

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

HEKZAKİS(2-METİL-5-PİRİLOKSİ) SİKLOTRİFOSFAZEN
VE OKTAKİS(2-METİL-5-PİRİLOKSİ)
SİKLOTETRAFOSFAZENİN KOORDİNASYON
POLİMERLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE
BAZI ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

İLKER CABACI
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

GEBZE
2021

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

HEKZAKİS(2-METİL-5-PİRİLOKSİ)
SİKLOTRİFOSFAZEN VE OKTAKİS-
(2-METİL-5-PİRİLOKSİ)
SİKLOTETRAFOSFAZENİN
KOORDİNASYON POLİMERLERİNİN
SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE BAZI
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

İLKER CABACI
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
PROF. DR. YUNUS ZORLU
II. DANIŞMANI
DOÇ. DR. DERYA DAVARCI

GEBZE

2021

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

**SYNTHESIS, CHARACTERIZATION
AND SOME PROPERTIES OF
COORDINATION POLYMERS OF
HEXAKIS(2-METHYL-5-PYRIDYLOXY)
CYCLOTRIPHOSPHAZENE AND
OCTAKIS(2-METHYL-5-PYRIDYLOXY)
CYCLOTETRAPHOSPHAZENE**

İLKER CABACI
**A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF
MASTER OF SCIENCE
DEPARTMENT OF CHEMISTRY**

THESIS SUPERVISOR
PROF. DR. YUNUS ZORLU
II. THESIS SUPERVISOR
ASSOC. PROF. DR. DERYA DAVARCI

GEBZE

2021



YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 05/02/2021 tarih ve 2021/06 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 26/02/2021 tarihinde tez savunma sınavı yapılan İlker CABACI 'nın tez çalışması Kimya Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE (TEZ DANIŞMANI): Prof. Dr. Yunus ZORLU

ÜYE (TEZ DANIŞMANI): Doç. Dr. Derya DAVARCI

ÜYE : Prof. Dr. Gönül YENİLMEZ ÇİFTÇİ

ÜYE : Doç. Dr. Elif ŞENKUYTU

ÜYE : Doç. Dr. Fatih SEMERCİ

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
...../...../..... tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

Prof. Dr. Ümit DEMİR
Gebze Teknik Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ÖZET

Bu tez çalışması sürecinde, öncelikle heksaklorosiklotrifosfazen ve oktaklorosiklotetrafosfazen bileşikleri 2-metil-5-piridiloksi bileşiği ile etkileştirilerek tamamen sübstitüe olmuş heksakis(2-metil-5-piridiloksi)siklotrifosfazen (**L1**) ve oktakis(2-metil-5-piridiloksi)siklotetrafosfazen (**L2**) ligantları elde edildi. Sentezlenen bileşiklerin yapıları MALDI-TOF kütle analizi, ^1H NMR ve ^{31}P NMR spektroskopisi ve tek kristal X-ışını kırınımı yöntemi analizlerinden elde edilen veriler ile aydınlatıldı.

İkinci aşamada **L1** ligantı, tamamlayıcı anyonları farklı gümüş tuzları AgNO_3 (**a**), AgPF_6 (**b**), AgClO_4 (**c**), AgBF_4 (**d**) ve ayrıca HgI_2 (**e**), HgCl_2 (**f**), $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**g**), $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**h**), $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**i**) tuzlarıyla etkileştirilerek tek kristal formda **L1** (a, b, c, d, e, f, g, h ve i) koordinasyon bileşikleri elde edildi. Benzer biçimde **L2** ligantı ile de a-i tuzları etkileştirildi ve AgBF_4 tuzu ile etkileşim sonucu **L2d** koordinasyon bileşiği elde edildi. Elde edilen metal komplekslerin yapıları, FTIR analizi ve tek kristal X-ışınları kırınım ölçümlerinden elde edilen verilerle aydınlatıldı. Komplekslerin kapalı formülleri; $\{[\text{Ag}_3(\text{L1})_2(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2\}_n$ (**L1a**), $\{[\text{Ag}(\text{L1})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{PF}_6)(\text{H}_2\text{O})_2\}_n$ (**L1b**), $\{[\text{Ag}_3(\text{L1})_2(\text{ClO}_4)](\text{ClO}_4)_2\}_n$ (**L1c**), $\{[\text{Ag}_3(\text{L1})_2(\text{BF}_4)(\text{H}_2\text{O})](\text{BF}_4)_2\}_n$ (**L1d**), $\{[\text{Hg}(\text{L1})(\text{I})_2]\}_n$ (**L1e**), $\{[\text{Hg}(\text{L1})(\text{Cl})_2]\}_n$ (**L1f**), $[\text{Mn}(\text{L1})(\text{Cl})_2(\text{H}_2\text{O})]$ (**L1g**), $\{[\text{Co}_2(\text{L1})(\text{Cl})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}](\text{MeCN})(\text{H}_2\text{O})_3\}_n$ (**L1h**), $\{[\text{Ni}(\text{L1})(\text{Cl})_2(\text{H}_2\text{O})]\}_n$ (**L1i**), $\{[\text{Ag}_2(\text{L2})](\text{BF}_4)_2\}_n$ (**L2d**) olarak belirlendi.

X-ışını tek kristal analizi çalışmaları yardımıyla, sentezlenen koordinasyon bileşiklerinin yapısal çeşitlilik sergilediği belirlendi. **L1** ligantı kullanıldığında bir tane sıfır boyutlu (0D) koordinasyon bileşiği, yedi tane bir boyutlu (1D) ve bir tane üç boyutlu (3D) koordinasyon polimeri elde edildi. Koordinasyon polimerlerinde, **L1** ligantının koordinasyon modu, metal atomlarının geometrileri ve kristal ağ özellikleri belirlendi. **L2** ligantı ile sentezlenen **L2d**'nin bir 3D koordinasyon polimeri olduğu tespit edildi. Ayrıca koordinasyon polimerlerinin termal kararlılıkları ve UV-Vis absorpsiyon özellikleri belirlendi.

Anahtar Kelimeler: 2-metil-5-piridiloksi, Siklofosfazen, Koordinasyon Polimeri, Kristal Yapı.

SUMMARY

In the process of this thesis, firstly, hexachlorocyclotriphosphazene and octachlorocyclotetraphosphazene compounds were reacted with the 5-hydroxy-2-methylpyridine compound to synthesized completely substituted hexakis(2-methyl-5-pyridyloxy)cyclotriphosphazene (**L1**) and octakis(2-methyl-5-pyridyloxy)cyclotetraphosphazene (**L2**) ligands. The structures of the synthesized compounds were characterized illuminated by the data obtained from MALDI-TOF mass analysis, ^1H NMR and ^{31}P NMR spectroscopy, single crystal X-ray diffraction analysis.

In the second step, **L1** ligand, complementary anions difference silver salts AgNO_3 (**a**), AgPF_6 (**b**), AgClO_4 (**c**), AgBF_4 (**d**) and also HgI_2 (**e**), HgCl_2 (**f**), $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**g**), $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**h**), was reacted with $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**i**) salts to obtain **L1** (a, b, c, d, e, f, g, h and i) coordination compounds in single crystal form. Similarly, a-i salts were interacted with the **L2** ligand and as a result of the interaction with the AgBF_4 salt, **L2d** coordination compound was obtained. The structures of the metal complexes obtained were characterized with data obtained from FTIR analysis and single crystal X-ray diffraction analysis. The empirical formula of the complexes was designated as; $\{[\text{Ag}_3(\text{L1})_2(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2\}_n$ (**L1a**), $\{[\text{Ag}(\text{L1})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{PF}_6)(\text{H}_2\text{O})_2\}_n$ (**L1b**), $\{[\text{Ag}_3(\text{L1})_2(\text{ClO}_4)](\text{ClO}_4)_2\}_n$ (**L1c**), $\{[\text{Ag}_3(\text{L1})_2(\text{BF}_4)(\text{H}_2\text{O})](\text{BF}_4)_2\}_n$ (**L1d**), $\{[\text{Hg}(\text{L1})(\text{I})_2]\}_n$ (**L1e**), $\{[\text{Hg}(\text{L1})(\text{Cl})_2]\}_n$ (**L1f**), $[\text{Mn}(\text{L1})(\text{Cl})_2(\text{H}_2\text{O})]$ (**L1g**), $\{[\text{Co}_2(\text{L1})(\text{Cl})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{MeCN})(\text{H}_2\text{O})_3\}_n$ (**L1h**), $\{[\text{Ni}(\text{L1})(\text{Cl})_2(\text{H}_2\text{O})]\}_n$ (**L1i**), $\{[\text{Ag}_2(\text{L2})](\text{BF}_4)_2\}$ (**L2d**).

As a result of studies the coordination compounds obtained the have exhibited very different structural diversity. One zero-dimensional (0D), seven one-dimensional (1D) and one three-dimensional (3D) structures were obtained using the **L1** ligand. The coordination mode of the **L1** ligand in the coordination polymers, the geometries of the metal atoms in the coordination polymers and the crystal network properties were determined. It was seen that the **L2d** coordination compound obtained with **L2** ligand was 3D coordination polymer. In addition, thermal stability and UV-Vis absorption properties of coordination polymers were determined.

Keywords: 2-methyl-5-pyridyloxy, Cyclophosphazene, Coordination Polymer, Crystal Structure.

TEŞEKKÜR

Gebze Teknik Üniversitesine başlamamda ve sonrasında desteğini ve mentorluğunu üzerimden eksik etmeyen, iyi kötü her dönemimde benim yanımda olan, sabrını ve ilgisini eksik etmeyen değerli hocam Sayın Prof. Dr. Yunus ZORLU' ya saygı ve şükranlarımı sunarım.

Teze başlamamda, yürütmemde ve bitirmemde emek sahibi olan, karşıma çıkan her zorlukta yanımda bulduğum, her zaman değerli vaktini, bilgisi ve tecrübesini benimle sonuna kadar paylaşan, varlığı ile bana inanç ve güç veren, güler yüzlü ve sabırlı çok kıymetli hocam Sayın Doç. Dr. Derya DAVARCI' ya çok teşekkür eder, kendisine saygılarımı sunarım.

Tez çalışmama sağladığı katkı ve yardımları için sayın Doç. Dr. Elif ŞENKUYTU hocama ve tez izleme komitesinde görüş ve önerileri ile yüksek lisans tez çalışmama katkı sağlayan değerli hocalarım Prof. Dr. Gönül YENİLMEZ ÇİFTÇİ, Doç. Dr. Fatih SEMERCİ' ye teşekkür ederim.

Ders ve tez dönemimde benim yanımda olan ve okula gelemediğim zamanlarda bilgisini benimle paylaşan başta değerli arkadaşım Gizem DEMİR olmak üzere tüm okul arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Yüksek Lisans' a başladığım ilk günden beri manevi desteklerini ve yardımlarını her zaman hissettiğim sevgili eşim Bahar CABACI ve oğlum Poyraz CABACI' ya teşekkür ederim.

Yüksek Lisans eğitimimi destekleyen ve bana iyi kötü her dönemimde destek olan başta değerli yöneticim Ayhan DEMİREL ve Bilim İlaç çalışma arkadaşlarıma saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Son olarak bu günlere gelmemde çok büyük bir emeği olan her zaman azimli, pes etmeyen, dürüst bir kişi olarak beni yetiştiren kendisini hiç unutmadığım ve unutmayacağım sevgili öğretmenim Sayın Aslı BİLGİN TUNCEL' e sevgi saygı ve teşekkürlerimi bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
TABLolar DİZİNİ	xviii
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL BİLGİLER	4
2.1. Siklofosfazenlerin Alkoliz Reaksiyonları	4
2.2. Siklofosfazenlerin Hidroksipiridin Türevleri ile Reaksiyonları	7
2.3. Siklofosfazenlerin Koordinasyon Kimyası	13
2.3.1. Fosfazen Halkasındaki Azota Bağlanarak Koordine Olma Durumu	14
2.3.2. Fosfazen Halkasındaki Fosfora Bağlanarak Koordine Olma Durumu	15
2.3.3. Siklofosfazenlere Bağlı Sübstitüent Üzerindeki Donör Atomlara Bağlanarak Koordine Olma Durumu	16
2.3.4. Halka Azotu ve Sübstitüent Üzerindeki Donör Atoma Bağlanarak Koordine Olma Durumu	19
2.4. Koordinasyon Polimerleri, Önemi ve Kullanım Alanları	21
2.5. Siklofosfazen Bazlı Koordinasyon Polimerleri	23
3. MATERYAL ve YÖNTEM	40
3.1. Laboratuvar İşlemlerinde Kullanılan Kimyasal Maddeler	40
3.2. Tez Kapsamında Kullanılan Cihazlar	41
3.3. Genel İşlemler	42
3.3.1. Trimer ve Tetramer'in Saflaştırılması	42
3.3.2. TLC incelemeleri için Ninhidrin Çözeltisinin Hazırlanması	42
3.3.3. Kuru THF'in Hazırlanması	42

3.4. Deneyisel Çalışmalar ve Sentez İşlemleri	43
3.4.1. Hekzaklorosiklotrifosfazen (Trimer) ile 2-etil-5-piridiloksi Reaksiyonu	43
3.4.2. Oktaklorosiklotetrafosfazen (tetramer) ile 2-metil-5-piridiloksi Reaksiyonu	44
3.4.3. L1 Ligantının AgNO ₃ (a) Tuzu ile Etkileştirilmesi	45
3.4.4. L1 Ligantının AgPF ₆ (b) Tuzu ile Etkileştirilmesi	45
3.4.5. L1 Ligantının AgClO ₄ (c) Tuzu ile Etkileştirilmesi	46
3.4.6. L1 Ligantının AgBF ₄ (d) Tuzu ile Etkileştirilmesi	46
3.4.7. L1 Ligantının HgI ₂ (e) Tuzu ile Etkileştirilmesi	47
3.4.8. L1 Ligantının HgCl ₂ (f) Tuzu ile Etkileştirilmesi	47
3.4.9. L1 Ligantının MnCl ₂ .2H ₂ O (g) Tuzu ile Etkileştirilmesi	48
3.4.10. L1 Ligantının CoCl ₂ .6H ₂ O (h) Tuzu ile Etkileştirilmesi	48
3.4.11. L1 Ligantının NiCl ₂ .6H ₂ O (i) Tuzu ile Etkileştirilmesi	49
3.4.12. L2 Ligantının (a-i) Tuzları ile Etkileştirilmesi	49
3.5. Sentezlenen Bileşiklerin Yapısal Analizleri	50
3.5.1. L1 Ligantının Yapı Analizi	50
3.5.2. L2 Ligantının Yapı Analizi	53
3.5.3. {[Ag ₃ (L1) ₂ (NO ₃)(H ₂ O)](NO ₃) ₂ } _n (L1a) Koordinasyon Polimerinin Yapı Analizi	56
3.5.4. {[Ag(L1)(H ₂ O) ₂](PF ₆)(H ₂ O) ₂ } _n (L1b) Koordinasyon Polimerinin Yapı Analizi	60
3.5.5. {[Ag ₃ (L1) ₂ (ClO ₄)](ClO ₄) ₂ } _n (L1c) Koordinasyon Polimerinin Yapı Analiz	63
3.5.6. {[Ag ₃ (L1) ₂ (BF ₄)(H ₂ O)](BF ₄) ₂ } _n (L1d) Koordinasyon Polimerinin Yapı Analizi	66
3.5.7. {[Hg(L1)(I) ₂]} _n (L1e) Koordinasyon Polimerinin Yapı Analizi	70
3.5.8. {[Hg(L1)(Cl) ₂]} _n (L1f) Koordinasyon Polimerinin Yapı Analizi	73
3.5.9. [Mn(L1)(Cl) ₂ (H ₂ O)] (L1g) Koordinasyon Polimerinin Yapı Analizi	76
3.5.10. {[Co ₂ (L1)(Cl) ₄ H ₂ O) ₂](MeCN)(H ₂ O) ₃ } _n (L1h)	79

Koordinasyon Polimerinin Yapı Analizi	
3.5.11. {[Ni(L1)(Cl)2(H2O)]} _n (L1i) Koordinasyon Polimerinin Yapı Analizi	82
3.5.12. {[Ag2(L2)](BF4)2} _n (L2d) Koordinasyon Polimerinin Yapı Analizi	86
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	88
4.1. L1 ve L2 Ligantları ile Elde Edilen Koordinasyon Polimerlerinin Yapısal Olarak Karşılaştırılması	88
4.2. Ligant ve Koordinasyon Polimerlerinde Fosfazen Halkasının Konformasyonlarının Karşılaştırılması.	90
4.3. Ligant ve Koordinasyon Polimerlerinin ε Değerlerinin Hesaplanması.	92
4.4. Ligant ve Koordinasyon Polimerlerinin Termal Kararlılıkların Karşılaştırılması.	93
KAYNAKLAR	95
ÖZGEÇMİŞ	102
EKLER	103

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler ve</u> <u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklamalar</u>
Å	: Ångström
°C	: Celcius Cinsinden Sıcaklık Birimi
j	: Eşleşme Sabiti
³¹ P	: Fosfor Atomunun 31 Kütle Numaralı İzotopu
Hz	: Hertz
¹ H	: Hidrojen Atomunun 1 Kütle Numaralı İzotopu
K	: Kelvin Cinsinden Sıcaklık Birimi
δ	: Kimyasal Kayma
M ⁺	: Moleküler İyon
M _w	: Molekül Ağırlığı
MeCN	: Asetonitril
Diglim	: Bis eter
DCM	: Diklorometan
E.N	: Erime Noktası
MALDI- TOF	: Matriks ile Desteklenmiş Lazer Desorpsiyon/İyonizasyon Uçuş Zamanı Kütle Spektrometresi
mmol	: Milimol
nm	: Nanometre
NMR	: Nükleer Magnetik Rezonans
TLC	: İnce Tabaka Kromatografisi
THF	: Tetrahidrofuran
TGA	: Termogravimetrik Analiz
UV	: Ultraviyole

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil No:</u>	<u>Sayfa</u>
1.1: Trimerin tek kristal X-ışını kırınımı tekniği ile belirlenen yapısı.	1
1.2: Tetramerin tek kristal X-ışını kırınımı tekniği ile belirlenen yapısı.	2
1.3: Sık çalışılan fosfazen türleri.	2
2.1: Fosfazenlerin alkolatlarla ve alkoller ile tepkimeleri.	4
2.2: Ariloksi ve alkoksi fosfazenlerin tautomerleşme tepkimeleri.	5
2.3: Literatürde bulunan piridiloksi sübstitüe siklotrifosfazen ligantları.	7
2.4: Literatürde bulunan piridiloksi sübstitüe siklotetrafosfazen ligantları.	8
2.5: Piridiloksi sübstitüe siklotetrafosfazen ligantları (1 ve 2).	8
2.6: a) Hekzakis(2-piridiloksi) siklotrifosfazen b) Hekzakis(4-piridiloksi) siklotrifosfazen ligantları.	9
2.7: $N_3P_3(3,2\text{-Obpy})_3$ ve $N_3P_3(2,3\text{-Obpy})_3$ ligantları.	10
2.8: Spiro- $N_3P_3(O_2C_{12}H_8)(OC_5H_4N^2)_4$ ligantı.	10
2.9: Elde edilen hekzakis(3-piridiloksi) siklotrifosfazen ligantı.	11
2.10: Sentezlenen piridiloksi ve bifenil sübstitüe siklotetrafosfazen ligantları.	12
2.11: Sentezlenen dispiro-dipiridiloksi-siklotrifosfazen ligantı.	12
2.12: Sentezlenen dianilin-tetrapiridiloksi-siklotrifosfazen ligantı.	13
2.13: Siklofosfazenlerin koordinasyon davranışları.	13
2.14: 3 Oranında Cu(II)asetat ile siklofosfazen ligantının kompleksi.	14
2.15: Amin türevi tetramerin $PtCl_2$ ile kompleksleşmesi.	15
2.16: Halka fosforunun koordinasyona katıldığı durumlar.	16
2.17: $[N_3P_3[(OC_5H_4N)Mn(CO)_3(bipy)]_6](ClO_4)_6$ hekzakatyonik kompleksi.	17
2.18: $[L(CuCl_2)_2]$ kompleksinin kristal yapısı.	18
2.19: $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ tuzu ve hekzakis(3-piridiloksi)siklotrifosfazen ligantı ile sentezlenen kompleksin kristal yapısı.	18
2.20: Piridiloksisiklofosfazenin heterometalik Zn(II)/Cu(II) koordinasyon polimerinin kristal yapısı.	19

2.21:	Hekzakis(2-piridiloksi) siklotrifosfazen ile CuCl_2 'ün trinükleer kompleksinin ORTEP diyagramı.	20
2.22:	Yapısal izomer Ni(II) komplekslerinin kristal yapıları.	20
2.23:	$[\text{L}(\text{CuCl})_2](\text{PF}_6)_2$ kompleks bileşiğinin kristal yapısı.	21
2.24:	1D yapı (a), 2D (b) ve 3D (c) koordinasyon polimerlerinin temsili gösterimi.	22
2.25:	Koordinasyon polimerlerinin potansiyel kullanım alanları.	23
2.26:	$\text{AgSO}_3\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ ($n=12, 14, 16, 18$) koordinasyon polimerinin yapısı.	24
2.27:	$[\text{AgL}]\text{PF}_6$ koordinasyon polimerinin kristal yapısı.	25
2.28:	$[\text{AgL}]\text{PF}_6$ koordinasyon polimerinin 3D supramoleküler ağ yapısı.	25
2.29:	Sentezlenen $\{[\text{AgL}](\text{PF}_6).0.5\text{CH}_3\text{CN}.0.5\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}\}_n$ koordinasyon polimerinin tek kristal ve 1D zincir yapısı.	26
2.30:	$[\text{AgL}^R](\text{PF}_6).\text{Et}_2\text{O}.2\text{MeCN}\}_n$ kompleksinin 1D zincir yapısı.	27
2.31:	$1\text{D } \text{N}_3\text{P}_3(\text{OC}_5\text{H}_4\text{N}_3)_6\}_2\{\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NO}_3)\}_2\{\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)\}_2\}_n$ $[\text{NO}_3]-2n\cdot 4n\text{H}_2\text{O}\cdot n\text{CH}_3\text{OH}$ kompleksinin 1D zincir yapısı.	27
2.32:	$[\{\text{spiro-}\text{N}_3\text{P}_3(\text{O}_2\text{C}_{12}\text{H}_8)(\text{O}-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_3)_4\}_2\{\text{Cd}(\text{CH}_3\text{OH})_2(\text{NO}_3)_2\}_2 - \text{Cd}(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})\}_n]$ polimerinin yapısı.	28
2.33:	AgNO_3 ile sentezlenen $\{[\text{Ag}_2(\text{HPCP})].(\text{NO}_3)_2.\text{H}_2\text{O}\}_n$ koordinasyon polimerinin tek kristal ve 3D çerçeve yapısı.	28
2.34:	AgPF_6 ile sentezlenen $\{[\text{Ag}_2(\text{HPCP})(\text{CH}_3\text{CN})].(\text{PF}_6)_2\}_n$ koordinasyon polimerinin tek kristal ve 2D polimerik yapısı.	29
2.35:	AgClO_4 ile sentezlenen $\{[\text{Ag}_2(\text{HPCP})(\text{CH}_3\text{CN})].(\text{ClO}_4)_2\}_n$ koordinasyon polimerinin tek kristal ve 2D tabakalı yapısı.	30
2.36:	$\text{AgCH}_3\text{PhSO}_3$ ile sentezlenen $([\text{Ag}_3(\text{HPCP})(\text{CH}_3\text{PhSO}_3)_3]_n)$ koordinasyon polimerinin tek kristal ve 2D tabakalı yapısı.	30
2.37:	AgBF_4 ile sentezlenen $[\text{Ag}_2(\text{HPCP})(\text{CH}_3\text{CN})(\text{BF}_4)_2]_n$ koordinasyon polimerinin tek kristal ve 3D polimerik çerçeve yapısı.	31
2.38:	AgCF_3SO_3 ile sentezlenen $\{[\text{Ag}(\text{HPCP})].(\text{CF}_3\text{SO}_3)\}_n$ koordinasyon polimerinin tek kristal ve 3D çerçeve yapısı.	32
2.39:	ZnCl_2 ile sentezlenen $[\text{Zn}_2(\text{HPCP})\text{Cl}_4]_n$ koordinasyon polimerinin tek kristal ve 3D çerçeve yapısı.	33

2.40:	CdCl ₂ ile sentezlenen [Cd(HPCP) ₂ Cl ₂] _n .2H ₂ O koordinasyon polimerinin tek kristal ve 2D tabakalı yapısı.	33
2.41:	HgCl ₂ metal tuzu ile sentezlenen [Hg ₂ (HPCP)Cl ₄] _n koordinasyon polimerinin tek kristal ve 2D tabakalı yapısı.	34
2.42:	AgPF ₆ ile sentezlenen {[Ag(L)].(PF ₆). (CH ₃ CN)} _n koordinasyon polimerinin tek kristal ve 1D zincir yapısı.	35
2.43:	MnCl ₂ ile sentezlenen {[Mn(L)(Cl) ₂ (H ₂ O)].(CH ₃) ₂ CO)} _n koordinasyon polimerinin tek kristal ve 1D zincir yapısı.	36
2.44:	CoCl ₂ ile sentezlenen {[Co(L)(Cl) ₂]} _n koordinasyon polimerinin tek kristal ve 1D zincir yapısı.	36
2.45:	ZnCl ₂ ile sentezlenen {[Zn(L)(Cl) ₂]} _n koordinasyon polimerinin tek kristal ve 1D zincir yapısı.	37
2.46:	HgI ₂ ile sentezlenen {[Hg(L)(I) ₂]} _n koordinasyon polimerinin tek kristal ve 1D zincir yapısı.	37
2.47:	HgCl ₂ ile sentezlenen {[Hg(L)(Cl) ₂]} _n .(ACN) _{0.341} koordinasyon polimerinin tek kristal ve 1D zincir yapısı.	38
2.48:	HgCl ₂ ile sentezlenen {[Hg(AnPyCp)(Cl) ₂].CH ₃ CN} _n koordinasyon polimerinin tek kristal ve 1D zincir yapısı.	39
2.49:	HgI ₂ ile sentezlenen {[Hg ₂ (AnPyCp)(I) ₄].CH ₃ CN} _n koordinasyon polimerinin tek kristal ve 1D zincir yapısı.	39
3.1:	Trimer ile 2-metil-5-piridiloksi tepkimesi.	43
3.2:	Tetramer ile 2-metil-5-piridiloksi reaksiyonu.	44
3.3:	L1 ligantının AgNO ₃ (a) tuzu ile etkileştirilmesi.	45
3.4:	L1 ligantının AgPF ₆ (b) tuzu ile etkileştirilmesi.	45
3.5:	L1 ligantının AgClO ₄ (c) tuzu ile etkileştirilmesi.	46
3.6:	L1 ligantının AgBF ₄ (d) tuzu ile etkileştirilmesi.	46
3.7:	L1 ligantının HgI ₂ (e) tuzu ile etkileştirilmesi.	47
3.8:	L1 ligantının HgCl ₂ (f) tuzu ile etkileştirilmesi.	47
3.9:	L1 ligantının MnCl ₂ .2H ₂ O (g) tuzu ile etkileştirilmesi.	48
3.10:	L1 ligantının CoCl ₂ .6H ₂ O (h) tuzu ile etkileştirilmesi.	48
3.11:	L1 ligantının NiCl ₂ .6H ₂ O (i) tuzu ile etkileştirilmesi.	49
3.12:	L2 ligantının AgBF ₄ (d) tuzu ile etkileştirilmesi.	50
3.13:	L1 ligantının yapısı.	50

3.14:	L1 ligantının proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu.	51
3.15:	L1 ligantının FTIR spektrumu.	51
3.16:	L1 ligantının kütle analizi.	52
3.17:	L1 ligantının tek kristal X-ışını kırınımı ölçümüyle belirlenen yapısı.	52
3.18:	L2 ligantının yapısı.	53
3.19:	L2 ligantının proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu.	53
3.20:	L2 ligantının FTIR spektrumu.	54
3.21:	L2 ligantının kütle analizi.	55
3.22:	L2 ligantının tek kristal X-ışını kırınımı ölçümüyle belirlenen yapısı.	55
3.23:	L1a bileşiğinin yapısı.	56
3.24:	L1a koordinasyon polimerinin FTIR spektrumu.	56
3.25:	L1a koordinasyon polimerinin kristal yapısı.	57
3.26:	L1a koordinasyon polimerinin 1D zincir yapısı.	58
3.27:	L1a koordinasyon polimerinin UV spektrumu	59
3.28:	L1a koordinasyon polimerinin TGA grafiği.	59
3.29:	L1b bileşiğinin yapısı.	60
3.30:	L1b koordinasyon polimerinin FTIR spektrumu.	60
3.31:	L1b koordinasyon polimerinin kristal yapısı.	61
3.32:	L1b koordinasyon polimerinin 1D zincir yapısı.	61
3.33:	L1b koordinasyon polimerinin UV spektrumu	62
3.34:	L1b koordinasyon polimerinin TGA grafiği.	62
3.35:	L1c bileşiğinin yapısı.	63
3.36:	L1c koordinasyon polimerinin FTIR spektrumu.	63
3.37:	L1c koordinasyon polimerinin kristal yapısı.	64
3.38:	L1c koordinasyon polimerinin 3D çerçeve yapısı.	65
3.39:	L1c koordinasyon polimerinin UV spektrumu.	65
3.40:	L1c koordinasyon polimerinin TGA grafiği.	66
3.41:	L1d bileşiğinin yapısı.	66
3.42:	L1d koordinasyon polimerinin FTIR spektrumu.	67
3.43:	L1d koordinasyon polimerinin kristal yapısı.	68
3.44:	L1d koordinasyon polimerinin 1D zincir yapısı.	68

3.45:	L1d koordinasyon polimerinin UV spektrumu.	69
3.46:	L1d koordinasyon polimerinin TGA grafiği.	69
3.47:	L1e bileşiğinin yapısı.	70
3.48:	L1e koordinasyon polimerinin FTIR spektrumu.	70
3.49:	L1e koordinasyon polimerinin kristal yapısı.	71
3.50:	L1e koordinasyon polimerinin 1D zincir yapısı.	71
3.51:	L1e koordinasyon polimerinin UV spektrumu.	72
3.52:	L1e koordinasyon polimerinin TGA grafiği.	72
3.53:	L1f bileşiğinin yapısı.	73
3.54:	L1f koordinasyon polimerinin FTIR spektrumu.	73
3.55:	L1f koordinasyon polimerinin kristal yapısı.	74
3.56:	L1f koordinasyon polimerinin 1D zincir yapısı.	74
3.57:	L1f koordinasyon polimerinin UV spektrumu.	75
3.58:	L1f koordinasyon polimerinin TGA grafiği.	75
3.59:	L1g bileşiğinin yapısı.	76
3.60:	L1g koordinasyon polimerinin FTIR spektrumu.	76
3.61:	L1g moleküler kristal yapısı.	77
3.62:	L1g koordinasyon polimerinin UV spektrumu.	78
3.63:	L1g koordinasyon polimerinin TGA grafiği.	78
3.64:	L1h bileşiğinin yapısı.	79
3.65:	L1h koordinasyon polimerinin FTIR spektrumu.	79
3.66:	L1h koordinasyon polimerinin kristal yapısı.	80
3.67:	L1h koordinasyon polimerinin 1D zincir yapısı.	81
3.68:	L1h koordinasyon polimerinin UV spektrumu.	81
3.69:	L1h koordinasyon polimerinin TGA grafiği.	82
3.70:	L1i bileşiğinin yapısı.	82
3.71:	L1i koordinasyon polimerinin FTIR spektrumu.	83
3.72:	L1i koordinasyon polimerinin kristal yapısı.	84
3.73:	L1i koordinasyon polimerinin 1D zincir yapısı.	84
3.74:	L1i koordinasyon polimerinin UV spektrumu.	85
3.75:	L1i koordinasyon polimerinin TGA grafiği.	85
3.76:	L2d bileşiğinin yapısı.	86
3.77:	L2d koordinasyon polimerinin kristal yapısı.	86

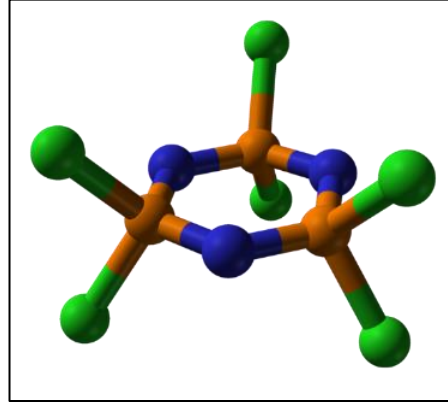
3.78:	L2d koordinasyon polimerinin 3D çerçeve yapısı.	87
4.1:	L1 ligantı ve L1 ligantı ile elde edilen bileşiklerin fosfazen halkalarındaki konformasyonları.	90
4.2:	L1 ligantı ve L1 ligantı ile elde edilen bileşiklerin UV-Vis absorpsiyon grafikleri.	93

TABLÖLAR DİZİNİ

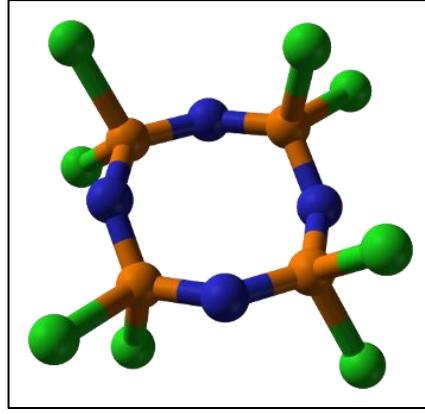
<u>Tablo No:</u>	<u>Sayfa</u>
3.1: Sentez, ayırma ve saflaştırma işlemlerinde kullanılan kimyasal maddeler.	42
3.2: Laboratuvar işlemlerinde ve yapı aydınlatma çalışmalarında kullanılan cihazlar.	43
4.1: Bileşikler ve Q_T değerleri	91
4.2: UV-Vis Epsilom (ϵ) değerleri tablosu.	92
4.3: İlk bozulma başlangıç sıcaklıkları tablosu.	94

1. GİRİŞ

Fosfazenler ilk olarak, 1834 yılında Wöhler ve Liebig tarafından fosfor pentaklorürün (PCl_5) ve amonyakın (NH_3) etkileşmesi sonucunda fosfam (NPNH)_n ve az bir miktar aydınlatılamayan kristal yapıda ürün elde etmeleriyle ortaya çıkmıştır [1]. Laurent ve Gerhardt 1844 tarihinde fosfazenlerin deneysel formülünü NPCl_2 olarak belirtmiş ve daha sonra Wichelhaus, Gladstone ve Holmes fosfazenlerin kapalı formüllerinin (NPCl_2)₃ biçiminde olduğu kanıtlamışlardır. 1850 yılında en basit kapalı formülü NPCl_2 olan bileşiğin halkalı $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$ yapısında olduğunu ilk kez H. N. Stokes önermiştir [2]. İlk X ışını yapı incelemesi 1936 yılında Meyer ve araştırma grubu tarafından yapılmıştır [3]. Hekzaklorosiklofosfazatrienin (trimer) yapısı 1943 de Brockway ve Bright tarafından tekrar incelenmiştir [4]. Bu çalışma sonucu yapıda azot ve fosfor atomlarının birbirini takip etmek suretiyle bağlandığı altı üyeli halka düzleminde, her bir fosfor atomuna iki klor atomunun bağlı olduğu bulunmuştur. Trimerde fosfor dört koordinasyonlu ve beş değerlikli, azot ise iki koordinasyonlu ve üç değerliklidir (Şekil 1.1). Oktaklorosiklotetrafosfazatetraen (tetramer) kristal yapısı da şekil 1.2 de verilmiştir [5].

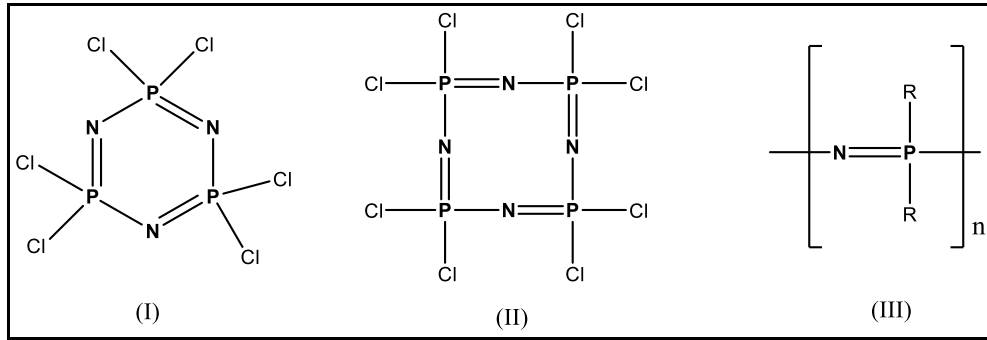


Şekil 1.1: Trimerin tek kristal X-ışını kırınımı tekniği ile belirlenen yapısı.



Şekil 1.2: Tetramerin tek kristal X-ışını kırınımı tekniği ile belirlenen yapısı.

Yaygın olarak kullanılan fosfazen türleri, trimer (I), tetramer (II) ve polimerler (III) olarak bilinir (Şekil 1.3) [6].



Şekil 1.3: Sık çalışılan fosfazen türleri.

Fosfazenler yapılarındaki aktif fosfor halojen bağlarından dolayı kolayca nükleofilik yer değiştirme tepkimesi verirler. Alkol, amin, tiyol gibi türlerle etkileşerek farklı fosfazen türevleri oluşturabilirler. Bağlanan organometalik, organik ve inorganik gruplara göre özellikleri değişiklik gösteren fosfazen bileşikleri hazırlanabilmektedir [7].

Siklofosfazenlerin, biyolojik aktivite, sıvı kristallik, katalizör, ısıya dayanıklılık ve gaz adsorbsiyonu özellikleri gibi uygulama alanları ile ilgili çok sayıda çalışma yapıldığı rapor edilmiştir [8-20]. Koordinasyon kimyası da uygulama alanlarından biridir. Siklofosfazenler donör atom içeren gruplar ile süstitüe edildiklerinde çok dişli ligant olarak davranırlar. Son yıllarda siklofosfazenlerin ligant davranışı ile ilgili çok sayıda çalışma yapılmıştır [21-22]. Bu tez çalışması da koordinasyon kimyası alanındadır.

Tez kapsamında yöntem ve materyal bölümünde belirtilen teknikler uygulandı. Ligant üzerindeki donör azot atom sayısının artmasının, metal ile koordinasyon kabiliyetinin ve koordinasyon çeşitliliğini arttıracakını düşündüğü için **L1** ve **L2** ligantı tasarlanmıştır. Bu doğrultuda trimer ve tetramer bileşikler, N-donör atomu içeren 2-metil-5-piridiloksi ile etkileştirilerek, tamamen piridiloksi grupları ile süstitüe edilmiş siklofosfazen bileşikler (**L1** ve **L2**) sentezlendi. Sentezlenen ligantların yapısal karakterizasyonları FTIR, MS, ^{31}P ve ^1H NMR gibi spektroskopik yöntemlerin yardımıyla yapıldı. Bunun yanında **L1** ve **L2** bileşiklerinin kristal yapıları tek kristal X-ışını kırınımı metodu kullanılarak aydınlatıldı. **L1** ve **L2** ligantlarının AgNO_3 (a), AgPF_6 (b), AgClO_4 (c), AgBF_4 (d), HgI_2 (e), HgCl_2 (f), $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (g), $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (h), $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (i) tuzları ile yapılan solvotermal reaksiyon çalışmaları (asetonitril veya etanol çözücü ortamında) sonucunda 10 adet siklofosfazen koordinasyon polimeri (**L1(a-i)** ve **L2d**) sentezlendi. Sentezlenen bileşiklerin yapıları tek kristal X-ışını kırınımı metodundan elde edilen verilerle aydınlatıldı. Koordinasyon polimerlerinde, ligantların koordinasyon modları, metal atomlarının koordinasyon geometrileri ve koordinasyon polimerlerinin ağ yapıları belirlendi. (**L1(a-i)**) koordinasyon polimerlerinin termal özellikleri termogravimetrik analiz (TGA) yöntemi ile incelendi. L1 ligantının termal kararlılığının, kendisinden elde edilen koordinasyon polimerlerine göre yüksek olduğu tespit edildi. Ayrıca L1 ligantının ve sentezlenen koordinasyon polimerlerinin UV özellikleri araştırıldı ve bileşiklerin belirli bir konsantrasyonda asetonitril ortamındaki epsilom (ϵ) değerleri hesaplandı.

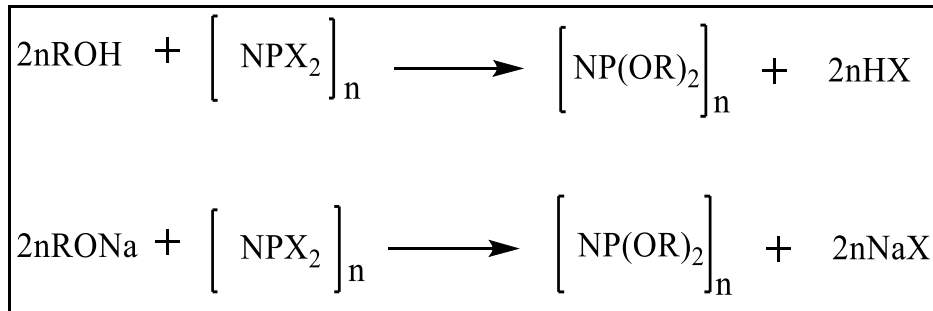
Tez çalışmalarında yapılan sentez, ayırma, saflaştırma ve yapı karakterizasyon çalışmaları Gebze Teknik Üniversitesi, Kimya Bölümü, Araştırma ve Analiz Laboratuvarları'nda yapıldı.

2. KURAMSAL BİLGİLER

2.1. Siklofosfazenlerin Alkoliz Reaksiyonları

Fosfazenlerin fenol ya da alkol gibi bileşikler ile yer değiştirme reaksiyonları basit bir biçimde oluşur. Fenoller ve alkollerle gerçekleşen yer değiştirme tepkimeleri çoğunlukla nongeminal bağlanma yolunu tercih eder. Aromatik alkoller ile olan tepkimeler büyük oranda “fenoliz tepkimeleri” şeklinde adlandırılır. Alkoliz tepkimelerinde çoğunlukla fenollerin veya alkollerin sodyum tuzları hazırlanır ve tepkime ortamında sodyum klorür tuzu meydana gelir. Fenol veya alkolün direk eklendiği reaksiyonlarda oluşan hidrojen halojenürleri yakalamak ve tepkime aktifliğini arttırmak amacıyla ortama potasyum karbonat ya da trietilamin gibi bazlar eklenir [23].

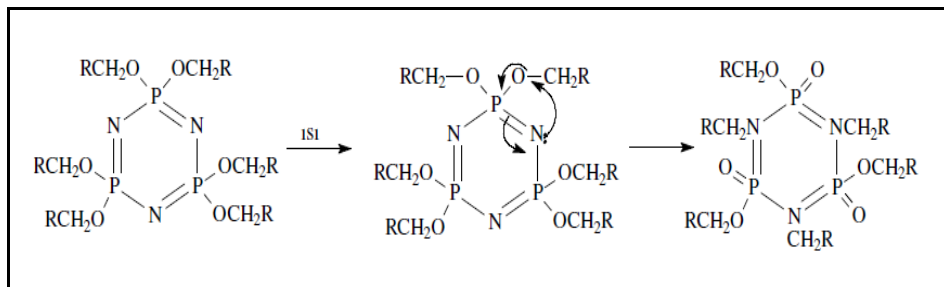
Siklofosfazenlerin diol, fenol, alkol, vb. nükleofiller ile tepkimeleri fosfazen kimyasında en yaygın yapılan tepkimelerdir. Tepkime sırasında düşük miktarda yan ürün meydana gelir ve elde edilen fosfazen bileşikleri çoğunlukla basit bir biçimde saflaştırılan ve yapısal özellikleri aydınlatılabilen kararlı bileşiklerdir. Alkoksifosfazen yapıları, siklofosfazenlerin organik çözücü içerisinde, (i) fenol ya da alkollerin sodyum tuzlarının etkileştirilmesi sonucu elde edilir, (ii) fenol ya da alkollerin trietilamin ya da piridin benzeri tuz tutucu şartlarda tepkimeleri sonucu elde edilir [24]. Sodyum tuzları çeşitli uygulamalarla (fenol ya da alkol sodyumhidrür ile tepkimeye sokularak veya tepkime ortamına su bulundurmeyen sodyumkarbonat ilave edilerek) elde edilebilir. Tepkimeler yaygın olarak aşağıdaki biçimde (Şekil 2.1) şematize edilebilir. ROH nükleofili, rastgele bir kararlı diol ya da alkoü temsil edebilir. Bu metot ile pek çok fosfazen türevi bileşikler elde edilmiştir [25].



Şekil 2.1: Fosfazenlerin alkolatlarla ve alkoller ile tepkimeleri.

