

**2-BENZOİL BENZOİK ASİT METAL
KOMPLEKSLERİNİN
SPEKTROSKOPİK, TERMİK VE
KRİSTALOGRAFİK YÖNTEMLERLE
İNCELENMESİ**

**DERYA HIRA
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

T.C.
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

2-BENZOİLBENZOİK ASİT METAL KOMPLEKSLERİNİN
SPEKTROSKOPİK, TERMİK VE KRİSTALOGRAFİK YÖNTEMLERLE
İNCELENMESİ

DERYA HIRA

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

DANIŞMAN
DOÇ. DR. ZERRİN HEREN

T.C.
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Bu çalışma jürimiz tarafından tarihinde yapılan sınav ile Kimya Anabilim Dalı' nda YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

ÜYE : Prof. Dr. Hümevra BATI

ÜYE : Doç. Dr. Zerrin HEREN

ÜYE : Doç. Dr. Hümevra PAŞAOĞLU

ONAY :

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

...../...../ 2009

Prof. Dr. Hasan GÜMÜŞ
Fen Bilimleri Enstitüsü

2-BENZOİL BENZOİK ASİT METAL KOMPLEKSLERİNİN SPEKTROSKOPİK, TERMİK VE KRİSTALOGRAFİK YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ

ÖZ

Bu çalışmada, 2-benzoilbenzoato (*BZBA*), imidazol (*im*) ve benzimidazol (*bim*) içeren karışık ligantlı Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) ve Cd(II) kompleksleri sentezlendi.

Sentezlenen komplekslerin yapısal ve spektroskopik özellikleri; elementel analiz, manyetik duyarlılık, X-ışınları tek kristal kırınım tekniği, infrared ve ultra-viole spektroskopi teknikleri ile incelendi. Komplekslerin termik davranışları ise eş zamanlı TG, DTG ve DTA teknikleri ile tayin edildi.

[Mn(*BZBA*)₂(*im*)₂(H₂O)], [Ni(*BZBA*)₂(*im*)₂(C₂H₅OH)₂], [Zn(*BZBA*)₂(*im*)₂], [Cd(*BZBA*)₂(*im*)₂(H₂O)] ve [Cu(*BZBA*)₂(*bim*)₂] komplekslerinin kristal yapıları X-ışınları tek kristal kırınım tekniği ile aydınlatıldı.

Mn(*BZBA*)₂(*im*)₂(H₂O)] ve [Cd(*BZBA*)₂(*im*)₂(H₂O)] komplekslerinde, her M(II) merkezi iki *im* ligantının iki azot atomu, iki farklı *BZBA* ligantından gelen üç oksijen atomu ve bir su molekülünün koordine olması ile bozulmuş oktahedral geometri oluşturmaktadır.

[Ni(*BZBA*)₂(*im*)₂(C₂H₅OH)₂] kompleksinde ise diğer komplekslerden farklı olarak çözücü etanol molekülleri koordinasyon küresinde yer almaktadır.

[Zn(*BZBA*)₂(*im*)₂] kompleksinde herbir Zn²⁺ iyonu iki azot atomu ve tek dişli bağlanan iki farklı *BZBA* ligantının iki oksijen atomuyla koordine olarak bozulmuş tetrahedral yapı oluşturmaktadır.

[Cu(*BZBA*)₂(*bim*)₂] kompleksinde, Cu(II) iyonu iki *im* ligantının iki azot atomu ve iki *BZBA* ligantının O1 ve O1i oksijenleri ile koordine olarak bozulmuş kare düzlem yapıyı oluşturmaktadır.

Komplekslerin FT-IR çalışmalarında, *BZBA* ligantının COO⁻ titreşim frekanslarındaki değişimler koordinasyon şeklini açıklamada kullanılmıştır.

Akua ligantı içeren kompleksler ilk bozunma aşamasında sularını kaybetmektedirler. Sonraki basamaklarda ise *BZBA* ve *im* ligantlarının bozunmaları ve uzaklaşmaları gerçekleşmektedir. Son bozunma ürünü olarak karşılık gelen metal oksitler oluşmaktadır.

Anahtar kelimeler : Karışık ligantlı metal - 2-benzoilbenzoato kompleksleri, imidazol, benzimidazol, termik analiz, X-ışını tek kristal tekniği.

SPECTROSCOPIC, THERMAL AND CRYSTALLOGRAPHIC METHODS
INVESTIGATION OF 2-BENZOYLBENZOIC ACID METAL COMPLEXES

ABSTRACT

In this work, mixed ligand complexes of Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) and Cd(II) with 2-benzoylbenzoate (*BZBA*), imidazole (*im*) and benzimidazole (*bim*) have been synthesized.

The structural and spectroscopic properties of synthesized complexes were investigated by elemental analysis, magnetic susceptibility, single crystal X-ray diffraction, infra-red and ultra-violet visible techniques. Thermal behaviours of the complexes were simultaneously determined by thermal analysis techniques (TG, DTG and DTA).

The crystal structures of $[\text{Mn}(\text{BZBA})_2(\text{im})_2(\text{H}_2\text{O})]$, $[\text{Ni}(\text{BZBA})_2(\text{im})_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_2]$, $[\text{Zn}(\text{BZBA})_2(\text{im})_2]$, $[\text{Cd}(\text{BZBA})_2(\text{im})_2(\text{H}_2\text{O})]$ and $[\text{Cu}(\text{BZBA})_2(\text{bim})_2]$ complexes have also been studied to understand bonding of the ligands in these complexes. Their structures were determined by X-ray single crystal diffraction method.

In the $[\text{Mn}(\text{BZBA})_2(\text{im})_2(\text{H}_2\text{O})]$, and $[\text{Cd}(\text{BZBA})_2(\text{im})_2(\text{H}_2\text{O})]$ complexes each M(II) center coordinates to two nitrogen atoms from two imidazole ligands, three oxygen atoms belonging to two different carboxyl groups of two different 2-benzoylbenzoate ligands and one water molecule, forming a distorted octahedral geometry.

In the $[\text{Ni}(\text{BZBA})_2(\text{im})_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_2]$ complex, solvent ethanol molecules exist in the coordination sphere.

In the $[\text{Zn}(\text{BZBA})_2(\text{bim})_2]$ complex, each Zn^{2+} ion is coordinated by two nitrogen and two different oxygen donors from two different monodentate *BZBA* ligands in what could be described as a distorted tetrahedron.

In the $[\text{Cu}(\text{BZBA})_2(\text{bim})_2]$ complex, the Cu(II) ion exhibits a distorted square pyramidal geometry with the base plane comprised of two nitrogen atoms from two *bim* ligands and one carboxylato-oxygen atom O1 and a carboxylato-oxygen atom O1i of another *BZBA* completing the coordination sphere.

In the FT-IR studies of the complexes, the frequency changes of COO⁻ vibrations of the *BZBA* ligand were used to explain its coordination mode.

The thermal decomposition behaviour of the complexes may be summarized as follows. They lose their ligand water molecules in the first stage of decomposition. At the next stages the decomposition and the elimination of the *BZBA* and *im* ligands proceed. The final decomposition products were found to be the respective metal oxides.

Keywords: Metal - 2-benzoilbenzoato mixed ligand complexes, imidazole, benzimidazole, thermal analysis, single crystal X-ray diffraction.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam süresince bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşan, bilimsel çalışma yöntemini öğreten, tezimin başlangıcından sonuna kadar büyük bir sabır ve fedakarlıkla tezimde bana destek olan değerli hocam Sayın Doç. Dr. Zerrin HEREN' e sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

X-ışınları çalışmalarındaki yardımlarından dolayı Sayın Prof. Dr. Orhan BÜYÜKGÜNGÖR ve Sayın Doç. Dr. Hümeysra PAŞAOĞLU' na, termik analiz çalışmalarındaki yardımlarından dolayı Sayın Doç. Dr. Okan Zafer Yeşilel' e teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım sırasında yardımlarından dolayı Araş. Gör. Sema Çağlar, Araş. Gör. Gülnur Erdoğan, Araş. Gör. M. Hakkı Yıldırım, Araş. Gör. Gökhan Kaştas, Araş. Gör. Cem Keser, Araş. Gör. Serkan Özdemir, Araş. Gör. Serkan Demir ve Araş. Gör. Onur Dumanlı' ya çok teşekkür ederim.

Tez çalışmam süresince manevi desteklerini esirgemeyen çok değerli arkadaşlarım Fatma Sevindi, Kürşat Efil ve Hasan Yakan' a teşekkürlerimi sunarım.

Tezime maddi destek sağlayan Ondokuz Mayıs Üniversitesi Araştırma Fonu görevlilerine teşekkür ederim.

Bugünlere gelmemde büyük emekleri olan, çalışmalarım sırasında ilgi ve desteklerini esirgemeyen sevgili annem, babam, ağabeylerim, ablam ve enişteme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	2
2.1. Karboksilli Asitler	2
2.1.1. Karboksilli Asitlerin Fiziksel Özellikleri	3
2.1.2. Karboksilli Asitlerin Eldesi	4
2.1.3. Karboksilli Asitlerin Asitliği ve Asitlik Sabitleri	8
2.1.4. Karboksilli Asitlerin Özellikleri ve Uygulama Alanları	9
2.2. 2-Benzoilbenzoik Asit	11
2.2.1. 2-Benzoilbenzoik Asitin Sentezi	11
2.2.2. 2-Benzoilbenzoik Asitin Ligant Davranışı	12
2.3. İmidazoller	13
2.3.1. İmidazollerin Genel Özellikleri	13
2.3.1.1. Adlandırma ve Tautomerlik	13
2.3.1.2. İmidazolün Fiziksel Özellikleri	14
2.3.2. İmidazol ve Türevlerinin Sentez ve Yöntemleri	14
2.3.2.1. α -Dikarbonil Bileşiklerinden	14
2.3.2.2. Glioksal, Amonyak, Formaldehit Karışımının Isıtılmasından	15
2.3.2.3. α -Halogeketonlardan	15
2.3.2.4. α -Aminoketonlardan	16
2.3.2.5. 1,2-Diaminlerin Karboksilli Asitlerle Reaksiyonundan	16
2.3.2.6. 1,2-Diaminlerin Aldehitlerle Reaksiyonundan	16
2.3.3. İmidazol ve Türevlerinin Literatürdeki Önemi	17
2.3.4. İmidazolün Ligant Davranışı	19
2.3.5. Benzimidazolün Ligant Davranışı	19
3. MATERYAL VE YÖNTEM	20
3.1. Materyal	20
3.2. Karışık Ligantlı <i>Metal-BZBA</i> Komplekslerinin Hazırlanışı	20
3.3. Kullanılan Cihazlar	20

4. BULGULAR VE TARTIŞMA	23
4.1. Elementel Analiz	24
4.2. Manyetik Çalışmalar	25
4.3. UV-Vis Çalışmaları	26
4.4. İnfrared (IR) Çalışmaları	33
4.5. Termik Analiz Çalışmaları	42
4.6. X-Işınları Tek Kristal Çalışmaları	50
4.6.1. [Mn(BZBA) ₂ (im) ₂ (H ₂ O)] Kompleksinin Kristal Çalışmaları	50
4.6.2. [Ni(BZBA) ₂ (im) ₂ (C ₂ H ₅ OH) ₂] Kompleksinin Kristal Çalışmaları	54
4.6.3. [Zn(BZBA) ₂ (im) ₂] Kompleksinin Kristal Çalışmaları	57
4.6.4. [Cd(BZBA) ₂ (im) ₂ (H ₂ O)] Kompleksinin Kristal Çalışmaları	60
4.6.5. [Cu(BZBA) ₂ (im) ₂] Kompleksinin Kristal Çalışmaları	63
4.7. Bazı Kompleksler İçin Önerilen Yapılar	66
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	68
6. KAYNAKLAR	70
6. ÖZGEÇMİŞ	72

SİMGELER

BM	:	Bohr Magnetonu
cm	:	Santimetre
dk	:	Dakika
ϵ	:	Molar Absorpsiyon Katsayısı
nm	:	Nanometre
M	:	Molar
M(II)	:	+2 Yüklü Metal İyonu
mg	:	Miligram
ml	:	Mililitre
μ	:	Manyetik Moment

KISALTMALAR

bim	:	Benzimidazol
BZBA	:	2-Benzoilbenzoik Asit
Ekzo.	:	Ekzotermik
Endo.	:	Endotermik
EN	:	Erime Noktası
im	:	İmidazol
KN	:	Kaynama Noktası
DTA	:	Diferansiyel Termik Analiz
DTG	:	Diferansiyel Termogravimetri
TA	:	Termik Analiz

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1.	2-Benzoilbenzoik asitin sentezi	12
Şekil 2.2.	2-Benzoilbenzoik asitin ligant davranışı	12
Şekil 2.3.	İmidazol halkasının numaralandırılması	13
Şekil 2.4.	İmidazol halkasında tautomerlik	13
Şekil 2.5.	İmidazol halkasında hidrojen bağlarının oluşumu	14
Şekil 2.6.	α -Dikarbonil bileşiklerinden imidazol eldesi	14
Şekil 2.7.	Glioksaldan imidazol eldesi	15
Şekil 2.8.	α -Halokeketonlardan imidazol eldesi	15
Şekil 2.9.	α -Aminoketonlardan imidazol eldesi	16
Şekil 2.10.	1,2-Diaminlerin karboksilli asitlerle reaksiyonundan imidazol eldesi	16
Şekil 2.11.	1,2-Diaminlerin aldehitlerle reaksiyonundan imidazol eldesi	17
Şekil 2.12.	İmidazol ve imidazolün ligat davranışı	19
Şekil 2.13.	Benzimidazol ve benzimidazolün ligant davranışı	19
Şekil 4.1.	<i>BZBA</i> ligantının UV-Vis spektrumu	28
Şekil 4.2.	<i>im</i> ligantının UV-Vis spektrumu	28
Şekil 4.3.	<i>bim</i> ligantının UV-Vis spektrumu	29
Şekil 4.4.	[Mn(BZBA) ₂ (im) ₂ (H ₂ O)] kompleksinin UV-Vis spektrumu	29
Şekil 4.5.	[Co(BZBA) ₂ (im) ₂] kompleksinin UV-Vis spektrumu	30
Şekil 4.6.	[Ni(BZBA) ₂ (im) ₂ (C ₂ H ₅ OH) ₂] kompleksinin UV-Vis spektrumu	30
Şekil 4.7.	[Cu(BZBA) ₂ (im) ₂] kompleksinin UV-Vis spektrumu	31
Şekil 4.8.	[Zn(BZBA) ₂ (im) ₂] kompleksinin UV-Vis spektrumu	31
Şekil 4.9.	[Cd(BZBA) ₂ (im) ₂ (H ₂ O)] kompleksinin UV-Vis spektrumu	32
Şekil 4.10.	[Cu(BZBA) ₂ (bim) ₂] kompleksinin UV-Vis spektrumu	32
Şekil 4.11.	<i>BZBA</i> ligantının IR spektrumu	37
Şekil 4.12.	<i>im</i> ligantının IR spektrumu	37
Şekil 4.13.	<i>bim</i> ligantının IR spektrumu	38
Şekil 4.14.	[Mn(BZBA) ₂ (im) ₂ (H ₂ O)] kompleksinin IR spektrumu	38
Şekil 4.15.	[Co(BZBA) ₂ (im) ₂] kompleksinin IR spektrumu	39
Şekil 4.16.	[Ni(BZBA) ₂ (im) ₂ (C ₂ H ₅ OH) ₂] kompleksinin IR spektrumu	39
Şekil 4.17.	[Cu(BZBA) ₂ (im) ₂] kompleksinin IR spektrumu	40
Şekil 4.18.	[Zn(BZBA) ₂ (im) ₂ (H ₂ O)] kompleksinin IR spektrumu	40

Şekil 4.19.	[Cd(BZBA) ₂ (im) ₂] kompleksinin IR spektrumu	41
Şekil 4.20.	[Cu(BZBA) ₂ (bim) ₂] kompleksinin IR spektrumu	41
Şekil 4.21.	[Mn(BZBA) ₂ (im) ₂ (H ₂ O)] kompleksinin termik analiz eğrileri	44
Şekil 4.22.	[Co(BZBA) ₂ (im) ₂] kompleksinin termik analiz eğrileri	45
Şekil 4.23.	[Ni(BZBA) ₂ (im) ₂ (C ₂ H ₅ OH) ₂] kompleksinin termik analiz eğrileri	46
Şekil 4.24.	[Cu(BZBA) ₂ (im) ₂] kompleksinin termik analiz eğrileri	47
Şekil 4.25.	[Zn(BZBA) ₂ (im) ₂] kompleksinin termik analiz eğrileri	48
Şekil 4.26.	[Cd(BZBA) ₂ (im) ₂ (H ₂ O)] kompleksinin termik analiz eğrileri	49
Şekil 4.27.	[Mn(BZBA) ₂ (im) ₂ (H ₂ O)] kompleksinin molekül yapısı	50
Şekil 4.28.	[Mn(BZBA) ₂ (im) ₂ (H ₂ O)] kompleksinin seçili hidrojen bağları	53
Şekil 4.29.	[Ni(BZBA) ₂ (im) ₂ (C ₂ H ₅ OH) ₂] kompleksinin molekül yapısı	54
Şekil 4.30.	[Ni(BZBA) ₂ (im) ₂ (C ₂ H ₅ OH) ₂] kompleksinin seçili hidrojen bağları	56
Şekil 4.31.	[Zn(BZBA) ₂ (im) ₂] kompleksinin molekül yapısı	57
Şekil 4.32.	[Zn(BZBA) ₂ (im) ₂] kompleksinin seçili hidrojen bağları	59
Şekil 4.33.	[Cd(BZBA) ₂ (im) ₂ (H ₂ O)] kompleksinin molekül yapısı	60
Şekil 4.34.	[Cd(BZBA) ₂ (im) ₂ (H ₂ O)] kompleksinin seçili hidrojen bağları	62
Şekil 4.35.	[Cu(BZBA) ₂ (bim) ₂] kompleksinin molekül yapısı	63
Şekil 4.36.	[Cu(BZBA) ₂ (bim) ₂] kompleksinin seçili hidrojen bağları	65
Şekil 4.37.	[Co(BZBA) ₂ (im) ₂] kompleksi için önerilen yapı	66
Şekil 4.38.	[Cu(BZBA) ₂ (im) ₂] kompleksi için önerilen yapı	67

TABLOLAR LİSTESİ

Tablo 2.1.	Bazı karboksilli asitlerin fiziksel özellikleri	3
Tablo 2.2.	Karboksilli asitlerin laboratuvar sentesi	7
Tablo 4.1.	Karışık ligantlı <i>metal-BZBA</i> komplekslerinin çeşitli çözücülerdeki çözünürlükleri	23
Tablo 4.2.	<i>Metal-BZBA-im</i> komplekslerinin renk, verim, bozunma sıcaklıkları ve elementel analiz verileri	24
Tablo 4.3.	Karışık ligantlı <i>metal-BZBA</i> komplekslerinin manyetik özellikleri	25
Tablo 4.4.	Çalışmada kullanılan ligantlar ve sentezlenen komplekslerdeki elektronik geçişler	27
Tablo 4.5.	Karışık ligantlı <i>metal-BZBA</i> komplekslerinin FT-IR spektrum verileri (cm^{-1})	36
Tablo 4.6.	<i>Metal-BZBA</i> komplekslerinin statik hava atmosferinde bozunmalarından elde edilen termoanalitik veriler	43
Tablo 4.7.	$[\text{Mn}(\text{BZBA})_2(\text{im})_2(\text{H}_2\text{O})]$ kompleksi için kristalografik veriler	52
Tablo 4.8.	$[\text{Mn}(\text{BZBA})_2(\text{im})_2(\text{H}_2\text{O})]$ kompleksi için seçili bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları	52
Tablo 4.9.	$(\text{C}_{34}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_7\text{Mn})$ Hidrojen Bağ Geometrisi (Å, °)	53
Tablo 4.10.	$[\text{Ni}(\text{BZBA})_2(\text{im})_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_2]$ kompleksi için kristalografik veriler	55
Tablo 4.11.	$[\text{Ni}(\text{BZBA})_2(\text{im})_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_2]$ kompleksi için seçili bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)	56
Tablo 4.12.	$(\text{C}_{38}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{O}_8\text{Ni})$ Hidrojen Bağ Geometrisi (Å, °)	56
Tablo 4.13.	$[\text{Zn}(\text{BZBA})_2(\text{im})_2]$ kompleksi için kristalografik veriler	58
Tablo 4.14.	$[\text{Zn}(\text{BZBA})_2(\text{im})_2]$ kompleksi için seçili bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları	59
Tablo 4.15.	$(\text{C}_{34}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_6\text{Zn})$ Hidrojen Bağ Geometrisi (Å, °)	59
Tablo 4.16.	$[\text{Cd}(\text{BZBA})_2(\text{im})_2(\text{H}_2\text{O})]$ kompleksi için kristalografik veriler	61
Tablo 4.17.	$[\text{Cd}(\text{BZBA})_2(\text{im})_2(\text{H}_2\text{O})]$ kompleksi için seçili bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)	62
Tablo 4.18.	$(\text{C}_{34}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_7\text{Cd})$ Hidrojen Bağ Geometrisi (Å, °)	62
Tablo 4.19.	$[\text{Cu}(\text{BZBA})_2(\text{bim})_2]$ kompleksi için kristalografik veriler	64

Tablo 4.20. [Cu(BZBA) ₂ (bim) ₂] kompleksi için seçili bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)	65
Tablo 4.21. (C ₄₂ H ₃₀ N ₄ O ₆ Cu) Hidrojen Bağ Geometrisi (Å, °)	65

1. GİRİŞ

Literatür incelendiğinde, özellikle son yıllarda karboksilatlar hakkında birçok çalışmanın yapıldığı görülür. Bazı sikloheksan mono ve dikarboksilli asitlerin geçiş metal kompleksleri biyolojide, ziraatte, tıpta ve diğer alanlarda çok büyük öneme sahiptir. Bu tip anorganik sentezler, yeni koordinasyon bileşiklerinin elde edilmesine ve incelenmesine neden olmuştur (Feyizoğlu, 2002).

Literatürdeki bilgilerin teorik analizi, farklı oksidasyon derecesine sahip bazı metal karboksilatların ve karboksilli asitlerin geniş çapta farklı alanlarda uygulandığını da göstermektedir. Aynı zamanda, bu bileşiklerin belli yöntemlerle sentezi ve uygulama alanları deneysel olarak eksikliklere sahiptir.

Karboksilli asitler koordinasyon bileşiklerinin sentezlenmesinde oldukça fazla tercih edilmektedir. Hem 2-benzoilbenzoik asit ile ligant olarak fazla çalışılmamış olmasından hem de benzoik asit türevi olduğundan dolayı onunla benzer özelliklere sahip olabileceği düşüncesinden yararlanarak 2-benzoilbenzoik asit ligantını ana ligant olarak seçip çalışılması uygun bulundu.

2-benzoilbenzoik asit ligantı, karboksil grubu taşımamasından dolayı metale kolaylıkla tek veya çift dişli olarak bağlanabilmektedir. *BZBA* ligantının hangi koşullar altında ne tür bağlanma göstereceği ile ilgili sistematik bilgi ancak çok sayıda *metal-BZBA* komplekslerinin sentezlenmesi ve yapılarının tayini ile mümkündür.

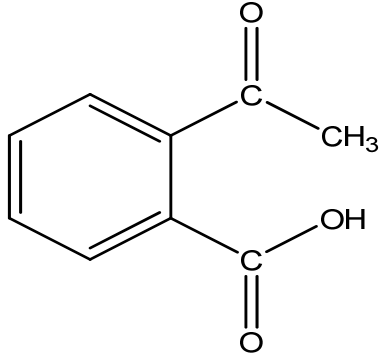
Bu çalışmada, bir seri şeklinde Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) ve Cd(II) metalleri ile *M(II)-BZBA-im* komplekslerini ve ikincil ligant olarak benzimidazol kullanılmasıyla yeni *Cu(II)-BZBA-bim* kompleksini sentezlemek, sentezlenen komplekslerin UV-Vis ve FT-IR çalışmalarıyla spektroskopik özelliklerini, X-ışınları tek kristal çalışmalarıyla yapılarını, TA çalışmaları ile termik bozunma basamaklarını belirlemek amaçlandı.

2. GENEL BİLGİLER

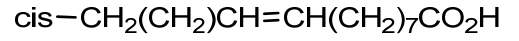
2.1. Karboksilli Asitler

Karboksilli asitler karboksil grubu $-\text{COOH}$ içeren organik bileşiklerdir. Karboksil grubu bir karbonil grubu ve bir hidroksil grubu taşır. Bu iki grubun ilişkisi, karboksilli asitlere özgü kimyasal etkinliği verir.

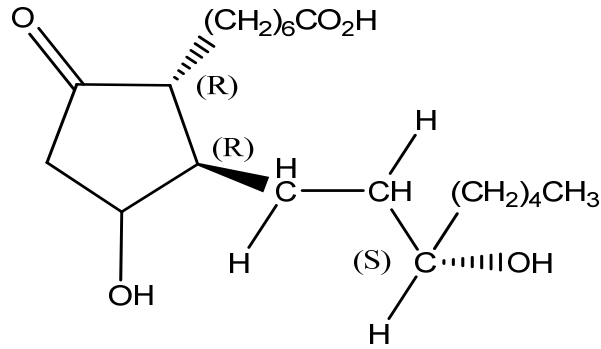
Karboksilli asitler hem biyolojik hem de ticari bakımdan önemlidirler. Aspirin, tıpkı oleik asit ve prostaglandinler gibi bir karboksilli asittir.



asetil salisilik asit
(aspirin)



oleik asit
(yağların bir bileşimi)

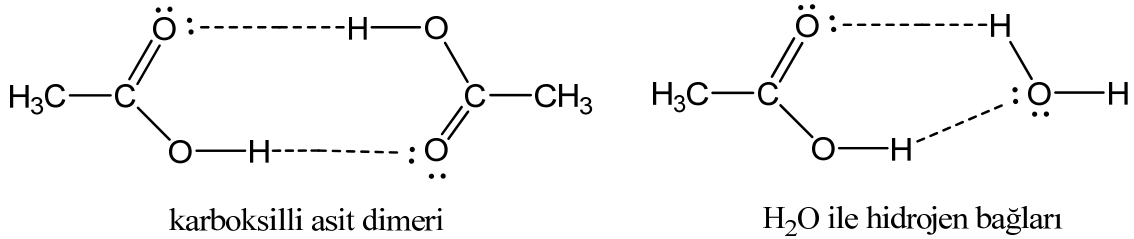


prostaglandin E₁
(hormon etkinliğini ayarlar)

Karboksil grubu polar olduğundan ve sterik engeli olmadığından, molekülün geriye kalan kısmı tepkimelerini fazla etkilemez. Bu yüzden aspirin, oleik asit ve diğer karboksilli asitlerin karboksil grupları benzer tepkimeler verirler.

2.1.1. Karboksilli Asitlerin Fiziksel Özellikleri

Karboksil gruplarının yapıları iki hidrojen bağı oluşumu için çok uygundur. Hidrojen bağı yapmış karboksilli asit molekül çiftine karboksilli asit dimeri denir. Karboksilli asitler bu hidrojen bağlarının kuvvetinden (iki hidrojen bağı toplam 10 kcal/mol) dolayı gaz fazında bile, bir dereceye kadar dimer halinde bulunurlar.



Karboksilli asitlerin fiziksel özelliklerini belirleyen en büyük etken, molekülleri arasındaki hidrojen bağlarıdır. Örneğin, erime ve kaynama noktalarının göreceli yüksek olması bundan ileri gelir. Küçük moleküllü karboksilli asitler, organik çözücülerde olduğu kadar suda da çözünürler.

Bazı karboksilli asitlerin E.N., K.N. ve sudaki çözünürlükleri Tablo 2.1' de gösterilmiştir.

Tablo 2.1. Bazı karboksilli asitlerin fiziksel özellikleri

<i>Asit Adı</i>	<i>Yapısı</i>	<i>E.N. °C</i>	<i>K.N. °C</i>	<i>20 °C sudaki çözünürlüğü</i>
Formik	HCO ₂ H	8	100,5	∞
Asetik	CH ₃ CO ₂ H	16,6	118	∞
Propiyonik	CH ₃ CH ₂ CO ₂ H	-22	141	∞
Butirik	CH ₃ (CH ₂) ₂ CO ₂ H	-4,5	165,5	∞
Valerik	CH ₃ (CH ₂) ₃ CO ₂ H	-34	187	3,7 g/100ml
Kaproik	CH ₃ (CH ₂) ₄ CO ₂ H	-3	205	1,0 g/100ml
Sikloheksandikarboksilli	C ₆ H ₁₁ CO ₂ H	31	233	0,2 g/100ml
Benzoik	C ₆ H ₅ CO ₂ H	122	250	0,3 g/100ml

Küçük molekülü karboksilli asitlerin önemli bir özelliği de kokulu olmalarıdır. Formik ve asetik asitler keskin ve yakıcı bir kokuya sahiptirler. Propiyonik asitin keskin kokusu, kokuşmuş tereyağına benzerse de kokuşmuş tereyağı kokusu kısmen butirik asitten ileri gelir. Kaproik asit keçi gibi kokar. Valerik asit ise kokuşmuş tereyağı ile keçi teri arasında bir kokuya sahiptir. Köpekler, insanları birbirinden terlerinde bulunan karboksilli asitlerin farklı olmasından yararlanarak ayırt ederler. On ve daha çok karbon içeren asitlerin kokuları uçuculuklarının azalmasından dolayı azalır.

2.1.2. Karboksilli Asitlerin Eldesi

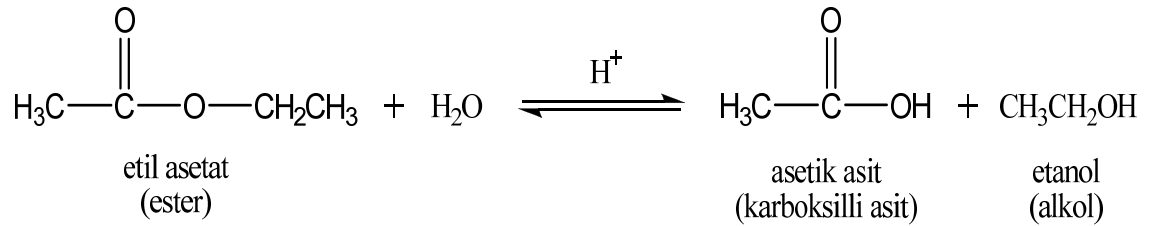
Karboksilli asitlerin eldesi için sayısız yöntemler varsa da, bunları üçe ayırmak olasıdır.

- Karboksilli asit türevlerinin hidrolizi
- Yükseltgenme tepkimeleri
- Grignard tepkimeleri

Bu tepkimeler Tablo 2.2' de kısaca özetlenmiştir.

• *Karboksilli Asit Türevlerinin Hidrolizi*

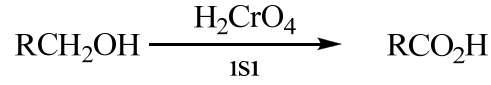
Asit türevlerinin karbonil karbonuna (ya da nitrillerin –CN karbonuna) su ya da OH⁻ iyonunun etkimesiyle meydana gelir. Böyle tepkimelere tipik bir örnek esterlerin karboksilli asitlere ve alkollere hidrolizidir.



