

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

**N-DONÖR LİGANT İÇEREN Cu(II), Zn(II) VE Cd(II)
MALEATLARIN SENTEZİ, SPEKTROSKOPİK,
TERMAL VE YAPISAL ÖZELLİKLERİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Öğrencinin Adı SOYADI : Nuri Enes KAYA

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih :

Enstitü Anabilim Dalı : Kimya

Tez Danışmanı : Dr. Öğr. Üyesi Zuhul YOLCU

**Ocak 2022
GİRESUN**

T.C.
GİRESUN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**N-DONÖR LİGANT İÇEREN Cu(II), Zn(II) VE Cd(II)
MALEATLARIN SENTEZİ, SPEKTROSKOPİK,
TERMAL VE YAPISAL ÖZELLİKLERİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Nuri Enes KAYA

Enstitü Anabilim Dalı

:

Kimya

Bu tez 14/01/2022 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği ile kabul edilmiştir.

**Prof. Dr.
Birsen Şengül OKSAL
Jüri Başkanı**

**Dr. Öğr. Üyesi
Serkan GÜNEY
Üye**

**Dr. Öğr. Üyesi
Zuhal YOLCU
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.

Nuri Enes KAYA

TEŞEKKÜR

Lisansüstü eğitimim süresince bilimsel çalışma yöntemi ve disiplini ile örnek olan, tecrübeleriyle beni yönlendiren, çalışma azim ve kararlılığı veren bilgisine ve kendisine hayran olduğum çok değerli danışman hocam, Sayın Dr. Öğr. Üyesi Zuhâl YOLCU' ya sonsuz sevgi ve saygılarımı sunarım.

Laboratuvar çalışmalarında ve tez aşamamın tamamında benden yardımlarını esirgemeyen çok değerli çalışma arkadaşlarım Meryem ÇITLAKOĞLU ve Sinem YURTCAN' a çok teşekkür ederim.

Bana okul hayatım boyunca her zaman maddi manevi desteklerini ve sevgilerini hiç eksik etmeyen canım annem, babam ve ablama çok teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	I
İÇİNDEKİLER	II
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ	IV
ŞEKİLLER LİSTESİ	V
TABLOLAR LİSTESİ.....	VII
ÖZET.....	VIII
SUMMARY	IX
BÖLÜM 1. GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2. KAYNAK ARAŞTIRMASI.....	4
2.1. Maleik Asitin Özellikleri ve Ligant Davranışı	4
2.2. Kullanılan İmidazol Türevi Ligantlar	6
2.3. Literatürdeki Bazı Maleik Asit Kompleksleri.....	8
2.3.1. $[\text{Zn}_6(4\text{-Pytpy})_3(\text{Mal})_4]_n \cdot 5n(\text{H}_2\text{O})$ kompleksi	8
2.3.2. $\{[\text{Cu}(\text{phen})_2(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)_2] \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ kompleksi	9
2.3.3. $^1[\text{Cu}(\text{phen})\text{Cl}(\text{HL})_{2/2}]_n$ (1), $^1[\text{Cu}(\text{phen})(\text{NO}_3)(\text{HL})_{2/2}]_n$ (2) kompleksi	10
2.3.4. $[\text{Cu}_2(\text{L}'')_2(\text{bpy})_2] \cdot 2\text{MeOH}$ kompleksi.....	12
2.3.5. $[\text{Zn}_2(\text{Hdmpz})_4(\text{L}_2)_2]$ kompleksi.....	12
2.3.6. $[\text{Cu}_2\text{Li}_2(\text{L})_2(\text{bpy})_2(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Cu}_2(\text{HL})_2(\text{bpy})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksi	14
BÖLÜM 3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	15
3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	15
3.2. Kullanılan Cihazlar ve Programlar.....	15

3.3. Komplekslerin Sentezi	16
3.3.1. {[Cu(mal)(Bim)H ₂ O]·H ₂ O} _n kompleksinin sentezi	16
3.3.2. [Zn(mal)(1-MeBim) ₂ (H ₂ O) ₂] _n kompleksinin sentezi.....	16
3.3.3. {[Cd(mal)(1-Meim) ₃]·(H ₂ O) ₂] _n kompleksinin sentezi	16
 BÖLÜM 4. ARAŞTIRMA BULGULARI.....	17
4.1. Elementel Analiz Çalışmaları	17
4.2. IR Spektroskopisi Çalışmaları	17
4.3. Termik Analiz Çalışmaları	22
4.3.1. {[Cu(mal)(Bim)H ₂ O]·H ₂ O} _n kompleksi	22
4.3.2. [Zn(mal)(1-MeBim) ₂ (H ₂ O) ₂] _n kompleksi	23
4.3.3. {[Cd(mal)(1-Meim) ₃]·(H ₂ O) ₂] _n kompleksi.....	24
4.4. X-Işınları Tek Kristal Çalışmaları	27
4.4.1. {[Cu(mal)(Bim)H ₂ O] H ₂ O} _n kompleksi.....	28
4.4.2. [Zn(mal)(1-MeBim) ₂ (H ₂ O) ₂] _n kompleksi	32
4.4.3. {[Cd(mal)(1-Meim) ₃]·(H ₂ O) ₂] _n	35
 BÖLÜM 5. TARTIŞMA VE SONUÇ	40
 KAYNAKLAR	42
ÖZGEÇMİŞ	45

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

A^0	: Ansgtrom
(°)	: Bağ açıları
τ	: Kompleksin en büyük iki açısının farkı
Bim	: Benzimidazol
DTA	: Diferansiyel termik analiz
DTG	: Diferansiyel Termal Termogravimetrik
E.N.	: Erime noktası
FT-IR	: Fouirer Transform Infrared Spektroskopi
KAKE	: Kristal Alan Kararlılık Enerjisi
K.N.	: Kaynama noktası
MA	: Molekül ağırlığı
MalH ₂	: Maleik Asit
TA	: Termik Analiz
TG	: Termogravimetri
TGA	: Termogravimetri
1-MeBim	: 1-metilbenzimidazol
1-Meim	: 1-metilimidazol

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1. 1D, 2D ve 3D koordinasyon polimerinin gösterimi	2
Şekil 2.1. Bu çalışmada kullanılan arbidol, maleik, fumarik ve süksinik asitlerin moleküler yapıları. Arbidol molekülündeki esnek burulma açıları numaralandırılır ve τ_1 , τ_2 , τ_3 ve τ_4 ile gösterilir.	5
Şekil 2.2. (a) [Arb + Mal] kristalindeki hidrojene bağlı moleküler birim; (b) [Arb + Mal] için moleküler paketleme yapısı. Maleik asit molekülleri yeşil renklidir.	5
Şekil 2.3. (a) Kompleksin moleküler yapısı (b) Tetranükleer Zn(II) alt biriminin kompleksteki görünümü (c) Zn(II) merkezleri ve kompleksteki mal^{2-} anyonlarından oluşturulan 2D tabakanın görünümü. (d) 3D supramoleküler yapının kompleksteki görünümü	9
Şekil 2.4. Dinükleer $\{[\text{Cu}(\text{fen})]_2(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)_2\} \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin atom etiketli ortep görünümü.	10
Şekil 2.5. $^1[\text{Cu}(\text{phen})\text{Cl}(\text{HL})_{2/2}]_n$ ve $^1[\text{Cu}(\text{phen})(\text{NO}_3)(\text{HL})_{2/2}]_n$ komplekslerinin moleküler yapısı	11
Şekil 2.6. $^1[\text{Cu}(\text{phen})\text{Cl}(\text{HL})_{2/2}]_n$ ve $^1[\text{Cu}(\text{phen})(\text{NO}_3)(\text{HL})_{2/2}]_n$ π - π etkileşimleri.....	11
Şekil 2.7. $[\text{Cu}_2(\text{L}'')_2(\text{bpy})_2] \cdot 2\text{MeOH}$ kompleksinin moleküler yapısı.....	12
Şekil 2.8. $[\text{Zn}_2(\text{Hdmpz})_4(\text{L}2)_2]$ kompleksinin atom etiketli moleküler yapısı.	13
Şekil 2.9. $[\text{Zn}_2(\text{Hdmpz})_4(\text{L}2)_2]$ kompleksinin 2D zincir yapısının a-ekseni boyunca görüntülenen paketleme şeması.	13
Şekil 2.10. $[\text{Cu}_2\text{Li}_2(\text{L})_2(\text{bpy})_2(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Cu}_2(\text{HL})_2(\text{bpy})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin moleküler yapısı	14
Şekil 4.1. Maleik asit ligandının IR spekturumu.....	18
Şekil 4.5. $\{[\text{Cu}(\text{mal})(\text{Bim})\text{H}_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ kompleksinin termik analiz eğrileri.....	23
Şekil 4.6. $[\text{Zn}(\text{mal})(1\text{-MeBim})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ kompleksinin termik analiz eğrileri	24
Şekil 4.7. $\{[\text{Cd}(\text{mal})(1\text{-Meim})_3] (\text{H}_2\text{O})_2\}_n$ kompleksinin termik analiz eğrileri	25
Şekil 4.8. $\{[\text{Cu}(\text{mal})(\text{Bim})\text{H}_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ kompleksinin atom etiketli asimetric birimi.....	28

Şekil 4.9. $\{[\text{Cu}(\text{mal})(\text{Bim})\text{H}_2\text{O}]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ kompleksinin bir boyutlu(1D) zincir yapısı	29
Şekil 4.10. $\{[\text{Cu}(\text{mal})(\text{Bim})\text{H}_2\text{O}]\text{H}_2\text{O}\}_n$ kompleksinin O-H $\cdots$ O ve N-H $\cdots$ O bağları ile $\text{R}_5^5(18)$, $\text{R}_2^2(8)$ ve $\text{R}_3^3(8)$ üyeli halka yapısı	29
Şekil 4.11. $\{[\text{Cu}(\text{mal})(\text{Bim})\text{H}_2\text{O}]\text{H}_2\text{O}\}_n$ kompleksinin O-H $\cdots$ O ve N-H $\cdots$ O bağları ile üç boyutlu (3D) supramoleküler yapısı	30
Şekil 4.12. $[\text{Zn}(\text{mal})(1\text{-MeBim})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ kompleksinin atom etiketli asimetrik birimi	32
Şekil 4.13. $[\text{Zn}(\text{mal})(1\text{-MeBim})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ kompleksinin bir boyutlu (1D) polimerik yapısı	33
Şekil 4.14. $[\text{Zn}(\text{mal})(1\text{-MeBim})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ kompleksinin O-H $\cdots$ O bağları iki boyutlu yapısı ve 13 üyeli $\text{R}_{33}(13)$ halka görünümü	33
Şekil 4.15. $[\text{Zn}(\text{mal})(1\text{-MeBim})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ kompleksinin 3D supramoleküler yapısı	34
Şekil 4.16. $\{[\text{Cd}(\text{mal})(1\text{-Meim})_3](\text{H}_2\text{O})_2\}_n$ kompleksinin atom etiketli moleküler yapısı	36
Şekil 4.17. $\{[\text{Cd}(\text{mal})(1\text{-Meim})_3](\text{H}_2\text{O})_2\}_n$ kompleksinin bir boyutlu (1D) polimerik zincir yapısı	36
Şekil 4.18. $\{[\text{Cd}(\text{mal})(1\text{-Meim})_3]\cdot(\text{H}_2\text{O})_2\}_n$ kompleksinin O-H $\cdots$ O bağları ve Van der Waals etkileşimleri iki boyutlu (2D) yapısı	37
Şekil 4.19. $\{[\text{Cd}(\text{mal})(1\text{-Meim})_3](\text{H}_2\text{O})_2\}_n$ kompleksinin üç boyutlu (3D) supramoleküler yapısı	38

TABLÖLER LİSTESİ

Tablo 2.1. Maleik asitin fiziksel özellikleri	6
Tablo 2.2. Kullanılan imidazol türevi ligantların fiziksel özellikleri[11,12,13]	7
Tablo 4.1. Komplekslerin elementel analiz verileri	17
Tablo 4.2. Ligantların ve komplekslerin IR spektrum verileri	19
Tablo 4.3. Komplekslerin TG ve DTA eğrilerinden elde edilen termoanalitik veriler	26
Tablo 4.4. Komplekslere ait kristal yapı verisi ve arıtma parametreleri	27
Tablo 4.5. $[\{[\text{Cu}(\text{mal})(\text{Bim})\text{H}_2\text{O}]\text{H}_2\text{O}\}_n]$ kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları(Å), açıları(°) ve hidrojen bağları.....	31
Tablo 4.6. $[\text{Zn}(\text{mal})(1\text{-MeBim})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları(Å), açıları(°) ve hidrojen bağları.....	35
Tablo 4.7. $\{[\text{Cd}(\text{mal})(1\text{-Meim})_3](\text{H}_2\text{O})_2\}_n$ kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları(Å) ve açıları(°) ve hidrojen bağları	39

N-DONÖR LİGANT İÇEREN Cu(II), Zn(II) VE Cd(II) MALEATLARIN SENTEZİ, SPEKTROSKOPİK, TERMAL VE YAPISAL ÖZELLİKLERİ

ÖZET

Bu çalışmada, maleik asit (MalH_2), benzimidazol (*Bim*), 1-Metil benzimidazol (*1-MeBim*) ve 1-Metilimidazol (*1-Meim*) ligantları kullanılarak $\{[\text{Cu}(\text{mal})(\text{Bim})\text{H}_2\text{O}]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$, $[\text{Zn}(\text{mal})_2(1-\text{MeBim})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$, $\{[\text{Cd}(\text{mal})(1-\text{Meim})_3]\cdot(\text{H}_2\text{O})_2\}_n$ kompleksleri sentezlendi. Komplekslerin bileşimleri elementel analiz ile belirlendi. Komplekslerin Spektroskopik (IR) özellikleri incelendi. Komplekslerinin yapıları X-ışını tek kristal kırınım yöntemiyle aydınlatıldı.

Komplekslerin termik bozunma davranışları TG, DTG ve DTA teknikleri ile incelendi. Termik analiz verilerinden komplekslerin ilk bozunma basamağında *akua* ligandı ve koordine olmayan su moleküllerinin, sonraki basamakta imidazol ligantlarının ve daha sonra maleat ligantlarının ayrıldığı ve son bozunma ürünü olarak metal oksitlerin oluştuğu gözlemlendi.

Maleat ligandının $\{[\text{Cu}(\text{mal})(\text{Bim})\text{H}_2\text{O}]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ kompleksinde üç dişli köprü ligandı, $[\text{Zn}(\text{mal})_2(1-\text{MeBim})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ kompleksinde çift dişli köprü ligandı ve $\{[\text{Cd}(\text{mal})(1-\text{Meim})_3]\cdot(\text{H}_2\text{O})_2\}_n$ kompleksinde ise dianyonik halde dört dişli ligand olarak metale koordine olduğu belirlendi.

Anahtar kelimeler: Maleik asit, benzimidazol, 1-metil benzimidazol, 1-metilimidazol, koordinasyon polimerleri

SYNTHESIS, SPECTROSCOPIC, THERMAL AND STRUCTURAL PROPERTIES OF Cu(II), Zn(II) AND Cd(II) MALEATES CONTAINING N-DONOR LIGAND

SUMMARY

In this study, $\{[\text{Cu}(\text{mal})(\text{Bim})\text{H}_2\text{O}]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$, $[\text{Zn}(\text{mal})(1\text{-MeBim})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$, $\{[\text{Cd}(\text{mal})(1\text{-Meim})_3]\cdot(\text{H}_2\text{O})_2\}_n$ complexes were synthesized by using maleic acid (*MalH₂*), benzimidazole (*Bim*), 1-Methyl benzimidazole (*1-MeBim*) and 1-Methylimidazole (*1-Meim*) ligands. The compositions of the complexes were determined by elemental analysis. Spectroscopic (IR) properties of complexes were investigated. The structures of complexes were characterized by X-ray single crystal diffraction method.

The thermal degradation behaviors of the complexes were investigated by TG, DTG and DTA techniques. From the thermal analysis data, it was observed that aqua ligand and uncoordinated water molecules were removed in the first decomposition step. Imidazole derivatives ligands and then maleate ligands were decomposed in the next step, and metal oxides were formed as the final decomposition product.

It was determined that the maleate ligands were coordinated to the metals as a tridentate bridging ligand, a bidentate bridging ligand and a dianionic tetradentate ligand in the $\{[\text{Cu}(\text{mal})(\text{Bim})\text{H}_2\text{O}]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$, $[\text{Zn}(\text{mal})_2(1\text{-MeBim})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ and $\{[\text{Cd}(\text{mal})(1\text{-Meim})_3]\cdot(\text{H}_2\text{O})_2\}_n$ complexes, respectively.

Keywords: Maleic acid, benzimidazole, 1-methyl benzimidazole, 1-methylimidazole, coordination polymers.

