



GİRESUN  
ÜNİVERSİTESİ



# FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**MAKROMOLEKÜLER Cu(II)  
KARBOKSİLATLARIN SENTEZİ,  
SPEKTROSKOPİK, TERMAL VE YAPISAL  
ÖZELLİKLERİ**

**KİMYA  
ANA BİLİM DALI**

**Yüksek Lisans Tezi**

**Hale TOPAL**

**20132106007**

**Mart 2018**

GİRESUN

T.C.  
GİRESUN ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MAKROMOLEKÜLER Cu(II) KARBOKSİLATLARIN  
SENTEZİ, SPEKTROSKOPİK, TERMAL VE YAPISAL  
ÖZELLİKLERİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HALE TOPAL

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA ANABİLİM DALI  
Tez Danışmanı : Yrd.Doç.Dr. ZUHAL YOLCU

MART 2018

T.C.  
GİRESUN ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ


MAKROMOLEKÜLER CU(II) KARBOKSİLATLARIN  
SENTEZİ, SPEKTROSKOPİK, TERMAL VE YAPISAL  
ÖZELLİKLERİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ


HALE TOPAL

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA ANABİLİMDALI

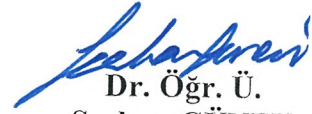
Bu tez 16/03/2018 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği / ~~oyçokluğu~~ ile kabul edilmiştir.

  
Prof. Dr.  
Birsen Ş. OKSAL

Jüri Başkanı

  
Dr. Öğr. Ü.  
Zuhâl YOLCU

Üye

  
Dr. Öğr. Ü.  
Serkan GÜNEY

Üye

Doç. Dr.  
Bahadır KOZ

Enstitü Müdürü

## BEYAN

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

Hale TOPAL

.././2018

## TEŞEKKÜR

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

Yüksek lisans eğitimine başlamamda bana öncülük eden, bunun yanında kendisini her konuda örnek edindiğim Yrd. Doç Dr. Murat YOLCU'ya çok teşekkür ederim. Komplekslerin X-ışınları tek kristal yöntemi ile yapılarının aydınlatılmasında, kristal verilerinin değerlendirilmesinde yardımcı olan Doç. Dr. Onur ŞAHİN'e, UV-Vis Spektrumlarının ölçümleri ve IR spektroskopisinde katkıda bulunan GRÜMLAB çalışanlarına ve çalışmalarım süresince emeği geçen Kimya Bölümü'ndeki diğer hocalarıma ve arkadaşlarımda ayrı ayrı teşekkür ederim.

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

Benimle her zaman gurur duyan, maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen, başaracağım inancıyla beni bu zamanlara getiren, sevgileri hiç bitmeyen canım annem, babam, ablam ve kardeşime ne kadar teşekkür etsem azdır.

## İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR .....	I
İÇİNDEKİLER .....	II
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ .....	IV
ŞEKİLLER LİSTESİ .....	V
TABLolar LİSTESİ.....	VII
ÖZET .....	VIII
SUMMARY .....	IX
BÖLÜM 1.GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2. KAYNAK ARAŞTIRMASI.....	5
2.1. Metakrilik Asit ve Özellikleri .....	5
2.2. Metakrilat'ın Ligant Davranışı .....	6
2.3. Akrilik asit ve Özellikleri.....	7
2.4. Akrilat'ın Ligant Davranışı.....	8
2.5. Literatürdeki Bazı Metakrilik ve Akrilik Asit Kompleksleri.....	9
2.6. Kullanılan Nötral Ligantlar.....	11
BÖLÜM 3.MATERYAL VE YÖNTEM .....	13
3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler .....	13
3.2. Kullanılan Cihazlar ve Programlar .....	13
3.3. Komplekslerin Sentezi.....	15
3.3.1. [Cu <sub>2</sub> (μ-aa) <sub>4</sub> (1,2-diMeim) <sub>2</sub> ] Kompleksinin Hazırlanması.....	15
3.3.2. [Cu(maa) <sub>2</sub> (4-meim) <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O] ve [Cu(maa) <sub>2</sub> (2-etil-4-meim) <sub>2</sub> ] Komplekslerinin Hazırlanması .....	15
BÖLÜM 4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	16
4.1. Elementel Analiz Çalışmaları .....	16
4.2. Manyetik Moment Ölçümleri .....	16

4.3. UV-Vis Çalışmaları .....	18
4.4. IR Spektroskopisi Çalışmaları .....	20
4.5. Termik Analiz Çalışmaları.....	26
4.5.1. $[\text{Cu}_2(\mu\text{-aa})_4(1,2\text{-dimeim})_2]$ Kompleksi.....	27
4.5.2 $[\text{Cu}(\text{maa})_2(4\text{-meim})_2\text{H}_2\text{O}]$ Kompleksi .....	28
4.5.3. $[\text{Cu}(\text{maa})_2(2\text{-etil-4-meim})_2]$ Kompleksi.....	29
4.6. X-Işınları Tek Kristal Çalışmaları .....	31
4.6.1. $[\text{Cu}_2(\mu\text{-aa})_4(1,2\text{-dimeim})_2]$ Kompleksi.....	32
4.6.2. $[\text{Cu}(\text{maa})_2(4\text{-meim})_2\text{H}_2\text{O}]$ Kompleksi .....	35
4.6.3. $[\text{Cu}(\text{maa})_2(2\text{-etil-4-meim})_2]$ Kompleksi.....	37
BÖLÜM 5. SONUÇ.....	40
KAYNAKLAR .....	42
ÖZGEÇMİŞ .....	46

## SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

<b>Simgeler</b>	<b>Açıklama</b>
$\nu$	Frekans
$d$	Yoğunluk
$\lambda$	Dalga boyu

<b>Kısaltmalar</b>	<b>Açıklama</b>
AA	Akrilik Asit
DTA	Diferansiyel termik analiz
DTG	Türevsel termogravimetri
E.N.	Erime noktası
IR	Kızılötesi spektroskopisi
K.N.	Kaynama noktası
MAA	Metakrilik Asit
MA	Molekül ağırlığı
TA	Termik Analiz
TG	Termogravimetri
1,2-diMeim	1,2-dimetilimidazol
4-Meim	4-metilimidazol
2-etil-4-meim	2-etil-4-metilimidazol



## ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1. Karboksilat anyonlarının ligant olarak davranış modları [11-13]. ....	3
Şekil 2.1. Metakrilik asitin açık yapısı.....	5
Şekil 2.2. Metakrilatın ligant davranışı (a: Tek Dişli, b: Çift Dişli, c: Köprü) [22]. ...	6
Şekil 2.3. Akrilik asitin açık yapısı.....	7
Şekil 2.4. Akrilik asitin ligant olarak davranışı ( a: Tek Dişli, b: Çift Dişli, c: Köprü) [27].....	8
Şekil 2.5. [Cu(Mentb)(2-Metakrilat)](ClO <sub>4</sub> )·2DMF·0,5H <sub>2</sub> O Kompleksinin asimetric birimi [28] .....	9
Şekil 2.6. [Cu <sub>2</sub> {CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> )COO} <sub>4</sub> (C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N) <sub>2</sub> ] Kompleksinin moleküler yapısı [29]	10
Şekil 2.7. [Cu(maa) <sub>2</sub> (vim) <sub>2</sub> ] Kompleksinin moleküler yapısı [30] .....	10
Şekil 2.8. [Cu(CH <sub>2</sub> =CHCO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (dpa)] H <sub>2</sub> O Kompleksinin moleküler yapısı [31].....	11
Şekil 4.1. [Cu(μ-aa) <sub>4</sub> (1,2-diMeim) <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O] Kompleksinin UV-Vis spektrumu .....	19
Şekil 4.2. [Cu(maa) <sub>2</sub> (4-meim) <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O] Kompleksinin UV-Vis spektrumu.....	20
Şekil 4.3. [Cu(maa) <sub>2</sub> (2-etil-4-meim) <sub>2</sub> ] Kompleksinin UV-Vis spektrumu.....	20
Şekil 4.4. Metakrilik asitin IR spektrumu.....	21
Şekil 4.5. Akrilik asitin IR spektrumu .....	22
Şekil 4.6. [Cu <sub>2</sub> (μ-aa) <sub>4</sub> (1,2-dimeim) <sub>2</sub> ] Kompleksinin IR spektrumu .....	24
Şekil 4.7. [Cu(maa) <sub>2</sub> (4-Meim) <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O] Kompleksinin IR spektrumu.....	25
Şekil 4.8. [Cu(maa) <sub>2</sub> (2-etil-4-meim) <sub>2</sub> ] Kompleksinin IR spektrumu.....	26
Şekil 4.9. [Cu <sub>2</sub> (μ-aa) <sub>4</sub> (1,2-dimeim) <sub>2</sub> ] Kompleksinin termik analiz eğrileri.....	27
Şekil 4.10. [Cu(maa) <sub>2</sub> (4-meim) <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O] Kompleksinin termik analiz eğrileri.....	28
Şekil 4.11. [Cu(maa) <sub>2</sub> (2-etil-4-meim) <sub>2</sub> ] Kompleksinin termik analiz eğrileri.....	29
Şekil 4.12. [Cu <sub>2</sub> (μ-aa) <sub>4</sub> (1,2-dimeim) <sub>2</sub> ] Kompleksinin moleküler yapısı .....	32
Şekil 4.13. [Cu <sub>2</sub> (μ-aa) <sub>4</sub> (1,2-dimeim) <sub>2</sub> ] Kompleksinde C-H···O hidrojen bağlarının halka oluşumu .....	33

Şekil 4.14. $[\text{Cu}_2(\mu\text{-aa})_4(1,2\text{-dimeim})_2]$ Kompleksinin c eksenini boyunca paketlenme şekli.....	34
Şekil 4.15. $[\text{Cu}(\text{maa})_2(4\text{-meim})_2\text{H}_2\text{O}]$ Kompleksinin moleküler yapısı .....	35
Şekil 4.16. $[\text{Cu}(\text{maa})_2(4\text{-meim})_2\text{H}_2\text{O}]$ Kompleksinde C-O $\cdots$ H hidrojen bağlarının halka oluşumu .....	36
Şekil 4.17. $[\text{Cu}(\text{maa})_2(4\text{-meim})_2\text{H}_2\text{O}]$ Kompleksinin c eksenini boyunca paketlenme şekli .....	37
Şekil 4.18. $[\text{Cu}(\text{maa})_2(2\text{-etil-4-meim})_2]$ Kompleksi moleküler yapısı.....	38
Şekil 4.19. $[\text{Cu}(\text{maa})_2(2\text{-etil-4-meim})_2]$ Kompleksinde N-H $\cdots$ O hidrojen bağlarının halka oluşumu .....	38
Şekil 4.20. $[\text{Cu}(\text{maa})_2(2\text{-etil-4-meim})_2]$ Kompleksinin paketlenme şekli .....	39

## TABLULAR LİSTESİ

Tablo 2.1. Metakrilik asitin fiziksel özellikleri .....	6
Tablo 2.2. Akrilik asitin fiziksel özellikleri .....	7
Tablo 2.3. Nötral ligantların fiziksel özellikleri.....	12
Tablo 4.1. Komplekslerin renkleri ve elementel analiz verileri.....	16
Tablo 4.2. Komplekslerin manyetik moment verileri .....	17
Tablo 4.3. Ligantların ve komplekslerin IR spektrum verileri .....	22
Tablo 4.4. Komplekslerin TG ve DTA eğrilerinden elde edilen termoanalitik verileri .....	30
Tablo 4.5. Komplekslere ait kristal veri yapısı ve arıtma parametreleri .....	31
Tablo 4.6. $[\text{Cu}_2(\mu\text{-aa})_4(1,2\text{-dimeim})_2]$ Kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları (Å) ve açıları (°) ve hidrojen bağları .....	34
Tablo 4.7. $[\text{Cu}(\text{maa})_2(4\text{-meim})_2\text{H}_2\text{O}]$ Kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları (Å) ve açıları (°) ve hidrojen bağları .....	36
Tablo 4.8. $[\text{Cu}(\text{maa})_2(2\text{-etil-4-meim})_2]$ Kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları (Å) ve açıları (°) ve hidrojen bağları .....	39

# MAKROMOLEKÜLER Cu(II) KARBOKSİLATLARIN SENTEZİ, SPEKTROSKOPİK TERMAL VE YAPISAL ÖZELLİKLERİ

## ÖZET

Bu çalışmada anyonik ligant olarak akrilat (aa) ve metakrilat (maa) ve nötral ligant olarak 1,2-dimetilimidazol (1,2-dimeim), 4-metilimidazol (4-meim) ve 2-etil-4-metilimidazol (2-etil-4-meim) ligantları kullanılarak  $[Cu_2(\mu\text{-aa})_4(1,2\text{-dimeim})_2]$  (**1**),  $[Cu(\text{maa})_2(4\text{-meim})_2H_2O]$  (**2**) ve  $[Cu(\text{maa})_2(2\text{-etil-4-meim})_2]$  (**3**) kompleksleri sentezlendi. Komplekslerin bileşimleri elementel analiz ile belirlendi. Komplekslerin spektroskopik (UV-Vis, IR), manyetik ve termal özellikleri incelendi. **1**, **2** ve **3** komplekslerinin yapıları X-ışını tek kristal kırınım yöntemiyle aydınlatıldı.

Komplekslerin oda sıcaklığında manyetik duyarlılıkları ölçülerek spin manyetik momentleri hesaplandı. Cu(II) merkezli komplekslerin paramanyetik olduğu gözlemlendi.

Komplekslerin termik bozunma davranışları TG, DTG ve DTA teknikleri ile incelendi. Termik analiz verilerinden komplekslerin ilk bozunma basamağında nötral ligantların ayrıldığı daha sonra anyonik ligantların ayrıldığı ve son bozunma ürünü olarak tüm komplekslerde metal oksitlerin kaldığı gözlemlendi.

**1** kompleksinde akrilat ligantı anyonik halde çift dişli köprü ligantı olarak metale karboksilat oksijeninden bağlanmıştır. **2** kompleksinde metakrilat ligantının anyonik halde tek dişli olarak metale koordine olduğu belirlenmiştir. **3**'üncü komplekste ise metakrilat ligantı anyonik halde çift dişli şelat ligant olarak metale koordine olmuştur. Nötral ligantların ise imidazol halkasının azot atomu üzerinden metale koordine olduğu gözlemlenmiştir. Merkez atomun koordinasyon geometrisinin (**1**) ve (**2**) komplekslerinde karepiramit (**3**) kompleksinde bozulmuş oktahedral olduğu tespit edildi.

**Anahtar kelimeler:** Bakır(II) akrilat kompleksi, bakır(II) metakrilat kompleksi, doymamış metal karboksilatlar, 1,2-dimetilimidazol, 4-metilimidazol, 2-etil-4-metilimidazol, X-ışınları tek kristal.

# SYNTHESIS OF MAKROMOLECULAR Cu(II) CARBOXYLATES, SPECTROSCOPIC THERMAL AND STRUCTURAL PROPERTIES

## SUMMARY

In this study,  $[\text{Cu}_2(\mu\text{-aa})_4(1,2\text{-dimeim})_2]$  (**1**),  $[\text{Cu}(\text{maa})_2(4\text{-meim})_2\text{H}_2\text{O}]$  (**2**),  $[\text{Cu}(\text{maa})_2(2\text{-etil-4-meim})_2]$  (**3**) complexes were synthesized by using acrylate (aa) and methacrylate (maa) as anionic ligand and 1,2-dimethylimidazole (1,2-diMeim), 4-metilimidazol (4-Meim) and 2-etil-4-metilimidazol (2-etil-4Meim) as neutral ligands. Composition of complexes were determined by elemental analysis. Complexes spectroscopic (UV-Vis, IR), magnetic and thermal properties were investigated. **1**, **2** and **3** complexes were characterized by X-ray single crystal diffraction method.

The spin magnetic moments of the complexes were calculated by measuring magnetic susceptibility at room temperature. Cu(II) complexes were observed to be paramagnetic.

Thermal decomposition behavior of the complexes were investigated by TG, DTG and DTA techniques. Thermal analysis data show that complexes lose neutral ligands in the first step of decomposition then the following stages anionic ligands decompose to metaloxides.

In **1** complex acrylate acted as anionic bidentate bridge ligand and bonded to metal via its carboxylate oxygen. Methacrylate acted as anionic monodentate ligand in **2** complex. In **3** complex methacrylate acted as anionic bidentate chelate ligand. Neutral ligands are coordinated to the metal through the nitrogen atom of imidazole ring. Coordination geometry of central atom in the (**1**) and (**2**) complexes of square pyramidal geometry (**3**) complex was found to be distorted octahedral.

**Keywords:** Copper(II) acrylate complexes, copper(II) methacrylate complexes, unsaturated metal carboxylates, 1,2-dimethylimidazole, 4-methylimidazole and 2-ethyl 4-methylimidazole X-ray single crystal.

## BÖLÜM 1. GİRİŞ

Anorganik kimyanın, hızla gelişen bilim dalı koordinasyon kimyasıdır. Bu gelişmenin bir sebebi deneylerin ortaya koyduğu çok sayıdaki verinin yorumlanmasını sağlayan yeni teorilerin ortaya çıkması ve diğer bir sebebi de anorganik bileşiklerin kullanım alanlarının artmasıdır [1].

Bir merkez atomunun, ligant adı verilen çeşitli atom veya atom grupları tarafından koordine edilmesi ile oluşan bileşiğe koordinasyon bileşiği veya kompleks adı verilir. Genellikle geçiş metalleri sınıfından olan merkez atomları elektron çifti alıcı Lewis aside, ligantlar ise elektron çifti verici Lewis bazı olarak davranır. Koordinasyon bileşikler katyonik, nötral veya anyonik olabilen ve çift tuzlardan farklı olarak özelliklerini hem kristal fazda hem de sulu çözeltide koruyan bileşiklerdir [2].

