



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

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

**METAL-MALONAT KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ, SPEKTROSKOPİK,  
TERMAL VE YAPISAL ÖZELLİKLERİ**

**GÜLCAN ÜLGÜ**

**OCAK 2016**

GİRESUN ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI  
YÜKSEK LİSANS TEZİ

METAL-MALONAT KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ, SPEKTROSKOPİK,  
TERMAL VE YAPISAL ÖZELLİKLERİ

GÜLCAN ÜLGÜ

OCAK 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. Ömer ANDAÇ

Prof. Dr. Birsen Şengül OKSAL

Yrd. Doç. Dr. Zuhâl YOLCU

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. Ömer ANDAÇ

Prof. Dr. Birsen Şengül OKSAL

Yrd. Doç. Dr. Zuhâl YOLCU

## ÖZET

### METAL-MALONAT KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ, SPEKTROSKOPİK, TERMAL VE YAPISAL ÖZELLİKLERİ

ÜLGÜ, Gülcan

Giresun Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Zuhâl YOLCU

OCAK 2016, 54 sayfa

Bu çalışmada, ligant olarak malonik asit (mal), 2-metilimidazol (2-Meim) ve 4-metilimidazol (4-Meim) ligantları kullanılarak  $(2\text{-Meim})_2[\text{Co}(\text{mal})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  (**1**),  $(2\text{-Meim})_2[\text{Ni}(\text{mal})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  (**2**),  $(4\text{-Meim})_2[\text{Cu}(\text{mal})_2]$  (**3**) ve  $(2\text{-Meim})_2[\text{Zn}(\text{mal})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  (**4**) kompleksleri sentezlendi. Komplekslerin bileşimleri elementel analiz ile belirlendi. Spektroskopik (UV-VIS, IR), manyetik ve termal özellikleri incelendi. **1**, **3** ve **4** komplekslerinin yapıları X-ışını tek kristal kırınım yöntemiyle aydınlatıldı.

Komplekslerin oda sıcaklığında manyetik duyarlılık ölçümlerinden spin manyetik momentleri hesaplandı. Co(II), Ni(II) ve Cu(II) komplekslerinin paramanyetik Zn(II) kompleksinin ise diyamanyetik olduğu gözlemlendi.

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

Komplekslerde malonat ligantlarının dianyonik halde çift dişli olarak metale koordine olduğu, 2-Meim ve 4-Meim ligantlarının tamamlayıcı katyon olduğu gözlemlendi. Merkez atomun koordinasyon geometrisinin  $(2\text{-Meim})_2[\text{Co}(\text{mal})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ , ve  $(2\text{-Meim})_2[\text{Zn}(\text{mal})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  komplekslerinde bozulmuş oktahedral,  $(4\text{-Meim})_2[\text{Cu}(\text{mal})_2]$  kompleksinde ise karedüzlem olduğu tespit edildi.

**Anahtar Kelime:** Malonik asit, metal malonat kompleksleri, 4-metilimidazol, 2-metilimidazol, X ışınları tek kristal.

## ABSTRACT

### SYNTHESIS, SPECTROSCOPIC, THERMAL AND STRUCTURAL PROPERTIES OF METAL-MALONATE COMPLEXES

ÜLGÜ, Gülcan

University of Giresun

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry, Master Seminar

Supervisor: Asst. Prof. Dr. Zuhal YOLCU

JANUARY 2016, 54 pages

In this work, (2-Meim)<sub>2</sub>[Co(mal)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] (**1**), (2-Meim)<sub>2</sub>[Ni(mal)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] (**2**), (4-Meim)<sub>2</sub>[Cu(mal)<sub>2</sub>] (**3**) and (2-Meim)<sub>2</sub>[Zn(mal)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] (**4**) complexes were synthesized by using malonic acid, 2-methylimidazole (2-Meim) and 4-methylimidazole (4-Meim). Composition of complexes were determined by elemental analysis. Spectroscopic (IR and UV-Vis.), magnetic and thermal properties of complexes were investigated. **1**, **3** and **4** complexes were characterized by X-ray single crystal diffraction method.

At room temperature spin only magnetic moments were calculated from the magnetic susceptibility measurement of complexes. Co(II), Ni(II) and Cu(II) complexes were found to be paramagnetic whereas Zn(II) complex was diamagnetic.

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

In the complexes, the malonate acted as dianionic bidentate ligand bonded to the metals and imidazole ligands were counterions. Coordination geometry of central atoms in the  $(2\text{-Meim})_2[\text{Co}(\text{mal})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  and  $(2\text{-Meim})_2[\text{Zn}(\text{mal})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  complexes were distorted octahedral, in the  $(4\text{-Meim})_2[\text{Cu}(\text{mal})_2]$  complex was square planar.

**Key Words:** Malonic acid, metal malonate complexes, 4-methylimidazole, 2-methylimidazole, X-ray single crystal.



## TEŞEKKÜR

Lisansüstü çalışmalarım boyunca ilminden faydalandığım, insani ve ahlaki değerleri ile de örnek edindiğim, yanında çalışmaktan onur duyduğum ve tezimin başlangıcından sonuçlanmasına kadar katkılarını esirgemeyen değerli hocam, Sayın Yrd. Doç. Dr. Zuhâl YOLCU'ya sonsuz sevgi ve saygılarımı sunarım.

Kristallerin X-ışınları tek kristal yöntemi ile yapılarının aydınlatılmasında, kristal verilerinin değerlendirilmesinde, çözümünde ve yorumlanmasında yardımcı olan Dr. Onur ŞAHİN'e çok teşekkür ederim.

Komplekslerin UV-VIS Spektrumlarının çekimine katkıda bulunan Sayın Uzm. Elif EREN APAYDIN'a çok teşekkür ederim.

Komplekslerin termik analizlerinin yapılmasında yardımcı olan Sayın Prof. Dr. Fatih YILMAZ'a teşekkürlerimi sunuyorum.

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

Lisans ve Lisansüstü eğitimim boyunca değerli bilgilerini benimle paylaşan tüm hocalarıma ve arkadaşlarıma teşekkürü bir borç bilirim.

Ders aşamasında bilgilerini benimle paylaşan manevi desteklerini esirgemeyen Kerem Onur YAŞAR'a, Rumeysa DELİCE'ye ve çalışma arkadaşlarım, Nesime KARACA ve Gizem GÜREL'e 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 ve kardeşime ne kadar teşekkür etsem azdır.

## İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	I
ABSTRACT.....	III
TEŞEKKÜR.....	V
İÇİNDEKİLER .....	VI
TABLolar DİZİNİ .....	VIII
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	IX
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ .....	XI
1. GİRİŞ .....	1
1.1. Malonik Asit ve Özellikleri.....	4
1.2. Literatürdeki Bazı Malonik Asit Kompleksleri.....	7
1.3. Kullanılan Nötral Ligantlar .....	16
2. MATERYAL VE METOT .....	18
2.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler .....	18
2.2. Kullanılan Cihazlar ve Programlar.....	18
2.3. Komplekslerin Sentezi .....	20
2.3.1. (2-Meim) <sub>2</sub> [Co(mal) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] Kompleksinin Hazırlanması .....	20
2.3.2. (2-Meim) <sub>2</sub> [Ni(mal) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] Kompleksinin Hazırlanması .....	20
2.3.3. (4-Meim) <sub>2</sub> [Cu(mal) <sub>2</sub> ] Kompleksinin Hazırlanması.....	20
2.3.4. (2-Meim) <sub>2</sub> [Zn(mal) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] Kompleksinin Hazırlanması.....	20
3. ARAŞTIRMA BULGULARI .....	21
3.1. Elementel Analiz Çalışmaları .....	21
3.2. Manyetik Moment Ölçümleri.....	22
3.3. UV-VIS Çalışmaları.....	23
3.4. IR Spektroskopisi Çalışmaları.....	27
3.5. Termik Analiz Çalışmaları.....	32
3.5.1. (2-Meim) <sub>2</sub> [Co(mal) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] Kompleksi.....	32
3.5.2. (2-Meim) <sub>2</sub> [Ni(mal) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] Kompleksi.....	33
3.5.3. (4-Meim) <sub>2</sub> [Cu(mal) <sub>2</sub> ] Kompleksi .....	34
3.5.4. (2-Meim) <sub>2</sub> [Zn(mal) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] Kompleksi .....	35

3.6. X-Işınları Tek Kristal Çalışmaları.....	38
3.6.1. (2-Meim) <sub>2</sub> [Co(mal) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] kompleksi.....	39
3.6.2. (4-Meim) <sub>2</sub> [Cu(mal) <sub>2</sub> ] kompleksi.....	42
3.6.3 (2-Meim) <sub>2</sub> [Zn(mal) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] kompleksi .....	44
4. TARTIŞMA VE SONUÇ .....	48
5. KAYNAKLAR .....	50
6. ÖZGEÇMİŞ .....	54

## TABLULAR DİZİNİ

<b>Tablo 1.1</b> Malonik Asitin Fiziksel Özellikleri.....	4
<b>Tablo 1.2</b> Nötral Ligantların Özellikleri.....	16
<b>Tablo 3.1</b> Komplekslerin Elementel Analiz Verileri.....	21
<b>Tablo 3.2</b> Komplekslerin manyetik moment verileri .....	22
<b>Tablo 3.3</b> Komplekslerin UV-Vis verileri.....	23
<b>Tablo 3.4</b> Ligantların ve komplekslerin IR spektrum verileri.....	29
<b>Tablo 3.5</b> Komplekslerin TG ve DTA eğrilerinden elde edilen termoanalitik veriler	37
<b>Tablo 3.6</b> Komplekslerin kristal veri yapısı ve arıtma parametreleri .....	38
<b>Tablo 3.7</b> (2-Meim) <sub>2</sub> [Co(mal) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları ve açıları	41
<b>Tablo 3.8</b> (4-Meim) <sub>2</sub> [Cu(mal) <sub>2</sub> ] kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları ve açıları	43
<b>Tablo 3.9</b> (2-Meim) <sub>2</sub> [Zn(mal) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları ve açıları	46
<b>Tablo 3.10</b> (2-Meim) <sub>2</sub> [Co(mal) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] ve (2-Meim) <sub>2</sub> [Zn(mal) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] kompleksine ait $\pi \cdots \pi$ etkileşimleri.....	47

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1	Karboksilik asit ve karboksilat anyonu.....	2
Şekil 1.2	Karboksilik asitlerde dimer gösterimi .....	3
Şekil 1.3	Malonik asitin IR spektrumu .....	3
Şekil 1.4	Malonik Asit .....	4
Şekil 1.5	Malonik asitin elde edilmiş reaksiyonu .....	4
Şekil 1.6	Malonato liganının koordinasyon şekilleri .....	5
Şekil 1.7	Koordinasyon polimeri oluşum gösterimi .....	6
Şekil 1.8	[Gd <sub>2</sub> (mal) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] kompleksinin moleküler yapısı.....	7
Şekil 1.9	[Gd <sub>2</sub> (mal) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] <sub>n</sub> kompleksinin polimerik yapısı .....	7
Şekil 1.10	[Cu(mal)(dpo)(H <sub>2</sub> O)] <sub>n</sub> kompleksinin moleküler yapısı .....	8
Şekil 1.11	[Cu(mal)(dpo)(H <sub>2</sub> O)] <sub>n</sub> kompleksinin polimerik yapısı.....	8
Şekil 1.12	[Cu <sub>2</sub> (mal) <sub>2</sub> (dpp)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> .7nH <sub>2</sub> O kompleksinin moleküler yapısı(a) kompleksin polimerik yapısı(b) .....	9
Şekil 1.13	[Cu <sub>2</sub> (mal) <sub>2</sub> (bpe)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> 2nH <sub>2</sub> O kompleksinin moleküler yapısı .....	10
Şekil 1.14	[Cu <sub>2</sub> (mal) <sub>2</sub> (bpe)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> .2nH <sub>2</sub> O kompleksinin polimerik yapısı.....	10
Şekil 1.15	[Co(mal)(phen)(H <sub>2</sub> O)] <sub>n</sub> .2nH <sub>2</sub> O kompleksinin moleküler yapısı .....	11
Şekil 1.16	[Li <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>3,5</sub> ][VO(mal) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)] kompleksinin moleküler yapısı.....	11
Şekil 1.17	[Cu(Im) <sub>2</sub> (mal)] <sub>n</sub> - [Cu(2-MeIm) <sub>2</sub> (mal)] <sub>n</sub> kompleksinin moleküler yapısı	12
Şekil 1.18	[Cu(mal)(PIM) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) ] kompleksinin moleküler yapısı .....	12
Şekil 1.19	[Cu(mal)(PIM) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) ] <sub>n</sub> kompleksinin polimerik yapısı .....	13
Şekil 1.20	[Mn <sub>2</sub> (hmt)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (mal) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> kompleksinin moleküler yapısı.....	13
Şekil 1.21	[Mn <sub>2</sub> (hmt)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (mal) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> kompleksinin polimerik yapısı .....	14
Şekil 1.22	{[Cu(mal)(phen) <sub>2</sub> ]8.5H <sub>2</sub> O} <sub>n</sub> kompleksinin moleküler yapısı .....	14
Şekil 1.23	{[Cu(mal)(phen) <sub>2</sub> ]8.5H <sub>2</sub> O} <sub>n</sub> kompleksinin polimerik yapısı.....	15
Şekil 1.24	[Cu <sub>2</sub> (mal) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (4,4'-bpy)] <sub>n</sub> kompleksinin polimerik yapısı .....	15
Şekil 3.1	(2-Meim) <sub>2</sub> [Co(mal) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] kompleksinin UV-Vis spektrumu.....	25
Şekil 3.2	(2-Meim) <sub>2</sub> [Ni(mal) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] kompleksinin UV-Vis spektrumu .....	25
Şekil 3.3	(4-Meim) <sub>2</sub> [Cu(mal) <sub>2</sub> ] kompleksinin UV-Vis spektrumu .....	26
Şekil 3.4	(2-Meim) <sub>2</sub> [Zn(mal) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] kompleksinin UV-Vis spektrumu .....	26
Şekil 3.5	Malonik asitin IR spektrumu .....	28
Şekil 3.6	(2-Meim) <sub>2</sub> [Co(mal) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] Kompleksinin IR spektrum .....	30
Şekil 3.7	(2-Meim) <sub>2</sub> [Ni(mal) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] Kompleksinin IR spektrumu .....	30

Şekil 3.8	(4-Meim) <sub>2</sub> [Cu(mal) <sub>2</sub> ] Kompleksinin IR spektrumu.....	31
Şekil 3.9	(2-Meim) <sub>2</sub> [Zn(mal) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] Kompleksinin IR spektrumu.....	31
Şekil 3.10	(2-Meim) <sub>2</sub> [Co(mal) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] kompleksinin termik analiz eğrileri.....	33
Şekil 3.11	(2-Meim) <sub>2</sub> [Ni(mal) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] kompleksinin termik analiz eğrileri.....	34
Şekil 3.12	(4-Meim) <sub>2</sub> [Cu(mal) <sub>2</sub> ] kompleksinin termik analiz eğrileri.....	35
Şekil 3.13	(2-Meim) <sub>2</sub> [Zn(mal) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] kompleksinin termik analiz eğrileri.....	36
Şekil 3.14	(2-Meim) <sub>2</sub> [Co(mal) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] kompleksinin moleküler yapısı.....	39
Şekil 3.15	(2-Meim) <sub>2</sub> [Co(mal) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] kompleksinin iki boyutlu yapısı.....	40
Şekil 3.16	(2-Meim) <sub>2</sub> [Co(mal) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] kompleksinin üç boyutlu yapısı.....	40
Şekil 3.17	(4-Meim) <sub>2</sub> [Cu(mal) <sub>2</sub> ] kompleksinin moleküler yapısı.....	42
Şekil 3.18	(4-Meim) <sub>2</sub> [Cu(mal) <sub>2</sub> ] kompleksinin N-H··O ve C-H··O hidrojen bağları.....	43
Şekil 3.19	(2-Meim) <sub>2</sub> [Zn(mal) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] kompleksinin moleküler yapısı.....	44
Şekil 3.20	(2-Meim) <sub>2</sub> [Zn(mal) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] kompleksinin iki boyutlu yapısı.....	45
Şekil 3.21	(2-Meim) <sub>2</sub> [Zn(mal) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] kompleksinin üç boyutlu yapısı.....	45

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<b>Simgeler</b>	<b>Açıklama</b>
$\epsilon$	Molar absorpsiyon katsayısı
$\nu$	Frekans
$\mu$	Manyetik duyarlılık
$d$	Yoğunluk
$n$	Tek elektron sayısı
$\lambda$	Dalga boyu

<b>Kısaltmalar</b>	<b>Açıklama</b>
BM	Bohr magnetonu
DTA	Diferansiyel termik analiz
DTG	Diferansiyel termogravimetri
E.N.	Erime noktası
IR	Kızılötesi spektroskopisi
imd	İmidazol
K.N.	Kaynama noktası
MA	Molekül ağırlığı
Mal	Malonik asit
TA	Termik Analiz
TG	Termogravimetri
UV-Vis	Mor ötesi görünür bölge spektroskopisi
2-Meim	2-metilimidazol
4-Meim	4-metilimidazol

## 1. GİRİŞ

Anorganik kimya anabilim dalının araştırma alanlarından biri olan koordinasyon kimyası, geçiş elementlerinin, bazı karakteristik özellikleri yönünden temel grup elementlerinden ayrılması nedeni ile eşsiz bir araştırma ve inceleme alanına sahiptir [1-3].

Ligant adı verilen nötral molekül, anyon ya da katyonların metal atomuna (ya da iyonuna) koordine kovalent bağlarla bağlanması ile oluşan, yapısını hem katı hem de çözelti fazında koruyan bileşikler *koordinasyon bileşiği* veya *kompleks bileşikler* olarak adlandırılmaktadır. Metal ile koordine kovalent bağ oluşturmak üzere, ligantlar metal atom veya iyonlarına bir çift elektron sunarlar, bu nedenle de ligantlar birer Lewis bazı olarak, metal iyonları ise ligantın sunduğu elektron çiftini alarak Lewis asidi olarak kabul edilebilirler. Bu bakımdan kompleks bileşik oluşum tepkimesi bir Lewis asit-baz tepkimesi olarak düşünülebilir [3].

Koordinasyon bileşiklerinin yapısı konusundaki en önemli sistematik çalışmalar S. M. Jorgensen ve Alfred Werner (1893) tarafından 19. yüzyılın sonlarında gerçekleştirilmiştir. Koordinasyon kimyası üzerine olan çalışmalarından dolayı Werner'e 1913 yılında Nobel ödülü verilmiştir. 1927 yılında Sidgwick, geçiş metallerinin kararlı soygaz elektron sayısına ulaşmak amacıyla koordinasyon bileşiklerini oluşturduklarını kabul etmiş ve etkin atom numarası (EAN) kuralını önermiştir. Ardından 1931 yılında Linus Pauling, Lewis bazı rolü oynayan farklı sayıdaki ligantların merkez atomun boş ve uygun enerjili orbitallerine elektron sunması sonucu koordine kovalent bağ oluştuğunu varsayarak Değerlik Bağ Teorisi'ni (DBT) önermiştir. Böylece koordinasyon bileşiklerinin yapıları aydınlatılmaya çalışılmıştır. 1929 yılında H. Bethe ve 1932 yılında J. H. Van Vleck tarafından önerilen metal-ligant arasındaki elektrostatik etkileşimi temel alan Kristal Alan Teorisinin (KAT) kompleks bileşiklerin yapı ve özelliklerini açıklamak üzere 1950 yılından sonra kullanılmaya başlamasıyla koordinasyon kimyasının gelişimi hız kazanmıştır. Günümüzde metal veya ligantların tamamının yüksüz olduğu kararlı komplekslerin oluşumu gibi kompleks bileşiklerin özelliklerini açıklamak üzere



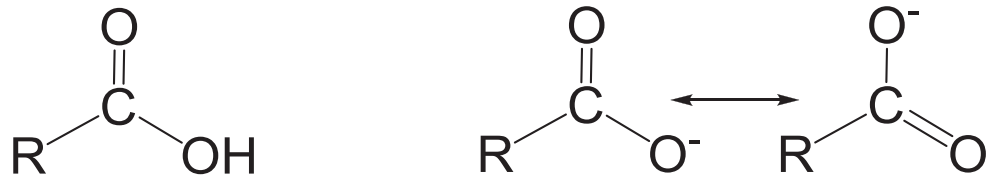
EAN, DBT ve KAT'dan daha kapsamlı olan Molekül Orbital Teorisi (MOT) kullanılmaktadır [3, 8, 9].

Koordinasyon kimyası, metal komplekslerinin (Koordinasyon Bileşikleri) özelliklerini, sentez yöntemlerini, kimyasal bağlarının özelliklerini ve kompleks yapılarını incelemekte ve birçok alanda uygulama olanağı bulmaktadır [1-3].