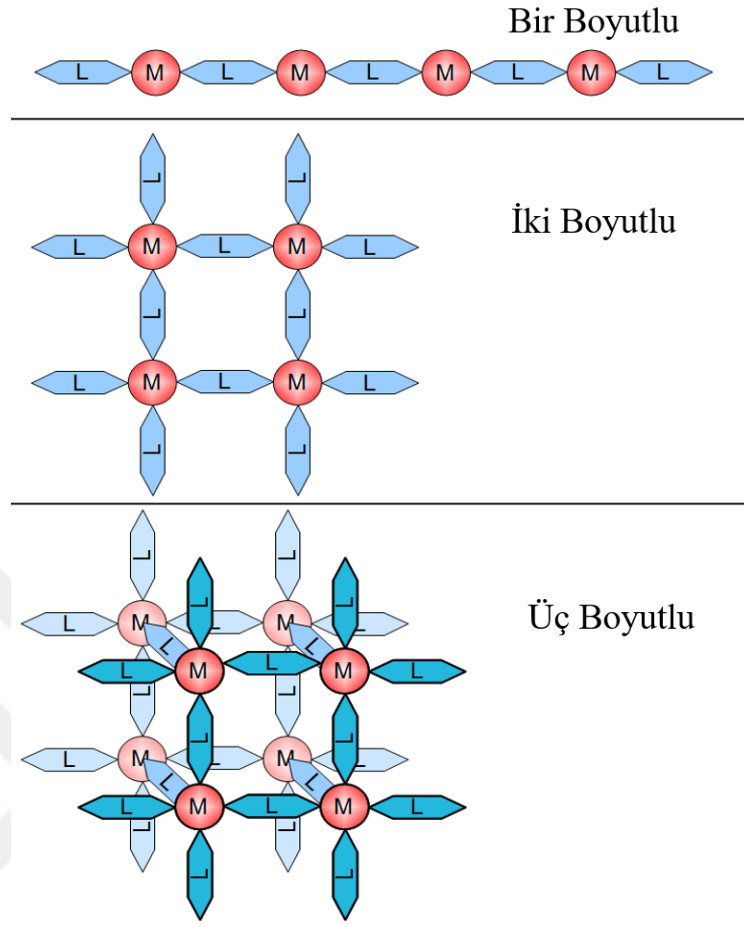
BÖLÜM 1. GİRİŞ

Bir merkez atomunun ligant adı verilen çeşitli atom ya da atom grupları tarafından koordine edilmesiyle oluşan bileşiğe koordinasyon bileşiği veya kompleks adı verilir. Genellikle geçiş metalleri sınıfından olan merkez atomları elektron çifti alıcı Lewis asidi ligantlar ise elektron çifti verici Lewis bazı olarak davranır. Koordinasyon bileşikler katyonik, nötral veya anyonik olabilen ve çift tuzlardan farklı olarak özelliklerini hem kristal fazda hem de sulu çözeltide koruyan bileşiklerdir.

Son yıllarda, malzeme bilimi, moleküler biyoloji ve eczacılık bilimi alanındaki potansiyel uygulamaları nedeniyle, kristaller veya organik tuzlar üzerine araştırmalar hızla gelişmektedir [1,2].

Kristal mühendisliği; karboksilik asitleri, kendi aralarındaki hidrojen-bağlanma etkileşimleri ile öngörülebilir supramoleküler modlar oluşturma yeteneklerinden dolayı sentez için dikkat çekici substratlar olarak kabul etmektedir. Araştırmanın ana yönü, belirli fonksiyonel gruplar tarafından benimsenen yinelenen paketleme modellerini (motifleri) bulmaktır [3].

Geçiş metallerinin koordinasyon polimerleri ve moleküler kümeleri, yapılarının estetik güzelliği ve karmaşıklığı, ilginç fiziksel özellikleri ve potansiyel uygulamaları nedeniyle dünyadaki birçok inorganik kimya grubunun önemli bir araştırma konusu olmaya devam ediyor. Geliştirilmiş veya yeni özelliklere sahip yeni tür kümeler ve polimerler tanımlanması, uygun organik ligandlar veya organik ligandların kombinasyonları ile yeni reaksiyon sistemlerinin geliştirilmesinde faydalı olacaktır [4,5].



Şekil 1.1. 1D, 2D ve 3D koordinasyon polimerinin gösterimi

Koordinasyon polimerleri, manyetizma, kataliz, optik ve soğurma özellikleri gibi ilgi çekici fonksiyonel özelliklere sahiptir. Koordinasyon polimerlerinin sentezinde çeşitli metal iyonları, metal tuzları ve O- veya N- donörleri içeren organik ligandlar kullanılmıştır. Aminlerin ve dikarboksilik asitlerin bağlantıları, kristalize edildiğinde O-H-O ve N-H-O hidrojen bağları yoluyla kendi kendine birleşen yapı taşları görevi görür.

Yeni koordinasyon polimerlerinin oluşumunda karboksilatın etkisinin ve zayıf kovalent bağların etkileşimlerinin olduğu birçok araştırma yapılmıştır. Kullanılan ligantların esneklik, uzunluk, organik ligandların simetrisi ve metal iyonlarındaki değişiklikler, çeşitli şekiller ve işlevler taşıyan dikkate değer bir malzeme sınıfıyla sonuçlanabilir [6].

Sonuç olarak, günümüzde, bu tür özel kristal malzemeler inşa etmek için metal

merkezleri ile köprü oluşturabilen fonksiyonel gruplara sahip uygun koordinasyon polimerlerinin kullanılması, hızlı gelişen bir kristal mühendisliği araştırma alanı olduğunu ortaya çıkarmıştır.

Yapılan çalışmalarda α , β -dikarboksili asit sistemlerinin yüksek pH'larda metaller ile köprü oluşturarak dinükleer kompleksler oluşturması kapsamlı araştırmaların temel konularından biri olmuştur. Öte yandan, sistematik araştırmalar α , β -dikarboksilat anyonlarının çok esnek ligantlar olduğunu kanıtlamıştır [7].



BÖLÜM 2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

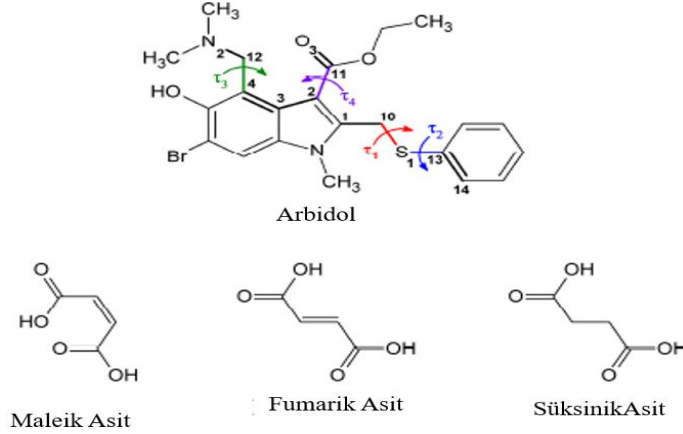
2.1. Maleik Asitin Özellikleri ve Ligant Davranışı

Maleik asit veya cis-butendioik asit, iki karboksil grubuna sahip doymamış α,β -dikarboksilat ailelerinin en küçük üyelerinden, ilginç koordinasyon modları sergileyebilen organik bir bileşiktir. Maleik asit ayrıca (Z)-2-butendioik asit, toksik asit, malenik asit ya da cis-1,2-etilenikarboksilik asit olarak da adlandırılır. Saflaştırılmış maleik anhidritin hidrasyonu veya malik asitin ısıtılması ile maleik asit elde edilir.

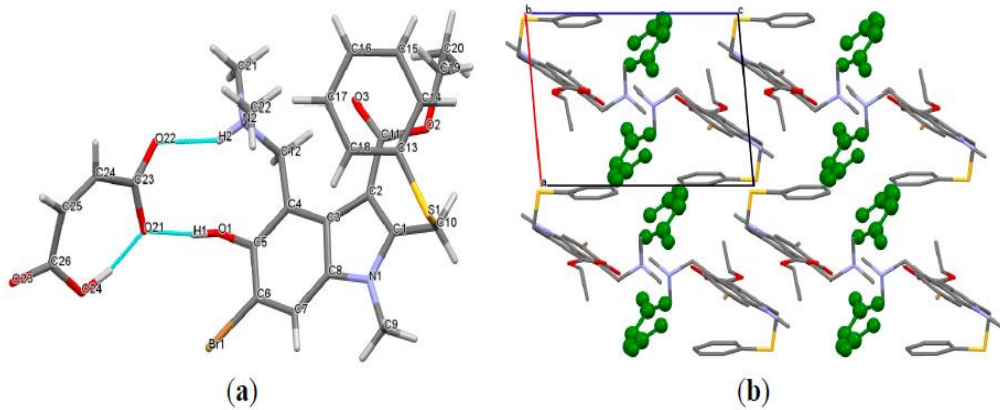
Maleik asit, O-verici ligand olarak çok daha fazla ilgi görmüştür. Uygun hidrotermal reaksiyonlarla etilen grubunun izomerizasyonu ve hidroksil grubu takılması ile polinükleer metal karboksilat kümelerinin yapımında sıklıkla kullanılır. Maleat içeren metal komplekslerinin aşırı ilgi çekmesinin sebebi; maleik asidin çeşitli yapılar oluşturmak için mono-, bi-, tri- veya tetradentat ligand olarak mono dianyonik formda bir metal iyonuna bağlanabilmesidir.

Maleat iyonu tek dişli, iki dişli, üç dişli, dört dişli ligand olarak davranabilir [8]. Maleatlar dahil doymamış mono ve dikarboksilik asitlerin tuzlarının termolizi, bir polimer matris içinde stabilize edilmiş küçük boyutlu metal ve/veya metal oksit nanopartiküller elde etmek için kullanılabilir. Maleik asit, indakaterol maleat gibi ilaçları daha kararlı hale getirmek için ilaçlarla asit ilaveli tuzlar oluşturmak için kullanılabilir. Antiviral ilaç olarak kullanılan arbidolünün yeni katı formlarının dikarboksilik asitlerle yapmış olduğu kristaller bunlara örnek olarak verilebilir. Arbidol ve maleik asit, asimetrik birimde bir arbidol katyonu ve bir maleat anyonu ile triklirik P₁ uzay grubunda kristallenen bir tuz oluşturmaktadır. Şekil 2.1.'de dimerik yapı oluşturmak için arbidol ve maleat iyonlarının iki farklı hidrojen

bağlarıyla yük destekli N-H-O ve geleneksel O-H bağlarıyla bağlandığını göstermektedir. Tüm yeni formların erime sıcaklıkları, arbidol bazından daha yüksek olduğu belirtilmiştir [9].



Şekil 2.1. Bu çalışmada kullanılan arbidol, maleik, fumarik ve süksinik asitlerin moleküler yapıları. Arbidol molekülündeki esnek burulma açıları numaralandırılır ve τ_1 , τ_2 , τ_3 ve τ_4 ile gösterilir.

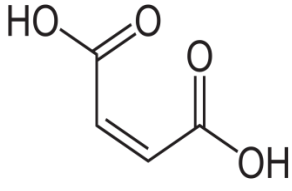
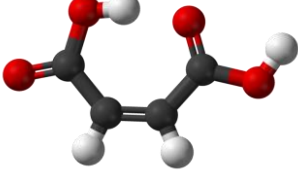


Şekil 2.2. (a) [Arb + Mal] kristalindeki hidrojene bağlı moleküler birim; (b) [Arb + Mal] için moleküler paketleme yapısı. Maleik asit molekülleri yeşil renklidir.

Arbidol ve maleat iyonlarının iki farklı tipte hidrojen bağıyla (Şekil 2.2.(a)), $N_2-H_2 \cdots O_{22}$ ve geleneksel $O_1-H_1 \cdots O_{21}$ H bağları ile bağlandığını göstermektedir. Arb moleküllerinin kristaldeki paketleme düzeni, indol parçalarının (3.449 Å) ve fenil halkalarının π -yığınlarını içeren alternatif katmanlar olarak tanımlanabilir (Şekil 2.2.(b)).

Maleik asit ayrıca metil metakrilat bazlı yapıştırıcılarda naylon ve çinko kaplı metaller olarak kullanılır. Örneğin galvanize çelik gibi farklı substratlar için bir yapışma artırıcı olarak kullanılır [10].

Tablo 2.1. Maleik asitin fiziksel özellikleri

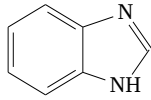
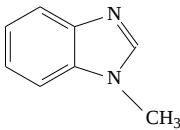
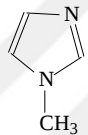
	
Formül: $C_4H_4O_4$	
Molar kütle: 116,1 g/mol	
Kaynama noktası: 202 °C	
Yoğunluk: 1,59 g/cm ³	
Erime noktası: 135°C (275°F; 408 K)	

2.2. Kullanılan İmidazol Türevi Ligantlar

İmidazol kapalı formülü $C_3H_4N_2$ ve mol kütlesi 68,1 g/mol olan üç karbon atomu ile birbirine iki azot atomundan ardışık olmayan biçimde konumlanan beş üyeli bir halka içeren heterosiklik bileşiklerin ortak adıdır. Suyun yanı sıra diğer polar çözücülerde çözünebilen bileşiklerdir. İmidazoller amfoterik özellik gösterir, yani hem asit hem baz olarak davranabilirler. Bir aminoasit olan histidin ile onun bozunma ürünü histamin ve insanların büyümesinde etkili bir madde olan biyotin, imidazol yapısındadır ve insanlara birçok fizyolojik etkisi söz konusudur. İnsan vücudunda fazla miktarda bulunması alerjiye neden olur bu nedenle alerjiye karşı antihistaminik ilaçların sentezi büyük önem kazanmıştır. İmidazol halkası içeren ilaçlara antifungal ilaç adı verilirken, nitroimidazol ve sakinleştirici olarak kullanılan ilaçlara ise midazolam örnek verilebilir. İmidazoller; boya üretiminde, tekstilde, böcek ilaçlarında ve korozyon inhibitörlerinde ara madde olarakta kullanılabilirler.

İmidazol halkasındaki tersiyer azot atomu metal iyonuna koordine olurken, diğer azot atomu hidrojen bağı donörü olarak davranabilmekte böylece hidrojen bağı etkileşimleri yoluyla çok boyutlu supramoleküler yapılar elde edilebilmektedir [11].

Tablo 2.1. Kullanılan imidazol türevi ligantların fiziksel özellikleri[11,12,13]

Adı	Formülü	Açık Yapısı	MA (g/mol)	d (g/ml)	E .N. (°C)	K.N. (°C)
Benzimidazol	C ₇ H ₆ N ₂		118,14			360
1-Metilbenzimidazol	C ₈ H ₈ N ₂		132.2	1.03	-6	198
1-Metilimidazol	C ₄ H ₆ N ₂		82.10		145	270

Benzimidazoller genellikle biyoaktiftir. Birçok antelmintik ilaç benzimidazol bileşik sınıfına aittir. Benzimidazol, mantar öldürücüler olarak kullanılmaktadır. Mantar mikrotübüllerine bağlanarak ve hif büyümesini durdurarak hareket ederler. Aynı zamanda iğ mikrotübüllerine bağlanır ve nükleer bölünmeyi engeller. Benzimidazol türevleri, FDA tarafından listelenen küçük moleküllü ilaçlar için en sık kullanılan halka sistemleri arasındadır [12].

1-Metilbenzimidazol, çeşitli antibakteriyel ve antifungal ajanların sentezi için tıbbi kimyada yaygın olarak kullanılan önemli bir ilaç etken maddedir. Tersinir katı-sıvı faz geçiş koordinasyon polimer kristallerinin sentezinde kullanılabilir. 1-Metilbenzimidazol ayrıca korozyon inhibisyonu sergiler [13].