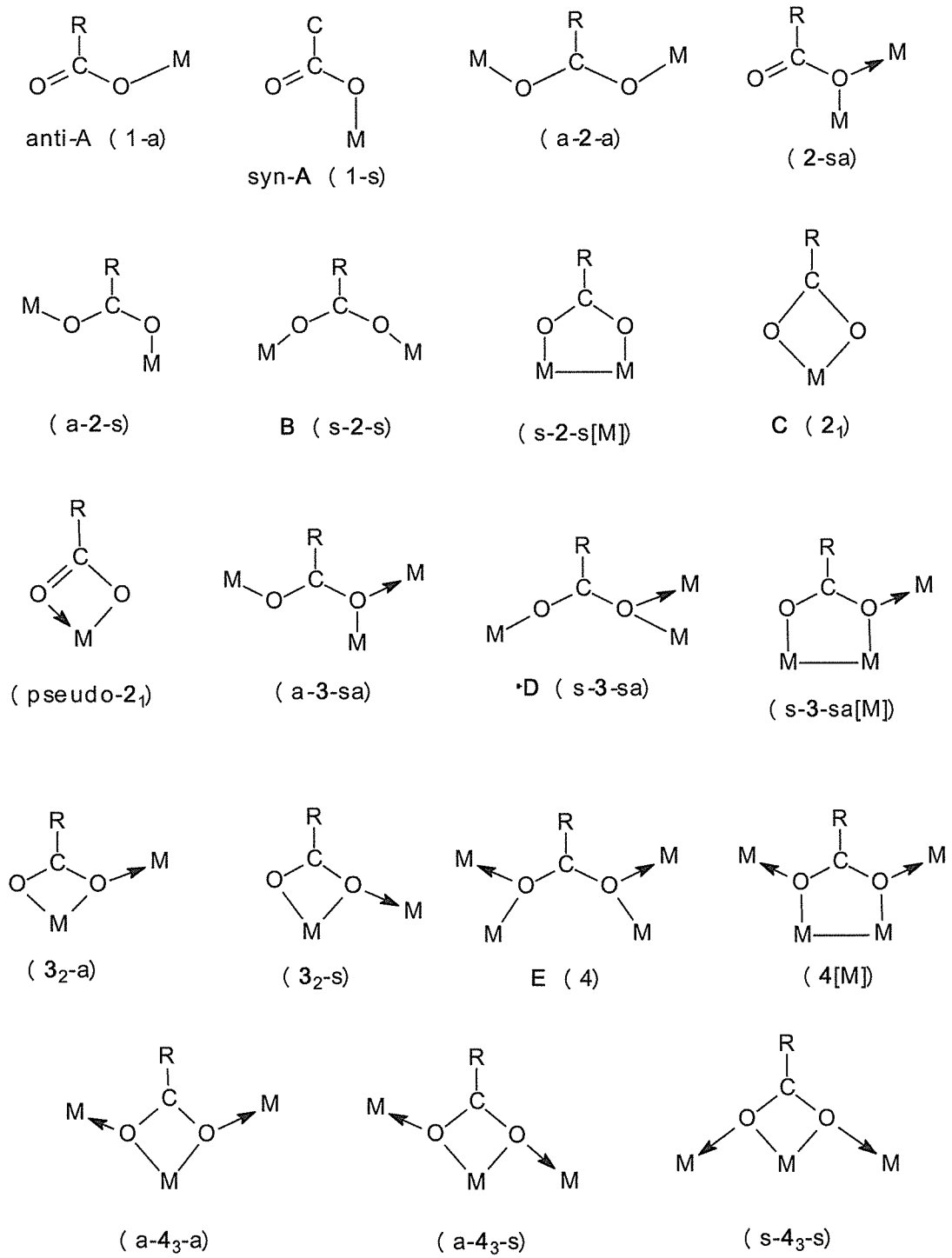
Bir kompleksin oluşumu ve çeşitli özellikleri, bir taraftan reaksiyona giren metal iyonunun elektronik konfigürasyonuna, koordinasyon sayısına, diğer taraftan donör olarak hareket eden ligantın taşıdığı aktif grup veya gruplar ile moleküldeki diğer atomlara bağlı olarak elektron delokalizasyonuna bağlıdır. Bundan dolayı koordinasyon bileşikler, organik ve anorganik karakterlerin bileşimi olarak ortaya çıkarlar [3].

Bazı metal iyonları tek bir koordinasyon sayısında kompleks oluşturdukları halde, diğer ligantın türüne bağlı olarak çeşitli koordinasyon sayılarında komplekslerde verebilir. Koordinasyon sayısı çeşitli komplekslerde 2-12 arasında değişmektedir. Bununla beraber en çok 2-4 ve özellikle 6 koordinasyon sayılı kompleks bileşiklerine rastlanır. Bunların yapısı çizgi, tetrahedron (veya kare düzlem) ve oktahedrondur [4].

Koordinasyon bileşikleri biyokimya, ilaç kimyası, boya sanayi gibi kimya endüstrisinde kullanılmasının yanında, suların sertliğinin giderilmesinde, tarım alanında, roket yakıtı hazırlanmasında, metalürjide ağır metallerin geri kazanımında, boyar madde ve polimer teknolojisinde, biyolojik olayların açıklanmasında, metallerin sulardan uzaklaştırılmasına dayanan kalitatif veya kantitatif tayinleri gibi birçok alanda kullanılabilir. Bu nedenle ligant olarak kullanılabilen yeni maddelerin ve bunların komplekslerinin sentezlenerek oluşan kompleks bileşiklerin yap çözümleri ile kullanım alanları ve değişik ortamlardaki davranışlarının belirlenmesi büyük önem taşımaktadır [5].

Koordinasyon bileşiklerinin inşasında iki metal atomu arasında köprü olarak koordine olabilen, çok dişli ligant özelliğine sahip, genellikle karboksilat grubu içeren ligantlar kullanılmaktadır. Metal karboksilatlar, birçok doğal nesnenin yapısında bulunur ve insan aktivitelerinin çeşitli alanlarında geniş kullanım alanı bulur. Metal proteinler ve diğer biyomoleküllerin bileşenleri olan bu bileşikler, canlı organizmalarda önemli biyokimyasal işlevleri gerçekleştirir, ayrıca hücre içi ve dışı yapıların etkileşiminin, antikor ve birçok enzimin davranışlarının spesifik özelliklerini belirler [6-10].

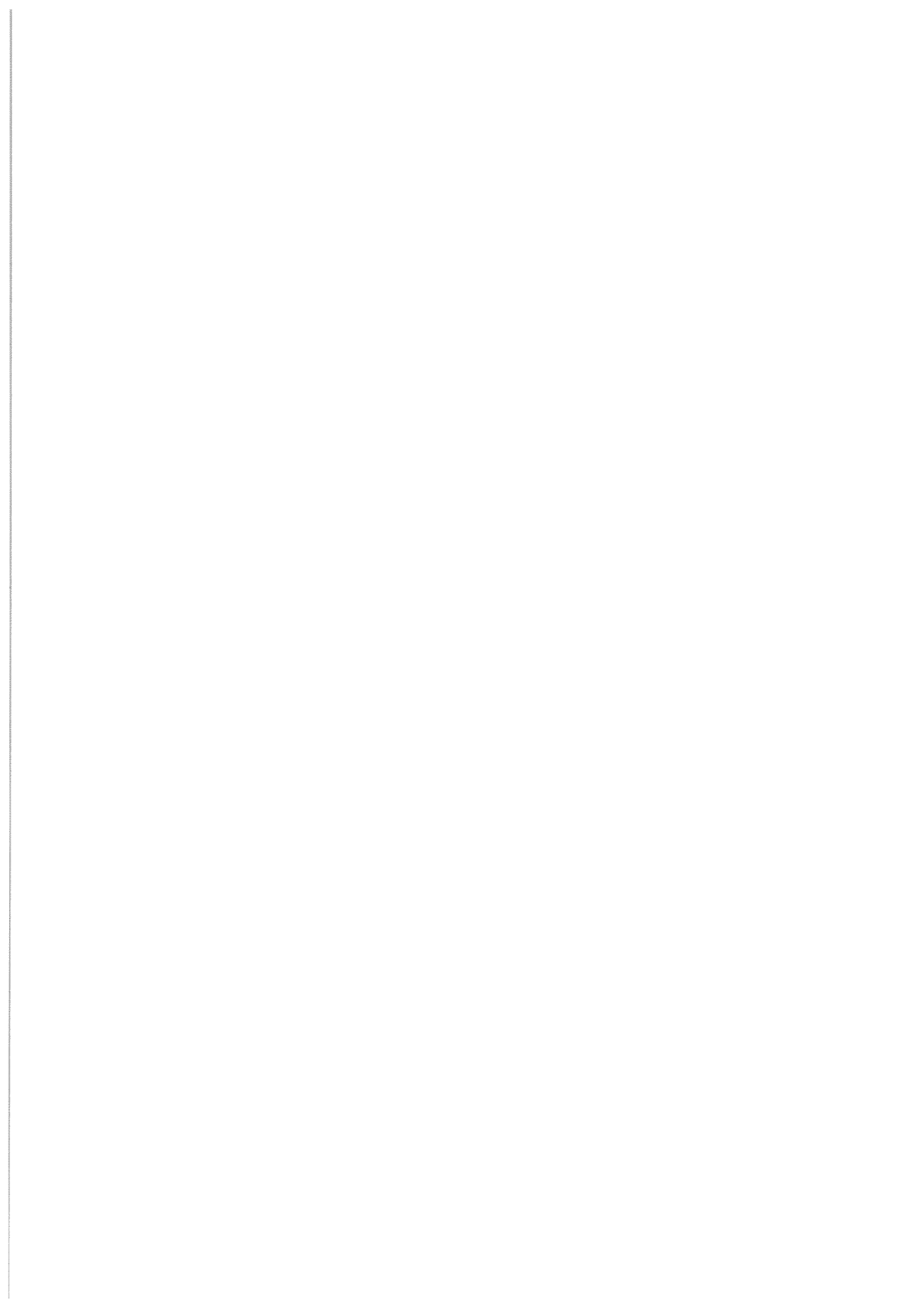
Metal iyonlarına bağlı olarak karboksilik asit anyonları, çeşitli koordinasyonlar ile 1, 2, 3 ve 4 dişli ligantlar gibi davranabilirler. Örneğin geçiş metallerinin monobazik karboksilatları için karboksilat grubunun metale bağlanmasının 19 farklı modu vardır (Şekil 1). Koordinasyon modundaki bu çeşitlilik, çok farklı özelliklere sahip yeni komplekslerin sentezlenmesi açısından çok önemlidir [11-13].



Şekil 1. Karboksilat anyonlarının ligant olarak davranış modları [11-13].

Birçok metal karboksilat türevleri arasında, doymamış karboksilik asitlerin tuzları özel bir yer tutar (akrilik, metakrilik, krotonik, fumarik, malonik, etilen dikarboksilik asit vb.). Doymamış metal karboksilatlar, molekülün organik kısmına kimyasal





olarak bağlı olan bir metal iyonunun ve polimerleŐebilmesi mümkün, çoklu bağa sahip olduğu için tipik metal içeren monomerlerdir. Böyle monomerlerin polimerizasyonuyla elde edilen ürünlerin endüstride çok geniş kullanım alanı (bebek bezleri, bandajlar, tıbbi süngerler, katalizörler, sensörler, ıŐık filtreleri, vb.) bulması nedeniyle yeni metal içeren monomerlerin sentezi ve karakteristik özelliklerinin aydınlatılması oldukça önemlidir [12-19].

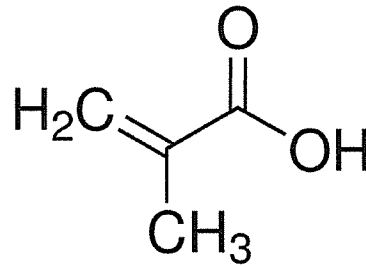
Günümüzde birçok koordinasyon bileşiği sentezlenmekte ve bu bileşiklerin yapıları ve özellikleri çeşitli teknikler (IR, UV-Gr., X- ışınları, manyetik duyarlılık, termik analiz ve elementel analiz gibi) kullanılarak aydınlatılmaya çalıŐılmaktadır.

Bu çalışmada doymamış karboksilli asitlerden olan metakrilik ve akrilik asitin Cu(II) metal iyonu ve imidazol türevli 1,2-dimeim, 4-meim, 2-etil-4-meim ligantları kullanılarak literatüre yeni katılacak komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonu amaç edinilmiŐtir.

## BÖLÜM 2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

### 2.1. Metakrilik Asit ve Özellikleri

Metakrilik asit (maaH), IUPAC adıyla 2-metilpropenoik asit, yapısında bulundurduğu –COOH grubu vasıtasıyla karboksilli asitler sınıfındadır (Şekil 2.1).



Şekil 2.1. Metakrilik asitin açık yapısı

Metakrilik asit, keskin bir kokuya sahip berrak renksiz bir sıvıdır (veya düşük erime noktalı katıdır). Metallere ve dokulara karşı koroziftir. Isınır veya kirlenirse, ekzotermik olarak polimerleştirilebilir. Polimerizasyon kabın içinde gerçekleşirse, kap şiddetle patlayabilir [20].

Metakrilik asit organik çözücüler ve sıcak su içinde çözünür ve karıştırılabilir. Metakrilik asitin esterleri, özellikle metil metakrilat (MAA) ve poli metil metakrilat (PMAA) gibi büyük ölçekte endüstriyel olarak üretilmektedir. Metakrilik asit, Roma papatya yağı içinde az miktarda doğal olarak meydana gelir.

Son yıllarda birçok alanda kullanabilecek biyomalzemelerin geliştirilmesinde hem akademik hem de endüstriyel alanda önemli bir etken olmuştur. Biyobozunur

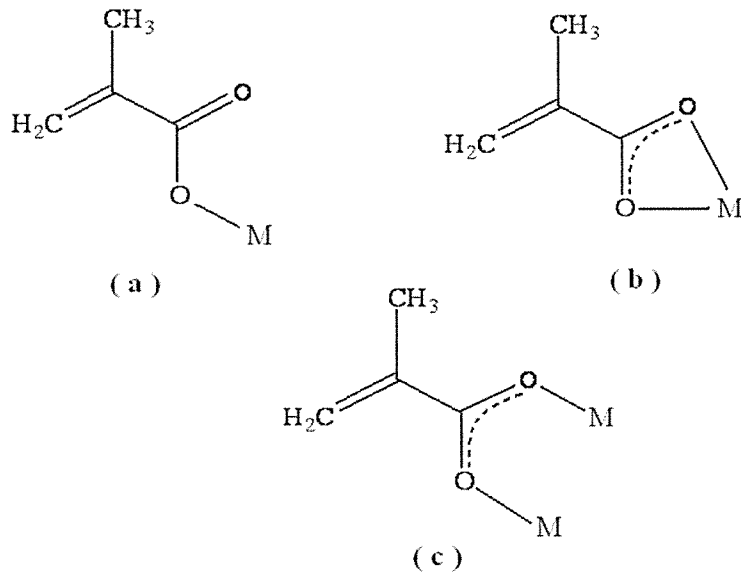
polimerlerden metakrilik asitin ağır metal absorpsiyonunda etkili olabileceği düşünülmektedir [21].

Tablo 2.1. Metakrilik asitin fiziksel özellikleri

Kapalı Formül	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>
Molekül Ağırlığı (g/mol)	86,09
Yoğunluk (g/ml)	1,015
Erime Noktası (°C)	16
Kaynama Noktası (°C)	163
Buhar Basıncı (°C)	25
Koku	Keskin
Parlama Noktası (°C)	67(kapalı kapta)
Renk	Renksiz
Tutuşma Sıcaklığı (°C)	400

## 2.2. Metakrilat'ın Ligant Davranışı

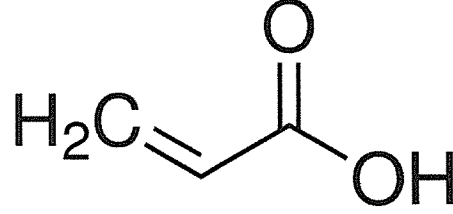
Metakrilik asit bir karboksilli asit olduğundan genel olarak karboksilli asitlerin metallerle yaptığı komplekslerdeki ligant davranışının metakrilik asitin de aynı davranışları göstermesi beklenir. Metakrilik asit, metal komplekslerinde tek dişli, genelde çift dişli ve iki metal arasında köprü ligant olarak davranmaktadır (Şekil 2.2) [22].



Şekil 2.2. Metakrilatın ligant davranışı (a: Tek Dişli, b: Çift Dişli, c: Köprü) [22].

### 2.3. Akrilik asit ve Özellikleri

Akrilik asit (IUPAC: 2-propenoik asit) formülü  $\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$  ile ifade edilen bir organik bileşiktir (Şekil 2.3).



Şekil 2.3. Akrilik asitin açık yapısı

Akrilik asit, belirgin bir keskin kokusu olan renksiz bir sıvıdır. Metaller ve dokulara karşı koroziftir. Ateşe veya sıcaklığa uzun süre maruz kaldığında, polimerizasyona neden olabilir. Polimerizasyon kapalı bir kaptaki gerçekleşirse şiddetli parçalanma meydana gelebilir. İnhibitör (genellikle hidrokinon) polimerleşme eğilimini büyük ölçüde azaltır [23].

Akrilik asit, karboksilik asit terminusa (uca) doğrudan bağlanan vinil grubunu içermekte olan en basit doymamış karboksilik asittir. Alkoller, eterle, su ve kloroform ile karışabilir [24].

Tablo 2.2. Akrilik asitin fiziksel özellikleri

Kapalı Formülü	$\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2$
Molekül Ağırlığı (g/mol)	72,02
Yoğunluk (g/mL)	1,05
Erime Noktası (°C)	13
Kaynama Noktası (°C)	140,9
Buhar Basıncı (°C)	20
Koku	Keskin
Parlama Noktası (°C)	46
Renk	Renksiz
Tutuşma Sıcaklığı (°C)	390

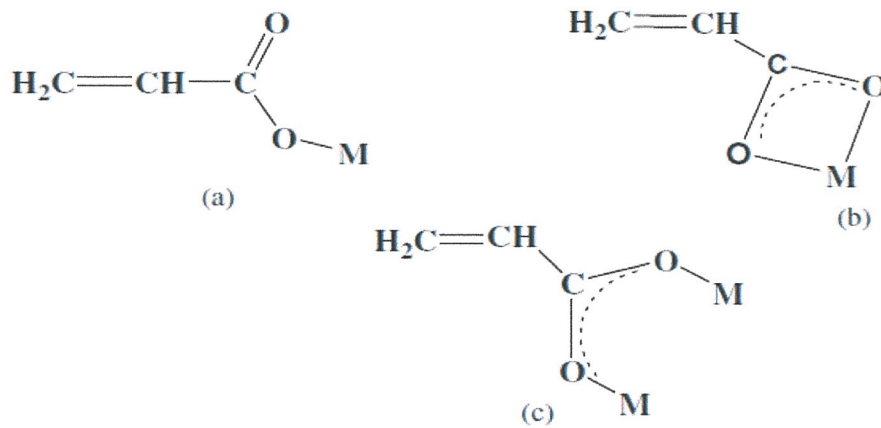
Akrilik asit alkol ile reaksiyona girince ester oluşturacak tipik reaksiyonlara tabi tutulur. Akrilik asit esterleri ve tuzları toplu olarak akrilatlar ya da propenoatlar olarakta bilinmektedir. Akrilik asitin en yaygın alkil esterleri, metil, bütül, etil ve etilheksil akrilatlardır.

