

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



**AROMATİK KARBOKSİLAT İYONLARININ KARIŞIK LİGANTLI  
METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ, YAPISAL VE SPEKTROSKOPİK  
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**TUĞBA AYCAN**

**DOKTORA TEZİ**

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

**DOKTORA TEZİ**

**AROMATİK KARBOKSİLAT İYONLARININ KARIŞIK LİGANTLI  
METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ, YAPISAL VE SPEKTROSKOPİK  
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**TUĞBA AYCAN**

**FİZİK ANABİLİM DALI**

**SAMSUN**

**2018**

**Her hakkı saklıdır.**

## TEZ ONAYI

Tuğba AYCAN tarafından hazırlanan ‘‘Aromatik karboksilat iyonlarının karışık ligantlı metal komplekslerinin sentezi, yapısal ve spektroskopik özelliklerinin incelenmesi’’ adlı tez çalışması 17/08/2018 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı’nda **Doktora Tezi** olarak kabul edilmiştir.

**Danışman** Prof. Dr. Hümevra PAŞAOĞLU  
Fizik Anabilim Dalı

**Jüri Üyeleri**  
**Başkan** Prof. Dr. Hümevra PAŞAOĞLU  
Ondokuz Mayıs Üniversitesi  
Fizik Anabilim Dalı

**Üye** Prof. Dr. Azmi GENÇTEN  
Ondokuz Mayıs Üniversitesi  
Fizik Anabilim Dalı

**Üye** Prof. Dr. Zerrin HEREN  
Ondokuz Mayıs Üniversitesi  
Kimya Anabilim Dalı

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

**Üye** Doç. Dr. Yelda BİNGÖL ALPASLAN  
Giresun Üniversitesi  
Fizik Anabilim Dalı

**Yukarıdaki sonucu onaylarım. 17/08/2018**

**Prof. Dr. Bahtiyar ÖZTÜRK**  
**Enstitü Müdürü**

## ETİK BEYAN

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

17/08/2018

.....  
Tuğba AYCAN

# ÖZET

Doktora Tezi

## AROMATİK KARBOKSİLAT İYONLARININ KARIŞIK LİGANTLI METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ, YAPISAL VE SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Tuğba AYCAN

Ondokuz Mayıs Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Hümeysra PAŞAOĞLU

Bu çalışmada fitalik asit ve türevlerinin, nikotinamid, isonikotinamid, *N*-(2-hidroksietil)etilendiamin ve *N*-(4-aminofenil)asetamid ile karışık ligantlı metal bileşiklerinden 7 adet tek kristal ve 3 adet toz kristal sentezlendi. Elde edilen bileşiklerin yapısal özellikleri, elementel ve termal analiz, FT-IR ve UV spektroskopisi yöntemleri ile incelendi. Tek kristal olarak sentezlenen bileşikler ise X-ışını kırınımı (XRD) yöntemiyle yapıları aydınlatılmıştır. Ayrıca [Cu(pht)<sub>2</sub>(na)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] bileşiği ise EPR spektroskopisi ile manyetik özellikleri incelenip ve hesaplamalı yöntemler (DFT) ile deneysel yöntemler karşılaştırılmıştır.

X-ışını kırınım çalışmalarında ağırlıklı olarak fitalik asit, izofitalik asit ve terefitalik asitin bileşiklerdeki ligant davranışı ile kristal paketlenmesindeki ve supramoleküler yapı oluşumundaki rolüne değinilmiştir. Bileşiklerin orta şiddette hidrojen bağı yapması ile bileşiklere supramoleküler yapı özelliği kazandırdığı gözlenmiştir. İzofitalik asitin bulunduğu 7 adet bileşik bulunmaktadır. Bu bileşiklerin farklı metallerle koordinasyonu incelenerek birbirleriyle karşılaştırma yapılmıştır.

IR spektroskopisi çalışmalarında, fitalik asit ve türevlerinin tüm bileşiklerdeki karakteristik titreşim frekansları belirlendi. Komplekslerin IR spektrumları ile serbest ligantların (fitalik asit, izofitalik asit ve terefitalik asit) IR spektrumları karşılaştırıldı. Bu asitlerin asimetric ve simetric COO gerilme titreşim frekansları arasındaki farkları metale bağlanma şeklini açıklamada kullanılmıştır.

Elementel analiz sonuçları, termogravimetrik yöntem ile (TG, DTG ve DTA eğrileri) ve UV-Vis spektroskopisi ile desteklenerek toz kristallerin öngörülen yapıları çizilmiştir.

Ağustos 2018, 181 sayfa

Anahtar Kelimeler: Tek kristal X-ışını yöntemi, FT-IR spektroskopisi, Termal Analiz, UV-Vis Spektroskopisi, Elementel analiz, EPR, Yoğunluk Fonksiyonu Kuramı

## ABSTRACT

Doctoral Dissertation

### SYNTHESIS OF METAL COMPLEXES OF MIXED LIGAND CONTAINING AROMATIC CARBOXYLATE IONS, DETERMINATION OF STRUCTURAL AND SPECTROSCOPIC PROPERTIES

Tuğba AYCAN

Ondokuz Mayıs University  
Graduate School of Sciences  
Department of Physics

Supervisor: Prof. Dr. Hümeysra PAŞAOĞLU

In this study, 7 single crystals and 3 powder crystals of phthalic acid and its derivatives mixed with nicotinamide, isonicotinamide, *N*-(2-hydroxyethyl)ethylenediamine and *N*-(4-aminophenyl)acetamide were synthesized. Structural properties of the obtained compounds were investigated by elemental and thermal analysis, FT-IR and UV spectroscopy methods. X-ray diffraction (XRD) method has been clarified for the compounds synthesized as single crystals. In addition, magnetic properties of [Cu(pht)<sub>2</sub>(na)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] compound were investigated by EPR spectroscopy and experimental methods were compared with computational methods (DFT).

In X-ray diffraction studies, mainly ligand behavior of phthalic acid, isophthalic acid and terephthalic acid in the compounds and the role of crystal packing and formation of supramolecular structure have been mentioned. It was observed that binding of the compounds with moderate hydrogen bonding gave the compounds supramolecular structure properties. There are 7 compounds with isophthalic acid. The coordination of these compounds with different metals was examined and compared with each other.

In IR spectroscopy studies, the characteristic vibrational frequencies of phthalic acid and its derivatives in all compounds were determined. The IR spectra of the complexes were compared with the free ligands (phthalic acid, isophthalic acid and terephthalic acid). The differences between the asymmetric and symmetric COO stretching vibration frequencies of these acids are used to describe the manner in which they attach to the metal.

Elemental analysis results were supported by thermogravimetric method (TG, DTG and DTA curves) and UV-Vis spectroscopy and the predicted properties of the powder crystals were plotted.

August 2018, 181 pages

Keywords: Single Crystal XRD method, FT-IR spectroscopy, Thermal Analysis, UV- Vis spectroscopy, Elemental analysis, EPR, Density Functional Theory

## ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Bilgi birikimi ve tecrübesi ile bana her zaman destek olan, çalışma azmi ve disiplini kazandıran çok değerli hocam Prof. Dr. Hümevra PAŞAOĞLU'na,

Spektroskopik ve kristalografik verilerin toplanmasında yardımcı olan ve çeşitli konularda bilgilerinden faydalandığım Doç. Dr. Namık ÖZDEMİR, Öğr. Gör. Hakan BÜLBÜL, Prof. Dr. Hasan İÇBUDAK ve Pınar SERDAR'a,

Çalışma hayatım boyunca daima yanımda olan ve desteklerini esirgemeyen mesai arkadaşlarım Arş. Gör. Zeynep YÜKSEL, Arş. Gör. Betül ACAR, Arş. Gör. Elif KETENCİ ve Öğr. Gör. Filiz ÖZTÜRK'e,

Tüm öğrenim hayatım boyunca bana her türlü desteği sağlayan canım annem ve babama,

Doktora eğitimim boyunca ilgi, sabır ve manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen sevgili eşim İskender AYCAN'a ve hayatımı güzelleştiren biricik kızım Beril AYCAN'a

Sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bu tez çalışması, PYO.FEN.1901.13.005 nolu Bilimsel Araştırma Projesi olarak Ondokuz Mayıs Üniversitesi tarafından desteklenmiştir.

Ağustos 2018, Samsun

Arş. Gör. Tuğba Aycan

# İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
SİMGELER ve KISALTMALAR.....	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xvi
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Literatür Özeti.....	3
1.1.1. Karboksilik asitler.....	3
1.1.2. Fitalik asit.....	5
1.1.3. Terefitalik asit.....	7
1.1.4. İzofitalik asit.....	9
1.1.5. Kullanılan nötral ligantlar.....	11
2. KURAMSAL TEMELLER.....	13
2.1. X-ışını Kristalografisi.....	13
2.1.1. X-ışını kırınımı ve Bragg yasası.....	13
2.1.2. Kırınım şiddetini etkileyen faktörler.....	13
2.1.3. Kristal yapı faktörü ve elektron yoğunluğu.....	16
2.1.4. Faz sorunu ve kristal yapı analiz yöntemleri.....	17
2.1.5. Kristal yapı arıtımı.....	17
2.1.6. Yapı arıtımında doğruluk kriterleri.....	18
2.2. Moleküler Titreşim Spektroskopisi.....	20
2.2.1. Kırmızı-altı (IR) spektroskopisi.....	21
2.2.2. Klasik hamonik salınıcı.....	22
2.2.3. Kuantum mekaniksel harmonik salınıcı.....	24
2.2.4. Çok atomlu moleküllerin titreşimleri.....	25
2.2.5. Grup frekansları.....	26
2.2.6. Molekül titreşimleri.....	28
2.3. Hidrojen Bağları.....	30
2.3.1. Hidrojen bağlarının sınıflandırılması.....	30
2.3.2. Hidrojen bağı desenleri.....	31

2.4.	Termal Analiz Metotları .....	32
2.4.1.	Termogravimetrik analiz (TG) .....	32
2.4.2.	Türevsel termogravimetrik analiz (DTG) .....	33
2.4.3.	Diferansiyel termal analiz (DTA) .....	34
2.5.	UV-Vis Spektroskopisi .....	34
2.5.1.	Elektronik geçiş tipleri .....	36
2.6.	EPR Spektroskopisi .....	38
2.6.1.	Aşırı ince yapı etkileşmesi .....	39
2.6.2.	Toz kristal EPR spektroskopisi .....	40
2.7.	Kuramsal Hesaplamalar .....	42
2.7.1.	Yoğunluk fonksiyonu teorisi (Density Functional Theory, DFT) .....	42
2.7.2.	B3LYP karma yoğunluk fonksiyoneli teorisi .....	42
2.7.3.	Temel baz setlerinin seçimi .....	43
3.	MATERYAL ve METOD .....	47
3.1.	Kullanılan Kimyasal Malzemeler .....	47
3.2.	Bileşiklerin Sentezi .....	47
3.2.1.	Metal(II)-fitalat-nikotinamit bileşiğinin sentezi .....	47
3.2.2.	Metal(II)-izofitalat- <i>N</i> -(4-aminofenil)asetamit bileşiklerinin sentezi ...	47
3.2.3.	Metal(II)-izofitalat-isonikotinamit bileşiklerinin sentezi .....	48
3.2.4.	Metal(II)-terefitalat- <i>N</i> -(2-hidroksietil)etilendiamin bileşiklerinin sentezi .....	48
3.3.	X-ışını Kırınım Sistemi .....	48
3.4.	FT-IR, UV-Vis ve EPR Spektrometresi .....	49
3.5.	Termal Analiz .....	49
3.6.	Kuramsal Hesaplama Yöntemleri .....	50
4.	BULGULAR VE TARTIŞMA .....	53
4.1.	Metal-Fitalat-Nikotinamit Bileşiğine Ait Çalışmalar .....	53
4.1.1.	[Cu(pht) <sub>2</sub> (na) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] (1) tek kristalin yapı tayini .....	53
4.1.2.	Elementel analiz çalışması .....	58
4.1.3.	IR spektroskopi çalışması .....	59
4.1.4.	Termal analiz çalışması .....	64
4.1.5.	UV-Vis çalışması .....	65
4.1.6.	EPR çalışması .....	66
4.1.7.	Kuantum kimyasal aktivite .....	68
4.2.	Metal(II)-İzofitalat- <i>N</i> -(4-aminofenil)asetamit Bileşiklerine Ait Çalışmalar	72

4.2.1.	[[M(ipht)(4-apa)(H <sub>2</sub> O)].(4-apa)] <sub>n</sub> (M: Co(II), Zn(II), Mn(II)) tek kristallerinin yapı tayinleri.....	72
4.2.2.	Metal(II)-izofitalat- <i>N</i> -(4-aminofenil)asetamit bileşiklerinin elementel analiz çalışması.....	90
4.2.3.	Metal(II)-izofitalat- <i>N</i> -(4-aminofenil)asetamit bileşiklerinin IR spektroskopi çalışmaları .....	91
4.2.4.	Metal(II)-izofitalat- <i>N</i> -(4-aminofenil)asetamit bileşiklerinin termik analiz çalışmaları .....	96
4.2.5.	Metal(II)-izofitalat- <i>N</i> -(4-aminofenil)asetamit bileşiklerinin UV-Vis spektroskopi çalışmaları .....	103
4.3.	Metal(II)-İzofitalat-İsonikotinamit Bileşiklerine Ait Çalışmalar .....	106
4.3.1.	[Co <sub>2</sub> (ipht) <sub>2</sub> (ina) <sub>4</sub> ] <sub>n</sub> tek kristalinin yapı tayini.....	106
4.3.2.	Metal(II)-izofitalat-isonikotinamit bileşiklerinin elementel analiz çalışmaları.....	111
4.3.3.	Metal(II)-izofitalat-isonikotinamit bileşiklerinin IR spektroskopi çalışmaları.....	112
4.3.4.	Metal(II)-izofitalat-isonikotinamit bileşiklerinin termik analiz çalışmaları.....	117
4.3.5.	Metal(II)-izofitalat-isonikotinamit bileşiklerinin UV-Vis spektroskopi çalışması .....	119
4.4.	Metal(II)-Terefitalat- <i>N</i> -(2-hidroksietil)etilendiamin Bileşiklerine Ait Çalışmalar.....	121
4.4.1.	[M(II)(hydet-en) <sub>2</sub> ].(tpht) (M: Zn(II) ve Cu(II)) tek kristalinin yapı tayini 121	
4.4.2.	Metal(II)-terefitalat- <i>N</i> -(2-hidroksietil)etilendiamin bileşiklerinin elementel analiz çalışmaları.....	130
4.4.3.	Metal(II)-terefitalat- <i>N</i> -(2-hidroksietil)etilendiamin bileşiklerinin IR spektroskopi çalışmaları .....	131
4.4.4.	Metal(II)-terefitalat- <i>N</i> -(2-hidroksietil)etilendiamin bileşiklerinin termik analiz çalışmaları .....	133
4.4.5.	Metal(II)-terefitalat- <i>N</i> -(2-hidroksietil)etilendiamin bileşiklerinin UV-Vis spektroskopi çalışmaları.....	137
5.	SONUÇLAR ve ÖNERİLER .....	141
	KAYNAKLAR .....	143

## SİMGELER VE KISALTMALAR

<b>XRD</b>	:X-ışını kırınımı
<b>IR</b>	:İnfrared (kırmızı altı)
<b>UV-Vis</b>	:Ultraviyole görünür bölge
<b>EPR</b>	Elektron paramanyetik rezonans
<b>DFT</b>	Yoğunluk fonksiyonel kuramı
<b>TG</b>	Termogravimetri
<b>DTG</b>	Türevsel termogravimetri
<b>DTA</b>	Diferansiyel termal analiz
<b>Pht</b>	Fitalik asit
<b>İpht</b>	İzofitalik asit
<b>Tpht</b>	Terefitalik asit
<b>Na</b>	Nikotinamid
<b>İna</b>	İsonikotinamid
<b>Hydet-en</b>	<i>N</i> -(2-hidroksietil)etilendiamin
<b>4-apa</b>	<i>N</i> -(4-aminofenil)asetamid
<b>MetOH</b>	Metanol
<b>DMF</b>	Dimetilformamid
$\lambda$	Dalgaboyu
<b>F</b>	Yapı faktörü

## ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 1.1. Karboksilik asitin açık yapısı .....	3
Şekil 1.2. Fitalik asitin molekül yapısı .....	5
Şekil 1.3. Fitalik asitin koordinasyon modları.....	6
Şekil 1.4. Terefitalik asitin molekül yapısı.....	7
Şekil 1.5. Terefitalik asitin koordinasyon modları (Yang vd, 2007b).....	8
Şekil 1.6. İzofitalik asitin moleküler yapısı.....	9
Şekil 1.7. İzofitalik asitin en çok gözlenen koordinasyon modları .....	10
Şekil 1.8. (a) <i>N</i> -(2-hidroksietil)etilendiamin (b) İsonikotinamid (c) <i>N</i> -(4-aminofenil)asetamid (d) Nikotinamid.....	12
Şekil 2.1. X-ışınlarının bir kristalin atomik düzlemlerinden yansıması .....	14
Şekil 2.2. Harmonik salıncının potansiyel enerji diyagramı .....	22
Şekil 2.3. İki atomlu kuantum mekaniksel harmonik salıncı potansiyel enerji diyagramı.....	24
Şekil 2.4. İki atomlu ve anharmonik salıncı potansiyel enerji diyagramı .....	25
Şekil 2.5. Çok atomlu bir molekülde gözlenebilecek temel titreşim türleri (Kaştas, 2010).....	29
Şekil 2.6. Kristal paketlenmelerde görülebilecek bazı hidrojen bağ desenlerinin graph set gösterimi .....	31
Şekil 2.7. DTA eğrisinde ekzotermik ve endotermik pikler.....	34
Şekil 2.8. Farklı elektronik geçişler için absorpsiyon aralığı .....	37
Şekil 2.9. Dejenere <i>d</i> orbitallerin ligant etkisiyle kristal alan yarılması .....	37
Şekil 2.10. Manyetik alanda Zeeman enerji düzeylerinin yarılması .....	39
Şekil 2.11. $S=1/2$ için karakteristik toz desenleri ve <i>g</i> -tensörünün farklı olası simetrisi .....	41

Şekil 4.1. [Cu(pht) <sub>2</sub> (na) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] bileşiğinin kristal yapısı (Yerleşim parametreleri %20 olasılıkla çizilmiştir. Atomlar kısmi olarak isimlendirilmiştir) .....	54
Şekil 4.2. [Cu(pht) <sub>2</sub> (na) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] bileşiğinin fitalat anyonu ve na ligantları arasında kurulan R22(8) halkalarının oluşturduğu iki boyutlu yapı (Şekilde hidrojen bağı yapmayan hidrojen atomları sadelik açısından gösterilmemiştir) .....	56
Şekil 4.3. [Cu(pht) <sub>2</sub> (na) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] bileşiğinin akua ligantları arasında oluşan iki boyutlu tabakaları bağlayan R22(4) halkaları .....	57
Şekil 4.4. [Cu(pht) <sub>2</sub> (na) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] bileşiğinin 3-boyutlu supramoleküler yapısı (Şekilde bağlı aromatik C-H hidrojen atomları sadelik açısından gösterilmemiştir) .....	57
Şekil 4.5. [Cu(pht) <sub>2</sub> (na) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] bileşiğinde bulunan C-H···O bağlarının boyutlandırmaya etkisi (Bağ yapmayan C-H hidrojen atomları sadelik açısından gösterilmemiştir) .....	58
Şekil 4.6. [Cu(pht) <sub>2</sub> (na) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] bileşiğinin deneysel IR spektrumu (kırmızı çizgi), fitalik asitin IR spektrumu (mavi çizgi) .....	60
Şekil 4.7. [Cu(pht) <sub>2</sub> (na) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] bileşiğinin hesaplanan IR spektrumu (kırmızı çizgi), fitalik asitin IR spektrumu (mavi çizgi) .....	60
Şekil 4.8. Nikotinamit ligantının IR spektrumu .....	61
Şekil 4.9. [Cu(pht) <sub>2</sub> (na) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] kompleksinin termik analiz eğrisi .....	64
Şekil 4.10. (a) [Cu(pht) <sub>2</sub> (na) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] kompleksinin (b) Fitalik asitin deneysel UV-Vis spektrumu .....	65
Şekil 4.11. (a) Fitalik asitin (B3LYP/6-311G(d,p)) (b) [Cu(pht) <sub>2</sub> (na) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] kompleksinin (B3LYP/LANL2DZ) hesaplanan UV-Vis spektrumu .....	66
Şekil 4.12. Kompleks 1'in oda sıcaklığında toz EPR spektrumu .....	67
Şekil 4.13. Kompleks 1 için optimize edilmiş (siyah) ve deneysel (kırmızı) yapısının üst üste binmiş görüntüsü .....	68
Şekil 4.14. Kompleks 1 için hesaplanan ve deneysel bağ uzunlukları ve bağ açılarının korelasyonu .....	69

- Şekil 4.15. Kompleks **1** HOMO, LUMO değerleri için DFT/B3LYP yöntemi kullanılarak elde edilen enerji seviyeleri ve moleküler yörünge yüzeyleri ..... 70
- Şekil 4.16. DFT/B3LYP/LANL2DZ seviyesinde hesaplanan MEP haritasının görseli ..... 72
- Şekil 4.17.  $[[\text{Co}(\text{ipht})(4\text{-apa})(\text{H}_2\text{O})].(4\text{-apa})]_n$  (**2**) bileşiğinin kristal yapısı (Yerleşim parametreleri %30 olasılıkla çizilmiştir) ..... 74
- Şekil 4.18. (a)  $[[\text{Co}(\text{ipht})(4\text{-apa})(\text{H}_2\text{O})].(4\text{-apa})]_n$  bileşiğinin polimerik yapısı (b)  $[\text{Co}(\text{ipht})]_n$  molekülünün 1D polimerik ribonlarını (Şekilde hidrojen bağı yapmayan hidrojen atomları sadelik açısından gösterilmemiştir) ..... 76
- Şekil 4.19.  $[[\text{Co}(\text{ipht})(4\text{-apa})(\text{H}_2\text{O})].(4\text{-apa})]_n$  bileşiğinde Co(II) metaline bağlı 4-apa ligantı ile serbest 4-apa ligantının nitrojen ve karboksil gruplarının arasında kurulan N-H $\cdots$ O hidrojen bağları ile 01212 düzleminde ve merkezi simetrik  $C(21)$  zincirlerinin oluşturduğu 2D supramoleküler yapı (Şekilde aromatik C-H hidrojen atomları sadelik açısından gösterilmemiştir) ..... 77
- Şekil 4.20.  $[[\text{Co}(\text{ipht})(4\text{-apa})(\text{H}_2\text{O})].(4\text{-apa})]_n$  bileşiğinde bulunan O-H $\cdots$ O, O-H $\cdots$ N ve N-H $\cdots$ O hidrojen bağlarıyla (001) doğrultusu boyunca  $R21(6)$ ,  $R32(12)$  ve  $R22(8)$  halkaları (Şekilde bağlı aromatik C-H hidrojen atomları sadelik açısından gösterilmemiştir) ..... 77
- Şekil 4.21. İzofitalat benzen halkalarının C-H $\cdots\pi$  (C $\cdots\pi$ : 3.586(3)Å) ve C-O $\cdots\pi$  (C $\cdots\pi$ : 3.722(2) Å) etkileşimleri ..... 78
- Şekil 4.22.  $[[\text{Co}(\text{ipht})(4\text{-apa})(\text{H}_2\text{O})].(4\text{-apa})]_n$  bileşiğinin paketlenmesi (aromatik C-H hidrojen atomları sadelik açısından gösterilmemiştir) ..... 78
- Şekil 4.23.  $[[\text{Zn}(\text{ipht})(4\text{-apa})(\text{H}_2\text{O})].(4\text{-apa})]_n$  bileşiğinin kristal yapısı (Yerleşim parametreleri %30 olasılıkla çizilmiştir) ..... 81
- Şekil 4.24. (a)  $[[\text{Zn}(\text{ipht})(4\text{-apa})(\text{H}_2\text{O})].(4\text{-apa})]_n$  bileşiğinin polimerik yapısı (b)  $[\text{Zn}(\text{ipht})]_n$  molekülünün N-H $\cdots$ O hidrojen bağı ile oluşturduğu dimerik birim (Şekilde hidrojen bağı yapmayan hidrojen atomları sadelik açısından gösterilmemiştir) ..... 81

- Şekil 4.25. (a) N/O-H...O hidrojen bağları ile kurulan 2D supramoleküler tabaka (siyah ve gri renkler simetrilerini göstermektedir) (b) 2D polimerik tabakada oluşan halka merkezlerinin kristal paketlenmede simetri elemanlarına denk geldiğini gösteren yakından görüntüsü..... 82
- Şekil 4.26. A-B-A-B halkalarının oluşturduğu iki boyutlu yapının serbest 4-apa ligantı eklenmesiyle oluşturduğu üç boyutlu görünüm (hidrojen bağına katkısı olmayan hidrojenler sadelik açısından gösterilmemiştir)..... 83
- Şekil 4.27. [001] doğrultusu boyunca uzanan serbest 4-apa ligantının N-H...O ve O-H...N hidrojen bağları ile oluşturduğu üç boyutlu yapının a ekseninden görüntüsü (hidrojen bağına katkısı olmayan hidrojenler sadelik açısından gösterilmemiştir) ..... 83
- Şekil 4.28. [[Mn(ipht)(4-apa)(H<sub>2</sub>O)].(4-apa)]<sub>n</sub> bileşiğinin kristal yapısı (Yerleşim parametreleri %30 olasılıkla çizilmiştir)..... 85
- Şekil 4.29. (a) [[Mn(ipht)(4-apa)(H<sub>2</sub>O)].(4-apa)]<sub>n</sub> bileşiğinin polimerik yapısı (b) [Mn(ipht)]<sub>n</sub> molekülünün 1D polimerik ribonları (Şekilde hidrojen bağı yapmayan hidrojen atomları sadelik açısından gösterilmemiştir)..... 87
- Şekil 4.30. (a) O-H...O hidrojen bağları ile kurulan 2D supramoleküler tabaka (sarı ve gri renkler birbirlerine göre simetrilerini göstermektedir) (b) 2D polimerik tabakada oluşan halka merkezlerinin kristal paketlenmede simetri elemanlarına denk geldiğini gösteren yakından görüntüsü..... 88
- Şekil 4.31. (a) [001] doğrultusu boyunca uzanan serbest 4-apa ligantının N-H...O ve O-H...N hidrojen bağları ile oluşturduğu üç boyutlu yapının x-ekseninden görüntüsü (b) 3D supramoleküler yapının (110) düzleminden görüntüsü (hidrojen bağına katkısı olmayan hidrojenler sadelik açısından gösterilmemiştir) ..... 89
- Şekil 4.32. [[Cd(ipht)(4-apa)(H<sub>2</sub>O)].(4-apa)]<sub>n</sub> (8) bileşiğinin önerilen yapısı..... 90
- Şekil 4.33. [Cu<sub>2</sub>(ipht)<sub>2</sub>(4-apa)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>].(4-apa) (9) bileşiğinin önerilen yapısı ..... 91
- Şekil 4.34. [[Co(ipht)(4-apa)(H<sub>2</sub>O)].(4-apa)]<sub>n</sub> (2) bileşiğinin IR spektrumu (kırmızı çizgi), izofitalik asitin IR spektrumu (mavi çizgi) ..... 93

Şekil 4.35. $[[Zn(ipht)(4-apa)(H_2O)].(4-apa)]_n$ ( <b>3</b> ) bileşiğinin IR spektrumu (kırmızı çizgi), izofitalik asitin IR spektrumu (mavi çizgi) .....	94
Şekil 4.36. $[[Mn(ipht)(4-apa)(H_2O)].(4-apa)]_n$ ( <b>4</b> ) bileşiğinin IR spektrumu (kırmızı çizgi), izofitalik asitin IR spektrumu (mavi çizgi) .....	94
Şekil 4.37. $[[Cd(ipht)(4-apa)(H_2O)].(4-apa)]_n$ ( <b>8</b> ) bileşiğinin IR spektrumu (kırmızı çizgi), izofitalik asitin IR spektrumu (mavi çizgi) .....	95
Şekil 4.38. $[Cu_2(ipht)_2(4-apa)_2(H_2O)_2].(4-apa)$ ( <b>9</b> ) bileşiğinin IR spektrumu (kırmızı çizgi), izofitalik asitin IR spektrumu (mavi çizgi) .....	95
Şekil 4.39. <i>N</i> -(4-aminofenil)asetamit ligantının IR spektrumu .....	96
Şekil 4.40. $[[Co(ipht)(4-apa)(H_2O)].(4-apa)]_n$ ( <b>2</b> ) kompleksinin termik analiz eğrisi .....	99
Şekil 4.41. $[[Zn(ipht)(4-apa)(H_2O)].(4-apa)]_n$ ( <b>3</b> ) kompleksinin termik analiz eğrisi .....	99
Şekil 4.42. $[[Mn(ipht)(4-apa)(H_2O)].(4-apa)]_n$ ( <b>4</b> ) kompleksinin termik analiz eğrisi .....	101
Şekil 4.43. $[[Cd(ipht)(4-apa)(H_2O)].(4-apa)]_n$ ( <b>8</b> ) kompleksinin termik analiz eğrisi .....	102
Şekil 4.44. $[Cu_2(ipht)_2(4-apa)_2(H_2O)_2].(4-apa)$ ( <b>9</b> ) kompleksinin termik analiz eğrisi .....	102
Şekil 4.45. $[[Co(ipht)(4-apa)(H_2O)].(4-apa)]_n$ ( <b>2</b> ) kompleksinin elektronik spektrumu .....	104
Şekil 4.46. $[[Zn(ipht)(4-apa)(H_2O)].(4-apa)]_n$ ( <b>3</b> ) kompleksinin elektronik spektrumu .....	104
Şekil 4.47. $[[Mn(ipht)(4-apa)(H_2O)].(4-apa)]_n$ ( <b>4</b> ) kompleksinin elektronik spektrumu .....	105
Şekil 4.48. $[[Cd(ipht)(4-apa)(H_2O)].(4-apa)]_n$ ( <b>8</b> ) kompleksinin elektronik spektrumu .....	105
Şekil 4.49. $[Cu_2(ipht)_2(4-apa)_2(H_2O)_2].(4-apa)$ ( <b>9</b> ) kompleksinin elektronik spektrumu .....	106

Şekil 4.50. $[\text{Co}_2(\text{ipht})_2(\text{ina})_4]_n$ bileşiğinin kristal yapısı (Yerleşim parametreleri %15 olasılıkla çizilmiştir).....	108
Şekil 4.51. (a) $[\text{Co}_2(\text{ipht})_2(\text{ina})_4]_n$ bileşiğinin polimerik yapısı (b) $[\text{Co}(\text{ipht})]_n$ molekülünün 1D polimerik ribonlarını (Şekilde hidrojen bağı yapmayan hidrojen atomları sadelik açısından gösterilmemiştir) .....	109
Şekil 4.52. (a) N-H...N hidrojen bağları ile kurulan 2D supramoleküler tabaka (sarı ve gri renkler birbirlerine göre simetrilerini göstermektedir) (b) 2D polimerik tabakada oluşan merkezlerin kristal paketlenmede simetri elemanlarına denk geldiğini gösteren yakından görüntüsü .....	110
Şekil 4.53. [010] doğrultusu boyunca uzanan nikotinamit ligantlarının N-H...N hidrojen bağları ile oluşturduğu üç boyutlu yapının <i>a</i> -ekseninden görüntüsü.....	111
Şekil 4.54. $[\text{Mn}_2(\text{ipht})_2(\text{ina})_2](\text{ina})(\text{H}_3\text{PO}_4)$ ( <b>10</b> ) bileşiğinin önerilen yapısı .....	112
Şekil 4.55. $[\text{Co}(\text{ipht})_2(\text{ina})_2]_n$ bileşiğinin IR spektrumu (kırmızı çizgi), izofitalik asitin IR spektrumu (mavi çizgi).....	113
Şekil 4.56. $[[\text{Mn}_2(\text{ipht})_2(\text{ina})_2](\text{ina})(\text{H}_3\text{PO}_4)]_n$ bileşiğinin IR spektrumu (kırmızı çizgi), izofitalik asitin IR spektrumu (mavi çizgi) .....	114
Şekil 4.57. İsonikotinamit ligantının IR spektrumu .....	114
Şekil 4.58. $[\text{Co}_2(\text{ipht})_2(\text{ina})_4]_n$ kompleksinin termik analiz eğrisi .....	117
Şekil 4.59. $[[\text{Mn}_2(\text{ipht})_2(\text{ina})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ina})(\text{H}_3\text{PO}_4)]_n$ kompleksinin termik analiz eğrisi .....	118
Şekil 4.60. $[\text{Co}_2(\text{ipht})_2(\text{ina})_4]_n$ kompleksinin elektronik geçiş spektrumu.....	119
Şekil 4.61. $[[\text{Mn}_2(\text{ipht})_2(\text{ina})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ina})(\text{H}_3\text{PO}_4)]_n$ kompleksinin elektronik geçiş spektrumu .....	120
Şekil 4.62. $[\text{Zn}(\text{hydet-en})_2].(\text{tpht}).\text{H}_2\text{O}$ bileşiğinin kristal yapısı (Yerleşim parametreleri %30 olasılıkla çizilmiştir).....	123
Şekil 4.63. $[\text{Zn}(\text{hydet-en})_2].(\text{tpht}).\text{H}_2\text{O}$ bileşiğinin hydet-en ve tpht ligantları arasında [101] doğrultusu boyunca oluşturduğu C(13) zincir yapısı (şekilde	

hidrojen bağı yapmayan hidrojen atomları sadelik açısından gösterilmemiştir) (simetri kodu: (iii) x-1, y+2, z) .....	124
Şekil 4.64. [Zn(hydet-en) <sub>2</sub> ].(tpht).H <sub>2</sub> O bileşiğinde serbest su moleküllerinin oluşturduğu R44(12) halkaları (şekilde hidrojen bağı yapmayan hidrojen atomları sadelik açısından gösterilmemiştir) (simetri kodu: (iv) -x+2, -y+1, -z+1) .....	125
Şekil 4.65. [Zn(hydet-en) <sub>2</sub> ].(tpht).H <sub>2</sub> O bileşiğinde amin grupları ile karboksilat grupları arasında bulunan asimetric N-H···O hidrojen bağlarının oluşturduğu R2412 halkaları (şekilde hidrojen bağı yapmayan hidrojen atomları sadelik açısından gösterilmemiştir) (simetri kodu: (i)-x+1, -y+1, -z+1) .....	125
Şekil 4.66. [Zn(hydet-en) <sub>2</sub> ].(tpht).H <sub>2</sub> O bileşiğinin paketlenmesi.....	126
Şekil 4.67. [Cu(hydet-en) <sub>2</sub> ].(tpht) bileşiğinin kristal yapısı (Yerleşim parametreleri %20 olasılıkla çizilmiştir) .....	127
Şekil 4.68. [Cu(hydet-en) <sub>2</sub> ].(tpht) bileşiğinin hydet-en ve tpht ligantları arasında [101] doğrultusu boyunca R216 halkalarının oluşturduğu 1D polimerik yapı (şekilde hidrojen bağı yapmayan hidrojen atomları sadelik açısından gösterilmemiştir) .....	128
Şekil 4.69. [Cu(hydet-en) <sub>2</sub> ].(tpht) bileşiğinde amin grupları ile karboksilat grupları arasında bulunan asimetric N-H···O ve O-H···O hidrojen bağlarının oluşturduğu R228 halkaları (şekilde hidrojen bağı yapmayan hidrojen atomları sadelik açısından gösterilmemiştir).....	129
Şekil 4.70. [Cu(hydet-en) <sub>2</sub> ].(tpht) bileşiğinde C-H···π etkileşimleri ile 2D polimerik yapının b-yönünde ilerlemesi .....	129
Şekil 4.71. [Cu(hydet-en) <sub>2</sub> ].(tpht) bileşiğinin paketlenmesi.....	130
Şekil 4.72. [Zn(hydet-en) <sub>2</sub> ].(tpht).H <sub>2</sub> O bileşiğinin IR spektrumu (kırmızı çizgi), tereftalik asitin IR spektrumu (mavi çizgi) .....	131
Şekil 4.73. [Cu(hydet-en) <sub>2</sub> ].(tpht) bileşiğinin IR spektrumu (kırmızı çizgi), tereftalik asitin IR spektrumu (mavi çizgi).....	132
Şekil 4.74. Hydet-en ligantının IR spektrumu.....	132

Şekil 4.75. [Zn(hydet-en) <sub>2</sub> ].(tpht).H <sub>2</sub> O kompleksinin termik analiz eğrisi .....	136
Şekil 4.76. [Cu(hydet-en) <sub>2</sub> ].(tpht) kompleksinin termik analiz eğrisi .....	136
Şekil 4.77. [Zn(hydet-en) <sub>2</sub> ].(tpht).H <sub>2</sub> O kompleksinin elektronik spektrumu .....	138
Şekil 4.78. [Cu(hydet-en) <sub>2</sub> ].(tpht) kompleksinin elektronik spektrumu .....	139



## ÇİZELGELER DİZİNİ

### Sayfa

Çizelge 1.1. Fitalik asitin yapısal özellikleri.....	5
Çizelge 1.2. Terefitalik asitin yapısal özellikleri .....	7
Çizelge 1.3. İzofitalik asitin yapısal özellikleri.....	9
Çizelge 1.4. Nötral ligantların yapısal özellikleri .....	11
Çizelge 2.1. Kırmızı-altı spektral bölgeleri.....	21
Çizelge 2.2. Kuvvetli, orta ve zayıf şiddetli hidrojen bağlarının özellikleri.....	30
Çizelge 2.3. Termal analiz yöntemleri .....	33
Çizelge 2.4. Serbest ( $d^n$ ) iyon spektroskopik terimlerinin oktahedral ve tetrahedral alanda ki yarılmaları .....	38
Çizelge 4.1. $[\text{Cu}(\text{pht})_2(\text{na})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ ( <b>1</b> ) bileşiğinin kristal verileri, veri toplama ve yapı arıtım sonuçları .....	53
Çizelge 4.2. $[\text{Cu}(\text{pht})_2(\text{na})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ bileşik için bazı geometrik parametreleri (simetri kodu: (i) -x,-y,-z) .....	55
Çizelge 4.3. $[\text{Cu}(\text{pht})_2(\text{na})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ bileşiğinin hidrojen bağ geometrisi .....	55
Çizelge 4.4. $[\text{Cu}(\text{pht})_2(\text{na})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ ( <b>1</b> ) tek kristalinin elementel analiz sonuçları....	59
Çizelge 4.5. Deneysel olarak ölçülen ve kuramsal olarak hesaplanan $[\text{Cu}(\text{pht})_2(\text{na})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ bileşiğinin fitalik asit ligantı ile karşılaştırılmalı titreşim pikleri ( $\text{cm}^{-1}$ ) ve literatür değerleri .....	62
Çizelge 4.6. $[\text{Cu}(\text{pht})_2(\text{na})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ bileşiğinin termik analiz sonuçları.....	64
Çizelge 4.7. $[\text{Cu}(\text{pht})_2(\text{na})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin deneysel ve hesaplanan elektronik spektrum sonuçları .....	67
Çizelge 4.8. Kompleks <b>1</b> 'in hesaplanan kuantum kimyasal tanımları .....	70
Çizelge 4.9. $[[\text{M}(\text{ipht})(4\text{-apa})(\text{H}_2\text{O})].(4\text{-apa})]_n$ (M: Co(II) <b>2</b> , Zn(II) <b>3</b> , Mn(II) <b>4</b> ) bileşiklerinin kristal verileri, veri toplama ve yapı arıtım sonuçları.....	73
Çizelge 4.10. $[[\text{Co}(\text{ipht})(4\text{-apa})(\text{H}_2\text{O})].(4\text{-apa})]_n$ kompleks için bazı geometrik parametreleri (simetri kodları: (i) x,y,z ve (iii) -x,-y,-z).....	75

Çizelge 4.11. $[[Co(ipht)(4-apa)(H_2O)].(4-apa)]_n$ kompleksinin hidrojen bağ geometrisi .....	76
Çizelge 4.12. $[[Zn(ipht)(4-apa)(H_2O)].(4-apa)]_n$ kompleks için bazı geometrik parametreleri (simetri kodu: (i)-x,-y,-z).....	80
Çizelge 4.13. $[[Zn(ipht)(4-apa)(H_2O)].(4-apa)]_n$ kompleksinin hidrojen bağ geometrisi .....	80
Çizelge 4.14. $[[Mn(ipht)(4-apa)(H_2O)].(4-apa)]_n$ kompleksi için bazı geometrik parametreleri (simetri kodları: (i)-x,-y,-z), (ii)-x+1,-y,-z+1 .....	86
Çizelge 4.15. $[[Mn(ipht)(4-apa)(H_2O)].(4-apa)]_n$ kompleksinin hidrojen bağ geometrisi.....	87
Çizelge 4.16. Metal(II)-ipht-4-apa bileşiklerinin elementel analiz sonuçları .....	90
Çizelge 4.17. M(II)-ipht-4-apa komplekslerinin $\Delta v$ değerleri .....	92
Çizelge 4.18. Komplekslerin, izofitalik asitin ve <i>N</i> -(4-aminofenil)asetamid ligantının deneysel titreşim pikleri ( $cm^{-1}$ ) ve literatür değerleri .....	97
Çizelge 4.19. Metal(II)-ipht-4-apa bileşiklerinin azot atmosferinde bozunmalarından elde edilen termoanalitik veriler .....	100
Çizelge 4.20. Metal(II)-ipht-4-apa bileşiklerinin elektronik spektrum sonuçları ....	103
Çizelge 4.21. $[Co_2(ipht)_2(ina)_4]_n$ kompleksinin kristal verileri, veri toplama ve yapı arıtım verileri .....	106
Çizelge 4.22. $[Co_2(ipht)_2(ina)_4]_n$ (5) kompleksi için bazı geometrik parametreleri.....	107
Çizelge 4.23. $[Co_2(ipht)_2(ina)_4]_n$ kompleksinin hidrojen bağ geometrisi.....	110
Çizelge 4.24. Metal-izofitalik asit-isonikotinamid bileşiklerinin elementel analiz sonuçları.....	111
Çizelge 4.25. $[Co(ipht)_2(ina)_2]$ bileşiği ile izofitalik asitin ve isonikotinamid deneysel ve teorik titreşim pikleri ( $cm^{-1}$ ) ve literatür değerleri .....	115
Çizelge 4.26. Metal(II)-ipht-ina bileşiklerinin azot atmosferinde bozunmalarından elde edilen termoanalitik veriler .....	118

Çizelge 4.27. Metal(II)-ipht-ina bileşiklerinin elektronik spektrum sonuçları .....	120
Çizelge 4.28.[M(II)(hydet-en) <sub>2</sub> ].(tpht) (M: Zn(II) (6) ve Cu(II) (7)) kompleksinin kristal verileri .....	122
Çizelge 4.29.[Zn(hydet-en) <sub>2</sub> ].(tpht).H <sub>2</sub> O kompleksi için bazı geometrik parametreleri .....	123
Çizelge 4.30.[Zn(hydet-en) <sub>2</sub> ].(tpht).H <sub>2</sub> O kompleksinin hidrojen bağ geometrisi....	124
Çizelge 4.31.[Cu(hydet-en) <sub>2</sub> ].(tpht) kompleksi için bazı geometrik parametreleri (Simetri kodları: (i)-x,-y,-z, (ii)-x-1,-y,-z-1).....	128
Çizelge 4.32.[Cu(hydet-en) <sub>2</sub> ].(tpht) kompleksinin hidrojen bağ geometrisi .....	128
Çizelge 4.33.Metal-terefitalik asit- <i>N</i> -(2-hidroksietil)etilendiamin bileşiklerinin elementel analiz sonuçları.....	131
Çizelge 4.34.Metal-terefitalik asit- <i>N</i> -(2-hidroksietil)etilendiamin bileşikleri ile terefitalik asitin bazı karakteristik titreşim pikleri (cm <sup>-1</sup> ) ve literatür değerleri .....	134
Çizelge 4.35.Metal(II)-tpht-hydeten bileşiklerinin azot atmosferinde bozunmalarından elde edilen termoanalitik veriler .....	137
Çizelge 4.36.Metal(II)-tpht-hydeten bileşiklerinin elektronik spektrum sonuçları .....	138
Çizelge 5.1. Sentezlenen komplekslerin IR spektrum verileri.....	142

## 1. GİRİŞ

Metal atomuna bağılı ligantlardan oluşun bileşikler, koordinasyon bileşikleri olarak bilinirler. Koordinasyon bileşikleri biyokimya, ilaç sanayisi ve boyar madde gibi birçok alanda kullanılabilmektedir (Flynn, 1978; Lin vd, 2011; Wang vd, 2011). Ancak son zamanlarda yeni metal bazlı bileşiklerin biyolojik aktivitesi ile ilgili araştırmalar büyük ilgi görmektedir. Böyle metal kompleksler belirli özellikleri hedef alan, azaltılmış yan etkiler, direnç önleme ve gelişmiş seçicilik gösteren yeni terapötik ve diagnostik ajanlar tasarlamak için çok fazla potansiyele sahiptir aynı zamanda önem arz eden çeşitli insani hastalıkların tedavisinde kullanılabilir. Metal bazlı kompleksler anti-viral, anti-mikrobiyal, anti-inflamatuvar, anti-hiperlipidemik, anti-tümöral, anti-diyabetik, di-üretik ve anti-koagulan ilaçlar gibi farmakolojik özellikleri bulunmaktadır ve yaygın olarak araştırılmaktadır (Dulcevscaia vd, 2013). Bir metalin koordinasyonunda ilacın etkisi birçok durumda artar. Metal iyonları çok fazla biyolojik yöntemde temel rol oynar ve onun konsantrasyonuna bağılı olarak organizmanın sağığına karşı olumlu katkıda bulunur ya da zehirlenmeye neden olabilir (Akinremi vd, 2012).

Koordinasyon kimyasında ve organometalik kimyada koordinasyon polimerleri piroelektriklik, piezoelektriklik, ferroelektriklik ve tribolüminesans gibi ilginç özellikleri ve yapısal çeşitliliğinden dolayı daha çok ilgi çekmeye başlamıştır. Koordinasyon polimerlerinin yapısal çeşitliliği organik ligantların topolojisi ve düzenlemesinden geldiğinden, organik ligantların birçoğu sentezlendi ve supramoleküler yapıları araştırıldı (Gómez vd, 2012; Lin vd, 2011). Araştırılan organik ligantların çoğu, benzoik asit, fitalik asit, trimesik asit ve piromellitik asit gibi aromatik halkalı karboksilik asitlerdir. Koordinasyon polimerleri grubunda yer alan bu halkalı karboksilik asitli bileşiklerin yapılarının aydınlatılmasında çeşitli spektroskopik ölçümleri ve X-ışını kırınım tekniğinin yanı sıra anti-bakteriyel aktiviteleri gibi biyolojik uygulamaları da kullanılmaktadır.

UV-Vis spektroskopisi, bir çözeltideki kompleks iyonların formüllerinin oluşum sabitlerinin tayininde yaygın olarak kullanılan metotlardan biridir. Tayin için tek şart çalışılan dalga boyunda kompleksin veya kompleksi oluşturan türlerden herhangi

birinin absorpsiyon yapmasıdır. Böylece bir molekülde fonksiyonel grupların tanımlar ve aynı zamanda fonksiyonel grupları taşıyan bileşikleri nicel olarak tayin eder. Absorpsiyon ölçümleri sırasında ilgilenilen dengenin bozulmaması yöntemin önemli bir üstünlüğüdür.

IR spektroskopisi ile ligantlara ait fonksiyonel grupların karakteristik titreşim frekanslarına ait değerlendirilmelerden, ligantın metale koordine olup olmadığı, çok dişli ligantların hangi atomlar üzerinden merkez atoma bağlandığı ve atomların bağlanma şekli tahmin edilebilmektedir. Ayrıca yapıda kristal suyu bulunup bulunmadığı ve hidrojen bağı olup olmadığı da tespit edilebilir.

Çiftlenmemiş elektrona sahip moleküller manyetik özellik gösterirler. Bunun için seçicilik ve yüksek duyarlılık özellikleri nedeniyle EPR tekniği en çok kullanılan yöntemdir. EPR yöntemiyle, radikallerin sahip olduğu eşleşmemiş elektronla ilgili spektroskopik yarıma çarpanı ve dolayısıyla spin yörünge etkileşimi, elektronun üzerinde lokalize olduğu çekirdek ve komşu çekirdeklerle olan aşırı ince yapı etkileşimleri belirlenebilir. Aynı zamanda komşu eşleşmemiş elektronların kendi aralarında etkileşimleri ve radikal konsantrasyonu ve bu radikallerin yaşam süreleri belirlenerek radikal türleri, yapıları ve dinamik özellikleri hakkında bilgi elde edilebilir.

Termal analiz teknikleri polimerlerin, alaşımların, killerin, minerallerin, komplekslerin, tuzların, tuz karışımlarının incelenmesinde hem araştırma hem de ticari amaçla kullanılır. Termal analiz için kullanılan metotların ve analizlerin çoğu organik, inorganik veya polimerik malzemelere uygulanabilir (Flynn, 1978).

X-ışınları kırınım yöntemi, kompleks yapıların aydınlatılmasında kullanılan çok önemli bir tekniktir. X-ışınları tek kristal çalışmaları ile de bir komplekste merkez atomuna koordine olan ligantların sayısı ve konumu, hangi atomlar üzerinden koordine olduğu, kompleksteki atomların bağ uzunlukları, bağ açıları, kompleksin geometrisi, birim hücre türü, birim hücredeki molekül sayısı ve birim hücre hacmi gibi kristal parametreleri belirlenerek kompleksin yapısı tamamen aydınlatılabilir.

Bilimsel araştırmalar molekül içi etkileşimler üzerine yoğunlaşmış olmakla birlikte en önemli doğal biyolojik yapılar moleküller arası etkileşimler sonucu oluşmaktadır. Moleküller arası etkileşimlere; elektrostatik etkileşimleri (iyon-iyon, iyon-dipol, dipol-dipol), hidrojen bağı etkileşimleri,  $\pi$ - $\pi$  etkileşimlerini ve Van der

Walls etkileşimlerini örnek olarak gösterebiliriz. Bu tür etkileşimler teknolojik açıdan potansiyel uygulama alanlarına sahip olduklarından oldukça ilgi çekmektedir. Hidrojen bağlarının etkili olduğu supramoleküler yapılar oldukça dikkat çekmektedir. Hidrojen bağları moleküllerin tanımlanması ve şekillenmesinde çok önemlidir (Diniz vd, 2005). Karboksilik asitin moleküller arası güçlü hidrojen bağları ile oluşmuş polimerik yapıda olduğu bulunduktan sonra yeni organik maddelerin sentezlenmesinde oldukça yaygın bir kullanım alanı bulmuştur.

## 1.1. Literatür Özeti

### 1.1.1. Karboksilik asitler

Karboksilik asitler yapısal olarak karbon-oksijen çift bağı ile OH grubunun bağlandığı karbonil grupları tarafından karakterize edilir. Karboksilik asitlerde, karbon-oksijen çift bağı, tek bağı ve oksijen-hidrojen bağına sahip üç polar bağı vardır, çift bağı bir  $\pi$ -bağ elektrona sahiptir ve her bir oksijen üzerinde iki paylaşılmamış elektron çifti vardır bu nedenle çok fonksiyonel gruplardır.



Şekil 1.1. Karboksilik asitin açık yapısı

Karboksilik asit türevlerinde hidrokarbon grubunun alkil (R) veya aril (Ar) olmasına göre "aromatik karboksilik asit türevleri" veya "alifatik karboksilik asit türevleri" olarak ifade edilirler. Alifatik karboksilik asitler ve türevleri organik bileşiklerin geniş bir alanını kapsar. Bu asitler petrokimya, polimer kimyası, farmakoloji, yiyecek endüstrisi, deterjan üretimi, bitki ilacı, böcek ilacı gibi endüstrinin çeşitli alanlarında kullanılmaktadır. Ayrıca, temel yağlar, mumlar, reçine gibi doğada da bulunmaktadır ve metabolizmanın çalışması sırasında canlı organizmalar tarafından yoğun olarak üretilmektedir (Golovanov ve Zhenodarova, 2006). Benzoik asit (1-benzenkarboksilik asit, BA), izofitalik asit (1,3-

benzenkarboksilik asit, IA) , trimesik asit (1,3,5-benzenkarboksilik asit, TMA) gibi aromatik karboksilik asitler ise periferikal karboksilik asitler (COOH) ve bir merkez fenil halkasından oluşur. 1 boyutlu bant ve şeritler, 2 boyutlu ağlar veya 3 boyutlu kristalleri gibi supramoleküler bileşikler ve kristal mühendisliğinde örnek kontrol birimleri olarak kullanılır. Aromatik karboksilik asitler ve onların metal kompleksleri çeşitli moleküler nano- yapıların yapı taşlarını oluşturur. Merkez yapı motifleri, metal iyon/ligant koordinasyonu ve hidrojen bağına sahiptir (Han vd, 2007).

Karboksilat anyonlar geçiş metal elementleriyle hazırlanan monomerik, dimerik ve polimerik yapılarda köprü ligant görevi görmektedirler. Diğer köprü ligantlar gibi karboksilat anyonlar bu bileşiklerin temel özelliklerini belirlemektedirler. Karboksilat iyonları farklı bağlanma modlarına sahiptirler. Karboksilik asitler iyonize olmamış karboksil gruplarını muhafaza edip metal atomlarına tek dişli bağlanabilmekte ve dolayısıyla da moleküller arası hidrojen bağlarının oluşumuna olanak sağlamaktadır. Bu olay, geçiş metal elementleriyle hazırlanan polimerik ve dimerik bileşikler supramoleküler yapılarda temel birimler olarak davranmaktadır. Polimerik ve dimerik komplekslerin oluşumu ve kararlılığı, fiziksel ve kimyasal özellikleri ve ayrıca supramoleküler sistemlerin oluşumuna olanak sağlaması, karboksilik asitin gücü ve karboksilat iyonunun verici ve pi-alıcı gücü gibi karakteristik özelliklerine bağlıdır. Bu özellikler -R grubunun yapısından da etkilenmektedir (Panina vd, 2002).

Geçiş metalleri ve organik ligantlar kullanılarak elde edilen metal-supramoleküler örnekler, yapısal çeşitlilikleri ve fonksiyonel malzemeler olarak potansiyel uygulama alanına sahip olmalarından ötürü yaygın olarak incelenmektedir (Liu vd, 2008a). Karboksilat gruplarıyla birleştirilen farklı metal merkezli bileşiklerin yapıları ve özellikleri günümüzde yoğun biçimde çalışılmaktadır. Çünkü bu bileşikler, köprülü sistemlerde geçiş ve nadir toprak iyonları arasında manyetik etkileşimler göstermekte ve yüksek sıcaklık-süperiletkenlerin elde edilmesinde potansiyel olarak kullanılabilir (Zou vd, 2004).

Karboksilik asit ve geçiş metal kompleksleri, endüstride birçok alanda kullanıldığından büyük ölçüde üretilmekte, ayrıca yeni bileşiklerin sentezlenmesi, yapı ve özelliklerinin aydınlatılması yönündeki çalışmalar sürdürülmektedir (Smith, 1966). Karboksilik asitler ve türevleri ilaç endüstrisinde anti-bakteriyel, anti-viral ve anti-tümör gibi tedavilerin uygulamaları için katalizör veya nano-malzemelerin ön

maddeleri olarak çalışılmakta ve kozmetik alanında da kullanılmaktadır (Feng ve Xu, 2001; Férey, 2001). Ayrıca karboksilik asitlerin türevi olan benzoik asit ve onun tuzları mantar, mayalar ve çeşitli bakteri üremesini engellemek için yiyecek koruyucu maddeleri olarak yiyecek endüstrisinde uzun zamandır kullanılmaktadır (Hong vd, 2009).

### 1.1.2. Fitalik asit

Fitalik asit (1,2-benzendikarboksilik asit, *o*-fitalik asit ve *o*-benzendikarboksilik asit) benzen halkası üzerinde 1 ve 2 nolu karbonlarda karboksil gruplarının koordine olmasıyla oluşur (Şekil 1.2). Fitalat anyonu, çeşitli bağlanma yetenekleri nedeniyle koordinasyon bileşiklerinin tasarımında yaygın olarak kullanılır ve iyi bilinen çok yönlü bir bileşiktir.

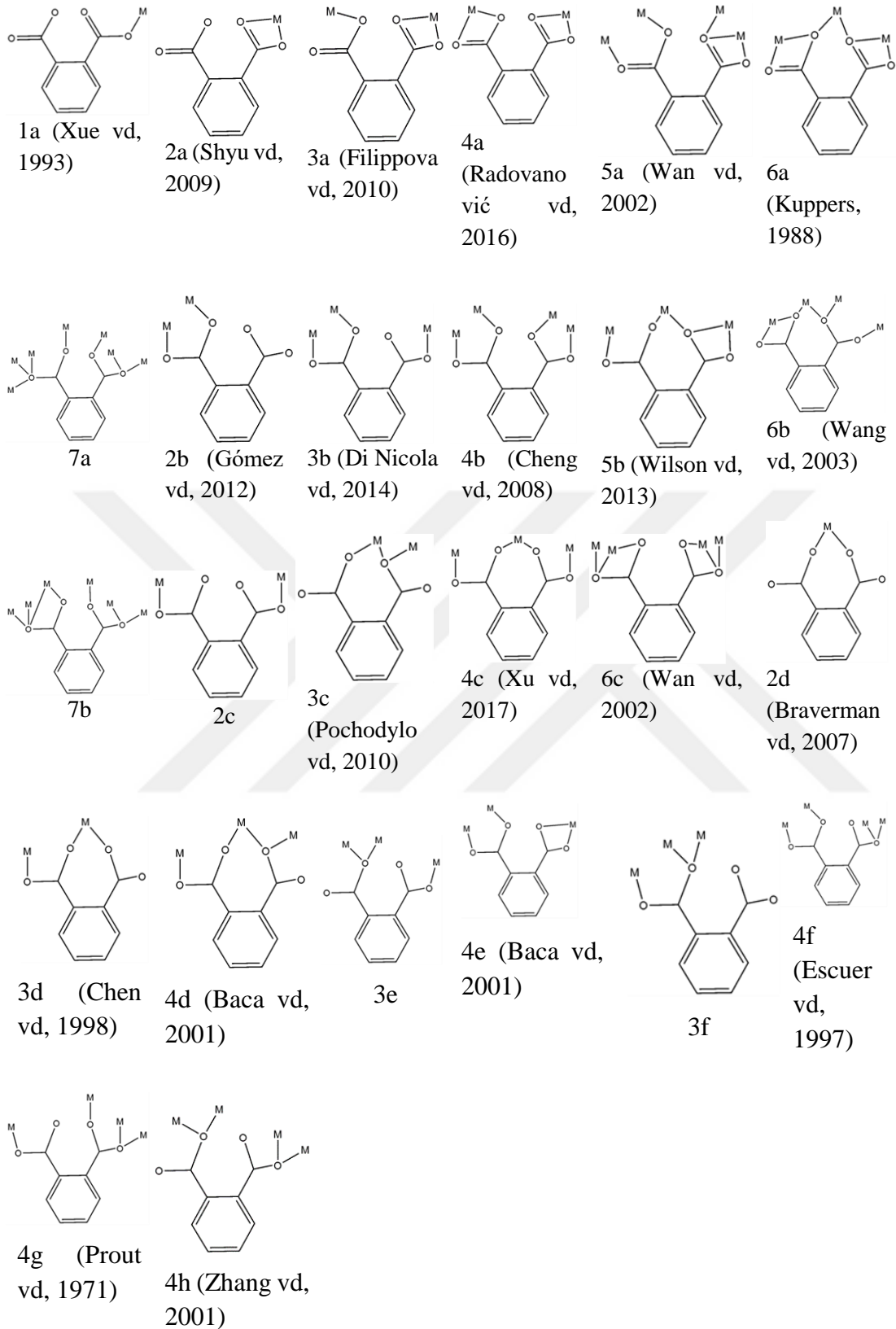


Şekil 1.2. Fitalik asitin molekül yapısı

Çizelge 1.1. Fitalik asitin yapısal özellikleri

Molekül Formülü	$C_8H_6O_4$
Molekül Ağırlığı (g/mol)	166.13
Sistemik Adlandırma	Fitalik asit
Fiziksel Durumu	Beyaz toz
Çözünürlük	Alkol ve suda çözünür

Fitalik asitte bulunan iki orto-karboksilik grubunun olması nedeniyle mono- ve polinükleer kompleksleri oluşturan yedi metale köprü kurmanın yanı sıra şelat yapma kapasitesine de sahiptir (Baca vd, 2005) (Şekil 1.3).



Şekil 1.3. Fitalik asitin koordinasyon modları

Fitalik asit ve esterleri şampuanlar, nemlendiriciler, kremler, parfüm, saç spreyleri, ojeler gibi kişisel bakım ürünlerinde esneklik ve yumuşaklık vermek için kullanılır. Serum torbaları ve tüpleri gibi tıbbi ürünlerin yanı sıra, vinil yer döşemeleri, borular, duvar kâğıtları, duş perdeleri, vinil stor perdeler, ev boyaları, çizmeler, ahşap vernikleri gibi inşaat malzemelerinde kullanılır. Bizim dikkat etmemiz gereken alan ise fitalatın tüketim ürünlerini kapsamamasıdır. Bu alanda yapıştırıcılarda, oyuncaklarda, biberon, dişlik, beslenme çantaları, yağmurluk, mürekkep, böcek ilaçlarında kimyasal katkı maddesi olarak kullanılmaktadır (Anonim, 2014).

### 1.1.3. Tereftalik asit

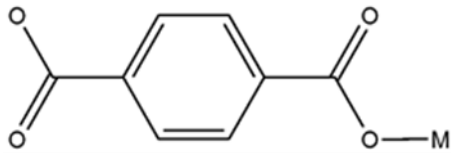
Tereftalik asit aynı zamanda 1,4-benzendikarboksilik asit, p-fitalik asit ve p-benzendikarboksilik asit olarak da isimlendirilir. Tereftalik asit benzen halkası üzerinde 1 ve 4 nolu karbonlarda karboksil gruplarının koordine olmasıyla oluşur (Şekil 1.4). Tereftalik asit doymuş poliesterlerin oluşumunda, bazı kanatlı hayvanların yemlerine ve antibiyotiklere ilave edilir ve yün işlemlerinde kullanılır. Ayrıca boya ve kaplama katkı maddelerinde, otomotiv bakım ürünleri, plastik ve kauçuk ürünlerde de kullanılır (Luttrell ve Hester, 2016).



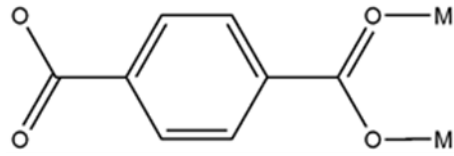
Şekil 1.4. Tereftalik asitin molekül yapısı

Çizelge 1.2. Tereftalik asitin yapısal özellikleri

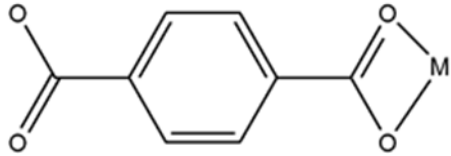
Molekül Formülü	$C_8H_6O_4$
Molekül Ağırlığı (g/mol)	166.13
Sistemik Adlandırma	Tereftalik asit
Fiziksel Durumu	Beyaz toz
Çözünürlük	Alkol ve suda çok az çözünür



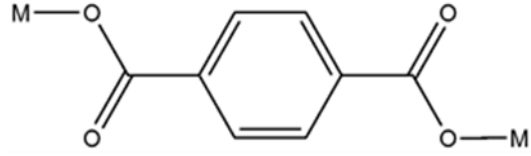
1a (Yang vd, 2013)



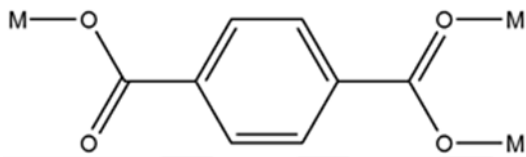
2a (Biemmi vd, 2006)



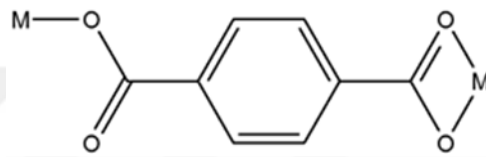
2b (Yang vd, 2008)



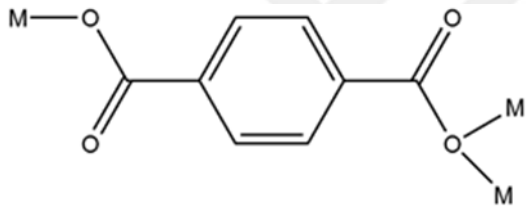
2c (Rogan vd, 2000)



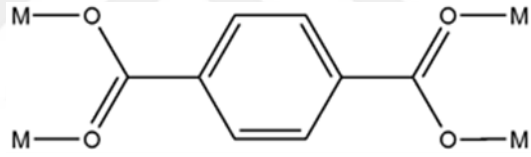
3a (Xu vd, 2010)



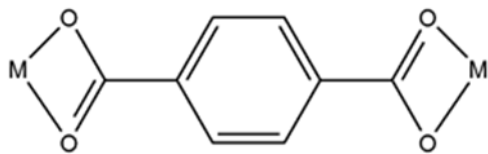
3b (Hu vd, 2010)



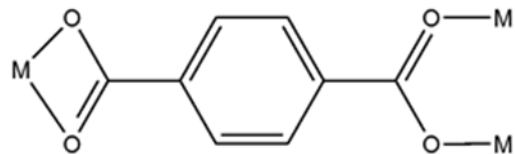
3c



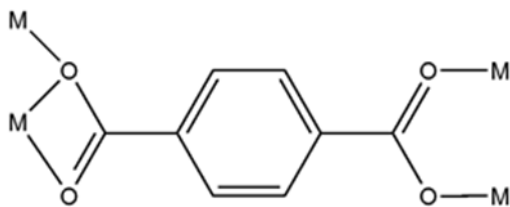
4a (Ou vd, 2011)



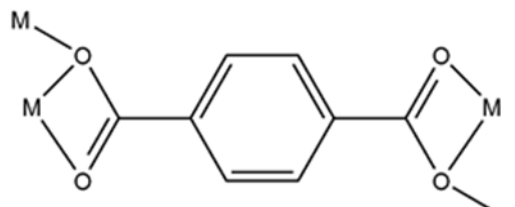
4b (Abbasi vd, 2012)



4c (Clausen vd, 2005)



5a (Raptopoulou vd, 2015)



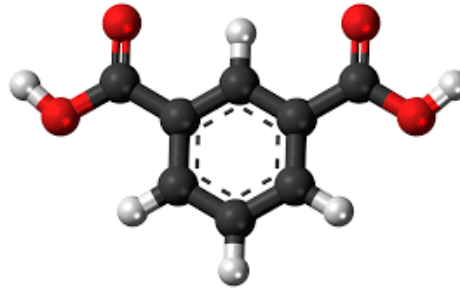
6a (Liu vd, 2008b)

Şekil 1.5. Tereftalik asitin koordinasyon modları (Yang vd, 2007b)

Dikarboksilatlar arasında bulunan terefilat anyonu (tpht), oldukça yoğun bir şekilde çalışılmıştır. Çünkü bir karboksilat kısa köprülü moleküller oluştururken diğer karboksilat ile birlikte uzun köprülü moleküller oluşturulmasına olanak sağlar ve çok sayıda kristal ve moleküler yapılar oluşturur (Choubey vd, 2013). Metal iyonlarının bağlanmasıyla kurulan karboksilat ligantlarının çeşitliliği farklı koordinasyon bağlanma modlarının oluşmasına neden olur (Mautner vd, 2008). Bu modlar Şekil 1.5 de verilmektedir.

#### 1.1.4. İzofitalik asit

İzofitalik asit aynı zamanda 1,3-benzendikarboksilik asit, m-fitalik asit ve m-benzendikarboksilik asit olarak da isimlendirilir. İzofitalik asit benzen halkası üzerinde 1 ve 3 nolu karbonlarda karboksil gruplarının koordine olmasıyla oluşur (Şekil 1.6). İzofitalik asit (IPA),  $C_6H_4(CO_2H)_2$  formülü ile toksik olmayan bir organik bileşiktir. Bu renksiz katı fitalik ve terefitalik asitin izomeridir. Bu aromatik dikarboksilik asitler ticari açıdan önemli polimerlere öncü olarak kullanılır. 1,3-benzenkarboksilik asit fitalik asitin meta formudur.

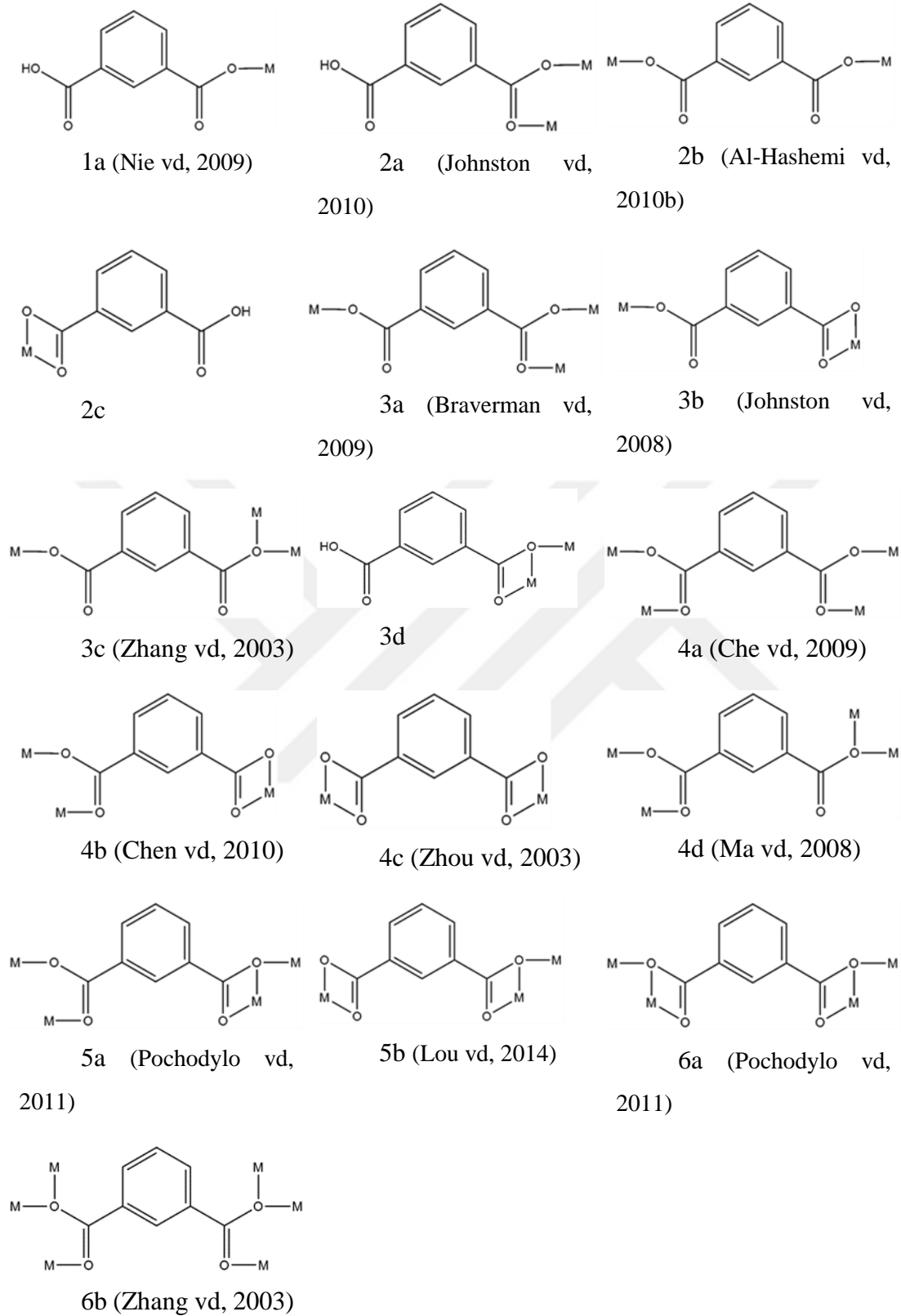


Şekil 1.6. İzofitalik asitin moleküler yapısı

Çizelge 1.3. İzofitalik asitin yapısal özellikleri

Molekül Formülü	$C_8H_6O_4$
Molekül Ağırlığı (g/mol)	166.13
Sistemik Adlandırma	İzofitalik asit
Fiziksel Durumu	Beyaz toz
Çözünürlük	Alkol ve suda çok az çözünür

Su alkol ve asetik asit içinde az çözünür. İzofitalik asit, deniz otomotiv ve korozyona dayanıklı borular ve tanklar gibi ürünler için FRP (fiberglas gelişmiş plastik) piyasalarında önemli bir bileşendir.