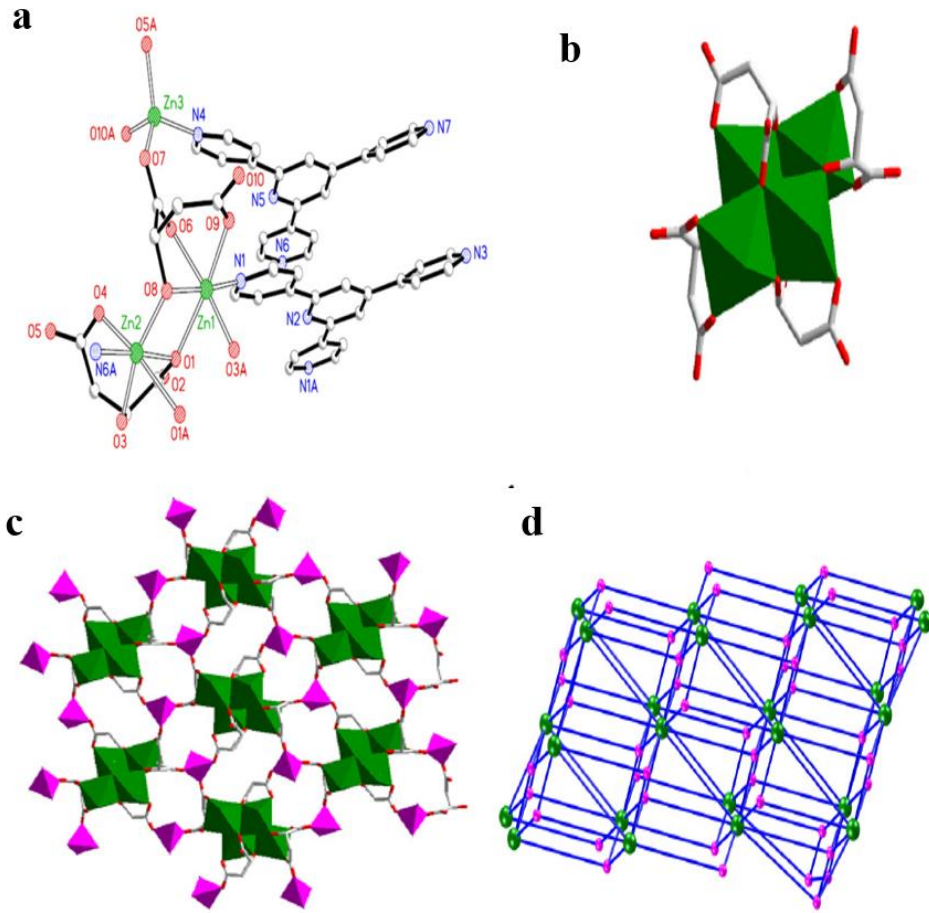
1-Metilimidazol özel bir çözücüdür. Baz ve bazı iyonik sıvıların öncüsü olarak kullanılan renksiz bir sıvıdır. Temel bir heterosiklik nitrojendir ve bu nedenle çeşitli nükleozid bazlarının yanı sıra histidin ve histamini de taklit eder. Tercih edilen IUPAC adı “1-Metil-1-H-imidazol” şeklinde ifade edilebilmektedir. 1-Metilimidazol ayrıca pirol-imidazol, poliamidlerin ve metilimidazol monomerinin sentezinin

öncüsüdür. Bu polimerler, sıraya bağlı bir şekilde araya girerek çift sarmallı DNA'nın spesifik dizilerini seçici olarak bağlayabilir. 1-Metilimidazol organik sentezin ara maddesi olarak ve epoksi reçinenin sertleştirici ve yapıştırıcısı olarak kullanılır. Epoksi reçine yapıştırma, kaplama ve dökümde yaygın olarak kullanılabilir. Kompozit malzeme, ahşap işleme teknolojilerinde sızdırmazlık ve emprenye yönteminde kullanılmaktadır [14].

2.3. Literatürdeki Bazı Maleik Asit Kompleksleri

2.3.1. $[Zn_6(4-Pytpy)_3(Mal)_4]_n \cdot 5n(H_2O)$ kompleksi

X-ışını yapı analizinde, Şekil 1.4.'deki kompleksin 3D polimerik ağ yapılı olduğu ortaya çıkarılmıştır. Komplekste asimetrik birimin, kristalografik olarak bağımsız üç Zn(II) atomu, iki adet köprü-mal²⁻ anyonu, 1,5 çift dişli köprü 4-pytpy (tetrapiridil) ligandı ve beş kristal su molekülü içerdiği belirtilmiştir. Şekil 2.3. (a)' da gösterildiği gibi, Zn1 merkezinin mal²⁻ anyonlarından beş oksijen atomuna (O₁, O₆, O₈, O₉ ve O_{3A}) ve 4-pytpy ligandından bir azot atomuna (N1) koordine olduğu görülmektedir. Zn1 merkezinin koordinasyon geometrisi bozulmuş oktahedral olarak tanımlanabilir. Zn2 6 koordinasyonlu bozulmuş oktahedral, Zn3'ün ise dört koordinasyonlu bozulmuş tetrahedral geometride olduğu belirtilmiştir. Bu kompleksin en ilginç özelliği, dört kenarında ZnNO₅ yapılı oktahedraldan oluşan Zn(II) alt birimleridir. Komplekste, tetranükleer Zn(II) alt birimleri, 2D tabaka oluşturmak için altı ZnNO₃ tetrahedral ile bağlanmıştır.



Şekil 2.3. (a) Kompleksin moleküler yapısı (b) Tetranükleer Zn(II) alt biriminin kompleksteki görünümü (c) Zn(II) merkezleri ve kompleksteki mal²⁻ anyonlarından oluşturulan 2D tabakanın görünümü. (d) 3D supramoleküler yapının kompleksteki görünümü

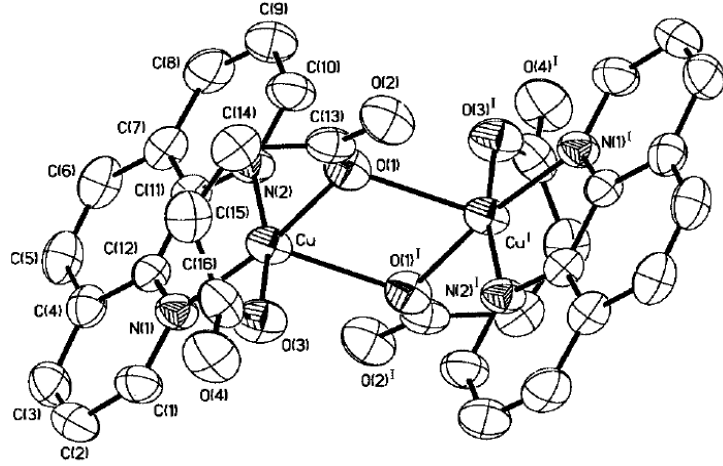
Zn(II) terpiridil kompleksleri, oda sıcaklığında çok yönlü lüminesans özellikleriyle bilinmektedir. $[Zn_6(4\text{-pytpy})_3(\text{mal})_4]_n \cdot 5n(\text{H}_2\text{O})$ kompleksinin oda sıcaklığında katı fazda yapılan floresans ölçümü sonucunda mükemmel lüminesans özelliği sergilediği ve yüksek termal stabiliteye sahip olduğu belirtilmiştir [6].

2.3.2. $\{[\text{Cu}(\text{phen})_2(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)_2] \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}\}$ kompleksi

Şekil 2.4.'de, Cu atomlarının bir phen ligandının iki N atomu ve iki maleato ligandının üç O atomu tarafından bozulmuş bir $[\text{CuN}_2\text{O}_3]$ kare piramidi tamamlamak üzere koordine edildiği dinükleer kompleks molekülünün ortep görünümü gösterilmektedir. Piridil ligandının N atomları ve bir maleato ligandının karboksil

grubundan gelen O atomları, bazal düzlemi oluşturur ve aksiyel (tepe) pozisyonu, ikinci dikarboksilat ligandının bir karboksil O atomu tarafından işgal edilir. İki birbirine bağlı $[\text{CuN}_2\text{O}_3]$ kare piramit, iki köprü karboksil O atomu aracılığıyla uçları paylaşır. Cu-N bağ mesafeleri ortalama 2.010 Å, bazal (ana eksen) Cu-O bağ mesafeleri sırasıyla 1.933 ve 1.969 ve uç Cu-O bağ uzunluğu 2.306 Å'dür.

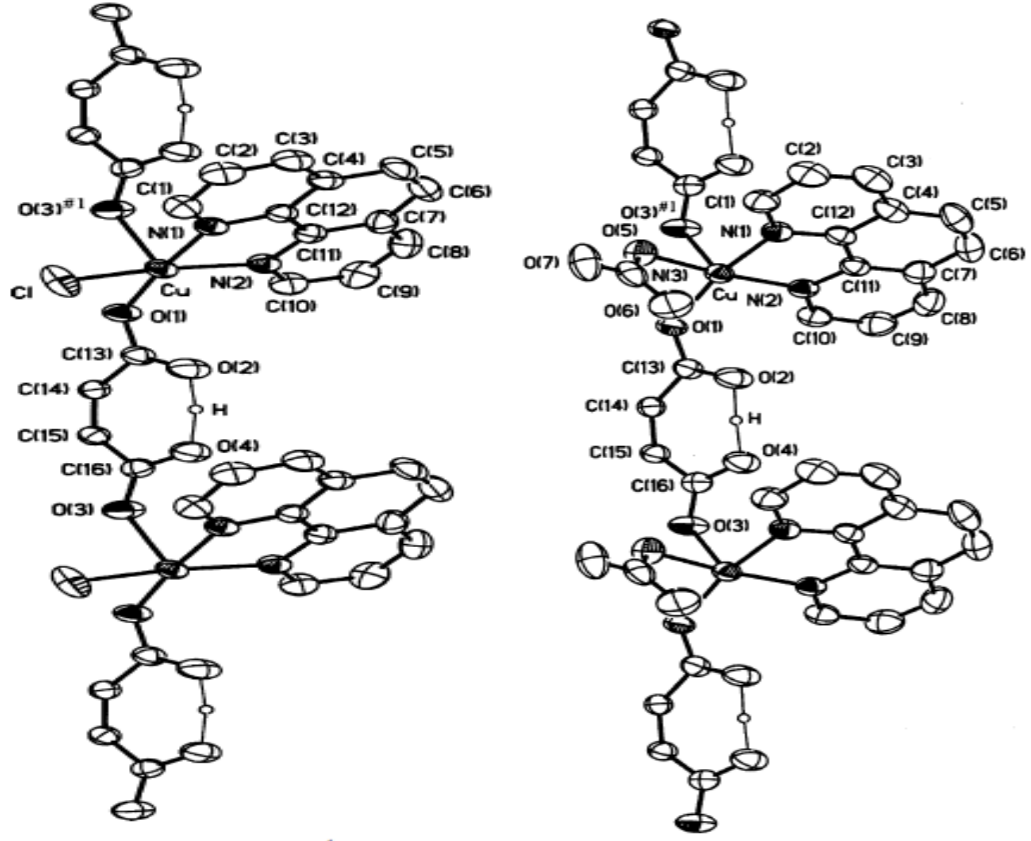
$\{[\text{Cu}(\text{phen})]_2(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)_2\} \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ kompleksi paramanyetiktir. Oda sıcaklığında, efektif manyetik moment 1.87 B.M.'ye eşittir. d^9 konfigürasyonuna sahip Cu^{2+} kationunun bir çift eşlenmemiş elektronu bulunmuştur [15].



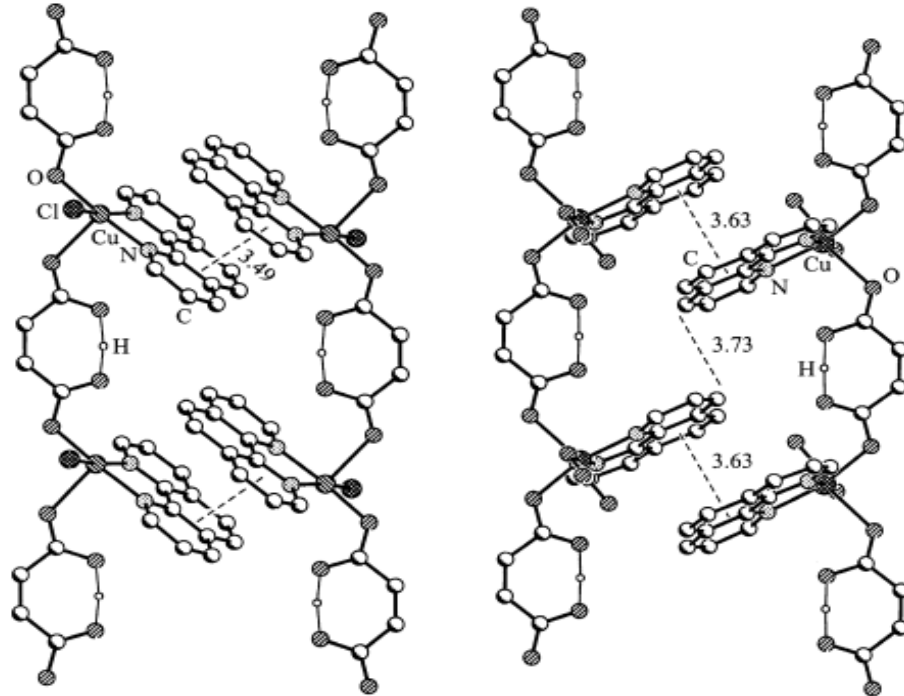
Şekil 2.4. Dinükleer $\{[\text{Cu}(\text{fen})]_2(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)_2\} \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin atom etiketli ortep görünümü.

2.3.3. $^1[\text{Cu}(\text{phen})\text{Cl}(\text{HL})_{2/2}]_n$ (1), $^1[\text{Cu}(\text{phen})(\text{NO}_3)(\text{HL})_{2/2}]_n$ (2) kompleksi

Her iki kompleksin, 1D polimerik zincirlerden $^1[\text{Cu}(\text{Phen})\text{X}(\text{HL})_{2/2}]_n$ (Phen= 1,10-fenantrolin, H_2L = maleik asit) oluştuğu söylenmiştir. Burada X, sırasıyla kompleks 1 ve kompleks 2' de Cl^- ve NO_3^- tamamlayıcı anyonlarını temsil etmektedir. Şekil 2.5.'de gösterildiği gibi, her iki kristal yapıdaki Cu atomlarının her biri iki phen azot atomu, yani bir phen ligandının N(1) ve N(2), farklı hidrojen maleat anyonlarının iki karbonil O atomu, O(1) ve O(3) ve Cl veya nitrato O(5) atomları ile kare piramidal olarak koordine edilmiştir. Komplekslerin kristal yapı istiflenmelerinde π - π etkileşimleri de etkili olmuştur (Şekil 2.6.) [16].



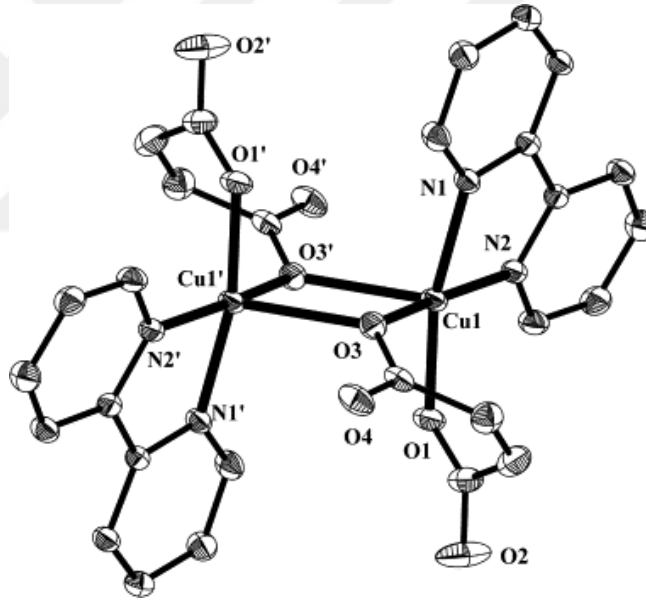
Şekil 2.5. $^1[\text{Cu}(\text{phen})\text{Cl}(\text{HL})_2]_n$ ve $^1[\text{Cu}(\text{phen})(\text{NO}_3)(\text{HL})_2]_n$ komplekslerinin moleküler yapısı



Şekil 2.6 $^1[\text{Cu}(\text{phen})\text{Cl}(\text{HL})_2]_n$ ve $^1[\text{Cu}(\text{phen})(\text{NO}_3)(\text{HL})_2]_n$ π - π etkileşimleri

2.3.4. [Cu₂(L'')₂(bpy)₂]·2MeOH kompleksi

Dinükleer [Cu₂(L'')₂(bpy)₂]·2MeOH (L''=maleat(-2), bpy= bipyridin) kompleksinin yapısı, iki maleat(-2) ligandından gelen iki karboksilato grubu tarafından köprülenen, simetrik olarak ilişkili iki Cu(II) merkez iyonundan oluşur (Şekil 2.7.). Köprü oluşturan karboksilat grubu, oldukça nadir görülen η^2 koordinasyon modunu benimsemiştir. Bir şelatlayıcı bpy, her metal iyonu etrafında beş koordinasyonu tamamlayarak neredeyse mükemmel bir kare piramidal geometri ($\tau = 0.04$) oluşturur. Kare piramidin apikal konumu, köprü oluşturan bir karboksilat oksijen atomu tarafından işgal edilir; bu nedenle, O3 ve O3' sırasıyla Cu1' ve Cu1'in apikal pozisyonlarını işgal eder. Kompleksin kristal kafesinde, her bir dinükleer kompleks, iki bitişik metanol solvent molekülüne hidrojen bağlarıyla bağlıdır [17].