Siklofosfazenlerin Alkoller ile tepkimelerine etki eden faktörler:

- a) Farklı süstitüentlerin faktörü: Süstitüe edilen grupların çeşidine göre etkileri farklılık göstermektedir. Örneğin, metoksit, etoksit ve n-propoksit ile geminal- $N_3P_3Cl_2Ph_4$ ve geminal $N_3P_3Cl_4Ph_2$ siklofosfazen bileşiklerinin reaksiyonlarında süstitüsyon seviyesi $N_3P_3Cl_6 > N_3P_3Cl_4Ph_2 > N_3P_3Cl_2Ph_4$ olduğunu görülmüştür. Bu durum fenil gruplarının komşu fosfor atomlarının reaksiyona girme aktivitesini düşürdüğü tezi ile açıklanabilir [25]. Trifloroetanol ile 2,4-diamino- 2,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazen bileşiğinin reaksiyonunda, bir, iki, üç ve dört klor atomunun yer değiştirdiği yapılar sentezlenmiş ve siklofosfazendeki amin gruplarının ciddi bir etkiye sahip olmadığı görülmüştür [26].
- b) Fosfazen zincir veya halka büyüklüğünün faktörü: Tetramer, trimer, diğer oligomerler ve polimerlerin süstitüsyon reaksiyonlarında en basit tepkimeler trimerindir. Örneğin bazik bir ortamda trimer ile katekolün reaksiyonu sonucu spirociklotrifosfazen bileşiği basitçe sentezlenirken, tetramerde izole işlemleri kritik ortamlarda yapılmış, polimerin tepkimesi sonucunda kopmaların gerçekleştiği tespit edilmiştir [26]. Ayrıca trimerde süstitüsyon birçok fenoksit ve alkoksitte 25 °C de ve 12 saatten daha kısa bir süre içerisinde gerçekleşirken, poli(dikloro)fosfazende 70-80 °C de minimum 16 saatte gerçekleşebilmektedir. Büyük kütleli yapılar olduğunda bu kritik şartların daha zor gerçekleşmesi söz konusudur.
- c) Sıcaklık Faktörü: Florlanmamış alkoksi fosfazen türevleri, tek başlarına veya alkil halojenürlü ortamda ısıtıldığında molekül içi göçme tepkimeleri sonrasında tautomerleşerek okzosiklofosfazenleri oluştururlar (Şekil 2.2). Bu tepkimelerin, halka azotunun alkoksi grubundaki α karbonla etkileşimi ile meydana geldiği düşünülmektedir [27].



Şekil 2.2: Ariloksi ve alkoksi fosfazenlerin tautomerleşme tepkimeleri.

Şekil 2.2'deki reaksiyon mekanizması, floroalkoksi ve florofenoksi türlerinde tespit edilmemiştir [28]. Metoksi ve etoksi yapılarının -OR grubu olduğu ortamlarda

bu tepkimeler oda sıcaklığında bile meydana gelir. Bu nedenle bu tip tepkimelerin düşük sıcaklıklarda yapılması gerekmektedir.

d) Çözücü faktörü: Reaksiyonlarda birçok susuz organik çözücü örneğin, piridin, dioksan, ksilen, tetrahidrofuran, dietileter, benzen ve toluen, vb. kullanılabilir. Halojen-fosfor bağlarında hidroliz olmaması amacıyla ortamın susuz ve nemsiz olması şarttır. Bu nedenle tetrahidrofuran ve diokzan türü hidrofilik çözücüler, uygulama öncesi kurutularak içlerindeki nem uzaklaştırılmalıdır. Ortamdaki sodyum tuzlarının çözünürlüğü açısından çözücülerin polaritesi de önemlidir. Çoğunlukla çözücünün, sentezlenen ariloksit veya alkoksiti çözmesi ve tepkime ortamındaki tuzlar üzerinde çözücü özellik göstermemesi beklenir. Ayrıca çözücünün polaritesi, reaksiyonun mekanizması ve tepkime hızı üzerinde etkilidir. Polar çözücüler ariloksit ya da alkoksit iyonlarının iyonlaşmasını arttırır bu nedenle tepkime hızı artar. Genellikle süstitüsyon seviyesi; dimetilformamit>diglim>tetrahidrofuran>benzen> dietileter biçimindedir.

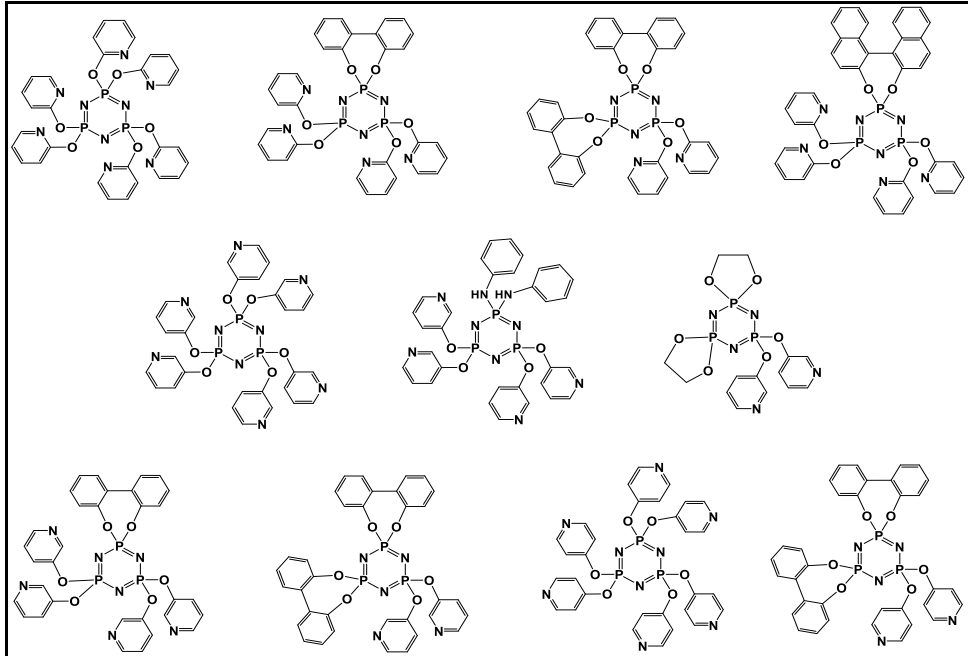
e) Nükleofil çeşidi: Dallanmamış alkoksit türevleri, fenoksit ve dallanmış alkoksit türevlerine istinaden daha basit reaksiyona girerler. Örneğin, tetramer, trimer, ya da poli(dikloro)fosfazen, metoksit, etoksit ve n-propoksit ile çok basit tepkimeye girerken, fenoksit ile daha zor şartlarda reaksiyon verir.

f) Baz faktörü: Pek çok siklofosfazen reaksiyonunda ortama HCl tutucu olarak bir baz ilave edilmelidir. Reaksiyonda meydana gelen NaCl ortamdan filtrasyon ile uzaklaştırılabilir. Fenol ya da alkolün sodyum tuzları, bazen direk sodyum metali kullanılarak da elde edilebilir. Fakat bu yol sodyumun patlama riskinden dolayı tehlikelidir. Güçlü asidik fenoller veya alkoller kullanılıyorsa tuz oluşumunu kolaylaştırmak için potasyum veya sodyum hidroksitler kullanılabilir. Fakat bu yöntem yan tepkimelerin varlığında faydalı değildir. Bu tarz durumlarda tuz tutucu özellikteki trietilamin, piridin veya sodyum karbonat kullanılır. Ortamda kullanılan bazlar bazen fenollerin ya da alkollerin iyonlaşmasını katalizleyebilir. Yavaş ilerleyen bazı fenoliz reaksiyonlarında Na_2CO_3 HCl tutucu olarak kullanışlıdır.

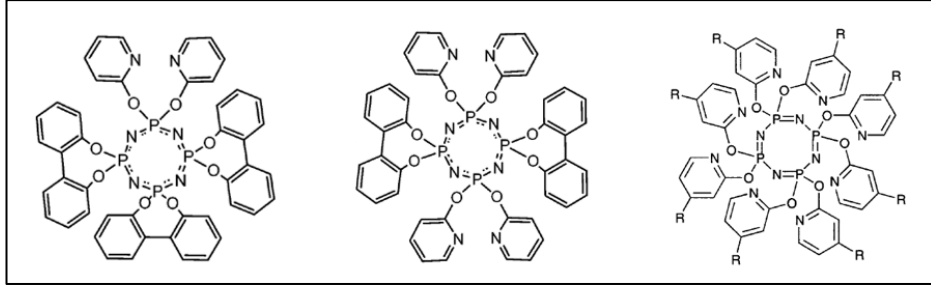
2.2. Siklofosfazenlerin Hidroksipiridin Türevleri ile Reaksiyonları

Literatürde siklofosfazenlerin piridiloksi türevleri ile ilgili pek çok çalışma vardır. Bu çalışmalarda iki farklı sentez yöntemi kullanılmaktadır. Birinci metotta trimer ile reaksiyona girecek olan reaktifin sodyum tuzu hazırlanır, nükleofilik olarak fosfor üzerine atak yapılarak P-X bağı (X= Cl, Br) kopartılır. Reaksiyon esnasında oluşan ve çözünmeyen NaX tuzu ortamdaki süzme yöntemi ile uzaklaştırılır. İkinci metotta ise piridiloksi bileşiği; K₂CO₃ veya trietilamin gibi tuz tutucu özelliği olan bazlardan biri kullanılarak siklofosfazen ile etkileştirilir. Ortaya çıkan HCl gazı, tuz tutucu sayesinde tutularak ayrıştırılır. İki teknikte de meydana gelen tuzlar filtre yardımıyla süzülür, sonrasında reaksiyon ortamındaki çözücü buharlaştırılarak uzaklaştırılır. Kalan madde uygun çözücüler yardımıyla yıkanarak kurutulur.

Siklofosfazenlere; piridiloksi gruplarının oksijen uçlarından bağlanması ile çok dişli ligant olan piridiloksi siklofosfazenler oluşur. Son yıllarda bu ligantlar ile yapılan çalışmalar hız kazanmış ve tamamen ya da kısmi süstitüe durumda olan birçok piridiloksi türevi siklofosfazen ligantı elde edilmiştir (Şekil 2.3 ve Şekil 2.4) [29-41].

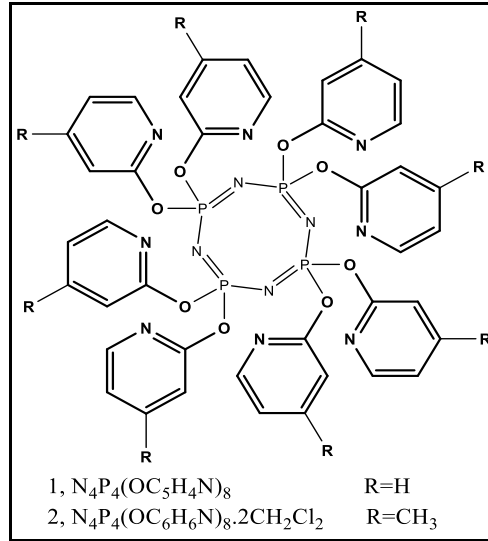


Şekil 2.3: Literatürde bulunan piridiloksi süstitüe siklotrifosfazen ligantları.



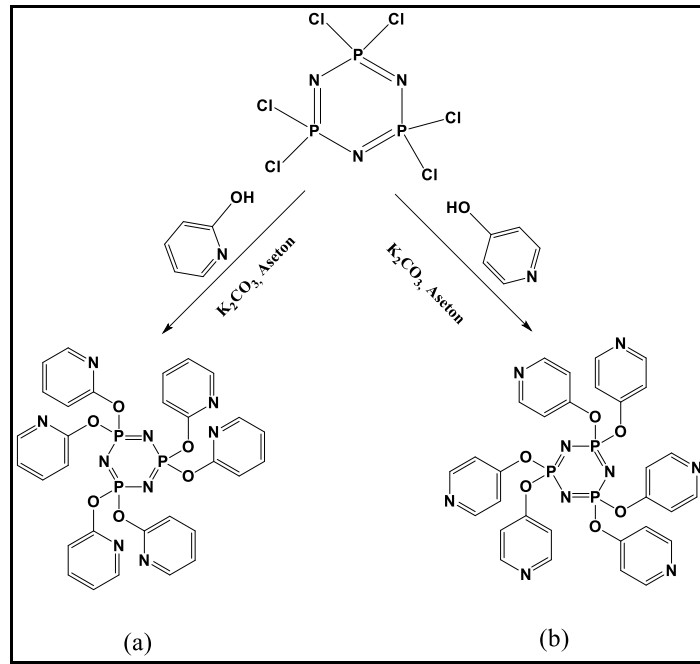
Şekil 2.4: Literatürde bulunan piridiloksi süstitüe siklotetrafosfazen ligantları.

1 ve 2 numaralı siklotetrafosfazen ligantlarının sentezlendiği bir çalışmada 2-hidroksi piridin ve 4-metil-2-hidroksipiridin sodyum tuzunun (NaH bazı kullanılarak) THF çözücüsünde tetramer ile geri soğutucu altında ısıtma ile elde edilmiştir (Şekil 2.5). Yapının tamamıyla süstitüe olduğu ^{31}P NMR spektroskopisi yöntemi ve tek kristal X-ışını kırınım metodu kullanılarak belirlenmiştir [29].



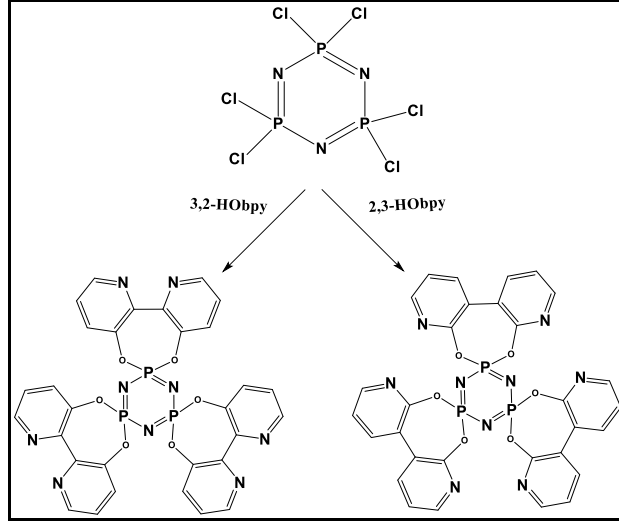
Şekil 2.5: Piridiloksi süstitüe siklotetrafosfazen ligantları (1 ve 2).

Yapılan başka bir çalışmada, aseton içerisinde trimer bileşiği, K_2CO_3 bazı varlığında 2-hidroksipiridin ve 4-hidroksipiridin ile ayrı ortamlarda tepkimeye sokularak tamamıyla süstitüe haldeki hekzakis(2-piridiloksi)siklotrifosfazen ve hekzakis(4-piridiloksi)siklotrifosfazen ligantları elde edilmiştir (Şekil 2.6). Ligantların yapıları uygun kristaller seçilerek tek kristal X-ışını kırınım yöntemiyle belirlenmiştir. Yapılan kompleksleşme denemelerinde hekzakis(4-piridiloksi) siklotrifosfazen bileşiğinin ligant karakterinin yani kompleks oluşturma yeteneğinin diğerinden daha aktif olduğu belirlenmiştir [30].



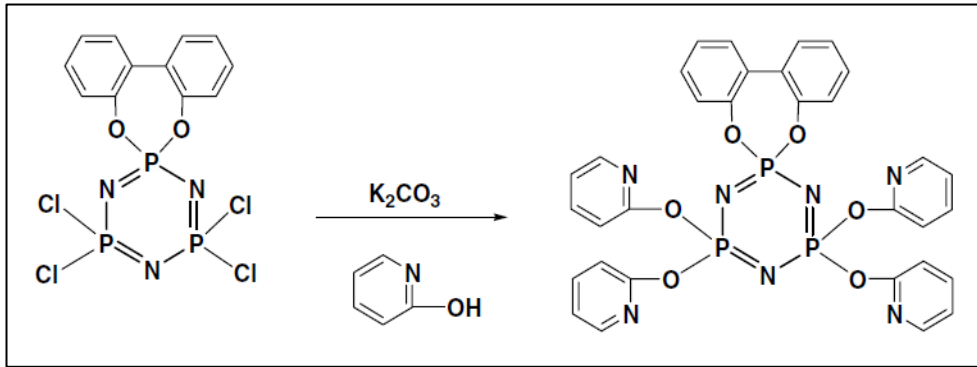
Şekil 2.6: a) Hekzakis(2-piridiloksi) siklotrifosfazen b) Hekzakis(4-piridiloksi) siklotrifosfazen ligantları.

Bipiridil bileşikleriyle yapılan denemelerde, THF içerisinde trietilamin bazıyla trimer karıştırılmış, sonrasında 3,3'-dihidroksi-2,2'-bipiridin (3,2-HObpy) veya 2,2'-dihidroksi-3,3'-bipiridin (3,2-HObpy) ile etkileştirilmiştir. Tamamen süstitüe olmuş $N_3P_3(3,2-Obpy)_3$ ve $N_3P_3(2,3-Obpy)_3$ ligantları yüksek verimlerle elde edilmiştir (Şekil 2.7). Kimyasal kaymaları iki bileşiğin ^{31}P NMR spektroskopisinde sırasıyla 48.0 ppm (Me_2SO-d_6) ve 45.9 ppm, (Me_2SO-d_6) olarak ölçülmüştür. Ligantların yapıları tek kristal X-ışını kırınım metodu ile belirlenmiştir [31].



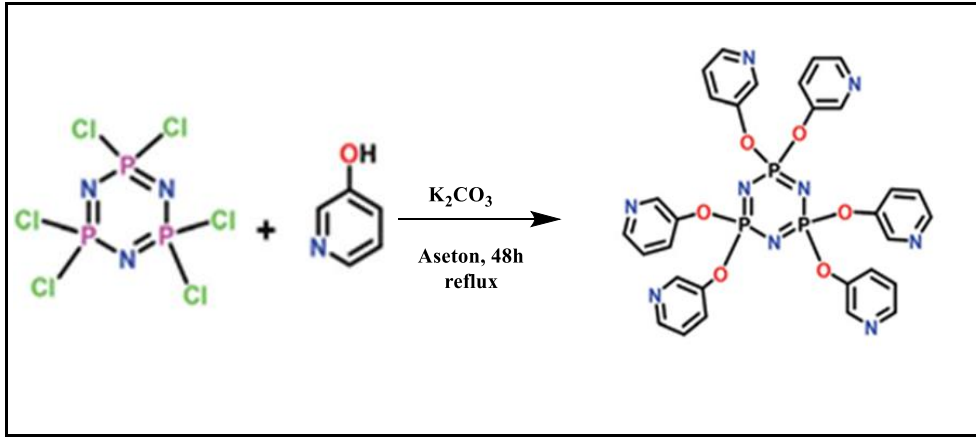
Şekil 2.7: $N_3P_3(3,2\text{-Obpy})_3$ ve $N_3P_3(2,3\text{-Obpy})_3$ ligantları.

Farklı bir çalışmada ise, heksakis(2-piridiloksi)siklotrifosfazen ligantının koordinasyon davranışını karşılaştırmak amacıyla siklofosfazenin bazı uçları koordinasyona katılmayan gruplarla kapatılarak yeni bir ligant elde edilmiştir. İlk olarak aseton içerisinde trimer, 2,2'-dihidroksibifenil ile 1:1 eşdeğer oranda tepkimeye girerek spiro- $[N_3P_3Cl_4(O_2C_{12}H_8)]$ bileşiği elde edilmiştir [32]. Daha sonra, spiro- $[N_3P_3Cl_4(O_2C_{12}H_8)]$ bileşiği, 2-hidropiridin ile 1:4 oranında K_2CO_3 varlığında aseton çözücü ortamında geri soğutucu altında etkileştirilmiş ve spiro- $N_3P_3(O_2C_{12}H_8)(OC_5H_4N^{-2})_4$ ligant elde edilmiştir (Şekil 2.8). Tek kristal X-ışını kırınım metodu kullanılarak ligantın yapısı aydınlatılmıştır [33].



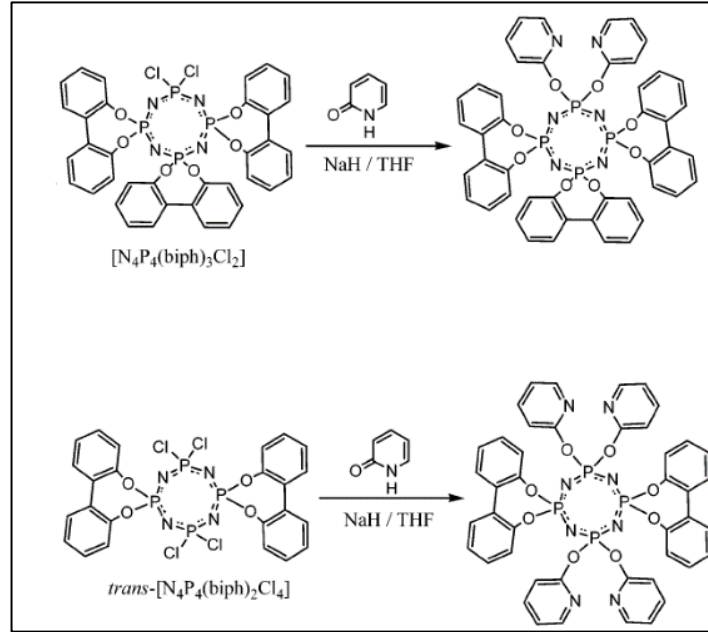
Şekil 2.8: Spiro- $N_3P_3(O_2C_{12}H_8)(OC_5H_4N^{-2})_4$ ligantı.

Başka bir çalışmada ise 2-piridiloksi siklofosfazenlerin geminal bağlı gruplarındaki azot atomlarının genel olarak aynı metal iyonuna koordine olduğu ortaya konmuştur. Bu durum, genellikle moleküler komplekslerin oluşmasına yol açar. Bütün koordinasyon ihtimallerinin öngörülebilir olmasına imkân sağlarken koordinasyon değişkenliğini ise sınırlar. Ancak 3- ve 4- hidroksipiridin kullanıldığında bağlanma farklı metal iyonlarına olmaktadır ve bu çok daha büyük bir koordinasyon çeşitliliği sağlar. Bu hipotez daha önce yapılan çalışmalarda test edilmiştir [34-37]. Bu nedenle hekzakis(3-piridiloksi) siklotrifosfazen ligandı sentezlenmiştir (Şekil 2.9) [38].



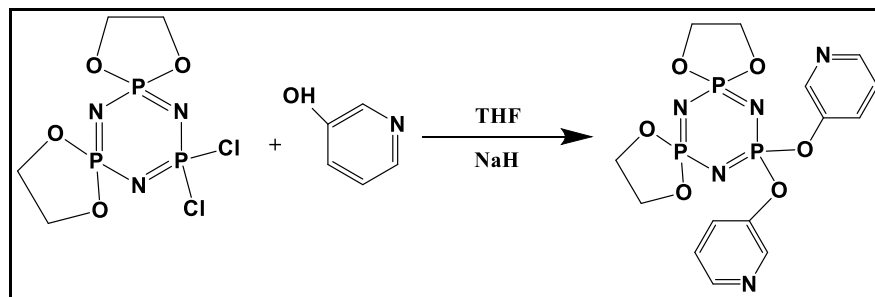
Şekil 2.9: Elde edilen hekzakis(3-piridiloksi) siklotrifosfazen ligantı.

$[N_4P_4(biph)_2Cl_4]$ ve $[P_4N_4(biph)_3Cl_2]$ bileşikleri sırasıyla 1:4 ve 1:2 eşdeğer oranda NaH bazı varlığında 2-hidroksipiridin ile THF çözücüsünde *trans*-bis(2,2'-dioksibifenil)tetrakis(2-piridiloksi)siklotetrafosfazen ve tris(2,2'-dioksibifenil)bis(2-piridiloksi)siklotetrafosfazen ligantları elde edilmiştir (Şekil 2.10) [39].



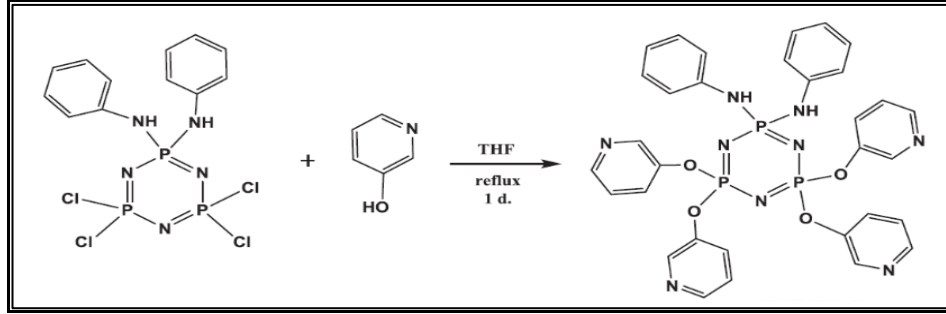
Şekil 2.10: Sentezlenen piridiloksi ve bifenil sübstütüe siklotetrafosfazen ligantları.

Dispiro-dipiridiloksi siklotrifosfazen bileşiği ilk olarak 3-hidroksipiridin ile 1:2 mol oranında THF içerisinde geri soğutucu altında tepkimeye girerek dispiro-dipiridiloksi-siklotrifosfazen ligantı elde edilmiştir (Şekil 2.11) [40].



Şekil 2.11: Sentezlenen dispiro-dipiridiloksi-siklotrifosfazen ligantı.

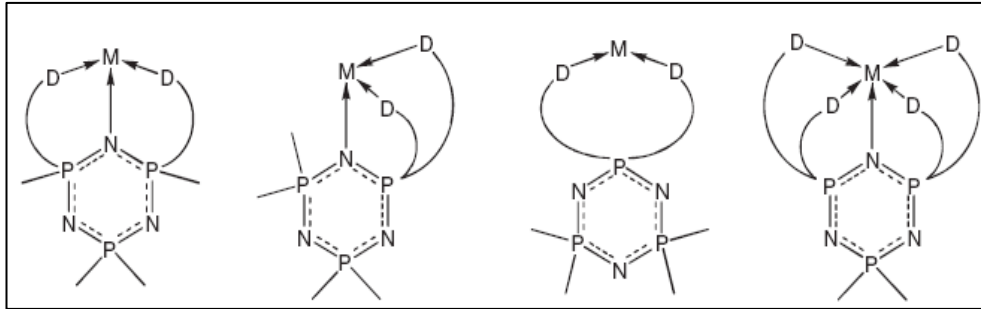
Geminal bağılı di-anilin türevi siklotrifosfazen bileşiği ilk olarak 3-hidroksipiridin ile 1:1 mol oranında THF içerisinde geri soğutucu altında reaksiyona sokularak dianilin-tetrapiridiloksi-siklotrifosfazen ligantı elde edilmiştir (Şekil 2.12) [41].



Şekil 2.12: Sentezlenen dianilin-tetrapiridiloksi-siklotrifosfazen ligantı.

2.3. Siklofosfazenlerin Koordinasyon Kimyası

Siklofosfazenler çok dişli ligant özelliğine sahiptir ve metale koordine olurken fosfazen halkasındaki azot atomu, fosfor atomu veya halkaya bağlı bulunan gruplardaki donör atomları da kullanabilir [21-22]. İhtimal dahilinde olan bağlanma biçimlerinden bazıları Şekil 2.13’ de belirtilmiştir.

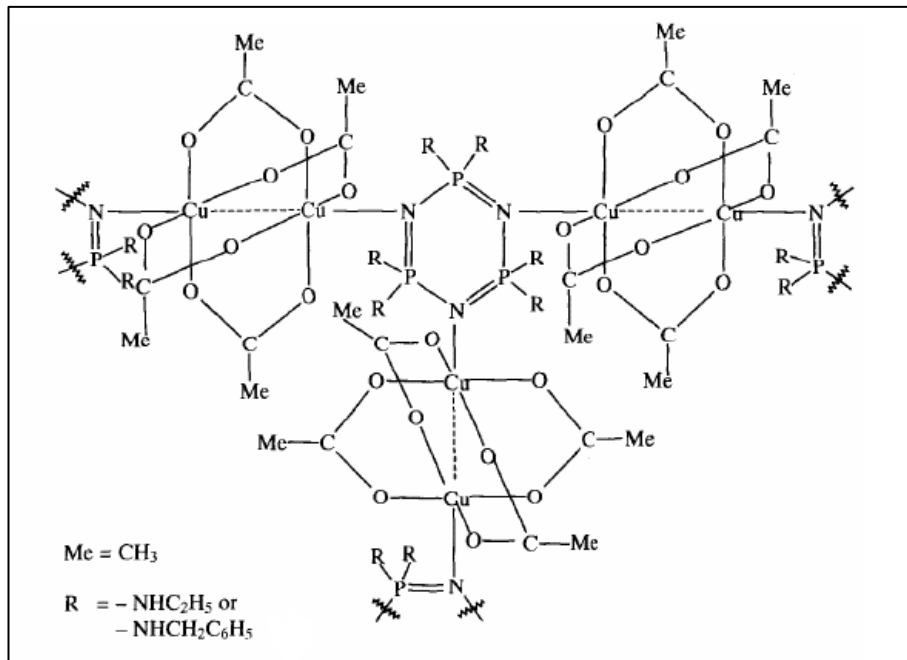


Şekil 2.13: Siklofosfazenlerin koordinasyon davranışları.

2.3.1. Fosfazen Halkasındaki Azota Bağlanarak Koordine Olma Durumu

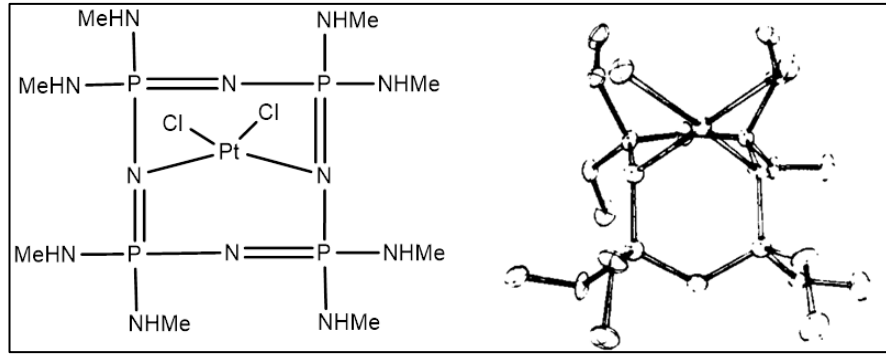
Fosfazen halkası üzerindeki azot atomu Lewis bazı özelliği göstererek uygun Lewis asiti varlığında metaller ile kompleks bileşikler oluşturabilmektedir. Fosfor atomuna bağlı elektron verici gruplar, siklofosfazen halkasındaki azot atomunu elektronca doyurduğu için koordinasyon azot atomu üzerinden olabilmektedir [21-22].

Trimerin, hekzaetilamino ve hekzabenzilamino türevlerinin Cu(II)asetat kompleksi elde edilmiştir. Reaksiyon sonrasında fosfazen halkasındaki azot atomunun, Cu(II) iyonu ile koordinasyon yaptığı ve Cu(II)asetatın dimerleştiği gözlemlenmiştir (Şekil 2.14). Halkalı yapıya sahip fosfazen ligantının FTIR spektrumunda, fosfazen halkasına ait karakteristik P=N titreşimi $1080-1220\text{ cm}^{-1}$ bandı olarak kendini göstermesi ve beklenen değerden $20-40\text{ cm}^{-1}$ kadar kayması fosfazen halkasındaki azotun metal ile koordinasyonunu göstermektedir [42].



Şekil 2.14: 4:3 Oranında Cu(II)asetat ile siklofosfazen ligantının kompleksi.

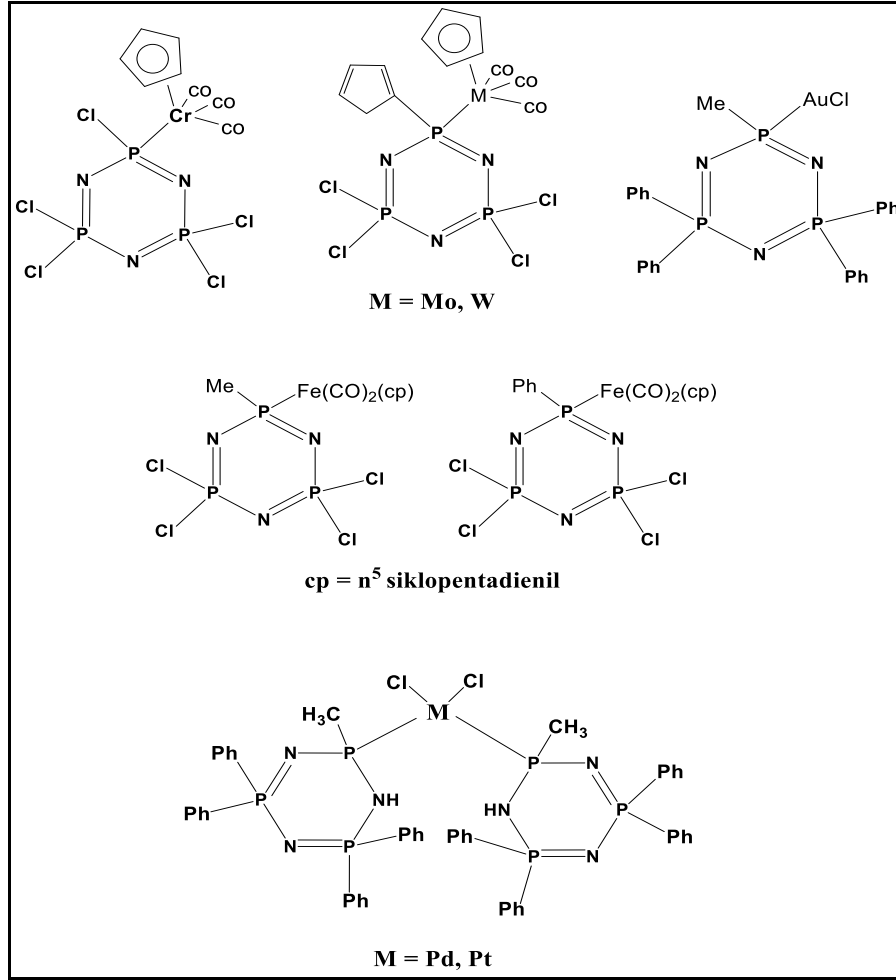
Trimere oranla tetramer halkası daha büyük olduğundan halka içinde daha basit yapılı kompleksler oluşabilmektedir (Şekil 2.15). NH_2Me gibi tetramer halkasındaki elektron yoğunluğunu arttıran grupların bağlanması sonucu elde edilen bir ligant ile, kompleksleşme tepkimesi daha kolay tamamlanmaktadır. Tetramerin amin türevi ile PtCl_2 tuzu kompleksleşirken fosfazen halkasındaki azot atomunu kullanmaktadır. Tek kristal X-ışını kırınım yöntemi kullanılarak aydınlatılan yapılarda, yönü halka içerisine doğru olan koordinasyon olduğu tespit edilmiştir [43].



Şekil 2.15: Amin türevi tetramerin PtCl_2 ile kompleksleşmesi.

2.3.2. Fosfazen Halkasındaki Fosfora Bağlanarak Koordine Olma Durumu

Halkalı yapıya sahip fosfazenlerin fosfor atomları beş değerlikli ve dört koordinasyonlu olup üzerinde serbest elektron çifti yoktur. Bu nedenle geçiş metalleri ile koordinasyona katılmayacağı düşünülür. Ancak halka içerisindeki fosfor atomunun, metal ile koordinasyon yaptığı çalışmalar da literatürde bulunmaktadır. Komplekslerdeki P-M kovalent bağı, organometalik anyon ve halo siklofosfazenin nükleofilik yer değiştirme reaksiyonu ile oluşur. Bu durum ile alakalı elde edilmiş birkaç kompleks Şekil 2.16’ da belirtilmiştir [44- 47].

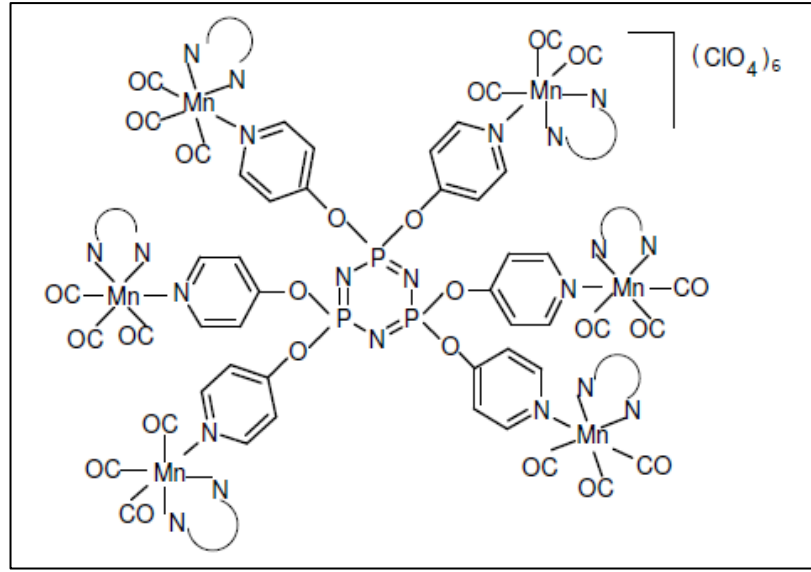


Şekil 2.16: Halka fosforunun koordinasyona katıldığı durumlar.

2.3.3. Siklofosfazenlere Bağlı Sübstitüent Üzerindeki Donör Atomlara Bağlanarak Koordine Olma Durumu

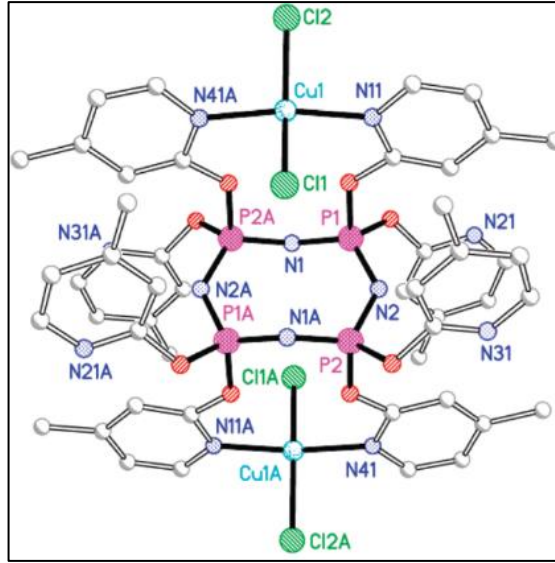
Üzerinde donör atom bulunduran grupların siklofosfazen halkasına bağlanması ile çok dişli ligantlar elde edilir [21-22]. Bu tür ligantların metal atomları ile koordinasyonuna dair literatürde pek çok çalışma vardır.

Yapılan bir çalışmada, 4-hidroksipiridin ($\text{HOC}_5\text{H}_4\text{N}^{-4}$) ve 2-hidroksipiridin ($\text{HOC}_5\text{H}_4\text{N}^{-2}$) siklofosfazen halkasına bağlanması ile oluşan ligantın özellikleri incelendiğinde birinci ligantın etkinliğinin daha fazla olduğu görülmüştür. Fosfazen ligantına 2-hidroksipiridin bağlandığında halkadaki azot atomunun etrafında oluşan sterik engel sebebi ile fosfazenin $\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{bipy})(\text{ClO}_4)$ ile kompleks oluşturmadığı görülmüştür. Daha düşük sterik engeli olan 4-hidroksipiridin türevi siklofosfazen ligantının $\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{bipy})(\text{ClO}_4)$ ile kararlı hekzakatyonik kompleks (Şekil 2.17) oluşturduğu tespit edilmiştir [30].



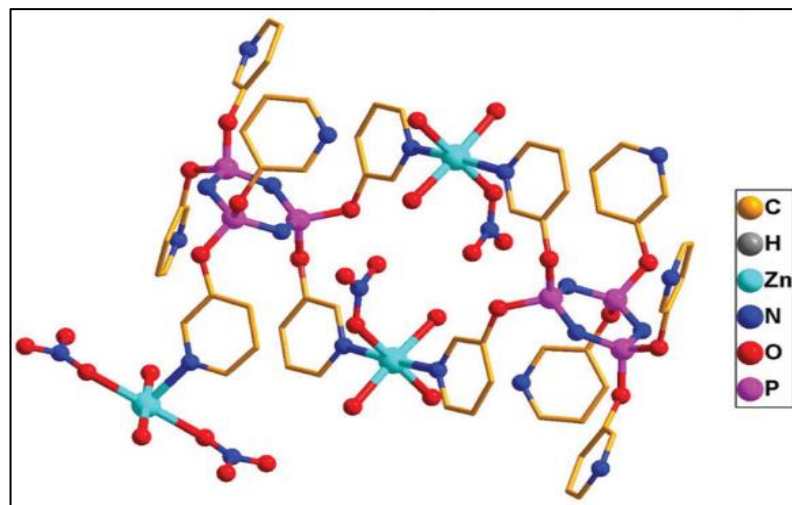
Şekil 2.17: $[\text{N}_3\text{P}_3((\text{OC}_5\text{H}_4\text{N})\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{bipy}))_6].(\text{ClO}_4)_6$ hekzakatyonik kompleksi.

Diğer bir çalışmada, CuCl_2 tuzuyla oktakis(4-metil-2-piridiloksi)siklotetrafosfazen ligantı 2:1 mol oranında etkileştirilmiş ve dimetalik $[\text{L}(\text{CuCl}_2)_2]$ $\text{L} =$ oktakis(4-metil-2-piridiloksi)siklotetrafosfazen kompleksi sentezlenmiştir. Sentezlenen kompleksteki tüm Cu atomlarının koordinasyon çevresi, iki adet Cl atomu ve iki adet cis non-geminal piridiloksi halka azotunda bulunan N atomlarıdır. Eşdeğer $\text{Cu}(\text{II})$ iyonları bozulmuş kare düzlem geometridir. Fosfazen halka yapısında kompleksleşme sonrası değişiklik olmadığı için halka sandalye konformasyonu biçimindeki yapısını korumuştur (Şekil 2.18) [48].



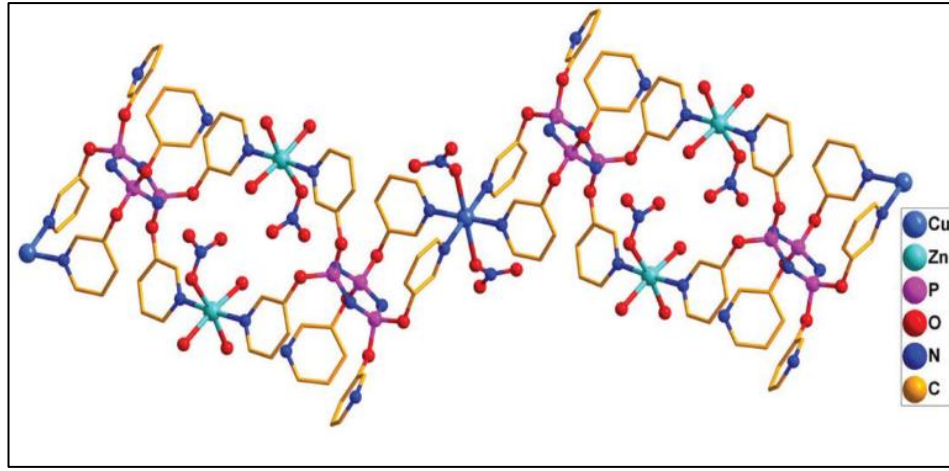
Şekil 2.18: $[L(CuCl_2)_2]$ kompleksinin kristal yapısı.

$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ tuzu 3:1 mol oranında hegzakis(3-piridiloksi)-siklotrifosfazen ($N_3P_3(OC_5H_4N_3)_6$) ligantı ile metanol içerisinde etkileştirildiği bir çalışmada $[\{ N_3P_3(OC_5H_4N_3)_6 \}_2 \{ Zn(H_2O)_3(NO_3) \}_2 \{ Zn-(H_2O)_2(NO_3) \}_2]_n [NO_3]_{2n} \cdot 4nH_2O \cdot nCH_3O$ yapısında bir koordinasyon bileşiği sentezlenmiştir. Siklotrifosfazen ligantları, aralarında iki adet Zn metalinin oluşturduğu köprü ile koordine olarak ve birbirini yineleyerek 1D yapılı koordinasyon polimeri meydana getirmişlerdir. Zn metallerinin tamamı iki adet NO_3^- , iki adet su molekülü ve iki adet piridiloksi azotu ile altı koordinasyon yapmıştır (Şekil 2.19) [38]



Şekil 2.19: $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ tuzu ve hegzakis(3-piridiloksi)siklotrifosfazen ligantı ile sentezlenen kompleksin kristal yapısı.