Koordinasyon bileşikleri biyokimya, ilaç kimyası, boya sanayi gibi kimya endüstrisinde kullanılabilmesinin 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 bir çok alanda kullanılabilir [2-6].

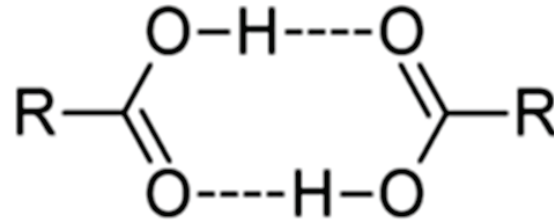
Bu nedenle ligant olarak kullanılacak yeni maddelerin ve bunların komplekslerinin sentezlenerek yapılarının aydınlatılması, kompleks bileşiklerin yapı ve özelliklerinin incelenmesi, sentez ve karakterizasyonları, kullanım alanları ve değişik ortamlardaki davranışlarının belirlenmesi büyük önem taşımaktadır [2].

Koordinasyon bileşiklerinin sentezlenmesinde R-COOH genel formülü ile gösterilebilen karboksilli asitler önemli bir ligant sınıfı olarak öne çıkmaktadır. Karboksil grubu bir karbonil grubu ve bir hidroksil grubu taşır. Bu iki grubun ilişkisi, karboksilli asitlere özgü kimyasal etkinliği verir. Karboksilli asitlerin tuz ve anyonlarına karboksilat denir (Şekil 1.1).



Şekil 1.1 Karboksilik asit ve karboksilat anyonu

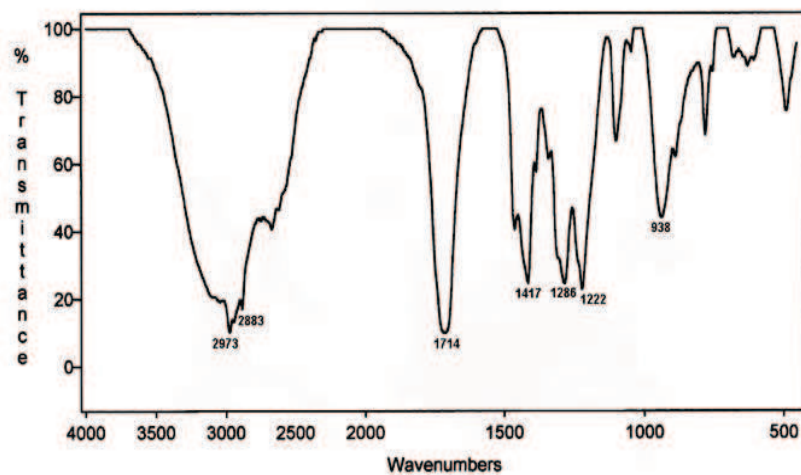
Karboksilli asitler polar moleküllerdir. Kısa zincirli karboksilli asitler suda çözünürler, daha uzun olanları ise alkil zincirin gittikçe artan hidrofobik özelliği yüzünden çok daha az çözünürler. Eter ve alkol türü daha az polar çözücülerde çözünme eğilimleri vardır. Yüksek sıcaklıkta, buhar fazında, karboksilik asit molekülleri çiftler (dimer) halinde bulunurlar.



Şekil 1.2 Karboksilik asitlerde dimer gösterimi

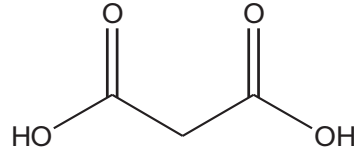
Karboksilli asitler alifatik karboksilli asitler ve aromatik karboksilli asitler olmak üzere 2'ye ayrılır. Aromatik karboksilli asitlere benzoik asiti örnek verebiliriz. Alifatik karboksilli asitlere ise okzalik asit, malonik asit, süksinik asit gibi karboksillik asitleri örnek verebiliriz.

Karboksilik asitler kızıl ötesi spektroskopisi ile kolaylıkla tanınabilirler. 1680 ile 1725 $\text{cm}^{-1}$  arasında keskin bir C=O gerilmesi vardır, ayrıca karboksil grubunun kendine has O-H gerilmesi 3300 ile 3600  $\text{cm}^{-1}$  arasında yayvan bir tepe olarak belirir.



Şekil 1.3 Malonik asitin IR spektrumu

## 1.1. Malonik Asit ve Özellikleri



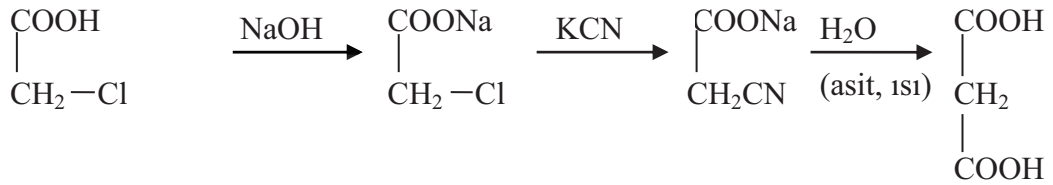
Şekil 1.4 Malonik Asit

Malonik asit (HOOC-CH<sub>2</sub>-COOH), ilk olarak 1858 yılında V. Dessaignes tarafından bulunmuştur. Monoklinik sistemde kristallenir. Su, alkol ve eterde kolayca çözünür. 135 °C'de erir, daha yüksek sıcaklıklarda asetik asit ve karbondioksit bozunur. Sulu çözeltisi ise, 70 °C'den yüksek sıcaklıklarda ısıtılırsa, asetik asit ve karbondioksit bozunur. Birçok asit tuzları bilinir ve alkali metallerle oluşturduğu tuzlar dışındakiler suda zor çözünürler. Malonik asit, α-doymamış karboksilik asitlerin sentezi için kullanışlıdır. Sinamik asitler, malonik asit ve benzaldehit türevlerinin reaksiyonundan oluşurlar.

Tablo 1.1 Malonik Asitin Fiziksel Özellikleri

Molekül Formülü	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub>
Atom Ağırlığı	104,06 g mol <sup>-1</sup>
Görünümü	Beyaz kristal
Yoğunluğu	1,619 g/cm <sup>3</sup>
Erime Noktası	135 - 136 ° C
Sudaki Çözünürlüğü	1400g/L (20 °C)
Asitlik (pK <sub>A</sub> )	pK <sub>a1</sub> =2,83 pK <sub>a2</sub> = 5,69

Malonik Asit malik asit oksidasyonu ya da asetik asidin hidrolizlenmesiyle elde edilir.



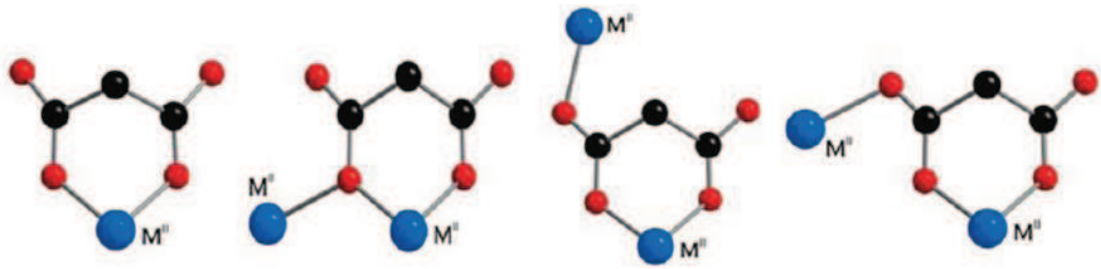
Şekil 1.5 Malonik asitin elde edilme reaksiyonu

Ayrıca; siklopentadienin ozonolizi (ozon ile organik maddenin oksidasyonu), 1,3-propandiolün havadaki oksidasyonu veya nitrilleri asitlere dönüştüren mikroorganizmaların kullanımı şeklinde sıralanabilir. Laboratuvarında yapılacak en kolay sentez ise, malonanitrilin konsantre hidroklorik asitle bir dizi reaksiyonları sonucu oluşur.

Malonik asit,  $-CH-COOH$  grubunun tanınması için kullanılır. Organik sentezlerin yanısıra, polimerler için plastikleştirici, mühendislik plastikleri, epoksi sertleştirici, yapıştırıcı, parfümeri ve ilaç alanlarında kullanılır. Ayrıca malonik asit, süksinat dehidrojenasyonunun bir inhibitörüdür.

Malonik asit farklı koordinasyon bağlanma modlarına sahip olması nedeniyle değişik mimarilerde, koordinasyon polimerlerinin sentezinde kullanılabilir. Malonat, esnek ve çok yönlü bir liganttır [10]. Malonik asitin tam iyonlaşmasıyla oluşan malonat çok sayıda elektron verici oksijen atomuna sahip olduğundan tek dişli, çift dişli, çok dişli veya köprü oluşturacak şekilde metalleri koordine edebilir [11].

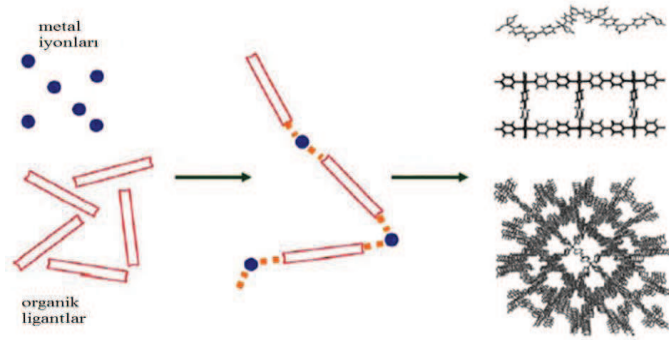
Malonat 1, 3 pozisyonlarında iki karboksilat grubunun oluşumunu sağlar. Malonat dianyon iki dişli veya üç dişli (syn-syn, anti- syn, anti-anti) köprü ligant olarak bir veya her iki karboksilat grubu ile paramanyetik metal iyonları arasında önemli ferro-antiferro etkileşimleri yerine getirir (Şekil 1.6) [10]. Etkileşimin büyüklüğü örtüşmenin yoğunluğuna bağlıdır.



Şekil 1.6 Malonato ligantının koordinasyon şekilleri

Koordinasyon kimyasında benzersiz fiziksel ve kimyasal özellikleri koordinasyon yetenekleriyle karboksilat ligantların önemli rol oynadığı bilinir. Geçiş metal komplekslerinin hazırlanması için önemli bir karboksilat ligantı olarak davranan malonat koordinasyon polimeri sentezinde yaygın olarak kullanılır [11].

Koordinasyon polimerleri ligantların metal merkezlerini birbirlerine koordine kovalent bağlar aracılığıyla bağlamasıyla oluşan yapılardır (Şekil 1.7).

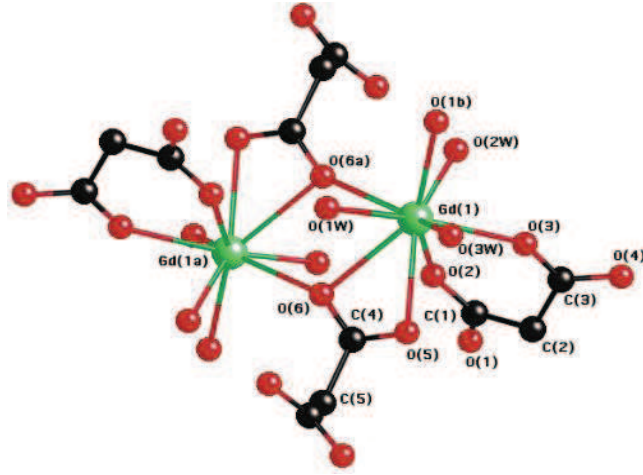


**Şekil 1.7** Koordinasyon polimeri oluşum gösterimi

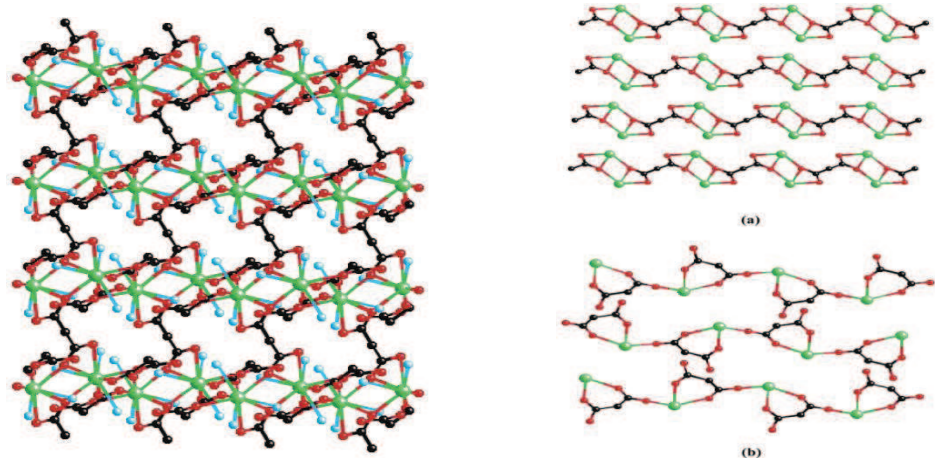
Koordinasyon polimerlerinin çerçeve yapısı: ilk olarak ligantların özelliği ve metal iyon merkezinin koordinasyon çerçevesi üzerine etkisine bağlıdır; diğer bir taraftan ise koordinasyon bağı etkileşimleri organik ligant metal tuzu oranı, hidrojen bağları ve  $\pi$ - $\pi$  etkileşimleri moleküller arası istiflenme esas yapının oluşumunu etkiler [12].

## 1.2. Literatürdeki Bazı Malonik Asit Kompleksleri

Kompleks gadolinyum atomuna üç malonat ligantının 6 oksijen atomu ve 3 su molekülü bağlanmıştır. Malonat metale anti-syn koordinasyon modunda bağlanır. Kompleks kare antiprizma yapı sergiler. Molekül içinde oluşan hidrojen bağları yapının daha kararlı olmasını sağlar. Kompleks önemli bir ferromanyetik oluşum sergiler. Malonatın köprü ligant olarak davranmasıyla c eksenini boyunca zigzag şeklinde a-b eksenini boyunca paralel şekilde polimerik yapı oluşur [13].



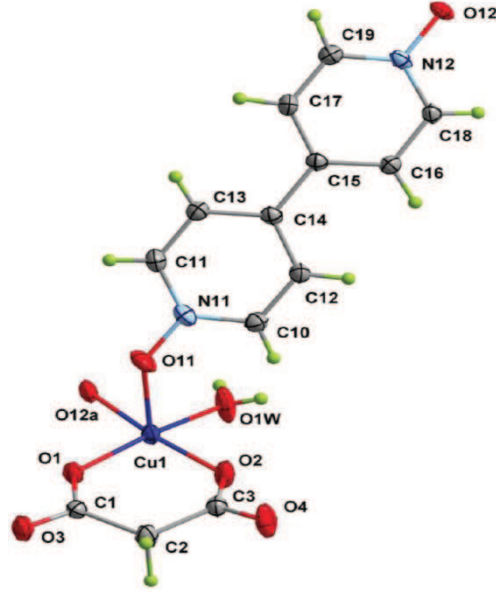
Şekil 1.8  $[Gd_2(mal)_3(H_2O)_6]$  kompleksinin moleküler yapısı



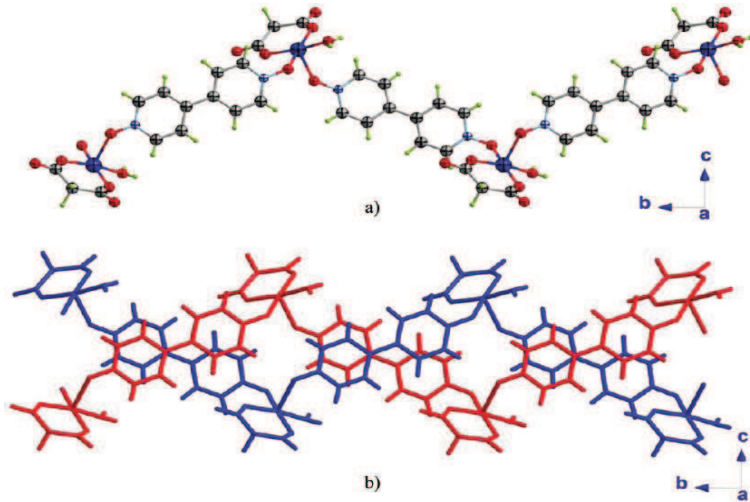
Şekil 1.9  $[Gd_2(mal)_3(H_2O)_6]_n$  kompleksinin polimerik yapısı

Her Cu atomuna 1 malonat ligantın üç oksijen atomu ve bir su molekülü ve iki dpo (4,4'-bipyridine-N,N'-dioxide) nötral ligandı bağlanmıştır. Malonat metale

iki dişli olarak bağlanır. Metal bozulmuş kare piramidal yapı sergiler. Moleküllerin birbirine zigzag şeklinde bağlanmasıyla polimerik yapı oluşur [14].



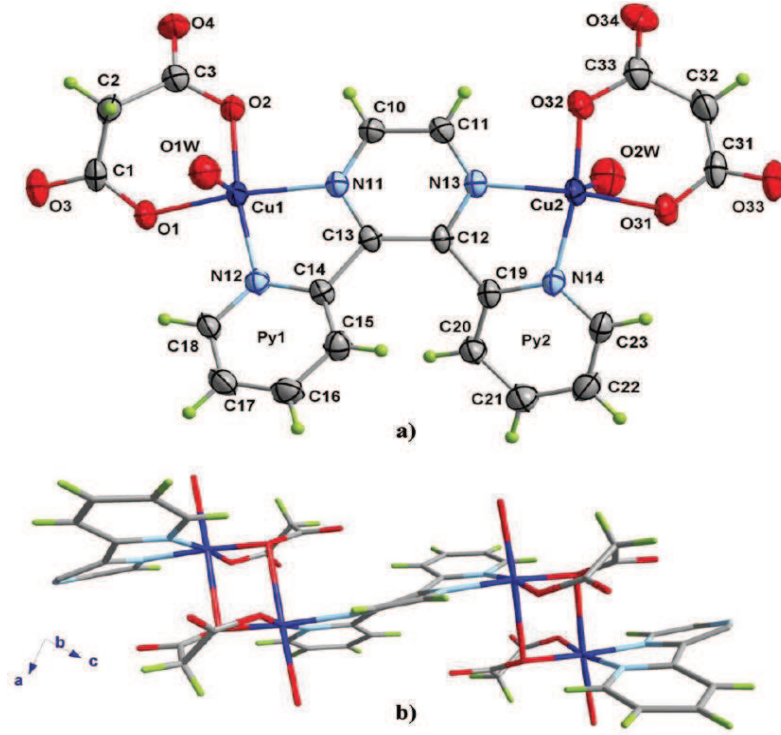
Şekil 1.10  $[\text{Cu}(\text{mal})(\text{dpo})(\text{H}_2\text{O})]_n$  kompleksinin moleküler yapısı



Şekil 1.11  $[\text{Cu}(\text{mal})(\text{dpo})(\text{H}_2\text{O})]_n$  kompleksinin polimerik yapısı

Her iki  $[\text{Cu}(\text{mal})(\text{H}_2\text{O})]$  grupları arasında bir dpp [2,3-bis(piyridyl) pyrazine] nötral ligantının köprü görevi görmesiyle oluşur. Malonat üç dişli olarak bağlanır. Malonat altı üyeli bir halka oluşturur. Cu(II) iyonlarının arasında malonat köprü zincirleri boyunca birimleri birbirine bağlar [14].

