



GİRESUN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ

İTAKONAT VE İMİDAZOL TÜREVLİ Cu(II) VE Co(II)
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ, SPEKTROSKOPİK, TERMAL VE
YAPISAL ÖZELLİKLERİ

GİZEM GÜREL

HAZİRAN 2013

GİRESUN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ

İTAKONAT VE İMİDAZOL TÜREVLİ Cu(II) VE Co(II) KOMPLEKSLERİNİN
SENTEZİ, SPEKTROSKOPİK, TERMAL VE YAPISAL ÖZELLİKLERİ

GİZEM GÜREL

HAZİRAN 2013

Fen Bilimleri Enstitü Müdürünün onayı.

Doç. Dr. Kültiğın ÇAVUŞOĞLU

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

Müdür

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

Doç. Dr. Murat TAŞ

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

Doç. Dr. Halil İbrahim UĞRAŞ

Yrd. Doç. Dr. Zuhâl YOLCU

ÖZET

İTAKONAT VE İMİDAZOL TÜREVLİ Cu(II) VE Co(II) KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ, SPEKTROSKOPİK, TERMAL VE YAPISAL ÖZELLİKLERİ

GÜREL, Gizem

Giresun Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Zuhal YOLCU

HAZİRAN 2013, 69 sayfa

Bu çalışmada, anyonik ligant olarak itakonik asit ve nötral ligant olarak 2-izopropilimidazol(2-IPim), 1-vinilimidazol(viim), 4-metilimidazol(4-Meim), ligantları kullanılarak $[\text{Co}(\text{ita})(2\text{-IPim})_2]_n$ (1), $\{[\text{Cu}(\text{ita})(2\text{-IPim})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (2), $\{[\text{Cu}(\text{ita})(\text{H}_2\text{O})(\text{viim})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ (3) ve $[\text{Cu}(\text{ita})(4\text{-Meim})_2]_n$ (4) koordinasyon bileşikleri sentezlendi. Komplekslerin yapıları X-ışını tek kristal kırınım yöntemiyle aydınlatıldı. Spektroskopik (UV-VIS, IR), manyetik ve termal özellikleri incelendi.

İtakonat (ita) ligantlarının koordinasyon davranışlarını açıklamak için IR spektrumunda COO^- titreşimlerdeki frekans değişimleri kullanıldı.

Komplekslerin oda sıcaklığında manyetik duyarlılıkları ölçülerek spin manyetik momentleri hesaplandı. Bütün komplekslerin paramanyetik olduğu gözlemlendi.

Komplekslerin termik bozunma davranışları TG, DTG ve DTA teknikleri ile incelendi.

Komplekslerin susuz hallerinin ilk bozunma basamaklarına ait $DTG_{maks.}$ sıcaklıkları dikkate alındığında termik kararlılık sırasının $[Co(ita)(2-IPim)_2]_n$ (1) ($251^\circ C$) > $[Cu(ita)(4-Meim)_2]_n$ (4) ($189^\circ C$) > $\{[Cu(ita)(H_2O)(viim)_2].3H_2O\}_n$ (3) ($184^\circ C$) > $\{[Cu(ita)(2-IPim)_2].2H_2O\}_n$ (2) ($158^\circ C$) şeklinde olduğu belirlendi.

Sentezlenen komplekslerin yapısı tek kristal X-ışını kırınım yöntemiyle aydınlatıldı. Komplekslerde itakonat ligantlarının dianyonik halde tek dişli köprü ligant olarak koordine olduğu, 2-IPim, viim ve 4-Meim ligantlarının azot atomu üzerinden metal iyonlarına koordine olduğu belirlendi. Merkez atomun koordinasyon geometrisinin $[Co(ita)(2-IPim)_2]_n$ kompleksinde bozulmuş oktahedral, $\{[Cu(ita)(2-IPim)_2].2H_2O\}_n$ kompleksinde kare düzlem, $\{[Cu(ita)(H_2O)(viim)_2].3H_2O\}_n$ ve $[Cu(ita)(4-Meim)_2]_n$ komplekslerinde ise karepiramit olduğu tespit edildi.

Anahtar Kelimeler: İtakonik asit, metal itakonat kompleksleri, koordinasyon polimeri, 1-vinilimidazol, 2-izopropilimidazol, 4-metilimidazol, X-ışınları tek kristal.

ABSTRACT

SYNTHESIS, SPECTROSCOPIC, THERMAL AND STRUCTURAL PROPERTIES OF ITACONATE AND IMIDAZOLE DERIVED Cu(II) AND Co(II) COMPLEXES

GÜREL, Gizem

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry, Master Thesis

Supervisor: Asst. Prof. Dr. Zuhal YOLCU

JUNE 2013, 69 pages

In this work, $[\text{Co}(\text{ita})(2\text{-IPim})_2]_n$ (1), $\{[\text{Cu}(\text{ita})(2\text{-IPim})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (2), $\{[\text{Cu}(\text{ita})(\text{H}_2\text{O})(\text{viim})_2]\cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ (3) and $[\text{Cu}(\text{ita})(4\text{-Meim})_2]_n$ (4) complexes were synthesized by using itaconic acid and 2-isopropylimidazole (2-IPim), 1-vinylimidazole (viim) and 4-methylimidazole (4-Meim). These complexes characterized by X-ray single crystal diffraction method. Also, spectroscopic (IR and UV-Vis.), magnetic and thermal properties were investigated.

The frequency changes in COO^- vibrations of the itaconate ligands were used to explain their coordination behaviour.

Spin-only magnetic moments of the complexes were calculated by measuring their magnetic susceptibility at room temperature. All complexes were found to be paramagnetic.

Thermal decomposition behaviour of complexes were investigated by TG, DTG and DTA techniques.

The thermal stability of the complexes were suggested as $[\text{Co}(\text{ita})(2\text{-IPim})_2]_n$ (1) (251°C) > $[\text{Cu}(\text{ita})(4\text{-Meim})_2]_n$ (4) (189°C) > $\{[\text{Cu}(\text{ita})(\text{H}_2\text{O})(\text{viim})_2].3\text{H}_2\text{O}\}_n$ (3) (184°C) > $\{[\text{Cu}(\text{ita})(2\text{-IPim})_2].2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (2) (158°C) by taking decomposition temperature of the anhydrous form of the complexes into account.

The structures of the synthesized compounds were determined by single crystal X-ray diffraction method. In the complexes, the itaconate acted as dianionic monodentate bridge manner and bonded to the metals via its carboxylate oxygen. The imidazole ligands bonded to the metals via its nitrogen atoms. Coordination geometry of central atom in the $[\text{Co}(\text{ita})(2\text{-IPim})_2]_n$ complex was distorted octahedral, in the $\{[\text{Cu}(\text{ita})(2\text{-IPim})_2].2\text{H}_2\text{O}\}_n$ complex was square planar, in the $\{[\text{Cu}(\text{ita})(\text{H}_2\text{O})(\text{viim})_2].3\text{H}_2\text{O}\}_n$ and $[\text{Cu}(\text{ita})(4\text{-Meim})_2]_n$ complexes are square pyramid.

Key Words: Itaconic acid, metal itaconate complexes, coordination polymer, 1-vinylimidazole, 2-isopropylimidazole, 4-methylimidazole, X- ray single crystal.

TEŞEKKÜR

Tez çalıŐmalarımın tamamında yakın ilgi ve desteklerini gördüğüm değerli fikirleriyle bana yol gösteren, bilimsel disiplini ve ahlakı ile örnek olup istekli, kararlı ve disiplinli olmamı sağlayan, hayatım boyunca her kararımnda yanımda olup bana destek olacağına inandığım çok değerli danışman hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Zuhal YOLCU'ya sonsuz sevgi ve saygılarımı sunarım.

Komplekslerin X-ışınları tek kristal yöntemi ile yapılarının aydınlatılmasında yardımlarını esirgemeyen Sayın Prof. Dr. Orhan BÜYÜKGÜNGÖR'e, Prof. Dr. Ömer ANDA'a ve Doç. Dr. Murat TAŞ'a teŐekkürlerimi sunuyorum.

Laboratuvar çalıŐmalarımın sağlıklı yürütülebilmesi için bana imkan ve uygun atmosferi sağlayan çok değerli hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Murat YOLCU'ya teŐekkürü bir borç bilirim.

Bu tezin oluşmasında emeği geçen Kimya Bölümü'nden diğer hocalarıma ve arkadaşlarıma da çok teşekkür ederim.

Benimle her zaman gurur duyan, maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen, başaracağım inancıyla beni bu zamanlara getiren, aileme sonsuz teŐekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	I
ABSTRACT	III
TEŞEKKÜR.....	V
İÇİNDEKİLER	VI
TABLOLAR DİZİNİ	VIII
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	IX
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	XII
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)	XIII
1. GİRİŞ	1
1.1. İtakonik Asit.....	5
1.1.1. Literatürdeki İtakonik Asit Kompleksleri	9
1.2. Kullanılan Nötral Ligantlar	21
2. MATERYAL VE METOT	23
2.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler	23
2.2. Kullanılan Cihazlar ve Programlar.....	23
2.3. Komplekslerin Sentezi	25
2.3.1. [Co(ita)(2-IPim) ₂] _n Kompleksinin Hazırlanması	25
2.3.2. {[Cu(ita)(2-IPim) ₂].2H ₂ O} _n Kompleksinin Hazırlanması	25
2.3.3. {[Cu(ita)(H ₂ O)(viim) ₂].3H ₂ O} _n Kompleksinin Hazırlanması	25
2.3.4. [Cu(ita)(4-Meim) ₂] _n Kompleksinin Hazırlanması.....	26
3. ARAŞTIRMA BULGULARI	27
3.1. Manyetik Moment Ölçümleri.....	27
3.2. UV-VIS Çalışmaları.....	28
3.3. IR Spektroskopisi Çalışmaları.....	31
3.4. Termik Analiz Çalışmaları.....	36
3.4.1. [Co(ita)(2-IPim) ₂] _n kompleksi.....	36
3.4.2. {[Cu(ita)(2-IPim) ₂].2H ₂ O} _n kompleksi.....	37
3.4.3. {[Cu(ita)(H ₂ O)(viim) ₂].3H ₂ O} _n kompleksi.....	38
3.4.4. [Cu(ita)(4-Meim) ₂] _n kompleksi.....	39

3.5. X-Işınları Tek Kristal Çalışmaları.....	42
3.5.1. [Co(ita)(2-IPim) ₂] _n kompleksi.....	43
3.5.2. {[Cu(ita)(2-IPim) ₂].2H ₂ O} _n kompleksi.....	47
3.5.3. {[Cu(ita)(H ₂ O)(viim) ₂].3H ₂ O} _n kompleksi.....	52
3.5.4. [Cu(ita)(4-Meim) ₂] _n kompleksi.....	56
4. TARTIŞMA VE SONUÇ	60
KAYNAKLAR	62
ÖZGEÇMİŞ	69

TABLolar DİZİNİ

Tablo 1.1 Nötral ligantların özellikleri.....	21
Tablo 3.1 Komplekslerin manyetik moment verileri	27
Tablo 3.2 Komplekslerin UV-Vis verileri.....	28
Tablo 3.3 Ligantların ve komplekslerin IR spektrum verileri.....	33
Tablo 3.4 Komplekslerin TG ve DTA eğrilerinden elde edilen termoanalitik veriler	41
Tablo 3.5 Komplekslere ait kristallografik veriler	42
Tablo 3.6 [Co(ita)(2-IPim) ₂] _n kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları ve açıları ..	46
Tablo 3.7 {[Cu(ita)(2-IPim) ₂].2H ₂ O} _n kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları ve açıları	51
Tablo 3.8 {[Cu(ita)(H ₂ O)(viim) ₂].3H ₂ O} _n kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları ve açıları.....	55
Tablo 3.9 [Cu(ita)(4-Meim) ₂] _n kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları ve açıları	59