Yapılan farklı bir çalışmada ise, metanol çözücüsü içerisinde ligant öncelikle $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ tuzu ile tepkimeye girmiş sonrasında tepkime ortamına $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ tuzu eklenerek $[\{\text{N}_3\text{P}_3(\text{O}-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}-3)_6\}_2 \{\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NO}_3)\}_2 \{\text{Cu}(\text{NO}_3)\}_2]_n [\text{NO}_3]_{2n} \cdot 4n\text{H}_2\text{O} \cdot n\text{CH}_3\text{CN}$ yapısında iki değişik metal atomu bulunduran 1D koordinasyon polimeri sentezlenmiştir (Şekil 2.20). Dört tane piridiloksi azotuyla bir tane Cu atomu koordinasyon oluşturur ve bu koordinasyonun yinelenmesi, koordinasyon polimerini meydana getirir. İki fosfazen ligantının birbirine bağlanması için, merkezde iki adet Zn metali altılı koordinasyon oluşturmuştur [38].

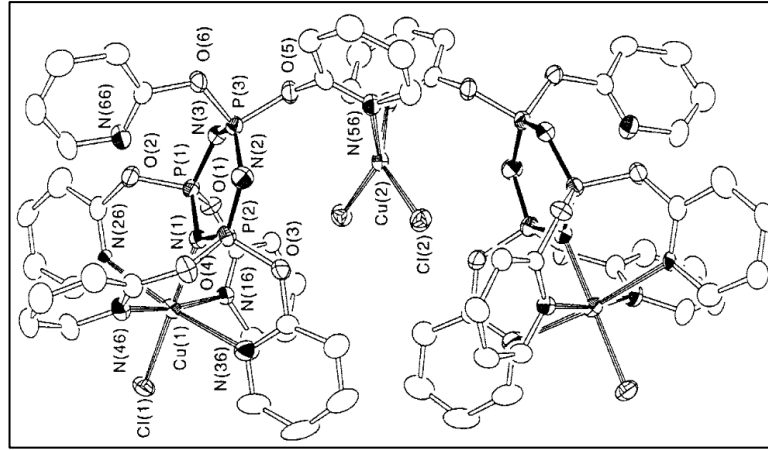


Şekil 2.20: Piridiloksisiklofosfazenin heterometalik Zn(II)/Cu(II) koordinasyon polimerinin kristal yapısı.

2.3.4. Halka Azotu ve Sübstitüent Üzerindeki Donör Atoma Bağlanarak Koordine Olma Durumu

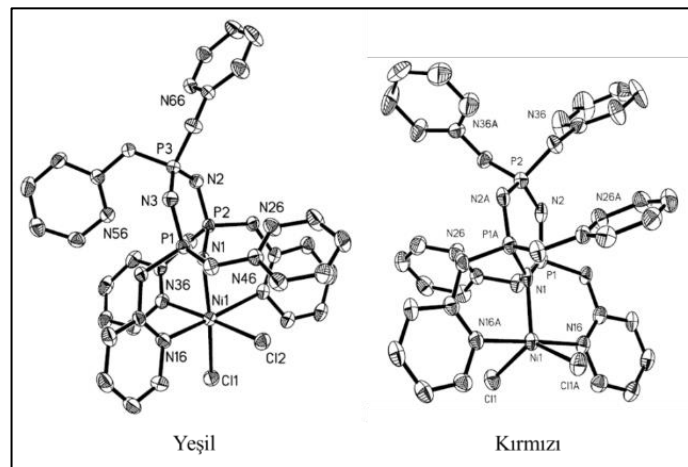
Siklofosfazen halkasındaki azot atomu ve halkaya bağlanmış sübstitüentler üzerinde bulunan azot atomları aynı anda metal ile koordinasyon oluşturmuştur [21-22].

Yapılan bir çalışmada, sterik engeli fazla olmayan heksakis(2-piridiloksi) siklotrifosfazen, CuCl_2 ile trinükler bir kompleks oluşturmuştur (Şekil 2.21). Oluşan kompleksdeki Cu atomu dörtlü koordine olarak iki fosfazen arasında köprü oluşturmuştur. Ayrıca her iki fosfazen halkasına bağlı bulunan Cu(II) iyonları dört piridin azotuna ve bir halka azotuna koordine olmuştur [49].



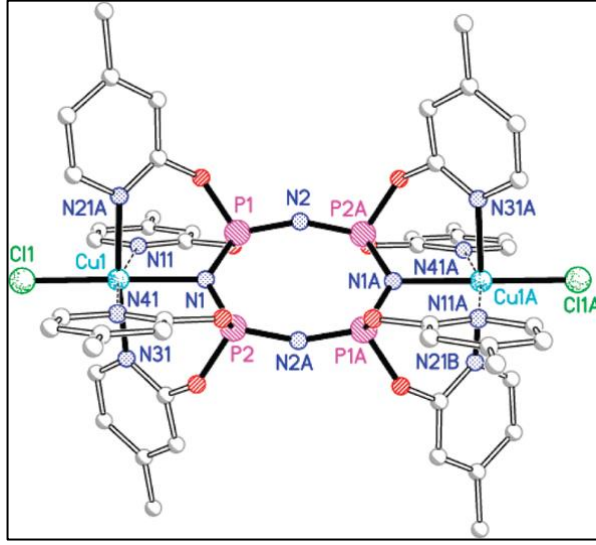
Şekil 2.21: Hekzakis(2-piridiloksi) siklotrifosfazen ile CuCl_2 'ün trinükleer kompleksinin ORTEP diyagramı.

Tamamen süstitüe olmuş 2-piridiloksi türevi siklofosfazen ligantı ile NiCl_2 tuzu 1:1 mol oranında tepkimesinin gerçekleştirildiği bir çalışmada, birbirinden farklı şekilde kristallendirilmiş, birbirinin yapısal izomeri olan iki farklı renkte kompleks sentezlenmiştir (Şekil 2.22). Yeşil renge sahip komplekste ligant, üç adet piridiloksi grubundaki azot ve bir adet fosfazen halkasındaki azot ile koordinasyon yapmıştır ve koordinasyon modu $\kappa^4\text{N}$ ' dir. Burada Ni(II) iyonunun çevresi bozulmuş oktahedral yapıdadır. Kırmızı komplekste ise ligant, non-geminal trans bağlı iki tane piridiloksi grubundaki azotlar ile ve bir adet fosfazen halkası azotu ile koordinasyon yapmış ve koordinasyon modu $\kappa^3\text{N}$ ' dir. Elde edilen kompleksteki Ni(II) iyonun çevresi bozulmuş üçgen çift piramit geometridedir [50].



Şekil 2.22: Yapısal izomer Ni(II) komplekslerinin kristal yapıları.

Daha önce Şekil 2.18' de gösterilen $[L(CuCl_2)_2]$ kompleksi ile 1:2 mol oranında $[Ag(MeCN)_4]PF_6$ tuzu ile etkileştirilerek $[L(CuCl)_2](PF_6)_2$ kompleksi sentezlenmiştir (Şekil 2.23). Tek kristal X-ışını kırınım ölçüm yöntemi ile kompleksin, iki adet altılı koordine olan Cu(II) metal merkezi bulundurduğu tespit edilmiştir. Cu atomları dört adet piridiloksi grubundaki azot, bir adet fosfazen halka azotu ve bir adet de Cl atomu ile koordinasyon yapmıştır. Ligantın sahip olduğu koordinasyon modu κ^5N dir [48].

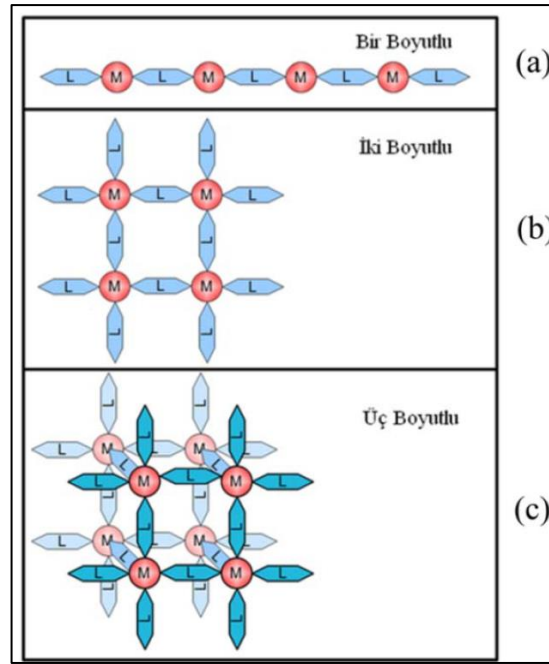


Şekil 2.23: $[L(CuCl)_2](PF_6)_2$ kompleks bileşiğinin kristal yapısı.

2.4. Koordinasyon Polimerleri, Önemi ve Kullanım Alanları

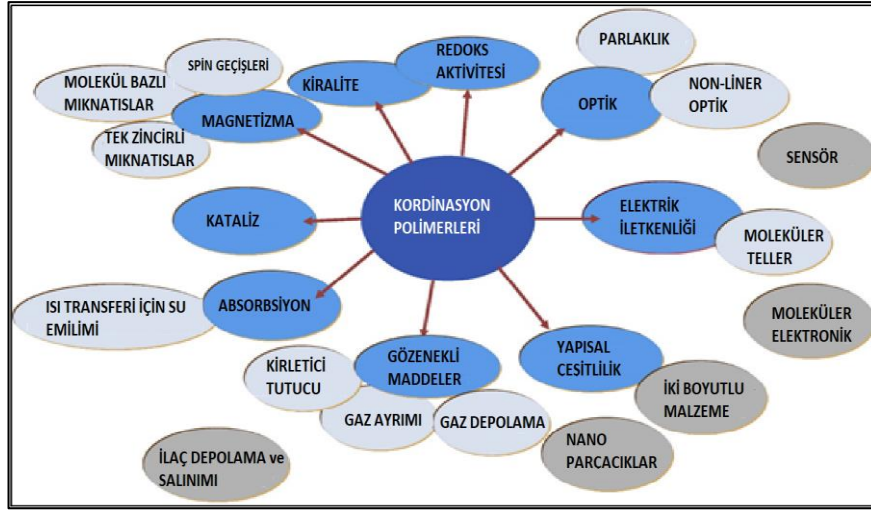
Bir koordinasyon bileşiği, metal merkezine koordine kovalent bağlarla bağlanmış ligantlarla çevrili bir malzemedir. Bir koordinasyon bileşiğinin oluşumunda üç özellik önemlidir. Birincisi, koordinasyon bölgesindeki bağın yapısı; ikincisi, bağlanma yerlerini birbirinden ayıran ligantın özelliği; üçüncüsü, ise metal merkezi etrafındaki koordinasyon çevresidir [51].

Çok dişli köprü ligantlarla metal merkezlerinin birbirine bağlanması ile oluşan ve birim hücrenin abc eksenlerinden biri, ikisi ya da üçü boyunca kendini yineleyen bileşiklere koordinasyon polimeri denir. Koordinasyon polimerleri bir (1D), iki (2D) ve üç boyutlu (3D) olabilmektedir. 1D polimerik zincirlerin koordine kovalent bağlı köprü ligantları ile birbirine bağlanmasıyla 2D tabaka yapılı ve 3D çerçeve yapılı koordinasyon polimerleri meydana gelmektedir (Şekil 2.24). Koordinasyon polimerleri genellikle kristallendirilirler ve yapıları tek kristal X-ışını kırınım yöntemi ile belirlenir [52].



Şekil 2.24: 1D (a), 2D (b) ve 3D (c) koordinasyon polimerlerinin temsili gösterimi.

Koordinasyon polimerlerinin ilgi çekici yapısal özelliklerinin yanı sıra potansiyel kullanım alanları da vardır. Luminesans [53], non-liner optik [54], manyetizma [55], elektrik iletkenliği [56], gaz adsorbsiyonu [57], ilaç salınımı [58], sensör [59] ve heterojen katalizör özellikleri [60] gösteren pek çok koordinasyon polimeri literatürde mevcuttur. Potansiyel kullanım alanlarına örnekler aşağıda gösterilmektedir (Şekil 2.25).

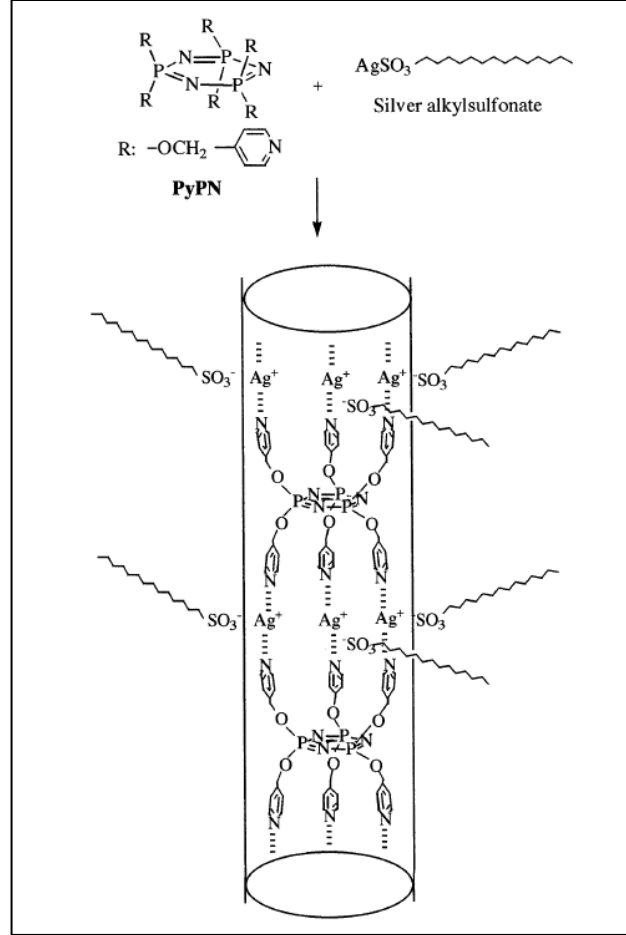


Şekil 2.25: Koordinasyon polimerlerinin potansiyel kullanım alanları.

2.5. 2.5. Siklofosfazen Bazlı Koordinasyon Polimerleri

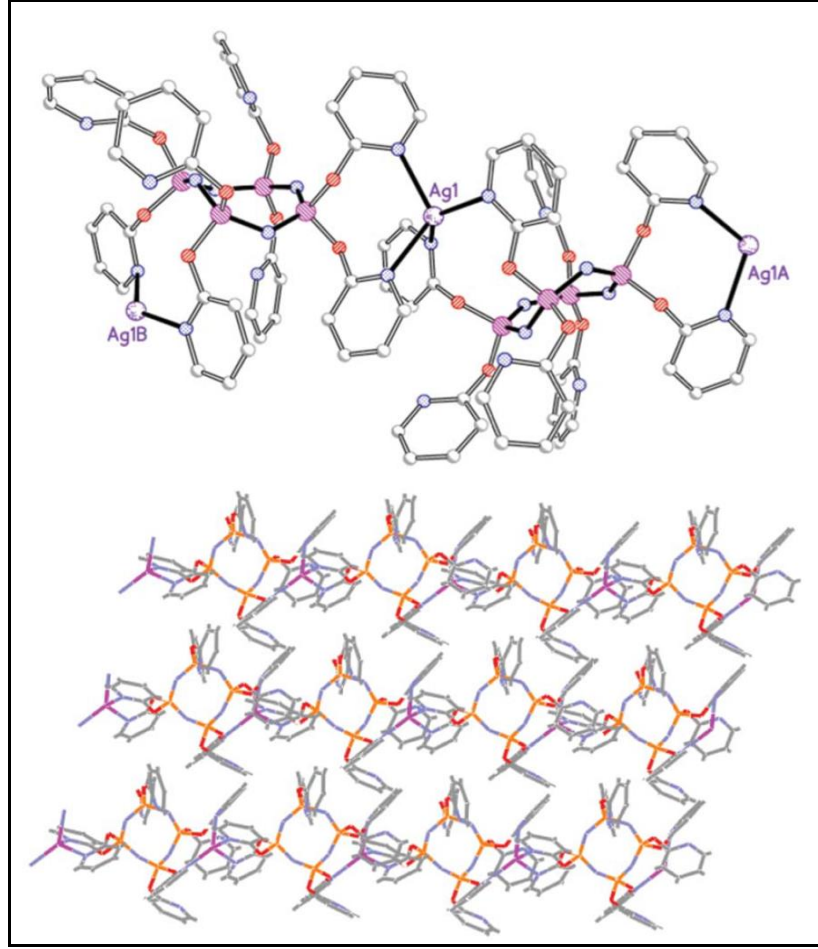
Son yıllarda siklofosfazenlerin koordinasyon polimerleri ile ilgili çalışmalar oldukça artmıştır. Koordinasyon polimerleri, metal tuzları ile çok kısa sürede sentezlenebilir olduğu için epeyce dikkat çekmektedir. Elde edilen koordinasyon polimerleri kristallendirilerek yapıları tek kristal X-ışını kırınımı tekniği ile aydınlatılır. Koordinasyon polimerlerinde metal iyonu, iki ve altı koordinasyon sayıları arasında değişiklik gösteren farklı koordinasyon geometrilerine (tetrahedral, oktahedral, üçgen çift piramit) sahip olabilirler.

2002 yılında yapılan bir çalışmada heksakis(4-piridilmetoksi) siklotrifosfazen (PyPN) $\text{AgSO}_3\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ ($n=12, 14, 16, 18$) etkileştirilmiş ve bir koordinasyon polimeri elde edilmiştir (Şekil 2.26) [61].



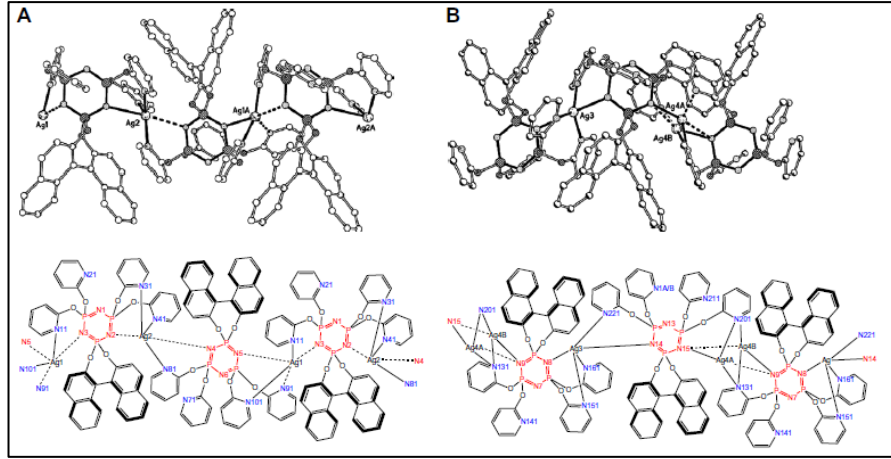
Şekil 2.26: $\text{AgSO}_3\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ ($n=12, 14, 16, 18$) koordinasyon polimerinin yapısı.

Yapılan başka bir çalışmada, heksakis(2-piridiloksi)siklotrifosfazen (L) ligantı ile $[\text{Ag}(\text{MeCN})_4]\text{PF}_6$ tuzu 1:1 oranında etkileştirilerek $\{[\text{AgL}]\text{PF}_6\}_n$ koordinasyon polimeri sentezlenmiştir (Şekil 2.27). Sentezlenen koordinasyon polimerinin yapısı tek kristal X-ışını kırınım ölçüm yöntemi ile aydınlatılmıştır. Yapıda Ag atomlarının, fosfazenin halka azotuna ve piridin azotlarına koordine olduğu gözlemlenmiştir. Sentezlenen metal kompleksin 3D polimerik yapısı Şekil 2.28’ de gösterilmiştir [62].



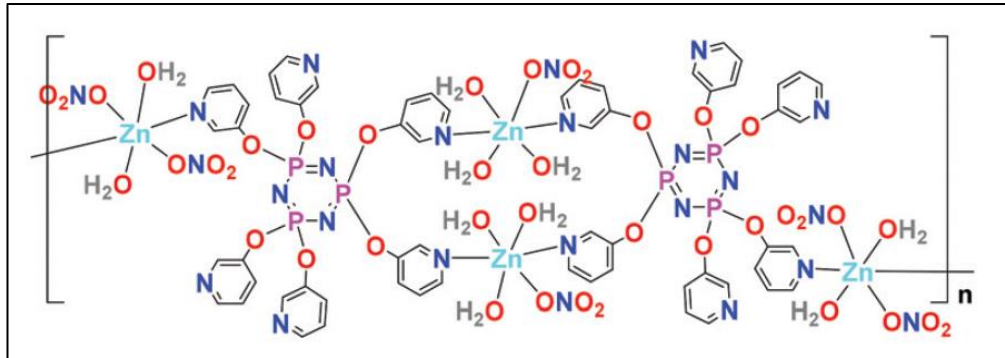
Şekil 2.29: Sentezlenen $\{[AgL](PF_6)}.0.5CH_3CN.0.5C_4H_{10}O\}_n$ koordinasyon polimerinin tek kristal ve 1D zincir yapısı.

2008 yılında yapılmış başka bir çalışmada 3,3,5,5-tetrapiridiloksi-1,1'-{(R)-1,1'-dioksi-2,2'- binaftil} (L^R) ligantının $[Ag (MeCN)_4]PF_6$ tuzu ile etkileştirilmesi sonucu $\{[AgL^R](PF_6). Et_2O.2MeCN\}_n$ kompleksi sentezlenmiştir. Tek kristal X-ışını kırınımı ölçümü ile yapısı tayin edilen komplekslerin 1D zincir yapıli koordinasyon polimeri olduğu görülmüştür (Şekil 2.30) [64].



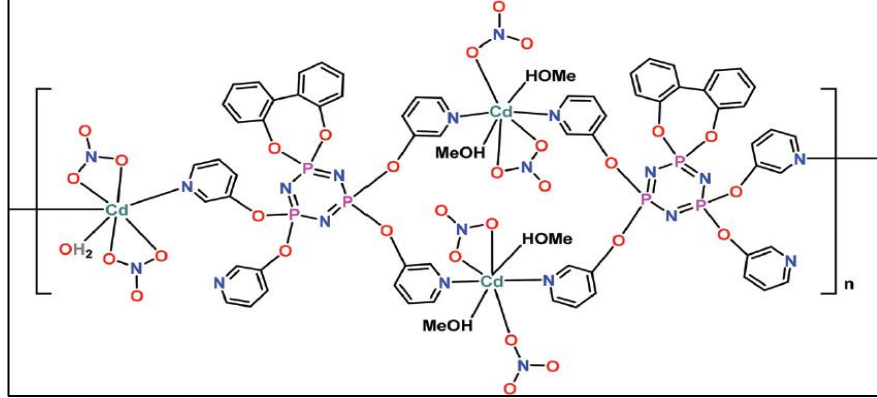
Şekil 2.30: {[AgL^R](PF₆).Et₂O.2MeCN}_n kompleksinin 1D zincir yapısı.

2016 yılında yapılan bir çalışmada heksakis(3-piridiloksi)siklofosfazen (L) ile Zn(NO₃)₂.6H₂O 1:3 mol oranında etkileştirildiğinde yapısı Şekil 2.31’ de görülen 1D zincir yapılı koordinasyon polimeri elde edilmiştir [65].



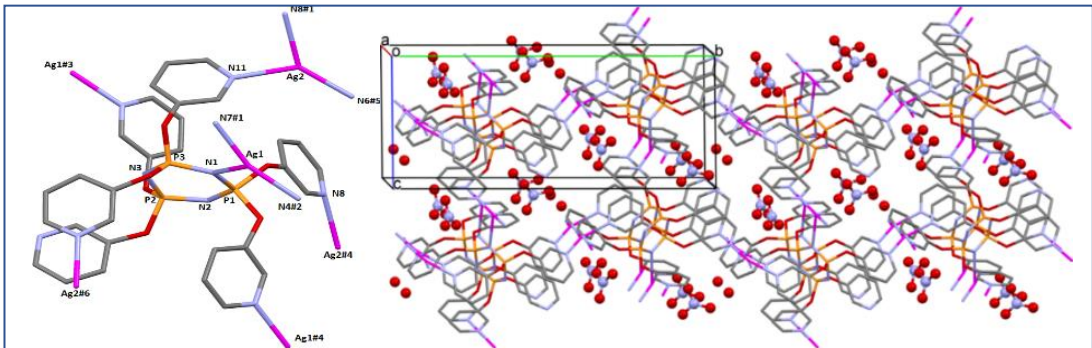
Şekil 2.31: 1D yapılı[{N₃P₃(OC₅H₄N₃)₆}₂{Zn(H₂O)₃(NO₃)₂}₂{Zn(H₂O)₂(NO₃)₂}₂]n[NO₃]-2n.4nH₂O.nCH₃OH kompleksinin 1D zincir yapısı.

Aynı çalışmada $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ tuzu kullanıldığında ise 2D tabakalı koordinasyon polimerinin sentezlendiği görülmüş ve yapısı X-ışını kırınımı tekniği ile aydınlatılmıştır (Şekil 2.32).



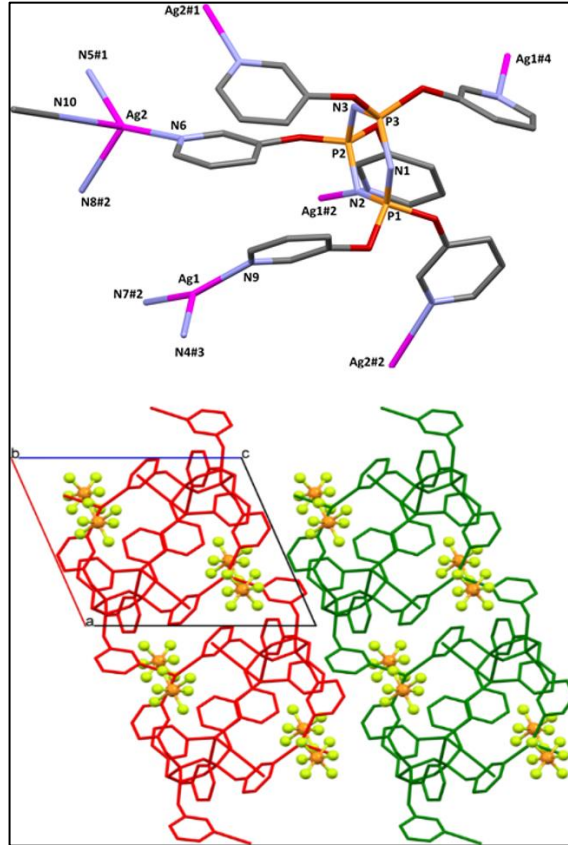
Şekil 2.32: $[\{\text{spiro-N}_3\text{P}_3(\text{O}_2\text{C}_{12}\text{H}_8)(\text{O-C}_5\text{H}_4\text{N}_3)_4\}_2\{\text{Cd}(\text{CH}_3\text{OH})_2(\text{NO}_3)_2\}_2\{\text{Cd}(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})\}]_n$ polimerinin yapısı.

2016 yılında yapılan bir çalışmada ise heksakis(3-piridiloksi)siklotrifosfazen ligantı NaH varlığında THF ortamında sentezlenmiş, sentezlenen bu ligant taşıyıcı anyonu farklı olan altı adet gümüş tuzu ile etkileştirilmiş ve sonuçta 2D ve 3D koordinasyon polimerleri elde edilmiştir [66]. AgNO_3 ile sentezlenen metal kompleksi $[\text{Ag}_2(\text{HPCP})](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 3D koordinasyon polimeridir. Bileşikte 5 adet $\text{Ag}1$ atomunun ekzo halkalardaki N atomlarına ve 1 adet $\text{Ag}2$ atomunun ise siklofosfazen halkasındaki endo N atomuna bağlı olduğu görülmüştür. NO_3^- anyonları örgüdeki boşluklara yerleşmiştir (Şekil 2.33). Bileşiğin uzay grubu $P2_1$, kristal birim hücresi monoklinik ve bileşikte ligantın koordinasyon modu $\kappa^6\text{N}$ dir [66].



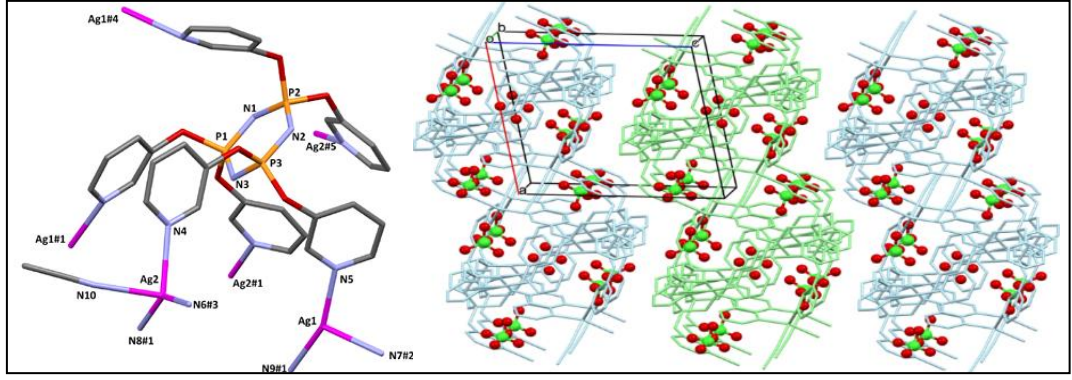
Şekil 2.33: AgNO_3 ile sentezlenen $[\text{Ag}_2(\text{HPCP})](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ koordinasyon polimerinin tek kristal ve 3D çerçeve yapısı.

AgPF₆ tuzu ile sentezlenen metal kompleksi {[Ag₂(HPCP)(CH₃CN)](PF₆)₂]_n 2D tabaka yapılı koordinasyon polimeridir. Bileşikte bir tane asetonitril molekülü, Ag₂ atomuna bağlanarak koordinasyona katılmıştır. Ag₂ atomu bozulmuş tetrahedral geometride iken Ag₁ atomu doğrusal Y şeklindedir. PF₆⁻ anyonları boşluklara yerleşmiştir (Şekil 2.34). Bileşiğin uzay grubu *P*-1, kristal birim hücresi triklinik ve bileşikte ligantın koordinasyon modu κ⁶N dir [66].



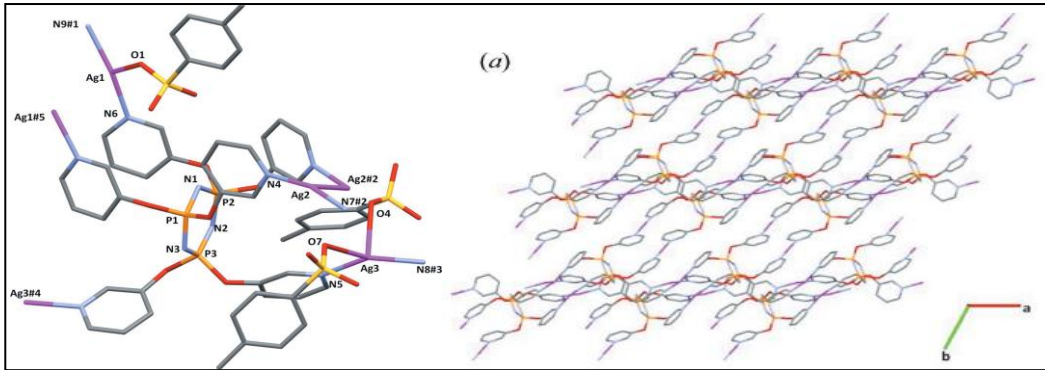
Şekil 2.34: AgPF₆ ile sentezlenen {[Ag₂(HPCP)(CH₃CN)](PF₆)₂]_n koordinasyon polimerinin tek kristal ve 2D polimerik yapısı.

AgClO₄ tuzu ile sentezlenen metal kompleksi {[Ag₂(HPCP)(CH₃CN)] (ClO₄)₂]_n 2D koordinasyon polimeridir. Bileşikte yapıya bir tane asetonitril molekülü bağlanmış ve 6 adet Ag atomu ekzo halkalardaki N atomlarına koordine olmuştur. Ag₂ atomu bozulmuş tetrahedral geometride iken Ag₁ atomu doğrusal Y şeklindedir. ClO₄⁻ anyonları boşluklara yerleşmiştir (Şekil 2.35). Bileşiğin uzay grubu *P*-1, kristal birim hücresi triklinik ve bileşikte ligantın koordinasyon modu κ⁶N dir [66].



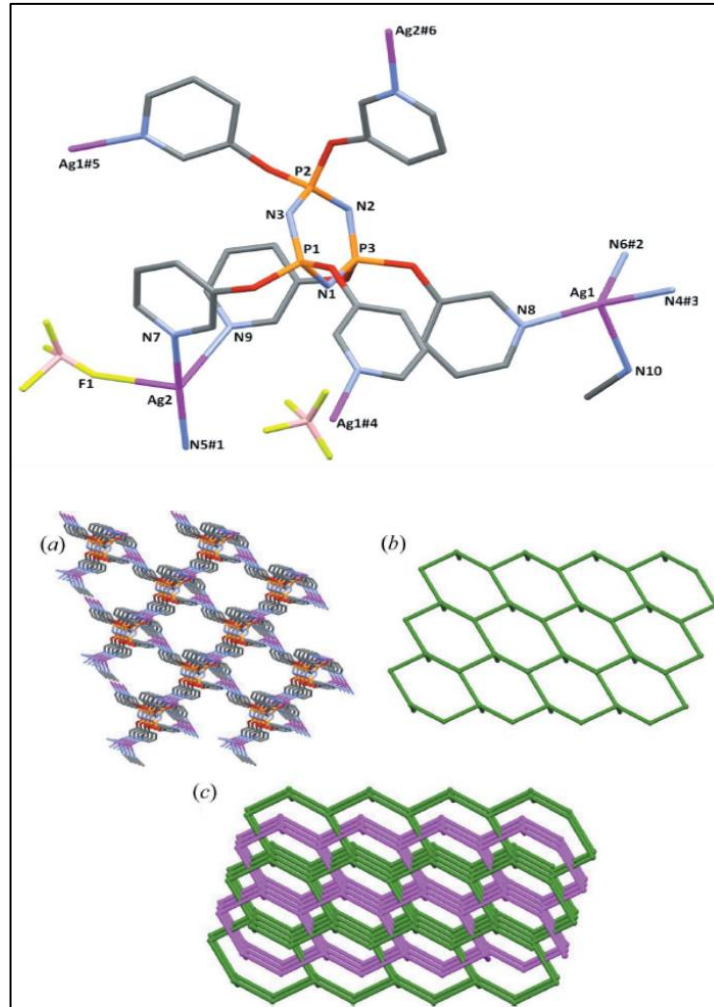
Şekil 2.35: AgClO_4 ile sentezlenen $\{[\text{Ag}_2(\text{HPCP})(\text{CH}_3\text{CN})](\text{ClO}_4)_2\}_n$ koordinasyon polimerinin tek kristal ve 2D tabakalı yapısı.

$\text{AgCH}_3\text{PhSO}_3$ tuzu ile sentezlenen metal kompleksi $([\text{Ag}_3(\text{HPCP})(\text{CH}_3\text{PhSO}_3)_3]_n)$ 2D koordinasyon polimeridir. Ag_2 atomu bozulmuş lineer yapıda, Ag_1 atomu T şeklinde ve Ag_3 atomu ise tahterevallli şeklindedir. $\text{CH}_3\text{PhSO}_3^-$ anyonları boşluklara yerleşmiştir ancak anlaşılabilir olması için şekilde gösterilmemiştir (Şekil 2.36). Bileşiğin uzay grubu $P-1$, kristal birim hücresi triklinik ve bileşikte ligantın koordinasyon modu $\kappa^6\text{N}$ dir [66].



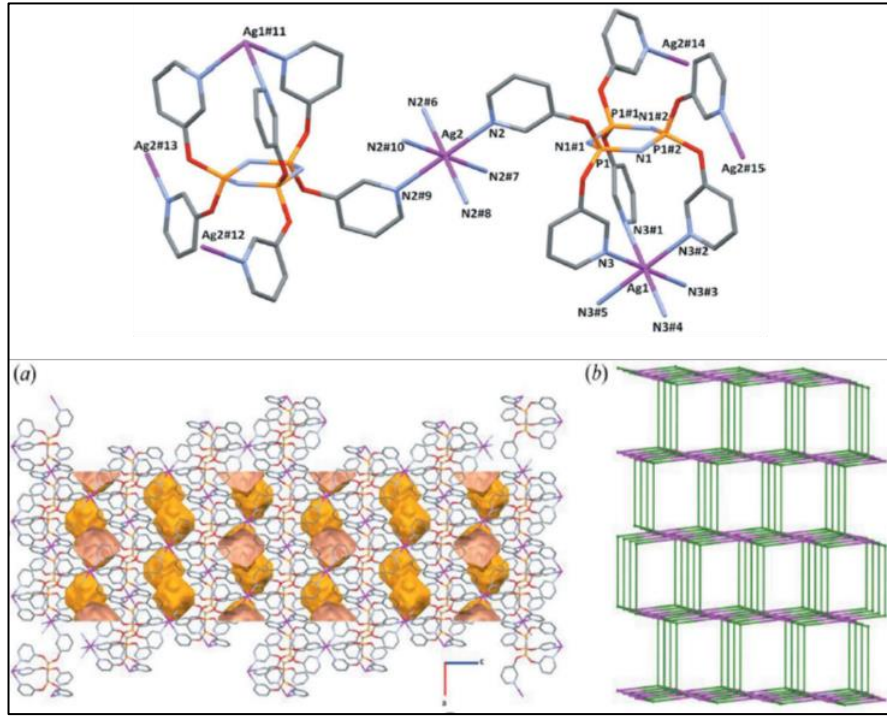
Şekil 2.36: $\text{AgCH}_3\text{PhSO}_3$ ile sentezlenen $([\text{Ag}_3(\text{HPCP})(\text{CH}_3\text{PhSO}_3)_3]_n)$ koordinasyon polimerinin tek kristal ve 2D tabakalı yapısı.

AgBF₄ tuzu ile sentezlenen metal kompleksi [Ag₂(HPCP)(CH₃CN)(BF₄)₂]_n 3D koordinasyon polimeridir. Ag1 ve Ag2 atomlarının geometrileri tahterevalli şeklindedir. BF₄⁻ anyonları örgüdeki boşluklara yerleşmiştir ancak anlaşılabilir olması için şekilde gösterilmemiştir (Şekil 2.37a). Aynı zamanda bu 3D polimerik yapılar birbirinin içinden geçerek bal peteğine benzer bir ağ oluşturmuşlardır (Şekil 2.37b,c). Bileşiğin uzay grubu *P*-1, kristal birim hücresi triklinik ve bileşikte liganın koordinasyon modu κ⁵N dir [66].



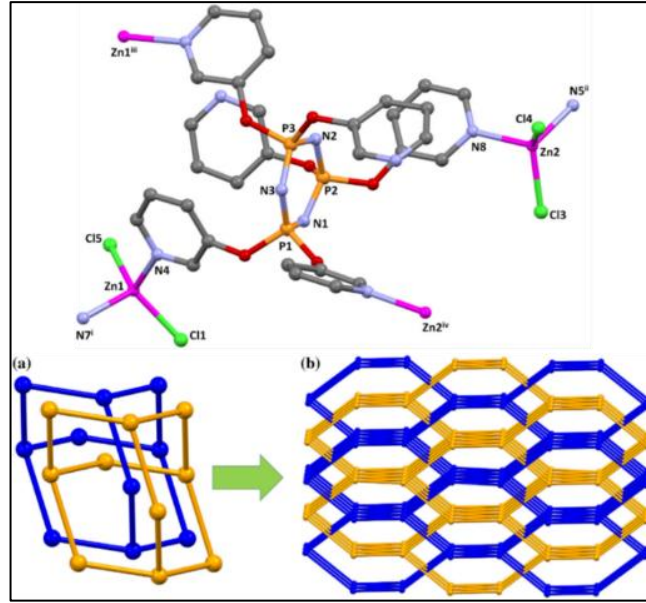
Şekil 2.37: AgBF₄ ile sentezlenen [Ag₂(HPCP)(CH₃CN)(BF₄)₂]_n koordinasyon polimerinin tek kristal ve 3D polimerik çerçeve yapısı.

AgCF₃SO₃ tuzu ile metal kompleksi {[Ag(HPCP)].(CF₃SO₃)}_n 3D çerçeve yapılı koordinasyon polimeridir. Ag atomları oktahedral koordinasyon parametresindedir. CF₃SO₃⁻ anyonları örgüdeki boşluklara yerleşmiştir (Şekil 2.38). Bileşiğin uzay grubu *R*-3, kristal birim hücresi trigonal ve bileşikte ligantın koordinasyon modu κ⁴N dir [66].



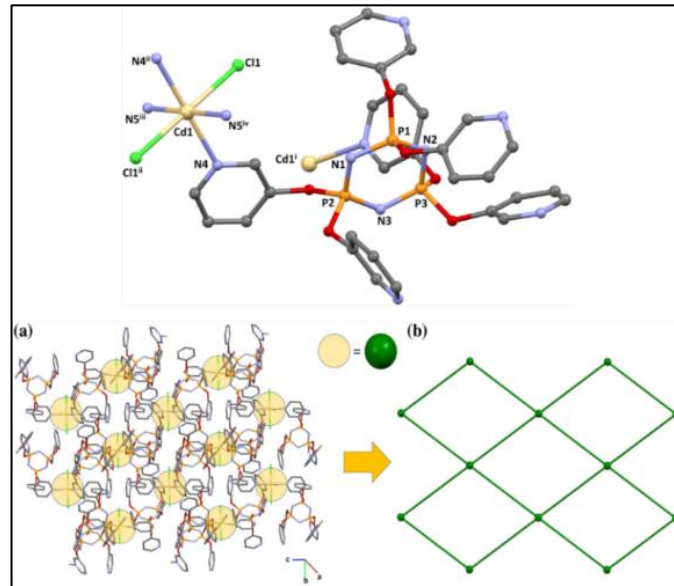
Şekil 2.38: AgCF₃SO₃ ile sentezlenen {[Ag(HPCP)].(CF₃SO₃)}_n koordinasyon polimerinin tek kristal ve 3D çerçeve yapısı.

Hekzakis(3-piridiloksi)siklotrifosfazen ligantının grup 12 metallerinden Zn, Cd, Hg' nin klörür tuzları ile etkileştirilmesi sonucu 2D ve 3D koordinasyon polimerleri elde edilmiştir [57]. ZnCl₂ metal tuzu ile sentezlenen metal kompleksi [Zn₂(HPCP)Cl₄]_n 3D koordinasyon polimeridir. Bileşikte 4 adet Zn1 atomunun ekzo halkalardaki N atomlarına bağlı olduğu görülmüştür (Şekil 2.39). Bileşiğin uzay grubu *P*n, kristal birim hücresi monoklinik ve bileşikte ligantın koordinasyon modu κ⁴N dir [67].



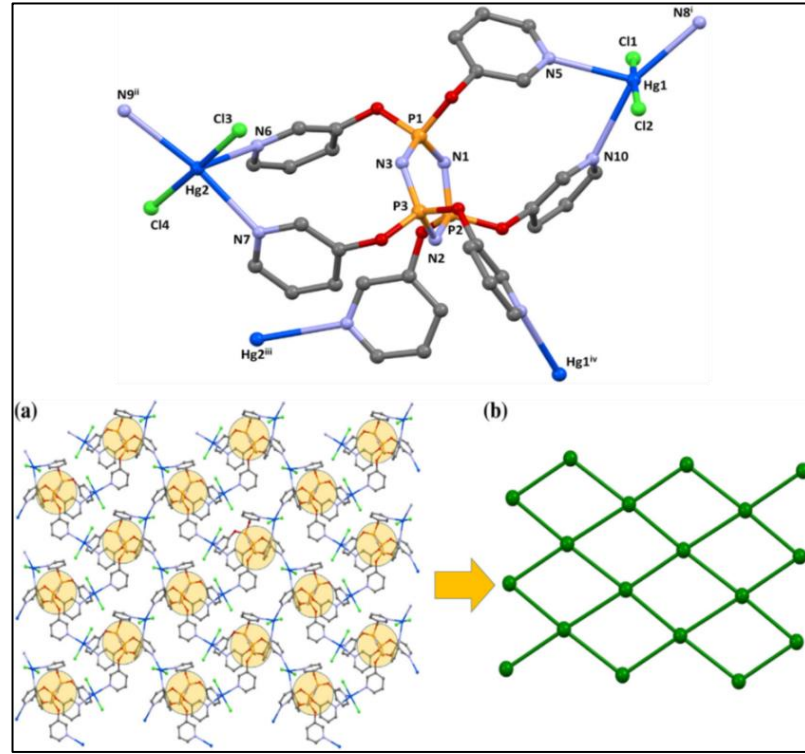
Şekil 2.39: ZnCl_2 ile sentezlenen $[\text{Zn}_2(\text{HPCP})\text{Cl}_4]_n$ koordinasyon polimerinin tek kristal ve 3D yapının anlaşılır hale getirilmiş topolojik yapısı.

CdCl_2 metal tuzu ile sentezlenen metal kompleks $[\text{Cd}(\text{HPCP})_2\text{Cl}_2]_n \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 2D tabaka yapılı koordinasyon polimeridir. (Şekil 2.40). Bileşiğin uzay grubu $P2_1/c$, kristal birim hücresi monoklinik ve bileşikte liganın koordinasyon modu $\kappa^2\text{N}$ dir. Sentezlenen koordinasyon polimerinin yapısı tek kristal X-ışını kırınımı tekniği ile aydınlatılmıştır [67].



