

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BAZI GEÇİŞ METALLERİNİN AZOT VE OKSİJEN DÖNÖR
ATOMLU LİGANDLARLA KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

EZGİ DEMİRCAN
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

GEBZE
2018

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BAZI GEÇİŞ METALLERİNİN AZOT VE
OKSİJEN DÖNOR ATOMLU
LİGANDLARLA KOMPLEKSLERİNİN
SENTEZİ VE ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ

EZGİ DEMİRCAN
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
DOÇ. DR. YUNUS ZORLU

GEBZE
2018

T.R.
GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

**SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF
PROPERTIES OF METAL COMPLEXES
CONSTRUCTED FROM SOME
TRANSITION METALS AND N/O DONOR
CONTAINING LIGANDS**

EZGİ DEMİRCAN
**A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF
MASTER OF SCIENCE
DEPARTMENT OF CHEMISTRY**

THESIS SUPERVISOR
ASSOC. PROF. DR. YUNUS ZORLU

GEBZE
2018

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 28/06/2018 tarih ve 15299898/770 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 09/07/2018 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Ezgi DEMİRCAN'ın tez çalışması Kimya Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI)

:Doç.Dr. Yunus ZORLU

ÜYE

:Doç.Dr. Bünyemin ÇOŞUT

ÜYE

:Doç.Dr. Ertuğrul Gazi SAĞLAM

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun

...../...../..... tarih ve/..... sayılı kararı.

ÖZET

Son yıllarda metalosupramoleküler yapılar, sadece ilginç yapıları ile değil aynı zamanda kataliz, gaz depolama, gaz ayrıştırma, manyetizma, sensör ve biyomedikal uygulamalardaki uygulamalardan dolayı araştırmacıların büyük ilgisini çekmektedir. Koordinasyon polimerlerinin kendiliğinden düzenlenmesi, sadece güçlü metal-ligand koordinasyon bağları ile değil, hidrojen bağları, π elektron bulutu içeren etkileşimleri ($\pi \cdots \pi$, $C-H \cdots \pi$, $metal \cdots \pi$), $metal \cdots metal$ etkileşimleri ve son yıllarda önemi giderek artan halojen bağı etkileşimleri gibi kovalent olmayan etkileşimleri de içine almaktadır. İkinci kısımdaki etkileşimler supramoleküler yapıların oluşmasında önemli rol oynamaktadır. Supramoleküler etkileşmeler arasında son zamanlarda halojen $\cdots$ halojen ve halojen $\cdots\pi$ türündeki etkileşmeler kristal mühendisliği alanında giderek popülaritesini artırmaktadır. Halojenlerdeki (klor, brom ve iyot) moleküller arası çekim kuvvetiyle olumlu yönde oluşan etkileşme son yıllarda ilaç-reseptör etkileşimleri, supramoleküler organik iletken malzemelerin tasarımı, non-lineer optik ve lüminesans gibi malzeme biliminde kullanıldıkları bilinmektedir. Diğer taraftan organik yapılarda halojen bağlanması ile ilgili devam çalışmalar oldukça iyi bilinmesine rağmen, metal-organik moleküller veya metal-organik ağı yapıların kendiliğinden düzenlenmesi üzerine halojen bağlanmasının etkisinin rolü, literatürde oldukça dar bir alanda yer almaktadır. Dolayısıyla bu konunun sistematik bir çalışmayla araştırılması gerekmektedir.

Bu tez çalışması kapsamında, 5-bromopiridin-2-karboksilat ligandı kullanılarak halojen $\cdots$ halojen ($Br \cdots Br$, $Br \cdots Cl$) ve halojen $\cdots\pi$ ($Br \cdots \pi$) etkileşmeleri yapabilen moleküler yapı (0D), bir boyutlu (1D) ve iki boyutlu (2D) metal kompleksleri sentezlenmiştir. Sentezlenen komplekslerin yapıları; elementel analiz, X-ışını kırınım metresi, infrared spektroskopisi ve termogravimetrik analiz tekniklerinden elde edilen verilerle karakterize edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Geçiş metal kompleksleri, metalosupramoleküler kimya, koordinasyon polimerleri, X-ışını kristalografisi.

SUMMARY

In recent years, metallosupramolecular structures have attracted a great deal of interest not only interesting molecular buildings but also due to the applications in catalysis, gas storage, gas separation, magnetism, sensors and biomedical applications by the researchers. The self-assembling of coordination polymers is not only limited to strong metal-ligand coordination bonds but also consist of hydrogen bonds, interactions of involving π electron clouds ($\pi \cdots \pi$, $\text{CH} \cdots \pi$, $\text{metal} \cdots \pi$), $\text{metal} \cdots \text{metal}$ interactions, and combination of non-covalent interactions, such as halogen bond interactions which is increasingly important in recent years. Interactions in the second part play an important role in the formation of supramolecular structures. Among the supramolecular interactions recently halogen $\cdots$ halogen and halogen $\cdots\pi$ interactions have been increasingly popular in the field of crystal engineering.

It is known that, halogen atoms (chlorine, bromine and iodine) have been used in the field of materials science such as drug-receptor interactions, design of supramolecular organic conductive materials, non-linear optics and luminescence in recent years by providing positive effects on intermolecular attraction. On the other hand, although studies on halogen bonding in organic structures are well known, the role of halogen binding on the self-assembling of metal-organic molecules or metal-organic bridged structures is limited in the literature. Therefore, it is necessary to investigate this subject with a systematic study.

In this thesis, capable of interfering with halogen $\cdots$ halogen ($\text{Br} \cdots \text{Br}$, $\text{Br} \cdots \text{Cl}$) and halogen $\cdots\pi$ ($\text{Br} \cdots \pi$) interactions which has a discrete molecular structure (0D), one- dimensional (1D) and two-dimensional (2D) metal complexes using 5-bromopyridine-2-carboxylate ligand have been synthesized. Structures of the complexes were characterized by elemental analysis, X-ray crystallography, infrared spectroscopy, thermogravimetric analysis methods.

Key Words: Transition metal complexes, metallosupramolecular chemistry, coordination polymers, X-ray crystallography.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca bilgi ve tecrübesiyle her zaman yardımcı olan, danışmanlığını yaptığı sürede desteğini hiçbir zaman esirgemeyen saygıdeğer hocam Doç.Dr. Yunus ZORLU ya,

Bütün çalışmam boyunca yanımda olan, bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşan değerli hocam Doç.Dr. Bünyemin ÇOŞUT'a, en içten teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
TABLolar DİZİNİ	xv
1. GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR ÖZETİ	4
2.1. Metal-Karboksilat Kimyası	4
2.2. Piridinkarboksilat Kompleksleri ve Uygulama Alanları	6
2.2.1. Piridinkarboksilik Asit Türevlerinden Sentezlenen Metal Kompleksleri	7
2.2.2. Halojen Bağlanması ve Halojen Atomu İçeren Piridinkarboksilik Asit Türevlerinden Sentezlenen Metal Kompleksleri	15
2.3. Tezin Amacı ve Ligand Tasarımı	21
3. MATERYAL VE YÖNTEM	22
3.1. Laboratuvar İşlemlerinde Kullanılan Kimyasal Maddeler	22
3.2. Tez Kapsamında Kullanılan Cihazlar ve Metotlar	22
3.3. Metal Komplekslerin (1-6) Sentezi	24
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	26
4.1. Komplekslerin (1-6) Sentezleri	26
4.2. Komplekslerin (1-6) Yapı Analizleri	27
4.2.1. Kompleks 1 ve Kompleks 2'nin X-ışını Yapı Analizleri	28
4.2.2. Kompleks 3'ün X-ışını Yapı Analizi	36
4.2.3. Kompleks 4'ün X-ışını Yapı Analizi	39
4.2.4. Kompleks 5'in X-ışını Yapı Analizi	41
4.2.5. Kompleks 6'nın X-ışını Yapı Analizi	45
4.2.6. Kızılötesi (IR) Spektroskopisi Çalışmaları	48

4.2.7. Termal Analiz Çalışmaları	52
KAYNAKLAR	55
ÖZGEÇMİŞ	62
EKLER	63

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler ve</u> <u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklamalar</u>
λ_{ex}	: Eksitasyon Dalga Boyu
λ_{em}	: Emisyon Dalga Boyu
MoK α	: Molibdenum K α Işıması
ACN	: Asetonitril
ATR	: Attenuated total reflection
BrPyAc	: 5-bromopiridin-2-karboksilat
BrPyCN	: 5-bromopiridin-2-karbonitril
Bza	: Benzoik Asit
CdSO ₄	: Kadminyum(II) Sülfat
CoSO ₄ .7H ₂ O	: Kobalt(II)Sülfat Heptahidrat
Cu(NO ₃) ₂ .3H ₂ O	: Bakır(II)Nitrat Trihidrat
DMF	: Dimetilformamit
DMSO	: Dimetilsülfoksit
FT-IR	: Fourier Transform Infrared
HCl	: Hidroklorik Asit
Inic	: İzonikotinat
INNO	: izonikotinat N-oksit
ISB	: İzobütanol
İsonic	: İzonikotinat
MeOH	: Metanol
MOF	: Metal-Organic Framework
NiSO ₄ .7H ₂ O	: Nikel(II)Sülfat Heptahidrat
PbCO ₃	: Kurşun(II) Karbonat
SHG	: Second Harmonic Generation
ZnSO ₄ .7H ₂ O	: Çinko(II)Sülfat Heptahidrat
XRD	: X-ışını Difraksiyonu

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil No:</u>	<u>Sayfa</u>
1.1: Koordinasyon polimerlerinin 1D, 2D ve 3D temsili gösterimi.	1
1.2: Karboksilat bazlı MOF yapıları.	2
1.3: 5-bromopiridin-2-karboksilat ligandının yapısı.	3
2.1: Oksijen atomları üzerinde syn- ve anti-yalın elektron çiftlerini içeren karboksilat fonksiyonlu grup.	4
2.2: Karboksilat gruplarının koordinasyon modları.	5
2.3: Piridinkarboksilik asit türevlerinin yapıları.	6
2.4: $[Cd(Inic)_2] \cdot 0.5DMF$ (I) yapısının X-ışını yöntemiyle çözülmüş yapısı.	7
2.5: $[Cd(Inic)_2] \cdot 0.5DMF$ (I) yapısının üç boyutlu çerçeve yapısı.	8
2.6: $[Cd_3(DMSO)_6(Inic)_2(SO_4)_2]$ yapısının X-ışını yöntemiyle çözülmüş yapısı.	8
2.7: $[\{Cd(DMSO)(Inic) \}_2(SO_4)] \cdot 2H_2O$ (III) yapısının X-ışını yöntemiyle çözülmüş yapısı.	8
2.8: $\{[CuCN][Cu(isonic)_2]\}_n$ kompleks yapısındaki Cu(II)/(I) iyonlarının koordinasyon çevresi.	9
2.9: $\{[CuCN][Cu(isonic)_2]\}_n$ kompleksinin 3D yapısı.	9
2.10: $[Cd(INA)_2(H_2O)].ISB$ kompleksindeki Cd(II) koordinasyon çevresinin gösterimi.	10
2.11: $[Cd(INA)_2(H_2O)].ISB$ kompleksin MOF yapısı.	10
2.12: $[Ln(INNO)(Bza)_2(H_2O)_2] \cdot (H_2O)$ kristal yapısında Ln(III) iyonlarının koordinasyon çevresi.	11
2.13: $[Ln(INNO)(Bza)_2(H_2O)_2] \cdot (H_2O)$ kristal yapısının 1D koordinasyon polimeri.	11
2.14: $[Cd_3(NTA)_4(DCA)_2(H_2O)_4]_n$ kristal yapısında Cd(II) iyonların koordinasyon çevresi.	12
2.15: $[(NA)(ONA)Mn(II)]$ kristal yapısında Mn(II) iyonun koordinasyon çevresi.	12
2.16: Ln(III)/Sm(III) nikotinat kompleksinin yapısı.	13
2.17: Cr(III)-pikolinat kompleksinin yapısı.	14
2.18: Pikolinatların çeşitli koordinasyon modları.	14

2.19:	1-7 komplekslere ait X-ışını kırınım ölçümleriyle çözülmüş yapısı.	15
2.20:	a) Hidrojen ve b) halojen bağlanmasının oluşması.	16
2.21:	Yıllara göre halojen bağlanması konusunda yapılmış yayınların istatistikleri.	16
2.22:	Tip I ve Tip II halojen bağlanması.	17
2.23:	Pentafloroiyodobenzen üzerinde elektron yoksunluğundan oluşan (kırmızı bölge) σ -delik.	18
2.24:	a) okso merkezli Fe-O kümelerinin gösterimi, b) Kompleksin 1D polimerik yapısı, c) Kompleksin 2D tabakalı yapısı.	19
2.25:	[Cd(5-BrNic) ₂] _n (1) ve [Co(5-BrNic) ₂ (H ₂ O)] _n (2) kristal yapıları.	19
2.26:	Pr (2) ve Eu (4) nolu komplekslerin yapıları.	20
2.27:	Tez kapsamında tasarlanan 5-bromopiridin-2-karboksilat ligandının yapısı.	21
3.1:	Kompleks 1-6'nın genel sentez metodu	24
4.1:	5-bromopiridin-2-karbonitril bileşiği (BrPyCN) üzerinden metal komplekslerin sentezi.	27
4.2:	2-siyanopiridin bileşiğinden Cr(III)-pikolinat kompleksinin sentezi.	27
4.3:	[Co(BrPyAc) ₂ (H ₂ O) ₂] (1) bileşiğinin X-ışını kırınım yöntemi ile çözülmüş yapısı.	31
4.4:	[Ni(BrPyAc) ₂ (H ₂ O) ₂] (2) bileşiğinin X-ışını kırınım yöntemi ile çözülmüş yapısı.	31
4.5:	[Co(BrPyAc) ₂ (H ₂ O) ₂] (1) kompleks yapısında kristalografik ab düzlemleri boyunca gözlemlenen moleküller arası O—H $\cdots$ O hidrojen bağları.	34
4.6:	[Ni(BrPyAc) ₂ (H ₂ O) ₂] (2) kompleks yapısında kristalografik ab düzlemleri boyunca gözlemlenen moleküller arası O—H $\cdots$ O hidrojen bağları.	34
4.7:	[Co(BrPyAc) ₂ (H ₂ O) ₂] (1) kompleks yapısında Br $\cdots$ Br etkileşmeleri.	35
4.8:	[Ni(BrPyAc) ₂ (H ₂ O) ₂] (2) kompleks yapısında Br $\cdots$ Br etkileşmeleri.	35
4.9:	[Co(BrPyAc) ₂ (H ₂ O) ₂] (1) ve [Ni(BrPyAc) ₂ (H ₂ O) ₂] (2) kompleks yapılarındaki Br $\cdots$ Br halojen bağı etkileşmelerine ait bilgiler.	35
4.10:	a) [Co(BrPyAc) ₂ (H ₂ O) ₂] (1), b) [Ni(BrPyAc) ₂ (H ₂ O) ₂] (2) kompleks yapılarında gözlemlenen Br $\cdots$ π etkileşmeleri.	36

4.11:	[Cu(BrPyAc) ₂] _n (3) bileşiğinin X-ışını kırınım yöntemi ile çözülmüş yapısı.	37
4.12:	[Cu(BrPyAc) ₂] _n (3) bileşiğinin bir boyutlu koordinasyon polimeri.	37
4.13:	[Cu(BrPyAc) ₂] _n (3) bileşiğindeki Br...O etkileşmelerinin gösterimi.	38
4.14:	[Cu(BrPyAc) ₂] _n (3) bileşiğindeki CH...O etkileşmelerinin gösterimi.	38
4.15:	[Zn(BrPyAc) ₂ (H ₂ O)] (4) bileşiğinin X-ışını kırınım yöntemi ile çözülmüş yapısı.	39
4.16:	a) Br...Br etkileşmesiyle oluşan bir boyutlu zincid yapısı, b) Br...Br ve O—H...O etkileşmeleriyle oluşan 3D ağ yapısı, c) ve d) α-Po topolojiye sahip yapının gösterimi.	41
4.17:	[Zn(BrPyAc) ₂ (H ₂ O)] (4) bileşiğindeki π...π etkileşmeleri.	41
4.18:	[Cd(BrPyAc) ₂] _n (5) bileşiğinin X-ışını kırınım yöntemi ile çözülmüş yapısı.	42
4.19:	[Cd(BrPyAc) ₂] _n (5) bileşiğinin bir boyutlu koordinasyon polimeri.	43
4.20:	[Cd(BrPyAc) ₂] _n (5) bileşiğinde gözlemlenen Br...Br halojen bağı etkileşmeleri.	44
4.21:	[Cd(BrPyAc) ₂] _n (5) bileşiğinde gözlemlenen C3—H3...O2 hidrojen bağı etkileşmeleri.	45
4.22:	[Pb(BrPyAc)(Cl)] _n (6) bileşiğinin X-ışını kırınım yöntemi ile çözülmüş yapısı.	45
4.23:	[Pb(BrPyAc)(Cl)] _n (6) bileşiğinin kristalografik bc doğrultusu boyunca ilerleyen 2D koordinasyon polimerinin gösterimi.	47
4.24:	[Pb(BrPyAc)(Cl)] _n (6) bileşiğinde gözlemlenen Br...Cl halojen bağı etkileşmeleri.	47
4.25:	Komplekslerde ligandının bağlanma biçimleri.	49
4.26:	5-bromopiridin-2-karbonitril bileşiğinin (BrPyCN) bileşiğine ait IR spektrumu.	50
4.27:	5-bromopiridin-2-karboksilik asit bileşiğinin (BrPyAcOH) bileşiğine ait IR spektrumu.	50
4.28:	[Co(BrPyAc) ₂ (H ₂ O) ₂] (1) bileşiğine ait IR spektrumu.	50
4.29:	[Ni(BrPyAc) ₂ (H ₂ O) ₂] (2) bileşiğine ait IR spektrumu.	51
4.30:	[Cu(BrPyAc) ₂] _n (3) bileşiğine ait IR spektrumu.	51
4.31:	[Zn(BrPyAc) ₂ (H ₂ O)] (4) bileşiğine ait IR spektrumu.	51

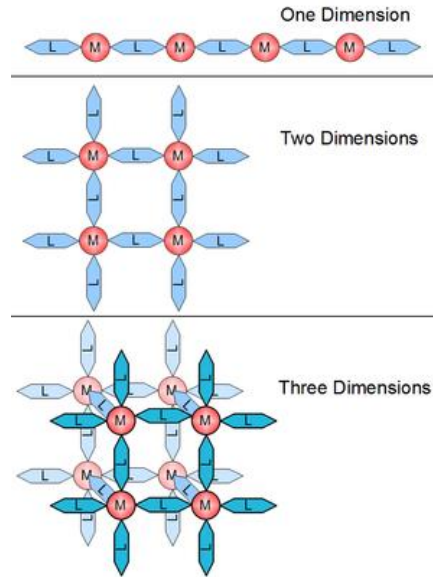
4.32:	$[\text{Cd}(\text{BrPyAc})_2]_n$ (5) bileşigine ait IR spektrumu.	52
4.33:	$[\text{Pb}(\text{BrPyAc})(\text{Cl})]_n$ (6) bileşigine ait IR spektrumu.	52
4.34:	$[\text{Co}(\text{BrPyAc})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (1) ve $[\text{Ni}(\text{BrPyAc})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (2) bileşiklerine ait TGA eğrileri.	53
4.35:	$[\text{Cu}(\text{BrPyAc})_2]_n$ (3) ve $[\text{Zn}(\text{BrPyAc})_2(\text{H}_2\text{O})]$ (4) bileşiklerine ait TGA eğrileri.	54
4.36:	$[\text{Cd}(\text{BrPyAc})_2]_n$ (5) ve $[\text{Pb}(\text{BrPyAc})(\text{Cl})]_n$ (6) bileşiklerine ait TGA eğrileri.	54

TABLÖLAR DİZİNİ

<u>Tablo No:</u>	<u>Sayfa</u>
3.1: Tez kapsamında kullanılan cihazlar.	23
4.1: Komplekslerin moleköl ağırlıkları, renk ve elementel analiz sonuçları.	28
4.2: 1-3 bileşiklerine ait kristal parametreleri, şiddet verilerinin toplanması ve yapının arıtılmasına ilişkin parametreler.	29
4.3: 1-3 bileşiklerine ait kristal parametreleri, şiddet verilerinin toplanması ve yapının arıtılmasına ilişkin parametreler.	30
4.4: $[\text{Co}(\text{BrPyAc})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (1) ve $[\text{Ni}(\text{BrPyAc})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (2) komplekslerindeki bağ uzunlukları ve bağ açıları.	32
4.5: $[\text{Co}(\text{BrPyAc})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (1) ve $[\text{Ni}(\text{BrPyAc})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (2) komplekslerindeki hidrojen bağı geometrileri (Å, °).	33
4.6: $[\text{Cu}(\text{BrPyAc})_2]_n$ (3) kompleksindeki bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°).	37
4.7: $[\text{Zn}(\text{BrPyAc})_2(\text{H}_2\text{O})]$ (4) kompleksindeki bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°).	40
4.8: $[\text{Zn}(\text{BrPyAc})_2(\text{H}_2\text{O})]$ (4) kompleksindeki hidrojen bağı geometrileri (Å, °).	40
4.9: $[\text{Cd}(\text{BrPyAc})_2]_n$ (5) kompleksindeki bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°).	43
4.10: $[\text{Pb}(\text{BrPyAc})(\text{Cl})]_n$ (6) kompleksindeki bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°).	46

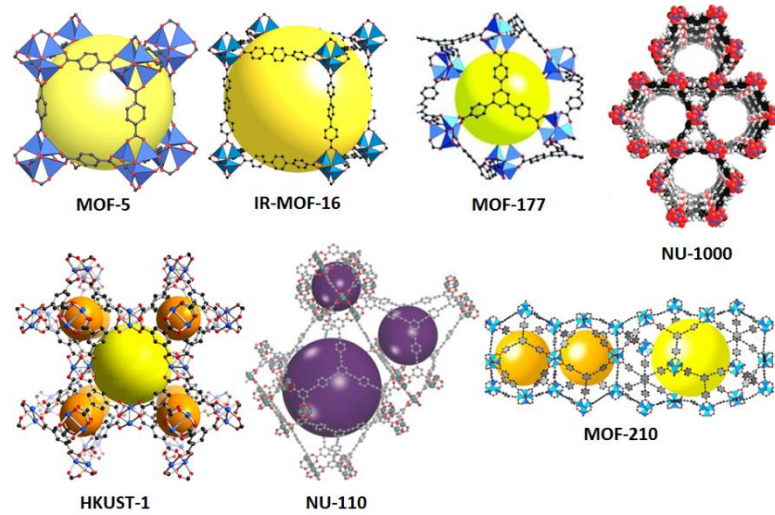
1. GİRİŞ

Koordinasyon bileşikleri veya metal kompleksleri, bir metal atomunun çevresinde yer alan ve ligant adı verilen molekül veya iyonlarla etkileşerek koordine kovalent bağlarla bağlanması sonucu meydana gelmektedir. Yaklaşık 100 yılı aşkın bir süre önce Alfred Werner'in koordinasyon bileşikleriyle yaptığı çalışmalar ve daha sonra Baba-Oğul Bragg'ların (William and Lawrence Bragg) kristallerden atomik yapılarının resmedilmesini sağlamasıyla devam eden süreçle birlikte, geçmişten günümüze kadar sentetik metotların gelişmesiyle çok sayıda koordinasyon bileşiği sentezlenmiş, yapıları aydınlatılmış ve kataliz, sensör, manyetizma ve kanser araştırmaları gibi önemli alanlarda uygulamaları yapılmıştır. Koordinasyon kimyası hiç şüphesiz pekçok alanda araştırmacılara farklı imkanlar sunmaktadır. Bu araştırmaların en gözde olanlarından biriside son 20 yıldan beri giderek popülaritesini artıran, farklı işleve sahip ligantların geçiş metal iyonlarına veya metal kümelerine koordinasyon bağlarıyla bağlanması sonucu oluştuğu koordinasyon polimerleridir. Koordinasyon polimerleri bir boyutlu zincir yapısında (1D, düz zincirli, zig-zag, spiral), iki boyutlu tabakalı yapıda (2D) veya üç boyutlu (3D) gözenekli yada çerçeveli sıkı istiflenmiş yapıda olabilmektedir (Şekil 1.1) [1-3].



Şekil 1.1: Koordinasyon polimerlerinin 1D, 2D ve 3D temsili gösterimi.

Gözenekli koordinasyon polimerleri, metal-organik kafes yapısı (MOF, Metal-Organic Frameworks) olarak bilinmektedir. Cambridge kristal yapı araştırma programında [4] yaptığımız araştırma göre, geçmişten günümüze kadar yayınlanan binlerce metal kompleks sentezlerinde köprü ligandı olarak ya karboksilat ligandları ya da azot donor atomu içeren ligandlar kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Karboksilat anyonu içeren ligandlar, düzlem üçgen geometriye sahip karboksil grubundaki (-COO) oksijen atomları ile kolaylıkla metal iyonuna koordine olabilen ve farklı koordinasyon modları gösterebilen çok yönlü ligandlar arasındadırlar. Koordinasyon polimerleri, solvotermal, hidrotermal, sonokimyasal, mekanokimyasal ve elektrokimyasal gibi sentetik metotların gelişmesiyle birlikte son 20 yılda çok sayıda araştırma grubu tarafından inceleme konusu olmuş, çok sayıda kristal formda oluşan yapılar aydınlatılmış dahası karboksilat bazlı ligandlarla yüksek yüzey alanlarına ulaşılmıştır (Şekil 1.2) [5-8].



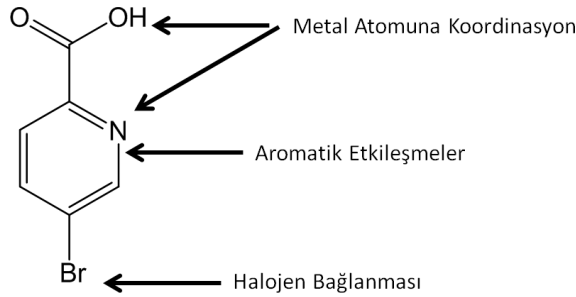
Şekil 1.2: Karboksilat bazlı MOF yapıları.