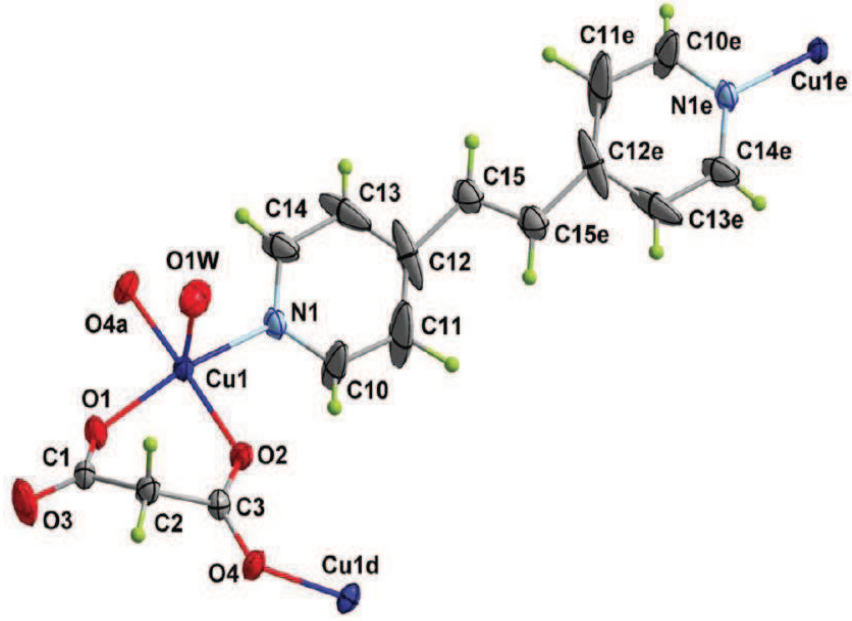




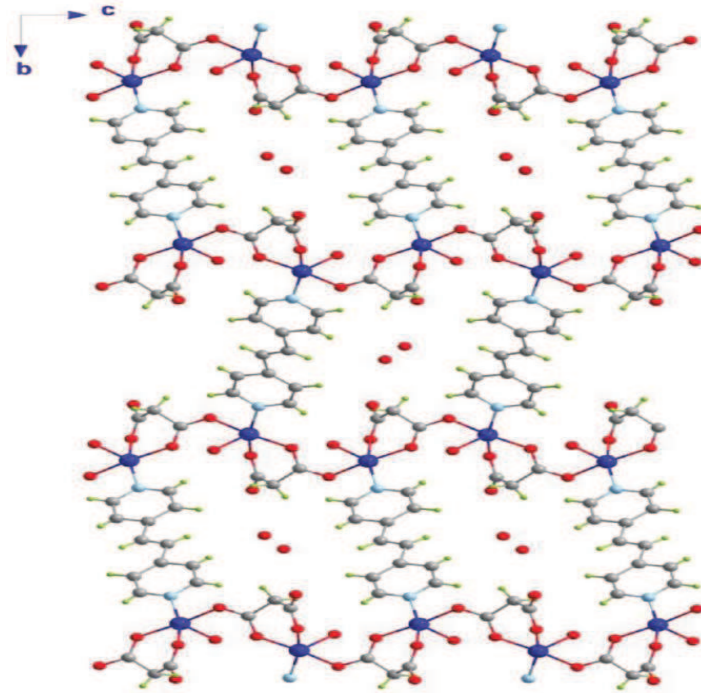
**Şekil 1.12**  $[\text{Cu}_2(\text{mal})_2(\text{dpp})(\text{H}_2\text{O})_2]_n \cdot 7n\text{H}_2\text{O}$  kompleksinin moleküler yapısı(a) kompleksin polimerik yapısı(b)

Her Cu metali iki malonatın üç oksijen atomu bir su molekülü ve bpe [1,2-bis(4-pyridyl)ethylene] ligantından oluşur. Malonat anti-anti koordinasyon modu sergiler. Kompleks beş koordineli bozulmuş kare piramidal yapıdadır. Birimler hidrojen bağlarıyla birbirine bağlanır [14].



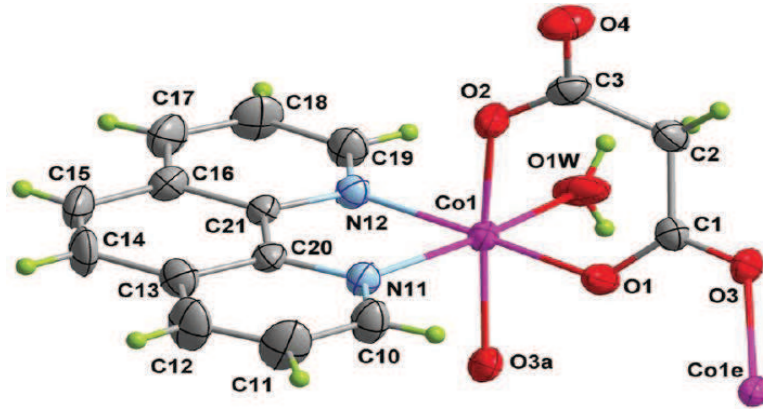


Şekil 1.13  $[\text{Cu}_2(\text{mal})_2(\text{bpe})(\text{H}_2\text{O})_2]_n \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$  kompleksinin moleküler yapısı



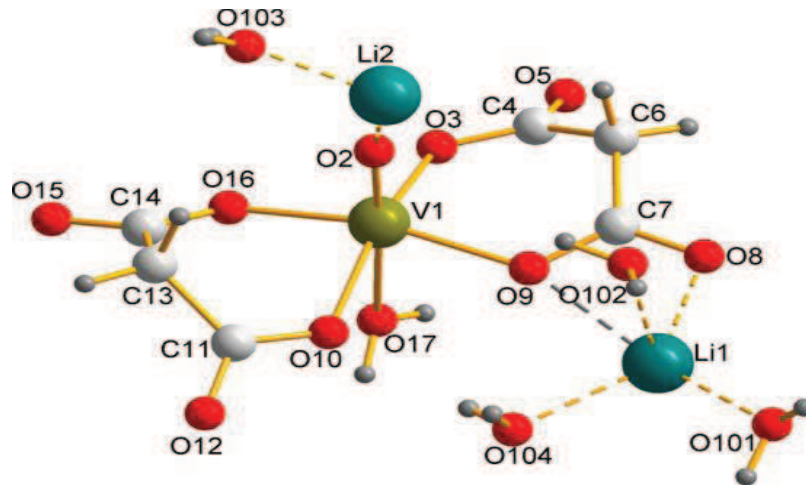
Şekil 1.14  $[\text{Cu}_2(\text{mal})_2(\text{bpe})(\text{H}_2\text{O})_2]_n \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$  kompleksinin polimerik yapısı

Co metali bir malonat ligant bir su molekülü ve bir phen (1,10-phenantroline) ligantından oluşur. Malonat altı üyeli şelat halka yapısındadır. Malonik asit anti-syn konformasyonu modunda metale bağlanır. Metal altı koordineli bozulmuş oktahedral yapı oluşturur [14].



Şekil 1.15 [Co(mal)(phen)(H<sub>2</sub>O)]<sub>n</sub>.2nH<sub>2</sub>O kompleksinin moleküler yapısı

Burada malonat bir oksijeninin ortak kullanımıyla iki dişi ile vanadyum metalini bağlarken iki dişi ile de lityum metalini bağlar. Li-O bağlarından üçü su molekülünden iki tanesi malonik asitin iki oksijen atomu üzerinden bağlanır. Kompleks beş koordineli üçgen çift piramit yapıya sahiptir [15].



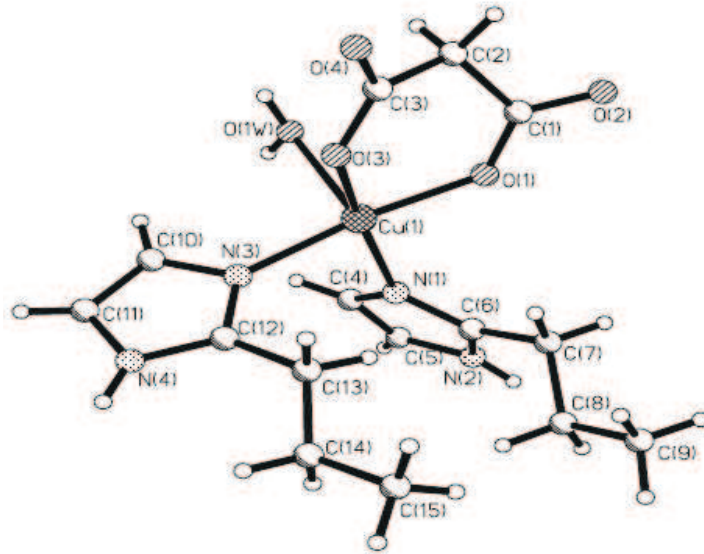
Şekil 1.16 [Li<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3,5</sub>][VO(mal)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)] kompleksinin moleküler yapısı

Her Cu metali iki tane malonik asitten birinin tek dişi diğerinin iki dişi bağlanmasıyla oluşur. Kompleks anti anti konformasyon modu sergileyen malonat ligantın zigzag zincirlerinden meydana gelir. Kompleks kare piramit yapı sergiler. Kompleks ferromanyetik etki gösterir [16].

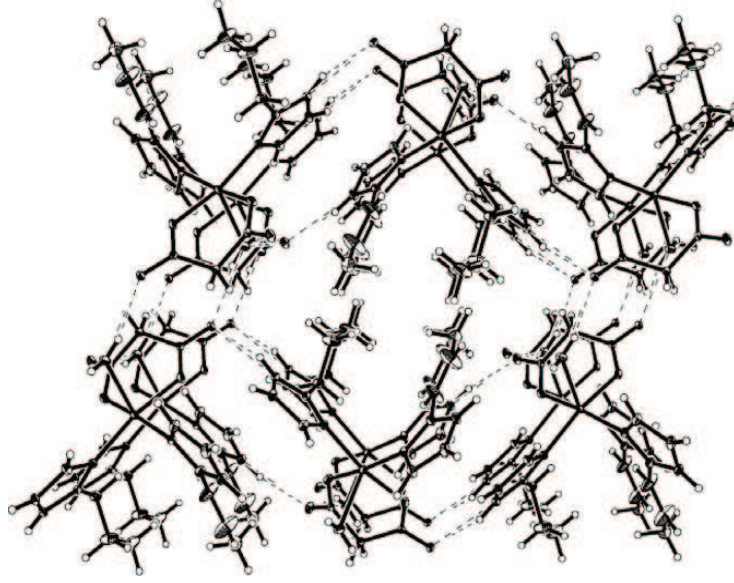


**Şekil 1.17**  $[\text{Cu}(\text{Im})_2(\text{mal})]_n - [\text{Cu}(2\text{-MeIm})_2(\text{mal})]_n$  kompleksinin moleküler yapısı

Her Cu metaline bir malonik asit bir su molekülü ve iki pim (propyl imidazoly) nötral ligantı bağlanmıştır. Malonat iki dişli olarak metale bağlanır. Kompleks beş koordineli bozulmuş kare piramidal yapı sergiler. Moleküller arası hidrojen bağının oluşumu ile supramoleküler yapı oluşmuştur [17].

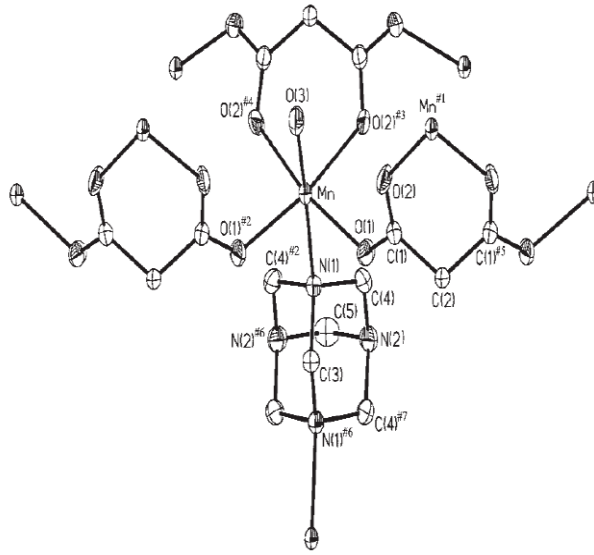


**Şekil 1.18**  $[\text{Cu}(\text{mal})(\text{PIM})_2(\text{H}_2\text{O})]$  kompleksinin moleküler yapısı

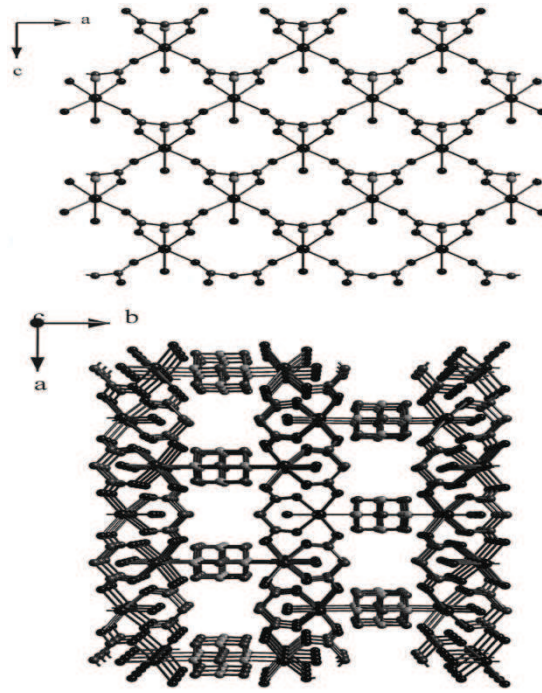


**Şekil 1.19**  $[\text{Cu}(\text{mal})(\text{PIM})_2(\text{H}_2\text{O})]_n$  kompleksinin polimerik yapısı

Mn metaline bir su molekülü üç malonat ligantın dört oksijen atomu ve bir hmt (hexamethylenetetramine) ligantı bağlanmıştır. Malonat ligantı metali iki dişli ve tek dişli olarak koordine eder. Birimlerin birbirini paralel olarak tekrarlamasıyla polimerik yapı oluşmuştur [18].

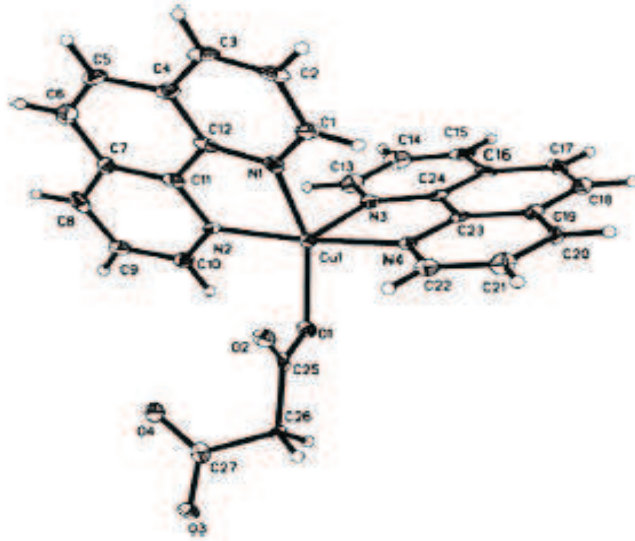


**Şekil 1.20**  $[\text{Mn}_2(\text{hmt})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{mal})_2]_n$  kompleksinin moleküler yapısı



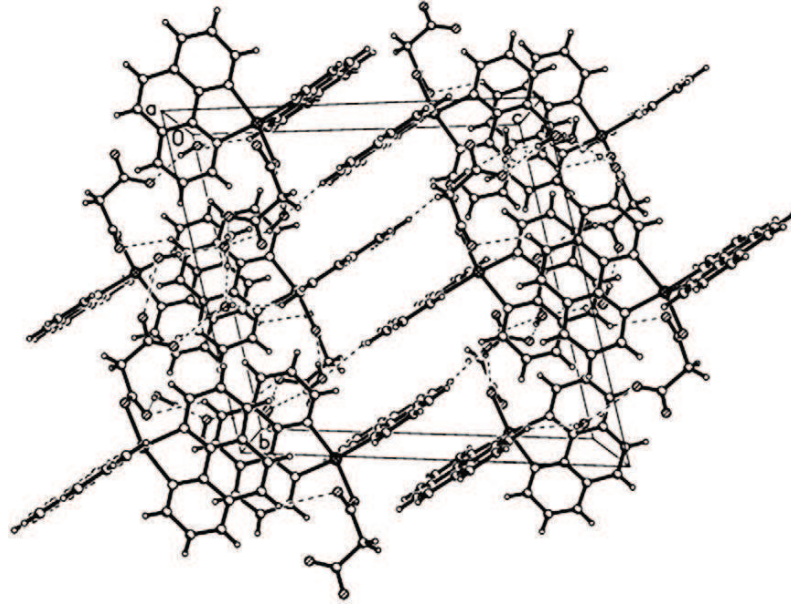
Şekil 1.21  $[Mn_2(hmt)(H_2O)_2(mal)_2]_n$  kompleksinin polimerik yapısı

Cu metaline bir malonat ligandı ve iki phen( 1,10-phenanthroline) ligandı bağlanmıştır. Malonat metale tek dişli bağlanır. Kompleks beş koordineli bozulmuş kare piramidal yapı sergiler [19].



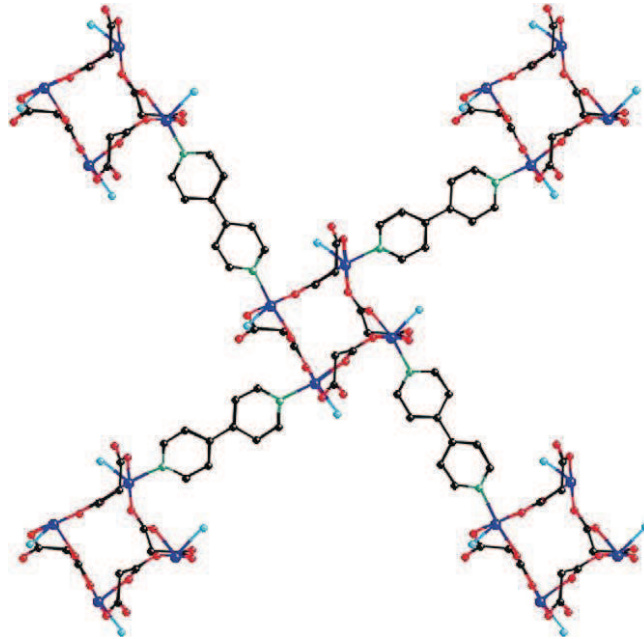
Şekil 1.22  $[Cu(mal)(phen)_2]8.5H_2O$  kompleksinin moleküler yapısı





**Şekil 1.23** {[Cu(mal)(phen)<sub>2</sub>]8.5H<sub>2</sub>O}<sub>n</sub> kompleksinin polimerik yapısı

Cu metaline iki boyutlu ağlar oluşturmak için iki tane tek dişli karboksilat ve 4,4'-bpy (4,4'-bipyridine) ligandı bağlanmıştır. Metaller arasında malonat ligandı anti-syn konformasyon modu sergiler. Kompleks antiferromanyetik etki gösterir [16].

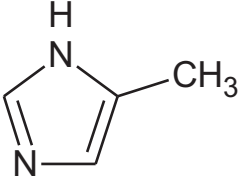
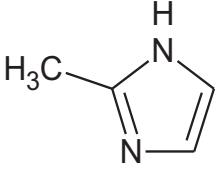


**Şekil 1.24** [Cu<sub>2</sub>(mal)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(4,4'-bpy)]<sub>n</sub> kompleksinin polimerik yapısı

### 1.3. Kullanılan Nötral Ligantlar

Malonik asitli komplekslerin sentezinde ikincil ligant olarak 2-Meim, 4-Meim, ligantları kullanıldı. İmidazol türevli ligantların açık yapısı ve fiziksel özellikleri Tablo 1.2’de verilmiştir.

**Tablo 1.2** Nötral Ligantların Özellikleri

Adı	Formülü	Açık Yapısı	MA (g/mol)	D (g/ml)	E.N. (°C)	K.N. (°C)
4-Meim 4-metilimidazol	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub>		82,10	1,02	47	263
2-Meim 2-metilimidazol	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub>		82,10	1,1	144	267- 268

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. Bir aminoasit olan histidin ile bunun bozunma ürünü histamin ve insanların büyümesinde etken bir madde olan biyotin, imidazol yapısındadır. İmidazoliller böcek ilaçlarında boya üretiminde tekstilde boyama korozyon inhibitörlerinde ara madde olarak kullanılırlar.

4-metilimidazol bazı ilaç, fotografik kimyasallar, boyalar ve pigmentler, temizlik ve tarımsal kimyasallar ve kauçuk ürünleri yapmak için kullanılan bir bileşiktir. Aynı zamanda kavrulmuş gıdalar, ızgara etler, kahve ve kolalı içeceklerde karamel renklendirici olarak kullanılır.

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

Literatürde 4-metilimidazol (4-Meim) içeren metal komplekslerinden bazıları; [Cu(pydc)(H<sub>2</sub>O)(4-Meim)<sub>2</sub>].H<sub>2</sub>O [20] (pydc= pyridine-2,5-dicarboxylate), [Co(HOr)(H<sub>2</sub>O)(4-Meim)<sub>3</sub>] [21], [Ni(HOr)(H<sub>2</sub>O)(4-Meim)<sub>3</sub>].2.5H<sub>2</sub>O [21], [Zn(4-Meim)<sub>2</sub>(5-Meim)<sub>2</sub>sq].3H<sub>2</sub>O (H<sub>2</sub>sq = squaric acid) [22], {[Cu(TEBIDA)(5-Meim)].H<sub>2</sub>O}<sub>n</sub> [23], Cd(Han)<sub>2</sub>(4-Meim)<sub>4</sub> (Han=NH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COO<sup>-</sup>) [24], Cd(Hsal)<sub>2</sub>(4-Meim)<sub>2</sub> [25], Cd(Hsal)<sub>2</sub>(4-Meim)<sub>4</sub> [25] kompleksleridir.

