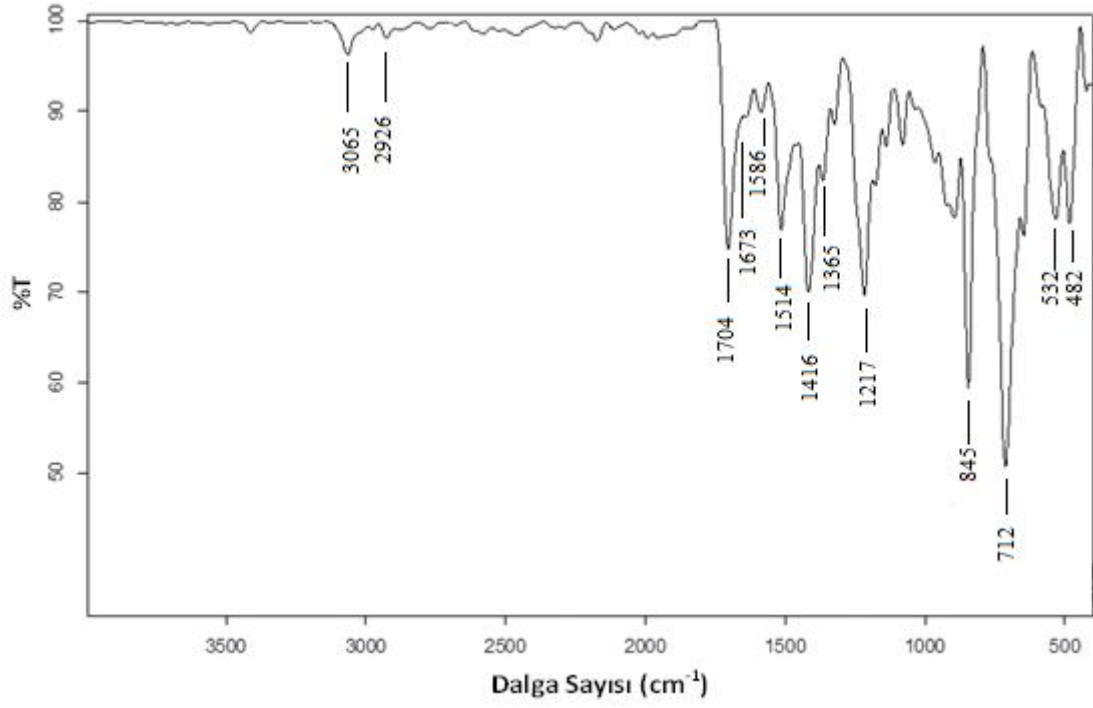
Şekil 4.2. $[\text{Mn}(\mu\text{-hmph})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{bipy})]_n$ (**1**) kompleksinin IR spektrumu.



Şekil 4.3. $[\text{Ni}(\text{hmpH})(\text{H}_2\text{O})(\text{dmen})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (2) kompleksinin IR spektrumu.



Şekil 4.4. $[\text{Cu}(\mu_3\text{-hmpH})(\text{im})_2]_n$ (3) kompleksinin IR spektrumu.



Şekil 4.5. $[\text{CuCl}(\text{phen})_2](\text{HhmpH}):(\text{H}_2\text{hmpH})$ (4) kompleksinin IR spektrumu.

Çizelge 4.2. Komplekslerin karakteristik IR titreşim değerleri.

Fonksiyonel gruplar	H ₂ hmpH	Kompleksler			
		1	2	3	4
v(OH)	-	3334 z	3750 z 3612 z	-	-
v(NH ₂)	-	-	3288 o 3181 o	3137 o 3058 o	-
v(CH)	2916	3025 z	3014 z	3021 z	3065 z
v(CH ₂)	2861	2905 z	2841 o	2873 z	2926 z
v(CO)	-	-	-	-	1704 o
v(C=C)+v(C=N)	-	1552 ş	1609 ş	1362 ş	1586 z 1673 z
v _{as} (COO)	-	1552 ş	1546 ş	1589 z 1563 z	1417 ş
v _s (COO)	-	1387 ş	1357 ş	1324 o 1400 z	1217 ş
v(M-O)	-	564 o	555 o	508 o	532 o
v(M-N)	-	440 o	444 o	464 o	482 o

* ş: şiddetli, o: orta, z: zayıf

4.3. Manyetik Duyarlık Ve UV-Görünür Spektroskopisi Çalışmaları

Teorik manyetik moment değerleri spin manyetik moment (μ_s) değerleridir. Çizelge 4.3'de de görüldüğü gibi deneysel ve teorik değerler birbiriyle uyumludur. **1** kompleksinde d⁵ elektron dizilimine sahip mangan(II) iyonu bozulmuş oktahedral yapıdadır ve beş ortaklaşmamış elektrona sahiptir. Bu kompleksin deneysel manyetik değeri 4,80 BM'dur. **2** kompleksinde ise deneysel manyetik süsebtibilite değeri 3,22 BM'dur. Bu değer **2** kompleksinde Ni atomuna ait iki adet ortaklanmamış elektronun olduğunu gösterir. Deneysel değer teorik değer ile uyum içerisinde. **3** ve **4** kompleksinde ise beklenildiği gibi tek

elektrona karşılık gelen sırasıyla 1,83 ve 1,89 BM değerleri ölçülmüştür. Bu değerler teorik değerlere çok yakın değerlerdir.

Çizelge 4.3. Komplekslerin manyetik moment verileri.

Kompleksler	d^x	n	Teorik μ_s (BM)	Deneysel μ (BM)
$[\text{Mn}(\mu\text{-hmp})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{bipy})]_n$ (1)	d^5	5	5,92	4,80
$[\text{Ni}(\text{hmp})(\text{H}_2\text{O})(\text{dmen})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (2)	d^8	2	2,83	3,22
$[\text{Cu}(\mu_3\text{-hmp})(\text{im})_2]_n$ (3)	d^9	1	1,73	1,83
$[\text{CuCl}(\text{phen})_2](\text{Hhmp}) \cdot (\text{H}_2\text{hmp})$ (4)	d^9	1	1,73	1,89

Komplekslerin UV-görünür bölge spektrumları, su ile hazırlanan 10^{-3} ve 10^{-4} M çözeltileri kullanılarak elde edildi. Komplekslerin spektrumları sırasıyla Şekil 4.6-4.9'da, komplekslerin elektronik geçişleri ve geçişlere karşılık gelen $\lambda_{\text{maks.}}$ değerleri Çizelge 4.4'de görülmektedir.

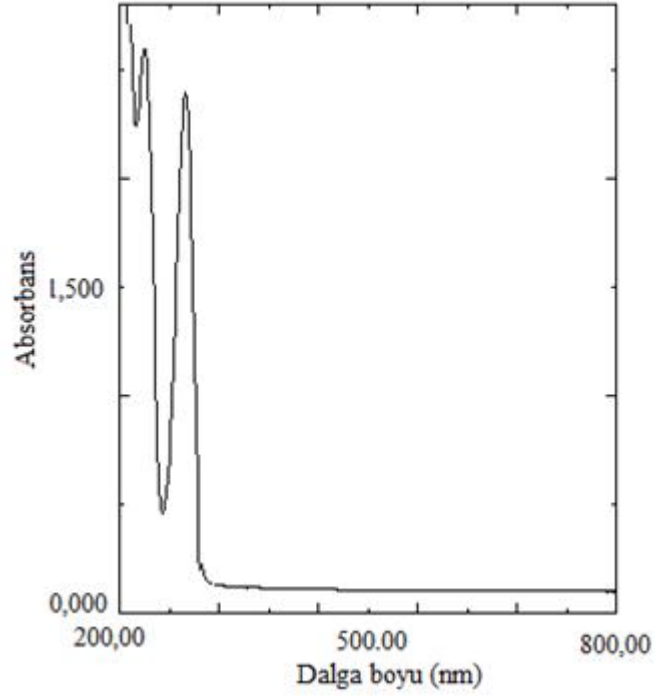
1 kompleksi oktahedral geometride ve d^5 elektron dizilimine sahip olduğundan hem orbital hem de spin yasaklı olduğundan d-d geçişleri gözlenmemiştir. Kompleksin 280 nm ($\epsilon = 19830 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) ve 231 nm'de ($\epsilon = 21030 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) iki absorpsiyon pikleri gözlenmiştir. Bu piklerin ligant içi $n-\pi^*$ ve $\pi-\pi^*$ geçişlerinden kaynaklandığı düşünülmektedir (Şekil 4.6).

2 kompleksinin elektronik spektrumunda görünmesi gereken üç ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$, ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$ ve ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(\text{P})$ d-d geçişlerinden ikisi görülmektedir. 642 nm ($\epsilon = 6 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$ ve 363 nm'de ($\epsilon = 23 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(\text{P})$ d-d geçişleridir. ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$ geçişi ise IR bölgeye kaydığı düşünülmektedir (Şekil 4.7).

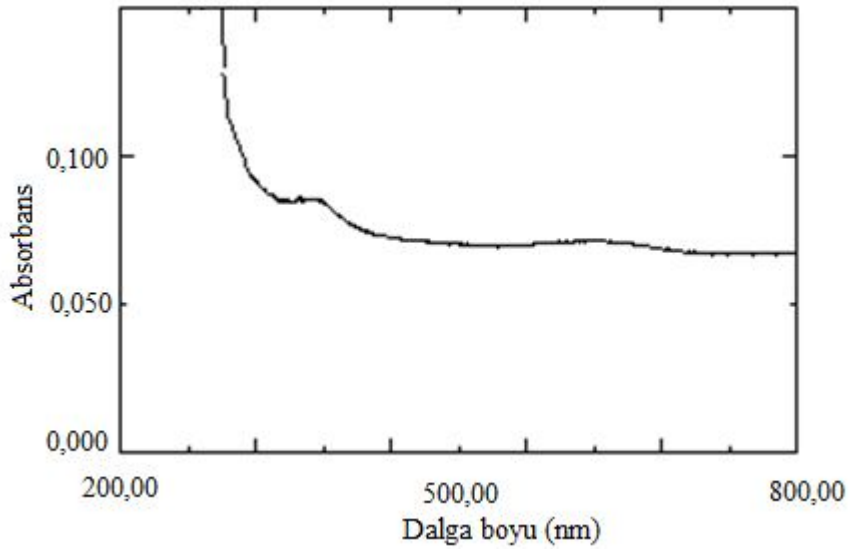
d^9 elektron dizilimine sahip **3** kompleksi kare piramit geometride olup 692 nm'de ($\epsilon = 16 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) görülen yayvan pik $a_1 \rightarrow b_1$ d-d geçişine karşılık gelmektedir. 272 nm'de ($\epsilon = 85 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) görülen omuz ise $n-\pi^*$ ve $\pi-\pi^*$ geçişlerinden kaynaklandığı düşünülmektedir (Şekil 4.8).

d^9 elektron dizilimine sahip **4** kompleksi üçgen çift piramit geometride olup 716 nm'de ($\epsilon = 16 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) görülen yayvan pik d-d geçişine karşılık gelmektedir. **4** kompleksinin 10^{-4} M'lık çözeltilinde görülemeyen elektronik geçişler 10^{-5} M'a seyreltilmiştir ve 270 nm'de ($\epsilon = 101600 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$), 223 nm'de ($\epsilon = 119200 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) ve 203 nm'de ($\epsilon = 119100 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)

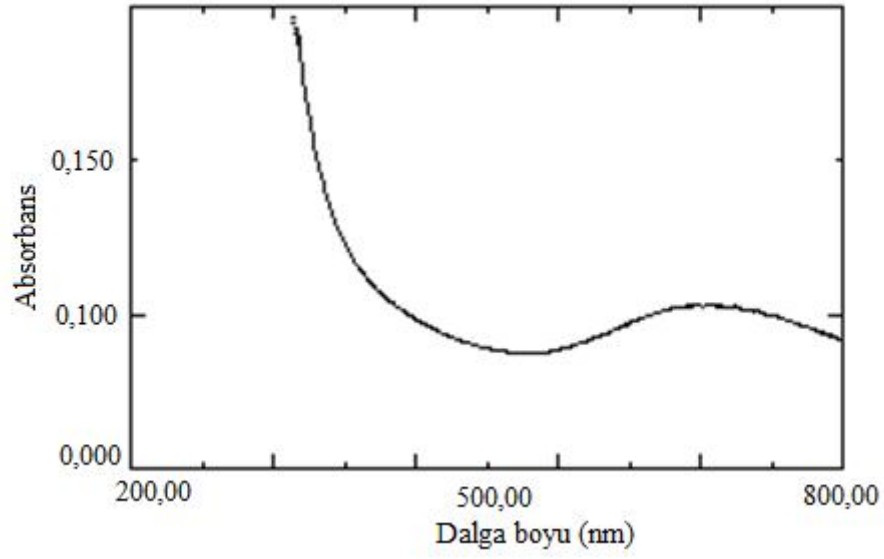
$^1\text{cm}^{-1}$) görülen piklerin ise $n\text{-}\pi^*$ ve $\pi\text{-}\pi^*$ geçişlerinden kaynaklandığı düşünülmektedir (Şekil 4.9).



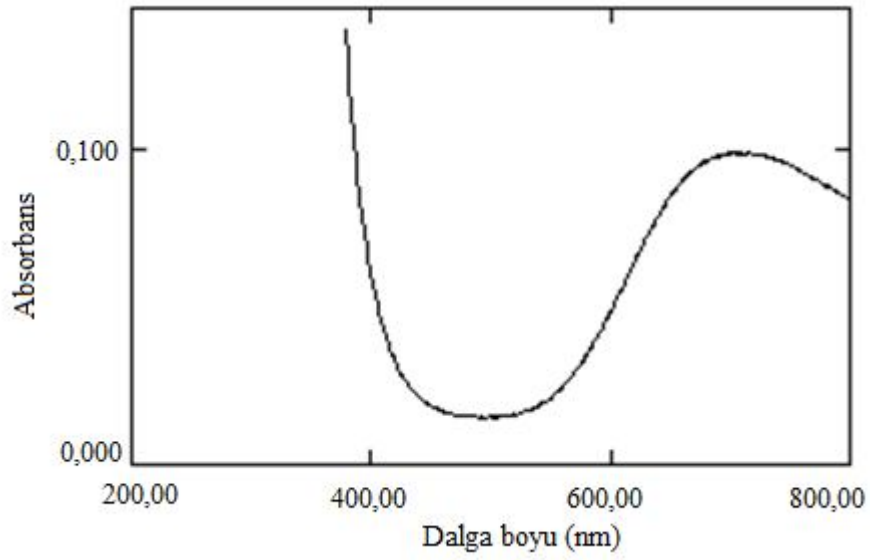
Şekil 4.6. $[\text{Mn}(\mu\text{-hmph})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{bipy})]_n$ (1) kompleksinin 10^{-4} M UV-gör. spektrumu.