Şekil 1.7. İzofitalik asitin en çok gözlenen koordinasyon modları

Saflaştırılmış izofitalik asit içeren polyesterler ev aletleri, otomobiller, alüminyum dış kaplama ve metal büro mobilyaları için endüstriyel uygulamalarında da yaygın olarak kullanılmaktadır (Roach, 1988).

İzofitalik asit,

(a) daha büyük boyutlarda yapılar üretebilen çoklu koordinasyona sahiptir

(b) tamamen veya kısmen protonlanabilir iki karboksil grubuna sahiptir ve böylece asitliğe bağlı koordinasyon modlarıyla sonuçlanır

(c) protonlanmış karboksil grubun varlığı nedeniyle sadece hidrojen alıcı değil verici olarak da davranır

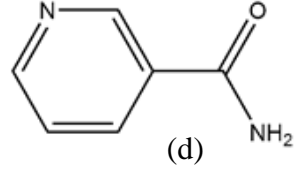
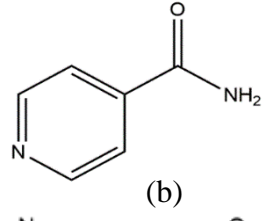
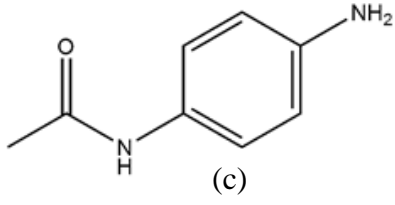
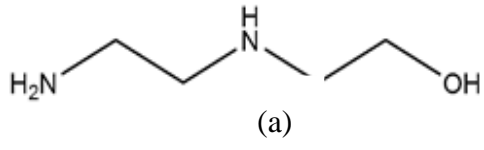
(d) bir karboksilatın ucu ile kısa köprüler veya benzen halkası ile uzun köprüler oluşturabilir. Bu nedenlerden dolayı İzofitalik asit ilginç yapıların oluşumuna sebebiyet verir. Literatürde sıklıkla karşılaşılan koordinasyon modları Şekil 1.7 de verilmektedir.

### 1.1.5. Kullanılan nötral ligantlar

Bu çalışmada yapı ve özellikleri incelenen fitalik asit ve izomerlerin (terefitalik asit ve izofitalik asit) metal komplekslerinin sentezlenmesinde nötral ligantlar kullanılarak karışık ligantlı moleküller meydana gelmiştir. Bu nötral ligantların ortak özellikleri amin gruplarının bağlı olmasıdır. Aminler (R-NH<sub>2</sub>), amonyaktaki (NH<sub>3</sub>) bir veya daha fazla hidrojen atomunun yerine alkil veya aril gibi substant ile değiştirilmesi yöntemiyle türetilmiş organik bileşikler ve fonksiyonel gruplardır. Bu amin grubu bağlı nötral ligantların moleküler yapıları Şekil 1.8 de, ligantların yapısal özellikleri Çizelge 1.4 de verilmektedir.

Çizelge 1.4. Nötral ligantların yapısal özellikleri

Ligantlar	Mol. Ağırlığı (g/mol)	Kapalı formülü	Görünüm	Çözünürlük
N-(2-Hidroksi-etil)etilendiamin	104.15	C <sub>4</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O	Renksiz (sıvı)	Su
N-(4-Amino-fenil)asetamid	150.18	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O	Açık kırmızı (kristal)	Sıcak Su
Nikotinamid	122.13	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O	Beyaz (toz)	Su
İsonikotinamid	122.13	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O	Beyaz (toz)	Su



Şekil 1.8. (a) *N*-(2-hidroksietil)etilendiamin (b) İsonikotinamid (c) *N*-(4-aminofenil)asetamid (d) Nikotinamid

## 2. KURAMSAL TEMELLER

### 2.1. X-ışını Kristalografisi

#### 2.1.1. X-ışını kırınımı ve Bragg yasası

Wilhelm Conrad Röntgen (1895) ilk kez X-ışınlarını keşfetmesinin ardından Max Von Laue, 1912'de X-ışınlarının bir kristalden kırılabilirliğini göstermiştir. Bir X-ışını demetinin bir kristal örgüden geçirilmesiyle atomların her biri bir kırınım merkezi oluşturur (Eckert, 2012; Friedrich, 1912). 1913'te William Lawrence Bragg üç boyutlu bir kristalde düzenli aralıklarla dizilmiş yüzeylerden yansıdığını göstermiştir (Bragg, 1913b). W. L. Bragg ve W. H. Bragg saçılan ışınımın açısal dağılımını, kırınımına uğramış ışın demetinin kristal örgü düzlemlerinden yansıyor gibi davrandığını düşünmüşlerdir (Bragg, 1913a). Bu yansımayı açıklayan kanuna bu nedenle *Bragg Kanunu* denmiştir.

Belirli bir açıyla kristale gelen X-ışını kristaldeki atomlara çarptığı anda kristal ile etkileşir ve kırınımına uğrar. Ancak kırınımına uğraması için dalga boyunun atomlar arası uzaklık mertebesinde olması gerekir. Bir kristalden kırınımına uğrayan dalgaların hangi doğrultuda girişim yapacaklarını açıklayan Bragg yasası farklı iki paralel düzlemden kırınımına uğrayan dalgaların, yapıcı girişim yapabilmeleri için aralarındaki optik yol farkının dalga boyunun tam katları olmasını söyler.

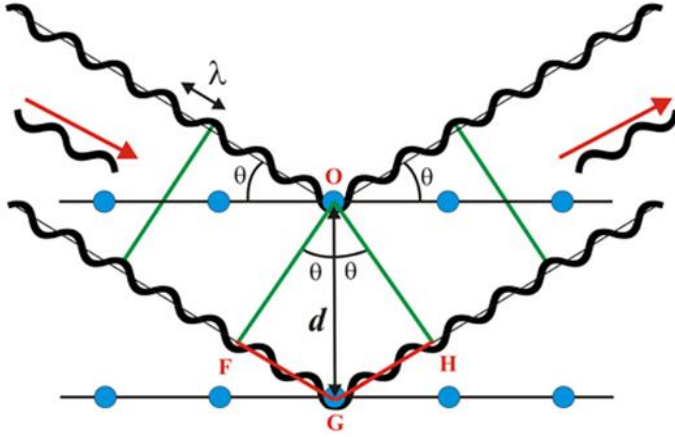
$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (2.1)$$

(2.1) eşitliğinde  $d$  kristal düzlemleri arasındaki mesafe,  $\lambda$  ışının dalgaboyu ve  $n$  yansıma derecesidir. X-ışınlarının kırınımına uğrayabilmesi için  $\sin\theta$  en fazla 1 olacağından  $\lambda \leq 2d$  ( $n=1$  için) şartının sağlanması gerekmektedir (Şekil 2.1). Bu kırınım şartı, kristallerin analizinde neden görünür ışığın kullanılmadığının bir kanıtıdır (Clegg, 2001; De Rosa ve Auriemma, 2013).

#### 2.1.2. Kırınım şiddetini etkileyen faktörler

Bragg yasasına göre kırınımına uğrayan bir ışık demetinin şiddeti, bileşke demetin genliğinin karesi olan (kristalin yapı faktörü)  $|F(hkl)|^2$  ile orantılıdır. Yapı faktörü

genliklerinin belirlenmesi için şiddet verilerinin indirgemesi sırasında geometrik ve fiziksel faktörlere bağlı birçok parametreler de dikkate alınır. Buna bağlı olarak  $hkl$  düzleminde kırınımına uğrayan X-ışınlarının şiddeti;  $I(hkl) = K.L.P.A.E.T. |F(hkl)|^2$  eşitliği ile ifade edilir (Azaroff, 1955).



Şekil 2.1. X-ışınlarının bir kristalin atomik düzlemlerinden yansımaları

### Skala Faktörü ( $K$ )

Bragg yansıma şiddetlerinin deneysel ölçüm değerleriyle hesaplanan şiddet değerlerinin aynı skalada olmasını sağlamak için skala faktörü ( $K$ ) kullanılır. Bu tez çalışmasında kullanılan SHELXL-08 yazılımının skala faktörü hesaplanırken, tüm veri seti üzerinden deneysel olarak ölçülen yapı faktörü genliklerinin karelerinin ortalamasının hesaplanan ile oranı dikkate alınır [ $|F_{den}|^2 = K|F_{hes}|^2$ ] (Muller, 2006).

### Lorentz çarpanı ( $L$ )

Geometrik bir düzeltme çarpanı olup deneysel ve saçılma açısına bağlıdır. Bragg yansıma şiddet verilerinin ölçüldüğü veri toplama aşamasında; kristal sabit  $w$  açısal hızla döndüğü düşünülürse her bir ters örgü noktası farklı çizgisel hızlara sahip olur. Hızlı dönen ters örgü noktalarından alınan kırınım şiddetleri yavaş olanlara göre daha küçüktür. Her bir ters örgü noktalarının Ewald küresindeki yansıma konumunda kalma süresi  $2\theta$  (Bragg açısı) ile değişir (Kabsch, 1988). Bu elde edilen şiddet değerlerinin farklılığına yol açar. Lorentz düzeltmesi bu farklılığı ortadan kaldırır ve  $L = (\sin 2\theta)^{-1}$  ile tanımlanır (Lipson, 2004).

### Kutuplanma arpanı (P)

Bir X-ışını kaynağından çıkan X-ışınları kutuplu değildir. Bu ışınlar önce monokromotörde daha sonra da kristalden kırınıma uğradıklarında kutuplanırlar. Bu kutuplanmadan dolayı şiddetlerinde bir azalma görülür. Bu durum  $P = \frac{1}{2}(1 + \cos^2 2\theta)$  çarpanıyla düzeltilir (Azaroff, 1955; Gould ve Massa, 2013).

### Soğurma düzeltmesi (A)

x kalınlığındaki bir kristale gönderilen X-ışınları demetinin bir kısmı o kristali oluşturan atomlar tarafından soğurulur ve saçılır. Soğurulma miktarı, ışının kristal içinde aldığı yola (x) ve kristalin çizgisel soğurma kat sayısına ( $\mu$ ) bağılıdır ve Lambert Beer yasası ile verilir. X-ışını kristali geçtikten sonraki şiddeti  $I = I_0 e^{-\mu x}$  ile gösterilir (Beer, 1852; Petříček vd, 2006; Pfeiffer ve Liebhafsky, 1951).

### Sönüm düzeltmesi (E)

X-ışınları bir kristalde bulunan birbirine paralel mozaik bloklardan geçerken kırınıma uğrar. Gelen demetin örgü düzlemlerinden birincisinden yansıyan ışın ile alt düzlemlerden yansıyan ışınların aldığı yol farklı olmasından dolayı faz farkı oluşur. Bu faz farkı X-ışınlarının şiddetinde azalmaya neden olur. Bunun için sönüm düzeltmesi gerektirir. Düşük sıcaklıkta bu etki görülmez. Yeterince küçük kristallerde ve hassas ölçümlerde sönüm etkisi ihmal edilebilir (Sabine, 2006).

### Sıcaklık arpanı (T)

Şiddet hesaplamalarına uygulanan en önemli düzeltme sıcaklık çarpanıdır. X-ışını kırınım şiddetleri hesaplanırken atomlar birim hücre içerisinde durgun kabul edilir ve kristal yapı faktörü eşitliği buna göre yazılır. Ancak atomlar mutlak sıfır sıcaklığı yakınında bile titreşim hareketi yaparlar (Tilley, 2006). Titreşen atomun bağıl koordinatları değiştiğinden dolayı kırınım deseni etkilenir. Atomların termal hareketleri onların saçılma faktörünü etkileyeceğinden T sıcaklığında bir atomun atomik saçılma faktörü  $T = e^{-B(\sin^2 \theta)/\lambda^2}$  ile verilir. Burada B atomik sıcaklık faktörü,  $\lambda$  kullanılan ışığın dalgaboyu,  $\theta$  kırınım açısıdır (Wilson, 1949).

### 2.1.3. Kristal yapı faktörü ve elektron yoğunluğu

Atomlar kristal içerisinde periyodik bir düzende bulunurlar ve kristal yapıyı oluşturan atomlar elektron yoğunluğunun en büyük olduğu konumlarda bulunurlar. Tek kristalden kırınımına uğrayan X-ışınlarının genlik ve faz bilgilerinin elde edilmesi, atomik konumlarının dağılımı olan elektron yoğunluğu fonksiyonu,  $\rho(\vec{r})$ , Fourier dönüşümü yardımıyla üç boyutlu haritasının (E-map) oluşturulmasıyla mümkündür (Bragg, 1929). Birim hücredeki elektron yoğunluğunun Fourier dönüşümü *kristal yapı faktörü* olarak tanımlanır. Kristal yapı faktörünü ( $hkl$ ) kırınım düzleminin oluşturduğu Miller indisleri ile

$$F_{hkl} = \sum_j f_j e^{i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)} \quad (2.2)$$

eşitliği elde edilir. Burada  $f_j$  atomik saçılma faktörüdür.  $f_j$  atomdan saçılan dalganın genliğinin bir elektrondan saçılan dalganın genliğine oranıdır ve elektronların sayısına ve dağılımına, gelen ışığın dalgaboyuna ve saçılma açısına bağlıdır.

Kristal yapı faktörü kompleks bir nicelik olup gerçel ve sanal olmak üzere iki bileşeni vardır.

$$F_{hkl} = A_{hkl} + iB_{hkl} \quad (2.3)$$

$$A_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j \cos\phi_j; B_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j \sin\phi_j \quad (2.4)$$

Kristal yapı faktörüne karşılık gelen faz açısı

$$\phi_{hkl} = \tan^{-1} \frac{B_{hkl}}{A_{hkl}} \quad (2.5)$$

ile ifade edilir (Stout ve Jensen, 1989).  $\phi_{hkl}$  fazları biliniyorsa  $F_{hkl}$  yapı faktörünün ters Fourier açılımında  $\rho(\vec{r})$  elektron yoğunluğu değerleri hesaplanır ve üç boyutlu elektron yoğunluğu haritaları oluşturulur.

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{+\infty} \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \sum_{l=-\infty}^{+\infty} F_{hkl} e^{2\pi i(hx + ky + lz)} \quad (2.6)$$

#### 2.1.4. Faz sorunu ve kristal yapı analiz yöntemleri

Kristal yapı faktörü, simetri elemanlarının yapıda olup olmadığıyla ilgili bilgi verirken aynı zamanda sıcaklık, skala çarpanı ile ilgili fikir oluşturur. Ancak üç boyutlu bir elektron yoğunluğu haritası oluşturmak için faz açılara da ihtiyaç duyulur. Faz açıları deneysel olarak belirlenemediğinden bu sorun kristalografide *faz sorunu* olarak ifade edilir. Faz bilgisinin elde edilmesi matematiksel yaklaşımlarla mümkündür (Stout ve Jensen, 1989).

Faz sorununu çözmek için geliştirilen yöntemler *kristal yapı analiz* yöntemleri olarak bilinir. Fazların doğrudan belirlenmesine yönelik bir yaklaşım olan yapının tahmin edilmesi, saçılan atomların konum bilgisi yardımıyla bir başlangıç modelinin oluşturularak deneysel olarak gözlenen sonuçlarla karşılaştırılması esasına dayanır. 1900'lerin ortalarında birçok bilim adamı kristal yapı çözümü yöntemleri geliştirilmiştir.

#### 2.1.5. Kristal yapı arıtımı

Kristal yapının çözümünde atomların konumlarının ve sıcaklık parametrelerinin doğru belirlenmesi için deneysel olarak ölçülen elektron yoğunlukları ile hesaplanan elektron yoğunluklarının en iyi uyumu sağlaması amacıyla yapılan işleme *arıtım* denilmektedir (Drenth, 2002). Arıtım işlemi farklı yöntemlerle gerçekleştirilebilir ancak en yaygın yöntem *Fark Fourier* ve *En Küçük Kareler* yöntemleridir.

Fark Fourier yöntemiyle, üç boyutlu elektron yoğunluğu haritaları oluşturularak çözüm aşamasında elde edilen moleküler yapı modeli ile gerçek yapıya ait elektron yoğunluğu haritaları arasındaki fark incelenerek yapı çözüm aşamasında belirlenemeyen atomların konumları belirlenir. Ayrıca atomların hesaplanan ısıl titreşimleri ile deneysel ısıl titreşimleri farklı ise hesaplanan değerler düzeltilir. Böylece bağ uzunlukları, bağ açıları gibi kristalografik parametrelerin hassasiyetleri artırılır.

$$\Delta\rho(\mathbf{r}) = \rho_d(\mathbf{r}) - \rho_h(\mathbf{r}) \quad (2.7)$$

$$\Delta\rho(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l [F_d(\mathbf{hkl}) - F_h(\mathbf{hkl})] e^{-2\pi i(hx+ky+lz)} \quad (2.8)$$

Eğer örnek yapı ile gerçek yapı tamamen uyum içinde ise elektron yoğunluğu haritasında pik gözlenmez (Cochran, 1948). Fark Fourier sentezi sadece tek kristal yapılardaki eksikliklerin giderilmesinin yanında kristal olmayan veya makromoleküler sistemler için; helikal virüslerdeki ağır atomların konumlarının bulunmasında, atomik modeldeki hataların düzeltilmesinde ve su gibi küçük çözücülerin konumlarının belirlenmesinde de kullanılır (Lobert vd, 1987; Mandelkowitz vd, 1981).

En Küçük Kareler yönteminde ise örnek yapının  $F_{hes}$  değerleri ile gerçek yapının  $F_{den}$  değerleri arasındaki farkı belirleyen bir fonksiyon tanımlanır. Bu yöntemde, atomik parametrelerin duyarlılığını arttırmak için deneysel ve hesaplanan yapı faktörleri arasındaki farkın karesinin minimum olması sağlanır. Moleküler yapı artımı yapıldığında hesaplanan kristal yapı faktörlerinin değerleri deneyselle yaklaştırılır.

$$D = \sum_{hkl} w(|F_{den}| - |F_{hes}|)^2 \quad (2.9)$$

En Küçük Kareler yönteminde standart sapmanın artmaması için  $F^2$  kullanılmaktadır (Arnberg vd, 1979; Hirshfeld ve Rabinovich, 1973; Shmueli, 2007). Yansıma şiddet verilerinin tümü aynı hassasiyetle toplanmadığı için ölçülen şiddetler, ölçümdeki hassaslık derecesine göre belirli bir ağırlık çarpanı ile çarpılır. Ağırlık çarpanı  $w(hkl)$  veri işleme sırasında her yansıma için belirlenir. *En Küçük Kareler* yöntemi *Fark Fourier*'e göre daha avantajlıdır.

### 2.1.6. Yapı arıtımında doğruluk kriterleri

Arıtım sürecinden sonra, gerçek yapıya yaklaşımın doğruluğu ve duyarlılığını ortaya koyan çeşitli kriterler vardır. Bu kriterlerin en önemlisi, arıtım işlemi ile ideal yapıya ulaşıp ulaşılmadığını anlamak için deneysel ve hesaplanan yapı faktörleri arasındaki uyumu gösteren *güvenilirlik faktörü (R)* (SHELXL de R1) dır (Muller, 2006).

$$R = \frac{\sum_{hkl} \left| |F_{ölç}(hkl)| - |F_{hes}(hkl)| \right|}{\sum_{hkl} |F_{ölç}(hkl)|} \quad (2.10)$$

Deneysel ve hesaplanan yapı faktörleri arasındaki fark ne kadar küçük ise kristal yapının çözümü o kadar doğrudur. Arıtımın başında 0.4-0.5 gibi oldukça küçük bir değer alan R çarpanı arıtımın sonunda 0.06 dan daha küçük değerlere düşmesi

beklenir. Küçük moleküler yapılar için 0.02-0.06 arası değer olması iyi iken hatalı yapılarda bu değer 0.10 olarak da uygun kabul edilebilir (Glusker ve Trueblood, 2010).

Aritım işlemi sırasında daha iyi bir yakınsama sağlamak ve zayıf yansımaların arıtım işlemine katılımını azaltmak için dikkate alınan bir diğer kriter de *ağırlıklı güvenilirlik faktörü* ( $wR$ ) (SHELXL de  $wR2$ ) dür (Glusker ve Trueblood, 2010; Muller, 2006).

$$wR = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w(|F_{ölç}(hkl)|^2 - |F_{hes}(hkl)|^2)}{\sum_{hkl} w(|F_{ölç}(hkl)|^2)^2}} \quad (2.11)$$

$w$ , standart sapmaya bağlı olan ağırlık çarpanıdır.  $wR$  nin 0.15 den küçük olması beklenir.

Diğer bir kriter Goodness of Fit olarak adlandırılan yerleştirme faktörü (Goof, Gof veya  $S$ ) olarak bilinir.

$$Goof = S = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w(|F_{ölç}(hkl)|^2 - |F_{hes}(hkl)|^2)}{n - p}} \quad (2.12)$$

burada  $n$  arıtımdaki bağımsız parametre sayısı,  $p$  toplam parametre sayısıdır. Arıtım sonuna  $S$  değeri 1 civarında olmalıdır (Muller, 2006).

Yapı çözümü sonunda Fark-Fourier haritasında, deneysel ve hesaplanan elektron yoğunlukları arasındaki farkın yani artık yükün  $1e/A^3$  den küçük olması istenir.

Elektron yoğunluğu haritasındaki atomik konumlara karşılık gelen piklerin şiddetleri, pikler arasındaki uzaklıklar ve açılar oluşturulacak molekül taslağını teşkil eder. X-ışınlarının elektronlardan saçılmasından dolayı, yüksek şiddetli pikler, elektron sayısı daha çok olan yani atom numarası büyük olan atomlara karşılık gelir. Koordinatlarda 0.001, bağ uzunluklarında 0.01 Å ve açılarda 1° den daha küçük standart sapmalar, yapının duyarlı biçimde çözüldüğünün göstergesidir. Ayrıca  $\Delta\rho_{maks} < 1 e/A^3$  ve  $\Delta\rho_{min} > 1 e/A^3$  şartlarının sağlanıp sağlanmadığına da bakılır. Kristal yapının sağlıklı bir biçimde arıtılabilmesi için deneysel olarak her bir parametre başına 10 yansıma alınmalıdır. Çözülen yapının geçerliliği atomların konum parametreleri ( $x_j, y_j, z_j$ ), sıcaklık parametreleri ( $U_{11}, U_{22}, U_{33}, U_{12}, U_{13}, U_{23}$ ) ve  $K$

skala faktörü olmak üzere toplam  $9N+1$  ( $N$  atom sayısı) parametrenin artırılması sonucu kontrol edilir. Sıcaklık parametrelerinden ilk üçü birbirine dik üç elipsoit eksen boyunca titreşim miktarını gösterirken son üç parametre elipsoit ekseninin kristal eksenine göre sapma miktarını gösterir.

## 2.2. Moleküler Titreşim Spektroskopisi

Moleküler spektroskopi, maddenin elektromanyetik dalgayla etkileşmesini (soğurma, ışınım ve saçılma) inceler. Maddenin elektromanyetik dalga ile etkileşimi molekül veya atomların enerji seviyeleri arasında geçişlere neden olur (Kazakevich, 1996). Molekülün yapısıyla ilgili olan molekül simetrisi, bağ uzunluğu, bağlar arasındaki açılar, bağ kuvvetleri, molekül içi ve moleküller arası kuvvetler ile elektronik dağılım gibi molekülün fiziksel ve kimyasal özellikleriyle ilgili bilgiler spektroskopik çalışmalardan elde edilebilir (Woodward, 1972).

Moleküler titreşim spektroskopisi, geniş sıcaklık aralığında gaz, sıvı, lateks, toz, film, elyaf gibi fiziksel özelliklere sahip makroskobik ve mikroskobik örnek türlerini inceleyen geniş kapsamlı, tam spektrumlu, nitel ve nicel analiz yapar (Larkin, 2011). Bir molekülün enerjisi (1) molekülde elektronları hareketi (elektronik), (2) atomların titreşimleri ve (3) molekülün dönme hareketi olarak üçe ayrılır (Nakamoto, 2008). Bunun yanı sıra öteleme ve nükleer dönme hareketi de vardır. Ancak bunlardan öteleme enerjisi sürekli bir enerji olmasından dolayı dikkate alınmaz. Nükleer dönme enerjisi ise diğerlerine göre çok küçük olmasından dolayı ihmal edilir (Chang, 1970). Born-Oppenheimer yaklaşımına göre; elektronik, titreşim ve dönme enerjileri birbirinden farklı büyüklükte olduğundan elektronik enerji geçişlerini titreşim ve dönme enerji geçişlerinden ayrı inceleyebiliriz (Bransden ve Joachain, 2003).

$$E_{toplam} = E_{elektronik} + E_{titreşim} + E_{dönme} \quad (2.13)$$

Bir molekülün titreşim enerji seviyelerindeki geçişleri incelemek için infrared (IR) ve Raman spektroskopisi kullanılır. Buna rağmen bu iki spektroskopinin fiziksel kökeni büyük ölçüde birbirinden farklıdır. Kırmızı-altı (infrared soğurma) spektrumu, elektronik taban durumundaki molekülün iki titreşim seviyesi arasındaki geçişleri soğurarak kırmızı-altı bölgesindeki ( $1300-30 \text{ cm}^{-1}$ ) fotonlardan kaynaklanır. Raman

spektrumun kaynağı ise UV, görünür bölge ve yakın-IR ışınlarına neden olan elektronik polarizasyondur (Nakamoto, 2008).

### 2.2.1. Kırmızı-altı (IR) spektroskopisi

Kırmızı-altı (IR) spektroskopisi, ışığın maddeyle etkileşmesi sonucu moleküler simetrisi, bağ uzunluğu, bağlar arasındaki açılar, bağ kuvvetleri, molekül içi ve moleküller arası kuvvetler ile elektronik dağılım gibi molekülün fiziksel ve kimyasal özellikleri hakkında bilgi verir (Woodward, 1972). IR spektroskopi tekniği temel olarak belirli dalga boyunda numuneye giren ve çıkan ışınların şiddetlerinin karşılaştırılması ve dalga sayılarına göre grafiğe geçirilmesine dayanır.

Molekül üzerine gönderilen ( $\nu$ ) frekanslı bir elektromanyetik dalganın elektrik alan vektörü ( $\vec{E}$ ), molekülün çekirdek ve elektronları ile etkileşerek molekülün elektriksel dipol momentinde ( $\vec{\mu}$ ) bir değişim meydana getirebilir. Molekülün elektriksel dipol momentini  $\vec{\mu}$ , kartezyen koordinat sisteminde  $\vec{\mu}_x, \vec{\mu}_y, \vec{\mu}_z$  şeklinde üç bileşene sahiptir. Molekülün elektriksel dipol momentini veya bileşenlerinden en az birinde bir değişim meydana gelirse üzerine gönderilen elektromanyetik dalganın frekansında ( $\nu$ ) titreşir. Molekülün bu titreşimi elektromanyetik spektrumda kırmızı-altı bölgesine düşer (Bransden ve Joachain, 2003; Özçelik, 2016).

Elektromanyetik spektrumda kırmızı-altı ışını  $12800-10 \text{ cm}^{-1}$  civarında dalga sayısı aralığında veya  $78-1000 \text{ }\mu\text{m}$  dalga boyu aralığındaki bölgeyi kapsar. Teknik ve uygulama metodlarından dolayı IR spektrumu genellikle yakın-IR ( $700 \text{ nm}-2.5\mu$ ), orta-IR ( $2.5-25\mu$ ) ve uzak-IR ( $25\mu\text{m}-1\text{mm}$ ) olarak üç ayrı bölgeye ayrılır. (Skoog vd, 2017). Üç bölgenin kabaca sınırlarını (Çizelge 2.1) de verilmiştir.

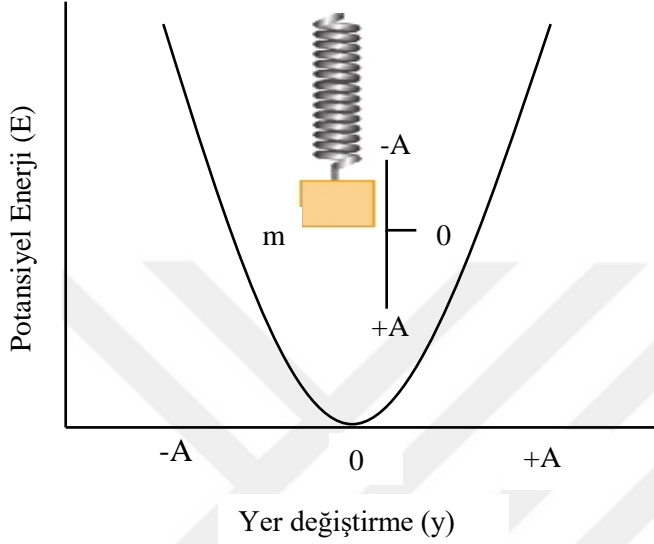
IR spektroskopisinin temel amacı, bir numunedeki fonksiyonel grupların belirlenmesi ve analiz edilmesidir. Farklı fonksiyonel gruplar kırmızı-altı ışınının altında farklı karakteristik soğurma frekanslarına sahiptir.

Çizelge 2.1. Kırmızı-altı spektral bölgeleri

Bölge	Dalgaboyu ( $\lambda$ ), $\mu\text{m}$	Dalgasayısı ( $\bar{\nu}$ ), $\text{cm}^{-1}$	Frekans ( $\nu$ ), Hz
Yakın	0.78-2.5	12800-4000	$3.8 \times 10^{14}$ - $1.2 \times 10^{14}$
Orta	2.5-50	4000-200	$1.2 \times 10^{14}$ - $6.0 \times 10^{12}$
Uzak	50-1000	200-10	$6.0 \times 10^{12}$ - $3.0 \times 10^{11}$
En sık kullanılan	2.5-15	4000-670	$1.2 \times 10^{14}$ - $2.0 \times 10^{13}$

### 2.2.2. Klasik hamonik salıncı

Molekül titreşimi, iki kütleli birbirine bağlayan yaydan oluşan mekaniksel bir modele benzetilebilir. Yay eksenini boyunca bu kütlelerden biri uyarıldığında titreşim hareketi tapmaya başlar buna basit harmonik hareket denir. Öncelikle bir yaya asılan te bir kütleli titreşimini düşünelim (Şekil 2.2).



Şekil 2.2. Harmonik salıncının potansiyel enerji diyagramı

Eğer kütle yayın eksenini boyunca bir kuvvet uygulanması ile denge konumundan  $y$  eksenini boyunca hareket ederse, geri çağırıcı kuvvet  $F$  yer değiştirme ile orantılıdır ( $k$  kuvvet sabiti) (Hook yasası) (Skoog vd, 2017).

$$F = -ky \quad (2.14)$$

Harmonik salıncının potansiyel enerjisi  $E$ , kütle denge konumundayken sıfır olarak kabul edilir ve kütle hareket ettiğinde sistemin potansiyel enerjisi artar. Sistem  $y$  den  $y+\Delta y$  ye hareket ederse potansiyel enerjisi  $dE$  kadar değişir. Denge konumunda ki enerji sıfır kabul edildiğinden enerjideki değişim

$$E = \frac{1}{2}ky^2 \quad (2.15)$$

ile ifade edilir.

Newton'un ikinci yasasına göre

$$F = ma \quad (2.16)$$

Burada ivmeyi yer değiştirmenin zamana göre türevi olarak yazabiliriz.

$$a = \frac{d^2y}{dt^2} \quad (2.17)$$

(2.) ve (2.) eşitliklerini Newton eşitliğinde yerine yazarsak,

$$m \frac{d^2y}{dt^2} = -ky \quad (2.18)$$

Bu eşitliğin diferansiyel cozumunden  $y = A \cos 2\pi vt$  elde edip ikinci türevini de alır (2.) eşitliğinde yerine yazarız. Buradan salınıcının frekansını buluruz.

$$v = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (2.19)$$

şimdi kütlesi  $m_1$  ve  $m_2$  olan iki kütleli sistem için (2.) eşitliğini genişletelim. Burada tek bir kütle için olan  $m$  yi indirgenmiş kütle  $\mu$  cinsinden yazmamız gerekir.

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (2.20)$$

Sistemin titreşim frekansı ise

$$v = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k(m_1 + m_2)}{m_1 m_2}} \quad (2.21)$$

olur (Skoog vd, 2017; Wartewig, 2006). Genellikle IR spektrumunda dalga sayısı  $\bar{\nu}$  (her birim uzunluğa düşen dalga sayısı) kullanılır.

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{k \left( \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right)} \quad (2.22)$$

İki atomlu salınıcının gözlenen frekansı, bağ enerjisinin bir fonksiyonu olan kuvvet sabitinin ve titreşen iki atomun atomik kütlesinin bir fonksiyonudur (Larkin, 2011).

### 2.2.3. Kuantum mekaniksel harmonik salıncı

Moleküller kuantumlu enerji seviyelerinde bulunduğundan klasik mekanik ile atomik boyuttaki parçacıkların davranışını açıklamak zordur. Buna rağmen basit harmonik salıncı kuantum mekaniksel dalga eşitliklerini geliştirmek için yararlanılır. Harmonik salıncının potansiyel enerjisi

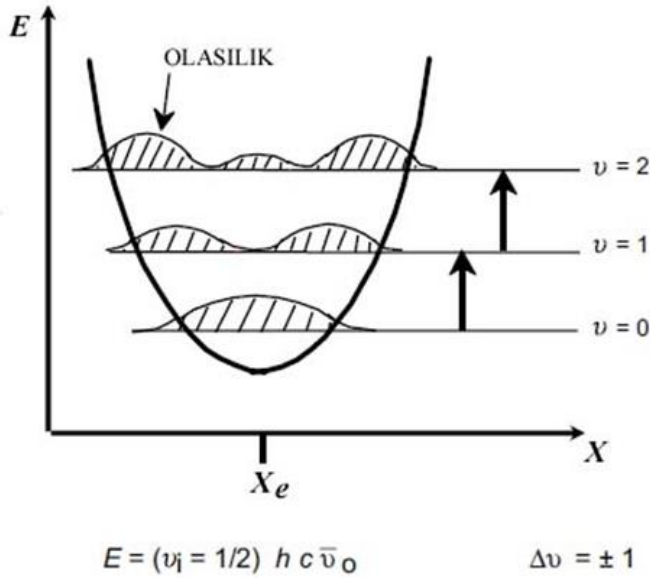
$$E = \left(v + \frac{1}{2}\right) \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (2.23)$$

Eşitlik (2.) da belirtilen titreşim frekansı eşitlik (2.) de yerine yazarsak

$$E = \left(v + \frac{1}{2}\right) h\nu \quad (2.24)$$

harmonik salıncı enerjisi eşitlik (2.) deki gibi ifade edilir (Larkin, 2011; Skoog vd, 2017).

Şekil 2.3 kuantum mekaniksel harmonik salıncı için potansiyel enerji diyagramındaki titreşim seviyelerini gösterir.



Şekil 2.3. İki atomlu kuantum mekaniksel harmonik salıncı potansiyel enerji diyagramı

İki atomlu moleküllerin titreşim potansiyel enerji eğrisi bir parabol olarak düşünülebilir. Ancak gerçekte moleküller tam olarak basit harmonik hareket

yapmazlar. Eğer çekirdeğin geri çağırıcı kuvveti bağ doğrultusunda değilse anharmoniklik ortaya çıkar. Bu durumda potansiyel enerji

$$V(r) = \frac{1}{2}k(r - r_e)^2 \quad (2.25)$$

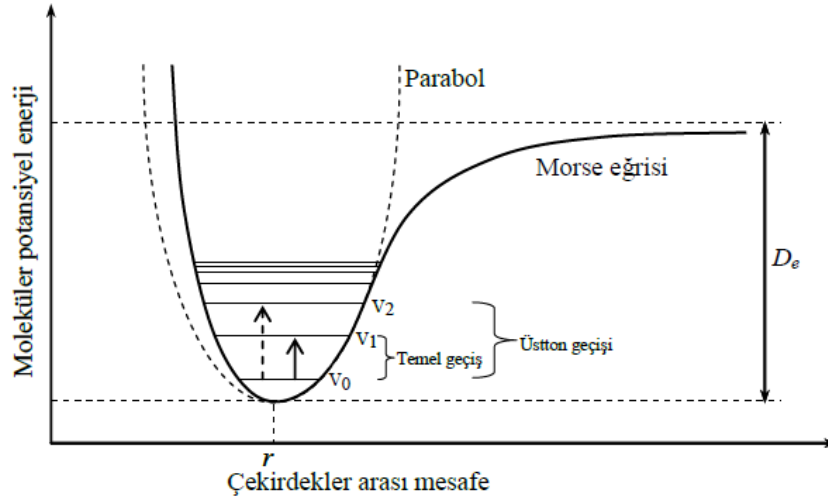
şeklinde verilirken iki atomlu molekülü en iyi tanımlayan ifade

$$V(r) = D_e[1 - e^{-a(r-r_e)}]^2 \quad (2.26)$$

Morse potansiyelidir (Chang, 1970; Nakamoto, 2008).

Burada  $r$  yer değiştirme koordinatı,  $D_e$  spektroskopik ayrışma enerjisi ve  $a$  potansiyel kuyunun genişliğini ifade eder. Şekil 2.4 de görüldüğü gibi iki atomlu moleküllerin titreşimlerinde anharmoniklik söz konusudur ve enerjiye anharmoniklik düzeltme terimi eklenir.

$$E_v = \underbrace{hv \left( v + \frac{1}{2} \right)}_{\text{Harmoniklik terimi}} - \underbrace{\chi_e hv \left( v + \frac{1}{2} \right)^2}_{\text{Anharmoniklik terimi}} \quad (2.27)$$



Şekil 2.4. İki atomlu ve anharmonik salıncık potansiyel enerji diyagramı

#### 2.2.4. Çok atomlu moleküllerin titreşimleri

İki atomlu molekül tek titreşime sahiptir ve enerjisi, sıfır nokta enerjisinden daha az

olamayacağından mutlak sıfırda bu titreşim meydana gelir. Çok atomlu moleküllerde çok daha karmaşıktır. Serbest uzayda her bir atom üç boyutlu kartezyen koordinatlarının (x,y,z) her biri için bir harekete yani üç serbestlik derecesine sahiptir. Çok atomlu bir molekül de N tane atom için toplam 3N serbestlik derecesine sahiptir. Üç eksen etrafında öteleme ve üç eksen etrafında dönme serbestlik derecesi çıkarılırsa 3N-6 (doğrusal molekül için 3N-5) temel titreşim serbestlik derecesi kalır. Bu titreşim modlarına *normal mod* denir (Harris ve Bertolucci, 1978; Wilson vd, 2012).

Molekülün bir harmonik salıncı olduğunu varsayarsak seçim kuralına göre  $\Delta v = \pm 1$  e karşılık gelen geçişlere izinlidir. En şiddetli bantlar ise taban titreşim seviyesinden birinci titreşim seviyesine olan ( $v:0 \rightarrow 1$ ) geçişlerde gözlenir ve en fazla geçiş olasılığına sahiptir. Bu geçişlerde gözlenen titreşim frekanslarına *temel titreşim frekansları* denir.  $\Delta v = \pm 2$  veya  $\pm 3$  karşılık gelen geçişler daha zayıf geçişlerdir ve *üstton* geçişleri olarak isimlendirilir. Böyle bir üstton geçişinin frekansı temel titreşim frekansının iki veya üç katıdır ve şiddeti ise daha düşüktür (Kaştas, 2010; Skoog vd, 2017). Ayrıca bir foton birden fazla titreşim modlarıyla uyarıldığında *kombinasyon bandı* gözlenir. Kombinasyon bandının frekansı iki veya daha fazla temel titreşim frekansının toplamı veya farkıdır. Böyle bir olay, kuantumlu enerji birden ziyade iki bağı soğurduğu zaman ortaya çıkar. *Sıcak bant* ise uyarılmış bir titreşim durumundan tekrar uyarıldığında ( $v=1 \rightarrow v=2$ ) gözlenir (Harris ve Bertolucci, 1978; Nakamoto, 2008).

### 2.2.5. Grup frekansları

Ortak atom gruplarına sahip bileşiklerin IR spektrumları incelendiğinde molekülün geri kalanına bakılmaksızın bu ortak atom gruplar dar bir frekans aralığında soğurur, buna *grup frekansı* denir. Temel titreşim genlikleri molekülün bütün atomlarının aynı fazda ve frekansta hareket etmesi anlamına gelmektedir ancak titreşim frekansı kütle ile ters orantılı olması nedeniyle birbirinden farklıdır. Molekül içindeki bir grup moleküldeki diğer atomlara oranla daha hafif olan hidrojen içeriyorsa (OH, NH, NH<sub>2</sub>, CH, CN) veya halojen gibi daha ağır atomlar içeriyorsa (CCl, KBr, Cl, Br, F) bu gruplar bağımsız hareket yapar. Çoklu bağına sahip (C≡C, C≡N, C=C, C=N, C=O) grup frekansları, grup konjuge sisteme sahip değilse molekülün geri kalanından nispeten bağımsızdır. Ayrıca kuvvet sabitinin büyük olması atomların denge pozisyonunda hareketin zorlaşmasına sebep olacağından ikili ve üçlü bağlar gerilme frekansları tekli

bağlardan daha yüksektir (Nakamoto, 2008).

Grup frekansı molekül içi ve molekül dışı etkilenir. Titreşimsel çiftlenim, komşu bağ etkisi ve elektronik etki olmak üzere molekül içi etkiler ve dipolar etkileşme, hidrojen bağı ile etkileşme olmak üzere molekül dışı etkilerdir.

### Titreşimsel çiftlenim

Birbirinden tamamen bağımsız iki tane iki atomlu molekül aynı frekansta titreşir. İki atomlu molekül bir molekülün bir parçası ise artık onlar birbirinden bağımsız titreşemezler. Çünkü bir grubun titreşimi molekülde geri kalan atomların yerini değiştirir. Bu yer değiştirmeler molekül boyunca ötelenir ve ikinci grubun titreşimini etkiler. Bu titreşimlerin sonucunda iki atomlu molekülde aynı fazda ve farklı fazda kombinasyonlar ortaya çıkar. Moleküldeki gruplar birbirinden uzaklaştırıldığında çiftlenim de azalır ve iki frekansı ayırt etmek zorlaşır (Chalmers ve Griffiths, 2002; Lord ve Miller, 1956).

### Komşu bağı kuvvet sabiti etkisi

Bir bağı komşu olan bağı kuvvet sabitinin büyümesi veya küçülmesi o bağı da büyümesi veya küçülmesine neden olur. Dolayısıyla titreşim frekansı da değişir. Böyle komşu bağı etkisiyle bir bağı frekansının değişmesine *komşu bağı etkisi veya mekanik etki* denir (Köksal ve Köseoğlu, 2010).

### Elektronik etki

Herhangi bir bağı elektron yoğunluğunda değişiklik meydana getiren etkidir. Gözlenen kaymaları ve yoğunluk değişikliklerini nitel olarak açıklamak için indüktif ve rezonans etkisi gibi çeşitli yöntemler vardır. Bu etkiler moleküldeki elektron dağılımında değişiklik gösterir ve grup frekansında değişikliklere neden olan kuvvet sabitinde değişiklikler meydana getirir. İndüktif etki diğer gruplardaki elektron dağılımının elektrostatik etkisinin bir gruba elektron yoğunluğunu ve molekülün soğurma frekansını değiştiren pozitif veya negatif etkileridir. Rezonans etki ise çift bağı karakterinin azalması ve bağı zayıflamasına neden olan etkidir. Bu çift bağı rezonans nedeniyle tek bağı dönüşebilir. Bu nedenle düşük frekansa kayma olur ve grup titreşim frekansı azalır (Kaya, 2013; Köksal ve Köseoğlu, 2010; Rao, 1963).

### Dipolar etkileşme

Polar bir molekülün negatif ucuyla diğer bir molekülün pozitif ucunun birbirlerini çekmeleridir. Bunun sonucunda bağların kutupluluğu daha çok artar ve bağ derecesi düşer. Polar çözücülerde çözünen ve çözücü arasındaki etkileşim olmaktadır. Dolayısıyla değişik çözücülerde değişik dalga boylarında bantlar oluşabilmektedir (Alpert vd, 1970; Aycan, 2011).

### Hidrojen bağı ile etkileşme

Hidrojen bağları ( $X-H \cdots Y$ ) verici grup ( $X-H$ ) nin hidrojen atomu alıcı atom  $Y$  arasında meydana gelir. Hidrojen bağının ana etkisi IR spektrumunda bandın genişlemesi ve grup frekansında kaymaya neden olur.  $X-H$  gerilme frekansları hidrojen bağı ile düşer  $X-H$  bükülme frekansı ise yükselir. Hidrojen bağı alıcı grubun da frekansını etkiler ancak  $X-H$  grubundaki kadar kayma olmaz (Chalmers ve Griffiths, 2002).

### **2.2.6. Molekül titreşimleri**

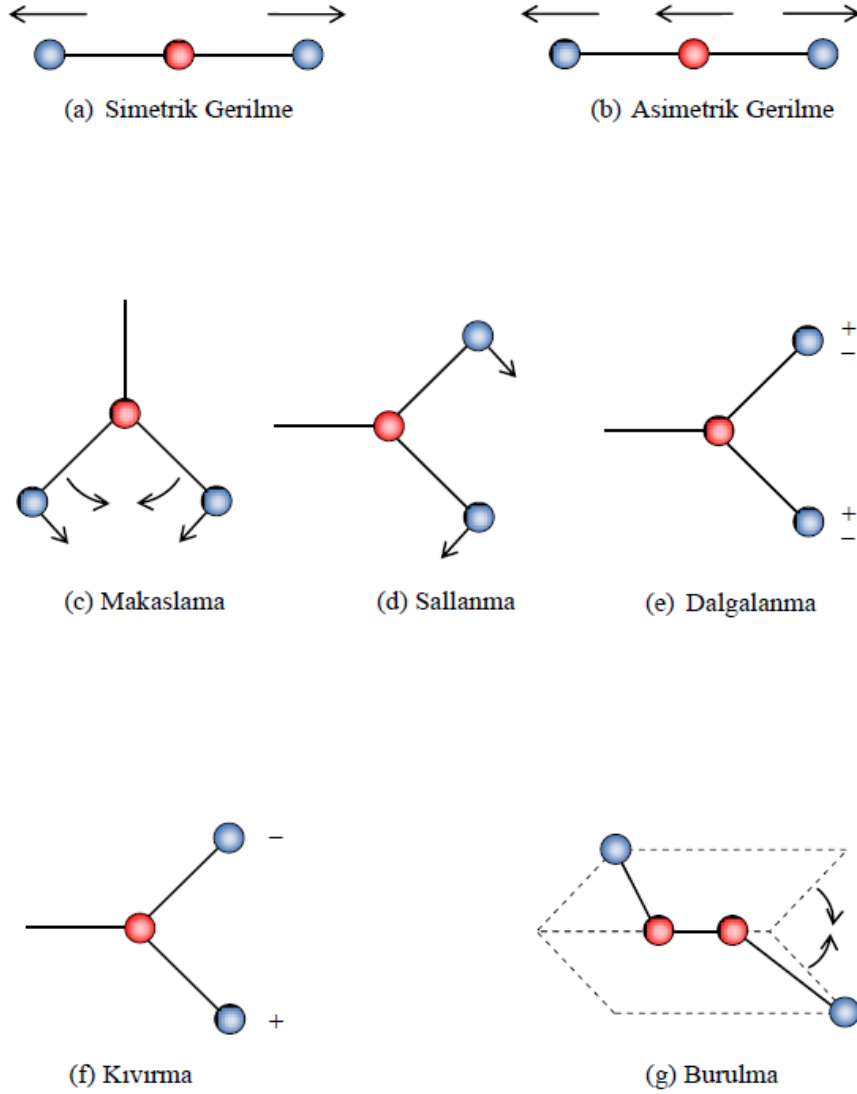
Titreşimler bağ uzunluğunda (gerilme) veya bağ açısında (bükülme) değişiklik meydana getirebilir. Bazı bağlar ise aynı fazda (simetrik gerilme) veya farklı fazda (asimetrik gerilme) gerilebilir.

### Gerilme titreşimi ( $\nu$ )

Bağ eksenini doğrultusunda periyodik olarak uzama kısalma hareketidir. Yer değiştirme vektörü bağ uzunluğundaki değişmeyi verir. Molekülün tüm bağlarının uzaması veya kısalması hareketi *simetrik gerilme* (Şekil 2.4(a)) olabildiği gibi, bağların biri veya birkaçı uzarken diğeri kısalma *asimetrik gerilme* (Şekil 2.4(b)) ya da bunun tam tersi hareket yapar.

### Açı bükülme titreşimi

Açı bükülme titreşimleri düzlem içi ve düzlem dışı olarak gruplandırılabilir gibi, açı bükülme hareketinin şekline bağlı olarak makaslama, sallanma, dalgalanma, kıvrırma ve burulma şeklinde de isimlendirilebilirler.



Şekil 2.5. Çok atomlu bir molekülde gözlenebilecek temel titreşim türleri (Kaştas, 2010)

*Makaslama* ( $\delta$ ) iki bağ arasındaki açının periyodik olarak değişim hareketidir. Yer değiştirme vektörleri bağ doğrultusuna dik ve zıt yönlüdür ve düzlem içi bir harekettir (Şekil 2.4 (c)). *Sallanma* ( $\rho$ ) atomlar arasındaki açı değişmeden iki bağ arasındaki veya bir grup atomla bir bağ arasındaki açının bükülmesine neden olan titreşim hareketidir. Yer değiştirme vektörleri birbirini takip edecek yöndedir ve düzlem içi harekettir (Şekil 2.4 (d)). *Dalgalanma* ( $w$ ) bir bağ ile bir düzlem arasındaki açı değişim hareketidir. Molekülün tüm atomları düzlemsel dengede iken bir atomun bu düzleme dik hareket etmesidir. Düzlem dışı simetrik bir titreşim hareketidir (Şekil 2.4 (e)). *Kıvrıma* ( $t$ ) bir bağ ile düzlem arasındaki açı değişimidir. Doğrusal ve düzlemsel olmayan moleküllerde bağ bükülür ancak bozulma olmaz. Düzlem dışı

asimetrik bir titreşim hareketidir (Şekil 2.4 (f)). *Burulma* ( $\tau$ ) iki düzlem arasındaki açının bir bağ veya açığı bozarak periyodik olarak değişmesidir (Şekil 2.4 (g)).

### 2.3. Hidrojen Bağları

Hidrojen bağları, aynı veya farklı moleküllerde proton bir verici D-H ve proton bir alıcı A arasındaki kovalent olmayan bir etkileşimdir (D-H $\cdots$ A). Hidrojen bağı N, O, F gibi elektronegatif atomlara bağlanır ve A hem elektronegatif hem de elektron fazlası olan bir atom olabilir (Grabowski, 2006; Jeffrey ve Saenger, 2012). Pozitif yüklü hidrojen bağı bu elektronegatif atomların eşlenmemiş elektron çiftleri tarafından çekilir ve aralarında güçlü bir etkileşim olur, bu etkileşime *hidrojen bağı* denir. Hidrojen bağı moleküller veya kristallerin yapılarında çeşitlilik sağlar (Steiner, 2002).

#### 2.3.1. Hidrojen bağlarının sınıflandırılması

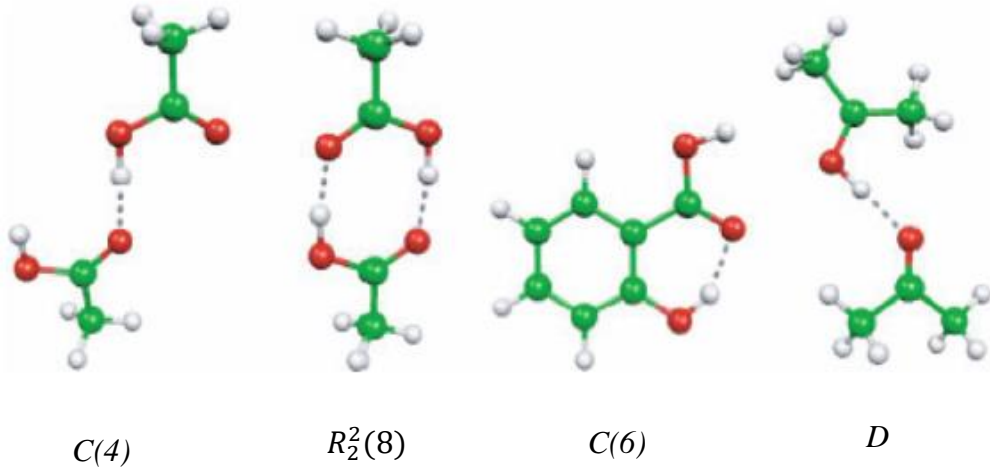
Hidrojen bağı, bağ enerjisi ya da bağ uzunluğunun kuvvetli, orta veya zayıf mı olduğu, molekül içi veya molekül dışı mı bağ yaptığı, hidrojenin kaç bağ yaptığı, homonükleer veya heteronükleer mi olduğu ve bağlar arasındaki açının doğrusal mı eğrisel mi olduğu gibi durumlara bakarak sınıflandırılır (Giacovazzo, 2002). G. A. Jeffrey (1997)'in yaptığı sınıflandırma Çizelge 2.2 de verilmektedir.

Çizelge 2.2. Kuvvetli, orta ve zayıf şiddetli hidrojen bağlarının özellikleri

	Kuvvetli	Orta	Zayıf
Etkileşme tipi	Güçlü kovalent	Çoğunlukla elektrostatik	Elektrostatik
Bağ enerjisi (kcal/mol)	15-40	4-15	<4
Bağ uzunlukları	D-H $\approx$ H $\cdots$ A	D-H<H $\cdots$ A	D-H $\ll$ H $\cdots$ A
H $\cdots$ A (Å)	1.2-1.5	1.5-2.2	>2.2
D $\cdots$ A (Å)	2.2-2.5	2.5-3.2	>3.2
Bağlı IR kayması $\Delta\tilde{\nu}_{DH}$ (cm-1)	%25	%10-25	<%10

Elektron yoğunluğu düşük verici grup (D) ([=O-H] $^{2+}$ , [ $\equiv$ N-H] $^{+}$ ), elektron yoğunluğu yüksek alıcı grup (A) ([F] $^{-}$ , [-O] $^{-}$ , [P-O] $^{-}$ ) arasında meydana gelen bağ kuvvetli hidrojen bağıdır. Bu tür hidrojen bağlarına iyonik hidrojen bağı da denilmektedir. Bu güçlü etkileşim iyonik kristaller ve kümelerinde, iyonik çözücüler, elektrolitler ve asit-baz kimyasında karşılaşılmaktadır. Bu etkileşimin proton çözücülerde, supramoleküler kimyada ve bio-moleküler yapılarda büyük bir öneme

sahiptir (Grabowski, 2006). Tipik kuvvetli hidrojen bağlara, *yük destekli*  $[H_2O \cdots H \cdots OH_2]$ , *proton süngerleri*  $[ \equiv N \cdots H \cdots N \equiv ]^+$  *rezonans destekli*  $[ \cdots O=C-C=C-OH \cdots ]$  gibi örnekler verilebilir. Orta şiddetli hidrojen bağları genellikle nötral verici (D) ( -O-H, =N-H, P-O-H) ve alıcı grup (A) (=O,  $\equiv N$ , P=O) arasında meydana gelen bağlardır. Su molekülleri nötral su kümelerinde orta şiddetli hidrojen bağı etkileşimine sahiptir. Bu durum IR spektrumunda O-H gerilme titreşimi için güçlü bir kırmızıya kayma olarak ortaya çıkar (Grabowski, 2006; Jeffrey, 2003). Tipik orta şiddetli hidrojen bağlara,  $O/N-H \cdots O=$ ,  $-O/N-H \cdots N \equiv$ ,  $\sigma$ -ortaklı ya da polarizasyon destekli  $\cdots O-H \cdots O-H \cdots$  gibi örnekler verilebilir. Zayıf hidrojen bağı, C-H ve Si-H bağlarında olduğu gibi çok az elektronegatiflik farkı olan atomlara bağlı hidrojen ile eşleşmemiş elektron çiftine sahip olmayan fakat  $C \equiv C$ , fenil gibi iki aromatik halka arasında meydana gelmektedir. Tipik zayıf hidrojen bağlara,  $C-H \cdots O$ ,  $C-H \cdots N$ ,  $O/N-H \cdots \pi$  gibi örnekler verilebilir. Zayıf hidrojen bağları spektroskopik yöntemlerle kolayca saptanmadığından kırınım yöntemleri zayıf hidrojen bağlarında büyük öneme sahiptir (Desiraju ve Steiner, 2001).



Şekil 2.6. Kristal paketlenmelerde görülebilecek bazı hidrojen bağ desenlerinin graph set gösterimi

### 2.3.2. Hidrojen bağı desenleri

Hidrojen bağ desenlerinin analiz etmek için *graph setler* kullanılır ve sembolik olarak  $G_d^a(n)$  ile gösterilir. Buradaki  $d$  desendeki hidrojen bağı verici grubun sayısını,  $a$  desendeki hidrojen bağı alıcı grubun sayısını gösterir,  $n$  desendeki atom sayısıdır ve  $G$  hidrojen bağ desenini belirtir (Bernstein vd, 1995). Hidrojen bağlarının karmaşık

görüntüleri basit desenlere indirgenebilir. Bunlar; **C** (*Chain*), **R** (*Ring*), moleküller içi bağlar için **S** (*Self*) ve kristal yüzeyine yayılmayan (sonsuz olmayan) desenler için **D** (*Discrete*) dir (Grabowski, 2006).  $C(n)$  sonsuz hidrojen bağı olan zincirler,  $R_d^a(n)$  halkalı yapılar için kullanılır.  $S(n)$  molekül içi halka deseni oluşturduğunda kullanılırken,  $D$  halkalı olmayan dimerler ve diğer sonsuz olmayan hidrojen bağları için kullanılır (Etter vd, 1990) (Şekil 2.6).

## 2.4. Termal Analiz Metotları

Termal analiz, ölçülen numunenin kontrollü bir şekilde soğutulmasıyla o numunenin sıcaklığa bağlı olarak kütle hacim ve reaksiyon hızı gibi fiziksel özelliklerinin ölçülmesini içeren metotlar topluluğuna, *termal analiz metotları (TA)* denir (Brown, 1998). Farklı fiziksel parametrelerin sıcaklığa bağlı olarak değişimlerini inceleyen termal analiz metotları Çizelge 2.3 de gösterilmiştir (Gaisford vd, 2016).

Termal analiz teknikleri polimerlerin, alaşımların, killerin, minerallerin, komplekslerin, tuzların, tuz karışımlarının incelenmesinde hem araştırma hem de ticari amaçla kullanılır. Termal analiz için kullanılan metotların ve analizlerin çoğu organik, inorganik veya polimerik malzemeler için uygulanabilir (Flynn, 1978).

### 2.4.1. Termogravimetrik analiz (TG)

Termogravimetrik analiz (TG), bir numunenin kontrollü bir sıcaklık değişimine tabi tutularak numunenin kütlesindeki değişimlerin analiz edildiği bir tekniktir (Brown, 1998). Numunenin kontrollü bir atmosferde, sıcaklığın programlı olarak artırılmasıyla bir maddenin kütlesinin sıcaklığın veya zamanın bir fonksiyonu olarak kaydedildiği bir analiz yöntemidir. Bu fonksiyonun grafiğine “kütle kaybı eğrisi, termal bozunma eğrisi veya termogram” adı verilir (Keattch ve Dollimore, 1975; Yorulmaz, 2005).

Sıcaklığın artışı ile uçucu ürünlerini kaybeden numunenin kütlesinde bir azalma meydana gelirken numunede de kimyasal değişimler olur. Bu süreçte numunenin her bir bileşeni farklı şekilde davranır ve bozunma basamakları oluşur. Kütle kaybı eğrisinden yararlanılarak termal enerjinin numunenin kütlesine nasıl etki ettiği saptanabilir, ara ürün ve bozunma ürünü hakkında bilgi edinilebilir (Anonymous, 2011).

Numune ağırlığındaki değişim, bozunma ürünü veya kalan ürün gram, miligram cinsinden ifade edilirken yüzde kütle kaybı olarak da ifade edilebilir.

Çizelge 2.3. Termal analiz yöntemleri

Analiz Yöntemi	Kısa ad	Özellik	Çalışma Alanı
Diferansiyel Termal Analiz	DTA	Sıcaklık farkı	Faz değişimi, Reaksiyon
Termogravimetri	TG	Kütle	Bozulma, Oksidasyon
Türevsel Termogravimetri	DTG		
Diferansiyel Taramalı Kalorimetri	DSC	Toz farkı veya ısı akışı	Isı kapasitesi, Faz değişimleri, Reaksiyon
Termomekanometri	TMA	Deformasyon	Mekaniksel değişimler
Dinamik Mekanik Analiz	DMA	Boyutsal değişim	Genişleme, Faz değişimleri, Sertleşme
Termodilatometri		Hacim	
Termooptikal Analiz	TOA	Optik Özellikler	Faz değişimleri, Yüzey reaksiyonları, Renk değişimleri
Termomagnetometri	TM	Manyetik Özellikler	Manyetik değişimler, Curie noktaları
Termosonometri	TS	Akustik Özellikler	Mekaniksel ve kimyasal değişimler
Çıkan Gaz Termal Analizi	EGA	Radyoaktif Gaz yayılımı	Bozulma
Termopartikül Analiz	TPA	Tanecik Yayılımı	
Termoelektriksel Analiz		Elektriksel Özellikler	

#### 2.4.2. Türevsel termogravimetrik analiz (DTG)

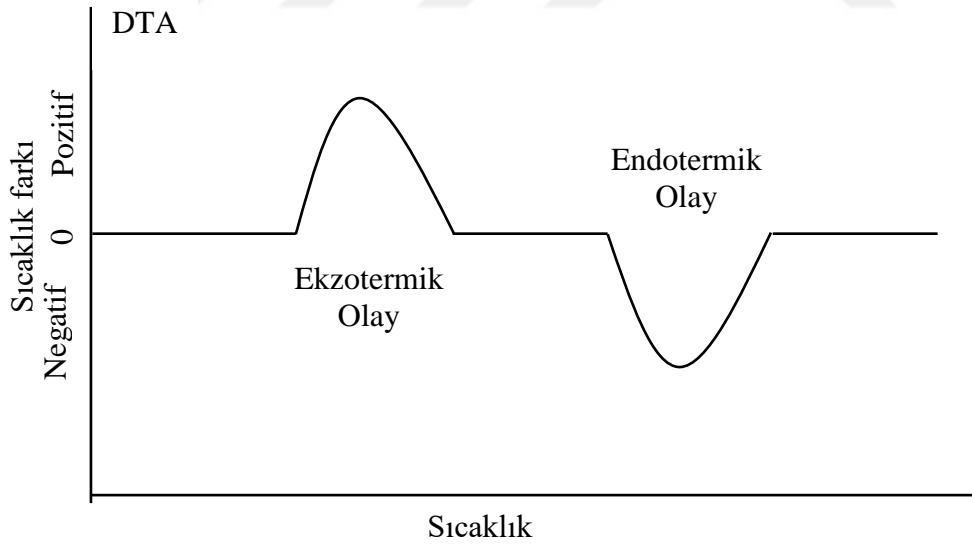
DTG, TG'nin türevidir. Bu DTG eğrisi maksimum kütle kaybının hangi sıcaklıkta meydana geldiğini belirlenmesine yardımcı olur. Çoğu kütle kaybı bu maksimum pikin olduğu sıcaklıkta meydana gelmesine rağmen ana tepkime sıcaklığından önce bir miktar reaksiyon başlar. Benzer şekilde de ana tepkimeden sonra hala kütle kaybı olur. TG eğrisi nispeten pürüzlü olmasına rağmen, DTG eğrisinin birçok dalgalanmaya sahip olduğuna dikkat edilmelidir. Bunun sebebi TG eğrisindeki küçük değişimlerden kaynaklıdır. Üzerinde durulan deneysel bir eğri üzerindeki "gürültü" türev alma sürecinin bir karakteristiğidir. Bazı durumlarda DTG eğrisinin maksimum piki daha büyük bir pikin tarafında küçük bir omuz olarak görülebilir. Bu durumlarda deneyi çok daha yavaş bir ısıtma hızında tekrar çalıştırılarak daha ayrıntılı sonuç elde edilebilir (G. R. Heal, 2002).

### 2.4.3. Diferansiyel termal analiz (DTA)

Diferansiyel termal analiz (DTA) tekniği, numune ile inert bir referans madde arasındaki sıcaklık farkı ölçülerek sistemin soğurduğu veya emdiği ısı gözlenir. Sıcaklık programı uygulanırken numunenin sıcaklığı sabit bir şekilde artacak şekilde numune ve referans madde ısıtılır ve sıcaklık farkı sıcaklığın bir fonksiyonu olarak çizilir. Bu eğriye DTA eğrisi denir (Beşergil ve Çelik, 2002; Skoog vd, 2000).

DTA tekniği, saf silikatlar, killer, ferritler, seramikler, metaller, katalizörler ve camlar gibi inorganik malzemelerin termal özelliklerini incelemek amacıyla kullanılır. Bu incelemeler sonucunda indirgeme, oksitleme, dehidrasyon, faz geçişleri gibi olaylar hakkında bilgi verir (Skoog vd, 2000).

Endotermik olaylar, erime, buharlaşma, süblimleşme, absorpsiyon, desorpsiyon, ekzotermik olaylar ise kristalizasyon, polimerizasyon ve adsorpsiyondur. Aynı zamanda katı-katı faz geçişleri ve katı-katı, katı-sıvı, katı-gaz reaksiyonları hem endotermik hem de ekzotermik olaylara girer. Şekil 2.7 de görüldüğu gibi DTA eğrisinde endotermik olaylarda sıcaklık farkı pozitif, ekzotermikte negatif yönlüdür(Skoog vd, 2000; Yaman, 2011).



Şekil 2.7. DTA eğrisinde ekzotermik ve endotermik pikler

### 2.5. UV-Vis Spektroskopisi

Ultraviyole-Görünür bölge spektroskopisi (UV=200-400 nm ve görünür bölge=400-800 nm) moleküler orbitallerin enerji seviyeleri arasında elektronik uyarılmalara

karşılık gelir. 200-800 nm dalgaboyu aralığında;

- Değerlik bandının üst kısmı ile iletim bandının alt kısmı arasındaki geçişler arasındaki bant boşluğu
- Elektron-pozitron çiftleri gibi kusurlar
- Geçiş metal iyonlarının yörüngeleri içindeki elektronik geçişler
- Dolu Oksijen atomunun yörüngesinden kısmen dolu  $M^{n+}$  yörüngesine elektron transferi gibi anyon-katyon arasındaki yük transferi (CT) veya farklı oksidasyon durumlarında metal iyonları arasındaki elektron hareketi gibi aralıklı yük aktarımı (IVCT)
- $n \rightarrow \pi^*$  veya  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişleri
- Metal iyonlarının d yörüngesinden geçişler
- Yük-transferi geçişleri veya
- Katıların bant teorisi ile açıklanan elektronik seviyeler arasındaki geçişler hakkında bilgi sahibi olunur.

Çözelti içeren küvetten geçen ışık şiddetine  $I_0$ , numunenin olduğu küvetten geçen ışık şiddetine ise  $I$  olarak adlandırılır. Her ikisi de elektronik detektörlerle okunarak değerlendirilir. Bu işlem hem UV (200-400 nm) hem de görünür bölge (400-800 nm) monokromatik ışınları için taranır. Farklı moleküller farklı dalga boylarında absorblandığından hangi dalga boyunda hangi fonksiyonel grup olduğu ayırt edilir.

Beer-Lambert yasasına göre;

$$A = \epsilon lc \quad (2.28)$$

yazılabilir. Burada  $\epsilon$  molar absorpsiyon katsayısıdır ve birimi  $Lmol^{-1}cm^{-1}$  dir.  $c$  molar derişimdir ve birimi  $molL^{-1}$  dir.  $l$  ise küvetin kalınlığı veya ışığın çözelti içinde aldığı yoldur ve birimi cm dir. Soğurulan ışık şiddeti birkaç yoldan ölçülebilir. Biri geçirgenlik ( $T=I/I_0$ ), biri % geçirgenlik ( $\%T=100T$ ) ve diğeri absorbans ( $A=\log(I/I_0)$ ) tır. Beer-Lambert kanununda geçirgenlik yerine genellikle absorbans kullanılır. Çünkü absorbans küvetten geçen ışığı absorblayan maddenin toplam miktarı ile orantılıdır.

Kantitatif analiz için en uygun yöntemdir. Ayrıca yüksek derişimlerde tanecik sayısı fazla olduğundan birbirleriyle etkileşim olur ve geçmesi zorlaşır. UV-Vis spektrumu için doğru sonuçlar elde edemeyebiliriz.