- **Yükseltgenme tepkimeleri**

Birincil Alkollerin ve Aldehitlerin yükseltgenmesi

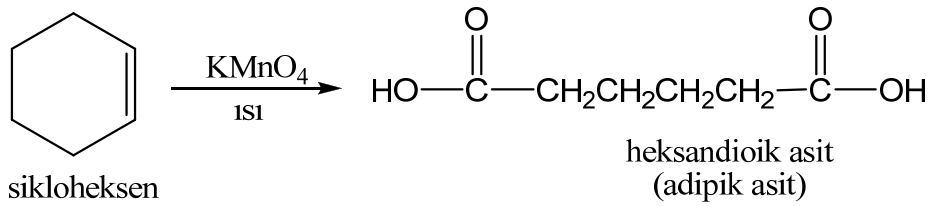
Alkollerin yükseltgenmesi tepkimeleri gerçekleştirilirken molekül içinde aynı yükseltgenle yükseltgenebilecek başka grupların da olup olmadığına dikkat edilmelidir. Böyle gruplar varsa korunmalıdır (alkenler dibromür halinde, aldehitler asetal halinde). Alkollerin, karboksilli asitlere yükseltgenmesi sık sık başvurulan bir yoldur. Çünkü alkoller göreceli olarak kolay elde edilebilen bileşiklerdir.



Aldehitler Ag^+ gibi ılıman yükseltgenlerle karboksilli asitlere yükseltgenebilirler ve bu yükseltgenler diğer gruplara etkimezler. Bununla birlikte, aldehitler alkoller kadar kolay bulunmazlar.

Alkenlerin Yükseltgenmesi

Alkenler güçlü yükseltgenlerle etkileştirilirse karboksilli asitler oluşur.



Süstitüe Alkilbenzenlerin Yükseltgenmesi

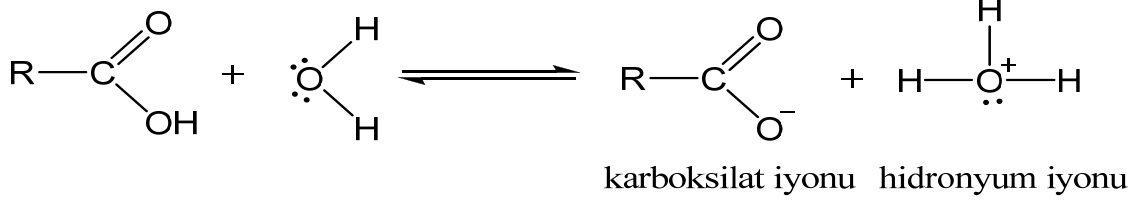
Süstitüe benzoik asitlerin eldesi için iyi bir yoldur. Karboksil grubu m- yönlendirici; alkil grubu o-, p- yönlendiricidir. o- ve p- süstitüe benzoik asitleri elde etmek için, alkil benzenlere elektrofilik yerdeğiştirme tepkimeleri uygulanır ve sonra alkil grupları karboksil gruplarına yükseltgenir.

Tablo 1.2. Karboksilli asitlerin sentezleri

	Tepkime
Hidroliz:^a	
Ester:	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OR}' + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{H}^+ \text{ veya } \text{OH}^-} \text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH} + \text{HOR}'$
Amit:	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{N} \begin{matrix} \text{R}' \\ / \\ \text{R}' \end{matrix} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{H}^+ \text{ veya } \text{OH}^-} \text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH} + \text{HN} \begin{matrix} \text{R}' \\ / \\ \text{R}' \end{matrix}$
Anhidrit:	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}' + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{H}^+ \text{ veya } \text{OH}^-} \text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH} + \text{R}'-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$
Asit halojenür:	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{X} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{H}^+ \text{ veya } \text{OH}^-} \text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH} + \text{X}^-$
Nitril:	$\text{R}-\text{C}\equiv\text{N} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{H}^+ \text{ veya } \text{OH}^-} \text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH} + \text{NH}_3$
Yükseltgenme:	
1° alkol	$\text{RCH}_2\text{OH} + [\text{O}]^b \longrightarrow \text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$
Aldehit:	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H} + [\text{O}] \longrightarrow \text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$
Alken:	$\text{R}-\underset{\text{H}}{\text{C}}=\underset{\text{R}}{\text{C}} + [\text{O}] \longrightarrow \text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH} + \text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}$
Alkilaren:	$\text{Ar}-\text{R} + [\text{O}] \longrightarrow \text{Ar}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$
metil keton: ^a	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3 + \text{X}_2 \xrightarrow{\text{OH}^-} \text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH} + \text{CHX}_2$
Grignard tepkimesi:	$\text{RX} \xrightarrow[\text{(3) H}_2\text{O, H}^+]{\text{(1) Mg, Eter; (2) CO}_2} \text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$
	^a Bazik çözeltide karboksilat elde edilir. Bunun asitlendirilmesi karboksilli asidi verir. ^b Tipik yükseltgenler KMnO ₄ ya da H ₂ CrO ₄ çözeltisidir.

2.1.3. Karboksilli Asitlerin Asitliği ve Asitlik Sabitleri

Karboksilli asitler suda iyonlařarak karboksilat anyonu ve hidroksonyum iyonu verirler (Uyar, 1998).



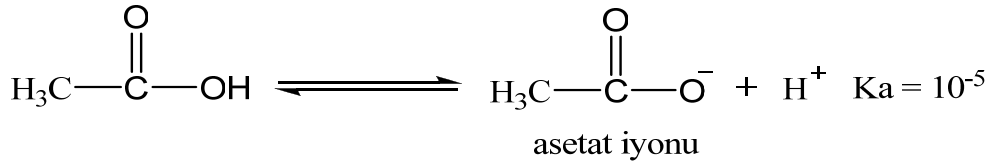
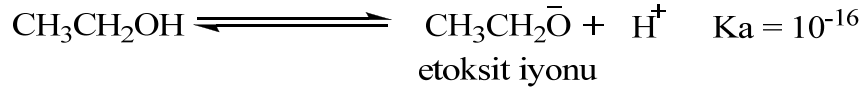
Bu ifade için asitlik sabiti K_a :

$$K_a = \frac{[\text{RCO}_2^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{RCO}_2\text{H}]}$$

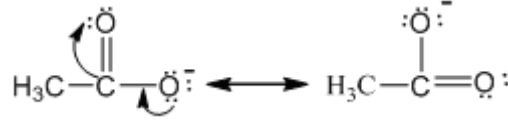
dır.

Karboksilat İyonunda Rezonans

Karboksilli asitler, alkoller ve fenollerden daha kuvvetli asitlerdir. Çünkü asitlikte hidroksil grubundan bir H^+ iyonunun kolay ayrılmasının yanında oluşan anyondaki yükün delokolize olmasıda önemlidir.



Etoksit iyonunda yükü, tek bir oksijen atomu üzerinde lokalize olmuştur. Asetat iyonunda ise negatif yükü, rezonansla delokalize olmaktadır.



Negatif yük iki oksijen atomu üzerinde eşit dağılmıştır. Yani negatif yükün sanki yarısı bir oksijene diğer yarısı da diğer oksijene ait gibidir. Bu durum asetat iyonunu etoksit iyonuna göre kararlı kılar. Sonuç olarak, asetik asitten etanole göre daha fazla H^+ oluşur ve bu da asetik asitin etanolden daha kuvvetli bir asit olduğunu gösterir (Uyar, 1998).

2.1.4. Karboksilli Asitlerin Özellikleri ve Uygulama Alanları

1874 yılında Alman bilim adamı Eyhler (1974) Bakü' nün Surakan ilçesi petrolünden genel formülü $C_nH_{2n}O_2$ olan on iki farklı asit elde etmiştir. Aynı zamanda, Gell ve Medinger (1874) Romen petrolünü analiz ederek ona farklı formül ($C_nH_{2n-2}O_2$) vererek karboksilli asitler elde etmişlerdir. Bu formül, sonraları dünya çapında kabul edilmiştir.

Kuzey Kafkasya, Orta Asya ve Ukrayna petrolerinde ise naften asitleri miktarı daha düşüktür. Türkmenistan petrolünde, bu asitlerin miktarları yaklaşık %0,2–1,5 arasında değişmektedir (Niyazov, 1963). Ukrayna' nın Borislav ilçesinde petrolde %1'e kadar naften asiti vardır. Doğu ilçelerinde ise bu miktar daha da azalmaktadır. California petrolünde %3, Romanya petrolünde %2,4, diğer Amerikan petrolerinde %0,1 civarında bulunmaktadır. Orta Doğu petrolünde %0,001 civarındadır. Son yıllarda Bakü petrolerinden yılda 16500 ton, Krasnodar diyarı petrolünden 730 ton, Uzakdoğu petrolünden 920 ton naften asiti alınmaktadır. Böylece naften asitlerinin dünyada yıllık elde miktarı 19500 tondur.

Petrolden elde edilen karboksilli asitler fiziksel ve kimyasal özellikleri ile birbirinden ayrılırlar. Düşük moleküllü asitlerin vizkozitesi düşüktür, kolay buharlaşan sıvılardır ve keskin kokuya sahiptirler. Yüksek moleküllü asitler ise yüksek vizkoziteye sahip kısmen katı halde ve az kokuya sahiptirler. Düşük moleküllü asitlerin bazıları, yüksek moleküllü asitlere oranla büyük yoğunluğa sahiptir. Bu kanuna uygunluk

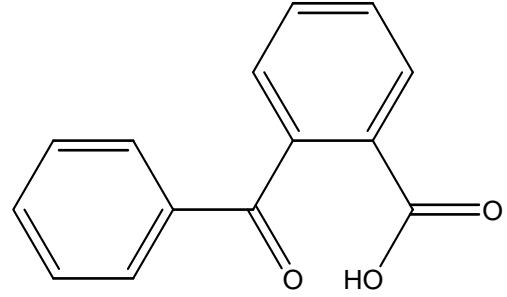
Azerbaycan petrolünde daha fazladır. Düşük molekülden yüksek moleküle gittikçe optikçe aktiflik artmaktadır.

Karboksilli asitler tüm petrol ürünlerinde ve bazı organik çözücülerde (alkolde, benzolde, kloroformda, sülfirik eter vs.) iyi çözünür. Molekül kütleleri arttıkça suda çözünürlükleri de azalır. Donma sıcaklıkları çok düşüktür. Hatta bazı asitlerin $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ kadardır. Temiz naften asitleri doymuş bileşikler gibidirler. Asitlik dereceleri düşük molekülden yüksek moleküle gittikçe azalır. Petrolden elde edilmiş karboksilli asitlerin ve onların bazı bileşiklerinin uygulama alanları literatürde verilmiştir. Karboksilli asitlerin ve naften alkollerin etilen oksitle kondenzasyonundan elde edilen ürün, iyonlaşma olmayan yeni yıkayıcı madde olduğu belirlenmiştir ve geniş uygulama alanına sahiptir. Böylece naften asitlerinin aminlerinin de önemli olduğu belirlenmiştir (Wolfgang, 1970).

Karboksilli asitler serbest halde, fungusit, insektisit ve çürümeye karşı etkili madde olarak kullanılmaktadır. Bu uygulama alanları hakkında bilgiler literatürde verilmiştir (Sergiyenko, 1964; Wolfgang, 1970; Obuhova ve Baseyeva, 1979). Naften asitlerin eter ve ketonları yağlarda katkı maddeleri olarak kullanılmaktadır. Düşük ve yüksek sıcaklıkta kararlı yağlayıcı malzemeler olarak da naften asitlerinin pentanitritleri ve nitritleri tekstil malzemelerini yağlamak amacıyla kullanılmaktadır. Naften asitleri deemülgator olarak (Robak, 1948), hayvancılıkta (Habibov, 1962; Bayvarovskaya, 1963) ve ziraatte de stimulator olarak kullanılabilirler (Şahizade, 1963). Farklı aminlerle naften asitlerinin nötral çözeltilerinden inhibitör olarak yararlanılmaktadır (Kazımov, 1968). Naften asitleri, metallerin ekstraksiyonunda ve ayrılmasında da kullanılmaktadır (Alekperov, 1964).

2.2. 2-Benzoilbenzoik Asit

2-Benzoilbenzoik asit (C ₁₄ H ₉ O ₃)	
Molekül Ağırlığı	225,22 g mol ⁻¹
Erime Noktası	126–129 °C
Alevlenme Noktası	257- 265 °C

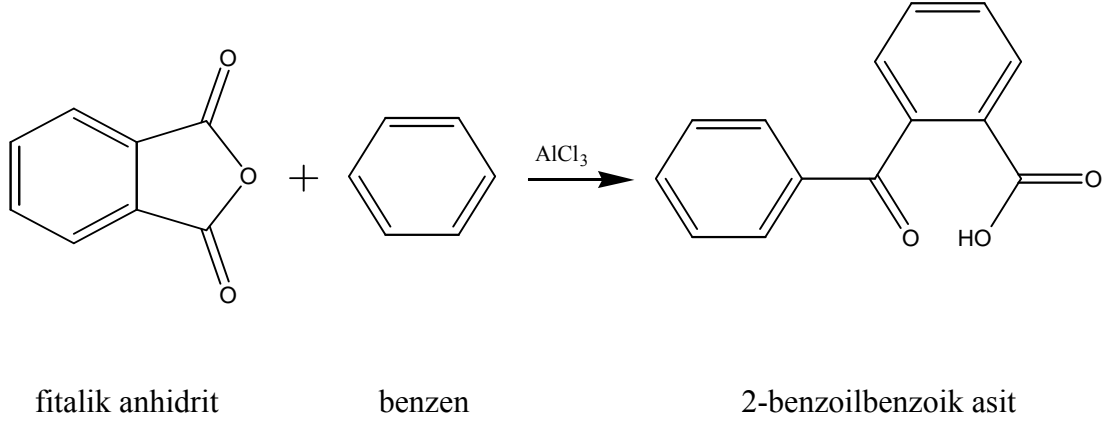


2-benzoilbenzoik asit; suda ısıtılma sonucunda çok az çözünürken; etanolde ve metanolde 25 °C’ de çözünmektedir. Sıcaklıkla çözünürlüğü artmaktadır.

2.2.1. 2-Benzoilbenzoik Asitin Sentezi

Bir reaksiyon tüpüne 3 g fitalik anhidrit ve 15 ml saf susuz benzen konur. Tüp, içinde buzlu su bulunan behere yerleştirilir ve böylece reaksiyon için gerekli olan makul koşullar sağlanmış olur. Hızlı bir şekilde kuru bir deney tüpüne 6 g alüminyum klorür konular ve hemen tıpayla kapatılır. Eğer reaksiyon birkaç dakika içinde başlamazsa 250 ml’ lik bir beherin yarısına kadar 30–35 °C’ de su konular, reaksiyon tüpünün daha aşağı kısmı suya daldırılır ve bir veya iki dakika içerisinde reaksiyon başlar. Kalan AlCl₃, küçük parçacıklar halinde 10 dakikalık zaman dilimi içerisinde ilave edilir, zaman zaman tüp karıştırılır. 5–10 dk şiddetli karıştırma ile dibe çökme gerçekleştirilir, sonra su banyosuna yerleştirilerek 1 saat boyunca reflakte edilir. Soğutulur ve yavaşça 10 g buz ve 2 ml derişik HCl ilave edilir. Başlangıçta birkaç damla karışımdan ilave edilmesi ve bagetle karıştırılması gerekir, bozulma olabileceğinden şiddetli bir şekilde karıştırmaktan kaçınılmalıdır. Benzen buhar destilasyonu ile ayrılır. Daha sonra tekrar soğutulularak katı hale getirilir, tüpün çeperleri bagetle kazınır. Sulu kısım dikkatlice boşaltılır, eğer katı parçacıklar içeriyorsa filtre edilir, tüpe konur ve üzerine 5 ml su konularak karıştırılır ve yukarıdaki gibi tekrar ayrılır. Katı kısma 15 ml %10’ luk sodyum karbonat çözeltisinden ilave edilir ve 15–20 dk yavaşça geri soğutucuda karıştırılır. Asit Na tuzunda çözünür ve çözeltideki hidrate alüminyum oksitten çok az miktar ayrılır. Isıtma ile uzaklaştırılır ve sonra soğutulularak kısa zamanda 0,2 g kömür ve

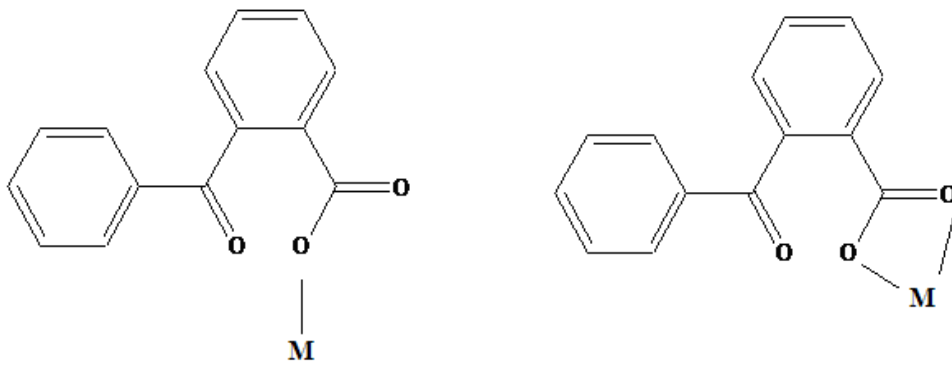
0,1 g Filter-Cel karışımı ilave edilir. Kömürü bir defada ilave etmekten köpüklenmeye karşı kaçınılmalıdır. Vakumda süzdükten sonra katı, 5 ml sıcak su ile yıkanır. Sıvı kısım küçük bir behere konular, soğutulur ve seyreltik HCl ile dikkatlice asitlendirilir. 10 °C' de 15 dk soğutulur ve oluşan kristaller süzülür. Kristaller birkaç ml soğuk su ile yıkanarak kurutulur. Sonuç olarak; 2- benzoilbenzoik asit sentezlenmiş olur.



Şekil 2.1. 2-Benzoilbenzoik asitin sentezi

2.2.2. 2-Benzoilbenzoik Asitin Ligant Davranışı

2-benzoilbenzoik asit ligantı karboksil grubundaki hidrojeni vererek oksijen atomu üzerinden metale bağlanmaktadır. Karboksil oksijeni üzerinden tek dişli ligant olarak metale koordine olabildiği gibi aynı zamanda karboksil grubunda bulunan iki oksijeni ile metale bağlanarak çift dişli ligant özelliği de gösterir (Song ve ark., 2005; Diop ve ark., 2006; Foreman, 2001).



Şekil 2.2. 2-Benzoilbenzoik asitin ligant davranışı

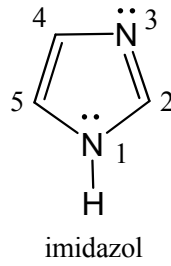
2.3. İmidazoller

İki azot içeren beş üyeli halkalara diazoller denir. 1,3 konumunda azot içeren 1,3 diazoller, imidazol olarak bilinir.

2.3.1. İmidazollerin Genel Özellikleri

2.3.1.1. Adlandırma ve Tautomerlik

İmidazolde halka üyelerinin numaralandırılması Şekil 2.3' de gösterildiği şekilde yapılır.



Şekil 2.3. İmidazol halkasının numaralandırılması

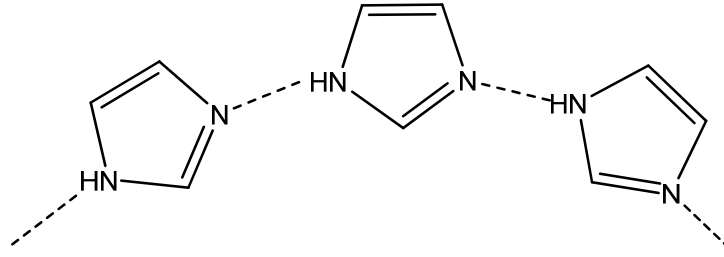
Asimetrik süstitüe türevlerinin adlandırılmasında halkadaki tautomeri dikkate alınmalıdır. Örneğin; 4-metilimidazol ve 5-metilimidazol birbiri ile tautomerik bir denge oluşturur ve bunların birbirinden ayrılması olanaksızdır. Bu bileşiğin adlandırılması 4(5)-metilimidazol şeklinde yapılır (Şekil 2.4).



Şekil 2.4. İmidazol halkasında tautomerlik

2.3.1.2. İmidazolün Fiziksel Özellikleri

İmidazol ($C_3H_4N_2$, *im*) renksiz, suda ve organik çözücülerde çözünebilen bir maddedir. *İm* ve türevleri, histidin ve B12 vitamininin yapısını teşkil ettikleri için biyolojik açıdan oldukça önemlidirler (Achelson, 1986). İmidazol halkasındaki N-H protonu gevşek olup moleküller arasında güçlü hidrojen bağları oluşturur (Şekil 2.5).



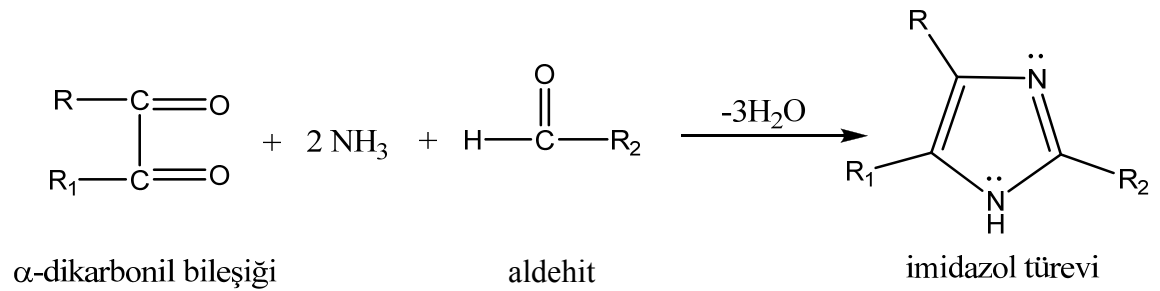
Şekil 2.5. İmidazol halkasında hidrojen bağlarının oluşumu

İmidazolün bu özelliğinden dolayı kaynama noktası beklenenden yüksektir (Kaynama noktası: 256 °C, Erime noktası: 90 °C) (Joule ve Mills, 2000).

2.3.2. İmidazol ve Türevlerinin Sentez Yöntemleri

2.3.2.1. α -Dikarbonil Bileşiklerinden

α -Dikarbonil bileşiklerinin bir aldehit ve NH_3 ile birarada reaksiyonundan imidazoller oluşur (Şekil 2.6).

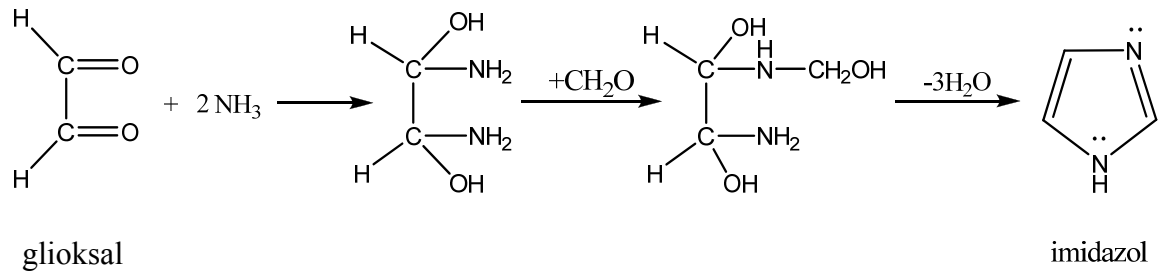


Şekil 2.6. α -Dikarbonil bileşiklerinden imidazol eldesi

Bu reaksiyonda, α -dikarbonil bileşiği olarak glioksal ($R=H$, $R_1=H$) ve aldehit olarak da formaldehit kullanılması durumunda imidazol elde edilir. Bu nedenle imidazole glioksalin de denir.

2.3.2.2. Glioksal, Amonyak, Formaldehit Karışımının Isıtılmasından

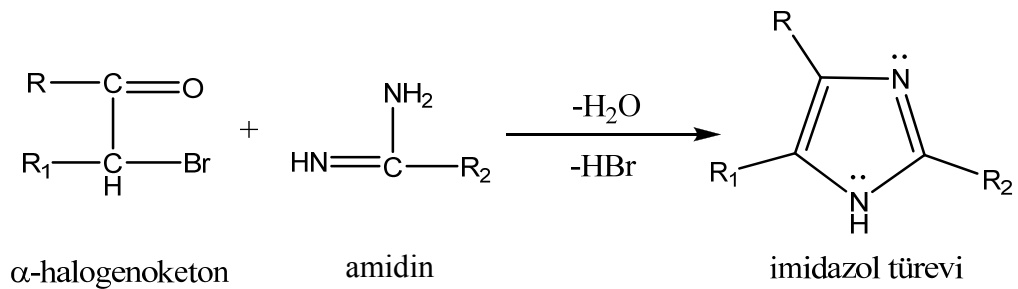
İmidazol, glioksal; amonyak; formaldehit karışımının ısıtılmasıyla da elde edilebilir. Reaksiyonun mekanizmasında iki amonyak molekülü aldehit gruplarına katılır, sonra $-NH_2$ 'lerden birine formaldehit eklenir ve oluşan bileşikten üç mol H_2O molekülü ayrılarak imidazol meydana gelir (Şekil 2.7).



Şekil 2.7. Glioksaldan imidazol eldesi

2.3.2.3. α -Halogenoketonlardan

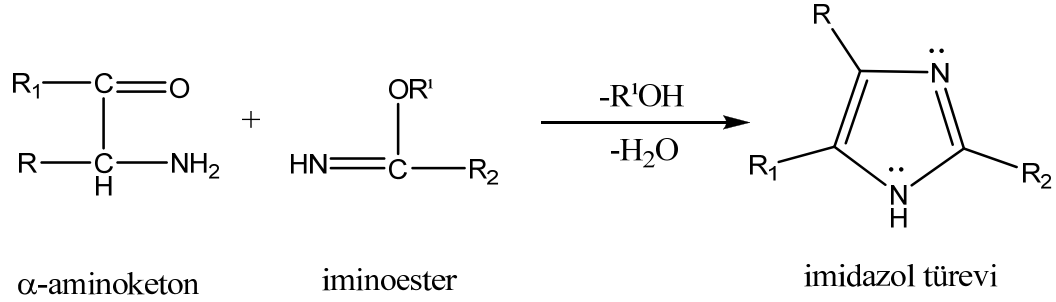
α -Halogenoketonların amidinler ile ısıtılması sonucu imidazoller elde edilebilirler (Şekil 2.8).



Şekil 2.8. α -Halogenoketonlardan imidazol eldesi

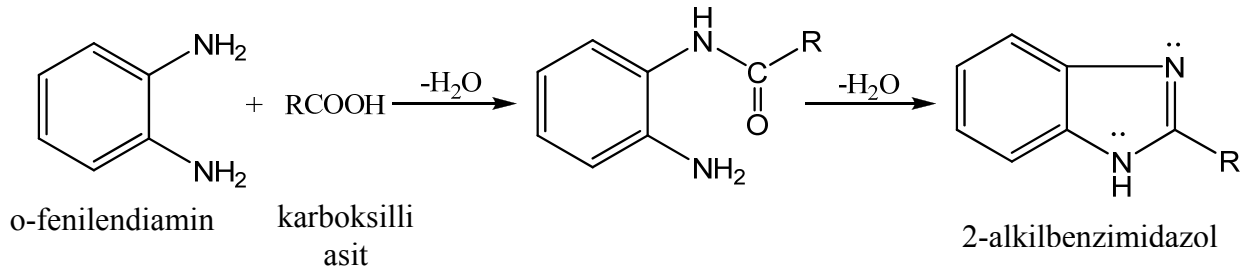
2.3.2.4. α -Aminoketonlardan

α -Aminoketonların iminoesterler ile reaksiyonu da bir imidazol oluşumu ile sonuçlanır (Şekil 2.9).



Şekil 2.9. α -Aminoketonlardan imidazol eldesi

2.3.2.5. 1,2-Diaminlerin Karboksilli Asitlerle Reaksiyonundan

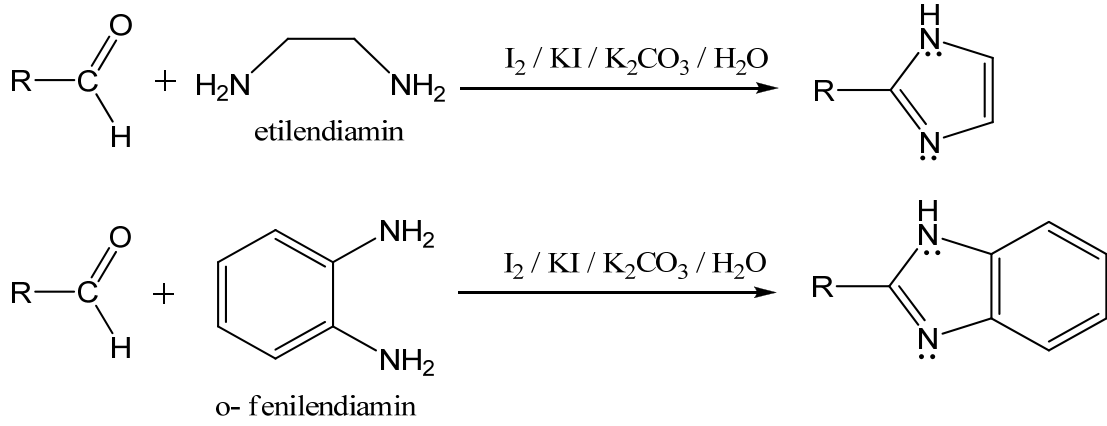


Şekil 2.10. 1,2-Diaminlerin karboksilli asitlerle reaksiyonundan imidazol eldesi

Yukarıda verilen (Şekil 2.10) reaksiyonda karboksilli asit olarak formik asit kullanılması halinde benzimidazol oluşur (İkizler, 1984).

2.3.2.6. 1,2-Diaminlerin Aldehitlerle Reaksiyonundan

1,2-diaminlerin aldehitlerle etkileşmesi sonucunda çok iyi verimle imidazol türevleri elde edilmiştir (Şekil 2.11) (Gogoi ve Konwar, 2006).



R = alkil ve aril grupları

Şekil 2.11. 1,2-Diaminlerin aldehitlerle reaksiyonundan imidazol eldesi

2.3.3. İmidazol ve Türevlerinin Literatürdeki Önemi

Birçok imidazol türevi büyük biyolojik önemi olan bileşiklerdir. Histidin imidazol içeren önemli bir α -amino asittir. Histidin ile yakından ilgili bir hormon olan histaminin birçok fizyolojik etkisi vardır ve insan vücudunda fazla miktarda bulunmasının alerjiye neden olduğu kabul edilir. Bu nedenle, bu alerjiye karşı antihistaminik ilaçların sentezi önem kazanmıştır.

Pilokarpin, imidazol halkası içeren bir alkaloiddir. Metramidazol ise tıpta ilaç olarak kullanılan ve mikroorganizmalara karşı etkili olan bir bileşiktir. Bazı hayvanlarda metabolizmada oluşan bir ürün allantoin de bir imidazol türevidir (İkizler, 1984).

İmidazol türevlerinin birçoğunun antibiyotik, antimikrobiyal, antiviral, aktivitelere sahip oldukları belirlenmiştir. 1-(β -dimetilaminoetil)-benzimidazol türevlerinin morfin benzeri analjezik aktiviteye sahip olduğu kanıtlanmıştır (Nargues, 1989).

Benzimidazol heterosiklik aromatik organik bir bileşiktir. Bisiklik yapı benzen ve imidazolün bileşiminden oluşmuştur. Doğadaki en bilinen benzimidazol bileşiği, vitamin B12' nin yapısında bulunan N-ribosil-dimetilbenzimidazoldür. Benzimidazol de imidazol gibi biyolojik açıdan önemli bir liganittir ve metal kompleksleri oldukça yaygındır. Benzimidazolün antibakteriyel, antifungal, antitüberküler, antikanser aktivitesi gibi farklı biyolojik aktiviteleri olan heterosiklik halkaya sahip olduğu belirtilmiştir (Uzunoğlu, 1989).