Şekil 4.7. $[\text{Ni}(\text{hmph})(\text{H}_2\text{O})(\text{dmen})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (2) kompleksinin 10^{-3} M UV-gör. spektrumu.



Şekil 4.8. $[\text{Cu}(\mu_3\text{-hmph})(\text{im})_2]_n$ (3) kompleksinin 10^{-3} M UV-gör. spektrumu.



Şekil 4.9. $[\text{CuCl}(\text{phen})_2](\text{Hhmph})\cdot(\text{H}_2\text{hmph})$ (4) 10^{-3} M UV-gör. spektrumu.

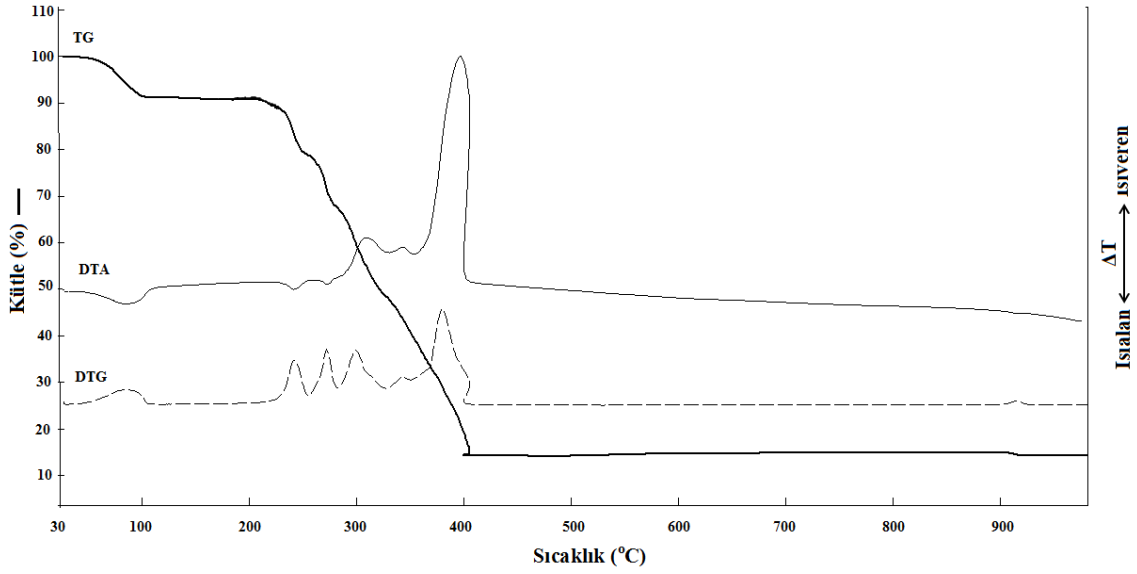
Çizelge 4.4. Homoftalat komplekslerinin UV-Gör. verileri.

Kompleksler	$\lambda_{\text{maks.}}$ (nm)	ϵ (Lmol ⁻¹ cm ⁻¹)	d-d geçişleri	Ligant içi geçişler
[Ni(hmph)(H ₂ O)(dmen) ₂].H ₂ O (2)	642	6	³ A _{2g} → ³ T _{1g}	-
	363	23	³ A _{2g} → ³ T _{1g} (P)	-
[Cu(μ ₃ -hmph)(im) ₂] _n (3)	692	16	a ₁ →b ₁	-
	272	85	-	n-π* ve π-π*
[CuCl(phen) ₂](Hhmph).(H ₂ hmph) (4)	716	16	d-d	-
	270	101600	-	n-π* ve π-π*
	223	119200	-	n-π* ve π-π*
	203	119100	-	n-π* ve π-π*

4.4. Termik Analiz Çalışmaları

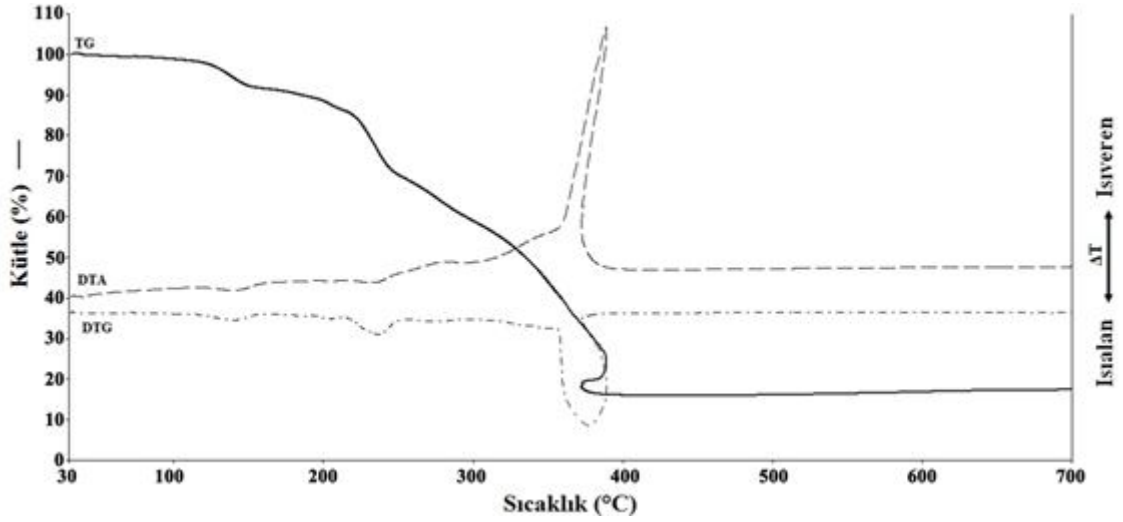
Homoftalik asit ile yapılan komplekslerin termik analiz eğrileri (TG, DTG ve DTA) Şekil 4.14-4.16'da verilmiştir. **1**, **2** ve **3** komplekslerinin termik analiz eğrilerinden elde edilen termoanalitik sonuçları Çizelge 4.5'de verilmektedir. **4** kompleksinin termik analizi yeterli madde olmadığı için yapılamamıştır.

1 kompleksinin bozunması üç endotermik üç ekzotermik olmak üzere altı basamakta gerçekleşmiştir. Birinci basamakta 43-104 °C arasında iki kristal suyu yapıdan ayrılmıştır. Teorik su kaybı %8,4 olup deneysel su kaybı %8,8 olmuştur (DTG_{maks.} = 90 °C). Susuz bileşik 140 °C'ye kadar kararlıdır ve 312 °C'ye kadar gerçekleşen ikinci basamaktaki bozunmada 2,2'-bpy molekülü yapıdan ayrılmıştır. Bu bozunma iki endotermik ve bir ekzotermik basamaktan oluşmaktadır. Teorik kayıp %36,7 olup deneysel kayıp ise %37,3'tür (DTG_{maks.} = 242, 273 ve 310 °C). Son iki basamakta 312-435 °C arasında hmph yapıdan ekzotermik olarak ayrılmıştır. Teorik kayıp %41,9 olup deneysel kayıp ise %39,7'dir (DTG_{maks.} = 344 ve 391 °C). Kalan ürünün MnO olduğu tahmin edilmektedir ve teorik değer %16,7, deneysel değer ise %14,9'dur.



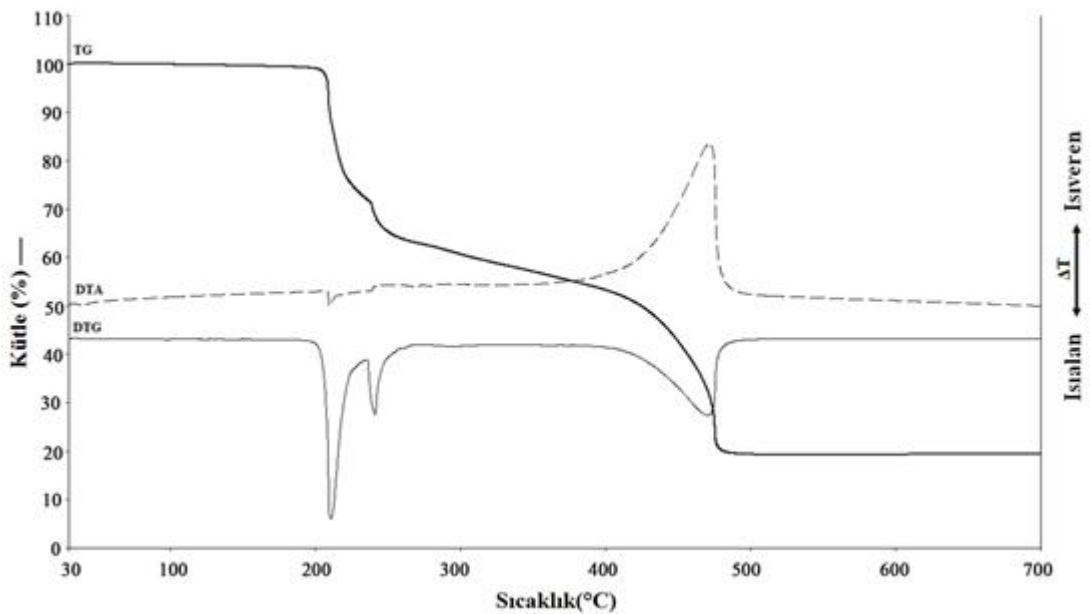
Şekil 4.10. $[\text{Mn}(\mu\text{-hmph})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{bipy})]_n$ (**1**) kompleksinin TG, DTG, DTA eğrileri.

2 kompleksinin bozunması dört endotermik bir ekzotermik olmak üzere beş basamakta gerçekleşmiştir. İlk olarak endotermik bozunmada 32-131 °C'de ($\text{DTG}_{\text{maks.}} = 40$ °C) **2** kompleksindeki bir adet kristal su molekülü yapıdan ayrılmıştır. Teorik su kaybı % 8,0, deneysel kayıp ise %7,9'dir. Hemen ardından yapıdaki koordine suyu endotermik olarak 131-150 °C'de ($\text{DTG}_{\text{maks.}} = 142$ °C) yapıdan ayrılmıştır. Teorik kayıp % 4,0, deneysel kayıp ise %4,1'dir. 150-244 °C'de endotermik olarak bir dmen ligantı yapıdan ayrılmıştır ($\text{DTG}_{\text{maks.}} = 233$ °C). Teorik kütle kaybı %19,6, deneysel kayıp ise %19,1'dir. 244-326 °C'de diğer endotermik bozunmada ise yapıda kalan diğer dmen ligantı ayrılmıştır ($\text{DTG}_{\text{maks.}} = 303$ °C). Bu molekül için de teorik kayıp %19,6, deneysel kayıp ise %20,5'tir. 326-465 °C arasındaki ekzotermik bozunmada ise yapıda kalan hmph molekülü bozunmuştur ($\text{DTG}_{\text{maks.}} = 390$ °C). Kalan ürünün NiO olduğu tahmin edilmektedir kalan ürün için teorik değer %16,6, deneysel değer ise %16,0'dır.



Şekil 4.11. $[\text{Ni}(\text{hmp}h)(\text{H}_2\text{O})(\text{dmen})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**2**) kompleksinin TG, DTG, DTA eğrileri.

3 kompleksinin bozunması iki endotermik bir ekzotermik olmak üzere üç basamakta gerçekleşmiştir. 30-205 °C arasında madde kararlı yapıdadır. 205-257 °C'de iki endotermik bozunmada ($\text{DTG}_{\text{maks.}} = 209$ ve 239 °C) kompleksteki iki im ligandı ayrılmıştır. Teorik ise %36,0, deneysel kayıp ise %35,6'dır. 257-481 °C'de ekzotermik bozunmada kompleksteki hmph ayrılmıştır ($\text{DTG}_{\text{maks.}} = 470$ °C). Teorik kayıp %47,2, deneysel kayıp ise %44,2'dir. Kalan ürünün CuO olduğu tahmin edilmektedir ve teorik değer %21,1, deneysel değer ise %20,2'dir.



Şekil 4.12. $[\text{Cu}(\mu_3\text{-hmp}h)(\text{im})_2]_n$ (**3**) kompleksinin TG, DTG, DTA eğrileri.

Çizelge 4.5. Tüm komplekslerin TGA eğrilerinden elde edilen termoanalitik sonuçlar.*

Kompleksler	Bozunma		DTG _{maks} (°C)	Uzaklaşan Grup	Ağırlık Kaybı, %		Toplam Ağırlık kaybı, %		Bozunma Ürünü
	Basa.	Aralığı (°C)			Teo.	Den.	Teo.	Den.	
[Mn(μ-hmph)(H ₂ O) ₂ (bipy)] _n (1)	1	43-104	90(+)	2H ₂ O	8,4	8,8			[Mn(hmph)(2,2'-bpy)]
	2	140-312	242(+), 273(+), 310(-)	2,2'-bpy	36,7	37,3			[Mn(hmph)]
	3	312-435	344(-), 391(-)	hmph	41,9	39,7			MnO
							83,3	85,1	
[Ni(hmph)(H ₂ O)(dmen) ₂].H ₂ O (2)	1	32-131	40(+)	H ₂ O	4,0	3,8			[Ni(hmph)(dmen) ₂ (H ₂ O)]
	2	131-150	142(+)	H ₂ O	4,0	4,1			[Ni(hmph)(dmen) ₂]
	3	150-244	233(+)	dmen	19,6	19,1			[Ni(hmph)(dmen)]
	4	244-326	303(+)	dmen	19,6	19,6			[Ni(hmph)]
	5	326-465	390(-)	hmph	39,7	36,5			NiO
							16,6	16,0	
[Cu(μ ₃ -hmph)(im) ₂] _n (3)	1	205-257	209(+), (239)(+)	2 im	36,0	35,6			[Cu(hmph)]
	2	257-481	470(-)	Hmph	47,2	44,2			CuO
							21,1	20,2	

* (+) Endotermik, (-) Ekzotermik

4.5. X-Işınları Tek Kristal Çalışmaları

Tüm komplekslerin yapısı, X-ışınları tek kristal yöntemi ile aydınlatıldı. Elde edilen kristal verileri Çizelge 4.6'da verildi.