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1 Koordinasyon polimerlerinin oluşumu [10]	3
Şekil 1.2 Bir, iki ve üç boyutlu koordinasyon polimerlerinin gösterimi (M: metal atomu, E: köprü ligant) [12].....	4
Şekil 1.3 İtakonik asit'in yapısı	6
Şekil 1.4 İtakonik asitin biyosentezi [15]	7
Şekil 1.5 İtakonik asit molekülü ve itakonat ligantının bağlanma modları [16].....	8
Şekil 1.6 [Ni(Me ₂ tsc) ₂ (ita)].6H ₂ O kompleksinin moleküler yapısı	9
Şekil 1.7 [Cd(ita)(OH ₂) ₂] _n kompleksinin moleküler yapısı	10
Şekil 1.8 [Cd(ita)(OH ₂) ₂] _n kompleksinin polimerik yapısı	10
Şekil 1.9 [Ba(ita) ₂ (OH ₂)] kompleksinin moleküler yapısı	11
Şekil 1.10 [Ba(ita) ₂ (OH ₂)] kompleksinin polimerik yapısı	11
Şekil 1.11 {[La ₂ (ita) ₃ (phen) ₂].2H ₂ O} _n kompleksinin moleküler yapısı	12
Şekil 1.12 {[La ₂ (ita) ₃ (phen) ₂].2H ₂ O} _n kompleksinin polimerik yapısı	12
Şekil 1.13 {[Eu(ita) _{1.5} (phen)].H ₂ O} _n kompleksinin moleküler yapısı.....	13
Şekil 1.14 {[Eu(ita) _{1.5} (phen)].H ₂ O} _n kompleksinin polimerik yapısı.....	13
Şekil 1.15 [Er(ita) _{1.5} (phen)] _n kompleksinin moleküler yapısı.....	14
Şekil 1.16 [Er(ita) _{1.5} (phen)] _n kompleksinin polimerik yapısı	14
Şekil 1.17 {[Gd ₂ (ita) ₃ (2,2'-bpy) ₂].4H ₂ O} _n kompleksinin moleküler yapısı.....	15
Şekil 1.18 {[Gd ₂ (ita) ₃ (2,2'-bpy) ₂].4H ₂ O} _n kompleksinin polimerik yapısı.....	15
Şekil 1.19 [Gd ₂ (ita) ₃ (2,2'-bpy)(H ₂ O) ₂] _n kompleksinin moleküler yapısı	16
Şekil 1.20 [Gd ₂ (ita) ₃ (2,2'-bpy)(H ₂ O) ₂] _n kompleksinin polimerik yapısı.....	16
Şekil 1.21 {[Ho ₂ (ita) ₃ (2,2'-bpy) ₂].2H ₂ O} _n kompleksinin moleküler yapısı.....	17
Şekil 1.22 {[Ho ₂ (ita) ₃ (2,2'-bpy) ₂].2H ₂ O} _n kompleksinin polimerik yapısı.....	17
Şekil 1.23 [Cd(bbbi)(ita)(H ₂ O)] H ₂ O kompleksinin moleküler yapısı	18
Şekil 1.24 [Cd(bbbi)(ita)(H ₂ O)] H ₂ O kompleksinin polimerik yapısı.....	18
Şekil 1.25 [Co(bbbi)(ita)] _n kompleksinin moleküler yapısı.....	19
Şekil 1.26 [Co(bbbi)(ita)] _n kompleksinin polimerik yapısı	19
Şekil 1.27 {[Cd(ita)(bfpf)(H ₂ O)].4H ₂ O} _n kompleksinin moleküler yapısı.....	20
Şekil 1.28 {[Cd(ita)(bfpf)(H ₂ O)].4H ₂ O} _n kompleksinin polimerik yapıları.....	20

Şekil 3.1 [Co(ita)(2-IPim) ₂] _n kompleksinin UV-VIS spektrumu.....	29
Şekil 3.2 {[Cu(ita)(2-IPim) ₂].2H ₂ O} _n kompleksinin UV-VIS spektrumu.....	30
Şekil 3.3 {[Cu(ita)(H ₂ O)(viim) ₂].3H ₂ O} _n kompleksinin UV-VIS spektrumu.....	30
Şekil 3.4 [Cu(ita)(4-Meim) ₂] _n kompleksinin UV-VIS spektrumu.....	31
Şekil 3.5 İtakonik asitin IR spektrumu	32
Şekil 3.6 [Co(ita)(2-IPim) ₂] _n kompleksinin IR spektrumu	34
Şekil 3.7 {[Cu(ita)(2-IPim) ₂].2H ₂ O} _n kompleksinin IR spektrumu	35
Şekil 3.8 {[Cu(ita)(H ₂ O)(viim) ₂].3H ₂ O} _n kompleksinin IR spektrumu	35
Şekil 3.9 [Cu(ita)(4-Meim) ₂] _n kompleksinin IR spektrumu	36
Şekil 3.10 [Co(ita)(2-IPim) ₂] _n kompleksinin termik analiz eğrileri.....	37
Şekil 3.11 {[Cu(ita)(2-IPim) ₂].2H ₂ O} _n kompleksinin termik analiz eğrileri.....	38
Şekil 3.12 {[Cu(ita)(H ₂ O)(viim) ₂].3H ₂ O} _n kompleksinin termik analiz eğrileri.....	39
Şekil 3.13 [Cu(ita)(4-Meim) ₂] _n kompleksinin termik analiz eğrileri.....	40
Şekil 3.14 [Co(ita)(2-IPim) ₂] _n kompleksinin moleküler yapısı	43
Şekil 3.15 [Co(ita)(2-IPim) ₂] _n kompleksinin b eksenli boyunca polimerik yapısı	44
Şekil 3.16 [Co(ita)(2-IPim) ₂] _n kompleksinin hidrojen bağları.....	45
Şekil 3.17 [Co(ita)(2-IPim) ₂] _n kompleksinin paketlenme şekli	47
Şekil 3.18 {[Cu(ita)(2-IPim) ₂].2H ₂ O} _n kompleksinin asimetric birimi.....	48
Şekil 3.19 {[Cu(ita)(2-IPim) ₂].2H ₂ O} _n kompleksinin molekül şekli.....	49
Şekil 3.20 {[Cu(ita)(2-IPim) ₂].2H ₂ O} _n kompleksinin C-H···π etkileşimi.....	49
Şekil 3.21 {[Cu(ita)(2-IPim) ₂].2H ₂ O} _n kompleksinin a eksenli boyunca paketlenmesi	50
Şekil 3.22 {[Cu(ita)(H ₂ O)(viim) ₂].3H ₂ O} _n kompleksinin asimetric birimi ve hidrojen bağları.....	52
Şekil 3.23 {[Cu(ita)(H ₂ O)(viim) ₂].3H ₂ O} _n kompleksinin molekül şekli.....	53
Şekil 3.24 {[Cu(ita)(H ₂ O)(viim) ₂].3H ₂ O} _n kompleksinin b eksenli boyunca paketlenmesi	53
Şekil 3.25 {[Cu(ita)(H ₂ O)(viim) ₂].3H ₂ O} _n kompleksinin b eksenli boyunca polimerik yapısı	54
Şekil 3.26 {[Cu(ita)(H ₂ O)(viim) ₂].3H ₂ O} _n kompleksinin polimer zincirleri arasında su kümeleri ve hidrojen bağları	54
Şekil 3.27 [Cu(ita)(4-Meim) ₂] _n kompleksinin molekül şekli.....	56
Şekil 3.28 [Cu(ita)(4-Meim) ₂] _n kompleksinde hidrojen bağları ve π···π etkileşimleri	57

Şekil 3.29 $[\text{Cu}(\text{ita})(4\text{-Meim})_2]_n$ kompleksinin iki boyutlu polimerik yapısı..... 57

Şekil 3.30 $[\text{Cu}(\text{ita})(4\text{-Meim})_2]_n$ kompleksinin b ekseni boyunca paketlenmesi 58

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

Açıklama

ϵ	Molar absorpsiyon katsayısı
ν	Frekans
μ	Manyetik duyarlılık
d	Yoğunluk
n	Tek elektron sayısı
λ	Dalga boyu

Kısaltmalar

Açıklama

acac	asetilasetilato
BM	Bohr magnetonu
bpy	2,2'-bipiridin
bbbi	bisbenzimidazol
bfp	bispiperazin
DMSO	dimetilsülfoksit
DTA	Diferansiyel termik analiz
DTG	Diferansiyel termogravimetri
E.N.	Erime noktası
H ₂ sq	sqarık asit
IR	Kızılötesi spektroskopisi
imd	İmidazol
ita	itakonik asit
K.N.	Kaynama noktası
MA	Molekül ağırlığı
Me ₂ ts	tiyosemikarbazid
MOF	Metal organik iskeletler

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
phen	1,10-fenantrolin
pydc	piridin-2,5 dikarboksilat
TA	Termik analiz
TG	Termogravimetri
UV-Vis	Mor ötesi görünür bölge spektroskopisi
1D	Tek boyutlu
2D	İki boyutlu
2-IPim	2-izopropilimidazol
3D	Üç boyutlu
4-meim	4-metilimidazol
Viim	1-vinilimidazol

1. GİRİŞ

Koordinasyon kimyası, geçiş elementlerinin, bazı karakteristik özellikleri yönünden temel grup elementlerinden ayrılması nedeni ile eşsiz bir araştırma ve inceleme alanına sahiptir. Koordinasyon kimyası, metal komplekslerinin (Koordinasyon Bileşikleri) özelliklerini, sentez yöntemlerini, kimyasal bağlarının özelliklerini ve kompleks yapılarını incelemekte ve birçok alanda uygulama olanağı bulmaktadır [1-3].

Boyar madde ve polimer teknolojisinde, ilaç sanayinde, tıpta biyolojik olayların açıklanmasında, tarım alanında, suların sertliğinin giderilmesinde, antioksidan, dezenfektan ve stabilizatör maddelerin sentezinde, roket yakıtı hazırlanmasında ve bunlardan başka daha birçok alanda bu bileşiklerden büyük ölçüde yararlanılmakta, yeni sentezlerin yapılması yönündeki çalışmalar yoğun bir şekilde devam etmektedir [4].

Biyolojik sistemlerde koordinasyon bileşikleri çok büyük öneme sahiptir. Hemoglobin ve klorofil bunun tipik birer örnekleridir. Bilindiği gibi hemoglobinin oksijen taşımadaki rolü ve klorofilin yeşil bitkilerde oksijen üretmesindeki fonksiyonu hayati derecede önemlidir. Hemoglobin, Fe^{+2} iyonunun porfirin ile yaptığı bir komplekstir. Miyogloblin, ftalosiyanın ve vitamin B₁₂ de benzer öneme sahip koordinasyon bileşiklerindedir [4].

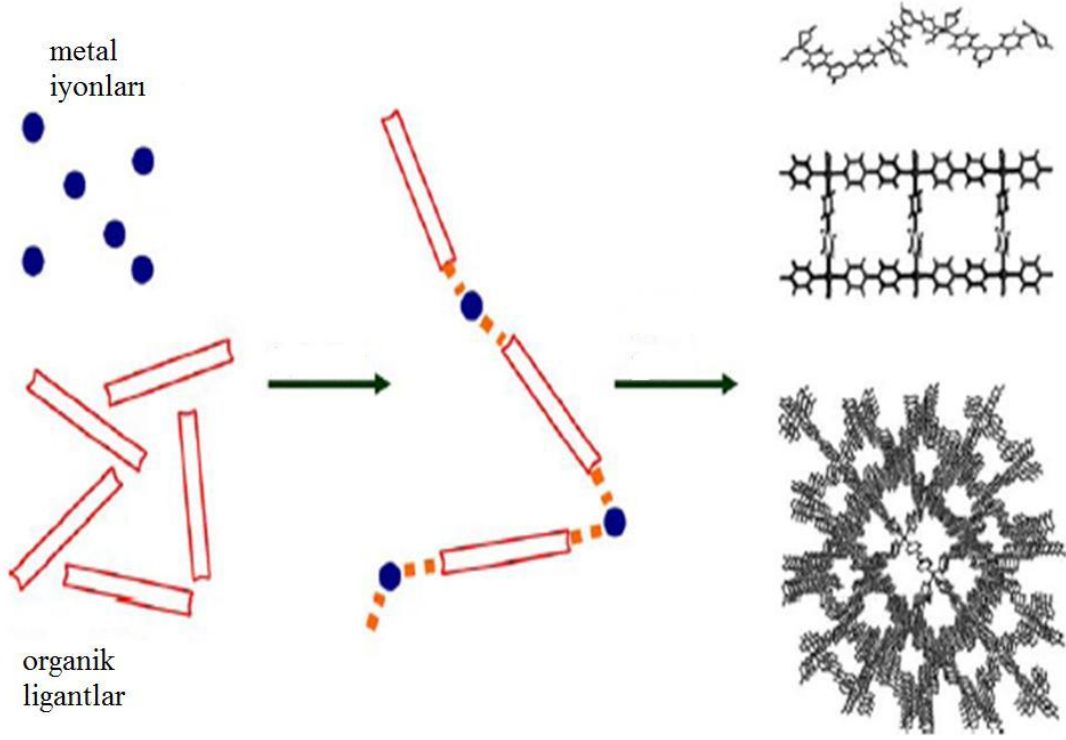
Ağır metallerin toksik etkilerini önlemede koordinasyon bileşiklerinin özelliklerinden faydalanılır. Metal katyonlarını bağlama yeteneği olan şelat yapıcı maddeler ile toksit etki gösteren metal katyonları vücuttan atılır. Şelat yapıcı maddelerin kalsiyum, çinko, bakır, demir iyonlarına affinitesi az ve metallerin depolandığı yerlere ulaşabilme yeteneği fazladır. Bazı koordinasyon bileşiklerinin antikanserojen etkileri vardır. Kemoterapide kullanılırlar. Örneğin; Cisplatin, Auranofin, Cordiolite gibi bileşikler [5].

Bir merkez atomunun (M), Ligant (L) adı verilen değişik sayıda atom veya atom gruplarınca koordine edilmesi ile oluşan bileşiğe “*koordinasyon bileşiği*” veya

“**kompleks**” adı verilir. Merkezi atom, ligantlar ve koordinasyon bileşiği nötral veya iyonik olabilir. Merkezi atom genellikle pozitif yüklü geçiş elementidir. Ligantlar ise anyonik veya molekülerdir ve üzerinde bir veya daha çok sayıda ortaklanmamış elektron çifti bulunur. Metalin iki veya daha fazla donör atoma sahip ligantlar ile reaksiyonu sonucunda bir veya birden çok halkalı bileşikler teşekkül eder. Bu reaksiyon sonunda oluşan koordinasyon bileşiğine ‘**metal şelat**’ denir [3, 6, 7].