N9-imidazo-(1,2)-benzimidazol bileşiğinin, kan trombositlerinin fonksiyonel aktiviteleri üzerinde çalışmalar yapılmış ve kan trombojenik potansiyelinde düşme görülmüştür. Kan trombosit toplanmasını inhibe ettiği gözlenmiştir (Spasov, 1989).

Sentezlenen imidazol türevi metal komplekslerinin potansiyel hücre toksite aktivitesinin metal yapısına bağlı olduğu tümör hücre şeritlerinde test edilerek belirlenmiştir.

Sitotoksik özellik gösteren birçok 1-aril-1H, 3H-tiazolo[3,4-a]benzimidazol bileşiği bulunmuştur ve fenil halkasında C-1 üzerindeki halojenlerinin, antitümör aktivitesi ve seçiciliği üzerinde önemli etkilerinin olduğu belirlenmiştir. İmidazol türevlerinin önemli ve seçici sitotoksiteye sahip olduğu ileri sürülmüştür (Chimirri, 2001).

Benzimidazolün 1. pozisyonundaki azot grubunun antiviral aktivite için etkili olmadığı görülmüş ve 2. pozisyonundaki süstitüelerin varlığındaki öneme dikkat çekilmiştir (Garuti, 1999).

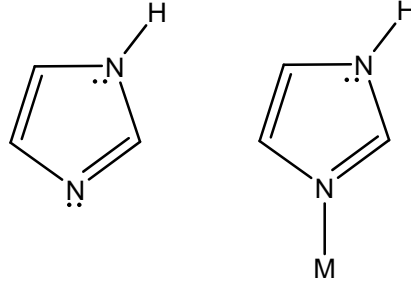
5-floro-2-(5'-nitro-2'-furyl)benzimidazol(F-O-NO₂) ve 13 adet 5'-nitro süstitüeli benzimidazol türevlerinin, laboratuvar ve hücre içi koşullarında antibakteriyel aktivitelerinin tesbiti yapılmıştır. 5'- pozisyonundaki NO₂ grubunun mikrobiyolojik aktiviteyi yükselttiği ve furanik türevlerinin tiyofenillere oranla daha aktif olduğu belirlenmiştir (Pedini, 1990).

5-süstitüeli metil-2-aril ve 2-alkilbenzimidazol türevleri sentezlenmiş ve bu bileşiklerin gram-negatif bakteri ve gram-pozitif bakterilere karşı antimikrobiyal aktiviteleri üzerinde çalışmalar yapılmıştır. Bu bileşiklerin bazıları antibakteriyel, bazıları da antifungal aktivite göstermiştir (Ersan, 1997).

OH grubu içeren benzimidazol türevi HBB (2-(α -hidroksibenzil)-benzimidazol) bileşiğinin, inhibe edici özelliğinin polivirüslerin üremesini tamamiyle engellediği saptanmıştır (El Hawash, 1999).

2.3.4. İmidazolün Ligant Davranışı

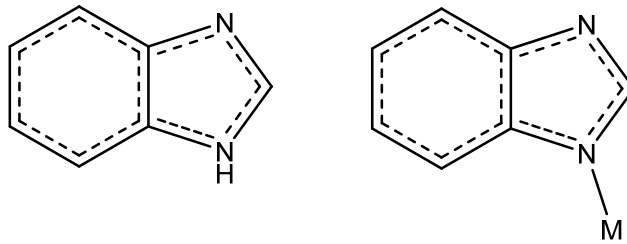
İmidazoller metal atomuna azot atomu üzerinden tek dişli ligant olarak koordine olmaktadır (Abuhijleh ve Woods, 2001).



Şekil 2.12. İmidazol ve imidazolün ligant davranışı

2.3.5. Benzimidazolün Ligant Davranışı

Benzimidazol de imidazol ligantı gibi metal atomuna azot atomu üzerinden tek dişli ligant olarak koordine olmaktadır.



Şekil 2.13. Benzimidazol ve benzimidazolün ligant davranışı

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

Komplekslerin sentezinde Merck marka 2-benzoilbenzoik asit, benzimidazol, $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; Acros Organic marka imidazol, $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; Panreac marka $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; J.T. Baker marka etanol; Riedel-de Haën marka metanol kullanıldı.

3.2. Karışık Liganlı *Metal-BZBA* Komplekslerinin Hazırlanışı

Karışık liganlı *metal-BZBA* komplekslerinin hazırlanmasında çıkış maddesi olarak metal asetat tuzları kullanıldı. 1 mmol metal asetat tuzu 10 ml metanol-etanol (1:1) karışımında çözüldü ve 60 °C' ye kadar ısıtıldı. Manyetik karıştırıcıda karıştırılan sıcak çözeltiye, 10 ml metanol-etanol (1:1) karışımında çözülmüş olan 2 mmol *BZBA* liganı ilave edildi ve 10 dk daha karıştırıldı. Bu çözeltiye de 10 ml metanol-etanol (1:1) karışımında çözülmüş olan 2 mmol *im/bim* liganı ilave edildi. Çözelti manyetik karıştırıcıda 60 °C' de, 60 dk karıştırıldı. Çözelti soğutulup, süzgeç kâğıdından süzöldükten sonra kristallenmeye bırakıldı. Elde edilen kristaller, az miktar soğuk su ile yıkandı ve oda sıcaklığında kurutuldu.

3.3. Kullanılan Cihazlar

1. Komplekslerin elementel analizleri (C, H ve N analizi) TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi (Gebze)' nde yapılmıştır.

2. Manyetik ölçümler MXI Model Sherwood Scientific manyetik duyarlılık terazisiyle, Gouy yönteminin daha geliştirilmiş bir şekli olan Evans yöntemine göre yapıldı. Numune homojen olarak 1,5–2,0 cm yükseklikte özel tüpüne doldurularak aşağıdaki eşitlikle manyetik moment (μ) ve tek elektron sayısı (n) hesaplandı.

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

X_g : gram duyarlılık (erg. $\text{cm}^{-1} \cdot \text{G}^{-2}$)

l : numunenin uzunluğu (cm)

m : numunenin ağırlığı (g)

R_o : boş tüp için okunan değer (erg. $\text{cm}^{-1} \cdot \text{G}^{-2}$)

R : numune doldurulduktan sonra okunan değer (erg. $\text{cm}^{-1} \cdot \text{G}^{-2}$)

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

$$X_M = X_g M_A$$

M_A : numunenin molekül ağırlığı

X_M : molar duyarlılık

$$\mu = 2,828 \sqrt{X_M T}$$

μ : manyetik moment (Bohr Magnetonu)

T : mutlak sıcaklık (K)

Teorik hesaplamalar aşağıda 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 UV-Vis spektrumları, Unicam UV2 marka UV-Vis spektrometresinde çözücü olarak etanol kullanılarak, 200–900 nm aralığında kaydedildi.

Molar absorpsiyon katsayısı (ϵ) nın hesaplanmasında, Beer-Lambert eşitliği kullanıldı.

$$A = \epsilon \times l \times C$$

A : absorpsiyon

ϵ : molar absorpsiyon katsayısı ($\text{Lmol}^{-1} \text{cm}^{-1}$)

l : küvetin kenar uzunluğu (1 cm)

C : konsantrasyon (1×10^{-3} M)

4. Komplekslerin IR spektrumları KBr disk yapılarak Bruker Vertex 80V FT-IR spektrometresi ile $4000\text{-}400\text{cm}^{-1}$ aralığında kaydedildi.

5. Termik analiz çalışmalarında, Rigaku marka TG 8110 termik analizörlü TAS 100 model termik analiz cihazı kullanılarak; TG ve DTA eğrileri aşağıda belirtilen şartlarda eşzamanlı olarak kaydedildi.

Komplekslerin termik analiz eğrilerinin alındığı şartlar;

Referans : sinterleşmiş α -Al₂O₃

Isıtma hızı : 10 °C/dak.

Kroze : platin kroze

Atmosfer : hava

Gaz akış hızı : durgun hava

Numune miktarı : 5-10 mg

Sıcaklık aralığı : 20-1000 °C

6. Komplekslerin X-ışınları tek kristal çalışmaları Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü' nde yapıldı. X-ışını kaynağı olarak grafit monokromotörlü Mo K α ($\lambda=0,71073$) seçildi ve STOE IPDS II/w-tarama (Stoe ve Cie, 2002) veri toplama metodu ile belli bir maksimum üst değerine kadar toplanan verilerden bir kısmı arıtmada değerlendirildi. Tüm yapılar SHELXS-97 kullanılarak çözüldü (Sheldrick, 1997) ve SHELXL-97 ile arıtıldı (Sheldrick, 1997). Moleküler grafikler ise ORTEP-III grafik programı kullanılarak elde edildi. Tüm yapılar direkt metotlar kullanılarak çözüldü ve F²' ye bağlı tam matriks en küçük kareler yöntemine uygun olarak arıtıldı (Burnett ve Jhonson, 1996).

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu bölümde spektroskopik, termik ve yapısal özellikleri incelenecek olan karışık ligantlı *metal-BZBA* komplekslerinin IUPAC adlandırılması aşağıda verilmiştir.

- $[\text{Mn}(\text{BZBA})_2(\text{im})_2(\text{H}_2\text{O})]$; akuabisbenzoilbenzoatobisimidazol mangan (II)
- $[\text{Co}(\text{BZBA})_2(\text{im})_2]$; bisbenzoilbenzoatobisimidazol kobalt (II)
- $[\text{Ni}(\text{BZBA})_2(\text{im})_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_2]$; bisbenzoilbenzoatodietanolbisimidazol nikel (II)
- $[\text{Cu}(\text{BZBA})_2(\text{im})_2]$; bisbenzoilbenzoatobisimidazol bakır (II)
- $[\text{Zn}(\text{BZBA})_2(\text{im})_2]$; bisbenzoilbenzoatobisimidazol çinko (II)
- $[\text{Cd}(\text{BZBA})_2(\text{im})_2(\text{H}_2\text{O})]$; akuabisbenzoilbenzoatobisimidazol cadmiyum(II)
- $[\text{Cu}(\text{BZBA})_2(\text{bim})_2]$; bisbenzoilbenzoatobisbenzimidazol bakır (II)

Karışık ligantlı *metal-BZBA* komplekslerinin çeşitli çözücülerdeki çözünürlükleri Tablo 4.1' de özetlenmiştir.

Tablo 4.1. Karışık ligantlı *metal-BZBA* komplekslerinin çeşitli çözücülerdeki çözünürlükleri

Kompleksler	Su	EtOH	MetOH
$[\text{Mn}(\text{BZBA})_2(\text{im})_2(\text{H}_2\text{O})]$	√	√	√
$[\text{Co}(\text{BZBA})_2(\text{im})_2]$	X	√	√
$[\text{Ni}(\text{BZBA})_2(\text{im})_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_2]$	X	√	√
$[\text{Cu}(\text{BZBA})_2(\text{im})_2]$	X	√	√
$[\text{Zn}(\text{BZBA})_2(\text{im})_2]$	X	√	√
$[\text{Cd}(\text{BZBA})_2(\text{im})_2(\text{H}_2\text{O})]$	X	√	√
$[\text{Cu}(\text{BZBA})_2(\text{bim})_2]$	√	√	√

√; ısıtıldığında çözünüyor, X;çözünmüyor

4.1. Elementel Analiz

Sentezlenen karışık ligantlı *metal-BZBA* komplekslerinin renk, verim, bozunma sıcakları ve elementel analiz verileri Tablo 4.2’ de verildi. Elementel analiz sonuçları incelendiğinde teorik değerlerle deneysel değerlerin uyumlu olduğu görülmektedir. Kompleksler yüksek saflıkta ve yüksek verimle sentezlenmiştir. Elementel ve termik analiz sonuçlarına göre tüm komplekslerin birim formülünde 2 mol *BZBA*, 2 mol *im/bim* ligantı bulunduğu belirlendi. Cd(II) ve Mn(II) komplekslerinin yapısında diğerlerinden farklı olarak 1 mol *akua* ligantı, Ni(II) kompleksinde ise 2 mol *etanol* ligantı bulunmaktadır.

Tablo 4.2. Karışık ligantlı *metal-BZBA* komplekslerinin fiziksel özellikleri ve elementel analiz verileri

Kompleksler	Renk/ Molekül ağırlığı (g/mol)	Erime noktası (°C)	Deneysel (Hesaplanan)			Verim (%)
			% C	% N	% H	
[Mn(BZBA) ₂ (im) ₂ (H ₂ O)] C ₃₄ H ₂₈ N ₄ O ₇ Mn	Renksiz 659	102 ^a	61,80 (61,91)	4,26 (4,25)	8,52 (8,50)	92
[Co(BZBA) ₂ (im) ₂] C ₃₄ H ₂₆ N ₄ O ₆ Co	Pembe 645	210	63,28 (63,26)	4,09 (4,03)	8,75 (8,68)	77
[Ni(BZBA) ₂ (im) ₂ (C ₂ H ₅ OH) ₂] C ₃₈ H ₃₆ N ₄ O ₈ Ni	Yeşil 735	110 ^a	61,50 (61,87)	5,00 5,16	7,45 (7,60)	86
[Cu(BZBA) ₂ (im) ₂] C ₃₄ H ₂₆ N ₄ O ₆ Cu	Mavi 650	238	62,70 (62,77)	4,03 (4,00)	8,70 (8,62)	87
[Zn(BZBA) ₂ (im) ₂] C ₃₄ H ₂₆ N ₄ O ₆ Zn	Renksiz 652	210	62,62 (62,58)	3,88 (3,99)	8,59 (8,62)	81
[Cd(BZBA) ₂ (im) ₂ (H ₂ O)] C ₃₄ H ₂₈ N ₄ O ₇ Cd	Renksiz 717	105 ^a	56,99 (56,90)	3,94 (3,90)	7,70 (7,81)	90
[Cu(BZBA) ₂ (bim) ₂] C ₄₂ H ₃₀ N ₄ O ₆ Cu	Mavi 750	-	67,24 (67,20)	4,02 (4,00)	7,40 (7,47)	90

^aBozunma Noktası

4.2. Manyetik Çalışmalar

Sentezlenen komplekslere ait deneysel manyetik momentler Bölüm 3.3' de anlatıldığı gibi hesaplanmış olup Bohr Magnetonu (BM) cinsinden Tablo 4.3' de verilmiştir. Hesaplanan değerler ile deneysel değerler uyum içerisindedir.

Manyetik moment ölçümlerinden Co(II), Cu(II), Mn(II), ve Ni(II) komplekslerinin paramanyetik olduğu anlaşıldı. Zn(II) ve Cd(II) komplekslerinde ise d^{10} yapısında olduklarından beklenildiği gibi diamanyetik özellik gözlemlendi. Hesaplanan manyetik momentler spin manyetik momentlerdir ve bu değerlerde orbital katkısı ihmal edilmektedir. Bu yüzden komplekslerin deneysel manyetik momentleri, hesaplanan değerlerden küçük farklılıklar göstermektedir.

Tablo 4.3. Karışık ligantlı *metal-BZBA* komplekslerinin manyetik özellikleri

Kompleksler	d^x	n	μ_s (BM) (teorik)	μ_s (BM) (deneysel)
[Mn(BZBA) ₂ (im) ₂ (H ₂ O)]	d^5	5	5,92	4,77
[Co(BZBA) ₂ (im) ₂]	d^7	3	3,87	3,83
[Ni(BZBA) ₂ (im) ₂ (C ₂ H ₅ OH) ₂]	d^8	2	2,83	2,80
[Cu(BZBA) ₂ (im) ₂]	d^9	1	1,73	1,70
[Zn(BZBA) ₂ (im) ₂]	d^{10}	-	-	diamanyetik
[Cd(BZBA) ₂ (im) ₂ (H ₂ O)]	d^{10}	-	-	diamanyetik
[Cu(BZBA) ₂ (bim) ₂]	d^9	1	1,73	1,99

n: tek elektron sayısı dx: d orbitallerindeki elektron sayısı

Referans: (NH₄)₂Fe(SO₄)₂·6(H₂O) μ : 4,95 BM

4.3. UV-Vis Çalışmaları

Kullanılan ligantlar ve sentezlenen komplekslerin tümünün elektronik spektrumu etil alkol içerisinde alınmıştır. Çözeltiler 10^{-3} M olarak hazırlanmıştır. Tablo 4.4' de bu metal komplekslerine ait elektronik geçişler toplu olarak gösterilmiştir.

Komplekslerin dalga boyuna (nm) karşı absorpsiyonun (Abs.) kaydedildiği UV-Vis spektrumları genel olarak değerlendirildiğinde, 220-300 nm aralığında *BZBA*, *im*, *bim* ligantlarından kaynaklanan orta şiddetli $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine ait pikler ve 500-700 nm aralığında da düşük şiddetli ve yayvan d-d geçişlerine ait pikler görülmektedir.

d^7 yapılı tetrahedral komplekslerde teorik olarak üç geçiş bulunmalıdır. Fakat çoğu zaman bu geçişlerin hepsi gözlenemez. Çünkü bu piklerden biri UV, diğeri IR bölgesine kayar. d^7 elektron dizilişine sahip Co(II) kompleksine ait UV-Vis spektrumunda (Şekil 4.5) görünür bölgede 553 nm' de d-d geçişinden kaynaklanan tek bir pik görülmektedir. Bu pikin, [$^4A_2(F) \rightarrow ^4T_1(P)(\nu_3)$] geçişine karşılık geldiği düşünülmektedir (Amirnasr ve ark, 2002; Singh, 2001; Lever, 1984).

d^8 yapılı Ni(II) metal atomunun oktahedral komplekslerinde enerji düzeyleri yarıldığından üç tane d-d geçişi (artan enerjilerine göre sırasıyla ν_1 , ν_2 , ν_3) bulunabilir (Ölmez ve Yılmaz, 2004). Bu geçişler Tanabe-Suqano Diyagramına göre $^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{1g}(P)$, $^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{1g}$ ve $^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{2g}$ terim sembolleri ile gösterilirler (Sutton, 1968). [*Ni*(*BZBA*)₂(*im*)₂(*C*₂*H*₅*OH*)₂] kompleksinin UV-Vis spektrumu (Şekil 4.6) incelendiğinde 634 nm' de tek d-d geçişi gözlenmektedir. Yüksek enerjili geçişin UV bölgeye, düşük enerjili geçişin ise IR bölgeye kaydığı düşünülmektedir. UV bölgesinde olan geçiş ligant geçişlerinin altında kaldığından gözlenemezken, IR bölgesindeki geçişin 900 nm civarında olduğu düşünülmektedir. 634 nm' de gözlenen pik $^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{1g}(\nu_2)$ geçişi ile ilişkilidir ve ϵ değeri $20 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ dir.

Orgel diyagramları incelendiğinde d^9 yapılı Cu(II) kompleksinde UV-Vis spektrumunda metalin d-d geçişine ait tek pik gözlenir. [*Cu*(*BZBA*)₂(*im*)₂] kompleksinde ligant geçişlerinin yanısıra 685 nm' de tek d-d geçişi gözlenirken (Şekil 4.7), [*Cu*(*BZBA*)₂(*bim*)₂] kompleksinde ise d-d geçişi 715 nm' de gözlenmektedir (Şekil 4.10).

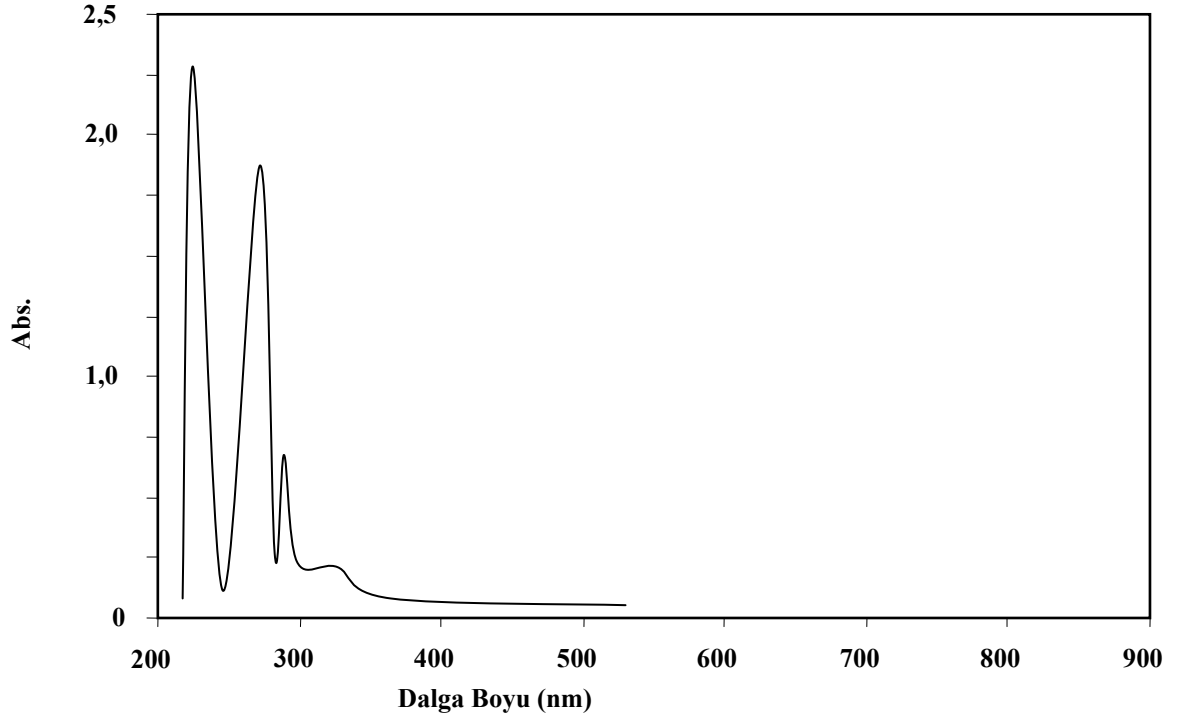
d^5 yapılı [*Mn*(*BZBA*)₂(*im*)₂(*H*₂*O*)] (Şekil 4.4), d^{10} yapılı [*Zn*(*BZBA*)₂(*im*)₂] (Şekil 4.8) ve [*Cd*(*BZBA*)₂(*im*)₂(*H*₂*O*)] (Şekil 4.9) komplekslerinde d-d geçişleri hem

Tablo 4.4. Çalışmada kullanılan ligantlar ve sentezlenen komplekslerdeki elektronik geçişler

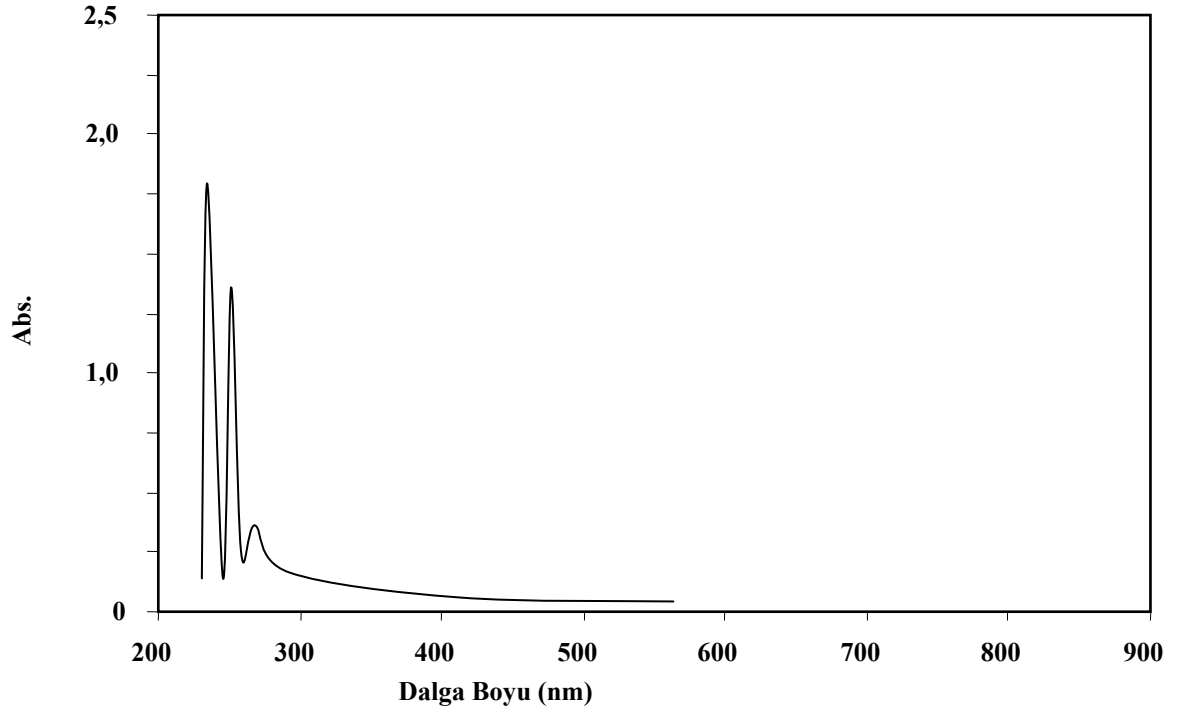
Kompleksler	λ_{\max} (nm) ; ϵ (Lmol ⁻¹ cm ⁻¹) ^a		
		d-d	d-d geçişleri
[Mn(BZBA) ₂ (im) ₂ (H ₂ O)]	236(958), 264(1688), 293(1150)	-	-
[Co(BZBA) ₂ (im) ₂]	247(1108), 265(449), 295(993)	553(65)	⁴ A ₂ (F)→ ⁴ T ₁ (P)(v ₃)
[Ni(BZBA) ₂ (im) ₂ (C ₂ H ₅ OH) ₂]	231(954), 246(884), 300(1377)	634(20)	³ A _{2g} → ³ T _{1g} (v ₂)
[Cu(BZBA) ₂ (im) ₂]	235(843), 253(457), 298(1987)	685(84)	² B _{1g} → ² A _{1g}
[Zn(BZBA) ₂ (im) ₂]	224(1063), 248(334), 269(1206), 296(933)	-	-
[Cd(BZBA) ₂ (im) ₂ (H ₂ O)]	227(2500), 269(1139), 296(911)	-	-
[Cu(BZBA) ₂ (bim) ₂]	247(1360), 256(1425), 298(2211)	715(80)	² B _{1g} → ² A _{1g}

^a ϵ değerleri parantez içinde verilmiştir.

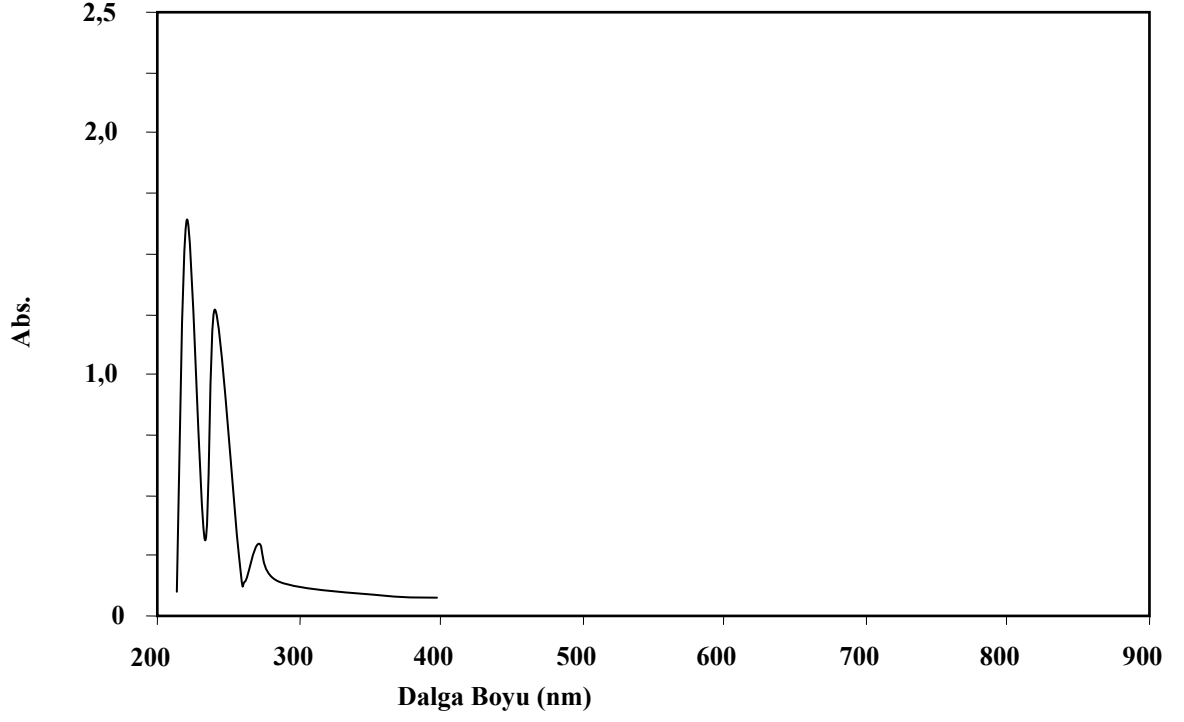
spin hem de orbital yasaklı olduğundan sadece ligantlardan gelen absorpsiyon pikleri mevcut olup, bunlar da 220 ile 300 nm aralığında meydana gelmektedir.



