



GİRESUN  
ÜNİVERSİTESİ



# FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOYMAMIŞ KARBOKSİLLİ ASİTLERİN CU(II)  
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ, SPEKTROSKOPİK  
TERMAL VE YAPISAL ÖZELLİKLERİ

KİMYA  
ANA BİLİM DALI  
Yüksek Lisans Tezi  
Nesime KARACA  
20112106014  
Şubat 2018

GİRESUN

**T.C.  
GİRESUN ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**DOYMAMIŞ KARBOKSİLLİ ASİTLERİN CU(II)  
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ, SPEKTROSKOPİK,  
TERMAL VE YAPISAL ÖZELLİKLERİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Nesime KARACA**

**Enstitü Anabilim Dalı : Kimya Anabilim Dalı**

**Tez Danışmanı : Yrd.Doç.Dr. Zuhall YOLCU**

**ŞUBAT 2018**

T.C.  
GİRESUN ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOYMAMIŞ KARBOKSİLLİ ASİTLERİN CU(II) KOMPLEKSLERİNİN  
SENTEZİ, SPEKTROSKOPİK,  
TERMAL VE YAPISAL ÖZELLİKLERİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

NESİME KARACA

Enstitü Anabilim Dalı : Kimya Anabilim Dalı

Bu tez 21/02/2018 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği / oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

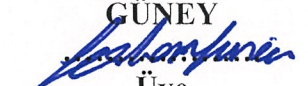
Prof. Dr. Birsen Şengül

  
.....  
Jüri Başkanı

Yrd. Doç. Dr. Zuhale

YOLCU  
  
.....  
Üye

Yrd. Doç. Dr. Serkan

GÜNEY  
  
.....  
Üye

Doç. Dr. Bahadır KOZ

.....  
Enstitü Müdürü

## **BEYAN**

Tez içindeki tüm verilerin akademik kurallar çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, görsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uygun şekilde sunulduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezde yer alan verilerin bu üniversite veya başka bir üniversitede herhangi bir tez çalışmasında kullanılmadığını beyan ederim.

Nesime KARACA

21/02/2018



## TEŞEKKÜR

Lisansüstü eğitimim süresince bilimsel çalışma yöntemi ve disiplini ile örnek olan, bilgi ve tecrübeleriyle beni yönlendiren, çalışma azim ve kararlılığı veren değerli danışman hocam, Sayın Yrd. Doç. Dr. Zuhal YOLCU'ya sonsuz sevgi ve saygılarımı sunarım.

Kristallerin X-ışınları tek kristal yöntemi ile yapılarının aydınlatılmasında, kristal verilerinin değerlendirilmesinde, çözümünde ve yorumlanmasında yardımcı olan Doç. Dr. Onur ŞAHİN'e, UV-VIS Spektrumlarının çekimine katkıda bulunan Sayın Uzm. Elif EREN APAYDIN'a ve IR Spektrumlarının çekilmesinde katkıda bulunan Sayın Yrd. Doç. Dr. Ferdi AKMAN'a ve Doç. Dr. Mustafa R. KAÇAL'a teşekkürlerimi sunuyorum.

Çalışmalarım süresince emeği geçen Kimya Bölümü'nden diğer hocalarıma ve arkadaşlarıma da ayrı ayrı teşekkür ederim.

Yüksek lisansım boyunca her zaman yanımda olan arkadaşlarım Esra ŞENGÜN, Bahar ÇİL'e, laboratuvar ortamında birlikte çalıştığımız ve tez aşamasında benden yardımlarını esirgemeyen diğer arkadaşlarım Gizem GÜREL, Gülcan ÜLGÜ ve Meryem ÇITLAKOĞLU'na da ayrı ayrı teşekkür ederim.

Bugünlere ulaşmamda her türlü maddi ve manevi desteklerini gördüğüm Sevgili Annem Kadriye KARACA ve Sevgili Babam Refahittin KARACA'ya, kardeşlerime ve bu süreçte anlayışını ve sabrını esirgemeyen sevgili eşim Gökhan SÖNMEZ'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Giresun Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Komisyon Başkanlığına (Proje No: C-220413-08) teşekkür ederim.

## İÇİNDEKİLER

|                                                                                                                                        |      |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| TEŞEKKÜR.....                                                                                                                          | I    |
| İÇİNDEKİLER .....                                                                                                                      | II   |
| SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ .....                                                                                                  | IV   |
| ŞEKİLLER LİSTESİ .....                                                                                                                 | VI   |
| TABLolar LİSTESİ.....                                                                                                                  | VII  |
| ÖZET.....                                                                                                                              | VIII |
| SUMMARY .....                                                                                                                          | IX   |
| <br>                                                                                                                                   |      |
| BÖLÜM 1. GİRİŞ.....                                                                                                                    | 1    |
| 1.1. Doymamış Metal Karboksilatlar .....                                                                                               | 2    |
| <br>                                                                                                                                   |      |
| BÖLÜM 2. KAYNAK ARAŞTIRMASI.....                                                                                                       | 5    |
| 2.1. Kullanılan Doymamış Karboksilli Asitler .....                                                                                     | 5    |
| 2.2. Kullanılan Nötral Ligantlar .....                                                                                                 | 6    |
| 2.3. Literatürdeki Bazı Metakrilik ve Akrilik Asit Kompleksleri .....                                                                  | 7    |
| <br>                                                                                                                                   |      |
| BÖLÜM 3. MATERYAL VE YÖNTEM.....                                                                                                       | 11   |
| 3.1. Kullanılan Kimyasal ve Sarf Maddeler.....                                                                                         | 11   |
| 3.2. Kullanılan Cihazlar ve Programlar.....                                                                                            | 11   |
| 3.3. Komplekslerin Sentezi .....                                                                                                       | 13   |
| 3.3.1. $[\text{Cu}(\text{aa})_2(2\text{-Meim})_2]$ ve $[\text{Cu}(\text{aa})_2(2\text{-IPim})_2]$ Komplekslerinin Hazırlanması ....    | 13   |
| 3.3.2. $[\text{Cu}(\text{maa})_2(2\text{-Meim})_2]$ ve $[\text{Cu}(\text{maa})_2(2\text{-IPim})_2]$ Komplekslerinin Hazırlanması ..... | 13   |
| <br>                                                                                                                                   |      |
| BÖLÜM 4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA .....                                                                                         | 14   |
| 4.1. Elementel Analiz Çalışmaları .....                                                                                                | 14   |
| 4.2. Manyetik Moment Ölçümleri.....                                                                                                    | 15   |

|                                                                      |        |
|----------------------------------------------------------------------|--------|
| 4.3. IR Spektroskopisi Çalışmaları.....                              | 15     |
| 4.4. Termik Analiz Çalışmaları.....                                  | 20     |
| 4.4.1. [Cu(aa) <sub>2</sub> (2-Meim) <sub>2</sub> ] Kompleksi .....  | 20     |
| 4.4.2. [Cu(maa) <sub>2</sub> (2-Meim) <sub>2</sub> ] Kompleksi ..... | 21     |
| 4.4.3. [Cu(aa) <sub>2</sub> (2-IPim) <sub>2</sub> ] Kompleksi .....  | 22     |
| 4.4.4. [Cu(maa) <sub>2</sub> (2-IPim) <sub>2</sub> ] Kompleksi ..... | 23     |
| 4.5. X-Işınları Tek Kristal Çalışmaları.....                         | 26     |
| 4.5.1. [Cu(maa) <sub>2</sub> (2-meim) <sub>2</sub> ] Kompleksi.....  | 27     |
| 4.5.2. [Cu(aa) <sub>2</sub> (2-IPim) <sub>2</sub> ] Kompleksi .....  | 29     |
| 4.5.3. [Cu(maa) <sub>2</sub> (2-IPim) <sub>2</sub> ] Kompleksi ..... | 32     |
| <br>BÖLÜM 5. SONUÇ .....                                             | <br>36 |
| <br>KAYNAKLAR .....                                                  | <br>39 |
| ÖZGEÇMİŞ .....                                                       | 42     |

## SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

### Simgeler

### Açıklama

|            |                             |
|------------|-----------------------------|
| $\epsilon$ | Molar absorpsiyon katsayısı |
| $\nu$      | Frekans                     |
| $\mu$      | Manyetik duyarlılık         |
| $d$        | Yoğunluk                    |
| $n$        | Tek elektron sayısı         |
| $\lambda$  | Dalga boyu                  |

### Kısaltmalar

### Açıklama

|      |                              |
|------|------------------------------|
| aa   | Akrilik Asit                 |
| BM   | Bohr magnetonu               |
| DMSO | Dimetilsülfoksit             |
| DTA  | Diferansiyel termik analiz   |
| DTG  | Diferansiyel termogravimetri |
| dpa  | 2,2'-dipiridilamin           |
| E.N. | Erime noktası                |
| IR   | Kızılötesi spektroskopisi    |
| imd  | İmidazol                     |
| K.N. | Kaynama noktası              |
| MA   | Molekül ağırlığı             |
| maa  | Metakrilik Asit              |
| MOF  | Metal organik iskeletler     |
| phen | Fenantrolin                  |
| py   | Piridin                      |

|        |                                        |
|--------|----------------------------------------|
| TA     | Termik analiz                          |
| TG     | Termogravimetri                        |
| UV-Vis | Mor ötesi görünür bölge spektroskopisi |
| 1D     | Tek boyutlu                            |
| 2D     | İki boyutlu                            |
| 2-IPim | 2-izopropilimidazol                    |
| 2-meim | 2-metilimidazol                        |
| 3D     | Üç boyutlu                             |



## ŞEKİLLER LİSTESİ

|                                                                                                                                                                                                                     |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 1.1 Karboksilat grubunun metal atomuna bağlanma modları .....                                                                                                                                                 | 2  |
| Şekil 1.2 Karboksilik asitlerin genel formülü .....                                                                                                                                                                 | 2  |
| Şekil 1.3 Doymamış karboksilli asit örnekleri .....                                                                                                                                                                 | 4  |
| Şekil 2.1 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCO}_2)_2(\text{dpa})(\text{H}_2\text{O})$ kompleksinin moleküler yapısı .....                                                                                     | 8  |
| Şekil 2.2 $[\text{Cu}_3(\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_2)_2(\text{OH})_2(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin<br>moleküler yapısı ..... | 9  |
| Şekil 2.3 $[\text{Cu}_2(\mu\text{-aa})_4(\text{py})_2]$ kompleksinin moleküler yapısı .....                                                                                                                         | 9  |
| Şekil 2.4 $[\text{Cu}(\text{aa})_2(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})]$ kompleksinin moleküler yapısı .....                                                                                                           | 10 |
| Şekil 4.1 $[\text{Cu}(\text{aa})_2(2\text{-Meim})_2]$ kompleksinin IR spektrumu .....                                                                                                                               | 18 |
| Şekil 4.2 $[\text{Cu}(\text{maa})_2(2\text{-Meim})_2]$ kompleksinin IR spektrumu .....                                                                                                                              | 19 |
| Şekil 4.3 $[\text{Cu}(\text{aa})_2(2\text{-IPim})_2]$ kompleksinin IR spektrumu .....                                                                                                                               | 19 |
| Şekil 4.4 $[\text{Cu}(\text{maa})_2(2\text{-IPim})_2]$ kompleksinin IR spektrumu .....                                                                                                                              | 20 |
| Şekil 4.5 $[\text{Cu}(\text{aa})_2(2\text{-Meim})_2]$ kompleksinin termik analiz eğrileri .....                                                                                                                     | 21 |
| Şekil 4.6 $[\text{Cu}(\text{maa})_2(2\text{-Meim})_2]$ kompleksinin termik analiz eğrileri .....                                                                                                                    | 22 |
| Şekil 4.7 $[\text{Cu}(\text{aa})_2(2\text{-IPim})_2]$ kompleksinin termik analiz eğrileri .....                                                                                                                     | 23 |
| Şekil 4.8 $[\text{Cu}(\text{maa})_2(2\text{-IPim})_2]$ kompleksinin termik analiz eğrileri .....                                                                                                                    | 24 |
| Şekil 4.9 $[\text{Cu}(\text{maa})_2(2\text{-Meim})_2]$ kompleksinin moleküler yapısı .....                                                                                                                          | 27 |
| Şekil 4.10 $[\text{Cu}(\text{maa})_2(2\text{-Meim})_2]$ kompleksinin hidrojen bağları .....                                                                                                                         | 28 |
| Şekil 4.11 $[\text{Cu}(\text{aa})_2(2\text{-IPim})_2]$ kompleksinin moleküler yapısı .....                                                                                                                          | 30 |
| Şekil 4.12 $[\text{Cu}(\text{aa})_2(2\text{-IPim})_2]$ kompleksinin hidrojen bağları .....                                                                                                                          | 31 |
| Şekil 4.13 $[\text{Cu}(\text{aa})_2(2\text{-IPim})_2]$ kompleksinin a ekseni boyunca paketlenme şekli .....                                                                                                         | 31 |
| Şekil 4.14 $[\text{Cu}(\text{maa})_2(2\text{-IPim})_2]$ kompleksinin moleküler yapısı .....                                                                                                                         | 33 |
| Şekil 4.15 $[\text{Cu}(\text{maa})_2(2\text{-IPim})_2]$ kompleksinin hidrojen bağları .....                                                                                                                         | 34 |
| Şekil 4.16 $[\text{Cu}(\text{maa})_2(2\text{-IPim})_2]$ kompleksinin c ekseni boyunca paketlenme şekli ..                                                                                                           | 34 |

## TABLÖLAR LİSTESİ

|                                                                                                                   |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tablo 2.1 Doymamış karboksilli asitlerin özellikleri.....                                                         | 5  |
| Tablo 2.2 Nötral ligantların özellikleri.....                                                                     | 7  |
| Tablo 4.1 Komplekslerin renk, % verim ve elementel analiz verileri .....                                          | 14 |
| Tablo 4.2 Komplekslerin manyetik moment verileri .....                                                            | 15 |
| Tablo 4.3 Ligantların ve komplekslerin IR spektrum verileri.....                                                  | 16 |
| Tablo 4.4 Komplekslerin TG ve DTA eğrilerinden elde edilen termoanalitik verileri .....                           | 25 |
| Tablo 4.5 Komplekslere ait kristallografik veriler .....                                                          | 26 |
| Tablo 4.6 [Cu(maa) <sub>2</sub> (2-Meim) <sub>2</sub> ] kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları ve açıları ..... | 29 |
| Tablo 4.7 [Cu(aa) <sub>2</sub> (2-IPim) <sub>2</sub> ] kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları ve açıları ...    | 32 |
| Tablo 4.8 [Cu(maa) <sub>2</sub> (2-IPim) <sub>2</sub> ] kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları ve açıları       | 35 |

## DOYMAMIŞ KARBOKSİLLİ ASİTLERİN CU(II) KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ, SPEKTROSKOPİK, TERMAL VE YAPISAL ÖZELLİKLERİ

### ÖZET

Bu çalışmada, anyonik ligant olarak metakrilat (maa) ve akrilat (aa), nötral ligant olarak 2-metilimidazol (2-Meim) ve 2-izopropilimidazol (2-IPim) kullanılarak  $[Cu(aa)_2(2-Meim)_2]$  (1),  $[Cu(maa)_2(2-Meim)_2]$  (2),  $[Cu(aa)_2(2-IPim)_2]$  (3) ve  $[Cu(maa)_2(2-IPim)_2]$  (4) kompleksleri sentezlendi. Komplekslerin bileşimleri elementel analiz ile belirlendi. Spektroskopik (UV-VIS, IR), manyetik ve termal özellikleri incelendi. 2, 3 ve 4 komplekslerinin yapıları X-ışını tek kristal kırınım yöntemiyle aydınlatıldı.

Komplekslerin oda sıcaklığında manyetik duyarlılık ölçümlerinden spin manyetik momentleri hesaplandı. Bütün Cu(II) kompleksleri  $d^9$  yapısında eşleşmemiş tek elektrona sahip olduğundan paramanyetiktir.

Komplekslerin termik bozunma davranışları TG, DTG ve DTA teknikleri ile incelendi. Termik analiz verilerinden komplekslerin ilk bozunma basamağında imidazol ve akua, daha sonra anyonik ligantlarının ayrıldığı ve son bozunma ürünü olarak metal oksitlerin oluştuğu gözlemlendi.

Sentezlenen  $[Cu(maa)_2(2-Meim)_2]$ ,  $[Cu(aa)_2(2-IPim)_2]$  ve  $[Cu(maa)_2(2-IPim)_2]$  komplekslerinin X-ışını tek kristal verileri, merkez atomlarının koordinasyon geometrilerinin sırasıyla kare düzlem, oktahedral ve bozulmuş oktahedral olduğunu gösterdi.

Anahtar kelimeler: Akrilik asit, metakrilik asit, doymamış karboksilat kompleksleri, metal-akrilat kompleksleri, metal-metakrilat kompleksleri.

# SYNTHESIS, SPECTROSCOPIC, THERMAL AND STRUCTURAL PROPERTIES OF CU(II) COMPLEXES OF UNSATURATED CARBOXYLIC ACIDS

## SUMMARY

In this work,  $[\text{Cu}(\text{aa})_2(2\text{-Meim})_2]$  (1),  $[\text{Cu}(\text{maa})_2(2\text{-Meim})_2]$  (2),  $[\text{Cu}(\text{aa})_2(2\text{-IPim})_2]$  (3) and  $[\text{Cu}(\text{maa})_2(2\text{-IPim})_2]$  (4) complexes were synthesized by using methacrylic acid (MaaH) and acrylic acid (aaH) as the anionic ligand, 2-methylimidazole (2-Meim) and 2-isopropylimidazole (2-IPim) as neutral ligand. Compositions of complexes were determined by elemental analysis. Spectroscopic (UV-VIS, IR), magnetic and thermal properties were investigated. Structures of 2, 3 and 4 complexes were illuminated by X-ray single crystal diffraction method.