Kuvvetli veya zayıf hidrojen bağları hidrojen bağları ($O-H \cdots O$, $O-H \cdots N$, $N-H \cdots O$, $N-H \cdots N$, $C-H \cdots O$ gibi), π elektron bulutu etkileşimleri ($C-H \cdots \pi$, $\pi \cdots \pi$, metal $\cdots \pi$, anyon $\cdots \pi$) ve halojen bağı etkileşimleri ($R-X \cdots Y$; X: F, Cl, Br, I, Y: N, O, Se, S, F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻, π) ile de supramoleküler özellik gösteren yapıda 1D, 2D veya 3D yapılar oluşmaktadır [9,10]. Yapılan literatür incelemesinde, koordinasyon bileşiklerinin sentezinde, karboksilik asit grubu bulunan pirazin, pirazol, piridin, imidazol gibi azot donor atomu içeren ligandlarla çok sayıda çalışmalar yapılmış

olmasına rağmen, koordinasyon polimerlerinin veya moleküler metal komplekslerinin kendiliğinden düzenlenmesinde halojen bağının etkisiyle ilgili çalışmaların sınırlı kaldığı görülmektedir. Bu sebeple bu alanda yapılacak çalışmaları literatüre katkı sağlaması açısından önem arz etmektedir. Bu amaçla bu tez çalışmasında, başta halojen bağı gibi diğer etkileşmelerin katı hal üzerindeki etkilerini incelemek için, 5-bromopiridinkarboksilat ligandı seçilmiştir.

Bu çalışmada 5-bromopiridin-2-karboksilat ligandını seçtik. 5-bromopiridin-2-karboksilat ligandı çok yönlü özelliklere sahiptir. Bunları sıralayacak olursak :

- Karboksilat ve komşu azot atomlarının metal atomlarıyla kolaylıkla koordine olması,
- Aromatik halkaların π -elektron bulutuyla supramoleküler yapıda etkileşmeler göstermesi,
- Brom gibi halojen atomunun bağlı olmasıyla beraber çok yönlü halojen bağları ($\text{Br} \cdots \text{Br}$, $\text{Br} \cdots \pi$, $\text{Br} \cdots \text{N}$, $\text{Br} \cdots \text{Cl}$) oluşturmaya çok yönlü özelliklere sahip olmasından dolayı seçilmiştir.



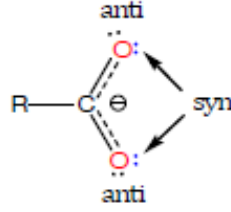
Şekil 1.3: 5-bromopiridin-2-karboksilat ligandının yapısı.

Bu araştırmada, 5-bromopiridin-2-karboksilat ligandının metal kompleksleri (Co-Ni-Cu-Zn-Cd-Pb) sentezlendi ve yapıları elementel analiz, infrared spektroskopisi, X-ışını kırınım metresiyle ve termogravimetrik analiz yöntemleriyle yapıları aydınlatıldı.

2. LİTERATÜR ÖZETİ

2.1. Metal-Karboksilat Kimyası

Karboksilatlar koordinasyon kimyasında en çok kullanılan ligant tipleri arasında yer almaktadır. Koordinasyon kimyasında çok sayıda metal-karboksilat bileşiği sentezlenmiş ve yapıları karakterize edilmiştir [11]. Metal iyonlarıyla (M^{n+}) çok yönlü kompleks oluşturma potansiyeline sahip olan anyonik $RCOO^-$ ligandında dört adet yalın elektron çifti mevcuttur (Şekil 2.1). Bu yalın elektron çiftleri yaklaşık 120° ’lik açıyla *syn*- ve *anti*-yalın elektron çiftleri olarak ayrılmaktadır. *Syn*-elektron çiftleri *anti*-yalın elektron çiftlerinden daha bazik olduğu önerilmektedir [12].



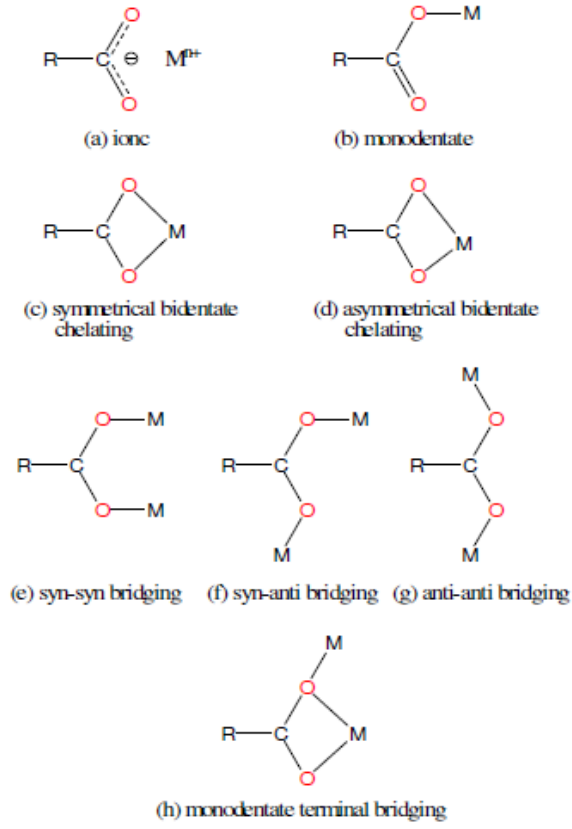
Şekil 2.1: Oksijen atomları üzerinde *syn*- ve *anti*-yalın elektron çiftlerini içeren karboksilat fonksiyonlu grup.

Karboksilat fonksiyonlu grubun beş farklı koordinasyon çeşidi bulunmaktadır [11].

- i) İyonik: Na^+ , K^+ , Rb^+ ve Cs^+ iyonlarının karboksilat tuzları iyonik olarak bilinmektedir. Metal iyonları ile karboksilat anyonu arasında sadece Coulomb etkileşimleri bulunmaktadır (Şekil 2.2a).
- ii) Tek Dişli Ligand (Monodentat): Metal iyonu karboksilat oksijenin sadece biriyle koordine olmaktadır (Şekil 2.2b).
- iii) İki Dişli Kenetleme (Bidentat Şelatlayıcı): Karboksilatlar bir şelat halkası oluşturarak her iki oksijen atomuyla metal atomuna koordine olabilmektedir. Aynı (simetrik, Şekil 2.2c) veya farklı (asimetrik, Şekil 2d) uzunlukta metal-oksijen bağlarında kenetlenme olabilmektedir. O-M-O açısı ise yaklaşık olarak 60° ’dir.

iv) İki Dişli Köprüleme (Bidentate Bridging): Karboksilatlar iki metal atomuyla bağ yaparak köprü tipinde kompleksler oluşturabilmektedir. Koordinasyonda kullanılan yalın elektron çiftine bağlı olarak, kompleksler syn-syn (Şekil 2.2e), syn-anti (Şekil 2.2f) veya anti-anti (Şekil 2.2g) konformasyonlarda olabilmektedir. Syn-Syn koordinasyon modu komplekslerde kısa metal-metal bağlarının oluşmasına imkan sağlamaktadır.

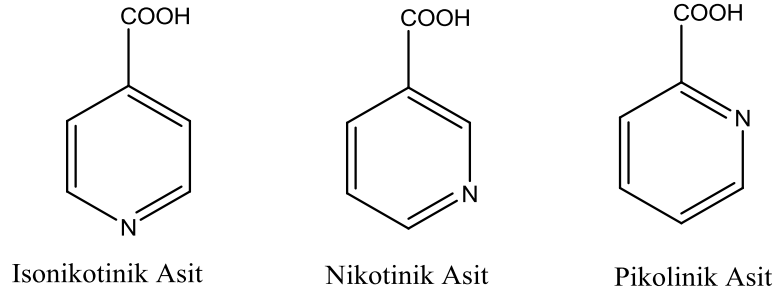
v) Tek Dişli Terminal Köprüleme (Monodentat Terminal Bridging): Koordinasyon modlarında rastlanan en nadir durumlardan biridir.



Şekil 2.2: Karboksilat gruplarının koordinasyon modları.

2.2. Piridinkarboksilat Kompleksleri ve Uygulama Alanları

Piridininkarboksilat bazlı ligandlar çok yönlü bağlanma özellikleri nedeniyle koordinasyon kimyasında sıklıkla kullanılan ligant tipleri arasında yerini almaktadır. Piridinkarboksilik asit türevlerini üç ana grupta ayırmak mümkündür. Bunlar izonikotinik asit, nikotinik asit ve pikolinik asit bileşikleridir (Şekil 2.3). Cambridge kristal yapı araştırma programında [4] yaptığımız araştırmaya göre, izonikotinik asit bileşiği üzerinde 1159 adet, nikotinik asit bileşiği üzerinde 437 adet ve pikolinik asit bileşiği üzerine 201 adet metal kompleksinin yapısı X-ışını kırınım yöntemi ile aydınlatıldığı tespit edilmiştir. Bu taramalara göre, çalışmaların genelde izonikotinik asit türevi üzerine yoğunlaştığı görülmektedir.

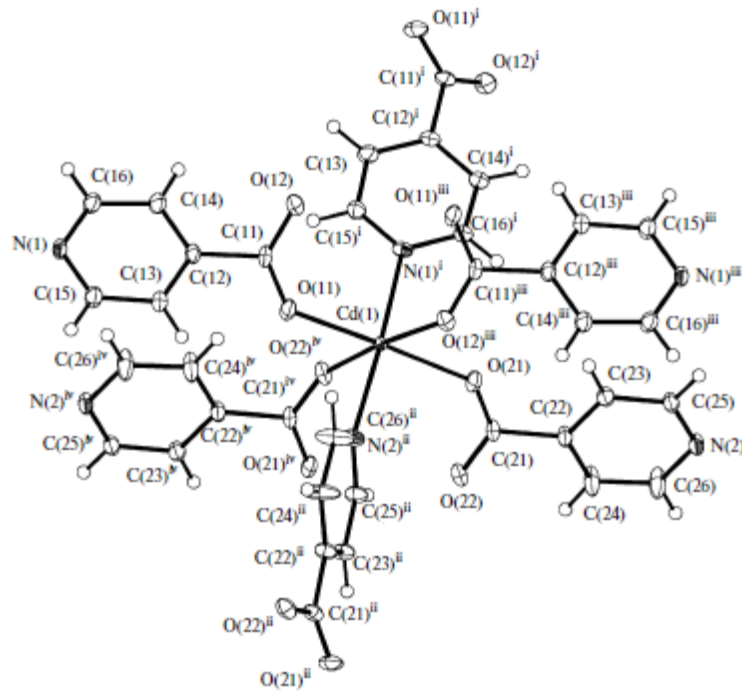


Şekil 2.3: Piridinkarboksilik asit türevlerinin yapıları

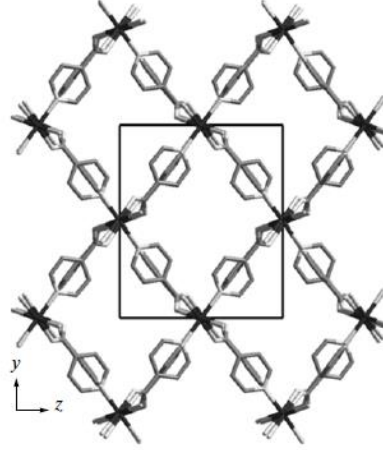
Piridinkarboksilat ligandları, metal iyonları ile birlikte, moleküler metal komplekslerden (0D), bir boyutlu (1D), iki boyutlu (2D) ve üçboyutlu (3D) koordinasyon polimerlerine kadar çok geniş yelpazede metal kompleksleri oluşturma potansiyeline sahiptir. Bu yapılar ilginç yapılara sahip olmanın yanı sıra , manyetizma, kataliz, sensör ve boya adsorpsiyonu gibi çeşitli alanlarda kullanım potansiyelleri sebebiyle araştırmacıların büyük ilgisini çekmeye devam etmektedir.

2.2.1. Piridinkarboksilik Asit Türevlerinden Sentezlenen Metal Kompleksleri

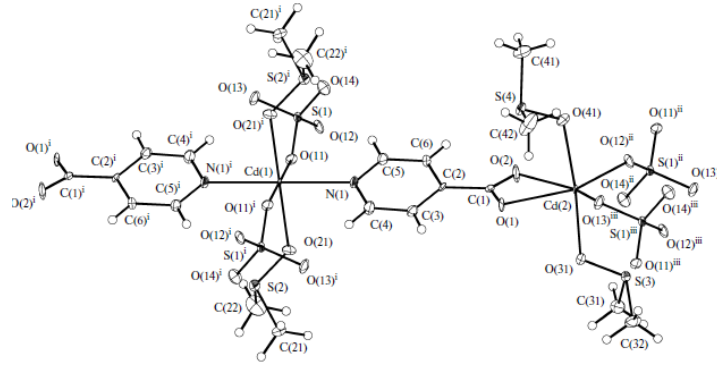
Çalışmaların daha çok yoğunlaştığı izonikotinik asitin metal kompleksleri konvansiyonel ısıtma, hidrotermal veya solvotermal sentez yöntemlerine göre sentezlenebilmektedir. Bu komplekslerin sentez yöntemlerinden birisine göre izonikotinik asitin DMF veya DMSO çözücüsünde ve $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ tuzu varlığındaki reaksiyonu sonucu $[\text{Cd}(\text{Inic})_2] \cdot 0.5\text{DMF}$ (I), $[\text{Cd}_3(\text{DMSO})_6(\text{Inic})_2(\text{SO}_4)_2]$ (II) ve $[\{\text{Cd}(\text{DMSO})(\text{Inic})\}_2(\text{SO}_4)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (III) formüllerine sahip üç farklı koordinasyon polimer verdiği bilinmektedir. $[\text{Cd}(\text{Inic})_2] \cdot 0.5\text{DMF}$ (I) yapısının 3D MOF yapısında ve gözeneklidir (Şekil 2.4-2.7) [13].



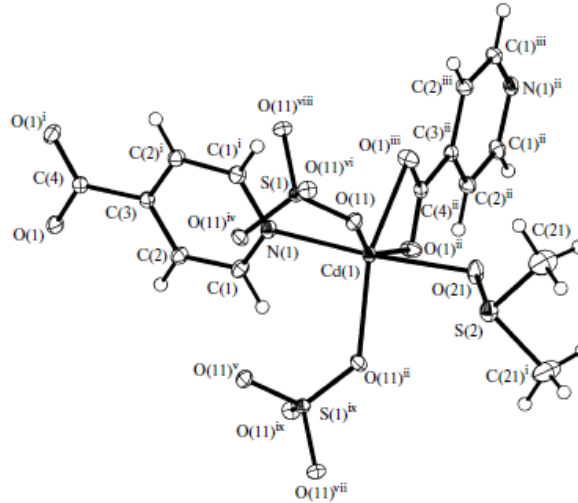
Şekil 2.4: [Cd(Inic)₂].0.5DMF (I) yapısının X-ışını yöntemiyle çözülmüş yapısı.



Şekil 2.5: $[\text{Cd}(\text{Inic})_2] \cdot 0.5\text{DMF}$ (I) yapısının üç boyutlu çerçeve yapısı.

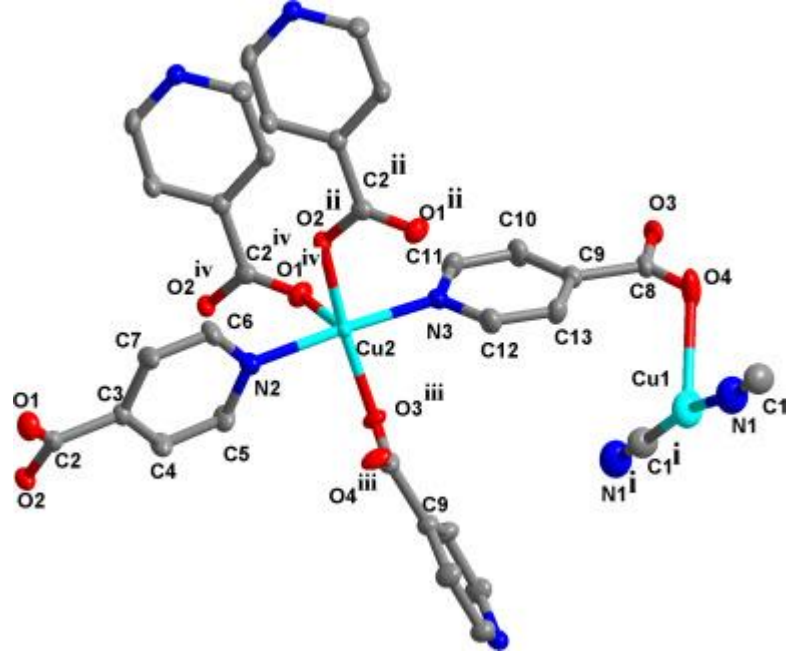


Şekil 2.6: $[\text{Cd}_3(\text{DMSO})_6(\text{Inic})_2(\text{SO}_4)_2]$ yapısının X-ışını yöntemiyle çözülmüş yapısı.

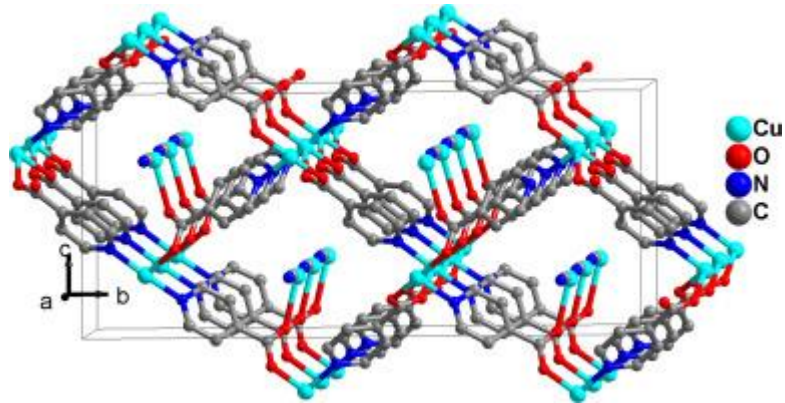


Şekil 2.7: $[\{\text{Cd}(\text{DMSO})(\text{Inic})\}_2(\text{SO}_4)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (III) yapısının X-ışını yöntemiyle çözülmüş yapısı.

Diğer bir çalışmada, yeni tip çok fonksiyonlu 3D Cu(II)/(I) koordinasyon polimeri $\{[\text{CuCN}][\text{Cu}(\text{isonic})_2]\}_n$ sentezlenmiştir (Şekil 2.8). Elementel analiz, toz XRD, termal analiz, infrared spektroskopisi ve tek kristal X-ışını kırınım ölçümleriyle yapısı aydınlatılan bileşiğin, (3,5)-koordinasyonlu, *seh-3* topolojisine sahip olduğu belirtilmiştir. Bileşiğin optik (SHG) özelliklerinin yanı sıra ilginç ferroelektriksel davranış ve manyetik özellik göstermektedir (Şekil 2.9) [14].

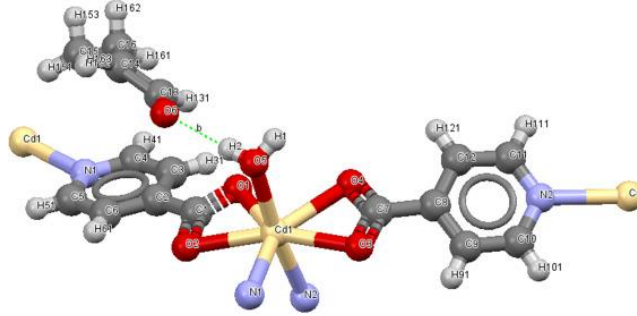


Şekil. 2.8: $\{[\text{CuCN}][\text{Cu}(\text{isonic})_2]\}_n$ kompleks yapısındaki Cu(II)/(I) iyonlarının koordinasyon çevresi.

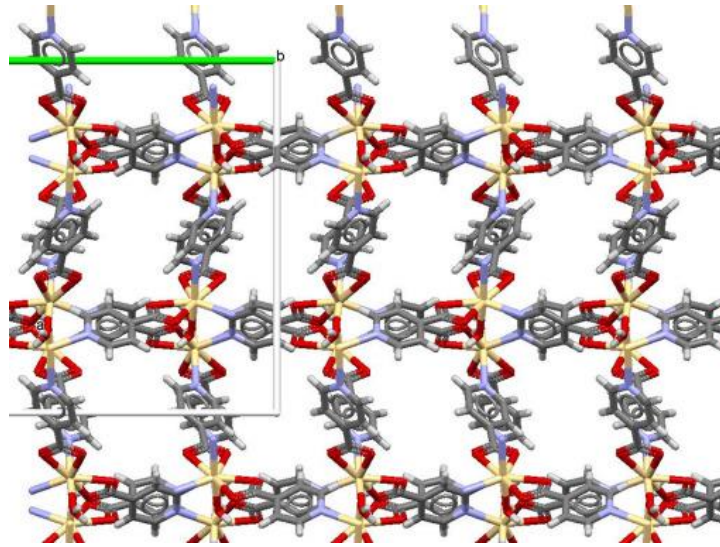


Şekil. 2.9: $\{[\text{CuCN}][\text{Cu}(\text{isonic})_2]\}_n$ kompleksinin 3D yapısı.

Tella ve arkadaşları tarafından sentezlenen Cd(II) metal organik kafes yapısının $[\text{Cd}(\text{INA})_2(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{ISB}$ (INA = izonikotinat; ISB = izobütanol) sulu çözeltilerden metiloranji 166 mg/g oranında adsorpladığı belirtilmiştir (Şekil 2.10, 2.11) [15].



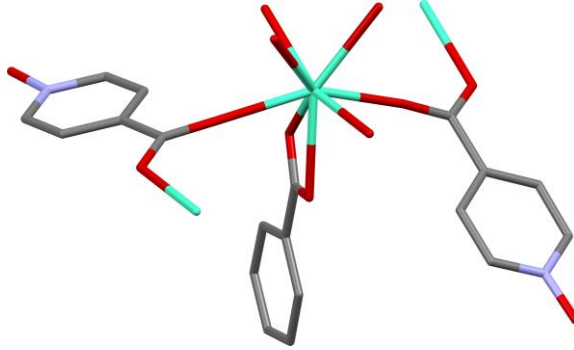
Şekil 2.10: $[\text{Cd}(\text{INA})_2(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{ISB}$ kompleksindeki Cd(II) koordinasyon çevresinin gösterimi.



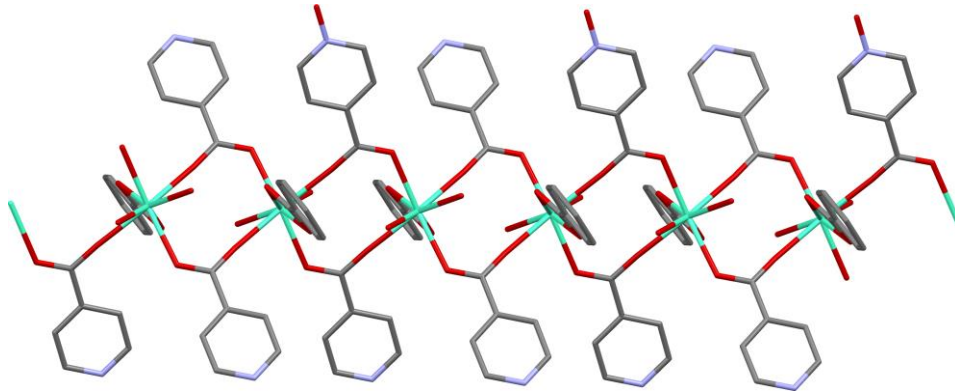
Şekil 2.11: $[\text{Cd}(\text{INA})_2(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{ISB}$ kompleksin MOF yapısı.

Araştırmalarda, izonikotinic asitin geçiş metal iyonlarıyla yapılan çalışmaların yanısıra Ln^{3+} (Nd^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Er^{3+} , Y^{3+}) metal iyonlarıyla da çalışmaların olduğunu görülmektedir. Zhu ve arkadaşları hidrotermal şartlarda, izonikotinic asit türevi ve benzoik asiti kullanarak bir seri eşyapılı 1D $[\text{Ln}(\text{INNO})(\text{Bza})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot(\text{H}_2\text{O})$ {INNO = izonikotinat *N*-oksit, Bza = benzoik asit;

Nd(1), Eu(2), Gd(3), Tb(4), Dy(5), Er(6) and Y(7)} komplekslerini sentezlemiş ve bunlara ait manyetik özelliklerini incelemişlerdir (Şekil 2.12 ve Şekil 2.13) [16].

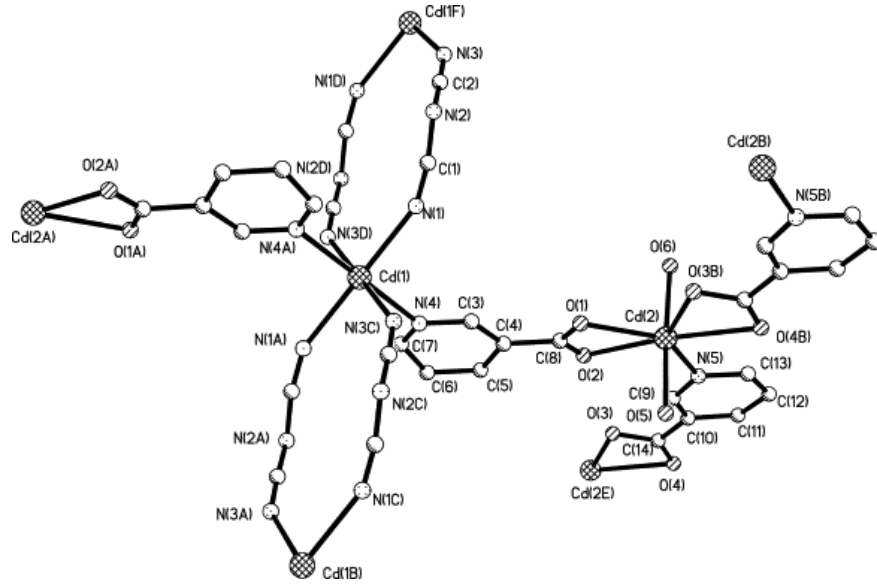


Şekil 2.12: $[\text{Ln}(\text{INNO})(\text{Bza})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})$ kristal yapısında Ln(III) iyonlarının koordinasyon çevresi.