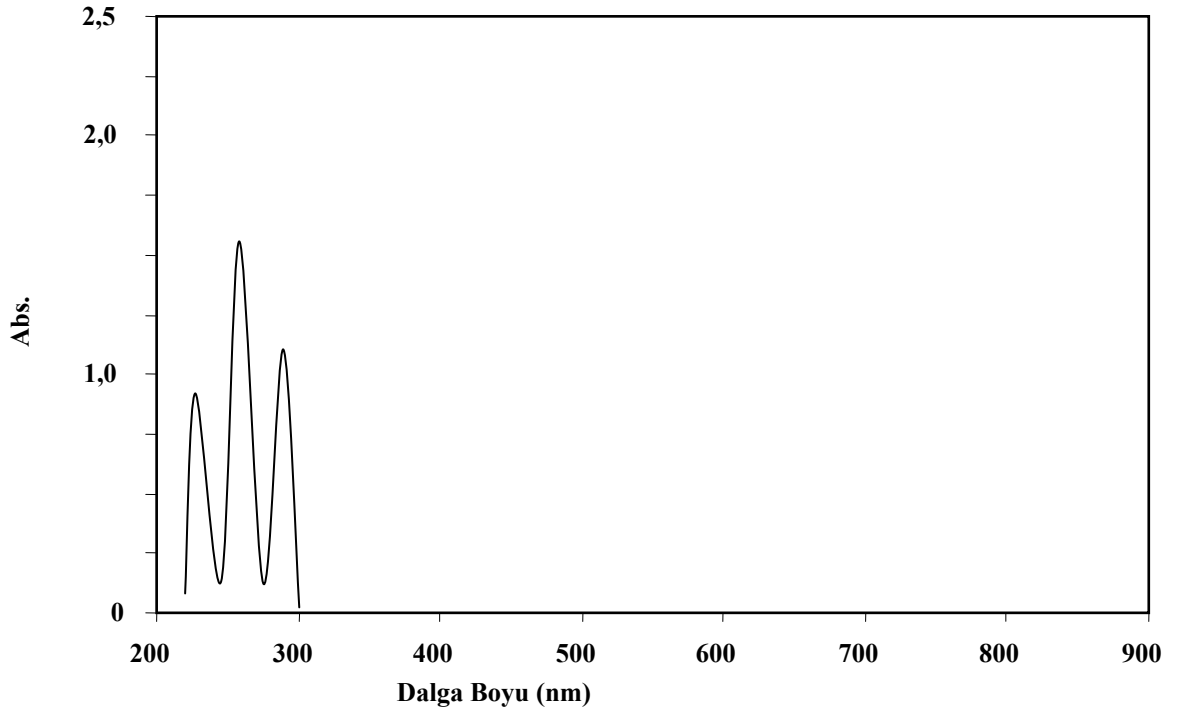
Şekil 4.1. BZBA ligantının UV-Vis spektrumu



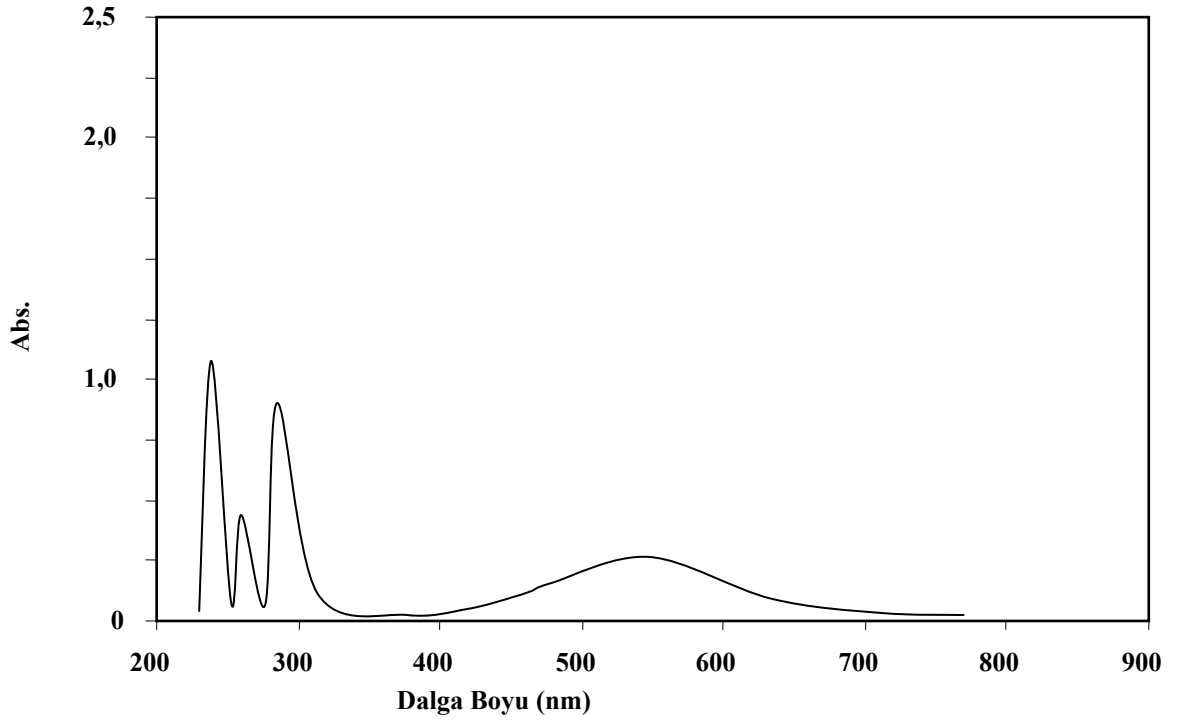
Şekil 4.2. im ligantının UV-Vis spektrumu



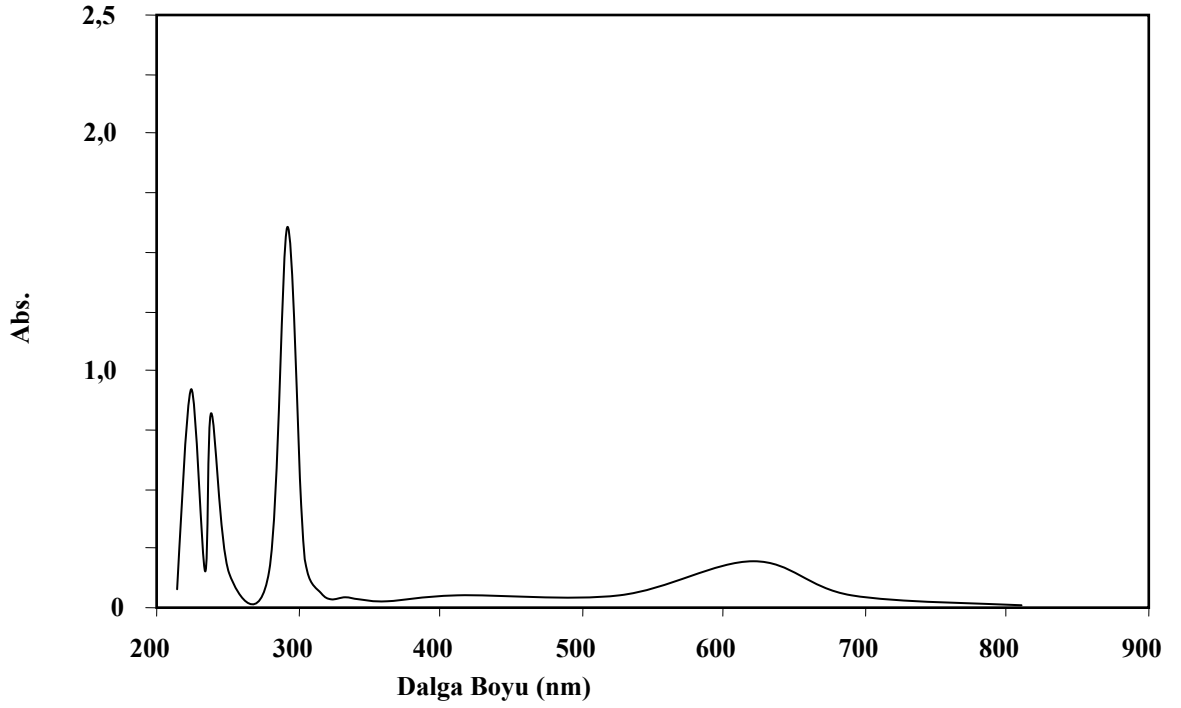
Şekil 4.3. *bim* ligantının UV-Vis spektrumu



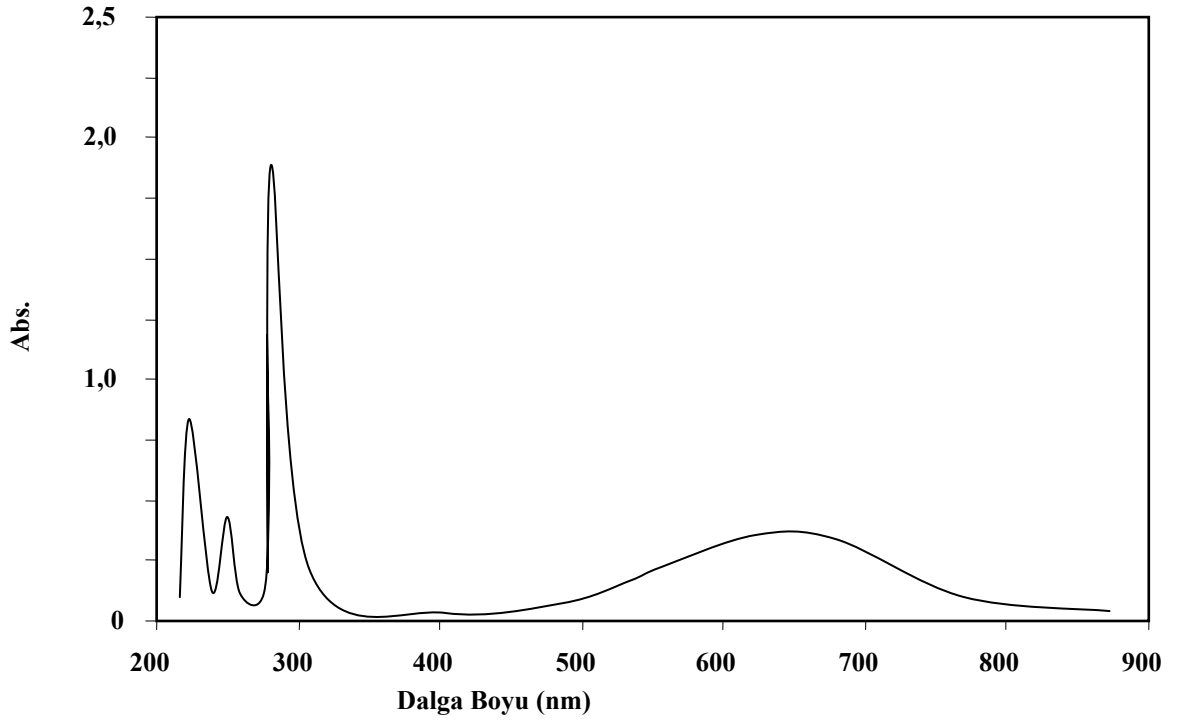
Şekil 4.4. $[Mn(BZBA)_2(im)_2(H_2O)]$ kompleksinin UV-Vis spektrumu



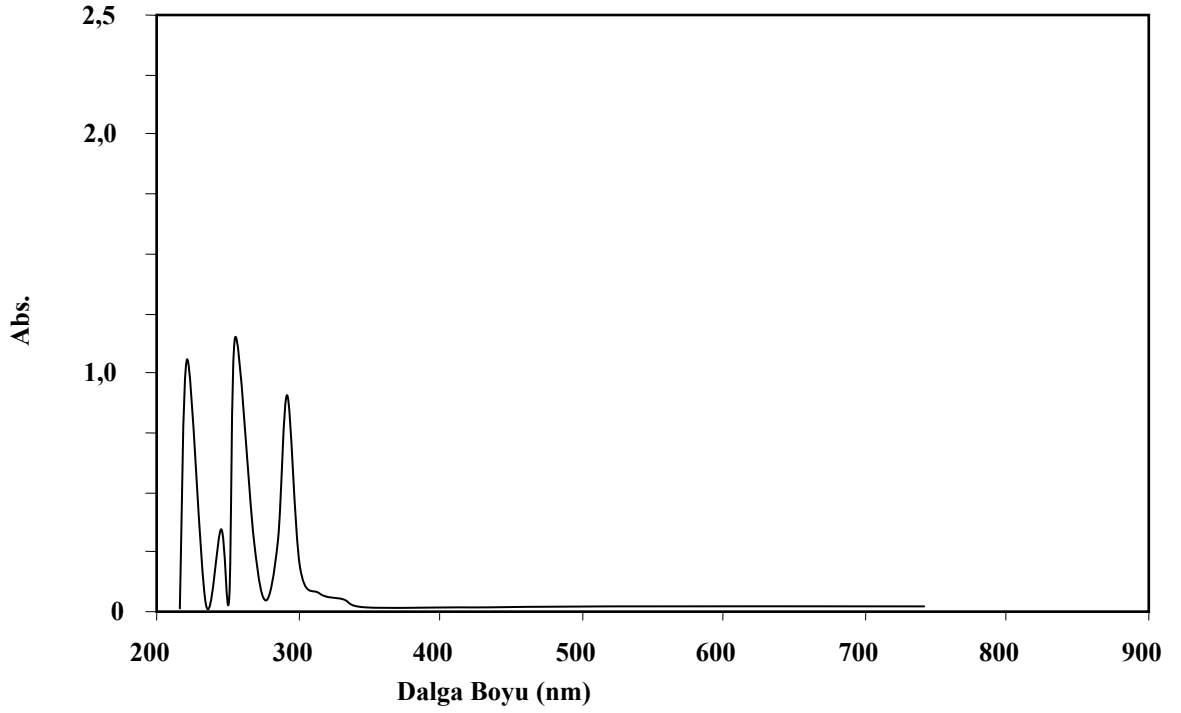
Şekil 4.5. [Co(BZBA)₂(im)₂] kompleksinin UV-Vis spektrumu



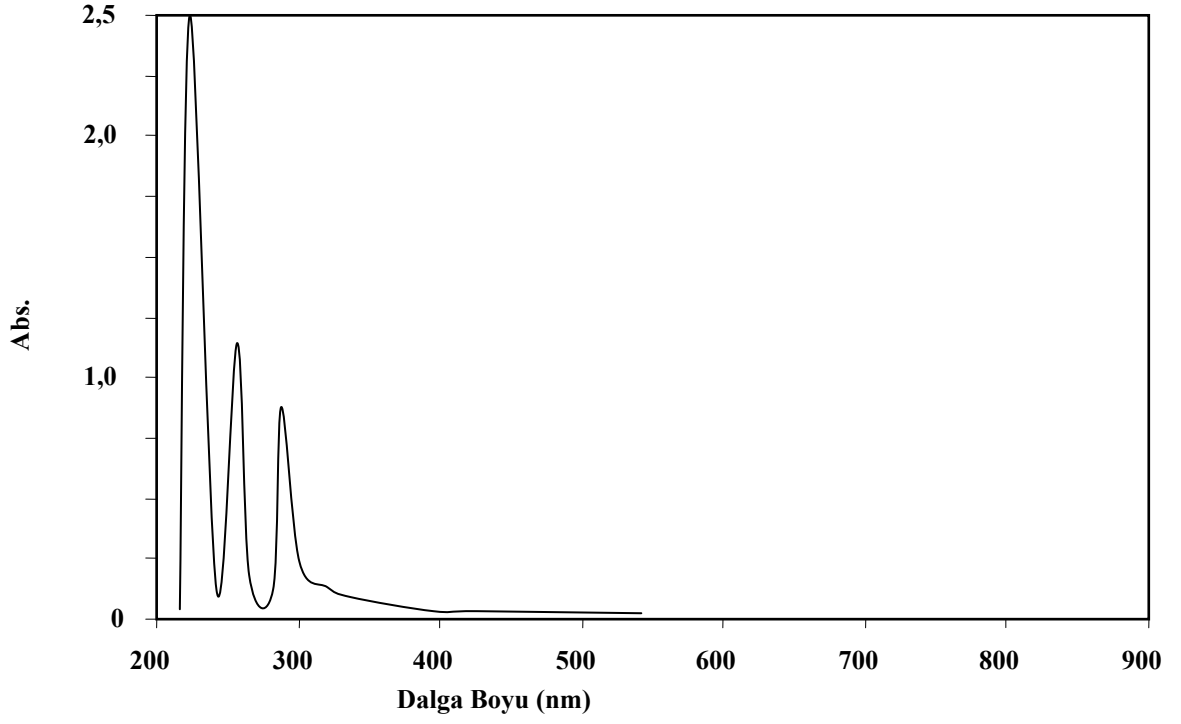
Şekil 4.6. [Ni(BZBA)₂(im)₂(C₂H₅OH)₂] kompleksinin UV-Vis spektrumu



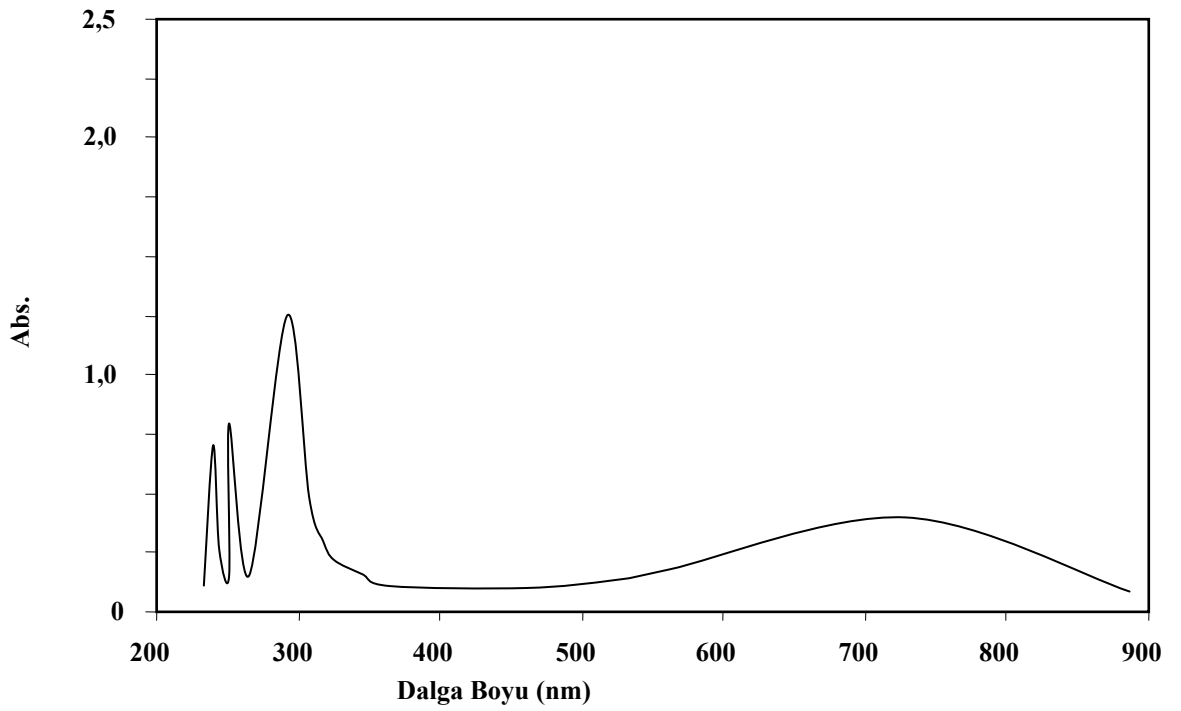
Şekil 4.7. [Cu(BZBA)₂(im)₂] kompleksinin UV-Vis spektrumu



Şekil 4.8. [Zn(BZBA)₂(im)₂] kompleksinin UV-Vis spektrumu



Şekil 4.9. [Cd(BZBA)₂(im)₂(H₂O)] kompleksinin UV-Vis spektrumu



Şekil 4.10. [Cu(BZBA)₂(bim)₂] kompleksinin UV-Vis spektrumu

4.4. İnfrared (IR) Çalışmaları

Sentezlenen karışık ligantlı *metal-BZBA* komplekslerinin FT-IR spektrumlarından yapıları hakkında bilgi edinilmeye çalışıldı. 2-benzoilbenzoik asit ile sentezlenen komplekslerin FT-IR spektrumları Şekil 3.11–20’ de ve karakteristik titreşim frekansları da Tablo 3.5’ de özetlenmiştir.

Karboksilik asit monomerleri birbirleriyle hidrojen bağı yaptıklarında 3500-3300 cm^{-1} bölgesinde görülmesi gereken serbest hidroksil gerilme titreşimi gözlenememektedir (Silverstein and Webster,1998). Ancak, *BZBA*’nın FT-IR spektrumuna bakıldığında 3430 cm^{-1} ’ deki hidrojen bağı yayvan O-H gerilme titreşiminin yanı sıra 3300 cm^{-1} ’ de serbest hidroksil gerilme titreşimi rahatlıkla görülebilmektedir.

Karboksilik asit spektrumlarında $\sim 1300\text{--}1210 \text{ cm}^{-1}$ ve $1440\text{--}1395 \text{ cm}^{-1}$ de görülen iki band sırası ile C-O gerilme ve O-H eğilme titreşimlerine aittir. Her iki band da bir miktar C-O gerilme ve düzlem içi C-O-H eğilme içermektedir. $1315\text{--}1280 \text{ cm}^{-1}$ bölgesindeki kuvvetli band ise dimerler için C-O gerilme bandıdır ve uzun zincirli yağ asitlerinde bir dublet olarak görülür (Silverstein ve Webster, 1998).

C-O-H eğilme bandı yaklaşık $1440\text{--}1395 \text{ cm}^{-1}$ ’ de orta şiddette gözlenir, karboksilik asitlerin spektrumunda 920 cm^{-1} ’ de görülen band ise O-H düzlem dışı eğilmesini gösterir. Bu band orta şiddette olup yayvan ve karakteristiktir (Silverstein ve Webster, 1998).

Karboksilat iyonu asimetric gerilmeden dolayı $1650\text{--}1550 \text{ cm}^{-1}$ civarında kuvvetli ve 1400 cm^{-1} civarında simetric gerilmeden dolayı zayıf olmak üzere iki band verir.

Komplekslerin FT-IR spektrumlarında görülen yaklaşık $3350\text{--}3200 \text{ cm}^{-1}$ bölgesindeki keskin pikler O-H gerilme titreşimlerini göstermektedir. Bu bölgede pik bulunduran Mn-BZBA-im ve Cd-BZBA-im komplekslerinin yapılarında *su*, Ni-BZBA-im kompleksinin ise *etanol* bulundurduğu X-ışınları ve termik analiz sonuçları ile doğrulanmıştır.

Karışık ligantlı *metal-BZBA* komplekslerinde $\sim 3140 \text{ cm}^{-1}$ civarındaki pikler aromatik C-H gerilme titreşimlerine aittir. Bu komplekslerin $\sim 1660 \text{ cm}^{-1}$ civarında şiddetli C=O gerilme titreşimleri gözlenmektedir.

1600–1550 cm^{-1} bölgesinde görülen şiddetli pik asimetrik karboksilat, $\nu_{\text{asim}}(\text{COO}^-)$, gerilmesine atfedilmiştir. Yaklaşık 1450 cm^{-1} deki orta şiddetli pikin ise simetrik karboksilat, $\nu_{\text{sim}}(\text{COO}^-)$, gerilmesine ait olduğu düşünülmektedir.

2-benzoilbenzoik asitte, 1675 cm^{-1} ’ de görülen karbonil gerilme titreşiminin komplekslerde daha düşük bölgeye kayması ve pik şiddetinin azalması koordinasyonun gerçekleştiğini göstermektedir. Asıl sorun koordinasyonun nasıl gerçekleştiğidir. Literatürde karboksil oksijenlerinin metale nasıl koordine olduğunu belirlemede en çok komplekslerin FT-IR spektrumlarında gözlenen karboksilato grubunun asimetrik ve simetrik karbonil gerilme titreşimleri arasındaki fark ($\Delta\nu$) kullanılmaktadır [$\Delta\nu = \nu_{\text{asim}}(\text{COO}) - \nu_{\text{sim}}(\text{COO})$] (Nakamoto,1978; Deacon ve Philips, 1980; Brzyska ve Galkowska,1998; Brzyska ve Ozga, 2000 a,b). Kompleksler için elde edilen $\Delta\nu$ değeri ile serbest karboksilik asitin $\Delta\nu$ değeri karşılaştırılarak sonuca ulaşılmaya çalışılmakla birlikte kesin sonuçlar için X-ışınları çalışmaları gerekmektedir. Çünkü FT-IR sonuçlarıyla bağlanma modunu tahmin etmek her zaman çok güvenilir değildir.

Karboksilik asitlerle yapılan çalışmalarda $\Delta\nu$ sodyum tuzuna yakın olduğunda karboksilik asidin oksijeni üzerinden farklı iki metale koordine olduğu ve köprü olarak davrandığı belirtilmiştir. Tek dişli koordinasyonda $\Delta\nu$, iyonik değerlerden daha büyük çıkmaktadır. Karboksilato grubunun iki oksijeni de aynı metali koordine ettiğinde (şelat oluşumu) ise daha düşük $\Delta\nu$ değerlerinin gözleendiği rapor edilmiştir (Nakamoto, 1978; Deacon ve Philips, 1980).

Sentezlenen metal komplekslerinde $\Delta\nu$ değeri 150–100 cm^{-1} aralığındadır. Bu değerlerin serbest *BZBA*’nın $\Delta\nu$ değerinden yüksek çıkması, *BZBA*’nın metale tek dişli bağlandığını gösterir.

Zn-*BZBA*-im, Ni-*BZBA*-im ve Cu-*BZBA*-bim komplekslerinde bağlanmanın tek dişli olduğu X-ışını kırınım çalışmaları ile doğrulanmaktadır. X-ışınları ile yapısı aydınlatılan Mn-*BZBA*-im ve Cd-*BZBA*-im komplekslerinde ise hem çift hem de tek dişli bağlanma görülmektedir. $\Delta\nu$ değerlerine göre, diğer üç kompleksimizde de *BZBA*’nın tek dişli ligant özelliği gösterdiği düşünülmektedir.

Aromatik aminler 1342–1266 cm^{-1} bölgesinde kuvvetli C-N absorpsiyonu gösterirler. Bu absorpsiyon, halka ile rezonanstan dolayı C-N bağı kuvvetlendiğinden alifatik aminlerin C-N absorpsiyonuna göre daha yüksek frekansta gözlenir. İmidazolde 1327 cm^{-1} ‘de gözlenen C-N piki komplekslerde dörde yarılmakta ve 1350-1270 aralığında dört pik gözlenmektedir. Bu piklerden yüksek değerliler metale bağlı

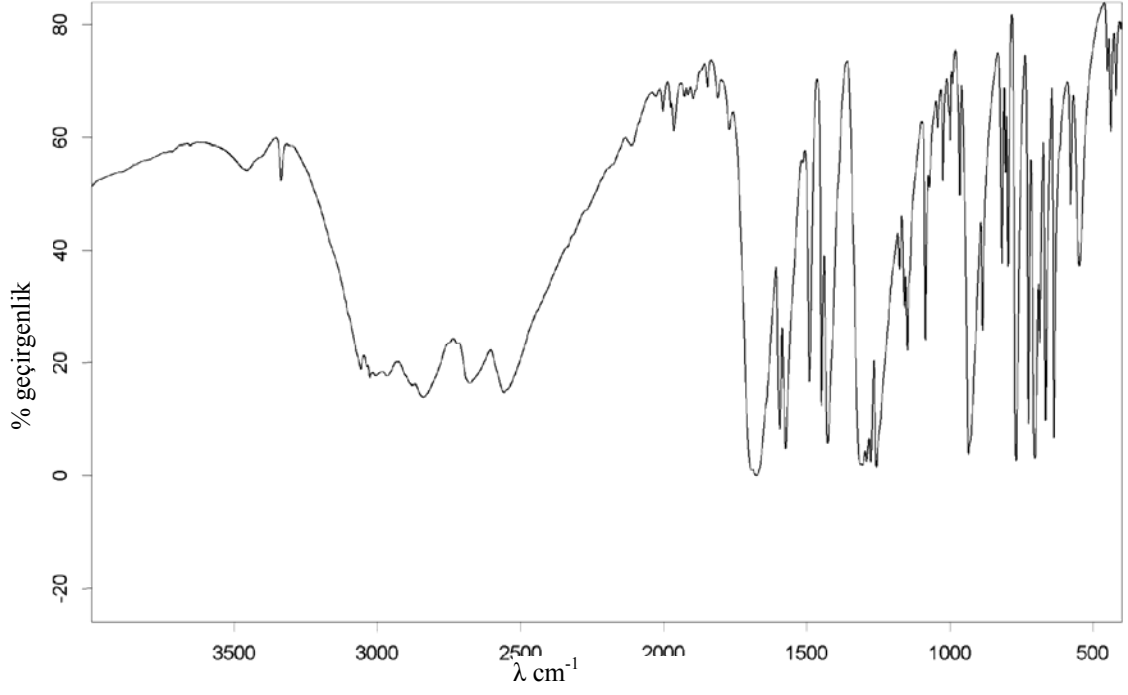
olmayan C-N titreşimlerine karşılık gelirken, düşük frekanstaki iki pik metale bağlı C-N lere aittir.

Sentezlenen komplekslerde yaklaşık olarak 600 cm^{-1} , de gözlenen orta şiddetteki pikler M-N ve M-O gerilme titreşimlerine atfedilmiştir. Bu titreşimler Nakamoto tarafından verilen titreşimlere göre bir miktar fazla olsa da benzer değerler literatürde mevcuttur (Brsyska ve Ozga, 2000).