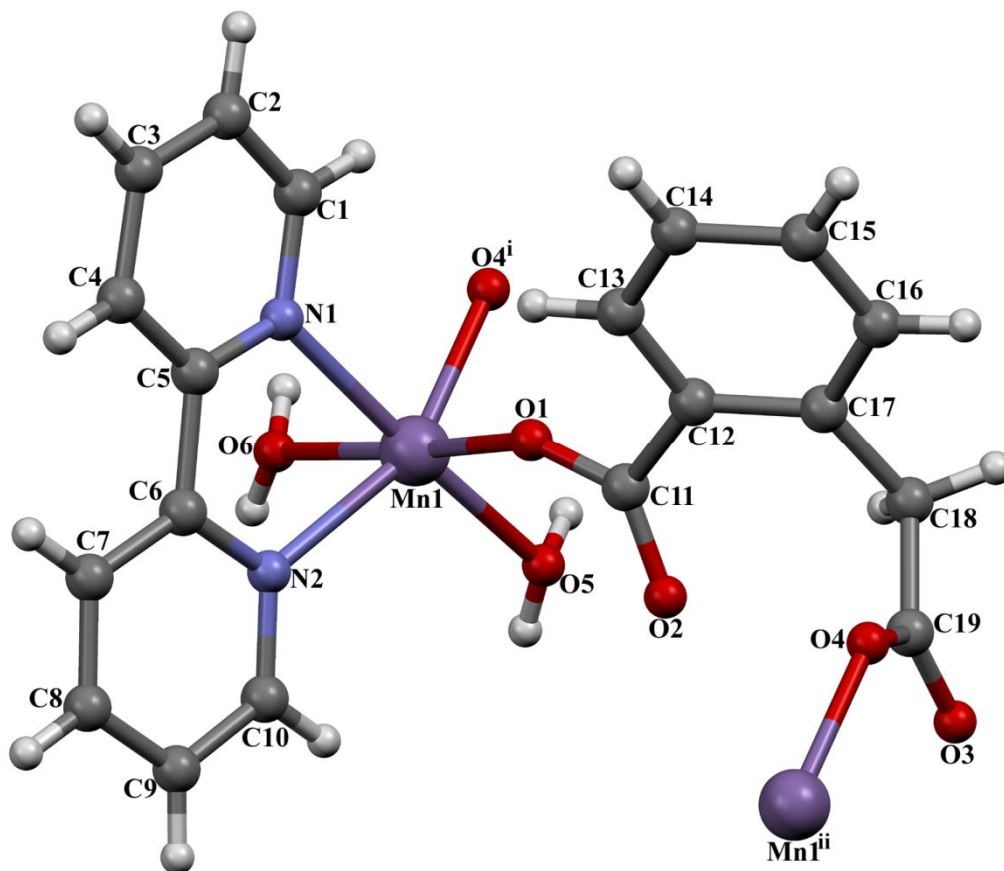
Çizelge 4.6. Komplekslerin kristal verileri ve arıtım değerleri.

Kompleks	1	2	3	4
Formülü	C ₁₉ H ₁₈ MnN ₂ O ₆	C ₁₇ H ₃₄ N ₄ NiO ₆	C ₁₅ H ₁₄ CuN ₄ O ₄	C ₄₂ H ₃₁ ClCuN ₄ O ₈
MA (g/mol)	425,29	449,19	377,84	818,70
Difraktometre	Bruker APEX-II			
Rad. /(Å)	Mo-K _α 0,71073			
Sıcaklık (K)	296	296	296	296
Renk	Sarı	Mavi	Yeşil	Yeşil
Kristal sistemi	Triklinik	Ortorombik	Monoklinik	Triklinik
Uzay grubu	P-1	Pbca	P2 ₁ /c	P-1
a(Å)	7,8112 (7)	15,1830 (5)	11,8066 (4)	10,9223 (2)
b(Å)	10,645 (1)	15,3183 (5)	9,8601 (3)	13,1901 (2)
c(Å)	11,6881 (11)	17,6848 (6)	13,8923 (4)	15,0160 (2)
α(°)	84,510 (5)	90,00	90,00	110,250 (1)
β(°)	77,211 (6)	90,00	94,462 (2)	99,7690 (9)
γ(°)	80,898 (5)	90,00	90,00	107,088 (1)
V(Å³)	933,97 (15)	4113,1 (2)	1612,36 (9)	1849,03 (5)
Z	2	8	4	2
d (g cm⁻³)	1,512	1,451	1,557	1,470
μ (mm⁻¹)	0,75	0,98	1,38	0,73
θ aralığı (°)	2,6-28,7	2,2-28,4	2,5-28,5	2,3-27,1
Gözlenen Yansıma Sayısı	23948	65057	27780	38357
Bağımsız Yansıma Sayısı	3650	5176	4089	7575
R[F² > 2σ(F²)]	0,051	0,027	0,026	0,055
wR(F²)	0,047/0,129	0,028/0,077	0,024/0,085	0,051/0,136
S	1,10	1,08	1,20	1,08
R1/wR2	0,047/0,129	0,028/0,077	0,024/0,085	0,051/0,136
Δρ_{max}/Δρ_{min} (eÅ⁻³)	0,96/-0,58	0,41/-0,37	0,69/-0,54	0,86/-0,41

4.5.1. $[\text{Mn}(\mu\text{-hmpH})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{bipy})]_n$ kristal yapısı

Şekil 4.17’de **1** kristalinin yapısı atom isimleriyle etiketlenerek gösterilmiştir. Kompleks **1**’in asimetrik biriminde bir Mn(II) iyonu, bir bipy ligantı, bir hmpH ligantı ve koordine olmuş iki akua ligantı bulunmaktadır. Mn1 atomu bipy ligantından gelen iki azot atomu (N1 ve N2), iki hmpH ligantından gelen iki oksijen atomu (O1 ve O4ⁱ) ve akua ligantlarından gelen iki oksijen atomu (O5 ve O6) ile koordine olmuştur [(i) x+1, y, z]. Mn(II) iyonunun geometrisi bozulmuş oktahedraldir. Yük denklığı için, hmpH’nin karboksilat grupları tamamen protonlarından arındırılmıştır. İki Mn(II) iyonu μ_2 -köprü koordinasyon modunu kullanan hmpH ligantıyla köprülenmektedir. Mn1 \cdots Mn1ⁱⁱ mesafesi 7,811 Å’dur [(ii) x-1, y, z]. Mn(II) iyonları ve hmpH ligantları [100] doğrultusu boyunca ilerleyen bir boyutlu polimer yapı meydana getirmektedir (Şekil 4.18). Mn-O_{hmpH} bağ uzunlukları 2,0916(18) Å ve 2,1313(17) Å’dur. Mn-N bağ uzunlukları ise 2,268(2) Å ve 2,273(2) Å’dur. Bu değerler Mn(II) iyonunun bipy ligantları ile yapmış olduğu komplekslerle benzerlik göstermektedir (Ma vd., 2004, Devereux vd., 2002). N-Mn-N bağ açısı 72,43(8)^o’dir. N-Mn-O bağ açıları 85,09(7)^o -175,44(7)^o aralığında değişirken, O-Mn-O bağ açıları 83,04(7)^o-174,35(8)^o aralığında değişmektedir. COO⁻ ve CCOO⁻ grupları benzen halkasıyla aynı düzlemde olmayıp düzlem dışı açıları sırasıyla 31,82(30)^o ve 89,26(8)^o’dir.

Komşu bir boyutlu polimer zincirler su molekülleri ve karboksilat atomları arasında meydana gelen O-H \cdots O hidrojen bağları ile birbirine bağlanmaktadır (Şekil 4.19). O5 ve O6 su moleküllerinin O2^v ve O3^v [(v) -x+1, -y+2, -z+2] atomlarıyla oluşturdukları moleküller arası hidrojen bağları (1/2, 1, 1) merkezli sentrosimetrik R₂²(12) ve R₂²(20) halkalarını meydana getirmektedir. Oluşan R₂²(12) ve R₂²(20) halkaları, halka merkezi (n+1/2, 1, 1) (n = sıfır veya tamsayı) formülüne bağlı olacak şekilde [100] doğrultusunda kendilerini tekrarlamaktadır. Aynı zamanda bir boyutlu polimer zincirler, 2,2-bipiridin ligantları ve karboksilat oksijen atomları arasında meydana gelen C-H \cdots O hidrojen bağlarıyla birbirine bağlanarak iki boyutlu supramoleküler ağ oluşturmaktadır. Kompleks **1** ayrıca bir C-H \cdots π ve üç $\pi\cdots\pi$ etkileşimine sahiptir. $\pi\cdots\pi$ etkileşimleri simetriyle birbirine bağlı piridin ve benzen halkaları arasında meydana gelmektedir. İki boyutlu supramoleküler yapı $\pi\cdots\pi$ etkileşimleriyle üç boyutlu supramoleküler ağa genişlemektedir. C-H \cdots π ve $\pi\cdots\pi$ etkileşimlerinin ayrıntıları Çizelge 4.8 ve 4.9’da verilmektedir.



Şekil 4.13. [Mn(μ-hmph)(H₂O)₂(bipy)]_n (1) kompleksinin moleküler yapısı, [(i) x+1, y, z; (ii) x-1, y, z].

Çizelge 4.7. [Mn(μ -hmpH)(H₂O)₂(bipy)] (**1**) kompleksinin bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°).

Bağ açıları			
Mn1-O1	2,0916(18)	Mn1-O4 ⁱ	2,1313(17)
Mn1-O5	2,1687(19)	Mn1-O6	2,2636(18)
Mn1-N1	2,268(2)	Mn1-N2	2,273(2)
Bağ uzunlukları			
O1-Mn1-O4 ⁱ	97,41(8)	O1-Mn1-O5	96,01(8)
O4 ⁱ -Mn1-O5	87,71(7)	O1-Mn1-O6	174,35(8)
O4 ⁱ -Mn1-O6	83,04(7)	O5-Mn1-O6	89,64(7)
O1-Mn1-N1	86,21(8)	O4 ⁱ -Mn1-N1	88,06(7)
O5-Mn1-N1	175,44(7)	O6-Mn1-N1	88,17(8)
O1-Mn1-N2	92,57(8)	O4 ⁱ -Mn1-N2	157,45(8)
O5-Mn1-N2	111,36(8)	O6-Mn1-N2	85,09(7)
N1-Mn1-N2	72,43(8)		

Simetri kodu: (i) x+1, y, z.

Çizelge 4.8. $[\text{Mn}(\mu\text{-hmpH})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{bipy})]_n$ (**1**) kompleksine ait hidrojen bağları ve $\text{C-H}\cdots\pi$ etkileşimleri geometrisi (Å, °).

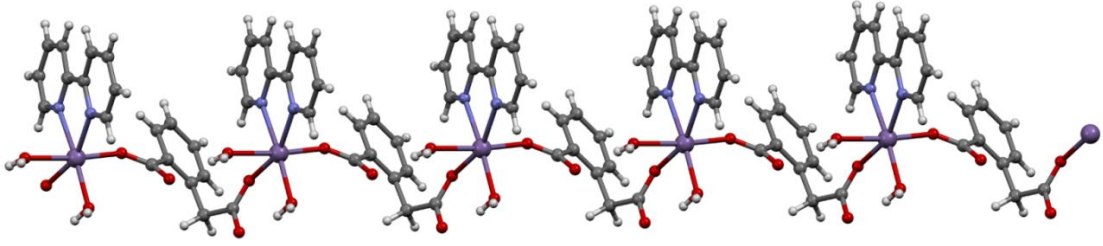
D-H \cdots A	D-H	H \cdots A	D \cdots A	D-H \cdots A
O5—H5A \cdots O2 ^v	0,82 (2)	1,92 (2)	2,716 (3)	164 (3)
O5—H5B \cdots O3 ⁱ	0,82 (2)	1,91 (2)	2,703 (3)	163 (4)
O6—H6A \cdots O3 ^v	0,81 (2)	1,98 (2)	2,778 (3)	166 (4)
O6—H6B \cdots O2 ⁱ	0,81 (2)	2,02 (2)	2,826 (3)	172 (3)
C4—H4 \cdots O3 ^{iv}	0,93	2,44	3,231 (4)	142
C1—H1 \cdots O4 ⁱ	0,93	2,53	3,120 (4)	121
C16—H16 \cdots O4 ⁱⁱⁱ	0,93	2,54	3,357 (3)	146
C1—H1 \cdots Cg(4) ⁱ	0,93	2,86	3,599 (3)	138

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

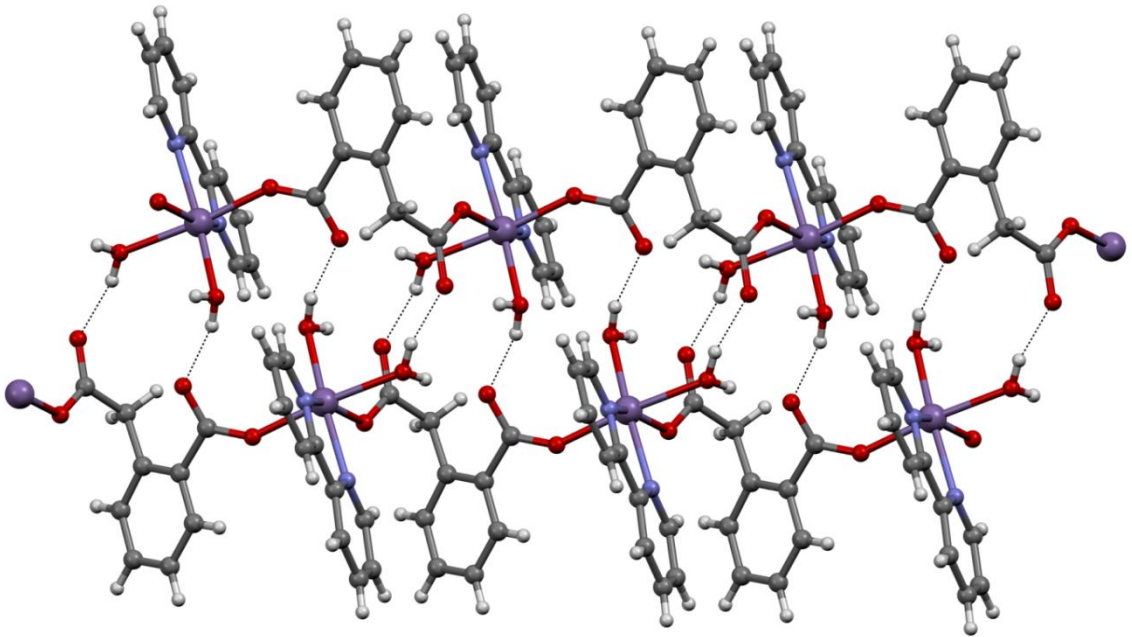
Çizelge 4.9. $[\text{Mn}(\mu\text{-hmpH})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{bipy})]_n$ (**1**) kompleksine ait $\pi\cdots\pi$ etkileşim mesafeleri (Å).

