

Piridin-2,3-dikarboksilat ile Koordinasyon Polimerlerinin Sentezi ve Yapısal
Özelliklerinin Araştırılması

Fatih Semerci

DOKTORA TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Haziran 2014

The Synthesis and Structural Investigation of Coordination Polymers with Pyridine-2,3-
dicarboxylate

Fatih Semerci

DOCTORAL DISSERTATION

Department of Chemistry

June 2014

Piridin-2,3-dikarboksilat ile Koordinasyon Polimerlerinin Sentezi ve Yapısal
Özelliklerinin Araştırılması

Fatih Semerci

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

Danışman: Prof. Dr. Okan Zafer YEŞİLEL

"Bu tez 109T201 numaralı TÜBİTAK ve 201219C101 numaralı ESOGÜ projeleri ile desteklenmiştir"

Haziran 2014

ONAY

Kimya Anabilim Dalı Doktora öğrencisi Fatih Semerci'nin DOKTORA tezi olarak hazırladığı "Piridin-2,3-dikarboksilat ile Koordinasyon Polimerlerinin Sentezi ve Yapısal Özelliklerinin Araştırılması" başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Danışman : Prof. Dr. Okan Zafer YEŞİLEL

İkinci Danışman : -

Doktora Tez Savunma Jürisi:

Üye : Prof. Dr. Okan Zafer YEŞİLEL

Üye : Prof. Dr. Serkan YEŞİLOT

Üye : Doç. Dr. Hakan DAL

Üye : Doç. Dr. Murat TAŞ

Üye : Doç. Dr. Alper Tolga ÇOLAK

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

Prof. Dr. Nimetullah BURNAK

Enstitü Müdürü

ÖZET

Bu doktora çalışmasında, anyonik ligant olarak piridin-2,3-dikarboksilat (pydc) ve nötral ligant olarak azot verici atomlar içeren 17 adet yeni koordinasyon bileşiği hidrotermal, difüzyon veya klasik yöntemlerle sentezlenmiştir. Komplekslerin yapıları elementel analiz, IR spektroskopisi ve X-ışınları tek kristal analiz yöntemleri ile aydınlatılmıştır. Ayrıca komplekslerin termal, fotolüminesans ve topolojik özellikleri de araştırılmıştır.

Elde edilen kompleksler önemli ölçüde yapısal çeşitlilik sergilemiştir. 3 tanesinin sıfır boyutlu (0D), 4 tanesi 1D, 7 tanesinin 2D ve 3 tanesi ise 3D olduğu belirlenmiştir. 7 tanesi tek cins metal içerirken, 9 tanesi iki farklı cins metal iyonu içermektedir. Ayrıca bir tanesi aynı cins fakat farklı yükseltgenme basamağına sahip bakır (I ve II) iyonları içermektedir.

Komplekslerin kapalı formüllerinin aşağıdaki gibi olduğu belirlenmiştir: $[\text{Co}(\mu\text{-pydc})(\mu\text{-H}_2\text{O})(\text{H}_2\text{O})]_n$ (1), $\{[\text{Cu}_4(\mu\text{-dpeten})_4\text{Cu}_2(\mu\text{-pydc})_2(\mu_3\text{-pydc})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}\}_n$ (2), $[\text{Cu}(\text{pydcH})_2(\text{dpeten})_2]$ (3), $\{\text{dpetanH}_2[\text{Cu}(\mu\text{-pydc})_2]\}_n$ (4), $\{[\text{Ag}_5(\mu\text{-pydc})_2(\mu\text{-bipy})_4]\text{NO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}\}_n$ (5), $\{\text{Cd}(\text{pydc})(\text{H}_2\text{O})\}_n$ (6), $[\text{Cd}(\mu\text{-pydc})(\mu\text{-dpetan})_{0,5}(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (7), $[\text{Cd}(\mu\text{-pydc})(\text{H}_2\text{O})(\mu\text{-obix})]_n$ (8), $\{[\text{Li}_2(\text{H}_2\text{O})_6\text{Cu}(\mu\text{-pydc})_2]\}_n$ (9), $\{\text{K}_2[\text{Cu}(\mu\text{-pydc})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ (10), $\{\text{K}_4[\text{Zn}(\text{pydc})_2(\text{CHO}_2)](\text{CHO}_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{HCHO}_2\}_n$ (11), $[\text{Cu}(\mu\text{-pydc})_2\text{Ag}_2(\mu\text{-H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_2]_n$ (12), $[\text{Cu}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Ag}_2(\text{pydc})_2(\mu\text{-en})] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (13), $[\text{Ag}(\text{prz})_2\text{Ag}(\text{prz})_3\text{Cu}(\mu\text{-pydc})(\text{pydc})(\text{prz})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (14), $\{[\text{Ag}_2(\mu\text{-dmpz})_2\text{Cu}(\mu\text{-pydc})(\mu_3\text{-pydc})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}\}_n$ (15), $\{[\text{Cu}(\mu\text{-pydc})_2\text{Ag}_2(\mu\text{-bipy})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}_n$ (16), $\{[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cu}(\mu\text{-pydc})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (17).

Komplekslerin topolojik analizine göre bazı komplekslerde 1D→2D, 2D→2D ve 2D→3D iç içe girme gözlenmiştir. Fotolüminesans spektroskopisi çalışmalarına göre komplekslerin emisyon bantlarının, serbest ligantlara kıyaslandığında maviye veya kırmızıya kaydığı belirlenmiştir. Termal analiz çalışmalarında, yapısında su molekülü içeren komplekslerde ilk basamakta suyun uzaklaştığı, ikinci basamakta ise nötral ligantların bozunduğu, son basamakta ise kalan organik kısmın tamamen yandığı ve son bozunma ürününün metal ve/veya metal oksitler olduğu belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Hidrotermal sentez, Koordinasyon polimeri, Piridin-2,3-dikarboksilat kompleksleri, Çift metal içeren kompleksler.

SUMMARY

In this doctoral study, 17 new coordination compounds were synthesized by using pyridine-2,3-dicarboxylate (pydc) and neutral ligands containing nitrogen donor atoms. The structures of complexes were characterized by elemental analysis, IR spectroscopy and X-ray single crystal analysis methods. Furthermore, thermal, photoluminescence and topological properties of them were also investigated.

The resulting complexes demonstrated considerable structural diversity. 3 of them were zero-dimensional (0D), 4 of them were 1D, 7 of them were 2D and 3 of them were determined to be 3D. 7 of them involves one kind of metal ion whereas 9 of them contains two different kind of metal ions. Furthermore one of them contains metal ions with different oxidation states.

The formula of complexes were determined as $[\text{Co}(\mu\text{-pydc})(\mu\text{-H}_2\text{O})(\text{H}_2\text{O})]_n$ (1), $\{[\text{Cu}_4(\mu\text{-dpeten})_4\text{Cu}_2(\mu\text{-pydc})_2(\mu_3\text{-pydc})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}\}_n$ (2), $[\text{Cu}(\text{pydcH})_2(\text{dpeten})_2]$ (3), $\{\text{dpetanH}_2[\text{Cu}(\mu\text{-pydc})_2]\}_n$ (4), $\{[\text{Ag}_5(\mu\text{-pydc})_2(\mu\text{-bipy})_4]\text{NO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}\}_n$ (5), $\{\text{Cd}(\text{pydc})(\text{H}_2\text{O})\}_n$ (6), $[\text{Cd}(\mu\text{-pydc})(\mu\text{-dpetan})_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (7), $[\text{Cd}(\mu\text{-pydc})(\text{H}_2\text{O})(\mu\text{-obix})]_n$ (8), $\{[\text{Li}_2(\text{H}_2\text{O})_6\text{Cu}(\mu\text{-pydc})_2]\}_n$ (9), $\{\text{K}_2[\text{Cu}(\mu\text{-pydc})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ (10), $\{\text{K}_4[\text{Zn}(\text{pydc})_2(\text{CHO}_2)](\text{CHO}_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{HCHO}_2\}_n$ (11), $[\text{Cu}(\mu\text{-pydc})_2\text{Ag}_2(\mu\text{-H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_2]_n$ (12), $[\text{Cu}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Ag}_2(\text{pydc})_2(\mu\text{-en})] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (13), $[\text{Ag}(\text{prz})_2\text{Ag}(\text{prz})_3\text{Cu}(\mu\text{-pydc})(\text{pydc})(\text{prz})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (14), $\{[\text{Ag}_2(\mu\text{-dmpz})_2\text{Cu}(\mu\text{-pydc})(\mu_3\text{-pydc})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}\}_n$, (15) $\{[\text{Cu}(\mu\text{-pydc})_2\text{Ag}_2(\mu\text{-bipy})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}_n$, (16) $\{[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cu}(\mu\text{-pydc})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (17).

According to the topological analysis of the some complexes $1\text{D} \rightarrow 2\text{D}$, $2\text{D} \rightarrow 2\text{D}$ and $2\text{D} \rightarrow 3\text{D}$ interpenetrations were observed. According to photoluminescence results, the emission bands of complexes shifted the red or blue as compared to those of free ligand. In the thermal analysis studies performed in a dry air atmosphere, in the first stage, the water molecules removed from the complexes and in the second stage, neutral ligands were decomposed. In last exothermic stage, remaining organic ligands completely burned. The final decomposition products of complexes were identified as metal oxides and/or metals.

Keywords: Hydrothermal synthesis, Coordination polymer, Pyridine-2,3-dicarboxylate complexes, Mixed-metal complexes

TEŞEKKÜR

Bilimsel çalışma disiplini ile örnek olan, tecrübeleriyle beni yönlendiren, tezimin her aşamasında yardımcı olan değerli hocam Sayın Prof. Dr. Okan Zafer YEŞİLEL'e teşekkür ederim.

Tez izleme jürisinde bulunan Prof. Dr. Serkan YEŞİLOT ve Doç. Dr. Hakan DAL'a öneri ve yorumlarıyla katkıda bulundukları için teşekkür ederim.

Destekleriyle her zaman yanımda olan çalışma arkadaşlarım Araş. Gör. Dr. Hakan ERER, Araş. Gör. Mürsel ARICI, Öğr. Gör. Güneş GÜNAY ve Yalçın KILIÇ'a teşekkür ederim.

Kristallerin X-ışınları tek kristal yöntemi ile yapılarının aydınlatılmasında katkıda bulunan Prof. Dr. Orhan BÜYÜKGÜNGÖR'e, Doç. Dr. Murat TAŞ'a ve Doç. Dr. Fatma YÜKSEL'e teşekkür ediyorum.

Benimle her zaman gurur duyan, maddi manevi desteklerini esirgemeyen aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Teze maddi destek sağlayan, 201219C101 nolu bilimsel araştırma projesi ile Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu birimine ve 109T201 nolu 1001 projesi ile TÜBİTAK'a teşekkür ediyorum.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xvi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xviii
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. LİTERATÜR ÖZETİ.....	9
2.1. Piridin-2,3-dikarboksilik Asit'in Özellikleri	13
2.2. Pydc İçeren Tek Çekirdekli ve İki Çekirdekli Koordinasyon Bileşikleri	19
2.3. Pydc İçeren Bir Boyutlu Koordinasyon Polimerleri	24
2.4. Pydc İçeren İki Boyutlu Koordinasyon Polimerleri.....	31
2.5. Pydc İçeren Üç Boyutlu Koordinasyon Polimerleri.....	42
3. MATERYAL ve YÖNTEM	51
3.1. Materyal	51
3.2. Yöntem.....	52
3.3. Sentez	53
3.3.1. Obix ligantının sentezi.....	53
3.3.2. Komplekslerin Sentezi.....	54
4. ANALİZLER VE TARTIŞMA.....	58
4.1. Elementel Analiz	58
4.2. IR Spektroskopisi Çalışmaları.....	58
4.3. X-ışınları Tek Kristal Çalışmaları	74
4.4. Termal Analiz Çalışmaları	145
4.5. Fotoluminesans Spektroskopisi Çalışmaları	161
SONUÇLAR VE ÖNERİLER	165
KAYNAKLAR DİZİNİ	171
ÖZGEÇMİŞ	188

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
1.1. (a) Koordinasyon polimerlerinin sentezinde kullanılan bazı yapıtaşları (b) bir boyutlu (1D) koordinasyon polimeri (c) 2D koordinasyon polimerleri ve (d) 3D koordinasyon polimerlerinin şematik gösterimi	2
1.2. Koordinasyon polimerlerinin sentezinde kullanılabilen bazı ligantlar	3
1.3. Bazı (a) 1D (b) 2D ve (c) 3D koordinasyon polimeri motifleri	5
2.1. (a) $Zn_4O(bdc)_3$ yapı biriminin SBU'yu oluşturması (b) köprü ligantın bağlayıcıyı oluşturması (c) oluşan MOF yapısı	11
2.2. (a) Kitagawa'nın önerdiği üç nesil koordinasyon polimerleri (b) çözücü adsorbsiyonuna bağlı biçim değiştirme	12
2.3. MOF-5'in topolojik yapısı	13
2.4. Piridin-2,3-dikarboksilat ligantının (a) monoanyonik ve bükülmemiş ve (b) dianyonik ve bükülmüş formları	14
2.5. (a) Metalloligantların şematik oluşumu ve (b) bazı metalloligantlar	15
2.6. Piridin-2,3-dikarboksilat ligantı ile metalloligantın oluşumu	16
2.7. Piridin-2,3-dikarboksilat ligantının bağlanma biçimleri	17
2.8. $[M(pydcH)_2L_2]$ ($M = Co(II), Cu(II), Zn(II)$) komplekslerinin yapısı	21
2.9. $[M(H_2O)_6][M(pydcH)_3]_2$ ($M = Zn(II), Cd(II)$ ve $Mn(II)$) komplekslerinin tek çekirdekli yapısı	22
2.10. (a) $(enH_2)_2[Zn(pydc)_3] \cdot 2H_2O$ ve (b) $[Cu(pydc)(2-Meim)_3] \cdot H_2O$ kompleksleri	23
2.11. (a) İki çekirdekli $[Cu_2(\mu-pydc)_2(dmim)_4] \cdot 6H_2O$ kompleksinin kristal yapısı (b) su tetrameri	24
2.12. $[Cu(\mu-pydcH)_2]_n$ kompleksinin çift zincirli yapısı	27
2.13. $\{[CoCa(\mu_2-\mu_4-pydc)_2(H_2O)_5] \cdot 4H_2O\}_n$ komplekslerinin bir boyutlu yapısı (kristal su molekülleri ihmal edilmiştir)	28
2.14. Pydc ligantının (a) dört dişli K17 (b) üç dişli K6 ve (c) üç dişli K16 bağlanma biçimiyle oluşturulan bir boyutlu koordinasyon polimeri motifleri	30
2.15. $\{[Cu(\mu-pydc)(dmpen)_2]\}_n$ komplekslerinin bir boyutlu yapısı	30

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.16. Pydc ligantının (a) üç dişli K6 ve (b) dört dişli K14 bağlanma biçimiyle oluşturulan bir boyutlu koordinasyon polimeri motifleri	31
2.17. $[Ag_6(\mu_3\text{-pydc})_2(\mu_3\text{-pydcH})_2(H_2O)_4]$ kompleksinin iki boyutlu yapısı	33
2.18. (a) $[Na_2(H_2O)_6(\mu\text{-H}_2O)_2Cu(\mu\text{-pydc})_2]_n$ ve (b) $[Na_6(\mu\text{-H}_2O)_6(H_2O)_4Co(\mu\text{-pydc})_2(\mu\text{-N}_3)_2]_n$ komplekslerinin iki boyutlu yapıları	34
2.19. $\{[Cu(\mu\text{-pydc})(\mu\text{-dpp})]\cdot 5H_2O\}_n$ 'de (a) gözeneklerdeki su molekülleri ve (b) su moleküllerinin uzaklaştırılmış görünümü	35
2.20. 1D koordinasyon polimerlerinin iç içe girmesiyle oluşan yapılar	36
2.21. 2D yapıların (a) paralel iç içe girmesi (b)-(d) dikey iç içe girmesi	37
2.22. 3D elmas geometrisindeki polimerlerin iç içe girmesi	37
2.23. $\{[Zn(\mu\text{-pydc})(\mu\text{-dpp})]\cdot 2.5H_2O\}_n$ kompleksinde (a) iç içe geçen birim ve (b) kompleksin topolojik yapısı	38
2.24. Gözenekli $\{[Cd_4(\mu_3\text{-pydc})_4(\mu\text{-azpy})_2(H_2O)_2]\cdot 9H_2O\}_n$ kompleksi	39
2.25. $\{[Cd_4(\mu_3\text{-pydc})_4(\mu\text{-azpy})_2(H_2O)_2]\cdot 9H_2O\}_n$ kompleksinde (a) gaz adsorbsiyon (b) EtOH adsorbsiyon izotermi	40
2.26. $[Zn(\mu\text{-pydc})(\mu\text{-pbib})]_n$ kompleksinin kristal yapısı	41
2.27. $[Cd(\mu_3\text{-pydc})(2\text{-meim})]_n$ kompleksinin yapısı	42
2.28. (a) $K_2[Mn(\mu\text{-pydc})_2]_n$ ve $K_2[Zn(\mu\text{-pydc})_2]_n$ komplekslerinin yapısı (b) iç içe geçmiş birimlerin gösterimi (c) topolojik görünümü	45
2.29. $\{[Cd_2(\mu\text{-pydc})_2(\mu\text{-pbix})_3]\cdot 2H_2O\}_n$ kompleksinin yapısı	46
2.30. $\{[Cd(\mu\text{-pydc})(\mu\text{-dpp})(H_2O)]\cdot 3H_2O\}_n$ kompleksinin yapısı	46
2.31. $\{[Cu(\mu_3\text{-pydc})(\mu\text{-4,4'-bipy})_{0.5}]\cdot 3H_2O\}_n$ kompleksinin yapısı	47
2.32. $\{[Cd(\mu\text{-pydc})(\mu\text{-pbib})]\cdot CH_3OH\cdot 2.5H_2O\}_n$ kompleksinin topolojik yapısı	48
2.33. $[CoSr(\mu_4\text{-pydc})_2(H_2O)_2]_n$ kompleksinin topolojik yapısı	49
2.34. $[M_2(trph)_2(pydc)_2(H_2O)]_n$ (M = La, Nd ve Pr) komplekslerinde (a) hidrofilik ve hidrofobik boşluklar (b) su moleküllerinin heliks biçiminde düzenlenmesi	50
4.1. PydcH ₂ 'nin IR spektrumu	61
4.2. 1 kompleksinin IR spektrumu	61

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.3. 6 kompleksinin IR spektrumu.....	62
4.4. 2 kompleksinin IR spektrumu.....	63
4.5. 3 kompleksinin IR spektrumu.....	63
4.6. 4 kompleksinin IR spektrumu.....	64
4.7. 7 kompleksinin IR spektrumu.....	65
4.8. 8 kompleksinin IR spektrumu.....	66
4.9. 11 kompleksinin IR spektrumu.....	67
4.10. 9 kompleksinin IR spektrumu.....	68
4.11. 10 kompleksinin IR spektrumu.....	68
4.12. 17 kompleksinin IR spektrumu.....	69
4.13. 12 kompleksinin IR spektrumu.....	70
4.14. 13 kompleksinin IR spektrumu.....	70
4.15. 14 kompleksinin IR spektrumu.....	71
4.16. 15 kompleksinin IR spektrumu.....	72
4.17. 5 kompleksinin IR spektrumu.....	73
4.18. 16 kompleksinin IR spektrumu.....	73
4.19. $[\text{Co}(\mu\text{-pydc})(\mu\text{-H}_2\text{O})(\text{H}_2\text{O})]_n$ (1) kompleksinin yapısı.....	74
4.20. 1 kompleksindeki kobalt dimerleri ve aralarında meydana gelen hidrojen bağları.....	79
4.21. 1 kompleksinin 2D tabakalı yapısı.....	80
4.22. 1 kompleksinin topolojik yapısı.....	80
4.23. 1 kompleksinin 3D suprakristal yapısı.....	81
4.24. $\{[\text{Cu}_2(\mu\text{-dpeten})_4\text{Cu}_2(\mu\text{-pydc})_2(\mu_3\text{-pydc})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}\}_n$ (2) kompleksinin kristal yapısı (i) -x, 1-y, -z; (ii) -1+x, y, z; (iii) 1+x, y, z.).....	82
4.25. 1 kompleksinin 1D yapısı	84
4.26. (a) 2 kompleksinde dpeten ligantları arasındaki $\pi \cdots \pi$ ve $\text{C-H} \cdots \pi$ etkileşimleri ve (b) kompleksinin 3D yapısı.....	84
4.27. (a) 2 kompleksinin 2D yapısı ve (b) 2D yapısındaki boşluklarda yer alan 14 üyeli su kümesi	85

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.28. $[\text{Cu}(\text{pydcH})_2(\text{dpeten})_2]$ (3) kompleksinin kristal yapısı ((i) 1-x, 1-y, -z).....	87
4.29. (a) 3 kompleksindeki hidrojen bağları ile oluşan iki boyutlu yapı ve (b) dpeten ligantındaki piridin halkaları arasındaki $\pi \cdots \pi$ etkileşimleri	88
4.30. 3 kompleksinin 3D yapısı	89
4.31. $\{\text{dpetanH}_2[\text{Cu}(\mu\text{-pydc})_2]\}_n$ (4) kompleksinin kristal yapısı ((i) 1-x, 1-y, -z; (ii) -1+x, y, z; (iii) 2-x, 1-y, -z; (iv) 1-x 1-y, 1-z; (v) 1+x, y, z).....	90
4.32. 4 kompleksindeki hidrojen bağları ile oluşan 2D tabaka yapısı	91
4.33. 4 kompleksinde dpetanH_2^{+2} katyonları arasındaki $\pi \cdots \pi$ etkileşimleri ile oluşan 3D supramoleküler yapısı	92
4.34. $\{[\text{Ag}_5(\mu\text{-pydc})_2(\mu\text{-bipy})_4](\text{NO}_3) \cdot 11\text{H}_2\text{O}\}_n$ (5) kompleksinin kristal yapısı.....	93
4.35. 5 kompleksinin 2D yapısı	94
4.36. 5 kompleksinde (a) boşluklardaki üç üyeli ve 1D anyon-su kümesi (b) 1D kanallarındaki $[\text{Ag}(\mu\text{-bipy})]_n$ ve su kümeleri	94
4.37. 5 kompleksinin bir boyutlu kanallara sahip 3D yapısı	95
4.38. 5 kompleksinin topolojik gösterimi	95
4.39. $\{\text{Cd}(\mu\text{-pydc})(\text{H}_2\text{O})\}_n$ (6) kompleksinin kristal yapısı ((i) x, -y+1/2, z-1/2; (ii) x, -y+1/2, z+1/2; (vi) -x, -y, -z; (vii) -x+1, -y, -z)	97
4.40. $\{\text{Cd}(\mu\text{-pydc})(\text{H}_2\text{O})\}_n$ (6) kompleksinin 1D yapısı	99
4.41. 6 kompleksinin 2D yapısı	99
4.42. 6 kompleksinin 3D yapısı	100
4.43. 6 kompleksinin topolojik yapısı.....	101
4.44. $[\text{Cd}(\mu\text{-pydc})(\mu\text{-dpetan})_{0,5}(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (7) kompleksinin kristal yapısı ((i) -x, 1-y, -z;(ii) x, y, -1+z; (iii) x, y, 1+z).....	102
4.45. 7 kompleksinin merdiven benzeri 1D yapısı	102
4.46. (a) 7 kompleksinde bir boyutlu zincirlerin iç içe girmesi, (b) bir boyutlu zincirlerin birleşmesiyle oluşan bir boyutlu gözenekler	104
4.47. (a) 7 kompleksinde bir boyutlu zincirlerin iç içe girmesi, (b) 1D zincirlerin birleşmesiyle oluşan bir boyutlu kanallar	104

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.48. 7’de zincirler arası aromatik etkileşimler	105
4.49. 7’de 1D zincirler arasındaki hidrojen bağları	105
4.50. (a) 7 kompleksindeki hidrojen bağlarıyla oluşan iki boyutlu dalgali yapının topolojik görünümü (b) 2D dalgali üç tabakanın iç içe girmesi	106
4.51. $[Cd(\mu\text{-pydc})(\mu\text{-obix})(H_2O)]_n$ (8) kompleksinin kristal yapısı ((i) $-\frac{1}{2}+x, y, \frac{1}{2}-z$; (ii) $x, 1+y, x$; (iii) $\frac{1}{2}+x, y, \frac{1}{2}-z$; (iv) $x, -1+y, z$)	107
4.52. 8 kompleksinin 2D yapısı	107
4.53. 8 kompleksinde (a) iç içe geçen birim ve (b) 2D tabakaların iç içe girmesi oluşan 2D→2D yapısı.....	108
4.54. 8’de iç içe geçmiş 2D→2D yapının topolojik gösterimi	109
4.55. 8 kompleksinin 3D supramoleküler yapısı	110
4.56. $[Li_2(H_2O)_6Cu(\mu\text{-pydc})_2]_n$ (9) kompleksinin kristal yapısı.....	111
4.57. 9 kompleksinin 1D yapısı	113
4.58. 9 kompleksinde hidrojen bağları ile oluşan 2D supramoleküler yapısı.....	113
4.59. 9’un hidrojen bağları ile oluşan 3D supramoleküler yapısı	114
4.60. $\{K_2[Cu(\mu\text{-pydc})_2]\cdot 3H_2O\}_n$ (10) kompleksin kristal yapısı	115
4.61. 10 kompleksinde K^+ ve Cu(II) iyonlarının koordinasyon çevresi	116
(b).....	117
4.62. 10 kompleksinde (a) 3D sandviç yapısı ve (b) topolojik gösterimi.....	117
4.63. 10 kompleksinin 3,4,5T3 topolojisindeki 3D yapısı.....	118
4.64. $\{K_4[Zn(pydc)_2(CHO_2)](CHO_2)\cdot 2H_2O\cdot HCHO_2\}_n$ (11) kompleksinin kristal yapısı	120
4.65. 11 kompleksinde K^+ iyonlarının koordinasyon çevresi	121
4.66. 11 kompleksinin 3D yapısı	121
4.67. $[Cu(\mu\text{-pydc})_2Ag_2(\mu\text{-H}_2O)(NH_3)_2]_n$ (12) kompleksinin (a) kristal yapısı (b) iki boyutlu yapısı.....	123
4.68. 12 kompleksinin (a) 3D yapısı (b) topolojik gösterimi.....	124
4.69. $[Cu(en)_2(H_2O)_2][Ag_2(pydc)_2(\mu\text{-en})]\cdot 6H_2O$ (13) kompleksinin kristal yapısı	125

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.70. 13 kompleksindeki $\text{Ag} \cdots \pi$ etkileşimleri	126
4.71. 13 kompleksinde (a) su kümeleri ile karboksil oksijenleri arasındaki hidrojen bağı (b) $[\text{Cu}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ ve $[\text{Ag}_2(\text{pydc})_2(\mu\text{-en})]^{2-}$ birimleri arasındaki hidrojen bağları ..	128
4.72. 13'de meydana gelen T5(2) tipi su kümeleri	129
4.73. 13 kompleksinde T5(2) tipi su kümelerinin kristal boşluklarını doldurması.....	129
4.74. $[\text{Ag}(\text{prz})_2\text{Ag}(\text{prz})_3\text{Cu}(\mu\text{-pydc})(\mu\text{-pydc})(\text{prz})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (14) kompleksinin kristal yapısı	130
4.75. 14 kompleksindeki hidrojen bağları	131
4.76. $\{[\text{Ag}_2(\mu\text{-dmpz})_2\text{Cu}(\mu\text{-pydc})(\mu_3\text{-pydc})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}\}_n$ (15) kompleksinin kristal yapısı, (i) 1-x, 1-y, 1-z, (ii) 2-x, 1-y, 1-z, (iii) 2-x, 2-y, 1-z.	133
4.77. 15 kompleksinde Cu(II) ve Ag(I) iyonlarının çevresi ve ligantların bağlanma biçimleri	134
4.78. 15 kompleksinin 2D yapısı ve su molekülleri ile doldurulmuş boşluklar (kırmızı küreler su moleküllerini göstermektedir).....	135
4.79. 15 kompleksinin topolojik yapısı ve 2D tabakaların istiflenmesi.....	135
4.80. $\{[\text{Cu}(\mu\text{-pydc})_2\text{Ag}_2(\mu\text{-bipy})] \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}_n$ (16) kompleksinin kristal yapısı.....	137
4.81. 16 kompleksinin 2D tabaka yapısı	139
4.82. 16'da bir boyutlu kanallarda yer alan su molekülleri	139
4.83. 16 kompleksinde kümelenmiş su molekülleri arasındaki hidrojen bağı motifleri	140
4.84. 16'nın topolojik gösterimi	141
4.85. $\{[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cu}(\mu\text{-pydc})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (17) kompleksinin kristal yapısı.....	142
4.86. 17 kompleksinin 2D yapısı	144
4.87. 17'nin topolojik yapısı ve 2D tabakaların istiflenmesi.....	144
4.88. 1 kompleksinin termal analiz eğrileri	146
4.89. 2 kompleksinin termal analiz eğrileri	147
4.90. 3 kompleksinin termal analiz eğrileri	147
4.91. 4 kompleksinin termal analiz eğrileri	148
4.92. 5 kompleksinin termal analiz eğrileri	149

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.93. 6 kompleksinin termal analiz eğrileri	150
4.94. 7 kompleksinin termal analiz eğrileri	150
4.95. 8 kompleksinin termal analiz eğrileri	151
4.96. 9 kompleksinin termal analiz eğrileri	152
4.97. 10 kompleksinin termal analiz eğrileri	153
4.98. 11 kompleksinin termal analiz eğrileri	153
4.99. 12 kompleksinin termal analiz eğrileri	154
4.100. 13 kompleksinin termal analiz eğrileri	155
4.101. 14 kompleksinin termal analiz eğrileri	156
4.102. 15 kompleksinin termal analiz eğrileri	157
4.103. 16 kompleksinin termal analiz eğrileri	157
4.104. 17 kompleksinin termal analiz eğrileri	158
4.105 (a) Koordinasyon polimerlerinde gerçekleşen emisyon olayları (b) Jablonski diyagramı	161
4.106. PydcH ₂ ligantı, 5-7 ve 11 komplekslerinin emisyon spektrumları	163
4.107. Obix ligantı ve 8 kompleksinin emisyon spektrumları	163
5.1. Komplekslerde gözlenen piridin-2,3-dikarboksilatın metal iyonlarına bağlanma biçimleri	168

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Literatürdeki pydc içeren sıfır boyutlu koordinasyon bileşikleri ve bazı özellikleri	20
2.2. Literatürdeki pydc içeren tüm 1D koordinasyon polimerleri ve bazı özellikleri.....	26
2.3. Literatürdeki pydc içeren tüm iki boyutlu koordinasyon polimerleri ve bazı özellikleri	32
2.4. Literatürdeki pydc içeren tüm üç boyutlu koordinasyon polimerleri ve bazı özellikleri	43
3.1. Sentezde kullanılan organik ligantlar ve özellikleri	51
3.2. Sentezlenen Kompleksler	54
4.1. Sentezlenen komplekslerin elementel analiz sonuçları	59
4.2. Komplekslerin karakteristik IR titreşim değerleri (cm ⁻¹)	60
4.3. 1-5 komplekslerinin kristal verileri.....	75
4.4. 6-9 komplekslerinin kristal verileri.....	76
4.5. 11-14 komplekslerinin kristal verileri.....	77
4.6. 14-17 komplekslerinin kristal verileri.....	78
4.7. 1 kompleksinin bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağ geometrileri..	81
4.8. 2 kompleksinin bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağ geometrileri..	86
4.9. 3 kompleksinin bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°).....	89
4.10. 4 kompleksinin bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağ geometrileri	91
4.11. 5 kompleksinin bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağ geometrileri	96
4.12. 6 kompleksinin bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°).....	98
4.13. 7 kompleksinin bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağ geometrileri	103
4.14. 8 kompleksinin bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağ geometrileri	111
4.15. 9 kompleksinin bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°).....	112
4.16. 10 kompleksinin bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°).....	115

ÇİZELGELER DİZİNİ (devam)

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
4.17. 11 kompleksinin bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağ geometrileri	119
4.18. 12 kompleksinin bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağ geometrileri	122
4.19. 13 kompleksinin bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağ geometrileri	127
4.20. 14 kompleksinin bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağ geometrileri	132
4.21. 15 kompleksinin bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağ geometrileri	134
4.22. 16 kompleksinin bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağ geometrileri	138
4.23. 17 kompleksinin bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağ geometrileri	143
4.24. Komplekslerin termal analiz eğrilerinden elde edilen termoanalitik sonuçları..	159
4.25. Ligant ve komplekslerin emisyon ve uyarma dalga boyları	164

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

ν	Frekans
λ_{eks}	Uyarma dalga boyu
λ_{em}	Emisyon dalga boyu
τ	Trigonalite indeksi veya 5-koordinasyon geometri indeksi

Kisaltmalar

Açıklama

2,2'-bipy	2,2'-bipiridin
2-meim	2-metilimidazol
4,4'-bipy	4,4'-bipiridin
4-meim	4-metilimidazol
ade	adenin
azpy	4,4'-azobispiridin
CP	koordinasyon polimeri
cyt	sitozin
dabt	diaminobitiazol
DEF	N, N-dietilformamit
den	deneysel
dma	dimetilamin
DMA	N, N-dimetilasetamit
DMF	N, N-dimetilformamit
dmim	1,2-dimetilimidazol
dmp	2,9-dimetil-1,10-fenantrolin
dmpen	1,3-diamino-2,2-dimetilpropan
dmpz	2,5-dimetilpirazin
dpetan	1,2-bis(4-piridil)etan

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
dpeten	1,2-bis(4-piridil)etilen
dpp	1,3-bis(4-piridil)propan
DSC	diferansiyel taramalı kalorimetrik analiz
DTA	diferansiyel termik analiz
DTG	diferansiyel termogravimetrik analiz
ea	ethanolamin
emim	2-etil-4-metilimidazol
en	etilendiamin
eten	N,N-dietiletilendiamin
EtOH	etanol
gua	guanidin
ina	isonikotinamit
ip	1 <i>H</i> -imidazo[4,5- <i>f</i>][1,10]fenantrolin
Ma	molekül ağırlığı
maks	maksimum
mapy	2-amino-4-metilpiridin
MeOH	metanol
MOF	metal organik kafes yapıları
mop	2-(4-metoksifenil)-1 <i>H</i> -imidazo[4,5- <i>f</i>][1,10]fenantrolin
na	nikonitat
obix	1,2-bis((imidazol-1-il)metil)benzen
pbib	1,4-bis(1 <i>H</i> -imidazol-1-il)bütan
pen	1,3-diaminopropan
ph	fenil
pipz	piperazin
PPh ₃	trifenilfosfin

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
prz	pirazol
py	piridin
pydcH ₂	piridin-2,3-dikarboksilik asit
SBU	ikincil yapı birimi
hes	hesaplanan
TG	termogravimetrik analiz
trpy	4'-fenil-2,2':6',2"-terpiridin

BÖLÜM 1

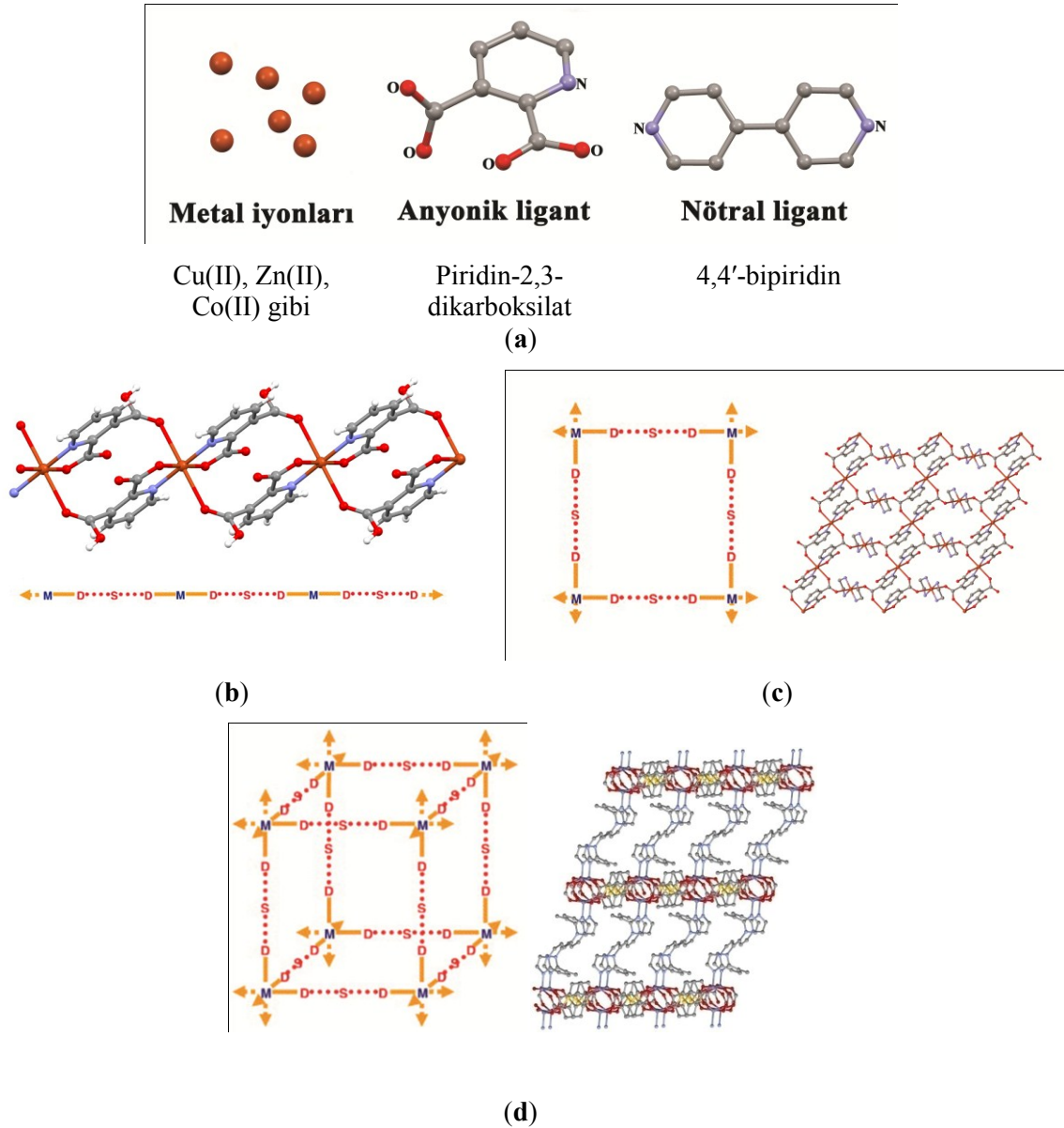
GİRİŞ VE AMAÇ

Koordinasyon polimerleri veya kısaca MOF olarak bilinen metal organik kafes yapıları, son yirmi yılda hızlıca büyüyen ve kimya sanayisinin dikkatini çeken disiplinler arası bir çalışma alanı oluşturmuş durumdadır (Furukawa, et al., 2013). IUPAC'a göre koordine kovalent bağlar ile bir, iki veya üç boyutta sürekli olarak büyüyen koordinasyon bileşiklerine koordinasyon polimerleri adı verilmiştir. MOF'lar ise iki veya üç boyutlu koordinasyon polimerleri olup konuk molekülleri uzaklaştırıldığında gözenekli bir yapı sergileyen malzemelerdir (Batten, et al., 2013).

Kristal mühendisliği, bir kristali oluşturan moleküller arası etkileşimlerin anlaşılması ve yeni bileşiklerin tasarımında bu bilgilerin kullanılmasıdır (Desiraju, 2013). Bir koordinasyon bileşiği kristalinde yapı taşlarını, metal iyonları, organik bileşikler ve çözücü moleküllerinin oluşturduğu tespit edilmiştir ve kristal yapılarda yapı taşları birbirine koordine kovalent bağlar ve/veya hidrojen bağlarıyla bağlanır. Diğer kovalent olmayan etkileşimler ise oluşan yapıların kararlılığına katkı sağlarlar. Kristal mühendisliği, belli topolojilerde ve belli özelliklerde kristaller nasıl sentezlenebilir, bunun için hangi organik bileşikler ve metal iyonları kullanılmalıdır sorularına cevap aramaktadır. Kristal mühendisliğinde hedefe yönelik malzemelerin sentezinde kullanılacak başlangıç malzemelerinin belirlenmesine kristal tasarımı adı verilmektedir. Koordinasyon polimerlerinin kristal mühendisliğine yönelik çok sayıda araştırma yapılmıştır (Blake, et al., 1999; Janiak, 2003; Lu, 2004).

Koordinasyon bileşiklerinin polimerleşmesi çözelti fazında başlar, doygunluğa ulaşıncaya veya çözücü molekülleriyle olan etkileşimi bittiğinde katı halde kristallenir. Tek kristal formda elde edilebilmesi, yapılarının ve katı halde meydana gelen etkileşimlerin incelenebilmesine olanak sağlamıştır. Koordinasyon polimerleri genellikle yaygın çözücülerde çözünmez, çözünse dahi oligomerik parçalara dönüşerek özelliklerini yitirebilir. Bu sebeple analizleri ve uygulama alanları katı halde araştırılmaktadır (Robin and Fromm, 2006).

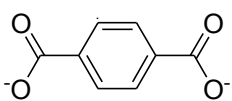
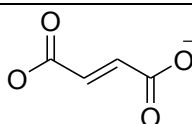
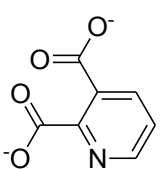
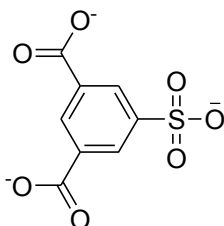
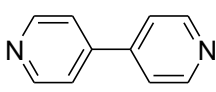
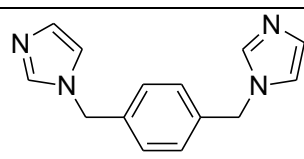
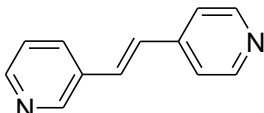
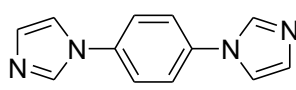
Koordinasyon polimerlerinin boyutluluğu metal iyonlarının köprü ligantlar ile koordine kovalent bağlar oluşturarak bağlanması sonucu meydana gelir. 0D, 1D ve 2D yapılarda kristalin üç boyutta büyümesinde kovalent olmayan etkileşimler (hidrojen bağları, aromatik istiflenmeler, van der Waals etkileşimleri) hayati rol oynar, 3D yapılarda ise bu etkileşimler kristalin kararlı oluşuna katkı sağlar (Şekil 1.1.).



Şekil 1.1. (a) Koordinasyon polimerlerinin sentezinde kullanılan bazı yapıtaşları (b) bir boyutlu (1D) koordinasyon polimeri (c) 2D koordinasyon polimerleri ve (d) 3D koordinasyon polimerlerinin şematik gösterimi

Koordinasyon polimerleri kristallerinde, organik ligant, metal iyonu, çözücü ve karşıt iyonlar olmak üzere dört bileşeni içerebilirler. Ligantlar metal iyonları arasında

köprü kurulmasını sağlayarak koordinasyon polimerini oluştururlar. Kompleksin polimer olabilmesi için, ligant molekülleri en az iki verici atoma (azot ve/veya oksijen gibi) sahip çok dişli ligant özelliğine sahip olması gerekmektedir. Ligantın verici atomu dışındaki kısmına karbon iskeleti adı verilir. Ligantın uzunluğu (verici atomlar arasındaki mesafe) ve biçimini (esnek veya bükülmez) bu karbon iskeletleri belirlemektedir. Ayrıca ligantların kirallığı, çoklu aromatik halkalara sahip oluşu, esnekliği veya bükülmez özellikleri, koordinasyon polimerlerinin yapısal özelliklerini belirlemektedir. Bazı yaygın kullanılan ligantlar Şekil 1.2.'de gösterilmiştir.

Anyonik ligantlar	
 benzen-1,4-dikarboksilat	 fumarat
 piridin-2,3-dikarboksilat	 5-sulfoizoftalat
Nötral ligantlar	
 4,4'-bipiridin	 1,4-bis(imidazolilmetil)benzen
 1,2-bis(4-piridinil)eten	 1,4-bis(imidazolil)benzen

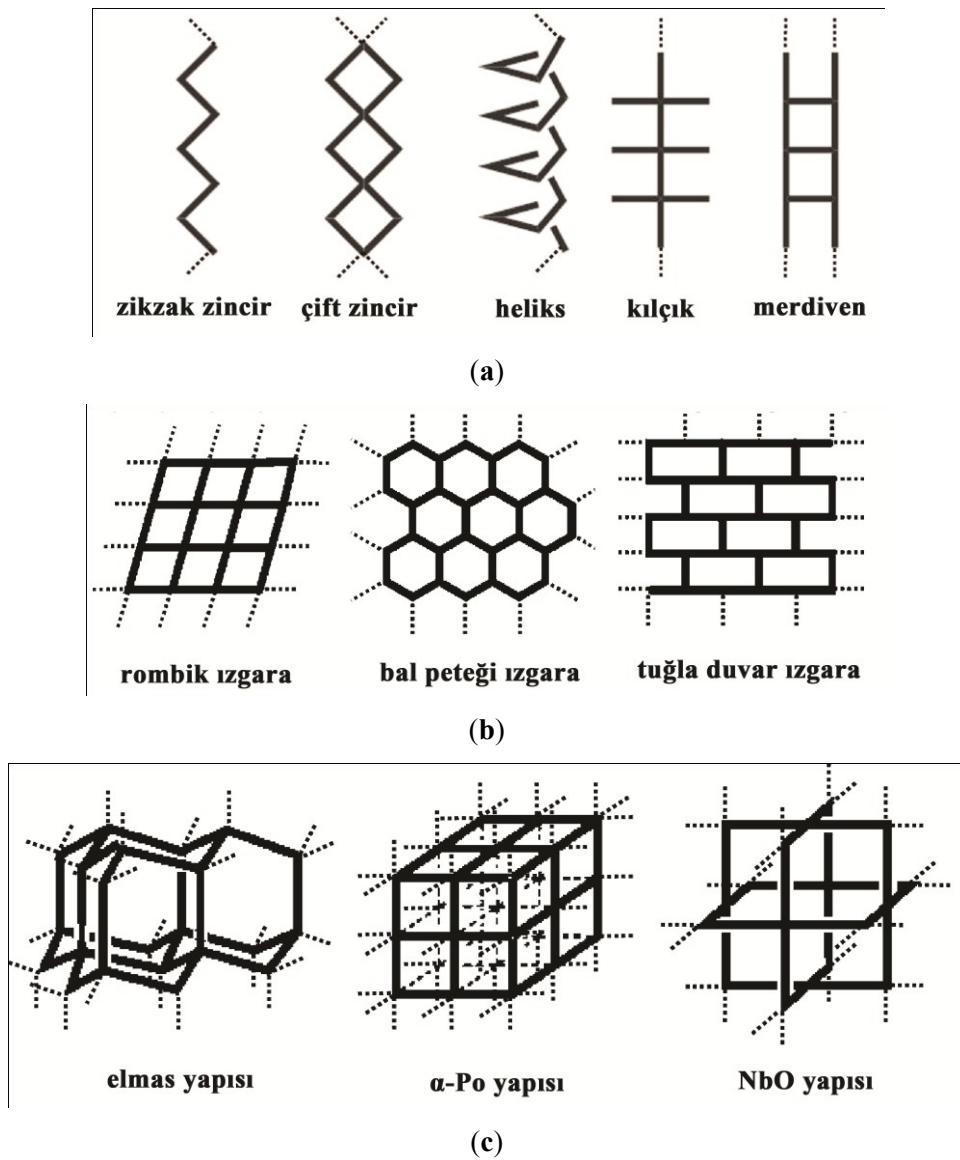
Şekil 1.2. Koordinasyon polimerlerinin sentezinde kullanılabilen bazı ligantlar

Koordinasyon polimerlerinin sentezinde kullanılan metal iyonları sertlik-yumuşaklık, ligant alan kararlılık enerjisi ve koordinasyon geometrisine bağlı olarak yapılarda yer alır. d^{10} elektron dağılımına sahip Ag(I), Zn(II), Cd(II) iyonları esnek

koordinasyon geometrisine sahip olduğu ve bileşikleri foto aktif ürünler olabildiği için sıklıkla çalışılmaktadır. Mn(II) , Co(II) ve Cu(II) kompleksleri ise manyetik ve katalitik özellikler sergilemektedir(Ahmad, et al., 2012; Kopylovich, et al., 2011). Ayrıca ligantların verici atom olarak yumuşak ve sert grupları içermesiyle iki farklı metal iyonu içeren (heterometalik) koordinasyon polimerleri de sentezlenebilir (Nesterova, et al., 2010). Karşıt iyonlar, kompleksin sentezinde yalnızca nötral ligantlar kullanıldığında kristalde tamamlayıcı anyon olarak yer aldığı tespit edilmiştir. Karşıt iyonlar ve çözücü molekülleri metale koordine olarak onun geometrisini etkilediği gibi kristal boşluklarında bir konuk molekülü olarak zayıf etkileşimlerle tutunabilir. Ayrıca karşıt iyonlar ve çözücü molekülleri kristal yapıda yer almasa bile, reaksiyon kabında bulunan çözücüler ve karşıt iyonlar oluşan koordinasyon polimerinin yönlendirebilmektedir (Jiang and Xu, 2010). Literatürde çözücü moleküllerinin hidrotermal sentezde parçalanarak karşıt iyonları halinde yapılarda yer aldığı kompleksler de bulunduğu belirlenmiştir (Burrows, et al., 2005). Çözücü molekülleri yüksek derecede gözenekli malzemelerin sentezinde hayati rol oynar. Genellikle çözücü molekülleri kristaldeki büyük boşlukları doldurur ve çözücü moleküllerini uzaklaştırılncaya kadar kristali kararlı tutar. Gözenekli malzemelerde gözenek özelliklerinden faydalanabilmek için gözeneği işgal eden çözücü moleküllerini uzaklaştırmak gereklidir. Bu işleme aktivasyon adı verilmektedir (Mondloch, et al., 2013).

Koordinasyon polimerleri kullanılan yapı taşları ve deney koşullarına bağlı olarak farklı boyutlarda ve özelliklerde elde edilebilmektedir. Koordinasyon polimerinin boyutluluğunu genellikle oluşan düğümlerin geometrisi belirler (Robson, 2000). Düğümler polimer zincirinin kesişim noktasında bulunur ve genel olarak metal iyonları veya metal kümeleri tarafından oluşturur. Düğüm geometrisi belirlenirken ona koordine olan köprü ligant sayısı dikkate alınır. Bir boyutlu koordinasyon polimerlerinde çizgisel geometriye sahip düğüm bulunur ve düğümler köprü ligant tarafından sıra ile birbirine bağlanarak tek yönde genişleyen polimer zincirlerini meydana getirir. Şekil 1.3.'de gözlenen zikzak zincir, çift zincir, heliks, kılçık ve merdiven motifleri bir boyutlu koordinasyon polimerlerinde yaygın biçimde gözlenen motiflerdir. İki boyutlu koordinasyon polimerlerinde düğümler üç veya dört köprü ligantı tarafından oluşturulur ve kompleksin yapısı iki yönde genişler. Rombik ızgara,

bal peteği ızgara ve tuğla duvar ızgara motifleri en sık gözlenen 2D koordinasyon polimeri motiflerine örnek olarak verilebilir. Üç boyutlu koordinasyon polimerleri ise dört ve daha fazla köprü ligantının düğümleri birbirine bağlamasıyla oluştuğu görülmüştür ve düğümlerin dört yüzlü ve sekiz yüzlü olarak üç yönde de uzamasıyla elde edilebilir. Elmas, α -Po ve NbO yapıları üç boyutlu koordinasyon polimerlerinde yaygın gözlenen motiflere örnektir.



Şekil 1.3. Bazı (a) 1D (b) 2D ve (c) 3D koordinasyon polimeri motifleri

Koordinasyon polimerlerinin kristal yapısını ve topolojik özelliklerini, sentezinde kullanılan başlangıç maddelerinin mol oranları, ortamın pH'sı, kullanılan çözücü karışımları, reaksiyon süresi, sıcaklık ve basınç gibi parametreler etkilemektedir. Koordinasyon polimerlerinin tasarımında uygun metal/ligant seçimi hayati öneme sahip olduğu belirlenmiştir. Aynı ligantlar kullanılarak farklı sıcaklıklarda yapılan veya farklı çözücü ile yapılan araştırmalar ile hem gözenek boyutunun ve gözenek yüzeyinin işlevselliği hem de iç içe girme gibi topolojik değişimlerin nedenleri araştırılmaya devam edilmektedir. Buna ek olarak kimyanın ve malzeme bilimlerinin diğer dallarında kullanılan sentez yöntemleri koordinasyon polimerlerine de uygulanmakta ve başarılı sonuçlar alınmaktadır. Ayrıca koordinasyon polimerlerinin endüstriyel üretimindeki verimliliği göz önüne alınarak sentez yöntemleri incelenmektedir. Literatürde aynı kompleksin farklı sentez yöntemleri kullanarak yapılan çalışmalar sınırlıdır. Koordinasyon polimerlerinde sentez yöntemleri üzerine yapılan ilk inceleme makalesi 2012 yılında yayınlanmıştır (Stock and Biswas, 2012).

Doğal zeolitler yerin derinliklerinde yüksek basınç ve sıcaklık ortamında oluştukları düşünülür ve kristal yapısı itibarıyla inorganik gözenekli malzemelerdir. Araştırmalar sentezlenen iki ve üç boyutlu koordinasyon polimerlerin zeolitlere benzer yapısal özelliklere sahip olduklarını göstermiştir. Bu benzerlikler koordinasyon polimerlerinin de tıpkı zeolitleri oluşturan ortam sağlandığında meydana gelebileceği düşünülerek kapalı bir kapta çözücülerinin kaynama noktalarının altında yüksek basınç ve sıcaklıkta gerçekleşen hidrotermal sentez yöntemi kullanılmaya başlanmıştır. Literatür incelemelerinde elde edilen koordinasyon polimerlerinin büyük bir çoğunluğunun hidrotermal yöntemle elde edildiğini göstermektedir. Ancak hidrotermal sentez yönteminde kullanılan ağır asit sindirim bombaları, çok uzun reaksiyon süreleri (3-7 gün), yüksek sıcaklık gereksinimi (120-180°C), kullanılan ligantların yüksek sıcaklıkta parçalanması, düşük verimli sentezler, yan ürün oluşumu gibi dezavantajları hem laboratuvar ölçeğinde hem de endüstriyel ölçekte gözenekli koordinasyon polimerlerinin sentezini zorlaştırmaktadır.

Koordinasyon polimerlerinin sentezinde önemli noktalardan biri, metal iyonlarını birbirine bağlayabilecek çok dişli azot ve/veya oksijen verici atoma sahip ligantları tercih etmektir. Anyonik ligantlar hem yük denkliliğini sağlamak amacıyla

hem de çeşitli biçimlerde metal iyonları arasında köprü kurarak koordinasyon polimeri meydana getiren dikarboksilat türevi ligantlar tercih edilmiştir. Yalnızca metal iyonu ve dikarboksilat türevi ligantlardan oluşan kompleksler bir veya iki boyutlu olabilmektedir. Koordinasyon polimerlerini üçüncü boyuta taşımak için nötral ligantlardan faydalanılmaktadır. Literatürde bulunan koordinasyon polimerlerinin büyük çoğunluğu azot verici atoma sahip köprü ligant özelliği gösteren nötral ligantlar ile elde edilmiştir (Du, et al., 2013). Nötral ligantların metal iyonlarına bağlandığı grup olarak kuvvetli koordinasyon davranışı sergileyen ve azot atomundan koordine olan piridin veya imidazol grupları taşıyan köprü ligantlar tercih edilmiştir. Bu tip köprü ligantları iki piridin veya iki imidazol grubu içerdiğinden bispiridin veya bisimidazol türevi ligantlar olarak adlandırılmaktadır (Maji, et al., 2007; Noro, et al., 2000).

Hidrotermal reaksiyonda kullanılan organik ligantlar metal iyonlarının varlığında birbirleriyle reaksiyona girerek veya yeniden düzenlenerek farklı ligantlara dönüşebilmektedir. Bu olaylara in-situ metal/ligant reaksiyonu adı verilmektedir. İn-situ metal/ligant reaksiyonu karbon-karbon bağ oluşumu, aromatik halkaların hidroksillenmesi, azit ve amonyak ile organik nitrillerin siklo katılmaları örnek olarak verilebilir (Chen and Tong, 2007; Zhang, 2005). Ayrıca Cu(II) iyonlarının bipiridin türevi ligantlar varlığında Cu(I)'e indirgenmesi de gözlenmektedir. Mevcut ilerlemeler bilinen yöntemlerle kolayca elde edilemeyen bazı sıra dışı organik ligantların tek aşamada sentezi ve işlevsel koordinasyon polimerlerinin kristal mühendisliğinde böyle reaksiyonların önemli olduğunu açıkça gösterir. Böylece in-situ metal/ligant reaksiyonları koordinasyon kimyası ve sentetik organik kimya arasında köprü vazifesi görmektedir. Ancak hidrotermal sentezde kristal olmayan ürünlerin belirlenmesindeki güçlükten dolayı olası bir mekanizma belirlemek kolay değildir.

Koordinasyon polimerlerinin sentezinde anyonik ligant olarak çoğunlukla köprü ligant olarak davranabilen karboksilat grupları içeren ligantlar kullanılmaktadır. Heterohalkalı dikarboksilik asitler piridin, pirazin, imidazole veya tiyofen gibi bükülmez aromatik heterohalkaya sahip ve protonlarını kolaylıkla kaybedebilen iki karboksilat grubunda dört oksijen atomu taşıyan organik asitlerdir (Zhang, et al., 2010).

Bu çalışmada hetero halkalı dikarboksilik asitlerin bir üyesi olan piridin-2,3-dikarboksilik asit (pydcH_2) anyonik ligant olarak seçilmiştir. PydcH_2 sulu çözeltilerde protonlarını kolaylıkla vererek pydc^{2-} ligantına dönüşebilmektedir. Genellikle piridin halkasının azotu ve 2-konumunda bulunan karboksilat oksijeni ile pikolinik asit benzeri kararlı bir şelat oluşturabilen pydc yine 2- ve/veya 3-konumundaki karboksilat grubuyla diğer metallere bağlanarak bir, iki ve üç boyutlu koordinasyon polimerleri oluşturabilmektedir. 2- ve 3- konumlarında bulunan karboksilat grupları metallere bağlanmada yapısal engel gibi görülmesinde karşın bu gruplar, elektrostatik olarak birbirlerini iten katyonik metal merkezlerin konumuna uygun olarak, halka etrafında dönebilir ve 42 koordinasyon biçimi ile metalleri birbirine bağlayabilmektedir.

Piridin-2,3-dikarboksilik asit birçok koordinasyon biçimine sahip olması nedeniyle değişik mimarilerde koordinasyon polimerleri sentezinde tercih edilmiştir. Bunun yanı sıra, koordinasyon polimerlerinin sentezinde azot içeren ikincil ligantların kullanılmasıyla supramoleküler özellik gösteren kompleksler sentezlenebilmektedir. Tezin amacı, pydc 'nin yanı sıra ikincil ligant olarak verici atomu azot olan bisimidazol ve bispiridin türevleri kullanılarak koordinasyon polimerleri sentezlemek ve yapıları elementel analiz, IR ve fotoluminesans spektroskopisi, termal analiz (TG, DTG ve DTA) ve X-ışını tek kristal yöntemleriyle aydınlatılmıştır.

Bu doktora tezi çalışmasında, ikinci bölümde piridin-2,3-dikarboksilik asit ile yapılan çalışmalar özetlenmiştir, üçüncü bölümde kullanılan materyaller ve komplekslerin sentezi, dördüncü bölümde ise sentezlenen komplekslerin yapılarının aydınlatılmasına yer verilmiştir.

BÖLÜM 2

LİTERATÜR ÖZETİ

İlk koordinasyon polimerleri olan Prusya mavisi 1705’de boyar madde olarak kullanılmış olmasına rağmen yapılarının anlaşılması X-ışını tek kristal analizinin kullanımıyla başlamıştır. 2000’lerin başından itibaren koordinasyon polimerlerinin gaz depolayabilmesi ve gaz karışımlarını ayırabilmesi, katalizör ve sensör olarak kullanılabilmesi gibi uygulama alanları bulabilmesi sonucu sentezine ve yapılarının araştırılmasına ilgi artmıştır. Koordinasyon polimerlerinin sentezinde farklı yaklaşımlardan faydalanılmıştır. Bunların başında Yaghi ve Kitagawa’nın çalışmaları gelmektedir.

Yaghi ve arkadaşları tarafından, Zn(II) ve farklı uzunlukta dikarboksilat türevi anyonik ligantlar kullanarak gözenek boyutu ligantın uzunluğuna bağlı olarak gelişen ve iç içe girme olayının yaşanmadığı bir seri koordinasyon polimeri sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir (Eddaoudi, et al., 2001). Sentezlenen bu malzemeler MOF-n (n ; kronolojik bir numara) yönteme ise modüler kimya veya retiküler (kafes biçiminde) kimya olarak adlandırılmaktadır. İkincil yapı birimi (SBU, *Secondary Building Units*) ligantların verici atomları ve metallerin koordinasyon çevrelerinden oluşan moleküler kompleks ve kümelerdir. MOF-5 yapısındaki SBU’nun oluşumu Şekil 2.1.’de gösterilmiştir. SBU’ların politopik ligantlar kullanarak (benzen-1,4-dikarboksilat gibi) birleştirilmesi sonucu metal organik kafes yapıları (MOF’lar) elde edilmiştir. SBU ve köprü ligantların geometrileri ve kimyasal özellikleri dikkate alındığında oluşacak MOF’un topolojisi tahmin edilebilir ve bu yaklaşımlar oldukça gözenekli ve sert yapılara sahip metal organik kafes yapılarının sentezini ve tasarımını mümkün kılar (Tranchemontagne, et al., 2008). Sonraki yıllarda ise farklı gruplar benzer yaklaşımla sentezledikleri malzemelere kendi gruplarının bağlı oldukları enstitünün adını vererek (örneğin; IRMOF, MIL, NU, DUT, NOTT serisi) MOF kimyasına katkı sağlamışlardır.

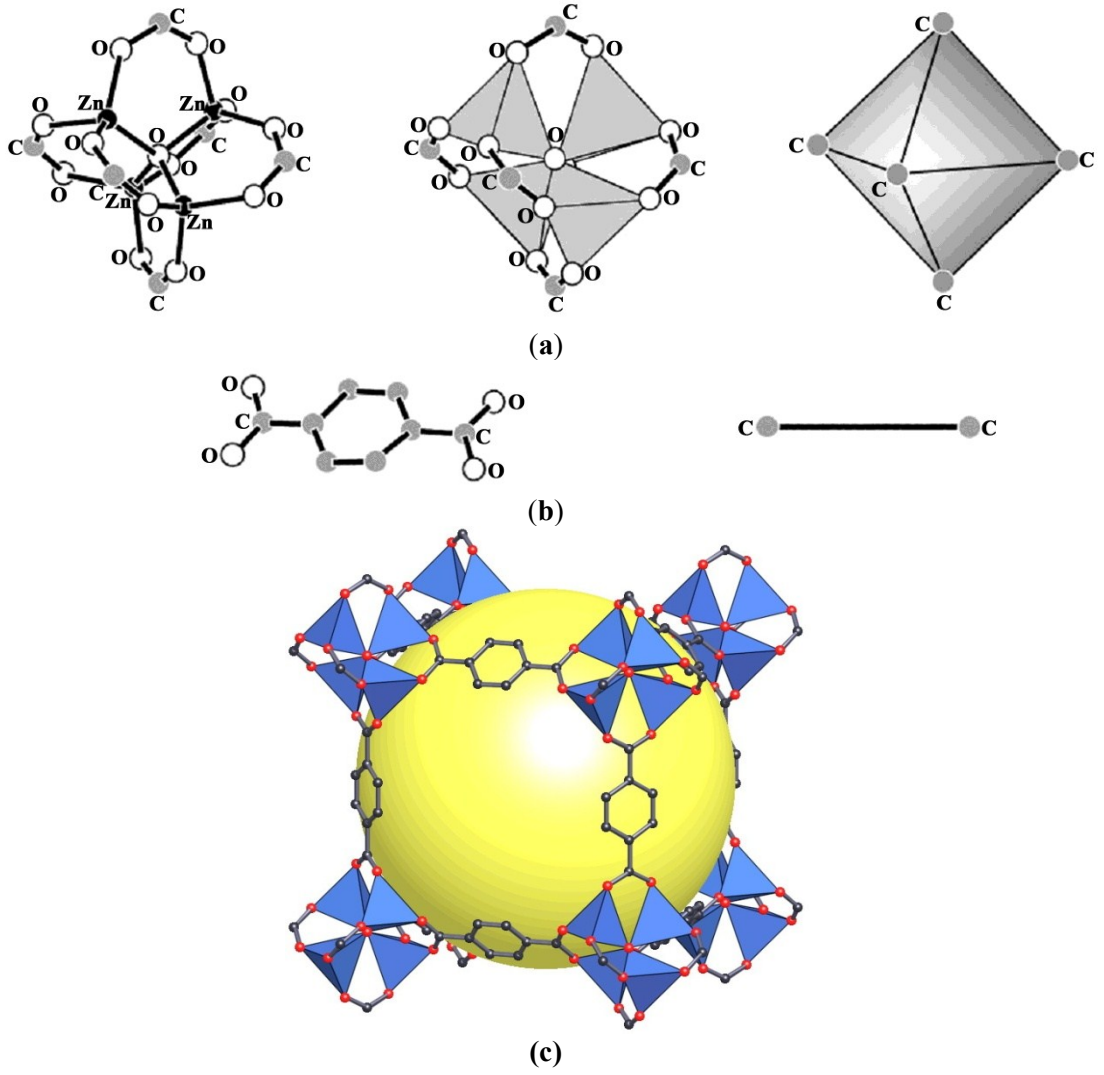
Yaghi’nin yaklaşımında, çoklu karboksilat içeren köprü ligantlar ile metal iyonlarıyla metal kümeleri oluşturmak ve bu sayede sert, bükülmeyen, çözücü molekülleri uzaklaştırıldığında yapı devamlılığını sürdüren yüksek sıcaklıklara kararlı

malzemeler elde etmişlerdir. Bu malzemeler yüksek yüzey alanı ve gaz adsorbsiyonu ile öne çıksa da bugün katalizör, manyetik, ilaç salınımı, lüminesans gibi birçok endüstriyel uygulama alanı konusunda araştırılmaktadır (Czaja, et al., 2009). Ayrıca bugün MOF'ların ticari satışı da yapılmaktadır (Dhakshinamoorthy, et al., 2012).

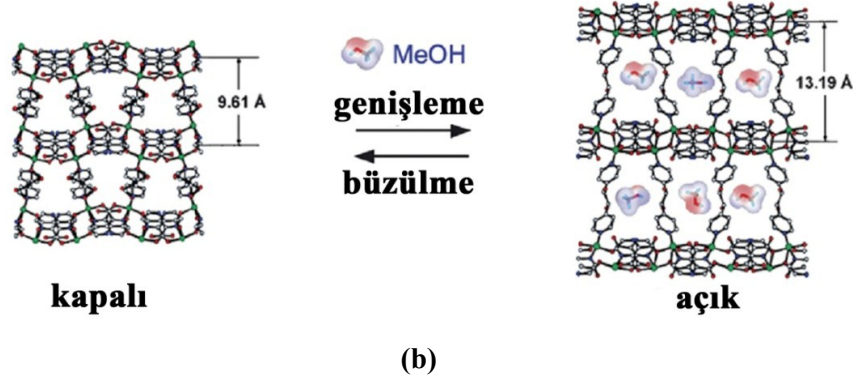
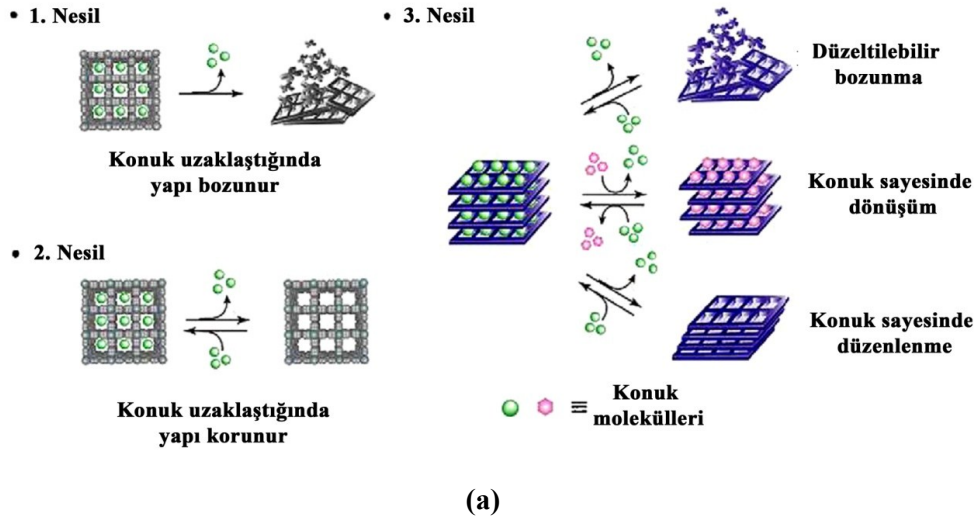
MOF-n serisi malzemeler bugün en çok çalışılan MOF-5'tir (Eddaoudi, et al., 2000). MOF-5'in sentezi kolay ve başlangıç bileşiği benzen-1,4-dikarboksilik asit çok ucuzdur bu yüzden diğer MOF'lar için model olma özelliğine sahip olduğu belirlenmiştir. MOF-5 kompleksinin yapısında altı benzen-1,4-dikarboksilat ligantı karboksilat gruplarıyla dört Zn(II) iyonuna koordine olarak μ_4 -okso köprülü bir Zn_4O dörtyüzlü kümesi ve sekiz yüzlü bir SBU meydana getirir. Bu $Zn_4O(CO_2)_6$ SBU'lar kompleksin üç boyutlu yapısındaki düğümlere yerleşirler ve bu düğümler benzen-1,4-dikarboksilat ligantıyla birbirine bağlanarak gözenekli yapıyı meydana getirirler. Benzen-1,4-dikarboksilat ligantından daha uzun ligantlar kullanıldığında daha büyük gözenekli malzemeler elde edilebilmektedir (Yaghi, et al., 2003).

Kitagawa ve arkadaşlarının öncülük ettiği yaklaşımda, anyonik liganta ilave olarak nötral ligant kullanarak karışık ligantlı koordinasyon polimerleri sentezlenmektedir (Kitagawa, et al., 2004). Bu yaklaşımda temel olarak anyonik ligant ve metal iyonu kullanarak kompleksin 2D tabaka yapısı inşa edilmiştir. Daha sonra 2D tabakalar birbirlerine nötral ligant ile bağlanarak kompleksin 3D yapısı oluşturulur. Bu yöntemin diğer karışık ligantlı koordinasyon polimerlerine göre üstünlüğü iki boyutlu tabaka anyonik ligant ve metal iyonu ile öyle sık örülür ki üçüncü boyuta taşıyacak nötral ligantların iç içe geçmesi engellenmiş olur. Kitagawa koordinasyon polimerlerini üç sınıfa ayırmıştır (Şekil 2.2.). Birinci nesil koordinasyon polimerlerinde gözeneklerde yer alan çözücü molekülleri uzaklaştırıldığında yapı geri dönüştürülemez biçimde çöker ve kullanılamaz hale gelir. İkinci nesil ise Yaghi'nin sentezledikleri gibi serttir ve çözücü uzaklaştırılsa dahi yapı devamlılığını sürdürür. Üçüncü nesil koordinasyon polimerleri ise konuk moleküllerinin yapıdan uzaklaştırılmasına cevap vererek esnek nötral ligantlar sayesinde biçim değiştirebilirler. Bu malzemeler 2. nesilde koordinasyon polimerleri gibi Yaghi'nin yaptığı sert, bükülmez MOF'ların aksine yumuşaktır ve dış uyarlara cevap verir. Çözücü uzaklaştırıldığında küçülen gözenekler gaz veya çözücü molekülü adsorbsiyonu ile yeniden genişleyebilirler. Bu

sayede çok basamaklı adsorbsiyon eğrileri gösterirler (Kitagawa and Uemura, 2005; Kitaura, et al., 2003).



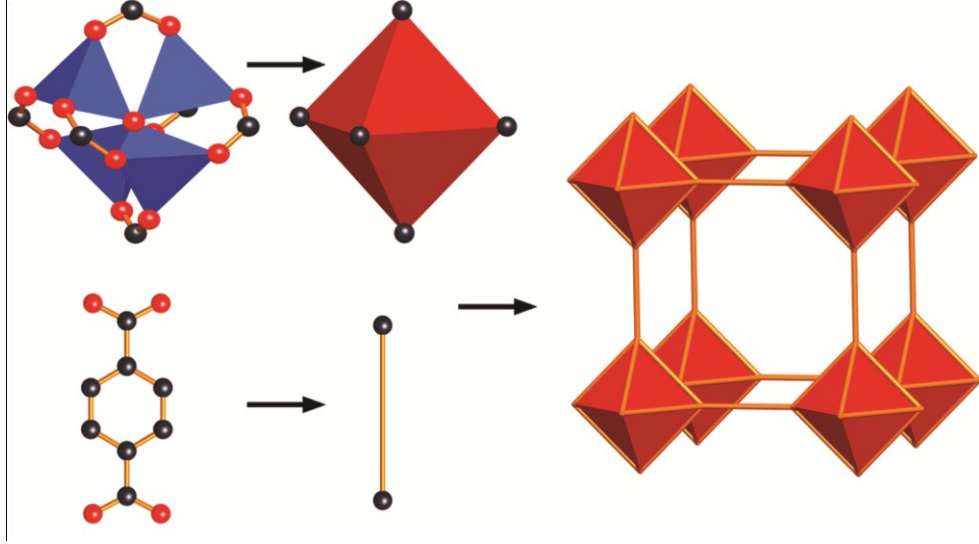
Şekil 2.1. (a) $Zn_4O(bdc)_3$ yapı biriminin SBU'yu oluşturması (b) köprü ligantın bağlayıcıyı oluşturması (c) oluşan MOF yapısı



Şekil 2.2. (a) Kitagawa'nın önerdiği üç nesil koordinasyon polimerleri (b) çözücü adsorbsiyonuna bağlı biçim değiştirme

Sentezlenen koordinasyon polimerlerinin topolojik yapıları, bazı kristalografi yazılımları yardımıyla daha ayrıntılı olarak incelemek mümkündür (Blatov, et al., 1993). Bu sayede sentezlenen koordinasyon polimerlerinin tanımlanmasına, sınıflandırılmasına ve yapıları ayrıntılı biçimde incelenmesine olanak sağlanmıştır. Ayrıca topoloji bilgileri istenilen özellikte malzemeler sentezlemek için gereklidir. Koordinasyon polimerlerinin topolojik incelemesinde düğüm noktaları temel alınmaktadır. Top-çubuk modelinde top atomu, çubuk ise bağları temsil ettiği gibi düğüm-bağlayıcı (*node-linker*) modelinde ise düğümler topolojik ağdaki genellikle metal iyonlarının oluşturduğu kesişim noktalarını oluşturur ve genellikle köprü liganttan oluşan bağlayıcılar ise bu düğümleri birbirine bağlar. Literatürde yaygın olarak araştırılan MOF-5'in topolojik yapısı Şekil 2.3.'de verilmiştir (Yaghi, et al., 2003).

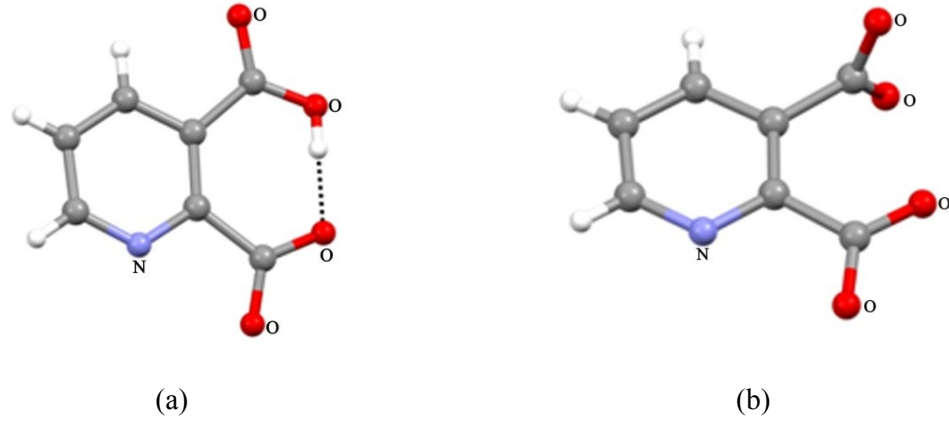
MOF-5 yapısında metal iyonlarının oluşturduğu kümeler düğüm, benzen-1,4-dikarboksilat ligantları ise bağlayıcı olarak görev yaparak düğümleri birbirine bağlar.



Şekil 2.3. MOF-5'in topolojik yapısı

2.1. Piridin-2,3-dikarboksilik Asit'in Özellikleri

Piridin-2,3-dikarboksilik asit (pydcH_2), bir bükülmez piridin halkası ile 2 ve 3 konumlarına bağlı iki karboksilik asit gruplarından oluşur. Komplekslerinde hem monoanyonik (pydcH^-) hem de dianyonik (pydc^{2-}) olarak bulunabilmekte ancak çoğunlukla dianyonik formunda davranmayı tercih etmektedir. Metal iyonlarına piridin azotu ve 2-konumdaki karboksilat oksijeni ile şelat ligandı olarak koordine olabilmektedir. 2- ve 3- konumunda taşıdığı iki karboksilat grubunun birbirini yapısal olarak engelleyeceği düşünülse de 3- konumundaki karboksilat grubunun dönebilmesiyle bu yapısal engelleme giderilebilmektedir (Şekil 2.4.). 3- konumundaki karboksilat grubunun dönebilmesiyle yarı-esnek ligant özelliği kazanan pydc ligantının 42 farklı biçimde metal iyonlarına koordine olduğu tespit edilmiştir. Monoanyonik pydcH^- , karboksilat grubu üzerinde bulunan hidrojen atomu ile komşu karboksilat oksijeni arasında molekül içi hidrojen bağı meydana gelebilmekte bu sayede monoanyonik pydcH^- düzlemsel olabilmektedir.

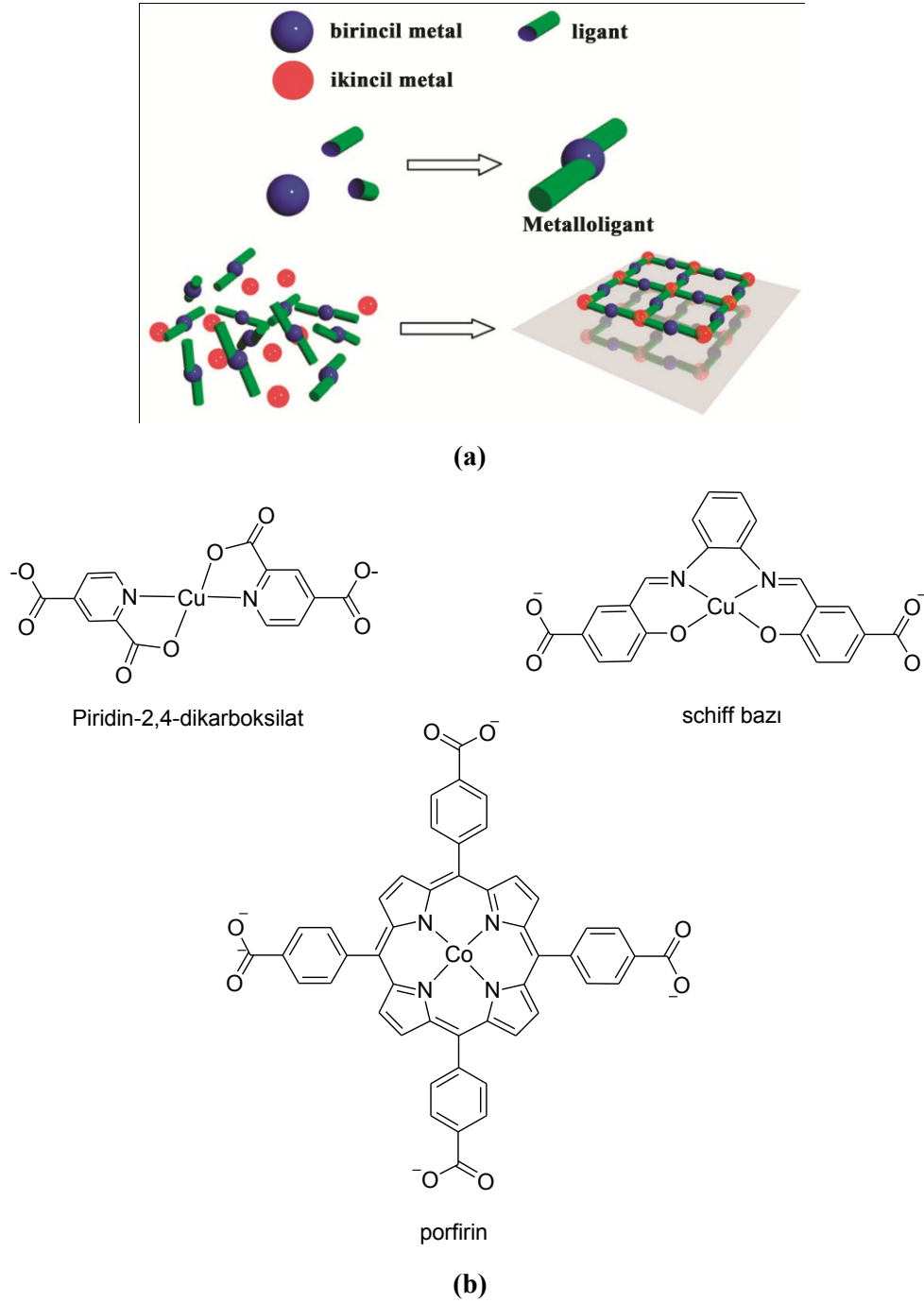


Şekil 2.4. Piridin-2,3-dikarboksilat ligantının (a) monoanyonik ve bükülmemiş ve (b) dianyonik ve bükülmüş formları

Koordinasyon polimerlerinin üzerine yapılan araştırmalar gözeneklilik gibi özelliklerin yapısal özelliklerinden kaynaklandığını göstermiştir. Koordinasyon polimerinin yapısal özelliklerinin önceden belirlenebilmesi ve kontrol edilebilmesi kristal mühendisliğinin önemli alanlarından biridir. Bu yüzden fonksiyonel koordinasyon polimerlerinin uygulama alanları doğrultusunda tasarlanarak elde edilmesi gerekmektedir.

İstenilen özellikteki koordinasyon polimerlerinin kontrol edilebilir sentezi için yapı taşı olarak metal kompleksleri (metalloligant) kullanılabilir (Noro, et al., 2005). Metalloligant yaklaşımında aşamalı sentez yöntemi kullanılabilir; ilk aşamada, uygun bir anyonik ligant uygun bir metal iyonuna bağlanarak metalloligant elde edilmiştir. İkinci aşamada ise elde edilen metalloligantın yeni metal iyonları arasına köprü ligant olarak bağlanmasıyla koordinasyon polimerleri meydana getirilir. Ayrıca ikinci veya üçüncü aşamada nötral ligant eklenmesiyle karışık ligantlı koordinasyon polimeri elde edilebilir (Şekil 2.5.(a)). Genellikle metalloligant yapımında şelat yapabilen anyonik ligantlar kullanılmaktadır. Aromatik halka azotu ve komşu karboksilat grubundan bağlananlar metalloligantlar ile çalışılmıştır. Bu sayede metal iyonları sabitlenir. Bazı metalloligant yapıları Şekil 2.5.(b)'de gösterilmiştir. Bununla birlikte şelat yapan verici atomları dışında başka verici atomlarda içermelidir. Piridin-2,3- 2,4- 2,5-dikarboksilat metalloligant yaklaşımına uygun ligantlardır. Piridin-2,4-dikarboksilat (2,4-pydc) kullanarak karışık metalli bazı kompleksler sentezlenmiş ve yapıları karakterize

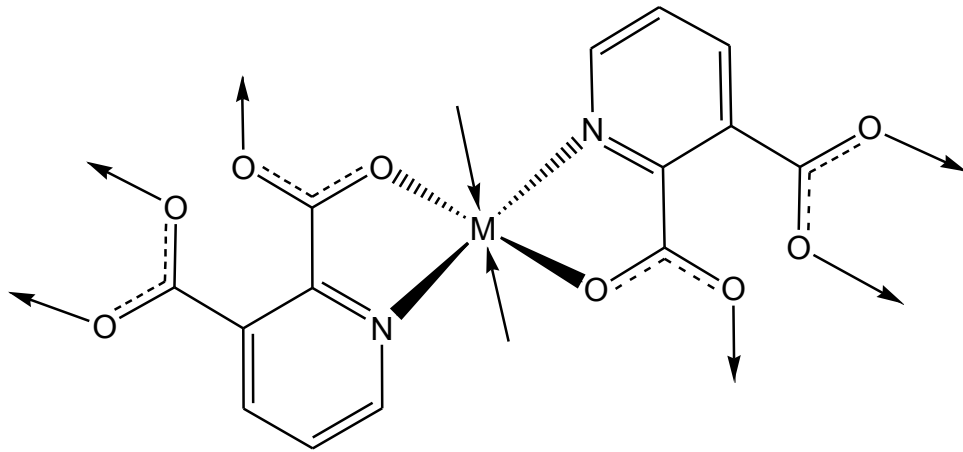
edilmiştir (Şekil 2.5(b)). Buna ek olarak yine 2,4-pydc ile hazırlanmış metalloligantın çinko polimeri, içerdiği mikro gözenekler aracılığı ile gaz depolama/ayırmaya uygun olduğu belirlenmiştir (Noro, et al., 2002).