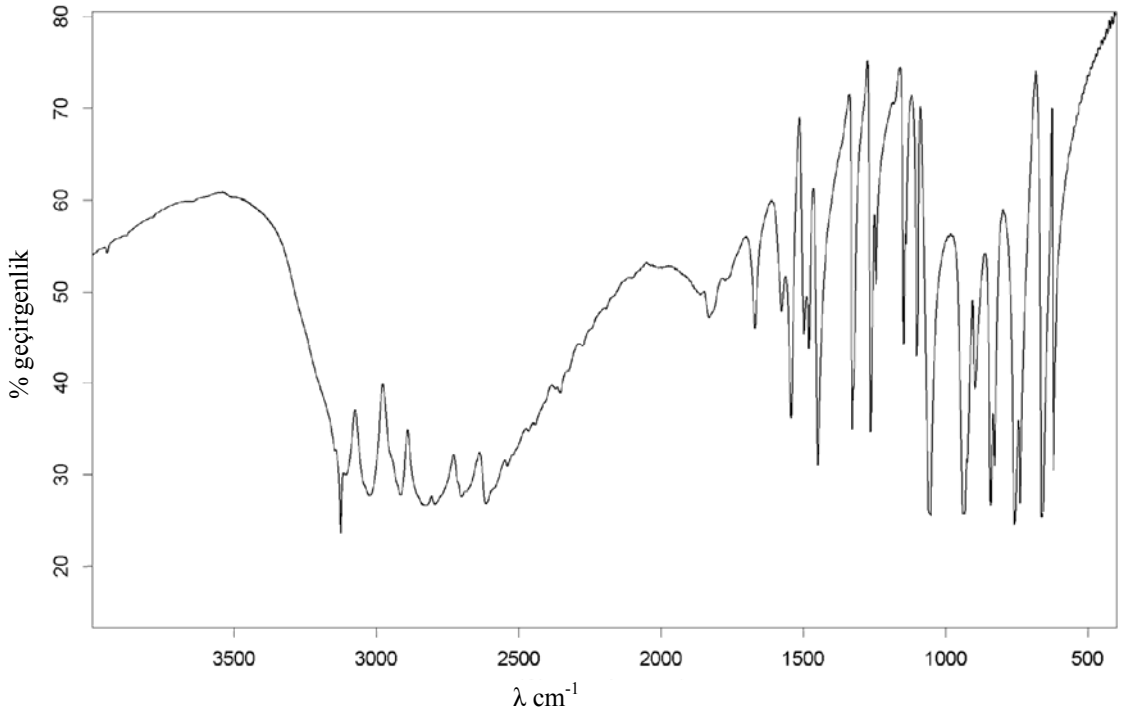
Tablo 4.5. Karışık ligantlı *metal-BZBA* komplekslerinin FT-IR spektrum verileri (cm⁻¹)

Kompleksler	$\nu(\text{OH})$	$\nu(\text{NH})$	$\nu(\text{CH})$	$\nu(\text{C=O})$	$\nu_{\text{asym}}(\text{COO}^-)$	$\nu_{\text{sym}}(\text{COO}^-)$	$\nu(\text{C-N})$
[Mn(BZBA) ₂ (im) ₂ (H ₂ O)]	3227o	3145o	3064z	1663ş	1553ş	1375o	1317, 1275, 1264, 1251
[Co(BZBA) ₂ (im) ₂]	-	3145o	3065z	1663ş	1552ş	1446o	1324, 1316, 1280, 1274
[Ni(BZBA) ₂ (im) ₂ (C ₂ H ₅ OH) ₂]	3224ş	3134o	2969z	1662ş	1552ş	1389o	1333, 1316, 1296, 1273
[Cu(BZBA) ₂ (im) ₂]	-	3185o	3071z	1672ş	1564ş	1377o	1331, 1317, 1284, 1260
[Zn(BZBA) ₂ (im) ₂]	-	3141o	2966z	1663ş	1549ş	1380o	1324, 1316, 1280, 1252
[Cd(BZBA) ₂ (im) ₂ (H ₂ O)]	3327o	3137o	3064z	1671ş	1533ş	1386o	1329, 1314, 1281, 1267
[Cu(BZBA) ₂ (bim) ₂]	-	3140o	3090z	1674ş	1560ş	1389o	1316, 1304, 1275, 1264

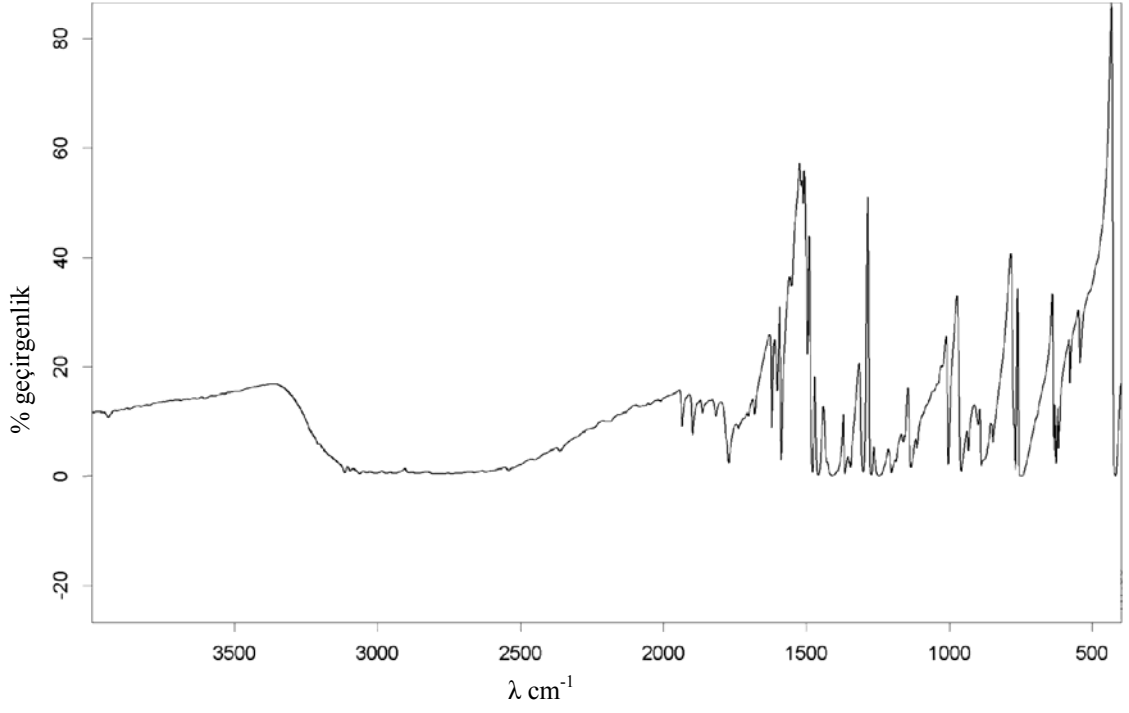
o: orta; ş: şiddetli; y: yayvan



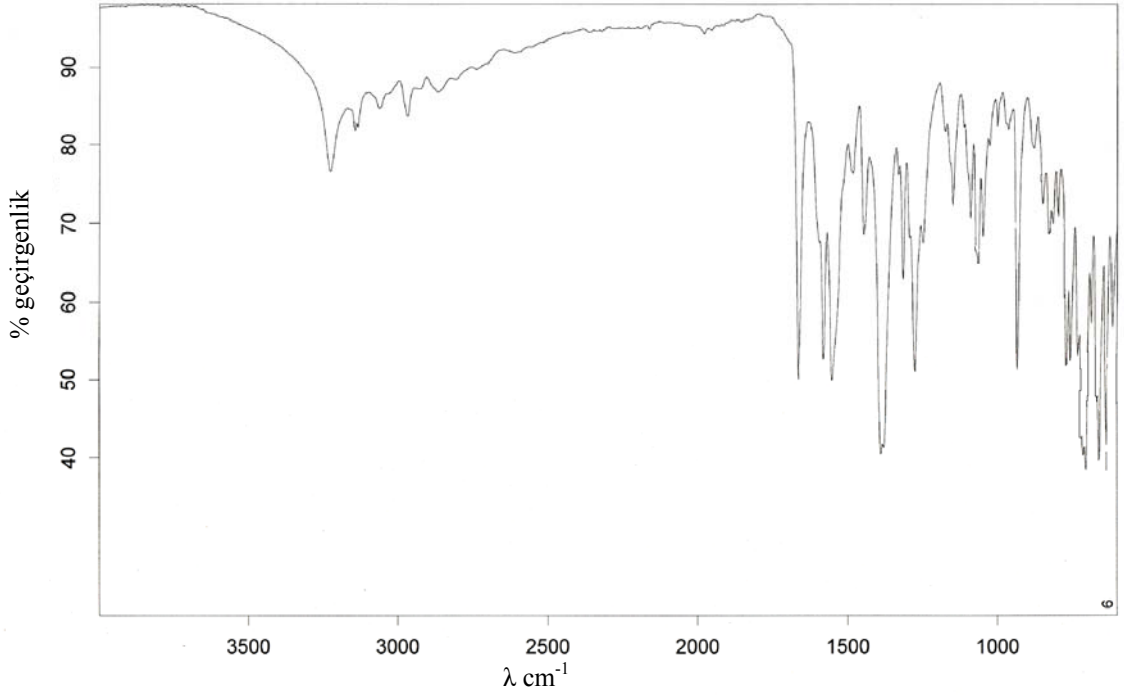
Şekil 4.11. BZBA ligantının IR spektrumu



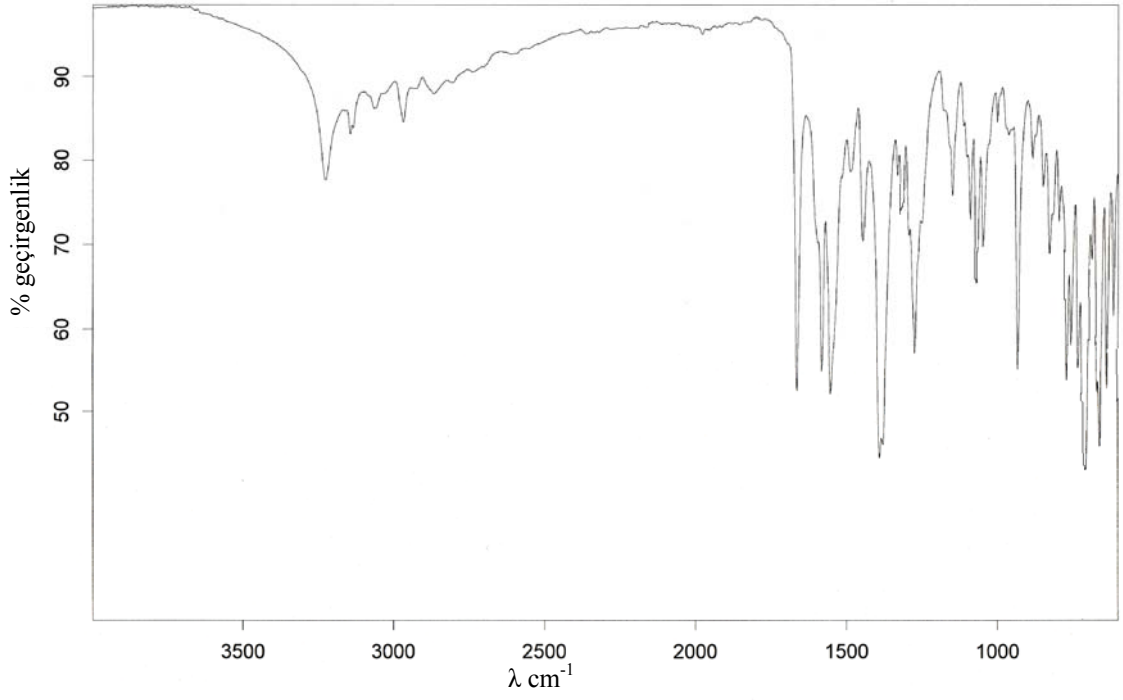
Şekil 4.12. im ligantının IR spektrumu



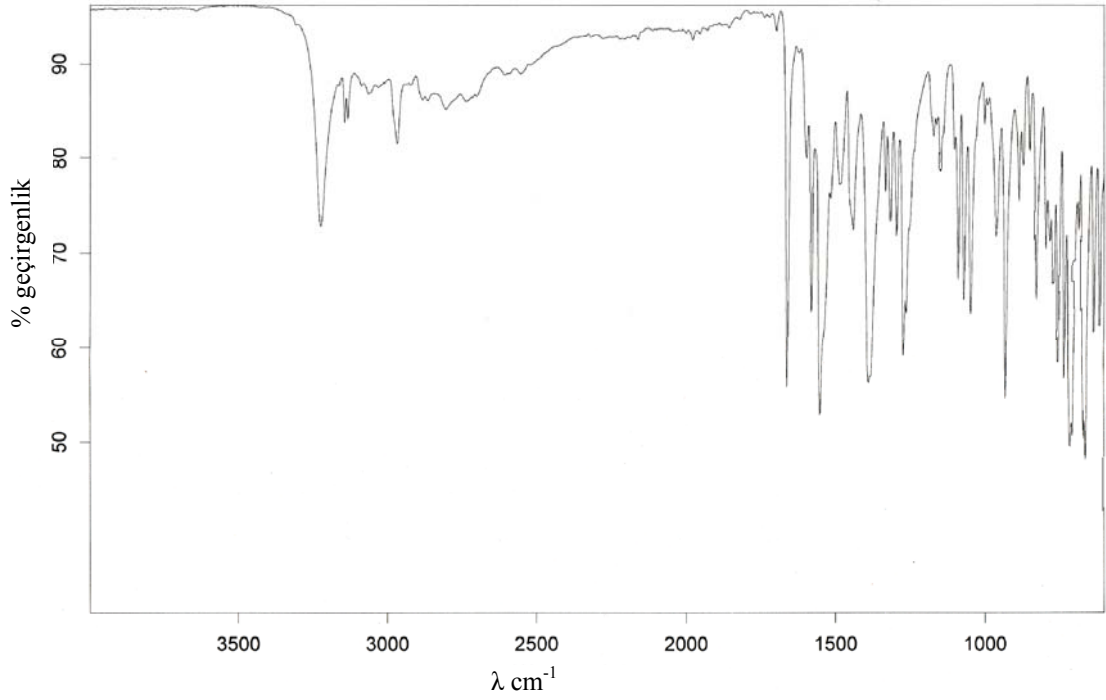
Şekil 4.13. *bim* ligantının IR spektrumu



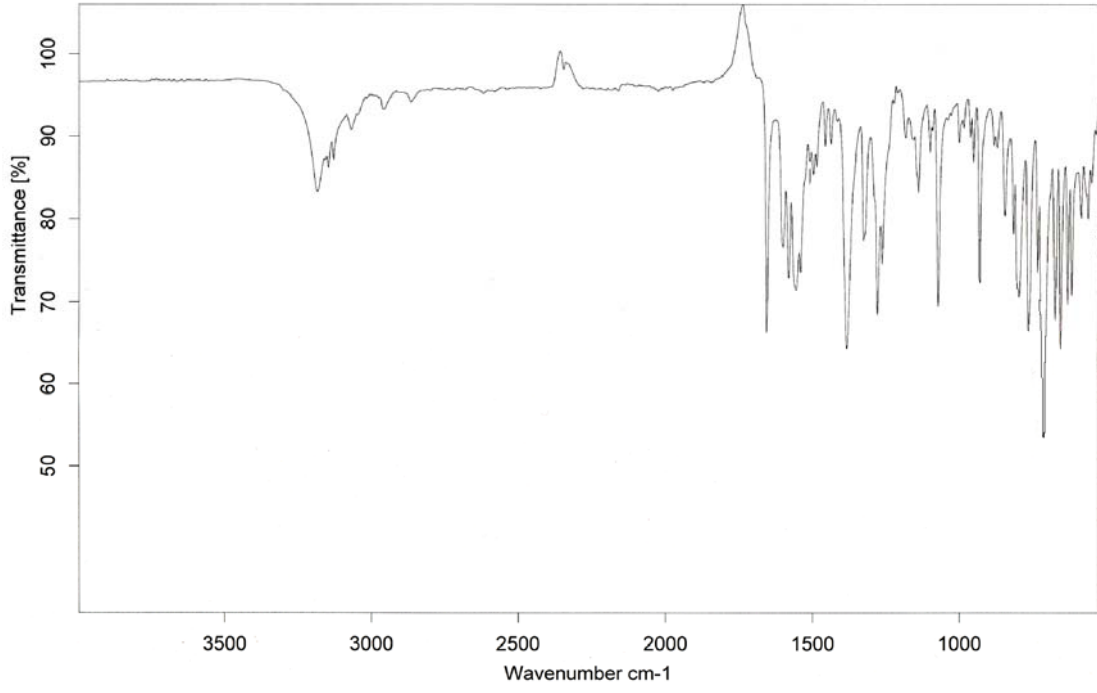
Şekil 4.14. [Mn(BZBA)₂(im)₂(H₂O)] kompleksinin IR spektrumu



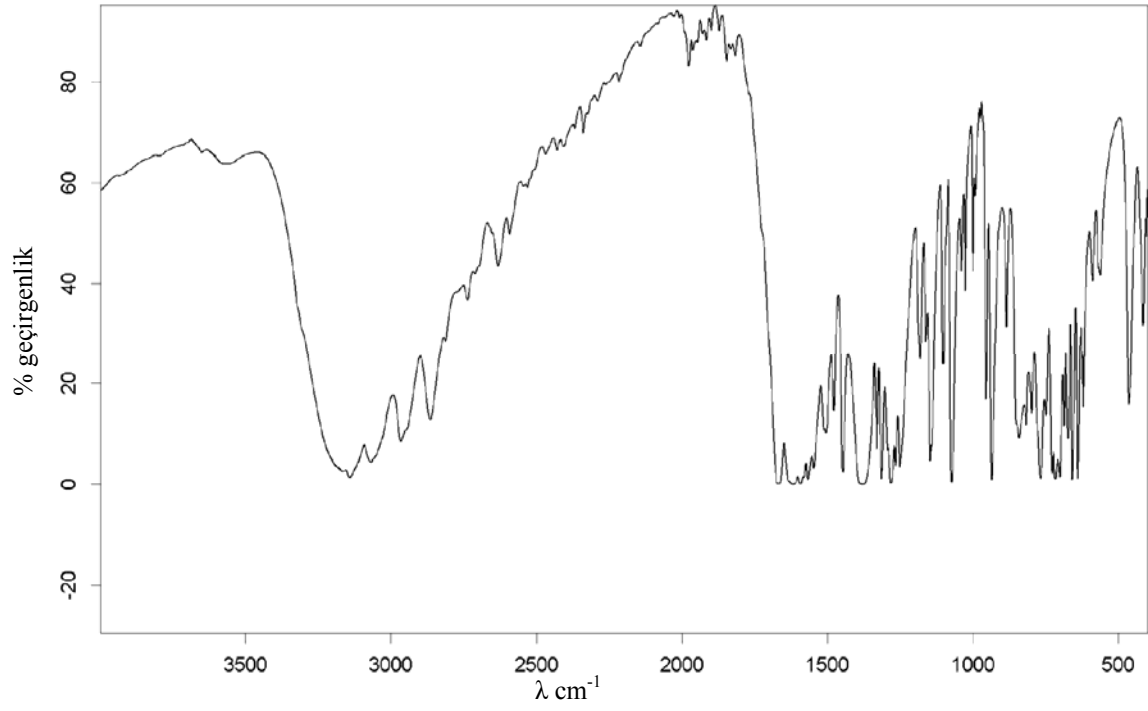
Şekil 4.15. [Co(BZBA)₂(im)₂] kompleksinin IR spektrumu



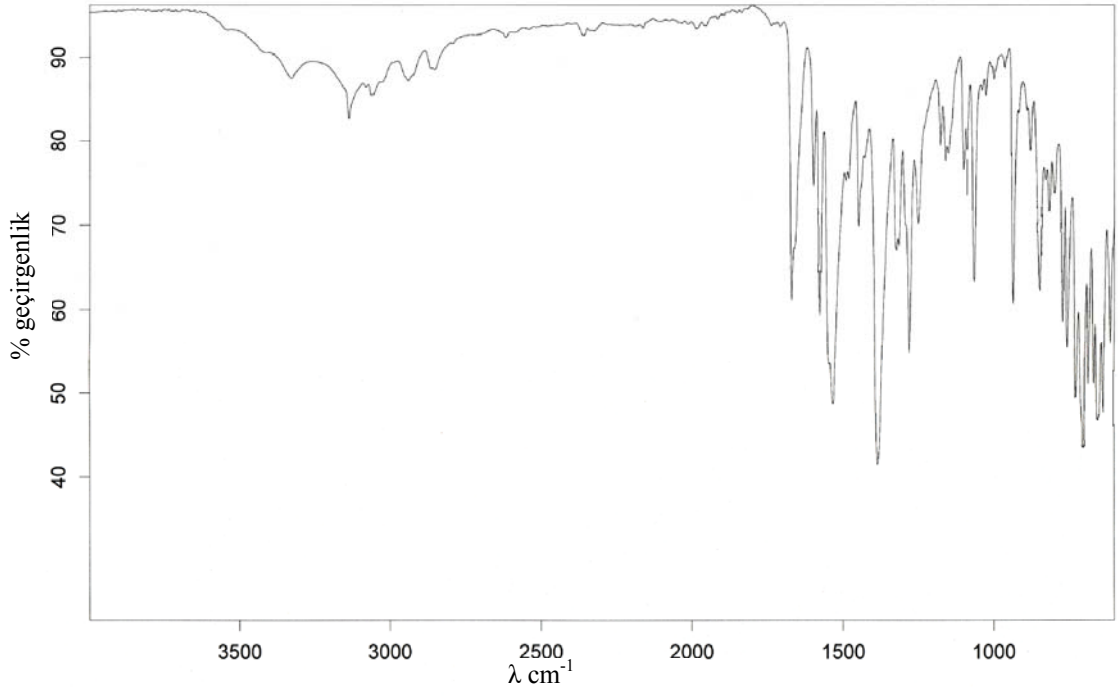
Şekil 4.16. [Ni(BZBA)₂(im)₂(C₂H₅OH)₂] kompleksinin IR spektrumu



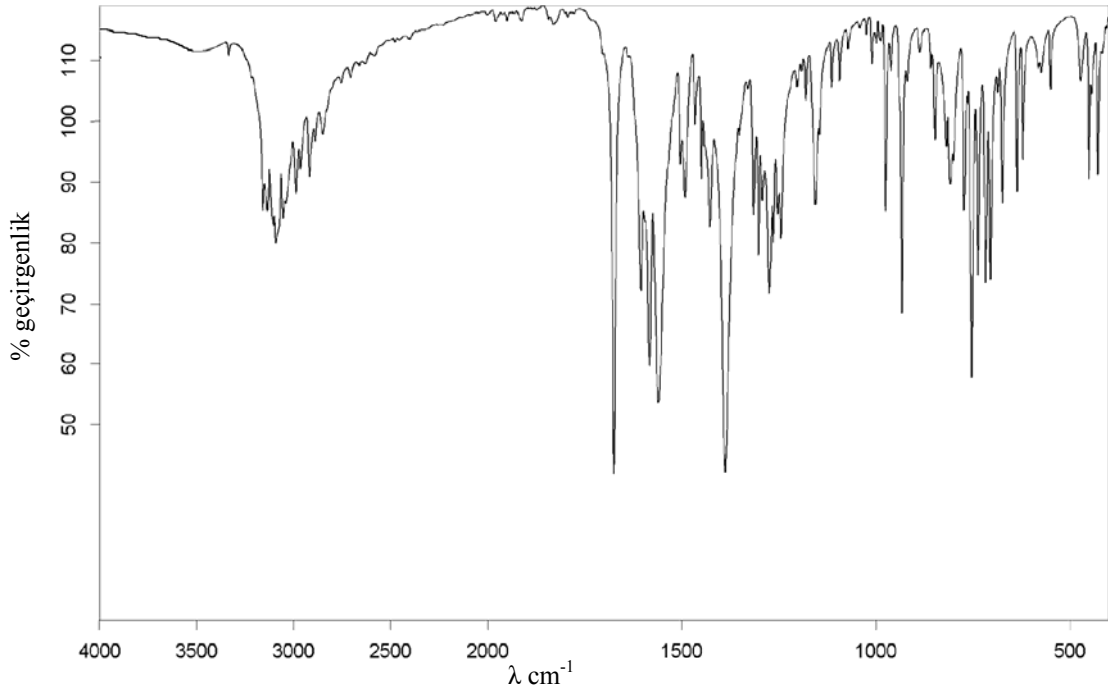
Şekil 4.17. [Cu(BZBA)₂(im)₂] kompleksinin IR spektrumu



Şekil 4.18. [Zn(BZBA)₂(im)₂] kompleksinin IR spektrumu



Şekil 4.19. [Cd(BZBA)₂(im)₂(H₂O)] kompleksinin IR spektrumu



Şekil 4.20. [Cu(BZBA)₂(bim)₂] kompleksinin IR spektrumu

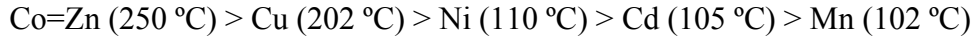
4.5. Termik Analiz Çalışmaları

Sentezlenen *metal-BZBA-im* komplekslerinin eş zamanlı TG, DTA ve DTG eğrileri kaydedilerek termik bozunma tepkimeleri hakkında bilgi edinilmeye çalışıldı. Ayrıca, komplekslerin yapıları ve içerdikleri su miktarlarının önerilen yapılarla uygunluğu araştırıldı. 2-benzoilbenzoik asit ile sentezlenen komplekslerin termik analiz eğrileri Şekil 4.21–26’ da ve termoanalitik verileri de Tablo 4.6’ da özetlenmiştir.

[Cu(BZBA)₂(bim)₂] kompleksi, termik analiz çalışması sırasında patladığı için termik analizi yapılamamıştır.

Komplekslerin DTA eğrileri incelendiğinde; bazılarının eriyip sonradan bozunduğu, bazılarının ise eriyerek bozunduğu görülmektedir. Yapısında *akua* ligantı içeren komplekslerde öncelikle suyun veya yapısında *etanol* ligantı içeren [Ni(BZBA)₂(im)₂(C₂H₅OH)₂] kompleksinde ise öncelikle etanolün uzaklaştığı, takip eden basamaklarda da sırası ile *BZBA* ve *im* ligantlarının bozunmasıyla karşılık gelen metal oksitlerin oluştuğu belirlendi.

Termal kararlılığın belirlenmesinde komplekslerin bozunmaya başlama sıcaklıkları sıkça kullanılmaktadır. Buna göre komplekslerin termik kararlılık sıralaması;

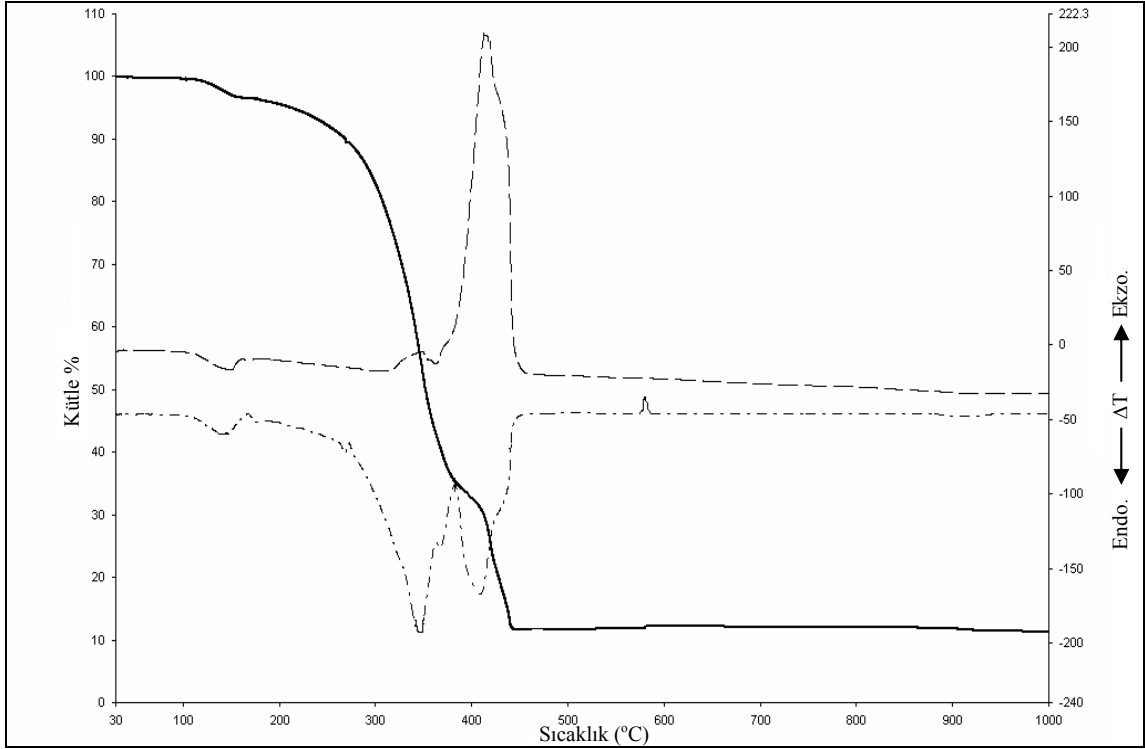


şeklindedir.

Tablo 4.6. *metal-BZBA-im* komplekslerinin statik hava atmosferinde bozunmalarından elde edilen termoanalitik veriler

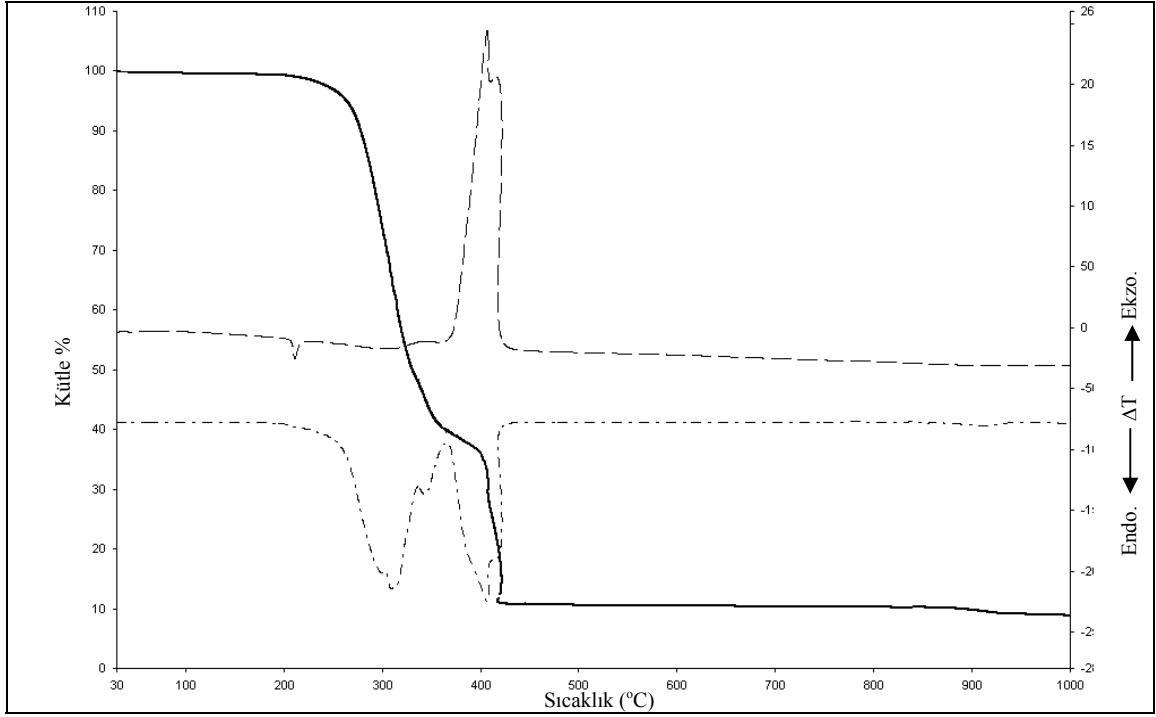
Kompleksler	Erime Noktası °C	Bozunma Basamağı	Bozunma Aralığı °C	DTG _{max} °C	Kütle Kaybı (%)		Kalan Madde	Renk
					Deneysel/Teorik			
[Mn(BZBA) ₂ (im) ₂ (H ₂ O)]	-	1	102–175	143(+)	3,6	2,7	[Mn(BZBA) ₂ (im) ₂]	
		2	175–383	346(-)	61,0	64,0		
		3	383–468	409(-)	23,8	20,7	MnO	koyu gri
[Co(BZBA) ₂ (im) ₂]	210	1,2	250–445	307(-), 407(-)	89,3	88,5	CoO	pembe
[Ni(BZBA) ₂ (im) ₂ (C ₂ H ₅ OH) ₂]	-	1	110–149	121(+)	12,5	13,0	[Ni(BZBA) ₂ (im) ₂]	
		2	149–319	285(-)	61,2	58,2		
		3	319–464	408(-)	19,5	20,0	NiO	yeşil
[Cu(BZBA) ₂ (im) ₂]	238	1,2	202–534	257(-), 478(-)	86,1	87,9	CuO	siyah
[Zn(BZBA) ₂ (im) ₂]	210	1	250–383	315(-)	66,7	66,6		
		2	383–606	476(-)	22,1	20,9	ZnO	beyaz
[Cd(BZBA) ₂ (im) ₂ (H ₂ O)]	-	1	105–178	152(+)	2,9	2,5	[Cd(BZBA) ₂ (im) ₂]	
		2,3	178–556	293(-), 490(-)	80,0	80,0	CdO	kahverengi

(+) : Endotermik, (-) : Ekzotermik



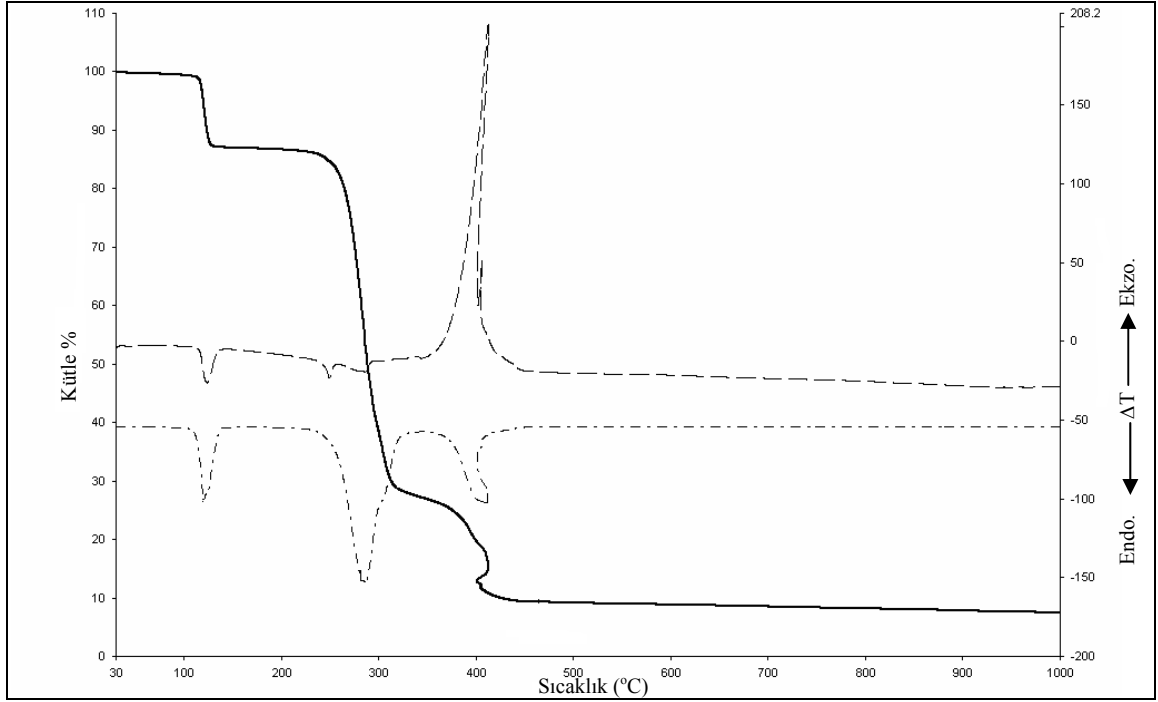
Şekil 4.21. $[\text{Mn}(\text{BZBA})_2(\text{im})_2(\text{H}_2\text{O})]$ kompleksinin termik analiz eğrisi

100 °C' ye kadar kararlı olan $[\text{Mn}(\text{BZBA})_2(\text{im})_2(\text{H}_2\text{O})]$ kompleksinin, termik analiz eğrisi Şekil 4.21' de görülmektedir. 102–175 °C sıcaklık aralığında görülen ve DTG maksimumu 143(+)^oC' ye denk gelen %3,6 lık ağırlık azalması bir mol *akua* ligantının uzaklaştığını göstermektedir (teorik = %2,7). Susuz $[\text{Mn}(\text{BZBA})_2(\text{im})_2]$ 175 °C' ye kadar kararlıdır. 175–383 °C sıcaklık aralığında DTG maksimumu 346(-)^oC olan basamak için deneysel kütle kaybı %61 olarak bulunmuş olup 2 mol *BZBA*' nın uzaklaşmasına ilişkin teorik kütle kaybı ile uyum içerisindedir (%64). 383–468 °C sıcaklık aralığında %23,8 lik kütle kaybı 2 mol *im* ligantının uzaklaştığını göstermektedir (teorik = %20,7). DTG maksimumu 409(-)^oC' dir. 416 °C' deki aşırı ekzotermik pik, kısmi bozunmalar sonucunda oluşan organik kalıntının yandığını gösterir. Bozunma 467 °C' de sona ermektedir ve oluşan koyu gri renkli son bozunma ürününün MnO olduğu tahmin edilmektedir. Deneysel ve teorik değerler birbirleriyle uyum içerisindedir (deneysel = %11,5; teorik = %10,8).