The spin magnetic moments were calculated from the magnetic susceptibility measurements of the complexes at the room temperature. All Cu (II) complexes were paramagnetic because they had a single electron unmatched in the  $d^9$  structure.

The thermal degradation behaviors of the complexes were investigated by TG, DTG and DTA techniques. According to the thermal analysis datas it has been observed that imidazole and aqua ligands removed in the first degradation step of the complexes, then the anionic ligands removed and the metal oxides are formed as final decomposition products.

X-ray single crystal datas of the synthesized complexes  $[\text{Cu}(\text{maa})_2(2\text{-Meim})_2]$ ,  $[\text{Cu}(\text{aa})_2(2\text{-IPim})_2]$  and  $[\text{Cu}(\text{maa})_2(2\text{-IPim})_2]$  show that the coordination geometries of the central atoms are square plane, octahedral and distorted octahedral respectively.

Keywords: Acrylic acid, methacrylic acid, unsaturated carboxylate complexes, metal-acrylate complexes, metal-methacrylate complexes.

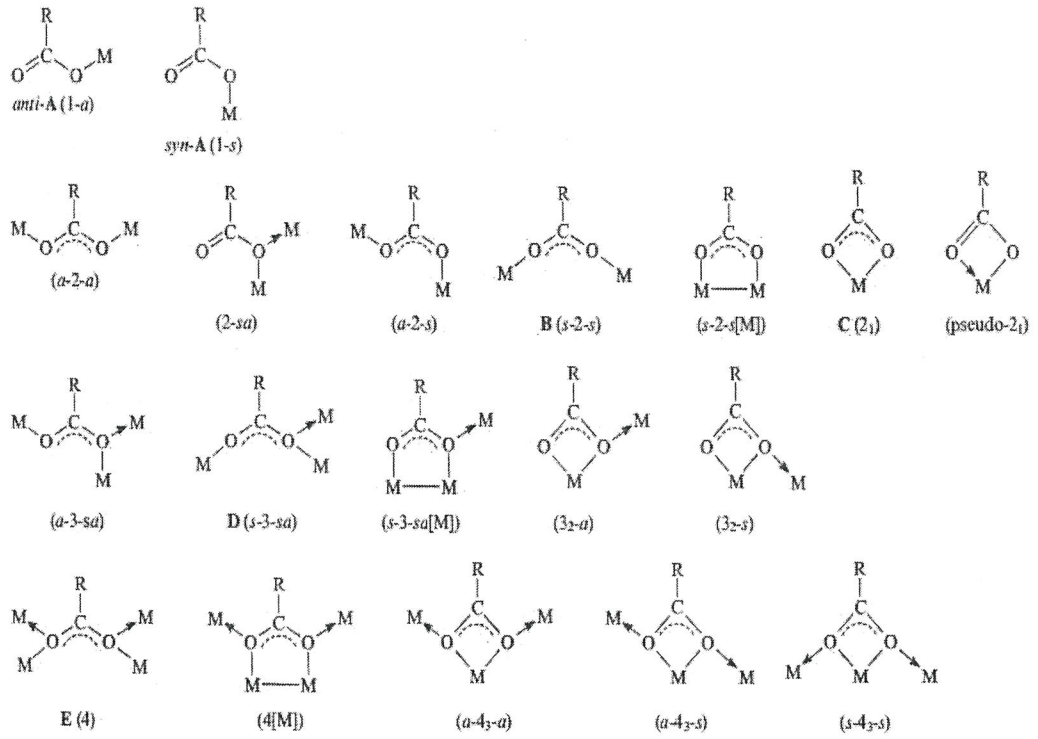


## BÖLÜM 1. GİRİŞ

Doğadaki elementlerin büyük bir kısmını metaller oluşturmaktadır. Metallerin ligant adı verilen farklı sayılarda atom veya atom gruplarıyla oluşturduğu bileşikler “*Koordinasyon Bileşikleridir*”. Özelliklerini hem kristal fazda ve hem de çözeltide koruyan koordinasyon bileşikleri hem ligantın hem de metal iyonunun özelliklerini taşıyabilmektedir. Bu nedenle farklı ligantların farklı metal merkezleriyle koordinasyonu sonucunda istenilen özelliklere sahip çok sayıda koordinasyon bileşikleri sentezlenebilmektedir [1-4].

Metal iyonlarına bağlı olarak karboksilik asit anyonları, çeşitli koordinasyonlar ile 1, 2, 3 ve 4 dişli ligantlar gibi davranabilirler. Örneğin geçiş metallerinin monobazik karboksilatları için karboksilat grubunun metale bağlanmasının 19 farklı modu vardır (Şekil 1). Koordinasyon modundaki bu çeşitlilik, çok farklı özelliklere sahip yeni komplekslerin sentezlenmesi açısından çok önemlidir [5-8].

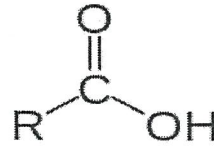
Birçok metal karboksilat türevleri arasında, doymamış karboksilik asitlerin tuzları özel bir yer tutar (akrilik, metakrilik, krotonik, fumarik, malonik, etilen dikarboksilik asit vb.). Doymamış metal karboksilatlar, molekülün organik kısmına kimyasal olarak bağlı bir metal iyonuna ve polimerleşebilmesi mümkün çoklu bağa sahip olduğundan tipik metal içeren monomerlerdir. Böyle monomerlerin polimerizasyonu ile elde edilen ürünlerin endüstride çok geniş kullanım alanları (bebek bezleri, bandajlar, tıbbi süngerler, katalizörler, sensörler, ışık filtreleri, vb.) bulması nedeniyle yeni metal içeren monomerlerin sentezi ve karakteristik özelliklerinin aydınlatılması oldukça önemlidir [7-20].



Şekil 1.1 Karboksilat grubunun metal atomuna bağlanma modları

### 1.1. Doymamış Metal Karboksilatlar

Karboksil grubu ( $-\text{COOH}$ ) içeren bileşiklere *karboksilli asit* denir. Karboksilli asitlerin tuz ve anyonlarına ise *karboksilat* denir. Karboksil grubu bir karbonil grubu ve bir hidroksil grubu taşır. Bu iki grubun ilişkisi, karboksilli asitlere özgü kimyasal etkinliği verir. Karboksil gruplarındaki protonun ( $-\text{COOH}$ ) metal atomlarıyla yer değiştirmesiyle oluşan bileşiğe *metal karboksilat* denir. Metal karboksilatlar, birçok doğal nesnenin yapısında bulunur ve insan aktivitelerinin çeşitli alanlarında geniş kullanım alanı bulur.



Şekil 1.2 Karboksilik asitlerin genel formülü



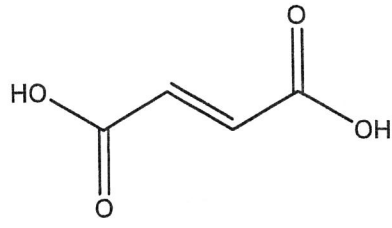
Metal proteinler ve diğ er biyomoleküllerin bileşenleri olan bu bileşikler, canlı organizmalarda önemli biyokimyasal işlevleri ger ekle t rir, ayrıca hücre içi ve d  ı yapıların etkileşiminin, antikor ve birçok enzimin davranışlarının spesifik özelliklerini belirler [1-2].

Polinükleer karboksilat kompleksleri, biyolojik çalışmalarda katalitik ve biyomimetik sistemler olarak sıklıkla kullanılmaktadır. Birçok metal karboksilat türevleri arasında, doymamış karboksilik asitlerin tuzları özel bir yer tutar (akrilik, metakrilik, krototik, oleik, fumarik, maleik, etilen dikarboksilik, vinyl benzoik asit vb.).

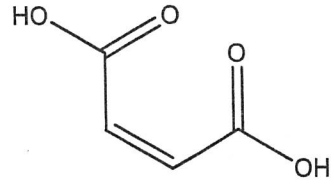
Doymamış metal karboksilatlar, molekülün organik kısmına kimyasal olarak bağı bir metal iyonuna ve polimerle ebilmesi mümkün çoklu bağı sahip olduğından tipik metal içeren monomerlerdir [3]. Son yıllarda böyle monomerlerin polimerizasyonuyla elde edilen ürünlerin ve bunların bileşiminin pratikteki önemi nedeniyle bu bileşikler yoğıun olarak çalışılmaktadır.

Her tekrar eden birimi bir eşdeğer metal içeren polimerlerin özellikleri, bilinen polimerik materyallerin özelliklerinden kayda değer ölçüde farklıdır. Reaktif fonksiyonel grupların varlığı ve metallerin koordinasyon çevresindeki farklılığı, yeni materyallerin dizaynının geliştirilmesi için eşsiz olanaklar oluşturur.

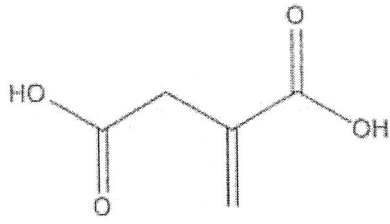
Doymamış karboksilat grupları içeren metal okso kümeleri, organik-inorganik melez nanokompozitlerin üretiminde nanoyapılı elementler olarak kullanılmaya ba lanmı tır [20]. Metal karboksilatlar manyetik olarak aktif materyallerin (moleküler magnetler) dizaynında kullanılır [21-22].



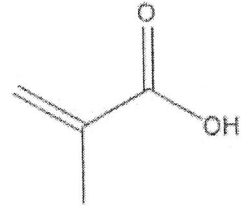
*Maleik asit*



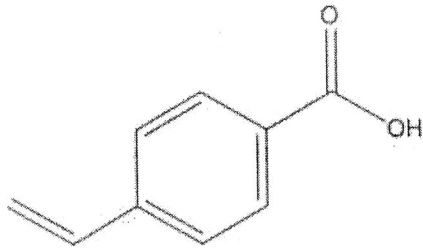
*Fumarik asit*



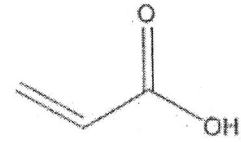
*İtakonik asit*



*Metakrilik asit*



*4-vinil benzoik asit*



*Akrilik asit*

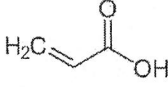
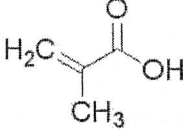
Şekil 1.3 Doymamış karboksilli asit örnekleri

## BÖLÜM 2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

### 2.1. Kullanılan Doymamış Karboksilli Asitler

Komplekslerin sentezinde kullanılan doymamış karboksilli asitlerin açık yapısı ve fiziksel özellikleri Tablo 2.1’de verilmiştir.

Tablo 2.1 Doymamış karboksilli asitlerin özellikleri

| Adı             | Formülü     | Açık Yapısı                                                                        | MA<br>(g/mol) | d<br>(g/ml) | E.N.<br>(°C) | K.N.<br>(°C) |
|-----------------|-------------|------------------------------------------------------------------------------------|---------------|-------------|--------------|--------------|
| Akrilik Asit    | $C_3H_4O_2$ |   | 72            | 1,051       | 13           | 139          |
| Metakrilik Asit | $C_4H_6O_2$ |  | 86,09         | 1,015       | 16           | 163          |

Karboksilli asitlerin küçük üyelerinin kendilerine has fiziksel özelliklerini bulunduran akrilik ve metakrilik asit, keskin kokulu, renksiz sıvılardır. Su, alkol, eter ve kloroform gibi birçok çözücüde çözünebilmektedir. Karboksilli asitlerin tipik reaksiyonlarını gerçekleştirebilmekte ve alkoller ile reaksiyona girdiğinde esterlere dönüşmektedir. Esterler ve akrilik tuzlar akrilatlar olarak bilinmektedirler.

Akrilik asit 30 yıldan fazla bir süredir endüstride, temel yapı malzemelerinde kullanılmaktadır. Akrilik asitin 2/3’si US’de akrilik esterlerin üretiminde kullanılmaktadır. Akrilik asit ve esterleri, kendileri ve diğer monomerlerle homopolimer ve kopolimer oluştururlar. Bu polimerler; boyalar, yapıştırıcılar, çeşitli plastiklerde, tekstilde kullanılmaktadır. Ayrıca akrilik reçineler su geçirmez ve hava koşullarına dayanıklıdır. Uzun ömürlü ve solmaya karşı dayanıklı olma özelliğine sahip inorganik pigmenttirler. Yapışma güçleri yüksektir, fakat; yüzeyin nefes almasını sağlarlar. Bu özellikleri ile zemin kaplamalarında yüzey sertleştirici olarak kullanılmaktadırlar. Sert, aynı zamanda da elastik kaplama olduğundan tenis

kortlarında kullanılan kaplama şeklidir. Gözlüklerde kullanılan camlar da akrilik reçineden yapılırlar.

Metakrilik asit, kimyasal endüstride, metakrilik asit esterleri üretiminde ve çok çeşitli polimerlerde monomer olarak kullanılmaktadır. Ayrıca boyalar, yapıştırıcılar ve tekstil uygulamaları için gerekli olan karboksilat ve emülsiyon polimerlerinin hazırlanmalarında ana madde olarak kullanılmaktadır.

Metakrilik asit polimerleri günlük yaşamda karşımıza çok çeşitli biçimlerde çıkmaktadır. Metakrilik asitin kullanıldığı akrilik reçineleri su geçirmez, hava koşullarına dayanıklı, yapışma gücü yüksek fakat yüzeyin nefes almasını sağlayan, uzun ömürlü ve solmaya karşı dayanıklı olma özelliklerine sahip anorganik pigment esaslıdır. Bu özelliklerinden dolayı yüzey kaplama malzemesi olarak kullanılırlar. Dayanıklı fakat elastik bir malzeme olduğundan tenis kortlarında tercih edilen bir kaplamadır.

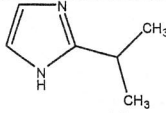
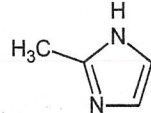
Metakrilik asit polimerleri, inşaat endüstrisinde kaplama, döşeme, yapıştırma, sudan korumada, dekoratif kaplamada, materyallerin tamiri ve korunaklı kaplama için rötüş materyalleri olarak çok geniş bir kullanım alanına sahiptir [23-24].

## **2.2. Kullanılan Nötral Ligantlar**

Komplekslerin sentezinde doymamış karboksilli asitlerin yanı sıra ikincil ligant olarak verici atomu azot olan tek dişli imidazol türevleri kullanıldı. Ligantların açık yapısı ve fiziksel özellikleri Tablo 2.2’de verilmiştir.

İmidazol düzlemsel 5 üyeli, halkalı tautomerik ve amfoterik özellik gösteren bir yapıdır. İmidazoller böcek ilaçlarında, boya üretiminde, tekstilde boyama ve terbiyede, korozyon inhibitörlerinde ara madde olarak kullanılır. Aynı zamanda fotoğraf ve elektronik için kullanılan çeşitli bileşiklerde bulunabilir. İmidazol grupları biyolojik sistemlerdeki metal yapıştırılmalarda önemli bir rol oynamaktadır.

Tablo 2.2 Nötral ligantların özellikleri

| Adı                           | Formülü        | Açık Yapısı                                                                       | MA<br>(g/mol) | E.N.<br>(°C) | K.N.<br>(°C) |
|-------------------------------|----------------|-----------------------------------------------------------------------------------|---------------|--------------|--------------|
| 2-IPim<br>2-izopropilimidazol | $C_6H_{10}N_2$ |  | 110,16        | 130          | 258          |
| 2-Meim<br>2-metilimidazol     | $C_4H_6N_2$    |  | 82,10         | 144          | 267-268      |

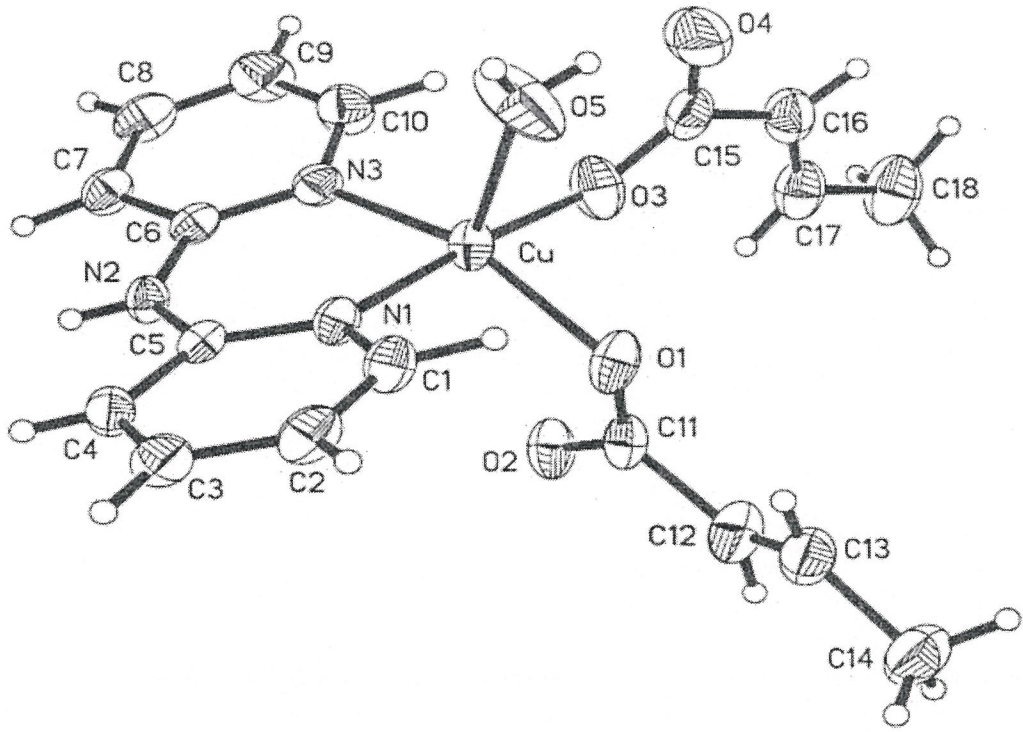
Biyolojik yapıtaşı olarak görev yapan imidazol türevleri histidin ve bununla ilişkili hormon histamindir. Bunların birçok fizyolojik etkisi vardır ve insan vücudunda fazla miktarda bulunmasının alerjiye neden olduğu kabul edilir, bu nedenle alerjiye karşı 'antihistaminik ilaçların sentezi önem kazanmıştır. İmidazol halkası içeren ilaçlara antifungal ilaç, nitroimidazol ve sakinleştirici olarak kullanılan midazolam örnek verilebilir.