Koordinasyon bileşiklerinin yapısı konusundaki ilk çalışmalar **A. Werner** tarafından yapılmış ve koordinasyon kimyasının esas temelleri bu bilim adamının 1910’lu yıllardaki başarılı çalışmaları üzerine inşa edilmiştir. 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, 6, 8].

Koordinasyon bileşiklerini oluşturan ligantların metal merkezlerini birbirlerine koordine kovalent bağlar aracılığıyla bağlamasıyla oluşturduğu yapılara “**koordinasyon polimerleri**” denir. Koordinasyon polimeri terimi, ilk kez 1964 yılında **J. C. Bailar** tarafından ortaya konmuştur [9].



Şekil 1.1 Koordinasyon polimerlerinin oluşumu [10]

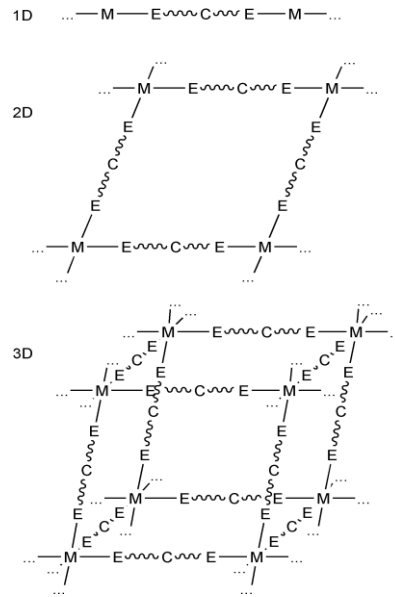
Koordinasyon polimerlerinin kataliz, gaz depolama, optik madde, moleküler adsorpsiyon, katalizör ve moleküler mıknatıs gibi çok sayıda uygulama alanı bulması nedeniyle bu maddelerin sentezi ile ilgili çalışmalar son yıllarda artmaktadır. Koordinasyon polimerleri ayrıca, ilaç sanayi, cevher zenginleştirme, tekstil boyaları, antioksidan, dezenfektan, su sertliğinin giderilmesi gibi endüstriyel alanlarda da birçok uygulama alanına sahiptir.

Metal atomlarının organik köprü ligantları ile oluşturdukları kovalent bağlı gözenekli koordinasyon polimerleri **metal organik iskeletler (MOF)** olarak adlandırılır.

MOF'lar metal atomlarının tuttuğu organik yapılardan oluşur ve sonuçta kafes misali bir yapıya dönüşür. Metal organik kafesler ile ilgili ilk çalışmalar 1999 yılında **Profesör Omar Yaghi** tarafından gerçekleştirilmiştir. MOF'lar hidrojen depolama, metan gazını iletme, karbon dioksiti tutma, gaz ve sıvıları birbirinden ayırma gibi enerji ve çevre sorunlarının çözümünde kilit özelliklere sahiptirler. Günümüzde 3000'den fazla bileşiği bulunan MOF'ların 1 gramı 6000 metrekare iç

yüzeye sahiptir. Bu yeni malzeme, nano boyutlu gözeneklerinin içinde karbon dioksiti hapsederek küresel ısınmaya karşı bir çözüm alternatifi oluşturabilecektir [11].

MOF'lar bir, iki veya üç boyutlu olabilmektedir. H-bağları, C-H... π ve π ... π etkileşimleri gibi zayıf moleküller arası etkileşimlerle de supramolekül özellik gösteren, bir boyutlu (1D, zikzak veya düz zincirli), iki boyutlu ağ (2D) ve üç boyutlu iskelet (3D, tabakalı) yapılar da oluşturabilmektedir [12].



Şekil 1.2 Bir, iki ve üç boyutlu koordinasyon polimerlerinin gösterimi (M: metal atomu, E: köprü ligant) [12]

Koordinasyon polimerlerinin inşasında iki metal atomu arasında köprü olarak koordine olabilen çok dişli ligant özelliğine sahip genellikle karboksilat grubu içeren ligantlar (R-COOH) kullanılmaktadır. Bu çalışma kapsamında farklı koordinasyon şekillerine sahip olması nedeniyle değişik mimarilerde koordinasyon polimerlerinin sentezinde doymamış dikarboksilik asitlerin bir üyesi olan itakonik asit (ita) ligantı kullanılmıştır. Koordinasyon kimyası için ilginç bir ligant olan itakonik asitin metal kompleksleri, şaşırtıcı bir şekilde literatürde çok az bulunmaktadır. Literatürdeki bu boşluğun doldurulması açısından aynı zamanda sentezlenecek olan yeni metal-itakonit komplekslerinin potansiyel uygulama alanlarının çok olması nedeniyle bu çalışmada itakonit ligantı tercih edilmiştir.

Koordinasyon polimerlerinin sentezinde azot veya oksijen içeren ikincil ligantların da kullanılmasıyla istenilen özellikte kompleksler elde edilebilir. Bunlar içerisinde imidazol ligantları ve türevleri yeni koordinasyon bileşiklerinin sentezlenmesinde sıklıkla kullanılmaktadır. İmidazol ve türevi ligantlar kullanılarak elde edilen bileşikler, ilaç sanayi, tekstil ve biyoloji alanlarındaki çeşitli uygulamalarıyla oldukça ilgi çekicidir. 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[13, 14].

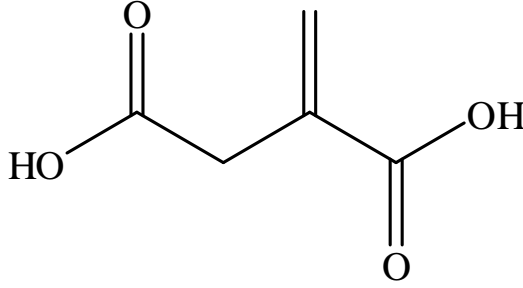
Sentezlenen koordinasyon bileşiklerinin yapılarının aydınlatılmasında ligantların ve komplekslerin Kızılötesi spektroskopisi (IR) spektrumları, birbirleri ve sentezlenmiş bir çok kompleksin spektrumları karşılaştırılarak ligantların metal atomuna veya iyonuna bağlanma modları belirlenmeye çalışılmaktadır. Mor ötesi görünür bölge spektroskopisi (UV-Vis) ile, komplekste meydana gelen elektronik geçişler tanımlanır. Manyetik duyarlılık ölçümleri ile, kompleksin paramanyetik ve diamanyetik olup olmadığı, paramanyetik ise kaç tane eşleşmemiş elektron içerdiği belirlenmeye çalışılır. Termik analiz metodları (TG, DTA, DTG, DSC...) ile, bileşiklerin ısıl davranışları belirlenir. X-ışınları tek kristal kırınım yöntemi ile, kompleksin mutlak yapısı detaylı olarak aydınlatılabilir. X-ışını tek kristal yöntemi ile kristali oluşturan bileşikteki atomlar arası bağ uzunlukları, bağ ve torsiyon açıları, stereo kimyası, kompleksin geometrisi, birim hücrenin türü ve moleküler paketlenmesi, moleküller arası etkileşimlerin cinsi ve kuvveti ayrıntılı olarak belirlenebilir.

1.1. İtakonik Asit

Yapılarında iki karboksil (HOOC-R-COOH) grubu bulduran organik bileşiklere “**dikarboksilli asitler**” denir.

İtakonik asit IUPAC adıyla 2-metildienbütandioik asit, yapısında bulundurduğu HOOC-R-COOH grubu vasıtasıyla dikarboksilli asitler sınıfındadır. Toksik olmayan, kolayca biyolojik olarak parçalanabilen doğal bir bileşik olan

itakonik asit beyaz kristal toz yapıdadır. Sudaki çözünürlüğü 25 °C’de 1 g/12 mL, etanoldeki çözünürlüğü ise 1 g/5 mL dir. Şekil 1.3’de itakonik asitin yapısı gösterilmiştir [15].



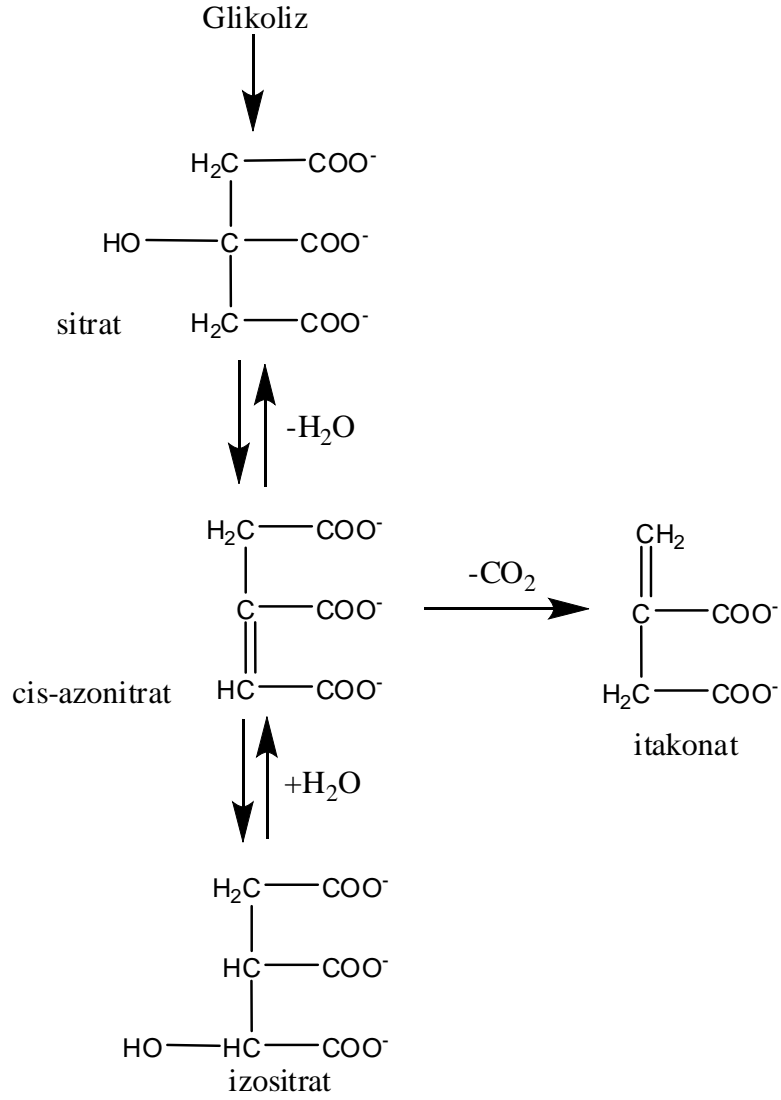
Şekil 1.3 İtakonik asit’in yapısı

Kapalı Formül	: C ₅ H ₆ O ₄
Molekül Ağırlığı	: 130,1 g mol ⁻¹
Yoğunluk	: 1,63 g/cm ³
Erime Noktası	: 165-169 °C
Kaynama Noktası	: 268 °C
Alev Alma Noktası	: 1472 °F
Yanabilirlik	: 365 °C
pKa ₁ /pKa ₂	: 3,85/5,66

İtakonik asit ilk olarak 1837 yılında Baup tarafından sitrik asitin termal bozunma ürünü olarak elde edilmiştir. 1932 yılında ise itakonik asit, Kinoshita tarafından karbonhidratlardan mantarların biyosentezi olarak bir ozmofilik mantar *Aspergillus Itaconicus*’un büyüme ortamından izole edilmiştir. Yeni fermantasyon teknolojileri ve daha ileri biyoproses denetiminin geliştirilmesi itakonik asit üretiminin geliştirilmesine yol açmıştır [15].

İtakonik asitin kimyasal sentezinde uygulanan ilk yöntem sitrik asit prolizi ve anhidridlerin hidrolizasyonudur. Crasso tarafından gerçekleştirilen başka bir yöntem ise asonitik asitin dekarboksilasyonudur. Kimyasal sentez sitrik asitin kuru destilasyonu ve sonra su ile anhidritinin muamelesi ile gerçekleştirilir [15].

İtakonik asitin biyosentezinde glikolizle sitrat oluşumundan sonra sitrat molekülünden 1 mol su ayrılmasıyla cis-asonitrat molekülü oluşur, cis-asonitrat molekülünün dehidrasyonu ile ise itakonat molekülü oluşur [15].