Akrilik asit ve onun esterleri çeşitli üretimlerde kullanılan homopolimerler ya da kopolimerleri şekillendirme, bunların çift bağda reaksiyona girmesi suretiyle kendilerini poliakrilik asit oluşturmak üzere veya diğer akrilamid, vinil, stiren ve butadiene monomerleri ile birleştirilerek plastik, yapıştırıcı, kaplama, elastomerler, yanında boyalar ve zemin cilaları elde edilir [25].

Akrilik asit plastikler, boya formülasyonları ve diğer ürünlerin imalatında kullanılır. İnsanlarda cilt, gözler ve mukoza için çok güçlü bir tahriş edicidir. Akrilik asitin insanlardaki üreme, gelişimsel veya kanserojen etkileri hakkında hiçbir bilgi mevcut değildir. Hayvanlar üzerinde yapılan deneylerde kanserojen etki göstermediği belirlenmiştir [26].

#### 2.4. Akrilat'ın Ligant Davranışı

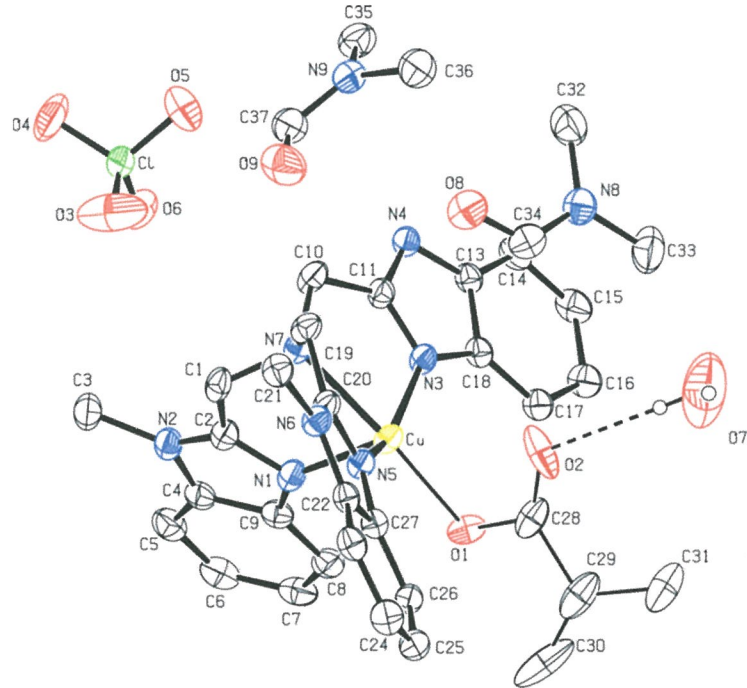
Akrilik asit metakrilik asite benzer şekilde metal komplekslerinde tek dişli, çift dişli ve iki metal arasında köprü ligandı olarak davranmaktadır (Şekil 2.4.) [27].



Şekil 2.4. Akrilik asitin ligant olarak davranışı (a: Tek Dişli, b: Çift Dişli, c: Köprü) [27]

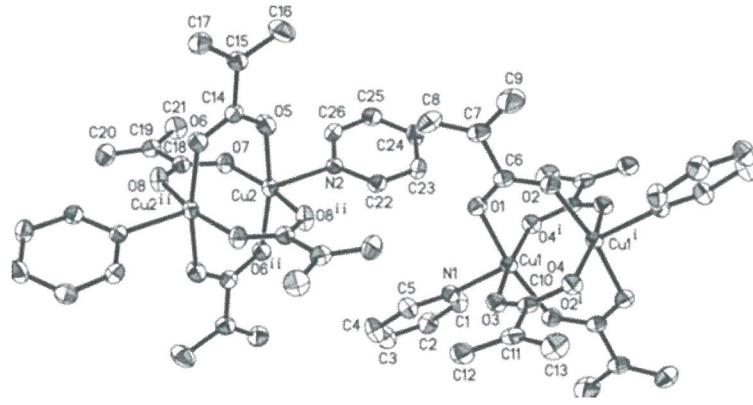
## 2.5. Literatürdeki Bazı Metakrilik ve Akrilik Asit Kompleksleri

Asimetrik birimi Şekil 2.5'te gösterilen kompleksin kristal yapısı, ayrı bir [Cu(Mentb)(2-metakrilat)] kasyonu, bir mol perklorat anyonu, 2 mol DMF molekülü ve yarım mol su molekülünden oluşur. Cu(II) iyonu bir CuN<sub>4</sub>O kromoforu ile beş koordinatlıdır. Mentb ligandı dört dişli bir N verici olarak görev yapar ve 2-metakrilatın karboksilat grupları koordinasyonu tamamlar. Cu(II) merkez atomunun koordinasyon geometrisini en iyi tanımlayan geometri, bozulmuş üçgen bipiramit geometridir [28].



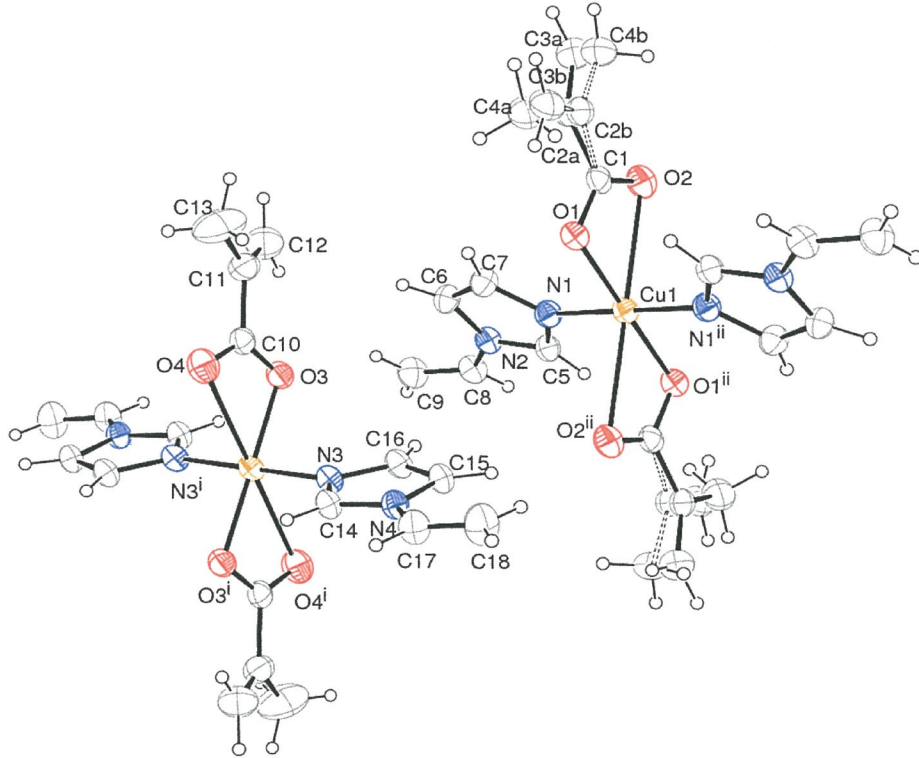
Şekil 2.5. [Cu(Mentb)(2-Metakrilat)](ClO<sub>4</sub>)·2DMF·0,5H<sub>2</sub>O Kompleksinin asimetrik birimi [28]

[Cu<sub>2</sub>{CH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)COO}<sub>4</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>2</sub>] kompleksinin kristal yapısı iki bağımsız binükleer kafes kompleksi içerir ve bunların her biri inversiyon simetriye sahiptir. Her bir dimerde, iki Cu atomuna dört metakrilat grubunun köprü ligant olarak bağlanmasıyla kafes yapı oluşur ve piridin ligantları N atomları vasıtasıyla terminal konumlarındaki Cu atomlarına bağlanır. Her bir Cu atomunun koordinasyon geometrisi bozulmuş kare piramidaldir. Komplekste tüm bağ uzunlukları ve açı değerleri kordinasyon geometrisi ile uyumludur (Şekil 2.6) [29].



Şekil 2.6.  $[\text{Cu}_2\{\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}\}_4(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$  Kompleksinin moleküler yapısı [29]

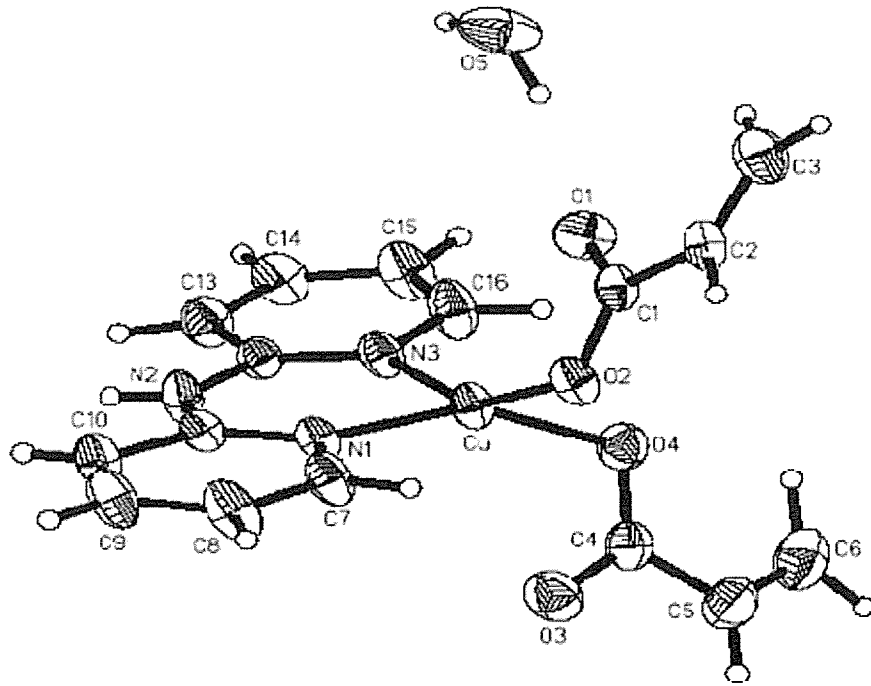
Şekil 2.7’de verilen kompleksin yapısında kristalografik olarak bağımsız kimyasal çevre olarak aynı iki farklı molekül bulunmaktadır. Moleküller inversiyon simetrisine sahiptir ve simetri merkezlerinde Cu atomları bulunmaktadır.  $[\text{Cu}(\text{maa})_2(\text{vim})_2]$  kompleksi çift dişli iki metakrilat anyonundan gelen dört O atomu ve iki 1-vinilimidazol molekülünden gelen iki N atomunun Cu(II) iyonuna koordine olmasıyla oluşmuştur. Komplekste Cu(II) iyonunun koordinasyon çevresi bozulmuş oktahedraldir [30].



Şekil 2.7.  $[\text{Cu}(\text{maa})_2(\text{vim})_2]$  Kompleksinin moleküler yapısı [30]



Bir  $\alpha,\beta$ -doymamış karboksilat ligantı olan akrilat kullanıldığında, nötr  $[\text{Cu}(\text{CH}_2=\text{CHCO}_2)_2(\text{dpa})]\cdot\text{H}_2\text{O}$  kompleks molekülleri oluşmuştur (Şekil 2.8). Bakır(II) atomuna iki tek dişli akrilat ligantından iki oksijen atomu ve şelatlayıcı dpa (dpa=2,2'-dipiridilamin) ligantından gelen iki azot atomu koordine olarak çarpık bir bozulmuş kare düzlemsel koordinasyon geometrisi oluşmuştur. Bakır merkezi ile aksiyel bölgede karboksi oksijen atomları arasında zayıf etkileşimler vardır. Su molekülü kristal örgüsü içinde serbesttir [31].



Şekil 2.8.  $[\text{Cu}(\text{CH}_2=\text{CHCO}_2)_2(\text{dpa})]\text{H}_2\text{O}$  Kompleksinin moleküler yapısı [31]

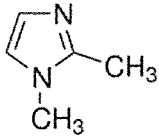
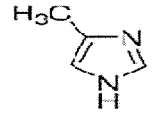
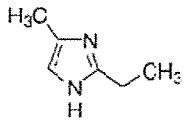
## 2.6. Kullanılan Nötral Ligantlar

İmidazol ve türevlerine biyolojik aktivitesi ve sentetik kimyada yaygın olarak kullanılmasından dolayı büyük bir ilgi duyulmaktadır. İmidazol halkası iki tane azot atomu içermektedir ve azot atomu metal iyonları ile koordine olabilirken, ayrıca da iyi bir hidrojen bağı donörüdür.

İmidazol ve türevi ligantlar kullanılarak elde edilen bileşikler, ilaç sanayi ve biyoloji alanlarındaki çeşitli uygulamalarıyla oldukça ilgi çekici bileşiklerdir. İmidazol tek dişli, çift dişli veya nötral ligant olarak davranmaktadır. İmidazol halkasındaki azot

atomu metal iyonuna koordine olurken, diğ er azot atomu hidrojen bağı donörü olarak davranabilmekte, böylece hidrojen bağı etkileşimleri yoluyla çok boyutlu supramoleküler yapılar elde edilebilmektedir.

Tablo 2.3. Nötral ligantların fiziksel özellikleri

Adı	Formülü	Açık Yapısı	MA (g/mol)	d (g/ml)	E.N. (°C)	K.N. (°C)
1,2-dimetilimidazol (1,2-diMeim)	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub>		96,13	1,084	37 39	204
4-metilimidazol (4-Meim)	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub>		82,11	-	46-48	263
2-etil-4- metilimidazol (2-etil-4-meim)	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub>		110,16	0,975	47-54	292- 295-

## BÖLÜM 3.MATERYAL VE YÖNTEM

### 3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Komplekslerin sentezinde Sigma Aldrich marka akrilik asit, metakrilik asit, 4-metilimidazol, 2-etil-4-metilimidazol, 1,2-dimetilimidazol ve Cu(OH)<sub>2</sub>, çözücü olarak Sartorius Stedim 611 UV marka saf su cihazından alınan ultra saf su ve Sigma Aldrich etanol kullanıldı.

### 3.2. Kullanılan Cihazlar ve Programlar

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

2. Manyetik ölçümler Sherwood Scientific Cambridge, UK manyetik duyarlılık terazisiyle, Gouy yönteminin daha geliştirilmiş bir şekli olan Evans yöntemine göre yapıldı. Numuneler homojen olarak 1,5-2 cm yükseklikte özel tüpüne doldurularak aşağıdaki şekilde manyetik moment ( $\mu$ ) ve tek elektron sayısı ( $n$ ) hesaplandı.

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

$X_g$  : gram duyarlık (C.G.S.)

$l$  : numunenin uzunluğu (cm)

$m$  : numunenin ağırlığı (g)

$R_o$  : boş tüp için okunan değer

$R$  : numune doldurulduktan sonra okunan değer

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

$$X_m = X_g M_A$$

$M_A$  : numunenin molekül ağırlığı

$X_m$  : molar duyarlık

$$\mu_s = 2,828\sqrt{X_m T}$$

$\mu$  : manyetik moment (Bohr Magnetonu)

T : mutlak sıcaklık (K)

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

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

Referans madde olarak  $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  ( $\mu=4,95$  BM) ve  $(NH_4)_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  ( $\mu=2,89$  BM) kullanıldı.

3. Komplekslerin etil alkol-su karışımı ve metil alkol-su karışımı içerisinde hazırlanmış  $10^{-3}$  M'lık çözeltilerinin UV-Vis spektrumları, Thermo Scientific Evluation Array Uv-Vis Spektrofotometresinde 250-900 nm aralığında kaydedildi.

4. Komplekslerin IR spektrumları FT/IR-6600 typeA spektrometresiyle 4000-400  $cm^{-1}$  aralığında kaydedilmiştir

5. Termik analiz çalışmalarında, SII-EXTAR-6000 TG/DTA termik analiz cihazı kullanılarak; TG ve DTA eğrileri aşağıda belirtilen şartlarda eş zamanlı olarak kaydedilmiştir. Komplekslerin termik analiz eğrilerinin alındığı şartlar aşağıdaki gibidir.

Referans : Sinterleşmiş  $\alpha-Al_2O_3$

Isıtma hızı : 10 °C/dak.

Kroze : Platin kroze

Atmosfer : Durgun hava atmosferi

Sıcaklık aralığı : 30-1000 °C

6. X-ışınları tek kristal verileri, grafit monokromatörlü D8-QUEST difraktometresi ile Mo-K $\alpha$  ( $\lambda=0,71073$  Å) ışınması kullanılarak 296 K'de toplandı. Yapılar direk metot ile SHELXS-97 kullanılarak çözüldü [32] ve SHELXL-2013 programı ile en küçük kareler yöntemine ( $F^2$ ) göre arıtıldı [33]. Kristal datalarını toplamak için Bruker APEX2 [34], moleküler grafiklerin çizimi için Mercury 3.9 grafik programı kullanıldı [35].

### 3.3. Komplekslerin Sentezi

#### 3.3.1. [Cu<sub>2</sub>( $\mu$ -aa)<sub>4</sub>(1,2-diMeim)<sub>2</sub>] Kompleksinin Hazırlanması

6 mmol akrilik asit 25 ml susuz etanolde çözüldükten sonra 3 mmol Cu(OH)<sub>2</sub> ilave edilerek oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı üzerinde karıştırılmaya bırakıldı. Karışım etanol buharlaşmaya başlayıncaya kadar ısıtıldı. Üzerine 25 ml saf su ilave edildikten sonra 5 saat karıştırıldı. Üzerine 6 mmol 1,2-dimetilimidazol eklenip 2 saat karıştırıldı. Karışım süzüldü ve karanlık ortamda kristallenmeye bırakıldı. 1 ay sonra yeşil renkte kristaller toplandı.