Literatürde 2-metilimidazol (2-Meim) içeren metal komplekslerinden bazıları; [Cu(2-Meim)<sub>2</sub>(mal)]<sub>n</sub> [26], [Cd(mim)<sub>2</sub>Ni(μ-CN)<sub>4</sub>]<sub>n</sub> [27], [Cu(2-Meim)<sub>3</sub>(sal)] (sal=salicylic acid) [28], [Zn(Pht)(2-Meim)]<sub>n</sub> (Pht<sup>2-</sup>=dianion of o-phthalic acid), [29], mer-[Co(HOr)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(2-meim)<sub>2</sub>]<sub>ü</sub> [30] mer-[Ni(HOr)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(2meim)<sub>2</sub>]<sub>ü</sub> [30], [Cu(HOr)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(2-meim)] [30], [Zn(HOr)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(2-meim)], [30].



## 2. MATERYAL VE METOT

### 2.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Komplekslerin sentezinde Sigma marka malonik asit, Aldrich marka 2 metilimidazol, Fluka marka 4-metilimidazol ve Co Ni Cu Zn, çözücü olarak Kimetsan marka susuz etil alkol ve Sartorius Stedim 611 UV marka saf su cihazından alınan ultra saf su kullanıldı. Kompleksler sentezlenirken SHIMADZU AUX220 marka terazi ve Wisd MSH-20A marka manyetik karıştırıcılar kullanılmıştır.

### 2.2. Kullanılan Cihazlar ve Programlar

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

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

$X_g$  : gram duyarlık (C.G.S.)

$l$  : numunenin uzunluğu (cm)

$m$  : numunenin ağırlığı (g)

$R_o$  : boş tüp için okunan değer

$R$  : numune doldurulduktan sonra okunan değer

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

$$X_m = X_g M_A$$

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

2. Komplekslerin UV-VIS spektrumları, Thermo Scientific Evulation Array Uv-Vis Spektrofotometresinde  $10^{-3}$  M'lık sulu çözeltileri hazırlanarak 200-900 nm aralığında kaydedildi.

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

4. Termik analiz 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  $^\circ\text{C}/\text{dak}$ .

Kroze : Platin kroze

Atmosfer : Durgun hava atmosferi

Sıcaklık aralığı : 30-1000  $^\circ\text{C}$

5. X-ışınları tek kristal verileri Sinop Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında grafit monokromatörlü ( $\lambda=0,71073$  Å) D8-QUEST difraktometresi ile 296 K'de toplandı. Yapılar direk metot ile SHELXL97 [1] kullanılarak çözüldü ve SHELXL97 [31] programı ile en küçük kareler yöntemine ( $F^2$ ) göre arıtıldı. Moleküler grafikler Mercury 3.0 grafik programı kullanılarak çizildi [32]. Supramoleküler analizler ise PLATON [33] ile yapıldı ve grafikleri çizildi.

## 2.3. Komplekslerin Sentezi

### 2.3.1. (2-Meim)<sub>2</sub>[Co(mal)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] Kompleksinin Hazırlanması

0,416 g (4 mmol) malonik asit 20 mL suda çözüldükten sonra içine 0,249 g (1mmol) [Co(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>] tuzu ilave edildi ve 3 saat karıştırıldı. 0,332 g (4 mmol) 2-metilimidazolün 5 ml etanollü çözeltisi ilave edildi. 1 gün manyetik karıştırıcı üzerinde karıştırıldı ve karışım süzöldükten sonra kristallenmeye bırakıldı. 3 hafta sonra koyu kırmızı renkte kristaller elde edildi.

### 2.3.2. (2-Meim)<sub>2</sub>[Ni(mal)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] Kompleksinin Hazırlanması

0,208 g (2 mmol) malonik asit 20 mL suda çözüldükten sonra içine 0,0587 g (1 mmol) Ni tozu ilave edildi. 50 °C'ye kadar ısıtılarak manyetik karıştırıcı üzerinde karıştırılmaya bırakıldı. 12 saat karıştırıldı. 0,332 g (4 mmol) 2-metilimidazolün 5 ml Etanollü çözeltisi ilave edildi. 4 saat manyetik karıştırıcı üzerinde karıştırıldı ve karışım süzöldükten sonra kristallenmeye bırakıldı. 4 hafta sonra açık yeşil renkte kristaller elde edildi.

### 2.3.3. (4-Meim)<sub>2</sub>[Cu(mal)<sub>2</sub>] Kompleksinin Hazırlanması

0,208 g (2 mmol) malonik asit 20 mL suda çözüldükten sonra içine 0,127 g (2mmol) Cu tozu ilave edildi. 3 saat karıştırıldı. 0,164 g (2 mmol) 4-metilimidazolün 5 ml Etanollü çözeltisi ilave edildi. 2 saat manyetik karıştırıcı üzerinde karıştırıldı ve karışım süzöldükten sonra kristallenmeye bırakıldı. 3 hafta sonra mavi renkte kristaller elde edildi.

### 2.3.4. (2-Meim)<sub>2</sub>[Zn(mal)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] Kompleksinin Hazırlanması

0,208 g (2 mmol) malonik asit 20 mL suda çözüldükten sonra içine 0,219 g (1mmol) Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> tuzu ilave edildi. 5 saat karıştırıldı. 0,332 g (4 mmol) 2-metilimidazolün 5 ml etanollü çözeltisi ilave edildi. 1 gün manyetik karıştırıcı üzerinde karıştırıldı ve karışım süzöldükten sonra kristallenmeye bırakıldı. 4 hafta sonra renksiz kristaller elde edildi.

### 3. ARAŞTIRMA BULGULARI

#### 3.1. Elementel Analiz Çalışmaları

Komplekslerin renk, molekül ağırlığı, yüzde ağırlığı ve elementel analizlerinden elde edilen veriler Tablo 3.1’de verilmiştir. Komplekslerin deneysel ve hesaplanan değerlerinin uyum içinde olduğu görülmektedir. Bu sonuçlar bize önerdiğimiz yapıların doğruluğunu göstermektedir. Elementel analiz sonuçlarına göre komplekslerin tamamında metal:mal:ligant oranı 1:2:2 olarak belirlenmiştir.

**Tablo 3.1** Komplekslerin Elementel Analiz Verileri

Kompleks	Renk	MA (g/mol)	% C		% N		%H	
			Den.	Hesap.	Den.	Hesap.	Den.	Hesap
(2-Meim) <sub>2</sub> [Co(mal) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	Koyu kırmızı	465,28	36,05	36,10	12,91	12,03	4,19	4,72
(2-Meim) <sub>2</sub> [Ni(mal) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	Açık yeşil	465,06	36,44	36,12	11,76	12,04	3,84	4,73
(4-Meim) <sub>2</sub> [Cu(mal) <sub>2</sub> ]	Mavi	433,86	37,87	38,72	12,59	12,90	3,71	4,14
(2-Meim) <sub>2</sub> [Zn(mal) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	Renksiz	471,72	36,42	35,61	12,00	11,87	3,97	4,66

### 3.2. Manyetik Moment Ölçümleri

Komplekslerin (BM) cinsinden değerlendirilen manyetik moment ölçüm verileri Tablo 3.2’de özetlenmiştir.

**Tablo 3.2** Komplekslerin manyetik moment verileri

Kompleksler	d elektronu sayısı	n tek e <sup>-</sup> sayısı	$\mu_s$ , hesaplanan (BM)	$\mu$ , deneysel (BM)
(2-Meim) <sub>2</sub> [Co(mal) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	d <sup>7</sup>	3	3,87	4,52
(2-Meim) <sub>2</sub> [Ni(mal) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	d <sup>8</sup>	2	2,83	3,12
(4-Meim) <sub>2</sub> [Cu(mal) <sub>2</sub> ]	d <sup>9</sup>	1	1,73	1,58
(2-Meim) <sub>2</sub> [Zn(mal) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	d <sup>10</sup>	0	Dia	Dia

Manyetik moment değerlerinin yer aldığı Tablo 3.2’de, hesaplanan ve bulunan  $\mu$  değerleri arasında küçük farklılıkların olduğu görülmektedir. Bunun nedeni hesaplanan  $\mu$  değerlerinin sadece spin esaslı olup orbital katkısını içermemesidir. Yapılardaki manyetik moment değerini belirleyen, merkezi metal iyonundaki tek elektron sayısıdır. Manyetik moment ölçüm çalışmaları sonucunda d<sup>7</sup> yapılı Co(II), d<sup>8</sup> yapılı Ni(II), d<sup>9</sup> yapılı Cu(II), komplekslerinin paramanyetik olduğu ve d<sup>10</sup> yapılı Zn(II) kompleksinin ise beklendiği gibi diyamanyetik olduğu belirlenmiştir.

(2-Meim)<sub>2</sub>[Co(mal)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] kompleksinin ölçülen manyetik moment değerinin üç tek elektrona karşılık gelmesi, bu kompleksin yüksek spin kompleksi olduğunu göstermiştir. (2-Meim)<sub>2</sub>[Ni(mal)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] kompleksinin gözlenen manyetik momenti orbital katkısından dolayı iki tek elektronlu sistem için beklenen 2,83’den büyük çıkmıştır. Orbital katkısının bulunmadığı d<sup>9</sup> yapılı tek elektrona sahip (4-Meim)<sub>2</sub>[Cu(mal)<sub>2</sub>], kompleksinin hesaplanan ve deneysel manyetik moment değeri birbirine oldukça yakın olarak bulunmuştur.

### 3.3. UV-VIS Çalışmaları

Sentezlenen  $(2\text{-Meim})_2[\text{Co}(\text{mal})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ ,  $(2\text{-Meim})_2[\text{Ni}(\text{mal})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ ,  $(4\text{-Meim})_2[\text{Cu}(\text{mal})_2]$ ,  $(2\text{-Meim})_2[\text{Zn}(\text{mal})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ , metal-mal komplekslerinin UV-Vis spektrumları  $10^{-3}$  M'lık sulu çözeltileri hazırlanarak kaydedildi. UV-Vis çalışmaları değerlerine ilişkin veriler Tablo 3.3'de gösterilmiştir. Ayrıca UV-Vis spektrumları Şekil 3.1 - 3.4'de verilmiştir.

**Tablo 3.3** Komplekslerin UV-Vis verileri

$\lambda_{\text{max}}$ (nm); $\epsilon$ ( $\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) <sup>a</sup>			
Kompleksler	Ligant	d-d	d-d geçişleri
$(2\text{-Meim})_2[\text{Co}(\text{mal})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	203(3433)	353(57,9)	${}^4\text{T}_{1g} \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{P})$
		509(56,3)	${}^4\text{T}_{1g} \rightarrow {}^4\text{A}_{2g}$
		754(56,8)	${}^4\text{T}_{1g} \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}$
$(2\text{-Meim})_2[\text{Ni}(\text{mal})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	205(3382)	394(63,4)	${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}$
		753(58,1)	${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{2g}$
$(4\text{-Meim})_2[\text{Cu}(\text{mal})_2]$	216(5235)	752(104,7)	$d_{xy}(\text{b}_{2g}) \rightarrow d_{x^2-y^2}(\text{b}_{1g})$
$(2\text{-Meim})_2[\text{Zn}(\text{mal})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	207(1447)	-	-

<sup>a</sup>  $\epsilon$  değerleri parantez içinde verilmiştir.

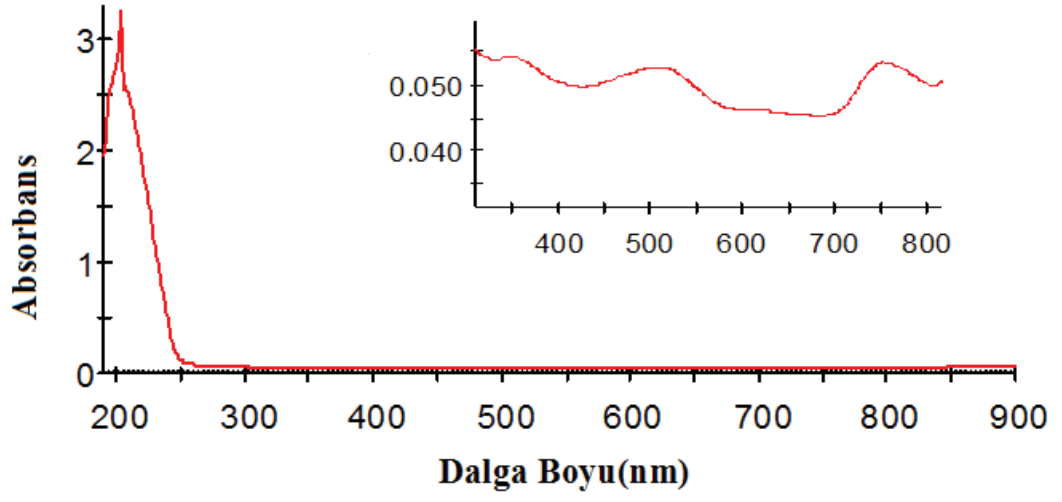
Komplekslerin dalga boyuna (nm) karşı absorpsiyonun (ABS) kaydedildiği UV-Vis spektrumları genel olarak değerlendirildiğinde, 203-216 nm aralığında mal ligandına ve 2-Meim, 4-Meim ligantlarına ait yüksek şiddetli  $\pi \rightarrow \pi^*$  ve  $n \rightarrow \pi^*$  geçişlerine ait pikler görülmektedir. 353-754 nm aralığında ise metalin d-d geçişlerine ait yayvan pikler görülmektedir.

(2-Meim)<sub>2</sub>[Co(mal)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] kompleksi d<sup>7</sup> elektronik yapılı, bozulmuş oktahedral geometrilidir. d<sup>7</sup> yapılı Co(II) kompleksinin UV-Vis spektrumunda metalin d-d geçişine ait üç pik gözlenmektedir. Bu komplekse ait UV-Vis spektrumunda 353 ( $\epsilon=57,9 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) 509 ( $\epsilon=56,3 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) 754 ( $\epsilon=56,8 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) gözlenen d-d geçişi,  $^4T_{1g} \rightarrow ^4T_{1g}(P)$ ,  $^4T_{1g} \rightarrow ^4A_{2g}$ ,  $^4T_{1g} \rightarrow ^4T_{2g}$ , orbitalleri arasında gerçekleşmektedir.

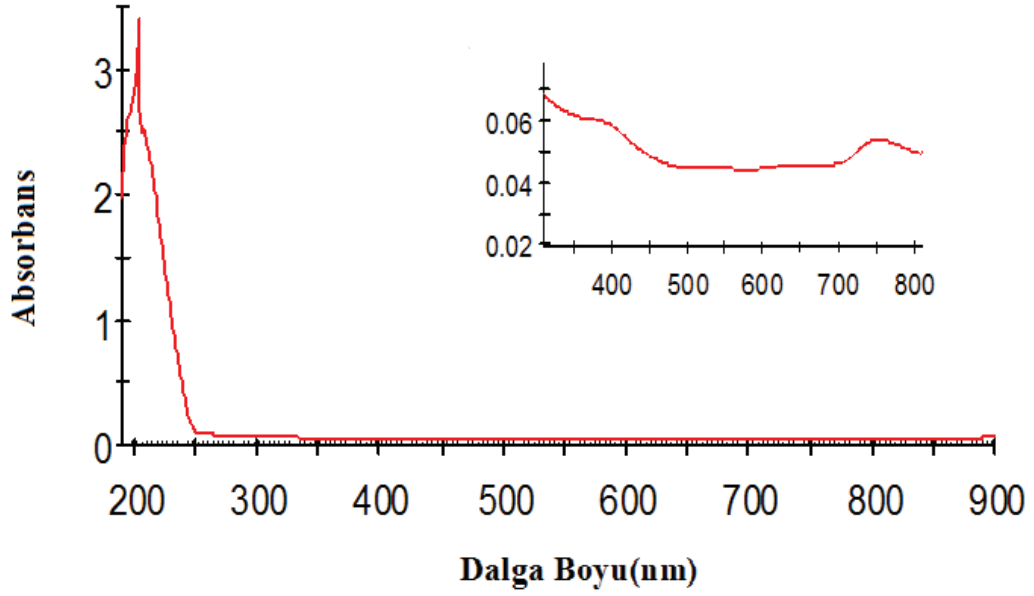
(2-Meim)<sub>2</sub>[Ni(mal)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] kompleksi d<sup>8</sup> elektronik yapılı, bozulmuş oktahedral geometrilidir. Ni(II) kompleksinin UV-Vis spektrumunda metalin d-d geçişine ait üç geçiş gözlenmesi beklenilmektedir. Bu komplekse ait UV-Vis spektrumunda en yüksek enerjili  $^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{1g}(P)$ 'ye karşılık gelen elektronik geçişin UV bölgeye kaydığı ve ligant bandları tarafından örtüldüğü düşünülmektedir. 394 nm'de gelen pik  $^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{1g}$  geçişi ile ilişkilidir ve  $\epsilon$  değeri 63,4 Lmol<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>'dir. 753 nm'de görülen pik ise  $^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{2g}$  geçişine karşılık gelmektedir. Bu geçişe ait  $\epsilon$  değeri ise 58,1 Lmol<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>'dir.

(4-Meim)<sub>2</sub>[Cu(mal)<sub>2</sub>] kompleksi d<sup>9</sup> elektronik yapılı, kare düzlem geometrilidir. Orgel diyagramları incelendiğinde d<sup>9</sup> yapılı Cu(II) kompleksin UV-Vis spektrumunda metalin d-d geçişine ait tek pik gözlenir. Bu komplekse ait UV-Vis spektrumunda 752 nm'de ( $\epsilon=104,7 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) gözlenen d-d geçişi  $d_{xy}(b_{2g}) \rightarrow d_x^2 - y^2(b_{1g})$  orbitalleri arasında gerçekleşmektedir.

(2-Meim)<sub>2</sub>[Zn(mal)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>], d<sup>10</sup> dizilişine sahip kompleksin spektrumunda beklenildiği gibi d-d geçişi gözlenmemektedir.

