



**GİRESUN ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA ANABİLİM DALI**  
**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**BAZI İMİDAZOL TÜREVLİ LİGANT İÇEREN Zn(II) FTALAT**  
**KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ, SPEKTROSKOPİK, TERMAL VE**  
**YAPISAL ÖZELLİKLERİ**

**SİNEM YURTCAN**

**TEMMUZ 2016**

GİRESUN ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI  
YÜKSEK LİSANS TEZİ

BAZI İMİDAZOL TÜREVLİ LİGANT İÇEREN Zn(II) FTALAT  
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ, SPEKTROSKOPİK, TERMAL VE  
YAPISAL ÖZELLİKLERİ

SİNEM YURTCAN

TEMMUZ 2016

Fen Bilimleri Enstitü Müdürünün onayı.

Doç. Dr. Mustafa Serkan SOYLU

....../....../.....

\_\_\_\_\_  
Müdür

Bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak KİMYA Anabilim Dalı standartlarına uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Birsen Şengül OKSAL

\_\_\_\_\_  
Anabilim Dalı Başkanı

Bu tezi okuduğumuzu ve Yüksek Lisans tezi olarak bütün gerekliliklerini yerine getirdiğini onaylarız.

Yrd. Doç. Dr. Zuhâl YOLCU

\_\_\_\_\_  
Danışman

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Murat TAŞ

Doç. Dr. Saim TOPÇU

Yrd. Doç. Dr. Zuhâl YOLCU

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

## ÖZET

### BAZI İMİDAZOL TÜREVLİ LİGANT İÇEREN Zn(II) FTALAT KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ, SPEKTROSKOPİK, TERMAL VE YAPISAL ÖZELLİKLERİ

YURTCAN, Sinem

Giresun Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Zühal YOLCU

TEMMUZ 2016, 49 sayfa

Bu çalışmada, ftalat (Pht), benzimidazol (Bim), 2-izopropilimidazol (2-IPim) ve 1,2-dimetilimidazol (1,2-diMeim) ligantları kullanılarak  $[Zn(Pht)(Bim)_2]_n$  (**1**),  $[Zn(Pht)(2-IPim)]_n$  (**2**),  $[Zn(Pht)(1,2-diMeim)_2]_2 \cdot 6H_2O$  (**3**) kompleksleri sentezlendi. Komplekslerin bileşimleri elementel analiz ile belirlendi. Spektroskopik (IR) ve termal özellikleri incelendi. **1**, **2** ve **3** komplekslerinin yapıları X-ışını tek kristal kırınım yöntemiyle aydınlatıldı.

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

$[Zn(Pht)(Bim)_2]_n$  ve  $[Zn(Pht)(2-IPim)]_n$  komplekslerinde ftalat ligantlarının dianyonik halde çift dişli olarak metale koordine olduğu,  $[Zn(Pht)(1,2-diMeim)_2]_2 \cdot 6H_2O$  kompleksinde ise ftalat ligantlarının üç dişli olarak metale koordine olduğu belirlendi. Tüm komplekslerde merkez atomun koordinasyon geometrisinin bozulmuş tetrahedral olduğu tespit edildi.

**Anahtar Kelime:** Ftalik asit, benzimidazol, 2-izopropilimidazol, 1,2-dimetilimidazol, karboksilli asitler, koordinasyon polimerleri



## ABSTRACT

### SYNTHESIS, SPECTROSCOPIC, THERMAL AND STRUCTURAL PROPERTIES OF SOME IMIDAZOLE DERIVATIVES LIGANDS CONTAINING Zn (II) PHTHALATE COMPLEXES

YURTCAN, Sinem

University of Giresun

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry, Master Thesis

Supervisor: Asst. Prof. Dr. Zuhar YOLCU

July 2016, 49 pages

In this work,  $[\text{Zn}(\text{Pht})(\text{Bim})_2]_n$  (**1**),  $[\text{Zn}(\text{Pht})(2\text{-IPim})]_n$  (**2**),  $[\text{Zn}(\text{Pht})(1,2\text{-diMeim})_2]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (**3**) complexes were synthesized by using phthalate, benzimidazole (Bim), 2-isopropylimidazole (2-IPim) and 1,2-dimethylimidazole (1,2-diMeim). Composition of complexes were determined by elemental analysis. spectroscopic (IR) and thermal properties of complexes were investigated. **1**, **2** and **3** complexes were characterized by X-ray single crystal diffraction method.

Thermal decomposition behaviour of complexes were investigated by TG, DTG and DTA techniques. Thermal analysis datas show that complexes lose imidazole ligands in the first stage of decomposition and in the following stages Pht ligands decompose to metaloxides.

In the complexes, phthalate acted as dianionic bidentate and tridentate ligand bonded to the metals. Coordination geometry of central atoms in the  $[\text{Zn}(\text{Pht})(\text{Bim})_2]_n$ ,  $[\text{Zn}(\text{Pht})(2\text{-IPim})]_n$  and  $[\text{Zn}(\text{Pht})(1,2\text{-diMeim})_2]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  complexes were distorted tetrahedral.

**KeyWords:** Phthalic acid, benzimidazole, 2-izopropylimidazole, 1,2-dimethylimidazole, carboxylic acids, coordination polymer



## TEŞEKKÜR

Çalışmalarımın tamamında yakın ilgi ve desteklerini gördüğüm, değerli fikirleriyle bana yol gösteren, çok değerli danışman hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Zuhâl YOLCU'ya en içten teşekkürlerimi sunarım.

Kristal verilerin toplanmasında emeği geçen Sayın Dr. Onur ŞAHİN'e teşekkür ederim.

Termik Analiz ölçümlerindeki katkılarından dolayı yardımlarını esirgemeyen laboratuvar arkadaşlarım Meryem ÇITLAKOĞLU ve Harun BOSTAN'a çok teşekkür ederim.

Komplekslerin IR-Spektrumlarının çekimine katkıda bulunan Sayın Yrd.Doç.Dr. Ferdi AKMAN'a ve Yrd.Doç.Dr Mustafa Recep KAÇAL'a çok teşekkür ederim.

Laboratuvar çalışmalarımın sağlıklı yürütülebilmesi için bana imkân ve uygun atmosferi sağlayan çok değerli hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Murat YOLCU'ya teşekkür ederim.

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

Ders aşamasında bilgilerini benimle paylaşan manevi desteklerini esirgemeyen çalışma arkadaşlarım, Meryem ÇITLAKOĞLU ve Hale TOPAL'a çok teşekkür ederim.

Bugünlere ulaşmamda her türlü desteklerini gördüğüm, öncelikle sevgili annem, sevgili babama ve sevgili ablalarıma, ailemin diğer üyelerine sonsuz teşekkürlerimi sunarım.



## İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	I
ABSTRACT.....	III
TEŞEKKÜR.....	V
İÇİNDEKİLER .....	VI
TABLolar DİZİNİ .....	VII
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	IX
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ .....	XI
1. GİRİŞ .....	1
1.1 Ftalik Asitin Özellikleri ve Ligant Davranışı.....	5
1.2 Literatürdeki Bazı N-verici Ligantlar ile Çinko Ftalatlar .....	9
1.3 Kullanılan Nötral Ligantlar .....	19
2. MATERYAL VE METOT .....	20
2.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler .....	20
2.2. Kullanılan Cihazlar ve Programlar.....	20
2.3. Komplekslerin Sentezi .....	21
3. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA .....	22
3.1.Elementel Analiz Çalışmaları .....	22
3.2 IR Spektroskopisi Çalışmaları .....	23
3.3. Termik Analiz Çalışmaları.....	28
3.4. X-Işınları Tek Kristal Çalışmaları.....	33
4. SONUÇ .....	42
KAYNAKLAR .....	45
ÖZGEÇMİŞ .....	49

## TABLULAR DİZİNİ

Tablo 1.1 Ftalik asitin fiziksel özellikleri .....	5
Tablo 3.1 Komplekslerin elementel analiz verileri .....	22
Tablo 3.2 Ligantların ve komplekslerin IR spektrum verileri [15,18,31].....	24
Tablo 3.3 Komplekslerin TG ve DTA eğrilerinden elde edilen termoanalitik veriler	32
Tablo 3.4 Komplekslere ait kristal veri yapısı ve arıtma parametreleri.....	33
Tablo 3.5 [Zn(Pht)(Bim) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları ve açıları.....	36
Tablo 3.6 [Zn(Pht)(2-IPim)] <sub>n</sub> kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları ve açıları...	38
Tablo 3.7 [Zn(Pht)(1,2-diMeim) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları ve açıları.....	41

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1 Koordinasyon polimeri oluşumu.....	3
Şekil 1.2 1D, 2D ve 3D koordinasyon polimeri oluşum prensibi .....	3
Şekil 1.3 Ftalik asitin ede edilme reaksiyonu .....	6
Şekil 1.4 Ftalik asitin farklı koordinasyon modları [9].....	7
Şekil 1.4(devam) Ftalik asitin farklı koordinasyon modları [9].....	8
Şekil 1.5 Zn(II) metal iyonuna ftalat ligantının farklı bağlanma modları [10] .....	9
Şekil 1.6 $[Zn(Pht)(Im)(H_2O)]_2$ kompleksinin sıfır boyutlu yapısı .....	10
Şekil 1.7 $[Zn(Pht)(1-Meim)_2]_n$ kompleksinin (a) sarmal zincirli açık yapısı; (b) uzay boşluklu yapı gösterimi; (c) sarmal yapısı .....	11
Şekil 1.8 $[Zn(Pht)(\gamma-Pic)]_n$ kompleksinin çift sarmallı zincir yapısı.....	11
Şekil 1.9 $[Zn(Pht)(Py)_2]_n$ kompleksinin 1D polimerik yapısı .....	12
Şekil 1.10 $[Zn(Pht)(vim)_2]_n$ kompleksinin polimerik gösterimi .....	12
Şekil 1.11 $[Zn(Pht)(eim)_2]_n$ kompleksinin polimerik gösterimi.....	13
Şekil 1.12 $[Zn(L)(4,4'-bpy)_{0.5}]_n$ kompleksinde Zn merkezinin koordinasyon ortamı ve tek boyutlu sarmal zincir görünümü .....	13
Şekil 1.13 $[Zn(pmb)(1,2-bdc)]_n$ kompleksinin tek boyutlu sarmal zincir görünümü.....	14
Şekil 1.14 2D Boyutlu $\{[Zn(Pht)(4,4'-bpy)(H_2O)_2].2H_2O\}_n$ kompleksi .....	15
Şekil 1.15 2D Boyutlu $\{[Zn(Pht)(4,4'-bpy)(H_2O)_2].2H_2O\}_n$ kompleksi.....	15
Şekil 1.16 2D Boyutlu $[Zn(L)(4,4'-bpy)_{0.5}]_n$ kompleksi .....	16
Şekil 1.17 $[Zn\{C_6H_4(COO)_2\}_2]_n^{-2} [NH_3(CH_2)_3NH_3]_n^{2+}$ kompleksinin 2D polimerik yapısı .....	16
Şekil 1.18 $[Zn(Pht)(Im)_2]_n$ kompleksinin polimerik zincir gösterimi .....	17
Şekil 1.19 $[Zn(Pht)(Im)_2]_n$ kompleksinin 3D polimerik yapısı.....	17
Şekil 1.20 $[Zn(Pht)(2-Meim)]_n$ kompleksinin polimerik zincir gösterimi .....	18
Şekil 1.21 $[Zn(Pht)(2-Meim)]_n$ kompleksinin 3D polimerik gösterimi .....	18
Şekil 3.1 Ftalik asitin IR spektrumu.....	24
Şekil 3.2 $[Zn(Pht)(Bim)_2]_n$ Kompleksinin IR spektrumu.....	26
Şekil 3.3 $[Zn(Pht)(2-IPim)]_n$ kompleksinin IR spektrumu.....	27
Şekil 3.4 $[Zn(Pht)(1,2-diMeim)_2].6H_2O$ kompleksinin IR spektrumu .....	28
Şekil 3.5 $[Zn(Pht)(Bim)_2]_n$ kompleksinin termik analiz eğrileri.....	29

Şekil 3.6 [Zn(Pht)(2-IPim)] <sub>n</sub> kompleksinin termik analiz eğrileri .....	30
Şekil3.7 [Zn(Pht)(1,2-diMeim) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O kompleksinin termik analiz eğrileri.....	31
Şekil 3.8 [Zn(Pht)(Bim) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> kompleksinin moleküler yapısı [(i) 1-x, y, 1/2-z; (ii) -x, y, 1/2-z] .....	34
Şekil 3.9 [Zn(Pht)(Bim) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> kompleksinin 1D polimerik yapısı .....	35
Şekil 3.10 [Zn(Pht)(Bim) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> kompleksinin 3D polimerik yapısı .....	35
Şekil 3.11 [Zn(Pht)(2-IPim)] <sub>n</sub> kompleksinin moleküler yapısı [(i) -x+1, y, -z; (ii) -x+1, y, -z+1] .....	37
Şekil 3.12 [Zn(Pht)(2-IPim)] <sub>n</sub> kompleksinin 1D polimerik yapısı.....	37
Şekil 3.13 [Zn(Pht)(2-IPim)] <sub>n</sub> kompleksinin 2D polimerik yapısı.....	38
Şekil 3.14 [Zn(Pht)(1,2-diMeim) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O kompleksinin moleküler yapısı [(i) -x+1, -y+1, -z+1] .....	40
Şekil 3.15 [Zn(Pht)(1,2-diMeim) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O kompleksinin 3D polimerik yapısı .....	40

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

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

<b>Kısaltmalar</b>	<b>Açıklama</b>
KAT	Kristal Alan Teorisi
LAT	Ligant Alan Teorisi
MOT	Molekül Orbital Teorisi
DBT	Değerlik Bağ Teorisi
EAN	Etkin Atom Numarası
DTA	Diferansiyel termik analiz
DTG	Türevsel termogravimetri
E.N.	Erime noktası
IR	Kızılötesi spektroskopisi
K.N.	Kaynama noktası
MA	Molekül ağırlığı
Pht	Ftalik asit
TA	Termik Analiz
TG	Termogravimetri
2-IPim	2-izopropilimidazol
1,2-diMeim	1,2-dimetilimidazol
Bim	Benzimidazol
1-Meim	1-metilimidazol
Im	İmidazol

# 1. GİRİŞ

Anorganik Kimya, periyodik tablodaki elementlerin özelliklerini inceleyen bilim dalıdır. Elementlerin fiziksel ve kimyasal davranışlarında çeşitlilik göstermesi, Anorganik Kimyayı ilgi çekici yapar. Geçiş metalleri, karakteristik özellikleri ile temel grup elementlerinden ayrılır. Geçiş metallerinin kimyası olarak bilinen Koordinasyon Kimyası, Anorganik Kimyanın çalışma alanını genişletmiştir [1].

Koordinasyon bileşiği, merkez metal atomunun (M) ligant adı verilen farklı sayıda atom ya da atom gruplarıyla koordine edilmesine denir. Koordinasyon bileşiği oluşumunda genellikle pozitif yüklü geçiş metali olan merkezi atom Lewis asidi gibi davranırken, moleküler, anyonik, ya da nadiren katyonik olan ligantlar Lewis bazı gibi rol alır [1].

Koordinasyon bileşiğinin yapısıyla ilgili bilimsel çalışmalar, 1893 yılında Alfred Werner tarafından yapılmıştır. Alfred Werner, birincil, ikincil ve değerlik, koordinasyon küresi kavramlarını geliştirmiştir. Werner ve diğer bilim insanları tarafından yapılmış sentezlerle koordinasyon bileşikleri incelenmiş ve bu yapıların aydınlanması için çeşitli teoriler geliştirilmiştir.

Sidgwick 1927'de, geçiş metallerinin soy gaz yapısı kazanmak amacıyla koordinasyon bileşiği oluşturduğunu belirtmiş ve Etkin Atom Numarası (EAN) kuralını önermiştir. 1931 yılında ise Pauling, Lewis bazı gibi davranan farklı sayıdaki ligantın merkez atomun boş ve uygun enerjili orbitallerine elektron vermesi sonucu koordine kovalent bağ oluştuğunu varsayan Değerlik Bağ Teorisi'ni (DBT) önermiştir. Teoriye göre, metalin bağlanmada kullanılan değerlik orbitallerinin cinsi ve sayısı koordinasyon bileşiklerinin şeklini ve kararlılığını belirler.

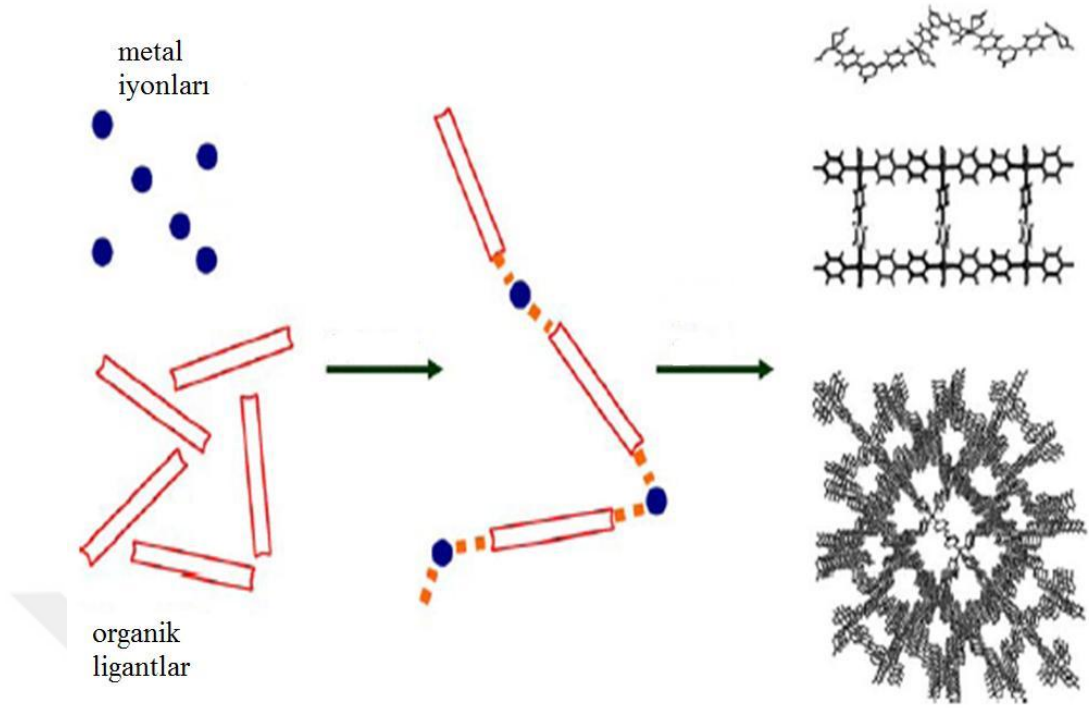
Komplekslerin spektroskopik özellikleri ve renkleri ile ilgili açıklamada yetersiz kalan DBT'nin yerine H. Bethe Kristal Alan Teorisi (KAT) önerilmiştir (1929). Kristal Alan Teorisi, 1950'den itibaren kullanılmaya başlanmıştır.