#### 3.3.2. [Cu(maa)<sub>2</sub>(4-meim)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O] ve [Cu(maa)<sub>2</sub>(2-etil-4-meim)<sub>2</sub>] Komplekslerinin Hazırlanması

6 mmol metakrilik asit 25 ml susuz etanolde çözüldükten sonra 3 mmol Cu tozu ilave edildi ve oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı üzerinde karıştırılmaya bırakıldı. Yaklaşık 30 dakika sonra rengi maviye dönen çözeltiliye 6 mmol 4-metilimidazol veya 2-etil-4-metilimidazolin 10 ml susuz etanolde çözülmesiyle elde edilen çözelti damla damla ilave edildi. Uygun çözücü ortamı kloroform ve hekzan ilave edilerek sağlandı. Karışım süzüldü ve kristallenmeye bırakıldı. Yaklaşık bir hafta içinde kristaller elde edildi.

## BÖLÜM 4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

### 4.1. Elementel Analiz Çalışmaları

Komplekslerin renk, molekül ağırlığı ve elementel analizlerinden elde edilen veriler Tablo 4.1’de verilmiştir. Komplekslerin deneysel ve hesaplanan değerlerinin birbiriyle uyumlu olduğu görülmektedir. Bu veriler bize öngördüğümüz yapıların doğruluğunu göstermektedir. Elementel analiz sonuçlarına göre komplekslerin metal:aa:ligant oranı kompleks 1 için 1:2:1, metal:maa:ligant oranı kompleks 2 ve 3 için 1:2:2 olarak belirlenmiştir.

Tablo 4.1. Komplekslerin renkleri ve elementel analiz verileri

Kompleks	Renk	MA (g/mol)	% C		% N		%H	
			Den.	Hesap.	Den.	Hesap.	Den.	Hesap.
[Cu <sub>2</sub> (μ-aa) <sub>4</sub> (1,2-dimeim) <sub>2</sub> ] (C <sub>22</sub> H <sub>32</sub> N <sub>4</sub> O <sub>8</sub> Cu <sub>2</sub> )	Yeşil	603,56	42,83	43,77	8,90	9,28	5,12	5,34
[Cu(maa) <sub>2</sub> (4-meim) <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O] (C <sub>16</sub> H <sub>24</sub> N <sub>4</sub> O <sub>5</sub> Cu)	Mavi	415,91	46,21	46,20	12,83	13,47	5,14	5,81
[Cu(maa) <sub>2</sub> (2-etil-4-meim) <sub>2</sub> ] (C <sub>20</sub> H <sub>30</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> Cu)	Koyu mavi	454,02	54,20	52,90	11,92	12,34	6,14	6,66

### 4.2. Manyetik Moment Ölçümleri

Komplekslerin Bohr Magnetonu (BM) cinsinden değerlendirilen manyetik moment ölçüm verileri Tablo 4.2’de özetlenmiştir.

Yapılardaki manyetik moment değerini belirleyen, merkezi metal iyonundaki tek elektron sayısıdır. Manyetik moment ölçüm çalışmaları sonucunda  $d^9$  yapılı Cu(II) komplekslerinin paramanyetik olduğu belirlenmiştir.

Tablo 4.2. Komplekslerin manyetik moment verileri

Kompleksler	d elektronu sayısı	n, tek e <sup>-</sup> sayısı	$\mu_s$ , hesaplanan (BM)	$\mu$ , deneysel (BM)
[Cu <sub>2</sub> ( $\mu$ -aa) <sub>4</sub> (1,2-dimeim) <sub>2</sub> ]	$d^9$	2	2,83	1,66
[Cu(maa) <sub>2</sub> (4-meim) <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O]	$d^9$	1	1,73	1,54
[Cu(maa) <sub>2</sub> (2-etil-4-meim) <sub>2</sub> ]	$d^9$	1	1,73	1,46

Manyetik moment değerlerinin yer aldığı Tablo 4.2’de, orbital katkısının bulunmadığı  $d^9$  yapılı tek elektrona sahip [Cu<sub>2</sub>( $\mu$ -aa)<sub>4</sub>(1,2-dimeim)<sub>2</sub>], [Cu(maa)<sub>2</sub>(4-meim)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O] [Cu(maa)<sub>2</sub>(2-etil-4-meim)<sub>2</sub>] komplekslerinin hesaplanan ve deneysel sonuçlar spin manyetik moment değerine oldukça yakındır. Metal iyonlarının çevrelerinde bulunan diğer atom, iyon ve moleküllerin elektrik alanları, elektronların orbital hareketini kısmen veya tamamen bastırabilir. Bunun sonucu olarak, toplam manyetik momente orbital moment katkısı da kısmen veya tamamen bastırılmış olur.

Bir kristal yapıda yinelenen paramanyetik atomların çiftlenmemiş elektronları paralel spinli olarak yönelirlerse, birbirine paralel olan spin manyetik moment vektörlerinin bileşkesinden çok kuvvetli bir manyetik alan oluşur. Böyle maddelere “**ferromanyetik madde**” denir. Kristal yapıdaki paramanyetik atomlar, spin manyetik momentleri birbirinin etkisini yok edecek şekilde dizilmişlerse, madde *antiferromanyetik özellik* gösterir. Geçiş metallerinin kısmen dolu d orbitallerindeki elektronlar bu özelliklere sahip maddelerin oluşmasına neden olurlar.

### 4.3. UV-Vis Çalışmaları

Sentezlenen  $[\text{Cu}_2(\mu\text{-aa})_4(1,2\text{-dimeim})_2]$ ,  $[\text{Cu}(\text{maa})_2(4\text{-meim})_2\text{H}_2\text{O}]$  ve  $[\text{Cu}(\text{maa})_2(2\text{-etil-4-meim})_2]$  komplekslerinin etanol ve metanol içerisinde  $10^{-3}$  M'lık çözeltileri hazırlanarak UV-Vis Spektrum verileri elde edildi. Sonucu kaydedilen veriler Tablo 4.3'te gösterilmiştir. Ayrıca UV-Vis spektrumları Şekil 4.1- 4.3'te gösterilmiştir.

Tablo 4.3.Komplekslerin UV-Vis verileri

Kompleksler	Ligant	$\lambda_{\text{max}}$ (nm); $\epsilon$ ( $\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) <sup>a</sup>	
		d-d	d-d geçişleri
$[\text{Cu}_2(\mu\text{-aa})_4(1,2\text{-dimeim})_2]$	234	714 (93,6)	$\text{dz}^2(\text{a}_1) \rightarrow \text{dx}^2\text{-y}^2(\text{b}_1)$
$[\text{Cu}(\text{maa})_2(4\text{-meim})_2\text{H}_2\text{O}]$	257	688 (57,2)	$\text{dz}^2(\text{a}_1) \rightarrow \text{dx}^2\text{-y}^2(\text{b}_1)$
$[\text{Cu}(\text{maa})_2(2\text{-etil-4-meim})_2]$	249, 266	697 (64,8)	${}^2\text{Eg} \rightarrow {}^2\text{T}_2\text{g}$

<sup>a</sup>εdeğerleri parantez içinde verilmiştir.

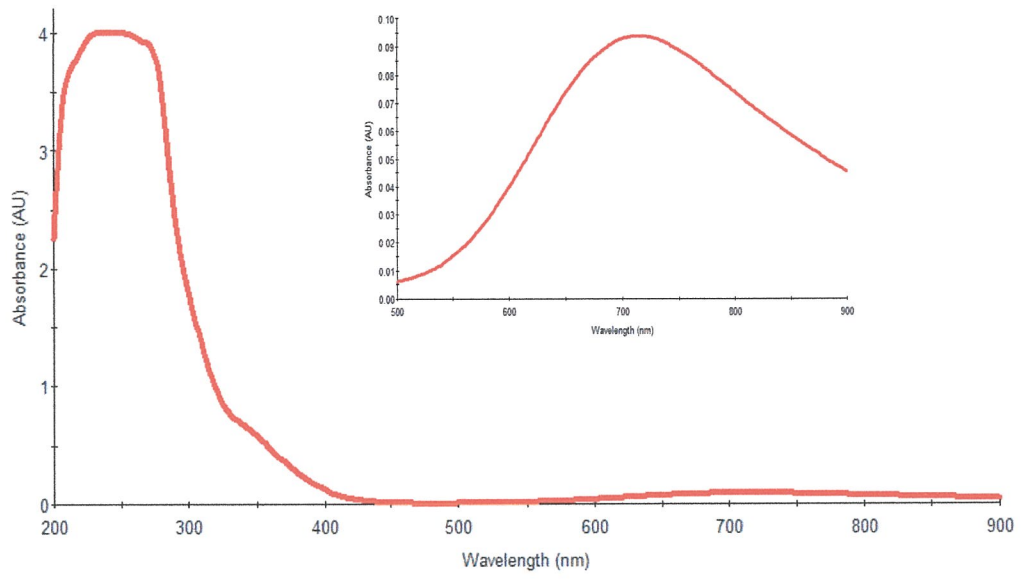
Komplekslerin UV-Vis spektrumları genel olarak değerlendirildiğinde, 234-266 nm aralığında metakrilik asit, akrilik asit, 1,2-dimetilimidazol, 4-metilimidazol ve 2-etil-4-metilimidazol ligantlarına ait yüksek şiddetli  $\pi \rightarrow \pi^*$  ve  $\text{n} \rightarrow \pi^*$  geçişlerine ait pikler ve 688-714 nm aralığında  $\text{d}^9$  elektronik yapılı Cu(II) metalinin d-d geçişlerine ait pikler görülmektedir. Literatürde yer alan Cu(II) komplekslerinin UV-Vis spektrumu incelendiğinde görünür bölgede d-d geçişine ait tek pik gözlenir [36].

$[\text{Cu}_2(\mu\text{-aa})_4(1,2\text{-dimeim})_2]$  kompleksinde merkez atom kare piramit geometrili olduğundan kompleksin UV-Vis spektrumunda 714 nm'de ( $\epsilon=93,6 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) gözlenen pik  $\text{dz}^2(\text{a}_1) \rightarrow \text{dx}^2\text{-y}^2(\text{b}_1)$  geçişine aittir.

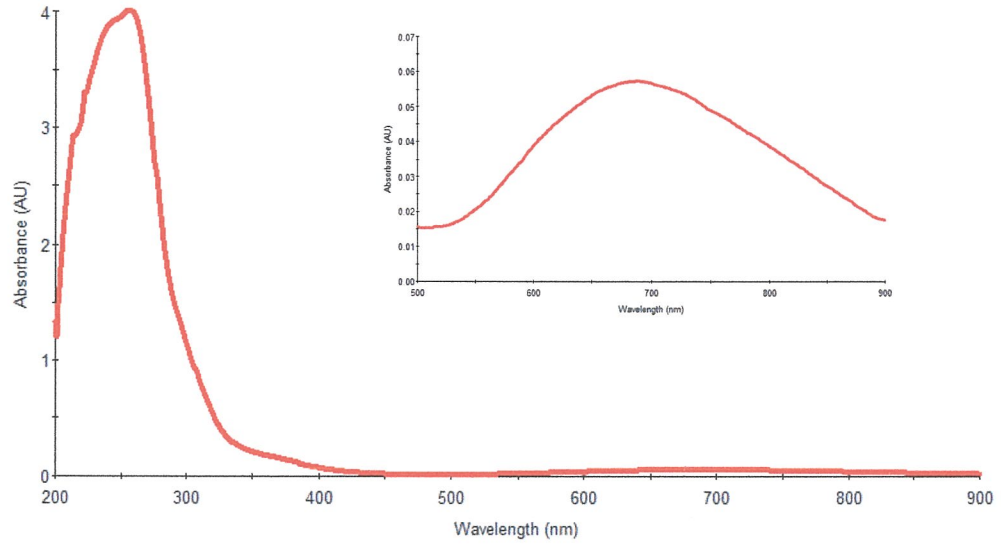


[Cu(maa)<sub>2</sub>(4-meim)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O] kompleksinde UV-Vis spektrumunda 688 nm'de ( $\epsilon=57,2$  Lmol<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>) gözlenen tek pik karepiramit geometriye sahip Cu(II) merkez atomunun  $dz^2(a_1) \rightarrow dx^2-y^2(b_1)$  geçişine aittir.

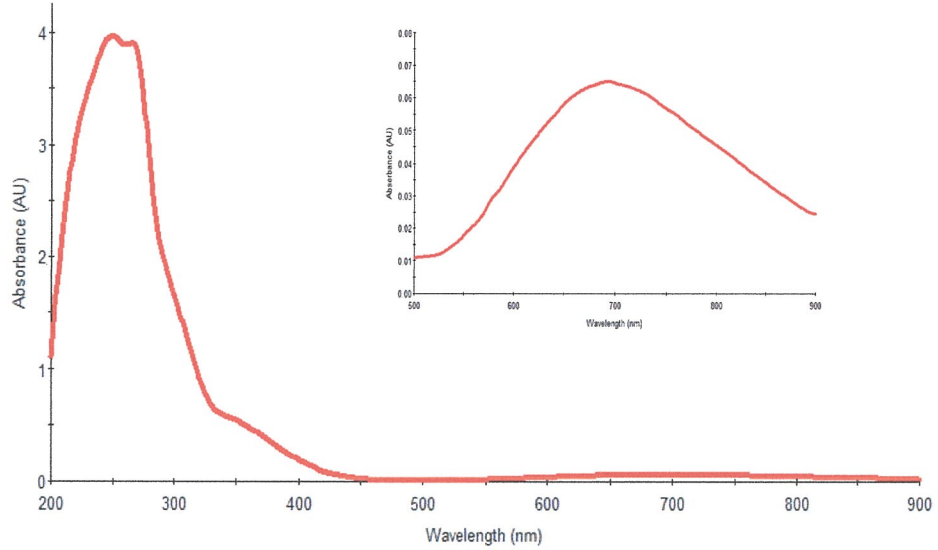
[Cu(maa)<sub>2</sub>(2-etil-4-meim)<sub>2</sub>] kompleksinde Cu(II) merkez atomu oktahedral geometriye sahip olduğundan UV-Vis spektrumunda 697 nm'de ( $\epsilon=64,8$  Lmol<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>) gözlenen yayvan pik  $^2T_{2g} \rightarrow ^2E_g$  geçişine aittir.



Şekil 4.1. [Cu(μ-aa)<sub>4</sub>(1,2-diMeim)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O] Kompleksinin UV-Vis spektrumu



Şekil 4.2. [Cu(maa)<sub>2</sub>(4-meim)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O] Kompleksinin UV-Vis spektrumu



Şekil 4.3. [Cu(maa)<sub>2</sub>(2-etil-4-meim)<sub>2</sub>] Kompleksinin UV-Vis spektrumu

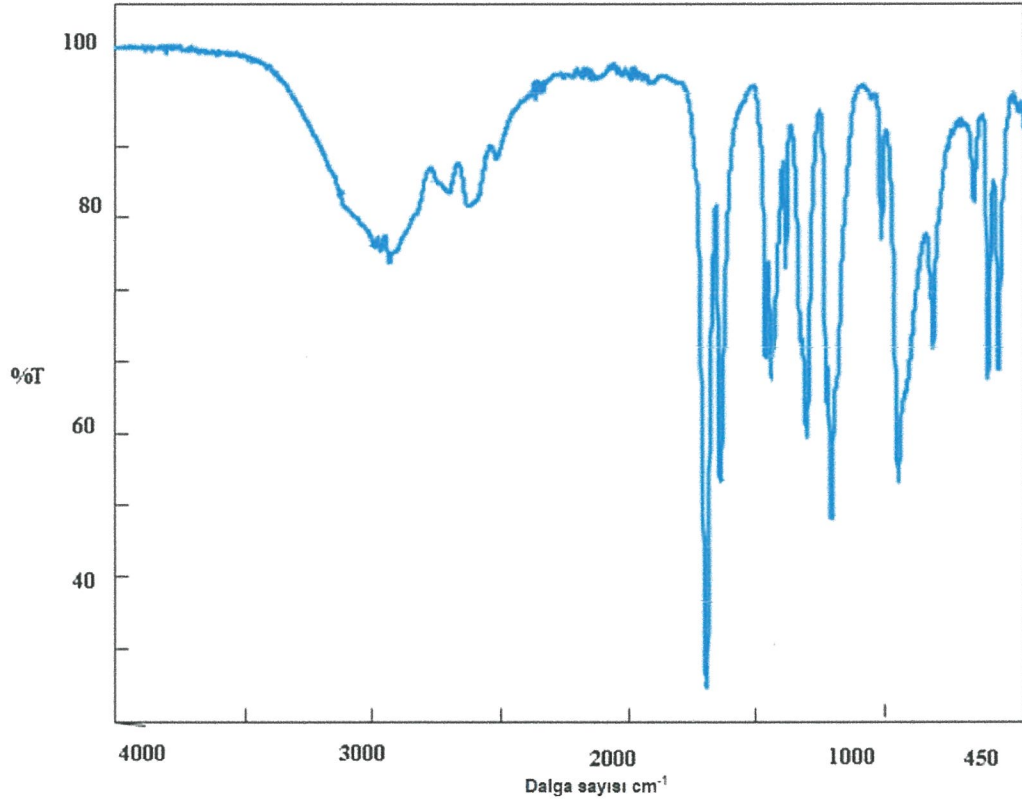
#### 4.4. IR Spektroskopisi Çalışmaları

Sentezlenen komplekslerin IR spektrumları incelenip karakteristik absorpsiyon pikleri belirlenerek, komplekslerin yapılarıyla spektrumlar arasındaki ilişki incelendi. Metakrilik asit ve akrilik asitin IR spektrumu Şekil 4.4 ve Şekil 4.5'te, komplekslerin

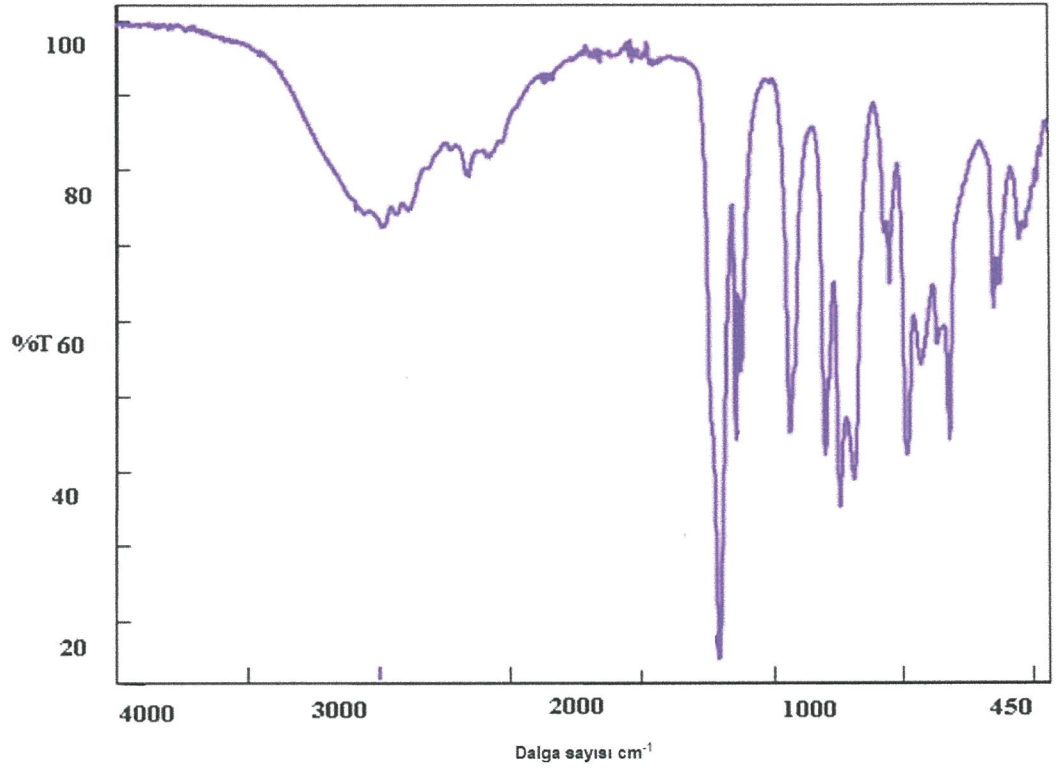
IR spektrumları Şekil 4.6-8'de verilmiştir. IR spektrumlarından elde edilen önemli gerilme titreşimlerine ait frekans ( $\text{cm}^{-1}$ ) değerleri Tablo 4.4'te verilmiştir.