Cg(I)	Cg(J)	Cg-Cg	Dikey mesafe
Cg(2)	Cg(3) ^{vi}	3,949 (2)	3,631
Cg(3)	Cg(3) ^{vii}	3,850 (2)	3,537
Cg(4)	Cg(4) ^{viii}	3,9726 (19)	3,579

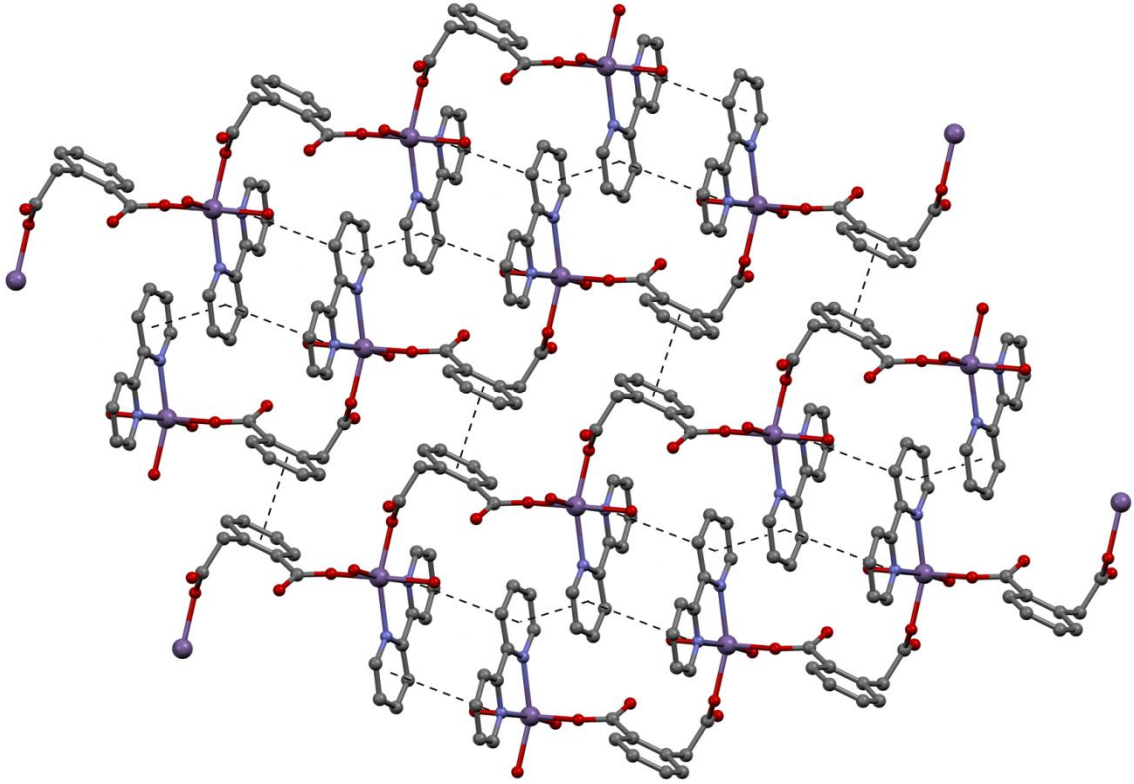
Simetri kodları (vi) $2-x, 1-y, 2-z$; (vii) $1-x, 1-y, 2-z$; (viii) $1-x, 2-y, 1-z$; Cg(2)=N1/C1/C2/C3/C4/C5; Cg(3)=N2/C6/C7/C8/C9/C10; Cg(4)=C12-C17.



Şekil 4.14. $[\text{Mn}(\mu\text{-hmph})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{bipy})]_n$ (**1**) kompleksinin bir boyutlu polimer yapısı.



Şekil 4.15. $[\text{Mn}(\mu\text{-hmph})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{bipy})]_n$ (**1**) kompleksinin O-H...O hidrojen bağları.

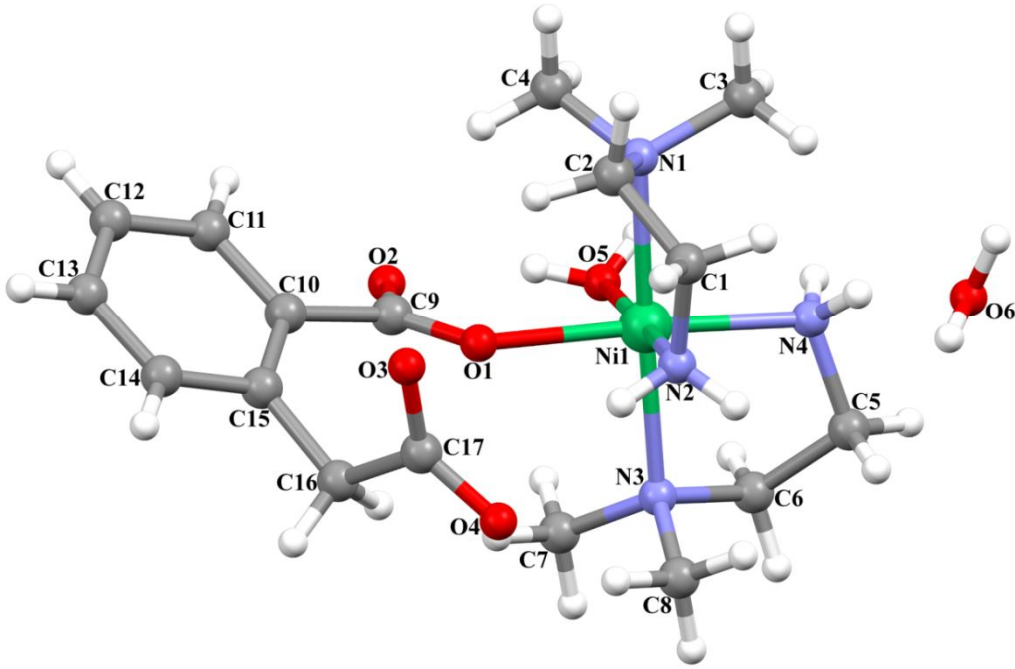


Şekil 4.16. $[\text{Mn}(\mu\text{-hmph})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{bipy})]_n$ (**1**) kompleksine ait $\pi\cdots\pi$ etkileşimlerinin gösterimi. Etkileşimlerin daha net görülmesi için hidrojen atomları silinmiştir.

4.5.2. $[\text{Ni}(\text{hmph})(\text{H}_2\text{O})(\text{dmen})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin kristal yapısı

Şekil 4.21’de **2** kristalinin yapısı atom isimleriyle etiklenerek gösterilmiştir. Kompleks **2**’in asimetric biriminde bir Ni(II) iyonu, bir homofталat ligantı, iki N,N’-dimetiletan-1,2-diamin ligantı, bir akua ligantı ve koordine olmamış bir su molekülü bulunmaktadır. Ni1 atomu Dmen’den gelen dört azot atomu (N1, N2, N3 ve N4) ve biri hmph diğeri de aqua ligantından olmak üzere iki oksijen atomu (O1 ve O6) ile koordine olmuştur. Böylece Ni(II) iyonu bozulmuş oktahedral geometriye sahiptir. Aynı zamanda Ni(II) iyonu iki tane 5 üyeli şelat halkasına sahiptir. Ni-O_{hmph} bağ uzunluğu 2.0742(10) Å olup aynı mesafenin benzerleri $\{[\text{Ni}(\text{hmph})(\text{dpa})]\cdot 1,33\text{H}_2\text{O}\}_n$ (2,093 Å) (Braverman vd., 2008), $[\text{Ni}(\text{hmph})(4\text{-bfpf})(\text{H}_2\text{O})]_n$ (2.064 Å) (Monfort vd., 2002), $[\text{Ni}(\text{ptmb})(\text{hmph})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (2.064 Å) (Monfort vd., 2000) olarak bulunmuştur. Ni-O_{akua} bağ uzunluğu 2,0966(11) Å’dur. Ni-N bağ uzunlukları 2,0838(13) ile 2,2046(13) Å aralığında değişmektedir ki bu durum Ni(II) iyonunun dmen ligantları ile yapmış olduğu komplekslerde tipik bir durumdur (Ide vd., 2007, Zimmerman vd., 2011). N-Ni-Ni bağ açıları 82,24(5)°-177,25(5)° aralığında değişirken, N-Ni-O bağ açıları 87,19(5)°-

175,29(5)° aralığında değişmektedir. CCOO⁻ grubu benzen halkasına hemen hemen dik konumdayken COO⁻ grubu benzen halkası ile eşdüzlemde olmayıp düzlem dışı açıları sırasıyla 33,84(17)° ve 82,89(5)°'dir.



Şekil 4.17. [Ni(hmph)(H₂O)(dmen)₂] \cdot H₂O (**2**) kompleksinin moleküler yapısı.

Kompleks **2** de moleküller N-H \cdots O, O-H \cdots O ve C-H \cdots O hidrojen bağları vasıtasıyla birbirine bağlanmaktadır (Çizelge 4.11). Molekül içi hidrojen bağları S(5), S(6) ve S(10) halkalarını oluşturmaktadır. Moleküller arası hidrojen bağlarının birleşimi ile R₂¹(6), R₃²(8), R₂¹(7) ve R₃²(11) halkaları meydana gelmektedir. Su molekülleri, amino grupları ve karboksilat oksijen atomları arasındaki N-H \cdots O ve O-H \cdots O hidrojen bağları iki boyutlu supramoleküler ağ yapısını oluşturmaktadır (Şekil 4.22). Kompleks **2** aynı zamanda iki tane C-H \cdots π etkileşimine sahiptir. Bu etkileşimler Dmen ligantlarındaki C1 ve C5 atomları ile (x, -y+3/2, z-1/2) ve (x+1/2, -y+3/2, -z+1) konumlarındaki benzen halka merkezleri arasında gerçekleşmektedir. Bu etkileşimlerin sonucunda [100] doğrultusu boyunca kendini tekrarlayan R₄³(24) halkaları oluşmaktadır (Şekil 4.23). C-H \cdots π etkileşimlerinin ayrıntıları Çizelge 4.11'de verilmektedir. Komşu iki boyutlu supramoleküler ağ yapıları hidrojen bağları ve C-H \cdots π etkileşimleri yardımıyla üç boyutlu supramoleküler ağ yapısına taşınmaktadır.

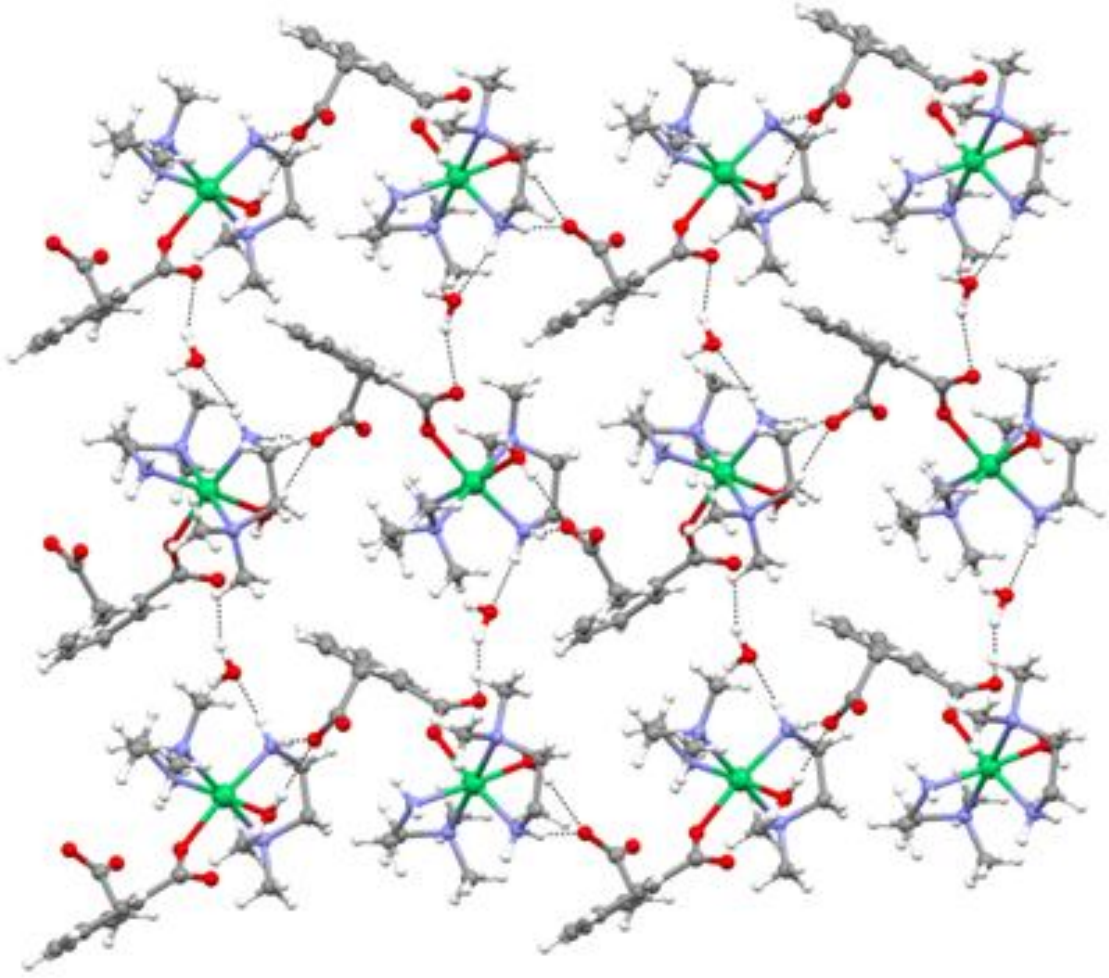
Çizelge 4.10. [Ni(hmph)(H₂O)(dmen)₂] \cdot H₂O (**2**) kompleksinin bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°).