Merkezi atomu ya da iyonla onu çevreleyen ligantlar arasındaki etkileşimin iyonik kabul edildiği Kristal Alan Teorisi, komplekslerin şeklini, renk spektrumlarını, kararlılığını ve manyetik özelliklerini açıklar. Temeli elektrostatik etkileşim olan Kristal Alan Teorisi, metalin ya da ligantın yüksüz olduğu kararlı kompleksleri açıklamada yetersiz kalır. Kristal Alan Teorisinin yetersiz kaldığı yerlerde Molekül Orbital Teorisi (MOT) açıklık getirmiştir. En son olarak KAT ve MOT'un açıklama getiremediği durumları izah eden ve günümüzde geçerli olan Ligant Alan Teorisi (LAT) geliştirilmiştir. Griffith ve Orgel'in nitel olarak açıkladığı LAT, elektrostatik alan teorisi ile molekül orbital teorisinin birleştirilmesiyle ortaya çıkmıştır. Bu teoriler sentezlenen kompleks bileşikler hakkında bilgi verir [1-3].

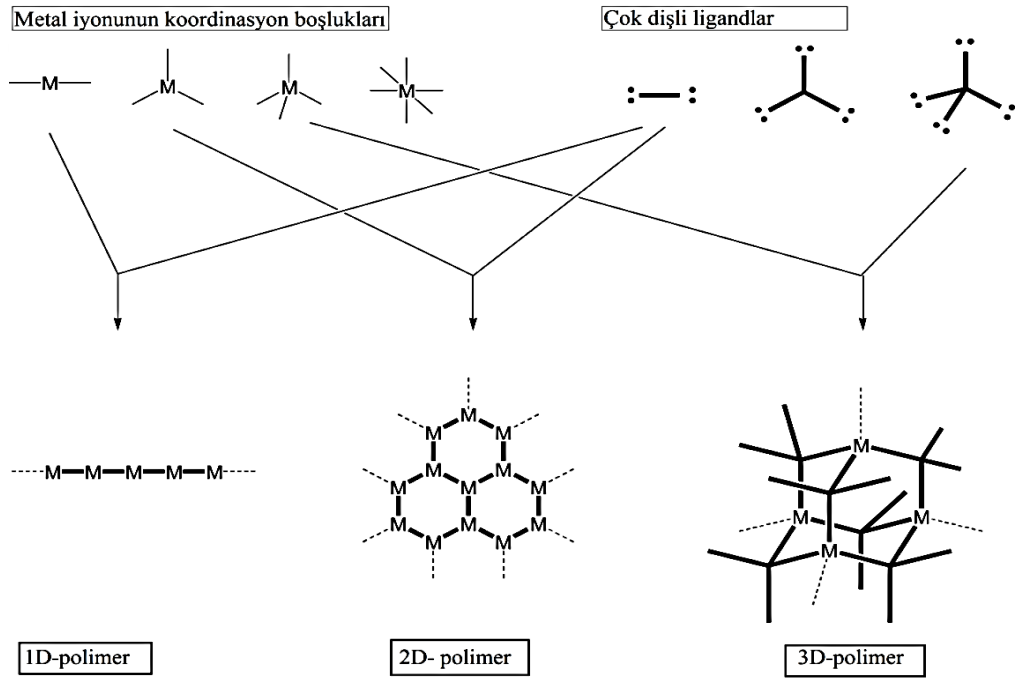
Koordinasyon bileşikleri, değişik yapı ve kullanım alanlarıyla günlük hayatta karşımıza çıkmaktadır. Polimer teknolojisinde, biyolojik olayların açıklanmasında ilaç sanayinde, metalurjide ağır metallerin geri kazanımında ve daha birçok alanda koordinasyon bileşiklerinden büyük oranda yararlanılmaktadır [4].

Polimerler, çok sayıda monomerin kimyasal bağlarla istiflenerek oluşturdukları yüksek molekül ağırlıklı bileşiklerdir. Organik ve anorganik polimerler olarak adlandırılırlar. Anorganik polimerler, iskelette anorganik birimlerin tekrarlandığı polimerlerdir.

İlk bilimsel koordinasyon polimeri çalışması 1964'de J.C. Bailar tarafından yayınlanmıştır. *Koordinasyon polimeri*, metal ile ligantın koordine kovalent bağ ile birbirlerine bağlanarak bir, iki ve üç boyutlu (1D, 2D ve 3D) metal-ligant bileşikleridir (Şekil 1.1). Boyutluluk, bağlanma noktasına göre tanımlanır. Örneğin bir boyutlu motiflerde metal iyonu, iki ligant molekülüne koordine olur ve metal iyonları ve organik ligantlar sonsuz şekilde zincir oluştururlar. İki boyutlu bileşikler üç ya da dört ligant molekülünün metal iyonuna koordine olması ile ve başlangıç motifinin iki yönlü genişlemesi ile oluşur. Koordinasyon sayısı yüksek olan metal iyonları (tetrahedral veya oktahedral düğümler) ile üç boyutlu yapılar elde edilebilir (Şekil 1.2) [5].



Şekil 1.1 Koordinasyon polimeri oluşumu



Şekil 1.2 1D, 2D ve 3D koordinasyon polimeri oluşum prensibi



Koordinasyon polimerleri sentezinde, iki metal atomuna köprü olarak koordine olan çok dişli ligant özelliği gösteren genellikle karboksilat grubu içeren ligantlar kullanılmaktadır. Karboksil grubu yapısında karbonil grubu ve hidroksil grubu taşır. Karbonil grubu ve hidroksil gruplarının ilişkisi, karboksilli asitlere özgün kimyasal etkinliği verir. Karboksilik asitler hem zincir şeklinde hem de bir aromatik halka içermektedirler. Aromatik halka içeren karboksilli asitler aromatik halka ( $\pi$ - $\pi$  ve C-H- $\pi$ ) etkileşimleri nedeniyle supramoleküler özellik gösteren koordinasyon polimerleri oluşturabilirler.

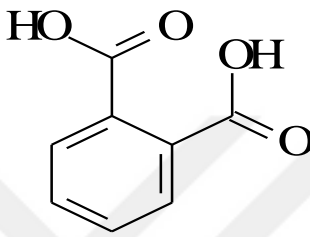
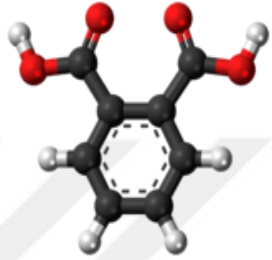
Halkalı dikarboksilik asitlerin yapılarındaki iki karboksilik asitin dört oksijen atomu kolaylıkla polinükleer kompleksler verebilir. Ftalik asit bu açıdan çok yönlü ve değişken bir liganttır. Ftalik asit yapısında bulunan dört donör atomundan dolayı çeşitli koordinasyon modunda kompleksler verebilir. Ftalik asitle kompleks elde edilirken yalnızca tek asit ve metal kullanılmamakta, çok farklı ve yapılarında N, O, S verici atomları bulunduran organik ligantlar da kullanılabilir. Özellikle imidazoller, piridin türevleri, tiyoller, diaminler, kinolinler gibi organik grupların kullanıldığı görülmektedir. İmidazol halkasındaki azot atomu metale koordine olurken diğer azot atomu hidrojen bağı donörü olarak davranabilmekte böylece hidrojen bağı etkileşimleriyle çok boyutlu supramoleküler yapılar elde edilmektedir [6].

Bu nedenle tez kapsamında birincil ligant olarak ftalik asit ve nötral ligant olarak imidazol türevleri kullanıldı. Sentezlenen komplekslerin yeni kullanım alanları bulması açısından temel maddeler olacağı düşünüldü. Elde edilen komplekslerin elementel analiz, IR, X-ışınları tek kristal çalışmaları ile yapılarının, termik analiz ile de termik özelliklerinin, termik kararlılıklarının ve termik bozunma mekanizmalarının belirlenmesi amaçlandı.

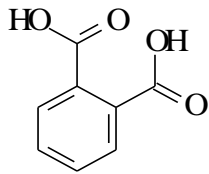
## 1.1 Ftalik Asitin Özellikleri ve Ligant Davranışı

Bu çalışmada kullanılan aromatik dikarboksilik asit olan Ftalik asit'in formülü  $C_6H_4(CO_2H)_2$ 'dir. IUPAC ismi benzen-1,2-dikarboksilik asittir. Diğer isimleri benzen-1,2 dioik asit, ftalik asit, o-ftalik asittir. Ftalik asitin fiziksel özellikleri Tablo 1.1 verilmiştir.

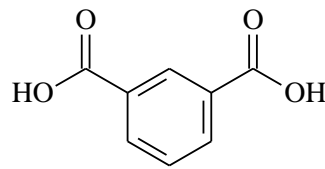
**Tablo 1.1** Ftalik asitin fiziksel özellikleri

	
Kimyasal formül	$C_8H_6O_4$
Molar kütle	166,14 g/mol
Görünüm	Beyaz katı
Yoğunluk	$1,593g/cm^3$
Erime noktası	$207^{\circ}C$
Sudaki çözünürlük	0,6g/100ml
Asitlik( $pK_a$ )	2,89; 5,51

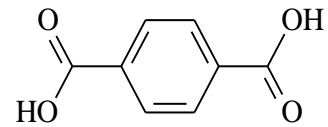
İzomerleri;



Ftalik asit  
(Orto ftalik asit)



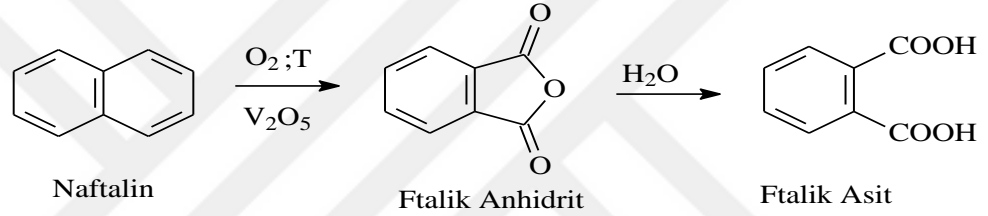
İzofthalik asit  
(Meta ftalik asit)



Tereftalik asit  
(Para ftalik asit)

İki değerlikli aromatik karboksilli asit olan ftalik asit [ $C_6H_4(COOH)_2$ ] renksiz, prizmatik kristal yapılı, 207 °C de erir. Yoğunluğu 1,593 g/cm<sup>3</sup> tür. Sıcak su, eter ve alkolde kolaylıkla çözünür. Naftalinin katalitik oksitlenmesiyle ya da klorlu naftalinin türeviyle, elde edilir (Şekil 1.3). Isıtılınca kolayca su kaybettiği için ftalik anhidriti verir [7].

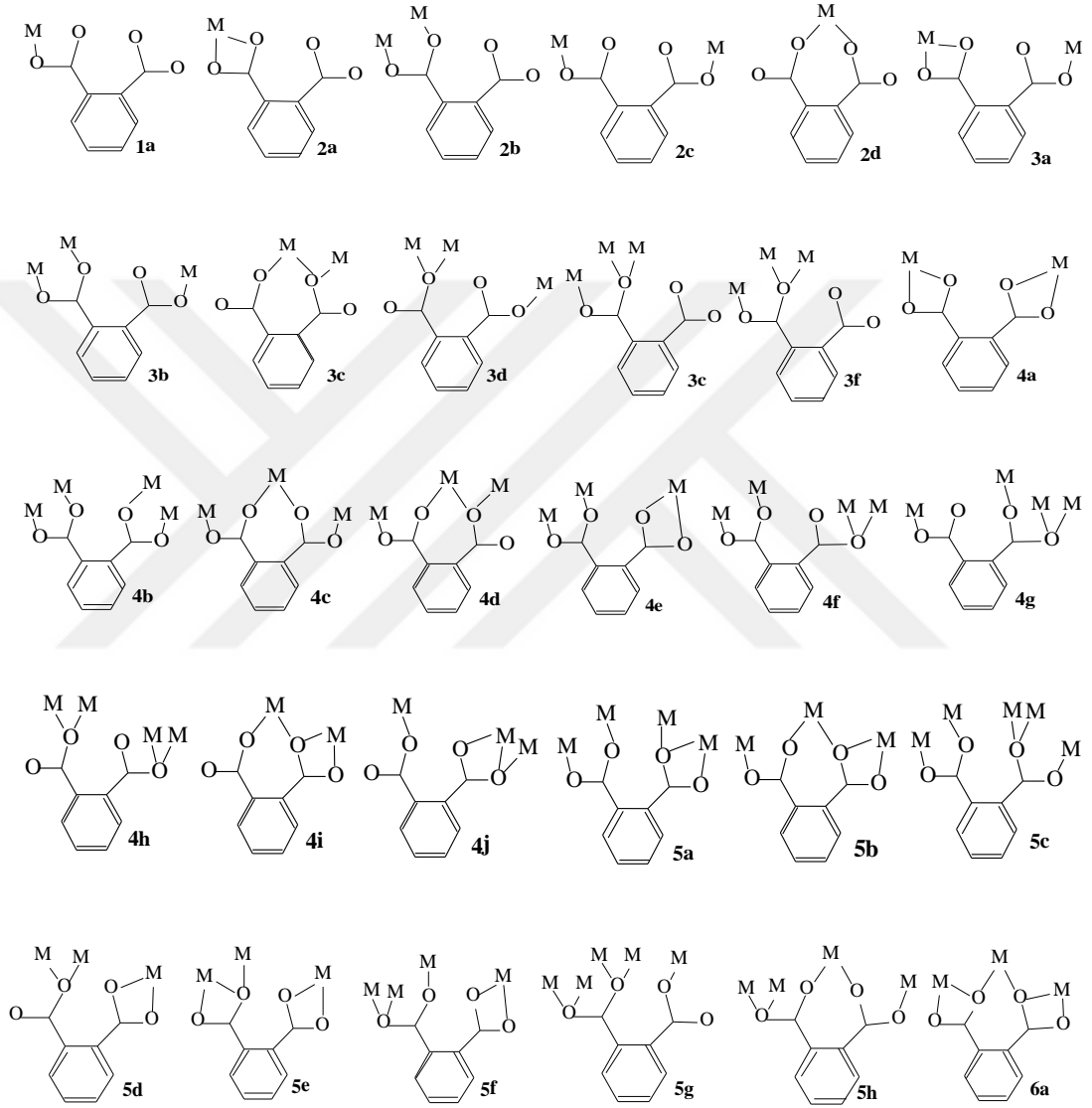
Ftalik asit esterleri (ftalatlar) kağıt, karton, kozmetik, deterjan, şampuan, sabun, tıbbi malzeme, plastik kap ve boya üretiminde hammadde veya yardımcı kimyasal madde olarak kullanılmaktadır. Endüstrilerde esneklik özelliğini arttırmak için kullanılan ftalatlar, toksik özellik gösteren, kanserojen, endokrin bozucu ve birikme potansiyeline sahip maddelerdir [8].



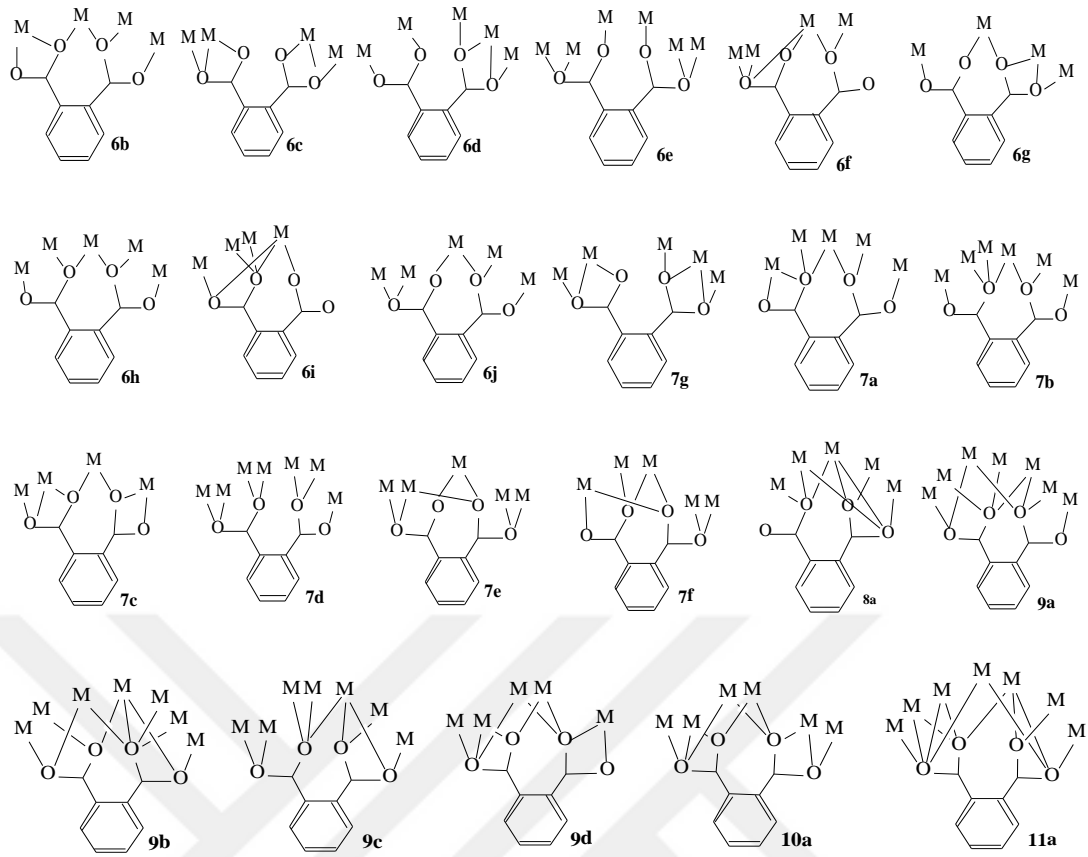
Şekil 1.3 Ftalik asitin elde edilme reaksiyonu

Karboksil (COOH-) grubunun olağanüstü koordinasyon yeteneği sonucu dört metal merkezine bağlanabilmesi sayesinde bugüne kadar çok sayıda metal karboksilatlar hazırlanmıştır [9]. Karboksil grubu metal merkezine (anti-anti, anti-syn ve syn-syn konformasyonlarıyla) 19 farklı modda bağlanabilmektedir. İki karboksil grubunun varlığı ftalik asite, hem mononükleer hem de polinükleer çok boyutlu yapıları hazırlamakta yeni fırsatlar açmaktadır. Şimdiye kadar ftalik asit kullanılarak sentezlenen metal komplekslerinde, ftalat ligandı, tek dişli (1a), 1,3-şelat (2a) ve 1,6-şelat (2d) bağlanma modları ve çeşitli tek, iki, üç dişli ve şelat koordinasyonlu köprü modlarının da içinde yer aldığı 53 farklı biçimde metal merkezine koordine olmuştur (Şekil 1.4) [9].