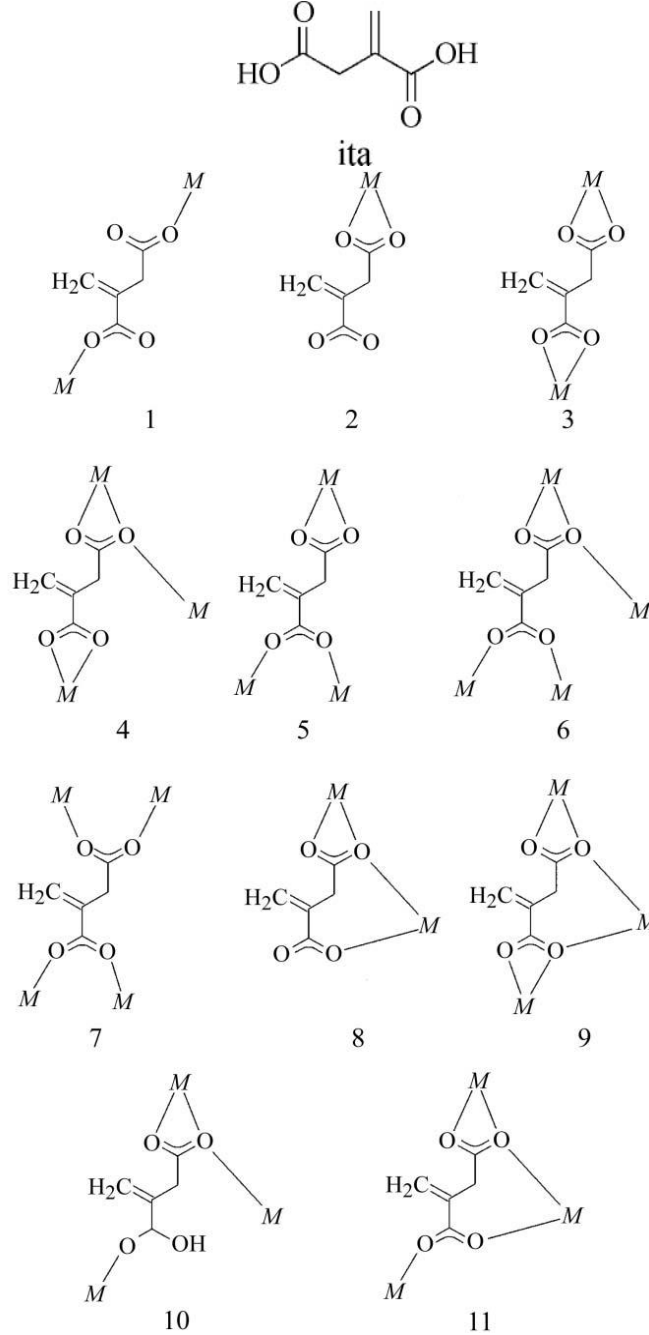


Şekil 1.4 İtakonik asitin biyosentezi [15]

İtakonik asit metalik alkali kirlenmeyi önlemek için su arıtma sistemlerinde, plastiklerde, elastomerlerde, yapıştırıcılarda boyamalarda ve aynı zamanda lens hazırlamak için ana madde olarak kullanılır. Sübstitüe itakonik asitin bazı mono ve diesterlerinin ağrı kesici ve iltihap giderici özellikleri vardır. İtakonik asitin düşük toksititeye sahip öğrenme ve hafıza geliştirici ilaçlarda da etkili olduğu rapor edilmiştir. İtakonik asitin homopolimerlerinin alkali tuzları ise deterjanlarda ve temizleyicilerde kullanılır.

İtakonik asitin bazı monoesterlerinin çeşitli bitkilerin büyümesi ile ilgili özelliklere sahip olduğu belirlenmiştir. İtakonik asit polimer kimyası, eczacılık ve tarımda yeni uygulama alanları geliştirilmesini sağlar.

İtakonik asit farklı koordinasyon şekillerine sahip olması nedeniyle değişik mimarilerde koordinasyon polimerlerinin sentezinde kullanılabilir. İtakonik asit komplekslerinde monoanyon ve dianyon formunda bulunabilmektedir. Metal atomlarına iki karboksil grubundaki dört oksijen atomuyla; tek dişli, çift dişli köprü ve şelat köprü gibi çok çeşitli bağlanabilme yeteneğine sahip esnek bir liganttır [16].



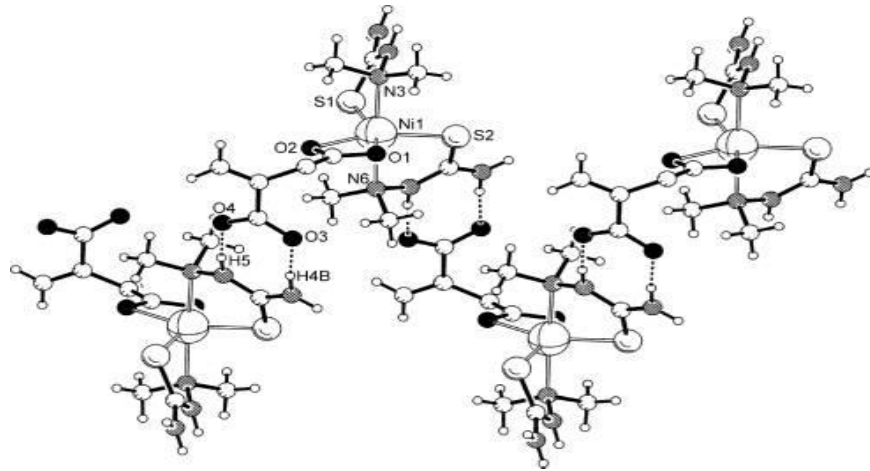
Şekil 1.5 İtakonik asit molekülü ve itakonat ligantının bağlanma modları [16]

1.1.1. Literatürdeki İtakonik Asit Kompleksleri

İtakonik asitle 2004 yılında Andrew D. Burrows adlı bilim adamı ve çalışma arkadaşları tarafından $[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{tsc})_2(\text{ita})].6\text{H}_2\text{O}$ kompleksi sentezlenmiştir [17]. Bunun dışında çeşitli bilim adamları tarafından sentezlenen koordinasyon polimerleri yıllara göre sırasıyla aşağıda verilmiştir;

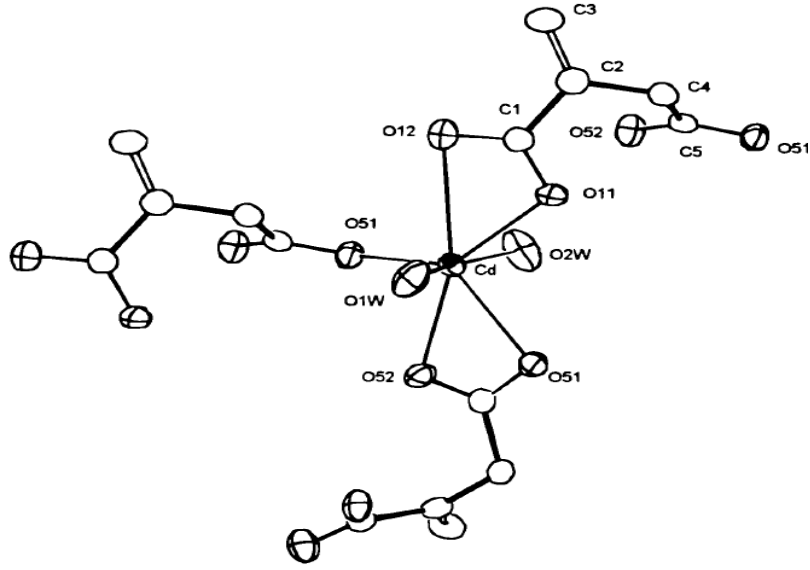
- ❖ 1997’de $[\text{Cd}(\text{ita})(\text{OH}_2)_2]_n$ [18]
- ❖ 1999’da $[\text{Ba}(\text{ita})_2(\text{OH}_2)]$ [19]
- ❖ 2004’de $[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{tsc})_2(\text{ita})].6\text{H}_2\text{O}$ [17], $[\text{Zn}(\text{tu})_2(\mu\text{-itaconate})]_n$ [20]
- ❖ 2005’te $\{[\text{La}_2(\text{ita})_3(\text{phen})_2].2\text{H}_2\text{O}\}_n$, $\{[\text{Eu}(\text{ita})_{1.5}(\text{phen})].\text{H}_2\text{O}\}_n$, $[\text{Er}(\text{ita})_{1.5}(\text{phen})]_n$ [21]
- ❖ 2009’da $\{[\text{Gd}_2(\text{ita})_3(2,2'\text{-bpy})_2].4\text{H}_2\text{O}\}_n$, $[\text{Gd}_2(\text{ita})_3(2,2'\text{-bpy})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$, $\{[\text{Ho}_2(\text{ita})_3(2,2'\text{-bpy})_2].2\text{H}_2\text{O}\}_n$ [22]
- ❖ 2011’de $[\text{Cd}(\text{bbbi})(\text{ita})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ [23], $[\text{Co}(\text{bbbi})(\text{ita})]_n$ [24], $[\text{Ni}(\text{bbbi})(\text{ita})]_n$ [24], $\{[\text{Cd}(\text{ita})(\text{bfpf})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$ [25].

$[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{tsc})_2(\text{ita})].6\text{H}_2\text{O}$ Kompleksinde merkez atom Ni ve geometri bozulmuş oktahedraldir. İki tane tiyosemikarbazid ligantı sülfür ve azot atomları üzerinden çift dişli olarak, bir tane itakonat ligantı ise oksijen atomları üzerinden çift dişli olarak yapıya bağlanmıştır. Burada itakonat ligantının karboksilat oksijenleri ile tiyosemikarbazid ligantının sülfür atomları merkez atoma trans pozisyonda bağlanmıştır [17].

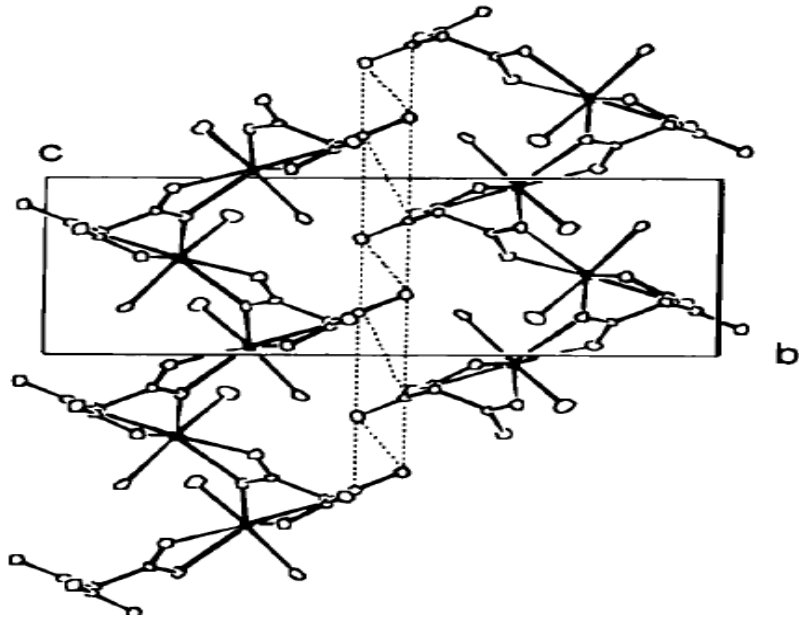


Şekil 1.6 $[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{tsc})_2(\text{ita})].6\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin moleküler yapısı

$[\text{Cd}(\text{ita})(\text{OH}_2)_2]_n$ Kompleksinde kadmiyum atomuna iki tane itakonat ligantının çift dişli olarak bağlanması, bir tane itakonat ligantının tek dişli olarak bağlanması ve aynı zamanda iki tane aqua ligantının oksijen atomlarıyla bağlanmasıyla 7 koordinasyonlu trigonal antiprizma yapı oluşmuştur (Şekil 1.7). Uçlardaki oksijen atomlarının diğer kadmiyumlara bağlanmasıyla ise zigzag zincirli polimerik yapı devam etmiştir [18].

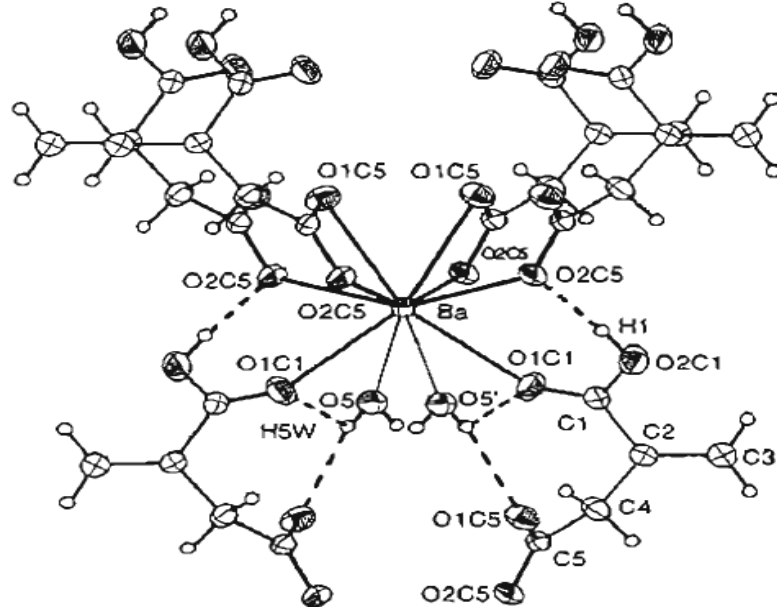


Şekil 1.7 $[\text{Cd}(\text{ita})(\text{OH}_2)_2]_n$ kompleksinin moleküler yapısı

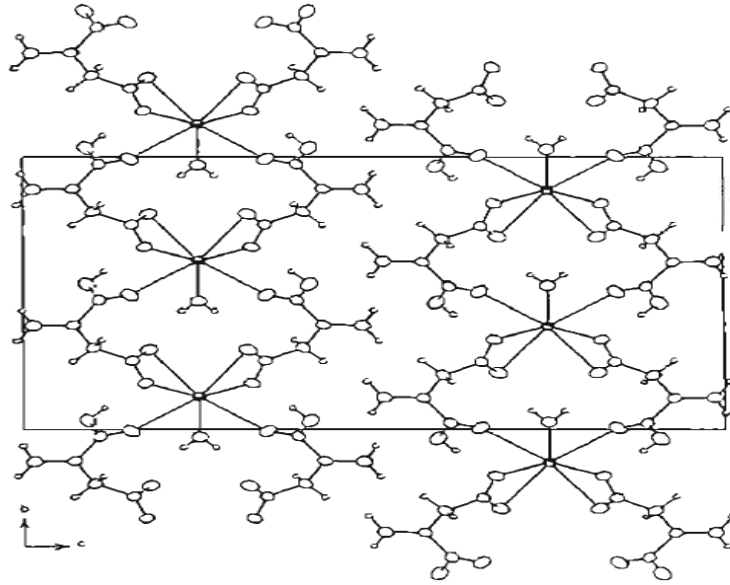


Şekil 1.8 $[\text{Cd}(\text{ita})(\text{OH}_2)_2]_n$ kompleksinin polimerik yapısı

[Ba(ita)₂(OH₂)] Kompleksinde itakonat ligantlarından bir tanesi tek dişli, bir tanesi çift dişli olarak yapıya bağlanmıştır. Aynı zamanda merkez atoma bir tanede aqua liganti bağlanmıştır (Şekil 1.9). İtakonat liganti köprü ligant olarak davranıp komşu merkez atomlarına bağlanarak 2 boyutlu polimerik zincir oluşturmuştur (Şekil 1.10) [19].