2-metilimidazol farmasotikler, ziraat kimyasalları, boyalar, tekstil yardımcı maddeler, pigmentler ve diğer organik maddeler için bir ara ürün olarak kullanılır. Aynı zamanda bir kürlenme ajanı olarak poliüretan imalatı ve epoksi reçinelerinde kullanılır [25-30].

### 2.3. Literatürdeki Bazı Metakrilik ve Akrilik Asit Kompleksleri

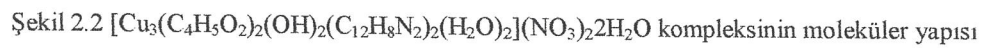
Moleküler yapısı Şekil 2.1'de verilen  $[Cu(CH_3CH=CHCO_2)_2(dpa)(H_2O)]$  kompleksinde, bakır (II) atomu öncelikli olarak, iki oksijen atomuyla iki tane tek dişli krotonat ligantından ve şelatlayıcı bir dpa (dpa=2,2'-dipiridilamin) ligantından iki azot atomundan bağlanarak çarpık bir kare düzlemsel koordinasyon geometrisi oluşturmaktadır. Bakır merkezi ile aksiyel bölgede karboksi oksijen atomları arasında zayıf etkileşimler bulunmaktadır. Su molekülü kristal örgüde üst kısımdadır [31].





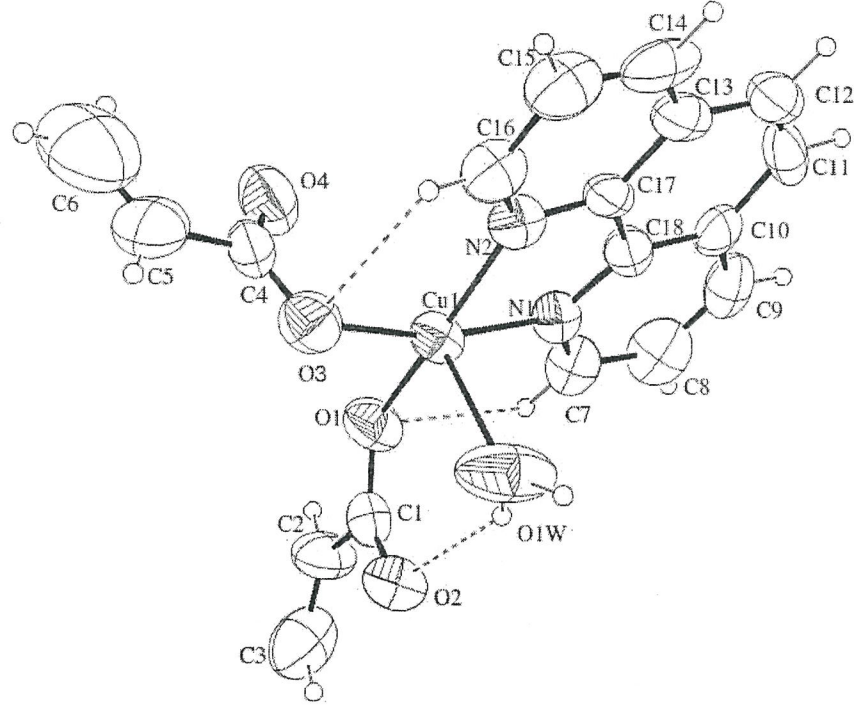
Şekil 2.1  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCO}_2)_2(\text{dpa})(\text{H}_2\text{O})$  kompleksinin moleküler yapısı

İki su, di- $\mu$ -hidroksit, di- $\mu$ -metakrilat, bis(1,10-fenantrolin), üç bakır(II) ve nitrattan oluşan  $[\text{Cu}_3(\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_2)_2(\text{OH})_2(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Şekil 2.2) molekülü evrilme merkezinde bir Cu atomuna sahiptir. Üç Cu(II) atomu, metakrilat ve hidroksit gruplarıyla bağlantılı doğrusal bir düzende bulunur. Cu(II) iyonlarının koordinasyon ortamları, dış Cu atomları için beş koordineli bozulmuş kare piramidal ve merkezi Cu atomu için ise dört koordineli kare düzlemdir. Bütün nitrat iyonları, hidroksit grupları ve su molekülleri hidrojen bağı ile bağlanarak doğrusal bir yapı oluşturur [33].



Şekil 2.3  $[\text{Cu}_2(\mu\text{-aa})_4(\text{py})_2]$  kompleksinin moleküler yapısı

Şekil 2.4'te görüldüğü gibi kompleks molekülü iki akrilat anyonu, bir fenantrolin ve bir su molekülünün Cu(II) iyonuna koordine olmasıyla oluşmuştur. Cu1 iyonu etrafında yer alan O1, O3, N1, N2 atomları düzlemsel olduğundan, Cu(II) iyonu etrafındaki geometri kare piramittir [34].



Şekil 2.4 [Cu(aa)<sub>2</sub>(phen)(H<sub>2</sub>O)] kompleksinin moleküler yapısı

## BÖLÜM 3. MATERYAL VE YÖNTEM

### 3.1. Kullanılan Kimyasal ve Sarf Maddeler

Komplekslerin sentezinde akrilik ve metakrilik asit (Sigma), 2-izopropilimidazol ve 2-metilimidazol ligantları (Aldrich), katı Cu (Merck) ve çözücü olarak Sartorius Stedim 611 UV marka saf su cihazından alınan ultra saf su kullanıldı. Kompleksler sentezlenirken SHIMADZU AUX220 marka terazi ve Wisd MSH-20A marka manyetik karıştırıcılar kullanılmıştır.

### 3.2. Kullanılan Cihazlar ve Programlar

1. Elementel analiz ölçümleri Costech ECS 4010 Elementel Analiz Cihazı ile BBOT (C= % 72,53 N= % 6,51 H= % 6,09 S= % 7,44) standardı kullanılarak 1020 °C’de kaydedildi.

2. Manyetik ölçümler Sherwood Scientific Cambridge, UK manyetik duyarlılık terazisiyle, Gouy yönteminin daha geliştirilmiş bir şekli olan Evans yöntemine göre yapıldı. Numuneler homojen olarak 2-2,6 cm yükseklikte özel tüpüne doldurularak aşağıdaki şekilde manyetik moment ( $\mu$ ) ve tek elektron sayısı ( $n$ ) hesaplandı.

$$X_g = \frac{C_{ter} l (R - R_o)}{10^9 m}$$

$X_g$  : gram duyarlık (C.G.S.)

$l$  : numunenin uzunluğu (cm)

$m$  : numunenin ağırlığı (g)

$R_o$  : boş tüp için okunan değer

$R$  : numune doldurulduktan sonra okunan değer

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

$$X_m = X_g M_A$$

- $M_A$  : numunenin moleköl ağırlığı  
 $X_m$  : molar duyarlık  
 $\mu_s = 2,828\sqrt{X_m T}$   
 $\mu$  : manyetik moment (Bohr Magnetonu)  
 $T$  : mutlak sıcaklık (K)

Spin manyetik moment hesaplamaları aşığıda verilen formülle yapılarak tek elektron sayısına geçildi.

$$\mu = \sqrt{n(n+2)} \quad n: \text{tek elektron sayısı}$$

Referans madde olarak  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $\mu=4,95$  BM) ve  $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $\mu=2,89$  BM) kullanıldı.

3. Komplekslerin IR spektrumları KBr ile disk yapılarak; Perkin Elmer Spektrum-100 FT-IR spektrometresiyle  $4000-400 \text{ cm}^{-1}$  aralığında kaydedilmiştir.

4. Termik analiz çalışmaları, SII-EXTAR-6000 TG/DTA termik analiz cihazı kullanılarak; TG ve DTA eğrileri aşığıda belirtilen şartlarda eşzamanlı olarak kaydedilmiştir. Komplekslerin termik analiz eğrilerinin alındığı şartlar:

- Referans : Sinterleşmiş  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$   
 Isıtma hızı :  $10^\circ\text{C}/\text{dak.}$   
 Kroze : Platin kroze  
 Atmosfer : Durgun hava atmosferi  
 Sıcaklık aralığı :  $30-1000^\circ\text{C}$

5.  $[\text{Cu}(\text{maa})_2(2\text{-Meim})_2]$ ,  $[\text{Cu}(\text{aa})_2(2\text{-IPim})_2]$  ve  $[\text{Cu}(\text{maa})_2(2\text{-IPim})_2]$  komplekslerinin X-ışınları tek kristal verileri Sinop Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında grafit monokromatörlü ( $\lambda=0,71073 \text{ Å}$ ) D8-QUEST difraktometresi ile  $296 \text{ K}$ 'de toplandı. Yapılar direk metot ile SHELXL97 [31] kullanılarak çözüldü ve SHELXL97 programı ile en küçük kareler yöntemine ( $F^2$ ) göre arıtıldı. Moleküler grafikler Mercury 3.0 grafik programı kullanılarak çizildi [31].



### 3.3. Komplekslerin Sentezi

#### 3.3.1. $[\text{Cu}(\text{aa})_2(2\text{-Meim})_2]$ ve $[\text{Cu}(\text{aa})_2(2\text{-IPim})_2]$ Komplekslerinin Hazırlanması

0,191 g (3 mmol) katı Cu 20 mL suda ısıtılarak (35–45 °C) 1 saat manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Isıtma işlemi sonlandırıldı ve üzerine 415,5 µL akrilik asit eklendi. 30 dakika karıştırıldı. 0,24 g (3 mmol) 2-metilimidazol veya 0,33 g (3 mmol) 2-izopropilimidazol 5 ml saf suda çözülerek yavaş yavaş karışıma eklendi. 0,1 M NaOH ile çözeltinin pH'sı 6'ya ayarlandı. 5 saat karıştırıldı. Karışım süzildükten sonra kristallenmeye bırakıldı. 4 – 5 hafta sonra mavi renkte kristaller elde edildi.

#### 3.3.2. $[\text{Cu}(\text{maa})_2(2\text{-Meim})_2]$ ve $[\text{Cu}(\text{maa})_2(2\text{-IPim})_2]$ Komplekslerinin Hazırlanması

0,191 g (3 mmol) Cu katısı 20 mL suda ısıtılarak (35–45 °C) 1 saat manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Isıtma işlemi sonlandırıldı ve üzerine 253,4 µL metakrilik asit eklendi. 30 dakika karıştırıldı. 0,24 g (3 mmol) 2-metilimidazol veya 0,33 g (3 mmol) 2-izopropilimidazol 5 ml saf suda çözünerek yavaş yavaş karışıma eklendi. 0,1 M NaOH ile çözeltinin pH'sı 6'ya ayarlandı. 5 saat karıştırıldı. Karışım süzildükten sonra kristallenmeye bırakıldı. 4 hafta sonra mavi renkte kristaller elde edildi.

## BÖLÜM 4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

### 4.1. Elementel Analiz Çalışmaları

Komplekslerin molekül ağırlığı, kompleksteki karbon, azot ve hidrojen atomlarının yüzde ağırlıkları için elementel analiz verileri Tablo 4.1’de verilmiştir. Komplekslerin deneysel ve hesaplanan değerlerinin uyum içinde olduğu görülmektedir. Bu sonuçlar bize önerdiğimiz yapıların doğruluğunu göstermektedir. Elementel analiz sonuçlarına göre komplekslerin tamamında metal:aa/maa:nötral ligant oranı 1:2:2 olarak belirlenmiştir.

Tablo 4.1 Komplekslerin renk, % verim ve elementel analiz verileri

| Kompleks                                                                                                          | MA<br>(g/mol) | Renk | Verim<br>% | % C   |        | % N   |        | %H   |       |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------|------|------------|-------|--------|-------|--------|------|-------|
|                                                                                                                   |               |      |            | Den.  | Hesap. | Den.  | Hesap. | Den. | Hesap |
| [Cu(aa) <sub>2</sub> (2-Meim) <sub>2</sub> ]<br>C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> CuN <sub>4</sub> O <sub>4</sub>   | 369,74        | Mavi | 55         | 46,03 | 45,43  | 16,54 | 15,14  | 4,26 | 4,86  |
| [Cu(maa) <sub>2</sub> (2-Meim) <sub>2</sub> ]<br>C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> Cu | 397,92        | Mavi | 65         | 49,56 | 48,25  | 14,87 | 14,07  | 5,86 | 5,53  |
| [Cu(aa) <sub>2</sub> (2-IPim) <sub>2</sub> ]<br>C <sub>18</sub> H <sub>26</sub> CuN <sub>4</sub> O <sub>4</sub>   | 425,97        | Mavi | 60         | 51,37 | 50,75  | 14,28 | 13,16  | 5,35 | 6,15  |
| [Cu(maa) <sub>2</sub> (2-IPim) <sub>2</sub> ]<br>C <sub>20</sub> H <sub>30</sub> CuN <sub>4</sub> O <sub>4</sub>  | 454,02        | Mavi | 75         | 49,91 | 52,91  | 12,20 | 12,34  | 5,19 | 6,66  |

Kompleksler % 55 - 75 arası verimle elde edilmiştir. Komplekslerin hepsi alkollerde (metanol, etanol, propanol...vb.), aseton, eter ve diğer organik çözücülerde çok iyi çözünmektedir. Komplekslerin renk ve % verimleri Tablo 4.1’de verilmiştir.

## 4.2. Manyetik Moment Ölçümleri

Komplekslerin manyetik moment ölçüm çalışmalarına ilişkin veriler Bohr Magnetonu (BM) cinsinden Tablo 4.2’de özetlenmiştir. Elde edilen verilerin kompleksler için belirlenen yapılar ile uyumlu oldukları belirlenmiştir.

Tablo 4.2 Komplekslerin manyetik moment verileri

| Kompleksler                                   | d elektronu sayısı | n tek e <sup>-</sup> sayısı | $\mu_s$ , hesaplanan (BM) | $\mu$ , deneysel (BM) |
|-----------------------------------------------|--------------------|-----------------------------|---------------------------|-----------------------|
| [Cu(aa) <sub>2</sub> (2-Meim) <sub>2</sub> ]  | d <sup>9</sup>     | 1                           | 1,73                      | 1,51                  |
| [Cu(maa) <sub>2</sub> (2-Meim) <sub>2</sub> ] | d <sup>9</sup>     | 1                           | 1,73                      | 1,62                  |
| [Cu(aa) <sub>2</sub> (2-IPim) <sub>2</sub> ]  | d <sup>9</sup>     | 1                           | 1,73                      | 1,52                  |
| [Cu(maa) <sub>2</sub> (2-IPim) <sub>2</sub> ] | d <sup>9</sup>     | 1                           | 1,73                      | 1,57                  |

Teorik manyetik moment değerleri spin manyetik moment ( $\mu_s$ ) değerleridir. Manyetik moment çalışmaları sonucu hesaplanan  $\mu$  değerleri sadece spin esaslı olup orbital katkısı içermemektedir. Bu nedenle hesaplanan ve bulunan  $\mu$  değerleri arasında farklılıklar bulunmaktadır. Yapılardaki manyetik moment değerini belirleyen, merkezi metal iyonudur. Manyetik moment ölçüm çalışmaları sonucunda d<sup>9</sup> yapılu Cu(II) komplekslerinin paramanyetik olduğu belirlenmiştir. Orbital katkısının bulunmadığı d<sup>9</sup> yapılu tek elektrona sahip Cu(II) komplekslerinin hesaplanan ve deneysel manyetik moment değerleri birbirine oldukça yakın olarak bulunmuştur.

## 4.3. IR Spektroskopisi Çalışmaları

IR ışınları elektromanyetik spektrumun görünür alanından daha uzun dalga boyludur. Genel olarak radyasyon moleküller tarafından absorblanarak çeşitli moleküler vibrasyon (titreşim) veya rotasyon (dönme) enerjilerine dönüştürülür. Bundan yararlanılarak maddenin IR spektrumu alınır ve karakterize edilmesinde kullanılır.

Sentezlenen komplekslerin IR spektrumlarındaki absorpsiyon bandları belirlenerek, komplekslerin yapıları ve spektrumları arasındaki ilişki incelendi. IR

spektrumlarından elde edilen önemli gerilme titreşimlerine ait frekans ( $\text{cm}^{-1}$ ) değerleri Tablo 4.3'te özetlenmiştir.