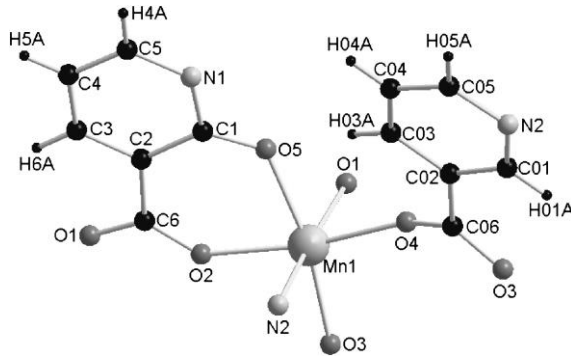
Şekil 2.13: $[\text{Ln}(\text{INNO})(\text{Bza})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})$ kristal yapısının 1D koordinasyon polimeri.

Diğer bir piridinkarboksilat türevi olan nikotinik asit ile çok sayıda çalışma yapılmıştır. Luo ve arkadaşları, nikotinik asit , sodyumdisiyanoamit ve NaOH ortamında, CdCl_2 metal tuzu kullanılarak difüzyon tekniği ile yeni tip 2D $[\text{Cd}_3(\text{nta})_4(\text{dca})_2(\text{H}_2\text{O})_4]_n$ (1) kristal yapısını elde etmişlerdir. Tabakalar arasındaki π - π etkileşimleri 3D supramoleküler ağ yapısını oluşturmada önemli rol oynamaktadır. Kompleksin aynı zamanda 315 °C'ye kadar ısıl kararlılığa sahip olduğu, katı halde güçlü floresans özelliğine ($\lambda_{\text{ex}} = 314 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 580 \text{ nm}$) sahip olduğu bilinmektedir (Şekil 2.14) [17].



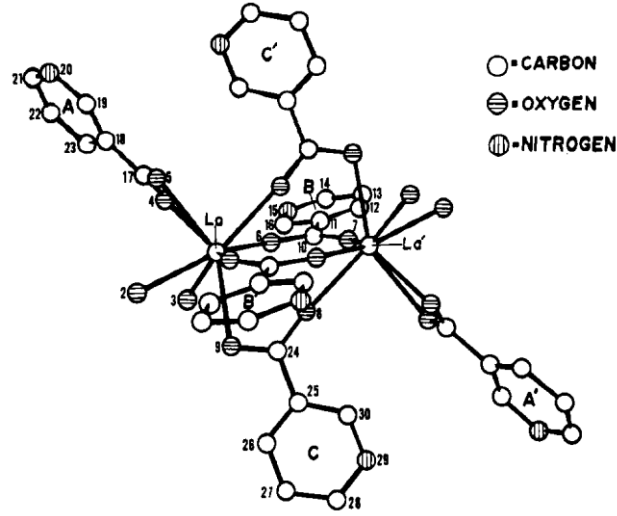
Şekil 2.14: $[\text{Cd}_3(\text{nta})_4(\text{dca})_2(\text{H}_2\text{O})_4]_n$ (1) kristal yapısında Cd(II) iyonların koordinasyon çevresi.

Diğer bir çalışmada ise, Youwei ve arkadaşları, hidrotermal şartlarda, nikotinik asit ve 2-hidroksinikotinik asit karışımının Mn(II) iyonuyla etkileştirerek $[(\text{NA})(\text{ONA}) \text{Mn}(\text{II})]_n$ (HNA = nikotinik asit; H_2ONA = 2-hidroksinikotinik asit) yapısına sahip 3D koordinasyon polimerinin sentezidir (Şekil 2.15). Yapıdaki en ilginç özellik, yapıdaki ONA grubunun Mn(II) iyonlarıyla koordine olarak, heliks yapısında $[(\text{ONA})\text{Mn}]_n$ zincirler oluşturmaktır. Heliks yapıdaki zincirler nikotinikasite bağlanarak 3D koordinasyon polimeri oluşturmaktadır [18].



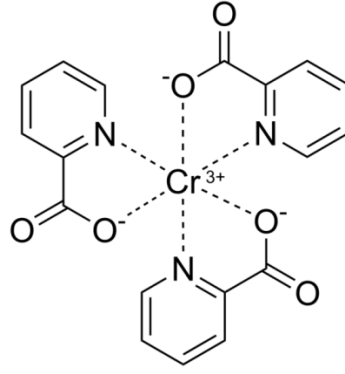
Şekil 2.15: $[(\text{NA})(\text{ONA})\text{Mn}(\text{II})]$ kristal yapısında Mn(II) iyonun koordinasyon çevresi.

İzonikotinic asitte olduğu gibi nikotinic asitte de sadece geçiş metal kompleksleri ile değil, nadir toprak metalleri (Ln^{3+}) ile de koordinasyon bileşikleri mevcuttur (Şekil 2.16). Bu tür kompleksler manyetizma alanındaki uygulamalarıyla dikkat çekmektedir. More ve çalışma arkadaşları tarafından gerçekleştirilen ilk çalışmalar Ln(III) ve Sm(III) iyonlarının nikotinat kompleksleridir. Dimer olarak oluşan komplekslerdeki Ln(III)-Ln(III) ve Sm(III)-Sm(III) mesafeleri 4.221 Å ve 4.297 Å olarak bulunmuştur [20].

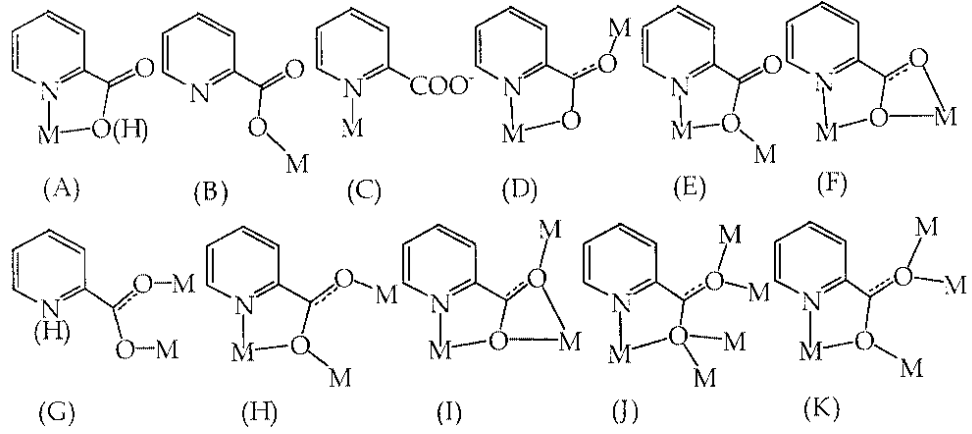


Şekil 2.16: Ln(III)/Sm(III) nikotinat kompleksinin yapısı

Piridin karboksilik asit türevleri arasında en dikkat çeken ligand grubu pikolinik asit bileşikleridir. Pikolinik asitler, izonikotinic asit ve nikotinic asitler ile karşılaştırıldığında, metal ile koordine olduğunda oldukça zengin bağlanma biçimlerini alabilmektedir (Şekil 2.18) [21]. Ayrıca pikolinatlar sadece ilginç yapılarıyla değil, kataliz, manyetizma, optik ve biyolojik uygulamalarda kullanımlarından dolayı tercih edilmektedir. Günümüzde besin takviyesi ve kilo kaybında [20] ilaç olarak kullanılan ticari olarak satılan Cr(III) -pikolinat kompleksi (Şekil 2.17) en iyi bilinen metal komplekslerinin başında gelmektedir.

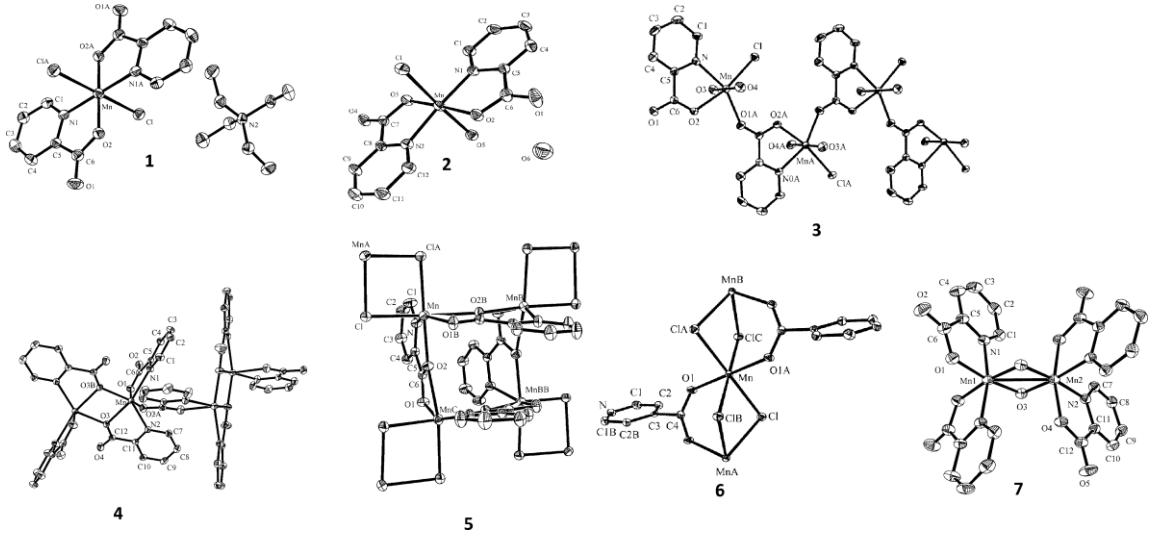


Şekil 2.17: Cr(III)-pikolinat kompleksinin yapısı.



Şekil 2.18: Pikolinatların çeşitli koordinasyon modları.

Biyolojik uygulamaların yanında, metal-pikolinat kompleksleri manyetizma alanında kullanılma potansiyeli bulunmaktadır. Huang ve çalışma arkadaşları, pikolinik asit ligandı kullanarak Mn(II)/Mn(III)/Mn(IV) değerliklerine sahip yedi adet koordinasyon bileşiklerini sentezlemiştir (Şekil 2.19). Kompleks yapılarına ait formüller şu şekildedir. $(Et_4N)[MnCl_2(pic)_2]$ (**1**, Hpic = pikolinik asit), $[MnCl(pic)_2(H_2O)] \cdot H_2O$ (**2**), $[MnCl(pic)(H_2O)_2]_n$ (**3**), $[Mn(pic)_2]_n$ (**4**), $[MnCl(pic)]_n$ (**5**), $[MnCl_2(4-C_5H_4NHCOO)]_n$ (**6**) ve $[Mn_2O_2(pic)_4]$ (**7**) [21].

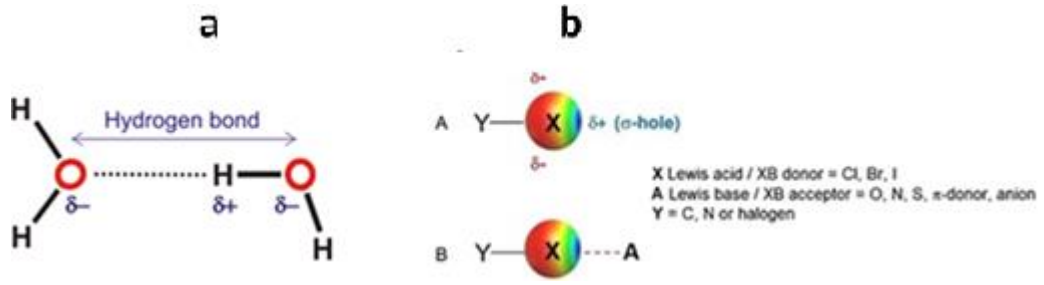


Şekil 2.19: 1-7 komplekslere ait X-ışını kırınım ölçümleriyle çözülmüş yapısı.

2.2.2. Halojen Bağlanması ve Halojen Atomu İçeren Piridinkarboksilik Asit Türevlerinden Sentezlenen Metal Kompleksleri

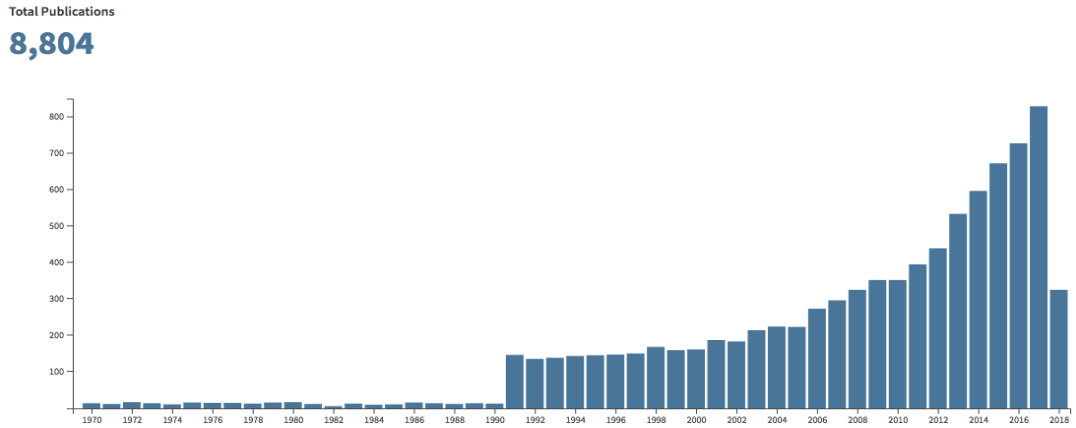
Metalosupramoleküler yapıdaki bileşikler, merkez metal atomu ve ligant özelliklerine bağlı olarak koordine kovalent bağlarla 1D, 2D veya 3D olarak düzenlenebildiği gibi π elektron bulutu içeren aromatik halkalar, hidrojen bağları veya halojen bağları gibi etkileşimler aracılığıyla da 1D, 2D veya 3D düzenlenme gösteren yapılarda oluşturabilmektedir.

Halojen bağına ayrı bir parantez açmamız gerekirse; bu tip supramoleküler etkileşimler, yaklaşık bir asır önce keşfedilmiş olmasına rağmen, uzun yıllar boyunca bir çok benzerlik gösterdiği halde hidrojen bağı kadar ilgi görmemiş ve detaylı bir biçimde tanımlanmamıştır. Her iki tür etkileşimde, bir elektron verici ve bir elektron alıcısı içeren elektrostatik moleküller arası etkileşimlerdir. Hidrojen bağlarında D-H, bir hidrojen bağı vericisi, yani elektron alıcısı gibi davranır. Hidrojen bağı alıcıları ise oksijen veya azot atomları gibi elektron vericileridir (Şekil 2.20a ve 2.20b).



Şekil 2.20: a) Hidrojen, b) halojen bağlanmasının oluşması.

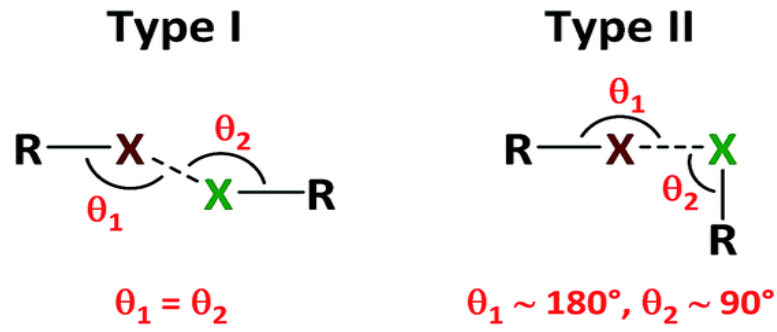
IUPAC tanımı, 1814 gibi erken bir tarihte hazırlanmış ancak on yıllar boyunca gözden kaçan eklentilerin oluşumundan sorumlu bir etkileşimi açık bir şekilde kategorize etmektedir. Bu etkileşim, 1990'ların sonlarında kristal mühendisliğindeki etkinliği gösterildikten sonra, kendi kendini birleştirme olgusunu tüm aşamalarda yönlendirmek için rutin ve öngörülebilir bir araç haline gelmiştir. Böylesi supramoleküler etkileşime olan ilgi her yıl giderek artmaktadır. Web of Science'da 'Halogen Bond' adlı bir arama yapıldığında, bu konu ile ilgili yayınların her yıl artarak çoğaldığını görülmektedir (Şekil 2.21) [10].



Şekil. 2.21: Yıllara göre halojen bağlanması konusunda yapılmış yayınların istatistikleri.

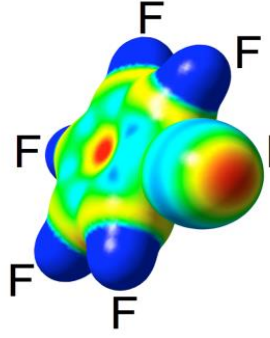
Sahip oldukları benzerlikler sebebiyle, benzer tanımlama halojen bağı içinde yapılabilir. D-X molekülündeki halojen halojen bağı vericisi (elektron alıcı) ve N, S, O gibi electron vericilerde halojen bağı alıcısı gibi hareket ederler. Halojen bağındaki

temel nokta halojenlerin polarizebilirlikleridir. Bu nedenle en güçlü halojen bağlar en çok polarize olabilen halojenlerle yapılabilir. Halojenlerin polarizlenebilirlikleri periyodik tabloda grupta aşağıya doğru artış gösterir $I > Br > Cl > F$ [10]. Halojen bağları, genellikle Lewis asitleri (halojen atomu) ile nötral veya anyonik Lewis bazları arasındaki elektrostatik etkileşimler olarak tanımlanır. Halojen bağı XB olarak kısaltılır, burda X halojen atomunu ve B Lewis bazını temsil eder. Halojen bağının hidrojen bağına göre en önemli avantajı güçlü yön tercihlerine sahip olmasıdır, bu özelliği sayesinde istenilen supramoleküler yapıların tasarımı ve sentezlenmesi mümkün olabilmektedir. Ve günümüzde ilaç, yarı iletkenler, manyetik malzemeler, doğrusal olmayan optik malzemeler, sıvı kristallerin, organiklerin tasarımında başarıyla kullanılmıştır. Geleneksel olarak, halojen bağları oluşturdıkları bağların geometrisine göre iki sınıfa ayrılmıştır, Tip I ve Tip II (Şekil 2.22) [10].



Şekil 2.22: Tip I ve Tip II halojen bağlanması

Halojen bağının oluşumunu açıklamak için birkaç teori olsa da en yaygın kullanılan σ -delik (σ -hole) teorisidir (Şekil 2.23). Genel olarak σ -deliğinin varlığını veya büyüklüğünü üç faktör belirler: a) Halojen atomunu polarizasyonu; b) Halojen atomunun elektronegatifliği; c) Halojen atomuna bağlı grupların elektron çekme güçleridir. Bu kriterlere göre yüksek polarizeye ve düşük elektron çekiciliğe sahip halojenlerin σ -deliğin potansiyeli daha yüksek olacaktır [10].



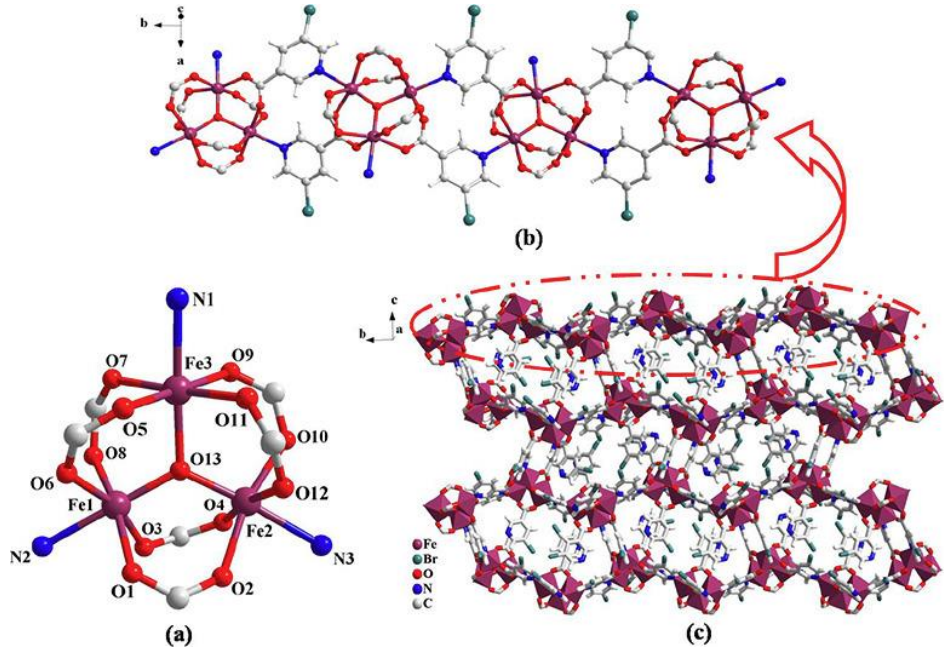
Şekil 2.23: Pentafloroiyodobenzen üzerinde elektron yoksunluğundan oluşan (kırmızı bölge) σ -delik.

Halojen grubu (F, Cl, Br, I) içeren piridinkarboksilatlar

- i) N/ O dönor atomlarının metal iyonlarıyla kolaylıkla kompleks verebilmeleri
- ii) Halojen (X) fonksiyonalitesinin çok yönlü halogen-halojen ($X\cdots X$), halojen $\cdots$ N/O ve halojen $\cdots\pi$ etkileşimleri yapabilmeleri nedeniyle araştırmacıların son yıllarda dikkatini çekmiştir.

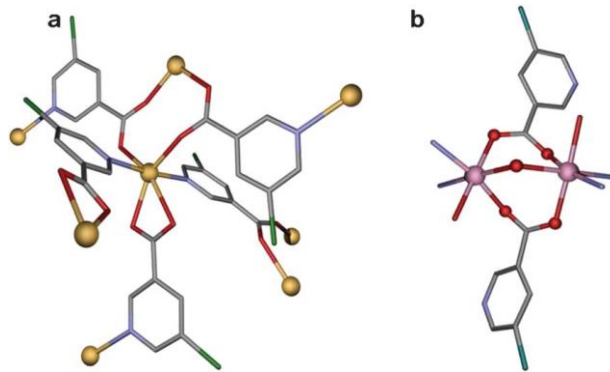
Cambridge kristal veri programında halojen atomu içeren piridinkarboksilatlar ile sınırlı sayıda kompleks yapı bileşik olduğu belirlenmiştir. Halojen grubu içeren piridinkarboksilatlar arasında Br/F/Cl-nikotinik asit türevlerinin diğer izonikotinik ve pikolinikasitli türevlere göre daha fazla çalışıldığı bilinmektedir.

Liyanage ve arkadaşları, 5-bromonikotinik asit kullanarak okso merkezli karışık değerlikli $[(Fe^{III})_2Fe^{II}(\mu_3-O)(BNA)_6]_n$ formülüne sahip Fe kompleksi sentezlemişlerdir. Tek kristal X-ışını kırınım verilerine göre Fe-Fe bağ uzunluğu 3.245 Å–3.343 Å aralığında olduğu rapor edilmiştir (Şekil 2.24). Çalışmada halojen bağı ile ilgili bilgiye yer verilmemiştir [22].



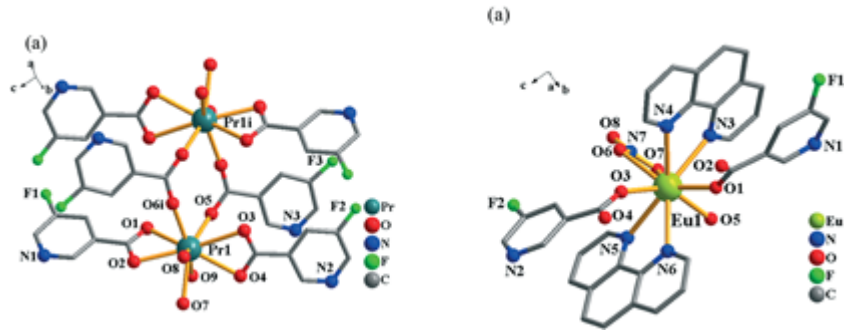
Şekil 2.24: a) okso merkezli Fe-O kümelerinin gösterimi, b) Kompleksin 1D polimerik yapısı, c) Kompleksin 2D tabakalı yapısı.

Diğer bir çalışmada ise, hidrotermal şartlarda 5-bromonikotinik asit ligandı ile Cd(II) ve Co(II) metal-organik kafes yapılarının ($[\text{Cd}(\text{5-BrNic})_2]_n$ (1) ve $[\text{Co}(\text{5-BrNic})_2(\text{H}_2\text{O})]_n$ (2) sentezlendiği rapor edilmiştir. $[\text{Cd}(\text{5-BrNic})_2]_n$ (1) bileşiği oda sıcaklığında fotoluminesans çalışmaları incelenirken, $[\text{Co}(\text{5-BrNic})_2(\text{H}_2\text{O})]_n$ (2) bileşiğinde ise Co(II) iyonları arasında antiferromanyetik davranış gösterdiği tespit edilmiştir (Şekil 2.25). [23].



Şekil 2.25: $[\text{Cd}(\text{5-BrNic})_2]_n$ (a) ve $[\text{Co}(\text{5-BrNic})_2(\text{H}_2\text{O})]_n$ (b) kristal yapıları.

Literatürde, 5-bromonikotinik asit ligandının yanısıra 5-floronikotinik asit ligandında koordinasyon polimerlerinde ligand olarak kullanıldığını görebiliriz. Cui ve çalışma grubu, 5-floronikotinik asit ve organoimin ligandı ve bir seri Ln(III) metal iyonları kullanılarak hidrotermal şartlarda sekiz adet Ln(III) metal kompleksinin $[Ln(5-Fnic)_3(H_2O)_3]_2 \cdot 2H_2O$ (Ln = La (1), Pr (2), Nd (3), Eu (4), Gd (5), and Tb (6)), $[Tm(5-Fnic)_2(H_2O)_4]_2[5-Fnic]_2 \cdot 2H_2O$ (7), ve $[Eu(5-Fnic)_2(phen)_2(NO_3)(H_2O)] \cdot 2H_2O$ (8) sentezini gerçekleştirmişlerdir. Pr (2) ve Eu (4) nolu komplekslerin yapıları Şekil 2.26 da gösterilmiştir. Oluşan kompleksler elementel analiz, IR spektroskopisi, termal analiz yöntemleri, toz ve tek kristal X-ışını kırınım çalışmalarından elde edilen verilerle aydınlatılmıştır. 2, 3, 5 ve 7 nolu komplekslerin manyetik özellikleri incelenmiştir. 4,6 ve 8 nolu komplekslerin ise oda sıcaklığında fotoluminesans çalışmaları gerçekleştirilmiştir [24].



Şekil 2.26: Pr (a) ve Eu (b) nolu komplekslerin yapıları.