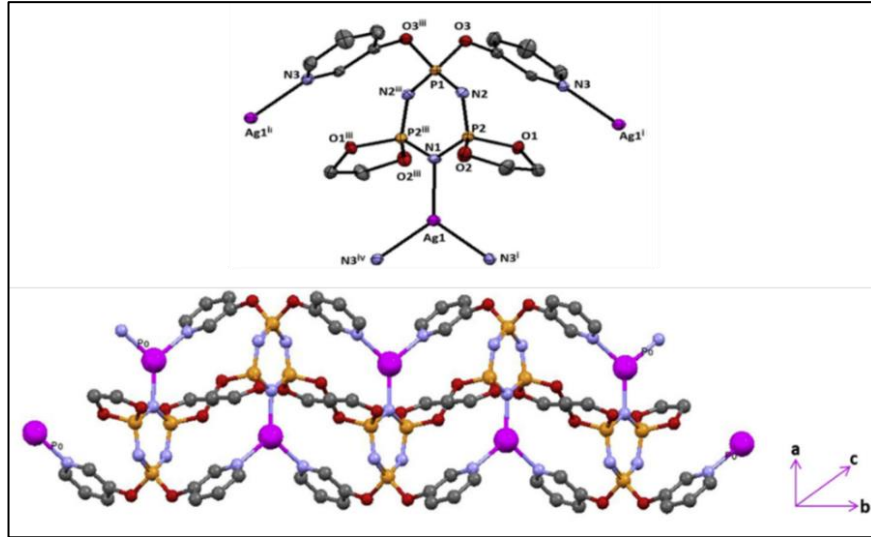
Şekil 2.40: CdCl_2 ile sentezlenen $[\text{Cd}(\text{HPCP})_2\text{Cl}_2]_n \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ koordinasyon polimerinin tek kristal ve 2D tabakalı yapısı.

HgCl_2 metal tuzu ile sentezlenen metal kompleks $[\text{Hg}_2(\text{HPCP})\text{Cl}_4]_n$ 2D koordinasyon polimeridir (Şekil 2.41). Bileşiğin uzay grubu $P2_1/c$, kristal birim hücresi monoklinik ve bileşikte liganın koordinasyon modu $\kappa^4\text{N}$ dir. Sentezlenen koordinasyon polimerinin yapısı tek kristal X-ışını kırınım tekniği ile aydınlatılmıştır [67].



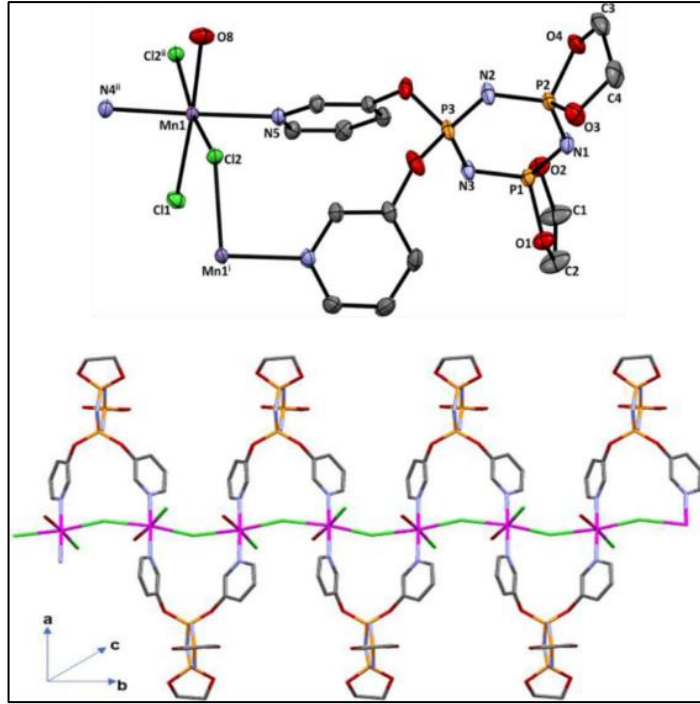
Şekil 2.41: HgCl_2 metal tuzu ile sentezlenen $[\text{Hg}_2(\text{HPCP})\text{Cl}_4]_n$ koordinasyon polimerinin tek kristal ve 2D tabakalı yapısı.

Dispiro-dipiridiloksi-siklotrifosfazen liganı ile AgPF_6 , 1:1 mol oranında etkileştirildiğinde yapısı Şekil 2.42’ de görülen 1D zincir yapılu koordinasyon polimeri $\{[\text{Ag}(\text{L})].(\text{PF}_6).(\text{CH}_3\text{CN})\}_n$ elde edilmiş ve yapısı tek kristal X-ışını kırınımı ölçümü ile karakterize edilmiştir. Bileşiğin uzay grubu $Pbcm$, kristal birim hücresi ortorombik ve bileşikte liganın koordinasyon modu $\kappa^3\text{N}$ dir [40].

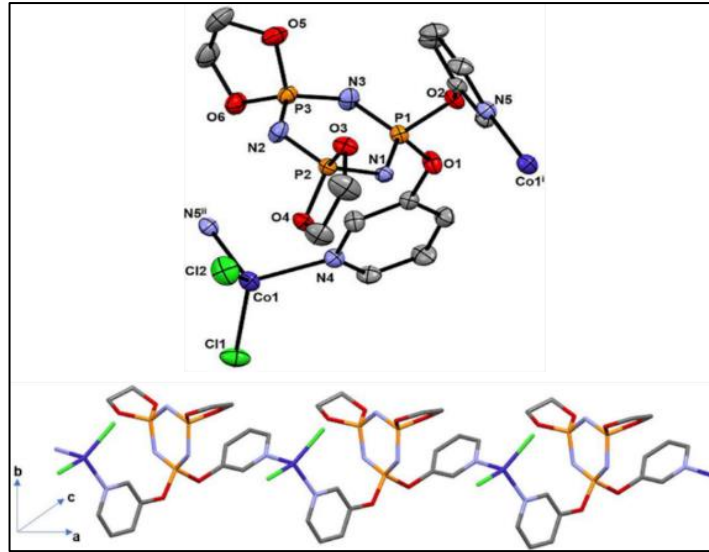


Şekil 2.42: AgPF_6 ile sentezlenen $\{[\text{Ag}(\text{L})].(\text{PF}_6).(\text{CH}_3\text{CN})\}_n$ koordinasyon polimerinin tek kristal ve 1D zincir yapısı.

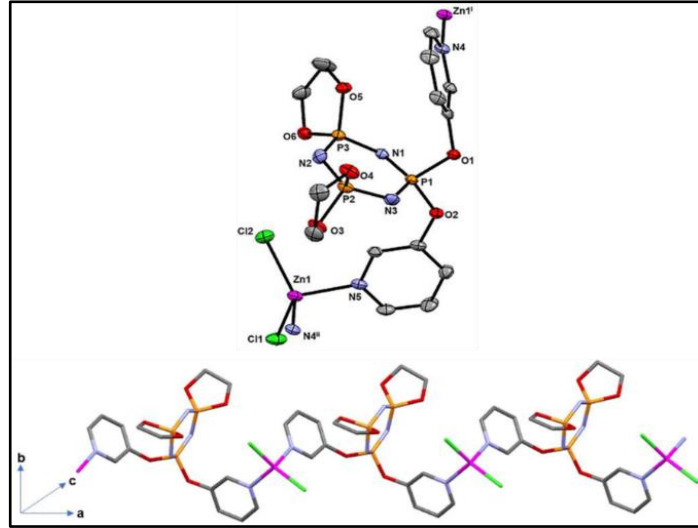
Dispiro-dipiridiloksi-siklotrifosfazen ligantı üç adet metal tuzu ($\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ZnCl_2) ile etkileştirilmesi sonucunda sırasıyla $\{[\text{Mn}(\text{L})(\text{Cl})_2(\text{H}_2\text{O})].(\text{CH}_3)_2\text{CO}\}_n$, $\{[\text{Co}(\text{L})(\text{Cl})_2]\}_n$, $[\text{Zn}(\text{L})(\text{Cl})_2]\}_n$ 1D koordinasyon polimerleri elde edilmiştir [68]. Üç metal tuzu ile yapılan çalışmada da dispiro-dipiridiloksi-siklotrifosfazen ligantı ile metal tuzları, 1:1 mol oranında etkileştirildiğinde 1D koordinasyon polimerleri elde edilmiş (Şekil 2.43, Şekil 2.44, Şekil 2.45) ve yapıları tek kristal X-ışını kırınım ölçümü ile karakterize edilmiştir. Bileşiklerin uzay grubu $P2_1/c$, kristal birim hücresi monoklinik ve bileşiklerde ligantın koordinasyon modu $\kappa^2\text{N}$ dir [68].



Şekil 2.43: $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ile sentezlenen $\{[\text{Mn}(\text{L})(\text{Cl})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot (\text{CH}_3)_2\text{CO}\}_n$ koordinasyon polimerinin tek kristal ve 1D zincir yapısı.

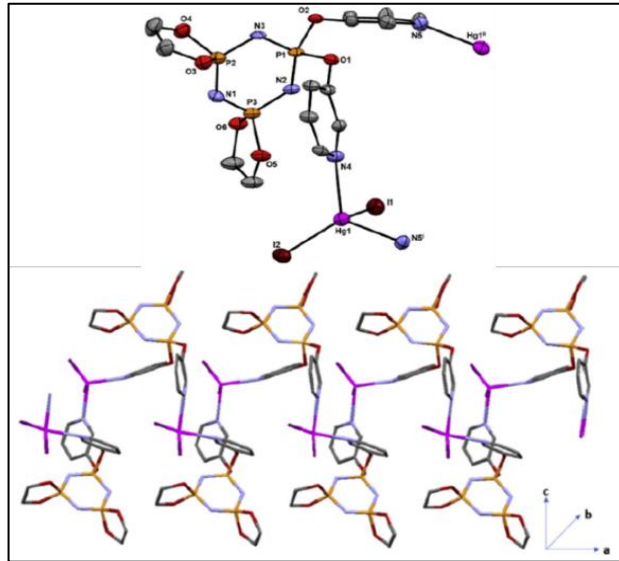


Şekil 2.44: $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ile sentezlenen $\{[\text{Co}(\text{L})(\text{Cl})_2]\}_n$ koordinasyon polimerinin tek kristal ve 1D zincir yapısı.

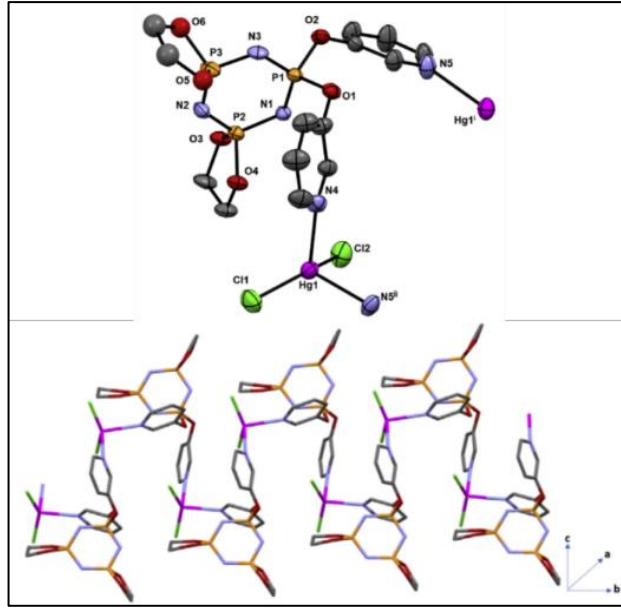


Şekil 2.45: ZnCl_2 ile sentezlenen $\{[\text{Zn}(\text{L})(\text{Cl})_2]\}_n$ koordinasyon polimerinin tek kristal ve 1D zincir yapısı.

Dispiro-dipiridiloksi-siklotrifosfazen ligantı sırasıyla HgI_2 ve HgCl_2 ile 1:1 mol oranında etkileştirilmiş ve sırasıyla $\{[\text{Hg}(\text{L})(\text{I})_2]\}_n$, $\{[\text{Hg}(\text{L})(\text{Cl})_2]\}_n \cdot (\text{MeCN})_{0.341}$ 1D koordinasyon polimerleri elde edilmiştir. HgI_2 ve HgCl_2 ile elde edilen koordinasyon polimerlerinin uzay grupları ve kristal birim hücre yapıları sırasıyla *Pccn*, ortorombik ve *P2₁/c*, monoklinik olup bileşiklerde ligantın koordinasyon modu $\kappa^2\text{N}$ dir. Sentezlenen koordinasyon polimerlerinin yapıları tek kristal X-ışını kırınım tekniği ile aydınlatılmıştır (Şekil 2.46, Şekil 2.47) [69].

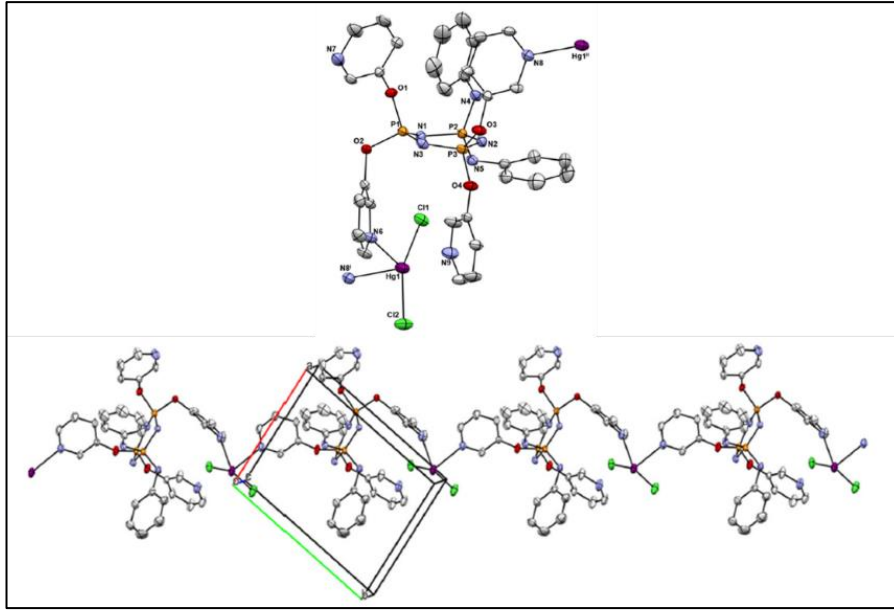


Şekil 2.46: HgI_2 ile sentezlenen $\{[\text{Hg}(\text{L})(\text{I})_2]\}_n$ koordinasyon polimerinin tek kristal ve 1D zincir yapısı.

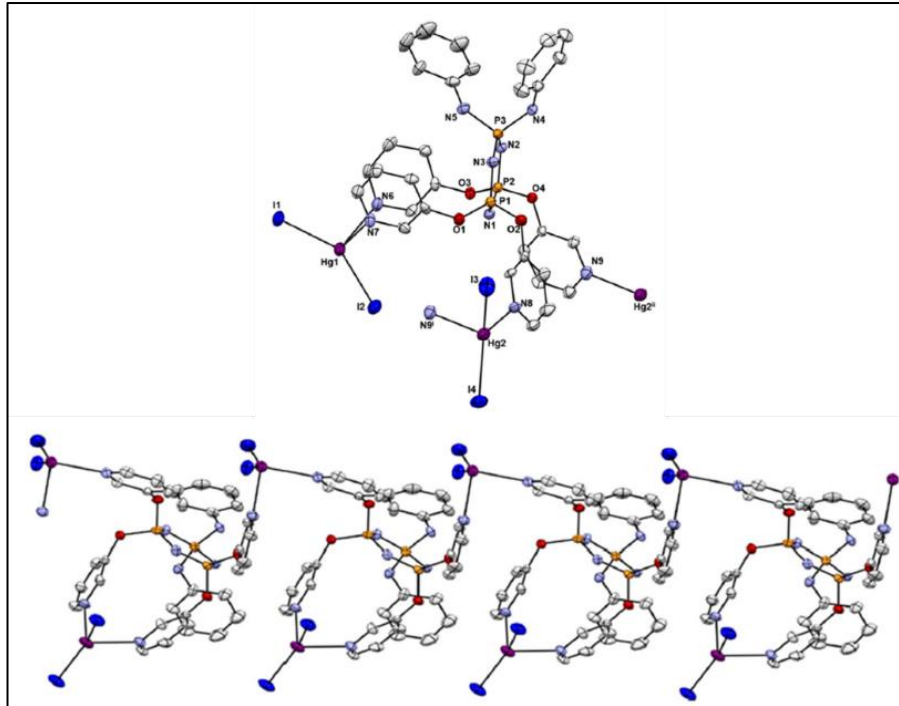


Şekil 2.47: HgCl₂ ile sentezlenen {[Hg(L)(Cl)₂]}_n.(ACN)_{0.341} koordinasyon polimerinin tek kristal ve 1D zincir yapısı.

Dianilin-tetrapiridiloksi-siklotrifosfazen (AnPyCp) ligantı argon atmosferi altında ve THF ortamında sentezlenmiştir. Öncelikle trimer ile anilinin 1:2 mol oranındaki reaksiyonu sonucu geminal-ikili anilin bağlı siklotrifosfazen bileşiği elde edilmiştir. Daha sonra bu bileşik 3-hidroksipridin ile NaH varlığında THF ortamında etkileştirilerek tamamen sübstitüe olmuş AnPyCp ligantı sentezlenmiştir. Sentezlenen bu ligant taşıyıcı anyonu farklı olan sırasıyla iki adet civa tuzu, HgCl₂ ve HgI₂, ile etkileştirilmiş sonuçta {[Hg(AnPyCp)(Cl)₂].CH₃CN}_n ve {[Hg₂(AnPyCp)(I)₄].CH₃CN}_n 1D koordinasyon polimerleri elde edilmiştir [41]. HgCl₂ bileşiğinde 2 adet Hg atomunun ekzo halkalardaki N atomlarına bağlı iken (Şekil 2.48), HgI₂ bileşiğinde 3 adet Hg atomunun ekzo halkalardaki N atomlarına bağlı olduğu görülmüştür (Şekil 2.49). Bileşikler triklinik kristal birim hücreye ve *P*1 uzay grubuna sahip olup bileşiklerde ligantın koordinasyon sırasıyla modu κ^2N ve κ^3N dir [41].



Şekil 2.48: HgCl_2 ile sentezlenen $\{[\text{Hg}(\text{AnPyCp})(\text{Cl})_2] \cdot \text{CH}_3\text{CN}\}_n$ koordinasyon polimerinin tek kristal ve 1D zincir yapısı.



Şekil 2.49: HgI_2 ile sentezlenen $\{[\text{Hg}_2(\text{AnPyCp})(\text{I})_4] \cdot \text{CH}_3\text{CN}\}_n$ koordinasyon polimerinin tek kristal ve 1D zincir yapısı.

3. MATERİYAL ve YÖNTEM

3.1. Laboratuvar İşlemlerinde Kullanılan Kimyasal Maddeler

Sentez, ayırma ve saflaştırma süreçlerinde kullanılan kimyasal maddeler Tablo 3.1’ de belirtilmiştir.

Tablo 3.1: Sentez, ayırma ve saflaştırma işlemlerinde kullanılan kimyasal maddeler.

Adı	Üretici firma	Katalog No	Özelliği
Hekzaklorosiklotrifosfazen	Aldrich	23,028-6	> 99.0%
Oktaklorosiklotetrafosfazen	Otsuka	-	> 99.0%
2-metil-5-piridiloksi	Aldrich	H57009	Sentez için,> 98.0%
Diklorometan	Merck	106049	Ekstra saf,> 99.0%
Tetrahidrofuran	Merck	108114	Sentez için,> 99.0%
Dötero kloroform	Merck	113420	NMR analizi için, 99.0%
n-Hekzan	Merck	104368	Ekstra saf,> 95.0%
Asetonitril	Aldrich	34998	HPLC Grade, 99.9%
Metanol	Aldrich	494291	HPLC Grade, 99.9%
Etanol	Aldrich	64175	HPLC Grade, 99.5%
Sodyum hidrür	Merck	814552	Sentez için, 60.0%
Sodyum sülfat	Merck	106648	Kurutma için, 99.0%
Ninhidrin	Aldrich	151173	TLC analizi için $\geq 98\%$
Gümüş(I) nitrat	Aldrich	85228	Sentez için, 99.5%
Gümüş(I) hekzaflorofosfat	Aldrich	227722	Sentez için, 98%
Gümüş(I) perklorat	Aldrich	674583	Sentez için, 97%
Gümüş(I) tetrafloroborat	Aldrich	208361	Sentez için, 98%
Gümüş(I) triflorometansülfonat	Aldrich	85325	Sentez için, 98%
Gümüş(I) 4-toluensülfonat	Merck	818000	Sentez için, 98%
Mangan(II) klorür dihidrat	Merck	7773015	Sentez için, 98%

Tablo 3.2: Devam

Nikel(II) klorür heksahidrat	Merck	7791200	Sentez için, 97%
Kobalt(II) klorür heksahidrat	Aldrich	7791131	Sentez için, 98%
Civa(II) klörür	Aldrich	7487947	Sentez için, 99,5%
Civa(II) iyodür	Aldrich	7774290	Sentez için, 99 %
Silikajel	Merck	107734	0.63-0.200

3.2. Tez Kapsamında Kullanılan Cihazlar

Laboratuvarda sentez, ayırma, saflaştırma işlemleri ve izole edilen bileşiklerin yapısal karakterizasyonlarında kullanılan cihazlar Tablo 3.2’ de verilmiştir.

Tablo 3.3: Laboratuvar işlemlerinde ve yapı aydınlatma çalışmalarında kullanılan cihazlar.

Adı	Modeli	Bulunduğu Yer
Döner Buharlaştırıcı	Heidolph	GTÜ
Isıticılı Manyetik Karıştırıcı	Heidolph MR Hei-Standart	GTÜ
Elektrikli Ocak	Kumtel KH-7000	GTÜ
Etüv	Memmert UNB 500	GTÜ
Erime Noktası Tayin Cihazı	Stuart SMP 3	GTÜ
UV–Vis Spektrofotometre	Shimadzu 2101	GTÜ
NMR Spektrometresi	Varian INOVA 500 MHz	GTÜ
Kütle Spektrometresi	Bruker MALDI-TOF MS	GTÜ
Tek kristal X-Işını Diffraktometresi	Bruker Apex II Quazar	GTÜ

3.3. Genel İşlemler

Ligantların sentez işlemlerinde, kullanılan kimyasal maddelerin atmosferdeki oksijen ve su buharından etkilenmemesini sağlamak için reaksiyonlar inert bir ortam olan argon atmosferinde yapıldı. Komplekslerin elde edilmesinde kullanılan çözücülerin kuru olmasına dikkat edildi.

Ligantların (L1 ve L2) ^{31}P NMR ölçümleri yapılırken çözücü olarak CDCl_3 kullanıldı.

3.3.1. Trimer ve Tetramer'in Saflaştırılması

Hekzaklorosiklotrifosfazen ve oktaklorosiklotetrafosfazen hekzanda çözülüp tekrar kristallendirme yöntemi ile saflaştırıldıktan sonra sentezlerde kullanıldı.

3.3.2. TLC incelemeleri için Ninhidrin Çözeltilisinin Hazırlanması

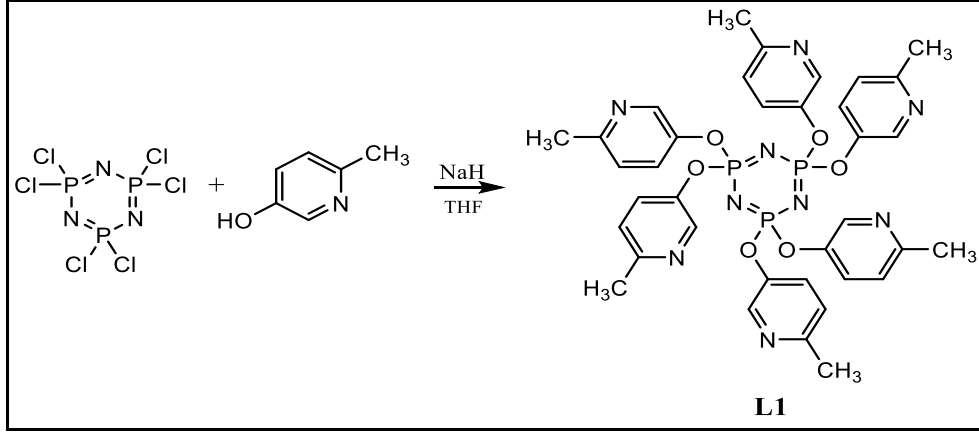
Ninhidrin (0.6 g), 2-propanol (190 mL) ve asetik asitten (10 mL) oluşan bir çözücü karışımında, oda sıcaklığında manyetik karıştırıcıda 2 saat karıştırılarak çözüldü. Sentezlenen ninhidrin çözeltisi TLC analizlerinde belirteç olarak kullanıldı.

3.3.3. Kuru THF'in Hazırlanması

Sentezlerde çözücü olarak kullanılan tetrahidrofuran (THF), içine sodyum hidrür ilave edilerek döner buharlaştırıcıda argon atmosferinde kısmi vakum altında distillendi bu yöntemle kurutulan THF reaksiyonlarda kullanıldı.

3.4. Deneysel Çalışmalar ve Sentez İşlemleri

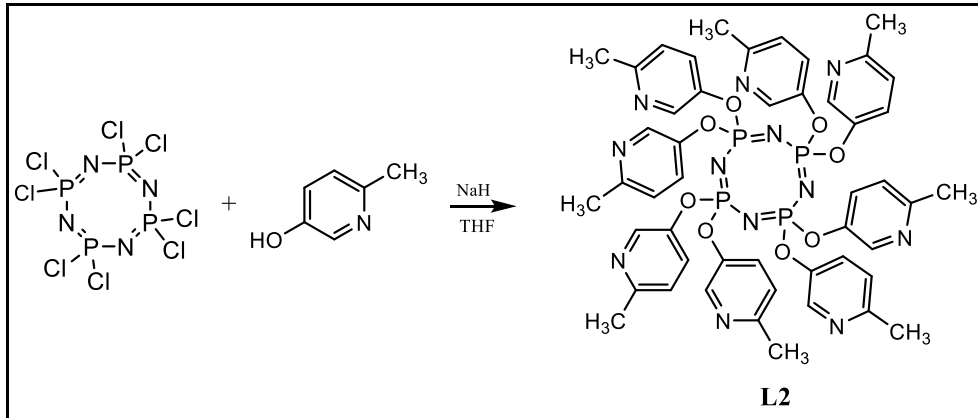
3.4.1. Hekzaklorosiklotrifosfazen (Trimer) ile 2-etil-5-piridiloksi Reaksiyonu



Şekil 3.1: Trimer ile 2-metil-5-piridiloksi tepkimesi.

2-metil-5-piridiloksi (3.80 g, 34.80 mmol) 20 mL kuru THF çözücüsünde, argon atmosferinde 100 mL'lik yuvarlak dipli ve üç boyunlu bir balonda çözüldü. Reaksiyon karışımı bir buz banyosu içerisinde soğutulup ortama baz olarak NaH (60% yağ süspansiyon, 1.39 g, 34.80 mmol) 5 mL THF içerisinde hızla ilave edildi. Trimer, N₃P₃Cl₆, (2.00 g, 5.75 mmol) 20 mL THF içerisinde argon atmosferi ortamında karışmakta olan reaksiyon ortamına eklendi. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında 2 gün karıştırıldı ve THF-CH₂Cl₂ (5:1) kullanılarak TLC metodu ile kontrol edildi ve bir ürün olduğu gözlemlendi. Reaksiyon karışımı, oluşan NaCl tuzlarını uzaklaştırmak için süzüldü ve reaksiyon çözücüsü düşük basınç altında döner buharlaştırıcı ile uzaklaştırıldı. Elde edilen reaksiyon karışımı, üzerine diklorometan (DCM) ve saf su ilave edilip ekstraksiyon işlemi ile sentezi istenen bileşik organik faza geçirildi. Bu organik faz, Na₂SO₄ üzerinden süzülerek kurutuldu. Çözücüsü döner buharlaştırıcı ile uzaklaştırıldı. Saflaştırılan ürün (L1), DCM-hekzan sisteminde kristallenmeye bırakıldı. Renksiz kristaller elde edildi (4.30 g, 91%) Uygun kristaller seçilerek tek kristal X-ışını kırınımı tekniği ile kristal yapıları aydınlatıldı.

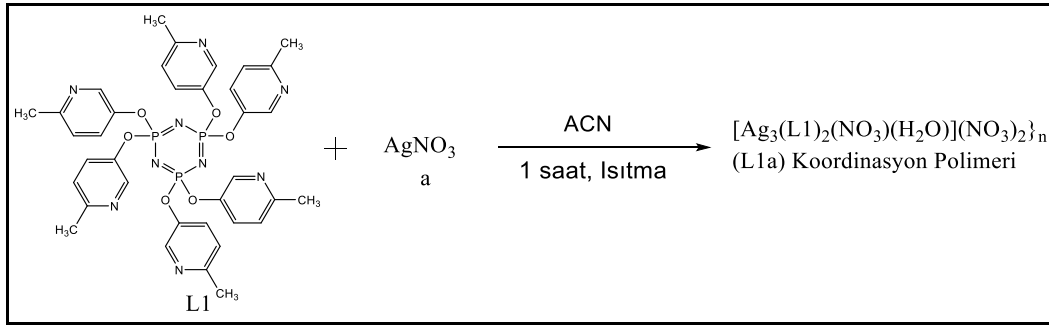
3.4.2. Oktaklorosiklotetrafosfazen (tetramer) ile 2-metil-5-piridiloksi Reaksiyonu



Şekil 3.2: Tetramer ile 2-metil-5-piridiloksi reaksiyonu.

2-metil-5-piridiloksi (2.30 g, 21.25 mmol) 20 mL kuru THF çözücüsünde, argon atmosferinde 100 mL'lik yuvarlak dipli ve üç boyunlu bir balonda çözüldü. Reaksiyon karışımı bir buz banyosu içerisinde soğutulup ortama baz olarak NaH (60% yağ süspansiyonu, 0.85 g, 21.25 mmol) 5 mL THF içerisinde hızla ilave edildi. Tetramer, $\text{N}_4\text{P}_4\text{Cl}_8$, ((1.16 g, 2.50 mmol),) 20 mL THF içerisinde argon atmosferi ortamında karışmakta olan reaksiyon ortamına eklendi. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında 2 gün karıştırıldı ve THF- CH_2Cl_2 (7:1) kullanılarak TLC metodu ile kontrol edildi ve bir ürün oluştuğu gözlemlendi. Reaksiyon karışımı, oluşan NaCl tuzlarını uzaklaştırmak için süzüldü ve reaksiyon çözücüsü düşük basınç altında döner buharlaştırıcı ile uzaklaştırıldı. Elde edilen reaksiyon karışımı, üzerine DCM ve saf su ilave edilip ekstraksiyon işlemi ile elde edilmek istenen ürün organik faza (DCM) geçirildi. Bu organik faz daha sonra Na_2SO_4 üzerinden süzülerek kurutuldu. Çözücüsü döner buharlaştırıcı ile uzaklaştırıldı. Saflaştırılan ürün (L2) DCM-hekzan sisteminde kristallenmeye bırakıldı. Renksiz kristaller oluştu (2.74 g, 92%). Uygun kristaller seçilerek tek kristal X-ışını kırınımı tekniği ile kristal yapıları aydınlatıldı.

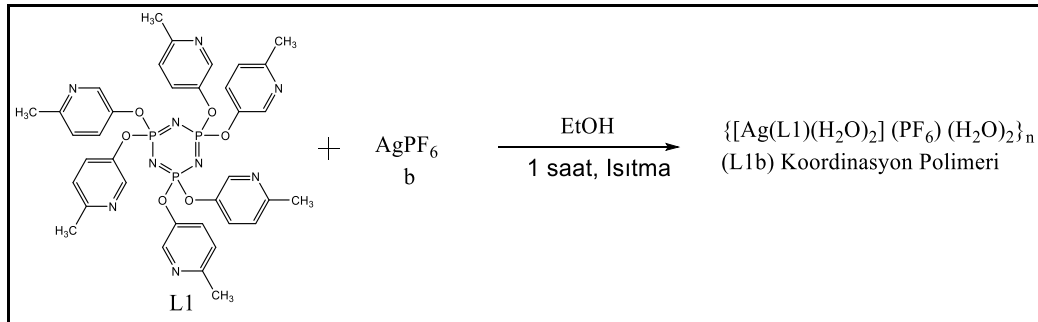
3.4.3. L1 Ligantının AgNO₃ (a) Tuzu ile Etkileştirilmesi



Şekil 3.3: L1 ligantının AgNO₃ (a) tuzu ile etkileştirilmesi.

AgNO₃ tuzu (a) (2.16 mg, 0.13 mmol) ile L1 (10 mg, 0.13 mmol) etkileştirildi. Çözücü olarak 20 mL asetonitril kullanılarak, çözücünün kaynama sıcaklığında (81 °C) 1 saat manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırma sağlandı. Elde edilen renksiz çözelti beyaz bant süzgeç kâğıdından süzülerek oda sıcaklığına soğumaya bırakıldı. Çözücü uzaklaştıkça renksiz kristallerin (L1a) oluştuğu görüldü (197 mg, 72%, kullanılan Ag tuzuna göre).

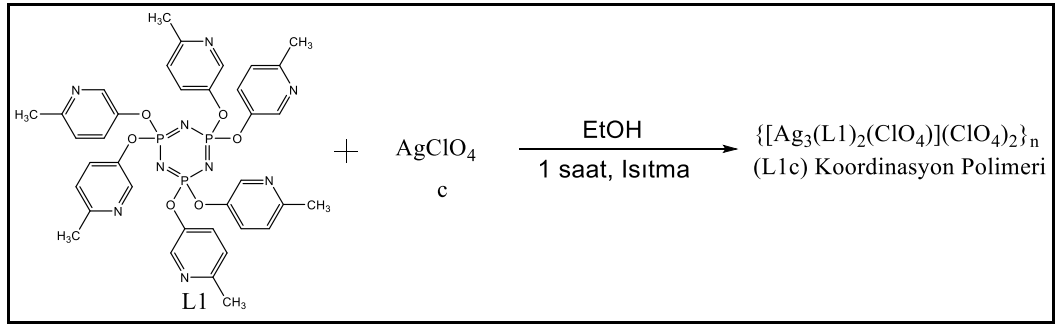
3.4.4. L1 Ligantının AgPF₆ (b) Tuzu ile Etkileştirilmesi



Şekil 3.4: L1 ligantının AgPF₆ (b) tuzu ile etkileştirilmesi.

AgPF₆ tuzu (b) (3.21 mg, 0.13 mmol) ile L1 (10 mg, 0.13 mmol) etkileştirildi. Çözücü olarak 10 mL etanol kullanılarak, oda sıcaklığında 2 saat manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırma sağlandı. Elde edilen renksiz çözelti beyaz bant süzgeç kâğıdından süzülerek oda sıcaklığına soğumaya bırakıldı. Çözücü uzaklaştıkça renksiz kristallerin (L1b) oluştuğu görüldü (125 mg, 86% kullanılan Ag tuzuna göre). Kristaller hekzan ile yıkanarak temizlendi.

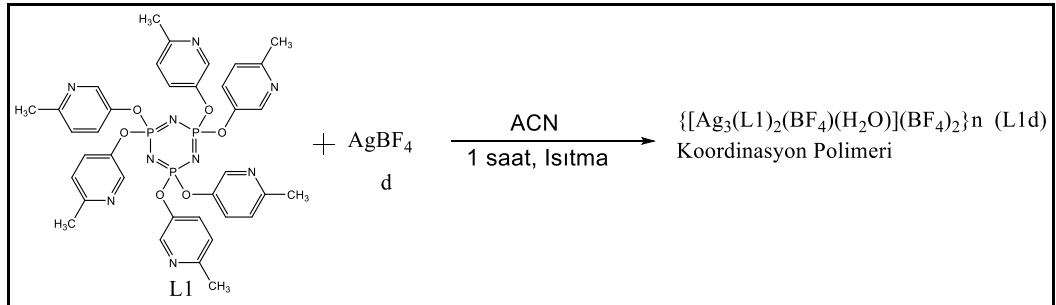
3.4.5. L1 Ligantının AgClO₄ (c) Tuzu ile Etkileştirilmesi



Şekil 3.5: L1 ligantının AgClO₄ (c) tuzu ile etkileştirilmesi.

AgClO₄ tuzu (c) (2.63 mg, 0.13 mmol) ile L1 (10 mg, 0.13 mmol) etkileştirildi. Çözücü olarak 10 mL etanol kullanılarak, oda sıcaklığında 2 saat magnetik karıştırıcı yardımıyla karıştırma sağlandı. Elde edilen renksiz çözelti beyaz bant süzgeç kâğıdından süzülerek oda sıcaklığına soğumaya bırakıldı. Çözücü uzaklaştıkça renksiz kristallerin (L1c) oluştuğu görüldü (225 mg, 79% kullanılan Ag tuzuna göre).

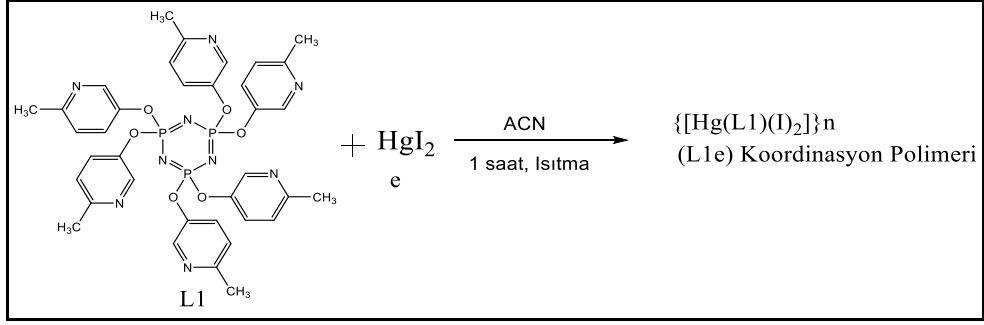
3.4.6. L1 Ligantının AgBF₄ (d) Tuzu ile Etkileştirilmesi



Şekil 3.6: L1 ligantının AgBF₄ (d) tuzu ile etkileştirilmesi.

AgBF₄ tuzu (d) (2.47 mg, 0.13 mmol) ile L1 (10 mg, 0.13 mmol) etkileştirildi. Çözücü olarak 20 mL asetonitril kullanılarak, çözücünün kaynama sıcaklığında (81 °C) 2 saat magnetik karıştırıcı yardımıyla karıştırma sağlandı. Elde edilen renksiz çözelti beyaz bant süzgeç kâğıdından süzülerek oda sıcaklığına soğumaya bırakıldı. Çözücü uzaklaştıkça renksiz kristallerin (L1d) oluştuğu görüldü (219 mg, 76% kullanılan Ag tuzuna göre).

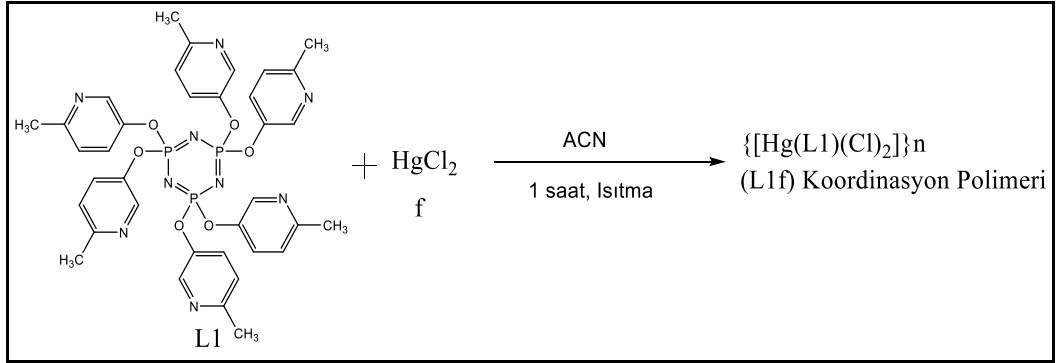
3.4.7. L1 Ligantının HgI₂ (e) Tuzu ile Etkileştirilmesi



Şekil 3.7: L1 ligantının HgI₂ (e) tuzu ile etkileştirilmesi.

HgI₂ tuzu (e) (5.68 mg, 0.13 mmol) ile L1 (10 mg, 0.13 mmol) etkileştirildi. Çözücü olarak 20 mL asetonitril kullanılarak, çözücünün kaynama sıcaklığında (81 °C) 2 saat magnetik karıştırıcı yardımıyla karıştırma sağlandı. Elde edilen renksiz çözelti beyaz bant süzgeç kâğıdından süzülerek oda sıcaklığına soğumaya bırakıldı. Çözücü uzaklaştıkça renksiz kristallerin (L1e) oluştuğu görüldü (113 mg, 71% kullanılan Hg tuzuna göre).

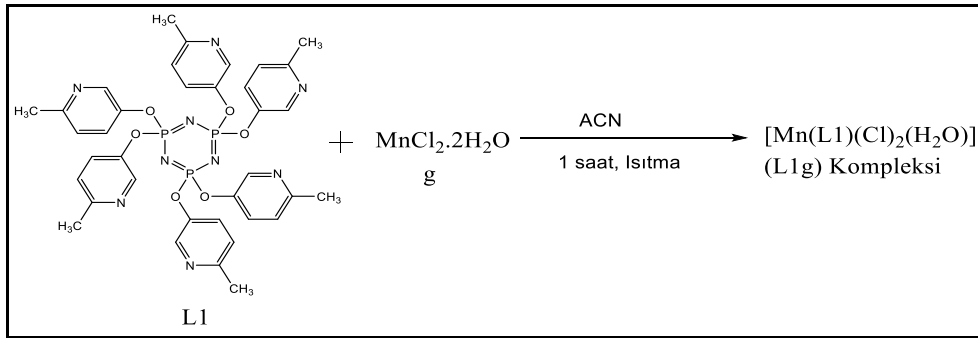
3.4.8. L1 Ligantının HgCl₂ (f) Tuzu ile Etkileştirilmesi



Şekil 3.8: L1 ligantının HgCl₂ (f) tuzu ile etkileştirilmesi.

HgCl₂ tuzu (f) (3.45 mg, 0.13 mmol) ile L1 (10 mg, 0.13 mmol) etkileştirildi. Çözücü olarak 20 mL asetonitril kullanılarak, çözücünün kaynama sıcaklığında (81 °C) 2 saat magnetik karıştırıcı yardımıyla karıştırma sağlandı. Elde edilen renksiz çözelti beyaz bant süzgeç kâğıdından süzülerek oda sıcaklığına soğumaya bırakıldı. Çözücü uzaklaştıkça renksiz kristallerin (L1f) oluştuğu görüldü (95 mg, 69% kullanılan Hg tuzuna göre).

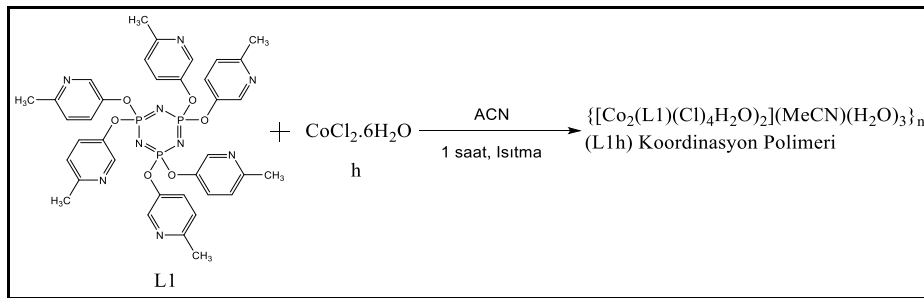
3.4.9. L1 Ligantının MnCl₂.2H₂O (g) Tuzu ile Etkileştirilmesi



Şekil 3.9: L1 ligantının MnCl₂.2H₂O (g) tuzu ile etkileştirilmesi.

MnCl₂.2H₂O tuzu (g) (2.05 mg, 0.13 mmol) ile L1 (10 mg, 0.13 mmol) etkileştirildi. Çözücü olarak 20 mL asetonitril kullanılarak, çözücünün kaynama sıcaklığında (81 °C) 2 saat magnetik karıştırıcı yardımıyla karıştırma sağlandı. Elde edilen renksiz çözelti beyaz bant süzgeç kâğıdından süzülerek oda sıcaklığına soğumaya bırakıldı. Çözücü uzaklaştıkça renksiz kristallerin (L1g) oluştuğu görüldü (78 mg, 63%, kullanılan Mn tuzuna göre).