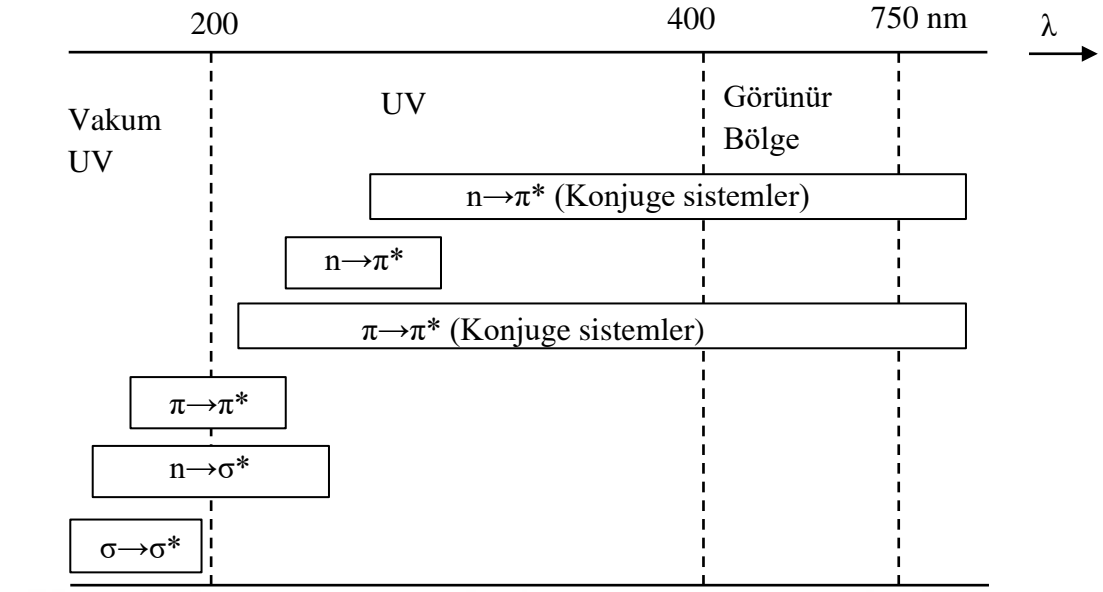
### 2.5.1. Elektronik geçiş tipleri

Üç tip elektronik geçiş vardır;

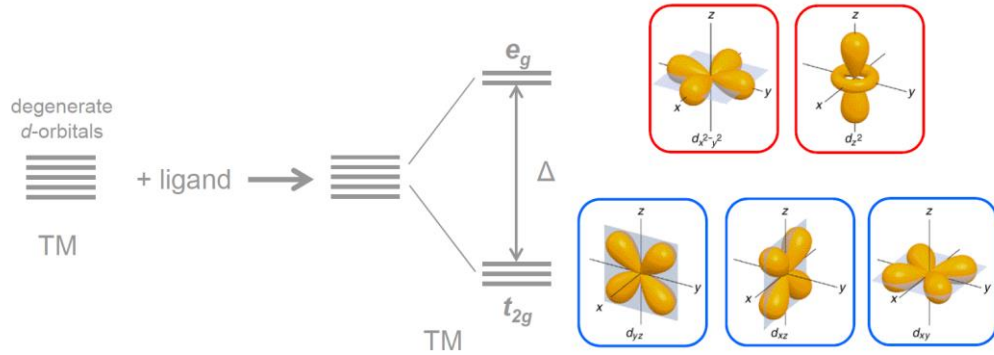
*$\pi$ ,  $\sigma$ ,  $n$  elektronlarını içeren geçişler:* Çok atomlu sistemlerde bulunan esas olarak s ve p elektronları, bağ ( $\pi$ ,  $\sigma$ ), karşıt bağ ( $\pi^*$ ,  $\sigma^*$ ) veya bağ yapmayan (n) moleküler orbitalleri (MO) işgal ederler. Genel olarak elektronlar bağ orbitali veya bağ yapmayan orbitalden karşıt bağ orbitaline geçiş yaparlar. Bunlar  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ ,  $\pi \rightarrow \pi^*$ ,  $n \rightarrow \pi^*$  ve  $n \rightarrow \sigma^*$  geçişleridir (Şekil 2.8).

*Yük aktarım elektronlarını içeren geçişler:* Birçok inorganik geçişlerde yük aktarımı gözlenir. Bir yük aktarımının gözlenebilmesi için biri kolaylıkla yükseltgenebilmeli diğeri ise indirgenebilmelidir.  $e^-$  verici orbitalden  $e^-$  alıcı orbitale  $e^-$  geçişine yük aktarım geçişi denir. Bunlar izinli geçişlerdir. Geçiş metal komplekslerinde iki geçiş gözlenir: (i) ligant-metal yük aktarım geçişleri (LMCT) ve (ii) metal-ligant yük aktarım geçişleri (MLCT) dir. Bunlar arasında ayırım yapmak zordur (Förster, 2004). Elektron-transferi eğilimi arttıkça yük aktarımı işleminde daha az enerjiye gereksinim olur ve oluşan kompleks daha büyük dalga boylarında absorpsiyon yapar. Yük aktarım absorpsiyonu oluşması için transfer olan elektronun kısa bir süre sonra eski konumuna dönmesi gerekir. *d-d elektronlarını içeren geçişler (Ligant alan geçişleri):* Belli bir yükseltgenme basamağındaki bir metal iyonu bir grup ligant ile çevrelenmiş koordinasyon küresinin merkezine konulursa, komplekste metalin d orbitallerinin enerji seviyesi serbest metal iyonunununkinden daha farklı olacaktır.

Bu durum, geçiş metalli komplekslerde ligant alan etkisiyle metalde ki d orbitallerindeki dejenereliği kısmen ortadan kaldırdığından d-d geçişleri meydana gelmektedir. Geçiş elementleri katyonlarının renkleri ve bu renklerin üzerine çevre etkisi (i) Kristal alan teorisi (ii) Moleküler orbital teorisi olmak üzere iki teoriden faydalanılır. Her iki teori de geçiş elementleri katyonlarının d orbitallerinin çözelti ortamında farklı enerji seviyelerine yarılması ve d-d geçişlerinin gerçekleşmesi kabulüne dayanır. Bu olayın açıklanması kristal alan teorisiyle daha kolay açıklanır.



Şekil 2.8. Farklı elektronik geçişler için absorpsiyon aralığı



Şekil 2.9. Dejenere  $d$  orbitallerin ligant etkisiyle kristal alan yarılmaları

Kristal alan teorisi metal-ligant bağımlı iyonik olarak tanımlarken, ligant alan teorisinde koordinasyonda iyonik katkı kadar kovalent katkıya dikkate alınır. Şekil 2.9 da gösterilen  $\Delta$  değeri kristal alan yarılmaya enerjisidir. Oktahedral komplekslerde kristal alan yarılmaya enerjisi tetrahedral komplekslerden daha büyüktür. Bunun nedeni (i) katyonun yarıçapı ve yükünün büyüklüğü (ii) ligant cinsi ve büyüklüğünün bir sonucu olarak yorumlanabilir (Odabaşoğlu, 2012).

Çizelge 2.4. Serbest (d<sup>n</sup>) iyon spektroskopik terimlerinin oktahedral ve tetrahedral alanda ki yarılması

Spektroskopik Terim	Muliken Sembolleri	
	Oktahedral	Tetrahedral
S	A <sub>1g</sub>	A <sub>1</sub>
P	T <sub>1g</sub>	T <sub>1</sub>
D	E <sub>g</sub> + T <sub>2g</sub>	E+ T <sub>2</sub>
F	A <sub>2g</sub> + T <sub>1g</sub> + T <sub>2g</sub>	A <sub>2</sub> + T <sub>1</sub> + T <sub>2</sub>
G	A <sub>1g</sub> + E <sub>g</sub> + T <sub>1g</sub> +T <sub>2g</sub>	A <sub>1</sub> + E+ T <sub>1</sub> +T <sub>2</sub>

## 2.6. EPR Spektroskopisi

Elektron spin hareketi, dönen bir akım gibi davranır ve bir manyetik alan oluşturur. Dairesel akımın oluşturduğu manyetik alan, bir manyetik dipol meydana getirir. Bu manyetik moment,

$$\mu_s = -g \frac{e}{2m_e c} \hbar \vec{S} \quad (2.29)$$

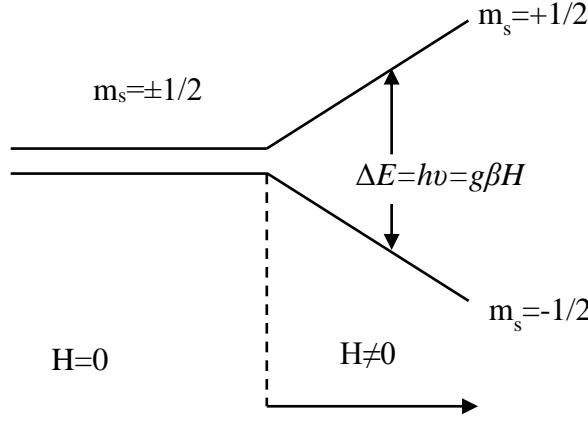
ile verilir. Burada g çarpanı serbest elektron için g=2.0023 tür.

Elektron, şiddeti H olan düzgün bir manyetik alana konulduğunda manyetik dipol moment H alanının eksenini etrafında presesyon hareketi yapar.  $\mu_s$  nin manyetik alan ile etkileşme enerjisi,

$$E = -\vec{\mu}_s \cdot \vec{H} = -\mu_s H \cos\theta \quad (2.30)$$

dir. Burada  $\theta$  manyetik dipol moment vektörü  $\mu$  ile manyetik alan vektörü H arasındaki açıdır.  $\beta$  elektronik Bohr manyetonu  $\beta = \left(\frac{e}{2m_e c}\right)\hbar$  dır. Eşitlik (2.29) da  $\beta$  y1 yerine yazıp (2.30) eşitliğini yeniden düzenlersek

$$E = g\beta\vec{H} \cdot \vec{S} \quad (2.31)$$



Şekil 2.10. Manyetik alanda Zeeman enerji düzeylerinin yarılması

olur. Manyetik alan z eksenini boyunca uygulandığında elektron spinini z eksenini boyunca kuantumlanacaktır. Elektron spinini  $\frac{1}{2}$  değerine sahiptir ve z yönünde ki bileşeni  $m_s$  ( $m_s = -1/2, +1/2$ ) ile gösterilir. (2.31) eşitliğini tekrar düzenlendiğinde,

$$E = g\beta H_z m_s \quad (2.32)$$

Olacaktır.  $m_s$  değerlerini yerine yazdığımızda  $E_+ = \frac{1}{2}g\beta H_z$  ve  $E_- = -\frac{1}{2}g\beta H_z$  olur (Şekil 2.10). Bu iki durum arasındaki enerji farkı ise

$$\Delta E = g\beta H_z \quad (2.33)$$

dir. Eğer frekansı  $\nu$  olan bir elektromanyetik alan verildiğinde, rezonans şartı

$$\Delta E = h\nu = g\beta H_z \quad (2.34)$$

eşitliğini sağlarsa Zeeman enerji düzeyleri arasında geçiş olur. İşte buna ESR veya EPR denir (Köksal ve Köseoğlu, 2010).

### 2.6.1. Aşırı ince yapı etkileşmesi

Bir paramanyetik merkezde bulunan eşleşmemiş elektron, sadece dışarıdan uygulanan bir manyetik alanla etkileştiğinde spektrumda tek bir çizgi verir. Bu tek çizgi radikalın sadece  $g$  değeri hakkında bilgi verir. Eğer spektrumda birden fazla çizgi varsa bu spektrumun oluşmasını sağlayan farklı etkilerin olduğunu söyler. Böyle bir etki bir molekülde eşleşmemiş elektronun yakınındaki çekirdekten kaynaklanır. Eşleşmemiş elektron ile çekirdek arasındaki bu etkileşmeye *aşırı ince yapı etkileşmesi* adı verilir.

Çekirdeklerin spin kuantum sayıları  $1/2, 1, 3/2, 2, \dots$  değerlerinden birine sahiptir. Spini  $I$  olan bir çekirdeğin spin çokluğu  $2I+1$  dir ve dolayısıyla spektrumda  $2I+1$  tane çizgi gözlenir.

### 2.6.2. Toz kristal EPR spektroskopisi

Toz numunelerin bütün yönelimlerde merkezleri olması nedeniyle spektrum, bu yönelimlerin üst üste gelmesi şeklinde olur. EPR toz kristal spektrumunu çözümlenerek  $g$  ve  $A$ 'nın esas eksen değerleri elde edilir. Elde edilen EPR spektrum çizgilerinin şekilleri, kristal içine safsızlık olarak ilave edilen paramanyetik iyon ya da ışınlama ile oluşturulan radikalın bulunduğu çevrenin simetrisi hakkında bilgi verir. Çizgilerin şiddetleri ve çizgi şekillerinden toz kristal spektrumlarının çözümü oluşturulur. Paramanyetik iyon ya da radikalın yerleştiği yapı içerisindeki çevre simetrisine göre çizgilerin şiddet dağılımları ve çizgi şekilleri farklı şekillerde olabilir (Şekil 2.11). Bu şekiller şunlardır:

*Kübik Simetri:* Manyetik alan hangi yönden uygulanırsa uygulansın aynıdır. Yönelimle değişmez. Bu nedenle tek kristal ve toz kristal EPR spektrumları arasında fark yoktur.

$$\bar{g} = g_x = g_y = g_z \quad (2.35)$$

Eşitlik (2.35) de görüldüğü gibi  $\bar{g}$  tensörü izotropiktir. Tek ve toz kristaller için  $g$  değeri aynı ölçülür. Enerjisi

$$\mathcal{H} = g\beta BS_z \quad (2.36)$$

olur.

*Eksensel Simetri:* EPR spektrum çizgilerinin şiddetleri ve alana göre değişimleri birbiri ile karşılaştırılabilecek şekilde iki farklı çizgi grubu olarak gözlenmektedir. Bu çizgi gruplarından şiddet dağılımı küçük olanlar, dışardan uygulanan manyetik alan ile kristal eksenin paralel olduğu durumdur ve buradan  $g_{\parallel}(g_z)$  ve  $A_{\parallel}(A_z)$  değerleri belirlenir. İkinci grup çizgiler, dışardan uygulanan manyetik alan ile kristal eksenin dik olarak etkileşmesinden meydana gelir ve burada alan iki doğrultuda kristalle dik olarak etkileşir. Bu etkileşmeden dolayı çizgi şiddetlerinin dağılımı birinci grup

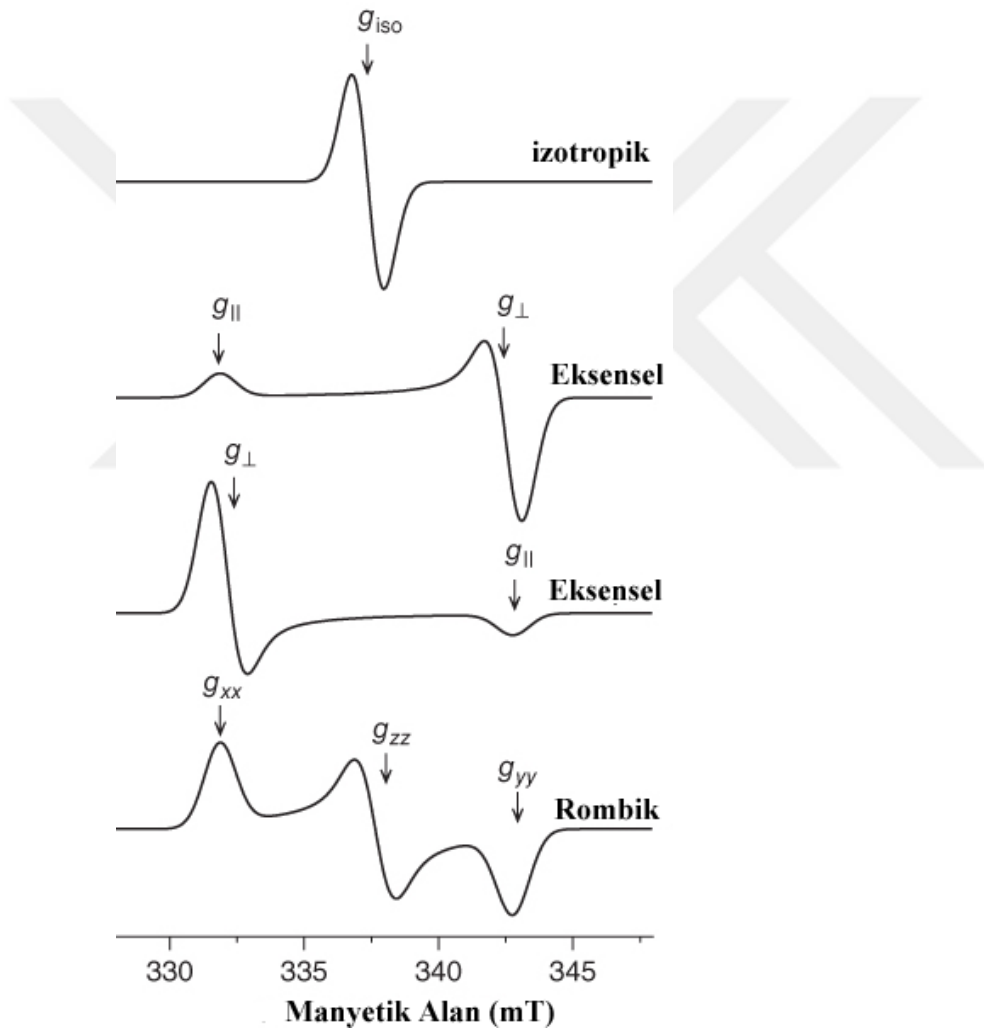
çizgilerin şiddet dağılımlarının iki katını verir ve buradan  $g_{\perp}(g_x = g_y)$  ve  $A_{\perp}(A_x = A_y)$  değerleri hesaplanır.

$$\bar{g} = \frac{1}{3}(g_{\parallel} + 2g_{\perp}) \text{ ve } \bar{A} = \frac{1}{3}(A_{\parallel} + 2A_{\perp}) \quad (2.37)$$

Enerjisi;

$$\mathcal{H} = \beta[g_{\perp}(B_x S_x + B_y S_y) + g_{\parallel} B_z S_z] \quad (2.38)$$

olur.



Şekil 2.11.  $S=1/2$  için karakteristik toz desenleri ve  $g$ -tensörünün farklı olası simetrisi

*Rombik Simetri:* Bu simetri grubuna ait toz kristal EPR spektrumlarında eğer aşırı ince yapı yarılmaları yok ise üç çizgi grubu oluşur. Burada  $g_x > g_y > g_z$  olur ve izotropik değeri ise,

$$\bar{g}_{iso} = \frac{1}{3}(g_x + g_y + g_z) \quad (2.39)$$

biçimindedir. Eğer spektrumda aşırı ince yapı yarılmaları mevcut ise çekirdek spin kuantum sayısına bağlı olarak, her grup çizgi sayısı içerecektir ve buradan gruplara ait  $g$  ve  $A$  değerleri bulunacaktır. Rombik simetri için enerji ise,

$$\mathcal{H} = \beta[g_x B_x S_x + g_y B_y S_y + g_z B_z S_z] \quad (2.40)$$

olacaktır.

## 2.7. Kuramsal Hesaplamalar

### 2.7.1. Yoğunluk fonksiyonu teorisi (Density Functional Theory, DFT)

DFT moleküler sistemin temel hal özelliklerini incelemeye kullanılan geleneksel yaklaşımlardan, yarı-deneysel ve *ab-initio* metotlarına alternatif olarak ortaya çıkmıştır. 1970'lerde katı hal fiziği hesaplamaları için oldukça popüler bir metot olmasına rağmen kuantum kimyasında 1990'lara kadar yeteri derecede doğru bir metot olarak kabul edilmemiştir. Bugünlerde ise DFT hem katı halde hem de kuantum kimyası alanında yaygın bir şekilde kullanılan bir metottur. Bu metot molekülün sadece temel hal özelliklerini hesaplayabilir ancak uyarılmış hallerdeki özelliklerini hesaplayamamaktadır. Bununla beraber, özellikle çok atomlu moleküller üzerinde geniş temel setli kesin hesaplamaları yapma zorluğu gibi sınırlamalara sahiptir.

Karşılıklı elektron etkileşimini hesaba katan DFT'nin araştırmacılar tarafından daha çok tercih edilmesinin sebeplerinden biri daha az hesaplama gerektirmesidir. Ayrıca, *d*-bloğu metallerini içeren sistemler için DFT hesaplamaları HF hesaplamalarına göre deneysel verilerle daha uyumlu sonuçlar verir

### 2.7.2. B3LYP karma yoğunluk fonksiyoneli teorisi

Dalga mekaniğine dayanan HF teorisi kinetik enerji için uygun bir ifade verir fakat değiş tokuş enerjisi için iyi sonuç vermez. Bu metotla korelasyon enerjileri

hesaplanamaz. DFT modelleri ise değiş tokuş ve korelasyon enerjilerini daha iyi hesaplar. Bu nedenle daha iyi yakınsama elde etmek amacıyla her iki yöntemin enerji ifadelerinin, toplam elektronik enerji ifadesinde kullanılmaları sonucu, karma modeller üretilmiştir. Bu modeller toplam enerji, bağ uzunlukları, iyonizasyon enerjileri gibi birçok büyüklükleri saf modellerden daha iyi hesaplamaktadır.

Bir karma modelde bu enerji ifadeleri birleştirilerek yeni bir enerji ifadesi elde edilebilir. Becke, değiş tokuş ve korelasyon enerjisi XC için aşağıdaki karma modeli ortaya çıkarmıştır.

$$E_{karma}^{XC} = C_{HF}E_{HF}^X + C_{DFT}E_{DFT}^{XC} \quad (2.41)$$

Burada C'ler sabitlerdir. Becke'nin önerdiği karma modeller BLYP ve B3LYP'dir. Bu karma modellerin en iyi sonuç verenlerinden biri; LYP korelasyon enerjili üç parametrelili Becke karma metodu B3LYP'dir. Bu modelde değiş tokuş ve korelasyon enerjisi;

$$E_{B3LYP}^{XC} = E_{LDA}^X + C_0(E_{HF}^X - E_{LDA}^X) + C_1\Delta E_{B88}^X + E_{VWN3}^C + C_2(E_{LYP}^C - E_{VWN3}^C) \quad (2.42)$$

ifadesi ile verilmektedir. Burada C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub> ve C<sub>3</sub> katsayıları deneysel değerlerden türetilmiş sabitler olup değerleri sırası ile 0,2, 0,7 ve 0,8'dir. Dolayısı ile B3LYP modelinde bir molekölün toplam elektronik enerji ifadesi;

$$E_{B3LYP} = E_V + E_J + E_{B3LYP}^{XC} \quad (2.43)$$

olarak elde edilir.

### 2.7.3. Temel baz setlerinin seçimi

Teorik ve hesaplamalı kimyada baz seti, moleköler yörüngemsileri oluşturmak için doğrusal bileşimle oluşturulmuş fonksiyonların bir setidir. Baz fonksiyonları atomik yörüngemsilerdir ve baz fonksiyonlarının doğrusal bileşimi moleköler yörüngemsileri oluşturur. Literatürde sıklıkla Slater Tipi ve Gaussian tipi fonksiyonlar kullanılır.

*Slater tipi orbitaller (STO):* Slater tip orbitaller atom ve küçük moleköler yapı hesaplamalarında yaygın olarak kullanıldığından HF hesaplamalarında sıklıkla tercih edilirler. Slater tip orbitaller,

$$STO = r^{n-1} e^{-\xi r} Y_{l,m}(\theta, \varphi) \quad (2.44)$$

biçiminde tanımlanır. Burada  $N$  normalizasyon sabiti,  $Y_{l,m}$  küresel harmonik fonksiyonlardır ve orbitallerin şeklini belirler. Tam bir baz seti,  $n$ ,  $l$  ve  $m$ 'nin izinli değerleri ile  $\xi$ 'nin pozitif değerlerine sahip STO'lardan oluşmaktadır. STO'ler moleküler hesaplamalar için zor ve zaman alıcı olduklarından STO'lerin yerine Gaussian tipi orbitaller (GTO) tercih edilir.

*Gaussian tipi orbitaller (GTO):* Gaussian fonksiyonlarının çizgisel bileşiminden oluşur. Bu çizgisel bileşimi oluşturan gaussian fonksiyonları 'ilkel fonksiyonlar' olarak adlandırılır. Gaussian tip orbitaller,

$$GTO = x^l y^m z^n e^{-\xi r^2} \quad (2.45)$$

şeklinde tanımlanır. Eşitlikteki  $l+m+n=0$  ise kullanılan gauss fonksiyonu s-tipi,  $l+m+n=1$  ise p-tipi,  $l+m+n=2$  ise d-tipi ve  $l+m+n=3$  ise f-tipi gauss yörüngemeleri olarak adlandırılır.

Moleküler yörüngemsi hesaplamalarında doğru baz setinin seçilmesi hesaplamanın başarılı olması açısından çok önemlidir. Gaussian tipi orbitallerde dört farklı baz seti vardır;

### Minimal baz setleri

Orbitallerin en temel durumlarını tanımlar, herhangi bir atom için gerektiği sayıda temel fonksiyon içermektedir. Fakat molekülleri oluşturan atomların atomik orbitallerinde büyüklük, şekil veya yük bakımından önemli değişiklikler olması da özel tanımlamalar gerektirir.

### Bölünmüş değerlik baz setleri

$k-nlmG$  genel yapısına sahiptirler. Burada,  $k$  iç kabuk orbitallerini temsil etmek için kaç tane ilkel Gaussian kullanıldığını belirtir;  $nlm$  değerlik kabuğundaki orbitallerinin kaç fonksiyonla temsil edildiğini ve bu fonksiyonlar için kaç tane ilkel Gaussian kullanıldığını gösterir.  $nl$  ikili bölünmüş değerlik,  $nlm$  ise üçlü bölünmüş değerlik olarak adlandırılır. Bölünmüş değerlik baz setleri orbitallerin büyüklüğünü değiştirir fakat şeklini değiştirmez. 6-31G baz setinde, iç kabuk orbitalleri 6 tane ilkel

Gaussian'nin sıkıştırılmasıyla oluşurken, değerlik orbitallerinin iç kısmı 3 tane ilkel Gaussian, dış kısmı ise tek ilkel Gaussian ile temsil edilmektedir. 6-311G temel setinde, iç orbitaller 6 tane ilkel Gaussian'nin sıkıştırılmasından oluşur; değerlik orbitalleri üç fonksiyonla temsil edilmektedir ve bunlar sırasıyla 3, 1, 1 ilkel Gaussian içerir.

#### Polarize baz setleri

Moleküllerde bağlar oluşurken atomik orbitaller komşu atomlar tarafından bozular yani polarize olur. Polarize temel setler bu etkiyi dikkate almak için orbitallere gerekli olandan daha fazla açılma momentum ekleyerek onların şeklini değiştirir. Örneğin 6-31G\* [6-31G (d)] de, polarize baz setleri H dışındaki atomlar için *d* fonksiyonlarını da göz önüne alır. Eğer baz seti hidrojen atomları için *p* fonksiyonlarını da göz önüne alıyorsa 6-31G\*\* [6-31(d,p)], 6-311\*\* [6-311(d,p)] gibi gösterilir.

#### Difüz baz setleri

*s*- ve *p*- fonksiyonlarının daha büyük versiyonudur. Orbitallerin uzayda daha geniş yer işgal etmesine izin verir. Difüz fonksiyonlu temel setler, elektron yoğunluğu çekirdekten uzak sistemler, yalnız çifti moleküller, eksi yüklü sistemler (anyonlar), düşük iyonlaşma enerjili sistemler, uyarılmış haller için önemlidir. Difüz fonksiyonları "+" ile sembolize edilir. 6-31+G(d) baz seti, 6-31G(d) baz setinde ağır atomlara difüz fonksiyonu ilave edilmiş şeklindedir. 6-31++G(d) temel seti ise hidrojen atomuna da difüzyon fonksiyonu ilave eder.



### 3. MATERYAL VE METOD

#### 3.1. Kullanılan Kimyasal Malzemeler

Bileşiklerin sentezlenmesinde kullanılan metal tuzları, fitalik asit, terefitalik asit, izofitalik asit, nikotinamid, *N*-(4-aminofenil)asetamid ve *N*-(2-hidroksietil)etilendiamin %98 saflık oranına sahip SIGMA ALDRICH marka ticari ürünlerdir.

#### 3.2. Bileşiklerin Sentezi

##### 3.2.1. Metal(II)-fitalat-nikotinamid bileşiğinin sentezi

Fitalik Asit'in sulu çözeltisine (1 mmol, 0.17 g)  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  metalinin sulu çözeltisi (1 mmol, 0.25 g) çözeltiye eklenerek karıştırıldı. Aynı çözelti içerisinde (1 mmol, 0.15 g) nikotinamid'in sulu çözeltisi eklendi. Son çözelti 45 dk ısıtılıp karıştırılarak süzülme ve oda sıcaklığında kristallenmeye bırakıldı. 2 ay sonunda mavi renkte  $[\text{Cu}(\text{pht})_2(\text{na})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  (1) tek kristalleri elde edildi.

##### 3.2.2. Metal(II)-izofitalat-*N*-(4-aminofenil)asetamid bileşiklerinin sentezi

İzofitalik Asit'in sulu çözeltisine (10 mmol, 1.66 g) NaOH'in sulu çözeltisi (20 mmol 0.80 g) yavaş yavaş eklendi sonra  $\text{CoCl}_2$  metalinin sulu çözeltisi (10 mmol, 1.30 g) çözeltiye eklenerek karıştırıldı. Hazırlanan başlangıç maddesi süzülerek elde edilen toz (1 mmol, 0.46 g) suda çözündürülerek içerisinde *N*-(4-aminofenil)asetamid (4-apa) (1 mmol, 0.15 g)'in sulu çözeltisi eklendi. Son çözelti 60 dk ısıtılıp karıştırılarak süzülme ve oda sıcaklığında kristalleşmeye bırakıldı. 3 ay sonunda  $[\text{Co}(\text{ipht})(4\text{-apa})(\text{H}_2\text{O})] \cdot (4\text{-apa})_n$  (2) bileşiğinden koyu pembe renkte tek kristaller elde edildi. Aynı işlemler  $[\text{Cd}(\text{ipht})(4\text{-apa})(\text{H}_2\text{O})] \cdot (4\text{-apa})_n$  (8) bileşiğinin sentezinde için de tekrarlandı. 1 ay sonunda açık kahverengi toz numuneler elde edildi.

$[\text{Mn}(\text{ipht})(4\text{-apa})(\text{H}_2\text{O})] \cdot (4\text{-apa})_n$  (4) polimerinin sentezinde ise izofitalik asit'in sulu çözeltisine (5 mmol, 0.83 g) NaOH'in sulu çözeltisi (10 mmol 0.40 g) yavaş yavaş eklendi. Sonra  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (2.5 mmol, 0.42 g) metallerinin sulu çözeltisine (15 ml) ilk çözeltiye eklenerek karıştırıldı. En son karışıma *N*-(4-aminofenil)asetamid (4-apa) (5 mmol, 0.75 g)'in sulu çözeltisi (20 ml) eklendi. Son çözelti 30 dk ısıtılıp karıştırılarak süzülme ve sabit 30 °C de kristalleşmeye bırakıldı. 2 ay sonunda koyu

kahverenginde tek kristaller elde edildi. Aynı işlemler  $[[Zn(ipht)(4-apa)(H_2O)].(4-apa)]_n$  (**3**) ve  $[Cu(ipht)(4-apa)]$  (**9**) bileşiklerin sentezinde de tekrarlandı.  $[[Zn(ipht)(4-apa)(H_2O)].(4-apa)]_n$  bileşiği kahverengi tek kristaller elde edilirken,  $[Cu(ipht)(4-apa)]$  bileşiğinden siyah renkli toz elde edilmiştir.

### 3.2.3. Metal(II)-izofitalat-isonikotinamit bileşiklerinin sentezi

İzofitalik asit'in sulu çözeltisine (5 mmol, 0.83 g) NaOH'in sulu çözeltisi (10 mmol 0.40 g) yavaş yavaş eklendi sonra  $CoSO_4 \cdot 7H_2O$  (2.5 mmol, 0.70 g) metalinin sulu çözeltisi (15 ml) ilk çözeltiliye eklenerek karıştırıldı. En son karışıma isonikotinamit (5 mmol, 0.61 g)'in sulu çözeltisi (15 ml) eklendi. Son çözelti 25 dk ısıtılıp karıştırılarak süzüldü ve sabit 30 °C de kristalleşmeye bırakıldı. 2 ay sonunda mor renğinde  $[Co_2(ipht)_2(ina)_4]_n$  (**5**) tek kristalleri elde edildi. Aynı steometrik oranlar kullanılarak Sarı renkli  $[Mn_2(ipht)_2(ina)_2](ina)(H_3PO_4)$  (**10**) bileşiği toz olarak elde edildi.

### 3.2.4. Metal(II)-terefitalat-N-(2-hidroksietil)etilendiamin bileşiklerinin sentezi

Terefitalik asit'in sulu çözeltisine (5 mmol, 0.83 g) NaOH'in sulu çözeltisi (10 mmol 0.4 g) yavaş yavaş eklendi ve sonra Zn(II) asetat dihidrat'ın sulu çözeltisi (5 mmol, 1.1 g) çözeltiye eklenerek karıştırıldı. Hazırlanan başlangıç maddesi süzülerek elde edilen toza (1 mmol, 0.4 g) suda çözdürülerek içerisine N-(2-hidroksietil)etilendiamin (hydet-en) (2 mmol, 0.21 g)'in sulu çözeltisi eklendi. Son çözelti 30 dk ısıtılıp karıştırılarak süzüldü ve oda sıcaklığında kristalleşmeye bırakıldı. 1 ay sonunda koyu sarı renkte  $[Zn(hydet-en)_2].(tpht).H_2O$  (**6**) tek kristalleri elde edildi.  $[Cu(hydet-en)_2].(tpht)$  (**7**) tek kristalinin sentezi daha farklıdır. Terefitalik asit (5 mmol, 0.83g) 50 ml DMF de çözdürülerek içerisine  $Cu(acec).H_2O$  nun sulu çözeltisi (2.5 mmol, 0.5 g) eklenerek karıştırıldı. Son olarak Hydet-en'in sulu çözeltisi (5 mmol, 0.52 g) eklenerek ısıtılıp karıştırıldı. 5 ay sonunda mavi renkte tek kristaller elde edildi.

## 3.3. X-ışını Kırınım Sistemi

Bu tez çalışmasındaki tüm kristallerin moleküler yapıları tek kristal X-ışını kırınım yöntemiyle deneysel olarak incelenmiştir. Kristallere ait kırınım şiddet verileri, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fizik Bölümü X-ışınları Laboratuvarı bünyesindeki, STOE IPDS 2 difraktometresi ile  $MoK\alpha$  ışınması kullanılarak elde edilmiştir. Veri toplama ve indirgeme süreçlerinde sırasıyla X-AREA (Farrugia, 1999) ve X-RED

(Farrugia, 1999) programları kullanılmıştır. Kristal yapılar, direkt yöntemler kullanılarak WinGX (Stoe ve Cie, 2002) programı içerisinde bulunan SHELXS-2013 (Sheldrick, 2008) yazılımı yardımıyla çözümlenmiş ve SHELXL-2014 (Sheldrick, 2008) yazılımı ile arıtılmıştır. Bulunan sonuçlar Ortep-3 (Farrugia, 1997) ve Platon (Spek, 2009) yazılımları kullanılarak görsel hale getirilmiştir.

İncelenen tüm kristallerde çözüm işlemi ile hidrojen dışındaki tüm atomların konumları belirlenmiş ve yapı arıtımına başlanmıştır. Arıtımın ilk aşamasında, atomların konumlarının daha duyarlı hale gelmesi ve eksik atomların belirlenmesi için izotropik arıtım yapılmıştır. Arıtım sonucunda, hidrojen atomları dışında eksik atom olmadığı görülmüş ve anizotropik arıtım yapılmıştır.

#### **3.4. FT-IR, UV-Vis ve EPR Spektrometresi**

Tezde incelenen moleküllerin IR spektrumları KBr ile disk yapılarak 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  aralığında Ondokuz Mayıs Üniversitesi Karadeniz İleri Teknolojileri Araştırma Merkezinde (KİTAM) bulunan Bruker Tensor 27 FT-IR spektrometresinde kaydedildi.

Sentezlenen bileşiklerin elektronik soğurma spektrumu; su, metanol ve DMF ortamında hazırlanan sıvı çözeltileri kullanılarak 190-1100 nm aralığında Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya bölümünde bulunan Thermo Scientific Evolution Array UV-Vis spektrometresiyle kaydedilmiştir.

Bakır içerikli kompleksin EPR spektrumu, Selçuk Üniversitesi, İleri Teknoloji Araştırma Uygulama Merkezinde bulunan JEOL JesFa300 X-Band ESR cihazı ile çekilmiştir.

#### **3.5. Termal Analiz**

Termik analiz çalışmalarında, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Karadeniz İleri Teknolojileri Araştırma Merkezinde (KİTAM) bulunan TA Q600 SDT Termik Analiz cihazı kullanıldı. Sentezlenen bileşiklerin TG, DTG ve DTA eğrileri aşağıda belirtilen şartlarda eşzamanlı olarak kaydedildi. Numune miktarı 5-10 mg kullanılmıştır. Isıtma hızı 10  $^{\circ}\text{C}$   $\text{dak}^{-1}$  dir. Malzemelerin 20-1000  $^{\circ}\text{C}$  aralığında azot atmosferinde (20 mL  $\text{min}^{-1}$ ) platin potalar kullanılarak sıcaklık değişimleri incelenmiştir.

### 3.6. Kuramsal Hesaplama Yöntemleri

Sentezlediğimiz bileşiklerin geometrik optimizasyonunda başlangıç geometrisi olarak X-ışını kırınımından elde edilen atomik koordinatlar kullanıldı. Kuantum kimyasal hesaplamalar Gaussian 09W (Frisch vd, 2009) paket programı kullanılarak yapıldı. Giriş dosyaları Gaussian View 5.0 (Dennington vd, 2012) programı vasıtasıyla oluşturuldu.

Gaussian 09W programı ile atom ve moleküllerin enerjileri, geometrik optimizasyonları ve enerjiye bağlı olan titreşim frekansları, kuvvet sabitleri ve dipol momentleri hesaplanabilir. Program potansiyel enerji yüzeyinde dolaşarak minimumlar, geçiş halleri ve tepkime yönelimini tarayabilir. Molekül dalga fonksiyonunun kararlılığını test edebilir. Ayrıca IR ve Raman spektrumları, termokimyasal özellikleri, bağ ve tepkime enerjileri, molekül orbitalleri, atom yükleri, çok kutuplu momentler, NMR, EPR parametreleri ve manyetik duyarlılık titreşimsel şiddetleri, elektron ilgisi ve iyonlaşma enerjileri, kutuplanabilirlik ve elektron yoğunluğu gibi pek çok özelliğin hesaplanmasına imkân verir. Tüm bu özellikler gaz fazında, çözelti içinde ve kristal yapılarından hesaplanabilir. Hesaplamalarda atom veya molekülün temel ya da uyarılmış hali kullanılabilir.

Gauss View 5.0, Gaussian 09W paket programı için giriş dosyalarının hazırlanmasına ve Gaussian 09W tarafından hesaplanan sonuçların grafiksel olarak incelenmesine olanak sağlar. Optimize edilmiş moleküler yapılar, moleküler orbitaller, elektrostatik potansiyel yüzeyi, atomik yükler, IR, Raman ve NMR spektrumları Gauss View 5.0'in görselleştirdiği sonuçlarından birkaçıdır.

Sentezlediğimiz bileşiklerin nötral hallerinin geometrik optimizasyonları Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi (Density Functional Theory (DFT)) için LANL2DZ (Chiodo vd, 2006) baz setinde hesaplanmıştır. Hesaplamalarda değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi için Lee, Yang ve Parr'ın (Becke, 1993; Lee vd, 1988) üç parametrelili Becke karma metodu B3LYP hibrit DFT fonksiyoneli kullanıldı. Bileşiklerin elektronik spektrumları gaz fazında optimize edilen yapı üzerinden TD-DFT kullanılarak hesaplandı. Titreşim frekanslarının hesaplanmasında ise DFT/B3LYP fonksiyonları kullanılmıştır. Teorik IR hesaplamalarında sanal değerlerin olmaması optimize geometrilerin doğruluğunu ispatlanmaktadır (Foresman

ve Frish, 1996). Bu durum bize potansiyel enerji yüzeylerinde minimum noktaların doğru Şekilde bulunduğunu göstermektedir.





## 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

### 4.1. Metal-Fitalat-Nikotinamit Bileşiğine Ait Çalışmalar

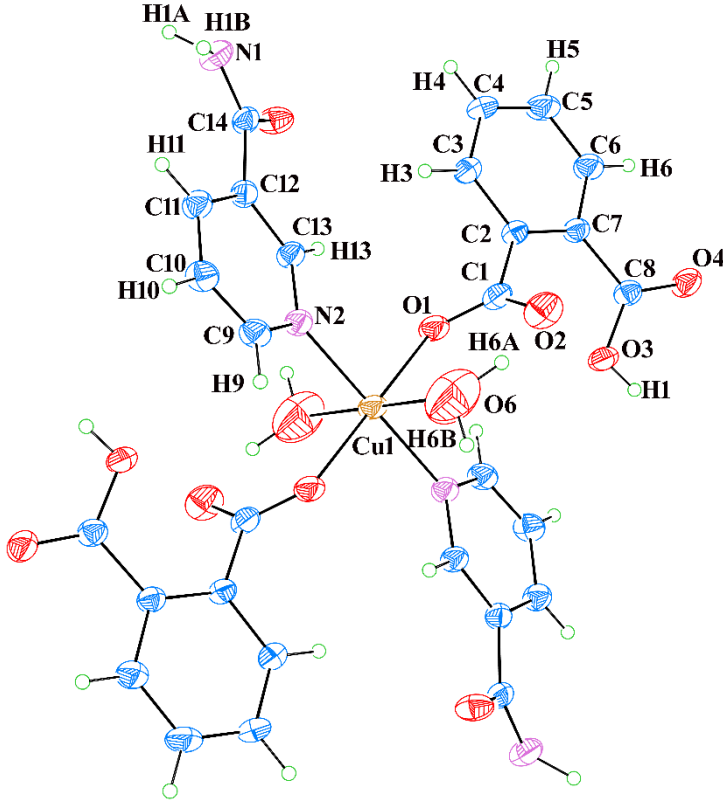
#### 4.1.1. [Cu(pht)<sub>2</sub>(na)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] (1) tek kristalin yapı tayini

[Cu(pht)<sub>2</sub>(na)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] (1) (H<sub>2</sub>pht=fitalik asit ve na=nikotinamit karışık ligantlı koordinasyon polimerine ait kristalin verileri, veri toplama ve yapı arıtım sonuçları Çizelge 4.1 de verilmektedir.

Çizelge 4.1. [Cu(pht)<sub>2</sub>(na)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] (1) bileşiğinin kristal verileri, veri toplama ve yapı arıtım sonuçları

	1
Deneysel formül	C <sub>28</sub> H <sub>26</sub> N <sub>4</sub> O <sub>12</sub> Cu
Molekül ağırlığı	674.07
Kristal sistem	Monoklinik
Uzay grubu	P 21/n
Kristal rengi	Mavi
Kristal boyutu (mm)	0.11x0.37x0.60
Sıcaklık (K)	293
a, b, c (Å)	7.1207(3), 12.2922(3), 15.2158(6)
α, β, γ (°)	90, 100.788(3), 90
V (Å <sup>3</sup> )	1308.29 (8)
Z	2
μ (Mo K <sub>α</sub> ) (mm <sup>-1</sup> )	0.92
D <sub>hes</sub> (g.cm <sup>-3</sup> )	1.711
F(000)	694
Veri toplama θ aralığı (°)	2.2-26.5
Ölçülen yansımalar	19264
Bağımsız yansımalar	2710
R <sub>1</sub> , wR <sub>2</sub>	0.058, 0.164
Goof değeri	1.09
Δρ <sub>mak</sub> , Δρ <sub>min</sub> (eÅ <sup>-3</sup> )	0.55, -0.93

[Cu(pht)<sub>2</sub>(na)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] kristal yapı analizleri sonucunda elde edilen geometrik parametrelerden, Cu(II) iyonunun simetri merkezinde bulunduğu ve monomerik bir yapıya sahip olduğu görülmektedir (Şekil 4.1). Bakır atomunun koordinasyon çevresi neredeyse düzgün bir oktahedral geometriye sahiptir.



Şekil 4.1.  $[\text{Cu}(\text{pht})_2(\text{na})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  bileşiğinin kristal yapısı (Yerleşim parametreleri %20 olasılıkla çizilmiştir. Atomlar kısmi olarak isimlendirilmiştir)

İki fitalik asitin iki oksijen atomu ( $\text{Cu}-\text{O}1/\text{O}1^i=1.959(2)$  Å) ve iki nikotinamit ligantının iki nitrojen atomundan ( $\text{Cu}-\text{N}2/\text{N}2^i=2.037(3)$  Å) oktahedral geometrinin ekvatorial çevresini, akua ligantlarının oksijen atomları ( $\text{Cu}-\text{O}6/\text{O}6^i=2.412(6)$  Å) eksensel çevresini oluşturmaktadır.  $\text{O}1-\text{Cu}-\text{O}1^i$  ( $180^\circ$ ),  $\text{N}2-\text{Cu}-\text{N}2^i$  ( $180^\circ$ ),  $\text{O}1/\text{O}1^i-\text{Cu}-\text{N}2/\text{N}2^i$  ( $91.33(17)^\circ$ ) ve  $\text{O}1/\text{O}1^i-\text{Cu}-\text{O}6/\text{O}6^i$  ( $90.15(19)^\circ$ ) bağ açıları da ideal bir oktahedral geometriye sahip olduğunu desteklemektedir (Çizelge 4.2) ve bu değerler literatür ile uyumludur (Baca vd, 2004; Baca vd, 2006; Dulcevscaia vd, 2013). Kompleks  $\text{O}6-\text{Cu}-\text{O}6^i$  bağından geçen ikili dönme eksenini  $C_2$  simetrisine sahiptir ve  $\text{Cu}(\text{II})$  atomuna tek dişli olarak bağlanmıştır. Aromatik halka ile karboksilat grupları arasındaki torsiyon açısı ( $\text{O}1-\text{C}1-\text{C}2-\text{C}3$ )  $-64.5(6)^\circ$  iken aromatik halka ile karboksilik asit arasındaki torsiyon açısı ( $\text{O}2-\text{C}1-\text{C}2-\text{C}7$ )  $-64.0(7)^\circ$  dir (Çizelge 4.2). Dolayısıyla karboksil grubunun deproton olması fenil halkasıyla karboksi fonksiyonel grubu arasında çok fazla değişim olmamıştır.

Çizelge 4.2.  $[\text{Cu}(\text{pht})_2(\text{na})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  bileşik için bazı geometrik parametreleri (simetri kodu: (i) -x,-y,-z)

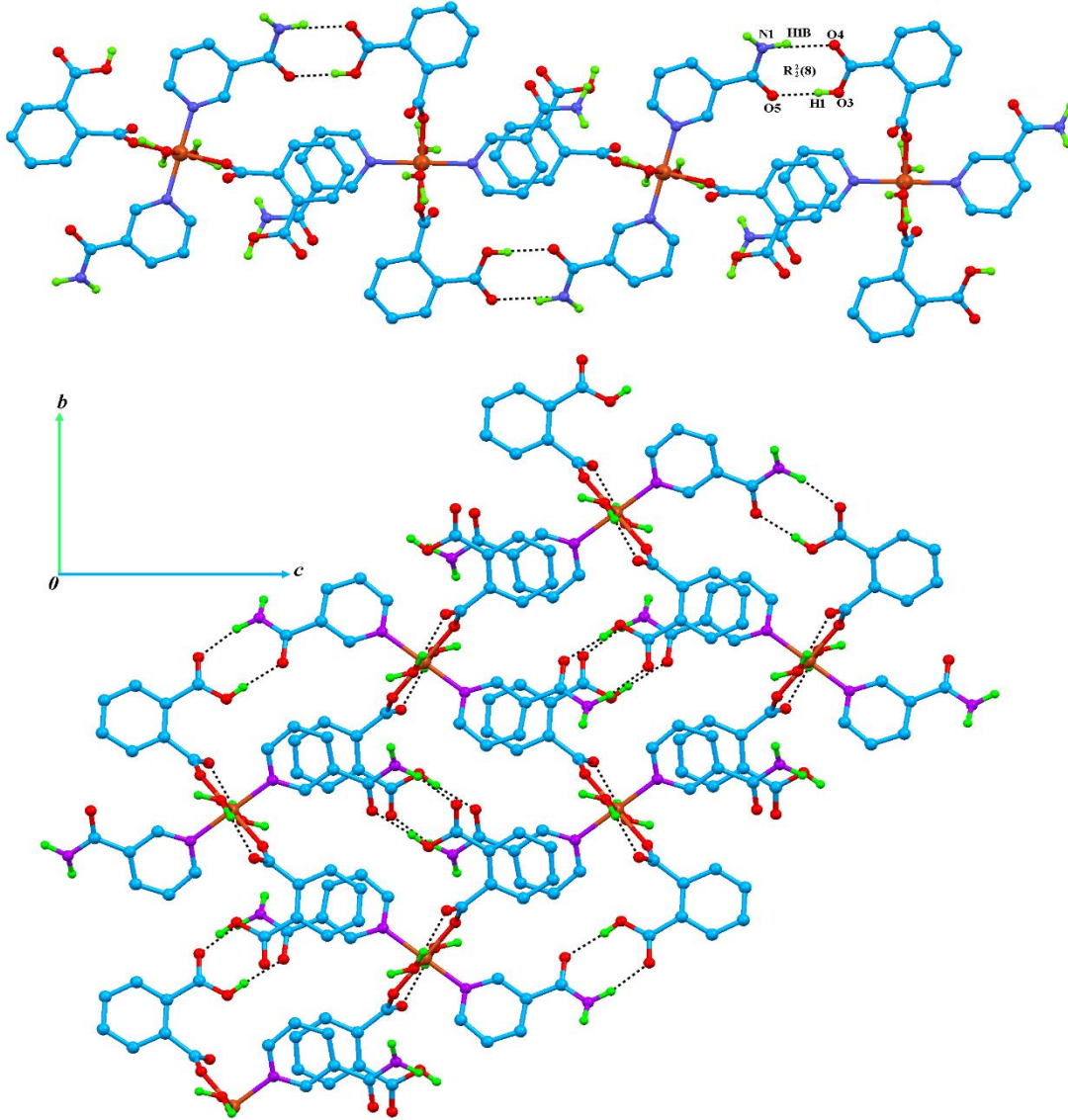
$[\text{Cu}(\text{pht})_2(\text{na})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	(Baca vd, 2004)	(Baca vd, 2006)	
<b>Bağ uzunluğu (Å)</b>			
Cu1-O1/O1 <sup>i</sup>	1.959(2)	1.965(2)	1.971(2)
Cu1-N2/N2 <sup>i</sup>	2.037(3)	1.965(2)	1.972(2)
Cu1-O6/O6 <sup>i</sup>	2.412(6)	1.987(2)	1.972.(3)
C1-O1	1.265(4)	1.987(2)	1.978(3)
C1-O2	1.243(4)	1.279(3)	1.288(4)
C8-O4	1.210(4)	1.237(3)	1.237(4)
C8-O3	1.309(4)	-	1.283(4)
N2-C9	1.346(4)	-	1.245(4)
N2-C13	1.341(4)	1.375(3)	1.337(4)
<b>Bağ açısı (°)</b>			
O1-Cu-O1 <sup>i</sup>	180.00(14)	180.00(12)	176.25(10)
N2-Cu-N2 <sup>i</sup>	180.00(19)	180.00(17)	168.69(12)
O1-Cu-N2	91.15(10)	91.09(8)	91.11(10)
O1-Cu-N2 <sup>i</sup>	88.85(10)	88.91(8)	88.60(10)
O1-Cu-O6 <sup>i</sup>	90.15(19)	88.91(8)	89.38(10)
N2-Cu-O6 <sup>i</sup>	88.71(18)	91.09(8)	91.64(10)
<b>Torsiyon açısı (°)</b>			
O1-C1-C2-C7	-64.5(6)	-	-115.35(3)
O2-C1-C2-C3	-64.0(7)	-	-109.32(3)
C6-C7-C8-O3	159.9(5)	-	-155.46(3)
C2-C7-C8-O4	162.7(5)	-	-159.55(3)

Çizelge 4.3.  $[\text{Cu}(\text{pht})_2(\text{na})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  bileşiğinin hidrojen bağ geometrisi

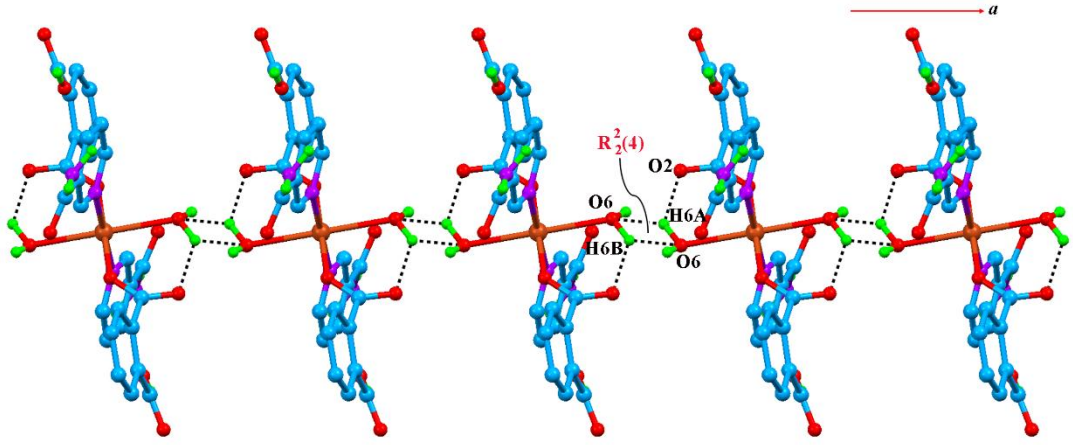
D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<D-H...A
O3-H1...O5 <sup>i</sup>	0.82(3)	1.84(3)	2.655(3)	170(2)
N1-H1A...O2 <sup>ii</sup>	0.98(4)	2.26(4)	3.201(5)	160(5)
N1-H1B...O4 <sup>iii</sup>	0.99(3)	1.92(4)	2.892(4)	167(4)
O6-H6A...O2 <sup>iv</sup>	0.95(2)	2.34(4)	2.694(1)	102(3)
O6-H6B...O6 <sup>v</sup>	1.00(3)	1.83(4)	2.6711(8)	139(3)
O6-H6B...O2	1.08(3)	2.12(5)	2.727(8)	113(3)
C5-H5...O6 <sup>vi</sup>	0.93	2.33	3.144(8)	146
C10-H10...O4 <sup>vii</sup>	0.93	2.49	3.285(4)	144
C13-H13...O1 <sup>viii</sup>	0.93	2.48	2.934(4)	110
C6-H6...O4	0.93	2.45	2.769(4)	100
C9-H9...O1	0.93	2.41	2.932(4)	115
C13-H13...O5	0.93	2.47	2.795(4)	100

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

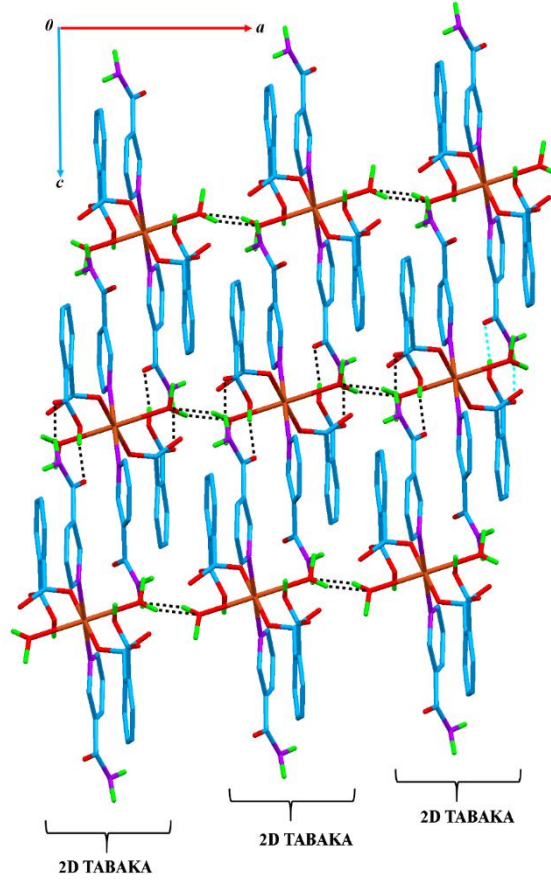
Bileşğin kristal paketlenmesi molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağlarıyla sağlanmaktadır (Çizelge 4.3). Kristal paketlenmede metale bağlı akua ligantları arasında [100] doğrultusunda O-H···O hidrojen bağları  $R_2^2(4)$  halkalarını oluşturmaktadır. Buradaki halka merkezleri ise  $(\frac{1}{2}+n_1, n_2, n_3; n_1=n_2=n_3=0$  ya da tamsayı) konumlarında yer almaktadır (Şekil 4.2).



Şekil 4.2. [Cu(pht)<sub>2</sub>(na)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] bileşğinin fitalat anyonu ve na ligantları arasında kurulan  $R_2^2(8)$  halkalarının oluşturduğu iki boyutlu yapı (Şekilde hidrojen bağı yapmayan hidrojen atomları sadelik açısından gösterilmemiştir)



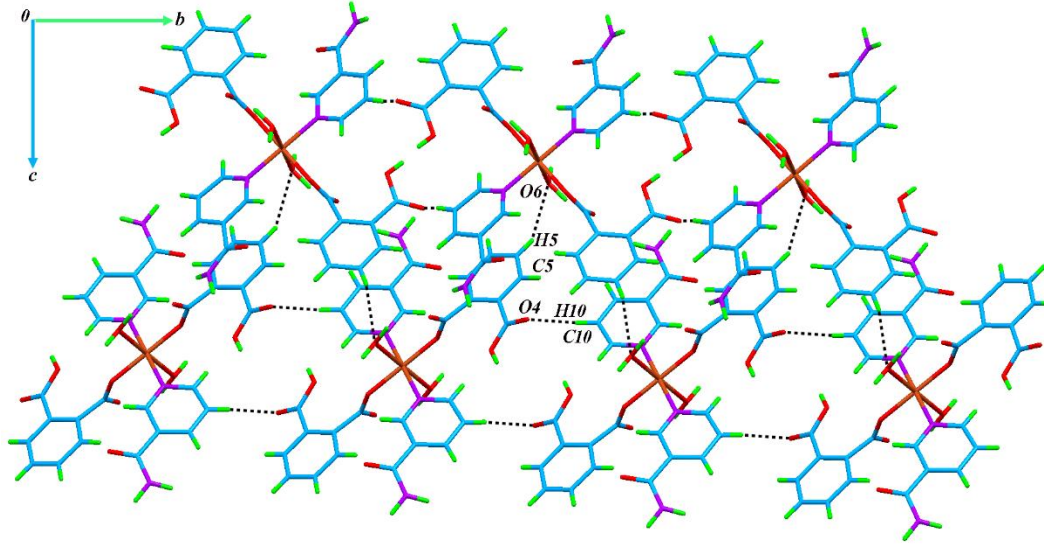
Şekil 4.3. [Cu(pht)<sub>2</sub>(na)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] bileşiğinin aqua ligantları arasında oluşan iki boyutlu tabakaları bağlayan R<sub>2</sub><sup>2</sup>(4) halkaları



Şekil 4.4. [Cu(pht)<sub>2</sub>(na)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] bileşiğinin 3-boyutlu supramoleküler yapısı (Şekilde bağlı aromatik C-H hidrojen atomları sadelik açısından gösterilmemiştir)

Fitalat anyonu ile nikotinamid ligantı arasında oluşan N-H···O ve O-H···O hidrojen bağları [010] doğrultusunda  $R_2^2(8)$  halkaları ile bağ yaparak 1D zincir yapısı ve [001] doğrultusunda  $R_2^2(8)$  halkaları ile bağ yaparak 2D düzlemsel yapı oluşturur (Etter, 1990). Halka merkezleri  $(-1+n_1, 1+n_2, -1+n_3; n_1, n_2$  ve  $n_3=0$  ya da tamsayı) konumlarında yer almaktadır (Şekil 4.3). 2D düzlemsel tabakaların akua ligantları arasında oluşan hidrojen bağlarıyla bağlanması sonucu 3D supramoleküler yapı oluşur (Şekil 4.4).

Kristal yapıda, fitalat anyonunun benzen halkası ve nikotinamid ligantının piridin halkasında bulunan aromatik CH bağları da zayıf etkileşimli molekül içi ve molekül dışı bağ yapmıştır. Bu bağlar sterik engelden kaynaklanan küçük etkileri ile küçük düzlemsel moleküller tarafından şekillenir ve moleküllerin birbirlerine göre nasıl yönelim yaptığını anlamak için önemlidir (Steiner, 2003). Molekül dışı C-H···O bağı da supramoleküler yapının oluşumuna katkıda bulunmaktadır (Şekil 4.5).



Şekil 4.5.  $[Cu(pht)_2(na)_2(H_2O)_2]$  bileşiğinde bulunan C-H···O bağlarının boyutlandırmaya etkisi (Bağ yapmayan C-H hidrojen atomları sadelik açısından gösterilmemiştir)

#### 4.1.2. Elementel analiz çalışması

Sentezlenen tek kristalin renkleri, molekül ağırlıkları, elementel analiz ve yüzde verimleri Çizelge 4.4 de verilmiştir. Bileşik %75 verimle elde edilmiş ve hesaplanan ile ölçülen değerler birbirlerine yakın olarak bulunmuştur. Elementel analiz ile Cu(II)/pht/na/H<sub>2</sub>O oranı 1/2/2/2 olarak bulunmuş ve bu sonuçlar tek kristal X-ışını çalışmaları ile uyumlu olduğu görülmüştür.

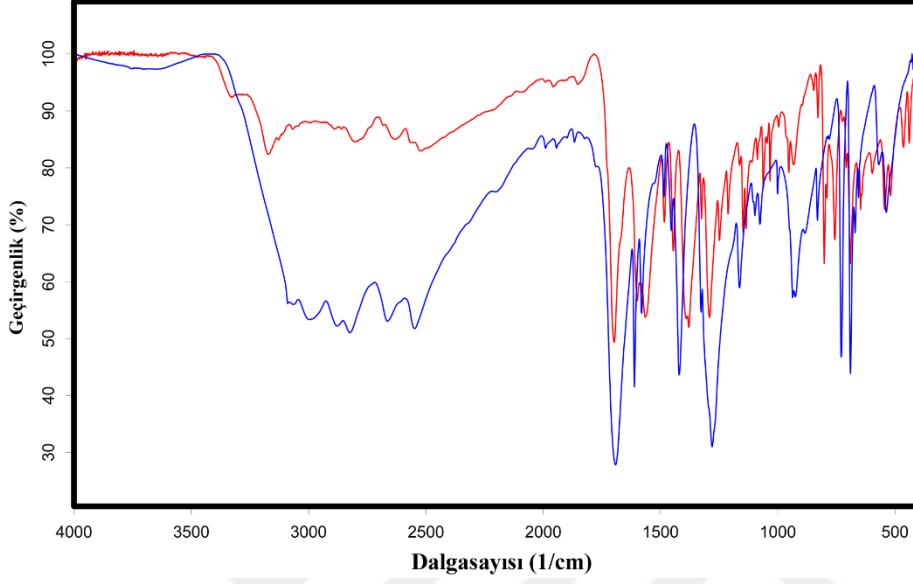
Çizelge 4.4. [Cu(pht)<sub>2</sub>(na)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] (**1**) tek kristalinin elementel analiz sonuçları

Bileşik	Renk	Molekül (g/mol)	A.	%C		%H		%N		% Verim
				Hes.	Ölç.	Hes.	Ölç.	Hes.	Ölç.	
<b>1</b> C <sub>28</sub> H <sub>26</sub> N <sub>4</sub> O <sub>12</sub> Cu	Mavi	674.07		50.0	50.3	3.9	3.9	8.3	8.4	75

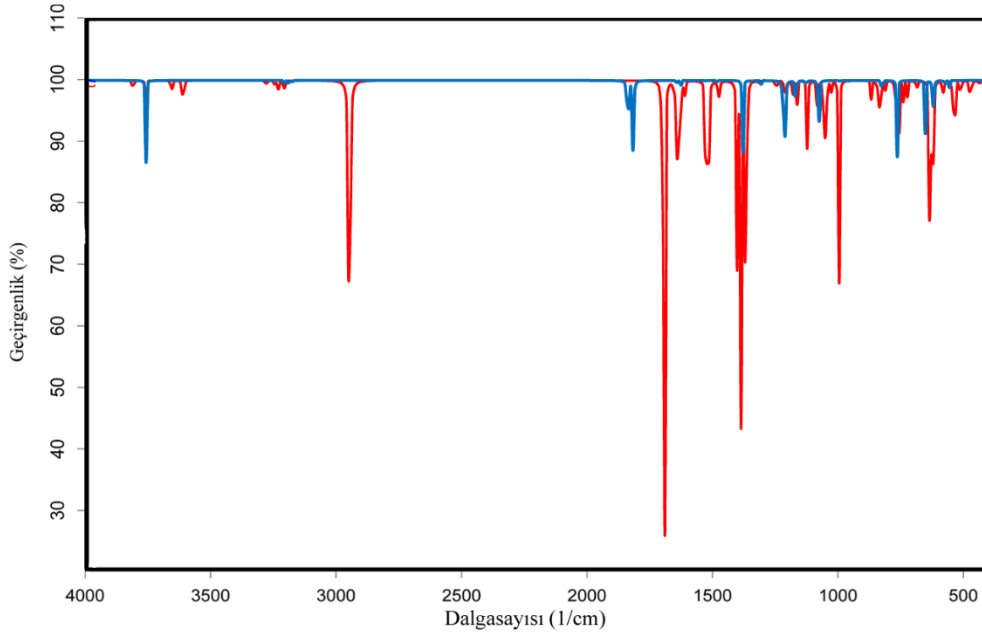
#### 4.1.3. IR spektroskopisi çalışması

Bu çalışmada, [Cu(pht)<sub>2</sub>(na)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] bileşiğinin titreşimsel olarak incelenmesi orta IR bölgesinde, fitalat anyonunun ve na ligantının karakteristik titreşimleri göz önüne alınarak yapılmaktadır. Fitalik asit ve kompleks **1**'in deneysel IR spektrumu Şekil 4.6 da, teorik IR spektrumu Şekil 4.7 de verilmektedir. Çizelge 4.5 de kompleksin deneysel ve hesaplamalı IR sonuçları karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Fitalik asitin yapısal davranışı karboksil grupların asimetric ve simetric gerilme titreşimi ( $\nu_{as}(\text{COO})$  ve  $\nu_{s}(\text{COO})$ ) ile karakterize edilir. Karboksilik asitin koordine olup olmamasına, protone ve deprotone durumlarına veya hidrojen bağına katılıp katılmama durumuna göre bu titreşim frekanslarında yüksek ya da alçak değerlere doğru kaymalar gözlenmektedir. Serbest fitalik asitin IR spektrumunda, karboksil grubunun  $\nu(\text{C}=\text{O})$  titreşimi 1692 cm<sup>-1</sup> de gözlenirken bileşiğin deneysel IR spektrumunda 1698 cm<sup>-1</sup> e hesaplamalı IR spektrumunda 1693 cm<sup>-1</sup> e kaymaktadır. [Cu(pht)<sub>2</sub>(na)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] bileşiğinin spektrumunda bu kaymalar C=O çift bağ karakterinin zayıflamasına neden olan hidrojen bağından kaynaklanmaktadır. Ayrıca 1565 cm<sup>-1</sup> ve 1380 cm<sup>-1</sup> de deneysel (hesaplamalı IR spektrumunda 1452 cm<sup>-1</sup> ve 1301 cm<sup>-1</sup>)  $\nu_{as}(\text{COO}^-)$  ve  $\nu_{s}(\text{COO}^-)$  gerilme titreşimleri ortaya çıkması fitalik asitin deprotone olduğunu desteklemektedir ve bu değerler literatürle uyumludur (Reinsch vd, 2013) (Çizelge 4.5). Burada  $\Delta\nu=185$  cm<sup>-1</sup> (hesaplamalı  $\Delta\nu=151$  cm<sup>-1</sup>) bulunmuştur ve COO gruplarının tek-dişli koordinasyon moduna sahip olduğu görülmüştür. COO gruplarının literatürde bağlanma modlarına göre  $\Delta\nu$  değeri 187 cm<sup>-1</sup> (tek-dişli) (Baca vd, 2003), 166 cm<sup>-1</sup> (iki-dişli) (Zhang vd, 2015) ve 142 cm<sup>-1</sup> (şelat) (Sobhani ve Salavati-Niasari, 2015) verilmektedir. Kapsamlı bir çalışma Deacon ve Phillips (1980) tarafından yapılmıştır. Bileşiklerde ki benzen halkası ne koordinasyon yapmış ne de hidrojen bağına katkıda bulunmuştur, bu nedenle benzene halkasının soluklanma titreşimleri (996 cm<sup>-1</sup>) serbest duruma göre (1001 cm<sup>-1</sup>) büyük bir değişim gözlenmemiştir.

Serbest fitalik asit karboksil grubunda OH gerilme titreşimi yaklaşık  $3647\text{ cm}^{-1}$  de gözlenirken bileşikte  $3644\text{ cm}^{-1}$  gözlenmiştir. Çünkü fitalik asit metale bir karboksil grubundan bağlanarak deproton olurken, diğer karboksil grubu bağ yapmamıştır.

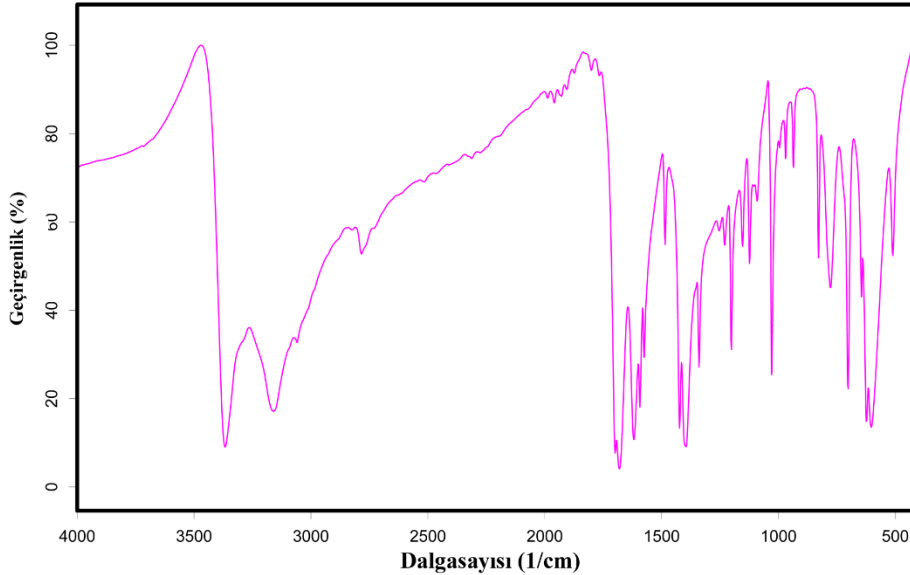


Şekil 4.6.  $[\text{Cu}(\text{pht})_2(\text{na})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  bileşiğinin deneysel IR spektrumu (kırmızı çizgi), fitalik asitin IR spektrumu (mavi çizgi)



Şekil 4.7.  $[\text{Cu}(\text{pht})_2(\text{na})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  bileşiğinin hesaplanan IR spektrumu (kırmızı çizgi), fitalik asitin IR spektrumu (mavi çizgi)

Metal-nikotinamitlerin IR spektrumlarından yararlanarak yapılan yapısal tartışmalarda genellikle karbonil (C=O), piridin halkasındaki (C=N) ve primer amin (NH<sub>2</sub>) gruplarının gerilme titreşimi dikkate alınmaktadır. (CN) gerilme titreşimi Cu(II) kompleksi için 1391 cm<sup>-1</sup> ve serbest nikotinamid için 1395 cm<sup>-1</sup> şiddetli pikler gözlenmektedir (Şekil 4.8). Serbest nikotinamide göre titreşim frekanslarında negatif yönde kayma, X-ışını kırınım analizlerinden de görüldüğü gibi nikotinamitin metal atomlarına piridin halkasında ki azot atomu üzerinden bağlanmasından kaynaklanmaktadır. Piridin azotu koordinasyona katılması sonucu (C=N) çift bağ karakterindeki zayıflama nedeniyle kuvvet sabitinin düşmektedir ve (C=N) gerilme titreşim değerinde düşük frekanslara kayma olmaktadır (Bellamy, 1958). Kompleksin IR spektrumunda piridin halkasının C=C çift bağ titreşimleri 1586 cm<sup>-1</sup> ve 1577 cm<sup>-1</sup> dolaylarında zayıf pikler görülmektedir. Aynı bölgeye benzer halkasının C=C ve halka gerilme titreşimleri de denk gelmektedir. Ancak bunları ayırt etmek oldukça güçtür. Diğer taraftan serbest nikotinamid IR spektrumunda, primer amin grubuna ait asimetric ve simetric gerilme titreşimi sırasıyla 3368 cm<sup>-1</sup> ve 3161 cm<sup>-1</sup> de çok şiddetli ve şiddetli pikler ortaya çıkmaktadır (Paşaoğlu vd, 2006). Çizelge 4.5 de görüldüğü üzere,  $\nu(\text{NH}_2)_{\text{as}}$  ve  $\nu(\text{NH}_2)_{\text{s}}$  titreşim pikleri orta şiddette hidrojen bağlarından dolayı kayma gözlenmiştir.