Şekil 2.5. (a) Metalloligantların şematik oluşumu ve (b) bazı metalloligantlar

Koordinasyon polimerlerinin sentezinde metalloligantın kullanımının çeşitli üstünlükleri bulunduğu belirlenmiştir. Metalloligantlar, asimetrik ligantlar kullanarak simetrik ligant elde edilebilir, metalloligant üzerinde hem verici hem de alıcı atoma sahip olduğu belirlenmiştir, koordinasyon yönünü belirleyebilmede avantajlıdır, hidrotermal senteze gerek kalmadan 2D ve 3D polimerler elde edilebilir ve karışık metal içeren koordinasyon polimerlerinin sentezini kolaylaştırır.

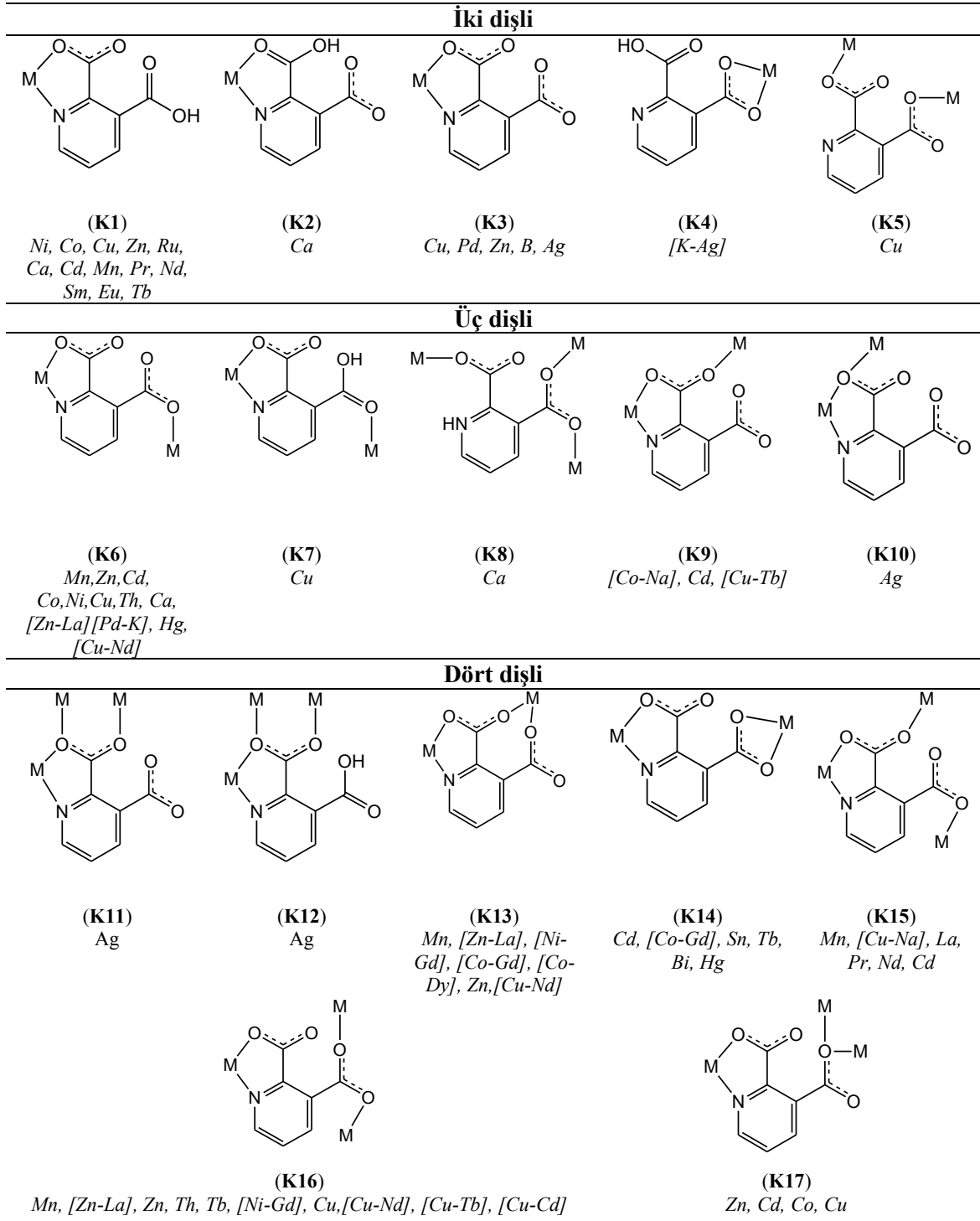
İki pydc ligantı, ikişer azot ve oksijen atomuyla metal iyonlarına trans konumdan koordine olduğu, piridin veya akua gibi tek dişli ligantların (L) eksenden koordine olduğu $[M(pydc)_2L_2]$ kompleksi meydana gelebilmektedir. Elde edilen bu yeni kompleks altı verici atoma sahip olduğu belirlenmiştir ve bu verici atomlarını farklı metal iyonlarına sunarak yeni bir metal içeren ligant gibi davranabilmektedir. Bu tip metal iyonu içeren ligantlara metalloligant adı verilmektedir (Kumar and Gupta, 2013; Noro, et al., 2005). Bozulmuş sekiz yüzlü geometrisindeki metalloligantın eksenlerinde yer alan tek dişli ligantlar Jahn-Teller uzaması ile uzaklaşabilmekte ve bu sayede koordinasyon esnekliği ve Lewis asit özellikleri de kazanabilmektedir (Şekil 2.6.).



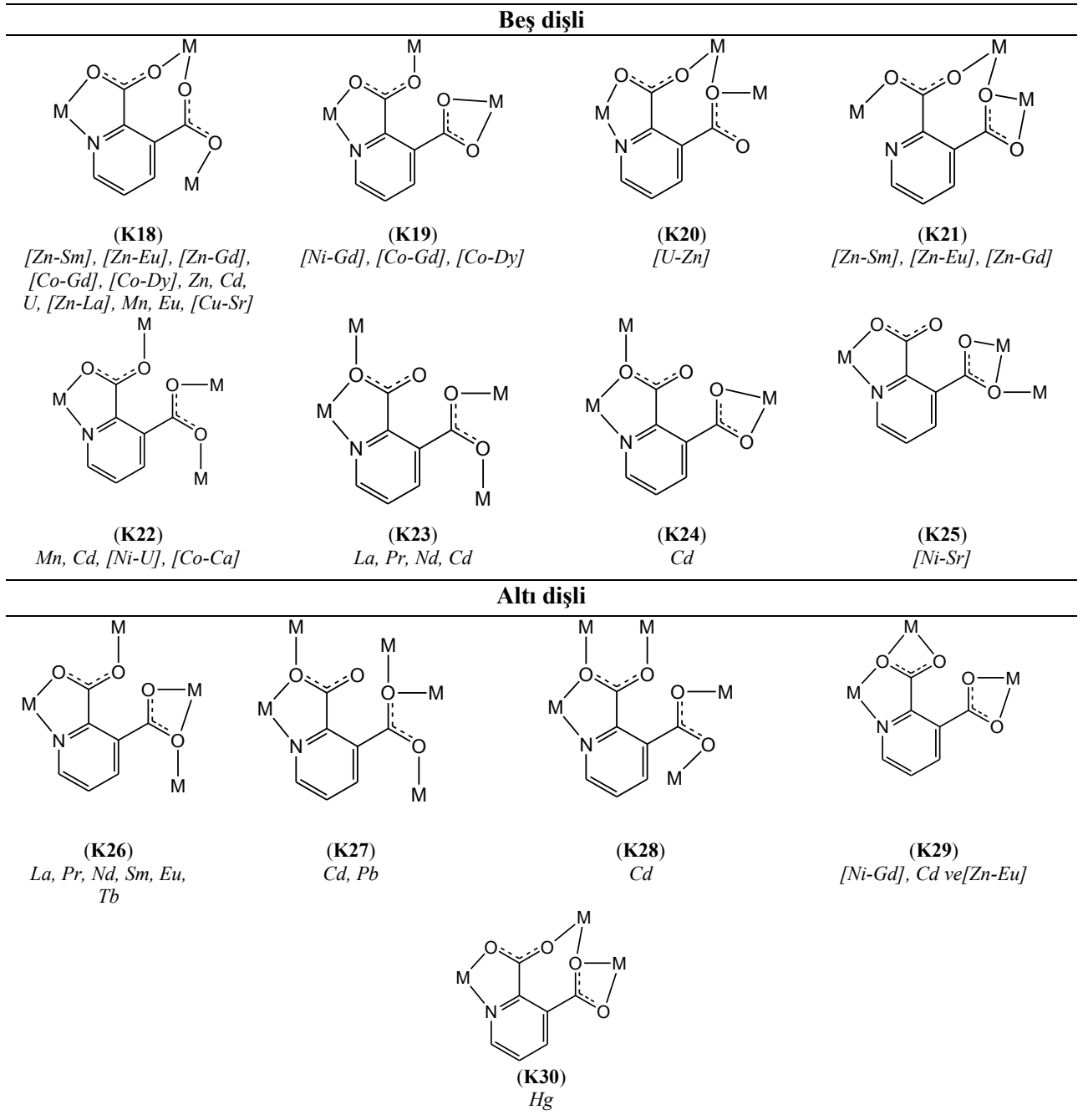
Şekil 2.6. Piridin-2,3-dikarboksilat ligantı ile metalloligantın oluşumu

Geçmiş yıllarda çok sayıda piridin-2,3-dikarboksilat kompleksi sentezlenmiş, yapıları ve özellikleri çeşitli yöntemlerle aydınlatılmıştır. Sentezlenen komplekslerde beş verici atoma sahip olan pydcH ve pydc ligantlarının ikiden sekize kadar farklı diş sayılarında metal iyonuna koordine olabildiği görülmektedir (Şekil 2.7.). Klasik deney koşullarında yalnızca piridin azotu ve 2-konumundaki karboksilat oksijeni ile şelat

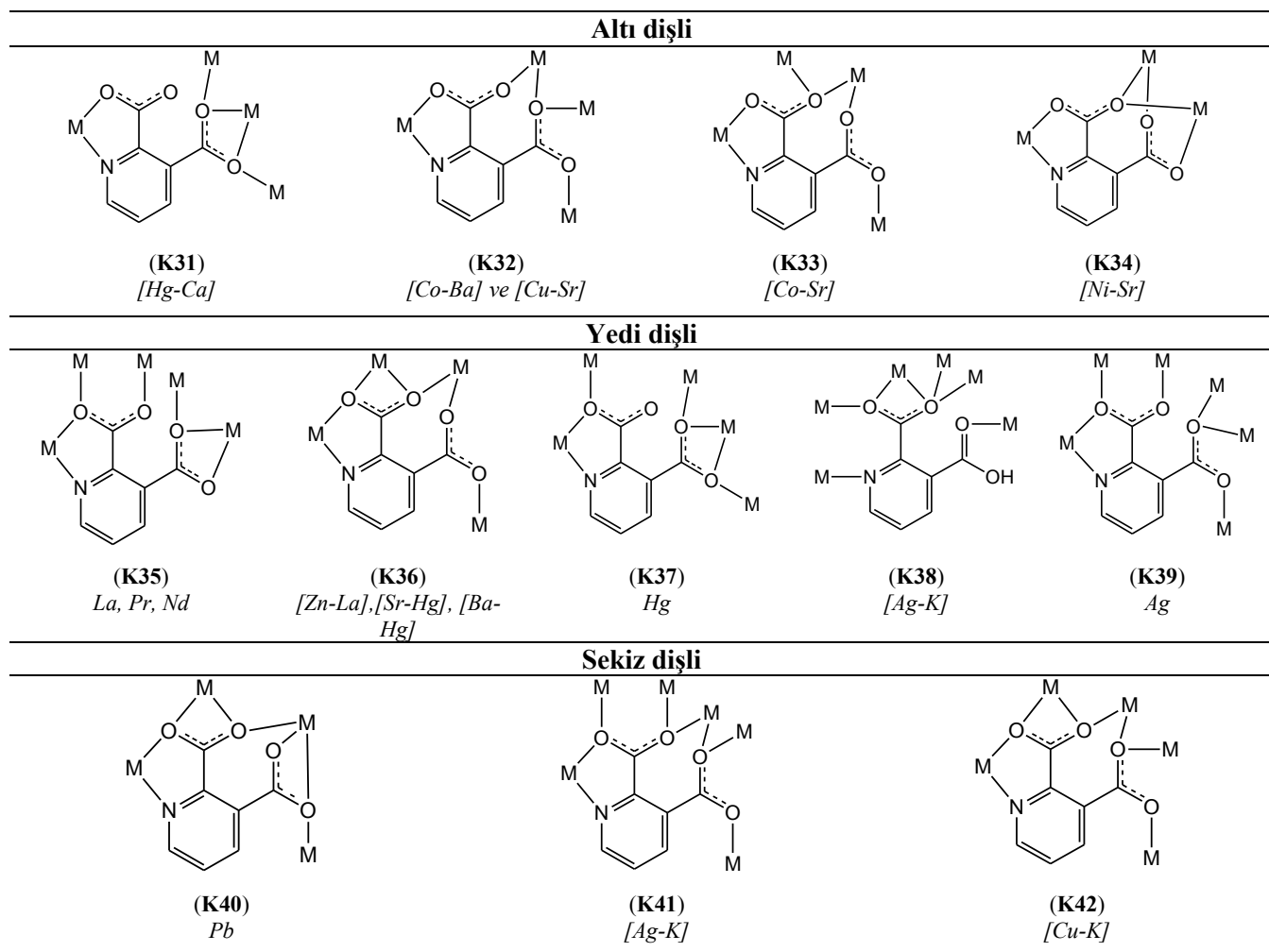
olarak davranarak yalnızca iki dişli tek çekirdekli ve boyutsuz kobalt(II) kompleksini meydana getirmiştir (Okabe, et al., 1996). Reaksiyon koşullarının sertleştirilmesi ile yapılan hidrotermal sentezde sekiz dişli olarak davrandığı kurşun(II) ile hazırlanmış koordinasyon polimerleri de bulunduğu belirlenmiştir (Lush and Shen, 2011).



Şekil 2.7. Piridin-2,3-dikarboksilat ligantının bağlanma biçimleri



Şekil 2.7. Piridin-2,3-dikarboksilat liganının bağlanma biçimleri (devam)



Şekil 2.7. Piridin-2,3-dikarboksilat ligantının bağlanma biçimleri (devam)

2.2. Pydc İçeren Tek Çekirdekli ve İki Çekirdekli Koordinasyon Bileşikleri

Literatürde günümüze kadar pydc içeren 22 adet sıfır boyutlu koordinasyon bileşiği sentezlenmiştir (16 adet tek çekirdekli ve 6 adet iki çekirdekli koordinasyon bileşiği). Bunlardan bir tanesi p blok elementi, diğerleri ise d blok elementleri içermektedir. Pydc'nin sıfır boyutlu koordinasyon bileşiklerinde yaygın gözlenen bağlanma biçimlerinin K1 ve K3 olduğu tespit edilmiştir. Literatürde bulunan pydc içeren tüm sıfır boyutlu koordinasyon bileşiklerinin kapalı formülleri, sentez yöntemleri, bağlanma biçimleri ve çalışılan özellikleri Çizelge 2.1.'de verilmiştir.

Çizelge 2.1. Literatürdeki pydc içeren sıfır boyutlu koordinasyon bileşikleri ve bazı özellikleri*

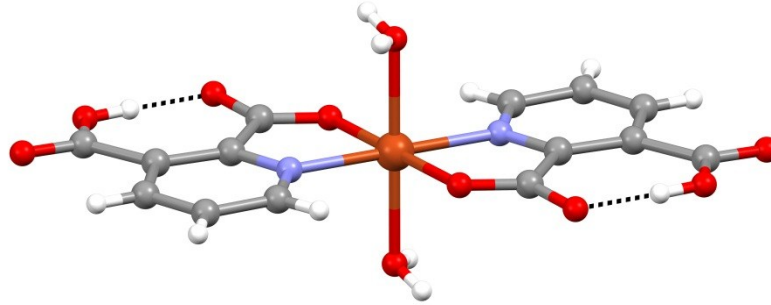
<i>Pydc İçeren Bir Çekirdekli Kompleksler</i>			
Kapalı Formülü	Sentez Yöntemi	Bağlanma Biçimi	Çalışılan Özellikleri
[Co(pydcH)(H ₂ O) ₂]	Klasik	K1	Yapısal özellikler
[Ru(pydcH) ₂ (PPh ₃) ₂]	Klasik	K1	Biyolojik aktivite
[Pd(pydc)(2,2'-bipy)]·3H ₂ O	Klasik	K3	Yapısal özellikler
[Cu(pydcH) ₂ (H ₂ O) ₂]	Hidrotermal	K1	Yapısal özellikler
[Zn(pydcH) ₂ (H ₂ O) ₂]	Klasik	K1	Yapısal özellikler
[Ni(pydcH) ₂ (py) ₂]	Klasik	K1	Yapısal özellikler
[Cu(pydcH)(trpy)]BF ₄	Klasik	K1	Yapısal özellikler
[Cd(H ₂ O) ₆][Cd(pydcH) ₃] ₂	Klasik	K1	Yapısal özellikler
[Zn(H ₂ O) ₆][Zn(pydcH) ₃] ₂	Klasik	K1	Yapısal özellikler
[Cu(pydc)(2-Meim) ₃]·H ₂ O	Klasik	K3	Yapısal özellikler
(dmpH) ₂ [Pd(pydc) ₂]·6H ₂ O	Klasik	K3	DNA yarılmaması ve sitotoksik aktivite
(enH ₂) ₂ [Zn(pydc) ₃]·2H ₂ O	Klasik	K3	Kataliz etkinliği
[Co(H ₂ O) ₆][Co(pydc) ₂ (en)] ₂ ·14H ₂ O	Klasik	K3	Yapısal özellikler
(Hea)[B(ph) ₂ (pydc)]	Klasik	K3	Antimikrobiyal aktivite
[Mn(H ₂ O) ₆][Mn(pydcH) ₃] ₂	Klasik	K1	Yapısal özellikler
(guaH) _{1.30} [Zn(H ₂ O) ₆] _{0.35} [Zn(pydcH) ₃] ₂	Klasik	K1	Yapısal özellikler
<i>Pydc İçeren İki Çekirdekli Kompleksler</i>			
Kapalı Formülü	Sentez Yöntemi	Bağlanma Biçimi	Çalışılan Özellikleri
[Co ₂ (μ-pydc) ₂ (dabt) ₂ (H ₂ O) ₂] ₂ ·10H ₂ O	Klasik	K6	Yapısal özellikler
[Ag ₂ (μ-pydc) ₂ (penH) ₂] ₂ ·2H ₂ O	Klasik	K10	Fotoluminesans
[Cd ₂ (μ-pydc) ₂ (ip) ₂ (H ₂ O) ₂]	Hidrotermal	K6	Yapısal özellikler
[Cu ₂ (μ-pydc) ₂ (emim) ₄]·2H ₂ O	Klasik	K6	Antimikrobiyal aktivite, gaz adsorpsiyonu
[Cu(en) ₂ (H ₂ O) ₂][Ag ₂ (pydc) ₂ (μ-en)]·6H ₂ O	Klasik	K3	
[Cu ₂ (μ-pydc) ₂ (dmim) ₄]·6H ₂ O	Klasik	K6	Yapısal özellikler

*Kaynaklar: Okabe, et al., 1996, Sengupta, et al., 2001, Wang and Okabe, 2005, Xiang, et al., 2006, Aghabozorg, et al., 2007, Baruah, et al., 2007, Martinez-Vargas, et al., 2007, Barszcz, et al., 2010, Gharagozlou, et al., 2010, Semerci, et al., 2010, Gao, et al., 2010, Singh, et al., 2011, Colak, et al., 2012, Colak, et al., 2012, Jablonska-Wawrzycka, et al., 2012, Tabatabaee, et al., 2012, Lin, et al., 2007, (Colak, et al., 2011, Chen, et al., 2012, Semerci, et al., 2013 ve Semerci, et al., 2014.

Pydc'nin geçiş metalleri ile sentezlenen tek çekirdekli kompleksleri incelendiğinde çoğunun monoanyonik formda olduğu yani, 2-konumundaki karboksilat grubu üzerindeki hidrojen atomunu kaybettiği ancak 3-konumunda bulunan karboksilat hidrojen atomunu üzerinde taşımakta olduğu görülmektedir. Monoanyonik pydcH ligantında elektron yoğunluğunun daha az olması karboksilat gruplarının koordinasyon yeteneğini azaltmaktadır. Ayrıca karboksilat grupları arasında meydana gelen hidrojen

bağı ile 3-konumundaki karboksilat grubunun bükülememesi, köprü ligantı olarak metal iyonlarını birbirine bağlamasını zorlaştırmaktadır.

Kapalı formülleri $[\text{Co}(\text{pydcH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (Okabe, et al., 1996), $[\text{Cu}(\text{pydcH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (Xiang, et al., 2006), $[\text{Zn}(\text{pydcH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (Aghabozorg, et al., 2007), $[\text{Ni}(\text{pydc})_2(\text{py})_2]$ (py = piridin) (Baruah, et al., 2007) ve $[\text{Ru}(\text{pydc})_2(\text{PPh}_3)_2]$ (PPh_3 = trifenilfosfin) (Sengupta, et al., 2001) olan komplekslerin yapıları X- ışını tek kristal çalışmaları ile aydınlatılmıştır (Şekil 2.8.). Tek çekirdekli komplekslerin ekvator düzleminde şelat yapan trans konumunda iki pydcH ligantı ve eksenlerde ise akua, piridin veya PPh_3 ligantları bulundurdıkları ve geometrilerinin bozulmuş sekiz yüzlü olduğu belirlenmiştir. Bu komplekslerde Jahn-Teller bozulması nedeniyle ekseninde bulunan ligantların diğerlerine göre daha uzun olduğu görülmüştür. Tek çekirdekli birimler birbirine hidrojen bağlarıyla bağlanmıştır.

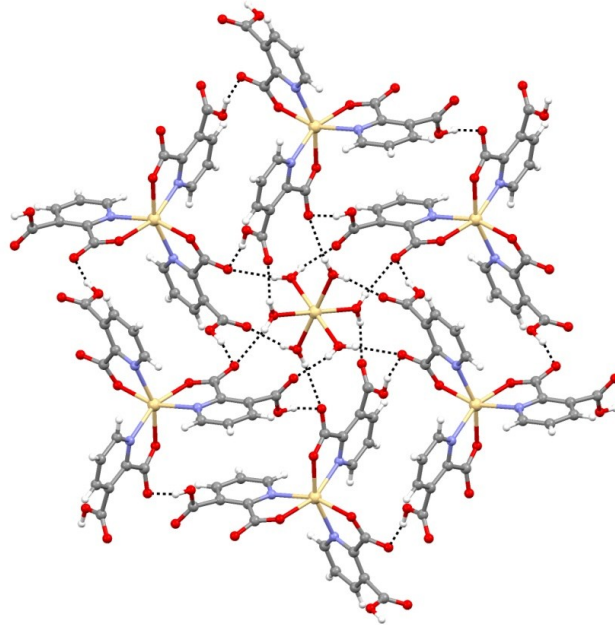


Şekil 2.8. $[\text{M}(\text{pydcH})_2\text{L}_2]$ (M = Co(II), Cu(II), Zn(II)) komplekslerinin yapısı

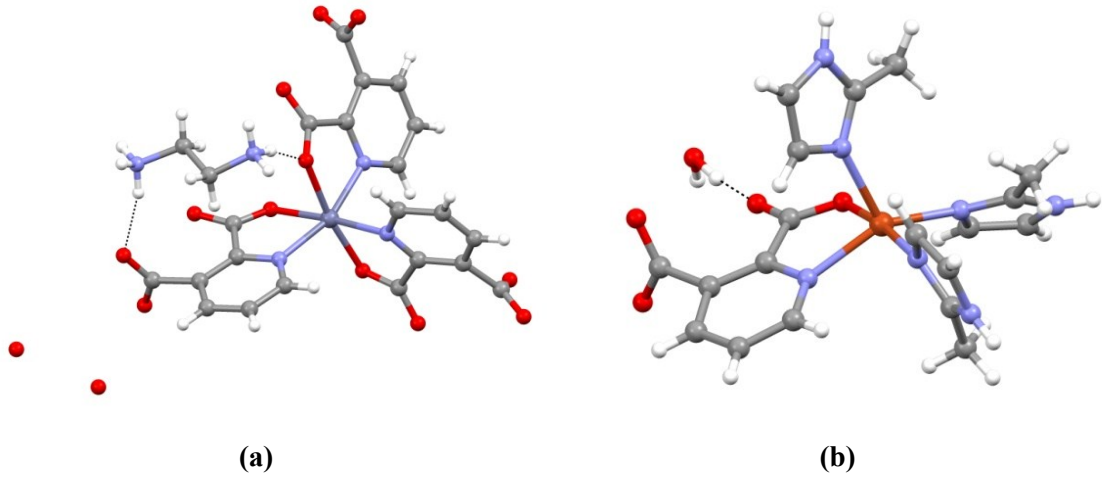
$[\text{M}(\text{pydc})_3]_2$ kompleks birimine sahip $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Cd}(\text{pydcH})_3]_2$ (Barszcz, et al., 2010), $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Zn}(\text{pydcH})_3]_2$ (Gharagozlou, et al., 2010), $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Mn}(\text{pydcH})_3]_2$ (Jablonska-Wawrzycka, et al., 2012), $(\text{enH}_2)_2[\text{Zn}(\text{pydc})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (en = etilendiamin) (Singh, et al., 2011) ve $(\text{guaH})_{1.30}[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]_{0.35}[\text{Zn}(\text{pydcH})_3]_2$ (gua = guanidin) (Tabatabaee, et al., 2012) komplekslerin yapıları X- ışını tek kristal çalışmaları ile aydınlatılmıştır. Tek çekirdekli komplekslerde üç pydc veya pydcH ligantı metal iyonlarına şelat biçiminde koordine olarak metal iyonunun sekiz yüzlü geometrisini oluşturduğu tespit edilmiştir (Şekil. 2.9). Tamamlayıcı katyon olarak sırasıyla $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (M = Cd(II), Zn(II) ve Mn(II)), etilendiaminyum ve guanidinyum katyonları yer aldığı tespit edilmiştir. Monoanyonik pydc ligantında 3-konumundaki karboksilik asit grubu hem hidrojen bağı alıcısı hem de vericisi olarak davranmaktadır.

(enH₂)₂[Zn(pydc)₃].2H₂O kompleksi, diğer komplekslerden farklı olarak dianyonik pydc içermektedir (Şekil 2.10.(a)). Yapılan araştırmalar (enH₂)₂[Zn(pydc)₃].2H₂O kompleksinin karbon-karbon bağ oluşumu sağlayan bir kataliz etkinliğinin bulunduğunu göstermektedir. Kompleksin üç boyutlu supramoleküler yapısı karşıt iyonlar ve tek çekirdekli birim arasında gerçekleşen hidrojen bağı etkileşimleriyle oluştuğu tespit edilmiştir.

İlk tek çekirdekli Cu(II)-pydc kompleksi olan [Cu(pydc)(2-meim)₃].H₂O grubumuz tarafından sentezlenmiş ve literatüre kazandırılmıştır (Semerci, et al., 2010) (Şekil 2.10.(b)). Yapısı X-ışını tek kristal çalışmalarıyla aydınlatılan [Cu(pydc)(2-meim)₃].H₂O kompleksi, karboksilat grubuna ait bir oksijen, piridin halkasına ve 2-metilimidazol ligantlarına ait dört azot atomu ile bozulmuş kare piramit geometriye sahip olduğu belirlenmiştir.



Şekil 2.9. [M(H₂O)₆][M(pydcH)₃]₂ (M = Zn(II), Cd(II) ve Mn(II)) komplekslerinin tek çekirdekli yapısı



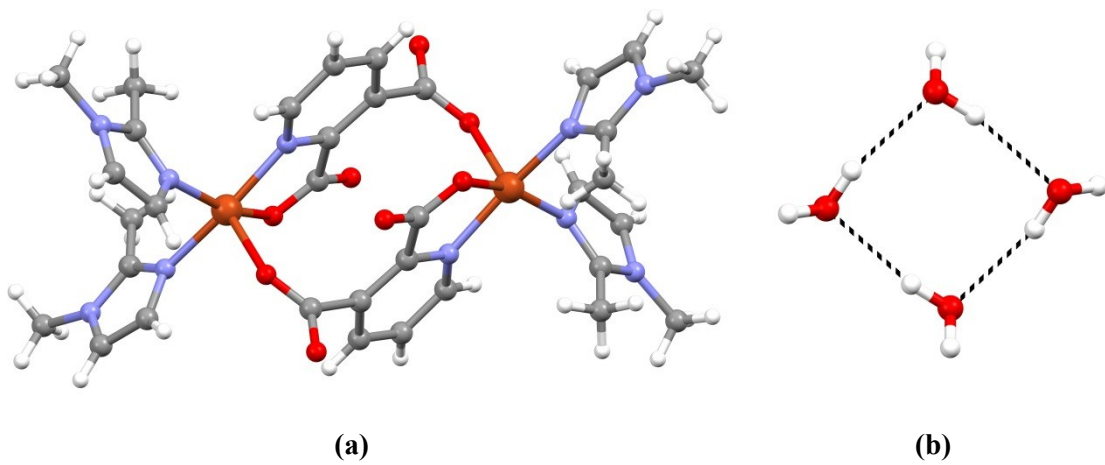
Şekil 2.10. (a) $(enH_2)_2[Zn(pydc)_3] \cdot 2H_2O$ ve (b) $[Cu(pydc)(2-Meim)_3] \cdot H_2O$ kompleksleri

Su dünyadaki en ucuz ve en bol bulunan bileşik olduğu için biyolojik, kimyasal ve fiziksel birçok süreçte hayati rol oynamaktadır. Suyun kimyasal davranışlarını anlamak için çok sayıda deneysel ve kuramsal çalışmalar yapılmıştır (Infantes and Motherwell, 2002; Li, et al., 2009; Wang, et al., 2008). Su kümelerinin tanımlanması su moleküllerinin davranışlarını anlamak için anahtar rol oynamaktadır. Suyun davranışları diğer sıvılardan önemli ölçüde farklılık göstermektedir. Suyun bu anormal davranışlarını anlamak, su molekülleri arasındaki ve suyun komşu moleküllerle arasındaki etkileşimlerini anlamak ile mümkün olduğu görülmüştür.

Koordinasyon polimerlerinde su kümeleri, kristal içerisindeki uygun boşlukları doldurarak kristalin kararlılık elde etmesini sağlamıştır ve hidrojen bağları sayesinde komşu zincirleri birbirine bağlayarak kristalin toplam örgü enerjisine katkıda bulunduğu belirlenmiştir (Meng, et al., 2010). Koordinasyon polimerlerinin olduğu kristal içerisinde yer alan su kümelerinin keşfi, su moleküller arası etkileşimlerinin ve geometrilerin doğasını anlamaya olanak sağlamıştır. Su molekülleri iki su molekülünün oluşturduğu dimerden, sonsuz sayıda su molekülün yer aldığı zincirlere, çok farklı biçimlerde kümeler oluşturabilmektedir.

Grubumuz tarafından sentezlenen $[Cu_2(\mu-pydc)_2(dmim)_4] \cdot 6H_2O$ ve $[Cu_2(\mu-pydc)_2(emim)_4] \cdot 2H_2O$ komplekslerinin yapıları benzer olduğu tespit edilmiştir ve Cu(II) ile sentezlenmiş pydc'nin ilk iki çekirdekli kompleksidir (Semerci, et al., 2014) (Şekil 2.11.(a)). Pydc ligantı üç dişli köprü ligantı olarak Cu(II) iyonlarına koordine olduğu görülmüştür. 1,2-dimetilimidazol (dmim) ve 2-etil-4-metilimidazol (emim) ligantlarının

Cu(II) iyonlarına koordine olmasıyla bozulmuş kare piramit geometri olduğu tespit edilmiştir. Komplekslerdeki tau (τ) değerleri sırasıyla 0,16 ve 0,34'dur (Addison, et al., 1984). $[\text{Cu}_2(\mu\text{-pydc})_2(\text{dmim})_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ kompleksine koordinasyon küresinin dışında bulunan kristal su molekülleri hidrojen bağlarıyla birbirlerine bağlanarak dört üyeli su kümelerini oluşturduğu tespit edilmiştir (Şekil 2.11.(b)). Dört su molekülünün her biri hem verici hem de alıcı davranarak dört üyeli $\{(\text{H}_2\text{O})_4\}$, $R_4^4(8)$ motifli su kümesini oluşturduğu tespit edilmiştir.



2.3. Pydc İçeren Bir Boyutlu Koordinasyon Polimerleri

Literatürde günümüze kadar pydc içeren 51 adet bir boyutlu koordinasyon polimeri sentezlenmiştir. Bunlardan dört tanesi s blok elementi, üç tanesi p blok elementi, diğerleri ise d blok elementleri kullanılarak sentezlenmiştir. Ayrıca iki tane heterometalik (Co(II)-Ca(II) ve Cu(II)-Mn(II)) bir boyutlu polimer sentezlenmiştir. Pydc'nin bir boyutlu koordinasyon polimerlerinde çok az sayıda monoanyonik pydcH ligantı bulunduğu belirlenmiştir bunlar bakır ve kalsiyum metalleri içeren komplekslerde yer aldığı tespit edilmiştir ayrıca 1D'li yapılar arasında pydc yaygın gözlenen bağlanma biçiminin K6 olduğu tespit edilmiştir.

Literatürde bulunan pydc içeren bazı bir boyutlu koordinasyon polimerleri, sahip oldukları zincir motiflerini dikkate alarak birlikte tartışılmıştır ayrıca kapalı formülleri, sentez yöntemleri, bağlanma biçimleri ve bazı özellikleri Çizelge 2.2.'de verilmiştir.

Monoanyonik pydcH içeren; $[\text{Cu}(\mu\text{-pydcH})_2]_n$ (Suga and Okabe, 1996), $[\text{Cu}(\mu\text{-pydcH})_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ (Turner and Batten, 2007), $\{\text{Cu}(\mu\text{-pydcH})_2\} \cdot 2(4,4'\text{-bpy}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Yin and Liu, 2009), heterometalik kompleksi; $\{[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Cu}(\mu\text{-pydc})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (Patrick, et al., 2003), ve proton transfer ürünleri içeren $\{(\text{pipzH}_2)[\text{Zn}(\mu\text{-pydc})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$ (Aghabozorg, et al., 2007), $\{(4,4'\text{-bipyH}_2)[\text{Zn}(\mu\text{-pydc})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ (Baruah, et al., 2007), $\{(\text{penH}_2)[\text{Cu}(\mu\text{-pydc})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ (Aghabozorg, et al., 2008), $\{(\text{pipzH}_2)[\text{Mn}(\mu\text{-pydc})_2] \cdot 7.75\text{H}_2\text{O}\}_n$ (Aghabozorg, et al., 2009), $\{(\text{adeH}_2)_2[\text{Mn}(\mu\text{-pydc})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$, $\{(\text{cytH}_2)_2[\text{Cu}(\mu\text{-pydc})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}_n$ (Das, et al., 2010) ve $\{(4\text{-mimH})_2[\text{Cu}(\mu\text{-pydc})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (Semerci, et al., 2014) komplekslerinde benzer bir boyutlu çift zincir motifi bulunduğundan birlikte tartışılmıştır. Bu komplekslerde pydc veya pydcH ligantının metal iyonları arasında üç dişli köprü ligantı olarak davrandığı belirlenmiştir. Bozulmuş sekizyüzlü geometrisine sahip olan komplekslerde, ekvator düzlemi 2-konumundaki karboksilat oksijenleri ve piridin halkası azotu ile şelat yapan iki pydcH ligantı tarafından eksenler ise tekrarlanan komşu birimdeki 3-konumundaki karboksil grubunun oksijenleri tarafından oluşturulmuştur. Böylelikle çift zincirli, bir boyutlu koordinasyon polimeri meydana gelmiştir (Şekil 2.12.). $\{[\text{Cu}(\text{pydcH})_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}\}_n$ kompleksinde kristal boşluklarında metanol molekülleri, $\{[\text{Cu}(\text{pydcH})_2] \cdot 2(4,4'\text{-bipy}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}_n$ kompleksinde ise hem su hem de 4,4'-bipy molekülleri yer almıştır. $\{(4,4'\text{-bipyH}_2)[\text{Zn}(\mu\text{-pydc})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ kompleksinde ise protonlanmış 4,4'-bipyH₂ karşıt iyon olarak davranmaktadır. 4,4'-bipy ligantıyla çok sayıda çalışma yapılmış olmasına rağmen, ligantın koordine olmadan veya protonlanarak boşluklarda yer aldığı yapılara oldukça az rastlanmaktadır.

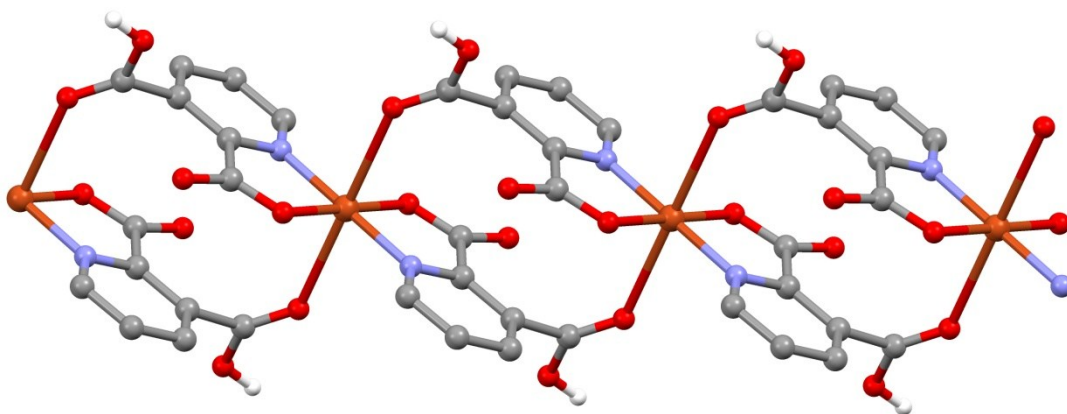
Çizelge 2.2. Literatürdeki pydc içeren tüm 1D koordinasyon polimerleri ve bazı özellikleri*

Kapalı Formülü	Sentez Yöntemi	Bağlanma Biçimi	Çalışılan Özellikler
$[\text{Cu}(\mu\text{-pydcH})_2]_n$	Klasik	K7	Yapısal özellikler
$\{[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Cu}(\mu\text{-pydc})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$	Klasik	K6	Manyetik duyarlılık
$[\text{Ni}(\mu\text{-pydc})(\text{py})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$	Hidrotermal	K6	Yapısal özellikler
$[\text{Co}(\mu_3\text{-pydc})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$	Hidrotermal	K17	Yapısal özellikler
$[\text{Co}(\mu\text{-pydc})(\text{H}_2\text{O})_3]_n$	Hidrotermal	K6	Yapısal özellikler
$[\text{Sn}(\mu\text{-pydc})(\text{metil})_2]_n$	Difüzyon	K14	Yapısal özellikler
$[\text{Sn}(\mu\text{-pydc})(\text{butil})_2]_n$	Difüzyon	K14	Yapısal özellikler
$[\text{Zn}_2(\mu_3\text{-pydc})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$	Hidrotermal	K17	Fotolüminesans
$[\text{Zn}(\mu_3\text{-pydc})(\text{H}_2\text{O})]_n$	Hidrotermal	K17	Fotolüminesans
$[\text{Cd}(\mu_3\text{-pydc})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$	Hidrotermal	K17	Yapısal özellikler
$[\text{Ni}(\mu\text{-pydc})(\text{H}_2\text{O})_3]_n$	Hidrotermal	K6	Yüzey fotovoltajı
$[\text{Ni}(\mu\text{-pydc})(\text{H}_2\text{O})_3]_n$	Hidrotermal	K6	Yapısal özellikler
$\{(\text{pipzH}_2)[\text{Zn}(\mu\text{-pydc})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$	Klasik	K6	Yapısal özellikler
$\{(4,4'\text{-bipyH}_2)[\text{Zn}(\mu\text{-pydc})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$	Klasik	K6	Yapısal özellikler
$\{[\text{Cu}(\mu\text{-pydcH})_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}\}_n$	Klasik	K7	Yapısal özellikler
$[\text{Mn}(\mu\text{-pydc})(\text{H}_2\text{O})_3]_n$	Hidrotermal	K6	Yapısal özellikler
$\{(\text{penH}_2)[\text{Cu}(\mu\text{-pydc})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$	Klasik	K6	Yapısal özellikler
$[\text{Cd}(\mu\text{-pydc})(\text{H}_2\text{O})_3]_n$	Klasik	K6	Yapısal özellikler
$\{[\text{Mn}(\mu_3\text{-pydc})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$	Klasik	K16	Yapısal özellikler
$\{[\text{Cu}(\mu\text{-pydc})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$	Hidrotermal	K6	Yapısal özellikler
$\{[\text{Cd}(\mu\text{-pydc})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$	Hidrotermal	K14	Yapısal özellikler
$\{[\text{Mn}(\mu\text{-pydc})(\text{phen})] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$	Klasik	K13	Manyetik duyarlılık
$\{[\text{Cu}(\mu\text{-pydc})_2(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$	Klasik	K6	Manyetik duyarlılık
$\{(\text{pipzH}_2)[\text{Mn}(\mu\text{-pydc})_2] \cdot 7,75\text{H}_2\text{O}\}_n$	Klasik	K6	Yapısal özellikler
$[\text{Cd}(\mu_3\text{-pydc})(\text{phen})]_n$	Hidrotermal	K17	Yapısal özellikler
$[\text{Ca}(\mu\text{-pydc})(\text{H}_2\text{O})_4]_n$	Klasik	K6	Yapısal özellikler
$[\text{Ca}(\mu\text{-},\mu_3\text{-pydcH})(\text{H}_2\text{O})_3]_n$	Klasik	K2 ve K8	Yapısal özellikler
$\{[\text{Cu}_2(\mu\text{-pydc})_2(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$	Hidrotermal	K6	Yapısal özellikler
$\{[\text{Cu}_2(\mu\text{-pydc})_2(2,2'\text{-bpy})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$	Klasik	K6	Yapısal özellikler
$\{[\text{Cu}(\mu\text{-pydcH})_2] \cdot 2(4,4'\text{-bpy}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}_n$	Klasik	K6	Yapısal özellikler
$\{[\text{Zn}(\mu\text{-pydc})(2,2'\text{-bpy})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$	Klasik	K6	Fotolüminesans
$[\text{Cd}(\mu\text{-pydc})(\text{H}_2\text{O})_3]_n$	Klasik	K6	Yapısal özellikler
$[\text{Ca}(\text{pydcH})(\mu_3\text{-pydcH})(\text{H}_2\text{O})_3]_n$	Klasik	K2 ve K8	Yapısal özellikler
$\{(\text{adeH}_2)_2[\text{Mn}(\mu\text{-pydc})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$	Klasik	K6	Manyetik duyarlılık
$\{(\text{cytH}_2)_2[\text{Cu}(\mu\text{-pydc})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}_n$	Klasik	K6	Manyetik duyarlılık
$\{[\text{Zn}(\mu\text{-pydc})(\text{H}_2\text{O})(2\text{-Meim})] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$	Klasik	K6	Yapısal özellikler
$\{[\text{Hg}(\mu\text{-pydc})(\text{phen})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$	Hidrotermal	K14	Yapısal özellikler
$[\text{Ca}(\text{pydcH})(\mu_3\text{-pydcH})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$	Klasik	K2 ve K8	Yapısal özellikler
$\{[\text{CoCa}(\mu\text{-},\mu_4\text{-pydc})_2(\text{H}_2\text{O})_5] \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$	Klasik	K6 ve K22	Manyetik duyarlılık

Çizelge 2.2. Literatürdeki pydc içeren tüm 1D koordinasyon polimerleri ve bazı özellikleri (devam)*

Kapalı Formülü	Sentez Yöntemi	Bağlanma Biçimi	Çalışılan Özellikler
$\{[\text{Zn}(\mu\text{-pydc})(\text{phen})]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$	Hidrotermal	K13	Yapısal özellikler
$[\text{Cd}(\mu\text{-pydc})(\text{H}_2\text{O})_3]_n$	Hidrotermal	K6	Yapısal özellikler
$[\text{Co}(\mu\text{-pydc})(\text{H}_2\text{O})_3]_n$	Hidrotermal	K15	Yapısal özellikler
$[\text{Cd}(\mu_3\text{-pydc})_2(\text{tu})]_n$	Klasik	K6	Yapısal özellikler
$\{[\text{Cu}_2(\mu\text{-pydc})_2(2,2'\text{-bipy})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$	Klasik	K5	Antimikrobiyal aktivite, Gaz adsorpsiyonu ve Fotolüminesans
$[\text{Cd}(\mu\text{-pydc})(\text{emim})_2]_n$	Klasik	K14	Yapısal özellikler
$\{[\text{Cd}_2(\mu\text{-}\mu_3\text{-pydc})_2(\text{mop})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$	Hidrotermal	K6 ve K16	Yapısal özellikler
$\{(4\text{-mimH})_2[\text{Cu}(\mu\text{-pydc})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$	Klasik	K6	Yapısal özellikler
$\{[\text{Cu}(\mu\text{-pydc})(\text{eten})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$	Klasik	K6	Yapısal özellikler
$\{[\text{Zn}(\mu\text{-pydc})(\text{H}_2\text{O})(4\text{-mim})]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$	Klasik	K6	Fotolüminesans
$\{(4\text{-mapyH})[\text{Bi}(\mu\text{-pydc})(\text{pydcH})(\text{NO}_3)]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$	Klasik	K1 ve K14	$\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ eldesi

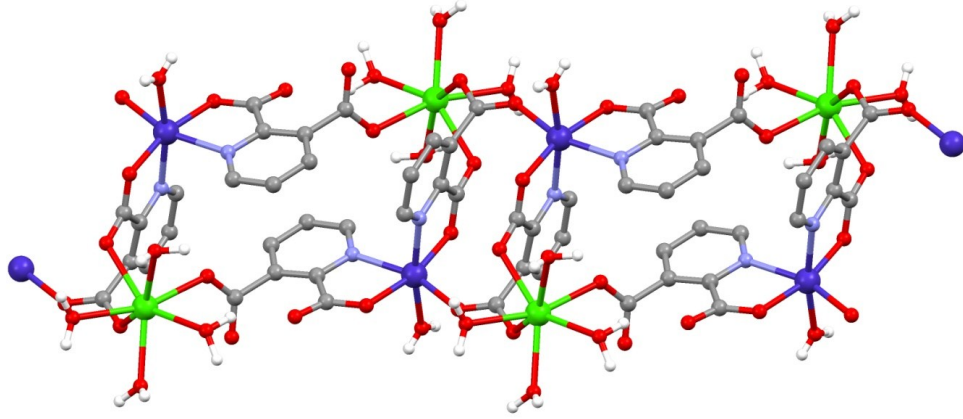
*Kaynaklar: Suga and Okabe, 1996, Patrick, et al., 2003, Zhang, et al., 2003, Zhang and You, 2003, Zhang, et al., 2003, Garcia-Zarracino and Hopfl, 2005, Kang, et al., 2006, Li, et al., 2006, Sun, et al., 2006, Yang, et al., 2006, Aghabozorg, et al., 2007, Baruah, et al., 2007, Turner and Batten, 2007, Han, et al., 2006, Aghabozorg, et al., 2008, Aghabozorg, et al., 2008, Du and Li, 2008, Hao, et al., 2008, Li, et al., 2008, Shit, et al., 2008, Shit, et al., 2008, Aghabozorg, et al., 2009, Han, et al., 2009, Starosta and Leciejewicz, 2009, Yan, et al., 2009, Yin and Liu, 2009, Barszcz, et al., 2010, Das, et al., 2010, Semerci, et al., 2010, Chen, et al., 2011, Lazarescu, et al., 2011, Qin, et al., 2011, Tabatabaee, et al., 2011, Xu, et al., 2011, Li, et al., 2013, Semerci, et al., 2013, Wang, et al., 2013, Semerci, et al., 2014, Semerci, et al., 2014 ve Tabatabaee, et al., 2014.



Şekil 2.12. $[\text{Cu}(\mu\text{-pydcH})_2]_n$ kompleksinin çift zincirli yapısı

Oda sıcaklığında pydcH₂, kalsiyum asetat ve kobalt(II) klorür hekzahidrat'ın reaksiyonu ile hazırlanan merdiven biçimindeki bir boyutlu koordinasyon polimeri olan heterometalik $\{[\text{CoCa}(\mu_2\text{-}\mu_4\text{-pydc})_2(\text{H}_2\text{O})_5]\cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$ (Lazarescu, et al., 2011) kompleksi aynı yükseltgenme basamaklarına sahip iki farklı metal iyonu (Co(II) ve Ca(II)) ve

farklı bağlanma biçimine sahip (K6 ve K22) iki dianyonik pydc ligantı içermektedir. Pydc ligantlarının metal iyonlarını birbirine bağlamasıyla kompleksin bir boyutlu yapısı olduğu tespit edilmiştir. (Şekil 2.13.).



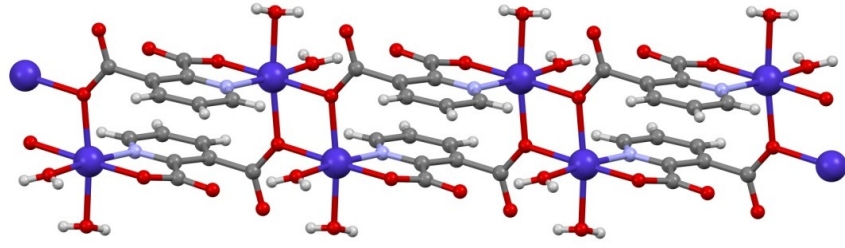
Şekil 2.13. $\{[\text{CoCa}(\mu_2\text{-}\mu_4\text{-pydc})_2(\text{H}_2\text{O})_5]\cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$ komplekslerinin bir boyutlu yapısı (kristal su molekülleri ihmal edilmiştir)

$[\text{Co}(\mu_3\text{-pydc})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (Zhang and You, 2003), $[\text{Zn}_2(\mu_3\text{-pydc})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ $[\text{Zn}(\mu_3\text{-pydc})(\text{H}_2\text{O})]_n$ (Kang, et al., 2006), $[\text{Cd}(\mu_3\text{-pydc})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (Li, et al., 2006) ve $[\text{Cd}(\mu_3\text{-pydc})(\text{phen})]_n$ (Han, et al., 2009) komplekslerinde aynı bir boyutlu zincir motifi içerdikleri belirlenmiştir. Bu komplekslerde K17 bağlanma biçiminde dört dişli pydc ligantı bir metal iyonuna şelat yapmasının yanı sıra, 3-konumundaki aynı karboksilat oksijen atomuyla iki metal iyonu arasında köprü ligant olarak bağlayarak komplekslerin bir boyutlu yapısını meydana getirdiği tespit edilmiştir (Şekil 2.14.(a)). $[\text{Co}(\mu\text{-pydc})(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ (Zhang, et al., 2003), $[\text{Mn}(\mu\text{-pydc})(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ (Han, et al., 2006), $[\text{Cd}(\mu\text{-pydc})(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ (Aghabozorg, et al., 2008), $\{[\text{Cu}(\mu\text{-pydc})(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (Hao, et al., 2008) ve $[\text{Ca}(\mu\text{-pydc})(\text{H}_2\text{O})_4]_n$ (Starosta and Leciejewicz, 2009) komplekslerinde ise K6 bağlanma biçiminde iki dişli pydc ligantı bir metal iyonuna şelat yapmasının yanı sıra, 3-konumundaki karboksilat oksijen atomuyla metal iyonuna koordine olarak komplekslerin bir boyutlu yapısını meydana getirdiği belirlenmiştir (Şekil 2.14.(b)). Klasik yöntemle sentezlenen $\{[\text{Mn}(\mu_3\text{-pydc})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (Du and Li, 2008) kompleksinin bir boyutlu yapısı ise pydc ligantı K16 biçiminde metal iyonlarına koordine olmasıyla olduğu belirlenmiştir (Şekil 2.14.(c)).

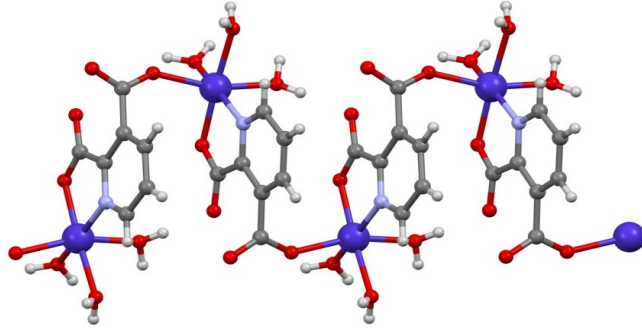
Klasik yöntemle sentezlenmiş olan $\{[\text{Cu}(\mu\text{-pydc})(\text{dmpen})_2]\}_n$ (Semerci, et al., 2013) kompleksinin kristal analizi çalışmaları sonucu pydc liganının beklenmedik bir koordinasyon davranışına sahip olduğu görülmüştür (Şekil 2.15.). Diğer tüm Cu(II) komplekslerinde şelat liganı olarak davranan pydc liganı bu kompleksinde piridin azotundan koordine olmadığı tespit edilmiştir. Bu durum dmpen liganının metil gruplarının piridin azotu çevresinde sterik engel oluşturmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Pydc liganı her iki karboksilat oksijen atomları ile iki Cu(II) iyonu arasında köprü ligan olarak davranarak kompleksin bir boyutlu yapısını meydana getirdiği belirlenmiştir. Ayrıca diğer Cu(II)-pydc komplekslerinin aksine pydc'nin 2-konumundaki oksijen atomu şelat yapmadığı için bükülerek piridin düzleminden ayrılmıştır.

$[\text{Ni}(\mu\text{-pydc})(\text{py})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (Zhang, et al., 2003), $[\text{Ni}(\mu\text{-pydc})(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ (Sun, et al., 2006), $\{[\text{Zn}(\mu\text{-pydc})(2,2'\text{-bpy})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (Yin and Liu, 2009) ve $\{[\text{Zn}(\mu\text{-pydc})(\text{H}_2\text{O})(2\text{-Meim})]\cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (Semerci, et al., 2010) (Şekil 2.16.(a)) komplekslerinin bir boyutlu yapıları K6 bağlanma biçimine sahip pydc'nin üç dişli köprü liganı olarak davranarak metal iyonlarını bağlamasıyla oluşmuştur. Bu komplekslerde pydc, bir metal iyonuna azot atomu ve 2-konumundaki karboksilat oksijeni ile şelat biçiminde, diğer metal iyonuna ise 3-konumundaki karboksilat oksijeniyle koordine olduğu görülmüştür.

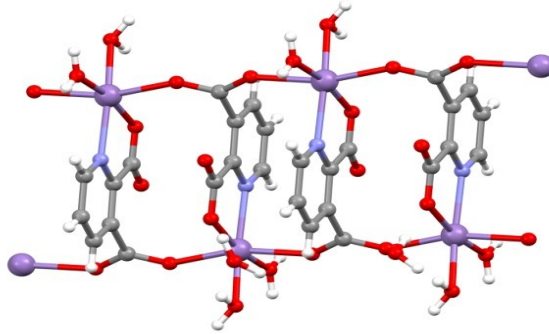
$[\text{Sn}(\text{metil})_2(\mu\text{-pydc})]_n$, $[\text{Sn}(\text{butil})_2(\mu\text{-pydc})]_n$ (Zarracino and Hopfl, 2005) $\{[\text{Cd}(\mu\text{-pydc})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (Li, et al., 2008), $\{[\text{Hg}(\mu\text{-pydc})(\text{phen})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (Chen, et al., 2011) ve $[\text{Cd}(\mu\text{-pydc})(\text{emim})_2]_n$ (Semerci, et al., 2013) (Şekil 2.16.(b)) komplekslerinde pydc liganı K6 bağlanma biçiminden farklı olarak 3-konumundaki her iki karboksilat oksijeni ile komşu metal iyonuna dört dişli olarak K14 bağlanma biçimiyle koordine olduğu belirlenmiştir.



(a)

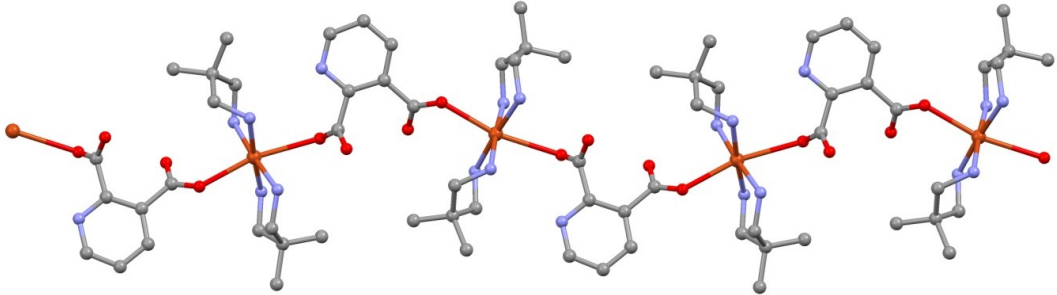


(b)

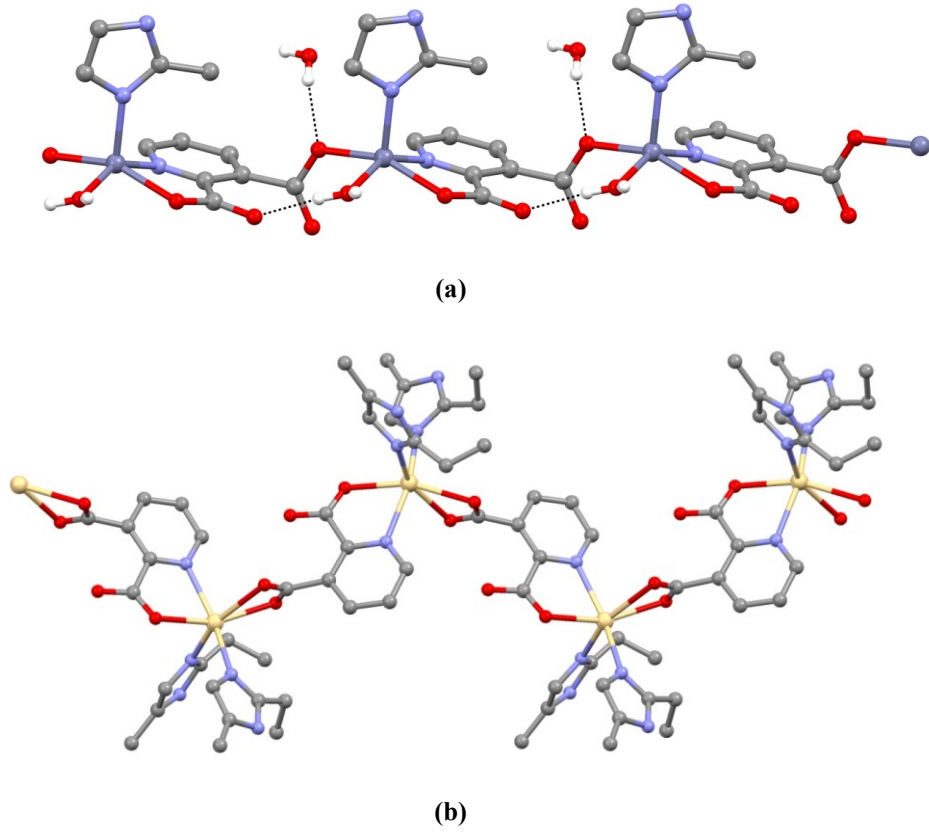


(c)

Şekil 2.14. Pydc ligantının (a) dört dişli K17 (b) üç dişli K6 ve (c) üç dişli K16 bağlanma biçimiyle oluşturulan bir boyutlu koordinasyon polimeri motifleri



Şekil 2.15. {[Cu(μ-pydc)(dmpen)₂]}_n komplekslerinin bir boyutlu yapısı



Şekil 2.16. Pydc ligantının (a) üç dişli K6 ve (b) dört dişli K14 bağlanma biçimiyle oluşturulan bir boyutlu koordinasyon polimeri motifleri

2.4. Pydc İçeren İki Boyutlu Koordinasyon Polimerleri

Literatürde günümüze kadar pydc içeren 47 adet iki boyutlu koordinasyon polimeri sentezlenmiştir. Bu komplekslerden beş tanesi s ve d blok heterometalik ve 11 tanesi f-d blok heterometalik, iki tanesi p blok, 7 tanesi f blok diğerleri ise d blok elementleri içermektedir. Ayrıca bir tane literatürde az görülen 3d-4d heterometalik (Cd(II)-Cu(II)) kompleksi grubumuz tarafından sentezlenerek literatüre kazandırılmıştır (Semerci, et al., 2013). Pydc'nin iki boyutlu koordinasyon polimerlerinde yaygın gözlenen bağlanma biçiminin K6 ve K16 olduğu görülmüştür diğer bağlanma biçimleri ise neredeyse eşit katkı sağlamıştır. Literatürde bulunan pydc içeren tüm iki boyutlu koordinasyon bileşiklerinin kapalı formülleri, sentez yöntemleri, bağlanma biçimleri ve çalışılan özellikleri Çizelge 2.3.'de verilmiştir.

Çizelge 2.3. Literatürdeki pydc içeren tüm iki boyutlu koordinasyon polimerleri ve bazı özellikleri

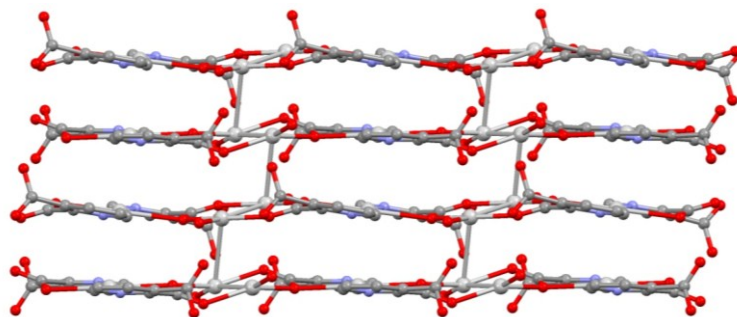
Kompleks	Sentez Yöntemi	Bağlanma Biçimi	Çalışılan Özellikler
$[Ag_6(\mu_3\text{-pydc})_2(\mu_3\text{-pydcH})_2(H_2O)_4]_n$	Klasik	K11, K12	Yapısal özellikler
$[Na_2(\mu\text{-H}_2O)_2(H_2O)_6Cu(\mu\text{-pydc})_2]_n$	Klasik	K15	Manyetik duyarlık
$\{[Mn_2(\mu_3\text{-pydc})_2(H_2O)_3] \cdot 2H_2O\}_n$	Hidrotermal	K16	Yapısal özellikler
$[Gd(H_2O)_3Co(\mu\text{-pydc})_3]_n$	Hidrotermal	K14	Fotokataliz
$[Dy(H_2O)_3Co(\mu\text{-pydc})_3]_n$	Hidrotermal	K14	Fotokataliz
$[Y(H_2O)_3Co(\mu\text{-pydc})_3]_n$	Hidrotermal	K14	Fotokataliz
$\{[Cu(\mu\text{-pydc})(\mu\text{-dpp})] \cdot 5H_2O\}_n$	Difüzyon	K6	Gaz adsorbsiyonu
$\{[Mn(\mu_3\text{-pydc})(phen)] \cdot H_2O\}_n$	Hidrotermal	K16	Yapısal özellikler
$[(UO_2)_2(\mu_3\text{-pydc})(O)(H_2O)]_n$	Hidrotermal	K18	Fotoluminesans
$[Na_3(H_2O)_{10}][Co(\mu\text{-pydc})_2(\mu\text{-N}_3)_2]$	Klasik	K9	Yapısal özellikler
$[Zn(\mu_3\text{-pydc})(H_2O)_2]_n$	Hidrotermal	K17	Fotoluminesans
$[Cd(\mu_3\text{-pydc})]_n$	Hidrotermal	K16	Fotoluminesans
$[Zn(\mu\text{-pydc})(H_2O)_2]_n$	Hidrotermal	K6	Fotoluminesans
$\{[La_2Zn_3(\mu\text{-pydc})_6(H_2O)_6] \cdot 4H_2O\}_n$	Hidrotermal	K6, K36	Yapısal Özellikler
$[Mn(\mu_3\text{-pydc})(H_2O)]_n$	Hidrotermal	K15	Manyetik duyarlık
$[Zn(\mu_3\text{-pydc})(dma)]_n$	Hidrotermal	K16	Fotoluminesans
$\{[Sm_2Zn(\mu_3\text{-pydc})_4(H_2O)_4] \cdot 4H_2O\}_n$	Hidrotermal	K18, K21	Fotoluminesans
$\{[Eu_2Zn(\mu_3\text{-pydc})_4(H_2O)_4] \cdot 4H_2O\}_n$	Hidrotermal	K18, K21	Fotoluminesans
$\{[Gd_2Zn(\mu_3\text{-pydc})_4(H_2O)_4] \cdot 4H_2O\}_n$	Hidrotermal	K18, K21	Fotoluminesans
$\{[Cu(\mu\text{-pydc})(\mu\text{-dpp})] \cdot 2.5H_2O\}_n$	Klasik	K6	Yapısal özellikler
$\{[Zn(\mu\text{-pydc})(\mu\text{-dpp})] \cdot 2.5H_2O\}_n$	Klasik	K6	Fotoluminesans
$\{[Cu(\mu\text{-pydcH})_2] \cdot 4H_2O\}_n$	Klasik	K6	Yapısal özellikler
$[BaHg(\mu_4\text{-pydc})(SCN)_2(H_2O)]_n$	Klasik	K36	Yapısal özellikler
$[SrHg(\mu_4\text{-pydc})(SCN)_2(H_2O)]_n$	Klasik	K36	Yapısal özellikler
$\{(NH_4)_2[Zn(\mu\text{-pydc})_2] \cdot 2H_2O\}_n$	Hidrotermal	K6	Fotoluminesans
$\{(NH_4)_2[Cd(\mu\text{-pydc})_2] \cdot 2H_2O\}_n$	Hidrotermal	K6	Fotoluminesans
$\{[Cd_4(\mu_3\text{-pydc})_4(\mu\text{-azpy})_2(H_2O)_2] \cdot 9H_2O\}_n$	Difüzyon	K29	Gaz adsorbsiyonu
$\{[CoBa(\mu_{2,4}\text{-pydc})_2(H_2O)_5] \cdot 3H_2O\}_n$	Klasik	K6, K32	Manyetik duyarlık
$[Pb(\mu_4\text{-pydc})]_n$	Hidrotermal	K40	Yapısal özellikler
$\{[Cu(en)_2Cu(\mu_3\text{-pydc})_2] \cdot 6H_2O\}_n$	Klasik	K16	Manyetik duyarlık
$[Pb(\mu_5\text{-pydc})]_n$	Hidrotermal	K27	Fotoluminesans
$[Cu_3La_2(\mu\text{-}\mu_3\text{-pydc})_6(H_2O)_{12}] \cdot 12H_2O\}_n$	Hidrotermal	K6, K13, K16	Fotoluminesans ve gaz adsorbsiyonu
$\{[Cu_3Nd_2(\mu\text{-}\mu_3\text{-pydc})_6(H_2O)_{12}] \cdot 12H_2O\}_n$	Hidrotermal	K6, K13 ve K16	Fotoluminesans ve gaz adsorbsiyonu
$\{[Cu_3Sm_2(\mu\text{-}\mu_3\text{-pydc})_6(H_2O)_8] \cdot 6H_2O\}_n$	Hidrotermal	K6, K13 ve K16	Fotoluminesans ve gaz adsorbsiyonu
$\{[Cu_3Gd_2(\mu\text{-}\mu_3\text{-pydc})_6(H_2O)_8] \cdot 6H_2O\}_n$	Hidrotermal	K6, K13 ve K16	Fotoluminesans ve gaz adsorbsiyonu
$[Pr(\mu_4\text{-pydc})(pydcH)(H_2O)]_n$	Hidrotermal	K1, K26	Fotoluminesans
$[Nd(\mu_4\text{-pydc})(pydcH)(H_2O)]_n$	Hidrotermal	K1, K26	Fotoluminesans
$[Sm(\mu_4\text{-pydc})(pydcH)(H_2O)]_n$	Hidrotermal	K1, K26	Fotoluminesans

Çizelge 2.3. Literatürdeki pydc içeren tüm iki boyutlu koordinasyon polimerleri ve bazı özellikleri (devam)*

Kompleks	Sentez Yöntemi	Bağlanma Biçimi	Çalışılan Özellikler
[Eu(μ_4 -pydc)(pydcH)(H ₂ O)] _n	Hidrotermal	K1, K26	Fotoluminesans
[Tb(μ_4 -pydc)(pydcH)(H ₂ O)] _n	Hidrotermal	K1 ve K26	Fotoluminesans
{[Eu(μ_3 -pydc)Cl(CH ₃ OH) ₂] $\cdot$ CH ₃ OH} _n	Hidrotermal	K18	Yapısal özellikler
[Ag ₂ (μ_3 -pydcH) ₂ (μ -pyz)] _n	Klasik	K4	Fotoluminesans Antimikrobiyal aktivite
[Ag ₂ (μ_6 -pydc)] _n	Hidrotermal	K39	Fotoluminesans
[Ag ₂ (μ_6 -pydc)] _n	Klasik	K39	Fotoluminesans
[Zn(μ -pydc)(μ -pbib)] _n	Hidrotermal	K6	Fotoluminesans Antimikrobiyal aktivite,
{[Cd(H ₂ O) ₄ Cu(μ -pydc) ₂] $\cdot$ 2H ₂ O} _n	Klasik	K16	Gaz adsorpsiyonu ve Fotoluminesans
[Cd(μ_3 -pydc)(2-meim)] _n	Klasik	K24	Fotoluminesans

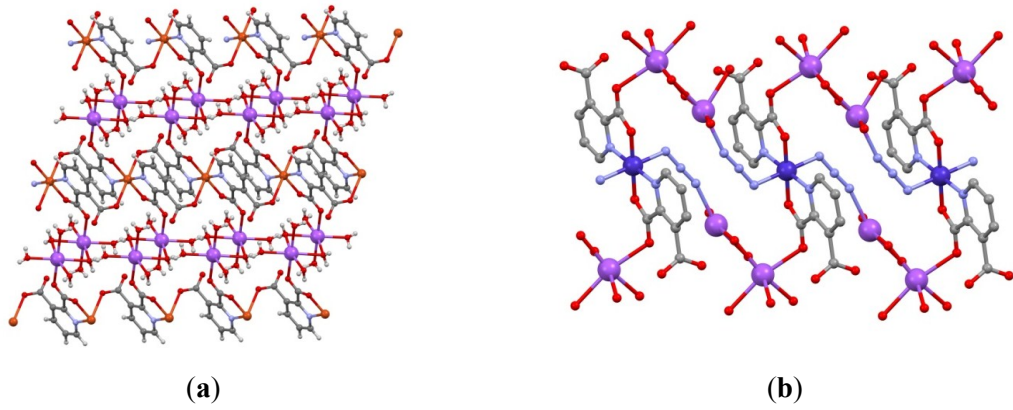
*Kaynaklar: Jaber, et al., 1996, Patrick, et al., 2003, Li and Li, 2004, Mahata, et al., 2005, Natarajan, et al., 2006, Mahata, et al., 2007, Maji, et al., 2005, Niu, et al., 2005, Frisch and Cahill, 2006, Goher, et al., 2006, Kang, et al., 2006, Li, et al., 2006, En-Jun, et al., 2008, Xue, et al., 2008, Chen, et al., 2009, Wang, et al., 2009, Yin and Liu, 2009, Chen, et al., 2011, Colak, et al., 2011, Kanoo, et al., 2011, Lazarescu, et al., 2011, Lush and Shen, 2011, Semerci, et al., 2011, Jia, et al., 2012, Peng, et al., 2012, Ramirez, et al., 2012, Wu, et al., 2012, Alisir, et al., 2013, Chi, et al., 2013, Colak, et al., 2013, Liu, et al., 2013, Semerci, et al., 2013 ve Semerci, et al., 2013.

Klasik yöntemle sentezlenen [Ag₆(μ_3 -pydc)₂(μ_3 -pydcH)₂(H₂O)₄]_n (Jaber, et al., 1996) kompleksinin kristal yapısı incelendiğinde Ag(I) iyonuna dört dişli olarak aynı biçimde bağlanan monoanyonik ve dianyonik pydc olduğu görülmektedir. Dört dişli bu bağlanma biçimi olan K11 ve K12 literatürde yalnızca bu komplekste görülmektedir. Kompleksin iki boyutlu yapısı yakın Ag(I)-Ag(I) iyonları arasında gerçekleşen bağlar ile oluştuğu tespit edilmiştir. ve Ag(I) iyonlarında nadir gözlenen kare düzlem geometrisi gözlenmektedir (Şekil 2.17.).



Şekil 2.17. [Ag₆(μ_3 -pydc)₂(μ_3 -pydcH)₂(H₂O)₄]_n kompleksinin iki boyutlu yapısı

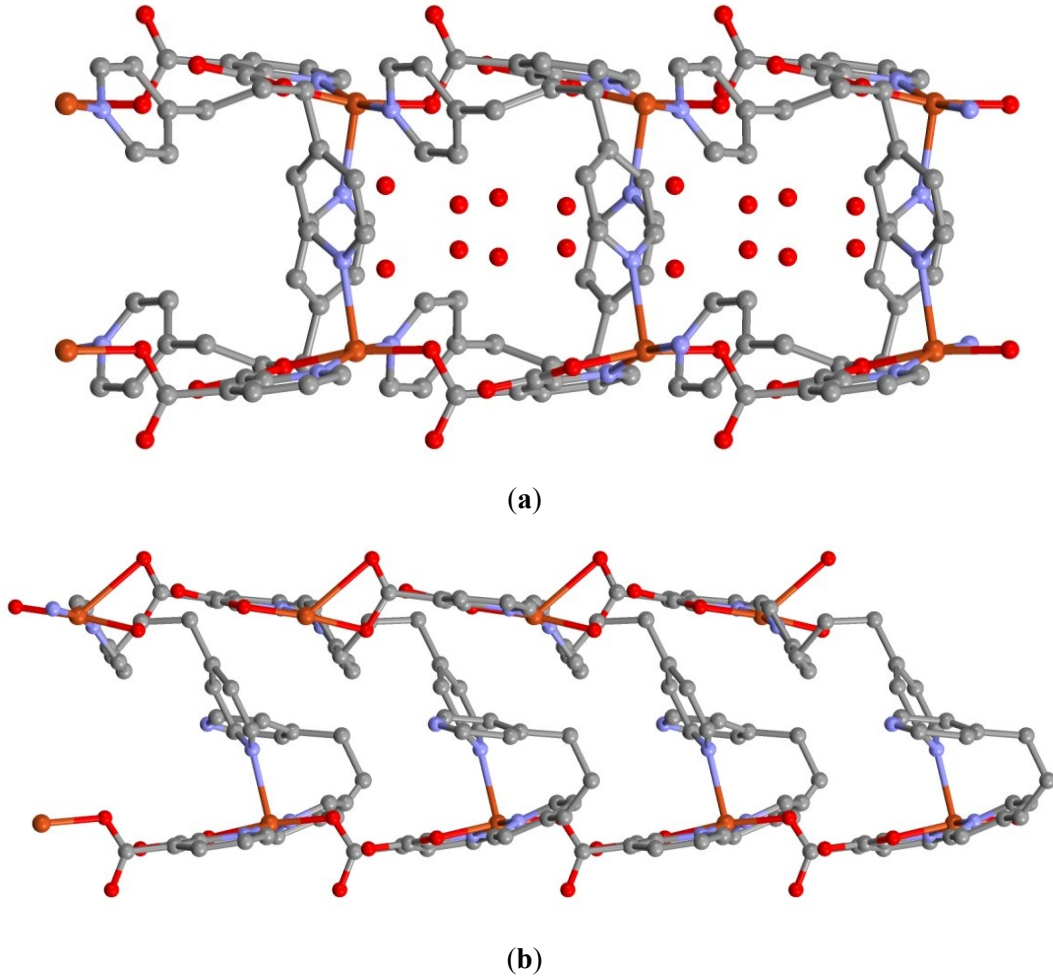
$[\text{Na}_2(\mu\text{-H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_6\text{Cu}(\mu\text{-pydc})_2]_n$ ve $[\text{Na}_6(\mu\text{-H}_2\text{O})_6(\text{H}_2\text{O})_4\text{Co}(\mu\text{-pydc})_2(\mu\text{-N}_3)_2]_n$ kompleksleri s ve d blok metalleri içeren heterometalik iki boyutlu yapılara sahip olduğu belirlenmiştir (Patrick, et al., 2003), (Goher, et al., 2006) (Şekil 2.18. (a) ve (b)). $[\text{Na}_2(\mu\text{-H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_6\text{Cu}(\mu\text{-pydc})_2]_n$ kompleksinde $[\text{Cu}(\mu\text{-pydc})_2]_n$ çift zincirinde üç dişli davranan pydc'nin 2-konumundaki karboksilat oksijeni ile disodyum katyonu ($[\text{Na}_2(\mu\text{-H}_2\text{O})_2]$) arasındaki iyonik bağ ile oluşmuştur. $[\text{Na}_6(\mu\text{-H}_2\text{O})_6(\text{H}_2\text{O})_4\text{Co}(\mu\text{-pydc})_2(\mu\text{-N}_3)_2]_n$ 'nin iki boyutlu tabaka yapısı ise sodyum katyonları ve azid ligantının $[\text{Co}(\mu\text{-pydc})_2]$ birimlerini bağlamasıyla oluştuğu belirlenmiştir. $[\text{Na}_2(\mu\text{-H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_6\text{Cu}(\mu\text{-pydc})_2]_n$ kompleksinin sıcaklığa bağlı gerçekleştirilen manyetizma çalışmaları 5–70 K aralığında çift zincir içinde yer alan Cu(II) iyonları arasında zayıf antiferromanyetik eşleşme olabileceğini göstermektedir.



Şekil 2.18. (a) $[\text{Na}_2(\text{H}_2\text{O})_6(\mu\text{-H}_2\text{O})_2\text{Cu}(\mu\text{-pydc})_2]_n$ ve (b) $[\text{Na}_6(\mu\text{-H}_2\text{O})_6(\text{H}_2\text{O})_4\text{Co}(\mu\text{-pydc})_2(\mu\text{-N}_3)_2]_n$ komplekslerinin iki boyutlu yapıları

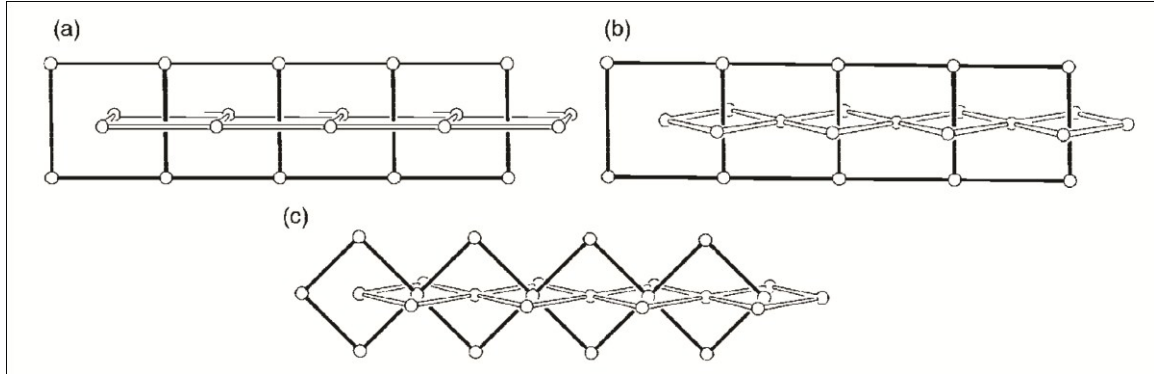
Difüzyon yöntemiyle sentezlenen $\{[\text{Cu}(\mu\text{-pydc})(\mu\text{-dpp})]\cdot 5\text{H}_2\text{O}\}_n$ açık kanallara sahip iki boyutlu gözenekli bir koordinasyon polimeridir (Şekil 2.19.) (Maji, et al., 2005). Kanalların çapları c-ekseninden 5,5 x 3,7 Å ve b-ekseninden 2,3 x 2,1 Å olduğu ölçülmüştür. Ayrıca boşluklarının % 22,8'ne çözücü moleküllerini hapsedebileceği hesaplanmıştır. Kompleksin gözeneklerinde bulunan kristal su molekülleri argon atmosferinde 100 °C'ye ısıtıldığında uzaklaştığı ve gözenek özelliğini kaybettiği belirlenmiştir. Yeniden su buharına maruz bırakıldığında “kapıların açıldığı” gözeneklerin yeniden oluştuğu ve su moleküllerinin bu gözeneklere dolduğu X-ışını tek kristal analizi ile tespit edilmiştir. Bu tersinir kristal dönüşümlerinin bpp ligantının, uzun $-\text{CH}_2-$ zincirinden dolayı konformasyonel esneklik göstermesiyle açıklanmıştır.

Literatürde böyle esnek ve dinamik komplekslere az rastlanmaktadır ve bu duruma tek kristalden tek kristale dönüşüm adı verilmektedir (Suh, et al., 2002). Ayrıca, -78 °C’de CO₂ adsorbsiyonu esnasında gerçekleştirilen X-ışını tek kristal analizi ile gözeneklerde yer alan CO₂ moleküllerini gözlemlenebildiği belirlenmiştir.



Şekil 2.19. $\{[Cu(\mu\text{-pydc})(\mu\text{-dpp})]\cdot 5H_2O\}_n$ ’de (a) gözeneklerdeki su molekülleri ve (b) su moleküllerinin uzaklaştırılmış görünümü

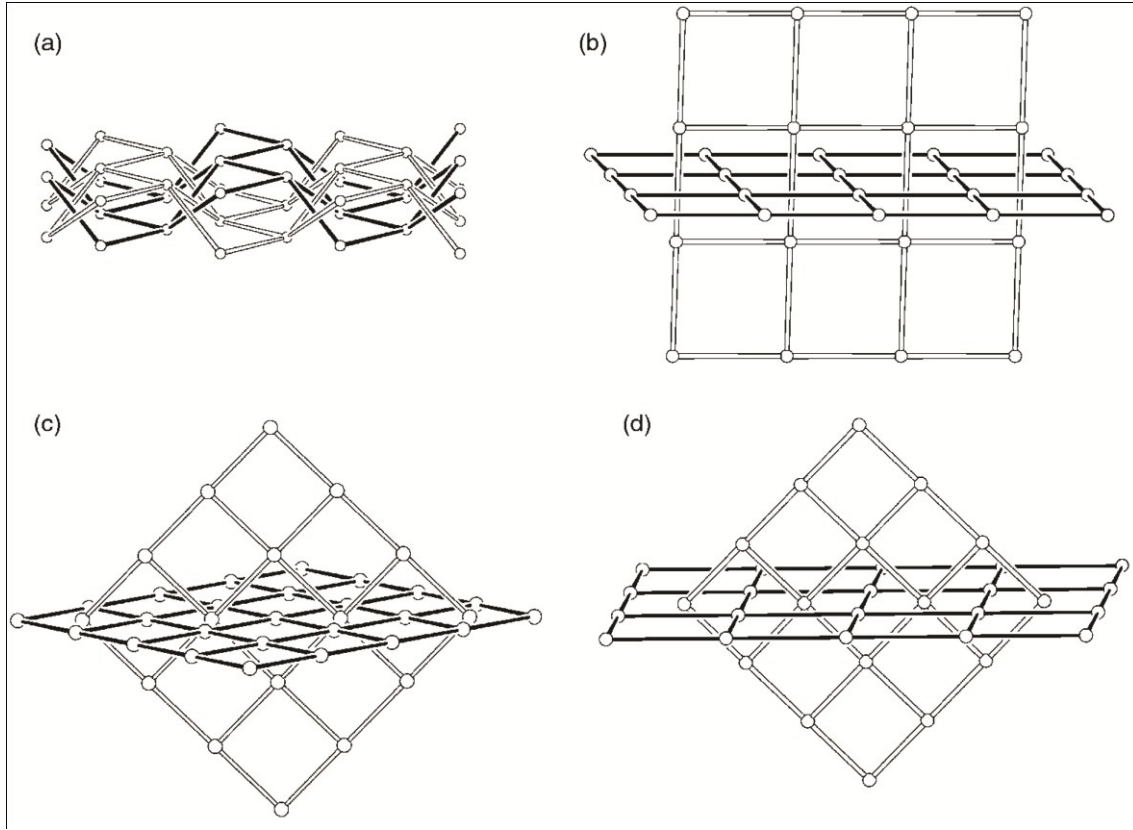
Koordinasyon polimerlerinde meydana gelen boşlukların komşu birimdeki yapı ile doldurulması sıklıkla gözlenen bir durumdur. Bu durum doğanın boşluk içeren yapılar yerine daha sıkı yapılar meydana getirme eğiliminden kaynaklandığı düşünülmektedir (Kitagawa, et al., 2004). Komşu birimindeki esnek köprü ligantlarının gözenekleri işgal etmesi iç içe girme (interpenetration) olarak adlandırılmıştır (Batten, 2001). Bir boyutlu polimer zincirlerinin iç içe girmesiyle meydana gelen yine bir boyutlu iç içe geçmiş yapılar şematik olarak Şekil 2.20.’de gösterilmiştir.



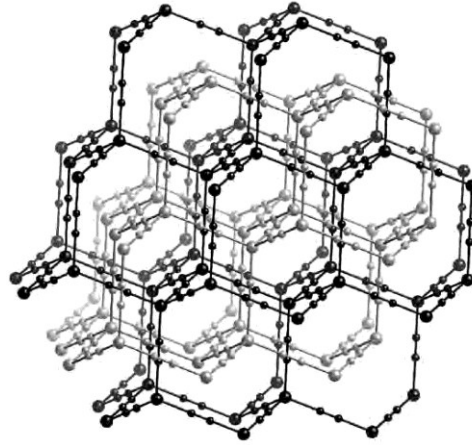
Şekil 2.20. 1D koordinasyon polimerlerinin iç içe girmesiyle oluşan yapılar

İki boyutlu polimer tabakaları paralel biçimde iç içe geçebildiği gibi tabakaların birbirine dik konumda da iç içe geçtiği örnekler bulunduğu belirlenmiştir (Şekil 2.21.). Üç boyutlu koordinasyon polimerleri de yapılarında oluşan büyük boşlukların komşu birimle kapatılması sonucu iç içe girme durumu oluşabilmektedir (Şekil 2.22.).