Bağ uzunlukları					
N1-Ni1	2,2046(13)	N2-Ni1	2,0962(12)	N3-Ni1	2,1771(12)
N4-Ni1	2,0838(13)	O1-Ni1	2,0742(10)	O5-Ni1	2,0966(11)
Bağ açıları					
O1-Ni1-N4	174,58(5)	O1-Ni1-N2	87,19(5)	N4-Ni1-N2	96,59(5)
O1-Ni1-O5	88,89(4)	N4-Ni1-O5	87,50(5)	N2-Ni1-O5	175,29(5)
O1-Ni1-N3	92,53(4)	N4-Ni1-N3	83,26(5)	N2-Ni1-N3	95,44(5)
O5-Ni1-N3	87,32(5)	O1-Ni1-N1	88,85(5)	N4-Ni1-N1	95,50(5)
N2-Ni1-N1	82,24(5)	O5-Ni1-N1	95,08(5)	N3-Ni1-N1	177,25(5)

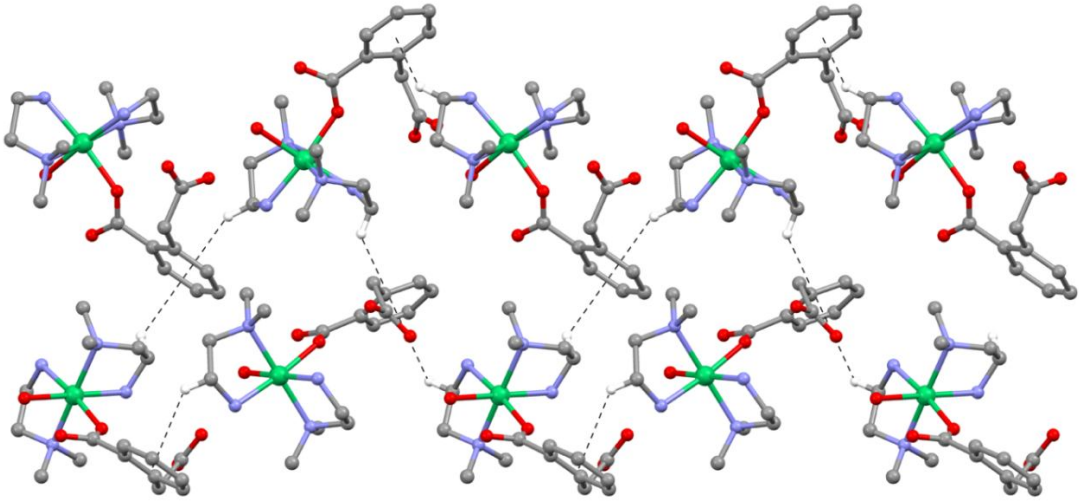
Çizelge 4.11. [Ni(hmph)(H₂O)(dmen)₂] \cdot H₂O H₂O (**2**) kompleksine ait hidrojen bağları ve C-H \cdots π etkileşimleri geometrisi (Å, °).

D-H \cdots A	D-H	H \cdots A	D \cdots A	D-H \cdots A
N4—H4D \cdots O3 ⁱ	0,82 (2)	2,26 (2)	3,0460 (18)	160,5 (18)
N4—H4E \cdots O6	0,88 (2)	2,13 (2)	2,9571 (19)	158,1 (18)
N2—H2C \cdots O4 ⁱⁱ	0,87 (2)	2,13 (2)	2,9890 (16)	172,7 (18)
N2—H2D \cdots O4	0,86 (2)	2,31 (2)	3,1532 (17)	166,7 (19)
O5—H5D \cdots O3 ⁱ	0,80 (2)	1,90 (2)	2,6511 (16)	157 (2)
O5—H5C \cdots O2	0,82 (2)	1,89 (2)	2,6671 (17)	156 (2)
O6—H6D \cdots O2 ⁱⁱⁱ	0,88 (2)	2,19 (2)	3,0059 (18)	153 (3)
O6—H6C \cdots O4 ⁱⁱ	0,89 (2)	2,11 (2)	2,8352 (18)	139 (3)
C7—H7A \cdots O5	0,96	2,51	3,113 (2)	121
C8—H8A \cdots O4 ⁱⁱ	0,96	2,59	3,5277 (19)	165
C13—H13 \cdots O6 ^{iv}	0,93	2,49	3,081 (2)	122
C1—H1A \cdots Cg1 ⁱⁱⁱ	0,97	2,93	3,6381 (17)	130
C5—H5B \cdots Cg1 ⁱ	0,97	2,97	3,6983 (17)	133

Simetri kodları: (i) $x+1/2, -y+3/2, -z+1$; (ii) $-x, -y+2, -z+1$; (iii) $x, -y+3/2, z-1/2$; (iv) $x-1/2, -y+3/2, -z+1$; Cg1 = C10-C15.



Şekil 4.18. $[\text{Ni}(\text{hmph})(\text{H}_2\text{O})(\text{dmen})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**2**) kompleksinin iki boyutlu supramoleküler ağ yapısı.



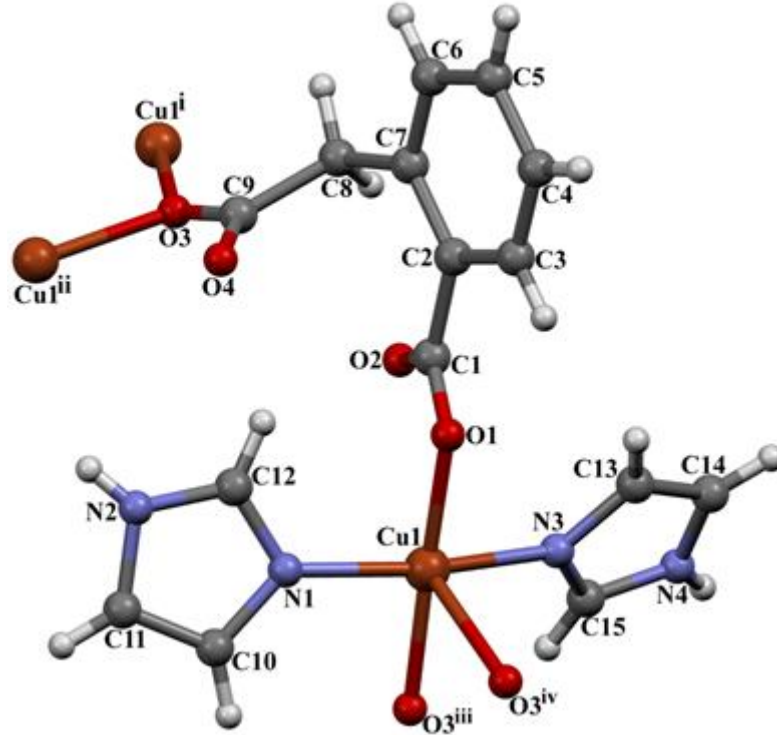
Şekil 4.19. $[\text{Ni}(\text{hmph})(\text{H}_2\text{O})(\text{dmen})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**2**) kompleksine ait C-H... π etkileşimlerinin gösterimi. Etkileşimlerin daha net görülmesi için etkileşime yapmayan hidrojen atomları silinmiştir.

4.5.3. $[\text{Cu}(\mu_3\text{-hmph})(\text{im})_2]_n$ kristal yapısı

Şekil 4.24’de **3** kristalinin yapısı atom isimleriyle etiketlenerek gösterilmiştir. Kompleks **3**’ün asimetrik biriminde bir Cu(II) iyonu, iki imidazol ligandı ve bir homoftalat ligandı bulunmaktadır. Cu1 için τ değeri 0,14’dür $\{\tau = (177,42-168,92) / 60 = 0,14\}$ (Addison vd., 1984). τ değerinden de görülebildiği gibi Cu(II) iyonu bozulmuş kare piramit geometriye sahiptir. Ekvatoryal koordinasyon iki farklı hmph ligantından iki oksijen atomu (O1 ve O3ⁱⁱⁱ) ve iki farklı imidazol ligantından iki azot atomu (N1 ve N3) ile oluştururken uç pozisyon hmph ligantından bir oksijen atomu ile (O3^{iv}) doldurulmuştur [(iii) $-x+1, y-1/2, -z+1/2$; (iv) $x, -y+3/2, z-1/2$]. Cu1...Cu1ⁱ ve Cu1...Cu1ⁱⁱ mesafeleri 7,620 Å ve 6,648 Å’dur ve benzer bir durum $[\text{Cu}(\text{hmph})(\text{im})_2]_n$ (6,680 Å) yapısında bulunmuştur (Atria vd., 2011b). [(i) $-x+1, y+1/2, -z+1/2$ (ii) $x, -y+3/2, z +1/2$]. Hmph ligandı μ_3 -köprü koordinasyon modu göstermektedir. Cu(II) iyonları iki hmph ligandı yardımıyla $[\text{Cu}_2(\text{hmph})_2]$ metaloligantları oluşturmaktadır (Şekil 4.25a). $[\text{Cu}_2(\text{hmph})_2]$ metaloligantlarındaki Cu(II)...Cu(II) meafeleri 3,509 Å’dur. Bu değer $[\text{Cu}(\text{hmph})(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)_2]_n$ (3,5710 Å) yapısındaki Cu(II)...Cu(II) meafesiyle benzerlik göstermektedir (Atria vd., 2011b). Aynı zamanda Cu(II) iyonları ve hmph ligantları 32 üyeli halkalar oluşturarak iki boyutlu polimer yapı meydana getirmektedir (Şekil 4.25a). TOPOS40 programı kullanılarak yapılan hesaplamalar sonucunda Cu(II) merkezlerinin (4.8.8) verteks sembolüne sahip olduğunu bulunmuştur (Şekil 4.25b). Cu-N bağ uzunlukları 1,9869(13) Å ve 2,0010(13) Å’dur. Cu-O bağ uzunlukları ise 1,9610(11) Å, 2,0054(11) Å ve 2,3676(10) Å’dur. Bu değerler Cu(II) iyonunun hmph ligantları ile yapmış olduğu komplekslerle benzerlik

göstermektedir (Atria vd., 2011, Guang-Zhen vd., 2011). N-Cu-N bağ açısı $168,92(5)^\circ$ dir. N-Cu-O bağ açıları $88,50(5)^\circ$ - $99,73(5)^\circ$ aralığında değişirken, O-Cu-O bağ açıları $73,59(4)^\circ$ - $177,42(4)^\circ$ aralığında değişmektedir. COO^- ve CCOO^- grupları benzen halkasıyla aynı düzlemde olmayıp düzlem dışı açıları sırasıyla $20,72(20)^\circ$ ve $66,23(5)^\circ$ dir.

Kompleks **3** deki, moleküler paketlenmeyi N-H \cdots O ve C-H \cdots O hidrojen bağları sağlamaktadır (Çizelge 4.13). N4 atomuna bağlı H4A atomunun O4^v [(v) x, y-1, z] atomuyla etkileşimi sonucunda ortaya çıkan moleküller arası hidrojen bağı [010] doğrultusunda C(12) zinciri oluştururken N2 atomuna bağlı H2 atomunun O2ⁱ atomuyla oluşturduğu moleküller arası hidrojen bağı da [010] doğrultusunda C(8) zinciri meydana getirmektedir. C(8) ve C(12) zincirlerinin birleşimi sonucunda [010] doğrultusu boyunca R₂²(24) halkaları oluşmaktadır. Benzer şekilde C15 atomuna bağlı H15 atomunun O2ⁱⁱⁱ [(iii) -x+1, y-1/2, -z+1/2] atomuyla oluşturduğu moleküller arası hidrojen bağı [010] doğrultusu boyunca C(7) zinciri meydana getirmektedir. Bu etkileşimler üç boyutlu paketlenmeye katkıda bulunmaktadır (Şekil 4.26).



Şekil 4.20. $[\text{Cu}(\mu_3\text{-hmph})(\text{im})_2]_n$ (**3**) kompleksinin moleküler yapısı [(i) $-x+1, y+1/2, -z+1/2$; (ii) $x, -y+3/2, z+1/2$; (iii) $-x+1, y-1/2, -z+1/2$; (iv) $x, -y+3/2, z-1/2$].

Çizelge 4.12. $[\text{Cu}(\mu_3\text{-hmp})(\text{im})_2]_n$ (**3**) kompleksinin bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°).