Şekil 4.8. Nikotinamid ligantının IR spektrumu

Çizelge 4.5. Deneysel olarak ölçülen ve kuramsal olarak hesaplanan  $[\text{Cu}(\text{pht})_2(\text{na})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  bileşiğinin fitalik asit ligantı ile karşılaştırılmalı titreşim pikleri ( $\text{cm}^{-1}$ ) ve literatür değerleri

$\text{H}_2\text{pht}$	$\text{H}_2\text{pht}^{\text{a}}$	$\text{Na}^{\text{b}}$	$\mathbf{1}_{\text{DENEYSEL}}$	$\mathbf{1}_{\text{HESAPLANAN}}$	Titreşimler
-	-	-	3644	3640	$\nu(\text{OH})_{\text{su}}$
-	-	3368	3444	3591	$\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$
3302	-	-	3327	3493	$\nu(\text{OH})_{\text{kar}}$
-	-	3161	3174	3449	$\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$
3087,3065	3086,3010	3060	3085,3067	3097,3096,3086,3073,3060	$\nu(\text{CH})$
1692	1687	1697,1679	1698	1693	$\nu(\text{C}=\text{O})$
-	-	1618	1666	1683	$\delta(\text{NH}_2)$
-	-	-	1565	1452	$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$
1581	1590,1584	1592,1573	1599,1587	1573,1562	$\nu(\text{CC})+\delta(\text{CH})$
1485,1454	1496,1452	1484	1484	1444,1441,1405	$\nu(\text{CC})+\delta(\text{CH})$
-	-	1423	1446	1545,1533	$\delta(\text{halka})$
-	-	-	1380	1301	$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$
-	-	1395	1391	1398	$\nu(\text{C}-\text{N})$
1327	1385,1304	-	1325	1292	$\delta(\text{OH})$
1280	1280	-	1291	1266	$\delta(\text{halka})$
-	-	1231,1202	1249,1212	1249	$\delta(\text{CH})$
-	-	1153	1148	1119	$\delta(\text{NH}_2)$
-	-	-	-	1145	$\nu(\text{C}-\text{C})+\delta(\text{OH})$
1163,1097	1151	-	1163	1182,1120	$\nu(\text{C}-\text{C})+\delta(\text{CH})$
1076	-	1106	1111,1087	1182	$\delta(\text{CH})$
-	-	1123	1135	1103	$\nu(\text{C}=\text{CONH}_2)$
-	1069	-	1062,1045	1062	$\nu(\text{C}-\text{O})+\nu(\text{C}-\text{C})$
-	-	1028	1033	1002	Halka soluk <sub>piridin</sub>
1001	-	-	996	993	Halka soluk <sub>benzen</sub>
937,925	1001	1090	953,933	990,973,969	tw(CH)
831,730	972	-	847,829	819	tw(CH)

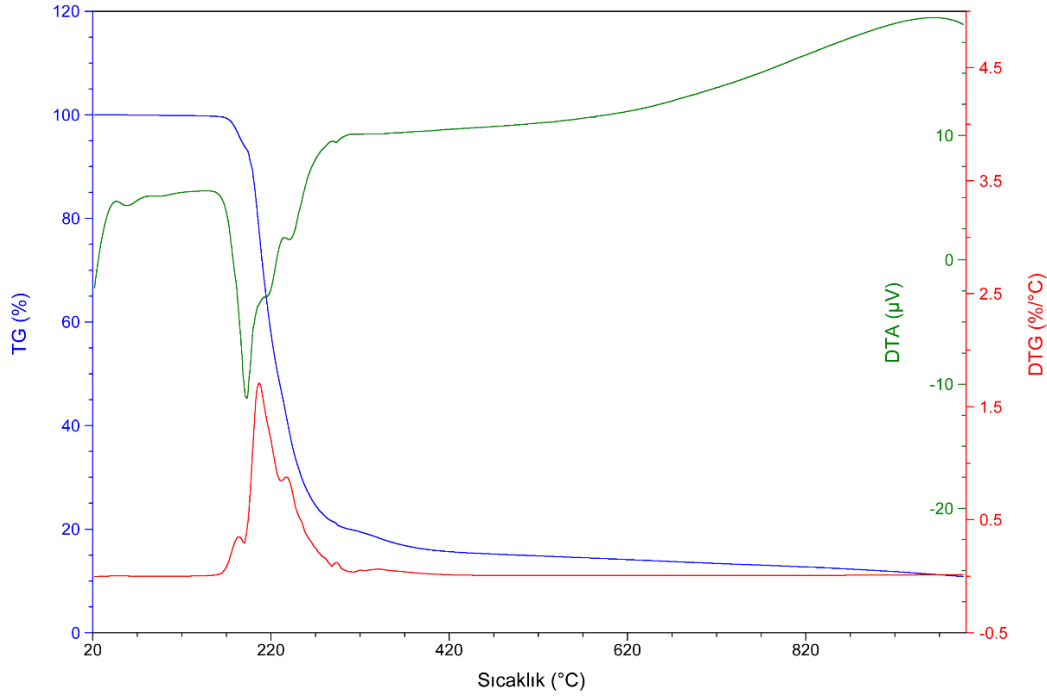
Çizelge 4.5. Deneysel olarak ölçülen ve kuramsal olarak hesaplanan [Cu(pht)<sub>2</sub>(na)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] bileşiğinin fitalik asit ligantı ile karşılaştırılmalı titreşim pikleri (cm<sup>-1</sup>) ve literatür değerleri (devamı)

-	740	-	791,724	787	γ(CH)
-	-	995	773	722	δ(halka)
-	-	-	757	798	δ(COO <sup>-</sup> )
690,671	907	-	690	597	γ(OH)
656	828	-	657	646	δ(CC)+γ(OH)
-	-	702	709	696	γ(halka)
-	-	644	647	591	γ(NH <sub>2</sub> )
570,538	795	-	544,520	546,507	γ(OCO)
-	-	602	590	587	δ(O=CN)
411	671	-	465	478	γ(CC)
423	580,554	-	417	-	δ(CC)
405	421	-	-	408	r(OCO)
-	-	-	440	441	ν(CuO)

<sup>a</sup>(Arenas ve Marcos, 1980) <sup>b</sup>(Paşaoğlu vd, 2006)Termal analiz çalışmaları

#### 4.1.4. Termal analiz çalışması

[Cu(pht)<sub>2</sub>(na)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] kompleksinin termal analiz eğrisi Şekil 4.9 da verilmektedir. 173-193 °C sıcaklık aralığında kompleksin yapısında bulunan iki mol su molekülü endotermik olarak uzaklaşmaktadır. Bu basamakta %5.6'lık bir kütle azalması meydana gelmektedir (DTG<sub>maks</sub>: 184 °C; hes:%5.4).



Şekil 4.9. [Cu(pht)<sub>2</sub>(na)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] kompleksinin termik analiz eğrisi

Oluşan [Cu(pht)<sub>2</sub>(na)<sub>2</sub>] kompleksi 193-250 °C sıcaklık aralığında iki mol nikotinamit ve bir mol fitalik asit ligandı ile %61.1'lik bir kütle kaybına uğramaktadır, hesaplanan ise %60.9'luk bir değer ile bir biriyle uyum içindedir.

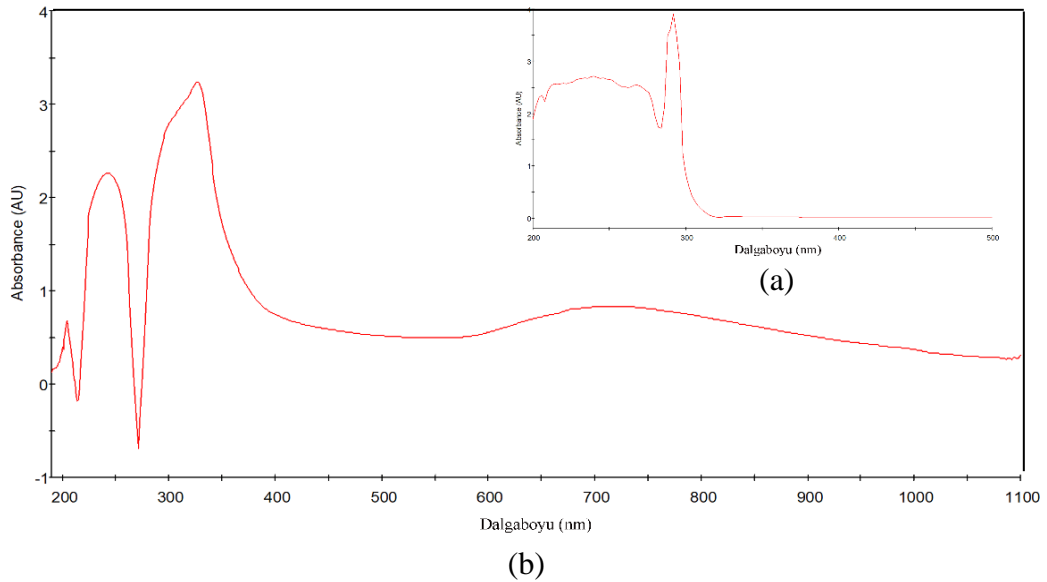
Çizelge 4.6. [Cu(pht)<sub>2</sub>(na)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] bileşiğinin termik analiz sonuçları

Kompleks	Sıcaklık Aralığı (°C)	DTG <sub>maks</sub> (+)	Ayrılan grup	Kütle Kaybı (%)		Toplam Kütle Kaybı (%)		Kalan Madde
				Den.	Teo.	Den.	Teo.	
1	173-193	184	H <sub>2</sub> O	5.6	5.3			
	193-250	208	2.(Na)+Pht	61.1	60.8			
	250-993	293	Pht	21.3	22.2			
						88.0	88.2	CuO

Son basamakta ise 250-993°C sıcaklık aralığında geriye kalan organik kalıntının yanması 293 °C de endotermik ve 900 °C civarında ekzotermik olayla gerçekleşmektedir. Bu bozunmalar sonucunda CuO'e dönüşüm gerçekleşmektedir (toplam kütle kaybı den: %88.0; hes: %88.2). Çizelge 4.6 da termal analiz sonuçları detaylı olarak verilmiştir.

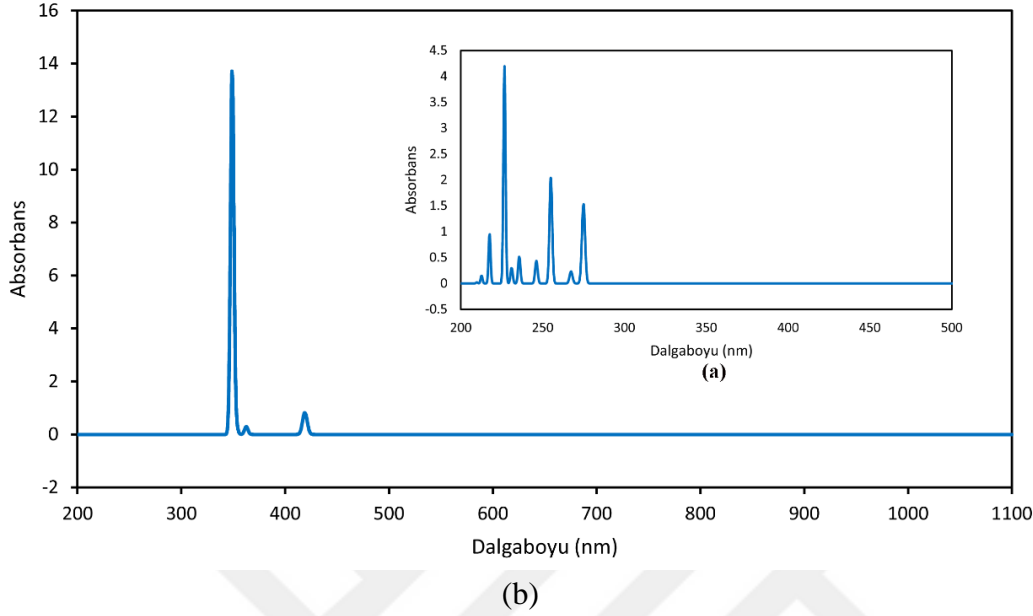
#### 4.1.5. UV-Vis çalışması

Etanol içerisindeki  $[\text{Cu}(\text{pht})_2(\text{na})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  kompleksinin ve fitalik asitin deneysel elektronik spektrumu Şekil 4.10 da ve teorik spektrumu Şekil 4.11 de verilmektedir. Spektrumda 715 nm de merkezlenmiş pik Cu(II) metalinin d-d ( ${}^2\text{B}_{1g} \rightarrow {}^2\text{A}_{1g}$  (730 nm),  ${}^2\text{B}_{1g} \rightarrow {}^2\text{B}_{2g}$  (538 nm) ve  ${}^2\text{B}_{1g} \rightarrow {}^2\text{E}_g$  (292 nm)) geçişlerine karşılık gelmektedir (Çizelge 4.7) (Chandra ve Gupta, 2001) . Geniş bir zarf olarak ortaya çıkan bu pik  $d^9$  elektron düzenine sahip Cu(II) metal iyonu Jahn-Teller etkisinden dolayı çok az bozulmuş oktahedral bir geometriye sahip olduğu söylenebilir (Han vd, 2015). Bu durum X-ışını analizi sonucu ile desteklenmektedir. 350 nm'nin altındaki absorpsiyon bantları fitalat anyonu ve nikotinamit ligantının, ligant geçişlerinden kaynaklanmaktadır. 207 nm ve 252 nm de ortaya çıkan pikler fitalik asitin benzene halkasındaki  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişlerinden kaynaklanmaktadır (Beşergil ve Çelik, 2002).



Şekil 4.10. (a)  $[\text{Cu}(\text{pht})_2(\text{na})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  kompleksinin (b) Fitalik asitin deneysel UV-Vis spektrumu

231 nm ve 242 nm de ortaya çıkan pikler ise na ligantının  $\pi \rightarrow \pi^*$  ve  $n \rightarrow \pi^*$  ligant geçişlerine karşılık gelmektedir (Bulut, 2003). 326 nm de ise ligant-metal iyon yük aktarım geçişinden kaynaklı olarak ortaya şiddetli bir pik çıkmaktadır.



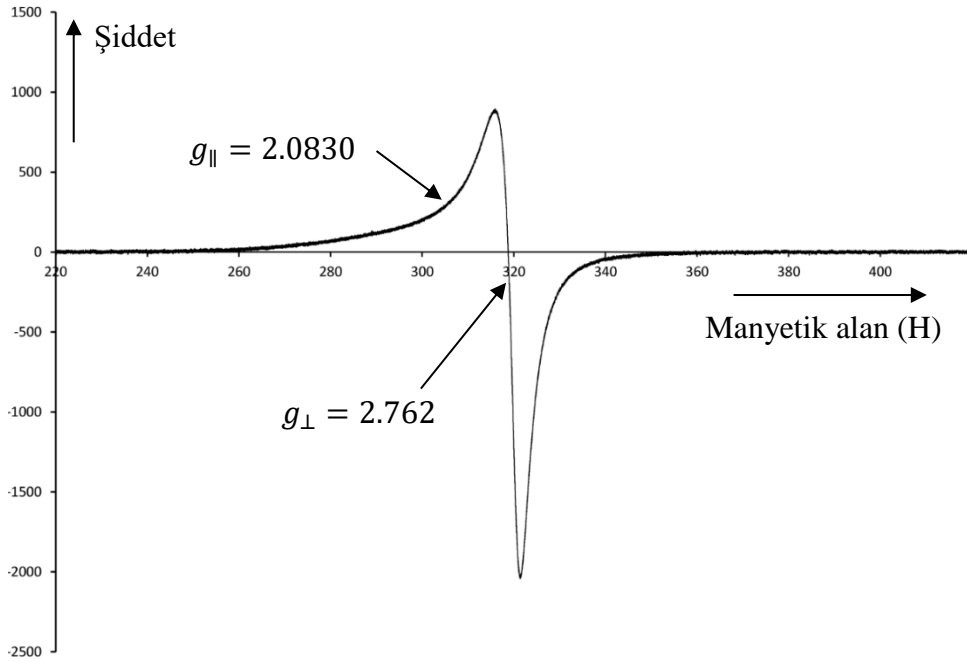
Şekil 4.11. (a) Fitalik asitin (B3LYP/6-311G(d,p)) (b) [Cu(pht)<sub>2</sub>(na)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] kompleksinin (B3LYP/LANL2DZ) hesaplanan UV-Vis spektrumu

#### 4.1.6. EPR çalışması

Toz halinde oda sıcaklığında kaydedilen [Cu(pht)<sub>2</sub>(na)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]'nin EPR spektrumu Şekil 4.12 de verilmektedir. [Cu(pht)<sub>2</sub>(na)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] bileşiğinin toz EPR spektrumunda paramanyetik merkez,  $g_{||}$  (2.0830) ve  $g_{\perp}$  (2.762) olmak üzere eksensel simetriye sahiptir.  $g$  değerlerinin  $g_{||} > g_{\perp} > g_e$  (serbest elektron için  $g_e = 2.0023$ ) sıralamasına sahip olması paramanyetik merkezin eksensel olarak simetrik olduğunu göstermektedir.  $g$  değerlerine bakarak, [Cu(pht)<sub>2</sub>(na)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] bileşiğinin çok az bozulmuş oktahedral geometriye ( $D_{4h}$ ) karşılık geldiği görülmektedir. Bu sonuç ayrıca tek kristal XRD ve UV-Vis spektrum sonuçları ile desteklenmektedir. Eşleştirilmemiş elektronun taban durumu değiş-tokuş kublajı olarak bilinen  $R = \frac{g_{||} - g_e}{g_{\perp} - g_e}$  oranı ile belirlenebilir.  $R$  değeri,  $0 < R < 1$  aralığında ise eşleşmemiş elektronun baskın olarak  $d_z^2$  taban durumunda,  $1 < R < 3$  aralığında ise baskın olarak  $d_x^2 - y^2$  taban durumunda olduğunu gösterir (Sarma vd, 2016). Buna göre,  $R = 1.130$  olarak hesaplanmıştır ve eşleşmemiş elektron  $d_x^2 - y^2$  taban durumunda bulunmaktadır.

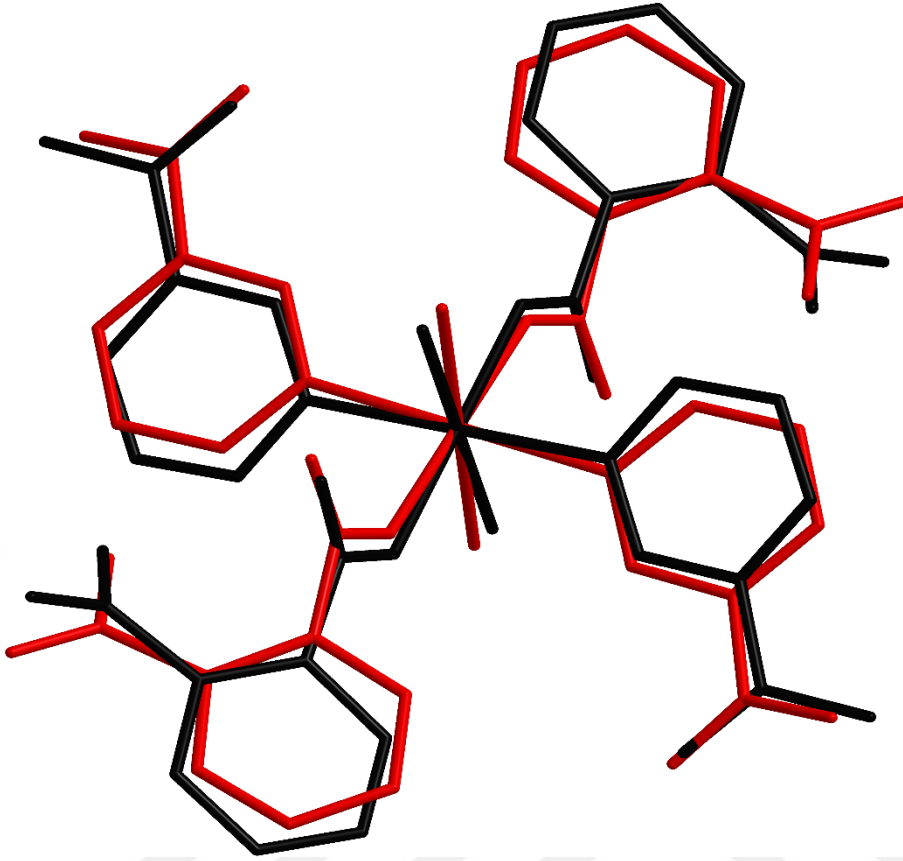
Çizelge 4.7.  $[\text{Cu}(\text{pht})_2(\text{na})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  kompleksinin deneysel ve hesaplanan elektronik spektrum sonuçları

Kompleksler ve Li-gantlar (Renk)	$\lambda_{\text{maks}}$ (nm)			d→d geçiş türü
	L→L	L→M	d→d	
<b>1</b> (Mavi)	203	-	716	${}^2\text{B}_{1g} \rightarrow {}^2\text{A}_{1g}$
	231			${}^2\text{B}_{1g} \rightarrow {}^2\text{B}_{2g}$
	242			${}^2\text{B}_{1g} \rightarrow {}^2\text{E}_g$
	253			
	327			
<b>1</b> (Hesaplanan)	347	402	672	${}^2\text{B}_{1g} \rightarrow {}^2\text{A}_{1g}$
	369			${}^2\text{B}_{1g} \rightarrow {}^2\text{B}_{2g}$ ${}^2\text{B}_{1g} \rightarrow {}^2\text{E}_g$
<b>Pht</b> (Renksiz)	203	-	-	-
	220			
	240			
	266			
	292			
	329			
<b>Pht</b> (Hesaplanan)	209	-	-	-
	226			
	245			
	266			
	274			
<b>Nikotinamid</b> (Bulut, 2003)	228	-	-	-
	238			
	261			



Şekil 4.12. Kompleks 1'in oda sıcaklığında toz EPR spektrumu

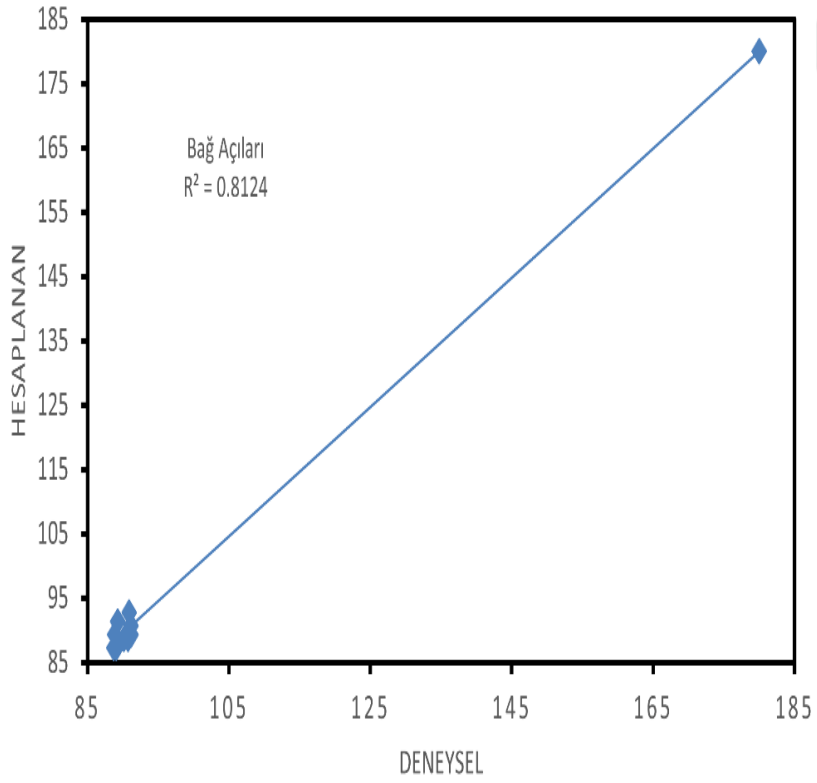
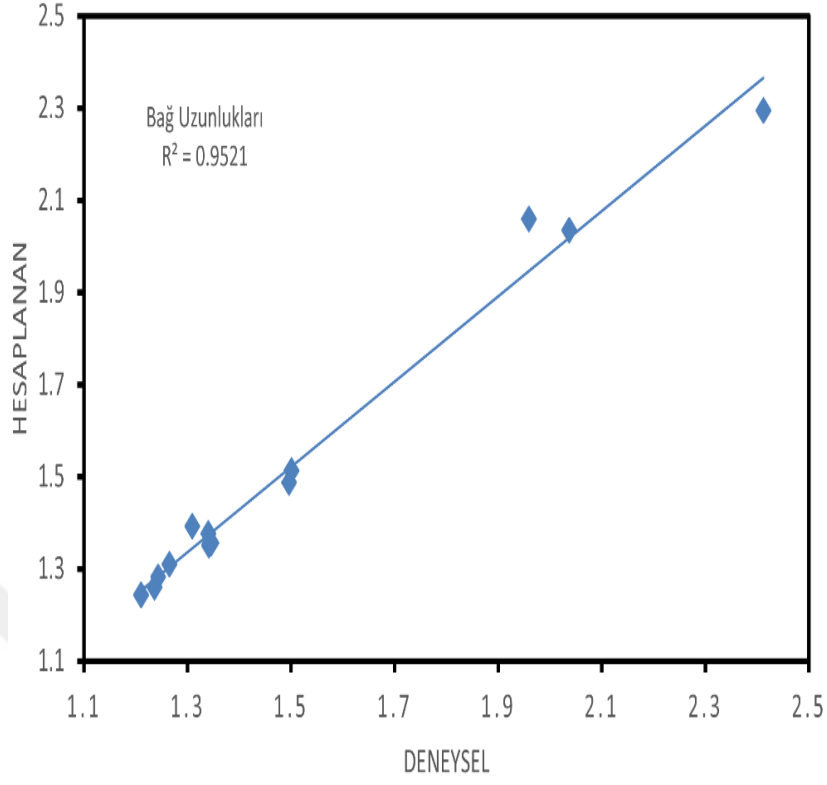
#### 4.1.7. Kuantum kimyasal aktivite



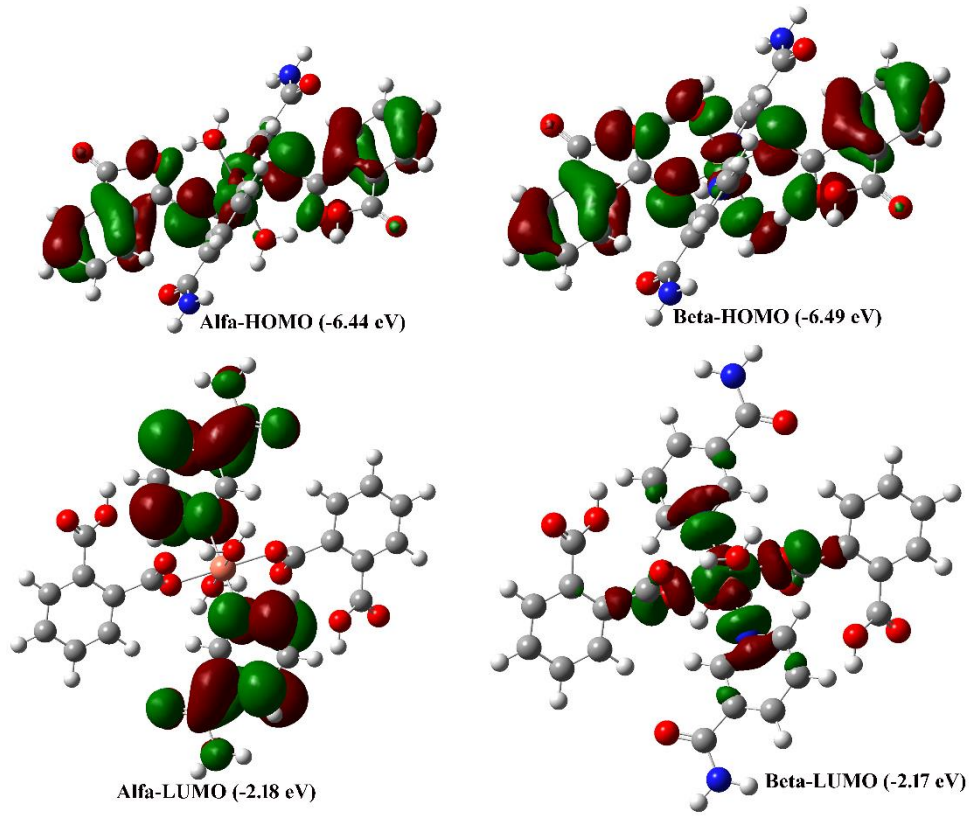
Şekil 4.13. Kompleks 1 için optimize edilmiş (siyah) ve deneysel (kırmızı) yapısının üst üste binmiş görüntüsü

Kompleks 1 DFT (B3LYP) metodu LANL2DZ baz seti ile geometrik optimizasyonu elde edilmiş, kompleksin toplam enerjisi -2400.397 Hartree ve dipol momenti 0'dır. Kompleksin kuramsal olarak hesaplanan ve deneysel olarak ölçülen bağ uzunlukları, bağ açıları Çizelge 4.2 de verilmektedir. Geometrik parametrelerin kuramsal değerleri deneysel değerler ile karşılaştırıldığında bağ uzunluklarında çok fazla fark yokken (en fazla sapma 0.117 Å) bağ açılarında farklılıklar (en fazla sapma 1.869°) görülmektedir. Bu farklılıklar gaz fazında etkilerin ve moleküler etkileşimlerin ihmal edilmesinden kaynaklanmaktadır. Deneysel ve kuramsal olarak hesaplanan geometrik parametrelerin korelasyon grafiği Şekil 4.14 de verilmektedir. Kompleks 1'in atomik konumu için RMSE uyum değeri 0.538'dir (Şekil 4.13).

Muliken popülasyon analizi sonuçlarına göre moleküldeki en pozitif yük H6A (0.440), Cu1 (0.428) atomları ve en negatif yükler ise O6 (-0.733), N1 (-0.639) atomlarıdır.



Şekil 4.14. Kompleks 1 için hesaplanan ve deneysel bağ uzunlukları ve bağ açılarının korelasyonu



Şekil 4.15. Kompleks 1 HOMO, LUMO değerleri için DFT/B3LYP yöntemi kullanılarak elde edilen enerji seviyeleri ve moleküler yörünge yüzeyleri

Çizelge 4.8. Kompleks 1'in hesaplanan kuantum kimyasal tanımları

Kompleks 2	Fitalik Asit		
	$\alpha$	$\beta$	
$E_{HOMO}^a$	-6.44	-6.49	-7.41
$E_{LUMO}^a$	-2.18	-2.17	-1.84
$E_{BOŞLUK}^a$	4.26	4.32	5.57
$I^a$	6.44	6.49	7.41
$A^a$	2.18	2.17	1.84
$\eta^a$	2.13	2.16	2.79
$\sigma^b$	0.47	0.46	0.36
$\chi^a$	4.31	4.33	4.63
$CP^a$	-4.31	-4.33	-4.63
$\omega^a$	4.36	4.34	3.84
$N^b$	0.23	0.23	0.26
$\Delta N_{MAKS}$	2.02	2.00	1.66
$S^b$	0.23	0.23	0.18

(<sup>a</sup>:eV; <sup>b</sup>:eV<sup>-1</sup>)

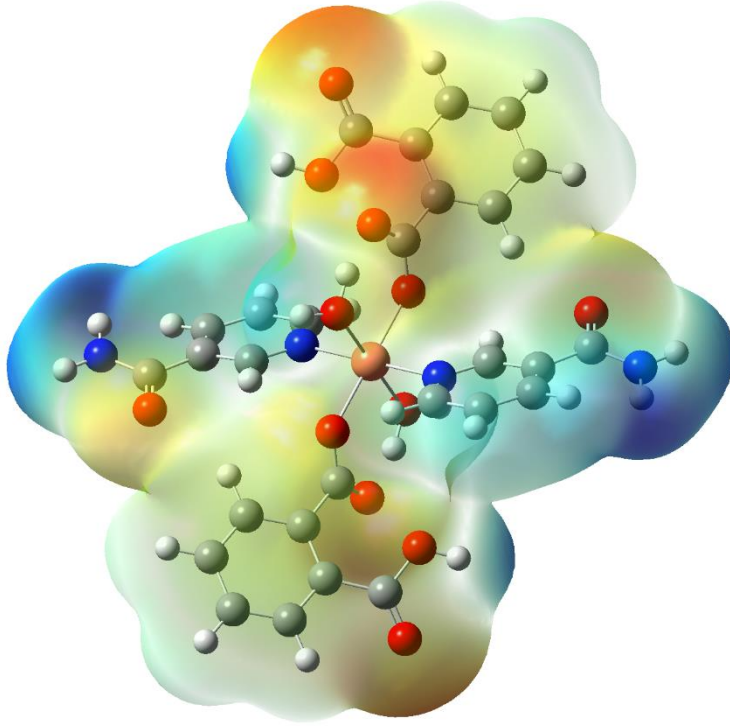
Kompleks **1** için en yüksek enerjili dolu moleküler orbital (HOMO) ve en düşük enerjili boş moleküler orbital (LUMO) enerjileri moleküler orbital yüzeyleri ile birlikte Şekil 4.15 de verilmektedir. Ayrıca kompleksin kuantum kimyasal özellikleri Çizelge 4.8 de verilmektedir.

$E_{\text{HOMO}}$  değeri artarsa, bileşiğin reaktivitesi artarken,  $E_{\text{LUMO}}$  değeri azalmasıyla bileşiğin biyolojik değeri artmaktadır. Buna göre molekülün reaktivitesinin eğilimi  $E_{\text{BOŞLUK}}$  değerinin azalmasıyla artar. Kimyasal sertlik ve yumuşaklık kuralına göre, yumuşak ve sert asitler sırasıyla yumuşak ve sert bazlara koordine olmayı tercih eder. Hücre ve enzim gibi yumuşak moleküllerin biyolojik reaktivitesi sert moleküllerinkinden daha yüksektir. Küçük  $\chi$  veya yüksek CP molekül üzerine kolayca delokalize olan elektronu gösterir. Molekülün biyolojik reaktivitesi elektrofisilik değerinin azalması veya nükleofisilik değerinin artmasıyla artar. Biyolojik aktivite bileşiğin yüküyle ilgili olarak küresel yumuşaklık ve  $\Delta_{\text{MAX}}$  değerinin artmasıyla artar. Tüm bunlar göz önüne alındığında Çizelge 4.8 de ki değerlere göre yeni sentezlenen kompleksin fitalik asite göre daha çok biyolojik ve kimyasal aktiviteye sahip olduğunu göstermektedir.

MEP, elektronca fakir (nükleofisilik) bölge ile elektronca zengin (elektrofisilik) bölgeyi birbirinden ayırmak için kullanılır. MEP biyolojik molekülün kimyasal özellikleri ile yapısı arasındaki ilişkiyi araştırmak için çok yaygın bir araçtır. Ayrıca eş zamanlı olarak molekülün şekli, dipol momenti, boyutu ve yüzeydeki elektrostatik potansiyel dağılımını gösterir. Renk derecelendirme açısından faydalı bir görsel yöntemdir; Kırmızı elektronegatif elektrostatik potansiyel bölgeyi gösterirken, pozitif elektrostatik potansiyel bölge mavi ile sıfır potansiyel bölgesi yeşil ile gösterilir (Gadre ve Shrivastava, 1991; Murray ve Sen, 1996; Pathak ve Gadre, 1990).

Elektronik yoğunlukla ilgili olan moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) molekülün elektrofil ve nükleofil bölümlerini belirlemede olduğu kadar molekülün yaptığı hidrojen bağı etkileşimlerini belirlemede de çok kullanışlıdır (Luque vd, 2000; Scrocco ve Tomasi, 1978). Elektrostatik potansiyel enerji  $V(r)$  önemli bir fiziksel özellik olması nedeniyle deneysel olarak kırımim veya hesaplamalı yöntemlerle belirlenebilir (Politzer vd, 1985). Optimize molekülün MEP haritası, oksijen atomu etrafının en çok elektronegatif bölgesini (kırmızı renk) gösterirken, amino grubunun

elektron çekme doğasından dolayı azot atomu etrafı elektropozitif (mavi renk) bölgeyi gösterir (Şekil 4.16).



Şekil 4.16. DFT/B3LYP/LANL2DZ seviyesinde hesaplanan MEP haritasının görseli

## 4.2. Metal(II)-İzofitalat-*N*-(4-aminofenil)asetamit Bileşiklerine Ait Çalışmalar

### 4.2.1. $[[M(ipht)(4-apa)(H_2O)].(4-apa)]_n$ (M: Co(II), Zn(II), Mn(II)) tek kristallerinin yapı tayinleri

$[[M(ipht)(4-apa)(H_2O)].(4-apa)]_n$  (M: Co(II) **2**, Zn(II) **3**, Mn(II) **4**) ( $H_2ipht$ =izofitalik asit ve 4-apa=*N*-(4-Aminofenil)asetamit) karışık ligantlı koordinasyon polimerlerine ait kristallerin verileri, veri toplama ve yapı arıtım sonuçları Çizelge 4.9 da verilmektedir.

$[[Co(ipht)(4-apa)(H_2O)].(4-apa)]_n$  kristal yapı analizleri sonucunda elde edilen geometrik parametrelerden (Çizelge 4.10) Co(II) iyonunun simetri merkezinde bulunduğu yapıda izofitalat iyonları ve su molekülleri oksijen atomu üzerinden Co(II) iyonuna koordine olmaktadır (Şekil 4.17) . Kobalt atomunun koordinasyon çevresi aşırı derecede bozulmuş trigonal bipiramit olarak tanımlanır ve (Addison vd, 1984)'ın tanımladığı  $\tau$  ( $\tau=(\beta-\alpha)/60$ ) faktörü 0.538 olarak bulunmuştur. Eğer  $\tau=0$  olsaydı ideal bir kare-piramit küresi olurken  $\tau=1$  olsaydı ideal bir trigonal bipiramit küresi olacaktı.

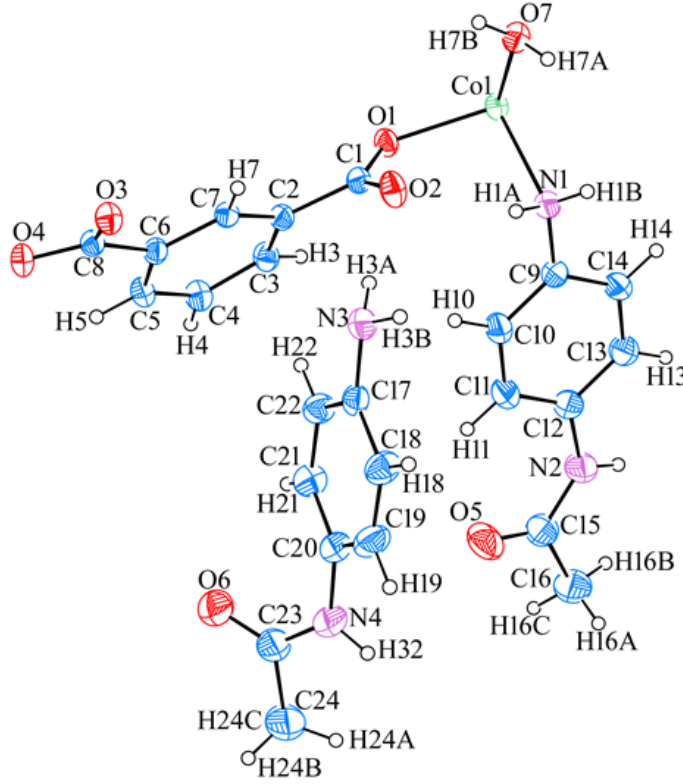
Bozulmuş trigonal bipiramit geometrinin ekvatorial düzlemini izofitalik asitin karboksil grubu ve su molekülü oluştururken, *N*-(4-aminofenil)asetamit) molekül ve izofitalat anyonu ise trigonal bipiramit geometrinin eksensel düzlemini oluşturmaktadır (Şekil 4.18(a)).

Trigonal bipiramitin eksenlerini oluşturan Co-O1<sup>i</sup> (2.2659(14) Å) ve Co-N1 (2.1626(18) Å) bağ uzunluğu ekvatorial eksenini oluşturan Co-O1 (2.0442(13) Å), Co-O4<sup>iii</sup> (2.0542(13) Å) ve Co-O7 (2.0061(15) Å) bağ uzunluğundan daha uzundur. Ayrıca Çizelge 4.10’da bağ açlarına bakıldığında Co(II) merkezli bileşiğin bozulmuş trigonal bipiramit geometrisine sahip olduğunu desteklemektedir ve bu değerler diğer benzer yapılarla uyumludur (Braverman vd, 2009). Bileşikte iki tane *N*-(4-aminofenil)asetamit) ligandı bulunmaktadır, biri kobalt metaline amin grubundan bağlanırken diğer molekülde serbest olarak bulunmaktadır. Burada metale bağlı amin grubunun C9-N1 (1.428(3) Å) bağ uzunluğu, serbest olan amin grubunun C17-N3 (1.409(3) Å) bağ uzunluğundan büyüktür bunun nedeni ise metale koordine olmasından kaynaklanmaktadır.

Çizelge 4.9. [[M(ipht)(4-apa)(H<sub>2</sub>O)].(4-apa)]<sub>n</sub> (M: Co(II) **2**, Zn(II) **3**, Mn(II) **4**) bileşiklerinin kristal verileri, veri toplama ve yapı arıtım sonuçları

	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>
Deneyisel formül	C <sub>24</sub> H <sub>26</sub> N <sub>4</sub> O <sub>7</sub> Co	C <sub>24</sub> H <sub>26</sub> N <sub>4</sub> O <sub>7</sub> Zn	C <sub>48</sub> H <sub>52</sub> N <sub>8</sub> O <sub>14</sub> Mn
Molekül ağırlığı	541.42	547.86	1074.86
Kristal sistem	Monoklinik	Triklinik	Triklinik
Uzay grubu	P 2 <sub>1</sub> /c	P-1	P-1
Kristal rengi	Pembe	Kahverengi	Kahverengi
Kristal boyutu (mm)	0.11x0.37x0.60	0.41x0.24x0.70	0.04x0.28x0.71
Sıcaklık (K)	293	293	293
a (Å)	8.569(4)	8.0839(4)	8.057(3)
b (Å)	35.419(11)	9.4608(5)	9.379(4)
c (Å)	8.526(3)	17.1375(10)	17.710(7)
α (°)	90	77.651(4)	76.32(3)
β (°)	106.466(3)	85.559(5)	85.14(3)
γ (°)	90	70.610(4)	70.93(3)
V (Å <sup>3</sup> )	2482.07(16)	1207.70(11)	1228.9(9)
Z	4	1	1
μ (Mo K <sub>α</sub> ) (mm <sup>-1</sup> )	0.743	0.71073	0.71073
D <sub>hes</sub> (g.cm <sup>-3</sup> )	1.496	1.507	1.452
F(000)	1124	568	1124
Veri toplama θ aralığı (°)	1.15-26.74	2.3-26.0	2.22-27.64
Ölçülen yansımalar	16485	19293	16993
Bağımsız yansımalar	4195	5298	5393
R <sub>1</sub> , wR <sub>2</sub>	0.0347, 0.0897	0.171, 0.430	0.193, 0.532
Goof değeri	0.968	1.110	1.72
Δρ <sub>mak</sub> , Δρ <sub>min</sub> (eÅ <sup>-3</sup> )	0.311, -0.293	2.98, -1.64	2.44, -0.92

İzofitalat anyonları boyunca yapının uzatılması nötral  $[\text{Co}(\text{ipht})]_n$  bir boyutlu (1D) koordinasyon polimerik ribonlarını ortaya çıkarmaktadır. Aslında 1D ribon sırasıyla 4-üyel ve 16-üyel halkalar oluşmuştur (Şekil 4.18(b)). 16-üyel halkada iki kobalt iyonu ve iki farklı  $\text{ipht}^{2-}$  iyonundan dört oksijen atomu on karbon atomu bulunurken  $(\text{CoO})_2$  dört-üyel halka olarak tanımlanabilir. 4-üyel halkanın  $\text{Co}\cdots\text{Co}$  uzaklığı 3.427 Å iken 16-üyel halkanın ise 8.626 Å dur. Benzer yapılar literatürde de belirtilmiştir (Cui vd, 2009; Kim vd, 2010; Torres Salgado ve LaDuca, 2015). Her bir izofitalat anyonu metale üçlü olarak bağlanarak köprü ligant görevi görmüştür. İzofitalat anyonun bir karboksilat grubu metale tek dişli bağlanırken diğeri ise *cis*-iki dişli olarak bağlanmıştır.



Şekil 4.17.  $[[\text{Co}(\text{ipht})(4\text{-apa})(\text{H}_2\text{O})].(4\text{-apa})]_n$  (**2**) bileşiğinin kristal yapısı (Yerleşim parametreleri %30 olasılıkla çizilmiştir)

Metal merkezleri *3,3 ladder* tipinde 1D polimerik zincirleri izofitalat anyonları ile (101) doğrultusu boyunca köprü kurmuştur (Černák vd, 2002). Bileşikteki  $\text{ipht}^{2-}$  anyonunda karboksilat grupları ve karboksilik asit grupları benzen halkası düzleminden çok az sapsmıştır. Aromatik halka ve karboksilat grupları arasındaki

torsiyon açısı (O1-C1-C2-C3) 45.5(3)° ve aromatik halka ile karboksilik asit arasındaki torsiyon açısı (O2-C1-C2-C7) 43.0(3)° dir (Çizelge 4.10).

Çizelge 4.10. [[Co(ipht)(4-apa)(H<sub>2</sub>O)].(4-apa)]<sub>n</sub> kompleks için bazı geometrik parametreleri (simetri kodları: (i) x,y,z ve (iii) -x,-y,-z)

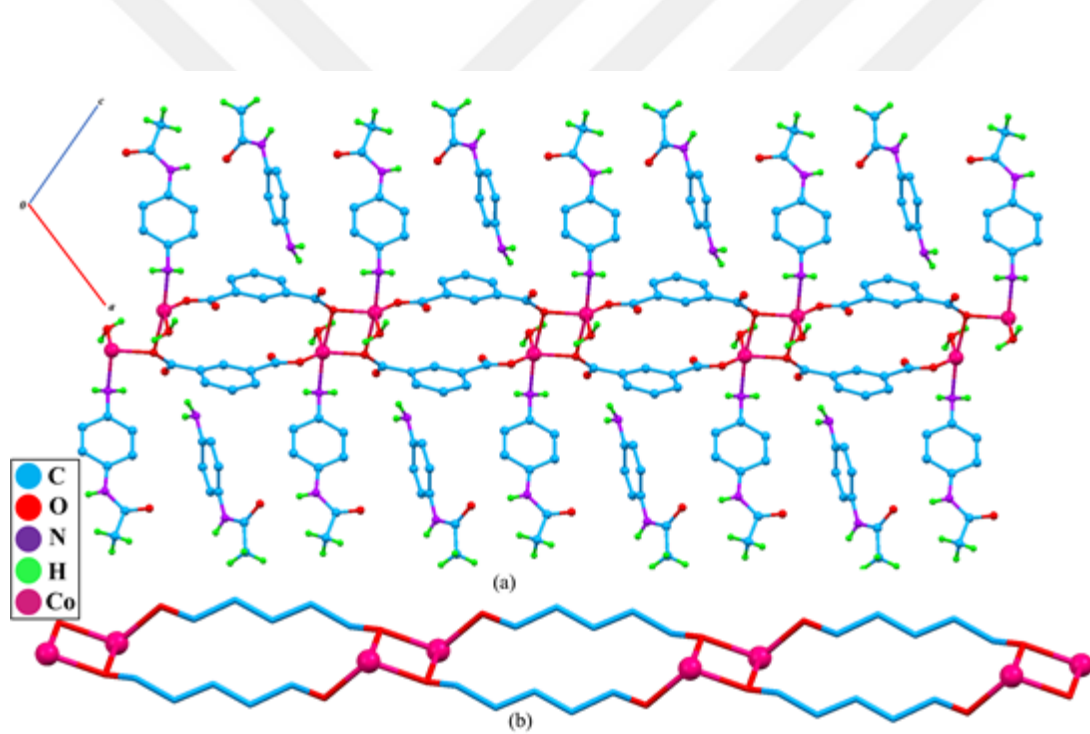
[[Co(ipht)(4-apa)(H <sub>2</sub> O)].(4-apa)] <sub>n</sub>	(Braverman vd, 2009)	(Yan ve Li, 2012)
<b>Bağ uzunluğu (Å)</b>		
Co-O1	2.0442(13)	2.037(3)
Co-O4 <sup>iii</sup>	2.0542(13)	2.023(3)
Co-O7	2.0061(15)	2.283(3)
Co <sup>i</sup> -O1	2.2659(14)	2.117(3)
Co-N1	2.1626(18)	2.241(3)
C1-O1	1.291(2)	-
C1-O2	1.229(2)	-
C8-O3	1.258(2)	-
C8-O4	1.266(2)	-
C9-N1	1.428(3)	-
C17-N3	1.409(3)	-
<b>Bağ açısı (°)</b>		
O7-Co-O1	109.61(6)	105.91(12)
O7-Co-O4 <sup>iii</sup>	140.02(6)	120.56(12)
O1-Co-O4 <sup>iii</sup>	107.31(6)	132.61(13)
O7-Co-N1	92.38(7)	90.68(12)
O1-Co-N1	97.95(6)	103.67(12)
O4 <sup>iii</sup> -Co-N1	97.27(6)	98.48(13)
O7-Co-O1 <sup>i</sup>	87.79(6)	88.40(13)
O1-Co-O1 <sup>i</sup>	74.79(5)	72.94(12)
O4 <sup>iii</sup> -Co-O1 <sup>i</sup>	87.48(6)	90.24(12)
N1-Co-O1 <sup>i</sup>	172.31(6)	161.82(12)
O1-C1-O2	123.85(17)	-
O3-C8-O4	120.34(16)	-
<b>Torsiyon açısı (°)</b>		
O1-C1-C2-C3	45.5(3)	
O2-C1-C2-C7	43.0(3)	
C5-C6-C8-O3	165.35(19)	
C7-C6-C8-O4	163.68(17)	

Bileşiğin kristal paketlenmesi molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağlarıyla sağlanmaktadır. (Çizelge 4.11). Sekiz tane hidrojen bağı vardır ve bu bağlardan ikisi molekül içi olup altı tane moleküller arası hidrojen bağlarıdır. Kristal paketlenmede metale bağlı 4-apa ligantı ile serbest 4-apa ligantının nitrojen ve karboksil gruplarının arasında kurulan N-H···O hidrojen bağları ile (0,½,½) düzleminde ve merkezi simetrik *C*(2*I*) zincirleri ile iki 1D polimerik yapıların metal

merkezleri birbirine bağlanmış olmaktadır. Ayrıca molekül içi hidrojen bağı N3-H3B...O2 hidrojen bağı bu iki boyutlu paketlenmeye yardımcı olmaktadır. Böylece bir boyutlu polimer zincir, N-H...O tipi hidrojen bağları ile iki-boyutlu tabakalar oluşturmaktadır (Şekil 4.19).

Çizelge 4.11. [[Co(ipht)(4-apa)(H<sub>2</sub>O)].(4-apa)]<sub>n</sub> kompleksinin hidrojen bağı geometrisi

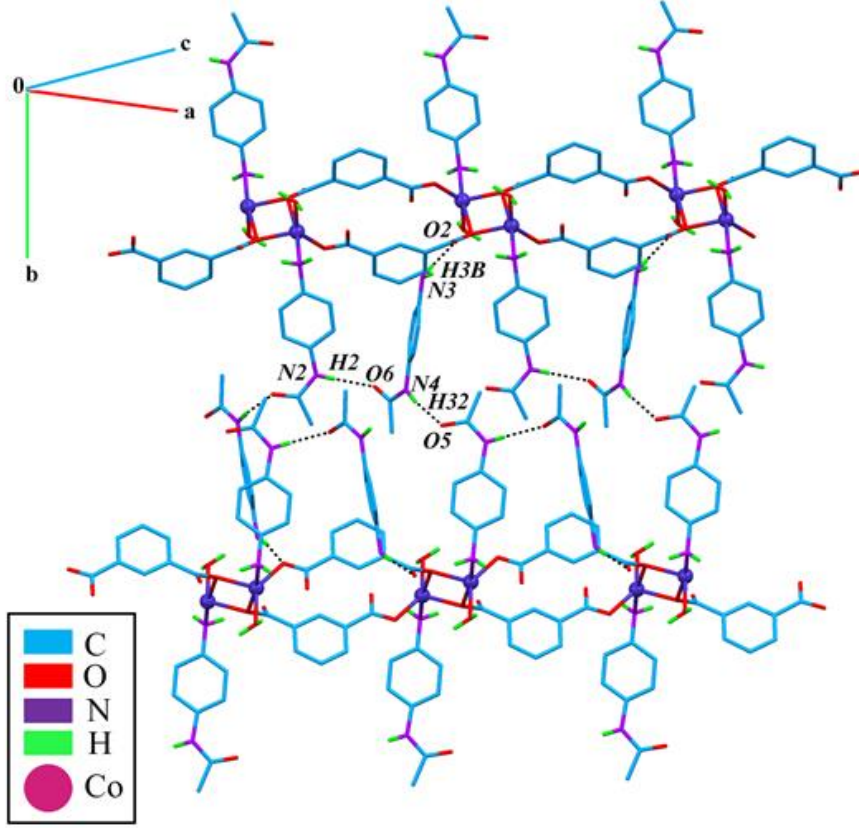
D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<D-H...A	Simetri kodu
N2-H2...O6 <sup>i</sup>	0.86(3)	2.04(3)	2.897(4)	177(2)	i:1+x,y,1+z
N4-H32...O5 <sup>ii</sup>	0.86(3)	1.94(3)	2.785(4)	168(2)	ii:x,1/2-y,1/2+z
O7-H7A...O3 <sup>iii</sup>	0.80(3)	1.93(3)	2.722(2)	168(3)	iii:1-x,-y,-z
O7-H7B...N3 <sup>iv</sup>	0.85(3)	1.84(3)	2.681(2)	174(3)	iv:1-x,-y,1-z
N1-H1B...O3 <sup>iii</sup>	0.82(3)	2.44(3)	3.136(2)	143(2)	iii:1-x,-y,-z
N3-H3A...O4 <sup>i</sup>	0.82(3)	2.11(3)	2.927(2)	171(2)	i:1+x,y,1+z
N1-H1A...O2	0.93(2)	2.18(3)	2.897(2)	134(2)	
N3-H3B...O2 <sup>v</sup>	0.91(2)	2.12(2)	3.027(2)	176(2)	v:x,y,1+z



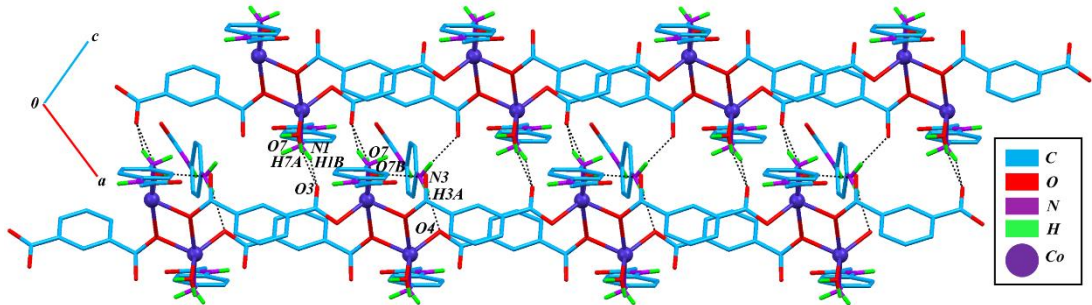
Şekil 4.18. (a) [[Co(ipht)(4-apa)(H<sub>2</sub>O)].(4-apa)]<sub>n</sub> bileşiğinin polimerik yapısı (b) [Co(ipht)]<sub>n</sub> molekülünün 1D polimerik ribonlarını (Şekilde hidrojen bağı yapmayan hidrojen atomları sadelik açısından gösterilmemiştir)

İpht<sup>2-</sup> anyonunun karboksil grubunun kobalt(II) metaline bağlı H<sub>2</sub>O molekülü ve 4-apa ligantıyla yaptığı sırasıyla O7-H7A...O3 ve N1-H1B...O3 hidrojen bağına katılmasıyla (001) doğrultusu boyunca  $R_2^1(6)$  sintonlarını meydana getirmektedir. N3-H3A...O4 ve O7-H7B...N3 hidrojen bağlarının da eklenmesiyle  $R_3^2(12)$  ve  $R_2^2(8)$  halkaları oluşmaktadır (Etter, 1990). Halka merkezleri (1+n<sub>1</sub>, 0, 1+n<sub>2</sub>; n<sub>1</sub>, n<sub>2</sub>=0 ya da

tamsayı) konumlarında yer almaktadır. Böylece iki-boyutlu tabakalar hidrojen bağları ile bağlanarak üç-boyutlu supramoleküler bir yapı oluşturmaktadır (Şekil 4.20).

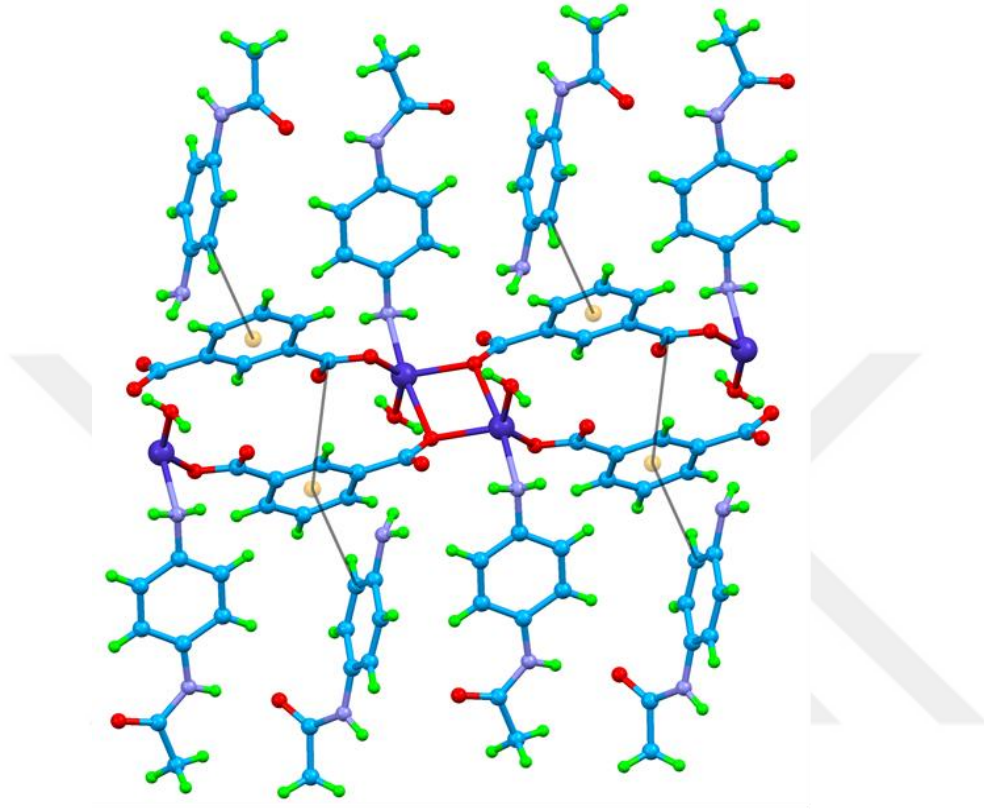


Şekil 4.19.  $[[\text{Co}(\text{ipht})(4\text{-apa})(\text{H}_2\text{O})].(4\text{-apa})]_n$  bileşiğinde Co(II) metaline bağlı 4-apa ligandı ile serbest 4-apa ligantının nitrojen ve karboksil gruplarının arasında kurulan N-H $\cdots$ O hidrojen bağları ile  $(0^{1/2} 1/2)$  düzleminde ve merkezi simetrik  $C(21)$  zincirlerinin oluşturduğu 2D supramoleküler yapı (Şekilde aromatik C-H hidrojen atomları sadelik açısından gösterilmemiştir)

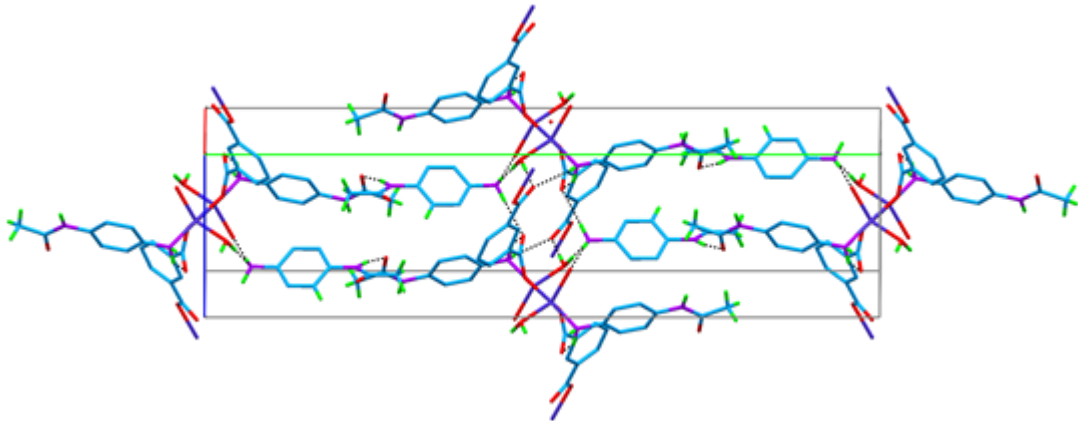


Şekil 4.20.  $[[\text{Co}(\text{ipht})(4\text{-apa})(\text{H}_2\text{O})].(4\text{-apa})]_n$  bileşiğinde bulunan O-H $\cdots$ O, O-H $\cdots$ N ve N-H $\cdots$ O hidrojen bağlarıyla  $(001)$  doğrultusu boyunca  $R_2^1(6)$ ,  $R_3^2(12)$  ve  $R_2^2(8)$  halkaları (Şekilde bağlı aromatik C-H hidrojen atomları sadelik açısından gösterilmemiştir)

Kristal yapıda, izofitalat benzen halkalarının paketlenmeye etkisi C-H $\cdots\pi$  (C $\cdots\pi$ : 3.586(3)Å) ve C-O $\cdots\pi$  (C $\cdots\pi$ : 3.722(2) Å) etkileşim yoluyla olmaktadır (Şekil 4.21). Şekil 4.22 de 2 bileşiğinin paketlenmesi görülmektedir.



Şekil 4.21. İzofitalat benzen halkalarının C-H $\cdots\pi$  (C $\cdots\pi$ : 3.586(3)Å) ve C-O $\cdots\pi$  (C $\cdots\pi$ : 3.722(2) Å) etkileşimleri



Şekil 4.22. [[Co(ipht)(4-apa)(H<sub>2</sub>O)].(4-apa)]<sub>n</sub> bileşiğinin paketlenmesi (aromatik C-H hidrojen atomları sadelik açısından gösterilmemiştir)

[[Zn(ipht)(4-apa)(H<sub>2</sub>O)].(4-apa)]<sub>n</sub> (**3**) kristal yapı analizleri sonucunda elde edilen geometrik parametrelerden (Çizelge 4.12) Zn(II) iyonunun simetri merkezinde bulunduğu yapıda izofitalat iyonları ve su molekülleri oksijen atomu üzerinden Zn(II) iyonuna koordine olmaktadır (Şekil 4.23). Birim hücrede Zn(II) **3** kompleksinin moleküler şekli Co(II) **2** kompleksi ile aynıdır. Ancak Zn(II) metalinin çevresi Co(II) metalinden farklıdır. Her bir çinko merkezi aşırı derecede bozulmuş tetrahedral geometriye sahiptir. Yang vd (2007a) dört koordinatlı yapıları tanımlamak için  $\tau_4 = \frac{360^\circ - (\alpha + \beta)}{141^\circ}$  eşitliğini üretmişlerdir. Bu eşitliğe göre  $\alpha$  ve  $\beta$  en büyük açılardır ( $\alpha=122.20^\circ$  ve  $\beta=111.40^\circ$ ) (Çizelge 4.12). Eğer  $\tau_4$  0 olursa mükemmel bir kare düzlem, 1 ise mükemmel bir tetrahedral geometriye sahip olacağını gösterir,  $0 < \tau_4 < 1$  aralığında ise trigonal piramit geometrisine sahip olacaktır. Çizelge 4.12 de ki açıları kullanarak elde edilen  $\tau_4$  değeri 0.90 dır. Bu değer de bozulmuş tetrahedral geometrisini desteklemektedir ve bu değerler diğer benzer yapılarla uyumludur (Rahman vd, 2017). Tetrahedral geometriyi belirlemenin bir diğer yolu ise Shinji ve Michinori (1992) nin boron kompleksleri için tanımladığı THC (tetrahedral karakter) Höpfl (1999) da genelleştirmiştir.  $THC_{DA} = \left(1 - \frac{\sum_{n=1 \rightarrow 6} |109.5^\circ - \theta_n|}{90^\circ}\right) \times 100$  eşitliğini kullanarak elde edilen THC değeri 0.66 olarak bulunmuştur. Eğer THC 0 olsaydı trigonal piramit, 1 olsaydı tetrahedral geometriye sahip olacaktı. 0.66 değeri bozulmuş tetrahedral geometriye sahip olduğunu göstermektedir. Bozulmuş tetrahedral geometrinin eksenlerini izofitalatın iki karboksil oksijenleri, *N*-(4-aminofenil)asetamit) ligantının nitrojen atomu ve su molekülü oluşturmaktadır (Şekil 4.24(a)). Co(II) kompleksinde olduğu gibi Zn(II) metaline sahip bu komplekste de iki tane *N*-(4-aminofenil)asetamit) ligantı bulunmaktadır (metale bağlı ve serbest). Burada metale bağlı amin grubunun C1-N1 (1.460(20) Å) bağ uzunluğu, serbest olan amin grubunun C17-N3 (1.350(20) Å) bağ uzunluğundan daha uzundur, bunun sebebi de N1 atomun Zn(II) metaline koordine olmasındandır. Zn(II) kompleksinde, ipht<sup>2-</sup> anyonunun karboksilat grupları ve karboksilik asit grupları benzen halkası düzleminden bir miktar sapsmıştır. Bu sapma değerleri Çizelge 4.12 de verilmektedir.

İzofitalat anyonları boyunca yapının uzatılması nötral [Zn(ipht)]<sub>n</sub> bir boyutlu (1D) koordinasyon polimerini ortaya çıkarmaktadır. Her bir izofitalat anyonu metal merkezleri arasında köprü görevi görmüştür. 1D polimerik zincir Černák vd (2002)

tarafından tanımlanan 2,2-*TT* chains tipinde zincirler oluşturarak [1-10] doğrultusu boyunca köprü kurmuştur (Şekil 4.24(a)).