Gu ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada, hidrotermal şartlarda 5-bromonikotinik asit ve çeşitli organoimin ligandları ile Zn(II), Cd(II), Co(II) ve Pb(II) metal iyonlarını kullanarak altı adet koordinasyon bileşiği rapor edilmiştir. Komplekslerin formülleri $\{[Zn(5-Brnic)_2]1.5H_2O\}_n$ (1), $[Cd(5-Brnic)_2]_n$ (2), $[Co(5-Brnic)_2(H_2O)_2]_n$ (3), $[Zn(5-Brnic)_2(H_2biim)]_n$ (4), $\{[Cd(5-Brnic)_2(phen)]H_2O\}_n$ (5) ve $[Pb(5-Brnic)_2(phen)]$ (6) olarak verilmiştir. 5-bromonikotinat komplekslerinde nadir olarak $Br \cdots O$, $Br \cdots N$ ve $Br \cdots \pi$ etkileşimleri gözlemlenmiştir [25].

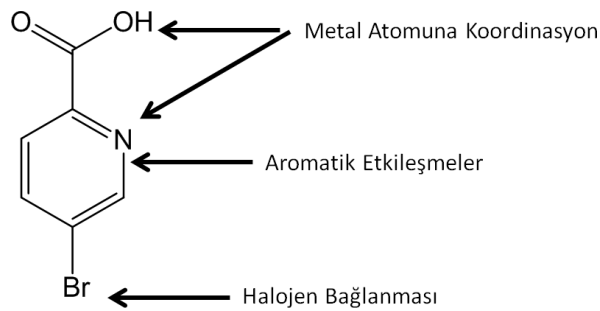
5-bromonikotinik asit ile yapılan çalışmaları incelediğimizde, halojen bağının yapının düzenlenmesine olan etkileri tam olarak açıklanmadığı literatürde bu konuda sınırlı kaldığını belirtebiliriz.

2.3. Tezin Amacı ve Ligand Seçimi

Yapılan literatür incelemelerinde, piridinkarboksilik asit türevi ligandlarla metal iyonları etkileştirilerek çok sayıda koordinasyon bileşiği sentezlenmiştir. Bu yapılar moleküler metal kompleksleri olabildiği gibi; bir, iki veya üç boyutta metal-ligand dizisi gösterebilen yapılar olabilmektedir. X-ışını kırınım metresiyle yapılan çalışmaların yaygın bir şekilde kullanılmasıyla birlikte, koordinasyon bileşiklerinde yapıların kararlı bir şekilde paketlenmesinde hidrojen bağı ve aromatik etkileşmelerin rolü tam olarak aydınlatılmış olmasına rağmen halojen bağının etkisi az sayıdaki örneklerle sınırlı kalmaktadır [26-28].

Tez çalışmasında, halojen bağı etkileşmelerinin katı haldeki yapının düzenlenmesi üzerindeki etkilerini incelemek amacıyla ligand optimizasyonu yapılmıştır. Bunun için en uygun bileşik olarak 5-bromopiridinkarboksilat ligandı seçilmiştir (Şekil 2.27). 5-bromopiridin-2-karboksilat ligandının seçilmesindeki sebepleri önceden yaptığımız gibi yeniden sıralayalım:

- i) Karboksilat ve komşu azot atomlarının metal iyonlarıyla etkileşerek oldukça zengin koordinasyon kimyasına sahip metal kompleksleri sentezlenebilmektedir.
- ii) Yapıdaki piridin aromatik halkaları sayesinde çok yönlü π -elektron bulutu içeren etkileşmeleri verebilmektedir.
- iii) N/O dönor atomlara göre brom atomunun pozisyonunu değiştirerek yapıda oldukça zengin halojen halojen bağları ($\text{Br} \cdots \text{Br}$, $\text{Br} \cdots \pi$, $\text{Br} \cdots \text{N}$, $\text{Br} \cdots \text{Cl}$) oluşturma potansiyeline sahip metal kompleksleri elde edilmektedir.



Şekil 2.27: Tez kapsamında seçilen 5-bromopiridin-2-karboksilat ligandının yapısı.

3. MATERİYAL VE YÖNTEM

3.1. Laboratuvar İşlemlerinde Kullanılan Kimyasal Maddeler

Komplekslerin sentezinde, Sigma-Aldrich marka; $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, CdSO_4 ve $\text{Pb}(\text{CO}_3)_2$ metal tuzları, ligand olarak; 5-bromopyridine-2-karbonitrile ve çözücü olarak da, Riedel-de Haen marka; metanol kullanıldı.

3.2. Tez Kapsamında Kullanılan Cihazlar ve Metotlar

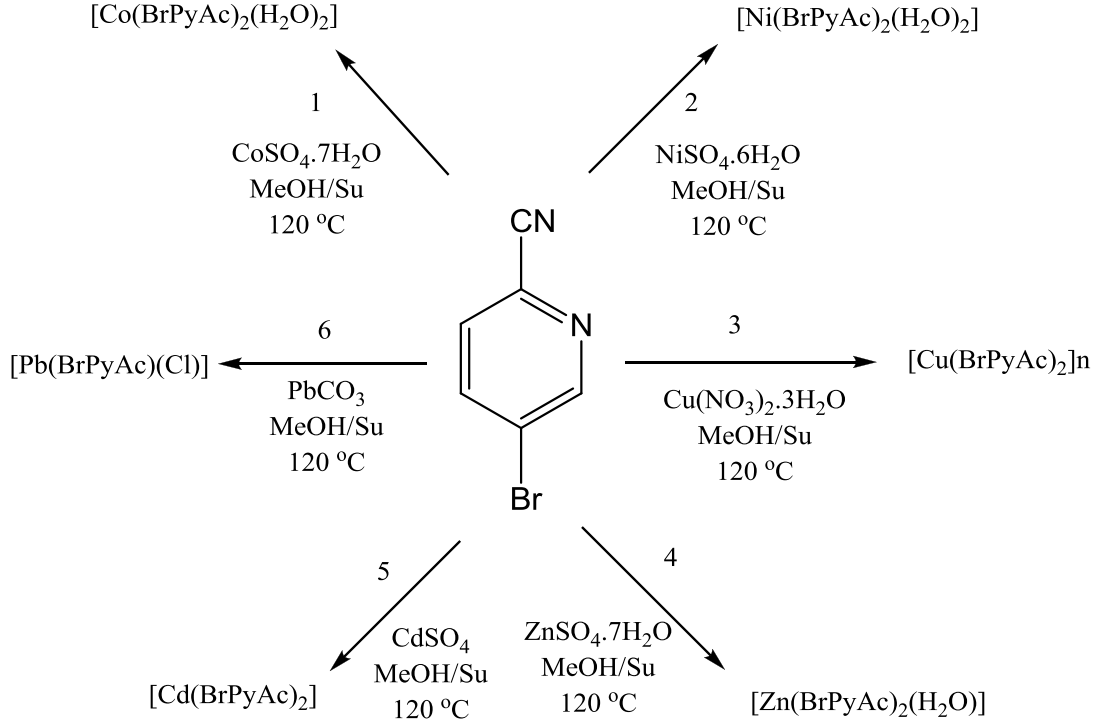
Tablo 3.1: Tez kapsamında kullanılan cihazlar.

Adı	Modeli	Bulunduğu Yer
Hidrotermal Reaktör	Parr	GTÜ
Ultrasonik Banyo	Bandelin	GTÜ
Hassas Terazî	XS64	GTÜ
Etüv	Binder ED56	GTÜ
TGA	Mettler Toledo TG/DTA	GTÜ
Polarize Mikroskop	Zeiss CL-150	GTÜ
FT-IR Spektrometresi	Perkin Elmer 100	GTÜ
X-ışını Difraktometresi	Bruker APEXII Quazar	GTÜ
Düşük Sıcaklık Kontrol Ünitesi	Oxford 700	GTÜ
Elementel Analiz	Carlo-Erba 1106	TÜBİTAK-MAM

Sentezlenen komplekslerin spektrumları ATR ünitesi kullanılarak 4000- 650 cm^{-1} aralığında kaydedildi. Komplekslerin yapıları, tek kristal X-ışınları kırınım yönteminden elde edilen verilerle aydınlatıldı. Bütün kristaller mikroskop altında incelendi ve uygun boyutlu olan kristallerin ön inceleme işlemleri gerçekleştirildi. Difraktometrede ışın kaynağı olarak $\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) kullanıldı. Ön işlem sonucunda parametreleri uygun olanların ham verileri Bruker APEXII QAZAR difraktometresi marka kullanılarak toplandı. APEX2 programı üzerinde [29] veri indirgeme işlemlerinde SAINT [30] ve SADABS [31] kullanıldı. Yapı çözümü ve arıtımı Bruker-SHELXT [32] programı içinde bulunan SHELXT [33] ve SHELXL [34] yöntemleri kullanıldı. Hidrojen atomu dışındaki tüm atomlar $I > 2\sigma(I)$ yansımalarına bağlı olarak anizotropik olarak arıtıldı. Aromatik karbon atomuna bağlı hidrojen atomlarının pozisyonları geometrik olarak yerleştirildi ve arıtıldı. Moleküler grafikler MERCURY 3.10.1 [35] programı kullanılarak gösterilmiştir. Moleküller arası etkileşmelerin analiz edilmesinde PLATON [36] programı kullanılmıştır. Topolojik analizler ise TOPOS [37] programı yardımıyla yapılmıştır.

3.3. Metal Komplekslerin (1-6) Sentezi

Kompleks **1-6**'nın genel sentezi ile ilgili bilgiler Şekil 3.1 de verilmiştir.



Şekil 3.1: Kompleks **1-6**'nın genel sentez metodu.

- $[\text{Co}(\text{BrPyAc})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (1) nolu Bileşiğin Sentezi:

5-bromopiridin-2-karbonitrile (0.1 mmol; 18,30 gr, 1 Eq) ve $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (0.1 mmol; 28,11 gr, 1 Eq) 10 ml lik teflon kapaklı şişeye konuldu. Daha sonra üzerine 4 ml MeOH ve 4 ml su ilave edildi. pH=5,5 olarak ölçülen karışım 3 gün boyunca 120 °C de etüvde bekletildi. Aşamalı soğutulularak açık pembe renkli kristaller elde edildi. Kristaller EtOH ile yıkandı ve daha sonra açık havada kurumaya bırakıldı ve X-ışını kırınım tekniği ile yapısı aydınlatıldı.

- $[\text{Ni}(\text{BrPyAc})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (2) nolu Bileşiğin Sentezi:

5-bromopyridine-2-karbonitrile (0.1 mmol; 18,31 gr, 1 Eq) ve $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, (0.1mmol; 26,28 gr, 1 Eq) 10 ml lik teflon kapaklı şişeye konuldu. Daha sonra üzerine 4 ml MeOH ve 4 ml su ilave edildi. pH=5,5 olarak ölçülen karışım 3 gün boyunca 120 °C de etüvde bekletildi. Aşamalı soğutulularak açık mavi renkli kristaller

elde edildi. Kristaller EtOH ile yıkandı ve daha sonra açık havada kurumaya bırakıldı ve X-ışını kırınım tekniği ile yapısı aydınlatıldı.

- $[\text{Cu}(\text{BrPyAc})_2]_n$ (3) nolu Bileşiğin Sentezi:

5-bromopyridine-2-karbonitrile (0.1 mmol; 18,29 gr, 1Eq) ve $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0.1 mmol; 24,16 gr, 1Eq) 10 ml lik teflon kapaklı şişeye konuldu. Daha sonra üzerine 4 ml MeOH ve 4 ml su ilave edildi. pH=5,5 olarak ölçülen karışım 3 gün boyunca 120 °C de etüvde bekletildi. Aşamalı soğutularak mavi renkli kristaller elde edildi. Kristaller EtOH ile yıkandı ve daha sonra açık havada kurumaya bırakıldı ve X-ışını kırınım tekniği ile yapısı aydınlatıldı.

- $[\text{Zn}(\text{BrPyAc})_2(\text{H}_2\text{O})]_n$ (4) nolu bileşiğin Sentezi:

5-bromopyridine-2-karbonitrile (0.1 mmol; 18,30 gr, 1 Eq) ve $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (0.1 mmol; 28,76 gr, 1 Eq) 10 ml lik teflon kapaklı şişeye konuldu. Daha sonra üzerine 4 ml MeOH ve 4 ml su ilave edildi. pH=5,5 olarak ölçülen karışım 3 gün boyunca 120 °C de etüvde bekletildi. Aşamalı soğutularak renksiz kristaller elde edildi. Kristaller EtOH ile yıkandı ve daha sonra açık havada kurumaya bırakıldı ve X-ışını kırınım tekniği ile yapısı aydınlatıldı.

- $[\text{Cd}(\text{BrPyAc})_2]_n$ (5)nolu bileşiğin Sentezi:

5-bromopyridine-2-karbonitrile (0.1 mmol; 18,32 gr, 1 Eq) ve CdSO_4 (0.1 mmol; 76,95 gr, 1 Eq) 10 ml lik teflon kapaklı şişeye konuldu. Daha sonra üzerine 4 ml MeOH ve 4 ml su ilave edildi. pH=5,5 olarak ölçülen karışım 3 gün boyunca 120 °C de etüvde bekletildi. Aşamalı soğutularak renksiz kristaller elde edildi. Kristaller EtOH ile yıkandı ve daha sonra açık havada kurumaya bırakıldı ve X-ışını kırınım tekniği ile yapısı aydınlatıldı.

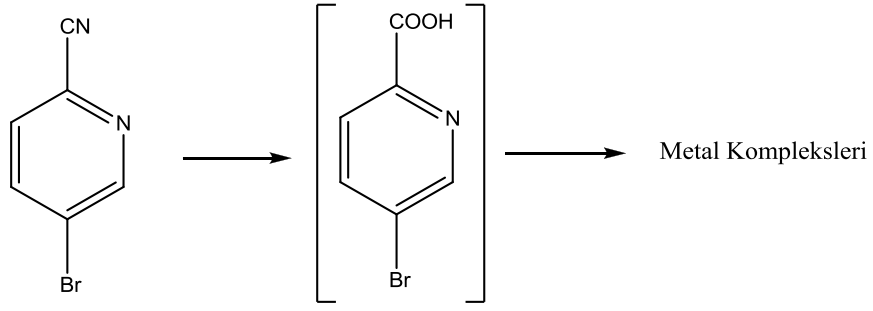
- $[\text{Pb}(\text{BrPyAc})(\text{Cl})]_n$ (6) nolu bileşiğin Sentezi:

5-bromopyridine-2-karbonitrile (0.1 mmol; 18,30 gr, 1 Eq) ve PbCO_3 (0.1 mmol; 26,72 gr, 1 Eq) 10 ml lik teflon kapaklı şişeye konuldu. Daha sonra üzerine 4 ml metanol, 4 ml su ve 2 damla 1 M HCl ilave edildi. Karışım 3 gün boyunca 120 °C'de etüvde bekletildi. Aşamalı soğutularak renksiz kristaller elde edildi. Kristaller etanol ile yıkandı ve daha sonra açık havada kurumaya bırakıldı ve X-ışını kırınım tekniği ile yapısı aydınlatıldı.

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

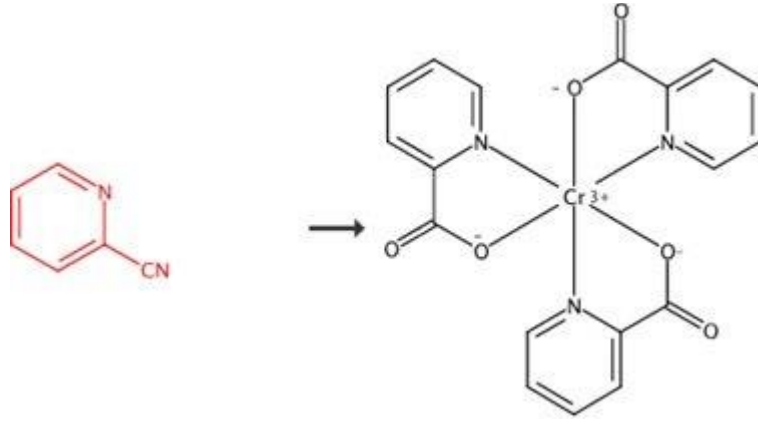
4.1. Komplekslerin (1-6) Sentezleri

$[\text{Co}(\text{BrPyAc})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (1) ve $[\text{Ni}(\text{BrPyAc})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (2) bileşikleri sırasıyla, 5-bromopiridin-2-karbonitril bileşiğinin (**BrPyCN**) $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ tuzlarıyla etkileştirilerek elde edilmiştir. Farklı bağlanma türlerine sahip yapılar elde edebilmek amacıyla BrPyCN bileşiği $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ile ve NiCl_2 tuzlarıyla da etkileştirilmiş ve aynı kristal yapıya sahip bileşikler $[\text{Co}(\text{BrPyAc})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (1) ve $[\text{Ni}(\text{BrPyAc})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (2) elde edilmiştir. $[\text{Cu}(\text{BrPyAc})_2]_n$ (3) nolu bileşiğin sentezinde, BrPyCN bileşiği $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ tuzu kullanılarak sentezlenmiştir. Ayrıca, BrPyCN bileşiği Cu(II)'nin farklı tamamlayıcı anyonlara sahip tuzlarıyla da (CuI_2 , $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, CuCl_2) etkileştirilmiş ve aynı kristal yapıya sahip kompleks yapı (3) elde edilmiştir. $[\text{Zn}(\text{BrPyAc})_2(\text{H}_2\text{O})]$ (4) bileşiğin sentezi ise $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ veya $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ tuzu kullanılarak da gerçekleştirmektedir. $[\text{Cd}(\text{BrPyAc})_2]_n$ (5) bileşiğinde susuz CdSO_4 tuzu kullanılmıştır. Bütün komplekslerin sentezinde çözücü olarak MeOH/Su (4ml/4ml) kullanılmıştır. 1-5 komplekslerin sentezinde pH değerleri 5,5 olarak bulunurken, $[\text{Pb}(\text{BrPyAc})(\text{Cl})]_n$ (6) bileşiğin sentezinde kullanılan $\text{Pb}(\text{CO}_3)_2$ tuzunun çözünürlüğü az olduğu için ortama ilave edilen HCl'den dolayı bu ortamın pH'ı yaklaşık olarak 2 olarak ayarlanmıştır. Komplekslerin sentezi solvotermal sentez yöntemi seçilmiş ve sıcaklık 120°C olarak ayarlanmıştır. 5-bromopiridin-2-karbonitril bileşiğinin asidik şartlar altında (-CN) grubu, reaksiyon içindeki sıcaklık ve pH'ın etkisiyle karboksilik asite (-COOH) dönüştüğü bilinmektedir (Şekil4.2) [38]. 1 ve 2 nolu bileşiklerde BrPyCN bileşiğinin nitril fonksiyonlu (-CN) grubu reaksiyon içindeki sıcaklık ve pH'ın etkisiyle karboksilik asite (-COOH) dönüşerek merkez metal atomlarıyla koordine olmuştur (Şekil 4.1).



Şekil 4.1: 5-bromopiridin-2-karbonitril bileşiği (BrPyCN) üzerinden metal komplekslerin sentezi

Benzer durum Cr(III)-pikolinat kompleksinin sentezinde, 2-siyanopiridin bileşiğinin Cr(III) tuzu varlığındaki reaksiyonunda da gözlemlenmiştir [39,40].



Şekil. 4.2: 2-siyanopiridin bileşiğinden Cr(III)-pikolinat kompleksinin sentezi.

4.2. Komplekslerin (1-6) Yapı Analizleri

Komplekslerin (1-6) yapıları, elementel analiz, kızılötesi ve tek kristal X-ışını kırınım çalışmalarıyla aydınlatıldı. Komplekslerin molekül ağırlıkları, renk ve elementel analiz sonuçları Tablo 4.1’de verilmiştir. Komplekslere ait kristal parametreleri, şiddet verilerinin toplanması ve yapının arıtılmasına ilişkin parametreler Tablo 4.2 ve 4.3’de verilmiştir.

Tablo 4.1: Komplekslerin molekül ağırlıkları, renk ve elementel analiz sonuçları.

Bileşikler	Mw (g/mol)	%C	%H	%N	Renk
5-bromopiridin-2-karbonitril (BrPyCN)	183.01	39.38	1.65	15.31	Renksiz
[[Co(BrPyAc) ₂ (H ₂ O) ₂] (1) C ₁₂ H ₁₀ Br ₂ CoN ₂ O ₆	496.958	29.00 (28.98)	2.03 (2.14)	5.64 (5.58)	Mavi
[[Ni(BrPyAc) ₂ (H ₂ O) ₂] (2) C ₁₂ H ₁₀ Br ₂ NiN ₂ O ₆	496.719	29.02 (28.78)	2.03 (2.12)	5.64 (5.61)	Yeşil
[Cu(BrPyAc) ₂] _n (3) C ₁₂ H ₆ Br ₂ CuN ₂ O ₄	465.541	30.96 (30.88)	1.3 (1.26)	6.02 (5.98)	Mavi
[Zn(BrPyAc) ₂ (H ₂ O)] (4) C ₁₂ H ₈ Br ₂ N ₂ O ₅ Zn	485.40	29.69 (29.58)	1.66 (1.62)	5.77 (5.68)	Renksiz
[Cd(BrPyAc) ₂] _n (5) C ₁₂ H ₆ Br ₂ CdN ₂ O ₄	514.406	28.02 (28.01)	1.18 (1.12)	5.45 (5.38)	Renksiz
[Pb(BrPyAc)(Cl)] _n (6) C ₆ H ₃ BrClNO ₂ Pb	443.65	16.24 (16.22)	0.68 (0.62)	3.16 (3.08)	Renksiz

*Bulunan değerler parantez içinde verilmiştir.

4.2.1. Kompleks 1 ve Kompleks 2'nin X-ışını Yapı Analizleri

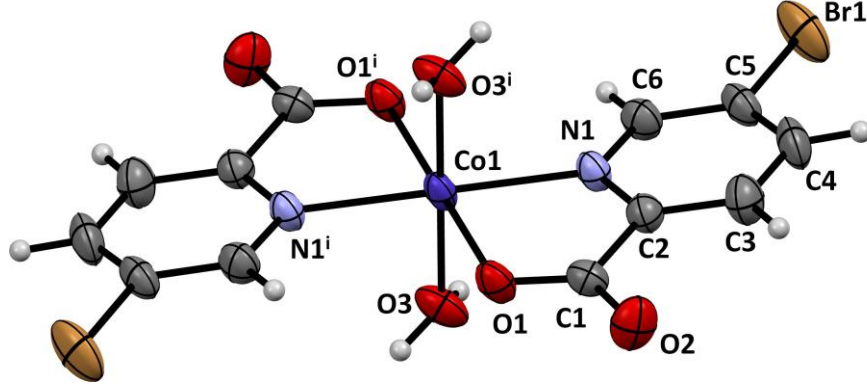
Kompleks 1 ve kompleks 2'nin yapıları tek kristal X-ışını kırınım tekniği ile çözülmüş ve yapıları belirlenmiştir (Şekil 4.1 ve Şekil 4.2). Birim hücre parametreleri, komplekslerdeki merkez atomunun koordinasyon çevresi ve diğer atomların bağlanma sıraları incelendiğinde iki kompleks birbirinin eşyapıları oldukları görülmektedir. Kristallere ait ölçüm parametreleri Tablo 4.2 ve Tablo 4.3'de verilmiştir.

Tablo 4.2: 1-3 bileşiklerine ait kristal parametreleri, şiddet verilerinin toplanması ve yapının arıtılmasına ilişkin parametreler.

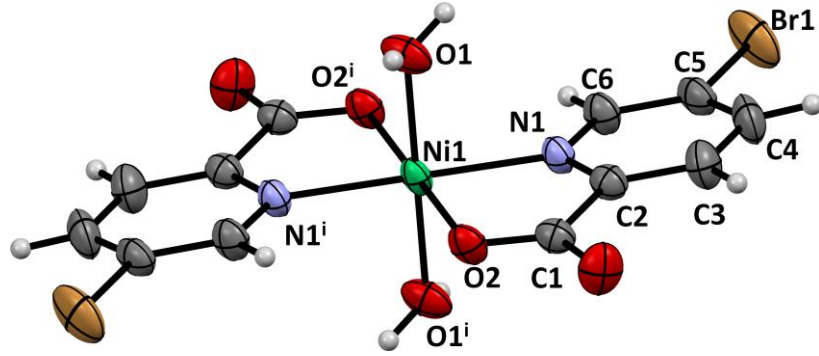
Bileşik Kodu	1	2	3
Formül	C ₁₂ H ₁₀ Br ₂ CoN ₂ O ₆	C ₁₂ H ₁₀ Br ₂ N ₂ NiO ₆	C ₁₂ H ₆ Br ₂ CuN ₂ O ₄
Formül Ağırlığı (g.mol ⁻¹)	496.97	496.75	465.55
Kristal Sistemi, Uzay Grubu	Triklinik <i>P</i> -1	Triklinik <i>P</i> -1	Triklinik <i>P</i> -1
Z	1	1	1
<i>a</i> (Å)	5.0755(7)	5.1029(5)	5.0279(11)
<i>b</i> (Å)	6.4626(8)	6.5082(6)	7.6625(18)
<i>c</i> (Å)	12.6574(13)	12.5810(12)	9.401(2)
α (°)	100.420(8)	101.313(5)	98.545(13)
β (°)	96.226(9)	95.222(5)	103.006(14)
γ (°)	104.988(8)	106.580(5)	108.154(13)
V (Å ³)	389.14(8)	387.84(7)	325.84(13)
d (g.cm ⁻³)	2.121	2.127	2.373
Sıcaklık (K)	296(2)	296(2)	296(2)
Renk	Açık Pembe	Açık Mavi	Mavi
Kristal Boyutları (mm)	0.074 x 0.100 x 0.182	0.052 x 0.154 x 0.225	0.223 x 0.293 x 0.899
F(000)	241	242	223
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$, $wR(F^2)$, S	0.0289, 0.0751, 1.062	0.0246, 0.0595, 1.095	0.0483, 0.1538, 1.144

Tablo 4.3. **4-6** bileşiklerine ait kristal parametreleri, şiddet verilerinin toplanması ve yapının arıtılmasına ilişkin parametreler.

