

Bazı Geçiş Metalleri ile Karışık Liganlı Pirazin-2,3-dikarboksilat Komplekslerinin
Sentezi ve Yapılarının Aydınlatılması

Güneş Günay

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Eylül 2011

The Syntheses and Characterization of Some Transition Metal Mixed Ligand Pyrazine-
2,3-dicarboxylate Complexes

Güneş Günay

MASTER OF SCIENCE THESIS

Department of Chemistry

September 2011

Bazı Geçiş Metalleri ile Karışık Liganlı Pirazin-2,3-dikarboksilat Komplekslerinin
Sentezi ve Yapılarının Aydınlatılması

Güneş Günay

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca
Kimya Anabilim Dalı
Anorganik Kimya Bilim Dalında
YÜKSEK LİSANS TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır

Danışman: Doç. Dr. Okan Zafer YEŞİLEL

Eylül 2011

ONAY

Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans öğrencisi Güneş Günay'ın YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı “Bazı Geçiş Metalleri ile Karışık Liganlı Pirazin-2,3-dikarboksilat Komplekslerinin Sentezi ve Yapılarının Aydınlatılması” başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Danışman : Doç. Dr. Okan Zafer YEŞİLEL

İkinci Danışman : -

Yüksek Lisans Tez Savunma Jürisi:

Üye : Doç. Dr. Okan Zafer YEŞİLEL

Üye : Doç. Dr. Murat TAŞ

Üye : Doç. Dr. Necmettin CANER

Üye : Yard. Doç. Dr. Alper Tolga ÇOLAK

Üye : Yard. Doç. Dr. Filiz YILMAZ

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Nimetullah BURNAK

Enstitü Müdürü

ÖZET

Bu çalışmada Co(II), Cu(II), Zn(II) ve Cd(II) ile pirazin-2,3-dikarboksilik asitin (H₂pzdk) karışık ligantlı on yedi kompleksi sentezlenmiştir. Komplekslerin yapıları, elementel analiz, manyetik duyarlık, kırmızıaltı ve Morötesi-Görünür bölge spektroskopisi, X-ışınları tek kristal ve ısı analiz çalışmaları ile aydınlatılmıştır. İkincil ligant olarak verici atomları azot olan imidazol (im), 1-metilimidazol (1-mim), 2-metilimidazol (2-mim), 4-metilimidazol (4-mim), 1,10-fenantrolin (phen), di-(2-pikolil)amin (dpa) ve 1,2-bis(4-piridil)etilen (dpeten) kullanılmıştır.

Pirazin-2,3-dikarboksilat ligantı metal iyonlarına, çift dişli, üç dişli köprü, dört dişli köprü ve beş dişli köprü ligantı olarak beş farklı şekilde, Hpzdk ligantı ise dört ve beş dişli köprü ligantı olarak metal iyonlarına koordine olmuştur.

Co(II) ve Cu(II) komplekslerinin paramanyetik ve sırasıyla üç ve tek eşleşmemiş elektrona sahip olduğu belirlenmiştir. Morötesi-Görünür bölge spektrumunda Cu(II) komplekslerin 617-671 nm aralığında, d-d geçişlerine karşılık gelen pikler gözlenmiştir. Zn(II) ve Cd(II) komplekslerinin katı fazda ve oda sıcaklığında güçlü emisyon bandları verdiği belirlenmiştir.

Yapılan ısı analiz çalışmalarından ilk bozunma basamağının, çözücü molekülleri ve akua ligantlarının ısı olarak uzaklaşmasına, takip eden basamaklar ise ligantların kısmen veya tamamen bozunmasına karşılık geldiği anlaşılmıştır. Komplekslerdeki son bozunma ürünlerinin ise metal oksit bileşikleri olduğu anlaşılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Pirazin-2,3-dikarboksilik asit, Hidrojen pirazin-2,3-dikarboksilat kompleksleri, Pirazin-2,3-dikarboksilat kompleksleri, imidazol kompleksleri, gözenekli koordinasyon polimerleri, koordinasyon polimerleri, su kümeleri ve çözücü etkisi.

SUMMARY

In this study, seventeen mixed ligand complexes of Co(II), Cu(II), Zn(II) and Cd(II) transition metal ions with pyrazine-2,3-dicarboxylic acid (H_2pzd) have been synthesized. The structural and spectroscopic properties of synthesized complexes were characterized by using elemental analyses, magnetic susceptibilities, infrared and UV-Vis. spectroscopy, thermal analysis and single crystal X-ray diffraction techniques. As a secondary ligand, imidazole, 1-methylimidazole, 2-methylimidazole, 2-methylimidazole, 1,10-phenanthroline, di-(2-picolyl)amine and 1,2-di(pyridyl)ethylene ligands which have N donor atom has been chosen in the syntheses of the complexes.

Pzd ligand coordinated to metal ions in different five coordination mode such as bidentate, tridentate, tetradentate and pentadentate bridged ligand. Moreover, $Hpzd$ coordinated to metal ions as tetradentate and pentadentate bridged ligand.

Co(II) and Cu(II) complexes were found to be paramagnetic with an unpaired electron. Some Cu(II) complexes shows broad band in the range of 617-671 due to d-d transitions. Some complexes exhibit strong fluorescent emission bands in the solid state at room temperature.

Decomposition stages of complexes were identified by thermal analysis studies. First decomposition stages related to lose solvent molecules and aqua ligands, following stages related to ligands are partially or completely disintegration. In the final decomposition products of complexes were identified as metal oxides.

Keywords: Pyrazine-2,3-dicarboxylic acid, Hydrogen pyrazine-2,3-dicarboxylate complexes, Pyrazine-2,3-dicarboxylate complexes, imidazole complexes, porous coordination polymers, coordination polymers, water cluster and solvent effect.

TEŞEKKÜR

Lisans ve lisansüstü öğrenimim boyunca beni her zaman destekleyen, bilimsel çalışma isteği, kararlılığı ve disiplini kazandıran, bilgi ve tecrübeleriyle beni yönlendiren, tez çalışmamın her aşamasında yardımlarını esirgemeyen, bilimsel hayatımda attığım ve atacağım tüm adımların öncüsü olan değerli hocam Doç. Dr. Okan Zafer YEŞİLEL'e sonsuz sevgi, saygı ve şükranlarımı sunarım.

Lisansüstü öğrenim hayatımda kuşkusuz en büyük paya sahip olan, azmini, kararlılığını, çalışma prensibini her zaman örnek aldığım, dil öğrenimimde büyük bir sabır ve fedakârlıkla bana destek olan ve katkılarını esirgemeyen değerli İngilizce hocam Remzi AVCU'ya sonsuz sevgi, saygı ve şükranlarımı sunarım.

Kristallerin X-ışınları tek kristal yöntemi ile yapılarının aydınlatılmasında yardımcı olan Prof. Dr. Orhan BÜYÜKGÜNGÖR, Doç. Dr. Hakan DAL, Doç. Dr. Ertan ŞAHİN, Prof. Dr. NG Seig WENG ve Doç. Dr. Mustafa Serkan SOYLU'ya teşekkürlerimi sunuyorum.

Komplekslerin Morötesi-Gör. Spektrumlarının çekimine katkıda bulunan Araş. Gör. Cansel TUNCER'e, komplekslerin fotolüminesans spektrumlarının alınmasına katkıda bulunan Araş. Gör. Fatih SEMERCİ'ye ve bilgi ve tecrübeleriyle laboratuvar çalışmalarımda yol gösteren Araş. Gör. Hakan ERER'e ve desteklerini esirgemeyen çalışma arkadaşlarım Bingül KARAMAHMUT ve Yalçın KILIÇ'a teşekkür ederim.

Beni bugünlere getiren, dualarıyla hep yanımda olan canım babama ve anneme sevgili kardeşlerime ve ailemin tüm üyelerine sonsuz teşekkür ederim.

Lisans ve lisansüstü öğrenimim boyunca destekleriyle her zaman yanımda olan değerli arkadaşlarıma çok teşekkür ederim.

TÜBİTAK Araştırma ve Destek Programları Başkanlığına (proje no = 109T201) teze maddi destek sağladıkları için teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
 1. GİRİŞ VE AMAÇ.....	 1
 2. LİTERATÜR ÖZETİ.....	 15
2.1. Pirazin-2,3-dikarboksilik Asitin Ligant Özelliği.....	15
2.1. Pirazin-2,3-dikarboksilik Asit Kompleksleri	19
2.2.1. Monoanyonik pirazin-2,3-dikarboksilat kompleksleri.....	19
2.2.2. Dianyonik pirazin-2,3-dikarboksilat kompleksleri	24
 3. MATERYAL VE METOT.....	 44
3.1. Materyal	44
3.2. Metot	44
3.3. Sentez.....	46
 4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	 52
4.1. Elementel Analiz	52
4.2. Kırmızıaltı Spektroskopisi Çalışmaları.....	54
4.3. Manyetik Duyarlık, Morötesi-Görünür Bölge ve Fotoluminesans Spektroskopisi Çalışmaları	71
4.4. X-Işınları Tek Kristal Çalışmaları	77
4.5. Isıl analiz çalışmaları	142
 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	 156
5.1. Sonuçlar	156
5.2. Öneriler	160
 6. KAYNAKLAR DİZİNİ	 161

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
1.1. CO ₂ 'in yer altına depo edilme şeması	3
1.2. (a) CO ₂ gazına duyarlı gözenekli materyaller, (b) CO ₂ gazının gözeneklere adsorbe olması.....	3
1.3. Gözenekli materyallerin yüzey alanlarının karşılaştırılması.....	4
1.4. (a) Gözenekli materyallerin uygulama alanları, (b) Koordinasyon polimeri, Gözenekli Koordinasyon Polimeri, Molekül Hapsedilmiş Gözenekli Koordinasyon Polimeri Terimlerini İçeren Yıllara Göre Yayımlanmış Makale Sayısı.....	5
1.5. Bir (1D), iki (2D) ve üç boyutlu (3D) koordinasyon polimerleri.....	6
1.6. Metal organik iskelet	6
1.7. Gözenekli koordinasyon polimerlerinin inşası.....	7
1.8. CPL-3 ve CPL-4 gözenekli koordinasyon polimerlerinin farklı gözenek boyutları.....	7
1.9. İç içe geçme.....	8
1.10. Gözenekli koordinasyon polimerlerinin (a) metanol (b) DMF (c) su çözücü moleküllerinin hapsedilmesi	9
1.11. Su molekülleri arasında hidrojen bağı oluşumu	12
1.12. Ayrık su kümesi (a), polimerik su kümesi (b), metal-su kümesi (c)	13
1.13. Melez su kümesi	14
2.1. Pirazin-2,3-dikarboksilik asit (a), monoanyonik pirazin-2,3-dikarboksilat (b) ve dianyonik pirazin-2,3-dikarboksilat (c)	15
2.2. Hpzdk ligantının bağlanma biçimleri	16
2.3. Pzdk ligantının bağlanma biçimleri.....	17
2.3. (devam) Pzdk ligantının bağlanma biçimleri	18
2.4. [Ni(Hpzdk) ₂ (H ₂ O) ₂] kompleksinin molekül yapısı	20
2.5. {[Cu(Hpzdk) ₂]·2DMF} _n kompleksinde Cu(II) kationunun koordinasyon çevresi	21
2.6. [Cu(Hpzdk) ₂] _n ·2nH ₂ O kompleksinin yapısı.....	22
2.7. [Ag ₃ (pzdk)(Hpzdk)] _n kompleksinin farklı koordinasyon çevresinin görünümü.....	23
2.8. Hpzdk'nın beş dişli bağlanma modu	23
2.9. [Cu(pzdk)(H ₂ O)(en) ₂]·H ₂ O kompleksinin moleküler yapısı	25

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.10. $[\text{Ag}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{pzdk})(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin moleküler yapısı.....	25
2.11. $(\text{acrH})_2[\text{Co}(\text{pzdk})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin yapısı.....	26
2.12. $\{[\text{Ph}_3\text{Sn}(\text{pzdk})\text{SnPh}_3]_2(\text{H}_2\text{O})\}_n$ kompleksinin yapısı.....	27
2.13. $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2][\text{Ag}_3(\text{pzdk})_2(\text{NH}_3)_4]$ kompleksinin yapısı.....	28
2.14. $\{[\text{Zn}(\text{pzdk})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ polimerik kompleksinin bir boyutlu zincir yapısı	29
2.15. $\{[\text{Cu}(\text{pzdk})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{im}\}_n$ kompleksinin yapısı	29
2.16. $\{(\text{H}_2\text{dpeten})[\text{Cu}(\mu\text{-pzdk})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ kompleksinin polimerik yapısı	30
2.17. Pzdk ligantının $\{[\text{Cu}_2(\mu\text{-pzdk})_2(\text{H}_2\text{O})(4\text{apy})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ kompleksinde iki farklı bağlanma biçimi	31
2.18. $[\text{NH}_4][\text{Ag}(\text{pzdk})]$ kompleksinin moleküler yapısı.....	31
2.19. $[\text{Zn}(\text{pzdk})(\text{phen}) \cdot (\text{H}_2\text{O})_4]_n$ kompleksinin yapısı.....	33
2.20. $[\text{Cd}(\text{pzdk})(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ kompleksinin yapısı.....	34
2.21. $[\text{Cd}(\text{pzdk})(2,2'\text{-bpy})]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin yapısı	35
2.22. $[\text{Cd}(\text{pzdk})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ kompleksinin yapısı	35
2.23. $\{[\text{Cu}_2(\text{pzdk})_2(\text{dpyg})] \cdot 8\text{H}_2\text{O}\}_n$ kompleksinin iki boyutlu yapısı	36
2.24. $[\text{Cd}(\text{pzdk})(\text{bpy})]_n$ kompleksinin iki boyutlu yapısı.....	37
2.25. $[\text{Zn}_2(\text{pzdk})_2(4,4'\text{-bpy})(\text{H}_2\text{O})_2]_n \cdot 3n\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin iki boyutlu yapısı.....	37
2.26. $\{[\text{Cd}(\text{pzdk})(\text{dpeten})] \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}\}_n$ kompleksinin iki boyutlu yapısı.....	38
2.27. $[\text{Eu}_2(\text{pzdk})_3(\text{H}_2\text{O})]_n \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin iki boyutlu yapısı	41
2.28. $[\text{Cd}(\text{pzdk})]_n$ kompleksinin yapısı.....	41
2.29. $[\text{Ag}_3(\text{pzdk})(\text{Hpzdk})]_n$ kompleksinin yapısı.....	42
4.1. H_2pzdk kompleksinin kırmızıaltı spektrumu	55
4.2. 1 kompleksinin kırmızıaltı spektrumu	56
4.3. 2 kompleksinin kırmızıaltı spektrumu	57
4.4. 3 kompleksinin kırmızıaltı spektrumu	57
4.5. 4 kompleksinin kırmızıaltı spektrumu	58
4.6. 5 kompleksinin kırmızıaltı spektrumu	59
4.7. 6 kompleksinin kırmızıaltı spektrumu	60
4.8. 7 kompleksinin kırmızıaltı spektrumu	61

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.9. 8 kompleksinin kırmızıaltı spektrumu	62
4.10. 9 kompleksinin kırmızıaltı spektrumu	63
4.11. 10 kompleksinin kırmızıaltı spektrumu	63
4.12. 11 kompleksinin kırmızıaltı spektrumu	64
4.13. 12 kompleksinin kırmızıaltı spektrumu	65
4.14. 13 kompleksinin kırmızıaltı spektrumu	66
4.15. 14 kompleksinin kırmızıaltı spektrumu	67
4.16. 15 kompleksinin kırmızıaltı spektrumu	67
4.17. 16 kompleksinin kırmızıaltı spektrumu	68
4.18. 17 kompleksinin kırmızıaltı spektrumu	69
4.19. [Cu(pzdk)(2-mim) ₃]·DMF (2) kompleksinin morötesi-görünür bölge spektrumu	72
4.20. [Cu(pzdk)(H ₂ O)(dpa)]·3H ₂ O (10) kompleksinin morötesi-görünür bölge spektrumu	73
4.21. {[Cu ₂ (μ-Cl) ₃ (μ ₃ -Hpzdk)(H ₂ O) ₂]·1,5H ₂ O} _n (12) kompleksinin morötesi-görünür bölge spektrumu	73
4.22. H ₂ pzdk ve 4-7 komplekslerinin oda sıcaklığında ve katı halde emisyon spektrumu	74
4.23. 8 ve 9 komplekslerinin oda sıcaklığında ve katı halde emisyon spektrumu	75
4.24. 16 ve 17 komplekslerinin oda sıcaklığında ve katı halde emisyon spektrumu	75
4.25. 13-15 komplekslerinin oda sıcaklığında ve katı halde emisyon spektrumu	76
4.26. [Co(μ-pzdk)(H ₂ O)(2-mim) ₂] _n (1) kompleksinin molekül yapısı	78
4.27. 1 kompleksindeki hidrojen bağları ve R ₁ ² (7) ve R ₂ ² (8) motiflerinin görünüşü	79
4.28. [Cu(pzdk)(2-mim) ₃]·DMF (2) kompleksinin molekül yapısı	86
4.29. 2 kompleksindeki hidrojen bağları ve C-H···π etkileşimleri	87
4.30. {[Cu(μ ₃ -pzdk)(2-mim) ₂ Cu(μ-pzdk)(2-mim)]·2H ₂ O·CH ₃ OH} _n (3) kompleksinin molekül yapısı	88
4.31. 3 kompleksindeki C-H···Cu1 ve C=O···π etkileşimleri	89

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.32. (a) 3 kompleksinin c eksenini boyunca su ve metanol molekülleri ile dolu olan 3D supramoleküler yapısı, (b) Bir boyutlu zincirler arasındaki hidrojen bağları (hidrojen bağ yapımına katılmayan hidrojen atomları çıkarılmıştır).	91
4.33. $[Cd(\mu\text{-pzdk})(2\text{-mim})_3]_n$ (4) kompleksinin molekül yapısı	93
4.34. 4 kompleksindeki $\pi \cdots \pi$ ve hidrojen bağ etkileşimleri.....	94
4.35. $\{[Cd(\mu\text{-pzdk})(im)_3] \cdot 0,13H_2O\}_n$ (5) kompleksinin molekül yapısı	96
4.36. 5 kompleksinin R_3^3 (21) ve R_5^4 (40) halkalarını içeren iki boyutlu (2D) yapısı.....	97
4.37. 5 kompleksindeki (a) $C-H \cdots \pi$, $\pi \cdots \pi$ ve (b) hidrojen bağ etkileşimleri	98
4.38. 5 kompleksinin su molekülleri ile dolu olan üç boyutlu (3D) yapısı	99
4.39. $\{[Cd(\mu\text{-pzdk})(1\text{-mim})_3] \cdot 3H_2O\}_n$ (6) kompleksinin molekül yapısı	101
4.40. 6 kompleksinde zincirler arasındaki $C-H \cdots \pi$ etkileşimleri.....	102
4.41. R_6^4 (12) ve R_4^4 (8) motiflerinin görünüşü ve karboksil gruplarının oksijen atomları aracılığıyla genişleyen D3 su kümeleri.....	103
4.42. 4(5)-metilimidazolün iki farklı bağlanma biçimi	105
4.43. 7 kompleksinin molekül yapısı.....	105
4.44. 1D çokçekirdekli zincirler arasındaki hidrojen bağ etkileşimleri	106
4.45. 7 kompleksinin su molekülleriyle dolu üç boyutlu supramoleküler yapısı	106
4.46. $\{[Cd(pzdk)(phen)_2] \cdot H_2O\}_n$ (8) kompleksindeki moleküler yapısı	108
4.47. 8 kompleksinde $\pi \cdots \pi$ etkileşimleri.....	109
4.48. 8 kompleksindeki R(4) su kümesi ve $O-H \cdots \pi$ etkileşimi	109
4.49. $\{[Cd(\mu\text{-pzdk})(dpa)] \cdot H_2O\}_n$ (9) kompleksinin moleküler yapısı.....	111
4.50. 9 kompleksindeki $\pi \cdots \pi$ etkileşimleri.....	112
4.51. $[Cu(pzdk)(H_2O)(dpa)] \cdot 3H_2O$ (10) kompleksinin molekül yapısı.....	112
4.52. 10 kompleksindeki hidrojen bağları ve R(6) ve R_3^3 (8) su kümeleri	113
4.53. 10 kompleksinde kompleks birimleri arasındaki $\pi \cdots \pi$ etkileşimleri	113
4.54. $\{[Cu(\mu\text{-pzdk})(H_2O)(\mu\text{-apim})] \cdot 5H_2O\}_n$ (11) kompleksinin moleküler yapısı.....	116
4.55. $\{[Cu(\mu\text{-pzdk})(H_2O)(\mu\text{-apim})] \cdot 5H_2O\}_n$ (11) kompleksinin iki boyutlu yapısı	116

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.56. $\{[\text{Cu}(\mu\text{-pzdk})(\text{H}_2\text{O})(\mu\text{-apim})]\cdot 5\text{H}_2\text{O}\}_n$ (11) kompleksindeki bir boyutlu su kümesi	117
4.57. $\{[\text{Cu}(\mu\text{-pzdk})(\text{H}_2\text{O})(\mu\text{-apim})]\cdot 5\text{H}_2\text{O}\}_n$ (11) kompleksinin üç boyutlu supramoleküler yapısı	117
4.58. $\{[\text{Cu}_2(\mu\text{-Cl})_2(\mu_3\text{-Hpzdk})(\text{Cl})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 1.5\text{H}_2\text{O}\}_n$ (12) kompleksinin moleküler yapısı	119
4.59. Metal atomlarının geometrisini gösteren iki boyutlu yapı.....	120
4.60.(a) 12'nin üç boyutlu yapısı ve içerdiği bir boyutlu kanallar (b) Kristal su moleküllerinin oluşturduğu T10(3) tipi su kümeleri	123
4.61. $\{[\text{Cd}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-Hpzdk})]\cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (13) kompleksinin molekül yapısı.....	125
4.62. 13 kompleksinin beşgen çift piramit geometrisinin gösterimi.....	126
4.63. 5 (a) Kompleksinin üç boyutlu yapısı ve (b) iki boyutlu supramoleküler yapısı.....	127
4.64. 5 kompleksinde düzlemler arası uzaklık.....	128
4.65. 5 kompleksindeki hidrojen bağları	128
4.66. $[\text{Zn}(\mu\text{-pzdk})(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ (14) kompleksinin moleküler yapısı	130
4.67. Zincirler (a) ve tabakalar (b) arasındaki $\text{C}=\text{O}\cdots\pi$ ve hidrojen bağları etkileşimleri	131
4.68. $\{[\text{Zn}(\mu\text{-pzdk})(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})]\cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (15) kompleksinin moleküler yapısı	132
4.69. Zincirler arasındaki $\text{N}-\text{H}\cdots\pi$ (a) ve hidrojen bağ etkileşimleri (b)	133
4.70. $[\text{Zn}(\mu_3\text{-pzdk})(\mu\text{-dpeten})_{0,5}]_n\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin molekül yapısı.....	135
4.71. 16 kompleksinin iki boyutlu yapısı	136
4.72. 16 kompleksindeki iki boyutlu tabakaların (2D) dpeten ligantı ile üçüncü boyuta (3D) genişlemesi.....	136
4.73. 16 kompleksinin üç boyutlu yapısı ve içerdiği bir boyutlu kanallar	137
4.74. $[\text{Zn}(\mu_3\text{-pzdk})(\mu\text{-dpeten})_{0,5}]_n$ kompleksinin molekül yapısı.....	139
4.75. 17 kompleksinin iki boyutlu yapısı	139
4.76. 17 kompleksinin iki boyutlu (a ve c) ve üç boyutlu yapısı (b).....	140
4.77. 17 kompleksinde üç boyutlu yapıların içiçe geçmesi ile oluşan üç boyutlu yapısı	141

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.78. Pirazin-2,3-dikarboksilik asitin TG, DTG ve DTA eğrileri.....	143
4.79. 1 kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri.....	143
4.80. 2 kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri.....	144
4.81. 3 kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri.....	145
4.82. 4 kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri.....	145
4.83. 5 kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri.....	146
4.84. 6 kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri.....	147
4.85. 7 kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri.....	148
4.86. 8 kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri.....	148
4.87. 9 kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri.....	149
4.88. 10 kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri.....	150
4.89. 11 kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri.....	150
4.90. 12 kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri.....	151
4.91. 14 kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri.....	152
4.92. 15 kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri.....	152
4.93. 16 kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri.....	153
5.1. Komplekslerde pirazin-2,3-dikarboksilatın bağlanma biçimleri.....	158

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Monoanyonik Hpzd ligantının bağlanma biçimlerini içeren kompleksler	19
2.2. Pzdk ligantının tek dişli davrandığı kompleksler	26
2.3. Pzdk ligantının iki dişli davrandığı kompleksler.....	27
2.4. Pzdk ligantının üç dişli davrandığı kompleksler *	32
2.5. Pzdk ligantının dört dişli davrandığı kompleksler	39
2.6. Pzdk ligantının beş, altı, yedi ve sekiz dişli davrandığı kompleksler.....	43
3.1. Sentezlenen Kompleksler.....	47
3.2. Sentezde kullanılan nötral ligantlar ve özellikleri.....	48
3.3. Sentez yöntemlerine göre komplekslerin sınıflandırılması.....	49
4.1. Sentezlenen komplekslerin elementel analiz sonuçları ve renkleri.....	52
4.1. (devam) Sentezlenen komplekslerin elementel analiz sonuçları ve renkleri.....	53
4.2. Komplekslerin karakteristik kırmızıaltı titreşim değerleri.....	70
4.3. Komplekslerin morötesi-görünür bölge spektroskopisi ve manyetik moment verileri	72
4.4. Komplekslerin emisyon ve uyarma maksimum dalga boyları.....	76
4.5. 1-5 komplekslerinin kristal verileri	80
4.6. 6-9 komplekslerinin kristal verileri	81
4.7. 10-13 komplekslerinin kristal verileri	82
4.8. 14-17 komplekslerinin kristal verileri	83
4.9. 1 kompleksinin bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağ geometrileri ..	84
4.10. 2 kompleksinin bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağ geometrileri.	85
4.11. 3 kompleksinin bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağ geometrileri.	92
4.12. 4 kompleksinin bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağ geometrileri.	95
4.13. 5 kompleksinin bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağ geometrileri.	99

ÇİZELGELER DİZİNİ (devam)

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
4.14. 6 kompleksinin bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağ geometrileri	100
4.15. 7 kompleksinin bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağ geometrileri	107
4.16. 8 kompleksinin bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağ geometrileri	110
4.17. 9 kompleksinin bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağ geometrileri	113
4.18. 10 kompleksinin bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağ geometrileri	114
4.19. 11 kompleksinin bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağ geometrileri	118
4.20. 12 kompleksinin bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağ geometrileri	124
4.21. 13 kompleksinin bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağ geometrileri	129
4.22. 14 kompleksinin bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağ geometrileri	130
4.23. 15 kompleksinin bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağ geometrileri	134
4.24. 16 kompleksinin bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°).....	138
4.25. 17 kompleksinin bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°).....	142
4.26. (1-5) nolu komplekslerin TG, DTG ve DTA eğrilerinden elde edilen termoanalitik sonuçlar	154
4.27. (10-15) nolu komplekslerin TG, DTG ve DTA eğrilerinden elde edilen termoanalitik sonuçlar.....	155

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklamalar</u>
ϵ	Molar absorpsiyon katsayısı
ν	Frekans
μ	Manyetik moment
χ	Manyetik duyarlık
n	Tek elektron sayısı
% T	Yüzde geçirgenlik
A	Absorbans
d	Yoğunluk
λ	Dalga Boyu

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklamalar</u>
Ara.	Aralığı
MA	Molekül ağırlığı
Basa.	Basamağı
BM	Bohr manyetonu
Den.	Deneysel
Diyaman.	Diyamanyetik
H ₂ pzdk	Pirazin-2,3-dikarboksilik asit
Hpzdk	Hidrojen pirazin-2,3-dikarboksilat
pzdk	Pirazin-2,3-dikarboksilat
phen	1,10-Fenantrolin
im	İmidazol
1-mim	1-metilimidazol
2-mim	2-metilimidazol
4-mim	4-metilimidazol
Dpa	di-(2-pikolil)amin

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

Kısaltmalar **Açıklamalar**

Dpeten	1,2-bis(4-piridil)etilen
Pen	1,3-propandiamin
4-apy	4-aminopiridin
Dpyg	1,2-Di(4-piridil)-glikol
Pyz	Pirazin
4,4'-bpy	4,4'-bipiridin
2,2'-bpy	2,2'-bipiridin
Pia	Pillar (sütun) ligant
En	Etilendiamin
Tmen	N,N,N',N'-tetrametiletilendiamin
Mea	Monoetanolamin
MOF	Metal organik iskelet
CPL	Cu(II)-pzdk-Ligant serisi
Teo.	Teorik
TA	Isıl analiz
TG	Termogravimetri
DTA	Diferansiyel ısı analiz
DTG	Diferansiyel termogravimetri
et al	Ve diğerler
g	Gram
L	Litre
T	Sıcaklık (°C, K)

BÖLÜM 1

GİRİŞ VE AMAÇ

Bir metal atomu veya iyonunun bir ya da daha fazla sayıda ligant adı verilen organik birimlerle oluşturduğu bileşiklere koordinasyon bileşiği denilmektedir. Merkezde bulunan metal atomlarına (genellikle geçiş metalleri) koordine olan iyon veya moleküllere ligant adı verilir. Ligantlar genellikle metal atomlarına elektron sunma özellikleriyle Lewis bazı olarak davranırken, metal iyonları ise ligantın sunduğu elektron çiftini kabul ederek Lewis asiti olarak davranmaktadır. Lewis asit-baz tepkimesi sonucu oluşan koordinasyon bileşikleri Lewis tuzu olarak da düşünülebilir. Koordinasyon bileşiklerine dair tepkimelerin açıklanması ve bağ kuramlarının incelenmesi Alfred Werner ile başladığı kabul edildiği halde, bu bileşikler yıllar öncesinde de bilinmekteydi. Eski zamanlardan beri boyar madde olarak bilinen koordinasyon bileşiklerine örnek olarak, Prusya mavisi $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (H. J. Buser et al. 1977) verilebilir.

Koordinasyon bileşiklerinin yapısı konusundaki en önemli çalışmalar S. M. Jorgensen ve Alfred Werner (1893) tarafından 19. Yüzyılın sonlarında gerçekleştirilmiştir. Koordinasyon kimyası üzerine başarılı çalışmalarından dolayı Werner'in 1913 yılında Nobel Kimya Ödülünü kazanmıştır (Ölmez ve Yılmaz 2008). Werner teorisiyle birlikte koordinasyon kimyasına yönelik çalışmaların hızla ilerlediği bilinmektedir. Koordinasyon bileşiklerinin yapılarının aydınlatılmasında L. Pauling 1930 yılında Değerlik Bağ Teorisi'ni (DBT) geliştirmiştir. 1950 yılına kadar DBT'nin kullanılmasından dolayı koordinasyon kimyası çok fazla gelişmemiştir. DBT ile aynı yıllarda (1929) H. Bethe tarafından önerilen metal-ligant arasındaki elektrostatik etkileşime dayalı Kristal Alan Teorisi ise başlangıçta ilgi görmemiş, fakat 1950 yılından sonra bilim adamlarınca bileşiklerin yapısal ve fiziksel özelliklerinin açıklanmasında kullanılmaya başlanmasıyla koordinasyon kimyasındaki gelişmeler hız kazanmıştır.

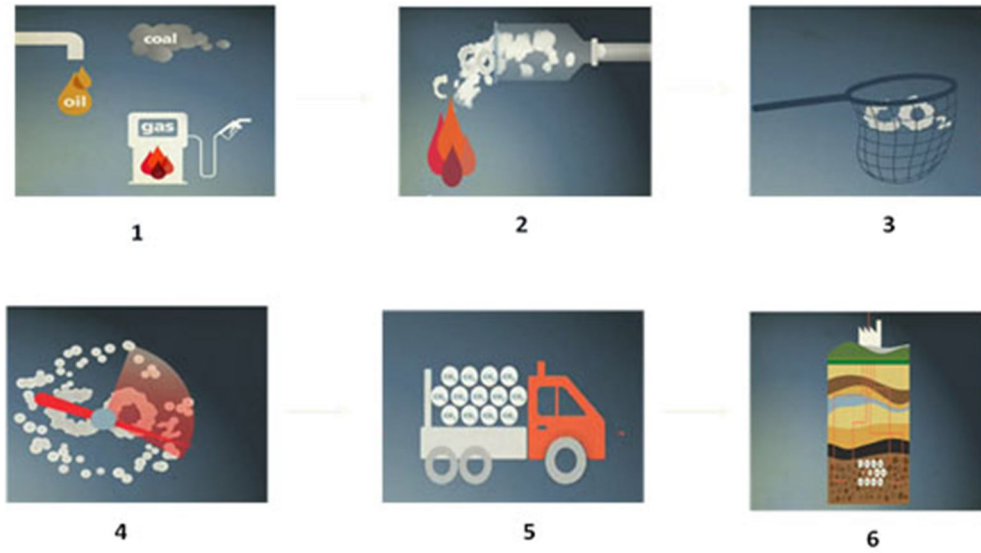
Değerlik elektronlarının sadece kendi çekirdeklerini değil, molekülü oluşturan tüm çekirdekleri kuşattığı, bu elektronların herhangi bir atoma değil moleküle, yani molekülü oluşturan tüm atomlara ait olduğu kabul edildiği moleküler orbital teorisinin gelişmesi ile koordinasyon bileşiklerindeki bağlanma, komplekslerin elektronik spektrumlarındaki yük transferi ve yapısal özelliklerin aydınlatılması mümkün olmuştur (Bekaroğlu ve Tan 1990; Gündüz 1994; Tunalı ve Özkar S. 1993).

Tüm bu gelişmeler ışığında sentezlenen koordinasyon bileşikleri günümüzde, optik madde, moleküler mıknatıs, katalizör, gaz depolaması, adsorbsiyon ve moleküler elek gibi birçok uygulama alanlarına sahiptir (Jin et al. 2006). Ayrıca, tekstil boyaları, pigmentler, ilaç sanayi, cevher zenginleştirme, su sertliğinin giderilmesi, antioksidan ve dezenfektan gibi endüstriyel alanlarda da birçok uygulama alanı bulmaktadır.

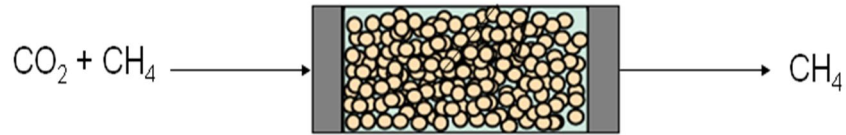
Kuşkusuz çağımızın en önemli problemlerinden biri küresel ısınmadır. Bunun yanı sıra hava kirliliği (SO_2 gibi), karbonmonoksit (CO) zehirlenmeleri diğer sorunlardır. Fabrika bacalarından salınan dumanlar, arabaların egzozlarından çıkan zararlı gazlar, kentleşmenin getirdiği kirlilik ve sonuç olarak atmosferde gün geçtikçe artan sera gazları (CO_2 gibi) küresel ısınmaya sebep olmaktadır. Küresel ısınma buzulların erimesi, hayvanların yaşam alanlarını kaybetmesi, çölleşmelerin meydana gelmesi ve dünyamızın zararlı gazların etkisi altında kalması gibi sorunları beraberinde getirmektedir. Atmosfere salınan gazların (CO , CO_2 ve SO_2) azaltılması için dünya çapında araştırmalar yapılmaktadır. Geçmişten günümüze yapılan çalışmalar değerlendirildiğinde bilim adamlarınca zararlı gazların azaltılması için iki çözüm yöntemi önerilmektedir.

İlk olarak dünyada biriken zararlı gazların yer altına depolanması öngörülmektedir (Şekil 1.1.). Bunun yanında birçok bilim adamı kristal mühendisliğinde uygun ligantların kullanılmasıyla birlikte nano veya mikro gözenekli, istenilen gazlara veya moleküllere duyarlı gözenekli materyaller sentezlenerek sera gazlarının bu gözeneklere hapsedilebileceği fikrini tartışmaktadır (Şekil 1.2.). Bu gazların yer altına depolanması hem enerji hem de maliyet yönünden dezavantajlara

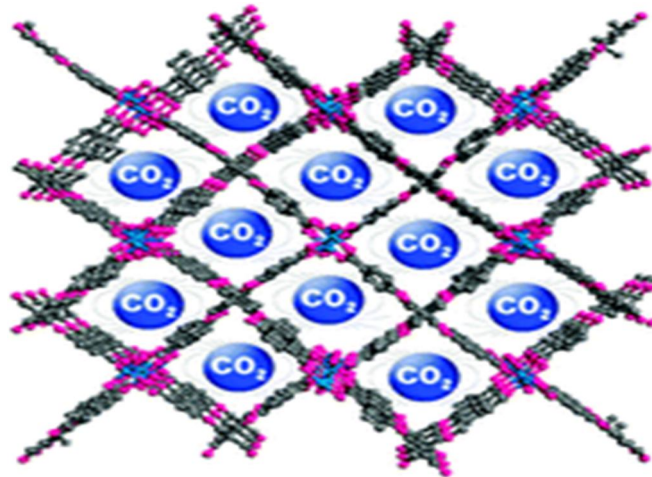
sahip olmasından dolayı, hedeflenen gözenekli materyallerin sentezlenmesi bu problemleri ortadan kaldırmaktadır.



Şekil 1.1. CO₂'in yer altına depo edilme şeması



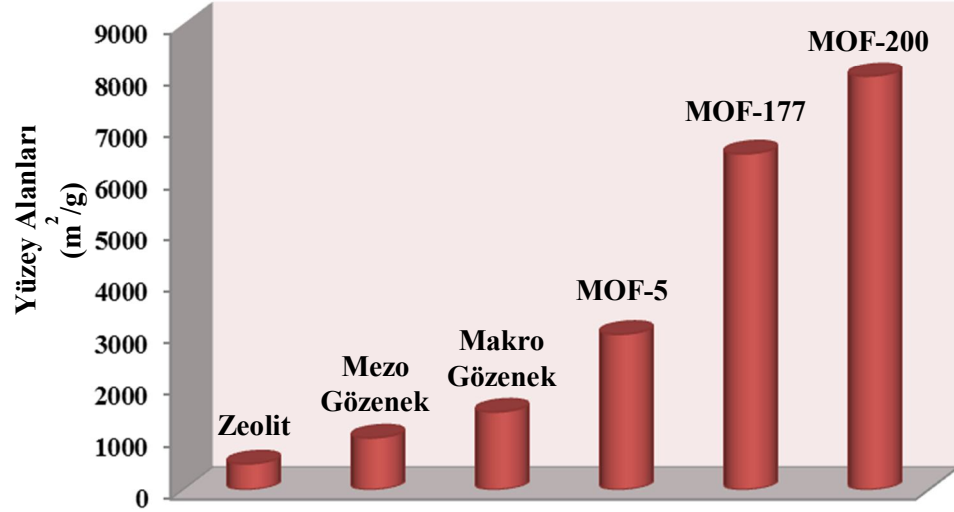
(a)



(b)

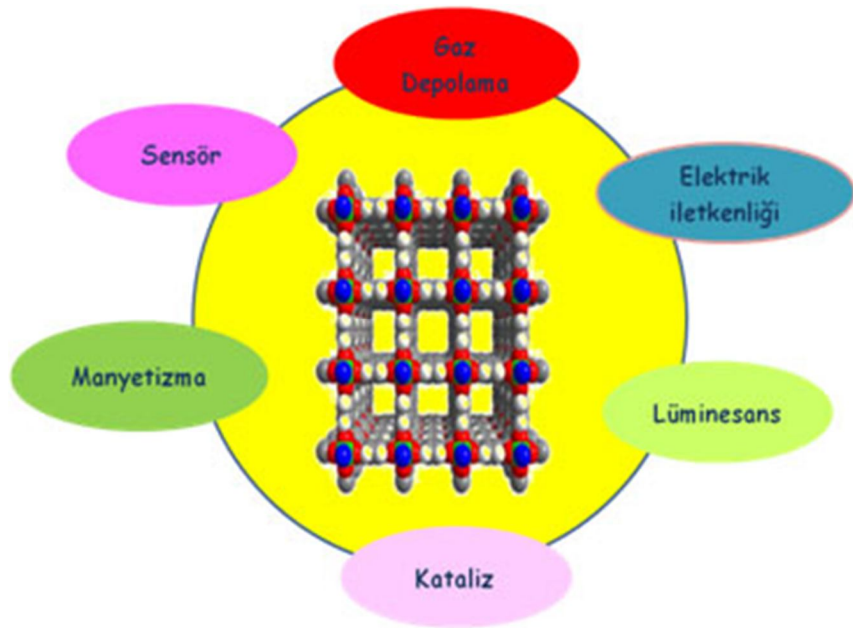
Şekil 1.2. (a) CO₂ gazına duyarlı gözenekli materyaller, (b) CO₂ gazının gözeneklere adsorbe olması (Suh and Kim 2011)

Gözenekli materyaller zeolitler, koordinasyon polimerleri, metal organik iskeletler ve gözenekli koordinasyon polimerleri olmak üzere dört sınıfta toplanabilir. Bu materyaller gözeneklilik açısından ortak özelliğe sahip olmasına karşın yüzey alanları karşılaştırıldığında önemli ölçüde farklılık göstermişlerdir.

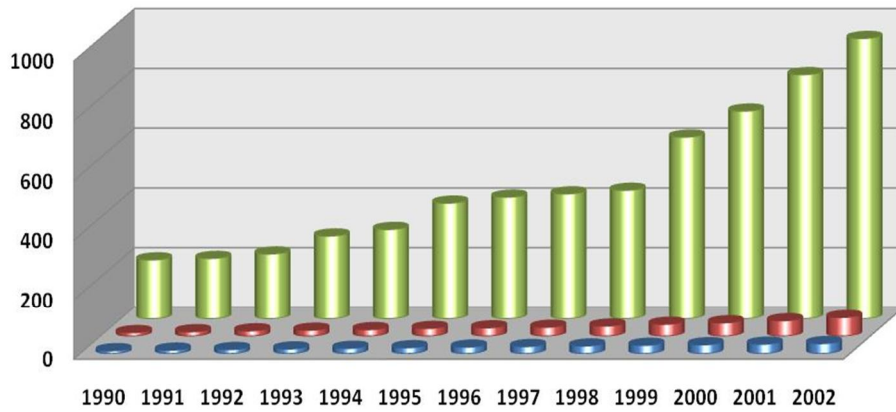


Şekil 1.3. Gözenekli materyallerin yüzey alanlarının karşılaştırılması

Kullanılan metal atomu, ligant ve çözücü moleküllerine bağlı olarak farklı boyutlarda (1D, 2D ve 3D) sentezlenebilen gözenekli materyaller çok ilginç özelliklere sahip olması nedeniyle günümüzde oldukça dikkat çekmektedir. Bu komplekslerin gaz depolama, gaz sensörü, kataliz, lüminesans, elektrik iletkenliği, manyetizma gibi uygulama alanlarında kullanılması nedeniyle son yıllarda bu yapılara yönelik sentez çalışmaları hızla artmaktadır (Şekil.1.4).



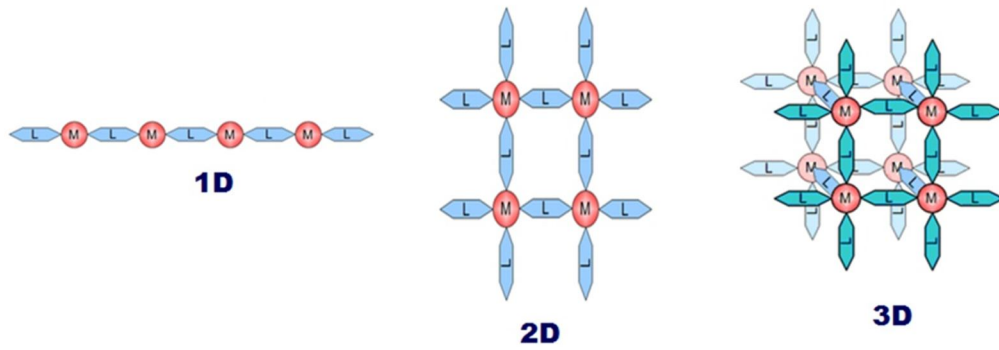
(a)



(b)

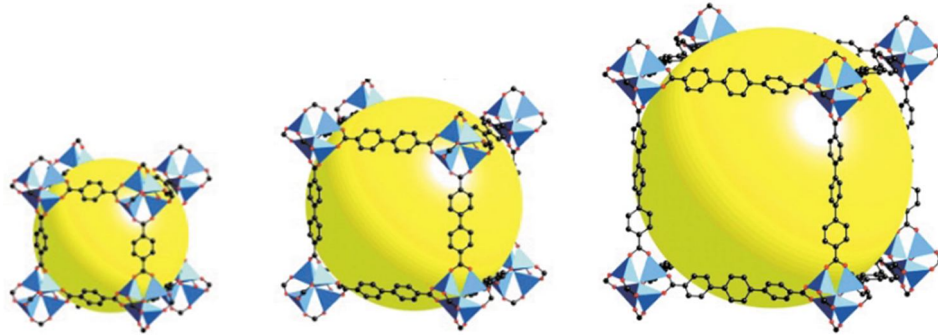
Şekil 1.4. (a) Gözenekli materyallerin uygulama alanları, (b) Koodinasyon polimeri, Gözenekli Koodinasyon Polimeri, Molekül Hapsedilmiş Gözenekli Koodinasyon Polimeri Terimlerini İçeren Yıllara Göre Yayımlanmış Makale Sayısı

Koordinasyon polimeri metal atomlarını birbirine bağlayan köprü ligantların kullanılmasıyla oluşan farklı boyutlarda sentezlenebilen polimerik yapılardır (Şekil 1.5.).



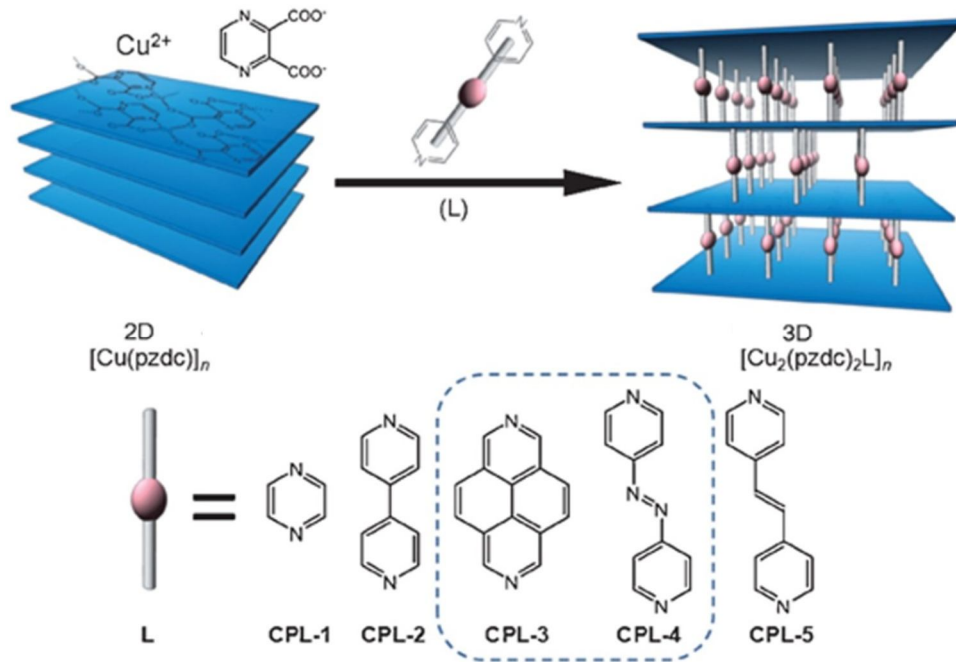
Şekil 1.5. Bir (1D), iki (2D) ve üç boyutlu (3D) koordinasyon polimerleri

Metal organik iskeletler (MOF), Yaghi tarafından literatüre kazandırılan metal iyonu ve karboksilik asit koordinasyonu sonucu oluşan, kalıcı gözenekliliğe sahip materyallerdir (Şekil 1.6.).



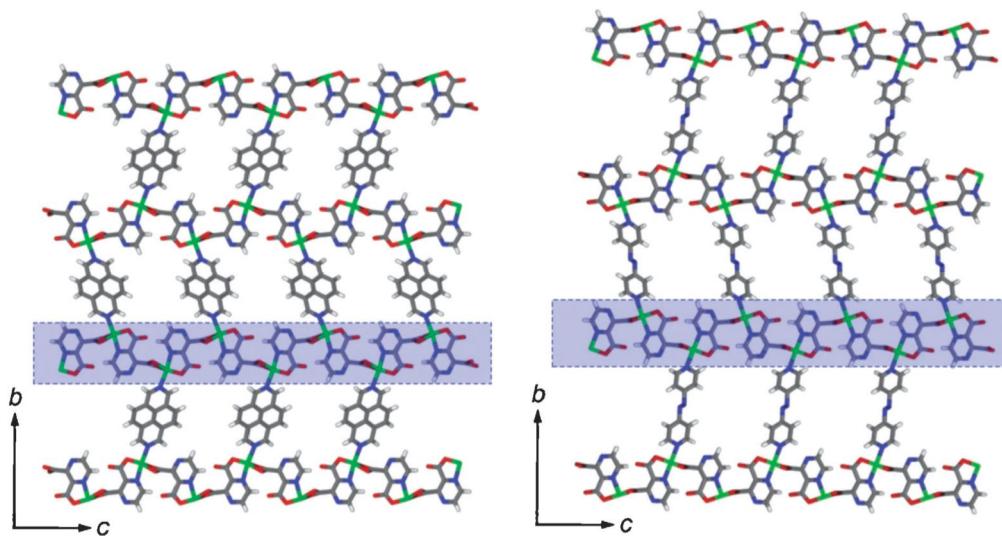
Şekil 1.6. Metal organik iskelet

Gözenekli koordinasyon polimerleri ise Kitagawa tarafından literatüre kazandırılan, karboksilik asitlerin metal iyonları ile oluşturduğu iki boyutlu zincirlerin herhangi bir amin türevi ligantla üç boyuta dönüşmesiyle meydana gelen gözenekli materyallerdir (Şekil 1.7.) (Kitagawa et al. 2004a).



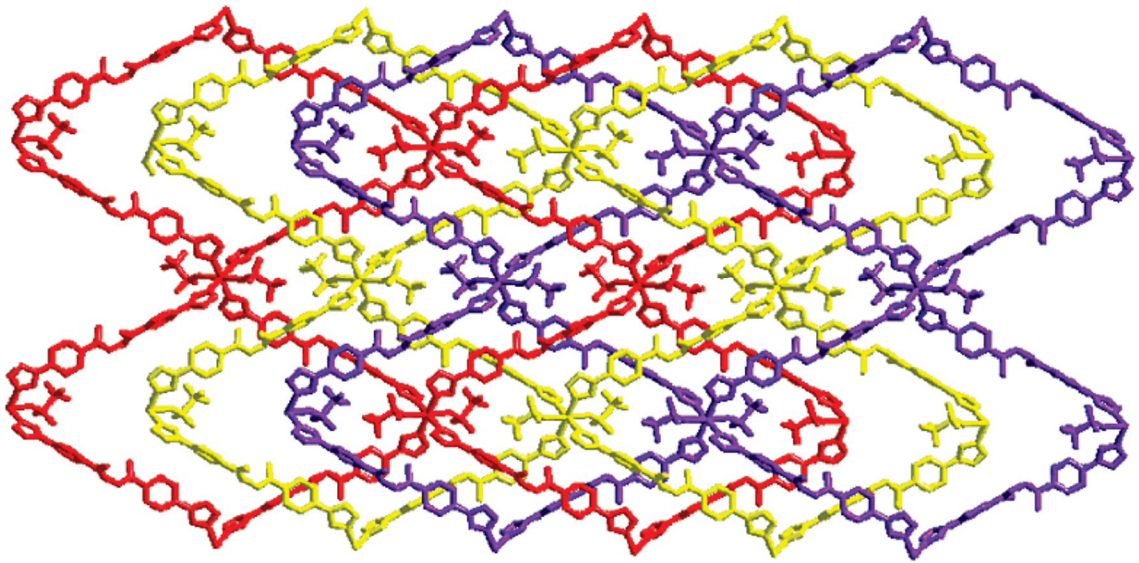
Şekil 1.7. Gözenekli koordinasyon polimerlerinin inşası (Kitagawa et al. 2010)

Farklı gözenek büyüklüklerine sahip gözenekli koordinasyon polimerlerinin sentezlenmesi ile farklı moleküllerin bu gözeneklere hapsoldüğü gözlenmiştir (Şekil 1.8.). Böylelikle sera gazı olan CO_2 'e duyarlı polimerlerin de sentezi mümkün olmakta ve küresel ısınmaya karşı bir katkı sağlanabilmektedir. Hava kirliliğine sebep olan SO_2 gazına duyarlı polimerler de sentezlenebilmektedir.



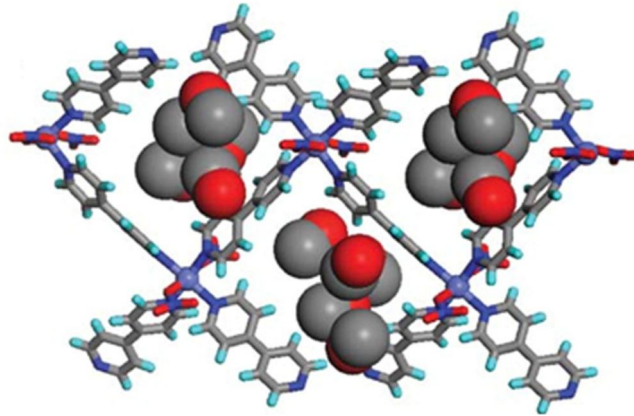
Şekil 1.8. CPL-3 ve CPL-4 gözenekli koordinasyon polimerlerinin farklı gözenek boyutları(Kitagawa et al. 2010)

Bunların yanında gözenekli koordinasyon polimerlerinde meydana gelen boşlukların komşu birimdeki yapı ile doldurulması sıklıkla gözlenen bir durumdur. Komşu birimindeki esnek köprü ligantlarının gözenekleri işgal etmesi iç içe geçme (interpenetration) olarak adlandırılmıştır (Wang et al.,) (Şekil 1.9.). İç içe geçme olayı her ne kadar gözenek boyutunu küçülterek gaz adsorbsiyon işlemini olumsuz etkilese de gaz ayrımı açısından küçülen gözeneklerde daha küçük yarıçaplı CO veya H₂ gibi gazların hapsedilebilmesi olasıdır.

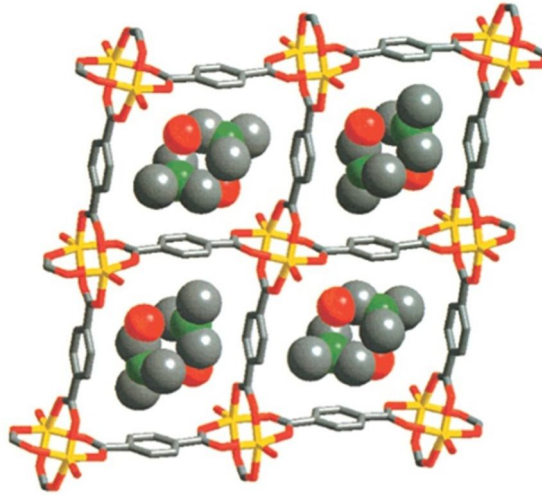


Şekil 1.9. İç içe geçme

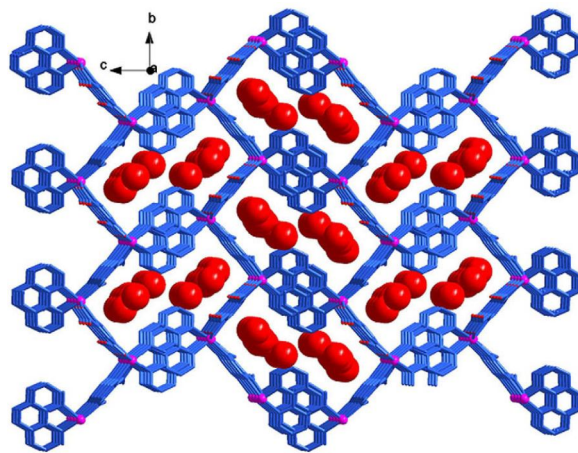
Ayrıca Şekil 1.10.'de görüldüğü gibi metanol, DMF ve su moleküllerinin koordinasyon polimerlerinde oluşan gözeneklere hapsedilmesi mümkündür.



(a)



(b)



(c)

Şekil 1.10. Gözenekli koordinasyon polimerlerinin (a) metanol (Biradha et al. 2006) (b) DMF (Eddaoudi et al. 2001) (c) su çözücü moleküllerinin hapsedilmesi (Cai et al. 2009)

Gözenekli materyallerin sentezinde, karboksil grubu bulunan ligantlar hem çok dişli ligant özelliğine sahip olması hem de metal iyonları arasında köprü olarak koordine olabilmesi nedeniyle sıklıkla kullanılmıştır (Yao et al. 2008).

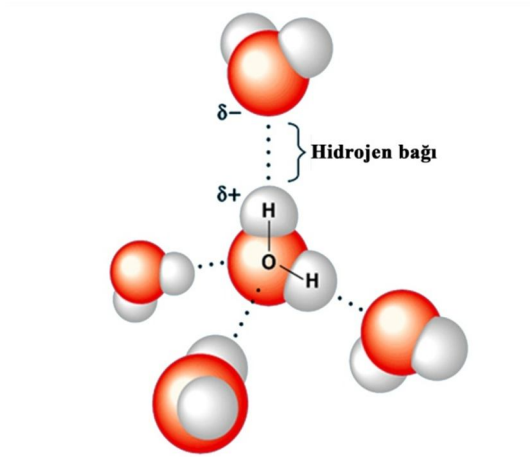
Organik asitlerin bir üyesi olan -COOH grubu bulunduran karboksilik asitler, Bronsted asitleri yani proton vericidir. Polar özelliğe sahip karboksilik asitler yapılarındaki karboksil grupları ile hidrojen bağı oluşumuna katkıda bulunmasının yanı sıra içerdikleri aromatik halka sayesinde çeşitli halka etkileşimleri ($\pi \cdots \pi$ ve $C-H \cdots \pi$) sergilemekte ve π -elektronların halkalara delokalize olmasından dolayı, halkalar düzlemsel hale gelmektedir. Bu sayede blok polimerlerin sentezi mümkün olmaktadır. Blok halindeki istiflenmeye, halka etrafında bulunan ve farklı açılarla dönebilen karboksilat grupları da katkı sağlamaktadır. Özellikle heterohalka içeren dikarboksilik asitler, yapılarında bulunan karboksilat oksijenleri ve/veya halka azotları ile tek ve çift dişli olarak metal atomuna koordine olabildiği gibi, köprü ligantı olarak da, farklı koordinasyon biçimlerine sahip polimerik kompleksler oluşturabilmektedir. Son yıllarda pirazin halkası içeren karboksilik asitlerle ilgili çok sayıda çalışma yapılmıştır (Yao et al. 2008). Kitagawa ve grubu tarafından pirazin-2,3,-dikarboksilik asit (H_2pzdk) ve amin türevi ligantlarla inşa edilen **CPL** (Cu(II)- $pzdk$ -Ligant) serisi olarak bilinen gözenekli koordinasyon polimerleri literatürde oldukça dikkat çekmektedir (Hernandez-Maldonado and Garcia-Ricard 2010).

Pirazin-2,3-dikarboksilik asit (H_2pzdk) koordinasyon kimyası açısından oldukça ilginç bir liganttır. Pirazin-2,3-dikarboksilik asit, karboksilat gruplarındaki oksijen ve halkadaki azot atomları ile kolaylıkla metal iyonlarına koordine olabilen, köprü ligantı olarak davranabilen ve farklı koordinasyon özellikleri sergileyebilen işlevsel yapıya sahiptir. Yapısında bulunan karboksil gruplarının halka etrafında dönebilmesi nedeniyle çok farklı yapısal özelliklere sahip polimerik kompleksler de elde edilebilmektedir. Literatürde (H_2pzdk) ile sentezlenen çok sayıda koordinasyon polimeri rapor edilmiştir. Mononükleer kompleksleri ise oldukça azdır. Toplam 24

farklı bağlanma modu bulunan pzdk, gözenekli materyallerin sentezinde tercih edilen önemli ligantlardan biridir.

Pirazin halkasında, azot atomlarının birbirine para pozisyonunda bulunması, blok yapılı komplekslerin sentezlenmesi açısından çok önemlidir. Ayrıca pirazin-2,3-dikarboksilik asit, temeli kovalent olmayan elektrostatik etkileşimlere dayanan supramoleküler yapılanma için uygun bir moleküldür. Supramoleküler yapılar, ilgi çekici fiziksel ve kimyasal özelliklerine ilave olarak birçok uygulama alanına sahiptir. Supramoleküler bileşikler, moleküller arası kuvvetlerin daha iyi anlaşılmasında oldukça önemlidir. Moleküller arası etkileşimlere, elektrostatik etkileşimleri (iyon-iyon, iyon-dipol, dipol-dipol), $\pi \cdots \pi$, London ve hidrojen bağı etkileşimlerini örnek olarak gösterebiliriz. Moleküller arası etkileşimler kovalent bağlara göre oldukça zayıf olmalarına karşın farklı boyutlarda polimerik moleküllerin oluşmasında önemli rol oynarlar. Moleküller arası etkileşimler sonucu sentezlenen metal komplekslerin farklı boyutlarda oluşturduğu supramoleküler yapıların sayısı oldukça fazladır.

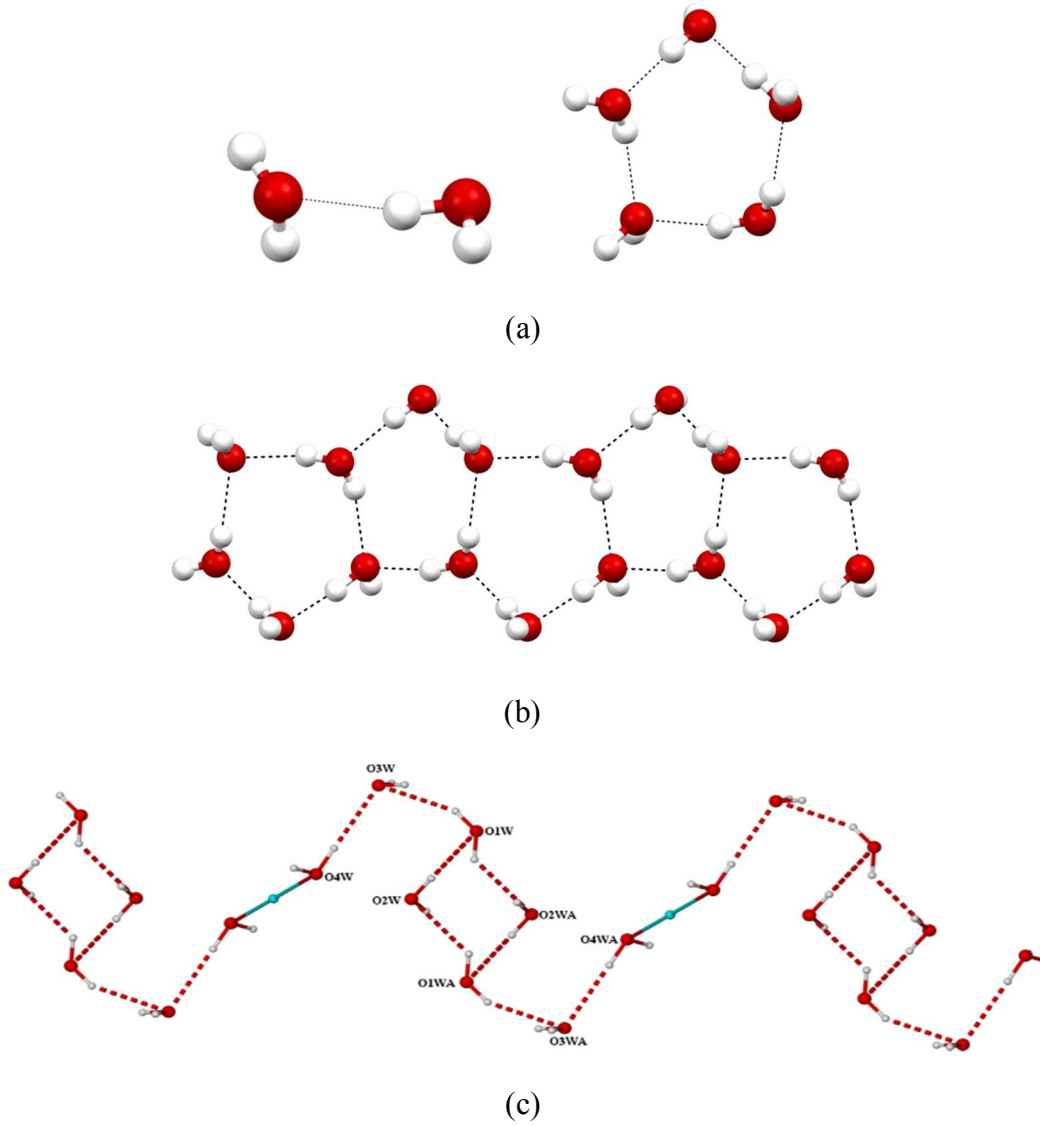
Hidrojen bağlarının etkili olduğu supramoleküler yapılar diğer zayıf etkileşimlere oranla daha fazla ilgi görmektedir (Lehn, J. M.). Bir su molekülünün kısmi negatif yüklü ve serbest elektron çiftli ucu (oksijen ucu), komşu molekülün kısmi pozitif yüklü hidrojen ucuyla etkileşerek hidrojen bağı oluşturur (Şekil 1.11.). Polar su molekülleri arasındaki elektriksel çekim sonucu, su bazı olağanüstü özelliklere sahip olur. Suyun yüksek buharlaşma ısısı, yüksek kaynama noktası (yaklaşık -100 °C yerine +100 °C), kohezyon özelliği (yüzey gerilimi), adhezyon özelliği (kapiler etkisi), yüksek özgül ısısı ve sıcaklık değişimine direnci, donduğunda genleşmesi (yoğunluğunun azalması), çok yönlü çözücü özelliği gibi olağanüstü özellikleri H bağlarının ve diğer etkileşimlerin bir sonucudur.



Şekil 1.11. Su molekülleri arasında hidrojen bağı oluşumu

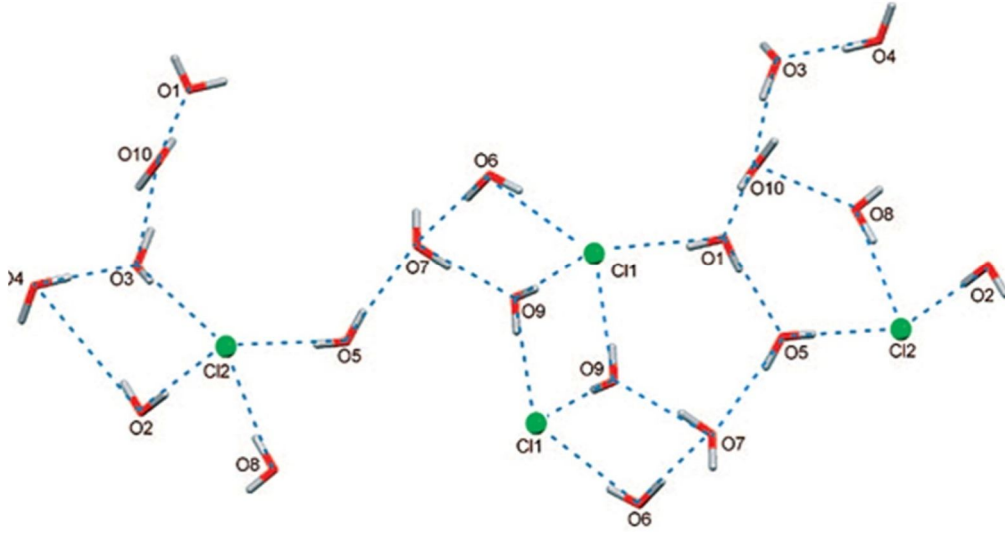
Suyun bu sıra dışı özelliklerini gün ışığına çıkartmak onun moleküller arası etkileşimlerini anlamak ile mümkün olmaktadır. Doğada çeşitli hallerde bulunan suyun her halindeki davranışları birbirinden farklıdır. Suyun kimyasal davranışlarını anlamak için çok sayıda deneysel ve teorik çalışmalar yapılmıştır (Xu and Liu 2005).

Koordinasyon bileşiklerindeki akua ligantları ve/veya kristal suları hidrojen bağları ile bir araya gelerek su kümelerini meydana getirmektedir. Su kümeleri üzerine yapılan çalışmalar kuşkusuz, suyun sıvı ve buz özelliklerini ve yapısını anlamada çok önemlidir. Bunun yanında moleküler hapsolmayı ve yığın suların özelliklerini, hidrojen bağı etkileşimleri ve sayısı ile belirlenebilmektedir. Farklı çevrelerde su kümelerinin yapısını tam olarak çözmek bunun anahtarıdır. Son zamanlarda, su kümeleriyle ilgili teorik ve deneysel çalışmalar, milyonlarca su molekülünün anormal davranışlarının anlaşılmasına olanak sağlaması açısından önemlidir. Su kümeleri farklı şekillerde kümelenmektedir. Su kümeleri; ayrık su kümeleri, polimerik su kümeleri ve metal-su kümeleri olmak üzere literatürde üç sınıfta toplanmaktadır (Şekil 1.12.). İki su molekülünün hidrojen bağı oluşumu ile kümelenmesiyle oluşan su dimerleri en basit su kümeleridir. Bunun yanı sıra su molekülleri, hidrojen bağları ile bir boyutlu zincirler, iki boyutlu tabakalar meydana getirebildiği gibi halkalı yapılar da meydana getirebilmektedir. Çeşitli su kümeleri Şekil 1.12.'de görülmektedir.



Şekil 1.12. Ayrık su kümesi (a), polimerik su kümesi (b), metal-su kümesi (c) (Cao et al. 2007)

Su kümeleri hidrojen bağları ile meydana geldiği gibi kimi zamanda metal-su kümelerinde olduğu gibi hem hidrojen bağları hem de koordinasyon etkileşimleri ile meydana gelmektedir. Nadiren bu koordinasyon etkileşimlerinde anyonların veya anyonik ligantların yer almasıyla melez su kümeleri meydana gelir (Şekil 1.13.)



Şekil 1.13. Melez su kümesi (Pombeiro et al. 2008)

Doğada en yaygın anyonlar arasında bulunması dolayısıyla klor, anyon su kümeleri araştırmalarının en başında yer almaktadır. Klor-su kümelerinin enerjisi ve yapısı çözünme olaylarının anlaşılmasında önemlidir. Anyon su kümeleri üzerine yapılan çalışmalar doğada klor iyonlarının çözünmesinde, biyokimyada, supramoleküler kimyada, katalizde, yeni materyallerin sentezinde büyük öneme sahiptir (Luo et al. 2011; Pombeiro et al. 2008).

Komplekslerde su molekülleri, kristal içerisindeki uygun boşlukları doldurarak kristalin kararlılık kazanmasını sağlamaktadır ve güçlü hidrojen bağları ile komşu zincirleri birbirine sıkıca bağlayarak kristalin toplam örgü enerjisine katkıda bulunmaktadır.

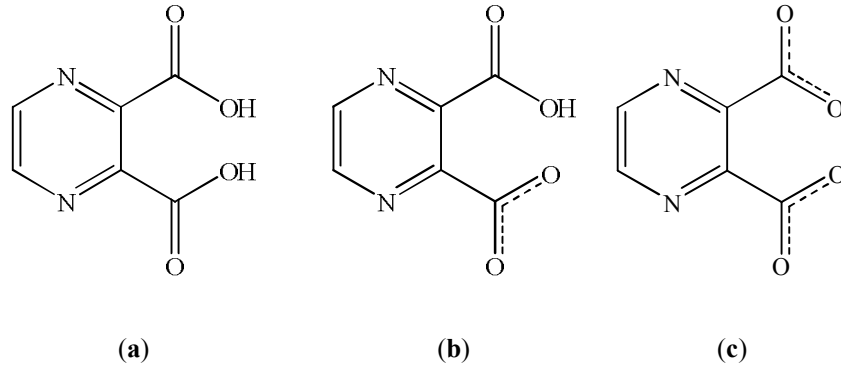
Sentezlenecek komplekslerin yeni kullanım alanları bulması açısından da temel maddeler olacağı düşünülerek, karışık liganlı pirazin-2,3-dikarboksilat kompleksleri geçiş metalleri ile sentezlenmiştir. Elde edilen komplekslerin elementel analiz, kırmızıaltı, morötesi-görünür bölge, manyetik duyarlık ve X-ışınları tek kristal çalışmaları ile yapılarının; ısı analiz ile ısı özelliklerinin, ısı kararlılıklarının ve ısı bozunma mekanizmalarının ve fotoluminesans spektroskopisi ile floresans özelliklerinin belirlenmesi amaçlanmıştır.