Bu koordinasyon yeteneği, kullanılan metal iyonunun ve yardımcı ligantların doğası, tamamlayıcı katyon ve anyon varlığı, reaksiyon koşulları gibi çok sayıda farklı faktörler tarafından etkilenir ve kontrol edilir. 1,6-köprü (2c) modu koordinasyon polimerlerinin oluşumunu destekleyen ve en çok tercih edilen modur [9].



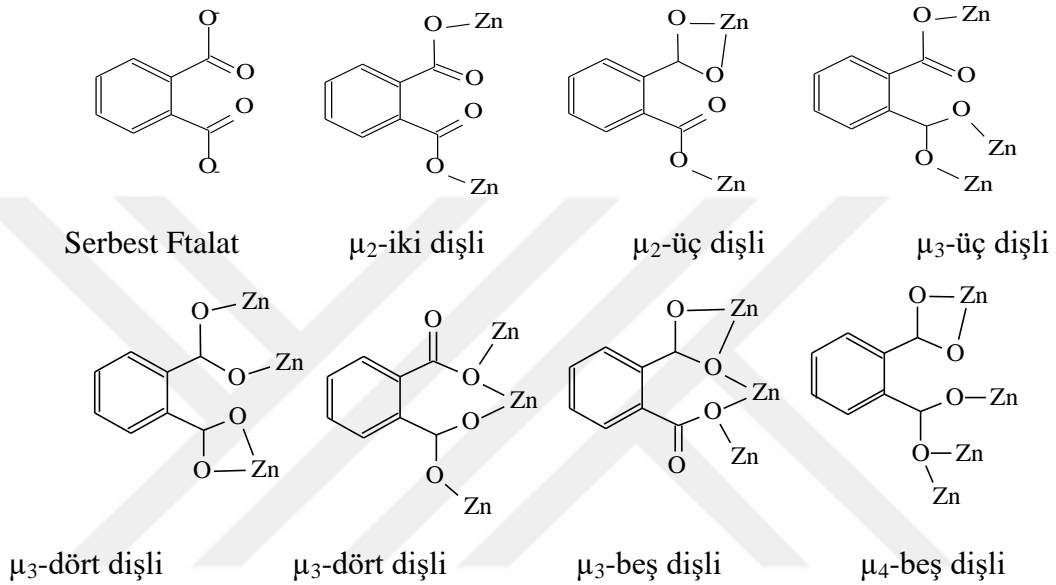
**Şekil 1.4** Ftalik asitin farklı koordinasyon modları [9]



**Şekil 1.4 (devam)** Ftalik asitin farklı koordinasyon modları [9]

## 1.2 Literatürdeki Bazı N-verici Ligantlar ile Çinko Ftalatlar

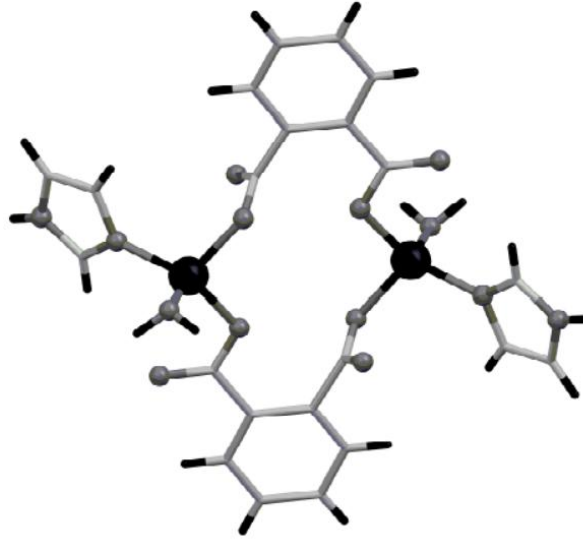
Ftalik asit ekleyerek N içeren yardımcı organik ligantların etkisiyle Zn(II) içeren kompleks yapılar oluşturulabilir. Karakteristik yapı N verici ligantların, metal-asit-ligant oranı ve reaksiyon koşullarına göre farklılık gösterir. Komplekslerin yapısı kovalent olmayan ( $\pi$ - $\pi$  etkileşimi, hidrojen bağları gibi) etkileşimlerle oluşur [9].



Şekil 1.5 Zn(II) metal iyonuna ftalat ligantının farklı bağlanma modları [10]

### 1.2.1. Sıfır boyutlu (0D) yapılar

Ftalat ligantı 1,6-köprü koordinasyon modunu benimseyerek polimerik yapı oluşturma eğiliminde olmasına rağmen bazı iki çekirdekli kompleksler de elde edilmiştir [9].  $[Zn(Pht)(Im)(H_2O)]_2$  kompleksi dinükleer yapıda olup, iki ftalat ligantı iki Zn(II) merkezine 1,6-köprü bağlanma moduyla koordine olarak 14 üyeli makrosiklik yapıyı oluşturmuştur (Şekil 1.6). Komplekste Zn(II) iyonunun koordinasyon geometrisi tetrahedraldır.

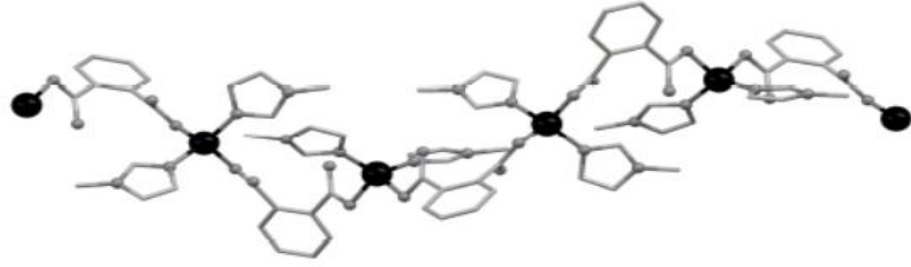


Şekil 1.6  $[Zn(Pht)(Im)(H_2O)]_2$  kompleksinin sıfır boyutlu yapısı

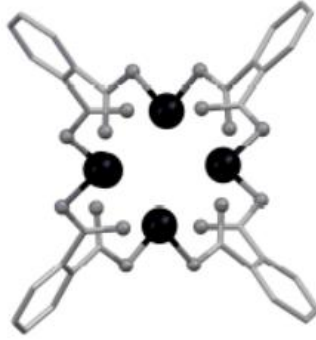
### 1.2.2. Tek boyutlu (1D) yapılar

Tek boyutlu motif oluşumu su/alkol çözeltisi içinde ftalik asit ve N içeren ligantlar ile Zn(II) tuzları etkileşimi sonucu oluşan yapının en yaygın görülen tipidir. Potansiyel olarak çok dişli ftalat ligantı zigzag, sarmal ve çift şeritli zincirler de dahil, tek boyutlu zincir şeklinde Zn(II) iyonlarını bağlamak için her iki karboksil grubunu da kullanır.

Şekil 1.7 (a)'da tek boyutlu sarmal zincir yapısı verilen  $[Zn(Pht)(1-Meim)_2]_n$  kompleks molekülünde Zn(II) iyonuna, ftalat ligantı oksijen atomu üzerinden iki dişli köprü olarak bağlanırken, 1-metilimidazol ligantı (1-Meim) azot atomu üzerinden tek dişli bağlanarak tetrahedral geometri oluşmuştur [9].



(a)



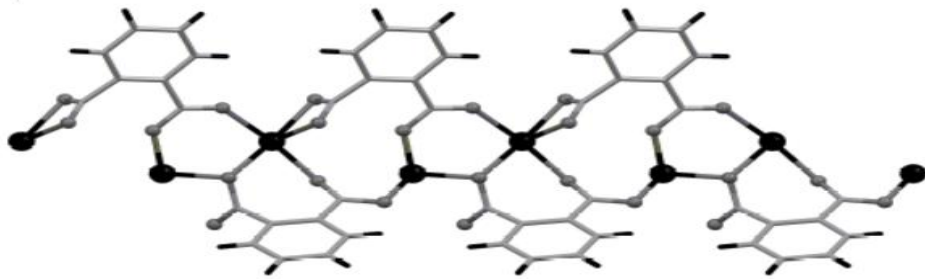
(b)



(c)

**Şekil 1.7**  $[Zn(Pht)(1-Meim)_2]_n$  kompleksinin (a) sarmal zincirli açık yapısı; (b) uzay boşluklu yapı gösterimi; (c) sarmal yapısı

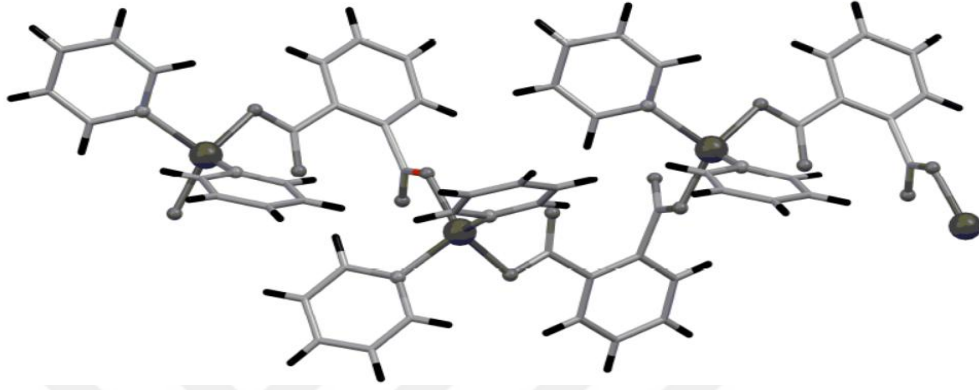
$[Zn(Pht)(\gamma-Pic)]_n$  molekülünde Zn(II) iyonuna ftalat ligantları oksijen atomları üzerinden hem dört dişli hem de üç dişli köprü olarak bağlanırken,  $\gamma-Pic$  ligantı (4-metilpiridin) azot atomu üzerinden tek dişli olarak bağlanmıştır. Şekil 1.8'de  $[Zn(Pht)(\gamma-Pic)]_n$  kompleksinin tek boyutlu çift sarmallı zincir yapısı verilmiştir [9].



**Şekil 1.8**  $[Zn(Pht)(\gamma-Pic)]_n$  kompleksinin çift sarmallı zincir yapısı

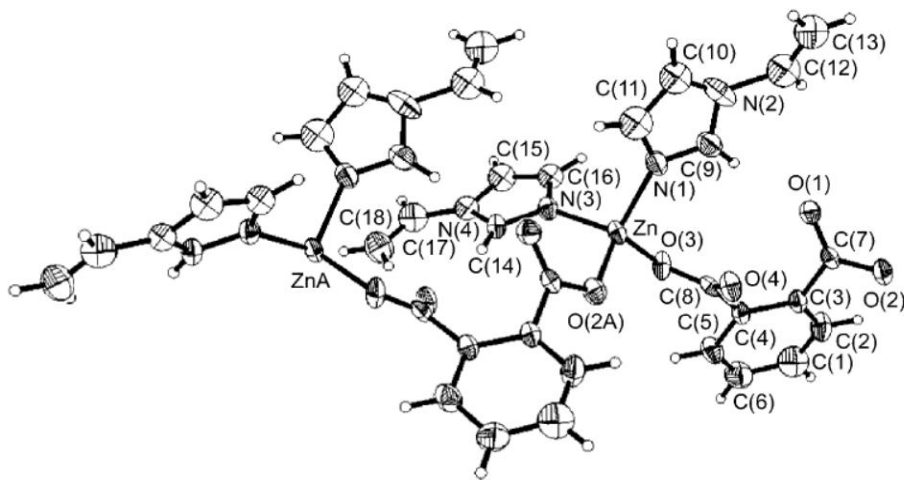


Tek boyutlu polimerik yapısı Şekil 1.9’de görülen  $[Zn(Pht)(Py)_2]_n$  kompleksinde merkez Zn(II) iyonuna ftalat ligandı oksijen atomu üzerinden iki dişli 1,6-köprü olarak bağlanırken, piridin ligantları azot atomu üzerinden tek dişli olarak bağlanmıştır. Yapıda Zn(II) merkezinin tetrahedral geometride olduğu görülmektedir [9].



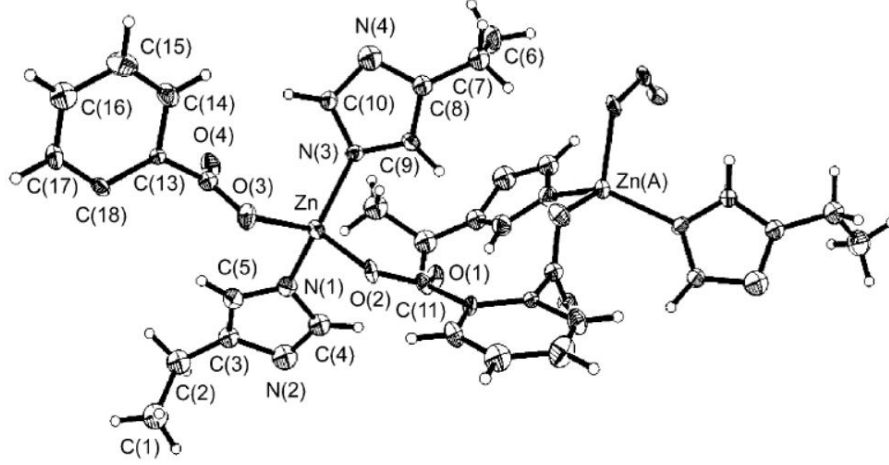
Şekil 1.9  $[Zn(Pht)(Py)_2]_n$  kompleksinin 1D polimerik yapısı

Polimerik yapısı tek boyutlu olan Şekil 1.10’daki  $[Zn(Pht)(vim)_2]_n$  kompleksinde merkez Zn(II) iyonuna ftalat ligandı oksijen atomu üzerinden iki dişli  $\mu_2$  köprü modu ile bağlanırken, 1-vinil-1H-imidazol ligandı (vim) azot atomları üzerinden tek dişli olarak bağlanmıştır. Kompleksin geometrisi tetrahedral olarak belirlenmiştir [11].



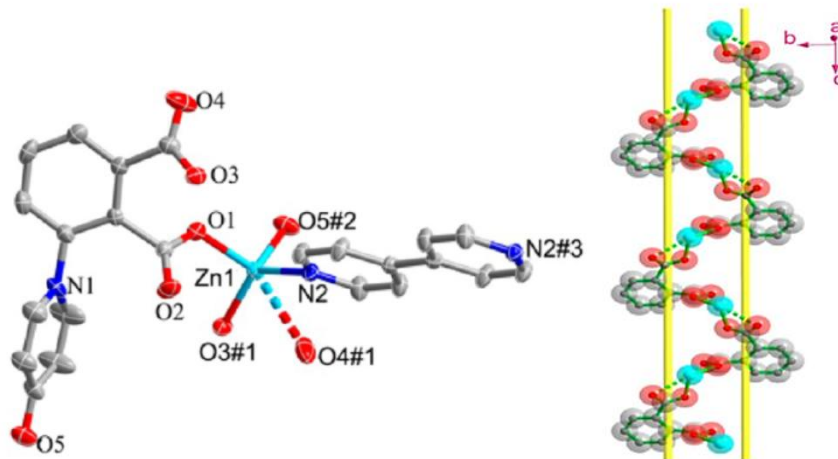
Şekil 1.10  $[Zn(Pht)(vim)_2]_n$  kompleksinin polimerik gösterimi

Şekil 1.11’de görülen  $[Zn(Pht)(eim)_2]_n$  molekülünde, merkez Zn(II) iyonuna ftalat ligantı oksijen atomu üzerinden iki dişli  $\mu_2$  köprü modu ile bağlanırken, 1-etil-1H-imidazol ligantı (eim) azot atomu üzerinden tek dişli olarak bağlanmıştır. Zn merkezli  $[Zn(Pht)(eim)_2]_n$  kompleksinin geometrisi tetrahedral olarak görülmüştür [11].



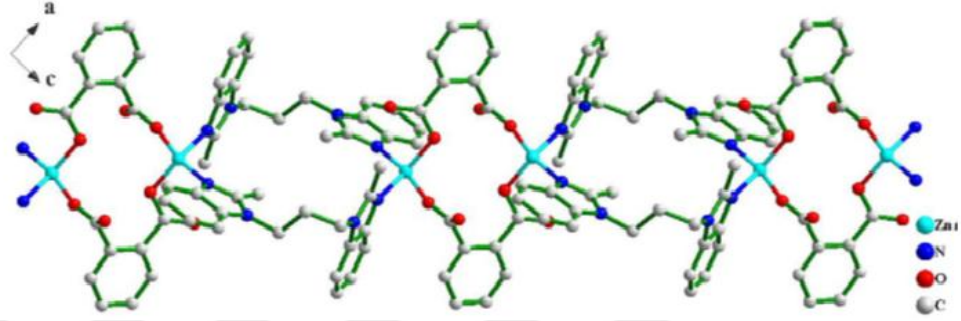
Şekil 1.11  $[Zn(Pht)(eim)_2]_n$  kompleksinin polimerik gösterimi

$[Zn(L)(4,4'-bpy)_{0.5}]_n$  tek boyutlu polimerik molekülünde, merkez Zn(II) iyonuna 3-(4-hidroksipiridinyum-1-yl) (H<sub>2</sub>L) ftalat ligantı oksijen atomu üzerinden üç dişli  $\mu_2$  köprü modu ile bağlanırken; 4,4'-bipridin ligantı (4,4'-bpy) azot atomundan tek dişli olarak bağlanmıştır. Şekil 1.12’deki kompleksin geometrisi tetrahedral olarak belirlenmiştir [12].



Şekil 1.12  $[Zn(L)(4,4'-bpy)_{0.5}]_n$  kompleksinde Zn merkezinin koordinasyon ortamı ve tek boyutlu sarmal zincir görünümü

Merkez iyonu Zn(II) olan Şekil 1.13'deki  $[Zn(pbmb)(1,2-bdc)]_n$  kompleksinde 1,2 benzen dikarboksilat ligandı (1,2-bdc) oksijen atomu üzerinden tek dişli köprü modu ile bağlanırken, 1,10-(1,3-propan)bis-(2-metilmidazol) ligandı (pbmb) azot atomundan tek dişli olarak bağlanmıştır. Zn(II) merkez iyonlu kompleksin geometrisi tetrahedral olarak gözlenmiştir [13].  $[Zn(pbmb)(1,2-bdc)]$  kompleksinin fotoluminesans özelliği de çalışılmıştır.