İç içe girme gibi beklenmedik topolojik durumları nedenlerinin hangi parametrelerden kaynaklandığı hala araştırma konusudur. İç içe geçen yapılar önceleri gözenek hacminin küçültmesinden dolayı dezavantajlı olduğu düşünülse de bugün gaz ayırma çalışmaları gerçekleştirilebilen çok sayıda iç içe geçmiş koordinasyon polimeri bulunduğu belirlenmiştir (Cheon and Suh, 2008).



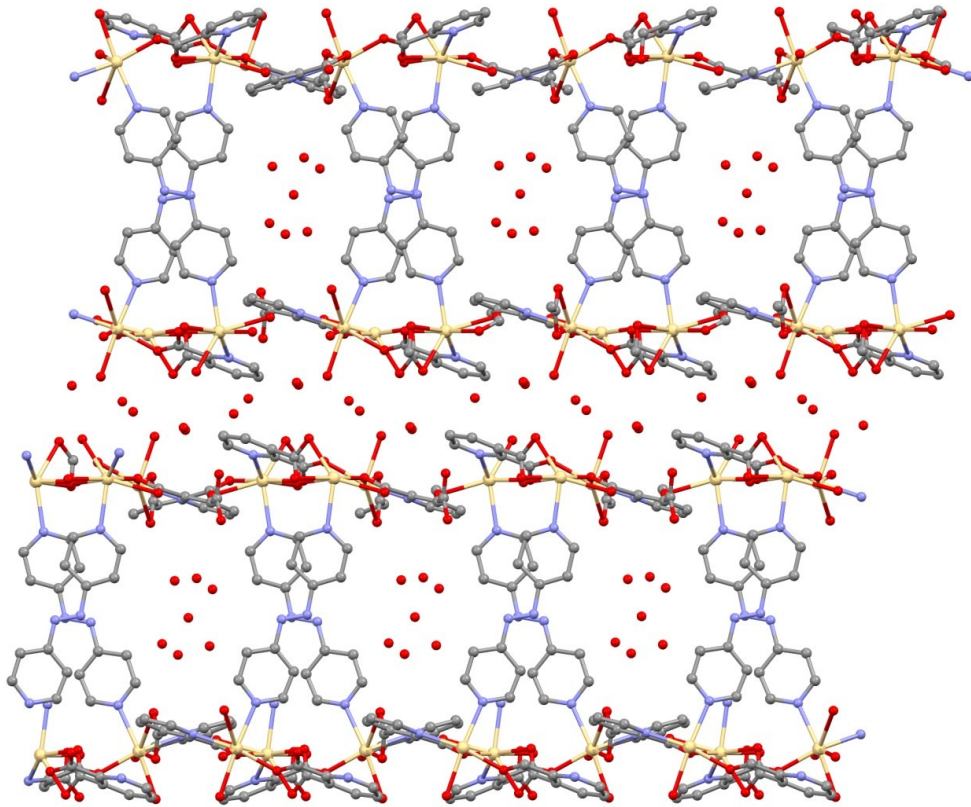
Şekil 2.21. 2D yapıların (a) paralel iç içe girmesi (b)-(d) dikey iç içe girmesi



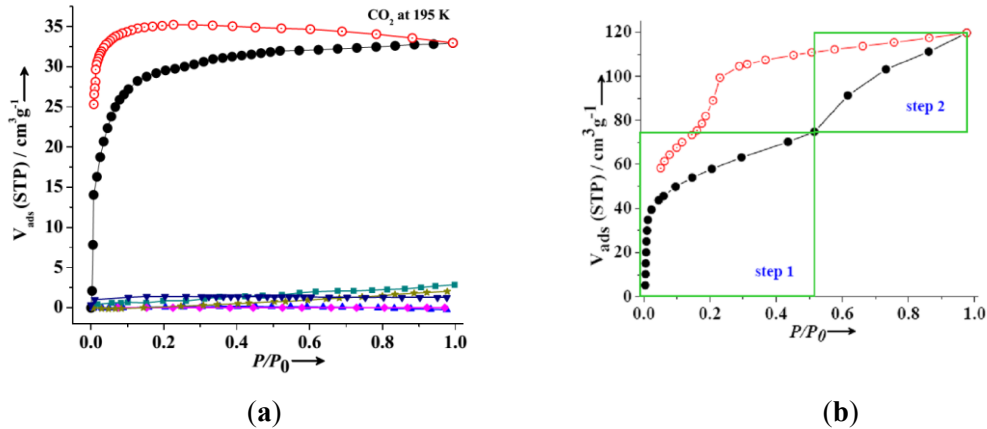
Şekil 2.22. 3D elmas geometrisindeki polimerlerin iç içe girmesi

$\{[\text{Cu}(\mu\text{-pydc})(\mu\text{-dpp})] \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}\}_n$ ve $\{[\text{Zn}(\mu\text{-pydc})(\mu\text{-dpp})] \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}\}_n$ (Wang, et al., 2009) komplekslerinin $\{[\text{Cu}(\mu\text{-pydc})(\mu\text{-dpp})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}\}_n$ (Maji, et al., 2005) kompleksiyle benzer kapalı formüllere ve iki boyutlu tabaka yapısına sahip olmasına

Çözücü molekülleri uzaklaştırılmış $[\text{Cd}_4(\text{azpy})_2(\text{pydc})_4]_n$ kompleksinin gözenek özellikleri H_2O , MeOH ve EtOH buharları kullanılarak gerçekleştirilen adsorbsiyon çalışmaları ile de araştırılmıştır. Şekil 2.25(b).’de görüldüğü gibi EtOH tek basamaklı bir adsorbsiyon izoterm eğrisi izlerken, H_2O ve MeOH iki basamaklı bir izoterm eğrisi izlediği tespit edilmiştir. Adsorbsiyon izotermelerinde görülen ilk basamakta EtOH , MeOH ve H_2O molekülleri 1D kanalları dolduğu düşünülmektedir. EtOH molekülünden daha küçük olan H_2O ve MeOH ’ün adsorbsiyonu izotermelerinde görülen ikinci basamak ise H_2O ve MeOH moleküllerinin hem 1D kanallara hem de tabakalar arasında yer alan düzlemsel boşluklara dolmasıyla açıklanabilmektedir. Ayrıca komplekse ait X-ışını toz kristal analizleri H_2O ve MeOH ’ün adsorbsiyonundaki ikinci basamakta tabakalar arasındaki mesafenin büyüdüğünü ve böylece H_2O ve MeOH moleküllerinin iki boyutlu tabakalar arasına dolduğunu desteklemiştir.



Şekil 2.24. Gözenekli $\{[\text{Cd}_4(\mu_3\text{-pydc})_4(\mu\text{-azpy})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 9\text{H}_2\text{O}\}_n$ kompleksi

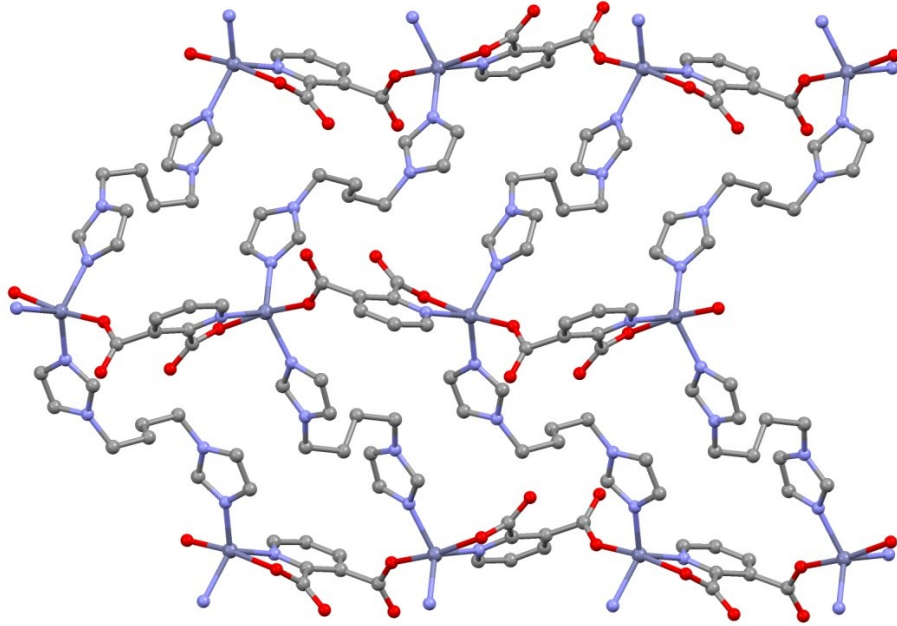


Şekil 2.25. $\{[\text{Cd}_4(\mu_3\text{-pydc})_4(\mu\text{-azpy})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 9\text{H}_2\text{O}\}_n$ kompleksinde (a) gaz adsorbsiyon (b) EtOH adsorbsiyon izotermi

İki ucunda imidazol grupları taşıyan ve nötral köprü ligantı olarak davranarak metal iyonlarını birbirine bağlayan ligantlar kullanarak koordinasyon polimerleri sentezlenmektedir. Bu ligantlar imidazol halkası dışındaki karbon iskeletlerine göre çizgisel bisimidazol türevleri ve aromatik halka taşıyan bisimidazol türevleri olarak sınıflandırılabilir. Hem sp^3 hibritleşmesi yapan karbon atomları hem de bükülmez aromatik halka taşıyan bisimidazol türevleri yarı-bükülmez olarak adlandırılırken, alifatik gruplar taşıyan bisimidazol ligantları esnek olarak adlandırılmaktadır. Her iki tip bisimidazol türevinde de sp^3 hibritleşmesi yapmış karbon atomları taşımaktadır (Cui, et al., 2005). Böylece kompleks oluşumuyla imidazol gruplarının konumuna bağlı olarak çeşitli konformasyonlar görülmektedir. Bisimidazol türevi ligantların esnek oluşlarından kaynaklanan meydana gelen kristal boşlukla yine bisimidazol türevi ligantla doldurulabilmekte ve gözenekli koordinasyon polimeri elde etme şansı azalmaktadır. Ancak yapılan literatür çalışmalarında bisimidazol kullanarak elde edilen gözenekli koordinasyon polimerleri bulunduğu belirlenmiştir, ayrıca iç içe geçmiş gözenekli koordinasyon polimerleri de sentezlenebilmiştir (Ma, et al., 2003).

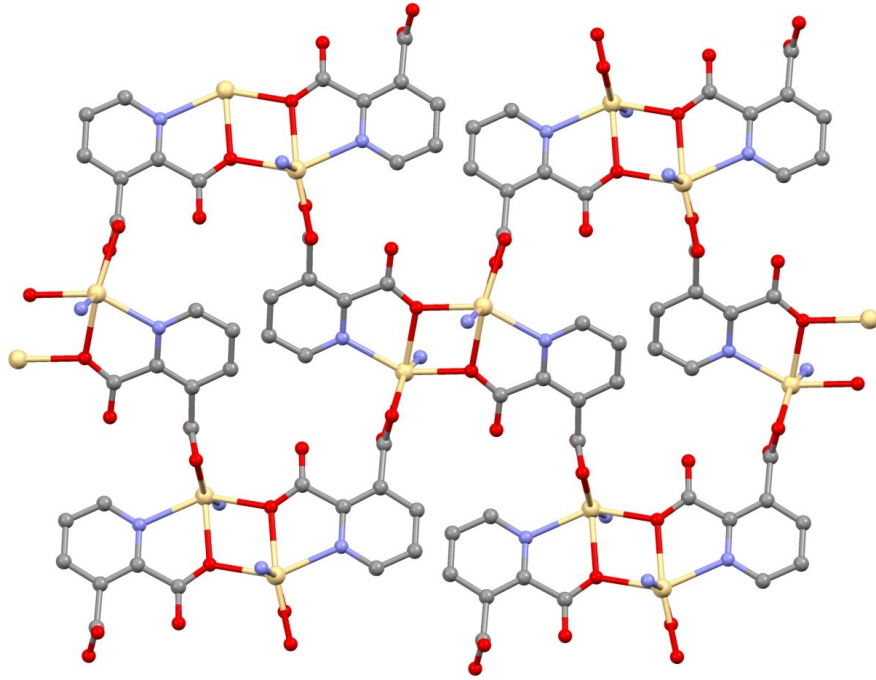
Hidrotermal sentez yöntemiyle 140 °C'de sentezlenen $[\text{Zn}(\mu\text{-pydc})(\mu\text{-pbib})]_n$ (pbib = 1,4-bis(imidazol-1-il)bütan) kompleksinde Zn(II) iyonlarının bozulmuş üçgen çift piramit geometrisi piridin azotu iki karboksilat oksijeni ve iki imidazol azotu ile oluştuğu belirlenmiştir (Liu, et al., 2013) (Şekil 2. 26.). Pbib ligantının metilen

gruplarının S konformasyona sahip olduğu belirlenmiştir. Kompleksin iki boyutlu yapısı pbib ve pydc ligantlarının komşu Zn(II) iyonlarını birleştirmesiyle oluştuğu tespit edilmiştir.



Şekil 2.26. $[\text{Zn}(\mu\text{-pydc})(\mu\text{-pbib})]_n$ kompleksinin kristal yapısı

$[\text{Cd}(\mu_3\text{-pydc})(2\text{-meim})]_n$ kompleksinde pydc ligantları beş dişli köprü ligantı olarak davrandığı belirlenmiştir. Kompleksin iki boyutlu yapısı pydc ligantlarının Cd(II) iyonuna koordine olmasıyla oluştuğu belirlenmiştir. (Semerci, et al., 2013) (Şekil 2.27.). Kompleksin üç boyutlu yapısı, 2-meim ligantları arasında meydana gelen aromatik etkileşimlerle oluştuğu tespit edilmiştir. Kompleksin 350 nm’de uyarıldığında (421 nm) mavi renkte emisyon gözlenmiştir. Ayrıca yapılan araştırmalar sonucu oda sıcaklığında CH_4 ve H_2 gaz karışımını ayırabildiği hesaplanmıştır.



Şekil 2.27. $[\text{Cd}(\mu_3\text{-pydc})(2\text{-meim})]_n$ kompleksinin yapısı

2.5. Pydc İçeren Üç Boyutlu Koordinasyon Polimerleri

Literatürde günümüze kadar pydc içeren 46 adet üç boyutlu koordinasyon polimeri sentezlenmiştir. Bunlardan 11 tanesi s-d blok heterometalik ve 15 tanesi f-d blok heterometalik, 15 tanesi d blok elementi ve 5 tanesi f blok elementleri içermektedir. Literatürde bulunan pydc içeren tüm üç boyutlu koordinasyon bileşiklerinin kapalı formülleri, sentez yöntemleri, bağlanma biçimleri ve çalışılan özellikleri Çizelge 2.4.'de verilmiştir.

$\text{K}_2[\text{Mn}(\mu\text{-pydc})_2]_n$ ve $\text{K}_2[\text{Zn}(\mu\text{-pydc})_2]_n$ komplekslerinin kristal yapıları benzer olduğu tespit edilmiştir ve hidrotermal sentez yöntemiyle 200 °C'de elde edilmişlerdir (Gutschke, et al., 1995) (Şekil 2. 28.(a)). $\text{K}_2[\text{Zn}(\mu\text{-pydc})_2]_n$ kompleksinde Zn(II) iyonunun bozulmuş sekiz yüzlü geometrisi, dört pydc ligantıyla oluşturulmaktadır. İki pydc ligantının piridin ve iki konumundaki karboksilat grubuyla şelat oluşturduğu, diğer iki pydc'nin ise 3-konumundaki oksijenden koordine olduğu belirlenmiştir. Kompleksin üç boyutlu elmas benzeri ağ yapısı, dört pydc'nin Zn(II) iyonlarını

bağlamasıyla oluşmuştur (Şekil 2. 28.(b)). Kompleksin kristal yapısı incelendiğinde iki bağımsız üç boyutlu yapının birbiri içine geçtiği gözlenmiştir (Şekil 2. 28.(c)).

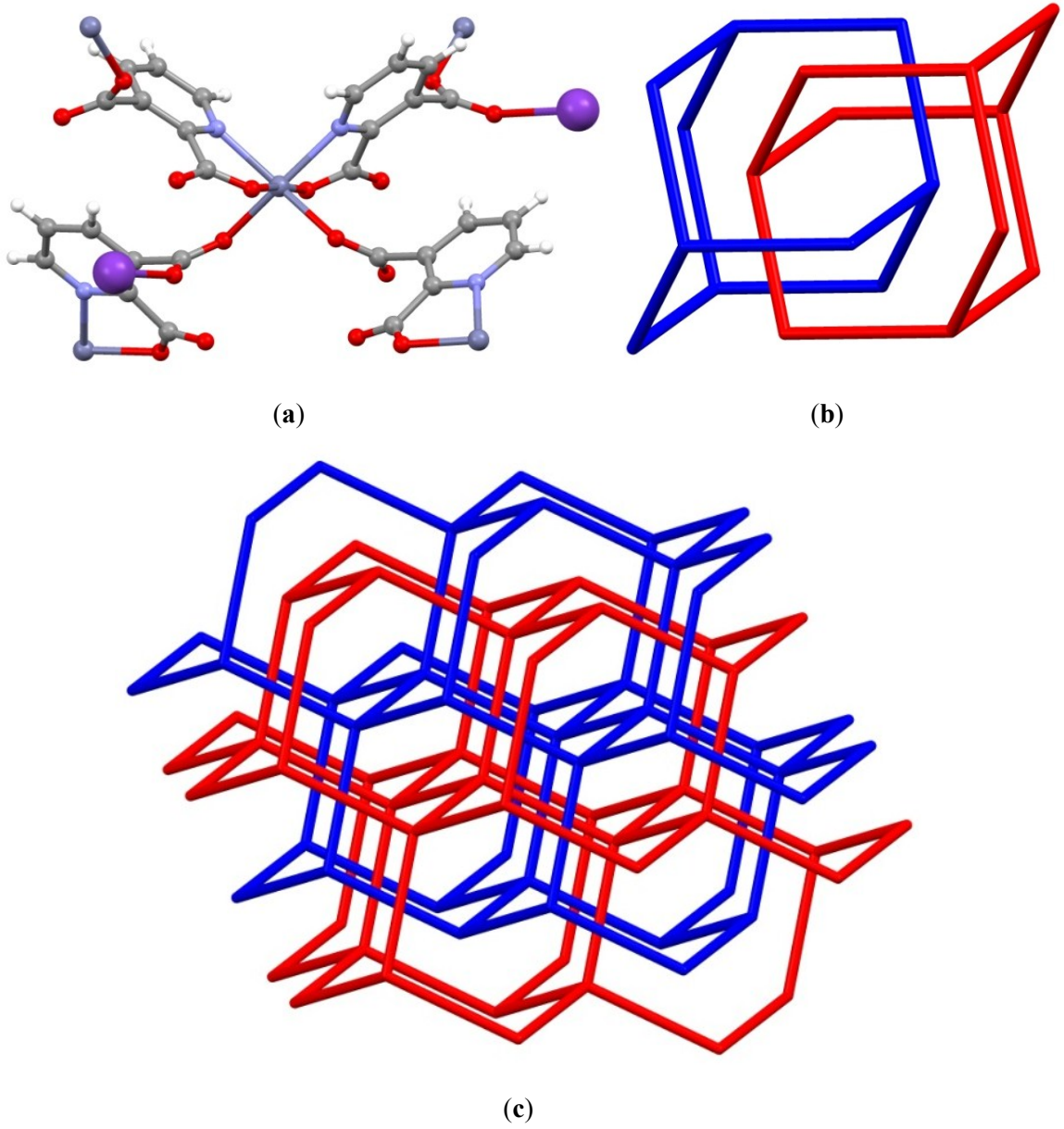
Çizelge 2.4. Literatürdeki pydc içeren tüm üç boyutlu koordinasyon polimerleri ve bazı özellikleri*

Kompleks	Sentez Yöntemi	Bağlanma Biçimi	Çalışılan Özellikler
$K_2[Mn(\mu\text{-pydc})_2]_n$	Hidrotermal	K6	Manyetik duyarlık
$K_2[Zn(\mu\text{-pydc})_2]_n$	Hidrotermal	K6	Manyetik duyarlık
$[Zn_2(phen)_4U_4O_{10}(CH_3COO)_2(NA)_2(\mu_3\text{-pydc})_2]_n$	Hidrotermal	K20	Fotoluminesans Fotoelektrik
$\{[Ni_2(H_2O)_2(\mu_4\text{-pydc})_2(4,4'\text{-bipy})_2U_3O_{14}(H_2O)_2(CH_3COO)_2] \cdot 2H_2O\}_n$	Hidrotermal	K22	Fotokataliz
$\{[Gd_2(H_2O)_4Ni_2(\mu\text{-}\mu_3\text{-pydc})_5(H_2O)_2] \cdot 7H_2O\}_n$	Hidrotermal	K13, K19, K18	Manyetik duyarlık
$\{[Gd_2(H_2O)_4Co_2(\mu\text{-}\mu_3\text{-pydc})_5(H_2O)_2] \cdot 6,5H_2O\}_n$	Hidrotermal	K13, K19, K18	Manyetik duyarlık
$\{[Dy_2(H_2O)_4Co_2(\mu\text{-}\mu_3\text{-pydc})_5(H_2O)_2] \cdot 6,5H_2O\}_n$	Hidrotermal	K13, K19, K18	Manyetik duyarlık
$[Cd_2(\mu_3\text{-}\mu_4\text{-pydc})_2(H_2O)]_n$	Hidrotermal	K18, K23	Fotoluminesans
$\{[Cd_2(\mu\text{-pydc})_2(pbx)_3] \cdot 2H_2O\}_n$	Hidrotermal	K9	Yapısal özellikler
$\{[La_2(\mu_3\text{-}\mu_4\text{-}\mu_5\text{-pydc})_3(H_2O)] \cdot 2H_2O\}_n$	Hidrotermal	K15, K26 ve K35	Fotoluminesans
$\{[Pr_2(\mu_3\text{-}\mu_4\text{-}\mu_5\text{-pydc})_3(H_2O)] \cdot 2H_2O\}_n$	Hidrotermal	K15, K26 ve K35	Fotoluminesans
$\{[Nd_2(\mu_3\text{-}\mu_4\text{-}\mu_5\text{-pydc})_3(H_2O)] \cdot 2H_2O\}_n$	Hidrotermal	K15, K26 ve K35	Fotoluminesans
$[Cd_2(\mu_3\text{-}\mu_4\text{-pydc})_2(H_2O)]_n$	Hidrotermal	K18, K23	Yapısal Özellikler
$\{[Zn_2(\mu_3\text{-}\mu_4\text{-pydc})_2] \cdot H_2O\}_n$	Hidrotermal	K18, K23	Yapısal Özellikler
$\{[Zn_2La_2(OH)(NO_3)(\mu\text{-}\mu_3\text{-pydc})_4(H_2O)_6] \cdot 2H_2O\}_n$	Hidrotermal	K13, K16	Yapısal Özellikler
$\{[Th(\mu\text{-}\mu_3\text{-pydc})_2(H_2O)_2] \cdot 2H_2O\}_n$	Hidrotermal	K6, K16	Yapısal Özellikler
$[Mn(\mu_4\text{-pydc})(H_2O)]_n$	Hidrotermal	K22	Yapısal Özellikler
$\{[Tb(\mu\text{-}\mu_3\text{-pydc})_2] \cdot 3H_2O\}_n$	Klasik	K14, K16	Fotoluminesans
$\{[Cd(\mu\text{-pydc})(\mu\text{-dpp})(H_2O)] \cdot 3H_2O\}_n$	Hidrotermal	K9	Fotoluminesans
$\{[Mn_2(\mu_3\text{-pydc})_2(C_2H_5OH)(H_2O)_2] \cdot H_2O\}_n$	Hidrotermal	K18	Yapısal Özellikler
$GdNi(\mu_3\text{-pydc})_2(ox)_{0.5}(H_2O)_3 \cdot 3H_2O\}_n$	Hidrotermal	K16, K29	Sıcaklığa bağlı manyetik duyarlık
$[Hg_2(\mu_3\text{-}\mu_5\text{-pydc})_2]_n$	Klasik	K30, K37	Fotoluminesans
$[CaHg(\mu_4\text{-pydc})(SCN)_2(H_2O)]_n$	Klasik	K31	Fotoluminesans
$\{[Cu(\mu_3\text{-pydc})(\mu\text{-}4,4'\text{-bipy})_{0.5}] \cdot 3H_2O\}_n$	Difüzyon	K17	Gaz adsorbsiyonu
$\{[Cu(\mu_3\text{-pydc})(\mu\text{-}4,4'\text{-bipy})_{0.5}] \cdot 0.5bipy \cdot 3H_2O\}_n$	Difüzyon	K16	Gaz adsorbsiyonu

Çizelge 2.4. Literatürdeki pydc içeren tüm üç boyutlu koordinasyon polimerleri ve bazı özellikleri (devam)*

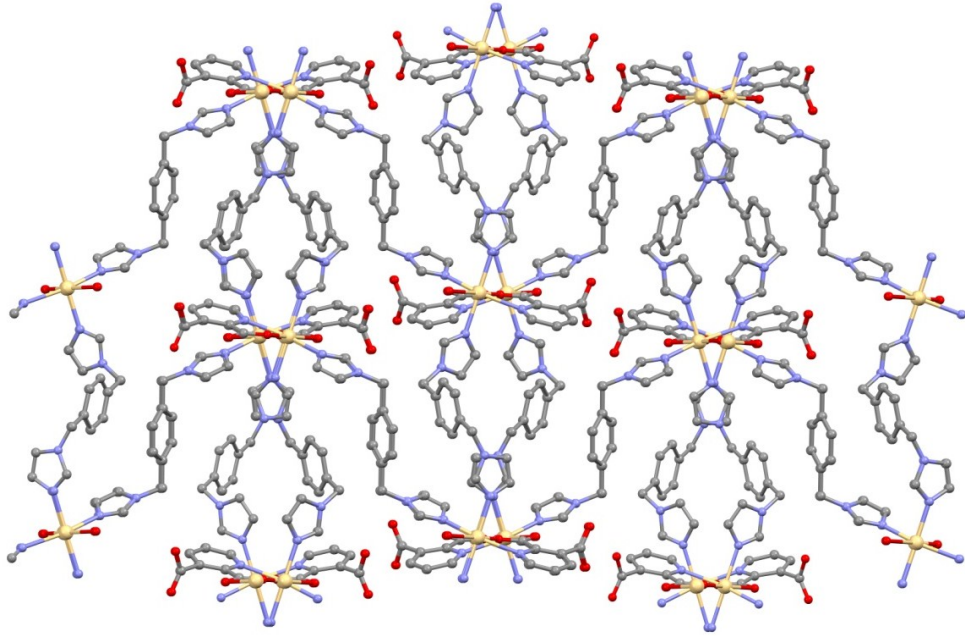
Kompleks	Sentez Yöntemi	Bağlanma Biçimi	Çalışılan Özellikler
$\{[\text{Cu}(\mu_3\text{-pydc})(\mu\text{-4,4'-bipy})_{0.5}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$	Difüzyon	K17	Gaz adsorbsiyonu
$\{[\text{Cu}(\mu_3\text{-pydc})(\mu\text{-4,4'-bipy})_{0.5}] \cdot 0.5\text{bipy} \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$	Difüzyon	K16	Gaz adsorbsiyonu
$\{[\text{Cu}_3\text{Tb}_2(\mu\text{-}\mu_3\text{-pydc})_6(\text{H}_2\text{O})_{10}] \cdot 10\text{H}_2\text{O}\}_n$	Hidrotermal	K9 ve K16	
$\{[\text{Cu}_3\text{Ho}_2(\mu\text{-}\mu_3\text{-pydc})_6(\text{H}_2\text{O})_{10}] \cdot 10\text{H}_2\text{O}\}_n$	Hidrotermal	K9 ve K16	Fotoluminesans ve gaz adsorbsiyonu
$\{[\text{Cu}_3\text{Er}_2(\mu\text{-}\mu_3\text{-pydc})_6(\text{H}_2\text{O})_{10}] \cdot 10\text{H}_2\text{O}\}_n$	Hidrotermal	K9 ve K16	
$\{[\text{Cu}_3\text{Yb}_2(\mu\text{-}\mu_3\text{-pydc})_6(\text{H}_2\text{O})_{10}] \cdot 10\text{H}_2\text{O}\}_n$	Hidrotermal	K9 ve K16	
$[\text{K}_2\text{Ag}_8(\mu_5\text{-pydc})_2(\mu_3\text{-Hpydc})_2(\text{H}_2\text{O})_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Klasik	K4	Fotoluminesans
$(\text{NH}_4)_4[\text{KAg}_2(\text{Hpydc})(\text{H}_2\text{O})_{4.5}(\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Klasik	K38, K41	Fotoluminesans
$[\text{Cd}(\mu\text{-pydc})(\mu\text{-pbib})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$	Hidrotermal	K6	Fotoluminesans
$\{[\text{Cd}(\mu\text{-pydc})(\mu\text{-pbib})] \cdot \text{CH}_3\text{OH} \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}\}_n$	Hidrotermal	K6	Yapısal özellikler
$\{[\text{Zn}(\mu\text{-pydc})(\mu\text{-pbib})] \cdot 0.5\text{CH}_3\text{CN} \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$	Hidrotermal	K6	Fotoluminesans
$\{[\text{LaZn}(\text{pydc})_2(\text{ina})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 8\text{H}_2\text{O}\}_n$	Hidrotermal	K16, K18	Fotoluminesans
$\{[\text{EuZn}(\text{pydc})_2(\text{ina})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 7\text{H}_2\text{O}\}_n$	Hidrotermal	K35, K16	Fotoluminesans
$\{[\text{GdZn}(\text{pydc})_2(\text{ina})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 7\text{H}_2\text{O}\}_n$	Hidrotermal	K35, K16	Fotoluminesans
$\{[\text{DyZn}(\text{pydc})_2(\text{ina})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 7\text{H}_2\text{O}\}_n$	Hidrotermal	K35, K16	Fotoluminesans
$\{\text{K}_2[\text{Cu}(\mu\text{-pydc})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$	Klasik	K42	Manyetik duyarlık
$[\text{Cd}(\mu_4\text{-pydc})\text{Cl}]_n$	Hidrotermal	K22	Fotoluminesans
$[\text{Cd}(\mu\text{-pydc})(\mu\text{-pbib})]_n$	Hidrotermal	K14	Yapısal özellikler
$[\text{CoSr}(\mu_4\text{-pydc})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$	Hidrotermal	K33	Manyetik duyarlık
$[\text{NiSr}(\mu_3\text{-pydc})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$	Hidrotermal	K25	Manyetik duyarlık
$\{[\text{NiSr}_2(\mu_3\text{-pydc})_3(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$	Hidrotermal	K34	Manyetik duyarlık
$\{[\text{ZnSr}_2(\mu_3\text{-pydc})_3(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$	Hidrotermal	K34	Manyetik duyarlık
$\{[\text{CuSr}(\mu_{3,4}\text{-pydc})_2(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$	Hidrotermal	K18 ve K32	Manyetik duyarlık

Kaynaklar: Gutschke, et al., 1995, Yu, et al., 2003, Yu, et al., 2004, Yue, et al., 2005, Han, et al., 2006, Wen, et al., 2006, Mahata and Natarajan, 2007; Mahata, et al., 2008, Han, et al., 2006, Yen, et al., 2007, Du, et al., 2008, Frisch and Cahill, 2008, Zhang, et al., 2008, Zhou, et al., 2008, Wang, et al., 2009, Zhao, 2009, Wang, et al., 2010, Chen, et al., 2011, Kanoo, et al., 2012, Peng, et al., 2012, Zhang, et al., 2012, Liu, et al., 2013, Zhou, 2013a, Zhou, 2013b, Liu, et al., 2014, Semerci, et al., 2014, Xu, et al., 2014, Zhang and Guo, 2014 ve Chen, et al., 2014.



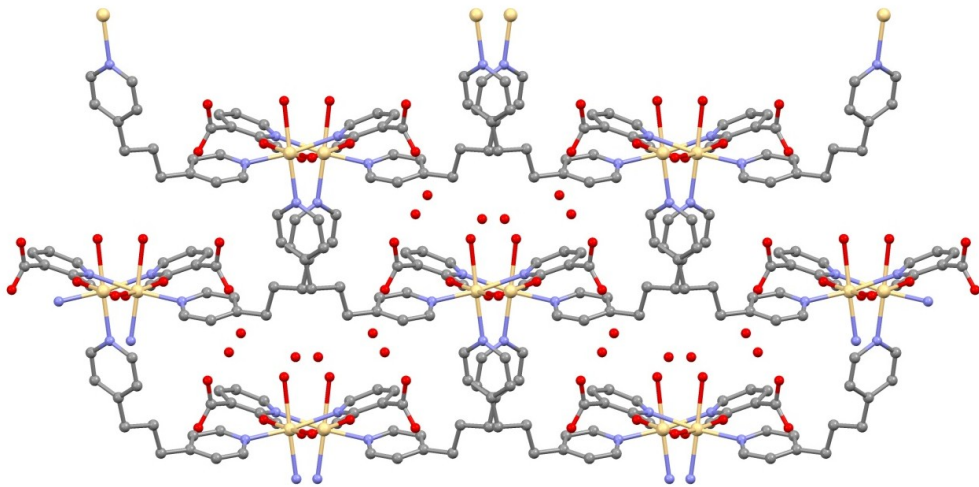
Şekil 2.28. (a) $K_2[Mn(\mu\text{-pydc})_2]_n$ ve $K_2[Zn(\mu\text{-pydc})_2]_n$ komplekslerinin yapısı (b) iç içe geçmiş birimlerin gösterimi (c) topolojik görünümü

$\{[Cd_2(\mu\text{-pydc})_2(\mu\text{-pbix})_3] \cdot 2H_2O\}_n$ (pbix = 1,4-bis(imidazol-1-ilmetil)benzen) kompleksinde pydc ligantları Cd(II) iyonunu birbirine bağlayarak bir boyutlu yapısını oluşturmuştur (Şekil 2.29.) (Wen, et al., 2006). Bu bir boyutlu yapılar bükülebilir pbix ligantları ile bağlanıp üç boyutlu yapı oluşmuştur. Kompleksin 363 nm’de uyarıldığında (423 nm) mavi renkte emisyon gösterdiği tespit edilmiştir.



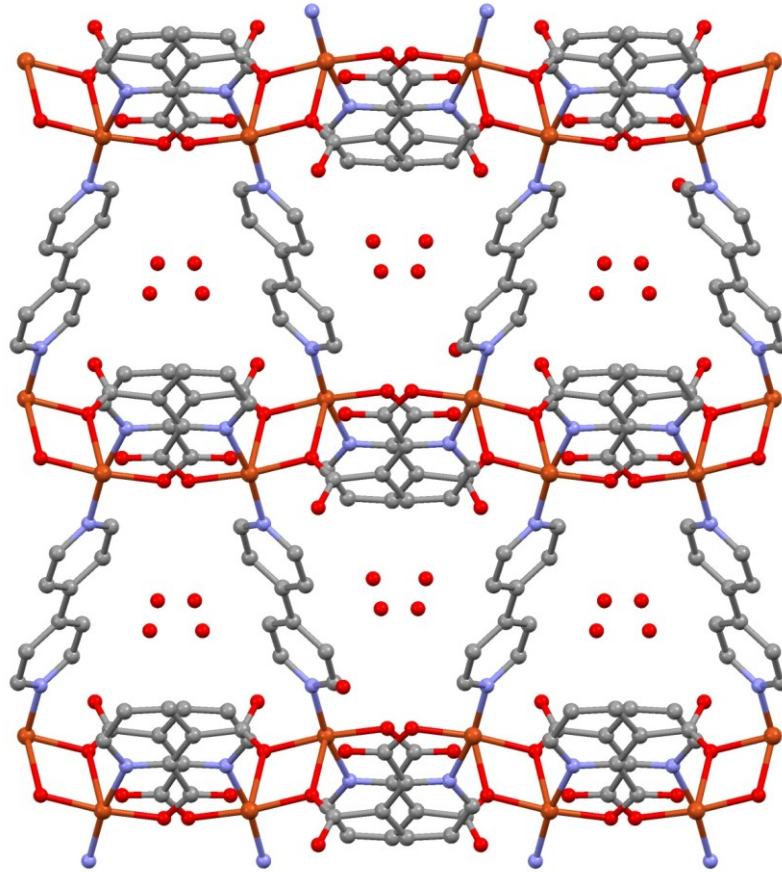
Şekil 2.29. $\{[Cd_2(\mu\text{-pydc})_2(\mu\text{-pbix})_3]\cdot 2H_2O\}_n$ kompleksinin yapısı

Hidrotermal yöntemle sentezlenen $\{[Cd(\mu\text{-pydc})(\mu\text{-dpp})(H_2O)]\cdot 3H_2O\}_n$ kompleksinin bir boyutlu yapısı pydc ligantlarının K9 bağlanma biçimiyle Cd(II) iyonlarını bağlamasıyla oluştuğu tespit edilmiştir. İç içe girmemiş üç boyutlu yapısı ise trans konformasyonundaki dpp ligantlarıyla oluştuğu belirlenmiştir (Şekil 2.30) (Wang, et al., 2009). Dpp ligantında piridin halkaları arasındaki dihedral açının 88° olduğu ölçülmüştür. $CdSO_4$ yapısına sahip $6^5\cdot 8$ topolojisindeki kompleksinin gözeneklerinde kristal su molekülleri bulunduğu belirlenmiştir.



Şekil 2.30. $\{[Cd(\mu\text{-pydc})(\mu\text{-dpp})(H_2O)]\cdot 3H_2O\}_n$ kompleksinin yapısı

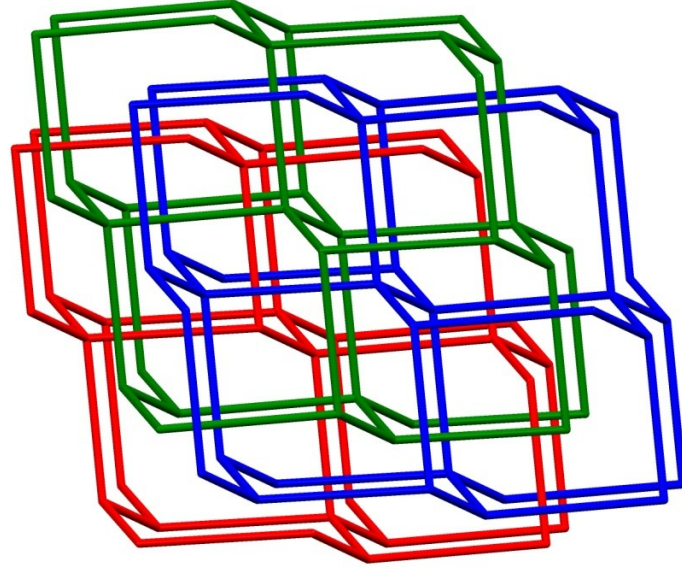
$\{[\text{Cu}(\mu_3\text{-pydc})(\mu\text{-4,4'-bipy})_{0,5}]\cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ ve $\{[\text{Cu}(\mu_3\text{-pydc})(\mu\text{-4,4'-bipy})_{0,5}]\cdot 0,5\text{bipy}\cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ kompleksleri aynı başlangıç bileşikleriyle sırasıyla MeOH/H₂O ve EtOH/H₂O çözücü karışımları kullanılmasıyla difüzyon yöntemiyle sentezlenmiştir. Tek kristal yapı analizi çalışmaları komplekslerin bir boyutlu kanallara sahip üç boyutlu sütunlu tabaka yapısında olduğunu göstermiştir (Şekil 2.31). $\{[\text{Cu}(\mu_3\text{-pydc})(\mu\text{-4,4'-bipy})_{0,5}]\cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ kompleksi esnek bir yapıda ve gaz adsorbsiyonu sırasında “kapı açılma” özelliğine sahip iken $\{[\text{Cu}(\mu_3\text{-pydc})(\mu\text{-4,4'-bipy})_{0,5}]\cdot 0,5\text{bipy}\cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ ise tipik bir mikro-gözenekli malzeme gibi gaz adsorbsiyonu sergilediği tespit edilmiştir.



Şekil 2.31. $\{[\text{Cu}(\mu_3\text{-pydc})(\mu\text{-4,4'-bipy})_{0,5}]\cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ kompleksinin yapısı

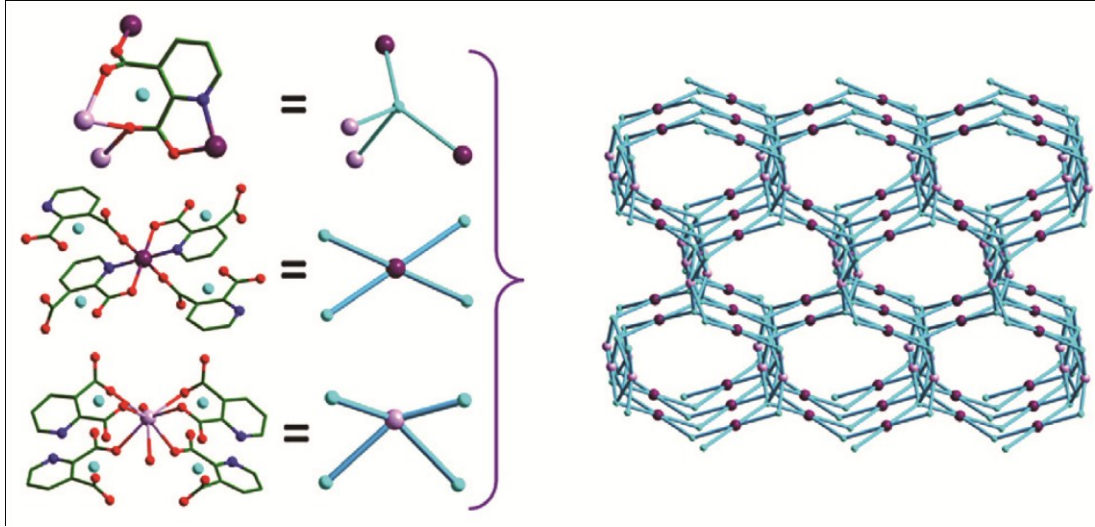
Esnek 1,4-bis(imidazol-1-yl)bütan ligandı ve pydc'nin hidrotermal sentez yöntemi ile $\{[\text{Cd}(\mu\text{-pydc})(\mu\text{-pbib})]\cdot \text{CH}_3\text{OH}\cdot 2,5\text{H}_2\text{O}\}_n$ kompleksi sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir (Zhou, 2013a). Kompleksin üç boyutlu elmas benzeri yapısı S konformasyonundaki pbib ligandı ve üç dişli K6 bağlanma biçimindeki pydc ligantlarının Cd(II) iyonlarını birbirine bağlamasıyla oluştuğu belirlenmiştir.

Kompleksin yapısındaki boşlukların komşu birimlerle doldurulması sonucu üç katlı olarak iç içe geçtiği tespit edilmiştir (Şekil 2.32.).



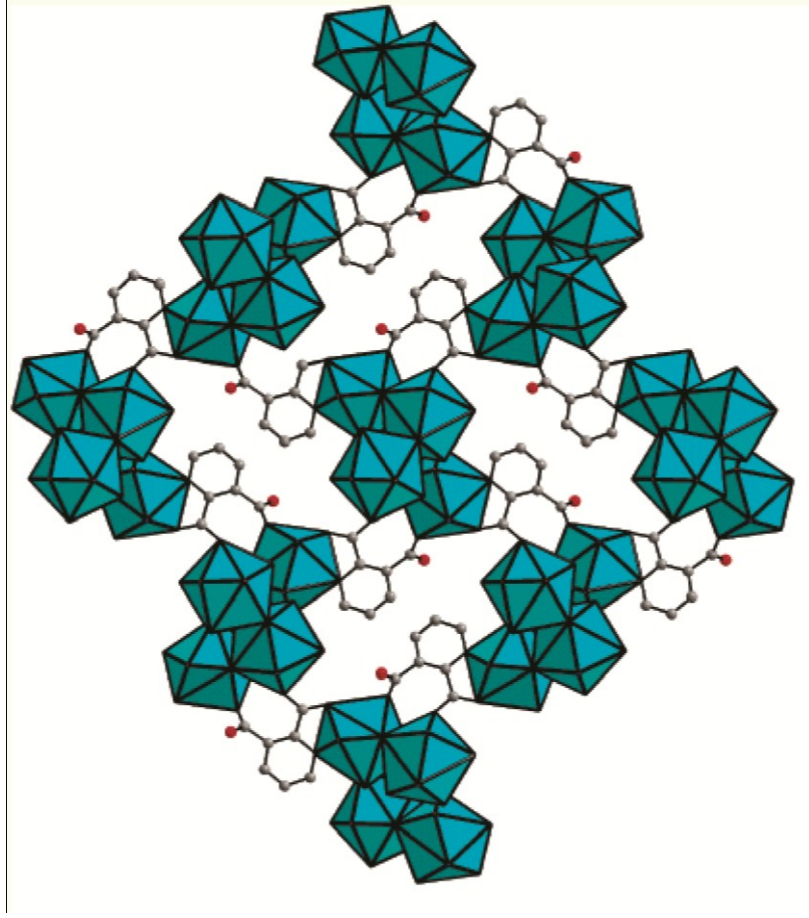
Şekil 2.32. $\{[\text{Cd}(\mu\text{-pydc})(\mu\text{-pbib})]\cdot\text{CH}_3\text{OH}\cdot 2,5\text{H}_2\text{O}\}_n$ kompleksinin topolojik yapısı

Değerlik elektronları s ve d orbitallerinde bulunan metal iyonları içeren heterometalik $[\text{CoSr}(\mu_4\text{-pydc})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$, $[\text{NiSr}(\mu_3\text{-pydc})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$, $\{[\text{NiSr}_2(\mu_3\text{-pydc})_3(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$, $\{[\text{ZnSr}_2(\mu_3\text{-pydc})_3(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ ve $\{[\text{CuSr}(\mu_3\text{-pydc})_2(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ kompleksleri hidrotermal yöntemle 120 °C’de bir günde sentezlenmiştir (Chen, et al., 2014). Pydc ligantları geçiş metal iyonları arasındaki koordinasyon bağları stronsiyum iyonları arasında gerçekleşen iyonik etkileşimler sonucu kompleksin üç boyutlu yapısının oluştuğu tespit edilmiştir. Komplekslerin yapılarını daha iyi anlayabilmek ve sınıflandırabilmek amacıyla topolojik analizi de çalışılmıştır. Bunlardan $[\text{CoSr}(\mu_4\text{-pydc})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ kompleksinde pydc ligantları μ_4 -köprü ligantı olarak Co(II) ve Sr(II) iyonları birbirine bağlanmıştır. Burada pydc ligantı Co(II) ve Sr(II) iyonları 4-bağlı düğüm noktası olarak düşünülürse, tüm yapı üç düğüm noktasına sahip 4,4,4-bağlı net olarak isimlendirilebilir (Şekil 2.33.). $[\text{CoSr}(\mu_4\text{-pydc})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ ve $[\text{NiSr}(\mu_3\text{-pydc})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ komplekslerinin sıcaklığa bağlı manyetik özellikleri incelenmiş ve 50 K’in altında metal iyonları arasında anti-ferromanyetik eşleşme olabileceği düşünülmektedir.



Şekil 2.33. $[\text{CoSr}(\mu_4\text{-pydc})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ kompleksinin topolojik yapısı

Lantanit grubu metalleriyle sentezlenen kapalı formülü $\{[\text{La}_2(\mu_3\text{-}, \mu_4\text{-}, \mu_5\text{-pydc})_3(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ ($\text{M} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$) olan, bir seri üç boyutlu koordinasyon polimeri sentezlemiş ve yapıları aydınlatılmıştır (Şekil 2.34.) (Mahata and Natarajan, 2007). Sentezlenen komplekslerin aynı yapıda olduğu belirlenmiştir. Bu komplekslerde koordinasyon çevreleri farklı ve koordinasyon sayısı dokuz olan iki M(III) merkezi ($\text{M} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$) ile 4, 6 ve 7 dişli köprü ligantı olarak davranan ve sırasıyla üç, dört ve beş metal iyonunu bağlayan üç ayrı pydc ligantı yer aldığı tespit edilmiştir. Kompleksin en ilgi çekici özelliği bir boyutlu kanallarda kristal sularının hidrojen bağları aracılığı ile kümelenmesidir. Sıcaklığa bağlı X-ışını toz kristal çalışmaları ve D_2O kullanarak yapıdan IR analizleri, kristalde bulunan su moleküllerinin tersinir biçimde yapıdan uzaklaştığını göstermiştir.



Şekil 2.34. $[M_2(trph)_2(pydc)_2(H_2O)]_n$ ($M = La, Nd$ ve Pr) komplekslerinde (a) hidrofilik ve hidrofobik boşluklar (b) su moleküllerinin heliks biçiminde düzenlenmesi

BÖLÜM 3

MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyal

Komplekslerin sentezinde, Sigma-Aldrich ve Riedel-de Haen marka metal tuzları ($\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$, AgNO_3 , $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ZnO , KOH , LiOH), Sigma-Aldrich marka organik ligant (piridin-2,3-dikarboksilik asit, 1,2-bis(4-piridil)etilen, 1,2-bis(4-piridil)etan, 4,4'-bipiridin, etilendiamin, pirazol, 2,5-dimetilpirazin) ve Sigma-Aldrich marka çözücü (DMF, etanol ve metanol) kullanılmıştır. 1,2-bis((imidazol-1-il)metil)benzen (obix) ligantının sentezinde, Sigma-Aldrich marka; imidazol, NaOH , α,α' -dibromo-o-ksilen ve DMSO kullanılmıştır. Komplekslerin sentezinde kullanılan organik ligantlar ve özellikleri Çizelge 3.1.'de gösterilmiştir.

Çizelge 3.1. Sentezde kullanılan organik ligantlar ve özellikleri

Adı ve Formülü	Açık Yapısı	MA (g/mol)	Yapısal Özellikleri
1,2-bis(4-piridil)etilen (dpeten)		182,22	Bükülmez
1,2-bis(4-piridil)etan (dpetan)		184,24	Bükülmez
4,4'-bipiridin (bipy)		156,18	Bükülmez
1,2-bis((imidazol-1-il)metil)benzen (obix)		238,29	Yarı Bükülebilir
Etilendiamin (en)		60,10	Bükülebilir
Pirazol (pz)		68,08	Bükülmez
2,5-dimetilpirazin (dmpz)		108,14	Bükülmez

3.2. Yöntem

- Komplekslerin elementel analizleri (C, H, N) ODTÜ Merkez Laboratuvarı'nda bulunan LECO, CHNS-932 marka cihazla yapılmıştır.
- IR spektroskopisi çalışmalarında BrukerTensor 27 FT-IR Spektrometresi kullanılmıştır. Sentezlenen komplekslerin spektrumları KBr ile disk yapılarak 4000-400 cm^{-1} aralığında kaydedilmiştir.
- Komplekslerin fotoluminesans (uyarma ve emisyon) spektrumları Perkin-Elmer LS-55 marka spektrofotometrede katı halde oda sıcaklığında araştırılmıştır.
- Termal analiz çalışmalarında, Perkin Elmer Diamond TG/DTA Termal Analiz Cihazı kullanılmıştır. termal analiz eğrileri aşağıda belirtilen şartlarda eşzamanlı olarak kaydedilmiştir.

Referans : Sinterleşmiş α - Al_2O_3 ,

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

Kroze : Platin,

Atmosfer : Kuru hava (200 mL/dak),

Numune miktarı : 10-15 mg,

Sıcaklık aralığı : 30-700 $^{\circ}\text{C}$.

- Bozunma entalpilerinin hesaplanmasında (ΔH , kJ/mol) *Seiko DSC 6200* (Exstar 6000, Seiko Instruments Inc.) diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) cihazı kullanılmıştır.

Referans : Sinterleşmiş α - Al_2O_3 ,

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

Kroze : Bakır,

Atmosfer : Kuru hava (200 mL/dak.),

Numune miktarı : 3-5 mg,

Sıcaklık aralığı : 30-700 $^{\circ}\text{C}$.

- Komplekslerin yapıları, X-ışınları tek kristal yöntemi ile aydınlatılmıştır. Analizler Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Anadolu ve Ondokuz Mayıs Üniversitelerinde bulunan sırasıyla, *Bruker APEX II Quazar*, *Agilent*, *SuperNova* ve *Stoe IPDS-II* difraktometreleri kullanılarak yapılmıştır. Difraktometrelerde ışın kaynağı olarak

Mo-K α ($\lambda = 0,71073$ Å) ışınması seçilmiş ve XSCANS veri toplama metodu ile belli bir maksimum θ üst değerine kadar toplanan verilerden bir kısmı arıtmada değerlendirilmiştir. Veri indirgemedede XSCANS, yapı çözümünde SHELX97 ve SIR97, verilerin arıtılmasında SHELXL97 yöntemi kullanılmıştır. Tüm yapılar direkt yöntemler kullanılarak çözülmüştür ve F^2 'ye bağlı tam matriks en küçük kareler yöntemine uygun olarak arıtılmıştır (Sheldrick and Schneider, 1997). Moleküler grafikler ise Mercury 3.0 grafik programı kullanılarak çizilmiştir (Macrae, et al., 2008). İki ve üç boyutlu komplekslerin topolojik yapıları TOPOS 4.0 ile incelenmiştir (Blatov, et al., 1993).

3.3. Sentez

Komplekslerin genel sentez yöntemleri Çizelge 3.2.'de özetlenmiştir. 4 ve 12 kompleksleri difüzyon yöntemiyle deney tüpleri içerisinde, 9, 10, 13-15 ve 17 kompleksleri klasik yöntemle karıştırılarak elde edilmiş, bu karışımlar süzülerek oda koşullarında çözücünün buharlaştırılması yöntemiyle kristallendirilmişlerdir. Bunların dışındaki kompleksler ise hidrosentez sentez yöntemiyle sentezlenmiştir. Çizelge 3.2.'de görülen ligantlardan 1,2-bis((imidazol-1-il)metil)benzen (obix) ligantı, sentezlenmiş, diğer ligantlar ise ticari olarak satın alınmıştır.

3.3.1. Obix ligantının sentezi

İmidazol (4,08 g; 60 mmol) ve sodyum hidroksit (2,40 g; 60 mmol) 60 mL DMSO ile 60 °C ve geri soğutucu altında bir saat kaynatıldıktan sonra α,α -dibromo-o-ksilen (7,39 g; 28 mmol) yavaşça reaksiyon karışımına eklenmiş ve 24 saat 60 °C'de karıştırılmıştır. Daha sonra DMSO döner buharlaştırıcı yardımıyla uzaklaştırılmıştır. Kalan katı karışım, 400 mL buzlu suda on dakika karıştırıldıktan sonra ürün çöktürülmüş ve süzülerek ayrılmıştır. Ürün 1:10 metanol-su karışımından kristallendirilerek obix kristalleri elde edilmiştir.

Çizelge 3.2. Sentezlenen Kompleksler

Kapalı Formülü	Sentez Yöntemi	Yapısı
$[\text{Co}(\mu\text{-pydc})(\mu\text{-H}_2\text{O})(\text{H}_2\text{O})]_n$ (1)	Hidrotermal	2D (bal peteği)
$\{[\text{Cu}_4(\mu\text{-dpeten})_4\text{Cu}_2(\mu\text{-pydc})_2(\mu_3\text{-pydc})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}\}_n$ (2)	Hidrotermal	1D (merdiven)
$[\text{Cu}(\text{pydcH})_2(\text{dpeten})_2]$ (3)	Hidrotermal	0D (bir çekirdekli)
$\{\text{dpetanH}_2[\text{Cu}(\mu\text{-pydc})_2]\}_n$ (4)	Difüzyon	1D (çift zincir)
$\{[\text{Ag}_5(\mu\text{-pydc})_2(\mu\text{-bipy})_4]\text{NO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}\}_n$ (5)	Hidrotermal	2D→3D (yeni topoloji)
$\{\text{Cd}(\mu\text{-pydc})(\text{H}_2\text{O})\}_n$ (6)	Hidrotermal	3D (SrAl ₂)
$[\text{Cd}(\mu\text{-pydc})(\mu\text{-dpetan})_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (7)	Hidrotermal	1D→2D
$[\text{Cd}(\mu\text{-pydc})(\mu\text{-obix})(\text{H}_2\text{O})]_n$ (8)	Hidrotermal	2D →2D
$\{[\text{Li}_2(\text{H}_2\text{O})_6\text{Cu}(\mu\text{-pydc})_2]\}_n$ (9)	Klasik	1D (çift zincir)
$\{\text{K}_2[\text{Cu}(\mu\text{-pydc})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ (10)	Klasik	3D (3,4,5T3)
$\{\text{K}_4[\text{Zn}(\text{pydc})_2(\text{CHO}_2)](\text{CHO}_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{HCHO}_2\}_n$ (11)	Hidrotermal	3D
$[\text{Cu}(\mu\text{-pydc})_2\text{Ag}_2(\mu\text{-H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_2]_n$ (12)	Klasik	2D (3,4L13)
$[\text{Cu}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Ag}_2(\text{pydc})_2(\mu\text{-en})] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (13)	Klasik	0D (bir ve iki çekirdekli)
$[\text{Ag}(\text{prz})_2\text{Ag}(\text{prz})_3\text{Cu}(\mu\text{-pydc})(\text{pydc})(\text{prz})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (14)	Klasik	0D (üç çekirdekli)
$\{[\text{Ag}_2(\mu\text{-dmpz})_2\text{Cu}(\mu\text{-pydc})(\mu\text{-pydc})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}\}_n$ (15)	Klasik	2D (3,3L15)
$\{[\text{Cu}(\mu\text{-pydc})_2\text{Ag}_2(\mu\text{-bipy})] \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}_n$ (16)	Hidrotermal	2D (yeni topoloji)
$\{[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cu}(\mu\text{-pydc})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (17)	Klasik	2D (3,4L13)

3.3.2. Komplekslerin Sentezi

Komplekslerin sentezi üzerine yapılan deneyler, tüm komplekslerin aynı yöntemle elde edilemediğini göstermiştir. **9**, **10** ve **17** kompleksleri klasik yöntem ile tüm bileşenlerin karıştırılmasıyla, **13-15** kompleksleri ise, ilk aşamada başlangıç kompleksi olan $\{\text{K}_2[\text{Cu}(\mu\text{-pydc})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**10**), ikinci aşamada $[\text{Cu}(\mu\text{-pydc})_2\text{Ag}_2(\mu\text{-H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_2]_n$ (**12**), son olarak ise nötral ligantların ilavesiyle üç aşamada elde edilmişlerdir. **4** ve **12** kompleksleri deney tüpleri kullanarak difüzyon yöntemiyle diğer kompleksler ise asit sindirim bombaları kullanılarak hidrotermal sentez yöntemiyle elde edilmiştir.

Tek aşamada sentezlenen 9, 10 ve 17 kompleksleri

1,00 g (5,98 mmol) piridin-2,3-dikarboksilik asit (pydcH₂), **9** kompleksi için 0,28 g (11,98 mmol) LiOH veya **10** kompleksi için ise 0,67 g (11,98 mmol) KOH, 50 mL su ve DMF (10:1) karışımında 80 °C’de 60 dk karıştırıldı. Ardından karışıma (0,38 g, 5,98 mmol) metalik bakır ilave edilerek 80 °C’de geri soğutucu altında 24 saat boyunca karıştırıldı. **17** kompleksi ise 0,50 g (2,98 mmol) pydcH₂, 0,19 g (2,98 mmol) metalik bakır ve 0,70 g (2,98 mmol) Cd(CH₃COO)₂·2H₂O tuzu geri soğutucu altında 50 mL suda 90 °C’de 1 gün karıştırıldı. Oluşan karışımlar süzüldü ve yaklaşık bir hafta sonra kristaller elde edilmiştir.

Üç aşamada sentezlenen 13-15 kompleksleri

0,50 g (0,95 mmol) {K₂[Cu(μ-pydc)₂]·3H₂O}_n (**10**) kompleksinin 50 mL’lik sulu çözeltisine 0,16 g (0,95 mmol) 10 mL AgNO₃ çözeltisi ve 1 damla NH₃ çözeltisi ilave edilerek [Cu(μ-pydc)₂Ag₂(μ-H₂O)(NH₃)₂]_n (**12**) kompleksinin amorf formu elde edilmiştir. Daha sonra 0,50 g (0,76 mmol) [Cu(μ-pydc)₂Ag₂(μ-H₂O)(NH₃)₂]_n (**12**) kompleksinin 50 mL sulu çözeltisine, çift dişli şelat yapıcı etilendiamin ligandı (0,09 g, 1,52 mmol), tek dişli pirazol (0,21 g, 3,04 mmol) ve köprü ligant olan 2,5-dimetilpirazin (0,16 g, 1,52 mmol) ligantlarının 10 mL’lik sulu çözeltisi ilave edilerek oda sıcaklığında üç saat karıştırıldı. Elde edilen çözelti süzüldü ve oda sıcaklığında bekletilmesiyle açık mavi renkli [Cu(en)₂(H₂O)₂][Ag₂(pydc)₂(μ-en)]·6H₂O (**13**) [Ag(prz)₂Ag(prz)₃Cu(μ-pydc)(pydc)(prz)]·H₂O (**14**) ve {[Ag₂(μ-dmpz)₂Cu(μ-pydc)(μ-pydc)]·5H₂O}_n (**15**) kompleksleri elde edilmiştir.

Difüzyon yöntemiyle sentezlenen 4 ve 12 kompleksleri

4 ve **12** kompleksinin sentezi kapaklı deney tüplerinde gerçekleştirilmiştir. 0,20 g (1,19 mmol) piridin-2,3-dikarboksilik asit (pydcH₂), 0,13 g (2,35 mmol) KOH ve 0,09 g (0,42 mmol) Cu(NO₃)₂·2,5H₂O 10 mL DMF-Su (1:1) karışımında oda sıcaklığında 1 saat karıştırılarak çözünmesi sağlandı. Bu çözelti deney tüpünün alt kısmına yerleştirilmiştir. Etanolde çözülmüş 0,10 g (0,55 mmol) 1,2-bis(4-piridil)etan ligandı bir

enjektör yardımıyla tüpün üst kısmına faz oluşturacak biçimde yavaşça örtüldü. Üç hafta sonra mavi renkli kristaller elde edilmiştir.

12 kompleksi, AgNO_3 ve pirazin (pz = pirazin) aynı mol oranlarındaki sulu çözeltisi oda sıcaklığında yarım saat karıştırılarak $[\text{Ag}(\text{pz})]\text{NO}_3$ kompleksi elde sentezlendi (Vranka and Amma, 1966). 0,05 g (0,02 mmol) $[\text{Ag}(\text{pz})]\text{NO}_3$ kompleksi 5 mL suyla eklendi ve çözülmesi için 2 damla NH_3 ilave edilerek 10 dk karıştırıldı. Oluşan çözelti bir deney tüpünün alt kısmına yerleştirildi. Deney tüpünün üst kısmına ise 0,01 g (0,02 mmol) $\{\text{K}_2[\text{Cu}(\mu\text{-pydc})_2]\cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**10**) kompleksinin 5 mL su ile hazırlanan çözeltisi dikkatli bir şekilde faz oluşturacak biçimde enjektör yardımıyla ilave edildi. Deney tüpünün kapağı kapatılarak 3 ay bekletildikten sonra açık mavi kristaller toplandı.

Hidrotermal yöntemle sentezlenen 1-3, 5-8, 11 ve 16 kompleksleri

0,25 g (1,50 mmol) pydcH_2 ve **1** için 0,03 g (1,50 mmol) LiOH , **2, 3, 6-9** için 0,07 g (1,20 mmol) KOH 20 mL suda 15 dk karıştırıldı. Metal tuzu olarak, **1** için 0,37 g $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1,50 mmol), **2** ve **3** için 0,24 g $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot \text{H}_2\text{O}$ (1,5 mmol), **6** ve **8** için 0,12 g $\text{CdSO}_4\cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$ (1,20 mmol), **7** için 0,39 g $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1,50 mmol) ve **9** için 0,12 g ZnO (1,50 mmol); ve nötral ligant olarak 10 mL etanol ve DMF (5:1) karışımı içerisinde **1** için 0,26 g (1,50 mmol) 4,4'-bipy, **2** ve **3** 0,22 g dpeten, **6, 7** ve **11** için 0,27 g (1,50 mmol) dpetan, **8** için 0,22 g (1,50 mmol) obix eklendi ve yarım saat 80 °C'de karıştırıldı. Daha sonra bu çözünmeyen karışım asit sindirim bombasına aktarıldı. Sıkıca kapatılan asit sindirim bombaları, etüvde **1-3, 7** ve **8** için 130 °C'de 4 gün, **6** için 150°C'de 4 gün, **11** için 140°C'de 3 gün etüvde bekletildi. Etüv 24 saat içerisinde oda sıcaklığına soğutuldu ve açılarak kristaller süzüldü, DMF ile yıkandı ve kurutuldu. **3** kompleksi ise asit sindirim bombasından alınan çözeltinin iki hafta bekletilmesi ile elde edilmiştir.

5 ve **16**'nın sentezinde hem aşamalı hem de hidrotermal yöntemden faydalanılmıştır. Aynı mol oranlarında PydcH_2 ve KOH 'ın sulu çözeltileri, 80 °C'de 10 saat karıştırılmasıyla K_2pydc hazırlandı ve kurutuldu. Ayrıca aynı mol oranlarında AgNO_3 ve 4,4'-bipiridin'in sulu çözeltileri, oda sıcaklığında yarım saat karıştırılarak $[\text{Ag}(4,4'\text{-bipy})\text{NO}_3]$ (Bi, et al., 2002) elde edildi.

5 kompleksi için, 0,50 g (2,05 mmol) K_2pydc sulu çözeltisine ve 0,67 g $[Ag(4,4'-bipy)NO_3]$ kompleksi ilave edildi. **16** kompleksi için $\{K_2[Cu(\mu-pydc)_2] \cdot 3H_2O\}_n$ (**10**) (0,32 g, 0,61 mmol) kompleksinin sulu çözeltisine $Ag(4,4'-bipy)NO_3$ (0,20 g, 0,61 mmol) kompleksi ilave edildi. Oluşan çökelekler 60 °C'de 1 saat karıştırıldı ve 5 damla %25'lik amonyak çözeltisi ilave edilerek çözünür hale getirildi ardından 50 mL'lik cam şişeye aktarılıp 24 saat 120 °C'de bekletildi. Yavaş soğutma sonucu sarı renkli kristaller alındı.

Tez kapsamında toplam on yedi yeni koordinasyon bileşiği sentezlenmiştir. Bunlardan üç tanesi sıfır boyutlu (0D) koordinasyon bileşiği, dört tanesi bir boyutlu (1D), yedi tanesi iki boyutlu (2D) ve üç tanesi de üç boyutlu (3D) koordinasyon polimeridir.

BÖLÜM 4

ANALİZLER VE TARTIŞMA

4.1. Elementel Analiz

Sentezlenen komplekslerin elementel analiz sonuçları Çizelge 4.1’de görülmektedir. Elementel analiz sonuçlarından da görüldüğü gibi deneysel ve hesaplanan değerler birbirleriyle uyumludur. Bu sonuçlar bize önerdiğimiz yapıların kapalı formüllerinin doğruluğunu göstermektedir.

Elementel analiz sonuçlarına göre metal:pydc oranının **5** kompleksinde 5:2, **1, 6-8 ve 17** komplekslerinde 1:1, **2** kompleksinde 4:6, **3, 4, 9-11** komplekslerinde 1:2 ve **12-16** komplekslerinde 3:2 olduğu belirlenmiştir. Komplekslerin önerilen yapıları ve bulundurdıkları akua ligantı ve/veya kristal su molekülleri termal analiz ve X-ışınları tek kristal çalışmalarıyla da doğrulanmıştır.

4.2. IR Spektroskopisi Çalışmaları

Piridin-2,3-dikarboksilik asitin IR spektrumu Şekil 4.1.’de, komplekslerin IR spektrumları Şekil 4.2.-4.14.’de verilmiş ve karakteristik IR titreşim bantları Çizelge 4.2.’de özetlenmiştir.

Titreşim spektrumu bir kompleksin yapısını tümüyle aydınlatmaya yeterli olmamakla birlikte bileşikteki bağ türleri ve fonksiyonel gruplar hakkında önemli bilgiler vermektedir. Şekil 2.4.’de görüldüğü gibi, pydc ligantı iki karboksilat grubu içermektedir. Karboksilat grupları içeren ligantlarla yapılan çalışmalarda, kompleks oluşumuyla karboksil gruplarının çevrelerinin değiştiğini ve karbon-oksijen bağına ait gerilme titreşimlerine ait bantların kaydığını gözlenmiştir. Karboksilat gruplarına ait gerilme titreşimlerindeki yer değiştirmeler, ligantın metale koordinasyonu ile ilgili fikir vermektedir (Nakamoto, 1978).

Şekil 4.1.’de görülen piridin-2,3-dikarboksilik asitin IR spektrumunda, karboksilat gruplarına ait asimetrik ($\nu_{as}COO^-$) gerilme titreşimlerinin yarıldığı ve iki pik

halinde yaklaşık 1603 ve 1583 cm^{-1} 'de çatal şeklinde ortaya çıktığı gözlenmiştir. Bu yarımlamanın ligant içi hidrojen bağı etkileşiminden kaynaklandığı düşünülmüştür. Karboksilat gruplarına ait simetrik ($\nu_s\text{COO}^-$) titreşimler 1364 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Sentezlenen komplekslerin IR spektrumları incelendiğinde, pydcH₂'a ait asimetrik ve simetrik gerilme titreşimlerinin kompleks oluşumuyla sırasıyla 1664-1564 ve 1406-1332 cm^{-1} aralığına kaydığı gözlenmiştir.

Çizelge 4.1. Sentezlenen komplekslerin elementel analiz sonuçları *

Kompleksler	MA (g/mol)	% C	% H	% N
[Co(μ -pydc)(μ -H ₂ O)(H ₂ O)] _n C ₇ H ₇ CoNO ₆ (1)	260,07	32,42 (32,33)	2,64 (2,71)	5,21 (5,39)
{[Cu ₄ (μ -dpeten) ₄ Cu ₂ (μ -pydc) ₂ (μ_3 -pydc) ₂]·14H ₂ O} _n C ₇₆ H ₈₀ Cu ₆ N ₁₂ O ₃₀ (2)	2022,76	45,46 (45,13)	3,69 (3,99)	8,23 (8,31)
[Cu(pydcH) ₂ (dpeten) ₂] C ₃₈ H ₂₈ CuN ₆ O ₈ (3)	760,20	59,84 (60,04)	3,67 (3,71)	11,47 (11,05)
{dpetanH ₂ [Cu(μ -pydc) ₂]} _n C ₂₆ H ₂₀ CuN ₄ O ₈ (4)	580,00	52,38 (53,84)	3,64 (3,48)	9,24 (9,66)
{[Ag ₅ (μ -pydc) ₂ (μ -bipy) ₄]NO ₃ ·11H ₂ O} _n C ₁₄ H ₂₈ Ag ₅ N ₃ O ₂₂ (5)	1124,64	14,64 (14,88)	2,27 (2,50)	3,49 (3,72)
{Cd(pydc)(H ₂ O)} _n C ₇ H ₅ CdNO ₅ (6)	295,52	29,12 (28,45)	1,54 (1,71)	4,85 (4,74)
[Cd(μ -pydc)(μ -dpetan) _{0,5} (H ₂ O) ₂] _n C ₁₃ H ₁₃ CdN ₂ O ₆ (7)	405,65	29,68 (28,49)	1,56 (2,23)	4,74 (4,91)
[Cd(μ -pydc)(H ₂ O)(μ -obix)] _n C ₂₁ H ₁₉ CdN ₅ O ₅ (8)	533,81	46,46 (47,25)	3,54 (3,59)	12,51 (13,12)
{[Li ₂ (H ₂ O) ₆ Cu(μ -pydc) ₂]} _n C ₇ H ₉ Cu _{0,5} LiN _{0,7} (9)	257,86	11,53 (10,24)	1,37 (1,10)	7,23 (8,53)
{K ₂ [Cu(μ -pydc) ₂]·3H ₂ O} _n C ₁₄ H ₁₂ CuK ₂ N ₂ O ₁₁ (10)	526,00	31,40 (31,97)	2,46 (2,30)	5,01 (5,33)
{K ₄ [Zn(pydc) ₂ (CHO ₂)](CHO ₂)·2H ₂ O·HCHO ₂ } _n C ₁₇ H ₁₄ K ₄ N ₂ O ₁₆ Zn (11)	724,07	37,54 (38,20)	3,16 (2,95)	6,51 (5,87)
[Cu(μ -pydc) ₂ Ag ₂ (μ -H ₂ O)(NH ₃) ₂] _n C ₁₄ H ₁₄ Ag ₂ CuN ₄ O ₉ (12)	661,57	25,57 (25,42)	2,24 (2,13)	8,54 (8,47)
[Cu(en) ₂ (H ₂ O) ₂][Ag ₂ (pydc) ₂ (μ -en)]·6H ₂ O C ₂₀ H ₄₂ Ag ₂ CuN ₈ O ₁₄ (13)	933,94	27,33 (26,75)	4,88 (4,71)	12,89 (12,48)
[Ag(prz) ₂ Ag(prz) ₃ Cu(μ -pydc)(pydc)(prz)]·H ₂ O C ₃₂ H ₃₂ Ag ₂ CuN ₁₄ O ₉ (14)	1036,00	36,76 (37,10)	3,22 (3,11)	18,75 (18,93)
{[Ag ₂ (μ -dmpz) ₂ Cu(μ -pydc)(μ_3 -pydc)]·5H ₂ O} _n C ₁₈ H ₂₆ AgCuN ₃ O ₄ (15)	519,83	39,62 (41,59)	4,30 (5,04)	8,37 (8,08)
{[Cu(μ -pydc) ₂ Ag ₂ (μ -bipy) ₂]·6H ₂ O} _n C ₃₄ H ₃₄ Ag ₂ CuN ₆ O ₁₄ (16)	1029,95	39,79 (39,65)	3,78 (3,33)	8,27 (8,16)
{[Cd(H ₂ O) ₄ Cu(μ -pydc) ₂]·2H ₂ O} _n C ₁₄ H ₁₈ CdCuN ₂ O ₁₄ (17)	614,26	28,36 (27,37)	2,42 (2,95)	4,87 (4,56)

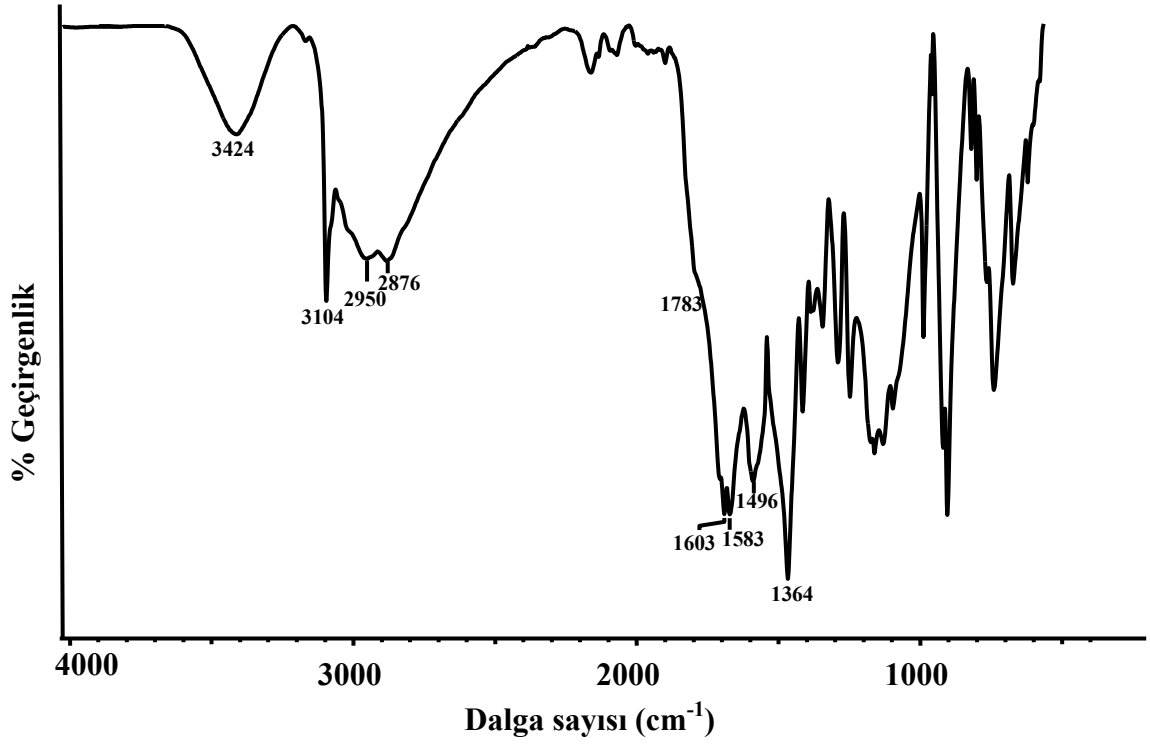
* Hesaplanan değerler parantez içinde verilmiştir.

Çizelge 4.2. Komplekslerin karakteristik IR titreşim değerleri (cm⁻¹)*

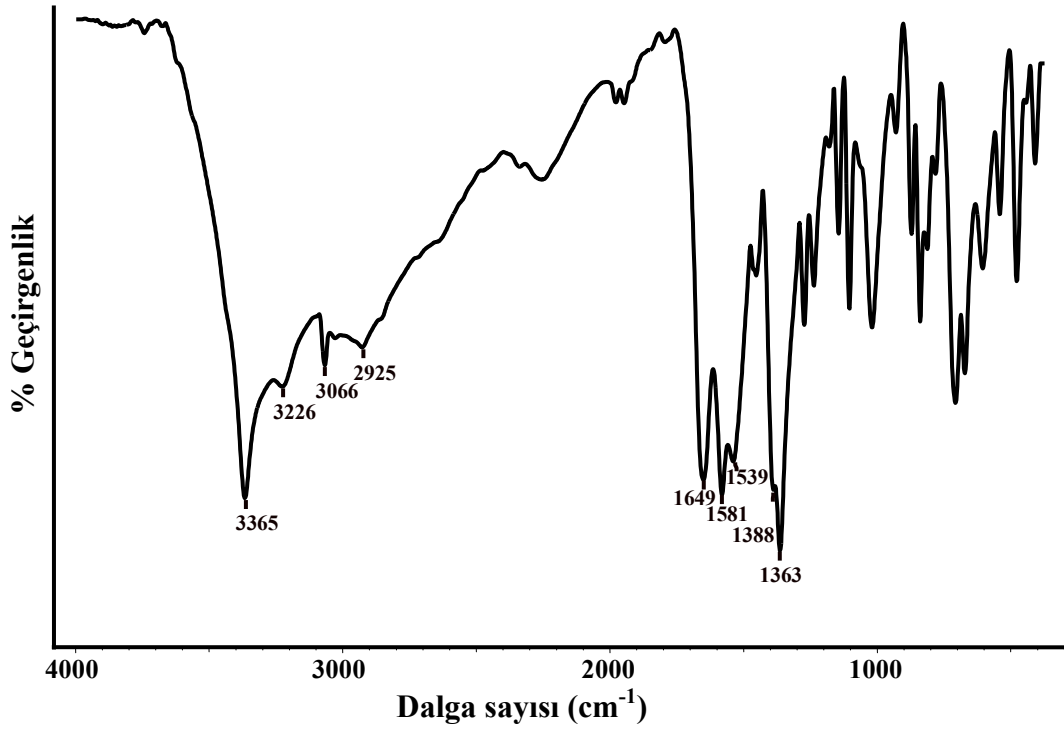
PydcH ₂ / Kompleksler	$\nu(\text{OH})$	$\nu(\text{CH})$	$\nu_{\text{asim}}(\text{COO})$	$\nu_{\text{sim}}(\text{COO})$
PydcH ₂	3424(y)	2950-2876(o)	1603, 1583(ş)	1364(ş)
1	3365(y)	3066-2925(o)	1649, 1581, 1539(ş)	1388, 1363(ş)
2	3411(y)	3091-2850(o)	1647, 1606(ş)	1388, 1338(ş)
3	-	3124-2987(o)	1660, 1598(ş)	1353(ş)
4	-	3086-3012(o)	1635, 1583(ş)	1357(ş)
5	3396(y)	3093, 3041(o)	1593, 1571(ş)	1382(ş)
6	3452(y)	3073(o)	1666, 1624, 1546(ş)	1400, 1379(ş)
7	3417(y)	3066(o)	1664, 1564(ş)	1384(ş)
8	3394(y)	3232-2991(o)	1620, 1575(ş)	1406, 1377(ş)
9	3417(y)	3089(o)	1658, 1591(ş)	1398, 1367(ş)
10	3513(y)	3170(o)	1644, 1587(ş)	1387, 1360(ş)
11	3475(y)	3080(o)	1633, 1600, 1579(ş)	1396, 1395(ş)
12	3442(o)	3228-3041(o)	1649, 1579(ş)	1392, 1346(ş)
13	3394(y)	3228-2940(o)	1571(ş)	1382(ş)
14	3437(y)	3157-2862(o)	1643, 1585(ş)	1392, 1359(ş)
15	3421(y)	3080(o)	1664, 1645, 1585(ş)	1390, 1332(ş)
16	3423(y)	2924, 2852(o)	1639, 1587(ş)	1384, 1344(ş)
17	3450(y)	3088(o)	1644, 1588(ş)	1395, 1367(ş)

* o = orta; ş= şiddetli; y = yayvan

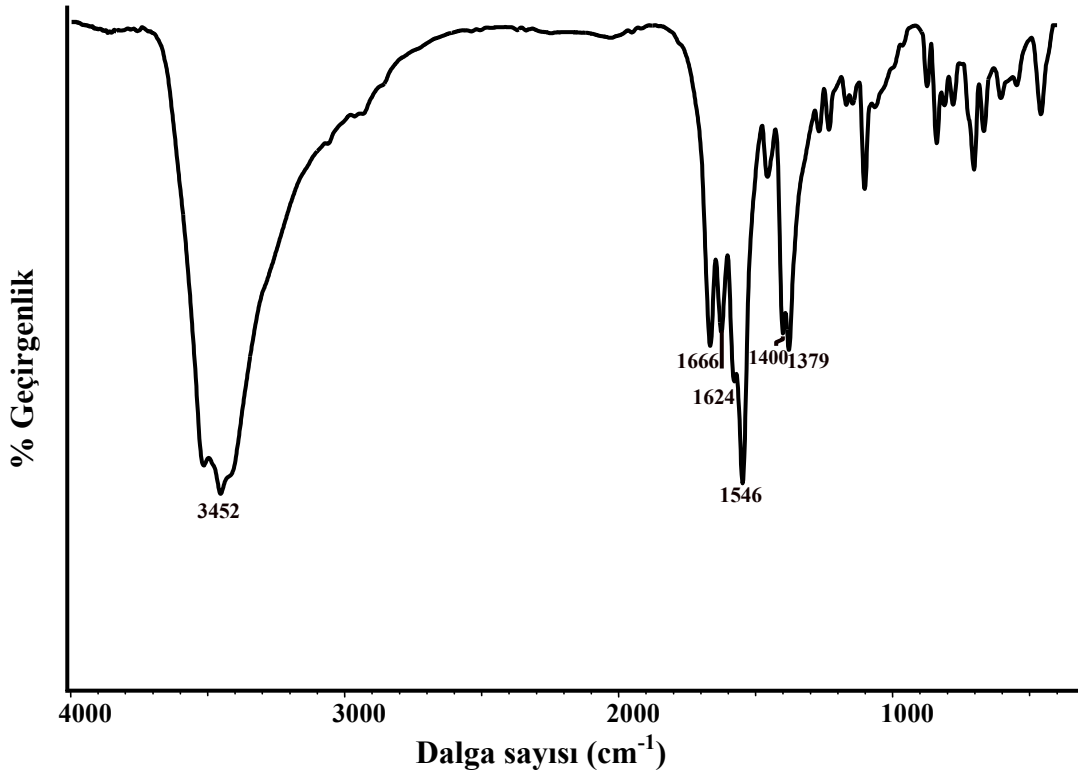
Akua ve pydc ligantlarını içeren [Co(μ -pydc)(μ -H₂O)(H₂O)]_n (**1**) ve [Cd(μ -pydc)(H₂O)]_n (**6**) komplekslerinin IR spektrumları birlikte incelenmiştir. Komplekslerin IR spektrumunda maksimumu 3365 ve 3452 cm⁻¹'de gözlenen yayvan bantlar komplekslerin yapısında bulunan akua ligantlarından kaynaklandığı düşünülmektedir (Şekil 4.2. ve Şekil 4.3.). Komplekste bulunan pydc ligantında bulunan karboksilat gruplarına ait asimetric gerilme titreşimleri **1** kompleksinde 1649 ve 1581 cm⁻¹'de asimetric gerilme titreşimi 1363 cm⁻¹'de **6** kompleksinde ise asimetric gerilme titreşimleri 1666, 1624 ve 1546 cm⁻¹'de simetric gerilme titreşimleri ise 1400 ve 1379 cm⁻¹'de gözlenmiştir.