Karboksilli asitlerin IR spektrumları incelendiğinde  $1750\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$  bölgesinde görünen şiddetli pik C=O asimetric gerilme titreşimine aittir.  $1650\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$  bölgesinde görünen zayıf pikler ise C=O simetric gerilme titreşimine aittir. Ayrıca karboksilli asitlerin IR spektrumlarında  $3300\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$  bölgesinde görünen çok geniş ve şiddetli pik O-H gerilme titreşimlerine aittir. Karboksilli asitlerin  $1320\text{-}1280\text{ cm}^{-1}$  bölgesinde görünen pik ise C-O gerilme titreşimine aittir.

İmidazol türevi ligantların N-H gerilme titreşimlerine ait pikler spektrumun  $3185\text{-}3119\text{ cm}^{-1}$  aralığında, C=N gerilme titreşimlerine ait pikler ise  $1650\text{-}1630\text{ cm}^{-1}$  aralığında gözlenmiştir.

Tablo 4.3 Ligantların ve komplekslerin IR spektrum verileri

|                                               | NH-<br>imd    | $\nu_{\text{arom}}(\text{CH})$ ,<br>$\nu_{\text{vinil}}(\text{CH})$ | $\nu_{\text{alifa}}(\text{CH})$ | $\nu_{\text{asym}}(\text{COO})$ | $\nu_{\text{sym}}(\text{COO})$ | $\Delta\nu$ |
|-----------------------------------------------|---------------|---------------------------------------------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|-------------|
| 2-Meim                                        | 3185          | 3032                                                                | 2926-<br>2852                   | -                               | -                              |             |
| 2-IPim                                        | 3141          | 3037                                                                | 2971-<br>2875                   | -                               | -                              |             |
| Na-akrilat                                    |               |                                                                     |                                 |                                 |                                | 134         |
| Na-metakrilat                                 |               |                                                                     |                                 |                                 |                                | 146         |
| [Cu(aa) <sub>2</sub> (2-Meim) <sub>2</sub> ]  | 3174-<br>3091 | 3038                                                                | 2927                            | 1555                            | 1431                           | 124         |
| [Cu(maa) <sub>2</sub> (2-Meim) <sub>2</sub> ] | 3150-<br>3132 | 3042                                                                | 2960-<br>2867                   | 1576                            | 1388                           | 188         |
| [Cu(aa) <sub>2</sub> (2-IPim) <sub>2</sub> ]  | 3225-<br>3160 | 3024                                                                | 2969-<br>2874                   | 1568                            | 1471                           | 97          |
| [Cu(maa) <sub>2</sub> (2-IPim) <sub>2</sub> ] | 3170-<br>3155 | 3072                                                                | 2976-<br>2829                   | 1543                            | 1429                           | 114         |

Karboksilat grubu içeren ligantlarla yapılan çalışmalar, karboksil gruplarının çevrelerinin kompleks oluşumuyla değiştiğini ve karbon-oksijen bağının gerilme titreşimlerine ait frekanslarda kaymalar olduğunu göstermiştir. Sentezlenen komplekslerde de *aa* ve *maa* ligantlarına ait  $\nu_{\text{asym}}(\text{COO})$  ve  $\nu_{\text{sim}}(\text{COO})$  titreşimlerinin koordinasyon nedeni ile düşük frekanslara kaydıkları belirlenmiştir.



Karboksilat oksijenlerinin metali nasıl koordine ettiğini belirlemek için, komplekslerin infrared spektrumlarında gözlenen karboksilat grubunun asimetrik ve simetrik karbonil gerilme titreşimleri arasındaki fark ( $\Delta\nu$ ), [ $\Delta\nu = \nu_{\text{asim}}(\text{COO}) - \nu_{\text{sim}}(\text{COO})$ ], kullanılmaktadır. Kompleksler için elde edilen bu  $\Delta\nu$  değeri ile, serbest veya Na(K)-karboksilatın  $\Delta\nu$  değeri karşılaştırılarak sonuca ulaşılmaya çalışılır. Monokarboksilik asitlerle yapılan çalışmalarda; karboksilik asitin iki oksijeni üzerinden farklı iki metale koordine olduğu ve köprü olarak davrandığı durumlarda  $\Delta\nu$  değerinin sodyum tuzuna yakın olduğu, tek dişli koordinasyonda (bir çeşit ester oluşumu)  $\Delta\nu$ ' nün, iyonik değerden daha büyük olduğu, karboksilato grubunun iki oksijeninin de aynı metali koordine ettiğinde (şelat oluşumu) ise, daha düşük  $\Delta\nu$  değerlerinin gözleendiği rapor edilmiştir [35, 36]. Akrilik ve metakrilik asitin sodyum tuzuna ait  $\Delta\nu$  değerleri sırasıyla  $134 \text{ cm}^{-1}$  ve  $146 \text{ cm}^{-1}$ ' dir [37].

[Cu(aa)<sub>2</sub>(2-Meim)<sub>2</sub>] kompleksinin  $1555 \text{ cm}^{-1}$  ve  $1431 \text{ cm}^{-1}$  dalga boyundaki kuvvetli pikler  $\nu_{\text{asim}}(\text{COO})$  ve  $\nu_{\text{sim}}(\text{COO})$  gerilme titreşimleri kuvvetli C=O bağlarına karşılık gelmektedir. Kompleks için hesaplanan  $\Delta\nu$  ( $124 \text{ cm}^{-1}$ ) değerinin, Na-akrilatın  $\Delta\nu$  ( $134 \text{ cm}^{-1}$ ) değerinden daha düşük olması, karboksilat grubunun çift dişli ligat olarak metale koordineolduğunu belirtir.

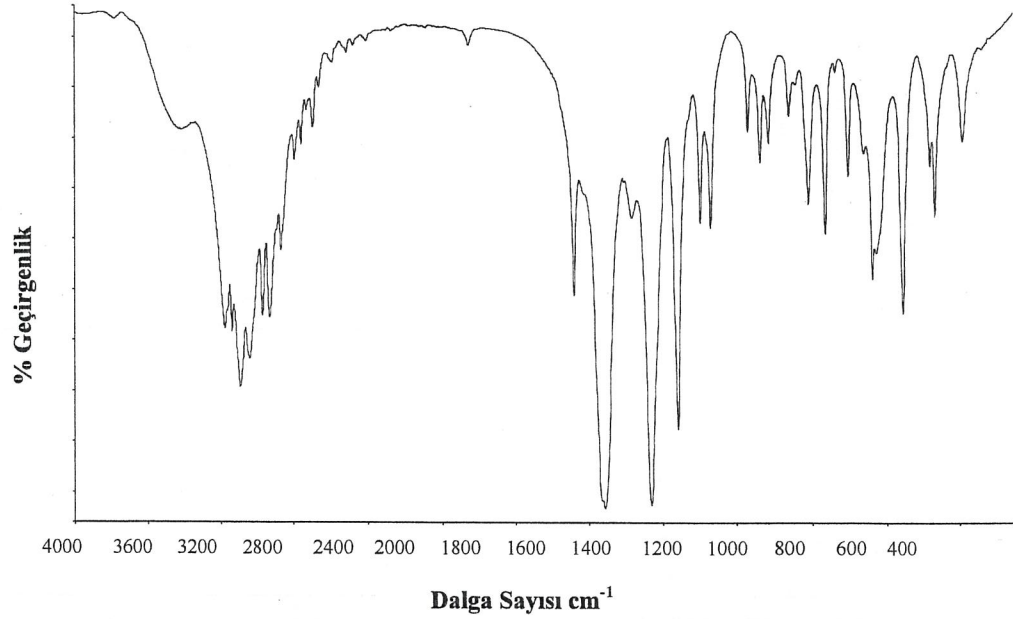
[Cu(maa)<sub>2</sub>(2-meim)<sub>2</sub>] kompleksinin  $\nu_{\text{asim}}(\text{COO})$  ve  $\nu_{\text{sim}}(\text{COO})$  gerilme titreşimlerinin  $1576 \text{ cm}^{-1}$  ve  $1388 \text{ cm}^{-1}$  dalga sayısında geldiği ve  $\Delta\nu$  değerinin  $188 \text{ cm}^{-1}$  olduğu bulundu. Kompleks için  $\Delta\nu$  değerinin, Na-metakrilatın ( $146 \text{ cm}^{-1}$ )  $\Delta\nu$  ( $188 \text{ cm}^{-1}$ ) değerinden daha yüksek olması, karboksilat grubunun tek dişli ligant olarak metale koordine olduğunu gösterir.

[Cu(aa)<sub>2</sub>(2-IPim)<sub>2</sub>] kompleksi için,  $1568 \text{ cm}^{-1}$  ve  $1471 \text{ cm}^{-1}$  dalga boyundaki kuvvetli pikler  $\nu_{\text{asim}}(\text{COO})$  ve  $\nu_{\text{sim}}(\text{COO})$  gerilme titreşimlerini göstermektedir Bu kompleks için hesaplanan  $\Delta\nu$  değeri ( $97 \text{ cm}^{-1}$ ), Na-akrilatın ( $134 \text{ cm}^{-1}$ )  $\Delta\nu$  değerinden daha düşük olması, karboksilat grubunun çift dişli ligant olarak davrandığı göstermektedir. [Cu(maa)<sub>2</sub>(2-IPim)<sub>2</sub>] kompleksinin,  $\nu_{\text{asim}}(\text{COO})$  ve  $\nu_{\text{sim}}(\text{COO})$  gerilme titreşimleri  $1543 \text{ cm}^{-1}$  ve  $1429 \text{ cm}^{-1}$  dalga boyuna denk gelmektedir. Bu kompleks için  $\Delta\nu$  ( $114 \text{ cm}^{-1}$ ) değeri, Na-metakrilat için  $\Delta\nu$  ( $146 \text{ cm}^{-1}$ ) değerinden daha düşük olması,

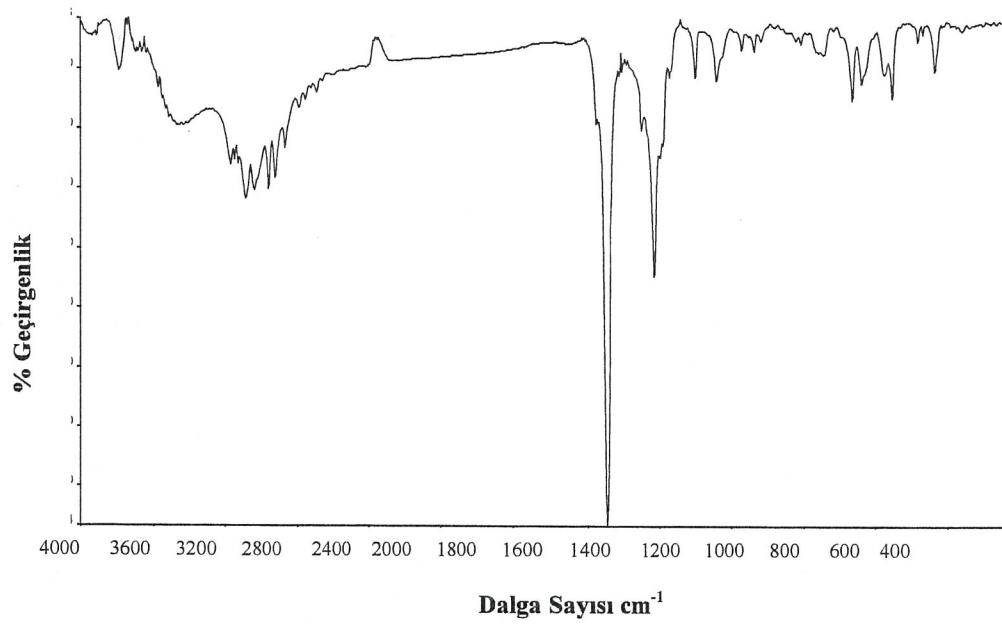


karboksilat grubunun çift dişli ligant olarak Cu(II) iyonuna koordine olduğunu gösterir. Karboksilat ligantlarının bağlanma modları ile ilgili IR spektrumlarından elde edilen bilgiler Bölüm 4.5.'te X-ışınları çalışmalarındaki sonuçlarla uyumludur. Komplekslerde yer alan imidazol türevi ligantların metal atomuna, çift bağlı halka azotundan koordine olmaları nedeni ile C=N gerilme titreşim frekanslarının düşük dalga sayısına kaydığı ve koordine olmuş akrilat ve metakrilat ligantlarının C=O gerilme titreşimi ile üst üste çakıştığı tahmin edilmektedir.

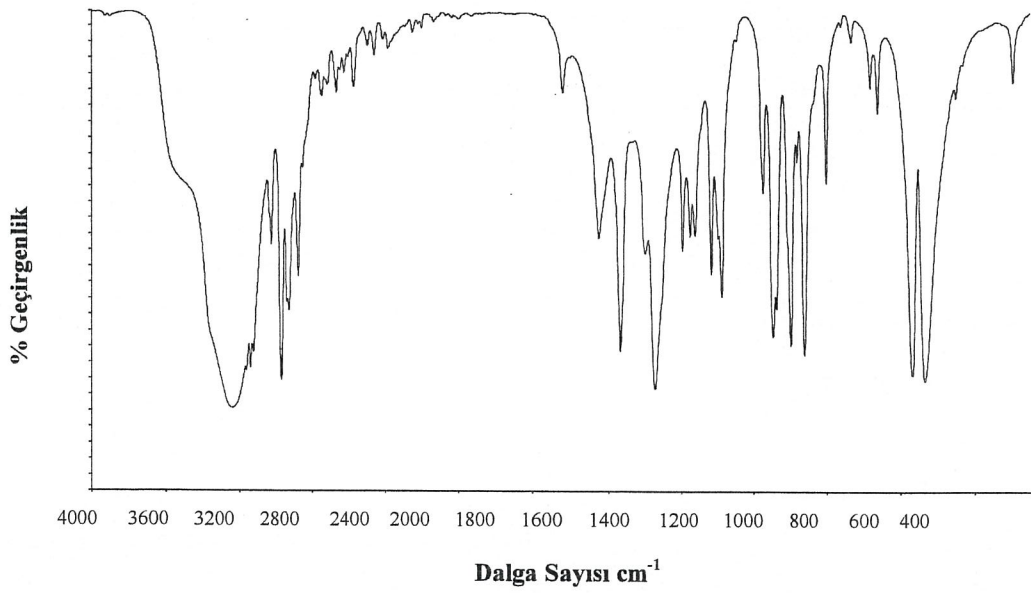
Tüm komplekslerde  $3174\text{--}3091\text{ cm}^{-1}$  aralığında imidazol türevi ligantların N-H gerilme titreşimlerine ait pikler,  $3072\text{--}3024\text{ cm}^{-1}$  aralığında aromatik ve vinilik C-H gerilme titreşimleri ve  $2976\text{--}2829\text{ cm}^{-1}$  aralığında ise alifatik C-H gerilme titreşimleri gözlenmiştir. Komplekslerdeki  $450\text{--}650\text{ cm}^{-1}$  bölgesindeki daha zayıf pikler, M-N ve M-O gerilme titreşimlerine aittir.