BÖLÜM 2

LİTERATÜR ÖZETİ

2.1. Pirazin-2,3-dikarboksilik Asitin Ligant Özelliği

Yapısında karboksil grubu bulunduran ligantlar, farklı koordinasyon özellikleri sergilemesi ve farklı boyutlarda polimerik kompleksler vermesi nedeniyle oldukça fazla çalışılmıştır. İki karboksil grubu içeren pirazin-2,3-dikarboksilik asit (H_2pzd), halkada iki azot atomu bulundurması nedeniyle diğer karboksilik asitlerden ayrılmaktadır. Komplekslerinde protonlarını kolaylıkla vererek monoanyon $pzdH$ veya dianyon pzd olarak davranabilen pirazin-2,3-dikarboksilik asit genellikle dianyon olarak davranmaktadır. Pirazin-2,3-dikarboksilik asitin (a), monoanyon (b) ve dianyon (c) formu Şekil 2.1.'de görülmektedir.

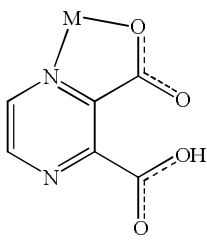
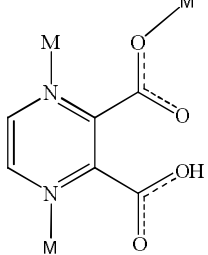
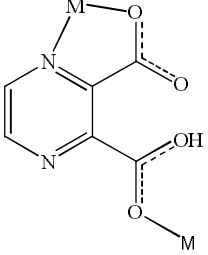
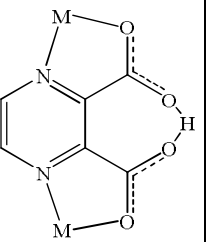
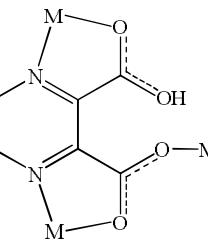


Şekil 2.1. Pirazin-2,3-dikarboksilik asit (a), monoanyonik pirazin-2,3-dikarboksilat (b) ve dianyonik pirazin-2,3-dikarboksilat (c)

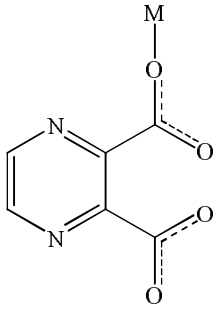
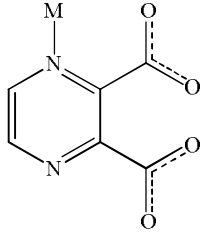
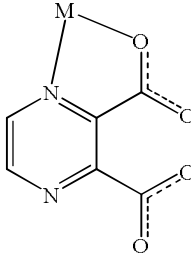
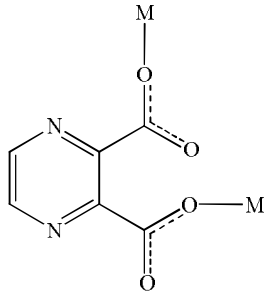
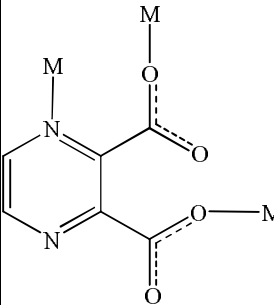
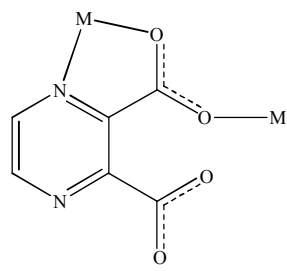
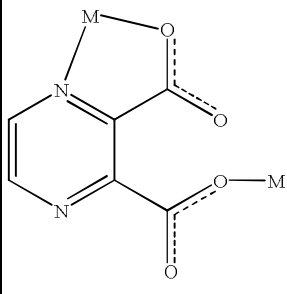
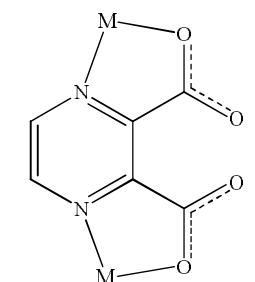
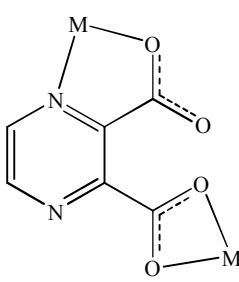
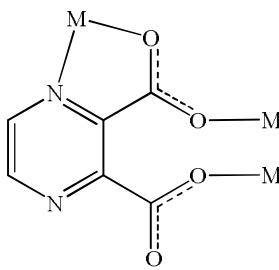
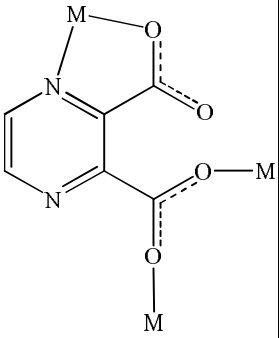
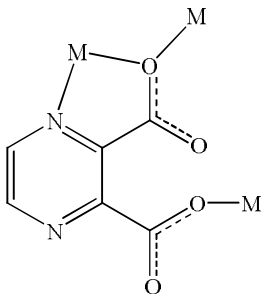
Pzd ligantı, iki karboksilik asit grubundaki dört oksijen ve pirazin halkasında bulunan iki verici azot atomlarını kullanarak metallere farklı koordinasyon biçimlerinde koordine olabilmektedir. Pzd ligantının karboksil gruplarının kolaylıkla bükülebilmesi ve iki veya daha fazla metal atomu arasında köprü ligantı olarak davranmayı tercih etmesi nedeniyle çok farklı yapısal özelliklere sahip farklı boyutlarda polimerik

kompleksler elde edilebilmektedir. Bu nedenle sentezlenen komplekslerin çoğu çokçekirdekli yapılıdır. Pzdk ligantı aromatik pirazin halkası sayesinde, polimerik komplekslerin, polimerik zincirler arasında hidrojen bağları, $\pi \cdots \pi$, $C-H \cdots \pi$ etkileşimleri ile farklı boyutlarda supramoleküler yapıların oluşmasını sağlamaktadır. Polimerik ve supramoleküler özelliğe sahip olağanüstü yapısal çeşitlilik gösteren komplekslerin sentezi ve yapılarının aydınlatılması, yeni uygulama alanları bulması ve farklı özellikler göstermesi açısından önemlidir.

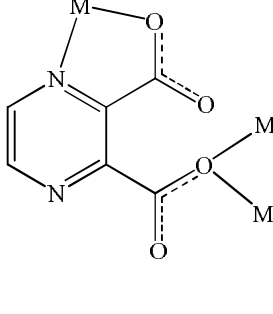
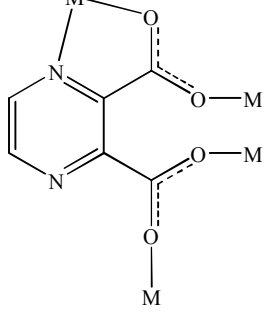
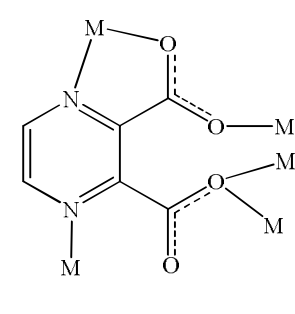
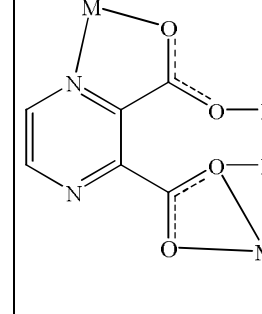
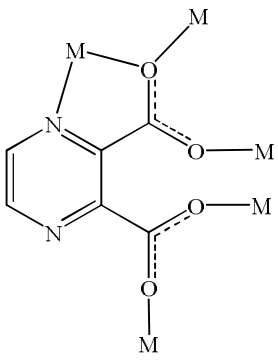
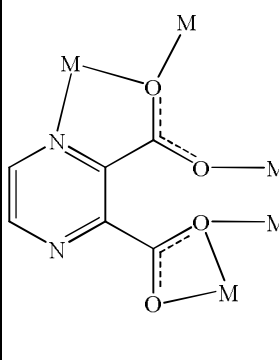
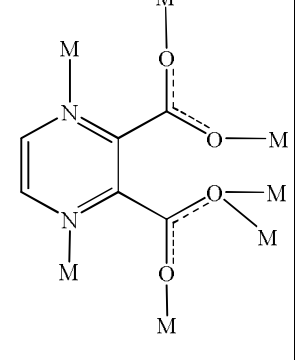
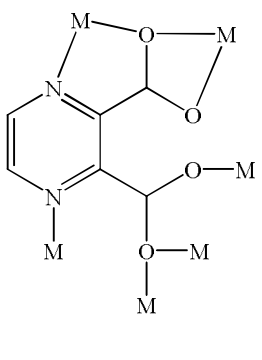
Şimdiye kadar sentezlenen tüm pirazin-2,3-dikarboksilat kompleksleri incelendiğinde pirazin-2,3-dikarboksilat ligantının metal atomlarına 25 farklı şekilde koordine olduğu görülmektedir (Şekil 2.2).

Monoanyonik Pirazin-2,3-Dikarboksilat (Hpzdk)				
İki dişli	Üç dişli	Dört dişli	Beş dişli	
				
I	II	III	IV	V

Şekil 2.2. Hpzdk ligantının bağlanma biçimleri

Dianyonik-Pirazin-2,3-Dikarboksilat (pzdk)			
Tek dişli		İki dişli	
			
I	II	III	IV
Üç dişli			Dört dişli
			
V	VI	VII	VIII
Dört dişli			
			
IX	X	XI	XII

Şekil 2.3. Pzdk liganının bağlanma biçimleri

Dört dişli	Beş dişli	Altı dişli	
 XIII	 XIV	 XV	 XVI
Altı dişli	Yedi dişli		Sekiz dişli
 XVII	 XVIII	 XIX	 XX

Şekil 2.3. (devam) Pzdk ligantının bağlanma biçimleri

2.1. Pirazin-2,3-dikarboksilik Asit Kompleksleri

Geçmiş yıllarda çok sayıda pirazin-2,3-dikarboksilat kompleksi sentezlenmiş, yapıları ve özellikleri çeşitli yöntemlerle aydınlatılmıştır. Sentezlenen komplekslerde altı verici atoma sahip olan Hpzdk ve/veya pzdk ligantlarının birden yediye kadar değişen dış sayısında metal atomlarına koordine olabildiği görülmektedir.

2.2.1. Monoanyonik pirazin-2,3-dikarboksilat kompleksleri

Monoanyonik Hpzdk, pirazin-2,3-dikarboksilik asitin pH 2-9 aralığında sulu çözeltide karboksil grubundaki hidrojenlerden birini kaybetmesiyle oluşmaktadır. Monoanyonik Hpzdk'nın kompleksleri incelendiğinde protonunu kaybetmiş karboksilat grubu oksijeni ile protonlu karboksilat oksijeni arasında molekül içi hidrojen bağı meydana gelmektedir. Monoanyonik Hpzdk ligantında meydana gelen molekül içi hidrojen bağı karboksil gruplarının dönme kapasitesini kısıtlamaktadır. Şekil 2.2'den de görüldüğü gibi Hpzdk, iki, üç, dört ve beş dişli olmak üzere dört farklı bağlanma biçimi sergilemiştir. Bu bağlanma biçimlerini içeren kompleksler Çizelge 2.1' de özetlenmiştir.

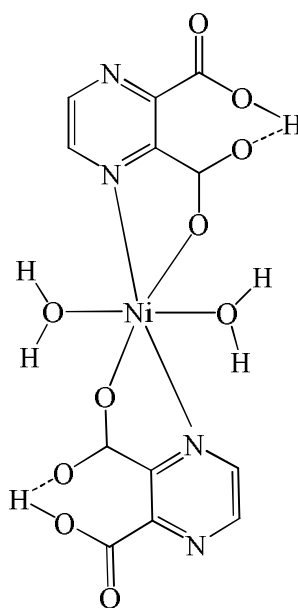
Çizelge 2.1. Monoanyonik Hpzdk ligantının bağlanma biçimlerini içeren kompleksler

İki dişli	Üç dişli
$[\text{Na}(\text{Hpzdk})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (Tombul et al. 2006)	$[\text{Li}(\text{Hpzdk})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ (Tombul and Guven 2009)
$\text{Bi}(\text{Hpzdk})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Wenkin et al. 1998)	$[\text{K}(\text{Hpzdk})(\text{H}_2\text{pzdk})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (Tombul et al. 2007)
$[\text{Cs}(\text{Hpzdk})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (Tombul et al. 2007)	$[\text{Cu}(\text{Hpzdk})_2]_x \cdot 2x\text{H}_2\text{O}$ (Mao et al. 1996a)
$\{\text{Ca}[(\text{Hpzdk})](\text{H}_2\text{O})_4\} \text{Cl}$ (Leciejewicz and Starosta 2004)	$\{[\text{Cu}(\text{Hpzdk})_2] \cdot 2\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}\}_n$ (Xiang et al. 2004)
$[\text{Ni}(\text{Hpzdk})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (Mao et al. 1996a)	
Dört dişli	Beş dişli
$\{\text{Ca}[\text{Hpzdk}](\text{H}_2\text{O})_3(\text{NO}_3)\},$ $\{\text{Ca}[\text{Hpzdk}](\text{H}_2\text{O})_4\}(\text{NO}_3)$ (Starosta and Leciejewicz 2005)	$\{[\text{Cu}_2(\mu\text{-Cl})_3(\mu_3\text{-Hpzdk})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}\}_n$ (Tez)
$\{[\text{Cd}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-Hpzdk})] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (Tez)	

İki dişli Hpzdk

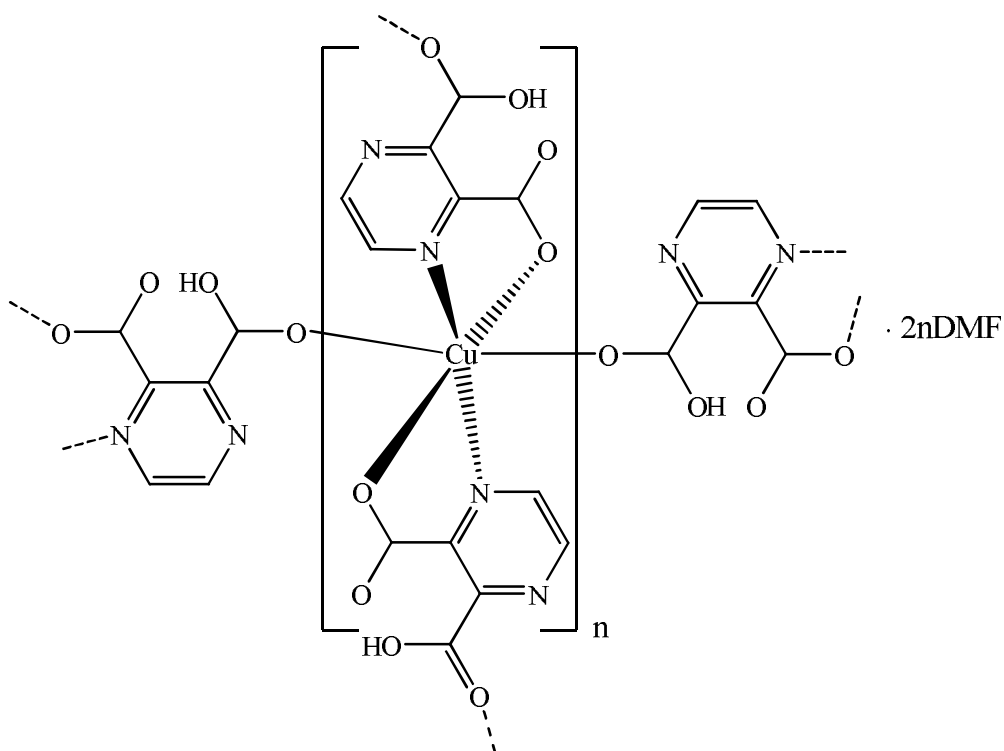
Monoanyonik Hpzdk ligantı karboksil grubunun oksijeninden ve pirazin halkasındaki azotundan metale koordine olarak iki dişli davranmaktadır. Monoanyonik Hpzdk ligantının iki dişli ligant olarak davrandığı $[\text{Na}(\text{Hpzdk})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (Tombul et al. 2006) $[\text{Cs}(\text{Hpzdk})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (Tombul et al. 2007) $\{\text{Ca}[(\text{Hpzdk})](\text{H}_2\text{O})_4\}\text{Cl}$ (Leciejewicz and Starosta 2004) kompleksleri incelendiğinde metal iyonunun genellikle alkali metaller grubundan olduğu görülmektedir. Geçiş elementlerinin merkez atom olarak kullanıldığı az sayıda iki dişli Hpzdk kompleksi literatürde bulunmaktadır. $[\text{Ni}(\text{Hpzdk})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (Mao et al. 1996a), $\{\text{Cu}(\text{Hpzdk})_2\} \cdot 2\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}\}_n$ (Xiang et al. 2004) komplekslerinde de Hpzdk ligantı iki dişli ligant olarak metal iyonlarına koordine olmuştur.

Bu komplekslerden $[\text{Ni}(\text{Hpzdk})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin kristal yapısı incelendiğinde ekvatorial düzlemde iki akua ligantlarının bulunduğu ve oktahedral geometrinin iki trans konumlu Hpzdk ligantları ile tamamlandığı görülmektedir. (Şekil 2.4.). Hpzdk ligantının koordine olmayan karboksil grubu oksijenlerinin, ekvatorial düzlemde bulunan akua ligantları ile etkileşmesi sonucu oluşan güçlü hidrojen bağları üç boyutlu yapıyı meydana getirmektedir.



Şekil 2.4. $[\text{Ni}(\text{Hpzdk})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin molekül yapısı

Monoanyonik Hpzdk ligantının geçiş metal iyonlarından Cu(II) ile koordinasyonu sonucu oluşan $\{[Cu(Hpzdk)_2] \cdot 2DMF\}_n$ kompleksinde, bozulmuş sekiz yüzlü geometri ekvatorial düzlemde ve eksenlerde Hpzdk ligantının iki dişli olarak Cu(II) iyonlarına koordine olmasıyla meydana gelmiştir. Komplekste çözücü moleküllerinin tamamlayıcı iyon olarak davrandığı görülmektedir (Şekil 2.5.).



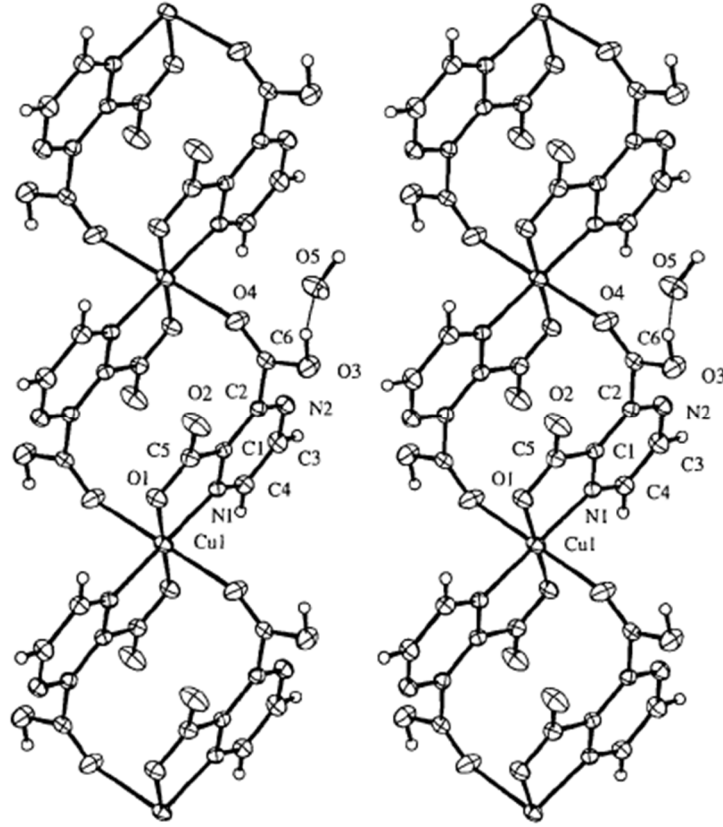
Şekil 2.5. $\{[Cu(Hpzdk)_2] \cdot 2DMF\}_n$ kompleksinde Cu(II) katyonunun koordinasyon çevresi

Üç dişli Hpzdk

Monoanyonik Hpzdk üç dişli komplekslerinde iki farklı bağlanma şekli sergilemiştir. Merkez iyonu olarak Li, K ve Cu elementlerinin kullanıldığı $[Li(Hpzdk)_2(H_2O)_3]_n$ (Tombul ve Guven 2009) $[K(Hpzdk)(H_2pzdk)(H_2O)_2]_n$ (Tombul et al. 2008), $[Cu(Hpzdk)_2]_x \cdot 2xH_2O$ (Mao et al. 1996a) komplekslerde Hpzdk karboksil grubunun oksijen atomlarından ve pirazin halkasının azot atomundan metal iyonlarına koordine olmuştur. $[Cu(Hpzdk)_2]_x \cdot 2xH_2O$ kompleksinde her bakır iyonu trans koordinasyona sahiptir.

Ekvatoryal düzlem ve eksenlerde şelat yapan iki pzdk ligantının Cu(II) iyonuna koordinasyonu sonucu bir boyutlu polimerik zincir meydana gelmektedir (Şekil 2.6.).

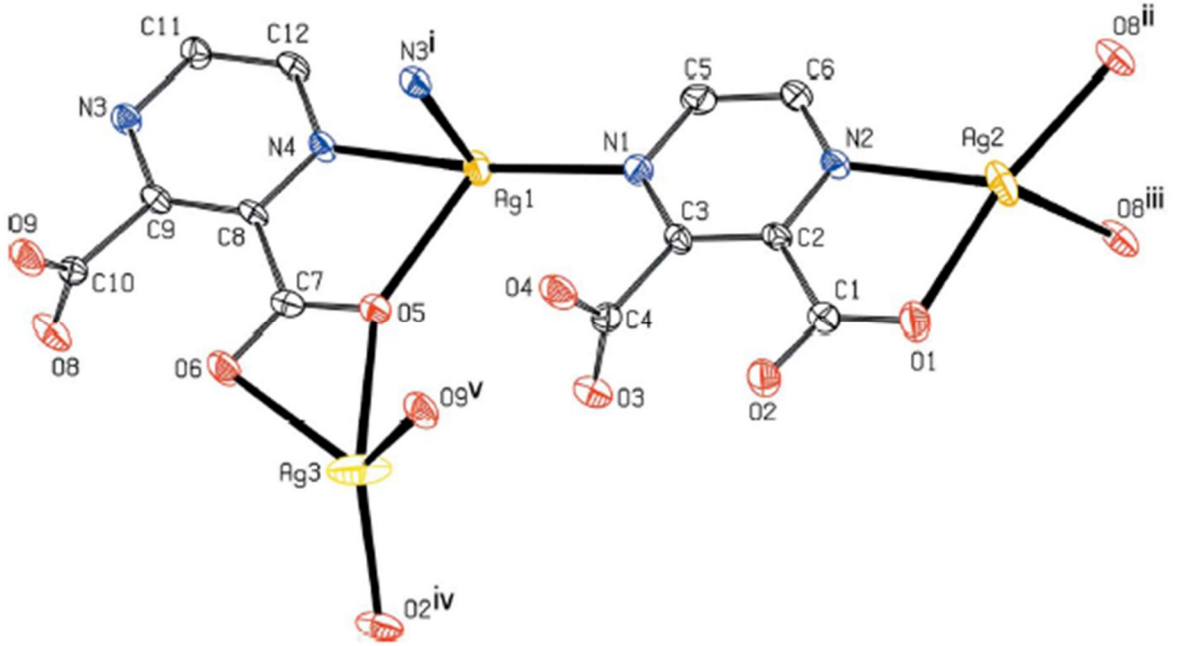
Bir boyutlu zincirler kristal su molekülleri ile birbirine bağlanmakta ve hidrojen bağ etkileşimleriyle üç boyutlu yapı meydana gelmektedir.



Şekil 2.6. $[Cu(Hpzdk)_2]_n \cdot 2nH_2O$ kompleksinin yapısı

Dört dişli Hpzdk

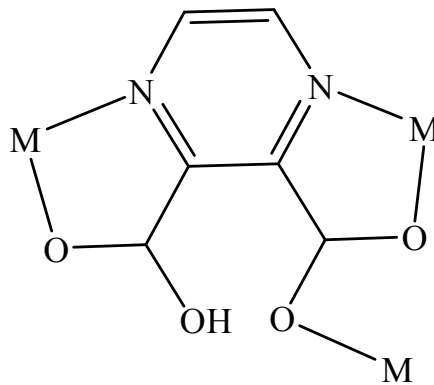
Literatürde Hpzdk ligantının dört dişli olarak davrandığı $[Ag_3(pzdk)(Hpzdk)]_n$ ve $\{Ca[Hpzdk](H_2O)_3(NO_3)\} \{Ca[Hpzdk](H_2O)_4\}(NO_3)$ (Starosta and Leciejewicz 2005) kapalı formüllerine sahip iki kompleks bulunmaktadır. $[Ag_3(pzdk)(Hpzdk)]_n$ (Wu 2009) kompleksinde Hpzdk ligantı, halka azotu ve karboksil oksijeninden çift dişli, aynı karboksil grubunun oksijeninden tek dişli ve pirazin halkasının diğer azot atomundan üç farklı gümüş atomuna koordine olarak dört dişli köprü ligant olarak davranmaktadır. Kompleks bir adet dianyonik pzdk ligantı, bir adet monoanyonik Hpzdk ligantı ve her biri tetrahedral geometriye sahip olmasına rağmen farklı koordinasyon çevresi sergileyen üç adet Ag(II) iyonu içermektedir (Şekil 2.7).



Şekil 2.7. $[Ag_3(pzdk)(Hpzdk)]_n$ kompleksinin farklı koordinasyon çevresinin görünümü

Beş dişli Hpzdk

Hpzdk çeşitli koordinasyon modları sergilemesine rağmen literatürde beş dişli olarak davranan Hpzdk bulunmamaktadır. Tez kapsamında sentezlemiş olduğumuz polimerik $\{[Cu_2(\mu-Cl)_3(\mu_3-Hpzdk)(H_2O)_2] \cdot 1,5H_2O\}_n$ kompleksinde, Hpzdk ligantı karboksil grubu oksijenlerinden ve halka azotlarından Cu(II) iyonuna koordine olarak beş dişli ligant olarak davranmaktadır. Bu koordinasyon modu ilk kez tarafımızdan bulunmuştur (Şekil 2.8)



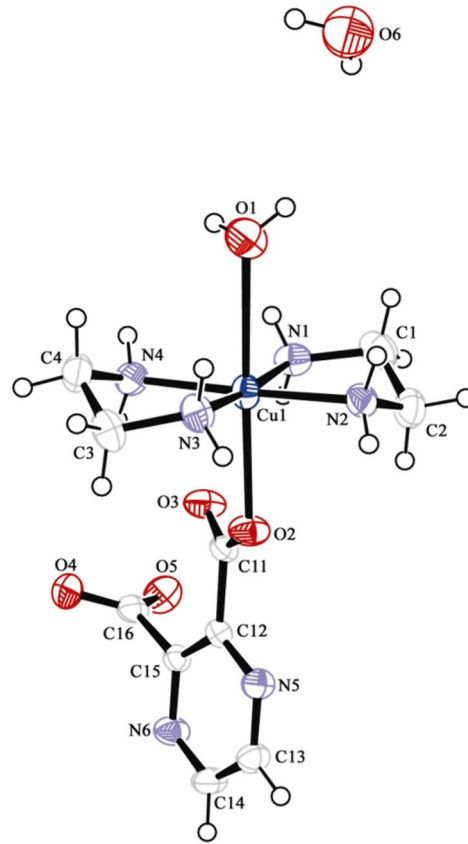
Şekil 2.8. Hpzdk'nın beş dişli bağlanma modu

2.2.2. Dianyionik pirazin-2,3-dikarboksilat kompleksleri

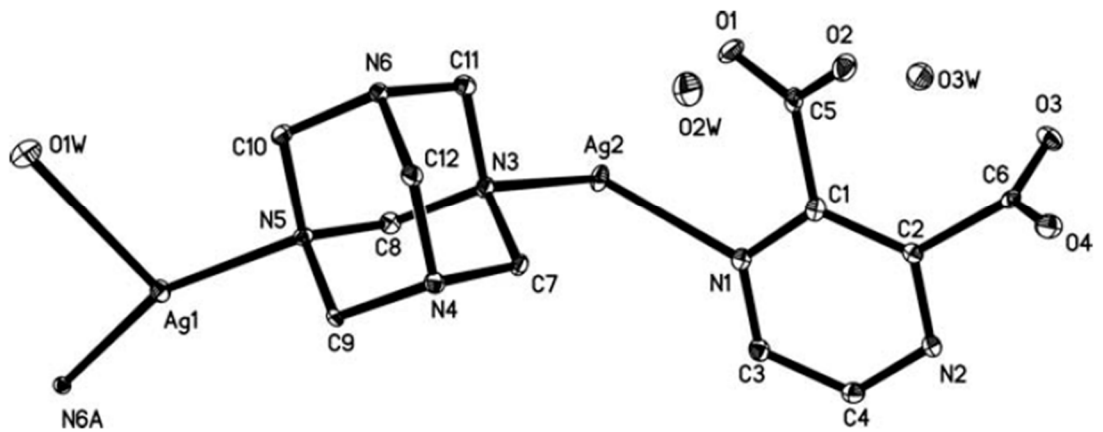
Dianyionik pirazin-2,3-dikarboksilat (pzdk), pirazin-2,3-dikarboksilik asitin karboksil gruplarındaki hidrojenlerin uzaklaşması ile oluşmaktadır. Dianyionik pzdk metal iyonlarına karboksil oksijenleri ve pirazin halkasındaki azot atomları üzerinden birden yediye kadar değişen dış sayısında koordine olabilmektedir.

Tek dişli pzdk

Pzdk çok sayıda koordinasyon modu sergilemesine rağmen, tek dişli olarak davrandığı komplekslerinin sayısı literatürde oldukça azdır (Çizelge 2.2.). Grubumuz tarafından sentezlenen ve yayımlanan çalışmada $[Cu(pzdk)(H_2O)(L)_2]$ (L= etilendiamin, 2,2'-dimetil-1,3-propandiamin) komplekslerinde, pzdk karboksil grubunun oksijeninden tek dişli olarak Cu(II) iyonuna koordine olmaktadır. Bu kompleksler iki açıdan önemlidir. Pzdk'nın yeni bir bağlanma modunu içermesi ve pzdk'in tek dişli koordine olduğu ilk kompleks olması (Şekil 2.9.) (Yesilel et al. 2008). $[Ag_2(H_2O)(pzdk)(C_6H_{12}N_4)] \cdot 2H_2O$ kompleksinde ise pzdk ligantı, pirazin halkasının azot atomundan gümüş atomuna koordine olarak tek dişli ligant olarak davranmıştır (Şekil 2.10.) (Ma et al. 2010).



Şekil 2.9. [Cu(pzdk)(H₂O)(en)₂].H₂O kompleksinin moleküler yapısı (Yesilel et al. 2008)



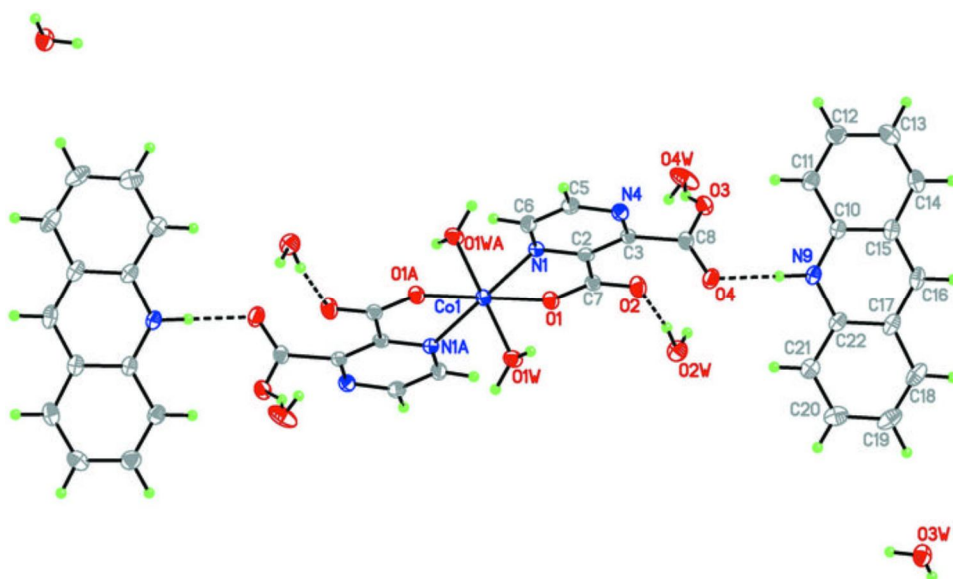
Şekil 2.10. $[\text{Ag}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{pzd})\text{C}(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin moleküler yapısı (Ma et al. 2010)

Çizelge 2.2. Pzdk ligantının tek dişli davrandığı kompleksler

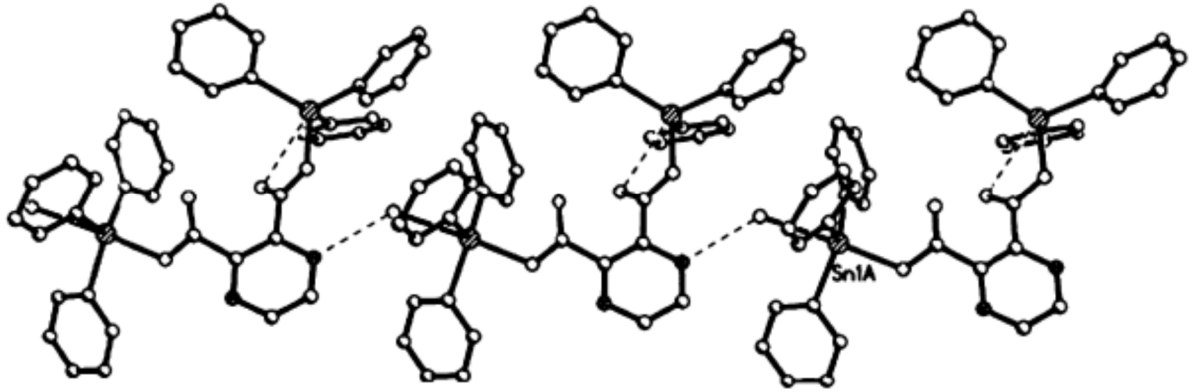
Kompleksler
$[\text{Cu}(\text{pzdk})(\text{H}_2\text{O})(\text{en})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Yesilel et al. 2008)
$[\text{Cu}(\text{pzdk})(\text{H}_2\text{O})(\text{dmpen})_2]$ (Yesilel et al. 2008)
$[\text{Ag}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{pzdk})(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Ma et al. 2010)

İki dişli pzdk

Dianyonik pzdk'nın çift dişli ligant olarak metal iyonlarına koordinasyonu literatürde nadiren gözlenmektedir (Çizelge 2.3.). Çift dişli dianyonik pzdk bağlanma modunda iki farklı bağlanma biçimi söz konusudur. $(\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N})_2[\text{Co}(\text{pzdk})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aghabozorg et al. 2010), $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{pzdk})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Castillo et al. 2003), $\text{Na}_2\text{K}_2[\text{trans-Cu}(\text{pzdk})_2](\text{SCN})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Wang et al. 2003), $[\text{Pd}(\text{pzdk})(\text{NH}_3)_2]$ (Wenkin et al. 1997), $[\text{Cu}(\text{pzdk})(\text{phen})_2] \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$ (Yesiel et al. 2008) monomerik komplekslerinde pzdk ligantı pirazin halkasının azot atomu ve karboksilat oksijeni ile çift dişli olarak koordine olmaktadır. $(\text{acrH})_2[\text{Co}(\text{pzdk})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ kompleksinde bozulmuş oktahedral geometri $(\text{acrH})^+$ karşıt iyonları, trans konumlu pzdk ligantları, iki akua ligantı ve koordine olmayan altı su molekülü ile tamamlanmaktadır (Şekil 2.11.).

**Şekil 2.11.** $(\text{acrH})_2[\text{Co}(\text{pzdk})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin yapısı (Aghabozorg et al. 2010)

$\{[\text{Ph}_3\text{Sn}(\text{pzdk})\text{SnPh}_3]_2(\text{H}_2\text{O})\}_n$ kompleksinde ise pzdk, komşu iki karboksil grubunda bulunan iki farklı O atomları ile çift dişli olarak metal atomuna koordine olmuştur (Yin et al. 2007) (Şekil 2.12.). Ayrıca bu komplekste iki koordinasyon modu vardır. Bir diğeri koordinasyon modunda ise pzdk ligantı, iki metali birbirine üç karboksilat oksijeni ile bağlamıştır.



Şekil 2.12. $\{[\text{Ph}_3\text{Sn}(\text{pzdk})\text{SnPh}_3]_2(\text{H}_2\text{O})\}_n$ kompleksinin yapısı (Yin et al. 2007)

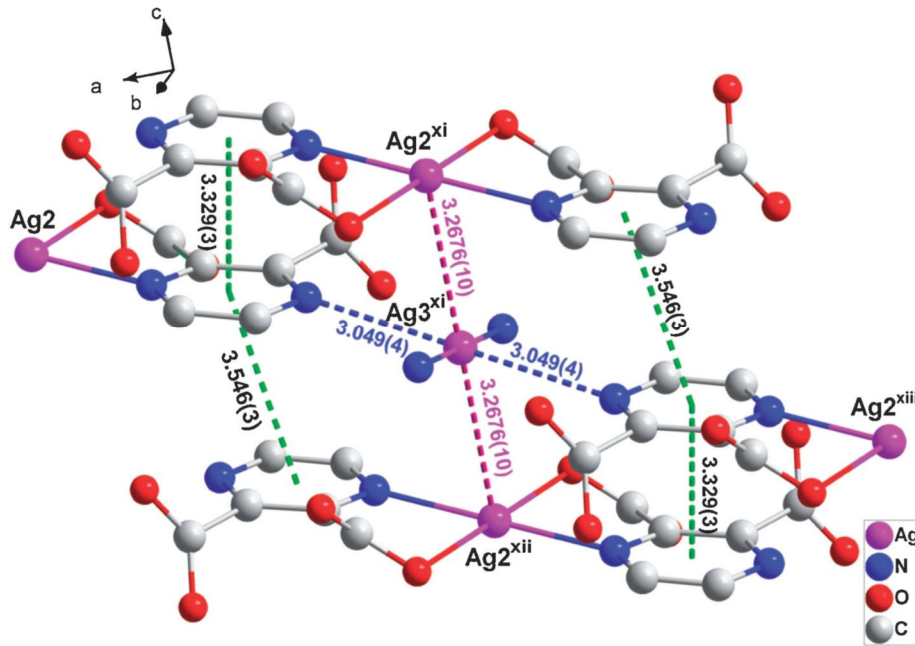
Bugüne kadar kristal çalışmaları ile yapıları belirlenen pzdk ligantının çift dişli davrandığı kompleksler Çizelge 2.3.'de verilmiştir.

Çizelge 2.3. Pzdk ligantının iki dişli davrandığı kompleksler

Kompleksler
$(\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N})_2[\text{Co}(\text{pzdk})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aghabozorg et al. 2010)
$\text{K}_2[\text{Cu}(\text{pzdk})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Castillo et al. 2003)
$\text{Na}_2\text{K}_2[\text{trans-Cu}(\text{pzdk})_2](\text{SCN})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Wang et al. 2003)
$[\text{Pd}(\text{pzdk})(\text{NH}_3)_2]$ (Wenkin et al. 1997)
$[\text{Cu}(\text{pzdk})(\text{phen})_2] \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$ (Yeşilel et al. 2008 b)
$\{[\text{Ph}_3\text{Sn}(\text{pzdk})\text{SnPh}_3]_2(\text{H}_2\text{O})\}_n$ (Yin et al. 2007)

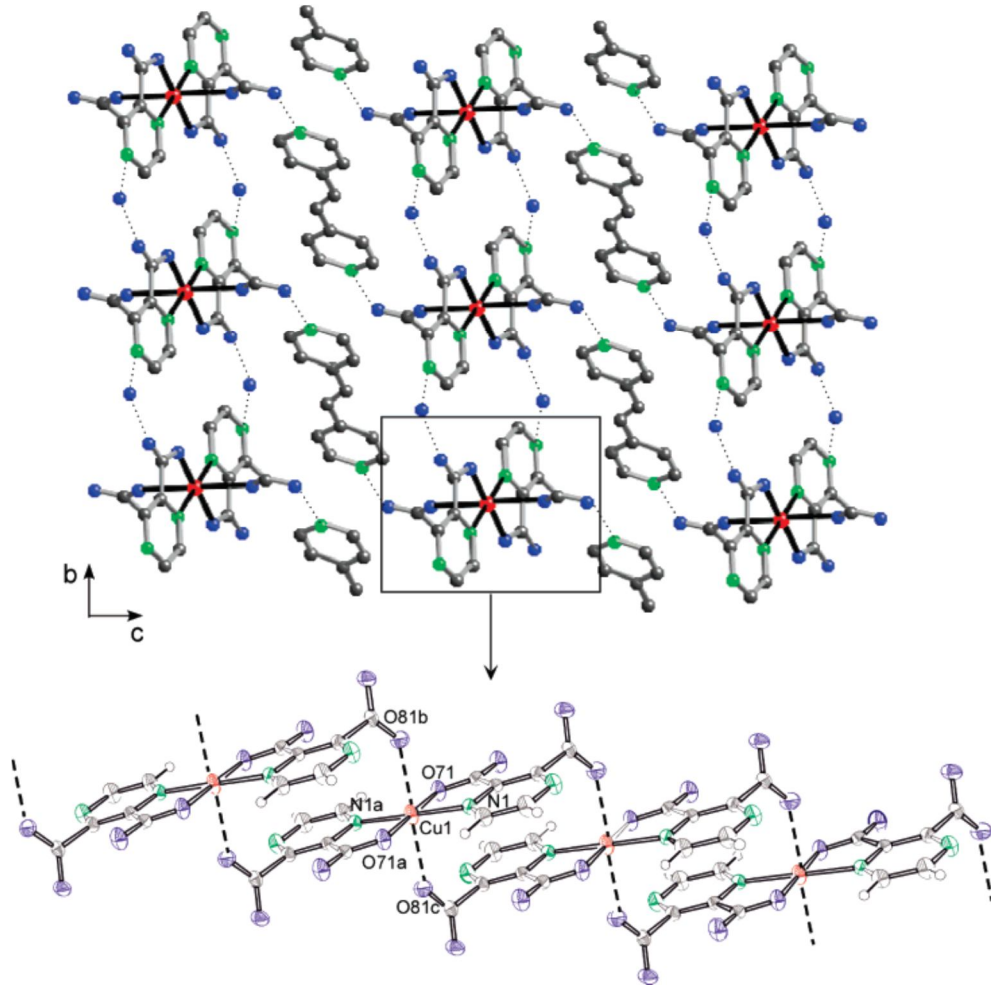
Üç dişli pzdk

Pirazin-2,3-dikarboksilik asit daha çok üç dişli köprü ligantı olarak metale koordine olmayı tercih etmektedir (Çizelge 2.4.). Dianyonik pzdk'nın metal atomlarına üç dişli köprü ligantı olarak koordine olduğu üç farklı bağlanma modu vardır. Pzdk üç dişli köprü ligantı olarak davrandığı bağlanma modlarının ilkinde, karboksil oksijeni ve halka azotu ve aynı karboksil grubunun diğer oksijen atomundan metal atomuna koordine olmaktadır. Pzdk ligantının bu bağlanma modu literatürde nadiren rapor edilmiştir. Tez kapsamında sentezlemiş olduğumuz iki kompleks, $[\text{Cu}_2(\mu\text{-pzdk})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{dmen})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Yesiel et al. 2008) kompleksi ve $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2][\text{Ag}_3(\text{pzdk})_2(\text{NH}_3)_4]$ (Huang et al. 2010) kompleksiyle birlikte literatürde bu bağlanma moduna sahip dört kompleks bulunmaktadır. Birbirinden farklı geometriye sahip üç farklı gümüş iyonu içeren $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2][\text{Ag}_3(\text{pzdk})_2(\text{NH}_3)_4]$ kompleksi amonyak ile yapılan reaksiyonların önemi ortaya koymaktadır. Kompleksin kristal istiflenmesinde Ag-Ag, Ag-N, $\pi \cdots \pi$ etkileşimleri önemli rol oynamaktadır (Şekil 2.13.).



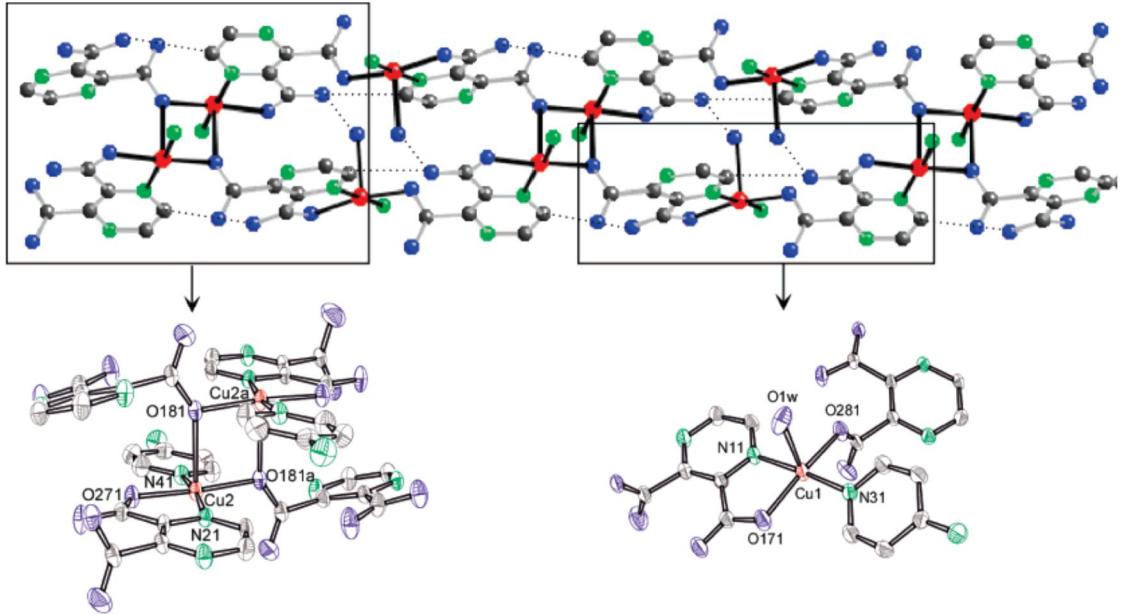
Şekil 2.13. $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2][\text{Ag}_3(\text{pzdk})_2(\text{NH}_3)_4]$ kompleksinin yapısı (Huang et al. 2010)

Pirazin-2,3-dikarboksilat ligantının pirazin halkasındaki N atomu ve komşu karboksil gruptaki O atomuyla bir metal atomuna diğer karboksil gruptaki O atomuyla da komşu metal atomuna koordine olarak iki metal atomu arasında üç dişli köprü ligantı şeklinde davrandığı komplekslere literatürde sıklıkla karşılaşılmaktadır.



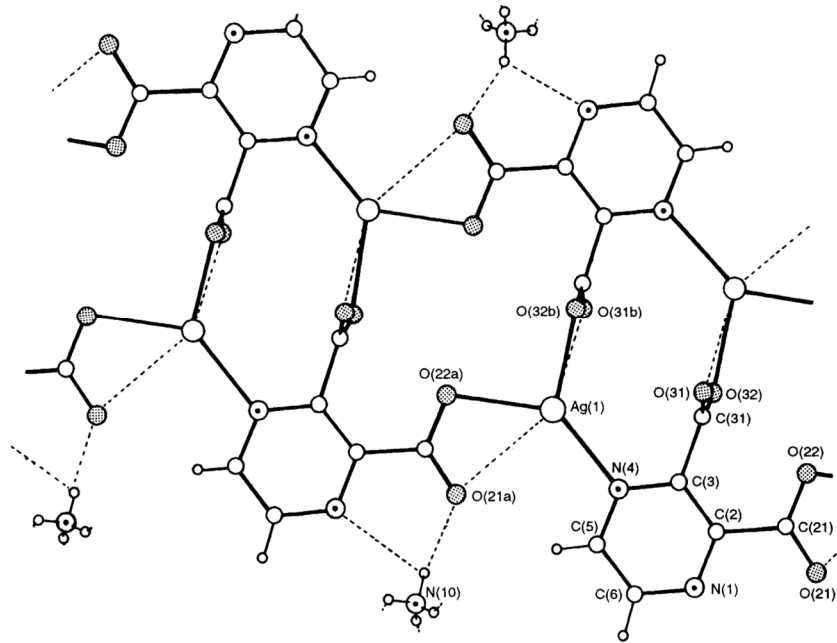
Şekil 2.16. $\{(\text{H}_2\text{dpeten})[\text{Cu}(\mu\text{-pzdk})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ kompleksinin polimerik yapısı (Beobide et al. 2006)

Pzdk ligantı bazı komplekslerinde iki farklı bağlanma modunu aynı anda sergileyebilmektedir. Pzdk ligantının iki metal atomu arasında hem üç dişli hem dört dişli koordine olarak özel yapılar meydana getirdiği bilinmektedir (Şekil 2.17.).



Şekil 2.17. Pzdk ligantının $\{[Cu_2(\mu\text{-pzdk})_2(H_2O)(4apy)_2] \cdot 2H_2O\}_n$ kompleksinde iki farklı bağlanma biçimi (Beobide et al. 2006)

Pzdk ligantının, pirazin halkasının azotundan komşu karboksil gruplarının birer oksijeninden metale koordine olabildiği ilk kez $[NH_4][Ag(pzdk)]$ kompleksinde gözlenmiştir (2.18.).



Şekil 2.18. $[NH_4][Ag(pzdk)]$ kompleksinin moleküler yapısı (Smith et al., 1995)

Çizelge 2.4. Pzdk ligantının üç dişli davrandığı kompleksler*

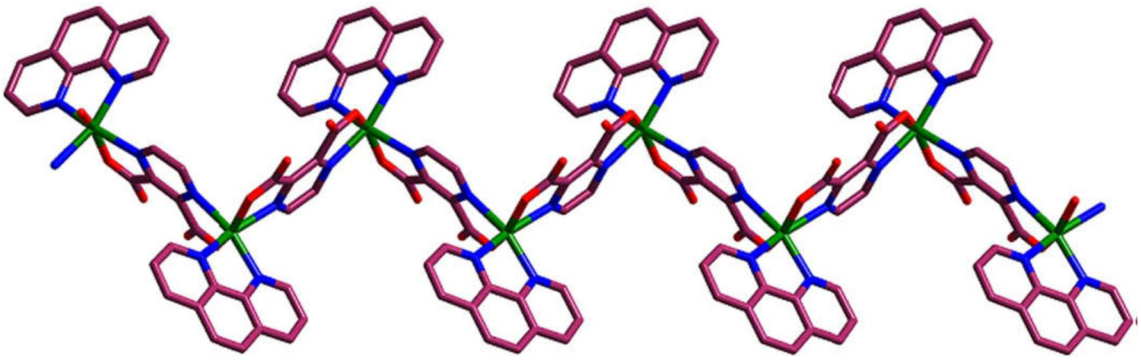
Kompleksler	
$\{[\text{Cu}(\text{pzdk})_2] \cdot 3(\text{H}_2\text{O}) \cdot 2(\text{im})\}_n$ (Li et al. 2004)	$[\text{Zn}_3(\text{pzdk})_4] \cdot \text{en}$ (Su et al. 2010)
$\{[\text{Cu}(\text{pzdk})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (Wu et al. 2008)	$[\text{Cu}_2(\text{L})(\text{pzdk})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (Choi, 2002)
$\{[\text{Cu}_2(\text{pzdk})_2(4,4'\text{-bpy})] \cdot \text{G}\}_n$ (Matsuda et al. 2004)	$\{[\text{Cu}_2(\mu\text{-pzdk})_2(\text{H}_2\text{O})(4\text{apy})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (Beobide et al., 2006)
$[\text{Cu}(\text{pzdk})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Konar et al. 2004)	$\{(\text{H}_2\text{dpeten})[\text{Cu}(\mu\text{-pzdk})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (Beobide et al. 2006)
$[\text{Cu}_4(\text{pzdk})_4(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (Liu and Yin 2007)	$\{[\text{Cu}_2(\text{pzdk})_2(2,2'\text{-bpy})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ (Liu and Yin 2009)
$[\text{M}(\text{pzdk})(\text{H}_2\text{O})_3]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (M = Zn(II), Cd(II)) (Richard et al. 1974) (Zn) (Mao et al. 1996b) (Cd)	$[\text{Cu}_2(\mu\text{-pzdk})_2(\text{pen})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Yesilel et al. 2009b)
$[\text{Co}(\text{pzdk})(\text{C}_{14}\text{H}_8\text{N}_4)(\text{H}_2\text{O})]_n$ (Che et al. 2008b)	$\{[\text{Cu}(\mu\text{-pzdk})(\text{tmen})] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (Yesilel et al. 2009b)
$[\text{Zn}(\text{pzdk})(\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{N}_4)(\text{H}_2\text{O})]_n$ (Che et al. 2008a)	$\{[\text{Cu}(\mu\text{-pzdk})(2,2'\text{-bpy})] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (Yesilel et al. 2009b)
$\{[\text{Zn}(\text{pzdk}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (Cai et al. 2009)	$[\text{H}_3\text{O}]_{2x}[\text{M}(\text{pzdk})_2]_n$ (M = Mn(II), Cd(II)) (Mao et al. 1996b)
$(\text{H}_3\text{O})_2[\text{Zn}(\text{pzdk})_2]$ (Gryz et al. 2005)	

*G: Çözücü molekülleri

Dört dişli pzdk

Pzdk ligantı dört dişli ligant olarak Şekil 2.3’de (VIII-XIII) görüldüğü gibi altı farklı şekilde metal atomlarına koordine olabilmektedir. Cai ve grubunun sentezlediği, $[\text{Zn}(\text{pzdk})(\text{phen}).4\text{H}_2\text{O}]_n$ kompleksinde pzdk ligantı, komşu metal atomlarının her birine, pirazin halkasındaki azot ve karboksil gruplarındaki oksijen atomu ile dört dişli olarak koordine olmuştur. (Şekil 2.19. (VIII)).

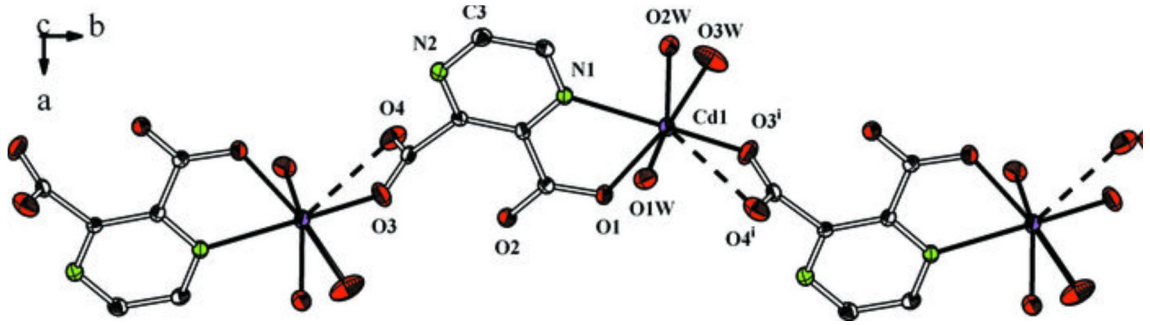
Pzdk ligantı $[Zn_3(pzdk)_4] \cdot en$ (Su et al. 2010); $[M(pzdk)(H_2O)_2]_n \cdot 2nH_2O$ ($M = Co$ (II), Ni (II), Cu (II)), (Mao et al. 1996a); $\{[Zn_2(pzdk)_2(H_2O)_4] \cdot 2,5H_2O\}_n$, (Cai et al. 2009); $[Zn(pzdk)(phen)(H_2O)_4]_n$, (Cai et al. 2009); $\{[Ni(pzdk)(pyz)] \cdot 2H_2O\}_n$, (Okubo et al. 1996); $\{[Fe(pzdk)(H_2O)_2] \cdot 2H_2O\}_n$, (Xu et al. 2008) ve $[Cu(pzdk)] \cdot HCl$, (O'Connor et al. 1982) komplekslerinde de benzer bağlanma biçimine sahiptir. Ayrıca $[Cu(pzdk)] \cdot HCl$ kompleksinin düşük sıcaklıklarda ferromanyetik özellik gösterdiği rapor edilmiştir.



Şekil 2.19. $[Zn(pzdk)(phen) \cdot (H_2O)_4]_n$ kompleksinin yapısı (Cai et al. 2009)

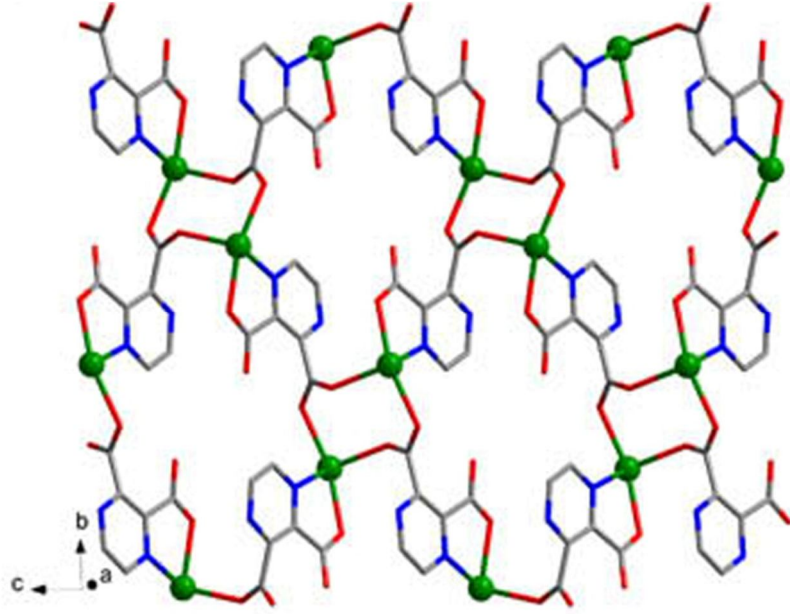
$\{[Ni(pzdk)(pyz)] \cdot 2H_2O\}_n$ kompleksi literatürde pzdk ligantının bu bağlanma biçimini sergileyen gözenekli polimerik tek yapıdır. Gözenekli koordinasyon polimerleri birçok uygulama alanı bulması nedeniyle oldukça dikkat çekmektedir. Gözenekli koordinasyon polimerleri gaz depolama, gaz sensörü, kataliz gibi çalışmaların yapılabilmesi için çok uygun komplekslerdir (Okubo et al. 1996).

Pzdk ligantı, dört dişli davrandığı $[Cd(pzdk)(H_2O)_3]_n$ polimerik kompleksinde halkadaki N atomu ve komşu karboksil gruptaki O atomu ile çift dişli olarak metal atomuna bağlanırken diğer karboksil gruptaki iki O atomu ile de komşu metal atomuna koordine olmuştur. (Şekil 2.20.) (Ma et al., 2006) (VIII).

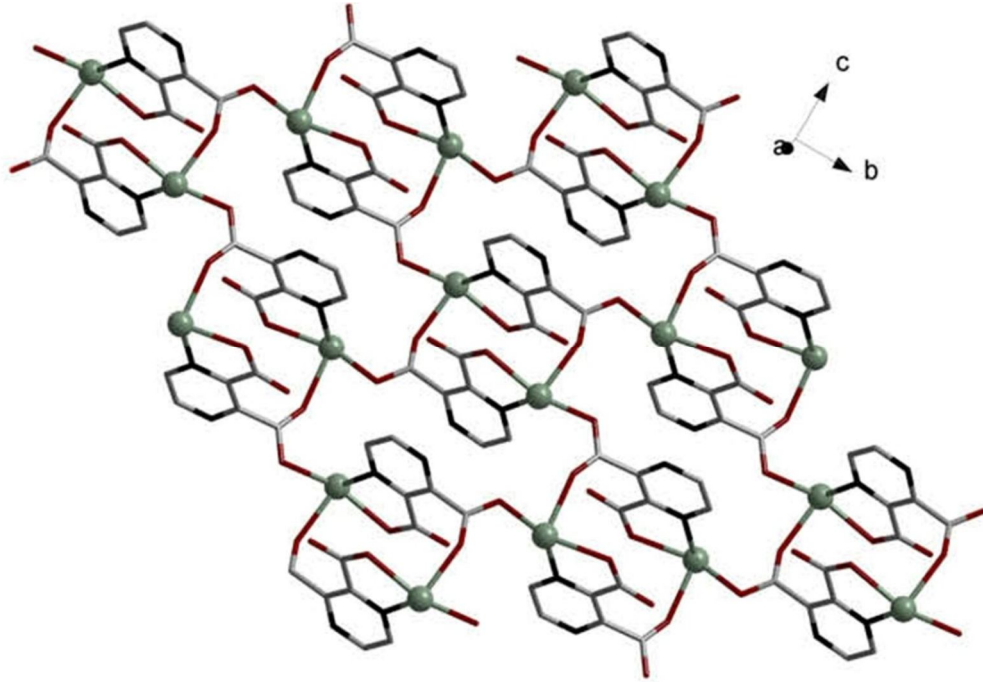


Şekil 2.20. $[Cd(pzdk)(H_2O)_3]_n$ kompleksinin yapısı (Ma et al., 2006)

Pzdk, Şekil 2.1.'de bağlanma modlarından da görüldüğü gibi iki metal atomu arasında köprü ligantı olarak koordine olurken, üç metali birden de bağlayabildiği dört dişli koordinasyon modlarında sergilemiştir (**XI**). $\{[Cu_2(pzdk)_2(pia)] \cdot xH_2O\}_n$ (Kondo et al. 1999); $[Mn(pzdk)(H_2O)_2 \cdot 2xH_2O]$ (Mao et al. 1996b); $\{[Mn(pzdk)(H_2O)_2] \cdot 2H_2O\}_n$ (Hosseini et al. 2010); $[Mn(pzdk)(H_2O)_2] \cdot 4H_2O$ (Xu et al. 1999); $[Co(pzdk)(phen)] \cdot H_2O$ (Song 2005); $[Cd(pzdk)(phen)] \cdot H_2O$ (Liu and Yin 2007); $\{(H_2dpeten)[Cu(\mu-pzdk)_2] \cdot 2H_2O\}_n$ (Beobide et al. 2006); $[M(pzdk) \cdot 3H_2O]_n$ ($M = Co, Zn, Ca$) (Richard et al. 1973); $[Cd(pzdk)(2,2'-bpy)]_n \cdot nH_2O$ (Yao et al. 2008); $[Cd(pzdk)(H_2O)_2]_n$ (Yao et al. 2008); $\{[Eu(pzdk)(NO_3)(phen)(H_2O)] \cdot H_2O\}_n$ (Hu et al., 2004); $[Zn(pzdk)(H_2O)_3] \cdot H_2O$ (Cai et al. 2009) komplekslerinde pzdk ligantı pirazin halkasının azot atomu, karboksil grubunun oksijen atomu ve komşu karboksil grubunun iki farklı oksijen atomu aracılığıyla üç metal arasında dört dişli köprü ligantı olarak davranmaktadır (Şekil 2.21.) Ayrıca $[Cd(pzdk)(2,2'-bpy)]_n \cdot nH_2O$ ve $[Cd(pzdk)(H_2O)_2]_n$ komplekslerinin fotoluminesans özelliği araştırılmış ve her iki kompleksin mavi ve yeşil görünür bölgede emisyon yaptıkları belirlenmiştir.



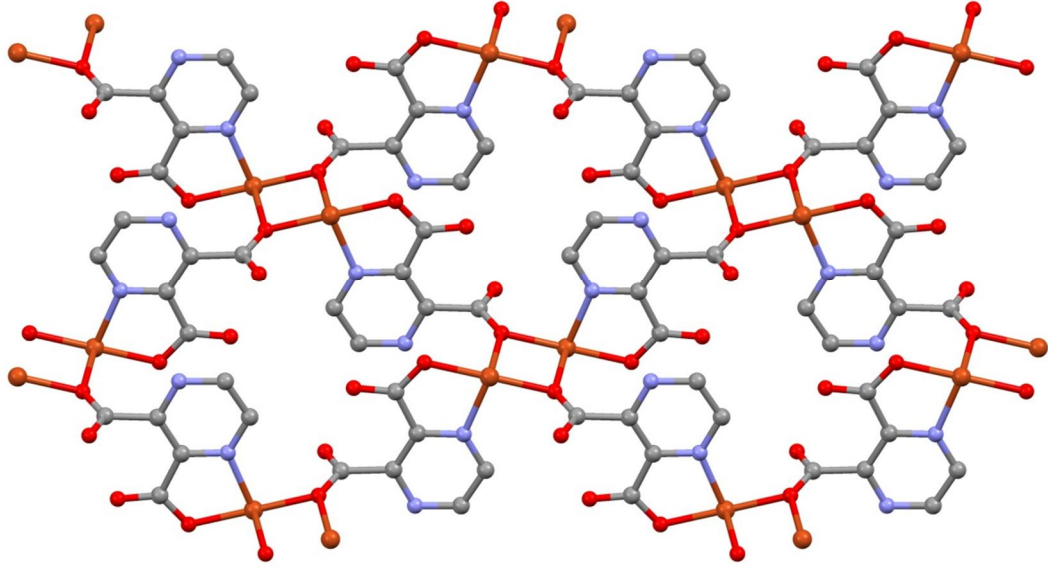
Şekil 2.21. $[\text{Cd}(\text{pzdk})(2,2'\text{-bpy})]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin yapısı (Yao et al. 2008)



Şekil 2.22. $[\text{Cd}(\text{pzdk})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ kompleksinin yapısı (Yao et al. 2008)

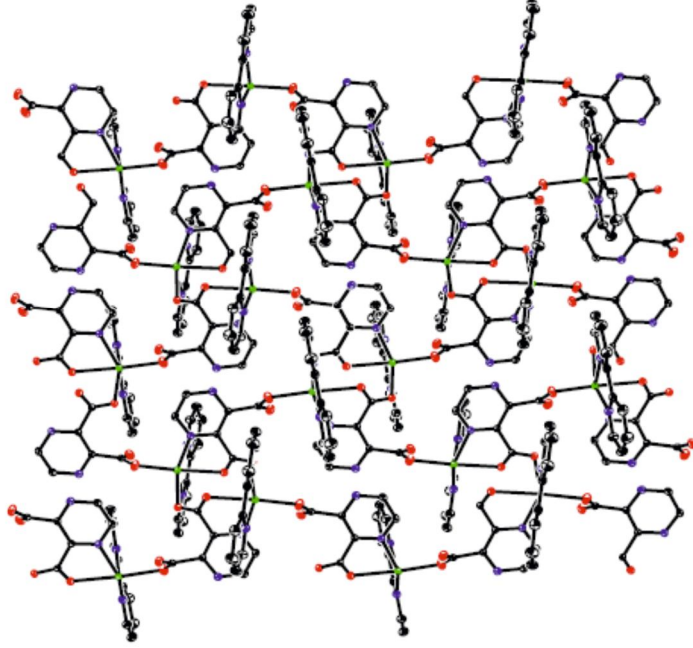
$\{[\text{Cu}_2(\text{pzdk})_2(\text{H}_2\text{O})(4\text{apy})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$, $\{[\text{Cu}(\text{pzdk})(\text{im})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ (Beobide et al. 2006), $[\text{Zn}_2(\text{pzdk})(\text{im})_3]_n$ (Mei et al. 2010), $\{[\text{Cu}(\text{pzdk})(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (Fan et al. 2010) ve $[\text{Cd}_2(\text{pzdk})_2(4,4'\text{-bpy})(\text{H}_2\text{O})_2]$ (Liu and Yin 2007) komplekslerinde de pzdk dört dişli ligant olarak metal atomlarına koordine olmuştur (Şekil 2.3. **XIII**). Pzdk

ligantı, piridin azotu ve karboksil oksijeninden çift dişli metal atomuna koordine olurken, diğer iki metal atomuna ise komşu karboksil grubundaki tek oksijen atomu ile bağlanmaktadır. Pzdk'nın, benzer koordinasyon modu, $\{[\text{Cu}_2(\text{pzdk})_2(\text{dpyg})] \cdot 8\text{H}_2\text{O}\}_n$ (Kitagawa et al. 2002) kompleksinde de gözlenmiştir (Şekil 2.23.).



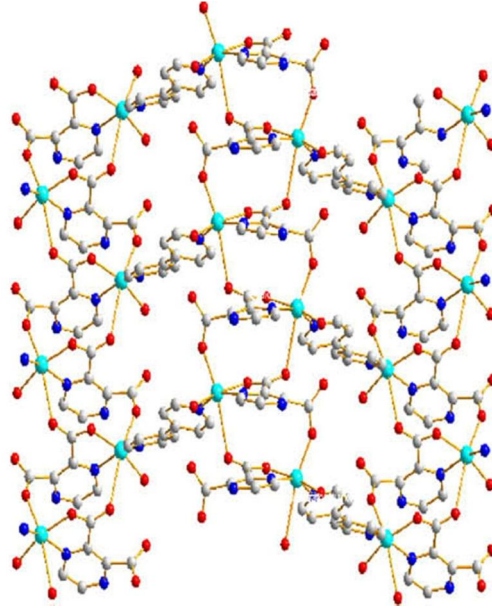
Şekil 2.23. $\{[\text{Cu}_2(\text{pzdk})_2(\text{dpyg})] \cdot 8\text{H}_2\text{O}\}_n$ kompleksinin iki boyutlu yapısı (Kitagawa et al. 2002)

$[\text{Eu}_2(\text{pzdk})_3(\text{H}_2\text{O})]_n \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$, (Jin et al. 2002) ve $[\text{Cd}(\text{pzdk})(4,4'\text{-bpy})]_n$, (Han et al. 2008a) komplekslerinde de pzdk dört dişli ligant olarak metal atomlarına koordine olmuştur (Şekil 2.24.)(X). Pzdk ligantı, pirazin azotu ve karboksil oksijeninden çift dişli metal atomuna koordine olurken, diğer iki metal atomuna ise birbirine komşu karboksil grublarının oksijen atomları ile bağlanmaktadır.



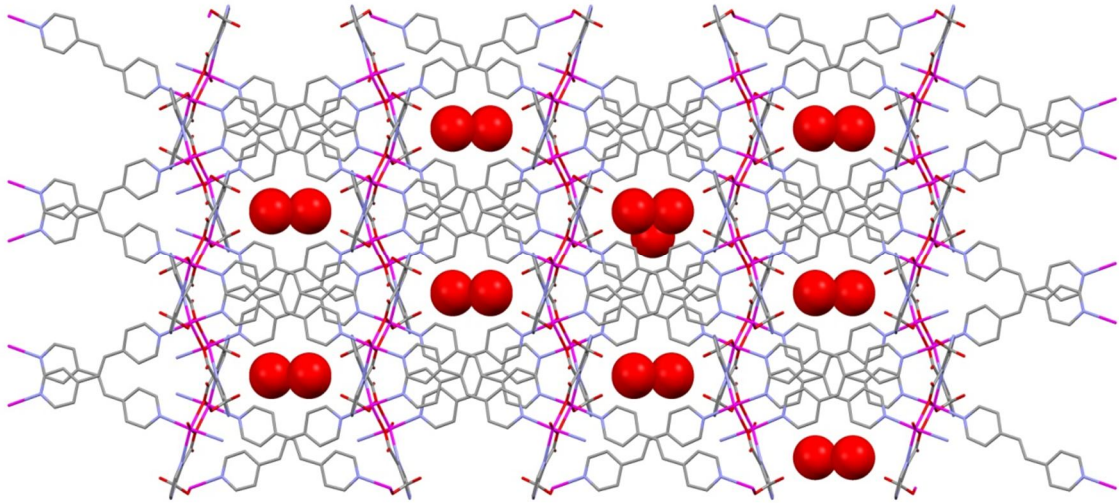
Şekil 2.24. $[\text{Cd}(\text{pzdk})(\text{bpy})]_n$ kompleksinin iki boyutlu yapısı (Han et al. 2008a)

Pzdk'nın, benzer koordinasyon biçimi, $[\text{Zn}_2(\text{pzdk})_2(4,4'\text{-bpy})(\text{H}_2\text{O})_2]_n \cdot 3n\text{H}_2\text{O}$ kompleksinde de gözlenmiştir (Li et al. 2009)(Şekil 2.25.).