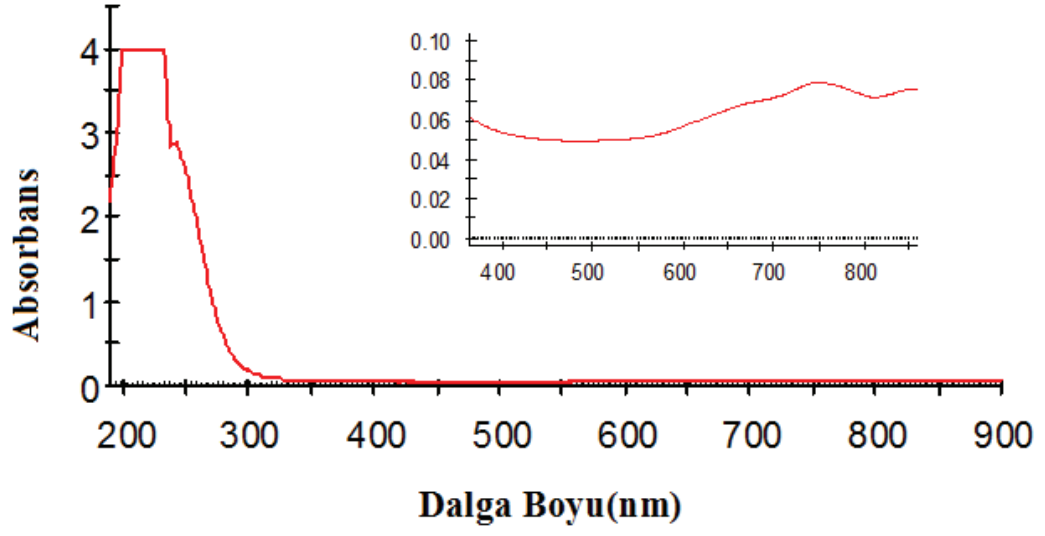


Şekil 3.1  $(2\text{-Meim})_2[\text{Co}(\text{mal})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  kompleksinin UV-Vis spektrumu

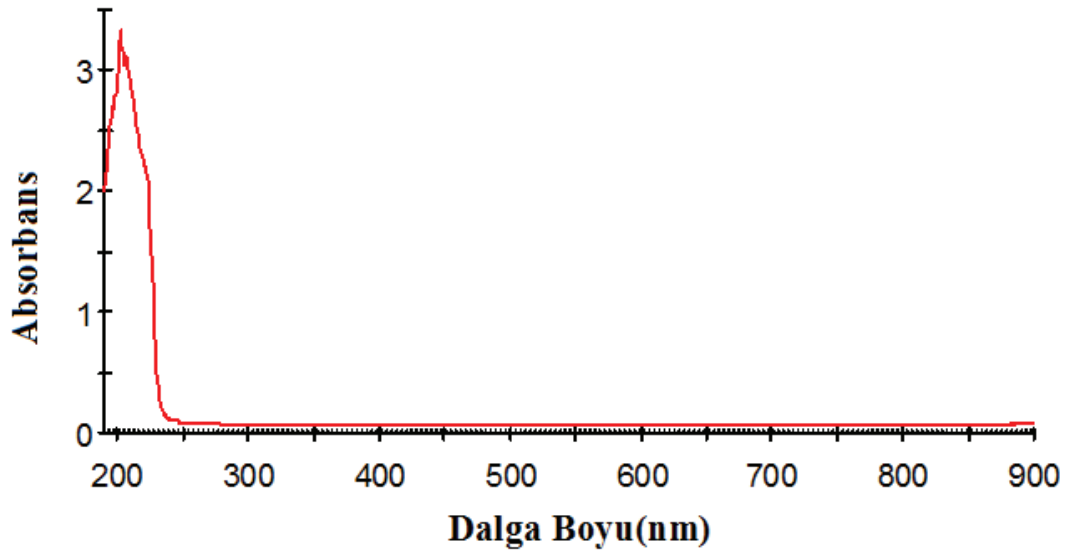


Şekil 3.2  $(2\text{-Meim})_2[\text{Ni}(\text{mal})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  kompleksinin UV-Vis spektrumu





Şekil 3.3  $(4\text{-Meim})_2[\text{Cu}(\text{mal})_2]$  kompleksinin UV-Vis spektrumu



Şekil 3.4  $(2\text{-Meim})_2[\text{Zn}(\text{mal})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  kompleksinin UV-Vis spektrumu

### 3.4. IR Spektroskopisi Çalışmaları

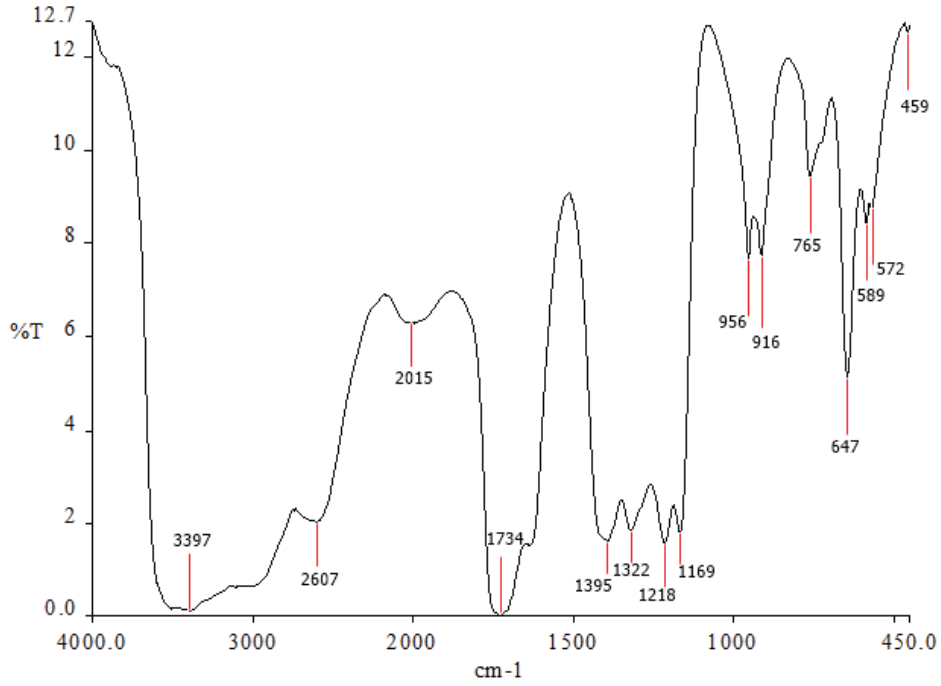
IR ışınları elektromanyetik spektrumun görünür alanından daha uzun dalga boyludur. Genel olarak radyasyon moleküller tarafından absorplanarak çeşitli moleküler vibrasyon (titreşim) veya rotasyon (dönme) enerjilerine dönüştürülür. Bundan yararlanılarak maddenin IR spektrumu alınır ve karakterize edilmesinde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

Sentezlenen komplekslerin IR spektrumlarındaki absorpsiyon bandları belirlenerek, komplekslerin yapıları ve spektrumları arasındaki ilişki incelendi. Malonik asitin IR spektrumu Şekil 3.5’de, komplekslerin IR spektrumları Şekil 3.6-3.9’da verilmiştir. IR spektrumlarından elde edilen önemli gerilme titreşimlerine ait frekans ( $\text{cm}^{-1}$ ) değerleri Tablo 3.4’ de özetlenmiştir.

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

Malonik asitin IR spektrumu incelendiğinde O-H gerilme titreşimine ait yayvan pik  $3397 \text{ cm}^{-1}$  ‘ de görülmüştür. C=O asimetric gerilme titreşimi  $1734 \text{ cm}^{-1}$  ‘ de  $1632$ ’de ise simetric gerilme titreşimi görülmüştür.  $1218 \text{ cm}^{-1}$ ’de C-O gerilme titreşimi meydana gelmiştir.

İmidazol türevi ligantların  $3199-3185 \text{ cm}^{-1}$  bölgesinde N-H gerilme titreşimi,  $1675-1638 \text{ cm}^{-1}$  bölgesinde ise C=N gerilme titreşimi gözlenmiştir.



**Şekil 3.5** Malonik asitin IR spektrumu

Sentezlenen komplekslerin IR spektrumları incelendiğinde malonik asite ait  $3397\text{ cm}^{-1}$  bölgesinde gözlenen OH absorpsiyon pikinin komplekslerde kaybolduğu görülmektedir. Bu durum komplekslerde malonik asidin kompleksleşme esnasında asidik protonunu kaybettiğini ve komplekslerde anyonik olarak yer aldığını göstermektedir.

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

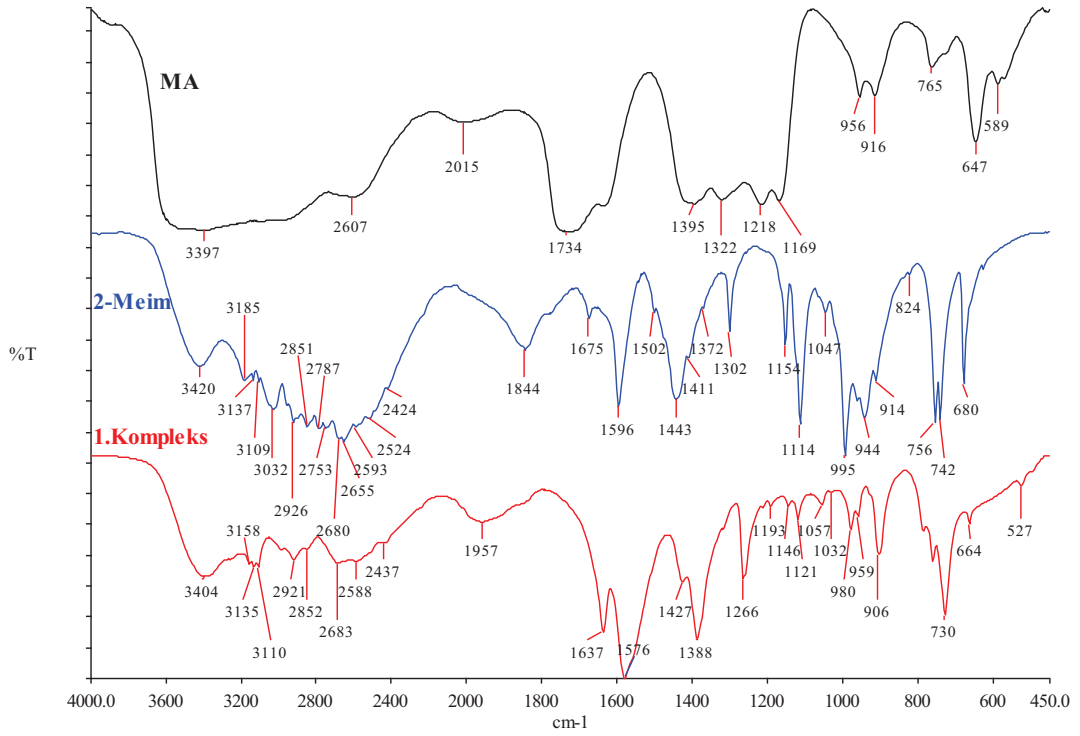
Karboksilat oksijenlerinin metali nasıl koordine ettiğini belirlemek için, komplekslerin infrared spektrumlarında gözlenen karboksilat grubunun asimetrik ve simetrik karbonil gerilme titreşimleri arasındaki fark ( $\Delta\nu$ ),  $[\Delta\nu = \nu_{\text{asim}}(\text{COO}) - \nu_{\text{sim}}(\text{COO})]$ , kullanılmaktadır.

(2-Meim)<sub>2</sub>[Co(mal)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>], (2-Meim)<sub>2</sub>[Ni(mal)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>], ve (2-Meim)<sub>2</sub>[Zn(mal)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] komplekslerinin IR spektrumunda sırasıyla 3404 cm<sup>-1</sup>, 3385 cm<sup>-1</sup>, 3428cm<sup>-1</sup>'deki yayvan band H<sub>2</sub>O'ya aittir. (4-Meim)<sub>2</sub>[Cu(mal)<sub>2</sub>] kompleksinde 3433 cm<sup>-1</sup>'deki gözlenen yayvan bandın ise kompleksin çektiği nemden kaynaklandığı düşünülmektedir.

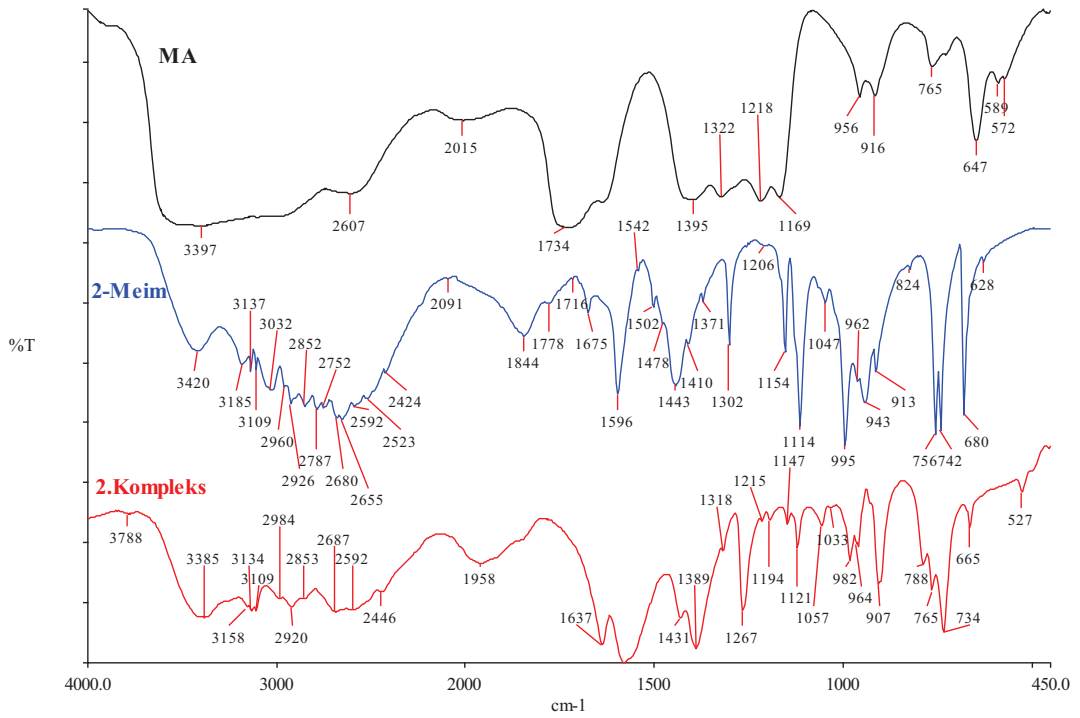
Sentezlenen kompleksler incelendiğinde 3017-2920 cm<sup>-1</sup> aralığında aromatik C-H gerilme titreşimi 2854-2683 cm<sup>-1</sup> aralığında alifatik C-H gerilme titreşimi gözlenmiştir. Kesin sonuçlar X-ışını tek kristal çalışmalarıyla Bölüm 3.6'da ortaya konmuştur.

**Tablo 3.4** Ligantların ve komplekslerin IR spektrum verileri

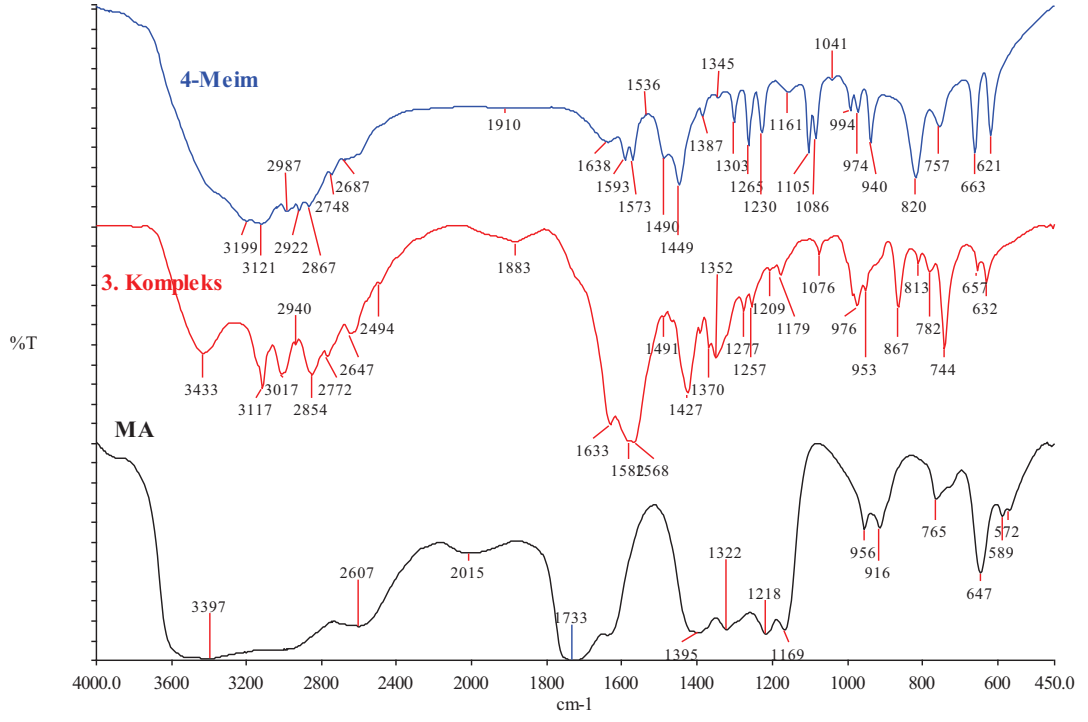
	<b>OH</b>	<b>OH-mal</b>	<b>NH-imd</b>	<b><math>\nu_{\text{arom}}</math> (CH)</b>	<b><math>\nu_{\text{alifa}}</math> (CH)</b>	<b><math>\nu_{\text{asym}}</math> (COO)</b>	<b><math>\nu_{\text{sym}}</math> (COO)</b>
<b>MAL</b>	-	3397		-	2972	1734	1632
<b>2-Meim</b>	-	-	3185	3032	2926-2852	-	-
<b>4-Meim</b>	-	-	3199	3121	2867-2987	-	-
<b>1. Kompleks</b>	3405	-	3158-3135	2921	2683	1637	1576
<b>2. Kompleks</b>	3385		3109-3158	2920	2687	1637	1579
<b>3. Kompleks</b>	3434	-	3117	3017	2854	1633	1582
<b>4. Kompleks</b>	3428	-	3133-3160	2926	2700	1636	1590



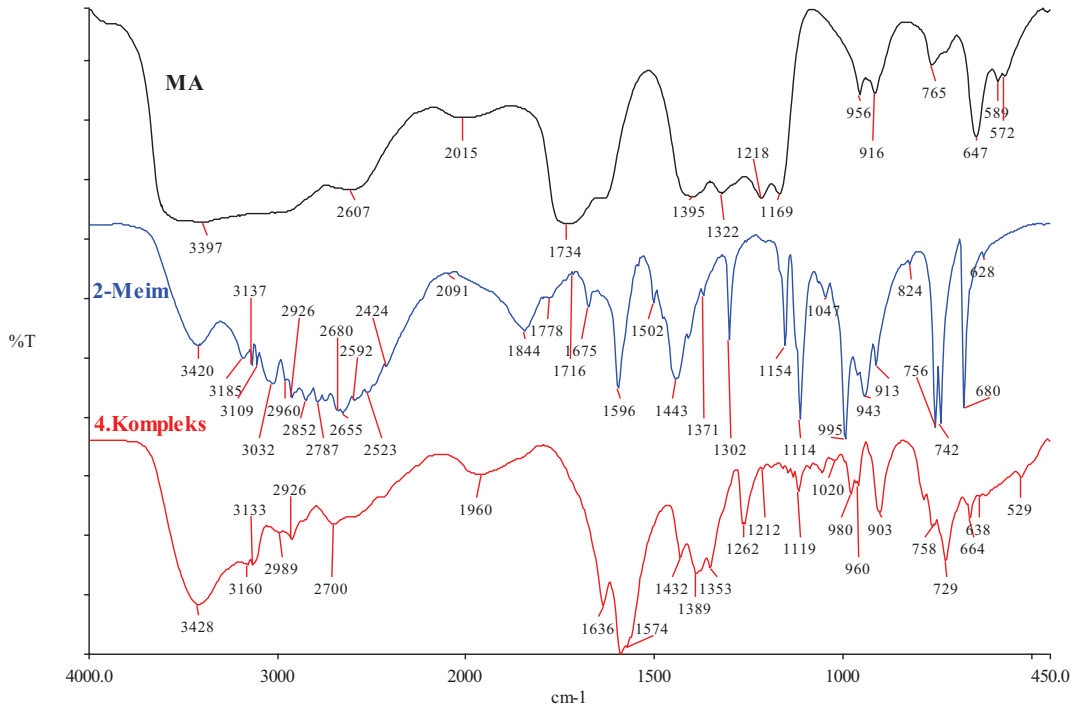
Şekil 3.6 (2-Meim)<sub>2</sub>[Co(mal)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] Kompleksinin IR spektrum



Şekil 3.7 (2-Meim)<sub>2</sub>[Ni(mal)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] Kompleksinin IR spektrumu



Şekil 3.8  $(4\text{-Meim})_2[\text{Cu}(\text{mal})_2]$  Kompleksinin IR spektrumu



Şekil 3.9  $(2\text{-Meim})_2[\text{Zn}(\text{mal})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  Kompleksinin IR spektrumu

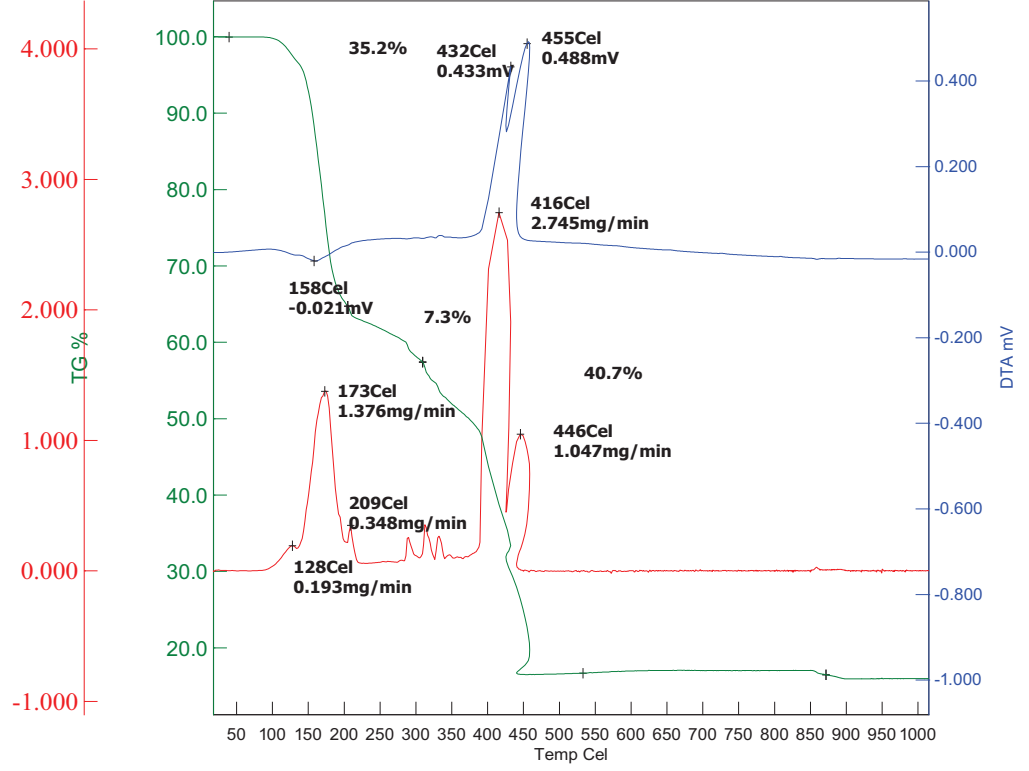
### 3.5. Termik Analiz Çalışmaları

Sentezlenen metal-mal komplekslerinin eş zamanlı TG ve DTA eğrileri Bölüm 2.2’ de verilen şartlarda kaydedildi. Komplekslerin termik analiz eğrilerinden elde edilen termoanalitik sonuçlar Tablo 3.5’de özetlenmiştir. Sentezlenen komplekslerin termik analiz eğrileri ise sırasıyla Şekil 3.10 – 3.13’de verilmiştir.