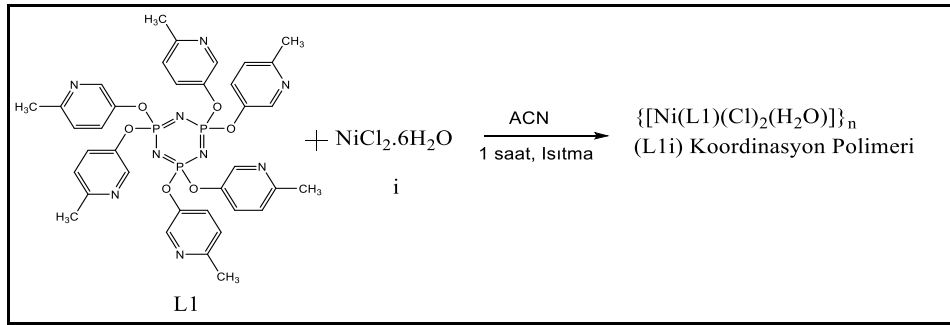
3.4.10. L1 Ligantının CoCl₂.6H₂O (h) Tuzu ile Etkileştirilmesi



Şekil 3.10: L1 ligantının CoCl₂.6H₂O (h) tuzu ile etkileştirilmesi.

$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ tuzu (h) (3.02 mg, 0.13 mmol) ile L1 (10 mg, 0.13 mmol) etkileştirildi. Çözücü olarak 20 mL asetonitril kullanılarak, çözücünün kaynama sıcaklığında (81 °C) 2 saat magnetik karıştırıcı yardımıyla karıştırma sağlandı. Elde edilen açık mavi çözelti beyaz bant süzgeç kâğıdından süzülerek oda sıcaklığına soğumaya bırakıldı. Çözücü uzaklaştıkça mavi renkli kristallerin (L1h) oluştuğu görüldü (103 mg, 68%, kullanılan Co tuzuna göre).

3.4.11. L1 Ligantının $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (i) Tuzu ile Etkileştirilmesi

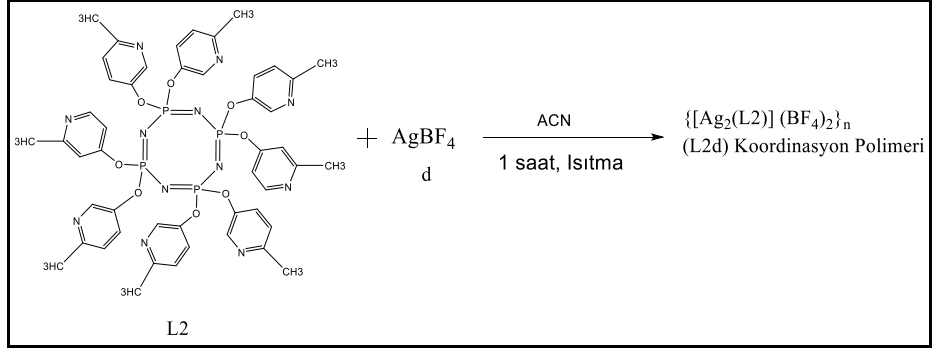


Şekil 3.11: L1 ligantının $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (i) tuzu ile etkileştirilmesi.

$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ tuzu (i) (3.02 mg, 0.13 mmol) ile L1 (10 mg, 0.13 mmol) etkileştirildi. Çözücü olarak 20 mL asetonitril kullanılarak, çözücünün kaynama sıcaklığında (81 °C) 2 saat magnetik karıştırıcı yardımıyla karıştırma sağlandı. Elde edilen renksiz çözelti beyaz bant süzgeç kâğıdından süzülerek oda sıcaklığına soğumaya bırakıldı. Çözücü uzaklaştıkça turuncu renkli kristallerin (L1i) oluştuğu görüldü (82 mg, 67%, kullanılan Ni tuzuna göre).

3.4.12. L2 Ligantının (a-i) Tuzları ile Etkileştirilmesi

L2 ligantı ile solvotermal reaksiyon şartlarında AgNO_3 (a), AgPF_6 (b), AgClO_4 (c), AgBF_4 (d), HgI_2 (e), HgCl_2 (f), $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (g), $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (h), $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (i) tuzları etkileştirilmiştir. Bu çalışmalar sonucunda sadece L2 ligantının AgBF_4 tuzundan elde edilen koordinasyon polimeri (L2d) tek kristal olarak izole edilmiştir. AgBF_4 tuzu (d) (1.87 mg, 0.13 mmol) ile L2 (10 mg, 0.13 mmol) etkileştirildi. Verimin çok düşük olması sebebi ile termal ve UV spektroskopisi analizi çalışmaları yapılamamıştır (5.50 mg, 3%, kullanılan Ag tuzuna göre).

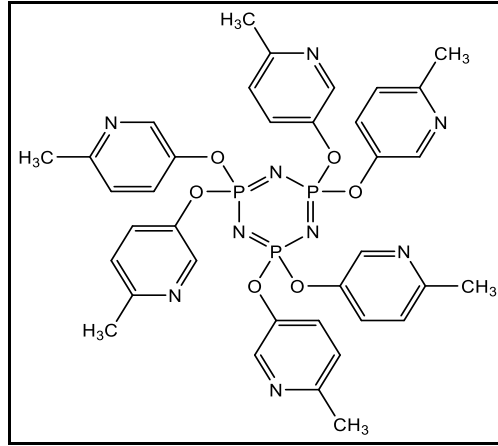


Şekil 3.12: L2 ligantının AgBF₄ (d) tuzu ile etkileştirilmesi.

3.5. Sentezlenen Bileşiklerin Yapısal Analizleri

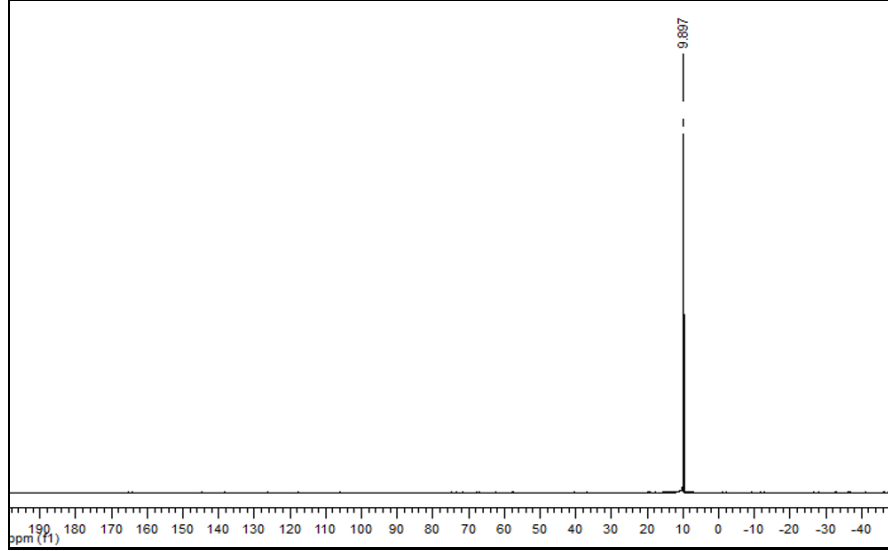
3.5.1. L1 Ligantının Yapı Analizi

L1 ligantı, trimer ve 2-metil-5-piridiloksi' nin NaH bazı varlığında THF çözücüsü içerisindeki reaksiyonundan sentezlenmiştir.



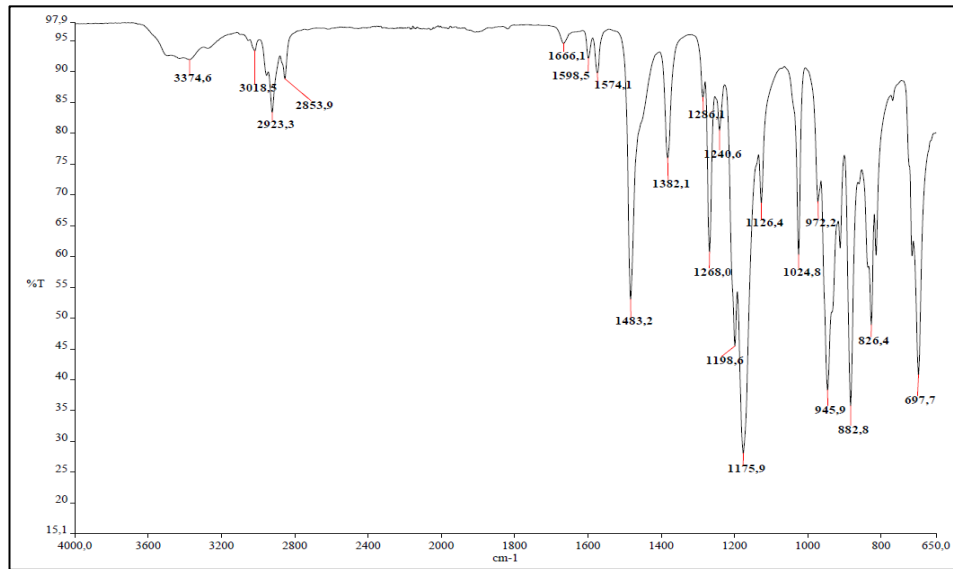
Şekil 3.13: L1 ligantının yapısı.

L1 ligantının (CDCl₃, 298 °K) proton ile eşleşmemiş ³¹P NMR spektrumunda, bileşik birbirine eşdeğer üç adet P atomuna sahip olup, A₃ spin sistemindedir. Moleküldeki fosfor atomları δ= 9.99 ppm' de rezonansa gelmiştir (Şekil 3.14).



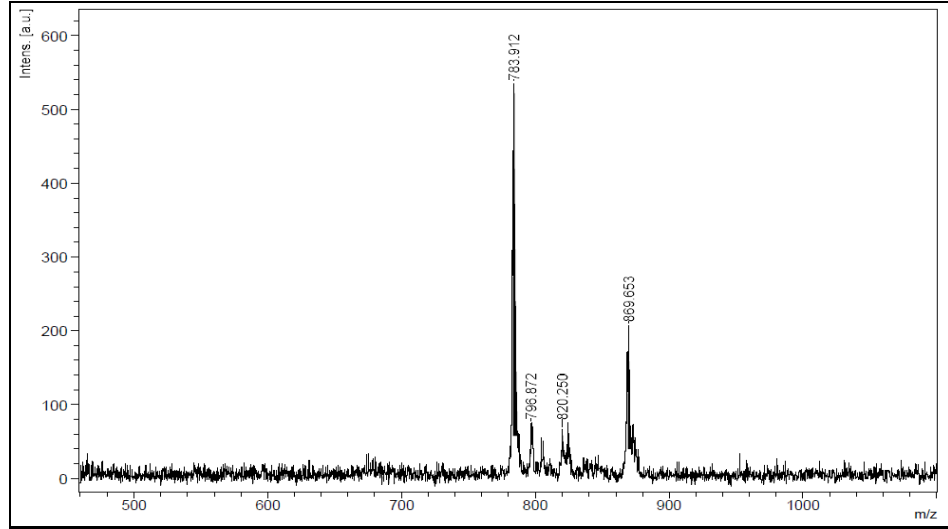
Şekil 3.14: L1 ligantının proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu.

L1 ligantının FTIR spektrumu incelendiğinde; 3018 cm^{-1} 'de aromatik (-CH) gerilme titreşimleri, 2923, 2853 cm^{-1} 'de alifatik (-CH) gerilme titreşimleri, 1598, 1574 cm^{-1} 'de (-C=N) gerilme titreşimleri, 1483 cm^{-1} 'de (Ar-C=C-) gerilme titreşimleri, 1198, 1176 cm^{-1} 'de (-P=N-) gerilme titreşimleri, 1268 cm^{-1} 'de (-P-O) gerilme titreşimleri görülmektedir (Şekil 3.15).



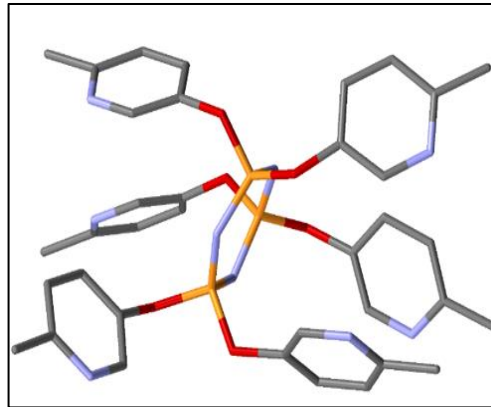
Şekil 3.15: L1 ligantının FTIR spektrumu.

Bileşğin MALDI TOF tekniği ile alınan kütle spektrumu incelendiğinde bileşiğe ait moleküler iyon piki, $[M]^+$, beklenildiği gibi 783.91 m/z olarak görülmektedir. Bu değer beklenen değer (783.66 m/z) ile uyum içerisindedir (Şekil 3.16). Diğer pikler ise kütle analizi sırasında kullanılan matrixlerden gelmiştir.



Şekil 3.16: L1 ligantının kütle analizi.

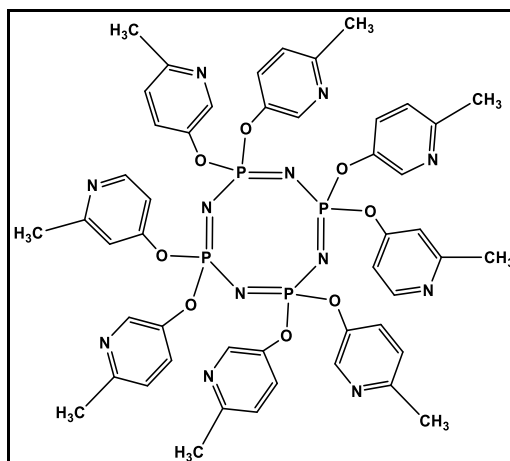
Bileşğin yapısı tek kristal X-ışını kırınımı tekniği ile aydınlatıldığında, trimer bileşiğindeki klor atomlarının 2-metil-5-piridiloksi ile tamamen yer değiştirdiği görülmektedir (Şekil 3.17). P-N bağ uzunlukları 1.571(3) ve 1.583(3) Å arasında değişirken, P-N-P ve N-P-N bağ açıları sırasıyla ortalama 121.5° ve 117.6° dır. Kristale ait parametreler Ek-1' deki tabloda, detaylı bağ açısı ve uzunluk değerleri Ek-2' de verilmiştir.



Şekil 3.17: L1 ligantının tek kristal X-ışını kırınımı ölçümüyle belirlenen yapısı.

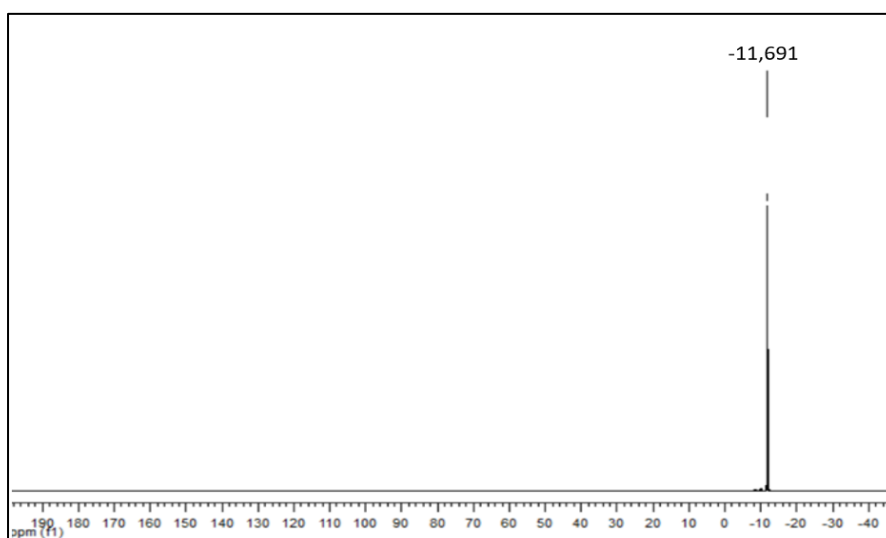
3.5.2. L2 Ligantının Yapı Analizi

L2, tetramer ve 2-metil-5-piridiloksi' nin NaH varlığında THF çözücüsünde reaksiyonundan elde edilmiştir (Şekil 3.18).



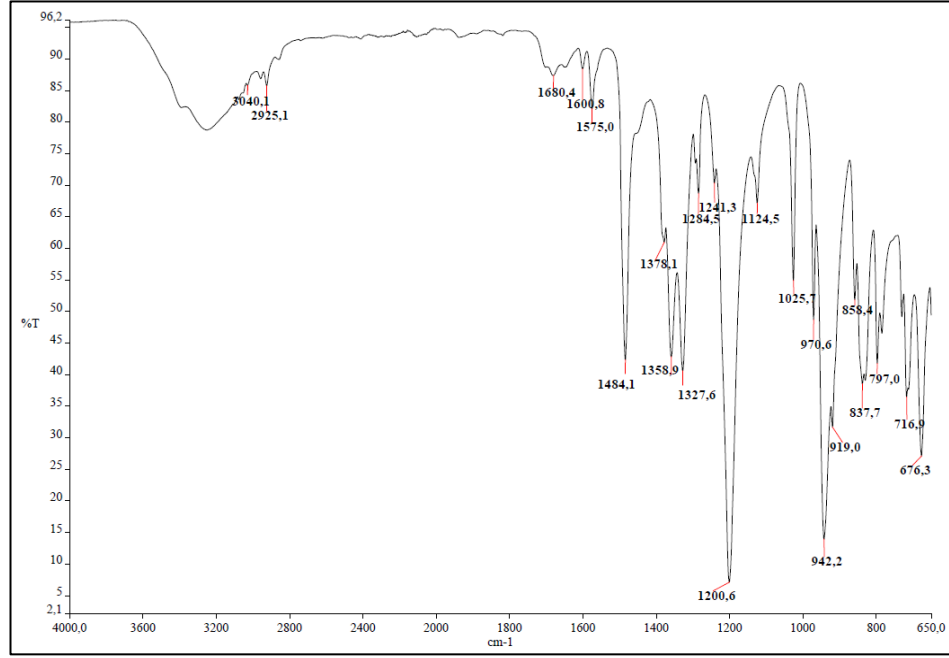
Şekil 3.18: L2 ligantının yapısı.

L2 ligantının (CDCl_3 , 298 K) proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu incelendiğinde, bileşikte birbirine eşdeğer dört adet P atomu bulunduğu görülmektedir. ^{31}P NMR spektrumu A_4 spin sistemindedir. Moleküldeki fosfor atomları $\delta = -11.69$ ppm' de rezonansa gelmiştir (Şekil 3.19).



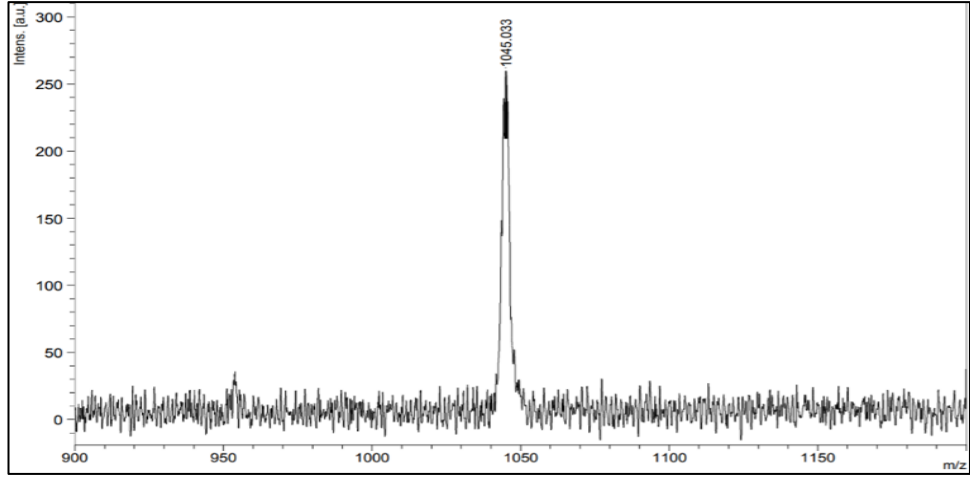
Şekil 3.19: L2 ligantının proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu.

L2 ligantının FTIR spektrumu verileri incelendiğinde; 3040 cm^{-1} 'de aromatik (-CH) gerilme titreşimleri, 2925 cm^{-1} 'de alifatik (-CH) gerilme titreşimleri, 1600, 1575 cm^{-1} 'de (-C=N) gerilme titreşimleri, 1484-1327 cm^{-1} 'de (Ar-C=C-) gerilme titreşimleri, 1200 cm^{-1} 'de (-P=N-) gerilme titreşimleri ve 1284 cm^{-1} 'de (-P-O) gerilme titreşimleri görülmektedir (Şekil 3.20).



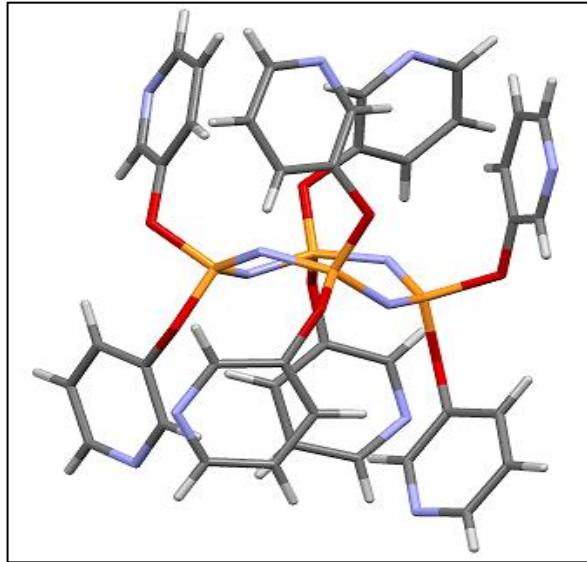
Şekil 3.20: L2 ligantının FTIR spektrumu.

Bileşiğin MALDI TOF tekniği ile alınan kütle spektrumu incelendiğinde bileşiğe ait moleküler iyon piki, $[\text{M}+\text{H}]^+$, beklendiği gibi 1045.03 m/z olarak görülmektedir. Bu değer beklenen değer (1044.30 m/z) ile uyum içerisinde (Şekil 3.21).



Şekil 3.21: L2 ligantının kütle analizi.

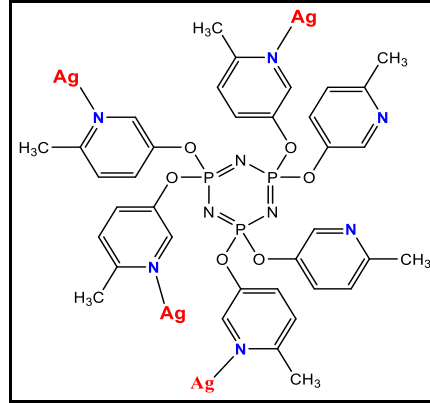
Bileşiğin yapısı tek kristal X-ışını kırınımı tekniği ile aydınlatıldığında, tetramer bileşiğindeki klor atomlarının 2-metil-5-piridiloksi ile tamamen yer değiştirdiği görülmektedir (Şekil 3.22). P-N bağ uzunlukları 1.556(15), 1.568(15) Å arasında değişirken, P-N-P ve N-P-N bağ açıları sırasıyla ortalama 134.26°, 121.2°'dir. Kristale ait parametreler Ek-1' deki tabloda, detaylı bağ açısı ve uzunluk değerleri Ek-2' de verilmiştir.



Şekil 3.22: L2 ligantının tek kristal X-ışını kırınımı ölçümüyle belirlenen yapısı.

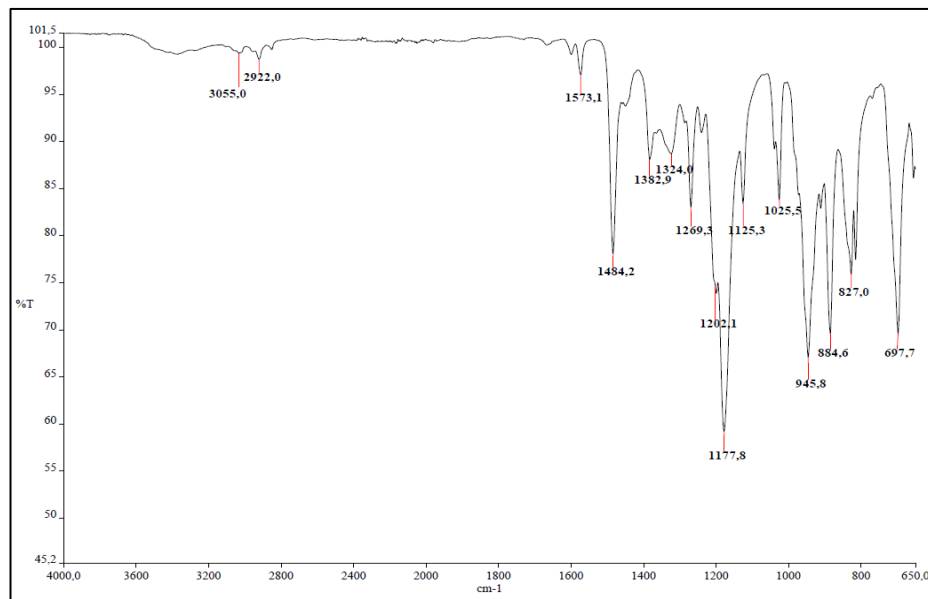
3.5.3. {[Ag₃(L1)₂(NO₃)(H₂O)](NO₃)₂]_n (L1a) Koordinasyon Polimerinin Yapı Analizi

L1a koordinasyon polimeri L1 ligantı ile AgNO₃ tuzunun asetonitrildeki solvotermal reaksiyonundan elde edilmiştir (Şekil 3.23).



Şekil 3.23: L1a bileşiğinin yapısı.

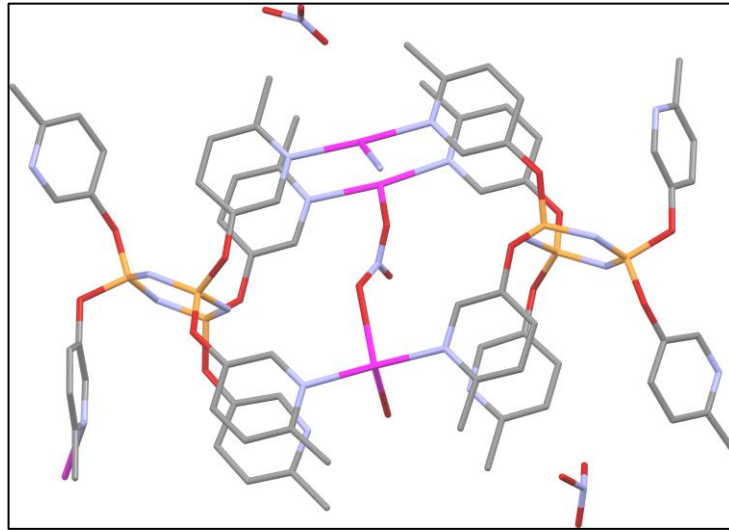
L1a bileşiğinin FTIR spektrumu verileri incelendiğinde; 3055 cm⁻¹'de aromatik (-CH) gerilme titreşimleri, 2922 cm⁻¹'de alifatik (-CH) gerilme titreşimleri, 1573 cm⁻¹'de (-C=N) gerilme titreşimleri, 1484 cm⁻¹'de (Ar-C=C-) gerilme titreşimleri, 1202, 1177 cm⁻¹'de (-P=N-) gerilme titreşimleri ve 1269 cm⁻¹'de (-P-O) gerilme titreşimleri görülmektedir (Şekil 3.24).



Şekil 3.24: L1a koordinasyon polimerinin FTIR spektrumu.

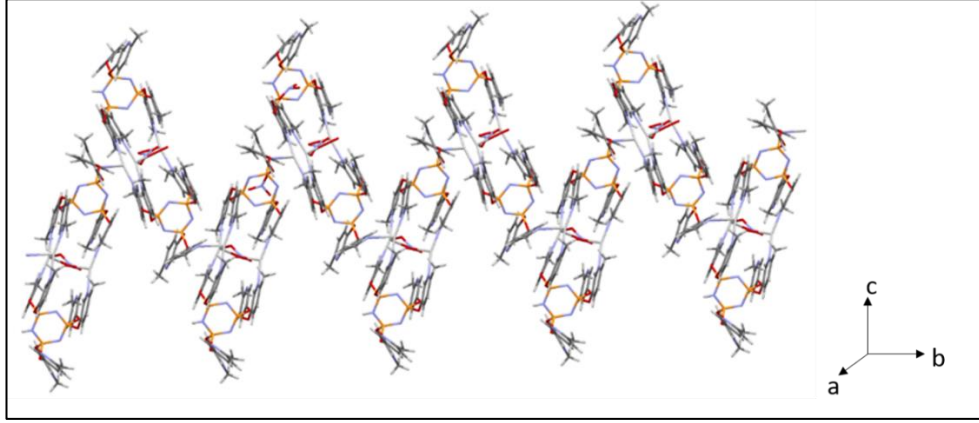
Kristalografik yapı aydınlatma çalışmaları L1a metal kompleksinin monoklinik kristal birim hücreye ve $P2_1$ uzay grubuna sahip 1D koordinasyon polimeri olduğunu gösterdi. Kristal yapı 2 adet L1 ligandı, 3 tane Ag(I) kasyonu, 1 tane koordine nitrat anyonu NO_3^- , 2 tane koordine olmayan nitrat anyonu ve 1 tane koordine su molekülünden oluşmaktadır. 2 tane Ag(I) atomu bozulmuş üçgen düzlem koordinasyon geometrisine sahipken 1 tane Ag(I) atomu ise bozulmuş tetrahedral geometriye sahiptir.

3 adet Ag atomu ekzo halkadaki N donör atomlarına bağlanmış ve diğer fosfazen halkasındaki ekzo halkalar bulunan N donör atomlarına bağlanarak iki fosfazen halkası arasında köprü kurmuştur. Bu Ag atomlarında ikincisi ise bir NO_3 ile koordine olarak kendi arasında da bir köprü oluşturmuştur. Bir ligant molekülüne toplam 4 adet Ag atomu bağlandığı için L1a bileşiğinde ligant $\kappa^4\text{N}$ koordinasyon moduna sahiptir (Şekil 3.25). P-N bağ uzunlukları 1.556(6), 1.595(6) Å arasında değişirken, P-N-P ve N-P-N bağ açıları sırasıyla ortalama 121.3° ve 118.0° dir. Kristale ait parametreler Ek-1' deki tabloda, detaylı bağ açısı ve uzunluk değerleri Ek-2' de verilmiştir.



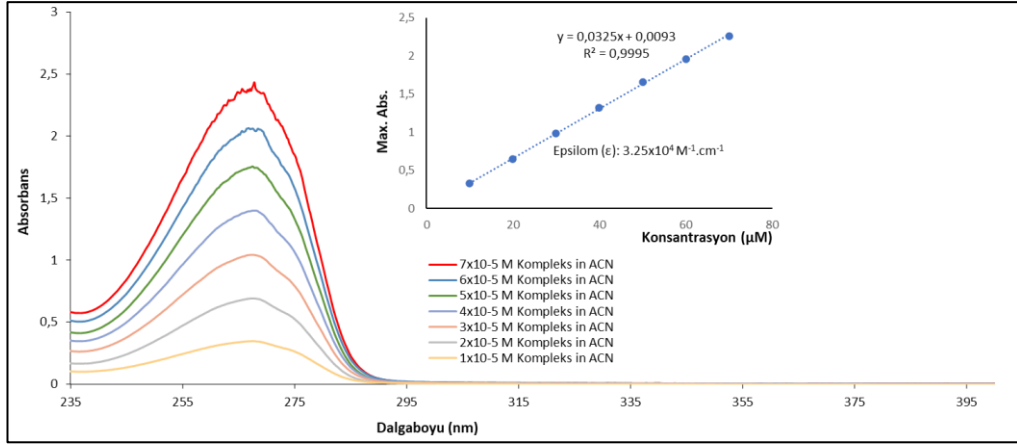
Şekil 3.25: L1a koordinasyon polimerinin kristal yapısı.

Koordinasyon polimerinin yapısı incelendiğinde NO_3^- anyonlarının boşluklara yerleştiği görülmüştür. Koordinasyon polimeri birim hücrenin *b*-ekseni doğrultusunda kendini zigzag motifte yineleyerek 1D zincir yapılı koordinasyon polimeri oluşturmuştur (Şekil 3.26).



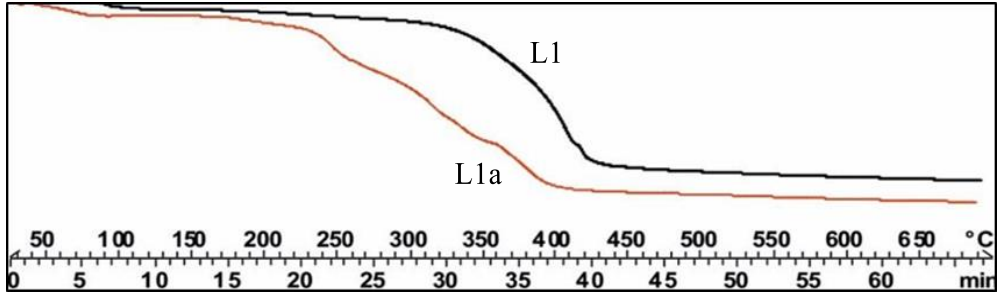
Şekil 3.26: L1a koordinasyon polimerinin 1D zincir yapısı.

Kompleksin (L1a) ve ligantın oda sıcaklığında asetonitrildeki 5×10^{-5} M konsantrasyondaki çözeltilerinin UV spektrumları incelendiğinde sırasıyla 267.4 ve 267.4 nm’de absorpsiyon bandları gözlenmektedir. Bu bandlardan komplekse ait mavi renkli bandın π - π^* ve gümüş ile azot atomu arasındaki metal ligant yük transfer geçişlerine ait olduğu söylenebilir. Ligant ile kompleks arasındaki absorpsiyon bandının şiddetindeki fark da metalin liganta bağlandığını göstermektedir. Komplekste geçiş metal atomu olduğu için fazla sayıda elektronik geçiş olabilir, bundan dolayı kompleksin absorpsiyon bandı liganttan daha şiddetlidir (Şekil 3.27). Absorpsiyona karşılık konsantrasyon grafiği çizilerek kompleks için epsilom değeri 3.25×10^4 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 3.27: L1a koordinasyon polimerinin UV spektrumu

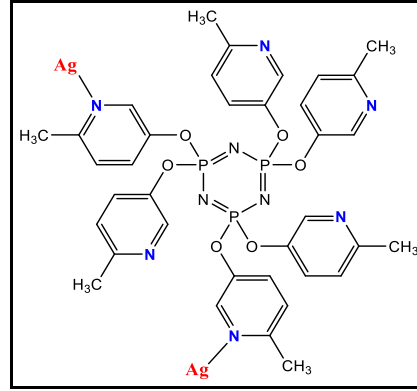
L1 ve L1a koordinasyon polimerinin inert azot atmosferi altında elde edilen termogravimetrik analiz (TGA) eğrileri incelendiğinde liganın termal kararlılığının koordinasyon polimerinden daha yüksek olduğu görülmüştür. L1 tek basamakta 399.7 °C de bozulmuş ve % 38'i bozulmadan kalmıştır. L1a ise 249.2 °C, 319.6 °C ve 391.3 °C 'lerde üç basamaklı bozulmaya uğramıştır. Nihayetinde ise %61' i bozulmadan kalmıştır (Şekil 3.28).



Şekil 3.28: L1a koordinasyon polimerinin TGA grafiği.

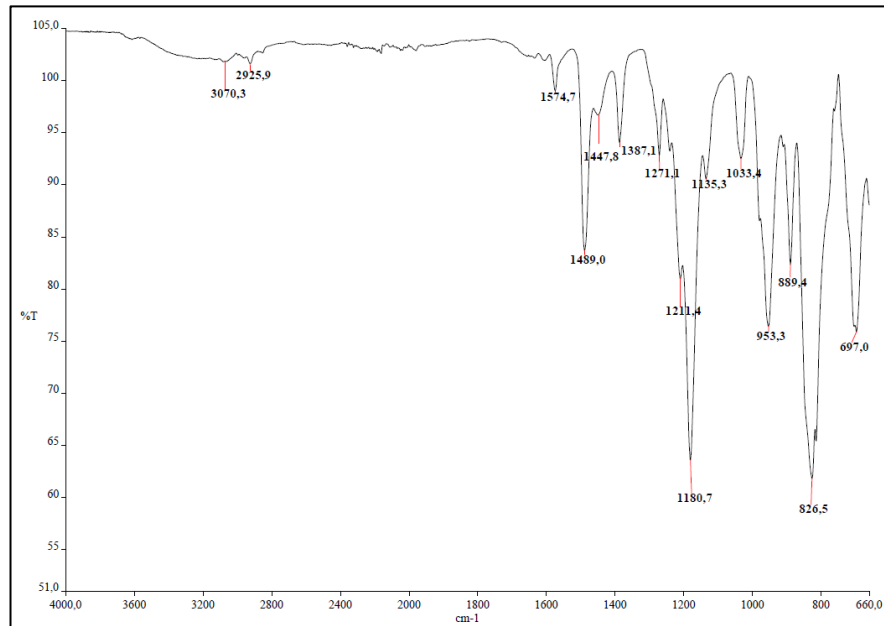
3.5.4. {[Ag(L1)(H₂O)₂] (PF₆)(H₂O)₂]_n (L1b) Koordinasyon Polimerinin Yapı Analizi

L1b koordinasyon polimeri L1 ligandı ile AgPF₆ tuzunun etanoldeki solvotermal reaksiyonundan elde edilmiştir (Şekil 3.29).



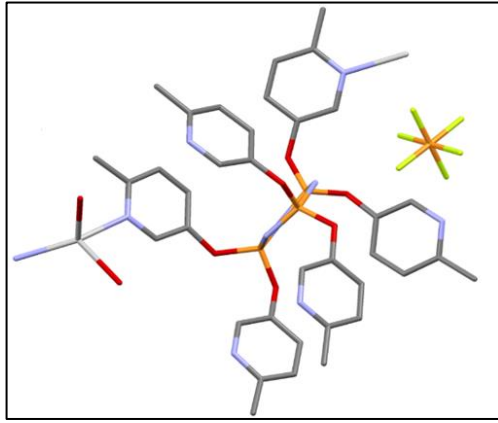
Şekil 3.29: L1b bileşiğinin yapısı.

L1b bileşiğinin FTIR spektrumu verileri incelendiğinde; 3070 cm⁻¹'de aromatik (-CH) gerilme titreşimleri, 2925 cm⁻¹'de alifatik (-CH) gerilme titreşimleri, 1574 cm⁻¹'de (-C=N) gerilme titreşimleri, 1489, 1447 cm⁻¹'de (Ar-C=C-) gerilme titreşimleri, 1211, 1180 cm⁻¹'de (-P=N-) gerilme titreşimleri ve 1271 cm⁻¹'de (-P-O) gerilme titreşimleri görülmektedir (Şekil 3.30).



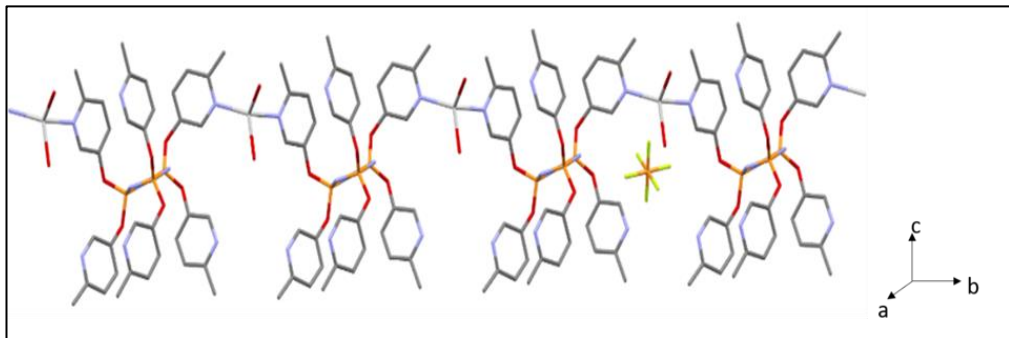
Şekil 3.30: L1b koordinasyon polimerinin FTIR spektrumu.

Kristalografik yapı aydınlatma çalışmaları L1b bileşiğinin triklinik kristal birim hücreye ve *P*-1 uzay grubuna sahip 1D koordinasyon polimeri olduğunu göstermiştir. Kristal yapı 1 tane L1 ligantı, 1 tane PF_6^- anyonu, 1 tane Ag(I) katyonu, 2 tane koordine su molekül ve 2 tane koordine olmayan su moleküllerinden oluşmuştur. Ag(I) atomu ekzo halkalardaki iki N atomu ve iki su molekülüne ait O atomu ile 4 koordinasyon yapmıştır ve bozulmuş tetrahedral geometriye sahiptir. L1b bileşiğinde ligant κ^2N koordinasyon moduna sahiptir (Şekil 3.31). P-N bağ uzunlukları 1.561(6) ve 1.584(5) Å arasında değişirken, P-N-P ve N-P-N bağ açıları sırasıyla ortalama 121.5° ve 117.5° dir. Kristale ait parametreler Ek-1’ deki tabloda, detaylı bağ açısı ve uzunluk değerleri Ek-2’ de verilmiştir.



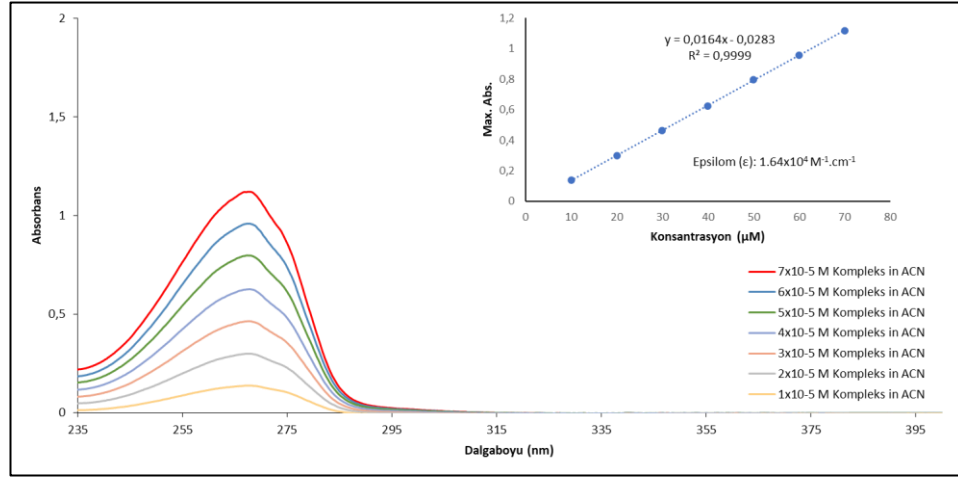
Şekil 3.31: L1b koordinasyon polimerinin kristal yapısı.

Koordinasyon polimerinde PF_6^- anyonları boşluklara yerleşmiştir. Koordinasyon polimeri birim hücrenin *b*-ekseni doğrultusunda kendini yineleyerek 1D zincir yapılı koordinasyon polimeri oluşturmuştur (Şekil 3.32).



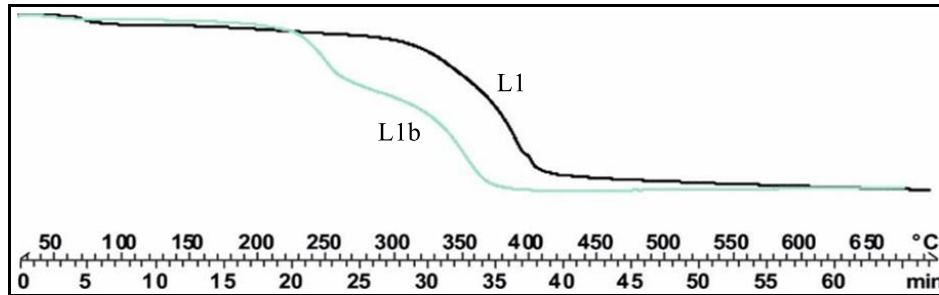
Şekil 3.32: L1b koordinasyon polimerinin 1D zincir yapısı.

Kompleksin (L1b) ve ligantın oda sıcaklığında asetonitrildeki 5×10^{-5} molarlık çözeltilerinin UV spektrumları incelendiğinde sırasıyla 267.4 ve 267.4 nm’de absorpsiyon bandları gözlenmektedir. Bu bandlardan komplekse ait mavi renkli olanın, π - π^* ve gümüş ile azot atomu arasındaki metal ligant yük transfer geçişlerine ait olduğu söylenebilir. Ligant ile kompleks arasındaki absorpsiyon bandının şiddetindeki fark da metalin liganta bağlandığını göstermektedir. Komplekste geçiş metal atomu olduğu için fazla sayıda elektronik geçiş olabilir, bundan dolayı kompleksin absorpsiyon bandı liganttan daha şiddetlidir (Şekil 3.33). Absorpsiyona karşılık konsantrasyon grafiği çizilerek kompleks için epsilon değeri 1.64×10^4 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 3.33: L1b koordinasyon polimerinin UV spektrumu.

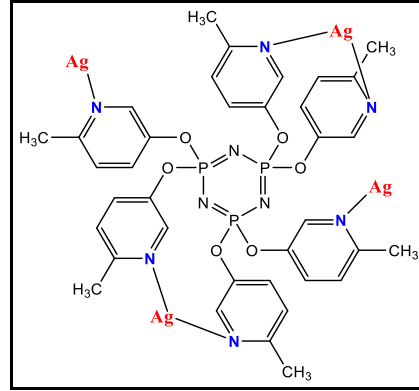
L1 tek basamakta 399.7 °C de bozulmuş ve % 38’i bozulmadan kalmıştır. L1b ise iki aşamada 263.3 °C ve 370.9 °C’ lerde bozulmaya uğramıştır. Sonuçta kompleksin %37’ si bozulmadan kalmıştır (Şekil 3.34).