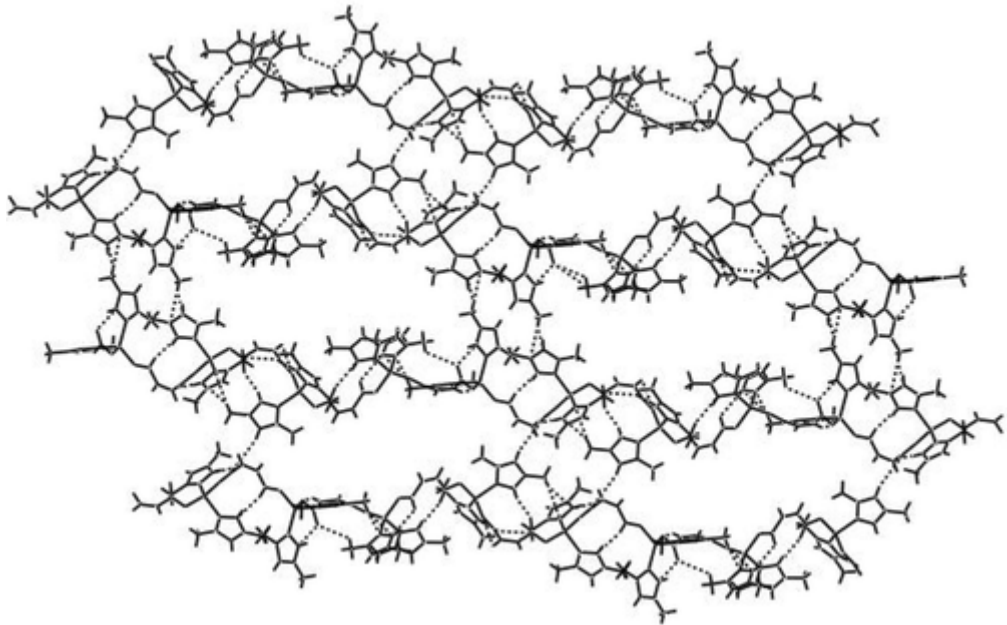


Şekil 2.7. [Cu₂(L'')₂(bpy)₂]·2MeOH kompleksinin moleküler yapısı

2.3.5. [Zn₂(Hdmpz)₄(L2)₂] kompleksi

Kompleksin kristalleri dinükleer [Zn₂(Hdmpz)₄(L2)₂] (Hdmpz = 3,5-dimetilpirazol, HL2= maleik asit) birimlerinden oluşmuştur (Şekil 2.8.). Her bir çinko, iki tek dişli L2'nin iki oksijeni ve iki tek dişli pirazole ait iki azot ile ZnN₂O₂ konformasyonunda tetrahedral olarak koordine edilmektedir. Bir maleik asit ligandının iki karboksil grubu, iki tek dişli köprüleme modunda protonunu kaybederek bitişik Zn(II)

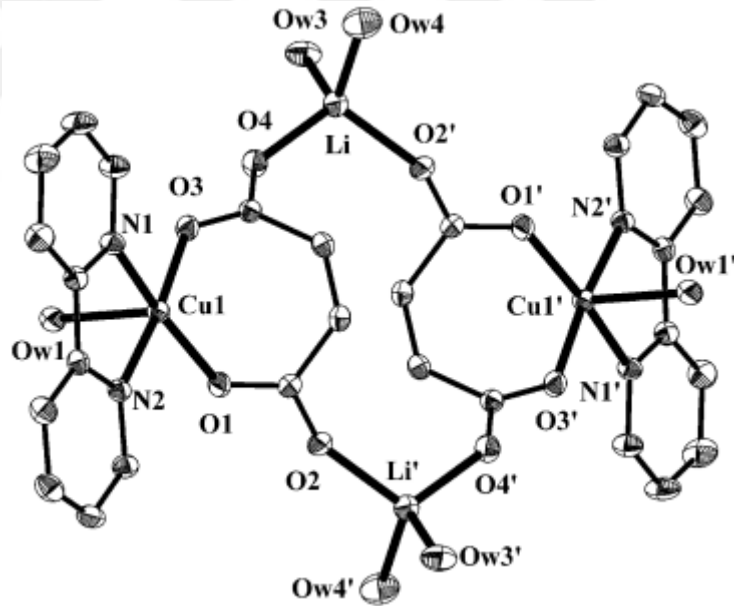
1-D sarmal bitişik zincirler, c eksenı boyunca uzanan bir çift zincir oluşturmak için pirazolün 4 C-H'ı ile maleatın bağlanmamış oksijeni zincirler arası C-H...O etkileşimi ile bağlanır. Kompleksin 2D zincir yapısının a-eksenı boyunca görüntülenen paketleme şeması Şekil 2.9'da verilmiştir.



13

2.3.6. $[\text{Cu}_2\text{Li}_2(\text{L})_2(\text{bpy})_2(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}[\text{Cu}_2(\text{HL})_2(\text{bpy})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ kompleksi

Heterometalik tetranükleer kompleksin yapısı $[\text{Cu}_2\text{Li}_2(\text{L})_2(\text{bpy})_2(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ kasyonu ve dinükleer $[\text{Cu}_2(\text{HL})_2(\text{bpy})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ ($\text{L} = \text{maleat}(-2)$, $\text{bpy} = 2,2'$ -bipiridin) kationundan oluşmaktadır (Şekil 2.10.). İki birimin metal iyonları iki L^{2-} ligantlarıyla bir arada tutulmaktadır. Her $\text{Cu}(\text{II})$ iyonunun etrafındaki koordinasyon geometrisi kare piramittir ($\tau=0.14$). Kare piramidin bazal pozisyonları, bir bpy molekülünün azot atomları ve L^{2-} ligandının O_1 ve O_3 atomları tarafından işgal edilirken, aksiyel pozisyon, koordine olan bir H_2O molekülü tarafından işgal edilmektedir. $\text{Cu}-\text{N}$ ve $\text{Cu}-\text{O}$ bağ uzunlukları $1.916 - 2.275 \text{ \AA}$ aralığındadır. Her bir Li^1 iyonunun koordinasyon geometrisi tetrahedral olup, iki L^{2-} ligantına ait O_4 ve O_2 atomlarını ve koordine olan iki H_2O molekülünü içermektedir [19].



Şekil 2.10. $[\text{Cu}_2\text{Li}_2(\text{L})_2(\text{bpy})_2(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}[\text{Cu}_2(\text{HL})_2(\text{bpy})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ kompleksinin moleküler yapısı

BÖLÜM 3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Komplekslerin sentezinde Sigma Aldrich marka maleik asit, Aldrich marka benzimidazol, Aldrich marka 1-metilbenzimidazol, Aldrich marka 1-metilimidazol ve çözücü olarak saf su kullanıldı.

3.2. Kullanılan Cihazlar ve Programlar

1. Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında komplekslerin IR spektrumları Tensor 27 spektrometresiyle 4000-650 cm^{-1} aralığında kaydedilmiştir.

2. Termik analiz çalışmalarında, SII-EXTAR-6000 TG/DTA termik analiz cihazı kullanılarak, TG ve DTA eğrileri aşağıda belirtilen şartlarda eş zamanlı olarak kaydedilmiştir.

Referans	: Sinterleşmiş $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
Isıtma hızı	: 10 $^{\circ}\text{C}/\text{dak.}$
Kroze	: Platin kroze
Atmosfer	: Azot atmosferi
Sıcaklık aralığı	: 30-900 $^{\circ}\text{C}$

3. X-ışınları tek kristal verileri Giresun Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında Agilent SuperNova difraktometresi ile $\text{MOK}_\alpha (\lambda) = 0,71073 \text{ \AA}$ ışıması kullanılarak CrysAlisPro bilgisayar programı vasıtası ile toplandı ve arıtıldı. Yapılar direk metot ile SHELXL97 kullanılarak çözüldü ve SHELXL97 programı ile

en küçük kareler yöntemine (F^2) göre arıtıldı. Moleküler grafikler Olex 1.2-3 grafik programı kullanılarak çizildi. Supramoleküler analizler ise PLATON ile yapıldı ve grafikleri çizildi.

4. Sartorius Stedim 611 UV marka saf su cihazından alınan ultra saf su kullanıldı.

5. Kompleksler sentezlenirken Adventurer Pro AV264C marka terazi ve SHPM-10 marka manyetik karıştırıcılar kullanılmıştır.

3.3. Komplekslerin Sentezi

3.3.1. $\{[\text{Cu}(\text{mal})(\text{Bim})\text{H}_2\text{O}]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ kompleksinin sentezi

20 mL suda 2 mmol benzimidazol çözündükten sonra manyetik karıştırıcıda 50°C 'de 10 dk karıştırıldı. Karışıma 1 mmol maleik asit ilave edildi ve 80°C 'de 10 dk karıştırıldı. Son olarak 1 mmol bakır asetat ilave edildi ve 1 saat karıştırıldı. 4 hafta sonra koyu mavi renkte kristaller elde edildi.

3.3.2. $[\text{Zn}(\text{mal})(1\text{-MeBim})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ kompleksinin sentezi

2 mmol 1-metilimidazol 20 mL suda çözündükten sonra manyetik karıştırıcıda 50°C 'de 10 dk karıştırıldı. Üzerine 10 mmol maleik asit eklendi ve 80°C 'de sıcaklıkta 10 dk karıştırıldı. Karışıma son olarak 1 mmol çinko metali ilave edildi. 1 saat karıştırıldı. 4 hafta sonra saydam kristaller elde edildi.

3.3.3. $\{[\text{Cd}(\text{mal})(1\text{-Meim})_3]\cdot(\text{H}_2\text{O})_2\}_n$ kompleksinin sentezi

2 mmol CdCO_3 (v/v, 1:1) 30 ml su/metanol içerisinde çözündükten sonra manyetik karıştırıcıda 50°C 'de 10 dk karıştırıldı. Üzerine 1mmol maleik asit ilave edildi ve 80°C 'de 10 dk karıştırıldı. Son olarak 2 mmol 1-metilimidazol eklendi ve 1 saat karıştırıldı. 4 hafta sonra saydam kristaller elde edildi.

BÖLÜM 4. ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1. Elementel Analiz Çalışmaları

Komplekslerin molekül ağırlığı, rengi ve komplekslerin yüzde ağırlığı elementel analizlerin sonucu Tablo 4.1.'de verilmiştir. Komplekslerin deneysel değerlerin ve hesaplanan değerler ile uyum içinde olduğu görülmektedir. Elementel analiz sonuçlarına göre komplekslerin tamamında metal:maleat:ligant oranı sırasıyla {[Cu(mal)(Bim)H₂O]·H₂O}_n kompleksi için 1:1:1; [Zn(mal)₂(1-MeBim)₂(H₂O)₂]_n kompleksi için 1:1:2; {[Cd(mal)(1-Meim)₃]·(H₂O)₂]_n kompleksi için 1:1:3 olarak belirlenmiştir.

Tablo 4.1. Komplekslerin elementel analiz verileri

Kompleks	Renk	MA (g/mol)	% C		% N		%H	
			Den.	Hesap	Den.	Hesap	Den.	Hesap
{[Cu(mal)(Bim)H ₂ O]·H ₂ O} _n	Koyu mavi	331,77	39,73	39,82	8,28	8,44	3,62	3,64
[Zn(mal)(1-MeBim) ₂ (H ₂ O) ₂] _n	Beyaz	479,82	50,58	50,06	11,87	11,67	4,53	4,62
{[Cd(mal)(1-Meim) ₃]·(H ₂ O) ₂] _n	Beyaz	508,82	38,83	37,76	15,45	16,51	4,77	4,75

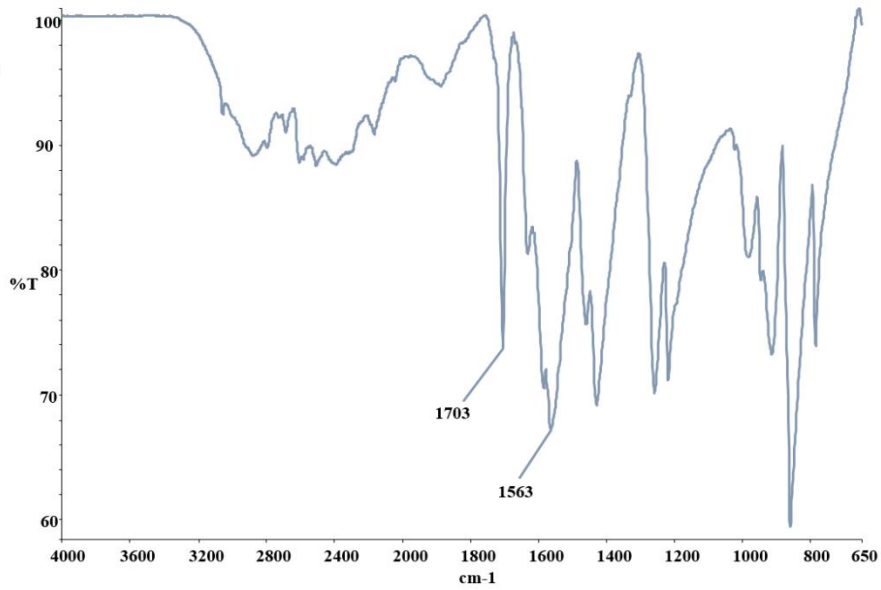
4.2. IR Spektroskopisi Çalışmaları

Sentezlenen komplekslerin IR spektrumlarındaki karakteristik titreşimleri belirlenerek Tablo 4.2.'de özetlenmiştir ve komplekslerin yapılarıyla spektrumları arasındaki ilişki incelenmiştir. Komplekslerin IR spektrumları Şekil 4.2.-4.3.-4.4'de

verilmiştir.

Karboksilat grupları içeren ligantlar ile sentezlenen komplekslerde, karboksil gruplarının kompleks oluşumuyla çevrelerinin değiştiğini ve karbon-oksijen bağına ait gerilme titreşimlerinde kaymalar olduğunu göstermiştir. Karboksil grubu bulunduran ligantların karboksilat oksijenlerinden nasıl koordine olduğu (tek dişli, çift dişli veya köprü) ya da metale koordine olup olmadığı karboksilat gruplarının asimetrik ($\nu_{as}COO^-$) ve simetrik (ν_sCOO^-) gerilme titreşimleri arasındaki fark dikkate alınarak ($\Delta\nu = \nu_{as}-\nu_s$) belirlenebilmektedir.

Maleik asitin IR spektrumu incelendiğinde $3050-2857cm^{-1}$ aralığında görülen yayvan pik maleat ligantının -OH grubuna ait titreşiminden kaynaklanmaktadır. $2917 cm^{-1}$ 'de belirlenen pikler alifatik C-H gerilmelerine aittir. Karboksilat grubuna ait asimetrik ($\nu_{as} COO^-$) gerilme titreşimleri $1703 cm^{-1}$ 'de, simetrik (ν_sCOO^-) titreşimleri ise $1563 cm^{-1}$ 'de görülmektedir (Şekil 3.1.).



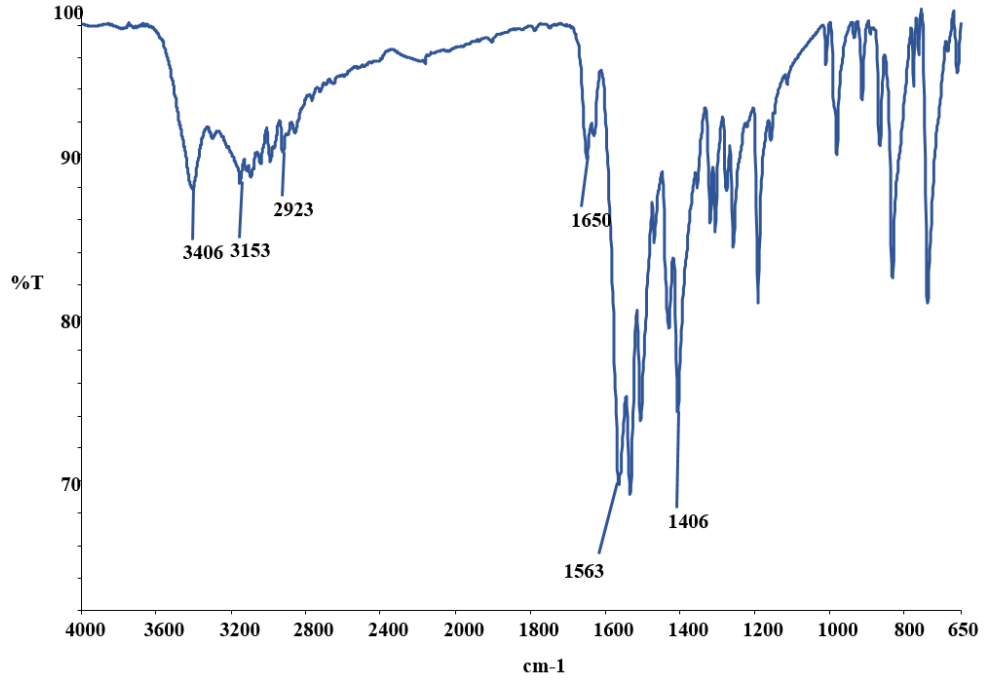
Şekil 4.1. Maleik asit ligandının IR spekturumu

Komplekslerin IR spektrumları incelendiğinde maleik asitin $3050-2857cm^{-1}$ aralığında gözlenen -OH gerilme titreşimine ait pikin kaybolması, kompleksleşme ile maleik asitin, asidik protonunu kaybettiğini ve komplekslerde anyonik olarak yer aldığını göstermektedir.