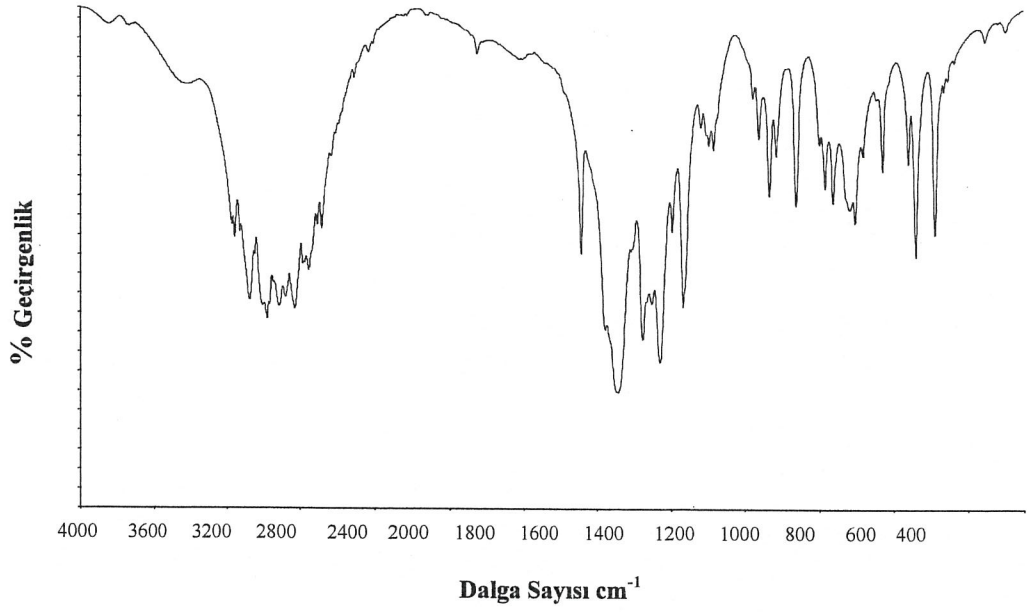
Şekil 4.1 [Cu(aa)<sub>2</sub>(2-Meim)<sub>2</sub>] kompleksinin IR spektrumu



Şekil 4.2 [Cu(maa)<sub>2</sub>(2-Meim)<sub>2</sub>] kompleksinin IR spektrumu



Şekil 4.3 [Cu(aa)<sub>2</sub>(2-IPim)<sub>2</sub>] kompleksinin IR spektrumu



Şekil 4.4 [Cu(maa)<sub>2</sub>(2-IPim)<sub>2</sub>] kompleksinin IR spektrumu

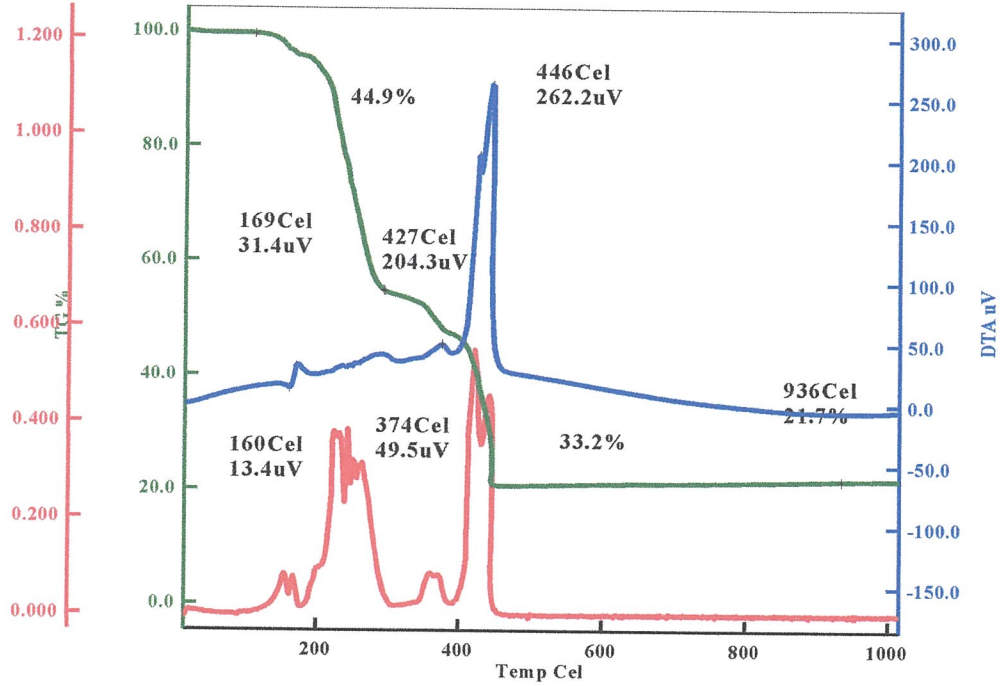
#### 4.4. Termik Analiz Çalışmaları

Sentezlenen komplekslerinin eş zamanlı TG ve DTA eğrileri Bölüm 3.2’de verilen şartlarda kaydedildi. Komplekslerin termik analiz eğrilerinden elde edilen termoanalitik sonuçlar Tablo 4.4’te özetlenmiştir. Sentezlenen komplekslerin termik analiz eğrileri ise sırasıyla Şekil 4.5–4.8’de verilmiştir.

##### 4.4.1. [Cu(aa)<sub>2</sub>(2-Meim)<sub>2</sub>] Kompleksi

[Cu(aa)<sub>2</sub>(2-Meim)<sub>2</sub>] kompleksinin bozunmasına ilişkin termik analiz eğrileri Şekil 4.5’de verilmiştir. Kompleksin bozunması ilk aşamada nötral bağlı 2-metilimidazol, ikinci aşamada anyonik bağlı akrilat ligantının bozunmasıyla gerçekleşmektedir. İlk aşamada 109 – 293 °C aralığında üst üste gelen iki basamakta 2 mol 2-metilimidazolün tamamı yapıdan uzaklaşmaktadır. İlk basamağı endotermik, ikinci basamağı ekzotermik olarak gerçekleşen bu olay DTA<sub>max</sub> eğrisinde 160 ve 169 °C’e karşılık gelmektedir (teorik = % 44,4; deneysel = % 44,9). İkinci basamakta ise 293 – 936 °C sıcaklık aralığında 2 mol akrilat asit ligantı yapıdan uzaklaşmaktadır (teorik = % 34,1; deneysel = % 33,2). Bu olay ekzotermik olarak gerçekleşmiştir. DTA<sub>max</sub> eğrisinde 446 °C’e karşılık gelmektedir. Son bozunma ürünü olarak CuO ele

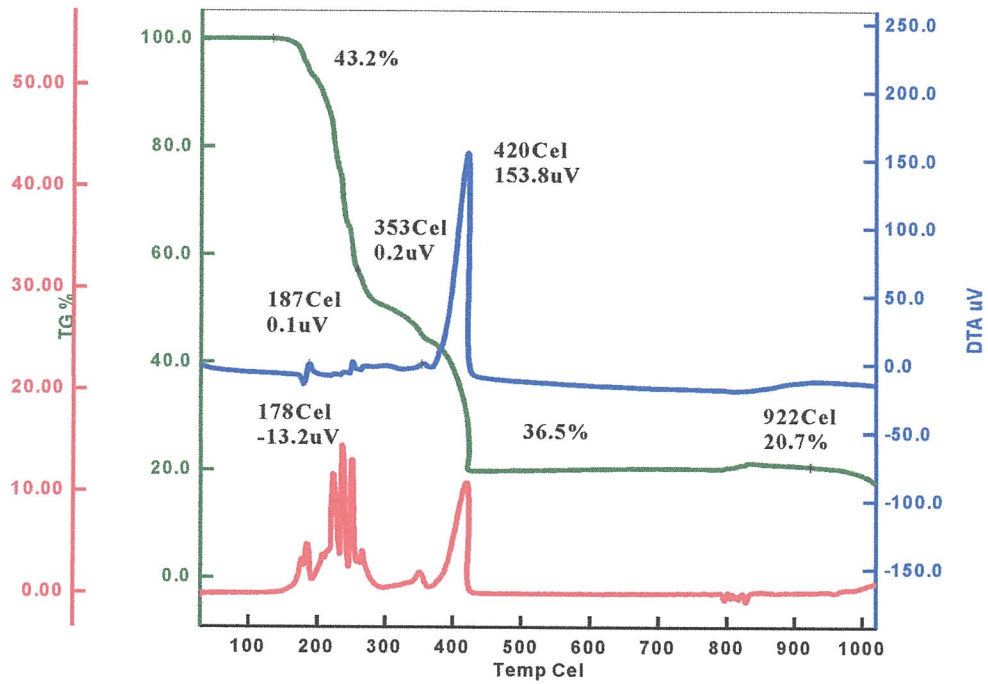
geçmektedir. Toplam kütle kaybında teorik ve deneysel değerler uyumludur (teorik = % 78,5; deneysel = % 78,1).



Şekil 4.5  $[\text{Cu}(\text{aa})_2(2\text{-Meim})_2]$  kompleksinin termik analiz eğrileri

#### 4.4.2. $[\text{Cu}(\text{maa})_2(2\text{-Meim})_2]$ Kompleksi

$[\text{Cu}(\text{maa})_2(2\text{-Meim})_2]$  kompleksinin bozunmasına ilişkin termik analiz eğrileri Şekil 4.6'da verilmiştir. Kompleksin bozunması sırasıyla nötral bağlı 2-metilimidazol ve anyonik bağlı metakrilat ligantının bozunmasıyla iki aşamalı olarak gerçekleşmektedir. İlk aşamada 133 – 258 °C aralığında üst üste gelen iki basamakta 2 mol 2-metilimidazolün tamamı yapıdan uzaklaşmaktadır. İlk basamağı endotermik, ikinci basamağı ekzotermik olarak gerçekleşen bu olay  $\text{DTA}_{\text{max}}$  eğrisinde 178 ve 187°C'e karşılık gelmektedir (teorik = % 41,3; deneysel = % 43,2). İkinci aşamada ise 258 - 924°C sıcaklık aralığında 2 mol metakrilik asit ligantı yapıdan uzaklaşmaktadır (teorik = % 38,7; deneysel = % 36,5). Bu bozunma basamağına DTA eğrisinde iki ekzotermik pik eşlik etmektedir ( $\text{DTA}_{\text{max}} = 353$  °C, 420 °C). Son bozunma ürünü olarak CuO ele geçmektedir (teorik = % 20,0; deneysel = % 20,3).

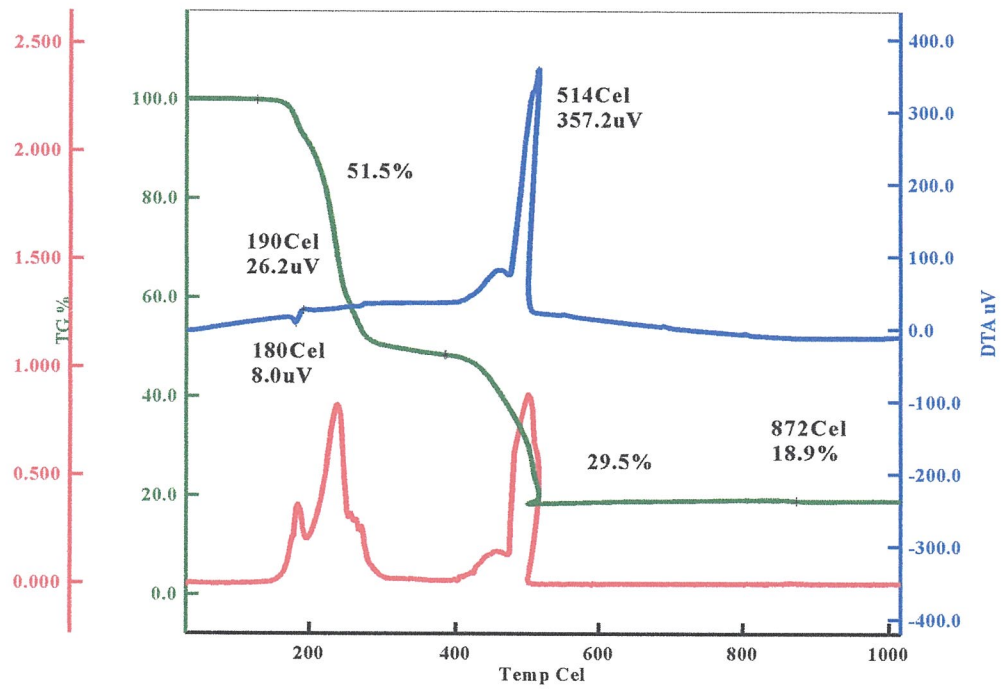


Şekil 4.6 [Cu(maa)<sub>2</sub>(2-Meim)<sub>2</sub>] kompleksinin termik analiz eğrileri

#### 4.4.3. [Cu(aa)<sub>2</sub>(2-IPim)<sub>2</sub>] Kompleksi

[Cu(aa)<sub>2</sub>(2-IPim)<sub>2</sub>] kompleksinin bozunmasına ilişkin termik analiz eğrileri Şekil 4.7’de verilmiştir. Kompleksin ilk bozunma aşamasında diğer komplekslerde olduğu gibi nötral bağlı 2-metilimidazol, ikinci aşamada ise anyonik bağlı akrilat ligantının bozunmasıyla gerçekleşmektedir. İlk aşamada 124–382 °C aralığında üst üste gelen iki basamakta 2 mol 2-izopropilidazolün tamamı yapıdan uzaklaşmaktadır. İlk basamağı endotermik, ikinci basamağı ise ekzotermik olarak gerçekleşen bu olay DTA<sub>max</sub> eğrisinde 180 ve 190°C’e karşılık gelmektedir (teorik = % 51,7; deneysel = % 51,5). İkinci aşamada ise tek basamakta 382 - 872°C sıcaklık aralığında 2 mol akrilik asit ligantı yapıdan uzaklaşmaktadır (teorik = % 29,6; deneysel = % 29,5). Bu aşamadaki olay ekzotermik olarak gerçekleşmiştir. DTA<sub>max</sub> eğrisinde 514°C’e karşılık gelmektedir. Son bozunma ürünü olarak CuO kalmıştır. Toplam kütle kaybında teorik ve deneysel değerler uyumludur (teorik = % 81,3; deneysel = % 81,0).

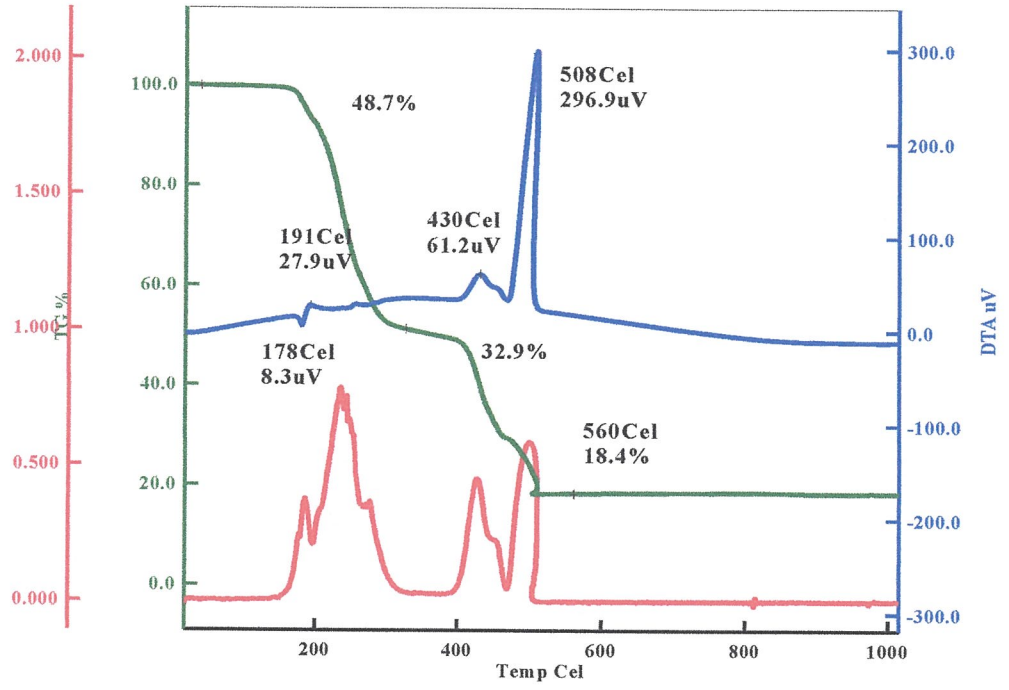




Şekil 4.7 [Cu(aa)<sub>2</sub>(2-IPim)<sub>2</sub>] kompleksinin termik analiz eğrileri

#### 4.4.4. [Cu(maa)<sub>2</sub>(2-IPim)<sub>2</sub>] Kompleksi

[Cu(maa)<sub>2</sub>(2-IPim)<sub>2</sub>] kompleksinin bozunmasına ilişkin termik analiz eğrileri Şekil 4.8'de verilmiştir. Eğriden de anlaşıldığı üzere bozunma dört basamakta gerçekleşmiştir. İlk aşamada; diğer komplekslerde olduğu gibi Cu(II) iyonuna daha zayıf bağlı olan nötral 2-metilimidazol bozunmuştur, ikinci aşamada ise anyonik bağlı metakrilat ligandı bozunmuştur. İlk aşamadaki bozunma 38 – 325 °C aralığında üst üste gelen iki basamakta endotermik ve ekzotermik olarak 2 mol 2-izopropilidazolün tamamı yapıdan uzaklaşmaktadır ve bu olay DTA<sub>max</sub> eğrisinde 178 ve 191°C'e karşılık gelmektedir (teorik = % 48,5; deneysel = % 48,7). İkinci aşamada ise 325 - 560°C sıcaklık aralığında 2 mol metakrilik asit ligandı yapıdan uzaklaşmaktadır (teorik = % 33,9; deneysel = % 32,9). Bu aşamada iki ekzotermik bozunma gerçekleşmiştir (DTA<sub>max</sub> = 430 °C ve 508 °C). Son bozunma ürünü olarak CuO elde edilmiştir. Toplam kütle kaybında teorik ve deneysel değerler uyumludur (teorik = % 82,4; deneysel = % 81,6).