Komplekslerin DTA eğrileri incelendiğinde, nötral ligantlar ve mal ligantlarının ayrılışı farklı basamaklarla gerçekleşmektedir. Tüm deneysel kütle kaybı değerleri hesaplanan değerlerle uyumludur. Termik bozunmayla ilgili önerilen ürünler kütle hesabına dayandırılır.

#### 3.5.1. (2-Meim)<sub>2</sub>[Co(mal)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] Kompleksi

(2-Meim)<sub>2</sub>[Co(mal)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] kompleksine ait termik analiz eğrileri incelendiğinde kompleksin iki basamakta bozunduğu görülmektedir (Şekil 3.10). Kompleks 94 °C’e kadar kararlıdır. İlk basamakta 95-201 °C sıcaklık aralığında 2 mol 2-Meim ligandı yapıdan uzaklaşmaktadır. Endotermik olarak gerçekleşen bu olay DTA eğrisinde 158 °C karşılık gelmektedir. (teorik= 35,8, deneysel = 35,2) İkinci basamakta 202-528 °C sıcaklık aralığında ekzotermik olarak sırasıyla H<sub>2</sub>O (DTA<sub>maks.</sub>= 432 °C) ve mal ligantları (DTA<sub>maks.</sub>= 455 °C) bir mol oksijenini Co’a bırakarak yapıdan ayrılmaktadır. (teorik= 48,1, deneysel = 48). Son bozunma ürünü olarak CoO ele geçmektedir. Toplam kütle kaybı %83,2 (teorik = % 83,9)

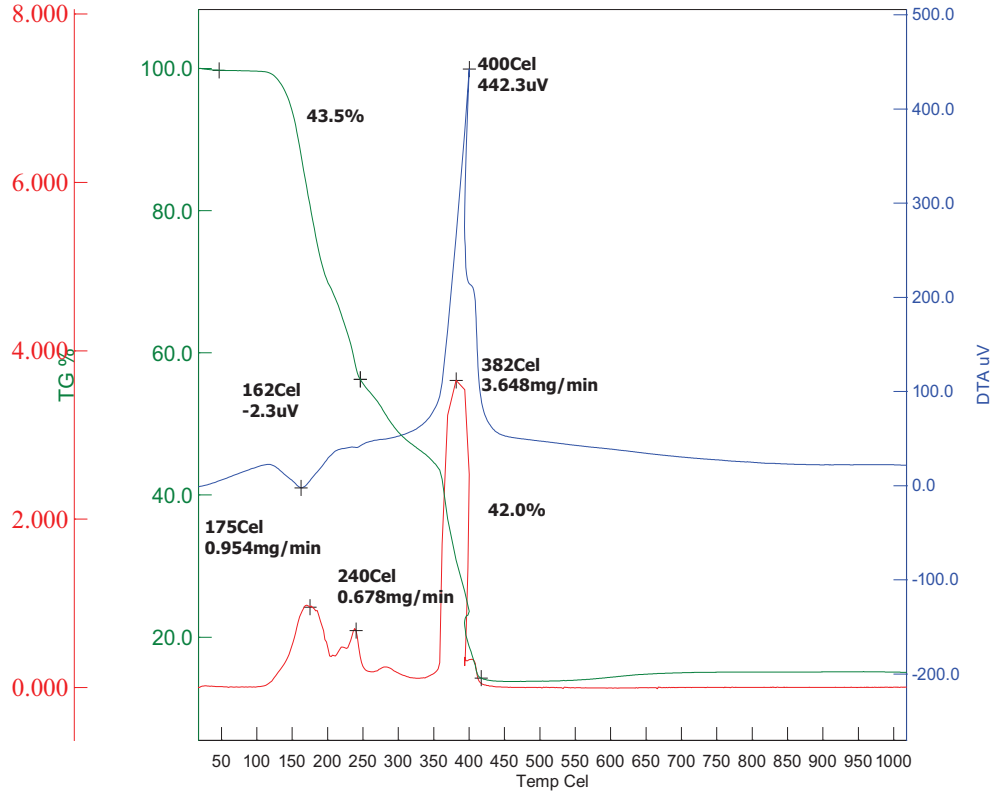


Şekil 3.10 (2Meim)<sub>2</sub>[Co(mal)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] kompleksinin termik analiz eğrileri

### 3.5.2. (2-Meim)<sub>2</sub>[Ni(mal)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] Kompleksi

(2-Meim)<sub>2</sub>[Ni(mal)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] kompleksinin bozunması termik analiz eğrilerinden Şekil 3.11’de görüldüğü gibi iki basamakta gerçekleşmektedir. Kompleks 97 °C’e kadar kararlıdır. İlk basamakta 98-246 °C aralığında yapıdan 2 mol akua ve 2 mol 2-Meim ligandları ard arada yapıdan uzaklaşmaktadır. Endotermik olarak gerçekleşen bu olay DTA eğrisinde 162 °C’e karşılık gelmektedir. (teorik= 35,3, deneysel = 43,5) İkinci basamakta ise 247-431 °C Sıcaklık aralığında malonik asit ligantları bir mol oksijenini Ni’ye bırakarak yapıdan uzaklaşmaktadır (teorik= 48,1, deneysel = 42). Ekzotermik olarak gerçekleşen bu olay DTA eğrisinde 400 °C’e karşılık gelmektedir. Son bozunma ürünü olarak NiO ele geçmektedir. Toplam kütle kaybı %85,5 (teorik = % 83,44).

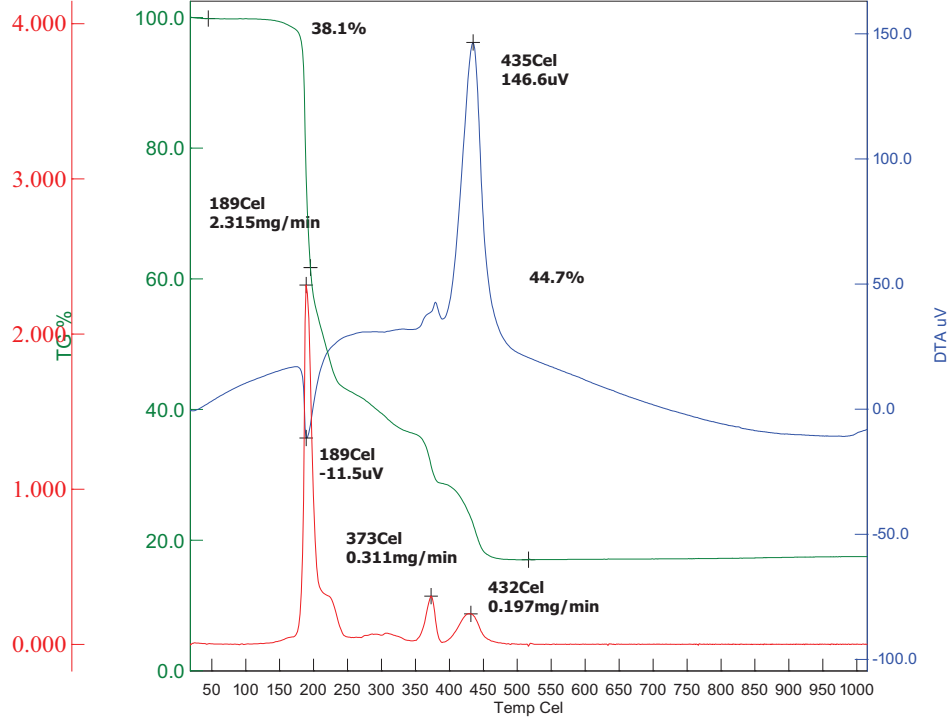




Şekil 3.11 (2-Meim)<sub>2</sub>[Ni(mal)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] kompleksinin termik analiz eğrileri

### 3.5.3. (4-Meim)<sub>2</sub>[Cu(mal)<sub>2</sub>] Kompleksi

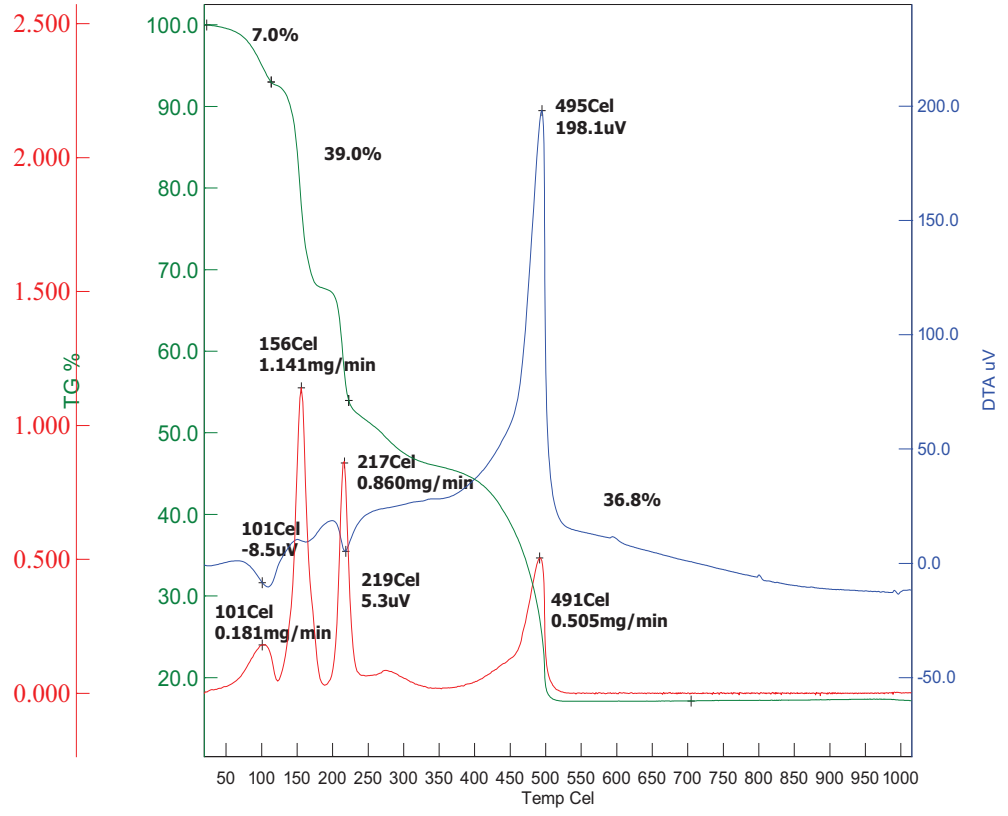
(4-Meim)<sub>2</sub>[Cu(mal)<sub>2</sub>] kompleksine ait termik analiz eğrileri incelendiğinde kompleksin iki basamakta bozunduğu görülmektedir (Şekil 3.12). Kompleks 132 °C'e kadar kararlıdır. İlk basamakta 133-207 °C sıcaklık aralığında endotermik olarak 4-Meim ligandı yapıdan ayrılıyor (DTA<sub>maks.</sub> = 189 °C). (teorik= 37,8, deneysel = 38,1). İkinci basamakta ise 208-518 °C aralığında malonik asit ligantları bir mol oksijenini Cu'a bırakarak yapıdan uzaklaşmaktadır (teorik= 43,3, deneysel = 44,7). Ekzotermik olarak gerçekleşen bu olay DTA eğrisinde 435 °C'e karşılık gelmektedir. Son bozunma ürünü olarak CuO'ın kaldığı söylenebilir. Toplam kütle kaybında teorik ve deneysel değerler uyumludur. (teorik = % 81,1, deneysel = % 82,8).



Şekil 3.12 (4-Meim)<sub>2</sub>[Cu(mal)<sub>2</sub>] kompleksinin termik analiz eğrileri

#### 3.5.4. (2-Meim)<sub>2</sub>[Zn(mal)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] Kompleksi

(2-Meim)<sub>2</sub>[Zn(mal)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] kompleksinin bozunması termik analiz eğrilerinden Şekil 3.13’de görüldüğü gibi üç basamakta gerçekleşmektedir. Kompleks 38 °C’e kadar kararlıdır. İlk iki basamakta 39-235 °C aralığında sırasıyla H<sub>2</sub>O ve 2-Meim ligandı endotermik olarak yapıdan uzaklaşmaktadır. Endotermik olarak gerçekleşen bu olay 101 °C, 219 °C’e karşılık gelmektedir (teorik= 42,4, deneysel = 46). Kompleksin üçüncü basamağında 236 °C-706 °C sıcaklık aralığında ise mal ligantları bir mol oksijenini Zn’ya bırakarak yapıdan ayrılmaktadır. Ekzotermik olarak gerçekleşen olay 495 °C karşılık gelmektedir. (teorik= 39,8, deneysel = 36,8). Son bozunma ürünü olarak ZnO kalmasına göre yapılan teorik değer % 17,24 ve deneysel değerle % 17,2 uyum içindedir.



Şekil 3.13  $(2\text{-Meim})_2[\text{Zn}(\text{mal})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  kompleksinin termik analiz eğrileri

**Tablo 3.5** 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	
(2-Meim) <sub>2</sub> [Co(mal) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	1	95-201	158(+)	35,2	35,8	83,2	83,9	CoO
	2	202-528	455(-)	48,0	48,1			
(2-Meim) <sub>2</sub> [Ni(mal) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	1	98-246	162(+)	43,5	35,3	85,5	83,4	NiO
	2	247-431	400(-)	42	48,1			
(4-Meim) <sub>2</sub> [Cu(mal) <sub>2</sub> ]	1	133-207	189(+)	38,1	37,8	82,8	81,1	CuO
	2	208-518	435(-)	44,7	43,3			
(2-Meim) <sub>2</sub> [Zn(mal) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	1	39-123	101(+)	7	7,6	82,8	82,2	ZnO
	2	124-235	219(+)	39	34,8			
	3	236-706	495(-)	36,8	39,8			

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

### 3.6. X-Işınları Tek Kristal Çalışmaları

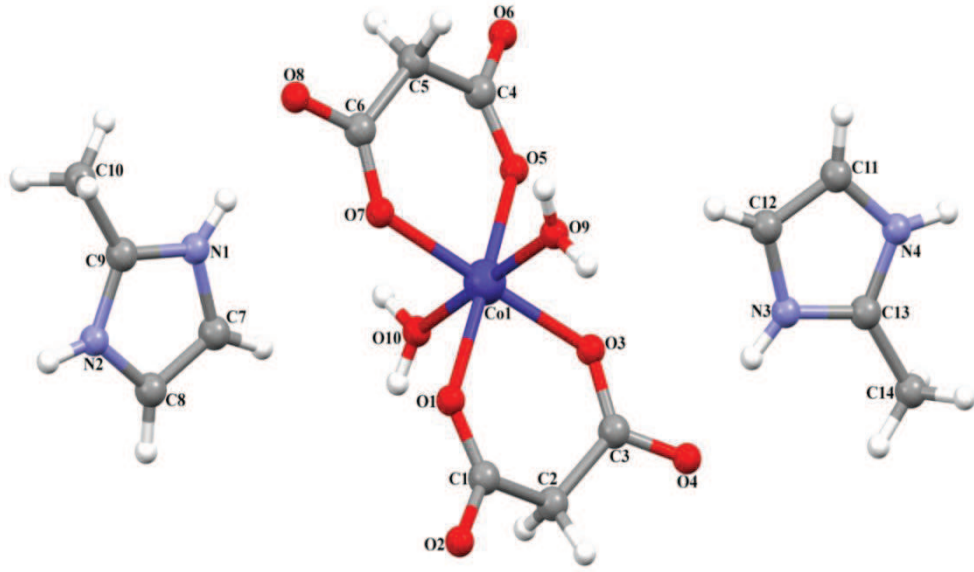
Uygun tek kristali elde edilen komplekslerinin yapısı X-ışını tek kristal yöntemiyle aydınlatıldı. Komplekslerin X-ışını tek kristal çalışmalarıyla ilgili kristalografik veriler Tablo 3.6’da verilmiştir.

**Tablo 3.6** Komplekslerin kristal veri yapısı ve arıtma parametreleri

	(2-Meim) <sub>2</sub> [Co(mal) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	(4-Meim) <sub>2</sub> [Cu(mal) <sub>2</sub> ]	[(2-Meim) <sub>2</sub> [Zn(mal) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]
<b>Kimyasal Formül</b>	C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> N <sub>4</sub> O <sub>10</sub> Co	C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> O <sub>8</sub> Cu	C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> N <sub>4</sub> O <sub>10</sub> Zn
<b>Moleküler Ağırlık</b>	465.28	433.86	471.72
<b>Kristal Sistemi</b>	Monoclinic	Triclinic	Monoclinic
<b>Uzay grubu</b>	P21/c	P-1	P21/c
<b>Birim Hücre Boyutları</b>	$a = 7.2848 (7) \text{ \AA}$	$a = 5.1844 (3) \text{ \AA}$	$a = 7.2834 (6) \text{ \AA}$
	$b = 20.940 (2) \text{ \AA}$	$b = 7.9665 (5) \text{ \AA}$	$b = 20.9764 (18) \text{ \AA}$
	$c = 12.7449 (13) \text{ \AA}$	$c = 11.1458 (7) \text{ \AA}$	$c = 12.7661 (12) \text{ \AA}$
	$\alpha = 90.00^\circ$	$\alpha = 77.012 (2)^\circ$	$\alpha = 90.00^\circ$
	$\beta = 98.077 (3)^\circ$	$\beta = 80.675 (3)^\circ$	$\beta = 98.271 (3)^\circ$
	$\gamma = 90.00^\circ$	$\gamma = 74.979 (2)^\circ$	$\gamma = 90.00^\circ$
<b>Birim Hücre Hacmi (Å<sup>3</sup>)</b>	1924.9 (3) Å <sup>3</sup>	430.59 (5) Å <sup>3</sup>	1930.1 (3) Å <sup>3</sup>
<b>Birim Hücredeki Molekül Sayısı (Z)</b>	4	1	4
<b>Hesaplanan Yoğunluk</b>	1.606 g/cm <sup>-3</sup>	1.673 g/cm <sup>-3</sup>	1.623 g/cm <sup>-3</sup>
<b>Soğurma Katsayısı (μ)</b>	0.95 mm <sup>-1</sup>	1.32 mm <sup>-1</sup>	1.33 mm <sup>-1</sup>
<b>Veri Toplanan θ aralığı (°)</b>	3.3 - 28.3 °	3.8 - 28.3 °	3.0 - 28.3 °
<b>Ölçülen Yansıma Sayısı</b>	43838	9165	46274
<b>Bağımsız Yansıma Sayısı</b>	4744 [R(int) = 0.048]	2103 [R(int) = 0.027]	4783 [R(int) = 0.044]
<b>Uyum Derecesi</b>	1.31	1.07	1.14
<b>R1/wR2</b>	0.068/0.145	0.029/0.082	0.043/0.105
<b>En yüksek artık ve eksik elektron yoğunluğu (eÅ<sup>-3</sup>)</b>	0.49 ve -0.76 eÅ <sup>-3</sup>	0.38 ve -0.50 eÅ <sup>-3</sup>	0.83 ve -0.87 eÅ <sup>-3</sup>

### 3.6.1. (2-Meim)<sub>2</sub>[Co(mal)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] kompleksi

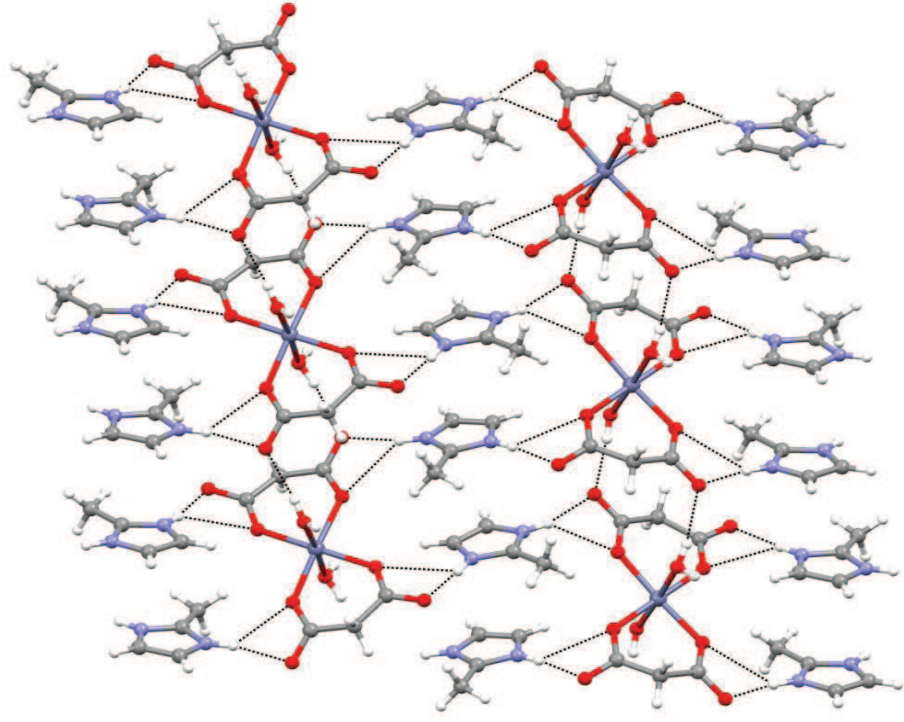
Kompleksin kristal verileri Tablo 3.6’da, seçilmiş bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağları Tablo 3.7’de verilmiştir. Kompleksin moleküler yapısı Şekil 3.14’de, iki boyutlu yapısı Şekil 3.15’de ve üç boyutlu yapısı Şekil 3.16’da gösterilmiştir.