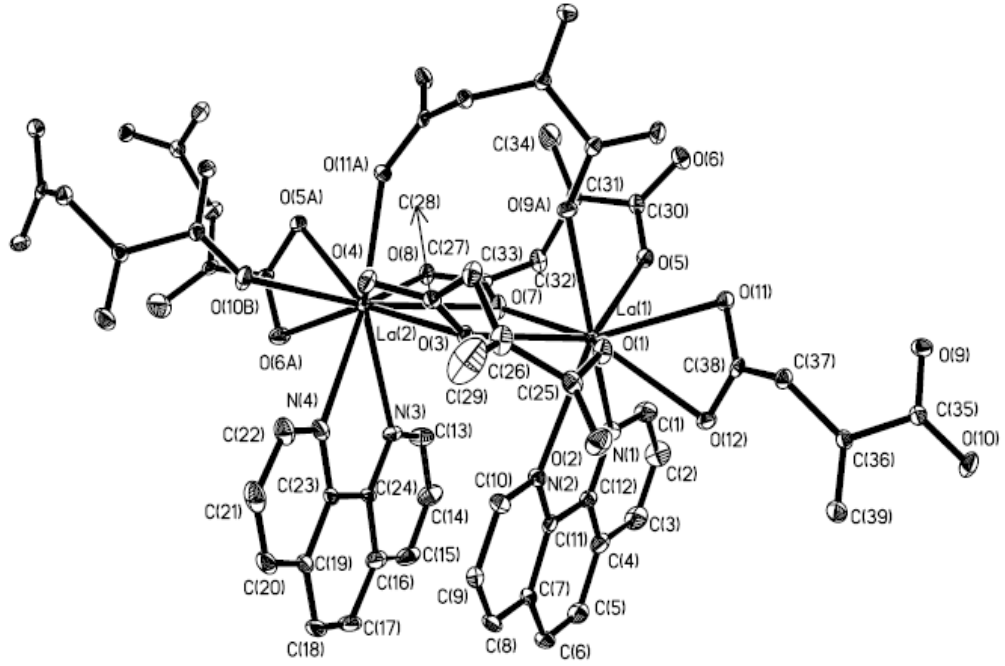


Şekil 1.9 [Ba(ita)₂(OH₂)] kompleksinin moleküler yapısı

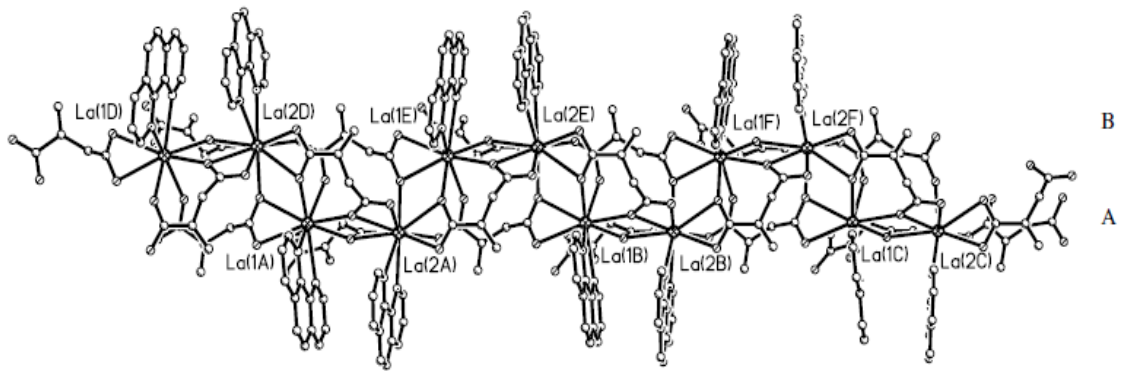


Şekil 1.10 [Ba(ita)₂(OH₂)] kompleksinin polimerik yapısı

$\{[La_2(ita)_3(phen)_2].2H_2O\}_n$ Kompleksinde La1 iyonu 9 koordinasyonlu La2 iyonu ise 10 koordinasyonludur. Bu komplekste itakonat ligandı 4 dişli, 5 dişli ve 6 dişli olmak üzere çeşitli bağlanma modları ile metal iyonuna bağlanmıştır (Şekil 1.11). Kompleksin kristal yapısı tek boyutlu ikili polimerik zincirden oluşmuştur (Şekil 1.12) [21].

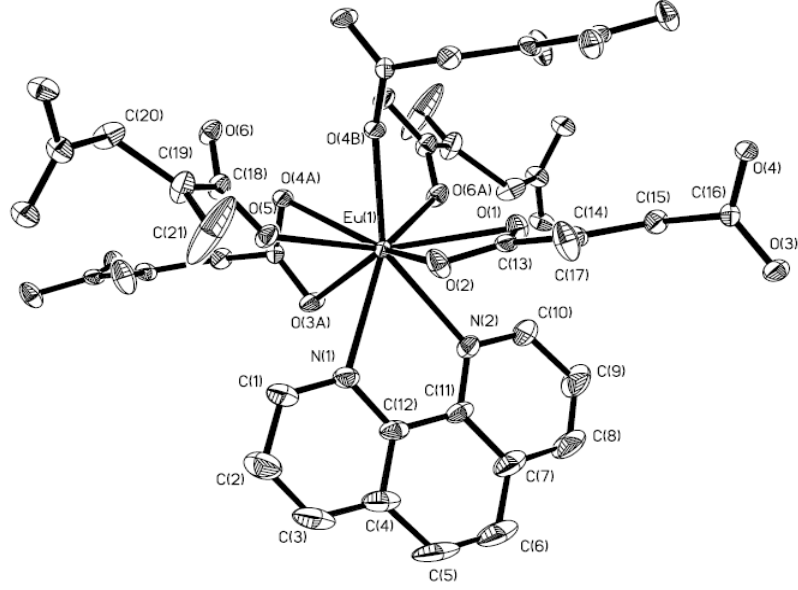


Şekil 1.11 $\{[La_2(ita)_3(phen)_2].2H_2O\}_n$ kompleksinin moleküler yapısı

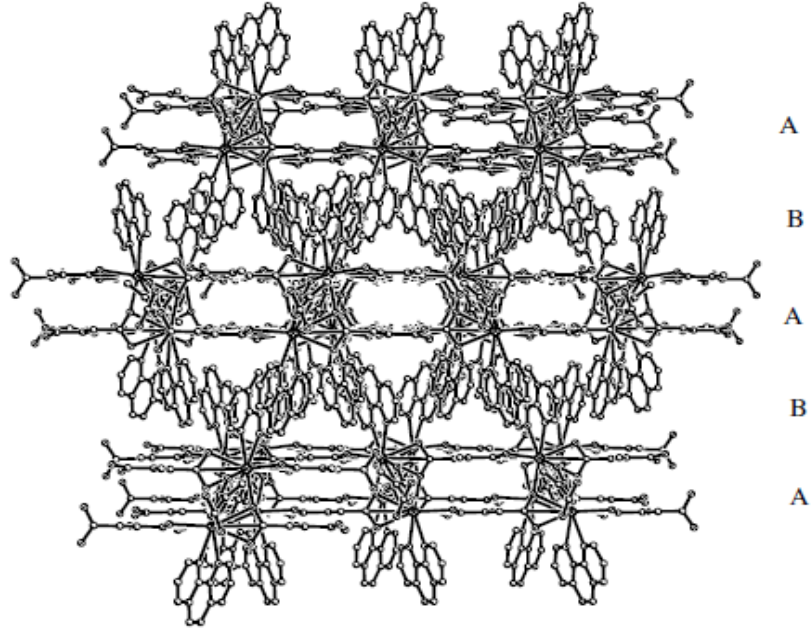


Şekil 1.12 $\{[La_2(ita)_3(phen)_2].2H_2O\}_n$ kompleksinin polimerik yapısı

$\{[\text{Eu}(\text{ita})_{1.5}(\text{phen})]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ Kompleksinde itakonat ligandı 4 dişli ve 5 dişli bağlanma modları göstermiştir. Asimetrik ünite de bir tane evropiyum (III) iyonu bulunmaktadır ve 9 tane atomla koordine olmuştur (Şekil 1.13). Dimerik ünitelerin birbirlerine 4 dişli ve 5 dişli karboksilat gruplarıyla bağlanmasıyla 2 boyutlu çift tabakalı yapı oluşmuştur (Şekil 1.14) [21].

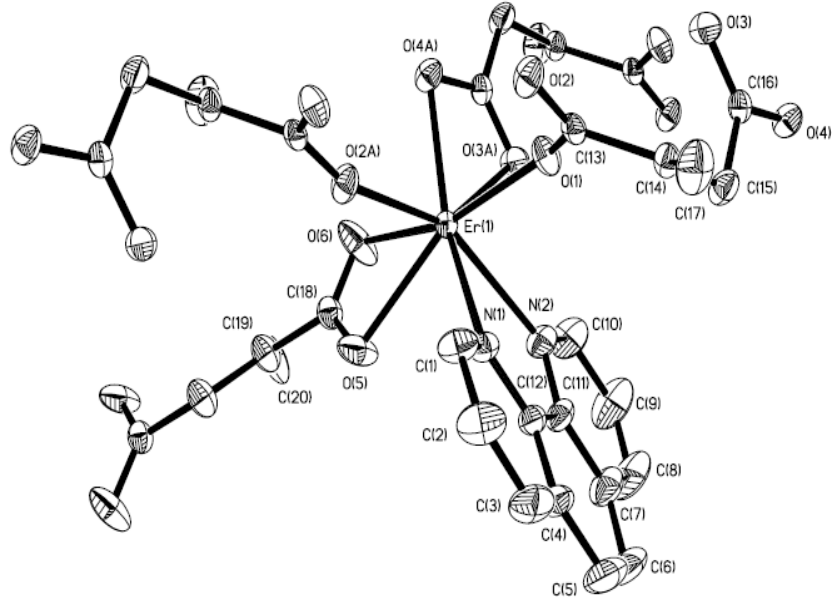


Şekil 1.13 $\{[\text{Eu}(\text{ita})_{1.5}(\text{phen})]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ kompleksinin moleküler yapısı

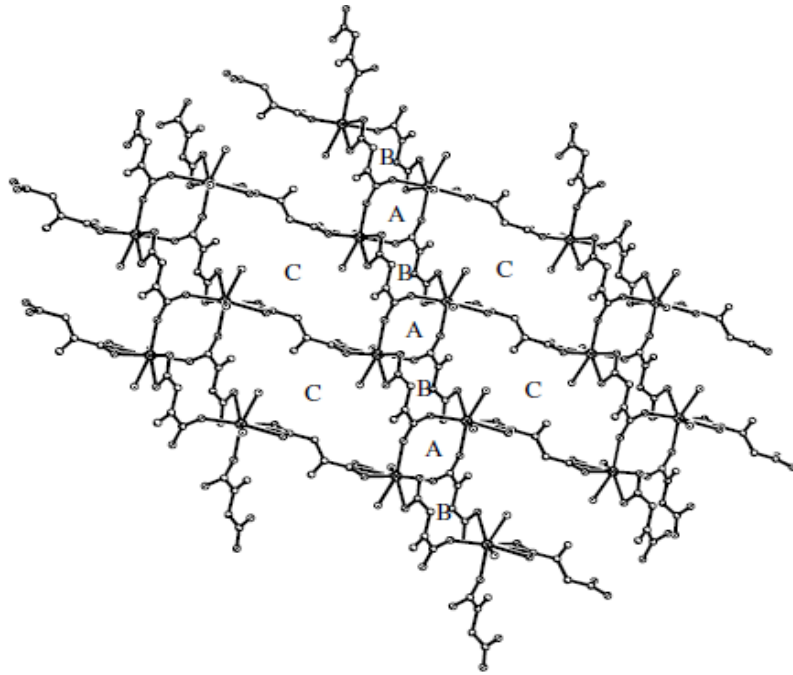


Şekil 1.14 $\{[\text{Eu}(\text{ita})_{1.5}(\text{phen})]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ kompleksinin polimerik yapısı

$[\text{Er}(\text{ita})_{1.5}(\text{phen})]_n$ Kompleksinde dört tane itakonat ligantının ikisinin tek dişli ikisinin de çift dişli olarak ve fenantrolin molekülünün 2 azot atomuyla erbiyum iyonuna bağlanmasıyla 8 koordinasyonlu yapı oluşmuştur (Şekil 1.15). Polimer zinciri 2 boyutlu tek tabakalı şekildedir (Şekil 1.16) [21].