Şekil 4.8 [Cu(maa)<sub>2</sub>(2-IPim)<sub>2</sub>] kompleksinin termik analiz eğrileri

Tablo 4.4 Komplekslerin TG ve DTA eğrilerinden elde edilen termoanalitik verileri

<sup>a</sup>(+):Endotermik, (-):Egzotermik

| Kompleksler                                   | Bozunma Basamağı | Sıcaklık Aralığı (°C)  | DTA <sub>max</sub> (°C) <sup>a</sup> | Kütle Kaybı (%) |              | Toplam Kütle Kaybı (%) |        | Kalan Ürün |
|-----------------------------------------------|------------------|------------------------|--------------------------------------|-----------------|--------------|------------------------|--------|------------|
|                                               |                  |                        |                                      | Deneyssel       | Teorik       | Deneyssel              | Teorik |            |
| [Cu(aa) <sub>2</sub> (2-Meim) <sub>2</sub> ]  | 1, 2<br>3, 4     | 109-293<br>293- 936    | 160(+), 169(-)<br>427(-), 446(-)     | 44,9<br>33,2    | 44,4<br>34,1 | 78,1                   | 78,5   | CuO        |
| [Cu(maa) <sub>2</sub> (2-Meim) <sub>2</sub> ] | 1, 2<br>3, 4     | 133 – 258<br>258 – 924 | 178(+), 187(-)<br>353(-), 420(-)     | 43,2<br>36,5    | 41,3<br>38,7 | 79,7                   | 80,0   | CuO        |
| [Cu(aa) <sub>2</sub> (2-IPim) <sub>2</sub> ]  | 1, 2<br>3        | 124 - 382<br>382 -872  | 180(+), 190(-)<br>514(-)             | 51,5<br>29,5    | 51,7<br>29,6 | 81,0                   | 81,3   | CuO        |
| [Cu(maa) <sub>2</sub> (2-IPim) <sub>2</sub> ] | 1, 2<br>3, 4     | 38 – 325<br>325 – 560  | 178(+), 191(-)<br>430(-), 508(-)     | 48,7<br>32,9    | 48,5<br>33,9 | 81,6                   | 82,4   | CuO        |

#### 4.5. X-Işınları Tek Kristal Çalışmaları

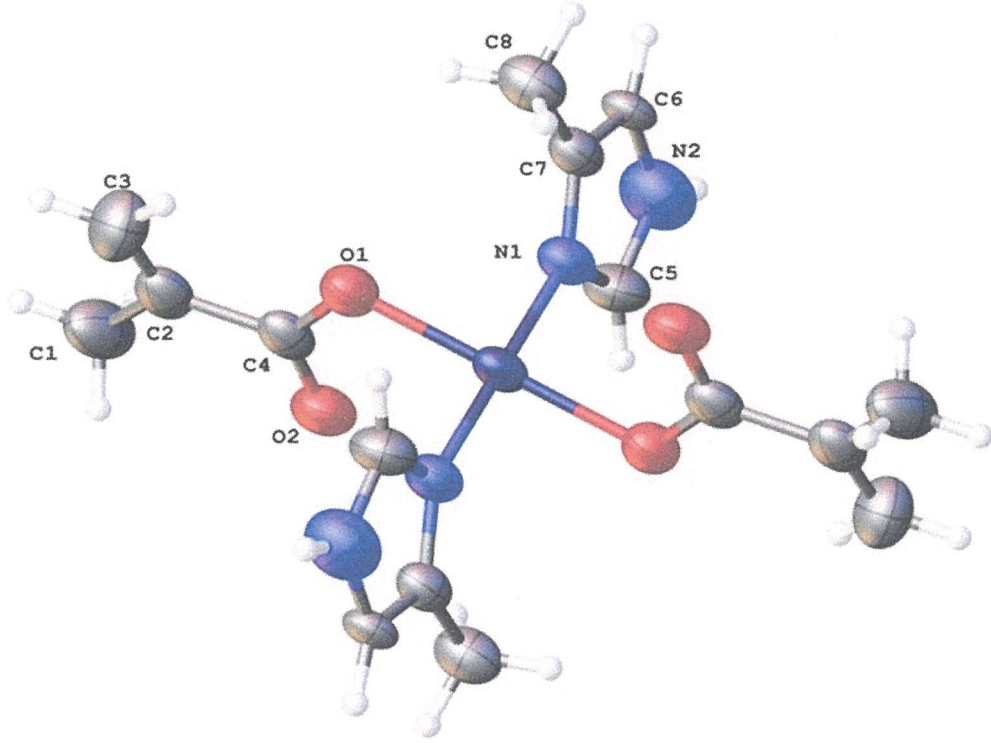
Komplekslerin X-ışını tek kristal çalışmalarıyla ilgili kristalografik veriler Tablo 4.5'te verilmiştir.

Tablo 4.5 Komplekslere ait kristalografik veriler

| Kompleksler                                                 | [Cu(maa) <sub>2</sub> (2-Meim) <sub>2</sub> ]                    | [Cu(aa) <sub>2</sub> (2-IPim) <sub>2</sub> ]                    | [Cu(maa) <sub>2</sub> (2-IPim) <sub>2</sub> ]                    |
|-------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|
| Kimyasal Formül                                             | C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> Cu | C <sub>18</sub> H <sub>26</sub> CuN <sub>4</sub> O <sub>4</sub> | C <sub>20</sub> H <sub>30</sub> Cu N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> |
| Moleküler Ağırlığı                                          | 397,92                                                           | 425,97                                                          | 454,02                                                           |
| Kristal Sistemi                                             | Monoklinik                                                       | Monoklinik                                                      | Monoklinik                                                       |
| Uzay grubu                                                  | P2 <sub>1</sub> /n                                               | P2 <sub>1</sub> /n                                              | C2/c                                                             |
| Dalga Boyu                                                  | 0,71073 Å                                                        | 1,03978 Å                                                       | 0,71073 Å                                                        |
| a (Å)                                                       | 7.8172(6)                                                        | 7.9446(6)                                                       | 28,236(13)                                                       |
| b (Å)                                                       | 7.7110(3)                                                        | 13,5016(11)                                                     | 15,702(6)                                                        |
| c (Å)                                                       | 15.5694(8)                                                       | 9,7008(8)                                                       | 16,781(8)                                                        |
| β (°)                                                       | 100.490(6)                                                       | β =92,212(2)                                                    | β =94,304(15)                                                    |
| Birim Hücre Hacmi                                           | 922.82(9) Å <sup>3</sup>                                         | 1039,78 (14) Å <sup>3</sup>                                     | 7419 (6) Å <sup>3</sup>                                          |
| Birim Hücredeki Molekül Sayısı Z                            | 3                                                                | 2                                                               | 12                                                               |
| Hesaplanan Yoğunluk (D, (mg m <sup>-3</sup> ))              | 1.553                                                            | 1,361                                                           | 1,219                                                            |
| Soğurma Katsayısı (μ (mm <sup>-1</sup> ))                   | 0,862                                                            | 1,08                                                            | 0,91                                                             |
| F(000)                                                      | 441,0                                                            | 446,0                                                           | 2868,0                                                           |
| Kristal Boyutları                                           | 0,34 x 0,20 x 0,08 (mm)                                          | 0,26 x 0,22 x 0,18 (mm)                                         | 0,14 x 0,09 x 0,05 (mm)                                          |
| Veri Toplanan θ aralığı (°)                                 | 7,48 - 61,02                                                     | 3,4 - 28,3                                                      | 2,9 - 27,5                                                       |
| h, k, l Aralığı                                             | -11 ≤h≤6, -9≤k≤11, -16≤l≤22                                      | -10 ≤h≤10, -18≤k≤17, -12≤l≤12                                   | -35 ≤h≤35, -19≤k≤19, -21≤l≤20                                    |
| Ölçülen/Bağımsız/Gözlenen Yansıma Sayısı                    | 5193/                                                            | 22829/2569/2158                                                 | 69420/7917/4946                                                  |
| R(int)                                                      | 0,0406                                                           | 0,036                                                           | 0,099                                                            |
| Uyum Derecesi (S)                                           | 1,064                                                            | 1,23                                                            | 1,07                                                             |
| R[F <sup>2</sup> >2σ (F <sup>2</sup> )/ wR(F <sup>2</sup> ) | 0,0667/0,2105                                                    | 0,039/0,096                                                     | 0,069/0,218                                                      |
| En yüksek artık ve eksik elektron yoğunluğu                 | 0,96 and -0,62 e.Åg <sup>-3</sup>                                | 0,45 and -0,38 e.Åg <sup>-3</sup>                               | 0,77 and -0,86 e.Åg <sup>-3</sup>                                |

#### 4.5.1. [Cu(maa)<sub>2</sub>(2-meim)<sub>2</sub>] Kompleksi

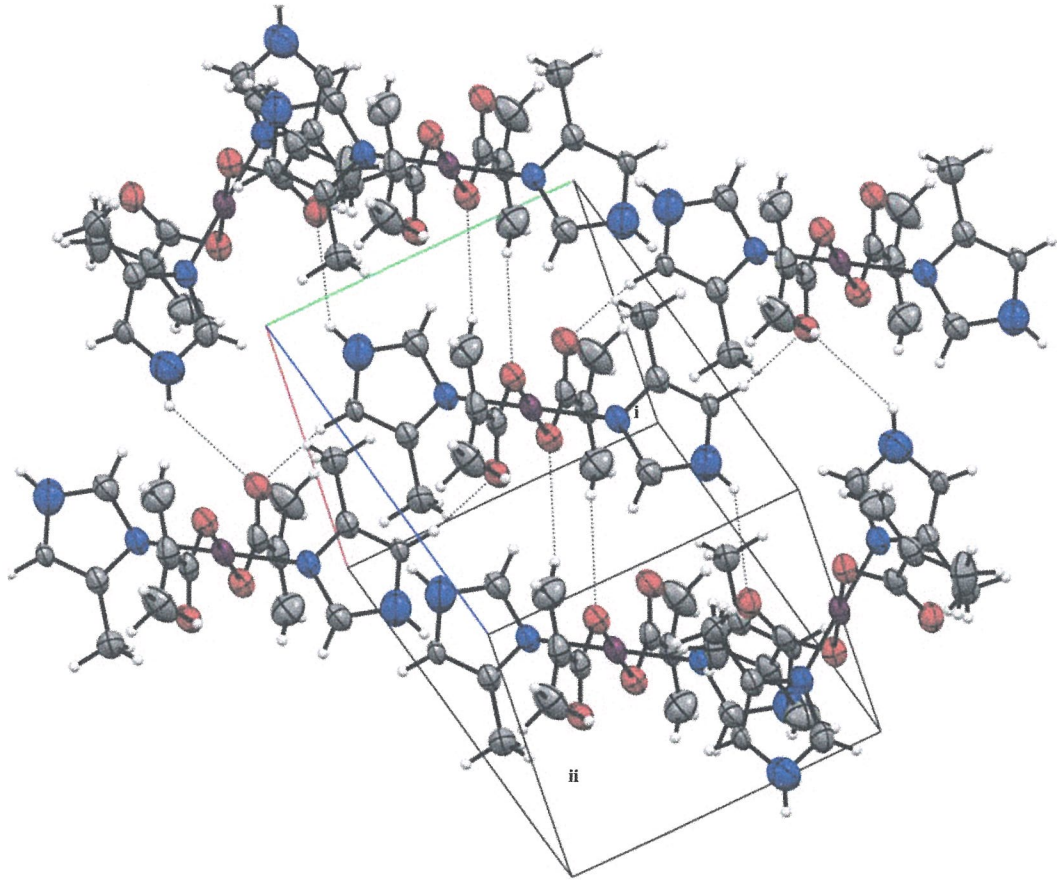
[Cu(maa)<sub>2</sub>(2-Meim)<sub>2</sub>] kompleksine ait kristalografik verileri Tablo 4.5'te, seçilmiş bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağları ise Tablo 4.6'da verilmiştir. Kompleksin moleküler yapısı Şekil 4.9'da ve hidrojen bağları Şekil 4.10'da gösterilmiştir.



Şekil 4.9 [Cu(maa)<sub>2</sub>(2-Meim)<sub>2</sub>] kompleksinin moleküler yapısı

[Cu(maa)<sub>2</sub>(2-Meim)<sub>2</sub>] kompleksi mononükleer trans kare düzlem geometriye sahiptir (Şekil 4.9). Merkezdeki bakır(II) iyonuna tek dişli metakrilato ligantlarından gelen iki oksijen atomu ve 2-metilimidazol ligantından gelen iki azot atomu koordine olmuştur. Her iki Cu(1)-O(1) ve Cu(1)-O(11) bağ uzunluğu (1,971(3)) Å [Cu(maa)<sub>2</sub>(Im)<sub>2</sub>] mononükleer kare düzlem kompleksindeki ortalama Cu-O(karboksil) bağ uzunluğundan (1,948(7) Å) daha uzundur fakat [Cu(maa)<sub>2</sub>(BzIm)<sub>2</sub>] (1,975(7) Å) kompleksindeki ile benzerdir. Cu(1)-N(1) ve Cu(1)-N(11) bağ uzunlukları (0,1987(3) Å) [Cu(maa)<sub>2</sub>(Im)<sub>2</sub>] ve [Cu(maa)<sub>2</sub>(BzIm)<sub>2</sub>] ile uyumludur. O(1)-Cu(1)-N(1), O(1)-Cu(1)-N(11), O(11)-Cu(1)-N(11) ve O(1)-Cu(1)-N(1) bağ açıları ortalama 90,42°'dir. O(1)-Cu(1)-O(11) ve N(1)-Cu(1)-N(11) bağ açısı ise 180° olup karakteristik kare düzlem geometriyle uyumludur.





Şekil 4.10 [Cu(maa)<sub>2</sub>(2-Meim)<sub>2</sub>] kompleksinin hidrojen bağları

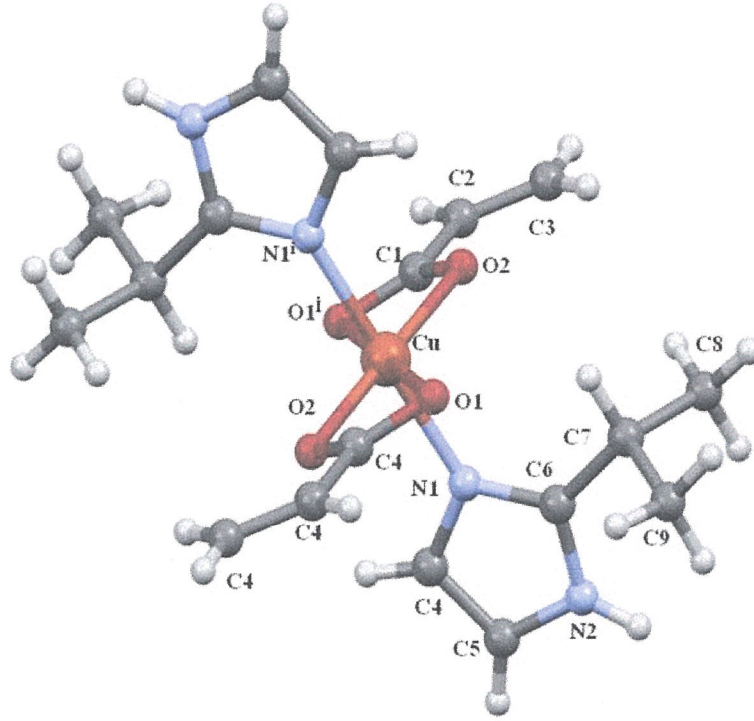
[Cu(maa)<sub>2</sub>(2-Meim)<sub>2</sub>] kompleksinde 2-metilimidazol ligantları ile komşu molekülün metakrilato ligantları arasında N-H $\cdots$ O ve C-H $\cdots$ O hidrojen bağı bulunmaktadır (Şekil 4.10).

Tablo 4.6 [Cu(maa)<sub>2</sub>(2-Meim)<sub>2</sub>] kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları ve açıları

| <b>Bağ Uzunlukları (Å)</b>      |           |             |           |        |
|---------------------------------|-----------|-------------|-----------|--------|
| Cu1-N                           | 1,987(3)  | Cu1A-N1     | 1.987(3)  |        |
| Cu1-O1                          | 1,971(3)  | Cu1A-O11    | 1.971(3)  |        |
| N1-C5                           | 1,378(5)  | N1-C7       | 1.319(5)  |        |
| C6-N2                           | 1,349(6)  | C7-C6       | 1.329(5)  |        |
| C4-O1                           | 1.278(5)  | C4-O2       | 1.244(5)  |        |
| <b>Bağ Açıları (°)</b>          |           |             |           |        |
| O11-Cu1A-O1                     | 180.00    | N1-Cu1A-N1  | 180.00    |        |
| O1-Cu1A-N1                      | 90.84(14) | O1-Cu1A-N11 | 89.17(14) |        |
| O11-Cu1A-N11                    | 90.83(14) | O11-Cu1A-N1 | 89.16(14) |        |
| C7-N1-Cu1A                      | 129.3(3)  | C4-O1-Cu1A  | 107.4(3)  |        |
| C5-N1-Cu1A                      | 124.8(3)  | N2-C5-N1    | 108.8(4)  |        |
| C7-N1-C5                        | 105.9(3)  | C6-N1-C5    | 106.3(4)  |        |
| N1-C7-C6                        | 110.3(4)  | N1-C7-C8    | 125.4(3)  |        |
| 11-X,-Y,-Z                      |           |             |           |        |
| <b>Hidrojen Bağları</b>         |           |             |           |        |
| D—H...A                         | D—H       | H...A       | D...A     | <(DHA) |
| C6—H6---O21                     | 0.93      | 1.94        | 2.783(4)  | 149.3  |
| N2—H2---O22                     | 0.86      | 2.75        | 3.424(5)  | 136.0  |
| 1+X,-1+Y,+Z; 3/2-X,-1/2+Y,1/2-Z |           |             |           |        |

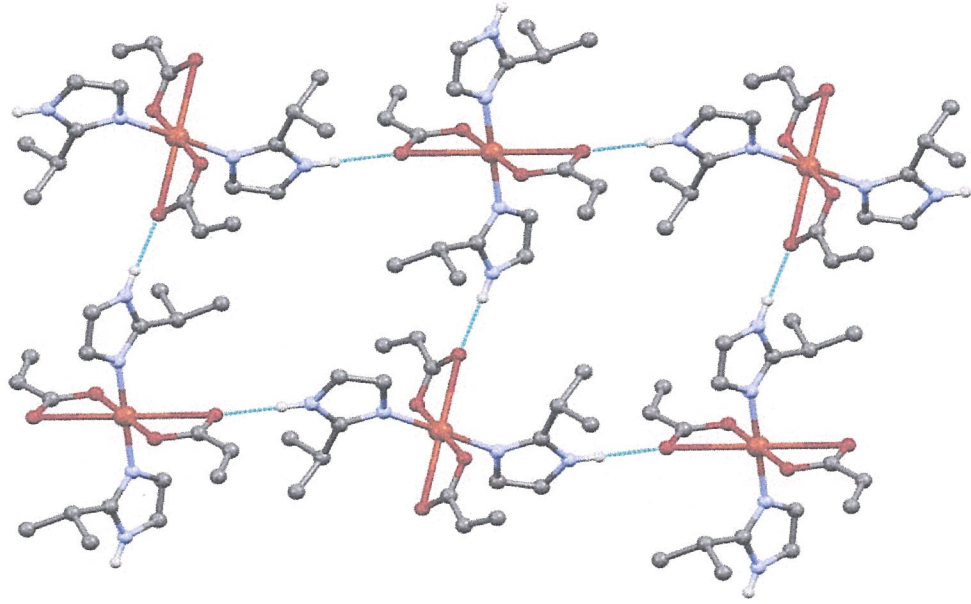
#### 4.5.2. [Cu(aa)<sub>2</sub>(2-IPim)<sub>2</sub>] Kompleksi

Kompleksin kristal verileri Tablo 4.5'te, seçili bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağları ise Tablo 4.7'de verilmiştir. Kompleksin moleküler yapısı Şekil 4.11'de, hidrojen bağı yapısı Şekil 4.12'de ve paketlenme yapısı Şekil 4.13'te gösterilmiştir.