Bileşik Kodu	4	5	6
Formül	C ₁₂ H ₈ Br ₂ N ₂ O ₅ Zn	C ₁₂ H ₆ Br ₂ CdN ₂ O ₄	C ₆ H ₃ BrClNO ₂ Pb
Formül Ağırlığı (g.mol ⁻¹)	485.39	514.41	443.64
Kristal Sistemi,Uzay Grubu	Triklinik <i>P</i> -1	Monoklinik <i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	Monoklinik <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Z	2	4	4
<i>a</i> (Å)	6.9521(5)	14.7109(10)	13.5257(10)
<i>b</i> (Å)	7.0638(5)	5.5711(4)	8.5642(6)
<i>c</i> (Å)	15.0245(11)	17.4080(11)	7.6131(6)
α (°)	77.919(4)	90	90
β (°)	82.858(4)	91.780(4)	103.990(4)
γ (°)	81.988(4)	90	90
V (Å ³)	710.99(9)	1426.00(17)	855.72(11)
d (g.cm ⁻³)	2.267	2.396	3.444
Sıcaklık (K)	296(2)	296(2)	299(2)
Renk	Renksiz	Renksiz	Renksiz
Kristal Boyutları (mm)	0.122 x 0.167 x 0.277	0.068 x 0.072 x 0.590	0.110 x 0.126 x 0.209
F(000)	468	968	784
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$, $wR(F^2)$, S	0.0221, 0.0533, 1.033	0.0276, 0.0565, 1.037	0.0190, 0.0430, 1.047



Şekil 4.3: $[\text{Co}(\text{BrPyAc})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (**1**) bileşiğinin X-ışını kırınım yöntemi ile çözülmüş yapısı. Termal elipsoidler %50 olasılıkla çizilmiştir. Simetri Kodu: i: $-x+1$, $-y+1$, $-z+1$.



Şekil 4.4: $[\text{Ni}(\text{BrPyAc})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (**2**) bileşiğinin X-ışını kırınım yöntemi ile çözülmüş yapısı. Termal elipsoidler %50 olasılıkla çizilmiştir. Simetri Kodu: i: $-x+1$, $-y+1$, $-z+1$.

$[\text{Co}(\text{BrPyAc})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (**1**) ve $[\text{Ni}(\text{BrPyAc})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (**2**) kompleksleri triklinik kristal sisteminde ve P-1 uzay grubunda kristallenmiştir. Merkez metal atomları (Co ve Ni), ekvatoryal konumlarda iki adet (BrPyAc^-) anyonundan gelen azot (N1 ve N1ⁱ, $i = -x+1, -y+1, -z+1$) ve oksijen atomları (**1** için O1 ve O1ⁱ; **2** için O2 ve O2ⁱ, $i = -x+1, -y+1, -z+1$) ve aksiyal konumda bulunan 2 adet su moleküllerinin oksijen atomları (**1** için O3 ve O3ⁱ; **2** için O1 ve O1ⁱ, $i = -x+1, -y+1, -z+1$) ile yaptığı koordine kovalent bağlar sonucunda bozulmuş oktahedral koordinasyon geometrisine sahip olduğu görülmüştür. Bağ açıları ve bağ uzunlukları Tablo 4.4'de verilmiştir. $[\text{Co}(\text{BrPyAc})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (**1**) ve $[\text{Ni}(\text{BrPyAc})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (**2**) kompleksindeki Co^{2+} ve Ni^{2+} metal iyonları, koordinasyon çevresindeki BrPyAc^- iyonundan sağlanan atomlarla yaptığı bağ uzunlukları $\text{Co1—O1} = 2.060$ (2) Å, $\text{Co1—O3} = 2.087$ (2) Å, Co1—N1

= 2.126 (2) Å, Ni1—N1 = 2.066 (2) Å, Ni1—O1 = 2.064 (2) Å ve Ni1—O2 = 2.0482 (19) Å olarak bulunmuştur. ([Co(BrPyAc)₂(H₂O)₂] (1) yapısında, O1—Co—O bağ açıları 89.18 (10)^o - 180.0^o aralığında, O—Co—N bağ açıları 79.01 (9)^o - 100.99 (9)^o aralığında ve N—Co—N açısı ise 180.0^o olarak bulunmuştur. ([Co(BrPyAc)₂(H₂O)₂] (1) ve ([Ni(BrPyAc)₂(H₂O)₂] (2) komplekslerinde gözlemlenen bu açılar literatürdeki bulunan oktahedral koordinasyon geometrisine sahip Co(II)-piridinkarboksilat [41-44] ve Ni(II)-piridinkarboksilat komplekslerinde [45-48] gözlemlenen değerler ile uyum içerisinde olduğu gözlemlenmiştir. ([Ni(BrPyAc)₂(H₂O)₂] (2) yapısında ise O—Ni—O bağ açıları 89.71 (9)^o - 180.0^o aralığında, O—Ni—N bağ açıları 80.09 (8)^o - 99.91 (8)^o aralığında ve N—Ni—N açısı ise 180.00 (14)^o olarak bulunmuştur. [Co(BrPyAc)₂(H₂O)₂] (1) ve [Ni(BrPyAc)₂(H₂O)₂] (2) yapılarının eşyapılar olduklarından merkez metal atomunun donör atomlarla yaptığı bağ açıları ve bağ uzunluklarının hemen hemen aynı oldukları görülmektedir.

Tablo 4.4: [Co(BrPyAc)₂(H₂O)₂] (1) ve [Ni(BrPyAc)₂(H₂O)₂] (2) komplekslerindeki bağ uzunlukları ve bağ açıları

([Co(BrPyAc) ₂ (H ₂ O) ₂] (1)			
Co1—O1 ⁱ	2.060 (2)	Co1—O1	2.060 (2)
Co1—O3	2.087 (2)	Co1—N1 ⁱ	2.126 (2)
Co1—O3 ⁱ	2.087 (2)	Co1—N1	2.126 (2)
O1—Co1—O3	90.82 (10)	O1 ⁱ —Co1—O3 ⁱ	90.82 (10)
O1—Co1—O3 ⁱ	89.18 (10)	O1 ⁱ —Co1—N1	100.99 (9)
O3—Co1—O3 ⁱ	180.0	O3 ⁱ —Co1—N1	89.84 (10)
O3—Co1—N1	90.16 (10)	O3—Co1—N1 ⁱ	89.84 (10)
O1—Co1—N1 ⁱ	100.99 (9)	O1—Co1—N1	79.01 (9)
N1—Co1—N1 ⁱ	180.0	O1 ⁱ —Co1—N1 ⁱ	79.01 (9)
O3 ⁱ —Co1—N1 ⁱ	90.16 (10)		
([Ni(BrPyAc) ₂ (H ₂ O) ₂] (2)			
Ni1—N1	2.066 (2)	Ni1—O2	2.0482 (19)
Ni1—O2 ⁱ	2.0482 (19)	Ni1—O1 ⁱ	2.064 (2)
Ni1—O1	2.064 (2)	Ni1—N1 ⁱ	2.066 (2)

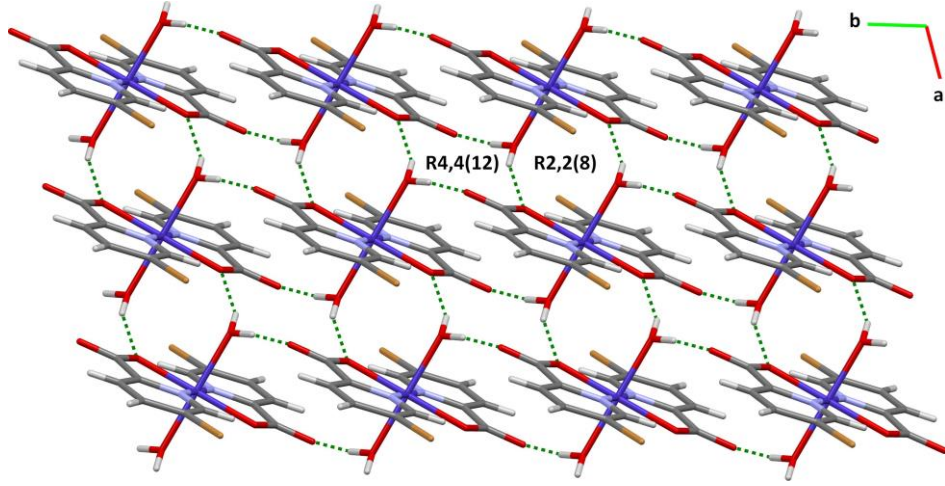
O2—Ni1—O2 ⁱ	180.0	O2—Ni1—O1 ⁱ	90.29 (9)
O2—Ni1—O1	89.71 (9)	O2—Ni1—N1 ⁱ	99.91 (8)
O2 ⁱ —Ni1—O1	90.29 (9)	O2 ⁱ —Ni1—N1 ⁱ	80.09 (8)
O1 ⁱ —Ni1—O1	180.0	O1 ⁱ —Ni1—N1 ⁱ	90.80 (9)
O1 ⁱ —Ni1—N1	89.20 (9)	O1—Ni1—N1	90.80 (9)
O2 ⁱ —Ni1—O1 ⁱ	89.71 (9)	O1—Ni1—N1 ⁱ	89.20 (9)
O2 ⁱ —Ni1—N1	99.91 (8)	O2—Ni1—N1	80.09 (8)
N1 ⁱ —Ni1—N1	180.00 (14)		

Simetri Kodu: i: -x+1, -y+1, -z+1.

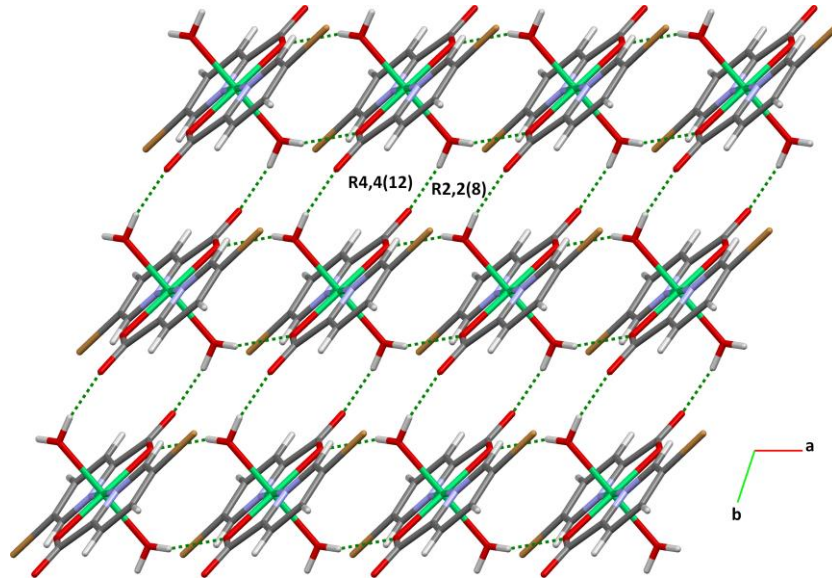
([Co(BrPyAc)₂(H₂O)₂] (**1**) ve [Ni(BrPyAc)₂(H₂O)₂] (**2**) komplekslerinin kristal paketlenmesi incelendiğinde metal iyonları arasındaki en kısa mesafeler Co(II) iyonu için 5.076 Å ve Ni(II) iyonu için 5.103 Å mesafesinde olduğu görülmektedir. (**1**) ve (**2**) kristal yapılarında, klasik (O—H $\cdots$ O) ve klasik olmayan (C—H $\cdots$ O) moleküller arası hidrojen bağları gözlemlenmiştir (Tablo 4.5). Moleküller arası O—H $\cdots$ O hidrojen bağları, R4,4(12) ve R2,2(8) hidrojen bağı motiflerini oluşturarak kristal yapının *ab* düzlemleri boyunca paketlenmesinde önemli rol oynamaktadır (Şekil 4.5 ve Şekil 4.6).

Tablo 4.5: [Co(BrPyAc)₂(H₂O)₂] (**1**) ve [Ni(BrPyAc)₂(H₂O)₂] (**2**) komplekslerindeki Hidrojen bağı geometrileri (Å, °).

<i>D</i> —H $\cdots$ <i>A</i>	<i>D</i> —H	H $\cdots$ <i>A</i>	<i>D</i> $\cdots$ <i>A</i>	<i>D</i> —H $\cdots$ <i>A</i>
([Co(BrPyAc) ₂ (H ₂ O) ₂] (1))				
C6—H6 $\cdots$ O3 ⁱⁱ	0.93	2.57	3.265 (4)	132
O3—H2W $\cdots$ O1 ⁱⁱⁱ	0.83 (2)	1.93 (2)	2.702 (3)	155 (4)
O3—H1W $\cdots$ O2 ^{iv}	0.84 (2)	1.83 (2)	2.652 (4)	166 (4)
([Ni(BrPyAc) ₂ (H ₂ O) ₂] (2))				
C6—H6 $\cdots$ O1 ⁱⁱ	0.93	2.55	3.270 (4)	134
O1—H1W $\cdots$ O2 ⁱⁱⁱ	0.81 (2)	1.95 (2)	2.714 (3)	158 (4)
O1—H2W $\cdots$ O3 ^{iv}	0.82 (2)	1.85 (2)	2.656 (3)	166 (4)



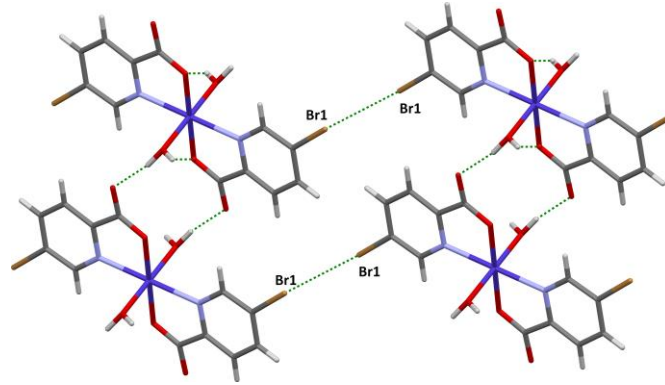
Şekil 4.5: $[\text{Co}(\text{BrPyAc})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (1) kompleks yapısında kristalografik ab düzlemleri boyunca gözlemlenen moleküller arası $\text{O}—\text{H}\cdots\text{O}$ hidrojen bağları.



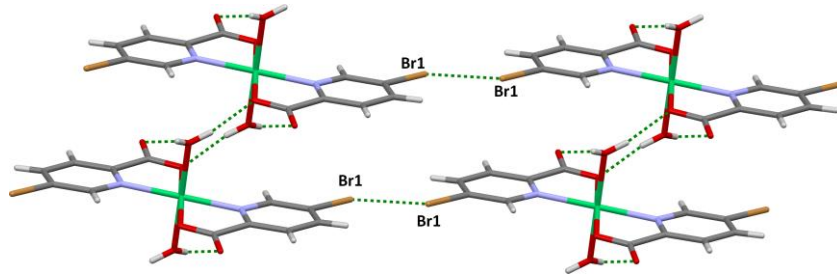
Şekil 4.6: $[\text{Ni}(\text{BrPyAc})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (2) kompleks yapısında kristalografik ab düzlemleri boyunca gözlemlenen moleküller arası $\text{O}—\text{H}\cdots\text{O}$ hidrojen bağları.

$[\text{Co}(\text{BrPyAc})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (1) ve $[\text{Ni}(\text{BrPyAc})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (2) kristal yapılarında moleküller arası $\text{O}—\text{H}\cdots\text{O}$ hidrojen bağlarıyla sağlanan iki boyutlu ağ yapıları, şekil 4.7 ve 4.8’de görüldüğü gibi kristal yapıda gözlemlenen Tip I $\text{Br}\cdots\text{Br}$ halojen bağı etkileşimleri (1 yapısı için, $\text{Br}1\cdots\text{Br}1^i = 3.5685(8) \text{ \AA}$, $\text{C}-\text{Br}\cdots\text{Br}$, $\theta = 166.62^\circ$; 2 yapısı için, $\text{Br}1\cdots\text{Br}1^i = 3.5421(6) \text{ \AA}$, $\text{C}-\text{Br}\cdots\text{Br}$, $\theta = 167.57^\circ$; $i = -x, 2-y, 2-z$, şekil 4.9) üç boyutlu supramoleküler ağ yapıların oluşmasına önemli katkıda bulunmaktadır. (1) ve (2) yapılarında sırasıyla gözlemlenen $3.5685(8) \text{ \AA}$ ve $3.5421(6)$

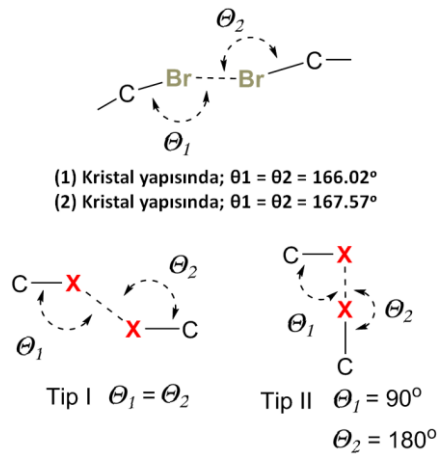
Å 'luk etkileşme mesafesi iki brom atomunun teorik olarak van der waals yarıçapları toplamından ($R_{vdw}(\text{Br}) + R_{vdw}(\text{Br}) = 3.70 \text{ Å}$) küçüktür [49].



Şekil 4.7: $[\text{Co}(\text{BrPyAc})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (1) kompleks yapısında $\text{Br} \cdots \text{Br}$ etkileşimleri.

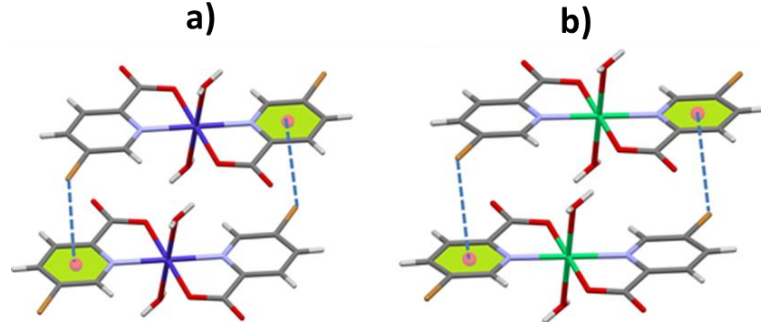


Şekil 4.8: $[\text{Ni}(\text{BrPyAc})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (2) kompleks yapısında $\text{Br} \cdots \text{Br}$ etkileşimleri.



Şekil 4.9: $[\text{Co}(\text{BrPyAc})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (1) ve $[\text{Ni}(\text{BrPyAc})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (2) kompleks yapılarındaki $\text{Br} \cdots \text{Br}$ halojen bağı etkileşmelerine ait bilgiler.

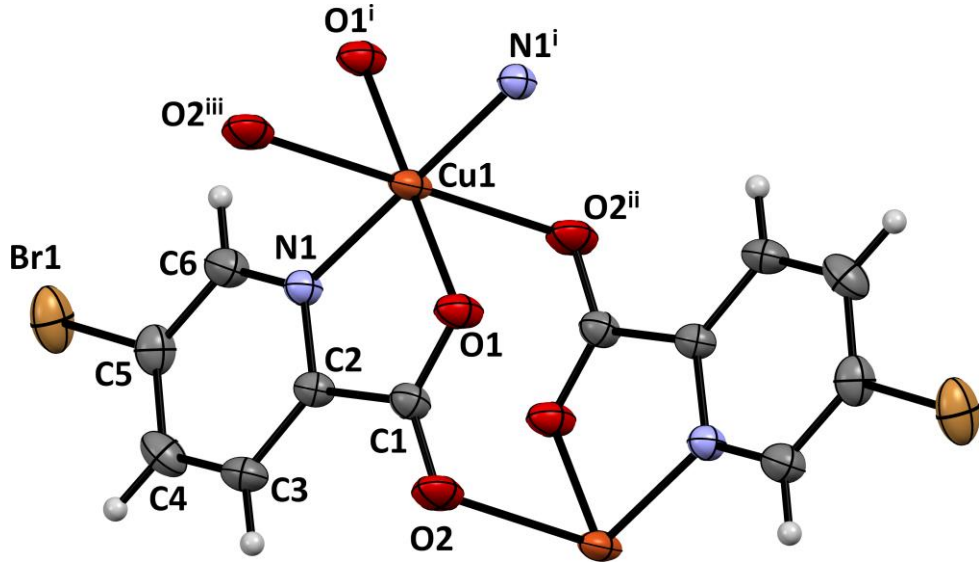
[Co(BrPyAc)₂(H₂O)₂] (**1**) ve [Ni(BrPyAc)₂(H₂O)₂] (**2**) kristal yapılarında Br···Br halojen bağı etkileşmelerine ek olarak Br··· π etkileşmeleri (**1** yapısı için; C5—Br1··· π , $d_{\text{Br}\cdots\pi}$ = 3.7019(16) Å, θ = 93.27(12)^o; **2** yapısı için C5—Br1··· π , $d_{\text{Br}\cdots\pi}$ = 3.7061(14) Å, θ = 93.91(9)^o) moleküllerin paketlenmesinde etkili olmuştur (Şekil 4.10).



Şekil 4.10: a) [Co(BrPyAc)₂(H₂O)₂] (**1**), b) [Ni(BrPyAc)₂(H₂O)₂] (**2**) kompleks yapılarında gözlemlenen Br··· π etkileşmeleri.

4.2.2. Kompleks 3'ün X-ışını Yapı Analizi

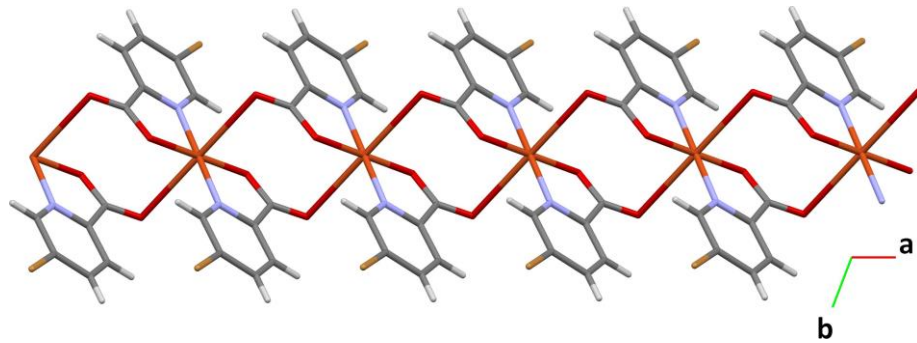
Kompleks 3'ün kristal yapısı Şekil 4.11'de verilmiştir. **3** bileşiği triklinik kristal sisteminde, *P*-1 uzay grubunda kristallenmiş ve bir boyutlu (1D) koordinasyon polimeri olarak ([Cu(BrPyAc)₂]_n) düzenlenmektedir (Şekil 4.12). Bileşiğin asimetrik birim hücresinde 1 adet Cu(II) iyonu ve 1 adet bromopiridinkarboksilat anyonu (BrPyAc⁻) bulunmaktadır. **3** kompleksindeki Cu(II) iyonları komşu molekülün asetat grubundaki oksijen atomları ile yaptığı bağlar sonucunda, birim hücrenin *a* eksenini boyunca bir boyutlu olarak yönelim sergilemektedir. [Cu(BrPyAc)₂]_n (**3**) kompleksindeki Cu(II) metal iyonları, koordinasyon çevresindeki BrPyAc- iyonundan sağlanan atomlarla yaptığı bağ uzunlukları Cu1—O1 = 1.930 (4) Å, Cu1—N1 = 1.965 (4) Å ve Cu1—O1ⁱⁱ = 2.766(5) Å olarak bulunmuştur. [Cu(BrPyAc)₂]_n (**3**) yapısında, O1ⁱ—Cu1—O1 bağ açısı 180.00 (14)^o, O1—Cu1—N1 bağ açısı 83.97 (17)^o ve O1—Cu1—N1ⁱ açısı ise 96.03 (17)^o olarak bulunmuştur (Tablo 4.6). Gözlemlenen bağ uzunlukları ve açılar Ni(II)-piridinkarboksilat komplekslerinde gözlemlenen değerlerle uyum içerisindedir [50-53].



Şekil 4.11: $[\text{Cu}(\text{BrPyAc})_2]_n$ (**3**) bileşiğın X-ışını kırınım yöntemi ile çözülmüş yapısı. Termal elipsoidler %50 olasılıkla çizilmiştir. Simetri Kodu: i: $-x+2, -y+1, -z+1$; ii: $-x+1, -y+1, -z+1$; iii: $x+1, y, z$.

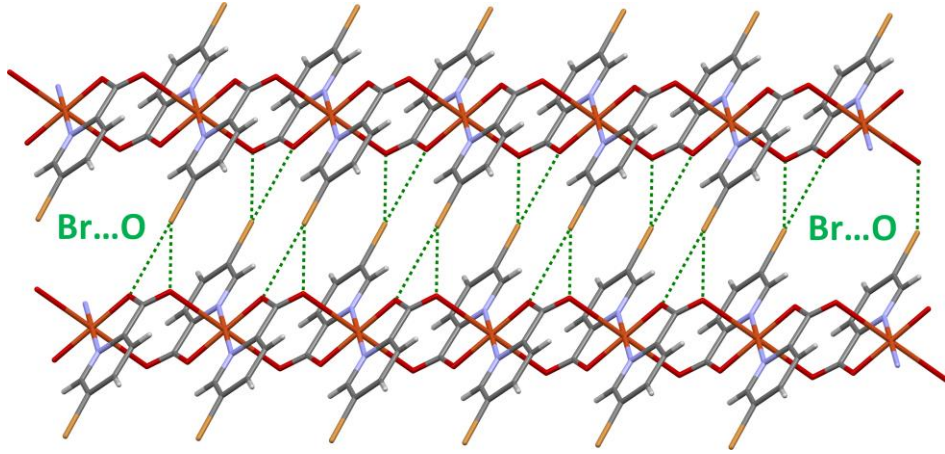
Tablo 4.6: $[\text{Cu}(\text{BrPyAc})_2]_n$ (**3**) kompleksindeki bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları ($^\circ$).