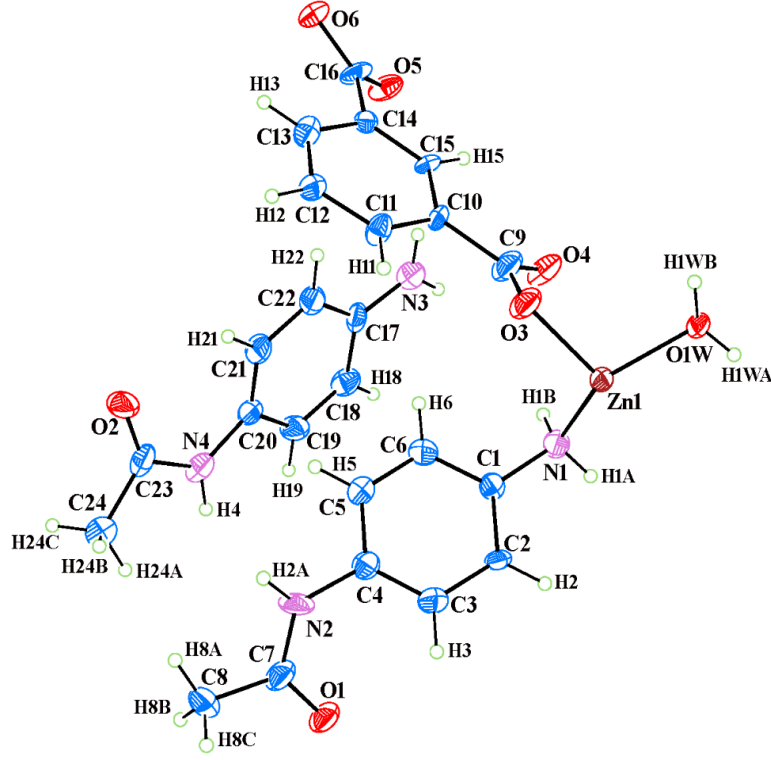
Çizelge 4.12. [[Zn(ipht)(4-apa)(H<sub>2</sub>O)].(4-apa)]<sub>n</sub> kompleks için bazı geometrik parametreleri (simetri kodu: (i)-x,-y,-z)

[[Zn(ipht)(4-apa)(H <sub>2</sub> O)].(4-apa)] <sub>n</sub>	(Li vd, 2007)	(Deng vd, 2012)	
<b>Bağ uzunluğu (Å)</b>			
Zn1-O3	1.992(11)	1.987(4)	1.983(2)
Zn1-O6 <sup>i</sup>	2.007(12)	2.007(4)	1.988(2)
Zn1-N1	2.011(15)	1.992(4)	2.010(2)
Zn1-O1W	1.973(10)	1.993(5)	2.054(2)
C9-O3	1.334(18)	-	1.292(3)
C9-O4	1.240(20)	-	1.233(3)
C16-O6	1.261(19)	-	1.288(3)
C16-O5	1.206(19)	-	1.228(3)
N1-C1	1.460(20)	-	1.345(3)
N3-C17	1.350(20)	-	-
<b>Bağ açısı (°)</b>			
O3-Zn1-N1	106.50(5)	102.96(18)	101.81(9)
O3-Zn1-O6 <sup>i</sup>	101.80(5)	101.85(16)	98.98(8)
O1W-Zn1-O3	104.80(5)	105.51(19)	114.72(9)
O1W-Zn1-N1	122.20(5)	124.30(20)	115.81(9)
O1W-Zn1-O6 <sup>i</sup>	108.10(6)	108.90(20)	112.68(9)
O6 <sup>i</sup> -Zn1-N1	111.40(6)	110.66(17)	111.49(9)
O4-C9-O3	121.00(14)	123.40(2)	123.10(2)
O5-C16-O6	120.30(14)	-	123.20(2)
<b>Torsiyon açısı (°)</b>			
O3-C9-C10-C11	33.8(6)	-	7.6(4)
O4-C9-C10-C15	25.9(7)	-	8.7(4)
C15-C14-C16-O5	-15.2(5)	-	-172.2(3)
C13-C14-C16-O6	-22.8(5)	-	-171.2(3)

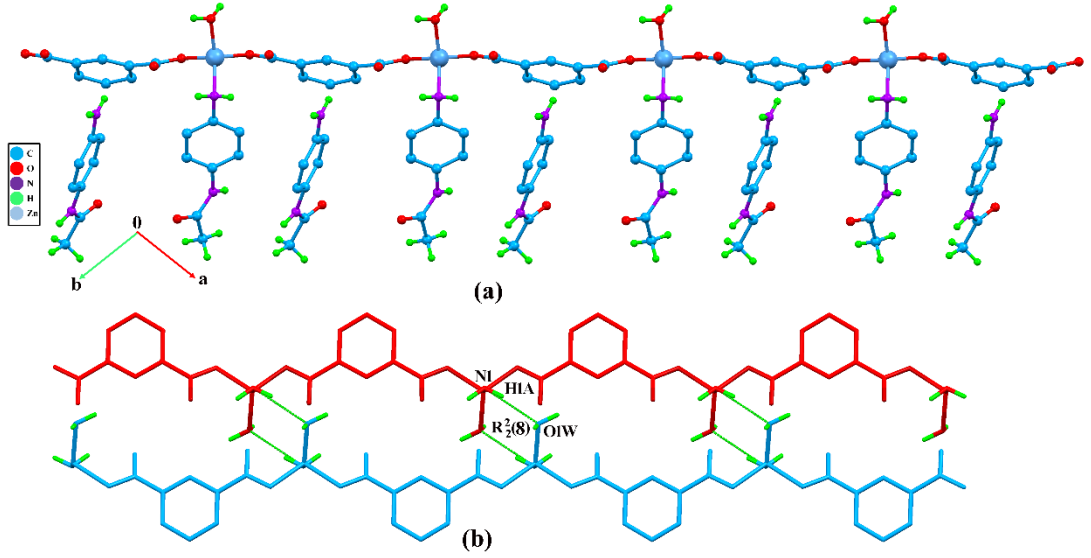
Çizelge 4.13. [[Zn(ipht)(4-apa)(H<sub>2</sub>O)].(4-apa)]<sub>n</sub> kompleksinin hidrojen bağ geometrisi

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<D-H...A
N1-H1A...O1W <sup>i</sup>	0.90(2)	2.18(2)	3.069(2)	168(2)
N3-H3A...O6 <sup>ii</sup>	0.86(3)	2.26(3)	2.986(2)	142(3)
N4-H4...O1 <sup>iii</sup>	0.86(3)	1.97(3)	2.828(2)	170(3)
N2-H2A...O2 <sup>iv</sup>	0.86(3)	1.94(3)	2.798(2)	173(2)
O1W-H1WB...O3 <sup>v</sup>	0.91(3)	1.78(3)	2.673(2)	166(8)
O1W-H1WA...N3 <sup>vi</sup>	0.91(2)	1.87(3)	2.778(2)	172(2)
C24-H24A...O1 <sup>vii</sup>	0.96(2)	2.42(2)	3.290(2)	150(2)
C19-H19...O2	0.93(2)	2.30(2)	2.880(2)	120(2)

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

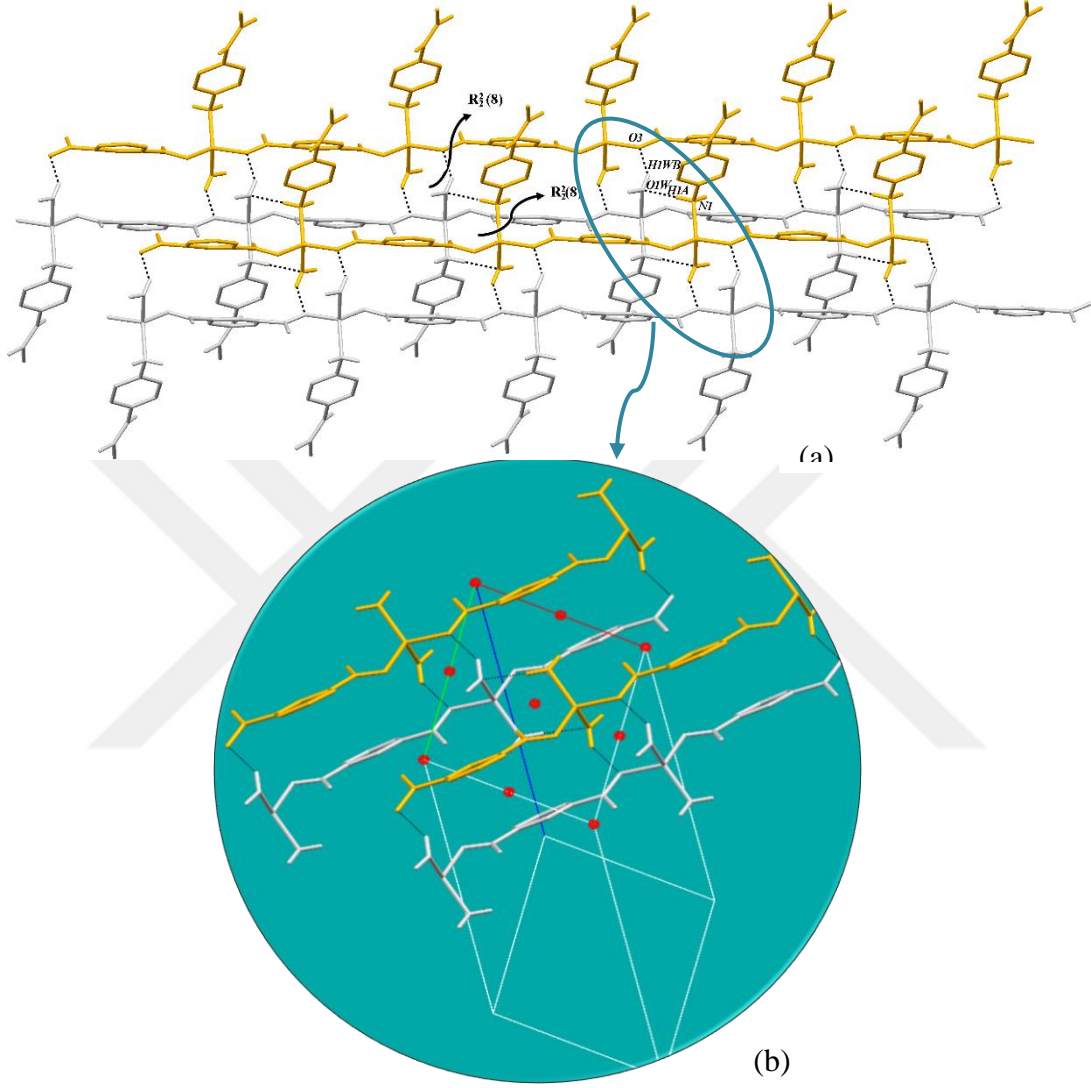


Şekil 4.23.  $[[\text{Zn}(\text{ipht})(4\text{-apa})(\text{H}_2\text{O})].(4\text{-apa})]_n$  bileşiğinin kristal yapısı (Yerleşim parametreleri %30 olasılıkla çizilmiştir)



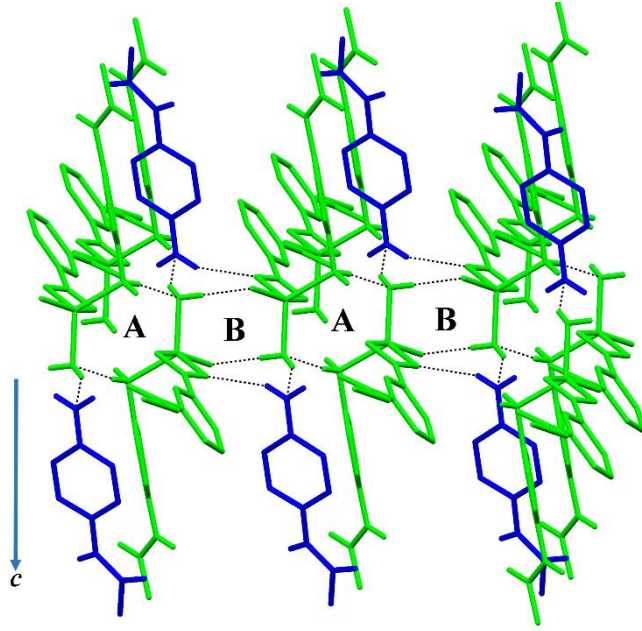
Şekil 4.24. (a)  $[[\text{Zn}(\text{ipht})(4\text{-apa})(\text{H}_2\text{O})].(4\text{-apa})]_n$  bileşiğinin polimerik yapısı (b)  $[\text{Zn}(\text{ipht})]_n$  molekülünün N-H...O hidrojen bağı ile oluşturduğu dimerik birim (Şekilde hidrojen bağı yapmayan hidrojen atomları sadelik açısından gösterilmemiştir)

Şekil 4.24 (b) de bir boyutlu polimerler arasında kurulan N1-H1A...O1W hidrojen bağı ile oluşan dimerik bir birimi göstermektedir. Buradaki Zn-N-H...O-Zn supramoleküler etkileşimler arasındaki Zn...Zn mesafesi 4.485 Å dur.

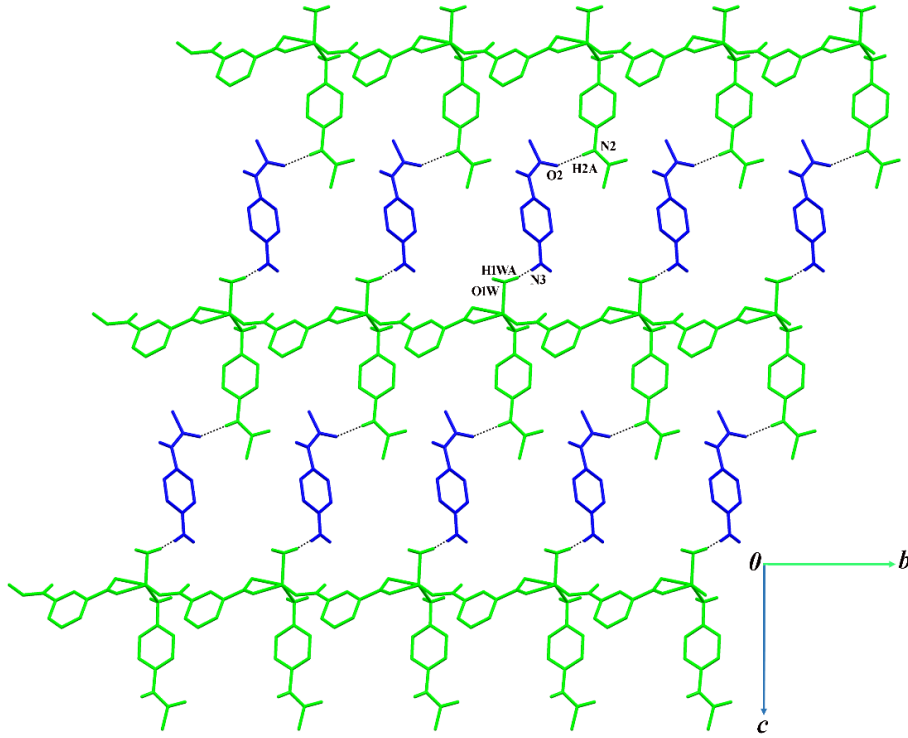


Şekil 4.25. (a) N/O-H...O hidrojen bağları ile kurulan 2D supramoleküler tabaka (siyah ve gri renkler simetrilerini göstermektedir) (b) 2D polimerik tabakada oluşan halka merkezlerinin kristal paketlenmede simetri elemanlarına denk geldiğini gösteren yakından görüntüsü

Bileşiğin molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağları Çizelge 4.13 de verilmektedir. Kristal paketlenmede aqua ligandı ile metale bağlı 4-apa ligandı arasında kurulan N-H...O hidrojen bağı ve izofitalat anyonunun karboksil grubu arasında kurulan O-H...O hidrojen bağları  $R_2^2(8)$  halkalarını meydana getirmektedir (Şekil 4.25(a)) (Etter, 1990).



Şekil 4.26. A-B-A-B halkalarının oluşturduğu iki boyutlu yapının serbest 4-apa ligantı eklenmesiyle oluşturduğu üç boyutlu görünüm (hidrojen bağına katkısı olmayan hidrojenler sadelik açısından gösterilmemiştir)



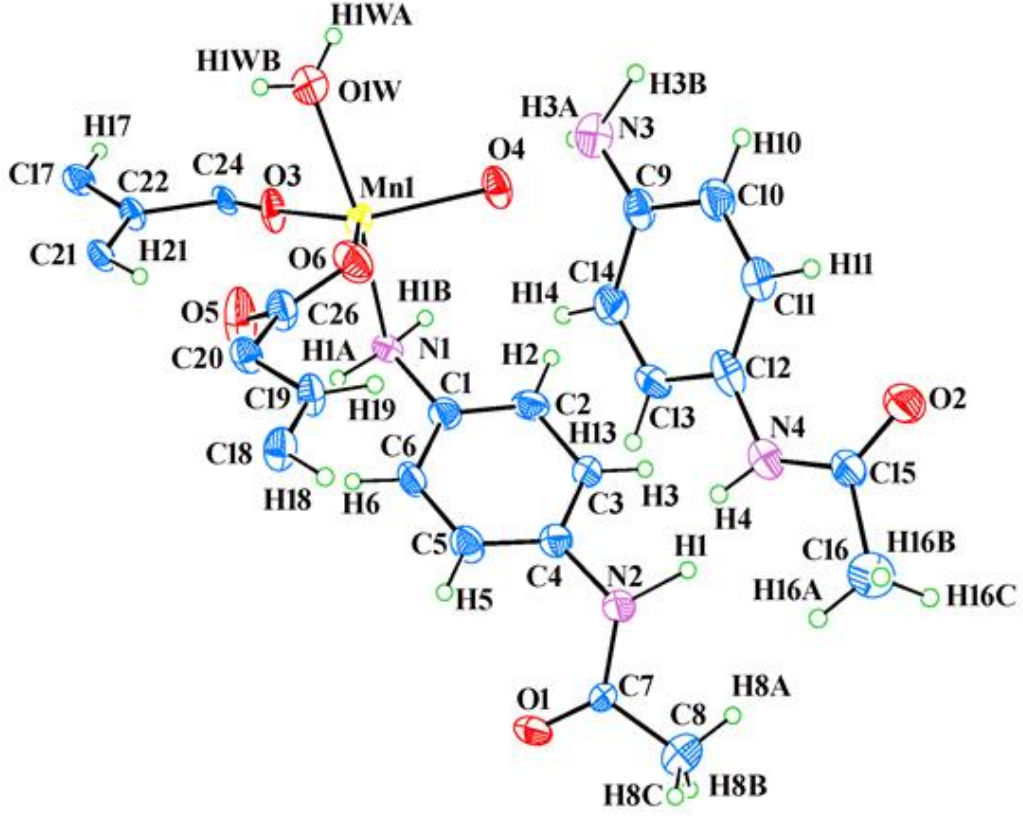
Şekil 4.27. [001] doğrultusu boyunca uzanan serbest 4-apa ligantının N-H $\cdots$ O ve O-H $\cdots$ N hidrojen bağları ile oluşturduğu üç boyutlu yapının a ekseninden görüntüsü (hidrojen bağına katkısı olmayan hidrojenler sadelik açısından gösterilmemiştir)

Bu  $R_2^2(8)$  halkaları [100] doğrultunda ve merkez noktaları simetri merkezine denk gelmektedir (Şekil 4.25(b)). Halka merkezleri  $(\frac{1}{2}+n_1, \frac{1}{2}, 0; n_1=0$  ya da tamsayı) konumlarında yer almaktadır. Böylece bir boyutlu polimer zinciri N/O-H...O tipi hidrojen bağları iki-boyutlu tabakalar oluşturmaktadır.

Birim hücrede bulunan serbest 4-apa ligantı supramoleküler yapının oluşmasına molekül içi ve molekül dışı hidrojen bağları ile katkıda bulunmaktadır. Bir boyutlu polimerik yapı Şekil 4.26 da gösterildiği gibi A-B-A-B halkalarını oluşturarak 2D polimerik düzlemi oluşturmaktadır. Bu düzlemler de serbest 4-apa ligantı sayesinde [001] doğrultusu boyunca uzanarak 3D supramoleküler yapıyı oluşturmaktadır. Burada  $N_2-H_2A \cdots O_2$  ve  $O_1W-H_1WA \cdots N_3$  hidrojen bağlarının oluşturduğu  $R_4^4(54)$  halkaları ile (555) düzlemlerini meydana getirmektedir (Şekil 4.27). Halka merkezleri  $(\frac{1}{4} + n_1, \frac{1}{2} + n_2, -\frac{1}{2} + n_3; n_1, n_2$  ve  $n_3 = 0$  ya da tamsayı) konumlarında yer almaktadır.

$[[Mn(ipht)(4-apa)(H_2O)].(4-apa)]_n$  kristal yapı analizleri sonucunda elde edilen geometrik parametreler Çizelge 4.14 de verilmektedir. Mn(II) iyonu da Co(II) ve Zn(II) iyonları gibi simetri merkezinde bulunduğu yapıda izofitalat iyonları ve su molekülleri oksijen atomu üzerinden Mn(II) iyonuna koordine olmaktadır (Şekil 4.28). Mangan atomunun koordinasyon çevresi aşırı derecede bozulmuş kare piramit olarak tanımlanır ve Addison vd (1984)'ın tanımladığı  $\tau$  ( $\tau=(\beta-\alpha)/60$ ) faktörü 0.372 olarak bulunmuştur. Burada  $\alpha$  ve  $\beta$  ligantların metal çevresinde oluşturduğu bağ açılarından en büyükleridir. Eğer  $\tau=0$  olsaydı ideal bir kare-piramit küresi olurken  $\tau=1$  olsaydı ideal bir trigonal bipiramit küresi olacaktı. Bozulmuş kare piramit geometrinin ekvatorial düzlemini izofitalik asitin iki karboksil grubunun oksijen atomları (O3 ve O6), su molekülü ve N-(4-aminofenil)asetamit) ligantının azot atomu (N1) oluştururken, izofitalat anyonunun iki dişli bağlandığı karboksil grubunun oksijen atomu (O4) ise kare piramit geometrinin eksensel düzlemini oluşturmaktadır (Şekil 4.29(a)). Beş koordinatlı  $d^5$  konfigürasyonlu iki değerlikli mangan iyonunun bağ uzunlukları ve bağ açıları Jahn-Teller bozulması ile uyumludur. Mn...O5 arasındaki en uzun etkileşim 2.560 Å dur. Bu durum '*genişletilmiş sözde oktahedral*' 5+1 koordinasyon küresi ile sonuçlanır (Johnston vd, 2010). Co(II) ve Zn(II) kompleksleri gibi Mn(II) kompleksi de iki tane N-(4-aminofenil)asetamit) ligantı bulunmaktadır, biri mangan metaline amin grubundan bağlanırken diğer molekülde serbest olarak

bulunmaktadır. Burada metale bağlı amin grubunun C1-N1 (1.446(19) Å) bağ uzunluğu, serbest olan amin grubunun C9-N3 (1.340(20) Å) bağ uzunluğu ile karşılaştırıldığında N1 atomunun metale koordine olmasından dolayı C1-N1 bağında uzama olmuştur.



Şekil 4.28.  $[[\text{Mn}(\text{ipht})(4\text{-apa})(\text{H}_2\text{O})].(4\text{-apa})]_n$  bileşiğinin kristal yapısı (Yerleşim parametreleri %30 olasılıkla çizilmiştir)

İzofitalat anyonları boyunca yapının uzatılması nötral  $[\text{Mn}(\text{ipht})]_n$  bir boyutlu (1D) koordinasyon polimerik ribonlarını ortaya çıkarmaktadır. **2** kompleksinde olduğu gibi 1D ribonlarını sırasıyla 4-üyel ve 16-üyel halkalar oluşmuştur (Şekil 4.29(b)). 16-üyel halkada iki mangan iyonu ve iki farklı  $\text{ipht}^{2-}$  iyonundan dört oksijen atomu on karbon atomu bulunurken  $(\text{MnO})_2$  dört-üyel halka olarak tanımlanabilir. 8-üyel halkanın  $\text{Mn} \cdots \text{Mn}$  uzaklığı 3.734 Å iken 16-üyel halkanın ise 7.902 Å dur. Benzer yapılar literatürde de belirtilmiştir (Cui vd, 2009; Kim vd, 2010; Torres Salgado ve LaDuca, 2015). Her bir izofitalat anyonu metale üçlü olarak bağlanarak köprü ligant görevi görmüştür. İzofitalat anyonun bir karboksilat grubu metale tek dişli bağlanırken diğeri ise *cis*-iki dişli olarak bağlanmıştır. Metal merkezleri *3,3 ladder* tipinde 1D

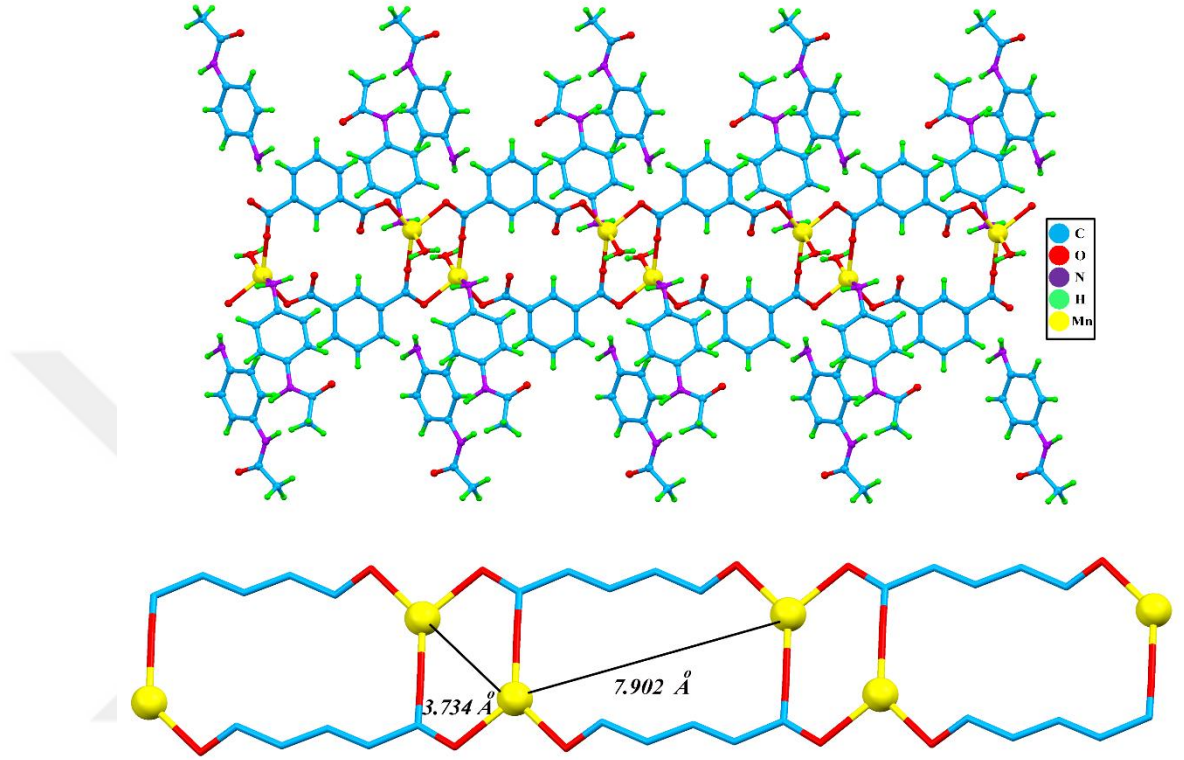
polimerik zincirleri izofitalat anyonları ile (110) doğrultusu boyunca köprü kurmuştur. Bileşikteki ipht<sup>2-</sup> anyonunda karboksilat grupları ve karboksilik asit grupları benzen halkası düzleminden çok az saptmıştır. Aromatik halka ve karboksilat grupları arasındaki torsiyon açısı Çizelge 4.14 de verilmiştir.

Çizelge 4.14. [[Mn(ipht)(4-apa)(H<sub>2</sub>O)].(4-apa)]<sub>n</sub> kompleksi için bazı geometrik parametreleri (simetri kodları: (i)-x,-y,-z), (ii)-x+1,-y,-z+1

[[Mn(ipht)(4-apa)(H <sub>2</sub> O)].(4-apa)] <sub>n</sub>		(Yan ve Li, 2012)	(Ma vd, 2004)
<b>Bağ uzunluğu (Å)</b>			
Mn-O3	2.194(10)	2.037(3)	2.101(5)
Mn-O4	2.200(10)	2.023(3)	2.123(4)
Mn-O6	2.178(15)	2.283(3)	2.145(5)
Mn-N1	2.260(12)	2.117(3)	2.245(5)
Mn-O1W	2.148(12)	2.241(3)	-
C24-O3	1.225(19)	1.243(5)	1.233(8)
C24-O4 <sup>i</sup>	1.257(19)	1.253(5)	1.248(8)
C26-O6	1.269(19)	1.257(5)	1.275(7)
C26-O5	1.230(20)	1.258(5)	1.254(8)
C1-N1	1.446(19)	-	-
C9-N3	1.340(20)	-	-
<b>Bağ açısı (°)</b>			
O3-Mn-O4	132.5(4)	105.91(12)	118.66(19)
O6-Mn-O4	89.9(5)	120.56(12)	89.63(19)
O6-Mn-O3	137.5(4)	132.61(13)	96.80(20)
O1W-Mn-O6	95.8(5)	90.68(12)	103.10(20)
O1W-Mn-O3	80.6(5)	103.67(12)	137.70(20)
O1W-Mn-O4	97.1(5)	98.48(13)	98.57(19)
O1W-Mn-N1	159.8(4)	88.40(13)	72.24(19)
O6-Mn-N1	101.9(5)	72.94(12)	174.74(19)
O3-Mn-N1	79.8(5)	90.24(12)	88.40(20)
O4-Mn-N1	92.6(5)	161.82(12)	88.60(20)
O3-C24-O4 <sup>i</sup>	123.3(12)	125.2(4)	124.30(60)
O5-C26-O6	122.3(18)	-125.3(4)	121.90(60)
<b>Torsiyon açısı (°)</b>			
C21-C22-C24-O3	-14.0(2)	-	-10.2(9)
C17-C22-C24-O4 <sup>i</sup>	-15.0(2)	-	-11.9(9)
C21-C20-C26 <sup>ii</sup> -O5 <sup>ii</sup>	31.0(3)	-	15.0(9)
C19-C20-C26 <sup>ii</sup> -O6 <sup>ii</sup>	37.0(2)	-	12.2(9)

Kompleks 4'ün hidrojen bağ geometrisi Çizelge 4.15'de verilmektedir. Kristal paketlenmede metale bağlı akua ligandı ile izofitalik asitin karboksil grubu arasında kurulan O-H...O hidrojen bağları (100) düzleminde R<sub>2</sub><sup>2</sup>(8) halkaları ile 1D polimer

2D polimerik yapıyı oluşturmuştur (Şekil 4.30(a)). Burada halka merkezleri ( $\frac{1}{2}+n_1, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; n_1=0$  ya da tamsayı) konumlarında yer almaktadır. 1D polimerin 8-üyelik halkaların merkezleri ise ( $1+n_1, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; n_1=0$  ya da tamsayı) konumlarında yer almaktadır.



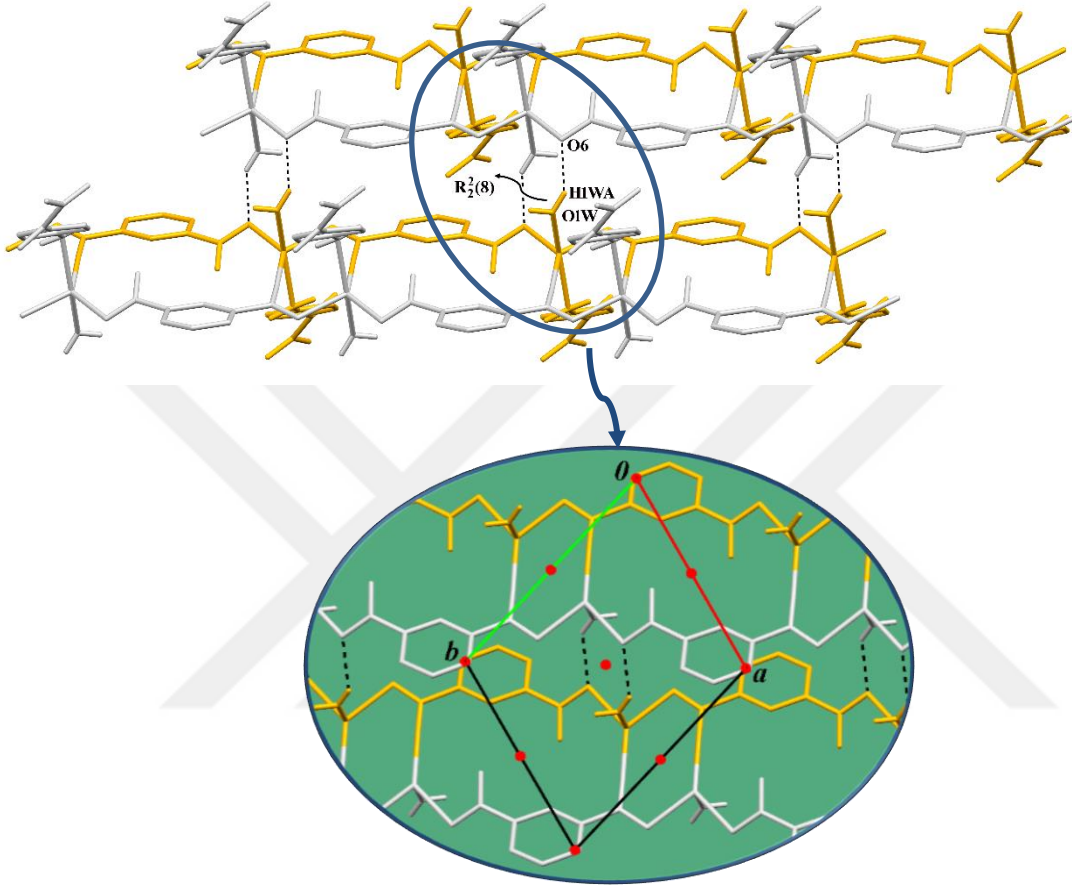
Şekil 4.29. (a)  $[[\text{Mn}(\text{ipht})(4\text{-apa})(\text{H}_2\text{O})].(4\text{-apa})]_n$  bileşiğinin polimerik yapısı (b)  $[\text{Mn}(\text{ipht})]_n$  molekülünün 1D polimerik ribonları (Şekilde hidrojen bağı yapmayan hidrojen atomları sadelik açısından gösterilmemiştir)

Çizelge 4.15.  $[[\text{Mn}(\text{ipht})(4\text{-apa})(\text{H}_2\text{O})].(4\text{-apa})]_n$  kompleksinin hidrojen bağ geometrisi

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	$\angle \text{D-H}\cdots\text{A}$
N2-H1...O2 <sup>i</sup>	1.19(3)	1.67(3)	2.816(2)	158(2)
O1W-H1WB...N3 <sup>ii</sup>	0.82(3)	1.96(3)	2.974(2)	177(2)
O1W-H1WA...O6 <sup>ii</sup>	0.82(3)	2.07(4)	2.712(2)	135(3)
N4-H4...O1 <sup>iii</sup>	0.86(3)	2.06(3)	2.791(2)	142(3)
N3-H3A...O4	0.76(3)	2.34(3)	3.072(2)	163(3)
C8-H8A...O2 <sup>i</sup>	0.82(3)	2.44(3)	3.136(2)	143(2)
C11-H11...O2	0.82(3)	2.11(3)	2.927(2)	171(2)
C16-H16...O1 <sup>iii</sup>	0.93(2)	2.18(3)	2.897(2)	134(2)
C21-H21...O5 <sup>v</sup>	0.91(2)	2.12(2)	3.027(2)	176(2)

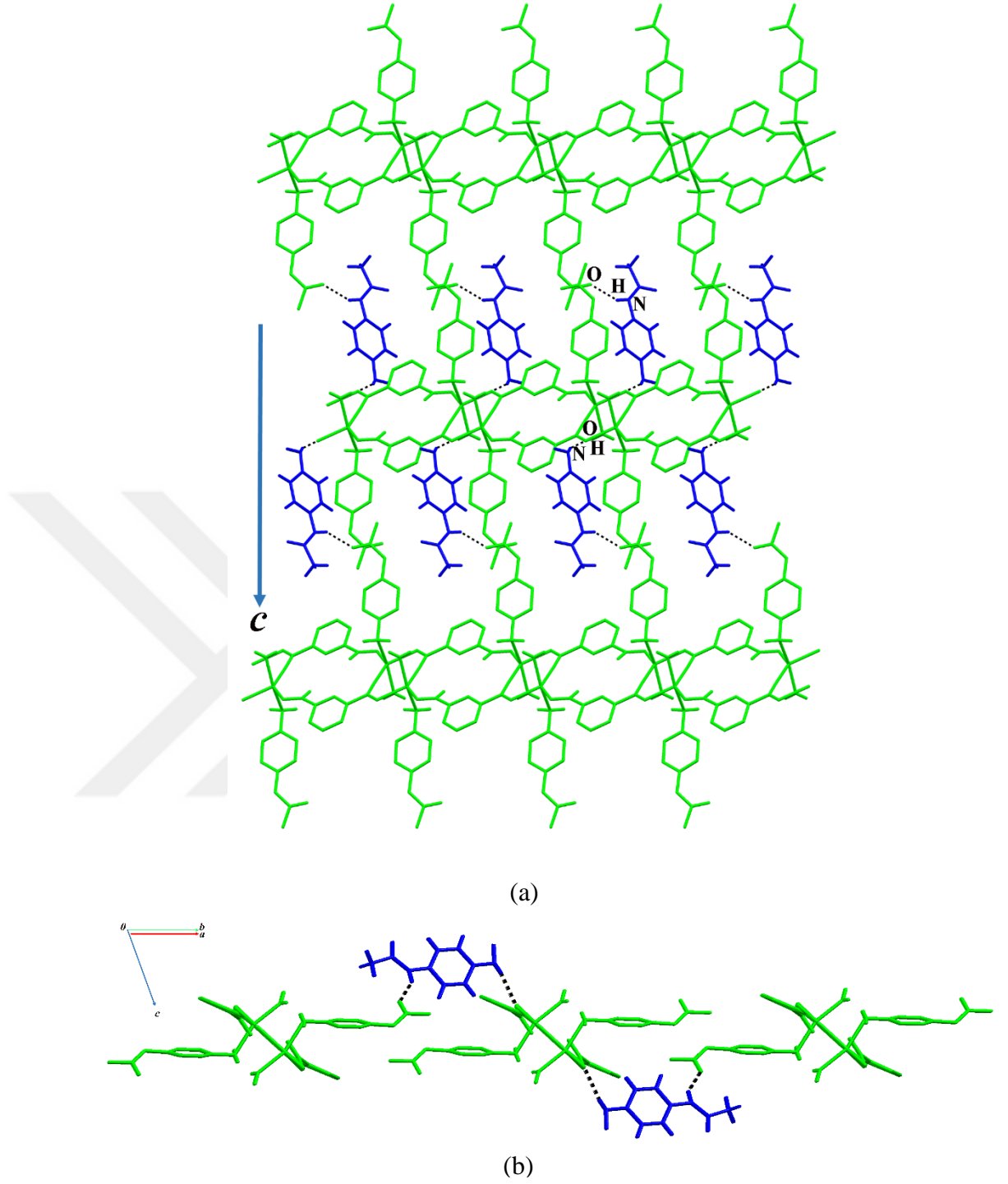
Simetri kodları: (i)  $-x+1, -y+2, -z$ ; (ii)  $-x+1, -y+1, -z+1$ ; (iii)  $-x+1, -y+1, -z$

Kristal paketlenmede bulunan simetri elemanları x-ekseni boyunca halka merkezlerinde bulunur (Şekil 4.30(b)). Böylece bir boyutlu polimer zinciri O-H...O tipi hidrojen bağları ile iki-boyutlu polimerik yapıyı oluşturmaktadır.



Şekil 4.30. (a) O-H...O hidrojen bağları ile kurulan 2D supramoleküler tabaka (sarı ve gri renkler birbirlerine göre simetrilerini göstermektedir) (b) 2D polimerik tabakada oluşan halka merkezlerinin kristal paketlenmede simetri elemanlarına denk geldiğini gösteren yakından görüntüsü

Diğer 2 ve 3 komplekslerinde olduğu gibi birim hücrede metale bağlı bir 4-apa ligandı varken bir de serbest 4-apa ligandı vardır. Şekil 4.31(a) da gösterildiği gibi 2D polimerik düzlem O1W-H1WB...N3 ve N4-H4...O1 hidrojen bağları ile [001] doğrultusu boyunca serbest 4-apa ligantı sayesinde üç boyutlu yapıyı oluşturmaktadır. (110) düzleminde bakıldığında daha açık bir şekilde serbest 4-apa ligantının rolü görülmektedir (Şekil 4.31(b)). Sonuç olarak bir boyutlu polimer orta şiddette hidrojen bağları sayesinde (111) düzlemine sahip 3D supramoleküler yapıyı oluşturmuştur.



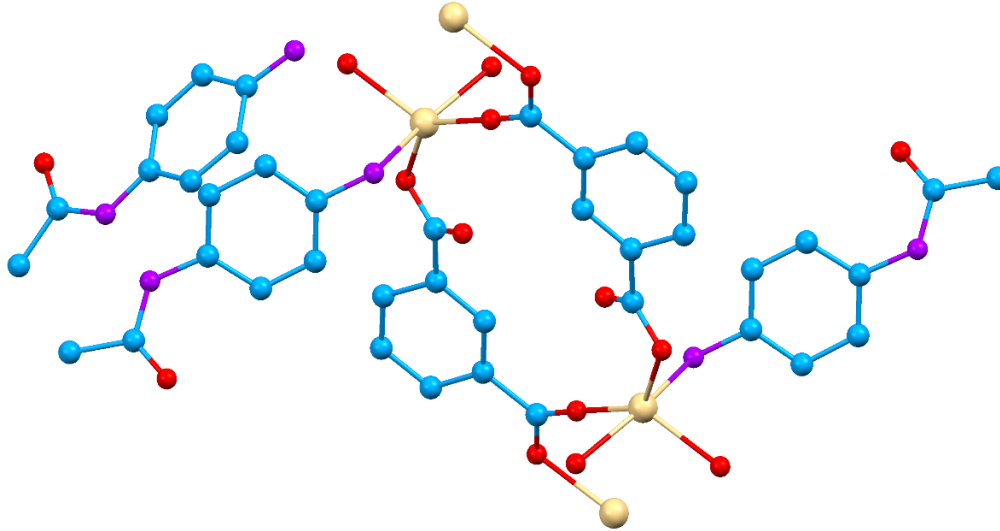
Şekil 4.31. (a) [001] doğrultusu boyunca uzanan serbest 4-apa ligantının N-H $\cdots$ O ve O-H $\cdots$ N hidrojen bağları ile oluşturduğu üç boyutlu yapının x-ekseninden görüntüsü (b) 3D supramoleküler yapının (110) düzleminden görüntüsü (hidrojen bağına katkısı olmayan hidrojenler sadelik açısından gösterilmemiştir)

#### 4.2.2. Metal(II)-izofitalat-*N*-(4-aminofenil)asetamit bileşiklerinin elementel analiz çalışması

Sentezlenen bileşiklerin, molekül ağırlıkları, elementel analiz ve yüzde verimleri Çizelge 4.16 de verilmektedir. Elementel analiz ile Co(II) (**2**), Zn(II), Mn(II) ve Cd(II) komplekslerinin Metal(II)/ipht/4-apa/H<sub>2</sub>O oranı 1/1/2/1 ve Cu(II) kompleksi için 2/1/2/2 olarak bulunmuştur. Co(II), Zn(II) ve Mn(II) komplekslerinin tek kristal X-ışını çalışmaları ile elementel analiz sonuçları uyumlu olduğu görülmüştür.

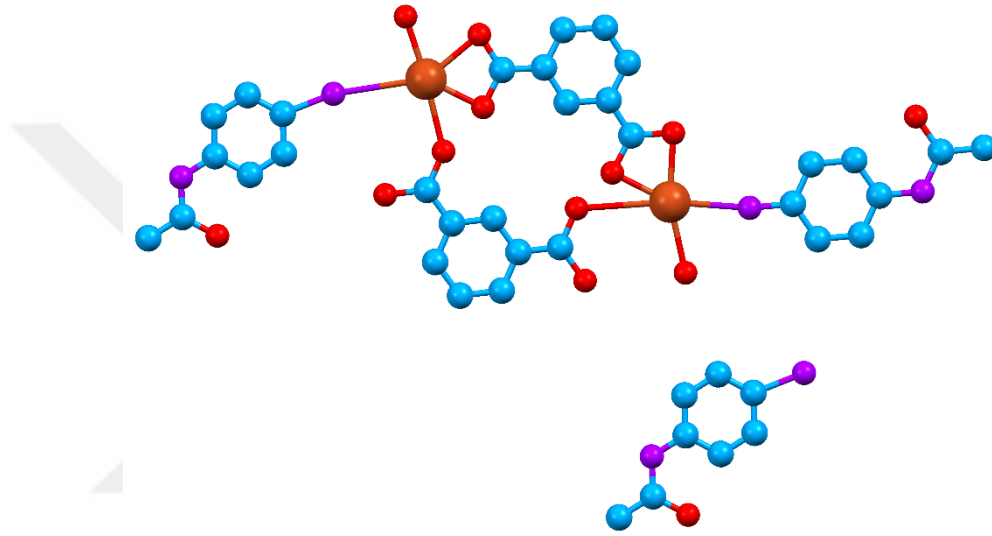
Çizelge 4.16. Metal(II)-ipht-4-apa bileşiklerinin elementel analiz sonuçları

Bileşik	Renk	Mol. Ağırlığı (g/mol)	%C		%H		%N		% Verim
			Hes	Ölç	Hes	Ölç	Hes	Ölç	
<b>2</b> C <sub>24</sub> H <sub>26</sub> N <sub>4</sub> O <sub>7</sub> Co	Koyu pembe	541.42	53.2	53.3	4.8	4.8	10.3	10.5	51
<b>3</b> C <sub>24</sub> H <sub>26</sub> N <sub>4</sub> O <sub>7</sub> Zn	Kahverengi	547.86	52.6	51.4	4.7	4.9	10.2	10.2	73
<b>4</b> C <sub>24</sub> H <sub>26</sub> N <sub>4</sub> O <sub>7</sub> Mn	Koyu Kahverengi	1074.86	53.6	53.5	4.8	4.9	10.4	10.5	91
<b>8</b> C <sub>24</sub> H <sub>26</sub> N <sub>4</sub> O <sub>7</sub> Cd	Açık Kahverengi	594.63	48.4	48.8	4.4	4.5	9.4	9.5	65
<b>9</b> C <sub>40</sub> H <sub>42</sub> N <sub>6</sub> O <sub>13</sub> Cu <sub>2</sub>	Siyah	941.09	51.0	47.1	4.4	4.2	8.9	9.4	75



Şekil 4.32. [[Cd(ipht)(4-apa)(H<sub>2</sub>O)].(4-apa)]<sub>n</sub> (**8**) bileşiğinin önerilen yapısı

Tek kristal X-ışını sonucunda yapısı aydınlatılan komplekslerin elementel analiz sonuçlarına bakarak toz numunelerden elde edilen elementel analiz sonuçları karşılaştırılmıştır. Birbirine benzer sonuçlar elde edilen Cd(II) kompleksinin yapısı diğer Co(II), Zn(II) ve Mn(II) komplekslerine benzediği görülmüş ve Şekil 4.32 de öngörülen yapı çizilmiştir. Cu(II) kompleksinin ise elementel analiz sonuçlarına göre yapısı Şekil 4.33 de öngörüldüğü gibidir. Bu numunelerin yapıları aynı zamanda spektroskopik yöntemlerle desteklenmiştir.



Şekil 4.33.  $[\text{Cu}_2(\text{ipht})_2(4\text{-apa})_2(\text{H}_2\text{O})_2].(4\text{-apa})$  (**9**) bileşiğinin önerilen yapısı

#### 4.2.3. Metal(II)-izofitalat-*N*-(4-aminofenil)asetamit bileşiklerinin IR spektroskopi çalışmaları

Bu çalışmada, tek kristal  $[[\text{M}(\text{ipht})(4\text{-apa})(\text{H}_2\text{O})].(4\text{-apa})]_n$  (M:Co(II) (**2**), Zn(II) (**3**) ve Mn(II) (**4**)) ve toz olarak elde edilen  $[[\text{Cd}(\text{ipht})(4\text{-apa})(\text{H}_2\text{O})].(4\text{-apa})]_n$  (**8**)  $[\text{Cu}_2(\text{ipht})_2(4\text{-apa})_2(\text{H}_2\text{O})_2].(4\text{-apa})$  (**9**) bileşiklerinin titreşimsel olarak incelenmesi orta IR bölgesinde, izofitalat anyonunun ve 4-apa ligantının karakteristik titreşimleri göz önüne alınarak yapılmaktadır. İzofitalik asit ve komplekslerin IR spektrumları Şekil 4.34-38 de verilmektedir. İzofitalik asitin yapısal davranışı karboksil grupların simetrik ve asimetrik gerilme titreşimi ile karakterize edilir. Karboksilik asitin koordine olup olmamasına, protone ve deprotone durumlarına veya hidrojen bağına katılıp katılmama durumuna göre bu titreşim frekanslarında yüksek ya da alçak değerlere doğru kaymalar gözlenmektedir. Serbest izofitalik asitin ve 4-apa ligantının

IR spektrumunda, karboksil grubunun  $\nu(\text{C}=\text{O})$  titreşimi sırasıyla  $1692 \text{ cm}^{-1}$  ve  $1662 \text{ cm}^{-1}$  de gözlenirken,  $\nu(\text{C}=\text{O})$  titreşimi kompleks (2) de  $1682 \text{ cm}^{-1}$  ve  $1657 \text{ cm}^{-1}$ , kompleks (3) de  $1681 \text{ cm}^{-1}$  ve  $1658 \text{ cm}^{-1}$ , kompleks (4) te  $1681 \text{ cm}^{-1}$  ve  $1657 \text{ cm}^{-1}$ , kompleks (8) de  $1681 \text{ cm}^{-1}$  ve  $1656 \text{ cm}^{-1}$ , kompleks (9) da  $1670 \text{ cm}^{-1}$  e kaymaktadır. Komplekslerin spektrumunda bu kaymalar  $\text{C}=\text{O}$  çift bağ karakterinin zayıflamasına neden olan metale koordinasyondan veya hidrojen bağından kaynaklanmaktadır (Abraham vd, 2008; Wilseck vd, 2010). Ayrıca  $1644 \text{ cm}^{-1}$  ve  $1401 \text{ cm}^{-1}$  (2),  $1648 \text{ cm}^{-1}$  ve  $1400 \text{ cm}^{-1}$  (3),  $1631 \text{ cm}^{-1}$  ve  $1458 \text{ cm}^{-1}$  (4),  $1637 \text{ cm}^{-1}$  ve  $1397 \text{ cm}^{-1}$  (8),  $1537 \text{ cm}^{-1}$  ve  $1407 \text{ cm}^{-1}$  (9) da  $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$  ve  $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$  gerilme titreşimleri ortaya çıkması izofitalik asitin deprotona olduğunu desteklemektedir ve bu değerler literatürle uyumludur (He vd, 2010; Padmanabhan vd, 2007; Sun vd, 2013) (Çizelge 4.18).  $\Delta\nu = \nu_{\text{as}}(\text{COO}^-) - \nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$  değerleri Çizelge 4.17 da verilmektedir.

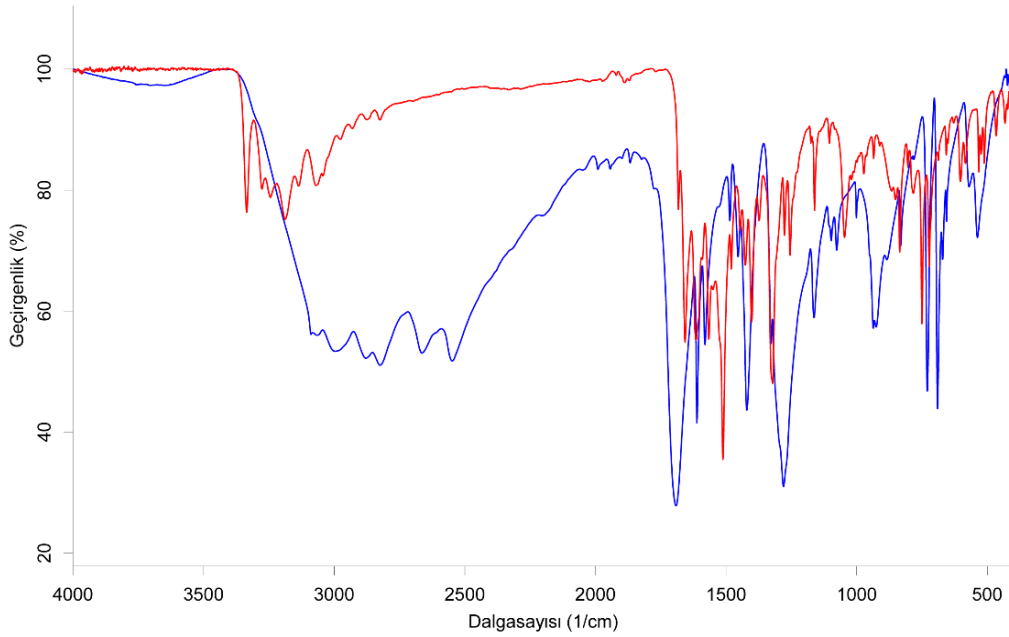
Çizelge 4.17. M(II)-ipht-4-apa komplekslerinin  $\Delta\nu$  değerleri

Kompleksler	2	3	4	8	9
$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-) (\text{cm}^{-1})$	1644	1648	1631	1637	1537
$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-) (\text{cm}^{-1})$	1401	1400	1458	1397	1407
$\Delta\nu (\text{cm}^{-1})$	243	248	173	240	130

Komplekslerde  $\text{COO}$  grupları tek-dişli, iki dişli veya şelat olmak üzere çeşitli koordinasyon moduna sahip olduğu görülmüştür.  $\text{COO}^-$  gruplarının literatürde bağlanma modlarına göre  $\Delta\nu$  değeri  $230 \text{ cm}^{-1}$  (tek-dişli) (Johnston vd, 2010),  $127 \text{ cm}^{-1}$  (iki-dişli) (Yan ve Li, 2012) ve  $110 \text{ cm}^{-1}$  (şelat) (Yang vd, 2005) verilmektedir. Komplekslerin X-ışını analizi sonuçlarına bakıldığında,  $\Delta\nu$  değerleri ile karboksil gruplarının bağlanma modu birbiriyle uyumludur. Kapsamlı bir çalışma Deacon ve Phillips (1980) tarafından yapılmıştır. Bileşiklerde ki benzen halka soluklanma titreşimleri ( $1009 \text{ cm}^{-1}$  (2),  $1001 \text{ cm}^{-1}$  (3),  $998 \text{ cm}^{-1}$  (4),  $1005 \text{ cm}^{-1}$  (8),  $1009 \text{ cm}^{-1}$  (9)) serbest duruma göre ( $1001 \text{ cm}^{-1}$ ) büyük ölçüde bir değişim gözlenmemiştir.

Serbest izofitalik asit karboksil grubunda  $\text{OH}$  gerilme titreşimi yaklaşık  $3307 \text{ cm}^{-1}$  de gözlenirken bileşikte gözlenmemiştir. Çünkü izofitalik asit metale bağlanırken tamamen deprotona olmuştur. Ancak komplekslerde bulunan su moleküllerinin  $\text{OH}$  gerilme titreşimleri  $3461 \text{ cm}^{-1}$  (3),  $3443 \text{ cm}^{-1}$  (4),  $3476 \text{ cm}^{-1}$  (8) ve  $3419 \text{ cm}^{-1}$  (9) de ortaya çıkmaktadır. Bu değerler literatürle uyumluluk göstermektedir (Johnston vd, 2008; Yang vd, 2011).

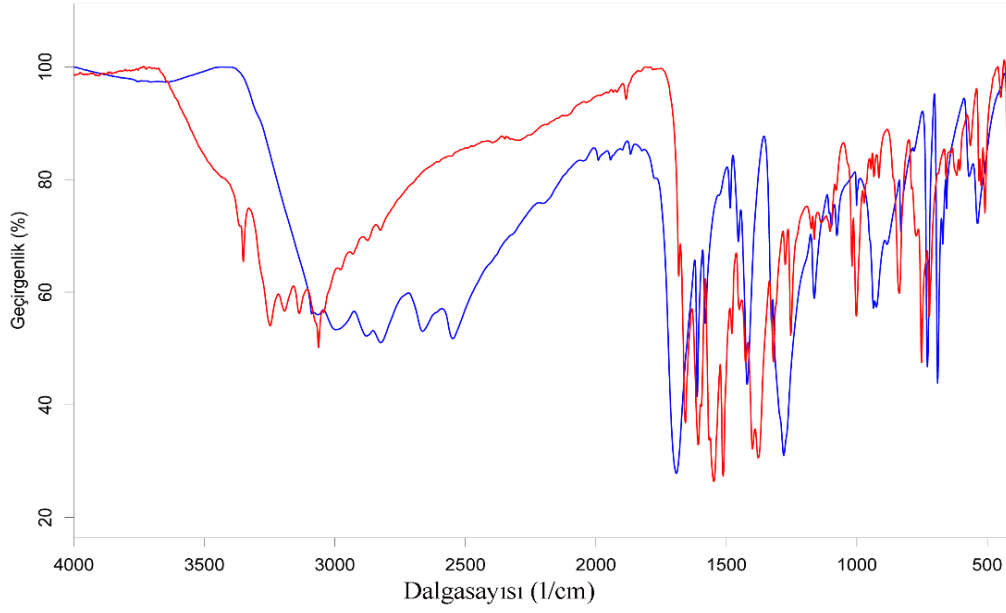
Metal 4-apa komplekslerinin IR spektrumlarından yararlanarak yapılan yapısal tartışmalarda genellikle karbonil (CO), ikincil amin (NH) ve birincil amin (NH<sub>2</sub>) gruplarının gerilme titreşimi dikkate alınmaktadır. Serbest 4-apa ligantının IR spektrumu Şekil 4.39 da verilmektedir. X-ışını analizinden de görüldüğü gibi komplekslerin spektrumlarında, 3333 cm<sup>-1</sup> ve 3242 cm<sup>-1</sup> (**2**), 3363 cm<sup>-1</sup>, 3351 cm<sup>-1</sup> ve 3248 cm<sup>-1</sup> (**3**), 3363 cm<sup>-1</sup>, 3333 cm<sup>-1</sup> ve 3248 cm<sup>-1</sup> (**4**), 3365 cm<sup>-1</sup>, 3355 cm<sup>-1</sup> (**8**) ve 3247 cm<sup>-1</sup>, 3378 cm<sup>-1</sup> ve 3256 cm<sup>-1</sup> (**9**) de görülen titreşim pikleri 4-apa ligantının NH<sub>2</sub> grubunun sırasıyla asimetrik ve simetrik gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır. Serbest 4-apa ligantının bu titreşim pikleri 3370 cm<sup>-1</sup> ve 3244 cm<sup>-1</sup> de görülür. Kompleksler tek tek incelendiğinde,  $\nu_{as}(NH_2)$  ve  $\nu_s(NH_2)$  titreşim pikleri serbest 4-apa ligantına göre aşağı veya yukarı kaymıştır. Bunun nedeni 4-apa ligantı metale NH<sub>2</sub> grubundan koordine olmasıyla bağ uzunluğunun uzaması veya kısalmasıdır. Ayrıca kristal yapısı aydınlatılanlarda birim hücrede serbest 4-apa ligantının da bulunması ve bu ligantın NH<sub>2</sub> gruplarının orta veya güçlü hidrojen bağı yapmasından dolayı kaymalar gerçekleşmiştir. 4-apa ligantında bir diğer fonksiyonel grup ise NH'dır.



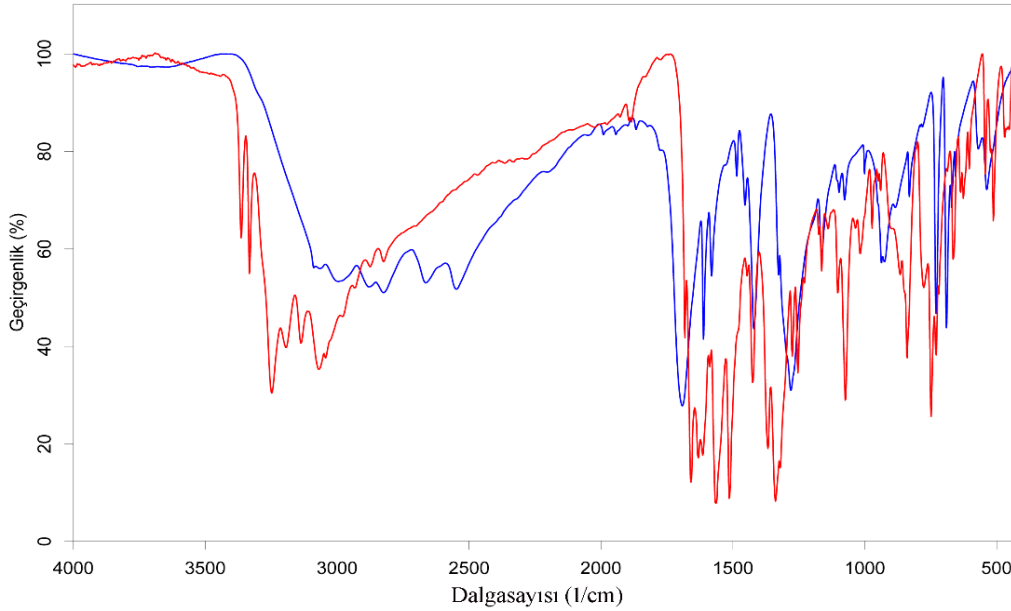
Şekil 4.34. [[Co(ipht)(4-apa)(H<sub>2</sub>O)].(4-apa)]<sub>n</sub> (**2**) bileşiğinin IR spektrumu (kırmızı çizgi), izofitalik asitin IR spektrumu (mavi çizgi)

Serbest 4-apa ligantında NH pikleri 3283 cm<sup>-1</sup>, 3177 cm<sup>-1</sup> ve 3123 cm<sup>-1</sup> de ortaya çıkmaktadır. Komplekslerde ise birbirine benzer şekilde 3288-3132 cm<sup>-1</sup> aralığında görülmektedir, detaylı olarak Çizelge 4.18 de verilmektedir. Serbest 4-apa ligantına

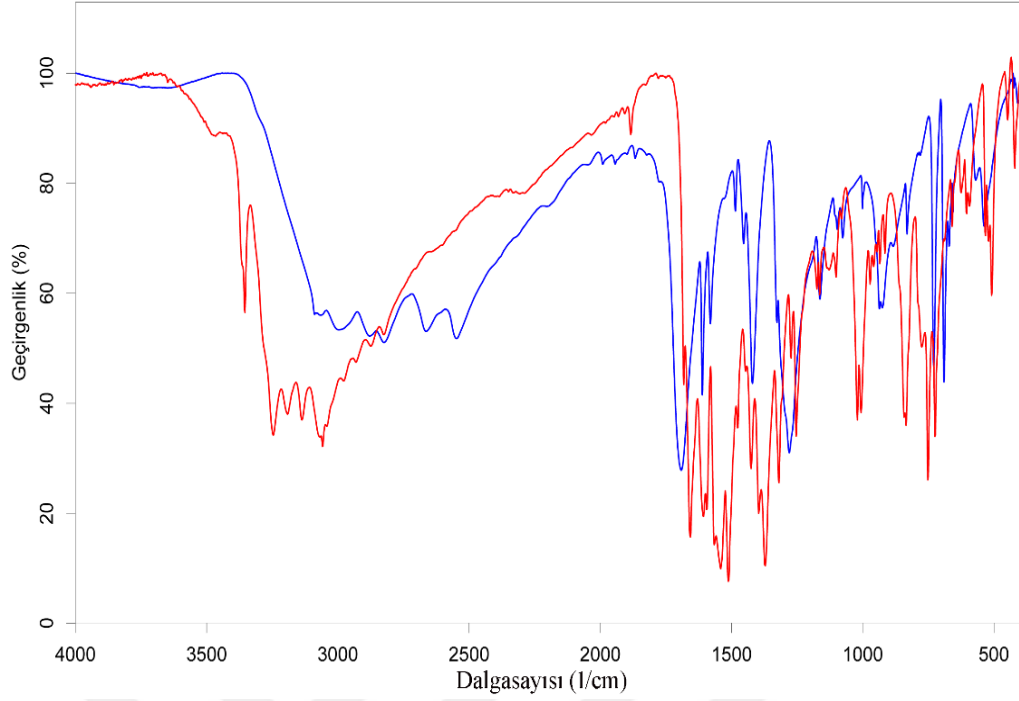
göre komplekslerde aşağı ve yukarı kaymalar görülmektedir. Bunun nedeni orta şiddetteki hidrojen bağlarıdır (Saja vd, 2006).



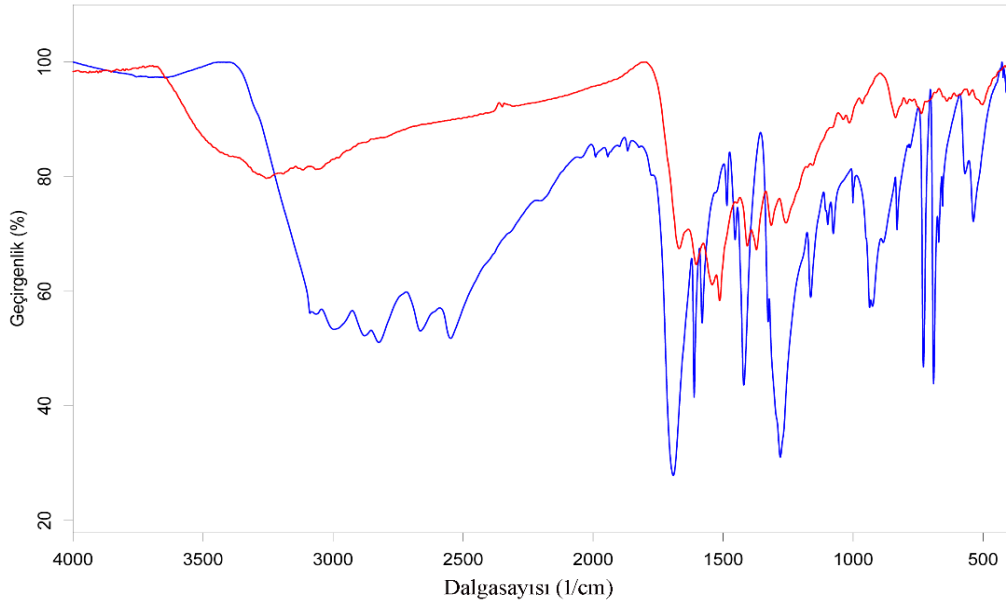
Şekil 4.35.  $[[Zn(ipht)(4-apa)(H_2O)].(4-apa)]_n$  (3) bileşiğinin IR spektrumu (kırmızı çizgi), izofitalik asitin IR spektrumu (mavi çizgi)



Şekil 4.36.  $[[Mn(ipht)(4-apa)(H_2O)].(4-apa)]_n$  (4) bileşiğinin IR spektrumu (kırmızı çizgi), izofitalik asitin IR spektrumu (mavi çizgi)



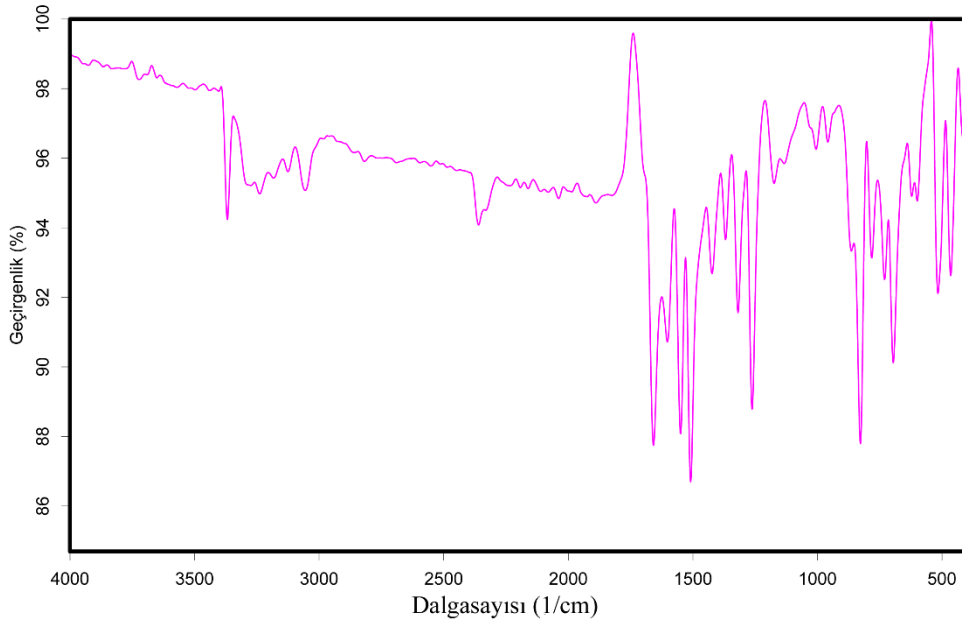
Şekil 4.37.  $[[\text{Cd}(\text{ipht})(4\text{-apa})(\text{H}_2\text{O})].(4\text{-apa})]_n$  (**8**) bileşiğinin IR spektrumu (kırmızı çizgi), izofitalik asitin IR spektrumu (mavi çizgi)



Şekil 4.38.  $[\text{Cu}_2(\text{ipht})_2(4\text{-apa})_2(\text{H}_2\text{O})_2].(4\text{-apa})$  (**9**) bileşiğinin IR spektrumu (kırmızı çizgi), izofitalik asitin IR spektrumu (mavi çizgi)

Komplekslerin IR spektrumlarında ayrıca  $3060\text{ cm}^{-1}$  civarındaki titreşim pikleri aromatik CH gerilmelerine  $2900\text{ cm}^{-1}$ 'ler deki titreşim pikleri ise asimetric ve simetric

CH<sub>3</sub> gerilmelerine karşılık gelmektedir. Bu titreşim piklerinde çok fazla kayma olmamıştır.



Şekil 4.39. *N*-(4-aminofenil)asetamit ligantının IR spektrumu

#### 4.2.4. Metal(II)-izofitalat-*N*-(4-aminofenil)asetamit bileşiklerinin termik analiz çalışmaları

[[Co(ipht)(4-apa)(H<sub>2</sub>O)].(4-apa)]<sub>n</sub> kompleksinin termal analiz eğrisi Şekil 4.40 da verilmektedir. 127-144 °C sıcaklık aralığında kompleksin yapısında bulunan su molekülü endotermik olarak bozunmaktadır. Bu basamakta %3.4'lük bir kütle azalması meydana gelmektedir (hes:%3.3). İkinci ve üçüncü bozunma basamağı sırasıyla metale bağlı olmayan ve metale bağlı 4-apa ligantının komplekste bozunmasıdır. Bu basamakta 291 °C ve 476 °C'de endotermik bozunma ile %28.5 ve %28.3'lük kütle azalması gerçekleşmektedir (hes: %27.7 ve %27.7). Son basamakta ise 490-993°C sıcaklık aralığında geriye kalan organik kalıntının yanması 757 °C de ekzotermik olayla gerçekleşmektedir. Bu bozunmalar sonucunda CoO'e dönüşüm gerçekleşmektedir (toplam kütle kaybı den:%86.3; hes:%86.2) (Çizelge 4.19).

[[Zn(ipht)(4-apa)(H<sub>2</sub>O)].(4-apa)]<sub>n</sub> kompleksinin termal analiz eğrisi Şekil 4.41 da verilmektedir. 146-188 °C sıcaklık aralığında kompleksin yapısında bulunan su molekülü endotermik olarak bozunmaktadır. Bu basamakta %3.4'lük bir kütle azalması meydana gelmektedir (hes:%3.3).