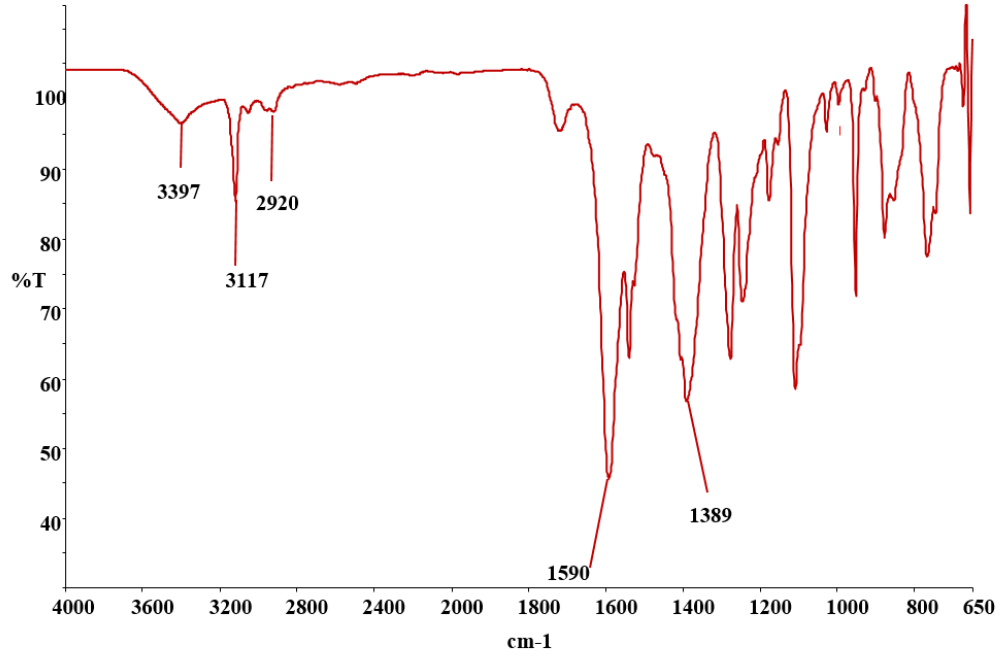
Komplekslerde yer alan imidazol türevi ligantların metal atomuna, çift bağlı halka azotundan koordine olmalarından dolayı C=N gerilme titreşim frekanslarının düşük dalga sayısına kayması ve koordine olmuş maleat ligantlarının C=O gerilme titreşimlerinin üst üste çakıştığı düşünülmektedir.

Tablo 4.2. Ligantların ve komplekslerin IR spektrum verileri

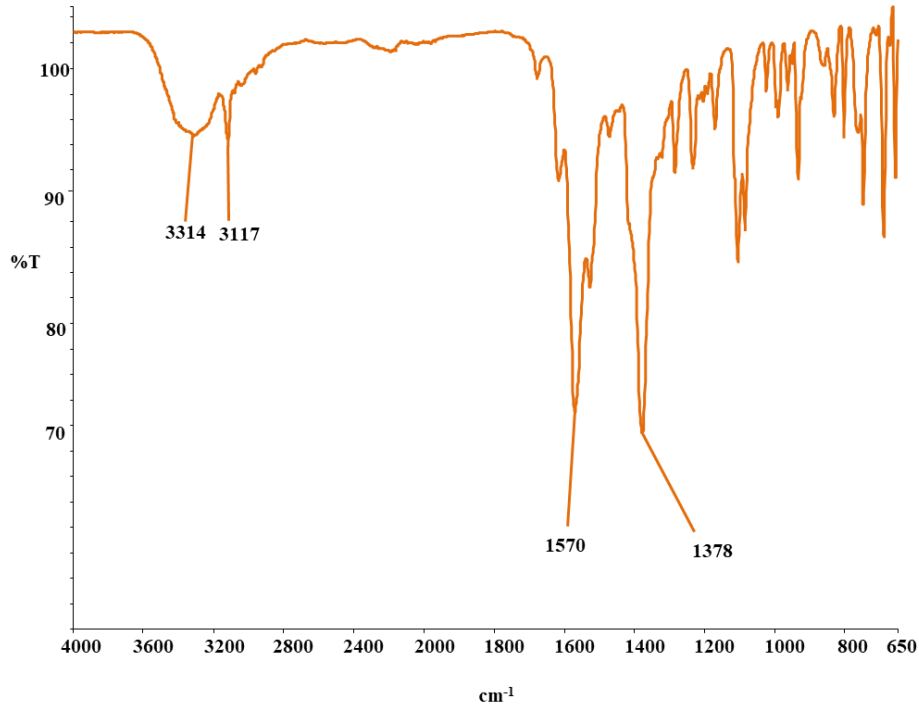
	OH	OH-Mal	NH-imd	ν_{arom} (CH)	ν_{alifa} (CH)	ν_{asym} (COO ⁻)	ν_{sym} (COO ⁻)
MalH		3050-2857			2874 2684	1703	1563
Bim	-	-	3113	3061 3038	2952 2925	-	-
1-MeBim	-	-	-	3097 3052	2946 2908	-	-
1-Meim	-	-	-	3094 3051	2943 2928	-	-
$\{[\text{Cu}(\text{mal})(\text{Bim})\text{H}_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$	3406	-	-	3095	2923	1563	1406
$[\text{Zn}(\text{mal})_2(1\text{-MeBim})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$	3397	-	-	3117	2920	1590	1389
$\{[\text{Cd}(\text{mal})(1\text{-Meim})_3] \cdot (\text{H}_2\text{O})_2\}_n$	3314	-	-	3117	2920	1570	1378



Şekil 4.2. $[\text{Cu}(\text{mal})(\text{Bim})\text{H}_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinin IR spekturumu



Şekil 4.3. $[\text{Zn}(\text{mal})(1\text{-MeBim})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ kompleksinin IR spekturumu



Şekil 4.4. {[Cd(mal)(1-Meim)₃] (H₂O)₂}_n kompleksinin IR spekturumu

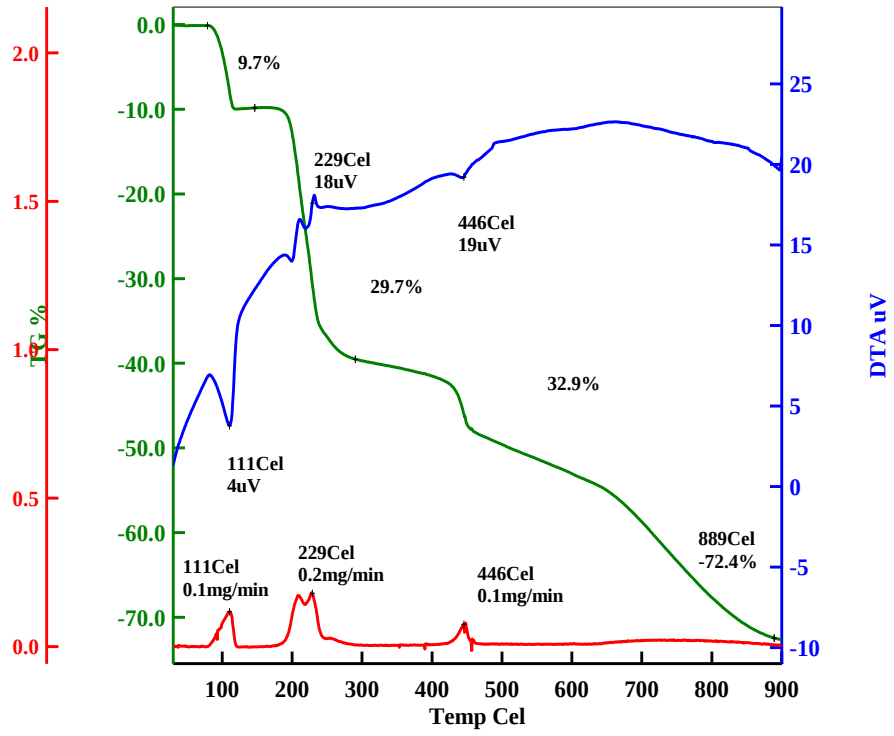
Komplekslerin IR spektrumunda 3400-3100 cm⁻¹ aralığında gözlenen keskin veya yayvan pikler, koordine olmayan H₂O molekülünün ve *akua* ligandının -OH gerilmesine atfedilebilir. Tüm komplekslerde 3120-3095 cm⁻¹ aralığında aromatik C-H gerilme titreşimlerine ait pikler gözlenmektedir. Alifatik C-H titreşimleri ise 2923-2920 cm⁻¹'de civarında gözlenmiştir. Komplekslerin IR spektrumunda gözlenen maleat ligandına ait sırasıyla, 1563, 1590 ve 1570 cm⁻¹ $\nu_{\text{sim}}(\text{COO}^-)$ ve 1378, 1406 ve 1389 cm⁻¹ $\nu_{\text{sim}}(\text{COO}^-)$ gerilme titreşimlerinin maleik asitin $\nu_{\text{sim}}(\text{COO}^-)$ ve $\nu_{\text{sim}}(\text{COO}^-)$ gerilme titreşimlerine göre düşük frekansa kayması kompleksleşmenin karboksilat oksijeni üzerinden gerçekleştiğini göstermektedir. Komplekslerdeki 450-650 cm⁻¹ bölgesindeki daha zayıf piklerin, M-N ve M-O gerilme titreşimlerine ait olduğu düşünülmektedir. Kesin sonuçlar X-ışını tek kristal çalışmalarıyla Bölüm 4.4.'de ortaya konmuştur.

4.3. Termik Analiz Çalışmaları

Sentezlenen metal-maleat komplekslerinin eş zamanlı TG, DTG ve DTA eğrileri Bölüm 3.2.'deki şartlarda kaydedildi. Komplekslerin termik analizinden elde edilen termoanalitik sonuçlar Tablo 4.3.'de özetlenmiştir. Sentezlenen komplekslerin termik analiz eğrileri ise sırasıyla Şekil 4.5.-4.6.-4.7.'de verilmiştir. Komplekslerin TGA eğrileri incelendiğinde, nötral ligantlar ve maleat ligantlarının ayrışması farklı basamaklarda gerçekleştiği görülmektedir. Termik bozunmayla ilgili önerilen bozunma ürünleri kütle hesabına dayandırılır. Deneysel kütle kaybı verilerinin hesaplanan değerlerle uyumlu olduğu gözlenmiştir.

4.3.1. {[Cu(mal)(Bim)H₂O]·H₂O}_n kompleksi

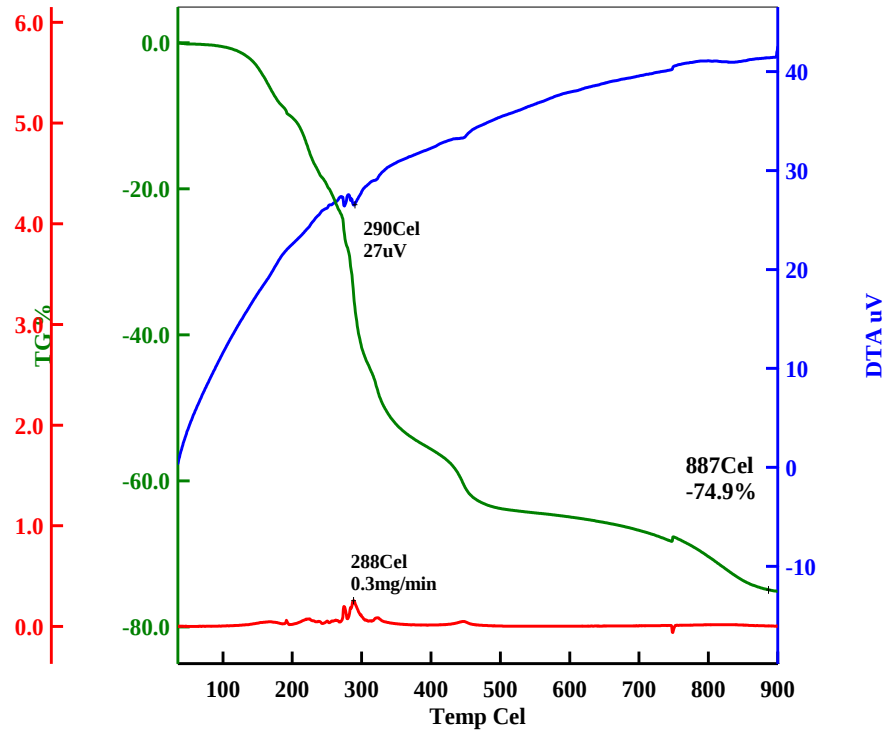
{[Cu(mal)(Bim)H₂O]·H₂O}_n kompleksinin bozunmasına ait Şekil 4.5.'deki termik analiz eğrilerinden, bozunmanın üç basamakta gerçekleştiği görülmektedir. 64,3-146,5 °C aralığında yapıdan ilk olarak *akua* ligandı ve kristal suyu uzaklaşmaktadır. Endotermik olarak gerçekleşen bu olay DTA eğrisinde 111 °C'ye karşılık gelmektedir (hesaplanan = %10,8; deneysel = %9,7). İkinci basamakta ise 146,5 °C – 290,2 °C sıcaklık aralığında benzimidazol ligandının bir kısmı yapıdan uzaklaşmaktadır (deneysel = %29,7). Son bozunma basamağı ise 290,2 °C – 889 °C aralığında gerçekleşmekte olup kalan benzimidazol ligandı ve maleat ligandının oksijenlerinin bir kısmını Cu metale bırakarak yapıdan uzaklaştığı söylenebilir (deneysel = %32,9). Son bozunma ürününün CuO olması durumunda hesaplanan değer (%72,9) deneysel toplam kütle kaybı değeriyle (%72,4) uyumlu olduğu görülmektedir.



Şekil 4.5. {[Cu(mal)(Bim)H₂O]·H₂O}_n kompleksinin termik analiz eğrileri

4.3.2. [Zn(mal)(1-MeBim)₂(H₂O)₂]_n kompleksi

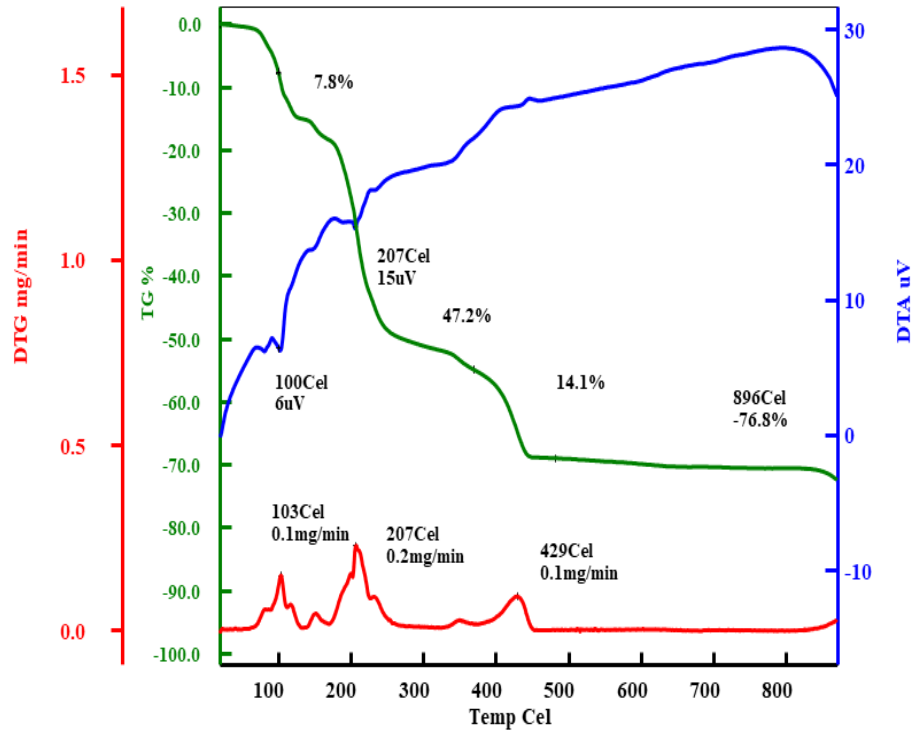
Şekil 4.6.'da [Zn(mal)(1-MeBim)₂(H₂O)₂]_n kompleksinin termik analiz eğrilerinden arka arkaya gelen bir seri basamakta bozunduğu görülmektedir. 65 °C –887 °C (DTA_{max}= 290 °C) aralığında, yapıdan *akua*, mal ve 1-MeimBim ligantları uzaklaşmaktadır. Son bozunma ürününün ZnO olduğu ve toplam kütle kaybının (%74,9), hesaplanan değer ile (%78,9) uyumlu olduğu söylenebilir.