Şekil 2.25. $[\text{Zn}_2(\text{pzdk})_2(4,4'\text{-bpy})(\text{H}_2\text{O})_2]_n \cdot 3n\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin iki boyutlu yapısı(Li et al. 2009)

Üç metal atomunu birbirine bağlayan dört dişli pzdk ligantının metal atomlarına koordinasyonunun halka azotu, karboksil oksijeni ve komşu karboksil oksijeni ile sağlandığı tek yapı $\{[\text{Cd}(\text{pzdk})(\text{dpeten})] \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}\}_n$ (Kitagawa et al. 2004b) kompleksidir (Şekil 2.26.) (XII). Üç boyutlu (3D) gözenekli yapıya sahip $\{[\text{Cd}(\text{pzdk})(\text{dpeten})] \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}\}_n$ kompleksinde iki boyutlu $[\text{Cd}(\text{pzdk})]_n$ tabakalarının, 1,2-bis(4-piridil)etilen ligantı ile birbirine bağlanmasıyla üç boyuta ulaşmıştır. 3D yapıda oluşan bir boyutlu kanallar ise üç su molekülü ile doldurulmuştur. Misafir su moleküllerinin yapıyı terk etmesiyle birlikte komplekste daralma meydana gelmektedir.



Şekil 2.26. $\{[\text{Cd}(\text{pzdk})(\text{dpeten})] \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}\}_n$ kompleksinin iki boyutlu yapısı (Kitagawa et al. 2004b)

Çizelge 2.5.'den de görüldüğü gibi literatürde pzdk ligantının dört dişli olarak metal atomlarına koordine olduğu kompleksler oldukça fazladır.

Çizelge 2.5. Pzdk liganının dört dişli davrandığı kompleksler

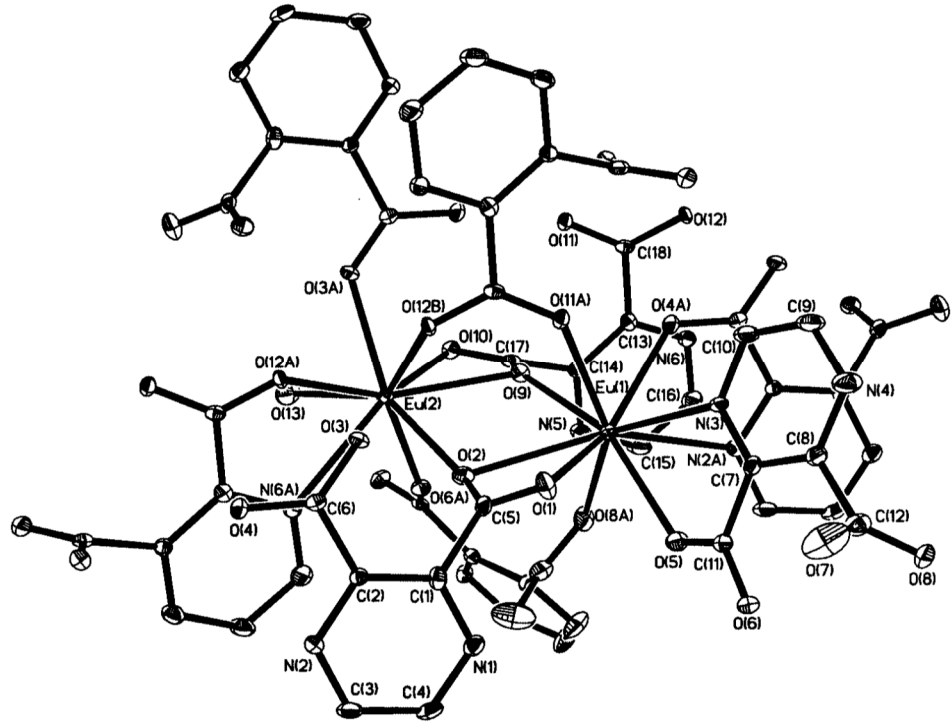
Kompleksler	
[Cu(pzdk)·HCl] (O'Connor et al., 1982)	{[Mn(pzdk)(H ₂ O) ₂]·2H ₂ O} _n (Mirzaei et al., 2010)
[M(pzdk)(H ₂ O) ₂] _n ·2nH ₂ O (M = Co (II), Ni (II), Cu (II)) (Mao et al., 1996 a)	[MnPzdk(H ₂ O) ₂]·4H ₂ O (Xu et al., 1999)
{[Zn ₂ (pzdk) ₂ ·4H ₂ O]·2.5H ₂ O} _n (Cai et al., 2009)	[Co(pzdk)(phen)]·H ₂ O (Song, 2005)
[Zn(pzdk)(phen)·4H ₂ O] _n (Cai et al., 2009)	[Cd(pzdk)(phen)]·H ₂ O (Yin and Liu, 2007)
{[Ni(pzdk)(pyz)]·2H ₂ O} _n (Okubo et al., 1996)	[Fe(pzdk)(H ₂ O) ₂] _n ·2nH ₂ O (Gao et al., 1999)
{[Fe(pzdk)(H ₂ O) ₂]·2H ₂ O} _n (Xu et al., 2008)	{(H ₂ dpeten)[Cu(μ-pzdk) ₂]·2H ₂ O} _n (Beobide et al., 2006)
[Zn ₃ (pzdk) ₄]·en (Zhong-Min Su et al., 2010)	[M(pzdk)·3H ₂ O] _n (M = Co (II), Zn(II), Ca(II)) (Richard et al., 1973)
[{[Cu ₂ (pzdk) ₂ (pia)]·nH ₂ O} _n] (Kitagawa et al., 1999)	[Cd(pzdk)(2,2'-bpy)] _n ·nH ₂ O (Chen et al., 2008)
[Mn(pzdk)(H ₂ O) ₂]·2nH ₂ O (Mao et al., 1996 b)	[Cd(pzdk)(H ₂ O) ₂] _n (Chen et al., 2008)
{[Eu(pzdk)(NO ₃)(phen)(H ₂ O)]·H ₂ O} _n (Hu et al. 2004)	{[Cu ₂ (pzdk) ₂ (dpyg)]·8H ₂ O} _n (Kitaura et al., 2002)
[Zn(pzdk)(H ₂ O) ₃]·H ₂ O (Ptasiewicz and Leciejewicz, 1999)	Cd ₂ (pzdk) ₂ (4,4'-bpy)(H ₂ O) ₂ (H. Yin and S.-X. Liu, 2007)
[Mn(pzdk)(phen)] _n ·nH ₂ O (Li Xiu-Mei et al., 2010)	{[Cu(pzdk)(C ₃ H ₇ NO)]·H ₂ O} _n (Fan et al., 2002)
[Cu(μ ₃ -pzdk)(mea)] _n (Yeşilel et al., 2011 a)	[Zn ₂ (pzdk)(im) ₃] _n (Li Xiu-Mei et al., 2010)
{[Cu ₂ (μ-pzdk) ₂ (H ₂ O)(4apy) ₂]·2H ₂ O} _n (Beobide et al., 2006)	{[Cu(μ-pzdk)(im)]·3H ₂ O} _n (Beobide et al., 2006)

Beş dişli pzdk

$[\text{Ag}_2(\text{pzdk})(\text{NH}_3)]_n$ (Jaber et al. 1994) kompleksi dianyonik pzdk'nın metal iyonlarına beş dişli ligant olarak koordine olduğu tek kompleks mevcuttur. Pzdk ligantı dört metal atomunu birden bağlayarak beş dişli köprü ligant olarak davranmıştır.

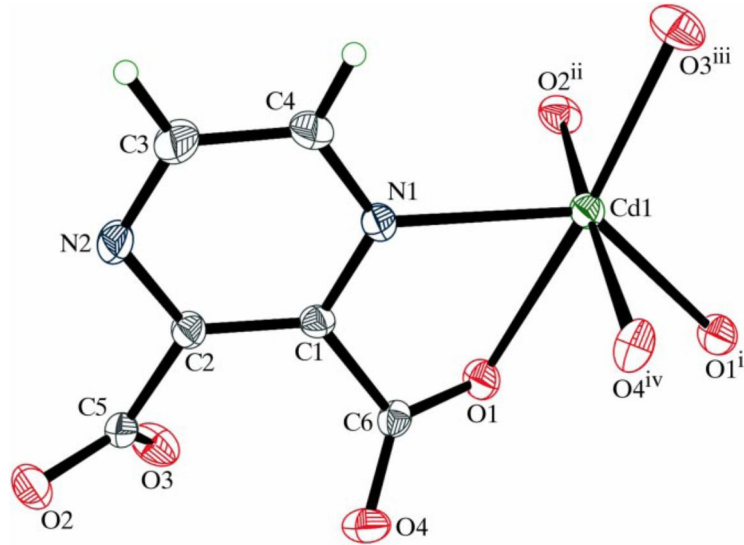
Altı dişli pzdk

Dianyonik pzdk'nın altı dişli olarak davrandığı komplekslerinde genellikle büyük yarıçaplı metal atomlarının (Ca, Sr, Cd ve lantanitler) komplekslerine rastlanılmaktadır (Çizelge 2.6.). Literatürde pzdk ligantının altı dişli komplekslerinde üç farklı bağlanma modu görülmektedir. $[\text{Eu}_2(\text{pzdk})_3(\text{H}_2\text{O})]_n \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$, (Jin et al. 2002); $[\text{Ca}(\text{pzdk})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, (Leciejewicz and Starosta 2005) ve $\{[\text{Sr}(\text{pzdk})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$, (Amani et al. 2008) komplekslerinde pzdk ligantı halka azotundan ve karboksil oksijeninden çift dişli aynı karboksil grubunun diğer oksijen atomundan tek dişli ve komşu karboksil grubunun oksijenlerinden üç dişli olarak metale koordine olmuştur. Altı dişli köprü ligantı olarak davranmasıyla dört farklı metali bağlamaktadır. $[\text{Eu}_2(\text{pzdk})_3(\text{H}_2\text{O})]_n \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$ kompleksi dört, altı ve yedi dişli koordinasyona sahip üç farklı pzdk ligantını yapısında bulundurması açısından literatürde oldukça dikkat çekmektedir (Şekil 2.27.) (XVI).



Şekil 2.27. $[\text{Eu}_2(\text{pzdk})_3(\text{H}_2\text{O})]_n \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin iki boyutlu yapısı (Jin et al. 2002)

Pzdk ligantının altı dişli bağlanma sergilediği $[\text{Cd}(\text{pzdk})]_n$ (Qiu et al. 2007) kompleksinde ise beş farklı metal atomu köprü ligant olarak davranan pzdk ligantı ile bağlanmaktadır (Şekil 2.28.) (XVII).

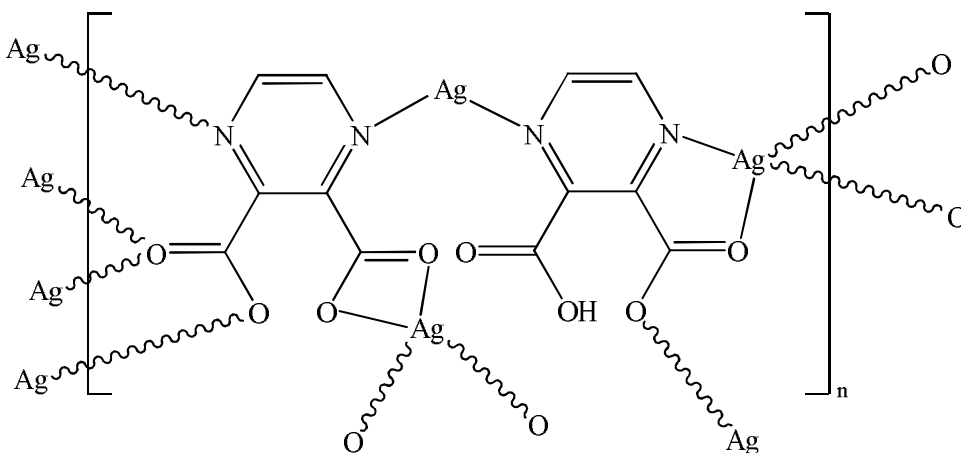


Şekil 2.28. $[\text{Cd}(\text{pzdk})]_n$ kompleksinin yapısı (Qiu et al. 2007)

Pzdk ligantı $[Ag_2(pzdk)(H_2O)]$ kompleksinde beş metali bağlayarak altı dişli köprü ligantı olarak davranmıştır (Chen et al. 2004) (XV). Halka azotundan ve karboksil grubunun oksijeninden çift dişli, aynı karboksil grubunun diğer oksijen atomundan tek dişli, pirazin halkasının diğer azotundan tek dişli ve komşu karboksil grubunun tek oksijen atomundan iki dişli olarak metale koordine olmuştur.

Yedi ve Sekiz dişli pzdk

Literatürde pzdk ligantı ile yapılan çalışmalarda yedi ve sekiz dişli bağlanma modu sergileyen kompleksler yapılarında aynı anda farklı bağlanma moduna sahip pzdk ligantları bulundurmaları açısından oldukça ilginçtir. $[Ag_3(pzdk)(Hpzdk)]_n$ kompleksi, hem sekiz dişli dianyonik pzdk ligantı hemde dört dişli monoanyonik Hpzdk ligantını yapısında bulundururken (Şekil 2.29.), $[Eu_2(pzdk)_3(H_2O)]_n \cdot 2nH_2O$ kompleksinde 4, 6 ve 7 dişli olarak davranan pzdk ligantı görülmüştür. (XX, XIX, XVIII). $[Ag_2(pzdk)]$ (Chen et al. 2004) kompleksinde ise pzdk ligantı yedi dişli köprü ligant olarak davranmış ve yedi metal atomunu bağlamıştır. Yapılan bu çalışmaların genelinde sentezlenen maddelerin kristal yapısı aydınlatılmıştır. Nadir olarak ta spektroskopik, manyetik ve termal özellikleri incelenmiştir.



Şekil 2.29. $[Ag_3(pzdk)(Hpzdk)]_n$ kompleksinin yapısı (Wu 2009)

Çizelge 2.6. Pzdk ligantının beş, altı, yedi ve sekiz dişli davrandığı kompleksler

Kompleksler
$[\text{Ag}_2(\text{pzdk})(\text{NH}_3)]_{2n}$ (Faure et al., 1994)
$[\text{Eu}_2(\text{pzdk})_3(\text{H}_2\text{O})]_n \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$ (Zheng et al., 2002)
$[\text{Ca}(\text{pzdk})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Starosta and Leciejewicz, 2005)
$\{[\text{Sr}(\text{pzdk})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (Amani et al., 2008)
$[\text{Cd}(\text{pzdk})]_n$ (Qiu et al., 2007)
$[\text{Ag}_2(\text{pzdk})(\text{H}_2\text{O})]$ (Chen et al., 2004)
$[\text{Ag}_2(\text{pzdk})]$ (Chen et al., 2004)
$[\text{Eu}_2(\text{pzdk})_3(\text{H}_2\text{O})]_n \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$ (Zheng et al., 2002)
$[\text{Ag}_3(\text{pzdk})(\text{Hpzdk})]_n$ (Wu, 2009)

BÖLÜM 3

MATERYAL VE METOT

3.1. Materyal

Komplekslerin sentezinde, JT. Baker marka $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Riedel-de Haen marka $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, ZnCl_2 ve $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich marka $\text{CdCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Fluka marka $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Aldrich ve Fluka marka pirazin-2,3-dikarboksilik asit, İmidazol, 1-metilimidazol ve 2-metilimidazol, 4-metilimidazol, 1-(3-aminopropil)-imidazol, di-(2-pikolil)amine, 1,2-bis(4-piridil)etilen; Fluka marka 1,10-fenantrolin, Sigma-Aldrich marka LiOH, NaOH ve çözücü olarak da saf su, Sigma-Aldrich marka amonyak, metanol, etanol, dimetilformamit ve aseton kullanıldı.

3.2. Metot

1. Komplekslerin elementel (C, H ve N) analizleri TÜBİTAK, Marmara Araştırma Merkezi'nde bulunan *Thermo Finnigan Flash EA 1112* marka cihazla ve Giresun Üniversitesi'ndeki *COSTECH ECS 4010 CHNSO* marka cihazla yapıldı.
2. Kırmızıaltı spektroskopisi çalışmalarında *Bruker Tensor 27 FT-IR* Spektrometresi kullanıldı. Sentezlenen komplekslerin spektrumları KBr ile disk yapılarak 4000-400 cm^{-1} aralığında kaydedildi.
3. Komplekslerin elektronik spektrumları, *Perkin Elmer Lambda35* marka Morötesi-Görünür bölge spektrofotometresinde çözücü olarak saf su kullanılarak, 300-900 nm aralığında kaydedildi.
4. Komplekslerin fotoluminesans (uyarma ve emisyon) spektrumları *Perkin-Elmer LS-55* marka Spektrofotometre ile katı halde oda sıcaklığında kaydedildi.

5. Manyetik ölçümler, *MX I Model Sherwood Scientific* Manyetik Duyarlık Terazisiyle, Gouy Metodu'nun daha geliştirilmiş bir şekli olan Evans Metodu'na göre yapıldı. Ölçümler, toz haline getirilmiş numuneler homojen bir şekilde 1,5-2 cm yükseklikte özel tüpüne doldurularak alındı. Aşağıda verilen eşitlikler kullanılarak χ_g , χ_M ve μ değerleri hesaplandı.

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

χ_g : gram duyarlık (cm^3/g)

l : numunenin uzunluğu (cm)

m : numunenin ağırlığı (g)

R_0 : boş tüp için okunan değer

R : numune doldurulduktan sonra okunan değer

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

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

MA : numunenin molekül ağırlığı

χ_M : molar duyarlık (cm^3/mol)

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

μ : manyetik moment (Bohr Manyetonu, BM)

T : mutlak sıcaklık (K)

Aşağıda verilen formül aracılığı ile de tek elektron sayısına geçildi.

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

μ_s : spin manyetik moment (BM)

n : tek elektron sayısı

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

Referans : Sinterleşmiş α -Al₂O₃,

Isıtma hızı : 10 °C/dak.,

Kroze : Platin,

Atmosfer : Durgun hava,

Numune miktarı : 8-12 mg,

Sıcaklık aralığı : 30-700 °C.

- Komplekslerin yapıları, X-ışınları tek kristal yöntemi ile aydınlatıldı. Analizler, Ondokuz Mayıs, Malaya ve Anadolu Üniversitelerinde bulunan sırasıyla *Stoe IPDS-II*, *Oxford Diffraction SuperNova* ve *Bruker Kappa APEXII* difraktometreleri kullanılarak yapıldı. Difraktometrede ışın kaynağı olarak MoK α ($\lambda = 0,71073$ Å) ışınması seçildi ve XSCANS veri toplama metodu ile belli bir maksimum θ üst değerine kadar toplanan verilerden bir kısmı arıtmada değerlendirildi. Veri indirgemedede XSCANS, yapı çözümünde SHELX97 ve SIR97, verilerin arıtılmasında SHELXL97 yöntemi kullanıldı. Moleküler grafikler ise Mercury grafik programı kullanılarak elde edildi (Macrae et al., 2006). Tüm yapılar direkt metotlar kullanılarak çözüldü ve F^2 'ye bağlı tam matriks en küçük kareler yöntemine uygun olarak arıtıldı (Sheldrick, 1997 a; Sheldrick, 1997 b; Burnett and Johnson, 1996; Farrugia, 1997; Altomare et al., 1999).

3.3. Sentez

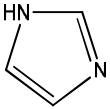
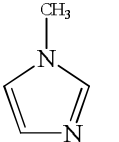
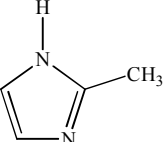
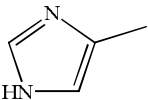
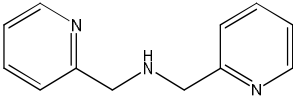
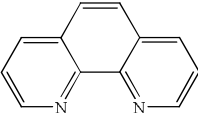
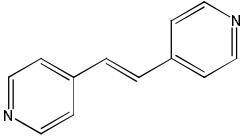
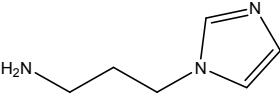
Tez kapsamında toplam 17 adet kompleks sentezlenmiştir. Bu komplekslerin 3 tanesi üç boyutlu (3D), bir tanesi iki boyutlu (2D), on tanesi bir boyutlu (1D) ve üç tanesi ise sıfır boyutludur (0D). Komplekslerin sentezinde pirazin-2,3-dikarboksilik asitin yanı sıra ikincil ligant olarak verici atomu azot olan imidazol türevi ligantlar, 1,10-fenantrolin, di-(2-pikolil)amin ve 1,2-bis(4-piridil)etilen ligantları kullanıldı.

Tez kapsamında sentezlenen komplekslerin kapalı formülleri ve yapısal özellikleri Çizelge 3.1.'de, sentezde kullanılan ligantların açık yapısı ve fiziksel özellikleri Çizelge 3.2.'de özetlenmiştir.

Çizelge 3.1. Sentezlenen Kompleksler

Kompleks No	Kapalı Formül	Yapısal Özellikleri
1	$[\text{Co}(\mu\text{-pzdk})(\text{H}_2\text{O})(2\text{-mim})_2]_n$	1D
2	$[\text{Cu}(\text{pzdk})(2\text{-mim})_3] \cdot \text{DMF}$	0D
3	$\{[\text{Cu}(\mu_3\text{-pzdk})(2\text{-mim})_2\text{Cu}(\mu\text{-pzdk})(2\text{-mim})] \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{OH}\}_n$	1D
4	$[\text{Cd}(\mu\text{-pzdk})(2\text{-mim})_3]_n$	1D
5	$[\text{Cd}(\text{pzdk})(\text{im})_3] \cdot 0,13\text{H}_2\text{O}$	1D
6	$\{\text{Cd}(\mu\text{-pzdk})(1\text{-mim})_3\} \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$	1D
7	$\{[\text{Cd}(\mu\text{-pzdk})(4\text{-mim})(5\text{-mim})_2] \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}\}_n$	1D
8	$[\text{Cd}(\text{pzdk})(\text{phen})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0D
9	$\{[\text{Cd}(\mu\text{-pzdk})(\text{dpa})] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$	1D
10	$[\text{Cu}(\text{pzdk})(\text{H}_2\text{O})(\text{dpa})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	0D
11	$\{[\text{Cu}(\text{pzdk})(\text{H}_2\text{O})(\text{apim})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}\}_n$	1D
12	$\{[\text{Cu}_2(\mu\text{-Cl})_3(\mu_3\text{-Hpzdk})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}\}_n$	3D
13	$\{[\text{Cd}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-Hpzdk})] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$	2D
14	$[\text{Zn}(\mu\text{-pzdk})(\text{H}_2\text{O})_3]_n$	1D
15	$\{[\text{Zn}(\mu\text{-pzdk})(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$	1D
16	$\{[\text{Zn}(\mu_3\text{-pzdk})(\mu\text{-dpeten})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$	3D
17	$[\text{Zn}(\text{pzdk})(\text{dpeten})]_n$	3D

Çizelge 3.2. Sentezde kullanılan nötral ligantlar ve özellikleri

Adı ve Formülü	Açık Yapısı	MA g/mol	d g/mL	Erime nok. °C	Kaynama nok. °C
İmidazol (C ₃ H ₄ N ₂)		68,08	1,116	88-91	257
1-metilimidazol (C ₄ H ₆ N ₂)		82,10	1,030	-60	198
2-metilimidazol (C ₄ H ₆ N ₂)		82,10	0,851	142-143	267-268
4-metilimidazol (C ₄ H ₆ N ₂)		82,10	1,02	46-48	263
Di-(2-picolil)amine (C ₁₂ H ₁₃ N ₃)		199,25	1,118	-	139-141
1,10-Fenantrolin (C ₁₂ H ₈ N ₂)		180,21	1,25	117	365,1
1,2-bis(4-piridil)etilen (C ₁₂ H ₁₀ N ₂)		182,22	-	148-152	-
1-(3-aminopropil)-imidazol (C ₆ H ₁₁ N ₃)		125,17	1,049	-	296

Çizelge 3.1.'de görülen kompleksler geleneksel veya modern yöntemler (solvotermal) olmak üzere iki farklı yöntem kullanılarak sentezlenmiştir. Geleneksel yöntemle, komplekslerin sentezinde iki farklı yol izlenmiştir. İlk izlenen yolda, sentezlenen başlangıç komplekslerine nötral ligant ilave edilmiştir. İkinci yöntemde ise tüm bileşenler aynı anda karıştırılarak tek aşamada sentez gerçekleştirilmiştir. Geleneksel yöntemle sentezlenemeyen kompleksler solvotermal yöntemle daha yüksek sıcaklıklarda sentezlenmiştir. (Çizelge 3.3.).

Çizelge 3.3. Sentez yöntemlerine göre komplekslerin sınıflandırılması

Geleneksel Yöntemler	Aşamalı Yöntem	$[\text{Co}(\mu\text{-pzdk})(\text{H}_2\text{O})(2\text{-mim})_2]_n$ (1) $[\text{Cd}(\mu\text{-pzdk})(2\text{-mim})_3]_n$ (4) $[\text{Cd}(\text{pzdk})(\text{im})_3] \cdot 0,13\text{H}_2\text{O}$ (5) $\{[\text{Cd}(\mu\text{-pzdk})(1\text{-mim})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ (6) $\{[\text{Cd}(\text{pzdk})(4\text{-mim})(5\text{-mim})_2] \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}\}_n$ (7) $[\text{Cd}(\text{pzdk})(\text{phen})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (8) $\{[\text{Cd}(\mu\text{-pzdk})(\text{dpa})] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (9) $[\text{Cu}(\text{pzdk})(\text{H}_2\text{O})(\text{dpa})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (10) $\{[\text{Cu}(\text{pzdk})(\text{H}_2\text{O})(\text{apim})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}\}_n$ (11) $\{[\text{Cu}_2(\mu\text{-Cl})_3(\mu_3\text{-Hpzdk})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}\}_n$ (12) $\{[\text{Cd}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-Hpzdk})] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (13) $[\text{Zn}(\mu\text{-pzdk})(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ (14) $\{[\text{Zn}(\mu\text{-pzdk})(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (15)
	Tek Kap Yöntemi	$[\text{Cu}(\text{pzdk})(2\text{-mim})_3] \cdot \text{DMF}$ (2) $\{[\text{Cu}(\mu_3\text{-pzdk})(2\text{-mim})_2\text{Cu}(\mu\text{-pzdk})(2\text{-mim})] \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{OH}\}_n$ (3)
Modern Yöntemler	Solvotermal Yöntem	$\{[\text{Zn}(\mu_3\text{-pzdk})(\mu\text{-dpeten})]_n \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ (16) $[\text{Zn}(\text{pzdk})(\text{dpeten})]_n$ (17)

Komplekslerin Sentezi

Komplekslerin sentezinde modern ve geleneksel yöntemlerden faydalanılmıştır.

Geleneksel Yöntemler ile Sentezlenen Kompleksler

(i) Aşamalı sentez yöntemi ile sentezlenen kompleksler

1, 4-8, 11, 14 ve 15 kompleksleri iki aşamada sentezlenmiştir. İlk aşamada metal klorür ve metal asetatların (17 mmol) 10 mL sudaki çözeltisi ile pirazin-2,3-dikarboksilik asitin (2,85 g, 17 mmol) 20 mL sulu çözeltisinin 60 °C’de karıştırılmasıyla **1, 4-8, 11, 14 ve 15**’in başlangıç kompleksleri elde edilmiştir. İkinci aşamada ise başlangıç komplekslerinin (2 mmol) 10 mL sulu çözeltisine, 2-mim (0,32 g, 4 mmol) (**1, 4, 14 ve 15**), im (2,30 g, 34 mmol) (**5**), 1-mim (0,32 g, 4 mmol) (**6**), 4-mim (0,32 g, 4mmol) (**7**), phen (0,72 g, 4 mmol) (**8**) ve apim (0,50 g, 4 mmol) (**11**) ligantlarının 10 mL sulu çözeltileri 1:2 oranında ilave edildi. 4 saat 50-60 °C’de karıştırıldı ve oda sıcaklığına soğutuldu. İki üç haftada oluşan tek kristaller süzüldü, su ile yıkandı ve havada kurutuldu.

$\{[Cd(\mu\text{-pzdk})(\text{dpa})]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**9**) ve $[\text{Cu}(\text{pzdk})(\text{H}_2\text{O})(\text{dpa})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**10**) kompleksleride iki aşamada sentezlenmiştir. İlk aşamada LiOH (0,81 g, 34 mmol) (**9**) ve NaOH (1,60 g, 34 mmol) (**10**) ile nötralleştirilen pirazin-2,3-dikarboksilik asitin (2,85 g, 17 mmol) 20 mL sulu çözeltisi, $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (4,53 g, 17 mmol) veya $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ’in (6,29 g, 17 mmol) 20 mL sudaki çözeltilerine ilave edildi. Karışımın 60 °C’de 4 saat karıştırılmasıyla **9** ve **10**’un başlangıç kompleksleri elde edildi. İkinci aşamada ise başlangıç komplekslerinin (2 mmol) sulu çözeltisine, dpa (0,7 g, 4 mmol) ligantının 10 mL etanol-su içindeki çözeltisi 1:2 oranında ilave edildi. 4 saat 50-60 °C’de karıştırıldı ve oda sıcaklığına soğutuldu. Oluşan tek kristaller süzülüp kurutuldu. Kompleksler genellikle % 50’nin üzerinde verimle elde edildi.

(ii) Tek Kap Yöntemiyle Sentezlenen Kompleksler

$\{[Cu_2(\mu-Cl)_3(\mu_3-Hpzd)(H_2O)_2] \cdot 1,5H_2O\}_n$ (**12**) ve $\{[Cd(\mu-Cl)(\mu-Hpzd)] \cdot H_2O\}_n$ (**13**) komplekslerinin sentezi:

Bakır klorürün (17 mmol) 20 mL sudaki çözeltisine, pirazin-2,3-dikarboksilik asitin (2,85 g, 17 mmol) 20 mL sulu çözeltisi damla damla ilave edildi ve 60 °C’de karıştırıldı. İki hafta sonrasında kompleks **12**’nin yeşil kristalleri elde edildi. Oluşan kristaller su ile yıkandı ve kurutuldu. Bakır klorür yerine kadmiyum klorür (17 mmol) tuzu kullanılarak benzer yöntemle renksiz **13** kompleksi sentezlendi.

$[Cu(pzdk)(2-mim)_3] \cdot DMF$ (**2**) ve $[Cu(\mu_3-pzdk)(2-mim)_2Cu(\mu-pzdk)(2-mim)] \cdot 2H_2O \cdot CH_3OH \}_n$ (**3**) komplekslerinin sentezi

2-metilimidazol (0,32 g, 4 mmol) ligantının 10 mL sudaki çözeltisi ile $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ (0,39 g, 2 mmol) 15 mL sudaki çözeltisini ve 5 mL DMF çözücüsünü içeren karışım, NH_3 ile nötrale edilen pirazin-2,3-dikarboksilik asitin (0,5 g, 2 mmol) 20 mL sulu çözeltisine ilave edildi ve 60 °C’de 4 saat karıştırıldı. Oluşan çözeltiler süzüldü ve oda sıcaklığında çözücülerin buharlaştırılması yöntemiyle kristallendirildi. Oluşan kristaller saf su ve etanol ile yıkanarak kurutuldu. Kompleksler genellikle % 50’nin üzerinde verimle elde edildi.

Modern Yöntemler ile Sentezlenen Kompleksler

(i) Solvothermal yöntem ile sentezlenen kompleksler

$[Zn(\mu_3-pzdk)(\mu-dpeten)]_n$ (**16**) ve $[Zn(pzdk)(dpeten)]_n$ (**17**) komplekslerinin sentezi

$Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ (0,37 g, 1,78 mmol) ve 1,2-bis(4-piridil)etilen (0,3 g, , mmol) ligantının 10 mL etanol-sudaki çözeltisi, KOH (0,19 g, 3,56 mmol) ile nötrale edilen pirazin-2,3-dikarboksilik asitin (0,3 g, 1,78 mmol) 10 mL sulu çözeltisine ilave edildi. 30 dakika karıştırıldıktan sonra 45 mL’lik teflon kaplı asit sindirim bombasına aktarıldı ve etüvde 140 °C’de 6 gün bekletildi. Soğutma işlemi her yarım saatte sıcaklığın 5 °C düşürülmesiyle tamamlandı. Renksiz (**16**) ve sarı (**17**) iki farklı kristal elde edildi. Oluşan kristaller süzüldü, su ile yıkandı ve havada kurutuldu.

BÖLÜM 4

BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Elementel Analiz

Sentezlenen komplekslerin elementel analiz sonuçları ve renkleri Çizelge 4.1’de verilmiştir. Elementel analiz sonuçlarından da görüldüğü gibi deneysel ve teorik değerler uyum içerisindedir. Bu sonuçlar önerdiğimiz yapıların doğruluğunu göstermektedir.

Çizelge 4.1. Sentezlenen komplekslerin elementel analiz sonuçları ve renkleri*

Kompleksler	MA (g/mol)	% C	% H	% N	Renk
$[\text{Co}(\mu\text{-pzdK})(\text{H}_2\text{O})(2\text{-mim})_2]_n$ $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{CoN}_6\text{O}_5$ (1)	771,26	37,33 (37,37)	2,52 (2,35)	14,26 (14,53)	Turuncu
$[\text{Cu}(\text{pzdK})(2\text{-mim})_3] \cdot \text{DMF}$ $\text{C}_{21}\text{H}_{27}\text{CuN}_9\text{O}_5$ (2)	549,06	46,01 (45,94)	23,10 (22,96)	4,77 (4,96)	Mavi
$\{[\text{Cu}(\mu_3\text{-pzdK})(2\text{-mim})_2\text{Cu}(\mu\text{-pzdK})(2\text{-mim})] \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{OH}\}_n$ $\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{Cu}_2\text{N}_{10}\text{O}_{11}$ (3)	773,67	38,79 (38,81)	18,14 (18,10)	3,87 (3,91)	Mavi
$\{[\text{Cd}(\mu\text{-pzdK})(2\text{-mim})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{CdN}_8\text{O}_4$ (4)	524,82	41,73 (41,19)	3,69 (3,84)	21,16 (21,35)	Sarı
$[\text{Cd}(\mu\text{-pzdK})(\text{im})_3] \cdot 0,13\text{H}_2\text{O}$ $\text{C}_{15}\text{H}_{14,25}\text{CdN}_8\text{O}_{4,13}$ (5)	484,99	36,43 (37,11)	2,99 (2,93)	22,75 (23,09)	Beyaz
$\{[\text{Cd}(\mu\text{-pzdK})(1\text{-mim})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{CdN}_8\text{O}_7$ (6)	578,87	37,38 (37,35)	19,42 (19,36)	4,56 (4,53)	Sarı
$\{[\text{Cd}(\text{pzdK})(4\text{-mim})(5\text{-mim})_2] \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}\}_n$ $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{CdN}_8\text{O}_{4,5}$ (7)	533,83	40,85 (40,50)	21,06 (20,99)	3,84 (3,97)	Sarı
$[\text{Cd}(\text{pzdK})(\text{phen})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ $\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{CdN}_6\text{O}_9$ (8)	728,98	48,82 (49,43)	10,94 (11,53)	4,07 (3,87)	Beyaz

* Teorik değerler parantez içinde verilmiştir.

Çizelge 4.1. (devam) Sentezlenen komplekslerin elementel analiz sonuçları ve renkleri*

Kompleksler	MA (g/mol)	% C	% H	% N	Renk
$\{[\text{Cd}(\mu\text{-pzdk})(\text{dpa})]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{CdN}_5\text{O}_5$ (9)	495,77	43,15 (43,61)	3,46 (3,46)	13,77 (14,13)	Beyaz
$[\text{Cu}(\text{pzdk})(\text{H}_2\text{O})(\text{dpa})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{CuN}_5\text{O}_8$ (10)	500,95	43,94 (43,16)	4,73 (4,63)	14,28 (13,98)	Mavi
$\{[\text{Cu}(\text{pzdk})(\text{H}_2\text{O})(\text{apim})]\cdot 5\text{H}_2\text{O}\}_n$ $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{CuN}_5\text{O}_{10}$ (11)	462,91	31,02 (31,14)	5,02 (5,44)	14,85 (15,13)	Mavi
$\{[\text{Cu}_2(\mu\text{-Cl})_3(\mu_3\text{-Hpzdk})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 1,5\text{H}_2\text{O}\}_n$ $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Cl}_3\text{Cu}_2\text{N}_2\text{O}_{7,5}$ (12)	463,59	15,28 (15,54)	2,35 (2,17)	5,63 (6,04)	Yeşil
$\{[\text{Cd}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-Hpzdk})]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ $\text{C}_6\text{H}_7\text{CdClN}_2\text{O}_6$ (13)	350,99	20,98 (20,53)	2,56 (2,01)	7,67 (7,98)	Sarı
$[\text{Zn}(\mu\text{-pzdk})(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_7\text{Zn}$ (14)	285,51	25,21 (25,24)	9,53 (9,81)	2,79 (2,82)	Açık sarı
$\{[\text{Zn}(\mu\text{-pzdk})(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_5\text{Zn}$ (15)	283,55	25,18 (25,41)	18,58 (19,76)	3,43 (3,55)	Sarı
$[\text{Zn}(\mu_3\text{-pzdk})(\mu\text{-dpeten})]_n\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_7\text{Zn}$ (16)	376,58	38,21 (38,27)	11,15 (11,16)	3,49 (3,48)	Beyaz
$[\text{Zn}(\text{pzdk})(\text{dpeten})]_n$ $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{N}_4\text{O}_3\text{Zn}$ (17)	563,00	44,98 (44,95)	17,51 (17,47)	2,22 (2,20)	Sarı

* Teorik değerler parantez içinde verilmiştir.

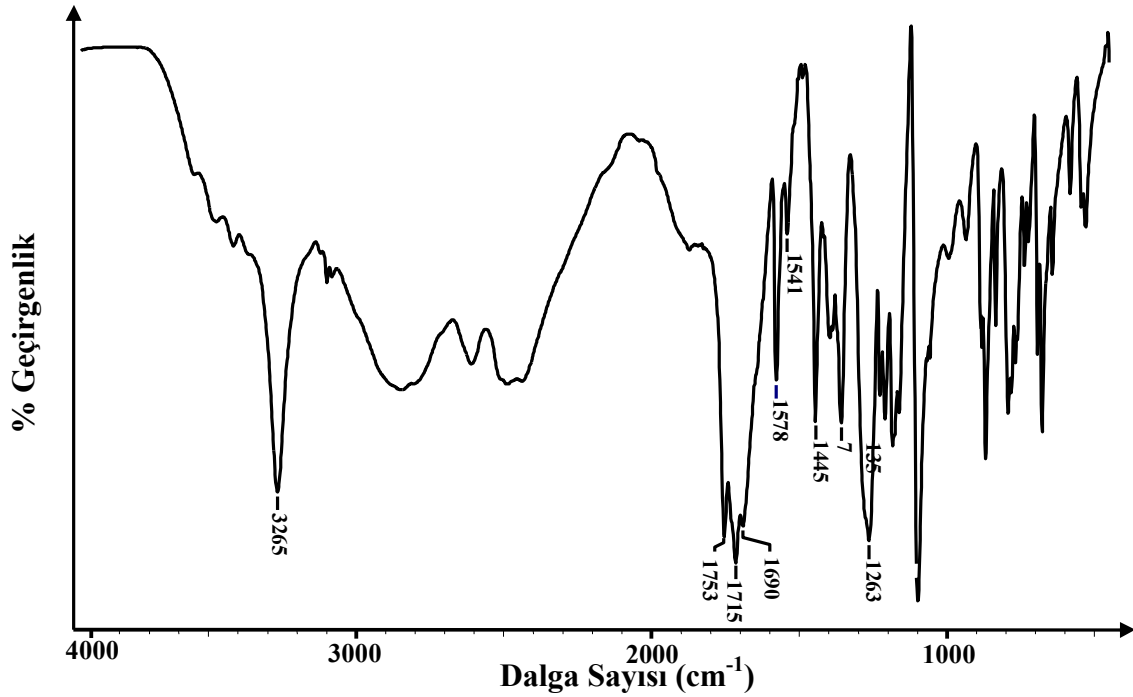
Elementel analiz sonuçlarına göre metal:Hpzdk oranının **12** kompleksinde 2:1, **13** kompleksinde 1:1, diğer komplekslerde ise metal:pzdk oranının 1:1 olduğu belirlenmiştir. Verici atomu azot olan nötral ligantlar incelendiğinde, metal:nötral ligant oranının **9**, **10**, **11**, **16** ve **17** komplekslerinde 1:1; **8** ve **15** komplekslerinde 1:2; **1**, **2**, **4-7** komplekslerinde 1:3 ve **3** kompleksinde ise 2:3 olduğu belirlenmiştir. Komplekslerin önerilen yapıları, ısı analiz ve X-ışınları tek kristal çalışmalarıyla da doğrulanmıştır.

4.2. Kırmızıaltı Spektroskopisi Çalışmaları

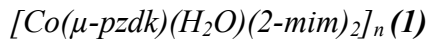
Sentezlenen komplekslerin kırmızıaltı spektrumları incelenip karakteristik titreşimler belirlenerek yapılarıyla spektrumları arasındaki ilişki incelenmiştir. Pirazin-2,3-dikarboksilik asitin kırmızıaltı spektrumu Şekil 4.1.'de, komplekslerin kırmızıaltı spektrumları Şekil 4.2- 4.18'de verilmiştir.

Kırmızıaltı spektrumları ile ligantın metale hangi atomundan ve nasıl koordine olduğunu tespit etmek oldukça zordur. Tez kapsamında birincil ligant olarak kullanılan pirazin- 2,3-dikarboksilik asit yapısında bulunan çok sayıda verici atomları ile çok farklı şekillerde metal atomlarına koordine olabilmektedir. Ayrıca H₂pzdk ligantı sentezlenen komplekslerin yapılarında hem monoanyonik hem de dianyonik olarak bulunabilmektedir. Komplekslerin IR spektrumları incelendiğinde H₂pzdk'nın kaç protonunu kaybettiği açıkça görülmektedir. Bunun yanı sıra C=O ve C=N gerilme titreşimlerine ait piklerin yer değiştirmesi ligantın metal atomuna koordinasyonunda karboksil gruplarının yer aldığını göstermektedir.

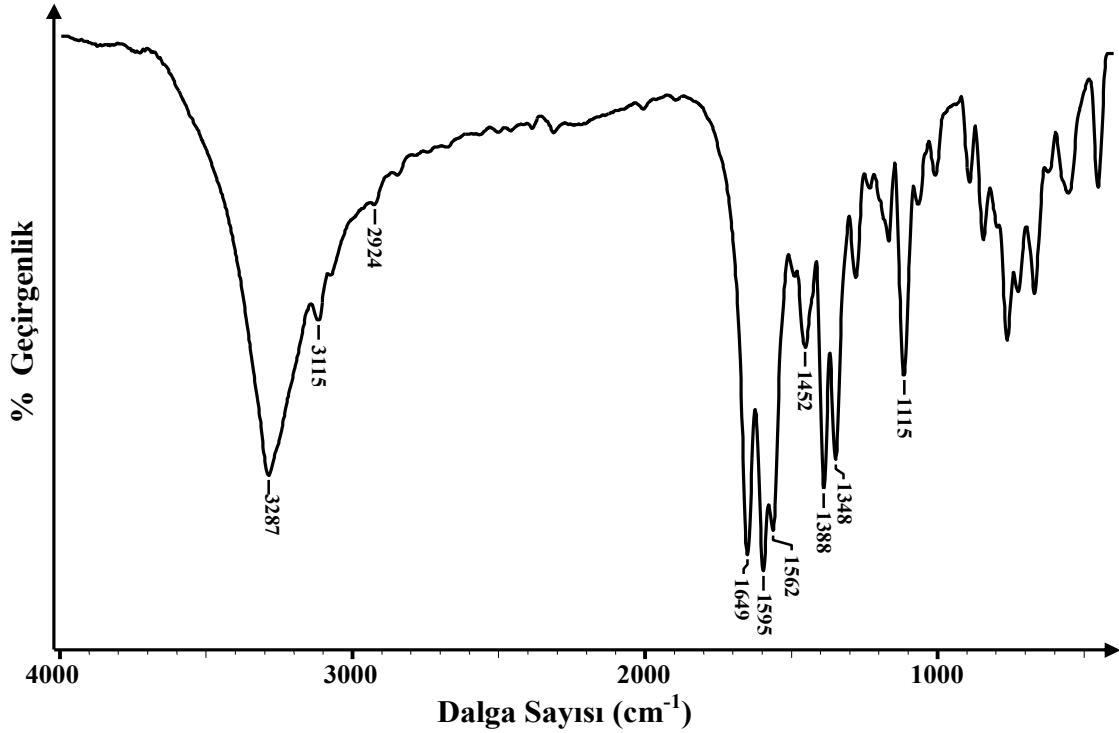
Şekil 4.1.'de verilen pirazin-2,3-dikarboksilik asit kırmızıaltı spektrumu incelendiğinde, 1754-1694 cm⁻¹ aralığında C=O ve C=N'e ait gerilme titreşimlerine ait keskin ve şiddetli pikler ve 2500 cm⁻¹ civarında ise COOH gerilme titreşimlerine ait yayvan bandlar görülmektedir. Komplekslerin kırmızıaltı spektrumlarında 2500 cm⁻¹'deki bandların kaybolması, kompleks oluşumuyla ligantın yapısındaki iki hidrojenin yapıdan uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır. Ligantın karboksil grupları ile metale nasıl koordine olduğu ise bazen karboksil gruplarının asimetrik (ν_{as}) ve simetrik (ν_s) gerilme titreşimlerinin arasındaki fark ($\Delta\nu$) ile belirlenebilmektedir (Nakamoto, 1997).



Şekil 4.1. H₂pzdk kompleksinin kırmızıaltı spektrumu



1 kompleksinin kırmızıaltı spektrumunda su molekülüne ait OH gerilme titreşimleri 3287 cm⁻¹'de gözlenmiştir (Şekil 4.2.). 2-mim ligantlarının yapısında bulunan N-H gerilme titreşimlerine ait pikler 3115 cm⁻¹ civarında ortaya çıkmıştır. C-H gerilme titreşimlerine ait bandlar ise zayıf şiddette 2924 cm⁻¹ civarında gözlenmiştir. **1** kompleksinin kırmızıaltı spektrumunda 1649, 1595, 1388 ve 1348 cm⁻¹'de gözlenen şiddetli piklerin, pzdk ligantında bulunan karboksil grubuna ait asimetrik ve simetrik gerilme titreşimlerine ait olduğu düşünülmektedir.

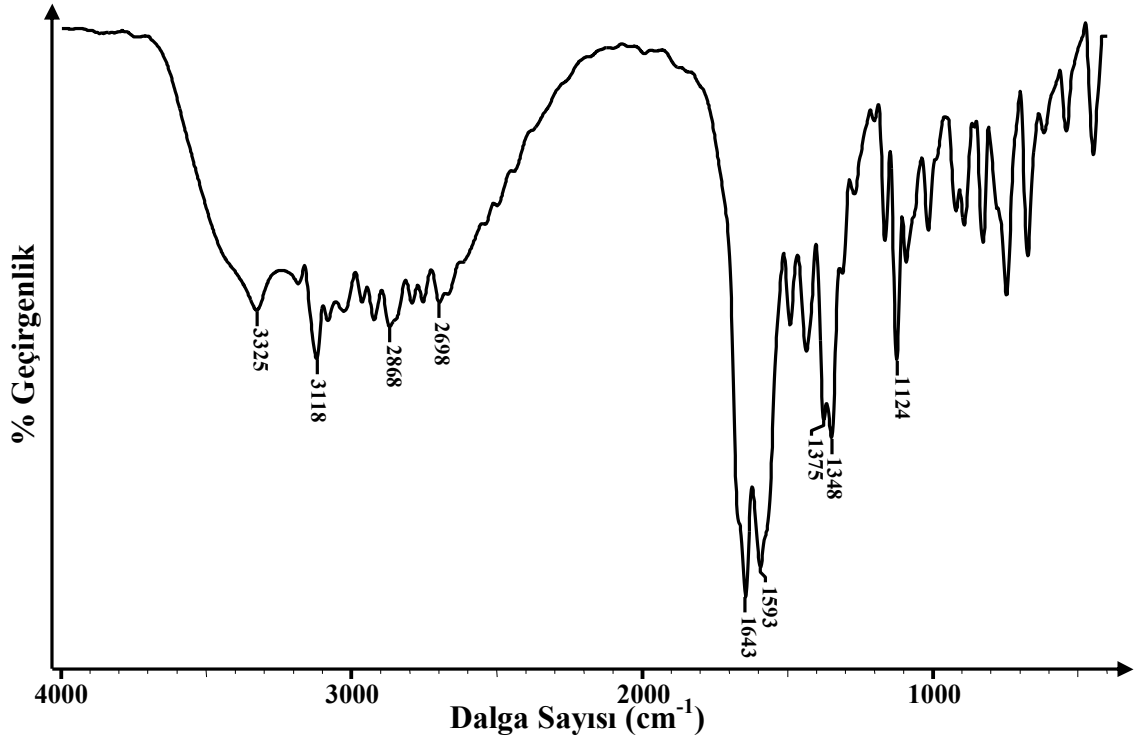


Şekil 4.2. 1 kompleksinin kızılötesi spektrumu

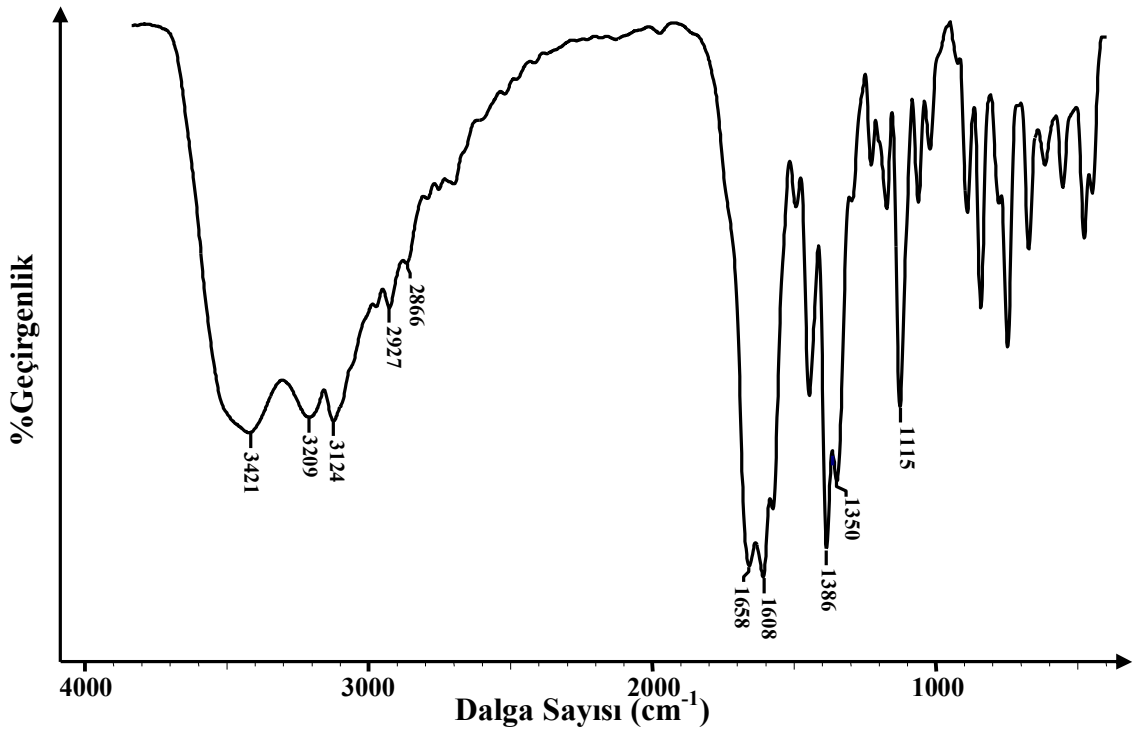
$[Cu(pzdk)(2-mim)_3] \cdot DMF$ (**2**) ve $\{[Cu(\mu_3-pzdk)(2-mim)_2Cu(\mu-pzdk)(2-mim)] \cdot 2H_2O \cdot CH_3OH\}_n$ (**3**)

Yapılarında 2-metilimidazol ligandı bulunan **2** ve **3** kompleksinin kızılötesi spektrumları birlikte incelenmiştir. Şekil 4.3 ve 4.4’de verilen komplekslere ait kızılötesi spektrumlar incelendiğinde, **3**’de H_2O moleküllerinden kaynaklanan gerilme titreşimleri şiddetli ve yayvan bandlar halinde 3421 cm^{-1} ’de gözlenmiştir. **2** ve **3** komplekslerindeki NH gerilme titreşimlerine ait pikler ise geniş ve orta şiddette $3209\text{--}3118\text{ cm}^{-1}$ aralığında ortaya çıkmıştır. $2698\text{--}2927\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenen birbirine yakın pikler, 2-mim ligantlarında bulunan metil gruplarına ait karakteristik gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır.

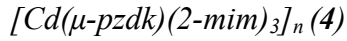
$1643\text{--}1593$ ve $1658\text{--}1608\text{ cm}^{-1}$ bölgelerinde görülen şiddetli ve keskin pikler pzdk ligantında bulunan karboksil gruplarına ait asimetrik ve simetrik gerilme titreşimlerine karşılık gelmektedir.



Şekil 4.3. 2 kompleksinin kızılötesi spektrumu

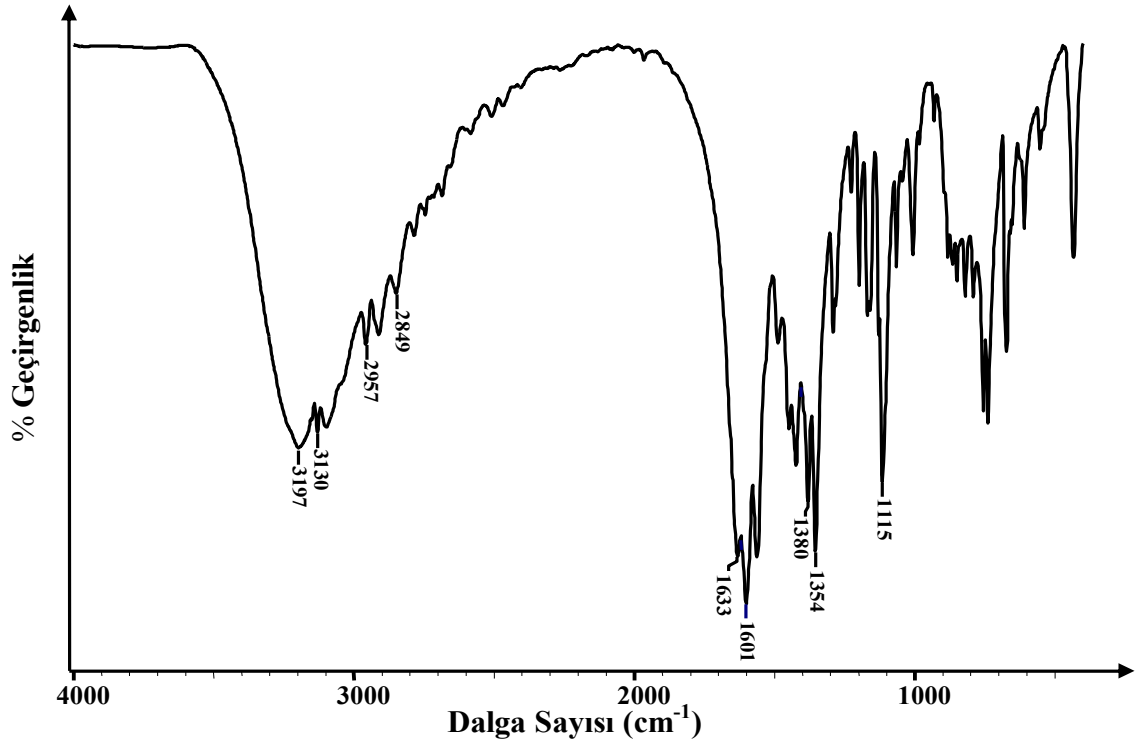


Şekil 4.4. 3 kompleksinin kızılötesi spektrumu

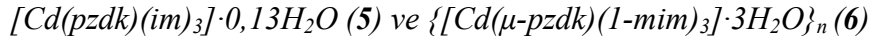


4 kompleksinin kırmızıaltı spektrumunda 2-mim ligantına ait N-H gerilme titreşimi, orta şiddete sırasıyla 3197 ve 3130 cm^{-1} 'de görülmüştür (Şekil 4.9.). 2957 ve 2849 cm^{-1} aralığında görülen birbirine yakın pikler, 2-mim ligantının yapısında bulunan metil gruplarına ait karakteristik CH_3 gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır.

Pzdk ligantında bulunan karboksil grubuna ait asimetrik gerilme titreşimleri 1633-1601 cm^{-1} aralığında, simetrik gerilme titreşimleri ise 1380-1354 cm^{-1} aralığında şiddetli ve keskin pikler olarak görülmektedir.

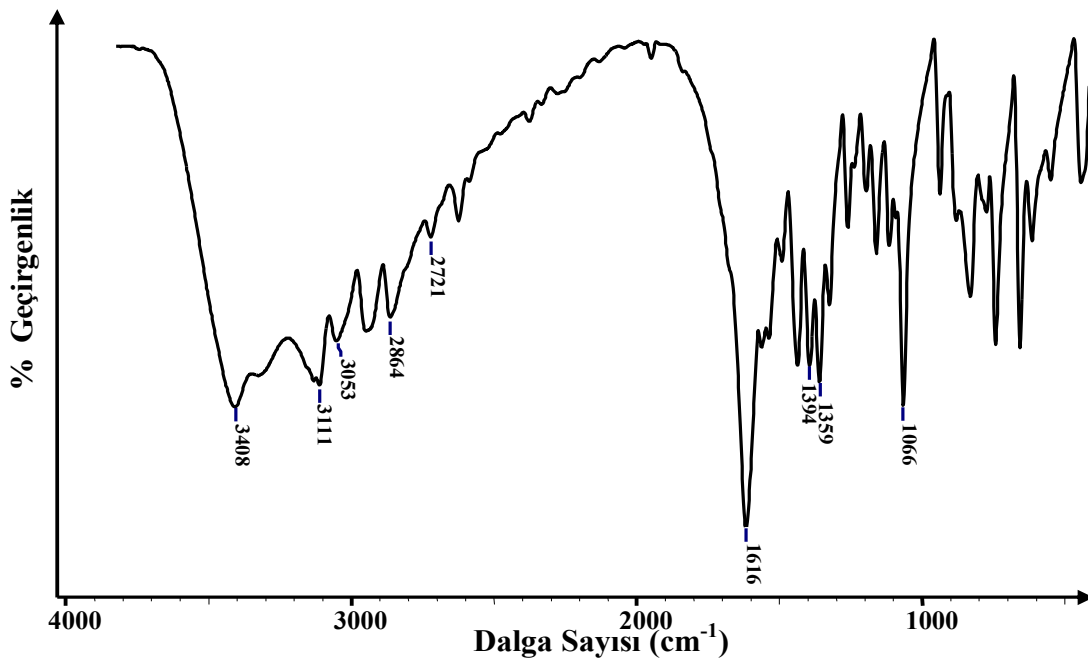


Şekil 4.5. 4 kompleksinin kırmızıaltı spektrumu

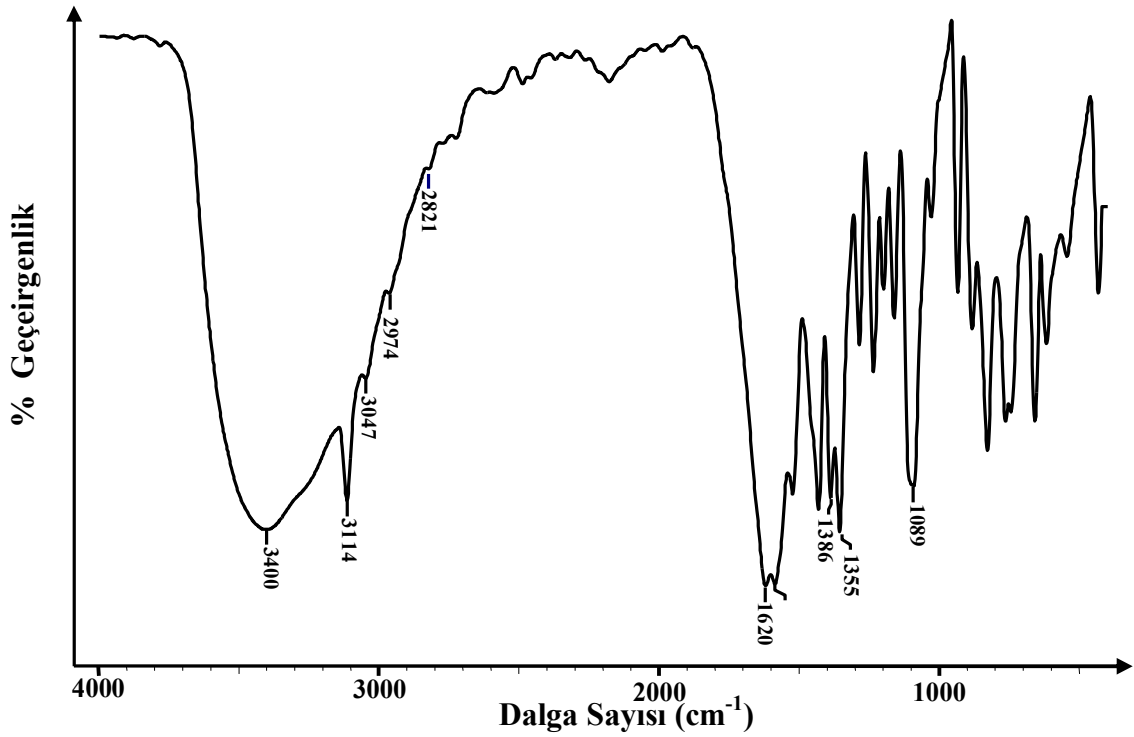


5 ve **6** komplekslerinin kırmızıaltı spektrumunda sırasıyla 3408 ve 3400 cm^{-1} 'de gözlenen şiddetli ve yayvan pikler su moleküllerine ait OH gerilme titreşimlerinden kaynaklanmıştır (Şekil 4.6. ve 4.7.). **5** kompleksinde im ligantına ait N-H gerilme titreşimi, orta şiddete bant olarak 3111 cm^{-1} 'de görülmüştür.

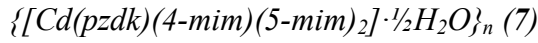
Pzdk ligantında bulunan karboksil grubuna ait asimetrik gerilme titreşimleri 1616-1585 cm^{-1} aralığında, simetrik gerilme titreşimleri ise 1396-1355 cm^{-1} aralığında şiddetli ve keskin pikler olarak görülmektedir. İmidazol ligantına ait C=N gerilme titreşimleri, pzdk ligantına ait karbonil gerilme titreşimlerinin altında kalmaktadır.



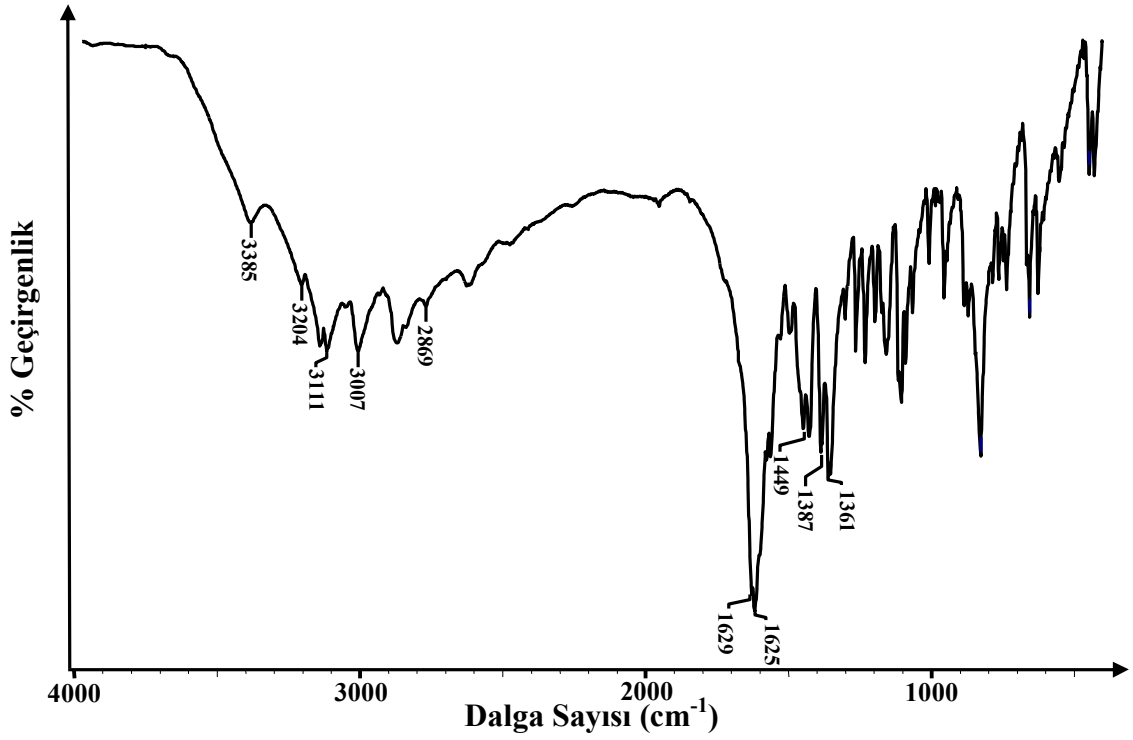
Şekil 4.6. 5 kompleksinin kırmızıaltı spektrumu



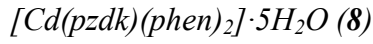
Şekil 4.7. 6 kompleksinin kızılötesi spektrumu



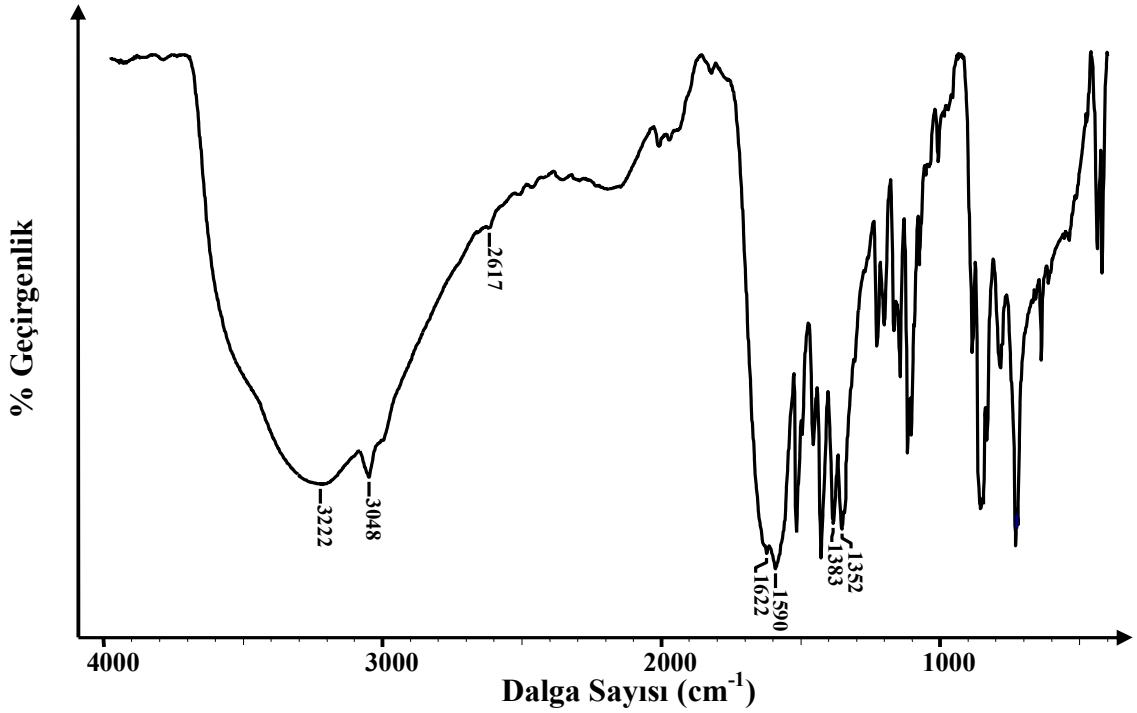
$\{[Cd(pzdk)(4-mim)(5-mim)_2] \cdot \frac{1}{2}H_2O\}_n$ (7) kompleksinin kızılötesi spektrumunda 3385 cm^{-1} 'de gözlenen bant, kristal su molekülünün OH gerilme titreşiminden kaynaklanmıştır (Şekil 4.8). 3127 cm^{-1} ve 3111 cm^{-1} 'de gözlenen bantlar 4(5)-mim ligantlarındaki NH gerilme titreşimlerine karşılık geldiği belirlenmiştir. $\nu(\text{CH}/\text{CH}_3)$ gerilme titreşimlerinden dolayı 3007 , 2921 ve 2869 cm^{-1} arasında zayıf bantlar gözlenmiştir. Pirazin-2,3-dikarboksilik asit kızılötesi spektrumunda 1754 , 1716 ve 1694 cm^{-1} 'de gözlenen $\text{C}=\text{N}$, $\text{C}-\text{C}$ ve $\text{O}-\text{C}-\text{O}$ gerilme bantları, komplekste 1629 ve 1430 cm^{-1} aralığında üç güçlü bant olarak gözlenmiştir. 1625 ve 1449 cm^{-1} 'deki şiddetli piklerin ise sırasıyla asimetrik ve simetrik $\text{O}-\text{C}-\text{O}$ gerilme titreşimlerine karşılık geldiği belirlenmiştir.



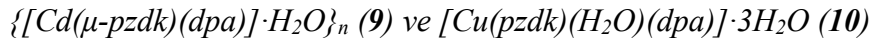
Şekil 4.8. 7 kompleksinin kızılötesi spektrumu



$[Cd(pzdk)(phen)_2] \cdot 5H_2O$ (8) kompleksinin yapısında bulunan H_2O moleküllerine ait OH gerilme titreşim bantları 3222 cm^{-1} gözlenmiştir (Şekil 4.9). 3048 cm^{-1} 'de gözlenen zayıf pikler aromatik C-H gerilme titreşimlerinden kaynaklanıştır. Serbest molekülde 2500 cm^{-1} 'de gözlenen pikler H_2pzdk ligantının iki hidrojenini kaybetmesinden dolayı kaybolmuştur. Ayrıca, H_2pzdk molekülünde, karbonil grubuna ait 1754 ve 1716 cm^{-1} 'de gözlenen pikler, kompleksin kızılötesi spektrumunda şiddetli pikler olarak daha düşük enerjide 1622 cm^{-1} ve 1590 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. 1383 cm^{-1} 'deki keskin pikler ise simetrik gerilme titreşimlerine karşılık gelmektedir.