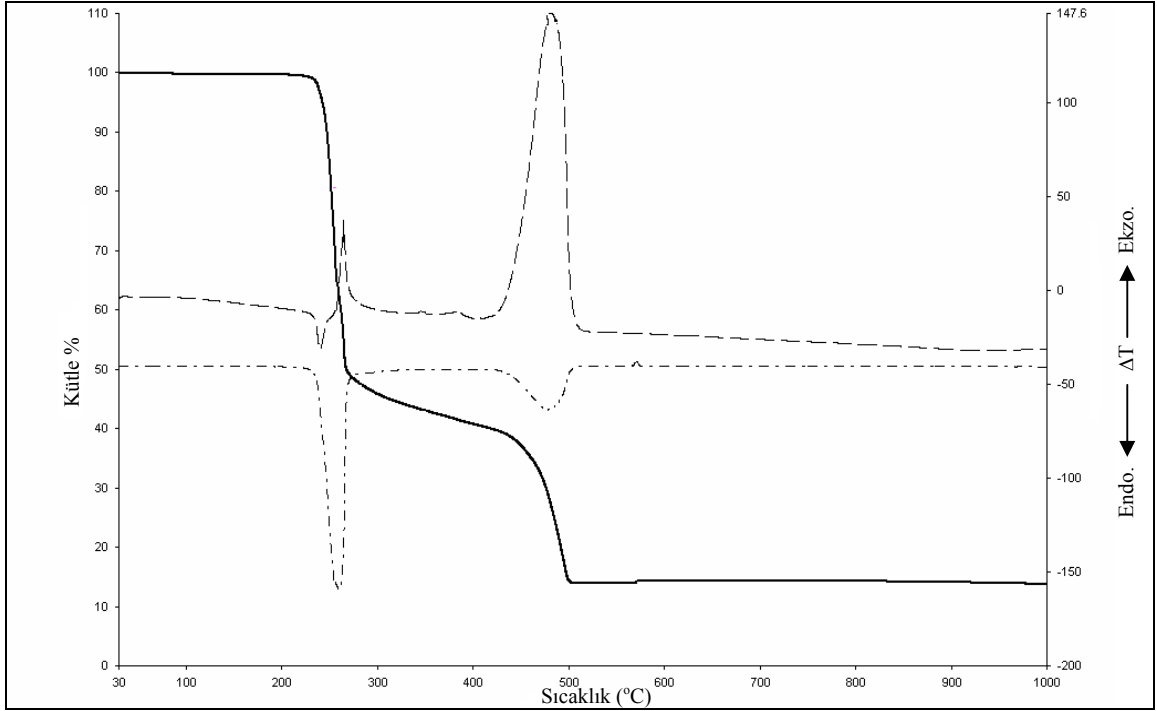
Şekil 4.22. $[\text{Co}(\text{BZBA})_2(\text{im})_2]$ kompleksinin termik analiz eğrisi

Şekil 4.22’ de verilen $[\text{Co}(\text{BZBA})_2(\text{im})_2]$ kompleksinin termik analiz eğrileri incelendiğinde, kompleksin 210 °C’ de erime noktasına sahip olduğu görüldü. TG eğrisinde 250 °C’ ye kadar herhangi bir değişikliğin olmamasından kompleksin su içermediği ve bu sıcaklığa kadar kararlı olduğu anlaşıldı. Kompleksin DTG maksimumları 307(-)°C ve 407(-)°C olan, birbirini takip eden iki basamakta 2 mol *BZBA* ve 2 mol *im* ligantları bozunmaktadır. 407 °C’ deki aşırı ekzotermik pik, kısmi bozunmalar sonucunda oluşan organik kalıntının yandığını göstermektedir. Bu bozunmalar sonucunda CoO ’ e dönüşüm gerçekleşmektedir (deneysel = %10,7; teorik = %11,6).



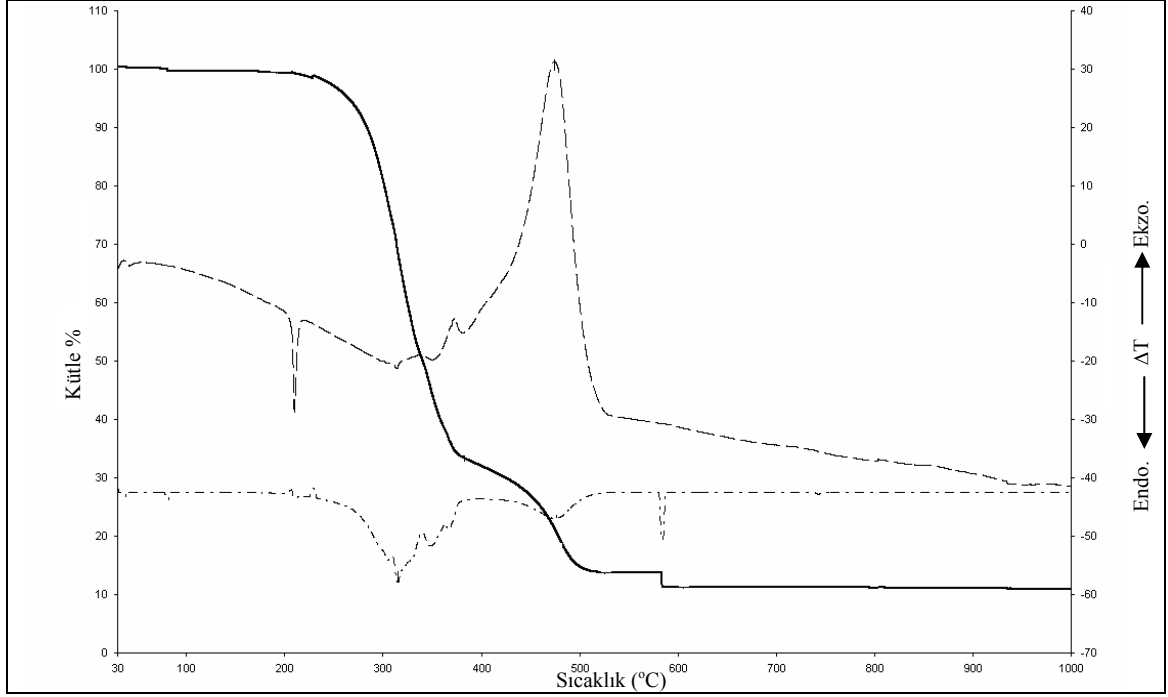
Şekil 4.23. $[\text{Ni}(\text{BZBA})_2(\text{im})_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_2]$ kompleksinin termik analiz eğrisi

$[\text{Ni}(\text{BZBA})_2(\text{im})_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_2]$ kompleksinin Şekil 4.23’ de verilen termik analiz eğrilerine bakıldığında, 110–149 °C sıcaklık aralığında 2 mol *etanol* ligantının endotermik olarak yapıdan ayrıldığı görülmektedir (deneysel = %12,5; teorik = %13,0). 175–319 °C sıcaklık aralığında DTG maksimumu 285(-)°C olan basamak için deneysel kütle kaybı %66,5 olarak bulunmuş olup, 2 mol *BZBA* ligantının uzaklaşmasına ilişkin teorik kütle kaybı ile uyum içerisindedir (teorik = %67,9). %19,5 lik ağırlık azalmasının gözlemlendiği bir sonraki basamakta 2 mol *im* ligantı bozunmaktadır (teorik = %20,0). Bu bozunmaya ilişkin DTG maksimumu 408(-)°C’ dir. 412 °C’ deki aşırı ekzotermik pik, kısmi bozunmalar sonucunda oluşan organik kalıntının yandığını göstermektedir. Bu bozunmalar sonucunda NiO’ e dönüşüm gerçekleşmektedir (deneysel = %9,3; teorik = %11,0).



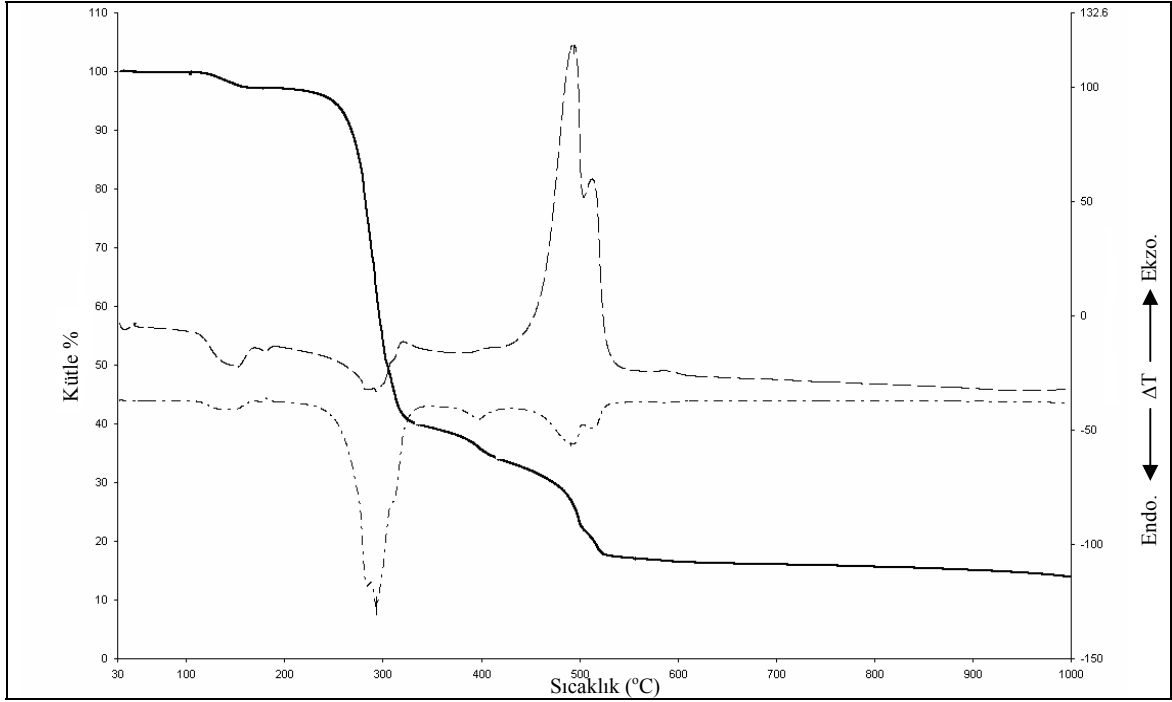
Şekil 4.24. $[\text{Cu}(\text{BZBA})_2(\text{im})_2]$ kompleksinin termik analiz eğrisi

Şekil 4.24’ de verilen $[\text{Cu}(\text{BZBA})_2(\text{im})_2]$ kompleksinin termik analiz eğrilerinde $202\text{ }^\circ\text{C}$ ’ ye kadar herhangi bir değişikliğin olmamasından su içermediği ve bu sıcaklığa kadar kararlı olduğu anlaşılmaktadır. DTA eğrisinde $238\text{ }^\circ\text{C}$ ’ de görülen endotermik pik kompleksin erimeyle birlikte bozunmaya başladığını gösterir. $202\text{--}534\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında meydana gelen ve birbirinden tam olarak ayırt edilemeyen basamaklarda 2 mol *BZBA* ve 2 mol *im* ligantları bozunmaktadır. Gözlenen kütle kaybı %86,1’ dir (teorik = %87,9). *BZBA* ve *im* ligantlarının bozunmalarına dair DTG maksimumları $257(-)^\circ\text{C}$ ve $478(-)^\circ\text{C}$ ’ dir. $483\text{ }^\circ\text{C}$ ’ deki aşırı ekzotermik pik, kısmi bozunmalar sonucunda oluşan organik kalıntının yandığını göstermektedir. Analiz sonunda ele geçen %13,9 luk kütle CuO ’ e karşılık gelmektedir (teorik = %12,35).



Şekil 4.25. $[Zn(BZBA)_2(im)_2]$ kompleksinin termik analiz eğrisi

Şekil 4.25' de verilen $[Zn(BZBA)_2(im)_2]$ kompleksinin termik analiz eğrileri incelendiğinde, 210 °C' de erime noktasına sahip olduğu görülmektedir. TG eğrisinde 250 °C' ye kadar herhangi bir değişikliğin olmamasından kompleksin su içermediği ve bu sıcaklığa kadar kararlı olduğu anlaşılmaktadır. 250–383 °C sıcaklık aralığında gözlenen ve DTG maksimumu 315(-)°C olan %66,7 lik kütle kaybı 2 mol BZBA liantının uzaklaşması ile uyumludur (teorik = %66,6). 383–606 °C sıcaklık aralığında gözlenen %22,1 lik kütle kaybı *im* ligantının bozunmasına karşılık gelmektedir (teorik = %20,9) ve DTG maksimumu 476(-)°C' dir. 475 °C' deki aşırı ekzotermik pik, kısmi bozunmalar sonucunda oluşan organik kalıntının yandığını göstermektedir. Analiz sonunda ele geçen %11,3 lük kütle ZnO' e karşılık gelmektedir (teorik = %12,4).



Şekil 4.26. $[\text{Cd}(\text{BZBA})_2(\text{im})_2(\text{H}_2\text{O})]$ kompleksinin termik analiz eğrisi

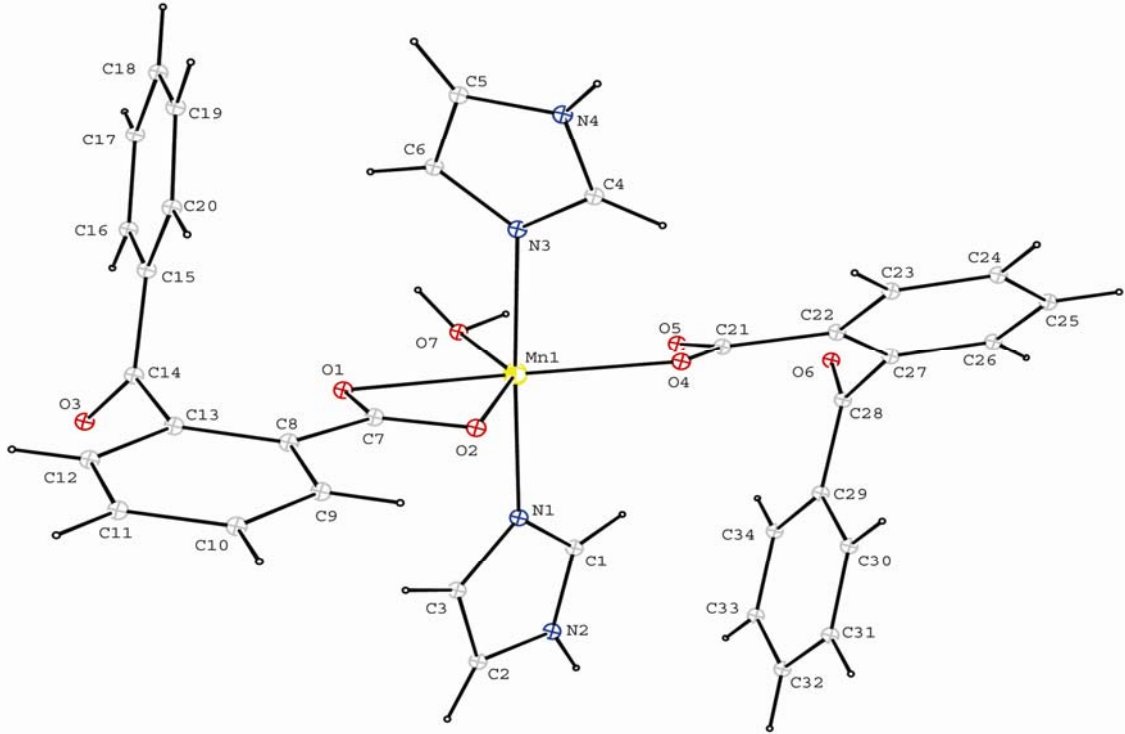
100 °C' ye kadar kararlı olan $[\text{Cd}(\text{BZBA})_2(\text{im})_2(\text{H}_2\text{O})]$ kompleksinin Şekil 4.26' da verilen termik analiz eğrileri incelendiğinde, 105-178 °C sıcaklık aralığında 1 mol *akua* ligantının endotermik olarak yapıdan ayrıldığı görülmektedir (deneysel = %2,9; teorik = %2,5). *Akua* ligantının uzaklaşması ile oluşan susuz $[\text{Cd}(\text{BZBA})_2(\text{im})_2]$ 178 °C' ye kadar kararlıdır. 178–556 °C sıcaklık aralığında birbirini takip eden ikinci ve üçüncü basamaklarda *BZBA* ve *im* ligantları bozunmaktadır (teorik=deneysel = %80,0). Bu iki basamağın DTG maksimumları 293(-)°C ve 491(-)°C' dir. 494 °C' deki aşırı ekzotermik pik, kısmi bozunmalar sonucunda oluşan organik kalıntının yandığını göstermektedir. Ele geçen %17,0 lik kütle CdO' e karşılık gelmektedir (teorik = %15,7).

4.6. X-Işınları Tek Kristal Çalışmaları

Uygun tek kristalleri elde edilen $[\text{Mn}(\text{BZBA})_2(\text{im})_2(\text{H}_2\text{O})]$, $[\text{Ni}(\text{BZBA})_2(\text{im})_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_2]$, $[\text{Zn}(\text{BZBA})_2(\text{im})_2]$, $[\text{Cd}(\text{BZBA})_2(\text{im})_2(\text{H}_2\text{O})]$ ve $[\text{Cu}(\text{BZBA})_2(\text{bim})_2]$ komplekslerinin yapısı X-ışını tek kristal yöntemiyle aydınlatıldı. Komplekslerin X-ışını tek kristal çalışmalarıyla ilgili kristalografik veriler alt başlıklar halinde verildi.

4.6.1. $[\text{Mn}(\text{BZBA})_2(\text{im})_2(\text{H}_2\text{O})]$ Kompleksinin Kristal Çalışmaları

Akuabis(2-benzoilbenzoato)bis(imidazol) mangan(II), $[\text{Mn}(\text{BZBA})_2(\text{im})_2(\text{H}_2\text{O})]$ kompleksinin yapısı X-ışınları tek kristal çalışmaları ile aydınlatıldı. Kompleksin kristalografik verileri Tablo 4.7’ de, molekül yapısı Şekil 4.27’ de verildi. Ayrıca seçilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları da Tablo 4.8’ de yer alır.



Şekil 4.27. $[\text{Mn}(\text{BZBA})_2(\text{im})_2(\text{H}_2\text{O})]$ kompleksinin molekül yapısı

Monomerik yapı gösteren kompleksde, Mn^{+2} iyonu etrafında N_2O_4 koordinasyon çevresi görülmektedir. *BZBA* ligantından bir tanesi karboksil grubunda yer alan oksijen atomlarını kullanarak çift dişli ligant özelliği sergilerken diğeri tek dişli olarak bağlanmaktadır. Bir *akua* ligantı da metal iyonunun ekvatoryal pozisyonunda yer almaktadır. *im* ligantı piridin halkasındaki azot atomuyla tek dişli ligant olarak metale aksiyal pozisyonda koordine olmaktadır. Sonuç olarak, kompleks bozulmuş oktahedral geometriye sahiptir.

Kompleksde Mn1-O2, Mn1-O7, Mn1-O1, Mn1-O4, Mn1-N1ve Mn1-N3 bağ uzunluklarının sırasıyla 2,3040(12)Å; 2,2041(15)Å; 2,3101(10)Å; 2,1308(12)Å; 2,2208(13)Å ve 2,2260(14)Å olduğu belirlendi. Bağ açılarının da O4-Mn1-O1, N1-Mn1-N3, O4-Mn1-N3 ve O1-Mn1-N3 için sırası ile 160,29(5)°; 175,61(5)°; 85,09(5)° ve 87,81(5)° olduğu bulundu. Bu değerler, ideal oktahedral geometriden sapmanın göstergesidir.

[Mn(BZBA)₂(im)₂(H₂O)] kompleksinde hidrojen bağları (Şekil 4.28), *im* ligantının piridin halkasındaki hidrojen atomu ile diğer kompleksdeki *BZBA* ligantının karboksil grubunun bağ yapan oksijen atomu arasında (N4ⁱⁱ-H4ⁱⁱ.....O2; 2,798(19)Å) ve *akua* ligantının oksijen atomu arasında (N2ⁱⁱ-H2ⁱⁱ.....O7; 3,083(2)Å) moleküller arası hidrojen bağı bulunmaktadır. Aynı zamanda, *BZBA* ligantının bağ yapmayan oksijeni ile *akua* ligantının hidrojen atomu arasında (O7-H7A.....O5; 2,953(3)Å ve O7-H7A.....O5ⁱⁱ; 2,950(2)Å) hem molekül içi hem de moleküller arası hidrojen bağları bulunmaktadır. Hidrojen bağları Tablo 4.9' da gösterilmektedir.

Tablo 4.7. [Mn(BZBA)₂(im)₂(H₂O)] kompleksi için kristalografik veriler

Kimyasal Formül	C ₃₄ H ₂₈ N ₄ O ₇ Mn
Renk / Biçim	Renksiz / Prizma
Formül Ağırlığı	659,54
Birim Hücre	Triklinik
Uzay Grubu	P-1
Birim Hücre Boyutları; a×b× c (Å)	8,6364 (5) × 13,1120 (7) × 13,7270 (7)
α, β, γ (°)	90,694 (4) ; 99,735 (4) ; 90,482 (4)
Hacim (Å ³)	1531,87 (14)
Z	2
Yoğunluk (hesaplanan) (mg m ⁻³)	1,430
Soğurma Katsayısı (mm ⁻¹)	0,49
Veri Toplama	
Difraktometre / Ölçüm yöntemi	STOE IPDS II/w-tarama
h, k, l aralığı	-10→10, -16→16, -17→17
R(int)	0,030
Sıcaklık(K°)	296
Aritim	
Aritim yöntemi	En küçük kareler yöntemi
Goof	1,03
Son R değerleri [I>2σ(I)]	R ₁ = 0,032; wR ₂ = 0,085; R ₁ (tüm veri) = 0,042

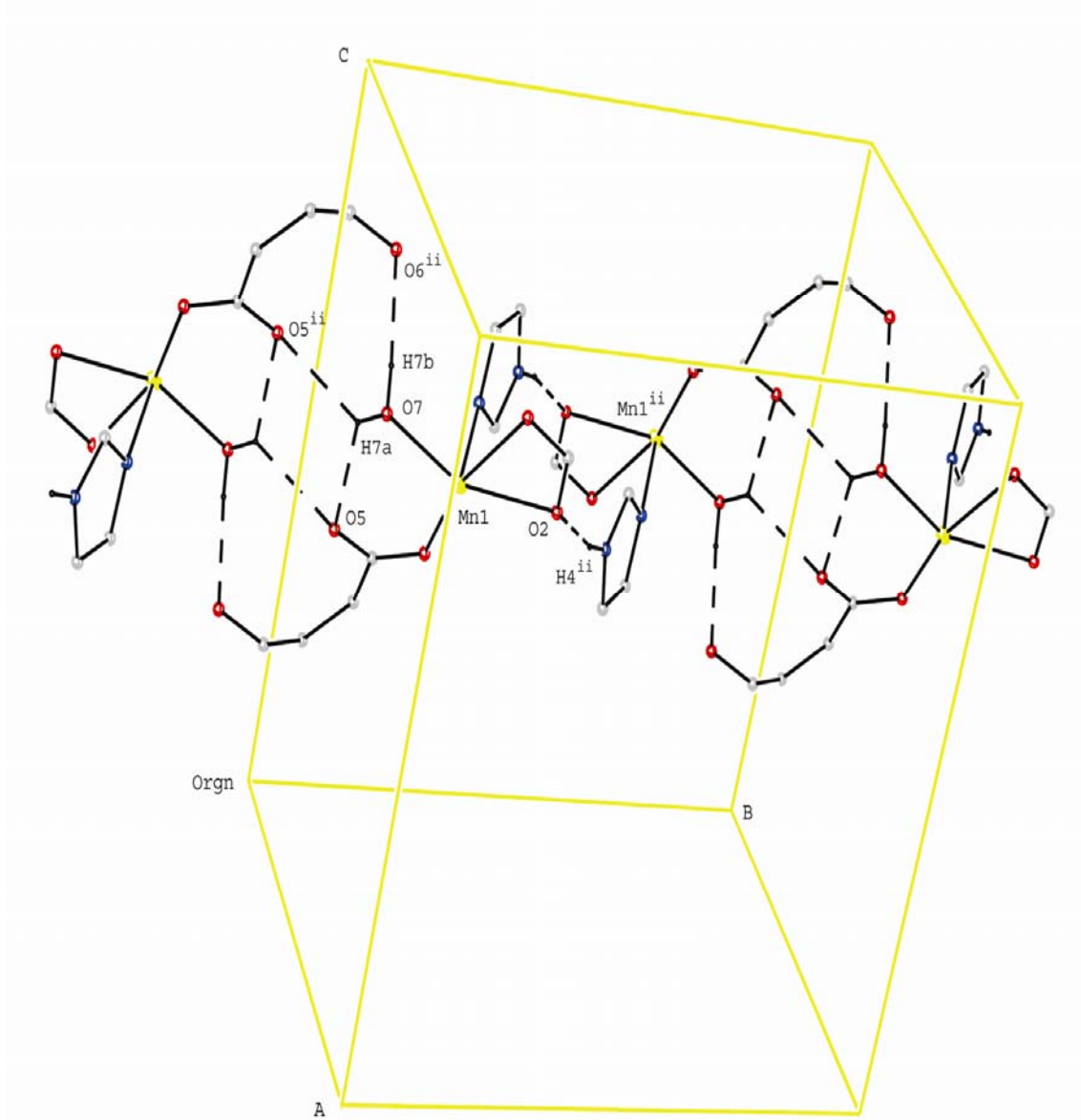
Tablo 4.8. [Mn(BZBA)₂(im)₂(H₂O)] kompleksi için seçili bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)

N1—Mn1	2,2208 (13)	O2—Mn1	2,3040 (12)
N3—Mn1	2,2260 (14)	O4—Mn1	2,1308 (12)
O1—Mn1	2,3101 (10)	O7—Mn1	2,2041 (15)
C1—N1—Mn1	128,03 (12)	O4—Mn1—O2	104,27 (5)
C3—N1—Mn1	127,39 (11)	O7—Mn1—O2	148,22 (6)
C1—N2—C2	107,28 (16)	N1—Mn1—O2	90,81 (5)
C1—N2—H2	132,20 (18)	N3—Mn1—O2	85,79 (5)
O4—Mn1—O7	107,46 (7)	O4—Mn1—O1	160,29 (5)
O4—Mn1—N1	93,07 (5)	O7—Mn1—O1	91,45 (6)
O7—Mn1—N1	89,21 (6)	N1—Mn1—O1	92,66 (4)
O4—Mn1—N3	85,09 (5)	N3—Mn1—O1	87,81 (5)
O7—Mn1—N3	95,15 (6)	O2—Mn1—O1	56,80 (4)
N1—Mn1—N3	175,61 (5)		

Tablo 4.9. (C₃₄H₂₈MnN₄O₇Mn) Hidrojen Bağ Geometrisi (Å, °)

	D—H	H...A	D...A	D—H...A
N2 ⁱⁱ —H2 ⁱⁱ ...O7 ⁱ	0,91 (3)	2,29 (3)	3,083 (2)	146 (2)
N4 ⁱⁱ —H4 ⁱⁱ ...O2 ⁱⁱ	0,84 (2)	1,97 (2)	2,798(19)	166 (2)
O7—H7A...O5	0,82 (17)	2,36 (2)	2,953 (3)	130 (3)
O7—H7A...O5 ⁱⁱ	0,82 (17)	2,41 (3)	2,950 (2)	124 (3)
O7—H7B...O6 ⁱⁱ	0,83 (18)	1,99 (18)	2,828 (3)	176 (4)

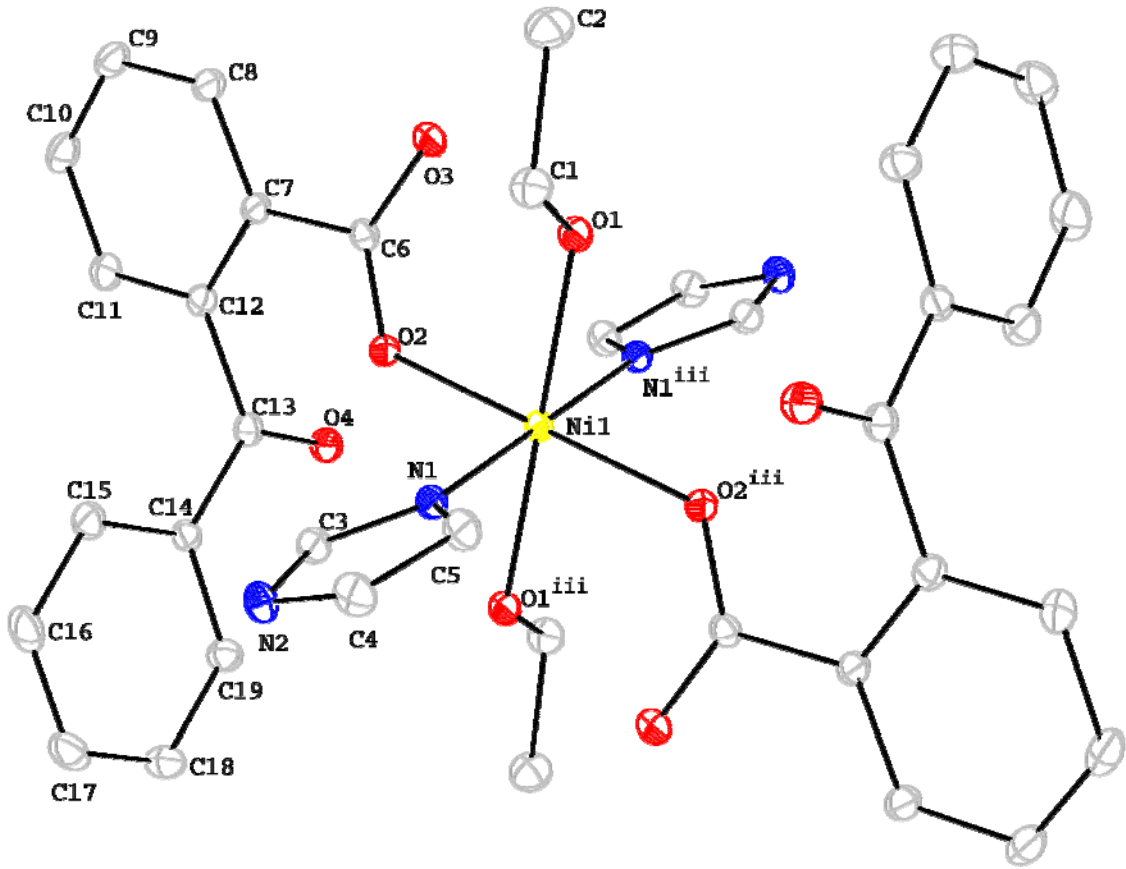
Simetri Kodları: (i) 1-x, -y, 1-z; (ii) -x, 1-y, 1-z; (iii) -x, -y, 1-z.