Çizelge 4.18. Komplekslerin, izofitalik asitin ve *N*-(4-aminofenil)asetamid ligantının deneysel titreşim pikleri ( $\text{cm}^{-1}$ ) ve literatür değerleri

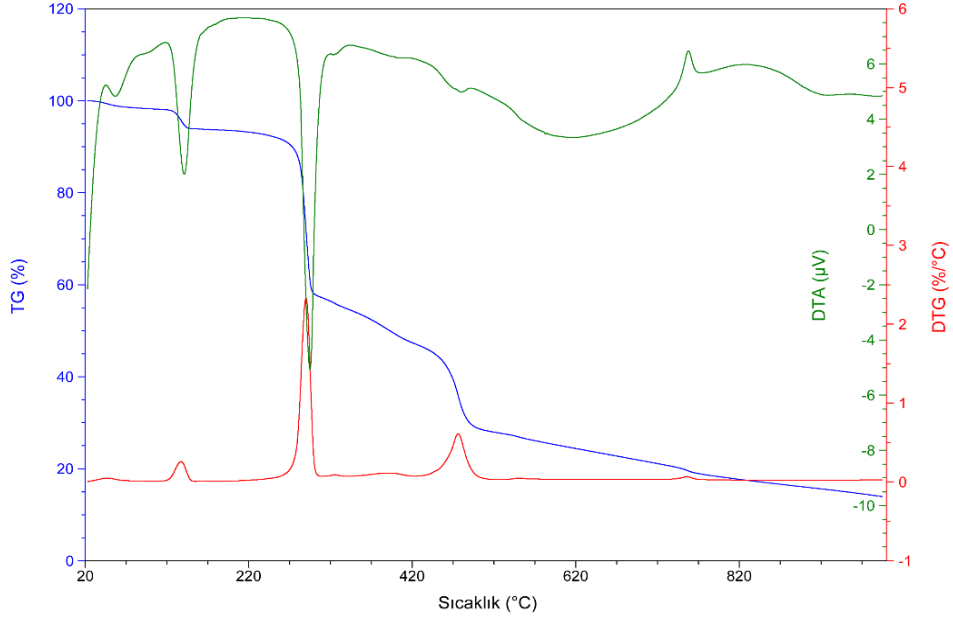
<b>H<sub>2</sub>ipt</b>	<b>H<sub>2</sub>ipt<sup>a</sup></b>	<b>4-apa<sup>b</sup></b>	<b>Cu-ipt<sup>c</sup></b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>8</b>	<b>9</b>	<b>Titreşimler</b>
-	-	-	3623	-	3461	3443	3476	3419	$\nu(\text{OH})_{\text{su}}$
3307	3456	-	-	-	-	-	-	-	$\nu(\text{OH})_{\text{kar}}$
-	-	3370	-	3333	3363,3351	3363,3333	3365,3355	3378	$\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$
-	-	3283	-	3276	3286	3286	3287	3288	$\nu(\text{NH})$
-	-	3244	-	3242	3248	3248	3247	3256	$\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$
-	-	3177,3123	-	3186,3137	3192,3137	3191,3137	3189,3136	3192,3132	$\nu(\text{NH})$
3087,3065	3091,3074	3062	3106,2970	3069,3044	3063,3044	3077,3044	3077,3058,3039	3066,3050	$\nu(\text{CH})$
-	-	2970	-	2977	3977	2977	2976	2979	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
-	-	2926	-	2931	2930	2930	2928	2938	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$
1692	1690	1662	1704	1682,1657	1681,1658	1681,1657	1681,1656	1670	$\nu(\text{C}=\text{O})$
1611	-	-	-	1615	1613	1613	1614	-	$\nu(\text{halka})$
-	-	1608	-	1604	1608	1603	1608	1603	$\delta(\text{NH}_2)$
-	-	-	-	1549	1548	1535	1541	1541	$\delta(\text{OH})_{(\text{su})}$
-	-	1552	-	1565	1565	1564	1565	1564	$\delta(\text{NH})$
-	-	-	1571	1644	1648	1631	1637	1537	$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$
1581	1580	1513	1608	1589,1511	1595,1511	1587	1593,1513	1513	$\nu(\text{halka})+\delta(\text{CH})$
1485,1454	1485,1418	1424	1482	1479,1426	1478,1426	1476,1424	1476,1425	-	$\nu(\text{halka})+\delta(\text{CH})$
-	-	-	1424	1401	1400	1458,1338	1397	1407	$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$
-	-	1452	-	1445	1450	1445	1447	1446	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
1327,1280	1327,1278	1322	-	1321,1276	1319,1274	1320,1274	1219,1274	1314	$\delta(\text{OH})+\delta(\text{halka})+$ $\delta(\text{NH}_2)+\delta(\text{CH}_3)$
-	-	1370	-	1373	1378	1367	1372	1372	$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$
-	-	1266	-	1254	1253	1253	1253	1258	$\delta(\text{CN})$
-	-	1224	-	1241,1226	1228	1229	1225	1230	$\nu(\text{C-C})+\delta(\text{CH})$
-	-	1175,1132	-	1175,1138	1175,1137	1175,1138	1174,1135	1175,1135	$\nu(\text{C-C})$
1163,1097	1162,1097	-	-	1161,1104	1162,1102	1163,1102	1163,1101	1156,1111	$\nu(\text{C-C})+\delta(\text{CH})$
1076	1073	1086	-	1084	1079	1073	1080	1079	$\delta(\text{OH})+$ $\delta(\text{halka})+\nu(\text{NH}_2)$

Çizelge 4.18. Komplekslerin, izofitalik asitin ve *N*-(4-aminofenil)asetamid ligantının deneysel titreşim pikleri (cm<sup>-1</sup>) ve literatür değerleri (devamı)

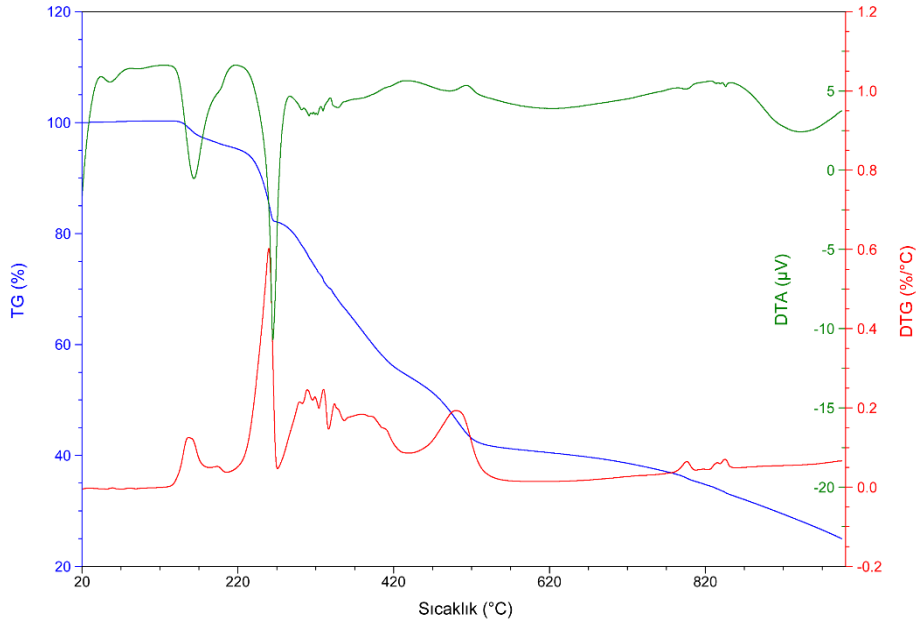
-	-	1032	-	1046	1036	1035	1054	1038	r(CH <sub>3</sub> )
-	-	1008	-	1019	1018	1016	1020	1014	r(halka)
1001	1000	-	-	1009	1001	998	1005	1009	Halka
									soluk <sub>benzen</sub>
937,925	944	949	-	935	935,944	940,949	935,945	942	tw(CH)
831,730	832	-	-	834	837	839	842,835	937	tw(CH)
-	-	933,869	-	866	862	865	861	-	γ(CH)
-	-	829	-	822	824	824	824	680,653	(halka) <sub>soluk.</sub>
-	-	784	-	783,773	788,773	776	778,772	793	γ(NH <sub>2</sub> )
-	-	-	-	750	752	749	751	752	δ(COO)
690,671	728,671	730	-	722	722	730,719	723	737,716	γ(OH)+δ(CH)+ γ(NH)
656	689,655	-	-	689,657	689,657	689,665	689,658	680,653	γ(halka)
-	-	646,624	-	650,628	640,616	637,626	647,625	638,625	γ(NH <sub>2</sub> ) +γ(CCC)
570,538	570	-	-	583	589	603	592	587	γ(OH)
-	-	523	-	532,522,510	532,522,509	532,522,511	532,522,509	526,501	γ(CCC)
423	453	-	-	422	420	423	420	432	γ(CC=O)
405	438	-	-	409	-	410	410	411	δ(CCO)

<sup>a</sup>(Bardak vd, 2016); <sup>b</sup>(Abraham vd, 2008); <sup>c</sup>(Al-Hashemi vd, 2010b)

İkinci ve üçüncü bozunma basamağı sırasıyla metale bağlı olmayan ve metale bağlı 4-apa ligantının komplekste bozunmasıdır.



Şekil 4.40.  $[[\text{Co}(\text{ipht})(4\text{-apa})(\text{H}_2\text{O})] \cdot (4\text{-apa})_n$  (**2**) kompleksinin termik analiz eğrisi



Şekil 4.41.  $[[\text{Zn}(\text{ipht})(4\text{-apa})(\text{H}_2\text{O})] \cdot (4\text{-apa})_n$  (**3**) kompleksinin termik analiz eğrisi

Bu basamakta 260 °C ve 502 °C’de endotermik bozunma ile %26.3 ve %27.7’lik kütle azalması gerçekleşmektedir (hes: %27.4 ve %27.4).

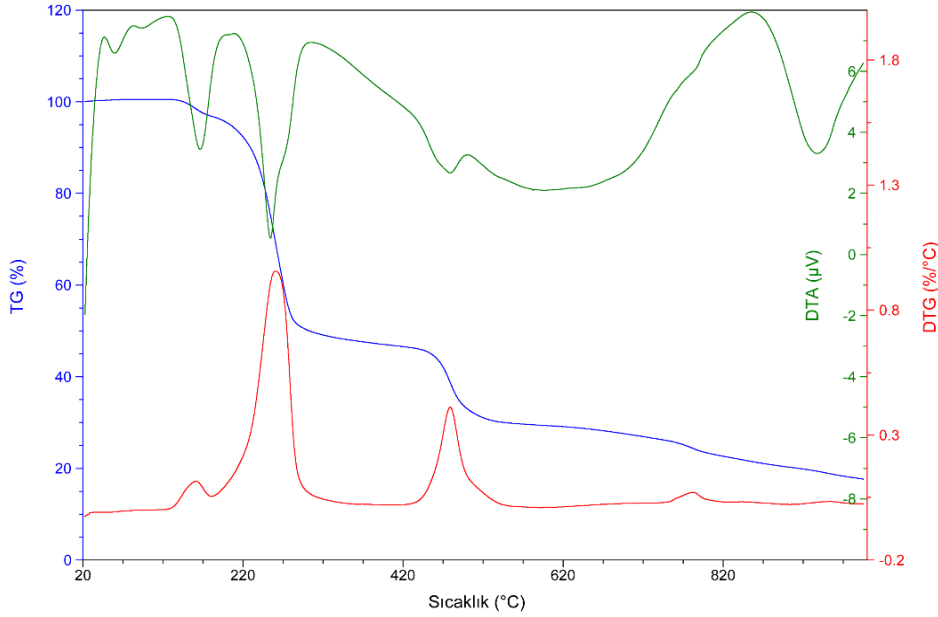
Çizelge 4.19. Metal(II)-ipht-4-apa bileşiklerinin azot atmosferinde bozunmalarından elde edilen termoanalitik veriler

Kompleks	Sıcaklık Aralığı (°C)	DTG <sub>maks</sub> (+)	Ayrılan grup	Kütle Kaybı (%)		Toplam Kütle Kaybı (%)		Kalan Madde
				Den.	Teo.	Den.	Teo.	
2	127-144	139	H <sub>2</sub> O	3.4	3.3			
	281-298	291	4-apa(serb.)	28.5	27.7			
	298-490	476	4-apa(bağlı)	28.3	27.7			
	490-993	757	ipht	16.1	17.8			
						86.1	86.2	CoO
3	146-188	157	H <sub>2</sub> O	3.4	3.3			
	188-336	260	4-apa(serb.)	26.3	27.4			
	336-525	502	4-apa(bağlı)	27.7	27.4			
	525-993	794	ipht	17.4	17.5			
						74.8	75.6	ZnO
4	130-192	162	H <sub>2</sub> O	3.4	3.9			
	192-454	261	2 (4-apa)	51.0	50.6			
	454-748	479	ipht	19.0	20.1			
	748-995	783	Artık organik ürün	8.4	8.2			
						81.8	82.8	MnO
8	20-384	330	H <sub>2</sub> O+4-apa(serb.)	28.4	28.3			
	384-674	398	ipht	21.1	22.5			
	526-990	572	4-apa(bağlı)	25.3	25.2			
						74.9	75.7	CdO <sub>2</sub>
9	20-465	58	2.H <sub>2</sub> O+	51.8	51.7			
		218	3.(4-apa)					
		326						
	465-993	556	2.ipht	30.3	31.4			
						82.1	83.1	Cu <sub>2</sub> O <sub>2</sub>

Son basamakta ise 525-993 °C sıcaklık aralığında geriye kalan organik kalıntının yanması 794 °C de ekzotermik olayla gerçekleşmektedir. Bu bozunmalar sonucunda

ZnO'e dönüşüm gerçekleşmektedir (toplam kütle kaybı den:%74.8; hes:%75.6) (Çizelge 4.19).

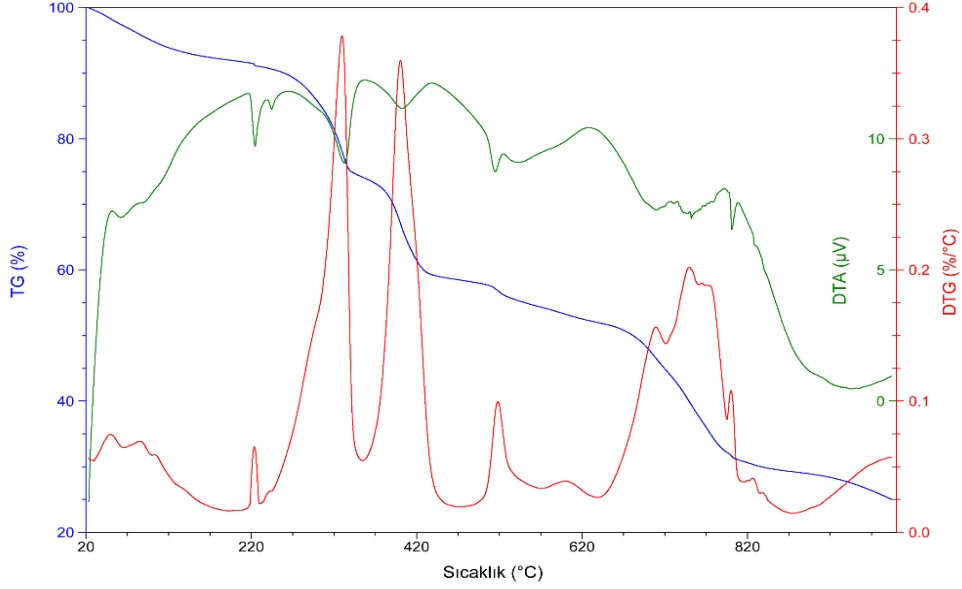
[[Mn(ipht)(4-apa)(H<sub>2</sub>O)].(4-apa)]<sub>n</sub> kompleksinin termal analiz eğrisi Şekil 4.42 da verilmektedir. 130-192 °C sıcaklık aralığında kompleksin yapısında bulunan su molekülü endotermik olarak bozunmasıdır. Bu basamakta %3.9'lük bir kütle azalması meydana gelmektedir (hes:%3.4). İkinci bozunma basamağı metale bağlı olmayan ve metale bağlı 4-apa ligantının komplekste bozunmasıdır. Bu basamakta 261 °C endotermik bozunma ile %50.6'lık kütle azalması gerçekleşmektedir (hes: %51.03). Üçüncü basamakta ise ipht ligantı 479 °C de ekzotermik bozunma yapar (den:%20.1; hes:%19.0). Son basamakta ise 783-995 °C sıcaklık aralığında geriye kalan organik kalıntının yanması 783 °C de ekzotermik olayla gerçekleşmektedir. Bu bozunmalar sonucunda MnO'e dönüşüm gerçekleşmektedir (toplam kütle kaybı den:%81.8; hes:%82.8) (Çizelge 4.19).



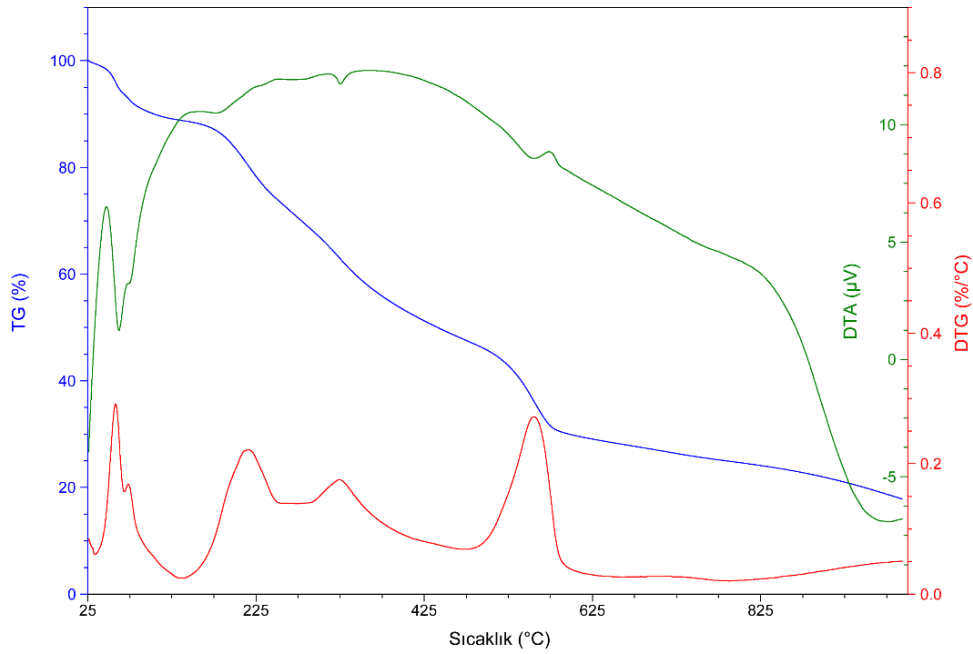
Şekil 4.42. [[Mn(ipht)(4-apa)(H<sub>2</sub>O)].(4-apa)]<sub>n</sub> (4) kompleksinin termik analiz eğrisi

[[Cd(ipht)(4-apa)(H<sub>2</sub>O)].(4-apa)]<sub>n</sub> kompleksinin termal analiz eğrisi Şekil 4.43 de verilmektedir. 20-384 °C sıcaklık aralığında kompleksin yapısında bulunan su molekülü ve serbest 4-apa ligantı bozunmaktadır. Bu basamakta %28.4'lük bir kütle azalması meydana gelmektedir (hes:%28.3). İkinci bozunma basamağı izofitalat ligantının komplekste bozunmasıdır. Bu basamakta 398 °C endotermik bozunma ile

%21.1'lik kütle azalması gerçekleşmektedir (hes: %22.5). Üçüncü basamakta ise metale bağlı 4-apa ligantı 572 °C de endotermik bozunma yapar (den:%25.3; hes:%25.2). Bu bozunmalar sonucunda CdO<sub>2</sub>'e dönüşüm gerçekleşmektedir (toplam kütle kaybı den:%74.9; hes:%75.7) (Çizelge 4.19).



Şekil 4.43.  $[[\text{Cd}(\text{ipht})(4\text{-apa})(\text{H}_2\text{O})].(4\text{-apa})]_n$  (**8**) kompleksinin termik analiz eğrisi



Şekil 4.44.  $[\text{Cu}_2(\text{ipht})_2(4\text{-apa})_2(\text{H}_2\text{O})_2].(4\text{-apa})$  (**9**) kompleksinin termik analiz eğrisi

[Cu<sub>2</sub>(ipht)<sub>2</sub>(4-apa)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>].(4-apa) kompleksinin termal analiz eğrisi Şekil 4.44 de verilmektedir. 20-465 °C sıcaklık aralığında kompleksin yapısında bulunan su, serbest ve bağlı 4-apa ligantları bozunur. Bu basamakta %51.8'lik bir kütle azalması meydana gelmektedir (hes:%51.7). İkinci bozunma basamağında ise ipht ligantları 556 °C de endotermik bozunma yapar (den:%30.3; hes:%31.4). Bu bozunmalar sonucunda Cu<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'e dönüşüm gerçekleşmektedir (toplam kütle kaybı den:%82.1; hes:%83.1) (Çizelge 4.19).

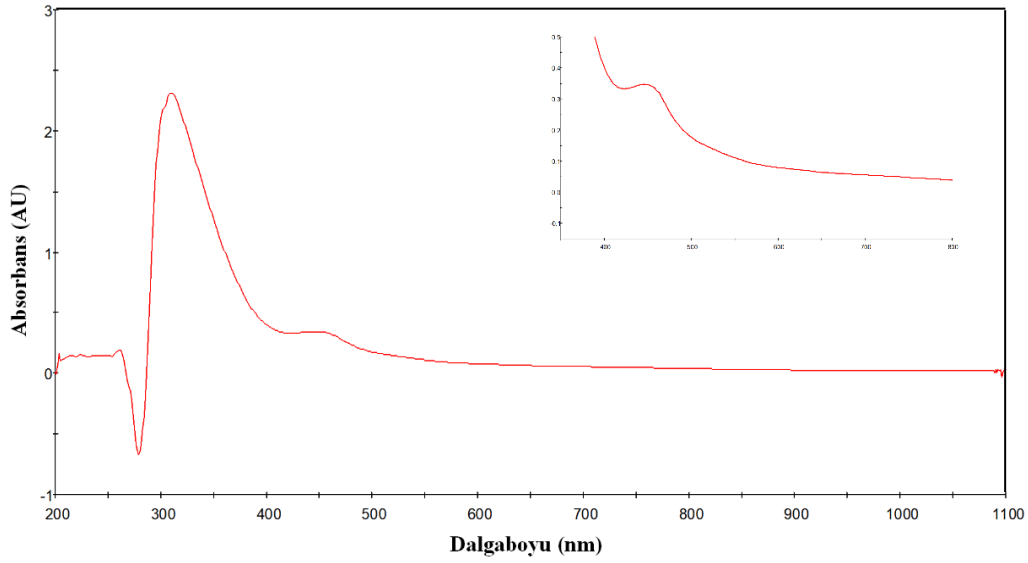
#### 4.2.5. Metal(II)-izofitalat-N-(4-aminofenil)asetamit bileşiklerinin UV-Vis spektroskopisi çalışmaları

Su içerisindeki [[Co(ipht)(4-apa)(H<sub>2</sub>O)].(4-apa)]<sub>n</sub> (**2**) kompleksinin elektronik spektrumunda 460 nm de merkezlenmiş pik Co(II) metalinin d-d (<sup>4</sup>A<sub>2</sub>'(F)→<sup>4</sup>E''(P) ve <sup>4</sup>A<sub>2</sub>'(F)→<sup>4</sup>A'(P)) geçişlerine karşılık gelmektedir (Şekil 4.45). 460 nm de gözlenen bu pik Co(II) metalinin trigonal bipiramit veya kare piramit koordinasyonuna sahip olabilir (Lalia-Kantouri vd, 2013). Ancak X-ışını analiz sonucu incelendiğinde trigonal bipiramit koordinasyon çevresine sahip olduğu görülmektedir.

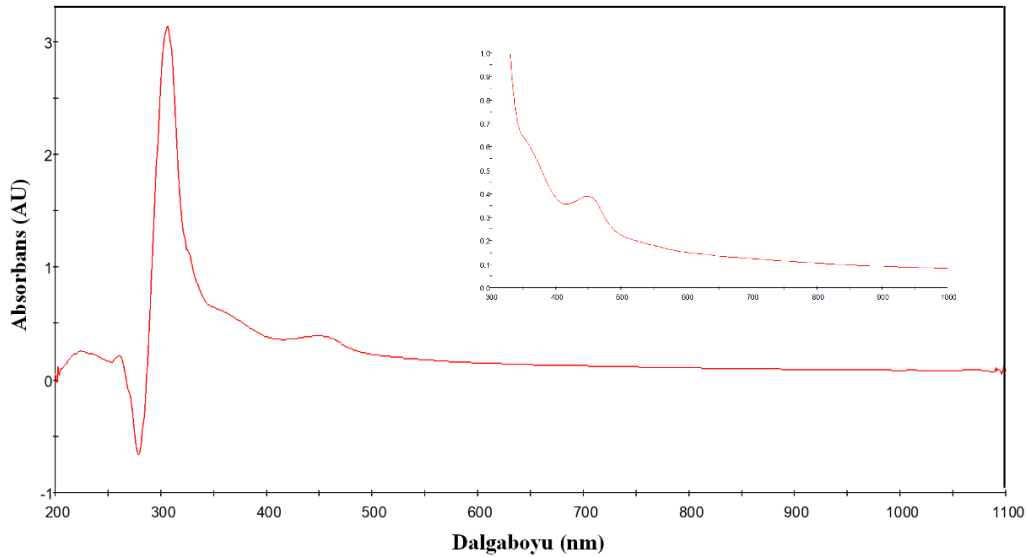
Çizelge 4.20. Metal(II)-ipht-4-apa bileşiklerinin elektronik spektrum sonuçları

Kompleksler ve Ligantlar (Renk)	λ <sub>maks</sub> (nm)			d→d geçiş türü
	L→L	L↔M	d→d	
<b>2</b> (Açık kahverengi)	208	309	460	<sup>4</sup> A <sub>2</sub> '(F)→ <sup>4</sup> E''(P)
	215	446		<sup>4</sup> A <sub>2</sub> '(F)→ <sup>4</sup> A'(P)
	220			
	258			
<b>3</b> (Sarı)	222	306	-	-
	258	448		
<b>4</b> (Sarı)	203	300		-
	224	366		
	236	461		
<b>8</b> (Açık kahverengi)	212	310	-	-
	230	323		
	277			
<b>9</b> (Koyu kahverengi)	235	334	803	<sup>2</sup> B <sub>1</sub> → <sup>2</sup> A <sub>1</sub>
	277			<sup>2</sup> B <sub>1</sub> → <sup>2</sup> E <sub>1</sub>
	306			
<b>İzofitalik asit</b> (Renksiz)	210	-	-	-
	234			
	282			

[[Zn(ipht)(4-apa)(H<sub>2</sub>O)].(4-apa)]<sub>n</sub> (**3**) [[Cd(ipht)(4-apa)(H<sub>2</sub>O)].(4-apa)]<sub>n</sub> (**8**) ve [[Mn(ipht)(4-apa)(H<sub>2</sub>O)].(4-apa)]<sub>n</sub> (**4**) bileşiklerinin elektronik spektrumunda görünür bölgede hiç bir d-d geçişine ait pik gözlenmemektedir (Şekil 4.46-48). Periyodik tabloda 2B grubunda bulunan çinko (II) ve kadmiyum (II) geçiş metalleri  $d^{10}$  ve 7B grubunda bulunan mangan (II) geçiş metali  $d^5$  konfigürasyonlarına sahiptir. Bu nedenle metallerin komplekslerinde d-d geçişleri hem spin hem de orbital yasaklı olmasından dolayı d-d geçişleri gözlenmez (Datta vd, 2017).

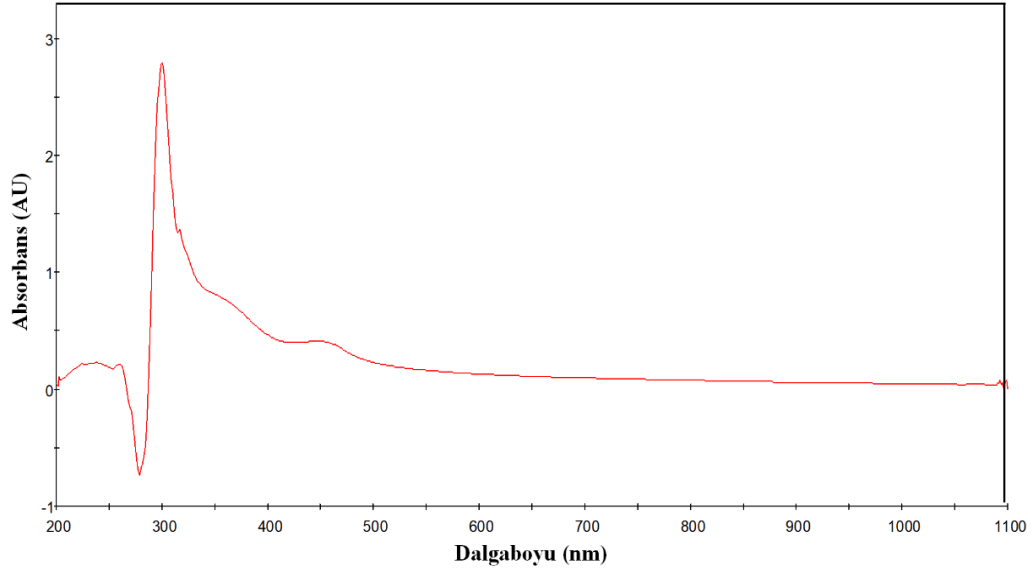


Şekil 4.45. [[Co(ipht)(4-apa)(H<sub>2</sub>O)].(4-apa)]<sub>n</sub> (**2**) kompleksinin elektronik spektrumu

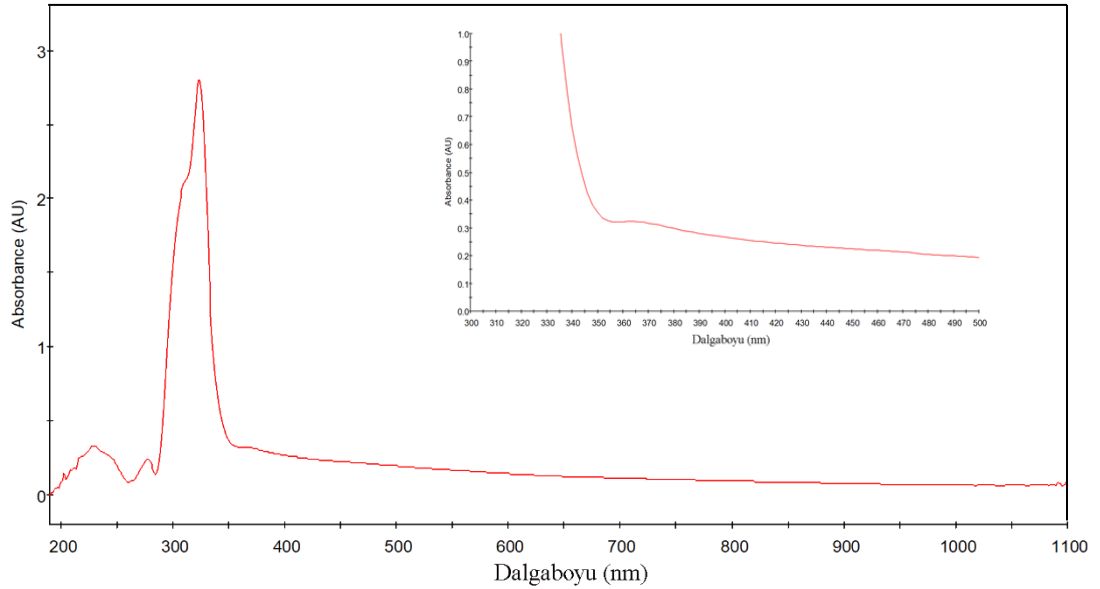


Şekil 4.46. [[Zn(ipht)(4-apa)(H<sub>2</sub>O)].(4-apa)]<sub>n</sub> (**3**) kompleksinin elektronik spektrumu

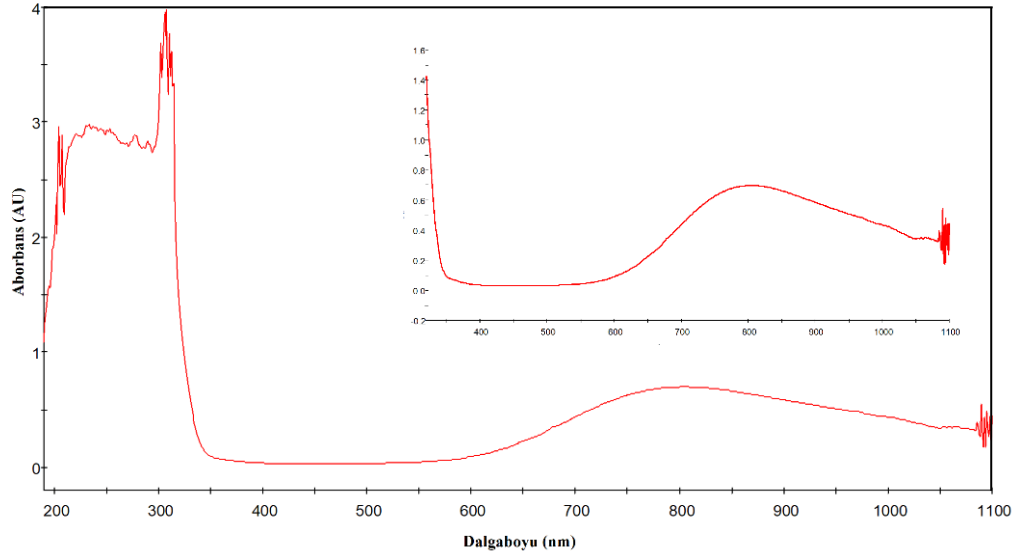
$[\text{Cu}_2(\text{ipht})_2(4\text{-apa})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (4\text{-apa})$  (**9**) kompleksinin elektronik spektrumunda ise 667 nm de merkezlenen pik Cu(II) metalinin d-d ( ${}^2\text{B}_1 \rightarrow {}^2\text{A}_1$  ve  ${}^2\text{B}_1 \rightarrow {}^2\text{E}_1$ ) geçişlerine karşılık gelmektedir (Şekil 4.49). 667 nm de gözlenen bu pik Cu(II) metalinin koordinasyon çevresi hakkında kesin bir bilgi vermez. Bu durumda kare piramit veya trigonal bipiramit çevresine sahip olabilir (Chandra ve Gupta, 2005). Bunun için EPR spektroskopisi ile incelemek gerekir.



Şekil 4.47.  $[[\text{Mn}(\text{ipht})(4\text{-apa})(\text{H}_2\text{O})] \cdot (4\text{-apa})]_n$  (**4**) kompleksinin elektronik spektrumu



Şekil 4.48.  $[[\text{Cd}(\text{ipht})(4\text{-apa})(\text{H}_2\text{O})] \cdot (4\text{-apa})]_n$  (**8**) kompleksinin elektronik spektrumu



Şekil 4.49.  $[\text{Cu}_2(\text{ipht})_2(4\text{-apa})_2(\text{H}_2\text{O})_2].(4\text{-apa})$  (9) kompleksinin elektronik spektrumu

### 4.3. Metal(II)-İzofitalat-İsonikotinamit Bileşiklerine Ait Çalışmalar

#### 4.3.1. $[\text{Co}_2(\text{ipht})_2(\text{ina})_4]_n$ tek kristalinin yapı tayini

Çizelge 4.21.  $[\text{Co}_2(\text{ipht})_2(\text{ina})_4]_n$  kompleksinin kristal verileri, veri toplama ve yapı arıtım verileri

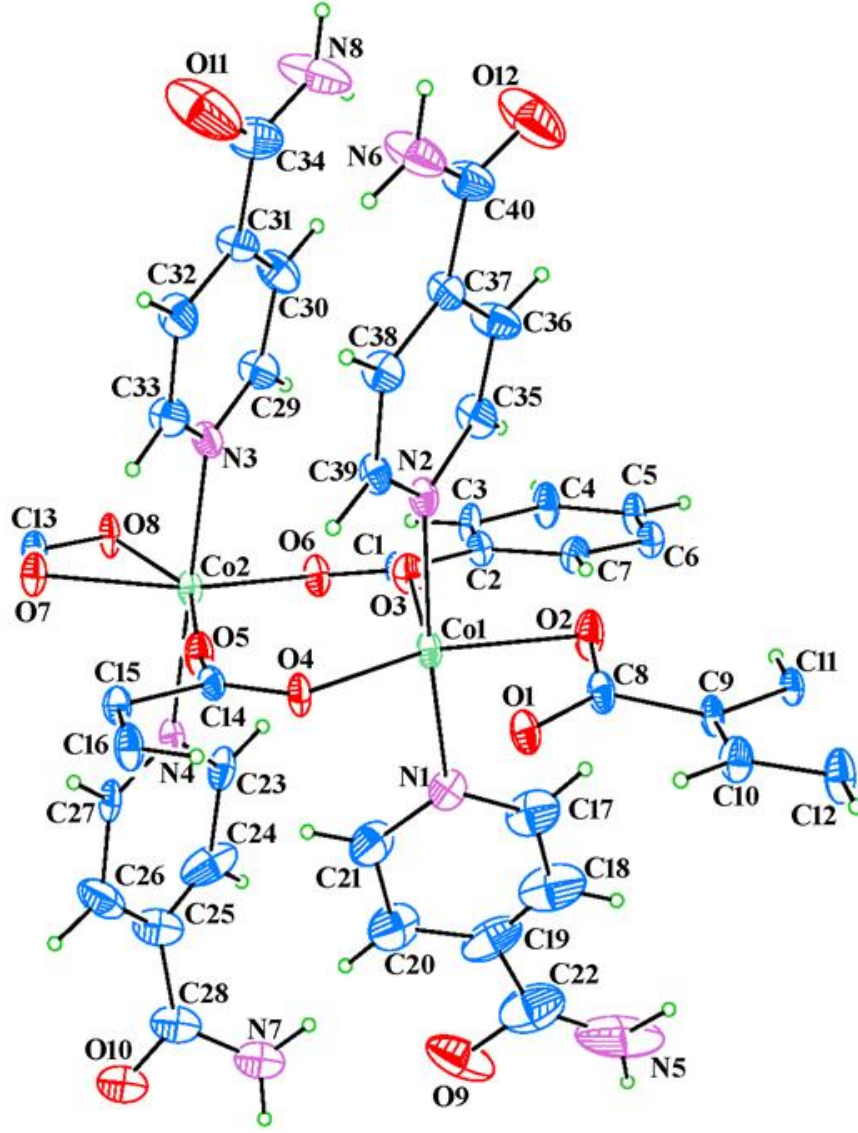
<b>5</b>	
Deneysel formül	$\text{C}_{40}\text{H}_{32}\text{N}_8\text{O}_{12}\text{Co}_2$
Molekül ağırlığı	934.60
Kristal sistem	Triklinik
Uzay grubu	P1
Kristal rengi	Kırmızı
Kristal boyutu (mm)	0.11x0.40x0.71
Sıcaklık (K)	293
a, b, c (Å)	9.3508(4), 10.0300(4), 25.1867(14)
$\alpha, \beta, \gamma$ (°)	89.290(4), 87.943(4), 76.174(4)
V (Å <sup>3</sup> )	2292.4(17)
Z	2
$\mu$ (Mo $K_\alpha$ ) (mm <sup>-1</sup> )	0.79
$D_{\text{hes}}$ (Mg.m <sup>-3</sup> )	1.354
F(000)	956
Veri toplama $\theta$ aralığı (°)	1.6-27.4
Ölçülen yansımalar	37195
Bağımsız yansımalar	10250
$R_1, wR_2$	0.167, 0.446
Goof değeri	1.48
$\Delta\rho_{\text{mak}}, \Delta\rho_{\text{min}}$ (eÅ <sup>-3</sup> )	2.54, -0.92

[Co<sub>2</sub>(ipht)<sub>2</sub>(ina)<sub>4</sub>]<sub>n</sub> (**5**) (H<sub>2</sub>ipht=izofitalik asit ve ina=isonikotinamit karışık ligantlı koordinasyon polimerine ait kristalin verileri, veri toplama ve yapı arıtım verileri Çizelge 4.21 de verilmektedir.

Asimetrik birim formülü [Co<sub>2</sub>(ipht)<sub>2</sub>(ina)<sub>4</sub>]<sub>n</sub> (Şekil 4.50) olan kristalin yapı analizleri sonucunda elde edilen geometrik parametrelerden iki ipht anyonu iki farklı [Co(ina)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> merkezlerine bağlandığı görülmektedir. Bir ipht ligantı COO grubu ile üç Co(II) atomuna (ikisi Co1 ve biri Co2) köprüleme ve şelat olarak bağlanırken, diğer ipht de aynı şekilde ancak ikisi Co2 ve biri Co1 olacak şekilde bağlanır. Her iki Co atomu, dört üyeli şelat halkaların (Co2-O7-C13-O8) varlığı tarafından getirilen kısıtlamalar nedeniyle aşırı bozulmuş oktahedral çevreye sahiptir (Şekil 4.51(a)).

Çizelge 4.22. [Co<sub>2</sub>(ipht)<sub>2</sub>(ina)<sub>4</sub>]<sub>n</sub> (**5**) kompleksi için bazı geometrik parametreleri

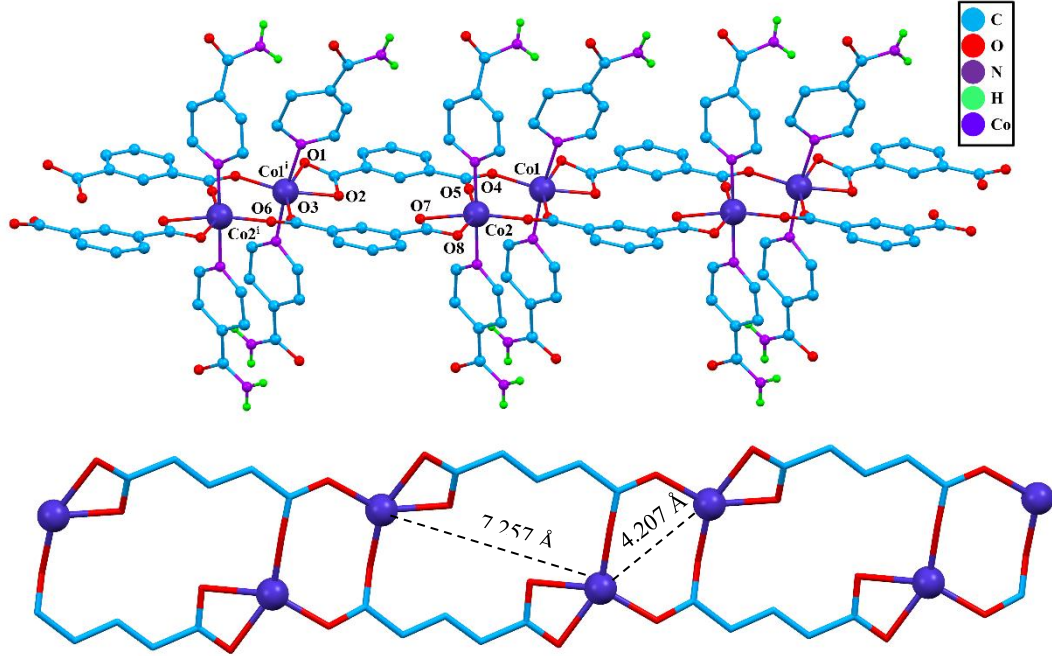
[Co <sub>2</sub> (ipht) <sub>2</sub> (ina) <sub>4</sub> ] <sub>n</sub>				(Rogan vd, 2011)	
Bağ uzunluğu (Å)		Bağ uzunluğu (Å)		Bağ uzunluğu (Å)	
Co1-O1	2.310(8)	Co2-O5	1.985(8)	2.149(1)	2.071(1)
Co1-O2	2.118(8)	Co2-O6	2.019(7)	2.194(1)	2.229(2)
Co1-O3	2.021(7)	Co2-O7	2.155(7)	2.050(1)	2.073(2)
Co1-O4	2.022(6)	Co2-O8	2.215(8)	2.039(1)	2.197(2)
Co1-N1	2.202(10)	Co2-N3	2.157(9)	2.126(2)	2.122(2)
Co1-N2	2.160(9)	Co2-N4	2.165(9)	2.119(2)	2.071(2)
Bağ açısı (°)		Bağ açısı (°)		Bağ açısı (°)	
O1-Co1-O2	58.9(3)	O5-Co2-O6	113.3(3)	101.46(6)	61.09(5)
O1-Co1-O3	155.5(3)	O5-Co2-O7	92.5(3)	154.28(6)	100.87(6)
O1-Co1-O4	88.7(3)	O5-Co2-O8	152.7(3)	60.42(5)	151.50(6)
O1-Co1-N1	88.9(3)	O5-Co2-N3	90.2(4)	87.15(6)	94.58(6)
O1-Co1-N2	93.6(3)	O5-Co2-N4	86.5(4)	89.83(5)	101.39(7)
O2-Co1-O3	96.9(3)	O6-Co2-O7	154.1(3)	99.31(6)	159.62(6)
O2-Co1-O4	146.8(3)	O6-Co2-O8	93.3(3)	161.77(6)	103.27(6)
O2-Co1-N1	89.4(4)	O6-Co2-N3	91.3(3)	76.17(7)	93.55(7)
O2-Co1-N2	85.9(3)	O6-Co2-N4	90.7(3)	90.68(6)	95.86(7)
O3-Co1-O4	115.8(3)	O7-Co2-O8	60.9(3)	97.71(6)	97.06(6)
O3-Co1-N1	86.5(3)	O7-Co2-N3	90.6(3)	83.24(6)	97.56(7)
O3-Co1-N2	88.3(3)	O7-Co2-N4	88.9(3)	104.98(6)	77.65(7)
O4-Co1-N1	97.5(4)	O8-Co2-N3	95.4(4)	99.49(7)	61.02(6)
O4-Co1-N2	89.7(3)	O8-Co2-N4	87.2(3)	91.20(6)	103.98(6)
N1-Co1-N2	172.5(3)	N3-Co2-N4	176.6(4)	165.60(6)	163.91(7)



Şekil 4.50.  $[\text{Co}_2(\text{ipht})_2(\text{ina})_4]_n$  bileşiğinin kristal yapısı (Yerleşim parametreleri %15 olasılıkla çizilmiştir)

Her iki kobalt katyonunun aşırı bozulmuş oktahedral çevresinin ekvatorial düzlemini üç farklı izofitalik asitin karboksil grupları (O1-O2-O3-O4 ve O5-O6-O7-O8) oluştururken, iki farklı isonikotinamit ligantlarının piridin halkasındaki nitrojen atomları (N1-N2 ve N3-N4) ise oktahedral geometrinin eksensel düzlemini oluşturmaktadır (Şekil 4.51(a)). Altı koordinatlı  $d^7$  konfigürasyonlu iki değerlikli kobalt iyonunun bağ uzunlukları ve bağ açıları Jahn-Teller bozulması ile uyumludur.  $\text{Co1}\cdots\text{O1}$  arasındaki en uzun etkileşim 2.310 Å dur. Bu durum ‘genişletilmiş sözde oktahedral’ 5+1 koordinasyon küresi ile sonuçlanır (Johnston vd, 2010). Ipht1 (C2-C3-C4-C5-C6-C7) ve ipht2 (C9-C10-C12-C16-C15-C11) nin aromatik halkaları

arasındaki torsiyon açısı  $6.3(6)$  dır. İpht1 ve ipht2 ligantlarının şelat uçları ile aromatik halkaları arasındaki dihedral açı ise  $0.17^\circ$  ve  $-0.36^\circ$  dir. İkisi arasında büyük bir fark yoktur. Bu durumda iki izofitalat anyonunun benzer şekilde metale koordine olduğunu gösterir.



Şekil 4.51. (a)  $[Co_2(ipht)_2(ina)_4]_n$  bileşiğinin polimerik yapısı (b)  $[Co(ipht)]_n$  molekülünün 1D polimerik ribonlarını (Şekilde hidrojen bağı yapmayan hidrojen atomları sadelik açısından gösterilmemiştir)

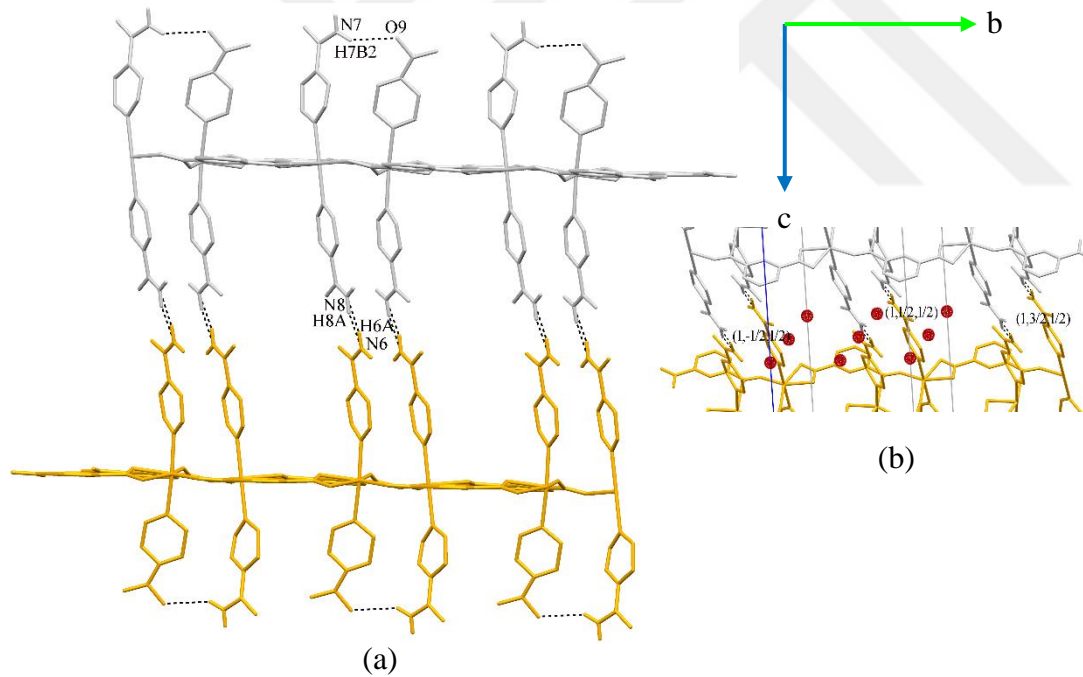
İzofitalat anyonları boyunca yapının uzatılması nötral  $[Co(ipht)_2]_n$  bir boyutlu (1D) koordinasyon polimerik ribonlarını ortaya çıkarmaktadır.  $[[M(ipht)(4\text{-apa})(H_2O)]_n \cdot (4\text{-apa})]_n$  (M:Co(II) ve Mn(II)) komplekslerinde olduğu gibi 1D ribon sırasıyla 8-üyel ve 16-üyel halkalar oluşmuştur (Şekil 4.51(b)). 16-üyel halkada iki kobalt iyonu ve iki farklı ipht<sup>2-</sup> iyonundan dört oksijen atomu on karbon atomu bulunurken  $(CoCO_2)_2$  8-üyel halka olarak tanımlanabilir. 8-üyel halkanın Co...Co uzaklığı  $4.207 \text{ \AA}$  iken 16-üyel halkanın ise  $7.257 \text{ \AA}$  dur. Her bir izofitalat anyonu metale dörütlü olarak bağlanarak köprü ve şelat ligant görevi görmüştür. İzofitalat anyonun bir karboksilat grubu metale şelat olarak bağlanırken diğeri ise *bis*-iki dişli olarak bağlanmıştır. Metal merkezleri *3,3 ladder* tipinde 1D polimerik zincirleri izofitalat anyonları ile [010] doğrultusu boyunca köprü kurmuştur.

Kompleksin kristal paketlenmesi molekül içi (N-H...O) ve moleküller arası (N-H...N ve C-H...O) hidrojen bağlarıyla sağlanmaktadır. (Çizelge 4.23). 1D polimer

zincirinin bir ucu N6-H6A···N8 ve N8-H8B···N6 hidrojen bağlarıyla (011) düzleminde  $R_2^2(4)$  halkalarını oluşturmuştur (Şekil 4.52(a)). Halka merkezleri  $(2n_1, \frac{1}{2}, n_2+\frac{1}{2})$ ;  $n_1$  ve  $n_2=0$  ya da tamsayı) konumlarında yer almaktadır. Karşılıklı oluşan bu hidrojen bağlarının merkezleri (... ,  $(1,-1/2,1/2)$ ,  $(1,1/2,1/2)$ ,  $(1,3/2,1/2)$ ,...) simetri elemanları üzerinde yer almıştır (Şekil 4.52(b)). Böylece hidrojen bağlarıyla 1D polimer yapı 2D polimerik yapıyı oluşturmuştur.

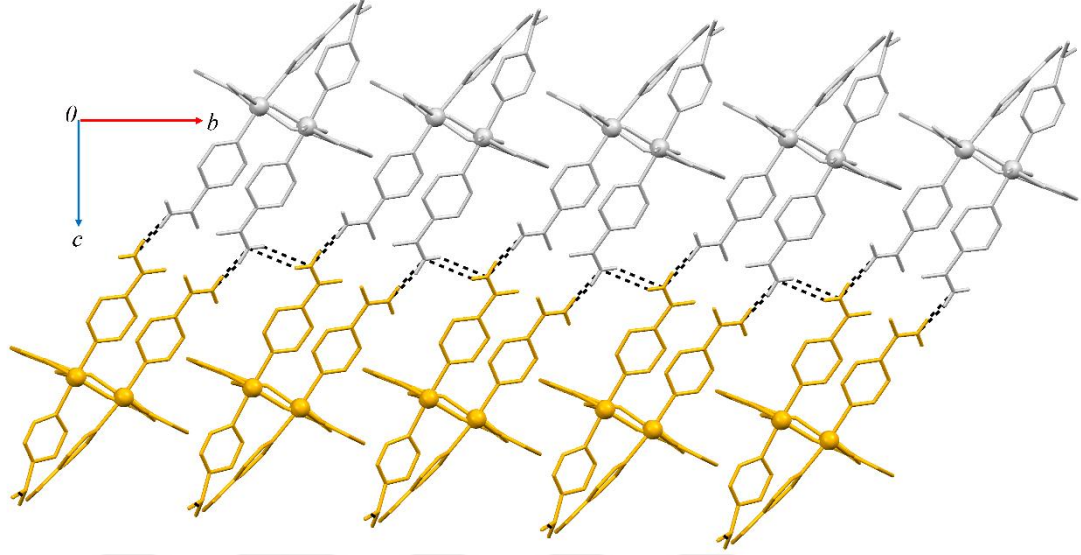
Çizelge 4.23.  $[\text{Co}_2(\text{ipht})_2(\text{ina})_4]_n$  kompleksinin hidrojen bağ geometrisi

D-H···A	d(D-H)	d(H···A)	d(D···A)	$\angle \text{D-H}\cdots\text{A}$	Simetri kodu
N8-H8A···N6 <sup>i</sup>	0.86(3)	2.11(3)	2.946(18)	164(2)	i:1+x,y,z
N6-H6A···N8 <sup>i</sup>	0.86(4)	2.09(4)	2.946(18)	171(5)	i:1+x,y,z
N7-H7B2···O9	0.86(3)	2.51(4)	3.200(40)	138(4)	
C39-H39···O8 <sup>ii</sup>	0.93	2.55	3.132(11)	121	ii:2-x,1-y,1-z
C39-H39···O4	0.93	2.66	3.162(13)	115	
C38-H38···O8 <sup>ii</sup>	0.93	2.41	3.043(14)	125	ii:2-x,1-y,1-z
C17-H17···O2	0.93	2.40	3.030(20)	126	



Şekil 4.52. (a) N-H...N hidrojen bağları ile kurulan 2D supramoleküler tabaka (sarı ve gri renkler birbirlerine göre simetrilerini göstermektedir) (b) 2D polimerik tabakada oluşan merkezlerin kristal paketlenmede simetri elemanlarına denk geldiğini gösteren yakından görüntüsü

Birim hücrede bulunan dört nikotinamid ligantlarının yaptığı aynı hidrojen bağları (N6-H6A···N8 ve N8-H8B···N6) ile a-yönünde ilerleyerek 3D supramoleküler yapıyı oluşturmuştur (Şekil 4.53).



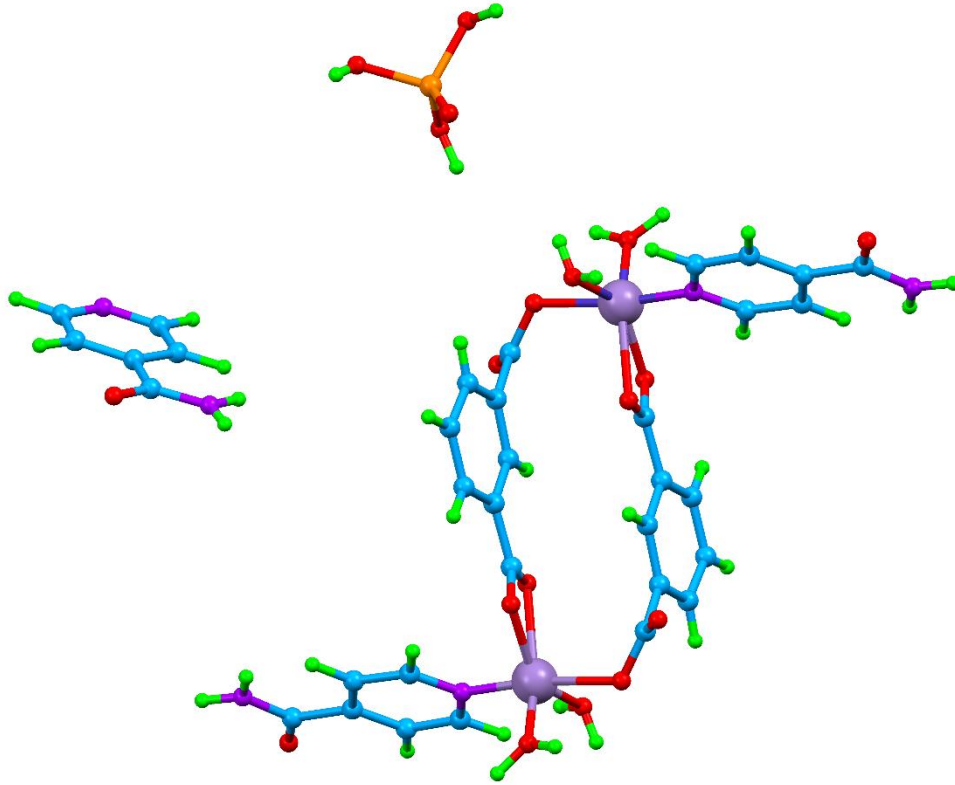
Şekil 4.53. [010] doğrultusu boyunca uzanan nikotinamid ligantlarının N-H···N hidrojen bağları ile oluşturduğu üç boyutlu yapının a-ekseninden görüntüsü

#### 4.3.2. Metal(II)-izofitalat-isonikotinamid bileşiklerinin elementel analiz çalışmaları

Sentezlenen bileşiklerin, molekül ağırlıkları, elementel analiz ve yüzde verimleri Çizelge 4.24 de verilmektedir. Elementel analiz ile Co(II) kompleksi Co(II)/ipht/ina oranı 2/2/4 ve Mn(II) kompleksi için Mn(II)/ipht/ina/H<sub>2</sub>O/fosforik asit oranı 2/2/3/4/1 olarak bulunmuştur. Co(II) ve Mn(II) komplekslerinin tek kristal X-ışını çalışmalar ile elementel analiz sonuçları uyumlu olduğu görülmüştür.

Çizelge 4.24. Metal-izofitalik asit-isonikotinamid bileşiklerinin elementel analiz sonuçları

Bileşik	Renk	Molekül A. (g/mol)	%C		%H		%N		% Verim
			Hes.	Ölç.	Hes.	Ölç.	Hes.	Ölç.	
<b>5</b> C <sub>40</sub> H <sub>32</sub> N <sub>8</sub> O <sub>12</sub> CO <sub>2</sub>	Mor	934.60	51.4	50.7	3.4	4.1	12.0	12.8	77
<b>10</b> C <sub>36</sub> H <sub>37</sub> N <sub>6</sub> O <sub>17</sub> PMn <sub>2</sub>	Sarı	978.64	39.8	41.6	3.6	3.8	8.2	8.6	83

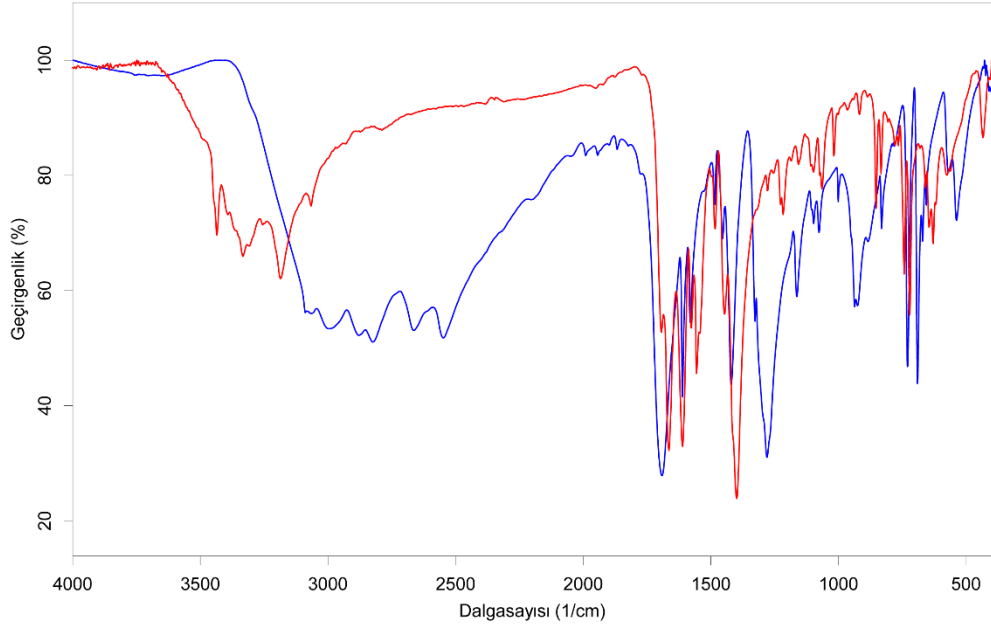


Şekil 4.54.  $[\text{Mn}_2(\text{ipht})_2(\text{ina})_2](\text{ina})(\text{H}_3\text{PO}_4)$  (**10**) bileşiğinin önerilen yapısı

### 4.3.3. Metal(II)-izofitalat-isonikotinamit bileşiklerinin IR spektroskopi çalışmaları

$[\text{Co}(\text{ipht})_2(\text{ina})_2]_n$  ve  $[[\text{Mn}_2(\text{ipht})_2(\text{ina})_2](\text{ina})(\text{H}_3\text{PO}_4)]_n$  bileşikleri, izofitalik asit ve isonikotinamit ligantlarının karakteristik titreşim pikleri ile karşılaştırılmıştır. İzofitalik asit ve bileşiğinin orta IR bölgesindeki spektrumu Şekil 4.55-56 da verilmektedir. Serbest izofitalik asitin IR spektrumunda, karboksil grubunun  $\nu(\text{C}=\text{O})$  titreşimi  $1692 \text{ cm}^{-1}$  de gözlenirken deprotona izofitalat anyonlarında  $\nu(\text{C}=\text{O})$  titreşimi Co(II) metalli kompleks için  $1661 \text{ cm}^{-1}$  e ve Mn(II) metalli kompleks için de  $1694 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1684 \text{ cm}^{-1}$  e kaymaktadır. Komplekslerin spektrumlarında ki bu kaymalar C=O çift bağ karakterinin zayıflamasına neden olan metalle koordinasyondan veya hidrojen bağından kaynaklanmaktadır. Ayrıca  $1542 \text{ cm}^{-1}$  ve  $1415 \text{ cm}^{-1}$  (**5**) ve  $1532 \text{ cm}^{-1}$  ve  $1417 \text{ cm}^{-1}$  (**10**) de  $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$  ve  $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$  gerilme titreşimleri ortaya çıkması izofitalik asitin deprotona olduğunu desteklemektedir ve bu değerler literatürle uyumludur (Reinsch vd, 2013) (Çizelge 4.25). Burada  $\Delta\nu=127 \text{ cm}^{-1}$  (**5**) ve  $\Delta\nu=115 \text{ cm}^{-1}$  (**10**) olarak bulunmuş ve bu değer COO gruplarından biri M1 metaline şelat olarak bağlanırken diğer COO grubu ise Mn1 ve Mn2 metaline tek-dişli bağlandığını desteklemiştir. COO

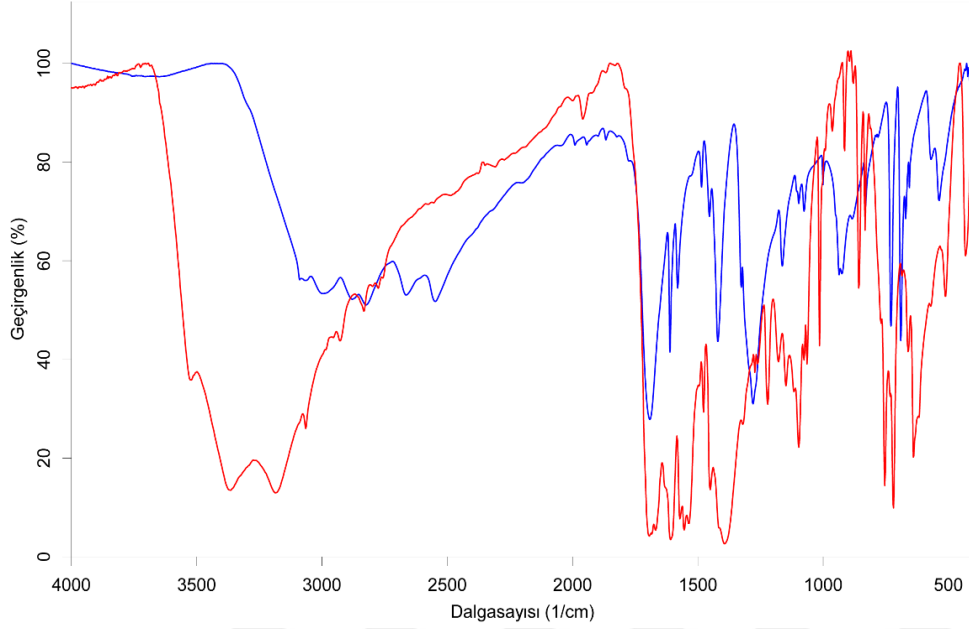
gruplarının literatürde bağlanma modlarına göre  $\Delta\nu$  değeri  $187\text{ cm}^{-1}$  (tek-dişli)(Baca vd, 2003),  $166\text{ cm}^{-1}$  (iki-dişli) (Zhang vd, 2015)ve  $142\text{ cm}^{-1}$  (şelat) (Sobhani ve Salavati-Niasari, 2015) verilmektedir. Kapsamlı bir çalışma (Deacon ve Phillips, 1980) tarafından yapılmıştır.



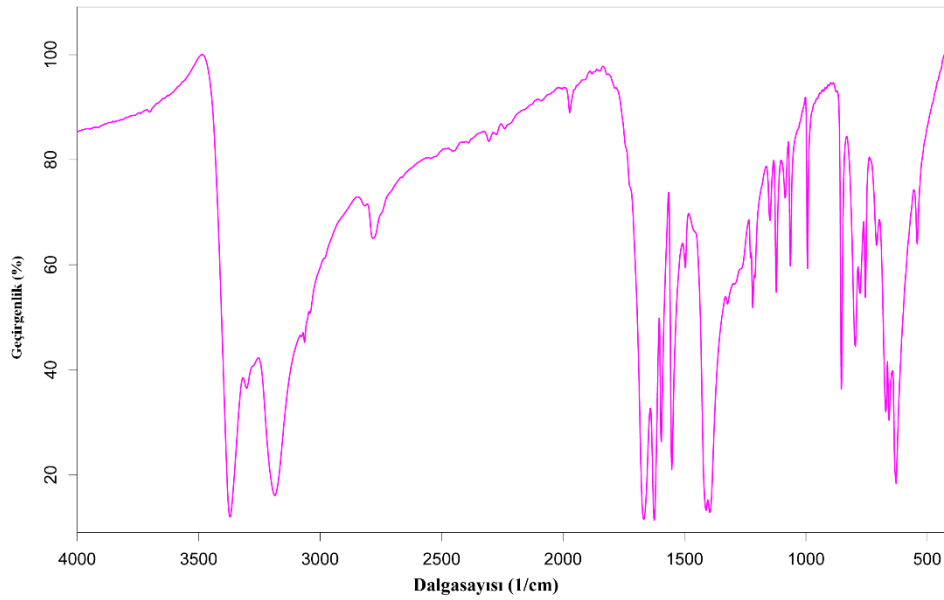
Şekil 4.55.  $[\text{Co}(\text{ipht})_2(\text{ina})_2]_n$  bileşiğinin IR spektrumu (kırmızı çizgi), izofitalik asitin IR spektrumu (mavi çizgi)

Serbest izofitalik asit karboksil grubunda OH gerilme titreşimi yaklaşık  $3307\text{ cm}^{-1}$  de gözlenirken bileşikte bu pik görülmemektedir. Çünkü izofitalik asit metale bağlanırken karboksil grupları deproton olmuştur. Ancak metal nikotinamidlerin IR spektrumlarından yararlanarak yapılan yapısal tartışmalarda genellikle karbonil (C=O), piridin halkasındaki (C=N) ve primer amin (NH<sub>2</sub>) gruplarının gerilme titreşimi dikkate alınmaktadır (Şekil 4.57). Kompleksin IR spektrumunda piridin halkasının C=C çift bağ titreşimleri  $1494\text{ cm}^{-1}$ ,  $1458\text{ cm}^{-1}$  dolaylarında zayıf pikler görülmektedir. Aynı bölgeye benzer halkasının C=C ve halka gerilme titreşimleri de denk gelmektedir. Ancak bunları ayırt etmek oldukça güçtür. Diğer taraftan serbest isonikotinamid IR spektrumunda, primer amin grubuna ait asimetric ve simetric gerilme titreşimi sırasıyla  $3392\text{ cm}^{-1}$ ,  $3333\text{ cm}^{-1}$  ve  $3256\text{ cm}^{-1}$ ,  $3186\text{ cm}^{-1}$  (5) ve  $3365\text{ cm}^{-1}$  ve  $3186\text{ cm}^{-1}$  (10) de çok şiddetli ve şiddetli pikler ortaya çıkmaktadır (Paşaoğlu vd, 2006). Çizelge 4.25 de görüldüğü üzere,  $\nu(\text{NH}_2)_{\text{as}}$  ve  $\nu(\text{NH}_2)_{\text{s}}$  titreşim pikleri orta şiddette hidrojen bağlarından dolayı kayma gözlenmiştir.

[[Mn<sub>2</sub>(ipht)<sub>2</sub>(ina)<sub>2</sub>](ina)(H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>n</sub> (**10**) kompleksinde bulunan fosforik asitten kaynaklı olarak IR spektrumunda 1261 cm<sup>-1</sup> de P=O gerilmesi ve 950 cm<sup>-1</sup> de P-OH gerilmesi ortaya çıkmaktadır. Böylece IR spektroskopisi yöntemi ön görülen yapıyı desteklemektedir.