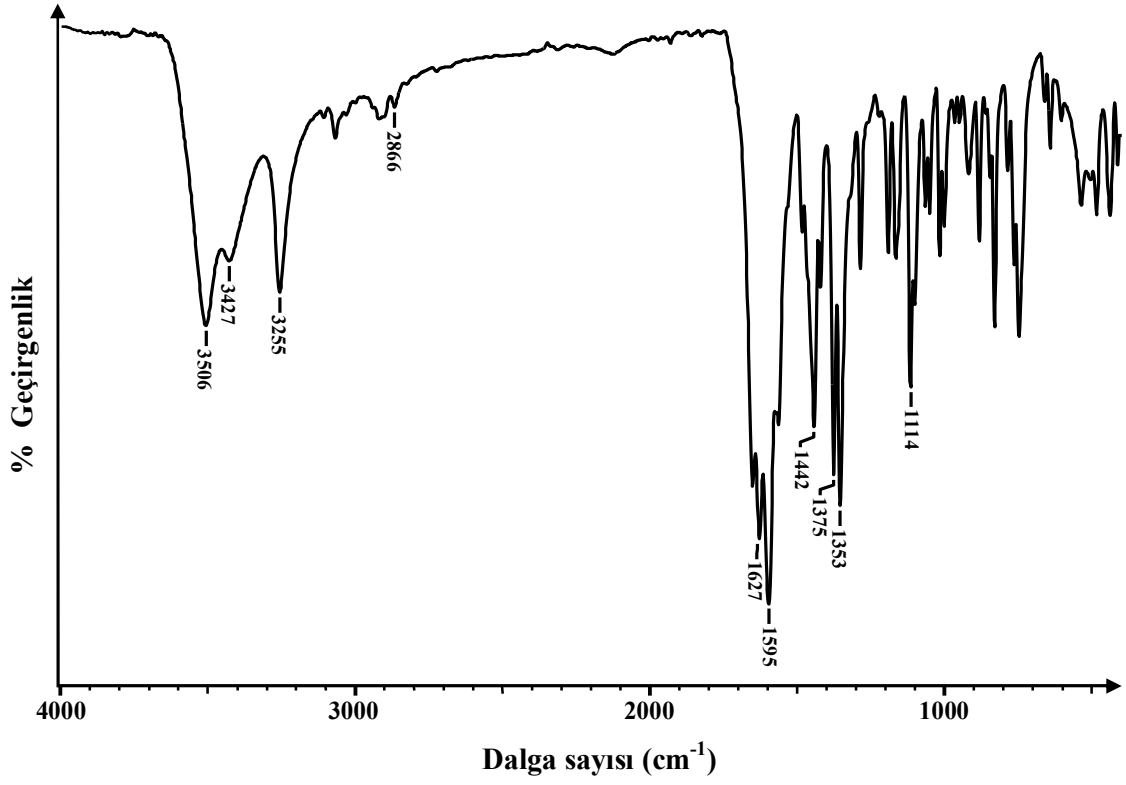


Şekil 4.9. 8 kompleksinin kızılötesi spektrumu

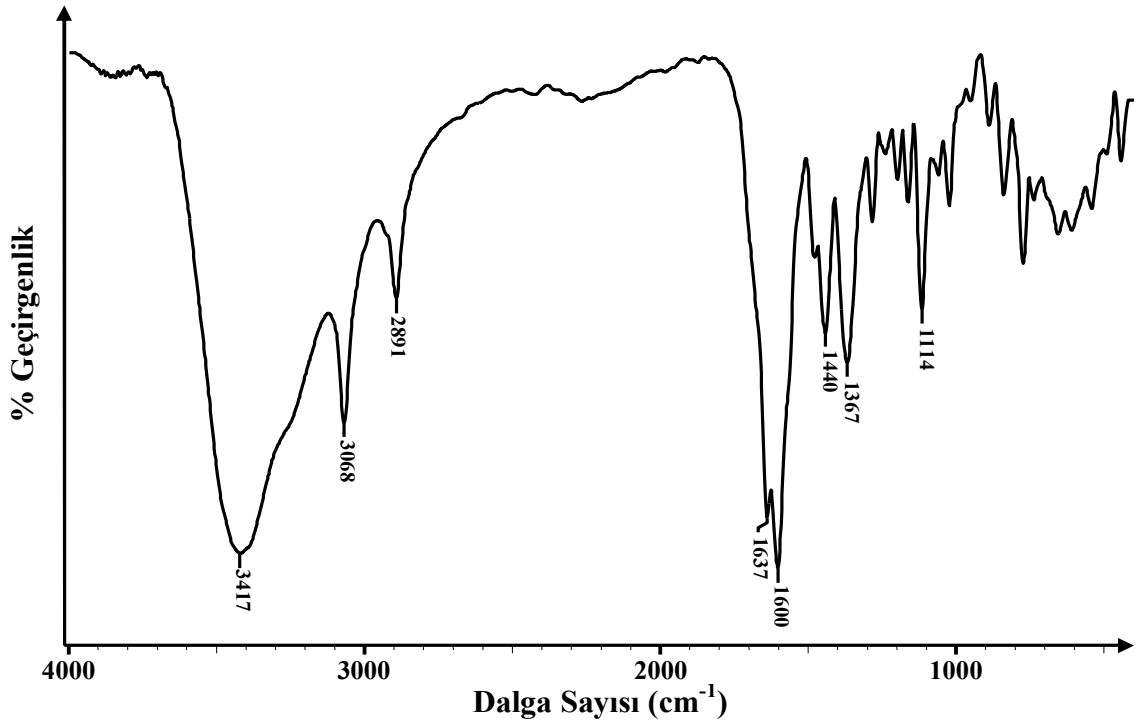


Yapılarında di-(2-pikolil)amin ligantı bulunan **9** ve **10** komplekslerin kızılötesi spektrumları birlikte değerlendirilmiştir. Şekil 4.10.-4.11.'de verilen komplekslere ait kızılötesi spektrumlar incelendiğinde, H_2O moleküllerinden kaynaklanan OH gerilme titreşimleri, şiddetli ve yayvan bandlar halinde 3506 ve 3417 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Komplekslerdeki N-H gerilme titreşimlerine ait pikler ise **9** kompleksinde orta şiddette 3255 cm^{-1} 'de, **10** kompleksinde ise omuz şeklinde 3213 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. $3068\text{-}2866 \text{ cm}^{-1}$ aralığında görülen birbirine yakın pikler, dpa ligantlarında bulunan CH_2 gruplarına ait karakteristik gerilme titreşimlerinden kaynaklanmıştır.

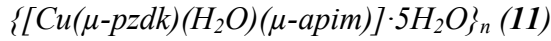
Karboksil gruplarına ait asimetric gerilme titreşimleri **9** kompleksinde 1627 cm^{-1} , **10** kompleksinde 1637 cm^{-1} 'de, simetric gerilme titreşimleri ise sırasıyla 1353 ve 1367 cm^{-1} 'de gözlenmiştir.



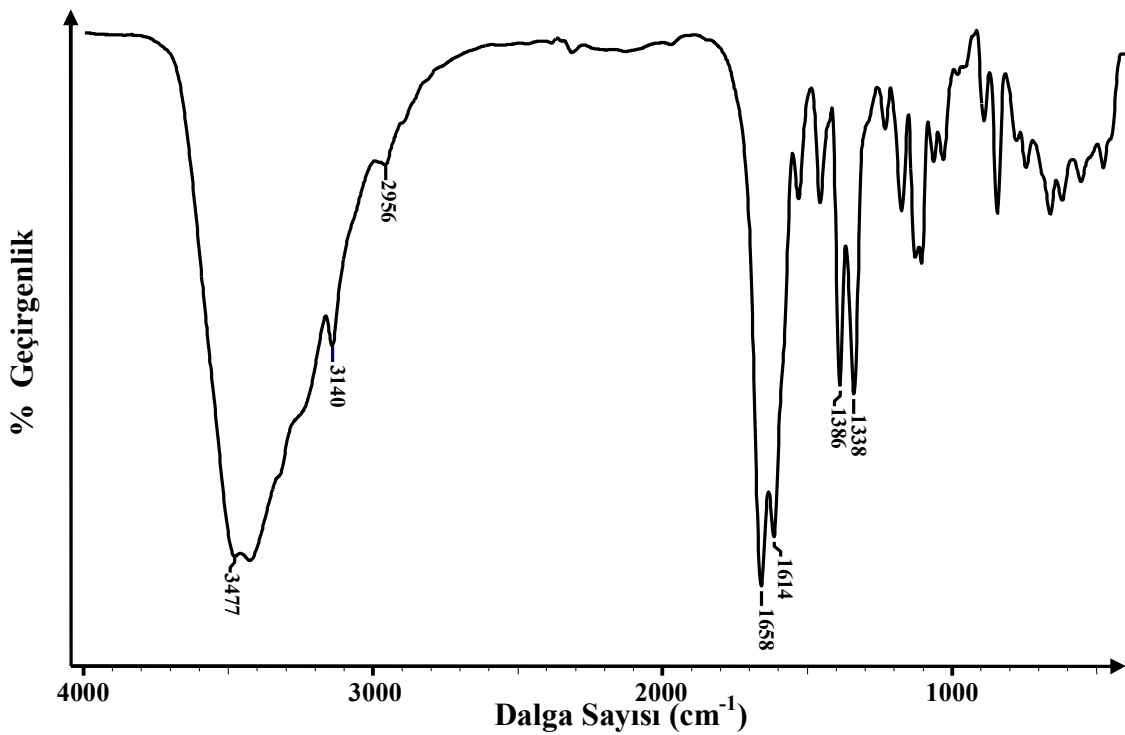
Şekil 4.10. 9 kompleksinin kızılötesi spektrumu



Şekil 4.11. 10 kompleksinin kızılötesi spektrumu



Komplekste akua ligantına ait O-H gerilme titreşimleri $3600\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenmiştir. 3477 cm^{-1} de gözlenen keskin bantlar kristal su molekülüne aittir. Apim ligantının N-H titreşimlerine ait pikler ise $3400\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenmiştir. Pzdk ligantında bulunan karboksil grubuna ait asimetrik gerilme titreşimleri $1658\text{-}1614\text{ cm}^{-1}$ aralığında, simetrik gerilme titreşimleri ise $1386\text{-}1338\text{ cm}^{-1}$ aralığında şiddetli ve keskin pikler olarak görülmektedir.

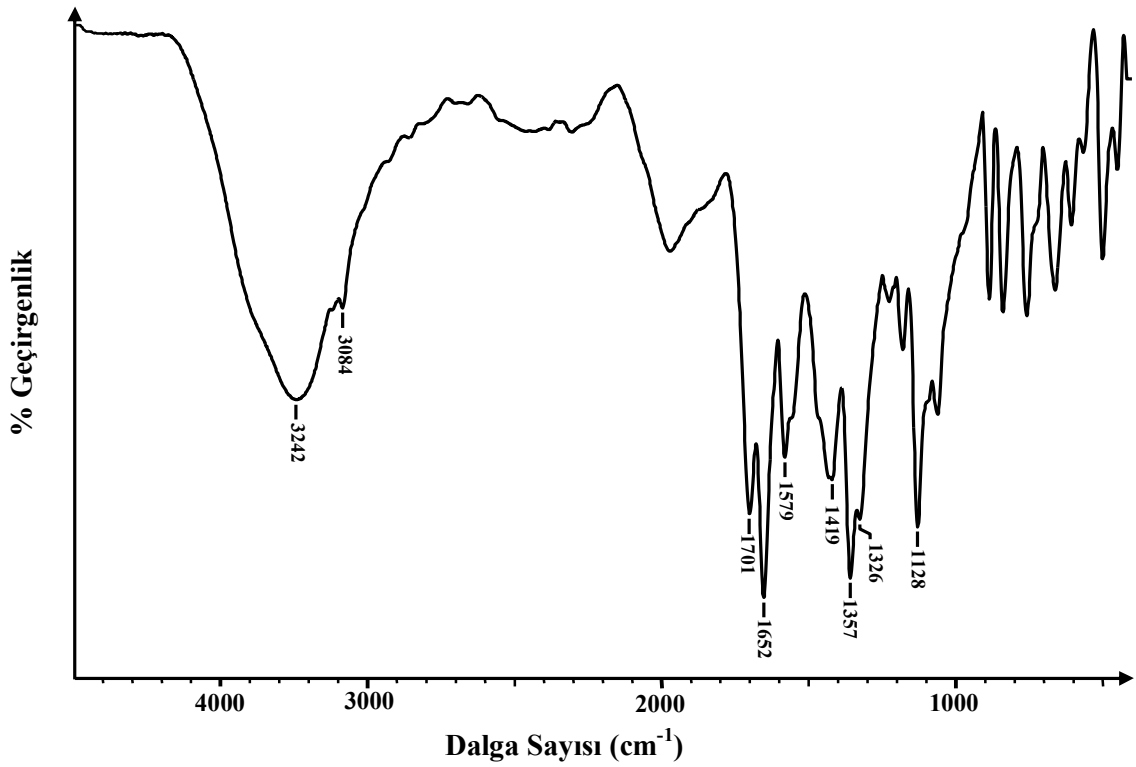


Şekil 4.12. 11 kompleksinin kızılötesi spektrumu

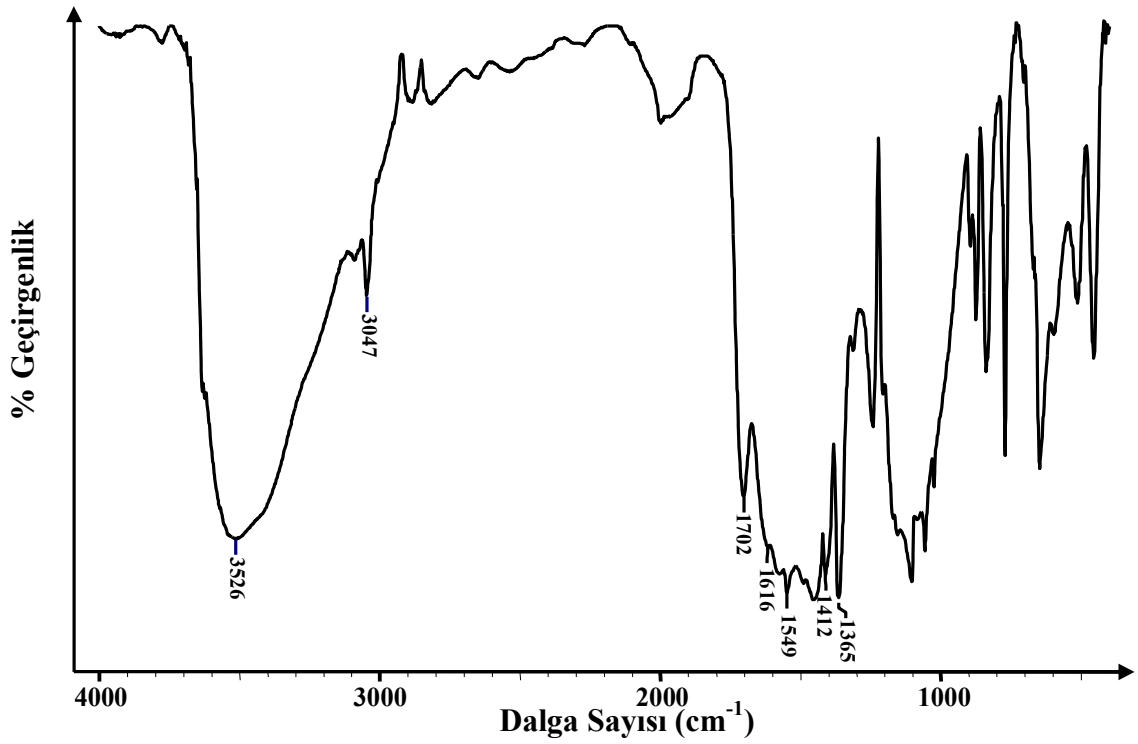
$\{[Cu_2(\mu\text{-Cl})_3(\mu_3\text{-Hpzdk})(H_2O)_2]\cdot 1,5H_2O\}_n$ (12) ve $\{[Cd(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-Hpzdk})]\cdot H_2O\}_n$ (13):

12 ve 13 komplekslerinin kızılötesi spektrumlarında 3242 ve 3526 cm^{-1} bölgesinde kristal ve koordine sulara ait O-H gerilme titreşimleri görülmektedir (Şekil 4.13. ve 4.14.). Kristal sulara ilişkin gerilme titreşimleri koordine sulardan daha yüksek frekanslarda ortaya çıkmıştır. Komplekslerin kızılötesi spektrumlarında şiddetli ve yayvan tek pik gözlemlendiğinden dolayı, kristal sularına ait gerilme titreşimlerinin koordinasyon sularına ait piklerin altında kaldığı düşünülmektedir. Pzdk ligantının

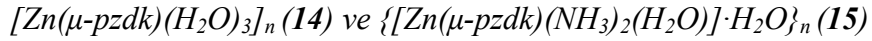
monoanyonik bağlanma biçimi sergilediği ve her iki komplekste de hidrojenin uzaklaşmadığı 1701 ve 1702 cm^{-1} 'de ortaya çıkan şiddetli piklerin varlığıyla belirlenmiştir. Karboksil grubuna ait asimetrik gerilme titreşimleri keskin pikler olarak sırasıyla 1652 ve 1616 cm^{-1} 'de, simetrik gerilme titreşimleri ise 1357 ve 1365 cm^{-1} 'de gözlenmiştir.



Şekil 4.13. 12 kompleksinin kızılötesi spektrumu

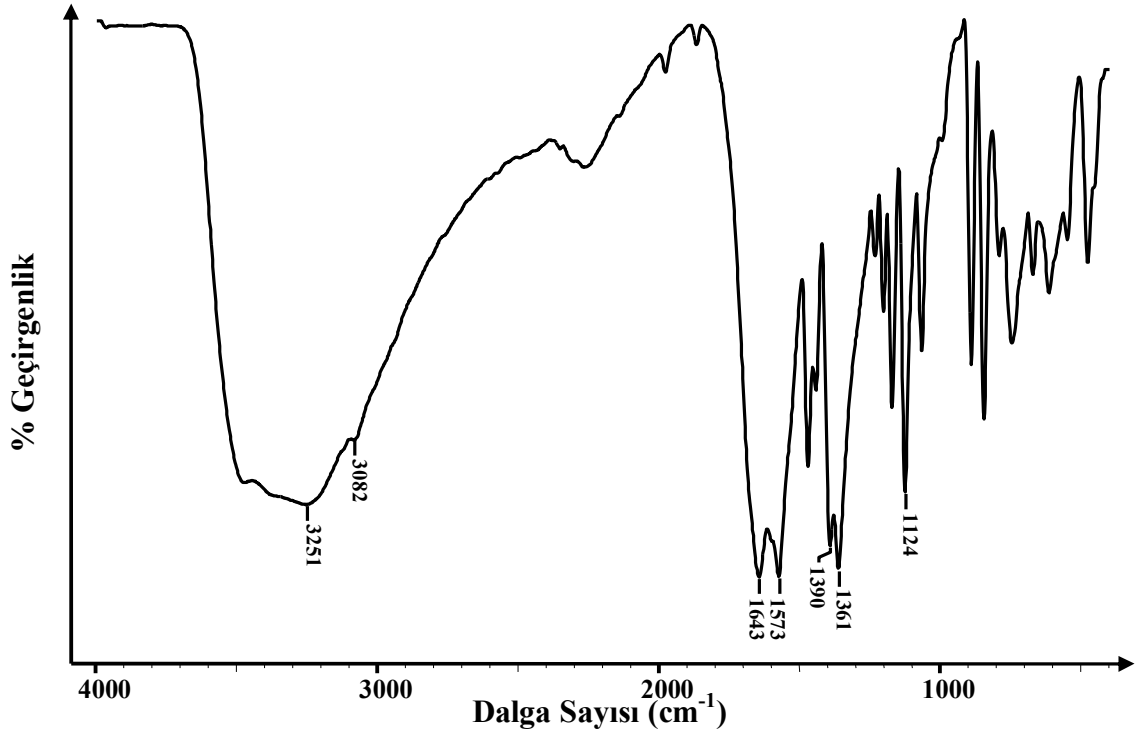


Şekil 4.14. 13 kompleksinin kızılötesi spektrumu

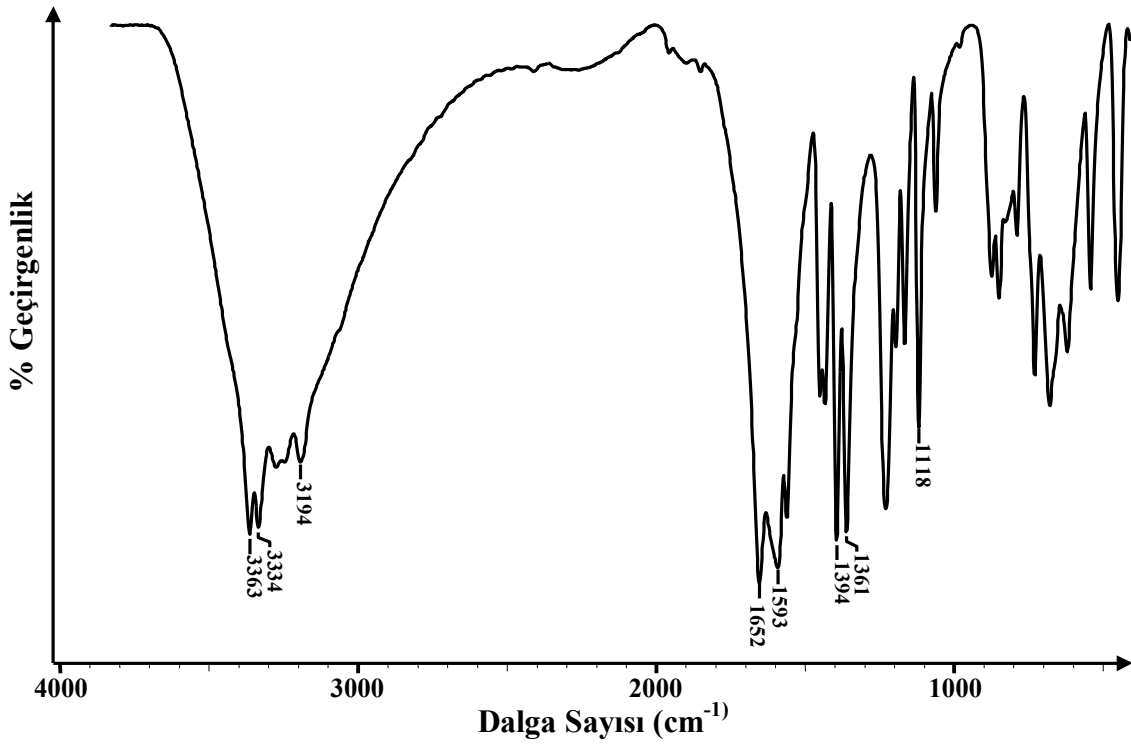


Benzer yapıları **14** ve **15** komplekslerinin kızılötesi spektrumları birlikte incelenmiştir. Yapısında aqua ligandı bulunduran **14** kompleksinde 3510 ve 3251 cm⁻¹'de yayvan O-H gerilme titreşimleri gözlenirken, **15** kompleksinde 3363 ve 3334 cm⁻¹'de gözlenen piklerin sırasıyla OH ve NH₃ gerilme titreşimlerine karşılık geldiği düşünülmektedir (Şekil 4.15 ve 4.16.).

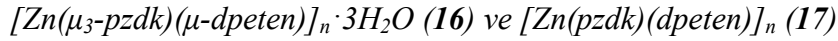
Pzdk ligantında bulunan karboksil grubuna ait asimetric gerilme titreşimleri sırasıyla 1643 ve 1652 cm⁻¹'de, simetric gerilme titreşimleri ise 1361 cm⁻¹'de şiddetli ve keskin pikler olarak görülmüştür.



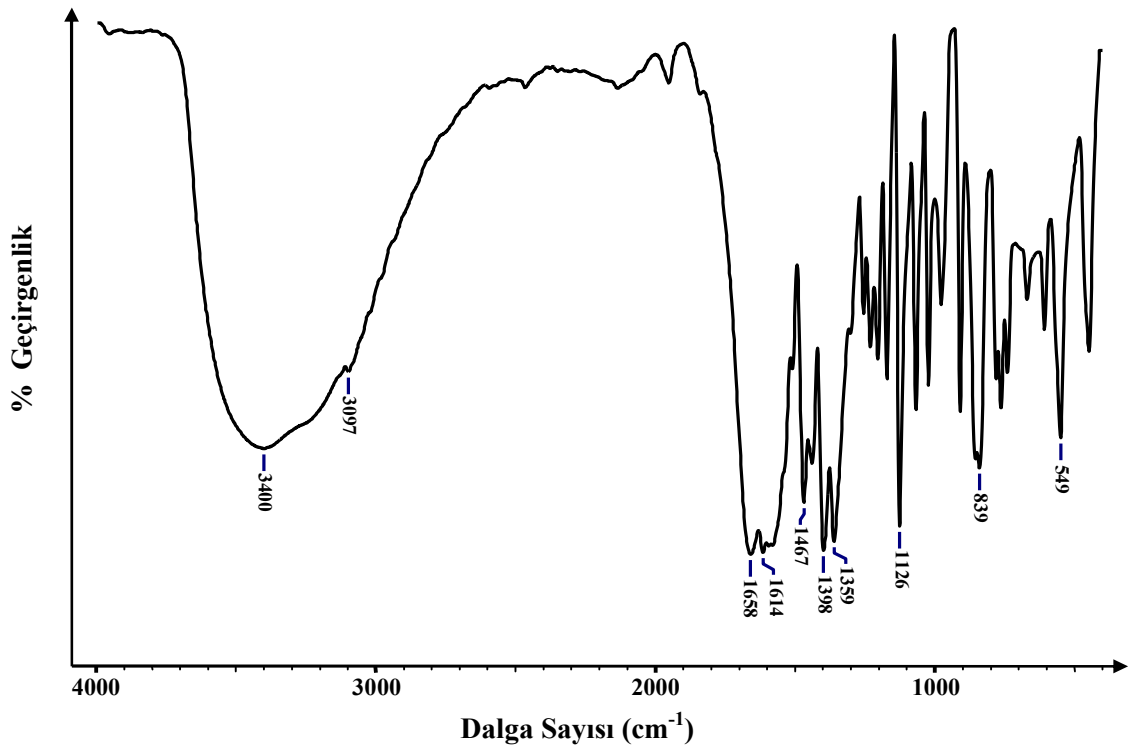
Şekil 4.15. 14 kompleksinin kızılötesi spektrumu



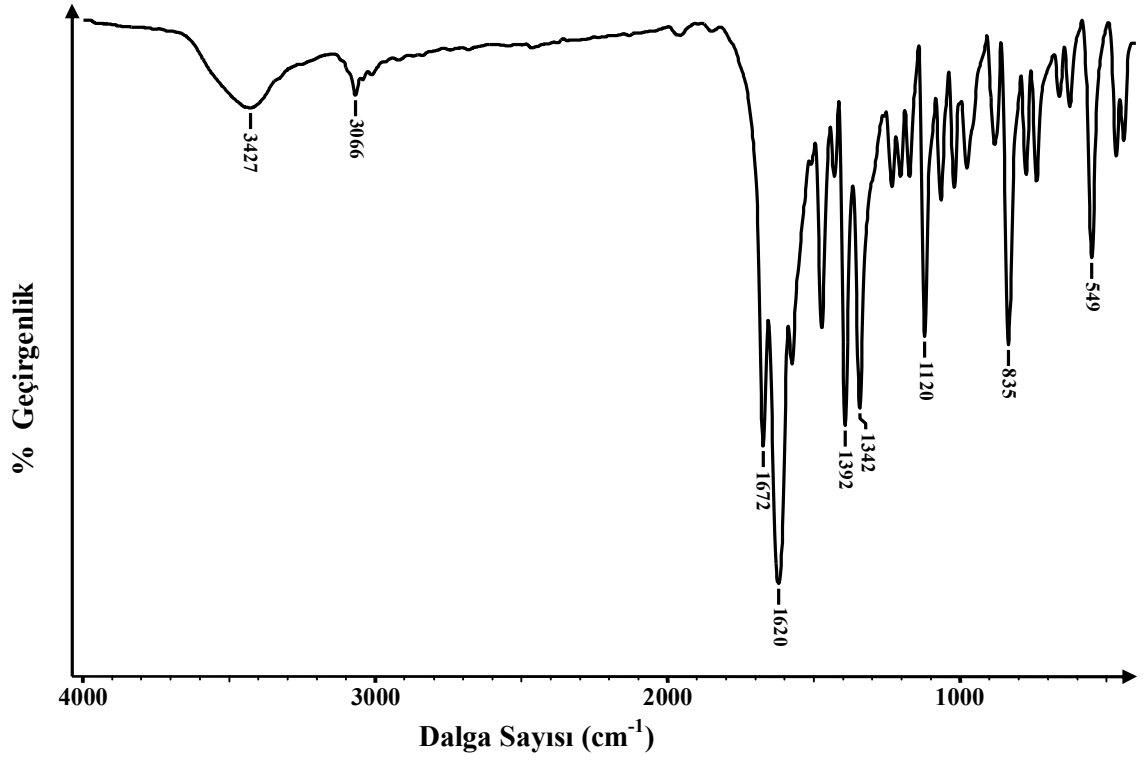
Şekil 4.16. 15 kompleksinin kızılötesi spektrumu



Komplekslerin kırmızıaltı spektrumları Şekil 4.17 ve Şekil 4.18’de verilmiştir. **16** kompleksinin yapısında bulunan kristal su moleküllerine ait OH gerilme titreşimleri yayvan şekilde 3400 cm^{-1} ’de gözlenmiştir. **16** ve **17** komplekslerinin kırmızıaltı spektrumlarında 3090 ve 3060 cm^{-1} bölgesinde dpeten ligantına ait aromatik C-H gerilme titreşimleri görülmüştür. $1400\text{-}1600 \text{ cm}^{-1}$ aralığındaki dpeten ligantının aromatik C=C gerilmelerine ait çoklu pikler kompleks oluşumuyla birlikte karboksil gruplarının asimetrik ve simetrik titreşimleriyle çakışmıştır. Her iki kompleksin kırmızıaltı spektrumunda sırasıyla $1658\text{-}1614$ ve $1398\text{-}1359$, $1672\text{-}1620$ ve $1392\text{-}1342 \text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenen keskin ve şiddetli pikler pirazin-2,3-dikarboksilat ligantında bulunan karboksil grubuna ait asimetrik ve simetrik gerilme titreşimlerinin bir sonucudur. $1000\text{-}750 \text{ cm}^{-1}$ ’deki pikler dpeten ligantında bulunan çift bağlı C ile hidrojen arasındaki bağın titreşiminden ($=C\text{-H}$) kaynaklanmıştır.



Şekil 4.17. **16** kompleksinin kırmızıaltı spektrumu



Şekil 4.18. 17 kompleksinin kızılötesi spektrumu

Çizelge 4.2. Komplekslerin karakteristik kırmızıaltı titreşim değerleri*

Kompleksler / Ligant	ν_{OH}	ν_{NH}	ν_{CH}	ν_{asCOO}	ν_sCOO	$\nu_{C=N}$
H₂pzdk	3265ş	-	2500 ş	1753 ş 1715 ş	1445 ş 1357 ş	1578 ş
1	3287 ş	3115 o	2924z	1649 ş 1595 ş	1388 ş 1348 ş	1562 z
2	-	3118 o	2698-2927 z	1643 ş 1593 ş	1375 ş 1348 ş	1490 z
3	3421ş	3209 o	2698-2927 z	1658 ş 1608 ş	1386 ş 1350 ş	1492 z
4	-	3197 ş 3130 ş	2957-2849 z	1633 ş 1601 ş	1380 ş 1354 ş	1563 z
5	3408 g	3111 o	3053 z	1616 ş 1562 z	1394 ş 1359 ş	1562 z
6	3400 g	-	2821 z	1620 ş 1585 ş	1386 ş 1355 ş	1523 ş
7	3385 g	3111 ş	3007, 2921 2869 z	1629 ş 1625 ş	1387 ş 1361 ş	1562 z
8	3222 g	-	3048 z	1622 ş 1590 ş	1383 ş 1352 ş	1516 ş
9	3506 ş	3255 ş	2886 z	1627 ş 1595 ş	1375 ş 1353 ş	1562 ş
10	3417 g	3068 ş	2891 ş	1600 ş 1637 ş	1440 ş 1367 ş	1477 z
11	3477 g	3140 z	2956 z	1658 ş 1614 ş	1386 ş 1338 ş	1529 z
12	3242 g	-	3084 z	1701 ş ^a 1652 ş	1357 ş ^a 1326 ş	1579 ş
13	3526 g	-	3047 ş	1702 ş 1616 ş	1412 ş 1365 ş	1549 z
14	3510-3251g	-	3082 z	1643 ş 1573 ş	1390 ş 1361 ş	1469 o
15	3363 ş	3334 ş	3194 z	1652 ş 1593 ş	1361 ş 1394 ş	1562 z
16	3400 g	-	3097 z	1658 ş 1614 ş	1398 ş 1359 ş	1510 z
17	-	-	3066 z	1672 ş 1620 ş	1392 ş 1342 ş	1573 ş

*(g = geniş, ş = şiddetli, o = orta, z = zayıf) ve ^a(COOH grubuna ait gerilme titreşimleri)

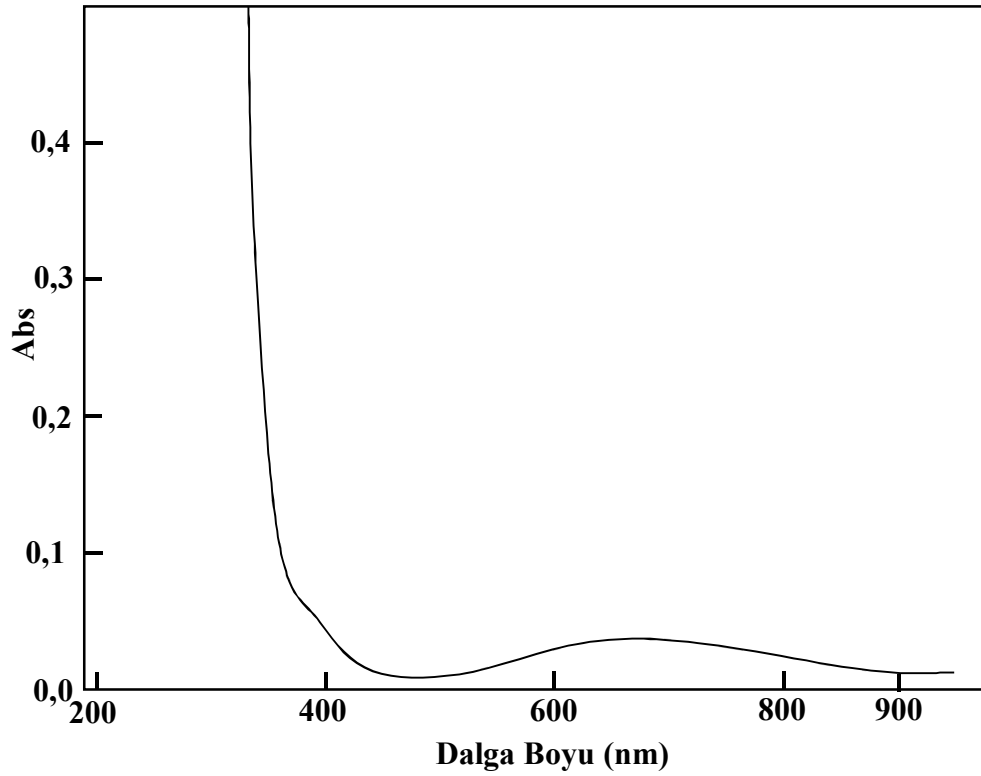
4.3. Manyetik Duyarlık, Morötesi-Görünür Bölge ve Fotolüminesans Spektroskopisi Çalışmaları

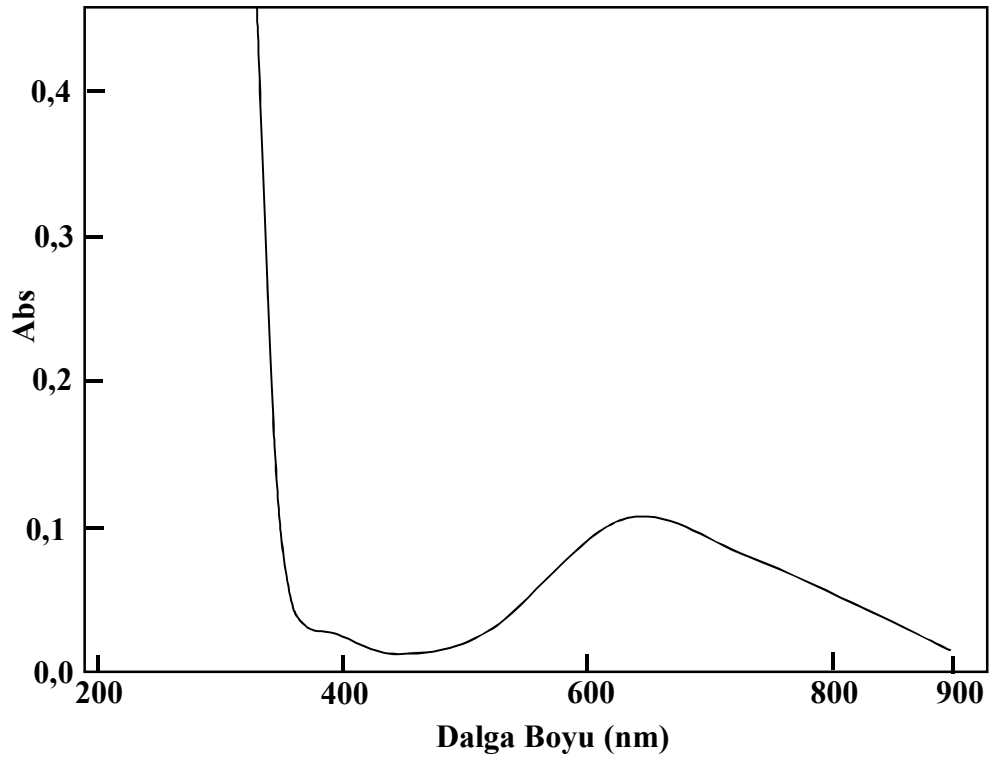
Komplekslerin manyetik duyarlık, morötesi-görünür bölge spektrum verileri ve molar absorptivite katsayı değerleri (ϵ) Çizelge 4.3.'de verilmiştir. Cu(II) iyonu içeren **2**, **3** ve **10-12** kompleksleri paramanyetik ve tek elektrondur. Deneysel ve teorik manyetik moment değerlerinin **2** ve **10** komplekslerinde uyumlu olduğu, **3**, **11** ve **12** komplekslerinde ise deneysel manyetik moment değerlerinin teorik değerlerden daha düşük olduğu belirlenmiştir. Deneysel manyetik moment değerinin düşük olması, çok çekirdekli **3**, **11** ve **12** komplekslerindeki komşu birimlerde bulunan Cu(II) iyonların antiferromanyetik etkisinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Co(II) iyonu içeren **1** kompleksinde ise deneysel manyetik moment değerinin, teorik değerden daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Bunun nedeninin teorik değerin sadece spin manyetik momente, deneysel değerin ise hem spin hem de orbital manyetik momentin toplamına karşılık gelmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. d^7 elektron dağılımına sahip Co(II) kompleksinde eş enerjili t_{2g} orbitalleri (d_{xy} , d_{xz} ve d_{yz}) bir eksen etrafında döndürüldüğünde birbirine dönüşebildiğinden orbital manyetik moment bastırılamamaktadır. Bu nedenle Co(II) komplekslerinde deneysel manyetik moment, teorik manyetik momentten daha yüksek çıkabilmektedir. d^{10} elektron yapısına sahip Zn(II) ve Cd(II) kompleksleri ise tüm elektronları eşleştirdiğinden beklenildiği gibi diyamanyetik özellik sergilemiştir.

Polimerik komplekslerin yaygın çözücülerde çözünmemesi nedeniyle morötesi-görünür bölge spektrumları alınamamıştır. **2**, **10** ve **12** komplekslerinin morötesi-görünür bölge spektrumları Şekil 4.19-Şekil 4.21'de verilmiştir. Komplekslerin spektrumları benzerdir ve sırasıyla 671, 650 ve 617 nm'de d-d geçişlerinden kaynaklanan geniş bandlar görülmüştür. Bu bandlar, karepiramit geometrili **2** kompleksinde $a_1 \rightarrow b_1$ geçişine, bozulmuş oktahedral geometrili **10** ve **12** komplekslerinde ise ${}^2E_g \rightarrow {}^2T_{2g}$ geçişine karşılık gelmektedir. Bu geçişlerin molar absorptivite katsayıları da sırasıyla 36, 108 ve 159 $Lcm^{-1}mol^{-1}$ olarak bulunmuştur. Ligantlardan kaynaklanan ve 300 nm'nin altında gözlenen şiddetli bandlar, $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine karşılık gelmektedir.

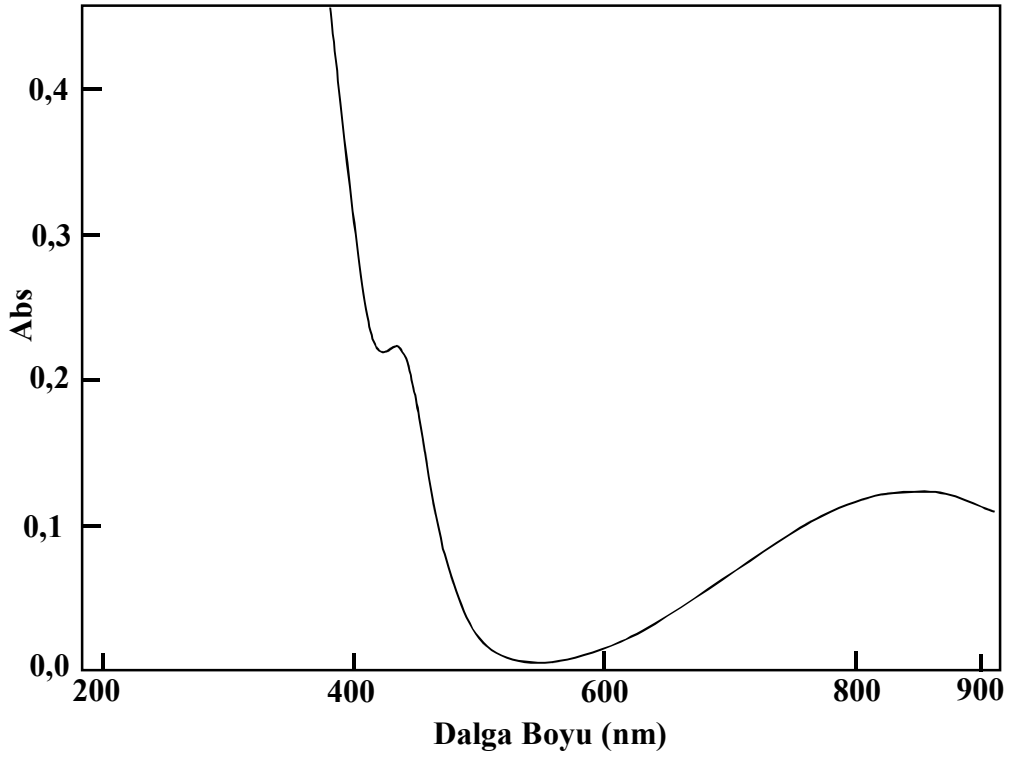
Çizelge 4.3. Komplekslerin morötesi-görünür bölge spektroskopisi ve manyetik moment verileri

Kompleksler	d ^x	n	Teorik μ_s (BM)	Deneysel μ (BM)	$\lambda_{maks.}$ (nm)	ϵ (Lcm ⁻¹ mol ⁻¹)	d-d geçişleri
1	d ⁷	3	3,87	4,06	-	-	-
2	d ⁹	1	1,73	1,71	671	36	a ₁ → b ₁
3	d ⁹	1	1,73	1,25	-	-	-
10	d ⁹	1	1,73	1,68	650	108	² E _g → ² T _{2g}
11	d ⁹	1	1,73	1,43	-	-	-
12	d ⁹	1	1,73	1,48	617	159	² E _g → ² T _{2g}

Şekil 4.19. [Cu(pzdk)(2-mim)₃]·DMF (2) kompleksinin morötesi-görünür bölge spektrumu

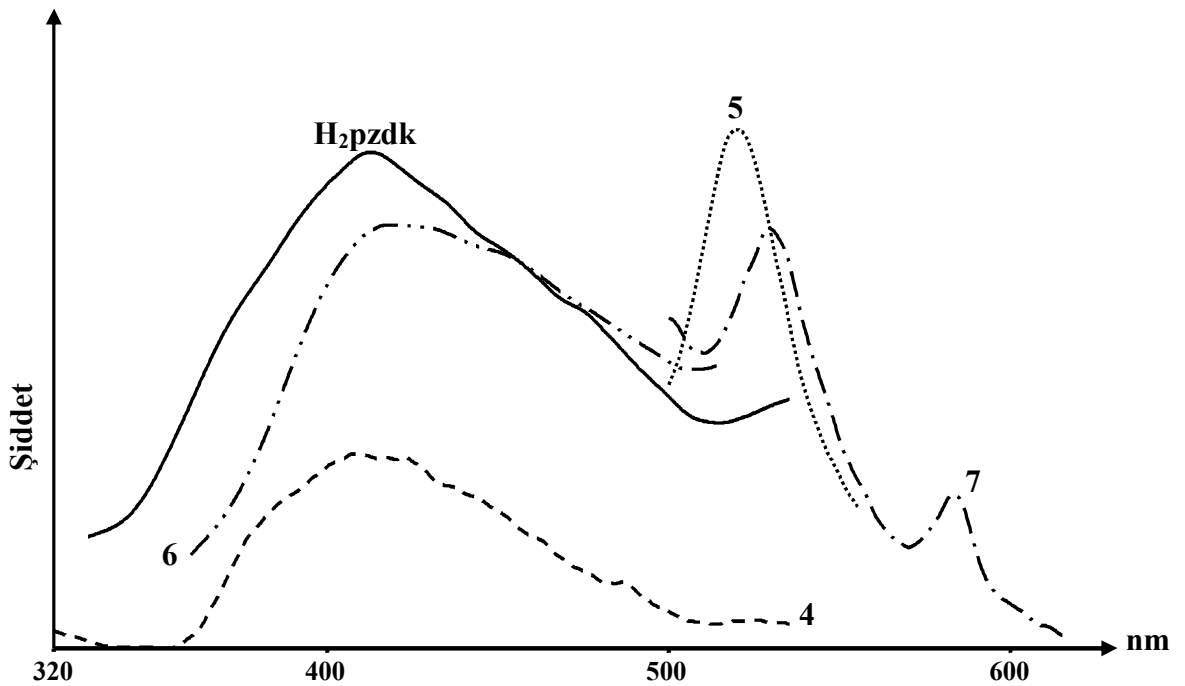


Şekil 4.20. [Cu(pzdk)(H₂O)(dpa)]·3H₂O (10) kompleksinin morötesi-görünür bölge spektrumu

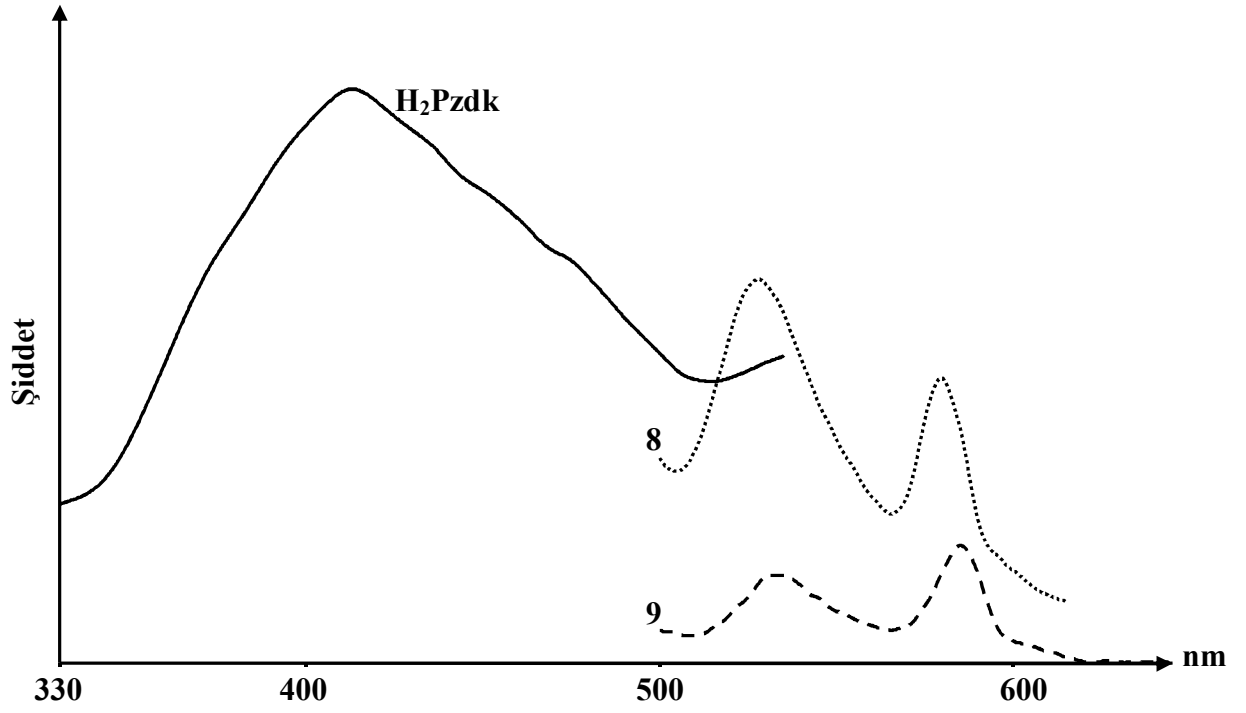


Şekil 4.21. {[Cu₂(μ-Cl)₃(μ₃-Hpzdk)(H₂O)₂]·1,5H₂O}_n (12) kompleksinin morötesi-görünür bölge spektrumu

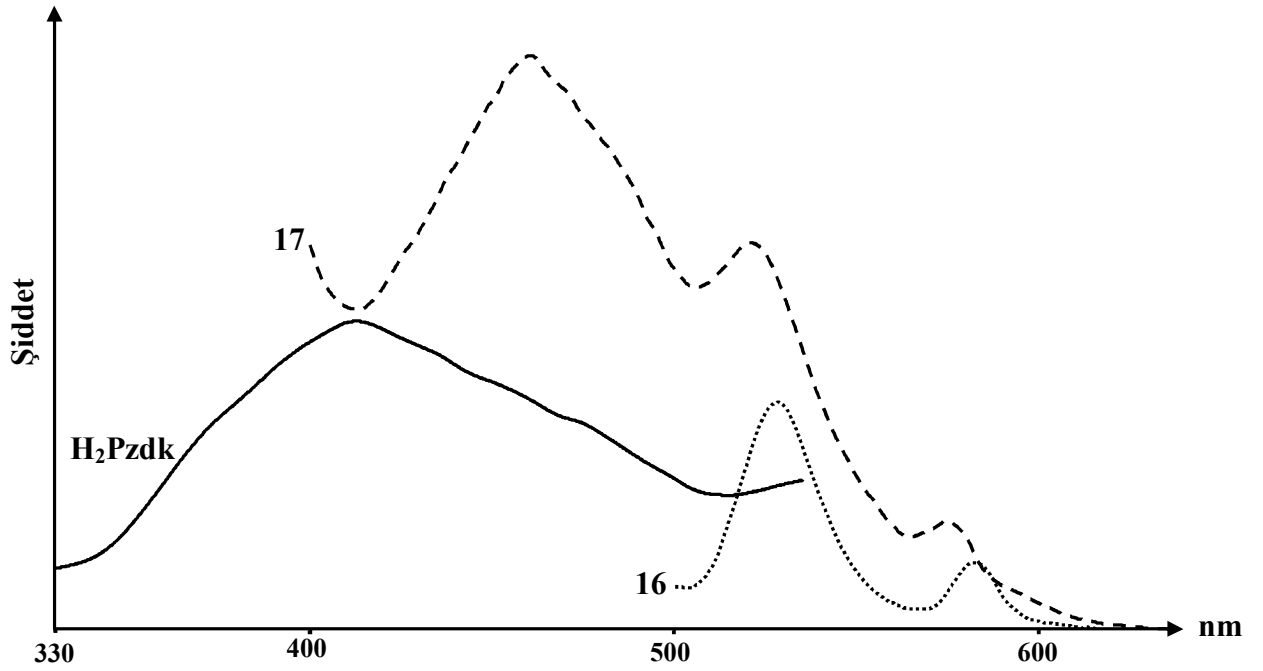
H₂pzdk ligantının ve komplekslerin lüminesans özellikleri benzer şartlar altında oda sıcaklığında ve katı halde araştırılmıştır. H₂pzdk ligantının ve komplekslerin emisyon spektrumları Şekil 4.22-4.25.'de, H₂pzdk ligantına ve komplekslere ait emisyon ve uyarma dalga boyları Çizelge 4.4.'de verilmiştir. H₂pzdk ligantı 286 nm'de uyarıldığında 412 nm'de zayıf emisyon yapmıştır. Bu emisyon bandının H₂pzdk ligantındaki $\pi^* \rightarrow n$ veya $\pi^* \rightarrow \pi$ geçişlerinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Komplekslerdeki emisyon bandlarının, H₂pzdk ile karşılaştırıldığında kırmızıya kaydığı belirlenmiştir. 4 ve 6 kompleksleri mor, 5 ve 8 kompleksleri yeşil, 15 kompleksi mavi, 7, 9, 13 ve 14 kompleksleri sarı ve yeşil, 17 kompleksi mavi ve yeşil fotolüminesans sergilemiştir. Bu emisyonların, liganttan metale yük transfer geçişlerinden (LMCT) kaynaklandığı düşünülmektedir.



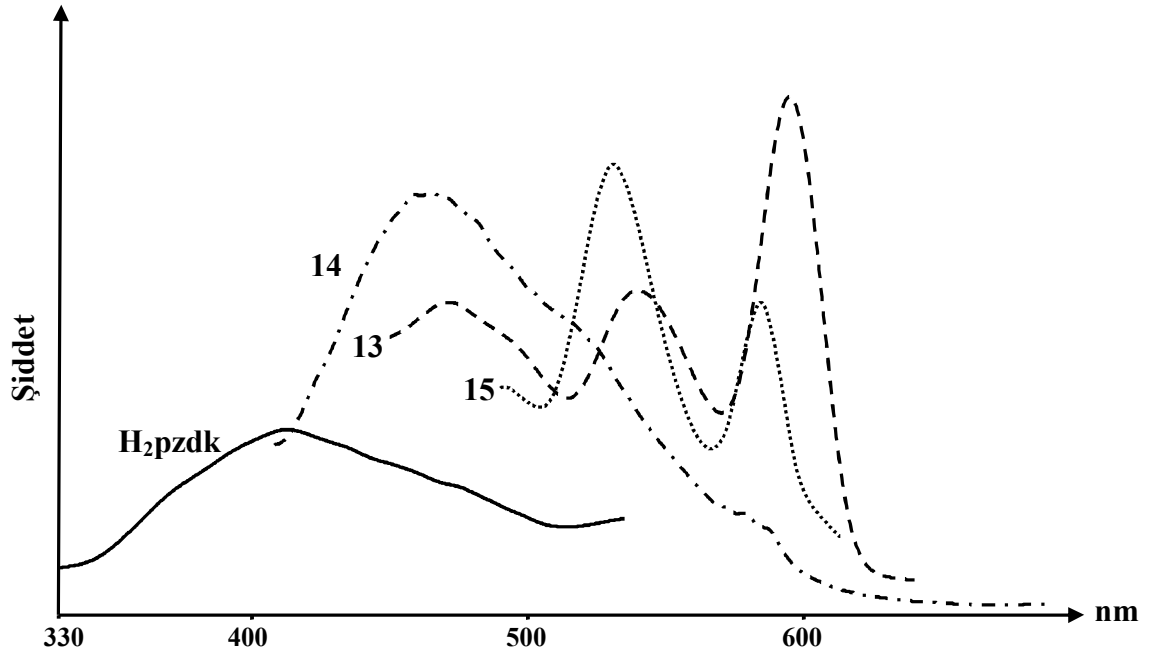
Şekil 4.22. H₂pzdk ve 4-7 komplekslerinin oda sıcaklığında ve katı halde emisyon spektrumu



Şekil 4.23. 8 ve 9 komplekslerinin oda sıcaklığında ve katı halde emisyon spektrumu



Şekil 4.24. 16 ve 17 komplekslerinin oda sıcaklığında ve katı halde emisyon spektrumu



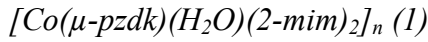
Şekil 4.25. 13-15 komplekslerinin oda sıcaklığında ve katı halde emisyon spektrumu

Çizelge 4.4. Komplekslerin emisyon ve uyarma maksimum dalga boyları

Kompleksler / Ligant	$\lambda_{emis.}$ (nm)	$\lambda_{uyar.}$ (nm)	Kompleksler	$\lambda_{emis.}$ (nm)	$\lambda_{uyar.}$ (nm)
H₂pzdk	412	286	9	533, 585	386
4	418	289	13	540, 595	390
5	521	376	14	532, 584	387
6	424	285	15	466	384
7	530, 583	384	16	528	386
8	527, 579	384	17	460, 521, 576	380

4.4. X-Işınlari Tek Kristal Çalışmaları

Tüm komplekslerin yapısı, X-ışınları tek kristal çalışmaları ile aydınlatılmıştır. Elde edilen kristal verileri Çizelge 4.5-4.8’de özetlenmiştir.

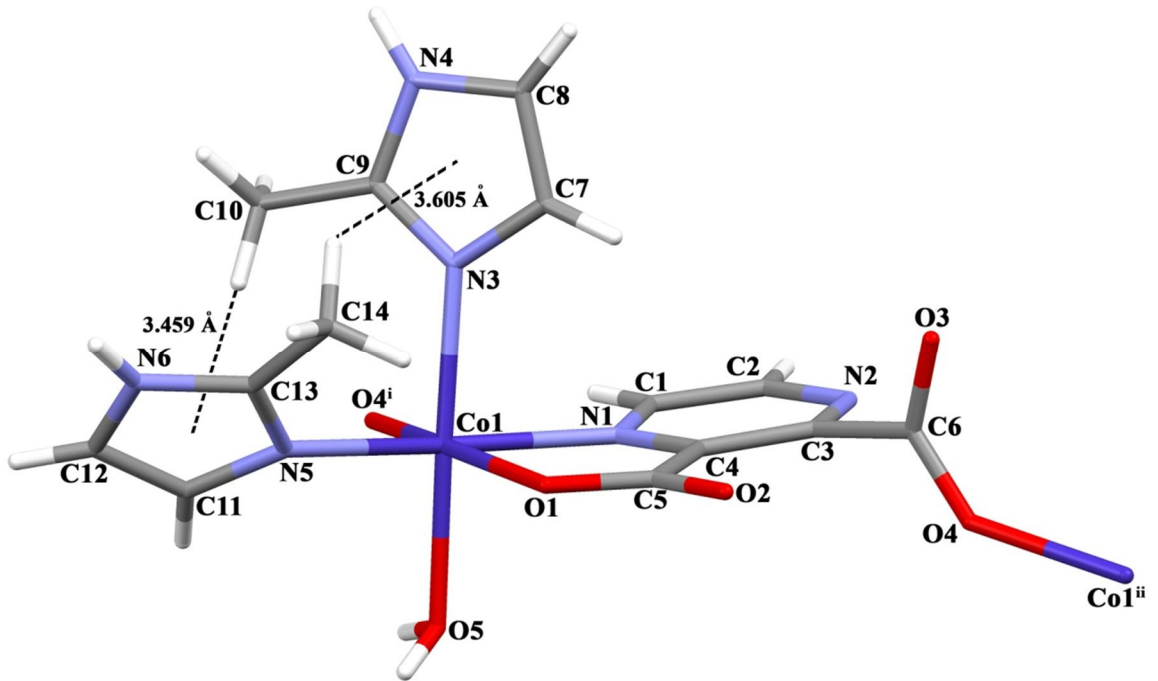


$[Co(\mu\text{-pzd})_2(H_2O)(2\text{-mim})_2]_n$ (1) kompleksinin kristal yapısı Şekil 4.26. ve Şekil 4.27.’de, bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen geometrileri Çizelge 4.9.’da verilmiştir. Kompleks ortorombik birim hücrede ve Pbca uzay grubunda kristallenmiştir. Co(II) iyonu, iki pzd ligantı, iki 2-mim ligantı ve bir akua ligantı ile koordine olarak bozulmuş oktahedral geometriyi sergilemiştir. Komplekste pzd ligantı karboksil grubu oksijeninden ve pirazin halkasının azot atomundan ve diğer karboksil grubunun oksijeninden metal atomlarına koordine olarak üç dişli köprü ligant olarak davranmıştır.

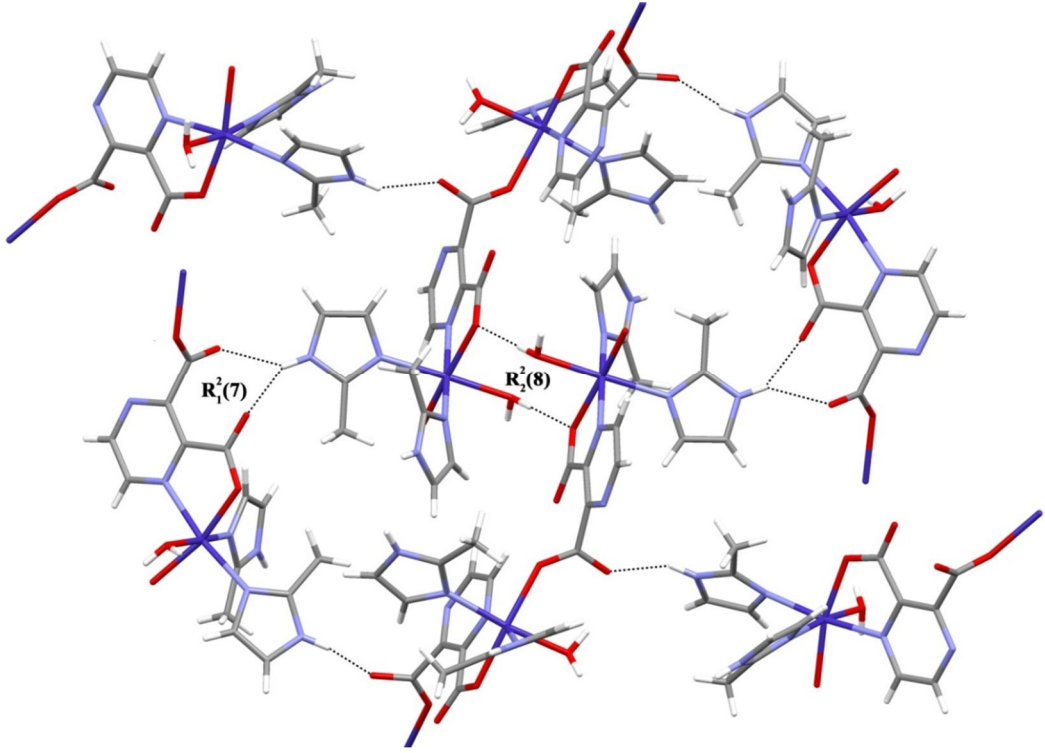
Co1–O1 (2,088 (1) Å) ve Co1–N1 (2,158 (2) Å) bağ uzunlukları $[Co(pzd)(phen)_2]_2 \cdot 11H_2O$ (Song 2005), $(H_2tmen)[Co(pzd)_2(tmen)] \cdot 9H_2O$ (Yeşilel et al. 2010b), $[Co_2(pzd)_2(4,4'\text{-bpy})(H_2O)_2]_n \cdot 3nH_2O$, $[Co(pydc)_2(H_2O)_2](H_2bpy)$ (Li et al. 2009) ve $\{[Co(phen)(\mu\text{-pzd})] \cdot H_2O\}_n$ yapıları ile benzerdir. Pzd ligantında karboksil gruplarındaki C–O bağ mesafeleri, karboksil gruplarının çevresine bağlı olarak farklı uzunluklar gözlenmiştir [C5–O1 = 1,266 (2), C5–O2 = 1,232 (2), C6–O3 = 1,245 (2) ve C6–O4 = 1,248 (2) Å].

Kompleksin istiflenmesi moleküller arası hidrojen bağları ve C–H $\cdots\pi$ etkileşimleri sayesinde meydana gelmiştir. Çizelge 4.9.’da verildiği gibi, komplekste N–H $\cdots$ O ve O–H $\cdots$ O etkileşimlerinden oluşan bir çok hidrojen bağı sergilemiştir. Pzd ligantının koordine olan karboksil oksijeni ve akua ligantları arasındaki hidrojen bağları ile $R_2^2(8)$ motifine sahip halkalar meydana gelmiştir [O5 $\cdots$ O1 = 2,774 (2) ve O5 $\cdots$ O3 = 2,743(2) Å] (Şekil 4.27.). 2-mim ligantlarının (N4 ve N6) azot atomları ve karboksil gruplarının (O2 ve O3) oksijen atomları arasında meydana gelen N–H $\cdots$ O tipi hidrojen

bağ etkileşimleri ile $R_1^2(7)$ motifi oluşmuştur [$N4 \cdots O2 = 2,902(2)$, $N4 \cdots O3 = 3,009(2)$, $N6 \cdots O3 = 2,944(2)$]. Ayrıca imidazol halkaları arasında [$Cg1 = N3-C7-C8-N4-C9$ ve $Cg2 = N5-C11-C12-N6-C13$, $H14B \cdots Cg1 = 3,6047 \text{ \AA}$, $C14-H14B \cdots Cg1 = 122^\circ$; $C10-H10B \cdots Cg3 = 3,4591 \text{ \AA}$, $C10-H10B \cdots Cg3 = 138^\circ$ ve $H12 \cdots Cg2^i = 3,4732 \text{ \AA}$, $C12-H12 \cdots Cg2^i = 144^\circ$ ($i = \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+y, z$)] C-H $\cdots\pi$ etkileşimleri gözlenmiştir. Kristaldeki moleküller arası etkileşimler ile üç boyutlu yapının oluşmasına sebep olmuştur.



Şekil 4.26. $[Co(\mu\text{-pzdk})(H_2O)(2\text{-mim})_2]_n$ (1) kompleksinin molekül yapısı



Şekil 4.27. 1 kompleksindeki hidrojen bağları ve $R_1^2(7)$ ve $R_2^2(8)$ motiflerinin görünüşü

Çizelge 4.5. 1-5 komplekslerinin kristal verileri

Kompleks	1	2	3	4	5
Formülü	C ₁₄ H ₁₆ CoN ₆ O ₅	C ₂₁ H ₂₇ CuN ₉ O ₅	C ₂₅ H ₃₀ Cu ₂ N ₁₀ O ₁₁	C ₁₈ H ₂₀ CdN ₈ O ₄	C ₁₅ H _{14.25} CdN ₈ O _{4.13}
MA (gmol⁻¹)	407,26	549,06	773.67	524,82	484,99
Difraktometre	STOE IPDS-II				
Rad. λ (Å)	MoK α / 0,71073				
Sıcaklık (K)	293				
Renk	turuncu	mavi	mavi	sarı	renksiz
Kristal sistemi	ortorombik	ortorombik	triklinik	monoklinik	monoklinik
Uzay grubu	<i>Pbca</i>	<i>P2₁2₁2₁</i>	-P1	<i>P2₁</i>	<i>C2/c</i>
a (Å)	13,817 (1)	7,2211 (3)	10,4454 (4)	8,633 (1)	20,450 (3)
b (Å)	15,312 (2)	15,0796 (6)	11,6829 (4)	12,576 (1)	9,784 (1)
c (Å)	16,024 (1)	23,6400 (9)	15,9242 (6)	9,864 (1)	18,850 (2)
α (°)	90	90	69,168 (3)	90	90
β (°)	90	90	72,880 (2)	94,866 (6)	100,595 (9)
γ (°)	90	90	74,300 (3)	90	90
V (Å³)	3390,1 (5)	2574,2 (2)	1705,6 (1)	1067,1 (1)	3707,2 (6)
Z	8	4	2	2	8
d (g cm⁻³)	1,596	1,417	1,507	1,633	1,738
θ_{maks} (°)	26,5	26,5	26,7	27,5	26,5
R[I>2σ(I)]	0,030	0,071	0,058	0,025	0,027
wR[I>2σ(I)]	0,081	0,189	0,173	0,066	0,070
S	1,05	1,01	1,12	1,05	1,05

Çizelge 4.6. 6-9 komplekslerinin kristal verileri

Kompleks	6	7	8	9
Formülü	$C_{18}H_{26}CdN_8O_7$	$C_{18}H_{21}CdN_8O_{4.5}$	$C_{30}H_{28}CdN_6O_9$	$C_{18}H_{17}CdN_5O_5$
MA (g mol⁻¹)	578,87	533,83	728,98	495,77
Difraktometre	STOE IPDS-II		Bruker Kappa APEXII	SuperNova
Rad. /λ (Å)	MoK $_{\alpha}$ /0,71073			
Sıcaklık (K)	293			100
Renk	sarı	renksiz	renksiz	renksiz
Kristal sistemi	monoklinik	monoklinik	monoklinik	monoklinik
Uzay grubu	$P2_1/c$	$C2/c$	$C2/c$	$P2_1/n$
a (Å)	9,4194 (3)	20,1831 (6)	20,0380 (12)	7,5010 (1)
b (Å)	24,4525 (12)	10,4606 (3)	15,7800 (5)	12,6050 (2)
c (Å)	10,5548 (4)	21,2425 (6)	21,0480 (11)	19,1110 (3)
α (°)	90	90	90	90
β (°)	96,445 (3)	104,678 (2)	107,088 (5)	90,106 (2)
γ (°)	90	90	90	90
V (Å³)	2415,7 (2)	4338,5 (2)	6361,6 (5)	1806,94 (5)
Z	4	4	8	4
d (g cm⁻³)	1,592	1,635	1,522	1,822
θ_{maks} (°)	26,5	26,5	27,0	27,5
R[I>2σ(I)]	0,024	0,033	0,065	0,030
wR[I>2σ(I)]	0,064	0,072	0,238	0,079
S	1,06	1,03	1,03	1,07

Çizelge 4.7. 10-13 komplekslerinin kristal verileri

Kompleks	10	11	12	13
Formülü	$C_{18}H_{23}CuN_5O_8$	$C_{12}H_{25}CuN_5O_{10}$	$C_6H_{10}Cl_3Cu_2N_2O_{7,5}$	$C_6H_7CdClN_2O_6$
MA (g mol⁻¹)	500,95	462,91	463,59	350,99
Difraktometre	SuperNova			Bruker Kappa APEXII
Rad. /λ (Å)			MoK $_{\alpha}$ /0,71073	
Sıcaklık (K)	100	293		293
Renk	mavi	mavi	yeşil	sarı
Kristal sistemi	monoklinik	triklinik	monoklinik	monoklinik
Uzay grubu	$P2_1/n$	P -1	$C2/c$	$P2_1/n$
a (Å)	10,6396 (7)	9,282 (5)	27,6400 (5)	7,2610 (5)
b (Å)	13,4278 (7)	10,092 (5)	6,9770 (3)	10,3800 (3)
c (Å)	14,9134 (9)	11,087 (5)	14,6970 (7)	13,3450 (7)
α (°)	90	103,158 (5)	90	90
β (°)	106,322 (6)	92,976 (5)	103,921 (4)	92,389 (4)
γ (°)	90	99,353 (5)	90	90
V (Å³)	2044,8 (2)	993,6 (9)	2750,99 (18)	1004,93 (9)
Z	4	2	4	4
d (g cm⁻³)	1,627	1,547	2,239	2,320
θ_{maks} (°)	27,5	26,4	28,5	28,4
R[I>2σ(I)]	0,032	0,057	0,043	0,024
wR[I>2σ(I)]	0,084	0,185	0,094	0,068
S	1,00	1,08	1,08	1,07

Çizelge 4.8. 14-17 komplekslerinin kristal verileri

Kompleks	14	15	16	17
Formülü	C ₆ H ₈ N ₂ O ₇ Zn	C ₆ H ₁₀ N ₄ O ₅ Zn	C ₁₂ H ₁₃ N ₃ O ₇ Zn	C ₁₂ H ₇ N ₄ O ₃ Zn
MA (gmol⁻¹)	285,51	283,55	376,58	563,00
Difraktometre	STOE IPDS-II			Bruker Kappa APEXII
Rad. /λ (Å)	MoK _α /0,71073			
Sıcaklık (K)		293	296	100
Renk	Sarı	Sarı	Beyaz	Sarı
Kristal sistemi	Monoklinik	Monoklinik	Monoklinik	Monoklinik
Uzay grubu	<i>P2₁/c</i>	<i>P2₁/c</i>	<i>C2/c</i>	<i>P1₂1/n1</i>
a (Å)	5,4487 (7)	6,5661 (4)	33,467 (3)	8,1693 (1)
b (Å)	15,404 (2)	21,5954 (13)	12,7875 (8)	12,6037 (1)
c (Å)	11,931 (1)	7,8310 (4)	7,7342 (7)	11,2247 (1)
α (°)	90	90	90	90
β (°)	114,76 (1)	115,854 (4)	100,746 (7)	96,878 (1)
γ (°)	90	90	90	90
V (Å³)	909,4 (2)	999,3 (1)	3251,8 (5)	1147,42 (2)
Z	4	4	8	2
d (g cm⁻³)	2,085	1,885	1,318	1,630
θ_{maks} (°)	26,5	26,7	26,5	28,4
R[I>2σ(I)]	0,052	0,025	0,054	0,027
wR[I>2σ(I)]	0,083	0,068	0,128	0,079
S	1,11	1,10	1,01	1,04

Çizelge 4.9. 1 kompleksinin bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağ geometrileri*

Bağ uzunlukları (Å)				
Co1–N1	2,158 (2)	Co1–O1	2,088 (1)	
Co1–N3	2,132 (2)	Co1–O5	2,162 (1)	
Co1–N5	2,118 (2)	Co1 ⁱ –O4	2,112 (1)	
Bağ açıları (°)				
O1–Co1–O4 ⁱⁱ	166,90 (5)	N5–Co1–N1	170,81 (6)	
O1–Co1–N5	95,06 (6)	N3–Co1–N1	85,97 (6)	
O4 ⁱⁱ –Co1–N5	96,94 (6)	O1–Co1–O5	88,42 (5)	
O1–Co1–N3	95,99 (6)	O4 ⁱⁱ –Co1–O5	85,69 (5)	
O4 ⁱⁱ –Co1–N3	89,02 (6)	N5–Co1–O5	93,13 (6)	
N5–Co1–N3	91,19 (6)	N3–Co1–O5	173,54 (6)	
O1–Co1–N1	76,58 (5)	N1–Co1–O5	90,47 (6)	
O4 ⁱⁱ –Co1–N1	91,76 (5)			
Hidrojen bağ geometrileri				
V – H...A	V – H	H...A	V...A	V–H...A (°)
N4–H4...O2 ⁱⁱⁱ	0,86	2,17	2,902 (2)	143
N4–H4...O3 ⁱⁱⁱ	0,86	2,39	3,009 (2)	129
N6–H6...O3 ^{iv}	0,86	2,16	2,944 (2)	151
O5–H5A...O3 ⁱⁱ	0,84 (2)	1,94 (2)	2,743 (2)	158 (2)
O5–H5B...O1 ^v	0,80 (2)	1,97 (2)	2,774 (2)	177 (3)

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

[Cu(pzdk)(2-mim)₃].DMF (2)

[Cu(pzdk)(2-mim)₃].DMF (2) kompleksinin kristal yapısı Şekil 4.28’de, bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen geometrileri Çizelge 4.10.’da verilmiştir. X-ışınları tek kristal analizi sonucu kompleksin ortorombik birim hücreye ve $P2_12_12_1$ uzay grubuna sahip olduğunu belirlenmiştir. Pzdk ligantının karboksil oksijeni ve pirazin azotu ile iki dişli, üç 2-mim ligantının azot atomuyla tek dişli olarak Cu(II) iyonuna koordine olmasıyla beş koordinasyonlu *[Cu(pzdk)(2-mim)₃].DMF* kompleksi elde edilmiştir. Beş koordinasyona sahip komplekslerde, kare piramit ve üçgen çiftpiramit geometri sergileyen iki yapı söz konusudur. Komplekslerin hangi geometriye sahip olduğu, tau değerinin (τ) hesaplanmasıyla bulunabilmektedir ($\tau = \alpha - \beta/60^\circ$, α ve β en geniş iki açı olmak üzere $\alpha > \beta$). Tau değeri, üçgen çift piramit geometride 1, kare piramit geometride ise 0’ a yakın olmalıdır (Addison et al., 1984).