Şekil 4.6. $[\text{Zn}(\text{mal})(1\text{-MeBim})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ kompleksinin termik analiz eğrileri

4.3.3. $\{[\text{Cd}(\text{mal})(1\text{-Meim})_3] \cdot (\text{H}_2\text{O})_2\}_n$ kompleksi

$\{[\text{Cd}(\text{mal})(1\text{-Meim})_3] \cdot (\text{H}_2\text{O})_2\}_n$ kompleksinin bozunmasına ait termik analiz eğrileri Şekil 4.7.'de gösterilmektedir. Üç basamakta gerçekleşen bozunmanın; birinci basamağında ($58^\circ\text{C} - 100^\circ\text{C}$) yapıdan 2 mol kristal suyu uzaklaşmaktadır. Endotermik olarak gerçekleşen bu olay DTA eğrisinde 100°C 'ye karşılık gelmektedir (hesaplanan = %7,7, deneysel = %7,8). İkinci bozunma basamağı olan $100^\circ\text{C} - 396^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında ise yapıdan 1-metilimidazol ligandı uzaklaşmaktadır (hesaplanan = %47,8; deneysel = %47,2). Üçüncü basamakta ise ($369^\circ\text{C} - 482^\circ\text{C}$; $\text{DTG}_{\text{max}} = 429^\circ\text{C}$) yapıdan maleat ligandının bir kısmı uzaklaşmaktadır (deneysel = %14,1). Daha fazla ısıtma sonucu kalan maleat ligandı oksijenlerinin bir kısmını metale bırakarak yapıdan uzaklaşmaktadır. Son bozunma ürünü olarak CdO'e göre yapılan hesaplamada toplam kütle kaybı değeri %77,1 bulunmuştur. 896°C 'de deneysel olarak gözlenen toplam kütle kaybı değeri ise %76,8 olup hesaplanan değerle uyum içindedir.



Şekil 4.7. $\{[Cd(mal)(1-Meim)_3] (H_2O)_2\}_n$ kompleksinin termik analiz eğrileri

Tablo 4.3. Komplekslerin TG ve DTA eğrilerinden elde edilen termoanalitik veriler

Kompleksler	Boz. Bas.	Sıcaklık Aralığı (°C)	DTG _{max} / DTA _{max} (°C)	Kütle Kaybı (%)		Toplam Kütle Kaybı (%)		Kalan Ürün
				Deneysel	Teorik	Deneysel	Teorik	
{[Cu(mal)(Bim)H ₂ O]·H ₂ O} _n	1	64,3-146,5	111	9,7	10,8	72,4	72,9	CuO
	2	146,5-290,2	229	29,7	-			
	3	290,2-889	446	32,9	-			
[Zn(mal)(1-MeBim) ₂ (H ₂ O) ₂] _n	-	65-887	290	74,9	78,9	74,9	78,9	ZnO
{[Cd(mal)(1-Meim) ₃] (H ₂ O) ₂] _n	1	58-100	100	7,8	7,7	76,8	77,1	CdO
	2	100-396	207	47,2	47,8			
	3	369-482	429	14,1	-			

4.4. X-Işınları Tek Kristal Çalışmaları

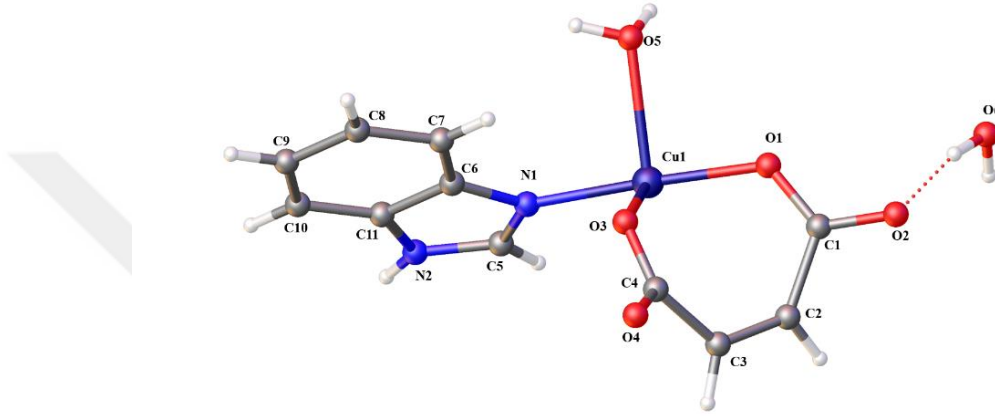
Komplekslerin X-ışını tek kristal çalışmalarıyla ilgili kristalografik veriler Tablo 4.4.' de verilmiştir.

Tablo 4.4.Komplekslere ait kristal yapı verisi ve arıtma parametreleri

	$\{[\text{Cu}(\text{mal})(\text{Bim})\text{H}_2\text{O}]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$	$[\text{Zn}(\text{mal})_2(1\text{-MeBim})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$	$\{[\text{Cd}(\text{mal})(1\text{-Meim})_3]\cdot(\text{H}_2\text{O})_2\}_n$
Kimyasal Formül	$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{CuN}_2\text{O}_6$	$\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{ZnN}_4\text{O}_6$	$\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{CdN}_6\text{O}_6$
Molekül Ağırlığı	331,77	479.82	508.82
Kristal Sistemi	Monoklinik	Monoklinik	Monoklinik
Uzay Grubu	$P2_1/c$	$P2_1/n$	$P2_1/n$
a (Å)	11,3746(9)	9,5348(7)	10,0940(9)
b (Å)	12,8995(11)	9,1075(7)	14,0036(10)
c (Å)	8,5254(8)	12,3818(10)	15,6178(12)
α (°)	90	90,00	90,00
β (°)	91,858(7)	1004,58(15)	93,469(7)
γ (°)	90	90,00	90,00
Birim hücre hacmi (V (Å ³))	1250,25(19)	1500,58(9)	2203,6(3)
Birim Hücredeki Molekül Sayısı Z	4	2	4
Hesaplanan Yoğunluk (D _c (g cm ⁻³))	1,7625	1,5861	1,5336
Soğurma Katsayısı (μ (mm ⁻¹))	1,775	1,270	1,033
Veri Toplanan θ aralığı (°)	6,84– 52,74	6,7– 58,04	7,04–57,68
Ölçülen Yansıma Sayısı	4936	4387	10082
Bağımsız Yansıma Sayısı	2556	2229	5042
R _{int}	0,0422	0,0335	0,0383
Uyum Derecesi (S)	1,0039	1,030	0,980
R1/wR2	0,0804/ 0,2373	0,0415 0,1040	0,0451/0,766
En yüksek artık ve eksik elektron yoğunluğu	1,89/ -0,95	0,54/-1,29	1,09/-0,92
$\Delta\rho_{\text{max}}/\Delta\rho_{\text{min}}$ (eÅ ⁻³)			

4.4.1. {[Cu(mal)(Bim)H₂O] H₂O}_n kompleksi

Kompleksin kristal verileri Tablo 4.4.'de, seçilmiş bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağları Tablo 4.5.'de verilmiştir. Kompleksin asimetrik yapısı Şekil 4.8'de, bir boyutlu polimerik yapısı Şekil 4.9.'da, hidrojen bağları ile iki boyutlu yapısı Şekil 4.10.'da ve supramoleküler yapısı Şekil 4.11.'de gösterilmiştir.

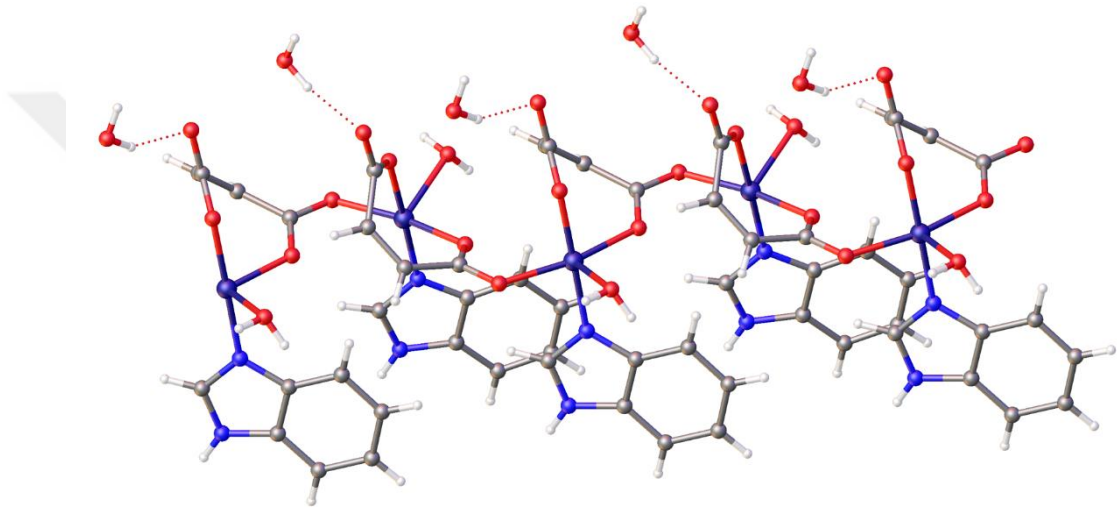


Şekil 4.8. {[Cu(mal)(Bim)H₂O]·H₂O}_n kompleksinin atom etiketli asimetrik birimi

{[Cu(mal)(Bim)H₂O]·H₂O}_n kompleksinin asimetrik birimi bir maleat ligandı, bir benzimidazol ligandı, bir *akua* ligandı ve koordine olmayan bir su molekülü içermektedir. Kompleks monoklinik kristal sisteminde ve P2_{1/c} uzay grubunda kristallenmiştir.

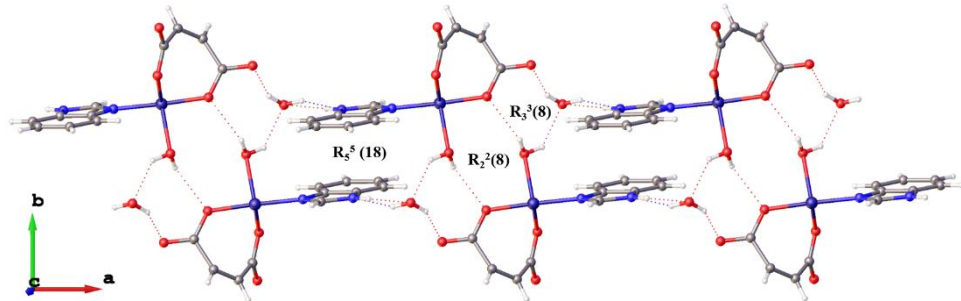
Komplekste Cu(II) iyonları beşli koordinasyona sahiptir. Merkez atomu beş koordinasyonlu olan kompleksler kare piramit veya üçgen çiftpiramit geometride olabilmektedir. Bunun belirlenebilmesi için Tau (τ) büyüklüğü geliştirilmiştir. Tau değeri kompleksin en büyük iki açısının farkının, 60'a bölümünden $[\tau=(\beta-\alpha)/60]$ hesaplanabilir, τ yapı faktörü 0' a yaklaştıkça yapının karepiramit, 1' e yaklaştıkça yapının üçgen çift piramit geometride olduğu rapor edilmiştir. CuNO₄ konformasyonunda Cu(II) iyonunun beş koordinasyonlu, $(\tau=(177,7-167)/60=0,176)$ bozulmuş karepiramit geometride olduğu bağ açıları ile belirlenmiştir.

$\{[\text{Cu}(\text{mal})(\text{Bim})\text{H}_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ asimetrik biriminde Bim ligantı halka azotu ile Cu(II) iyonuna tek dişli koordine olarak $[\text{Cu}(\text{Bim})]$ birimlerini oluşturmaktadır. $\{[\text{Cu}(\text{mal})(\text{Bim})\text{H}_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ Kompleksinde maleat ligantları üç dişli bağlanma modu sergilemiş olup, bir karboksil grubuyla çift dişli olarak O1 ve O3 atomlarından $[\text{Cu}(\text{Bim})]$ kompleks birimlerine bağlanırken diğer karboksil ucundaki oksijen atomu (O4) ile tek dişli olarak ilgili simetrideki diğer $[\text{Cu}(\text{Bim})]$ kompleks birimlerine köprü ligand olarak bağlanmış ve bir boyutlu (1D) polimerik yapıyı oluşturmuştur (Şekil 3.9.).



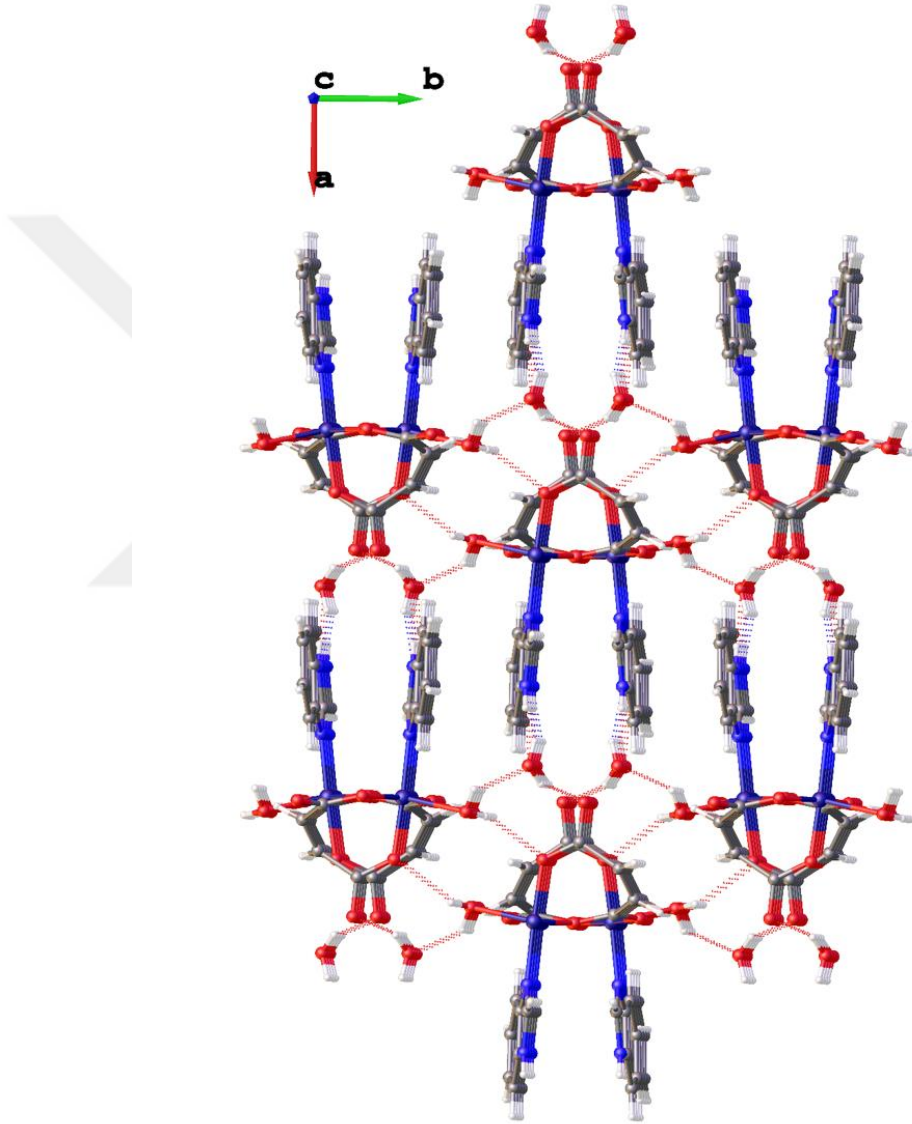
Şekil 4.9. $\{[\text{Cu}(\text{mal})(\text{Bim})\text{H}_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ kompleksinin bir boyutlu(1D) zincir yapısı

Kompleksteki Cu-N bağ uzunluğu 1,970(6) Å iken Cu-O bağ uzunluğu [O1, O2 ve O4] sırasıyla 1,942(5) –1,987(5) –1,987(6) Å'dur. Cu-OW (O5) bağ uzunluğu ise 2,269(6) Å'dur.



Şekil 4.10. $\{[\text{Cu}(\text{mal})(\text{Bim})\text{H}_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ kompleksinin O-H...O ve N-H...O bağları ile $R_5^5(18)$, $R_2^2(8)$ ve $R_3^3(8)$ üyeli halka yapısı.