Şekil 3.34: L1b koordinasyon polimerinin TGA grafiği.

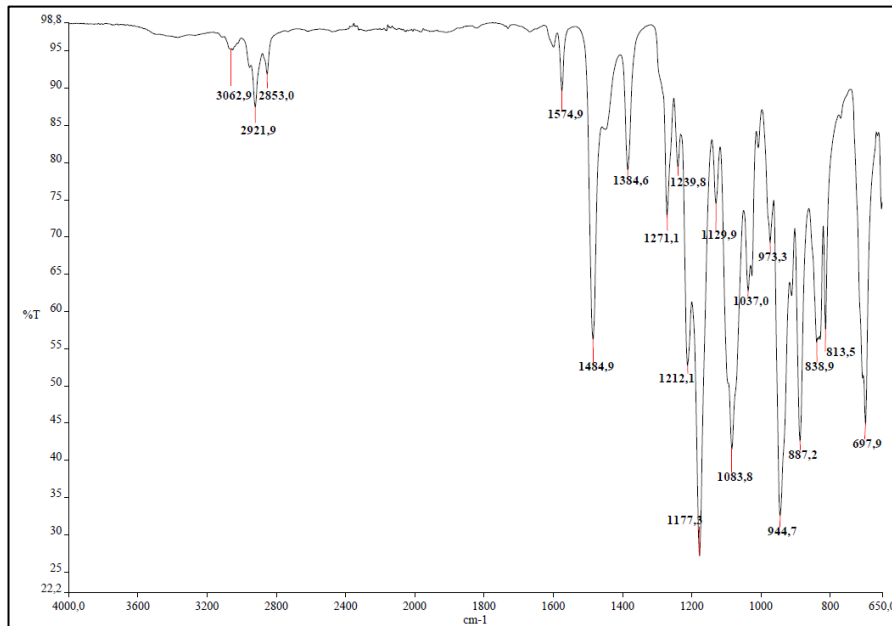
3.5.5. {[Ag₃(L1)₂(ClO₄)](ClO₄)₂]_n (L1c) Koordinasyon Polimerinin Yapı Analizi

L1c koordinasyon polimeri L1 ligantı ile AgClO₄ tuzunun etanoldeki solvotermal reaksiyonundan elde edilmiştir (Şekil 3.35).



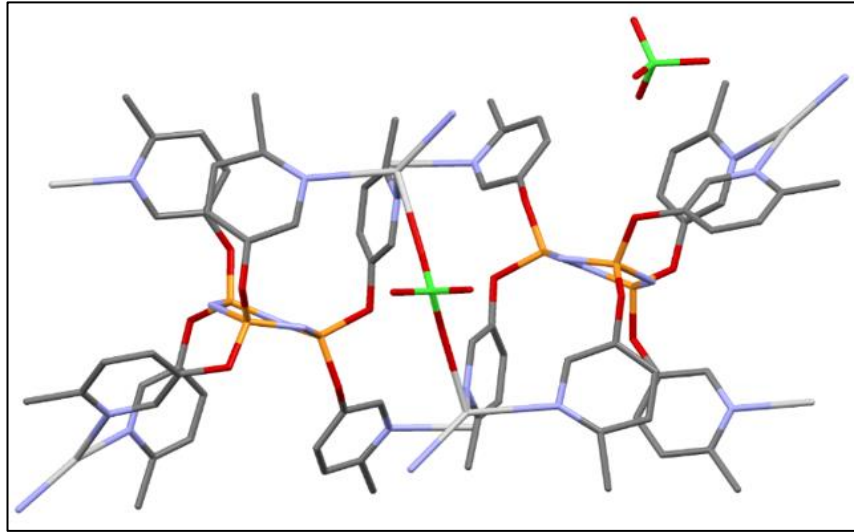
Şekil 3.35: L1c bileşiğinin yapısı.

L1c bileşiğinin FTIR spektrumu verileri incelendiğinde; 3062 cm⁻¹'de aromatik (-CH) gerilme titreşimleri, 2921, 2853 cm⁻¹'de alifatik (-CH) gerilme titreşimleri, 1574 cm⁻¹'de (-C=N) gerilme titreşimleri, 1484 cm⁻¹'de (Ar-C=C-) gerilme titreşimleri, 1212, 1177 cm⁻¹'de (-P=N-) gerilme titreşimleri ve 1271 cm⁻¹'de (-P-O) gerilme titreşimleri görülmektedir (Şekil 3.36).



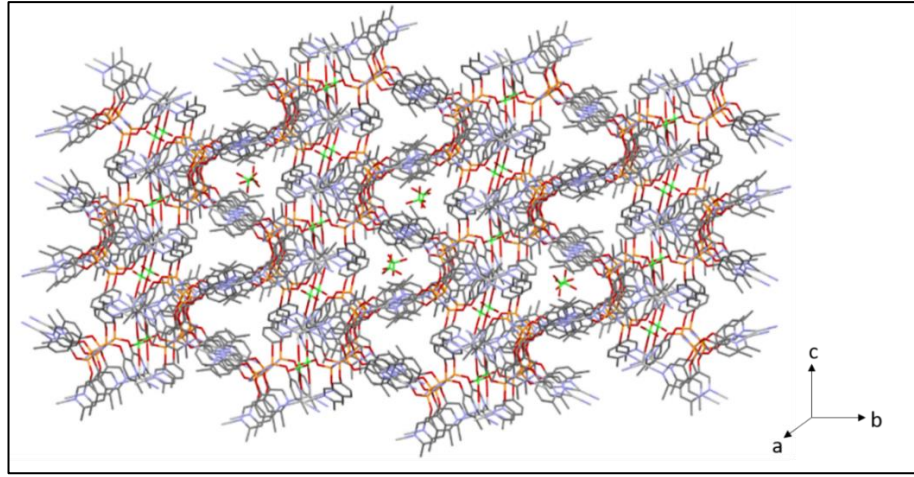
Şekil 3.36: L1c koordinasyon polimerinin FTIR spektrumu.

Kristalografik yapı aydınlatma çalışmaları L1c bileşiğinin ortorombik kristal birim hücreye ve *Pbcn* uzay grubuna sahip 3D koordinasyon polimeri olduğunu gösterdi. Kristalin asitmetrik birim hücresi, 1 adet L1 ligantı, 1.5 adet Ag(I) katyonu, 1.5 adet koordine olmuş perklorat ClO_4^- anyonu ve 1 adet koordine olmamış ClO_4^- anyonundan oluşmuştur. Molekölün asitmetrik birim hücresinde kristalografik çevresi farklı iki çeşit Ag(I) katyonu bulunur. Bir adet Ag(I) atomu piridiloksi gruplarından gelen 3 adet azot atomu ve 1 adet perklorat oksijen atomu ile bozulmuş tetrahedral koordinasyon çevresine sahip olarak iki adet ligant arasında köprü oluşturmıştır. Diğer Ag(I) merkez metal katyonu ise 3 adet piridiloksi azot atomlarıyla koordine olarak bozulmuş üçgen düzlem geometriye sahip olmuştur. L1c bileşiğinde ligant κ^4N koordinasyon moduna sahiptir (Şekil 3.37). P-N bağ uzunlukları 1.568(10), 1.604(9) Å arasında değişirken, P-N-P ve N-P-N bağ açıları sırasıyla ortalama 120.0° , 118.4° dir. Kristale ait parametreler Ek-1’ deki tabloda, detaylı bağ açısı ve uzunluk değerleri Ek-2’ de verilmiştir.



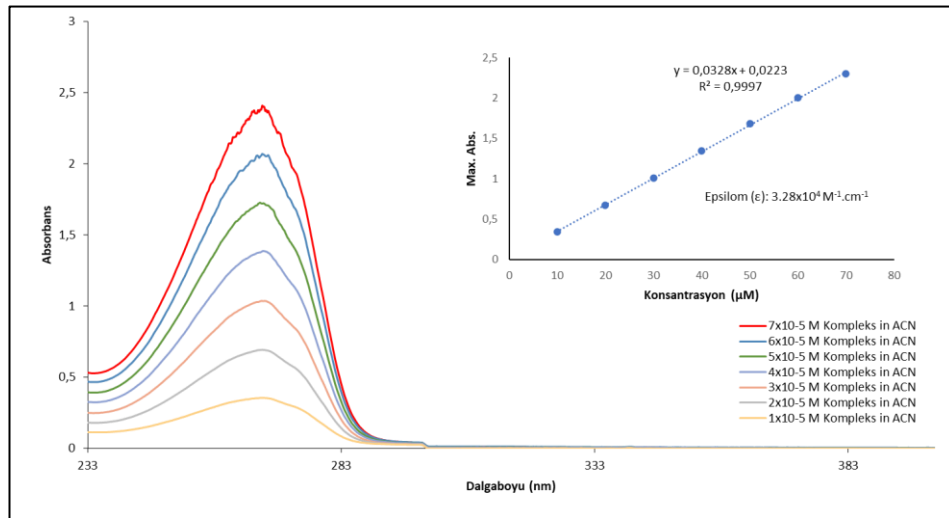
Şekil 3.37: L1c koordinasyon polimerinin kristal yapısı.

Koordinasyon polimerinin örgü yapısında ClO_4^- anyonları koordinasyona katılmadan örgüdeki boşluklara yerleşmiştir (Şekil 3.38).



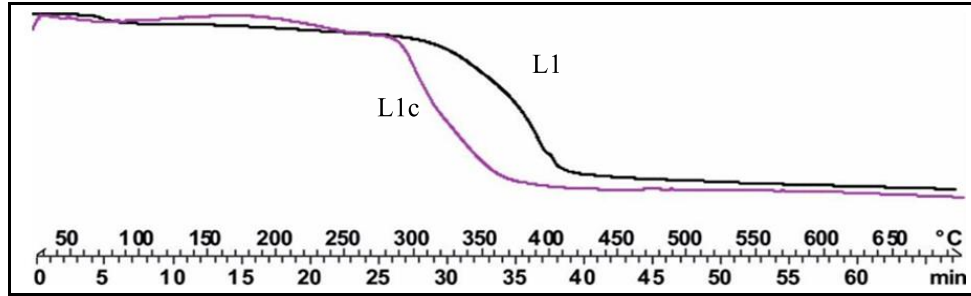
Şekil 3.38: L1c koordinasyon polimerinin 3D kafes yapısı.

Kompleksin (L1c) ve ligantın oda sıcaklığında asetonitrildeki 5×10^{-5} M konsantrasyon- daki çözeltilerinin UV spektrumları alındığında yaklaşık 267 ve 267.4 nm’de absorpsiyon bandları gözlenmektedir. Komplekse ait olan mavi renkli bandın, π - π^* ve gümüş ile azot atomu arasındaki metal ligant yük transfer geçişlerine ait olduğu söylenebilir. Ligant ile kompleks arasındaki absorpsiyon bandının şiddetindeki farklanma metalin liganta koordine olduğunu göstermektedir. Komplekste geçiş metal atomu olduğu için fazla sayıda elektronik geçiş olabilir, bundan dolayı kompleksin absorpsiyon bandı liganttan daha şiddetlidir (Şekil 3.39). Absorpsiyona karşılık konsantrasyon grafiği çizilerek kompleks için epsilom değeri 3.28×10^4 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 3.39: L1c koordinasyon polimerinin UV spektrumu.

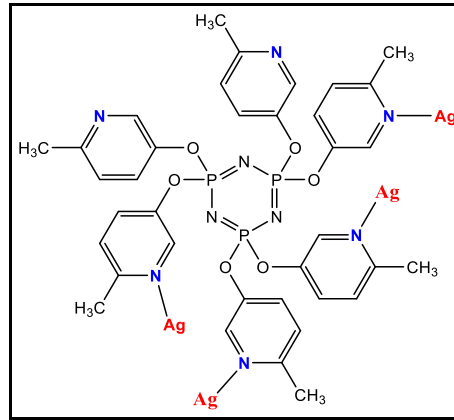
L1c ise 304.4 °C’ de tek basamaklı bozulmaya uğramıştır. Nihayetinde kompleksin %69’ i bozulmadan kalmıştır (Şekil 3.40).



Şekil 3.40: L1c koordinasyon polimerinin TGA grafiği.

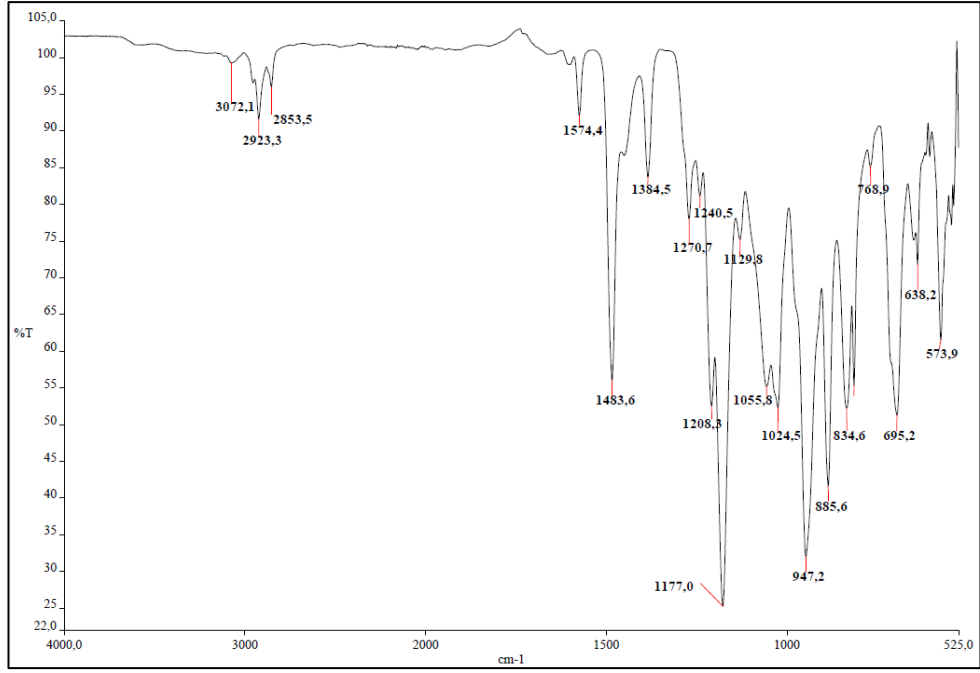
3.5.6. $\{[Ag_3(L1)_2(BF_4)(H_2O)](BF_4)_2\}_n$ (L1d) Koordinasyon Polimerinin Yapı Analizi

L1d koordinasyon polimeri L1 ligandı ile $AgBF_4$ tuzunun asetonitrildeki solvotermal reaksiyonundan elde edilmiştir (Şekil 3.41).



Şekil 3.41: L1d bileşiğinin yapısı.

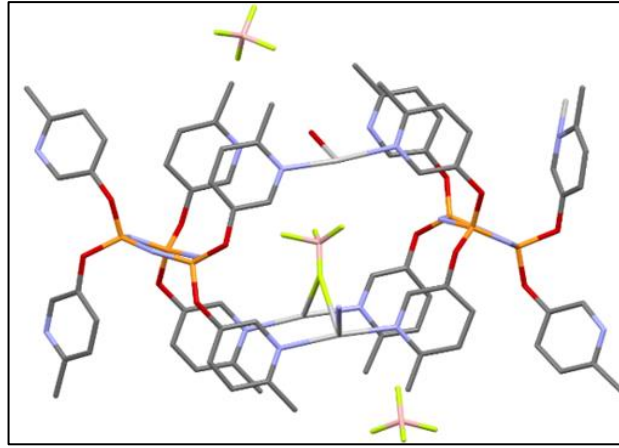
L1d bileşiğinin FTIR spektrumu verileri incelendiğinde; 3072 cm^{-1} 'de aromatik (-CH) gerilme titreşimleri, 2923, 2853 cm^{-1} 'de alifatik (-CH) gerilme titreşimleri, 1574 cm^{-1} 'de (-C=N) gerilme titreşimleri, 1483 cm^{-1} 'de (Ar-C=C-) gerilme titreşimleri, 1208, 1177 cm^{-1} 'de (-P=N-) gerilme titreşimleri ve 1270 cm^{-1} 'de (-P-O) gerilme titreşimleri görülmektedir (Şekil 3.42).



Şekil 3.42: L1d koordinasyon polimerinin FTIR spektrumu.

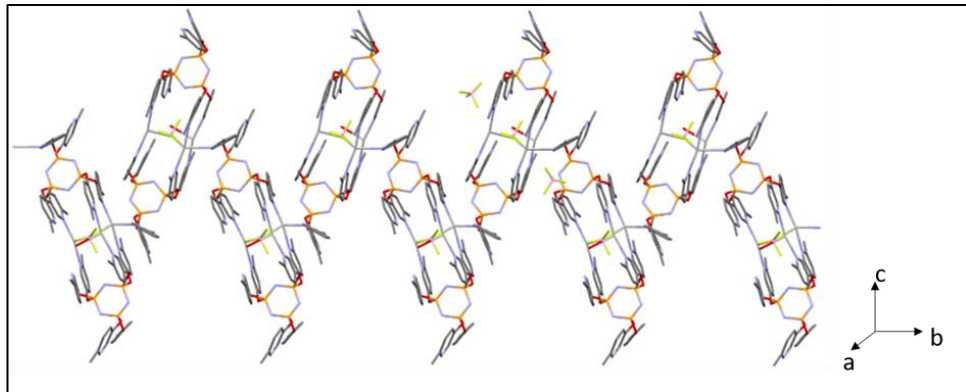
Kristalografik yapı aydınlatma çalışmaları L1d bileşiğinin monoklinik kristal birim hücreye ve $P2_1$ uzay grubuna sahip 1D koordinasyon polimeri olduğunu gösterdi. Kristalin asimetrik birim hücresi, 2 adet L1 ligantı, 3 adet Ag(I) katyonu, 1 adet koordine olmuş BF_4^- anyonu, 2 adet koordine olmamış BF_4^- anyonu ve 1 tane koordine su molekülünden oluşmuştur. Molekülde kristalografik olarak çevresi farklı 3 adet Ag(I) katyonu bulunmaktadır. 1 adet Ag(I) atomu 2 adet piridiloksi azot atomu ve 1 adet BF_4^- anyonun flor atomu ile koordine olmuş ve bozulmuş üçgen düzlem geometriye sahiptir. Diğer ikinci Ag(I) metal katyonu 3 adet piridiloksi azot atomu ve 1 adet BF_4^- 'ün flor atomuyla koordine olmuş ve bozulmuş tetrahedral geometriye sahiptir.

Üçüncü Ag(I) merkez metal atomu ise 2 adet piridiloksi azot atomu ve 1 adet su molekülü ile koordine olarak bozulmuş üçgen düzlem geometriye sahip olduğu bulunmuştur. L1d bileşiğinde ligant κ^4N koordinasyon moduna sahiptir (Şekil 3.43). P-N bağ uzunlukları 1.544(13) ve 1.610(13) Å arasında değişirken, P-N-P ve N-P-N bağ açıları sırasıyla ortalama 121.5° , 117.7° dir.



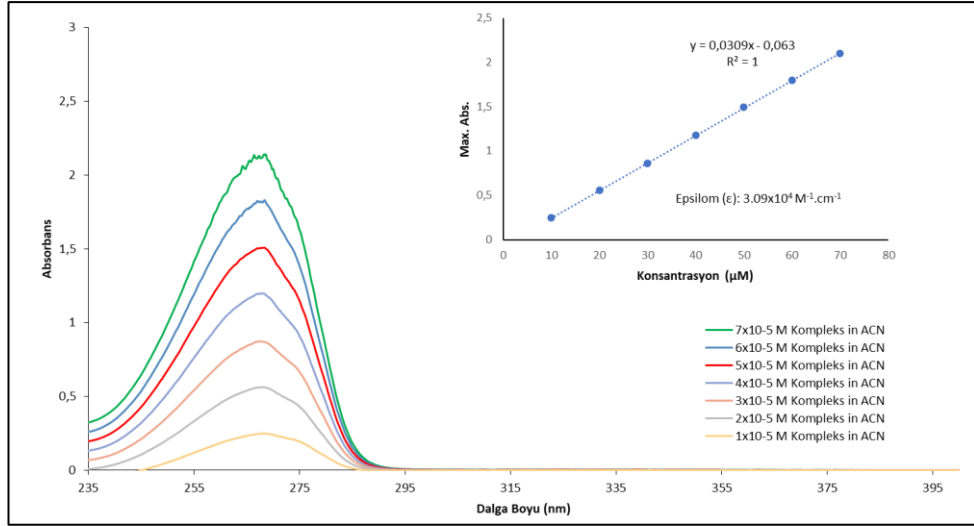
Şekil 3.43: L1d koordinasyon polimerinin kristal yapısı.

Koordinasyon polimerinin yapısında BF_4^- anyonları boşluklara yerleşmiştir. Koordinasyon polimeri birim hücrenin *b*-eksenleri doğrultusunda kendini zigzag motifte yineleyerek 1D zincir yapılı koordinasyon polimeri oluşturmuştur (Şekil 3.44).



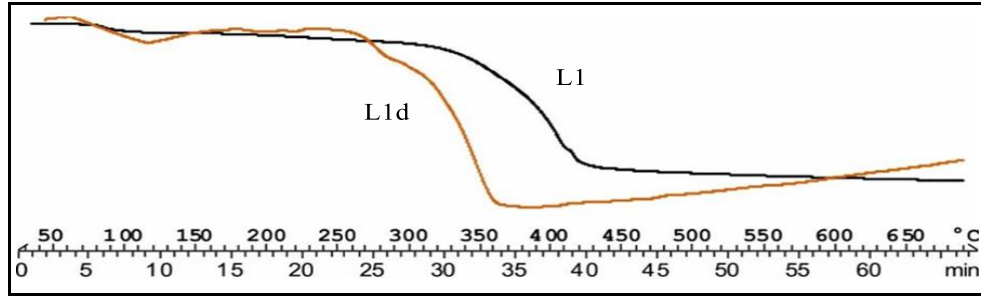
Şekil 3.44: L1d koordinasyon polimerinin 1D zincir yapısı.

Kompleksin (L1d) ve ligantın oda sıcaklığında asetonitrilde 5×10^{-5} M konsantrasyondaki çözeltilerinin UV spektrumları incelendiğinde sırasıyla 268.4 ve 267.4 nm'de absorpsiyon bandları gözlenmektedir. Komplekse ait olan mavi renkli bandın, $\pi-\pi^*$ ve gümüş ile azot atomu arasındaki metal ligant yük transfer geçişlerine ait olduğu söylenebilir. Ligant ile kompleks arasındaki absorpsiyon bandının şiddetindeki fark, metal ile ligant arasındaki koordinasyonun varlığını göstermektedir. Komplekste geçiş metal atomu olduğu için fazla sayıda elektronik geçiş olabilir, bundan dolayı kompleksin absorpsiyon bandı liganttan daha şiddetlidir (Şekil 3.45). Absorpsiyona karşılık konsantrasyon grafiği çizilerek kompleks için epsilom değeri 3.09×10^4 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 3.45: L1d koordinasyon polimerinin UV spektrumu.

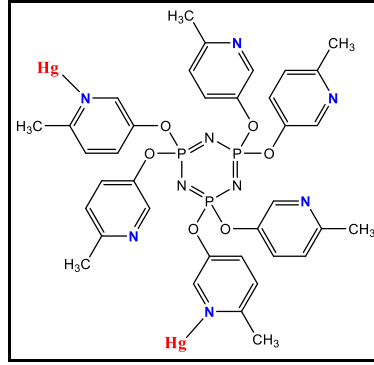
L1d ise 343.4 °C ‘de tek basamaklı bozulmaya uğramıştır ve %85’ i bozulmadan kalmıştır (Şekil 3.46).



Şekil 3.46: L1d koordinasyon polimerinin TGA grafiği.

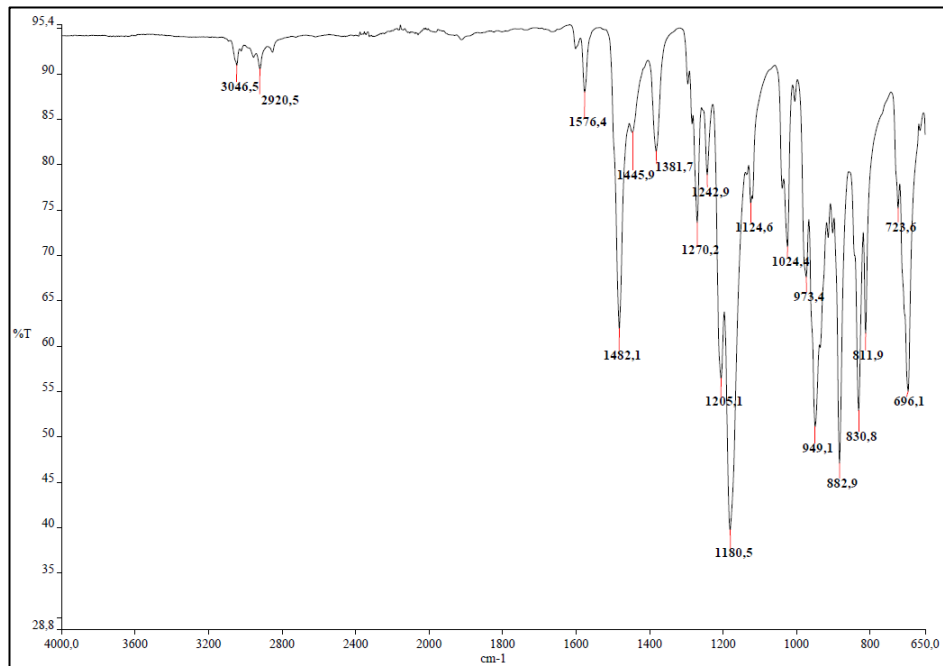
3.5.7. {[Hg(L1)(I)₂]}_n (L1e) Koordinasyon Polimerinin Yapı Analizi

L1e koordinasyon polimeri L1 ligandı ile HgI₂ tuzunun asetonitrildeki solvotermal reaksiyonundan elde edilmiştir (Şekil 3.47).



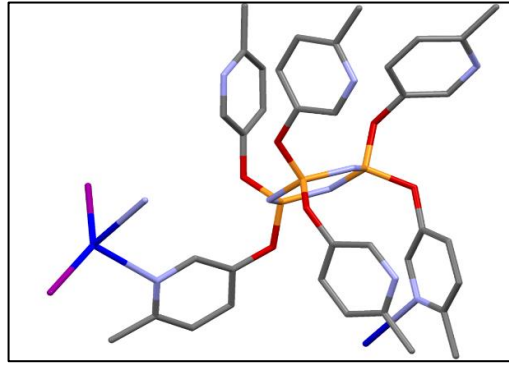
Şekil 3.47: L1e bileşiğinin yapısı.

L1e bileşiğinin FTIR spektrumu verileri incelendiğinde; 3046 cm⁻¹'de aromatik (-CH) gerilme titreşimleri, 2920 cm⁻¹'de alifatik (-CH) gerilme titreşimleri, 1576 cm⁻¹'de (-C=N) gerilme titreşimleri, 1482, 1445 cm⁻¹'de (Ar-C=C-) gerilme titreşimleri, 1205, 1180 cm⁻¹'de (-P=N-) gerilme titreşimleri ve 1270 cm⁻¹'de (-P-O) gerilme titreşimleri görülmektedir (Şekil 3.48).



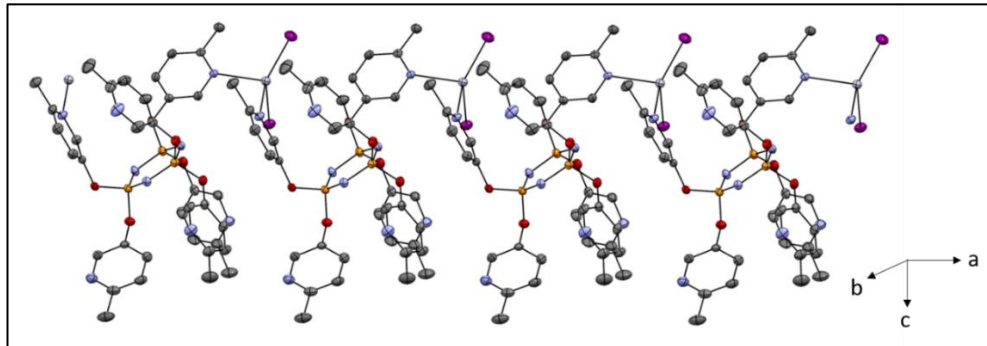
Şekil 3.48: L1e koordinasyon polimerinin FTIR spektrumu.

Kristalografik yapı aydınlatma çalışmaları L1e bileşiğinin triklinik kristal birim hücreye ve *P*-1 uzay grubuna sahip 1D koordinasyon polimeri olduğunu gösterdi. Kristalin asitmetrik birim hücresi, 1 adet L1 ligandı, 1 adet Hg(II) katyonu ve Hg(II) atomuna koordine olmuş 2 adet (I⁻) anyonundan oluşmuştur. Hg(II) merkez metal katyonu piridiloksi gruplarındaki iki N atomu ve iki I atomu ile 4 koordinasyon yapmıştır. Hg(II) atomunun koordinasyon geometrisi bozulmuş tetrahedraldir. Kompleksteki ligantın koordinasyon modu κ^2N' 'dir (Şekil 3.49). Kristale ait parametreler P-N bağ uzunlukları 1.566(3), 1.580(3) Å arasında değişirken, P-N-P ve N-P-N bağ açıları sırasıyla ortalama 121.9°, 117.5°'dir. Kristale ait parametreler Ek-1' deki tabloda, detaylı bağ açısı ve uzunluk değerleri Ek-2' de verilmiştir.



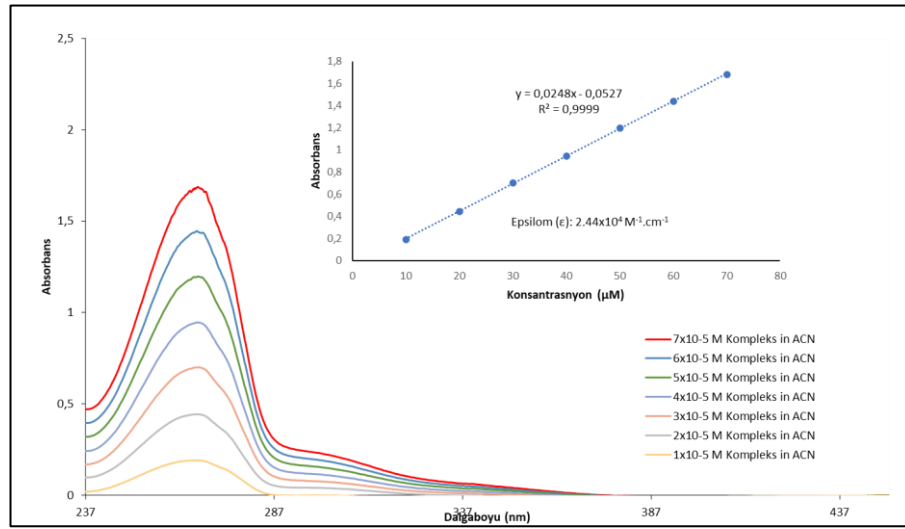
Şekil 3.49: L1e koordinasyon polimerinin kristal yapısı.

L1e koordinasyon polimerinin yapısı incelendiğinde Hg(II) atomları fosfazen ligantlarına bağlanarak *a*-eksini boyunca kendini yineleyen 1D zincir yapılı koordinasyon polimeri oluşturmuştur (Şekil 3.50).



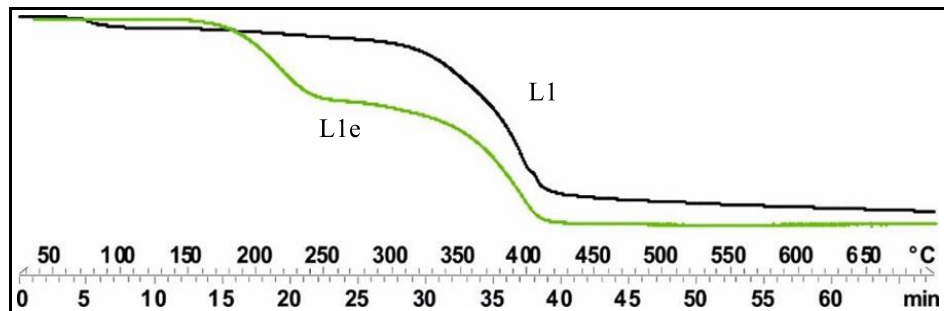
Şekil 3.50: L1e koordinasyon polimerinin 1D zincir yapısı.

Kompleksin (L1e) ve ligantın oda sıcaklığında asetonitrildeki 5×10^{-5} M konsantrasyondaki çözeltilerinin UV spektrumları incelendiğinde yaklaşık 266.8 ve 267.4 nm’de absorpsiyon bandları gözlenmektedir. Komplekse ait olan mavi renkli bandın, π - π^* ve civa ile azot atomu arasında meydana gelebilecek metal ligant yük transfer geçişlerine ait olduğu söylenebilir. Ligant ile kompleks arasındaki absorpsiyon bandının arasındaki şiddetindeki farkı metalin liganta koordine olduğunu göstermektedir. Komplekste geçiş metal atomu olduğu için fazla sayıda elektronik geçiş olabilir, bundan dolayı kompleksin absorpsiyon bandının şiddeti liganttan daha fazladır (Şekil 3.51). Absorpsiyona karşılık konsantrasyon grafiği çizilerek kompleks için epsilom değeri 2.44×10^4 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 3.51: L1e koordinasyon polimerinin UV spektrumu.

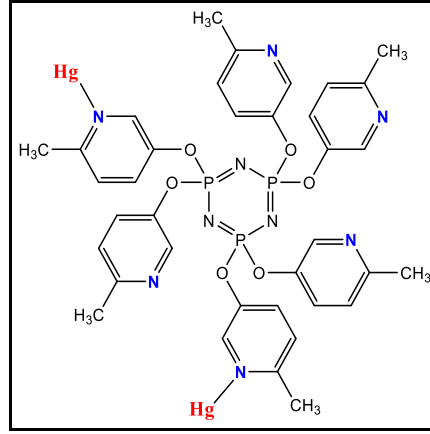
L1e ise 209.6 °C ve 386.1 °C’ lerde iki basamaklı bozulmaya uğramıştır. Sonuç olarak kompleksin %11’ i bozulmadan kalmıştır (Şekil 3.52).



Şekil 3.52: L1e koordinasyon polimerinin TGA grafiği.

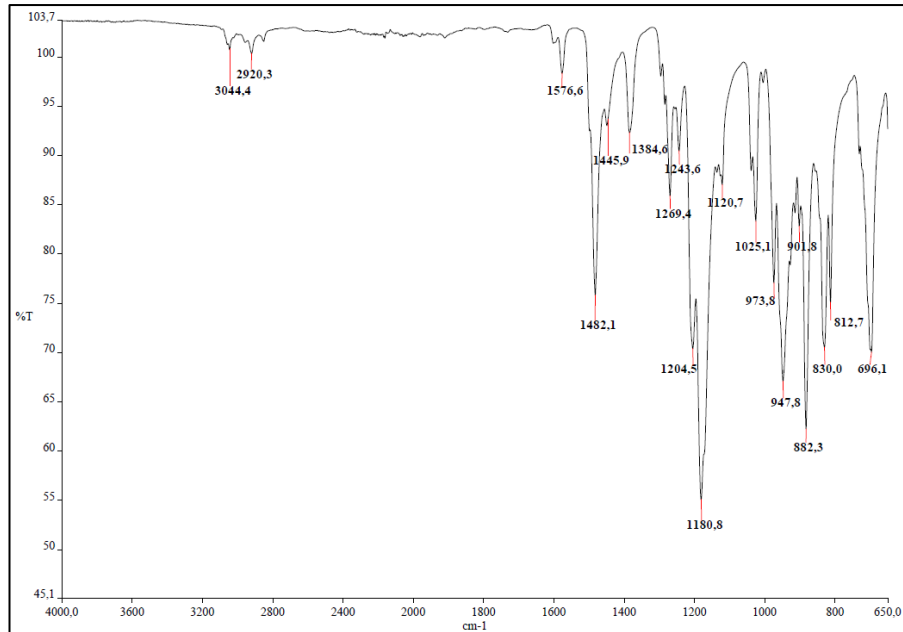
3.5.8. {[Hg(L1)(Cl)₂]}_n (L1f) Koordinasyon Polimerinin Yapı Analizi

L1f koordinasyon polimeri L1 ligantı ile HgCl₂ tuzunun asetonitrildeki solvotermal reaksiyonundan elde edilmiştir (Şekil 3.53).



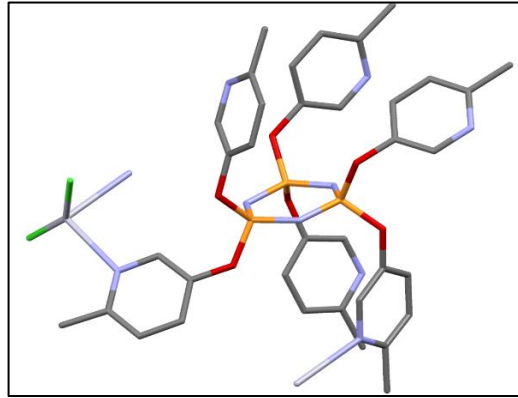
Şekil 3.53: L1f bileşiğinin yapısı.

L1f bileşiğinin FTIR spektrumu verileri incelendiğinde; 3044 cm⁻¹'de aromatik (-CH) gerilme titreşimleri, 2920 cm⁻¹'de alifatik (-CH) gerilme titreşimleri, 1576 cm⁻¹'de (-C=N) gerilme titreşimleri, 1482, 1445 cm⁻¹'de (Ar-C=C-) gerilme titreşimleri, 1204, 1180 cm⁻¹'de (-P=N-) gerilme titreşimleri ve 1269 cm⁻¹'de (P-O) gerilme titreşimleri görülmektedir (Şekil 3.54).



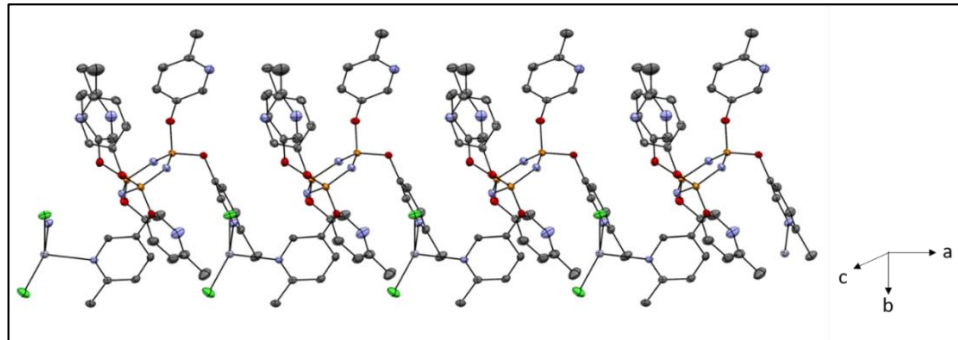
Şekil 3.54: L1f koordinasyon polimerinin FTIR spektrumu.

Kristalografik yapı aydınlatma çalışmaları L1f bileşiğinin triklinik kristal birim hücreye ve *P*-1 uzay grubuna sahip 1D yapılu bir koordinasyon polimeri olduğunu gösterdi. Kristalin asitmetrik birim hücresi, 1 adet L1 ligantı, 1 adet Hg(II) katyonu ve Hg(II) atomuna koordine olmuş 2 adet Cl⁻ anyonundan oluşmuştur. Hg(II) merkez metal katyonu piridiloksi gruplarındaki iki N atomu ve iki Cl atomu ile 4 koordinasyon yapmıştır. Hg(II) atomunun koordinasyon geometrisi bozulmuş tetrahedraldir. Kompleksteki ligantın koordinasyon modu κ^2N' dir (Şekil 3.55). P-N bağ uzunlukları 1.569(4), 1.581(4) Å arasında değişirken, P-N-P ve N-P-N bağ açıları sırasıyla ortalama 121.8°, 117.8°' dir. Kristale ait parametreler Ek-1' deki tabloda, detaylı bağ açısı ve uzunluk değerleri Ek-2' de verilmiştir.



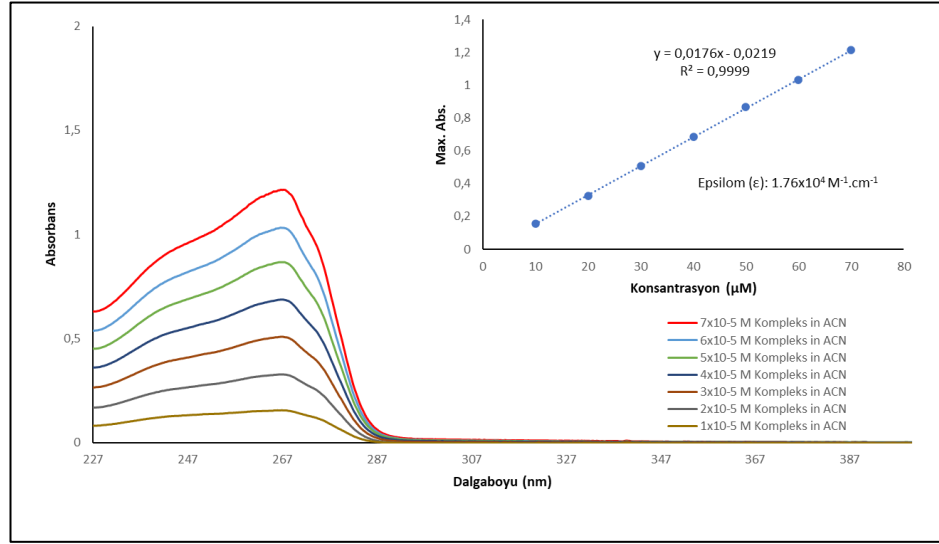
Şekil 3.55: L1f koordinasyon polimerinin kristal yapısı.

Koordinasyon polimerinin yapısı incelendiğinde Hg(II) atomları fosfazen ligantlarına bağlanarak *a*- eksenini boyunca kendini yineleyen 1D zincir yapılu koordinasyon polimeri oluşturmuştur (Şekil 3.56).



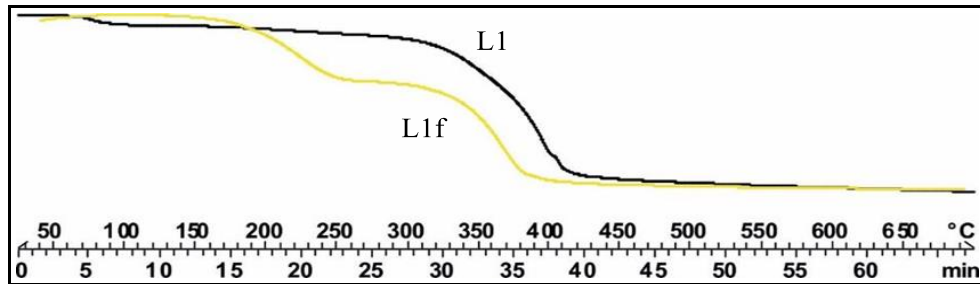
Şekil 3.56: L1f koordinasyon polimerinin 1D zincir yapısı.

Kompleksin (L1f) ve ligantın oda sıcaklığında asetonitrildeki 5×10^{-5} M konsantrasyona sahip çözeltilerinin UV spektrumları alındığında sırasıyla 267 ve 267.4 nm’de absorpsiyon bandları gözlenmektedir. Bu bandlardan, komplekse ait mavi renkli bandın π - π^* ve civa ile azot atomu arasındaki metal ligant yük transfer geçişlerine ait olduğu söylenebilir. Ligant ile kompleks arasındaki absorpsiyon bandının şiddetindeki fark da metal-ligant bağının varlığını göstermektedir. Komplekste geçiş metal atomu olduğu için fazla sayıda elektronik geçiş olabilir, bundan dolayı kompleksin absorpsiyon bandı liganttan daha şiddetlidir (Şekil 3.57). Absorpsiyona karşılık konsantrasyon grafiği çizilerek kompleks için epsilom değeri 1.76×10^4 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 3.57: L1f koordinasyon polimerinin UV spektrumu.

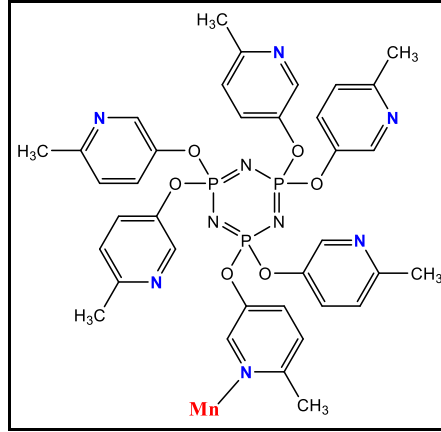
L1f ise 227.2°C ve 373.5 °C’ lerde iki basamaklı bozulmaya uğramıştır ve %22’ i bozulmadan kalmıştır (Şekil 3.58).