Metakrilik asitin IR spektrumu (Şekil 4.4) incelendiğinde O-H gerilme titreşimine ait yayvan pikin  $3106 \text{ cm}^{-1}$ 'de geldiği görülmüştür. Alifatik C-H gerilme titreşimi  $2964 \text{ cm}^{-1}$  ve  $2769 \text{ cm}^{-1}$ 'de, asimetric ve simetric C=O gerilme titreşimlerine ait pikler sırasıyla  $1687 \text{ cm}^{-1}$  ve  $1624 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenmiştir.

Şekil 4.5'te akrilik asitin IR spektrumu incelendiğinde merkezi  $3100 \text{ cm}^{-1}$  olan yayvan pik O-H gerilme titreşimlerine aittir. Alifatik C-H gerilme titreşimi  $2889 \text{ cm}^{-1}$  ve  $2814 \text{ cm}^{-1}$ 'de gelmiştir. Spektrumda  $1698 \text{ cm}^{-1}$ 'de görünen şiddetli pik asimetric C=O gerilme titreşimini göstermektedir. Simetric C=O gerilme titreşimine ait pik ise  $1636 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenmiştir.



Şekil 4.4. Metakrilik asitin IR spektrumu



Şekil 4.5. Akrilik asitin IR spektrumu

Tablo 4.3. Ligantların ve komplekslerin IR spektrum verileri

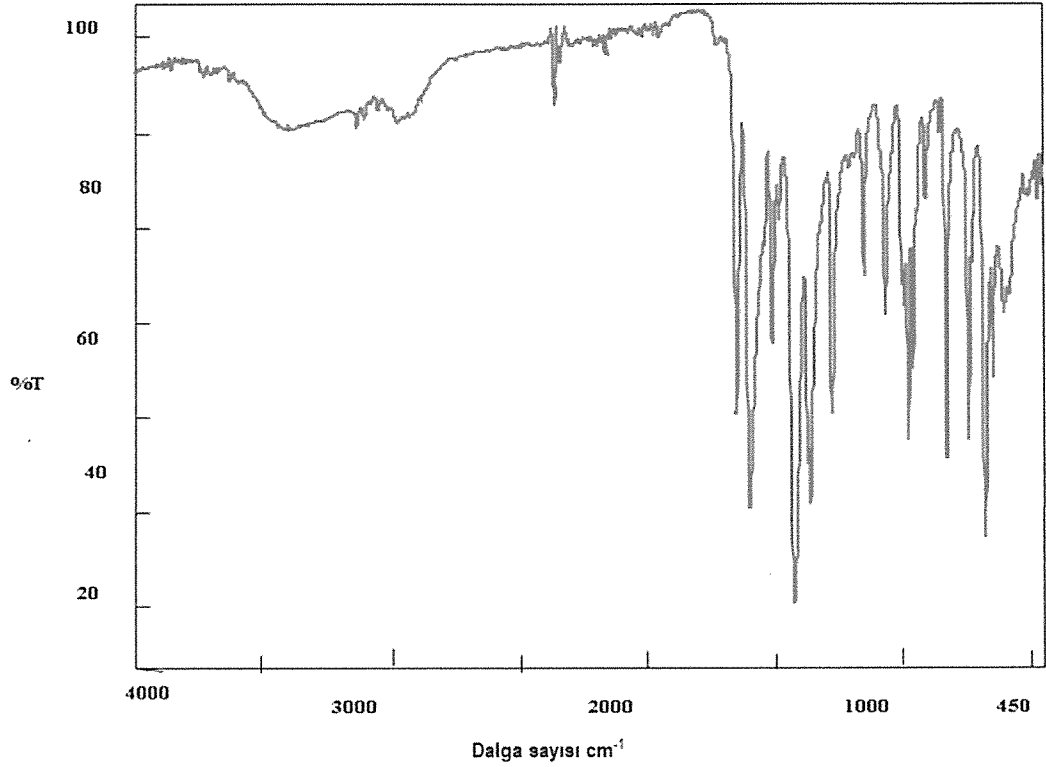
Kompleksler	OH	NH- imd	ν <sub>arom</sub> (CH)	ν <sub>alifa</sub> (CH)	C=C/ C=N	ν <sub>asym</sub> (COO)	ν <sub>sym</sub> (COO)	Δν
Na-akrilat								134
Na-metakrilat								146
[Cu <sub>2</sub> (μ-aa) <sub>4</sub> (1,2-dimeim) <sub>2</sub> ]		3129- 3100	3046	2970	1647	1596	1442	154
[Cu(maa) <sub>2</sub> (4-meim) <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O]	3298	3151	3061	2766	1643	1571	1375	196
[Cu(maa) <sub>2</sub> (2-etil-4-meim) <sub>2</sub> ]		3141- 3113	3034	2947	1648	1572	1514	58

İmidazol türevi ligantların N-H gerilme titreşimlerine ait pikler spektrumun 3151-3110 cm<sup>-1</sup> aralığında, C=N gerilme titreşimlerine ait pikler ise C=C gerilme titreşimleriyle aynı bölgede beklenmekte olup spektrumun 1648 cm<sup>-1</sup> ve 1643 cm<sup>-1</sup> aralığında gözlenmiştir.

Sentezlenen komplekslerin IR spektrumları incelendiğinde akrilik ve metakrilik asite ait O-H pikinin kaybolduğu gözlenmiştir. Bu durum komplekslerde akrilik ve metakrilik asitin kompleksleşme esnasında asidik protonunu kaybettiğini ve komplekslerde anyonik olarak yer aldığını göstermektedir. Ayrıca akrilik ve metakrilik asite ait sırasıyla 1698 cm<sup>-1</sup> ve 1687 cm<sup>-1</sup>'de gelen asimetric C=O gerilme titreşimlerinin, sentezlenen komplekslerin IR spektrumunda görülmemesi, komplekslerde akrilat ve metakrilat liganının metale koordine olduğunu ve böylece C=O gerilme titreşimlerinin daha düşük frekansa kaydıklarını göstermektedir.

Karboksilat oksijenlerinin metali nasıl koordine ettiğini belirlemek için, komplekslerin infrared spektrumlarında gözlenen karboksilat grubunun asimetric ve simetric karbonil gerilme titreşimleri arasındaki fark ( $\Delta\nu$ ), [ $\Delta\nu = \nu_{\text{asim}}(\text{COO}) - \nu_{\text{sim}}(\text{COO})$ ], kullanılmaktadır. Kompleksler için elde edilen bu  $\Delta\nu$  değeri ile, serbest veya Na(K)-karboksilatın  $\Delta\nu$  değeri karşılaştırılarak sonuca ulaşılmaya çalışılır. Monokarboksilik asitlerle yapılan çalışmalarda; karboksilik asitin iki oksijeni üzerinden farklı iki metale koordine olduğu ve köprü olarak davrandığı durumlarda  $\Delta\nu$  değerinin sodyum tuzuna yakın olduğu, tek dişli koordinasyonda (bir çeşit ester oluşumu)  $\Delta\nu$ 'nün, iyonik değerden daha büyük olduğu, karboksilato grubunun iki oksijeninin de aynı metali koordine ettiğinde (şelat oluşumu) ise, daha düşük  $\Delta\nu$  değerlerinin gözlendiği rapor edilmiştir [37-38]. Akrilik ve metakrilik asitin sodyum tuzuna ait  $\Delta\nu$  değerleri sırasıyla 134 cm<sup>-1</sup> ve 146 cm<sup>-1</sup>'dir [39].

Kompleks oluşumlarını açıklamak için kesin sonuçlar X-ışını tek kristal çalışmalarıyla bölüm 4.6'da ortaya konmuştur.

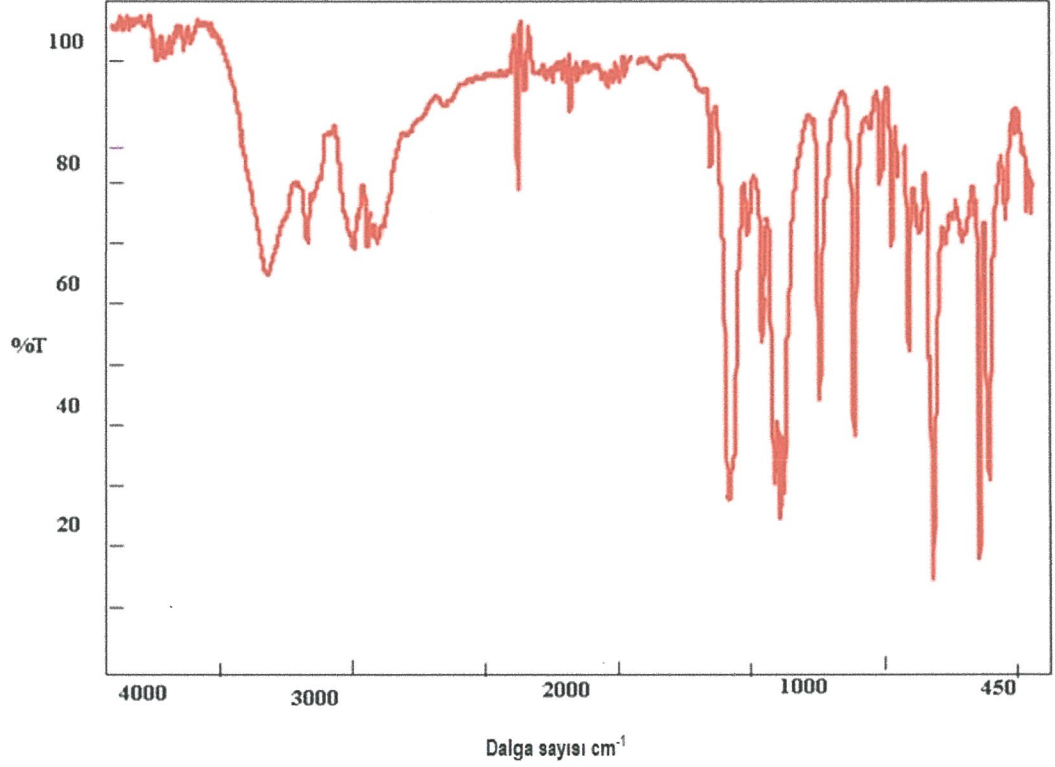


Şekil 4.6.  $[\text{Cu}_2(\mu\text{-aa})_4(1,2\text{-dimeim})_2]$  Kompleksinin IR spektrumu

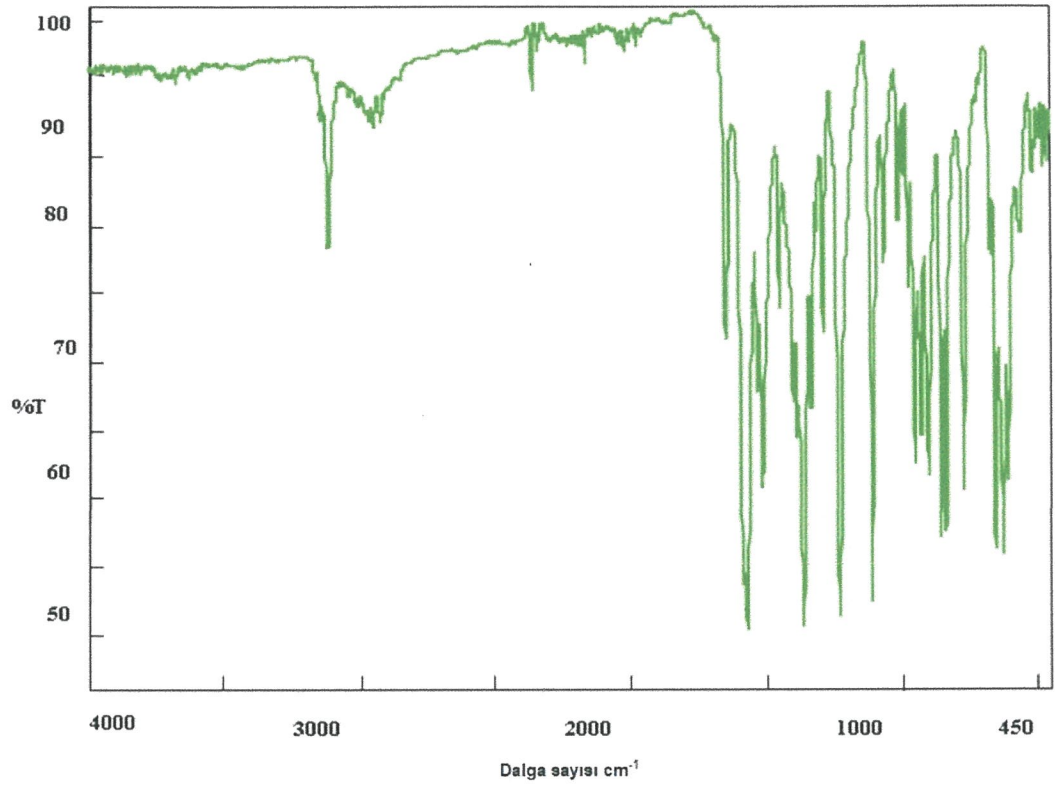
Şekil 4.6'da verilen  $[\text{Cu}_2(\mu\text{-aa})_4(1,2\text{-dimeim})_2]$  kompleksinin IR spektrumu incelendiğinde;  $3129\text{ cm}^{-1}$  ve  $3100\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen pikler imidazolün N-H gerilmesinden ileri gelmektedir.  $3046\text{ cm}^{-1}$ 'deki pik aromatik C-H gerilme titreşimine,  $2970\text{ cm}^{-1}$ 'deki pik ise alifatik C-H gerilme titreşimine aittir. IR spektrumunda asimetrik ve simetrik C=O gerilme titreşimleri sırasıyla  $1596\text{ cm}^{-1}$  ve  $1442\text{ cm}^{-1}$ 'de ( $\Delta\nu = 154\text{ cm}^{-1}$ ) gelmiştir.  $\Delta\nu$  değerinin akrilik asitin sodyum tuzunun  $\Delta\nu$  değerine yakın olduğu görülmektedir. Buna göre akrilat ligantının köprü ligant olarak metale koordine olduğu söylenebilir.

$[\text{Cu}(\text{maa})_2(4\text{-Meim})_2\text{H}_2\text{O}]$  kompleksinin Şekil 4.7'de gösterilen IR spektrumu incelendiğinde;  $3298\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen pikin akua ligandının O-H gerilmesine ait olduğu görülmektedir.  $3151\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen pik 4-metilimidazolün N-H gerilmesinden kaynaklanmaktadır.  $3061\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen pikin aromatik C-H gerilme titreşiminden,  $2978\text{ cm}^{-1}$  ve  $2920\text{ cm}^{-1}$ 'deki piklerin ise alifatik C-H gerilme titreşiminden ileri geldiği düşünülmektedir.  $1571\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen pik asimetrik

C=O gerilme titreşimini  $1375\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen pik ise simetrik C=O gerilme titreşimini göstermektedir. Bu komplekse ait  $\Delta\nu$  değerinin ( $196\text{ cm}^{-1}$ ) Na-metakrilatın  $\Delta\nu$  değerinden ( $146\text{ cm}^{-1}$ ) daha büyük olması metakrilat liganının metale tek dişli koordine olduğu göstermektedir.