Cu1—O1 ⁱ	1.930 (4)	Cu1—O1	1.930 (4)
Cu1—N1	1.965 (4)	Cu1—O1 ⁱⁱⁱ	2.766(5)
Cu1—N1 ⁱ	1.965 (4)	Cu1—O1 ⁱⁱ	2.766(5)
O1 ⁱ —Cu1—O1	180.00 (14)	O1 ⁱ —Cu1—N1	96.03 (17)
O1—Cu1—N1	83.97 (17)	N1—Cu1—N1 ⁱ	180.0
O1 ⁱ —Cu1—N1 ⁱ	83.97 (17)	O1—Cu1—N1 ⁱ	96.03 (17)

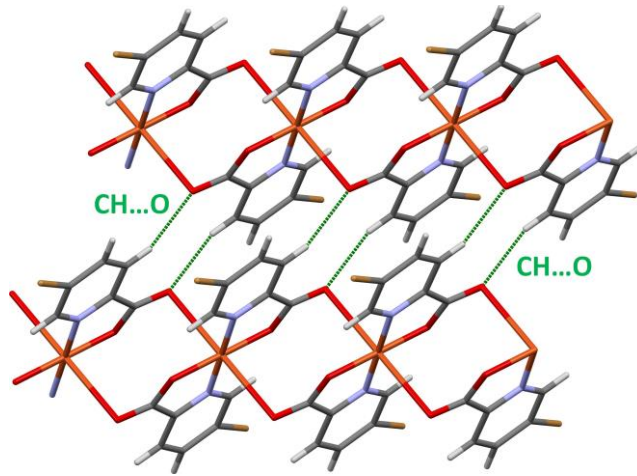


Şekil 4.12: $[\text{Cu}(\text{BrPyAc})_2]_n$ (**3**) bileşiğının bir boyutlu koordinasyon polimeri.

$[\text{Cu}(\text{BrPyAc})_2]_n$ (**3**) bileşiğın bir boyutlu yapısı $\text{Br1} \cdots \text{O1}^i = 3.178(4) \text{ \AA}$ ve $\text{Br1} \cdots \text{O2}^i = 3.269(5) \text{ \AA}$ ($(R_{\text{vdw}}(\text{Br}) + R_{\text{vdw}}(\text{O}) = 3.37 \text{ \AA})$) etkileşmeleriyle iki boyutlu tabakalı yapıya dönüşmektedir. Moleküller arası $\text{C3} \cdots \text{H3} \cdots \text{O2}$ ($\text{H3} \cdots \text{O2} = 2.31 \text{ \AA}$) hidrojen bağları sayesinde iki boyutlu tabakalı yapılar üç boyutlu supramoleküler ağ yapısına kavuşmaktadır (Şekil 4.13 ve 4.14).

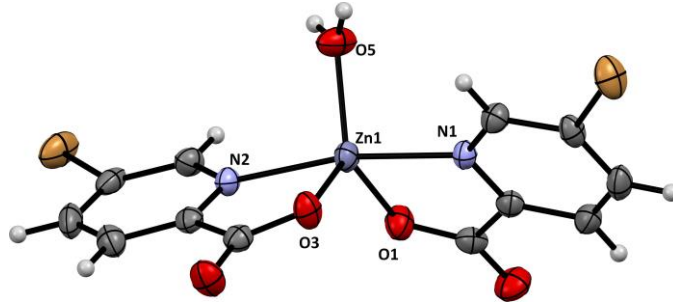


Şekil 4.13: $[\text{Cu}(\text{BrPyAc})_2]_n$ (**3**) bileşiğindeki $\text{Br} \cdots \text{O}$ etkileşmelerinin gösterimi.



Şekil 4.14: $[\text{Cu}(\text{BrPyAc})_2]_n$ (**3**) bileşiğindeki $\text{CH} \cdots \text{O}$ etkileşmelerinin gösterimi.

4.2.3. Kompleks 4'ün X-ışını Yapı Analizi



Şekil 4.15: $[\text{Zn}(\text{BrPyAc})_2(\text{H}_2\text{O})]$ (**4**) bileşiğinin X-ışını kırınım yöntemi ile çözülmüş yapısı. Termal elipsoidler %50 olasılıkla çizilmiştir.

$[\text{Zn}(\text{BrPyAc})_2(\text{H}_2\text{O})]$ (**4**) bileşiğinin kristal yapısı Şekil 4.15. de gösterilmiştir. **4** bileşiği triklinik P-1 uzay grubunda kristallenmiştir. Asimetrik birim hücre 1 adet Zn(II) iyonu, 2 adet bromopiridinkarboksilat anyonu (BrPyAc^-) ve 1 adet metal iyonuna bağlı koordine su molekülünden oluşmaktadır. Zn(II) merkez metal iyonu, 1'er adet bromopiridinkarboksilat'dan gelen (BrPyAc^-) oksijen ve iki piridin azot atomları (O1, O3, N1, N2) ve bir adet koordine su molekülünden gelen oksijen atomu (O5) sayesinde bozulmuş üçgen çift piramit koordinasyon geometrisine sahiptir. Beş koordinasyonlu metal komplekslerin geometrilerini belirlemek için τ_5 geometry indeksi ($\tau_5 = (\beta - \alpha) / 60$) kullanılmıştır. Formülde α ve β değerleri, metal merkez atomu çevresindeki en geniş iki açıyı tarif etmektedir. İdeal kare piramit yapılar için $\tau_5 = 0$ alınırken, ideal üçgen çiftpiramit yapılar için $\tau_5 = 1$ değeri alınmaktadır [54]. Zn(II) iyonu için τ_5 değeri 0.75 olarak bulunmuş olup $(168.27 - 123.08) / 60$, ideal üçgençiftpiramit geometrinin önemli oranda bozulduğunu göstermektedir. ZnN_2O_4 koordinasyon küresinde, ekvatoryal bağ uzunlukları [$\text{Zn1-O1} = 2.003(2) \text{ \AA}$, $\text{Zn1-O3} = 2.0230(19) \text{ \AA}$, $\text{Zn1-O5} = 1.973(2) \text{ \AA}$] ve zayıf olarak bağlanmış aksiyel bağ uzunlukları [$\text{Zn1-N1} = 2.127(2) \text{ \AA}$ and $\text{Zn1-N2} = 2.129(2) \text{ \AA}$] literatürde rapor edilen Zn(II)-piridinkarboksilat kompleksleri için rapor edilen değerlerle uyumlu oldukları bulunmuştur [55,56]. N—Zn—O, O—Zn—O ve N-Zn-N bağ açıları ise $79.38(8)^\circ - 168.26(8)^\circ$ aralığında değişmektedir (Tablo 4.7). $[\text{Zn}(\text{BrPyAc})_2(\text{H}_2\text{O})]$ (**4**) kristalin katı hal yapısında $\text{Br} \cdots \text{Br}$ halojen bağı etkileşmesi ($\text{Br1} \cdots \text{Br2} = 3.5945(5) \text{ \AA}$, $(r_{\text{vdw}}(\text{Br}) + r_{\text{vdw}}(\text{Br}) = 3.70 \text{ \AA})$) ile moleküller birbirine

bağlanarak bir boyutlu halojen bağlı (1D) zincir yapısı oluşturmaktadır. Bu zincir yapıları, klasik hidrojen bağları etkileşmeleriyle (O5—H1W $\cdots$ O4 ve O5—H2W $\cdots$ O2, Tablo 4.8) birbirine bağlanarak üç boyutlu supramoleküler ağ yapısına katılmaktadırlar. 4 bileşiğin kristal yapısı dikkatli bir şekilde incelendiğinde, katı hal yapısında birbiri içerisine giren iki farklı ağ yapısının bulunduğu tespit edilmiştir. Herbir çerçeve yapı α -Po basit kübik ağ motifine sahiptir (Şekil 4.16). Kristal yapıda aynı zamanda 3.5372(16) Å ve 3.6397(16) Å mesafelere sahip iki adet $\pi\cdots\pi$ etkileşmeleri ve 3.9502(12) Å uzunluğunda Br $\cdots\pi$ etkileşmelerinin bulunduğu tespit edilmiştir (Şekil 4.17). Buda kristal yapının paketlenmesinde önemli bir rol oynamaktadır.

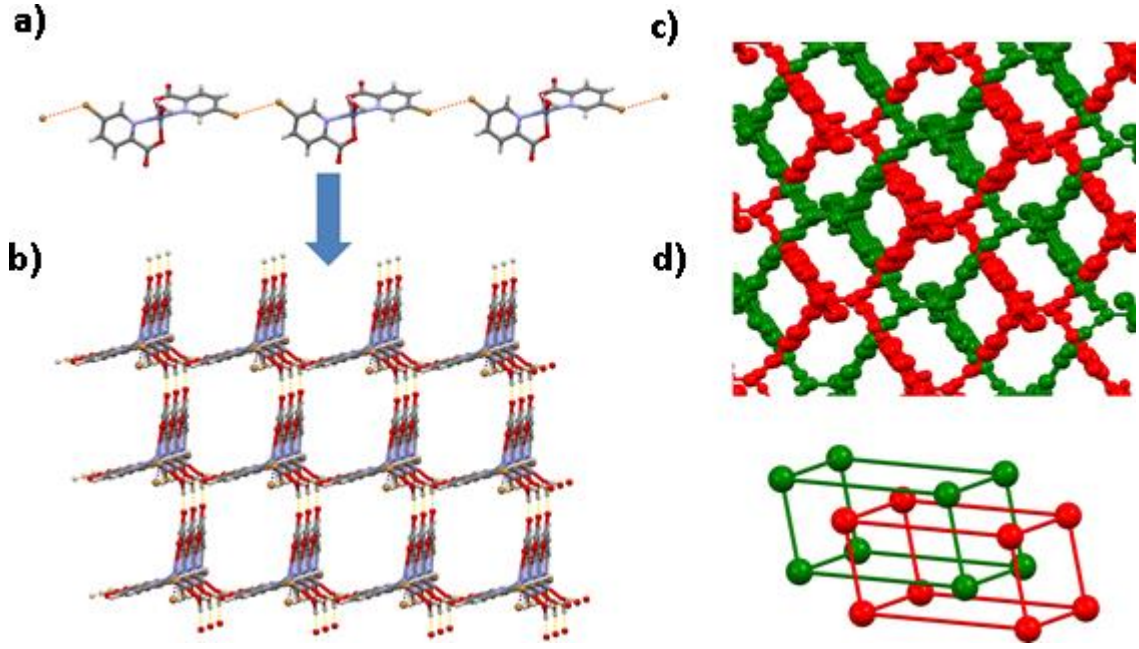
Tablo 4.7: [Zn(BrPyAc)₂(H₂O)] (4) kompleksindeki bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°).

N1-Zn1	2.127(2)	N2-Zn1	2.129(2)
O1-Zn1	2.003(2)	O5-Zn1	1.973(2)
O3-Zn1	2.0230(19)		
O5—Zn1—O1	118.38 (9)	O5—Zn1—O3	123.08 (9)
O1—Zn1—O3	118.53 (8)	O3—Zn1—N1	91.49 (8)
O5—Zn1—N1	97.21 (9)	O1—Zn1—N1	80.15 (8)
O5—Zn1—N2	93.98 (9)	O1—Zn1—N2	97.64 (8)
N1—Zn1—N2	168.26 (8)	O3—Zn1—N2	79.38 (8)

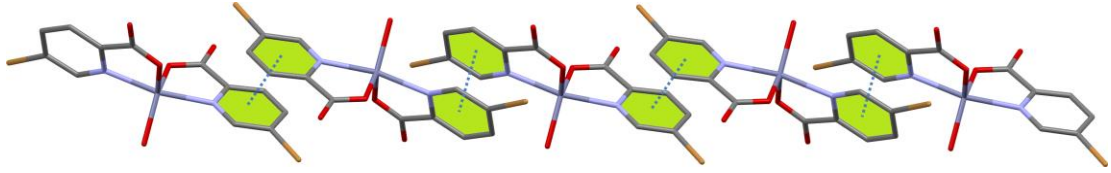
Tablo 4.8: [Zn(BrPyAc)₂(H₂O)] (4) kompleksindeki hidrojen bağı geometrileri (Å, °).

<i>D—H$\cdots$A</i>	<i>D—H</i>	<i>H$\cdots$A</i>	<i>D$\cdots$A</i>	<i>D—H$\cdots$A</i>
C1—H1 $\cdots$ Br1 ⁱ	0.93	3.0	3.696 (3)	133
C1—H1 $\cdots$ O2 ⁱⁱ	0.93	2.57	3.307 (3)	136
C3—H3 $\cdots$ O3 ⁱⁱⁱ	0.93	2.63	3.441 (3)	146
C12—H12 $\cdots$ O4 ^{iv}	0.93	2.58	3.255 (3)	130
O5—H1W $\cdots$ O4 ^{iv}	0.81 (2)	1.88 (2)	2.681 (3)	175 (3)
O5—H2W $\cdots$ O2 ⁱⁱ	0.82 (2)	1.80 (2)	2.598 (3)	165 (3)

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



Şekil 4.16: a) Br...Br etkileşmesiyle oluşan bir boyutlu zincid yapısı b) Br...Br ve O—H...O etkileşmeleriyle oluşan 3D ağ yapısı (c) ve (d) α -Po topolojiye sahip yapının gösterimi.

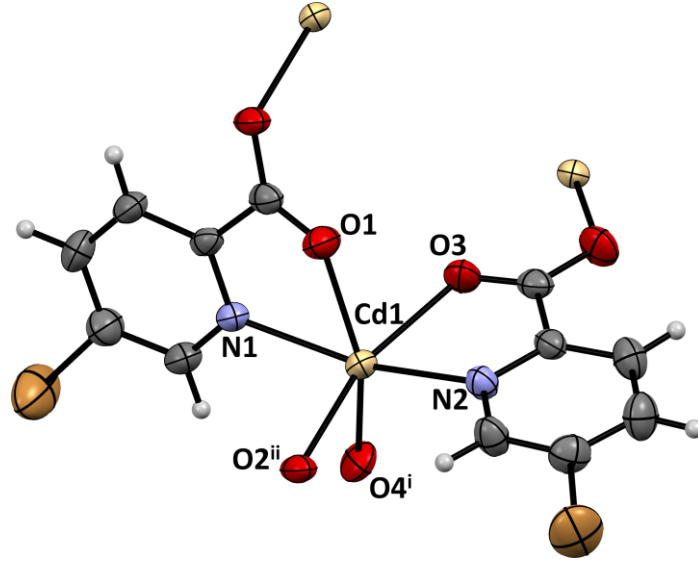


Şekil 4.17: [Zn(BrPyAc)₂(H₂O)] (4) bileşiğindeki $\pi \cdots \pi$ etkileşmeleri.

4.2.4. Kompleks 5'in X-ışını Yapı Analizi

[[Cd(BrPyAc)₂] (5) bileşiğinin kristal yapısı şekil 4.18'de gösterilmiştir. 5 bileşiği monoklinik $P2_1/n$ uzay grubunda kristallenmiştir. Asimetrik birim hücrede 1 adet Cd(II) iyonu ve 2 adet bromopiridinkarboksilat anyonu (BrPyAc⁻) içermektedir. Cd(II) iyonu, çevresinde BrPyAc⁻ iyonundan gelen 4 adet oksijen atomları (O1, O2ⁱⁱ, O3 ve O4ⁱ) ve 2 adet piridin azot atomları (N1 ve N2) ile bağlanarak bozulmuş oktahedral koordinasyon geometrisine sahiptir. Kompleks yapıda Cd—O bağ uzunlukları 2.267 (3) Å ile 2.332 (3) Å arasında değişkenlik göstermektedir. Cd—N bağ uzunlukları ise 2.310 (3) Å ile 2.341 (3) Å arasındadır. Cd—O/N bağ mesafeleri literatürde rapor edilen Cd—O/N mesafeleri ile uyumluluk göstermektedir (Tablo 4.9). 1D koordinasyon polimerinde (Şekil 4.19) en kısa Cd—Cd mesafesi 5.287 Å

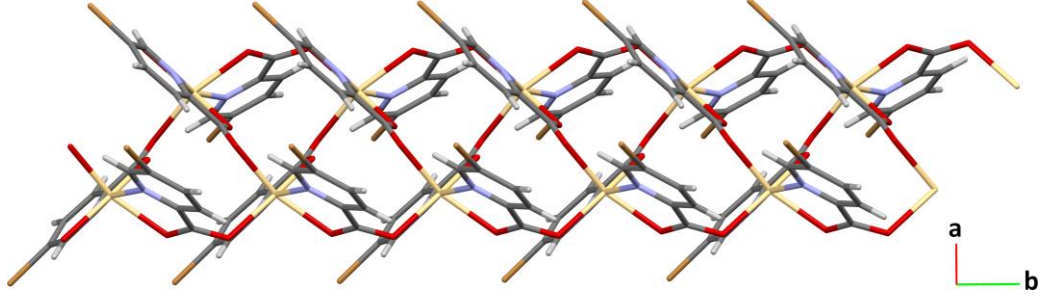
olarak bulunmuştur. O—Cd—O bağ açıları $81.87 (10)^\circ$ ile $159.72 (10)^\circ$ arasında değişkenlik göstermektedir. Bağ uzunlukları ve bağ açıları literatürde rapor edilen değerlerle uyum içersindedir [57-59]. $[\text{Cd}(\text{BrPyAc})_2]$ (5) kristalin katı hal yapısında $\text{Br}\cdots\text{Br}$ halojen bağı etkileşmesi ($\text{Br1}\cdots\text{Br2} = 3.6358(10) \text{ \AA}$, ($r_{\text{vdw}}(\text{Br}) + r_{\text{vdw}}(\text{Br}) = 3.70 \text{ \AA}$) ile moleküller birbirine bağlanarak bir boyutlu kordinasyon polimerinden iki boyutlu ağ yapısı oluşmaktadır. $\text{Br}\cdots\text{Br}$ halojen bağı etkileşmeleriyle oluşan iki boyutlu ağ yapısı, zayıf $\text{C3}\cdots\text{H3}\cdots\text{O2}$ ($\text{C3}\cdots\text{O2} = 3.150(5) \text{ \AA}$) etkileşmeleriyle üç boyutlu ağ yapısı oluşmaktadır (Şekil 4.20 ve 4.21).



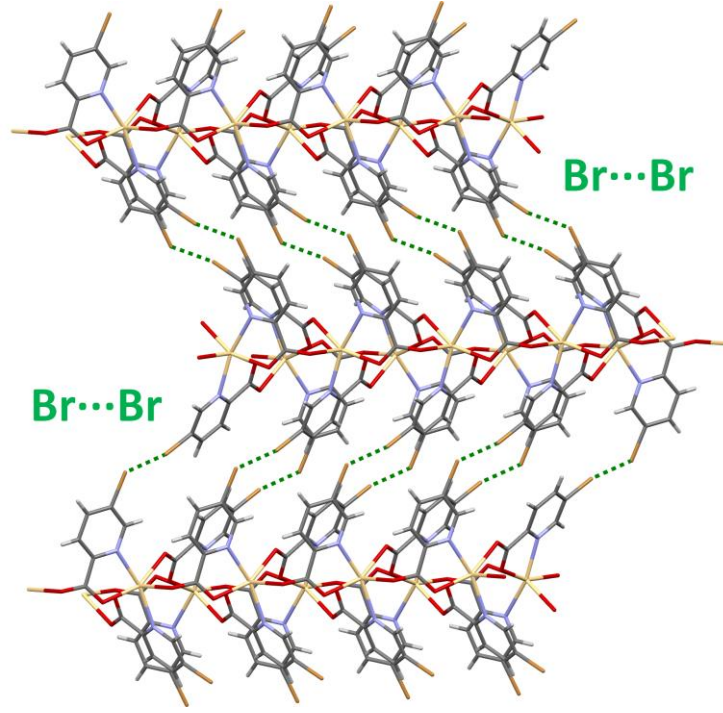
Şekil 4.18: $[\text{Cd}(\text{BrPyAc})_2]_n$ (5) bileşiğin X-ışını kırınım yöntemi ile çözülmüş yapısı. Termal elipsoidler %50 olasılıkla çizilmiştir. Simetri kodu: (i) $-x+3/2, y-1/2, -z+3/2$; (ii) $x, y-1, z$.

Tablo 4.9: $[\text{Cd}(\text{BrPyAc})_2]_n$ (**5**) kompleksindeki bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları ($^\circ$).

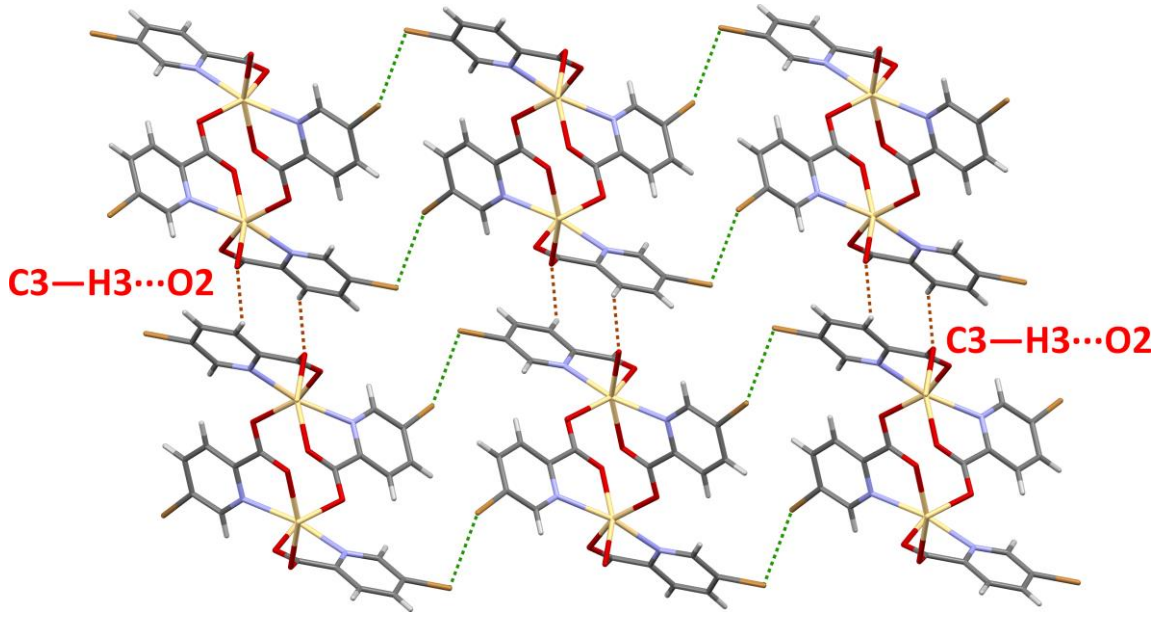
Bağ Uzunlukları (Å)			
Cd1—O4 ⁱ	2.267 (3)	Cd1—O3	2.285 (3)
Cd1—N2	2.310 (3)	Cd1—O1	2.320 (3)
Cd1—O2 ⁱⁱ	2.332 (3)	Cd1—N1	2.341 (3)
Bağ Açıları ($^\circ$)			
O4 ⁱ —Cd1—O3	99.13 (10)	O4 ⁱ —Cd1—N2	109.62 (11)
O4 ⁱ —Cd1—O1	156.06 (11)	O4 ⁱ —Cd1—O2 ⁱⁱ	85.90 (10)
O3—Cd1—O1	81.87 (10)	O3—Cd1—O2 ⁱⁱ	159.72 (10)
N2—Cd1—O1	93.57 (11)	N2—Cd1—O2 ⁱⁱ	87.50 (10)
N2—Cd1—N1	164.53 (11)	O1—Cd1—N1	71.04 (11)
O3—Cd1—N2	72.29 (10)	O1—Cd1—O2 ⁱⁱ	101.48 (10)
O4 ⁱ —Cd1—N1	85.85 (11)	O3—Cd1—N1	106.01 (11)
O2 ⁱⁱ —Cd1—N1	93.90 (10)		



Şekil 4.19: $[\text{Cd}(\text{BrPyAc})_2]_n$ (**5**) bileşiğin bir boyutlu koordinasyon polimeri.

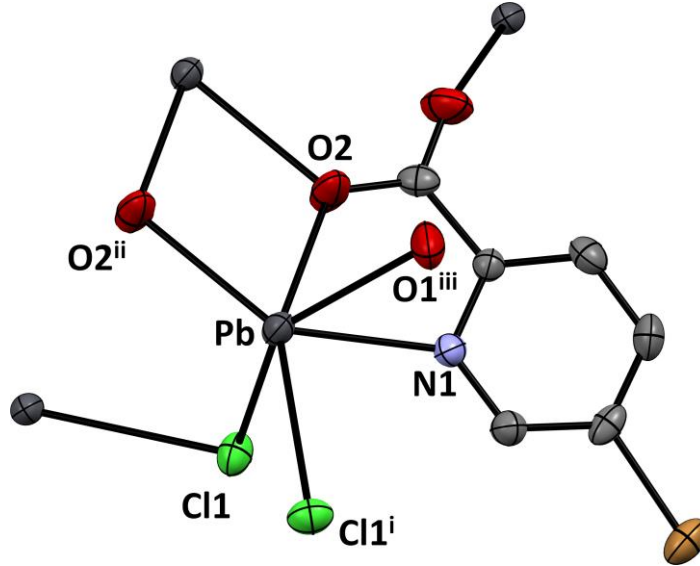


Şekil 4.20: $[\text{Cd}(\text{BrPyAc})_2]_n$ (**5**) bileşiğinde gözlemlenen $\text{Br}\cdots\text{Br}$ halojen bağı etkileşimleri.



Şekil 4.21: $[\text{Cd}(\text{BrPyAc})_2]_n$ (**5**) bileşiğinde gözlemlenen $\text{C3—H3}\cdots\text{O2}$ hidrojen bağı etkileşimleri.

4.2.5. Kompleks 6'nın X-ışını Yapı Analizi



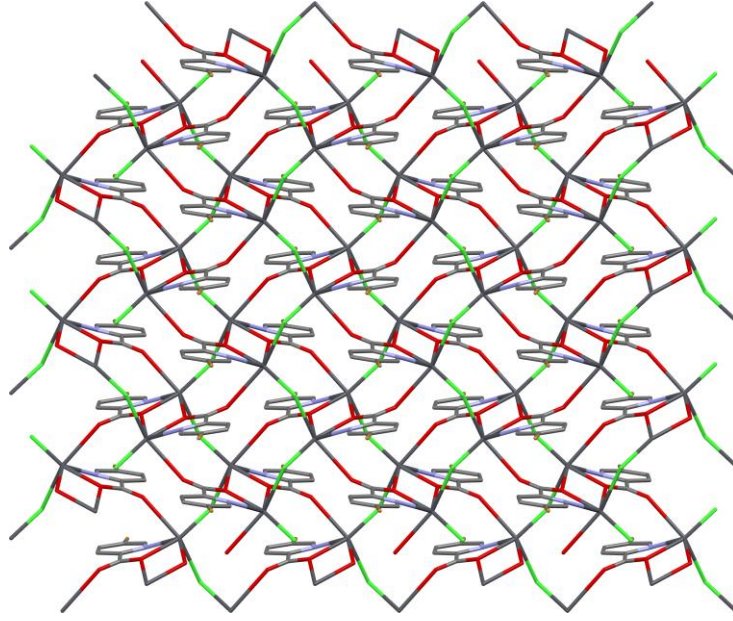
Şekil 4.22: $[\text{Pb}(\text{BrPyAc})(\text{Cl})]_n$ (**6**) bileşiğin X-ışını kırınım yöntemi ile çözülmüş yapısı. Termal elipsoidler %50 olasılıkla çizilmiştir. Simetri kodu: (i) $x, -y+3/2, z-1/2$; (ii) $-x, -y+1, -z+1$; (iii) $x, -y+1/2, z-1/2$.