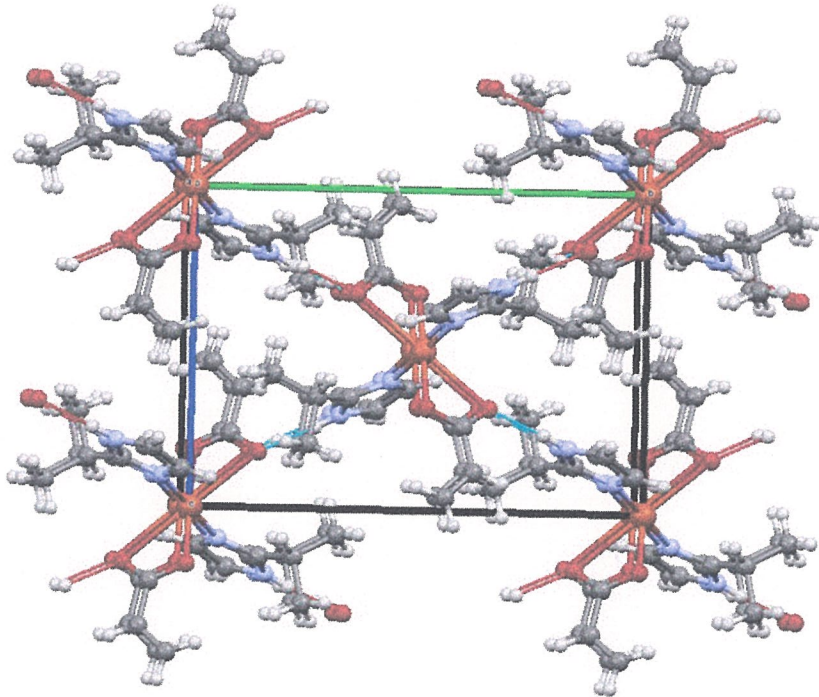
Şekil 4.11 [Cu(aa)<sub>2</sub>(2-IPim)<sub>2</sub>] kompleksinin moleküler yapısı

[Cu(aa)<sub>2</sub>(2-IPim)<sub>2</sub>] kompleksinin asimetric birimi iki akrilat ligandı, iki 2-izopilimidazol ligandı içermektedir. Cu(II) iyonunun, iki azot atomu [N1-N1<sup>i</sup>] ve dört oksijen atomu [O1-O1<sup>i</sup>, O2] tarafından koordine olmasıyla oktahedral geometriye sahip olduğu görülmüştür. Kompleksteki Cu-N bağ uzunluğu 1,9798(17) Å'dur. Cu-O bağ uzunluğu ise 1,9898(16) Å'dur. O1<sup>i</sup>-Cu1-O1 ve N1<sup>i</sup>-Cu1-N1 bağ açıları 180° ve N1<sup>i</sup>-Cu1-N1, N1<sup>i</sup>-Cu1-O1<sup>i</sup>, N1<sup>i</sup>-Cu1-O1 ve N1-Cu1-O1 bağ açıları ortalamasının 90° olması yapının düzgün geometrisinin oktahedral olduğunu kanıtlamaktadır.



Şekil 4.12  $[\text{Cu}(\text{aa})_2(2\text{-IPim})_2]$  kompleksinin hidrojen bağları

$[\text{Cu}(\text{aa})_2(2\text{-IPim})_2]$  kompleksinde 2-izopropilimidazol ligantları ile komşu molekülün akrilat ligantları arasında  $\text{N-H}\cdots\text{O}$  hidrojen bağı ile 24 üyeli  $\text{R}_4^4$  halka yapısı oluşmaktadır (Şekil 3.12).



Şekil 4.13  $[\text{Cu}(\text{aa})_2(2\text{-IPim})_2]$  kompleksinin a eksenini boyunca paketlenme şekli

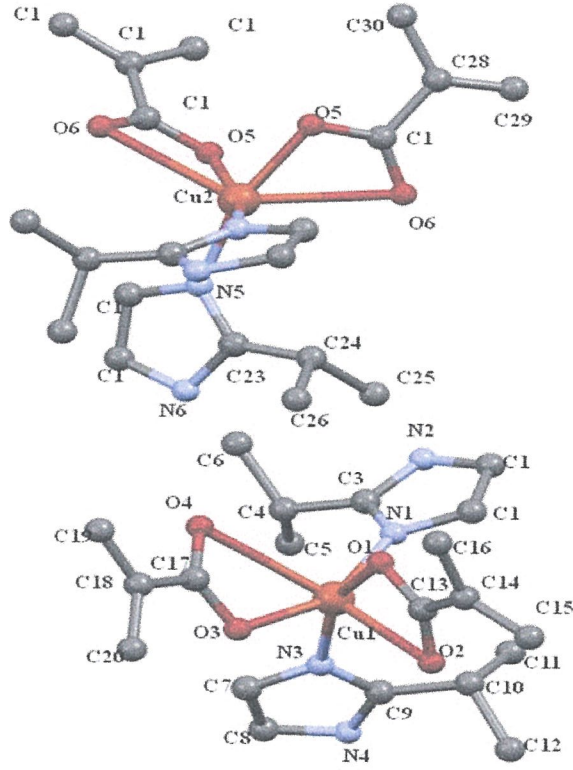
Tablo 4.7 [Cu(aa)<sub>2</sub>(2-IPim)<sub>2</sub>] kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları ve açıları

| Bağ Uzunlukları (Å)             |            |                                      |                    |                      |
|---------------------------------|------------|--------------------------------------|--------------------|----------------------|
| N1-Cu1                          | 1.9798(17) | Cu1-N1 <sup>i</sup>                  | 1.9798(17)         |                      |
| O1- Cu1                         | 1.9898(16) | Cu1-O1 <sup>i</sup>                  | 1.9898(16)         |                      |
| C4-N1                           | 1.380(3)   | C5-N2                                | 1.367(3)           |                      |
| C6-N1                           | 1.327(3)   | C6-N2                                | 1.348(3)           |                      |
| C1-O2                           | 1.248(3)   | C1-O1                                | 1.279(3)           |                      |
| Bağ Açıları (°)                 |            |                                      |                    |                      |
| C6-N1-Cu1                       | 128.77(15) | N1 <sup>i</sup> -Cu1-N1              | 180.00             |                      |
| C4-N1-Cu1                       | 125.00(15) | N1 <sup>i</sup> -Cu1-O1 <sup>i</sup> | 90.30(7)           |                      |
| C1-O1-Cu1                       | 105.22(14) | N1-Cu1-O1 <sup>i</sup>               | 89.70(7)           |                      |
| O1 <sup>i</sup> -Cu1-O1         | 180.0      | N1 <sup>i</sup> -Cu1-O1              | 89.70(7)           |                      |
| C5-C4-N1                        | 109.7(2)   | N1-Cu1-O1                            | 90.30(7)           |                      |
| C4-C5-N2                        | 106.0(2)   | N1-C6-N2                             | 103.57(19)         |                      |
| N1-C6-C7                        | 126.50(19) | N1-C6-C7                             | 123.91(19)         |                      |
| C6-N1-C4                        | 106.22(18) | C6-N2-C5                             | 108.49(19)         |                      |
| (i) $-x^{+1}, -y^{+1}, -z^{+1}$ |            |                                      |                    |                      |
| Hidrojen Bağları                |            |                                      |                    |                      |
| D—H <sup>...</sup> A            | D—H        | H <sup>...</sup> A                   | D <sup>...</sup> A | D—H <sup>...</sup> A |
| N2—H2---O2 <sup>ii</sup>        | 0.86       | 1.94                                 | 2.801(2)           | 176                  |
| (ii) $x+1/2, -y+1/2, z+1/2$ .   |            |                                      |                    |                      |

#### 4.5.3. [Cu(maa)<sub>2</sub>(2-IPim)<sub>2</sub>] Kompleksi

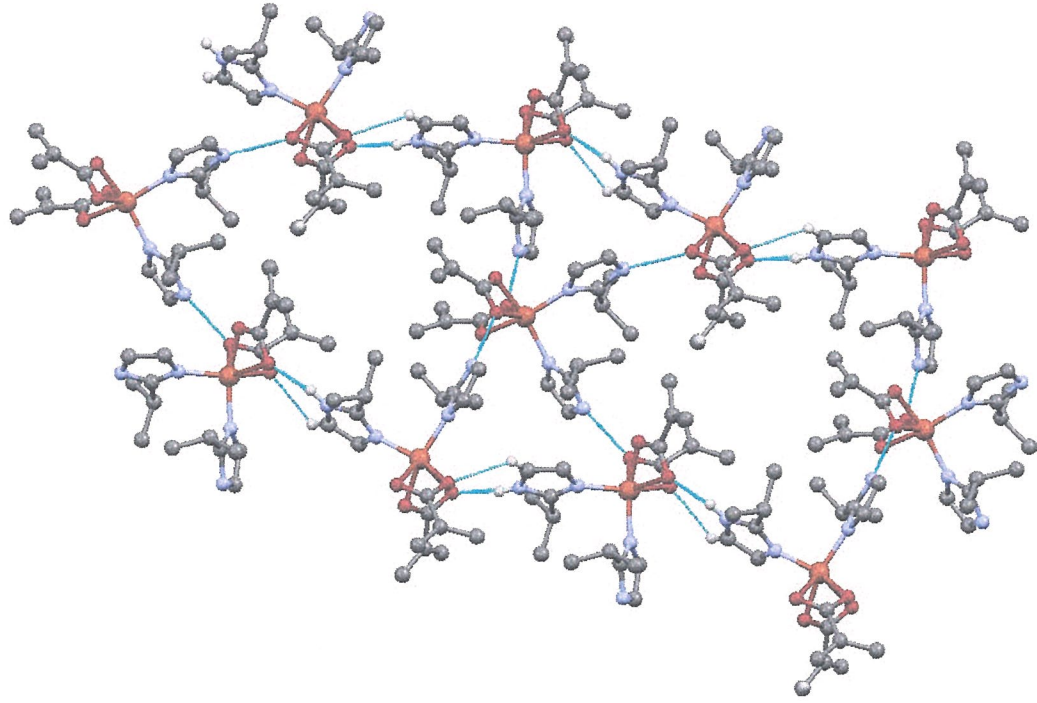
[Cu(maa)<sub>2</sub>(2-IPim)<sub>2</sub>] kompleksine ait kristalografik veriler Tablo 4.5'te, seçilmiş bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağları Tablo 4.8'de verilmiştir. Kompleksin moleküler yapısı Şekil 4.14'te, hidrojen bağı yapısı Şekil 4.15'te ve paketlenme yapısı Şekil 4.16'da gösterilmiştir.





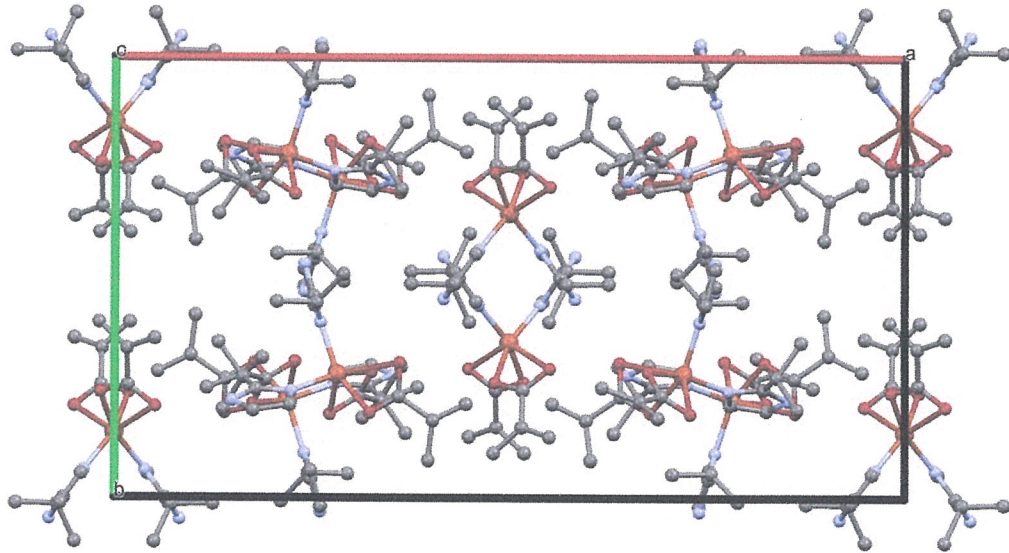
Şekil 4.14 [Cu(maa)<sub>2</sub>(2-IPim)<sub>2</sub>] kompleksinin moleküler yapısı

[Cu(maa)<sub>2</sub>(2-IPim)<sub>2</sub>] kompleksinin yapısında kristalografik olarak bağımsız, aynı kimyasal çevrede, iki farklı molekül bulunmaktadır. Kompleksin asimetrik biriminde her iki molekül, iki 2-izopropilimidazol ligandı ve iki metakrilat ligandı içermektedir. Cu1 iyonunun, iki azot atomu [N1-N3] ve dört oksijen atomu [O1, O2, O3, O4] tarafından koordine edilmesiyle bozulmuş oktahedral geometriye sahiptir. Kompleksteki Cu1-N bağ uzunluğu 1,976 (4) ve 1,982 (Å)'dur. Cu1-O bağ uzunluğu ise 1,968(3)-2,198(2) (Å) aralığında değişmektedir. Kompleksteki Cu2-N bağ uzunluğu 1,985 (5), 1,982 (Å)'dur. Cu2-O bağ uzunluğu ise 1,974 (4) (Å)'dur. Atomlar arasındaki açılar ve bağ uzunlukları yapının geometrisinin bozulmuş oktahedral olduğunu bizlere kanıtlamaktadır.



Şekil 4.15  $[\text{Cu}(\text{maa})_2(2\text{-IPim})_2]$  kompleksinin hidrojen bağları

$[\text{Cu}(\text{maa})_2(2\text{-IPim})_2]$  kompleksinde 2-izopropilimidazol ligantları ile komşu molekülün metakrilato ligantları arasında  $\text{C-H}\cdots\text{O}$  ve  $\text{N-H}\cdots\text{O}$  hidrojen bağları ile oluşan 18 üyeli  $\text{R}_3^3$  ve 33 üyeli  $\text{R}_8^8$  halka yapıları bulunmaktadır. Paketlenme yapısı ise Şekil 4.16’de gösterilmiştir.



Şekil 4.16  $[\text{Cu}(\text{maa})_2(2\text{-IPim})_2]$  kompleksinin c ekseni boyunca paketlenme şekli

Tablo 4.8 [Cu(maa)<sub>2</sub>(2-IPim)<sub>2</sub>] kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları ve açıları

**Bağ Uzunlukları (Å)**

|                     |           |                     |          |
|---------------------|-----------|---------------------|----------|
| N1- Cu1             | 1.976(4)  | N3- Cu1             | 1.982(4) |
| N5- Cu2             | 1.985(5)  | O1-Cu1              | 1.976(4) |
| Cu2-N5 <sup>i</sup> | 1.985(5)  | O3-Cu1              | 1.968(3) |
| C1-N1               | 1.377(6)  | O5-Cu2              | 1.974(4) |
| C2-N2               | 1.369(7)  | Cu2-O5 <sup>i</sup> | 1.974(4) |
| C3-N1               | 1.324(6)  | C9-O10              | 1.496(7) |
| C3-N2               | 1.345(6)  | C13-O2              | 1.239(7) |
| C21-N5              | 1.373(8)  | C13-O1              | 1.270(6) |
| C22-N6              | 1.387(8)  | C17-O4              | 1.239(6) |
| C7-N3               | 1.393(6)  | C17-O3              | 1.263(6) |
| C8-N4               | 1.386 (7) | C27-O6              | 1.241(7) |
| C9-N3               | 1.324(6)  | C27-O5              | 1.463(7) |
| C9-N4               | 1.356(6)  | C23-N6              | 1.341(7) |
| C23-N5              | 1.340(7)  |                     |          |

**Bağ Açıları (°)**

|                        |            |                                      |            |
|------------------------|------------|--------------------------------------|------------|
| C3-N1-Cu1              | 126.7(3)   | C1-N1-Cu1                            | 126.5(3)   |
| C9-N3-Cu1              | 125.7(3)   | C7-N3-Cu1                            | 127.0(3)   |
| C23-N5-Cu2             | 126.9(4)   | C21-N5-Cu2                           | 125.6(4)   |
| C13-O1-Cu1             | 105.2(4)   | C17-O3-Cu1                           | 107.3(3)   |
| C27-O5-Cu2             | 108.8(4)   | O3-Cu1-N1                            | 153.12(16) |
| O3-Cu1-O1              | 89.89(17)  | N1-Cu1-O1                            | 91.43(15)  |
| O3-Cu1-N3              | 93.53(16)  | N1-Cu1-N3                            | 96.41(16)  |
| O1-Cu1-N3              | 155.18(15) | O5 <sup>i</sup> -Cu2-O5              | 86.9(3)    |
| O5-Cu2-N5              | 92.15(19)  | O5 <sup>i</sup> -Cu2-N5 <sup>i</sup> | 92.15(19)  |
| O5-Cu2-N5 <sup>i</sup> | 160.63(17) | N5-Cu2-N5 <sup>i</sup>               | 95.0(2)    |

(i)  $-x+1, y, -z+1/2$ .