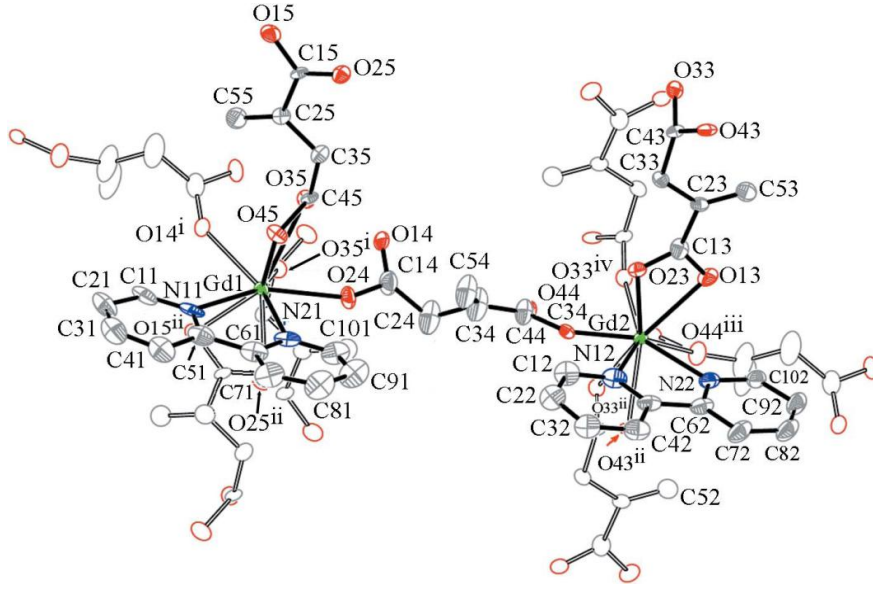


Şekil 1.15 $[\text{Er}(\text{ita})_{1.5}(\text{phen})]_n$ kompleksinin moleküler yapısı

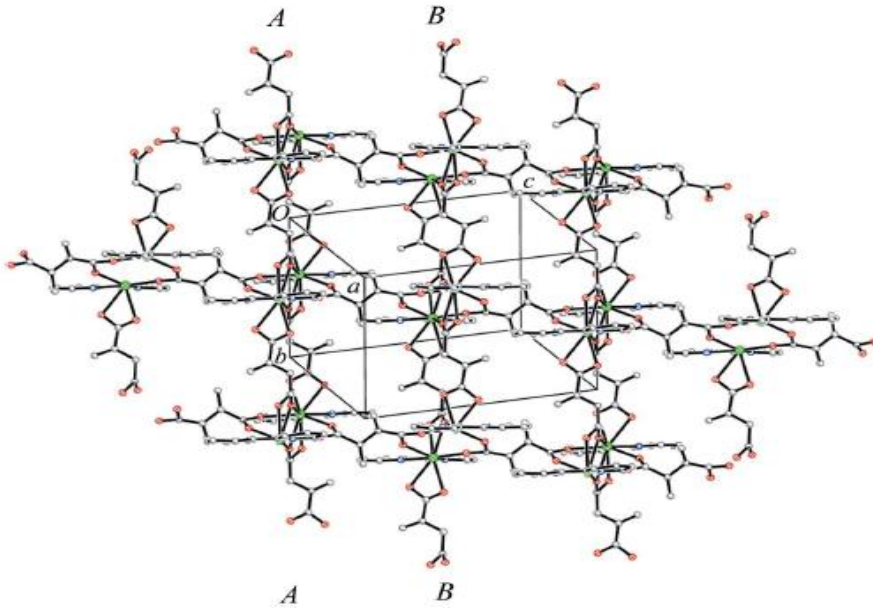


Şekil 1.16 $[\text{Er}(\text{ita})_{1.5}(\text{phen})]_n$ kompleksinin polimerik yapısı

$\{[\text{Gd}_2(\text{ita})_3(2,2'\text{-bpy})_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$ Kompleksinde gadolinyumun koordinasyon çevresinde itakonat ligantlarından gelen 7 tane oksijen atomu ve 2 tane 2,2'bipiridinden gelen azot atomu ile toplam 9 koordinasyon bulunmaktadır (Şekil 1.17). İki gadolinyum merkezini köprü itakonat ligantı birbirine bağlamaktadır ve itakonat ligantları 2 boyutlu koordinasyon polimerlerinin oluşumunu sağlamaktadır (Şekil 1.18) [22].

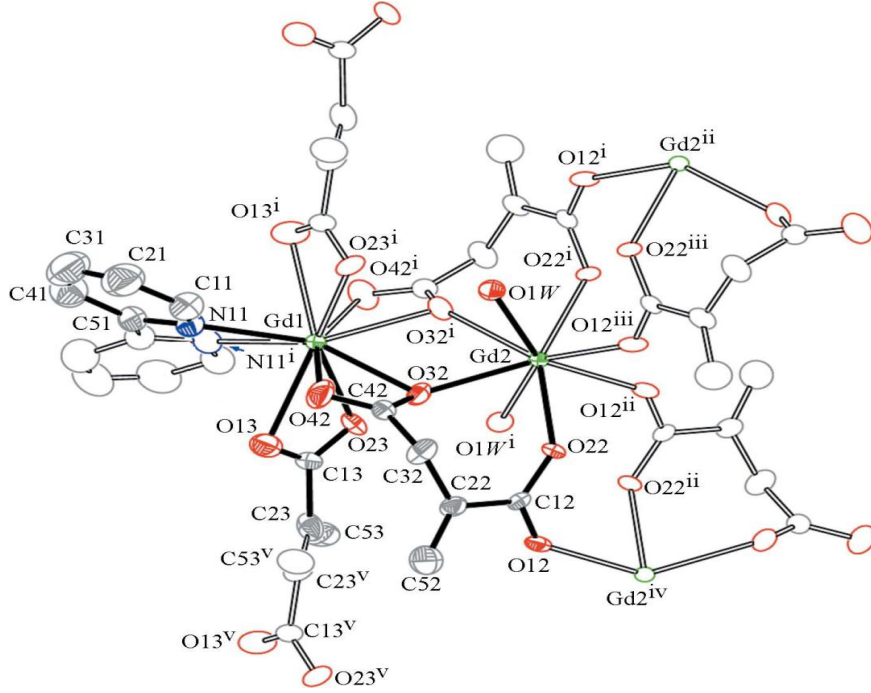


Şekil 1.17 $\{[\text{Gd}_2(\text{ita})_3(2,2'\text{-bpy})_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$ kompleksinin moleküler yapısı

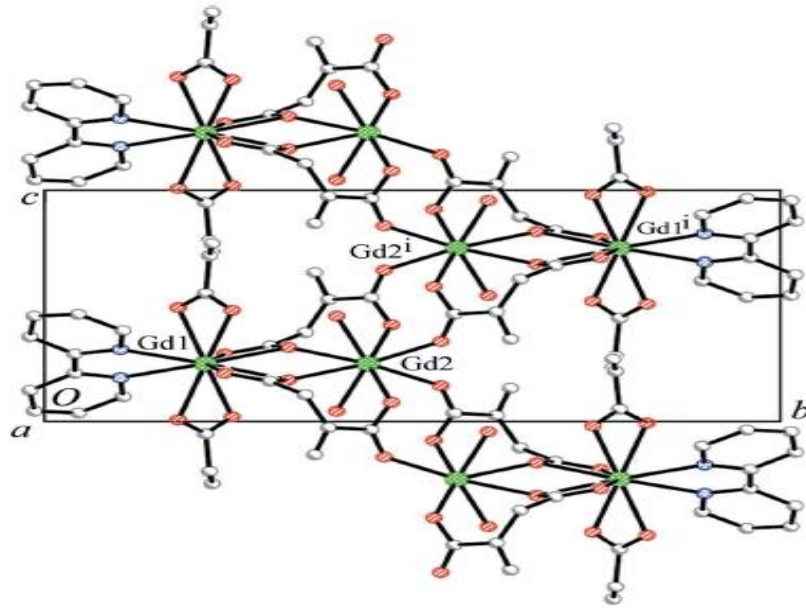


Şekil 1.18 $\{[\text{Gd}_2(\text{ita})_3(2,2'\text{-bpy})_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$ kompleksinin polimerik yapısı

$[\text{Gd}_2(\text{ita})_3(2,2'\text{-bpy})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ Kompleksinde gadolinyum1 iyonuna dört tane itakonat ligandı ve bir tane 2,2'-bpy ligandı bağlanarak 10 koordinasyonlu yapı oluşturulmuştur (Şekil 1.19). Gadolinyum2 iyonunda ise itakonat ligandı köprü ligantı olarak bağlanmıştır ve 8 koordinasyonlu yapı oluşmuştur [22].

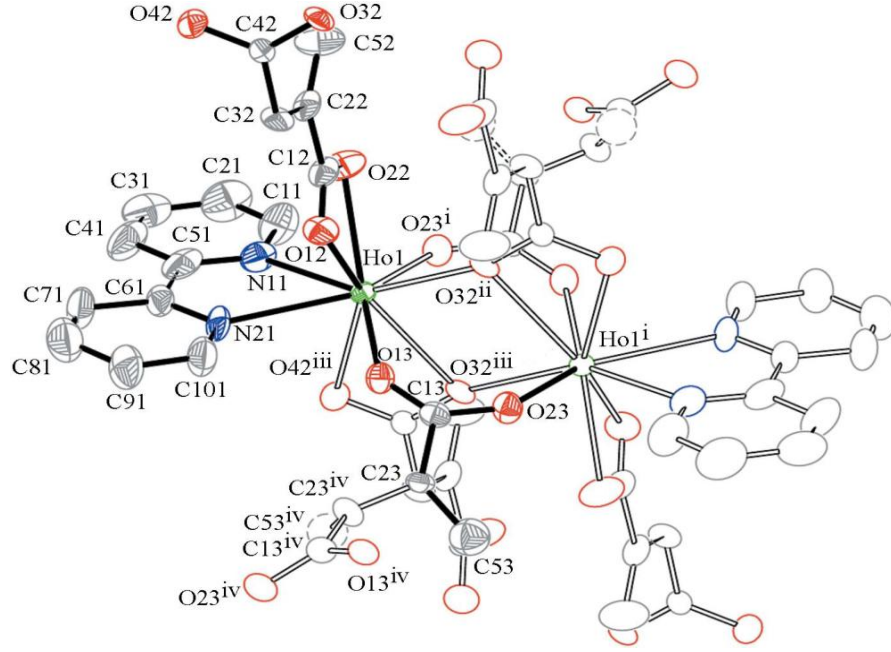


Şekil 1.19 $[\text{Gd}_2(\text{ita})_3(2,2'\text{-bpy})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ kompleksinin moleküler yapısı

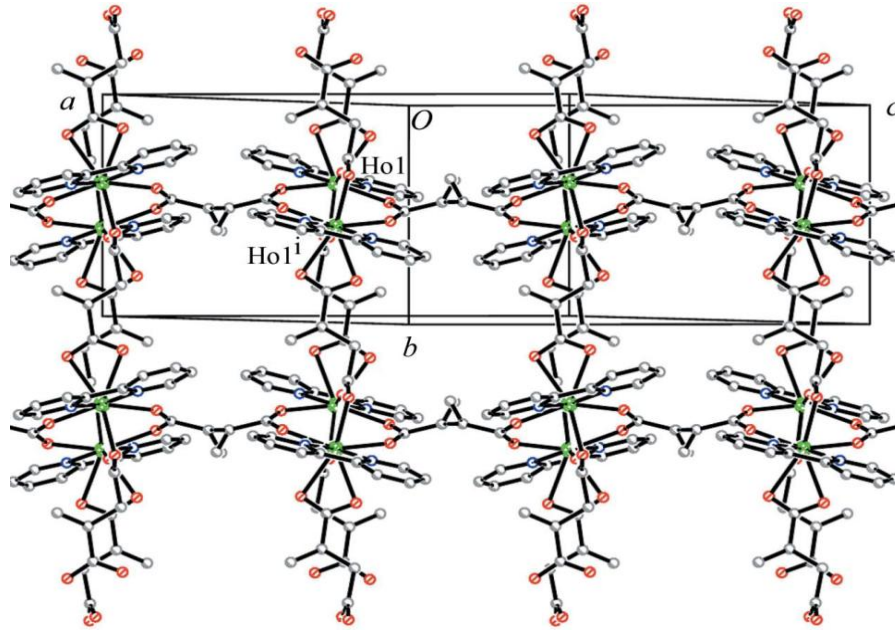


Şekil 1.20 $[\text{Gd}_2(\text{ita})_3(2,2'\text{-bpy})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ kompleksinin polimerik yapısı

$\{[\text{Ho}_2(\text{ita})_3(2,2'\text{-bpy})_2]2\text{H}_2\text{O}\}_n$ Kompleksinde itakonat ligantları çift dişli ve köprü ligant olarak holmiyuma bağlanmıştır ve 9 koordinasyonlu yapı oluşmuştur (Şekil 1.21). Polimerik zincir itakonik asitlerin birbirlerine bağlanmasıyla devam etmiştir (Şekil 1.22) [22].