Maleat ligantının oksijeni ve koordine olmayan su molekülü arasında molekül içi (O6-H6···O2); *akua* ligandı ve komşu birimdeki maleat ligandı arasında (O-H···O); benzimidazol ligandının koordinasyona katılmayan azot atomu ve koordine olmayan su molekülleri arasında (N-H···O) oluşan hidrojen bağları ile $R_5^5(18)$, $R_2^2(8)$ ve $R_3^3(8)$ üyeli halka yapıları oluşmuştur (Şekil 4.10.).



Şekil 4.11. $\{[Cu(mal)(Bim)H_2O] \cdot H_2O\}_n$ kompleksinin O-H···O ve N-H···O bağları ile üç boyutlu (3D) supramoleküler yapısı

$\{[Cu(mal)(Bim)H_2O] \cdot H_2O\}_n$ kompleksinin c yönündeki 1D polimerik yapısı; O-H···O ve N-H···O hidrojen bağları ile a yönünde 2 boyutlu supramoleküler yapıyı

oluşturur ve 2 boyutlu c yönündeki polimerik yapı b eksen yönünde birbirine O-H...O ve N-H...O bağları ile bağlanarak 3D supramoleküler yapıyı oluşturur (Şekil 4.11.).

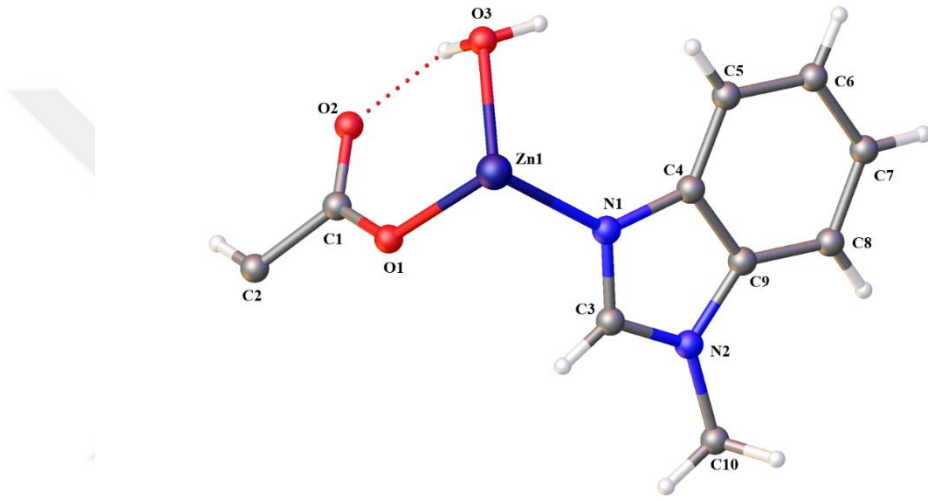
Tablo 4.5. $[[\text{Cu}(\text{mal})(\text{Bim})\text{H}_2\text{O}]\text{H}_2\text{O}]_n$ kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları(Å), açıları(°) ve hidrojen bağları

Bağ Uzunlukları					
Cu1-N1	1,970(6)	Cu1-O1	1,942(5)	Cu1-O3	1,987(5)
Cu1-O4 ⁱ	1,987(6)	Cu1-O5	2,269(6)		
O3-Cu1-O1	88,9(2)	O4 ⁱ -Cu1-O1	87,2(2)	O4 ⁱ -Cu1-O3	167,1(2)
O5-Cu1-O1	87,6(2)	O5-Cu1-O3	100,5(2)	O5-Cu1-O4 ⁱ	91,6(2)
N1-Cu1-O1	177,7(2)	N1-Cu1-O3	90,5(2)	N1-Cu1-O4 ⁱ	93,0(2)
N1-Cu1-O5	94,7(2)				
ⁱ + X, 1/2-Y, 1/2 + Z; ⁱⁱ + X, 1/2-Y, -1 / 2 + Z					
Hidrojen Bağları					
D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A	
O5—H5...O6 ⁱ	0,8501	2,170(11)	2,880(9)	140,9(8)	
O5—H5...O1 ⁱ	0,8500	2,22(4)	2,876(8)	134(4)	
O6—H6...O2	0,8501	1,98(4)	2,766(9)	154(8)	
O6—H6...N2 ⁱⁱ	0,8500	2,01(4)	2,821(9)	158(11)	
N2—H2...O6 ⁱⁱⁱ	0,8600	1,978(9)	2,821(9)	166,3(3)	

ⁱ 1-X, 1-Y, 1-Z; ⁱⁱ -1 + X, + Y, + Z; ⁱⁱⁱ 1 + X, + Y, + Z

4.4.2. [Zn(mal)(1-MeBim)₂(H₂O)₂]_n kompleksi

Kompleksin kristal verileri Tablo 4.4.'de seçilmiş bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağları Tablo 4.6.'de verilmiştir. Kompleksin asimetrik birimi Şekil 4.12.'de, bir boyutlu polimerik yapısı Şekil 4.13.'de, hidrojen bağı ve Van der Walls etkileşimleri ile bir boyutlu ve iki boyutlu polimerik yapısı Şekil 4.14.'de ve üç boyutlu polimerik yapısı Şekil 4.15 'de gösterilmiştir.

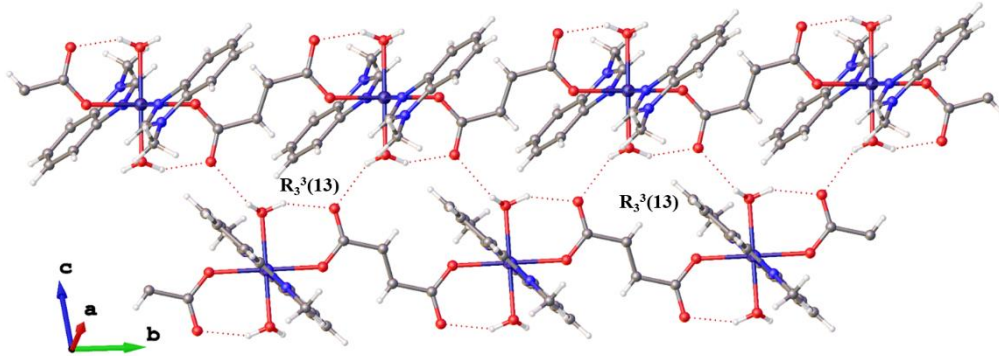


Şekil 4.12. [Zn(mal)(1-MeBim)₂(H₂O)₂]_n kompleksinin atom etiketli asimetrik birimi

[Zn(mal)₂(1-MeBim)₂(H₂O)₂]_n kompleksinin asimetrik birimi yarım maleat ligantı, bir 1-metil benzimidazol ligantı ve bir *akua* ligantı içermektedir. Zn(II) iyonuna, 1-metil benzimidazol ligantı azot atomu [N1] ile tek dişli koordine olarak [Zn(1-MeBim)] birimlerini oluşturmaktadır. [Zn(mal)(1-MeBim)₂(H₂O)₂]_n kompleksinde maleat ligantları tek dişli olarak karboksil grubundaki oksijen [O1] atomu üzerinden [Zn(1-MeBim)] kompleks birimlerine bağlanmaktadır (Şekil 4.12.). Asimetrik birimdeki maleat ligantlarının ilgili simetrideki diğer [Zn(1-MeBim)(mal)] kompleks birimlerine oksijen [O1ⁱ] atomu ile köprü ligant olarak bağlanarak bir boyutlu polimerik yapıyı oluşturmaktadır (Şekil 4.13).

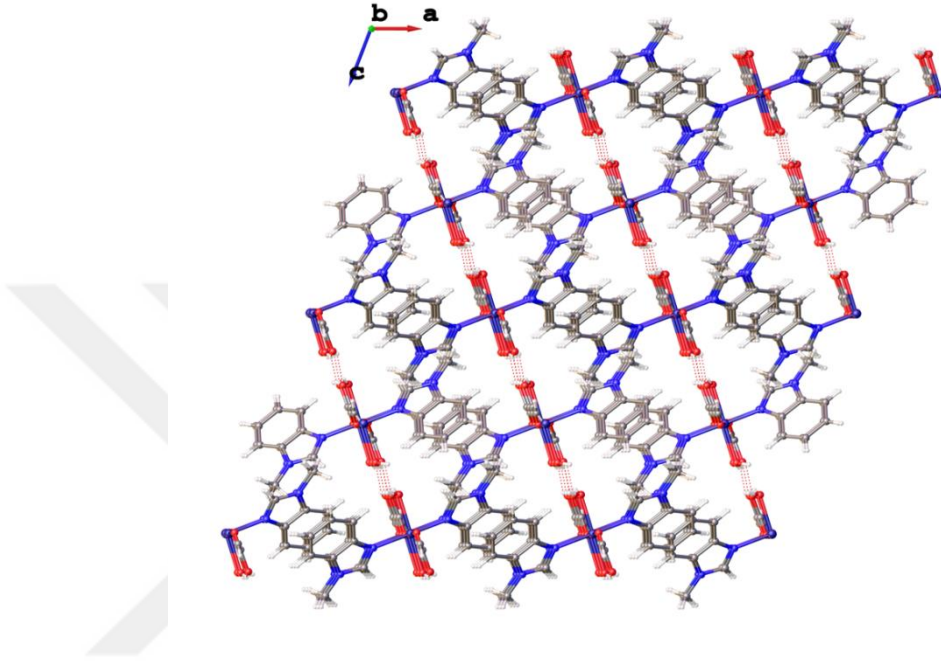
Zn(II) iyonunun ZnN₂O₄ konformasyonu ile altı koordinasyonu, maleat ligantından gelen iki oksijen [O1-O1ⁱ] atomu, *akua* ligantlarından gelen iki oksijen atomu [O3-

Kompleksteki Zn-N bağ uzunluğu 2,127(2) Å'dur. Zn-O bağ uzunluğu ise 2,0998(18)–2,145(2) Å aralığında değişmektedir. Maleat ligantının oksijenleri [O1-O2] ve *akua* ligantının [O3] atomları arasında molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağları oluşmuştur.



[Zn(mal)(1-MeBim)₂(H₂O)₂]_n kompleksinin maleat ligantları ve *akua* ligantının arasında oluşan hidrojen bağları ile b yönüne paralel 13 üyeli R₃³(13) halka yapısı oluşmuştur (Şekil 4.14.). [Zn(mal)(1-MeBim)₂(H₂O)₂]_n kompleksinin b yönündeki bir boyutlu polimerik yapı, komşu zincirlerde bulunan maleat ligandının oksijenleri ve

akua ligandının O-H...O hidrojen bağları ile kompleksin c yönünde 2 boyutlu supramoleküler yapısını oluşturmuştur (Şekil 3.14.). Van der Waals etkileşimleri ile 2D supramoleküler yapı, kompleksin 3D supramoleküler yapısını a yönünde oluşturur (Şekil 4.15.).



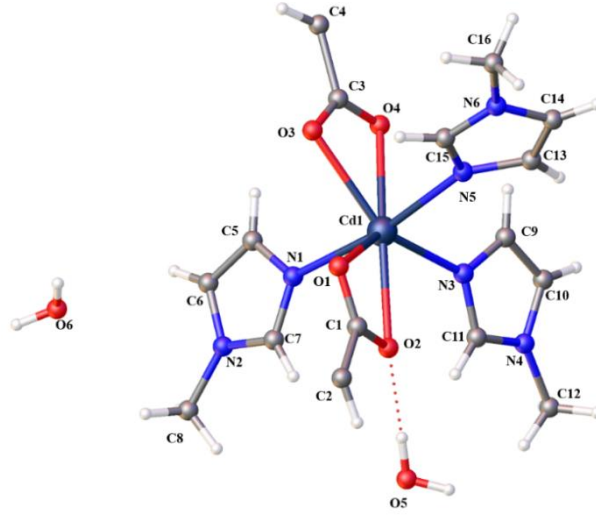
Şekil 4.15. [Zn(mal)(1-MeBim)2(H2O)2]n kompleksinin 3D supramoleküler yapısı

Tablo 4.6. [Zn(mal)(1-MeBim)₂(H₂O)₂]_n kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları(Å), açıları(°) ve hidrojen bağları

Bağ Uzunlukları					
Zn1-O1	2,0998(18)	Zn1-O1 ⁱ	2,0998(18)	Zn1-O3	2,145(2)
Zn1-O3 ⁱ	2,145(2)	Zn1-N1	2,127(2)	Zn1-N1 ⁱ	2,127(2)
O1 ⁱ -Zn1-O1	180	O3 ⁱ -Zn1-O1	89,21(6)	O3-Zn1-O1	90,79(6)
O3-Zn1-O1 ⁱ	89,21(6)	O3 ⁱ -Zn1-O1 ⁱ	89,41(8)	O3-Zn1-O3 ⁱ	180
N1 ⁱ -Zn1-O1 ⁱ	90,59(8)	N1 ⁱ -Zn1-O1	90,5(2)	N1-Zn1-O1 ⁱ	89,41(8)
N1-Zn1-O1	90,59(8)	N1-Zn1-O3	93,76(9)	N1 ⁱ -Zn1-O3	86,24(9)
N1 ⁱ -Zn1-O3 ⁱ	93,76(9)	N1-Zn1-O3 ⁱ	86,24(9)	N1-Zn1-N1 ⁱ	180
ⁱ -X,1-Y,1-Z;					
Hidrojen Bağları					
D-H ··· A	D-H	H··· A	D··· A	D-H··· A	
O3—H3··· O2	0,8547	1,904(4)	2,676(2)	149,4(7)	
O3—H3··· O2 ⁱ	0,8547	2,141(12)	2,747(3)	127,6(13)	

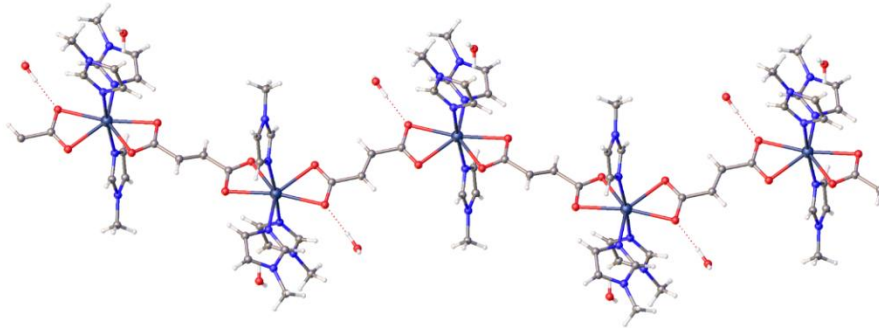
4.4.3. {[Cd(mal)(1-Meim)₃](H₂O)₂]_n

Kompleksin kristal verileri Tablo 4.4.'de seçilmiş bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağları Tablo 4.7.'de verilmiştir. Kompleksin asimetrik birimi Şekil 4.16.'de bir boyutlu polimerik yapısı Şekil 4.17.'de, hidrojen bağı ve Van der Waals etkileşimleri ile iki boyutlu polimerik yapısı Şekil 4.18.'de ve üç boyutlu supramoleküler yapısı Şekil 4.19'de gösterilmiştir.



Şekil 4.16. {[Cd(mal)(1-Meim)₃](H₂O)₂]_n kompleksinin atom etiketli moleküler yapısı

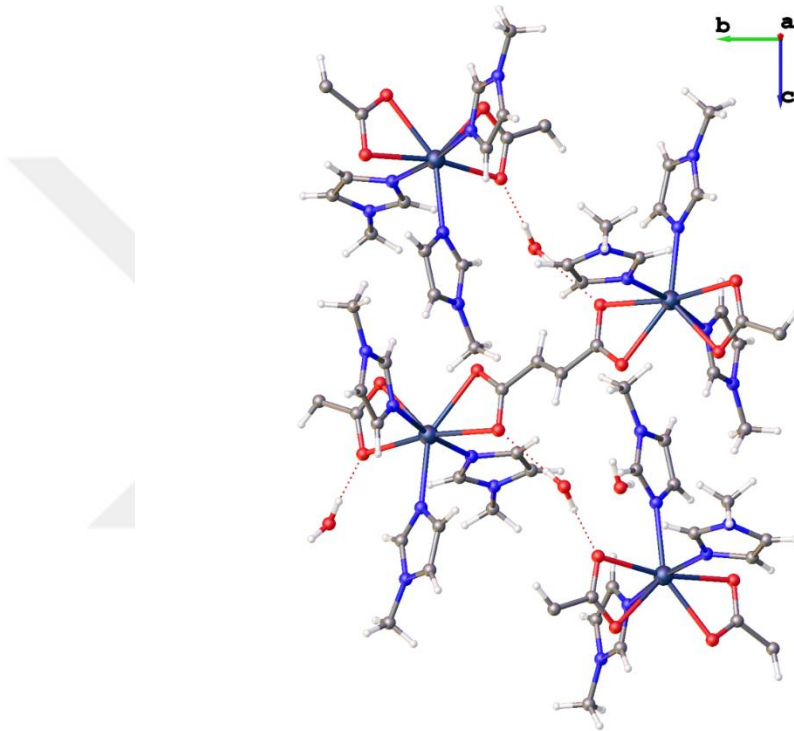
{[Cd(mal)(1-Meim)₃](H₂O)₂]_n kompleksinin moleküler yapısı bir maleat ligandı, üç 1-metilimidazol ligandı ve koordine olmayan iki su molekülü içermektedir. Cd(II) iyonuna, üç 1-metil benzimidazol ligantları tek dişli olarak azot atomları [N₁, N₃ ve N₅], maleat ligandı çift dişli olarak oksijen atomları [O₁ ve O₂, O₃ ve O₄] koordine olarak CdN₃O₄ konformasyonunu oluşturmuştur (Şekil 4.16.). Cd(II) iyonunun bozulmuş beşgen çift piramit geometriye sahip olduğu Tablo 4.7 deki bağ açıları ile belirlenmiştir. Kompleksteki Cd-N bağ uzunluğu 2,296(3) –2,339(3) Å aralığında olup Cd-O bağ uzunlukları ise 2,415(2)–2,505(3) Å aralığında değişmektedir.