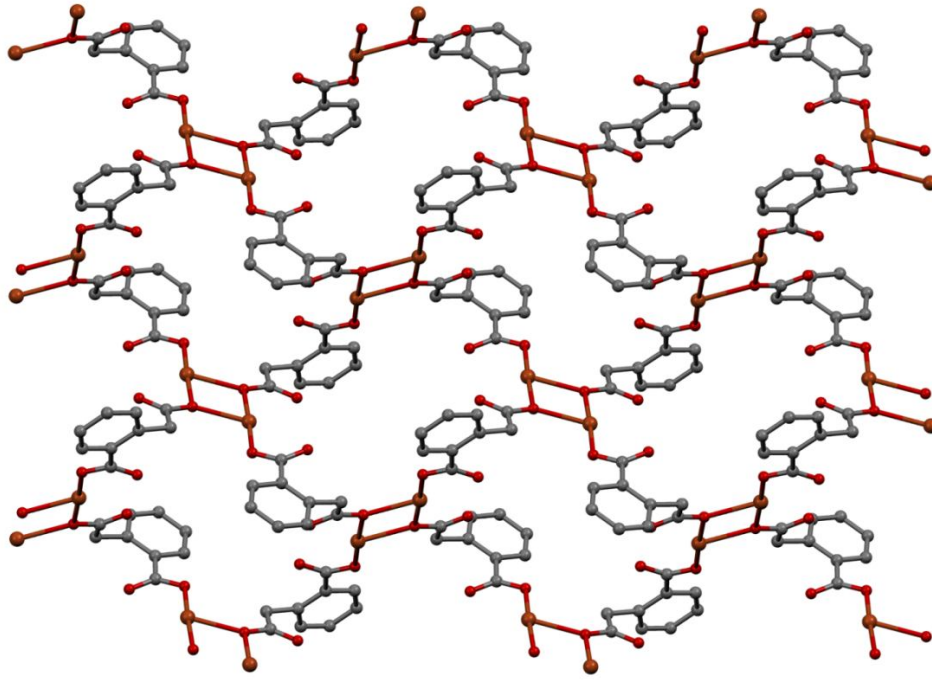
Bağ uzunlukları			
N1-Cu1	2,0010(13)	N3-Cu1	1,9869(13)
O3-Cu1 ⁱ	2,0054(11)	O3-Cu1 ⁱⁱ	2,3676(10)
O1-Cu1	1,9610(11)		
Bağ açıları			
O1-Cu1-N3	88,50(5)	O1-Cu1-N1	89,37(5)
O1-Cu1-O3 ⁱⁱⁱ	177,42(4)	N3-Cu1-O3 ⁱⁱⁱ	91,23(5)
O3 ⁱⁱⁱ -Cu1-O3 ^{iv}	73,59(4)	N1-Cu1-O3 ^{iv}	99,73(5)
O1-Cu1-O3 ^{iv}	103,85(4)	N3-Cu1-N1	168,92(5)
N1-Cu1-O3 ⁱⁱⁱ	91,38(5)	N3-Cu1-O3 ^{iv}	91,34(5)

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

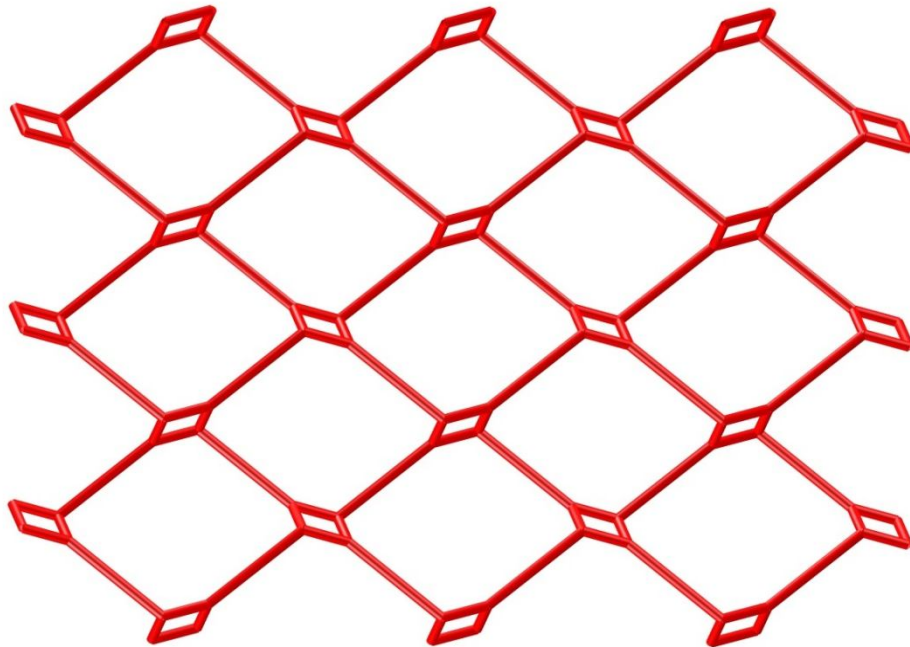
Çizelge 4.13. $[\text{Cu}(\mu_3\text{-hmp})(\text{im})_2]_n$ (**3**) kompleksine ait hidrojen bağları geometrisi (Å, °).

D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
N4—H4A...O4 ^v	0,85 (3)	1,85 (3)	2,6788 (18)	165 (2)
N2—H2...O2 ⁱ	0,80 (3)	2,03 (3)	2,8112 (18)	168 (2)
C12—H12...O4	0,93	2,32	3,0637 (19)	137
C15—H15...O2 ⁱⁱⁱ	0,93	2,56	3,4762 (19)	167

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

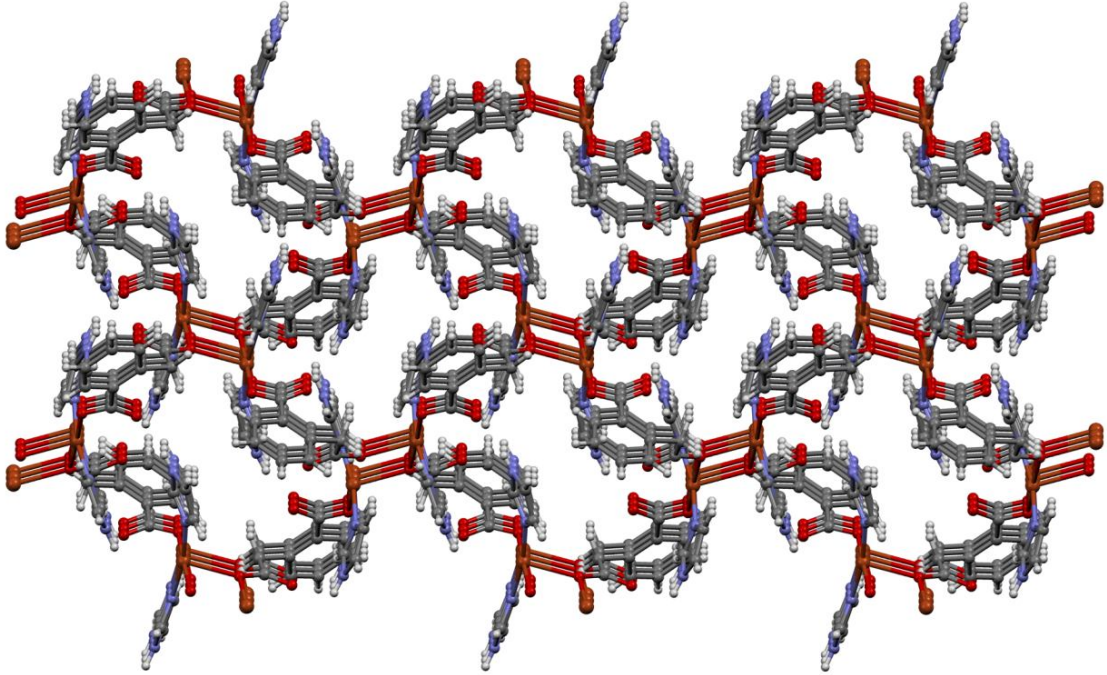


(a)



(b)

Şekil 4.21. $[\text{Cu}(\mu_3\text{-hmph})(\text{im})_2]_n$ (**3**) kompleksinin iki boyutlu tabaka (a) ve kafes (b) yapısı.

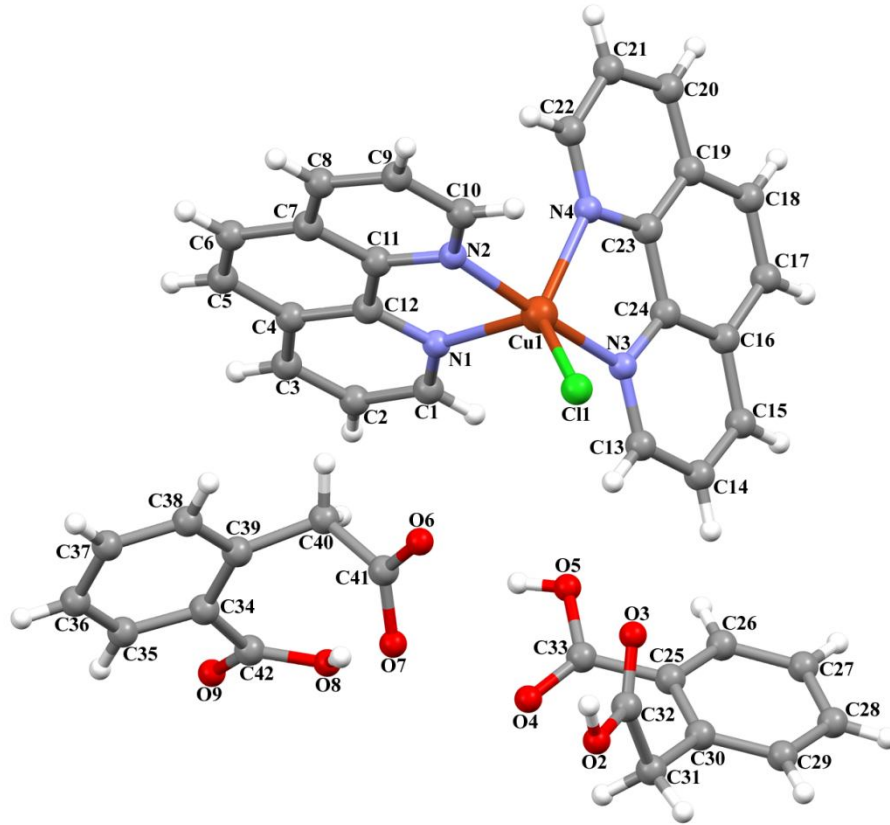


Şekil 4.22. $[\text{Cu}(\mu_3\text{-hmph})(\text{im})_2]_n$ (3) kompleksinin üç boyutlu supramoleküler ağ yapısı.

4.5.4. $[\text{CuCl}(\text{phen})_2](\text{Hhmph})\cdot(\text{H}_2\text{hmph})$ kompleksinin kristal yapısı

Şekil 4.27'de 4 kristalinin yapısı atom isimleriyle etiketlenerek gösterilmiştir. Kompleks 4'nin asimetric biriminde bir Cu(II) iyonu, koordine olmuş iki 1,10-fenantrolin ligandı, bir Cl⁻ anyonu ve koordine olmamış homoftalat iyonu (Hhmph⁻) ile homoftalik asiti (H₂hmph) bulunmaktadır. Cu1 atomu 1,10-fenantrolin ligantlarından gelen dört azot atomu (N1, N2, N3 ve N4) ve bir Cl1 atomu ile koordine olmuştur. Addison tanımına göre Cu1 için τ değeri 0,68'dir $\{[\tau = (173,43-132,88) / 60 = 0,68]$, sırasıyla $\tau = 0$ değeri için yapı kare piramit iken, $\tau = 1$ değeri için yapı üçgen çiftpiramittir} (Addison vd., 1984). τ değerinden de görülebildiği gibi Cu(II) iyonu bozulmuş üçgen çiftpiramit geometriye sahiptir. Cu-N bağ uzunlukları 1,987(2) ile 2,137(3) Å aralığında değişmektedir. Bu değerler Cu(II) iyonunun 1,10-fenantrolin ile yapmış olduğu komplekslerde tipik bir durumdur (Macias vd., 2003, Laing vd. 2003, Burkholder vd., 2003, Lu vd., 2004, Draper vd., 2004, Clarke vd., 2005). N-Cu-N bağ açıları 80.31(10)^o-173.43(10)^o aralığında değişirken, N-Cu-Cl bağ açıları 93.20(7)^o-132.88(7)^o aralığında değişmektedir. COO⁻ ve CCOO⁻ grupları benzen halkaları ile eşdüzlemde olmayıp açıları sırasıyla Hhmph⁻ anyonu için 30,09(29)^o/67,93(13)^o iken H₂hmph molekülü için ise 22,82(37)^o/64,62(12)^o'dir.

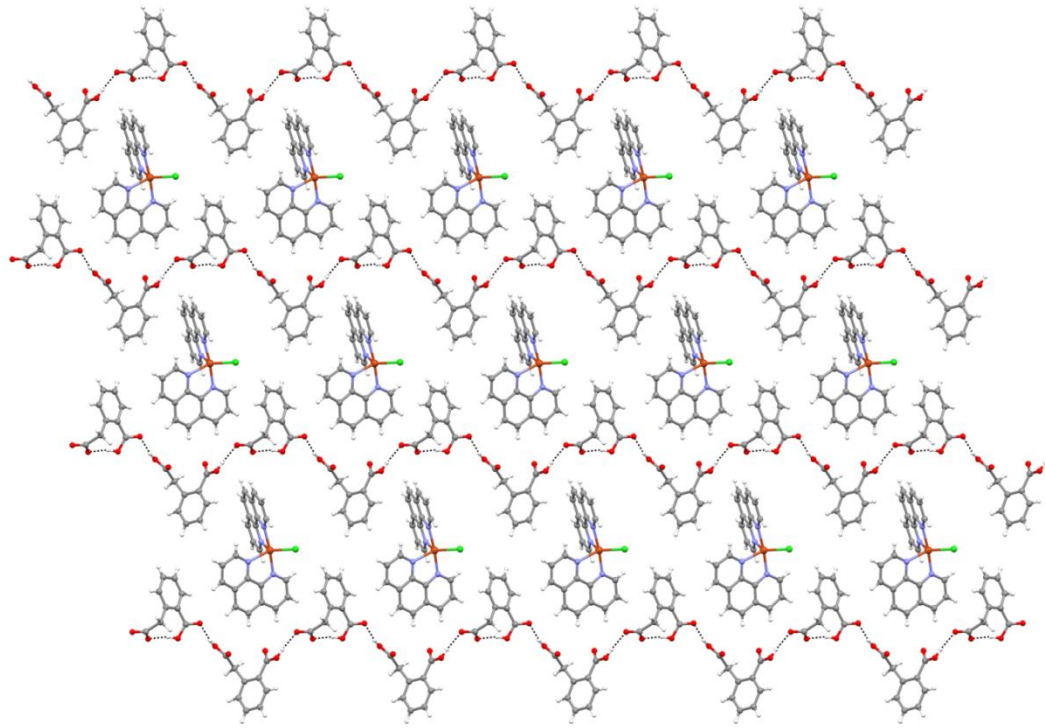
Kompleks 4 de, O-H \cdots O ve C-H \cdots O hidrojen bağları moleküler paketlenmeyi sağlamaktadır (Çizelge 4.15). H₂hmp^h ve Hhmp^h molekülleri arasındaki O-H \cdots O hidrojen bağları bir boyutlu supramoleküler ağ yapısını oluşturmaktadır (Şekil 4.28). Komşu bir boyutlu supramoleküler ağ yapısı C-H \cdots O hidrojen bağlarıyla birbirlerine bağlanarak boyutlu supramoleküler ağ yapısı oluşmaktadır. Kompleks 4 ayrıca iki tane C-H \cdots π ve üç tane $\pi\cdots\pi$ etkileşimi içermektedir (Şekil 4.29). $\pi\cdots\pi$ etkileşimleri simetriyle birbirine bağlı fenantrolinin ligantlarındaki piridin ve benzen halkaları arasında meydana gelmektedir. Bu etkileşimler üç boyutlu supramoleküler ağ yapısının oluşmasına katkıda bulunmaktadır. C-H \cdots π ve $\pi\cdots\pi$ etkileşimlerinin ayrıntıları Çizelge 4.15 ve 4.16'da verilmektedir.