Şekil 4.7.  $[\text{Cu}(\text{maa})_2(4\text{-Meim})_2\text{H}_2\text{O}]$  Kompleksinin IR spektrumu



Şekil 4.8. [Cu(maa)<sub>2</sub>(2-etil-4-meim)<sub>2</sub>] Kompleksinin IR spektrumu

[Cu(maa)<sub>2</sub>(2-etil4-Meim)<sub>2</sub>] kompleksinin IR spektrumunda 3141-3113 cm<sup>-1</sup> aralığında görülen titreşimler 2-etil-4-metilimidazolün N-H gerilmesinden kaynaklanmaktadır. Aromatik ve alifatik C-H gerilmesinden kaynaklanan pikler sırasıyla 3034 cm<sup>-1</sup> ve 2947 cm<sup>-1</sup>'de gözlenmektedir. 1572 cm<sup>-1</sup> ve 1514 cm<sup>-1</sup>'de asimetrik ve simetrik C=O gerilme titreşimlerine ait pikler gözlenmiştir (Şekil 4.8.).

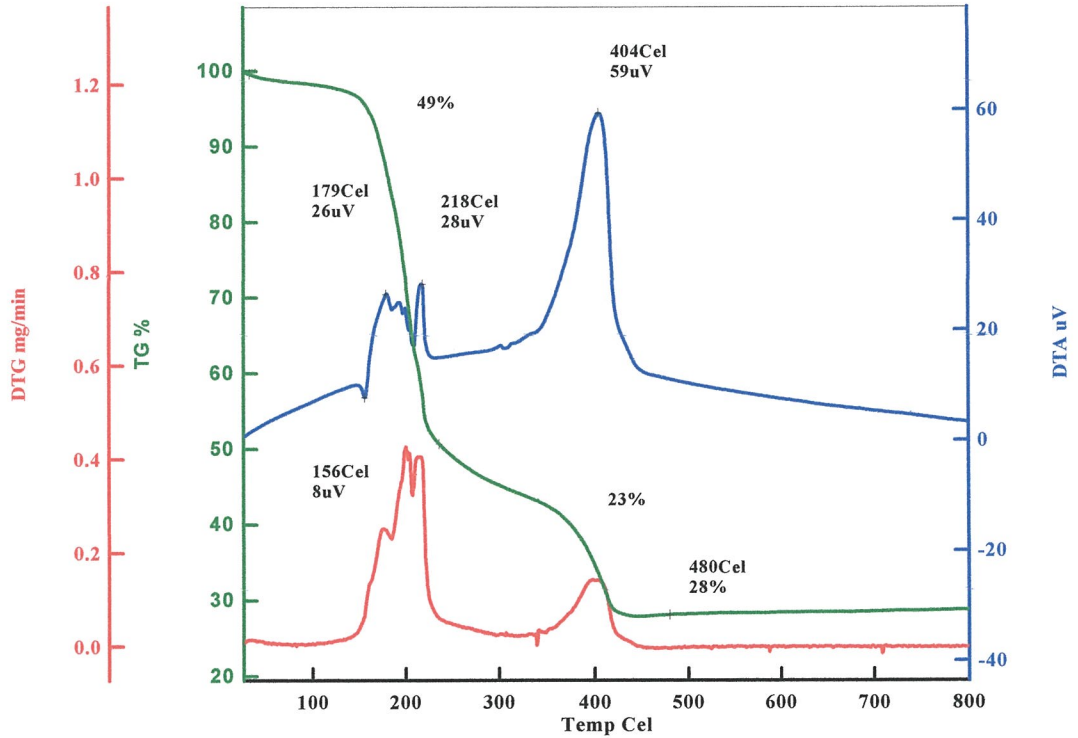
#### 4.5. Termik Analiz Çalışmaları

Sentezlenen komplekslerinin eş zamanlı TG ve DTA eğrileri Bölüm 3.2'de verilen şartlarda kaydedildi. Komplekslerin termik analiz eğrilerinden elde edilen termoanalitik sonuçlar Tablo 4.5'te, termik analiz eğrileri ise sırasıyla Şekil 4.9–4.11'de verilmiştir.



#### 4.5.1. $[\text{Cu}_2(\mu\text{-aa})_4(1,2\text{-dimeim})_2]$ Kompleksi

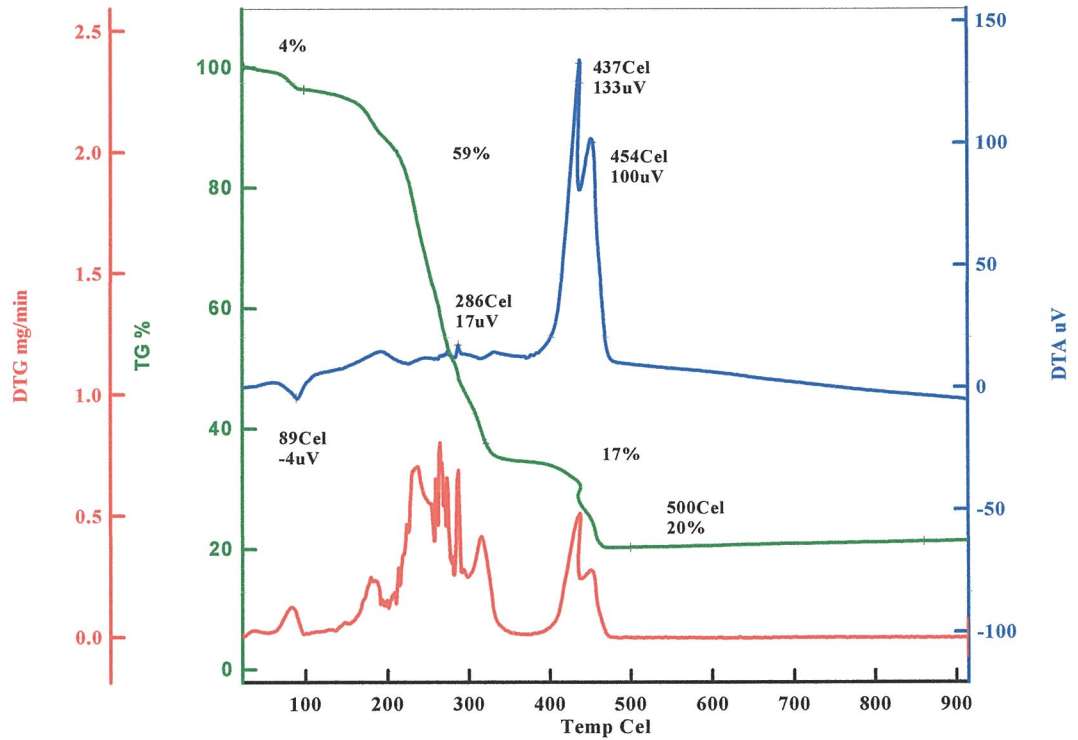
$[\text{Cu}_2(\mu\text{-aa})_4(1,2\text{-dimeim})_2]$  kompleksinin bozunmasına ilişkin termik analiz eğrileri Şekil 4.9'da verilmiştir. Kompleksin bozunması iki basamakta gerçekleşmektedir. İlk basamakta 131-248 °C aralığında 2 mol 1,2-dimetilimidazol ve 1,5 mol akrilat ligandı yapıdan uzaklaşmaktadır. Bu bozunma basamağına DTA eğrisinde sırasıyla 156 °C, 179 °C ve 218 °C sıcaklık değerlerinde ilki endotermik diğer ikisi ekzotermik pikler eşlik etmektedir (teorik = % 49,5; deneysel = % 49). 248-480 °C sıcaklık aralığında gerçekleşen ikinci bozunma basamağında ise 2,5 mol akrilat ligandı yapıdan uzaklaşmaktadır (teorik = % 24,1; deneysel = % 23,0). Ekzotermik olarak gerçekleşen bu bozunma DTA eğrisinde 404 °C'ye karşılık gelmektedir. Son bozunma ürünü olarak 2 mol CuO ve yanmamış karbon kalıntısı olduğu söylenebilir (teorik değer = % 26,4; deneysel = % 28).



Şekil 4.9.  $[\text{Cu}_2(\mu\text{-aa})_4(1,2\text{-dimeim})_2]$  Kompleksinin termik analiz eğrileri

#### 4.5.2 [Cu(maa)<sub>2</sub>(4-meim)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O] Kompleksi

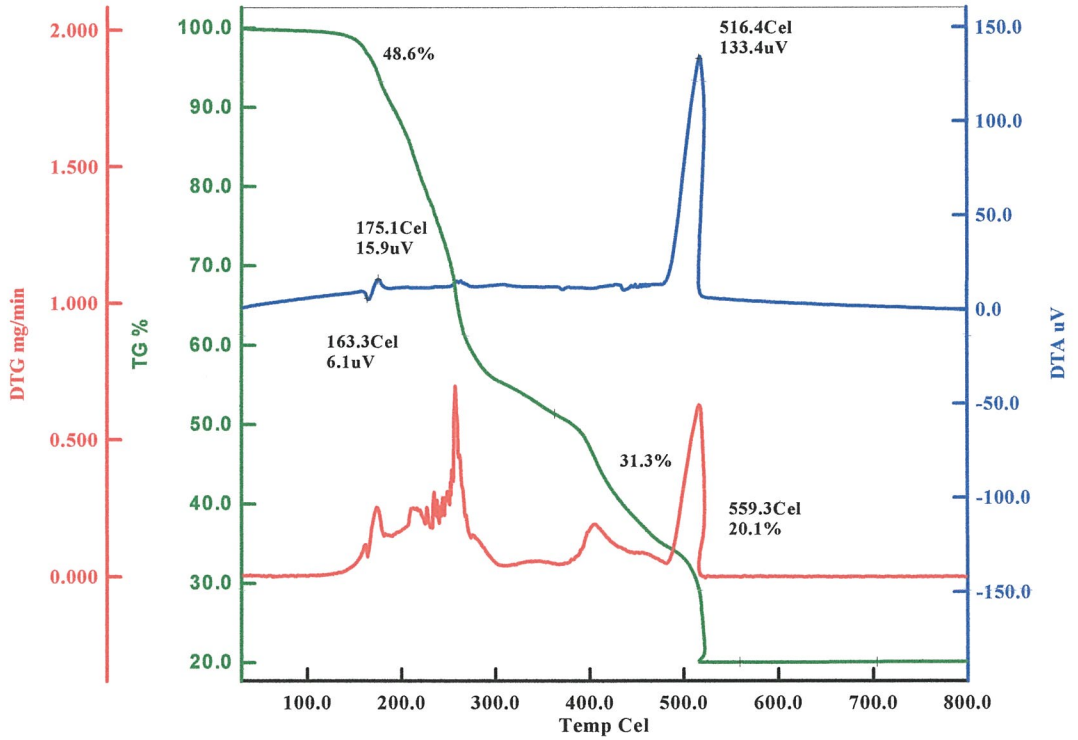
[Cu(maa)<sub>2</sub>(4-meim)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O] kompleksinin termik analiz eğrileri incelendiğinde kompleksin üç basamakta bozunduğu gözlenmektedir (Şekil 4.10). İlk basamakta (56-99 °C) endotermik olarak gerçekleşen bozunma ile yapıdan akua ligantı uzaklaşmaktadır. Bu olay DTA eğrisinde 89 °C'ye karşılık gelmektedir (teorik = % 4,3; deneysel = % 4,0). İkinci basamakta 99-321 °C sıcaklık aralığında 2 mol 4-metilimidazol ligantı ile 1 mol metakrilat ligantı ekzotermik (DTA<sub>max</sub> = 286 °C) olarak yapıdan uzaklaşmaktadır (teorik = % 59,9; deneysel = % 59). Son basamakta ise 321-500 °C aralığında (DTA<sub>maks.</sub> = 437 °C (ekzo.), 454 °C (ekzo.)) 1 mol metakrilat ligantı geride CuO'ü bırakarak yapıdan uzaklaşmaktadır (teorik değer = % 16,6; deneysel = % 17). Toplam kütle kaybında teorik ve deneysel değerler uyumludur (teorik = % 80,8; deneysel = % 80).



Şekil 4.10. [Cu(maa)<sub>2</sub>(4-meim)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O] Kompleksinin termik analiz eğrileri

#### 4.5.3. [Cu(maa)<sub>2</sub>(2-etil-4-meim)<sub>2</sub>] Kompleksi

[Cu(maa)<sub>2</sub>(2-etil-4-meim)<sub>2</sub>] kompleksinin bozunmasına ilişkin termik analiz eğrileri Şekil 3.11’de verilmiştir. Kompleksin bozunması iki basamakta gerçekleşmektedir. İlk basamakta 128-363 °C aralığında 2-etil-4-metilimidazol ligandı yapıdan tamamen uzaklaşmaktadır (teorik = % 48,5; deneysel = % 48,6). Bu olaya eşlik eden DTA<sub>max</sub> değerleri sırasıyla 163 °C (endo.) ve 175 °C (ekzo.)’dir. İkinci basamakta ise 363-559 °C sıcaklık aralığında metakrilat ligandı yapıdan uzaklaşmaktadır. Ekzotermik olarak gerçekleşen bu olay DTA eğrisinde 516 °C’e karşılık gelmektedir (Teorik = % 33,9; deneysel = % 31,3). Toplam kütle kaybı değerlerine bakıldığında teorik değer deneysel değerden fazladır (teorik = % 82,4; deneysel = % 79,9). Bu durumda son bozunma ürünü olarak CuO’in yanısıra yanmadan kalan karbon olduğu düşünülmektedir.



Şekil 4.11. [Cu(maa)<sub>2</sub>(2-etil-4-meim)<sub>2</sub>] Kompleksinin termik analiz eğrileri

Tablo 4.4. Komplekslerin TG ve DTA eğrilerinden elde edilen termoanalitik verileri

Kompleksler	Bozunma Basamağı	Sıcaklık Aralığı (°C)	DTA <sub>max</sub> (°C) <sup>a</sup>	Kütle Kaybı (%)		Toplam Kütle Kaybı (%)		Kalan Ürün
				Deneysel	Teorik	Deneysel	Teorik	
[Cu <sub>2</sub> (μ-aa) <sub>4</sub> (1,2dimeim) <sub>2</sub> ]	1	131-248	156(+)	49	49,5	73		CuO + C <sub>(k)</sub>
	2	248-480	179(-) 218(-)	23	24,1	73	73,6	
[Cu(maa) <sub>2</sub> (4-meim) <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O]	1	56-99	89(+)	4	4,33			CuO
	2-	99-321	286 (-)	59	59,9			
	3	321-500	437(-) 454(-)	17	16,6	80	80,8	
[Cu(maa) <sub>2</sub> (2-etil-4-meim) <sub>2</sub> ]	1	128- 363	163(+), 175(-)	48,6	48,5			CuO + C <sub>(k)</sub>
	2	363-559	516(-)	31,3	33,9	79,9	82,4	

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

#### 4.6. X-Işımları Tek Kristal Çalışmaları

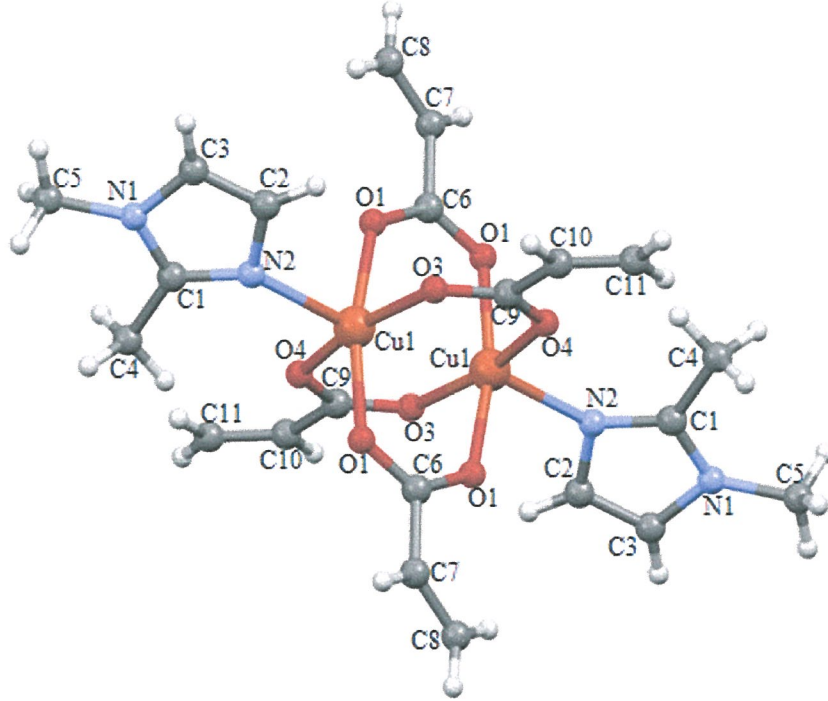
Komplekslerin X-ışını tek kristal çalışmalarıyla ilgili kristalografik veriler Tablo 4.5'te verilmiştir.

Tablo 4.5. Komplekslere ait kristal veri yapısı ve arıtma parametreleri

Kompleksler	1	2	3
Kimyasal Formül	C <sub>22</sub> H <sub>32</sub> N <sub>4</sub> O <sub>8</sub> Cu <sub>2</sub>	C <sub>16</sub> H <sub>24</sub> N <sub>4</sub> O <sub>5</sub> Cu	C <sub>20</sub> H <sub>30</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> Cu
Molekül Ağırlığı	603,56	413,91	454,02
Kristal Sistemi	Monoklinik	Monoklinik	Monoklinik
Uzay Grubu	P2 <sub>1</sub> /n	P2 <sub>1</sub> /n	C2/c
<i>a</i> (Å)	9,979 (3)	11,2009 (11)	12,313 (2)
<i>b</i> (Å)	8,132 (2)	14,0613 (12)	10,499 (2)
<i>c</i> (Å)	16,642 (5)	13,0725 (13)	18,325 (4)
$\alpha$ (°)			
$\beta$ (°)	98,289 (10)	97,216 (3)	101,475 (13)
$\gamma$ (°)			
Birim hücre hacmi ( <i>V</i> (Å <sup>3</sup> ))	1336,4(7)	2042,6 (3)	2321,7 (8)
Birim Hücredeki Molekül SayısıZ	2	4	4
Hesaplanan Yoğunluk ( <i>D<sub>c</sub></i> (Mg m <sup>-3</sup> ))	1,500 Mg m <sup>-3</sup>	1,346 Mg m <sup>-3</sup>	1,299 Mg m <sup>-3</sup>
Soğurma Katsayısı ( $\mu$ (mm <sup>-1</sup> ))	1,64	1,10	0,97
Veri Toplanan $\theta$ aralığı (°)	2,8–26,3°	2,9–28,1°	3,2–20,8°
Ölçülen Yansımaya Sayısı			
Bağımsız Yansımaya Sayısı		10158	
<i>R</i> <sub>int</sub>	0,069	0,082	0,187
Uyum Derecesi (S)	1,07	1,06	1,11
R[F <sup>2</sup> >2 $\sigma$ (F <sup>2</sup> )/ wR(F <sup>2</sup> )	0,034/0,082	0,068/ 0,219	0,1117/ 0,345
En yüksek artık ve eksik elektron yoğunluğu $\Delta\rho_{\max}/\Delta\rho_{\min}$ (eÅ <sup>-3</sup> )	0,33/-0,30	0,88/ -0,84	1,01/-0,82

#### 4.6.1. [Cu<sub>2</sub>(μ-aa)<sub>4</sub>(1,2-dimeim)<sub>2</sub>] Kompleksi

Tablo 4.5’de kompleksin kristal verileri seçilmiş bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağları Tablo 4.6’da verilmiştir. Kompleksin moleküler yapısı Şekil 4.12’de, R<sub>4</sub><sup>2</sup> (28) halka yapısı Şekil 4.13’te gösterilmiştir.