Şekil 3.58: L1f koordinasyon polimerinin TGA grafiği.

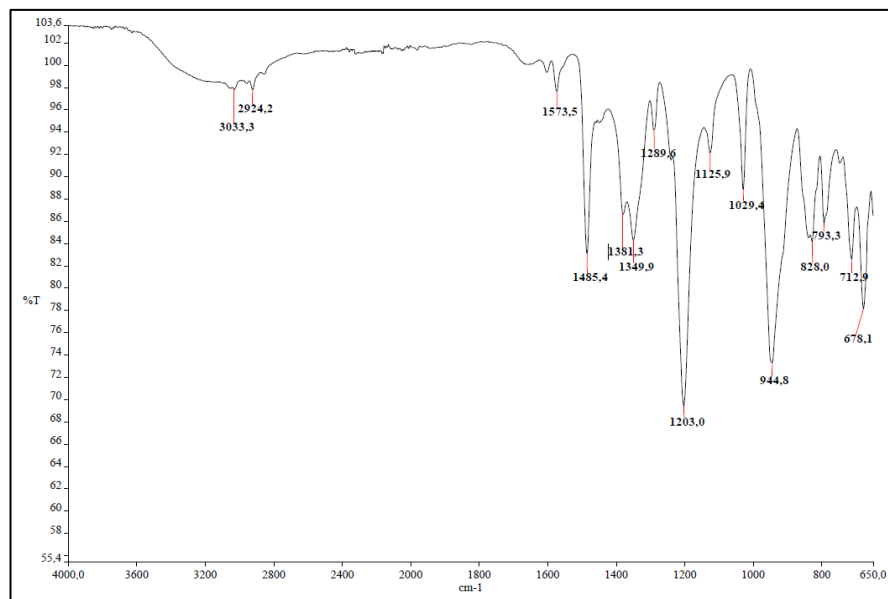
3.5.9. [Mn(L1)(Cl)₂(H₂O)] (L1g) Koordinasyon Polimerinin Yapı Analizi

L1g koordinasyon polimeri L1 ligandı ile MnCl₂.2H₂O tuzunun asetonitrildeki solvotermal reaksiyonundan elde edilmiştir (Şekil 3.59).



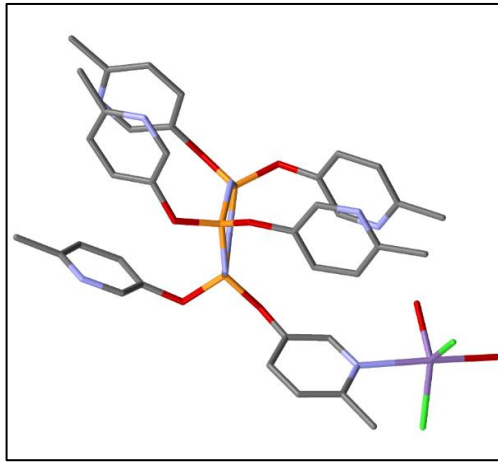
Şekil 3.59: L1g bileşiğinin yapısı.

L1g bileşiğinin FTIR spektrumu verileri incelendiğinde; 3033 cm⁻¹'de aromatik (-CH) gerilme titreşimleri, 2924 cm⁻¹'de alifatik (-CH) gerilme titreşimleri, 1573 cm⁻¹'de (-C=N) gerilme titreşimleri, 1485 cm⁻¹'de (Ar-C=C-) gerilme titreşimleri, 1203 cm⁻¹'de (-P=N-) gerilme titreşimleri ve 1289 cm⁻¹'de (-P-O) gerilme titreşimleri görülmektedir (Şekil 3.60).



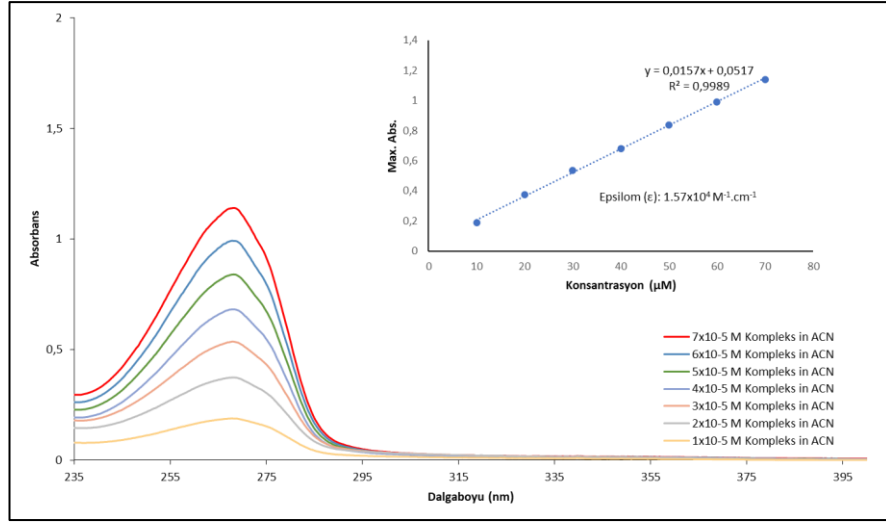
Şekil 3.60: L1g koordinasyon polimerinin FTIR spektrumu.

Kristalografik yapı aydınlatma çalışmaları L1g bileşiğinin triklinik kristal birim hücreye ve *P*-1 uzay grubuna sahip moleküler yapıda olduğu görüldü. Kristalin asitmetrik birim hücresi, 1 adet **L1** ligantı, 1 adet Mn(II) katyonu ve Mn(II) atomuna koordine olmuş 2 adet Cl⁻ anyonu ve 2 adet su molekülünden oluşmuştur. Mn(II) merkez metal katyonu bir piridiloksi gruplarındaki bir N atomu ve iki Cl atomu ve su molekülüne ait iki O atomu ile 5 koordinasyon yapmıştır. Mn(II) atomunun koordinasyon geometrisi bozulmuş üçgen çift piramittir. L1g bileşiğinde Ligant κ^1N koordinasyon moduna sahiptir (Şekil 3.61). P-N bağ uzunlukları 1.570(3), 1.579(3) Å arasında değişirken, P-N-P ve N-P-N bağ açıları sırasıyla ortalama 121.6°, 117.4°'dir. Kristale ait parametreler Ek-1' deki tabloda, detaylı bağ açısı ve uzunluk değerleri Ek-2' de verilmiştir. Birkaç kez deneme yapılmasına rağmen, koordinasyon polimeri elde edilememiştir.



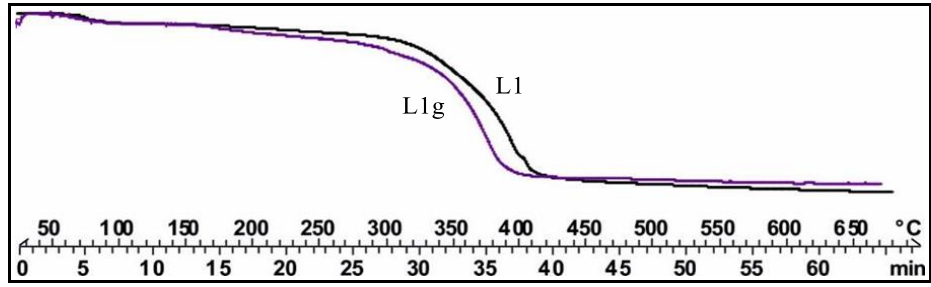
Şekil 3.61: L1g moleküler kristal yapısı.

Kompleksin (L1g) ve ligantın oda sıcaklığında asetonitrildeki 5×10^{-5} M konsantrasyondaki çözeltilerinin UV spektrumları incelendiğinde sırasıyla 286.2 ve 267.4 nm'de absorpsiyon bandları gözlenmektedir. Bu bandlardan, komplekse ait mavi renkli bandın π - π^* ve mangan ile azot atomu arasındaki metal ligant yük transfer geçişlerine ait olduğu söylenebilir. Ligant ile kompleks arasındaki absorpsiyon bandının şiddetindeki fark da metalin liganta bağlandığını göstermektedir. Komplekste geçiş metal atomu olduğu için fazla sayıda elektronik geçiş olabilir, bundan dolayı kompleksin absorpsiyon bandı liganttan daha şiddetlidir (Şekil 3.62). Absorpsiyona karşılık konsantrasyon grafiği çizilerek kompleks için epsilon değeri 1.57×10^4 olarak hesaplanmıştır.



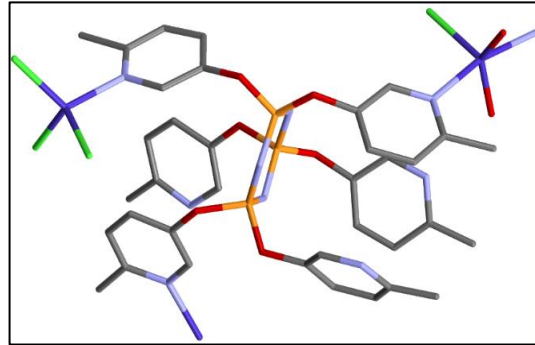
Şekil 3.62: L1g koordinasyon polimerinin UV spektrumu.

L1g ise 395.7 °C de tek basamaklı bozulmaya uğramıştır ve %37' i bozulmadan kalmıştır (Şekil 3.63).



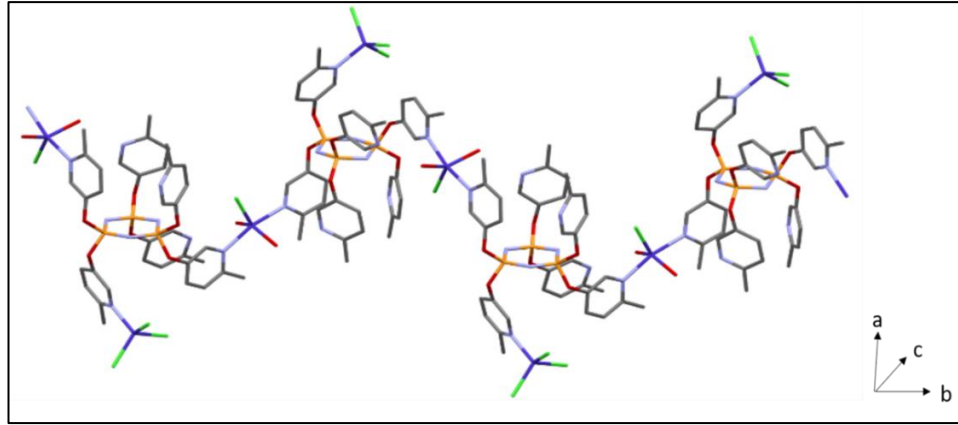
Şekil 3.63: L1g koordinasyon polimerinin TGA grafiği.

Kristalografik yapı aydınlatma çalışmaları L1h bileşiğinin monoklinik kristal birim hücreye ve $P2_1/c$ uzay grubuna sahip 1D koordinasyon polimeri olduğunu gösterdi. Kristalin asitmetrik birim hücresi, 1 adet L1 ligantı, 2 adet Co(II) katyonu ve Co(II) atomlarına koordine olmuş 4 adet Cl^- anyonu, Co(II) atomları ile koordine olmuş 2 adet su molekülü, 3 adet koordine olmamış su molekülü, bir adet koordine olmamış asetonitril molekülünden oluşmuştur. Yapıda iki farklı Co(II) atomu bulunmaktadır. Bir adet Co (II) atomu, piridin halkasındaki N atomu ve üç adet Cl atomuna bağlanarak 4 koordinasyon yapmış ve bozulmuş tetrahedral geometridedir. Diğer Co(II) atomu ise iki adet N, iki adet O ve bir Cl atomu ile 5 koordinasyon yapmış ve ideal yapıdan sapmış üçgen çift piramit geometridir. L1h bileşiğinde ligant κ^2N koordinasyon moduna sahiptir (Şekil 3.66). P-N bağ uzunlukları 1.562(10), 1.614(12) Å arasında değişirken, P-N-P ve N-P-N bağ açıları sırasıyla ortalama 120.0° , 118.0° dir. Kristale ait parametreler Ek-1’ deki tabloda, detaylı bağ açısı ve uzunluk değerleri Ek-2’ de verilmiştir.



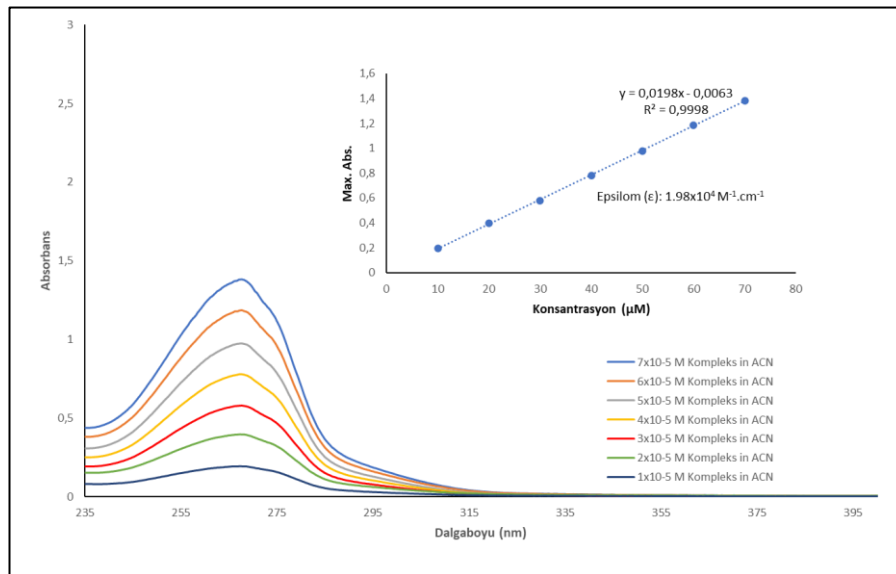
Şekil 3.66: L1h koordinasyon polimerinin kristal yapısı.

L1h koordinasyon polimeri birim hücrenin *b*- eksenine doğrultusunda kendisini zigzag motifte yineleyerek 1D zincir yapılı koordinasyon polimeri oluşturmuştur (Şekil 3.67).



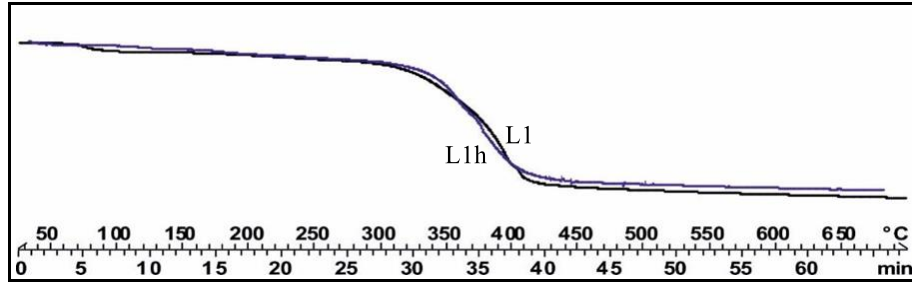
Şekil 3.67: L1h koordinasyon polimerinin 1D zincir yapısı.

Kompleksin (L1h) ve ligantın oda sıcaklığında asetonitrildeki 5×10^{-5} M konsantrasyondaki çözeltilerinin UV spektrumları alındığında sırasıyla 267.6 ve 267.4 nm’de absorpsiyon bandları gözlenmektedir. Bu bandlardan, komplekse ait olan mavi renkli bandın π - π^* ve kobalt ile azot atomu arasındaki metal ligant yük transfer geçişlerine ait olduğu söylenebilir. Ligant ile kompleks arasındaki absorpsiyon bandının şiddetindeki fark da metalin liganta bağlandığına işaret etmektedir. Komplekste geçiş metal atomu olduğu için fazla sayıda elektronik geçiş olabilir, bundan dolayı kompleksin absorpsiyon bandı liganttan daha şiddetlidir (Şekil 3.68). Absorpsiyona karşılık konsantrasyon grafiği çizilerek kompleks için epsilom değeri 1.98×10^4 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 3.68: L1h koordinasyon polimerinin UV spektrumu.

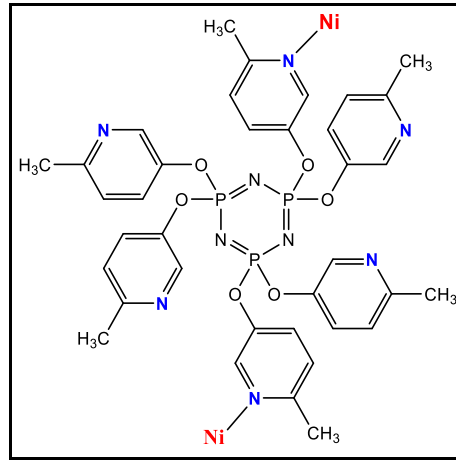
L1h ise 387.9 °C de tek basamaklı bozulmaya uğramıştır ve %52' i bozulmadan kalmıştır (Şekil 3.69).



Şekil 3.69: L1h koordinasyon polimerinin TGA grafiği.

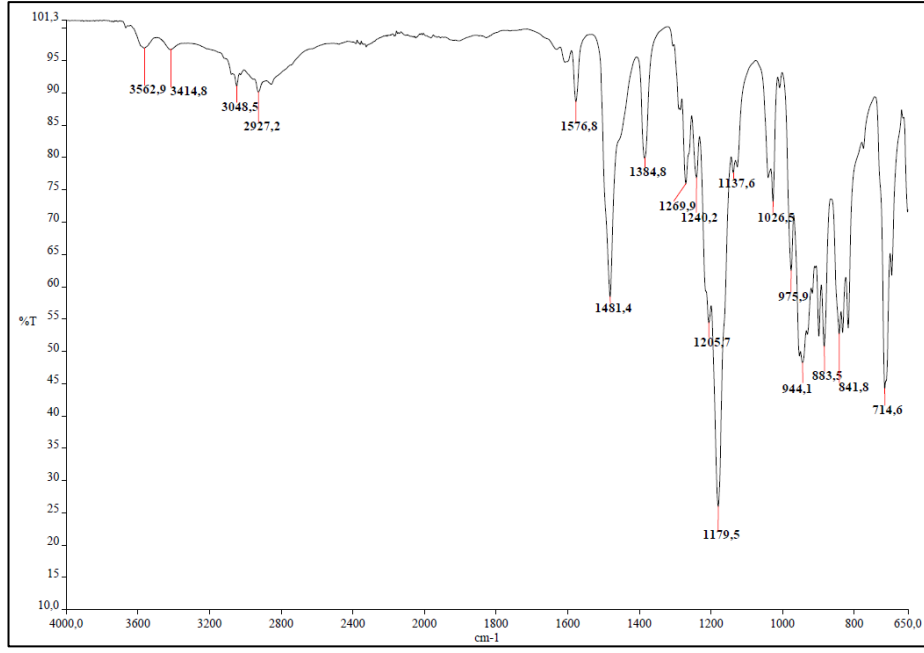
3.5.11. {[Ni(L1)(Cl)₂(H₂O)]}_n (L1i) Koordinasyon Polimerinin Yapı Analizi

L1i koordinasyon polimeri L1 ligandı ile NiCl₂.6H₂O tuzunun asetonitrildeki solvotermal reaksiyonundan elde edilmiştir (Şekil 3.70).



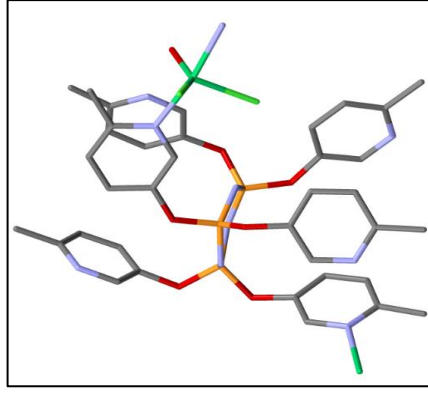
Şekil 3.70: L1i bileşiğinin yapısı.

L1i bileşiğinin FTIR spektrumu verileri incelendiğinde; 3048 cm⁻¹'de aromatik (-CH) gerilme titreşimleri, 2927 cm⁻¹'de alifatik (-CH) gerilme titreşimleri, 1576 cm⁻¹'de (-C=N) gerilme titreşimleri, 1481cm⁻¹'de (Ar-C=C-) gerilme titreşimleri, 1205, 1179 cm⁻¹'de (-P=N-) gerilme titreşimleri ve 1269 cm⁻¹'de (-P-O) gerilme titreşimleri görülmektedir (Şekil 3.71).



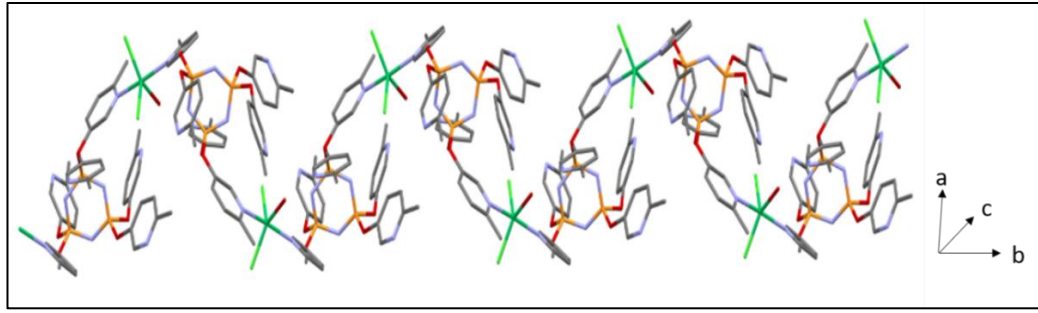
Şekil 3.71: L1i koordinasyon polimerinin FTIR spektrumu.

Kristalografik yapı aydınlatma çalışmaları L1i bileşiğinin monoklinik kristal birim hücreye ve $P21/n$ uzay grubuna sahip $1D$ yapılı bir koordinasyon polimeri olduğunu gösterdi. Kristalin asimetrik birim hücresi, 1 adet L1 ligantı, 1 adet Ni(II) katyonu ve Ni(II) atomlarına koordine olmuş 2 adet Cl^- anyonu, Ni(II) atomları ile koordine olmuş 1 adet su molekülü oluşmuştur. Ni(II) atomu piridin halkasındaki iki adet N atomuna, su molekülüne ait bir adet O atomuna ve iki adet Cl atomuna bağlanarak 5 koordinasyon yapmış olup, koordinasyon geometrisi bozulmuş üçgen çift piramittir. L1i bileşiğinde ligant κ^2N koordinasyon moduna sahiptir (Şekil 3.72). P-N bağ uzunlukları 1.570(3), 1.582(3) Å arasında değişirken, P-N-P ve N-P-N bağ açıları sırasıyla ortalama 121.0° , 116.9° dir. Kristale ait parametreler Ek-1' deki tabloda, detaylı bağ açısı ve uzunluk değerleri Ek-2' de verilmiştir.



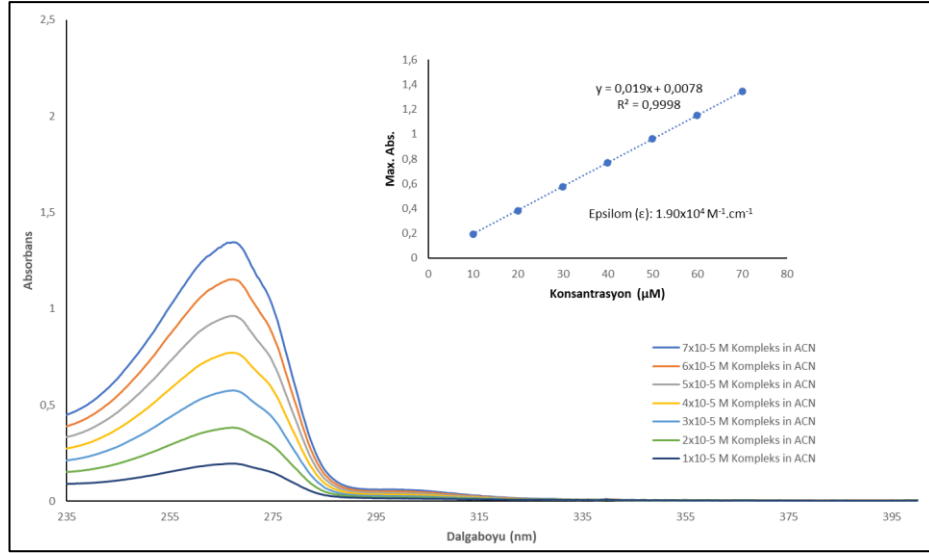
Şekil 3.72: L1i koordinasyon polimerinin kristal yapısı.

L1i bileşiğinde Ni(II) atomları fosfazen ligantları ile köprü yaparak *b*-ekseni boyunca 1D ve zigzag zincir yapılı koordinasyon polimerini oluşturmuştur (Şekil 3.73).



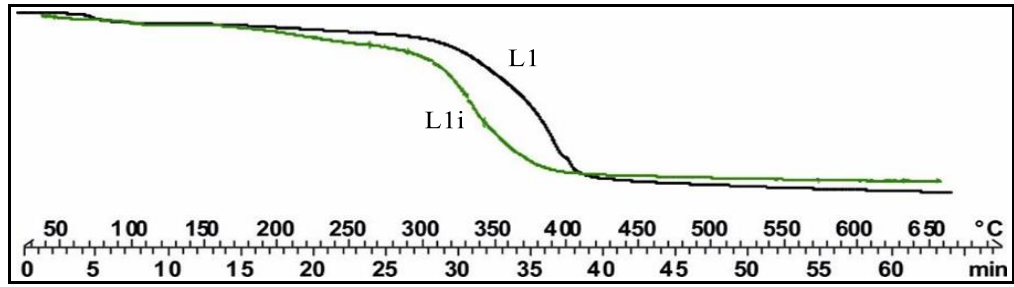
Şekil 3.73: L1i koordinasyon polimerinin 1D zincir yapısı.

Kompleksin (L1i) ve ligantın oda sıcaklığında asetonitrildeki 5×10^{-5} M konsantrasyondaki çözeltilerinin UV spektrumları alındığında sırasıyla 267.2 ve 267.4 nm'de absorpsiyon bandları gözlenmektedir. Bu bandlar komplekse ait olan mavi renkli bandın π - π^* ve Nikel ile azot atomu arasındaki metal ligant yük transfer geçişlerine ait olduğu söylenebilir. Ligant ile kompleks arasındaki absorpsiyon bandının şiddetindeki fark da metalin liganta bağlandığını göstermektedir. Komplekste geçiş metal atomu olduğu için fazla sayıda elektronik geçiş olabilir, bundan dolayı kompleksin absorpsiyon bandı liganttan daha şiddetlidir (Şekil 3.74). Absorpsiyona karşılık konsantrasyon grafiği çizilerek kompleks için epsilon değeri 1.90×10^4 olarak hesaplanmıştır.



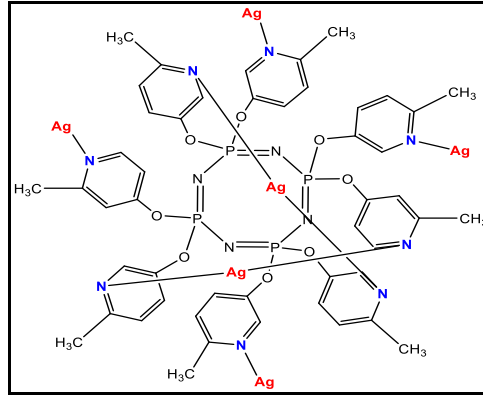
Şekil 3.74: L1i koordinasyon polimerinin UV spektrumu.

L1i ise 359.7 °C de tek basamaklı bozulmaya uğramıştır. Nihayetinde ise %52' si bozulmadan kalmıştır (Şekil 3.75).



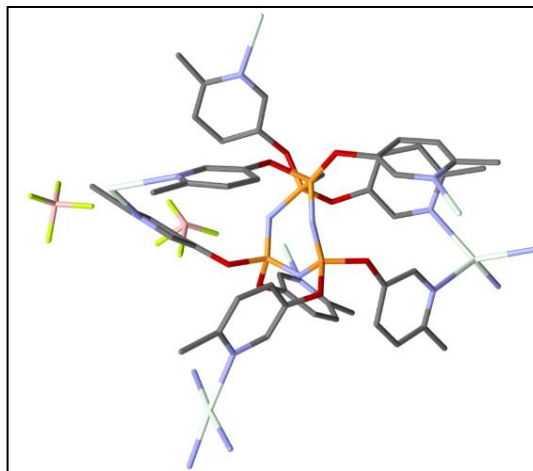
Şekil 3.75: L1i koordinasyon polimerinin TGA grafiği.

3.5.12. {[Ag₂(L2)](BF₄)₂]_n (L2d) Koordinasyon Polimerinin Yapı Analizi



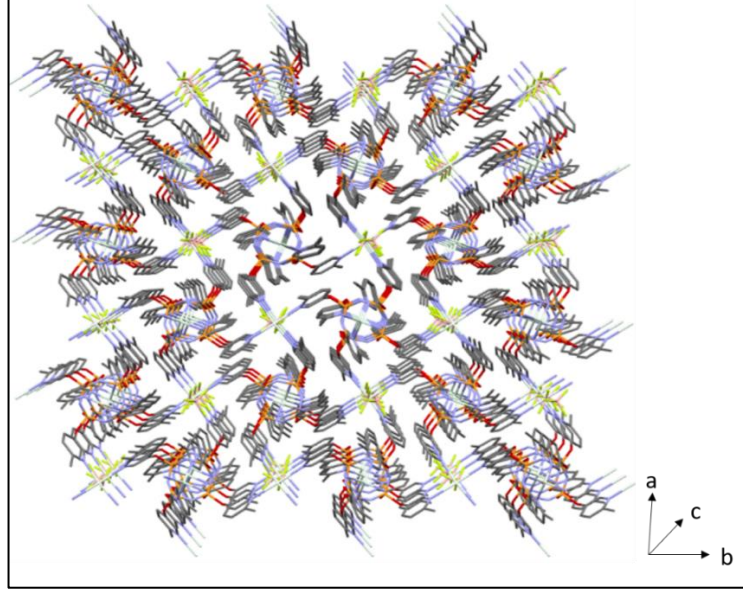
Şekil 3.76: L2 ligantı ile d tuzu ile etkileştirilmesi ile oluşan L2d bileşiğinin yapısı.

Kristalografik yapı aydınlatma çalışmaları L2d bileşiğinin triklinik kristal birim hücreye ve *P*-1 uzay grubuna sahip 3D koordinasyon polimeri olduğunu gösterdi. Kristalin asitmetik birim hücresi 1 adet L2 ligantı, 2 adet Ag(I) katyonu ve 2 adet BF₄⁻ anyonundan oluşmuştur. 1 adet Ag(I) atomu piridiloksi gruplarından gelen 4 tane azot atomları ile kare düzlem geometri gösterirken diğer Ag(I) atomu bozulmuş tetrahedral koordinasyon geometrisine sahiptir. L2d bileşiğinde ligant κ^6N koordinasyon moduna sahiptir (Şekil 3.77). P-N bağ uzunlukları 1.518(12) ve 1.611(12) Å arasında değişirken, P-N-P ve N-P-N bağ açıları sırasıyla ortalama 131.5° ve 120.5°' dir. Kristale ait parametreler Ek-1' deki tabloda, detaylı bağ açısı ve uzunluk değerleri Ek-2' de verilmiştir.



Şekil 3.77: L2d koordinasyon polimerinin kristal yapısı.

L2d bileşiği, birim hücrenin a,b,c -ekseni boyunca kendini yineleyerek 3D  er eve yapılı koordinasyon polimeri oluşturmuştur (şekil 3.78). Boşluklara ise BF_4^- anyonları yerleşmiştir.



şekil 3.78: L2d koordinasyon polimerinin 3D  er eve yapısı.

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1. L1 ve L2 Ligantları ile Elde Edilen Koordinasyon Polimerlerinin Yapısal Olarak Karşılaştırılması

Bu tez çalışmasında 2-metil-5-piridiloksi ile tamamen substitüe olmuş L1 ve L2 bileşikleri ligant olarak tercih edilmiştir. Liganttaki donör atomlarının fazla olmasının ligantın koordinasyon bileşiği oluşturma kabiliyetini arttıracakı düşünülmüştür. Kullanılan L1 ligantı 9 adet N-donör atomuna, L2 ligantı ise 12 adet N-donör atomuna sahiptir. Ancak fosfazen halkasına substitüe olmuş 2-metil-5-piridiloksi gruplarındaki N-donör atomlarına komşu $-CH_3$ gruplarının varlığı ile sterik bir engel oluşmuştur. Elde edilen koordinasyon polimerleri ise genellikle 1D yapılıdır. Daha önce grubumuz tarafından yapılmış bir çalışmada bu ligantların metilsiz analoğu kullanılmış sonuç olarak 2D ve 3D koordinasyon polimerleri elde edilmiştir [66]. L1 ve L2 ligantlarındaki $-CH_3$ gruplarının oluşturduğu sterik etkinin koordinasyon polimerlerinin boyutuna olumsuz etki ettiği görülmüştür. Sentezlenen koordinasyon polimerlerinden sadece iki tanesi 3D, bir tanesi 0D diğerleri ise 1D yapılıdır.

Elde edilen tüm bileşiklerin kristal birim hücre türlerini ve uzay gruplarını karşılaştıracak olursak; L1a, L1d, L1h ve L1i bileşikleri monoklinik, L1b, L1e, L1f ve L1g bileşikleri triklinik ve L1c bileşiği ortorombik kristal sistemlerine sahiptir. Bileşik L1a ve L1d' nin $P2_1$; bileşik L1b, L1e, L1f ve L1g' nin $P-1$; bileşik L1c' nin uzay grubu $Pbcn$ ve bileşik L1h' nin uzay grubu $P2_1/c$ ve L1i'nin uzay grubunun $P2_1/n$ olduğu görülmüştür. Ayrıca L2 ligantı ile elde edilen tek koordinasyon polimeri olan L2d ' nin triklinik kristal sisteme ve $P-1$ uzay grubuna sahip olduğu görülmüştür.

$AgClO_4$ (c) tuzu ile elde edilen koordinasyon polimeri (L1c) 3D kafes yapılıdır. L1g koordinasyon bileşiği (0D) hariç elde edilen diğer koordinasyon bileşikleri ise 1D yapılı zigzag halde zincir oluşturarak polimerleşmiştir. Bileşiklerde ligantın koordinasyon modları L1a ve L1c, L1d bileşiği için κ^4N ; L1b, L1e, L1f, L1h ve L1i bileşiği için κ^2N ; L1g bileşiği için ise κ^1N dir. $AgBF_4$ (d) tuzu ile elde edilen L2d koordinasyon polimeri 3D kafes yapılıdır ve bu bileşikte ligantın koordinasyon modu κ^6N dir.

Bileşiklerdeki merkez atomun geometrilerini inceleyecek olursak;

Sentezlenen bileşiklerde merkez atom genellikle 4 veya 5 koordinasyon yapmıştır. Metal atomu 4 koordinasyon yaptığında koordinasyon geometrisi kare düzlem ya da tetrahedral olabilir. Bazen de ideal geometriden sapma olabilir. Bunun için metal atomu üzerinden τ_4 parametresi hesaplanır ($\tau_4 = [360 - (\alpha + \beta)]/141$). Burada α ve β metalin yaptığı en büyük açılardır ve $\tau_4=1$ den saptıkça yapı ideal tetrahedralden sapar $\tau_4= 0$ iken yapı ideal kare düzlemdir. Metal Atomu 5 koordinasyon yaptığında ise genellikle üçgen çift piramit ya da kare piramit geometriye sahip olur. Bu durumda ise metal atomu üzerinden τ_5 parametresi hesaplanır ($\tau_5 = (\beta - \alpha)/60$). $\tau_5 = 1$ ise geometri üçgen çift piramit, bu değer 1 den saptıkça geometri bozulmuş üçgen çift piramit hale gelir. $\tau_5 = 0$ ise geometri kare piramittir [70-72]. Sentezlenen bileşiklerde metalin geometrisine bu bilgile ışığında karar verilmiştir. L1c ve L1d koordinasyon polimerleri iki adet merkez atoma sahiptir. L1c ve L1d bileşiklerinde bulunan merkez atomlardan biri 4 koordinasyonlu bozulmuş tetrahedral geometriye sahip iken, diğerleri 3 koordinasyonlu düzlem üçgen geometriye yakındır. L1h koordinasyon polimerlerin iki adet merkez atom vardır. Merkez atomlardan biri 4 koordinasyonlu bozulmuş tetrahedral geometriye sahip iken, diğeri 5 koordinasyonlu bozulmuş üçgen çift pramit geometriye sahiptir. L1a da gümüş atomlarından ikisi 3 koordinasyonlu T şeklinde, biri de 4 koordinasyonlu bozulmuş tetrahedral geometriye sahiptir.

L1b, L1e ve L1f koordinasyon polimerinde merkez atomları 4 koordinasyonludur ve bozulmuş tetrahedral geometriye sahiptir. L1g ve L1i bileşiklerinde ise koordinasyon polimerlerinde merkez atomları 5 koordinasyonludur ve kare piramit geometriye sahiptir.

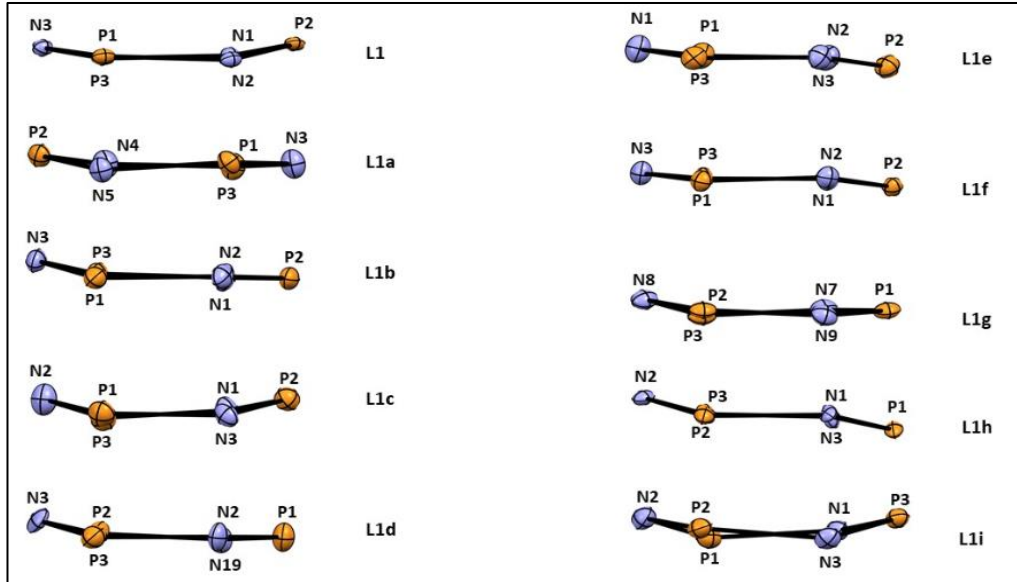
L2d koordinasyon polimerinde bulunan 3 adet gümüş metal atomu vardır. Gümüş atomları sırasıyla, 4 koordinasyonlu kare düzleme yakın geometriye, 4 koordinasyonlu bozulmuş tetrahedral geometriye ve 2 koordinasyonlu V şekli geometriye sahiptir.

L1'in gümüş komplekslerini kendi içerisinde karşılaştırdığımızda L1a ve L1b monoklinik, L1c ortorombik L1d ise triklinik birim hücre yapısına sahiptir. Oluşan koordinasyon polimerlerinden L1c bileşiğini 3D yapılı, L1a, L1b ve L1d bileşikleri ise 1D zincir yapılıdır.

L1'in klorür tuzları ile elde edilmiş koordinasyon polimerlerinden L1f ve L1g bileşiklerinin birim hücre yapısı monoklinik, L1h ve L1i bileşiklerinin birim hücre türleri triklinik. Oluşan bileşiklerde L1g 0D moleküler yapıdır. Diğer koordinasyon polimerleri ise 1D zincir yapıdır.

4.2. Ligant ve Koordinasyon Polimerlerinde Fosfazen Halkasının Konformasyonlarının Karşılaştırılması

Trimer halkası herhangi bir grup bağlanmadığı durumda neredeyse düzlemseldir. Trimer halkasına herhangi bir grup bağlanması durumunda, bot ve sandalye olmak üzere iki konformasyondan biri oluşmaktadır. L1 ve ondan elde edilen koordinasyon polimerlerinde trimer halkasının konformasyonu karşılaştırılmış ve bileşiklerin Şekil 4.1'de görülen konformasyonlara sahip olduğu görülmüştür. Trimer halkasına altı adet metilpiridiloksi grubu bağlanmış olan L1 ligantı bot konformasyonuna sahiptir. Bu liganttan türeyen koordinasyon polimerlerinde trimer halkası genellikle sandalye konformasyonuna dönüşme eğilimi göstermiştir (L1a, L1b, L1d, L1e, L1f, L1g, L1h). AgClO₄ ve NiCl₂ tuzları ile elde edilen iki koordinasyon polimerinde (L1c ve L1i) ise ligantın sahip olduğu bot konformasyonu bozulmamıştır.



Şekil 4.1: L1 ligantı ve L1 ligantı ile elde edilen bileşiklerin fosfazen halkalarındaki konformasyonları.

Yukarıda trimer halkasının düzlemsel olarak kabul edildiğini söylemiştik. Substitüe olduğunda düzlemselliği bozulabilir ve düzlemde sapma gösterir. Q_T değeri halkaların düzlemde saptasının bir göstergesidir. L1 ve ondan elde edilen koordinasyon polimerlerinde trimer halkası için tespit edilen Q_T değerleri Tablo 4.1’de verilmiştir. Bu değerlerden de görüldüğü gibi düzlemde en fazla sapma bot konformasyonuna sahip olan L1, L1c ve L1i bileşiklerinde görülmüştür. Sandalye konformasyonlarına sahip bileşikler arasında düzlemde en çok sapan L1h bileşiğidir.

Tablo 4.1 Bileşiklere ait Q_T değerleri tablosu.

Bileşik	Halka büzülme genliği Q_T
L1	0.180
L1a	0.132
L1b	0.139
L1c	0.239
L1d	0.148
L1e	0.097
L1f	0.109
L1g	0.151
L1h	0.177
L1i	0.265

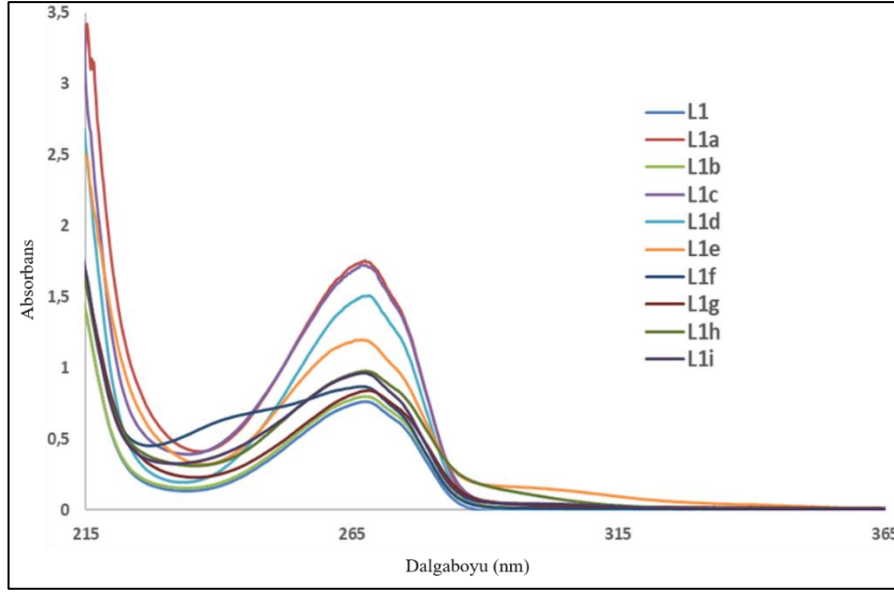
4.3. Ligant ve Koordinasyon Polimerlerinin ϵ Değerlerinin Hesaplanması

L1 ve komplekslerin L1(a-i) oda sıcaklığında asetonitrildeki 5×10^{-5} M konsantrasyondaki çözeltilerinin UV-Vis absorpsiyon spektrumları incelendiğinde ligantın 267.4 ve komplekslerin sırasıyla L1a, L1b, L1c, L1d, L1e, L1f, L1g, L1h, L1i 267.4, 267.4, 267, 268.4, 266.8, 267, 286.2, 267.6 ve 267.2 nm’de absorpsiyon bandları gözlenmektedir (Şekil 4.2). Ligant ile kompleksler arasındaki absorpsiyon bandının şiddetindeki farklılıklar metalin liganta bağlandığını göstermektedir. Liganta ve komplekslere ait UV-Vis absorpsiyon spektrumları incelendiğinde komplekslerin her birinin absorpsiyon band şiddetinin, ligantın absorpsiyon band şiddetinden yüksek olduğu görülmektedir. Bu durum π - π^* ve metal ile ligant arasındaki yük transfer geçişlerinden kaynaklanmaktadır [67-69].