Şekil 4.1. PydcH₂'nin IR spektrumu

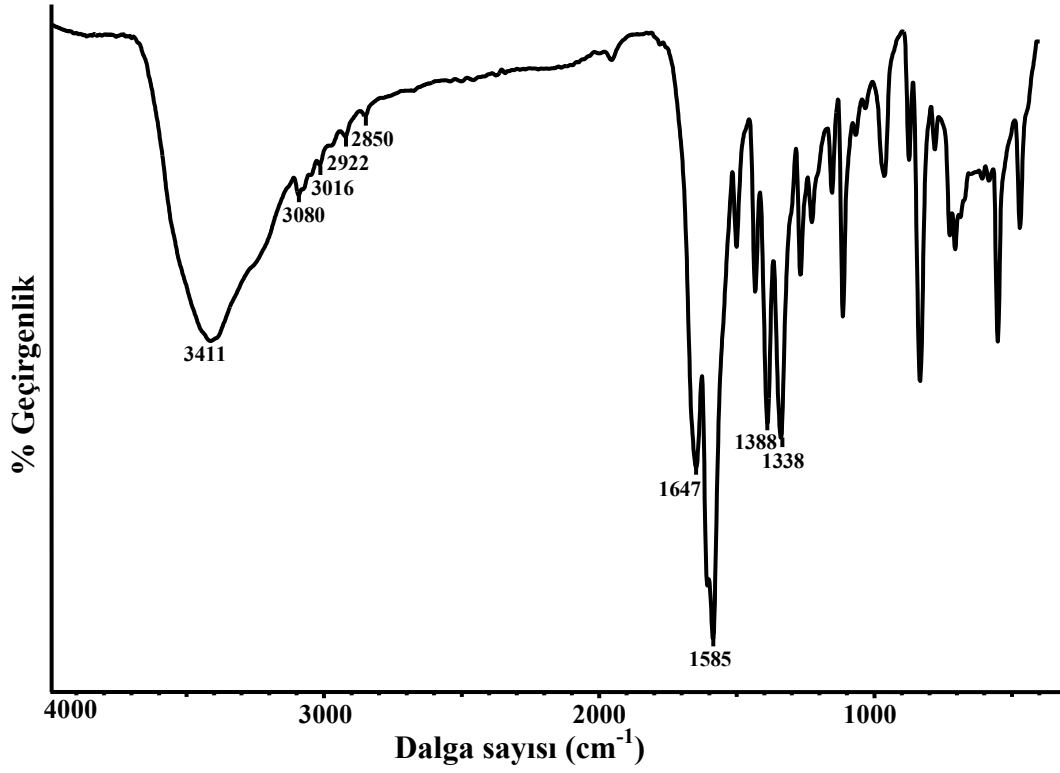


Şekil 4.2. 1 kompleksinin IR spektrumu

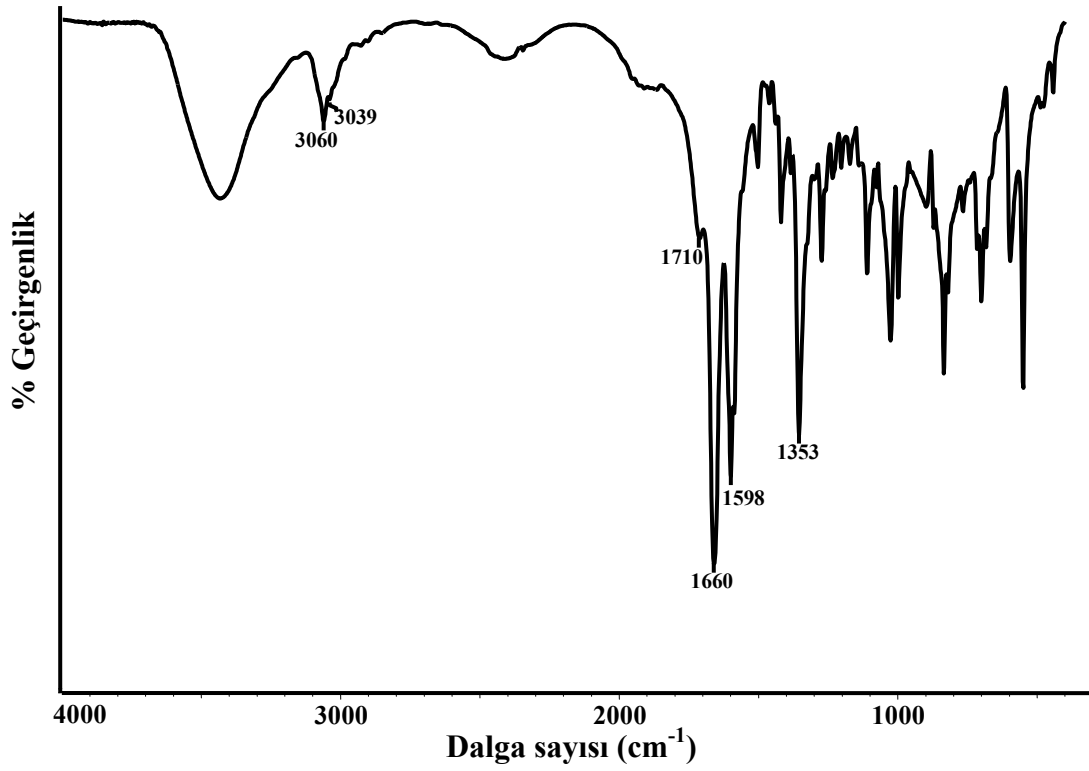


Şekil 4.3. 6 kompleksinin IR spektrumu

Aynı ortamda sentezlenen $\{[Cu_4(\mu\text{-dpeten})_4Cu_2(\mu\text{-pydc})_2(\mu_3\text{-pydc})_2] \cdot 14H_2O\}_n$ (**2**) ve $[Cu(\text{pydcH})_2(\text{dpeten})_2]$ (**3**) komplekslerin IR spektrumları sırasıyla Şekil 4.4. ve Şekil 4.5.'de görülmektedir. **2**'in IR spektrumunda 3411 cm^{-1} 'de gözlenen şiddetli ve yayvan pikler, kristal su moleküllerinin OH gerilme titreşimlerinden kaynaklandığı tespit edilmiştir. **3** kompleksinin yapısında bulunan monoanyonik pydcH'a karboksilik asit piki 1710 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Komplekslerin yapısında bulunan piridin halkalarına ait aromatik CH gerilme titreşimleri, $3091\text{-}2850\text{ cm}^{-1}$ aralığında zayıf pikler olarak görülmektedir. **2** kompleksinin IR spektrumunda $1647, 1585\text{ cm}^{-1}$ 'de ve **3** kompleksinde $1660, 1598\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen şiddetli piklerin, pydc ligantında bulunan karboksil grubuna ait asimetric, **2**'de $1388, 1338$ ve **3**'de 1354 cm^{-1} 'deki orta şiddetteki pikler ise simetrik gerilme titreşimlerine ait olduğu düşünülmektedir.

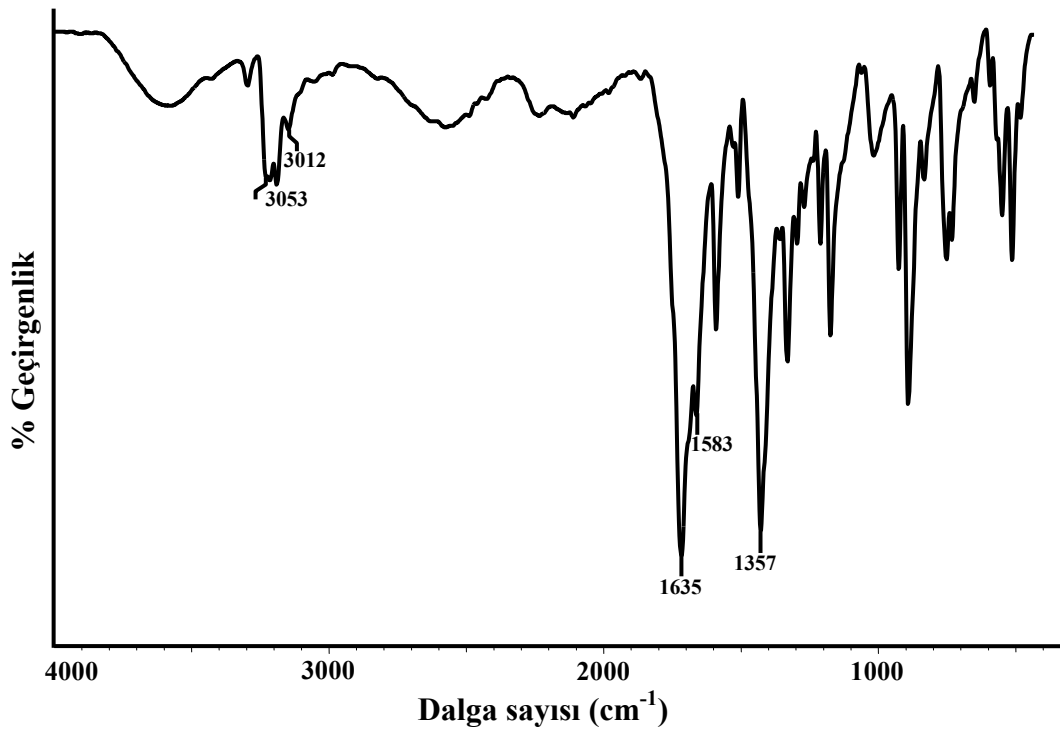


Şekil 4.4. 2 kompleksinin IR spektrumu

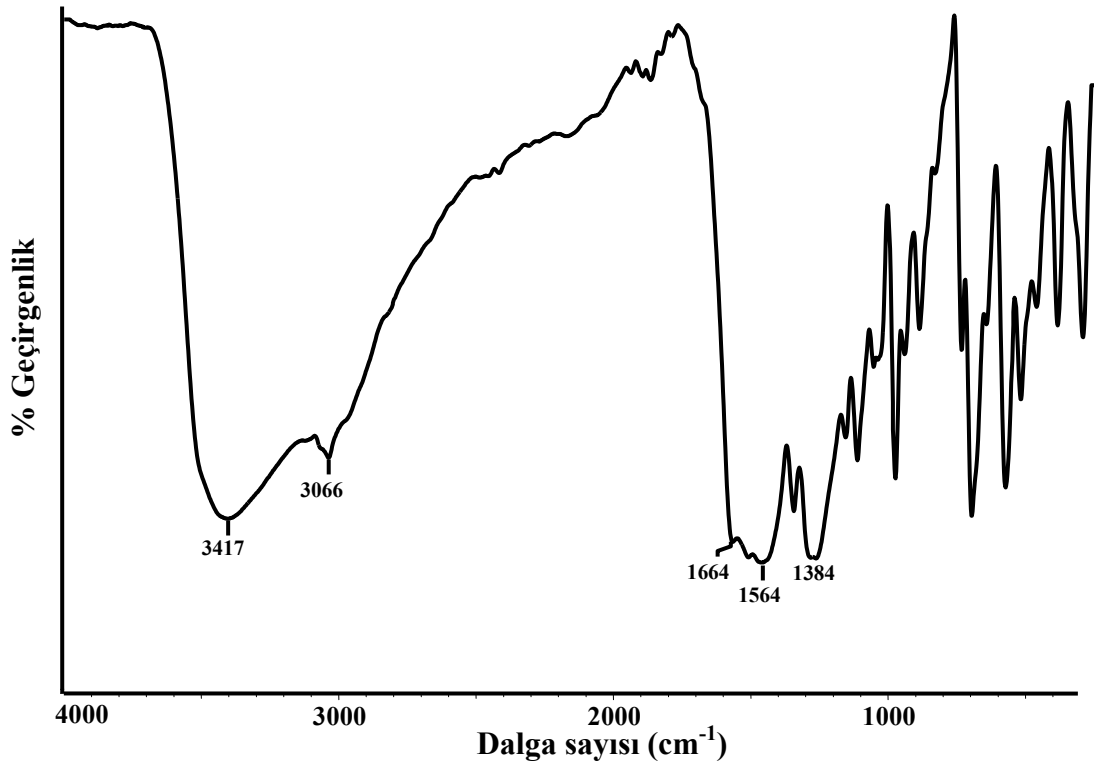


Şekil 4.5. 3 kompleksinin IR spektrumu

Yapılarında 1,2-di(4-piridinil)etan ligantı bulunan $\{\text{dpetanH}_2[\text{Cu}(\mu\text{-pydc})_2]\}_n$ (**4**) ve $[\text{Cd}(\mu\text{-pydc})(\mu\text{-dpetan})_{0,5}(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (**7**) komplekslerinin IR spektrumları birlikte incelenmiştir. Sırasıyla Şekil 4.6. ve 4.7’de verilen komplekslere ait IR spektrumları incelendiğinde, akua ligantı içeren **7** kompleksinde 3417 cm^{-1} ’de gözlenen şiddetli ve yayvan bantlar OH gerilme titreşimlerinden kaynaklandığı belirlenmiştir. **4** kompleksindeki protonlanmış dpetanH₂ ligantının yapısında bulunan N-H gruplarına ait gerilme titreşimlerine ait pik ise orta şiddette 3389 cm^{-1} ’de gözlenmiştir. Komplekslerin IR spektrumlarında $3086\text{-}3013\text{ cm}^{-1}$ ’de gözlenen birbirine yakın pikler aromatik CH gruplarına ait karakteristik gerilme titreşimlerinden kaynaklandığı belirlenmiştir. **4** kompleksinin IR spektrumunda 1635 , 1583 cm^{-1} ’de ve **7** kompleksinde 1664 , 1564 cm^{-1} ’de gözlenen şiddetli piklerin, pydc ligantında bulunan karboksil grubuna ait asimetrik, **4**’de 1357 ve **7**’de 1384 cm^{-1} ’de gözlenen simetrik gerilme titreşimlerine ait olduğu düşünülmektedir.

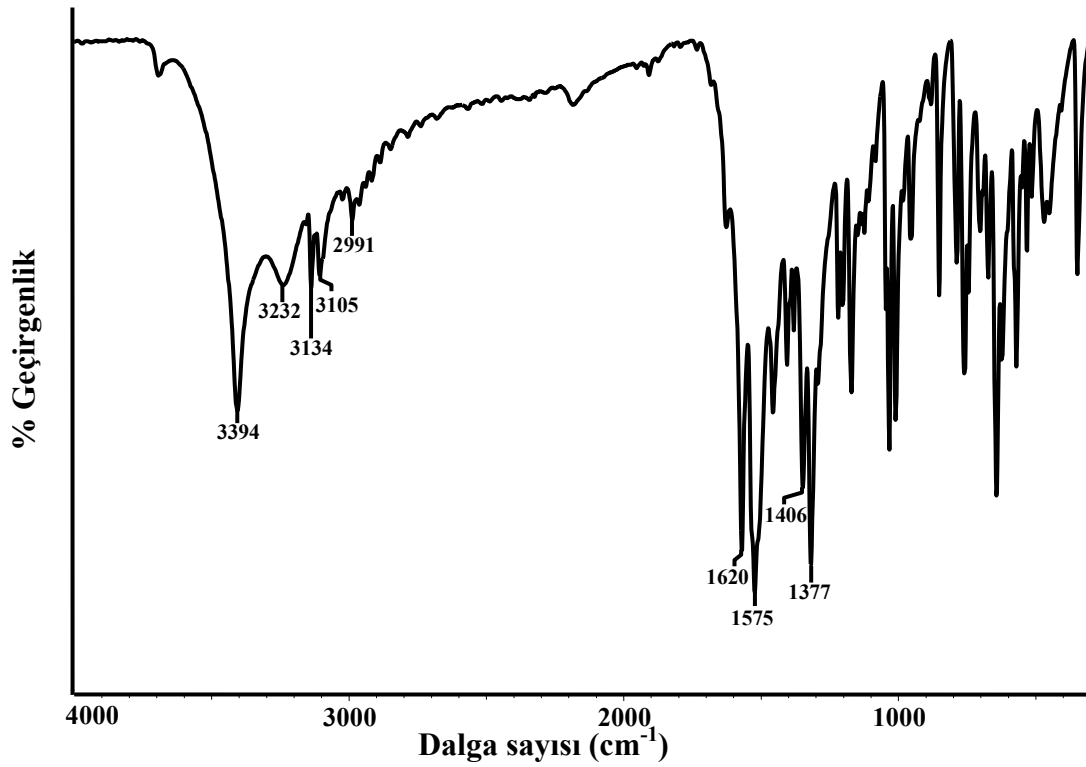


Şekil 4.6. **4** kompleksinin IR spektrumu



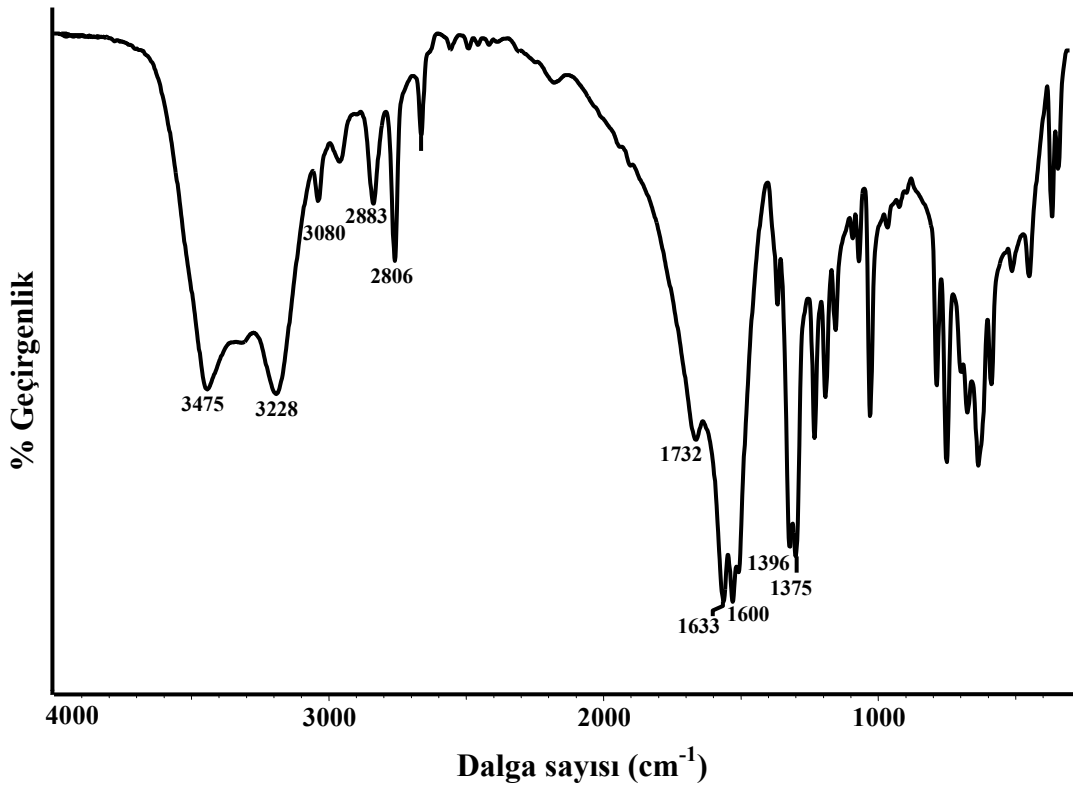
Şekil 4.7. 7 kompleksinin IR spektrumu

$[\text{Cd}(\mu\text{-pydc})(\text{H}_2\text{O})(\mu\text{-obix})]_n$ (**8**) kompleksinin IR spektrumunda maksimumu 3394 cm^{-1} 'de gözlenen yayvan bant akua ligantından kaynaklandığı belirlenmiştir (Şekil 4.8.). Kompleksin yapısındaki obix ligantlarının varlığı $3134\text{-}2991\text{ cm}^{-1}$ merdiven biçimindeki orta şiddetli C-H gerilme titreşimlerine ait bant ile anlaşılmıştır. 1620 , 1575 ve 1406 , 1377 cm^{-1} 'de gözlenen keskin pikler kompleksin yapısındaki pydc ligantındaki karbonil gruplarına ait sırasıyla asimetric ve simetric gerilme titreşimleri olduğu belirlenmiştir.



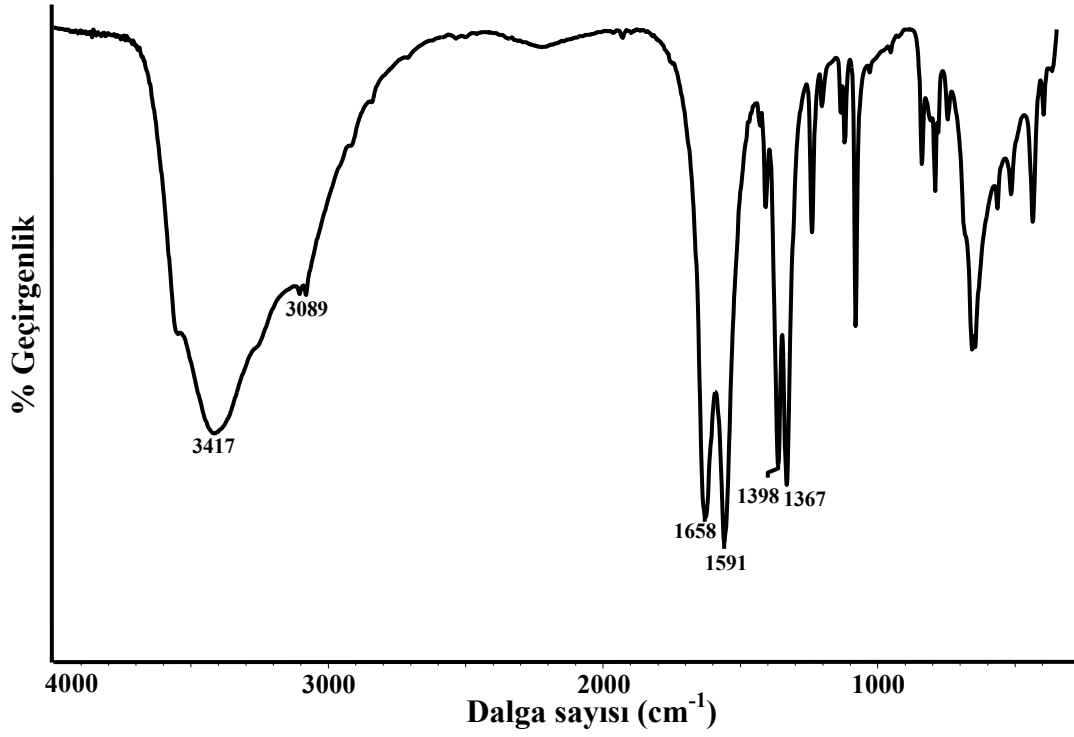
Şekil 4.8. 8 kompleksinin IR spektrumu

$\{K_4[Zn(pydc)_2(CHO_2)](CHO_2) \cdot 2H_2O \cdot HCHO_2\}_n$ (11) kompleksinin IR spektrumunda maksimumu 3475 cm^{-1} 'de gözlenen geniş bant kompleksin yapısında bulunan akua ligantlarından kaynaklandığı belirlenmiştir (Şekil 4.9.). $3080\text{-}2711\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenen orta şiddetteki pikler pydc ligantındaki aromatik C-H gerilme titreşimlerinden ve/veya format iyonu ile formik asit'te bulunan alifatik C-H gerilme titreşimlerinden kaynaklandığı düşünülebilir. 1732 cm^{-1} 'de gözlenen omuz biçimindeki pik kompleksteki formik asitin yapısındaki COOH gerilme titreşimine karşılık gelmekte olduğu tespit edilmiştir. $1633, 1600\text{ cm}^{-1}$ 'de ve $1396, 1375\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen şiddetli pikler pydc ligantındaki karboksilat gruplarındaki veya format ligantına ait sırasıyla asimetrik ve simetrik gerilme titreşimlerinden kaynaklandığı belirlenmiştir.

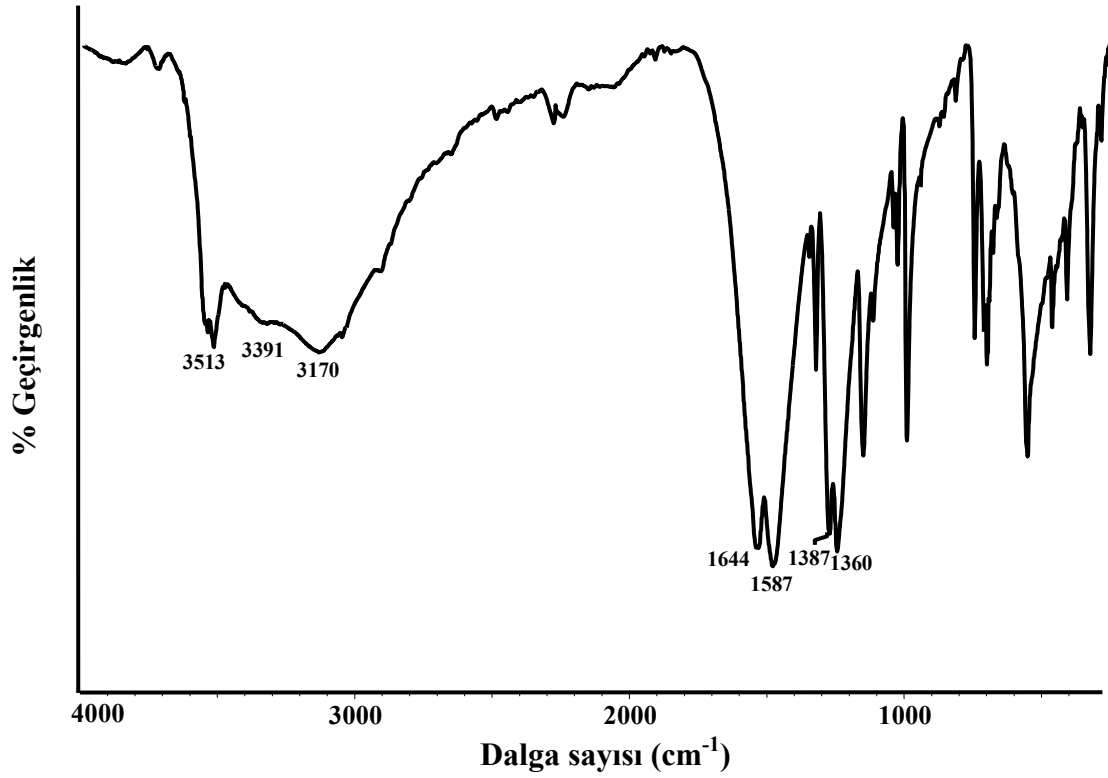


Şekil 4.9. 11 kompleksinin IR spektrumu

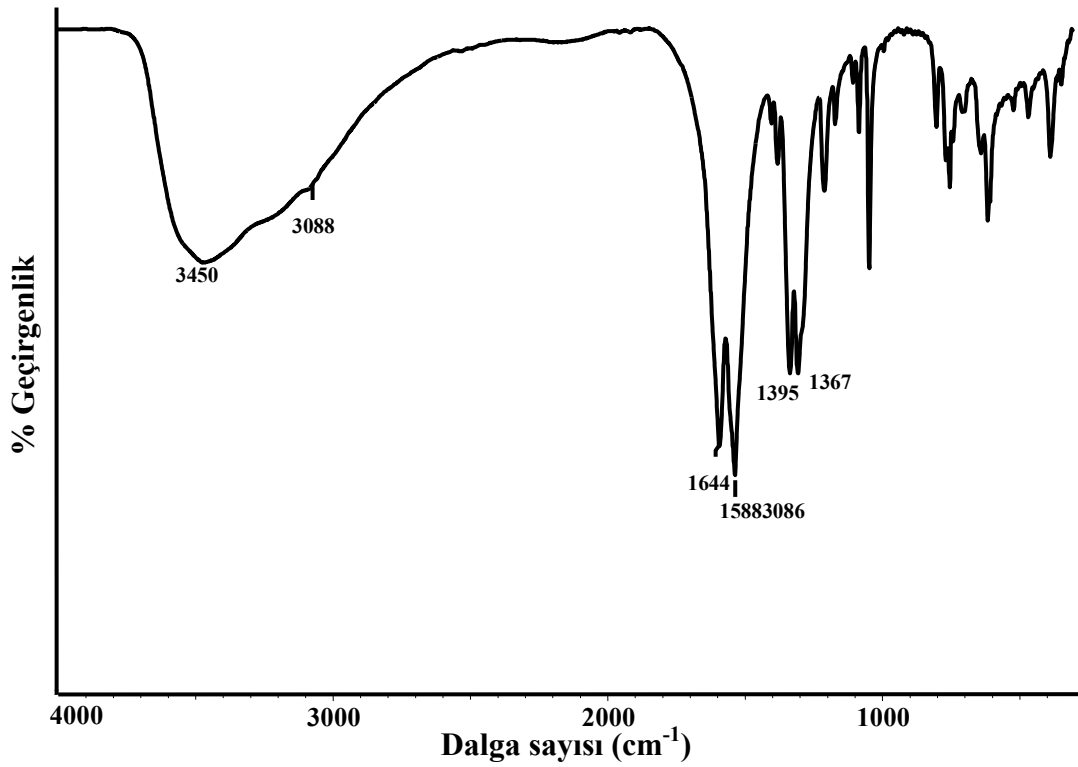
$[\text{Li}_2(\text{H}_2\text{O})_6\text{Cu}(\mu\text{-pydc})_2]_n$ (9), $\{\text{K}_2[\text{Cu}(\mu\text{-pydc})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ (10) ve $\{[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cu}(\mu\text{-pydc})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (17) komplekslerin yapıları benzer olduğu için birlikte tartışıldı. Komplekslerin IR spektrumlarında $3513\text{-}3417\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenen geniş bant komplekslerin yapılarında bulunan su moleküllerine ait OH gerilme titreşimlerinden kaynaklandığı tespit edilmiştir. (Şekil 4.10., 4.11. ve 4.12.). $3170\text{-}3088\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenen orta şiddetteki pikler aromatik CH gerilme titreşimlerinden kaynaklandığı düşünülmektedir. $1658\text{-}1587$ ve $1398\text{-}1360\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen şiddetli pikler komplekslerinde bulunan pydc ligantına ait sırasıyla asimetrik ve simetrik karboksilat gerilme titreşimleri olarak değerlendirilebilir.



Şekil 4.10. 9 kompleksinin IR spektrumu

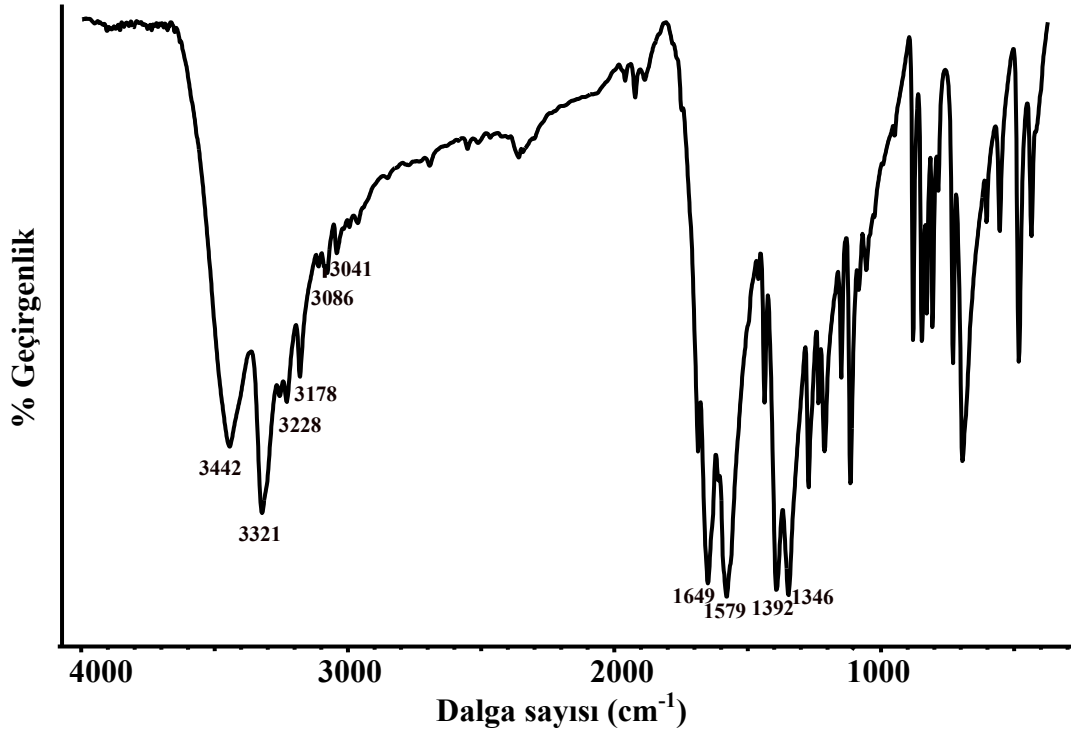


Şekil 4.11. 10 kompleksinin IR spektrumu

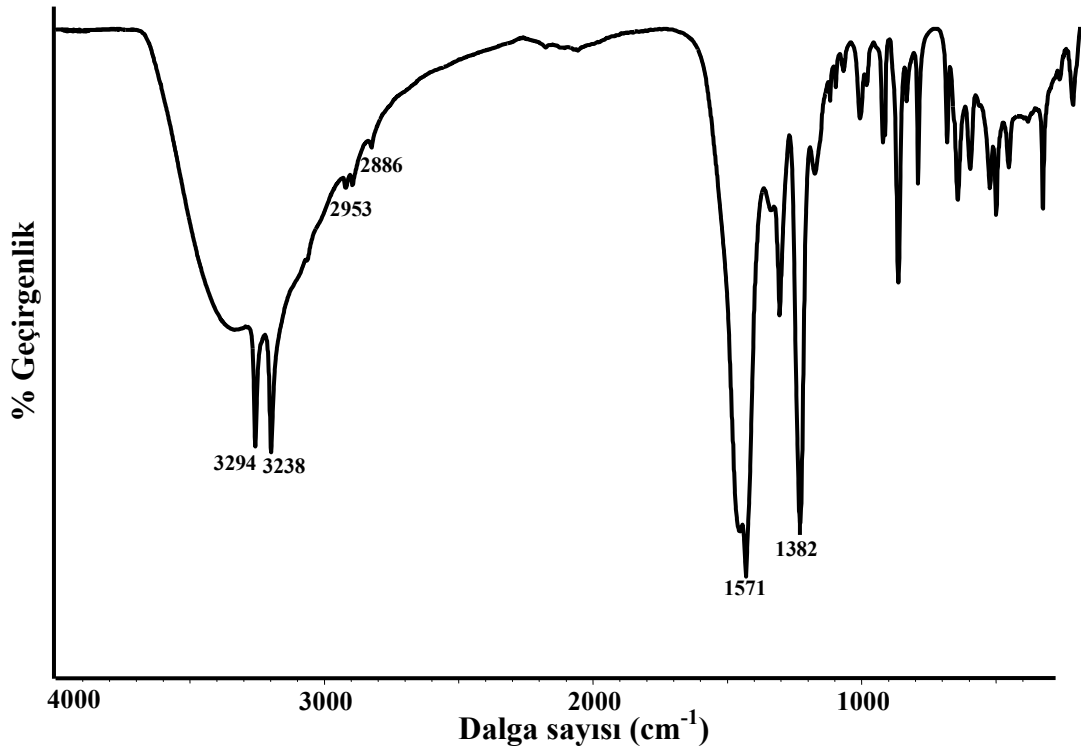


Şekil 4.12. 17 kompleksinin IR spektrumu

Sırasıyla Şekil 4.13. ve Şekil 4.14.'de gösterilen $[\text{Cu}(\mu\text{-pydc})_2\text{Ag}_2(\mu\text{-H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_2]_n$ (**12**) ve $[\text{Cu}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Ag}_2(\text{pydc})_2(\mu\text{-en})] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**13**) kompleksin IR spektrumunda 3345 ve 3442 cm^{-1} 'de gözlenen yayvan bant kompleksin yapısında bulunan su moleküllerinden kaynaklandığı tespit edilmiştir. **12** kompleksinde 3228'de **13** kompleksinde 3294 ve 3238 cm^{-1} 'de gözlenen çatal biçimindeki şiddetli pikler sırasıyla amin ve etilendiamin ligantında bulunan N-H gruplarının varlığını göstermiştir. Kompleksin yapısında bulunan piridin-2,3-dikarboksilat ligantının karboksilat gruplarına ait asimetrik ve simetrik gerilme titreşimleri keskin pikler halinde sırasıyla **12**'de 1649, 1579 ve 1392, 1346 cm^{-1} 'de **13**'de 1571 ve 1382 cm^{-1} 'de gözlenmiştir.

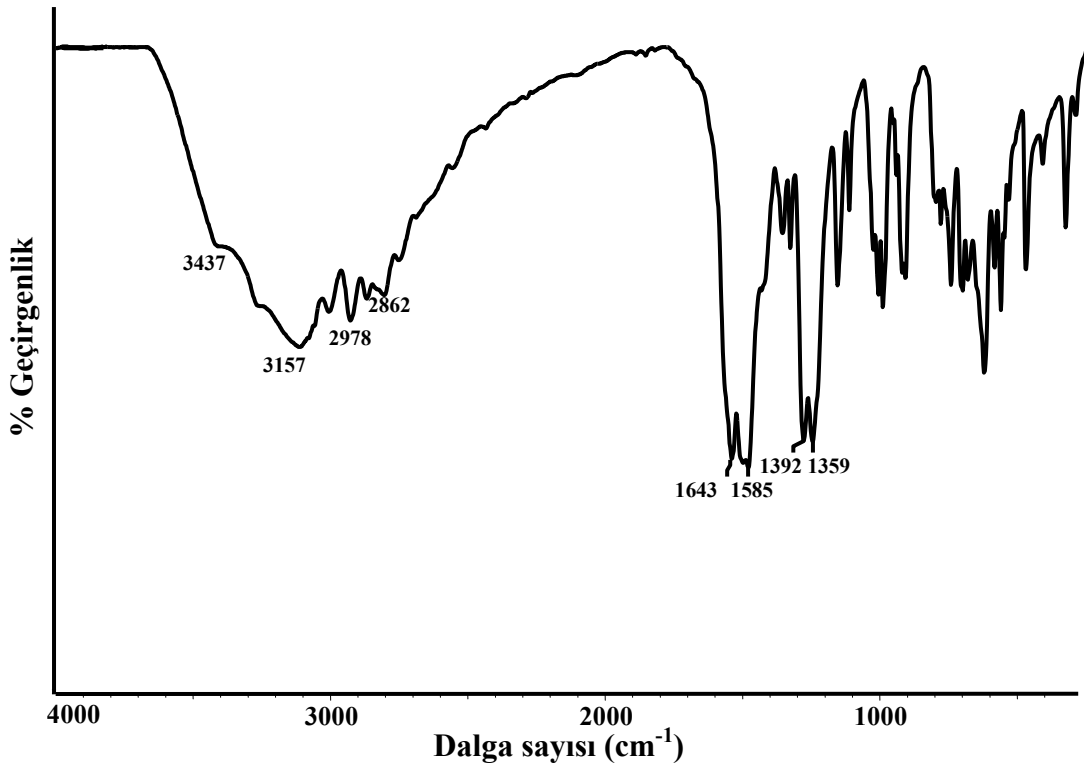


Şekil 4.13. 12 kompleksinin IR spektrumu



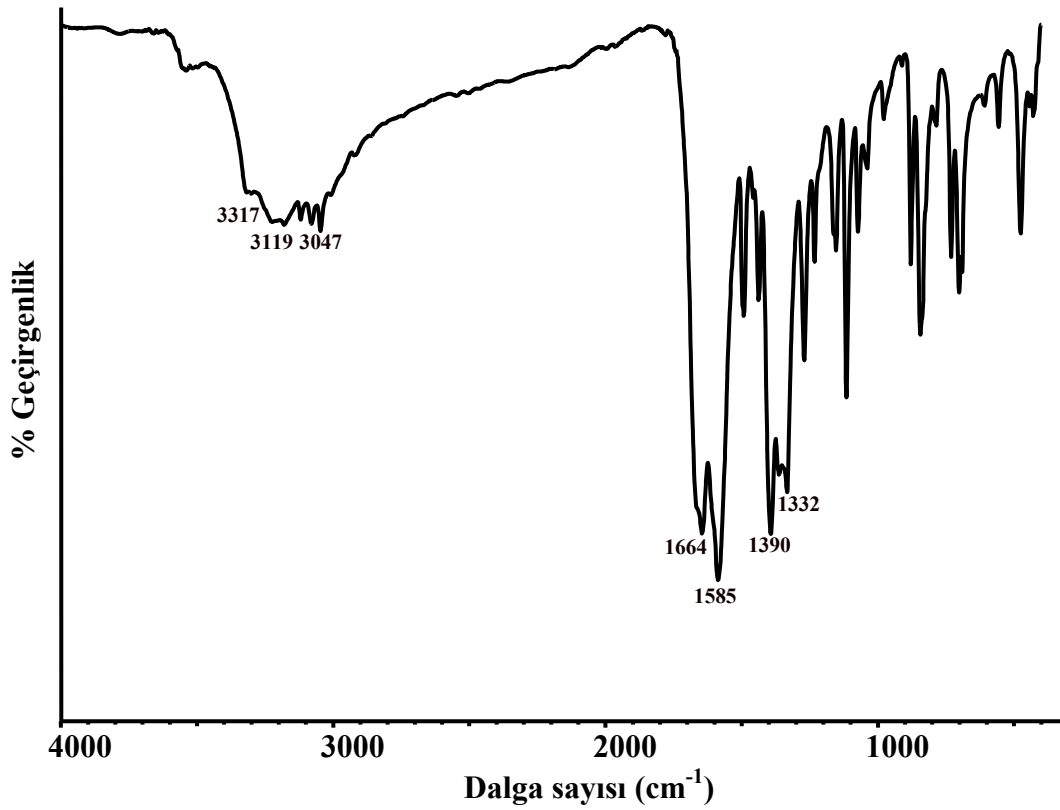
Şekil 4.14. 13 kompleksinin IR spektrumu

$[\text{Ag}(\text{prz})_2\text{Ag}(\text{prz})_3\text{Cu}(\mu\text{-pydc})(\text{pydc})(\text{prz})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**14**) kompleksinde bulunan kristal su moleküllerine ait gerilme titreşimleri 3437 cm^{-1} 'de yayvan bir bant olarak gözlenmiştir (Şekil 4.15.). 3157 cm^{-1} 'de gözlenen şiddetli pik aromatik CH gerilme titreşimlerinden, 2978 ve 2862 cm^{-1} ardı ardına gözlenen pikler ise pirazol ligantına ait karakteristik C-H gerilme titreşimleri olarak düşünülmektedir. Kompleksin IR spektrumunda 1643 , 1585 ve 1392 , 1359 cm^{-1} 'de gözlenen şiddetli pikler kompleksin yapısındaki pydc ligantının varlığını doğrulamaktadır.



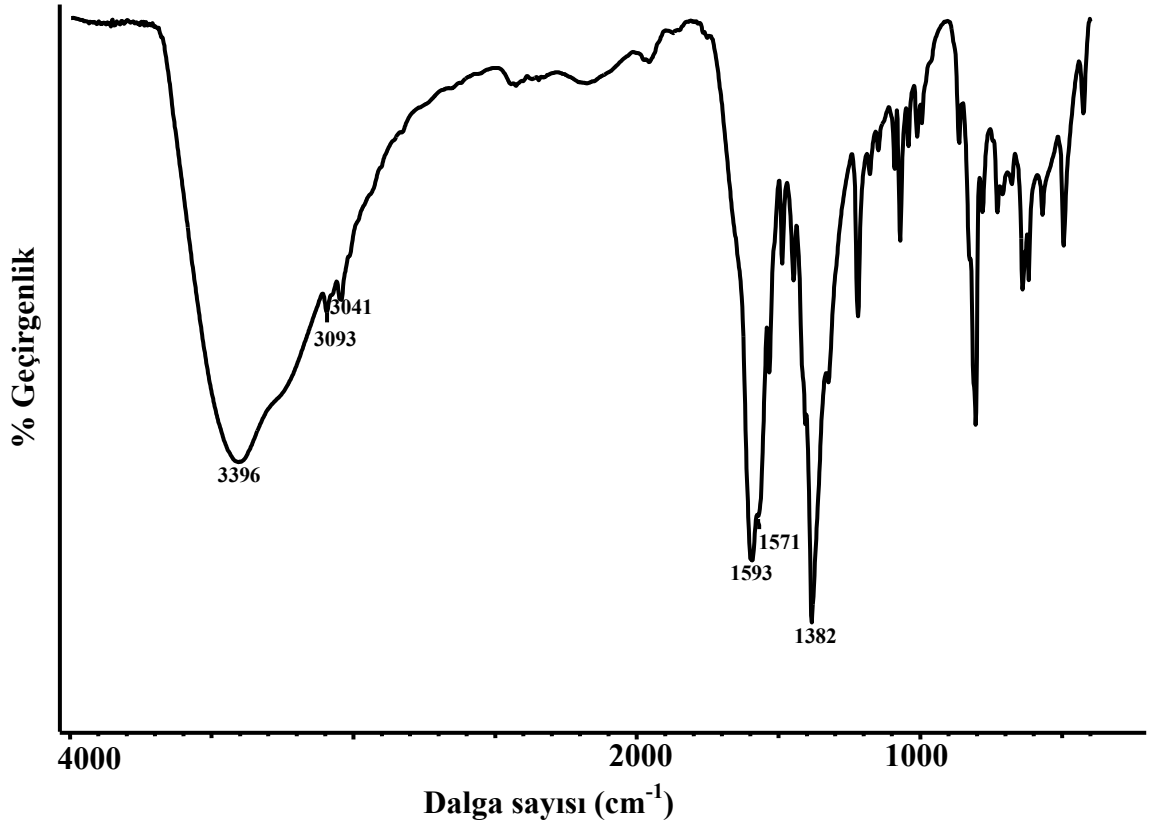
Şekil 4.15. 14 kompleksinin IR spektrumu

IR spektrumu Şekil 4.16'da verilen $\{[\text{Ag}_2(\mu\text{-dmpz})_2\text{Cu}(\mu\text{-pydc})(\mu\text{-pydc})]\cdot 5\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**15**) kompleksinde 3421 cm^{-1} 'de gözlenen yayvan bantlar kompleksin yapısında su molekülü bulunduğunu doğrulamaktadır. Kompleksin yapısında bulunan dmpz ligantlarının yapısında bulunan metil gruplarına ait C-H gerilme titreşimleri 3080 cm^{-1} civarında gözlenmiştir. Kompleksinin IR spektrumunda 1664 , 1585 ve 1390 , 1332 cm^{-1} 'de gözlenen şiddetli pikler kompleksin yapısında bulunan pydc ligantının karboksilat gruplarına ait asimetrik ve simetrik gerilme titreşimlerinden kaynaklandığı tespit edilmiştir.

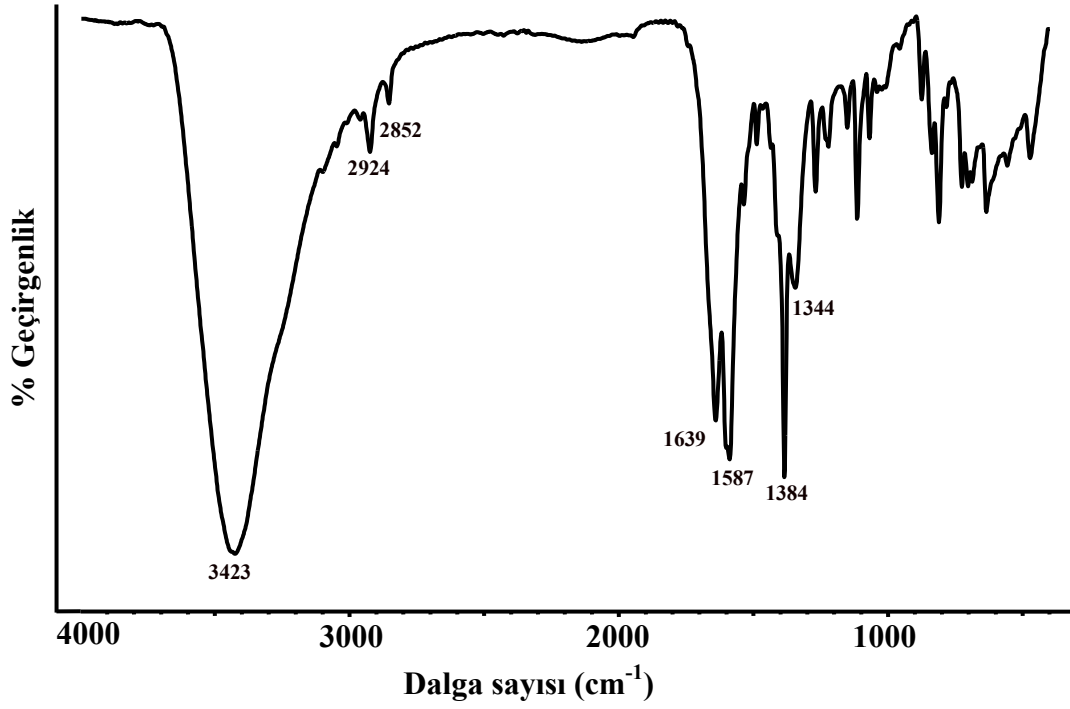


Şekil 4.16. 15 kompleksinin IR spektrumu

4,4'-bipiridin ligantı içeren $\{[Ag_5(\mu\text{-pydc})_2(\mu\text{-bipy})_4]NO_3 \cdot 11H_2O\}_n$ (**5**) ve $\{[Cu(\mu\text{-pydc})_2Ag_2(\mu\text{-bipy})] \cdot 6H_2O\}_n$ (**16**) komplekslerinin IR spektrumları birlikte incelenmiştir. Sırasıyla Şekil 4.17. ve 4.18'de verilen komplekslere ait IR spektrumları incelendiğinde, 3396 ve 3423 cm^{-1} 'de gözlenen yayvan piklerin komplekslerin yapısında bulunan kristal su moleküllerinden kaynaklandığı tespit edilmiştir. **5** kompleksinde 3093 ve 3041 cm^{-1} 'de ise 2924 ve 2852 cm^{-1} 'de gözlenen zayıf pikler piridin halkalarındaki aromatik C-H gerilme titreşimlerinden kaynaklandığı tespit edilmiştir. Komplekslerin yapılarında bulunan pydc ligantının karboksilat gruplarına ait asimetrik gerilme titreşimleri **5** kompleksinde 1593 ve 1571 cm^{-1} asimetrik gerilme titreşimi 1382 cm^{-1} , **16** kompleksinde ise asimetrik gerilme titreşimleri 1639 ve 1587 cm^{-1} 'de simetrik gerilme titreşimleri ise 1384 ve 1344 cm^{-1} 'de gözlenmiştir.



Şekil 4.17. 5 kompleksinin IR spektrumu



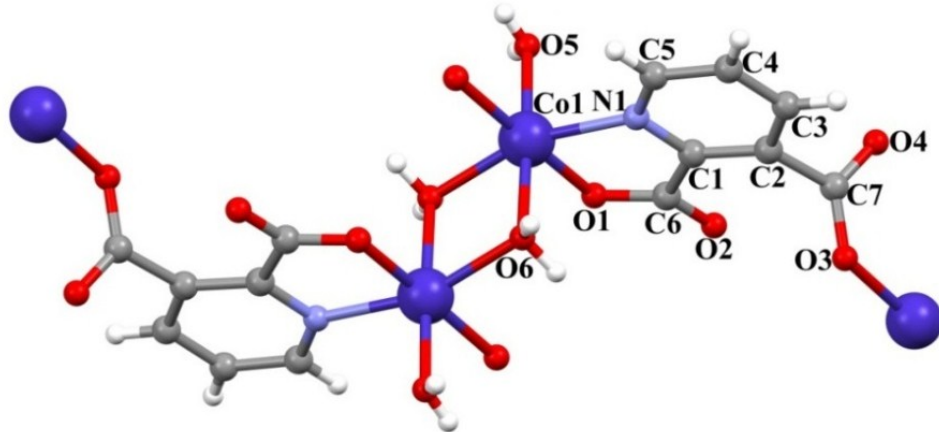
Şekil 4.18. 16 kompleksinin IR spektrumu

4.3. X-ışınları Tek Kristal Çalışmaları

Tüm komplekslerin yapısı, X-ışınları tek kristal çalışması ile aydınlatılmıştır. İki ve üç boyutlu koordinasyon polimerlerinin topolojik analizleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen kristallere ait kristallografik veriler Çizelge 4.3.-4.6.'da özetlenmiştir.

[Co(μ-pydc)(μ-H₂O)(H₂O)]_n (1)

[Co(μ-pydc)(μ-H₂O)(H₂O)]_n (1) kompleksinin kristal yapısı Şekil 4.19'da verilmiş, bağ uzunlukları ve hidrojen bağ geometrileri ise Çizelge 4.7.'de özetlenmiştir. 1 kompleksi P2₁/n uzay grubunda ve monoklinik sistemde kristallenmiştir. Kompleksin asimetrik biriminde bir kobalt(II) iyonu, bir pydc ligantı ve iki akua ligantı yer aldığı görülmüştür. Co(II) iyonlarının bozulmuş sekiz yüzlü geometrisi, iki farklı pydc ligantından gelen iki oksijen bir azot atomu ve üç akua ligantıyla oluşmuştur. İki akua ligantı Co(II) iyonlarını birbirine bağlayarak literatürde az gözlenen [Co₂(μ-H₂O)₂] birimini oluşturmuştur (Şekil 4. 20.). Kompleksin bir boyutlu yapısı pydc ligantlarının Co(II) iyonuna koordine olmasıyla oluşmuştur. Bir boyutlu yapının kobalt dimerleriyle bağlanması sonucu kompleksin iki boyutlu yapısı meydana gelmiştir. (Şekil 4. 21.). Co(II) iyonlarının düğüm olarak kabul edilerek yapılan topolojik hesaplamalar ile iki boyutlu kompleksin, 3-bağlı düğümler içeren 6³ nokta sembolüne sahip bal peteği biçiminde (Shubnikov hegzagonal tabakası, hcb) olduğunu belirlenmiştir (Şekil 4. 22.). (Blatov, et al., 2000). Tabakada dört dimer birimin birbirine bağlanmasıyla dikdörtgen biçimindeki 8,44 x 15,18 Å boyutlarında olan gözenekler oluştuğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.19. [Co(μ-pydc)(μ-H₂O)(H₂O)]_n (1) kompleksinin yapısı

Çizelge 4.3. 1-5 komplekslerinin kristal verileri

Kompleks	1	2	3	4	5
Formülü	C ₇ H ₇ CoNO ₆	C ₃₈ H ₄₀ Cu ₃ N ₆ O ₁₅	C ₃₈ H ₂₈ CuN ₆ O ₈	C ₂₆ H ₂₀ CuN ₄ O ₈	C ₁₄ H ₂₈ Ag ₅ N ₃ O ₂₂
MA (g mol⁻¹)	260,07	1011,38	760,20	580,00	1124,64
Difraktometre	Stoe IPD	Nonius Kappa CCD	Nonius Kappa CCD	Nonius Kappa CCD	Stoe IPDS
Rad. /λ (Å)			MoK _α /0,71073		
Sıcaklık (K)	297	173	297	297	296
Renk	Kırmızı	Kırmızı	Mavi	Mavi	Renksiz
Kristal sistemi	Monoklinik	Triklinik	Monoklinik	Triklinik	Ortorombik
Uzay grubu	P2 ₁ /n	P-1	P2 ₁ /n	P-1	Pcca
a (Å)	5,3747 (3)	13,1759 (2)	13,2624 (3)	6,7226 (2)	52,6731(10)
b (Å)	11,4022 (6)	13,6060 (2)	10,2274 (2)	8,0901 (2)	10,7065 (3)
c (Å)	14,2574 (3)	13,8449 (2)	14,2741 (3)	11,2557 (2)	22,7514 (4)
α (°)	90	95,638 (2)	90	74,525 (2)	90
β (°)	108,141	107,740 (2)	116,192 (2)	83,848 (2)	90
γ (°)	90	117,224 (2)	90	83,700 (2)	90
V (Å³)	830,31 (8)	2017,66 (5)	1737,33 (6)	584,46 (2)	12830,50 (5)
Z	4	2	2	1	4
d (g cm⁻³)	2,080	1,665	1,453	1,648	1,788
θ_{maks.} (°)	26,5	28,3	27,9	28,3	23,6
R[I>2σ(I)]	0,021	0,030	0,044	0,025	0,085
wR[I>2σ(I)]	0,051	0,089	0,126	0,065	0,240
S	1,04	1,06	1,05	1,08	1,11

Çizelge 4.4. 6-9 komplekslerinin kristal verileri

Kompleks	6	7	8	9
Formülü	$C_7H_5CdNO_5$	$C_{13}H_{13}CdN_2O_6$	$C_{21}H_{19}CdN_5O_5$	$C_7H_9Cu_{0,5}LiNO_7$
MA (g mol⁻¹)	295,52	405,65	533,81	257,86
Difraktometre	Rigaku R-AXIS RAPID-S	Nonius Kappa CCD	Nonius Kappa CCD	Rigaku R-AXIS RAPID-S
Rad. /λ (Å)	MoK $_{\alpha}$ /0,71073			
Sıcaklık (K)	293	297	297	293
Renk	Renksiz	Renksiz	Renksiz	Mavi
Kristal sistemi	Monoklinik	Monoklinik	Ortorombik	Triklinik
Uzay grubu	P2 ₁ /c	P2 ₁ /c	Pbca	P-1
a (Å)	6,5540 (5)	15,2909 (6)	15,5047 (2)	6,3880 (5)
b (Å)	11,0530 (5)	11,2509 (5)	11,1487 (2)	8,7810 (5)
c (Å)	10,7640 (5)	8,2130 (3)	24,1436 (4) Å	10,056 (5)
α (°)	90	90	90	114,238 (5)
β (°)	97,620 (5)	99,367 (2)	90	100,951 (5)
γ (°)	90	90	90	90,964 (5)
V (Å³)	772,90 (8)	1394,09 (10)	4173,40 (12)	502,10 (5)
Z	4	4	8	2
d (g cm⁻³)	2,540	1,933	1,699	1,705
$\theta_{maks.}$ (°)	26,4	28,3	28,3	26,4
R[I>2σ(I)]	0,021	0,019	0,022	0,040
wR[I>2σ(I)]	0,049	0,051	0,059	0,107
S	1,13	1,08	1,10	1,06

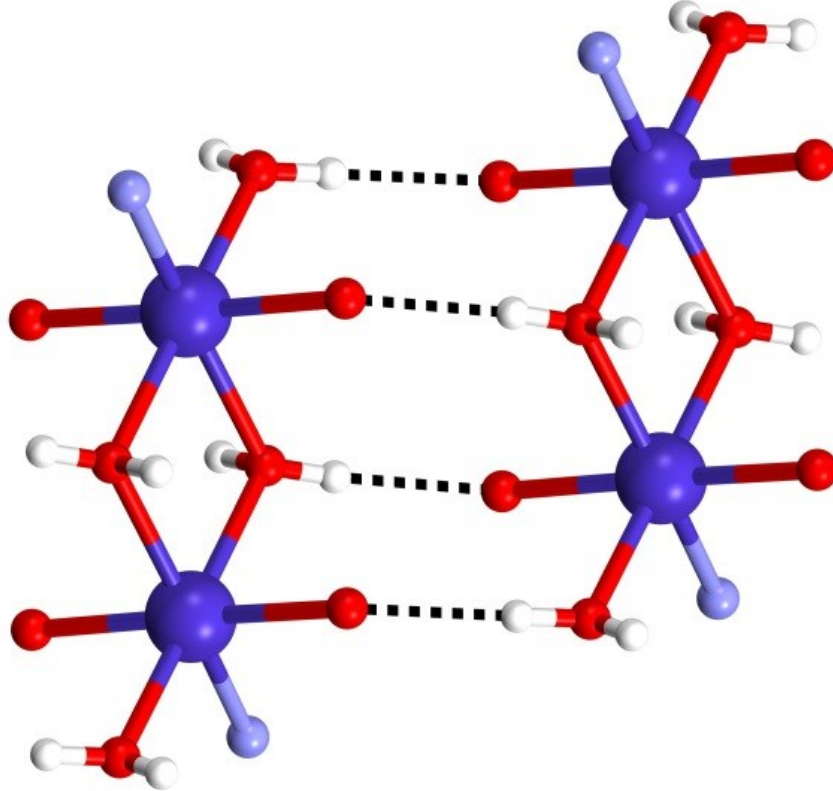
Çizelge 4.5. 11-14 komplekslerinin kristal verileri

Kompleks	10	11	12	13
Formülü	$C_{14}H_{12}CuK_2N_2O_{11}$	$C_{17}H_{14}K_4N_2O_{16}Zn$	$C_{14}H_{14}Ag_2CuN_4O_9$	$C_{20}H_{42}Ag_2CuN_8O_{14}$
MA (g mol⁻¹)	526,00	724,07	661,57	933,94
Difraktometre	Bruker Kappa APEXII	Nonius Kappa CCD	Stoe IPDS	Bruker Kappa APEXII
Rad. /λ (Å)	MoK $_{\alpha}$ /0,71073			
Sıcaklık (K)	293	293	293	293
Renk	Mavi	Renksiz	Açık mavi	Eflatun
Kristal sistemi	Triklinik	Monoklinik	Monoklinik	Monoklinik
Uzay grubu	P-1	P2 ₁ /c	C2/c	C2/c
a (Å)	6,8309 (5)	15,8537 (3)	15,8543 (14)	23,39600
b (Å)	7,8300 (6)	7,5553 (1)	6,8534 (4)	6,65400
c (Å)	17,8331 (13)	22,6361 (4)	16,7433 (15)	23,77500
α (°)	87,225 (4)	90	90	90
β (°)	86,004 (4)	109,696 (2)	90,365 (7)	112,264 (3)
γ (°)	67,693 (4)	90	90	90
V (Å³)	880,05 (9)	2552,71 (7)	1819,2 (3)	3425,29 (3)
Z	2	4	4	4
d (g cm⁻³)	1,985	1,884	2,415	1,811
$\theta_{maks.}$ (°)	26,4	28,3	28,1	28,5
R[I>2σ(I)]	0,046	0,032	0,032	0,0631
wR[I>2σ(I)]	0,132	0,104	0,080	0,2230
S	1,16	1,10	1,07	1,12

Çizelge 4.6. 14-17 komplekslerinin kristal verileri

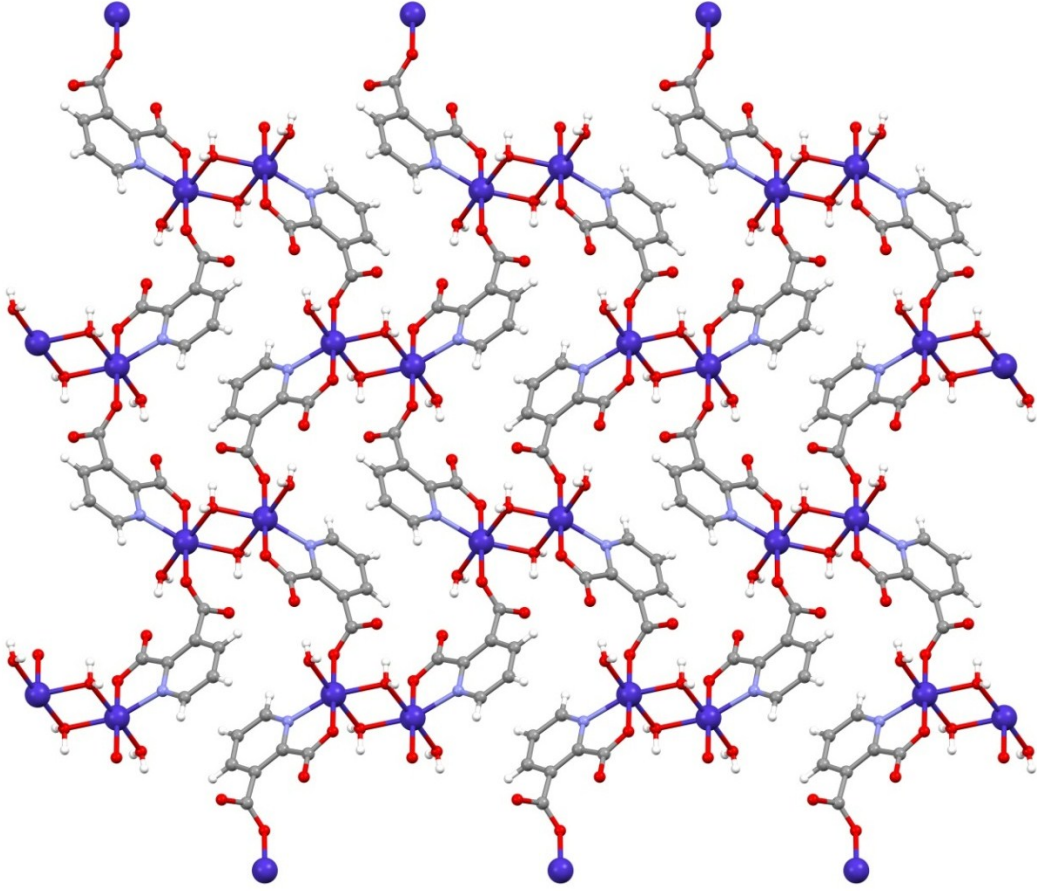
Kompleks	14	15	16	17
Formülü	$C_{32}H_{32}Ag_2CuN_{14}O_9$	$C_{18}H_{26}AgCuN_3O_4$	$C_{34}H_{34}Ag_2CuN_6O_{14}$	$C_{14}H_{18}CdCuN_2O_{14}$
MA (g mol⁻¹)	1036,00	519,83	1029,95	614,26
Difraktometre	Stoe IPDS	Stoe IPDS	Stoe IPDS	Bruker Kappa APEXII
Rad. /λ (Å)	MoK $_{\alpha}$ /0,71073			
Sıcaklık (K)	293	293	293	293
Renk	Eflatun	Mavi	Mavi	Açık mavi
Kristal sistemi	Monoklinik	Monoklinik	Triklinik	Monoklinik
Uzay grubu	Pc	P21/c	P-1	I2/a
a (Å)	8,6860 (3)	17,0217 (4)	11,4140 (9)	16,4350 (3)
b (Å)	13,9516 (4)	13,7430 (4)	12,6739 (11)	7,07600 (3)
c (Å)	17,3062 (6)	14,1292 (5)	14,2509 (13)	20,0600(3)
α (°)	90	90	70,857 (7)	90
β (°)	112,403 (2)	103,668 (2)	71,755 (6)	107,6580
γ (°)	90	90	74,741 (7)	90
V (Å³)	1938,94 (11)	3211,63 (17)	1819,80 (3)	2222,94 (3)
Z	2	4	2	4
d (g cm⁻³)	1,774	1,075	1,880	1,835
$\theta_{maks.}$ (°)	26,5	26,8	28,0	35,4
R[I>2σ(I)]	0,035	0,042	0,036	0,077
wR[I>2σ(I)]	0,096	0,104	0,077	0,254
S	1,05	1,02	0,96	1,11

Kompleksin üç boyutlu supramoleküler yapısı iki boyutlu tabakalardaki dimer birimlerinin arasında meydana gelen hidrojen bağı etkileşimleriyle oluştuğu tespit edilmiştir (Şekil 4. 23.). İki boyutlu tabakalar arasındaki mesafe 5,37 Å olarak ölçülmüştür.

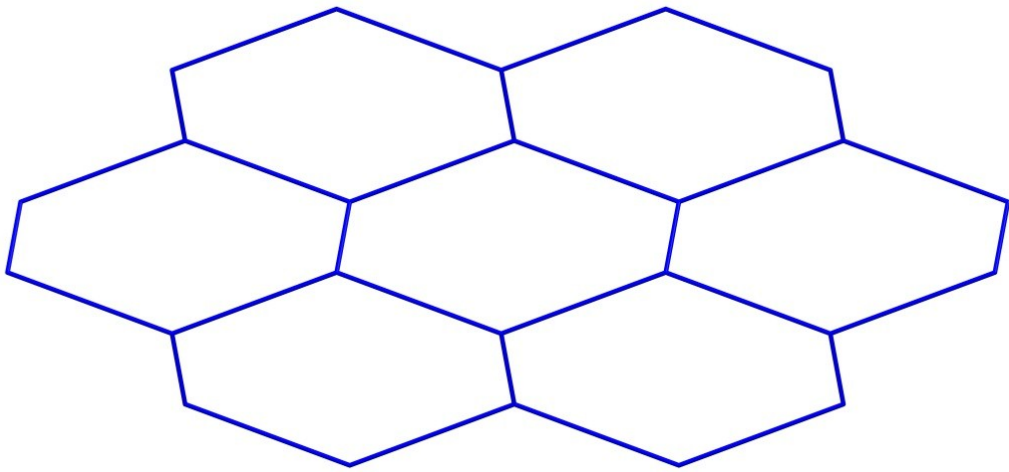


Şekil 4.20. 1 kompleksindeki kobalt dimerleri ve aralarında meydana gelen hidrojen bağları

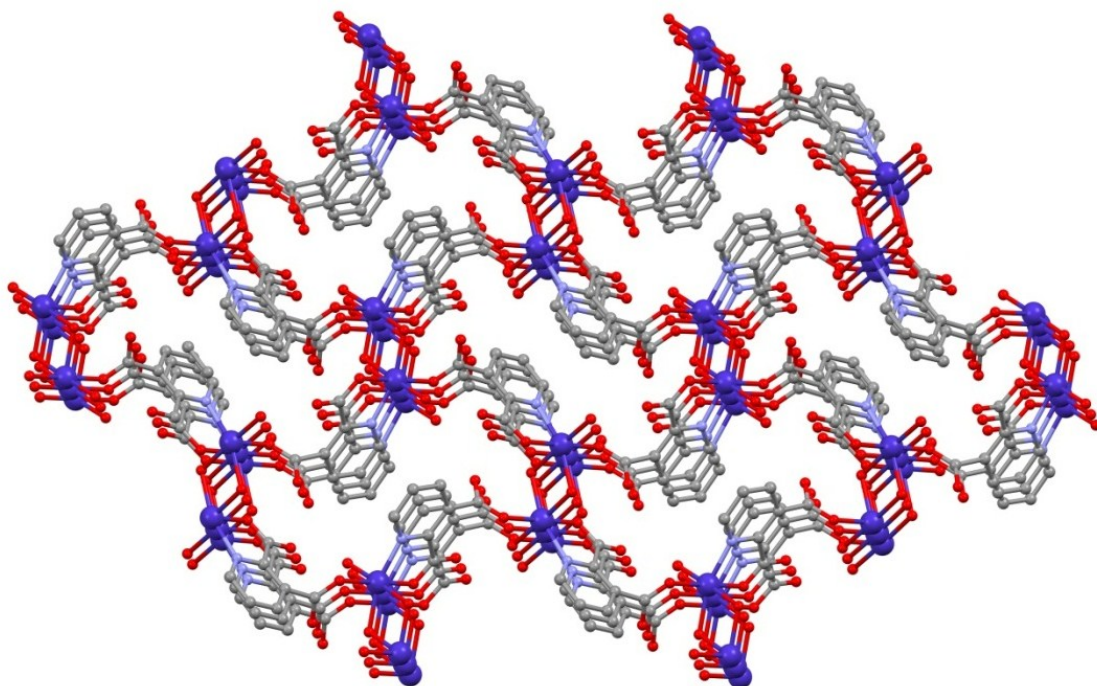
Kompleksin yapısında meydana gelen $\pi \cdots \pi$ ve $C-O \cdots \pi$ etkileşimleri kristal paketlenmesine katkı sağlamıştır. $\pi \cdots \pi$ etkileşimi komşu pydc halkaları arasında meydana geldiği belirlenmiştir. $C-O \cdots \pi$ etkileşimleri ise C6-O2 ile piridin halkası arasında oluşmuştur.



Şekil 4.21. 1 kompleksinin 2D tabakalı yapısı



Şekil 4.22. 1 kompleksinin topolojik yapısı



Şekil 4.23. 1 kompleksinin 3D suprakristal yapısı

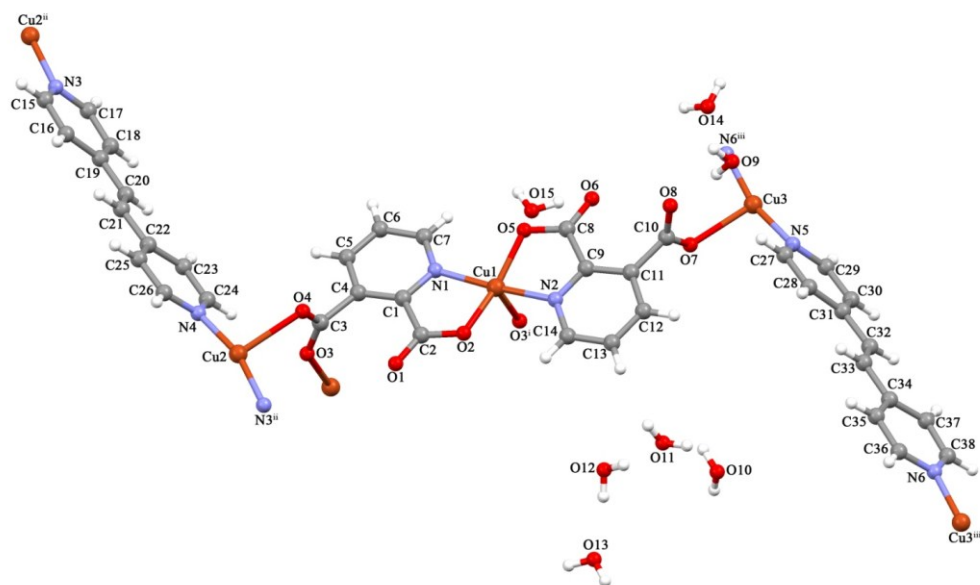
Çizelge 4.7. 1 kompleksinin bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağ geometrileri*

Bağ uzunluğu (Å)			
N1-Co1	2,0954 (13)	O5-Co1	2,0900 (14)
O1-Co1	2,0544 (11)	O6-Co1	2,1305 (12)
O3-Co1 ⁱ	2,0928 (11)	O6-Co1 ⁱⁱ	2,1871 (12)
Bağ açıları (°)			
O1-Co1-O5	87,45 (6)	O1-Co1-N1	79,04 (5)
O1-Co1-O3 ⁱⁱⁱ	176,58 (5)	O5-Co1-N1	94,51 (5)
O5-Co1-O3 ⁱⁱⁱ	89,38 (5)	O3 ⁱⁱⁱ -Co1-N1	102,50 (5)
O1-Co1-O6	88,58 (5)	N1-Co1-O6	161,69 (5)
O5-Co1-O6	98,39 (5)	O1-Co1-O6 ⁱⁱ	93,41 (5)
O3 ⁱⁱⁱ -Co1-O6	90,62 (5)	O5-Co1-O6 ⁱⁱ	178,11 (5)
O3 ⁱⁱⁱ -Co1-O6 ⁱⁱ	89,72 (5)	O6-Co1-O6 ⁱⁱ	79,96 (5)
N1-Co1-O6 ⁱⁱ	87,31 (5)		
V-H...A	H...A (Å)	V...A (Å)	V-H...A (°)
O5-H5A...O3 ^{iv}	1,93 (3)	2,7777 (19)	176 (3)
O5-H5B...O2 ⁱⁱⁱ	1,98 (3)	2,7084 (19)	171 (3)
O6-H6A...O1 ^v	1,91 (3)	2,6931 (17)	174 (2)
O6-H6B...O4 ⁱⁱⁱ	1,67 (3)	2,5430 (17)	168 (3)

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



Kristal yapısı Şekil 4.24.'de, bağ uzunlukları ve hidrojen bağ geometrileri ise Çizelge 4.8.'de verilmiştir. **2** kompleksi triklinik sistemde ve *P*-1 uzay grubunda kristallenmiştir. Kompleksin asimetrik biriminde üç bakır iyonu, iki pydc, iki dpeten ligantı ve yedi kristal su molekülü bulunduğu belirlenmiştir. Kompleksin en önemli özelliklerinden biri yapıda iki farklı yükseltgenme basamağına sahip bakır iyonlarının bulunmasıdır. Bu iyonlardan ikisi +1 (Cu(I)), diğeri ise +2 (Cu(II)) yükseltgenme basamağına sahip olduğu belirlenmiştir. Pydc ligantı iki farklı bağlanma biçimi (K6 ve K16) sergileyerek bakır iyonlarını birbirine bağlamıştır. Dört koordinasyonlu pydc ligantı, iki Cu(II) ve bir Cu(I) iyonlarına koordine olduğu görülmüştür. Pydc ligantı Cu(II) iyonlarından birine piridin azotu ve karboksil oksijeninden çift dişli, komşu metal iyonlarına ise diğer karboksilat grubu oksijenlerinden tek dişli koordine olduğu görülmüştür. Üç dişli koordinasyon özelliği sergileyen diğer pydc ligantının piridin azotu ve karboksil oksijeni ile Cu(II) iyonuna, komşu karboksilat oksijenlerinden biri ile de Cu(I) iyonuna koordine olmasıyla altı çekirdekli yapı meydana getirmiştir.

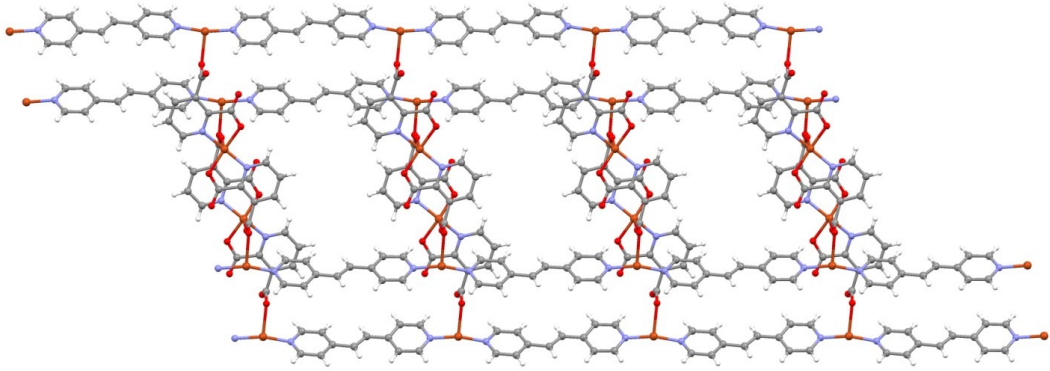


Şekil 4.24. $\{[Cu_4(\mu\text{-dpeten})_4Cu_2(\mu\text{-pydc})_2(\mu_3\text{-pydc})_2]\cdot 14H_2O\}_n$ (**2**) kompleksinin kristal yapısı ((i) $-x, 1-y, -z$; (ii) $-1+x, y, z$; (iii) $1+x, y, z$.)

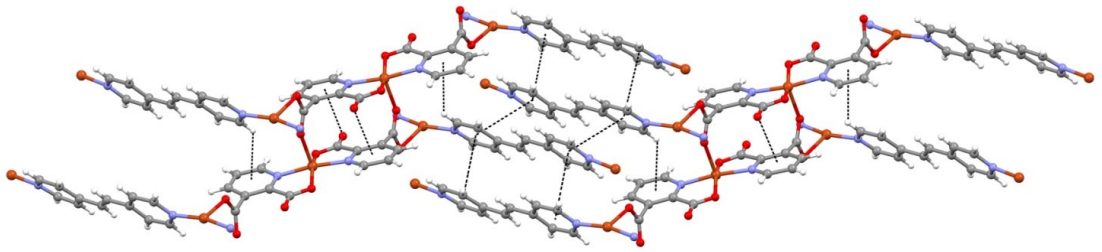
Literatürde Cu(I) ve Cu(II) ile sentezlenmiş birçok koordinasyon polimeri bulunmasına karşın, Cu(I,II) olarak ifade edilen hem Cu(I) hem de Cu(II) iyonlarını aynı anda içeren koordinasyon polimerinin sayısı çok azdır (Ma, et al., 2012; Tao, et al., 2002; Tong, et al., 2003). Karışık yükseltgenme basamağında metal iyonları içeren Cu(I,II) kompleksleri bipyridin türevi ligantlar varlığında in-situ olarak hidrotermal sentezi ile elde edilmiş ve yapıları karakterize edilmiştir (Tao, et al., 2002). Hidrotermal sentezde kristal olmayan ürünlerin belirlenmesindeki güçlükten dolayı olası bir mekanizma belirlemek kolay değildir. Çözücü olarak kullanılan suyun yükseltgenmesi sırasında açığa çıkan elektronların Cu(II) iyonlarının bir kısmını indirgemesi sonucu Cu(I) iyonlarının oluştuğu ve polimerleşme esnasında kararlı kaldığı düşünülebilir.

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ve imidazol ligantının komplekslerinde bakır iyonlarının hidrotermal sentez ile farklı sıcaklıklarda ve %25'lik amonyak çözeltisi ile ayarlanan pH'larda yükseltgenme basamağı araştırılmış ve dört kompleks elde edilmiştir (Huang, et al., 2004). 120 °C'de ve düşük pH'da $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{im})_2]$ kompleksi, pH'ın yükseltilmesi ile 130 ve 140 °C'lerde karışık yükseltgenme basamağına sahip sırasıyla $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{Cu}^{\text{II}}(\text{im})_3]$ ve $[\text{Cu}^{\text{I}}_2\text{Cu}^{\text{II}}(\text{im})_4]$ komplekslerini pH'ın en yüksek olduğu 160 °C'de ise $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{im})]$ kompleksinin sentezi gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada farklı yükseltgenme sayılarına sahip bakır komplekslerin hidrotermal sentezinde pH ve sıcaklığın önemini göstermiştir (Huang, et al., 2004).

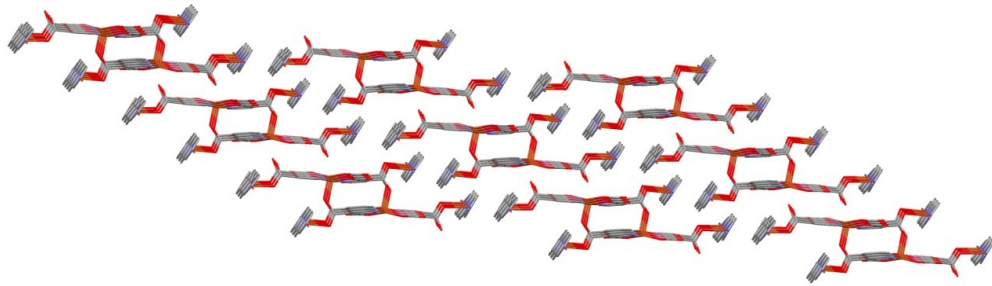
Bu yapıda Cu(II) iyonu kare piramit, Cu(I) iyonu ise T şeklinde bir koordinasyon çevresine sahip olduğu belirlenmiştir. Oluşan bu birimler, dpeten ligantının Cu(I) iyonları arasında köprü olarak davranması ile birbirine bağlanmakta ve bir boyutlu (1D) merdiven benzeri polimer zincirini oluşturmuştur (Şekil 4.25.).



Şekil 4.25. 1 kompleksinin 1D yapısı



(a)



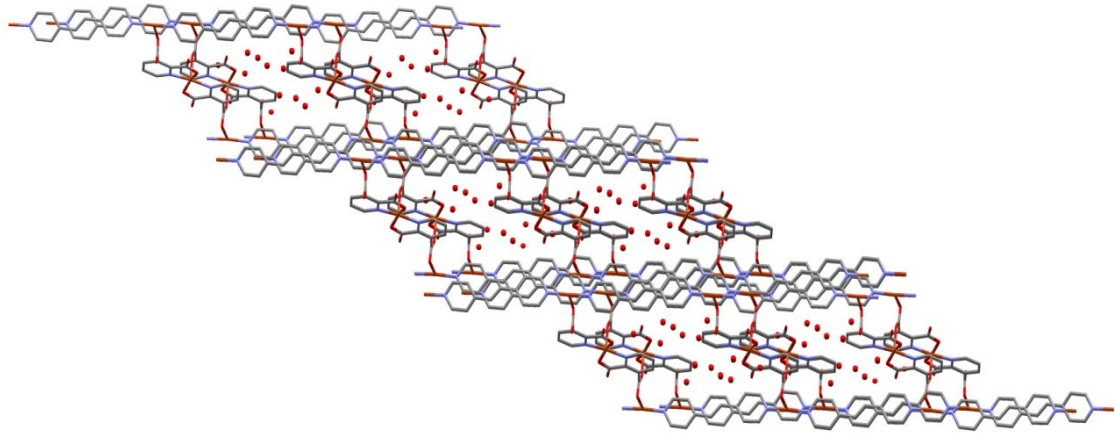
(b)

Şekil 4.26. (a) 2 kompleksinde dpeten ligantları arasındaki $\pi \cdots \pi$ ve $C-H \cdots \pi$ etkileşimleri ve (b) kompleksinin 3D yapısı

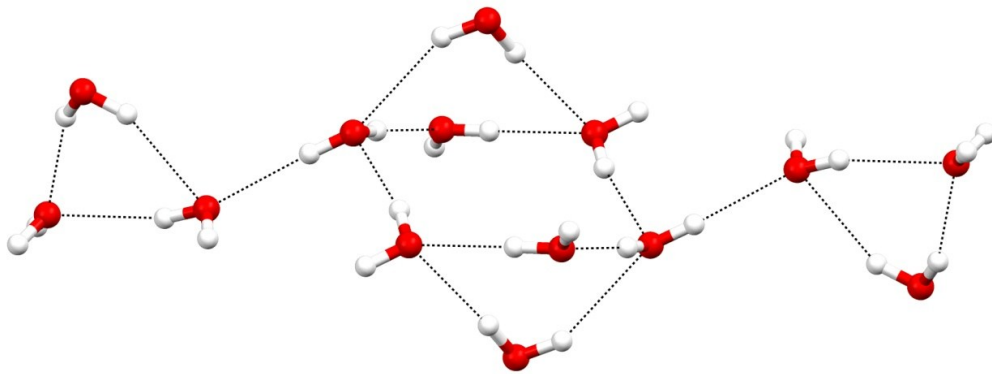
Kompleksin paketlenmesi bir boyutlu zincirler arasındaki $\pi \cdots \pi$ ve $C-H \cdots \pi$ etkileşimleri ile gerçekleştiği belirlenmiştir. $\pi \cdots \pi$ etkileşimleri dpeten ligantındaki piridin halkaları arasında meydana geldiği belirlenmiştir (Şekil 4.26. (a)). $C-H \cdots \pi$ etkileşimleri ise C24-H28 ve C35-H37 ile piridin halkaları arasındaki gerçekleştiği tespit edilmiştir. Bu etkileşimlere ilave olarak koordinasyona katılmayan karboksil

oksijeni ile piridin halkası arasında $C-O \cdots \pi$ etkileşimi bulunmuştur. Bu etkileşimler ile üç boyutlu gözenekli supramoleküler yapı oluşturmuştur (Şekil 4.26. (b))

Kristalin diğer önemli özelliği ise üç su molekülü ile oluşmuş halka ile sekiz su molekülünden oluşmuş çanta şekillerinin birleşmesiyle literatürde de çok az rastlanan 14 üyeli su kümesinin bulunmasıdır (Şekil 4.27. (a)). Bu su kümesi, su moleküllerinin birbiriyle ve karboksil oksijenleri ile kuvvetli hidrojen bağları ile bağlanmasıyla oluştuğu tespit edilmiştir. Şekil 4.27. (b)'den de görüldüğü gibi, su kümeleri bir boyutlu polimerik yapıda oluşan gözenekleri doldurmakta ve kompleksin kararlılığını artırmaktadır.