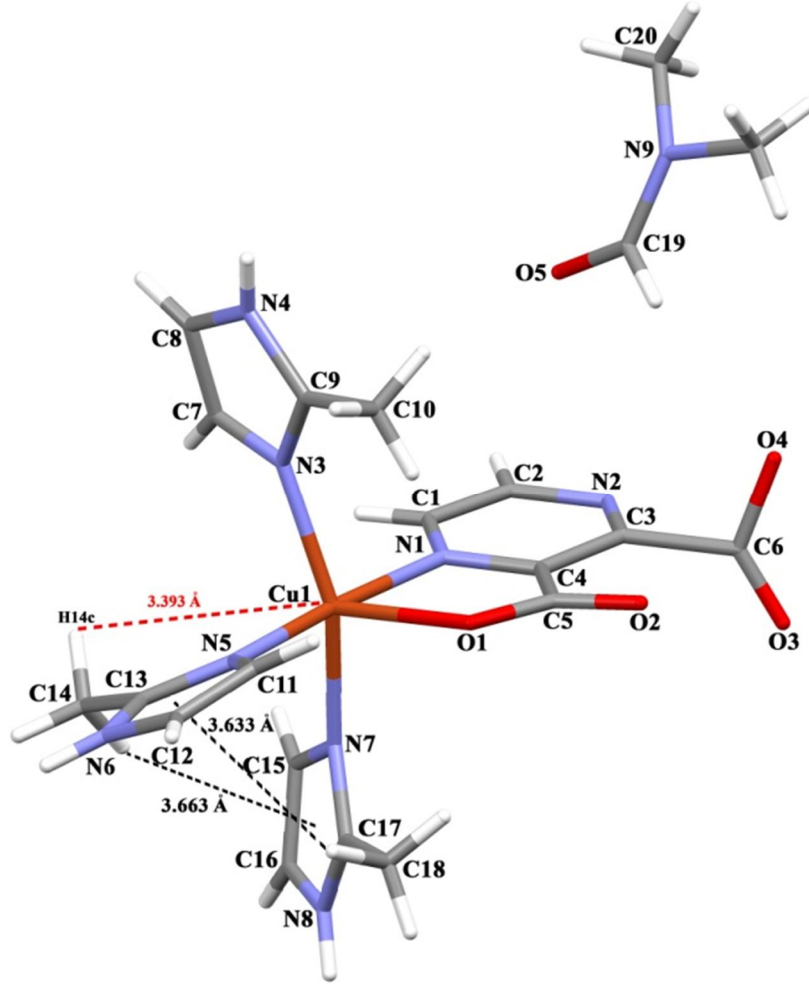
Kompleks için hesaplanan tau değeri 0,348'dir. Bu sonuca dayanarak kompleksin yapısının bozulmuş karepiramit geometrili olduğunu söylenebilir [$\tau = 175,6-154,7) / 60 = 0,348$].

Karboksil oksijeni ekseninde yer alırken, dört azot atomu ekvatoryal düzlemi işgal etmiştir. Cu1–O1 ve Cu1–N1 bağ uzunlukları sırasıyla 2,168 (4) ve 2,050 (5) Å'dur. Bu değerler {[Cu(μ -pzd)(H₂O)₃·H₂O]_n} (Wu et al. 2008) kompleksindeki bağ uzunluklarıyla benzerdir. Kompleksin kristal paketlenmesine moleküller arası hidrojen bağları ve zayıf C–H $\cdots\pi$ etkileşimleri katkıda bulunmuştur (Şekil 4.29.). Birbirine komşu kompleks birimleri, pzd ligantının karbonil oksijen atomu ve 2-mim ligantlarının N–H grubu arasındaki moleküller arası N–H $\cdots$ O tipi hidrojen bağ etkileşimleri ile iki boyutlu hidrojen bağlı tabakaya genişlemiştir. Imidazol halkası (Cg1) ve DMF molekülünün C21–H21B atomları arasındaki C–H $\cdots\pi$ etkileşimleriyle iki boyutlu tabakaların üç boyutlu supramoleküler yapıya genişlediği belirlenmiştir [H21B $\cdots$ Cg1 = 3,743 Å ve C21–H21B $\cdots$ Cg1 140 °].

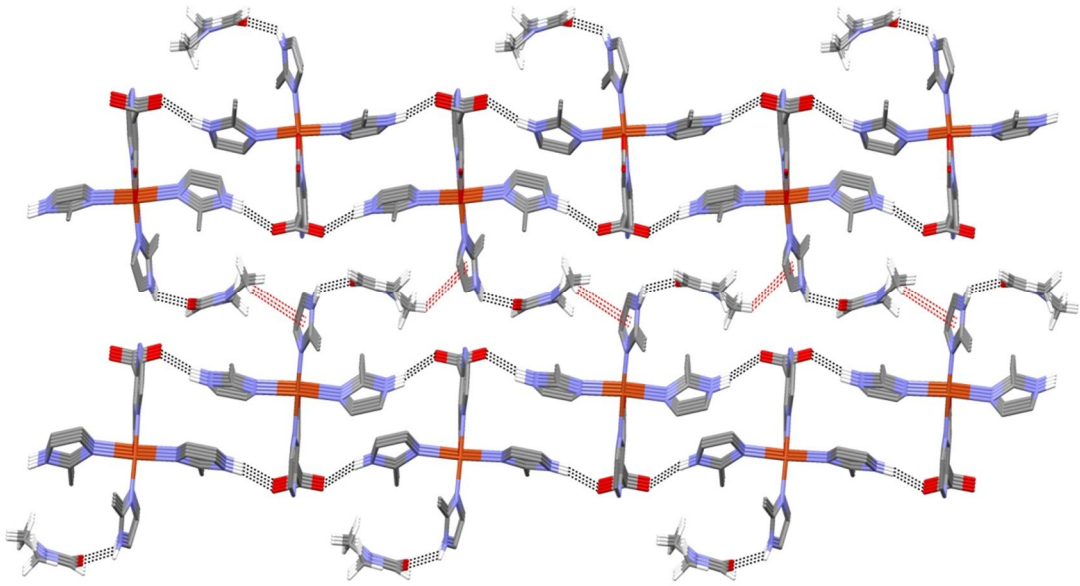
Çizelge 4.10. 2 kompleksinin bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağ geometrileri*

Bağ uzunlukları (Å)				
N1–Cu1	2,050 (5)	N7–Cu1	2,028 (6)	
N3–Cu1	2,027 (7)	O1–Cu1	2,168 (4)	
N5–Cu1	1,976 (6)			
Bağ açıları (°)				
N5–Cu1–N3	91,4 (3)	N7–Cu1–N1	88,5 (3)	
N5–Cu1–N7	90,5 (3)	N5–Cu1–O1	97,5 (2)	
N3–Cu1–N7	154,7 (2)	N3–Cu1–O1	105,7 (3)	
N5–Cu1–N1	175,6 (2)	N7–Cu1–O1	99,1 (3)	
N3–Cu1–N1	91,3 (3)	N1–Cu1–O1	78,44 (18)	
Hidrojen bağ geometrileri				
V – H $\cdots$ A	V – H	H $\cdots$ A	V $\cdots$ A	V–H $\cdots$ A (°)
N4–H4 $\cdots$ O4 ⁱ	0,86	1,86	2,702 (10)	167
N6–H6 $\cdots$ O5 ⁱⁱ	0,86	2,32	3,036 (18)	141
N8–H8A $\cdots$ O3 ⁱⁱⁱ	0,86	1,92	2,761 (10)	167
C1–H1 $\cdots$ O2 ^{iv}	0,93	2,27	3,154 (8)	159

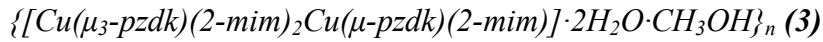
*Simetri kodları: (i) x+1/2, -y+1/2, -z+1; (ii) -x+3/2, -y+1, z+1/2; (iii) x+1/2, -y+3/2, -z+1; (iv) x+1, y, z



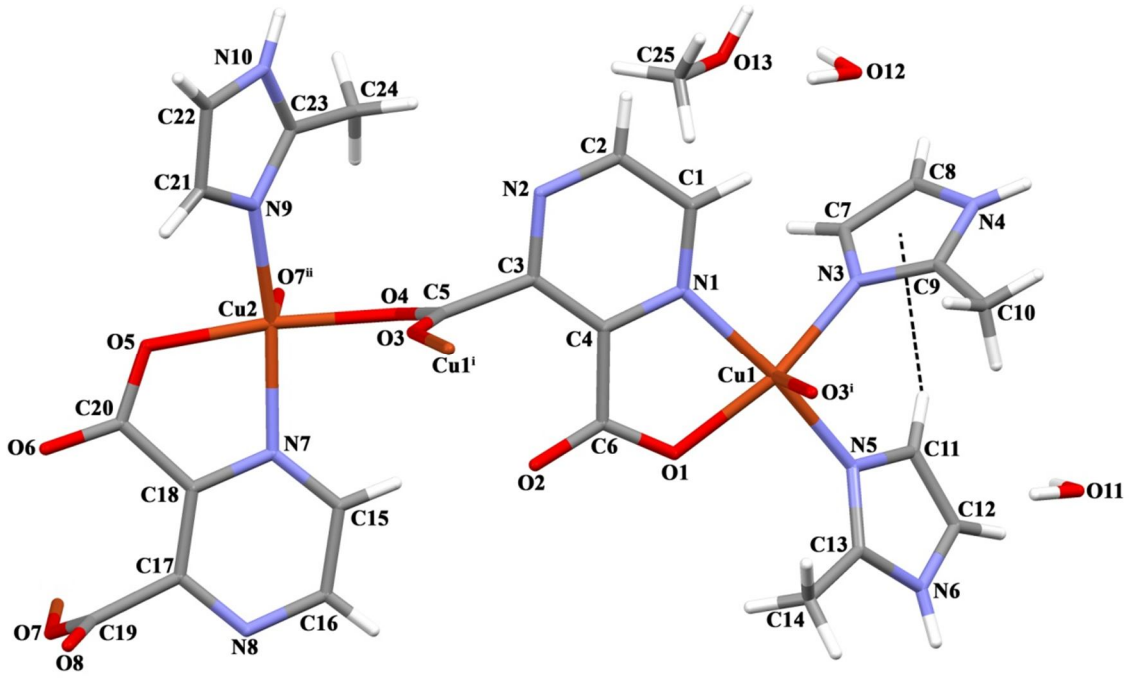
Şekil 4.28. $[\text{Cu}(\text{pzdk})(2\text{-mim})_3] \cdot \text{DMF}$ (2) kompleksinin molekül yapısı



Şekil 4.29. 2 kompleksindeki hidrojen bağları ve C–H··· π etkileşimleri



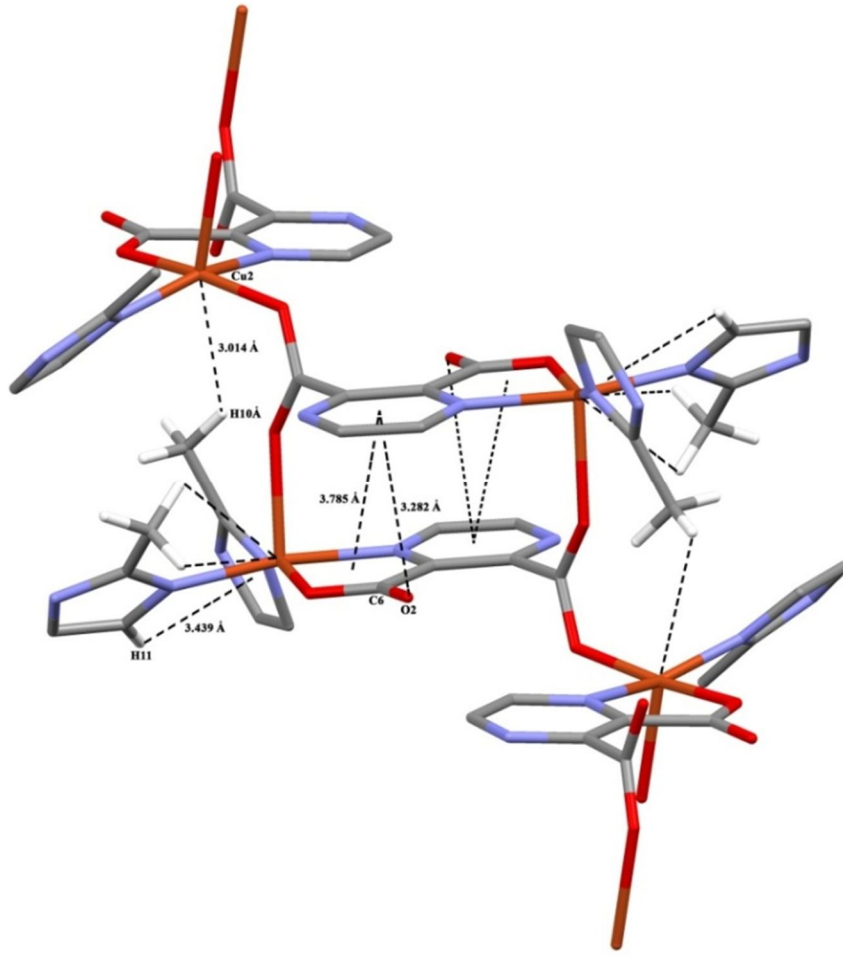
$\{[Cu(\mu_3\text{-pzdk})(2\text{-mim})_2Cu(\mu\text{-pzdk})(2\text{-mim})]\cdot 2H_2O\cdot CH_3OH\}_n$ (3) kompleksinin kristal yapısı Şekil 4.30’da, bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağ geometrileri Çizelge 4.11’de görülmektedir. X-ışınları tek kristal analizi ile kompleksin triklinik birim hücre yapısında ve *P*-1 uzay grubunda kristallendiği belirlenmiştir. Kompleksin asimetrik birimi, iki pzdk, üç 2-mim ligantı, iki kristal su molekülü ve bir metanol molekülüyle iki farklı koordinasyon çevresine sahip Cu(II) iyonları içermektedir. Tez kapsamında sentezlenen 2 ve 3 komplekslerde çözücü etkisinin önemi ortaya çıkmaktadır. 3 kompleksinde DMF molekülünün yerine çözücü olarak metanol kullanıldığında 2’de gözlenen tek çekirdekli yapıdan farklı olarak, bir boyutlu(1D) çift çekirdekli zincir yapı oluşmuştur. Şekil 4.30’da da gösterildiği gibi, Cu1 atomu pzdk ligantının bir azot atomu ve iki karbonil grubunun oksijen atomlarıyla ve iki 2-mim ligantının iki azot atomuyla koordinasyonunu tamamlamakta ve bozulmuş kare piramit geometriyi oluşturmaktadır. Cu2 atomu beş koordinasyonlu ve karepiramit geometrilidir.



Şekil 4.30. $\{[\text{Cu}(\mu_3\text{-pzdk})(2\text{-mim})_2\text{Cu}(\mu\text{-pzdk})(2\text{-mim})] \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{OH}\}_n$ (**3**) kompleksinin molekül yapısı

Cu1 atomunda ekvatorial düzlem O1, N1, N3 ve N5 atomları tarafından oluşturulmakta, O3ⁱ atomu ise ekseni işgal etmektedir. Cu2 atomunun taban düzlemini ise bir 2-mim ve üç pzdk ligantlarının N7, N9, O4 ve O5 atomları oluşturmakta ve eksende ise karboksil oksijen atomu (O7)ⁱⁱ bulunmaktadır. **3**'de Cu–N ve Cu–O bağ uzunluğu sırasıyla 1,971 (3) –2,035 (4) Å ve 1,960 (3) –2,281 (3) Å aralığında değişmektedir. Cu1 ve Cu2 atomları için τ değerleri sırasıyla 0,18 ve 0,14'dür. [Cu1 için $\tau = (170,25-159,31) / 60 = 0,18$ ve Cu2 için $(171,08-162,48) / 60 = 0,14$]. τ değerlerine göre beş koordinasyonlu Cu(II) atomları bozulmuş karepiramit geometriye sahiptir (Addison et al. 1984).

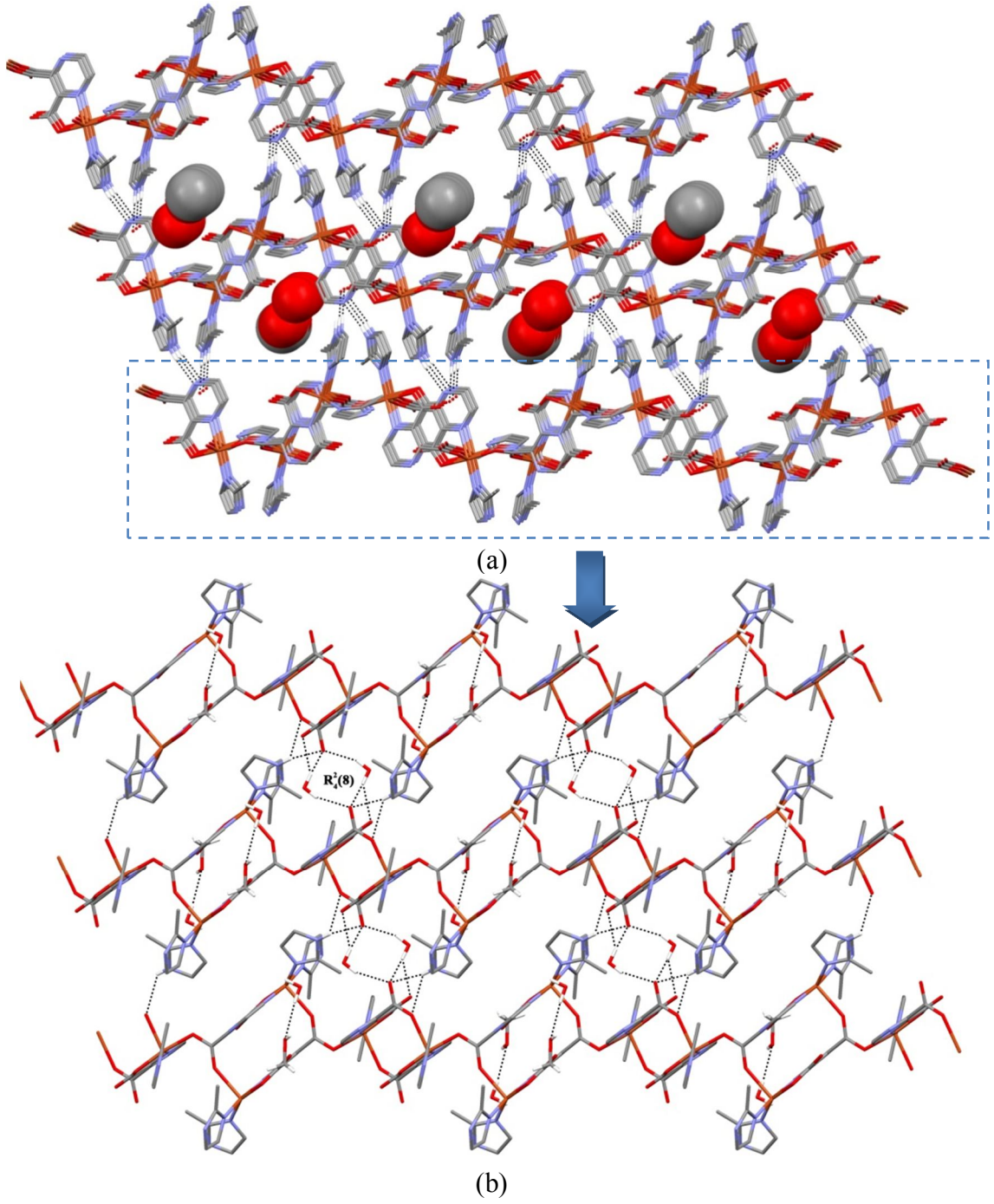
Pzdk ligantı üç ve dört dişli koordinasyon biçimleri sergilemiştir. Pzdk ligantlarından biri dört Cu(II) iyonuna koordine olurken, diğer pzdk ligantı üç Cu(II) iyonuna köprü ligantı olarak koordine oluşmuştur. Bu bağlanma sonucunda 1D polimerik zincir oluşmuştur. Birbirine komşu zincirlerdeki bakır iyonları arasındaki uzunluklar, Cu1...Cu1ⁱ, Cu1...Cu2ⁱ ve Cu2...Cu2ⁱⁱ sırasıyla 6,827 Å, 5,173 ve 6,471 Å'dur ((i) 2-x, 1-y, -z ve (ii) 2-x, 2-y, -1-z).



Şekil 4.31. 3 kompleksindeki C–H···Cu1 ve C=O··· π etkileşimleri

Bu yapının en ilginç özelliği Cu2 merkezleri ve metil gruplarının H atomları arasında meydana gelen C–H···Cu yakın hidrojen bağı etkileşimleri sergilemektedir (Şekil 4.31.). Bu zayıf etkileşimin, 2-mim ligantının Cu1 iyonuna koordinasyonunu kolaylaştırdığı düşünülmektedir. Bağ uzunluğu (H10A···Cu2) ve açıları (C10–H10A···Cu2) sırasıyla 3,014 Å ve 132,17 °'dir. Bu tür düzenlenmelerin bulunduğu yapılara literatürde az rastlanılmıştır (Castro et al. 2005; Desiraju and Thakur 2006). 3'de 1D zincirlerden 3D yapının oluşmasına pzdk ligantının pirazin halkasındaki azot atomları, karboksil grubunun oksijen atomları ve koordine olmamış su molekülleri/2-mim ligantının azot atomları arasında meydana gelen O–H···O, N–H···N ve N–H···O hidrojen bağı etkileşimleri katkıda bulunmuştur.

PLATON program analizi birim hücrenin bazı boşluklara sahip olduğunu göstermiştir. Toplam potansiyel çözücü hacmi, $163,0 \text{ \AA}^3$ olarak hesaplanmıştır (9,6%) (Spek., 2003). Bu boşluklar, iki kristal su molekülü ve bir metanol molekülü ile doldurulmuştur (Şekil 4.32.). Pirazin (Cg1 ve Cg2) ve imidazol (Cg3) halkaları (Cg1 = N1–C1–C2–N2–C3, Cg2 = N7–C15–C16–N8–C17 ve Cg3 = N3–C7–C8–N4–C9; C6=O2...Cg1 = 3,282 Å, C20=O6...Cg2 = 3,393 Å ve C11-H11...Cg3 = 3,440 Å) arasındaki C=O... π ve C–H... π etkileşimleri sayesinde üç boyutlu supramoleküler yapı oluşmuştur.



Şekil 4.32. (a) 3 kompleksinin c eksenı boyunca su ve metanol molekülleri ile dolu olan 3D supramoleküler yapısı, (b) Bir boyutlu zincirler arasındaki hidrojen bağları (hidrojen bağ yapımına katılmayan hidrojen atomları çıkarılmıştır).

Çizelge 4.11. 3 kompleksinin bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağ geometrileri*

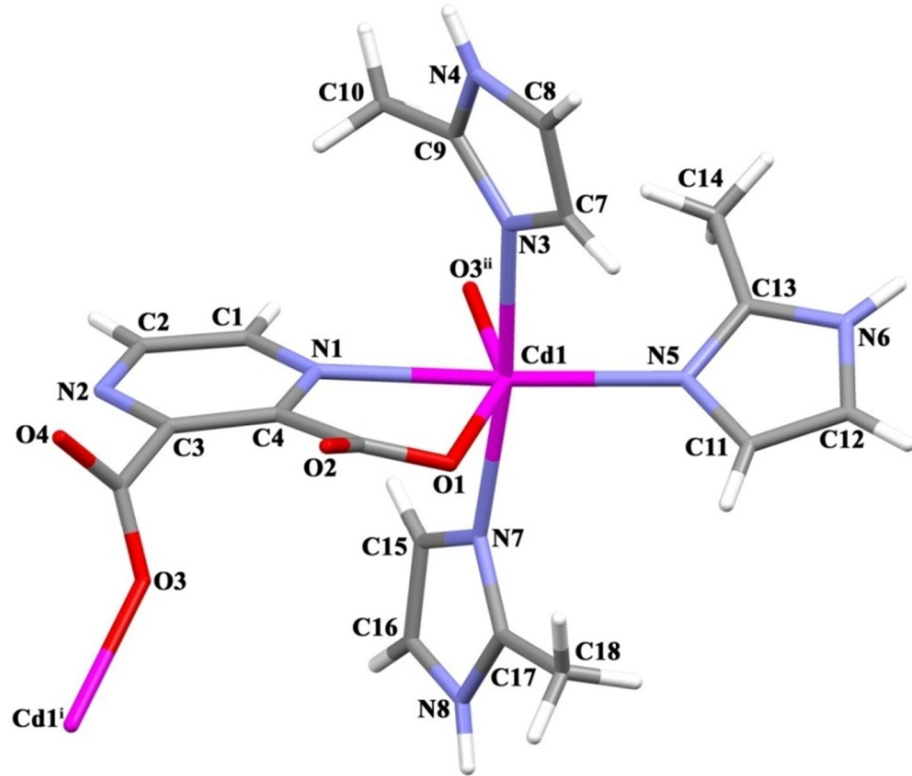
Bağ uzunlukları (Å)				
N1–Cu1	2,035 (4)	N7–Cu2	2,021 (3)	
N3–Cu1	1,994 (4)	N9–Cu2	1,971 (3)	
N5–Cu1	1,978 (4)	O4–Cu2	1,960 (3)	
O1–Cu1	1,961 (3)	O5–Cu2	1,962 (3)	
O3–Cu1	2,281 (3)	O7–Cu2	2,220 (3)	
Bağ açıları (°)				
O1–Cu1–N5	92,18 (16)	O4–Cu2–O5	171,08 (13)	
O1–Cu1–N3	159,31 (17)	O4–Cu2–N9	94,34 (13)	
N5–Cu1–N3	92,35 (17)	O5–Cu2–N9	88,96 (13)	
O1–Cu1–N1	80,80 (13)	O4–Cu2–N7	93,24 (12)	
N5–Cu1–N1	170,25 (16)	O5–Cu2–N7	81,40 (12)	
N3–Cu1–N1	91,95 (15)	N9–Cu2–N7	162,48 (15)	
O1–Cu1–O3	98,54 (14)	O4–Cu2–O7	86,05 (11)	
N5–Cu1–O3	99,41 (16)	O5–Cu2–O7	101,36 (13)	
N3–Cu1–O3	100,62 (14)	N9–Cu2–O7	102,25 (14)	
N1–Cu1–O3	88,38 (13)	N7–Cu2–O7	94,01 (13)	
Hidrojen bağ geometrileri				
V – H...A	V – H	H...A	V...A	V–H...A (°)
N4–H4...O8 ⁱⁱⁱ	0,86	2,07	2,914 (5)	167
N4–H4...O7 ⁱⁱⁱ	0,86	2,42	3,065 (5)	132
N6–H6...O11 ^{iv}	0,86	2,11	2,959 (7)	170
N10–H10...N8 ^v	0,86	2,12	2,970 (5)	171
O11–H11B...O6 ^{vi}	0,82 (5)	2,31 (5)	2,993 (6)	140 (7)
O11–H11B...O8 ^{vii}	0,82 (5)	2,54 (7)	3,085 (6)	125 (7)
O11–H11A...O8	0,83 (6)	2,03 (4)	2,807 (5)	156 (7)
O12–H12B...O13	0,89 (7)	2,23 (7)	3,093 (11)	163 (4)
C25–H25A...O2 ⁱ	0,96	2,16	2,920 (15)	135

*Simetri kodları:(i) $-x+2, -y+1, -z$; (iii) $x-1, y, z$; (iv) $-x+2, -y+1, -z+1$; (v) $x, y+1, z$; (vi) $x+1, y, z$; (vii) $-x+3, -y, -z+1$

$[Cd(\mu\text{-pzdk})(2\text{-mim})_3]_n$ (4)

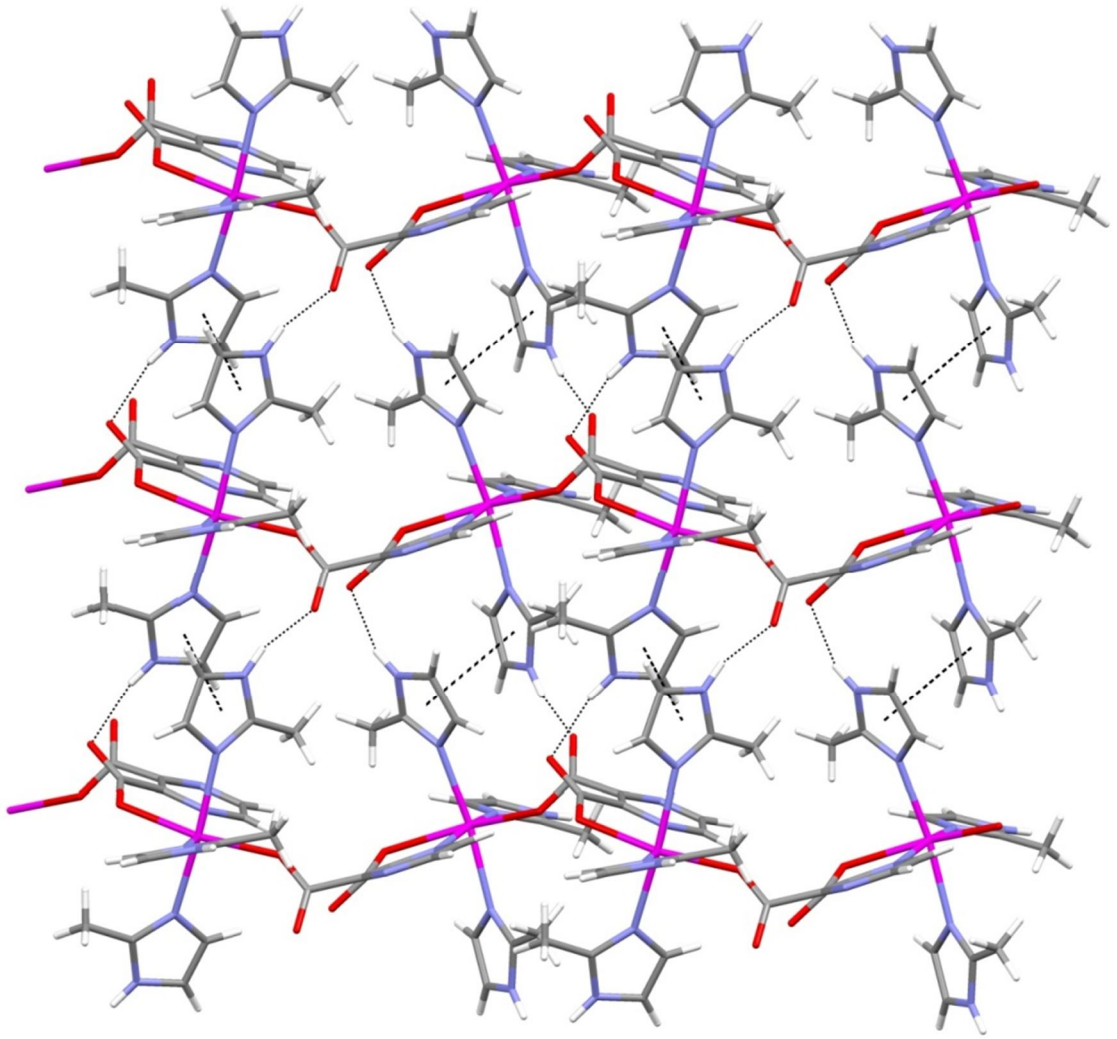
Kompleks 4'ün moleküler yapısı Şekil 4.33.'de, bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağ geometrileri Çizelge 4.12'de verilmiştir. X-ışınları tek kristal analizi ile kompleksin c eksenine boyunca uzayan bir boyutlu zincirlerden oluştuğu belirlenmiştir. Cd(II) iyonunun, iki pzdk ligantının bir azot atomu ve iki oksijen atomu ve 2-mim ligantlarından gelen üç azot atomu ile koordine olmasıyla bozulmuş oktahedral geometri sergilediği belirlenmiştir.

Pzdk ligantı, pirazin halkasındaki azot atomu ve karboksil grubundaki oksijen atomlarının biri ile Cd(II) iyonuna koordine olurken; diğer Cd(II) iyonuna komşu karboksilat grubunun oksijen atomu ile koordine olmakta ve iki metal atomu arasında üç dişli köprü ligantı olarak davranmaktadır. Birbirine komşu bir boyutlu zincirlerde, Cd–Cd iyonları arasındaki uzaklık 5,491 Å'dur. Koordine olmuş karboksil grubu ve pirazin halkası aralarındaki dihedral açı 2,73 °.Koordine olmayan karboksil grubu ve pirazin halkası ise birbirine yaklaşık olarak diktir ve aralarındaki açı 83,62 °'dir.



Şekil 4.33. $[Cd(\mu\text{-pzdk})(2\text{-mim})_3]_n$ (4) kompleksinin molekül yapısı

Komşu zincirler birbirlerine imidazol halkaları arasındaki $\pi \cdots \pi$ etkileşimleri aracılığıyla bağlanmıştır. Tabakalarda pzdk ligantının karboksil oksijen atomları ve 2-mim ligantının hidrojen atomu arasında N-H $\cdots$ O tipi hidrojen bağları meydana gelmiştir. İki boyutlu tabakalar arasındaki N-H $\cdots$ O tipi hidrojen bağı etkileşimleri ile üç boyutlu yapı oluşmuştur (Şekil 4.34).

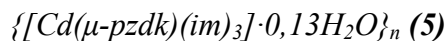


Şekil 4.34. 4 kompleksindeki $\pi \cdots \pi$ ve hidrojen bağı etkileşimleri

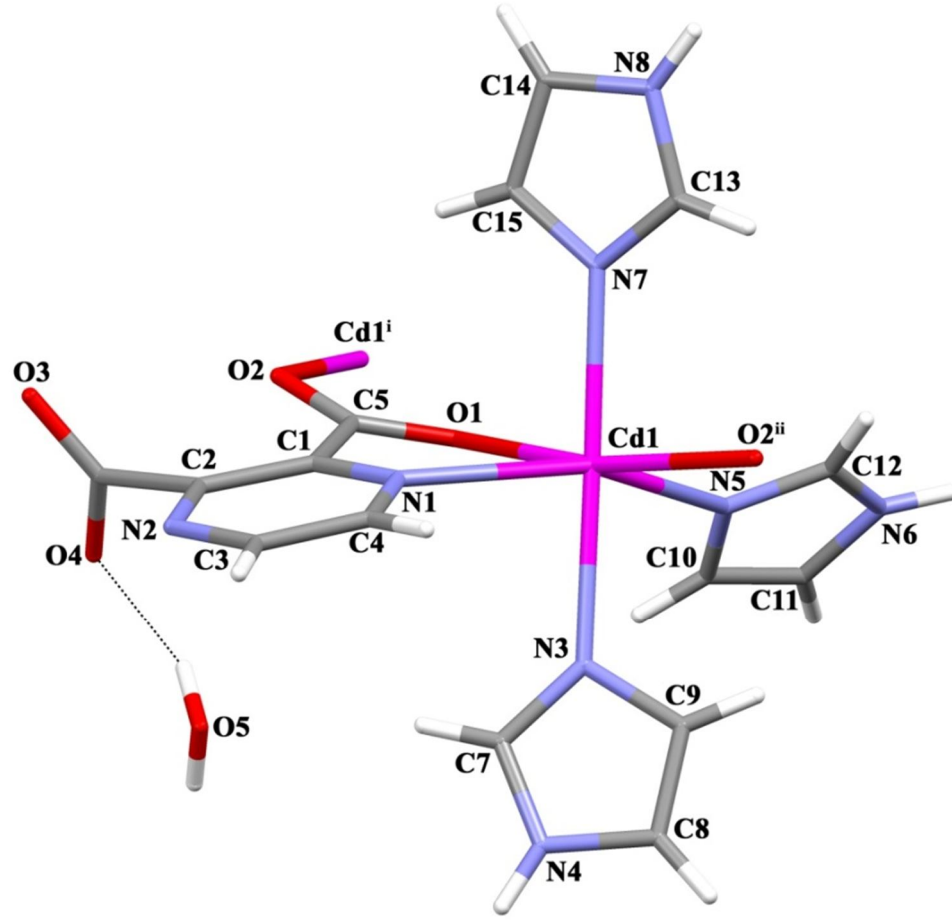
Çizelge 4.12. 4 kompleksinin bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağ geometrileri*

Bağ uzunlukları (Å)				
N1–Cd1	2,426 (2)	N7–Cd1	2,317 (3)	
N3–Cd1	2,351 (2)	O1–Cd1	2,395 (2)	
N5–Cd1	2,288 (2)	Cd1–O3 ⁱ	2,265 (2)	
Bağ açıları (°)				
O3 ⁱ –Cd1–N5	104,51 (10)	N7–Cd1–O1	87,65 (9)	
O3 ⁱ –Cd1–N7	90,91 (9)	N3–Cd1–O1	86,27 (9)	
N5–Cd1–N7	100,11 (9)	O3 ⁱ –Cd1–N1	82,16 (7)	
O3 ⁱ –Cd1–N3	91,73 (9)	N5–Cd1–N1	170,50 (8)	
N5–Cd1–N3	86,78 (9)	N7–Cd1–N1	86,37 (9)	
N7–Cd1–N3	171,76 (10)	N3–Cd1–N1	86,26 (9)	
O3 ⁱ –Cd1–O1	151,24 (7)	O1–Cd1–N1	69,07 (7)	
N5–Cd1–O1	104,01 (9)			
Hidrojen bağ geometrileri				
V – H...A	V – H	H...A	V...A	V–H...A (°)
N4–H4...O4 ⁱⁱ	0,86	1,94	2,755 (4)	159
N6–H6...O2 ⁱⁱⁱ	0,86	2,00	2,859 (3)	172
N8–H8A...O2 ^{iv}	0,86	2,04	2,848 (3)	157

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



5 kompleksinin asimetrik biriminde altı koordinasyonlu bir Cd(II) atomu, bir pzdk ligantı, üç imidazol ligantı ve 0,13 kristal su molekülü bulunmaktadır (Şekil 4.35). X-ışını tek kristal analiz sonucuna göre, kompleks *b*-ekseni boyunca tekrarlanan bir boyutlu zincirlerden oluşmuştur. Her Cd(II) atomu pzdk ligantından gelen iki oksijen ve bir azot atomu ve üç imidazol ligantından gelen azot atomları ile koordine olmuştur. Karboksil oksijenleri (O1 ve O2ⁱⁱ) ve pirazin halkasındaki azot atomu ile imidazol ligantının azot atomu (N1 ve N5) ekvatoryal düzlemi oluşturmuştur. Kompleksin bozulmuş oktahedral geometrisi, imidazol ligantlarına ait iki azot atomu ile tamamlanmıştır. Pzdk ligantı Cd(II) atomuna $\mu\text{-(}\kappa^3N,O^2:O^2\text{'})$ şeklinde koordine olmuştur. Bu tür koordinasyon biçimi sergilediği kompleksler oldukça azdır (Yeşilel et al. 2010a).

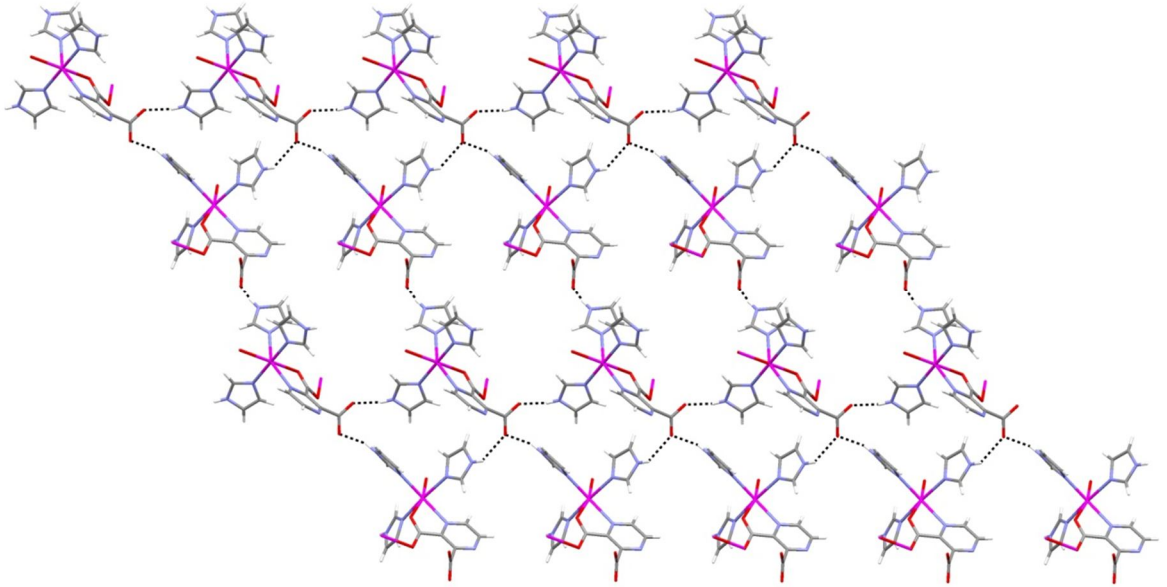


Şekil 4.35. $\{[Cd(\mu\text{-pzdk})(im)_3]\cdot 0,13H_2O\}_n$ (5) kompleksinin molekül yapısı

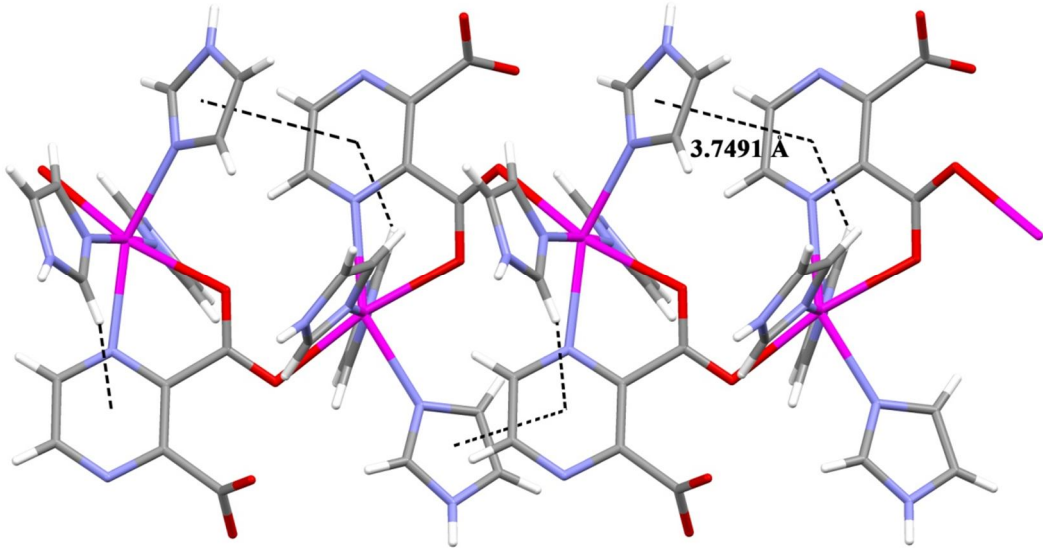
Pirazin halkasının 3-konumundaki karboksil grubu, 2-konumundaki karboksil grubunun siterik engelinden dolayı pirazin halkasına diktir. Karboksil grupları, C5/O1/O2 ve C2/O3/O4, pirazin düzlemi ile sırasıyla 20,94 ve 74,77 ° dihedral açılarla burkulmuşlardır. Karboksil grupları arasındaki dihedral açı ise 66,37°'dir. Benzer bozunmalar bazı pzdk komplekslerinde de görülmüştür (Han et al. 2006; Liu and Yin 2007; Yao et al. 2008). Zincirler arasındaki $Cd(1)\cdots Cd(1)^{ii}$ uzaklığı 9,254 Å, zincir içi $Cd(1)\cdots Cd(1)^i$ arasındaki uzaklık ise 5,227 Å'dür.

Kompleksin kristal paketlenmesi $\pi\cdots\pi$, C–H $\cdots\pi$ ve hidrojen bağ etkileşimleri ile meydana gelmiştir. Kompleksin kristal yapısı, imidazol ligantlarının azot atomları ve karboksilat gruplarının oksijen atomları arasında kurulan güçlü hidrojen bağları aracılığıyla kararlı hale gelmiştir. Güçlü hidrojen bağları ile iki boyutlu yapı ve $R_3^3(21)$

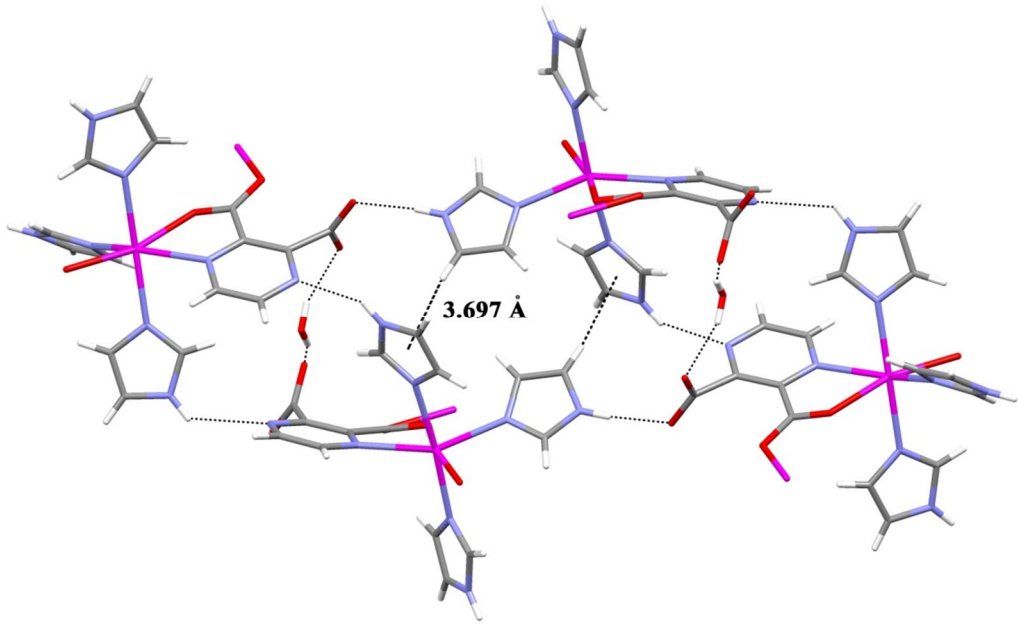
ve $R_5^4(40)$ motifleri oluşmuştur (Şekil 4.36). Karboksil gruplarının oksijen atomları $[O5 \cdots O4 = 2,727(9) \text{ \AA}]$ ile kristal su molekülleri arasında bir boyutlu zincirleri birbirine bağlayan ve yaklaşık olarak doğrusal ($170(4)^\circ$) hidrojen bağları da söz konusudur. Hidrojen bağlarına ilave olarak, komşu zincirlerde bulunan pirazin ve imidazol halkaları arasında $\pi \cdots \pi$ etkileşimleri de görülmüştür. Halka merkezleri arasındaki uzaklık $3,7491 \text{ \AA}$ 'dur (Şekil 4.37. (a)). Ayrıca, $C11-H11$ ile imidazole halkaları arasında da $C-H \cdots \pi$ etkileşimleri meydana gelmiştir. $C(11) \cdots Cg1^{ii} = 2,78(2) \text{ \AA}$, $Cg1 = N(3)-C(7)-N(4)-C(8)-C(9)$, (ii): $\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}-y, -z$] (Şekil 4.37. (b)). Kristal yapıdaki tüm bu etkileşimlerle birlikte üç boyutlu yapı elde edilmiştir (Şekil 4.38).



Şekil 4.36. 5 kompleksinin $R_3^3(21)$ ve $R_5^4(40)$ halkalarını içeren iki boyutlu (2D) yapısı

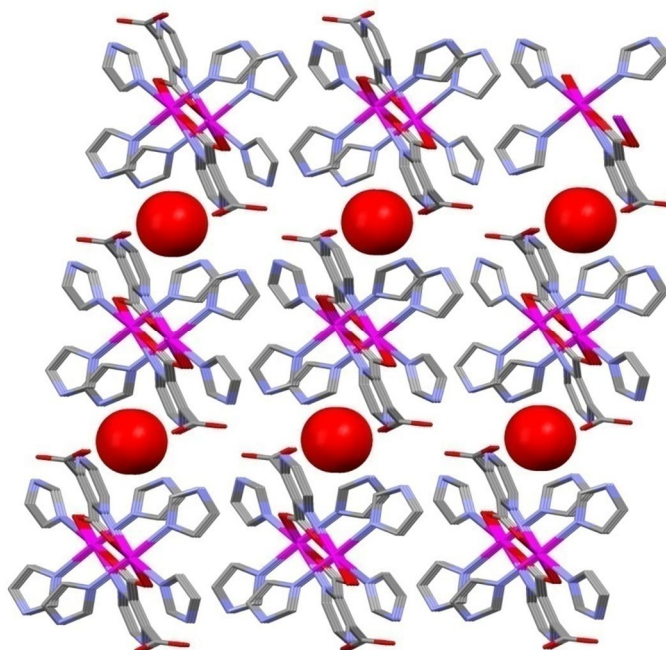


(a)



(b)

Şekil 4.37. 5 kompleksindeki (a) C-H $\cdots$ π , $\pi\cdots\pi$ ve (b) hidrojen bağı etkileşimleri

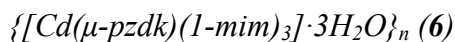


Şekil 4.38. 5 kompleksinin su molekülleri ile dolu olan üç boyutlu (3D) yapısı

Çizelge 4.13. 5 kompleksinin bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağ geometrileri*

Bağ uzunlukları (Å)				
N1–Cd1	2,408 (2)	N7–Cd1	2,327 (2)	
N3–Cd1	2,356 (2)	O1–Cd1	2,389 (2)	
N5–Cd1	2,290 (2)	O2–Cd1 ⁱ	2,352 (2)	
Bağ açıları (°)				
N5–Cd1–N7	99,65 (8)	O2 ⁱⁱ –Cd1–O1	165,34 (6)	
N5–Cd1–O2 ⁱⁱ	83,27 (6)	N3–Cd1–O1	101,59 (7)	
N7–Cd1–O2 ⁱⁱ	88,18 (7)	N5–Cd1–N1	149,55 (7)	
N5–Cd1–N3	85,19 (8)	N7–Cd1–N1	95,98 (8)	
N7–Cd1–N3	174,11 (8)	O2 ⁱⁱ –Cd1–N1	123,38 (6)	
O2 ⁱⁱ –Cd1–N3	89,08 (7)	N3–Cd1–N1	81,21 (7)	
N5–Cd1–O1	87,60 (6)	O1–Cd1–N1	68,83 (6)	
N7–Cd1–O1	82,05 (6)			
Hidrojen bağ geometrileri				
V – H···A	V – H	H···A	V···A	V–H···A (°)
N4–H4A···O3 ⁱⁱⁱ	0,86	2,32	2,914 (3)	127
N4–H4A···N2 ^{iv}	0,86	2,45	3,080 (3)	131
N6–H6···O3 ^v	0,86	1,95	2,739 (3)	153
N8–H8A···O4 ^{vi}	0,86	1,89	2,721 (3)	163
O5–H5···O4 ^{iv}	0,83 (2)	1,93 (7)	2,727 (9)	161 (20)

*Simetri kodları:(iii) x, -y+1, z-½; (iv) -x+1, y, -z+½; (v) x-½, -y+½, z-½; (vi) x-½, y+½, z.

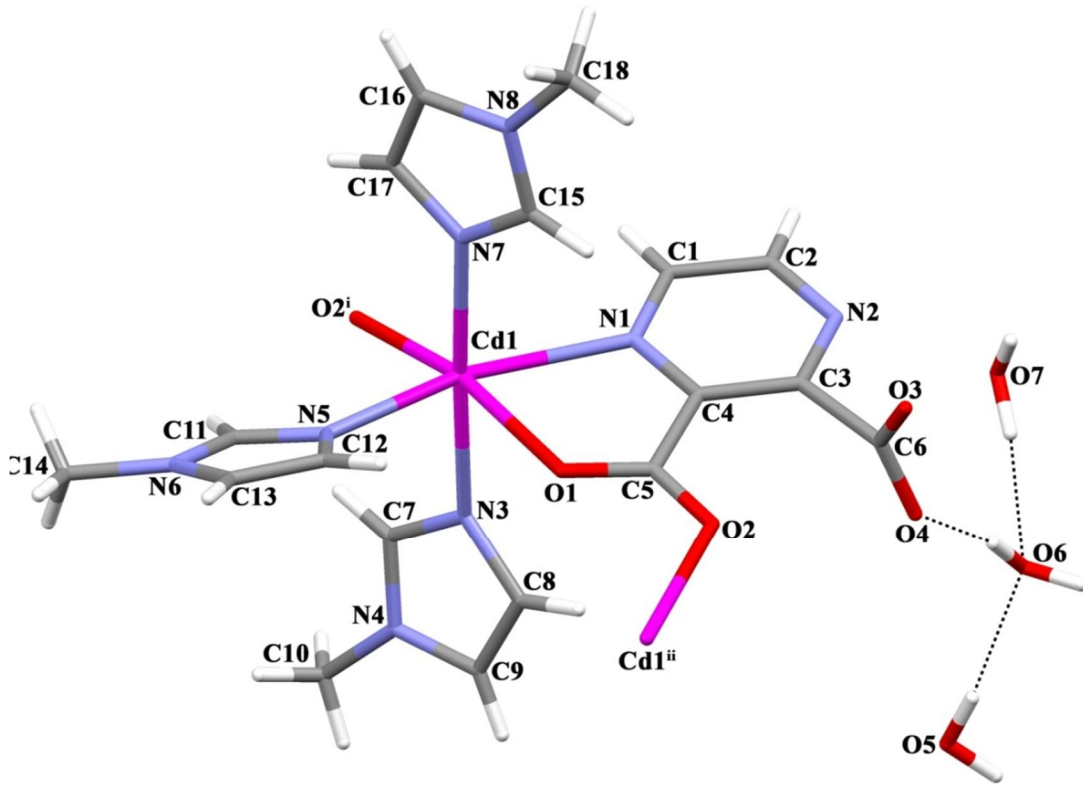


$\{[Cd(\mu\text{-pzd})_3(1\text{-mim})_3]\cdot 3H_2O\}_n$ (6) kompleksi **5** kompleksi ile benzerdir. Kompleksin yapısı Şekil 4.39.'da, bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağ geometrileri Çizelge 4.14.'de verilmiştir. Kompleksin asimetrik birimi bir Cd(II) atomu, bir pzd ve üç 2-mim ligantlarından meydana gelmiştir. Cd(II) atomu, iki pzd ligantından gelen iki karboksilat grubunun oksijen atomları, pirazin halkasının azot atomu ve 1-mim ligantlarından gelen üç azot atomu ile altı koordinasyonlu ve bozulmuş oktahedral geometrilidir (Şekil 4.39).

Çizelge 4.14. 6 kompleksinin bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağ geometrileri*

Bağ uzunlukları (Å)				
N1–Cd1	2,4150 (15)	N7–Cd1	2,3028 (16)	
N3–Cd1	2,3477 (17)	O1–Cd1	2,3530 (14)	
N5–Cd1	2,2932 (16)	O2–Cd1 ⁱ	2,2907 (14)	
Bağ açıları (°)				
O2 ⁱⁱ –Cd1–N5	90,55 (6)	N7–Cd1–O1	94,47 (6)	
O2 ⁱⁱ –Cd1–N7	99,23 (6)	N3–Cd1–O1	84,47 (6)	
N5–Cd1–N7	88,99 (6)	O2 ⁱⁱ –Cd1–N1	114,44 (5)	
O2 ⁱⁱ –Cd1–N3	81,91 (6)	N5–Cd1–N1	154,94 (6)	
N5–Cd1–N3	92,80 (7)	N7–Cd1–N1	85,38 (6)	
N7–Cd1–N3	177,88 (6)	N3–Cd1–N1	92,52 (6)	
O2 ⁱⁱ –Cd1–O1	166,11 (5)	O1–Cd1–N1	68,78 (5)	
N5–Cd1–O1	87,39 (6)			
Hidrojen bağ geometrileri				
V – H...A	V – H	H...A	V...A	V–H...A (°)
O5–H5A...O6	0,84 (1)	2,12 (2)	2,945 (3)	170 (4)
O5–H5B...O3 ⁱⁱⁱ	0,85 (1)	2,09 (1)	2,933 (3)	171 (4)
O6–H6A...O3 ^{iv}	0,86 (2)	2,05 (2)	2,861 (3)	158 (4)
O6–H6A...O4 ^{iv}	0,86 (2)	2,54 (3)	3,265 (3)	143 (3)
O6–H6B...O4	0,85 (2)	1,92 (2)	2,757 (3)	169 (4)
O7–H7A...O6	0,86 (2)	2,03 (2)	2,884 (4)	169 (6)
O5–H5A...O6	0,84 (1)	2,12 (2)	2,945 (3)	170 (4)
O5–H5B...O3 ⁱⁱⁱ	0,85 (1)	2,09 (1)	2,933 (3)	171 (4)

*Simetri kodları: (iii) x–1, y, z; (iv) –x+1, –y, –z+1.

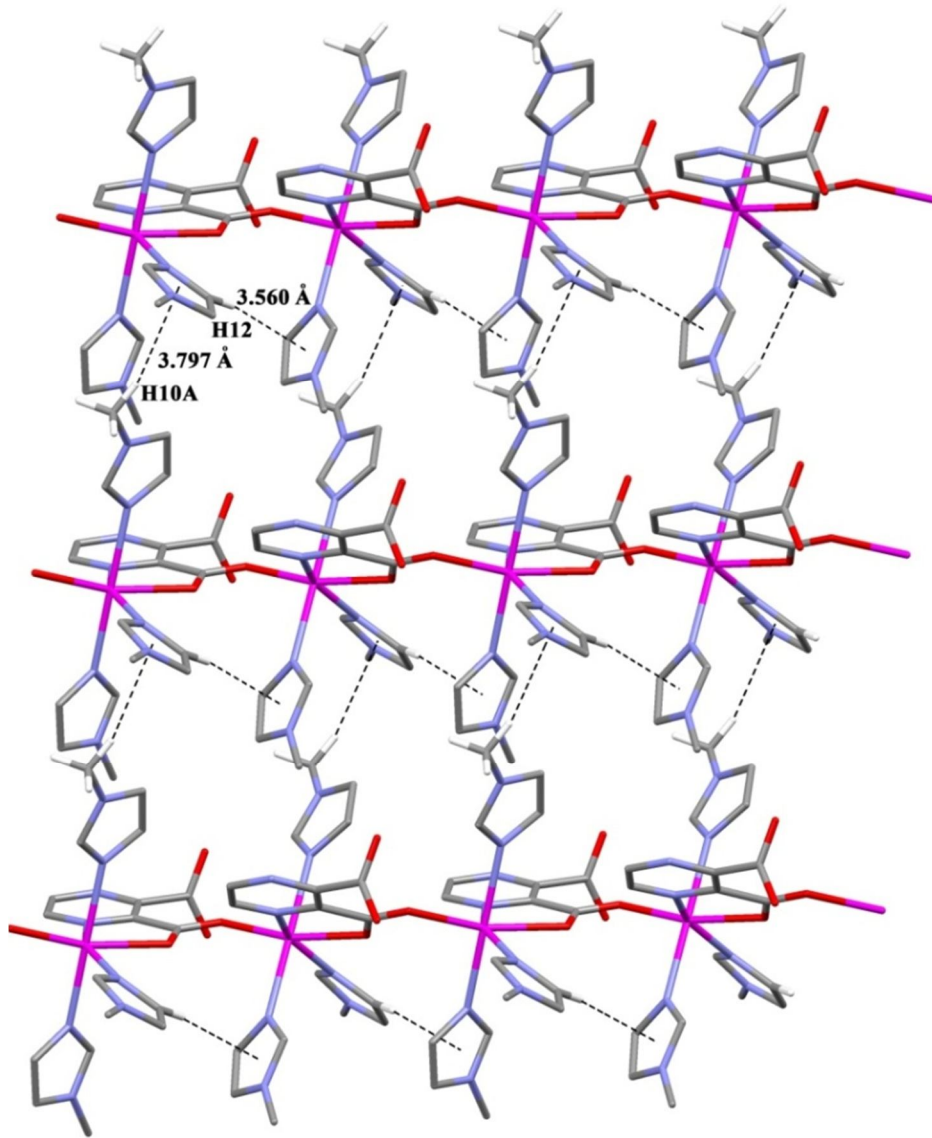


Şekil 4.39. {[Cd(μ-pzdk)(1-mim)]·3H₂O}_n (6) kompleksinin molekül yapısı

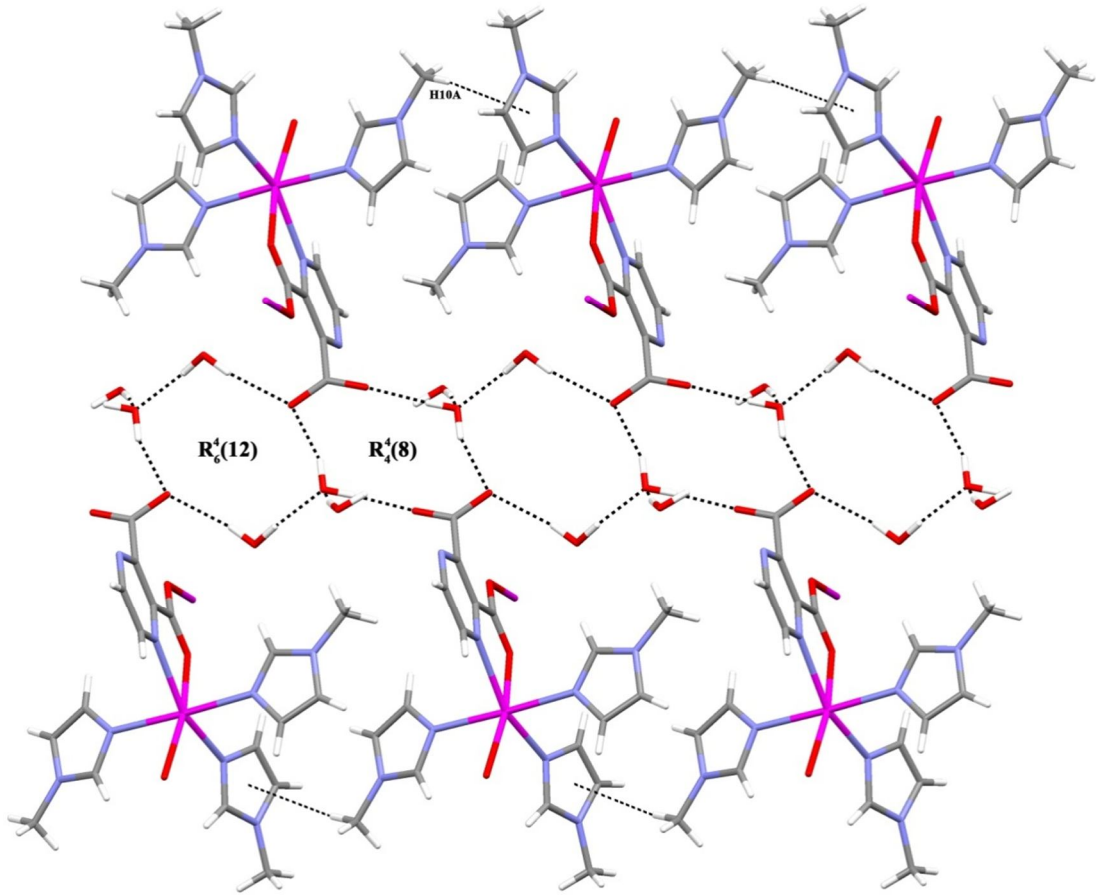
Pzdk ligantının sergilediği bu koordinasyon modu $\mu-(\kappa^3N,O^2:O^2')$ olarak sınıflandırılabilir. $\mu-(\kappa^3N,O^2:O^2')$ gösterimi, 2-pozisyonundaki karboksilat oksijeni ve pirazin halkasındaki azot atomunun bir Cd(II) atomu ile şelat yaptığını ve yine 2-pozisyonundaki diğer karboksil oksijeninin komşu Cd(II) atomuna bağlandığını ifade etmektedir. Pirazin halkası ve karboksilat grupları (O3/C5/O4 ve O1/C6/O2) arasındaki dihedral açılar sırasıyla 63,85 ve 25,21 ° olarak belirlenmiştir. Cd(II) iyonlarının pzdk ligantları ile koordinasyonu sonucu, [010] boyunca polimerik zigzag yapılı [Cd(μ-pzdk)(1-mim)]_n zincirleri oluşmuştur. Zincir içi Cd···Cd arasındaki en kısa mesafe 7,959 Å olarak ölçülmüştür.

C10–H10A ve imidazol halkası arasında [Cg1 = N5–C11–N6–C13–C12; H10A···Cg1 = 3,797 Å ve C10–H···Cg10A = 159°] C–H···π etkileşimleri gözlenmiştir. Zincirler arasındaki zayıf C–H···π etkileşimleri ile bir boyutlu yapı iki boyutlu tabakalara genişlemiştir (Şekil 4.40). Zincir içinde komşu Cd–Cd arasındaki en yakın uzaklık 9,419 Å olarak ölçülmüştür.

Bu etkileşimlerin yanısıra pzdk ligantının koordine olmayan karboksil oksijeni ile kristal su molekülleri arasında hidrojen bağı etkileşimleri söz konusudur. Bu hidrojen bağı etkileşimlerinin oluşumuyla birlikte iki boyutlu tabakaların üç boyutlu supramoleküler yapıyı oluşturduğu görülmüştür. Kristal su moleküllerinin ikisi hidrojen bağları ile birbirine bağlanarak D3 tipinde su kümesini oluşturmuştur. Buradaki kümeler koordine olmayan karboksil grubunun oksijen atomuyla bant şekline sahip sekiz üyeli ($R_4^4(8)$) ve 12 üyeli ($R_6^4(12)$) halkalarını meydana getirmiştir (Şekil 4.41) (Infantes et al. 2003).



Şekil 4.40. 6 kompleksinde zincirler arasındaki C–H... π etkileşimleri



Şekil 4.41. $R_6^4(12)$ ve $R_4^4(8)$ motiflerinin görünüşü ve karboksil gruplarının oksijen atomları aracılığıyla genişleyen D3 su kümeleri

$$\{[Cd(\mu\text{-pzdk})(4\text{-mim})(5\text{-mim})_2] \cdot \frac{1}{2}H_2O\}_n \quad (7)$$

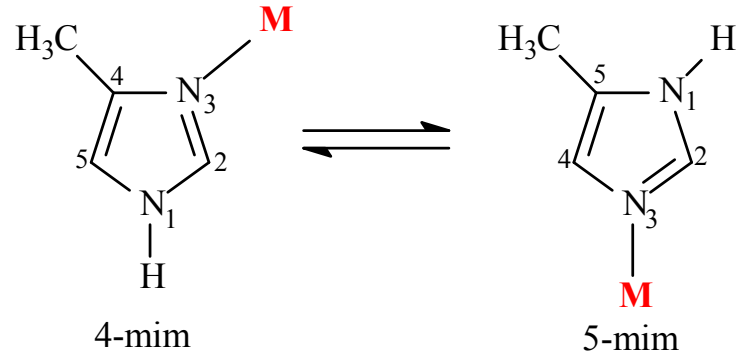
$\{[Cd(\mu\text{-pzdk})(4\text{-mim})(5\text{-mim})_2] \cdot \frac{1}{2}H_2O\}_n$ (7) kompleksi, b eksenini boyunca Cd(II)'nin doğrusal dizilimi ile oluşmuş bir boyutlu çok çekirdekli bir yapı sergilemiştir. Her Cd(II) iyonu bir 4-mim ve iki 5-mim ligantından ve pirazin halkasından dört azot atomu ve karboksilat gruplarının iki oksijen atomunu ile koordine edilmiştir. Komplekste, pzdk ligantı Cd(II) iyonuna, pirazin halkasındaki azot atomu, karboksil grubundaki oksijen atomu ve aynı karboksil grubunun diğer oksijen atomundan üç dişli olarak bağlanmıştır. Literatürde pirazin-2,3-dikarboksilat ligantının çok çeşitli koordinasyon biçimi bilinmesine rağmen, bu tip bağlanma biçimine daha önce literatürde rastlanılmamıştır.

Bu çalışmanın diğer bir özelliği, 4(5)-mim ligantının bağlanma izomerliğinin eşsiz bir örneği olan iki bağlanma tipini sergilemesidir. Metilimidazol ligantının iki

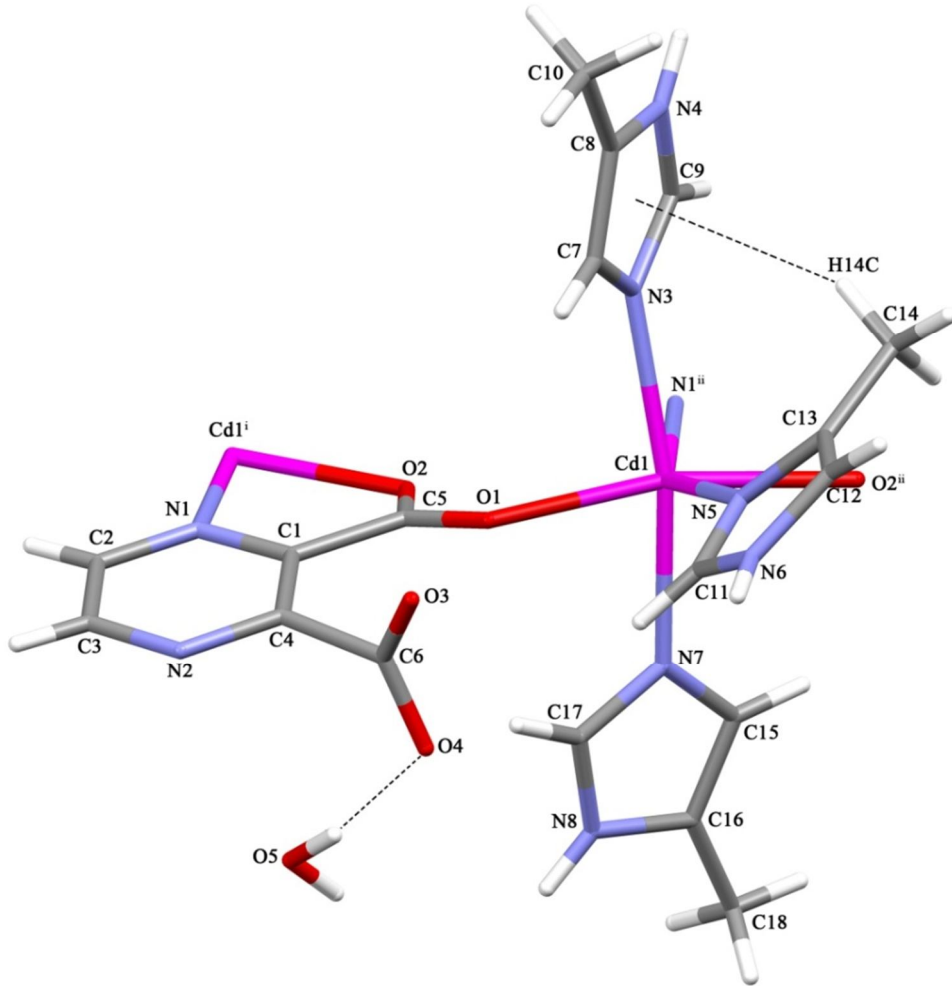
bağlanma biçimi vardır. 5-metilimidazolün koordinasyon modu ile yaygın bir şekilde karşılaşılmamasına rağmen, metil gruplarının sterik engelinden dolayı 4-metilimidazol kompleksleri nadirdir (Şekil 4.42-4.43) (Yeşilel et al. 2009a).