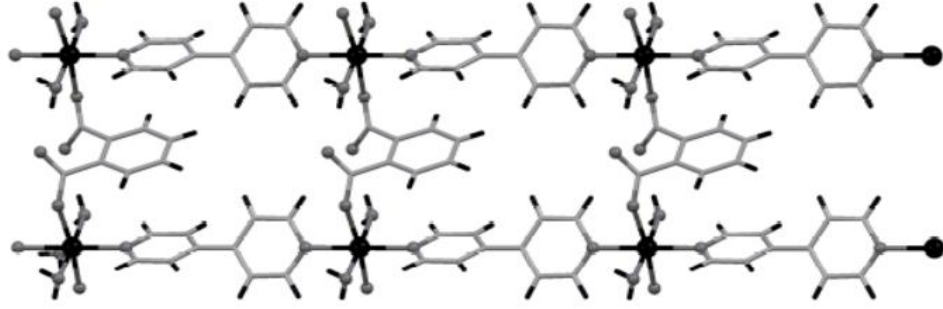


Şekil 1.13  $[Zn(pbmb)(1,2-bdc)]_n$  kompleksinin tek boyutlu sarmal zincir görünümü

### 1.2.3. İki boyutlu (2D) yapılar

Özellikle 4,4'-bipiridin (4,4'-bpy) gibi ek köprü bağlayıcılar kullanılarak, iki boyutlu yapılar oluşturulabilir. Koordinasyon polimerlerinden ftalat ve 4,4'-bpy ligantlarının her ikisi de köprü görevi gerçekleştirirler. Şekil 1.14'de gösterilen dikdörtgen ızgaralar sayesinde 4,4'-bpy ligantlarını birbirine bağladığı gibi, ftalatlar 1,6-köprü ligant olarak Zn(II) iyonunu 1D boyutlu zincire bağlar [9].

Şekil 1.14'deki  $\{[Zn(Pht)(4,4'-bpy)(H_2O)_2] \cdot 2H_2O\}_n$  molekülünde ftalat ligandı oksijen atomu üzerinden 1,6 köprü modu ile bağlanırken, 4,4'-bipiridin ligandı (4,4'-bpy) azot atomundan tek dişli olarak bağlanmıştır. Kompleksin geometrisi tetrahedral olarak belirlenmiştir [9].

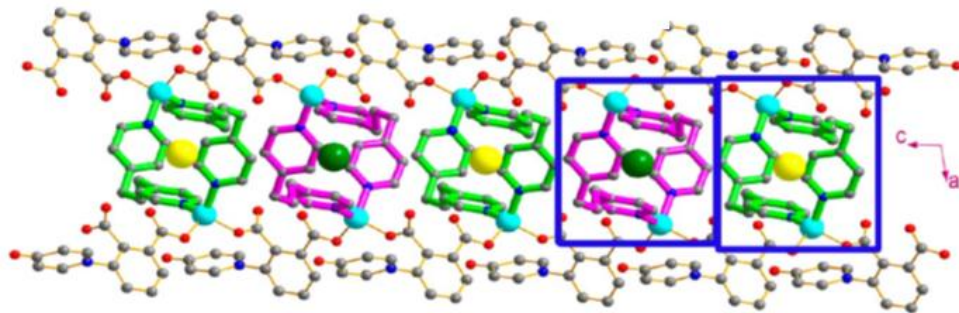


**Şekil 1.14** 2D Boyutlu  $\{[\text{Zn}(\text{Pht})(4,4'\text{-bpy})(\text{H}_2\text{O})_2].2\text{H}_2\text{O}\}_n$  kompleksi

Zn(II) iyonları kullanılarak ftalat köprü ligandı ve piridin, imidazol bunların türevleri ve benzerleri gibi farklı katkı ligantlarının kullanılmasıyla zincir ve katman yapıları farklı olan koordinasyon polimerlerinin bir dizi basit sentetik yaklaşımı geliştirilmiştir [9].

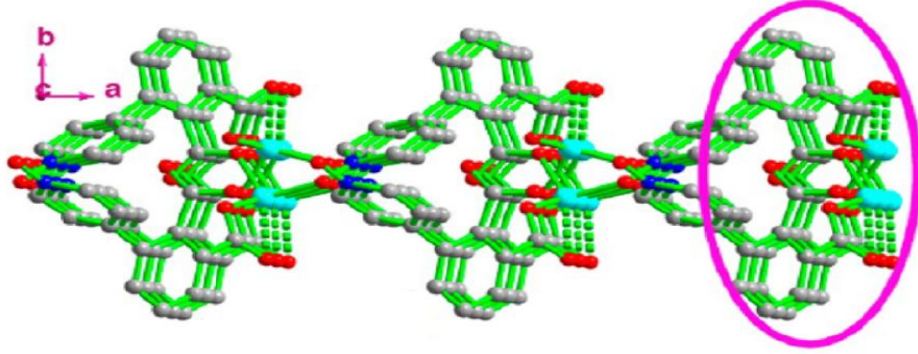
Temel unsur olarak çoklu köprü ligant ve bloklar kullanılmaktadır. Bu çalışmalar farklı N-verici ligantlar kullanılarak dinükleer kompleksler ve değişik yapıları içeren bir-iki boyutlu zigzag, sarmal, çift şeritli zincirler ve dikdörtgen biçiminde ızgara benzeri tabakalar da dahil olmak üzere, koordinasyon polimerlerinin oluşumuna neden olduğu açığa çıkmıştır [9].

Şekil 1.15'deki  $\{[\text{Zn}(\text{Pht})(4,4'\text{-bpy})(\text{H}_2\text{O})_2].2\text{H}_2\text{O}\}_n$  kompleksinde; merkez Zn(II) iyonuna (3-(4-hidroksipiridinyl)) ftalat ligandı ( $\text{H}_2\text{L}$ ) oksijen atomu üzerinden iki dişli serbest ftalat modu ile bağlanırken, (1,3-bi(4-piridil)propan)) ligandı (bpp) azot atomu üzerinden tek dişli olarak bağlanmıştır. Zn(II) merkezli kompleksin geometrisi tetrahedral olarak gözlenmiştir [12].



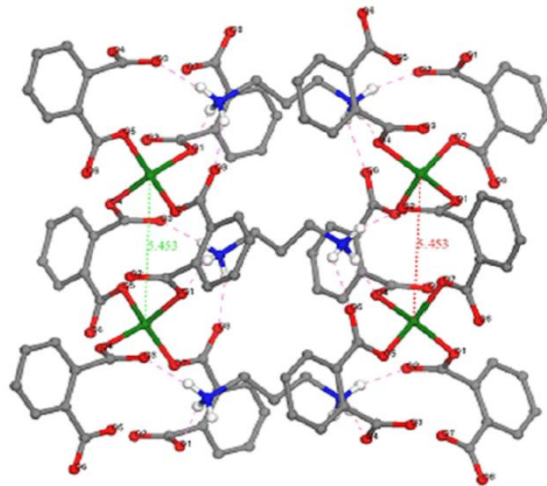
**Şekil 1.15** 2D Boyutlu  $\{[\text{Zn}(\text{Pht})(4,4'\text{-bpy})(\text{H}_2\text{O})_2].2\text{H}_2\text{O}\}_n$  kompleksi

Polimerik yapısı iki boyutlu olan  $[Zn(L)(4,4'-bpy)_{0.5}]_n$  kompleksin merkez Zn(II) iyonuna 3-(4-hidroksipiridinyum-1-yl) ( $H_2L$ ) ftalat ligandı oksijen atomu üzerinden üç dişli  $\mu_2$  köprü modu ile bağlanırken, 4,4'-bipridin ligandı(4,4'-bpy) azot atomundan tek dişli olarak bağlanmıştır. Şekil 1.16 da görülen kompleksin geometrisi tetrahedraldir [12].



Şekil 1.16 2D Boyutlu  $[Zn(L)(4,4'-bpy)_{0.5}]_n$  kompleksi

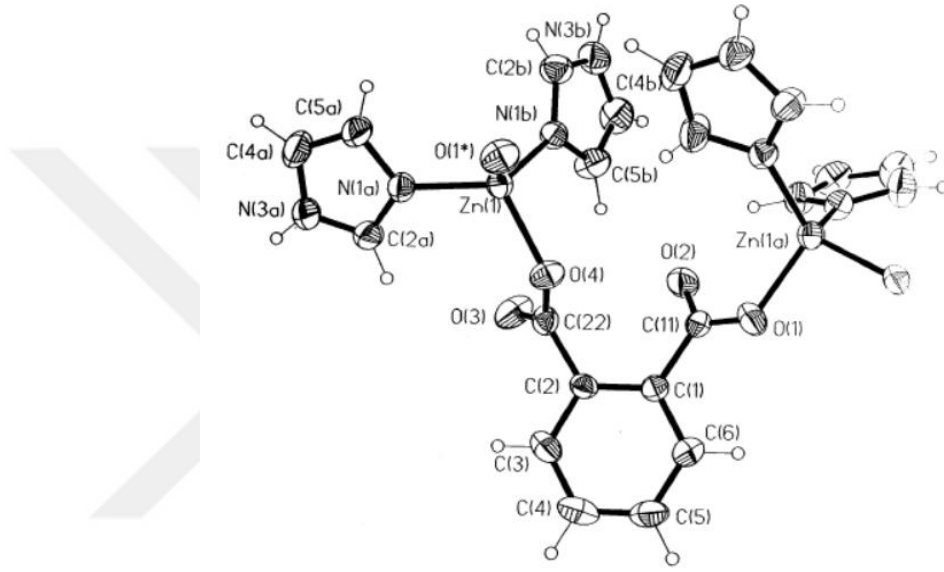
Şekil 1.17'deki  $[Zn\{C_6H_4(COO)_2\}_2]_n^{2-}[NH_3(CH_2)_3NH_3]_n^{2+}$  kompleksinde merkez Zn(II) iyonuna ftalat ligandı oksijen atomu üzerinden üç dişli olarak bağlanırken, 4,4'-bipridin ligandı(4,4'-bpy) azot atomundan tek dişli olarak bağlanmıştır. Kompleksin geometrisi tetrahedral olarak belirlenmiştir [14]. Ayrıca  $[Zn\{C_6H_4(COO)_2\}_2]_n^{2-}[NH_3(CH_2)_3NH_3]_n^{2+}$  kompleksinin floresans özellikleri de çalışılmıştır [14].



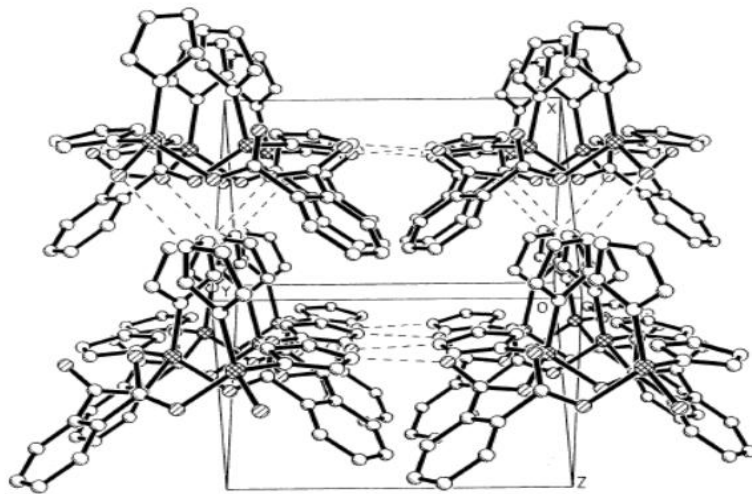
Şekil 1.17  $[Zn\{C_6H_4(COO)_2\}_2]_n^{2-}[NH_3(CH_2)_3NH_3]_n^{2+}$  kompleksinin 2D polimerik yapısı

#### 1.2.4. Üç boyutlu (3D) yapılar

Üç boyutlu polimerik  $[Zn(Pht)(Im)_2]_n$  kompleksinde merkez Zn(II) iyonuna ftalat ligandı oksijen atomu üzerinden iki dişli 1,6 köprü modu ile bağlanırken, imidazol ligandı (Im) azot atomu üzerinden tek dişli olarak bağlanmıştır. Kompleksin geometrisi tetrahedral olarak belirlenmiştir [13].

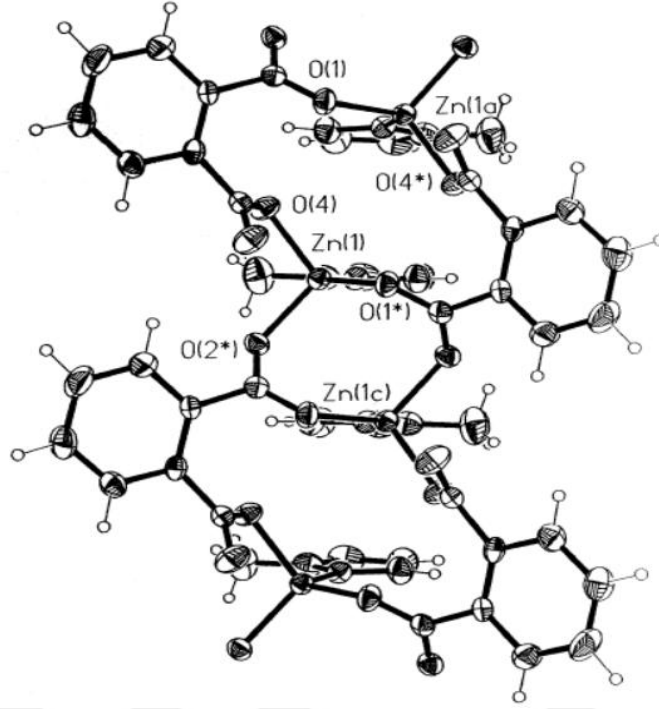


Şekil 1.18  $[Zn(Pht)(Im)_2]_n$  kompleksinin polimerik zincir gösterimi

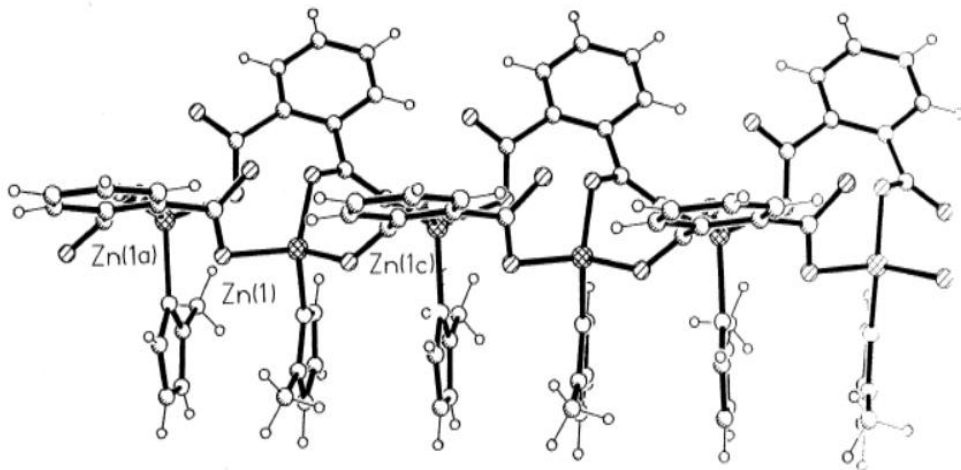


Şekil 1.19  $[Zn(Pht)(Im)_2]_n$  kompleksinin 3D polimerik yapısı

Şekil 1.20'deki  $[Zn(Pht)(2-Meim)]_n$  kompleksinde merkez Zn(II) iyonuna ftalat ligandı oksijen atomu üzerinden iki dişli 1,6 köprü modu ile bağlanırken, 2-metilimidazol ligandı (2-Meim) azot atomu üzerinden tek dişli olarak bağlanmıştır. Merkez Zn(II) iyonlu kompleksin geometrisi tetrahedral olarak gözlenmiştir [13].

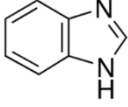
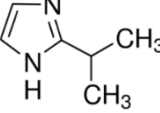
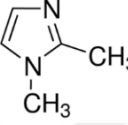


Şekil 1.20  $[Zn(Pht)(2-Meim)]_n$  kompleksinin polimerik zincir gösterimi



Şekil 1.21  $[Zn(Pht)(2-Meim)]_n$  kompleksinin 3D polimerik gösterimi

### 1.3 Kullanılan Nötral Ligantlar

Adı	Formülü	Açık Yapısı	MA (g/mol)	d (g/ml)	E.N. °C	K.N. °C
Benzimidazol (Bim)	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub>		118,14	-	172	-
2- izopropilimidazol (2-IPim)	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub>		110,16	-	130	258
1,2-dimetilimidazol (1,2-diMeim)	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub>		96,13	1,084	37 39	-

İmidazol formülü C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, mol kütlesi 68,1 g olan üç karbon atomu ile birbirine ardışık olmayan biçimde konumlanan iki azot atomundan oluşmuş beş üyeli bir halka içeren heterosiklik bileşiklerin ortak adıdır. Su ve diğer polar çözücülerde çözünebilen bileşiklerdir. İmidazoller amfoterik bileşiklerdir yani hem baz hem asit gibi davranabilirler. Bir aminoasit olan histidin ile bunun bozunma ürünü histamin ve insanların büyümesinde etken bir madde olan biyotin, imidazol yapısındadır. Bunların birçok fizyolojik etkisi vardır ve insan vücudunda fazla miktarda bulunmasının alerjiye neden olduğu kabul edilir, bu nedenle alerjiye karşı ‘antihistaminik ilaçların’ sentezi önem kazanmıştır. İmidazol halkası içeren ilaçlara antifungal ilaç, nitroimidazol ve sakinleştirici olarak kullanılan midazolam örnek verilebilir. İmidazoller; böcek ilaçlarında, boya üretiminde, tekstilde, boyama, korozyon, inhibitörlerinde ara madde olarak kullanılırlar [15,16].



## 2. MATERYAL VE METOT

### 2.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Komplekslerin sentezinde Sigma Aldrich marka ftalik asit, Aldrich marka benzimidazol, Aldrich marka 2-izopropilimidazol, Aldrich marka 1,2-dimetilimidazol ve  $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ , çözücü olarak Sartorius Stedim 611 UV marka saf su cihazından alınan ultra saf su kullanıldı. Kompleksler sentezlenirken Adventurer Pro AV264C marka terazi ve SHPM-10 marka manyetik karıştırıcılar kullanılmıştır.

### 2.2. Kullanılan Cihazlar ve Programlar

1. Komplekslerin IR spektrumları KBr ile disk yapılarak; Perkin Elmer Spektrum-100 FT-IR spektrometresiyle  $4000-650 \text{ cm}^{-1}$  aralığında kaydedilmiştir.