Şekil 4.56. [[Mn<sub>2</sub>(ipht)<sub>2</sub>(ina)<sub>2</sub>](ina)(H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>n</sub> bileşiğinin IR spektrumu (kırmızı çizgi), izofitalik asitin IR spektrumu (mavi çizgi)



Şekil 4.57. İsonikotinamid ligantının IR spektrumu

Çizelge 4.25.  $[\text{Co}(\text{ipht})_2(\text{ina})_2]$  bileşiği ile izofitalik asitin ve isonikotinamid deneysel ve teorik titreşim pikleri ( $\text{cm}^{-1}$ ) ve literatür değerleri

$\text{H}_2\text{ipht}$	$\text{H}_2\text{ipht}^a$	$\text{Ina}$	$\text{Cu-ipht}^b$	<b>5</b>	<b>10</b>	Titreşimler
-	-	-	-	3435	3521	$\nu(\text{OH})_{\text{su}}$
3307	3456	-	-	-	-	$\nu(\text{OH})_{\text{kar}}$
-	-	3370	-	3392,3333	3365	$\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$
-	-	3187	-	3256,3186	3186	$\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$
3087,3065	3091,3074	3063	3106,2970	3066	3066	$\nu(\text{CH})$
1692	1690	-	1704	1694	1694,1684	$\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{ipht}}$
-	-	1668	-	1664	1669	$\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{ina}}$
-	-	1623	-	1649	1633	$\delta(\text{NH}_2)$
1611	-	-	1608	1610	1608	$\delta(\text{halka})$
-	-	-	1571	1542	1532	$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$
1581	1580	-	-	1577	1572	$\delta(\text{halka})$
-	-	1595,1552	-	1555	1554	$\nu(\text{C}=\text{C})+\delta(\text{CH})$
-	-	1494,1458	-	1498	1495	$\delta(\text{CH})$
1485,1454	1485,1418	-	1482	1484,1445	1477,1451	$\nu(\text{C}=\text{C})+\delta(\text{CH})$
-	-	-	1424	1415	1417	$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$
-	-	1391	-	1399	1393	$\nu(\text{CN})$
-	-	1321	-	1317	1321	$\nu(\text{CC})$
1327,1280	1327,1278	1294	-	1278,1254	1284,1273	$\delta(\text{OH})+\delta(\text{halka})$
-	-	-	-	-	1261	$\nu(\text{P}=\text{O})$
-	-	1148	-	1184	1178	$\delta(\text{NH}_2)$
-	-	1226	-	1227	-	$\nu(\text{C}-\text{C})+\delta(\text{CH})$
-	-	1218	-	1216	1221	$\nu(\text{C}-\text{C})$
1163,1097	1162,1097	1084	-	1157,1098	1149,1097	$\nu(\text{C}-\text{C})+\delta(\text{CH})$
-	-	1122	-	1109	1117	$\delta(\text{C}=\text{CONH}_2)$
-	-	1063	-	1063	1064	$r(\text{CH})$
1001	1000	-	-	1018,1001	1014,1003	Halka soluk <sub>benzen</sub>
-	-	993	-	984	992	(halka) <sub>soluk.</sub>
-	-	-	-	-	950	$\nu(\text{P}-\text{OH})$

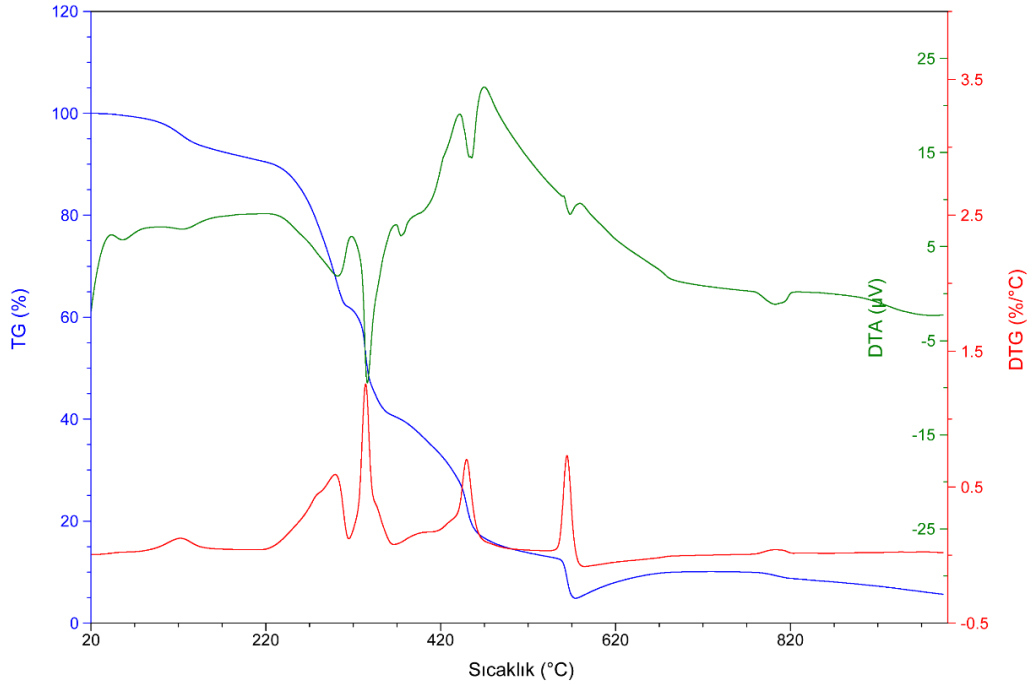
Çizelge 4.25 [Co(ipht)<sub>2</sub>(ina)<sub>2</sub>] bileşiği ile izofitalik asitin ve isonikotinamid deneysel ve teorik titreşim pikleri (cm<sup>-1</sup>) ve literatür değerleri (devamı)

937,925	944	-	-	940,917	936,915	tw(CH)
		878, 853	-	886,853	895,880,858	tw(CH)
831,730	832	797	-	833,806,733	833,811	tw(CH)
		757,707	-	766	754	γ(halka)
730,671	728,671	671	-	742,680	733,686	γ(OH)+δ(CH)
690,656	689,655	-	-	721	720	γ(halka)
-	-	658	-	658	660	γ(NH <sub>2</sub> )
-	-	627,594	-	629,618	631,618	δ(O=CN)
570,538	570	-	-	576,561	571,512	γ(OH)
411	-	443	-	501	-	γ(CCC)
-	-	-	-	434	432	ν(MO)

<sup>a</sup> (Bardak vd, 2016) <sup>b</sup>(Al-Hashemi vd, 2010b)

#### 4.3.4. Metal(II)-izofitalat-isonikotinamit bileşiklerinin termik analiz çalışmaları

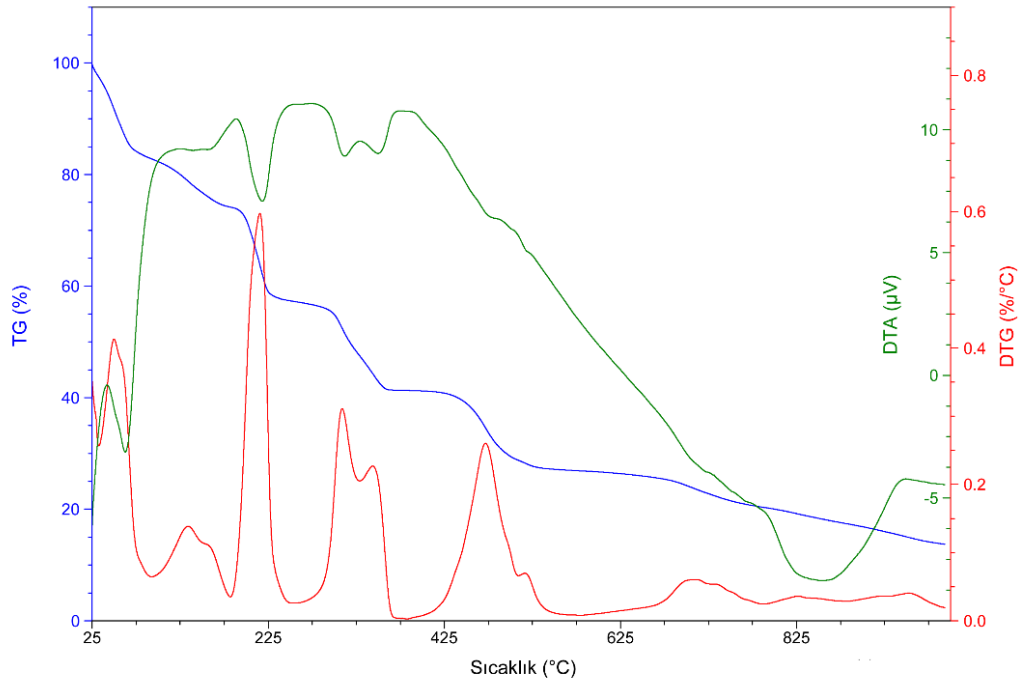
$[\text{Co}_2(\text{ipht})_2(\text{ina})_4]_n$  kompleksinin termal analiz eğrisi Şekil 4.58 de verilmektedir. 73-244 °C sıcaklık aralığında kompleksin yapısında bulunan bir mol isonikotinamit ligantı endotermik olarak uzaklaşmaktadır. Bu basamakta %11.6'lık bir kütle azalması meydana gelmektedir ( $\text{DTG}_{\text{maks}}:121$  °C; hes:%11.6). Oluşan  $[\text{Co}_2(\text{ipht})_2(\text{ina})_3]_n$  kompleksi 244-311 °C sıcaklık aralığında iki mol isonikotinamit ligantı ile %26.1'lik bir kütle kaybına uğramaktadır, hesaplanan ise %26.1'lik bir değer ile bir biriyle uyum içindedir. Son basamakta ise 312-466 °C sıcaklık aralığında geriye kalan iki mol izofitalat anyonu ve bir mol isonikotinamit ligantının yanması 336 °C ve 450 °C de endotermik olayla gerçekleşmektedir. Bu bozunmalar sonucunda  $\text{Co}_2\text{O}_2$ 'e dönüşüm gerçekleşmektedir (toplam kütle kaybı den:%82.9; hes:%82.9) (Çizelge 4.26).



Şekil 4.58.  $[\text{Co}_2(\text{ipht})_2(\text{ina})_4]_n$  kompleksinin termik analiz eğrisi

$[[\text{Mn}_2(\text{ipht})_2(\text{ina})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ina})(\text{H}_3\text{PO}_4)]_n$  kompleksinin termal analiz eğrisi Şekil 4.59 da verilmektedir. Bozunma beş aşamada gerçekleşmektedir. İlk aşamada kompleksin yapısında bulunan dört mol su molekülü ve bir mol ina ligantının bozunması 20-125 °C sıcaklık aralığındadır. Bu basamakta %20.0'lık bir kütle azalması meydana gelmektedir ( $\text{DTG}_{\text{maks}}: 49$  °C; hes:%19.8). İkinci basamakta 125-291 °C sıcaklık aralığında iki mol isonikotinamit ligantı ile %24.1'lik bir kütle kaybına uğramaktadır,

hesaplanan ise %24,9'luk bir değer ile bir biriyle uyum içindedir (Çizelge 4.26).



Şekil 4.59.  $[[Mn_2(ipht)_2(ina)_2(H_2O)_4](ina)(H_3PO_4)]_n$  kompleksinin termik analiz eğrisi

Çizelge 4.26. Metal(II)-ipht-ina bileşiklerinin azot atmosferinde bozunmalarından elde edilen termoanalitik veriler

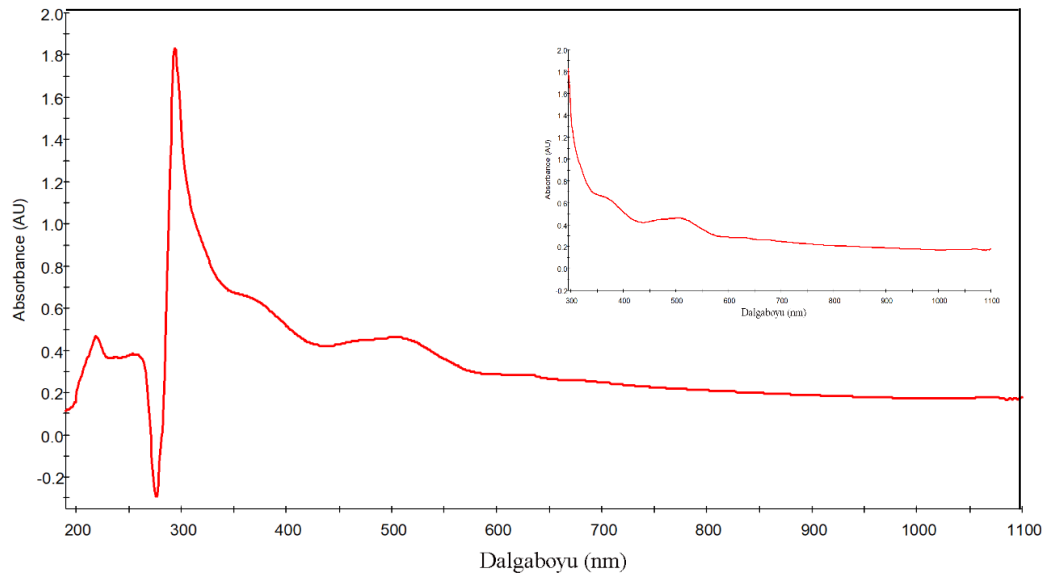
Kompleks	Sıcaklık Aralığı (°C)	DTG <sub>maks</sub> (+)	Ayrılan grup	Kütle Kaybı (%)		Toplam Kütle Kaybı (%)		Kalan Madde
				Den.	Teo.	Den.	Teo.	
5	20-244	121	İna (1 mol)	11.6	11.6			
	244-312	302	İna (2 mol)	26.1	26.1			
	312-466	336	İpht(2 mol)	45.2	45.2			
		450	İna (1 mol)					
					82.9	82.9	Co <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	
10	20-125	49	4.su +ina	20.0	19.8			
	125-291	214	2.ina	24.1	24.9			
	291-435	310	İpht	15.6	15.3			
		470	İpht	15.3	15.3			
	682-993	712	Fosforik asit	10.8	10.0			
					85.7	85.5	Mn <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	

291-435 °C sıcaklık aralığında bir mol izofitalat anyonu 310 °C de 435-682 °C sıcaklık aralığında da bir mol daha izofitalat anyonu 470 °C bozunmuştur. 682-993 °C

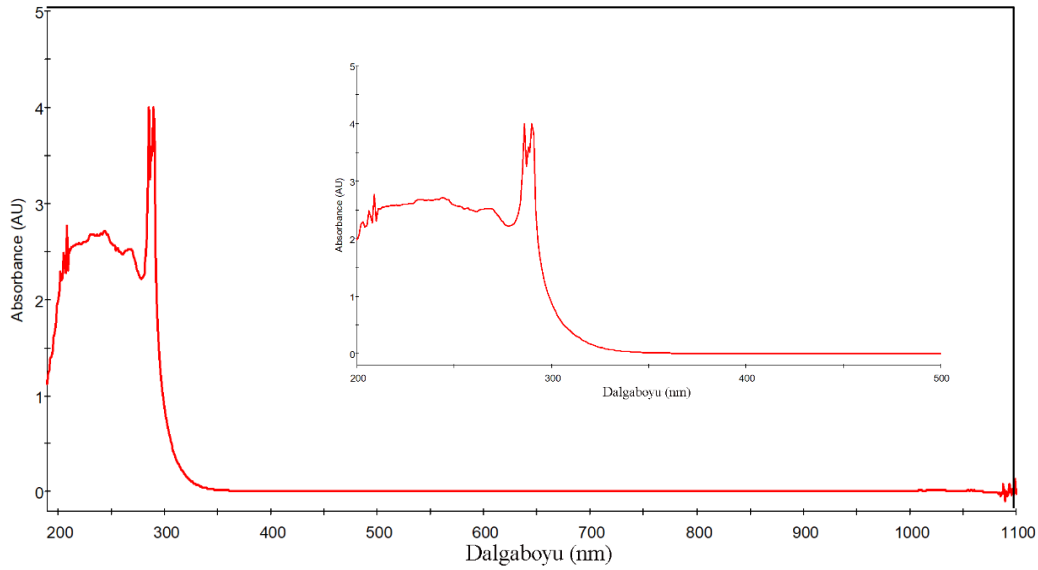
aralığında ise öngörülen yapıda bulunan fosforik asit bu basamakta bir bozunma gerçekleştirmektedir. Bu bozunma sonucunda deneysel olarak %10.8'lik bir kütle kaybı gözlenirken hesaplanan %10.0 olarak bulunmuştur. Bu değerler göz önüne alındığında öngörülen yapının termal yöntemle de desteklendiği görülmektedir. Bu bozunmalar sonucunda  $Mn_2O_2$ 'e dönüşüm gerçekleşmektedir (toplam kütle kaybı den:%85.7; hes:%85.5).

#### 4.3.5. Metal(II)-izofitalat-isonikotinamid bileşiklerinin UV-Vis spektroskopisi çalışması

Su içerisindeki  $[Co_2(ipht)_2(ina)_4]_n$  (**5**) kompleksinin elektronik spektrumunda 505 nm de merkezlenmiş pik Co(II) metalinin d-d ( ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4A_{2g}(F)$ ) geçişine karşılık gelmektedir (Şekil 4.60). Bozulmuş oktahedral geometriye sahip kompleks  $D_{4h}$  simetrisine sahiptir. Buna göre spektrumda  ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(F)$  (1150-1168 nm),  ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4A_{2g}(F)$  (552-540 nm) ve  ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$  (500-480 nm) olmak üzere üç geçiş gözlenmesi beklenmektedir (Çizelge 4.27). Ancak spektrum 200-1100 nm aralığında alındığından 1150-1168 nm aralığında ki bant gözlenememektedir. 500-480 nm aralığındaki bant ise 552-540 nm aralığında ki bant ile çakışmaktadır (Chandra ve Sharma, 2002).



Şekil 4.60.  $[Co_2(ipht)_2(ina)_4]_n$  kompleksinin elektronik geçiş spektrumu



Şekil 4.61.  $[[\text{Mn}_2(\text{ipht})_2(\text{ina})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ina})(\text{H}_3\text{PO}_4)]_n$  kompleksinin elektronik geçiş spektrumu

Komplekslerde gözlenen 200 nm ile 300 nm aralığındaki bu pikler izofitalik asitin ve isonikotinamit ligantının  $\pi \rightarrow \pi^*$  ve  $n \rightarrow \pi^*$  geçişlerinden kaynaklanmaktadır (Li vd, 2016; Mahalakshmi ve Raman, 2013). 300 nm ile 450 nm aralığındaki pikler ise ligant-metal veya metal-ligant yük aktarım geçişinden kaynaklı olarak ortaya çıkar (Shi vd, 2011).

Çizelge 4.27. Metal(II)-ipht-ina bileşiklerinin elektronik spektrum sonuçları

Kompleksler (Renk)	$\lambda_{\text{maks}}$ (nm)			d→d geçiş türü
	L→L	L→M	d→d	
<b>5</b> (Mor)	219	378	-	${}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{F})$
	238		505	${}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{A}_{2g}(\text{F})$
	254		-	${}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{P})$
	294			
<b>10</b> (Sarı)	242	384	-	${}^6\text{A}_{1g} \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{P})$
	265		-	${}^6\text{A}_{1g} \rightarrow {}^4\text{E}_g(\text{D})$
	286		-	${}^6\text{A}_{1g} \rightarrow {}^4\text{E}_g(\text{G})$ ${}^4\text{A}_{1g}(\text{G})$
			-	${}^6\text{A}_{1g} \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{G})$

$[[\text{Mn}_2(\text{ipht})_2(\text{ina})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ina})(\text{H}_3\text{PO}_4)]_n$  (**10**) bileşiğinin elektronik spektrumunda görünür bölgede hiç bir d-d geçişine ait pik gözlenmemektedir (Şekil 4.61). Periyodik tabloda 7B grubunda bulunan mangan (II) geçiş metali  $d^5$  konfigürasyonlarına sahiptir. Bu nedenle metallerin komplekslerinde d-d geçişleri hem

spin hem de orbital yasaklı olmasından dolayı d-d geçişleri gözlenmez (Datta vd, 2017). Kompleksin öngörülen yapısında Mn(II) çevresi oktahedral geometriye sahip olduğu görülmektedir. Buna göre Mn(II) yüksek spin durumunda zayıf geçişler görülebilir. Bu geçişler  ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$ ,  ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4E_g(D)$ ,  ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4E_g(G)$   ${}^4A_{1g}(G)$  ve  ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}(G)$  dir. Ancak sulu çözeltide kaydedilen spektrumda bu geçişlere rastlanmamıştır. 350 nm'nin altındaki absorpsiyon bantları izofitalat anyonu ve isonikotinamit ligantının, ligant-ligant ve ligant-metal veya metal-ligant yük aktarım geçişlerinden kaynaklanmaktadır.

#### 4.4. Metal(II)-Terefitalat-N-(2-hidroksietil)etilendiamin Bileşiklerine Ait Çalışmalar

##### 4.4.1. $[M(II)(\text{hydet-en})_2].(\text{tpht})$ (M: Zn(II) ve Cu(II)) tek kristalinin yapı tayini

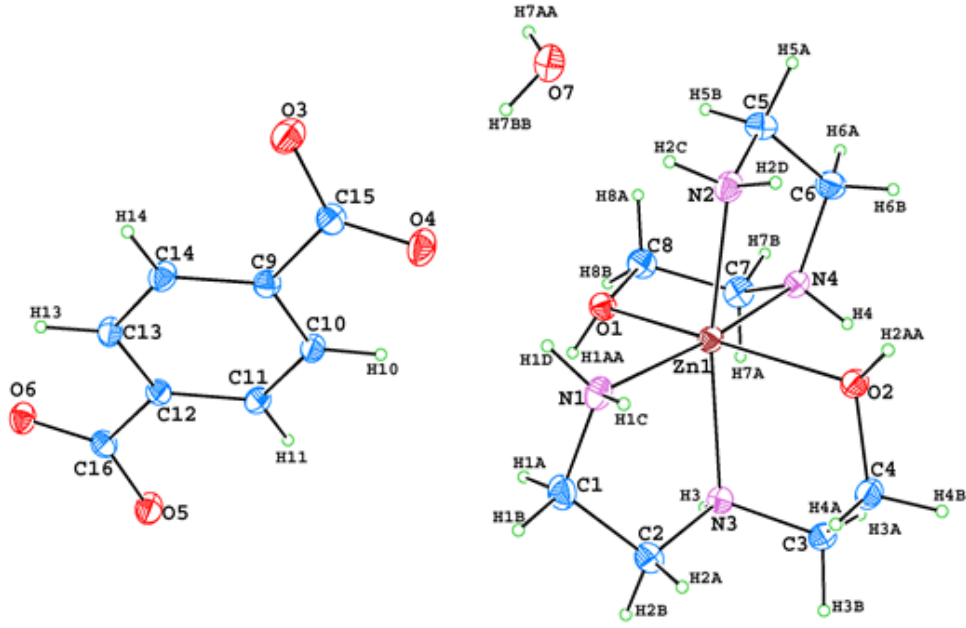
$[Zn(\text{hydet-en})_2].(\text{tpht}).\text{H}_2\text{O}$  (6) ve  $[Cu(\text{hydet-en})_2].(\text{tpht})$  (7) ( $\text{H}_2\text{tpht}$ =terefitalik asit, hydet-en= N-(2-hidroksietil)etilendiamin) kristaline ait kristal verileri, veri toplama ve yapı arıtım verileri Çizelge 4.28 de verilmektedir.

$[Zn(\text{hydet-en})_2].(\text{tpht}).\text{H}_2\text{O}$  kristal yapı analizleri sonucunda elde edilen geometrik parametreler Çizelge 4.29 da verilmektedir. Zn(II) iyonunun simetri merkezinde bulunduğu yapıda iki hydet-en ligantı üç dişli olarak koordine olurken,  $\text{tpht}^{2-}$  anyonu ise serbest olarak yapıda bulunmaktadır. Bozulmuş oktahedral geometrinin ekvatorial düzlemini hydet-en ligantlarının birincil ve ikincil amin grupları oluştururken, eksensel düzlemini ise yine hydet-en ligantlarının hidroksil grubu oluşturmaktadır (Şekil 4.62). Bu durum gösteriyor ki, eksensel düzlemde yer alan oksijen atomları Zn(II) iyonuna, ekvatorial düzlemde yer alan nitrojen atomlarına göre daha zayıf bağlanmış. Çizelge 4.29'a bakıldığında Zn-O (2.189(19) Å) ve Zn-O2 (2.208(2) Å) uzaklığı dört Zn-N uzaklığından daha uzundur. Bu gerilme Jahn-Teller etkisi olarak bilinir ve geçiş metallerin oktahedral komplekslerinde sıklıkla karşılaşılan bir durumdur (Lee, 2008). Zn(II) iyonunun koordinasyon geometrisine bağlı geometrik parametre  $[Zn(\text{hydet-en})_2\text{Pd}(\text{CN})_4]_n$  (Uçar vd, 2007) ve  $[Zn(\text{hydet-en})_2].\text{C}_4\text{O}_4.\text{H}_2\text{O}$  (Karadağ vd, 2008) komplekslerinin koordinasyon geometrisi ile karşılaştırıldığında bir uyum içerisinde olduğu görülmektedir. Tüm N-Zn-N, N-Zn-O ve O-Zn-O bağ açıları  $90^\circ$  ve  $180^\circ$  den oldukça sapmıştır. Bu durum muhtemelen

ligantların şeklinden kaynaklanan sterik etkilerden kaynaklanmaktadır. Bu sapsmalar literatürdeki diğet hydet-en içeren kompleksler ile uyumludur (Grirrane vd, 2004).

Çizelge 4.28.[M(II)(hydet-en)<sub>2</sub>].(tpht) (M: Zn(II) (**6**) ve Cu(II) (**7**)) kompleksinin kristal verileri

	<b>6</b>	<b>7</b>
Deneysel formül	C <sub>16</sub> H <sub>30</sub> N <sub>4</sub> O <sub>7</sub> Zn	C <sub>16</sub> H <sub>28</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub> Cu
Molekül ağırlığı	455.81	435.96
Kristal sistem	Triklinik	Monoklinik
Uzay grubu	P-1	P21/n
Kristal rengi	Koyu sarı	Mavi
Kristal boyutu (mm)	0.59x0.39x0.22	0.39 x0.19x0.07
Sıcaklık (K)	293	293
a (Å)	8.545(6)	7.019(4)
b (Å)	9.244(7)	12.262(4)
c (Å)	13.637(1)	11.384(4)
α (°)	107.024(6)	90
β (°)	97.444(6)	106.92(5)
γ (°)	95.17(6)	90
V (Å <sup>3</sup> )	1011.96(13)	937.42(11)
Z	2	2
μ (Mo K <sub>α</sub> ) (mm <sup>-1</sup> )	1.26	1.21
D <sub>hes</sub> (g.cm <sup>-3</sup> )	1.496	1.545
F(000)	480	458
Veri toplama θ aralığı (°)	2.3-26.5	2.5-27.3
Ölçülen yansımalar	16485	6856
Bağımsız yansımalar	4195	2096
R <sub>1</sub> , wR <sub>2</sub>	0.066, 0.095	0.061, 0.138
Goof değeri	1.02	0.90
Δρ <sub>mak</sub> , Δρ <sub>min</sub> (eÅ <sup>-3</sup> )	0.33, -0.41	0.58, -0.37



Şekil 4.62.  $[\text{Zn}(\text{hydet-en})_2].(\text{tpht}).\text{H}_2\text{O}$  bileşiğinin kristal yapısı (Yerleşim parametreleri %30 olasılıkla çizilmiştir)

Çizelge 4.29.  $[\text{Zn}(\text{hydet-en})_2].(\text{tpht}).\text{H}_2\text{O}$  kompleksi için bazı geometrik parametreleri

$[\text{Zn}(\text{hydet-en})_2].(\text{tpht}).\text{H}_2\text{O}$		(Uçar vd, 2007)
<b>Bağ uzunluğu (Å)</b>		
Zn-N1	2.122(2)	2.127(1)
Zn-N2	2.100(2)	2.104(2)
Zn-N3	2.171(2)	2.082(2)
Zn-N4	2.184(2)	2.073(1)
Zn-O1	2.189(2)	2.258(1)
Zn-O2	2.208(2)	2.426(2)
C15-O3	1.264(4)	-
C15-O4	1.236(4)	-
C16-O5	1.264(4)	-
<b>Bağ açısı (°)</b>		
N2-Zn-N3	166.22(8)	105.32(6)
N1-Zn-N4	169.68(9)	103.37(6)
O1-Zn-O2	163.09(8)	81.11(16)
N1-Zn-N3	81.02(9)	84.37(6)
N2-Zn-N4	82.43(9)	83.34(6)
N2-Zn-N1	99.38(10)	103.85(6)
N3-Zn-O2	77.23(8)	74.78(5)
N2-Zn-O1	96.89(9)	156.84(6)
N1-Zn-O2	103.27(9)	157.75(5)
N4-Zn-O1	78.43(8)	76.78(5)
N2-Zn-O2	89.35(8)	88.70(6)

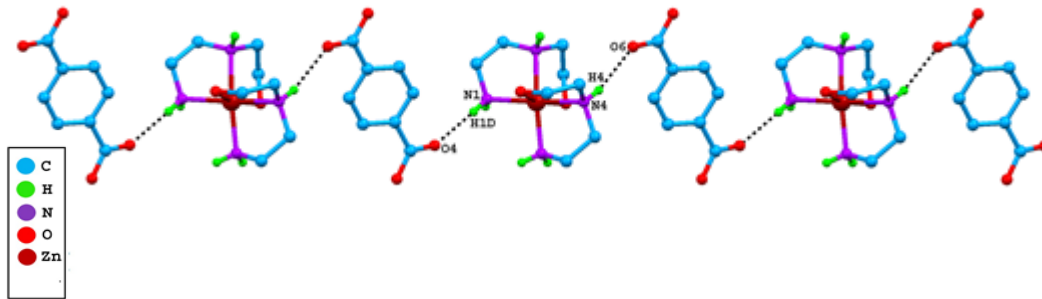
Terefilat anyonu Zn(II) metaline koordine olmadığından, anyondaki karboksilat grupları fenil düzlemine göre çok az dönmüştür. Fenil halkası ve karboksilat grupları arasındaki torsiyon açıları O5-C16-C12-C11=15.8(4)°, O6-C16-C12-C11=-163.0(3)°, O5-C16-C12-C13=-164.8° ve O6-C16-C12-C13=16.4° dir. Bu verilere göre karboksilat grupları fenil halkasından bir miktar sapsmıştır.

Komplekslerin kristal paketlenmesinde molekül içi ve molekül dışı hidrojen bağları büyük önem taşır (Çizelge 4.30). On tane hidrojen bağı vardır ve bu bağlardan üçü molekül içi olup yedisi moleküller arası hidrojen bağlarıdır. Ayrık bulunan  $[Zn(hydet-en)_2]^{2+}$  katyonu ile  $tpht^{2-}$  anyonu birbirlerine hidrojen bağları ile bağlanmaktadır.

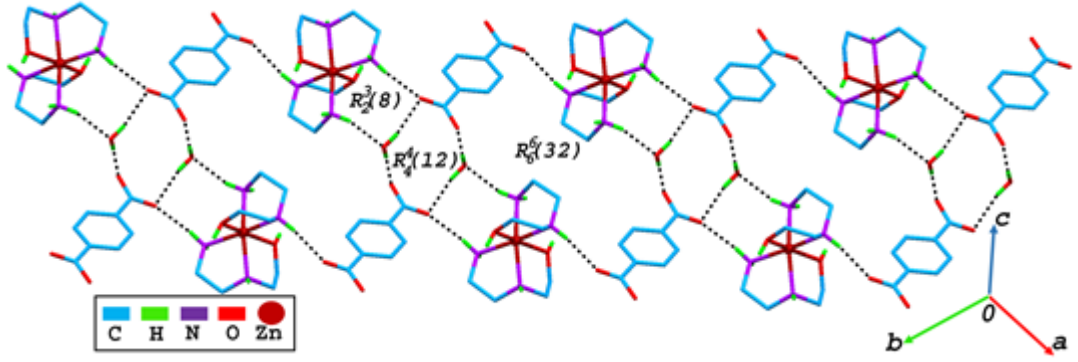
Hydet-en ligantının amin grupları ile terefilat anyonunun karboksilat grupları arasında N1-H1D...O4 ve N4-H4...O6<sup>iii</sup> (iii: x-1, y+2, z) hidrojen bağları [101] doğrultusunda bir boyutlu doğrusal bir zincir oluşturur. Koordinasyon monomeri C(13) zincirleri ile bağlanırlar (Şekil 4.63) (Etter, 1990).

Çizelge 4.30.  $[Zn(hydet-en)_2].(tpht).H_2O$  kompleksinin hidrojen bağ geometrisi

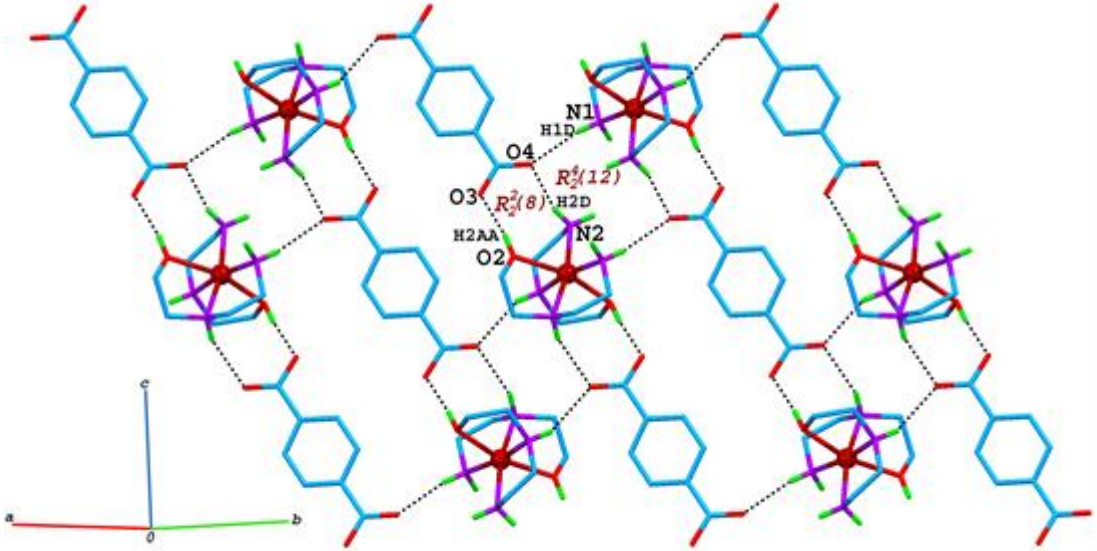
D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<D-H...A	Simetri kodu
N1-H1C...O7 <sup>i</sup>	0.90(2)	2.20(2)	3.053(4)	158(4)	i:-x+1,-y+1,-z+1
N2-H2D...O4 <sup>i</sup>	0.90(2)	2.17(2)	3.033(3)	162(4)	i:-x+1,-y+1,-z+1
N3-H3...O6 <sup>ii</sup>	0.91(2)	2.27(2)	3.136(3)	159(4)	ii:-x+2,-y+1,-z+2
N4-H4...O6 <sup>iii</sup>	0.91(2)	2.24(2)	3.080(3)	152(4)	iii:x-1,y+1,z
O1-H1AA...O5 <sup>ii</sup>	0.82(2)	1.73(2)	2.541(3)	172(4)	ii:-x+2,-y+1,-z+2
O2-H2AA...O3 <sup>i</sup>	0.83(2)	1.79(2)	2.608(3)	171(3)	i:-x+1,-y+1,-z+1
O7-H7AA...O3 <sup>iv</sup>	0.83(2)	2.02(2)	2.840(4)	172(4)	iv:-x+2,-y+1,-z+1
N1-H1D...O4	0.90(2)	2.16(2)	3.022(3)	162(4)	
N2-H2C...O7	0.90(2)	2.07(2)	2.944(4)	164(4)	
O7-H7BB...O4	0.83(2)	2.08(2)	2.896(4)	169(4)	



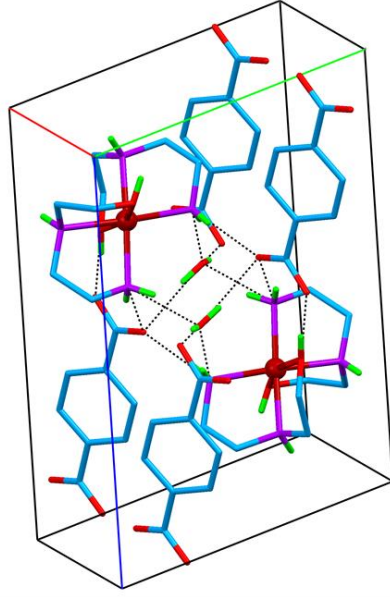
Şekil 4.63.  $[Zn(hydet-en)_2].(tpht).H_2O$  bileşiğinin hydet-en ve tpht ligantları arasında [101] doğrultusu boyunca oluşturduğu C(13) zincir yapısı (şekilde hidrojen bağı yapmayan hidrojen atomları sadelik açısından gösterilmemiştir) (simetri kodu: (iii) x-1, y+2, z)



Şekil 4.64.  $[\text{Zn}(\text{hydet-en})_2].(\text{tpht}).\text{H}_2\text{O}$  bileşiğinde serbest su moleküllerinin oluşturduğu  $R_4^4(12)$  halkaları (şekilde hidrojen bağı yapmayan hidrojen atomları sadelik açısından gösterilmemiştir) (simetri kodu: (iv)  $-x+2, -y+1, -z+1$ )



Şekil 4.65.  $[\text{Zn}(\text{hydet-en})_2].(\text{tpht}).\text{H}_2\text{O}$  bileşiğinde amin grupları ile karboksilat grupları arasında bulunan asimetric  $\text{N-H}\cdots\text{O}$  hidrojen bağlarının oluşturduğu  $R_2^4(12)$  halkaları (şekilde hidrojen bağı yapmayan hidrojen atomları sadelik açısından gösterilmemiştir) (simetri kodu: (i)  $-x+1, -y+1, -z+1$ )



Şekil 4.66.  $[\text{Zn}(\text{hydet-en})_2].(\text{tpht}).\text{H}_2\text{O}$  bileşiğinin paketlenmesi

Su molekülleri supramoleküler yapı oluşturmak için önemli rol oynar. Molekülde serbest olarak DA:AD tipinde organize olan su ligantları (O7) ile  $\text{tpht}^{2-}$  (O4, O3) iyonları arasındaki  $\text{O7-H7BB}\cdots\text{O4}$  ve  $\text{O7-H7AA}\cdots\text{O3}^{\text{iv}}$  (iv:-x+2, -y+1, -z+1) hidrojen bağları  $R_4^4(12)$  sintonlarını meydana getirmektedir. Halka merkezleri (n+1, 3/2-n, 1/2; n=0 ya da tamsayı) konumlarında yer almaktadır. Böylece  $R_4^4(12)$ ,  $R_2^3(8)$  ve  $R_6^6(32)$  halkaları ile (111) düzleminde 2 boyutlu supramoleküler bir tabaka oluşur (Şekil 4.64).

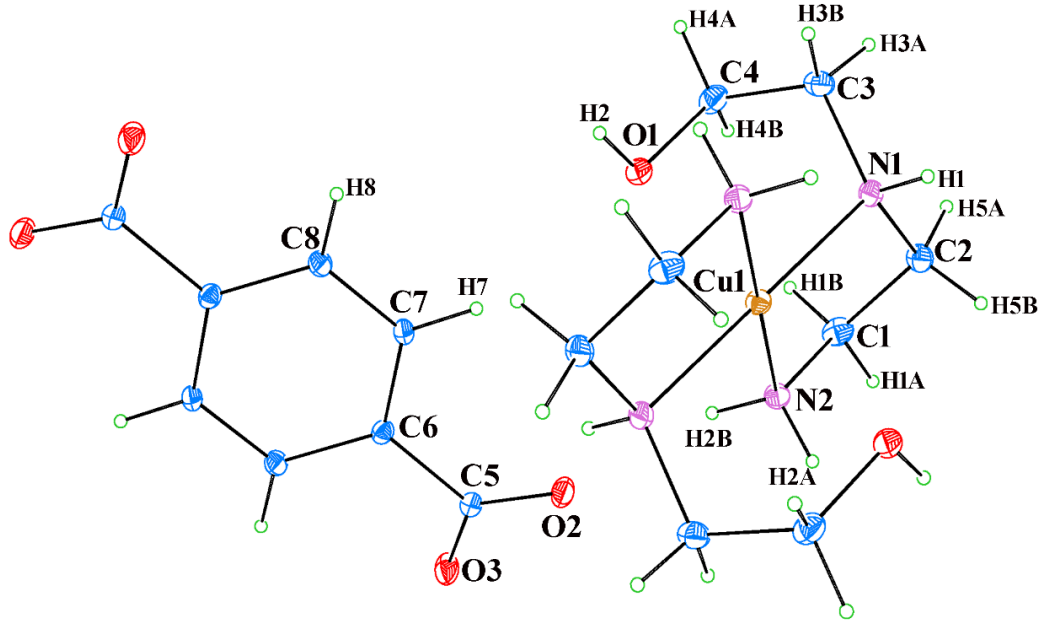
Hydet-en ligantlarının birincil aminleri ile tereftalat anyonunun karboksilat grupları arasındaki (N-H $\cdots$ O) hidrojen bağları ile 2D hidrojen polimer tabakalarını birbirlerine bağlayarak (22-2) düzleminde 3D supramoleküler yapı oluşturur. Koordinasyon polimerleri  $R_2^4(12)$  sintonlarını oluşturur ve halka merkezleri (1/2-n, n+1, 0; n=0 veya tamsayı) konumundadır (Şekil 4.65). Şekil 4.66'da kompleksin paketlenmesi gösterilmektedir.

$[\text{Cu}(\text{hydet-en})_2].(\text{tpht})$  (7) kristal yapı analizleri sonucunda elde edilen geometrik parametreler Çizelge 4.29 da verilmektedir Cu(II) iyonunun simetri merkezinde bulunduğu yapıda iki hydet-en ligantı iki dişli olarak koordine olurken,  $\text{tpht}^{2-}$  anyonu ise serbest olarak yapıda bulunmaktadır. Bakır merkezi düzgün bir kare düzlem geometriye sahiptir. Yang vd (2007a) dört koordinatlı yapıları tanımlamak için

$\tau_4 = \frac{360^\circ - (\alpha + \beta)}{141^\circ}$  eşitliğini üretmişlerdir. Bu eşitliğe göre  $\alpha$  ve  $\beta$  en büyük açılardır

( $\alpha=180^\circ$  ve  $\beta=180^\circ$ ) (Çizelge 4.12). Eğer  $\tau_4$  0 olursa mükemmel bir kare düzlem, 1 ise mükemmel bir tetrahedral geometriye sahip olacağını gösterir,  $0 < \tau_4 < 1$  aralığında ise trigonal piramit geometrisine sahip olacaktır. Çizelge 4.31 de ki açıları kullanarak elde edilen  $\tau_4$  değeri 0 dır. Bu değer de mükemmel bir kare düzlem geometrisini desteklemektedir. Kare düzlem geometriye sahip kompleksin ekvatorial düzlemini hydet-en ligantlarının birincil ve ikincil amin grupları oluşturmaktadır (şekil 4.62).

Çizelge 4.31'e bakıldığında Cu1...O1 arasındaki en uzun etkileşim 2.490 Å dur. Bu durum 'genişletilmiş sözde oktahedral' 4+2 koordinasyon küresi ile sonuçlanır (Johnston vd, 2010). Cu-O (2.490 (16) Å) uzaklığı dört Cu-N uzaklığından daha uzundur. Tüm N-Cu-N bağ açıları  $90^\circ$  den oldukça sapmıştır. Bu durum muhtemelen ligantların şeklinden kaynaklanan sterik etkilerden kaynaklanmaktadır. Bu sapmalar literatürdeki diğer hydet-en içeren kompleksler ile uyumludur (Grirrane vd, 2004).

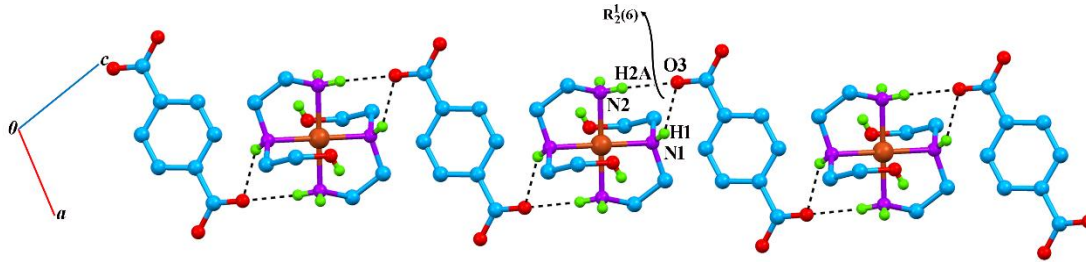


Şekil 4.67. [Cu(hydet-en)<sub>2</sub>].(tpht) bileşiğinin kristal yapısı (Yerleşim parametreleri %20 olasılıkla çizilmiştir)

Terefilat anyonu Cu(II) metaline koordine olmadığından, anyondaki karboksilat grupları fenil düzlemine göre çok az dönmüştür. Fenil halkası ve karboksilat grupları arasındaki torsiyon açıları  $O3-C5-C6-C7=17.6(6)^\circ$ ,  $O3-C5-C6-C8^{ii}=20.1(7)^\circ$ ,  $O2-C5-C6-C8^{ii}=-160.5^\circ$  ve  $O3-C5-C6-C7=-160.7^\circ$  dir. Bu verilere göre karboksil grupları fenil halkasından bir miktar sapmıştır.

Çizelge 4.31. [Cu(hydet-en)<sub>2</sub>].(tpht) kompleksi için bazı geometrik parametreleri  
(Simetri kodları: (i)-x,-y,-z, (ii)-x-1,-y,-z-1)

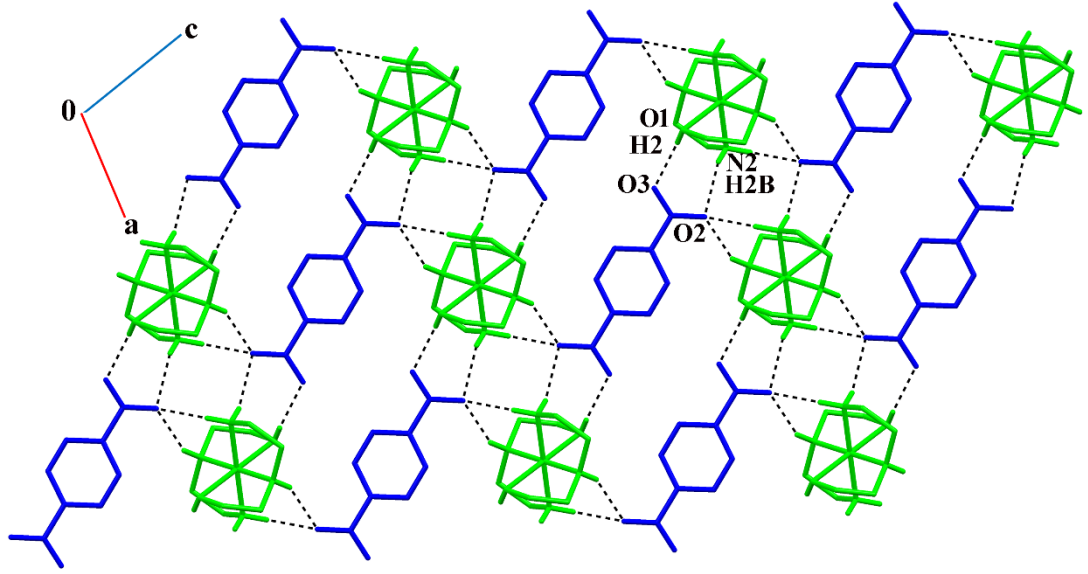
[Cu(hydet-en) <sub>2</sub> ].(tpht)		(Karadag vd, 2007)
Bağ uzunluğu (Å)		
Cu-N1/N1 <sup>i</sup>	2.037(4)	2.138(2)
Cu-N2/N2 <sup>i</sup>	2.005(4)	2.178(2)
Cu···O1/O1 <sup>i</sup>	2.490(4)	-
C5-O2	1.261(3)	-
C5-O3	1.237(3)	-
Bağ açısı (°)		
N1-Cu-N1 <sup>i</sup>	180.00(3)	180.00
N1-Cu-N2	85.26(16)	81.83(8)
N1-Cu-N2 <sup>i</sup>	94.74(16)	81.83(8)
N2-Cu-N2	180.0(3)	180.00
N2-Cu-N1 <sup>i</sup>	94.74(16)	81.83(8)
N1 <sup>i</sup> -Cu-N2 <sup>i</sup>	85.26(16)	81.83(8)
Torsiyon açıları (°)		
O2-C5-C6-C7	17.6(6)	-
O3-C5-C6-C8 <sup>ii</sup>	20.1(7)	-
O2-C5-C6-C8 <sup>ii</sup>	-160.5(5)	-
O3-C5-C6-C7	-161.7(5)	-



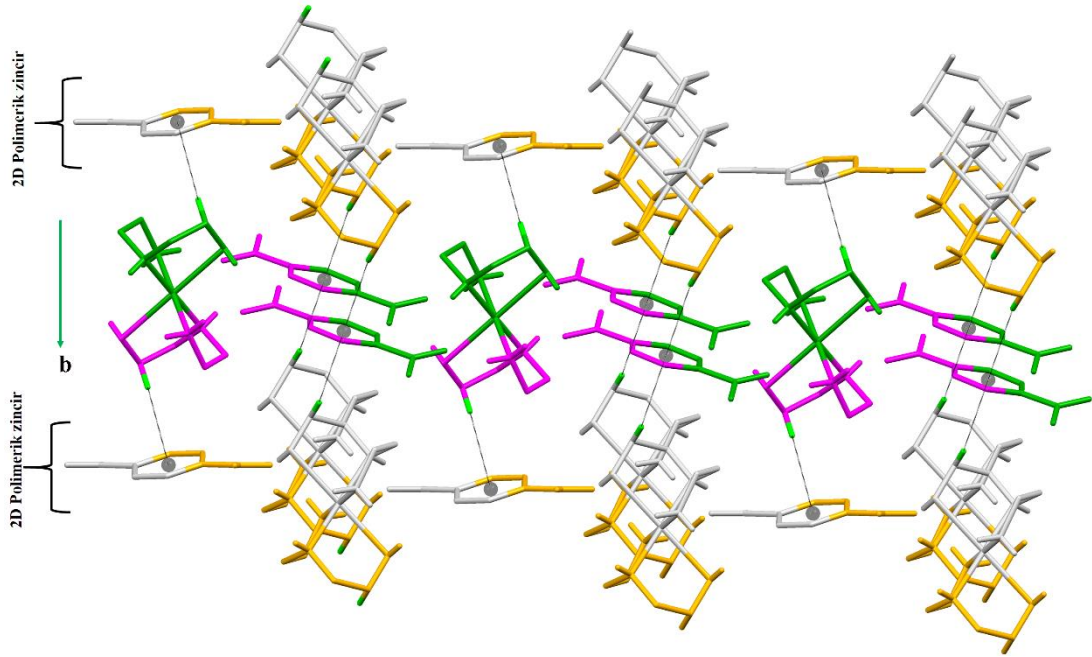
Şekil 4.68. [Cu(hydet-en)<sub>2</sub>].(tpht) bileşiğinin hydet-en ve tpht ligantları arasında [101] doğrultusu boyunca  $R_2^1(6)$  halkalarının oluşturduğu 1D polimerik yapı (şekilde hidrojen bağı yapmayan hidrojen atomları sadelik açısından gösterilmemiştir)

Çizelge 4.32. [Cu(hydet-en)<sub>2</sub>].(tpht) kompleksinin hidrojen bağ geometrisi

D-H···A	d(D-H)	d(H···A)	d(D···A)	<D-H···A	Simetri kodu
N1-H1···O2 <sup>i</sup>	0.91 (3)	2.26(3)	3.058(3)	146(3)	i: 1/2-x,1/2+y,1/2-z
N2-H2A···O2 <sup>ii</sup>	0.90(4)	2.09(4)	2.911(3)	151(3)	ii: 1/2+x,1/2-y,1/2+z
N2-H2B···O2 <sup>iii</sup>	0.90(4)	2.13(4)	3.004(3)	164(3)	iii: 3/2-x,1/2+y,1/2-z
O1-H2···O3 <sup>iv</sup>	0.68(4)	2.00(4)	2.621(3)	154(3)	iv: -1/2+x,1/2-y,1/2+z
X-H···π	d(X-H)	d(H···π)	d(X···π)	<X-H···π	Simetri Kodu
C4-H4A···π <sup>v</sup>	0.84(4)	2.81(4)	3.649(3)	145(3)	v: x, y, z



Şekil 4.69. [Cu(hydet-en)<sub>2</sub>].(tpht) bileşiğinde amin grupları ile karboksilat grupları arasında bulunan asimetrik N-H···O ve O-H···O hidrojen bağlarının oluşturduğu  $R_2^2(8)$  halkaları (şekilde hidrojen bağı yapmayan hidrojen atomları sadelik açısından gösterilmemiştir)

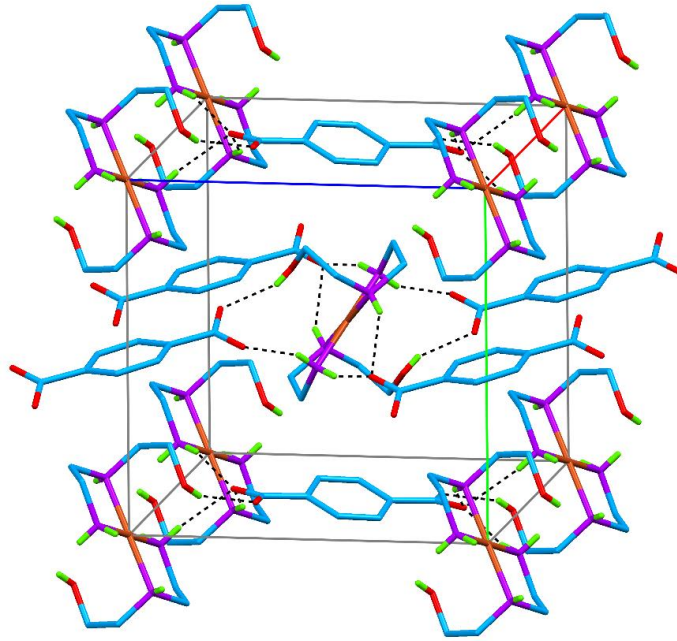


Şekil 4.70. [Cu(hydet-en)<sub>2</sub>].(tpht) bileşiğinde C-H··· $\pi$  etkileşimleri ile 2D polimerik yapının b-yönünde ilerlemesi

Ayrık bulunan [Cu(hydet-en)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> katyonu ile tpht<sup>2-</sup> anyonu birbirlerine hidrojen bağları ile bağlanmaktadır. Hydet-en ligantının amin grupları ile tereftalat anyonunun karboksilat grupları arasında N1-H1···O2 ve N2-H2A···O2 hidrojen bağları [101]

doğrultusunda bir boyutlu doğrusal bir zincir oluşturur (Çizelge 4.31). Koordinasyon monomeri  $R_2^1(6)$  halkalarını oluşturur ve halka merkezleri  $\frac{1}{4}+n_1$ , 0,  $n_2$  ( $n_1$  ve  $n_2$ ; 0 veya tamsayı) konumundadır (Etter, 1990) (Şekil 4.68).

Terefitalat anyonunun karboksilat grupları ile hidet-en ligantlarının birincil aminleri arasındaki (N-H $\cdots$ O) hidrojen bağları ve hidroksil grupları arasındaki (O-H $\cdots$ O) hidrojen bağları 1D polimerik tabakaları birbirlerine bağlayarak 2D düzlemsel yapı oluşturur. Koordinasyon polimerleri  $R_2^2(8)$  sintonlarını oluşturur ve halka merkezleri  $0.83-n_1$ , 0.03,  $1.14+n_2$  ( $n=0$  veya tamsayı) konumundadır (Şekil 4.69). Hidet-en ligantının C4-H4A bağı terefitalat anyonunun benzen halkasına  $\pi$  etkileşimi yaparak 2D polimerik düzlemleri 3D supramoleküler yapıya tamamlar. (Şekil 4.70). Şekil 4.66'da kompleksin paketlenmesi gösterilmektedir.



Şekil 4.71. [Cu(hdet-en)<sub>2</sub>].(tpht) bileşiğinin paketlenmesi

#### 4.4.2. Metal(II)-terefitalat-N-(2-hidroksietil)etilendiamin bileşiklerinin elementel analiz çalışmaları

Sentezlenen bileşiklerin, molekül ağırlıkları, elementel analiz ve yüzde verimleri Çizelge 4.33 de verilmektedir. Elementel analiz sonucunda M(II)/tpht/hdet-en/H<sub>2</sub>O oranı Zn(II) kompleksi için 1/1/2/1 ve Cu(II) kompleksi 1/1/2/0 dır. Zn(II) ve Cu(II) komplekslerinin tek kristal X-ışını çalışmalar ile elementel analiz sonuçları uyumlu

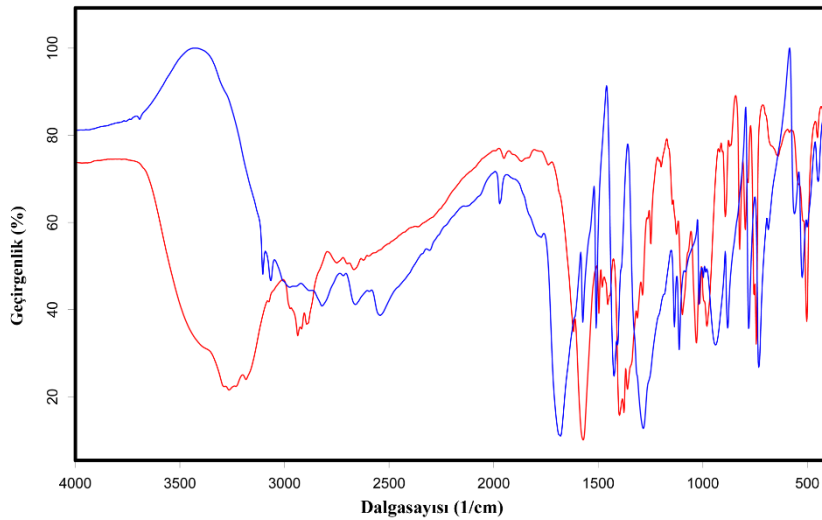
olduğu görülmüştür.

Çizelge 4.33.Metal-terefitalik asit- *N*-(2-hidroksietil)etilendiamin bileşiklerinin elementel analiz sonuçları

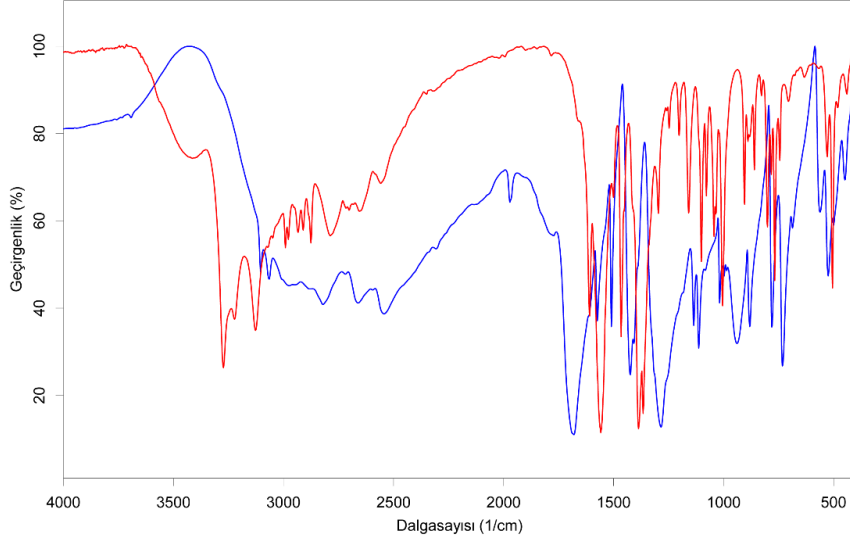
Bileşik	Renk	Molekül A. (g/mol)	%C		%H		%N	
			Hes.	Ölç.	Hes.	Ölç.	Hes.	Ölç.
<b>6</b> C <sub>16</sub> H <sub>30</sub> N <sub>4</sub> O <sub>7</sub> Zn	Koyu sarı	455.81	42.1	42.5	6.6	6.5	12.3	12.4
<b>7</b> C <sub>16</sub> H <sub>28</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub> Cu	Mavi	435.96	44.0	43.2	6.4	6.3	12.8	12.5

#### 4.4.3. Metal(II)-terefitalat-*N*-(2-hidroksietil)etilendiamin bileşiklerinin IR spektroskopi çalışmaları

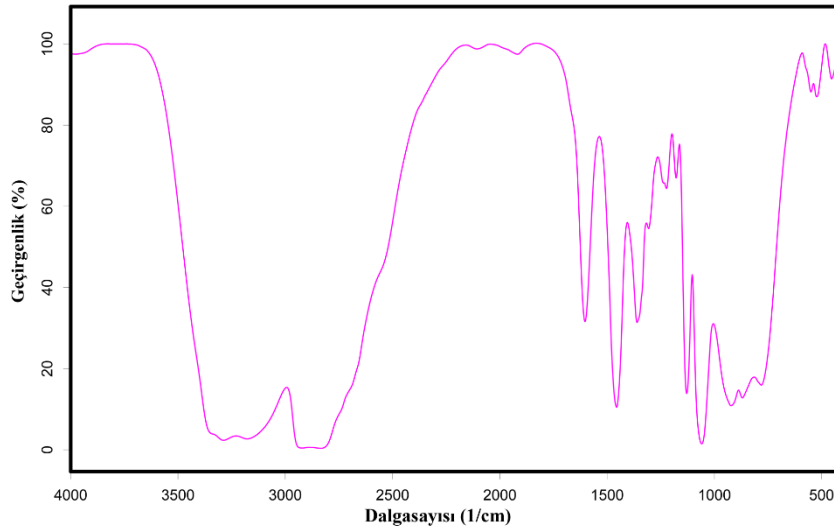
Bu çalışmada, [Zn(hydet-en)<sub>2</sub>].(tpht).H<sub>2</sub>O (**6**) ve [Cu(hydet-en)<sub>2</sub>].(tpht) (**7**) bileşiğinin titreşimsel olarak incelenmesi orta IR bölgesinde, terefitalat anyonunun ve hydet-en ligantının karakteristik titreşimleri göz önüne alınarak yapılmaktadır. Terefitalik asit (Al-Hashemi vd, 2010a) ve bileşiğin IR spektrumu Şekil 4.72-73 de verilmektedir. Terefitalik asitin yapısal davranışı karboksil grupların simetrik ve asimetrik gerilme titreşimi ile karakterize edilir. Karboksilik asitin koordine olup olmamasına, protone ve deprotone durumlarına veya hidrojen bağına katılıp katılmama durumuna göre bu titreşim frekanslarında yüksek ya da alçak değerlere doğru kaymalar gözlenmektedir.



Şekil 4.72. [Zn(hydet-en)<sub>2</sub>].(tpht).H<sub>2</sub>O bileşiğinin IR spektrumu (kırmızı çizgi), terefitalik asitin IR spektrumu (mavi çizgi)



Şekil 4.73. [Cu(hydet-en)<sub>2</sub>].(tpht) bileşiğinin IR spektrumu (kırmızı çizgi), tereftalik asitin IR spektrumu (mavi çizgi)



Şekil 4.74. Hydet-en ligantının IR spektrumu

Serbest tereftalik asitin IR spektrumunda, karboksil grubunun  $\nu(\text{C}=\text{O})$  titreşimi  $1684 \text{ cm}^{-1}$  de gözlenirken deprotone tereftalat anyonunda  $\nu(\text{C}=\text{O})$  titreşimi  $1689 \text{ cm}^{-1}$  (6)  $1663 \text{ cm}^{-1}$  (7) e kaymaktadır. [M(hydet-en)<sub>2</sub>].(tpht) bileşiğinin spektrumunda bu kaymalar C=O çift bağ karakterinin zayıflamasına neden olan hidrojen bağından kaynaklanmaktadır (Álvarez vd, 2010; Malaestean vd, 2008). Ayrıca  $1481 \text{ cm}^{-1}$  ve  $1338 \text{ cm}^{-1}$  de (6)  $1558 \text{ cm}^{-1}$  ve  $1338 \text{ cm}^{-1}$  de (7) sırasıyla  $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$  ve  $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$  gerilme titreşimleri ortaya çıkması tereftalik asitin deprotone olduğunu desteklemektedir ve bu değerler literatürle uyumludur (Yang vd, 2013) (Çizelge 4.34). Bileşiklerde ki

benzen halka soluklanma titreşimleri ( $1014\text{ cm}^{-1}$  (**6**)  $1005\text{ cm}^{-1}$  (**7**)) serbest duruma göre ( $1013\text{ cm}^{-1}$ ) büyük ölçüde bir değişim gözlenmemiştir.

Bu çalışmada serbest tereftalik asitin OH gerilme titreşimi yaklaşık  $3297\text{ cm}^{-1}$  de gözlenirken **6** ve **7** bileşiklerinde gözlenememiştir. Bunun nedeni tereftalik asitin tamamen deprotone olmasıdır. Ancak **6** bileşiğinde bulunan su molekülünden dolayı  $3291\text{ cm}^{-1}$  de  $\nu(\text{OH})$  piki gözlenmektedir. X-ışını analizinden de görüldüğü gibi bileşiklerin spektrumunda  $3400\text{ cm}^{-1}$  (**6**) ve  $3413\text{ cm}^{-1}$  (**7**) de ortaya çıkan titreşim piki hydet-en ligantının OH grubundan kaynaklanmaktadır. Metal hydet-en komplekslerinin IR spektrumlarından yararlanarak yapılan yapısal tartışmalarda genellikle hidroksil (OH), ikincil amin (NH) ve birincil amin ( $\text{NH}_2$ ) gruplarının gerilme titreşimi dikkate alınmaktadır. Hydet-en ligantının IR spektrumunda asimetric ve simetric  $\nu(\text{NH}_2)$  titreşimlerinden dolayı sırasıyla  $3288\text{ cm}^{-1}$  ve  $3178\text{ cm}^{-1}$  de şiddetli bantlar ortaya çıkmaktadır. Komplekslerin spektrumlarında ise  $3265\text{ cm}^{-1}$  ve  $3180\text{ cm}^{-1}$  (**6**) ve  $3273\text{ cm}^{-1}$  ve  $3127\text{ cm}^{-1}$  (**7**) de ortaya çıkmaktadır. Görüldüğü gibi komplekslerin spektrumunda gözlenen bu kaymalar metal-ligant koordinasyonundan veya hidrojen bağından kaynaklanmaktadır. Serbest hydet-en ligantı ile kompleksin IR spektrumu karşılaştırıldığında  $\nu(\text{NH})$  titreşimi  $3230\text{ cm}^{-1}$  (**6**) ve  $3222\text{ cm}^{-1}$  (**7**) de görülmektedir (Karadag vd, 2005). Hydet-en ligantının IR spektrumu Şekil 4.74 de verilmektedir.

#### **4.4.4. Metal(II)-tereftalat-N-(2-hidroksietil)etilendiamin bileşiklerinin termik analiz çalışmaları**

$[\text{Zn}(\text{hydet-en})_2].(\text{tpht}).\text{H}_2\text{O}$  (**6**) kompleksinin termal analiz eğrisi Şekil 4.75 de görüldüğü gibi üç basamakta gerçekleşmektedir. Kompleksin TG bozunma eğrisinde ilk basamak  $30-178\text{ }^\circ\text{C}$  sıcaklık aralığında deakuasyon gerçekleşmiştir (den: %4.1; hes:%3.9).  $178-347\text{ }^\circ\text{C}$  sıcaklık aralığında  $201^\circ\text{C}$ 'de gözlenen erimeyle birlikte tereftalat anyonu bozunmaktadır. Kısmi bozunmalar sonrası oluşan organik kalıntı  $484\text{ }^\circ\text{C}$ 'de şiddetli ekzotermik olayla yanmaktadır. Bu basamakta  $347-567\text{ }^\circ\text{C}$  sıcaklık aralığında %45.8'lik kütle azalması ile sonuçlanmaktadır (hes: %45.7). Kompleksin son bozunma ürünü  $\text{ZnO}_2$ 'dur ve deneysel %78.1, hesaplanan %79 luk kütle kaybı ile değerler hemen hemen bir biriyle uyum içindedir.