BrPyCN bileşiği yapısal çeşitlilik kazandırmak amacıyla geçiş metalleri dışında 4A grubun metallerinden Pb(II) ile etkileştirildi. $[\text{Pb}(\text{BrPyAc})(\text{Cl})]_n$ (**6**) bileşiğin yapısı Şekil 4.22’de verilmiştir. **6** bileşiği monoklinik kristal sisteminde ve $P2_1/c$ uzay grubunda kristallenmiştir. Pb(II) metal iyonu, piridinkarboksilat grubundan gelen oksijen ve azot atomları (O1^{iii} , O2^{ii} , O2 , N1) ve 2 adet klor anyonu (Cl1 ve Cl1^{i}) ile koordine olarak bozulmuş oktahedral geometrisine sahiptir. Pb—O bağ uzunlukları 2.402 (3) Å ile 2.820(4) Å aralığında değişmektedir. Pb1— O1^{iii} bağ uzunluğu (2.820(4) Å) diğer iki Pb—O (Pb1— O2 = 2.402 (3) Å, Pb1— O2^{ii} = 2.667 (4) Å) bağlara göre daha uzun mesafede oksijen atomu ile koordine olmuştur (Tablo 4.10). Bu durum Pb(II) komplekslerinde de gözlemlenmiştir [60-62]. Diğer yandan Pb1— N1 bağ uzunluğu 2.557 (4) Å, Pb—Cl bağ uzunlukları ise Pb—Cl = 2.7252 (13) Å ve Pb— Cl^{i} = 3.0022 (12) Å olarak bulunmuştur. İki boyutlu tabakalı yapılar (Şekil 4.23) birbirine $\text{Br}\cdots\text{Cl}$ ($\text{Br1}\cdots\text{Cl1} = 3.3945(15)$ Å, ($r_{\text{vdw}}(\text{Br}) + r_{\text{vdw}}(\text{Cl}) = 3.60$ Å)) halojen bağı etkileşimleri ile birbirine bağlanarak üç boyutlu ağıyapısı meydana gelmektedir (Şekil 4.24). $\text{Br}\cdots\text{Cl}$ halojen-halojen etkileşimleri kristal mühendisliğinde kovalent olmayan etkileşimler arasında önemli rol oynadığı bilinmektedir [63,64].

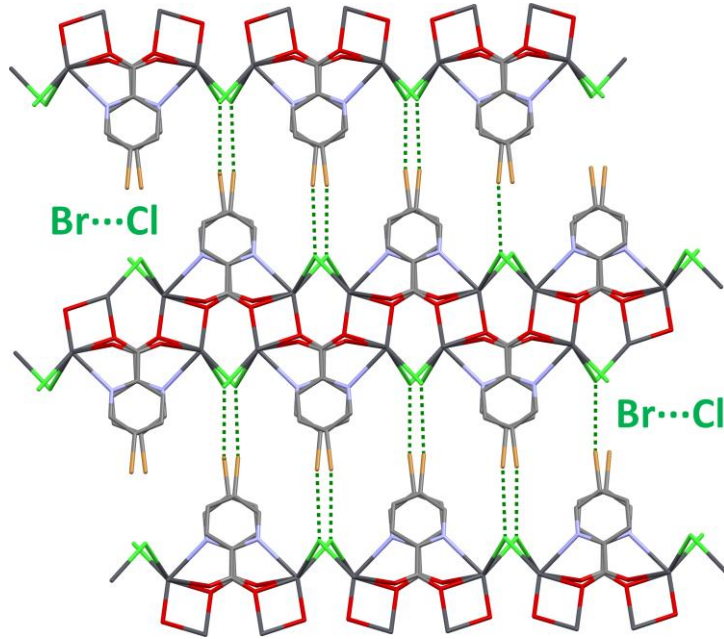
Tablo 4.10: $[\text{Pb}(\text{BrPyAc})(\text{Cl})]_n$ (**6**) kompleksindeki bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları ($^\circ$).

Cl1—Pb1	2.7252 (13)	Cl1 ⁱ —Pb1	3.0022 (12)
N1—Pb1	2.557 (4)	O1 ⁱⁱⁱ —Pb1	2.820(4)
O2—Pb1	2.402 (3)	O2 ⁱⁱ —Pb1	2.667 (4)
O2—Pb1—O2 ⁱⁱ	63.48 (14)	N1—Pb1—O2 ⁱⁱ	125.49 (12)
O2—Pb1—Cl1	96.58 (12)	O2—Pb1—Cl1 ⁱⁱⁱ	154.46 (9)
N1—Pb1—Cl1	79.45 (9)	O2 ⁱⁱ —Pb1—Cl1	86.94 (10)
N1—Pb1—Cl1 ⁱⁱⁱ	89.12 (9)	O2 ⁱⁱ —Pb1—Cl1 ⁱⁱⁱ	141.82 (8)
Cl1—Pb1—Cl1 ⁱⁱⁱ	84.11 (3)		

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



Şekil 4.23: $[\text{Pb}(\text{BrPyAc})(\text{Cl})]_n$ (**6**) bileşiğın kristalografık bc doğrułtusı boyunca ilerleyen 2D koordinasyon polimerinin gösterimi.



Şekil 4.24: $[\text{Pb}(\text{BrPyAc})(\text{Cl})]_n$ (**6**) bileşiğinde gözlemlenen $\text{Br}\cdots\text{Cl}$ halojen bağı etkileşimleri.

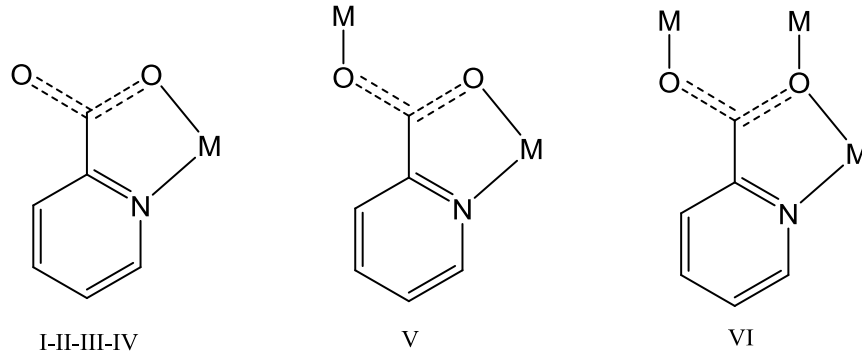
4.2.6. Kızılötesi (IR) Spektroskopisi Çalışmaları

Sentezlenen komplekslerin kızılötesi (IR) spektrumları incelenip karakteristik titreşimler belirlenerek yapılarla spektrumlar arasındaki ilişki incelendi (Şekil 4.1-4.8). Bütün kompleks yapılı bileşiklerin (**1-6**) IR spektrumları incelendiğinde 5-bromopiridin-2-karbonitril bileşiğinin (**BrPyCN**) metal tuzlarıyla etkileşmesi sonucu **BrPyCN** bileşiğine ait olan 2235 cm^{-1} deki $\text{-C}\equiv\text{N}$ pikinin kaybolduğu gözlemlenmektedir (Şekil 4.26). Buda $\text{-C}\equiv\text{N}$ fonksiyonlu grubun tamamen reaksiyon içinde -COOH grubuna daha sonrada metal iyonlarıyla koordine olduğunu göstermektedir (Şekil 4.26). $[\text{Co}(\text{BrPyAc})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (**1**) ve $[\text{Ni}(\text{BrPyAc})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (**2**) bileşiklerinin IR spektrumu Şekil 4.28 ve 4.29'de görülmektedir. **1** ve **2** nolu bileşikler birbirinin eş yapıları olduklarından hemen hemen aynı bölgelerde gerilme titreşimlerine karşılık gelen bantlar gözlemlenmiştir. **1**, **2** ve **4** nolu bileşikler için spektrumda sırasıyla 3217 cm^{-1} , 3222 cm^{-1} ve 2910 cm^{-1} 'de gözlemlenen yayvan pik komplekslerdeki metal atomuna bağlı su (H_2O) molekülüne iat (O-H) gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır. **1** için 3101 cm^{-1} ve 3062 cm^{-1} ; **2** için 3104 cm^{-1} ve 3064 cm^{-1} ; **3** için 3091 cm^{-1} - 3036 cm^{-1} ; **4** için 3096 cm^{-1} - 3033 cm^{-1} ; **5** için 3097 cm^{-1} - 3022 cm^{-1} ve **6** için 1570 cm^{-1} ve 1547 cm^{-1} gözlemlenen zayıf pikler ise piridin halkasındaki aromatik C-H gerilme titreşmelerini göstermektedir. **1** için 1583 cm^{-1} ve 1553 cm^{-1} ; **2** için 1585 cm^{-1} ve 1555 cm^{-1} ; **3** için 1589 cm^{-1} ve 1556 cm^{-1} ; **4** için 1580 cm^{-1} ve 1548 cm^{-1} ; **5** için 1598 cm^{-1} ve 1549 cm^{-1} ve **6** için 1593 cm^{-1} - 1547 cm^{-1} gözlemlenen pikler ise aromatik yapıdaki (-C=C-) ve (-C=N-) bağlarının gerilme titreşmelerine aittir. Serbest karboksilik asitin karboksilik asit grubundaki -C=O- absorpsiyon bandına ait gerilme titreşimleri genelde 1760 cm^{-1} ile 1680 cm^{-1} de gözlemlenir (Şekil 4.27). Serbest karboksilik asitin metallerle komplekse girdiğinde, 1760 cm^{-1} ile 1680 cm^{-1} de gözlemlenen bant kaybolmakta ve sırasıyla $1650\text{-}1550\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde asimetric ($\nu(\text{OCO})_{\text{asym}}$), $1440\text{-}1335\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde ise simetric ($\nu(\text{OCO})_{\text{sym}}$) gerilme titreşmesine ait iki bant ortaya çıkmaktadır. Bu iki bant arasındaki farkın büyüklüğü karboksilat grubunun metale nasıl bağlandığı ile önemli ipuçları vermektedir [65]. **1** ve **2** nolu bileşikte kompleks oluşumuyla **BrPyAcOH** bileşiğinde 1720 cm^{-1} 'de (Şekil 4.27) gözlemlenen -C=O grubuna ait gerilme titreşimi, metal kompleksi oluşması üzerine karboksilat gruplarına ait iki pik halinde

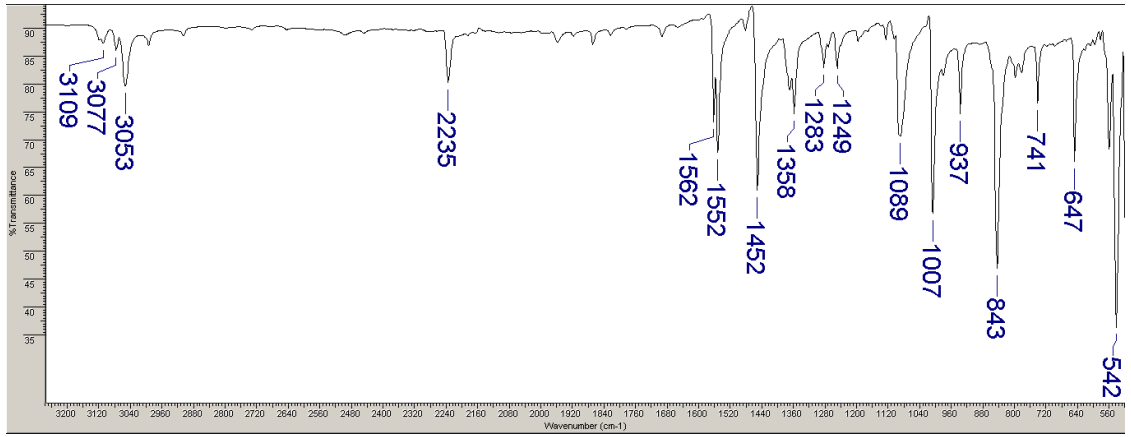
asimetrik $\nu(\text{OCO})_{\text{asym}}$ ve simetrik $\nu(\text{OCO})_{\text{sym}}$ gerilme titreşmesi olarak ortaya çıkmaktadır.

$$\Delta(\text{OCO}) = (\nu(\text{OCO})_{\text{asym}} - \nu(\text{OCO})_{\text{sym}}) \text{ cm}^{-1} \quad (4.1)$$

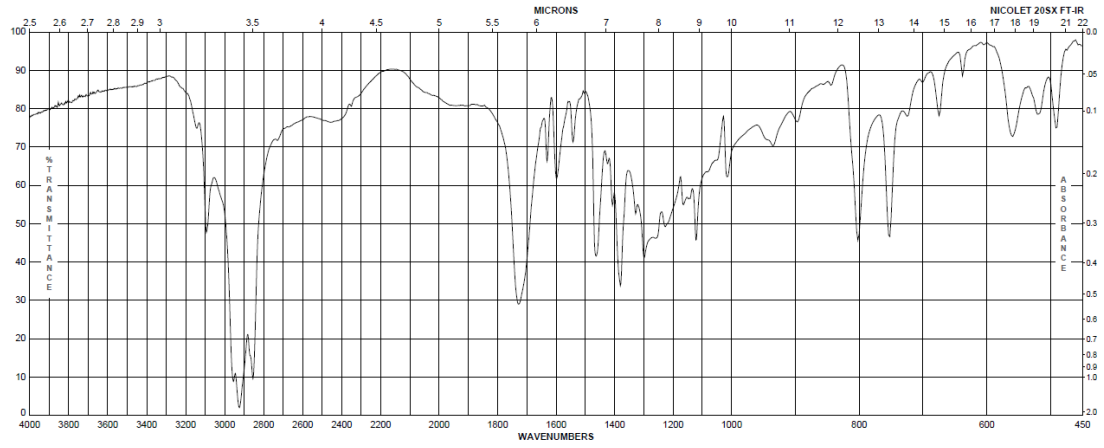
1 nolu bileşik için, $1655 \text{ cm}^{-1} - 1385 \text{ cm}^{-1}$ $\Delta(\text{OCO}) = 270 \text{ cm}^{-1}$; **2** nolu bileşik için $1658 \text{ cm}^{-1} - 1384 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta(\text{OCO}) = 274 \text{ cm}^{-1}$; **3** nolu bileşik için $1637 \text{ cm}^{-1} - 1378 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta(\text{OCO}) = 259 \text{ cm}^{-1}$; **4** nolu bileşik için $1621 \text{ cm}^{-1} - 1387 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta(\text{OCO}) = 234 \text{ cm}^{-1}$ bölgelerinde görülen pikler karboksil gruplarına ait asimetrik $\nu(\text{OCO})_{\text{asym}}$ ve simetrik $\nu(\text{OCO})_{\text{sym}}$ gerilme titreşmelerine aittir. Asimetrik $\nu(\text{OCO})_{\text{asym}}$ ve simetrik $\nu(\text{OCO})_{\text{sym}}$ gerilme titreşmelerine ait farklar karboksil gruplarının tek dişli metal iyonlarına koordine olduğunu göstermektedir. **5** nolu bileşikte $1622 \text{ cm}^{-1} - 1398 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta(\text{OCO}) = 224 \text{ cm}^{-1}$ ve **6** nolu bileşikte $1603 \text{ cm}^{-1} - 1372 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta(\text{OCO}) = 231 \text{ cm}^{-1}$ de görülen asimetrik $\nu(\text{OCO})_{\text{asym}}$ ve simetrik $\nu(\text{OCO})_{\text{sym}}$ gerilme titreşmelerine ait pikler arasındaki farklar karboksilat gruplarındaki bağlanma farklılığından dolayı kaynaklanabileceği düşünülmektedir (Şekil 4.25).



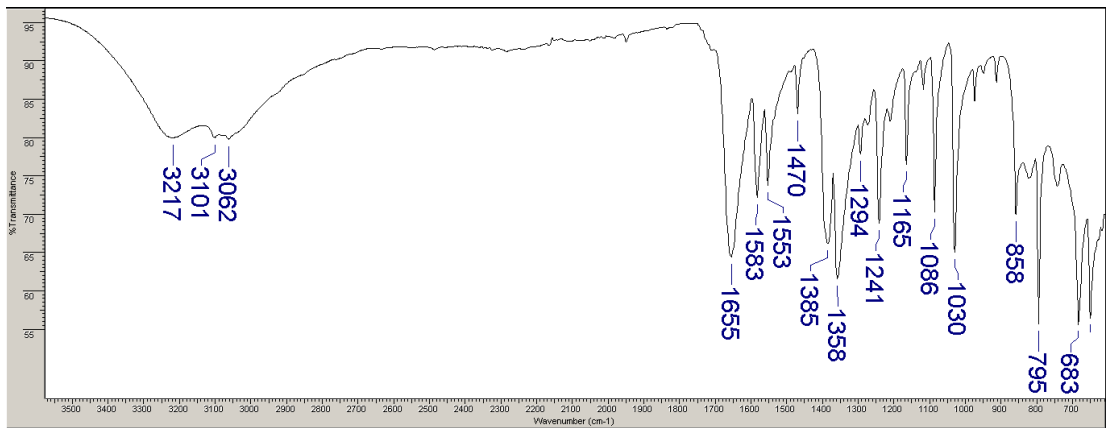
Şekil. 4.25: Komplekslerde ligandını bağlanma biçimleri.



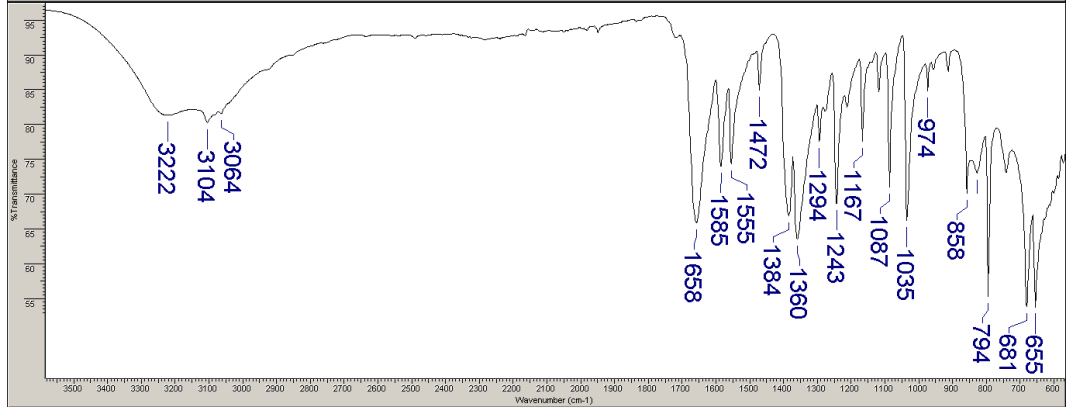
Şekil 4.26. 5-bromopiridin-2-karbonitril bileşiğinin (**BrPyCN**) bileşiğine ait IR spektrumu.



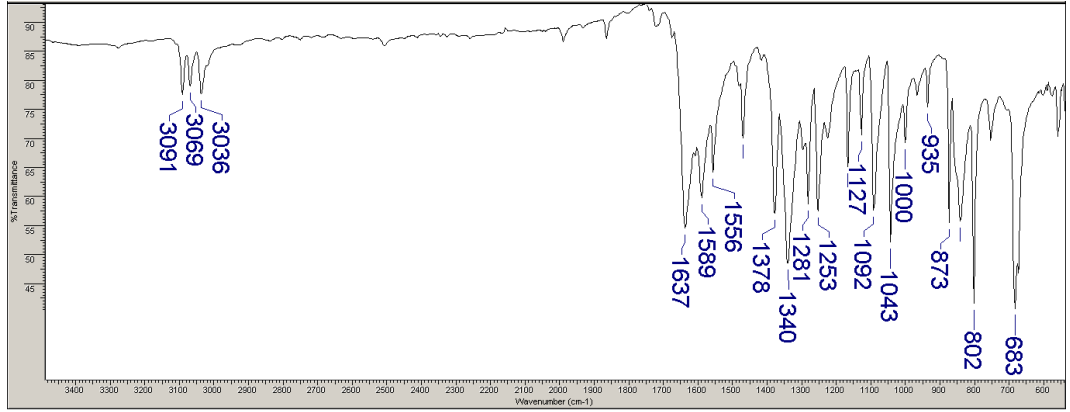
Şekil 4.27: 5-bromopiridin-2-karboksilik asit bileşiğinin (**BrPyAcOH**) bileşiğine ait IR spektrumu.



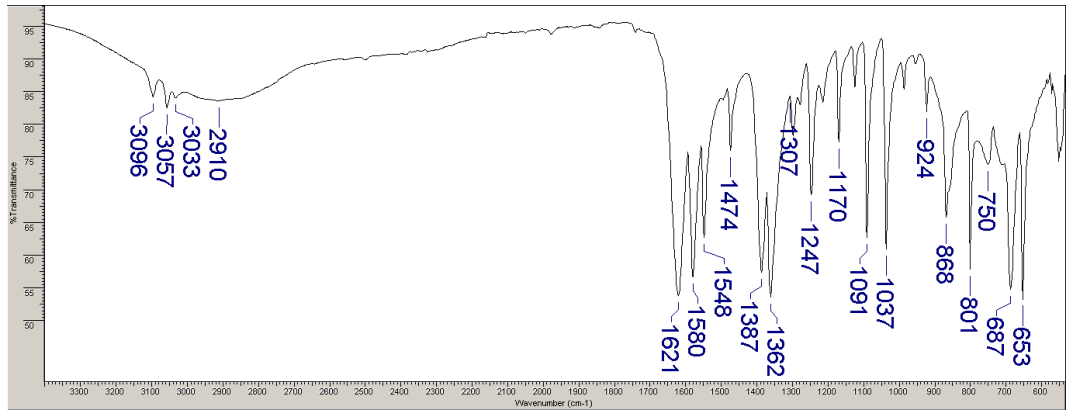
Şekil 4.28: $[\text{Co}(\text{BrPyAc})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (**1**) bileşiğine ait IR spektrumu.



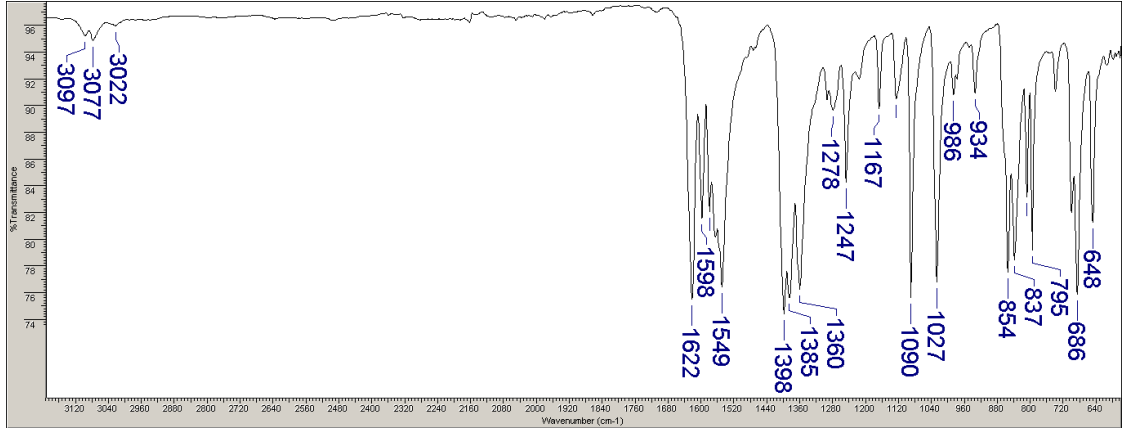
Şekil 4.29: $[\text{Ni}(\text{BrPyAc})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (2) bileşiğine ait IR spektrumu.



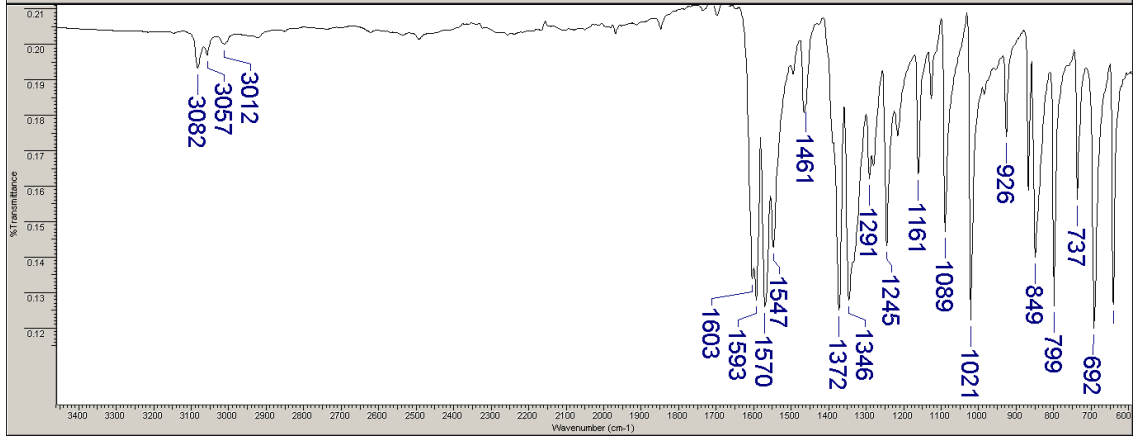
Şekil 4.30: $[\text{Cu}(\text{BrPyAc})_2]_n$ (3) bileşiğine ait IR spektrumu.



Şekil 4.31: $[\text{Zn}(\text{BrPyAc})_2(\text{H}_2\text{O})]$ (4) bileşiğine ait IR spektrumu.



Şekil 4.32: $[\text{Cd}(\text{BrPyAc})_2]_n$ (**5**) bileşiğine ait IR spektrumu.