(a)



(b)

Şekil 4.27. (a) 2 kompleksinin 2D yapısı ve (b) 2D yapısındaki boşluklarda yer alan 14 üyeli su kümesi

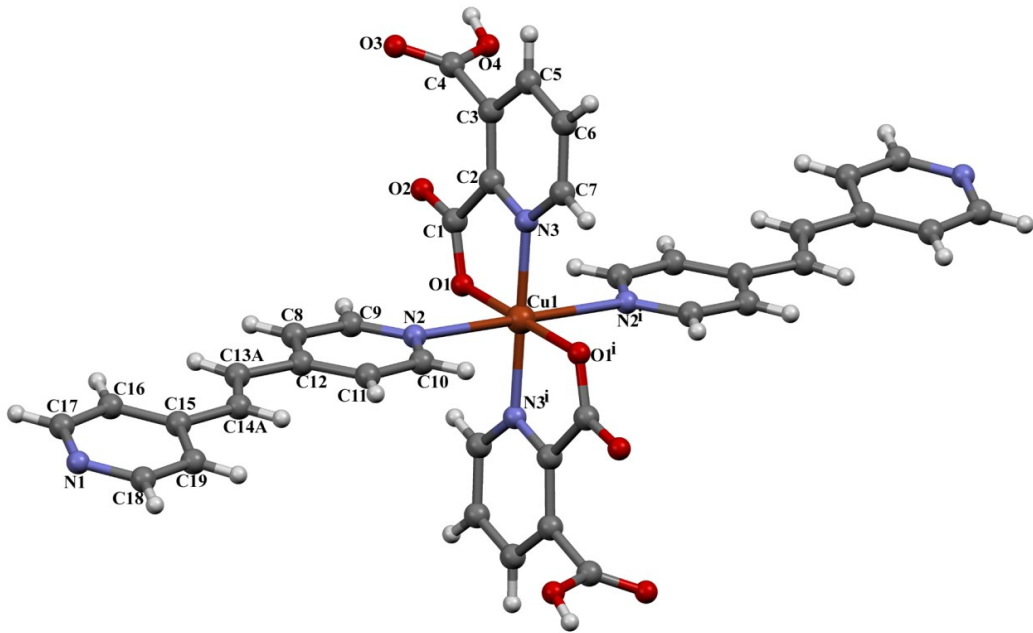
Çizelge 4.8. 2 kompleksinin bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağ geometrileri*

Bağ uzunluğu (Å)			
Cu1-O2	1,9452 (2)	Cu2-N4	1,9090 (2)
Cu1-O5	1,9641 (2)	Cu2-O4	2,3140 (2)
Cu1-N1	1,9700 (2)	Cu3-N6	1,9060 (2)
Cu1-N2	1,978 (2)	Cu3-N5	1,9090 (2)
Cu1-O3	2,1966 (2)	Cu3-O7	2,2690 (2)
Cu2-N3	1,9074 (2)		
Bağ açıları (°)			
O2-Cu1-O5	161,48 (7)	N2-Cu1-O3	88,50 (7)
O2-Cu1-N1	83,49 (8)	N3-Cu2-N4	163,93 (9)
O5-Cu1-N1	95,25 (8)	N3-Cu2-O4	99,03 (7)
O2-Cu1-N2	95,74 (8)	N4-Cu2-O4	96,86 (7)
O5-Cu1-N2	82,98 (8)	N6-Cu3-N5	164,75 (9)
N1-Cu1-N2	172,17 (8)	N6-Cu3-O7	99,37 (8)
O2-Cu1-O3	105,56 (7)	N5-Cu3-O7	94,85 (8)
O5-Cu1-O3	92,89 (7)	N1-Cu1-O3	99,22 (7)
V-H...A	H...A (Å)	V...A (Å)	V-H...A (°)
O9-H2...O12 ^{iv}	1,99 (2)	2,794 (3)	168 (4)
O10-H3...O6 ^{iv}	2,01 (2)	2,827 (3)	175 (4)
O10-H4...O5 ⁱⁱⁱ	2,19 (2)	2,956 (3)	155 (3)
O11-H5...O8 ^{iv}	2,02 (2)	2,797 (3)	158 (4)
O11-H6...O10 ^v	2,11 (2)	2,906 (3)	166 (5)
O13-H9...O9 ^{vi}	2,04 (2)	2,823 (3)	162 (4)
O13-H10...O1 ^{vii}	2,05 (2)	2,851 (3)	170 (4)

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

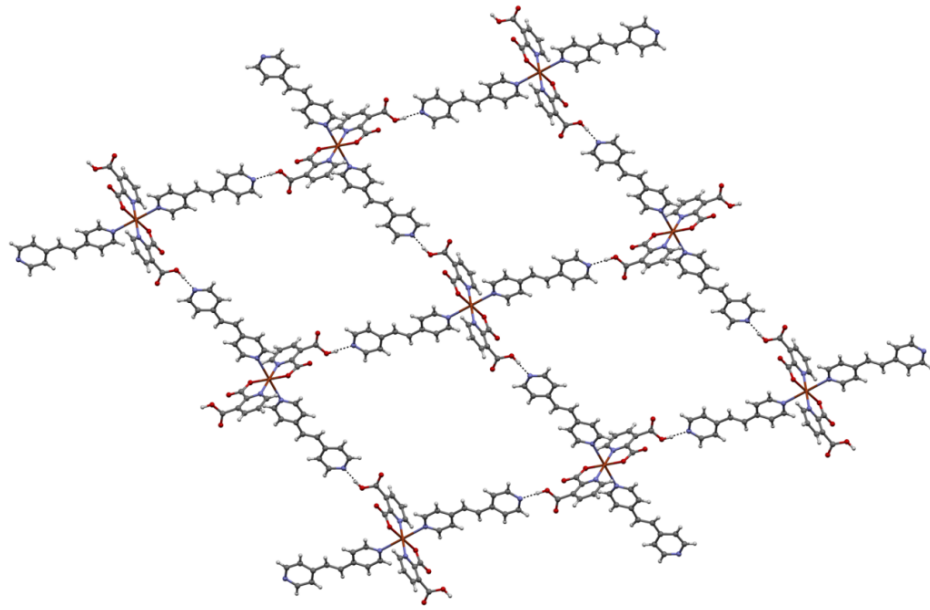
[Cu(pydcH)₂(dpeten)₂] (3)

Kompleksin kristal yapısı Şekil 4.28.'de, bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°) Çizelge 4.9.'de verilmiştir. $[Cu(pydcH)_2(dpeten)_2]$ (**3**) kompleksi, $\{[Cu_4(\mu-dpeten)_4Cu_2(\mu-pydc)_2(\mu_3-pydc)_2] \cdot 14H_2O\}_n$ (**2**) kompleksi ile aynı sentez ortamında elde edilmiştir. Hidrotermal sentez sonucu elde edilen kristaller **2** kompleksine ait olduğu belirlenmiştir. Süzüntü içerisindeki çözücünün buharlaşması için bekletilmesiyle sonucu ise **3** kompleksi elde edilmiştir. Tek çekirdekli yapıda bozulmuş sekiz yüzlü geometriye sahip **3** kompleksinde Cu(II) iyonu, çift dişli pydcH ve tek dişli dpeten ligantları ile koordine olduğu görülmüştür. Ekvatorial düzlem, piridin azotları ve karboksil oksijenleri, eksenler ise dpeten ligantının piridin azotu oluşturduğu tespit edilmiştir. **2** ve **3** komplekslerindeki bağ uzunlukları ve bağ açıları da benzer olduğu tespit edilmiştir (Çizelge 4.9.). Eksenlerdeki Cu1-N2 bağları (2,540 Å), ekvatordaki Cu-N3 (1,984 Å) ve Cu1-O1 (1,948 Å) bağlarından daha uzundur. Cu1-N2 bağının daha uzun olmasının nedeninin, d^9 sistemlerinde sıklıkla gözlenen Jahn-Teller bozunması olduğu belirlenmiştir (Robin and Fromm, 2006) (Murphy and Hathaway, 2003).

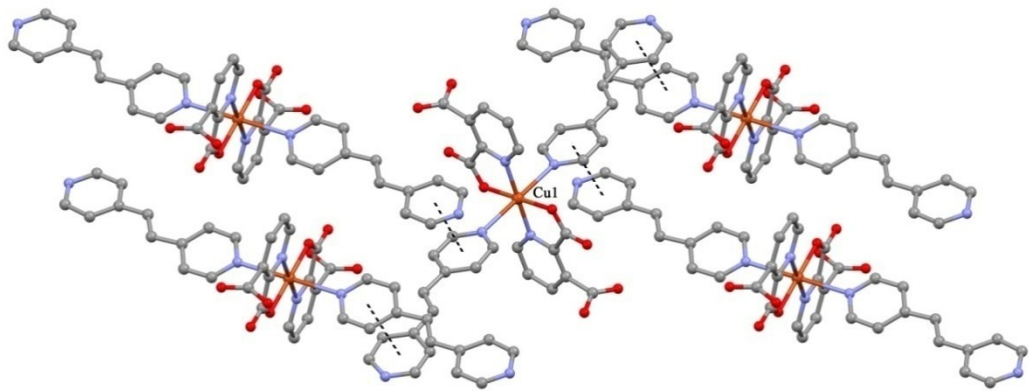


Şekil 4.28. $[Cu(pydcH)_2(dpeten)_2]$ (**3**) kompleksinin kristal yapısı ((i) 1-x, 1-y, -z)

Kompleksin kristal paketlenmesi hidrojen bağları ve $\pi \cdots \pi$ etkileşimleri ile olduğu tespit edilmiştir. $[\text{Cu}(\text{pydcH})_2(\text{dpeten})_2]$ birimlerinin karboksilik asit grubu ile dpeten ligantı arasındaki hidrojen bağları ile birbirine bağlanması ile iki boyutlu tabaka olduğu tespit edilmiştir. (Şekil 4.29.(a)). Dpeten ligantında bulunan piridin halkaları (Cg1 ve Cg2) arasındaki $\pi \cdots \pi$ etkileşimleri sayesinde üç boyutlu yapısı oluşmuştur (Şekil 4.29.(b) ve Şekil 4.30.).

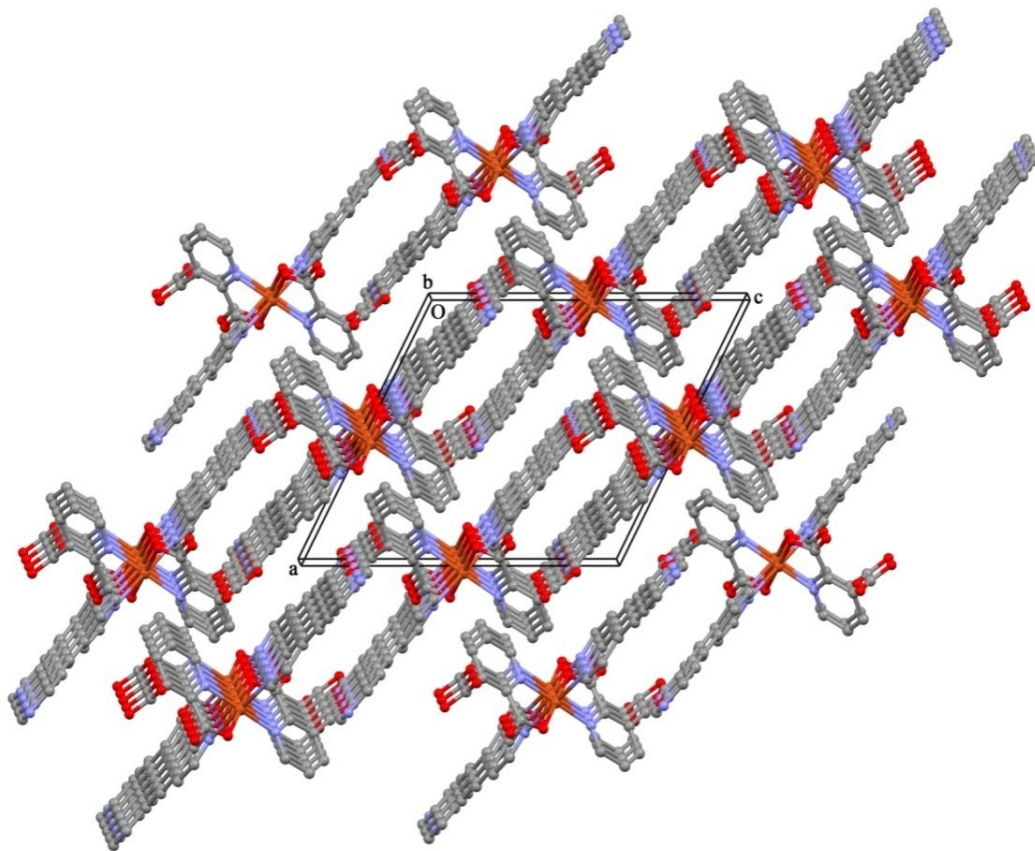


(a)



(b)

Şekil 4.29. (a) 3 kompleksindeki hidrojen bağları ile oluşan iki boyutlu yapı ve (b) dpeten ligantındaki piridin halkaları arasındaki $\pi \cdots \pi$ etkileşimleri



Şekil 4.30. 3 kompleksinin 3D yapısı

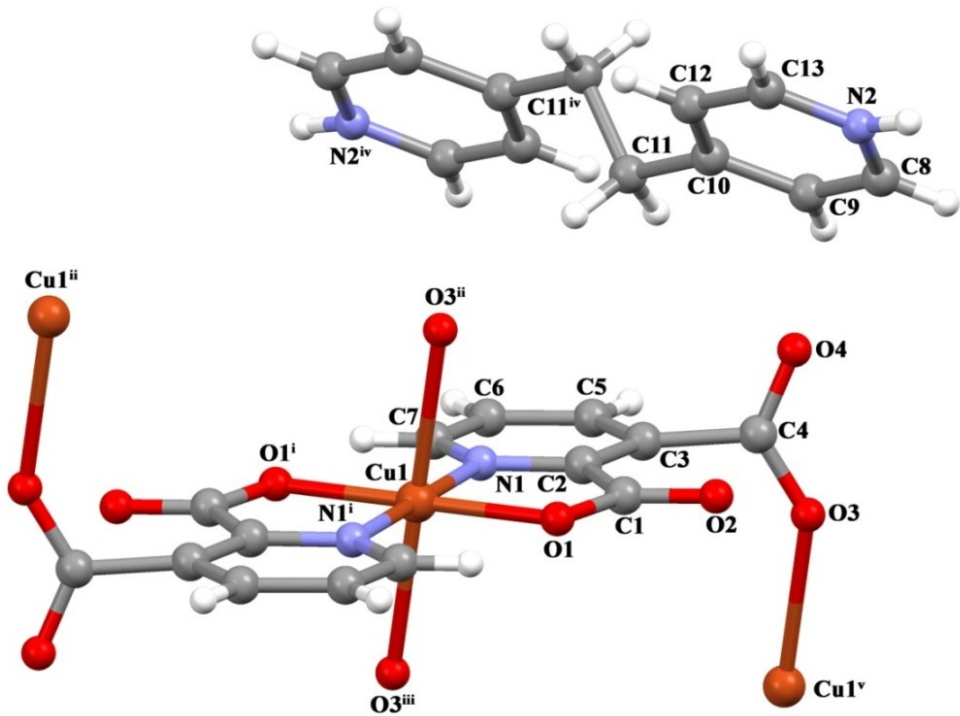
Çizelge 4.9. 3 kompleksinin bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)*

Bağ uzunluğu (Å)			
Cu1-O1	1,948 (1)	Cu1-N3 ⁱ	1,984 (2)
Cu1-N2	2,540 (2)		
Bağ açıları (°)			
O1-Cu1-N3 ⁱ	96,75 (6)	O1-Cu1-N3	83,25 (6)
O1-Cu1-O1 ⁱ	180,00 (2)		
V-H...A	H...A (Å)	V...A (Å)	V-H...A (°)
N1-H1...O4 ⁱⁱ	1,710(3)	2,584(3)	157,60(3)

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

$\{dpetanH_2[Cu(\mu-pydc)_2]\}_n$ (4)

$\{dpetanH_2[Cu(\mu-pydc)_2]\}_n$ (4) kompleksinin kristal yapısı Şekil 4.31.'de bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağ geometrileri Çizelge 4.10.'da görülmektedir. 4 kompleksinin asimetrik birimi $[Cu(\mu-pydc)_2]^{2-}$ anyonu ve bir tane protonlanmış $dpetanH_2^{+2}$ katyonu içermektedir. Pydc ligantı, piridin azotu ve 2-konumunda bulunan karboksilat oksijeninden çift dişli, 3-konumundaki karboksilat oksijeninden Cu(II) iyonuna tek dişli olmak üzere toplam üç dişli köprü ligantı olarak koordine olmuştur. Bu koordinasyon sonucu çift zincir yapısı oluştuğu tespit edilmiştir. Kompleksin yük denkliliğini iki hidrojen atomu ile protonlanmış $dpetanH_2$ katyonu ile sağlamıştır. Kompleksin ekvatorial düzlemi iki piridin azotu ve iki karboksil oksijenleri oluşturduğu tespit edilmiştir (Cu1-N1 = 1,976 Å). Komşu birimlerdeki pydc ligantına ait 3-konumundaki oksijen atomlarının Cu(II) iyonlarına eksenlerden koordine olmasıyla bozulmuş sekiz yüzlü geometri yapı elde edilmiştir (Cu1-O3 = 2,505 Å). Bağ uzunluklarından da görüldüğü gibi kompleks uzama yönünde Jahn-Teller bozulmasına uğramaktadır.



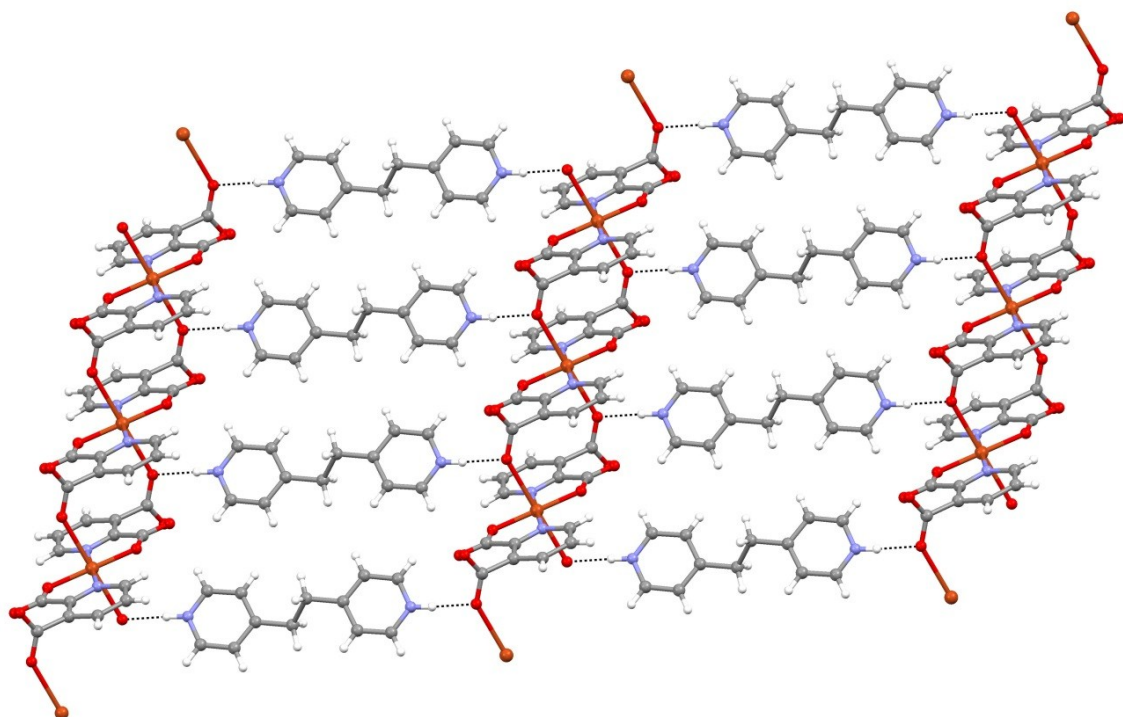
Şekil 4.31. $\{dpetanH_2[Cu(\mu-pydc)_2]\}_n$ (4) kompleksinin kristal yapısı ((i) 1-x, 1-y, -z; (ii) -1+x, y, z; (iii) 2-x, 1-y, -z; (iv) 1-x 1-y, 1-z; (v) 1+x, y, z)

Komplekste iki Cu(II) iyonları arasındaki en yakın Cu1...Cu1 mesafe, zincir içi 6,723 Å ve zincirler arası ise 9,935 Å'dur. Pydc ligantında bulunan 2-konumundaki karboksilat grubu, yaklaşık olarak halka düzlemi ile paralel iken, 3-konumundaki karboksilat grubu, piridin halka düzlemine dik konumda bulunduğu belirlenmiştir.

Çizelge 4.10. 4 kompleksinin bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağ geometrileri*

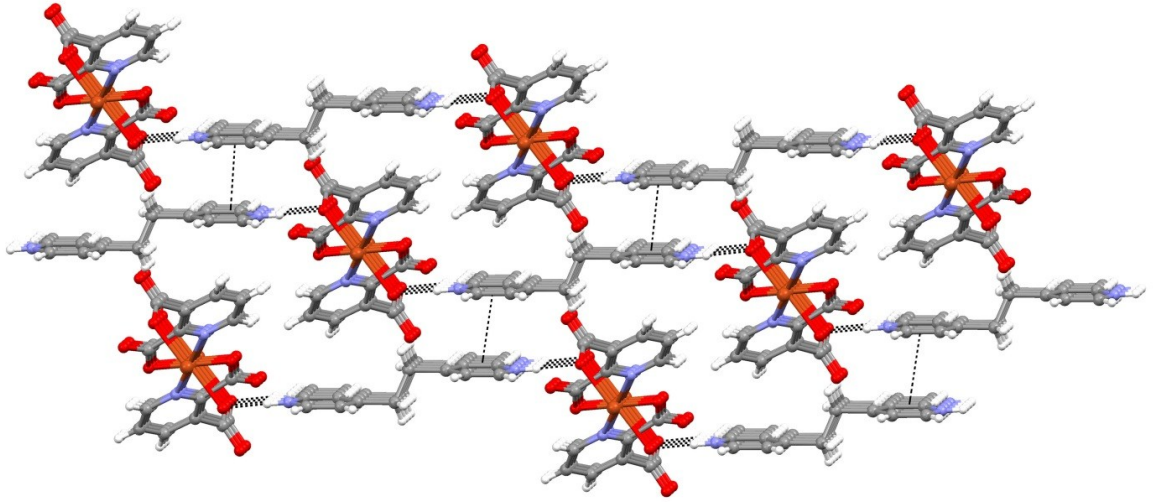
Bağ uzunluğu (Å)			
Cu1-O1	1,9501 (11)	Cu1-N1	1,9757 (14)
Bağ açıları (°)			
O1-Cu1-N1	83,00 (5)	O1-Cu1-N1 ⁱ	97,00 (5)
V-H...A	H...A (Å)	V...A (Å)	V-H...A (°)
N2-H1...O3 ⁱⁱⁱ	1,81 (3)	2,670 (2)	177 (3)

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

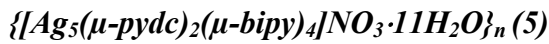


Şekil 4.32. 4 kompleksindeki hidrojen bağları ile oluşan 2D tabaka yapısı

Kompleksteki paketlenmeler $C=O \cdots \pi$, $\pi \cdots \pi$ etkileşimleri ve $N-H \cdots O$ tipi hidrojen bağlarıyla oluştuğu tespit edilmiştir. Bir boyutlu (1D) çift zincir yapısının oluşumuna, C1-O2 ile piridin halkası (Cg1) arasındaki zayıf $C-O \cdots \pi$ etkileşimde katkı sağlamıştır. Birbirine yakın bir boyutlu zincirler birbirlerine dpetanH₂ iyonundaki N-H grubu ile Cu(II) iyonuna koordine olan karboksilat oksijen atomları arasındaki güçlü hidrojen bağları ile birbirine bağlanmakta ve iki boyutlu yapıyı oluşturmuştur. Hidrojen bağları ile oluşan iki boyutlu (2D) tabakalı yapı Şekil 4.32.'de görülmektedir. Tabakalı yapılar, tamamlayıcı dpetanH₂ iyonları arasındaki $\pi \cdots \pi$ etkileşimler ile üç boyutlu supramoleküler yapıya genişlemiştir (Şekil 4.33.)



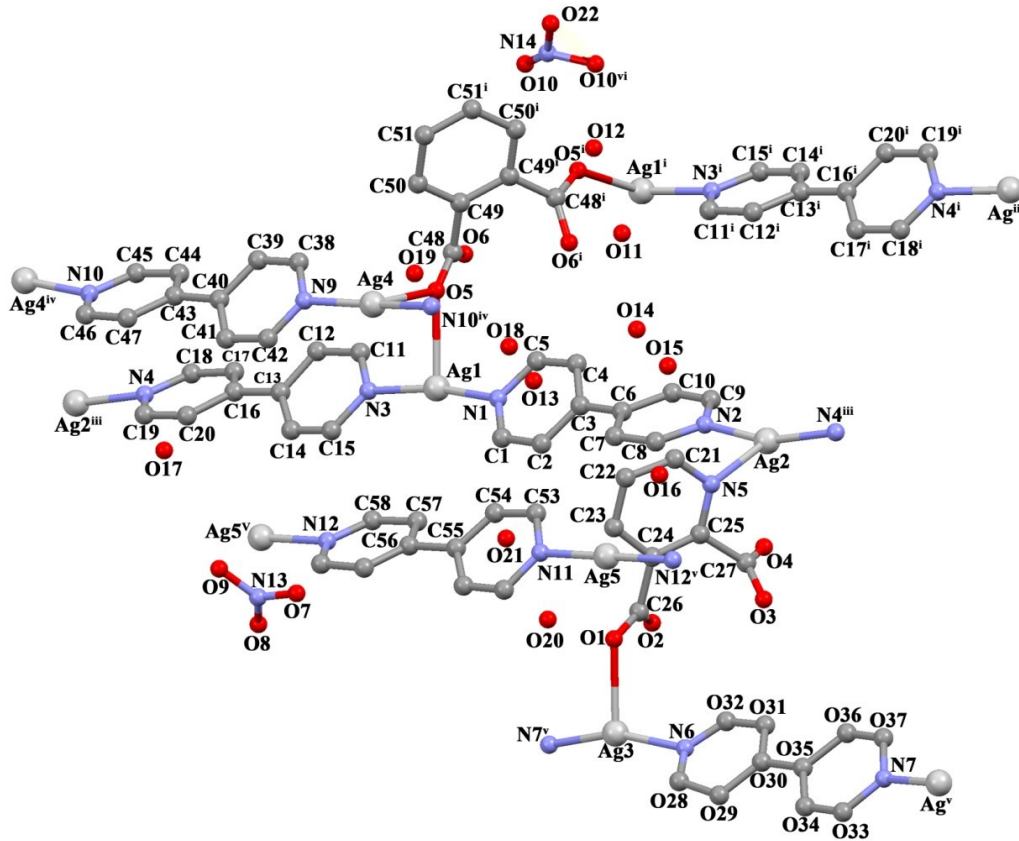
Şekil 4.33. 4 kompleksinde dpetanH₂⁺² kationları arasındaki $\pi \cdots \pi$ etkileşimleri ile oluşan 3D supramoleküler yapısı



$\{[Ag_5(\mu\text{-pydc})_2(\mu\text{-bipy})_4]NO_3 \cdot 11H_2O\}_n$ (5) kompleksinin kristal yapısı Şekil 4.34.'de verilmiştir. Bağ uzunlukları ve hidrojen bağ geometrileri ise Çizelge 4.11.'de özetlenmiştir.

5 kompleksi ortorombik uzay grubuna ve Pcca uzay grubuna sahip olduğu belirlenmiştir. Kompleksin asimetrik biriminde dört buçuk gümüş(I) iyonu, bir buçuk pydc ligantı, dört buçuk bipy ligantı bir buçuk nitrat iyonu ve on bir adet kristal su molekülü bulunduğu belirlenmiştir. Ag1, Ag3 ve Ag4 iyonlarının T biçimindeki geometrisi bipy ligantlarına ait iki azot ve bir karboksilat oksijeni ile Ag2'nin

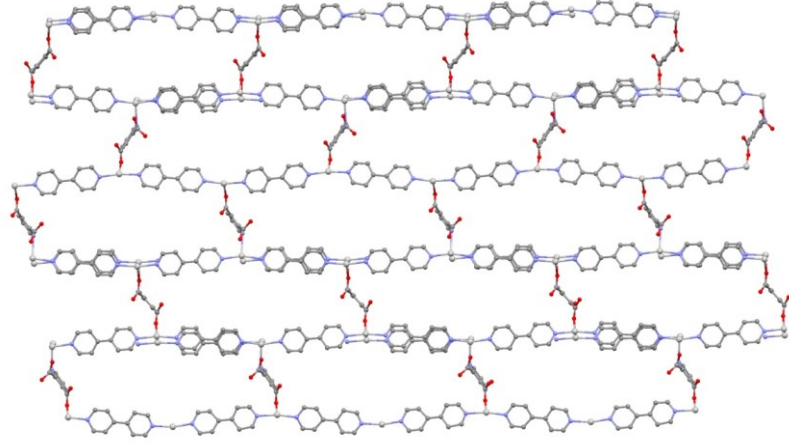
geometrisi bipy ligantlarına ait iki azot ve bir piridin azotu ile oluşmuştur. Ag5 iyonunun ise iki bipy ligantına ait azot ile koordine olmasıyla çizgisel geometriye sahip olmuştur. Kompleksin yapısında bulunan pydc ligantı iki ve dört dişli olarak metal iyonlarına koordine olmuştur. İki pydc ligantının Ag(I) iyonlarına literatürde yaygın gözlenen şelat biçimde bağlanmadığı belirlenmiştir. Pydc ligantlarından biri, iki ve üç konumlarında bulunan karboksilat oksijen atomuyla dört dişli olarak dört Ag(I) iyonuna koordine olmuştur. Diğer pydc ligantı ise Ag(I) iyonlarına piridin azotu ve 3-konumundaki karboksilat oksijeninden köprü ligant olarak bağlanmıştır. Söz konusu bağlanma biçimleri ilk kez bu komplekste görülmüştür.



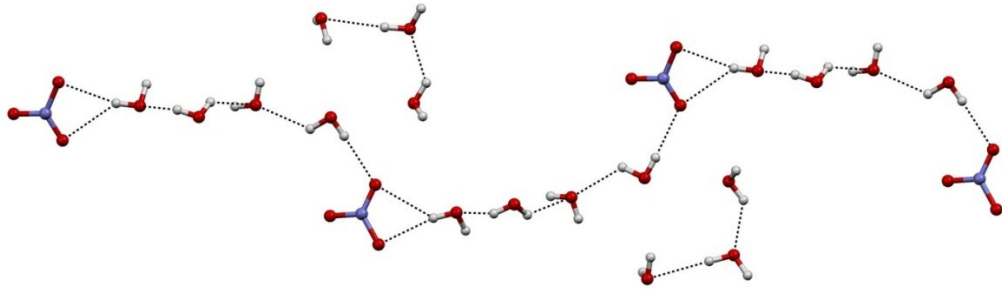
Şekil 4.34. {[Ag₅(μ-pydc)₂(μ-bipy)₄](NO₃)·11H₂O}_n (**5**) kompleksinin kristal yapısı

Kompleksin bir boyutlu yapısı bipy ligantlarının Ag(I) iyonuna koordine olmasıyla oluştuğu tespit edilmiştir. Komşu [Ag(μ-bipy)]_n polimer zincirleri birbirlerine iki farklı koordinasyon biçimine sahip pydc ligantıyla bağlanarak kompleksin iki boyutlu yapısını meydana getirmektedir (Şekil 4.35.). Kompleksin üç boyutlu yapısı hidrojen bağları, π···π etkileşimleri ile oluşturulmuştur.

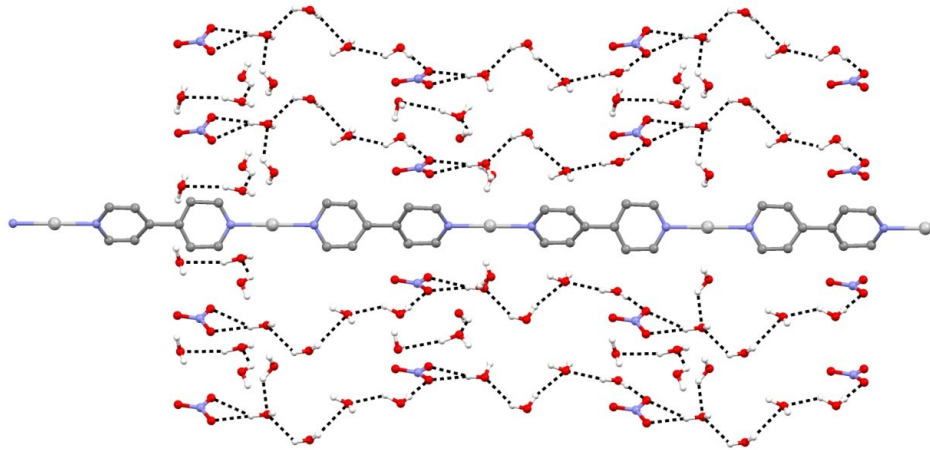
Kompleksin üç boyutlu yapısında bir boyutlu kanallar yer aldığı görülmüştür. Bu kanallarda $[Ag(\mu\text{-bipy})]_n$ kompleksinin yarı sıra üç üyeli ayrık su kümesi ile bir boyutlu nitrat-su kümesi yer aldığı belirlenmiştir. (Şekil 4.36.(a) ve (b)).



Şekil 4.35. 5 kompleksinin 2D yapısı

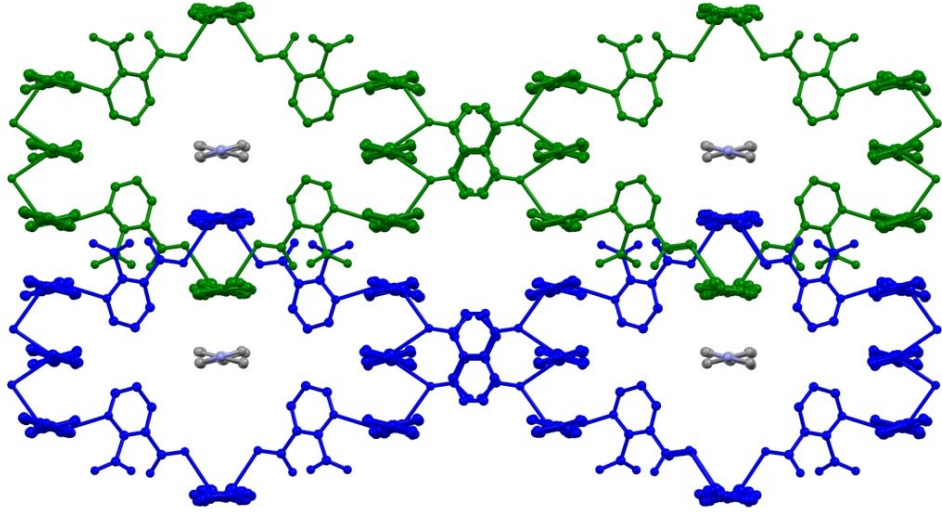


(a)

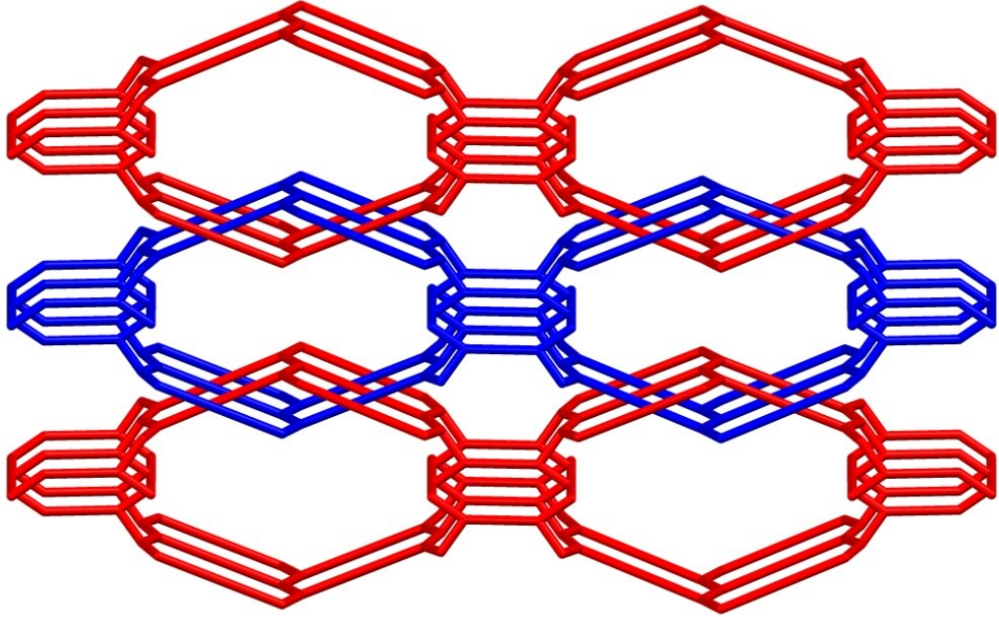


(b)

Şekil 4.36. 5 kompleksinde (a) boşluklardaki üç üyeli ve 1D anyon-su kümesi (b) 1D kanallarındaki $[Ag(\mu\text{-bipy})]_n$ ve su kümeleri



Şekil 4.37. 5 kompleksinin bir boyutlu kanallara sahip 3D yapısı



Şekil 4.38. 5 kompleksinin topolojik gösterimi

Çizelge 4.11. 5 kompleksinin bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağı geometrileri

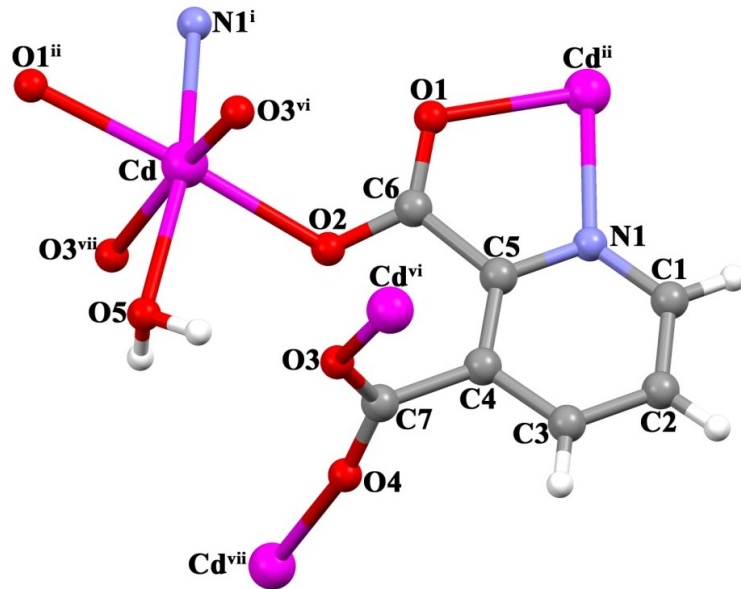
Bağ uzunluğu (Å)			
Ag1-N1	2,145 (2)	Ag3-O1	2,456 (2)
Ag1-N3	2,171 (2)	Ag3-Ag3 ^v	3,319 (2)
Ag1-O5	2,527 (2)	Ag4-N10 ^{vi}	2,139 (9)
Ag2-N4 ⁱⁱⁱ	2,149 (2)	Ag4-N9	2,158 (2)
Ag2-N2	2,164 (2)	Ag4-O5	2,468 (2)
Ag2-N5	2,577 (2)	Ag5-N12 ^{vii}	2,176 (9)
Ag3-N7 ^{iv}	2,160 (8)	Ag5-N11	2,184 (3)
Ag3-N6	2,232 (8)		
Bağ açıları (°)			
N1-Ag1-N3	168,9 (5)	N7 ^{iv} -Ag3-O1	103,7 (3)
N1-Ag1-O5	91,4 (4)	N6-Ag3-O1	94,0 (4)
N3-Ag1-O5	97,0 (4)	N7 ^{iv} -Ag3-Ag3 ^v	93,4 (3)
N4 ⁱⁱⁱ -Ag2-N2	161,7 (4)	N10 ^{vi} -Ag4-N9	170,0 (4)
N4 ⁱⁱⁱ -Ag2-N5	95,6 (3)	N10 ^{vi} -Ag4-O5	93,8 (4)
N2-Ag2-N5	97,8 (4)	N9-Ag4-O5	95,9 (4)
N7 ^{iv} -Ag3-N6	162,2 (4)	N12 ^{vii} -Ag5-N11	180,000 (2)
V-H...A	H...A (Å)	V...A (Å)	V-H...A (°)
O18-H18A...O2 ^{xi}	1,94 (3)	2,72 (2)	155,70 (2)
O11-H11B...O6 ⁱ	2,06 (3)	2,85 (2)	160,60 (8)
O12-H12A...O10	2,32 (3)	2,89 (2)	124,80 (8)
O12-H12A...O22 ^x	2,44 (3)	3,28 (2)	165,70 (9)
O12-H12A...N14	2,54 (2)	3,32 (2)	151,80 (9)
O13-H13A...O10 ^{xiii}	2,25 (3)	2,89 (2)	134,30 (9)
O14-H14B...O15	2,15 (3)	2,78 (2)	132,00(3)
O14-H14A...O18	2,30 (3)	2,952(2)	136,00(3)
O15-H15B...O9 ^{vii}	2,26 (3)	3,12 (3)	166,40 (2)
O15-H15B...O8 ^{vii}	2,48 (3)	3,18 (2)	136,80 (2)
O15-H15A...O3 ^{xi}	2,00 (3)	2,737 (3)	137,90 (9)
O17-H17B...O18 ^{ix}	2,19 (3)	2,82 (2)	123,80 (3)
O17-H17A...O8 ⁱ	2,14 (3)	2,99 (3)	176,30 (2)
O20-H20A...O21	2,08 (3)	2,74 (3)	132,00 (3)
O21-H21A...O3 ⁱⁱ	2,02 (3)	2,79 (2)	140,60 (3)
O21-H21B...O19 ^{vii}	2,36 (3)	3,31 (3)	168,30 (3)

*Simetri kodu: (i) -x, y, -z+3/2 ; (ii) -x+1/2, -y+1, z; (iv) -x+1/2, y, z+1/2; (vii) -x+1/2, y, z-1/2; (ix) x, -y+1, z+1/2; (x) -x, -y+2, -z+1; (xi) x, y+1, z; (xii) -x, -y+1, -z+1; (xiii) -x, y-1, -z+3/2.

[Cd(μ -pydc)(H₂O)]_n (6)

[Cd(μ ₄-pydc)(H₂O)]_n (6) kompleksinin kristal yapısı Şekil 4.39.'da, bağ uzunlukları ve hidrojen bağ geometrileri ise Çizelge 4.12.'de görülmektedir. Üç boyutlu [Cd(μ ₄-pydc)(H₂O)]_n (6) kompleksinin yapısı literatürde bulunan [Cd₂(μ ₃-pydc)(μ ₄-pydc)(H₂O)]_n (Han, et al., 2006) kompleksinden farklı ancak [Mn(μ ₄-pydc)(H₂O)]_n (Zhang, et al., 2008) ile benzer olduğu tespit edilmiştir.

6 kompleksi P2₁/c uzay grubuna ve monoklinik sisteme sahip olduğu belirlenmiştir. Kompleksin asimetrik biriminde bir Cd(II) iyonu, bir pydc ligandı ve bir akua ligantı yer aldığı belirlenmiştir. Şekil 4.39.'den görüleceği üzere, Cd(II) iyonunun bozulmuş sekiz yüzlü geometrisi ekvator düzleminde piridin halkasının azot atomu 2-konumundaki karboksilat oksijeni, akua ligantı ve komşu birimdeki pydc ligantının 2-konumundaki karboksilat oksijen atomu ile oluşmuştur. Eksen konumlarında iki farklı pydc ligantının 3-konumlarındaki karboksilat oksijen atomları ile geometri tamamlanmıştır. Bu komplekste pydc ligantı beş dişli köprü ligantı olarak K22 bağlanma biçimi sergilemiş ve dört Cd(II) iyonunu birbirine bağlanmıştır.



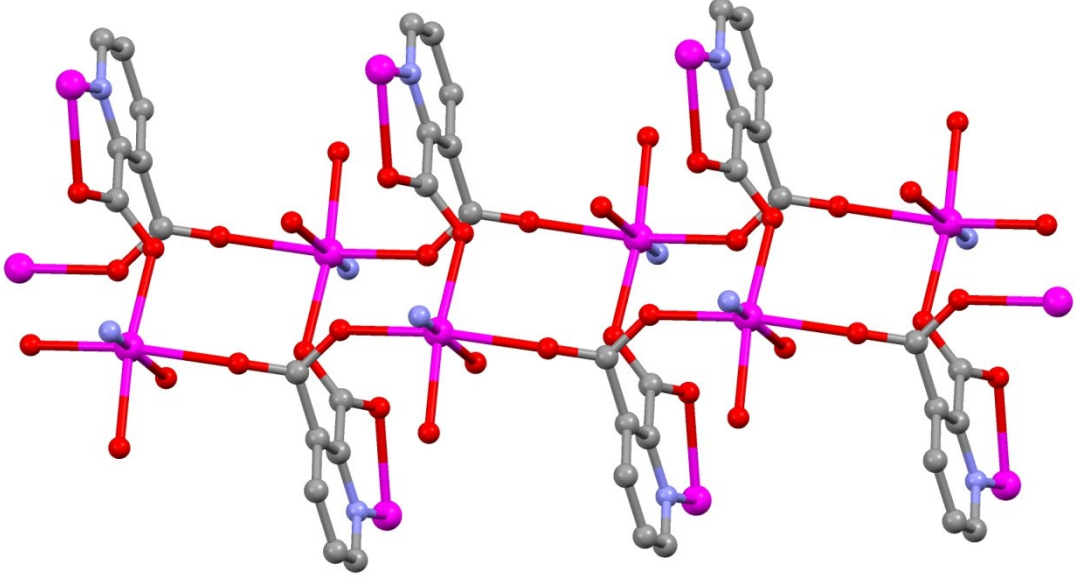
Şekil 4.39. {Cd(μ -pydc)(H₂O)]_n (6) kompleksinin kristal yapısı ((i) x, -y+1/2, z-1/2; (ii) x, -y+1/2, z+1/2; (vi) -x, -y, -z; (vii) -x+1, -y, -z)

Çizelge 4.12. 6 kompleksinin bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)

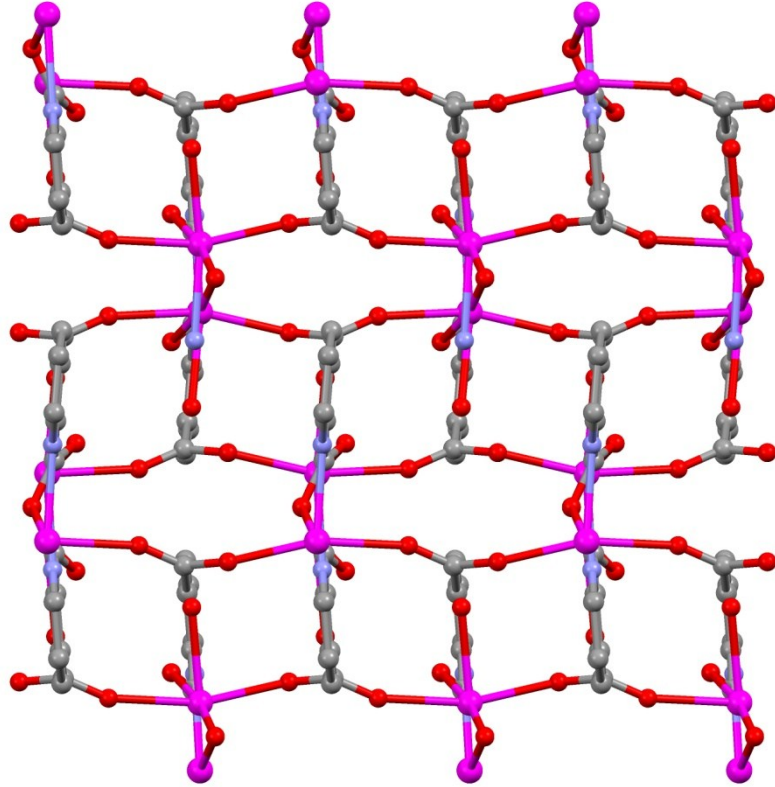
Bağ uzunlukları (Å)			
Cd-O2	2,252 (2)	Cd-O4	2,324 (3)
Cd-O3	2,254 (3)	Cd-N1 ⁱ	2,329 (3)
Cd-O1 ⁱ	2,311 (2)	Cd-O5	2,356 (2)
Bağ açıları (°)			
O2-Cd-O3	91,57 (8)	O4-Cd-N1 ⁱ	90,42 (8)
O2-Cd-O1 ⁱ	171,26 (7)	O2-Cd-O5	81,03 (8)
O3-Cd-O1 ⁱ	97,16 (8)	O3-Cd-O5	84,71 (8)
O2-Cd-O4	88,85 (9)	O1 ⁱ -Cd-O5	100,11 (8)
O3-Cd-O4	163,55 (8)	O4-Cd-O5	79,11 (7)
O1 ⁱ -Cd-O4	82,90 (9)	N1 ⁱ -Cd-O5	167,70 (8)
O2-Cd-N1 ⁱ	105,40 (8)	O1 ⁱ -Cd-N1 ⁱ	71,95 (8)
O3-Cd-N1 ⁱ	105,29 (8)		

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

Şekil 4.40.'da pydc ligantının 3-konumundaki karboksilat oksijen atomlarının bir doğru boyunca Cd(II) iyonlarını birbirine bağlaması sonucu kompleksin 1D çizgisel yapısı meydana geldiği görülmektedir. 1D zincirler piridin halkasının azotu ve 2-konumundaki karboksilat oksijen atomunun komşu birimdeki Cd(II) iyonuna şelat yapması sonucu kompleksin 2D yapısı meydana geldiği belirlenmiştir (Şekil 4.41.)



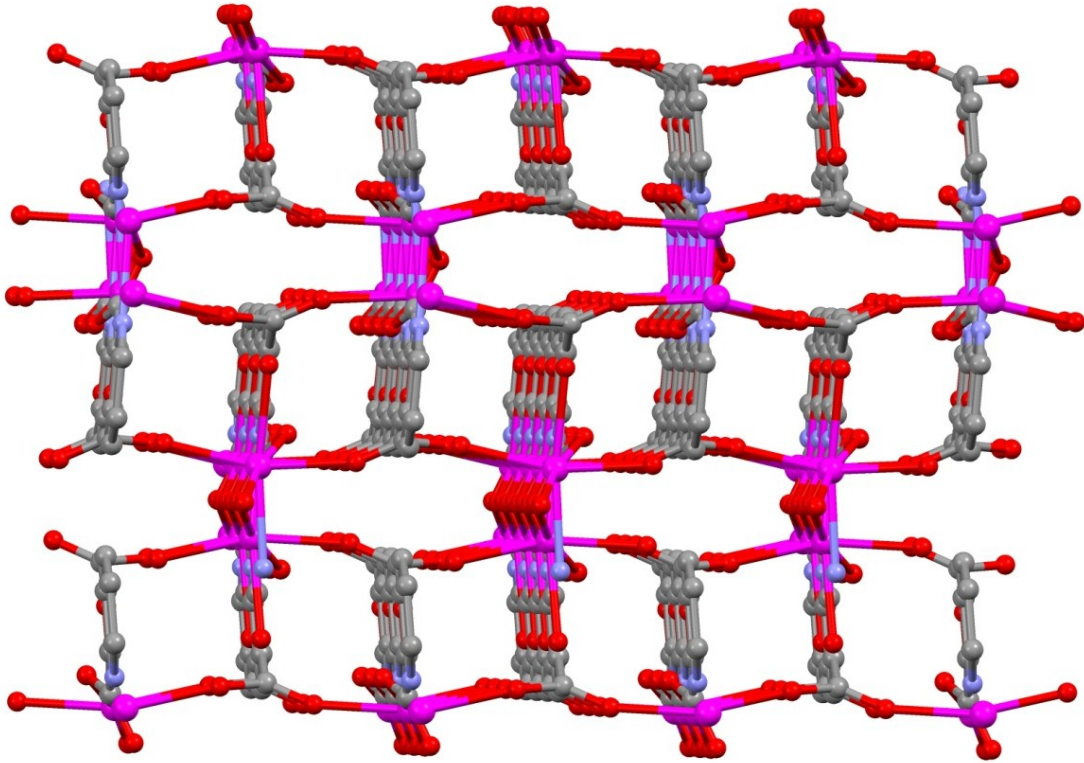
Şekil 4.40. $\{Cd(\mu\text{-pydc})(H_2O)\}_n$ (6) kompleksinin 1D yapısı



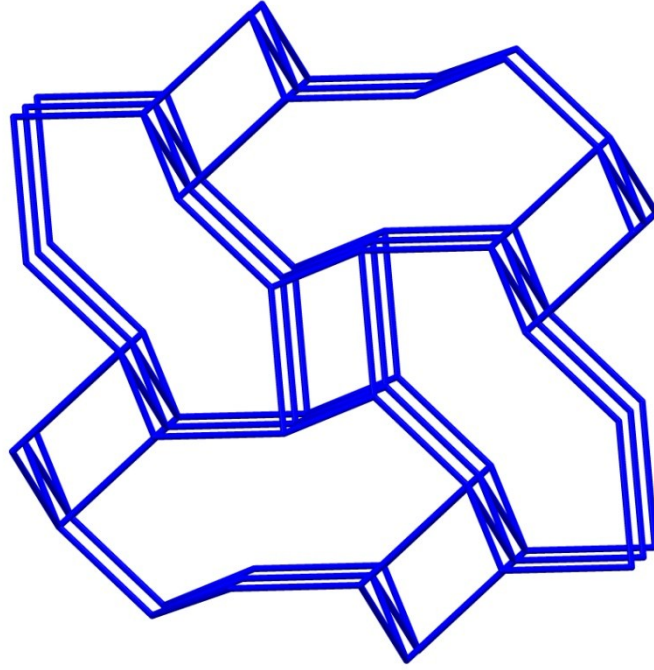
Şekil 4.41. 6 kompleksinin 2D yapısı

Kompleksin 3D yapısı ise pydc liganının 2-konumunda yer alan karboksilat oksijeninin diğer birimdeki Cd(II) iyonlarına da koordine olması sonucu meydana geldiği görülmüştür. Kompleksin yapısında yer alan akua ligantı ile karboksilat oksijen atomu arasında meydana gelen molekül içi hidrojen bağları kompleksin kararlılığını artırmaktadır (Şekil 4.41.).

Cd(II) iyonlarının düğüm olarak kabul edilerek yapılan topolojik hesaplamalar üç boyutlu kompleksin 4-bağlı düğüm içeren $\{4^2 \cdot 6^3 \cdot 8\}$ nokta sembolünde sra (diğer adıyla SrAl_2 , CeCu_2 , ABW) topolojisinde olduğu tespit edilmiştir (Şekil 4.42.).



Şekil 4.42. 6 kompleksinin 3D yapısı



Şekil 4.43. 6 kompleksinin topolojik yapısı



Kompleksinin kristal yapısı Şekil 4.44.'de, bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağ geometrileri Çizelge 4.13.'de verilmiştir. $[Cd(\mu\text{-pydc})(\mu\text{-dpetan})_{0,5}(H_2O)_2]_n$ (7) kompleksi monoklinik kristal sisteminde ve $P2_1/c$ uzay grubunda kristallenmiştir. Kompleksin asimetric biriminde bir Cd(II) iyonu, bir pydc ligantı ve yarım dpetan ve iki akua ligantı yer aldığı belirlenmiştir. Pydc ligantının piridin azotu ve iki komşu karboksil gruplarının birer oksijenini kullanarak üç dişli köprü ligantı olarak Cd(II) iyonlarına koordine olmasıyla bir boyutlu zincir yapısı meydana geldiği görülmüştür (Şekil 4.45.)

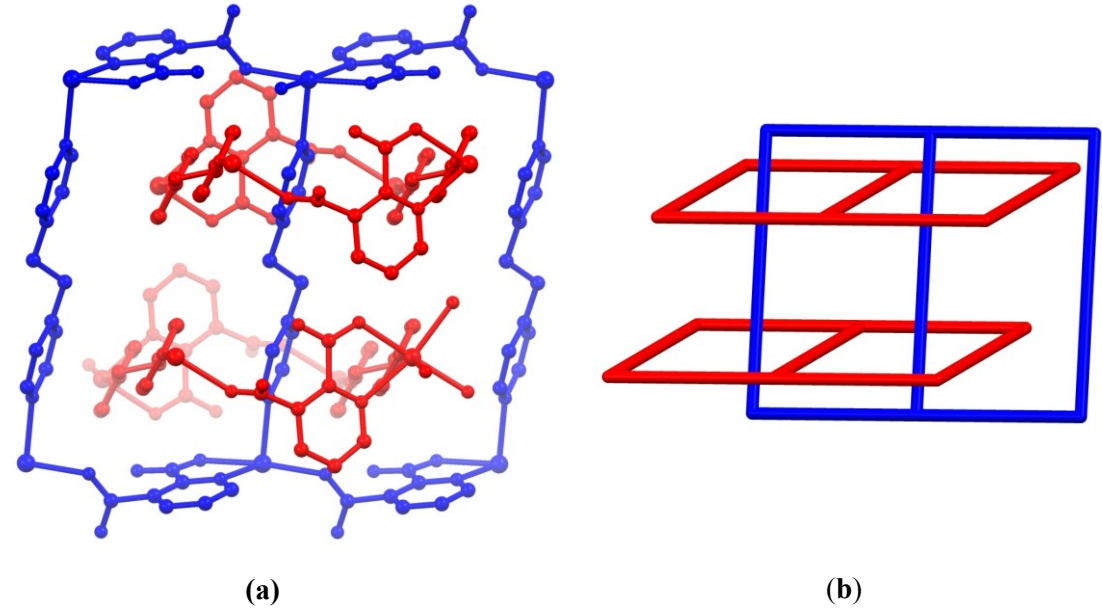
Çizelge 4.13. 7 kompleksinin bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağ geometrileri*

Bağ uzunluğu (Å)			
Cd1-O1	2,2617 (12)	Cd1-N1	2,3317 (14)
Cd1-O3	2,2686 (12)	Cd1-N2	2,3340 (13)
Cd1-O5	2,3163 (13)	Cd1-O6	2,3408 (12)
Bağ açıları (°)			
O1-Cd1-O3	173,26 (5)	O5-Cd1-N2	94,99 (5)
O1-Cd1-O5	93,14 (5)	N1-Cd1-N2	93,71 (5)
O3-Cd1-O5	85,33 (5)	O1-Cd1-O6	88,68 (5)
O1-Cd1-N1	72,41 (4)	O3-Cd1-O6	84,82 (4)
O3-Cd1-N1	108,20 (5)	O5-Cd1-O6	92,27 (5)
O5-Cd1-N1	163,99 (5)	N1-Cd1-O6	80,81 (5)
O1-Cd1-N2	97,37 (5)	N2-Cd1-O6	170,27 (5)
O3-Cd1-N2	89,31 (5)		
V-H...A	H...A (Å)	V...A (Å)	V-H...A (°)
O5-H1...O2 ⁱⁱ	2,10 (1)	2,9043 (18)	166 (2)
O5-H2...O2 ^{iv}	2,22 (1)	2,9874 (19)	158 (3)
O5-H2...O1 ^{iv}	2,42 (2)	2,9673 (18)	126 (2)
O6-H4...O4 ^v	1,98 (1)	2,7681 (18)	165 (2)

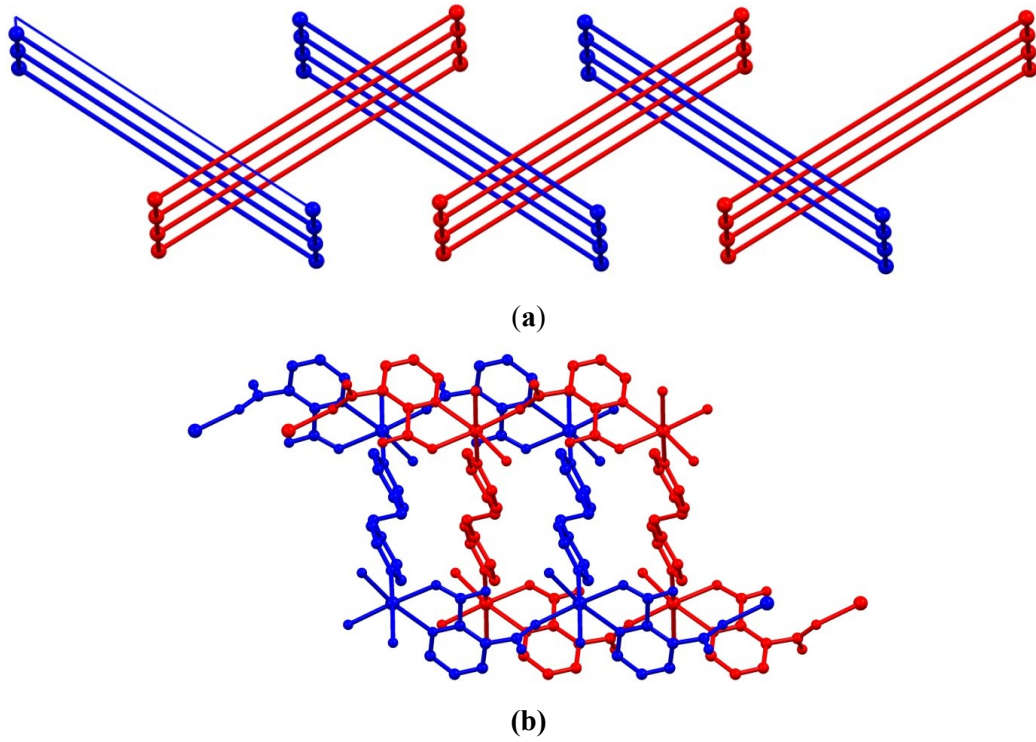
*Simetri kodu: (i) x, y, z+1; (ii) x, y, z-1; (iii) -x, -y+1, -z (iv) x, -y-1/2, z-1/2; (v) x, -y-1/2, z+1/2,

Komşu zincirlerin dpetan ligantının iki Cd(II) iyonuna köprü ligantı ile koordine olmasıyla iki zincir ve 8,213 Å ve 14,02 Å uzunluklarına sahip boşluk içeren merdiven benzeri bir boyutlu yapı oluşmuştur. Bu kompleksin en dikkat çekici özelliği bir boyutlu yapıda oluşan boşlukların komşu birimdeki yer alan iki 1D yapı tarafından doldurulmasıdır (Şekil 4.46.). Bir boyutlu iki yapının iç içe girmesi sonucu iki boyutlu iç içe geçmiş yapı elde edilmiştir (Şekil 4.47(a) ve (b)). 7 kompleksinde bir boyutlu zincirler arasında hidrojen bağları ve piridin halkaları arasında aromatik etkileşimler bulunduğu belirlenmiştir (Şekil 4.48.). Kompleksin iki boyutlu yapısı akua ligantları ile komşu zincirdeki karboksil oksijen atomları arasında oluşan hidrojen bağları ile oluşmuştur (Şekil 4.49.). Üç adet iki boyutlu tabakaların iç içe girmesi sonucu piridin

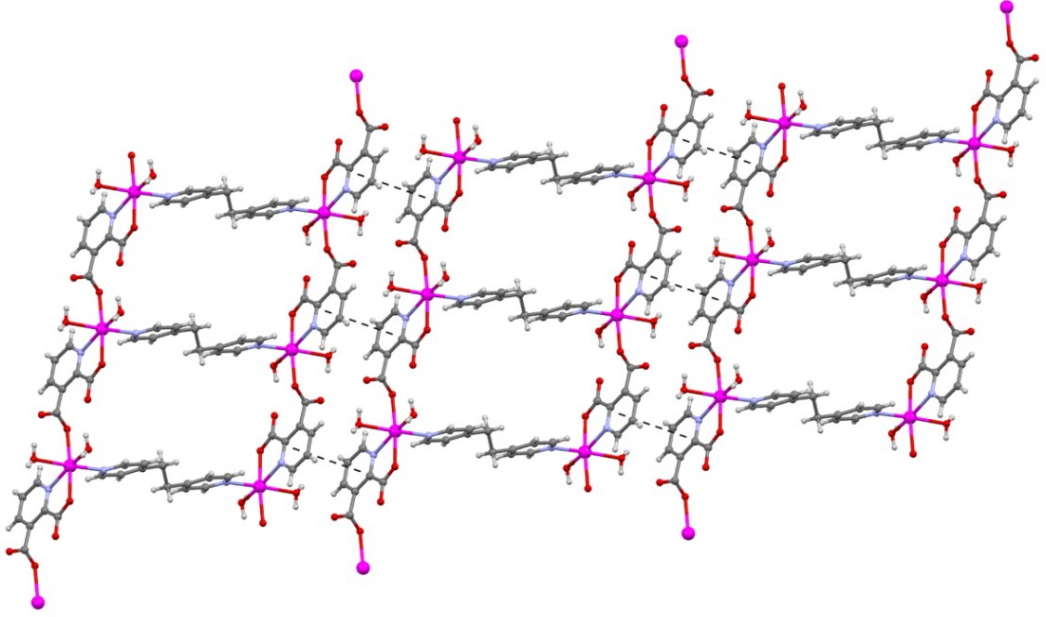
halkaları arasındaki $\pi \cdots \pi$ etkileşimleriyle (3,876 Å) 3D supramoleküler yapı meydana gelmiştir (Şekil 4.50.).



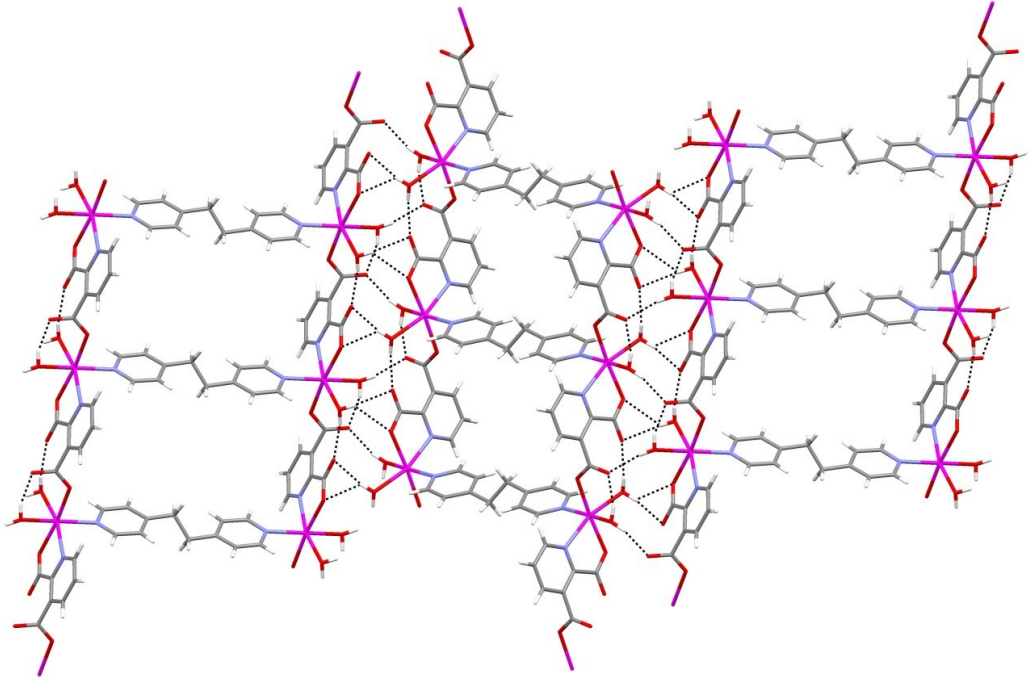
Şekil 4.46. (a) 7 kompleksinde bir boyutlu zincirlerin iç içe girmesi, (b) bir boyutlu zincirlerin birleşmesiyle oluşan bir boyutlu gözenekler



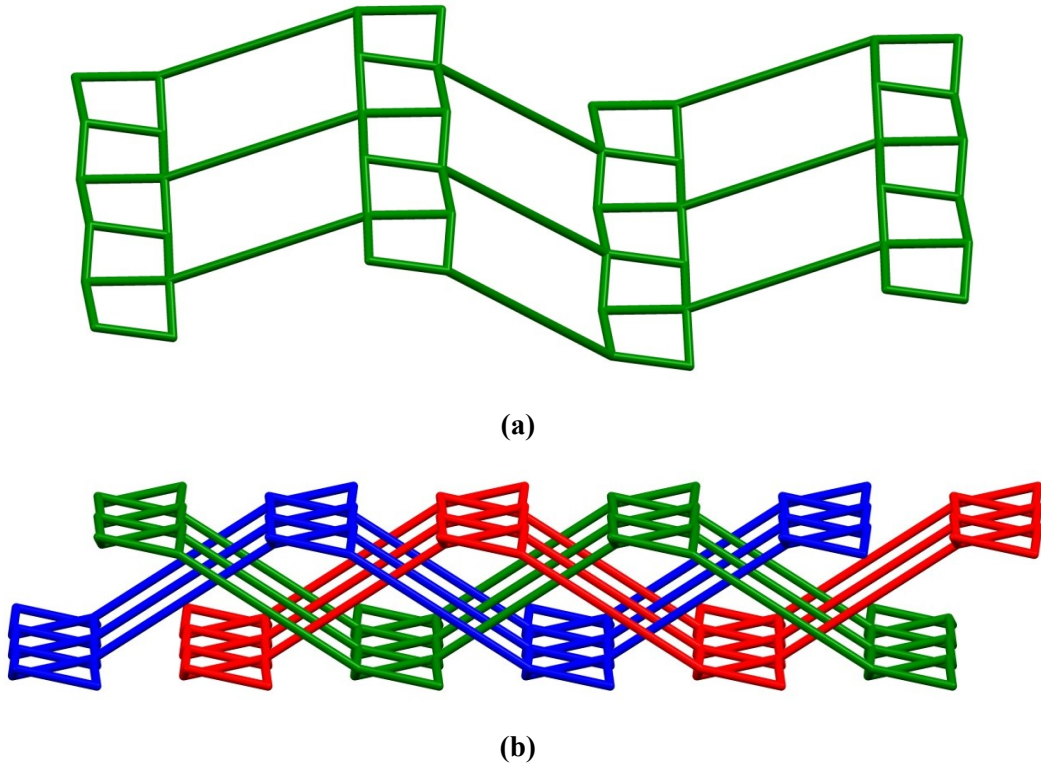
Şekil 4.47. (a) 7 kompleksinde bir boyutlu zincirlerin iç içe girmesi, (b) 1D zincirlerin birleşmesiyle oluşan bir boyutlu kanallar



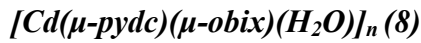
Şekil 4.48. 7'de zincirler arası aromatik etkileşimler



Şekil 4.49. 7'de 1D zincirler arasındaki hidrojen bağları

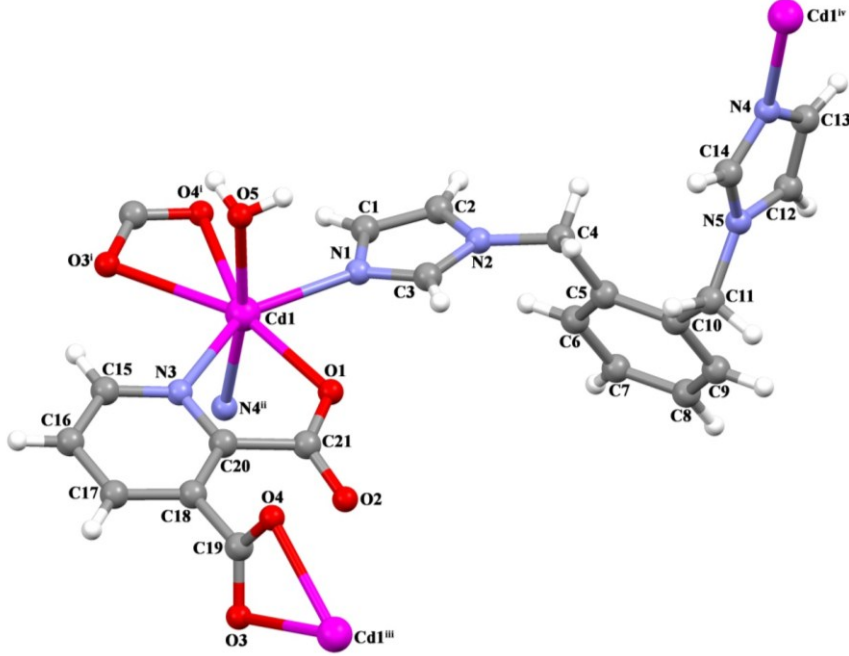


Şekil 4.50. (a) 7 kompleksindeki hidrojen bağlarıyla oluşan iki boyutlu dalgalı yapının topolojik görünümü (b) 2D dalgalı üç tabakanın iç içe girmesi

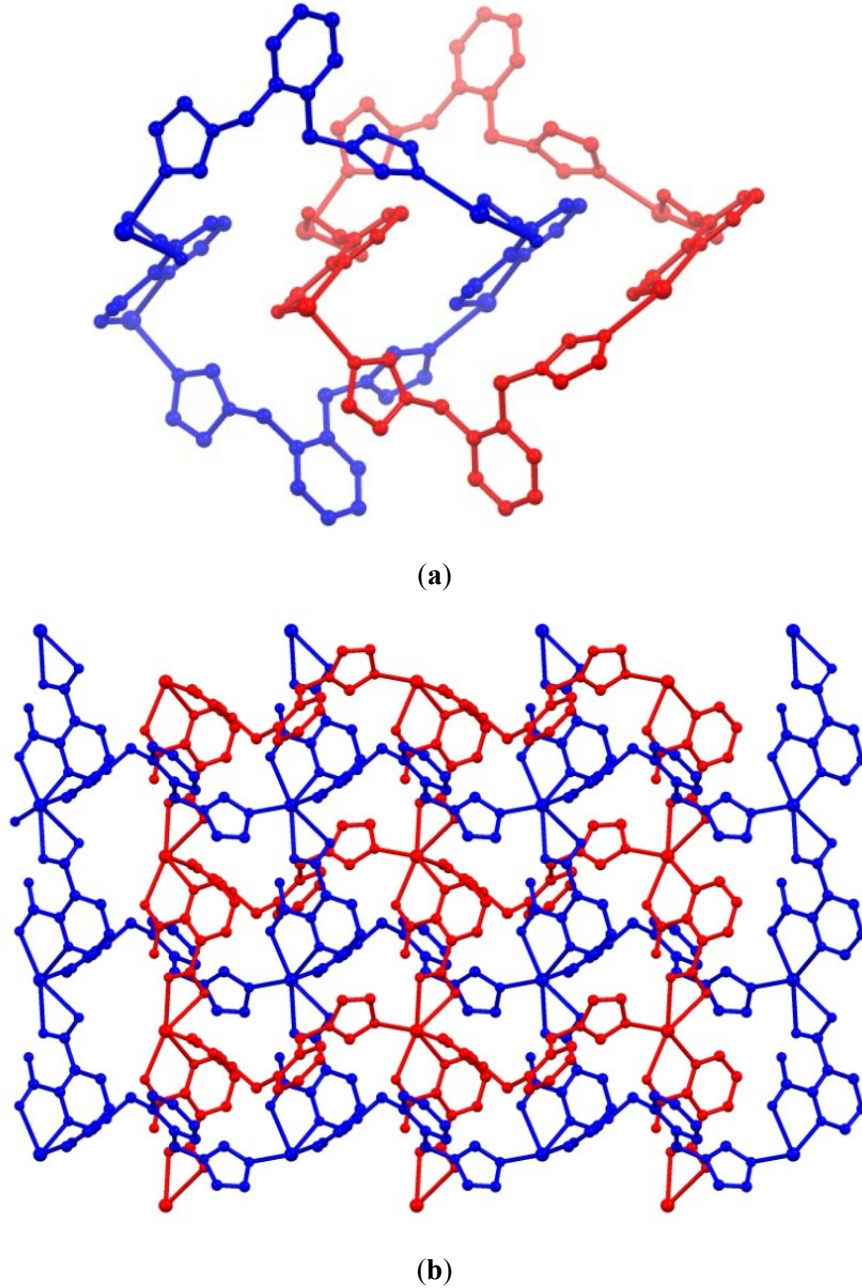


İki boyutlu koordinasyon polimeri olan $[Cd(\mu\text{-pydc})(\mu\text{-obix})(H_2O)]_n$ (8) kompleksi $[Cd(\mu\text{-pydc})(\mu\text{-dpetan})_{0,5}(H_2O)_2]_n$ (7) kompleksinde kullanılan dpetan ligantının yerine daha uzun olan obix ligantı kullanılarak elde edilmiştir. Kompleksin bağ uzunlukları ve bağ açlarına ilişkin değerler Çizelge 4.14’de verilmiştir. Şekil 4.51’den de görüldüğü gibi kompleksin asimetrik biriminde bir tane Cd(II) iyonu, birer tane pydc, obix ve akua ligantları bulunduğu belirlenmiştir. Cd(II) iyonunun beşgen çift piramit geometrisi, pydc ligantından gelen bir azot üç karboksilat oksijen atomu obix ligantından gelen iki azot atomu ve akua ligantıyla oluşmuştur. Pydc ligantı, piridin azotu ve 2-konumundaki karboksil oksijeninden çift dişli ve 3-konumundaki karboksil oksijenlerinin her ikisinden de çift dişli olarak Cd(II) iyonuna koordine olmuştur. Kompleksin bir boyutlu zincir (1D) yapısı pydc ligantlarının Cd(II) iyonları arasında köprü ligant olmasıyla meydana geldiği belirlenmiştir. Komşu 1D zincirlerindeki

Cd(II) iyonlarına obix ligantının azot atomlarından köprü ligantı olarak koordine olmasıyla iki boyutlu (2D) dalgali tabakali yapı meydana gelmiştir (Şekil 4.52.).

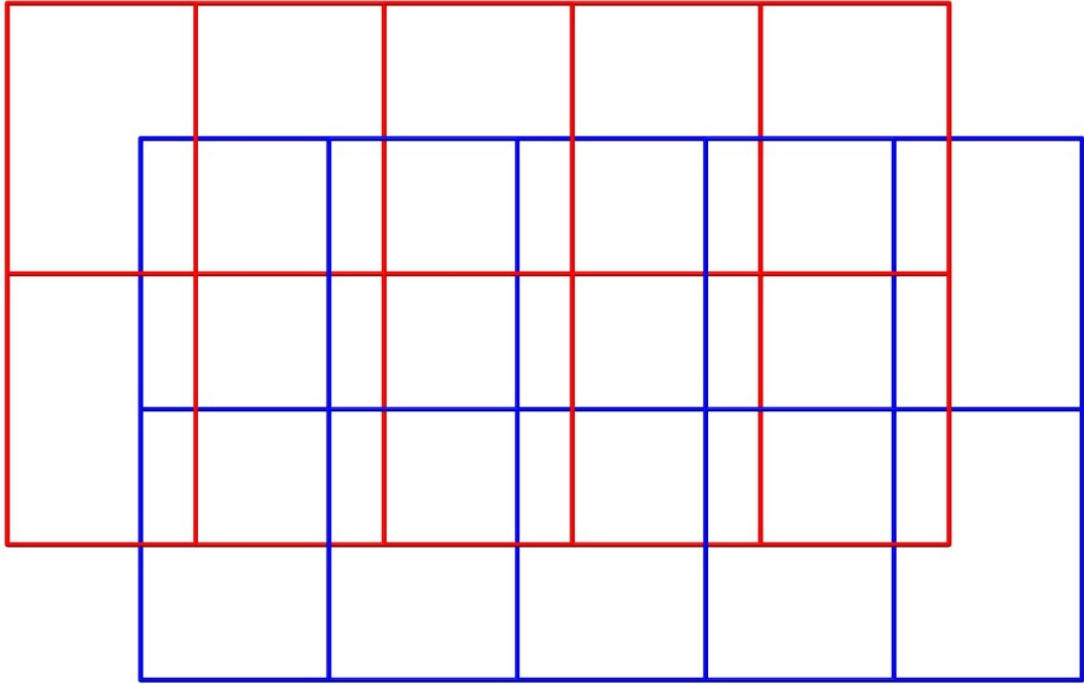


Şekil 4.53.'den de görüldüğü gibi 2D tabakalı yapıda 8,174 x 11,149 Å büyüklüğündeki boşluklar, komşu 2D tabakanın iç içe girmesiyle küçülmüştür. Literatürde benzer iç içe girme motifi gözlenmekte olup, iki adet iki boyutlu tabakalı yapıların bu şekilde iç içe girmesi 2D→2D olarak ifade edilmektedir (Lan, et al., 2008).



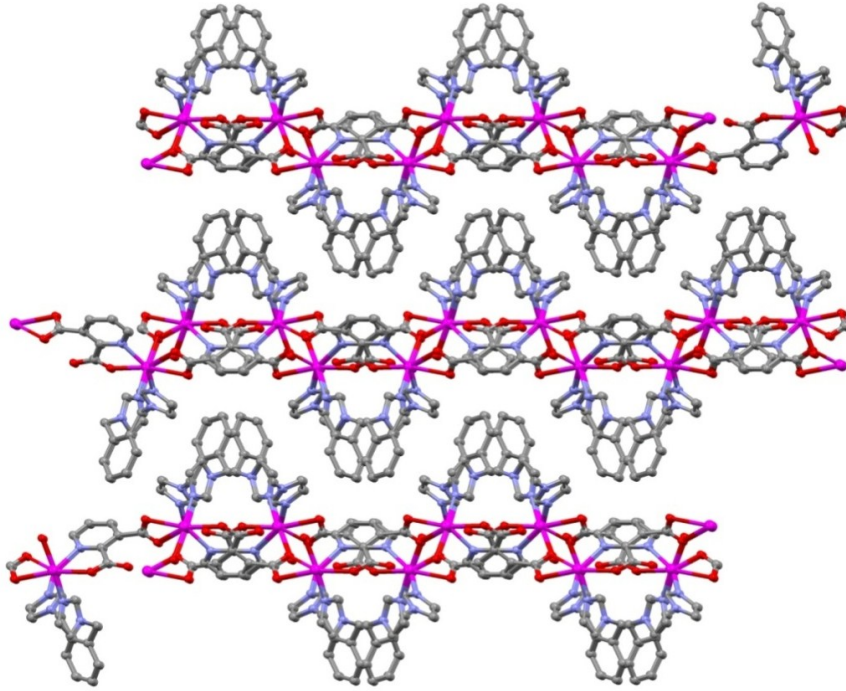
Şekil 4.53. 8 kompleksinde (a) iç içe geçen birim ve (b) 2D tabakaların iç içe girmesi oluşan 2D→2D yapı

Cd(II) iyonlarının düğüm olarak kabul edilerek yapılan topolojik hesaplamalar iki boyutlu kompleksin 4-bağlı düğümler içeren $\{4^4 \cdot 6^2\}$ nokta sembolünde ve sql (Shubnikov tetragonal tabakası) topolojisinde olduğu tespit edilmiştir (Şekil 4.54.) İç içe geçmiş tabakaları arasında dalga biçiminde iki boyutlu boşluk bulunduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.54. 8'de iç içe geçmiş 2D→2D yapının topolojik gösterimi

2D tabakalar arasında meydana gelen C-H $\cdots\pi$ etkileşimleri kristalin kararlılığını artırmaktadır. Bu etkileşimler, obix ligantında bulunan imidazol halkasına ait C2-H2 grubu ile komşu birimdeki obix ligantına ait benzen halkası (Cg1 = C(5)-C(6)-C(7)-C(8)-C(9)-C(10)) arasında meydana gelmiştir [C2 $\cdots$ Cg1 = 3,588 Å ve C2-H2 $\cdots$ Cg1 = 158°]. İki boyutlu tabakaların birbirlerine yalnızca van der Waals etkileşimleriyle tutunmasıyla üç boyutlu yapı meydana gelmiştir (Şekil 4.55.).