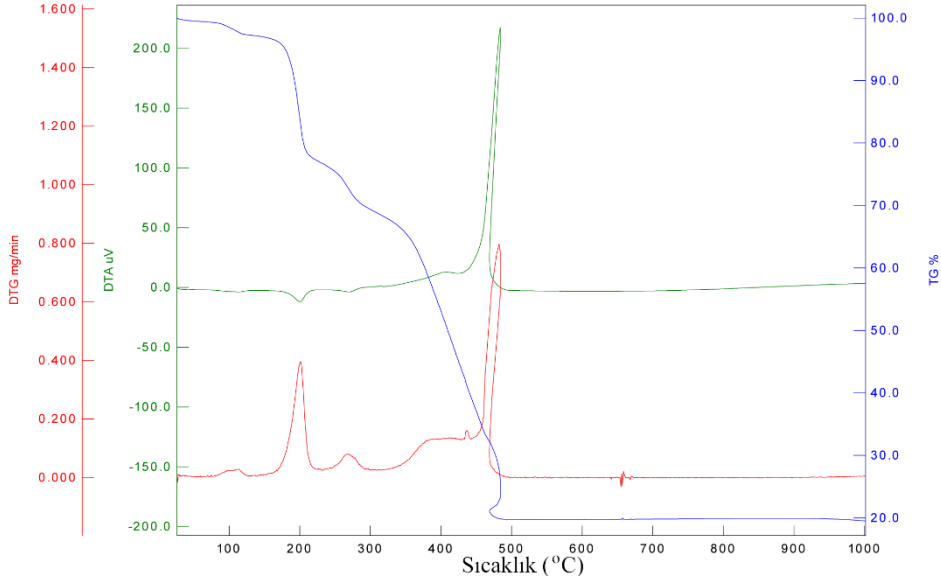
Çizelge 4.34. Metal-terefitalik asit- *N*-(2-hidroksietil)etilendiamin bileşikleri ile terefitalik asitin bazı karakteristik titreşim pikleri (cm<sup>-1</sup>) ve literatür değerleri

H <sub>2</sub> tph <sub>t</sub>	H <sub>2</sub> tph <sub>t</sub> <sup>a</sup>	Hydet-en	Cu-tph <sub>t</sub> <sup>b</sup>	6	7	Titreşimler
-	-	3352	-	3400	3413	$\nu(\text{OH})_{\text{hydeten}}$
3297	3450,3445	-	3461	-	-	$\nu(\text{OH})_{\text{karboksil}}$
-	-	-	-	3291	-	$\nu(\text{OH})_{\text{w}}$
-	-	3288	-	3265	3273	$\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$
-	-	-	-	3230	3222	$\nu(\text{NH})$
-	-	3178	-	3180	3127	$\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$
3104,3066	3100,3060	-	3225,3105	3075	3071,3049	$\nu(\text{CH})$
-	-	2921	-	2972,2937	2991,2977,2933	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$
-	-	2832	-	2918,2894	2911,2876	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$
1684	1690,1680	-	1700	1689	1663	$\nu(\text{C}=\text{O})$
-	-	1603	-	1618	1609	$\delta(\text{NH}_2)$
1574	1580	-	-	1572	1574	$\nu(\text{halka})$
1540,1424	1510,1430	-	1433	-	-	$\delta(\text{OH})$
1481	-	-	1657	1497	1500	$\nu(\text{C}=\text{C})$
-	-	-	1609	1481	1558	$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$
-	-	1456	-	1455,1441	1466,1451	$\delta(\text{CH}_2)$
1407,1387	1410	1360	-	1399,1360	1413,1387,1366	$\nu(\text{CC})$
-	-	-	1364	1338	1338	$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$
-	-	1306	-	1313	1330	$\omega(\text{CH}_2)$
-	1280	-	-	1288	1296	$\nu(\text{C}-\text{C})$
1251	-	-	-	1264	1259	$\nu(\text{halka})$
-	-	1223	-	1248	1249	$\delta(\text{NH}_2)+\delta(\text{CH}_2)$
-	-	1178	-	1209,1199	1202	$\nu(\text{C}-\text{O})$
1136	1140,1020	-	-	1146	1158	$\delta(\text{CH})$
-	-	1129	-	1126	-	$\tau\omega(\text{CH}_2)$
1113	-	-	-	1098	1113,1101	$\nu(\text{CC})+\delta(\text{CH})$
-	-	1059	-	1067	1078	$r(\text{NH}_2)$

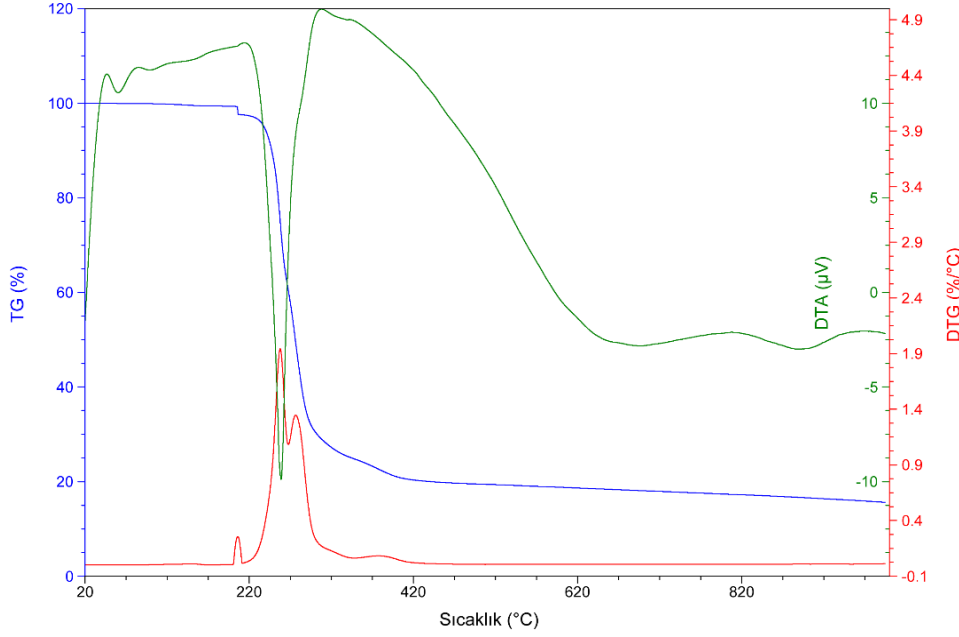
Çizelge 4.34. Metal-terefitalik asit- *N*-(2-hidroksietil)etilendiamin bileşikleri ile terefitalik asitin bazı karakteristik titreşim pikleri (cm<sup>-1</sup>) ve literatür değerleri (devamı)

1018	-	-	-	1014	1005	Halka soluklanması
996	-	-	-	996	-	δ(halka)
986	990,970	-	-	980	982	ν(C-O)
	940,930	922	-	922,906	905	γ(OH)
880	-	-	-	892	890,882	γ(CH)
813	-	-	-	824	828	δ(halka)
	-	869,781	-	865,872,767	860,755	γ(OH)
-	-	-	-	797	801	δ(COO)
780	780,775	-	-	784	784	δ(CC=O)
734	730,725	-	-	745	744	γ(CH)
-	-	-	-	702	705	δ(COOH)
560,525	560,530	454	-	586,520	566,529	γ(CCC)
-	-	-	-	503	506	ν(M-O)
	450	412	-	452	481	γ(CC=O)

<sup>a</sup>(Karthikeyan vd, 2015); <sup>b</sup>(Al-Hashemi vd, 2010a)



Şekil 4.75. [Zn(hydet-en)<sub>2</sub>].(tpht).H<sub>2</sub>O kompleksinin termik analiz eğrisi



Şekil 4.76. [Cu(hydet-en)<sub>2</sub>].(tpht) kompleksinin termik analiz eğrisi

[Cu(hydet-en)<sub>2</sub>].(tpht) (**7**) kompleksinin termal analiz eğrisi **6** kompleksinden farklı olarak içeriğinde su molekülü olmadığından iki basamakta gerçekleşmektedir (Şekil 4.76). Kompleksin TG bozunma eğrisinde ilk basamak 207-289 °C sıcaklık aralığında hızlı bir bozunma gerçekleşmekte ve maksimumları 256, 277 °C’de birer mol hydet-en ligandı ve tereftalat anyonu bozunmaktadır. Son basamakta ise kalan son hydet-en ligantının 382 °C’de bozunduğu görülmektedir. Bu basamakta 289-998 °C sıcaklık aralığında %19.0’lık kütle azalması ile sonuçlanmaktadır (hes: %20.2).

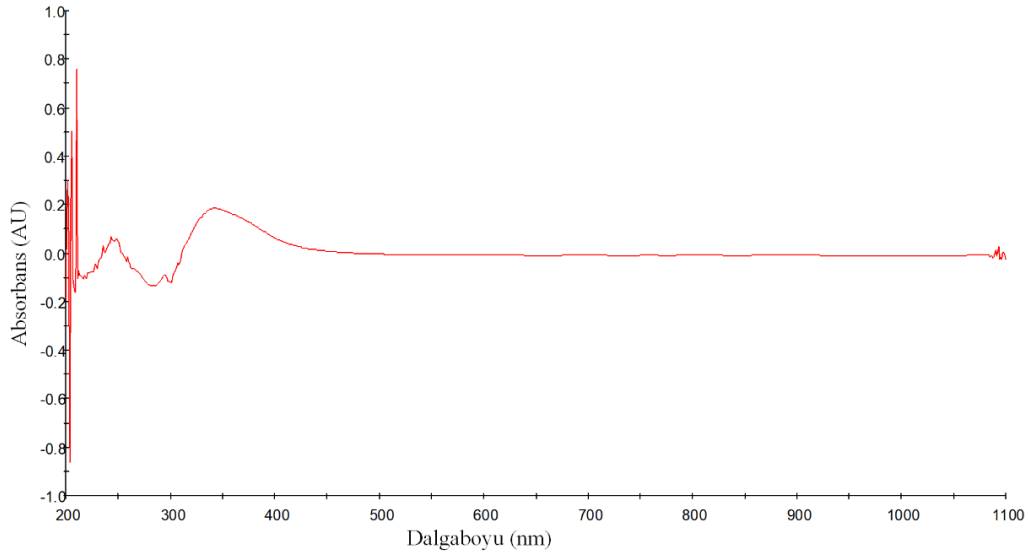
Kompleksin son bozunma ürünü CuO'dur ve deneysel %84.3, hesaplanan %82.2 lik kütle kaybı ile değerler hemen hemen bir biriyle uyum içindedir.

Çizelge 4.35. Metal(II)-tpht-hydeten bileşiklerinin azot atmosferinde bozunmalarından elde edilen termoanalitik veriler

Kompleks	Sıcaklık Aralığı (°C)	DTG <sub>maks</sub> (+)	Ayrılan grup	Kütle Kaybı (%)		Toplam Kütle Kaybı (%)		Kalan Madde
				Den.	Teo.	Den.	Teo.	
6	30-178	117	H <sub>2</sub> O	4.1	3.9			
	178-347	201	tpht	28.2	29.4			
	347-567	482	2.hydet-en	45.8	45.7			
						78.1	79.0	ZnO <sub>2</sub>
7	207-289	256, 277	tpht+hydet-en	62.9	61.5			
	289-998	382	hydet-en	19.0	20.2			
						84.3	82.2	CuO

#### 4.4.5. Metal(II)-terefitalat-N-(2-hidroksietil)etilendiamin bileşiklerinin UV-Vis spektroskopisi çalışmaları

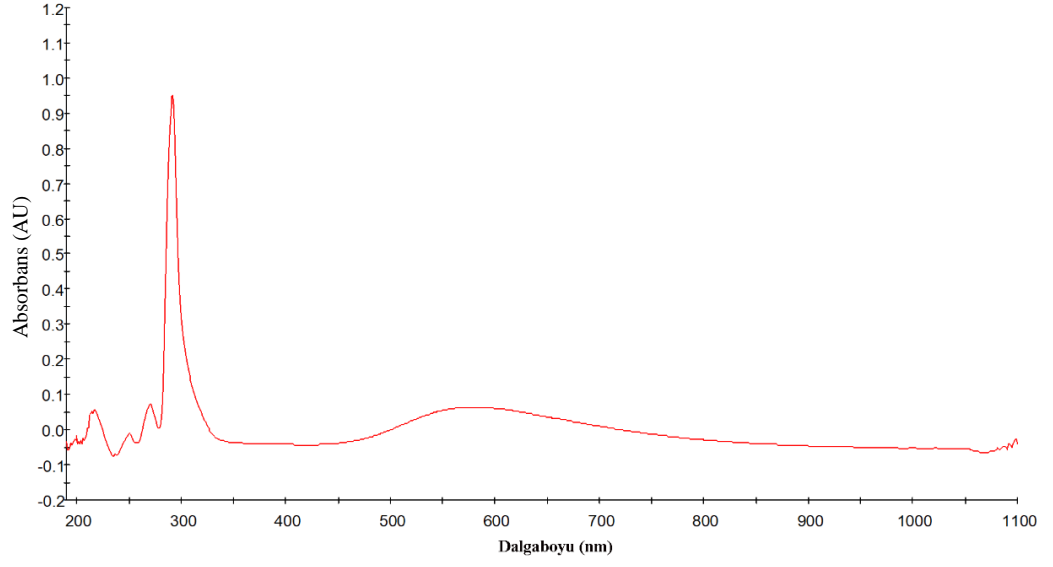
Su içerisindeki [Zn(hydet-en)<sub>2</sub>].(tpht).H<sub>2</sub>O (6) kompleksinin elektronik spektrumunda görünür bölgede hiç bir d-d geçişine ait pik gözlenmemektedir. Çünkü  $d^{10}$  konfigürasyonuna sahip çinko(II) metalinin komplekslerinde d-d geçişleri hem spin hem de orbital yasaklı olmasından kaynaklıdır (Şekil 4.77) (Datta vd, 2017). [Cu(hydet-en)<sub>2</sub>].(tpht) (7) kompleksi ise mükemmel bir kare düzlem geometriye sahiptir. Kare düzlem çevreye sahip  $d^9$  konfigürasyona sahip Cu(II) metali  ${}^2B_{1g} \rightarrow {}^2A_{1g}$  (917 nm),  ${}^2B_{1g} \rightarrow {}^2B_{2g}$  (763 nm) ve  ${}^2B_{1g} \rightarrow {}^2E_g$  (699 nm) olmak üzere üç d-d geçişi gözlenmesi beklenmektedir. Buna rağmen kare düzlem geometriye sahip komplekslerin UV-Vis spektrumunda genellikle geniş bir bant gözlenir (Nishida ve Kida, 1979; Willett vd, 1967). Bu bant [Cu(hydet-en)<sub>2</sub>].(tpht) (7) 578 nm de ortaya çıkmaktadır. 350 nm'nin altındaki absorpsiyon bantları izofitalat anyonu ve hydet-en ligantının, ligant-ligant ve ligant-metal veya metal-ligant yük aktarım geçişlerinden kaynaklanmaktadır. Komplekslerde gözlenen 200 nm ile 300 nm aralığındaki bu pikler izofitalik asitin ve hydet-en ligantının  $\pi \rightarrow \pi^*$  ve  $n \rightarrow \pi^*$  geçişlerinden kaynaklanmaktadır (Li vd, 2016; Mahalakshmi ve Raman, 2013). 300 nm ile 450 nm aralığındaki pikler ise ligant-metal veya metal-ligant yük aktarım geçişinden kaynaklı olarak ortaya çıkar (Shi vd, 2011).



Şekil 4.77.  $[Zn(hydet-en)_2].(tpht).H_2O$  kompleksinin elektronik spektrumu

Çizelge 4.36. Metal(II)-tpht-hydeten bileşiklerinin elektronik spektrum sonuçları

Kompleksler (Renk)	$\lambda_{maks}$ (nm)			d→d geçiş türü
	L→L	L→M	d→d	
<b>6</b> (Soluk sarı)	195	343	-	-
	205			
	210			
	241			
	243			
<b>7</b> (Açık mavi)	200	393	578	$^2B_{1g} \rightarrow ^2A_{1g}$
	213			$^2B_{1g} \rightarrow ^2B_{2g}$
	250			$^2B_{1g} \rightarrow ^2E_g$
	270			
	291			
<b>Tereftalik asit</b> (Renksiz)	205	-	-	-
	219			
	247			
	273			
	298			



Şekil 4.78. [Cu(hydet-en)<sub>2</sub>].(tpht) kompleksinin elektronik spektrumu



## 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Tez çalışmasında fitalik asit ve türevleri içeren 7 adet karışık ligantlı metal katyonları ile terefitalik asit, fitalik asit ve izofitalik asit tek kristal kompleksleri sentezlenmiş, yapıları X-ışınları ile aydınlatılmış ve 3 adet toz komplekslerin ise tek kristallerin elementel analiz sonuçları ile karşılaştırılarak toz komplekslerin yapısı öngörülmüştür. Tüm kompleksler termal analiz (TG, DTG, DTA), IR, UV-Vis spektroskopik yöntemleri ile incelenmiştir.

Sentezlenen komplekslerde fitalik asit ve türevleri farklı koordinasyon modlarında bulunmaktadır. Polimerik yapıda bulunan izofitalat-*N*-(4-aminofenil)asetamid kompleksleri Co(II) (2), Zn(II) (3) ve Mn(II) (4) geçiş metalleriyle sentezlenerek her birinde farklı koordinasyon çevresine sahip olmuştur. Co(II) (2) ve Mn(II) (4) komplekslerinde izofitalat anyonlarının karboksil grubundan biri çift dişli bağlanırken diğer grup tek dişli bağlanarak metal merkezler arasında köprü kurmuştur. Ancak Co(II) (2) kompleksi trigonal bipiramidal çevreye sahipken, Mn(II) (4) kompleksi ise kare piramidal çevreye sahiptir. Zn(II) (3) kompleksi ise izofitalat anyonların her iki karboksil grubundan tek dişli bağlanarak metal merkezler arasında köprü kurmuştur. Böyle Zn(II) (3) kompleksi tetrahedral bir çevreye sahip olmuştur. Üç tane 1-boyutlu polimerin hepsinde birim hücrede 4-apa ligantı hem metale bağlanırken hem de serbest olarak bulunur. Polimerik yapıda bulunan izofitalik-İsonikotinamid kompleksi Co(II) (5) bir ucu çift dişli bir ucu şelat bağlanarak oktahedral çevreye sahiptir. Fitalik asit ligantı ise Cu(II) (1) metali ile monomerik bir kompleks oluştururken terefitalik asit ligantı Zn(II) (6) ve Cu(II) (7) metalleriyle monomerik bir kompleks oluşturmuştur.

Fitalik asit ve türevleri ile hazırlanan komplekslerin IR spektrumlarında 1500-1300  $\text{cm}^{-1}$ 'ler de ortaya çıkan asimetric ve simetric  $\nu(\text{COO}^-)$  gerilme pikleri dikarboksilat anyonlarının metale bağlanma şekli hakkında bilgi vermektedir (Çizelge 5.1).  $\Delta\nu$  değeri yüksek olan tek dişli bağlandığını düşük olan ise hiç bağ yapmadığını göstermektedir. Diğerleri ise çift dişli veya şelat bağ yapma durumuna göre  $\Delta\nu$  değeri farklılık göstermektedir.

Çizelge 5.1. Sentezlenen komplekslerin IR spektrum verileri

Kompleksler	$\nu_{as}(\text{COO}^-)$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu_s(\text{COO}^-)$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Delta\nu(\text{cm}^{-1})$
<b>1</b>	1565	1380	187
<b>2</b>	1644	1401	243
<b>3</b>	1648	1400	248
<b>4</b>	1631	1458	173
<b>5</b>	1542	1415	127
<b>6</b>	1481	1338	143
<b>7</b>	1558	1338	220
<b>8</b>	1637	1397	240
<b>9</b>	1537	1407	130
<b>10</b>	1532	1417	115

Komplekslerin termik özellikleri TG, DTG ve DTA teknikleri ile incelendi. Yapısında akua ligantı bulunan komplekslerin ilk aşamasında deakuasyon meydana gelmektedir. Ayrıca Co(II), Mn(II) ve Zn(II) 1-boyutlu polimerler yapılarında serbest 4-apa ligantı bulunması nedeniyle bozunma dört aşamada meydana gelmektedir. Komplekslerin azot atmosferinde bozunmaları sonucunda son ürün olarak metal oksitleri meydana gelmiştir.

Komplekslerin UV-Vis spektrumlarında 200-350 nm aralığında meydana gelen yüksek enerjili  $\pi \rightarrow \pi^*$  ve  $n \rightarrow \pi^*$  geçişlerine ait pikler ve yük aktarım geçişleri gözlenirken, görünür bölgede Co(II), Cu(II) komplekslerinin d-d geçişleri gözlenmektedir. Diğer metal kompleksleri ise spin ve yörünge geçiş yasaklı olduğundan hiçbir pik gözlenememiştir.

[Cu(pht)<sub>2</sub>(na)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] (**1**) kompleksinin toz EPR çalışması yapılmıştır. Paramanyetik olan diğer komplekslerin de EPR çalışması yapılacaktır. Paramanyetik olmayanlara ise bakır tuzlarıyla katkılanarak veya ışınlama yapılarak paramanyetik hale getirilip EPR çalışması yapılabilir.

[Cu(pht)<sub>2</sub>(na)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] (**1**) kompleksinin kuramsal çalışması yapılmıştır. Benzer şekilde polimer olmayan [Zn(hydet-en)<sub>2</sub>].(tpht).H<sub>2</sub>O (**6**) ve [Cu(hydet-en)<sub>2</sub>].(tpht) (**7**) kompleksleri de kuramsal olarak hesaplanarak ve deneysel çalışmalarla karşılaştırılabilir.

Metal komplekslerin biyolojik ve farmakolojik olarak olumlu etkileri göz önüne alındığında tüm komplekslerin antibakteriyel çalışması yapılarak ilaç sanayisine katkı sağlanabilir.

## KAYNAKLAR

- Abbasi, A., Tarighi S., Badiei A. 2012. A three-dimensional highly stable cobalt (II) metal–organic framework based on terephthalic acid: synthesis, crystal structure, thermal and physical properties. *Transition Metal Chemistry*, 37(7): 679-685.
- Abraham, J. P., Sajan D., Joe I. H., Jayakumar V. S. 2008. Molecular structure, spectroscopic studies and first-order molecular hyperpolarizabilities of p-amino acetanilide. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc*, 71(2): 355-367. doi:10.1016/j.saa.2008.01.010
- Addison, A. W., Rao T. N., Reedijk J., van Rijn J., 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. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*(7): 1349-1356.
- Akinremi, C., Obaleye J., Amolegbe S., Adediji J., Bamigboye M. 2012. Biological activities of some Fluoroquinolones-metal complexes. *International Journal of Medicine and Biomedical Research*, 1(1): 24-34.
- Al-Hashemi, R., Safari N., Amani S., Amani V., Abedi A., Reza Khavasi H., Weng Ng S. 2010a. Synthesis, characterization, and crystal structure determination of two copper (II) complexes:[Cu (dm4bt) Cl<sub>2</sub> (DMSO)] and [{Cu (dm4bt)(H<sub>2</sub>O)(tpht)}· H<sub>2</sub>O] n. *Journal of Coordination Chemistry*, 63(18): 3207-3217.
- Al-Hashemi, R., Safari N., Amani S., Amani V., Khavasi H. R. 2010b. Monomer and cyclic tetramer of copper(II) complexes: Synthesis, characterization and crystal structure determination of [Cu(dm4bt)Cl(Hipht)] and [{Cu(dm4bt)(H<sub>2</sub>O)(ipht)}<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O]. *Polyhedron*, 29(12): 2409-2416. doi:10.1016/j.poly.2010.05.007
- Alpert, N. L., Keiser W. E., Szymanski H. A. 1970. *IR; theory and practice of infrared spectroscopy*. Plenum Press,
- Álvarez, L., Grirrane A., Moyano R., Álvarez E., Pastor A., Galindo A. 2010. Comparison of the coordination capabilities of thiodiacetate and oxydiacetate ligands through the X-ray characterization and DFT studies of [V(O)(tda)(phen)]·4H<sub>2</sub>O and [V(O)(oda)(phen)]·1.5H<sub>2</sub>O. *Polyhedron*, 29(16): 3028-3035. doi:<https://doi.org/10.1016/j.poly.2010.08.015>
- Anonim (2014). Ftalik asitin günlük hayata yansması. <https://insanvehayat.com/ftalik-asitin-gunluk-hayata-yansimasi/> (25.07.2018)
- Anonymous (2011). Thermal Analysis. <http://www.chem.mun.ca/courseinfo/c3110/TGA%20lecture%202011.pdf> (27.10.2017)
- Arenas, J., Marcos J. 1980. Infrared and Raman spectra of phtalic, isophtalic and terephthalic acids. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, 36(12): 1075-1081.

- Arnberg, L., Hovmöller S., Westman S. 1979. On the significance of non-significant reflexions. *Acta Crystallographica Section A: Crystal Physics, Diffraction, Theoretical and General Crystallography*, 35(3): 497-499.
- Aycan, T. (2011). Geçiş Metal İyonları ile Hazırlanan Piromellitik Asit Bileşiklerinin Spektroskopik ve Kristalografik Yöntemlerle İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı, 118, Samsun.
- Azaroff, L. V. 1955. Polarization correction for crystal-monochromatized X-radiation. *Acta Crystallographica*, 8(11): 701-704.
- Baca, S. G., Filippova I. G., Franz P., Ambrus C., Gdaniec M., Stoeckli-Evans H., Simonov Y. A., Gherco O. A., Bejan T., Gerbeleu N., Decurtins S. 2005. Ni(II) coordination compounds based on mixed phthalate and aromatic amine ligands: synthesis, crystal structures and magnetic properties. *Inorganica Chimica Acta*, 358(6): 1762-1770. doi:10.1016/j.ica.2004.10.028
- Baca, S. G., Filippova I. G., Gerbeleu N. V., Simonov Y. A., Gdaniec M., Timco G. A., Gherco O. A., Malaestean Y. L. 2003. Zinc (II) carboxylates with imidazole and 2-methylimidazole: unprecedented cyclic dimer and polynuclear coordination polymers based on bridging phthalate ions. *Inorganica Chimica Acta*, 344: 109-116.
- Baca, S. G., Filippova I. G., Gherco O. A., Gdaniec M., Simonov Y. A., Gerbeleu N. V., Franz P., Basler R., Decurtins S. 2004. Nickel(II)-, cobalt(II)-, copper(II)-, and zinc(II)-phthalate and 1-methylimidazole coordination compounds: synthesis, crystal structures and magnetic properties. *Inorganica Chimica Acta*, 357(12): 3419-3429. doi:10.1016/s0020-1693(03)00498-5
- Baca, S. G., Reetz M. T., Goddard R., Filippova I. G., Simonov Y. A., Gdaniec M., Gerbeleu N. 2006. Coordination polymers constructed from o-phthalic acid and diamines: Syntheses and crystal structures of the phthalate-imidazole complexes  $\{[\text{Cu}(\text{Pht})(\text{Im})_2] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}\}_n$  and  $[\text{Co}(\text{Pht})(\text{Im})_2]_n$  and their application in oxidation catalysis. *Polyhedron*, 25(5): 1215-1222. doi:10.1016/j.poly.2005.09.003
- Baca, S. G., Simonov Y. A., Gerbeleu N. V., Gdaniec M., Bourosh P. N., Timco G. A. 2001. Synthesis and X-ray diffraction study of Zn (II) complexes with o-phthalic acid and aromatic amines. *Polyhedron*, 20(9): 831-837.
- Bardak, F., Karaca C., Bilgili S., Atac A., Mavis T., Asiri A. M., Karabacak M., Kose E. 2016. Conformational, electronic, and spectroscopic characterization of isophthalic acid (monomer and dimer structures) experimentally and by DFT. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc*, 165: 33-46. doi:10.1016/j.saa.2016.03.050
- Becke, A. D. 1993. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *The Journal of chemical physics*, 98(7): 5648-5652.
- Beer, A. 1852. Determination of the absorption of red light in colored liquids. *Ann. Phys. Chem*, 86: 78-88.
- Bellamy, L. 1958. The infrared spectra of complex organic molecules. *Methuen, London*, 1

- Bernstein, J., Davis R. E., Shimoni L., Chang N. L. 1995. Patterns in hydrogen bonding: functionality and graph set analysis in crystals. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 34(15): 1555-1573.
- Beşergil, B., Çelik A. 2002. *Enstrümental analiz II: Elektroanalitik yöntemler*. Celal Bayar Üniversitesi Yüksek Öğretim Vakfı,
- Biemmi, E., Bein T., Stock N. 2006. Synthesis and characterization of a new metal organic framework structure with a 2D porous system: (H<sub>2</sub>NEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub>[Zn<sub>3</sub>(BDC)<sub>4</sub>]<sub>3</sub>DEF. *Solid State Sciences*, 8(3-4): 363-370. doi:10.1016/j.solidstatesciences.2006.02.025
- Bragg, W. H. B. a. W. L. 1913a. The Structure of the Diamond. *The Royal Society publishing*, 89(610): 277-291.
- Bragg, W. L. 1913b. The Structure of Some Crystals as Indicated by Their Diffraction of X-rays. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 89(610): 248-277. doi:10.1098/rspa.1913.0083
- Bragg, W. L. 1929. The diffraction of short electromagnetic waves by a crystal.
- Bransden, B. H., Joachain C. J. 2003. *Physics of Atoms and Molecules*. Prentice Hall,
- Braverman, M. A., Supkowski R. M., LaDuca R. L. 2007. One-dimensional nickel and cobalt phthalate coordination polymers incorporating the kinked dipodal organodiamine 4,4'-dipyridylamine: Hydrothermal synthesis, structural characterization and thermal properties. *Inorganica Chimica Acta*, 360(7): 2353-2362. doi:10.1016/j.ica.2006.12.004
- Braverman, M. A., Szymanski P. J., Supkowski R. M., LaDuca R. L. 2009. Synthesis, structure and magnetic properties of a pair of copper dicarboxylate/dipyridylamine coordination polymers with a non-interpenetrated CdSO<sub>4</sub> topology. *Inorganica Chimica Acta*, 362(10): 3684-3690. doi:10.1016/j.ica.2009.04.036
- Brown, M. E. 1998. *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry: Principles and Practice*. Elsevier Science,
- Bulut, İ. (2003). Nikotinamit ve sakkarinin bazı geçiş metal komplekslerinin sentezi, spektroskopik ve voltametrik karakterizasyonu. Doktora Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, 168, Samsun.
- Černák, J., Orendáč M., Potočňák I., Chomič J., Orendáčová A., Skoršepa J., Feher A. 2002. Cyanocomplexes with one-dimensional structures: preparations, crystal structures and magnetic properties. *Coordination Chemistry Reviews*, 224(1): 51-66. doi:[https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(01\)00375-7](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(01)00375-7)
- Chalmers, J. M., Griffiths P. R. 2002. *Handbook of vibrational spectroscopy*. J. Wiley,
- Chandra, S., Gupta K. 2001. Synthesis and spectral studies on chromium (III), manganese (II), iron (III), cobalt (II), nickel (II) and copper (II) complexes of fourteen-membered and sixteen membered tetradentate macrocyclic ligands.
- Chandra, S., Gupta L. K. 2005. EPR, mass, IR, electronic, and magnetic studies on copper(II) complexes of semicarbazones and thiosemicarbazones. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 61(1): 269-275. doi:<https://doi.org/10.1016/j.saa.2004.03.040>

- Chandra, S., Sharma S. D. 2002. Chromium(III), manganese(II), cobalt(II), nickel(II), copper(II) and palladium(II) complexes of a 12-membered tetraaza [N4] macrocyclic ligand [journal article]. *Transition Metal Chemistry*, 27(7): 732-735. doi:10.1023/a:1020309322470
- Chang, R. 1970. *Basic principles of spectroscopy*. McGraw-Hill,
- Che, G., Wang J., Liu C., Li X., Liu B., Sun J., Liu Y., Lu L. 2009. Syntheses, structures and photoluminescence properties of a series of metal–organic complexes with 1,3-benzenedicarboxylate and 10,11,12,13-tetrahydro-4,5,9,14-tetraaza-benzo[b]triphenylene ligands. *Inorganica Chimica Acta*, 362(8): 2756-2761. doi:10.1016/j.ica.2008.12.011
- Chen, Y.-Q., Liu G.-C., Lin H.-Y., Wang X.-L., Gao Q. 2010. Coordination polymers constructed from 2-(2-thienyl)imidazo[4,5-f]1,10-phenanthroline and isophthalate: synthesis, characterization and luminescent property. *Journal of Coordination Chemistry*, 63(8): 1327-1338. doi:10.1080/00958971003802083
- Chen, Z.-N., Zhang H.-X., Yu K.-B., Kang B.-S., Cai H., Su C.-Y., Wang T.-W., Lu Z.-L. 1998. 3D extended supramolecular structures via H-bonded linkages of 2D sheetlike or 1D zigzag coordination polymers. *Inorganic Chemistry*, 37(19): 4775-4781.
- Cheng, X.-N., Xue W., Zhang W.-X., Chen X.-M. 2008. Weak Ferromagnetism and Dynamic Magnetic Behavior of Two 2D Compounds with Hydroxy/Carboxylate-Bridged Co (II) Chains. *Chemistry of materials*, 20(16): 5345-5350.
- Chiodo, S., Russo N., Sicilia E. 2006. LANL2DZ basis sets recontracted in the framework of density functional theory. *The Journal of chemical physics*, 125(10): 104107.
- Choubey, S., Roy S., Bhar K., Ghosh R., Mitra P., Lin C.-H., Ribas J., Ghosh B. K. 2013. Syntheses, structures, and magnetic properties of terephthalato bridged dinuclear copper(II) and manganese(II) complexes with a tetradentate N-donor Schiff base. *Polyhedron*, 55: 1-9. doi:10.1016/j.poly.2013.02.062
- Clausen, H. F., Poulsen R. D., Bond A. D., Chevallier M.-A. S., Iversen B. B. 2005. Solvothermal synthesis of new metal organic framework structures in the zinc–terephthalic acid–dimethyl formamide system. *Journal of Solid State Chemistry*, 178(11): 3342-3351. doi:10.1016/j.jssc.2005.08.013
- Clegg, W. 2001. *Crystal Structure Analysis: Principles and Practice*. Oxford University Press,
- Cochran, W. 1948. The Fourier method of crystal-structure analysis. *Acta Crystallographica*, 1(3): 138-142.
- Cui, S.-X., Zhao Y.-L., Zhang J.-P., Liu Q. 2009. Structural and magnetic properties of 1D coordination polymers constructed by isophthalate and 2,4'-bipyridine. *Journal of Molecular Structure*, 927(1-3): 21-26. doi:10.1016/j.molstruc.2009.02.016
- Datta, A., Das K., Beyene B. B., Garribba E., Gajewska M. J., Hung C.-H. 2017. EPR interpretation and electrocatalytic H<sub>2</sub> evolution study of bis(3,5-di-

- methylpyrazol-1-yl)acetate anchored Cu(II) and Mn(II) complexes. *Molecular Catalysis*, 439: 81-90. doi:10.1016/j.mcat.2017.06.024
- De Rosa, C., Auremma F. 2013. *Crystals and Crystallinity in Polymers: Diffraction Analysis of Ordered and Disordered Crystals*. Wiley,
- Deacon, G., Phillips R. 1980. Relationships between the carbon-oxygen stretching frequencies of carboxylato complexes and the type of carboxylate coordination. *Coordination Chemistry Reviews*, 33(3): 227-250.
- Deng, Z.-P., Zhang Z.-Y., Huo L.-H., Ng S. W., Zhao H., Gao S. 2012. Syntheses, crystal structures and properties of transition metal coordination polymers based on isophthalic acid and flexible bis(pyridyl) ligand with unsymmetrical spacer: influence of metal cations, ligand conformations and coordination modes. *CrystEngComm*, 14(20): 6548. doi:10.1039/c2ce25339a
- Dennington, R., Keith T., Millam J. 2012. GaussView 5.0 (Semichem Inc., Shawnee Mission, KS, 2009). *Google Scholar*
- Desiraju, G. R., Steiner T. 2001. *The Weak Hydrogen Bond: In Structural Chemistry and Biology*. Oxford University Press,
- Di Nicola, C., Garau F., Lanza A., Monari M., Pandolfo L., Pettinari C., Zorzi A. 2014. Influence of the solvent in the formation of different 1D and 2D coordination polymers from the reaction of copper(II) phthalate with pyrazole. *Inorganica Chimica Acta*, 416: 186-194. doi:10.1016/j.ica.2014.03.024
- Diniz, R., De Abreu H. A., De Almeida W. B., Fernandes N. G., Sansiviero M. T. 2005. Vibrational spectra of Na, K, Mn 2+, Ni 2+ and Zn 2+ salts of 1, 2, 4, 5-benzenetetracarboxylic (pyromellitic) acid—a short hydrogen bond evidence. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 61(8): 1747-1757.
- Drenth, J. 2002. *Principles of Protein X-ray Crystallography*. Springer New York,
- Dulcevscaia, G. M., Kravtsov V. C., Macaev F. Z., Duca G. G., Stingachi E. P., Pogrebnoi S. I., Boldescu V. V., Clapco S. F., Tiurina J. P., Deseatnic-Ciloci A. A., Lipkowski J., Liu S.-X., Decurtins S., Baca S. G. 2013. New copper(II) complexes with isoconazole: Synthesis, structures and biological properties. *Polyhedron*, 52: 106-114. doi:10.1016/j.poly.2012.10.040
- Eckert, M. 2012. Max von Laue and the discovery of X-ray diffraction in 1912. *Annalen der Physik*, 524(5): A83-A85. doi:10.1002/andp.201200724
- Escuer, A., Vicente R., Mautner F. A., Goher M. A. 1997. Structure and Magnetic Behavior of a New 1-D Compound with Simultaneous End-On Azido and Carboxylato Bridges. Unexpected Strong Ferromagnetic Coupling for a Cu–N–Cu Bond Angle of 111.9° as a Consequence of Ligand HOMOs Countercomplementarity. *Inorganic Chemistry*, 36(6): 1233-1236.
- Etter, M. C. 1990. Encoding and decoding hydrogen-bond patterns of organic compounds. *Accounts of chemical research*, 23(4): 120-126.
- Etter, M. C., MacDonald J. C., Bernstein J. 1990. Graph-set analysis of hydrogen-bond patterns in organic crystals. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, 46(2): 256-262.

- Farrugia, L. J. 1997. ORTEP-3 for Windows-a version of ORTEP-III with a Graphical User Interface (GUI). *Journal of Applied Crystallography*, 30(5-1): 565-565.
- Farrugia, L. J. 1999. WinGX suite for small-molecule single-crystal crystallography. *Journal of Applied Crystallography*, 32(4): 837-838.
- Feng, S., Xu R. 2001. New materials in hydrothermal synthesis. *Accounts of chemical research*, 34(3): 239-247.
- Férey, G. 2001. Microporous solids: From organically templated inorganic skeletons to hybrid frameworks... ecumenism in chemistry. *Chemistry of materials*, 13(10): 3084-3098.
- Filippova, I. G., Gherco O. A., Simonov Y. A., Deseatnic-Ciloci A. A., Clapco S. F., Tiurina J. P., Baca S. G. 2010. Synthesis, structures and biological properties of nickel (II) phthalates with imidazole and its derivatives. *Polyhedron*, 29(3): 1102-1108.
- Flynn, J. H. 1978. Thermogravimetric analysis and differential thermal analysis. *Aspects of degradation and stabilization of polymers*. New York: Elsevier: 573-615.
- Foresman, J., Frish E. 1996. Exploring chemistry. *Gaussian Inc., Pittsburg, USA*
- Förster, H. 2004. *Characterization I*. Springer, 337-426.
- Friedrich, W., Knipping, P. and Laue, M 1912. *Interferenz-Erscheinungen bei Röntgenstrahlen*[*Interference phenomena with X rays*.] (Hutchinson & Ross: Stroudsburg, PA). Sitzungberichte der mathematischephysikalischen Klasse der Königlichen Bayerischen Akademie derWissenschaften zu München, 303-322,
- Frisch, M., Trucks G., Schlegel H., Scuseria G., Robb M., Cheeseman J., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G. 2009. Gaussian 09W, Version 7.0. *Gaussian, Wallingford, CT (USA)*
- G. R. Heal, P. G. L., D. M. Price, S. B. Warrington, R. J. Wilson 2002. The Royal Society of ChemistryUK.
- Gadre, S. R., Shrivastava I. H. 1991. Shapes and sizes of molecular anions via topographical analysis of electrostatic potential. *The Journal of chemical physics*, 94(6): 4384-4390.
- Gaisford, S., Kett V., Haines P. 2016. *Principles of Thermal Analysis and Calorimetry: 2nd Edition*. Royal Society of Chemistry,
- Giacovazzo, C. 2002. *Fundamentals of Crystallography*. Oxford University Press,
- Glusker, J. P., Trueblood K. N. 2010. *Crystal Structure Analysis: A Primer*. OUP Oxford,
- Golovanov, I., Zhenodarova S. 2006. Quantitative structure-property relationship: XXVI. Toxicity of aliphatic carboxylic acids. *Russian journal of general chemistry*, 76(1): 40-44.
- Gómez, V., Corbella M., Mautner F. A., Roubeau O., Teat S. J., Font-Bardia M., Calvet T. 2012. Manganese compounds with phthalate and terephthalate

- ligands: Synthesis, crystal structure, magnetic properties and catalase activity. *Polyhedron*, 45(1): 185-199.
- Gould, R. O., Massa W. 2013. *Crystal Structure Determination*. Springer Berlin Heidelberg,
- Grabowski, S. 2006. *Hydrogen Bonding - New Insights*. Springer Netherlands,
- Grirrane, A., Pastor A., Mealli C., Ienco A., Rosa P., Prado-Gotor R., Galindo A. n. 2004. Synthesis, structure, magnetic and electrochemical properties of an oxydiacetate iron(II) complex. *Inorganica Chimica Acta*, 357(14): 4215-4219. doi:<https://doi.org/10.1016/j.ica.2004.05.033>
- Han, L.-L., Wang S.-N., Jagličić Z., Zeng S.-Y., Zheng J., Li Z.-H., Chen J.-S., Sun D. 2015. Synthesis, structural versatility and magnetic properties of a series of copper(ii) coordination polymers based on bipyrazole and various dicarboxylate ligands. *CrystEngComm*, 17(6): 1405-1415. doi:10.1039/c4ce02248c
- Han, L., Sakamoto Y., Terasaki O., Li Y., Che S. 2007. Synthesis of carboxylic group functionalized mesoporous silicas (CFMSs) with various structures. *Journal of Materials Chemistry*, 17(12): 1216-1221.
- Harris, D. C., Bertolucci M. D. 1978. *Symmetry and Spectroscopy: An Introduction to Vibrational and Electronic Spectroscopy*. Dover Publications,
- He, X., Liu J.-J., Guo H.-M., Shao M., Li M.-X. 2010. Syntheses, topological networks and properties of four complexes based on 4-amino-3,5-bis(3-pyridyl)-1,2,4-triazole ligand. *Polyhedron*, 29(3): 1062-1068. doi:10.1016/j.poly.2009.11.011
- Hirshfeld, F., Rabinovich D. 1973. Treating weak reflexions in least-squares calculations. *Acta Crystallographica Section A: Crystal Physics, Diffraction, Theoretical and General Crystallography*, 29(5): 510-513.
- Hong, H., Liang X., Liu D. 2009. Assessment of benzoic acid levels in milk in China. *Food Control*, 20(4): 414-418.
- Höpfel, H. 1999. The tetrahedral character of the boron atom newly defined—a useful tool to evaluate the N→B bond. *Journal of Organometallic Chemistry*, 581(1): 129-149. doi:[https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(99\)00053-4](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(99)00053-4)
- Hu, J.-S., Shang Y.-J., Yao X.-Q., Qin L., Li Y.-Z., Guo Z.-J., Zheng H.-G., Xue Z.-L. 2010. Syntheses, Structures, and Photochemical Properties of Six New Metal–Organic Frameworks Based on Aromatic Dicarboxylate Acids and V-Shaped Imidazole Ligands. *Crystal Growth & Design*, 10(9): 4135-4142. doi:10.1021/cg1008208
- Jeffrey, G. A. 2003. Hydrogen-bonding: an update. *Crystallography Reviews*, 9(2-3): 135-176.
- Jeffrey, G. A., Jeffrey G. A. 1997. *An introduction to hydrogen bonding*. Oxford university press New York,
- Jeffrey, G. A., Saenger W. 2012. *Hydrogen Bonding in Biological Structures*. Springer Berlin Heidelberg,

- Johnston, L. L., Martin D. P., Supkowski R. M., LaDuca R. L. 2008. One- and two-dimensional copper benzenedicarboxylate coordination polymers incorporating the flexible tethering diimine N,N'-bis(3-pyridylmethyl)piperazine: Synthesis, structure, and thermal properties. *Inorganica Chimica Acta*, 361(9-10): 2887-2894. doi:10.1016/j.ica.2008.02.040
- Johnston, L. L., Nettleman J. H., Braverman M. A., Sposato L. K., Supkowski R. M., LaDuca R. L. 2010. Copper benzenedicarboxylate coordination polymers incorporating a long-spanning neutral co-ligand: Effect of anion inclusion and carboxylate pendant-arm length on topology and magnetism. *Polyhedron*, 29(1): 303-311. doi:10.1016/j.poly.2009.05.022
- Kabsch, W. 1988. Evaluation of single-crystal X-ray diffraction data from a position-sensitive detector. *Journal of Applied Crystallography*, 21(6): 916-924.
- Karadag, A., Bulut A., Senocaky A., Uçar İ., Bueyuekguengoerz O. 2007. Preparations, IR spectra and crystal structures of cyano-bridged bimetallic complexes of zinc (II) and cadmium (II) with tetracyanopalladate (II). *Journal of Coordination Chemistry*, 60(19): 2035-2044.
- Karadag, A., Pasaoglu H., Kastan G., Büyükgüngör O. 2005. Synthesis, IR spectrum, thermal behaviour and crystal structure of a novel one-dimensional cyano-bridged zinc(II)/nickel(II) complex. *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*, 220(1): 74. doi:10.1524/zkri.220.1.74.58887
- Karadağ, A., Önal İ., Şenocak A., Uçar İ., Bulut A., Büyükgüngör O. 2008. Syntheses, IR spectra, thermal properties and crystal structures of novel cyano-bridged polymeric complexes of zincII and cadmiumII with tetracyanoplatinateII. *Polyhedron*, 27(1): 223-231. doi:<https://doi.org/10.1016/j.poly.2007.09.016>
- Karthikeyan, N., Joseph Prince J., Ramalingam S., Periandy S. 2015. Electronic [UV–Visible] and vibrational [FT-IR, FT-Raman] investigation and NMR–mass spectroscopic analysis of terephthalic acid using quantum Gaussian calculations. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 139: 229-242. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.saa.2014.11.112>
- Kaştas, G. (2010). Histamin İçeren Karışık Liganlı Metal Bileşiklerin Spektroskopik, Yapısal ve Hesaplamalı Yöntemlerle İncelenmesi. Doktora Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı, 171, Samsun.
- Kaya, M. F. (2013). Bazı Piroolidin Türevlerinin Titreşim Spektroskopisi ile Deneysel ve Teorik Olarak İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı, 98, Kütahya.
- Kazakevich, Y. (1996). Analytical Chemistry. [http://hplc.chem.shu.edu/NEW/Undergrad/Molec\\_Spectr/molec.spectr.general.html](http://hplc.chem.shu.edu/NEW/Undergrad/Molec_Spectr/molec.spectr.general.html)
- Keatch, C. J., Dollimore D. 1975. *An Introduction to Thermogravimetry*. John Wiley & Sons Incorporated,
- Kim, E. Y., Song Y. J., Koo H. G., Lee J. H., Park H. M., Kim C., Kwon T.-H., Huh S., Kim S.-J., Kim Y. 2010. 1-D, 2-D and 3-D coordination polymers assembled from polynuclear CoII units based on the isophthalate(-2) ligand. *Polyhedron*, 29(18): 3335-3341. doi:10.1016/j.poly.2010.09.013

- Köksal, F., Köseoğlu R. 2010. *Spektroskopi ve lazerlere giriş*. Nobel Yayın Dağıtım,
- Kuppers, H. 1988. Structure of lithium phthalate hemitrihydrate. *Acta Crystallographica Section C*, 44(12): 2093-2095. doi:doi:10.1107/S0108270188008935
- Lalia-Kantouri, M., Papadopoulos C. D., Hatzidimitriou A. G., Sigalas M. P., Quirós M., Skoulika S. 2013. Different geometries of novel cobalt(II) compounds with 2-hydroxy-benzophenones and neocuproine: Crystal and molecular structures of [Co(2-hydroxy-benzophenone)<sub>2</sub>(neoc)], [Co(2-hydroxy-4-methoxybenzophenone)(neoc)Br] and [Co(neoc)Br<sub>2</sub>]·CH<sub>3</sub>OH·H<sub>2</sub>O. *Polyhedron*, 52: 1306-1316. doi:10.1016/j.poly.2012.06.012
- Larkin, P. J. 2011. *Infrared and Raman Spectroscopy: Principles and Spectral Interpretation*. Elsevier, 1,
- Lee, C., Yang W., Parr R. G. 1988. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical review B*, 37(2): 785.
- Lee, J. D. 2008. *Concise inorganic chemistry*. John Wiley & Sons,
- Li, X.-J., Cao R., Guo Z.-G., Li Y.-F., Zhu X.-D. 2007. Conformational isomerism of 1,2-bis(imidazol-1'-yl)ethane in five-coordination polymers: Influence of metal ions and m-isophthalate ligands bearing different substituents. *Polyhedron*, 26(14): 3911-3919. doi:10.1016/j.poly.2007.04.043
- Li, X., Wang R., Zhao H., Wu B. 2016. Co-MOFs with 1,1'-(5-methyl-1,3-phenylene)bis(1H-imidazole) and aromatic carboxylates as coligands: synthesis, structure, and spectroscopic and thermal characterizations. *Journal of Coordination Chemistry*, 69(15): 2247-2262. doi:10.1080/00958972.2016.1206200
- Lin, J. R., Yao J. Y., Wang W. X., Zhao H. 2011. Synthesis, Structural, and Electrical Characterization of two Novel Coordination Polymers based on a [1,2,3]-Triazole Carboxylic Acid Derivative Ligand. *Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie*, 637(3-4): 462-466. doi:10.1002/zaac.201000346
- Lipson, H., Langford, J. I. and Hu, H.-C. 2004. *International Tables for Crystallography, Volume C: Mathematical, Physical and Chemical Tables* (3). Springer Netherlands, 596-599,
- Liu, B., Hu W., Robertson G. P., Guiver M. D. 2008a. Poly (aryl ether ketone) s with carboxylic acid groups: synthesis, sulfonation and crosslinking. *Journal of Materials Chemistry*, 18(39): 4675-4682.
- Liu, Q.-X., Zhao X.-J., Wu X.-M., Liu S.-W., Zang Y., Ge S.-S., Wang X.-G., Guo J.-H. 2008b. Novel Cd(II) and Co(II) 2-D frameworks based on terephthalate and 1-substitutedimidazole mixed-ligands. *Inorganic Chemistry Communications*, 11(7): 809-813. doi:10.1016/j.inoche.2008.04.009
- Lobert, S., Heil P. D., Namba K., Stubbs G. 1987. Preliminary X-ray fiber diffraction studies of cucumber green mottle mosaic virus, watermelon strain. *Journal of molecular biology*, 196(4): 935-938.

- Lord, R., Miller F. A. 1956. Factors Influencing Characteristic Vibrational Frequencies of Molecules: Intramolecular Effects. *Applied Spectroscopy*, 10(3): 115-123.
- Lou, Y., Tao Y., Wang J., Chen J., Ohba M. 2014. A new manganese coordination polymer involving in situ generated formate. *Polyhedron*, 73: 72-76. doi:10.1016/j.poly.2014.02.028
- Luque, F. J., López J. M., Orozco M. 2000. Perspective on “Electrostatic interactions of a solute with a continuum. A direct utilization of ab initio molecular potentials for the prevision of solvent effects”. *Theoretical Chemistry Accounts*, 103(3-4): 343-345.
- Luttrell, W. E., Hester R. L. 2016. Terephthalic acid. *Journal of Chemical Health and Safety*, 23(6): 49-52. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.jchas.2016.09.005>
- Ma, C.-B., Chen C.-N., Liu Q.-T., Liao D.-Z., Li L.-C. 2008. Synthesis and Characterization of a Ladder-Like Coordination Polymer Composed of Trimanganese Clusters Formed and Linked by Isophthalato Ligands. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2008(11): 1865-1870. doi:10.1002/ejic.200701208
- Ma, C., Chen C., Liu Q., Chen F., Liao D., Li L., Sun L. 2004. Synthesis, Structure and Magnetic Properties of a Series of Novel Isophthalate-Bridged Manganese (II) Polymers with Double-Layer or Double-Chain Structures. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2004(16): 3316-3325.
- Mahalakshmi, R., Raman N. 2013. Enthused research on DNA-binding and DNA-cleavage aptitude of mixed ligand metal complexes. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc*, 112: 198-205. doi:10.1016/j.saa.2013.04.054
- Malaestean, Y., Filippova I. G., Ellern A., Simonov Y. A., Baca S. G. 2008. Supramolecular architecture of the  $[M(1\text{-MeIm})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$  (M = Ni, Co) complexes with the terephthalate anion [journal article]. *Russian Journal of Coordination Chemistry*, 34(5): 334-338. doi:10.1134/s1070328408050047
- Mandelkow, E., Stubbs G., Warren S. 1981. Structures of the helical aggregates of tobacco mosaic virus protein. *Journal of molecular biology*, 152(2): 375-386.
- Mautner, F. A., Vicente R., Louka F. R. Y., Massoud S. S. 2008. Dinuclear fumarato- and terephthalato-bridged copper(II) complexes: Structural characterization and magnetic properties. *Inorganica Chimica Acta*, 361(5): 1339-1348. doi:10.1016/j.ica.2007.08.026
- Muller, P. 2006. *Crystal Structure Refinement: A Crystallographer's Guide to SHELXL*. OUP Oxford,
- Murray, J. S., Sen K. 1996. *Molecular Electrostatic Potentials: Concepts and Applications*. Elsevier Science,
- Nakamoto, K. 2008. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Theory and Applications in Inorganic Chemistry*. Wiley,
- Nie, F.-M., Lu F., Chen J., Yang Y.-L. 2009. Synthesis, crystal structures and magnetic properties of the copper(II) complexes containing isophthalate anion as coligand. *Inorganica Chimica Acta*, 362(11): 4198-4204. doi:10.1016/j.ica.2009.06.028

- Nishida, Y., Kida S. 1979. Splitting of d-orbitals in square planar complexes of copper (II), nickel (II) and cobalt (II). *Coordination Chemistry Reviews*, 27(3): 275-298.
- Odabaşoğlu, P. D. M. 2012. *Moleküler Spektroskopi*, Samsun.
- Ou, G.-C., Yuan X.-Y., Jiang X.-P. 2011. Synthesis and crystal structures of terephthalato-bridged macrocyclic nickel (II) complexes with cis configurations. *Transition Metal Chemistry*, 36(2): 189-194.
- Özçelik, F. (2016). 5-Bromo-2-Metilbenzoksazol Ve 2,6-Dibromonaftalin Moleküllerinin Spektroskopik Yöntemlerle İncelenmesi. Yüksek Lisans, Ahi Evran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı, 116, Kırşehir.
- Padmanabhan, M., Joseph K. C., Thirumurugan A., Huang X., Emge T. J., Li J. 2007. One-dimensional zig-zag type coordination polymers of Ni(II) and Cu(II) containing 1,3-benzenedicarboxylate and 1,3-diaminopropane: Structural, spectral and thermal studies. *Inorganica Chimica Acta*, 360(8): 2583-2588. doi:10.1016/j.ica.2006.12.048
- Panina, N., Belyaev A., Simanova S. 2002. Carboxylic acids and their anions. Acid and ligand properties. *Russian journal of general chemistry*, 72(1): 91-94.
- Paşaoğlu, H., Güven S., Heren Z., Büyükgüngör O. 2006. Synthesis, spectroscopic and structural investigation of  $ZnI_2(\text{nicotinamide})_2$ ,  $ZnI_2(\text{isonicotinamide})_2$  and  $[Zn(\text{H}_2\text{O})_2(\text{picolinamide})_2]I_2$ . *Journal of Molecular Structure*, 794(1): 270-276.
- Pathak, R. K., Gadre S. R. 1990. Maximal and minimal characteristics of molecular electrostatic potentials. *The Journal of chemical physics*, 93(3): 1770-1773.
- Petríček, V., Dušek M., Palatinus L. 2006. The crystallographic computing system. *Institute of Physics, Academy of Sciences of the Czech Republic*, 162: 53.
- Pfeiffer, H. G., Liebhafsky H. A. 1951. The origins of Beer's law. *J. Chem. Educ*, 28(3): 123.
- Pochodylo, A. L., Blake K. M., Braverman M. A., Farnum G. A., LaDuca R. L. 2010. Chiral and achiral layered divalent metal aromatic ortho-dicarboxylate coordination polymers with bis(4-pyridylmethyl)piperazine ligands: Luminescent behavior and magnetic properties. *Inorganica Chimica Acta*, 363(14): 3951-3958. doi:10.1016/j.ica.2010.07.061
- Pochodylo, A. L., Wang C. Y., LaDuca R. L. 2011. Layered and self-penetrated cadmium isophthalate and 5-methylisophthalate coordination polymers containing bis(4-pyridylformyl)piperazine or bis(4-pyridylmethyl)homopiperazine ligands. *Inorganica Chimica Acta*, 370(1): 449-455. doi:10.1016/j.ica.2011.02.016
- Politzer, P., Laurence P. R., Jayasuriya K. 1985. Molecular electrostatic potentials: an effective tool for the elucidation of biochemical phenomena. *Environmental Health Perspectives*, 61: 191.
- Prout, C., Carruthers J., Rossotti F. 1971. Structure and stability of carboxylate complexes. Part IX. Crystal and molecular structure of copper (II) phthalate monohydrate. *Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical*: 3350-3354.

- Radovanović, L., Rogan J., Poleti D., Rodić M. V., Begović N. 2016. Structural diversity of manganese(II) complexes containing 2,2'-dipyridylamine and benzenedicarboxylates. Conformational analysis of tere-, iso- and phthalate ions: An experimental and quantum chemical approach. *Inorganica Chimica Acta*, 445: 46-56. doi:10.1016/j.ica.2016.02.026
- Rahman, K. N. A., Haribabu J., Balachandran C., Bhuvanesh N. S. P., Karvembu R., Sreekanth A. 2017. Copper, nickel and zinc complexes of 3-acetyl coumarin thiosemicarbazone: Synthesis, characterization and in vitro evaluation of cytotoxicity and DNA/protein binding properties. *Polyhedron*, 135(Supplement C): 26-35. doi:<https://doi.org/10.1016/j.poly.2017.06.044>
- Rao, C. N. R. 1963. *Chemical Applications of Infrared Spectroscopy*. Academic Press,
- Raptopoulou, C. P., Sanakis Y., Lazarou K. N., Georgopoulou A. N., Pissas M., Psycharis V. 2015. A 2D (4,4) network based on tetranuclear manganese(II)-terephthalato building units: Synthesis, crystal structure and magnetic studies. *Polyhedron*, 85: 783-788. doi:10.1016/j.poly.2014.10.011
- Reinsch, H., De Vos D., Stock N. 2013. Structure and Properties of  $[Al_4(OH)_8(o-C_6H_4(CO_2)_2)_2] \cdot H_2O$ , a Layered Aluminum Phthalate. *Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie*, 639(15): 2785-2789. doi:10.1002/zaac.201300357
- Roach, N. (1988). The Chemical Company. <https://thechemco.com/chemical/isophthalic-acid/> (13.06.2017)
- Rogan, J., Poleti D., Karanović L., Bogdanović G., Spasojević-de Biré A., Petrović D. M. 2000. Mixed ligand Co (II), Ni (II) and Cu (II) complexes containing terephthalato ligands. Crystal structures of diaqua (2, 2'-dipyridylamine)(terephthalato) metal (II) trihydrates (metal= cobalt or nickel). *Polyhedron*, 19(11): 1415-1421.
- Rogan, J., Poleti D., Karanović L., Jagličić Z. 2011. Synthesis, magnetic, thermal and structural properties of Co(II), Ni(II) and Cu(II) complexes containing isophthalato ligands. *Journal of Molecular Structure*, 985(2-3): 371-379. doi:10.1016/j.molstruc.2010.11.024
- Rontgen, W. C. 1895. December 28, 1895 - on a New Kind of Rays (Reprinted). *Veterinary Radiology & Ultrasound*, 36(5): 371-374. doi:DOI 10.1111/j.1740-8261.1995.tb00278.x
- Sabine, T. M. 2006. *International Tables for Crystallography, Volume C: Mathematical, Physical and Chemical Tables*. Springer Netherlands, 609-616,
- Saja, D., Joe I. H., Jayakumar V. S. 2006. Vibrational Spectra and Density functional calculation of Organic Nonlinear Optic Crystal p-Amino Acetanilide. *Journal of Physics: Conference Series*, 28: 123-126. doi:10.1088/1742-6596/28/1/026
- Sarma, B., Bharali S., Das D. K. 2016. Synthesis, crystal structure and Thermogravimetry of ortho-phthalic acid bridged coordination polymer of Copper(II). *Journal of Chemical Sciences*, 128(6): 899-904. doi:10.1007/s12039-016-1089-x
- Scrocco, E., Tomasi J. 1978. *Advances in quantum chemistry*. Elsevier, 115-193.

- Sheldrick, G. M. 2008. A short history of SHELX. *Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography*, 64(1): 112-122.
- Shi, Z., Li L., Niu S., Jin J., Chi Y., Zhang L., Liu J., Xing Y. 2011. A series of dn transition metal coordination complexes: Structures and comparative study of surface electron behaviors (n=9, 8, 7, 6, 5). *Inorganica Chimica Acta*, 368(1): 101-110. doi:10.1016/j.ica.2010.12.049
- Shinji, T., Michinori O. 1992. Structure of Intramolecular Boron–Amine Complexes and Proposal of Tetrahedral Character for Correlation between Molecular Structure and Barrier to Dissociation of the N–B Bonds. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 65(7): 1832-1840. doi:10.1246/bcsj.65.1832
- Shmueli, U. 2007. *Theories and Techniques of Crystal Structure Determination*. OUP Oxford,
- 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 dipyridine ligand. *Inorganica Chimica Acta*, 362(7): 2283-2292. doi:10.1016/j.ica.2008.10.015
- Skoog, D. A., Holler F. J., Crouch S. R. 2017. *Principles of Instrumental Analysis*. Cengage Learning,
- Skoog, D. A., Holler F. J., Nieman T. A., Kılıç E., Köseoğlu F., Yılmaz H. 2000. *Enstrümantal analiz ilkeleri*. Bilim Yayıncılık,
- Smith, P. A. S. 1966. *The Chemistry of Open-chain Organic Nitrogen Compounds: Derivatives of oxidized nitrogen: hydrazines to nitrates*. WA Benjamin,
- Sobhani, A., Salavati-Niasari M. 2015. Simple synthesis and characterization of nickel phosphide nanostructures assisted by different inorganic precursors. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 27(4): 3619-3627. doi:10.1007/s10854-015-4199-1
- Spek, A. L. 2009. Structure validation in chemical crystallography. *Acta Crystallographica Section D: Biological Crystallography*, 65(2): 148-155.
- Steiner, T. 2002. The hydrogen bond in the solid state. *Angewandte Chemie International Edition*, 41(1): 48-76.
- Steiner, T. 2003. C–H···O hydrogen bonding in crystals. *Crystallography Reviews*, 9(2-3): 177-228. doi:10.1080/08893110310001621772
- Stoe, Cie X. 2002. Area (Version 1.18) and X-Red32 (Version 1.04). *Stoe&Cie, Darmstadt, Germany*
- Stout, G. H., Jensen L. H. 1989. *X-Ray Structure Determination: A Practical Guide*. Wiley,
- Sun, D., Yan Z.-H., Blatov V. A., Wang L., Sun D.-F. 2013. Syntheses, Topological Structures, and Photoluminescences of Six New Zn(II) Coordination Polymers Based on Mixed Tripodal Imidazole Ligand and Varied Polycarboxylates. *Crystal Growth & Design*, 13(3): 1277-1289. doi:10.1021/cg3017358
- Tilley, R. J. D. 2006. *Crystals and Crystal Structures*. Wiley,

- Torres Salgado, M. D., LaDuca R. L. 2015. Effect of substituent on dimensionality and properties in divalent metal isophthalate coordination polymers with a conformationally flexible dipyridylamide coligand. *Journal of Molecular Structure*, 1079: 111-119. doi:10.1016/j.molstruc.2014.09.001
- Uçar, İ., Dege N., Karabulut B., Bulut A. 2007. Synthesis, crystal structure, Cu<sup>2+</sup>-doped EPR, thermal and voltammetric studies of [Ni(isonicotinamide)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>](sac)<sub>2</sub> single crystal. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 68(8): 1540-1548. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jpics.2007.03.033>
- Wan, Y., Jin L., Wang K., Zhang L., Zheng X., Lu S. 2002. Hydrothermal synthesis and structural studies of novel 2-D lanthanide coordination polymers with phthalic acid. *New Journal of Chemistry*, 26(11): 1590-1596. doi:10.1039/b206280c
- Wang, S., Hou Y., Wang E., Li Y., Xu L., Peng J., Liu S., Hu C. 2003. A novel organic-inorganic hybrid material with fluorescent emission: [Cd(PT)(H<sub>2</sub>O)]<sub>n</sub> (PT = phthalate). *New J. Chem.*, 27(7): 1144-1147. doi:10.1039/b211358a
- Wang, W., Zhang L., Xu X. B., Ye Q. 2011. Formation of novel Olefin-Copper(I) coordination compound dependent on conformation of Olefin ligand. *Inorganic Chemistry Communications*, 14(5): 626-631. doi:10.1016/j.inoche.2011.01.033
- Wartewig, S. 2006. *IR and Raman Spectroscopy: Fundamental Processing*. Wiley,
- Willett, R. D., Liles Jr O., Michelson C. 1967. Electronic absorption spectra of monomeric copper (II) chloride species and the electron spin resonance spectrum of the square-planar CuCl<sub>4</sub><sup>2-</sup> ion. *Inorganic Chemistry*, 6(10): 1885-1889.
- Wilseck, Z. M., Gandolfo C. M., LaDuca R. L. 2010. Topological diversity in copper aromatic meta-dicarboxylate coordination polymers with bis(pyridylformyl)piperazine coligands. *Inorganica Chimica Acta*, 363(14): 3865-3873. doi:10.1016/j.ica.2010.07.045
- Wilson, A. 1949. The probability distribution of X-ray intensities. *Acta Crystallographica*, 2(5): 318-321.
- Wilson, E. B., Decius J. C., Cross P. C. 2012. *Molecular Vibrations: The Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra*. Dover Publications,
- Wilson, J. A., Kraft P. E., LaDuca R. L. 2013. Dipyridylamide isomer influenced dimensionality in luminescent cadmium phthalate coordination polymers with similar tetranuclear clusters and ribbon motifs. *Inorganica Chimica Acta*, 404: 97-104. doi:10.1016/j.ica.2013.04.027
- Woodward, L. A. 1972. *Introduction to the theory of molecular vibrations and vibrational spectroscopy*. Oxford University Press,
- Xu, W., Si Z.-X., Xie M., Zhou L.-X., Zheng Y.-Q. 2017. Experimental and Theoretical Approaches to Three Uranyl Coordination Polymers Constructed by Phthalic Acid and N,N'-Donor Bridging Ligands: Crystal Structures,

- Luminescence, and Photocatalytic Degradation of Tetracycline Hydrochloride. *Crystal Growth & Design*, 17(4): 2147-2157. doi:10.1021/acs.cgd.7b00097
- Xu, Y.-H., Lan Y.-Q., Shao K.-Z., Su Z.-M., Liao Y. 2010. Auxiliary aromatic-acid effect on the structures of a series of ZnII coordination polymers: Syntheses, crystal structures, and photoluminescence properties. *Journal of Solid State Chemistry*, 183(4): 849-857. doi:10.1016/j.jssc.2010.01.027
- Xue, F.-C., Jiang Z.-H., Liao D.-Z., Ma S.-L., Yan S.-P., Wang G.-L., Yao X.-K., Wang R.-J. 1993. Novel structure of nickel (II) complex Ni (phth)(bpy)(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub> (phth<sup>2-</sup>= the dianion of phthalic acid; bpy= 2, 2'-bipyridine). *Polyhedron*, 12(23): 2787-2789.
- Yaman, M. (2011). Enstrumental Analiz Notları. [http://www.profdrmehmetyaman.com/ders\\_notlari/ens.pdf](http://www.profdrmehmetyaman.com/ders_notlari/ens.pdf) (30.06.2018)
- Yan, L., Li C.-B. 2012. Syntheses, crystal structures, and photophysical properties of two 2-D coordination polymers. *Journal of Coordination Chemistry*, 65(24): 4288-4298. doi:10.1080/00958972.2012.740022
- Yang, L., Powell D. R., Houser R. P. 2007a. Structural variation in copper (I) complexes with pyridylmethanamide ligands: structural analysis with a new four-coordinate geometry index,  $\tau_4$ . *Dalton Transactions*(9): 955-964.
- Yang, L. N., Zhou C. H., Zhi Y. X., Hei J. H., Li J., Zhang F. X. 2013. pH-dependent syntheses and crystal structures, characterizations, and DFT calculations of complexes with 2,2'-biimidazole and terephthalic acid ligands. *Russian Journal of Coordination Chemistry*, 39(8): 620-627. doi:10.1134/s1070328413080101
- Yang, P., Chen X., Ren S., Ma S.-L. 2008. A novel layered supramolecular compound containing 2D network of eight-member water clusters and terephthalato extended-bridged. *Structural Chemistry*, 19(2): 291-295. doi:10.1007/s11224-008-9285-z
- Yang, Q., Zhang X.-F., Zhao J.-P., Hu B.-W., Bu X.-H. 2011. Cobalt(II)-Azido Coordination Polymers with Dicarboxylate and Di(1H-imidazol-1-yl)methane Ligands Exhibiting Ferromagnetic Behaviors. *Crystal Growth & Design*, 11(7): 2839-2845. doi:10.1021/cg1016615
- Yang, S.-Y., Long L.-S., Huang R.-B., Zheng L.-S., Ng S. W. 2005. Hydroxylation of isophthalic acid in the hydrothermal reaction of CuII-isophthalate system – Syntheses and crystal structures of two coordination polymers. *Inorganica Chimica Acta*, 358(6): 1882-1886. doi:10.1016/j.ica.2004.12.048
- Yang, Y.-S., Gu W., Zhang L.-Z., Gao F.-X., Yan S.-P. 2007b. A new terephthalato-bridged binuclear manganese(II) complex [Mn<sub>2</sub>(dmptacn)<sub>2</sub>(p-bdc)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>: synthesis, structure and properties. *Journal of Coordination Chemistry*, 60(17): 1913-1921. doi:10.1080/00958970701209880
- Yorulmaz, E. (2005). Schiff Bazılarının Termal Yöntemlerle İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim DalıAnkara.
- Zhang, H.-X., Kang B.-S., Xu A.-W., Chen Z.-N., Zhou Z.-Y., Chan A. S. C., Yu K.-B., Ren C. 2001. Supramolecular architectures from the self-assembly of trans-

- oxamidato-bridged dicopper(II) building blocks and phenyldicarboxylates. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*(18): 2559-2566. doi:10.1039/b102570h
- Zhang, L.-P., Wan Y.-H., Jin L.-P. 2003. Hydrothermal synthesis and crystal structure of neodymium(III) coordination polymers with isophthalic acid and 1,10-phenanthroline. *Polyhedron*, 22(7): 981-987. doi:10.1016/s0277-5387(03)00021-4
- Zhang, T., Mei H.-X., Wang D.-F., Huang R.-B., Zheng L.-S. 2015. Syntheses, structures, thermal stabilities and photoluminescent properties of three silver(I) complexes of 2-ethyl-3-methylpyrazine and different aromatic dicarboxylates with various silver units. *Journal of Molecular Structure*, 1092: 44-50. doi:10.1016/j.molstruc.2015.02.075
- Zhou, Y.-F., Zhao Y.-J., Sun D.-f., Weng J.-B., Cao R., Hong M.-C. 2003. Syntheses, crystal structures and photoluminescent properties of two isophthalate-bridged complexes. *Polyhedron*, 22(9): 1231-1235. doi:10.1016/s0277-5387(03)00107-4
- Zou, Z., Chung B., Nguyen T., Mentone S., Thomson B., Biemesderfer D. 2004. Linking receptor-mediated endocytosis and cell signaling evidence for regulated intramembrane proteolysis of megalin in proximal tubule. *Journal of Biological Chemistry*, 279(33): 34302-34310.

## ÖZGEÇMİŞ

Adı ve Soyadı : Tuğba Aycan

Doğum Yeri : Samsun

Doğum Tarihi : 1984

Yabancı Dili : İngilizce

### Eğitim Durumu

Lisans : Ondokuz Mayıs Üniversitesi (2008)

Yüksek Lisans : Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı (Eylül 2008-Ağustos 2011)

### Çalıştığı Kurumlar

Araştırma Görevlisi : Sinop Üniversitesi,  
Fen Edebiyat Fakültesi (2009-2010)

Araştırma Görevlisi : Ondokuz Mayıs Üniversitesi,  
Fen Bilimleri Enstitüsü (2010-..)

### Yayınlar

Aycan, T., Paşaoğlu, H. 2018. Synthesis, spectral, thermal and structural characterization of two complexes containing [N-(2-hydroxyethyl)-ethylenediamine] with carboxylate. *AIP Conference Proceedings*, 1935,140003 <https://doi.org/10.1063/1.5026006>.

### Bildiriler

Aycan, T., Paşaoğlu, H., Synthesis, spectral, thermal and structural characterization of two complexes containing [N-(2-hydroxyethyl)-ethylenediamine] with carboxylate. *Türk Fizik Derneği 33. Uluslararası Fizik Kongresi* 6-10 Eylül 2017, Bodrum.

Aycan, T., Paşaoğlu, H., One Dimensional Coordination Polymer of Isophthalic Acid in Molecular Structure and Supramolecular Architecture. *Türk Fizik Derneği 33. Uluslararası Fizik Kongresi* 6-10 Eylül 2017, Bodrum.

Aycan, T., Paşaoğlu, H., Tapramaz, R., Synthesis, Spectral and Structural Characterization of Coordination Compound with Phthalic Acid. *International Conference on Condensed Matter and Materials Science (ICMMS-2017)*, 11-15 Ekim 2017, Adana.