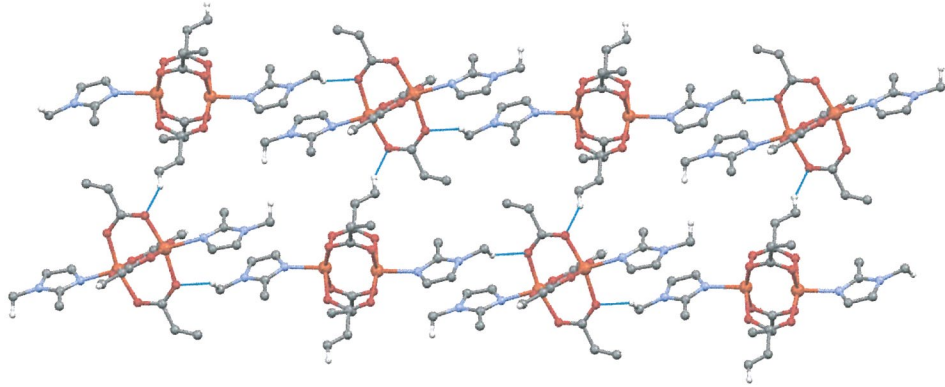
Şekil 4.12. [Cu<sub>2</sub>(μ-aa)<sub>4</sub>(1,2-dimeim)<sub>2</sub>] Kompleksinin moleküler yapısı

Kompleks Şekil 4.12.’de görüldüğü gibi 1,2-dimeim ligantından gelen iki azot atomu [N2 ve N2<sup>i</sup>] ve akrilat ligantından gelen dört oksijen atomunun [O1, O2, O3<sup>i</sup> ve O4<sup>i</sup>] merkezdeki iki Cu atomuna koordine olmasıyla oluşmuş çift çekirdekli kafes yapısındadır. Bu tip yapılar karboksil grubu içeren ligantların Cu(II) iyonu ile oluşturduğu koordinasyon bileşiklerinde oldukça yaygındır ve pedal tipi yapı olarak adlandırılmaktadır. Akrilat anyonları çift dişli köprü ligant olarak bağlanırken 1,2-dimeim molekülleri tek dişli bağlanmıştır. Cu(II) iyonları beşli koordinasyona sahiptir. Beşli koordinasyonda yapının kare piramit ya da üçgen çift piramit olduğu tau yapı faktörüyle belirlenir. Tau = Beta - Alfa / 60 ile hesaplanır. Tau yapı faktörü 1’e yaklaştıkça yapının üçgen çift piramit, 0’a yaklaştıkça yapının karepiramit

olduğu rapor edilmiştir [40]. Komplekste tau yapı faktörünün 0,14 olması yapının karepiramit geometride olduğunu göstermektedir.

Kompleksteki Cu-O1 bağ uzunluğu 1,9525 (10) iken Cu-N bağ uzunluğu 2,0029 (12) Å'dur. Kompleksteki O2 atomu Cu(II) iyonuna zayıf bir şekilde koordine olmuştur ve Jahn-Taller etkisi nedeniyle Cu-O2 bağ uzunluğu 2,738 (2) Å olup mevcut Cu-O bağlarından daha uzundur.

Komplekste C-H...O hidrojen bağlarının kombinasyonu, 29 üyeli R<sub>4</sub><sup>4</sup> halka yapısını oluşturmaktadır (şekil 4.13).



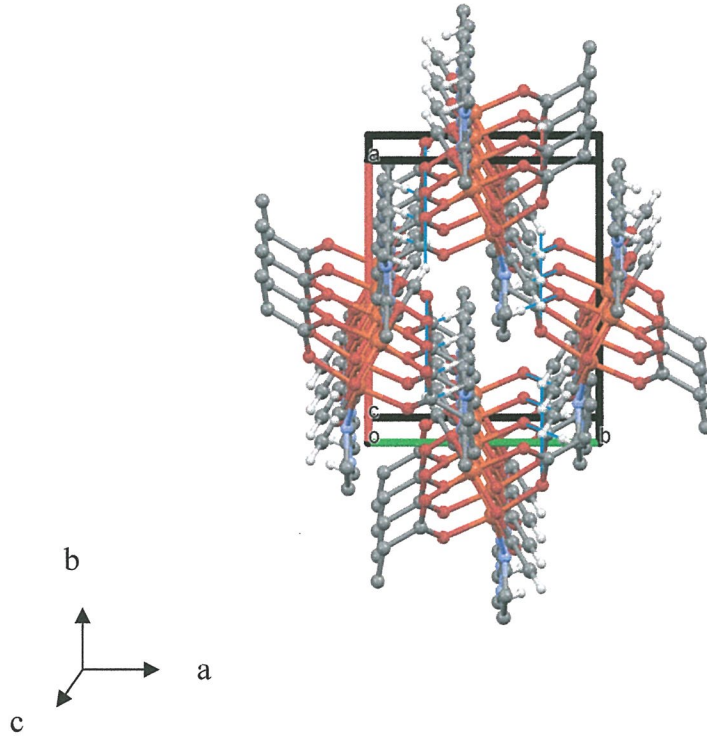
şekil 4.13. [Cu<sub>2</sub>(μ-aa)<sub>4</sub>(1,2-dimeim)<sub>2</sub>] Kompleksinde C-H...O hidrojen bağlarının halka oluşumu

Tablo 4.6.  $[\text{Cu}_2(\mu\text{-aa})_4(1,2\text{-dimeim})_2]$  Kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları (Å) ve açıları (°) ve hidrojen bağları

<b>Bağ Uzunlukları</b>					
N1-Cu1	2,0029(12)	O1-Cu1	1,9525(10)	O2-Cu1	2,738 (2)
O1-Cu1-O2	53,02(3)	O1-Cu1-N1	91,08(5)		
<b>Hidrojen Bağları</b>					
D-H···A	D-H	H···A	D···A	D-H···A	
C6—H6···O1	0,93	2,47	3,038 (2)	120	
N2—H2···O2 <sup>i</sup>	0,86	1,91	2,7513 (17)	166	

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

Paketlenme şekline bakıldığında Cu atomlarının c eksenine boyunca arka arkaya konumlandığı görülmektedir (Şekil 4.14).



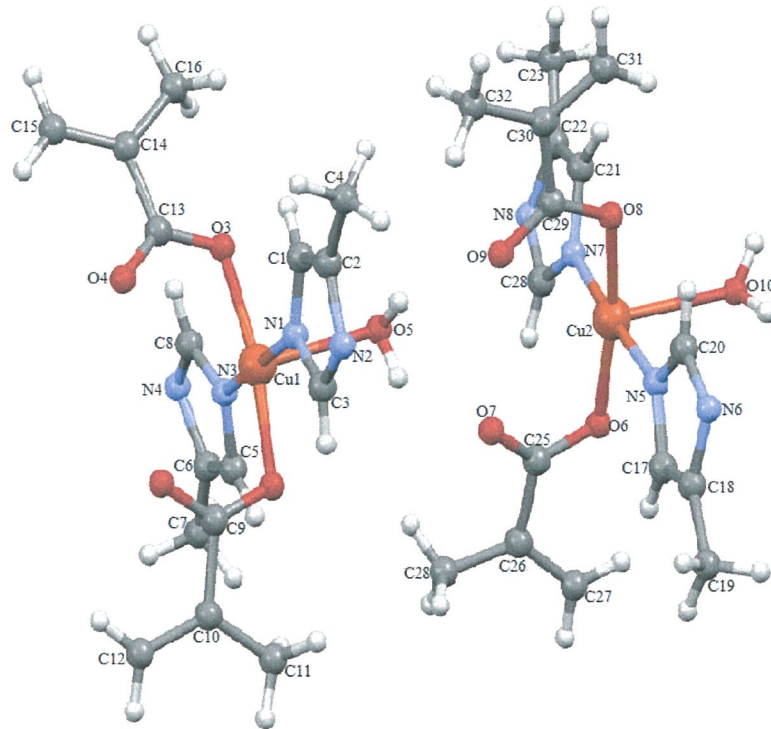
Şekil 4.14.  $[\text{Cu}_2(\mu\text{-aa})_4(1,2\text{-dimeim})_2]$  Kompleksinin c eksenine boyunca paketlenme şekli



#### 4.6.2. [Cu(maa)<sub>2</sub>(4-meim)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O] Kompleksi

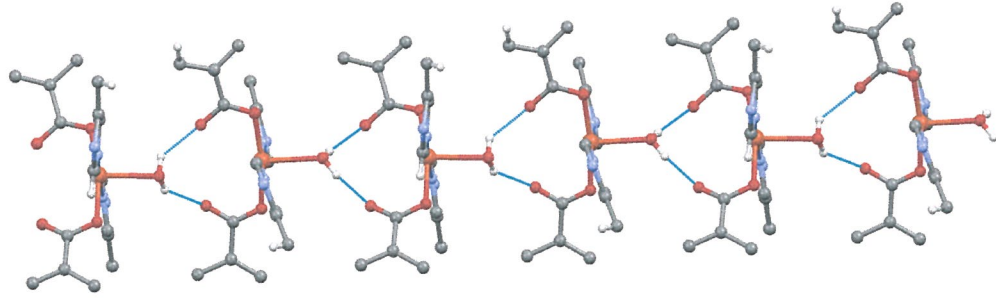
Tablo 4.5’de kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağları Tablo 4.7’de verilmiştir. Kompleksin moleküler yapısı Şekil 4.15’te, R<sub>3</sub><sup>3</sup> (10) halka yapısı Şekil 4.16’da gösterilmiştir.

Şekil 4.15’te görüldüğü gibi kompleksin yapısında kristalografik olarak bağımsız, kimyasal çevre olarak aynı iki farklı molekül bulunmaktadır. Kompleksteki her molekül iki metakrilat anyonu, iki nötral 4-meim ve bir akua ligantının Cu(II) iyonlarına koordine olmasıyla oluşmuştur. Her bir Cu(II) iyonunun iki tane tek dişli 4-meim ligantından gelen iki azot atomu [N1 ve N1<sup>i</sup>] ve iki tane tek dişli metakrilat ligantından gelen iki oksijen atomu [O1, O3] tarafından koordine edilmesiyle bozulmuş kare piramit geometriye sahip olduğu görülmüştür. Tau yapı faktörü 0,12 olarak hesaplandığından Cu(II) merkez atomunun kare piramit geometriye sahip olduğunu doğrulamaktadır.



Şekil 4.15. [Cu(maa)<sub>2</sub>(4-meim)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O] Kompleksinin moleküler yapısı

Kompleksteki Cu-O1 bağ uzunluğu 1,988 (6) iken Cu-N bağ uzunluğu 1,984 (7) Å'dur. Kompleksteki O3 atomu Cu(II) iyonuna zayıf bir şekilde koordine olmuştur ve Jahn-Teller etkisi nedeniyle Cu-O3 bağ uzunluğu 2,738(2) Å olup mevcut Cu-O bağlarından daha uzundur.



Şekil 4.16. [Cu(maa)<sub>2</sub>(4-meim)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O] Kompleksinde C-O...H hidrojen bağlarının halka oluşumu

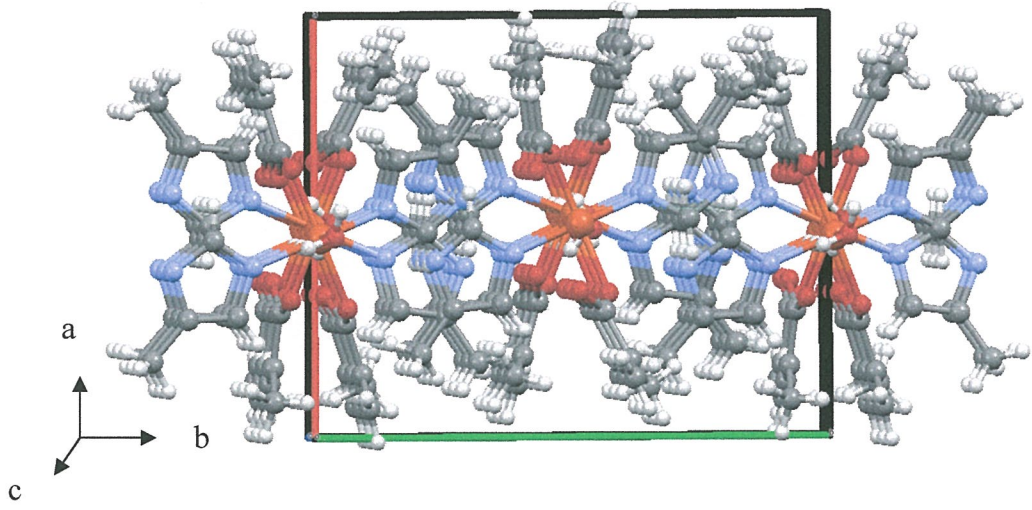
Komplekste C-O... H hidrojen bağlarının kombinasyonu, 10 üyeli R<sub>2</sub><sup>2</sup> halka yapısını oluşturmaktadır (Şekil 4.16).

Tablo 4.7. [Cu(maa)<sub>2</sub>(4-meim)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O] Kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları (Å) ve açıları (°) ve hidrojen bağları

<b>Bağ Uzunlukları</b>					
N1-Cu1	1,984 (7)	O1-Cu1	1,988 (6)	O3-Cu1	1,996 (6)
O1-Cu1-O3	169,5(3)	O1-Cu1-N1	91,8 (3)		
<b>Hidrojen Bağları</b>					
D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A	
O5—H5B...O7	0,86 (3)	2,03 (10)	2,631 (11)	127 (11)	
O5—H5A...O9	0,84 (3)	2,05 (3)	2,755 (9)	142 (4)	
O10—H10A...O2i	0,84 (3)	1,98 (4)	2,719 (10)	146 (7)	
O10—H10B...O4i	0,85 (3)	1,92 (5)	2,694 (9)	152 (9)	

(i)  $-x+1, -y+1, -z+1$

Paketlenme şekline bakıldığında Cu atomlarının c eksenini boyunca arka arkaya konumlandığı görülmektedir (Şekil 4.17).

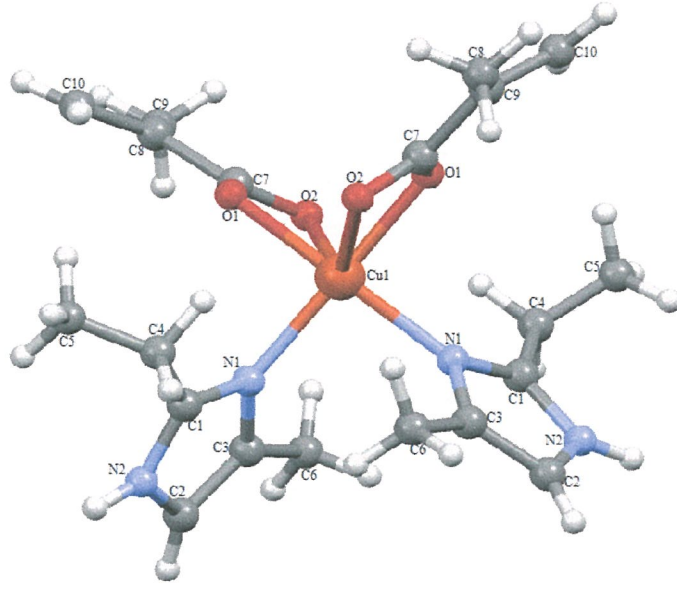


Şekil 4.17.  $[\text{Cu}(\text{maa})_2(4\text{-meim})_2\text{H}_2\text{O}]$  Kompleksinin c eksenine boyunca paketlenme şekli

#### 4.6.3. $[\text{Cu}(\text{maa})_2(2\text{-etil-4-meim})_2]$ Kompleksi

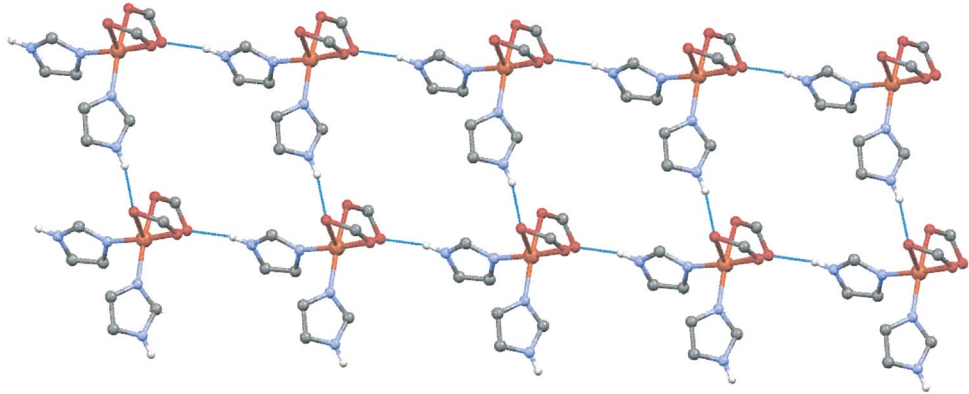
Kompleksün kristal verileri Tablo 4.5’de seçilmiş bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağları Tablo 4.8’de verilmiştir. Kompleksün moleküler yapısı Şekil 4.18’de,  $R_4^4$  (24) halka yapısı Şekil 4.19’da ve paketlenme şekli Şekil 4.20’de gösterilmiştir.