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

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

3. X-ışınları tek kristal verileri Sinop Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında grafit monokromatörlü ( $\lambda=0,71073 \text{ \AA}$ ) D8-QUEST difraktometresi ile  $296 \text{ K}$ 'de toplandı. Yapılar direk metot ile SHELXL97 [19] kullanılarak çözüldü ve SHELXL97 [19] programı ile en küçük kareler yöntemine ( $F^2$ ) göre arıtıldı.

Moleküler grafikler Mercury3.0 grafik programı kullanılarak çizildi [21]. Supramoleküler analizler ise PLATON [22] ile yapıldı ve grafikleri çizildi.

### **2.3. Komplekslerin Sentezi**

#### **2.3.1. [Zn(Pht)(Bim)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> Kompleksinin Hazırlanması**

0,944g (8 mmol) benzimidazol 20 mL suda çözüldükten sonra 50 °C de 10 dk manyetik karıştırıcı üzerinde ısıtılarak karıştırıldı. Üzerine 0,666g (4mmol) ftalik asit ilave edildi ve 10 dk daha ısıtma yapılmadan karıştırıldı. Son olarak karışıma 0,877 g (4 mmol) çinko asetat dihidrat ilave edilip 1 saat karıştırıldı. 4 hafta sonra renksiz kristaller elde edildi.

#### **2.3.2. [Zn(Pht)(2-IPim)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> Kompleksinin Hazırlanması**

0,88g (8 mmol) 2-izopropilimidazol 20 mL suda çözüldükten sonra 50 °C de 10 dk manyetik karıştırıcı üzerinde ısıtılarak karıştırıldı. Üzerine 0,666g (4 mmol) ftalik asit ilave edildi ve 10 dk daha ısıtma yapılmadan karıştırıldı. Son olarak karışıma 0,877 g (4 mmol) çinko asetat dihidrat ilave edilip 1 saat karıştırıldı. 4 hafta sonra renksiz kristaller elde edildi.

#### **2.3.3. [Zn(Pht)(1,2-diMeim)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O Kompleksinin Hazırlanması**

0,769g (8 mmol) 1,2-dimetilimidazol 20 mL suda çözüldükten sonra 50 °C de 10 dk manyetik karıştırıcı üzerinde ısıtılarak karıştırıldı. Üzerine 0,666g (4 mmol) ftalik asit ilave edildi ve 10 dk daha ısıtma yapılmadan karıştırıldı. Son olarak karışıma 0,877 g (4 mmol) çinko asetat dihidrat ilave edilip 1 saat karıştırıldı. 4 hafta sonra açık sarı kristaller elde edildi.

### 3. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

#### 3.1. Elementel Analiz Çalışmaları

Komplekslerin molekül ağırlığı, rengi, yüzde ağırlığı, elementel analizlerin sonucu Tablo 3.1’de verilmiştir. Komplekslerin deneysel ve hesaplanan değerlerinin uyumlu olduğu görülmektedir. Sonuçlar sentezlenen yapıların doğruluğunu göstermektedir. Elementel analiz sonuçlarına göre komplekslerin tamamında metal:Pht:ligant oranı sırasıyla kompleks 1 için 1:1:2; kompleks 2 için 1:1.1; kompleks 3 için 1:1:2 olarak belirlenmiştir.

**Tablo 3.1** Komplekslerin elementel analiz verileri

Kompleks	Renk	MA (g/mol)	% C		% N		%H	
			Den.	Hesap	Den.	Hesap.	Den	Hesap
[Zn(Pht)(Bim) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>	Renksiz	(465,76) <sub>n</sub>	56,72	56,73	11,69	12,03	3,15	3,43
[Zn(Pht)(2-IPim) <sub>n</sub>	Renksiz	(339,64) <sub>n</sub>	49,57	49,51	8,05	8,24	3,81	4,12
[Zn(Pht)(1,2-di-Meim) <sub>2</sub> ].6H <sub>2</sub> O	Açık sarı	951,59	45,80	45,43	11,55	11,77	4,69	5,47

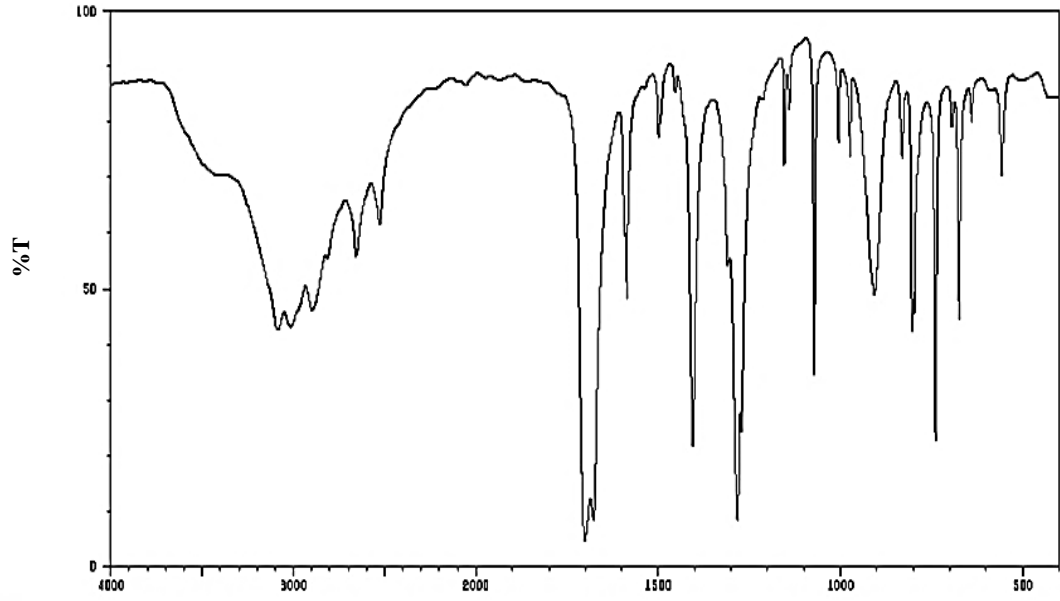
### 3.2. IR Spektroskopisi Çalışmaları

İnfrared spektroskopisi, mikrodalga ve görünür bölge arasındaki infrared bölgede elektromanyetik dalganın kimyasal gruplar veya moleküler gruplar tarafından soğurulmasını inceler. İnfrared spektroskopisi yöntemi ile organik bir bileşiğin yapısının aydınlatılması, yapı tayini, hidrojen bağlarının bulunması, bağ açılarının ve bağ uzunluklarının bulunması mümkündür. İnfrared spektroskopisi, belirli dalga boyunda örnek hücresine giren ve çıkan ışınların şiddetlerinin karşılaştırılması ve dalga boylarına göre grafiğe geçirilmesine dayanır. İnfrared ışık soğurulması bir molekülün titreşim ve dönüş enerji düzeylerinde değişiklikler meydana getirir [17].

Sentezlenen komplekslerin IR spektrumlarındaki absorpsiyon bandları belirlenerek, komplekslerin yapısı ve spektrumları arasındaki ilişki incelendi. Ftalik asitin IR spektrumu Şekil 3.1’de, komplekslerin IR spektrumları Şekil 3.2, 3.3, 3.4’de verilmiştir. IR spektrumlarından elde edilen gerilme titreşimlerine ait frekans ( $\text{cm}^{-1}$ ) değerleri Tablo 3.2’ de özetlenmiştir.

Karboksilli asitler saf halde veya 0.01M derişik çözeltilerde monomer şeklinde değil dimer şeklinde bulunur. Bu yüzden karboksilli asitlerin IR spektrumları dimerlerinin spektrumlarıdır. OH gerilme soğurması hidrojen bağından dolayı çok geniş ve şiddetlidir. Soğurma  $3300 \text{ cm}^{-1}$  ( $3.0 \mu\text{m}$ )’den başlar ve alifatik C-H soğurma bölgesine kadar devam eder. Karbonil soğurması  $1700-1725 \text{ cm}^{-1}$  ( $5.8-5.88 \mu\text{m}$ ) arasında ve orta şiddette gözlemlenir. Konjugasyon varsa, soğurma düşük frekanslara ( $1680-1700 \text{ cm}^{-1}$ ) kadar devam eder [17].

Ftalik asitin IR spektrumu (Şekil 3.1) incelendiğinde O-H gerilme titreşimi  $3500-3400 \text{ cm}^{-1}$ , de geniş yayvan bir pik olarak ortaya çıkmıştır. Aromatik C-H gerilme titreşimi  $3084-3013 \text{ cm}^{-1}$ , de, C=O asimetrik gerilme titreşimi  $1687-1678 \text{ cm}^{-1}$ , de,  $1405 \text{ cm}^{-1}$ , de ise simetrik gerilme titreşimi görülmüştür.  $1310 \text{ cm}^{-1}$ , de C-O gerilme titreşimi meydana gelmiştir.



Şekil 3.1 Ftalik asitin IR spektrumu

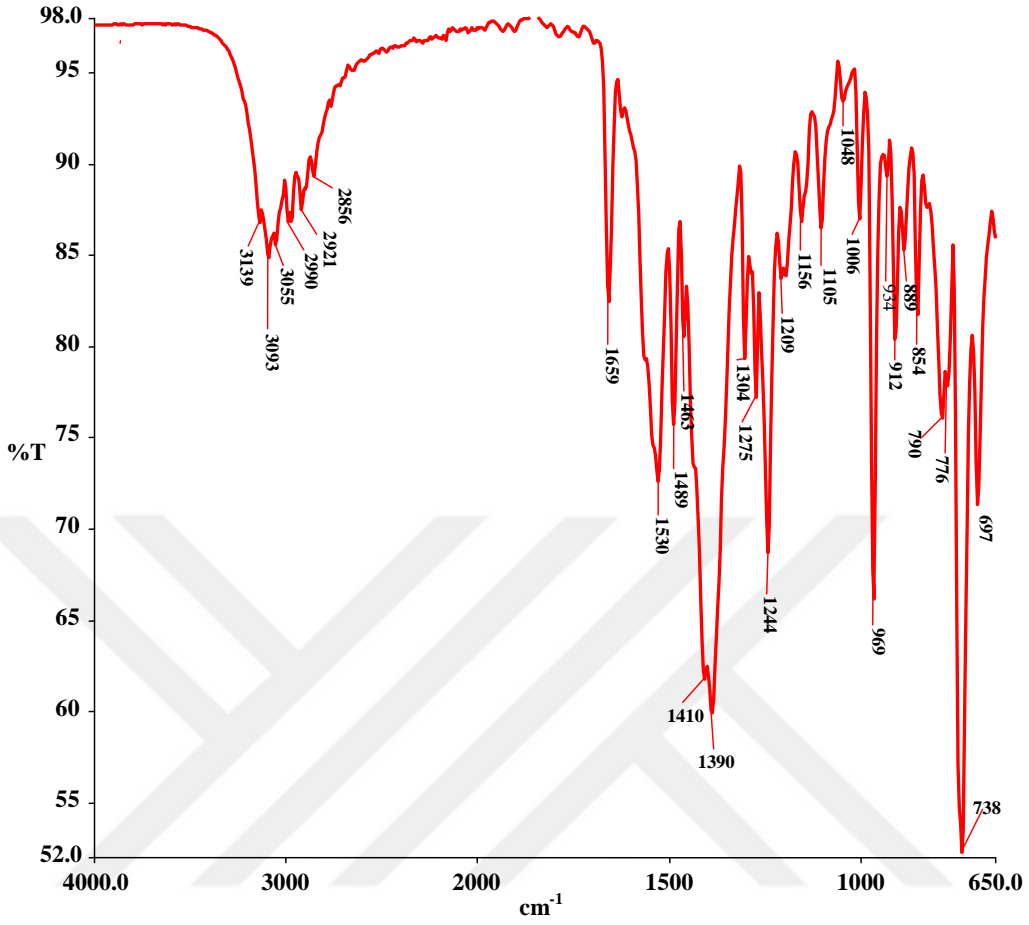
Tablo 3.2 Ligantların ve komplekslerin IR spektrum verileri [15,18,31]

	OH	NH- imd	$\nu_{\text{arom}}$ (CH)	$\nu_{\text{alifa}}$ (CH)	$\nu_{\text{asym}}$ (COO)	$\nu_{\text{sym}}$ (COO)	C=C	C-O
Pht	3500 3400	-	3084 3013	-	1687 1678	1405	-	1310
benzimidazol	-	2952	2850	2800	-	-	-	-
2- izopropilimidazol	-	3140	3112 3036	2971 2828	-	-	-	-
1,2- dimetilimidazol	-	3100	2950	2870	-	-	-	-
1. Kompleks	-	3139	3093 3055	2990 2856	1530	1390	1659	1244
2. Kompleks	-	3098	3032	2944	1564	1411 1386	1606	1305
3. Kompleks	-	3134	3000	2947 2895	1611	1367	-	1284

Komplekslerin IR spektrumları incelendiğinde ftalik asitin 3500-3400  $\text{cm}^{-1}$  aralığında gözlenen O-H gerilme titreşimine ait pikin kaybolması, komplekslerde ftalik asitin kompleksleşme esnasında asidik protonunu kaybettiğini ve komplekslerde anyonik olarak yer aldığını göstermektedir. Ayrıca 1687-1678  $\text{cm}^{-1}$  de gelen C=O asimetrik gerilme titreşiminin, sentezlenen komplekslerin IR spektrumunda olmaması, komplekslerde ftalat ligantının metale koordine olduğunu ve böylece C=O asimetrik gerilme titreşiminin daha düşük frekansa kaydığını göstermektedir.

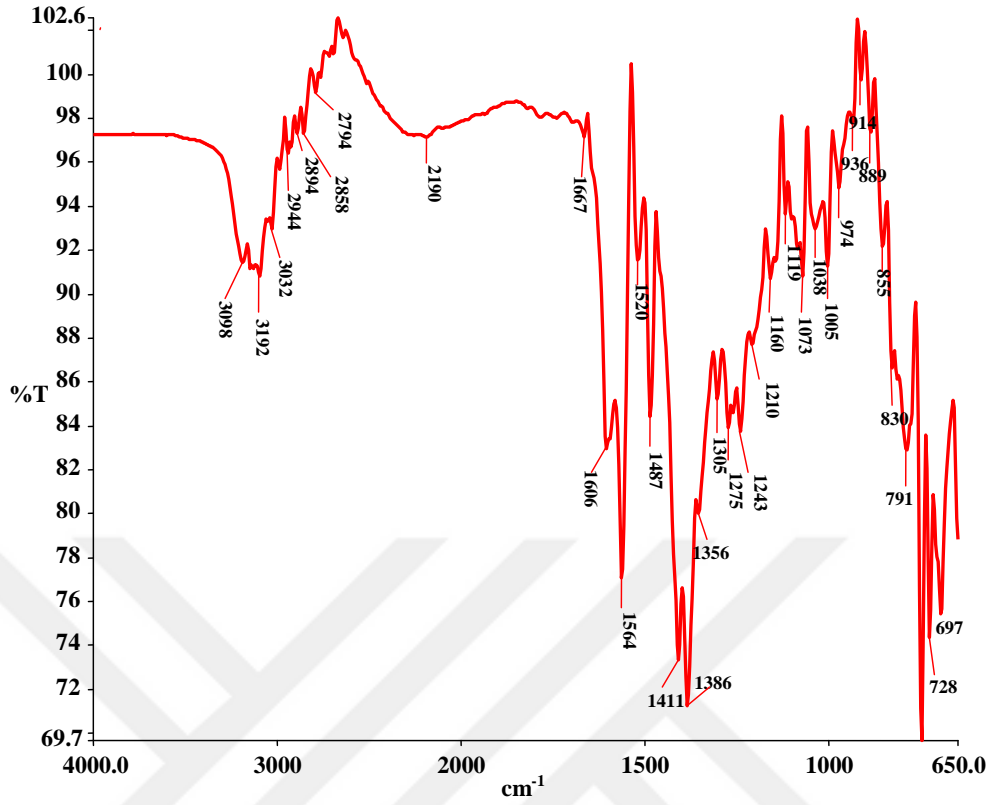
İmidazol türevi ligantların 3140-2920  $\text{cm}^{-1}$  bölgesinde N-H gerilme titreşimi, 1650-1600  $\text{cm}^{-1}$  bölgesinde ise C=N gerilme titreşimi gözlenmiştir. Komplekslerde yer alan imidazol türevi ligantların metal atomuna, çifte bağlı halka azotundan koordine olmalarından dolayı C=N gerilme titreşim frekanslarının düşük dalga sayısına kayması ve koordine olmuş ftalat ligantlarının C=O gerilme titreşimi ile üst üste çakıştığı düşünülmektedir.

Sentezlenen kompleksler incelendiğinde 3059-3000  $\text{cm}^{-1}$  aralığında aromatik C-H gerilme titreşimi, 2947-2856  $\text{cm}^{-1}$  aralığında alifatik C-H gerilme titreşimi gözlenmiştir. Kesin sonuçlar X-ışını tek kristal çalışmalarıyla Bölüm 3.4'de ortaya konmuştur.



**Şekil 3.2**  $[Zn(Pht)(Bim)_2]_n$  Kompleksinin IR spektrumu

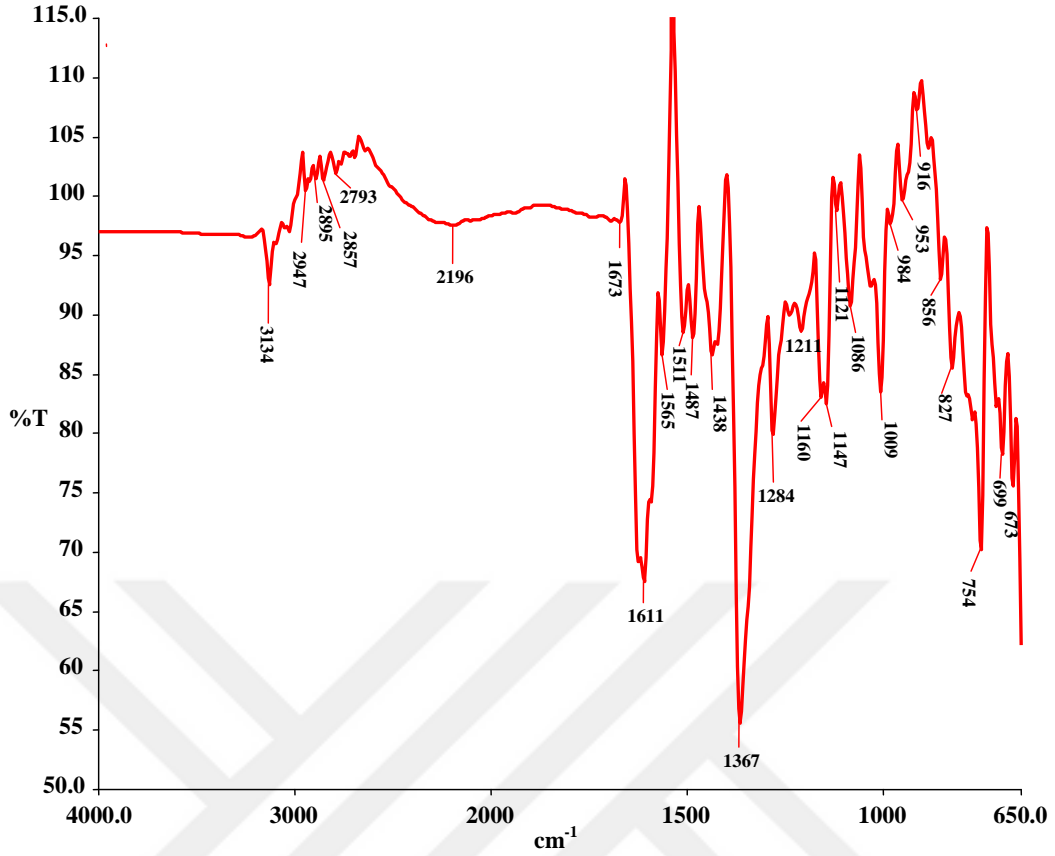
$[Zn(Pht)(Bim)_2]_n$  kompleksinin IR spektrumu incelendiğinde;  $3139\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen titreşim imidazolün N-H gerilmesinden kaynaklanmaktadır.  $3093\text{-}3055\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen titreşimin aromatik C-H gerilmesinden ileri gelmektedir.  $2990\text{-}2856\text{ cm}^{-1}$ 'deki titreşim alifatik C-H gerilme titreşimidir.  $1659\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen pik aromatik halkaya ait C=C bağı göstermektedir. IR spektrumunda C=O asimetrik gerilme titreşimi  $1530\text{ cm}^{-1}$ 'de, simetrik gerilme titreşimi ise  $1390\text{ cm}^{-1}$ 'de gelmiştir.  $1244\text{ cm}^{-1}$ 'de gelen pikin C-O gerilme titreşimine ait olduğu görülmüştür.