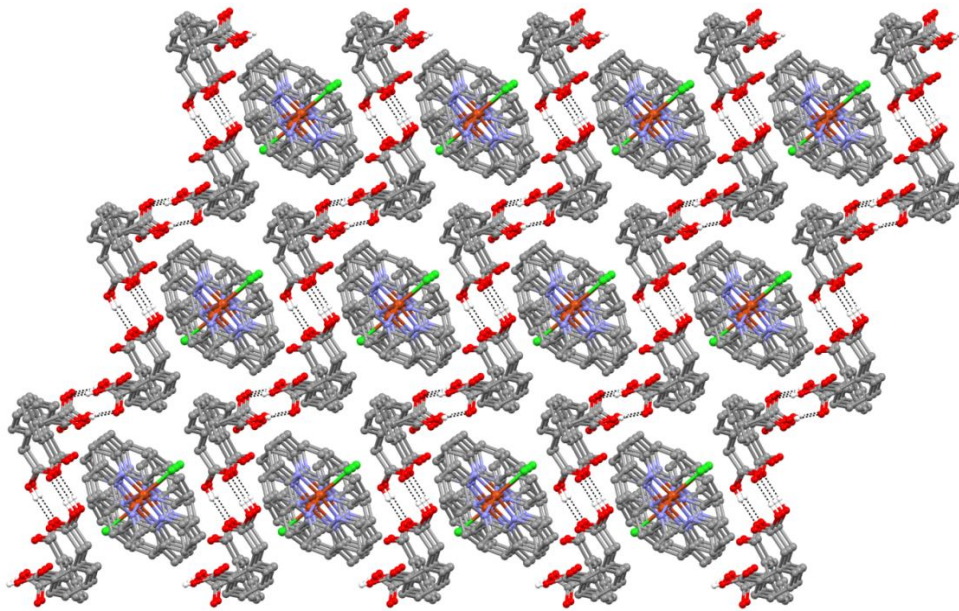
Şekil 4.23. [CuCl(phen)₂](Hhmp)·(H₂hmp) (4) kompleksinin moleküler yapısı.

Çizelge 4.14. [CuCl(phen)₂](HhmpH)·(H₂hmpH) (**4**) kompleksinin bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°).

Bağ uzunlukları			
N1-Cu1	2,137(3)	N2-Cu1	1,987(2)
N3-Cu1	1,998(2)	N4-Cu1	2,105(2)
Cu1-Cl1	2,2741(9)		
Bağ açıları			
N2-Cu1-N3	173,43(10)	N2-Cu1-N4	94,84(9)
N3-Cu1-N4	80,54(9)	N2-Cu1-N1	80,31(10)
N3-Cu1-N1	96,18(10)	N4-Cu1-N1	103,91(9)
N2-Cu1-Cl1	93,20(7)	N3-Cu1-Cl1	93,37(8)
N4-Cu1-Cl1	132,88(7)		



(a)



(b)

Şekil 4.24. $[\text{CuCl}(\text{phen})_2](\text{HhmpH}) \cdot (\text{H}_2\text{hmpH})$ (**4**) kompleksinin bir boyutlu (a) ve üç boyutlu (b) supramoleküler ağ yapısı.

Çizelge 4.15. [CuCl(phen)₂](HhmpH)·(H₂hmpH) (**4**) kompleksine ait hidrojen bağları ve C-H···π etkileşimleri geometrisi (Å, °).

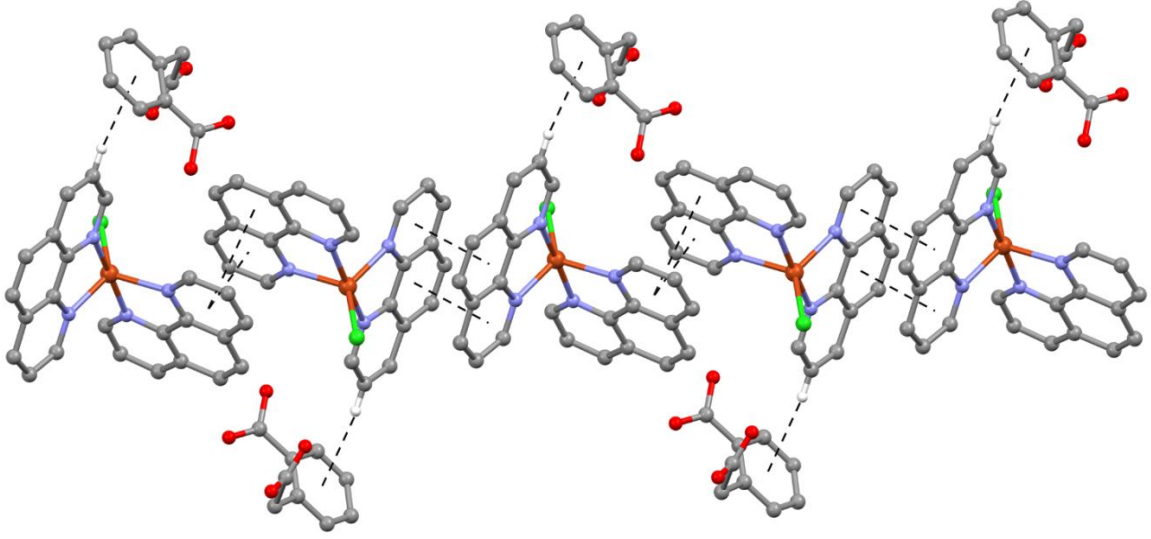
D-H···A	D-H	H···A	D···A	D-H···A
O2—H2A···O9 ⁱ	0,82	1,81	2,621 (3)	168
O8—H8A···O7	0,82	1,64	2,435 (4)	164
O5—H5A···O6	0,82	1,83	2,619 (3)	162
C14—H14···O3	0,93	2,51	3,123 (4)	123
C5—H5···O9 ⁱⁱ	0,93	2,53	3,230 (5)	132
C13—H13···O3	0,93	2,54	3,143 (4)	123
C2—H2···O6	0,93	2,52	3,330 (5)	146
C22—H22···O8 ⁱⁱⁱ	0,93	2,38	3,213 (4)	150
C14—H14···Cg(9)	0,93	3,3233	4,165 (4)	152
C29—H29···Cg(8) ^{iv}	0,93	3,0624	3,944 (5)	159

Simetri kodları: (i) x, y-1, z; (ii) -x, -y+2, -z; (iii) x-1, y-1, z; (iv) x+1, y, z; Cg(8)= C16-C24; Cg(9)= C25-C30.

Çizelge 4.16. [CuCl(phen)₂](HhmpH)·(H₂hmpH) (**4**) kompleksine ait π···π etkileşim mesafeleri (Å).

Cg(I)	Cg(J)	Cg-Cg	Dik mesafe
Cg(3)	Cg(3) ^v	3,900 (2)	3,589
Cg(3)	Cg(7) ^v	3,666 (2)	2,560
Cg(8)	Cg(6) ^{vi}	3,608 (2)	3,506

Simetri kodları: (v) -x, 1-y, -z; (vi) -x, 1-y, 1-z; Cg(3)=N1/C1/C2/C3/C4/C12; Cg(6)=N4/C19/C20/C21/C22/C23; Cg(7)=C4-C12; Cg(8)= C16-C24.



Şekil 4.25. $[\text{CuCl}(\text{phen})_2](\text{HhmpH}) \cdot (\text{H}_2\text{hmpH})$ (**4**) kompleksine ait $\text{C-H} \cdots \pi$ ve $\pi \cdots \pi$ etkileşimlerinin gösterimi. Etkileşimlerin daha net görülmesi için etkileşme yapmayan hidrojen atomları silinmiştir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1. Sonuçlar

1. Çalışma kapsamında, Mn(II), Ni(II) ve Cu(II) geçiş metalleri ile homoftalik asit (H₂hmp^h) ligantı kullanılarak dört tane kompleks sentezlendi. İkinci ligant olarak 2,2'-bipiridin (bipy), N,N-dimetiletilediamin (dmen), imidazol (im) ve 1,10-fenantrolin (phen) kullanıldı. Komplekslerin yapıları; elementel analiz, manyetik duyarlılık ölçümleri, X-ışını tek kristal yöntemi, IR, UV-Gör. ve termik analiz yöntemleriyle aydınlatıldı.

2. Komplekslerin elementel analiz sonuçlarına göre komplekslerde M(II):hmp^h (Hhfm, H₂hmp^h) oranının **1**, **2**, **3** kompleksleri için 1:1, **4** kompleksi için ise 1:2 olduğu görüldü.

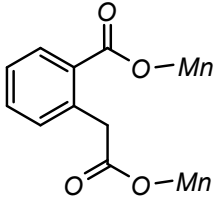
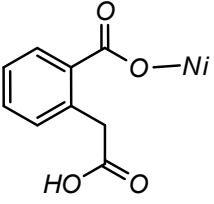
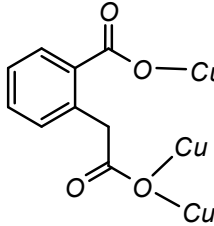
3. Komplekslerin [Mn(μ-hmp^h)(H₂O)₂(bipy)]_n (**1**), [Ni(hmp^h)(H₂O)(dmen)₂]·H₂O (**2**), [Cu(μ₃-hmp^h)(im)₂]_n (**3**) ve [CuCl(phen)₂](Hhmp^h)·(H₂hmp^h) (**4**) kapalı formüllerine sahip olduğu belirlendi.

4. Literatürde sentezlenen komplekslerin büyük bir kısmı hidrotermal yöntemle yapılmış olup, bu tez kapsamında sentezlenen komplekslerin tamamı oda sıcaklığında sentezlenmiştir.

5. **1**, **2**, **3** ve **4** komplekslerinin paramanyetik olduğu **1** kompleksinde 5, **2** kompleksinde 2, **3** ve **4** Cu komplekslerinde ise 1 eşleşmemiş elektronu olduğu görüldü. **1** ve **2** kompleksleri için deneysel BM değerleri teorik değerlerle uyum içindedir. **3** ve **4** komplekslerinde ise tek elektrona karşılık gelen 1,83 ve 1,89 BM değerlerinin teorik değerlerle uyum içerisinde olduğu görüldü.

6. Yapıları X-ışınları tek kristal yöntemi ile aydınlatılan komplekslerden **1** kompleksi 1 boyutlu polimer, **3** kompleksi 2 boyutlu polimer, **2** ve **4** kompleksleri ise monomer yapıdadır.

7. **1** kompleksinin dianyonik 2 dişli, **2** kompleksinin monoanyonik tek dişli, **3** kompleksinin dianyonik üç dişli koordine olduğu görülmektedir. **4** kompleksinde ise koordinasyon küresinin dışında bir Hhmp^h ve H₂hmp^h nin olduğu görüldü. Hhmp^h ve H₂hmp^h'nin yapıya koordine olmadan kompleks oluşturması ilk defa gözlemlendi. **2** kompleksinde hmp^h'in yeni bir bağlanma modu sergilediği gözlemlendi.

		
$[Mn(hmph)(2,2'-bpy)(H_2O)_2]_n$ (1)	$[Ni(hmph)(H_2O)(dmen)_2] \cdot H_2O$ (2)	$[Cu(hmph)(im)_2]_n$ (3)

8. Tez kapsamında sentezlenen **3** kristali yapısının Atria ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada sentezlendiği görülmüştür (Atria vd., 2011b). Atria ve arkadaşlarının yapmış olduğu bu çalışma da riflaks yöntemi tercih edilmiş, metal tuzu olarak $Cu(CH_3COOH)_2 \cdot H_2O$, H_2hmph 'ı nötrleştirmek için $NaOH$, ikinci ligant olarak bir mol im , çözücü olarak da su ve $EtOH$ kullanılmıştır. Yapılan bu çalışma ise başlangıçta oda koşullarında olup metal tuzu olarak $CuCl_2 \cdot 2H_2O$, H_2hmph 'ı nötrleştirmek için KOH , ikinci ligant olarak iki mol im , çözücü olarak ise su kullanılmıştır. Yeterli çözünme gerçekleşmediği için ardından $100\text{ }^\circ C$ 'de ısıtma gerçekleştirilip bir miktar NH_3 ilave edilip benzer X-ışınları verileri olan **3** kristali elde edilmiştir.

9. **4** kristalininde Cu metaline koordine olan Cl 'un varlığını doğrulamak için **4** kristalinden bir miktar alınıp deney tüpü içerisinde nitrik asit yardımıyla parçalanmıştır. Ardından bir miktar $AgNO_3$ ilave edildikten sonra deney tüpünde bulanıklaşma meydana gelmiş ve deney tüpünün dibinde beyaz çökelek gözlenmiştir. Böylece kristal yapıda klor olduğundan şüphelenilen grubun gerçekten de klor olduğu ispatlanmıştır.

9. Termik analiz çalışmalarının ilk basamağında kristal suyu veya akua ligantlarının yapıdan uzaklaştığı, takip eden basamaklarda önce ikincil ligantların ısı alarak daha sonra $hmph$ ligantının ise ısı vererek yapıdan uzaklaştığı görüldü. Tüm komplekslerde son bozunma ürününün metal oksit olduğu gözlemlendi.