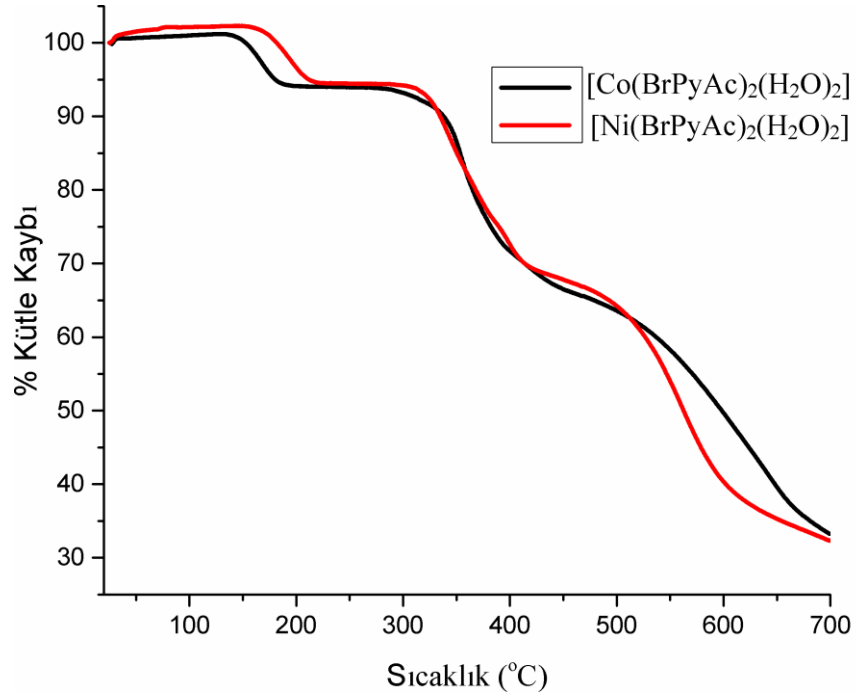


Şekil 4.33: $[\text{Pb}(\text{BrPyAc})(\text{Cl})]_n$ (**6**) bileşiğine ait IR spektrumu.

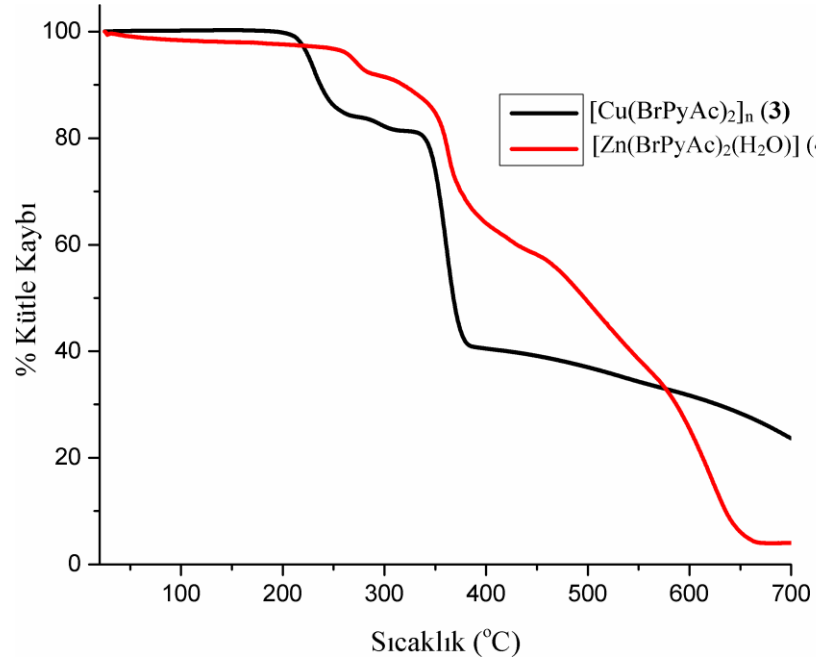
4.2.7. Termal Analiz Çalışmaları

Kompleks **1-6**'nın termal analiz eğrileri Şekil 4.26-4.28'de verilmiştir. Kristal yapıları eşdeğer olan **1** ve **2** kompleksinin ısı davranışları da benzerdir. Her iki komplekste de metal atomuna koordine olan hidratlar 139-215 °C aralığında uzaklaşmaktadır. Metal atomuna koordine su moleküllerini kaybeden kompleksler 320 °C'ye kadar karardır. 320 °C den 425 °C ye kadar 1 adet BrPyAc⁻ ve 425 °C den 670 °C'ye kadar 1 adet BrPyAc⁻ daha kompleks yapıdan uzaklaşmaktadır. Her iki kompleks yapıda bozunma ürününün sırasıyla CuO ve NiO olduğu düşünülmektedir. **3** nolu kompleks yaklaşık 210 °C'ye kadar, **4** nolu kompleks yapı ise 246 °C'ye kadar

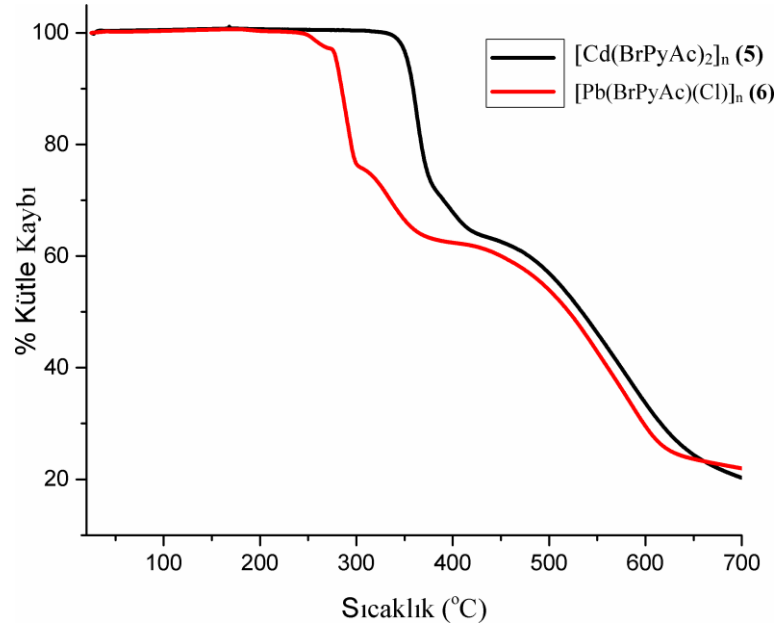
kararlıdır. **3** nolu komplekste 210 °C – 335 °C ve 235 °C – 385 °C’deki bozunma eğrileri 1’er adet BrPyAc⁻ ligandının uzaklaşmasına karşılık gelmektedir. **4** nolu komplekste ise 246 °C – 464 °C ve 464 °C – 657 °C de gözlemlenen bozunma eğrileri 1’er adet BrPyAc⁻ ligandının uzaklaşmasına karşılık gelmektedir. **3** ve **4** nolu komplekslerdeki bozunma ürünleri CuO ve ZnO olduğu düşünülmektedir. **5** nolu kompleks yapıli bileşik 340 °C ye kadar kararlı olduğu görülmektedir. Daha sonra 340 °C – 430 °C ve 430 °C – 650 °C arasındaki bozunma eğrilerinin 1 adet BrPyAc⁻ daha kompleks yapıdan uzaklaştığını göstermektedir. **6** nolu kompleks yapı ise 240 °C ye kadar kararlıdır. 245 °C – 385 °C aralığında ise 1 adet Cl⁻ anyonunun, 385 °C – 650 °C de ise 1 adet BrPyAc⁻ ligandının yapıda uzaklaştığı düşünülmektedir. Bu kompleks için bozunma ürünü ise PbO’tir.



Şekil 4.34: [Co(BrPyAc)₂(H₂O)₂] (**1**) ve [Ni(BrPyAc)₂(H₂O)₂] (**2**) bileşiklerine ait TGA eğrileri.



Şekil 4.35: [Cu(BrPyAc)₂]_n (3) ve [Zn(BrPyAc)₂(H₂O)] (4) bileşiklerine ait TGA eğrileri.



Şekil 4.36: [Cd(BrPyAc)₂]_n (5) ve [Pb(BrPyAc)(Cl)]_n (6) bileşiklerine ait TGA eğrileri.

KAYNAKLAR

- [1] S. R. Batten, S. M. Neville, D. R. Turner, (2009), *Coordination Polymers, Design, Analysis and Application*, RSC Publishing.
- [2] M.-Chun Hong, L. Chen, (2009), *Design and Construction of Coordination Polymers*, John Wiley & Sons.
- [3] O. L. Ortiz, L. D. Ramírez, (2012), *Coordination Polymers and Metal-Organic Frameworks: Properties, Types, and Applications*, Nova Science Publishers.
- [4] Groom C. R., Bruno, I. J, Lightfoot M. P., Ward, S. C, (2016), *Acta Crystallographica Section B*, 72, 171-179.
- [5] Furukawa, H., Ko, N., Go, Y. B., Aratani, N., Choi, S. B., Choi, E., Yazaydin, A. O., Snurr, R. Q., O’Keeffe, M., Kim, J., Yaghi, O. M., (2010), “Ultrahigh porosity in metal-organic frameworks”, *Science*, 329, 424-428.
- [6] Farha, O. K., Eryazıcı, İ., Jeong, N. C., Hauser, B. G., Wilmer, C. E., Sarjeant, A. A., Snurr, R. Q., Nguyen, S. T., Yazaydin, A. Ö., Hupp, J. T., (2012), “Metal–Organic Framework Materials with Ultrahigh Surface Areas: Is the Sky the Limit?”, *Journal of the American Chemical Society*, 134, 15016–15021.
- [7] Robin, A. Y., 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, 2127–2157.
- [8] Furukawa, H., Cordova, K. E., Keeffe M. O., Yaghi, O. M., (2013), “The chemistry and applications of metal-organic frameworks”, *Science*, 341, 1230, 444.
- [9] Andrews, M. B., Cahill C. L., (2012), “Utilizing hydrogen bonds and halogen–halogen interactions in the design of uranyl hybrid materials”, *Dalton Transactions*, 41, 3911-3914.
- [10] Cavallo, G., Metrangolo, P., Milani, R., Pilati, T., Priimagi, A., Resnati, G., G. Terraneo, (2016), “The Halogen Bond”, *Chemical Reviews*, 116, 2478-2601.
- [11] R. C. Mehrotra, *Metal Carboxylates*, (1983), Academic Press Inc.: London.
- [12] Rardin R. L. , Tolman W. B., Lippard S. J., (1991), “Monodentate carboxylate complexes and the carboxylate shifts: implications for polymetalloprotein structure and function, *New Journal of Chemistry*, 15, 417-430.

- [13] Zavakhina, M. S., Samsonenko, D. G., Yutkin, M. P., Dybtsev, D. N. Fedin, V. P., (2013), "Synthesis, crystal structure, and luminescence properties of coordination polymers based on cadmium isonicotinate", *Russian Journal of Coordination Chemistry*, 39, 321-327.
- [14] Liu, D.-Sheng, Chen, W.-Tong, Ye, G.-Ming, Zhang J., Sui Y., (2017), "Synthesis and characterization of a multifunctional inorganic–organic hybrid mixed-valence copper(I/II) coordination polymer: {[CuCN][Cu(isonic)₂]}_n", *Journal of Solid State Chemistry*, 256, 14-18.
- [15] Tella, A. C., Olawale, M. D., Neuburger, M., Obaleye, J. A., (2017), "Synthesis and crystal structure of Cd-based metal-organic framework for removal of methyl-orange from aqueous solution", *Journal of Solid State Chemistry*, 255, 157-166.
- [16] Zhu, W.-Hua, Xiong, X., Gao, C., Li, S., Zhang, Y., Wang, J., Zhang, C., Powell, A. L., Gao, S., (2017), "A family of one-dimensional lanthanide complexes bridged by two distinct carboxylate ligands with the Dy analogue displaying magnetic relaxation behaviour", *Dalton Transactions*, 46, 14114-14121.
- [17] Luo, J., Jiang, F., Wang, R., Han, L., Lin, Z., Cao, R., Hong, M., (2004), "Self assembly of a 2D bilayer Cd(II)-organic framework with mixed nicotinate/dicyanoamide ligands", *Journal of Molecular Structure*, 707, 211-216.
- [18] Y. Yao, Q. Cai, H. Kou, H. Li, D. Wang, R. Yu, Y. Chen, X. Xing, (2004), "Self-assembly of a Novel Manganiferous Coordination Polymer with Mixed Ligands", (200 Chemistry Letters, 33, 1270-1271.
- [19] Moore J. W., Glick, M. D., Baker W. A., (1972), "Crystal structures of hydrated lanthanide(III) nicotinate, La₂(C₅H₄NCO₂)₆(H₂O)₄ and Sm₂(C₅H₄NCO₂)₆(H₂O)₄" *Journal of the American Chemical Society*, 1858-1865.
- [20] Baltacı, D., Karaca, A., Soytürk, M., Seymen, M., Tanrıverdi, M. H., (2010), "Liver Toxicity Resulted From Ingestion of Chromium Picolinate", *Konuralp Tıp Dergisi* 2(1), 32-34.
- [21] Huang, D., Wang, W., Zhang, X., Chen C., Chen, F., Liu, Q., Liao, D., Li, L., Sun, L., (2004), "Synthesis, Structural Characterizations and Magnetic Properties of a Series of Mono-, Di- and Polynuclear Manganese Pyridinecarboxylate Compounds" *European Journal of Inorganic Chemistry*, 1454-1464.
- [22] Liyanage, R. Yang, Q. Fang, M. Li, D. Lu, J. Y., (2018), "A μ₃-oxo-centered mixed-valence triiron coordination polymer constructed by 5-bromonicotinato ligands" *Inorganic Chemistry Communications*, 92, 121-124.

- [23] Calahorro, A. J., Lopez-Viseras, M. E., Salinas-Castillo, A., Fairen-Jimenez, D., Colacio, E. , Cano, J., Rodriguez-Dieguez, A., (2012), “Novel metal–organic frameworks based on 5-bromonicotinic acid: Multifunctional materials with H₂ purification capabilities” *CrystEngComm*, 14, 6390-6393.
- [24] Cui, Y.-Hui, Liang, X. –Xiao, Gu, J.-Zhong, Wu, J., Kirillov, A. M., (2016), “Self-assembly synthesis, structural features, reversible temperature-induced dehydration/hydration, and magnetic and luminescence properties of lanthanide(III) compounds derived from 5-fluoronicotinic acid”, *CrystEngComm*, 18, 2303-2311.
- [25] Gu, J.-Zhong, Wu, J., Kirillov, A. M., Lv, D.-Yu., Tang, Y., Wu, J.-Cai, (2014), “Assembling supramolecular networks by halogen bonding in coordination polymers driven by 5-bromonicotinic acid”, *Journal of Solid State Chemistry*, 213, 256–267.
- [26] Zang, S.-Quan, Fan, Y.-Juan, Li, J.-Bin, Hou, H.-Wei, Mak, T. C. W., (2011), “Halogen Bonding in the Assembly of Coordination Polymers Based on 5-Iodo-Isophthalic Acid”, *Crystal Growth and Design*, 11, 3395–3405.
- [27] Zang, S.-Quan, Dong, M.-Ming, Fan, Y.-Juan, Hou, H.-Wei, Mak, T. C. W., (2012) “Four Cobaltic Coordination Polymers Based on 5-Iodo-Isophthalic Acid: Halogen-Related Interaction and Solvent Effect”, *Crystal Growth and Design*, 12, 1239-1246.
- [28] C. B. Aakeröy, N. Schultheiss, J. Desper, C. Moore, (2007), “Attempted assembly of discrete coordination complexes into 1-D chains using halogen bonding or halogen···halogen interactions”, *CrystEngComm*, 9, 421-426.
- [29] APEX2. (2014), Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin. .
- [30] SAINT, (2013), Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin..
- [31] SADABS, (2014), Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin..
- [32] Bruker, SHELXTL, (2010), Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin..
- [33] Sheldrick, G. M., (2015), “SHELXT – Integrated space-group and crystal-structure determination”, *Acta Crystallographica Section C* , 71 (1), 3–8.
- [34] Sheldrick, G. M., (2015), “Crystal structure refinement with SHELXL”, *Acta Crystallographica Section C* , 71 (1), 3–8.
- [35] Macrae, C. F., Edgington, P. R., McCabe, P., Pidcock, E., Shields, G. P., Taylor, R.; Towler, M., Van De Streek, J., (2006), “Mercury: Visualization and Analysis of Crystal Structures”, *Journal of Applied Crystallography*, 39 (3), 453–457.

- [36] Spek, A. L., (2009), "Structure Validation in Chemical Crystallography". *Acta Crystallographica Section D*, 65 (2), 148–155.
- [37] Blatov, V. A., Shevchenko, A. P., Proserpio, D. M., (2014), "Applied Topological Analysis of Crystal Structures with the Program Package ToposPro", *Crystal Growth and Design*, 14 (7), 3576–3586.
- [38] Kulkarni S. S., Newman, A. H., (2007), "Design and synthesis of novel heterobiaryl amides as metabotropic glutamate receptor subtype 5 antagonists", *Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters*, 17, 2074–2079.
- [39] Tan, G., (2016), "A method for synthesizing chromium picolinate from 2-cyanopyridine", *Sichuan Sunrising Fine Chemical Co., Ltd., Peop. Rep. China*, CN 105541707.
- [40] Wu, Q., Chen, G., Wang, S., Tan, W., Zhang, Y., Yao, Z., (2013), "Method for preparing chromium picolinate by one-step process", *China Animal Husbandry Industry Co., Ltd., Peop. Rep. China*, CN 103319401.
- [41] Chen, Y., Gao, Q., Chen, W., Dao, D., Li, Y., Liu, W., Li, W., (2015), "erometallic SrII-MII (M=Co, Ni, Zn and Cu) Coordination Polymers: Synthesis, Temperature-Dependent Structural Transformation, and Luminescent and Magnetic Properties" *Chemistry - An Asian Journal*, 10, 411-421.
- [42] Xu, Y., Yuan, D.-Q., Lin, Z.,-Z., Wu, B.-L., Luo, J.-H., Hong, M.-C., (2004), "catena-(bis(m2-pyridine 2,5-dicarboxylato)-hexaaqua-di-cobalt(ii) tetrahydrate) ve catena-(bis(dimethylammonium) bis(m2-pyridine 2,5-dicarboxylato)-cobalt(ii))", *Chinese Journal of Structural Chemistry*, 23, 1230.
- [43] Xie, C., Zhang, B., Wang, X., Wang, R., Shen, G., Shen, D., (2007), "The synthesis and structure of a novel alternating 1-D cobalt coordination polymer $[\text{Co}(\text{2,5-PDC})_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ", *Journal of Chemical Crystallography*, 37, 25-29.
- [44] Kumagai, H., Sobukawa, H., Kurmoo, M., (2008), "Hydrothermal syntheses, structures and magnetic properties of coordination frameworks of divalent transition metals", *Journal of Materials Science*, 43, 2123-2130.
- [45] Sileo, E. E., de Araujo, A. S., Rigotti, G., Piro, O. E., Castellano, E. E., (2003), "Solid state coordination chemistry of pyridinedicarboxylic acid isomers. III Synthesis and crystal structures of complexes of Zn and Ni with lutidinic acid (lutidinic=2,4-pyridinedicarboxylic)", *Journal of Molecular Structure*, 644, 67-76.
- [46] Beatty, A. M., Helfrich, B. A., Hogan, G. A., Reed, B. A., (2006), "Metal-Containing Dicarboxylic Acids as Building Blocks for Lamellar Inorganic–Organic Hybrid Networks", *Crystal Growth and Design*, 6, 122-126.

- [47] Dogan, D., Colak, A. T., Sahin, O., Tunc, T., Celik, O., (2015), "The syntheses, crystal structures, spectroscopic and thermal characterization of new pyridine-2,5-dicarboxylate compounds", *Polyhedron*, 93, 37-45.
- [48] Mahata, P., Ramya, K. V., Natarajan, S., (2009), "Reversible Water Intercalation Accompanied by Coordination and Color Changes in a Layered Metal–Organic Framework", *Inorganic Chemistry*, 48, 4942-4951.
- [49] Bondi, A., (1964), "van der Waals Volumes and Radii", *Journal of Physical Chemistry*, 68, 441-451.
- [50] He, R., Liang, Q., Song, H.-H., Wei, Z., (2010), "A series of three-dimensional 3d–4f heterometallic coordination frameworks based on pyridinedicarboxylic acid", *Structural Chemistry*, 21, 923-929.
- [51] Jorik, V., Scholtzova, E., Repicka, Z., Valigura, D., (2011), "Powder diffraction and solid state DFT study of the trans-bis(5-methylsalicylato)-bis(N,N-diethylnicotinamide)-diaquacopper(II) complex structure", *Zeitschrift für Kristallographie*, 226, 756-761.
- [52] Noro, S., Kitagawa, S., Yamashita, M., Wada, T., (2002), "New microporous coordination polymer affording guest-coordination sites at channel walls", *Chemical Communications*, 222-223.
- [53] Patel, R. N., Patel, D. K., Sodhiya, V. Pd, CSD Communication (Private Communication) (2017), CCDC 862605)
- [54] Addison, A. W., Rao, T. N., Reedijk, J., Rijn, J.van, Verschoor, G. C., (1984), "Synthesis, structure, and spectroscopic properties of copper(II) compounds containing nitrogen–sulphur donor ligands; the crystal and molecular structure of aqua[1,7-bis(N-methylbenzimidazol-2'-yl)-2,6-dithiaheptane]copper(II) perchlorate", *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 1349-1356.
- [55] Yoshikawa, Y., Ueda, E., Kawabe, K., Miyake, H., Takino, T., Sakurai, H., Kojima, Y., (2002), "Development of new insulinomimetic zinc(II) picolinate complexes with a Zn(N2O2) coordination mode: structure characterization, in vitro, and in vivo studies", *Journal of Biological Inorganic Chemistry*, 7, 68-73.
- [56] Pons, J., March, R., Rius, J., Ros, J., (2004), "Zinc complexes of 6-methyl-2-pyridinecarboxylic acid. Crystal structure of [Zn(MeC5H3NCOO)2(H2O)] · H2O", *Inorganica Chimica Acta*, 357, 3789-3792.
- [57] Tabatabaee, M., Aghabozorg, H., Nasrolahzadeh, R., Roshan, L., Firoozi, N., (2008), "Butane-1,4-diammonium bis-(pyridine-2,6-dicarboxylato-[kappa]3O2,N,O6)cadmate(II) dihydrate" *Acta Crystallographica Section E*, 64, m1290.

- [58] Fu, A.-Y., Wang, D.-Q., Liu, A.-Z., (2004), "Bis-(ethyl-enedi-ammonium) tris-(pyridine-2,6-di-carboxyl-ato-[kappa]3O,O',N)-cadmium(II) hexahydrate", *Acta Crystallographica Section E*, 60, m1372.
- [59] Aghabozorg, H., Ghadermazi, M., Nakhjavan, B., Manteghi, F., (2008), "Supramolecular Cobalt(II), Copper(II) and Cadmium(II) Complexes Obtained from a Proton Transfer Compound including Pyridine-2,6-dicarboxylate and Propane-1,3-diaminium Ions; Synthesis, Characterization and Crystal Structure", *Journal of Chemical Crystallography*, 38, 135-145.
- [60] Morsali, A., Panjehpour, A., (2012), "Ultrasonic-assisted synthesis of nano-structured lead(II) coordination polymers as precursors for preparation of lead(II) oxide nanoparticles", *Inorganica Chimica Acta*, 391, 210-217.
- [61] Liu, Y., Liu, P., Liu, Q., Pang, L.-Y., Ren, C.-Y., Wang, Y.-Y., (2013), "A new (3,3,6)-connected achiral 3D supramolecular network containing unique helical chains based on 1H-benzimidazole-5,6-dicarboxylato and Pb(II)", *Inorganic Chemistry Communications*, 35, 321-325.
- [62] Li, X.-Q., Zhang, H.-B., Wu, S.-T., Lin, J.-D., Lin, P., Li, Z.-H., Du, S.-W., (2012), "Synthesis, structures and luminescent properties of new Pb(II)/M(I) (M = K, Rb and Cs) frameworks based on dicarboxylic acids: a novel icosahedral Pb₆-M₆ SBU", *CrystEngComm*, 14, 936-944.
- [63] Andrews M. B., Cahill, C. L., (2012), "Utilizing hydrogen bonds and halogen-halogen interactions in the design of uranyl hybrid materials", *Dalton Transactions*, 41, 3911-3914.
- [64] Espallargas, G. M., Brammer, L., Allan, D. R., Pulham, C. R., Robertson, N., Warren, J. E., (2008), "Noncovalent Interactions under Extreme Conditions: High-Pressure and Low-Temperature Diffraction Studies of the Isostructural Metal–Organic Networks (4-Chloropyridinium)₂[CoX₄] (X = Cl, Br)", *Journal of the American Chemical Society*, 130, 9058-9071.
- [65] Deacon, G. B.; Phillips, R. J., (1980), "Relationships between the carbon-oxygen stretching frequencies of carboxylato complexes and the type of carboxylate coordination" *Coordination Chemistry Reviews*, 33, 227-250.

ÖZGEÇMİŞ

Ezgi DEMİRCAN 1990 yılında KOCAELİ’de doğdu. 2009 yılında başladığı Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümünü 2014 yılında başarıyla tamamlayarak, 2015 yılında yüksek lisans eğitimine Gebze Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalında başladı. 2017 yılından bu yana Abdi İbrahim İlaç San. ve A.Ş.’de Kalite Kontrol Analisti olarak çalışmaktadır.

EKLER

Ek A: Tez Çalışması Kapsamında Yapılan Yayınlar

Zorlu, Y., Çoşut, B., Demircan, E., (2018), Construction of Coordination Polymers from Discrete Molecular Structures to Two-Dimensional Layers via In-Situ Ligand Formation” 20. Frühjahrssymposium, 21-24 Mart 2018, Almanya.

Demircan, E., Zorlu, Y., Çoşut, B., (2018), “5-bromopiridin-2-karboksilat ligandı kullanılarak bazı geçiş metal komplekslerinin sentezi, karakterizasyonu ve yapısal özelliklerinin incelenmesi”, GTÜ 3. İnovatif Kimya Bilim Öğrenci Kongresi, Gebze Teknik Üniversitesi, 4 Mayıs 2018, Türkiye.