Şekil 3.3 [Zn(Pht)(2-IPim)]<sub>n</sub> kompleksinin IR spektrumu

[Zn(Pht)(2-IPim)]<sub>n</sub> kompleksinin IR spektrumu incelendiğinde; 3098 cm<sup>-1</sup>'de görülen titreşim imidazolün N-H gerilmesinden kaynaklandığı görülmüştür. 3032 cm<sup>-1</sup>'de gözlenen titreşimin aromatik C-H gerilmesinden ileri geldiği görülmektedir. 2944 cm<sup>-1</sup>'deki titreşim alifatik C-H gerilme titreşimidir. 1606 cm<sup>-1</sup>'de gözlenen pik aromatik C=C bağına aittir. IR spektrumunda C=O asimetrik gerilme titreşimi 1564 cm<sup>-1</sup>'de, simetrik gerilme titreşimi ise 1411 ve 1386 cm<sup>-1</sup>'de gelmiştir. 1305 cm<sup>-1</sup>'de gelen pikin C-O gerilme titreşimine ait olduğu görülmüştür.





**Şekil 3.4**  $[Zn(Pht)(1,2-diMeim)_2]_2 \cdot 6H_2O$  kompleksinin IR spektrumu

$[Zn(Pht)(1,2-diMeim)_2]_2 \cdot 6H_2O$  kompleksinin IR spektrumu incelendiğinde;  $3134-3000\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen titreşim bandları sırasıyla imidazolün N-H gerilmesinden ve aromatik C-H gerilmesinden ileri gelmektedir.  $2947-2895\text{ cm}^{-1}$ 'deki titreşim alifatik C-H gerilme titreşimidir. IR spektrumunda C=O asimetrik gerilme titreşimi  $1611\text{ cm}^{-1}$ 'de gelmiştir.  $1367\text{ cm}^{-1}$ 'de gelen pikin C=O simetrik gerilme,  $1284\text{ cm}^{-1}$ 'de gelen pikin ise C-O gerilme titreşimine ait olduğu gözlenmiştir.

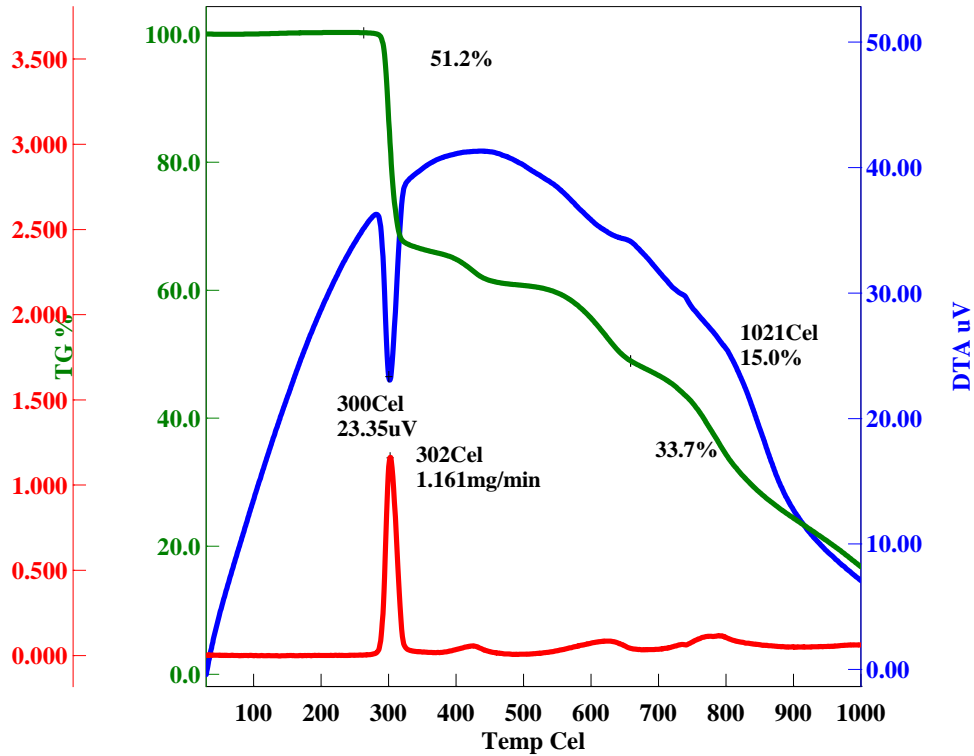
### 3.3. Termik Analiz Çalışmaları

Sentezlenen metal-Pht komplekslerinin eş zamanlı TG ve DTA eğrileri Bölüm 2.2' deki şartlarda kaydedildi. Komplekslerin termik analizinden elde edilen termoanalitik sonuçlar Tablo 3.3'de verilmiştir. Sentezlenen komplekslerin termik analiz eğrileri ise sırasıyla Şekil 3.5-7'de verilmiştir. Komplekslerin DTA eğrileri incelendiğinde, nötral ligantlar ve ftalat ligantlarının ayrılışı farklı basamaklarla

gerçekleşmektedir. Deneysel kütle kaybı hesaplanan değerlerle uyumludur. Termik bozunmayla ilgili önerilen ürünler kütle hesabına dayandırılır.

### 3.3.1. [Zn(Pht)(Bim)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> Kompleksi

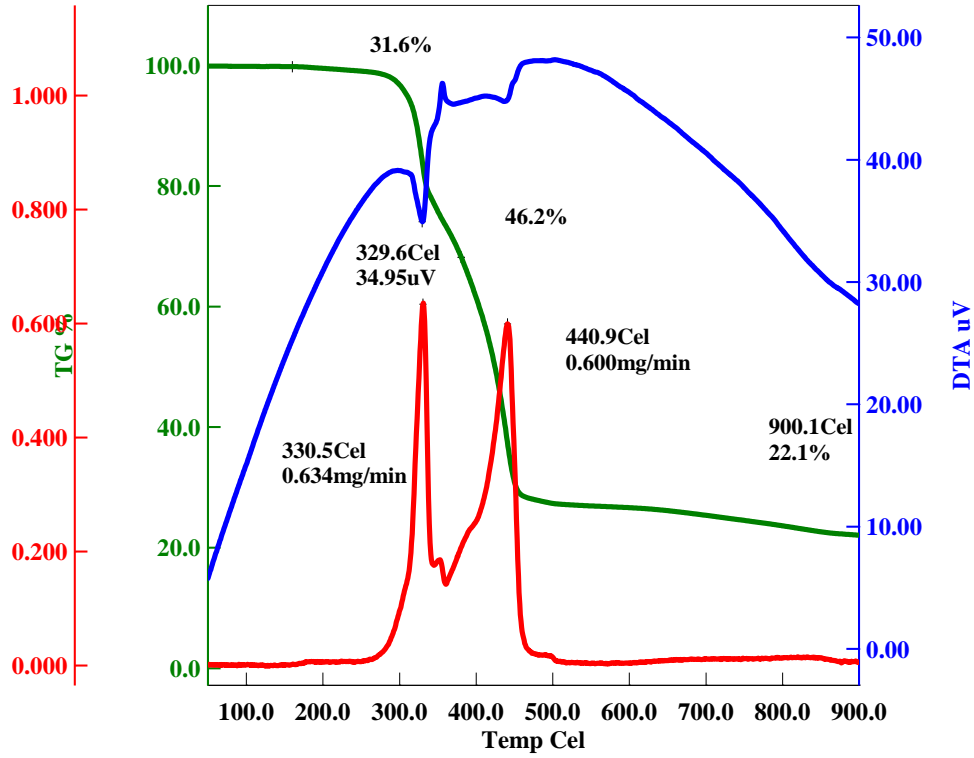
[Zn(Pht)(Bim)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> kompleksinin bozunması termik analiz eğrilerinden Şekil 3.5’de görüldüğü gibi dört basamakta gerçekleşmektedir. Kompleks 262 °C’ye kadar kararlıdır. Ard arda gelen ilk üç basamakta 262-659 °C aralığında yapıdan bim ligantı uzaklaşmaktadır. Endotermik olarak gerçekleşen bu olay DTA eğrisinde 300 °C’ye karşılık gelmektedir (teorik= % 50,7, deneysel=% 51,2). İkinci basamakta ise 659-1000 °C sıcaklık aralığında ftalat ligantı yapıdan uzaklaşmaktadır (teorik= % 31,8, deneysel=% 33,7). Son bozunma ürünü ZnO’dür (teorik değer= % 17,6, deneysel= % 15,0). Toplam kütle kaybı % 85 olup teorik değerle % 82,5 uyum içindedir.



Şekil 3.5 [Zn(Pht)(Bim)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> kompleksinin termik analiz eğrileri

### 3.3.2. [Zn(Pht)(2-IPim)]<sub>n</sub> Kompleksi

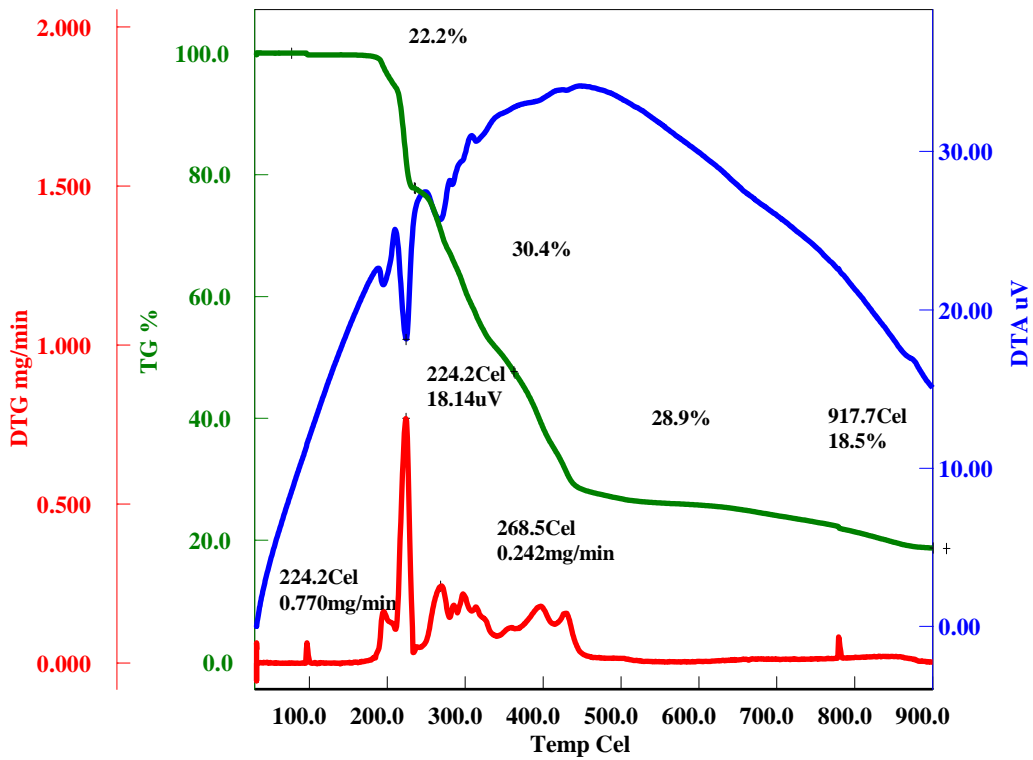
[Zn(Pht)(2-IPim)]<sub>n</sub> kompleksinin bozunmasına ilişkin termik analiz eğrileri Şekil 3.6'da verilmiştir. Kompleksin bozunması iki endotermik basamakta gerçekleşmektedir. Kompleks 250 °C'ye kadar kararlıdır. İlk basamakta 250-379 °C aralığında 2-izopropilimidazol ligandı yapıdan uzaklaşmaktadır. Endotermik olarak gerçekleşen bu olay DTA eğrisinde 329,6 °C'e karşılık gelmektedir (teorik= % 32,4, deneysel=% 31,6). İkinci basamakta ise 380-520°C sıcaklık aralığında ftalat ligandı yapıdan uzaklaşmaktadır (teorik= % 48,3, deneysel= % 46,2). Son bozunma ürünü olarak ZnO ele geçmektedir. Toplam kütle kaybı % 77, 8 (teorik= % 80,7).



Şekil 3.6 [Zn(Pht)(2-IPim)]<sub>n</sub> kompleksinin termik analiz eğrileri

### 3.3.3. [Zn(Pht)(1,2-diMeim)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O Kompleksi

[Zn(Pht)(1,2-diMeim)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O kompleksinin bozunması termik analiz eğrilerinden Şekil 3.7’de görüldüğü gibi üç basamakta gerçekleşmektedir. Kompleks 76 °C’e kadar kararlıdır. İlk basamakta 77-286 °C aralığında yapıdan kristal suyu ve bir mol 1,2-dimetilimidazol ligantı yapıdan uzaklaşmaktadır (teorik= %21,5, deneysel= %22,2). Endotermik olarak gerçekleşen bu olay DTA eğrisinde 224,2 °C’e karşılık gelmektedir. İkinci basamakta ise 287-498°C aralığında 1,2-dimetilimidazol ligantının geriye kalan kısmı endotermik olarak yapıdan uzaklaşmıştır (teorik= %30,30, deneysel= % 30,4). Son basamakta 499-900 °C aralığında ftalat ligantı oksijenlerinin bir kısmını Zn metaline bırakarak yapıdan uzaklaşmaktadır (teorik= % 31,1, deneysel= % 28,9). Son bozunma ürünü olarak ZnO ele geçmektedir. Toplam kütle kaybı= %81,5 (teorik= %82,9).



Şekil3.7 [Zn(Pht)(1,2-diMeim)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O kompleksinin termik analiz eğrileri

**Tablo 3.3** Komplekslerin TG ve DTA eğrilerinden elde edilen termoanalitik veriler

Kompleksler	Boz. Bas.	Sıcaklık Aralığı (°C)	DTA <sub>max</sub> (°C) <sup>a</sup>	Kütle Kaybı (%)		Toplam Kütle Kaybı (%)		Kalan Ürün
				Deneysel	Teorik	Deneysel	Teorik	
[Zn(Pht)(Bim) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>	1-3	262-659	300(+)	33,7	31,8	85,0	82,5	ZnO
	4	659-1000		51,2	50,7			
[Zn(Pht)(2-IPim)] <sub>n</sub>	1	250-379	329,6(+)	31,6	32,4	77,8	80,7	ZnO
	2	380-520		46,2	48,3			
[Zn(Pht)(1,2- diMeim) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	1	77-286	224,2(+)	22,2	21,5	81,5	82,9	ZnO
	2	287-498		30,4	30,3			
	3	498-900		28,9	31,1			

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

### 3.4. X-Işınları Tek Kristal Çalışmaları

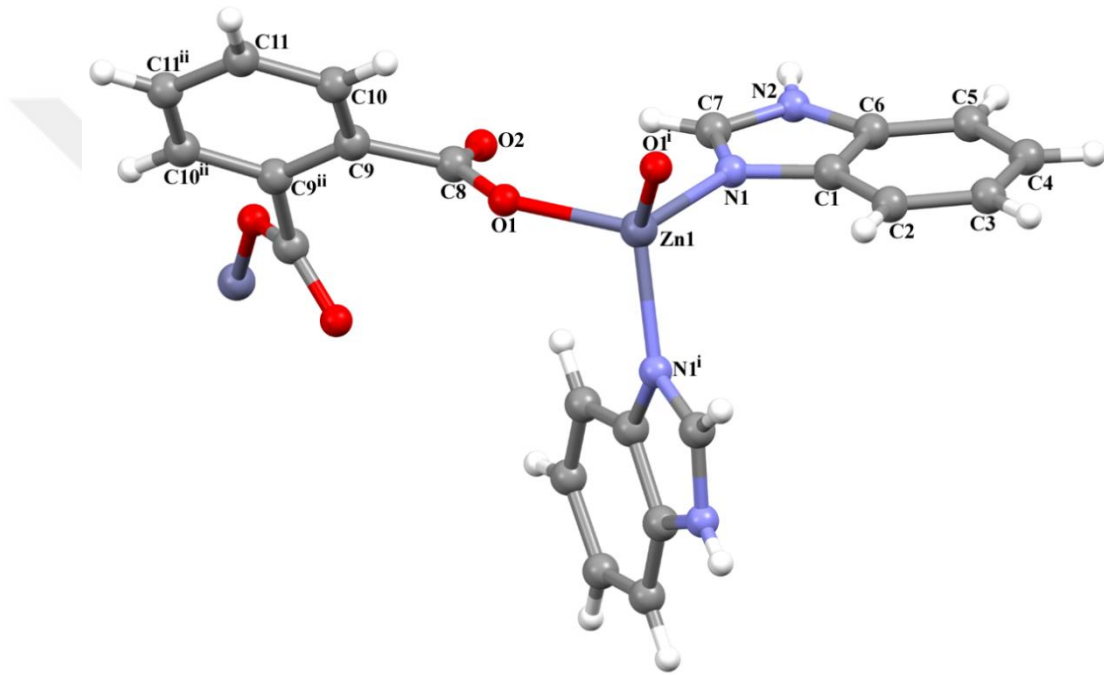
Komplekslerinin yapısı X-ışını tek kristal yöntemiyle aydınlatıldı. Komplekslerin X-ışını tek kristal çalışmalarıyla ilgili kristalografik veriler Tablo 3.4'de verilmiştir [19-22].