**Şekil 4.28.** [Mn(BZBA)₂(im)₂(H₂O)] kompleksinin seçili hidrojen bağları

4.6.2. [Ni(BZBA)₂(im)₂(C₂H₅OH)₂] Kompleksinin Kristal Çalışmaları

Bis(2-benzoilbenzoato)di(etanol)bis(imidazol) nikel(II),

[Ni(BZBA)₂(im)₂(C₂H₅OH)₂] kompleksinin yapısı X-ışınları tek kristal çalışmaları ile aydınlatıldı. Kompleksin kristalografik verileri Tablo 4.10' da, molekül yapısı Şekil 4.29' da verildi. Ayrıca seçilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları da Tablo 4.11' de yer alır.



Şekil 4.29. [Ni(BZBA)₂(im)₂(C₂H₅OH)₂] kompleksinin molekül yapısı

Monomerik yapı gösteren kompleksde, Ni⁺² iyonu etrafında N₂O₄ koordinasyon çevresi görülmektedir. Karboksil gruplarında yer alan oksijen atomlarını kullanarak tek dişli olarak bağlanan BZBA ligantları aksiyal pozisyonda yer almaktadırlar. İki *etanol* ligantı metal iyonunun ekvatoryal pozisyonundadır. *im* ligantı da piridin halkasındaki azot atomuyla tek dişli ligant olarak metale ekvatoryal pozisyonda koordine olmaktadır. Sonuç olarak kompleks oktahedral geometriye sahiptir.

Kompleksde Ni1-O1, Ni1-O2 ve Ni1-N1 bağ uzunluklarının sırasıyla 2,136(3)Å; 2,093(3)Å ve 2,043(3)Å olduğu belirlendi. Bağ açılarının da O2-Ni1-O1ⁱ, N1-Ni1-O1, N1-Ni1-O2 ve O2ⁱ-Ni1-O2 için sırasıyla 89,76(11)°; 85,18(12)°; 89,83(12)° ve 180,000(1)° olduğu bulundu.

[Ni(BZBA)₂(im)₂(C₂H₅OH)₂] kompleksinde hidrojen bağları (Şekil 4.30), *im* ligantının azot atomu ile diğer kompleksdeki *BZBA* ligantının karboksil grubunun oksijen atomu arasında (N2-H2.....O3; 2,837(5)Å) meydana gelmektedir. Hidrojen bağları Tablo 4.12' de gösterilmektedir.

Tablo 4.10. [Ni(BZBA)₂(im)₂(C₂H₅OH)₂] kompleksi için kristalografik veriler

Kimyasal Formül	C ₃₈ H ₃₆ N ₄ O ₈ Ni
Renk / Biçim	Yeşil/ Prizma
Formül Ağırlığı	735,42
Birim Hücre	Monoklinik
Uzay Grubu	P21/c
Birim Hücre Boyutları; a×b× c (Å)	12,8914 (8) × 8,3908 (5) × 16,4590 (11)
β (°)	90,832 (5)
Hacim (Å ³)	1780,17 (19)
Z	2
Yoğunluk (hesaplanan) (mg m ⁻³)	1,372
Soğurma Katsayısı (mm ⁻¹)	0,60
Veri Toplama	
Difraktometre / Ölçüm yöntemi	STOE IPDS II/w-tarama
h, k, l aralığı	-16→16, -10→10, -20→20
R(int)	0,0457
Sıcaklık(K°)	296
Artım	
Artım yöntemi	En küçük kareler yöntemi
Goof	1,1390
Son R değerleri [I>2σ(I)]	R ₁ = 0,056; wR ₂ = 0,166; R ₁ (tüm veri) = 0,088

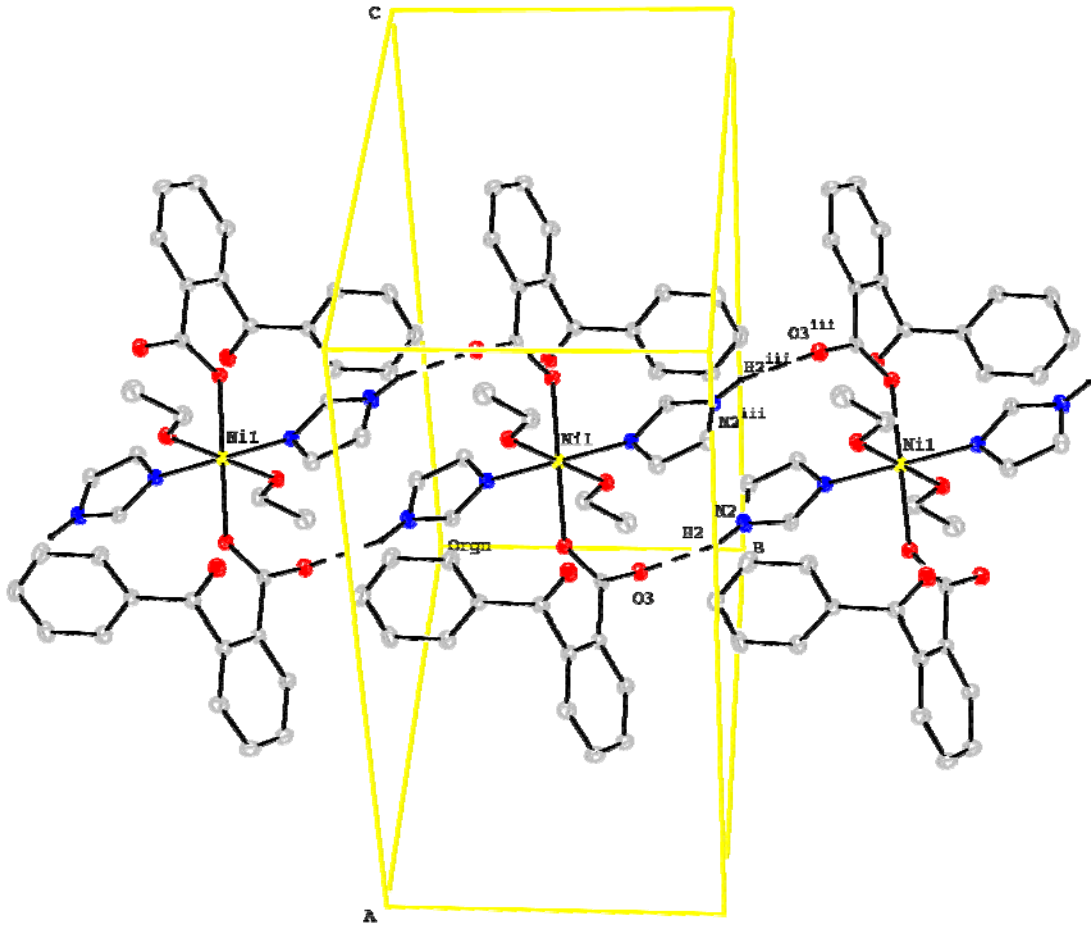
Tablo 4.11. [Ni(BZBA)₂(im)₂(C₂H₅OH)₂] kompleksi için seçili bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)

	2,043 (3)	Ni1—O1	2,136 (3)
N1—Ni ⁱ	2,043 (3)	Ni1—O1 ⁱ	2,136 (3)
Ni1—O2	2,093 (3)	Ni1—O2 ⁱ	2,093 (3)
N1—Ni1—N1 ⁱ	180,0	N1—Ni1—O1 ⁱ	85,18 (12)
N1—Ni1—O2 ⁱ	90,17 (12)	N1 ⁱ —Ni1—O1 ⁱ	94,82 (12)
N1 ⁱ —Ni1—O2 ⁱ	89,83 (12)	O2 ⁱ —Ni1—O1 ⁱ	90,24 (11)
N1—Ni1—O2	89,83 (12)	O2—Ni1—O1 ⁱ	89,76 (11)
N1 ⁱ —Ni1—O2	90,17 (12)	N1—Ni1—O1	94,82 (12)
O2 ⁱ —Ni1—O2	180,000 (1)	N1 ⁱ —Ni1—O1	85,18 (12)

Tablo 4.12. (C₃₈H₃₆N₄NiO₈) Hidrojen bağ geometrisi (Å, °)

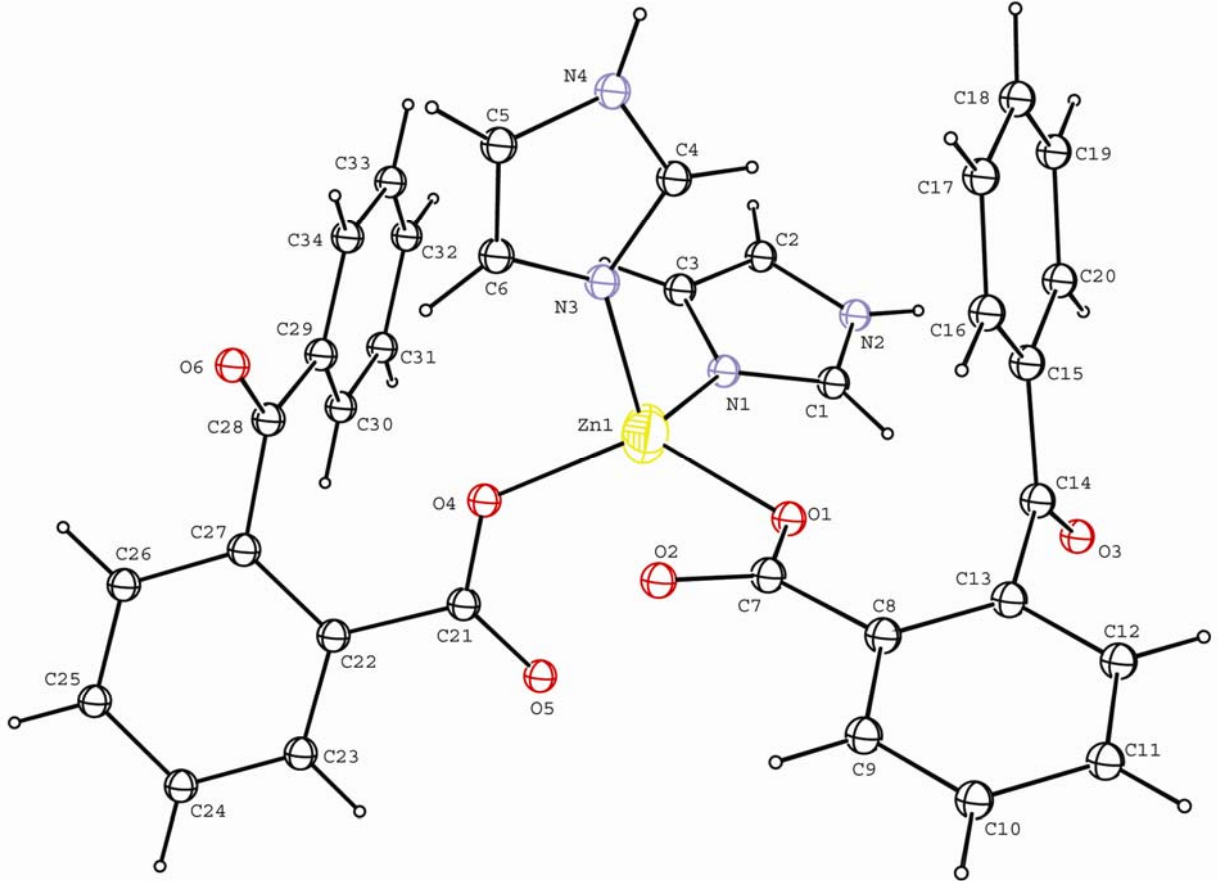
	D—H	H...A	D...A	D—H...A
N2—H2...O3 ⁱⁱⁱ	0,86	2,02	2,837 (5)	159,3 (2)

Simetri Kodları: (i) x, -1+y, z.

**Şekil 4.30.** [Ni(BZBA)₂(im)₂(C₂H₅OH)₂] kompleksinin seçili hidrojen bağları

4.6.3. [Zn(BZBA)₂(im)₂] Kompleksinin Kristal Çalışmaları

Bis(2-benzoilbenzoato)bis(imidazol) çinko(II), [Zn(BZBA)₂(im)₂] kompleksinin yapısı X-ışınları tek kristal çalışmaları ile aydınlatıldı. Kompleksin kristalografik verileri Tablo 4.13’ de, molekül yapısı Şekil 4.31’ de verildi. Ayrıca seçilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları da Tablo 4.14’ de yer alır.



Şekil 4.31. [Zn(BZBA)₂(im)₂] kompleksinin molekül yapısı

Monomerik yapı gösteren kompleksde, Zn⁺² iyonu etrafında N₂O₂ koordinasyon çevresi görülmektedir. BZBA ligantı karboksil grubunda yer alan oksijen atomlarından birini kullanarak tek dişli ligant özelliği sergilemektedir. im ligantı da piridin halkasındaki azot atomunu kullanarak tek dişli ligant olarak metale koordine olmaktadır. Sonuç olarak, kompleks bozulmuş tetrahedral geometriye sahiptir.

Kompleksde Zn1-N1, Zn1-N3, Zn1-O1 ve Zn1-O4 bağ uzunlukları sırasıyla 1,997(2)Å; 1,998(2)Å; 1,958(17)Å ve 1,940(19)Å olduğu belirlendi. Bağ açılarının da O1-Zn1-N3, O4-Zn1-N3, N1-Zn1-N3, O1-Zn1-N1, O4-Zn1-N1 için sırasıyla 109,66(9)°; 100,37(9)°; 104,83(10)°; 98,36(8)° ve 115,26(9)° olduğu bulundu. Bu değerler, ideal tetrahedral geometriden sapmanın göstergesidir.

[Zn(BZBA)₂(im)₂] kompleksinde moleküllerarası hidrojen bağları (Şekil 4.32), *im* ligantının piridin halkasındaki hidrojen atomu ile *BZBA* ligantının karboksil grubunun oksijen atomu arasında (N2ⁱⁱ-H2ⁱⁱ.....O5; 2,750(3)Å) meydana gelmektedir. Komplekste moleküliçi hidrojen bağı bulunmamaktadır. Hidrojen bağları Tablo 4.15' de gösterilmektedir.

Tablo 4.13. [Zn(BZBA)₂(im)₂] kompleksi için kristalografik veriler

Kimyasal Formül	C ₃₄ H ₂₆ N ₄ O ₆ Zn
Renk / Biçim	Renksiz / Prizma
Formül Ağırlığı	651,96
Birim Hücre	Monoklinik
Uzay Grubu	P21/c
Birim Hücre Boyutları; a×b×c (Å)	12,9851 (4) × 9,6165 (2) × 25,7523 (9)
β (°)	95,111 (5)
Hacim (Å ³)	3191,19 (16)
Z	4
Yoğunluk (hesaplanan) (mg m ⁻³)	1,357
Soğurma Katsayısı (mm ⁻¹)	0,82
Veri Toplama	
Difraktometre / Ölçüm yöntemi	STOE IPDS II/w-tarama
h, k, l aralığı	-16→16, -12→12, -32→32
R(int)	0,063
Sıcaklık(K°)	296
Arıtım	
Arıtım yöntemi	En küçük kareler yöntemi
Goof	1,05
Son R değerleri [I>2σ(I)]	R ₁ = 0,045; wR ₂ = 0,122; R ₁ (tüm veri) = 0,074

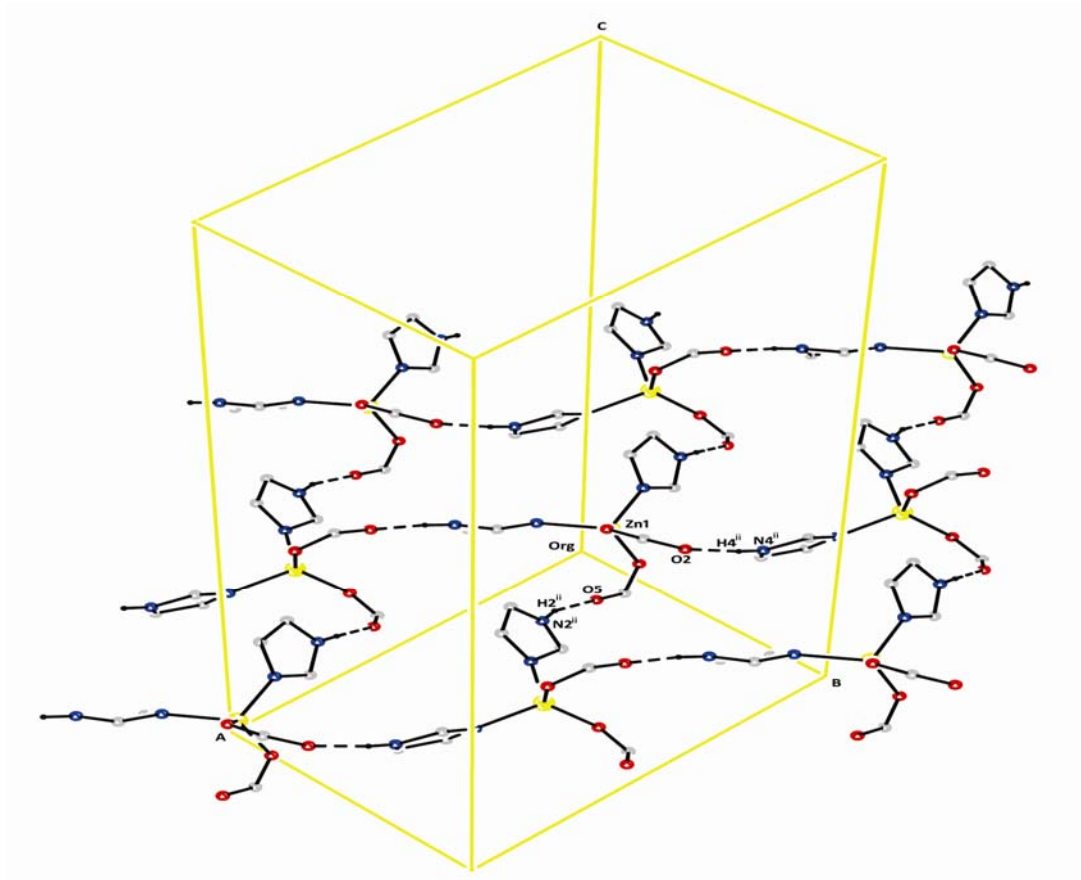
Tablo 4.14. $[\text{Zn}(\text{BZBA})_2(\text{im})_2]$ kompleksi için seçili bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları ($^\circ$)

C14—C15	1,490 (4)	N1—Zn1	1,997 (2)
C15—C16	1,363 (5)	N3—Zn1	1,998 (2)
C15—C20	1,401 (5)	O1—Zn1	1,9584 (17)
C16—C17	1,391 (5)	O4—Zn1	1,9405 (19)
C1—N1—C3	105,4 (2)	C7—O1—Zn1	113,48 (16)
C1—N1—Zn1	127,1 (2)	C21—O4—Zn1	125,50 (18)
C3—N1—Zn1	125,91 (18)	O4—Zn1—O1	126,84 (9)
C1—N2—C2	108,1 (3)	O4—Zn1—N1	115,26 (9)
C6—N3—C4	104,1 (3)	O1—Zn1—N1	98,36 (8)
C6—N3—Zn1	128,6 (2)	O4—Zn1—N3	100,37 (9)
C4—N3—Zn1	127,3 (2)	O1—Zn1—N3	109,66 (9)
C5—N4—C4	106,5 (4)	N1—Zn1—N3	104,83 (10)

Tablo 4.15. $(\text{C}_{34}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_6\text{Zn})$ Hidrojen Bağ Geometrisi (Å, $^\circ$)

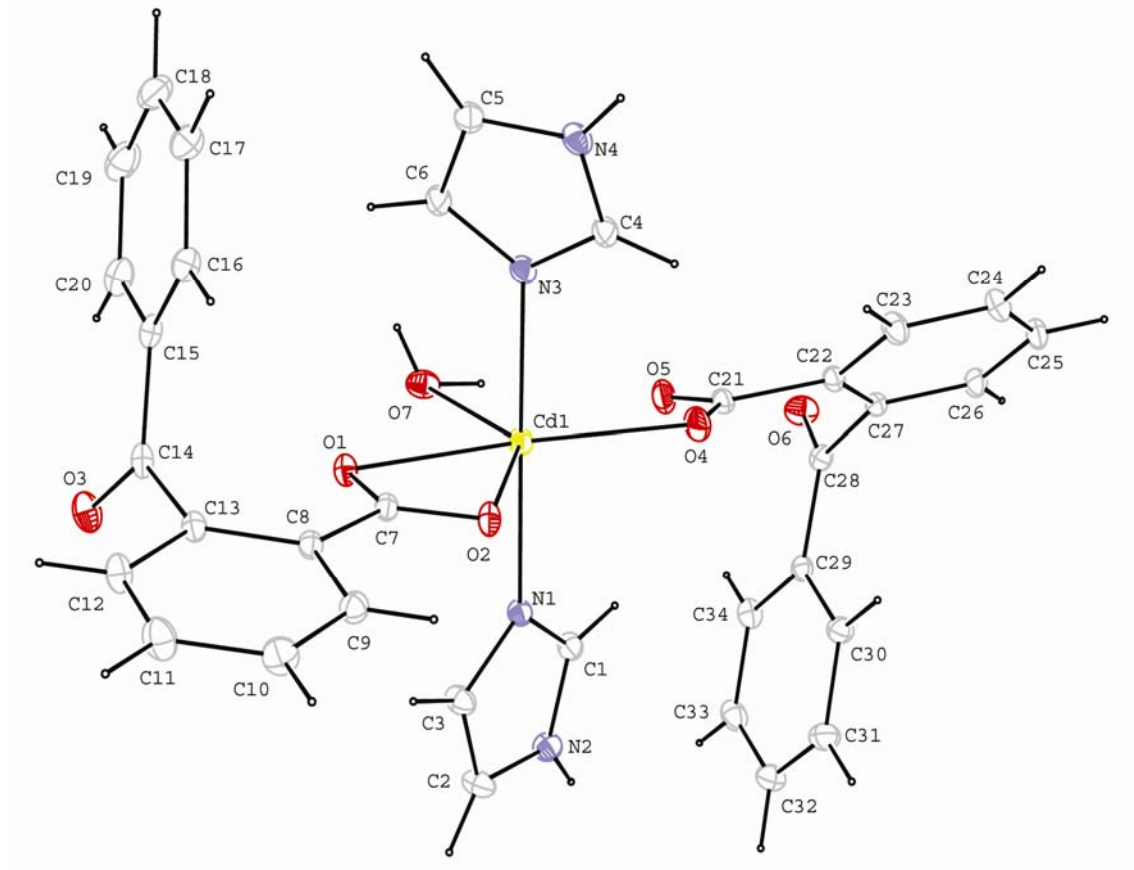
	D—H	H...A	D...A	D—H...A
$\text{N2}^{\text{II}}—\text{H2}^{\text{II}}\dots\text{O5}$	0,85 (3)	1,87 (3)	2,720 (3)	175 (3)
$\text{N4}^{\text{II}}—\text{H4}^{\text{II}}\dots\text{O2}$	0,86 (4)	1,86 (4)	2,694 (3)	162 (4)

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

**Şekil 4.32.** $[\text{Zn}(\text{BZBA})_2(\text{im})_2]$ kompleksinin seçili hidrojen bağları

4.6.4. [Cd(BZBA)₂(im)₂(H₂O)] Kompleksinin Kristal Çalışmaları

Akuabis(2-benzoilbenzoato)bis(imidazol) kadmiyum(II), [Cd(BZBA)₂(im)₂(H₂O)] kompleksinin yapısı X-ışınları tek kristal çalışmaları ile aydınlatıldı. Kompleksin kristalografik verileri Tablo 4.16' da, seçilmiş bağ uzunlukları ve açıları Tablo 4.17' de verilmiştir. Kompleksin molekül yapısı Şekil 4.33' de görülmektedir.



Şekil 4.33. [Cd(BZBA)₂(im)₂(H₂O)] kompleksinin molekül yapısı

Akuabis(2-benzoilbenzoato)bis(imidazol) kadmiyum(II) kompleksinin asimetrik birimi Şekil 4.33' de görülmektedir. Cd⁺² iyonu etrafında N₂O₄ koordinasyon çevresi görülmektedir. BZBA ligantından bir tanesi karboksil grubunda yer alan oksijen atomlarını kullanarak çift dişli ligant özelliği sergilerken diğeri tek dişli bağlanmaktadır. İki BZBA ve bir akua ligantı metal iyonunun ekvatoryal pozisyonunda yer almaktadır. im ligantı da piridin halkasındaki azot atomunu kullanarak tek dişli ligant olarak metale aksiyal pozisyonda koordine olmuştur. Sonuç olarak, kompleks bozulmuş oktahedral geometriye sahiptir.

Kompleksde N1-Cd1, N3-Cd1, O1—Cd1, O2—Cd1, O4—Cd1 ve O7—Cd1 bağ uzunlukları sırasıyla 2,2631(16)Å; 2,2749(17)Å; 2,4668(14)Å; 2,4273(16)Å; 2,2737(17)Å ve 2,3790(19)Å olduğu belirlendi. Bağ açılarının da O4—Cd1—N3, N1—Cd1—O4, N1—Cd1—N3 ve O4—Cd1—O1 için sırasıyla 84,57(7)°; 95,13(6)°; 174,57(6)° ve 153,93(6)° olduğu bulundu. Bu değerler, ideal oktahedral geometriden sapmanın göstergesidir.

[Cd(BZBA)₂(im)₂(H₂O)] kompleksinde moleküllerarası hidrojen bağları (Şekil 4.34), BZBA' nın karboksil grubunun oksijen atomu ile *im* ligantının piridin halkasındaki hidrojen atomu arasında meydana gelmektedir. Aynı zamanda *akua* ligantının oksijeni ile *im* halkası arasında bağ uzunluğu 2,988Å olan moleküllerarası H-bağı bulunmaktadır. Ayrıca, *akua* ligantının hidrojeni ile tek dişli olarak bağlanan BZBA' nın karboksil grubunun merkez atoma bağlanmamış oksijen atomu arasında molekülüçi hidrojen bağı bulunmaktadır. Hidrojen bağları Tablo 4.18' de gösterilmektedir.

Tablo 4.16. [Cd(BZBA)₂(im)₂(H₂O)] kompleksi için kristalografik veriler

Kimyasal Formül	C ₃₄ H ₂₈ N ₄ O ₇ Cd
Renk / Biçim	Renksiz/ Prizma
Formül Ağırlığı	717,00
Birim Hücre	Triklinik
Uzay Grubu	P-1
Birim Hücre Boyutları; a×b× c (Å)	8,7644 (4) × 12,8969 (5) × 13,8435 (6)
α, β, γ (°)	90,126 (3) ; 99,485 (3) ; 90,796 (3)
Hacim (Å ³)	1543,22 (11)
Z	2
Yoğunluk (hesaplanan) (mg m ⁻³)	1,543
Soğurma Katsayısı (mm ⁻¹)	0,76
Veri Toplama	
Difraktometre / Ölçüm yöntemi	STOE IPDS II/w-tarama
h, k, l aralığı	-11→10, -16→16, -17→17
R(int)	0,033
Sıcaklık(K°)	296
Artım	
Artım yöntemi	En küçük kareler yöntemi
Goof	1,03
Son R değerleri [I>2σ(I)]	R ₁ = 0,028; wR ₂ = 0,07; R ₁ (tüm veri) = 0,032

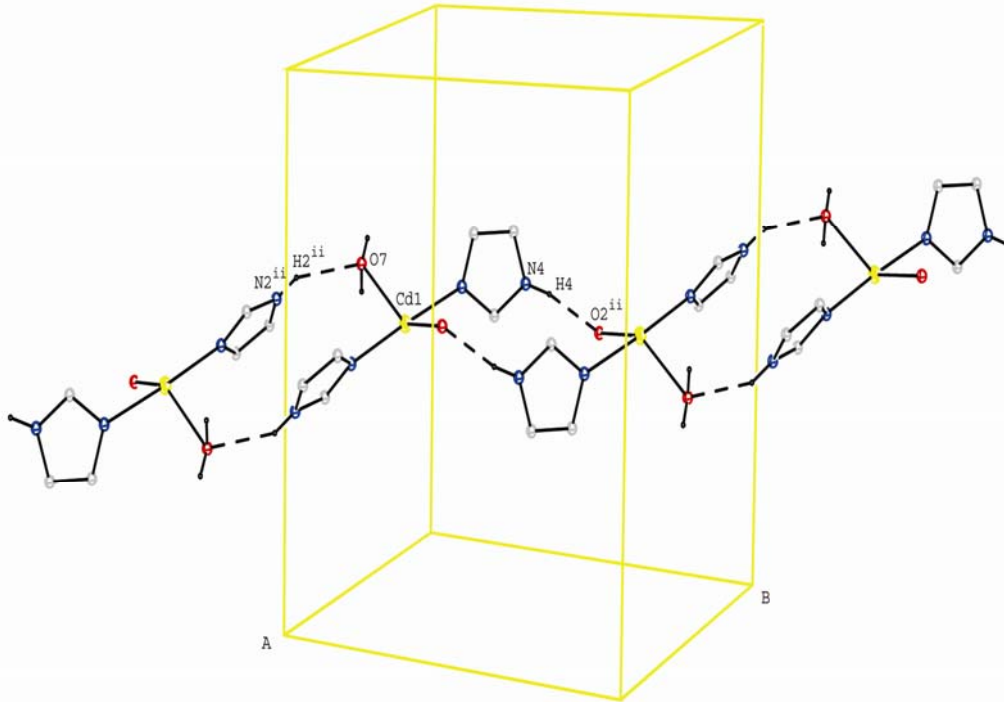
Tablo 4.17. $[\text{Cd}(\text{BZBA})_2(\text{im})_2(\text{H}_2\text{O})]$ kompleksi için seçili bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)

N1—Cd1	2,2631 (16)	O2—Cd1	2,4273 (16)
N3—Cd1	2,2749 (17)	O4—Cd1	2,2737 (17)
O1—Cd1	2,4668 (14)	O7—Cd1	2,3790 (19)
C1—N1—Cd1	127,78 (15)	N1—Cd1—O2	89,05 (6)
C3—N1—Cd1	126,65 (15)	O4—Cd1—O2	101,30 (6)
C1—N2—C2	107,99 (19)	N3—Cd1—O2	85,70 (6)
C1—N2—H2	126,0	O7—Cd1—O2	137,76 (6)
N1—Cd1—O4	95,13 (6)	N1—Cd1—O1	91,55 (6)
N1—Cd1—N3	174,57 (6)	O4—Cd1—O1	153,93 (6)
O4—Cd1—N3	84,57 (7)	N3—Cd1—O1	86,45 (6)
N1—Cd1—O7	90,12 (6)	O7—Cd1—O1	84,25 (6)
O4—Cd1—O7	120,82 (7)	O2—Cd1—O1	53,57 (5)
N3—Cd1—O7	94,69 (6)		

Tablo 4.18. $(\text{C}_{34}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_7\text{Cd})$ Hidrojen Bağ Geometrisi (Å, °)

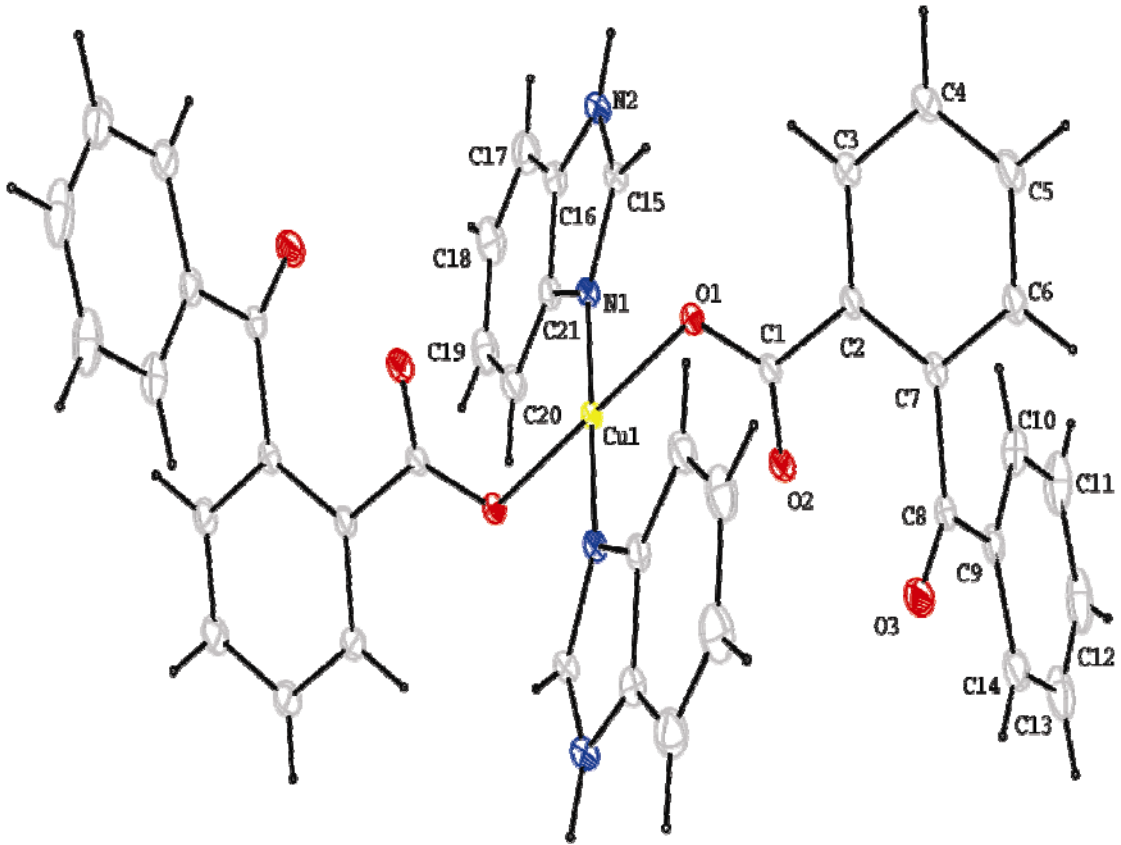
	D—H	H...A	D...A	D—H...A
N2 ⁱⁱ —H2 ⁱⁱ ...O7	0,86	2,25	2,988 (3)	144 (2)
N4—H4...O2 ⁱⁱ	0,86	1,95	2,782 (2)	163 (3)
O7—H7B...O6 ⁱⁱⁱ	0,81 (16)	2,03 (18)	2,761 (3)	150 (3)
O7—H7B...O5 ⁱⁱⁱ	0,81 (16)	2,43 (3)	2,890 (3)	117 (2)

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

**Şekil 4.34.** $[\text{Cd}(\text{BZBA})_2(\text{im})_2(\text{H}_2\text{O})]$ kompleksinin seçili hidrojen bağları

4.6.5. [Cu(BZBA)₂(bim)₂] Kompleksinin Kristal Çalışmaları

Bis(2-benzoilbenzoato)bis(benzimidazol) bakır(II), [Cu(BZBA)₂(bim)₂] kompleksinin yapısı X-ışınları tek kristal çalışmaları ile aydınlatıldı. Kompleksin kristalografik verileri Tablo 4.19' da, seçilmiş bağ uzunlukları ve açıları Tablo 4.20' de verilmiştir. Kompleksin molekül yapısı Şekil 4.35' de görülmektedir.