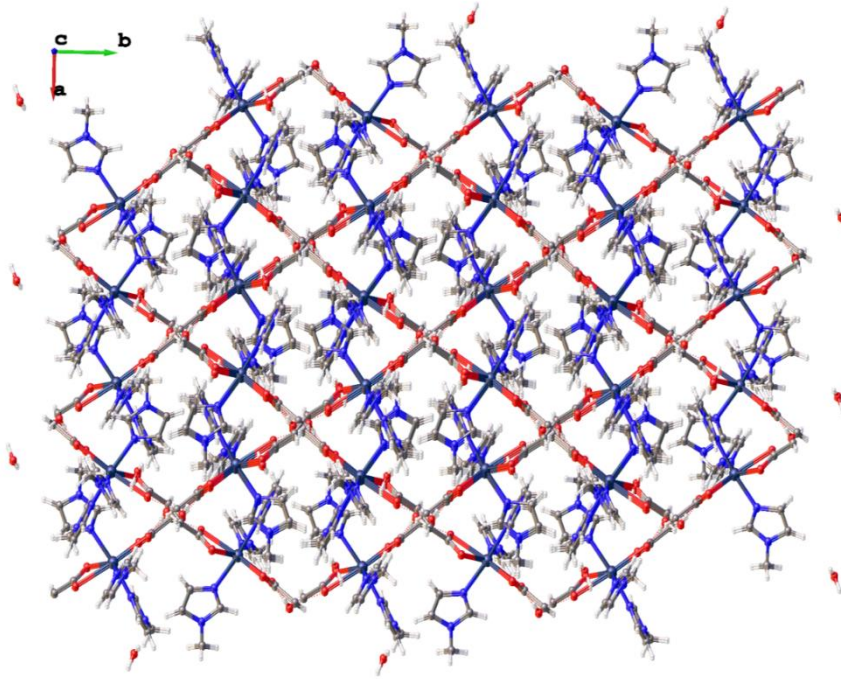
Şekil 4.17. {[Cd(mal)(1-Meim)₃](H₂O)₂]_n kompleksinin bir boyutlu (1D) polimerik zincir yapısı

{[Cd(mal)(1-Meim)₃](H₂O)₂]_n kompleksinde maleat ligantları çift dişli olarak

karboksil grubundaki oksijen (O_1 ve O_2 , O_3 ve O_4) atomları ile $[Cd(1-Meim)_3]$ kompleks birimlerine bağlanmaktadır (Şekil 4.17.). Moleküler birimdeki maleat ligantlarının ilgili simetrideki diğer $[Cd(1-Meim)_3(mal)]$ kompleks birimlerine oksijen atomu (O_1^i, O_2^i) ile çift dişli bağlanarak bir boyutlu polimerik yapıyı oluşturmaktadır. Maleat ligantının oksijenleri [O_2 , O_3 ve O_4] ve su moleküllerinin [O_5 ve O_6] oksijenleri arasında moleküller arası hidrojen bağları oluşmuştur.



Şekil 4.18. $\{[Cd(mal)(1-Meim)_3] \cdot (H_2O)_2\}_n$ kompleksinin O-H $\cdots$ O bağları ve Van der Waals etkileşimleri iki boyutlu (2D) yapısı



Şekil 4.19. $\{[Cd(mal)(1-Meim)_3] \cdot (H_2O)_2\}_n$ kompleksinin üç boyutlu (3D) supramoleküler yapısı
 $\{[Cd(mal)(1-Meim)_3] \cdot (H_2O)_2\}_n$ kompleksinin maleat ligantları ve koordine olmayan

su molekülleri arasında oluşan hidrojen bağları ile b yönündeki bir boyutlu polimerik yapı komşu zincirdeki O-H...O hidrojen bağları ve Van der Waals etkileşimleri ile kompleksin c yönünde 2 boyutlu supramoleküler yapısını oluşturur. (Şekil 4.18). Van der Waals etkileşimleri ve O-H...O hidrojen bağları ile a ve b yönündeki 2D supramoleküler yapı, c yönünde 3D supramoleküler yapıyı oluşturur (Şekil 4.19).

Tablo 4.7. {[Cd(mal)(1-Meim)₃] (H₂O)₂}_n kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları(Å) ve açıları(°) ve hidrojen bağları

Bağ Uzunlukları					
Cd1-O1	2,415(2)	Cd1-O2	2,489(2)	Cd1-O3	2,421(2)
Cd1-O4	2,505(3)	Cd1-N1	2,333(3)	Cd1-N3	2,296(3)
Cd1-N5	2,339(3)				
O3-Cd1-O1	84,30(9)	O2-Cd1-O1	52,98(8)	O2-Cd1-O3	135,28(9)
O4-Cd1-O1	136,70(9)	O4-Cd1-O3	53,01(9)	O4-Cd1-O2	169,61(9)
N5-Cd1-O1	83,75(10)	N5-Cd1-O3	83,95(11)	N5-Cd1-O2	101,61(9)
N5-Cd1-O2	94,7(2)	N5-Cd1-O4	84,74(10)	N3-Cd1-O1	134,45(10)
N3-Cd1-O3	140,72(10)	N3-Cd1-O2	83,76(10)	N53-Cd1-O4	87,71(10)
N3-Cd1-N5	93,07(12)	N1-Cd1-O1	96,74(10)	N1-Cd1-N5	88,16(10)
N1-Cd1-O2	84,90(10)	N1-Cd1-O34	89,53(10)	N1-Cd1-O3	172,01(11)
N1-Cd1-N3	92,25(11)				
Hidrojen Bağları					
D-H···A	D-H	H···A	D···A	D-H···A	
O5—H5···O4 ⁱ	0,8499	1,966(15)	2,782(4)	161(4)	
O5—H5···O2	0,8501	1,840(5)	2,689(4)	176(6)	
O6—H6···O3 ⁱⁱ	0,8500	2,05(2)	2,871(5)	163(7)	
O6—H6···O5 ⁱⁱⁱ	0,8500	1,97(2)	2,788(5)	161(7)	

BÖLÜM 5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada maleik asitin literatürde bulunmayan üç yeni $\{[\text{Cu}(\text{mal})(\text{Bim})\text{H}_2\text{O}]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$, $[\text{Zn}(\text{mal})_2(1\text{-MeBim})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$, $\{[\text{Cd}(\text{mal})(1\text{-Meim})_3]\cdot(\text{H}_2\text{O})_2\}_n$ kompleksleri sentezlendi, komplekslerin yapıları X-ışınları tek kristal yöntemiyle belirlendi, spektroskopik ve termal özellikleri incelendi.

Sentezlenen komplekslerin IR spektrumları benzer özelliklere sahip olduğu gözlemlendi. IR spektrumlarında maleik asitin O-H gerilme titreşimine ait pikin kaybolması, maleik asitin kompleksleşme esnasında asidik protonunu kaybettiğini ve komplekslerde dianyonik olarak yer aldığını gösterdi.

Komplekslerde *mal* ligantına ait $\nu_{\text{asim}}(\text{COO})$ ve $\nu_{\text{sim}}(\text{COO})$ titreşimlerinin koordinasyon nedeni ile düşük frekanslara kaydıkları gözlemlendi ve elde edilen piklerin literatürle uyumlu olduğu belirlendi.

Komplekslerin termik analiz eğrileri incelendiğinde, $\{[\text{Cu}(\text{mal})(\text{Bim})\text{H}_2\text{O}]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ ve $\{[\text{Cd}(\text{mal})(1\text{-Meim})_3]\cdot(\text{H}_2\text{O})_2\}_n$ komplekslerinin üç basamakta bozunduğu ve yapılardan öncelikle endotermik olarak *akua* ligandının ve kristal suyunun uzaklaştığı, sonraki basamaklarda sırayla imidazol türevli ligantların ve *mal* ligandının uzaklaştığı belirlendi. $[\text{Zn}(\text{mal})_2(1\text{-MeBim})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ kompleksinde ise bozunmanın art arda gelen basamaklarda gerçekleştiği ilk olarak *akua* ligandının yapıdan uzaklaştığı, ardından *1-MeBim* ve *mal* ligandının yapıdan uzaklaştığı gözlemlendi. Termik bozunmalarda son ürün olarak metal oksitlerin kaldığı saptandı.

X-ışını tek kristal verileri dikkate alındığında, merkez atomunun koordinasyon geometrisinin $\{[\text{Cu}(\text{mal})(\text{Bim})\text{H}_2\text{O}]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ kompleksinde tau yapı faktörü ile kare piramit olduğu, $[\text{Zn}(\text{mal})_2(1\text{-MeBim})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ kompleksinde bozulmuş oktahedral

olduğu, $\{[\text{Cd}(\text{mal})(1\text{-Meim})_3] \cdot (\text{H}_2\text{O})_2\}_n$ kompleksinde ise bozulmuş beşgen çift piramit olduğu tespit edildi.

Komplekslerde imidazol ligantları C=N halka azot atomu ile metale koordine olurken, *mal* ligantları $\{[\text{Cu}(\text{mal})(\text{Bim})\text{H}_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$, $[\text{Zn}(\text{mal})_2(1\text{-MeBim})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ ve $\{[\text{Cd}(\text{mal})(1\text{-Meim})_3] \cdot (\text{H}_2\text{O})_2\}_n$ komplekslerinde dianyonik halde sırasıyla üç dişli, iki dişli ve dört dişli olarak bağlandı. Bütün komplekslerde *mal* ligandı köprü ligant olarak davranmış ve bir boyutlu koordinasyon polimerleri oluşturmuştur.



KAYNAKLAR

- [1] Tunalı N M., Özkar S., Anorganik Kimya, 8. Baskı, Gazi Kitabevi, Ankara, 233-237,2011.
- [2] Ölmez H., Yılmaz V T., Anorganik Kimya, Temel Kavramlar, 4. Baskı, Marmara Kitabevi, Bursa, 323-326,2008,
- [3] Alex N.M., , Artem O.S., Andrei V.C., German L.P.,Crystal Structures, Thermal Analysis, and Dissolution Behavior of New Solid Forms of the Antiviral Drug Arbidol with Dicarboxylic Acids, Crystals 5, 650-669, 2015
- [4] Zheng Y., Lin J., Kong Z., Chen B., Self-assemblies of Ni(II) with phenanthroline and maleate anions: $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{phen})\text{L}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (1) and $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{phen})\text{L}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2) with H_2L = maleic acid J. Chem Crystallograph, 32, 399–408, 2002.
- [5] Farnum G.A., Martin D.P., Sposato L.K., Supkowski R.M., LaDuca R.L., Zinc maleate and fumarate coordination polymers containing hydrogen-bonding capable organodiamines featuring ligand dependent in situ cis–trans isomerization Inorg. Chim. Acta., 363,250–256,2010.
- [6] Juan S., Bao-Cheng W., Hu H., Gou L., Wu Q., Yang X., In situ hydrothermal syntheses, crystal structures and luminescent properties of two novel zinc(II) coordination polymers based on tetrapyridyl ligand Inorg. Chim. Acta 366, 134–140, 2011.
- [7] Tarasiewicz J., Gagor A., Jakubas R., Kulicka B., Baran J., Crystal structure, thermal, dielectric and vibrational properties of a novel polar crystal: 4-Aminopyridinium-hydrogen maleate-maleic acid, $[\text{4-H}_2\text{C}_5\text{H}_4\text{NH}][\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4][\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4]$ J. Mol. Struct., 1002, 28–36.,2011.
- [8] Sergienkoa V.S., Koksharovac T.V., Surazhskayaa M.D., Mandziic T.V., Churakova A.V., Synthesis, Crystal Structure, and Molecular Structure of Maleate Tris(Benzohydrazide) Cobalt(II) Tetrahydrate $[\text{Co}(\text{L1})_3](\text{Mal})\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and Maleate Tris(Phenylacetylhydrazide) Nickel(II) Monohydrate $[\text{Ni}(\text{L2})_3](\text{Mal})\cdot \text{H}_2\text{O}$ Russian J. Inorg. Chem, 64(11), 1396–1404,2019.

- [9] Manin A.N., Surov A.O., Crystal Structures, Thermal Analysis, and Dissolution Behavior of New Solid Forms of the Antiviral Drug Arbidol with Dicarboxylic Acids Crystals, 5, 650-669, 2015.
- [10] Lazarou K.N., Psycharis V., Perlepes S.P., Raptopoulou C.P., Complexes derived from the copper(II) perchlorate/maleamic acid/2,2'-bipyridine and copper(II) perchlorate/maleic acid/2,2'-bipyridine reaction systems: Synthetic, reactivity, structural and spectroscopic studies Polyhedron 28 1085–1096, 2009.
- [11] Bhatnagar A., Sharma P. K., Kumar N., A Review on “Imidazoles”: Their Chemistry and Pharmacological Potentials, International J. PharmTech Research, 3, (1), 268-282, 2011.
- [12] Özdemir Kocak, F., Eren, B., Benzimidazol Halkasının Antimikrobiyal Aktivitesine Etki Eden Yapısal Faktörlerin Disk Difüzyon ve Mikrodilüsyon Metodu İle Ayrıntılı İncelenmesi, BAUN Fen Bil. Enst. Dergisi, 21(1), 94-105, 2019
- [13] Lo Y., Chen, W., Yang. J., Lin. I., Wu. M., Shih M., Langmuir- Blodgett Films of Palladium(II)- İmidazole Liquid Crystals, Thin Soild Films 516, 1175-1182, 2008.
- [14] <https://www.sigmaaldrich.com/TR/en/substance/1methylimidazole8210616477>
Erişim Tarihi : 02.10.2021
- [15] Zheng Y., Sun J., Lin J., Anorg. Allg. Chem Synthesis, Crystal Structure and Magnetic Properties of {[Cu(phen)]₂(C₄H₂O₄)₂}·4.5H₂O with C₄H₄O₄ Maleic Acid, Z. Anorg. Allg. Chem., 628, 1397-1400, 2002.
- [16] Zheng Y., Sun J., Lin J., Hydrogenmaleato bridged supramolecular double chains via π - π stacking interactions: syntheses, crystal structures and magnetic properties of ∞^1 [Cu(phen)X(HL)_{2/2}] with X=Cl-(1), NO₃-(2) and H₂L=maleic acid, J. Mol Struct., 650, 49-56, 2003.
- [17] Lazarou KN., Psychari V., Complexes derived from the copper(II) perchlorate/maleamic acid/2,2'-bipyridine and copper(II) perchlorate/maleic acid/2,2'-bipyridine reaction systems: Synthetic, reactivity, structural and spectroscopic studies, Polyhedron 1085–1096, 2009.
- [18] Jin S., Wang D., Synthesis and structural characterization of three zinc coordination complexes based on 3,5-dimethylpyrazole and carboxylate ligands, Journal of Coordination Chem, 64(11), 1940-1952, 2011.

- [19] Lazarou K N., Boudalis A K, Perlepes S P.; Terzis A.; Raptopoulou C P., Maleamate(-1) and Maleate(-2) Copper(II)-2,2'-Bipyridine Complexes: Synthesis, Reactivity and Structural and Physical Studies,. Eur J Inorganic Chem, 4554-456, 2009,



ÖZGEÇMİŞ

İlköğretimini Güngören Şehitler İlköğretim Okulunda tamamladı. İstanbul Bahçelievler Erkan Avcı Teknik ve Anadolu Teknik Lisesi'nde 2008 yılında başladığı lise öğrenimini 2012 yılında tamamladı. Giresun Üniversitesi Şebinkarahisar Uygulamalı Bilimler Yüksekokulu Gıda Teknolojileri bölümünden 2017 yılında mezun oldu. Giresun Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nde 2017 yılında başladığı Yüksek-Lisans eğitimine devam etmektedir.