Sabit oranlarda değişen konsantrasyonlara karşılık gelen UV-Vis absorpsiyon grafikleri çizilerek, Beer Lambert yasasına bağlı olarak $A = \epsilon \cdot l \cdot C$ (A:Çözelti absorbansı, ϵ :Çözeltinin molar absorptivitesi, l: hücrenin uzunluğu(cm) C:Çözeltinin konsantrasyonu) formülünden kompleksler için epsilom değerleri hesaplanmıştır bulunan epsilom değerleri Tablo 4.2’ de gösterilmiştir.

Tablo 4.2: UV-Vis Epsilom (ϵ) değerleri tablosu.

Bileşik	Lamda max λ	Epsilom Değeri ϵ
L1a	267.4	3.25×10^4
L1b	267.4	1.64×10^4
L1c	267	3.28×10^4
L1d	268.4	3.09×10^4
L1e	266.8	2.44×10^4
L1f	267	1.76×10^4
L1g	286.2	1.57×10^4
L1h	267.6	1.98×10^4
L1i	267.2	1.90×10^4



Şekil 4.2: L1 ligantı ve L1 ligantı ile elde edilen bileşiklerin UV-Vis absorpsiyon grafikleri.

4.4. Ligant ve Koordinasyon Polimerlerinin Termal Kararlılıkların Karşılaştırılması

Elde edilen koordinasyon polimerlerinin termal kararlılıklarını karşılaştıracak olursak:

L1a polimeri üç basamakta bozulmuşken, L1b, L1e ve L1f polimerleri iki basamakta bozulmuştur. L1c, L1d, L1g, L1h ve L1i polimerleri tek basamakta bozulmuştur. Polimerlerin ilk bozulma sıcaklıkları Tablo 4.3’ de verilmiştir. 1g Psolimerinin termal olarak en kararlı olduğu görülmüştür.

Ligant (L1) ve L1(a-i) koordinasyon polimerlerinin inert azot atmosferi altında elde edilen TGA eğrileri incelendiğinde; L1 tek basamakta 399.7 °C de bozulmuştur. L1 ligantının termal kararlılığının L1(a-i) koordinasyon polimerlerinden daha yüksek olduğu görülmüştür (Tablo 4.3).

Tablo 4.3: İlk bozulma başlangıç sıcaklıkları tablosu.

Bileşik	Bozulmaya Başladığı İlk Sıcaklık
L1	399.7 °C
L1a	249.2 °C
L1b	263.3 °C
L1c	304.4 °C
L1d	343.4 °C
L1e	209.6 °C
L1f	373.4°C
L1g	395.7 °C
L1h	387.9 °C
L1i	359.7°C

KAYNAKLAR

- [1] Liebig J. V., (1834), “Über eine Verbindung des Phosphors mit dem Stickstoff”, Nachtrag. Annalen der Pharmacie, 11, 139-151.
- [2] Stokes H. N., (1895), “Phosphorus Chloronitride and Two of its Homologues”, Ber, 28, 437-439.
- [3] Meyer K. H., Lotmar W., Pankow G.W., (1936), Helvetica Chimica Acta, 19, 930-948.
- [4] Brockway L.O., Bright W, M., (1943), “The Structure of the Trimer of Phosphonitrile Chloride, $P_3N_3Cl_6$ ”, Journal of the American Chemical Society, 65, 1551-1554.
- [5] McNaught. A. D., Wilkinson A., (1997), “Compendium of Chemical Terminology The Gold Book, Second Edition”, Blackwell Scientific Publications.
- [6] Allcock K. G., Shaw R. A., Wells F. B. G., (1964), “Phosphorus-Nitrogen Compounds Part V. Friedel-Crafts Arylation of Hexachlorocyclotriphosphazatrien”, Journal of the American Chemical Society, 121-130.
- [7] Allen C. W., (1991), “Regio and Stereochemical Control in Substitution Reactions of Cyclophosphazenes”, Chemical Reviews, 91, 119-135.
- [8] Jimenez J., Laguna A., Molter A. M., Serrano J. L., Barbera J., Oriol L., (2011), “Supramolecular Liquid Crystals with a Six-Armed Cyclotriphosphazene Core: From Columnar to Cubic Phases”, Chemistry - A European Journal, 17, 1029-1039.
- [9] Şenkuytu E., Tanrıverdi E. E., Cebesoy Z., Yenilmez Ç. G., (2017), “Study on the synthesis, photophysical properties and singlet oxygen generation behavior of BODIPY-functionalized cyclotriphosphazenes”, Journal of Fluorescence, 27, 595-601.
- [10] Gascon E., Maisanaba S., Otal I., Valero E., Repetto G., Jones P. G., Jimenez J., (2020), “(Amino)cyclophosphazenes as Multisite Ligands for the Synthesis of Antitumoral and Antibacterial Silver(I) Complexes”, Inorganic Chemistry, 59, 2464-2483.
- [11] Tumer Y., Asmafiliz N., Kılıc Z., Hokelek T., Koc L. Y., Acık L., Yola M. L., Solak A. O, Oner Y., Dundar D., Yavuz M., (2013), “Phosphorus–nitrogen compounds: Part 28. Syntheses, structural characterizations, antimicrobial and cytotoxic activities, and DNA interactions of new phosphazenes bearing vanillinato and pendant ferrocenyl groups”, The Journal of Molecular Structure, 1049, 112-124.

- [12] Koran K., Tekin Ç., Çalışkan E., Tekin S., Sandal S., Görgülü A. O., (2017), "Synthesis, structural and thermal characterizations and in vitro cytotoxic activities of new cyclotriphosphazene derivatives", *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 192, 1002-1011.
- [13] Baştırzi N. S., Koçak S. B., Okumus A., Kılıç Z., Hökelek T., Çelik Ö., Türk M., Koç Y., Açık L., Aydın B., (2015), "Syntheses, structural characterization and biological activities of spiro-ansa-spiro-cyclotriphosphazenes", *New Journal of Chemistry*, 39, 8825-8839.
- [14] Kagit R., Yildirim M., Ozay O., Yesilot S., Ozay H., (2014), "Phosphazene Based Multicentered Naked-Eye Fluorescent Sensor with High Selectivity for Fe³⁺ Ions", *Inorganic Chemistry*, 53, 2144 – 2151.
- [15] Şenkuytu E., Öztürk E., Aydınoglu F., Tanrıverdi E. E., Okutan E., (2020), "Cyclotriphosphazene Cored Naphthalimide -BODIPY Dendrimeric Systems: Synthesis, Photophysical and Antimicrobial Properties", *Inorganica Chimica Acta*, 502, 119386.
- [16] Destegül A., Akbaş H., Karadağ A., Canımkuşbey B., Zerli Y., Tekin K. C., Malayoğlu U., Kılıç Z., (2019), "Synthesis and structural and thermal properties of cyclotriphosphazene-based ionic liquids: tribological behavior and OFET application", *Ionics*, 25, 3211-3222.
- [17] Şenkuytu E., Okutan E., Tanrıverdi E. E., (2020), "Cyclotriphosphazene-BODIPY Dyads: Synthesis, halogen atom effect on the photophysical and singlet oxygen generation properties", *Inorganica Chimica Acta*, 502, 119342.
- [18] Ling Y., Song C., Feng Y., Zhang M., He Y., (2015), "A metal–organic framework based on cyclotriphosphazene-functionalized hexacarboxylate for selective adsorption of CO₂ and C₂H₆ over CH₄ at room temperature", *CrystEngComm*, 17, 6314.
- [19] Paritosh M., Lilian D., Kull., Kai L., (2011), "Porous covalent electron-rich organonitridic frameworks as highly selective sorbents for methane and carbon dioxide", *Nature Communications*, 2, 401.
- [20] Ling Y., Jiao J., Zhang M., Liu H., Bai D., Feng Y., He Y., (2016), "A porous lanthanide metal–organic framework based on a flexible cyclotriphosphazenefunctionalized hexacarboxylate exhibiting selective gas adsorption", *CrystEngComm*, 18, 6254.
- [21] Chandrasekhar V., Nagendran S., (2001), "Phosphazenes as Scaffolds for the Construction of Multi-site Coordination Ligands", *Chemical Society Reviews*, 30, 193-203.
- [22] Chandrasekhar V., Thilagar P., Pandian B. M., (2007), "Cyclophosphazene-based multi-site coordination ligands" *Coordination Chemistry Reviews*, 251, 1045-1074.

- [23] Shaw R. A., (1989), "The reactions of phosphazenes with difunctional and polyfunctional nucleophilic reagents", *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 45, 103-136.
- [24] Fitzsimmons B. W., Hewlett C., Hills K., Shaw R. A., (1967), "Phosphorus-Nitrogen compounds Part XXIV. Studies on the alcoholysis and hydrolysis of geminal phenyl chlorocyclotriphosphazatrienes. Some Cyclotriphosphazadienes and Cyclotriphosphazenes", *Journal of the Chemical Society A*, 679-683.
- [25] Allcock H. R., (1972), "Recent Advances in Phosphazene(Phosphonitrilic) Chemistry", *Chemical Reviews*, 72, 315-356.
- [26] Lenton M. V., Lewis B., (1966), "Preparation and properties of some novel diaminotetra (fluoroalkoxy)triphosphonitriles", *Journal of the Chemical Society A*, 665-667.
- [27] Fitzsimmons B. W., Hewlett C., Shaw R. A., (1964), "Phosphorus-Nitrogen compounds Part VIII. The alkoxyphosphazaneoxophosphazene rearrangement", *Journal of the Chemical Society*, 4459-4464.
- [28] Allcock H. R., Walsh E. J., (1972), "Phosphonitrilic Compounds. XIV. Basic Hydrolysis of Aryloxy and spiroarylenedioxy cyclophosphazenes", *Journal of the American Chemical Society*, 94, 4538-4545.
- [29] Ainscough E. W., Brodie A. M., Derwahl A., (2003), "Tuneable crystal host properties in (pyridyloxy)cyclotetraphosphazenes", *Polyhedron*, 22, 189-197.
- [30] Carriedo G. A., Elipse P. G., Alonso F. J. G., Catuxo L. F., Diaz M. R., Granda S. G., (1995), "Synthesis, X-ray Structure and Coordination to Mn (CO)₃(bipy) of Cyclotriphosphazenes N₃P₃(OC₅H₄N⁻²) and N₃P₃(OC₅H₄N⁻⁴)", *The Journal of Organic Chemistry*, 498, 207-212.
- [31] Jung O. S., T K. Yong., Young A. L., Yun J. K., Chae H. K., (1999), "Trinucleating Bipyridyl Ligands; Synthesis and Structure of Cobalt-Benzoquinone Complex of Cyclotriphosphazenes Bearing Dioxybipyridine Groups", *Inorganic Chemistry*, 38, 5457-5460.
- [32] Carriedo G. A., Catuxo L. F., Alonso F. J. G., Elipse P. G., González P. A., (1996), "Preparation of a New Type of Phosphazene High Polymers Containing 2,2'-Dioxybi-phenyl Groups", *Macromolecules*, 29, 5320-5325.
- [33] Chandrasekhar V., Pandian B. M., Azhakar R., (2008), "Synthesis, structure and metallation of spiro-N₃P₃(O₂C₁₂H₈)(OC₅H₄N⁻²)₄: A heptacoordinate Co (II) in the molecular structure of N₃P₃(O₂C₁₂H₈)(OC₅H₄N⁻²)₄.Co(NO₃)₂", *Polyhedron*, 27, 255-262.
- [34] Chandrasekhar V., Senapati T., (2010), "Trapping two different CdCl₂ 1D-layered structures by a cyclocarbophosphazene-based ligand", *CrystEngComm*, 12, 682-684.

- [35] Chandrasekhar V., Senapati T., Dey A., Hossain S., Gopal Z., (2011), "Carbophosphazene Based Multisite Coordination Ligands: Metalation Studies on the Pyridyloxy Carbo- phosphazene, $[\text{NC}(\text{NMe}_2)]_2[\text{NP}(\text{p-OC}_5\text{H}_4\text{N})_2]$ ", *Crystal Growth & Design*, 11, 1512-1519.
- [36] Chandrasekhar V., Narayanan R. S., (2013), "Metalation studies of 3- and 4-pyridyloxy-cyclophosphazenes: metallamacrocycles to coordination polymers", *Dalton Trans*, 42, 6619-6632.
- [37] Kundu S., Mohapatra C., Chandrasekhar V., (2014), "Cyclophosphazene organostannoxane hybrid motifs in polymeric and molecular systems", *Royal Society of Chemistry Advances*, 4, 53662-53664.
- [38] Narayanan R. S., Chandrasekhar V., (2016), "Molecular, 1D and 2D assemblies from hexakis(3-pyridyloxy)cyclophosphazene containing 20-membered metallamacrocyclic motifs", *Dalton Trans*, 45, 2273-2283.
- [39] Ainscough E. W., Brodie A. M., Derwahl A., Kirk S., Otter C. A., (2007), "Conformationally Rigid Chelate Rings in Metal Complexes of Pyridyloxy-Substituted 2,2-Dioxy- biphenyl-Cyclotetra- and Cyclotriphosphazene Platforms" *Inorganic Chemistry*, 46, 9841-9852.
- [40] Davarcı D., Senkuytu E., (2017), "New dispiro-dipyridyloxycyclotriphosphazene ligand and its Ag (I) coordination polymer: Structure and thermal stability", *Journal of Organo-metallic Chemistry*, 842, 67-73.
- [41] Davarcı D., Şenkuytu E., Zorlu Y., (2019), "Mercury(II) coordination polymers based on aniline-substituted tetra pyridyloxy cyclotriphosphazene: Syntheses, characterizations and UV–Vis absorption properties", *Polyhedron*, 173, 114138.
- [42] Baranwal B. P., Das S. S., Farva U., (2002), "Structural Characterization of New Fungicidal Material; Complexes of Copper(II) with Cyclicphosphazenes", *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 45, 43-49.
- [43] Allen R. W., O'Brien J. P., Allcock H. R., (1977), "Crystal and molecular structure of a platinum-cyclophosphazene complex: cis-dichloro[octa(methylamino)cyclotetraphosphazene-N,N']platinum(II)", *Journal of the American Chemical Society*, 99, 3987-3991.
- [44] Allcock H. R., Riding G. H., Whittle R. R., (1984), "Chromium, Molybdenum, and Tungsten Chlorophosphazenes: Molecular Structures of $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_5[\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)]$ and $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4(\text{C}_5\text{H}_5)[\text{Mo}(\text{CO})_3(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)]_{1,2}$ ", *Journal of the American Chemical Society*, 106, 5561-5567.
- [45] Dash K. C., Schmidpeter A., Schmidbaur H., (1980) "Gold Complexes of a P-Coordinate Cyclotriphosphazene [1,2]", *Zeitschrift für Naturforschung*, 35, 1286-1288.

- [46] Schmidpeter A., Blanck K., Hess H., Riffel H., (1980), "Cyclotri(phosphazene) Complexes with P-Coordinated PdX₂ and PtX₂" *Angewandte Chemie*, 19, 650-651.
- [47] Nissan R. A., Connolly M. S., Mirabelli M. G. L., Whittle R.R., Allcock H. R., (1983), "Iron-Bound Cyclotriphosphazenes Derived from Phosphazene Anions. X-Ray Crystal Structure of N₃P₃Cl₄(CH₃)[Fe(CO)₂(C₅H₅)]", *Journal of the Chemical Society*, 15, 822-824.
- [48] Ainscough E. W., Brodie A. M., Davidson R. J., Moubaraki B., Murray K. S., Otter C. A., Waterland M. R., (2008), "Metal-Metal Communication in Copper(II) Complexes of Cyclotetraphosphazene Ligands", *Inorganic Chemistry*, 47, 9182-9192.
- [49] Ainscough E. W., Brodie A. M., Depree C. V., (1999), "Polymer Building Blocks: a CuCl₂-bridged Phosphazene Dimer Containing k⁵ N Coordinated Cu(II)", *Dalton Trans*, 23, 1423-1424.
- [50] Ainscough E. W., Brodie A. M., Depree C. V., Otter C. A., (2006) "Divalent cobalt, nickel and zinc halide complexes with multimodal ligands based on the cyclotriphosphazene platform: A structural study", *Polyhedron*, 25, 2341-2352.
- [51] Lehn J. M., (2006), "Self-processes-programmed supramolecular systems supramolecular chemistry", *Wiley Interscience*, 23, 139-197.
- [52] Batten S. R., Champness N. R., Chen X. M., Martinez J. G., Kitagawa S., Ohrstrom L., (2012), "Coordination polymers, metal-organic frameworks and the need for terminology guidelines", *CrystEngComm*, 14, 3001-3004.
- [53] Evans O. R., Lin W., (2002), "Crystal engineering of NLO materials based on metal", *Accounts of Chemical Research*, 35, 511-522.
- [54] Wang C., Zhang T., Lin W., (2011), "Rational Synthesis of Noncentrosymmetric Metal–Organic Frameworks for Second-Order Nonlinear Optics", *Chemical Reviews*, 112, 1084-1104.
- [55] Kurmoo M., (2009), "Magnetic metal-organic frameworks", *Chemical Society Reviews*, 38, 1353-1379.
- [56] Givaja G., Amo-Ochoa P., Garcia C. J., Zamora F., (2012), "Electrical conductive coordination polymers", *Chemical Society Reviews*, 41, 115-147.
- [57] Wu H., Gong Q., Olson D. H., Li J., (2012), "Commensurate Adsorption of Hydrocarbons and Alcohols in Microporous Metal Organic Frameworks", *Chemical Reviews*, 112, 836-868.
- [58] Horcajada P., Gref R., Baati T., Allan P. K., Maurin G., Cuvreur P., Férey G., Morris R. E., C Serre., (2011), "Metal-organic frameworks in biomedicine", *Chemical Reviews*, 112, 1232-1268.

- [59] Bétard A., Fischer R. A., (2011), "Metal–Organic Framework Thin Films: From Fundamentals to Applications", *Chemical Reviews*, 112, 1055-1083.
- [60] Yoon M., Srirambalaji R., Kim K., (2011), "Homochiral metal-organic frameworks for asymmetric heterogeneous catalysis", *Chemical Reviews*, 112, 1196-1231.
- [61] Itaya T., Inoue K., (2002), "Construction of hairy-rod coordination polymers with lamellar structure by self-assembling of hexakis(4-pyridylmethoxy)cyclotriphosphazene and silver alkylsulfonates" *Polyhedron*, 21, 1573-1578.
- [62] Ainscough E. W., Brodie A. M., Depree C.V., Jameson G. B., Otter C. A., (2005), "Polymer Building Blocks: Self-Assembly of Silver(I) Cyclotriphosphazene Cationic Columns", *Inorganic Chemistry*, 44, 7325-7327.
- [63] Ainscough E. W., Brodie A. M., Davidson R. J., Jameson G. B., Otter C. A., (2013), "Flexible pyridyloxy-substituted cyclotetraphosphazene platforms linked by silver", *CrystEngComm*, 15, 4379-4385.
- [64] Ainscough E. W., Brodie A. M., Davidson R. J., Jameson G. B., Otter C. A., (2008), "The first coordination polymer containing a chiral cyclotriphosphazene ligand", *Inorganic Chemistry Communications*, 11, 171-174.
- [65] Narayanana R. S., Chandrasekhar V., (2016), "Molecular, 1D and 2D assemblies from hexakis(3-pyridyloxy)cyclotriphosphazene containing 20-membered metallamacrocyclic- motifs", *Dalton Trans*, 45, 2273-2283.
- [66] Davarcı D., Gür R., Beşli S., Şenkuytu E., Zorlu Y., (2016), "Silver(I) coordination polymers assembled from flexible cyclotriphosphazene ligand: structures, topologies and investigation of the counteranion effects", *Acta Cryst B*, 72, 344-356.
- [67] Davarcı D., Zorlu Y., (2017), "Group 12 metal coordination polymers built on a flexible hexakis(3-pyridyloxy)cyclotriphosphazene ligand: Effect of the central metal ions on the construction of coordination polymers", *Polyhedron*, 127, 1-8.
- [68] Davarcı D., (2018), "Design and construction of one-dimensional coordination polymers based on the dispiro-dipyridyloxy-cyclotriphosphazene ligand", *Polyhedron*, 146, 99-107.
- [69] Davarcı D., Tümay S. O., Şenkuytu E., Wörle M., Zorlu Y., (2019), "New one-dimensional mercury(II) coordination polymers built up from dispiro-dipyridyloxy-cyclotriphosphazene: Structural, thermal and UV–Vis absorption properties", *Polyhedron*, 161, 104-110.
- [70] Yang L., Powell D. R., Houser R. P., (2007), "Structural variation in copper(I) complexes with pyridylmethanamide ligands: structural analysis with a new four-coordinate geometry index, τ_4 ", *Dalton Trans*, 955-964.

- [71] Okuniewski A., Rosiak D., Chojnacki J., Becker B., (2015), "Coordination polymers and molecular structures among complexes of mercury (II) halides with selected 1-benzoylthioureas", *Polyhedron*, 90, 47-57.
- [72] Addison A. W., Rao T. N., Reedijk J., Rijn J. V., Verschoor G. C., (1984), "Synthesis, structure, and spectroscopic properties of copper(II) compounds containing nitrogen–sulphur donor ligands; the crystal and molecular structure of aqua[1,7-bis(N-methylbenzimidazol-2'-yl)-2,6-dithiaheptane]copper(II) perchlorate", *Dalton Trans*, 1349-1356.

ÖZGEÇMİŞ

İlker CABACI 1990 yılında İstanbul/Kadıköy’ de doğdu. 2010 yılında başladığı Rize Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü’nü 2016 yılında tamamlayarak, 2017 yılında yüksek lisans eğitimine yeni adıyla Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında başladı. 2017 yılından bu yana Bilim İlaç firmasında Üretim Mühendisi olarak çalışmaktadır.

EKLER

Ek A: Kristal Parametre Tablosu

Tablo A1.1: Kristal Parametre Tablosu

Bileşik	L1	L2	L1a	L1b	L1c	L1d
Kapalı formül	$C_{36}H_{36}N_9O_6P_3 \cdot 2(H_2O)$	$C_{48}H_{48}N_{12}O_8P_4 \cdot 8(H_2O)$	$C_{72}H_{74}Ag_3N_{18}O_{13}P_6 \cdot 3(NO_3)$	$C_{36}H_{38}AgN_9O_7P_3 \cdot F_6P \cdot 3(H_2O)$	$C_{72}H_{72}Ag_3N_{18}O_{12}P_6 \cdot 3(ClO_4)$	$C_{72}H_{74}Ag_3N_{18}O_{12.2}P_6 \cdot 3(BF_4) \cdot 0.764$
Formül ağırlığı	819.68 g/mol	1190.2 g/mol	2092.93 g/mol	1108.55g/mol	2189.25 g/mol	2167.33 g/mol
Sıcaklık(K)	173 K	296 K	296 K	296 K	296 K	296 K
Kristal sistemi	Triklinik	Triklinik	Monoklinik	Triklinik	Ortorombik	Monoklinik
Uzay grubu	<i>P</i> 1	<i>P</i> 1	<i>P</i> 21	<i>P</i> 1	<i>P</i> bcn	<i>P</i> 21
a(Å)	8.6515 (6)	11.297 (2)	15.2096 (9)	12.3350 (9)	15.084 (5)	15.2576 (10)
b(Å)	15.1205 (9)	11.7479 (18)	15.2056 (9)	13.6893 (9)	15.084	15.3038 (10)
c (Å)	15.5075 (11)	12.2161 (19)	18.171 (1)	15.0366 (10)	37.880 (13)	18.4324 (12)
α (°)	103.272 (5)	103.887 (8)	-	93.257 (5)	-	-
β (°)	92.145 (5)	108.256 (9)	99.395 (3)	102.928 (5)	-	99.225 (4)
γ (°)	99.734 (5)	98.488 (9)	-	109.301 (4)	-	-
Hücre hacmi (Å ³)	1939.8 (2)	1450.3 (4)	4146.1 (4)	2311.9 (3)	8618 (4)	4248.3 (5)
Z	2	2	2	2	4	2
Hücre yoğunluğu (mg/cm ³)	1.403	1.361	1.676	1.592	1.687 Mg m ⁻³	1.694
Absorpsiyon katsayısı (mm ⁻¹)	0.22	0.31	0.90	0.66	0.96	0.90
F(000)	856	612	2116	1128	4416	2176
Kristal boyutu (mm ³)	0.73×0.14×0.08	0.33×0.27×0.27	0.23×0.19×0.13	0.13×0.11×0.06	0.27×0.27×0.05	0.14×0.09×0.05
θ_{max} (°)	24.3°	25.0°	27.5°	20.5°	25.0°	20.9
Alınan yansıma sayısı	13248	16386	59722	29694	67162	50744
Kullanılan yansıma sayısı	6612	5121	14617	8122	7518	14885
Rint	0.066	0.026	0.037	0.078	0.244	0.091
Parametre sayısı	517	397	1109	611	579	1106
R (F ₂ >2σF ₂)	0.062	0.038	0.043	0.070	0.100	0.075
wR (bütün data)	0.171	0.090	0.129	0.192	0.293	0.228
$\Delta\rho_{max} / \min$ (eÅ ⁻³)	0.50, -0.54	0.29, -0.36	1.21, -0.44	0.88, -0.72	0.72, -0.98	1.65, -0.69

Tablo A1.1: Devam.

Bileşik	L1e	L1f	L1g	L1h	L1i	L2d
Kapalı formül	C ₃₆ H ₃₆ HgI ₂ N ₉ O ₆ P ₃	C ₃₆ H ₃₆ C ₁₂ HgN ₉ O ₆ P ₃	C ₃₆ H ₄₀ C ₁₂ MnN ₉ O ₈ P ₃	C ₃₈ H ₄₅ C ₁₄ Co ₂ N ₁₁ O ₁₁ P ₃	C ₃₆ H ₃₈ C ₁₂ N ₉ NiO ₇ P ₃ ·1[H ₂ O]	C ₄₈ H ₄₈ Ag ₂ B ₂ F ₈ N ₁₂ O ₈ P ₄
Formül ağırlığı	1238.04 g/mol	1055.14 g/mol	945.52 g/mol	1170.41 g/mol	949.29 g/mol	1434.22 g/mol
Sıcaklık(K)	296 K	296 K	300(2) K	173(2) K	296 K	296.15 K
Kristal sistemi	Triklinik	Triklinik	Triklinik	Monoklinik	Monoklinik	Triklinik
Uzay grubu	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	<i>P</i> 121/c 1	<i>P</i> 21/n	<i>P</i> -1
a(Å)	9.0979 (6)	9.0170 (7)	9.4057(5)	17.2885(7)	10.2301 (7)	13.910(3)
b(Å)	14.5438 (9)	14.1559(11)	12.5891(7)	21.1840(8)	16.7741 (13)	14.218(2)
c (Å)	18.0845 (11)	17.6748 (15)	18.9596(10)	15.2148(6)	25.7724 (18)	14.316(2)
α (°)	73.046 (3)	72.466 (4)	98.879(3)°	90	-	89.788(12)
β (°)	76.200 (3)	76.073 (4)	103.666(3)°	110.359(3)°	94.341 (4)	88.935(13)
γ (°)	76.301 (3)	75.853 (4)	93.084(3)°	90	-	89.489(13)
Hücre hacmi (Å ³)	2186.5 (2)	2051.7 (3)	2145.7(2)	5224.2(4)	4409.9 (6)	2830.5(9)
Z	2	2	2	4	4	2
Hücre yoğunluğu (mg/cm ³)	1.880	1.708	1.463	1.488	1.430	1.683
Absorpsiyon katsayısı (mm ⁻¹)	5.10	4.06	0.60	0.994	0.73	0.895
F(000)	1188	1044	974	2392	1960	1440.0
Kristal boyutu (mm ³)	0.14×0.09×0.09	0.54×0.12×0.08	0.40×0.23×0.16	0.096x0.118x0.311	0.51×0.11×0.08	0.453×0.129×0.038
θ _{max} (°)	25.00°	25.00	27.1°	25°	24.0°	25.0°
Alınan yansıma sayısı	32791	66103	31152	62774	82305	21797
Kullanılan yansıma sayısı	7726	7181	7524	9146	7746	9896
R _{int}	0.046	0.062	0.0864	0.1911	0.119	0.1220
Parametre sayısı	521	520	554	640	530	761
R (F ₂ >2σF ₂)	0.031	0.035	0.0491	0.1423	0.046	0.1917
wR (bütün data)	0.060	0.092	0.122	0.2033	0.116	0.2537
Δρ _{max} / min (eÅ ⁻³)	0.58, -0.68	1.42, -1.14	0.53, -0.52	0.229, -0.115	0.32, -0.38	3.05, -1.33

Ek B: Seçilmiş Bağ Açısı ve Uzunlukları

Tablo B1.1: Seçilmiş Bağ Açısı ve Uzunlukları

MeHPCP L1

P1—N1	1.583 (3)	N1—P2—N2	117.81 (16)
P1—N3	1.574 (3)	N3—P1—N1	117.81 (16)
P2—N1	1.571 (3)	N3—P3—N2	117.25 (16)
P2—N2	1.582 (3)	P1—N3—P3	121.99 (19)
P3—N2	1.581 (3)	P2—N1—P1	121.16 (19)
P3—N3	1.580 (3)	P3—N2—P2	121.32 (18)

MeOPCP L2

N1—P1	1.5680 (15)	P2 ⁱ —N1—P1	130.60 (10)
N1—P2	1.5603 (15)	P2—N2—P1	137.92 (10)
N2—P1	1.5651 (15)	N2—P1—N1	122.64 (8)
N2—P2	1.5561 (15)	N2—P2—N1 ⁱ	119.76 (8)
P2—N1 ⁱ	1.5604 (15)		

Simetri kodları i: 1-x, 1-y, 1-z

{[Ag₃(L1)₂(NO₃)(H₂O)](NO₃)₂}_n (L1a)

P1—N3	1.588 (6)	N3—P3—N5	118.2 (3)
P1—N4	1.583 (7)	N4—P1—N3	117.9 (3)
P2—N4	1.566 (6)	N4—P2—N5	118.2 (3)
P2—N5	1.567 (5)	N15—P6—N16	117.9 (3)
P3—N3	1.563 (6)	N16—P5—N17	118.3 (3)
P3—N5	1.586 (6)	N17—P4—N15	117.6 (3)
P4—N15	1.595 (6)	P2—N4—P1	121.4 (4)
P4—N17	1.572 (5)	P2—N5—P3	120.9 (3)
P5—N16	1.565 (6)	P3—N3—P1	121.5 (4)
P5—N17	1.579 (6)	P4—N17—P5	121.3 (3)
P6—N15	1.556 (6)	P5—N16—P6	122.0 (4)
P6—N16	1.577 (6)	P6—N15—P4	121.0 (3)
Ag1—N10	2.211 (6)	N13—Ag3—O1A	96.6 (2)
Ag1—N11	2.184 (6)	N10—Ag1—N18 ⁱ	86.6 (2)
Ag1—N18 ⁱ	2.555 (7)	N11—Ag1—N10	167.1 (3)
Ag2—N9	2.195 (6)	N11—Ag1—N18 ⁱ	106.2 (2)
Ag2—N12	2.184 (6)	N12—Ag2—N9	162.4 (2)
Ag3—N7	2.204 (6)	N7—Ag3—N13	160.3 (2)
Ag3—N13	2.210 (6)	N7—Ag3—O1A	97.8 (2)
Ag3—O1A	2.438 (8)		
N18—Ag1 ⁱⁱ	2.555 (7)		

Simetri kodları i: 1-x, -½+y, 1-z; ii: 1-x, ½+y, 1-z

Tablo B1.1: Devam.

{[Ag₃(L1)₂(H₂O)₂](PF₆)(H₂O)₂]_n (L1b)

P1—N1	1.567 (5)	N1—P1—N3	117.4 (3)
P1—N3	1.574 (5)	N2—P2—N1	118.0 (3)
P2—N1	1.584 (5)	N3—P3—N2	117.7 (3)
P2—N2	1.571 (5)	P1—N1—P2	121.5 (3)
P3—N2	1.577 (5)	P2—N2—P3	121.6 (3)
P3—N3	1.561 (6)	P3—N3—P1	121.6 (3)
N5—Ag ⁱ ₁	2.226 (5)	N5 ⁱ —Ag1—O8	108.5 (2)
Ag1—O8	2.541 (6)	N7—Ag1—O8	96.3 (2)
Ag1—N5 ⁱ	2.226 (5)	N7—Ag1—N5 ⁱ	149.0 (2)
Ag1—N7	2.222 (5)		

Simetri kodları i: x, -1+y, z; ii: x, 1+y, z

{[Ag₃(L1)₂(ClO₄)](ClO₄)₂]_n (L1c)

P1—N1	1.586 (9)	P1—N2—P3	120.3 (6)
P1—N2	1.568 (10)	P2—N3—P3	119.8 (6)
P2—N1	1.579 (9)	P2—N1—P1	120.1 (6)
P2—N3	1.578 (9)	N2—P1—N1	118.4 (5)
P3—N2	1.578 (11)	N2—P3—N3	117.9 (5)
P3—N3	1.604 (9)	N3—P2—N1	118.8 (5)
N6—Ag ⁱⁱⁱ ₁	2.369 (15)	N6 ⁱ —Ag1—N7	120.2 (6)
N9—Ag ^{iv} ₃	2.212 (9)	N6 ⁱ —Ag1—N8	136.7 (5)
Ag1—N6 ⁱ	2.369 (15)	N7—Ag1—N8	82.2 (5)
Ag1—N7	2.463 (16)	N5—Ag3—N4	93.8 (4)
Ag1—N8	2.53 (2)	N9 ⁱⁱ —Ag3—N4	118.3 (4)
Ag3—N4	2.357 (11)	N9 ⁱⁱ —Ag3—N5	147.6 (4)
Ag3—N5	2.253 (10)		
Ag3—N9 ⁱⁱ	2.212 (9)		

Simetri kodları i: 1-x, y, ½-z; ii: -½+x, ½-y, -z; iii: -½+x, -½+y, ½-z; iv: ½-x, ½-y, ½+z

{[Ag₃(L1)₂(BF₄)(H₂O)](BF₄)₂]_n (L1d)

P1—N2	1.570 (13)	N2—P1—N19	117.8 (7)
P1—N19	1.585 (14)	N2—P2—N3	116.2 (7)
P2—N2	1.560 (13)	N3—P3—N19	118.3 (7)
P2—N3	1.588 (14)	N16—P4—N14	117.1 (7)
P3—N3	1.544 (13)	N15—P5—N16	118.7 (7)
P3—N19	1.581 (13)	N14—P6—N15	118.2 (7)
P4—N14	1.610 (13)	P2—N2—P1	123.2 (9)
P4—N16	1.561 (13)	P3—N3—P2	122.1 (7)
P5—N15	1.566 (14)	P3—N19—P1	120.3 (8)
P5—N16	1.576 (14)	P4—N16—P5	121.8 (7)
P6—N14	1.544 (15)	P5—N15—P6	120.9 (9)
P6—N15	1.588 (13)	P6—N14—P4	120.8 (8)
Ag1—N9	2.162 (13)	N9—Ag1—N12	165.8 (5)
Ag1—N12	2.202 (13)	N8—Ag2—N17 ⁱ	87.5 (5)
Ag2—N8	2.221 (14)	N13—Ag2—N8	168.0 (5)
Ag2—N13	2.202 (13)	N13—Ag2—N17 ⁱ	104.5 (5)
Ag2—N17 ⁱ	2.577 (17)	N7—Ag3—O1A	93.4 (7)
Ag3—O1A	2.51 (3)	N7—Ag3—N11	164.3 (5)
Ag3—N7	2.188 (13)	N11—Ag3—O1A	97.2 (7)
Ag3—N11	2.208 (15)		
N17—Ag2 ⁱⁱ	2.577 (17)		

Simetri kodları i: 1-x, -½+y, 1-z; ii: 1-x, ½+y, 1-z

Tablo B1.1: Devam.

{[Hg(L1)(I)z]}_n (L1e)

P1—N1	1.568 (3)	N1—P2—N2	117.51 (18)
P1—N3	1.580 (3)	N1—P1—N3	117.35 (18)
P2—N1	1.574 (3)	N3—P3—N2	117.60 (17)
P2—N2	1.577 (3)	P1—N1—P2	122.1 (2)
P3—N2	1.570 (3)	P3—N2—P2	121.8 (2)
P3—N3	1.566 (3)	P3—N3—P1	122.2 (2)
Hg1—I1	2.6503 (4)	N4—Hg1—I1	94.79 (8)
Hg1—I2	2.6209 (4)	N4—Hg1—I2	111.94 (8)
Hg1—I1	2.6503 (4)	N4—Hg1—N7 ⁱⁱ	94.79 (11)
Hg1—I2	2.6209 (4)	N4—Hg1—I2	111.94 (8)
Hg1—N4	2.452 (3)	N4—Hg1—N7 ⁱⁱ	94.79 (11)
Hg1—N7 ⁱ	2.604 (3)	N7 ⁱⁱ —Hg1—I1	92.72 (8)
Hg1 ⁱ —N7	2.604 (3)	I2—Hg1—I1	147.585 (15)
		N7 ⁱⁱ —Hg1—I2	102.54 (8)

Simetri kodları i: -1 + x, y, z; ii: 1 + x, y, z

{[Hg(L1)(Cl)z]}_n (L1f)

P1—N1	1.569 (4)	N1—P1—N3	118.2 (2)
P1—N3	1.575 (4)	N2—P2—N1	117.3 (2)
P2—N2	1.578 (4)	N2—P3—N3	117.5 (2)
P2—N1	1.581 (4)	P1—N1—P2	121.9 (3)
P3—N2	1.575 (4)	P1—N3—P3	121.6 (3)
P3—N3	1.580 (4)	P3—N2—P2	121.8 (3)
Hg1—Cl1	2.3591 (15)	Cl1—Hg1—N9 ⁱⁱ	90.64 (10)
Hg1—Cl2	2.3260 (16)	Cl2—Hg1—Cl1	152.52 (8)
Hg1—N4	2.419 (4)	Cl2—Hg1—N4	111.12 (11)
Hg1—N9 ⁱ	2.583 (4)	Cl2—Hg1—N9 ⁱⁱ	99.91 (11)
Hg1 ⁱ —N9	2.583 (4)	N4—Hg1—N9 ⁱⁱ	91.81 (14)
		Cl1—Hg1—N4	93.67 (10)

Simetri kodları i: 1 + x, y, z; ii: -1 + x, y, z

[Mn(L1)(Cl)z(H₂O)] (L1g)

N7—P1	1.578 (3)	P1—N7—P3	121.35 (16)
N7—P3	1.579 (3)	P1—N9—P2	122.97 (16)
N8—P2	1.575 (3)	P2—N8—P3	121.33 (17)
N8—P3	1.578 (2)	N8—P3—N7	117.61 (13)
N9—P1	1.570 (3)	N9—P1—N7	117.49 (15)
N9—P2	1.572 (3)	N9—P2—N8	117.13 (14)
Cl1—Mn1	2.4394 (9)	Cl2—Mn1—Cl1	136.25 (4)
Cl2—Mn1	2.3807 (9)	N6—Mn1—Cl1	88.94 (6)
Mn1—N6	2.317 (2)	N6—Mn1—Cl2	93.66 (7)
Mn1—O1	2.169 (2)	O1—Mn1—Cl1	86.56 (7)
Mn1—O2	2.104 (2)	O1—Mn1—Cl2	92.70 (8)
		O1—Mn1—N6	173.64 (10)
		O2—Mn1—Cl1	112.78 (8)
		O2—Mn1—Cl2	110.90 (8)
		O2—Mn1—N6	89.76 (9)
		O2—Mn1—O1	87.84 (10)

Tablo B1.1: Devam.

{{[Co₂(L1)(Cl)₄ H₂O]₂](MeCN)(H₂O)₃}}_n (L1h)

N1—P1	1.614(12)	N1—P3—N2	119.2(6)
N2—P2	1.589(11)	N3—P1—N1	116.3(6)
N1—P3	1.581(12)	N3—P2—N2	118.5(6)
N2—P3	1.591(11)	P2—N2—P3	118.5(7)
N3—P2	1.562(10)	P2—N3—P1	122.2(6)
N3—P1	1.574(10)	P3—N1—P1	120.4(7)
N5—Co2	2.218(10)	N4—Co1—Cl2	114.9(4)
Cl2—Co1	2.243(5)	N4—Co1—Cl1	103.9(4)
Cl4—Co2	2.309(4)	N4—Co1—Cl3	108.4(4)
Co2—O8	1.970(10)	Cl3—Co1—Cl2	108.71(19)
Co2—N9	2.192(10)	Cl3—Co1—Cl1	110.5(2)
Cl1—Co1	2.248(6)	O8—Co2—O7	138.6(4)
Cl3—Co1	2.231(5)	O7—Co2—N9	88.8(4)
Co1—N4	2.092(15)	O7—Co2—N5	83.8(4)
Co2—O7	1.995(9)	O8—Co2—Cl4	112.3(3)
Co2—N5 ⁱ	2.218(10)	N9—Co2—Cl4	96.6(3)
N5—Co2 ⁱⁱ	2.218(10)	Cl2—Co1—Cl1	110.3(2)
		O8—Co2—N9	88.6(4)
		O8—Co2—N5 ⁱ	90.1(4)
		N9—Co2—N5 ⁱ	167.4(4)
		O7—Co2—Cl4	109.0(3)
		N5 ⁱ —Co2—Cl4	95.5(3)

Simetri kodları i: 1-x, -½+y, ½-z; ii: 1-x, ½+y, ½-z

{{[Ni(L1)(Cl)₂(H₂O)]₂}}_n (L1i)

P1—N1	1.579 (3)	N1—P3—N3	117.38 (15)
P1—N2	1.571 (3)	N3—P2—N2	116.77 (15)
P2—N2	1.582 (3)	N2—P1—N1	116.93 (15)
P2—N3	1.570 (3)	P3—N1—P1	120.83 (17)
P3—N1	1.575 (3)	P2—N3—P3	120.74 (17)
P3—N3	1.580 (3)	P1—N2—P2	121.69 (18)
Ni1—O7	2.028 (2)	O7—Ni1—Cl2	146.58 (8)
Ni1—N4	2.126 (3)	O7—Ni1—N4	86.96 (10)
Ni1—N7 ⁱ	2.177 (3)	N4—Ni1—Cl2	91.05 (8)
N7—Ni1 ⁱⁱ	2.177 (3)	N4—Ni1—N7 ⁱ	171.82 (10)
Ni1—Cl1	2.3131 (10)	O7—Ni1—Cl1	98.35 (7)
Ni1—Cl2	2.2938 (12)	Cl2—Ni1— Cl1	115.04 (5)
		O7—Ni1—N7 ⁱ	89.34 (10)
		N4—Ni1—Cl1	95.29 (8)
		N7 ⁱ —Ni1—Cl1	92.47 (8)
		N7 ⁱ —Ni1—Cl2	88.02 (8)

Simetri kodları i: ½-x, -½+y, ½-z; ii: ½-x, ½+y, ½-z

Tablo B1.1: Devam.

{[Ag₂ (L2)](BF₄)₂]_n (L2d)

P1—N1	1.528 (13)	N2—P2—N1	121.0 (6)
P1—N4	1.518 (12)	N2—P3—N3	120.7 (7)
P2—N1	1.586 (13)	N3—P4—N4	119.3 (7)
P2—N2	1.573 (12)	N4—P1—N1	119.9 (7)
P3—N2	1.555 (11)	P1—N1—P2	130.8 (9)
P3—N3	1.574 (13)	P1—N4—P4	130.6 (8)
P4—N3	1.551 (13)	P3—N2—P2	133.2 (8)
P4—N4	1.611 (12)	P4—N3—P3	131.5 (8)
N5—Ag ²ⁱⁱ	2.523 (17)	N9—Ag ₂ —N8 ⁱⁱⁱ	87.3 (5)
N10—Ag ^{1v}	2.385 (13)	N9—Ag ₂ —N12 ^{iv}	172.8 (5)
N11—Ag ^{1v}	2.456 (14)	N12 ^{iv} —Ag ₂ —N5 ⁱⁱ	93.5 (5)
N12—Ag ^{2vi}	2.397 (15)	N12 ^{iv} —Ag ₂ —N8 ⁱⁱⁱ	87.9 (5)
Ag1—N6	2.390 (14)	N6—Ag1—N7	85.3 (5)
Ag1—N7	2.408 (15)	N6—Ag1—N11 ⁱ	120.5 (5)
Ag1—N10 ⁱ	2.385 (13)	N7—Ag1—N11 ⁱ	121.8 (5)
Ag1—N11 ⁱ	2.456 (14)	N10 ⁱ —Ag1—N6	124.2 (5)
Ag ₂ —N5 ⁱⁱ	2.523 (17)	N10 ⁱ —Ag1—N7	125.5 (5)
Ag ₂ —N8 ⁱⁱⁱ	2.533 (15)	N10 ⁱ —Ag1—N11 ⁱ	84.4 (4)
Ag ₂ —N9	2.369 (16)	N5 ⁱⁱ —Ag ₂ —N8 ⁱⁱⁱ	176.1 (5)
Ag ₂ —N12 ^{iv}	2.397 (15)	N9—Ag ₂ —N5 ⁱⁱ	90.9 (5)

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