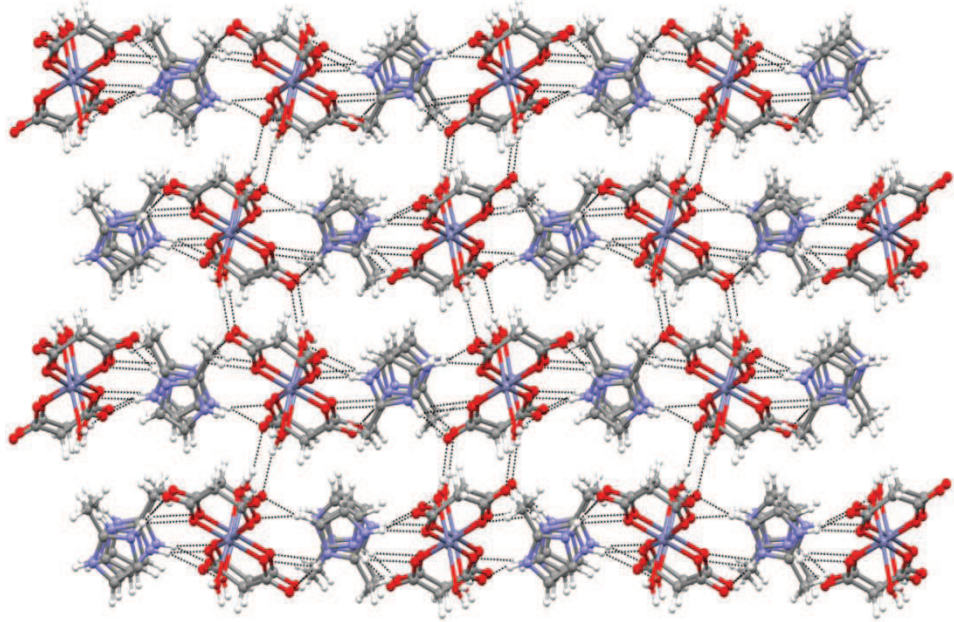
Şekil 3.14 (2-Meim)<sub>2</sub>[Co(mal)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] kompleksinin moleküler yapısı

(2-Meim)<sub>2</sub>[Co(mal)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] kompleksinin asimetrik birimi iki malonat ligandı, iki akua ligandı ve iki koordine olmamış 2-metilimidazol katyonundan oluşmaktadır. Co1 merkez atomu, iki farklı malonat ligantından gelen dört oksijen atomu ve iki akua ligantından gelen iki oksijen atomunun koordine olmasıyla bozulmuş oktahedral geometriye sahiptir (Şekil 3.14). Kompleksteki Co-O bağının uzunluğu sırasıyla 2,031(3)-2,154(3) Å aralığındadır [34, 35].

2-Metilimidazol katyonları ile malonat ligantları arasındaki N-H...O hidrojen bağları 2 boyutlu yapıyı oluşturmaktadır (Şekil 3.15). 2 boyutlu yapıya akua ligantları ile malonat ligantları arasındaki O-H...O hidrojen bağlarının katılmasıyla 3 boyutlu supramoleküler yapı oluşmaktadır (Şekil 3.16).



Şekil 3.15  $(2\text{-Meim})_2[\text{Co}(\text{mal})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  kompleksinin iki boyutlu yapısı



Şekil 3.16  $(2\text{-Meim})_2[\text{Co}(\text{mal})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  kompleksinin üç boyutlu yapısı

Şekil 3.16'da görüldüğü gibi metal merkezlerinin üst üste gelmesiyle oluşturulan kompleksin üç boyutlu yapısında 2-metilimidazol halkaları arasında  $\pi \cdots \pi$  etkileşimleri mevcuttur (Tablo 3.10). Halka merkezleri arasındaki mesafeler ise 3,624 ve 3,721 Å aralığındadır.

**Tablo 3.7** (2-Meim)<sub>2</sub>[Co(mal)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları ve açıları

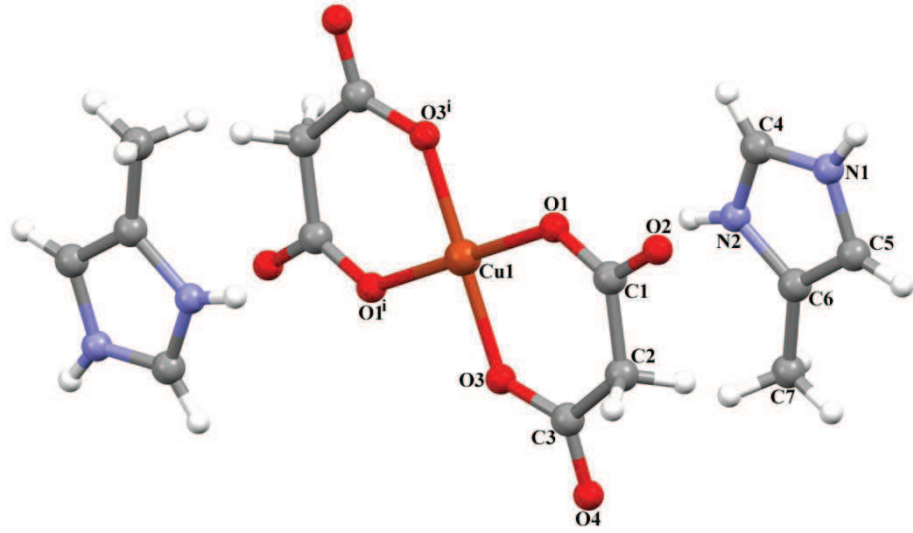
<b>Bağ Uzunlukları (Å)</b>					
O1-Co1	2.083(3)	O3-Co1	2.031(3)	O5-Co1	2.043(3)
O7-Co1	2.042(3)	Co1-O9	2.108(3)	Co1-O10	2.154(3)
<b>Bağ Açıları (°)</b>					
O3-Co1-O7	178.69(13)	O3-Co1-O5	92.48(11)	O7-Co1-O5	87.37(11)
O3-Co1-O1	87.59(10)	O7-Co1-O1	92.65(10)	O5-Co1-O1	176.26(14)
i: -x+1, -y+1, -z+1					
<b>Hidrojen Bağları</b>					
D-H $\cdots$ A	D-H	H $\cdots$ A	D $\cdots$ A	D-H $\cdots$ A	
C8-H8 $\cdots$ O4 <sup>i</sup>	0.93	2.28	3.200 (5)	170	
N1-H1 $\cdots$ O7	0.86	2.57	3.088 (4)	120	
C10-H10A $\cdots$ O3 <sup>ii</sup>	0.96	2.51	3.389 (6)	152	
C10-H10C $\cdots$ O4 <sup>iii</sup>	0.96	2.58	3.348 (6)	137	
C14-H14C $\cdots$ O8 <sup>iv</sup>	0.96	2.41	3.252 (5)	147	
N1-H1 $\cdots$ O8	0.86	1.88	2.736 (4)	175	
N2-H2 $\cdots$ O5 <sup>ii</sup>	0.86	2.41	3.091 (4)	137	
N2-H2 $\cdots$ O6 <sup>ii</sup>	0.86	1.97	2.805 (4)	162	
N3-H3 $\cdots$ O3	0.86	2.58	3.157 (4)	126	
N3-H3 $\cdots$ O4	0.86	1.80	2.649 (4)	169	
N4-H4 $\cdots$ O2 <sup>v</sup>	0.86	1.89	2.725 (4)	163	
O9-H9A $\cdots$ O8 <sup>vi</sup>	0.82 (2)	1.99 (3)	2.787 (4)	161 (7)	
O9-H9B $\cdots$ O6 <sup>vii</sup>	0.82 (2)	1.95 (2)	2.761 (4)	167 (6)	
O10H10D $\cdots$ O2 <sup>viii</sup>	0.83 (2)	2.01 (2)	2.830 (4)	176 (8)	
O10-H10E $\cdots$ O2 <sup>i</sup>	0.83 (2)	2.01 (2)	2.830 (4)	170 (8)	

(i) -x+2, -y+1, -z+1; (ii) -x+1, y+1/2, -z+1/2; (iii) -x+2, y+1/2, -z+1/2; (iv) -x+1, y-1/2, -z+1/2; (v) -x+2, y-1/2, -z+1/2; (vi) -x+1, -y+1, -z; (vii) x+1, y, z; (viii) x-1, y, z



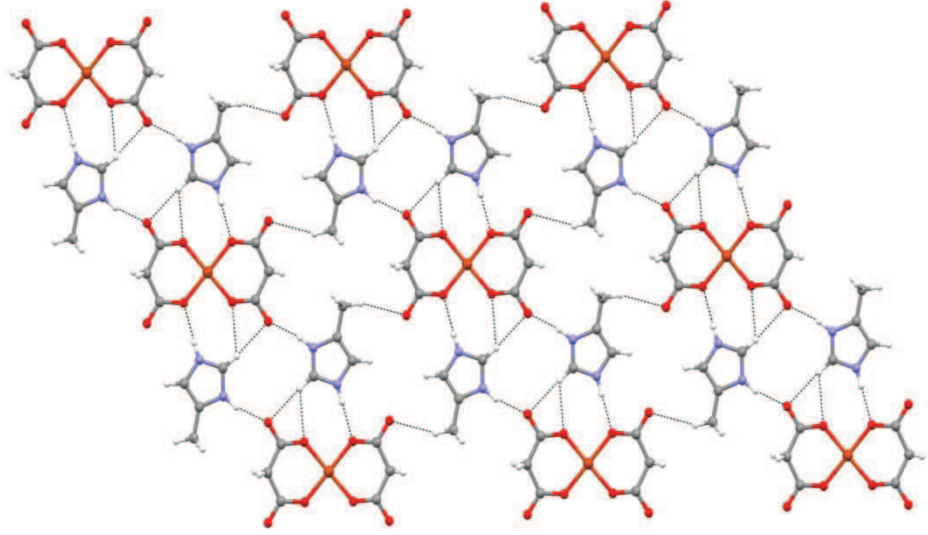
### 3.6.2. (4-Meim)<sub>2</sub>[Cu(mal)<sub>2</sub>] kompleksi

Kompleksin kristal verileri Tablo 3.6’da, seçilmiş bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağları Tablo 3.8’de verilmiştir. Kompleksin moleküler yapısı Şekil 3.17’de gösterilmiştir.



Şekil 3.17 (4-Meim)<sub>2</sub>[Cu(mal)<sub>2</sub>] kompleksinin moleküler yapısı

(4-Meim)<sub>2</sub>[Cu(mal)<sub>2</sub>] kompleksinin asimetric biriminde bir Cu(II) iyonu, bir malonat ligandı ve bir koordine olmamış 4-metilimidazol kationu bulunmaktadır. Simetri merkezinde bulunan Cu(II) iyonu etrafındaki kare düzlem geometri, iki farklı malonat ligandından gelen dört oksijen atomunun koordinasyonu ile oluşmuştur. Cu-O bağ uzunlukları literatür ile uyumlu olup 1,9088 (12) and 1,9151 (12) Å aralığındadır [36-37].



**Şekil 3.18** (4-Meim)<sub>2</sub>[Cu(mal)<sub>2</sub>] kompleksinin N-H...O ve C-H...O hidrojen bağları

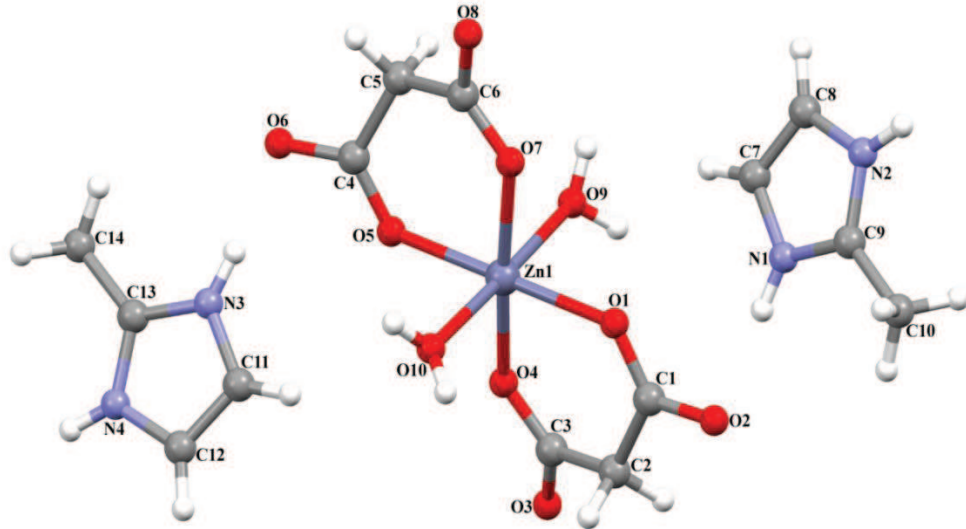
(4-Meim)<sub>2</sub>[Cu(mal)<sub>2</sub>] kompleksinde malonat ligandı ve 4-metilimidazol katyonları birbirlerine N-H...O ve C-H...O hidrojen bağları ile bağlanarak (Tablo 3.8) birbiri ardına gelen katyon-anyon tabakalı yapıları oluşturmaktadır (Şekil 3.18).

**Tablo 3.8** (4-Meim)<sub>2</sub>[Cu(mal)<sub>2</sub>] kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları ve açıları

<b>Bağ Uzunlukları (Å)</b>				
O1-Cu1	1.9088 (12)	O3-Cu1	1.9151 (12)	
<b>Bağ Açıları (°)</b>				
O1-Cu1-O3	93.88 (5)	O1-Cu1-O3 <sup>i</sup>	86.12 (5)	
i: -x+1, -y+1, -z+1				
<b>Hidrojen Bağları</b>				
D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
C4-H4...O1 <sup>ii</sup>	0.93	2.52	3.104 (2)	121
C4-H4...O2 <sup>ii</sup>	0.93	2.38	3.287 (2)	164
C7-H7A...O4 <sup>iii</sup>	0.96	2.57	3.481 (3)	158
N1-H1...O3 <sup>iv</sup>	0.86	1.92	2.777 (2)	175
N2-H2...O2 <sup>v</sup>	0.86	1.86	2.702 (2)	166
(ii) -x, -y+2, -z+1; (iii) -x, -y+1, -z+2; (iv) x-1, y+1, z; (v) x+1, y, z				

### 3.6.3 (2-Meim)<sub>2</sub>[Zn(mal)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] kompleksi

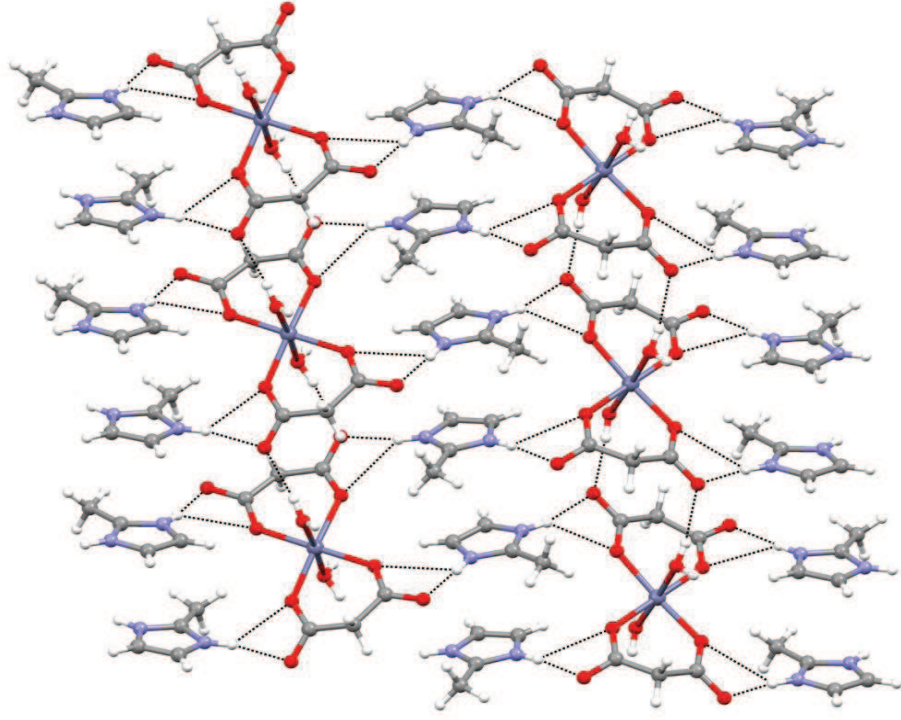
Kompleksin kristal verileri Tablo 3.6’da, seçilmiş bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağları Tablo 3.9’da verilmiştir. Kompleksin moleküler yapısı Şekil 3.19’da, iki boyutlu yapısı Şekil 3.20’de ve üç boyutlu yapısı Şekil 3.21’de gösterilmiştir.



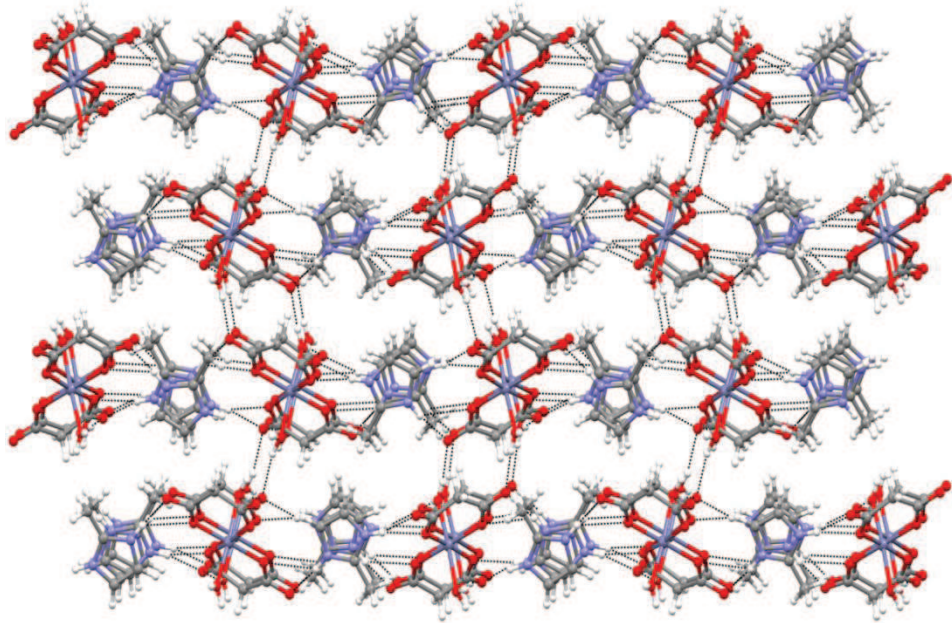
Şekil 3.19 (2-Meim)<sub>2</sub>[Zn(mal)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] kompleksinin moleküler yapısı

(2-Meim)<sub>2</sub>[Zn(mal)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] kompleksinin asimetric biriminde iki malonat ligandı, iki akua ligandı ve iki koordine olmamış 2-metilimidazol katyonu bulunmaktadır. Zn1 merkez atomu iki farklı malonat ligandından gelen dört oksijen atomu ve akua ligantlarından gelen iki oksijen atomunun oluşturduğu bozulmuş oktahedral koordinasyon geometrisine sahiptir. Komplekteki Zn-O bağ uzunlukları literatür ile uyumlu olup 2,0183(17)-2,232(2) Å aralığındadır [38-39].

2-Metilimidazol katyonları ile malonat ligantları arasındaki N-H...O hidrojen bağları 2 boyutlu yapıyı oluşturmaktadır (Şekil 3.20). 2 boyutlu yapıya akua ligantları ile malonat ligantları arasındaki O-H...O hidrojen bağlarının katılmasıyla 3 boyutlu supramoleküler yapı oluşmaktadır (Şekil 3.21).