Kompleks bozulmuş oktahedral geometridir. Ekvatoryal düzlem pzdk ve 4-mim ligantlarından gelen karboksil gruplarının iki oksijen atomu (O1 ve O2ⁱⁱ) ve iki azot atomlarıyla (N1 ve N5), eksenler ise 5-mim ligantlarına ait iki azot atomu ile oluşturulmuştur. Cd1-N1 (2,408 (2) Å) bağ uzunluğu, [Cd(pzdk)(4,4'-bpy)]_n (2,356(2) Å) (Han et al. 2008a), [Cd(pzdk)(H₂O)₂]_n (2,325(2) Å), (Yao et al. 2008), [Cd(pzdk)(2,2'-bpy)₂]_n (2,380(2) Å), (Yao et al. 2008), [Cd(pzdk)(H₂O)₃]_n (2,346(5) Å), (Han et al. 2006) ve [Cd₂(pzdk)₂(4,4'-bpy)(H₂O)₂]_n (2,374(2) Å), (Han et al. 2008b) komplekslerindeki Cd1-N1 bağlarından uzundur. Cd-N_{4(5)mim} bağ uzunluğu ise 2,290 (2)-2,356 (2) Å aralığındadır. Bu değer [Cu(Pht)(4-mim)₂(H₂O)]_n (Baca et al. 2004) kompleksine göre daha uzundur. İki karboksil grubu arasındaki dihedral açı 77,67° dir. Kompleksin kristal paketlenmesi molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağı, C-H...π etkileşimlerinin bir oluşmuştur. Kristal yapının kararlılığı karboksil grubunun oksijenleri ve 4(5)-mim ligantları azot atomları arasında oluşan güçlü moleküller arası hidrojen bağları aracılığıyla sağlanmıştır [N4...O3ⁱⁱⁱ = 2,914 (3); N6...O3^v = 2,739 (3) ve N8...O4^{vi} = 2,721 (3) Å ve N6...O3^v = 2,710 (4) ve N8...O4^{v i} = 2,742(4) Å]. Ayrıca pirazin halkası (Cg3) ile C(14)-H(14) arasında C-H...π etkileşimi vardır [(Cg3=N(3)-C(7)-C(8)-N(4)-C(9), 2,76 (2)Å)]. Tüm bu etkileşimlerin sonucunda üç boyutlu yapı elde edilmiştir (Şekil 4.44-4.45).

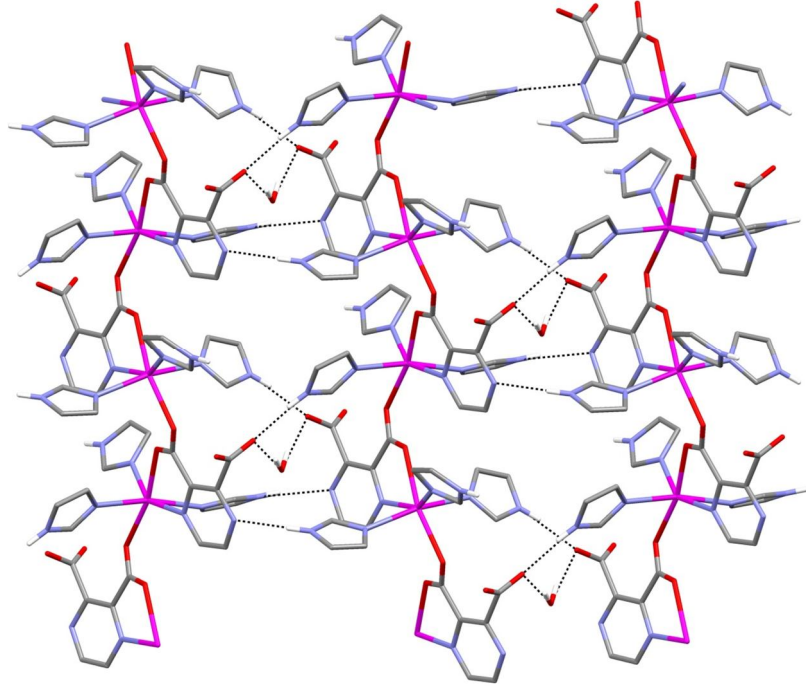
Kompleks, pzdk'nın yeni bağlanma modu sergilemesi ve 4(5)-mim ligantlarının iki farklı bağlanma biçimi içermesi açısından oldukça önemlidir.



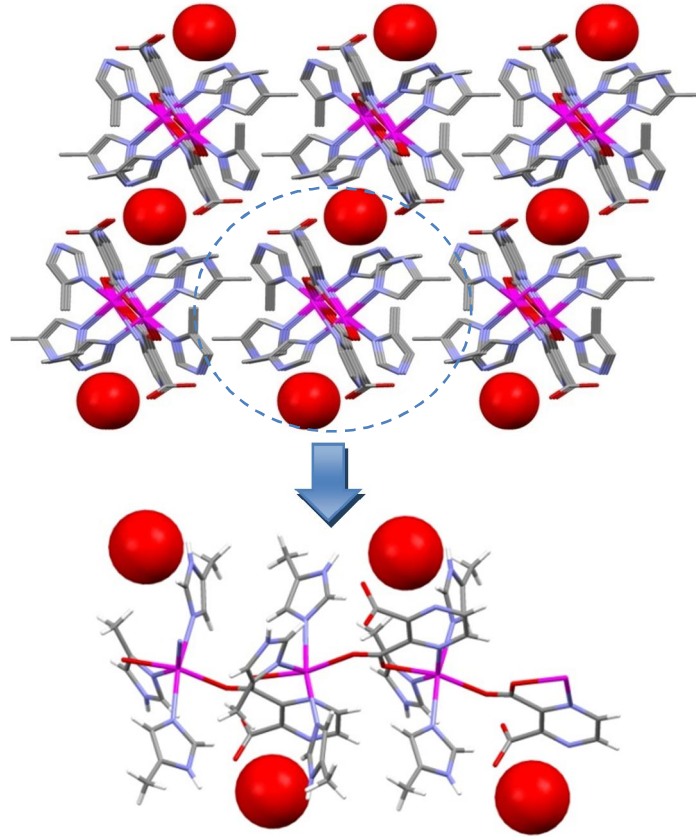
Şekil 4.42. 4(5)-metilimidazolün iki farklı bağlanma biçimi



Şekil 4.43. 7 kompleksinin molekül yapısı



Şekil 4.44. 1D çokçekirdekli zincirler arasındaki hidrojen bağı etkileşimleri



Şekil 4.45. 7 kompleksinin su molekülleriyle dolu üç boyutlu supramoleküler yapısı

Çizelge 4.15. 7 kompleksinin bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağ geometrileri*

Bağ uzunlukları (Å)				
N1–Cd1 ⁱ	2,431 (2)	N7–Cd1	2,297 (2)	
N3–Cd1	2,336 (2)	O1–Cd1	2,332 (2)	
N5–Cd1	2,301 (2)	O2–Cd1 ⁱ	2,391 (2)	
Cd1–O2 ⁱⁱ	2,391 (2)	Cd1–N1 ⁱⁱ	2,431 (2)	
Bağ açıları (°)				
N7–Cd1–N5	101,57 (10)	O1–Cd1–O2 ⁱⁱ	167,60 (8)	
N7–Cd1–O1	85,75 (9)	N3–Cd1–O2 ⁱⁱ	103,54 (9)	
N5–Cd1–O1	86,76 (8)	N7–Cd1–N1 ⁱⁱ	93,31 (9)	
N7–Cd1–N3	168,85 (10)	N5–Cd1–N1 ⁱⁱ	150,47 (9)	
N5–Cd1–N3	86,69 (9)	O1–Cd1–N1 ⁱⁱ	119,98 (7)	
O1–Cd1–N3	87,28 (9)	N3–Cd1–N1 ⁱⁱ	82,67 (8)	
N7–Cd1–O2 ⁱⁱ	84,42 (9)	O2 ⁱⁱ –Cd1–N1 ⁱⁱ	68,21 (7)	
N5–Cd1–O2 ⁱⁱ	87,83 (8)	O1–Cd1–O2 ⁱⁱ	167,60 (8)	
Hidrojen bağ geometrileri				
V – H...A	V – H	H...A	V...A	V–H...A (°)
N4–H4...N2 ⁱⁱⁱ	0,86	2,22	3,024 (4)	156
N6–H6...O3 ^{iv}	0,86	1,93	2,710 (4)	150
N8–H8...O4 ^v	0,86	1,89	2,742 (4)	169
O5–H5...O4	0,82 (2)	2,02 (2)	2,828 (3)	170 (5)

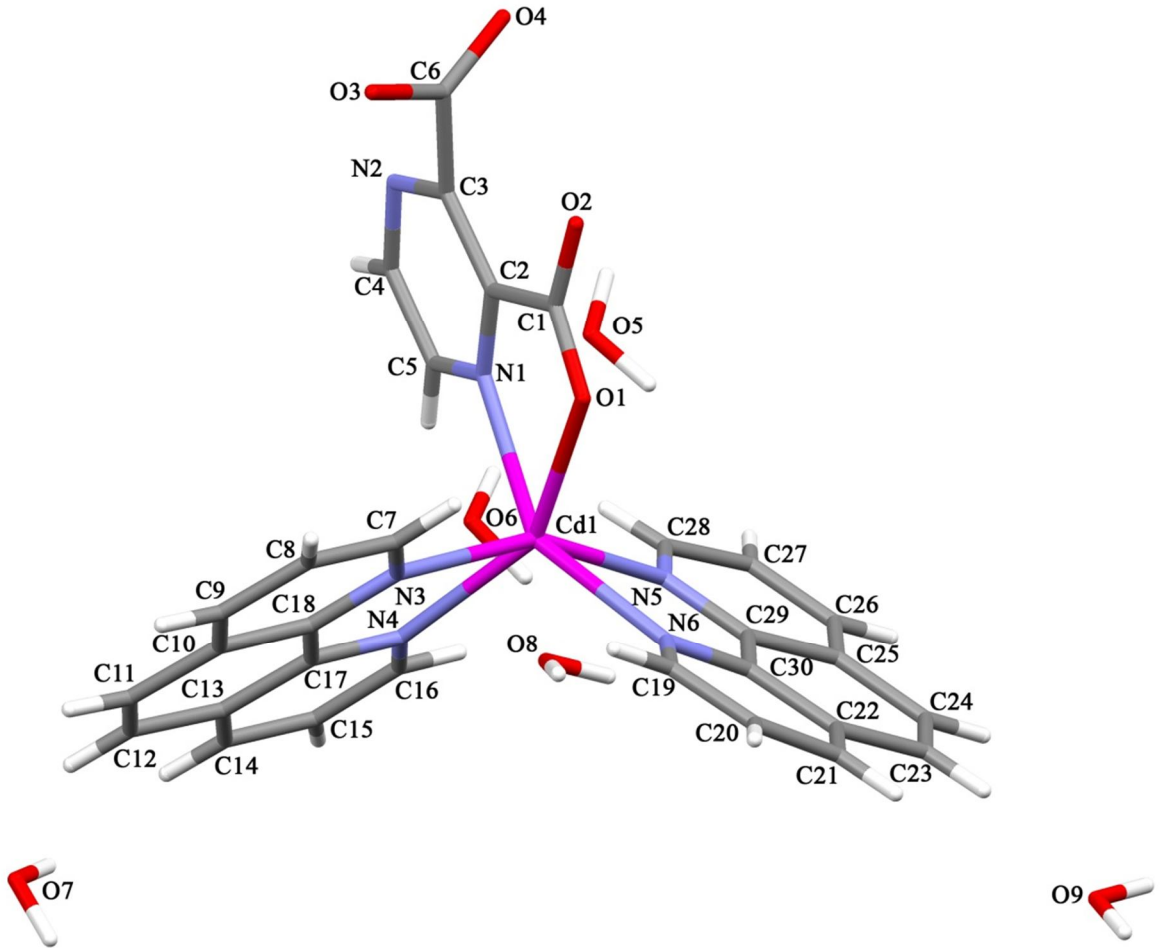
*Simetri kodları: (i) $-x+3/2, y-1/2, -z+3/2$; (ii) $-x+3/2, y+1/2, -z+3/2$; (iii) $x+1/2, y+1/2, z$; (iv) $-x+1, -y+1, -z+1$; (v) $-x+1, y, -z+3/2$.



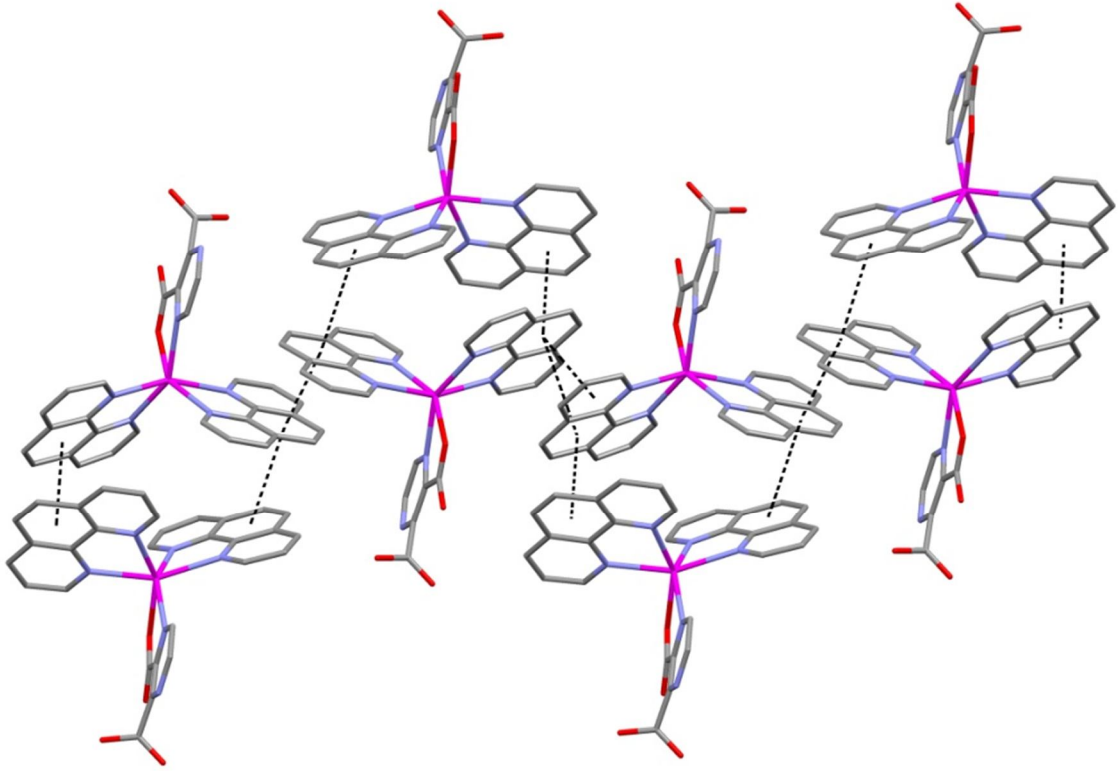
$[Cd(pzdk)(phen)_2] \cdot 5H_2O$ kompleksinin moleküler yapısı Şekil 4.46’da verilmiştir. Kompleksin molekül yapısı, $[Cd(pzdk)(phen)_2]$ ve beş kristal su molekülünden oluşmuştur. Pzdk ligantı, Cd(II) iyonuna çift dişli olarak pirazin azotu ve 2-konumundaki karboksil oksijeninden koordine olmuştur. Kompleksin bozunmuş oktahedral geometrisi, çift dişli olarak Cd(II) iyonuna koordine olan iki phen ligantları ile tamamlanmıştır. 2-konumundaki karboksil grubu pirazin halkasıyla düzlemsel, 3-konumundaki karboksil grubu pirazin halkasına diktir.

Kompleksin istiflenmes, $\pi \cdots \pi$, O–H $\cdots\pi$ etkileşimleri ve zayıf O–H $\cdots$ O hidrojen bağları ile oluşmuştur. $\pi \cdots \pi$ etkileşimleri komşu birimlerdeki 1,10-fenantrolin halkaları arasında meydana gelmiştir. Halkalar arasındaki uzaklık 3,6602 ile 3,9319 Å arasında

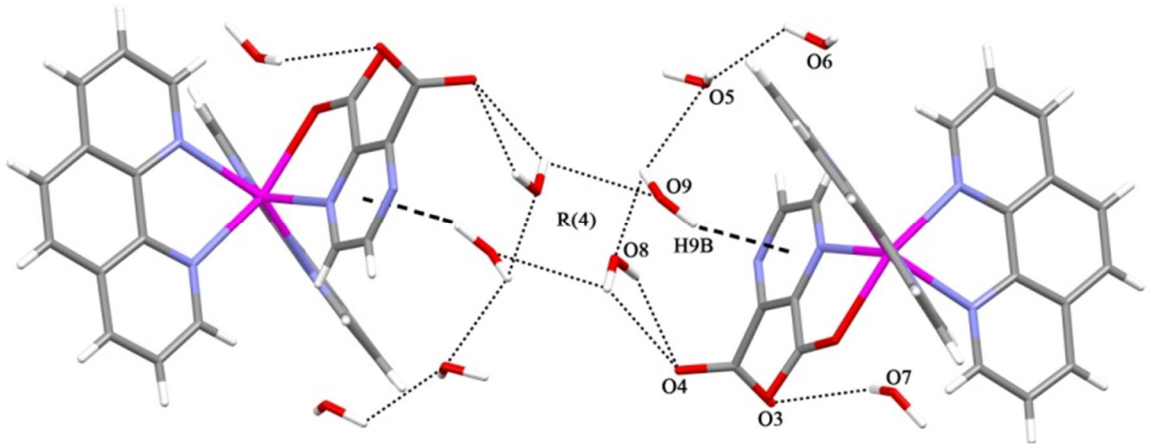
değişmektedir (Şekil 4.47.). Kristal su moleküllerinin (O8 ve O9) hidrojen bağlarıyla birbirine bağlanmasıyla dört üyeli (R(4)) su kümesi meydana gelmiştir. Bu su kümesine O5 ve O6 kristal su moleküllerinde hidrojen bağlarıyla bağlanmasıyla sekiz üyeli su kümesi oluşmuştur. O–H···O bağ açılarının 88,58 ile 116,46° arasında değişmesinden dolayı oluşan hidrojen bağları oldukça zayıftır. Bu etkileşimlere ilave olarak O9–H9B ile pirazin halkası (Cg1 = N1–C2–C3–N2–C4–C5) arasında O9–H9B··· π etkileşimi meydana gelmiştir (O9···Cg1 = 3,4168 Å, H9B···Cg1 = 2,51 Å ve O9–H9B··· π = 158°). Tüm bu etkileşimler sonucunda üç boyutlu yapı oluşmuştur.



Şekil 4.46. {[Cd(pzdk)(phen)₂]·H₂O}_n (**8**) kompleksindeki moleküler yapısı



Şekil 4.47. 8 kompleksinde $\pi \cdots \pi$ etkileşimleri



Şekil 4.48. 8 kompleksindeki R(4) su kümesi ve O-H... π etkileşimi

Çizelge 4.16. 8 kompleksinin bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağ geometrileri*

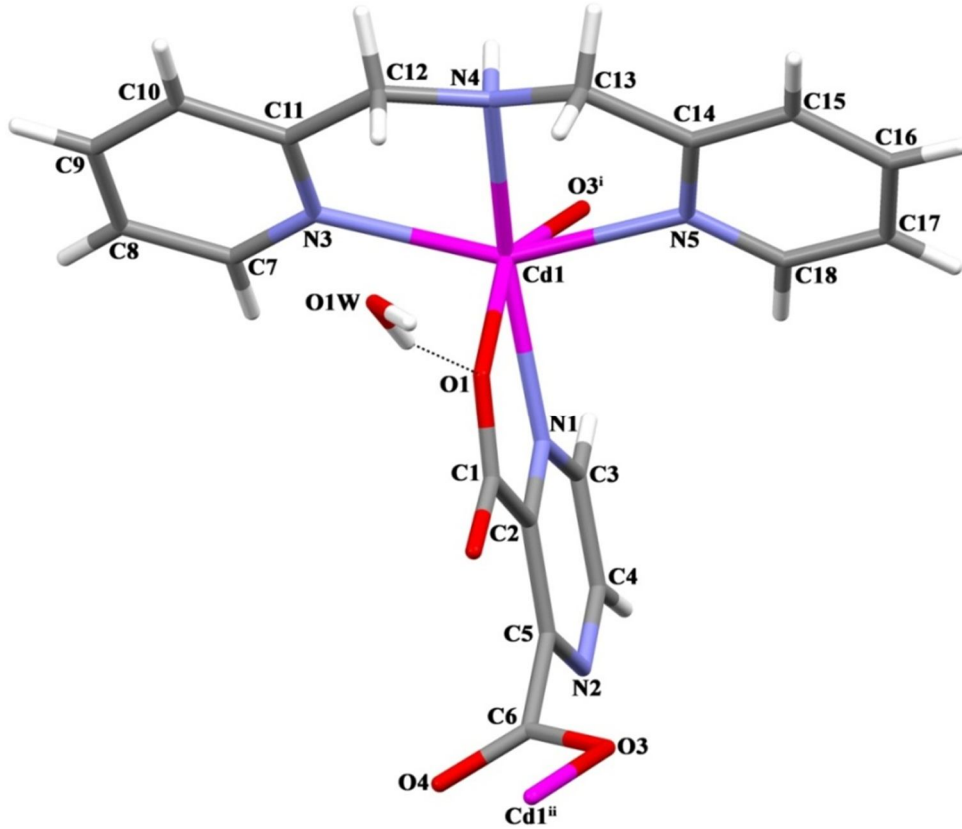
Bağ uzunlukları (Å)				
N1–Cd1	2,386 (5)	N5–Cd1	2,351 (5)	
N3–Cd1	2,339 (5)	N6–Cd1	2,302 (5)	
N4–Cd1	2,361 (5)	O1–Cd1	2,272 (5)	
Bağ açıları (°)				
O1–Cd1–N6	89,3 (2)	N3–Cd1–N4	71,3 (3)	
O1–Cd1–N3	87,5 (2)	N5–Cd1–N4	93,2 (2)	
N6–Cd1–N3	98,3 (2)	O1–Cd1–N1	71,0 (2)	
O1–Cd1–N5	112,9 (2)	N6–Cd1–N1	149,0 (2)	
N6–Cd1–N5	71,9 (2)	N3–Cd1–N1	104,3 (2)	
N3–Cd1–N5	156,7 (2)	N5–Cd1–N1	93,4 (2)	
O1–Cd1–N4	149,6 (2)	N4–Cd1–N1	93,0 (2)	
N6–Cd1–N4	114,5 (2)			
Hidrojen bağ geometrileri				
V–H···A	V–H	H···A	V···A	V–H···A (°)
O6–H6B···O5	0,955 (9)	2,209 (9)	2,769 (14)	116,4 (6)
C4–H4···O1 ⁱ	0,93	2,29	3,217 (8)	172
C20–H20···O4 ⁱⁱ	0,93	2,85	3,695 (10)	152
C11–H11···O2 ⁱⁱⁱ	0,93	2,69	3,463 (9)	141
C9–H9···O2 ⁱⁱⁱ	0,93	2,55	3,354 (9)	145
C21–H21···O8 ^{iv}	0,93	2,93	3,597 (9)	130
C24–H24···O1 ^v	0,93	2,52	3,356 (9)	150
O9–H9B···N1 ^v	0,956 (7)	2,886 (5)	3,734 (8)	148,4 (4)
O9–H9B···N2 ^v	0,956 (7)	2,869 (6)	3,661 (9)	140,9 (4)
C26–H26···N2 ^{vi}	0,93	2,76	3,650 (9)	160
O6–H6B···O7 ^{vii}	0,955 (9)	2,960 (9)	3,873 (12)	160,5 (6)
O7–H7B···O5 ^{viii}	0,954 (13)	2,762 (10)	3,236 (14)	111,5 (7)

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

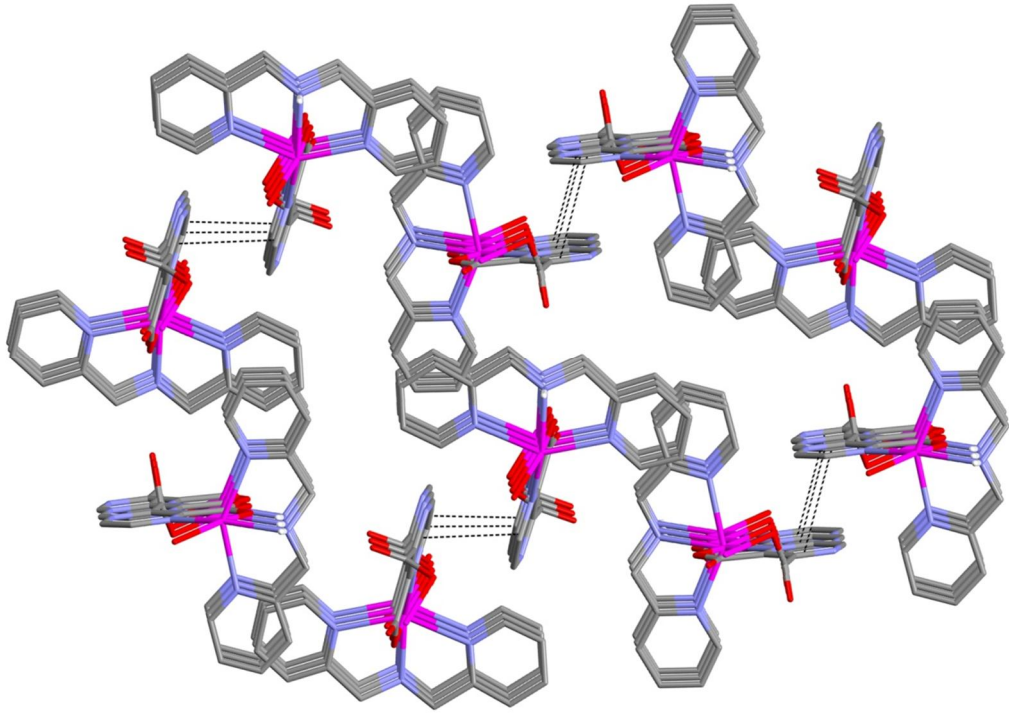
$\{[Cd(\mu\text{-pzdk})(\text{dpa})]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**9**) ve $[Cu(\text{pzdk})(\text{H}_2\text{O})(\text{dpa})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**10**) komplekslerinin kristal yapıları

$\{[Cd(\mu\text{-pzdk})(\text{dpa})]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**9**) çok çekirdekli komplekste ise pzdk ligantı üç dişli köprü ligantı olarak davranmıştır (Şekil 4.49). Cd(II) iyonuna çift dişli koordine olan ligant komşu Cd(II) iyonuna diğer karboksil oksijen atomu ile koordine olmuştur. Bozulmuş oktahedral geometri yine üç dişli dpa ligantı ile tamamlanmıştır. Kompleksin üç boyutlu yapısı hidrojen bağları ve $\pi\cdots\pi$ etkileşimleri ile oluşmuştur (Şekil 4.50).

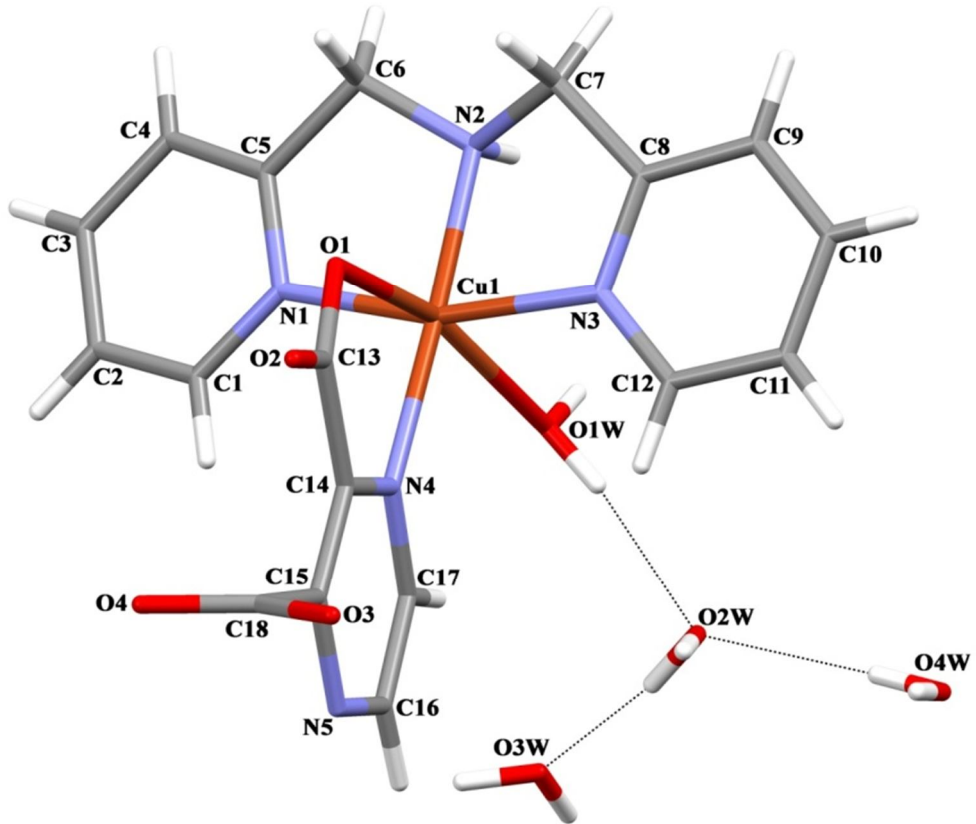
$[Cu(\text{pzdk})(\text{H}_2\text{O})(\text{dpa})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**10**) kompleksinde pirazin-2,3-dikarboksilat ligantı Cu(II) iyonuna, karboksil oksijeni ve pirazin azotundan çift dişli olarak koordine olmuştur (Şekil 4.51). Bozulmuş oktahedral geometri üç dişli dpa ve bir akua ligantı ile tamamlanmıştır. Bu yapının en önemli özelliği, tek çekirdekli birimleri birbirine bağlayan altı üyeli su kümelerinin bulunmasıdır (Şekil 4.52). **9** kompleksinde olduğu gibi kompleksin üç boyutlu yapısı hidrojen bağları ve $\pi\cdots\pi$ etkileşimleri ile oluşmuştur (Şekil 4.53).



Şekil 4.49. $\{[Cd(\mu\text{-pzdk})(\text{dpa})]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**9**) kompleksinin moleküler yapısı



Şekil 4.50. 9 kompleksindeki $\pi \cdots \pi$ etkileşimleri

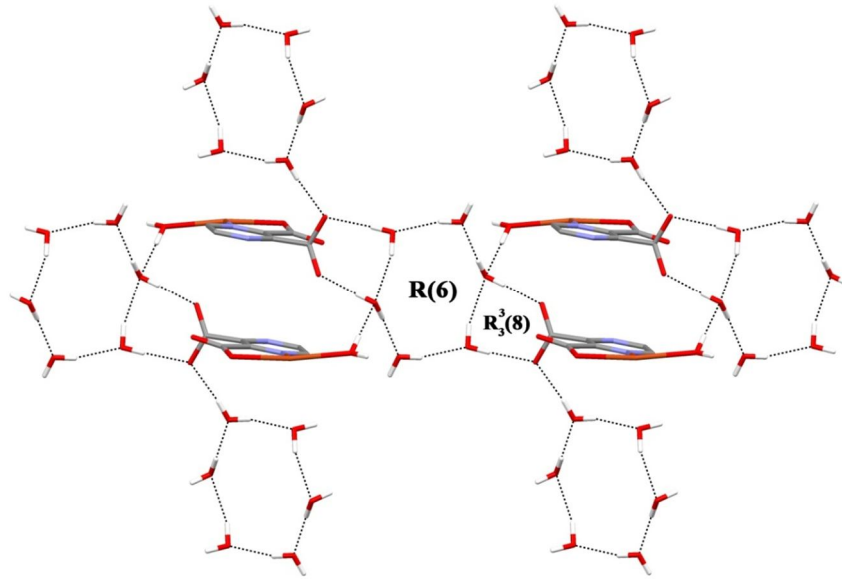


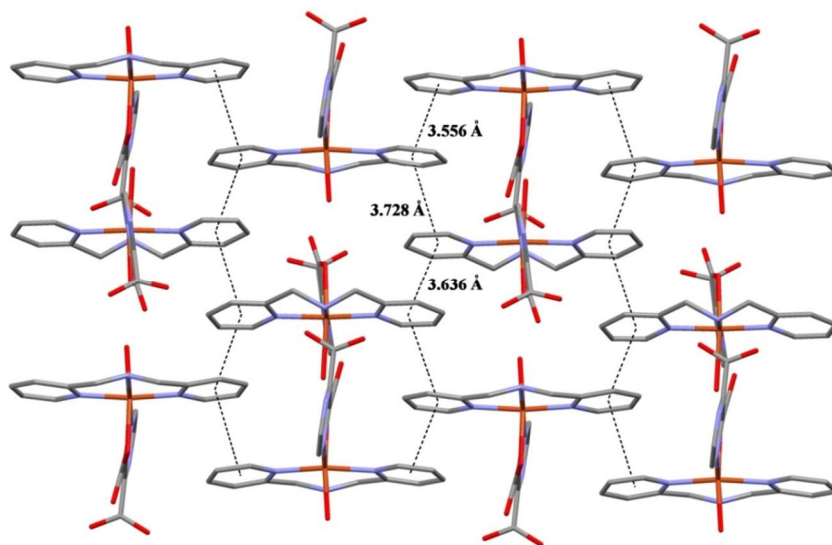
Şekil 4.51. $[\text{Cu}(\text{pzdk})(\text{H}_2\text{O})(\text{dpa})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (10) kompleksinin molekül yapısı

Çizelge 4.17. 9 kompleksinin bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağ geometrileri*

Bağ uzunlukları (Å)				
Cd1–O3 ⁱ	2,263 (2)	Cd1–N5	2,353 (3)	
Cd1–N1	2,322 (2)	Cd1–O1	2,359 (2)	
Cd1–N4	2,328 (2)	O3–Cd1 ⁱⁱ	2,263 (2)	
Cd1–N3	2,338 (2)			
Bağ açıları (°)				
O3 ⁱ –Cd1–N1	87,24 (8)	N4–Cd1–N5	72,12 (8)	
O3 ⁱ –Cd1–N4	109,97 (8)	N3–Cd1–N5	144,95 (8)	
N1–Cd1–N4	157,96 (9)	O3 ⁱ –Cd1–O1	154,71 (7)	
O3 ⁱ –Cd1–N3	112,21 (8)	N1–Cd1–O1	70,11 (8)	
N1–Cd1–N3	114,00 (8)	N4–Cd1–O1	89,92 (8)	
N4–Cd1–N3	73,06 (8)	N3–Cd1–O1	87,97 (8)	
O3 ⁱ –Cd1–N5	83,62 (8)	N5–Cd1–O1	88,10 (8)	
N1–Cd1–N5	97,21 (8)			
Hidrojen bağ geometrileri				
V – H...A	V – H	H...A	V...A	V–H...A (°)
N4–H4...O2 ⁱ	0,86 (1)	2,13 (2)	2,879 (3)	145 (3)
O1W–H11...O1	0,83 (1)	2,10 (2)	2,880 (3)	157 (3)
O1W–H12...O4 ⁱⁱⁱ	0,83 (1)	2,03 (1)	2,865 (3)	177 (4)

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

Şekil 4.52. 10 kompleksindeki hidrojen bağları ve R(6) ve R₃(8) su kümeleri

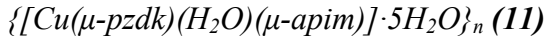


Şekil 4.53. 10 kompleksinde kompleks birimleri arasındaki $\pi \cdots \pi$ etkileşimleri

Çizelge 4.18. 10 kompleksinin bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağ geometrileri*

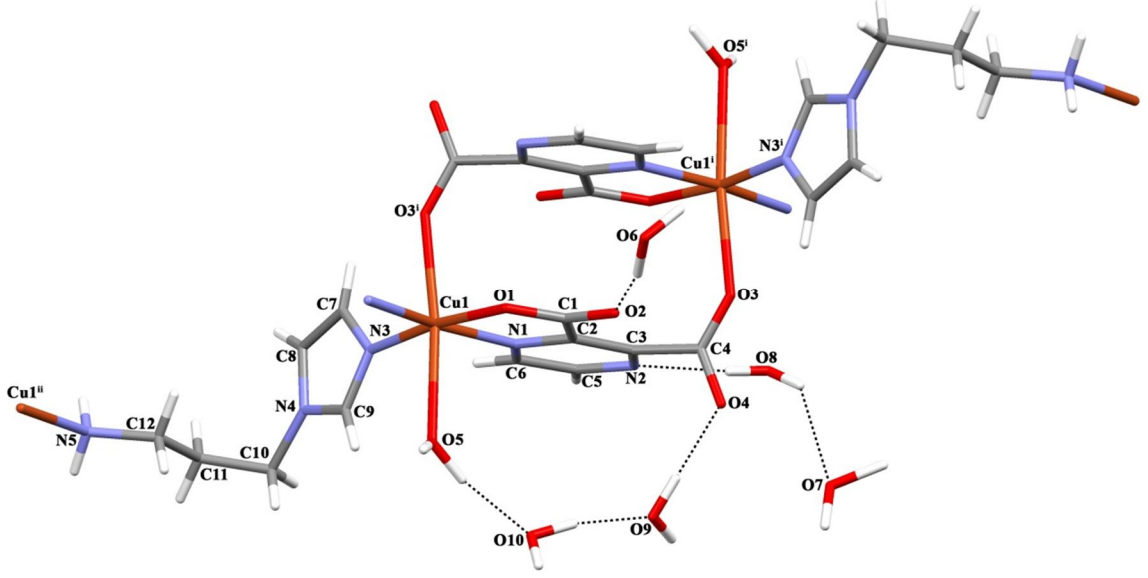
Bağ uzunlukları (Å)				
Cu1–N2	1,992 (3)	Cu1–N4	2,044 (2)	
Cu1–N1	2,015 (3)	Cu1–O1	2,280 (2)	
Cu1–N3	2,026 (3)	Cu1–O1W	2,418 (2)	
Bağ açıları (°)				
N2–Cu1–N1	82,01 (11)	N1–Cu1–O1	92,85 (9)	
N2–Cu1–N3	81,66 (11)	N3–Cu1–O1	89,29 (9)	
N1–Cu1–N3	163,66 (11)	N4–Cu1–O1	77,01 (9)	
N2–Cu1–N4	175,66 (11)	N2–Cu1–O1W	96,84 (10)	
N1–Cu1–N4	98,47 (10)	N1–Cu1–O1W	94,58 (9)	
N3–Cu1–N4	97,79 (10)	N3–Cu1–O1W	87,68 (9)	
N2–Cu1–O1	98,67 (10)	N4–Cu1–O1W	87,43 (9)	
O1–Cu1–O1W	163,59 (8)			
Hidrojen bağ geometrileri				
V–H...A	V–H	H...A	V...A	V–H...A (°)
N2–H2...O2 ⁱ	0,85 (4)	1,92 (4)	2,736 (4)	161 (4)
O1W–H1W1...O1 ⁱ	0,83 (2)	1,91 (2)	2,747 (3)	178 (5)
O1W–H1W2...O2W	0,83 (2)	2,01 (2)	2,835 (3)	172 (5)
O2W–H2W1...O3 ⁱⁱ	0,84 (2)	1,88 (2)	2,710 (3)	175 (5)
O2W–H2W2...O3W	0,84 (2)	1,91 (2)	2,737 (4)	170 (4)
O3W–H3W1...O4 ⁱⁱⁱ	0,84 (2)	1,95 (2)	2,786 (4)	174 (4)
O3W–H3W2...O4W ^{iv}	0,83 (2)	1,97 (2)	2,788 (4)	166 (5)
O4W–H4W1...O4 ⁱⁱ	0,84 (2)	1,97 (2)	2,810 (3)	178 (5)
O4W–H4W2...O2W	0,84 (2)	2,04 (2)	2,858 (3)	164 (4)

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

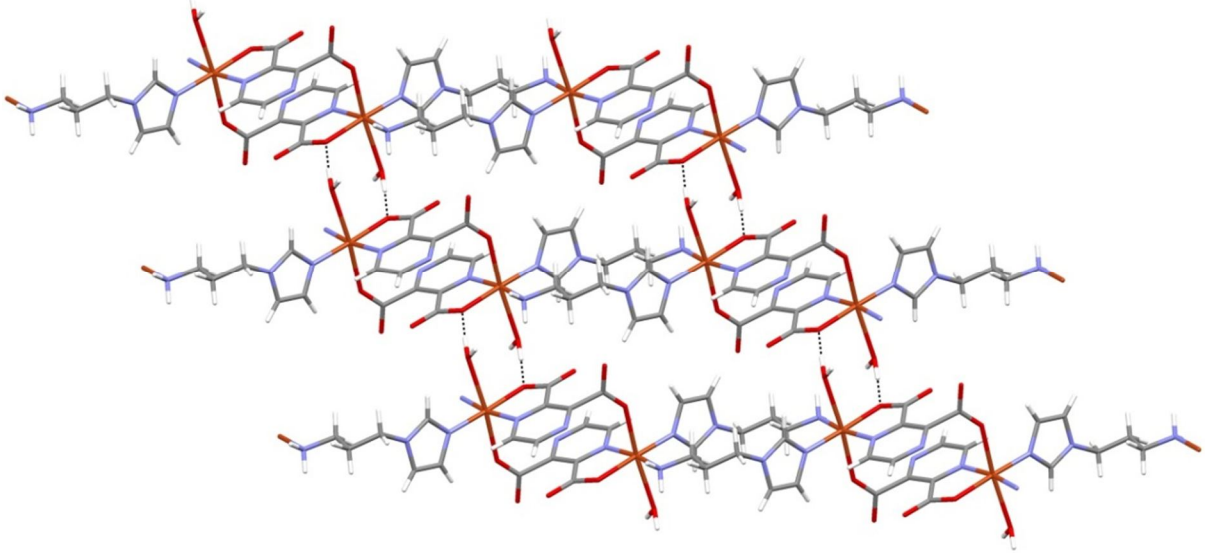


Kompleksinin kristal yapısı Şekil 4.54’de, bağ uzunlukları ve hidrojen bağ geometrileri ise Çizelge 4.19’da verilmiştir. **11** kompleksinin *P*-1 uzay grubuna ve triklirik sisteme sahip olduğu belirlenmiştir. Kompleksin asimetrik biriminde bir Cu(II) iyonu, bir pzdk, bir apim, bir akua ligantı ve beş kristal su molekülü bulunmaktadır. Pzdk ligantı iki Cu(II) iyonu arasında üç dişli köprü ligantı olarak davranmıştır. Cu(II) iyonlarından birine pirazin azotu ve 2-konumundaki karboksil oksijeninden çift dişli, komşu Cu(II) iyonuna ise 3-konumundaki karboksil oksijeninden tek dişli koordine olmaktadır. Bu bağlanma sonucunda oluşan iki çekirdekli [Cu₂(pzdk)₂] birimlerin, iki apim ligantıyla birbirine bağlanmasıyla bir boyutlu (1D) polimerik zincir yapısı oluşmuştur. Cu(II) iyonlarının bozulmuş oktahedral geometrisi akua ligantı ile tamamlanmıştır (Şekil 4.54.).

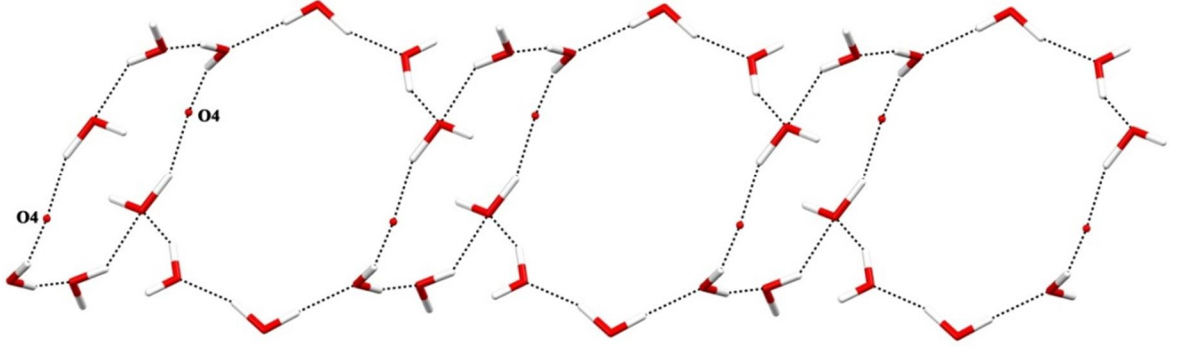
Kompleksin istiflenmesi hidrojen bağları, C–H···π ve C–O···π etkileşimleri ile oluşmuştur. Bir boyutlu zincirlerin, akua ligantı ile karboksil oksijenleri arasındaki O–H···O tipi hidrojen bağları ile birbirine bağlanmasıyla iki boyutlu supramoleküler yapı meydana gelmiştir (Şekil 4.55). Kristal su molekülleri arasındaki güçlü hidrojen bağlarıyla bir boyutlu polimerik su kümesi oluşmuştur (Şekil 4.56). Aynı zamanda 1D su kümesinin karboksil oksijenleri yardımıyla iki farklı halka içeren şerit yapısına dönüştüğü belirlenmiştir. Bir boyutlu su kümelerinin, kompleksteki karboksil oksijenleri, akua ligantı, pirazin azotu ve apim’e ait NH₂ grubu ile hidrojen bağları yapmasıyla iki boyutlu supramoleküler yapı üçüncü boyuta genişlemiştir (Şekil 4.57). Bu etkileşimlere ilave olarak koordinasyona katılmayan karboksil oksijeni (O2) ile pirazin halkası (Cg1 = N(1)-C(2)-C(3)-N(2)-C(5)-C(6)) arasında C1–O2···Cg1 etkileşimi de meydana gelmiştir [O2···Cg1 = 3,439(4), C1···Cg1 = 3,340(5) Å ve C1=O2···Cg1 = 75,1(2) °]. Ayrıca C6–H10 ile imidazol halkası (Cg2) arasında C6–H10···π etkileşimi gözlenmiştir (C6···Cg2 = 3,715(5) Å ve C6–H10···Cg2 = 135 °).



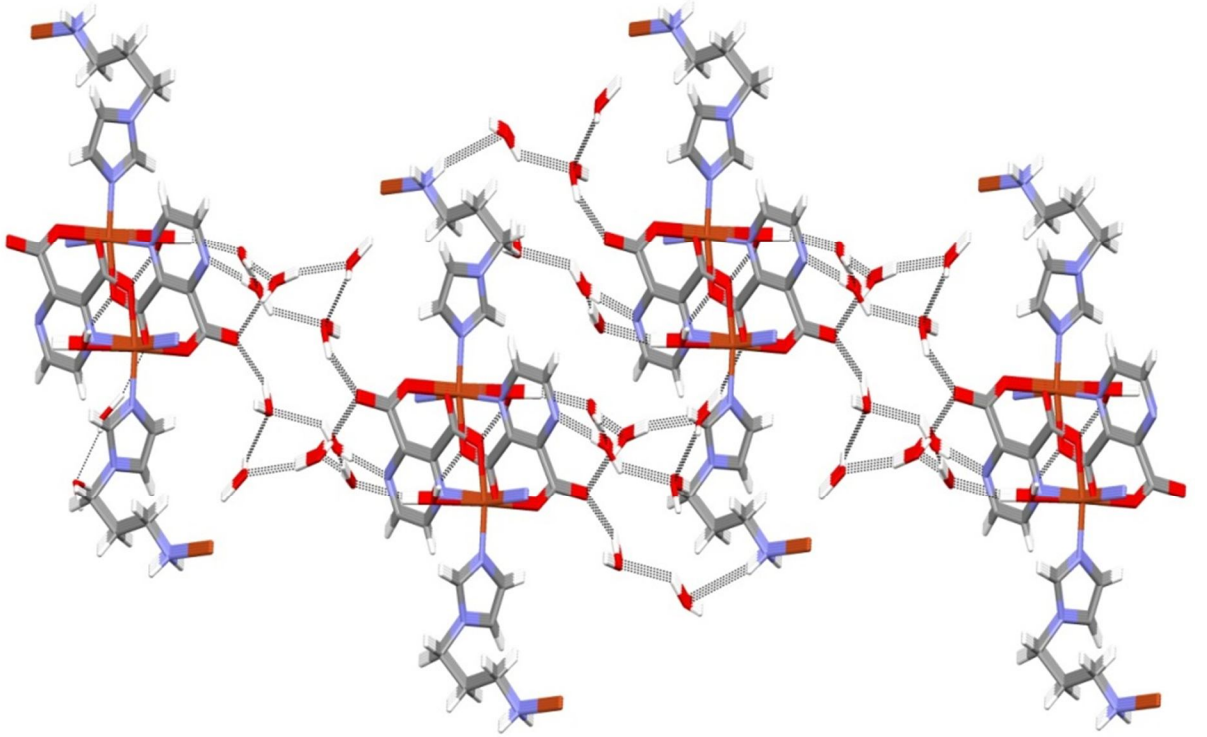
Şekil 4.54. $\{[\text{Cu}(\mu\text{-pzdk})(\text{H}_2\text{O})(\mu\text{-apim})]\cdot 5\text{H}_2\text{O}\}_n$ (11) kompleksinin moleküler yapısı ((i) $-x$, $-y$, $1-z$, (ii) $1-x$, $-y$, $-z$)



Şekil 4.55. $\{[\text{Cu}(\mu\text{-pzdk})(\text{H}_2\text{O})(\mu\text{-apim})]\cdot 5\text{H}_2\text{O}\}_n$ (11) kompleksinin iki boyutlu yapısı



Şekil 4.56. $\{[\text{Cu}(\mu\text{-pzdk})(\text{H}_2\text{O})(\mu\text{-apim})]\cdot 5\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**11**) kompleksindeki bir boyutlu su kümesi

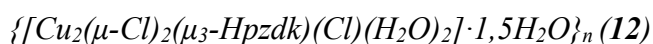


Şekil 4.57. $\{[\text{Cu}(\mu\text{-pzdk})(\text{H}_2\text{O})(\mu\text{-apim})]\cdot 5\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**11**) kompleksinin üç boyutlu supramoleküler yapısı

Çizelge 4.19. 11 kompleksinin bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağ geometrileri

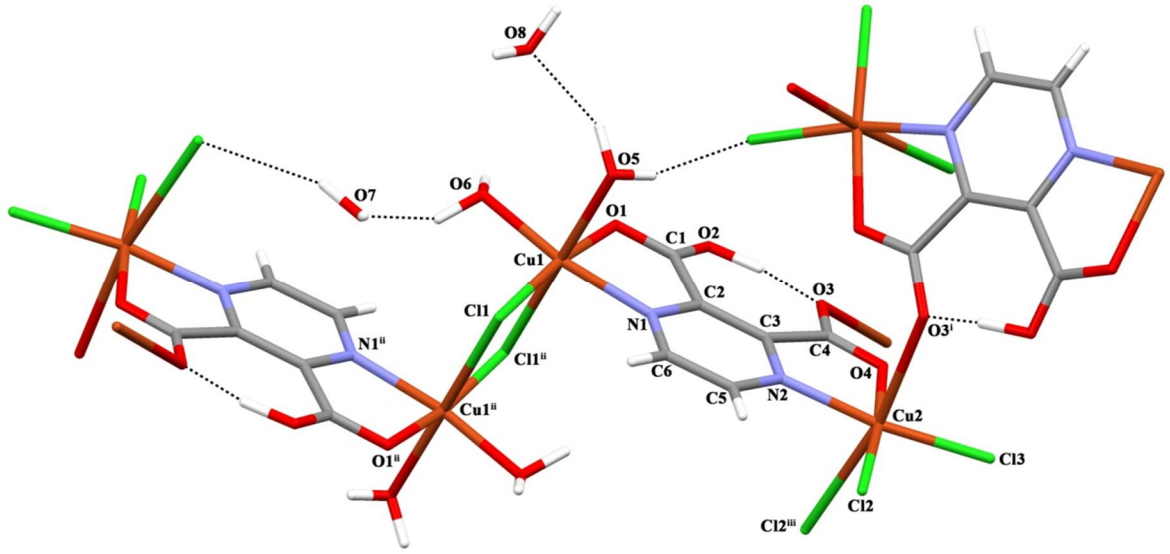
Bağ uzunlukları (Å)				
Cu1–N3	1,977 (3)	Cu1–N1	2,035 (4)	
Cu1–O1	1,984 (3)	Cu1–O3 ⁱⁱ	2,360 (3)	
Cu1–N5 ⁱ	2,004 (4)	O3–Cu1 ⁱⁱ	2,360 (3)	
N5–Cu1 ⁱ	2,004 (4)			
Bağ açıları (°)				
N3–Cu1–O1	172,77(14)	O1–Cu1–N1	80,94 (13)	
N3–Cu1–N5 ⁱ	96,74 (14)	N5 ⁱ –Cu1–N1	169,19 (14)	
O1–Cu1–N5 ⁱ	88,25 (13)	N3–Cu1–O3 ⁱⁱ	88,53 (13)	
N3–Cu1–N1	94,05 (14)	O1–Cu1–O3 ⁱⁱ	97,01 (13)	
N5 ⁱ –Cu1–O3 ⁱⁱ	86,73 (15)	N1–Cu1–O3 ⁱⁱ	94,23 (14)	
Hidrojen bağ geometrileri				
V–H···A	V–H	H···A	V···A	V–H···A (°)
O5–H5C···O10 ⁱⁱⁱ	1,01	1,84	2,8279	165
O5–H5D···O1 ^{iv}	0,98	1,91	2,8671	164
O6–H(6D)···O2 ^{iv}	1,07	2,00	3,0306	162
O6–H(6F)···O7 ^v	0,96	2,32	3,1400	142
O7–H(7A)···O4 ^{vi}	1,16	1,83	2,8647	146
O8–H(8A)···O7	0,90	2,25	2,9500	134
O8–H(8B)···N2 ⁱⁱ	0,87	2,10	2,9636	176
O9–H(9A)···O4 ⁱⁱⁱ	0,90	1,90	2,7767	164
O9–H(9B)···O6	0,88	1,93	2,7850	164
O10–H(10A)···O9	0,94	1,79	2,7135	169
O10–H(10B)···O(8)	1,11	1,68	2,7591	161

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



$\{[Cu_2(\mu-Cl)_2(\mu_3-Hpzdk)(Cl)(H_2O)_2] \cdot 1,5H_2O\}_n$ kompleksinin asimetrik biriminde farklı koordinasyon çevresine sahip iki Cu(II) iyonu bulunmaktadır ve her iki iyonda beş koordinasyonludur. Ayrıca diğer komplekslerden farklı olarak yapıda tek protonunu kaybetmiş hidrojen pirazin-2,3-dikarboksilat (Hpzdk) ligantı bulunmuştur. Bilindiği gibi beş koordinasyonlu sistemlerde daha öncede belirtildiği gibi geometri trigonalite indeksi

(tau, τ) ile belirlenebilmektedir ($\tau = (\beta - \alpha)/60$, burada β ve α büyüklük olarak en büyük iki açıdır). **12** kompleksi için Cu1 atomunun koordinasyonu ile ilgili olarak trigonalite indeksi $\tau = 0,03$ olarak hesaplanmıştır ve koordinasyonun bu değere göre hafifçe bozulmuş kare piramit geometride olduğu söylenebilir (Şekil 4.58).

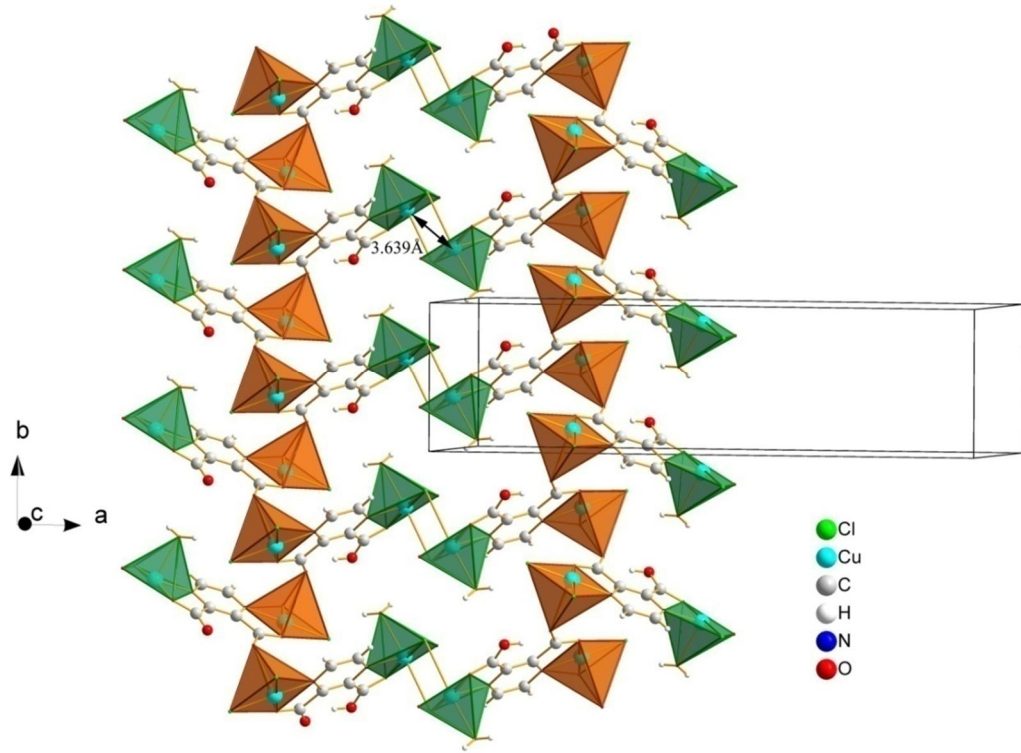


Şekil 4.58. $\{[Cu_2(\mu-Cl)_2(\mu_3-Hpzdk)(Cl)(H_2O)_2] \cdot 1.5H_2O\}_n$ (**12**) kompleksinin moleküler yapısı

Bu yapıda taban düzlemi bir pirazin azotu N(1), bir karboksilat oksijeni O(1), bir akua ligantı O(6) ve bir kloro Cl(1) ligantı ile oluşurken, eksensel konumda diğer koordine su molekülünün oksijen O(5) atomu yer almaktadır. Yukarıda bahsedilen karepiramit geometriye ek olarak, Cu(1) atomu etrafındaki geometrinin altıncı koordinasyonunun komşu birimdeki bir klorür iyonu $Cl(1)^i$ (i: -x, 1-y, -z) ile tamamlandığı ve böylelikle kare piramit geometrinin, oktahedral geometriye genişlediğinden de bahsedilebilir. 4+1+1*-şeklindeki koordinasyon Şekil 4.59.'da gösterilmiştir ($Cu(1)-Cl(1)^i = 2,882 \text{ Å}$).

Cu(2) etrafındaki geometri bir dereceye kadar bozulmuş kare piramit olarak tanımlanabilir. Fakat koordine atomlar Cu(1)'dekinden farklıdır. Bozulmuş kare piramit geometri ekvatorial düzlemi oluşturan Hpzdk ligantından gelen bir azot atomu N(2), bir karboksil oksijen atomu O(4) ve iki klor atomu, Cl(2) ve Cl(3), ile tamamlanmaktadır. Eksenlerde ise komşu birimden gelen karboksil grubunun bir

oksijen atomu ($O3^{ii}$, (ii) $-x + 0,5$, $y - 0,5$, $-z + 0,5$) yer almaktadır. Cu(1)'e benzer olarak Cu(2) koordinasyonunda uzun mesafeli Cl(2)ⁱⁱⁱ (iii: $-x$, $1-y$, $-z$) atomu ile tamamlanmakta ve koordinasyon kare piramit yapıdan oktahedral geometriye dönüşmektedir ($((4+1+1)^*)$ -şeklinde koordinasyon, Şekil 4.59.).



Şekil 4.59. Metal atomlarının geometrisini gösteren iki boyutlu yapı

Hpzdk ligantı iki merkez atom arasında beş dişli monoanyonik köprü ligantı olarak davranmaktadır. Bu bağlanma şekli Hpzdk ligantında ilk defa gözlenmiştir. Kloro ligantları iki Cu(II) merkezi arasında köprü olarak davranmış ve Cu_2Cl_2 birimlerini oluşturmuştur. Köprü düzlemi içerisinde iki bakır atomu arasındaki mesafe 3,639 (5) Å'dur. CSD'den (Cambridge Structural Database) elde edilen 188 çift çekirdekli bakır(II) kompleksi için bulunan ortalama değerden [3,499 (133) Å] daha uzundur (Safari et al. 2009).

Geçmiş yıllarda dianyonik pzdik ligantı içeren çeşitli kompleksler Ag^+ , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} ve Ln^{3+} gibi iyonlar ile sentezlenmiş ve literatüre kazandırılmıştır. Fakat bugüne kadar monoanyonik Hpzdk ligantı ile Cu(II) ve Cd(II) metal iyonları içeren

koordinasyon polimerleri literatürde bulunmamaktadır. Tez kapsamında Hpzdk ligantı ile iki yeni koordinasyon polimeri başarıyla sentezlenmiştir.

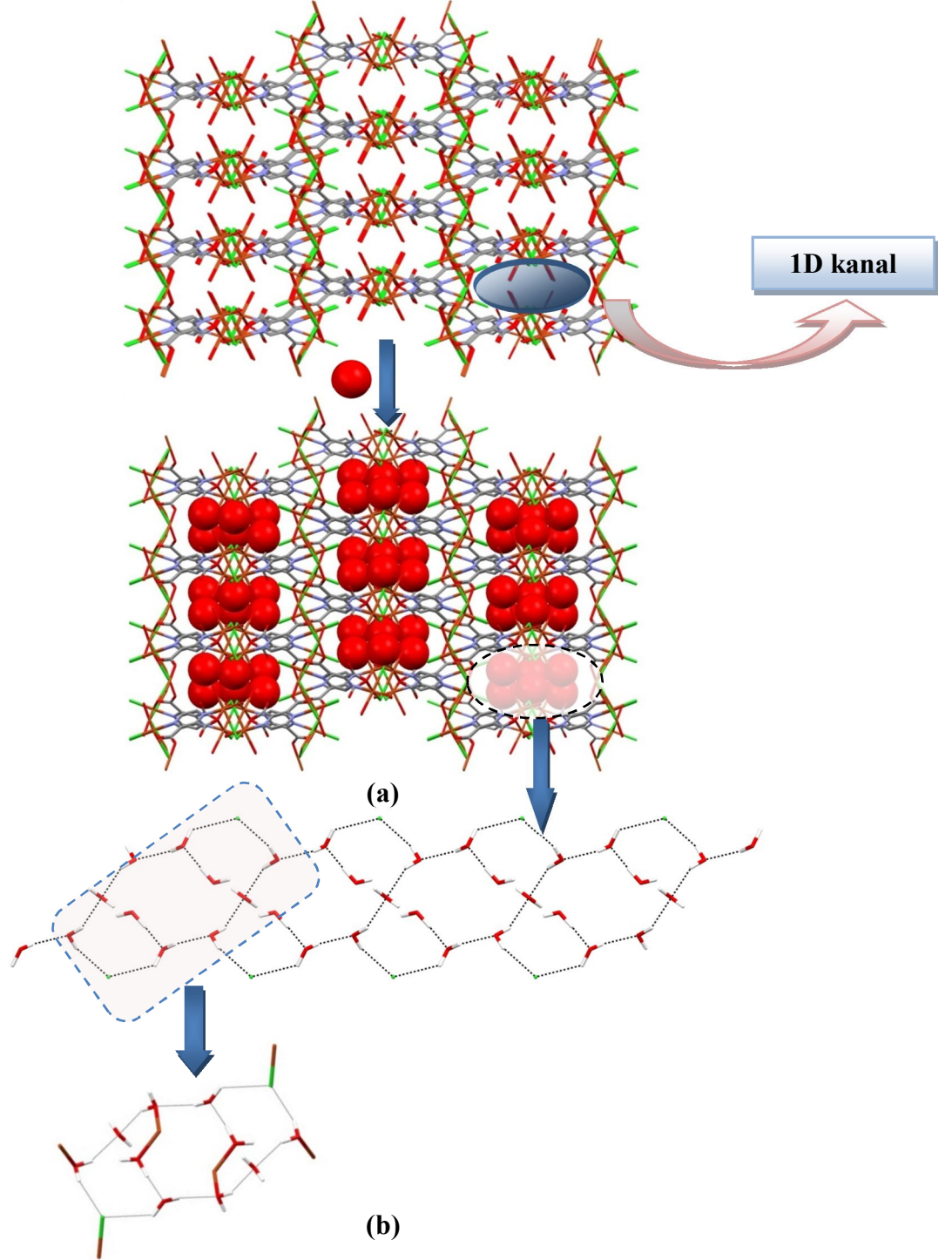
$\text{Cu}(2)-\text{O}(3)^i$ (i: $-x+0,5$, $y-0,5$, $-z+0,5$) bağ uzunluğu $2,674(3)$ Å, $\{[\text{Cu}_4(\mu\text{-pzdk})_4(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 10\text{H}_2\text{O}\}_n$ (Liu and Yin 2007) ($1,937(3)$ Å) ve $[\text{Cu}_2(\text{pzdk})_2(\text{L})]_n$ ($1,973(8)$ Å) komplekslerinde gözlenen değerlerden uzundur. Bunun yanında $\text{Cu}1-\text{O}3^i$ bağ uzunluğu $[\text{Cu}(\text{Hpzdk})_2]_n$ ($2,616(3)$ Å) kompleksindeki değerle uyum içerisindedir.

12'nin kristal yapısı, moleküller arası $\text{O}_w-\text{H}\cdots\text{O}_w$ ve $\text{O}_w-\text{H}\cdots\text{Cl}$ hidrojen bağları ile kararlı hale gelmektedir. $\text{O}_w\cdots\text{O}_w$ uzunluğu $2,682(3)-3,187(3)$ Å aralığında değişmektedir. Komplekste molekül içi hidrojen bağlarının $\text{O}_{\text{pydz}}-\text{H}\cdots\text{O}$, $\text{C}-\text{H}\cdots\text{Cl}$ olmak üzere iki türü mevcuttur. Hidrojen bağı etkileşimlerinin tümü ve $\pi\cdots\pi$ etkileşimleri kompleksin kararlılığını artırmaktadır.

Kompleksin tüm bu özelliklerinin yanında, hem Hpzdk hem de kloro ligantlarının $\text{Cu}(\text{II})$ iyonlarına köprü olarak koordine olmasıyla oluşan üç boyutlu yapı, aynı zamanda bir boyutlu kanallarda içermektedir (Şekil 4.60. (a)).

PLATON analizi kullanılarak moleküler paketlenme içerisinde, birim hücre hacminin %1,5'na karşılık gelen $41,8$ Å³ hacimli boşlukların olduğu hesaplanmıştır. Kompleksin çarpıcı bir diğer özelliği ise $[001]$ doğrultusunda uzanan hidrojen bağları ile oluşmuş bant şeklindeki melez su kümelerinin varlığıdır. Su kümelerinin oluşumunda akua ligantları ve kloro ligantları, su molekülleri ve $\text{Cu}(\text{II})$ iyonları önemli rol oynamaktadır (Şekil 4.60 (b)). İki kristal su molekülü ($\text{O}7$ ve $\text{O}8$) ve iki akua ligantının ($\text{O}5$ ve $\text{O}6$) hidrojen bağları ile birbirlerine bağlanmasıyla çizgisel yedi üyeli su kümeleri oluşmuştur. Su kümelerinin kloro ligantı ($\text{Cl}3$) ile etkileşimi sonucunda on üyeli halkalar bant şeklinde sınırsız uzayan motifleri meydana getirmiştir. Bu motifler $\text{T}10(3)$ olarak isimlendirilmektedir. Şekil 4.60 (b)'de gösterildiği gibi $(\text{H}_2\text{O})_8\text{Cl}_2$ kümeleri hem hidrojen bağları hem de koordinasyon etkileşimleri ile meydana gelmektedir. Su kümeleri ile ilgili geometrik parametreler Çizelge 4.20'de verilmiştir. $\text{T}10(3)$ motifi sergileyen su kümesinde ortalama $\text{O}\cdots\text{O}$ uzaklığı $2,845$ Å'dur. Bu değer sıvı fazdaki sudan ve buzdan ($2,854$ Å) biraz uzundur.

Bilgimiz dahilinde, literatürde bir çok melez ve supramoleküler yapıya sahip $[\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_2]_x$ zincir tipinde su kümesi bulunmasına rağmen, şu ana kadar böyle bir düzenleme ile karşılaşılmamıştır. Bu komplekste hem su-su hem de su-klor etkileşimleri tüm yapının kararlılığının sağlanmasında büyük öneme sahiptir.

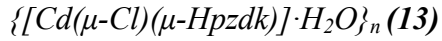


Şekil 4.60.(a) 12'nin üç boyutlu yapısı ve içerdiği bir boyutlu kanallar (b) Kristal su moleküllerinin oluşturduğu T10(3) tipi su kümeleri

Çizelge 4.20. 12 kompleksinin bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağ geometrileri*

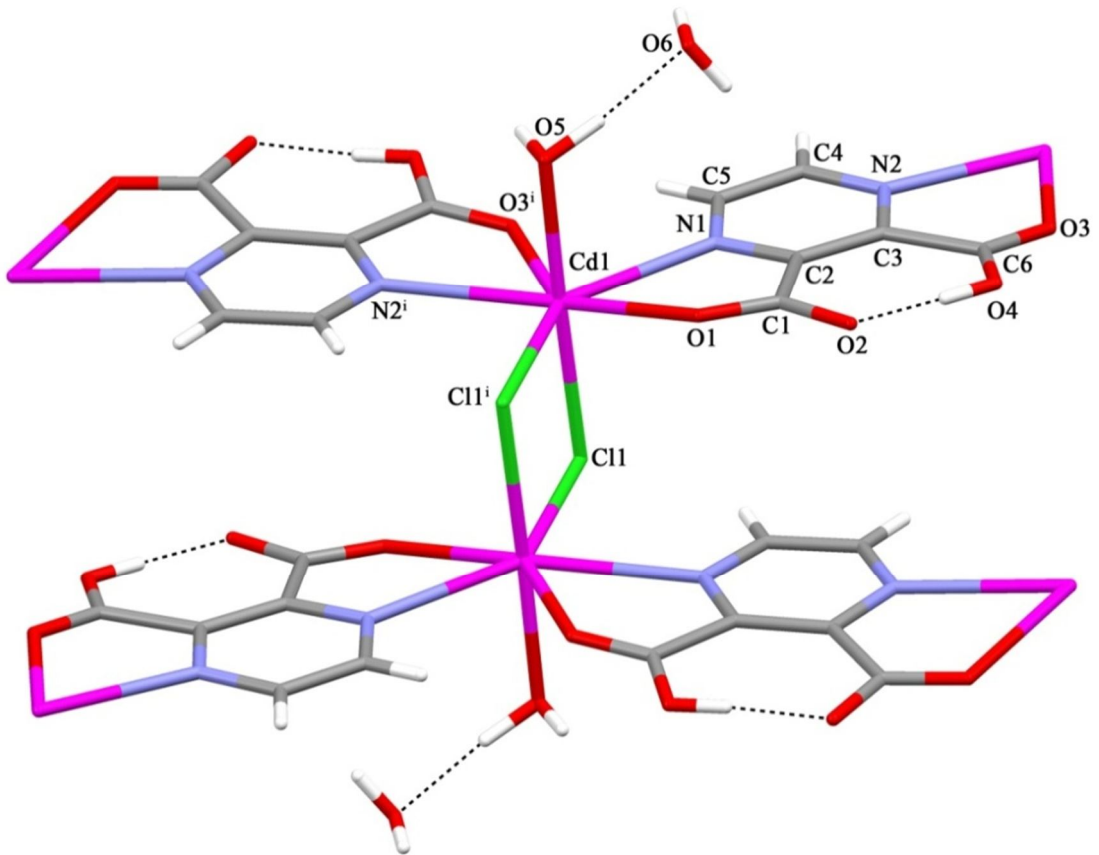
Bağ uzunlukları (Å)				
N1–Cu1	2,022 (2)	O5–Cu1	2,361 (3)	
N2–Cu2	2,031 (2)	O6–Cu1	1,9515 (19)	
O1–Cu1	2,006 (2)	Cl1–Cu1	2,2300 (7)	
O4–Cu2	1,993 (2)	Cl2–Cu2	2,2530 (7)	
Cl3–Cu2	2,2161 (7)			
Bağ açıları (°)				
O6–Cu1–O1	91,70 (9)	N1–Cu1–O5	85,05 (10)	
O6–Cu1–N1	170,74 (9)	Cl1–Cu1–O5	97,62 (7)	
O1–Cu1–N1	80,31 (8)	O4–Cu2–N2	79,01 (9)	
O6–Cu1–Cl1	93,27 (7)	O4–Cu2–Cl3	90,78 (6)	
O1–Cu1–Cl1	168,94 (8)	N2–Cu2–Cl3	169,31 (7)	
N1–Cu1–Cl1	95,42 (7)	O4–Cu2–Cl2	174,43 (6)	
O6–Cu1–O5	90,63 (10)	N2–Cu2–Cl2	96,02 (7)	
O1–Cu1–O5	92,20 (9)	Cl3–Cu2–Cl2	94,32 (3)	
Hidrojen bağ geometrileri				
V – H···A	V – H	H···A	V···A	V–H···A (°)
C5–H5···Cl2	0,93	2,67	3,248 (3)	121
C6–H6···Cl1	0,93	2,68	3,241 (3)	120
O2–H2···O3	1,0477 (19)	1,376 (2)	2,411 (3)	168,34 (19)
O5–H5B···O8	0,925 (3)	1,9964 (16)	2,854 (3)	153,40 (16)
O6–H6B···O7	0,963 (2)	1,885 (3)	2,689 (3)	139,23 (19)
C6–H6···O2 ⁱ	0,93	2,60	3,292 (4)	131
O5–H5B···O2 ⁱⁱ	0,925 (3)	2,774 (3)	3,302 (4)	117,26 (17)
O8–H8A···O1 ⁱⁱ	0,904 (3)	2,848 (2)	3,263 (4)	109,54 (18)
O8–H8A···O2 ⁱⁱ	0,904 (3)	2,800 (2)	3,337 (3)	119,31 (5)
O5–H5A···Cl3 ⁱⁱⁱ	0,842 (3)	2,37	3,186 (3)	162,22 (18)
O6–H6A···O1 ^{iv}	0,958 (2)	1,939 (2)	2,883 (3)	168,38 (15)
O6–H6A···O6 ^{iv}	0,958 (2)	2,979 (2)	3,471 (4)	113,28 (17)
O7–H7A···O5 ^v	1,040 (3)	2,077 (3)	2,984 (4)	144,31 (18)
O7–H7B···Cl2 ^{vi}	0,948 (2)	2,51	3,408 (2)	157,87 (16)
O7–H7B···Cl3 ^{vi}	0,948 (2)	2,67	3,244 (3)	119,71 (17)
O8–H8A···O1 ^{vii}	0,904 (3)	2,989 (2)	3,263 (4)	99,60 (18)
O8–H8A···Cl1 ^{viii}	0,904 (3)	2,42	3,1547 (18)	138,39 (7)

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

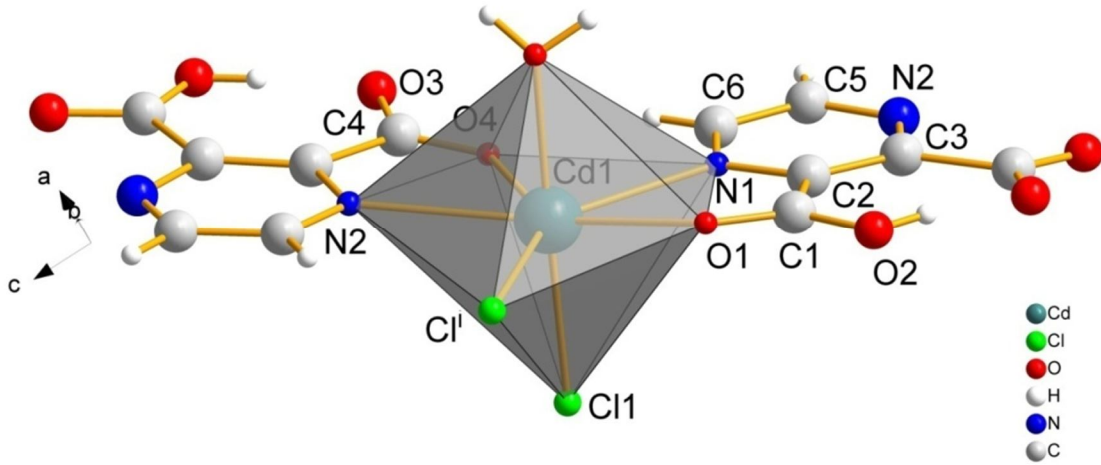


Kompleksin moleküler yapısı Şekil 4.61’de, bağ uzunlukları, bağ açıları ve hidrojen bağ geometrileri Çizelge 4.21’de verilmiştir. Cd(II) merkez atomu yedi koordinasyonludur ve beşgen çift piramit geometrisine sahiptir (Şekil 4.62). Cd(II) iyonu iki azot, üç oksijen atomu ve iki kloro ligantı ile koordine edilmiştir. Hpzdk ligantı bir karboksilat oksijeni ve bir azot atomuyla Cd(II) iyonuna koordine olmuş ve iki Cd (II) atomu arasında şelat yapan μ_2 -ligant olarak davranmıştır (Şekil 4.61).