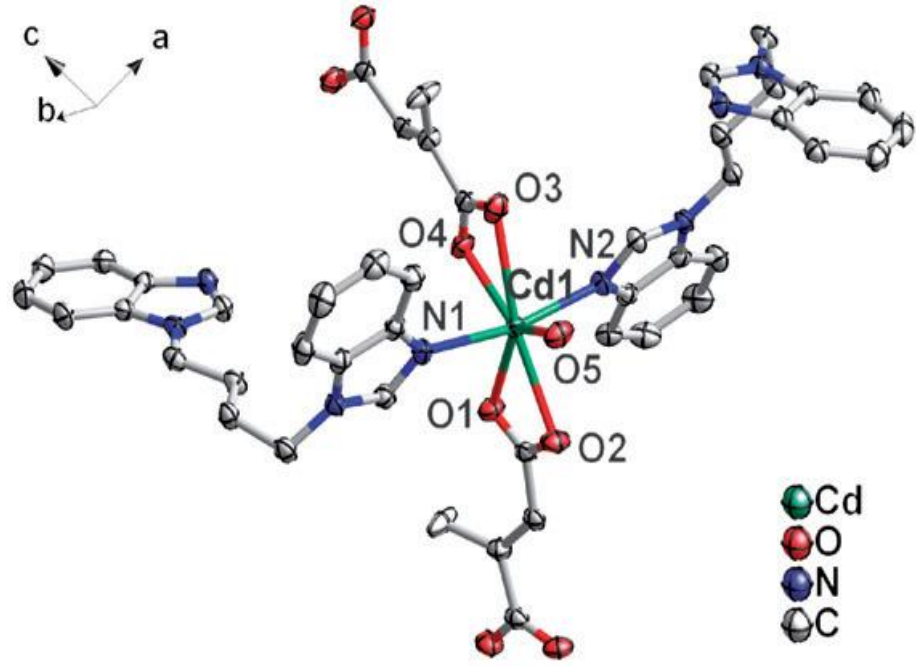


Şekil 1.21 $\{[\text{Ho}_2(\text{ita})_3(2,2'\text{-bpy})_2]2\text{H}_2\text{O}\}_n$ kompleksinin moleküler yapısı

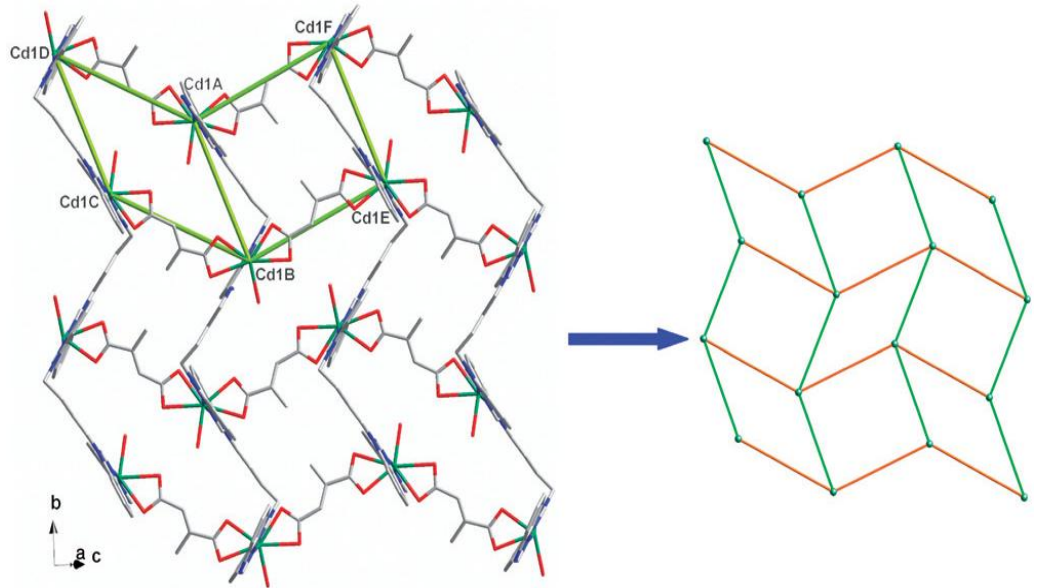


Şekil 1.22 $\{[\text{Ho}_2(\text{ita})_3(2,2'\text{-bpy})_2]2\text{H}_2\text{O}\}_n$ kompleksinin polimerik yapısı

[Cd(bbbi)(ita)(H₂O)] H₂O Kompleksinde merkezde bulunan kadmiyum atomuna iki tane itakonat ligantı çift dişli olarak bağlanması ile iki tane bis-benzimidazol ligantının N1 ve N2 atomları üzerinden tek dişli olarak bağlanması ve bir tane de aqua ligantının da bağlanmasıyla 7 koordinasyonlu pentagonal bipiramit yapısı oluşmuştur (Şekil 1.23) [23].

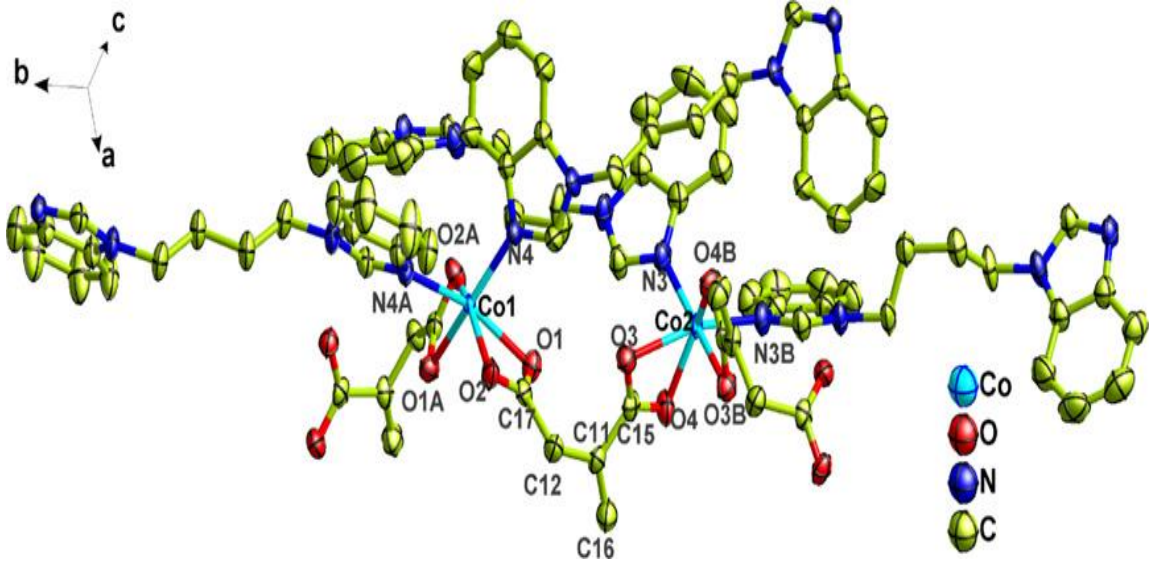


Şekil 1.23 [Cd(bbbi)(ita)(H₂O)] H₂O kompleksinin moleküler yapısı

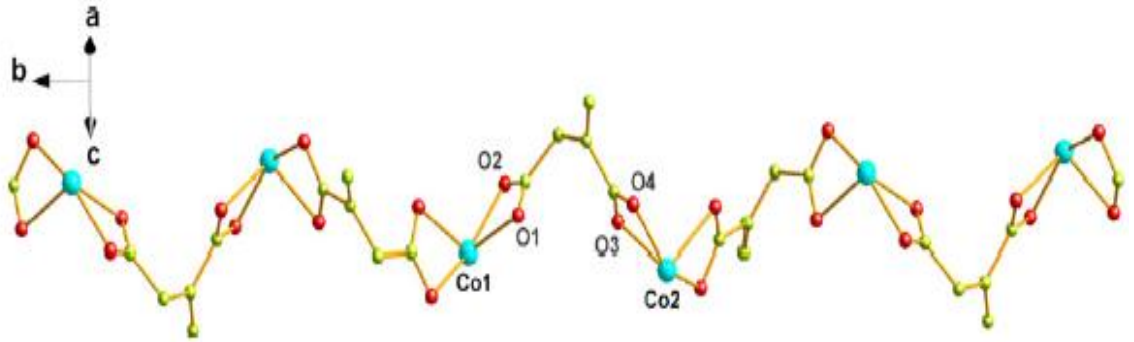


Şekil 1.24 [Cd(bbbi)(ita)(H₂O)] H₂O kompleksinin polimerik yapısı

[Co(bbbi)(ita)]_n Kompleksinde merkezde kobalt iyonu bulunmaktadır ve yapı bozulmuş oktahedraldir. İki tane itakonik asit 4 oksijen atomu ile, bisbenzimidazol ligandı ise 2 tane azot atomu ile yapıya bağlanmıştır (Şekil 1.25) [24].

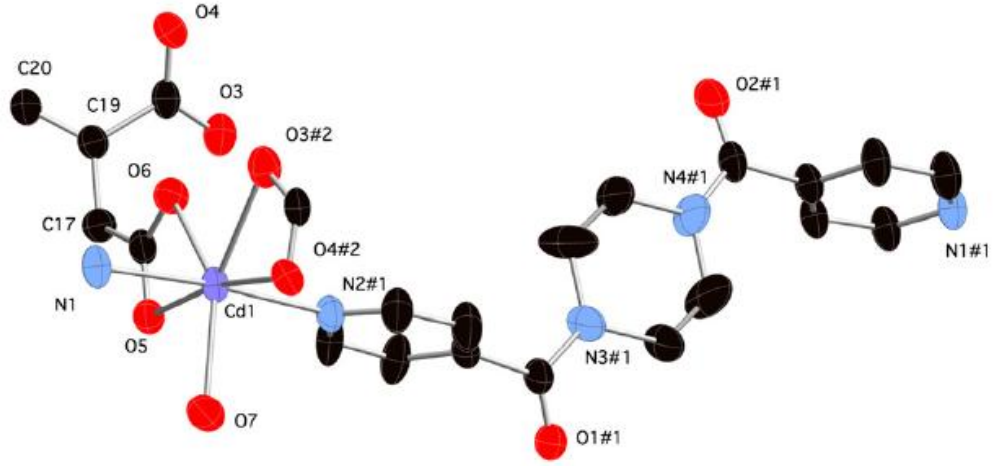


Şekil 1.25 [Co(bbbi)(ita)]_n kompleksinin moleküler yapısı

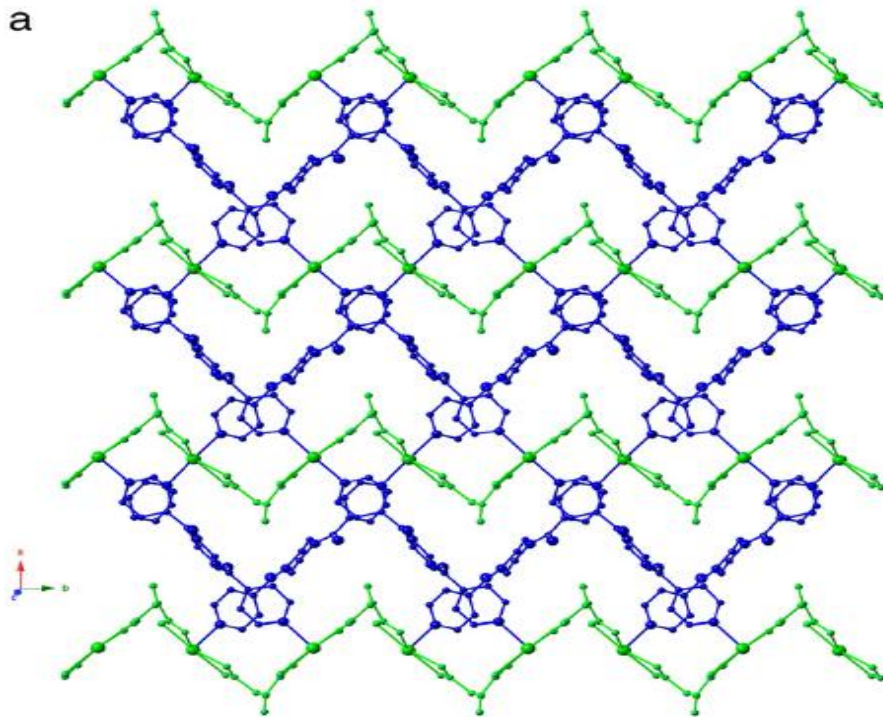
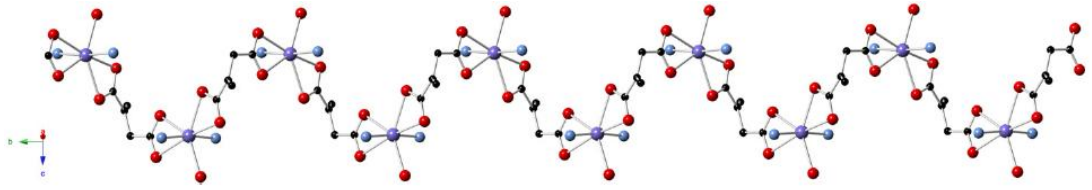


Şekil 1.26 [Co(bbbi)(ita)]_n kompleksinin polimerik yapısı

{[Cd(ita)(bfpf)(H₂O)].4H₂O}_n Kompleksinde kadmiyuma bir mol aqua oksijeni ve 2 tane bis piperazin ligandı azot atomu üzerinden bağlanarak 7 koordinasyonlu yapı oluşmuştur (Şekil 1.27). Polimer zinciri itakonit ligandı üzerinden ilerlemektedir (Şekil 1.28) [25].