Şekil 4.55. 8 kompleksinin 3D supramoleküler yapısı

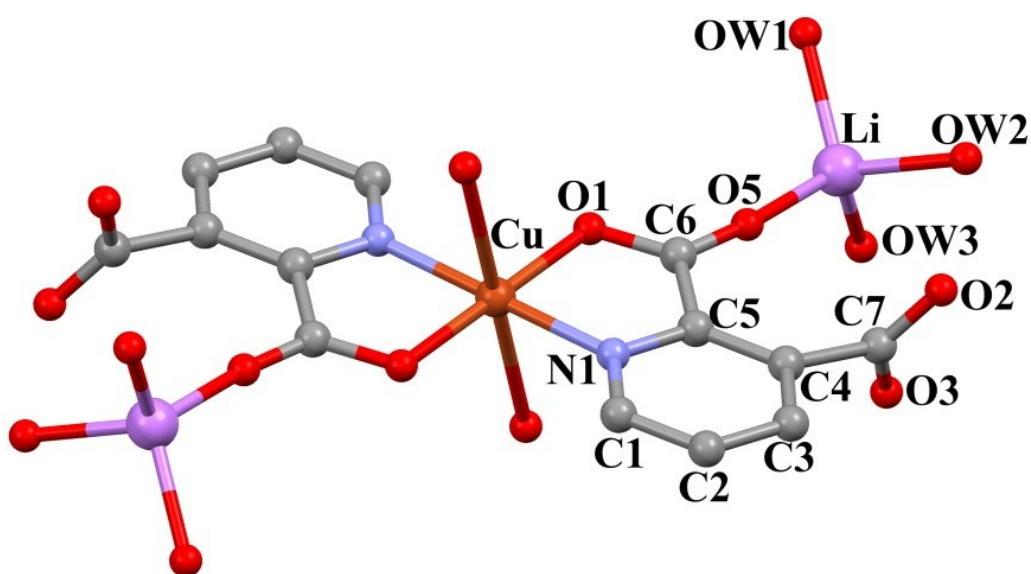


Kompleksinin kristal yapısı Şekil 4.56.'de verilmiş, bağ uzunlukları ve hidrojen bağ geometrileri ise Çizelge 4.15.'de özetlenmiştir. $[Li_2(H_2O)_6Cu(\mu\text{-pydc})_2]_n$ (9) kompleksi triklinik sistemde ve *P*-1 uzay grubunda kristallenmiştir. Kompleksin asimetrik birimi, iki lityum iyonu, altı su molekülü, bir bakır iyonu ve iki pydc ligantından oluştuğu tespit edilmiştir. Pydc ligantının piridin halkasındaki azot atomu ve 2-konumundaki oksijen atomundan bakır iyonuna şelat ligantı olarak koordine olduğu, 2- konumundaki diğer karboksilat oksijen atomundan ise lityum atomu ile iyon-dipol etkileşimi halinde bulunduğu belirlenmiştir. Kompleksin yapısında bulunan su molekülleri ile lityum iyonu arasında iyon-dipol etkileşimi ile lityum iyonunun dörtyüzlü geometrisi meydana gelmiştir (Şekil 4.57.). Cu(II) iyonunun bozulmuş sekiz yüzlü geometrisi, ekvatorial düzlemde yer alan dört karboksilat oksijen atomu ve iki piridin azotu ile oluşmuştur. Eksenlerde komşu birimlerdeki pydc ligantlarına ait iki karboksilat oksijen atomu yer aldığı belirlenmiştir.

Çizelge 4.14. 8 kompleksinin bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağ geometrileri*

Bağ uzunluğu (Å)			
Cd1-N4	2,3475 (18)	Cd1-O5	2,3563 (16)
Cd1-O1	2,3533 (14)	Cd1-N3	2,3860 (14)
Cd1-N1	2,3555 (15)	Cd1-O4	2,4232 (14)
Cd1-O3	2,5598 (14)		
Bağ açıları (°)			
N4-Cd1-O1	90,94 (6)	N1-Cd1-N3	148,20 (5)
N4-Cd1-N1	93,30 (6)	O5-Cd1-N3	87,37 (5)
O1-Cd1-N1	78,88 (5)	N4-Cd1-O4	92,10 (6)
N4-Cd1-O5	170,75 (6)	O1-Cd1-O4	156,71 (5)
O1-Cd1-O5	96,40 (5)	N1-Cd1-O4	77,89 (5)
N1-Cd1-O5	93,64 (6)	O5-Cd1-O4	83,39 (5)
N4-Cd1-N3	89,95 (6)	N3-Cd1-O4	133,63 (5)
O1-Cd1-N3	69,43 (5)	N4-Cd1-O3	90,82 (6)
O1-Cd1-O3	150,73 (4)	O5-Cd1-O3	80,02 (5)
N1-Cd1-O3	130,16 (5)	N3-Cd1-O3	81,35 (5)
O4-Cd1-O3	52,31 (5)		
V-H...A	H...A (Å)	V...A (Å)	V-H...A (°)
O5-H5A...O2 ^{iv}	1,99 (1)	2,8036 (19)	176 (3)
O5-H5B...O3 ^v	1,94 (1)	2,759 (2)	175 (3)

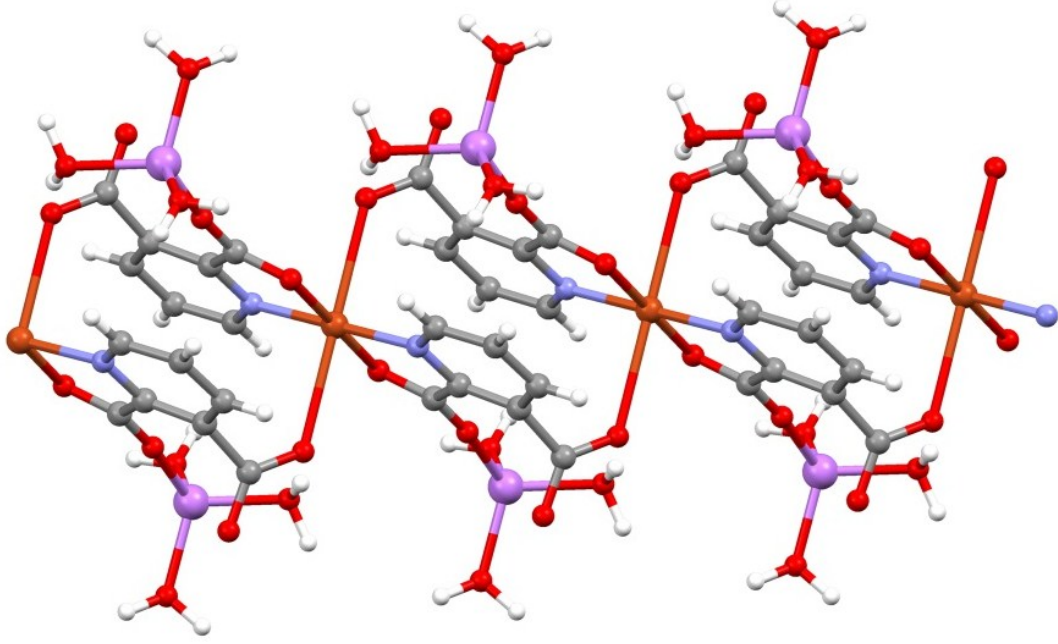
*Simetri kodu: (i) $x, y-1, z$; (ii) $x, y+1, z$; (iii) $x+1/2, y, -z+1/2$; (iv) $x-1/2, y, -z+1/2$, (v) $x-1/2, y, -z+1/2$; (v) $-x, y-1/2, -z+1/2$.

Şekil 4.56. $[\text{Li}_2(\text{H}_2\text{O})_6\text{Cu}(\mu\text{-pydc})_2]_n$ (9) kompleksinin kristal yapısı

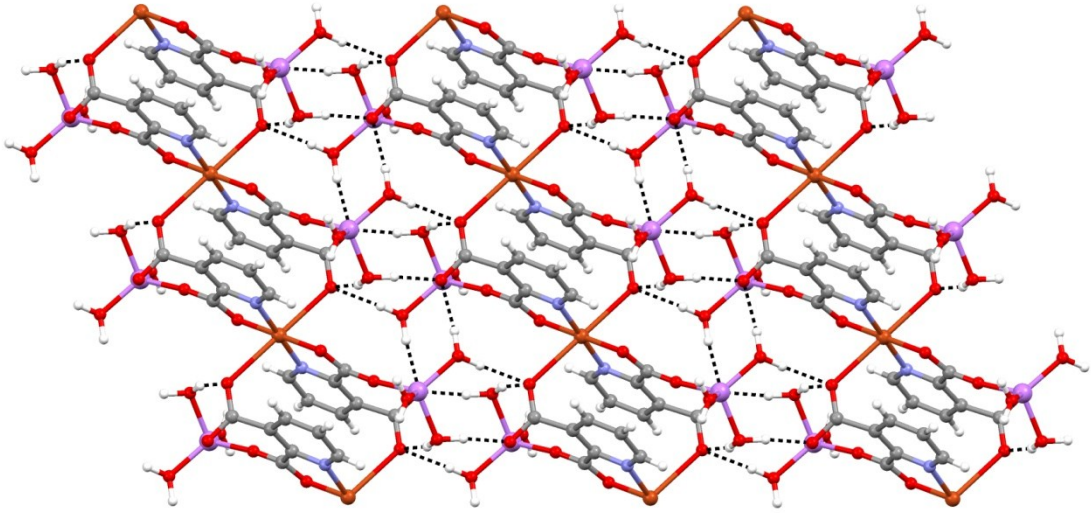
Çizelge 4.15. 9 kompleksinin bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)

Bağ uzunlukları (Å)			
Cu-O1	1,947 (2)	Cu-N1	1,965 (2)
Li-O1W ^{iv}	1,953 (5)	Li-O2W ^v	1,981 (5)
Li-O3W ⁱⁱ	1,963 (5)	Li -O5	1,919 (5)
Bağ açıları (°)			
O1-Cu-N1 ⁱ	96,79 (9)	O5-Li-O1W ^{iv}	115,8 (2)
O1-Cu-N1	83,21 (9)	O5-Li-O3W ⁱⁱ	108,6 (3)
O5-Li-O2W ^v	111,3 (2)	O1W ^{iv} -Li-O2W ^v	110,6 (2)
O3W ⁱⁱ -Li-O2W ^v	103,4 (2)		
Simetri kodları: (i) -x+2, -y, -z+2; (ii) -x, -y-1, -z+1; (iii) x, y-1, z; (iv) -x+1, -y-1, -z+1; (v) x, y+1, z,			

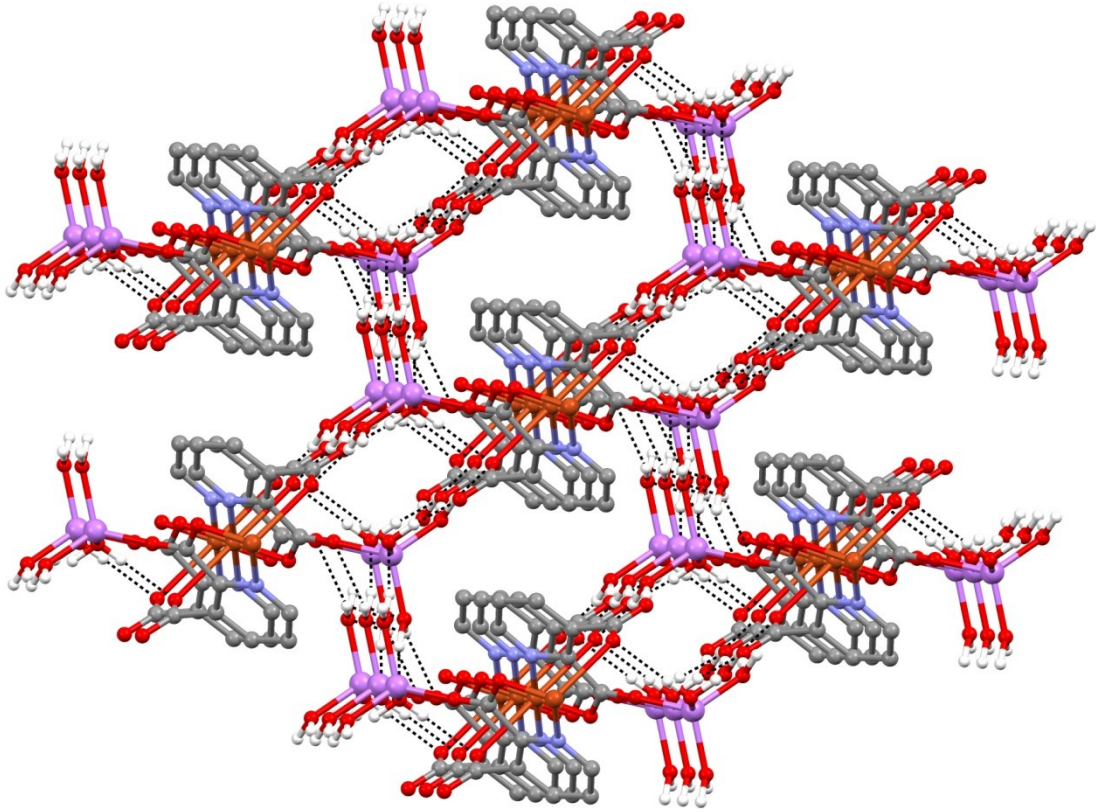
Pydc ligantının şelat yapan azot ve 2-konumundaki karboksilat oksijen atomunun yanı sıra diğer birimdeki pydc ligantının 3-konumundaki karboksilat oksijen atomu ile bağlanması sonucu kompleksin çift zincir olarak adlandırılan bir boyutlu polimer yapısı meydana gelmiştir (Şekil 4.57.). Kompleksin iki ve üç boyutlu yapısı lityum atomlarına bağlı su molekülleri ve karboksilat oksijenleri ile komşu birimdeki lityum atomuna bağlı su molekülleri ve karboksilat oksijenleri arasında meydana gelen hidrojen bağı etkileşimiyle oluştuğu tespit edilmiştir (Şekil 4.58. ve Şekil 4.59.).



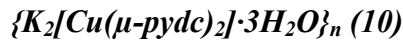
Şekil 4.57. 9 kompleksinin 1D yapısı



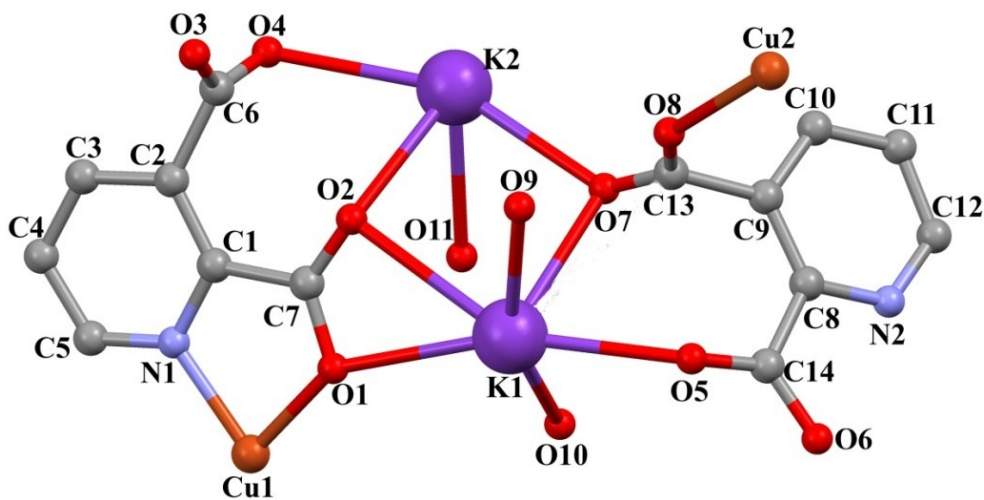
Şekil 4.58. 9 kompleksinde hidrojen bağları ile oluşan 2D supramoleküler yapısı



Şekil 4.59. 9'un hidrojen bağları ile oluşan 3D supramoleküler yapısı



Kompleksinin kristal yapısı Şekil 4.60.'de verilmiş, bağ uzunlukları ve hidrojen bağ geometrileri ise Çizelge 4.16.'da özetlenmiştir. $\{K_2[Cu(\mu\text{-pydc})_2] \cdot 3H_2O\}_n$ (10) kompleksi triklinik sisteme ve *P*-1 uzay grubuna sahip olduğu belirlenmiştir. Kompleksinin asimetrik birimi iki potasyum atomu, bir bakır atomu, iki pydc ligandı ve üç kristal su molekülünden oluşmuştur. Her Cu(II) iyonu bozulmuş sekiz yüzlü koordinasyon çevresine sahip olduğu belirlenmiştir. Pydc ligandı üçü koordine kovalent bağ ve beşi iyonik bağ olmak üzere altı dişli koordinasyona sahip olduğu belirlenmiştir. Pydc, piridin halkasındaki azot atomu ve 2-konumundaki karboksilat oksijen atomu ile çift dişli olarak Cu(II) iyonuna koordine oluşmuştur.



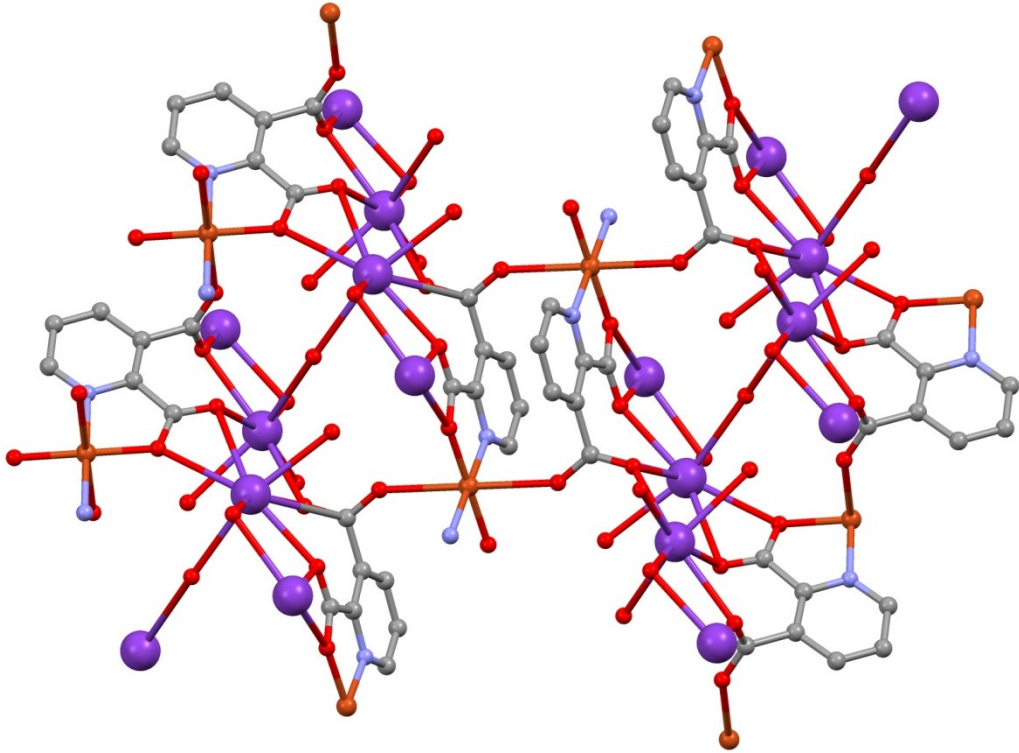
Şekil 4.60. $\{K_2[Cu(\mu\text{-pydc})_2]\cdot 3H_2O\}_n$ (10) kompleksin kristal yapısı

Çizelge 4.16. 10 kompleksinin bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)*

Bağ uzunlukları (Å)			
Cu1-O1	1,962 (3)	O2-K2	2,788 (3)
Cu1-N1	1,964 (3)	O2-K1	2,916 (3)
Cu2-N2 ⁱⁱⁱ	1,958 (3)	O4-K2	2,760 (3)
Cu2-O6 ⁱⁱⁱ	1,967 (3)	O4-K1 ⁱⁱ	2,788 (3)
Cu2 ^v -N2	1,958 (3)	O5-K1	2,688 (3)
O1-K1	2,834 (3)	O5-K2 ^{vi}	2,828 (3)
Bağ açıları (°)			
O1 ⁱ -Cu1-N1 ⁱ	82,78 (11)	N2 ⁱⁱⁱ -Cu2-O6 ⁱⁱⁱ	83,02 (11)
O1-Cu1-N1 ⁱ	97,22 (11)	N2 ^{iv} -Cu2-O6 ⁱⁱⁱ	96,98 (11)
N2 ^{iv} -Cu2-O6 ^{iv}	83,02 (11)		
D-H...A	H...A (Å)	D...A (Å)	D-H...A (°)
O9-H9A...O8	1,96 (5)	2,752 (5)	163 (6)
O9-H9B...O11 ^v	2,04 (3)	2,835 (6)	162 (5)
O10-H10B...O2	2,33 (7)	2,960 (6)	136 (6)
O11-H11A...O3 ^{vii}	2,00 (5)	2,821 (5)	170 (6)
O11-H11B...O10	2,27 (7)	2,942 (7)	140 (7)
C10-H10...O8 ^{viii}	2,57 (4)	3,348 (5)	141 (4)
C12-H12...O6 ^{ix}	2,59 (4)	3,107 (5)	115 (3)

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

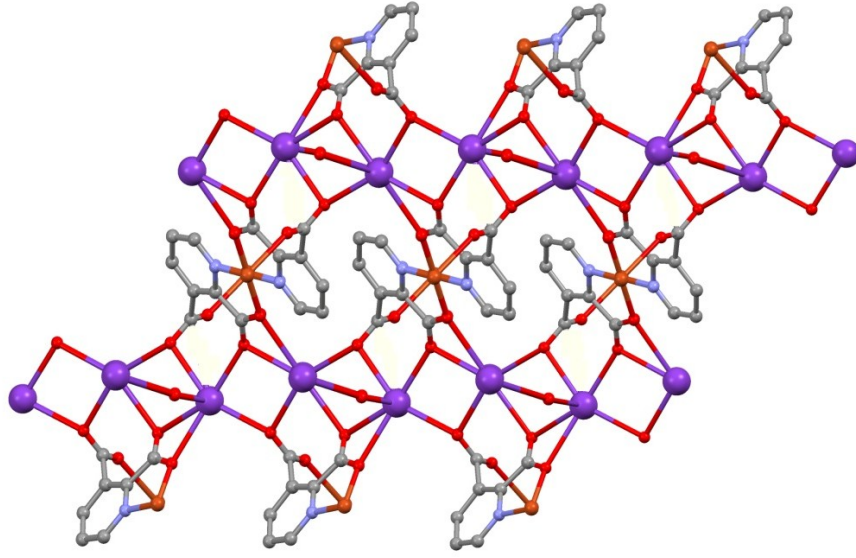
Sekiz yüzlü geometriye sahip Cu(II) iyonlarının ekvator düzlemi farklı iki pydc ligantına ait iki oksijen ve iki azot atomundan meydana gelmiştir (Cu1 için N1, O1, N1ⁱ ve O1ⁱ; i: 1-x, 2-y, -z; Cu2 için N2, O6, N2ⁱⁱ ve O6ⁱⁱ ii: 1-x, 1-y, 1-z). Eksen konumunda ise pydc ligantının 3-konumundaki karboksilat oksijen atomlarının bağlanmasıyla kompleksin 1D zincir yapısı meydana geldiği tespit edilmiştir (Şekil 4.61.). Cu1 için O3 ve O3ⁱ, Cu2 için O6 ve O6ⁱⁱ, i: 1-x, 2-y, -z ve ii: 1-x, 1-y, 1-z). Cu-N bağ uzunlukları Cu1-N1: 1,964(3) Å ve Cu2-N2: 1,958(3) Å'dır. Cu-O_{pydc} bağ uzunluğu Cu1-O1: 1,962(3) Å ve Cu2-O6: 1,967 Å'dır. K-O_{pydc} 2,754(3)-2,965(3) Å aralığında değişmektedir. Bu değerler literatürdeki benzer komplekslerle uyumludur.



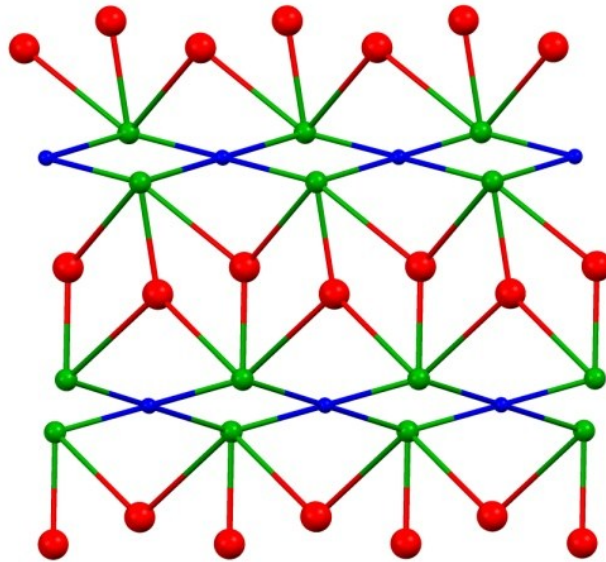
Şekil 4.61. 10 kompleksinde K⁺ ve Cu(II) iyonlarının koordinasyon çevresi

Potasyum ve bakır iyonlarını dahil edilerek yapılan topolojik hesaplamalar üç boyutlu kompleksin 3, 4 ve 5-bağlı düğümler içerdiği tespit edilmiştir. Burada 3-bağlı düğüm K⁺ iyonuna, 4-bağlı düğüm Cu(II) ve 5-bağlı düğüm ise pydc ligantına karşılık gelmektedir (Şekil 4.62.(a ve b)). Üç boyutlu kompleksin {4²·6}₂{4²·8⁴}{4³·6·8⁶}₂ nokta sembolünde ve sadece MOF yapılarında gözlenen 3,4,5T3 topolojisinde olduğu tespit edilmiştir (Şekil 4.63.)

Oluşan 1D'li zincirler pydc ligantındaki karboksilat atomlarının potasyum iyonu ile arasında gerçekleşen iyonik bağ sonucu birleşmesiyle kompleksin üç boyutlu sandviç yapısı meydana gelmiştir. Kompleksin 3D supramoleküler yapısı O-H $\cdots$ O, C-H $\cdots$ O ve $\pi\cdots\pi$ etkileşimleri ile kararlılığını artırmaktadır.

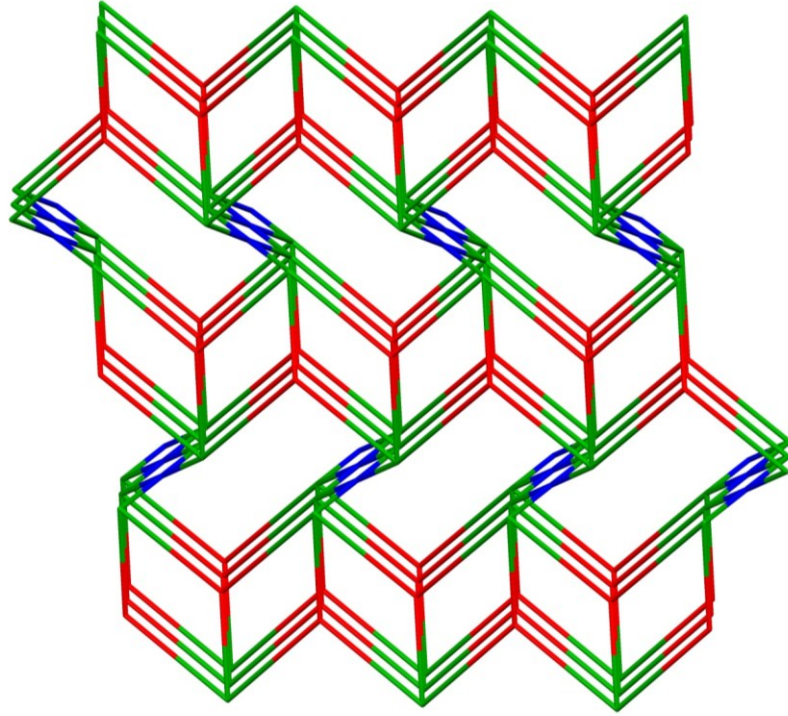


(a)



(b)

Şekil 4.62. 10 kompleksinde (a) 3D sandviç yapısı ve (b) topolojik gösterimi



Şekil 4.63. 10 kompleksinin 3,4,5T3 topolojisindeki 3D yapısı



Çözücü olarak DMF/EtOH/Su karışımında hidrotermal sentez yöntemiyle elde edilen $\{K_4[Zn(pydc)_2(CHO_2)](CHO_2) \cdot 2H_2O \cdot HCHO_2\}_n$ (**11**) kompleksinde yer alan formik asit, format iyonu ve format ligantı çözücü olarak kullanılan DMF molekülünün asidik ortamda ve yüksek sıcaklıkta parçalanmasıyla oluştuğu düşünülmektedir. Benzer sonuçlara literatürde de rastlamak mümkündür (Zhang, et al., 2005). **11** kompleksinin kristal yapısı Şekil 4.64.'de verilmiş, bağ uzunlukları ve hidrojen bağ geometrileri ise Çizelge 4.17'de özetlenmiştir.

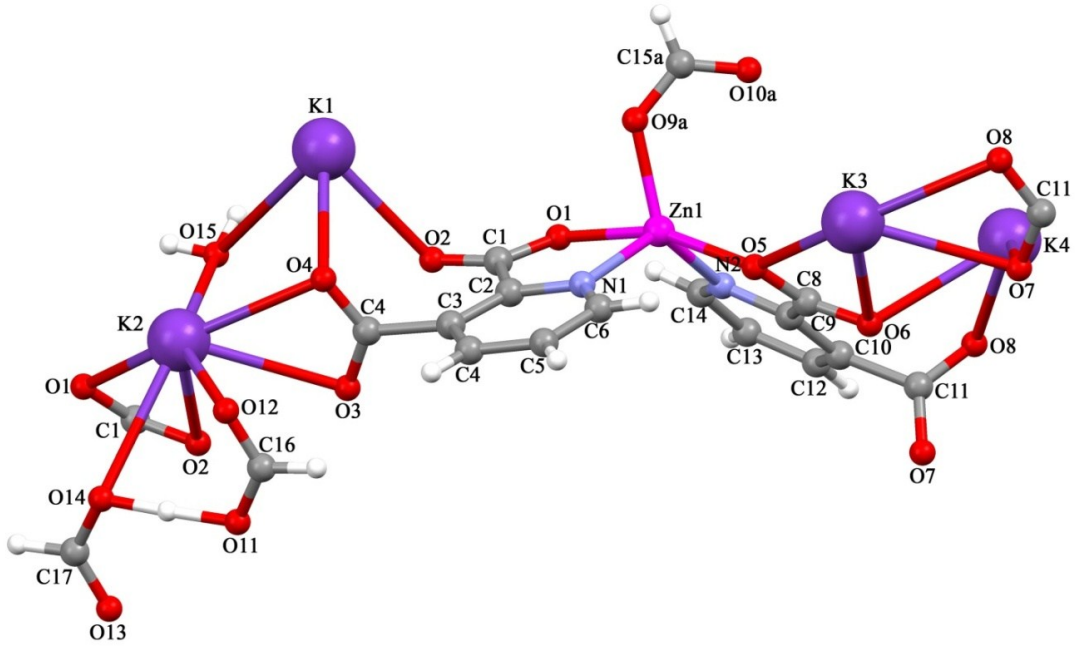
Kompleksin asimetrik biriminde dört potasyum iyonu, bir çinko(II) iyonu, iki pydc ve iki format ligantı, koordinasyon küresinin dışında ise bir format iyonu, bir kristal su molekülü ve bir formik asit yer aldığı belirlenmiştir. Zn(II) iyonlarının beş koordinasyonlu geometrisi, K30 bağlanma biçimindeki iki pydc ligantından gelen iki oksijen ve bir azot atomu ve bir format ligantından gelen oksijen atomlarıyla oluştuğu

belirlenmiştir (Şekil 4.64). Beş koordinasyonlu sistemlerde kompleksin geometrisi üçgen çiftpiramit veya karepiramit olabilmektedir. Kompleksin geometrisi, tau değeri (τ) hesaplanarak belirlenebilir. Tau değeri en büyük bağ açısı ile en küçük bağ açısının farkının 60'a bölümünden hesaplanmaktadır. Kompleksin geometrisine bulunan sonuçların değerlendirmesi sonucu karar verilebilmektedir. Tau değeri 1 veya 1'e yakın ise kompleks üçgen çiftpiramit geometrilidir, sıfır veya sıfıra yakın ise karepiramit geometrilidir. **11** kompleksin için hesaplanan tau değeri 0,85'dir ($\tau = (129,21 - 78,36)/60 = 0,85$). Bu değer, kompleksin geometrisinin bozulmuş üçgen çiftpiramit olduğunu göstermiştir.

Çizelge 4.17. **11** kompleksinin bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağ geometrileri*

Bağ uzunluğu (Å)			
Zn1-O1	2,081 (2)	Zn1-N1	2.086 (2)
Zn1-O9A	1,973 (2)	Zn1-N2	2.075 (2)
Zn1-O9B	2,015 (6)	Zn1-O5	2.057 (2)
Bağ açıları (°)			
O9A-Zn1-O5	113,80 (9)	O1-Zn1-N1	78,36 (6)
O9B-Zn1-O5	80,6 (2)	N2-Zn1-N1	126,09 (7)
O9A-Zn1-N2	129,21 (10)	O9A-Zn1-N1	103,02 (10)
O9B-Zn1-N2	100,0 (2)	O9B-Zn1-N1	131,5 (2)
O5-Zn1-N2	79,05 (5)	O5-Zn1-N1	92,80 (6)
O9A-Zn1-O1	86,47 (10)	O5-Zn1-O1	159,41 (8)
O9B-Zn1-O1	119,1 (2)	N2-Zn1-O1	91,10 (6)
V-H...A	H...A (Å)	V...A (Å)	V-H...A (°)
O15-H2...O10B ⁱ	1,96 (2)	2,718 (2)	154 (3)
O15-H2...O9A ⁱ	2,14 (2)	2,953 (3)	170 (3)
O15-H3...O3 ⁱⁱⁱ	1,89 (2)	2,690 (2)	166 (3)
O16-H5...O7 ^{vii}	1,88 (2)	2,692 (2)	167 (3)

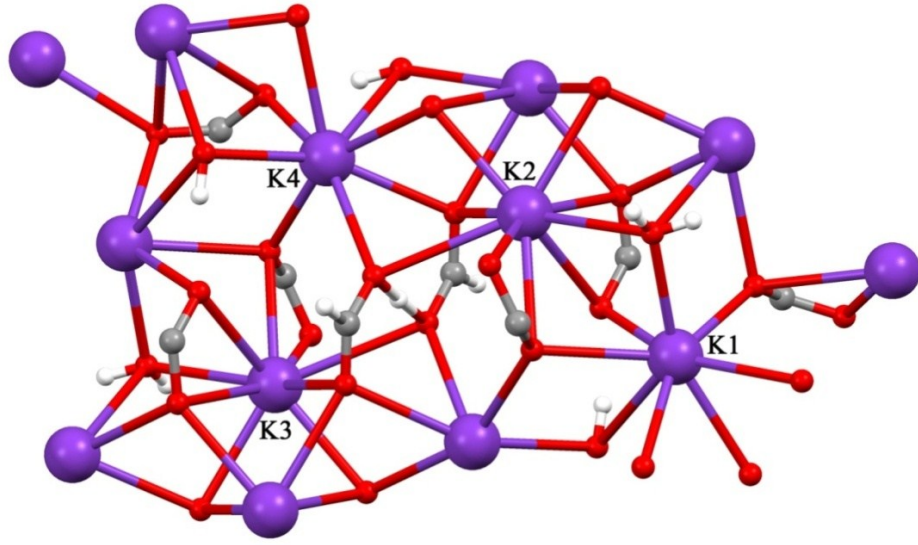
*Simetri kodu: (i) -x+1, y-1/2, -z+3/2; (ii) x, -y+1/2, z+1/2; (iii) -x+1, y+1/2, -z+3/2; (iv) x+1, -y+1/2, z+1/2; (v) -x+1, -y+1, -z+1; (vi) -x+1, -y, -z+1; (vii) x, y+1, z; (viii) -x, y+1/2, -z+1/2; (ix) -x, y-1/2, -z+1/2; (x) x, y-1, z; (xi) x-1, -y+1/2, z-1/2; (xii) x, -y+1/2, z-1/2.



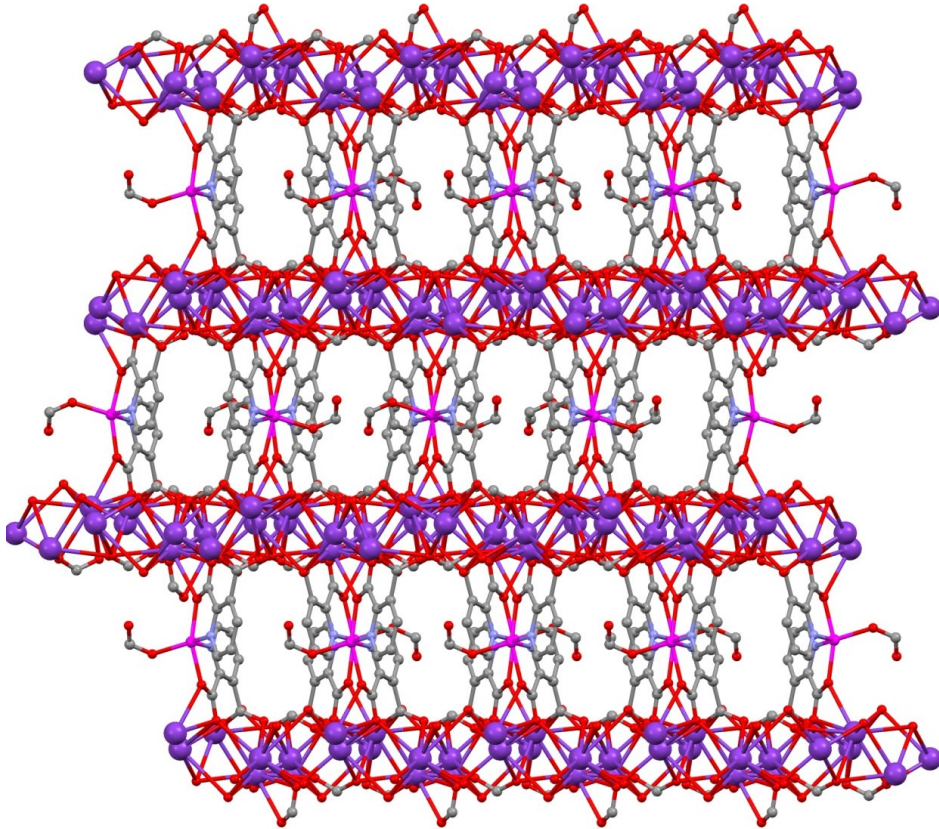
Şekil 4.64. $\{K_4[Zn(pydc)_2(CHO_2)](CHO_2) \cdot 2H_2O \cdot HCHO_2\}_n$ (11) kompleksinin kristal yapısı

Diğer format iyonu ise Zn(II) iyonuna koordine olmamakta, tamamlayıcı iyon olarak davranmaktadır. Yük dengeliği ise yine tamamlayıcı iyon olarak davranan potasyum iyonları ile sağlanmaktadır. Koordinasyon küresinin dışında bulunan formik asit ve su molekülleri de kristalin kararlılığını artırmaktadır.

Kompleksteki paketlenmeler hidrojen bağları ve $\pi \cdots \pi$ etkileşimlerinin yanı sıra K^+ iyonunun karboksil oksijenleri ile yaptığı iyon-dipol etkileşimleri de katkı sağlamıştır. $\pi \cdots \pi$ etkileşimleri komşu birimlerinde bulunan piridin halkaları arasında meydana geldiği tespit edilmiştir. Piridin halkalarının merkezleri (Cg1) arasındaki uzaklık 3,786 Å'dur. Hidrojen bağları ise su molekülü ile format ve koordine olmayan karboksil oksijenleri arasında gerçekleştiği belirlenmiştir. Her K^+ iyonunun sekiz oksijen atomuyla etkileşimi sonucu iki boyutlu düzlemsel tabaka oluştuğu tespit edilmiştir. (Şekil 4.65.). Kompleks birimler, bu tabakalar arasında su molekülü ile format ligantına ait oksijen atomu arasındaki hidrojen bağları ile tutunabilmektedir. Kompleks birimlerin iki tabaka arasında sıkışması sandviç benzetilebilir. Bu etkileşimler sonucunda üç boyutlu yapı oluştuğu tespit edilmiştir. (Şekil 4.66.).



Şekil 4.65. 11 kompleksinde K^+ iyonlarının koordinasyon çevresi



Şekil 4.66. 11 kompleksinin 3D yapısı

$[Cu(\mu\text{-pydc})_2Ag_2(\mu\text{-H}_2O)(NH_3)_2]_n$ (12)

Kompleksinin kristal yapısı Şekil Şekil 4.67.(a)'de verilmiş, bağ uzunlukları ve hidrojen bağ geometrileri ise Çizelge 4.18.'de özetlenmiştir.

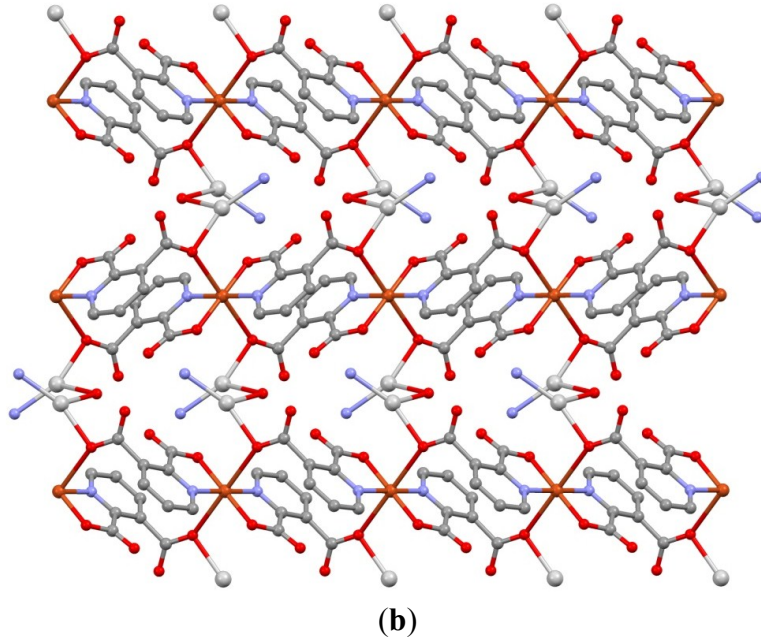
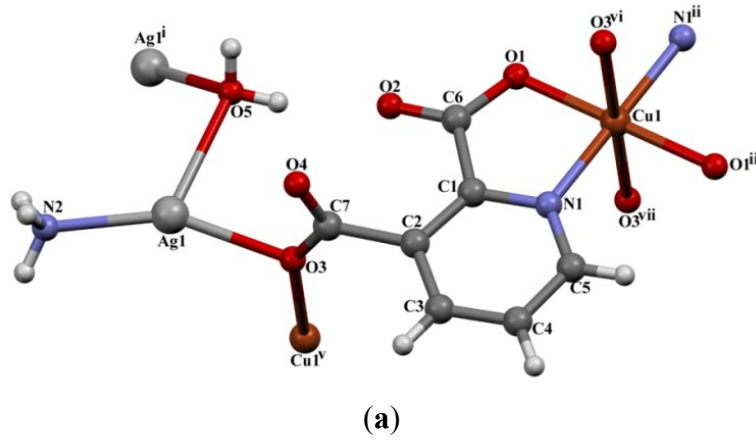
Çizelge 4.18. 12 kompleksinin bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağ geometrileri*

Bağ uzunluğu (Å)			
N1-Cu1	1,963 (3)	O3-Ag1	2,226 (2)
N2-Ag1	2,136 (3)	O5-Ag1	2,570 (2)
O1-Cu1	1,945 (2)	O5-Ag1 ⁱ	2,570 (2)
Cu1-O1 ⁱⁱ	1,945 (2)	Cu1-N1 ⁱⁱ	1,963 (3)
Bağ açıları (°)			
N2-Ag1-O3	154,11 (12)	O1-Cu1-N1	83,83 (10)
N2-Ag1-O5	119,54 (10)	O1 ⁱⁱ -Cu1-N1 ⁱⁱ	83,83 (10)
O3-Ag1-O5	85,19 (8)	O1-Cu1-N1 ⁱⁱ	96,17 (10)
O1 ⁱ -Cu1-N1	96,17 (10)	N1-Cu1-N1 ⁱⁱ	180,00
O1 ⁱⁱ -Cu1-O1	180,00		
Hidrojen bağı geometrileri (Å, °)			
V-H...A	H...A	V...A	V-H...A
C5-H5...O1 ⁱⁱ	2,61 (2)	3,103 (4)	114 (4)
N2-H2A...O4 ⁱⁱⁱ	2,20 (2)	3,041 (4)	168 (4)
N2-H2B...O1 ^{iv}	2,51 (4)	3,200 (4)	138 (4)
N2-H2B...O2 ^{iv}	2,35 (2)	3,196 (4)	167 (4)
N2-H2C...O4 ^v	2,30 (2)	3,153 (4)	171 (5)
O5-H5A...O2	2,01 (3)	2,786 (4)	159 (5)

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

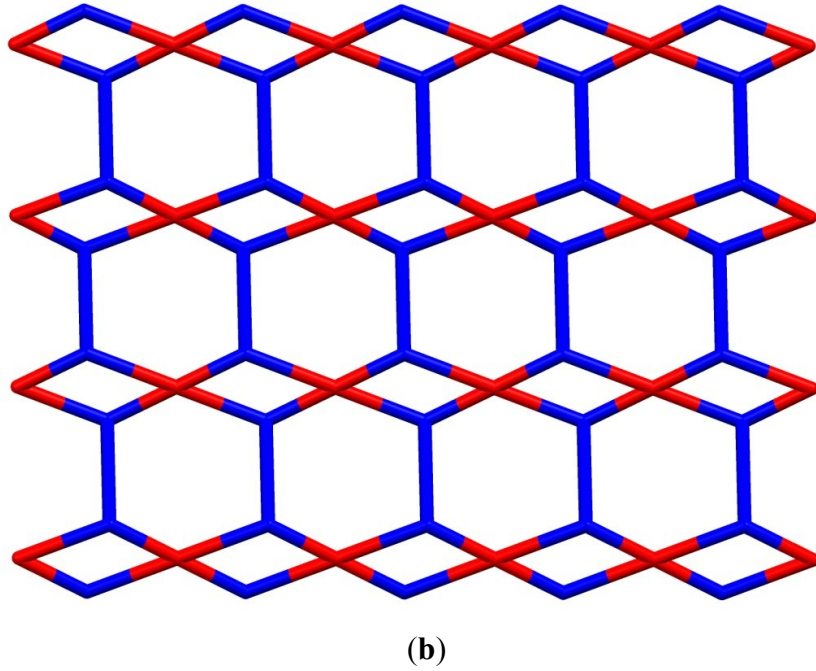
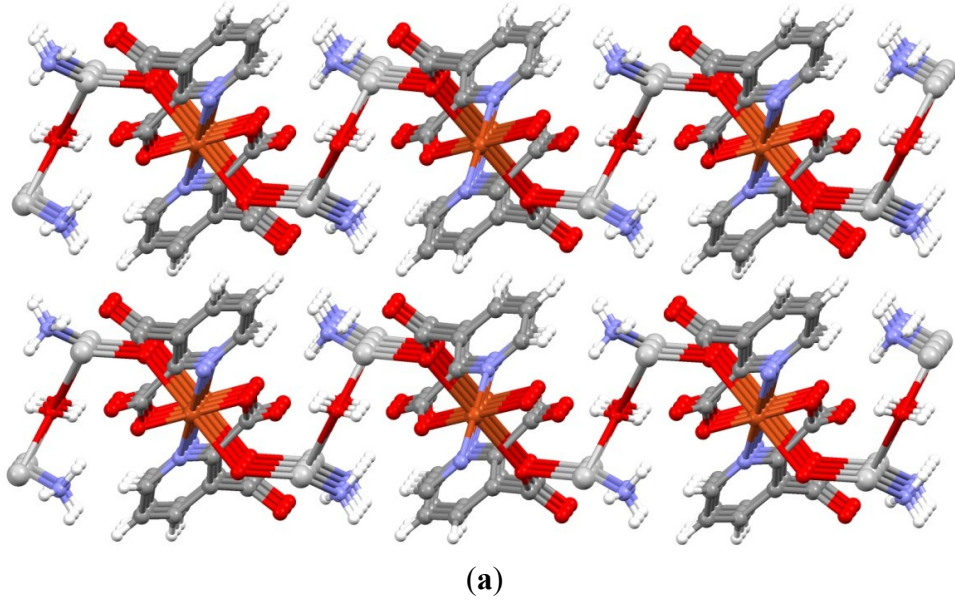
$[Cu(\mu\text{-pydc})_2Ag_2(\mu\text{-H}_2O)(NH_3)_2]_n$ (12) kompleksi monoklinik sistemde ve C2/c uzay grubunda kristallenmiştir. Kompleksinin asimetrik birimi birer Cu(II) ve Ag(I) iyonu, pydc ligantı, yarım akua ve amin ligantlarından oluştuğu tespit edilmiştir (Şekil 4.67.(a)). Her Cu(II) iyonunun bozulmuş sekiz yüzlü geometrisi K17 bağlanma biçimine sahip dört pydc ligantıyla oluşturulmuştur. İki pydc ligantı azot ve oksijen

atomlarıyla şelat konumunda koordine olurken diğer iki pydc ligantı 3-konumundaki karboksilat oksijeniyle kompleksin bir boyutlu çift zincir yapısını oluşturduğu tespit edilmiştir. İki Ag(I) iyonuna amin ligantlarının koordine olması ve akua ligantıyla birbirine bağlanması sonucu $[\text{Ag}_2(\mu\text{-H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_2]$ birimi meydana gelmiştir. Kompleksin iki boyutlu yapısı $[\text{Ag}_2(\mu\text{-H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_2]$ birimlerinin bir boyutlu çift zincirleri birbirine bağlaması ile oluşmuştur. (Şekil 4.67.(b)). Kompleksin üç boyutlu supramoleküler yapısı, iki boyutlu zincirler arasında meydana gelen hidrojen bağı etkileşimleriyle oluştuğu belirlenmiştir (Şekil 4.68.(a)).



Şekil 4.67. $[\text{Cu}(\mu\text{-pydc})_2\text{Ag}_2(\mu\text{-H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_2]_n$ (12) kompleksinin (a) kristal yapısı (b) iki boyutlu yapısı

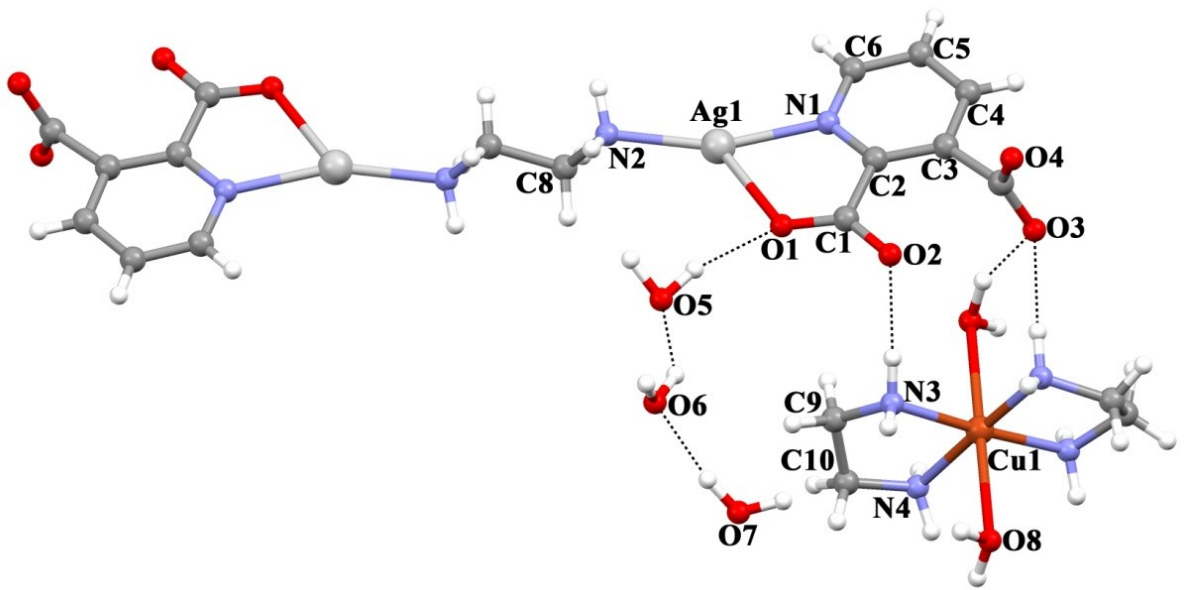
Ag(I) ve Cu(II) iyonlarını kullanarak yapılan topolojik hesaplamalar iki boyutlu kompleksin 3 ve 4-bağlı iki farklı düğüm içerdiği tespit edilmiştir. İki boyutlu kompleksin $\{4 \cdot 6^2\}_2 \{4^2 \cdot 6^2 \cdot 8^2\}$ nokta sembolünde ve sadece tabakalı yapılarında gözlenen 3,4L13 topolojisinde olduğu tespit edilmiştir (Şekil 4.68.(b)).



Şekil 4.68. 12 kompleksinin (a) 3D yapısı (b) topolojik gösterimi

[Cu(en)₂(H₂O)₂][Ag₂(pydc)₂(μ-en)]·6H₂O (13)

[Cu(en)₂(H₂O)₂][Ag₂(pydc)₂(μ-en)]·6H₂O (**13**) komplekslerinin kristal yapısı Şekil 4.69.'de, bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağı geometrileri ise Çizelge 4.19.'de verilmiştir. [Cu(en)₂(H₂O)₂][Ag₂(pydc)₂(μ-en)]·6H₂O (**13**) kompleksi monoklinik birim hücreye ve *C2/c* uzay grubunda sahip olduğu belirlenmiştir.



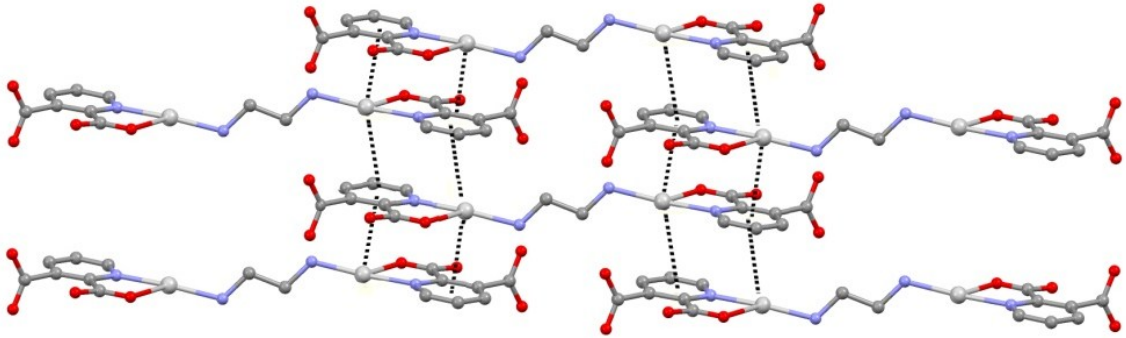
Şekil 4.69. [Cu(en)₂(H₂O)₂][Ag₂(pydc)₂(μ-en)]·6H₂O (**13**) kompleksinin kristal yapısı

Kompleksin asimetrik birimi, birer Ag(I) ve Cu(II) iyonları, birer akua ve pydc ligantı, 1,5 etilendiamin ligantı ve üç kristal suyundan oluşmuştur. [Cu(en)₂(H₂O)₂][Ag₂(pydc)₂(μ-en)]·6H₂O kompleksi, [Cu(H₂O)₂(en)₂]²⁺ kasyonu ve [Ag(pydc)₂(μ-en)]²⁻ anyonu olmak üzere iki kompleks birimi ve altı kristal su molekülünden oluşmuştur (Şekil 4.69.).

Etilendiamin ligantı iki farklı koordinasyon özelliği sergilemiştir. Cu(II) iyonlarına çift dişli şelat ligantı olarak koordine olurken, Ag(I) iyonları arasında köprü ligantı olarak davranmıştır. Etilendiamin ligantının bu iki farklı koordinasyon davranışı literatürde ilk kez bu çalışmada gözlenmiştir. Bozulmuş sekiz yüzlü geometrili Cu(II) kompleksinde etilendiamin ligantına ait azot atomları ekvator düzlemi, eksenleri ise akua ligantlarına ait oksijen atomları oluşturduğu tespit edilmiştir. Eksenlerdeki bağ

uzunlukları, Jahn-Teller bozunmasından dolayı ekvatorial düzlemdeki bağlardan daha uzundur (Cu1-O8 = 2,613, Cu1-N3 = 2,003 ve Cu1-N4 = 2,009 Å).

Pydc ligantının, piridin halkasının azot atomu ve 2-konumunda bulunan karboksilat grubundan Ag(I) iyonuna şelat biçiminde koordine olmuştur. Etilendiamin ligantı, oluşan [Ag(pydc)] birimleri arasında köprü ligant olarak davranarak iki birimi bağlamakta ve iki çekirdekli [Ag₂(pydc)₂(μ-en)] kompleksini oluşturduğu tespit edilmiştir (O1-Ag1 = 2,454, N1-Ag1 = 2,177 ve N2-Ag1 = 2,159 Å). [Ag(pydc)₂(μ-en)] kompleks birimlerindeki piridin halkası ile Ag(I) iyonu arasında Ag···π etkileşimi (3,38 Å) bulunduğu belirlenmiştir (Şekil 4.70.) (Khlobystov, et al., 2001; Tan, et al., 2004). Ayrıca, C-H···O ve N-H···O etkileşimleri (sırasıyla 3,445 ve 3,377 Å kristalin kararlılığını artırmıştır.



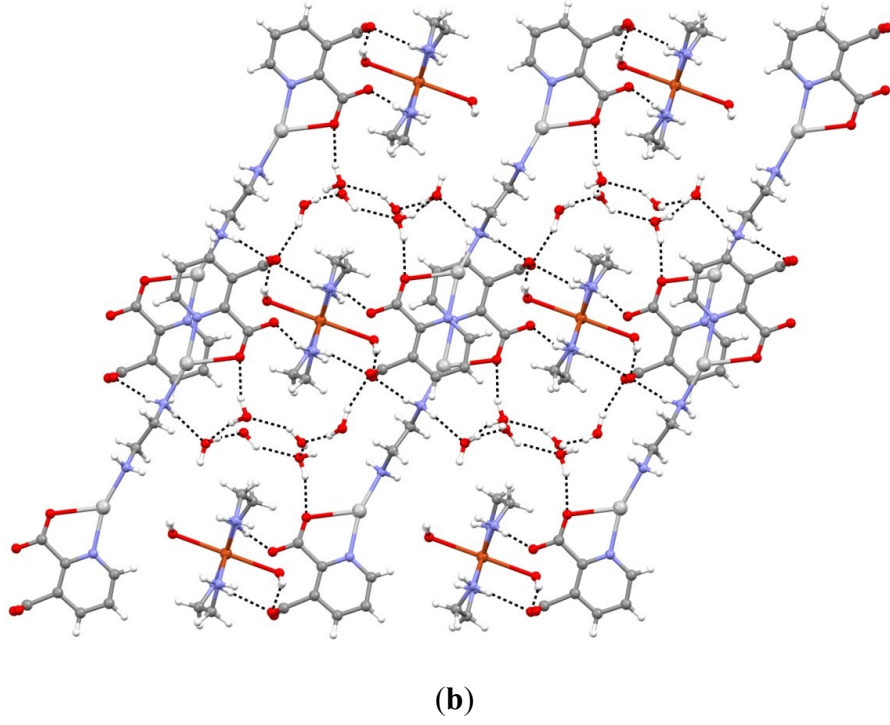
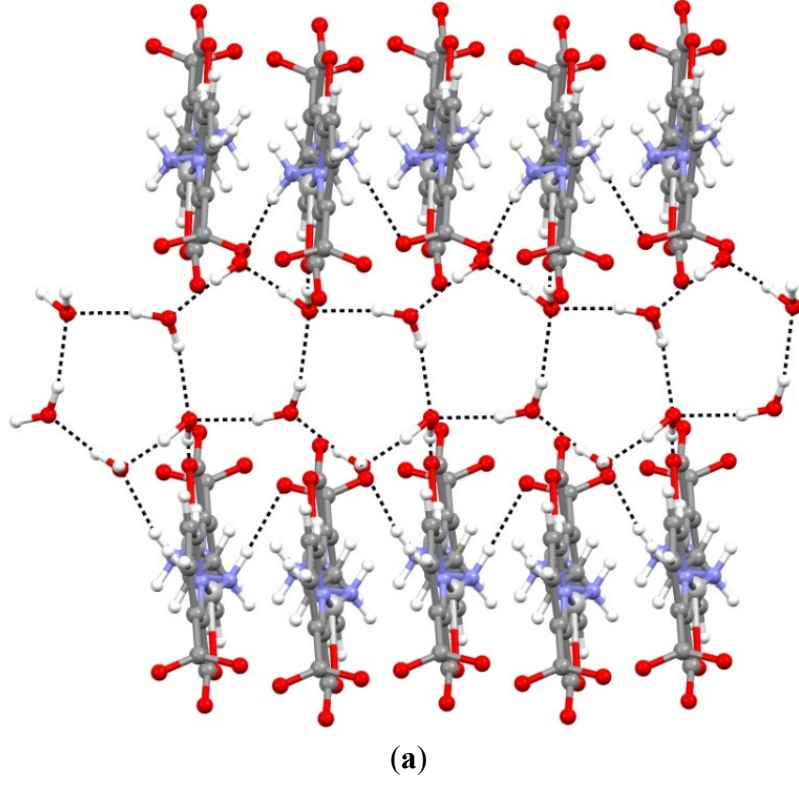
Şekil 4.70. 13 kompleksindeki Ag···π etkileşimleri

[Cu(H₂O)₂(en)₂]²⁺ kompleks iyonu birimleri sahip olduğu akua ve etilendiamin ligantları ile [Ag₂(pydc)₂(μ-en)]²⁻ kompleks biriminde bulunan pydc'nin koordine olmayan karboksilat oksijenleri N-H···O ve O-H···O tipi hidrojen bağları meydana getirmiştir (Şekil 4.71.(a)). Kompleksin 3D supramoleküler yapısı tek çekirdekli [Cu(H₂O)₂(en)₂]²⁺ birimi ile iki çekirdekli [Ag₂(pydc)₂(μ-en)]²⁻ birimlerinin hidrojen bağı etkileşimleriyle bağlanmasıyla oluşmuştur (Şekil 4.71.(b)). 3D yapıda meydana gelen bir boyutlu boşluklar birbirine hidrojen bağları ile bağlanarak oluşturulan T5(2) olarak isimlendirilen beş üyeli su kümeleri tarafından doldurulmuştur (Şekil 4.73.(a) ve (b)).

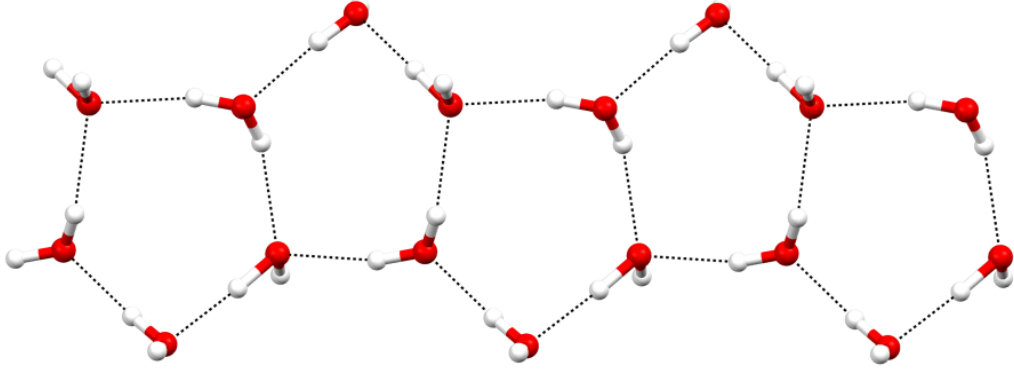
Çizelge 4.19. 13 kompleksinin bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağ geometrileri*

Bağ uzunluğu (Å)			
Ag1-N2	2,159 (4)	Cu1-N3 ⁱ	2,003 (5)
Ag1-N1	2,177 (5)	Cu1-N3	2,003 (5)
Ag1-O1	2,454 (5)	Cu1-N4	2,009 (5)
Cu1-N4 ⁱ	2,009 (5)		
Bağ açıları (°)			
N2-Ag1-N1	161,23 (2)	N3-Cu1-N4	84,70 (3)
N2-Ag1-O1	124,94 (2)	N3 ⁱ -Cu1-N4 ⁱ	84,70 (3)
N1-Ag1-O1	71,13 (2)	N3-Cu1-N4 ⁱ	176,40 (2)
N3 ⁱ -Cu1-N3	94,20 (3)	N4-Cu1-N4 ⁱ	96,60 (4)
N3 ⁱ -Cu1-N4	176,31 (2)		
Hidrojen Bağı Geometrileri			
V-H...A	H...A	V...A	V-H...A
O5-H1O5...O1	1,900 (2)	2,771 (7)	164 (2)
N3-H3A...O2	2,020 (2)	2,922 (7)	177 (2)
O7-H2O7...O6	1,842 (5)	2,735 (7)	170 (3)
O6-H2O6...O5	2,07 (2)	2,854 (7)	146 (2)
O6-H1O6...O5 ^{iv}	1,96 (2)	2,834 (8)	162 (2)
O5-H2O5...O7 ^{iv}	1,921 (5)	2,883 (8)	163 (3)
N2-H2B...O7 ^{iv}	2,14(2)	3,025 (7)	169 (3)
N2-H2A...O3 ^v	2,16(2)	3,046 (6)	167 (3)
O7-H1O7...O4 ⁱ	1,98 (2)	2,836 (6)	162 (2)
N3-H3B...O4 ⁱ	2,16(2)	3,036 (6)	166 (3)
O8-H1O8...O4 ⁱ	1,849 (4)	2,786 (6)	157 (3)
N4-H4A...O2 ^{vi}	2,07(2)	2,939 (7)	161 (3)
O8-H2O8...O3 ^{vii}	1,983(4)	2,861 (7)	163 (3)
N4-H4B...O3 ^{vii}	2,31(2)	3,117 (6)	149 (3)
C5-H5...O6 ^{viii}	2,55(2)	3,432 (8)	158 (3)
C8-H8A...O4 ^{ix}	2,56(2)	3,506 (8)	165 (3)

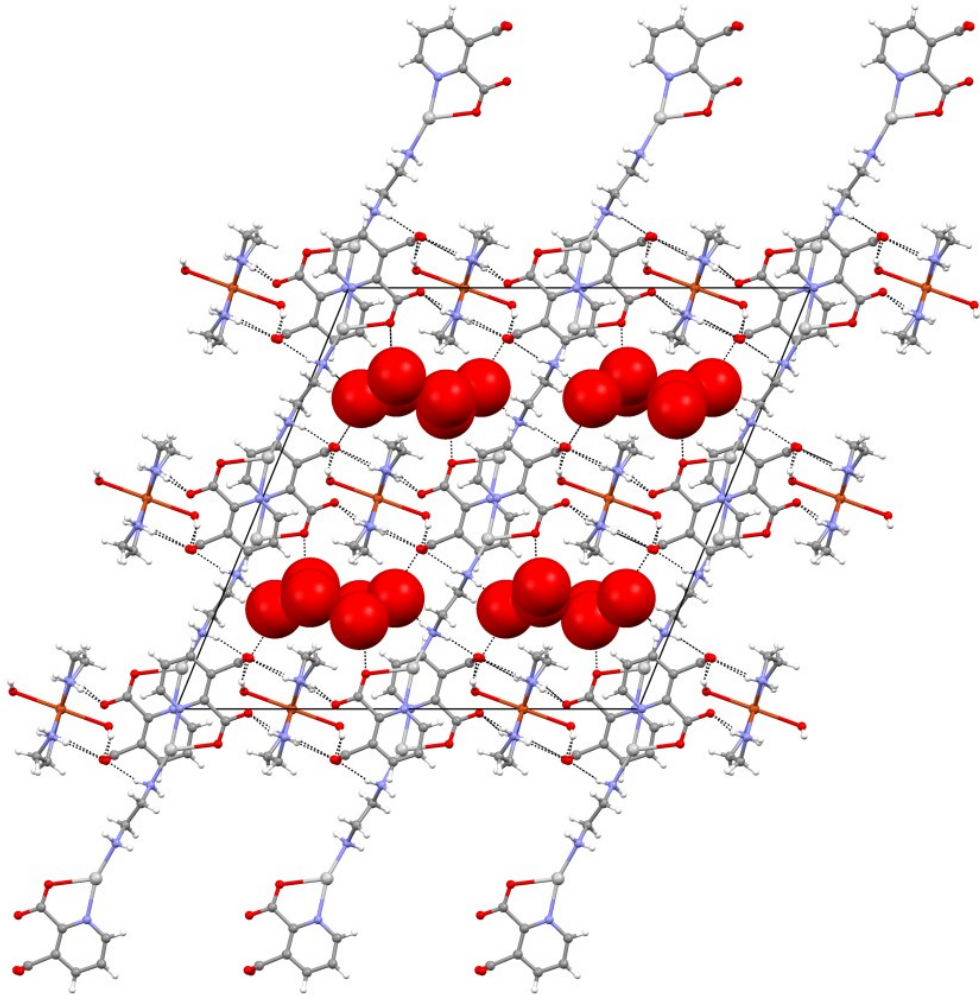
*Simetri kodu (i) -x, y, -z+3/2; (iii) x, -y+1, z-1/2; (iv) -x+1/2, y-1/2, -z+3/2; (v) -x, -y, -z+1; (vi) x, y+1, z; (vii) -x, y+1, -z+3/2; (viii) x-1/2, -y+1/2, z-1/2; (ix) -x, -y+1, -z+1.



Şekil 4.71. 13 kompleksinde (a) su kümeleri ile karboksil oksijenleri arasındaki hidrojen bağı (b) $[\text{Cu}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ ve $[\text{Ag}_2(\text{pydc})_2(\mu\text{-en})]^{2-}$ birimleri arasındaki hidrojen bağları



Şekil 4.72. 13’de meydana gelen T5(2) tipi su kümeleri

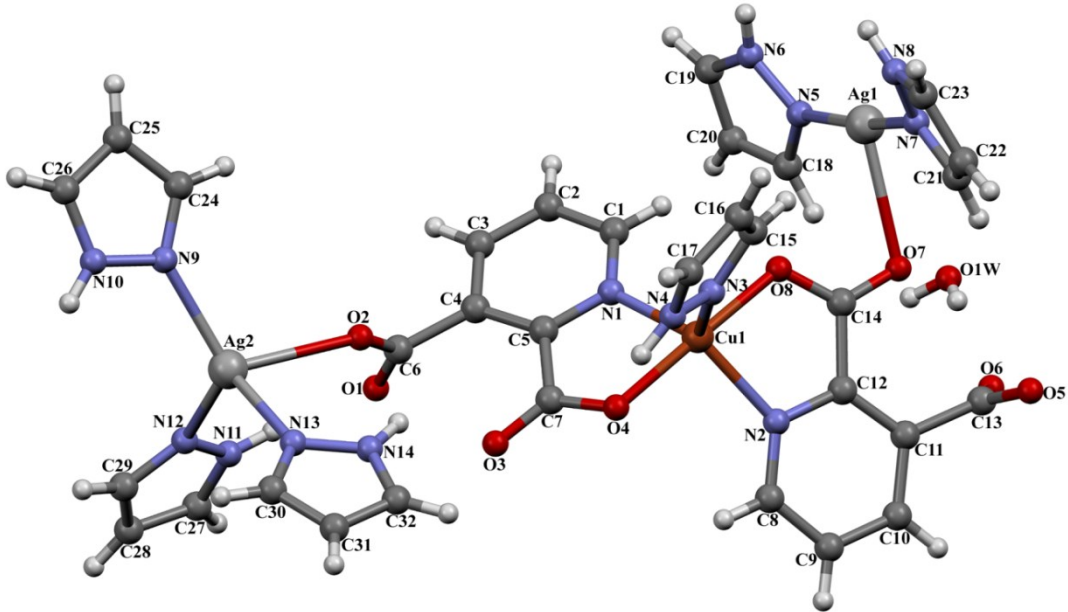


Şekil 4.73. 13 kompleksinde T5(2) tipi su kümelerinin kristal boşluklarını doldurması

[Ag(prz)₂Ag(prz)₃Cu(μ-pydc)(μ-pydc)(prz)]·H₂O (14)

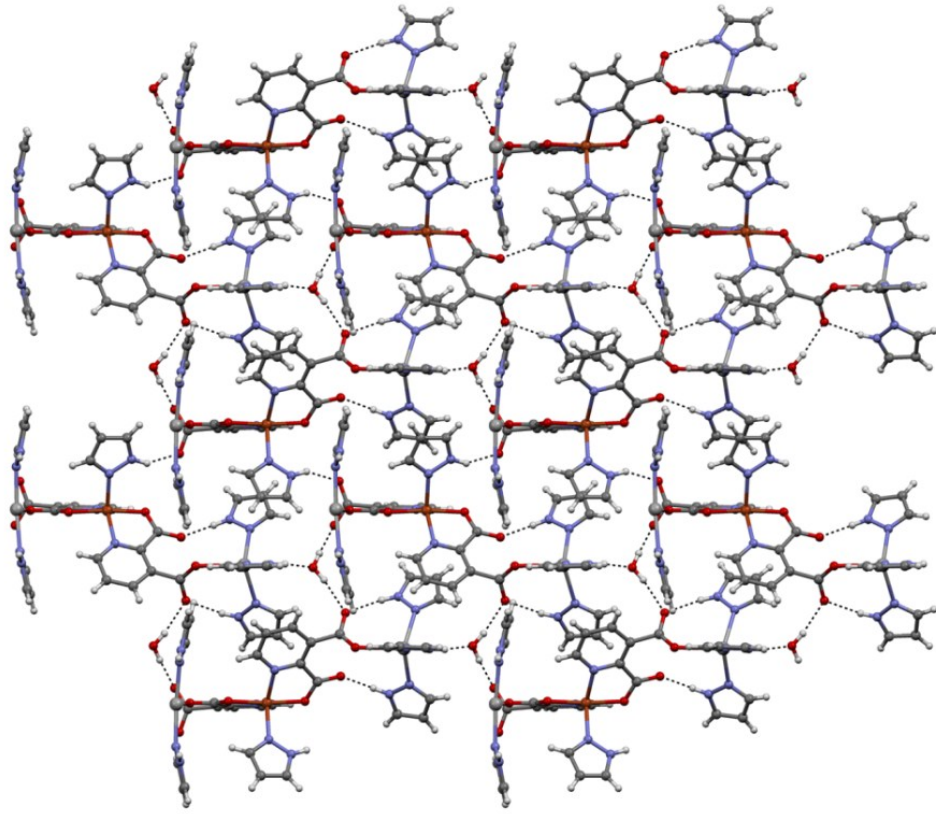
[Ag(prz)₂Ag(prz)₃Cu(μ-pydc)(μ-pydc)(prz)]·H₂O (**14**) kompleksinin kristal yapısı Şekil 4.74.'da, bağ uzunlukları, bağ açıları ve hidrojen bağ geometrileri çizelge 4.20.'de verilmiştir. [Ag(prz)₂Ag(prz)₃Cu(μ-pydc)(μ-pydc)(prz)]·H₂O (**14**) kompleksin monoklinik sistemde ve Pc uzay grubunda kristallenmiştir. Kompleksin asimetrik biriminde iki Ag(I) ve bir Cu(II) iyonu iki farklı bağlanma biçimine sahip pydc ligantı, altı pirazol ligantı ve bir kristal su molekülü bulunduğu belirlenmiştir. Cu(II) iyonunun kare piramit çevresi iki çift dişli pydc ve bir pirazol ligantı ile oluşmuştur. Ag(I) iyonlarının ise farklı koordinasyon çevreleri bulunduğu belirlenmiştir. Ag1 iyonunun T biçimindeki geometrisi bir karboksilat oksijeni ve iki pirazol ligantı ile Ag2 iyonunun dört yüzlü geometrisi ise üç pirazol ligantı ve bir karboksilat oksijeni ile oluşturulmuştur.

Üç dişli pydc ligantları farklı bağlanma biçimlerine sahip olduğu belirlenmiştir (K6 ve K9). Her iki pydc ligantı da piridin azotu ve 2-konumundaki karboksil oksijeni ile çift dişli Cu(II) iyonuna koordine olduğu görülmüştür. Ag(I) iyonlarına ise pydc ligantlarından biri yine 2-konumundaki diğer oksijenden koordine olurken, diğer pydc ligantı 3-konumundaki pydc ligantını tercih etmiştir (Şekil 4.74.)



Şekil 4.74. [Ag(prz)₂Ag(prz)₃Cu(μ-pydc)(μ-pydc)(prz)]·H₂O (**14**) kompleksinin kristal yapısı

Kompleks birimlerinin $\text{N-H}\cdots\text{O}$ ve $\text{O-H}\cdots\text{O}$ tipi hidrojen bağlarıyla bağlanmasıyla üç boyutlu supramoleküler yapı elde edilmiştir. $\text{N-H}\cdots\text{O}$ tipi hidrojen bağı pirazol halkasındaki N-H grubu ile koordine olmayan karboksil oksijeni arasında gerçekleştiği belirlenmiştir. $\text{O-H}\cdots\text{O}$ tipi hidrojen bağı ise kristal su molekülleri ile yine koordinasyona katılmayan karboksil oksijenleri arasında meydana gelmiştir (Şekil 4.75.)



Şekil 4.75. 14 kompleksindeki hidrojen bağları

Çizelge 4.20. 14 kompleksinin bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağ geometrileri*

Bağ uzunluğu (Å)			
N1-Cu1	2,037 (3)	N5-Ag1	2,137 (4)
N2-Cu1	2,059 (3)	N7-Ag1	2,136 (3)
N3-Cu1	2,070 (4)	O7-Ag1	2,558 (3)
O4-Cu1	1,932 (3)	N9-Ag2	2,232 (4)
O8-Cu1	1,951 (3)	N12-Ag2	2,290 (4)
O2-Ag2	2,566 (3)	N13-Ag2	2,252 (4)
Bağ açıları (°)			
N7-Ag1-N5	170,21 (13)	N9-Ag2-N13	125,31 (13)
N7-Ag1-O7	92,27 (13)	N9-Ag2-N12	117,26 (14)
N5-Ag1-O7	95,54 (11)	N13-Ag2-N12	112,06 (17)
N13-Ag2-O2	87,38 (13)	N9-Ag2-O2	110,07 (17)
N12-Ag2-O2	94,62 (13)		
Hidrojen bağ geometrileri			
V-H...A	H...A	V...A	V-H...A
N6-H6...O6 ⁱ	1,88(2)	2,692(5)	156(2)
N4-H4...O5 ⁱⁱ	2,03(2)	2,806(5)	150(2)
N8-H8A...O5 ⁱ	1,93(2)	2,764(5)	163(2)
N10-H10A...O1W ⁱⁱⁱ	1,96(2)	2,787(7)	161(2)
N11-H11...O1	1,93(2)	2,785(5)	172(2)
N14-H14...O3	2,20(2)	2,911(5)	139(2)
N14-H14...O2	2,53(2)	3,148(6)	130(2)
O1W-H1W...O1 ^{iv}	1,97(2)	2,793(5)	168(7)
O1W-H2W...O6	2,06(4)	2,839(5)	159(8)

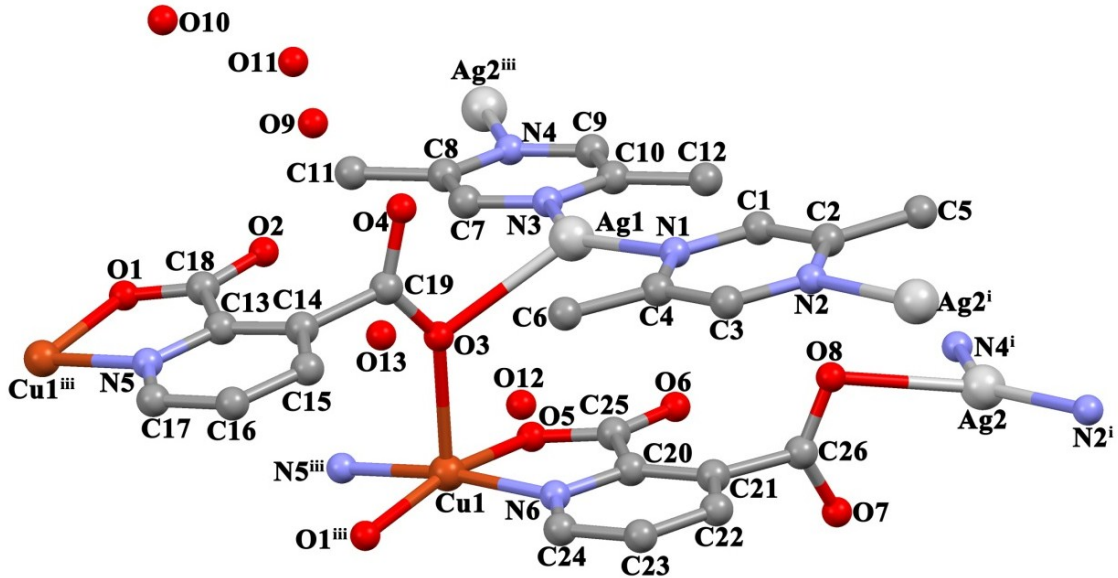
Simetri kodları: (i) $x-1, y, z$; (ii) $x, -y+1, z+1/2$; (iii) $x, y, z+1$; (iv) $x, -y, z-1/2$,



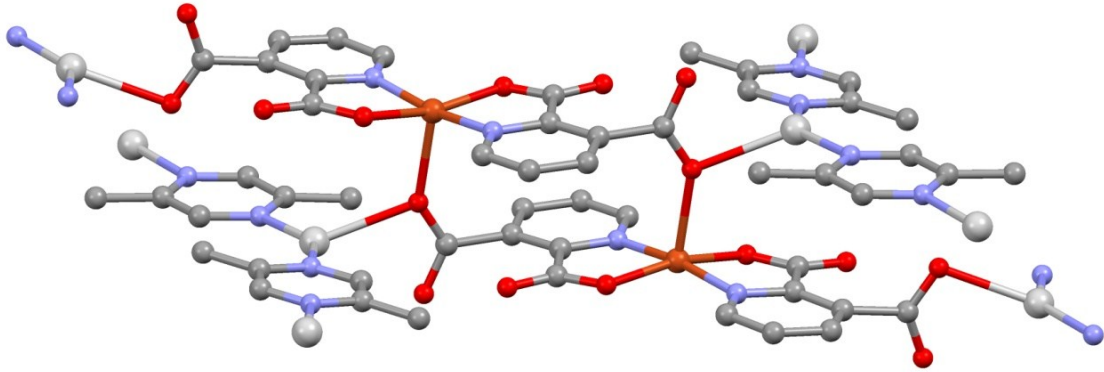
$\{[Ag_2(\mu-dmpz)_2Cu(\mu-pydc)(\mu_3-pydc)] \cdot 5H_2O\}_n$ (15) kompleksinin asimetrik birimi şekil 4.76.'de, bağ uzunlukları ve bağ açıları çizelge 4.21.'de verilmiştir.

$\{[Ag_2(\mu\text{-dmpz})_2Cu(\mu\text{-pydc})(\mu_3\text{-pydc})]\cdot 5H_2O\}_n$ (**15**) kompleksi monoklinik sisteme ve P21/c uzay grubuna sahip olduğu belirlenmiştir. Kompleksin asimetrik biriminde iki Ag(I) ve bir Cu(II) iyonu, iki dimetilpirazin ve iki pydc ligantı ile beş kristal su molekülü bulunduğu belirlenmiştir.

Cu(II) iyonlarının bozulmuş kare piramit geometrisi, üç farklı pydc ligantı tarafından oluşturulmuştur ($\tau = (171,60-166,91) / 60 = 0,08$). Ag(I) iyonlarının üç koordinasyonlu T geometrisi, ise pydc ligantının 3-konumundaki karboksilat oksijeni ve iki dmpz ligantına ait iki azot atomu ile oluşturulduğu belirlenmiştir. Şekil 4.77'den de görüldüğü gibi kompleksin yapısında, üç ve dört dişli olmak üzere farklı şekilde koordine olan iki pydc ligantı bulunduğu belirlenmiştir (K6 ve K17). Pydc ligantlarından biri, piridin azotu ve karboksil oksijeninden Cu(II) iyonuna, 3-konumundaki karboksil oksijeninden ise Ag(I) iyonuna koordine olduğu görülmüştür. Diğer pydc ligantı ise piridin azotu ve karboksil oksijeninden Cu(II) iyonuna, 3-konumundaki köprü olarak davranan oksijen atomlarından biri ile hem Cu(II) hem de Ag(I) iyonlarına koordine olduğu görülmüştür.



Şekil 4.76. $\{[Ag_2(\mu\text{-dmpz})_2Cu(\mu\text{-pydc})(\mu_3\text{-pydc})]\cdot 5H_2O\}_n$ (**15**) kompleksinin kristal yapısı, (i) 1-x, 1-y, 1-z, (ii) 2-x, 1-y, 1-z, (iii) 2-x, 2-y, 1-z.