$[\text{Cu}(\text{maa})_2(2\text{-etil-4-meim})_2]$  kompleksinin asimetrik birimi iki 2-etil-4 metilimidazol ligandı ve iki metakrilat ligandı içermektedir. Merkezdeki Cu(II) iyonunun iki azot atomu [N1 ve N1<sup>i</sup>] ve dört oksijen atomu [O1, O2, O1<sup>i</sup> ve O2<sup>i</sup>] tarafından koordine edilmesiyle bozulmuş oktahedral geometriye sahip olduğu görülmüştür. Komplekste metakrilat O1 ve O2 atomları üzerinden çift dişli ligant olarak, 2-etil-4 metilimidazol ligandı ise tersiyer azot atomu üzerinden tek dişli olarak Cu(II) merkez atomuna koordine olmuştur.



Şekil 4.18.  $[\text{Cu}(\text{maa})_2(2\text{-etil-4-meim})_2]$  Kompleksi moleküler yapısı

Komplekste ki Cu-O1 bağ uzunluğu 1,977 (7) iken Cu-N bağ uzunluğu 1,988 (8) Å'dur. Kompleksteki O2 atomu Cu(II) iyonuna zayıf bir şekilde koordine olmuştur ve Jahn-Teller etkisi nedeniyle Cu-O2 bağ uzunluğu 2,738(2) Å olup mevcut Cu-O bağlarından daha uzundur.



Şekil 4.19.  $[\text{Cu}(\text{maa})_2(2\text{-etil-4-meim})_2]$  Kompleksinde N-H...O hidrojen bağlarının halka oluşumu

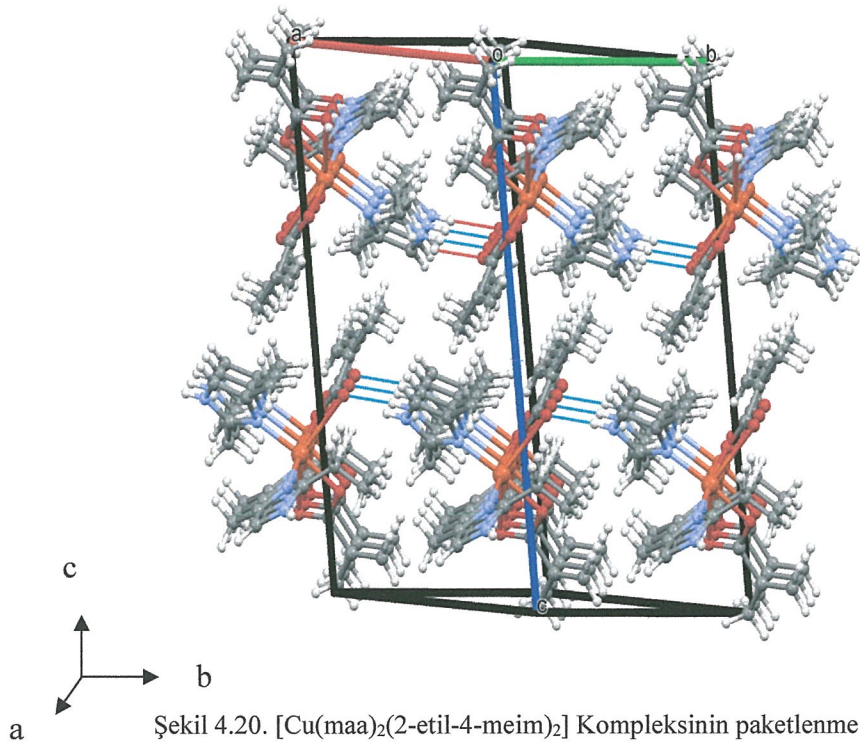
Komplekste N-H...O hidrojen bağlarının kombinasyonu, 24 üyeli  $R_4^4$  halka yapısını oluşturmaktadır (Şekil 4.19).

Tablo 4.8. [Cu(maa)<sub>2</sub>(2-etil-4-meim)<sub>2</sub>] Kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları (Å) ve açıları (°) ve hidrojen bağları

Bağ Uzunlukları				
N1-Cu1	1,988 (8)	O1-Cu1	1,977 (7)	O2-Cu1
O1-Cu1-O1	91,9 (4)	O1-Cu1-N1	88,8 (3)	
Hidrojen Bağları				
D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
C6—H6A...O2	0,96	2,60	3,48 (2)	153
N2—H2...O2 <sup>i</sup>	0,86	1,96	2,800 (12)	166

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

Paketlenme şekline bakıldığında Cu atomlarının a ile b eksenlerinin köşegeni doğrultusunda konumlandığı görülmektedir (Şekil 4.20).



## BÖLÜM 5. SONUÇ

Bu çalışmada metakrilik ve akrilik asitin literatürde bulunmayan 3 yeni  $[\text{Cu}_2(\mu\text{-aa})_4(1,2\text{-dimeim})_2]$  (1),  $[\text{Cu}(\text{maa})_2(4\text{-meim})_2\text{H}_2\text{O}]$  (2),  $[\text{Cu}(\text{maa})_2(2\text{-etil-4-meim})_2]$  (3) kompleksleri sentezlendi, yapıları X-ışınları tek kristal yöntemiyle aydınlatıldı, spektroskopik ve termal özellikleri incelendi.

Komplekslerin oda sıcaklığında manyetik momentleri ölçülerek spin manyetik momentleri hesaplandı. Sentezlenen komplekslerin paramanyetik oldukları belirlendi.

Komplekslerin UV-Vis spektrumları incelendiğinde 234-269 nm aralığında ligantların yüksek şiddetli  $\pi \rightarrow \pi^*$  ve  $n \rightarrow \pi^*$  geçişlerine ait pikler, 688-714 nm aralığında ise metalin d-d geçişine ait pikler gözlemlendi.  $[\text{Cu}_2(\mu\text{-aa})_4(1,2\text{-dimeim})_2]$  ve  $[\text{Cu}(\text{maa})_2(4\text{-meim})_2\text{H}_2\text{O}]$  komplekslerine ait görünür bölgedeki pikin  $d_{z^2}(a_1) \rightarrow dx^2-y^2(b_1)$  geçişine,  $[\text{Cu}(\text{maa})_2(2\text{-etil-4-meim})_2]$  kompleksinde gözlenen pikin  ${}^2T_{2g} \rightarrow {}^2E_g$  geçişine karşılık geldiği belirlendi.

Sentezlenen komplekslerin benzer IR spektrum özelliklerine sahip oldukları gözlemlendi. IR spektrumlarında metakrilik ve akrilik asitin O-H gerilme titreşimine ait pikin kaybolması, metakrilik ve akrilik asitin kompleksleşme esnasında asidik protonunu kaybettiğini ve komplekslerde anyonik olarak yer aldığını gösterdi.

Sentezlenen komplekslerde metakrilik ve akrilik asit ligantına ait  $\nu_{\text{asim}}(\text{COO})$  ve  $\nu_{\text{sim}}(\text{COO})$  titreşimlerinin koordinasyon nedeni ile düşük frekanslara kaydıkları gözlemlendi ve elde edilen piklerin literatürle uyumlu olduğu belirlendi.

Sentezlenen komplekslerin termik analiz eğrileri incelendiğinde,  $[\text{Cu}_2(\mu\text{-aa})_4(1,2\text{-dimeim})_2]$ ,  $[\text{Cu}(\text{maa})_2(4\text{-meim})_2\text{H}_2\text{O}]$  ve  $[\text{Cu}(\text{maa})_2(2\text{-etil-4-meim})_2]$  komplekslerinin sırasıyla iki, üç ve iki bozdukları gözlemlendi.  $[\text{Cu}_2(\mu\text{-aa})_4(1,2\text{-dimeim})_2]$  ve  $[\text{Cu}(\text{maa})_2(2\text{-etil-4-meim})_2]$  komplekslerinde yapılardan öncelikle nötral ligantların uzaklaştığı, son olarak da akrilat veya metakrilat ligantlarının ekzotermik olarak bozunmayla uzaklaştıkları belirlendi.  $[\text{Cu}(\text{maa})_2(4\text{-meim})_2\text{H}_2\text{O}]$  kompleksinde ise yapıdan öncelikle akua ligantının endotermik olarak uzaklaştığı daha sonra 4-meim ve maa ligantı ekzotermik bozunmayla uzaklaştığı belirlendi.

Sentezlenen komplekslerin X-ışını tek kristal verileri dikkate alındığında, merkez atomunun koordinasyon geometrisi  $[\text{Cu}_2(\mu\text{-aa})_4(1,2\text{-dimeim})_2]$  ve  $[\text{Cu}(\text{maa})_2(4\text{-meim})_2\text{H}_2\text{O}]$  komplekslerinde bozulmuş kare piramit,  $[\text{Cu}(\text{maa})_2(2\text{-etil-4-meim})_2]$  kompleksinde ise bozulmuş oktahedral olduğu tespit edildi.

Komplekslerde nötral ligantlar C=N halka azot atomu ile metale koordine olurken, akrilat ve metakrilat ligantları anyonik olarak ( $\text{COO}^-$ ) karboksil oksijenleri ile metale koordine olmaktadır.  $[\text{Cu}_2(\mu\text{-aa})_4(1,2\text{-dimeim})_2]$  kompleksinde akrilat ligantı çift dişli köprü ligant olarak, metakrilat ligantları ise  $[\text{Cu}(\text{maa})_2(4\text{-meim})_2\text{H}_2\text{O}]$  kompleksinde tek dişli ligant,  $[\text{Cu}(\text{maa})_2(2\text{-etil-4-meim})_2]$  kompleksinde ise çift dişli ligant olarak davranmaktadır.

$[\text{Cu}_2(\mu\text{-aa})_4(1,2\text{-dimeim})_2]$  kompleksinde C-H $\cdots$ O hidrojen bağları üzerinden halkalaşma söz konusudur. Bu halka yapısının, 29 üyeli  $R_4^4$  (29) halka yapısı şeklinde olduğu görülmüştür.  $[\text{Cu}(\text{maa})_2(2\text{-etil-4-meim})_2]$  kompleksinde ise N-H $\cdots$ O hidrojen bağları üzerinden halkalaşma söz konusudur. 24 üyeli  $R_4^4$  (24) halka yapısı şeklinde olduğu görülmüştür.  $[\text{Cu}(\text{maa})_2(4\text{-meim})_2\text{H}_2\text{O}]$  kompleksinde ise C-O $\cdots$ H hidrojen bağları üzerinden halkalaşma söz konusudur. 10 üyeli  $R_2^2$  (10) halka yapısı şeklinde olduğu görülmüştür.

## KAYNAKLAR

- [1] Tüfekçibaşı, Z., Ligant Değişiminin Kompleksin Fiziksel Özelliğine Etkisinin İncelenmesi. Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans, 2009.
- [2] Ölmez, H., Yılmaz, V. T. Anorganik Kimya, Temel Kavramlar. 5. Baskı, Marmara Kitap Merkezi, Bursa. 2010.
- [3] Purrell, K.F., Kotz, J.C., Inorganic Chemistry, W.B. Saunders Co., Philadelphia, 1977.
- [4] Aslan, Ş. N,N-Bis(2-hidroksietil)etilendiaminli Bimetalik Siyano Komplekslerinin Sentezi, Spektroskopik, Voltametik ve Termik Özelliklerinin İncelenmesi. Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 2008.
- [5] Çiftçi, H. Çeşitli Biyolojik ve Çevre Örneklerindeki Kobalt, Bakır, Nikel ve Demir Gibi Eser Elementlerin Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi İle Tayini. Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Doktora Tezi, 2007.
- [6] Chaun, M. Gandolfo, Robert L. LaDuca., Vanau W., J. Solid State Electrochem. 13, 27, 2009.
- [7] He C, Lippard S J, J. Am. Chem. Soc. 120 105, 1998.
- [8] Ruttinger W, Dismukes G, Synthetic Water-Oxidation Catalysts for Artificial Photosynthetic Water Oxidation C Chem. Rev. 97 1, 1997.
- [9] Pomogaillo A D, Savost'yanov V S, Metallsoderzhashchie Monomery i Polimery na ikh Osnove (Metal-containing Monomers and Polymers Based on Them) (Moscow: Khimiya), 1988.
- [10] Padilla J, Hatfield W E, Wasson J R, Estes W E, Transition Met. Chem. 14 217, 1989.
- [11] Dzhardimalieva G I, Pomogailo A D, Macromolecular metal carboxylates, Russian Chemical Reviews 77 (3) 259–301, 2008.



- [12] Deacon G B, Phillips R J, Relationships Between The Carcon-oxygen Stretching frequencies of Carboxylato Complexes and The Type of Carboxylate Coordination Coord. Chem. Rev. 33 227, 1980.
- [13] Porai-Koshits M A, Crystal Chemistry and Stereochemistry of Monobasic Carboxylates of the Transition Metals Zh. Strukt. Khim. 21 146, 1980
- [14] Badea M, Olar R, Marinescu D, Vasile G Thermal Behavior Of Some New Complexes Bearing Ligants Whith Polymerisable Groups J. Therm. Anal. Cal. 80 683, 2005.
- [15] Dzhardimalieva G I, Ivleva I N, Shul'ga Yu M, Frolov E N, Pomogailo A D Synthesis And Reactivity of Metal- Containing Monomers Izv. Akad. Nauk, Ser. Khim. 1145, 1998.
- [16] Lin Q, Yang B, Li J, Meng X, Shen, Synthesis, Characterization and Property Studies of Pb<sup>2+</sup> Containing Optical Resins J Polymer 41 8305, 2000.
- [17] Chaloner P A, Davies S E, Hitchcock P B, Synthesis and Characterization of Platinum (0) Complexes of Propenoates - X-Ray-Diffraction Study of [Pt(CH<sub>2</sub>=CHCO(2)CH(2) Ph)(Pph(3))(2)] J. Organomet. Chem. 527 145, 1997.
- [18] Pomogailo A D, Kestelman V N, Metallopolymer Nanocomposites (Heidelberg: Springer). 2005.
- [19] He J., Ichinose I., Nakao A. and Kunitake T., Memorization of Coordination Environments in Ultrathin Titania Films, Focused on Nanomaterials Research in RIKEN, 45, 37-41, 2002.
- [20] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/4093#section=Computed-Properties> . Erişim tarihi: 13.08.2017.
- [21] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/4093#section=Top> Erişim tarihi:13.08.2017.
- [22] Apaydın, Z., Metakrilik asit-Cu(II),Metakrilik Asit Piridin-Cu(II) ve Metakrilik Asit Vinilpiridin-Cu(II) Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu. On Dokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı ,Yüksek Lisans Tezi, 2005.
- [23] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/6581#section=Top> Erişim tarihi: 13.08.2017 .

- [24] <http://www.asit.gen.tr/akrilik-asit.html> Erişim tarihi: 13.08.2017 .
- [25] Çelikkan, H., Suda Çözünen Polimerler, Polimer Teknolojisi. Yüksek Lisans Dersi Ödevi, Ankara, 2003.
- [26] Akrilik Asit Güvenlik bilgi formu 1907/2006 yönetmeliği AB'ye göre.
- [27] Erdoğan, G., Akrilik Asit Vinilpiridin Karışık Ligantlı Metal komplekslerinin Sentezi Karakterizasyonu ve Metal İyon Baskılama Uygulamaları. On Dokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı ,Yüksek Lisans Tezi, 2008.
- [28] Huilu Wu a; Ying Chen Yuhua Yang a; Ruirui Yun; Qingyu Sun; Fada Li Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry, 38:609–614, 2008.
- [29] Bin Wu and Guocheng Wang, Acta Cryst. (2004).
- [30] Yolcu, Z., Vinil Grubu İçeren Cu(II) ve Zn(II) Komplekslerinin Sentezlenmesi ve Bazı Polimerlerinin Metal İyon Baskılama Özelliklerinin Araştırılması. Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Doktora Tezi, 2011.
- [31] Ping Liu a; Cui-Juan Wang, Yao-Yu Wang, Wen-Long Qin, , Rui Sun, Dong-Sheng Li, Qi-Zhen Shi, Journal of Coordination Chemistry, 59:7, 729 – 741.
- [32] Sheldrick, G.M. 2008, Acta Cryst. A64, 112.
- [33] Sheldrick, G. M. 2015, Acta Cryst. C71, 3.
- [34] APEX2, Bruker AXS Inc. Madison Wisconsin USA (2013).
- [35] Mercury, version 3.3; CCDC, available online via [ccdc.cam.ac.uk/products/mercury](http://ccdc.cam.ac.uk/products/mercury).
- [36] Lee, J. D., Concise Inorganic Chemistry. Chapman & Hall Ltd., London, 1032 s, 1991.
- [37] Nakamoto, K., Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Fifth Edition, John Wiley & Sons, Inc., New York, 74-77, 1997.
- [38] Deacon, G. B. and Philips, R. J., Relationships between the carbon-oxygen stretching frequencies of carboxylato complexes and the type of carboxylate coordination. Coordination Chemistry Reviews, 33, 227-250, 1980.

- [39] Lu, W.M., Wu, J.B., Dong, N., Chun, W.G., Gu, J.M. and Liang, K.L., Catena-Diaquattris(Alpha-Methylacrylato)-Lanthanum(III), *Acta Crystallog. Section C*, 51 (8): 1568-1570, 1995.
- [40] Su, C.C., Spectroscopic and electronic properties of mixed ligand aminoacidatocopper(II) complexes. Molecular structure of Cu(4,7-dimethyl-1,10-phenanthroline) (L-phenylalaninato)(ClO<sub>4</sub>), *Polyhedron*, 18, 2361-2368, 1999.

## ÖZGEÇMİŞ

4 Nisan 1990 yılında Samsun Lâdik'te doğdu. İlköğretimi Atatürk İlköğretim Okulunda tamamladı. Lise öğrenimini Lâdik Şehit Ersan Sancı Anadolu Lisesi'nde tamamladı. 2009 yılında girdiği Giresun Üniversitesi Eğitim Fakültesi Fen Bilgisi Öğretmenliği bölümünden Haziran 2013 yılında mezun oldu. 2013 yılı Eylül ayında Giresun Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nde başladığı Yüksek-Lisans eğitimine devam etmektedir.