Azot atomları (N1 ve N2) ve iki oksijen atomu (O1 ve O4) monoanyonik (Hpzdk) ligantına, diğer oksijen atomu su molekülüne aittir. Taban düzleminde N1, O1, N2ⁱ O4ⁱ ve Cl1ⁱ atomları bulunurken, O5 ve Cl1 atomları eksenlerde yer almaktadır. Cd-Cl bağ mesafesinin (2,547(1) Å), **12** kompleksindeki bağdan daha kısa olduğu belirlenmiştir.



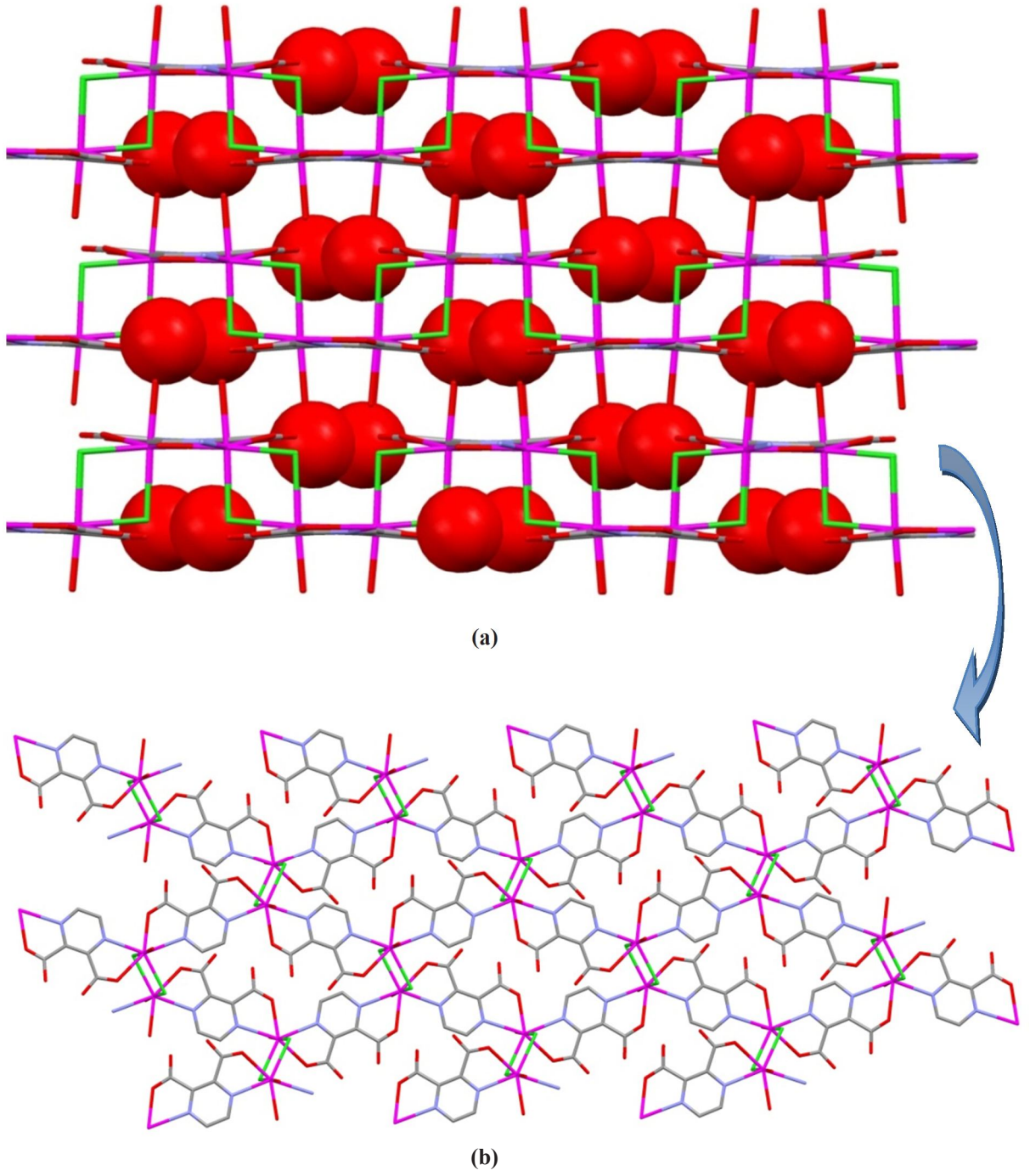
Şekil 4.61. $\{[Cd(\mu-Cl)(\mu-Hpzdk)] \cdot H_2O\}_n$ (**13**) kompleksinin molekül yapısı



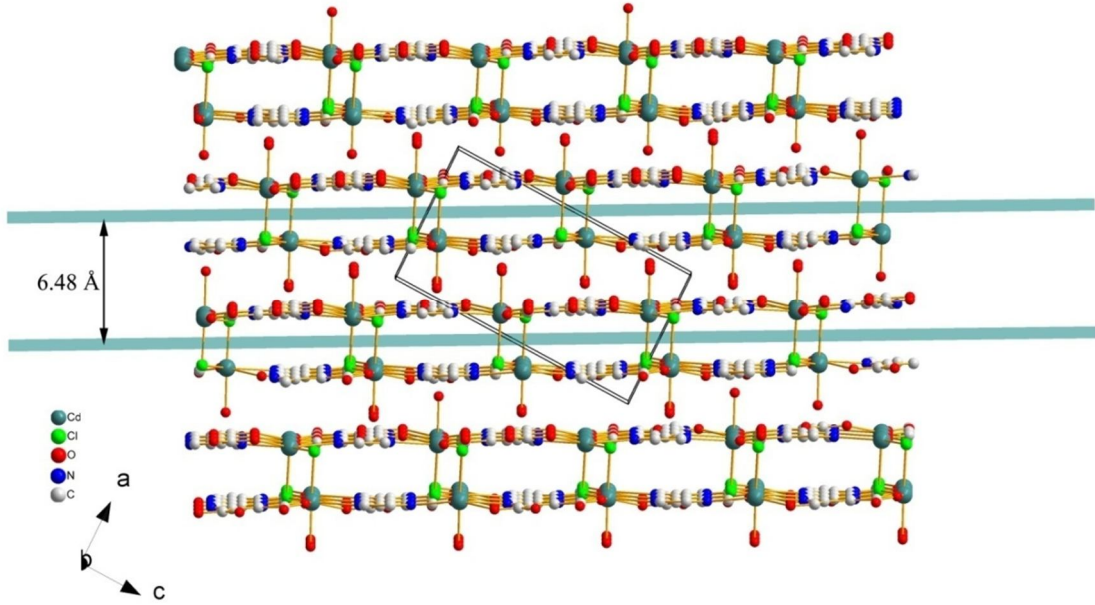
Şekil 4.62. 13 kompleksinin beşgen çift piramit geometrisinin gösterimi

[Cd(μ -Cl)(μ -Hpzd)] birimleri arasındaki Cd–Cd mesafesi (3,846 (2) Å), Cu–Cu mesafesinden daha uzundur. Hem kloro hem de Hpzd ligantının Cd(II) iyonları arasında köprü olarak bağlanmasıyla iki boyutlu çok merkezli yapı elde edilmiştir (Şekil 4.63). Komşu iki boyutlu düzlemler arasındaki en yakın mesafe ise 6,487 Å'dur (Şekil 4.64). Hpzd ligantının yapısında bulunan karboksil gruplarının her ikisi de Cd(II) iyonlarına koordine olduğundan pirazin düzleminden çok bükülmemişlerdir. Karboksil grupları ile pirazin düzlemi arasındaki dihedral açı 3,32 (2) ve 5,76 (2)°'dir.

Hpzd ligantının karboksilat gruplarının iki oksijen atomu (O1 ve O4ⁱⁱ) ve iki azot atomu (N1 ve N2ⁱⁱ) ekvatoryal düzlemi meydana getirmektedir. Cd–N_{pzd} uzaklıkları 2,576 (2)-2,602(2) Å aralığındadır. Bu bağ uzunluğu {[Cd(pzdk)(4-mim)(5-mim)₂]·½H₂O}_n (Yeşilel et al. 2010a) (2,408(2)Å), [Cd(pzdk)(2,2'-bpy)]_n (Han et al. 2008a) (2,356(2)Å), [Cd(pzdk)(H₂O)₂]_n (2,325(2)Å), [Cd(pzdk)(H₂O)₃]_n (Han et al. 2006) (2,346(5)Å) ve [Cd₂(pzdk)₂(4,4'-bpy)(H₂O)₂]_n (Han et al. 2008b) (2,374(2) Å) komplekslerindeki önemli derecede uzundur. Cd1–O_{pzd} (2,360 (2) ve 2,428 (2) Å) bağ uzunlukları [Cd(pzdk)(H₂O)₂]_n (Yao et al. 2008) (2,34(2) Å) ve [Cd(pzdk)(2,2'-bpy)]_n (2,313(2) Å) komplekslerindeki bağlardan uzundur.

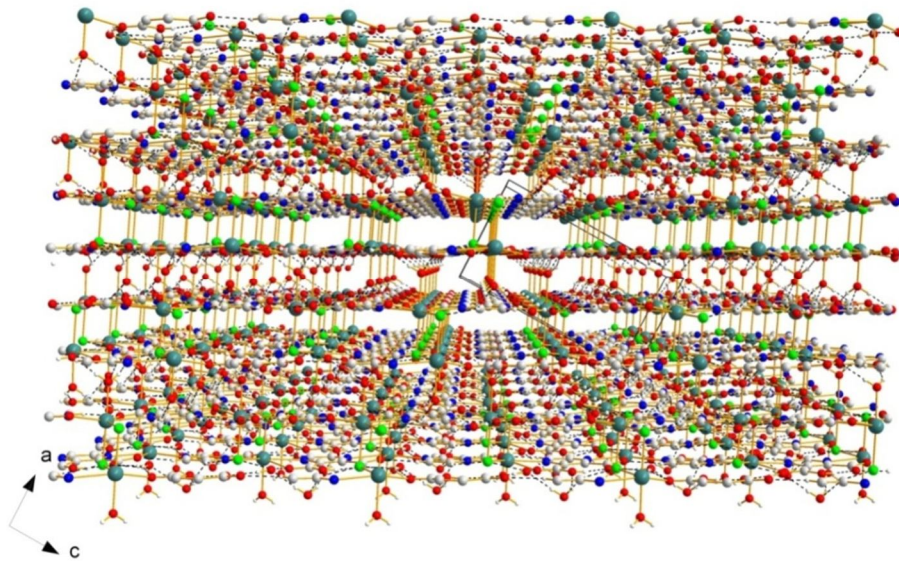


Şekil 4.63. 5 (a) Kompleksinin üç boyutlu yapısı ve (b) iki boyutlu supramoleküler yapısı



Şekil 4.64. 5 kompleksinde düzlemler arası uzaklık

Kompleksin kristal paketlenmesi moleküller arası ve moleküller içi hidrojen bağlarından oluşmaktadır. Kristal yapısı koordine ve koordine olmayan su molekülleri, karboksilat oksijenleri, klor iyonları arasında oluşan moleküller arası hidrojen bağları aracılığıyla kararlı hale gelmektedir (Şekil 4.65). Komplekste komşu tabakalar arasında bulunan düzlemsel boşluklardaki su molekülleri, yapıdaki kristal paketlenmesi üzerinde kararlaştırıcı bir etkiye sahiptir. Bu moleküller arası etkileşimlerin tümü üç boyutlu yapı ile sonuçlanmaktadır (Şekil 4.61).



Şekil 4.65. 5 kompleksindeki hidrojen bağları

Çizelge 4.21. 13 kompleksinin bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağ geometrileri*

Bağ uzunlukları (Å)				
N1–Cd1	2,5745 (18)	O5–Cd1	2,256 (2)	
N2–Cd1 ⁱ	2,6034 (19)	Cd1–Cl1	2,5455 (7)	
O3–C6 ⁱⁱ	1,235 (3)	Cd1–N2 ⁱⁱ	2,603 (2)	
O3–Cd1	2,359 (2)	Cd1–Cl1 ⁱⁱⁱ	2,7120 (6)	
O1–Cd1	2,430 (2)	Cl1–Cd1 ⁱⁱⁱ	2,7120 (6)	
Bağ açıları (°)				
O5–Cd1–O3	84,16 (8)	O3–Cd1–N2 ⁱⁱ	63,16 (6)	
O5–Cd1–O1	85,12 (8)	O1–Cd1–N2 ⁱⁱ	153,08 (7)	
O3–Cd1–O1	139,17 (6)	Cl1–Cd1–N2 ⁱⁱ	97,86 (5)	
O5–Cd1–Cl1	176,62 (6)	N1–Cd1–N2 ⁱⁱ	139,86 (7)	
O3–Cd1–Cl1	93,20 (5)	O5–Cd1–Cl1 ⁱⁱⁱ	97,37 (6)	
O1–Cd1–Cl1	95,55 (6)	O3–Cd1–Cl1 ⁱⁱⁱ	145,01 (4)	
O5–Cd1–N1	86,41 (7)	O1–Cd1–Cl1 ⁱⁱⁱ	75,49 (4)	
O3–Cd1–N1	77,36 (6)	Cl1–Cd1–Cl1 ⁱⁱⁱ	86,01 (2)	
O1–Cd1–N1	62,72 (6)	N1–Cd1–Cl1 ⁱⁱⁱ	137,60 (5)	
Cl1–Cd1–N1	90,94 (5)	N2 ⁱⁱ –Cd1–Cl1 ⁱⁱⁱ	82,26 (5)	
O5–Cd1–N2 ⁱⁱ	82,87 (7)			
Hidrojen bağ geometrileri				
V – H...A	V–H	H...A	V...A	V–H...A (°)
O4–H2...O2	0,82	1,57	2,390 (3)	176
C5–H3...O3	0,93	2,31	2,982 (3)	129
O5–H5B...O3	0,947 (2)	2,505 (2)	3,094 (3)	120,4 (1)
O5–H5B...O2 ^{iv}	0,947 (2)	2,107 (2)	2,936 (3)	145,5 (1)
O5–H5A...O6 ^v	0,940 (2)	1,703 (2)	2,624 (3)	165,2 (2)

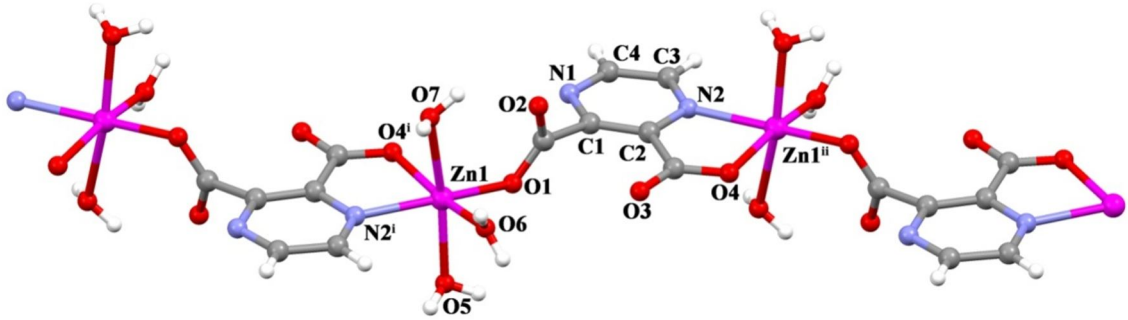
*Simetri kodları: (i) $x-1/2, -y+1/2, z-1/2$; (ii) $x+1/2, -y+1/2, z+1/2$; (iii) $-x+1, -y, -z+1$; (iv) $-x+3/2, y+1/2, -z+1/2$; (v) $x+1/2, -y+1/2, z-1/2$,

$[Zn(\mu\text{-pzdk})(H_2O)_3]_n$ (**14**) kompleksinin kristal yapısı

$[Zn(\mu\text{-pzdk})(H_2O)_3]_n$ kompleksi (**14**) monoklinik birim hücrede ve $P2_1/c$ uzay grubunda kristallenmiştir. Protonlarını tamamen kaybetmiş olan pzdk ligantının komşu Zn(II) iyonları arasında köprü ligant olarak davranmasıyla b eksenini boyunca bir boyutlu doğrusal zincir yapısı oluşmuştur. Şekil 4.66’da görüldüğü gibi Zn(II) iyonları, üç akua ligantı, pzdk ligantının bir azot atomu (N2) ve iki karbonil oksijeniyle (O1 ve O4ⁱ) çevrelenmekte ve bozulmuş oktahedral geometriyi oluşturmaktadır. [Ortalama Zn1–O = 2,071 ve Zn2–N2 = 2,145(2) Å].

Hidrojen bağ geometrileri Çizelge 4.22’de verilmiştir. Kompleksin kristal paketlenmesinde moleküller arası hidrojen bağları ve $C=O\cdots\pi$ etkileşimleri oldukça

etkilidir (Şekil 4.67). Komşu zincirler arasında üç boyutlu yapı, akua ligantları, karboksil grubunun oksijen atomları ve pirazin halkasının azot atomu arasında oluşan hidrojen bağları ile sağlanmıştır (Şekil 4.67). Bu etkileşime ilave olarak, komşu zincirler arasında $C6=O3$ ve pirazin halkası (Cg1) (Cg1 = N1, N2, C1, C2, C3, C4 ve $O3 \cdots Cg1 = 3.298 \text{ Å}$) arasında $C=O \cdots \pi$ etkileşimleri de oluşmuştur (Şekil 4.67).

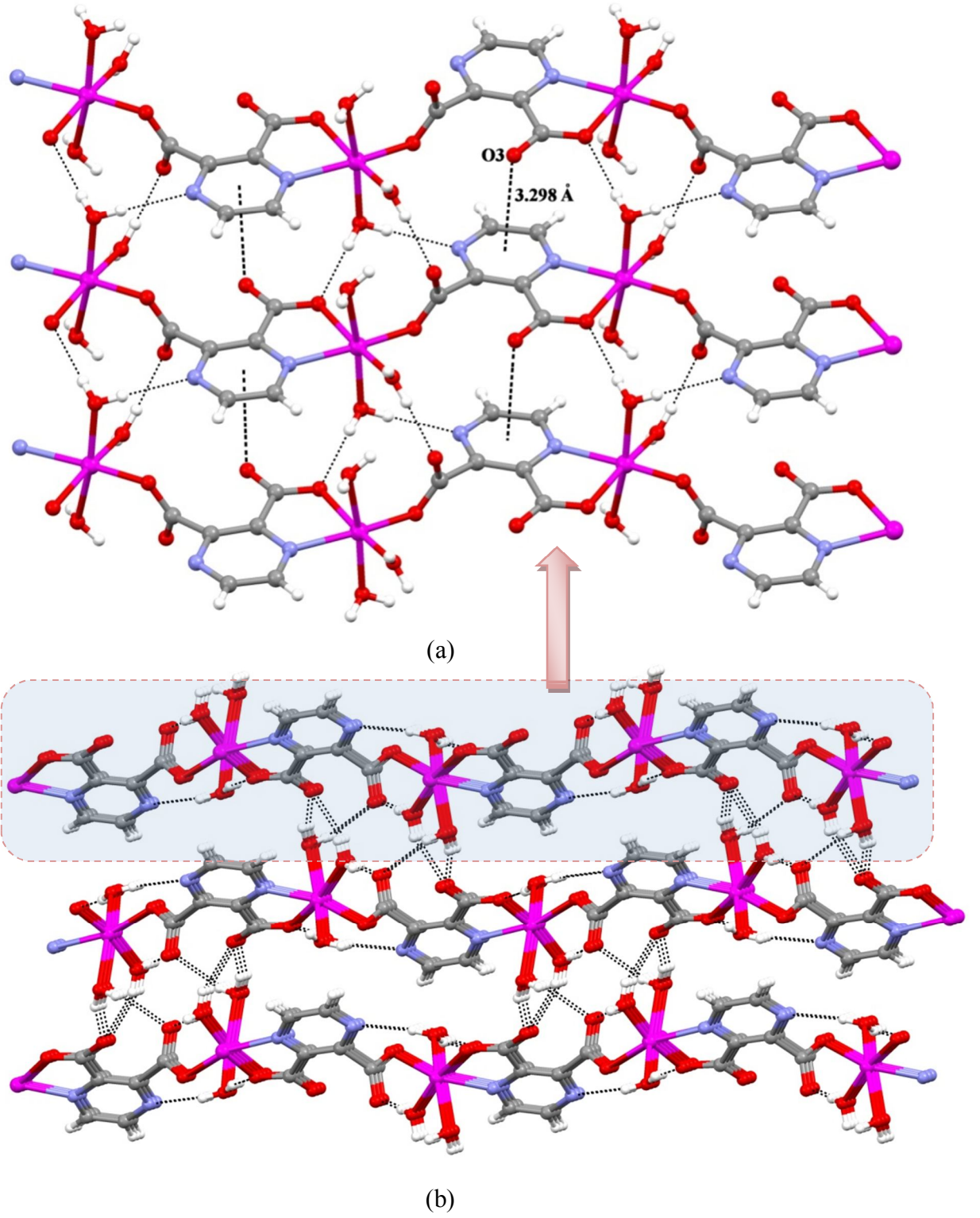


Şekil 4.66. $[Zn(\mu\text{-pzdk})(H_2O)_3]_n$ (14) kompleksinin moleküler yapısı

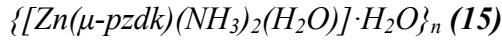
Çizelge 4.22. 14 kompleksinin bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağ geometrileri*

Bağ uzunlukları (Å)				
N1–Zn1 ⁱ	2,145 (2)	O1–Zn1	2,037 (2)	
O4–Zn1 ⁱ	2,071 (2)	O5–Zn1	2,162 (2)	
O6–Zn1	2,015 (2)	O7–Zn1	2,380 (3)	
Bağ açıları (°)				
O6–Zn1–O1	97,48 (10)	O4 ⁱⁱ –Zn1–O5	100,87 (8)	
O6–Zn1–O4 ⁱⁱ	166,90 (10)	N2 ⁱⁱ –Zn1–O5	89,89 (8)	
O1–Zn1–O4 ⁱⁱ	87,93 (8)	O6–Zn1–O7	79,69 (9)	
O6–Zn1–N2 ⁱⁱ	98,07 (10)	O1–Zn1–O7	108,89 (9)	
O1–Zn1–N2 ⁱⁱ	162,91 (9)	O4 ⁱⁱ –Zn1–O7	87,27 (8)	
O4 ⁱⁱ –Zn1–N2 ⁱⁱ	78,40 (8)	N2 ⁱⁱ –Zn1–O7	80,93 (9)	
O6–Zn1–O5	91,68 (9)	O5–Zn1–O7	166,31 (8)	
O1–Zn1–O5	82,60 (8)			
Hidrojen bağ geometrileri				
V – H $\cdots$ A	V–H	H $\cdots$ A	V $\cdots$ A	V–H $\cdots$ A (°)
O5–H5A $\cdots$ N1 ⁱⁱⁱ	0,81 (2)	2,17 (2)	2,969 (3)	172 (4)
O5–H5B $\cdots$ O4 ^{iv}	0,82 (2)	2,01 (2)	2,815 (3)	169 (4)
O6–H6A $\cdots$ O2 ⁱⁱⁱ	0,82 (2)	1,84 (2)	2,660 (3)	176 (5)
O6–H6B $\cdots$ O3 ^v	0,81 (2)	2,13 (2)	2,892 (3)	155 (5)
O6–H6B $\cdots$ O2 ^v	0,81 (2)	2,40 (4)	2,874 (3)	119 (4)
O7–H7A $\cdots$ O2	0,82 (2)	2,40 (5)	2,884 (3)	119 (5)
O7–H7A $\cdots$ O2 ^{vi}	0,82 (2)	2,38 (3)	3,166 (3)	163 (4)
O7–H7B $\cdots$ O3 ^v	0,82 (2)	2,06 (2)	2,842 (3)	159 (4)

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



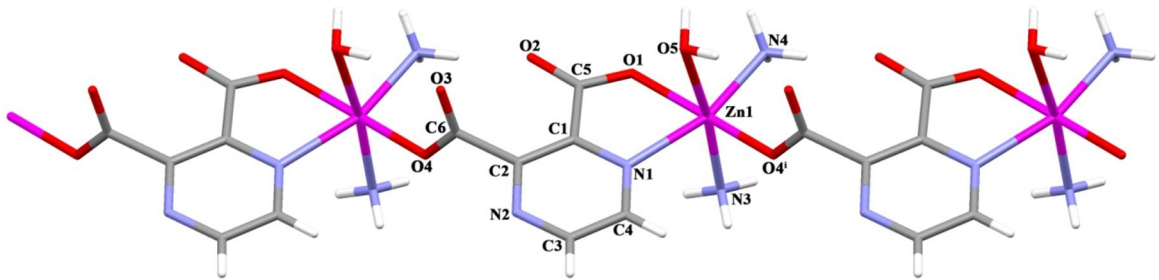
Şekil 4.67. Zincirler (a) ve tabakalar (b) arasındaki $C=O \cdots \pi$ ve hidrojen bağları etkileşimleri



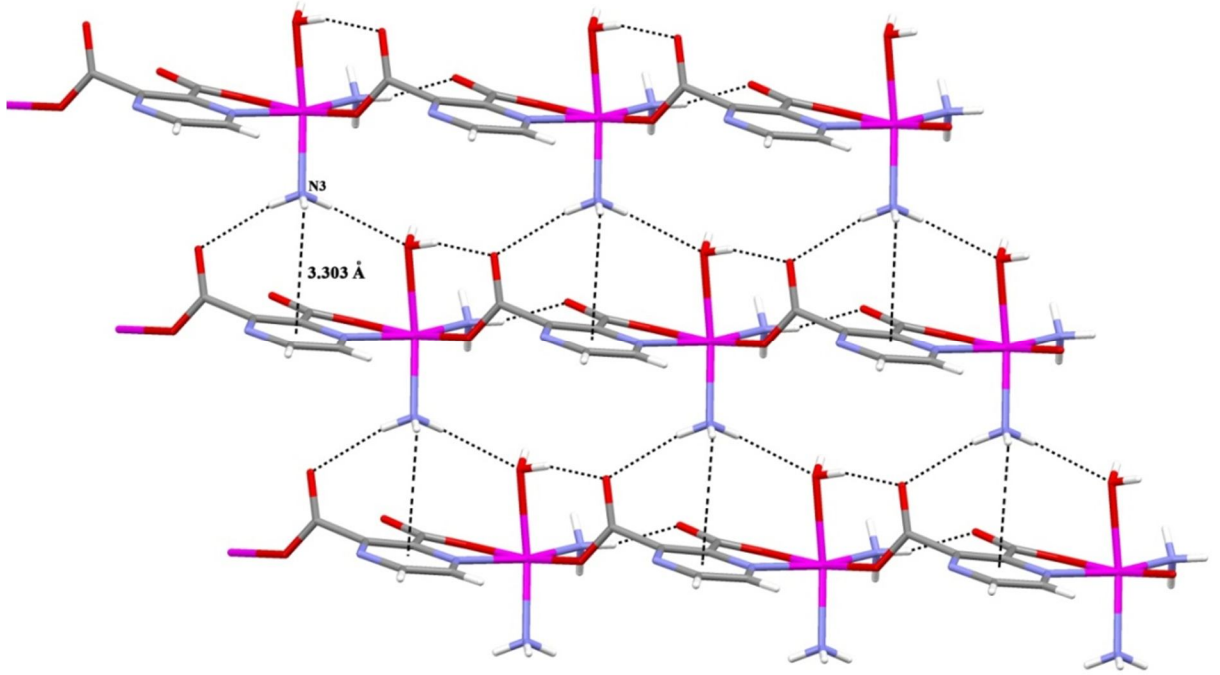
$\{[Zn(\mu\text{-pzd}k)(NH_3)_2(H_2O)] \cdot H_2O\}_n$ (15) kompleksinin moleküler yapısı Şekil 4.64'de, bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağ geometrileri Çizelge 4.23'de verilmiştir. Şekil 4.64'den de görüldüğü gibi, Zn(II) iyonları, pzd_k ligantından gelen bir azot (N1) atomu, iki karboksil oksijen atomu, amin ligantlarından gelen iki azot atomu ve akua ligantından gelen bir oksijen atomuyla koordine olmuştur. Ekvatorial düzlem O1, O4ⁱ, N1 ve N4 atomları ile, eksenler ise O5 ve N3 atomları tarafından işgal edilmiştir. Kompleks köprü olarak davranan pzd_k ligantı ile ZnN₃O₃ birimleri içeren bir boyutlu zincir yapısı sergilemiştir. Zincirde komşu Zn···Zn arası uzaklık 7,720 Å'dur (Şekil 4.68).

Kompleksin kristal paketlenmesi moleküller arası hidrojen bağları ve N-H···π etkileşimleriyle kararlı hale gelmiştir. Kristalde komşu zincirler karbonil oksijenleri, akua ve amin ligantları arasında oluşan N-H···O hidrojen bağ etkileşimleri aracılığıyla birbiriyle bağlanmış ve bc düzleminde iki boyutlu tabakalar meydana getirmiştir.

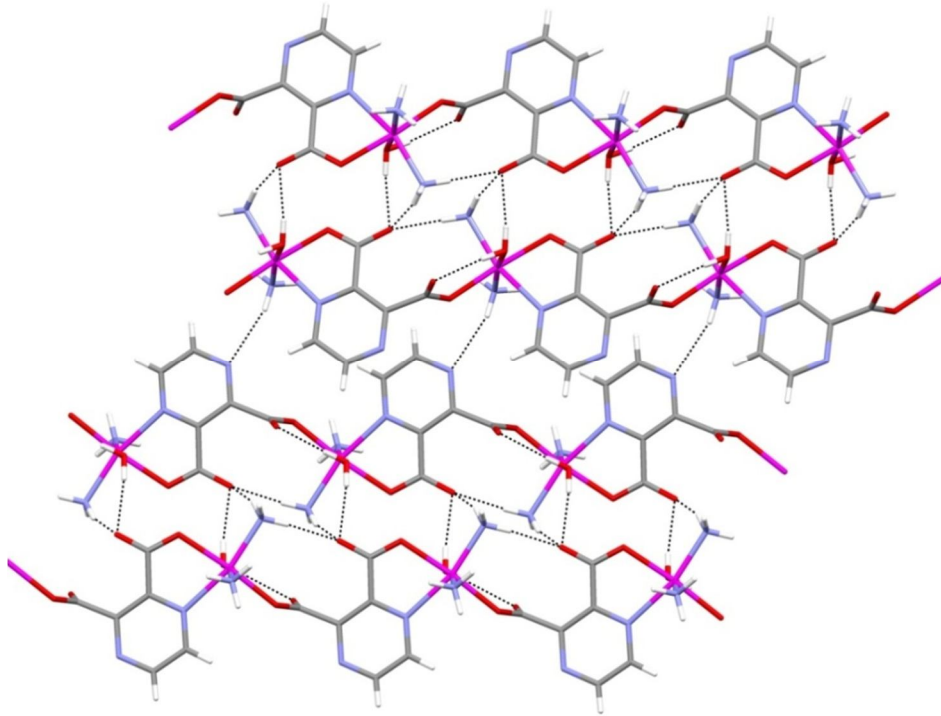
Ayrıca N3-H3B ve pirazin halkası (Cg1) (Cg1 = N1, C1, C2, N2, C3, C4 ve H3B···Cg1 = 3,303 Å) arasında N-H···π etkileşimleri meydana gelmiştir (Şekil 4.65). Komşu iki boyutlu tabakaların birbirleriyle hidrojen bağlarıyla bağlanmasıyla üç boyutlu supramoleküler yapı elde edilmiştir (N3···N2^{iv} = 3,227 (3), N4···O2ⁱⁱ = 2,929 (2), N4···O1^{vi} = 3,020 (2) ve O5···O2^v = 2,780 (2) Å) (Şekil 4.69).



Şekil 4.68. $\{[Zn(\mu\text{-pzd}k)(NH_3)_2(H_2O)] \cdot H_2O\}_n$ (15) kompleksinin moleküler yapısı



(a)



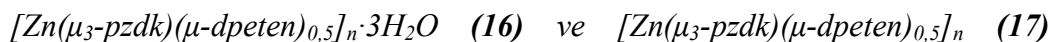
(b)

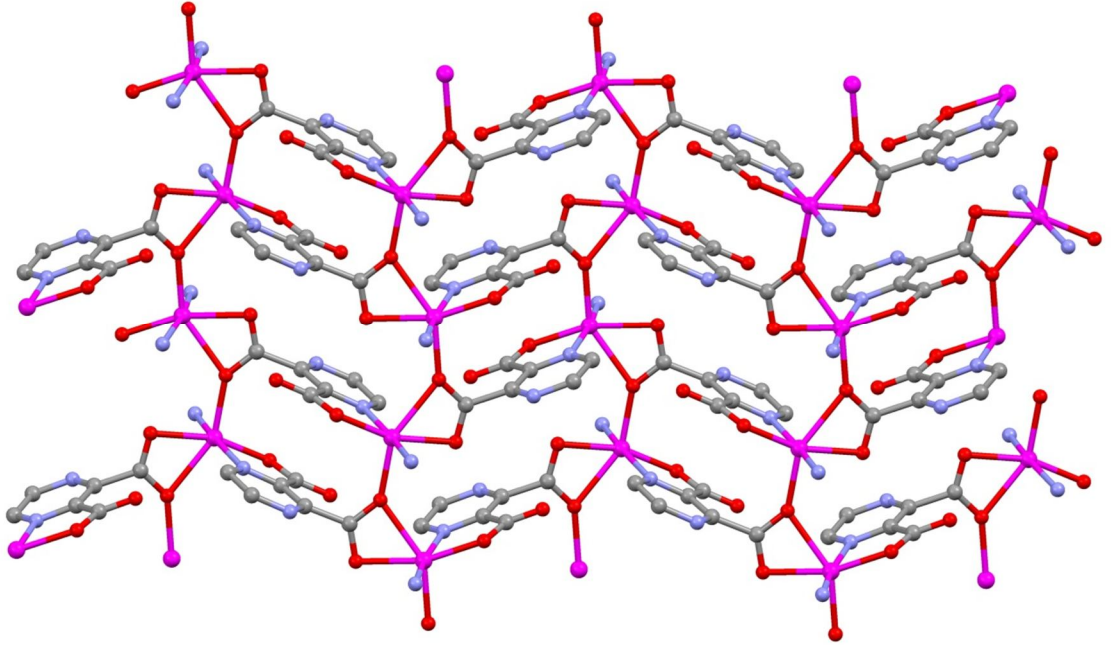
Şekil 4.69. Zincirler arasındaki N-H... π (a) ve hidrojen bağ etkileşimleri (b)

Çizelge 4.23. 15 kompleksinin bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağ geometrileri*

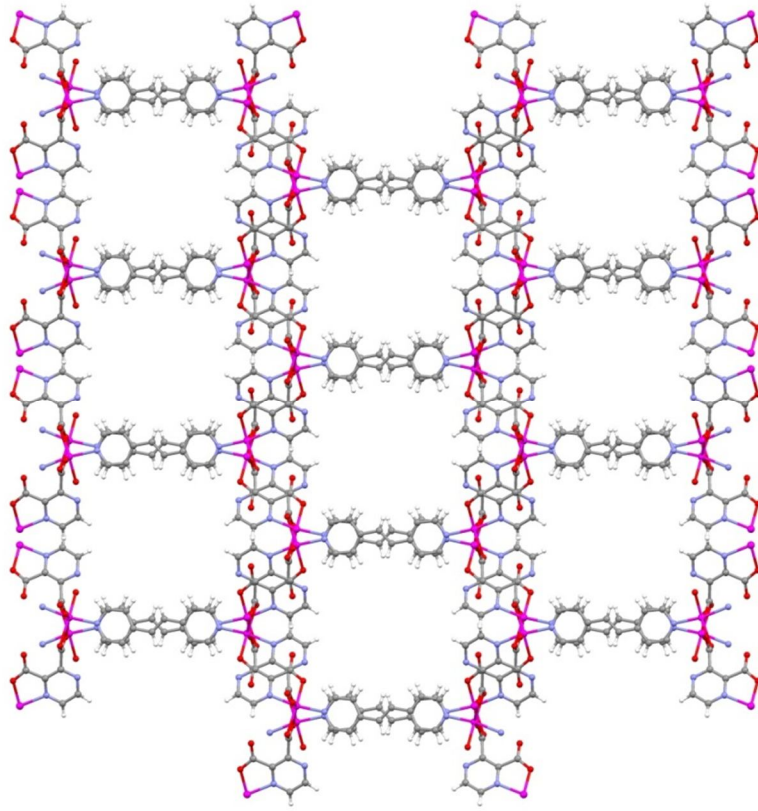
Bağ uzunlukları (Å)				
N1–Zn1	2,1892 (16)	O1–Zn1	2,1120 (14)	
N3–Zn1	2,1011 (19)	O4–Zn1 ⁱ	2,0877 (14)	
N4–Zn1	2,0541 (18)	Zn1–O5	2,3365 (18)	
Bağ açıları (°)				
N4–Zn1–O4 ⁱⁱ	95,57 (6)	N3–Zn1–N1	88,85 (7)	
N4–Zn1–N3	99,36 (8)	O1–Zn1–N1	76,12 (6)	
O4 ⁱⁱ –Zn1–N3	89,62 (7)	N4–Zn1–O5	90,82 (7)	
N4–Zn1–O1	89,67 (6)	O4 ⁱⁱ –Zn1–O5	86,91 (6)	
O4 ⁱⁱ –Zn1–O1	169,35 (6)	N3–Zn1–O5	169,52 (7)	
N3–Zn1–O1	98,70 (7)	O1–Zn1–O5	83,74 (6)	
N4–Zn1–N1	164,58 (7)	N1–Zn1–O5	81,81 (6)	
O4 ⁱⁱ –Zn1–N1	97,53 (6)			
Hidrojen bağ geometrileri				
V – H···A	V – H	H···A	V···A	V–H···A (°)
N3–H3A···O3 ⁱⁱⁱ	0,89	2,25	3,118 (3)	164
N3–H3B···N2 ^{iv}	0,89	2,37	3,227 (3)	163
N3–H3C···O5 ⁱⁱⁱ	0,89	2,34	3,185 (3)	158
N4–H4A···O2 ⁱⁱ	0,89	2,06	2,929 (2)	167
N4–H4B···O2 ^v	0,89	2,33	3,171 (3)	158
N4–H4C···O1 ^{vi}	0,89	2,13	3,020 (2)	174
O5–H7A···O3 ⁱⁱ	0,83 (2)	1,92 (2)	2,733 (2)	164 (3)
O5–H7B···O2 ^v	0,84 (2)	1,97 (2)	2,780 (2)	163 (3)

*Simetri kodları: (ii) x+1, y, z+1; (iii) x+1, y, z; (iv) x+1, –y+3/2, z+1/2; (v) –x+1, –y+2, –z+1; (vi) –x+2, –y+2, –z+1





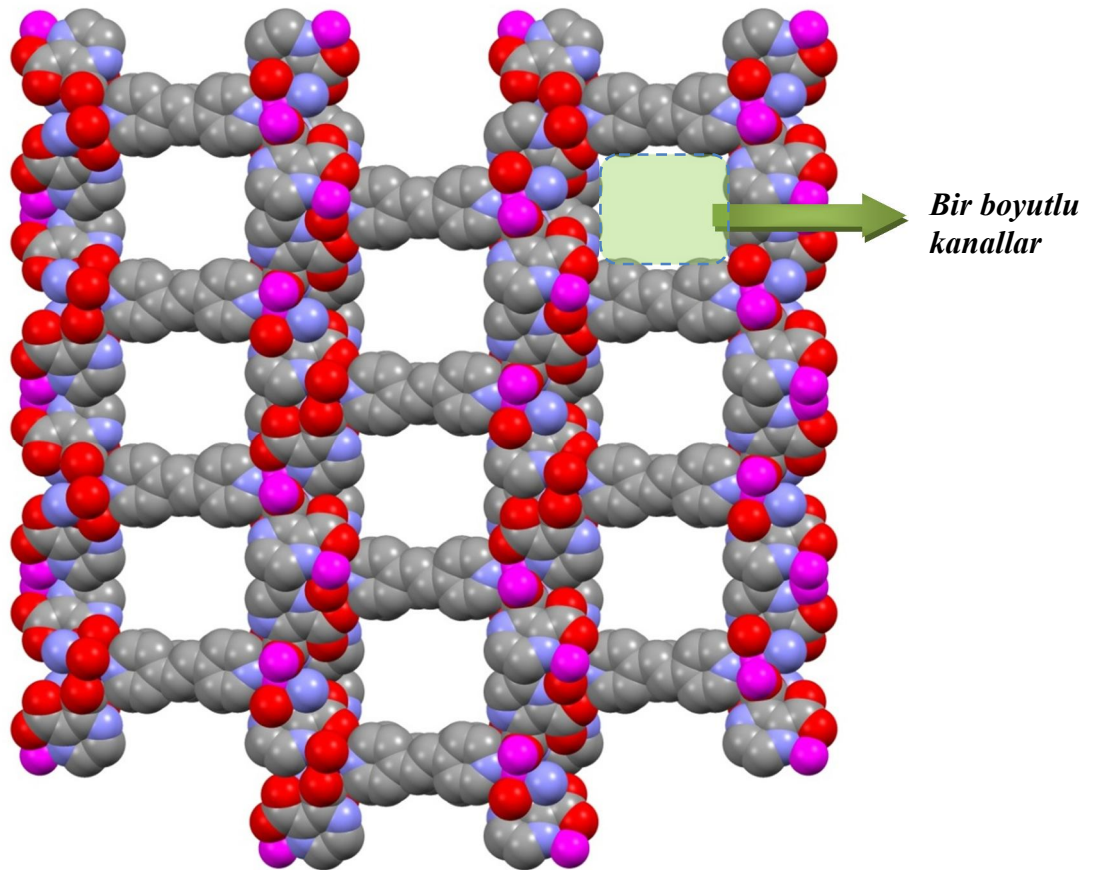
Şekil 4.71. 16 kompleksinin iki boyutlu yapısı



Şekil 4.72. 16 kompleksindeki iki boyutlu tabakaların (2D) dpeten ligantı ile üçüncü boyuta (3D) genişlemesi

Şekil 4.73.'de de görüldüğü gibi kompleksin üç boyutlu yapısı bir boyutlu kanallar içermektedir. Bu kanallar CO₂ gibi büyüklüğe sahip moleküllerin hapsedilmesi için uygun boyuttadır. PLATON programı yardımı ile yapılan analiz sonuçlarına göre üç boyutlu yapı içerisinde 3251,9 Å³'lük birim hücre hacmi içerisinde toplam 1128,3 Å³'lük oldukça büyük ölçekte boşluklar bulunmaktadır. Bu boşluklar birim hücre hacminin toplam %34,7' sini oluşturmaktadır.

Moleküler istiflenmede $\pi \cdots \pi$ etkileşimi önemlidir. Eksensel pozisyonda bulunan dpeten ligantının piridin halkaları birbirleri ile $\pi \cdots \pi$ etkileşimleri oluşturmaktadır ($\pi \cdots \pi = 3,867(2)$ Å) ve halkalar arasındaki dihedral açı = 1,19 °). Bu etkileşimler moleküler paketlenmenin kararlılığına katkıda bulunmaktadır. Bu etkileşime ek olarak moleküller arasında C-H $\cdots$ O tipinde hidrojen bağlarının varlığından da söz edilebilir.



Şekil 4.73. 16 kompleksinin üç boyutlu yapısı ve içerdiği bir boyutlu kanallar

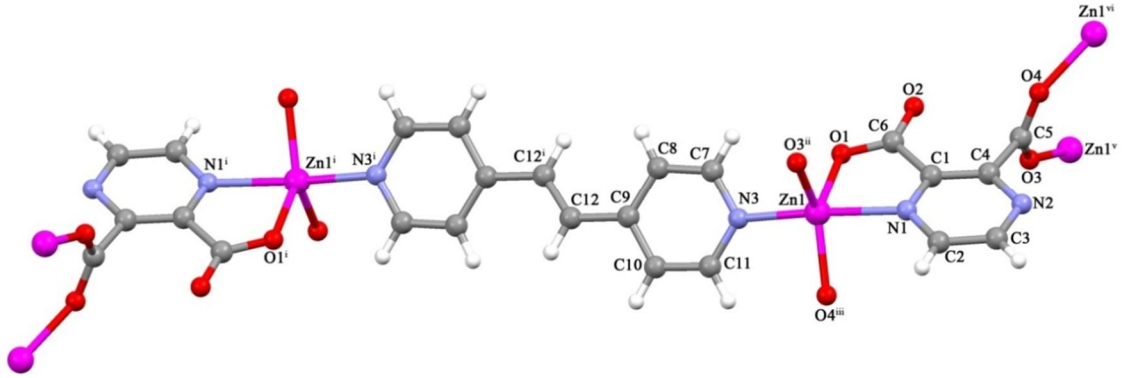
Çizelge 4.24. 16 kompleksinin bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°) *

Bağ uzunlukları (Å)			
N1–Zn1 ⁱⁱ	2,151 (3)	O4–Zn1 ⁱⁱⁱ	2,067 (3)
N3–Zn1	2,102 (3)	O4–Zn1	2,330 (3)
O1–Zn1 ⁱⁱ	2,029 (3)	Zn1–O1 ^{iv}	2,029 (3)
O3–Zn1	2,179 (3)	Zn1–O4 ^v	2,067 (3)
Zn1–N1 ^{iv}	2,151 (3)		
Bağ açıları (°)			
Zn1 ⁱⁱⁱ –O4–Zn1	133,26 (15)	O1 ^{iv} –Zn1–O4	106,01 (12)
O1 ^{iv} –Zn1–O4 ^v	106,86 (13)	O4 ^v –Zn1–O4	146,58 (9)
O1 ^{iv} –Zn1–N3	90,92 (13)	N3–Zn1–O4	97,15 (13)
O4 ^v –Zn1–N3	88,24 (13)	N1 ^{iv} –Zn1–O4	84,39 (12)
O1 ^{iv} –Zn1–N1 ^{iv}	78,08 (12)	O3–Zn1–O4	57,51 (11)
O4 ^v –Zn1–N1 ^{iv}	96,56 (12)	O1 ^{iv} –Zn1–C6	135,05 (14)
N3–Zn1–N1 ^{iv}	168,86 (15)	O4 ^v –Zn1–C6	117,79 (13)
O1 ^{iv} –Zn1–O3	163,15 (12)	N3–Zn1–C6	95,24 (14)
O4 ^v –Zn1–O3	89,26 (12)	N1 ^{iv} –Zn1–C6	91,42 (12)
N3–Zn1–O3	94,52 (13)	O3–Zn1–C6	28,53 (13)
N1 ^{iv} –Zn1–O3	95,59 (12)	O4–Zn1–C6	29,05 (12)

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

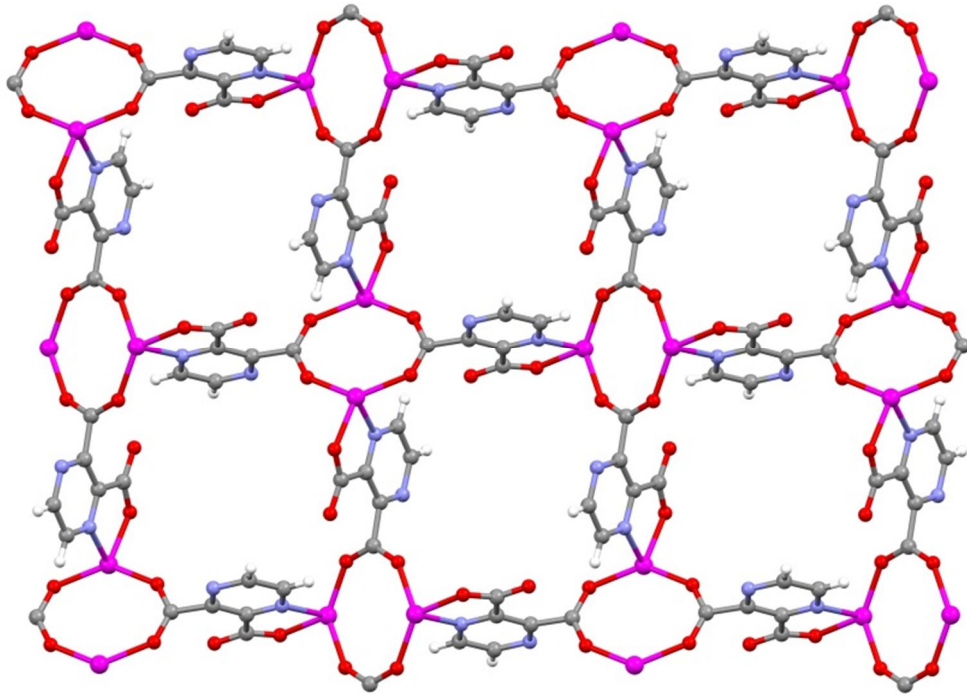
[Zn(μ₃-pzdk)(μ-dpeten)_{0,5}]_n (17) kompleksinin kristal yapısı

[Zn(μ₃-pzdk)(μ-dpeten)_{0,5}]_n kompleksinin kristal yapısı Şekil 4.74.'de verilmiş, bağ uzunlukları ve hidrojen bağ geometrileri ise Çizelge 4.25'de özetlenmiştir. Kompleks, $P1_21/n1$ uzay grubuna ve monoklinik sisteme sahiptir. Kompleksin asimetrik biriminde bir Zn(II) iyonu, bir pzdk ve yarım dpeten ligantı bulunmaktadır. Zn(II) iyonu beş koordinasyonludur. Beş koordinasyonlu sistemlerde karepiramit veya üçgen çift piramit olmak üzere iki tür geometri mümkündür. Hangi geometriyi tercih edeceği trigonalite indeksi (tau, $\tau = (\beta - \alpha)/60$) ile belirlenebilmektedir. Kompleksin üçgen çiftpiramit geometrili olduğu söylenebilir. Pzdk ligantı dört dişli olarak köprü ligantı olarak davranmış ve üç Zn(II) iyonunu birbirine bağlamıştır.

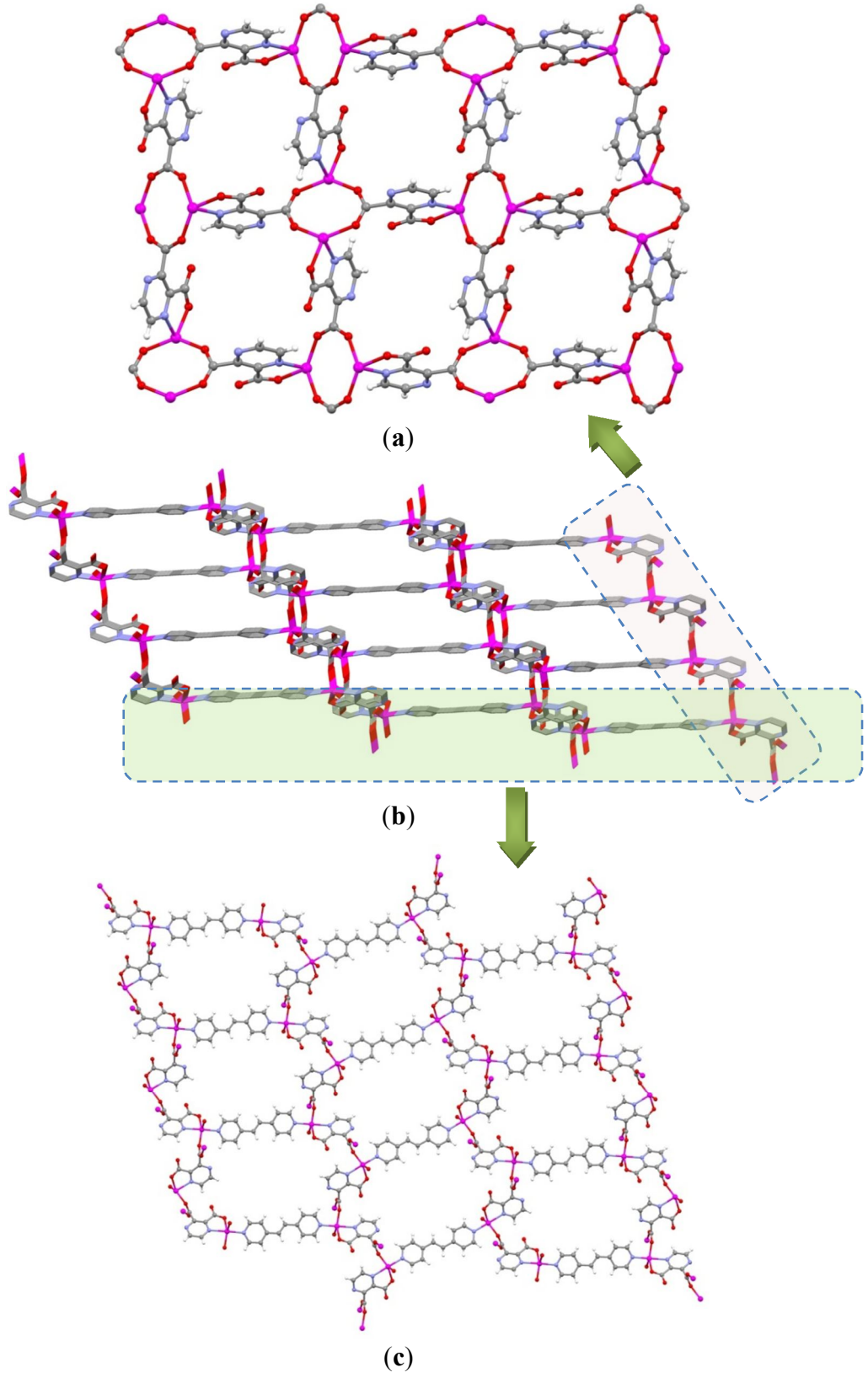


Şekil 4.74. $[\text{Zn}(\mu^3\text{-pzdk})(\mu\text{-dpeten})_{0.5}]_n$ kompleksinin molekül yapısı, (i) $1-x, -y, -1-z$, (ii) $-\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, -\frac{1}{2}+z$, (iii) $\frac{1}{2}-x, -\frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$, (iv) $\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$, (v) $\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}+z$

Pzdk, Zn(II) iyonlarından birine pirazin azotu ve komşu karboksil oksijeninden çift dişli olarak koordine olmaktadır. 3-konumundaki karboksil grubundaki oksijenlerin her birinden Zn(II) iyonlarına bağlanmasıyla iki boyutlu (2D) düzlemsel bir yapı oluşmuştur (Şekil 4.75).

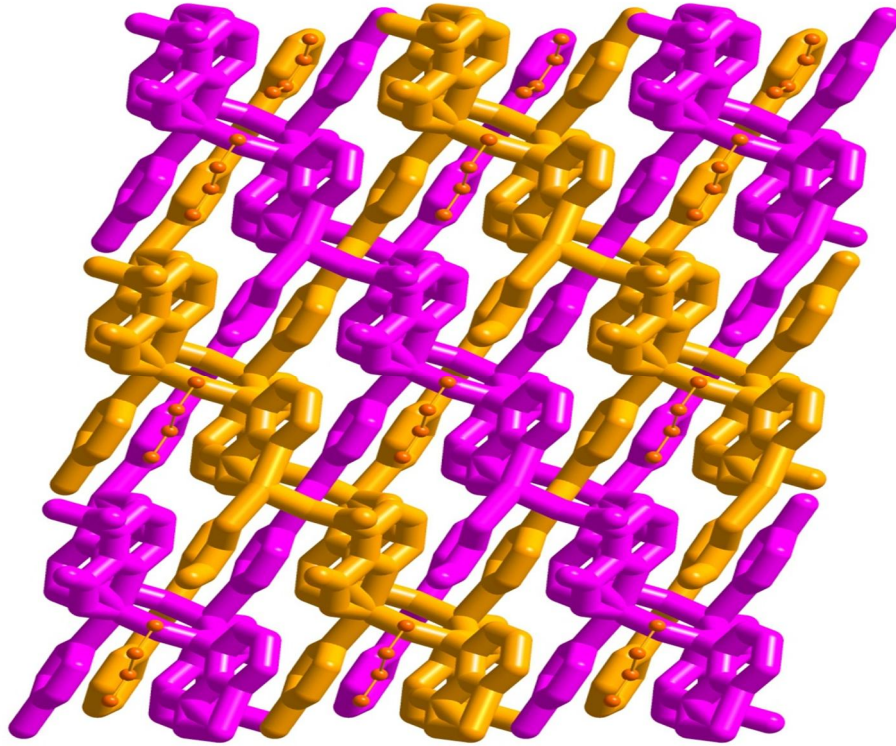


Şekil 4.75. 17 kompleksinin iki boyutlu yapısı



Şekil 4.76. 17 kompleksinin iki boyutlu (a ve c) ve üç boyutlu yapısı (b)

Dpeten ligantının birbirine yakın düzlemler arasında köprü ligantı olarak $Zn(II)$ iyonlarına koordine olmasıyla iki boyutlu yapı üçüncü boyuta genişlemiştir. Şekil 4.76'dan da görüldüğü gibi üç boyutlu yapıda bir boyutlu gözenekler de oluşmuştur. Gözenekli koordinasyon polimerlerinde en büyük zorluk bu gözeneklerin korunmasıdır. Kullanılan köprü ligantlar uzadıkça genellikle bu gözenekler diğer tabakalar tarafından kapatılmaktadır. Bu durum kullanım alanına göre avantaj da sağlayabilmektedir. Kompleksin üç boyutlu yapısı incelendiğinde, iki farklı üç boyutlu birimlerin bir boyutlu gözenekleri kapattığı (Şekil 4.77) ve iki üç boyutun birleşerek yeni bir üç boyutlu yapıyı oluşturduğu görülmektedir. Bu tür komplekslerin gaz depolama da değil gaz karışımların ayrılmasında (gaz sensör) önemli olacağı bilinmektedir. Bu açıdan incelendiğinde bu kompleksin potansiyel gaz sensörü olabileceği düşünülmektedir.



Şekil 4.77. 17 kompleksinde üç boyutlu yapıların içiçe geçmesi ile oluşan üç boyutlu yapısı

Çizelge 4.25. 17 kompleksinin bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°) *

Bağ uzunlukları (Å)			
Zn1–O3	1,9821 (16)	Zn1–N2	1,9937 (15)
Zn1–O1	1,9937 (15)	Zn1–N3	2,0970 (16)
Zn1–N1	2,1757 (16)		
Bağ açıları (°)			
O3–Zn1–O1	129,16 (7)	N2–Zn1–N3	92,72 (6)
O3–Zn1–N2	97,03 (7)	O3–Zn1–N1	95,97 (7)
O1–Zn1–N2	132,57 (7)	O1–Zn1–N1	85,04 (6)
O3–Zn1–N3	97,19 (7)	N2–Zn1–N1	79,31 (6)
O1–Zn1–N3	91,57 (6)	N3–Zn1–N1	165,36 (7)

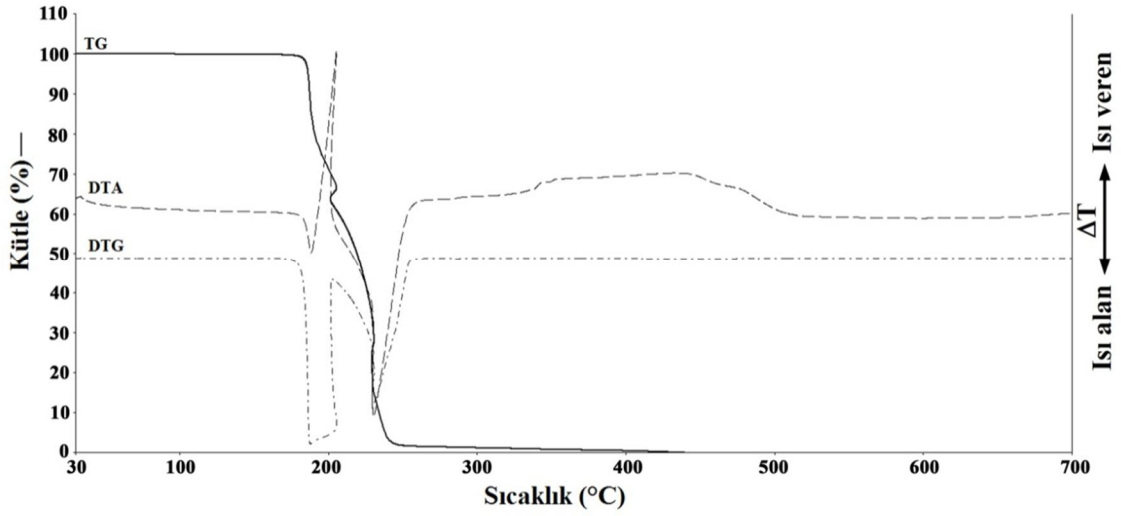
*Simetri kodları: (i) $-x, -y, -z+2$; (ii) $x+1/2, -y+1/2, z+1/2$; (iii) $x-1/2, -y+1/2, z-1/2$; (iv) $-x+1, -y, -z+1$.

Tez kapsamında toplam 17 kompleks sentezlenmiş ve yapıları X-ışınları tek kristal çalışmaları ile aydınlatılmıştır. Bu komplekslerin 1 tanesi Co(II), 5 tanesi Cu(II), 4 tanesi Zn(II) ve 7 tanesi Cd(II) içermektedir. **2**, **8** ve **10** komplekslerinin tek çekirdekli, diğer komplekslerin ise çokçekirdekli olduğu belirlenmiştir.

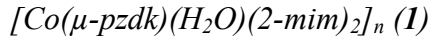
4.5. Isıl analiz çalışmaları

Pirazin-2,3-dikarboksilik asit ve komplekslerinin ısı analiz eğrileri (TG, DTG ve DTA) Şekil 4.78-4.93.'da verilmiş, ısı bozunmalarına ilişkin termoanalitik veriler ise Çizelge 4.26.-4.27'de özetlenmiştir.

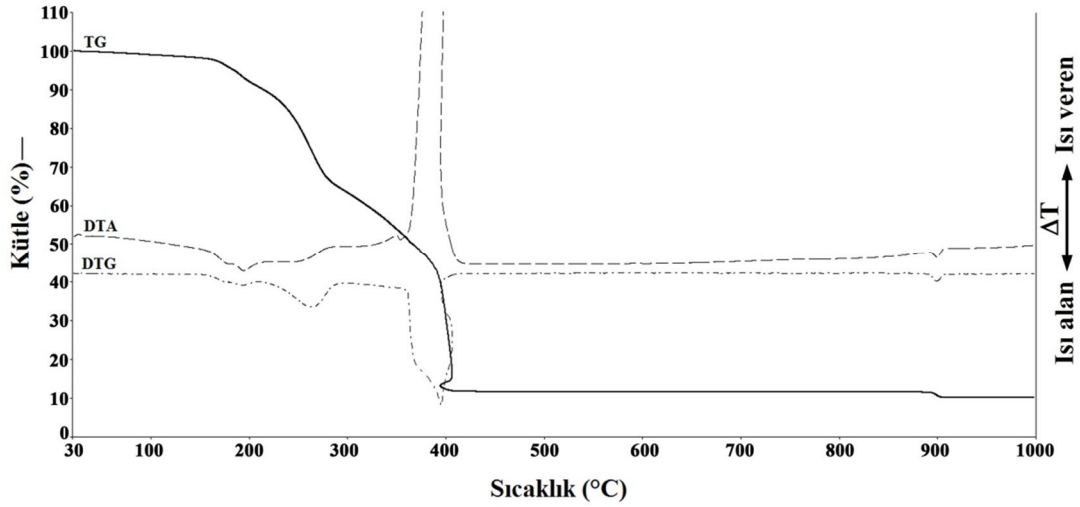
Pirazin-2,3-dikarboksilik asit üç basamakta bozunmaktadır ve yaklaşık 200 °C'ye kadar kararlıdır. Bozunma 234 °C'de tamamlanmaktadır.



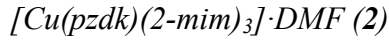
Şekil 4.78. Pirazin-2,3-dikarboksilik asitin TG, DTG ve DTA eğrileri



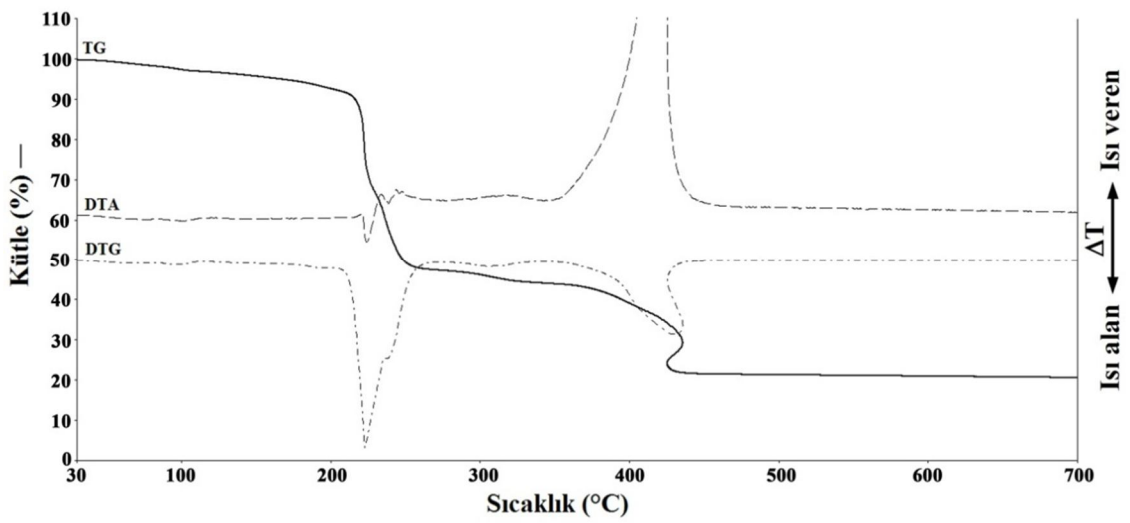
Şekil 4.79.'da görüldüğü gibi **1** kompleksi 173 °C'ye kadar kararlıdır. 173–238 °C aralığındaki ilk basamakta bir akua ligantı ve bir 2-mim ligantı (den. % 26,15; teo. % 24,57) yapıdan uzaklaşmıştır. 238–446 °C sıcaklık aralığındaki son basamakta ise bir 2-mim ligantı yapıdan uzaklaşmakta ve pzd ligantı bozunmuştur (den. % 58,04; teo. % 55,71). Bu basamağa, DTA eğrisinde şiddetli ısıveren pik eşlik etmektedir (DTA_{maks.} = 397 °C). Bozunma ürünü Co₃O₄'tir ve toplam kütle kaybı (den. % 84,24) hesaplanan değer ile uyumludur (teo. % 80,27). Yaklaşık 905 °C'deki bozunma, Co₃O₄'ün CoO'e dönüşümüne karşılık gelmektedir.



Şekil 4.79. **1** kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri



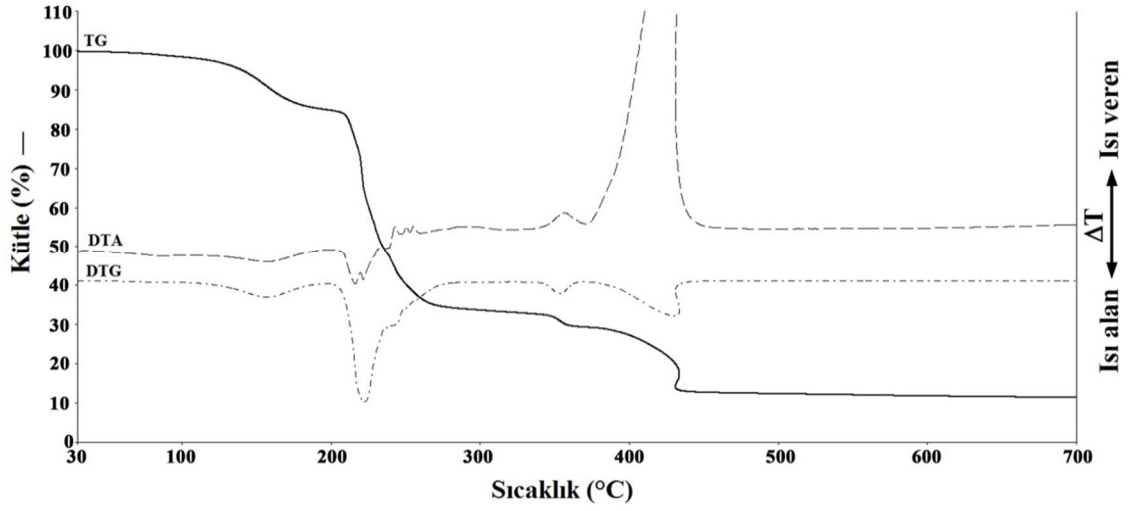
Şekil 4.80'den de görüldüğü gibi **2** kompleksi dört basamakta bozunmuştur. 86–193 °C aralığında gözlenen ısıalan basamakta DMF molekülü yapıdan uzaklaşmıştır (den. % 13,69; teo. % 13,30). 193–445 °C sıcaklık aralığına karşılık gelen basamaklarda ise üç 2-mim ve pzdk ligantları bozunmaktadır (den. % 72,29; teo. % 72,17). Kompleks için, toplam kütle kaybı % 85,9'dır (teo. % 85,4). Bozunma ürünü ise CuO'tir.