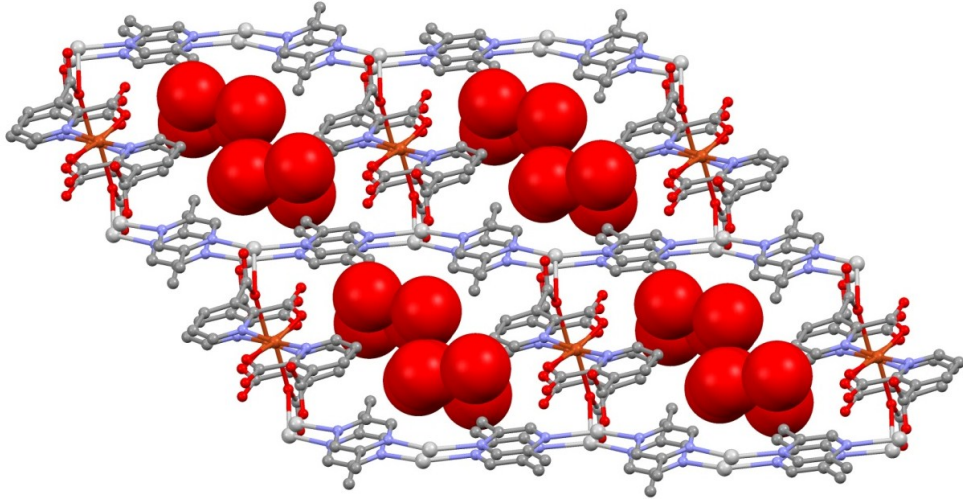
Şekil 4.77. 15 kompleksinde Cu(II) ve Ag(I) iyonlarının çevresi ve ligantların bağlanma biçimleri

Çizelge 4.21. 15 kompleksinin bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağ geometrileri*

Bağ uzunluğu (Å)			
N1-Ag1	2,211 (4)	O3-Cu1	2,249 (4)
N2-Ag2 ⁱ	2,231 (4)	O3-Ag1	2,484 (3)
N3-Ag1	2,220 (5)	O5-Cu1	1,936 (4)
N4-Ag2 ⁱⁱ	2,258 (5)	O8-Ag2	2,389 (4)
N5-Cu1 ⁱⁱⁱ	1,968 (4)	Cu1-O1 ⁱⁱⁱ	1,952 (4)
N6-Cu1	1,973 (4)	Cu1-N5 ⁱⁱⁱ	1,968 (4)
O1-Cu1 ⁱⁱⁱ	1,952 (4)	Ag2-N2 ⁱ	2,231 (4)
Ag2-N4 ⁱⁱ	2,258 (5)		
Bağ açıları (°)			
O5-Cu1-O1 ⁱⁱⁱ	167,08 (19)	N6-Cu1-O3	88,78 (17)
O5-Cu1-N5 ⁱⁱⁱ	96,00 (17)	N1-Ag1-N3	144,20 (17)
O1 ⁱⁱⁱ -Cu1-N5 ⁱⁱⁱ	82,58 (17)	N1-Ag1-O3	120,24 (15)
O5-Cu1-N6	83,20 (17)	N3-Ag1-O3	91,55 (16)
O1 ⁱⁱⁱ -Cu1-N6	96,30 (16)	N2 ⁱ -Ag2-N4 ⁱⁱ	144,54 (17)
N5 ⁱⁱⁱ -Cu1-N6	171,5 (2)	N2 ⁱ -Ag2-O8	119,85 (17)
O5-Cu1-O3	93,75 (16)	N4 ⁱⁱ -Ag2-O8	94,72 (17)
O1 ⁱⁱⁱ -Cu1-O3	99,15 (16)	N5 ⁱⁱⁱ -Cu1-O3	99,72 (18)

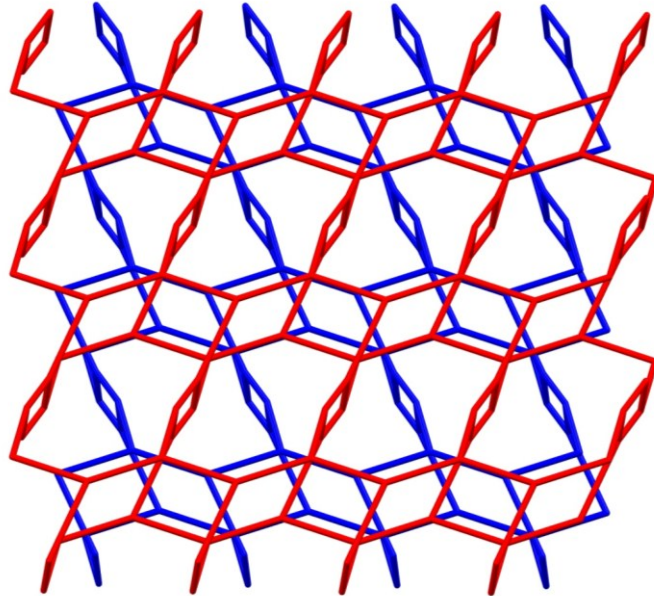
*Simetri kodları: (i) -x+2, -y+2, -z+1; (ii) -x+2, -y+1, -z+1; (iii) -x+1, -y+1, -z+1.

İkincil ligant olarak kullanılan dmpz ligantının Ag(I) iyonlarına köprü liganti olarak koordine olmasıyla bir boyutlu boşluk içeren iki boyutlu tabaka yapısı meydana gelmiştir. Oluşan bu gözenekler de kristal su molekülleri tarafından doldurulmuştur (Şekil 4.78.).



Şekil 4.78. 15 kompleksinin 2D yapısı ve su molekülleri ile doldurulmuş boşluklar (kırmızı küreler su moleküllerini göstermektedir)

Ag(I) ve Cu(II) iyonları seçilerek yapılan topolojik analizinde kompleksin 3-bağlı iki farklı düğüm içerdiği tespit edilmiştir. 3,3L15 olarak isimlendirilen topolojik yapısı $\{4 \cdot 8 \cdot 10\} \{8^2 \cdot 10\}$ nokta sembolü ile temsil edilmiştir. Topolojik yapısı incelendiğinde kompleksin yapısında iki farklı tabakanın bulunduğu ve komşu tabakaların birbirlerinin boşluklarını kapattığı görülmüştür (Şekil 4.79.).



Şekil 4.79. 15 kompleksinin topolojik yapısı ve 2D tabakaların istiflenmesi

$\{[Cu(\mu\text{-pydc})_2Ag_2(\mu\text{-bipy})]\cdot 6H_2O\}_n$ (16)

$\{[Cu(\mu\text{-pydc})_2Ag_2(\mu\text{-bipy})]\cdot 6H_2O\}_n$ (16) kompleksinin kristal yapısı Şekil 4.80.'de verilmiş, bağ uzunlukları ve hidrojen bağ geometrileri ise Çizelge 4.22.'de özetlenmiştir.

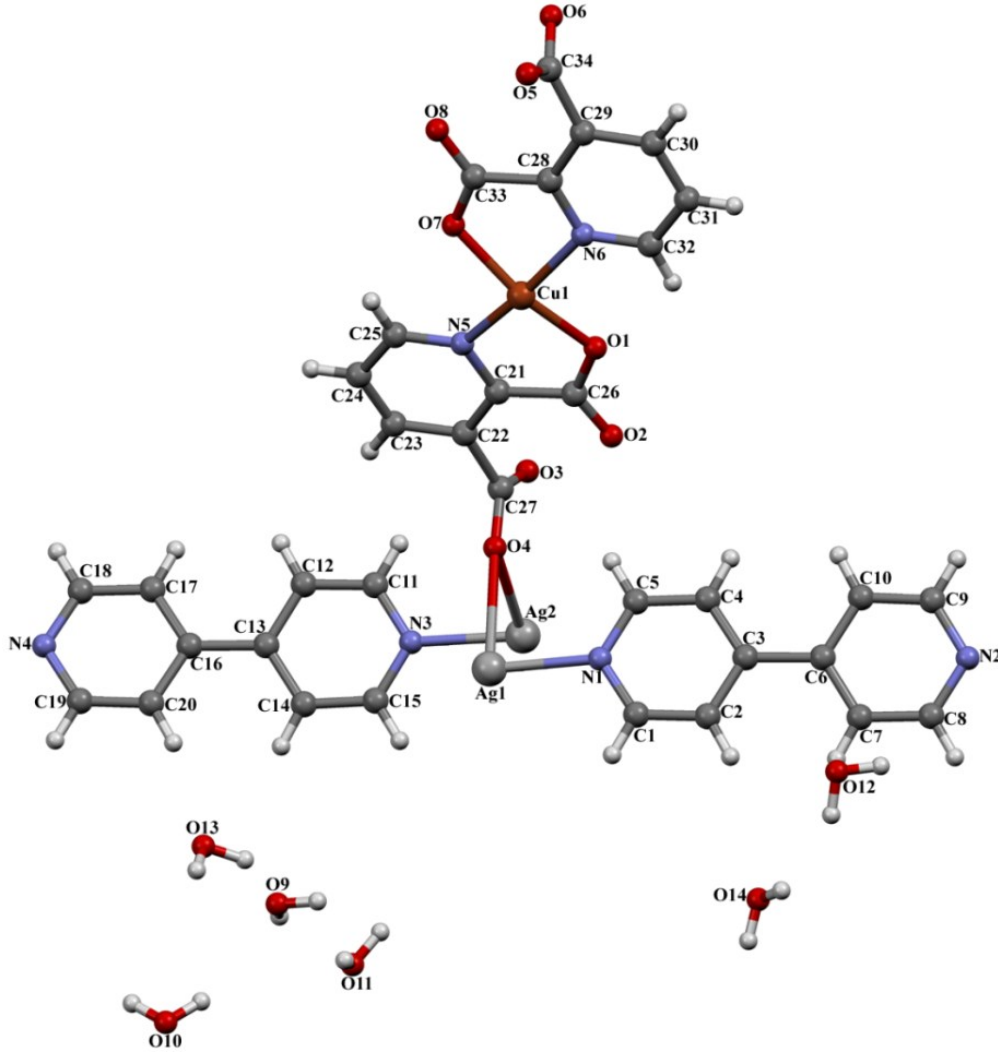
$\{[Cu(\mu\text{-pydc})_2Ag_2(\mu\text{-bipy})]\cdot 6H_2O\}_n$ (16) kompleksin triklinik sisteme ve P-1 uzay grubuna sahip olduğu belirlenmiştir. Kompleksin asimetrik biriminde bir Cu(II) iki Ag(I) iyonu, iki pydc ve bir bipy ligantı, altı kristal su molekülü bulunduğu belirlenmiştir (Şekil 4.80.). Cu(II) iyonun bozulmuş kare piramit geometrisi, şelat olarak davranan iki pydc ligantından gelen iki azot ve iki oksijen atomu ve komşu birimdeki pydc ligantının oksijen atomuyla koordine olmasıyla oluşmuştur [$\tau = (168,70-162,16) / 60 = 0,11$].

İki pydc ligantının Cu(II) iyonlarına ekvator düzleminden bağlanmasıyla kompleksin metalloligant birimi olan $[Cu(\mu\text{-pydc})_2]^{2-}$ kompleks anyonu olduğu belirlenmiştir. Ag(I) iyonunun bozulmuş dört yüzlü geometrisi bipy ligantındaki iki azot ve iki karboksilat oksijen atomuyla meydana geldiği belirlenmiştir.

Kompleksin yapısında bulunan pydc ligantları iki farklı bağlanma biçimi sergilenmiştir. Bunlarda biri bir Cu(II) ve iki Ag(I) iyonu arasında dört dişli köprü ligantı olarak koordine olduğu K17 bağlanma biçimidir. Pydc'nin beş dişli diğer bağlanma biçiminde ise iki Cu(II) ve iki Ag(I) birbirine piridin azotu ve 2-konumundaki karboksilat oksijeni ve 3- konumundaki karboksilat oksijenlerinden biri ile tek diğeri ile iki dişli ligant olarak bağlanmıştır. Komşu iki pydc ligantının 3-konumundaki karboksilat oksijeninden çift dişli davranmasıyla eş kenar dörtgen biçimindeki Ag_2O_2 kümesi oluşmuştur. Ag_2O_2 kümesinde Ag(I) iyonları arasında ligant-destekli arjentofilik etkileşimlerin bulunduğu belirlenmiştir [$Ag1\cdots Ag2 = 3,284 \text{ Å}$]. Kompleksin bir boyutlu yapısı Ag_2O_2 kümelerinin bipy ligantları ile birleştirilmesinden olduğu belirlenmiştir. Kompleksin iki boyutlu yapısı ise bir boyutlu birimlerin birbirine iki çekirdekli metalloligantlar ile bağlanmasıyla oluşan iki boyutlu yapı dikdörtgen biçiminde boşluklar içerdiği tespit edilmiştir. Bu dikdörtgen boşlukların boyutları $11,414 \times 12,262 \text{ Å}$ olarak ölçülmüştür. Kompleksin 2D tabakalarının hidrojen bağları, $\pi\cdots\pi$ etkileşimleri ve $C-H\cdots\pi$ etkileşimleriyle dikdörtgen boşluklar kanalları oluşturduğu

görülmektedir (Şekil 4.81.). Bu kanallar kristal su molekülleri ile doldurulmuştur ve hidrojen bağlarıyla bağlanarak kanal boyunca uzayan bir boyutlu su kümesi meydana getirmiştir (Şekil 4.82.). Bu bir boyutlu su kümesinde, su molekülleri $R_1^2(4)$, $R_4^3(8)$, $R_4^4(10)$, $R_6^4(12)$ ve $R_6^6(12)$ olarak adlandırılan beş farklı hidrojen bağı motifi sergilemiştir (Şekil 4.83.).

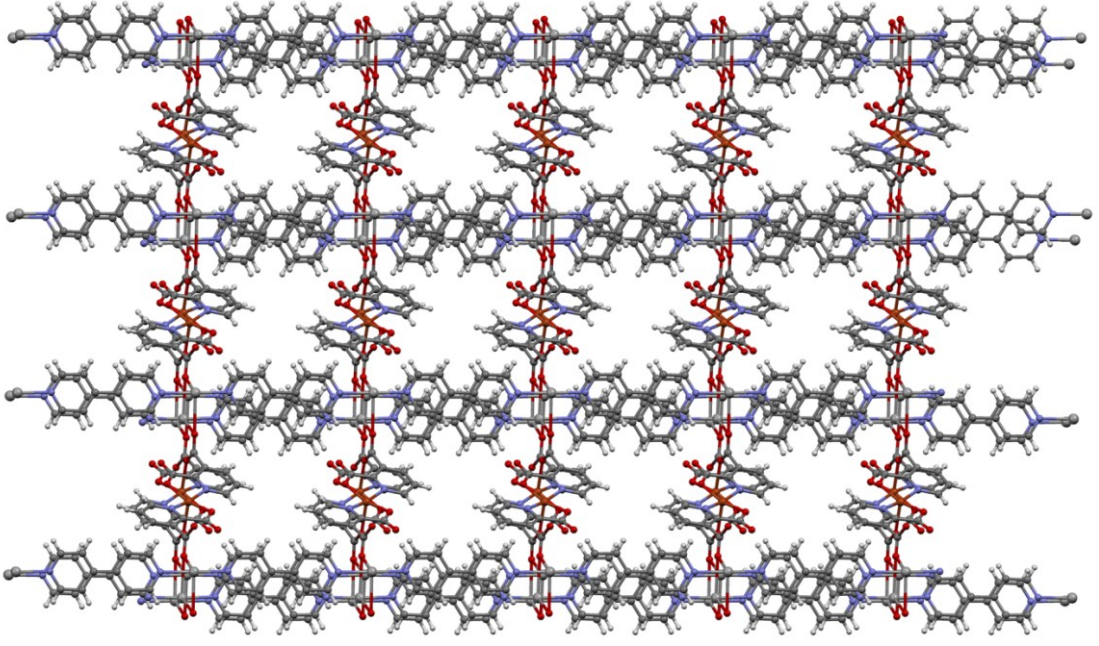
Kompleksin metal iyonlarını seçilerek yapılan topolojik analizlerde kompleksin 3-bağlı beş farklı düğüm içerdiği tespit edilmiştir. Literatürde ilk kez gözlenen bir topolojiye sahip olduğu tespit edilen kompleksin topolojik yapısı $\{6 \cdot 8^2\} \{6^2 \cdot 8\} \{6^3\} \{8^2 \cdot 10\} \{8^3\}$ nokta sembolü ile temsil edilmiştir (Şekil 4.84.).



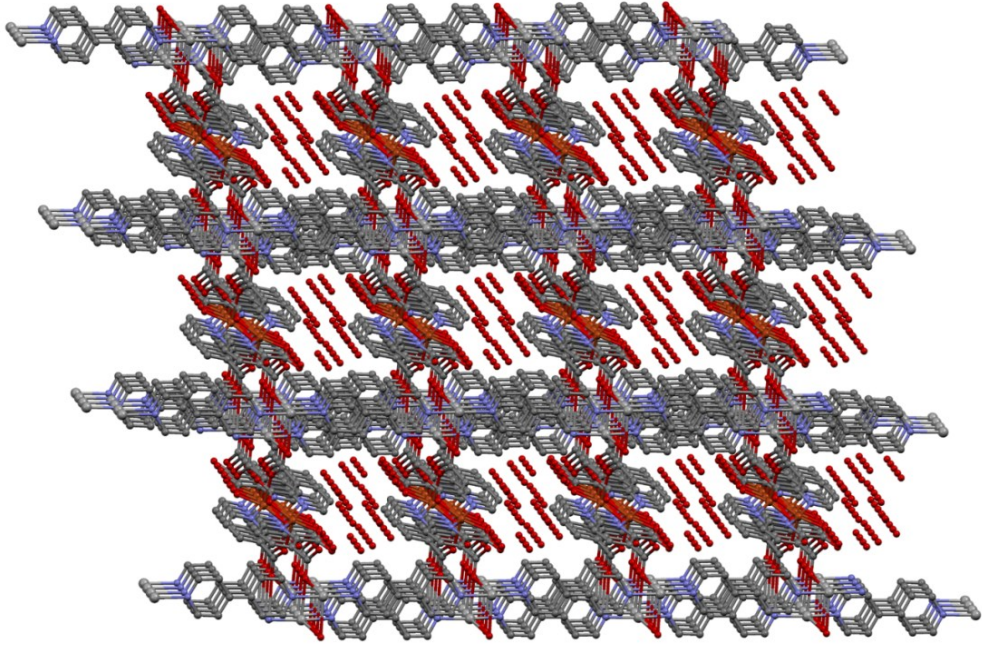
Şekil 4.80. $[\text{Cu}(\mu\text{-pydc})_2\text{Ag}_2(\mu\text{-bipy})]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (16) kompleksinin kristal yapısı

Çizelge 4.22. 16 kompleksinin bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağ geometrileri*

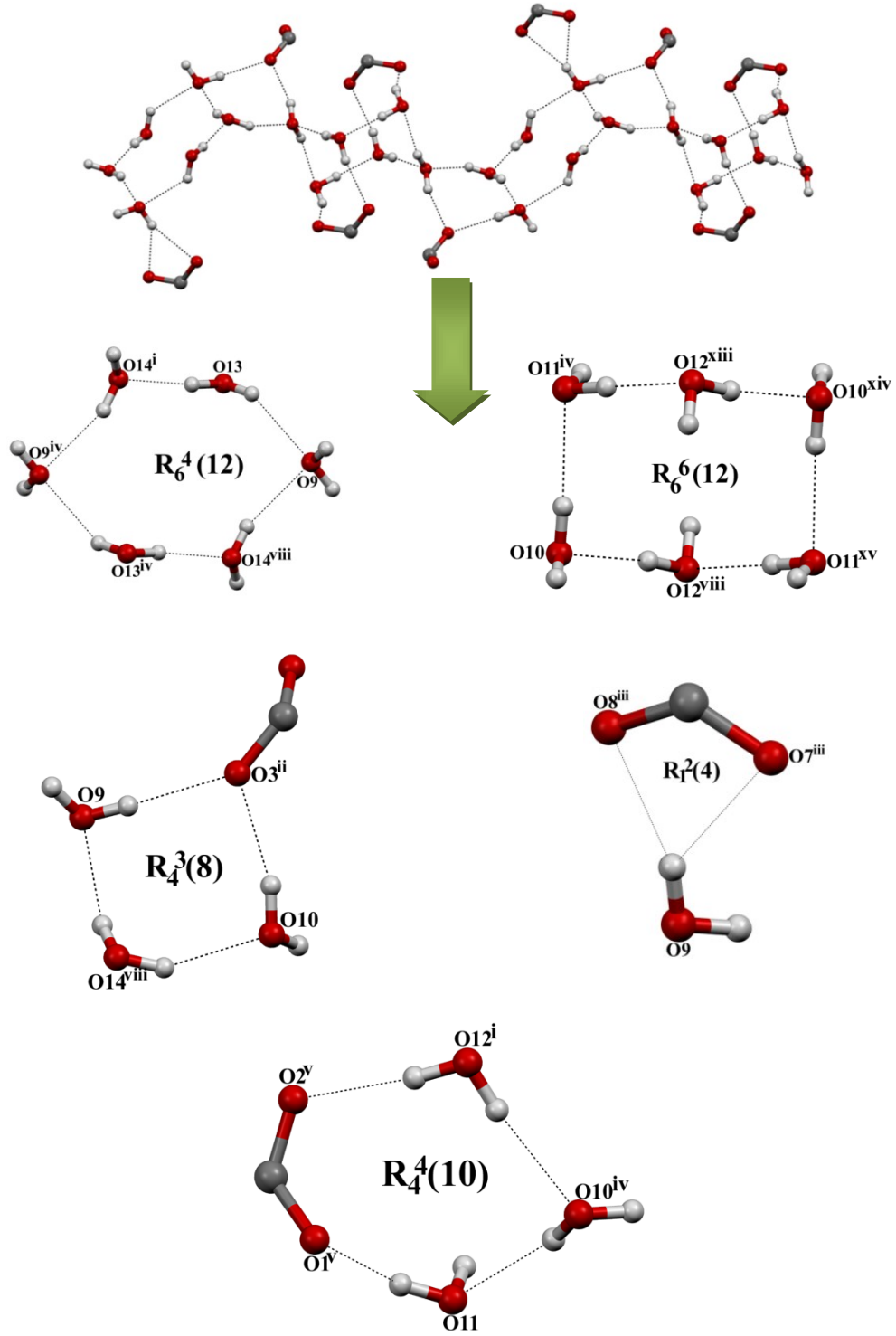
Bağ uzunluğu (Å)			
N1-Ag1	2,176 (3)	O1-Cu1	1,969 (2)
N2-Ag1 ⁱⁱ	2,171 (3)	O5-Cu1	2,202 (3)
N3-Ag2	2,185 (3)	O7-Cu1	1,935 (2)
N4-Ag2	2,168 (3)	Ag1-Ag2	3,2842 (6)
Ag1-N2 ⁱ	2,171 (3)		
o			
N4-Ag2-N3	166,51 (12)	O7-Cu1-O1	162,12 (12)
N4-Ag2-O4	105,65 (10)	O7-Cu1-O5	106,58 (11)
N3-Ag2-O4	86,56 (10)	O1-Cu1-O5	91,22 (10)
N2i-Ag1-N1	167,55 (12)		
Hidrojen bağı geometrisi (Å, °)			
V-H...A	H...A	V...A	V-H...A
O9-H9A...O3 ^{iv}	2,00 (2)	2,841 (6)	174
O9-H9B...O8 ^v	2,15 (2)	2,953 (5)	163
O9-H9B...O7 ^v	2,44 (7)	3,068 (5)	134
O10-H10A...O11 ^{vi}	2,00 (3)	2,803 (9)	162
O10-H10B...O3 ^{iv}	2,00 (2)	2,829 (5)	171
O11-H11A...O1 ^{vii}	2,38 (11)	2,822 (6)	114
O11-H11B...O12 ^{viii}	1,84 (3)	2,709 (8)	174
O12-H12A...O2 ^{ix}	2,03 (3)	2,850 (5)	162
O12-H12B...O10 ^x	2,05 (2)	2,886 (7)	173
O13-H13A...O9	2,02 (8)	2,736 (10)	140
O13-H13B...O14 ⁱ	1,86 (3)	2,714 (9)	168
O14-H14A...O10 ^x	2,04 (5)	2,800 (8)	152
O14-H14B...O9 ^x	2,10 (4)	2,893 (9)	162



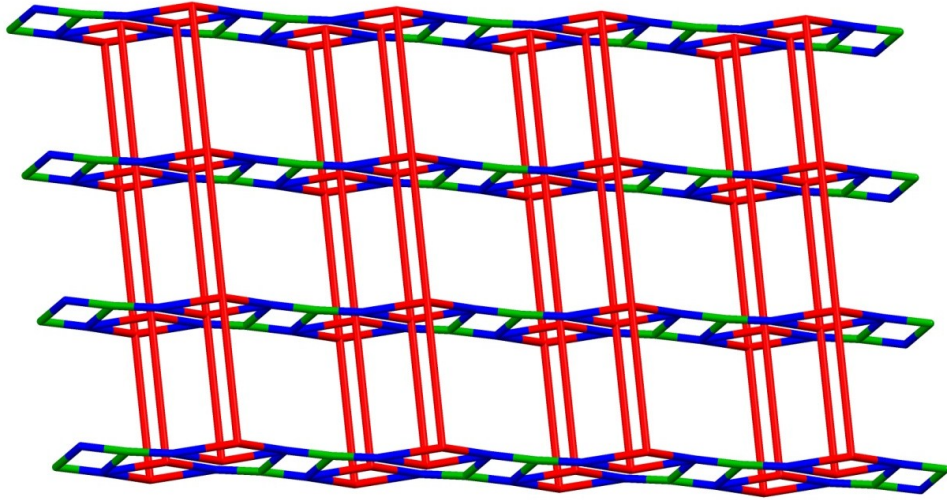
Şekil 4.81. 16 kompleksinin 2D tabaka yapısı



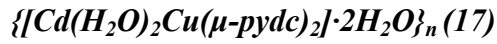
Şekil 4.82. 16'da bir boyutlu kanallarda yer alan su molekülleri



Şekil 4.83. 16 kompleksinde kümelenmiş su molekülleri arasındaki hidrojen bağı motifleri



Şekil 4.84. 16'nın topolojik gösterimi



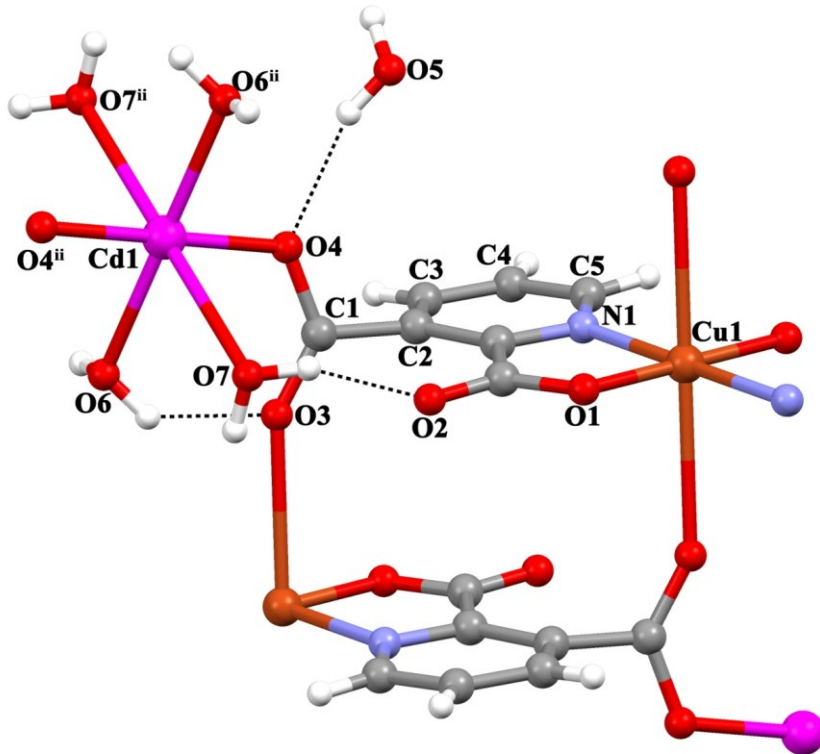
$\{[Cd(H_2O)_2Cu(\mu\text{-pydc})_2]\cdot 2H_2O\}_n$ (17) kompleksinin kristal yapısı Şekil 4.85.'de, bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağı geometrileri ise Çizelge 4.23.'de verilmiştir.

$\{[Cd(H_2O)_2Cu(\mu\text{-pydc})_2]\cdot 2H_2O\}_n$ (17) kompleksi I2/a uzay grubuna ve monoklinik birim hücreye sahip olduğu belirlenmiştir. Kompleksin asimetrik birimi, birer tane Cu(II) ve Cd(II) iyonu, bir pydc ligantı, iki akua ligantı ile kristal su molekülünden oluşmuştur. Kompleksteki pydc ligantı, piridin azotu ve 2-konumundaki karboksil oksijeninden Cu(II) iyonuna çift dişli koordine olmuştur. 3-konumundaki karboksilat oksijeninden ise Cd(II) iyonuna bağlanmıştır. Pydc ligantları, piridin azot atomu ve 2-konumundaki karboksilat oksijenleri ile koordine olarak Cu(II) iyonunun ekvator düzlemini oluşturmuştur. Cu(II) iyonunun bozulmuş sekiz yüzlü geometrisi pydc'nin 3-konumundaki karboksilat oksijen atomunun eksenlerden koordine olmasıyla tamamlanmıştır (Şekil 4.86.). Böylece bir boyutlu $[Cu(\mu\text{-pydc})_2]$ çift zincir meydana gelmiştir. Pydc'nin 3-konumunda bulunan karboksilat gruplarındaki oksijen atomunun Cd(II) iyonlarına koordine olmasıyla, çift zincirler birbirlerine bağlanmasıyla iki

boyutlu tabaka yapısı meydana gelmiştir (Şekil 4.87.). Cd(II) iyonlarının bozulmuş sekiz yüzlü geometrisi eksenden koordine olan karboksilat oksijen atomları ve ekvator düzlemini oluşturan dört akua ligantıyla tamamlanmıştır.

Cd(II) iyonlarına koordine olan tüm akua ligantları ve $[\text{Cu}(\mu\text{-pydc})_2]$ çift zincirlerin aralarında yer alan kristal su molekülleri ile pydc ligantlarının karboksil oksijen atomları arasında güçlü hidrojen bağları meydana gelmiştir. Kompleksin supramoleküler yapısı iki boyutlu polimer tabakaları arasında meydana gelen van der Waals etkileşimiyle oluşmuştur.

Cd(II) iyonlarını seçilerek yapılan topolojik analizde, 3-bağlı ve 4-bağlı iki farklı düğüm içerdiği tespit edilmiştir. 3,4L13 olarak isimlendirilen topolojik yapısında $\{4 \cdot 6^2\}_2 \{4^2 \cdot 6^2 \cdot 8^2\}$ nokta sembolü ile temsil edilmiştir. Topolojik yapısı incelendiğinde kompleksin yapısında iki farklı tabakanın bulunduğunu ve komşu tabakaların birbirlerinin boşluklarını kapattığı görülmektedir (Şekil 4.87.).

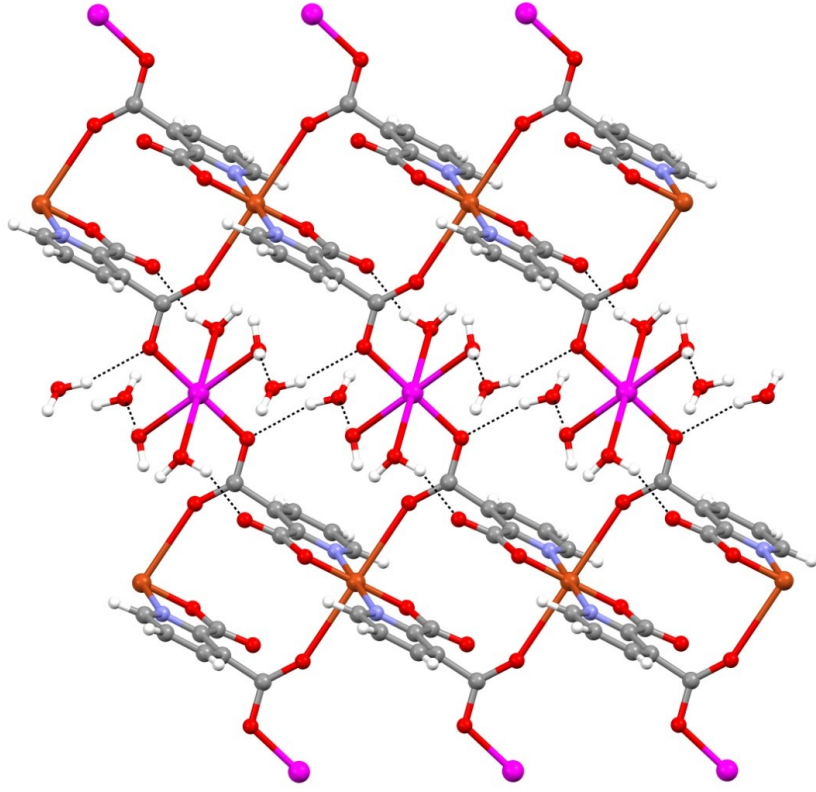


Şekil 4.85. $\{[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cu}(\mu\text{-pydc})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (17) kompleksinin kristal yapısı

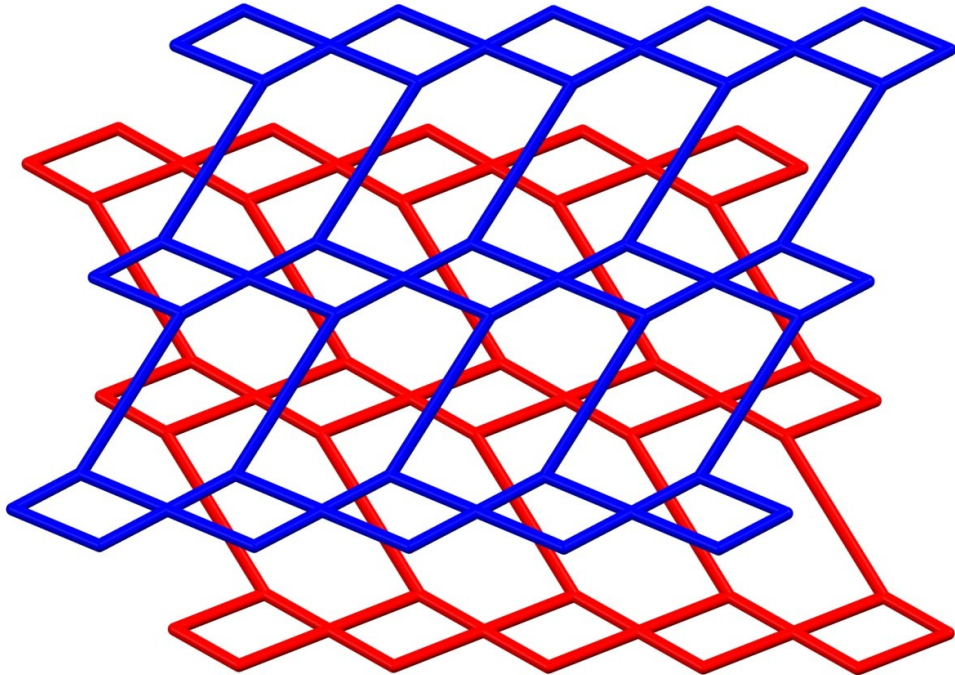
Çizelge 4.23. 17 kompleksinin bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağ geometrileri *

Bağ uzunluğu (Å)			
Cu1-N1	2,136(8)	Cd1-O1	1,945(4)
Cu1-O4	1,701(4)	Cd1-O5	2,295(6)
Cu1 ⁱⁱⁱ -O2	2,740(7)	Cd1-O6	2,801(7)
Cu1-O2 ^{iv}	2,740(7)		
Bağ açıları (°)			
O4-Cu1-N1	99,6(3)	O1 ⁱⁱ -Cd1-O5 ⁱⁱ	95,5(2)
O4-Cu1-N1 ⁱ	80,4(3)	O1-Cd1-O5 ⁱⁱ	84,5(2)
O4-Cu1-O2 ^{iv}	96,2(3)	O1-Cd1-O5	95,5(2)
N1-Cu1-O2 ^v	81,3(2)	O1-Cd1-O6	78,10(2)
O4 ⁱ -Cu1-N1 ⁱ	99,6(3)	O1-Cd1-O6 ⁱⁱ	101,90(2)
O4-Cu1-N1 ⁱ	80,4(3)		
V-H...A	H...A (Å)	V...A (Å)	V-H...A (°)
O5-H5A...O7 ⁱⁱⁱ	2,258 (2)	2,963 (2)	121,00 (5)
O5-H5B...O2	1,752 (5)	2,534 (8)	141,40 (5)
O6-H6A...O3	1,603 (5)	2,602 (8)	153,70 (5)
O7-H7A...O1	1,912 (5)	2,906 (2)	165,90 (6)
O7-H7A...O5 ⁱⁱ	2,330 (5)	2,838 (2)	109,80 (6)
C6-H6...O7 ^v	2,360 (4)	2,992 (2)	125,30 (4)
C5-H5...O6 ^{vi}	2,190 (4)	2,804 (2)	122,70 (5)

*Simetri kodları: (i) 1-x, 2-y, 1-z; (ii) ½-x, ½-y, ½-z; (iii) x, -1+y, z; (iv) x, 1+y, z; (v) ½+x, 1-y, z; (vi) 1-x, -½+y, ½-z; (viii) 1-x, 1-y, 1-z



Şekil 4.86. 17 kompleksinin 2D yapısı



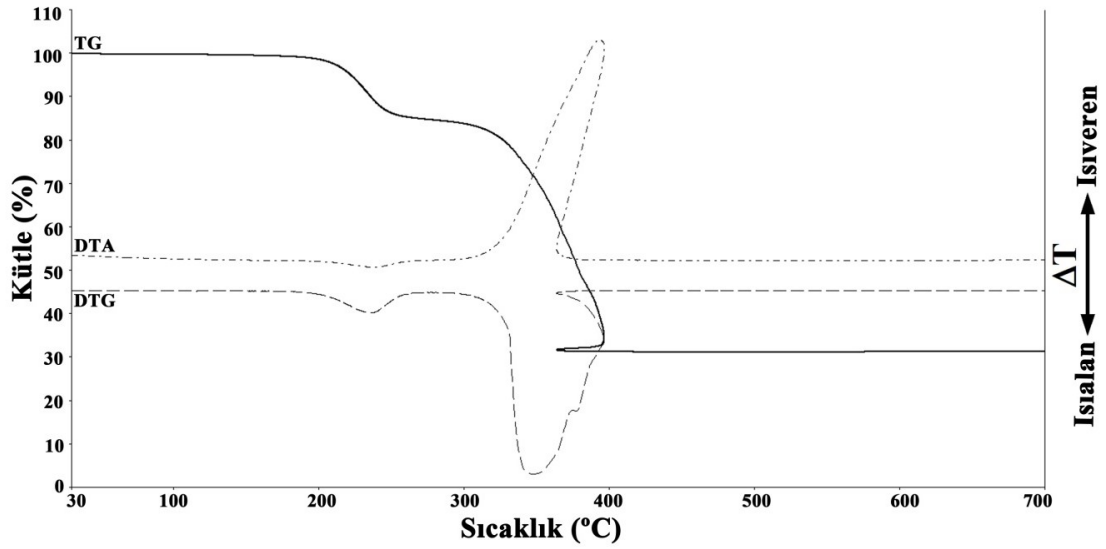
Şekil 4.87. 17'nin topolojik yapısı ve 2D tabakaların istiflenmesi

4.4. Termal Analiz Çalışmaları

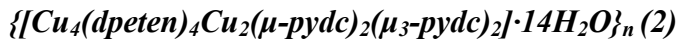
Sentezlenen komplekslerin termal analiz çalışmaları 30-700 °C sıcaklık aralığında 10 °C/dk. ısıtma hızıyla kuru hava atmosferinde (200 mL/dk.) yapılmıştır. Termal analiz eğrileri (TG, DTG ve DTA) Şekil 4.88-4.105’de verilmiştir. Komplekslerin diferansiyel termal analiz (DTA) eğrilerinde görülen ısıalan veya ısıveren bozunma entalpileri [ΔH (kJ/mol)] aynı koşullarda diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) cihazı kullanılarak detaylı olarak hesaplanmıştır. Komplekslerin termal bozunmalarına ilişkin termoanalitik veriler ise Çizelge 4.20’de özetlenmiştir.

[Co(μ -pydc)(μ -H₂O)(H₂O)]_n (1)

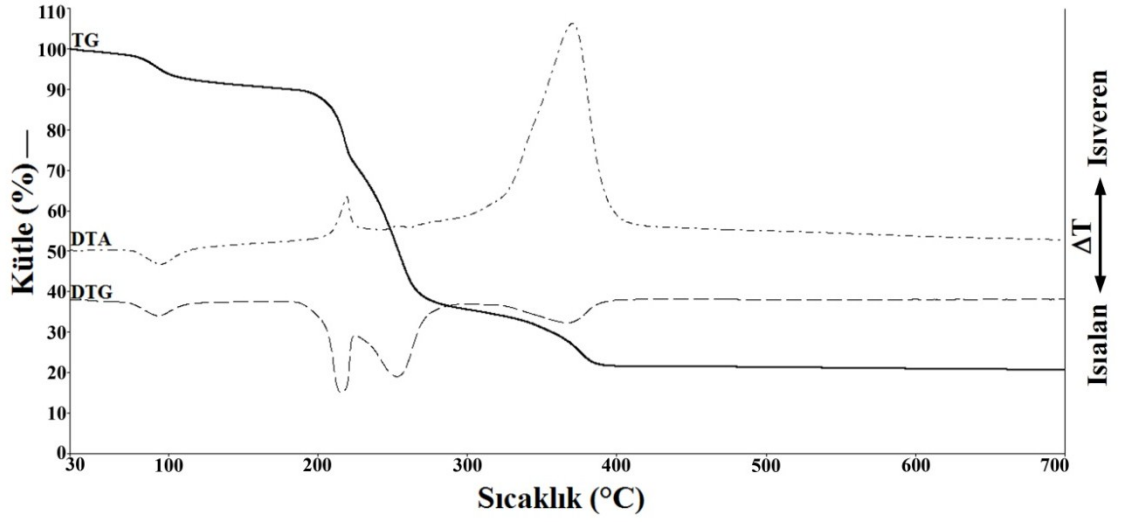
[Co(μ -pydc)(μ -H₂O)(H₂O)]_n (1) kompleksinin termal bozunması iki basamakta gerçekleşmiştir. 1 kompleksi 183 °C’ye kadar kararlıdır. 183-264 °C aralığında ısı alarak gerçekleşen ilk basamakta komplekste bulunan akua ligantları uzaklaşmıştır (den. % 14,07; hes. % 13,84; DTG_{maks.} = 236 °C, ΔH = +430,50 kJ/mol) (Şekil 4.88.). İkinci basamak 264-405 °C gerçekleşir ve kompleksin yapısında bulunan pydc ligantı yanarak kompleksten ayrılmıştır (den. % 53,90; hes. % 54,26; DTG_{maks.} = 349,24 °C, ΔH = -9481,32 kJ/mol). Deneysel toplam kütle kaybı (% 67,96) ile hesaplanan toplam kütle kaybı (% 68,12) uyum içinde olup bozunma ürününün Co₂O₃ olduğu önerilmektedir.



Şekil 4.88. 1 kompleksinin termal analiz eğrileri



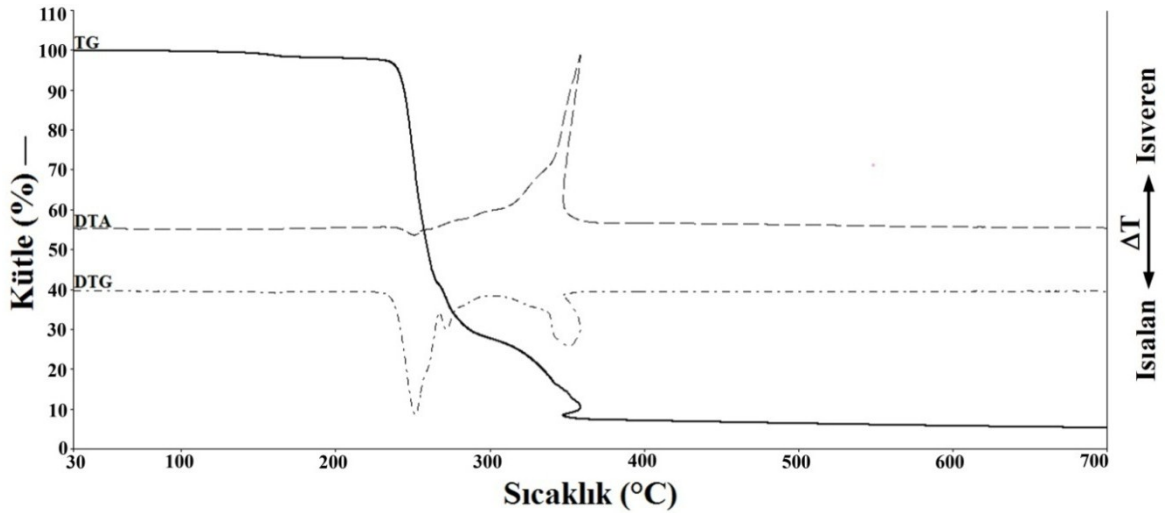
2 kompleksinin termal bozunması dört basamakta gerçekleşmiştir (Şekil 4.89.). 30-197 °C aralığında ısı olarak gerçekleşen ilk basamakta komplekste bulunan on dört kristal su molekülü uzaklaşmıştır (den. % 11,18; hes. % 12,45; $DTG_{maks.} = 92,42$ °C; $\Delta H = + 225.39$ kJ/mol) (Şekil 3.75.). 197-225 °C sıcaklık aralığında gerçekleşen ikinci basamakta iki dpeten ligantı ısı vererek kompleksten ayrılmıştır (den. % 17,48; hes. % 18,01; $DTG_{maks.} = 217,20$ °C; $\Delta H = -171.46$ kJ/mol). 225-297 °C sıcaklık aralığındaki üçüncü basamak için hesaplanan kütle kaybı ikişer pydc ve dpeten ligantlarının bozunduğuna karşılık gelmektedir (den. % 35,57; hes. % 32,74; $DTG_{maks.} = 253,39$ °C). 297-426 °C sıcaklık aralığında gerçekleşen son basamakta kompleksin yapısında bulunan iki pydc ligantı yanarak kompleksten ayrılmıştır (den. % 14,27; hes. % 14,73; $DTG_{maks.} = 367,30$ °C; $\Delta H = -5762,59$ kJ/mol). Deneysel toplam kütle kaybı (% 78,51) ile hesaplanan toplam kütle kaybı (% 77,93) uyum içinde olup bozunma ürünü CuO'tir.



Şekil 4.89. 2 kompleksinin termal analiz eğrileri

[Cu(pydcH)₂(dpeten)₂] (3)

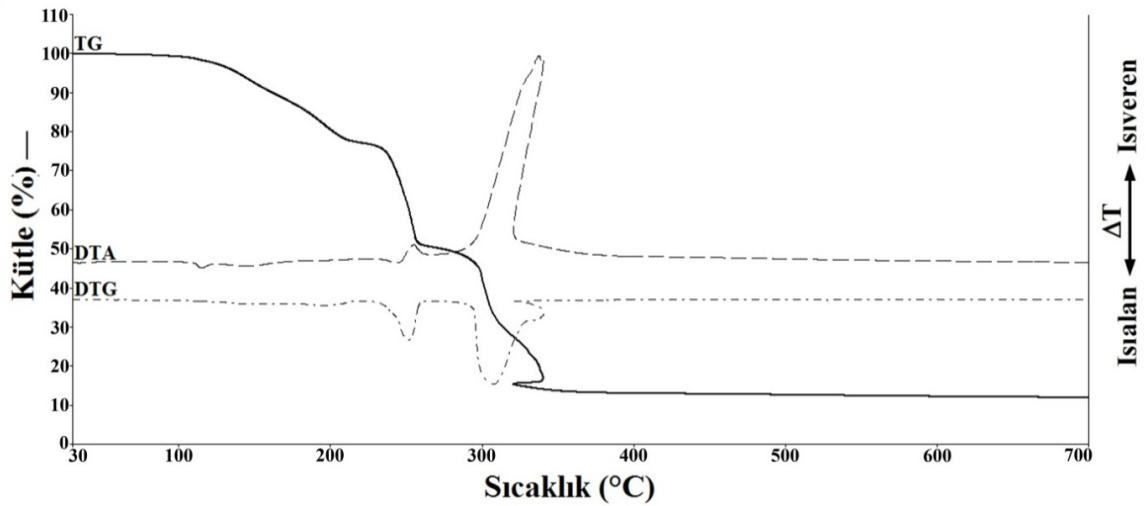
3 kompleksi 235 °C kadar kararlıdır (Şekil 4.90.). Kompleksteki dpeten ile pydc ligantlarının bozunması 235-288°C aralığındaki ısıalan ve 289-378°C aralığındaki ısıveren iki basamakta gerçekleşmiştir ancak bozunma basamaklarına ilişkin hesaplama yapılamamaktadır ($DTG_{maks.} = 252$ ve $349^{\circ}C$; $\Delta H = +63.68$ kJ/mol; -1287.04 kJ/mol) (Şekil 3.16.). Deneysel toplam kütle kaybı (% 89,86) ile hesaplanan toplam kütle kaybı (% 89,48) uyumludur ve bozunma ürünü CuO'tir.



Şekil 4.90. 3 kompleksinin termal analiz eğrileri

$$\{(dpetanH_2)[Cu(\mu-pydc)_2]\}_n \text{ (4)}$$

4 kompleksinin bozunması üç basamakta gerçekleşmiştir (Şekil 4.91.). 98-239 °C sıcaklık aralığında ısı alarak gerçekleşen ilk basamakta bir dpetan molekülü uzaklaşmıştır (den. % 29,08; hes. % 32,09; $DTG_{maks.} = 146,96$ °C; $\Delta H = +54,65$ kJ/mol). 239-296 °C aralığında gerçekleşen ikinci basamakta bir pydc ısı alarak uzaklaşmıştır (den. % 25,02; hes. % 28,81; $DTG_{maks.} = 250,60$ °C; $\Delta H = +21,10$ kJ/mol). 296-346 °C aralığındaki son basamakta ise diğer pydc ligantı ısı vererek yanmıştır (den. % 32,90; hes. % 28,46; $DTG_{maks.} = 306,33$ °C; $\Delta H = -988,17$ kJ/mol). Toplam kütle kaybı % 87,00 olarak belirlenmiştir (hes. % 89,36). Kompleksin bozunma ürünü ise CuO'tir.

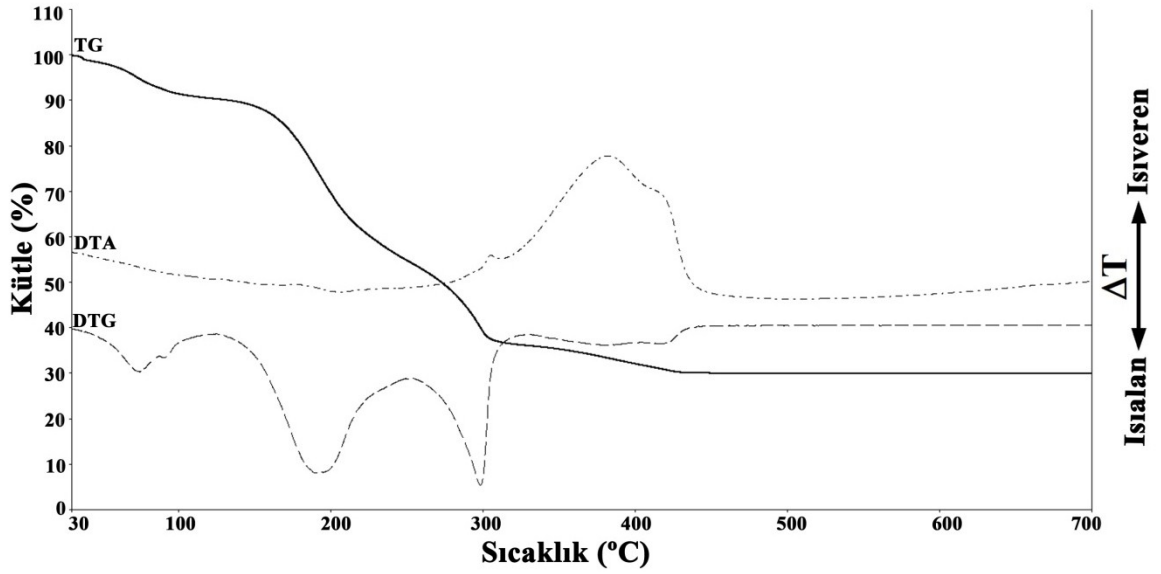


Şekil 4.91. 4 kompleksinin termal analiz eğrileri

$$\{[Ag_5(\mu-pydc)_2(\mu-bipy)_4]NO_3 \cdot 11H_2O\}_n \text{ (5)}$$

$\{[Ag_5(\mu-pydc)_2(\mu-bipy)_4]NO_3 \cdot 11H_2O\}_n$ (5) kompleksinin bozunması dört basamakta gerçekleşmiştir (Şekil 4.92.). 30-141 °C sıcaklık aralığında ısı alarak gerçekleşen ilk basamakta on bir kristal su molekülü uzaklaşmıştır (den. % 10,50; hes. % 11,33; $DTG_{maks.} = 74,82$ °C; $\Delta H = +39,58$ kJ/mol). İkinci basamak 141-254 °C sıcaklık aralığında gerçekleşmiş ve dört bipy ligantı ısı vererek uzaklaşmıştır (den. % 35,39; hes. % 35,69; $DTG_{maks.} = 250,60$ °C; $\Delta H = +21,10$ kJ/mol). 254-465 °C sıcaklık

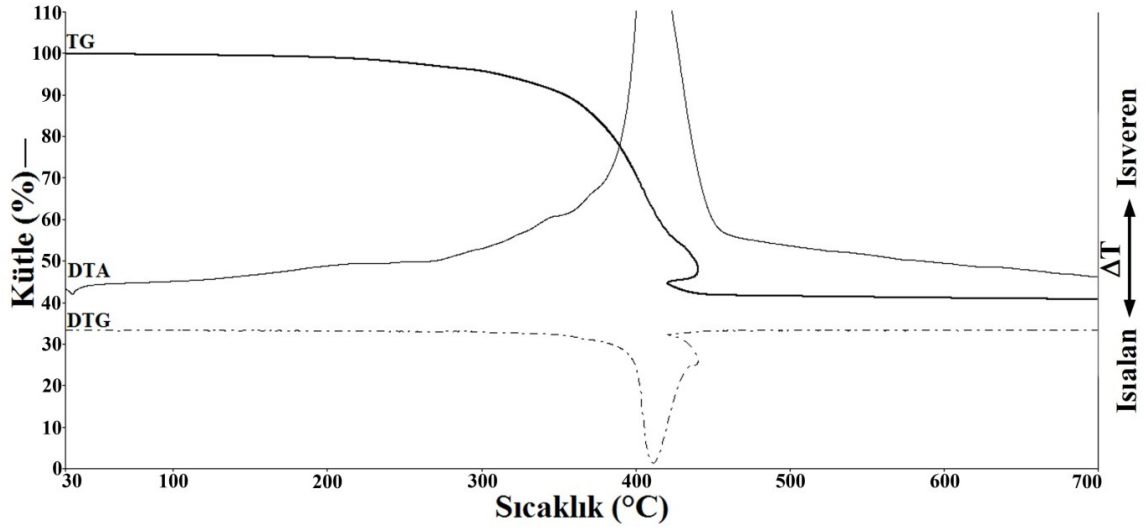
aralığındaki son iki basamakta ise iki pydc ligantları ve nitrat anyonu ısı vererek kompleksin yapısından uzaklaşmıştır (den. % 24,14; hes. % 22,41; $DTG_{maks.} = 299,03$ ve $418,55$ °C; $\Delta H = -7379,18$ kJ/mol). Toplam kütle kaybı % 70,04 olarak belirlenmiştir (hes. % 69,43). Kompleksin bozunma ürünü metalik Ag'tür.



Şekil 4.92. 5 kompleksinin termal analiz eğrileri

$[Cd(pydc)(H_2O)]_n$ (6)

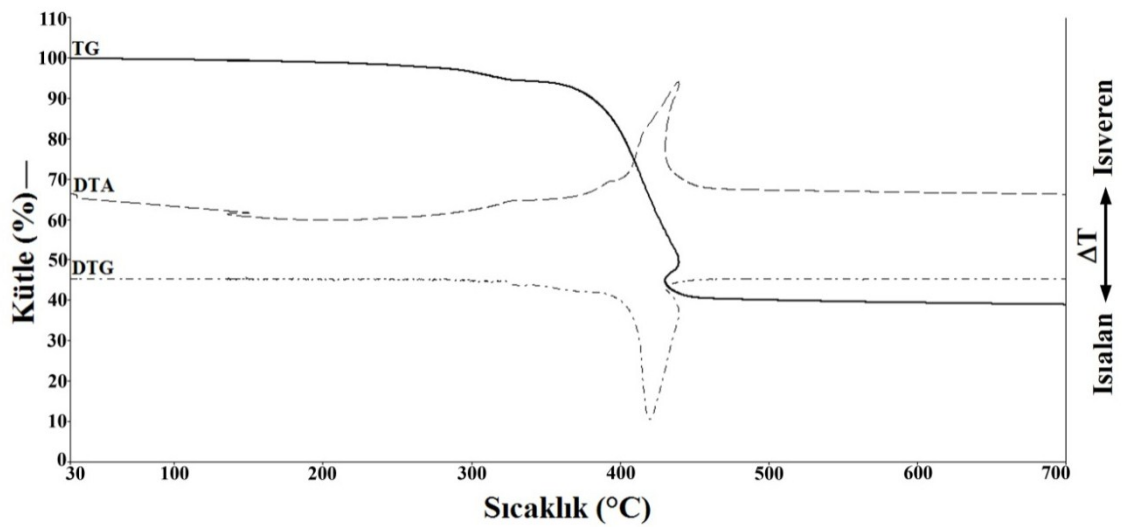
$[Cd(pydc)(H_2O)]_n$ kompleksi $160-469$ °C sıcaklık aralığında gerçekleşen iki basamakta akua ve pydc ligantı uzaklaşmıştır (Şekil 4.93.) ($DTG_{maks.} = 262,73$ ve $411,73$ °C; $\Delta H = + 72,47$ kJ/mol ve $\Delta H = -342,64$ kJ/mol). Toplam kütle kaybı % 61,96 olarak hesaplandı (hes. % 58,04). Kompleksin bozunma ürünü CdO'tür.



Şekil 4.93. 6 kompleksinin termal analiz eğrileri



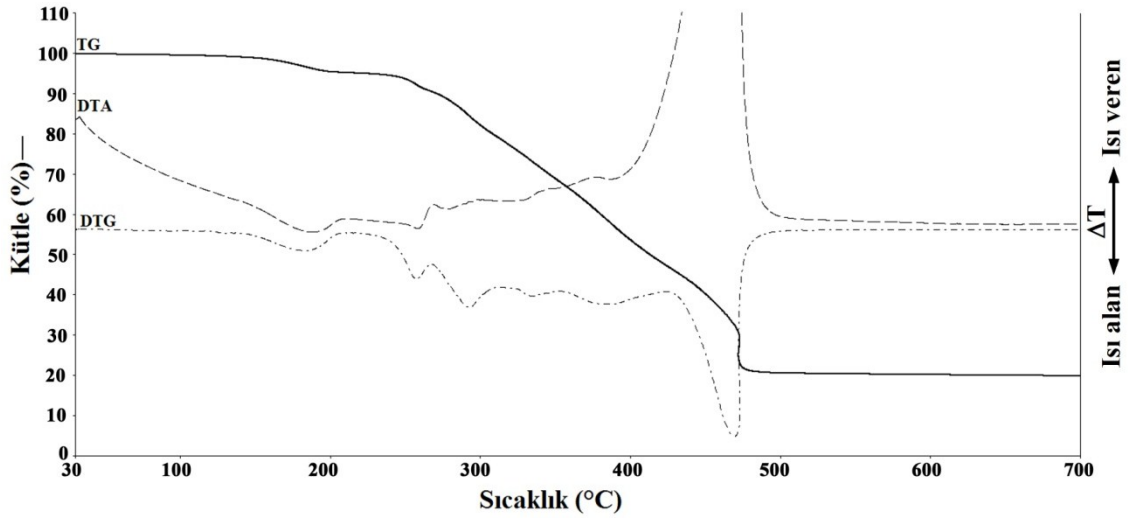
Kompleksin bozunması iki basamakta gerçekleştiği belirlenmiştir (Şekil 4.94.). İlk basamakta iki akua ligantı ısıalan basamakta yapıdan uzaklaşmıştır (den. % 7,45; hes. % 8,87). Dehidrasyondan sonra kompleks 367 °C'ya kadar kararlıdır. 367-470 °C sıcaklık aralığında gerçekleşen ikinci basamakta pydc ve dpetan ligantları ısı vererek uzaklaşmıştır (den. % 52,26; hes. % 59,16; $DTG_{maks.} = 420,54\text{ °C}$ $\Delta H = -1282,81\text{ kJ/mol}$). Toplam kütle kaybı % 61,96 olarak hesaplanmıştır (hes. % 58,04).



Şekil 4.94. 7 kompleksinin termal analiz eğrileri

$[Cd(\mu\text{-pydc})(H_2O)(obix)]_n$ (8)

8 kompleksinin termal bozunması iki basamakta gerçekleşmiştir (Şekil 4.95.). 137-210 °C sıcaklık aralığında gerçekleşen ilk basamak Cd(II) iyonuna koordine akua ligantının yapıdan uzaklaşmasına karşılık gelmektedir (hes. % 3,37; den. % 3,90; DTG_{maks.} = 184,17 °C; ΔH = +94,41 kJ/mol). Kompleks 238 °C'ye kadar kararlıdır. Son basamaklarda pydc ve obix ligantları 238-489 °C sıcaklık aralığında ısı vererek bozunmuştur (hes. 72,35; den. % 73,76; DTG_{maks.} = 469,79 °C; ΔH = -3543,09 kJ/mol). Toplam kütle kaybı % 78,34'dir (hes. % 75,72) ve son bozunma ürününün CdO'tir.

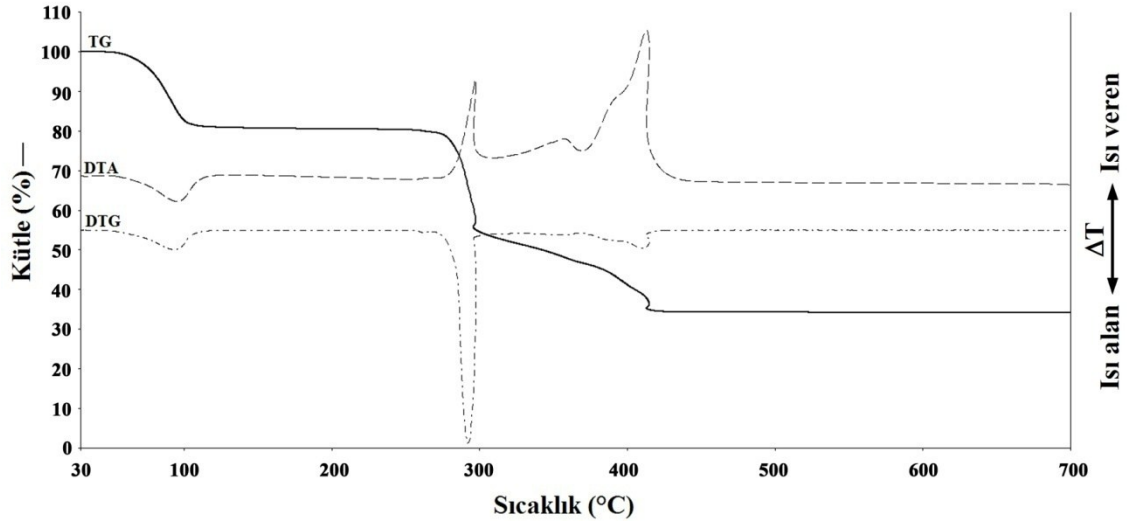


Şekil 4.95. **8** kompleksinin termal analiz eğrileri

$[Li_2(H_2O)_6Cu(\mu\text{-pydc})_2]_n$ (9)

$[Li_2(H_2O)_6Cu(\mu\text{-pydc})_2]_n$ (**9**) kompleksi üç basamakta bozunmuştur (Şekil 4.96.). 52-108°C sıcaklık aralığında gerçekleşen ilk aşama kompleksin yapısından bulunan altı kristal suyunun ısı alarak yapıdan uzaklaşmıştır (den. % 20,53; hes. % 20,94; DTG_{maks.} = 93,76 °C; ΔH = +193,14 kJ/mol). Kristal suları uzaklaşan kompleksin 271 °C'ye kadar kararlıdır. 271-424 °C sıcaklık aralığında gerçekleşen ikinci ve üçüncü basamaklarda ise piridin-2,3-dikarboksilat ligantı ısı vererek bozunmuştur (den. % 45,55; hes. % 51,62; DTG_{maks.} = 292,24 ve 411,33 °C; ΔH = -1573,32 kJ/mol).

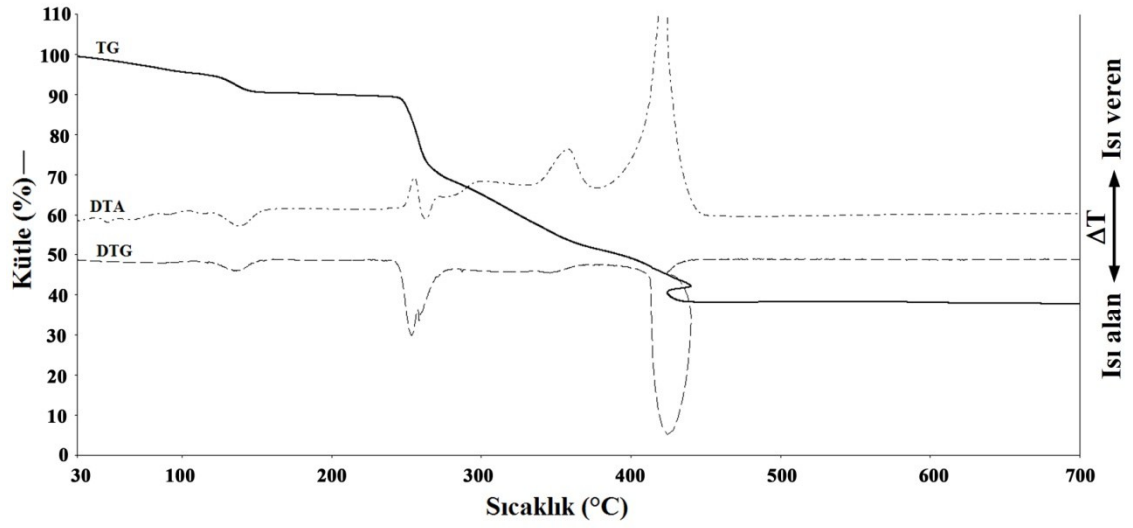
Kompleksin termal bozulma ürünü olarak Li_2CO_3 ve CuO karışımının kaldığı düşünülmektedir.



Şekil 4.96. 9 kompleksinin termal analiz eğrileri

$\{\text{K}_2[\text{Cu}(\mu\text{-pydc})_2]\cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**10**):

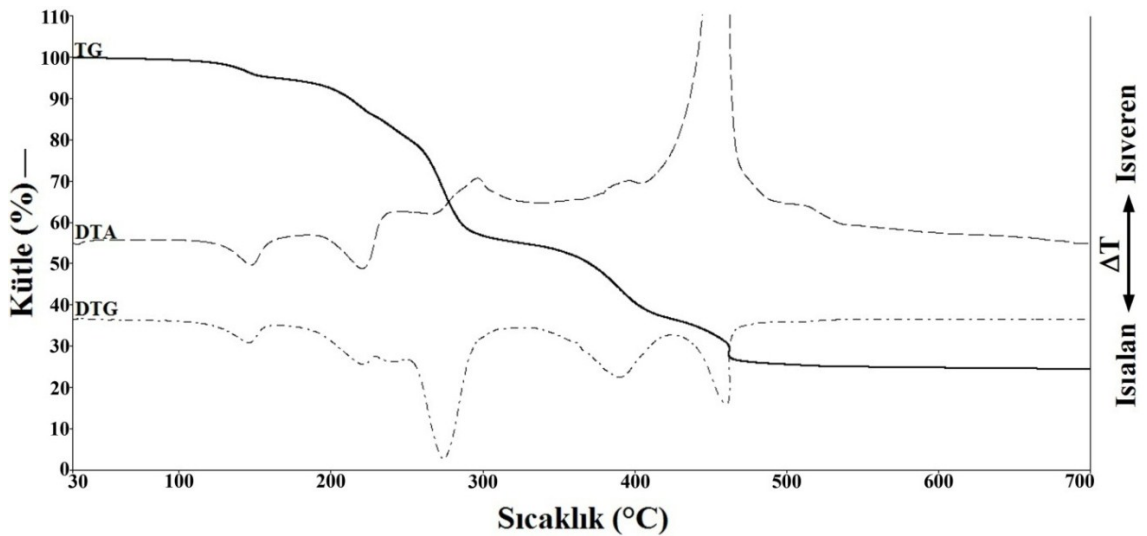
$\{\text{K}_2[\text{Cu}(\mu\text{-pydc})_2]\cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**10**) kompleksinin termal bozulması üç aşamada gerçekleşmiştir (Şekil 4.97.). 30-145 °C sıcaklık aralığında gerçekleşen ilk aşama kompleksin yapısında bulunan üç kristal suyunun ısı alarak yapıdan uzaklaşmıştır (den. % 10,78; hes. % 10,26; $\text{DTG}_{\text{maks.}} = 94,15$ °C; $\Delta H = + 277,54$ kJ/mol) (Şekil 3.87.). Kristal suları uzaklaşan kompleksin 227 °C'ye kadar kararlı olduğu belirlenmiştir. 227-450 °C aralığındaki ikinci ve üçüncü basamaklarda ise piridin-2,3-dikarboksilat ligandı ısı vererek bozunmuştur (den. % 50,51; hes. % 53,65; $\text{DTG}_{\text{maks.}} = 253,13$ ve 415,94 °C, $\Delta H = -2979,39$ kJ/mol). Toplam kütle kaybı % 61,67 olarak belirlenmiştir (hes % 58,60). Kompleksin termal bozulma ürünü olarak K_2CO_3 ve CuO karışımıdır.



Şekil 4.97. 10 kompleksinin termal analiz eğrileri



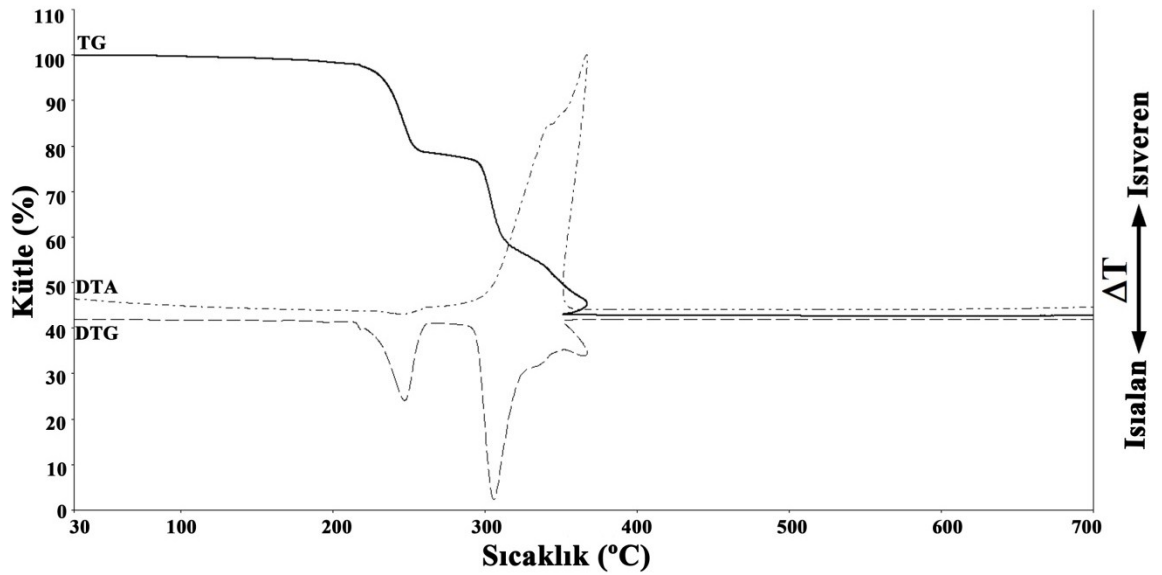
Kompleksin termal bozunması altı basamakta gerçekleşmiştir (Şekil 4.98.). 114-163 °C sıcaklık aralığında gerçekleşen birinci basamakta kompleksin yapısında bulunan iki su molekülü ısı alarak yapıdan uzaklaşmıştır (den. % 5,12; hes. % 4,97; $DTG_{maks.} = 145,82$ °C; $\Delta H = +14.96$ kJ/mol). Diğer beş basamakta formik asit ile potasyum formatın ısı alan basamaklarda, iki pydc liganının ise ısı vererek bozunduğu düşünülmektedir (den. % 70,17; hes. % 70,76). Kompleksin bozunma ürünü K_2CO_3 ve ZnO'in karışımı olduğu düşünülmektedir.



Şekil 4.98. 11 kompleksinin termal analiz eğrileri

$[Cu(\mu\text{-pydc})_2Ag_2(\mu\text{-H}_2O)(NH_3)_2]_n$ (12)

$[Cu(\mu\text{-pydc})_2Ag_2(\mu\text{-H}_2O)(NH_3)_2]_n$ (12) kompleksi 118 °C'ye kadar karardır. Kompleksin termal bozunması iki basamakta gerçekleşmiştir (Şekil 4.99.). 118-267 °C sıcaklık aralığında gerçekleşen % 21,70'lik kütle kaybı iki amin, bir akua ligantının yapıdan uzaklaşmasına ve pydc ligantındaki iki karboksilat grubunun bozunmasına karşılık gelmektedir (den. % 21,70; hes. % 21,16; $DTG_{maks.} = 247,35$ °C; $\Delta H = +433,96$ kJ/mol). 267-371°C sıcaklık aralığında gerçekleşen ikinci basamakta ise geriye kalan organik kısım ısı vererek yamıştır (den. % 35,49; hes. % 36,61; $DTG_{maks.} = 306,02$ °C; $\Delta H = -1236,83$ kJ/mol). Kompleksin bozunma ürünü Ag ve CuO'nin karışımı olarak düşünülmektedir.

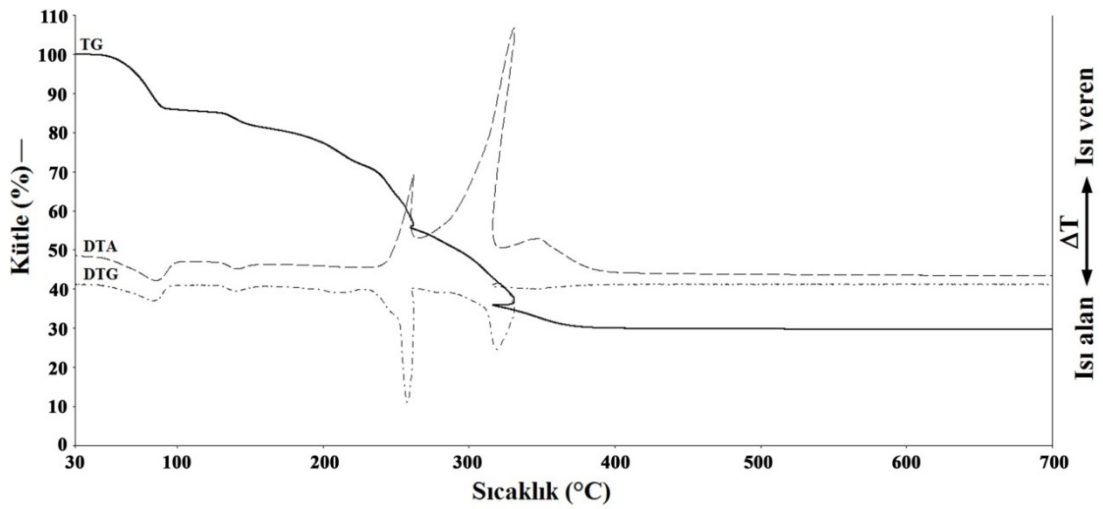


Şekil 4.99. 12 kompleksinin termal analiz eğrileri

$[Cu(en)_2(H_2O)_2][Ag_2(pydc)_2(\mu\text{-en})]\cdot 6H_2O$ (13)

$[Cu(en)_2(H_2O)_2][Ag_2(pydc)_2(\mu\text{-en})]\cdot 6H_2O$ (13) kompleksinin termal bozunması beş basamakta gerçekleşmiştir (Şekil 4.100.). 51-96 °C sıcaklık aralığında iki akua ligantı ve altı kristal su molekülü ısı alarak yapıdan uzaklaşmıştır (den. % 15,05; hes % 15,42; $DTG_{maks.} = 84,38$ °C; $\Delta H = +553,68$ kJ/mol). Dehidrasyondan sonra kompleksin 130 °C'ye kadar karardığı görülmüştür. 130 ve 181 °C aralığında zayıf ısıalan basamakta kompleksin yapısındaki bir en ligantı uzaklaşmıştır (den. % 6,15; hes. %

6,43; $DTG_{maks.} = 141,28$; $\Delta H = +76,60$ kJ/mol). Üçüncü basamakta, 181 ve 237 °C sıcaklık aralığında gerçekleşen zayıf ısıalan basamak kompleksin yapısında bulunan iki en liganının uzaklaşmasına karşılık gelmektedir (den. % 12,17; hes. % 12,86; $DTG_{maks.} = 209,26$ °C; $\Delta H = +3,14$ kJ/mol). Son iki basamakta ise iki pydc liganı yanarak yapıdan uzaklaşmıştır (den. % 37,55; hes. % 35,35; $DTG_{maks.} = 257,32$ ve 319,53 °C; $\Delta H = -5835,50$ kJ/mol). Toplam kütle kaybı % 69,98 olarak belirlenmiştir (hes. % 70,09). Kompleksin son bozunma ürünü CuO ve Ag'tür.

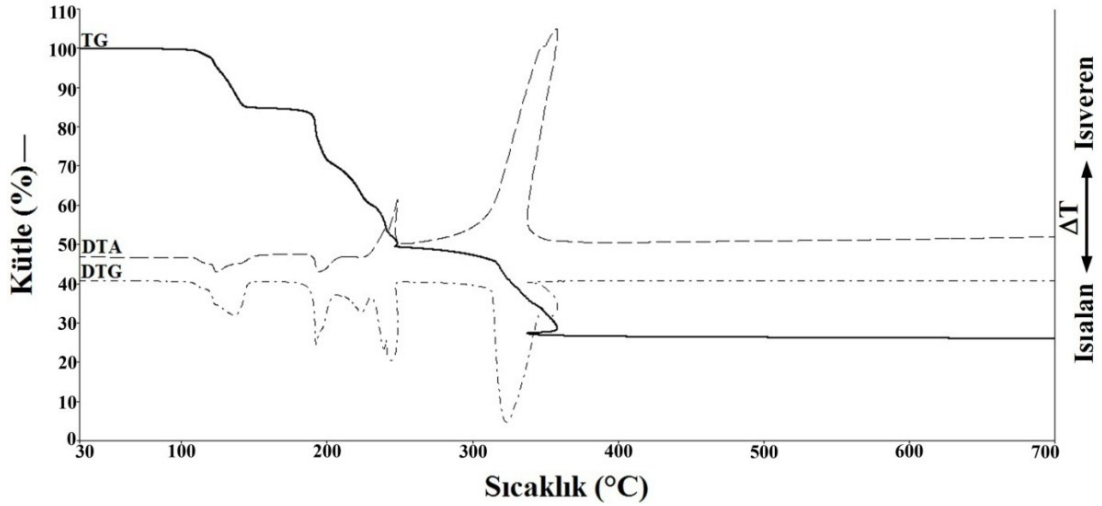


Şekil 4.100. 13 kompleksinin termal analiz eğrileri

[Ag(prz)₂Ag(prz)₃Cu(μ -pydc)(pydc)(prz)]·H₂O (14)

14 kompleksi beş basamakta bozunmuştur (Şekil 4.101.). 107-147 °C aralığında gerçekleşen ilk basamakta kristal su molekülü ve iki pirazol liganı yapıdan ayrılmıştır (den. % 15,13; hes. % 14,88; $DTG_{maks.} = 136,51$ °C; $\Delta H = +311,04$ kJ/mol). İkinci basamak 185-204 °C aralığında gerçekleşmiş ve iki pirazol liganı ısı alarak kompleksten uzaklaşmıştır (den. % 14,51; hes. % 13,14; $DTG_{maks.} = 193,04$ °C, $\Delta H = +148,56$ kJ/mol). 204-234°C sıcaklık aralığında gerçekleşen üçüncü basamakta ise iki pirazol liganı ısı vererek yapıdan ayrıldığı belirlenmiştir (den. % 12,57; hes. % 13,14; 223,38 °C; $\Delta H = -244,66$ kJ/mol). 312-361°C aralığında gerçekleşen dördüncü ve beşinci basamaklarda iki pydc liganı ısıveren basamakta yanarak yapıdan uzaklaşmıştır (den. % 30,31; hes. % 31,07; $DTG_{maks.} = 245,33$ ve 325,32 °C; $\Delta H = -3673,28$ kJ/mol).

Kompleksün bozunma ürünü Ag ve CuO karışımıdır ve deneysel kütle kaybı (% 71,72) ile hesaplanan kütle kaybı (% 73,03) uyum içindedir.



Şekil 4.101. 14 kompleksinin termal analiz eğrileri

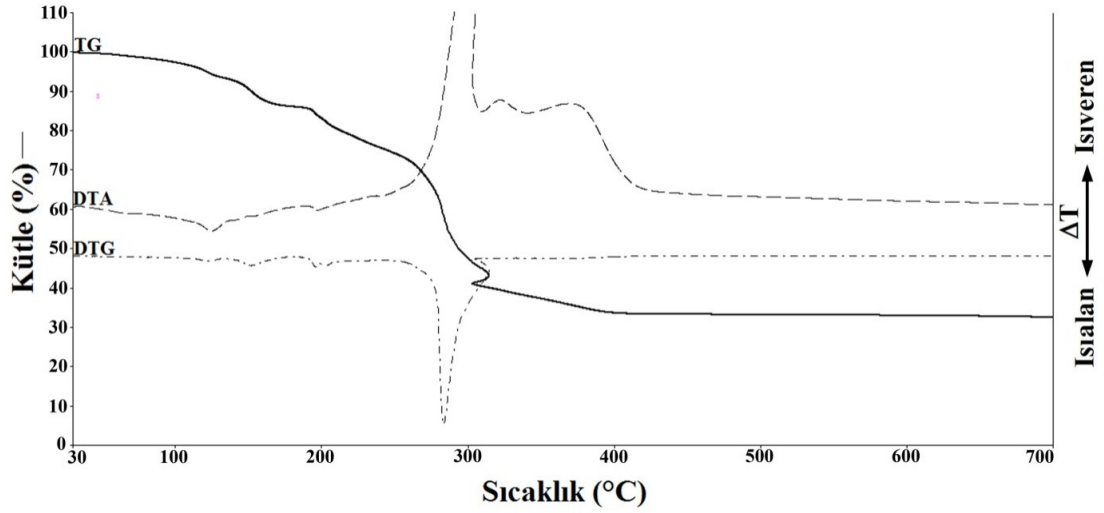
$\{[Ag_2(\mu-dmpz)_2Cu(\mu-pydc)(\mu-pydc)] \cdot 5H_2O\}_n$ (15)

15 kompleksi üç basamakta bozunmuştur (Şekil 4.102.). 70-148 °C aralığında kristal su molekülleri ısı olarak yapıdan uzaklaşmıştır (den. % 8,91; hes. % 9,94; $DTG_{maks.} = 122$ °C; $\Delta H = +58.99$ kJ/mol). 148-267 °C sıcaklık aralığında sırasıyla ısıalan basamakta gerçekleşen kütle kaybı iki dmpz ligantının kompleksten ayrılmasıyla gerçekleşmiştir (den. % 21,17; hes. % 23,88; $DTG_{maks.} = 195$ °C; $\Delta H = -76.93$ kJ/mol). 267-450 °C gerçekleşen üçüncü basamakta ise pydc ligantları ısı vererek yanmıştır (den. % 36,46; hes. % 36,63; $DTG_{maks.} = 284$ °C; $\Delta H = -2163.72$ kJ/mol). Toplam kütle kaybı % 66,71'dir (hes. % 70,28). Kompleksün bozunma ürünü Ag ve CuO'in karışımıdır.

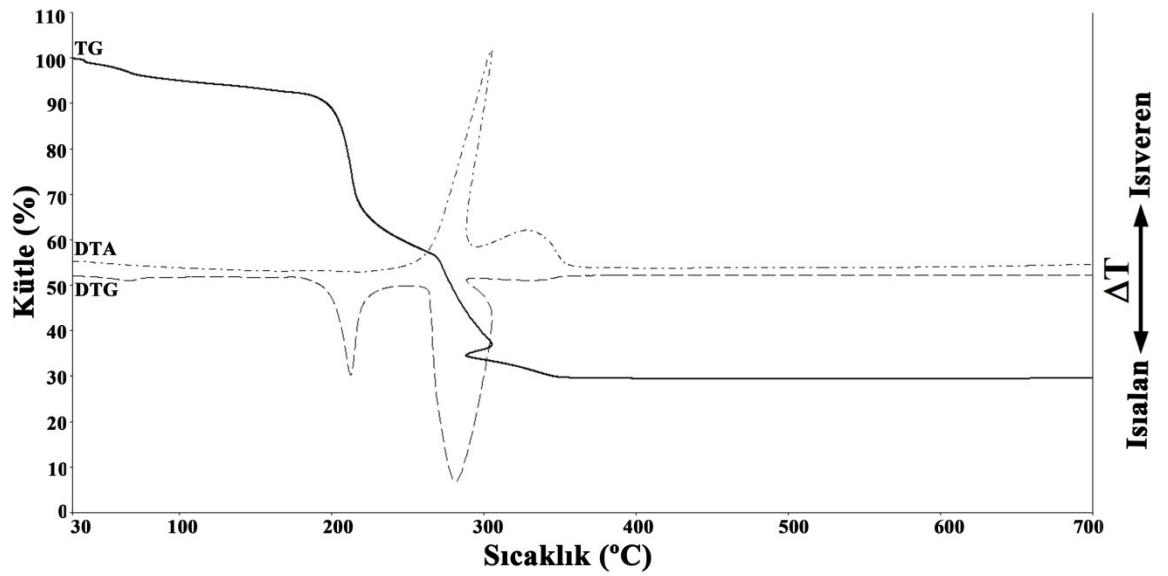
$\{[Cu(\mu-pydc)_2Ag_2(\mu-bipy)] \cdot 6H_2O\}_n$ (16)

$\{[Cu(\mu-pydc)_2Ag_2(\mu-bipy)] \cdot 6H_2O\}_n$ (16) kompleksinin termal bozunmasının üç basamakta gerçekleşmiştir (Şekil 4.103.). 30-184 °C aralığında gerçekleşen ilk basamakta altı kristal su molekülü ısı olarak yapıdan uzaklaşmıştır (hes. % 10,52; $\Delta H = +68,41$ kJ/mol). Kompleksün yapısında bulunan iki bipy ligantı 184–237 °C sıcaklık

aralığında ısı alarak yapıdan ayrılmıştır (den. % 30,27; hes. % 30,39; $DTG_{maks.} = 212,46$ °C). Üçüncü basamak ise 237-373 °C aralığında gerçekleşir ve kompleksin yapısında yer alan iki pydc ligantı ısı vererek bozunmuştur (den. % 32,13; hes. % 30,57; $DTG_{maks.} = 277,67$ °C; $\Delta H = 1427,31$ kJ/mol). Kompleksin bozunma ürünü ise CuO ve Ag'dür.