10. **1** kompleksinde mangan(II) oktahedral zayıf alanda hem orbital hemde spin yasaklı olduğundan d-d geçişi gözlenmedi. **2** kompleksinin elektronik spektrumunda 642 nm ($\epsilon = 6\text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) ve 363 nm 'de görülen ($\epsilon = 16\text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) bantlar d-d geçişleridir. **3** ve **4** $Cu(II)$ komplekslerinin elektronik spektrumlarında sırasıyla 692 nm 'de ($\epsilon = 16\text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) 716 nm 'de ($\epsilon = 16\text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) birer d-d geçişi görülmüştür. **1** ve **2** komplekslerin oktahedral geometrileri, ikincil nötral ligantlarla ve akua ligantlarının metal atomlarına koordinasyonu ile

tamamlanmaktadır. Bozulmuş kare piramit yapısındaki **3** kompleksi ve üçgen çift piramit yapıdaki **4** komplekslerinin yapıları ikincil nötral ligantların metal atomlarına koordinasyonu ile tamamlanmaktadır.

5.2. Öneriler

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

2. Hidrotermal yöntemle ya da oda sıcaklığında monomerik veya polimerik kompleksler sentezlenebilir.

3. Literatürde kompleks sentezlerinde yöntem olarak genellikle hidrotermal yöntem seçilmiştir. Ancak sentez yöntemi olarak solvotermal yöntemler de kullanılabilir.

4. Organik ligantlar seçilirken polimerik 1 boyutlu veya 2 boyutlu kompleksler elde etmek için simetrik ligantlar seçilebilir.

5. H₂hmpH ligantı koordinasyon kimyasının yeterince gelişmemesi nedeniyle zengin bir çalışma alanına sahiptir. Özellikle ikinci ve üçüncü sıra geçiş metallerinde Cd haricinde hiç çalışılmamıştır. Yine birinci sıra geçiş metallerinden Sc, Ti, V ve Cr gibi metallerle hiç kompleksinin olmaması da bu asitle çalışma konusunu çekici kılmaktadır. Araştırmacılar H₂hmpH ile kompleks bileşiği sentezlenmemiş metallerin kompleks bileşiklerini sentezleyebilirler.

KAYNAKLAR DİZİNİ

Addison, A.W., Rao, T.N., Reedijk, J., Rijn, J.V., Verschoor, G.C., (1984), Synthesis, Structure, and Spectroscopic Properties of Copper(II) Compounds containing Nitrogen-Sulphur Donor Ligands; the Crystal and Molecular Structure of Aqua[1,7-bis(N-methylbenzimidazol-2'-yl)-2,6-dithiaheptane]copper(II) Perchlorate, *J. Chem. Soc. Dalton Trans* s. 1349.

Atria, A.M., Corsini, G., Herrera, N., Garland, M.T., Baggio, R., (2011a), Two isomorphous transition metal complexes containing a protonated diaminopurine ligand: diaquabis(2,6-diamino-7*H*-purin-1-ium-*KN*⁹)bis-(homophthalato-*KO*)nickel(II) tetrahydrate and the cobalt(II) analogue, *Acta Cryst. C67*, s. m169-m172.

Atria, A.M., Corsini, G., Garland, M.T., Baggio, R., (2011b), Poly[[μ_3 -2-(carboxylatomethyl)-benzoato-*K*³O¹:O²:O²]]bis(1*H*-imidazole-*KN*³)copper(II)], *Acta Cryst. C67*, s. m342–m345.

Braverman, M.A., Staples, R.J., Supkowski, R.M., LaDuca, R.L., (2008), Effect of pendant arm position and length on the structure and properties of nickel aromatic dicarboxylate coordination polymers incorporating a kinked organodimine, *Polyhedron* 27, s. 2291–2300.

Burkholder, E., Wright, S., Golub, V., O'Connor, C.J., Zubieta, J., (2003), Solid State Coordination Chemistry of Oxomolybdenum Organoarsonate Materials, *Inorg. Chem.* 42, s. 7460-7471.

Burrows, A.D., Harrington, R.W., Mahon, M.F., Price, C.E., (2000), The influence of hydrogen bonding on the structure of zinc co-ordination polymers, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, s. 3845–3854.

Burrows, A.D., Harrington, R.W., Mahon, M.F., Teat S.J., (2004), Manipulation of Molecular and Supramolecular Structure in Nickel(II) Complexes through the Orientation of Dicarboxylate Hydrogen Bonding Faces, *Crystal Growth & Design* 4, s. 813-822.

Burrows, A.D., Harrington, R.W., Mahon, M.F., Teat, S.J., (2003), The Influence of Functional Group Orientation on the Structure of Zinc 1,1,4-Trimethylthiosemicarbazide Dicarboxylates: Probing the Limits of Crystal Engineering Strategies, *Eur. J. Inorg. Chem.*, s. 766-776.

Clarke, R., Latham, K., Rix, C., Hobday, M., White, J., (2005), Novel copper materials based on the self-assembly of organophosphonic acids and bidentate amines, *Cryst. Eng. Comm.* 7, s. 28-36.

Devereux, M., Mccann, M., Leon, V., Mckee, V., Ball, R.J., (2002), Synthesis and catalytic activity of manganese(II) complexes of heterocyclic carboxylic acids: X-Ray crystal structures of [Mn(pyr)₂]*N*, [Mn(dipic)(bipy)₂] \cdot 4.5H₂O and [Mn(chedam)(bipy)] \cdot H₂O (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, S. 1063-1071.

Draper, N.D., Batchelor, R.J., Leznoff, D.B., (2004), Tuning the Structures of Mercury Cyanide-Based Coordination Polymers with Transition Metal Cations, *Crystal Growth and Design* 4, s. 621-632.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Farnum, G.A., Wang, C.Y., Supkowski, R.M., LaDuca, R.L., (2011a), Zinc and cadmium flexible-armortho-dicarboxylate bis(pyridyl)piperazine coordination polymers with rare two- and three-dimensional topologies, *Inorganica Chimica Acta* 375, s. 280–289.

Farnum, G.A., Gandolfo, C.M., LaDuca R.L., (2011b), Simple layered or complex self-penetrated networks in cadmium homophthalate coordination polymers containing 1,3-bis(4-pyridyl)propane, *Inorganica Chimica Acta* 376, s. 590-597.

Farrugia L.J., (1999), WinGX Suit for Single Crystal Small Molecule Crystallography, *Journal Applied Crystallographica* 32, s. 837.

Feng, L., Huifang Z., Zhaowei Y., Taohai L., (2009), Bis[μ -2-(2-carboxylatophenyl)acetato]- $k^3O^1, O^1': O^2; K^3O^2: O^1, O^1'$ -bis[aqua(1,10-phenanthroline- K^2N, N' nickel(II))], *Acta Cryst.* E65, s. m681.

<http://www.britannica.com/EBchecked/topic/136410/coordination-compound>

<http://www.britannica.com/EBchecked/topic/95261/carboxylic-acid/277739/Aromatic-acids>

Guang-Zhen, L., Jun, Z., Li-Ya, W., (2011a), A comparison of the coordination preference of Cd, Zn, Cu(II) with flexible homophthalic acid and rigid bipyridine ligands, *Polyhedron* 30, s. 1487–1493.

Guang-Zhen L., Ling-Yun X., Li-Ya W., (2011b), Ancillary ligand-mediated syntheses and fluorescence properties of zinc(II) complexes based on flexible benzene dicarboxylic acid, *CrystEngComm* 13, s. 3013–3020.

Günay, H., (2011), Bazı Geçiş Metallerinin Karışık Ligantlı 5-Aminoizoftalat Komplekslerinin Sentezi, Spektroskopik, Termik Ve Yapısal Özelliklerinin Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kütahya.

Ide, D.M.M., Norman, R.E., (2007), Trans-Diaqua-bis(N,N-dimethylethane-1,2-diamine- $\kappa^2 N, N'$)nickel(II) dichloride dihydrate: a redetermination at 90 K, *Acta Cryst.* E63, s. M558.

Jian-Hua, S., (2006), Di- μ -homophthalato- $K^3O: O^1, O^1'; O$ -bis[aqua(1,10-phenanthroline)zinc(II)], *Acta Cryst.* E62, s. m2799–m2801.

Jinrun, H., Yuling, W., Wenhua, B., Xiandong, Z., Rong, C., (2006), Syntheses and crystal structures of three new Zn(II) complexes constructed by homophthalate and diimine ligands, *Journal of Molecular Structure* 787, s. 63–68.

Jin-Run, H., Yu-Ling, W., Wen-Hua, B., Yan-Qin, W., Rong, C., (2006), Four new cadmium(II) homophthalate diimine complexes: Syntheses, structures and fluorescence, *Polyhedron* 25, s. 1239–1246.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Kraft, P.E., Uebler, J.W., LaDuca, R.L., (2013), Cadmium and zinc chain and cluster-based layered coordination polymers prepared from flexible-arm aromatic ortho-dicarboxylic acids and 4-pyridylnicotinamide, *Journal of Molecular Structure* 1038, s. 86-94.

Liang, M., Wang, W.Z., Liu, Q., Liao, D.Z., Jiang, Z.H. Yan, S.P., Cheng, P., (2003), A new mixed-ligand Copper(II) complex containing azide and 1,10-phenanthroline: crystal structure and properties, *J. Coord. Chem.* 56, S. 1473-1480.

Lu, L., Qin, S., Yang, P., Zhu, M., (2004), Chlorobis(1,10-phenanthroline)copper(II) chloride methanol solvate 4.5-hydrate, *Acta Cryst. E*60 s. m574-m576.

Ma, C., Wang, W., Zhang, X., Chen, C., Liu, Q., Zhu, H., Liao, D., Li, L., (2004), Molecular, one- and two-dimensional systems built from manganese(II) and phthalate/diimine ligands: Syntheses, crystal structures and magnetic properties, *Eur. J. Inorg. Chem.*, s. 3522-3532.

Macias, B., Garcia, I., Villa, M.V., Borrás, J., Alvarez, M.G., Castineiras, A., (2003), Oxidative DNA damage of mixed copper(II) complexes with sulfonamides and 1,10-phenanthroline; Crystal structure of $[\text{Cu}(\text{N-quinolin-8-yl-}p\text{-toluenesulfonamidate})_2(1,10\text{-phenanthroline})]$, *J. Inorg. Biochem* 96, s. 367-374.

Meissler, G.L., Tarr, D.A., (2009), İnorganik Kimya, (Çev. Karacan, N., Gürkan, P.) Palme Yayıncılık, s. 299.

Mercury, version 3.0, CCDC, ccdc.cam.ac.uk/products/mercury.

Farrugia, J.L.,(1999), WinGXsuite for small molecule single-crystal crystallography, *J. Apply. Cryst.* 32, s. 837-838.

Monfort, M., Resino, I., Ribas, J., Solans, X., Bardia, M.F., Evans, H.S., (2002), Four new Ni^{II} antiferromagnetic complexes with azido bridges, *New J. Chem. (Nouv. J. Chim.)* 26, s. 1601-1606.

Monfort, M., Resino, I., Ribas, J., Solans, X., Bardia, M.F., Rabu, P., Drillon, M., (2000), Synthesis, Structure, and Magnetic Properties of Two New Ferromagnetic/Antiferromagnetic One-Dimensional Nickel(II) Complexes. Magnetostructural Correlations, *Inorg. Chem.* 39, s. 2572-2576.

Nakamoto, K., (2008a), Applications in inorganic chemistry infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds, Wiley Interscience, New York, s. 149-354.

Nakamoto, K., (2008b), Theory of normal vibrations infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds, Wiley Interscience, New York, s. 1-147.

Sheldrick, G.M.,(2008), A short history ofSHELX, *Acta Cryst. A*64, s. 112-122.

Ölmez, H., Yılmaz, V.T., (2009), Anorganik Kimya Temel Kavramlar, Marmara Kitap Merkezi, s. 324-325.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Shyu, E., Braverman, M.A., Supkowski, R.M., LaDuca, R.L., (2009), Control of topology and dimensionality by aromatic dicarboxylate pendant arm position and length in cadmium coordination polymers incorporating a hydrogen-bonding capable kinked dipyrindine ligand, *Inorganica Chimica Acta* 362, s. 2283–2292.

Spek, A.L., (2005), PLATON-a multipurpose crystallographic tool., Utrecht University, Utrecht.

Taohai, L., Zhaowei Y., Huifang Z., Pheng L., (2009), Crystal structure of monoqua-bis(μ -homophthalato-O,O',O'')-(1,10-phenanthroline)cobalt(II), $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)(\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_4)$, *Z. Kristallogr. NCS* 224, s. 411-412.

Tunali, N.K., Özkar S., (2011), *Anorganik Kimya*, Gazi Kitabevi, s. 233-237.

Xiao-Ling, L., Ke-Qiang, W., (2012), Crystal structure of bis{aqua[μ -2-(2-carboxylatophenylacetato- $K^3O^1:O^3,O^4$)](1,10-phenanthroline- K^2N,N')manganese(II)}, *Z. Kristallogr. NCS* 227 s. 135-136.

Wei-Xing, Z., Pu-Hong, W., Guo-Dong, F., Yan, W., Luan, J., Hong-Bo, J., (2010), Crystal structure of bis(homophthalato)-bis[2,2'-(1,2-ethanediyl)bis(1Hbenzimidazole)]dicadmium(II), $\text{Cd}_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_4)_2(\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_4)_2$, *Z. Kristallogr. NCS* 225, s. 785-786.

Yan, W., Pu-Hong, W., Wei-Xing, Z., Guo-Dong, F., Luan J., Hong-Bo, J., (2011), Crystal structure of bis(homophthalato)-bis[2,2'-(1,2-ethanediyl)bis(1H-benzimidazole)]dizinc(II), $\text{Zn}_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_4)_2(\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_4)_2$, *Z. Kristallogr. NCS* 226, s. 43-44.

Zimmerman, J.R., Smucker, B.W., Dain, R.P., Stipdonk, M.J.V., Eichhom, D.M., (2011), Tridentate N_2S ligand from 2,2'-dithiodibenzaldehyde and N,N-dimethylethylenediamine: Synthesis, structure, and characterization of a Ni(II) complex with relevance to Ni Superoxide Dismutase, *Inorg. Chim. Acta* 373, s. 54-61.