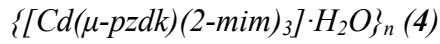
Şekil 4.80. **2** kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri



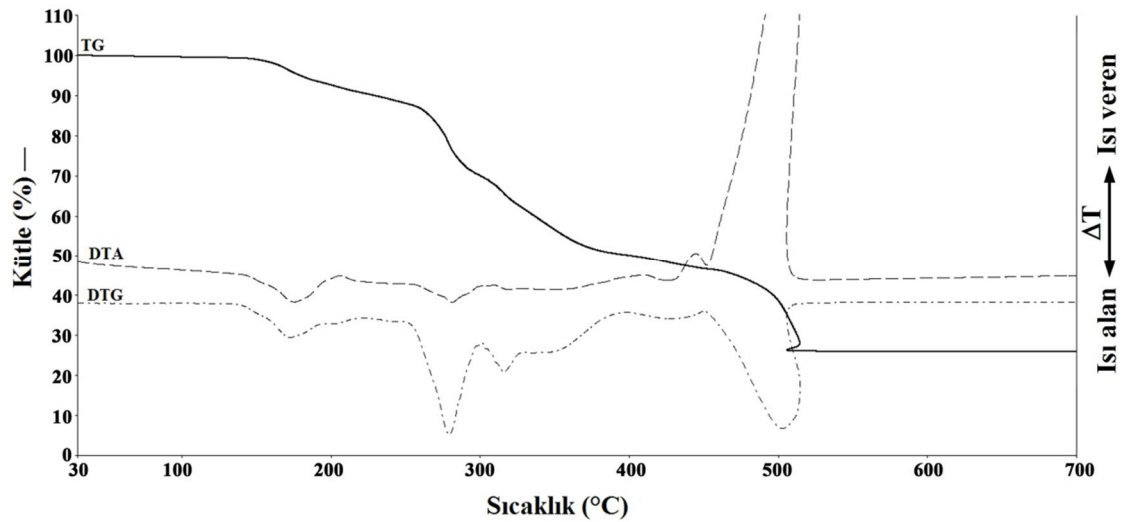
Dört basamakta bozunan **3** kompleksinde (Şekil 4.81.), 83–207 °C aralığına karşılık gelen ilk basamakta çözücü molekülleri ısıtarak uzaklaşmaktadır (den. % 8,16 ve teo. = % 8,79). Takip eden basamaklar, üç 2-mim ve iki pzdk ligantının 207–462 °C aralığında ısıtarak yapıdan uzaklaşmasına ilişkindir (den. %72,25, teo. % 70,62). Isıl bozunma ürünü CuO'tir. Toplam kütle kaybı (% 80,41), hesaplanan (% 79,41) değer ile uyumludur.



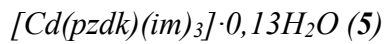
Şekil 4.81. 3 kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri



4 kompleksinde 128-368 °C sıcaklık aralığına karşılık gelen ilk üç basamak 2-mim ligantlarının ısı olarak uzaklaşmasına ilişkindir (den. % 45,53, teo. % 45,62, Şekil 4.82). 455-521 °C sıcaklık aralığındaki ısıveren son iki basamakta ($DTA_{maks.} = 504\text{ °C}$) pzd_k ligantı yapıdan uzaklaşmıştır. Bozunma ürünü CdO'tir (toplam kütle kaybı, den. %72,23 ve teo. %73,42).

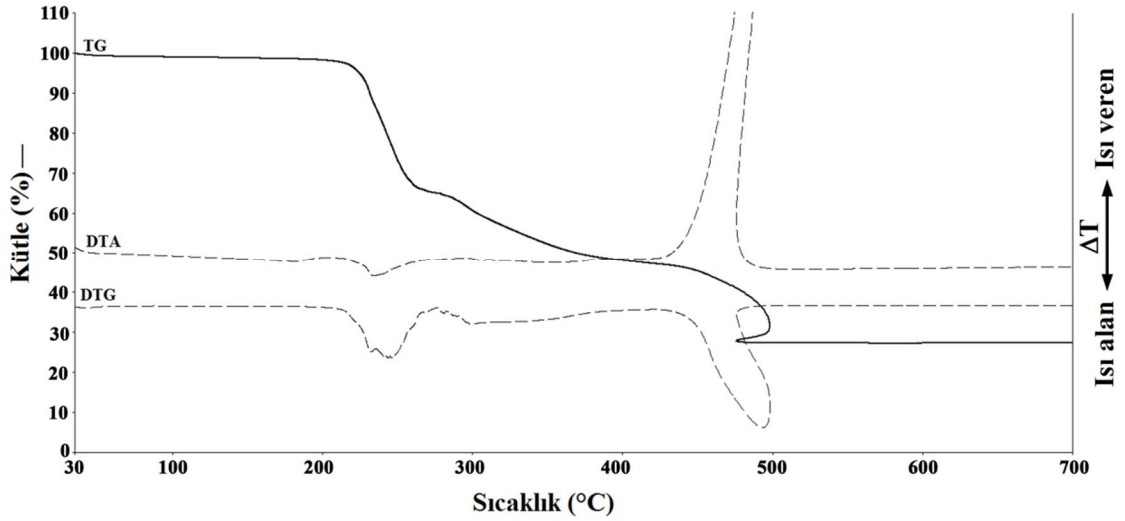


Şekil 4.82. 4 kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri

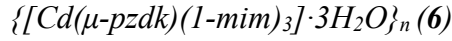


5 kompleksi beş bozunma basamağı sergilemektedir. 30-45 °C arasında gerçekleşen ilk basamak kristal su molekülünün yapıdan uzaklaşmasına karşılık

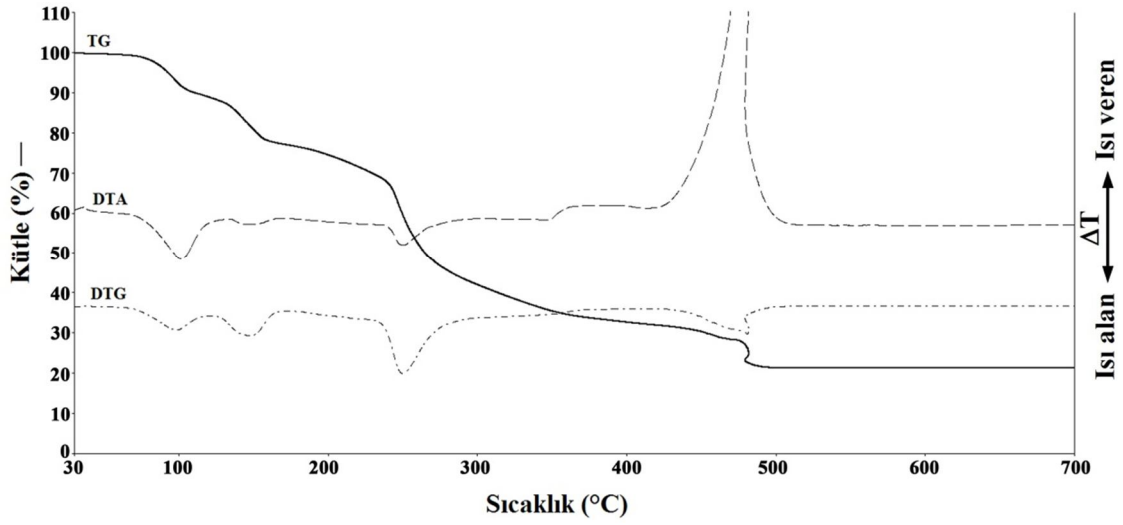
gelmektedir (den. % 0,52 ve teo. % 0,48). Susuz kompleks 225 °C'ye kadar kararlıdır ve 225-284 °C sıcaklıkları arasında meydana gelen ikinci ve üçüncü basamak bir imidazol ligantının uzaklaşmasına ilişkindir. Birbirini takip eden dördüncü ve beşinci basamaklarda iki im ve pzdk ligantları yapıdan ayrılmaktadır. Toplam kütle kaybı %71,69'dur (teo. %73,52) ve son bozunma ürünü CdO'tir (Şekil 4.83.).



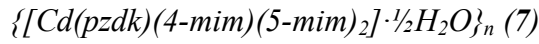
Şekil 4.83. 5 kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri



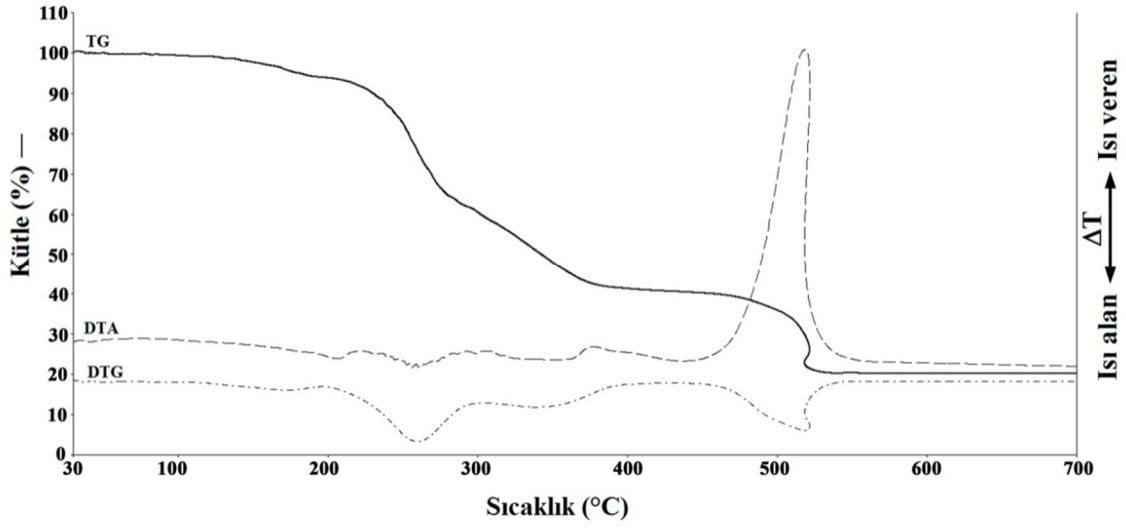
6 kompleksi dört basamakta bozunmaktadır (Şekil 4.84.). 61-108 °C aralığında üç akua ligantı ısı olarak uzaklaşmaktadır (den. % 9,81; teo. % 9,32). 108-159 °C aralığındaki ikinci basamakta, 1-mim ligantı ısı olarak yapıdan ayrılmaktadır (den. % 12,17 ve teo. %14,18). Takip eden basamakta (159-489 °C) 1-mim ve pzdk ligantlarının sırasıyla ısı olarak ve ısı vererek yapıdan uzaklaşmasıyla bozunma ürünü olarak CdO kalmıştır. (den. % 56,42; teo. % 54,30). Toplam kütle kaybı ise % 78,40'dür (teo.= % 77,81).



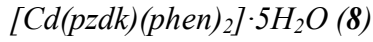
Şekil 4.84. 6 kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri



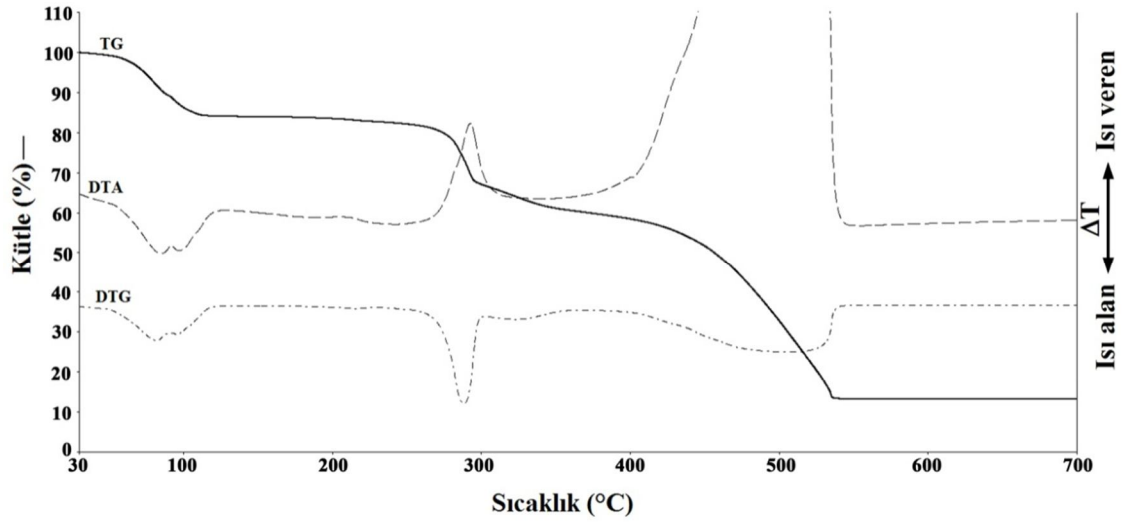
$\{[Cd(pzdk)(4-mim)(5-mim)_2] \cdot \frac{1}{2}H_2O\}_n$ (7) kompleksinin dört basamakta bozunma sergilediği gözlenmiştir. İlk basamağın kristal su molekülünün 30–126 °C arasında ısılararak uzaklaşmasına karşılık gelmektedir (den. % 1.7, teo. % 1.68). İkinci ve üçüncü basamaklar 4(5)-mim ve pzdk ligantlarının ayrışmasına ilişkindir. ($DTA_{maks} = 256$ °C). Takip eden basamak kalan organik parçanın ısıvererek yanmasına karşılık gelmektedir ($DTA_{maks} = 519$ °C). Kalan ürün CdO'dir. Deneysel toplam kütle kaybı % 75,3 ve hesaplanan kütle kaybı % 75,88'dir (Şekil 4.85).



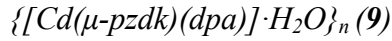
Şekil 4.85. 7 kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri



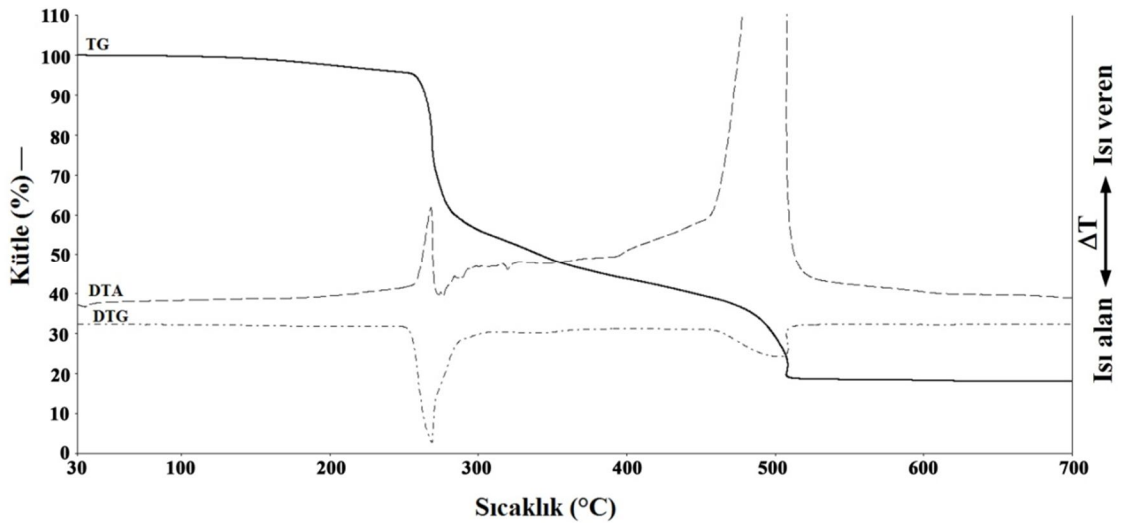
8 kompleksi dört basamakta bozunmaktadır (Şekil 4.86). 53–122 °C aralığındaki ısıalan basamakta kristal su molekülleri (den. % 13,78 ve teo. % 12,3), 216–583 °C aralığında birbirini takip eden basamaklarda ise phen ve pzdk ligantları yapıdan uzaklaşmaktadır (den. % 66,79 ve teo. % 69,96). Toplam kütle kaybı (% 80,57), hesaplanan (% 82,26) değer ile uyumludur. Bozunma ürünü ise CdO'tır.



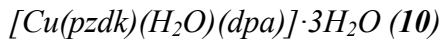
Şekil 4.86. 8 kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri



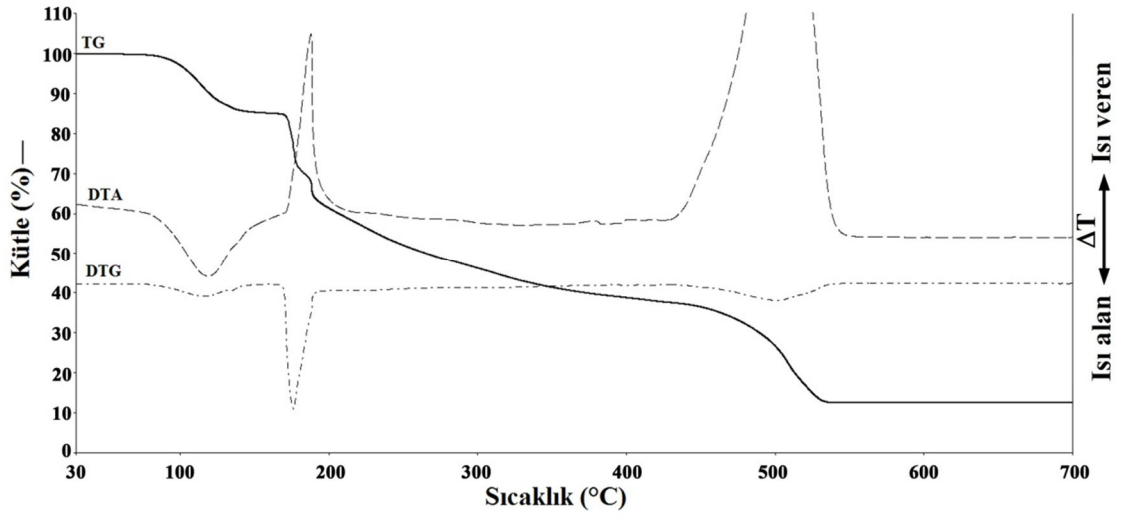
$\{[Cd(\mu\text{-pzdk})(dpa)] \cdot H_2O\}_n$ kompleksinin bozunması üç basamakta gerçekleşmiştir (Şekil 4.87). DTA eğrisinden dehidrasyon dışındaki tüm basamakların ısıveren olduğu gözlenmiştir. Kompleksin bozunması 20–255 °C arasında kristal suyun uzaklaşması ile başlamaktadır (%teo. = 3,63; %den. = 4,29). Keskin ısıveren iki pik halinde gözlenen ikinci ve üçüncü basamakta dpa ve pzdk ligantları eş zamanlı olarak bozunmaktadır. Kalan ürün ise CdO'tir.



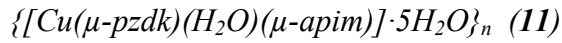
Şekil 4.87. 9 kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri



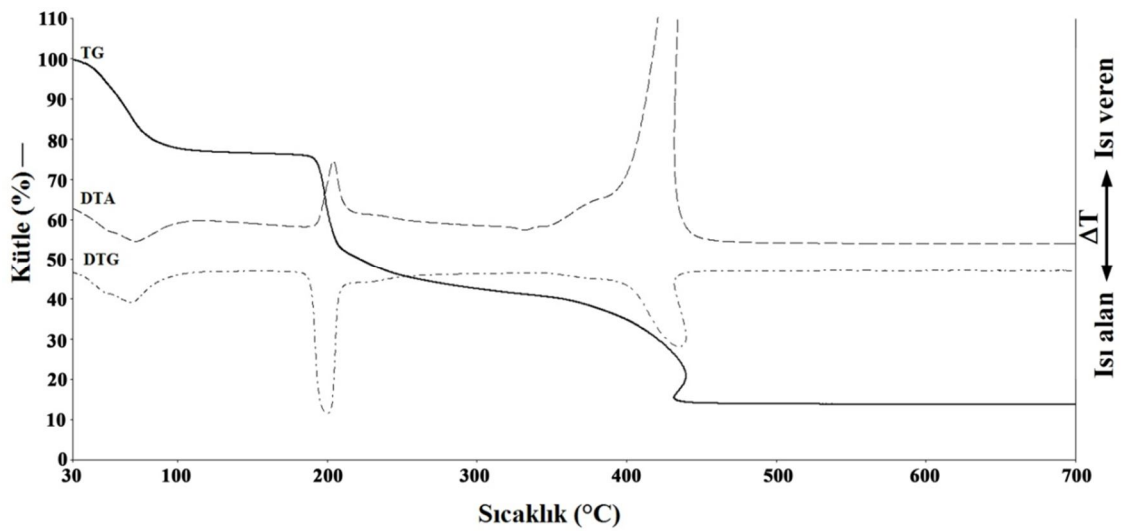
Şekil 4.88.'den de görüldüğü gibi **10** kompleksi üç basamakta bozunmaktadır. 90–131 °C aralığında ısıtarak akua ligantı ve kristal su molekülleri yapıdan uzaklaşmaktadır (den. % 12,91 ve teo. % 14,00). Susuz kompleks 170 °C'ye kadar kararlıdır. 170–537 °C aralığındaki basamaklarda ise dpa ve pzdk ligantları yapıdan uzaklaşmaktadır (den. % 72,37; teo. % 72,57). Kompleks için, toplam kütle kaybı % 85,28'dir (teo. % 86,57) ve bozunma ürünü ise CuO'tir.



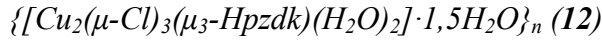
Şekil 4.88. 10 kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri



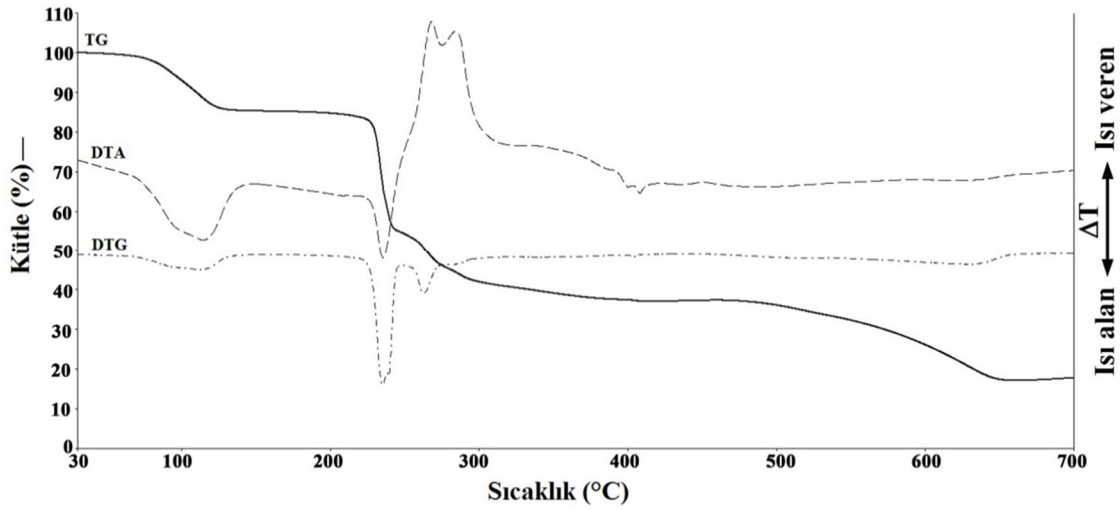
11 kompleksinin ısı analiz eğrisi Şekil 4.89.'da görülmektedir. 30–92 °C aralığında gözlenen ısı alan basamak kristal su moleküllerinin ve akua liganının yapıdan uzaklaşmasına aittir (den. % 21,60 ve teo. % 23,30). 186–456 °C sıcaklık aralığına karşılık gelen ikinci ve üçüncü basamaklarda ise apim ve pzd ligantlarının yapıdan uzaklaştığı gözlenmiştir (den. % 62,00 ve teo. % 62,85). Kompleks için, toplam kütle kaybı % 83,60'dır (teo. % 86,15). Bozunma ürünü ise CuO'tır.



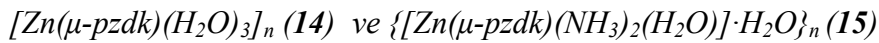
Şekil 4.89. 11 kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri



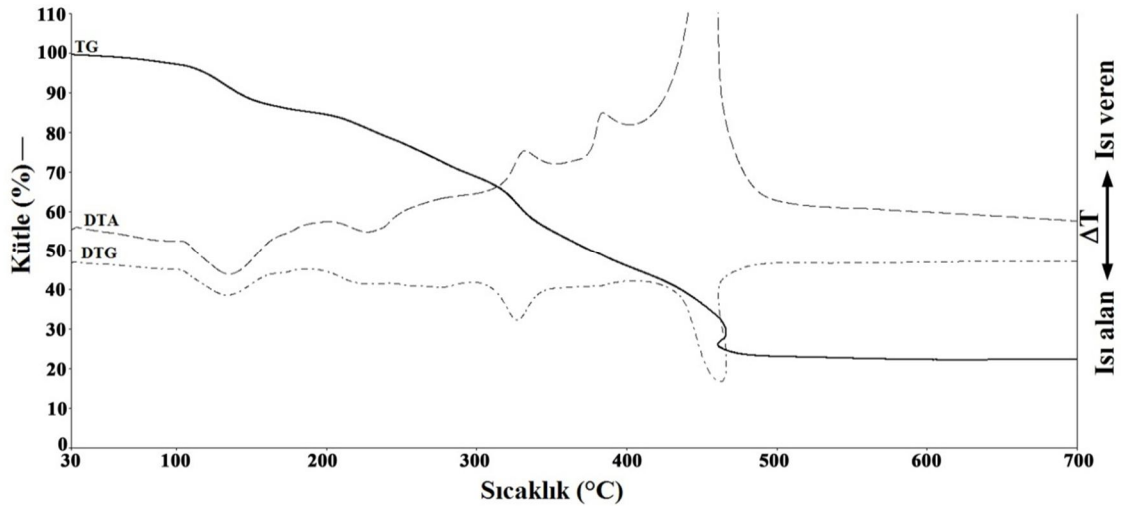
12 kompleksi beş basamakta bozunmaktadır (Şekil 4.90.). 69-108 °C aralığında akua ligantları ve kristal su molekülleri ısı olarak uzaklaşmaktadır (den. % 10,78 ve teo. %13,50; DTG_{maks.}= 84 °C). Susuz kompleks 224 °C'ye kadar kararlıdır. 224 °C'de başlayan ve ısı olarak gerçekleştiği belirlenen kütle kaybı, Cl₂ ve HCl moleküllerinin yapıdan ayrılmasına ilişkindir. Dördüncü ve beşinci basamaklarda pzdk ligantı yapıdan uzaklaşmaktadır (den. % 42,46 ve teo. % 40,1; DTG_{maks.}% 287, 633 °C). Toplam kütle kaybı ise % 76,83'dür (teo. % 76,70). Kompleksin bozunma ürünü CuO'dur.



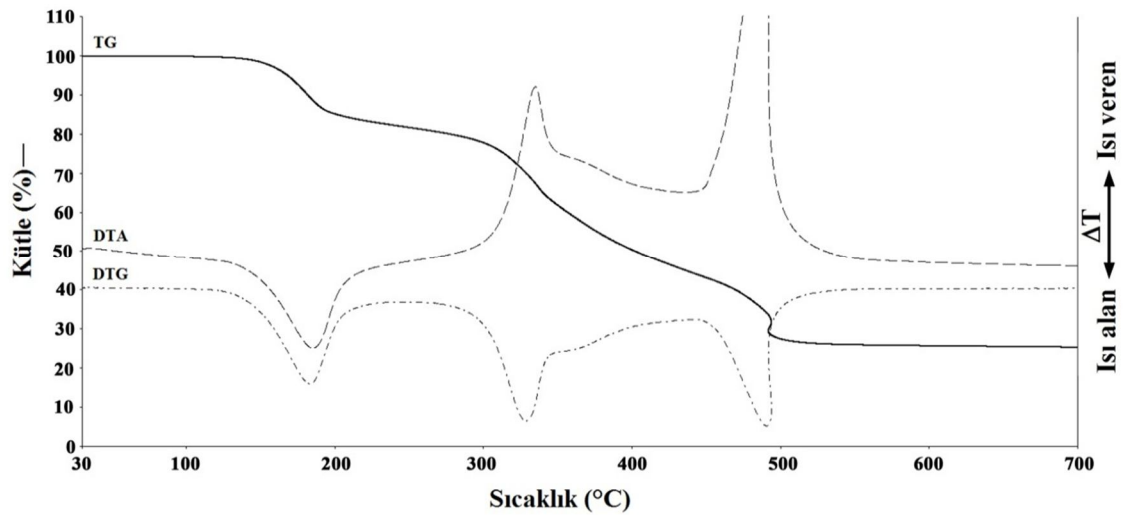
Şekil 4.90. 12 kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri



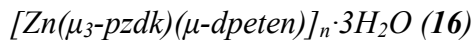
14 ve **15** kompleksleri üç basamakta ve benzer bozunmaya uğramaktadır (Şekil 4.91. ve 4.92.). 84-185 °C sıcaklık aralığına karşılık gelen ilk basamakta akua ligantı, kristal su molekülü ve amin ligantları ısı olarak uzaklaşmaktadır. Bu basamağı takiben pzdk ligantının bozunması gerçekleşmekte ve son basamakta kalan organik kısım ısı vererek yanmaktadır. Kompleksler için toplam kütle kaybı sırasıyla % 71,92 (teo. % 71,49) ve % 74,11 (teo. % 71,28) olarak hesaplanmıştır. Her iki kompleks için bozunma ürünü ZnO'tir.



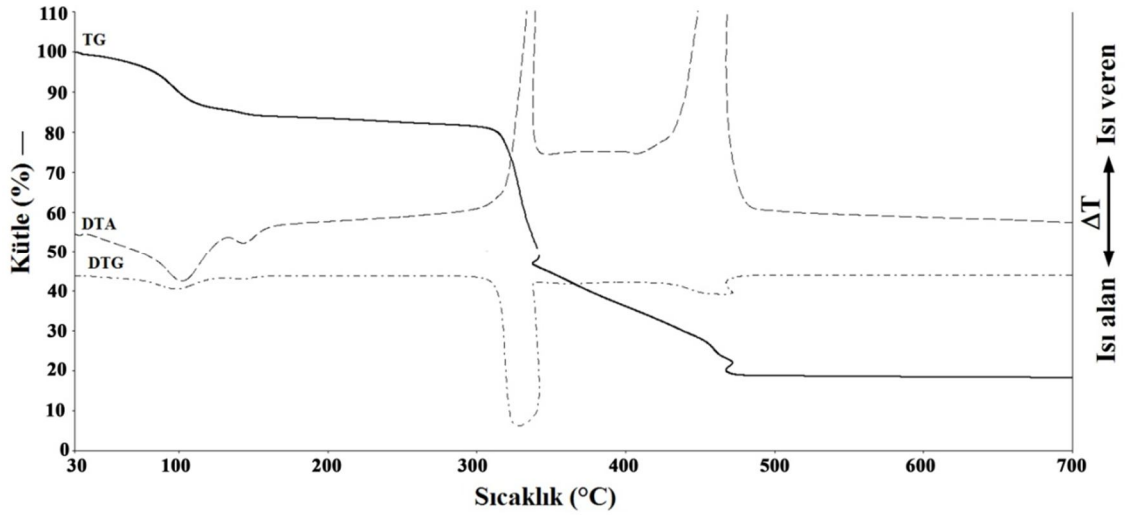
Şekil 4.91. 14 kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri



Şekil 4.92. 15 kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri



$[Zn(\mu_3\text{-pzdk})(\mu\text{-dpeten})]_n \cdot 3H_2O$ kompleksine ait ısı analiz eğrileri (Şekil 4.93) incelendiğinde, kompleksin DTA eğrisinde 104, 145, 341 ve 471 °C maksimum sıcaklıklarına karşılık gelen dört basamakta bozunduğu görülmektedir. İlk iki basamak ısı alan diğer basamaklar ısıverendir. Hidrat suyun uzaklaştığı ilk iki basamağa (30–165 °C), ilişkin teorik ve deneysel değerler sırasıyla 14,53 ve 15,95'tir. Şiddetli ısıveren piklerin gözlemlendiği son iki basamakta dpeten ve pzdk ligantları yapıdan ayrılmaktadır. Kalan ürün ZnO 'tir (teo. % 21,50 ve den. % 18,73).



Şekil 4.93. 16 kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri

Isıl analiz çalışmaları ile komplekslerin ısıl kararlılıkları da belirlenebilmektedir. Benzer yapıları olan 4-7 komplekslerinin ısıl kararlılıkları dehidrasyondan sonraki bozunma basamaklarının sıcaklığı dikkate alınarak belirlenmiştir. Kararlılık sırasının, **5** (225 °C) > **7** (195 °C) > **4** (128 °C) > **6** (108 °C) şeklinde olduğu tespit edilmiştir. Komplekslerin kararlılığına, X-ışınları tek kristal çalışmalarıyla da belirlenen moleküller arası hidrojen bağları, C-H $\cdots$ π ve $\pi\cdots\pi$ etkileşimlerindeki farklılıklarının yanısıra metil grupları ve konumlarının etkili olduğu düşünülmektedir.

Çizelge 4.26. (1-5) nolu komplekslerin TG, DTG ve DTA eğrilerinden elde edilen termoanalitik sonuçlar*

Kompleksler	Bozunma		DTG _{maks.} (°C)	Uzaklaşan Grup	Ağırlık Kaybı, %		Top. Ağırlık kaybı, %		Önerilen Bozunma Ürünü
	Basa.	Ara.(°C)			Teo.	Den.	Teo.	Den.	
1	1 2	173-238 238-446	212(+) 393(-)	H ₂ O+2-mim 2-mim+pzdck	24,57 55,71	26,15 58,09	80,27	84,24	[Co(pzdk)(2-mim)] Co ₃ O ₄
2	1 2-4	86-193 193-445	157(+) 222(+), 241(-), 353(-), 430(-)	DMF 3(2-mim)+pzdk	13,30 72,17	13,69 72,29	85,4	85,9	[Cu(pzdk)(2-mim) ₃] CuO
3	1 2-4	83-207 207-462	99(+) 222(+), 236(+), 432(-)	2H ₂ O+CH ₃ OH 3(2-mim)+2pzdk	8,79 70,62	8,16 72,25	79,41	80,41	[Cu(pzdk)(2mim) ₂ Cu(pzdk)(2-mim)] 2CuO
4	1-3 4,5	128-368 455-521	172(+), 279(+), 318(+) 428(-), 504(-)	3(2-mim) pzdk	45,62 27,80	45,53 26,70	73,42	72,23	[Cd(pzdk)(2-mim) ₃] [Cd(pzdk)] CdO
5	1 2,3 4,5	30-45 225-284 284-532	43(+) 232(+), 269(+) 303(+), 526(-)	0,13H ₂ O im 2im+pzdck	0,48 28,07 44,97	0,52 28,95 42,22	73,52	71,69	[Cd(pzdk)(im) ₃] [Cd(pzdk)(im) ₂] CdO
6	1 2 3,4	61-108 108-159 159-489	99(+) 147(+) 249(+), 480(-)	3H ₂ O 1-mim 2(1-mim)+pzdk	9,32 14,18 54,30	9,81 12,17 56,42	77,81	78,40	[Cd(pzdk)(1-mim) ₃] [Cd(pzdk)(1-mim) ₂] CdO
7	1 2-4	30-126 195-551	51 (+) 259(+), 343(+), 518(-)	½H ₂ O 4(5)mim+pzdck	1,68 74,2	1,7 73,6	75,88	75,3	[Cd(pzdk)(4-mim)(5-mim) ₂] CdO
8	1 2-4	53-122 216-583	85(+) 292 (-), 325(-), 538(-)	5H ₂ O Pzdk+2phen	12,3 69,96	13,78 66,79	82,26	80,57	[Cd(pzdk)(phen) ₂]·5H ₂ O [Cd(pzdk)(phen) ₂] CdO

Çizelge 4.27. (10-15) nolu komplekslerin TG, DTG ve DTA eğrilerinden elde edilen termoanalitik sonuçlar*

Kompleksler	Bozunma		DTG _{maks.} (°C)	Uzaklaşan Grup	Ağırlık Kaybı, %		Top. Ağırlık kaybı, %		Önerilen Bozunma Ürünü
	Basa.	Ara.(°C)			Teo.	Den.	Teo.	Den.	
10	1 2,3	90-131 170-537	116(+) 177(-), 499(-)	4H ₂ O dpa+pzdck	14,00 72,57	12,91 72,37	86,57	85,28	[Cu(pzdck)(dpa)]·4H ₂ O CuO
11	1 2,3	30-92 186-456	69(+) 198(-), 433(-)	6H ₂ O apim+pzdck	23,30 62,85	21,60 62,00	86,15	83,60	[Cu(μ-pzdck)(μ-apim)] _n CuO
12	1,2 3 4,5	69-108 224-243 243-297	84(+) 235(+) 287(-), 633(+)	3,5H ₂ O Cl ₂ +HCl pzdck	13,5 23,2 40,1	10,78 23,59 42,46	76,70	76,83	[Cu ₂ (Hpzdck)(Cl) ₃] [Cu ₂ (pzdck)] CuO
14	1 2,3	84-185 185-502	133 (+) 227 (+), 327 (-), 459(-)	3H ₂ O pzdck	18,91 52,58	17,17 54,75	71,49	71,92	[Zn(pzdck)] ZnO
15	1 2,3	99-286 286-548	180(+) 328(-), 489(-)	2H ₂ O+2NH ₃ Pzdck	24,70 52,93	21,41 53,39	71,28	74,11	[Zn(pzdck)] ZnO

* (+) Isıalan ve (-) Isıveren, (9, 13 ve 17 komplekslerinin ısı analizleri incelenememiştir.)

BÖLÜM 5

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1. Sonuçlar

Tez kapsamında, Co(II), Cu(II), Zn(II) ve Cd(II)-pirazin-2,3-dikarboksilik asitin (H_2pzdk), imidazol (im), 1-metilimidazol (1-mim), 2-metilimidazol (2-mim), 4-metilimidazol (4-mim), 1,10-fenantrolin (phen), di-(2-pikolil)amin (dpa), 1,3-aminopropil imidazol (apim) ve 1,2-bis(4-piridil)etilen (dpeten) ile karışık ligantlı on yedi adet kompleksi sentezlenmiştir. Komplekslerin yapıları, elementel analiz, manyetik duyarlık ölçümleri, kırmızıaltı, morötesi-görünür bölgesi ve fotoluminesans spektroskopisi teknikleri, ısı analiz (TG, DTA, DTG) ve X-ışını tek kristal kırınım yöntemleriyle aydınlatılmıştır.

Elementel analiz çalışmaları sonucunda komplekslerin kapalı formüllerinin $[Co(\mu-pzdk)(H_2O)(2-mim)_2]_n$ (**1**), $[Cu(pzdk)(2-mim)_3] \cdot DMF$ (**2**), $\{[Cu(\mu_3-pzdk)(2-mim)_2Cu(\mu-pzdk)(2-mim)] \cdot 2H_2O \cdot CH_3OH\}_n$ (**3**), $\{[Cd(\mu-pzdk)(2-mim)_3]\}_n$ (**4**), $[Cd(pzdk)(im)_3] \cdot 0,13H_2O$ (**5**), $\{[Cd(\mu-pzdk)(1-mim)_3] \cdot 3H_2O\}_n$ (**6**), $\{[Cd(pzdk)(4-mim)(5-mim)_2] \cdot \frac{1}{2}H_2O\}_n$ (**7**), $[Cd(pzdk)(phen)_2] \cdot 5H_2O$ (**8**), $\{[Cd(\mu-pzdk)(dpa)] \cdot H_2O\}_n$ (**9**), $[Cu(pzdk)(H_2O)(dpa)] \cdot 3H_2O$ (**10**), $\{[Cu(\mu-pzdk)(H_2O)(\mu-apim)] \cdot 5H_2O\}_n$ (**11**), $\{[Cu_2(\mu-Cl)_3(\mu_3-Hpzdk)(H_2O)_2] \cdot 1,5H_2O\}_n$ (**12**), $\{[Cd(\mu-Cl)(\mu-Hpzdk)] \cdot H_2O\}_n$ (**13**), $[Zn(\mu-pzdk)(H_2O)_3]_n$ (**14**), $\{[Zn(\mu-pzdk)(NH_3)_2(H_2O)] \cdot H_2O\}_n$ (**15**), $[Zn(\mu_3-pzdk)(\mu-dpeten)]_n \cdot xH_2O$ (**16**), $[Zn(pzdk)(dpeten)]_n$ (**17**) şeklinde olduğu belirlenmiştir. Komplekslerin havada kararlı olduğu ve polimerik komplekslerin yaygın çözücülerde çözünmediği gözlenmiştir.

Komplekslerin yapıları üzerine çözücü etkisi araştırılmıştır. Çözücü olarak DMF ve CH_3OH kullanıldığında sırasıyla sıfır boyutlu $[Cu(pzdk)(2-mim)_3] \cdot DMF$ (**2**) ve bir boyutlu $\{[Cu(\mu_3-pzdk)(2-mim)_2Cu(\mu-pzdk)(2-mim)] \cdot 2H_2O \cdot CH_3OH\}_n$ (**3**) kompleksleri

elde edilmiştir. Komplekslerdeki zayıf etkileşimlerle oluşan supramoleküler yapıdaki boşluklar sırasıyla DMF ve CH₃OH molekülleri ile doldurulmuştur.

Ayrıca, bazı komplekslerin yapılarında ayırık, polimerik ve melez su kümeleri olmak üzere üç farklı su kümesinin bulunduğu belirlenmiştir. {[Cd(μ-pzdk)(1-mim)₃]·3H₂O}_n (**6**) kompleksinde üç kristal su molekülünün birbirine hidrojen bağlarıyla bağlanmasıyla D3 tipi ayırık su kümesi oluşmuştur. {[Cu(μ-pzdk)(H₂O)(μ-apim)]·5H₂O}_n (**11**) kompleksinde ise beş kristal su molekülünün hidrojen bağlarıyla bağlanmasıyla bir boyutlu polimerik su kümesi gözlenmiştir. {[Cu₂(μ-Cl)₃(μ₃-Hpzdka)(H₂O)₂]·1,5H₂O}_n (**12**) kompleksinde ise kloro ligantı ile kristal su moleküllerinin hidrojen bağlarıyla etkileşmesi sonucu T10(3) tipi bir boyutlu melez su kümesi oluşmuştur.

Manyetik duyarlık çalışmalara göre d¹⁰ yapılı Zn(II) ve Cd(II) komplekslerinin beklenildiği gibi diyamanyetik, Co(II) ve Cu(II) komplekslerinin ise paramanyetik, sırasıyla üç ve tek eşleşmemiş elektronlu olduğu belirlenmiştir.

Komplekslerin (**2**, **10** ve **12**) morötesi-görünür bölge spektrumları incelendiğinde, 300 nm'nin altında organik ligantlara ait yüksek şiddetli n→π* ve π→π* geçişlerine ait pikler ve 617-671 nm aralığında da komplekslerin düşük şiddetli d-d geçişlerine ait bantlar gözlenmiştir.

d¹⁰ yapılı Zn(II) ve Cd(II) komplekslerinin oda sıcaklığında katı halde fotoluminesans özellik sergilediği gözlenmiştir.

Uygun tek kristali elde edilen 17 adet kompleksin yapısı X-ışını tek kristal çalışması ile tamamen aydınlatıldı. Komplekslerin genel olarak monoklinik, triklinik ve ortorombik sistemlerde kristallendiği ve örgüde molekül içi ve moleküllerarası hidrojen bağları olduğu belirlenmiştir. **1**, **3-9**, **11**, **14**, **15** komplekslerinde pzdk ligantı iki metal atomu arasında köprü ligant şeklinde davranarak bir boyutlu polimerik zincir oluşturmuştur. **2**, **8** ve **10** kompleksleri tek çekirdekli yapıya sahiptir. **13** kompleksi 2D, **12**, **16** ve **17** komplekslerinin ise 3D yapıya sahip olduğu belirlenmiştir. **12**

kompleksinde bir boyutlu melez $[(H_2O)_8Cl_2]_n$ su kümeleri gözlenmiştir. Üç boyutlu **12** kompleksinin yapısında bulunan bir boyutlu kanallar misafir su molekülleri ile doldurulmaktadır. **3** kompleksinde yakın hidrojen bağ etkileşimleri sonucunda C–H...Cu etkileşimleri meydana gelmiştir.

Pirazin-2,3-dikarboksilat ligantı, komplekslerde monoanyonik ve dianyonik olarak davranmıştır. Pzdk ligantının beş farklı koordinasyon biçimi sergilediği ve metal iyonlarına iki, üç, dört ve beş dişli koordine olduğu, Hpzdk ligantının ise sadece beş dişli olarak metal iyonlarına koordine olduğu gözlenmiştir. Tez kapsamında, Hpzdk ve pzdk ligantının beş dişli bağlanma modunu içeren ilk kompleksleri sentezlendi (Şekil 5.1.).

1, 4, 9, 11, 14 ve 15	2, 8 ve 10	3 ve 17
5-7	12	13
		16

Şekil 5.1. Komplekslerde pirazin-2,3-dikarboksilatın bağlanma biçimleri

Yapılarında akua ligantları ve çözücü molekülleri bulunan komplekslerin statik hava atmosferindeki ısı analiz eğrileri incelendiğinde ilk basamak dehidrasyon ve çözücü kaybı ile ilişkilidir. Takip eden basamaklarda ise organik ligantlar yapıdan ayrılmaktadır. Tüm komplekslerde bozunma ürünü olarak karşılık gelen metal oksitlerin oluştuğu tespit edilmiştir.

Benzer yapıları olan 4-7 kompleklerinin ısı kararlılıkları dehidrasyondan sonraki bozunma basamaklarının sıcaklığı dikkate alındığında kararlılık sırasının, **5** (225 °C) > **7** (195 °C) > **4** (128 °C) > **6** (108 °C) şeklinde olduğu belirlenmiştir.

5.2. Öneriler

1. Farklı geçiş metalleri veya lantanitler kullanılarak karışık ligantlı kompleksler sentezlenebilir ve farklı bağlanma modlarına sahip pzdk ligantı ile koordinasyon polimerleri elde edilebilir.
2. Farklı pH aralıklarında pzdk ligantının koordinasyon davranışları incelenebilir.
3. Metal:ligant oranları, çözücü molekülleri, sıcaklık ve sentez yöntemleri değiştirilerek nano veya mikro gözenekli koordinasyon polimerlerini oluşturulabilir ve bu boşluklara uygun moleküller hapsedilebilir.
4. Gözenekli koordinasyon polimerlerinin sentezinde farklı boyutlarda nötral ligantlar kullanılarak istenilen gözenek büyüklüğü inşa edilerek moleküllere karşı seçici polimerler elde edilebilir.
5. Çeşitli yöntemler kullanılarak komplekslerin, optik madde, moleküler mıknatıs ve katalitik madde oluşumu, gaz depolanması ve dedektör teknolojisinde kullanılması, moleküler adsorbsiyon gibi birçok fiziksel özelliği incelenebilir.
6. Koordinasyon polimerlerinin biyolojik özelliklerini araştırılabilir ve antimikrobiyal etki gösteren halkalı dikarboksilik asitlerin etkisi ile karşılaştırılabilir.
7. Literatürde çok az rastlanılan monoanyonik Hpzdk ligantı ile geçiş metal iyonlarının kompleksleri sentezlenebilir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Addison, A.W., Rao, T.N., Reedijk, J., Vanrijn, J. and Verschoor, G.C., 1984, Synthesis, Structure, and Spectroscopic Properties of Copper(II) Compounds Containing Nitrogen Sulfur 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.
- Aghabozorg, H., Gharamaleki, J.A., Parvizi, M. and Derikvand, Z., 2010, Diacridinium trans-diaquabis(pyrazine-2,3-dicarboxylato)cobaltate(II) hexahydrate, *Acta Crystallographica Section E*, E 66, M83-U891.
- Amani, V., Abedi, A. and Mirkolaei, M.M., 2008, Poly[[diaqua- μ_4 -pyrazine-2,3-dicarboxylatostrontium(II)] monohydrate], *Acta Crystallographica Section E*, E 64, M888-U335.
- Baca, S.G., Malinovskii, S.T., Franz, P., Ambrus, C., Stoeckli-Evans, H., Gerbelev, N. and Decurtins, S., 2004, Synthesis, structure and magnetic properties of cobalt(II) and copper(II) coordination polymers assembled by phthalate and 4-methylimidazole, *Journal of Solid State Chemistry*, 177(8), 2841-2849.
- Bekaroglu, Ö. and Tan, N., 1990, *Anorganik Kimya I. Gazi Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları*, Ankara.
- Beobide, G., Castillo, O., Luque, A., Garcia-Couceiro, U., Garcia-Teran, J.P. and Roman, P., 2006, Supramolecular architectures and magnetic properties of coordination polymers based on pyrazinedicarboxylato ligands showing embedded water clusters, *Inorganic Chemistry*, 45(14), 5367-5382.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Biradha, K., Sarkar, M. and Rajput, L., 2006, Crystal engineering of coordination polymers using 4,4'-bipyridine as a bond between transition metal atoms, *Chemistry Communications*, (40), 4169-4179.
- Cai, Y.P., Lin, X.M., Chen, L., Fang, H.C., Zhou, Z.Y., Zhou, X.X., Chen, J.Q. and Xu, A.W., 2009, Construction of three one-dimensional zinc(II) complexes containing pyrazine-2,3-dicarboxylic acid, *Inorganica Chimica Acta*, 362(8), 2619-2626.
- Cao, R., Li, T.H., Li, F., Wang, Y.Q., Bi, W.H. and Li, X., 2007, Syntheses and characterization of two metal-water clusters, *Inorganica Chimica Acta*, 360(12), 3771-3776.
- Castillo, O., Beobide, G., Luque, A. and Roman, P., 2003, Dipotassium aquabis(pyrazine-2,3-dicarboxylato)cuprate(II) hexahydrate, *Acta Crystallographica Section E*, E 59, M800-M802.
- Castro, M., Cruz, J., Lopez-Sandoval, H. and Barba-Behrens, N., 2005, On the C-H...Cu agostic interaction: chiral copper(II) compounds with ephedrine and pseudoephedrine derivatives, *Chemistry Communications*, (30), 3779-3781.
- Che, G.B., Wang, X., Li, X.Y. and Wang, Q.W., 2008a, catenapoly[[aqua(dipyrido[3,2-a:2',3'-c]phenazine)zinc(II)]-μ-pyrazine-2,3-dicarboxylato], *Acta Crystallographica Section E*, E 64, M1078-U1965.
- Che, G.B., Xu, Z.L., Li, X.Y., Lu, L. and Xu, C.H., 2008b, catenapoly[[aqua(pyrazino[2,3-f]1,10-phenanthroline)cobalt(II)]-μ-pyrazine-2,3-dicarboxylato], *Acta Crystallographica Section E*, E 64, M1215-U1023.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Chen, X.M., Yang, J.H., Zheng, S.L. and Yu, X.L., 2004, Syntheses, structures, and photoluminescent properties of three silver(I) cluster-based coordination polymers with heteroaryldicarboxylate, *Crystal Growth and Design*, 4(4), 831-836.
- Choi, K.Y., 2002, A novel three-dimensional copper(II) complex linked by covalent and hydrogen bonds: $[\text{Cu}_2(\text{L})(\text{PDC})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (L=3,14-dimethyl-2,6,13,17-tetraazatricyclo[14,4,0(1.18),0(7.12)]docosane, PDC=2,3-pyrazinedicarboxylate), *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 43(3-4), 195-199.
- Desiraju, G.R. and Thakur, T.S., 2006, Misassigned C-H $\cdots$ Cu agostic interaction in a copper(II) ephedrine derivative is actually a weak, multicentred hydrogen bond, *Chemistry Communications*, (5), 552-554.
- Eddaoudi, M., Moler, D.B., Li, H.L., Chen, B.L., Reineke, T.M., O'Keeffe, M. and Yaghi, O.M., 2001, Modular chemistry: Secondary building units as a basis for the design of highly porous and robust metal-organic carboxylate frameworks, *Accounts of Chemical Research*, 34(4), 319-330.
- Fan, Z.Z., Wang, G.P. and Li, Y.S., 2010, Poly[[N,N-dimethylformamide)(μ_3 -pyrazine-2,3-dicarboxylato)copper(II)]monohydrate], *Acta Crystallographica Section E*, E 66, M10-U226.
- Gao, S., Ma, B.Q., Yi, T., Wang, Z.M., Liao, C.S., Yan, C.H. and Xu, G.X., 1999, Spin frustrated double chain $\{[\text{Fe}(\text{PZDA})\text{H}_2\text{O}]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (H_2PZDA =2,3-pyrazinedicarboxylic acid), *Chemistry Letters*, (8), 773-774.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Gryz, M., Starosta, W. and Leciejewicz, J., 2005, Doubly bridged molecular ribbons in the structure of an ionic complex, hydronium zinc(II) pyrazine-2,3-dicarboxylate, *Journal of Coordination Chemistry*, 58(11), 931-935.
- Gündüz, T., 1994, *Koordinasyon Kimyası*, Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları, Ankara.
- H. J. Buser, D., Schwarzenbach, W., Petter and Ludi, A., 1977., The crystal structure of Prussian Blue: $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, 16(11).
- Han, Z.B., Ma, Y. and He, Y.K., 2006, catena-Poly[[triaquacadmium(II)]- μ (2)-pyrazine-2,3dicarboxylato], *Acta Crystallographica Section E*, E 62, M2528-M2529.
- Han, Z.B., Ma, Y., He, Y.K., Zhang, L.T. and Gao, J.Q., 2008a, Synthesis and structure of a new coordination polymer $[\text{Cd}(\text{pzdk})(2,2'\text{-bpy})]_n$ (H_2pzdk = pyrazine-2,3-dicarboxylic acid, $2,2'\text{-bpy}$ =2,2'-bipyridine), *J Chem Crystallogr*, 38(4), 267-271.
- Han, Z.B., Ma, Y., He, Y.K. and Zhao, P.C., 2008b, Synthesis, structure and photoluminescent properties of a new coordination polymer $[\text{Cd}_2(\text{pzdk})_2(4,4'\text{-bpy})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (H_2pzdk = pyrazine-2,3-dicarboxylic acid, $4,4'\text{-bpy}$ =4,4'-bipyridine), *Journal of Coordination Chemistry*, 61(4), 563-570.
- Hernandez-Maldonado, A.J. and Garcia-Ricard, O.J., 2010, $\text{Cu}_2(\text{pyrazine-2,3-dicarboxylate})_2(4,4'\text{-bipyridine})$ Porous Coordination Sorbents: Activation Temperature, Textural Properties, and CO_2 Adsorption at Low Pressure Range, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, C 114(4), 1827-1834.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Hosseini, H.E., Alfi, N., Mirzaei, M., Fromm, K.M., Shokrollohi, A., Gschwind, F. and Karami, E., 2010, Synthesis, X-ray crystal structure, thermal and solution studies of a centrosymmetric metal–organic polymer based on proton transfer methodology, *Journal of Coordination Chemistry*, 63, 3175-3186.
- Hu, M.L., Yuan, J.X., Chen, F. and Shi, Q., 2004, Polymeric aqua(nitrato)(1,10-phenanthroline)(2,3-pyrazinedicarboxylato)europium(III) monohydrate, *Acta Crystallographica Section C*, C 60, M186-M188.
- Huang, R.B., Sun, D., Luo, G.G., Zhang, N., Wei, Z.H., Yang, C.F. and Zheng, L.S., 2010, Capturing a Metastable Silver(I) Compound of Pyrazine-2,3-dicarboxylic Acid, *Chemistry Letters*, 39(3), 190-191.
- Infantes, L., Chisholm, J. and Motherwell, S., 2003, Extended motifs from water and chemical functional groups in organic molecular crystals, *Crystengcomm*, 5, 480-486.
- Jaber, F., Charbonnier, F. and Faure, R., 1994, Crystal-Structures of 2-Pyrazinecarboxylato Silver(I) and Ammine 2,3-Pyrazinecarboxylato Disilver(I), *Journal of Chemical Crystallography*, 24(10), 681-684.
- Jin, L.P., Sun, C.Y. and Li, L.C., 2006, Dicarboxylate anion-dependent assembly of Co(II) and Ni(II) coordination polymers with 1,2-bis(4-pyridyl)ethane, *Polyhedron*, 25(15), 3017-3024.
- Jin, L.P., Zheng, X.J. and Lu, S.Z., 2002, Hydrothermal syntheses, structures, and properties of first examples of lanthanide(III) 2,3-pyrazinedicarboxylates with three-dimensional framework, *European Journal of Inorganic Chemistry*, (12), 3356-3363.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Kitagawa, S., Kitaura, R., Fujimoto, K., Noro, S. and Kondo, M., 2002, A pillared-layer coordination polymer network displaying hysteretic sorption: $[\text{Cu}_2(\text{pzdk})_2(\text{dpyg})]_n$ (pzdk = pyrazine-2,3-dicarboxylate; dpyg=1,2-di(4-pyridyl)glycol), *Angewandte Chemie International Edition*, 41(1), 133-135.
- Kitagawa, S., Kitaura, R. and Noro, S., 2004a, Functional porous coordination polymers, *Angewandte Chemie International Edition*, 43(18), 2334-2375.
- Kitagawa, S., Maji, T.K., Uemura, K., Chang, H.C. and Matsuda, R., 2004b, Expanding and shrinking porous modulation based on pillared-layer coordination polymers showing selective guest adsorption, *Angewandte Chemie International Edition*, 43(25), 3269-3272.
- Kitagawa, S., Sakamoto, H., Kitaura, R., Matsuda, R., Kubota, Y. and Takata, M., 2010, Systematic Construction of Porous Coordination Pillared-layer Structures and Their Sorption Properties, *Chemistry Letters*, 39(3), 218-219.
- Konar, S., Manna, S.C., Zangrando, E. and Chaudhuri, N.R., 2004, Crystal structure and magnetic behavior of a copper(II)-(pyrazine 2,3-dicarboxylate) coordination polymer: 3D architecture stabilized by H-bonding, *Inorganica Chimica Acta*, 357(5), 1593-1597.
- Kondo, M., Okubo, T., Asami, A., Noro, S., Yoshitomi, T., Kitagawa, S., Ishii, T., Matsuzaka, H. and Seki, K., 1999, Rational synthesis of stable channel-like cavities with methane gas adsorption properties: $[\{\text{Cu}_2(\text{pzdk})_2(\text{L})\}_n]$ (pzdk = pyrazine-2,3-dicarboxylate; L = a pillar ligant), *Angewandte Chemie International Edition*, 38(1-2), 140-143.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Leciejewicz, J. and Starosta, W., 2004, The crystal structure of Ca(II) (pyrazine-2,3-dicarboxylate) tetrahydrate chloride, *J Coord Chem*, 57(13), 1151-1156.
- Leciejewicz, J. and Starosta, W., 2005, Two-dimensional molecular pattern in the structure of a calcium(II) complex with pyrazine-2,3-dicarboxylate and water ligands, *Journal of Coordination Chemistry*, 58(11), 963-968.
- Lehn, J. M, 2004, Supramolecular chemistry: from molecular information towards self-organization and complex matter, *Reports on Progress in Physics*, 67(3), 249-265.
- Li, M.X., Fang, M.J., He, X., Shao, M., Pang, W. and Zhu, S.R., 2009, Synthesis, structure and thermal stability of ternary metal complexes based on polycarboxylate and N-heterocyclic ligands, *Journal of Molecular Structure*, 921(1-3), 137-143.
- Li, X.H., Shi, Q., Hu, M.L. and Xiao, H.P., 2004, A crossing double chain $\{[\text{Cu}(\text{pzdk})_2] \cdot 3(\text{H}_2\text{O}) \cdot 2(\text{im})\}_n$ (H_2pzdk =2,3-pyrazinedicarboxylic acid, im =imidazole cation), *Inorganic Chemistry Communications*, 7(7), 912-914.
- Liu, S.X. and Yin, H., 2007, Syntheses, crystal structures and photoluminescence of three coordination polymers with 2,3-pyrazinedicarboxylic acid and N-donor ligands, *Polyhedron*, 26(13), 3103-3111.
- Liu, S.X. and Yin, H., 2009, Copper and zinc complexes with 2,3-pyridinedicarboxylic acid or 2,3-pyrazinedicarboxylic acid: Polymer structures and magnetic properties, *Journal of Molecular Structure*, 918(1-3), 165-173.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Luo, G.G., Xiong, H.B. and Dai, J.C., 2011, Syntheses, Structural Characterization, and Properties of $\{[\text{Cu}(\text{bpp})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{tp}) \cdot 7\text{H}_2\text{O}\}$ and $\{[\text{Cu}(\text{bpp})_2(\text{H}_2\text{O})](\text{ip}) \cdot 7\text{H}_2\text{O}\}$ Complexes. New Examples of the Organic Anionic Template Effect on Induced Assembly of Water Clusters (bpp = 1,3-Bis(4-pyridyl)propane, tp = Terephthalate, ip = Isophthalate), *Crystal Growth and Design*, 11(2), 507-515.
- Ma, Z., Wang, G.Y., Liu, B. and Cao, C.Y., 2010, Crystal structure of aqua(hexamethylenetetraamine)-(pyrazine-2,3-dicarboxylato)disilver(I) dihydrate, $\text{Ag}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_4)(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, *Zeitschrift Fur Kristallographie-New Crystal Structures*, 225(4), 771-772.
- Mao, L., Rettig, S.J., Thompson, R.C., Trotter, J. and Xia, S., 1996a, 2,3-Pyrazinedicarboxylates of cobalt(II), nickel(II), and copper(II); magnetic properties and crystal structures, *Canadian Journal of Chemistry*, 74, 433-444.
- Mao, L., Rettig, S.J., Thompson, R.C., Trotter, J. and Xia, S., 1996b, Extended chain 2,3-pyrazinedicarboxylate complexes of manganese(II) and cadmium(II); synthesis and structure and magnetic properties, *Canadian Journal of Chemistry*, 74, 2413-2423.
- Matsuda, R., Kitaura, R., Kitagawa, S., Kubota, Y., Kobayashi, T.C., Horike, S. and Takata, M., 2004, Guest shape-responsive fitting of porous coordination polymer with shrinkable framework, *Journal of the American Chemical Society*, 126(43), 14063-14070.
- Mei, L.X., Ling, N.Y., Bo, L. and Wei, W.Q., 2010, Hydrothermal Synthesis, Crystal Structure and Photoluminescent Property of a Zinc(II) Coordination Polymer Assembled by Pyrazine-2,3-dicarboxylic acid and imidazole, *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 26(7), 1319-1322.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Nakamoto, K., 1997, Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds, fifth ed., Wiley Interscience, New York, pp. 59–62.
- O'Connor, C.J., Klein, C.L., Majeste, R.J. and Trefonas, L.M., 1982, Magnetic Properties and Crystal Structure of (2,3-Pyrazinedicarboxylato)copper(II) Hydrochloride: A Pyrazine-Bridged Ferromagnetic Linear Chain, *Inorganic Chemistry Communications*, 21(1), 64-67.
- Okubo, T., Kondo, M., Kawata, S., Kitagawa, S., Miyazaki, A. and Enoki, T., 1996, Synthesis, structure and magnetic properties of a two dimensional Nickel(II)Coordination Polymer, $\{[\text{Ni}(\text{pzdk})(\text{pyz})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (H_2pzdk = pyrazine-2,3-dicarboxylic acid; pyz = pyrazine), *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 286, 115-120.
- Ölmez, H. and V.T. Y., 2008, *Anorganik Kimya Temel Kavramlar*, Marmara Kitabevi.
- Pombeiro, A.J.L., Fernandes, R.R., Kirillov, A.M., da Silva, M.F.C.G., Ma, Z., da Silva, J.A.L. and da Silva, J.J.R.F., 2008, An infinite two-dimensional hybrid water-chloride network, self-assembled in a hydrophobic terpyridine iron(II) matrix, *Crystal Growth and Design*, 8(3), 782-785.
- Qiu, S.L., Liu, Y.Y., Zhu, G.S. and Fan, G.Z., 2007, A new two-dimensional Cd-II coordination polymer constructed by pyrazine-2,3-dicarboxylate, *Acta Crystallographica Section C*, C 63, M159-M160.
- Richard, P., Qui, D.T. and Bertaut, E.F., 1973, Structure cristalline du polychélate Co-2,3-PYD·2H₂O, *Acta Crystallographica Section B*, B29, 1111-1115.
- Richard, P., Tranqui, D. and Bertaut, E.F., 1974, Structure Cristalline du Polychelate Zn-2,3-pyd·3H₂O, *Acta Crystallographica Section B*, B30, 628-633.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Safari, N., Al-Hashemi, R., Abedi, A., Notash, B., Amani, V. and Khavasi, H.R., 2009, Synthesis, characterization, and crystal structure determination of Cu(II) coordination compounds with 2,2'-dimethyl-4,4'-bithiazole, *Journal of Coordination Chemistry*, 62(17), 2909-2918.
- Song, B.Z., 2005, Hydrothermal Synthesis, Crystal Structure and Thermal Analyses of Pyrazine-2,3-dicarboxylic acid Bridged Co(II) Coordination Polymer of $[\text{Co}(\text{phen})(\mu\text{-L})_3/3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (H_2L = pyrazine-2,3-dicarboxylic acid), *Chinese Journal of Structural Chemistry*, 24(4), 478-482.
- Spek, A.L., 2003, Single-crystal structure validation with the program PLATON, *Journal of Applied Crystallography*, 36, 7-13.
- Starosta, W. and Leciejewicz, J., 2005, Crystal structure of a calcium(II) complex with pyrazine-2,3-dicarboxylate, nitrate and water ligands, *Journal of Coordination Chemistry*, 58(10), 891-898.
- Su, Z.M., Wang, H.N., Qin, J.S., Du, D.Y., Xu, G.J., Wang, X.L., Shao, K.Z., Yuan, G. and Li, L.J., 2010, A en-templated 3D coordination polymer based on H_2pzdk with macrometalloccycles, *Inorganic Chemistry Communications*, 13(11), 1227-1230.
- Suh, M.P. and Kim, T.K., 2011, Selective CO_2 adsorption in a flexible non-interpenetrated metal-organic framework, *Chemistry Communications*, 47(14), 4258-4260.
- Tombul, M. and Guven, K., 2009, Poly[$\mu\text{-aqua-diaqua}(\mu(2)\text{-pyrazine-2,3-dicarboxylato})\text{dilithium(I)}$], *Acta Crystallographica Section E*, E 65, M1704-U1732.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Tombul, M., Guven, K. and Alkis, N., 2006, Poly[μ -aqua-aqua- μ -3-carboxypyrazine-2-carboxylato-sodium(I)], *Acta Crystallographica Section E*, E 62, M945-M947.
- Tombul, M., Guven, K. and Büyükgüngör, O., 2007, Poly[[diaquaacsium(I)]bis(μ_3 -3-carboxy-pyrazine-2-carboxylato)], *Acta Crystallographica Section E*, E 63, M1783-U1177.
- Tombul, M., Guven, K. and Svoboda, I., 2008, Poly[diaqua(μ_2 -3-carboxypyrazine-2-carboxylato)(μ -pyrazine-2,3-dicarboxylic acid)potassium(I)], *Acta Crystallographica Section E*, E 64, M 246-U 2324.
- Tunalı, N.K. and Özkar, S., 1993, *Anorganik Kimya*, Gazi Üniversitesi Yayinevi, Ankara.
- Wang, M.S., Cai, L.Z., Zhou, G.W., Guo, G.C., Mao, J.G. and Huang, J.S., 2003, Dipotassium disodium trans-bis(pyrazine-2,3-dicarboxylato) copper(II) dithiocyanate dihydrate, *Acta Crystallographica Section E*, E 59, M 212-M214.
- Wang Q., Zhang J., Zhuang C.F., Tang Y and Su C.Y., 2009, Guest Inclusion and Interpenetration Tuning of Cd(II)/Mn(II) Coordination Grid Networks Assembled from a Rigid Linear Diimidazole Schiff Base Ligand, *Inorganic Chemistry*, 48, 287-295.
- Wenkin, M., Devillers, M., Tinant, B. and Declercq, J.P., 1997, Diammine(pyrazine-2,3-dicarboxylato-N,O)palladium(II): Synthesis, crystal structure, spectroscopic and thermal properties, *Inorganica Chimica Acta*, 258(1), 113-118.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Wenkin, M., Touillaux, R. and Devillers, M., 1998, Bismuth derivatives of 2,3-dicarboxypyrazine and 3,5-dicarboxypyrazole as precursors for bismuth oxide based materials, *New Journal of Chemistry*, 973-976.
- Wu, J., 2009, An unprecedented three-dimensional silver(I) cluster built up from pyrazine-2,3-dicarboxylate ligands, *Acta Crystallographica Section C*, C 65, M91-M93.
- Wu, W.P., Zeng, F.C., Wu, Y. and Peng, J., 2008, catena-Poly[[[triaquacopper(II)]- μ -pyrazine-2,3-dicarboxylato] monohydrate], *Acta Crystallographica Section E*, E 64, M61-U609.
- Xiang, G.Q., Zhu, N.W., Hu, M.L., Xiao, H.P. and Chen, X.X., 2004, Polymeric bis(hydrogen pyrazine-2,3-dicarboxylato)copper(II) N,N'-dimethylformamide disolvate, *Acta Crystallographica Section E*, E 60, M647-M649.
- Xu, H.Y., Ma, H.L., Xu, M.T., Zhao, W.X. and Guo, B.G., 2008, catena-Poly[[[diaquairon(II)]- μ -pyrazine-2,3-dicarboxylato] dihydrate], *Acta Crystallographica Section E*, E64, M104-U1007.
- Xu, L. and Liu, Q.Y., 2005, (H₂O)₁₂-containing infinite chain encapsulated in supramolecular open framework built of cadmium(II), 1,3-di(4-pyridyl)propane and 5-sulfoisophthalic acid monosodium salt, *Crystengcomm*, 7, 87-89.
- Xu, Z., Zou, J.Z., Chen, W., Lo, K.M. and You, X.Z., 1999, Synthesis, structure and magnetic properties of new polymeric compounds containing manganese(II) Pzdk (PzdkH₂: 2,3-pyrazinedicarboxylic acid), *Polyhedron*, 18(10), 1507-1512.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Yao, Y.G., Chen, L.F., Li, Z.J., Qin, Y.Y. and Cheng, J.K., 2008, Syntheses, crystal structures and photoluminescence of two new pyrazinecarboxylate-based cadmium(II) coordination polymers, *Journal of Molecular Structure*, 892(1-3), 278-282.
- Yesiel, O.Z., Mutlu, A. and Büyükgüngör, O., 2008, Syntheses, spectral, thermal and structural characterization of copper(II) complexes of 2,3-pyrazinedicarboxylate with N,N'-dimethylethylenediamine and 1,10-phenanthroline, *Journal of Coordination Chemistry*, 61(20), 3267-3275.
- Yesiel, O.Z., Erer, H. and Büyükgüngör O., 2009a, Uncommon coordination modes of 4-methylimidazole in $[\text{Zn}(\text{4-Meim})_2(\text{5-Meim})_2]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, *Inorganic Chemistry Communications*, 12(8), 724-727.
- Yesiel, O.Z., Gunay, G., Mutlu, A., Olmez, H. and Büyükgüngör, O., 2010a, Linkage isomerism for 4-methylimidazole and a new coordination mode of pyrazine-2,3-dicarboxylate ligant in $\{[\text{Cd}(\text{pzdk})(\text{4-mim})(\text{5-mim})_2]\cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}\}_n$ coordination polymer, *Inorganic Chemistry Communications*, 13(10), 1173-1177.
- Yesiel, O.Z., Mutlu, A. and Büyükgüngör, O., 2008, A new coordination mode of pyrazine-2,3-dicarboxylic acid and its first monodentate complexes: Syntheses, spectral, thermal and structural characterization of $[\text{Cu}(\text{pzdk})(\text{H}_2\text{O})(\text{en})_2]\cdot \text{H}_2\text{O}$ and $[\text{Cu}(\text{pzdk})(\text{H}_2\text{O})(\text{dmpen})_2]$, *Polyhedron*, 27(11), 2471-2477.
- Yesiel, O.Z., Mutlu, A. and Büyükgüngör, O., 2009b, Novel dinuclear and polynuclear copper(II)-pyrazine-2,3-dicarboxylate supramolecular complexes with 1,3-propanediamine, N,N,N',N'-tetramethylethylenediamine and 2,2'-bipyridine, *Polyhedron*, 28(3), 437-444.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Yesilel, O.Z., Mutlu, A., Darcan, C. and Büyükgüngör, O., 2010b, Syntheses, structural characterization and antimicrobial activities of novel cobalt-pyrazine-2,3-dicarboxylate complexes with N-donor ligands, *Journal of Molecular Structure*, 964(1-3), 39-46.

Yin, H.D., Li, F.H. and Wang, C.H., 2007, Syntheses, characterization and crystal structure of diorganotin and triorganotin heterocyclicdicarboxylates with monomeric, 2D network and 3D framework structures, *Inorganica Chimica Acta*, 360(8), 2797-2808.