Şekil 3.35. [Cu(BZBA)₂(bim)₂] kompleksinin molekül yapısı

Bis(2-benzoilbenzoato)bis(benzimidazol) bakır(II) kompleksinin asimetrik birimi Şekil 4.35' de görülmektedir. Cu⁺² iyonu etrafında N2O2 koordinasyon çevresi görülmektedir. Bu kompleksde, iki BZBA ve iki bim ligantı tek dişli ligant olarak metale koordine olup kare düzlem yapı oluşturmuşlardır.

Kompleksde O1—Cu1, N1—Cu1 ve N2—H2 bağ uzunlukları sırasıyla 1,9474(13)Å; 1,9916(17)Å ve 0,8600Å olduğu belirlendi. Bağ açılarının da, O1—Cu1—N1 ve O1—Cu1—O1i sırasıyla 88,96(6)° ve 180,0° olduğu bulundu.

[Cu(BZBA)₂(bim)₂] kompleksinde moleküllerarası hidrojen bağları (Şekil 4.36), BZBA' nın karboksil grubunun oksijen atomu ile bim ligantının piridin halkasındaki hidrojen atomu arasında (N2-H2.....O2; 2,747(2)Å) meydana gelmektedir. Hidrojen bağları Tablo 4.21' de gösterilmektedir.

Tablo 4.19. [Cu(BZBA)₂(bim)₂] kompleksi için kristalografik veriler

Kimyasal Formül	C ₄₂ H ₃₀ N ₄ O ₆ Cu
Renk / Biçim	Mavi/ Çubuk prizma
Formül Ağırlığı	255,72
Birim Hücre	Monoklinik
Uzay Grubu	P21/c
Birim Hücre Boyutları; a×b× c (Å)	10,8692 (6) × 7,4521 (3) × 23,0874 (15)
β (°)	95,111 (5)
Hacim (Å ³)	1862,61 (18)
Z	2
Yoğunluk (hesaplanan) (mg m ⁻³)	1,338
Soğurma Katsayısı (mm ⁻¹)	0,64
Veri Toplama	
Difraktometre / Ölçüm yöntemi	STOE IPDS II/w-tarama
h, k, l aralığı	-13→13, -9→9, -28→28
R(int)	0,027
Sıcaklık(K°)	296
Arıtım	
Arıtım yöntemi	En küçük kareler yöntemi
Goof	1,05
Son R değerleri [I>2σ(I)]	R ₁ = 0,036; wR ₂ = 0,103; R ₁ (tüm veri) = 0,049

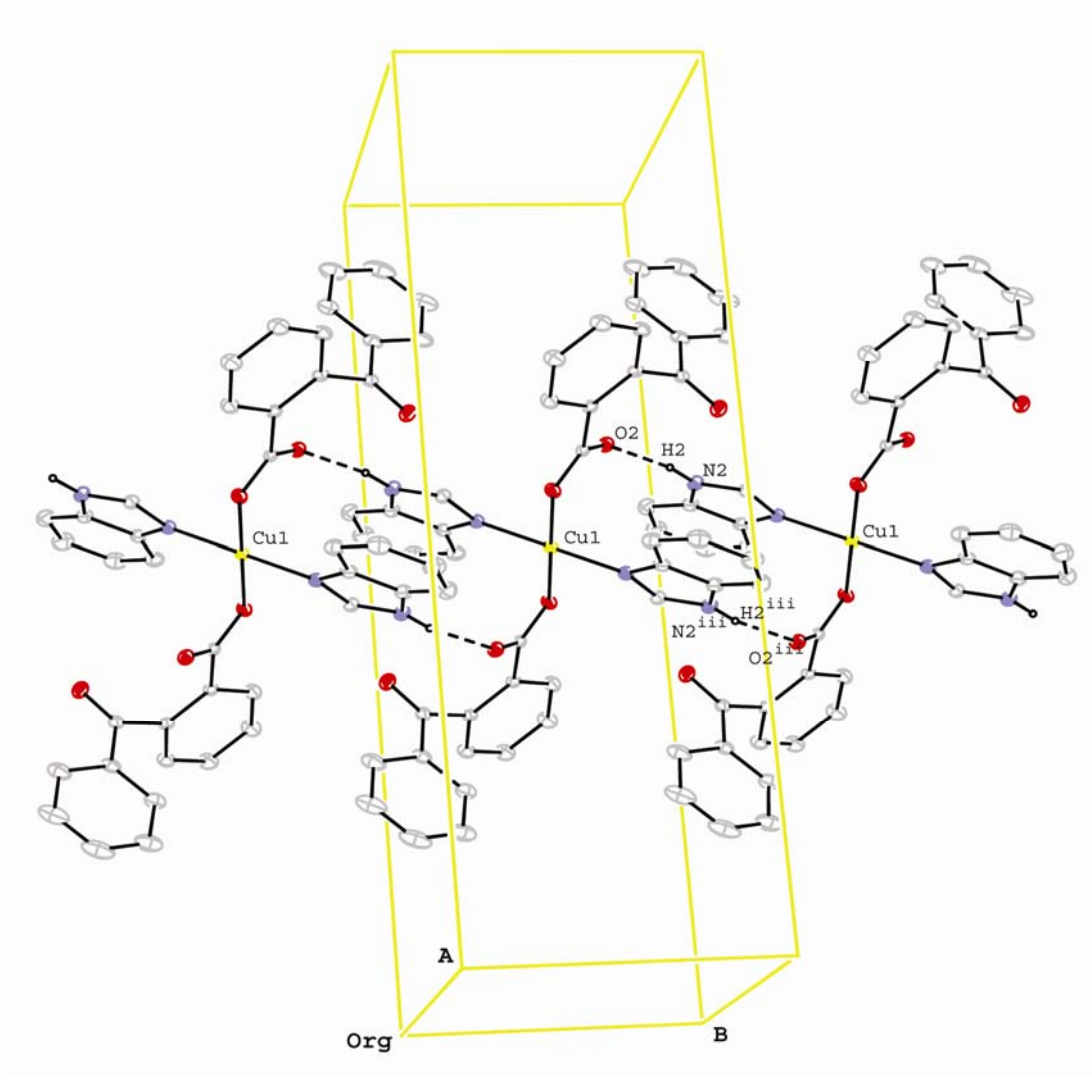
Tablo 4.20. [Cu(BZBA)₂(bim)₂] kompleksi için seçili bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları(°)

N1—Cu1	1,9916 (17)	O1—Cu1—O1i	180,0
N2—H2	0,8600	O1—Cu1—N1i	91,04 (6)
O1—Cu1	1,9474 (13)	O1i—Cu1—N1i	88,96 (6)
Cu1—O1i	1,9474 (13)	O1—Cu1—N1	88,96 (6)
Cu1—N1i	1,9916 (17)	O1i—Cu1—N1	91,04 (6)

Tablo 4.21. (C₄₂H₃₀N₄O₆Cu) Hidrojen bağ geometrisi (Å, °)

	D—H	H...A	D...A	D—H...A
N2—H2...O2	0,86	1,90	2,747 (2)	169 (2)

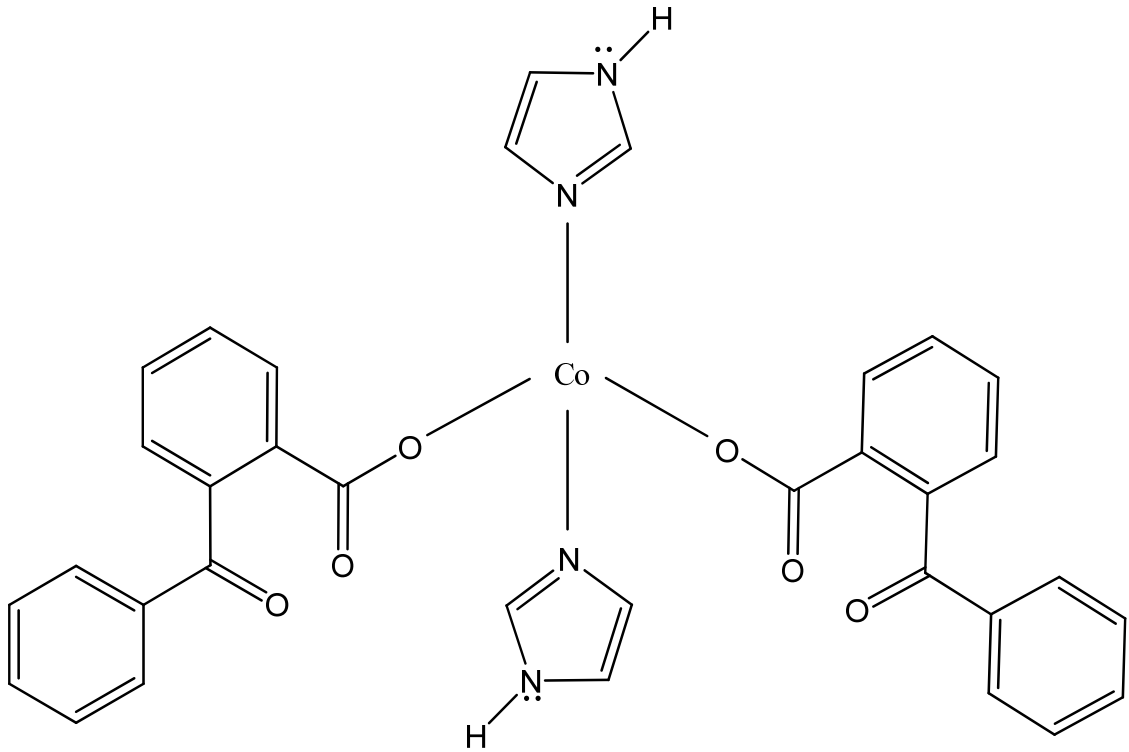
Simetri Kodları: (i) x, -1+y, z.

**Şekil 4.36.** [Cu(BZBA)₂(bim)₂] kompleksinin seçili hidrojen bağları

4.7. Bazı Kompleksler İçin Önerilen Yapılar

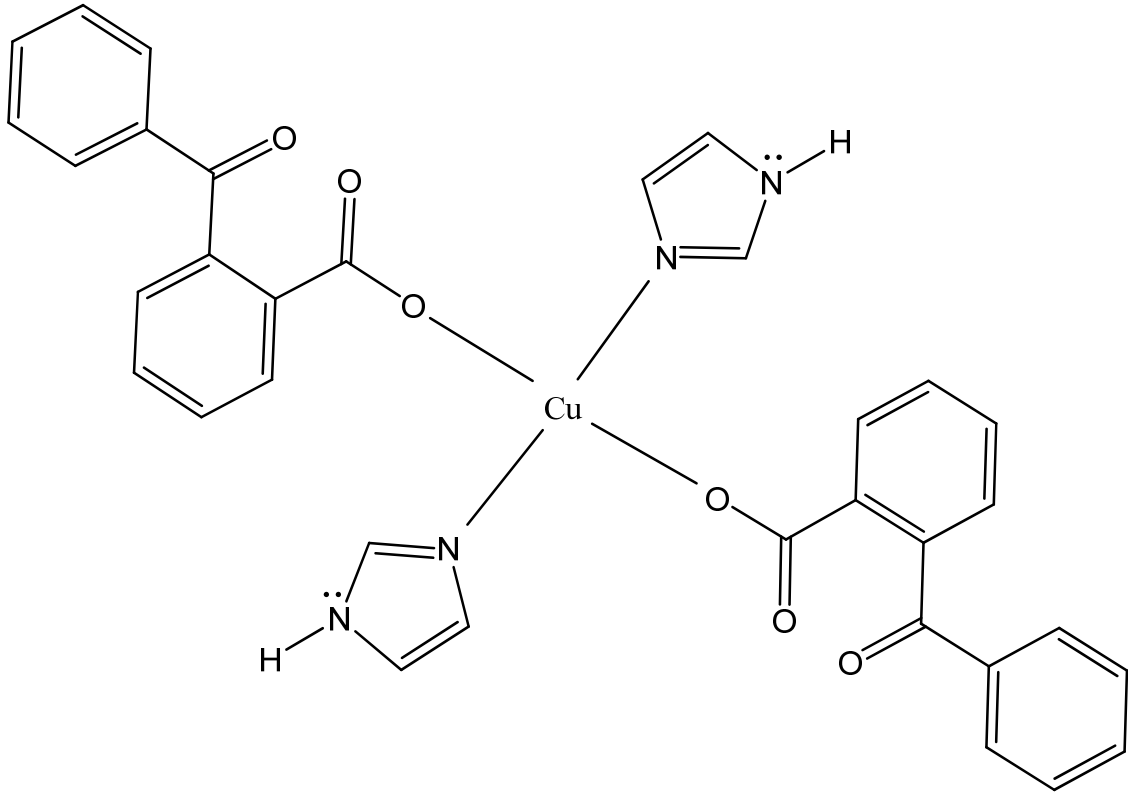
$[(\text{Co}(\text{BZBA})_2(\text{im})_2)]$ ve $[(\text{Cu}(\text{BZBA})_2(\text{im})_2)]$ komplekslerinin elementel analiz ve termik analiz verileri, yapılarında iki mol *BZBA* ve iki mol *im* ligandı içerdiğini göstermektedir. İki kompleks de *akua* ligandı içermemektedir.

Tetrahedral ve bozulmuş tetrahedral Co(II) komplekslerinin görünür bölgelerinde [enerji düzeyi (v_3) olan, ${}^4A_2(F) \rightarrow {}^4T_1(P)$ terim sembolleri ile tanımlanan] sadece bir d-d geçişi gözlenmektedir (Amirnasr ve ark., 2002; Lever, 1984; Singh, 2001). $[(\text{Co}(\text{BZBA})_2(\text{im})_2)]$ kompleksinin UV-Vis spektrumunda 553 nm'de ($\epsilon=65 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) gözlenen d-d geçişine ait tek pik tetrahedral Co(II) kompleksleri için literatür değerleri ile uyumludur. Manyetik moment ölçümleri de kobalt kompleksinin tetrahedral geometride olduğunu desteklemektedir. Kompleksin, FT-IR gerilme titreşimlerinin tetrahedral $[\text{Zn}(\text{BZBA})_2(\text{im})_2]$ kompleksiyle uyumlu olduğu belirlenmiştir. Dolayısıyla, $[(\text{Co}(\text{BZBA})_2(\text{im})_2)]$ kompleksinin X-ışını tek kristal yöntemiyle yapısı aydınlatılan, tetrahedral geometrili $[\text{Zn}(\text{BZBA})_2(\text{im})_2]$ kompleksi ile benzer geometride olabileceği düşünülmektedir. $[(\text{Co}(\text{BZBA})_2(\text{im})_2)]$ kompleksi için önerilen yapı Şekil 3.35' de verilmiştir.



Şekil 4.37. $[(\text{Co}(\text{BZBA})_2(\text{im})_2)]$ kompleksi için önerilen yapı

$[(\text{Cu}(\text{BZBA})_2(\text{im})_2)]$ kompleksinin UV ve FT-IR verileri incelendiğinde, kompleksin d-d geçişinin ϵ ($84 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) değerinin, karedüzlem $[(\text{Cu}(\text{BZBA})_2(\text{bim})_2)]$ kompleksinin ϵ ($80 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) değerine yakın olduğu görülmektedir. Ayrıca, komplekslerin FT-IR spektrumları incelendiğinde her iki kompleksin piklerinin birbirlerine oldukça yakın noktalarda geldiği görülmektedir. Bu verilerin ışığı altında $[(\text{Cu}(\text{BZBA})_2(\text{im})_2)]$ kompleksinin X-ışını tek kristal yöntemiyle yapısı aydınlatılan, karedüzlem geometrili $[(\text{Cu}(\text{BZBA})_2(\text{bim})_2)]$ kompleksi ile benzer geometride olabileceği düşünülmektedir. $[(\text{Cu}(\text{BZBA})_2(\text{im})_2)]$ kompleksi için önerilen yapı Şekil 3.36' da görülmektedir.



Şekil 4.38. $[(\text{Cu}(\text{BZBA})_2(\text{im})_2)]$ kompleksi için önerilen yapı

Bu yapılar komplekslerin spektroskopik ve fiziksel özellikleri dikkate alınarak önerilmiştir. Komplekslerin yapıları uygun tek kristallerinin elde edilmesiyle kesin olarak belirlenebilir.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

- ✓ Çalışmada Mn(II), Co(II), Ni(II), Zn(II), Cu(II) ve Cd(II) geçiş metallerini içeren 2-benzoilbenzoik asit (*BZBA*) kompleksleri sentezlendi. İkincil ligant olarak da *im* ve *bim* kullanıldı. Bu komplekslerin yapıları elementel analiz, manyetik duyarlılık ölçümleri, UV-Vis ve FT-IR spektroskopisi teknikleri, termik analiz ve X-ışınları tek kristal çalışmalarıyla aydınlatıldı.
- ✓ Elementel analiz ve termik analiz sonuçlarından hareketle tüm komplekslerde *M(II)-BZBA-im/bim* stokiyometrisi 1:2:2 olarak bulundu. Bu sonuç, X-ışınları çalışmaları ile doğrulandı. Ayrıca $[\text{Co}(\text{BZBA})_2(\text{im})_2]$ ve $[\text{Cu}(\text{BZBA})_2(\text{im})_2]$ komplekslerinin elementel analiz ve termik analiz sonuçlarına göre *M(II)-BZBA-im* stokiyometrisi 1:2:2 olarak önerildi.
- ✓ Kompleksler, % 70-95 lik verimlerle elde edildi.
- ✓ Komplekslerin UV-Vis spektrumlarında, UV bölgede 220–300 nm aralığında ligantlara ait (*BZBA*, *im* ve *bim*) orta şiddetli $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine ait pikler ve görünür bölgede 500–700 nm aralığında da metalden kaynaklanan düşük şiddetli d-d geçişlerine ait pikler görüldü.
- ✓ Manyetik duyarlılık sonuçları Mn(II), Co(II), Cu(II) ve Ni(II) komplekslerinin paramanyetik; Zn(II) ve Cd(II) komplekslerinin diamanyetik olduğunu gösterdi.
- ✓ Sentezlenen komplekslerin FT-IR spektrumları kaydedilerek, karakteristik grupların titreşim frekansları tespit edildi. Komplekslerin yapıları ile IR spektrumlarındaki karakteristik $\nu(\text{OH})$, asimetrik ve simetrik $\nu(\text{C}=\text{O})$ gerilme titreşim bandları arasındaki ilişkiler incelendi.
- ✓ Sentezlenen komplekslerin termik analiz çalışmaları genel olarak değerlendirildiğinde, yapısında *akua* ligantı içeren komplekslerde öncelikle suyun veya yapısında *etanol* ligantı içeren $[\text{Ni}(\text{BZBA})_2(\text{im})_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_2]$ kompleksinde ise öncelikle etanolün uzaklaştığı, ardından sırasıyla *BZBA* ve *im* ligantlarının bozunmasıyla karşılık gelen metal oksitlerin oluştuğu belirlendi.
- ✓ Uygun kristaller veren 5 kompleksin yapısı, X-ışınları tek kristal çalışmalarıyla tamamen aydınlatıldı.

✓ *Bu konuda gelecekte yapılacak çalışmalarla ilgili olarak şunlar önerilebilir;*

Kullanılan çözücüler ve ortam koşulları değiştirilerek, tek kristali elde edilemeyen komplekslerin tek kristalleri elde edilerek yapıları tamamen aydınlatılabilir. Kullanılan geçiş metallerinin sayısı arttırılarak ya da ligantların gerek hacmi, gerekse fonksiyonel grupları değiştirilerek karışık ligantlı *metal-BZBA* kompleksleri sentezlenebilir. Elde edilen komplekslerin biyolojik aktiviteleri ve elektrokimyasal davranışları araştırılabilir.

6. KAYNAKLAR

- Abuhijleh, A.L. and Woods, C., 2001.** Mononuclear Copper(II) Salicylate Imidazole Complexes Derived from Copper (II) Aspirinate. Crystallographic Determination of Tree Copper Geometries in a Unit Cell. *Inorganic Chemistry Communications*, 4, 119 -123.
- Achelson, R.M., 1986.** *Introduction to the Chemistry of Heterocyclic Compounds*, Wiley, 211s, New York.
- Alekperov R.A., Heybatova S.S., 1964.** Galyum ve Alimünyumun Ekstraksiyonla Ayrılması. *Polyhedron*, 6, 123.
- Amirnasr, M., Mahmoudkhani, A.H., Gorji, A., Dehghanpour, S., Bijanzadeh, H.R., 2002.** Cobalt(II), Nickel(II) and Zinc(II) Complexes With Bidentate N,N'-bis(β -phenylcinnamaldehyde)-1,2-diiminoethane Schiff Base: Synthesis and Structures. *Polyhedron*, 21, 2733–2742.
- Bayvarovskaya Y.V., 1963.** Perm İlçesi Petrollerinden Petrol Boy Maddesinin Elde Edilmesi. *Petrol Tetkiki ve Petrokimyası*, 7, 8–9.
- Brzyska, W. and Galkowska, B., 1998.** Synthesis, Properties and Thermal Decomposition of Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), And Cd(II) Succinates. *Polish Journal of Chemistry*, 72, 498–503.
- Brzyska, W. And Ozga, W., 2000a.** Spectral and Thermal Studies of Rare Earth Element 3- methylglutarates. *J. Therm. Anal. Cal.*, 60, 123- 130.
- Brzyska, W. and Ozga, W., 2000b.** Spectral and Thermal Studies of Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) And Cd(II) Complexes with 3-methylglutaric Acid. *J. Therm. Anal. Cal.*, 61, 135-142.
- Burnett, M.N., Johnson, C.K., 1996.** ORTEP-III. Report ORNL-6895. OAK Ridge National Laboratory, Tennessee, U.S.A.
- Chimirri, A.P., et al., 2001.** Synthesis and Anti-Tumour Activity of 1H, 3H-thiazolo[3,4-a]benzimidazole Derivates. *Archiv Der Pharmazie*, 6, 203- 208.
- Deacon, G.B. and Philips, R.J., 1980.** Relationship Between the Carbon-Oxygen Stretching Frequencies of Carboxylate Complexes and the Type of Carboxylate Coordination. *Coordination Chemistry Reviews*, 33, 227–250.
- El Hawash, S.A.M., et al., 1999.** Benzimidazole Condensed Ring Systems, Synthesis and Anti-Cancer Evulation of Certain Pyrido[1,2-a]benzimidazole Derivatives. *Pharmazie*, 54, 5.
- Ersan, S., et al., 1997.** Synthesis and Anti-Microbial Activity of 1-dialkylaminomethyl-2-(p-sustituted phenyl)-5-substitued Benzimidazole Derivatives. *Arzneim, Forch./ Drug Res.* 47(I), 4.
- Eyhler H., 1974.** Doğayı Tetkik Eden Kamu Kurumu Bülteni. Moskova, 46, 274.
- Feyizoğlu (Abdullayev) A., Türkyılmaz M., Altun Ö., 2002.** Karboksilli Asitlerin ve Karboksilatların Sentezi, Özellikleri ve Uygulama Alanları T.Ü. Bilimsel Araştırma Dergisi, 3, 1.
- Garuti, L., et al., 1999.** Synthesis and Anti-Viral Assays of Some 2-substitued benzimidazole-N-carbamates. II. *Farmaco*, 55, 35–39.
- Gogoi, P. and Konwar, D., 2006.** *Tetrahedron Letters*, 47, 79-82.
- Habibov T., 1962.** Hayvan Boylarının Artmasına NBM'nin Etkisi. *Azerbaycan Ziraati*, 11,29.
- İkizler, A., 1984.** *Heterohalkalı Bileşikler*. Karadeniz Teknik Üniversitesi, 52s, Trabzon.

- Joule, J. A. and Mills, K., 2000.** *Heterocyclic Chemistry*. Blackwell Pub, 413 s, Great Britain/British Isles.
- Kazımov A.M., 1968.** Naftenik Asitler Esasında Sentez Edilmiş İnhibitörler. Azerbaycan Petrol Kimyası, 1, 34–35.
- Lever, A.B.P., 1984.** *Inorganic Electronic Spectroscopy*. Elsevier, 496 sf, Amsterdam.
- Nakamoto, K., 1978.** *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds.*, John Wiley & Sons, Inc., 230-237s, New York.
- Nargues, S. H., et al., 1989.** Synthesis of Benzimidazole Derivates as Potential Antimicrobial Agents. II Farmaco 44, 12, 1225–1232.
- Niyazov A.N., 1963.** Türmenistan Petrollerinin ve Naftenik Asitlerin Araştırılması, Bu Asitler Sayesinde Yeni Ürünlerin Sentezi, Doktora tezi, Ashabad, 70-74s.
- Ölmez, T., Yılmaz, V.T., 2004.** *Anorganik Kimya*. Otak Form-Ofset Basım San. Ve Tic. A.Ş., 413 s, Samsun.
- Pedini, M., et al., 1990.** New Heterocyclic Derivates of Benzimidazole with Germicidal Activity-7-2-(5'-Nitro-2'-furyl or 2'-thienyl) Benzimidazoles with Different Substitutends in The 5- Position. II Farmaco 45, 3, 303–312.
- Sergiyenko S.R., 1964.** Yüksek Moleküllü Bileşikler, *Kimya*, 304-327s.
- Sheldrick, G.M., 1997.** SHELXS-97 and SHELXL-97. Program for Crystal Structure Refinement, University of Göttingen, Germany.
- Silverstein, R.M. and Webster, F.X., 1998.** *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, John Wiley & Sons, Inc., 95 s, New York.
- Singh, N.K., Singh, S.B., Shrivastav, A., Singh, S.M., 2001.** Spectral, Magnetic and Biological Studies of 1,4-dibenzoyl-3-thiosemicarbazide Complexes With Some First Row Transition Metal İons. Polyhedron, 45, 231–235.
- Spasov, A. A., et al., 1989.** The Effect of Compounds with Antioxidant System of Nippostrongylus Brasilienis. Farmakol, Toksikol 54, 6, 42–44.
- Stoe & Cie, 2002.** X-Area (version 1.18) and X-RED32 (version 1.04). Stoe & Cie, Darmstadt, Germany.
- Sutton, D., 1968.** Electrostatic Energy Level Diagrams and the Spectra of Octahedral Complexes. *In Electronic Spectra of Transition Metal Complexes*. McGraw-Hill, 205s, London.
- Şahizade M.H., 1963.** Petrol Boy Maddesinin (PBM) Üretim Teknolojisi. Petrol Tetkiki ve Petrokimya, 11, 24–27.
- Uzunoglu, Ş., 1989.** Synthesis and Activities of 5-Substitued-2-(p-substitued phenyl)-1-dialkylaminomethyl Benzimidazole Derivatives. II Farmaco 52, 10, 619–623.
- Uyar T., 1998.** *Organik Kimya*. Palme Yayıncılık, 294–300 s, Ankara.
- Wolfgang K., 1970.** Identification of Polycyclic Naphtenic, Mono and Pioromatic Crude Oil Carbocyclic Acids. And Chem, 2, 180–189.

7. ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Derya HIRA

Doğum Yeri : İzmit

Doğum Tarihi : 03.11.1984

Medeni Hali : Bekar

Bildiği Yabancı Diller: İngilizce

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise : 50. Yıl Lisesi-SAMSUN /2001

Lisans : 19 Mayıs Üniversitesi /2006

Yüksek Lisans : 19 Mayıs Üniversitesi / -

Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl: Ateş Kimya Deterjan Fabrikası /2007

İletişim Bilgileri :

Adres : Cedit Mah. Kadife Sok. No:147/A SAMSUN

Tel : 0 539 567 27 84