**Hidrojen Bağları**

| D—H...A                    | D—H  | H...A | D...A    | D—H...A |
|----------------------------|------|-------|----------|---------|
| C2—H2---O8 <sup>ii</sup>   | 0.93 | 2.60  | 3.254(6) | 128     |
| N2—H2A---O2 <sup>ii</sup>  | 0.86 | 1.95  | 2.801(6) | 171     |
| N4—H4A---O6 <sup>iii</sup> | 0.86 | 1.92  | 2.781(6) | 174     |
| N6—H6---O4                 | 0.86 | 1.92  | 2.773(6) | 172     |

(ii)  $-x+1/2, y-1/2, -z+1/2$ ; (iii)  $x-1/2, y+1/2, z$ .

## BÖLÜM 5. SONUÇ

Bu çalışma ile akrilik ve metakrilik asitin literatürde bulunmayan dört yeni,  $[Cu(aa)_2(2-Meim)_2]$ ,  $[Cu(maa)_2(2-Meim)_2]$ ,  $[Cu(aa)_2(2-IPim)_2]$  ve  $[Cu(maa)_2(2-IPim)_2]$  kompleksleri sentezlendi ve yapıları elementel analiz ve X-ışınları tekniği ile, spektroskopik özellikleri IR ile termal özellikleri ise TG, DTG ve DTA teknikleri ile incelendi. Ayrıca manyetik özellikleri manyetik duyarlılık çalışmaları ile araştırıldı.

Elementel analiz sonuçlarına göre komplekslerin deneysel ve hesaplanan değerlerinin uyum içinde olduğu ve tamamında metal:aa/maa:ligant oranının 1:2:2 olduğu belirlendi.

Komplekslerin oda sıcaklığında manyetik duyarlılıkları ölçülerek spin manyetik momentleri hesaplandı. Sentezlenen bütün komplekslerin paramanyetik olduğu belirlendi. Orbital katkısının bulunmadığı  $d^9$  yapılı tek elektrona sahip Cu(II) komplekslerinin hesaplanan ve deneysel manyetik moment değerleri birbirine oldukça yakın olarak bulundu.

Komplekslerin IR spektrumlarında  $1750-1650\text{ cm}^{-1}$  bölgesinde görünen şiddetli pik C=O asimetric gerilme titreşimine aittir.  $1650-1600\text{ cm}^{-1}$  bölgesinde görünen zayıf pikler ise C=O simetric gerilme titreşimine aittir. Ayrıca  $1320-1280\text{ cm}^{-1}$  bölgesinde görünen pik ise C-O gerilme titreşimine aittir. İmidazol türevi ligantların N-H gerilme titreşimlerine ait pikler spektrumun  $3185-3119\text{ cm}^{-1}$  aralığında, C=N gerilme titreşimlerine ait pikler ise  $1650-1630\text{ cm}^{-1}$  aralığında gözlenmiştir. Bu piklerin varlığı koordinasyona hem karboksilli asitlerin hem de imidazol türevi ligantların katıldığını gösterdi.



Karboksilat grubu içeren ligantlarla yapılan çalışmalar, karboksil gruplarının çevrelerinin kompleks oluşumuyla değiştiğini ve karbon-oksijen bağının gerilme titreşimlerine ait frekanslarda kaymalar olduğunu göstermiştir. Sentezlenen komplekslerde de akrilat ve metakrilat ligantlarına ait  $\nu_{\text{asim}}(\text{COO})$  ve  $\nu_{\text{sim}}(\text{COO})$  titreşimlerinin koordinasyon nedeni ile düşük frekanslara kaydıkları belirlendi.

Komplekslerin termik analiz eğrileri genel olarak değerlendirildiğinde tüm komplekslerin 2 aşamalı olarak 3 ve 4 basamakta bozunmaya uğradığı söylenebilir. Bozunmanın ilk aşamada nötral ligantların endotermik ve ekzotermik olarak yapıdan ayrıldığı, ikinci basamağında ise anyonik olarak bağlı akrilat ve metakrilat ligantlarının yapıdan ekzotermik olarak uzaklaştığı düşünülmektedir. Son bozunma ürünü bakır(II)oksit olduğu söylenebilir. Deneysel olarak bulunan kütle kaybı verileri teorik hesaplamalarla uyumludur.

Sentezlenen  $[\text{Cu}(\text{maa})_2(2\text{-Meim})_2]$ ,  $[\text{Cu}(\text{aa})_2(2\text{-IPim})_2]$  ve  $[\text{Cu}(\text{maa})_2(2\text{-IPim})_2]$  komplekslerinin X-ışını tek kristal verileri dikkate alındığında, merkez atomlarının koordinasyon geometrilerinin kare düzlem, oktahedral ve bozulmuş oktahedral olduğu anlaşılmıştır.

$[\text{Cu}(\text{maa})_2(2\text{-Meim})_2]$ , kompleksinde, merkezdeki bakır(II) iyonuna tek dişli metakrilato ligantlarından gelen iki oksijen atomunun ve 2-metilimidazol ligantından gelen iki azot atomunun koordine olduğu belirlendi. Komplekse ait bağ açıları ve uzunlukları incelendiğinde karakteristik kare düzlem geometriyle uyumlu olduğu gözlemlendi. Kompleksin üç boyutlu kristal yapısının moleküller arası N-H...O ve C-H...O hidrojen bağları ve van der Waals etkileşimleri ile oluştuğu belirlendi.

$[\text{Cu}(\text{maa})_2(2\text{-IPim})_2]$  kompleksinin yapısında kristalografik olarak bağımsız, aynı kimyasal çevrede, iki farklı molekül bulunmaktadır. Kompleksin asimetrik biriminde her iki molekül, iki 2-izopropilimidazol ligantı ve iki metakrilat ligantı içermektedir. Cu1 iyonunun, iki azot atomu [N1-N3] ve dört oksijen atomu [O1, O2, O3, O4] tarafından koordine edilmesiyle bozulmuş oktahedral geometriye sahiptir. Kompleksteki Cu1-N bağ uzunluğu 1,976 (4) ve 1,982 Å'dur. Cu1-O bağ uzunluğu



ise 1,968(3)-2,198(2) Å aralığında değişmektedir. Kompleksteki Cu2-N bağ uzunluğu 1,985 (5), 1,982 Å'dur. Cu2-O bağ uzunluğu ise 1,974 (4) Å'dur. Atomlar arasındaki açılar ve bağ uzunlukları yapının geometrisinin bozulmuş oktahedral olduğunu bizlere kanıtlamaktadır.

[Cu(maa)<sub>2</sub>(2-IPim)<sub>2</sub>] kompleksinde, merkezdeki bakır(II) iyonuna çift dişli metakrilato ligantlarından gelen dört oksijen atomunun ve 2-izopropilimidazol ligantından gelen iki azot atomunun koordine olduğu belirlendi. Komplekse ait bağ açıları ve uzunlukları incelendiğinde karakteristik bozulmuş oktahedral geometriyle uyumlu olduğu gözlemlendi. Kompleksin üç boyutlu kristal yapısının moleküller arası N-H...O ve C-H...O hidrojen bağları ve van der Waals etkileşimleri ile oluştuğu belirlendi.

## KAYNAKLAR

- [1] He, C., Lippard, S. J., Journal of the American Chemical Society 120 105, 1998.
- [2] Ruttinger, W., Dismukes, G., Synthetic Water-Oxidation Catalysts for Artificial Photosynthetic Water Oxidation, Chemical Reviews 97 1, 1997.
- [3] Pomogailo A.D., Savost'yanov V.S., Metallsoderzhashchie Monomery i Polimery na ikh Osnove (Metal-containing Monomers and Polymers Based on Them) (Moscow: Khimiya), 1988.
- [4] Padilla, J., Hatfield, W.E., Wasson, J.R., Estes, W.E., Ferromagnetic Long Range Ordering in Copper(II) Maleate Monohydrate Transition Metal Chemistry 14 217, 1989.
- [5] Dzhardimalieva, G.I., Pomogailo, A.D., Macromolecular metal carboxylates, Russian Chemical Reviews 77 (3) 259 – 301, 2008.
- [6] Porai-Koshits, M.A., in Kristallokhimiya (Itogi Nauki i Tekhniki) [Crystal Chemistry (Advances in Science and Engineering Series)] (Ed. E A Gilinskaya) (Moscow: Izd. VINITI,) Vol. 15, p. 3, 1981.
- [7] Deacon, G.B., Phillips, R.J., Relationships Between The Carcon-oxygen Stretching frequencies of Carboxylato Complexes and The Teype of Carboxylate Coordination Coordination Chemistry Reviews 33 227, 1980.
- [8] Porai-Koshits, M.A., Crystal Chemistry and Stereochemistry of Monobasic Carboxylates of the Transition Metals. Journal of Structural Chemistry 21, p 369-401, 1980.
- [9] Allan, J.R., Baillie, G.M., Bonner, J.G., Gerrard, D.L., Hoey, S., Thermal studies on maleic acid compounds of manganese(II), cobalt(II), nickel(II), copper(II) and zinc(II), Thermochemica Acta 143, p 283, 1989.
- [10] Badea, M., Olar, R., Marinescu, D., Vasile, G., Thermal Behavior Of Some New Complexes Bearing Ligands Whith Polymerisable Groups, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 80, p 683, 2005.
- [11] Dzhardimalieva, G.I., Ivleva, I.N., Shul'ga Yu, M., Frolov, E.N., Pomogailo, A.D., Synthesis And Reactivity of Metal- Containing Monomers, Izv. Akad. Nauk, Ser. Khim. 1145, 1998.
- [12] Pajtasova, M., Jona, E., Koman, M., Ondrusova, D., Thermochemical and Spectral Properties of Hydrates of Co(II), Ni(II) and Cu(II) Maleate Crystal Structure of Co(II) Maleate Trihydrate, Polish Journal of Chemistry 75, p 1209, 2001.
- [13] Baggio, R., Garland, M.T., Pena, O., Perec, M., Crystal Structure and Magnetic Properties of Lanthanide- Trans-2-Butenoate Networks (Ln= La, Pr,

- Dy, Ho), *Inorganica Chimica Acta* 358, p 2332, 2005.
- [14] Sprengers, J.W., Agerbeek, M.J., Elsevier, C.J., Kooijman, H., Spek, A.L., Synthesis and Crystal Structures of Zerovalent Platinum  $\eta^2$ -Fumarate Bis(norbornene) Complexes and Their Application as Hydrosilylation Catalysts, *Organometallics* 23 3117, 2004.
- [15] Lin, Q., Yang, B., Li, J., Meng, X., Shen, J., Synthesis, Characterization and Property Studies of  $Pb^{2+}$  Containing Optical Resins. *Polymer* 41, p 8305, 2000.
- [16] Chaloner, P.A., Davies, S.E., Hitchcock, P.B., Synthesis and Characterization of Platinum (0) Complexes of Propenoates - X-Ray-Diffraction Study of  $[Pt(CH_2=CHCO(2)CH(2) Ph)(Pph(3))(2)]$ , *Journal of Organometallic Chemistry* 527, p 145, 1997.
- [17] Pomogailo, A.D., Kestelman, V.N., *Metallopolymer Nanocomposites* (Heidelberg: Springer), 2005.
- [18] He, J., Ichinose, I., Nakao, A. and Kunitake, T., Memorization of Coordination Environments in Ultrathin Titania Films. Focused on Nanomaterials Research in RIKEN 45, p 37-41, 2002.
- [19] Andaç, M., Say, R. and Denizli, A., Molecular Recognition based Cadmium Removal from Human Plasma. *Journal of Chromatography B* 811, p 119-126, 2004.
- [20] Rozes, L., Steunou, N., Fornasieri, G., Sanchez, C., Titanium-Oxo Clusters, Versatile Nanobuilding Blocks for the Design of Advanced Hybrid Materials, *Chemical Monthly* 137, p 501, 2006.
- [21] McInnes, E.J.L., Piligkos, S., Timco, G.A., Winpenny, R.E.P., Studies of Chromium Cages and Wheels. *Coordination Chemistry Reviews* 249, p 2577, 2005.
- [22] Palacio, F., Oliete, P., Schubert, U., Mijatovic, I., Husing, N., Peterlik, H., Magnetic behaviour of a hybrid polymer obtained from ethyl acrylate and the magnetic cluster  $Mn_{12}O_{12}(acrylate)_{16}$ . *Journal of Materials. Chemistry* 14, p 1873, 2004.
- [23] ACGIH, *Documentation of the Threshold Limit Values and Biological Exposure Indices*. 6th Edition, 1991.
- [24] <http://chemicaland21.com/industrialchem/functional%20Monomer/ACRYLIC%20ACID.htm>
- [25] Yılmaz, H., Schiff Bazlı İmidazo[4,5-f][1,10]Fenantrolin Türevi ve Bakır Kompleksinin Sentezi. Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, pp. 80, Trabzon, 2008.
- [26] Pettinari, C., Marchetti, F., Cingolani, A., Troyanov, S.I., Drozdov, A., Ligation Properties of N-substituted Imidazoles: Synthesis, Spectroscopic and Structural Investigation, and Behaviour in Solution of Zinc(II) and Cadmium(II) Complexes, *Polyhedron* 17 (10): 1677-1691, 1998.
- [27] Gömleksiz, M., 1,10-Fenantrolinin İmidazol Türevleri İle Bazı Geçiş Metal Komplekslerinin Sentezi ve İncelenmesi. Fırat Üniversitesi, Fen bilimleri



- Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Doktora Tezi, pp. 72, Elazığ, 2007.
- [28] Shalini, K., Sharma, P. K., Kumar, N., Imidazole and Its Biological Activities: A Review. *Der Chemica Sinica* 1 (3): 36-47, 2010.
- [29] Meriç, A., Bazı İmidazol Türevlerinin Sentezleri, Yapı Aydınlatmaları, Fizikokimyasal Parametrelerinin Tayinleri ve Analjezik Etkilerinin Araştırılması Üzerinde Çalışmalar. Anadolu Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Farmasötik Kimya Anabilim Dalı, Doktora Tezi, pp 1, Eskişehir, 1997.
- [30] Lo, Y., Chen, W., Yang, J., Lin, I., Wu, M., Shih, M., Langmuir-Blodgett Films of Palladium(II)-Imidazole Liquid Crystals. *Thin Solid Films* 516: 1175-1182, 2008.
- [31] Mercury, version 3.0; CCDC, available online via [ccdc.cam.ac.uk/products/mercury](http://ccdc.cam.ac.uk/products/mercury).
- [32] Liu, P., Wang, C.J., Wang, Y.Y., Qin, W.L., Sun, R., Li, D.S., Shi, Q.Z., Structures and theoretical studies of three copper(II) complexes containing 2,20-dipyridylamine and crylato or methylacrylato ligands, *Journal of Coordination Chemistry* 59:7, p 729 – 741, 2006.
- [33] Chen, F., Lu, W.M., Zhu, Y., A mixed bridged trinuclear copper(II) $\pm$ 1,10-phenanthroline complex with a linear structure. *Acta Crystallographica Section C* 64, p 167-169, 2008.
- [34] Erdoğan, B., Akrilik Asit-Vinil Piridin Karışık Ligantlı Metal Komplekslerinin Sentezi, Karakterizasyonu Ve Metal İyon Baskılama Uygulamaları. Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya ABD, Yüksek Lisans Tezi, 2008.
- [35] Nakamoto, K., *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Fifth Edition. John Wiley & Sons, Inc. New York, 74-77, 1997.
- [36] Deacon, G. B. and Philips, R. J., Relationships between the carbon-oxygen stretching frequencies of carboxylato complexes and the type of carboxylate coordination, *Coordination Chemistry Reviews*, 33, 227-250, 1980.
- [37] Lu, W.M., Wu, J.B., Dong, N., Chun, W.G., Gu, J.M. and Liang, K.L., Catena-Diaquatrakis(Alpha-Methylacrylato)-Lanthanum(III). *Acta Crystallog Section C*, 51 (8): 1568-1570, 1995.

## ÖZGEÇMİŞ

26 Şubat 1987 yılında Samsun Çarşamba'da doğdu. İlkokulu Şehit Nuri Pamir İlkokulunda, ortakulu Merkez Ortaokulunda ve liseyi Çarşamba Dikbıyık Lisesinde tamamladı. 2005 yılında girdiği Cumhuriyet Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nden Temmuz 2009 tarihinde mezun oldu. 2011 yılında kamuda çalışmaya başlamış olup, 2012 yılı Şubat ayından itibaren Giresun Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Ana Bilim Dalında Yüksek Lisans eğitimine devam etmektedir.