Şekil 3.20  $(2\text{-Meim})_2[\text{Zn}(\text{mal})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  kompleksinin iki boyutlu yapısı



Şekil 3.21  $(2\text{-Meim})_2[\text{Zn}(\text{mal})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  kompleksinin üç boyutlu yapısı

Şekil 3.19 da verilen (2-Meim)<sub>2</sub>[Zn(mal)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] kompleksinin üç boyutlu yapısı incelendiğinde, birbirine komşu 2-metilimidazol halkalarının üst üste geldiği ve aralarında  $\pi \cdots \pi$  etkileşimlerinin olduğu görülmektedir. Halka merkezleri arasındaki mesafeler ise 3,624 ve 3,726 Å aralığındadır (Tablo 3.10).

**Tablo 3.9** (2-Meim)<sub>2</sub>[Zn(mal)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları ve açıları

**Bağ Uzunlukları (Å)**

O1-Zn1	2.0314 (17)	O4-Zn1	2.0316 (18)	O5-Zn1	2.0183(17)
O7-Zn1	2.0776 (18)	Zn1-O9	2.232 (2)	Zn1-O10	2.123 (2)

**Bağ Açıları (°)**

O5-Zn1-O1	179.20(9)	O5-Zn1-O4	91.80(7)	O1-Zn1-O4	88.64(7)
O5-Zn1-O7	88.95(7)	O1-Zn1-O7	90.69(7)	O4-Zn1-O7	173.97(10)

i: -x+1, -y+1, -z+1

**Hidrojen Bağları**

D—H $\cdots$ A	D—H	H $\cdots$ A	D $\cdots$ A	<(DHA)
N1-H1 $\cdots$ O1	0.86	2.57	3.099 (3)	120
N1-H1 $\cdots$ O2	0.86	1.88	2.740 (3)	174
N4-H4 $\cdots$ O8 <sup>i</sup>	0.86	1.88	2.722 (3)	165
N3-H3 $\cdots$ O5	0.86	2.56	3.141 (3)	125
N3-H3 $\cdots$ O6	0.86	1.81	2.657 (3)	169
N2-H2 $\cdots$ O4 <sup>ii</sup>	0.86	2.40	3.082 (3)	136
N2-H2 $\cdots$ O3 <sup>ii</sup>	0.86	1.99	2.815 (3)	162
C8-H8 $\cdots$ O6 <sup>iii</sup>	0.93	2.29	3.213 (3)	170
C14-H14C $\cdots$ O2 <sup>iv</sup>	0.96	2.42	3.257 (3)	146
C10-H10B $\cdots$ O6 <sup>v</sup>	0.96	2.60	3.363 (4)	136
C10-H10C $\cdots$ O5 <sup>ii</sup>	0.96	2.51	3.389 (4)	152
O9-H9A $\cdots$ O8 <sup>vi</sup>	0.83 (2)	2.04 (2)	2.854 (3)	169 (5)
O9-H9B $\cdots$ O8 <sup>iii</sup>	0.84 (2)	2.04 (2)	2.853 (3)	164 (5)
O10H10E $\cdots$ O3 <sup>vii</sup>	0.81 (2)	1.96 (2)	2.761 (3)	169 (5)
O10H10D $\cdots$ O2 <sup>viii</sup>	0.82 (2)	1.99 (2)	2.785 (3)	164 (5)

(i) -x, y-1/2, -z+3/2; (ii) -x+1, y+1/2, -z+3/2; (iii) -x, -y+1, -z+1; (iv) -x+1, y-1/2, -z+3/2; (v) -x, y+1/2, -z+3/2; (vi) x+1, y, z; (vii) x-1, y, z; (viii) -x+1, -y+1, -z+2

**Tablo 3.10**  $(2\text{-Meim})_2[\text{Co}(\text{mal})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  ve  $(2\text{-Meim})_2[\text{Zn}(\text{mal})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  kompleksine ait  $\pi \cdots \pi$  etkileşimleri

<b>Cg(I)</b>	<b>Cg(J)</b>	<b>Cg-Cg (Å)</b>	<b>Dikey Mesafe (Å)</b>
<b><math>(2\text{Meim})_2[\text{Co}(\text{mal})_2(\text{H}_2\text{O})_2]</math></b>			
Cg(3)	Cg(4) <sup>i</sup>	3.624	3.311
Cg(3)	Cg(4) <sup>ii</sup>	3.721	3.279
<b><math>(2\text{Meim})_2[\text{Zn}(\text{mal})_2(\text{H}_2\text{O})_2]</math></b>			
Cg(3)	Cg(4) <sup>i</sup>	3.624	3.314
Cg(3)	Cg(4) <sup>ii</sup>	3.726	3.251

(i)  $1-x, 1/2+y, 3/2-z$ ; (ii)  $-x, 1/2+y, 3/2-z$ ; Cg(3)=N1/C9/N2/C8/C7; Cg(4)=N3/C13/N4/C12/C11 ( $(2\text{-Meim})_2[\text{Co}(\text{mal})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ ); (i)  $1-x, -1/2+y, 1/2-z$ ; (ii)  $2-x, -1/2+y, 1/2-z$ ; Cg(3)=N1/C9/N2/C8/C7; Cg(4)=N3/C13/N4/C11/C11 ( $(2\text{-Meim})_2[\text{Zn}(\text{mal})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ )

#### 4. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışma ile malonik asitin literatürde bulunmayan dört yeni, (2-Meim)<sub>2</sub>[Co(mal)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>], (2-Meim)<sub>2</sub>[Ni(mal)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>], (4-Meim)<sub>2</sub>[Cu(mal)<sub>2</sub>], (2-Meim)<sub>2</sub>[Zn(mal)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] kompleksleri sentezlendi ve bileşimleri elementel analiz ile belirlendi. Co(II), Cu(II) ve Zn(II) komplekslerinin yapıları X-ışını tek kristal kırınım yöntemiyle aydınlatıldı. Komplekslerin spektroskopik (UV-Vis, IR), manyetik ve termal özellikleri incelendi.

Komplekslerin oda sıcaklığında manyetik duyarlılıkları ölçülerek spin manyetik momentleri hesaplandı. Sentezlenen komplekslerin manyetik moment ölçüm çalışmaları sonucunda d<sup>7</sup> yapılı Co(II), d<sup>8</sup> yapılı Ni(II), d<sup>9</sup> yapılı Cu(II), komplekslerinin paramanyetik olduğu belirlenmiştir ve d<sup>10</sup> yapılı Zn(II) kompleksinin ise diyamanyetik olduğu belirlendi. Co(II) kompleksinin ölçülen manyetik moment değerinden bu kompleksin yüksek spin (zayıf alan) kompleksi olduğu belirlendi.

Komplekslerin UV-Vis spektrumları incelendiğinde 203-216 nm aralığında ligantların yüksek şiddetli  $\pi \rightarrow \pi^*$  ve  $n \rightarrow \pi^*$  geçişlerine ait pikler, 353-754 nm aralığında ise metalin d-d geçişine ait pikler gözlemlendi. (2-Meim)<sub>2</sub>[Co(mal)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] kompleksine ait görünür bölgedeki pikin  ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$ ,  ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4A_{2g}$ ,  ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}$  geçişlerine, (2-Meim)<sub>2</sub>[Ni(mal)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] kompleksinde gözlenen pikin  ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$ ,  ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$  geçişlerine, (4-Meim)<sub>2</sub>[Cu(mal)<sub>2</sub>] kompleksinde gözlenen pikin ise  $d_{xy}(b_{2g}) \rightarrow d_{x^2-y^2}(b_{1g})$  geçişine karşılık geldiği belirlendi. (2-Meim)<sub>2</sub>[Zn(mal)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] kompleksinde beklenildiği gibi d-d geçişi gözlenmedi.

Komplekslerin IR spektrumlarında malonik asitin O-H gerilme titreşimine ait pikin kaybolması, malonik asitin kompleksleşme esnasında asidik protonunu kaybettiğini ve komplekslerde anyonik olarak yer aldığını gösterdi. Mal ligantlarının koordinasyon davranışlarını açıklamak için COO<sup>-</sup> titreşimlerindeki frekans değişimleri kullanıldı. Sentezlenen komplekslerde ise mal ligantına ait  $\nu_{asim}(COO)$  ve



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

Sentezlenen tüm komplekslerin termik analiz eğrileri incelendiğinde ilk basamakta yapıdan koordine olmayan imidazollerin uzaklaştığı gözlemlendi. Bunu takip eden basamaklarda ard arda akua ve malonat ligantlarının ayrılmasıyla son bozunma ürünü metaloksitlerin kaldığı belirlendi. Komplekslerin termal kararlılık sırasının, birinci termik bozunma basamağına ilişkin ilk DTG(max) sıcaklıkları dikkate alındığında  $(4\text{-Meim})_2[\text{Cu}(\text{mal})_2]$  ( $189\text{ }^\circ\text{C}$ ) >  $(2\text{-Meim})_2[\text{Ni}(\text{mal})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  ( $175\text{ }^\circ\text{C}$ ) >  $(2\text{-Meim})_2[\text{Co}(\text{mal})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  ( $173\text{ }^\circ\text{C}$ ) >  $(2\text{-Meim})_2[\text{Zn}(\text{mal})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  ( $156\text{ }^\circ\text{C}$ ) şeklinde olduğu belirlendi.

Sentezlenen komplekslerin X-ışını tek kristal verileri dikkate alındığında, merkez atomunun koordinasyon geometrisi  $(2\text{-Meim})_2[\text{Co}(\text{mal})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ ,  $(2\text{-Meim})_2[\text{Zn}(\text{mal})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  komplekslerinde bozulmuş oktahedral,  $(4\text{-Meim})_2[\text{Cu}(\text{mal})_2]$  kompleksinde ise karedüzlem olduğu tespit edildi.  $(2\text{-Meim})_2[\text{Co}(\text{mal})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  ve  $(2\text{-Meim})_2[\text{Zn}(\text{mal})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  kompleksleri molekül içi ve moleküller arası H-bağları yaparak üç boyutlu supramoleküler yapıyı oluştururken  $(4\text{-Meim})_2[\text{Cu}(\text{mal})_2]$  kompleksi ise N-H...O ve C-H...O hidrojen bağları ile iki boyutlu katyon-anyon tabakalı yapılar oluşturmaktadır.



## 5. KAYNAKLAR

1. Turan, N. 2003. 1,8 - Diaminoftalinden Elde Edilen Schiff Bazının Co(II), Ni(II) ve Cu(II) Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu. Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, pp. 34, Elazığ.
2. Aslan, Ş. 2008. N,N-Bis(2-hidroksietil)etilendiaminli Bimetalik Siyano Komplekslerinin Sentezi, Spektroskopik, Voltametrik ve Termik Özelliklerinin İncelenmesi. Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, pp. 57, Tokat.
3. Ölmez, H., Yılmaz, V. T. 2008. *Anorganik Kimya, Temel Kavramlar*. Marmara Kitabevi, 4. Baskı, Bursa.
4. Bekaroğlu, Ö. 1972. *Koordinasyon Kimyası*, Kurtuluş Matbaası, İstanbul.
5. Başkale, G. 2007. Mononükleer ve Polinükleer Rutenyum-Oksim Komplekslerinin Sentezi ve Molekül Yapısı. Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, pp.98, Isparta.
6. Çiftçi, H. 2007. 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, pp 138, Elazığ.
7. 524K10030, 2011. *Kimya Teknolojisi*, MEB Yayınları, Ankara.
8. Tunalı, N.K. Özkar, S. 1993. *Anorganik Kimya*. Gazi Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, 2.baskı, Ankara.
9. Kaya, C. 2008. *İnorganik Kimya 2*. Palme yayıncılık, Ankara.
10. Li, B., Wang, X., Zhang, Y., Gao, S. , Zhang, Y. 2005. Synthesis, structure and magnetic studies of two-dimensional network of Cu(II) polymer using malonate and 4,4'-azobispyridineligands. *Inorganica Chimica Acta*, 358, 3519-3524.
11. Quan-Zheng, Z., Can-Zhong, L. Wen-Bin, Y. 2006. Synthesis and crystal structure of a Cu(II) complex with mixed malonate/1,10-phenanthroline ligands. *Journal of Coordination Chemistry* ,58:18, 1759-1764.
12. Shou-Wen, J., Wan-Zhi, C. 2007. Synthesis and characterization of Cu(II), Co(II) and Ni(II) coordination polymers containing bis(imidazolyl) ligands. *Science Direct*, 26, 3074-3084.

13. Hernández-Molina, M., Ruiz-Pérez, C., López, T., Lloret, F., and Julve, M. 2003. Ferromagnetic Coupling in the Three-Dimensional Malonate-Bridged Gadolinium(III) Complex  $[\text{Gd}_2(\text{mal})_3(\text{H}_2\text{O})_6]$  ( $\text{H}_2\text{mal}$ = Malonic Acid). *Inorganic Chemistry*, 42, 5446-5458.
14. Delgado, F. S., Jiménez, C. A., Lorenzo-Luis, P., Pasàn, J., Fabelo, O., Cañadillas-Delgado, L., Lloret, F., Julve, M., and Ruiz-Pérez, C. 2011. Novel Malonate-Containing Coordination Compounds with Ligands Having N- and NO-Donors: Synthesis, Structures, and Magnetic Properties. *pubs.acs.org/crystal*, 12, 599-614.
15. Sutradhar, M., Barman, T. R., Mukherjee, G., Kar, M., Saha, S.S., Drew, M. G.B., Ghosh, S. 2011. Malonate complexes of oxidovanadium(IV): Synthesis, structural characterization and exploration of their insulin mimetic properties. *Inorganica Chimica Acta*, 368, 13-20.
16. Pasàn, J., Delgado, F. S., Rodriguez-Martin, Y., Hernández-Molina, M., Ruiz-Pérez, C., Sanchiz, J., Lloret, F., Julve, M. 2003. Malonate-based copper(II) coordination compounds: ferromagnetic coupling controlled by dicarboxylates. *Polyhedron*, 22, 2143-2153.
17. Peng, X., Guang-Hua, C., De-Jie, L., Shang-Zhuo, W., Ya-Mei, Y. 2010. Structure, spectroscopy, and theory calculations of mononuclear mixed-ligand copper(II) complex with malonate and 2-propylimidazole.  $[\text{Cu}(\text{mal})(\text{PIM})_2(\text{H}_2\text{O})]$ , *Journal of molecular structure*, 971, 47-52.
18. Yue-Quin, Z., Er-Bo, Y. 2006. Malonate-bridged hexamethylenetetramine coordination polymers containing Mn(II) and Cu(II). *Journal of Coordination Chemistry*, 58, 453-460.
19. Thebo, K. H., Shad, H. A., Raftery, J., Malik, M. A., Mahmud, T., O'Brien, P. 2011. Synthesis, characterization and X-ray diffraction of  $[\text{Cu}(\text{malonate})(\text{phen})_2]_2 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$  complex. *Journal of molecular structure*, 1001, 12-15.
20. Çolak, A., Çolak, F., Akduman, D., Yeşilel, O., Büyükgüngör, O. 2009. Syntheses, crystal structures, spectral and thermal analysis and biological activities of copper(II)-pyridine-2,5-dicarboxylate complexes with 4-methylimidazole, imidazole, and 3,4-dimethylpyridine. *Solid State Sciences*, 1908-1918.
21. Yeşilel, O., Soylu, M., Ölmez, H., Büyükgüngör, O. 2006. Synthesis and spectrothermal studies of vitamin B13 complexes of cobalt(II) and nickel(II) with 4-methylimidazole: Crystal structure of  $[\text{Ni}(\text{HO}r)(\text{H}_2\text{O})(4\text{-Meim})_3]_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . *Polyhedron*, 2985-2992.

22. Yeşilel, O., Erer, H., Büyükgüngör, O. 2009. Uncommon coordination modes of 4-methylimidazole in  $[\text{Zn}(\text{4-Meim})_2(\text{5-Meim})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . *Inorganic Chemistry Communications*, 724-727.
23. Rojas-Gonzalez, P., Choquesillo-Lazarte, D., Gonzalez-Perez, J., Ruiz-Garcia, S., Carballo, R., Castineiras, A., Niclos-Gutierrez, J. 2003. Synthesis, crystal structure and properties of N-tert-butyliminodiacetic acid ( $\text{H}_2\text{TEBIDA}$ ),  $[\text{Cu}(\text{TEBIDA})(\text{H}_2\text{O})_2]$ ,  $\{[\text{Cu}(\text{TEBIDA})(\text{Him})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ ,  $\{\text{Cu}(\text{TEBIDA})(\text{5MeHim}) \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$  and  $[\text{Cu}(\text{TEBIDA})(2,2'\text{-bipy})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , (Him=imidazole, 5MeImH=5-methylimidazole and 2,2'-bipy=2,2'-bipyridine). *Polyhedron*, 1027-1037.
24. Kobza, M. 2007. IR spectra, X-ray diffraction studies and thermal analysis of cadmium(II) complexes with o-aminobenzoic acid and imidazoles. *Journal of Analytical and applied pyrolysis*, 400-405.
25. Kobza, M., Majewska, A., Wojciechowska, J. 2006. Spectroscopic properties, structures and thermal decomposition of mixed cadmium(II) complexes of o-hydroxybenzoic acid and imidazoles. *Journal of Coordination Chemistry*, 545-556.
26. Sanchiz, J., Rodriguez-Martin, Y., Ruiz-Perez, C., Mederos, A., Lloret, F. and Julve, M. 2002. Ferromagnetic coupling in the malonato-bridged copper(II) chains  $[\text{Cu}(\text{Im})_2(\text{mal})]_n$  and  $[\text{Cu}(2\text{-MeIm})_2(\text{mal})]_n$  ( $\text{H}_2\text{mal}$ =malonic acid, Im=imidazole and 2-MeIm=2-methylimidazole). *New J. Chem.* 26, 1624–1628.
27. Kürkçüoğlu, G. S., Yeşilel, O. Z., Çaylı, İ., Büyükgüngör, O. 2011. One- and Two-Dimensional Cadmium(II) Tetracyanonickelate(II) Coordination Polymers With Imidazole and 2-Methylimidazole Ligands. *J Inorg Organomet Polym* 21, 306–315.
28. Abuhijleh, A. L. 2010. Mononuclear copper (II) salicylate complexes with 1,2-dimethylimidazole and 2-methylimidazole: Synthesis, spectroscopic and crystal structure characterization and their superoxide scavenging activities. *Journal of Molecular Structure*. 980, 201–207.
29. Baca, S. G., 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* 344, 109-116.
30. Erer, H., Yeşilel, O. Z., Darcan, C., Büyükgüngör, O. 2009. Synthesis, spectroscopic, thermal Studies, antimicrobial activities and crystal structures of Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II)-orotate complexes with 2-methylimidazole. *Polyhedron*, 28, 3087–3093.
31. Sheldrick, G. M. 2008. *Acta Cryst.* A64 112.

32. Mercury, version 3.0; CCDC, available online via [ccdc.cam.ac.uk/products/mercury](http://ccdc.cam.ac.uk/products/mercury).
33. Spek, A. L., PLATON-a multipurpose crystallographic tool. 2005. Utrecht University, Utrecht.
34. Yu-Hong, X., Dong-Dong, L., Duan-Jun, X. 2003. *Acta Crystallogr. Sect. E: Struct. Rep. Online*, 59, m750.
35. Djeghri, A., Balegroune, F., Guehria-Laidoudi, A., Toupet, L. 2005. *J. Chem. Cryst.*, 35, 603.
36. Chen, J., Zhang, Z., Xu, W., Song, Y., Zhi-Lin, W., Chin. 2005. *J. Inorg. Chem*, 21, 679.
37. Ruiz-Perez, C., Hernandez-Molina, M., Lorenzo-Luis, P., Lloret, F., Cano, J., Julve M. 2000. *Inorg. Chem.*, 39, 3845.
38. Delgado, F.S., Sanchiz, J., Ruiz-Perez, C., Lloret, F., Julve, M. 2003. *Cryst Eng Comm*, 5, 280.
39. Zhang, X., Lu, C., Zhang, Q., Lu, S., Yang, W., Liu, J., Zhang, H., Eur. 2003. *J.Inorg.Chem*, 1181

## 6. ÖZGEÇMİŞ

10.07.1989 yılında Niğde'nin Bor ilçesinde doğdu. İlk ve orta öğretimini Ankara'nın Yenimahalle ilçesinde bulunan Anadolu İlköğretim Okulunda tamamladı. Lise öğrenimini ise 2006 yılında Ankara'da Prof. Dr. Şevket Raşit Hatipoğlu Lisesinde tamamladı. 2008 yılında Giresun Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde lisans öğrenimine başladı ve 2012 yılında mezun oldu. 2012 yılında Giresun Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Anorganik Kimya Anabilim Dalında lisansüstü öğrenimine başladı.