**Tablo 3.4** Komplekslere ait kristal veri yapısı ve arıtma parametreleri

Kristal Veri	1	2	3
Kimyasal Formül	C <sub>22</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> Zn	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Zn	C <sub>36</sub> H <sub>52</sub> N <sub>8</sub> O <sub>14</sub> Zn <sub>2</sub>
Moleküler Ağırlık	465,76	339,64	951,59
Kristal Sistemi	Monoklinik	Monoklinik	Monoklinik
Uzay grubu	C2/c	C2	P21/n
<i>a</i> (Å)	7,7954 (8)	22,633 (3)	9,8153 (8)
<i>b</i> (Å)	20,672 (2)	8,9259 (11)	11,5167 (9)
<i>c</i> (Å)	13,6073 (13)	7,3264 (10)	19,2396 (14)
$\beta$ (°)	103,170 (4)	104,749 (5)	96,537 (2)
Birim hücre hacmi( <i>V</i> (Å <sup>3</sup> ))	2135,1 (4)	1431,3 (3)	2160,7 (3)
Birim Hücredeki Molekül Sayısı ( <i>Z</i> )	4	4	2
Hesaplanan Yoğunluk ( <i>D<sub>c</sub></i> (g cm <sup>-3</sup> ))	1,449	1,576	1,463
Soğurma Katsayısı( $\mu$ ) $\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	1,19	1,73	1,18
Veri Toplanan $\theta$ aralığı $\theta$ range (°)	3,7-28,1	3,0-27,9	3,0-28,3
Ölçülen Yansıma Sayısı	20208	26628	64260
Bağımsız Yansıma Sayısı	2552	3560	5366
<i>R</i> <sub>int</sub>	0,057	0,062	0,041
Uyum Derecesi ( <i>S</i> )	1,38	1,16	1,10
<i>R</i> <sub>1</sub> / <i>wR</i> <sub>2</sub>	0,074/0,148	0,043/0,117	0,031/0,082
En yüksek artık ve eksik elektron yoğunluğu $\Delta\rho_{\max}/\Delta\rho_{\min}$ (eÅ <sup>-3</sup> )	0,41/-0,47	1,09/-0,54	0,33/-0,46

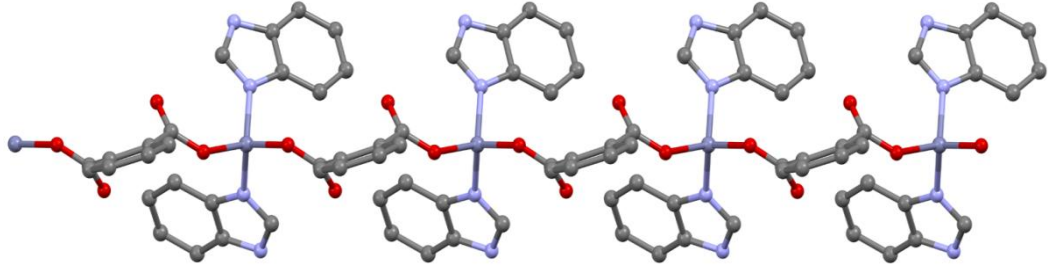
### 3.4.1. [Zn(Pht)(Bim)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> kompleksi

Kompleksin kristal verileri Tablo 3.4’de, seçilmiş bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağları Tablo 3.5’da verilmiştir. Kompleksin moleküler yapısı Şekil 3.8’de, tek boyutlu tabakalı yapısı Şekil 3.9’da ve üç boyutlu ağ yapısı Şekil 3.10’da gösterilmiştir.



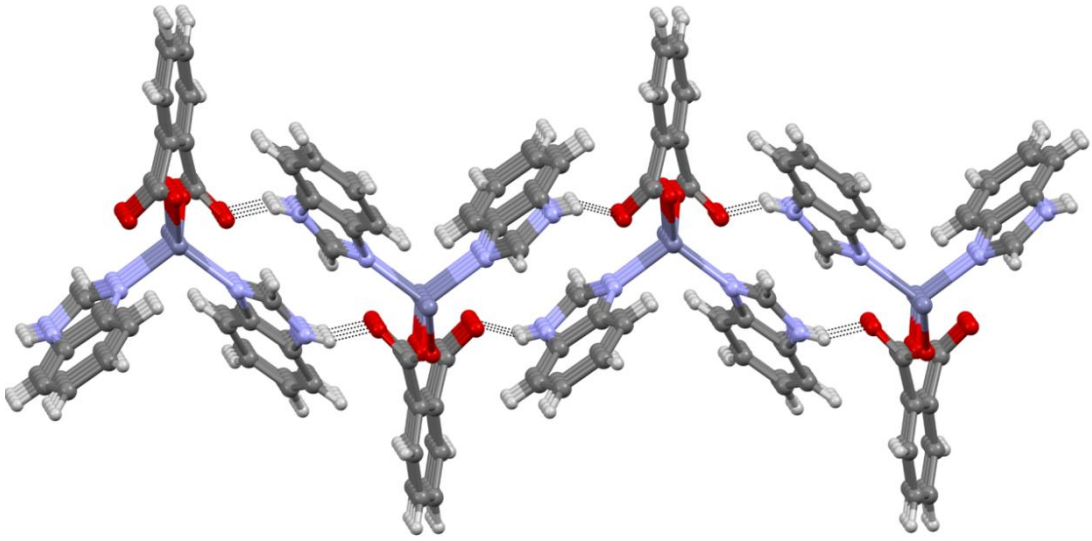
Şekil 3.8 [Zn(Pht)(Bim)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> kompleksinin moleküler yapısı  
[(i) 1-x, y, 1/2-z; (ii) -x, y, 1/2-z]

[Zn(Pht)(Bim)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> kompleksinin moleküler yapısı Şekil 3.8’ de verilmiştir. Kompleksin asimetric birimi bir Zn(II) iyonu, bir benzimidazol ligantı ve yarım ftalat ligantından oluşmaktadır. Zn(II) merkez iyonunun, iki farklı ftalat ligantından gelen iki oksijen atomunun ve iki farklı benzimidazol ligantından gelen iki azot atomunun tek dişli koordine olması ile bozulmuş tetrahedral geometride olduğu görülmüştür. Kompleksteki Zn-N bağının uzunluğu 1,993(4) (Å), Zn-O bağının uzunluğu 1,921(3) Å olup literatürle uyumluluk göstermiştir [23,24].



**Şekil 3.9**  $[Zn(Pht)(Bim)_2]_n$  kompleksinin 1D polimerik yapısı

Ftalat ligandı Zn(II) iyonuna oksijen atomları üzerinden iki dişli 1,4-köprü modunda bağlanarak [100] yönüne paralel bir boyutlu koordinasyon polimeri oluşturmaktadır ve Zn...Zn arası uzaklık 7,795 Å'dur (Şekil 3.9).



**Şekil 3.10**  $[Zn(Pht)(Bim)_2]_n$  kompleksinin 3D polimerik yapısı

1D tabakalı yapıya N-H...O hidrojen bağlarının katılmasıyla 3D boyutlu supramoleküler yapı oluşmaktadır (Şekil 3.10).



**Tablo 3.5**  $[Zn(Pht)(Bim)_2]_n$  kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları ve açıları

---

<b>Bağ Uzunlukları (Å)</b>				
N1-Zn1	1,993(4)	O1-Zn1	1,921 (3)	
O1-Zn1-O1 <sup>i</sup>	96,3 (2)	O1-Zn1-N1	118,98 (14)	O1-Zn1-N1 <sup>i</sup> 108.39 (16)
<b>Hidrojen Bağları</b>				
D-H···A	D-H	H···A	D···A	D-H···A
C7-H7···O2	0,93	2,46	3,243(6)	142
N2-H2A···O2 <sup>iii</sup>	0,81(6)	2,04(6)	2,793 (5)	155

---

(i)  $-x+1, y, -z+1/2$  ;(iii)  $-x+1/2, -y+3/2, -z+1$

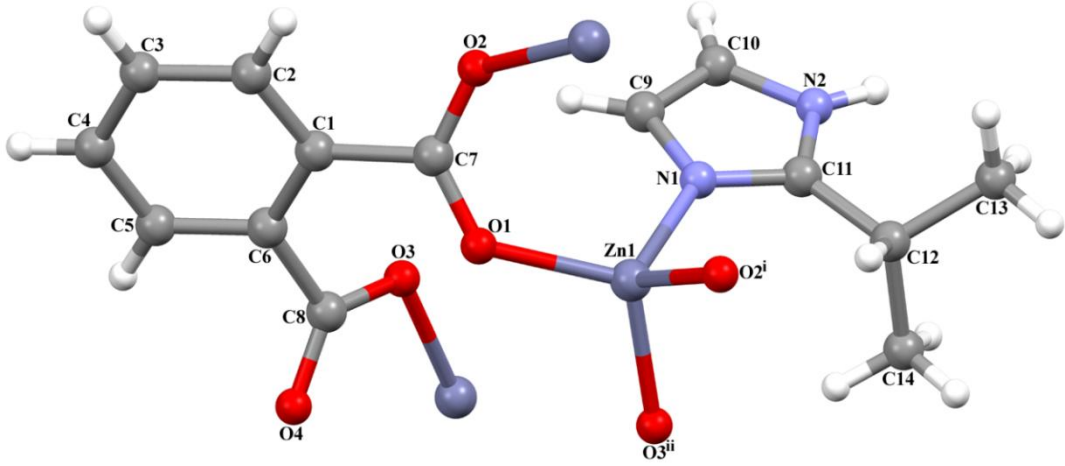
---

### 3.4.2. $[Zn(Pht)(2-IPim)]_n$ kompleksi

Kompleksin kristal verileri Tablo 3.4’de, seçilmiş bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağları Tablo 3.6 da verilmiştir. Kompleksin moleküler yapısı Şekil 3.11’de, bir boyutlu tabaka yapısı Şekil 3.12’de ve iki boyutlu ağ yapısı Şekil 3. 13’de gösterilmiştir.

$[Zn(Pht)(2-IPim)]_n$  kompleksinin asimetrik birimi bir Zn(II) iyonu, bir 2-izopropilimidazol ligandı ve bir ftalat ligantından oluşur. Zn(II) merkez iyonunun bozulmuş tetrahedral koordinasyon geometrisini, üç farklı ftalat ligantından gelen üç oksijen atomu ve 2-izopropilimidazol ligantından gelen bir azot atomu oluşturmuştur.

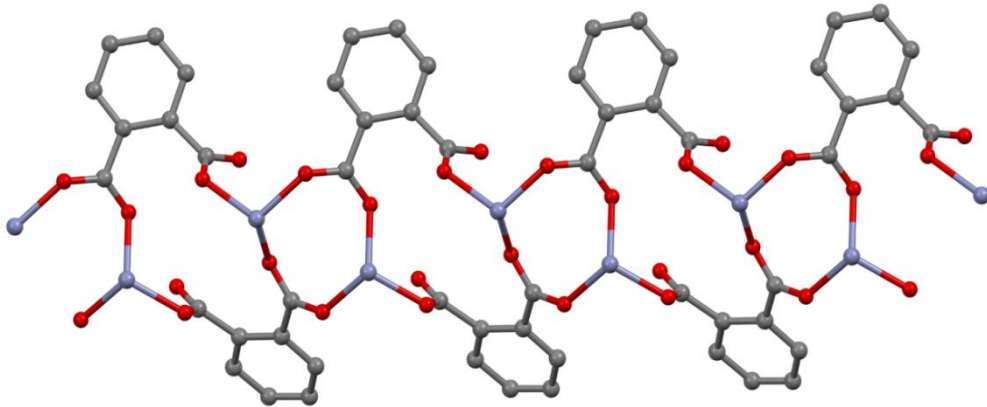
Kompleksteki Zn-N bağının uzunluğu 1,993(6) (Å), Zn-O bağının uzunluğu ise sırasıyla 1,959(4), 1,980(4) (Å) arasında değişmekte olup literatürle uyumluluk göstermiştir [25,27].



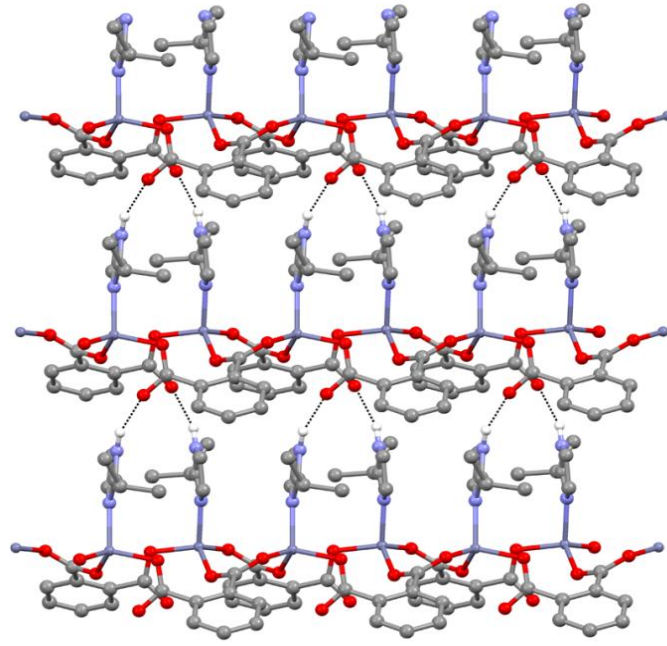
**Şekil 3.11**  $[Zn(Pht)(2-IPim)]_n$  kompleksinin moleküler yapısı  
 [(i)  $-x+1, y, -z$ ; (ii)  $-x+1, y, -z+1$ ]

Şekil 3.12’de görüldüğü gibi her bir ftalat ligantı oksijen atomları üzerinden üç dişli  $\mu_3$ -köprü moduyla 3 farklı Zn(II) iyonlarını birbirine bağlayarak [001] yönüne paralel uzanan 8 ve 14 üyeli makrosiklik halkalar oluşturmaktadır. Zn $\cdots$ Zn arası uzaklıklar 3,632 ve 4,421 Å’dür [25-26].

Ftalat ligantlarının Zn(II) iyonlarını bağlamasıyla oluşan 1D koordinasyon polimerine 2-izopropilimidazol ligantının katılmasıyla meydana gelen N-H $\cdots$ O hidrojen bağlarının eklenmesiyle 2D supramoleküler ağ oluşturur (Şekil 3.13).



**Şekil 3.12**  $[Zn(Pht)(2-IPim)]_n$  kompleksinin 1D polimerik yapısı



Şekil 3.13  $[Zn(Pht)(2-IPim)]_n$  kompleksinin 2D polimerik yapısı

Tablo 3.6  $[Zn(Pht)(2-IPim)]_n$  kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları ve açıları

Bağ Uzunlukları (Å)					
N1-Zn1	1,993(6)	O1-Zn1	1,959 (4)	Zn1-O2 <sup>i</sup>	1,980 (4)
Zn1-O3 <sup>ii</sup>	1,964 (4)				
O1-Zn1-N1	110,9 (2)	O2 <sup>i</sup> -Zn1-N1	106,9 (2)	O3 <sup>ii</sup> -Zn1-N1	103,9 (2)
Hidrojen Bağları					
D-H···A	D-H	H···A	D···A	D-H···A	
C12-H12···O2 <sup>i</sup>	0,98	2,56	3,439(9)	149	
N2-H2A···O4 <sup>iii</sup>	0,86	1,96	2,782 (9)	161	

(i)  $-x+1, y, -z$ ; (ii)  $-x+1, y, -z+1$ ; (iii)  $-x+1, y-1, -z+1$

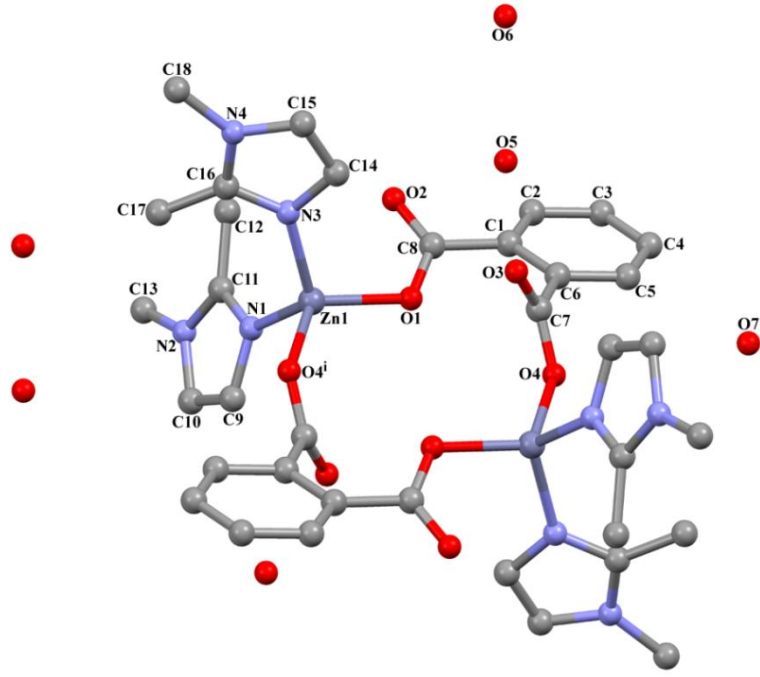
### 3.4.3. [Zn(Pht)(1,2-diMeim)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O kompleksi

Kompleksin kristal verileri Tablo 3.4’de, seçilmiş bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağları Tablo 3.7’de verilmiştir. Kompleksin moleküler yapısı Şekil 3.14’de ve üç boyutlu yapısı Şekil 3.15’de gösterilmiştir.