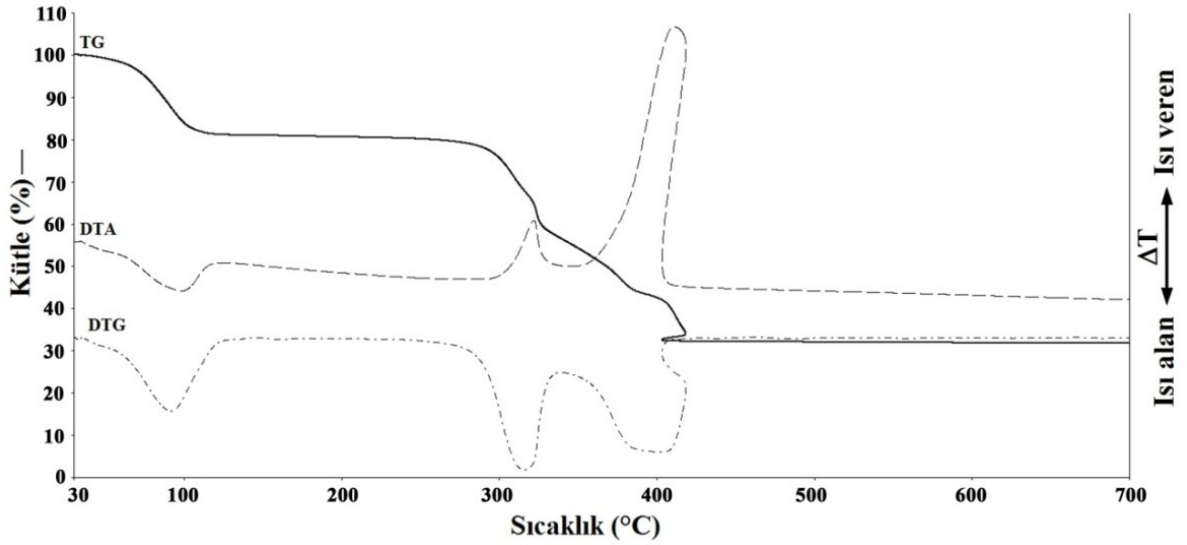
Şekil 4.102. 15 kompleksinin termal analiz eğrileri



Şekil 4.103. 16 kompleksinin termal analiz eğrileri

$\{[Cd(H_2O)_4Cu(\mu-pydc)_2] \cdot 2H_2O\}_n$ (17)

$\{[Cd(H_2O)_4Cu(\mu-pydc)_2] \cdot 2H_2O\}_n$ (17) kompleksinin termal analiz eğrileri Şekil 4.104.'de verilmiştir. Kompleks üç basamakta bozunmuştur. 30-131°C aralığında gerçekleşen ilk aşamada altı kristal su molekülünün ısı alarak yapıdan uzaklaşmıştır (den. % 18,69; hes. % 17,58; $DTG_{maks.} = 92,32$ °C; $\Delta H = +32,31$ kJ/mol). Su içermeyen kompleksin 278 °C'ye kadar kararlı olduğu tespit edilmiştir. Kompleksin yapısında bulunan pydc ligantları 278–427 °C aralığındaki ısı veren ikinci ve üçüncü basamaklarda bozunarak yapıdan ayrılmıştır (den. % 48,86; hes. % 48,57; $DTG_{maks.} = 316,27$ ve $397,33$ °C; $\Delta H = -115,87$ kJ/mol). Toplam kütle kaybı % 67,78'dir ve hesaplanan sonuçla uyumludur (hes. % 66,15). Kompleksin son bozunma ürünü ise CuO ve CdO'tir.



Şekil 4.104. 17 kompleksinin termal analiz eğrileri

Çizelge 4.24. Komplekslerin termal analiz eğrilerinden elde edilen termoanalitik sonuçları *

Kompleksler	Bozunma		DTG _{maks.} (°C)	ΔH (kJ/mol)	Uzaklaşan Grup	Ağırlık Kaybı, %		Top. Ağırlık kayıbı, %		Önerilen Son Bozunma ürünü
	Basa.	Ara.(°C)				Hes.	Den.	Hes.	Den.	
1	1 2	183-264 264-405	236,05(+) 349,24(-)	+430,50 -9481,32	2H ₂ O pydc	13,84 54,26	14,07 53,90	68,10	67,97	Co ₂ O ₃
2	1 2 3 4	30-197 197-225 225-297 297-426	92,42(+) 217,20(-) 253,39(-) 367,30(-)	+225,39 -171,46 -5762,59	14H ₂ O 2dpeten 2(dpeten+pydc) 2pydc	12,45 18,01 32,74 14,73	11,18 17,48 35,57 14,27	77,93	78,51	CuO
3	1 2	235-288 289-378	252,01(+) 349,10(-)	+63,68 -1287,04	2dpeten+ 2pydcH	89,48	89,86	89,48	89,86	CuO
4	1 2 3	98-239 239-296 296-346	146,96(+) 250,60(-) 306,33(-)	+54,65 +21,10 -988,17	Dpetan pydcH ₂ pydc	32,09 28,81 28,46	29,08 25,02 32,90	89,36	87,00	CuO
5	1 2 3	30-141 141-254 254-465	74,82(+) 250,60(+) 299,03(-)	+39,58 +21,10 -7379,18	11H ₂ O 4 bipy 2pydc+2NO ₃	10,50 35,39 24,14	11,33 35,69 23,02	69,43	70,04	Ag
6	1 2	160-294 294-469	263(+) 412(-)	+72,47 -342,64	H ₂ O pydc	6,09 55,87	6,29 51,75	61,96	58,04	CdO
7	1 2	30-367 367-470	144,03(+) 420,54(-)	+153,59 -1282,81	2H ₂ O (0,5 dpetan+pydc)	8,87 59,16	7,45 52,26	68,03	59,71	CdO
8	1 2	137-210 238-489	184,17(+) 469,79(-)	+ 94,41 -3543,09	H ₂ O Pydc+obix	3,37 72,35	3,90 73,76	75,72	78,34	CdO
9	1 2-3	52-108 271-424	93,76(+) 292,20(-) 411,33(-)	+193,14 -1573,32	6H ₂ O 2Pydc	20,94 51,62	20,53 45,55	70,25	65,67	Li ₂ CO ₃ + CuO
10	1 2-3	30-145 227-450	94,15(+) 253,13(-) 415,94(-)	+277,54 -2979,39	3H ₂ O 2Pydc	10,26 56,69	10,78 50,51	66,95	61,29	K ₂ CO ₃ + CuO
11	1 2-6	114-163 163-598	145,82(+) 220,66(+) 240,86(-) 274,12(-) 389,35(-) 459,44(-)	+14,96 +37,23 -35,03 -649,77	2H ₂ O 2CHO ₂ +HCHO ₂ +2pydc	4,97 70,17	5,12 70,76	75,14	75,88	K ₂ CO ₃ + ZnO

*(+) ısıılan, (-) ısıveren

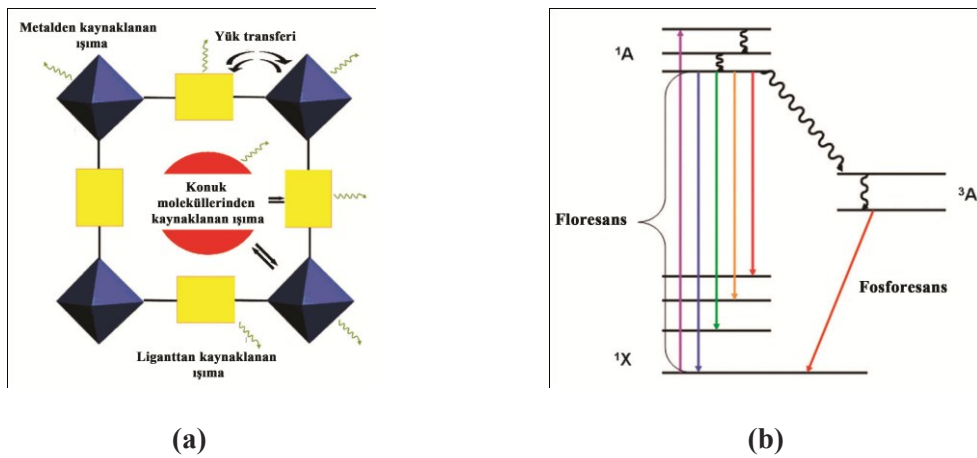
Çizelge 4.24. Komplekslerin termal analiz eğrilerinden elde edilen termoanalitik sonuçları
(devam)

Kompleksler	Bozunma		DTG _{maks.} (°C)	ΔH (kJ/mol)	Uzaklaşan Grup	Ağırlık Kaybı, %		Top. Ağırlık kayıbı, %		Önerilen Son Bozunma ürünü
	Basa.	Ara.(°C)				Hes.	Den.	Hes.	Den.	
12	1 2	118-267 267-371	247,35(+) 306,02(+)	+433,96 -1236,83	2(NH ₃ +H ₂ O+2CO ₂) 2pyc	21,16 35,49	21,70 36,61	56,65	58,31	CuO+Ag
13	1 2 3 4-5	51-96 130-181 181-237 237-401	84,38(+) 141,28(+) 209,26(+) 257,32(+) 319,53(-)	+553,68 +76,60 +3,14 -5835,50	8H ₂ O en 2en 2pydc	15,42 6,43 12,86 35,35	15,05 6,15 12,17 37,55	70,09	69,98	CuO+Ag
14	1 2 3	70-148 148-267 267-450	122,23(+) 195,46(+) 284,78(-)	+58,99 +76,93 -2163,72	5H ₂ O 2dmpz 2pydc	9,94 23,88 36,46	8,91 21,17 36,63	70,28	66,71	CuO+Ag
15	1 2 3 4-5	107-147 185-204 204-234 312-361	136,51(+) 193,04(+) 223,38(+) 245,33(-) 325,32(-)	+311,04 +148,56 -244,66 -3673,28	(H ₂ O+2prz) 2prz 2prz 2pydc	14,88 14,51 12,57 31,07	15,13 13,14 13,14 30,31	73,03	71,72	CuO+Ag
16	1 2 3	30-184 184-237 237-373	68,41 (+) 212,46(+) 277,67(-)	+59,02 -175,68 -1427,31	6H ₂ O 2bipy 2pydc	10,52 30,39 30,57	8,05 30,27 32,13	71,48	70,45	CuO+Ag
17	1 2-3	30-131 278-427	92,32(+) 316,27(-) 397,33(-)	+32,31 -115,87	6H ₂ O 2pydc	17,58 48,57	18,69 48,86	66,15	67,78	CuO+CdO

* (+) ısıtılan, (-) ısıveren

4.5. Fotolüminesans Spektroskopisi Çalışmaları

Koordinasyon polimerlerinin moleküler lüminesans özellikleriyle fotoaktif malzeme olarak kullanımı dikkat çekmektedir (Allendorf, et al., 2009; Valeur and Berberan-Santos, 2013). Fotoaktif özellik gösteren bu malzemelerde konuk moleküllerinin etkisi ile emisyon bantları değişebilmekte ve sensör özellik gösterebilmektedirler. Koordinasyon polimerlerinin organik ligant ve inorganik metal iyonu içeren melez doğası birçok emisyon olayını mümkün kılar. Floresans ve fosforesans koordinasyon polimerlerinde görülen iki ayrı foto-fiziksel özelliktir. d^{10} elektron dağılımına sahip Zn(II), Cd(II), Ag(I) iyonlarını içeren koordinasyon polimerlerinde floresans, lantanit grubu içeren polimerlerde ise fosforesans özellikler incelenebilmektedir (de Sa, et al., 2000; Fu, et al., 2005). Gözlenen fotoaktif özellikler kompleksin içinde yer alan organik liganttan kaynaklanabildiği gibi yalnızca metal iyonundan da kaynaklanabilmektedir. Ancak kompleksteki organik ligant fotoaktif dahi olsa Cu(II) gibi paramanyetik metal iyonlarını içeren komplekslerde ışık sönümü nedeniyle emisyon göstermezler (Spokoyny, et al., 2009). Koordinasyon polimerlerinde ışık emisyonları, liganttan ve metalden kaynaklanan floresans, liganttan metale ve metalden liganta yük aktarım geçişleri, anten etkisi ve konuk moleküllerden kaynaklanan emisyonlar gözlenebilmektedir (Şekil 4. 105(a)). Koordinasyon polimerlerinde floresans ve fosforesans olayları, enerji transferini temsil eden Jablonski diyagramı ile şekildeki gibi ifade edilebilir (Şekil 4. 105(b)) (Jabłoński, 1933).



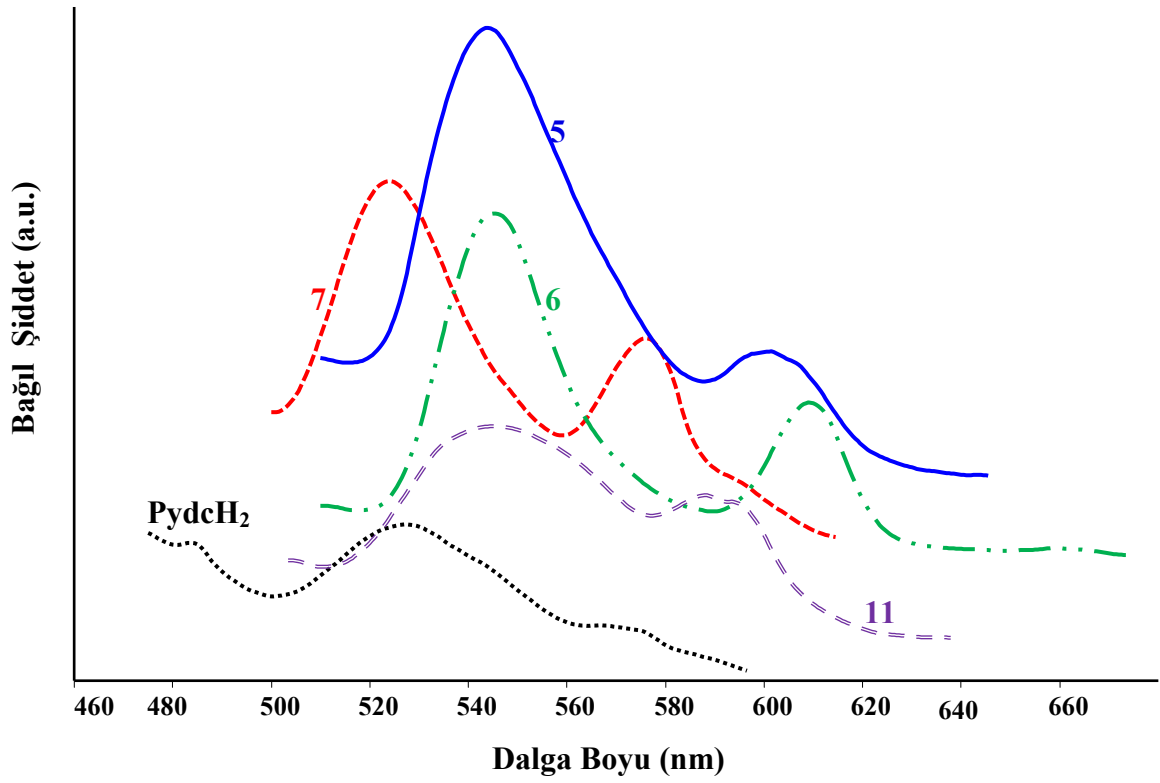
Şekil 4.105 (a) Koordinasyon polimerlerinde gerçekleşen emisyon olayları (b) Jablonski diyagramı

Piridin-2,3-dikarboksilik asit, obix ve d^{10} elektron dağılıma sahip Ag(I), Cd(II) ve Zn(II) iyonları içeren **5-8** ve **11** komplekslerin floresans spektrumunları oda sıcaklığında ve katı halde incelenmiştir. Emisyon spektrumlarındaki kaymalar, liganttan kaynaklanan emisyonun maksimum değeri ile kompleksteki emisyonun maksimumlarının farkı hesaplanarak belirlenmiştir. Ligantların ve komplekslerin emisyon spektrumları Şekil 4.106 ve 107’de, ligantlara ve komplekslere ait emisyon ve uyarma dalga boyları Çizelge 4.25.’de verilmiştir. PydcH₂ ligantı 376 nm’de uyarıldığında 527 nm’de şiddetli ve 484, 571 nm’de ise omuz biçiminde üç emisyon vermiştir. Obix ligantı 292 nm’de uyarıldığında 402 nm bir maksimum ve 483 nm’de bir omuz görülmüştür. Bu emisyon bantının heteroaromatik halka içeren organik bileşiklerin floresans emisyon spektrumunda gözlenen ligant içi geçişlerinden ($\pi^* \rightarrow n$ ve $\pi^* \rightarrow \pi$) kaynaklandığı düşünülmektedir (Kim, et al., 2001).

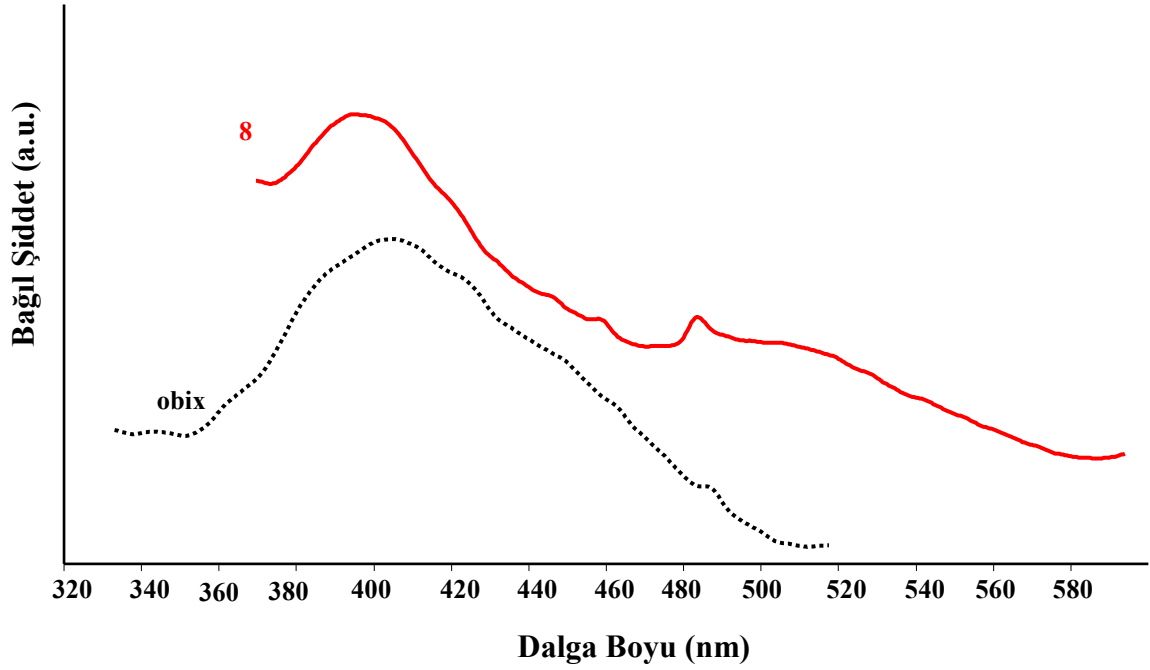
Sırasıyla 402, 405, 379 ve 389 nm’de uyarılan 5-7 ve 11 komplekslerinin emisyon spektrumunda, 544, 545, 523 ve 542 nm’de bir maksimum ve 601, 609, 576 ve 584 nm’de bir omuz görülmüştür. **5, 6, 11** kompleksinin emisyon spektrumunda pydcH₂ ligantına göre 17, 18 ve 15 nm kırmızı kayma, **7** kompleksinde ise 4 nm maviye kayma gözlenmiştir.

8 kompleksi 343 nm’de uyarıldığında 397 nm’de bir maksimum ve 483 nm’de bir omuz görülmektedir. **8** kompleksinin emisyon spektrumunda obix ligantına göre 5 nm’lik maviye kayma tespit edilmiştir.

Maviye kaymanın görüldüğü **7** ve **8** komplekslerinde metal iyonunun enerjisinin bir kısmını liganta aktararak, ligantın enerjisini artırdığı metal ağırlıklı molekül orbitalinden ligant ağırlıklı molekül orbitaline (MLCT) geçişten kaynaklandığı **5, 6** ve **11** komplekslerinde ise ligantın enerjisini metal iyonuna aktararak daha düşük dalga boyunda emisyon yaptığı ligant ağırlıklı molekül orbitalinden metal ağırlıklı molekül orbitaline (LMCT) geçişten kaynaklanabilir.



Şekil 4.106. PydcH₂ ligantı, 5-7 ve 11 komplekslerinin emisyon spektrumları



Şekil 4.107. Obix ligantı ve 8 kompleksinin emisyon spektrumları

Çizelge 4.25. Ligant ve komplekslerin emisyon ve uyarma dalga boyları*

Kompleksler / Ligant	$\lambda_{\text{eks. (nm)}}$	Emisyon bantı	$\lambda_{\text{em. (nm)}}$	$\Delta_{\text{k-l}}$	Renk
PydcH₂	376	475-596	484(o), 527(ş), 571(o)	-	yeşil
obix	292	348-507	402(ş), 483(o)	-	yeşil
5	402	516-630	544(ş), 601(o)	17	yeşil
6	405	519-634	545(ş), 609(o)	18	yeşil
7	379	500-612	523(ş), 576(o)	-4	yeşil
8	343	375-680	397(ş), 483(o)	-5	yeşil
11	389	506-620	542(ş), 584(o)	15	yeşil

$\Delta_{\text{k-l}}$ = kompleksin emisyonu maksimumu-ligantın emisyonu maksimumu, ş: şiddetli, o:omuz

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Sonuçlar

Tez kapsamında elde edilen sonuçlar aşağıda maddeler halinde verilmiştir.

1. Tez kapsamında, 17 adet kompleks bileşik sentezlenmiştir. Komplekslerden üç tanesinin üç boyutlu (3D), yedi tanesinin iki boyutlu (2D), dört tanesinin bir boyutlu olduğu belirlenmiştir.

2. Komplekslerin sentezinde anyonik ligant olan piridin-2,3-dikarboksilatın yanı sıra nötral ligant olarak verici atomu azot olan nötral ligantlar tercih edilmiştir. Sentezlenen komplekslerin yapıları, elementel analiz, IR spektroskopisi, ve X-ışınları tek kristal analizi ile aydınlatılmıştır. Ayrıca komplekslerin termal, fotolüminesans ve topolojik özellikleri de incelenmiştir.

3. Yapılan analizler sonucunda komplekslerin kapalı formüllerinin aşağıdaki gibi olduğu belirlenmiştir: $[\text{Co}(\mu\text{-pydc})(\mu\text{-H}_2\text{O})(\text{H}_2\text{O})]_n$ (1), $\{[\text{Cu}_4(\mu\text{-dpeten})_4\text{Cu}_2(\mu\text{-pydc})_2(\mu_3\text{-pydc})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}\}_n$ (2), $[\text{Cu}(\text{pydcH})_2(\text{dpeten})_2]$ (3), $\{\text{dpetanH}_2[\text{Cu}(\mu\text{-pydc})_2]\}_n$ (4), $\{[\text{Ag}_5(\mu\text{-pydc})_2(\mu\text{-bipy})_4]\text{NO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}\}_n$ (5), $[\text{Cd}(\text{pydc})(\text{H}_2\text{O})]_n$ (6), $[\text{Cd}(\mu\text{-pydc})(\mu\text{-dpetan})_{0,5}(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (7), $[\text{Cd}(\mu\text{-pydc})(\text{H}_2\text{O})(\mu\text{-obix})]_n$ (8), $\{[\text{Li}_2(\text{H}_2\text{O})_6\text{Cu}(\mu\text{-pydc})_2]\}_n$ (9), $\{\text{K}_2[\text{Cu}(\mu\text{-pydc})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ (10), $\{\text{K}_4[\text{Zn}(\text{pydc})_2(\text{CHO}_2)](\text{CHO}_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{HCHO}_2\}_n$ (11), $[\text{Cu}(\mu\text{-pydc})_2\text{Ag}_2(\mu\text{-H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_2]_n$ (12), $[\text{Cu}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Ag}_2(\text{pydc})_2(\mu\text{-en})] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (13), $[\text{Ag}(\text{prz})_2\text{Ag}(\text{prz})_3\text{Cu}(\mu\text{-pydc})(\text{pydc})(\text{prz})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (14), $\{[\text{Ag}_2(\mu\text{-dmpz})_2\text{Cu}(\mu\text{-pydc})(\mu_3\text{-pydc})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}\}_n$ (15), $\{[\text{Cu}(\mu\text{-pydc})_2\text{Ag}_2(\mu\text{-bipy})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}_n$ (16), $\{[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cu}(\mu\text{-pydc})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (17).

4. $[\text{Co}(\mu\text{-pydc})(\mu\text{-H}_2\text{O})(\text{H}_2\text{O})]_n$ (1) kompleksi iki boyutlu (2D) bal peteği biçimde tabakalara sahip olduğu belirlenmiştir, $\{[\text{Cu}_4(\mu\text{-dpeten})_4\text{Cu}_2(\mu\text{-pydc})_2(\mu_3\text{-pydc})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}\}_n$ (2) ve $[\text{Cu}(\text{pydcH})_2(\text{dpeten})_2]$ (3) kompleksi aynı reaksiyon ortamında elde edilmiştir. 2 kompleksinin bir boyutlu merdiven biçiminde yapıldığı olduğu ve 2’de farklı değerlikte Cu(I) ve Cu(II) iyonları içerdiği belirlenmiştir. 3 kompleksi tez

kapsamında sentezlenen kompleksler arasındaki tek monoanyonik pydcH içeren bir çekirdekli komplekstir. Difüzyon yöntemiyle sentezlenen bir boyutlu $\{dpetanH_2[Cu(\mu-pydc)_2]\}_n$ (**4**) kompleksi proton transfer ürünü olan dpetanH₂ içermektedir. Hidrotermal sentez ile elde edilen iki boyutlu $\{[Ag_5(\mu-pydc)_2(\mu-bipy)_4]NO_3 \cdot 11H_2O\}_n$ (**5**) kompleksinin 3D yapısı iç içe girme sonucunda oluşmuştur. Yapısındaki bir boyutlu kanallarda $[Ag(\mu-bipy)]_n^+$ zinciri ve su kümeleri bulunduğu belirlenmiştir. Ayrıca 3-bağlı beş farklı düğüm içeren literatürde görülmemiş bir topolojiye sahip olduğu belirlenmiştir. Literatürde yedi adet sadece akua içeren Cd(II)-pydc kompleksi bulunduğu belirlenmiştir. Üç boyutlu $\{Cd(pydc)(H_2O)\}_n$ (**6**) kompleksi dpetan ligantı varlığında oluşmuştur ve yapısı literatürdeki komplekslerden farklıdır. **6** kompleksi, 4-bağlı düğümler içeren nadir gözlenen $SrAl_2$ topolojisinde olduğu belirlenmiştir. **7** kompleksi, **6** kompleksiyle benzer yöntemle sentezlenmiştir. **6** kompleksindeki $CdSO_4 \cdot 8/3H_2O$ yerine $Cd(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ kullanılarak sıcaklık olarak 150 °C yerine 130 °C tercih edilmiş ve $[Cd(\mu-pydc)(\mu-dpetan)_{0,5}(H_2O)_2]_n$ (**7**) kompleksi sentezlenmiştir. Bir boyutlu merdiven biçimindeki **7** kompleksinin iç içe girmesi sonucunda 1D→2D yapısı oluşmuştur. $[Cd(\mu-pydc)(H_2O)(\mu-obix)]_n$ (**8**) kompleksi **7** kompleksindeki dpetan yerine obix ligantının kullanılmasıyla elde edilmiştir. S_ql topolojisinde olduğu belirlenen **8** kompleksi 2D→2D iç içe girme bulunduğu belirlenmiştir. $\{[Li_2(H_2O)_6Cu(\mu-pydc)_2]\}_n$ (**9**) ve $\{K_2[Cu(\mu-pydc)_2] \cdot 3H_2O\}_n$ (**10**) kompleksleri klasik sentez yöntemiyle elde edilmiştir ve suda çözünabilmektedir. **9** kompleksi bir boyutlu çift zincir içermektedir. Üç boyutlu **10** ise 3,4,5-bağlı düğümler içeren 3,4,5T3 topolojisindedir. Hidrotermal yolla sentezlenen üç boyutlu $\{K_4[Zn(pydc)_2(CHO_2)](CHO_2) \cdot 2H_2O \cdot HCHO_2\}_n$ (**11**) kompleksi, çözücü olarak kullanılan DMF'nin kendiliğinden (*in situ*) parçalanmasıyla oluşan format ligantını, tamamlayıcı anyon olarak format iyonunu ve formik asit molekülünü içermektedir. Difüzyon ile sentezlenen $[Cu(\mu-pydc)_2Ag_2(\mu-H_2O)(NH_3)_2]_n$ (**12**), aşamalı yöntem ile sentezlenen $[Cu(en)_2(H_2O)_2][Ag_2(pydc)_2(\mu-en)] \cdot 6H_2O$ (**13**), $[Ag(prz)_2Ag(prz)_3Cu(\mu-pydc)(pydc)(prz)] \cdot H_2O$ (**14**), $\{[Ag_2(\mu-dmpz)_2Cu(\mu-pydc)(\mu_3-pydc)] \cdot 5H_2O\}_n$ (**15**) ve hidrotermal yöntem ile sentezlenen $\{[Cu(\mu-pydc)_2Ag_2(\mu-bipy)_2] \cdot 6H_2O\}_n$, (**16**) kompleksleri Ag(I) ve Cu(II) metal iyonlarını aynı anda içeren nadir örneklerden biridir. İki boyutlu **12** kompleksi 3,4L13 topolojisine sahip olduğu belirlenmiştir. Aynı yapıda hem iki çekirdekli $[Ag_2(pydc)_2(\mu-en)]$ anyonu hem de bir çekirdekli $[Cu(en)_2(H_2O)_2]$

katyonu içeren **13** kompleksinde ise etilendiamin ligantı Ag(I) iyonları arasında köprü ve Cu(II)'da şelat olmak üzere iki farklı koordinasyon biçimleri sergilemiştir. Etilendiamin ligantının aynı anda iki farklı koordinasyon biçimi ilk kez bu komplekste görülmüştür. **14** kompleksi pydc literatüründe bulunan ilk ve tek üç çekirdekli komplekstir. Farklı koordinasyon biçimlerine sahip iki pydc ligantı bulunduğu belirlenmiştir. İki boyutlu **15** kompleksi $\{4 \cdot 8 \cdot 10\} \{8^2 \cdot 10\}$ nokta sembolünde 3,3L15 topolojisine sahip olduğu belirlenmiştir. İki boyutlu **16** kompleksinin bir boyutlu kanallarında $R_1^2(4)$, $R_4^3(8)$, $R_4^4(10)$, $R_6^4(12)$ ve $R_6^6(12)$ olarak adlandırılan beş farklı hidrojen bağı motifine sahip su kümeleri bulunduğu belirlenmiştir. $\{6 \cdot 8^2\} \{6^2 \cdot 8\} \{6^3\} \{8^2 \cdot 10\} \{8^3\}$ nokta sembolüyle ifade edilebilen **16**'nın topolojisi literatürde ilk kez görülmüştür. Literatürde Cd(II)/Cu(II) içeren komplekslere ender rastlanmaktadır. İki boyutlu $\{[Cd(H_2O)_4Cu(\mu\text{-pydc})_2] \cdot 2H_2O\}_n$ (**17**) kompleksi iki farklı düğüm içermektedir ve topolojisi $\{4 \cdot 6^2\}_2 \{4^2 \cdot 6^2 \cdot 8^2\}$ nokta sembolü sahip ve 3,4L13 olarak ifade edilmiştir.

5. Kompleksler yaklaşık % 50 verimle sentezlenmiştir ve **3**, **4**, **9**, **10** ve **13** komplekslerinin suda çözündüğü diğer komplekslerin ise çözünmediği ve havada kararlı oldukları belirlenmiştir.

6. Elementel analiz sonuçlarına göre metal:pydc oranının **5** kompleksinde 5:2, **1**, **6-8** ve **17** komplekslerinde 1:1, **2** kompleksinde 4:6, **3**, **4**, **9-11** komplekslerinde 1:2 ve **12-16** komplekslerinde 3:2 olduğu belirlenmiştir.

7. Piridin-2,3-dikarboksilik asitin IR spektrumunda $1603-1364 \text{ cm}^{-1}$ civarında gözlenen karakteristik karbonil gruplarına ait asimetrik ve simetrik gerilme titreşimlerinin, kompleks oluşumuyla daha yüksek frekanslara kaydığı belirlenmiştir.

8. Tez kapsamında sentezlenen 17 komplekste, piridin-2,3-dikarboksilat ligantının 12 farklı koordinasyon biçimi sergilediği ve bunlardan dördünün ilk kez tez kapsamında sentezlenen **5**, **10** ve **16** komplekslerinde gözlemlendiği belirlenmiştir (Şekil 5.1.).

İki dişli (K3)	Üç dişli (K6)	Üç dişli (K9)
3 ve 13	1, 2, 4, 7, 14 ve 15	9 ve 14
Dört dişli (K14)	Dört dişli (K16)	Dört dişli (K17)
8	2 ve 17	12 ve 16
Beş dişli (K22)	Altı dişli (K30)	Sekiz dişli (K42)
6	11	10
İki dişli	Dört dişli	Beş dişli
5 (yeni)	5 (yeni)	16 (yeni)

Şekil 5.1. Komplekslerde gözlenen piridin-2,3-dikarboksilatın metal iyonlarına bağlanma biçimleri

9. Komplekslerin termal özellikleri, termal kararlılıkları termal analiz teknikleri (TG, DTG ve DTA) ile belirlenmiştir. Komplekslerin yapılarındaki akua ligantları ve/veya kristal su moleküllerinin varlığı termal analiz çalışmaları ile belirlenmiştir. Termal analiz eğrileri incelendiğinde ilk basamakta yapıdan akua ligantları ve/veya kristal su moleküllerinin uzaklaştığı gözlenmiştir. Bunu takip eden basamaklarda ise sırasıyla nötral ligantların ligantların ve pydc ligantının bir kısmının ya da tamamının bozulduğu tespit edilmiştir. Bozunma ürünlerinin ise karşılık gelen metal oksit veya metal oksit, metal karışımı olduğu olduğu belirlenmiştir. Termal kararlılık kütle kaybı temel alınarak düşünüldüğünde dehidrasyondan sonraki bozunma basamaklarının sıcaklığı dikkate alarak komplekslerin genel termal kararlılık sırasının, 367 °C (**7**) > 294 °C (**6**) > 278 °C (**17**) > 271 °C (**9**) > 267 °C (**12**) > 264°C (**1**) > 238 °C (**8**) > 235 °C (**3**) > 227 °C (**10**) > 197 °C (**2**) > 185 °C (**15**) > 184 °C (**16**) > 163 °C (**11**) > 148 °C (**14**) > 141 °C (**5**) > 130 °C (**13**) > 98 °C (**4**) şeklinde olduğu belirlenmiştir. Bu sonuçlardan iki boyutlu sql topolojisinde 2D→2D iç içe girmenin bulunduğu **7** kompleksinin termal kararlılığının en yüksek olduğu üç boyutlu SrAl₂ topolojisindeki **6** kompleksinin ise ikinci en yüksek termal kararlılığa sahip olduğu belirlenmiştir. Termal kararlılığı en düşük olan kompleksin ise bir boyutlu **2** kompleksinin olduğu gözlenmiştir.

10. Fotoluminesans özellikleri incelenen pydcH₂, obix ligantları ile **5-8** ve **11** komplekslerinin emisyon bantlarının, ligantlar ile karşılaştırıldığında **7** ve **8** komplekslerinin hafifçe maviye kaydığı, diğer komplekslerin ise kırmızıya kaydığı belirlenmiştir.

Öneriler

Tez kapsamında elde edilen sonuçlar doğrultusunda yapılabilecek daha ileri çalışmalar için aşağıdaki maddeler önerilebilir.

- 1.** Farklı geçiş metalleri veya lantanitler kullanılarak yeni karışık ligantlı piridin-2,3-dikarboksilat kompleksleri sentezlenebilir.
- 2.** Metal iyonları arasında köprü yapabilen nötral ligantlar kullanılarak farklı boyutlarda gözenekli kompleksler elde edilebilir.

3. Farklı pH aralıklarında piridin-2,3-dikarboksilat liganının koordinasyon davranışları incelenebilir.
4. Metal:ligant oranı, çözücü ve sıcaklık gibi parametreler değiştirilerek yeni kompleksler sentezlenebilir.
5. Mikrodalga yardımıyla hidrotermal sentez yöntemiyle sentezlenen bileşikler için sentez optimizasyonu çalışılabilir.
6. Piridindikarboksilat türevleri ile yeni kompleksler sentezlenerek koordinasyon davranışları kıyaslanabilir.
7. Sentezlenen komplekslerin farklı basınç ve sıcaklıklarda deneysel ve hesapsal olarak CO₂, N₂, CH₄, H₂ gazları adsorpsiyon veya ayırma özellikleri incelenebilir.

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., Daneshvar, S., Motyeian, E., Ghadermazi, M. and Gharamaleki, J. A., 2007, catena-Poly[piperazindium[zincate(II)-bis(μ -pyridine-2,3-dicarboxylato)- $\kappa^3N,O^2:O^3;\kappa^3O^3:N,O^2$] tetrahydrate], *Acta Crystallographica Section E-Structure Reports Online*, 63, M2468-U2317.
- Aghabozorg, H., Daneshvar, S., Motyeian, E., Manteghi, F., Khadivi, R., Ghadermazi, M., Shokrollahi, A., Ghaedi, M., Derki, S. and Shamsipur, M., 2009, Synthesis and Crystal Structure of Mn(II) and Hg(II) Compounds and Solution Studies of Mn(II), Zn(II), Cd(II) and Hg(II) Compounds Based on Piperazinedium Pyridine-2,3-dicarboxylate, *Journal of the Iranian Chemical Society*, 6, 3, 620-637.
- Aghabozorg, H., Khadivi, R., Ghadermazi, M., Pasdar, H. and Hooshmand, S., 2008, Poly[propane-1,3-diammonium [cuprate(II)-bis(μ_2 -pyridine-2,3-dicarboxylato)] trihydrate], *Acta Crystallographica Section E-Structure Reports Online*, 64, M267-U289.
- Aghabozorg, H., Motyeian, E., Khadivi, R., Ghadermazi, M. and Manteghi, F., 2008, catena-Poly[[triaquacadmium(II)]- μ -pyridine-2,3-dicarboxylato- $\kappa N^3,O^2:O^3$], *Acta Crystallographica Section E-Structure Reports Online*, 64, M320-U477.
- Aghabozorg, H., Sadr-Khanlou, E., Soleimannejad, J. and Adams, H., 2007, Diaquabis(3-carboxypyridine-2-carboxylato- $\kappa N^2,O^2$)zinc(II), *Acta Crystallographica Section E-Structure Reports Online*, 63, M1769-U1652.
- Ahmad, M., Das, R., Lama, P., Poddar, P. and Bharadwaj, P. K., 2012, Synthesis, Characterization, and Magnetic Studies of Coordination Polymers with Co(II) and Mn(II) Ions, *Crystal Growth & Design*, 12 9, 4624-4632.
- Alisir, S. H., Sariboga, B., Topcu, Y. and Yang, S. Y., 2013, A New Photoluminescent and Antibacterial Polymeric Silver(I) Complex Generated from Pyridine-2,3-dicarboxylic Acid, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 23 5, 1061-1067.
- Allendorf, M. D., Bauer, C. A., Bhakta, R. K. and Houk, R. J. T., 2009, Luminescent metal-organic frameworks, *Chemical Society Reviews*, 38 5, 1330-1352.

- Barszcz, B., Hodorowicz, M., Jablonska-Wawrzycka, A., Masternak, J., Nitek, W. and Stadnicka, K., 2010, Comparative study on Cd(II) and Ca(II) model complexes with pyridine-2,3-dicarboxylic acid: Synthesis, crystal structure and spectroscopic investigation, *Polyhedron*, 29 4, 1191-1200.
- Barszcz, B., Masternak, J. and Surga, W., 2010, Thermal properties of Ca(II) and Cd(II) complexes of pyridinedicarboxylates, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 101 2, 633-639.
- Baruah, A. M., Karmakar, A. and Baruah, J. B., 2007, Hydrolytic ring opening reactions of anhydrides for first row transition metal dicarboxylate complexes, *Polyhedron*, 26 15, 4518-4524.
- Batten, S. R., 2001, Topology of interpenetration, *Crystengcomm* 18.
- Batten, S. R., Champness, N. R., Chen, X. M., Garcia-Martinez, J., Kitagawa, S., Ohrstrom, L., O'Keeffe, M., Suh, M. P. and Reedijk, J., 2013, Terminology of metal-organic frameworks and coordination polymers (IUPAC Recommendations 2013), *Pure and Applied Chemistry*, 85 8, 1715-1724.
- Bi, W. H., Sun, D. F., Cao, R. and Hong, M. C., 2002, Chain structure of $\{[\text{Ag}(\text{bpy})]\text{NO}_3\}_n$ (bpy = 4,4'-bipyridine), *Acta Crystallographica Section E-Structure Reports Online*, 58, M324-M325.
- Blake, A. J., Champness, N. R., Hubberstey, P., Li, W. S., Withersby, M. A. and Schroder, M., 1999, Inorganic crystal engineering using self-assembly of tailored building-blocks, *Coordination Chemistry Reviews*, 183, 117-138.
- Blatov, V. A., Shevchenko, A. P. and Serezhkin, V. N., 1993, Topos - Program Package for Topological Analysis of Crystal-Structures, *Journal of Structural Chemistry*, 34 5, 820-822.
- Blatov, V. A., Shevchenko, A. P. and Serezhkin, V. N., 2000, TOPOS3.2: A new version of the program package for multipurpose crystal-chemical analysis, *Journal of Applied Crystallography*, 33, 1193-1193.
- Burrows, A. D., Cassar, K., Friend, R. M. W., Mahon, M. F., Rigby, S. P. and Warren, J. E., 2005, Solvent hydrolysis and templating effects in the synthesis of metal-organic frameworks, *Crystengcomm*, 7, 548-550.
- Carlucci, L., Ciani, G., Proserpio, D. M. and Rizzato, S., 2002, New polymeric networks from the self-assembly of silver(I) salts and the flexible ligand 1,3-bis(4-pyridyl)propane (bpp). A systematic investigation of the effects of the counterions and a survey of the coordination polymers base on bpp, *Crystengcomm* 22, 121-129.

- Chen, L.-J., Yang, M.-X., Huang, H., Chen, X.-H. and Lin, S., 2012, Bis[[aqua(1*H*-imidazo[4,5-*f*][1,10]phenanthroline- $\kappa^2 N^6, N^7$)cadmium]bis(μ -pyridine-2,3-dicarboxylato)- $\kappa^3 N, O^2: O^3; \kappa^3 O^3: N, O^2$], *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online*, 68 3, m301-m301.
- Chen, L., Lin, X. M., Ying, Y., Zhan, Q. G., Hong, Z. H., Li, J. Y., Weng, N. S. and Cai, Y. P., 2009, Synthesis, crystal structures and photoluminescence of Zn-Ln heterometallic polymers based on pyridine-2,3-dicarboxylic acid, *Inorganic Chemistry Communications*, 12 8, 761-765.
- Chen, X. M. and Tong, M. L., 2007, Solvothermal in situ metal/ligand reactions: A new bridge between coordination chemistry and organic synthetic chemistry, *Accounts of Chemical Research*, 40 2, 162-170.
- Chen, Y., Gao, Q., Zhang, H., Gao, D., Li, Y., Liu, W. and Li, W., 2014, Five heterometallic $Sr^{II}-M^{II}$ ($M = Co, Ni, Zn, Cu$) 3-D coordination polymers: Synthesis, structures and magnetic properties, *Polyhedron*, 71 0, 91-98.
- Chen, Z. L., Wu, X. X., Qin, S. N., Lei, C. H. and Liang, F. P., 2011, Structure and fluorescent properties of mercury(II) pyridine-2,3-dicarboxylate coordination polymers tuned by ancillary ligands and alkaline-earth metal ions, *Crystengcomm*, 13 6, 2029-2038.
- Cheon, Y. E. and Suh, M. P., 2008, Multifunctional fourfold interpenetrating diamondoid network: Gas separation and fabrication of palladium nanoparticles, *Chemistry-a European Journal*, 14 13, 3961-3967.
- Chi, Y. X., Dai, H. P., Li, S. M., Jin, J., Niu, S. Y. and Zhang, G. N., 2013, Syntheses, crystal structures and photophysical properties of Ag(I) coordination complexes, *Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 106, 203-209.
- Colak, A. T., Pamuk, G., Uzun, N., Yesilel, O. Z., Semerci, F., Gunay, H. and Buyukgungor, O., 2013, A Photoluminescent Polymeric 2D Silver(I) Complex Exhibits a Fishbone-like 1D Silver Cluster and New Coordination Mode of the Pyridine-2,3-Dicarboxylate, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 23 2, 418-423.
- Colak, A. T., Pamuk, G., Yesilel, O. Z. and Yilmaz, F., 2011, A photoluminescent dinuclear silver(I) complex exhibits C-H center dot center dot center dot Ag close interactions and a new coordination mode of the pyridine-2,3-dicarboxylate, *Inorganic Chemistry Communications*, 14 10, 1591-1595.
- Colak, A. T., Pamuk, G., Yesilel, O. Z., Yilmaz, F. and Buyukgungor, O., 2012, Hydrogen Bonded Supramolecular Network from a Mixed Valence Cobalt

System: Synthesis and Crystal Structure of $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Co}(\text{pydc})_2(\text{en})]_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$, *Journal of Chemical Crystallography*, 42 1, 76-82.

- Colak, A. T., Pamuk, G., Yesilel, O. Z. and Yuksel, F., 2011, Hydrothermal synthesis and structural characterization of Zn(II)- and Cd(II)-pyridine-2,3-dicarboxylate 2D coordination polymers, $\{(\text{NH}_4)_2[\text{M}(\mu\text{-pydc})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$, *Solid State Sciences*, 13 12, 2100-2104.
- Colak, A. T., Sahin, Y., Yesilel, O. Z., Colak, F., Yilmaz, F. and Tas, M., 2012, Novel boron compounds of 2,3- and 2,5-pyridinedicarboxylic acids, *Inorganica Chimica Acta*, 383, 169-177.
- Cui, G. H., Li, J. R., Tian, J. L., Bu, X. H. and Batten, S. R., 2005, Multidimensional metal-organic frameworks constructed from flexible bis(imidazole) ligands, *Crystal Growth & Design*, 5 5, 1775-1780.
- Czaja, A. U., Trukhan, N. and Muller, U., 2009, Industrial applications of metal-organic frameworks, *Chemical Society Reviews*, 38 5, 1284-1293.
- Das, B., Boudalis, A. K. and Baruah, J. B., 2010, Selective adenine/cytosine cations in one-dimensional coordination polymers of manganese (II) and copper (II) 2,3-pyridinedicarboxylates, *Inorganic Chemistry Communications*, 13 11, 1244-1248.
- de Sa, G. F., Malta, O. L., Donega, C. D., Simas, A. M., Longo, R. L., Santa-Cruz, P. A. and da Silva, E. F., 2000, Spectroscopic properties and design of highly luminescent lanthanide coordination complexes, *Coordination Chemistry Reviews*, 196, 165-195.
- Desiraju, G. R., 2013, Crystal Engineering: From Molecule to Crystal, *Journal of the American Chemical Society*, 135 27, 9952-9967.
- Dhakshinamoorthy, A., Alvaro, M. and Garcia, H., 2012, Commercial metal-organic frameworks as heterogeneous catalysts, *Chemical Communications*, 48 92, 11275-11288.
- Du, L., Fang, R. B. and Zhao, Q. H., 2008, Hydrothermal synthesis of two high-dimensional architectures based on bridging ligand pyridine-2,3-dicarboxylic acid, *Chinese Journal of Chemistry*, 26 5, 957-961.
- Du, M., Li, C. P., Liu, C. S. and Fang, S. M., 2013, Design and construction of coordination polymers with mixed-ligand synthetic strategy, *Coordination Chemistry Reviews*, 257 7-8, 1282-1305.
- Du, Z. X. and Li, J. X., 2008, catena-poly[[[diaquamanganese(II)]- μ_3 -pyridine-2,3-dicarboxylato- $\kappa N^4, O^2:O^3:O^3'$]dihydrate], *Acta Crystallographica Section E-Structure Reports Online*, 64, M1295-U1693.

- Eddaoudi, M., Li, H. L. and Yaghi, O. M., 2000, Highly porous and stable metal-organic frameworks: Structure design and sorption properties, *Journal of the American Chemical Society*, 122 7, 1391-1397.
- 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.
- En-Jun, G., Xiao-Fu, G., Ya-Guang, S., Hong-Xi, Y., Qiong, W., Lei, L., Ming-Chang, Z. and Wan-Zhong, Z., 2008, Synthesis, Crystal Structure and Magnetic Properties of Novel Three-dimensional Frameworks $[\text{Mn}(\text{PDC})\text{H}_2\text{O}](\text{n})$, *Chinese Journal of Chemistry*, 26 11, 2133-2136.
- Frisch, M. and Cahill, C. L., 2006, Synthesis, structure and fluorescent studies of novel uranium coordination polymers in the pyridinedicarboxylic acid system, *Dalton Transactions* 39, 4679-4690.
- Frisch, M. and Cahill, C. L., 2008, Thorium(IV) coordination polymers in the pyridine and pyrazinedicarboxylic acid systems, *Crystal Growth & Design*, 8 8, 2921-2928.
- Fu, R. B., Xiang, S. C., Hu, S. M., Wang, L. S., Li, Y. M., Huang, X. H. and Wu, X. T., 2005, Assembled bright green fluorescent zinc coordination polymer, *Chemical Communications* 42, 5292-5294.
- Furukawa, H., Cordova, K. E., O'Keeffe, M. and Yaghi, O. M., 2013, The Chemistry and Applications of Metal-Organic Frameworks, *Science*, 341 6149, 974.
- Gao, E.-J., Zhu, M.-C., Huang, Y., Liu, L., Liu, H.-Y., Liu, F.-C., Ma, S. and Shi, C.-Y., 2010, New pH-dependent complexes, from mononuclear Pd(II) monomer to heteronuclear $[\text{Pd}(\text{II}), \text{K}(\text{I})]$ Polymer: DNA cleavage and cytotoxicity in vitro, *European Journal of Medicinal Chemistry*, 45 3, 1034-1041.
- Garcia-Zarracino, R. and Hopfl, H., 2005, Structural characterization of dimethyl- and di-n-butyltin(IV) 2,3-pyridinedicarboxylate in solution and in the solid state, *Applied Organometallic Chemistry*, 19 4, 451-457.
- Gharagozlou, M., Langer, V. and Nemati, A., 2010, Hexaaquazinc(II) bis[tris(3-carboxypyridine-2-carboxylato)zincate(II)], *Acta Crystallographica Section E-Structure Reports Online*, 66, M1606-U1146.
- Goher, M. A. S., Youssef, A. A. and Mautner, F. A., 2006, Synthesis and structural characterization of two new anionic cobalt(III) azide complexes of 2,3- and 2,5-pyridine dicarboxylic acids, *Polyhedron*, 25 7, 1531-1536.

- Gutschke, S. O. H., Slawin, A. M. Z. and Wood, P. T., 1995, Coordination complexes with infinite lattice structures: solvothermal synthesis and X-ray crystal structures of $K_2M[NC_5H_3(CO_2)_{2-2,3}]_2$ ($M = Mn, Zn$), *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications* 21, 2197-2198.
- Han, Z. B., Ma, Y., Sun, Z. G. and You, W. S., 2006, Hydrothermal synthesis, crystal structure and photoluminescent properties of a novel 3-D coordination polymer $[Cd_2(pydc)_2(H_2O)]_n$ ($pydc = \text{pyridine-2,3-dicarboxylate}$), *Inorganic Chemistry Communications*, 9 8, 844-847.
- Han, Z. B., Zhang, G. X., Ji, J. W. and Zhang, P., 2009, Synthesis and Crystal Structure of a 1D Coordination Polymer $[Cd(pydc)(phen)]_n$ ($H_2pydc = \text{pyridine-2,3-dicarboxylic acid}$, $phen = 1,10\text{-phenanthroline}$), *Journal of Chemical Crystallography*, 39 3, 169-172.
- Hao, L. J., Mu, C. H. and Kong, B. B., 2008, catena-poly[[[triaquacopper(II)]- μ -pyridine-2,3-dicarboxylato- $\kappa N^3, O^2: O^3$] monohydrate], *Acta Crystallographica Section E-Structure Reports Online*, 64, M1229-U1138.
- Huang, X. C., Zhang, J. P., Lin, Y. Y., Yu, X. L. and Chen, X. M., 2004, Two mixed-valence copper(I,II) imidazolate coordination polymers: metal-valence tuning approach for new topological structures, *Chemical Communications* 9, 1100-1101.
- Infantes, L. and Motherwell, S., 2002, Water clusters in organic molecular crystals, *Crystengcomm*, 454-461.
- Jaber, F., Charbonnier, F. and Faure, R., 1996, Preparation and crystal structure of tetraqua-bis(hydrogenopyridine-2,3(dicarboxylate)bis(pyridine-2,3-dicarboxylate)hexa silver(I) $[Ag_6(C_7H_4NO_4)_2(C_7H_3NO_4)_2(H_2O)_4]_n$, *Polyhedron*, 15 17, 2909-2913.
- Jablonska-Wawrzycka, A., Zienkiewicz, M., Hodorowicz, M., Rogala, P. and Barszcz, B., 2012, Thermal behavior of manganese(II) complexes with pyridine-2,3-dicarboxylic acid, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 110 3, 1367-1376.
- Jabłoński, A., 1933, Efficiency of anti-Stokes fluorescence in dyes, *Nature*, 131, 839-840.
- Janiak, C., 2003, Engineering coordination polymers towards applications, *Dalton Transactions* 14, 2781-2804.
- Jia, Y. Y., Li, H. J., Guo, Q. Q., Zhao, B., Zhao, Y., Hou, H. W. and Fan, Y. T., 2012, Template-Induced Structural Isomerism of Pyridine-2,3-dicarboxylate and Pb^{II}

- with Similar High Stability and Different Fluorescent Properties, *European Journal of Inorganic Chemistry* 18, 3047-3053.
- Jiang, H. L. and Xu, Q., 2010, Counterion-induced controllable assembly of 2D and 3D metal-organic frameworks: effect of coordination modes of dinuclear Cu(II) paddle-wheel motifs, *Crystengcomm*, 12 11, 3815-3819.
- Kang, Y., Zhang, H., Li, Z. J., Cheng, H. K. and Yao, Y. G., 2006, Syntheses, structures, and photoluminescent properties of four d^{10} metal-quinolinato coordination polymers with similar rod-like SBUs, *Inorganica Chimica Acta*, 359 7, 2201-2209.
- Kanoo, P., Matsuda, R., Kitaura, R., Kitagawa, S. and Maji, T. K., 2012, Topological Difference in 2D Layers Steers the Formation of Rigid and Flexible 3D Supramolecular Isomers: Impact on the Adsorption Properties, *Inorganic Chemistry*, 51 17, 9141-9143.
- Kanoo, P., Mostafa, G., Matsuda, R., Kitagawa, S. and Maji, T. K., 2011, A pillared-bilayer porous coordination polymer with a 1D channel and a 2D interlayer space, showing unique gas and vapor sorption, *Chemical Communications*, 47 28, 8106-8108.
- Khlobystov, A. N., Blake, A. J., Champness, N. R., Lemenovskii, D. A., Majouga, A. G., Zyk, N. V. and Schroder, M., 2001, Supramolecular design of one-dimensional coordination polymers based on silver(I) complexes of aromatic nitrogen-donor ligands, *Coordination Chemistry Reviews*, 222, 155-192.
- Kim, Y., Vanhelmont, F. W. M., Stern, C. L. and Hupp, J. T., 2001, Synthesis and photophysical properties of luminescent rhenium(I) and manganese(I) polypyridine complexes containing pendant 1,3,4-oxadiazole/triarylamine assemblies, *Inorganica Chimica Acta*, 318 1-2, 53-60.
- Kitagawa, S., Kitaura, R. and Noro, S., 2004, Functional porous coordination polymers, *Angewandte Chemie-International Edition*, 43 18, 2334-2375.
- Kitagawa, S. and Uemura, K., 2005, Dynamic porous properties of coordination polymers inspired by hydrogen bonds, *Chemical Society Reviews*, 34 2, 109-119.
- Kitaura, R., Seki, K., Akiyama, G. and Kitagawa, S., 2003, Porous coordination-polymer crystals with gated channels specific for supercritical gases, *Angewandte Chemie-International Edition*, 42 4, 428-431.
- Kopylovich, M. N., Nunes, A. C. C., Mahmudov, K. T., Haukka, M., Mac Leod, T. C. O., Martins, L. M. D. R. S., Kuznetsov, M. L. and Pombeiro, A. J. L., 2011, Complexes of copper(II) with 3-(ortho-substituted phenylhydrazo)pentane-2,4-diones: syntheses, properties and catalytic activity for cyclohexane oxidation, *Dalton Transactions*, 40 12, 2822-2836.

- Kumar, G. and Gupta, R., 2013, Molecularly designed architectures - the metalloligand way, *Chemical Society Reviews*, 42 24, 9403-9453.
- Lan, Y.-Q., Li, S.-L., Qin, J.-S., Du, D.-Y., Wang, X.-L., Su, Z.-M. and Fu, Q., 2008, Self-Assembly of 2D→2D Interpenetrating Coordination Polymers Showing Polyrotaxane- and Polycatenane-like Motifs: Influence of Various Ligands on Topological Structural Diversity, *Inorganic Chemistry*, 47 22, 10600-10610.
- Lazarescu, A., Shova, S., Bartolome, J., Alonso, P., Arauzo, A., Balu, A. M., Simonov, Y. A., Gdaniec, M., Turta, C., Filoti, G. and Luque, R., 2011, Heteronuclear (Co-Ca, Co-Ba) 2,3-pyridinedicarboxylate complexes: synthesis, structure and physico-chemical properties, *Dalton Transactions*, 40 2, 463-471.
- Li, J. Y., Yu, J. H. and Xu, R. R., 2009, A unique self-assembled (H₂O)₁₆ water cluster in an inorganic crystal host, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 11 9, 1291-1293.
- Li, L. J. and Li, Y., 2004, Hydrothermal synthesis and crystal structure of a novel 2-D coordination polymer [Mn₂(pdc)₂(H₂O)₃]_n·2H₂O (pdc = pyridine-2,3-dicarboxylate), *Journal of Molecular Structure*, 694 1-3, 199-203.
- Li, M., Ha, W. Z., Chang, L. and Yuan, L. J., 2008, catena-Poly[[[aqua(1,10-phenanthroline-κ²N,N')cadmium(II)]-μ-pyridine-2,3-dicarboxylato-κ⁴N,O²:O³,O³] dihydrate], *Acta Crystallographica Section E-Structure Reports Online*, 64, M1554-U1701.
- Li, M., Xiang, J. F., Yuan, L. J., Wu, S. M., Chen, S. P. and Sun, J. T., 2006, Syntheses, structures, and photoluminescence of three novel coordination polymers constructed from dimeric d¹⁰ metal units, *Crystal Growth & Design*, 6 9, 2036-2040.
- Li, W., Li, C. H., Li, H. F., Xu, J. S. and Li, L., 2013, Crystal Structure and Thermal Stability Properties of a New 1D Chain Cu(II) Coordination Polymer with 2,3-Pyridinedicarboxylic Acid as the Ligand, *Chinese Journal of Structural Chemistry*, 32 10, 1567-1571.
- Lin, Y. Y., Chen, G. H., Yu, Y. P. and Liu, B. X., 2007, Bis(μ-pyridine-2,3-dicarboxylato)bis[aqua(2,2'-diamino-4,4'-bi-1,3-thiazole)cobalt(II)] decahydrate, *Acta Crystallographica Section E-Structure Reports Online*, 63, M2178-U1414.
- Liu, S.-J., Jia, J.-M., Cui, Y., Han, S.-D. and Chang, Z., 2014, Luminescent pillared Ln^{III}-Zn^{II} heterometallic coordination frameworks with two kinds of N-heterocyclic carboxylate ligands, *Journal of Solid State Chemistry*, 212 0, 58-63.

- Liu, Y. Y., Liu, B., Yang, J. and Ma, J. F., 2013, Five new coordination polymers constructed from 1,4-bis(1H-imidazol-1-yl)butane and different carboxylates: Syntheses, structures and photoluminescence, *Polyhedron*, 56, 96-101.
- Lu, J. Y., 2004, Crystal engineering of Cu-containing metal-organic coordination polymers under hydrothermal conditions, *Coordination Chemistry Reviews*, 248 11, 1159.
- Lush, S. F. and Shen, F. M., 2011, Poly[(μ_4 -pyridine-2,3-dicarboxylato)lead(II)], *Acta Crystallographica Section E*, 67 2, m163-m164.
- Ma, J., Jiang, F., Chen, L., Wu, M., Zhang, S., Xiong, K., Han, D. and Hong, M., 2012, Temperature-controlled reduction of Cu(II) and structural transformation on the assembly of coordination network, *CrystEngComm*, 14 12, 4181-4187.
- Ma, J. F., Yang, J., Zheng, G. L., Li, L. and Liu, J. F., 2003, A porous supramolecular architecture from a copper(II) coordination polymer with a 3D four-connected 8(6) net, *Inorganic Chemistry*, 42 23, 7531-7534.
- Macrae, C. F., Bruno, I. J., Chisholm, J. A., Edgington, P. R., McCabe, P., Pidcock, E., Rodriguez-Monge, L., Taylor, R., van de Streek, J. and Wood, P. A., 2008, Mercury CSD 2.0 - new features for the visualization and investigation of crystal structures, *Journal of Applied Crystallography*, 41, 466-470.
- Mahata, P., Madras, G. and Natarajan, S., 2007, New photocatalysts based on mixed-metal pyridine dicarboxylates, *Catalysis Letters*, 115 1-2, 27-32.
- Mahata, P. and Natarajan, S., 2007, A new series of three-dimensional metal-organic framework, $[M_2(H_2O)][C_5N_1H_3(COO)_2]_3 \cdot 2H_2O$, $M = La, Pr, \text{ and } Nd$: Synthesis, structure, and properties, *Inorganic Chemistry*, 46 4, 1250-1258.
- Mahata, P., Ramya, K. V. and Natarajan, S., 2008, Pillaring of $CdCl_2$ -like layers in lanthanide metal-organic frameworks: Synthesis, structure, and photophysical properties, *Chemistry-a European Journal*, 14 19, 5839-5850.
- Mahata, P., Sankar, G., Madras, G. and Natarajan, S., 2005, A novel sheet 4f-3d mixed-metal pyridine dicarboxylate: synthesis, structure, photophysical properties and its transformation to a perovskite oxide, *Chemical Communications* 46, 5787-5789.
- Maji, T. K., Matsuda, R. and Kitagawa, S., 2007, A flexible interpenetrating coordination framework with a bimodal porous functionality, *Nature Materials*, 6 2, 142-148.
- Maji, T. K., Mostafa, G., Matsuda, R. and Kitagawa, S., 2005, Guest-induced asymmetry in a metal-organic porous solid with reversible single-crystal-to-single-crystal structural transformation, *Journal of the American Chemical Society*, 127 49, 17152-17153.

- Martinez-Vargas, S., Toscano, R. A. and Valdes-Martinez, J., 2007, (3-carboxypyridine-2-carboxylato- μ - N^2,O)(4'-phenyl-2,2':6',2''-terpyridine- $\kappa N^3,N',N''$) copper(II) tetrafluoroborate, *Acta Crystallographica Section E-Structure Reports Online*, 63, M1975-U1686.
- Meng, Q. G., Yan, S. T., Kong, G. Q., Yang, X. L. and Wu, C. D., 2010, Formation of a 2D supramolecular water framework via metal-organic unit templating, *Crystengcomm*, 12 3, 688-690.
- Mondloch, J. E., Karagiari, O., Farha, O. K. and Hupp, J. T., 2013, Activation of metal-organic framework materials, *Crystengcomm*, 15 45, 9258-9264.
- Murphy, B. and Hathaway, B., 2003, The stereochemistry of the copper(II) ion in the solid-state - some recent perspectives linking the Jahn-Teller effect, vibronic coupling, structure correlation analysis, structural pathways and comparative X-ray crystallography, *Coordination Chemistry Reviews*, 243 1-2, 237-262.
- Nakamoto, K. (1978). *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds*: Wiley Online Library.
- Natarajan, S., Mandal, S., Mahata, P., Rao, V. K., Ramaswamy, P., Banerjee, A., Paul, A. K. and Ramya, K. V., 2006, The use of hydrothermal methods in the synthesis of novel open-framework materials, *Journal of Chemical Sciences*, 118 6, 525-536.
- Nesterova, O. V., Petrusenko, S. R., Nesterov, D. S., Kokozay, V. N., Skelton, B. W., Jezierska, J., Linert, W. and Ozarowski, A., 2010, A (CuNiII)-Ni-II Complex with Ethylenediamine: Crystal Structure and Ferromagnetic Behaviour of an Aqua-Bridged Heterometallic Chain Containing Ambidentate $Ni(OAc)_4^{2-}$ Blocks, *European Journal of Inorganic Chemistry* 22, 3529-3535.
- Niu, X. L., Dou, J. M., Hu, C. W., Li, D. C. and Wang, D. Q., 2005, Poly[(1,10-phenanthroline)(μ_3 -pyridine-2,3-dicarboxylato) manganese(II)] monohydrate, *Acta Crystallographica Section E-Structure Reports Online*, 61, M2507-M2509.
- Noro, S., Kitagawa, S., Kondo, M. and Seki, K., 2000, A new, methane adsorbent, porous coordination polymer $\{CuSiF_6(4,4'$ -bipyridine) $\}_n$, *Angewandte Chemie-International Edition*, 39 12, 2082-2084.
- Noro, S., Kitagawa, S., Yamashita, M. and Wada, T., 2002, New microporous coordination polymer affording guest-coordination sites at channel walls, *Chemical Communications* 3, 222-223.
- Noro, S., Miyasaka, H., Kitagawa, S., Wada, T., Okubo, T., Yamashita, M. and Mitani, T., 2005, Framework control by a metalloligand having multicoordination

- ability: New synthetic approach for crystal structures and magnetic properties, *Inorganic Chemistry*, 44 1, 133-146.
- Okabe, N., Miura, J. and Shimosaki, A., 1996, A hydrated cobalt(II) complex of quinolinic acid: $\text{trans-[Co(C}_7\text{H}_4\text{NO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, *Acta Crystallographica Section C-Crystal Structure Communications*, 52, 1610-1612.
- Patrick, B. O., Stevens, C. L., Storr, A. and Thompson, R. C., 2003, Structural and magnetic properties of three copper(II) pyridine-2,3-dicarboxylate coordination polymers incorporating the same chain motif, *Polyhedron*, 22 22, 3025-3035.
- Peng, H. M., Jin, H. G., Gu, Z. G., Hong, X. J., Wang, M. F., Jia, H. Y., Xu, S. H. and Cai, Y. P., 2012, One-, Two- and Three-Dimensional 3d-4f Heterometal Complexes Constructed from Pyridine-2,3-dicarboxylic Acid, *European Journal of Inorganic Chemistry* 33, 5562-5570.
- Qin, Z.-H., Lou, S.-F., Wang, N. and Wang, F.-Y., 2011, catena-Poly[[[(1,10-phenanthroline- κ^2N,N')zinc]- μ -pyridine-2,3-dicarboxylato- $\kappa^4N,O^2:O^2',O^3$] monohydrate], *Acta Crystallographica Section E*, 67 7, m864.
- Ramirez, A. L., Knope, K. E., Kelley, T. T., Greig, N. E., Einkauf, J. D. and de Lill, D. T., 2012, Structure and luminescence of a 2-dimensional 2,3-pyridinedicarboxylate coordination polymer constructed from lanthanide(III) dimers, *Inorganica Chimica Acta*, 392, 46-51.
- Robin, A. Y. and Fromm, K. M., 2006, Coordination polymer networks with O- and N-donors: What they are, why and how they are made, *Coordination Chemistry Reviews*, 250 15-16, 2127-2157.
- Robson, R., 2000, A net-based approach to coordination polymers, *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions* 21, 3735-3744.
- Semerci, F., Yesilel, O. Z., Keskin, S., Darcan, C., Tas, M. and Dal, H., 2013, Construction of homo- and heterometallic-pyridine-2,3-dicarboxylate metallosupramolecular networks with structural diversity: 1D T5(2) water tape and unexpected coordination mode of pyridine-2,3-dicarboxylate, *Crystengcomm*, 15 6, 1244-1256.
- Semerci, F., Yesilel, O. Z., Olmez, H. and Buyukgungor, O., 2014, Supramolecular assemblies of copper(II)-pyridine-2,3-dicarboxylate complexes with N-donor ligands and clustered water molecules, *Inorganica Chimica Acta*, 409, 407-417.
- Semerci, F., Yesilel, O. Z. and Sahin, E., 2010, Cu(II) and Zn(II)-Pyridine-2,3-Dicarboxylate Complexes with 2-Methylimidazole: Syntheses, Crystal Structures, Spectroscopic and Thermal Analyses, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 20 2, 334-342.

- Semerci, F., Yesilel, O. Z., Sahin, E., Yerli, Y. and Topkaya, R., 2011, From Metalloligand to Extended 3D Network: Synthesis, Crystal Structure and Magnetic Property of $\{[\text{Cu}(\text{en})_2][\text{Cu}(\mu_3\text{-pydc})_2]\cdot 6\text{H}_2\text{O}\}_n$, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 21 2, 261-268.
- Semerci, F., Yesilel, O. Z., Soylu, M. S., Keskin, S. and Buyukgungor, O., 2013, A two-dimensional photoluminescent cadmium(II) coordination polymer containing a new coordination mode of pyridine-2,3-dicarboxylate: Synthesis, structure and molecular simulations for gas storage and separation applications, *Polyhedron*, 50 1, 314-320.
- Semerci, F., Yeşilel, O. Z., Soylu, M. S., Yerli, Y. and Dal, H., 2014, Two new pyridine-2, 3-dicarboxylate coordination polymers prepared from zerovalent metal precursor: Syntheses, luminescent and magnetic properties, *Journal of Solid State Chemistry*, 210 1, 224-231.
- Sengupta, P., Ghosh, S. and Mak, T. C. W., 2001, A new route for the synthesis of bis(pyridine dicarboxylato)bis(triphenylphosphine) complexes of ruthenium(II) and X-ray structural characterisation of the biologically active trans- $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2(\text{L}^1\text{H})_2]$ (L^1H_2) = pyridine 2,3-dicarboxylic acid), *Polyhedron*, 20 9-10, 975-980.
- Sheldrick, G. M. and Schneider, T. R., 1997, SHELXL: High-resolution refinement, *Macromolecular Crystallography*, Pt B, 277, 319-343.
- Shit, S., Chakraborty, J., Howard, J. A. K., Spencer, E. C., Desplanches, C. and Mitra, S., 2008, A new mixed ligand coordination polymer of Mn(II): structural aspect and cryomagnetic study, *Structural Chemistry*, 19 4, 553-558.
- Shit, S., Chakraborty, J., Sen, S., Pilet, G., Desplanches, C. and Mitra, S., 2008, A novel mixed ligand coordination polymer of copper(II): Synthesis, characterisation and magneto-structural correlation, *Journal of Molecular Structure*, 891 1-3, 19-24.
- Singh, W. M., Jali, B. R., Das, B. and Baruah, J. B., 2011, Synthesis, characterization, and reactivity of zinc carboxylate complexes of 2,3-pyridine dicarboxylic acid and (3-oxo-2,3-dihydro-benzo[1,4]oxazin-4-yl) acetic acid, *Inorganica Chimica Acta*, 372 1, 37-41.
- Spokoyny, A. M., Kim, D., Sumrein, A. and Mirkin, C. A., 2009, Infinite coordination polymer nano- and microparticle structures, *Chemical Society Reviews*, 38 5, 1218-1227.
- Starosta, W. and Leciejewicz, J., 2009, Catenated polymeric molecular patterns in structures of two calcium(II) complexes with pyridine-2,3-dicarboxylate (quinolinic) and water ligands, *Journal of Coordination Chemistry*, 62 8, 1240-1248.

- Stock, N. and Biswas, S., 2012, Synthesis of Metal-Organic Frameworks (MOFs): Routes to Various MOF Topologies, Morphologies, and Composites, *Chemical Reviews*, 112 2, 933-969.
- Suga, T. and Okabe, N., 1996, Bis(pyridine-2,3-dicarboxylato-N,O)copper(II), *Acta Crystallographica Section C-Crystal Structure Communications*, 52, 1410-1412.
- Suh, M. P., Ko, J. W. and Choi, H. J., 2002, A metal-organic bilayer open framework with a dynamic component: Single-crystal-to-single-crystal transformations, *Journal of the American Chemical Society*, 124 37, 10976-10977.
- Sun, L. P., Niu, S. Y., Jin, J., Yang, G. D. and Ye, L., 2006, Crystal structure and surface photovoltage of a series of Ni(II) coordination supramolecular polymer, *Inorganic Chemistry Communications*, 9 7, 679-682.
- Tabatabaee, M., Amjad, S., Tabatabaei, S. and Molcanov, K., 2014, A Bismuth(III) Coordination Polymer With Pyridine-2,3-dicarboxylic Acid as Precursor for Preparation of Bi₂O₃ Nanoparticles via Thermal Decomposition, *Synthesis and Reactivity in Inorganic Metal-Organic and Nano-Metal Chemistry*, 44 4, 507-513.
- Tabatabaee, M., Derikvand, Z. and Attar Gharamaleki, J., 2012, Guanidinium hexaaquazinc(II)bis[tris(3-carboxypyridine-2-carboxylato)zincate], *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online*, 68 8, m1035-m1035.
- Tabatabaee, M., Razavimahmoudabadi, V., Kukovec, B. M., Ghassemzadeh, M. and Neumuller, B., 2011, Hydrothermal Preparation, Crystal Structures, Spectroscopic and Thermal Analyses of Cadmium(II) and Cobalt(II) Coordination Polymers With Pyridine-2,3-dicarboxylic Acid, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 21 3, 450-457.
- Tan, H. Y., Zhang, H. X., Ou, H. D. and Kang, B. S., 2004, Chair-form [Ag₂(1,2-bimb)₂]²⁺ in silver(I) complexes containing the ditopic ligand 1,2-bis(1-imidazolylmethyl)benzene (1,2-bimb), *Inorganica Chimica Acta*, 357 3, 869-874.
- Tao, J., Zhang, Y., Tong, M. L., Chen, X. M., Yuen, T., Lin, C. L., Huang, X. Y. and Li, J., 2002, A mixed-valence copper coordination polymer generated by hydrothermal metal/ligand redox reactions, *Chemical Communications* 13, 1342-1343.
- Tong, M.-L., Li, L.-J., Mochizuki, K., Chang, H.-C., Chen, X.-M., Li, Y. and Kitagawa, S., 2003, A novel three-dimensional coordination polymer constructed with mixed-valence dimeric copper(I,II) units, *Chemical Communications* 3, 428-429.

- Tranchemontagne, D. J. L., Ni, Z., O'Keeffe, M. and Yaghi, O. M., 2008, Reticular chemistry of metal-organic polyhedra, *Angewandte Chemie-International Edition*, 47 28, 5136-5147.
- Turner, D. R. and Batten, S. R., 2007, catena-Poly[[copper(II)-bis(mu-3-carboxypyridine-2-carboxylato)-kappa N-3,O-2;O-3;kappa O-3(3): N,O-2]methanol disolvate], *Acta Crystallographica Section E-Structure Reports Online*, 63, M452-M454.
- Valeur, B. and Berberan-Santos, M. N. (2013). *Molecular fluorescence: principles and applications*: John Wiley & Sons.
- Vranka, R. G. and Amma, E. L., 1966, Metal Ion-Aromatic Complexes. II. The Crystal Structure of the 1:1 Silver Nitrate-Pyrazine Complex, *Inorganic Chemistry*, 5 6, 1020-1025.
- Wang, G. H., Li, Z. G., Jia, H. Q., Hu, N. H. and Xu, J. W., 2009, Metal-organic frameworks based on the pyridine-2,3-dicarboxylate and a flexible bipyridyl ligand: syntheses, structures, and photoluminescence, *Crystengcomm*, 11 2, 292-297.
- Wang, L., Ni, L. and Yao, J., 2013, Syntheses, structures, fluorescent properties and natural bond orbital analyses of metal-organic complexes based on 5,6-substituted 1,10-phenanthroline derivatives, *Polyhedron*, 59, 115-123.
- Wang, L., Zhao, J. J. and Fang, H. P., 2008, Water clusters confined in nonpolar cavities by ab initio calculations, *Journal of Physical Chemistry C*, 112 31, 11779-11785.
- Wang, N., Yue, S. T., Wu, H. Y., Li, Z. Y., Li, X. X. and Liu, Y. L., 2010, Hydrothermal synthesis, crystal structure and magnetic characterization of two 4f-3d heterometallic coordination polymers, *Inorganica Chimica Acta*, 363 5, 1008-1012.
- Wang, Y. and Okabe, N., 2005, X-ray structure characterization of palladium(II) ternary complexes of pyridinedicarboxylic and phthalic acid with phenanthroline and bipyridine, *Chemical & Pharmaceutical Bulletin*, 53 4, 366-373.
- Wen, L. L., Li, Y. Z., Lu, Z. D., Lin, J. G., Duan, C. Y. and Meng, Q. J., 2006, Syntheses and structures of four d¹⁰ metal-organic frameworks assembled with aromatic polycarboxylate and bix [bix=1,4-bis(imidazol-1-ylmethyl)benzene], *Crystal Growth & Design*, 6 2, 530-537.
- Wu, D., Chen, L. and Wu, G., 2012, Poly[[chloridodimethanol([mu]3-pyridine-2,3-dicarboxylato)europium(III)] methanol monosolvate], *Acta Crystallographica Section E*, 68 5, m682.

- Xiang, J. F., Li, M., Wu, S. M., Yuan, L. J. and Sun, J. T., 2006, Diaquabis(pyridine-2,3-dicarboxylato)copper(II), *Acta Crystallographica Section E-Structure Reports Online*, 62, M1122-M1123.
- Xu, C., Liu, S. B., Duan, T. K., Chen, Q. and Zhang, Q. F., 2011, Syntheses, Structures and Photoluminescent Properties of the Two Novel Coordination Polymers $[\text{Cd}(\text{pydc})(2)(\text{tu})](n)$ and $[\text{Cd}-2(\text{SO}_4)(\text{nic})(2)(\text{tu})(1.5)(\text{H}_2\text{O})(2)](n)$ (pydc = Pyridine-2,3-dicarboxylate, nic = Nicotinate, tu = Thiourea), *Zeitschrift Fur Naturforschung Section B-a Journal of Chemical Sciences*, 66 5, 459-464.
- Xu, W. J., Yin, X. H., Pan, G. H., Tian, W. M., Zhang, L. Y. and Feng, Y., 2014, A Novel 3D Coordination Polymer Based on Bridging Interactions of the Pyridine-2,3-dicarboxylic Acid, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 588 1, 74-82.
- Xue, L., Luo, F., Che, Y. X. and Zheng, J. M., 2008, A coordination polymer with a (3,4)-connected $(4 \cdot 6^2)_2(4^2 \cdot 6^2 \cdot 8^2)$ 2D network: Synthesis, crystal structure and luminescent properties, *Journal of Coordination Chemistry*, 61 3, 363-371.
- Yaghi, O. M., O'Keeffe, M., Ockwig, N. W., Chae, H. K., Eddaoudi, M. and Kim, J., 2003, Reticular synthesis and the design of new materials, *Nature*, 423 6941, 705-714.
- Yan, S. H., Li, X. X. and Zheng, X. J., 2009, Effect of the carboxyl groups on the assembly of copper pyridinedicarboxylate complexes, *Journal of Molecular Structure*, 929 1-3, 105-111.
- Yang, H., Zhang, Z. H., Guo, J. H. and Lu, Y. C., 2006, Hydrothermal synthesis and crystal structure of a coordinated polymer: $[\text{Ni}(\text{pda})(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ (pda = pyridine-2,3-dicarboxylate), *Chinese Journal of Structural Chemistry*, 25 6, 689-693.
- Yen, C. H., Chen, C. Y. and Shiu, K. B., 2007, Hydrothermal synthesis and x-ray structural characterization of manganese, nickel, and cadmium coordination polymers containing 2,3-pyridinedicarboxylate as multidentate ligands, *Journal of the Chinese Chemical Society*, 54 4, 903-910.
- Yin, H. and Liu, S. X., 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.
- Yu, Z. T., Li, G. H., Jiang, Y. S., Xu, J. J. and Chen, J. S., 2003, A uranium-zinc-organic molecular compound containing planar tetranuclear uranyl units, *Dalton Transactions* 22, 4219-4220.
- Yu, Z. T., Liao, Z. L., Jiang, Y. S., Li, G. H., Li, G. D. and Chen, J. S., 2004, Construction of a microporous inorganic-organic hybrid compound with uranyl units, *Chemical Communications* 16, 1814-1815.

- Yue, Q., Yang, J., Li, G. H., Li, G. D., Xu, W., Chen, J. S. and Wang, S. N., 2005, Three-dimensional 3d-4f heterometallic coordination polymers: Synthesis, structures, and magnetic properties, *Inorganic Chemistry*, 44 15, 5241-5246.
- Zhang, C. X., Chen, Y. G., Zhang, Z. C., Liu, D. D. and Meng, H. X., 2012, Synthesis and properties of two new 3D organic-inorganic hybrid compounds constructed from Keggin clusters, pyridine-2,3-dicarboxylate and Ag(I) ions, *Solid State Sciences*, 14 9, 1289-1294.
- Zhang, C. X., Ma, C. B., Wang, M. and Chen, C. N., 2008, Synthesis and Crystal Structure of a New Three-dimensional Coordination Polymer: $[\text{Mn}(\text{2,3-pdc})(\text{H}_2\text{O})]_n$ (2,3-pdc = Pyridine-2,3-dicarboxylate), *Chinese Journal of Structural Chemistry*, 27 11, 1370-1374.
- Zhang, H. T., Chen, Y. Q., Xu, L. and You, X. Z., 2003, A one-dimensional zigzag coordination polymer: catena-poly[[diapupyrinenickel(II)]- μ -pyridine-2,3-dicarboxylato- $\kappa\text{N}^3, \text{O}^2:\text{O}^3$], *Acta Crystallographica Section C-Crystal Structure Communications*, 59, M373-M375.
- Zhang, H. T. and You, X. Z., 2003, A one-dimensional zigzag coordination polymer of diaqua(pyridine-2,3-dicarboxylato)cobalt(II), *Acta Crystallographica Section C-Crystal Structure Communications*, 59, M313-M314.
- Zhang, L., Yao, Y. L., Che, Y. X. and Zheng, J. M., 2010, Hydrothermal Synthesis of a Series of Interpenetrated Metal-Organic Frameworks Based on Long Multicarboxylate and Long Heterocyclic Aromatic Ligands, *Crystal Growth & Design*, 10 2, 528-533.
- Zhang, M. M. and Guo, F., 2014, Two New Coordination Polymers Based on Pyridylcarboxylate and Imidazole-Containing Ligand, *Synthesis and Reactivity in Inorganic Metal-Organic and Nano-Metal Chemistry*, 44 3, 397-401.
- Zhang, X. M., 2005, Hydro(solvo)thermal in situ ligand syntheses, *Coordination Chemistry Reviews*, 249 11-12, 1201-1219.
- Zhang, X. M., Fang, R. Q., Wu, H. S. and Ng, S. W., 2003, catena-Poly[[triaquacobalt(II)]- μ -2,3-pyridinedicarboxylato- $\kappa\text{O}^2:\text{O}^3$], *Acta Crystallographica Section E-Structure Reports Online*, 59, M1143-M1145.
- Zhang, X. Y., Li, S. J. and Yang, L., 2005, Synthesis, structure and antibacterial studies of a novel gallium(III) complex with 2,6-pyridinedicarboxylate, *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 21 7, 1109-1114.
- Zhao, Y. Q., 2009, Poly[[diaqua(ethanol)bis(μ (3)-pyridine-2,3-dicarboxylato)dimanganese(II)] monohydrate], *Acta Crystallographica Section E-Structure Reports Online*, 65, M1092-U1741.

- Zhou, Y. H., 2013a, Metal-Organic Framework Based on Pyridine-2,3-Dicarboxylate and a Flexible Bis-imidazole Ligand: Synthesis, Structure, and Photoluminescence, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 23 2, 458-462.
- Zhou, Y. H., 2013b, Synthesis, Crystal Structure and Luminescent Property of A Novel Cd(II) Coordination Polymer with Bis-imidazole Ligand, *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 34 4, 1278-1281.
- Zhou, Y. X., Shen, X. Q., Du, C. X., Wu, B. L. and Zhang, H. Y., 2008, 1D, 2D and 3D Coordination Polymers of Aromatic Carboxylate Tb^{III} : Structure, Thermolysis Kinetics and Fluorescence, *European Journal of Inorganic Chemistry* 27, 4280-4289.

ÖZGEÇMİŞ

1984 yılında Bursa’da doğdu. 2008 yılında Dumlupınar Üniversitesi (DPÜ), Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü’nden mezun oldu. Aynı yıl Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü’nde Anorganik Kimya Bilim Dalı’nda yüksek lisans öğrenimine başladı. 2010 yılında “İmidazol Türevleri İçeren Bakır(II), Çinko(II) ve Kadmiyum(II)-Piridin-2,3-dikarboksilat Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu” başlıklı teziyle yüksek lisans eğitimini tamamladı ve aynı yıl doktora başladı. 2010 yılında Kırklareli Üniversitesi Kimya Bölümü Anorganik Anabilim Dalına Araştırma Görevlisi olarak atandı. Lisansüstü çalışma alanları, koordinasyon kimyası, hidrotermal sentez, fotolüminesans ve termal analizdir. 2014 yılı itibariyle SCI’de taranan dergilerde 10 adet yayını bulunmaktadır.

Haziran-2014

Araş. Gör. Fatih SEMERCİ