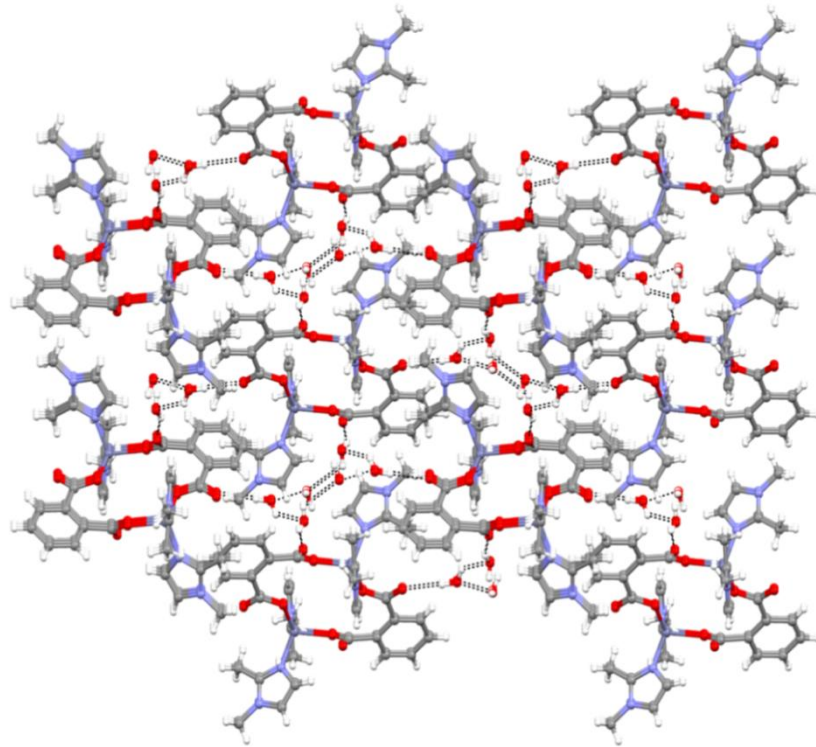
[Zn(Pht)(1,2-diMeim)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O kompleksinin asimetrik birimi bir Zn(II) iyonu, bir ftalat ligandı, iki 1,2-dimetilimidazol ligantları ve koordine olmayan üç akua molekülünden oluşur. İki farklı 1,2-dimetilimidazol ligantından gelen iki azot atomu ve iki farklı ftalat ligantından gelen iki oksijen atomu Zn(II) iyonuna koordine olur (Şekil 3.14). Zn(II) iyonunun koordinasyon geometrisi bozulmuş tetrahedraldir.

Ftalat ligantları Zn(II) merkezlerine 1,6-köprü bağlanma moduyla koordine olarak 14 üyeli dinükleer makrosiklik halkayı oluşturmuştur. Zn...Zn arası mesafe 5,533 Å’dür. Bu 14-üyeli dinükleer komşu halkalarının arasına, koordine olmayan su moleküllerinin katılması sonucu, O-H...O hidrojen bağları üç boyutlu supramoleküler yapıyı oluşturur (Şekil 3.15).

Kompleksteki Zn-O bağının uzunluğu sırasıyla 1,9457(12) ve 1,9675(13) (Å) [28, 29], Zn-N bağının uzunluğu ise sırasıyla 2,0042(14) ve 2,0071(14) (Å) [30] arasında değişmekte olup literatürle uyumluluk göstermiştir.



Şekil 3.14  $[\text{Zn}(\text{Pht})(1,2\text{-diMeim})_2]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  kompleksinin moleküler yapısı  
 [(i)  $-x+1, -y+1, -z+1$ ]



Şekil 3.15  $[\text{Zn}(\text{Pht})(1,2\text{-diMeim})_2]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  kompleksinin 3D polimerik yapısı

**Tablo 3.7** [Zn(Pht)(1,2-diMeim)<sub>2</sub>].6H<sub>2</sub>O kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları ve açıları

<b>Bağ Uzunlukları (Å)</b>					
N1-Zn1	2,0042(14)	N3-Zn1	2,0071 (14)	O1-Zn1	1,9457
Zn1-O4 <sup>ii</sup>	1,9675(13)				(12)
O1-Zn1-N1	115,19(6)	O1-Zn1-N3	107,48(6)	N1-Zn1-N3	118,44(6)
<b>Hidrojen Bağları</b>					
D-H···A	D-H	H···A	D···A	D-H···A	
C9-H9···O3 <sup>i</sup>	0,93	2,52	3,308 (2)	143	
C17-H17C···O5 <sup>ii</sup>	0,96	2,50	3,425(4)	162	
C18-H18B···O4 <sup>iii</sup>	0,96	2,46	3,395 (3)	166	
O5-H5A···O7 <sup>iv</sup>	0,78(2)	2,33(4)	2,814(5)	121 (4)	
O5—H5B···O3	0,81 (2)	1,99 (3)	2,753 (3)	156 (5)	
O6—H6B···O2 <sup>v</sup>	0,79 (2)	2,05 (2)	2,843 (3)	172 (6)	
O7—H7A···O6 <sup>vi</sup>	0,82 (2)	2,26 (5)	2,824 (4)	126 (5)	
(i) -x+1, -y+1, -z+1; (ii) -x, -y+1, -z+1; (iii) x-1, y, z; (iv) -x+1, -y, -z+1; (v) -x+1/2, y-1/2, -z+3/2; (vi) x+1, y, z					

#### 4. SONUÇ

Bu çalışma ile ftalat ligantının literatürde bulunmayan üç yeni,  $[Zn(Pht)(Bim)_2]_n$ ,  $[Zn(Pht)(2-IPim)]_n$ ,  $[Zn(Pht)(1,2-diMeim)_2]_2 \cdot 6H_2O$  kompleksleri sentezlendi ve yapıları X-ışını tek kristal kırınım yöntemiyle aydınlatıldı. Komplekslerin infrared spektroskopisi, elementel ve termal özellikleri incelendi.

Komplekslerin IR spektrumları incelendiğinde ftalik asitin  $3500-3400\text{ cm}^{-1}$  aralığında gözlenen O-H gerilme titreşimine ait pikin kaybolması, ftalik asitin kompleksleşme esnasında asidik protonunu kaybettiğini ve komplekslerde anyonik olarak yer aldığını gösterir.

$[Zn(Pht)(Bim)_2]_n$ ,  $[Zn(Pht)(2-IPim)]_n$  ve  $[Zn(Pht)(1,2-diMeim)_2]_2 \cdot 6H_2O$  komplekslerinin IR spektrumunda  $3093$  ve  $3055\text{ cm}^{-1}$ ,  $3032\text{ cm}^{-1}$  ve  $3000\text{ cm}^{-1}$ 'de aromatik C-H gerilmesinden kaynaklı pikler gözlenmiştir.

Sentezlenen komplekslerin IR spektrumunda ftalik asitin  $1687-1678\text{ cm}^{-1}$  de gelen C=O asimetric gerilme titreşiminin olmaması komplekslerde ftalat ligantının metale koordine olduğunu ve böylece C=O asimetric gerilme titreşiminin daha düşük frekansa kaydığını gösterir.

C=O gerilme titreşiminden kaynaklı pikler IR spektrumunda  $[Zn(Pht)(Bim)_2]_n$  kompleksinde  $1530\text{ cm}^{-1}$ 'de,  $[Zn(Pht)(2-IPim)]_n$  kompleksinde  $1564\text{ cm}^{-1}$ 'de ve  $[Zn(Pht)(1,2-diMeim)_2]_2 \cdot 6H_2O$  kompleksinde  $1611\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenmiştir.

Komplekslerinin termik analiz eğrisi incelendiğinde,  $[Zn(Pht)(Bim)_2]_n$  kompleksinde iki basamakta bozunma gerçekleştiği, birinci basamakta benzimidazol ligantının, ikinci basamakta ftalat ligantının yapıdan uzaklaştığı tespit edildi.  $[Zn(Pht)(2-IPim)]_n$  kompleksinde iki basamakta bozunma gerçekleştiği, birinci basamakta yapıdan 2-izopropilimidazol ligantı, ikinci basamakta ftalat ligantının yapıdan uzaklaştığı tespit edildi.  $[Zn(Pht)(1,2-diMeim)_2]_2 \cdot 6H_2O$  kompleksinin üç basamakta bozunduğu ilk basamakta kristal suyu ve 1,2-diMeim ligantının bir

kısımının yapıdan uzaklaştığı, ikinci basamakta 1,2-diMeim tamamının, üçüncü basamakta ftalat ligantının yapıdan uzaklaştığı tespit edildi.

Komplekslere ait ilk bozunma sıcaklıkları dikkate alındığında termal kararlılıklarının sırayla  $[Zn(Pht)(Bim)_2]_n$  (1) ( $262^\circ C$ ) >  $[Zn(Pht)(2-IPim)]_n$  (2) ( $250^\circ C$ ) >  $[Zn(Pht)(1,2-diMeim)_2]_2 \cdot 6H_2O$  (3) ( $77^\circ C$ ) olduğu görüldü. 1 ve 2 kompleksleri koordinasyon polimeri olduğundan daha kararlı bir yapıdadır ve bundan dolayı bozunma sıcaklıkları beklendiği gibi daha yüksektir. Komplekslerin termal bozunması sonucunda kalan maddenin metal oksit olduğu tespit edilmiştir.

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

$[Zn(Pht)(Bim)_2]_n$ ,  $[Zn(Pht)(2-IPim)]_n$ ,  $[Zn(Pht)(1,2-diMeim)_2]_2 \cdot 6H_2O$  komplekslerinde merkez atomunun koordinasyon geometrisinin bozulmuş tetrahedral olduğu X-ışını tek kristal yöntemi ile aydınlatılmıştır.

Komplekslerde Bim, 2-IPim ve 1,2-diMeim ligantları C=N halka azot atomu ile metale sırasıyla tek, tek ve iki dişli olarak koordine olduğu belirlendi.

$[Zn(Pht)(Bim)_2]_n$  kompleksinde ftalat ligantı Zn(II) iyonuna oksijen atomları üzerinden iki dişli 1,4-köprü modunda bağlanarak [100] yönüne paralel bir boyutlu koordinasyon polimeri oluşturduğu ve 1D tabakalı yapıya da N-H...O hidrojen bağlarının katılmasıyla 3D boyutlu supramoleküler yapı oluşturduğu belirlendi.

$[Zn(Pht)(2-IPim)]_n$  kompleksinde ftalat ligantı oksijen atomları üzerinden üç dişli  $\mu_2$ -köprü moduyla 3 farklı Zn(II) iyonlarını birbirine bağlayarak [001] yönüne paralel uzanan 8 ve 14 üyeli makrosiklik halkalar oluşturduğu gözlemlendi. Ftalat ligantlarının Zn(II) iyonlarını bağlamasının sonucu 1D koordinasyon polimerini



oluşturduğu, 2-IPim ligantının katılmasıyla meydana gelen N-H...O hidrojen bağlarının eklenmesiyle 2D supramoleküler ağ oluşturduğu gözlemlendi.

[Zn(Pht)(1,2-diMeim)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O kompleksinde ftalat ligantları Zn(II) merkezlerine 1,6-köprü bağlanma moduyla koordine olarak 14 üyeli dinükleer makrosiklik halkayı oluşturduğu, 14-üyeli dinükleer komşu halkalarının arasına koordine olmayan su moleküllerinin katılması sonucu, O-H...O hidrojen bağları üç boyutlu supramoleküler yapıyı oluşturduğu gözlemlendi.



## KAYNAKLAR

1. Ölmez, H., Yılmaz, V. T. 2008. *Anorganik Kimya, Temel Kavramlar*. Marmara Kitabevi, 4. Baskı, Bursa.
2. Tunalı, N. K., Özkar, S. 1993. *Anorganik Kimya*. Gazi Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, 2.baskı, Ankara.
3. Kaya, C. 2008. *İnorganik Kimya 2*. Palme yayıncılık, Ankara.
4. Us, Ş. 2006. Çok Dişli Ligantların Yeni Koordinasyon Bileşiklerinin Sentezi, Yapılarının Aydınlatılması ve Bazı Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi. Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, pp.52. Kahramanmaraş.
5. Bailar, Jr. J.C., 1964. "*Coordination Polymers*" A Chapter in *preparative Inorganic Reactions* Interscience Publishers, pp.1-27, Canada.
6. Günay, H., 2011. Bazı Geçiş Metallerinin Karışık Ligantlı 5-aminoizoftalat Komplekinin Sentezi, Spektroskopik, Termik ve Yapısal Özelliklerinin Araştırılması. Dumlupınar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, pp. 87. Kütahya.
7. Several melting points are reported, for example: (i) 480. K (NIST website), (ii) 210–211 °C with decomposition (Sigma-Aldrich on-line), (iii) 191 °C in a sealed tube (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry), (iv) 230 °C with conversion to Phthalic anhydride and water (J.T.Baker MSDS). <http://www.ansiklopedim.net/f/ftalik-asit.html> Web adreslerinden 10 Haziran 2016 tarihinde alınmıştır.

- 8.** İmren, C., Ölmez-Hancı, T., Tünay O., Kabdaşlı, I., Arslanalaton İ. 2010. Peroksimonosülfat (okson)/UV-C fotokimyasal prosesi ile dimetil ftalatın giderimi. *İTÜ Dergisi* 20(2): 39-47.
- 9.** G. Svetlana Baca, 2012. Zinc(II) Complexes Based on ortho-Phthalic Acid and Ancillary N-Donor Ligands. *International Research Journal of Pure & Applied Chemistry* 1-24
- 10.** Rita N J., Bikshandarkoil R Srinivasan. 2015. Piperazinediium bis( $\mu_2$ -phthalato)zincate(II) monohydrate: A new ladder coordination polymer with a unique supramolecular architecture Department of Chemistry, Goa University, Goa 403206, India.
- 11.** LI, Wei-Hua, ZHAO, Guang-Fa , HUANG, Zhao-Ge , LIU, Fa-Qian DING, Nai-Xiu LIU, Guang-Ye., 2008. Synthesis, Crystal Structure and Electrochemical Studies of Two Novel Zn(II) Complexes of Phthalic Acid and Imidazole Derivatives. *China Chinese Journal of Chemistry* 1607-1610
- 12.** Xiao-Li Sun, Zhi-Jie Wang, Shuang-Quan Zang, Wen-Chao Song, and Chen-Xia Du. 2012. A Series of Cd(II) and Zn(II) Coordination Polymers with Helical Subunits Assembled from a Versatile 3-(4-hydroxypyridinium-1-yl) Phthalic Acid and N-Donor Ancillary Coligants. *Crystal Growth* 10 (21).
- 13.** Baca, S., Filippova, I. G., Gerbeleu, N. V., Simonov, Y. A., Gdaniec, M., Timco, G. A., Gherco, O. A., Malaestean, Y. L. 2003. Zinc(II) carboxylates with imidazole and 2-methylimidazole: unprecedented cyclic dimer and polynuclear coordination polymers based on bridging phthalate ions. *Inorganica Chimica Acta* 109-116.

- 14.** Padmanabhan M., Joseph K.C., Vedavati G. Puranik , Xiaoying Huang c, Jing Li. 2007. An unprecedented two-dimensional polymeric  $[\text{Zn}(\text{OOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO})_2]_n^{-2}$   $[\text{H}_3\text{N}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}_3^+]_n$  system bearing one-dimensional chain of zinc(II) bis(phthalate) dianions held by propane-1,3-diammonium cations: Crystal structure, thermal and fluorescent properties. *Elsevier* 491-495
- 15.** Ülgü, G. 2015. Metal-Malonat Komplekslerinin Sentezi, Spektroskopik, Termal ve Yapısal Özellikleri. Giresun Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, pp. 54, Giresun.
- 16.** Nezhadali, A., Mehria L., Shadmehria R., 2012. Determination of benzimidazole in biological model samples using electropolymerized-molecularly imprinted polypyrrole modified pencil graphite sensor. *Elsevier* 1125-1131.
- 17.** Feyizoğlu, A., Türkyilyaz, M., Altun, Ö., 2002. “Karboksilli asitlerin ve karboksilatların sentezi, özellikleri ve uygulama alanları”, *T.Ü. Bilimsel Araştırma Dergisi* 3 (1) : 39-46
- 18.** Gürel, G. 2013. İtakonat ve İmidazol Türevli Cu(II) ve Co(II) Komplekslerinin Sentezi, Spektroskopik, Termal ve Yapısal Özellikleri. Giresun Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, pp. 69, Giresun.
- 19.** G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* A64 (2008) 112.
- 20.** L. J. Farrugia, *J. Apply. Cryst.* 32 (1999) 837.
- 21.** Mercury, version 3.0; CCDC, available online via [ccdc.cam.ac.uk/products/mercury](http://ccdc.cam.ac.uk/products/mercury).
- 22.** A. L. Spek, PLATON-a multipurpose crystallographic tool. Utrecht University, Utrecht (2005).

- 23.** R. Banerjee, Anh Phan, Bo Wang, C. Knobler, H. Furukawa, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, 2008. High-Throughput Synthesis of Zeolitic Imidazolate Frameworks and Application to CO<sub>2</sub> Capture. *Science* 319: 939.
- 24.** Hai-Jun Xu, You-Xun Liu, Zhen Shen, Yun-Qi Tian, Xiao-Zeng You, Z. 2005. {[Zn<sub>2</sub>(Bim)<sub>3</sub>(OH)(H<sub>2</sub>O)]·(DMF)(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>}<sub>∞</sub>: A Two Dimensional Coordination Polymer with Layer Silicate-like Structure. *Anorg. Allg. Chem.* 631 1349.
- 25.** Wei-Lu Xiong, Qing-Yan Liu, Na Zhang, Leng Wang, 2012. *Acta Crystallographica Section C.* 68 m235
- 26.** Yu-Biao Chen, Jian Zhang, Jian-Kai Cheng, Yao Kang, Zhao-Ji Li, Yuan-Gen Yao, 2004. *Inorganic Chemistry Communications.* 7 1139.
- 27.** Yun-Cheng Cui, Yan-Ju Huang, Gang Du, Wuji Huaxue Xuebao 2009. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry.* 25 734.
- 28.** Baca, S.G. Simonov, Y.A. Gerbelev, N.V. Gdaniec, M. Bourosh, P.N. Timco, G.A. Synthesis and X-ray diffraction study of Zn(II) complexes with *o*-phthalic acid and aromatic amines. 2001. *Polyhedron* 20 831.
- 29.** Keltie, S.M. Gale, P.A. Light, M.E. Tromp, M. 2013. A linear rod-packing coordination polymer constructed from a non-linear dicarboxylate and the [Zn<sub>4</sub>O]<sup>6+</sup> cluster. *Journal of Coordination Chemistry.* 66(17) 30583062.
- 30.** P.K. Bharadwaj, H.J. Schugar, J.A. Potenza. 1991. Structure of 1% copper(II)-doped dichlorobis(1,2-dimethylimidazole)zinc(II) *Acta Crystallographica Section C.* 47 754-757.
- 31.** <http://www.sigmaaldrich.com>. Web adresinden 10 Haziran 2016 tarihinde edinilmiştir.

## ÖZGEÇMİŞ

26 Aralık 1988 yılında Antakya’da doğdu. İlk ve orta öğrenimini Antakya merkezde bulunan Hatay Nizamettin Özkan İlköğretim Okulunda tamamladı. Lise öğrenimini 2005 yılında Hüseyin Özbuğday Lisesinde tamamladı.2008 yılında girdiği Dicle Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesinden 2009-2010 bahar yarıyılında yatay geçiş yaptığı Mustafa Kemal Üniversitesi Kimya bölümünden Mayıs 2013 yılında mezun oldu. 2014 yılı Ocak ayında Giresun Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Anorganik Kimya Anabilim Dalında lisansüstü öğrenimine başladı.