Şekil 1.27 {[Cd(ita)(bpfp)(H₂O)].4H₂O}_n kompleksinin moleküler yapısı

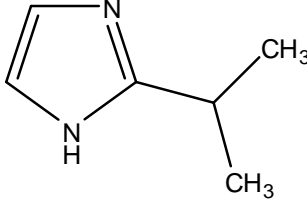
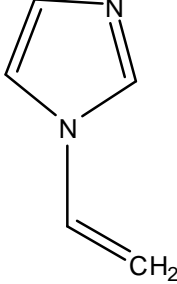
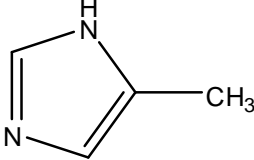


Şekil 1.28 {[Cd(ita)(bpfp)(H₂O)].4H₂O}_n kompleksinin polimerik yapıları

1.2. Kullanılan Nötral Ligantlar

Komplekslerin sentezinde itakonik asitin yanı sıra ikincil ligant olarak verici atomu azot olan tek dişli imidazol türevleri kullanıldı. Ligantların açık yapısı ve fiziksel özellikleri Tablo 1.1’de verilmiştir.

Tablo 1.1 Nötral ligantların özellikleri

Adı	Formülü	Açık Yapısı	MA (g/mol)	d (g/ml)	E.N. °C	K.N. °C
2-IPim 2-izopripilimidazol	C ₆ H ₁₀ N ₂		110,16	-	130	258
Viiim 1-vinilimidazol	C ₅ H ₆ N ₂		94,12	1,04	-50	75
4-Meim 4-metilimidazol	C ₄ H ₆ N ₂		82,11	1,02	47	263

İmidazol düzlemsel 5 üyeli halkalı tautomerik ve amfoterik özellik gösteren bir yapıdır. İmidazoller böcek ilaçlarında, boya üretiminde, tekstilde boyama ve terbiyede, korozyon inhibitörlerinde ara madde olarak kullanılır. Aynı zamanda fotoğraf ve elektronik için kullanılan çeşitli bileşiklerde bulunabilir. İmidazol grupları biyolojik sistemlerdeki metal yapıştırmalarda önemli bir rol oynamaktadır.

Biyolojik yapıtaşı olarak görev yapan imidazol türevleri histidin ve bununla ilişkili hormon histamindir. 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.

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-izopropilimidazol tıbbi bir hammadde olarak, epoksi reçinelerini sertleştirmede ya da organik ve anorganik sentezlerde kullanılmaktadır. 1-vinilimidazol antistatik, akaryakıt katkı maddeleri, iyon değiştirme reçineleri, boyama ve kopolimerler için bir ara ürün olarak kullanılır. Aynı zamanda 1-vinilimidazol plastik yapımında polimerizasyon uygulamasında kullanılır. Bu özelliklerinin yanında imidazol türevleri yeni koordinasyon bileşiklerinin sentezlenmesinde de sıklıkla kullanılmaktadır.

Literatürde 1-vinilimidazol (viim) içeren çok sayıda metal kompleksi yer almaktadır. Bunlardan bazıları; $[\text{CuBr}_2(\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_2)_4]$, [26] $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_2)_6](\text{ClO}_4)_2$ [27], $[\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_2)_4]$ [28], $[\text{Zn}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)(\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_2)_2]_n$ [29], $[\text{CoCl}_2(\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_2)_4]$ [30], $[\text{Cd}(\text{NCS})_2(\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_2)_4]$, [31]. $[\text{Pd}(\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_2)_4]\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{trans}-[\text{Pd}(\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_2)_2\text{Cl}_2]$, [32]. $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_2)_2]^{2+}$ [33], $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O})(\mu\text{-CH}_3\text{COO})_2(\text{py})_4(\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_2)_2](\text{PF}_6)_2$ [34], $[\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2)(\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_2)_2]_n$ [35] kompleksleridir.

Literatürde 2-izopropilimidazol içeren metal komplekslerinden bazıları; $[\text{CuBr}(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2)_4]\text{Br}$ [36], $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O})(\mu\text{-CH}_3\text{COO})_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2)_2]^{2+}$ [37], $[(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2)(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnCl}]$ [38], $[(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2)(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SnCl}_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})$ [38], $\{\text{Zn}[\text{SSi}(\text{OtBu})_3](\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2)(\text{acac})\}$ [39] (acac=asetilasetilato) kompleksleridir.

Literatürde 4-metilimidazol (4-Meim) içeren metal komplekslerinden bazıları; $[\text{Cu}(\text{pydc})(\text{H}_2\text{O})(4\text{-Meim})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ [40] (pydc= pyridine-2,5-dicarboxylate), $[\text{Co}(\text{HOR})(\text{H}_2\text{O})(4\text{-Meim})_3]$ [41], $[\text{Ni}(\text{HOR})(\text{H}_2\text{O})(4\text{-Meim})_3]_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [41], $[\text{Zn}(4\text{-Meim})_2(5\text{-Meim})_2]\text{sq} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (H_2sq = squaric acid) [42], $\{[\text{Cu}(\text{TEBIDA})(5\text{-Meim})] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ [43], $\text{Cd}(\text{Han})_2(4\text{-Meim})_4$ ($\text{Han}=\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COO}^-$) [44], $\text{Cd}(\text{Hsal})_2(4\text{-Meim})_2$ [45], $\text{Cd}(\text{Hsal})_2(4\text{-Meim})_4$ [45] kompleksleridir.

2. MATERYAL VE METOT

2.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Komplekslerin sentezinde Sigma marka itakonik asit, Merck marka 1-vinilimidazol, Fluka marka 4-metilimidazol ve Aldrich marka 2-izopropilimidazol ligantları, Carlo Erba marka CuCl_2 ve CoCl_2 , Merck marka Cu tozu, çözücü olarak Kimetsan marka susuz etil alkol ve Sartorius Stedim 611 UV marka saf su cihazından alınan ultra saf su kullanıldı. Ayrıca Sigma marka NaOH ve Emir Kimya H_2O_2 kullanılmıştır. 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 (μ) ve tek elektron sayısı (n) hesaplandı.

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

X_g : gram duyarlık (C.G.S.)

l : numunenin uzunluğu (cm)

m : numunenin ağırlığı (g)

R_o : boş tüp için okunan değer

R : numune doldurulduktan sonra okunan değer

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

$$X_m = X_g M_A$$

M_A : numunenin molekül ağırlığı

X_m : molar duyarlık

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

μ : 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, T80⁺ marka UV/VIS spektrometresinde metanol, metanol-su ve metanol-dimetilsülfoksit (DMSO) çözücü karışımları kullanılarak, 200-900 nm aralığında kaydedildi.

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

4. Termik analiz çalışmalarında, SII-EXTAR-6000 TG/DTA termik analiz cihazı kullanılarak; TG ve DTA eğrileri aşağıda belirtilen şartlarda eşzamanlı 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. $\{[\text{Cu}(\text{ita})(\text{H}_2\text{O})(\text{viim})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ kompleksinin X-ışınları tek kristal verileri Giresun Üniversitesinde bulunan Agilent SuperNova difraktometresi ile MOK_α ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) ışınması kullanılarak CrysAlisPro [46] bilgisayar programı vasıtası ile toplandı ve artırıldı. $[\text{Co}(\text{ita})(2\text{-IPim})_2]_n$, $\{[\text{Cu}(\text{ita})(2\text{-IPim})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ ve $[\text{Cu}(\text{ita})(4\text{-Meim})_2]_n$ komplekslerinin X-ışınları tek kristal verileri ise Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü'nde grafit monokromatörlü

($\lambda=0,71073 \text{ \AA}$) STOE IPDS 2 difraktometresi ile yapıldı. 293 K'de veriler toplandı. SIR2011 [47] programı ile çözülen yapılar, SHELXL97 [48] programı ile en küçük kareler yöntemine (F^2) göre arıtıldı. Moleküler grafikler ise Mercury 3.0 grafik programı kullanılarak çizildi [49]. Verilerin incelenmesinde OLEX2 [50] kullanıldı.

2.3. Komplekslerin Sentezi

2.3.1. $[\text{Co}(\text{ita})(2\text{-IPim})_2]_n$ Kompleksinin Hazırlanması

0,26 g (2 mmol) itakonik asit 50 mL suda çözüldükten sonra 0,24 g (1 mmol) CoCl_2 tuzu ilave edildi. 2,85 olan çözeltinin pH'ı 0,8 M NaOH ile 6'ya ayarlandı. Karışıma 0,22 g (2 mmol) 2-izopropilimidazol ilave edilerek 5 saat manyetik karıştırıcı üzerinde karıştırıldı. Karışım süzildükten sonra kristallenmeye bırakıldı. 2 hafta sonra mor renkte kristaller ele geçti.

2.3.2. $\{[\text{Cu}(\text{ita})(2\text{-IPim})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ Kompleksinin Hazırlanması

0,781 g (6 mmol) itakonik asit 25 mL etanolde çözüldükten sonra içine 0,191 g (3 mmol) Cu tozu ilave edildi. Etanol buharlaşınca kadar ısıtılarak manyetik karıştırıcı üzerinde karıştırılmaya bırakıldı ve 25 mL su ilave edildi. 15 saat sonra 0,66 g (6 mmol) 2-izopropilimidazol ilave edildi ve karışım süzildükten sonra kristallenmeye bırakıldı. 4 hafta sonra mor menekşe renkli kristaller elde edildi.

2.3.3. $\{[\text{Cu}(\text{ita})(\text{H}_2\text{O})(\text{viim})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ Kompleksinin Hazırlanması

0,781 g (6 mmol) itakonik asit 20 mL suda çözüldükten sonra 0,191 g (3 mmol) Cu tozu ilave edildi. 50 °C'ye kadar ısıtılarak manyetik karıştırıcı üzerinde karıştırılmaya bırakıldı. H_2O_2 ilave edilerek $\text{Cu}^0 \rightarrow \text{Cu}^{+2}$ 'ye yükseltgendi. 5 saat sonra karışıma 6 mL alkolde çözülen 0,55 mL (6 mmol) 1-vinilimidazol ilave edildi. 1 saat sonra karışım süzüldü ve kristallenmeye bırakıldı. 2 hafta sonra mavi renkli kristaller elde edildi.

2.3.4. [Cu(ita)(4-Meim)₂]_n Kompleksinin Hazırlanması

0,26 g (2 mmol) itakonik asit 50 mL suda çözüldükten sonra içine 0,135 g (1 mmol) CuCl₂ tuzu ilave edildi. 0,8 M NaOH ile çözeltinin pH'sı 6'ya ayarlandı. Karışıma 0,16 g (2 mmol) 4-metilimidazol ilave edilerek 5 saat manyetik karıştırıcı üzerinde karıştırıldı. Karışım süzöldükten sonra kristallenmeye bırakıldı. 4 hafta sonra mavi renkte kristaller ele geçti.

3. ARAŞTIRMA BULGULARI

3.1. Manyetik Moment Ölçümleri

Komplekslerin manyetik moment ölçüm çalışmalarına ilişkin veriler Bohr Magnetonu (BM) cinsinden Tablo 3.1’de özetlenmiştir. Elde edilen verilerin kompleksler için belirlenen yapılar ile uyumlu oldukları belirlenmiştir.

Tablo 3.1 Komplekslerin manyetik moment verileri

Kompleksler	d elektronu sayısı	n tek e ⁻ sayısı	μ_s , hesaplanan (BM)	μ , deneysel (BM)
[Co(ita)(2-IPim) ₂] _n	d ⁷	3	3,87	3,25
{[Cu(ita)(2-IPim) ₂].2H ₂ O} _n	d ⁹	1	1,73	1,56
{[Cu(ita)(H ₂ O)(viim) ₂].3H ₂ O} _n	d ⁹	1	1,73	1,57
[Cu(ita)(4-Meim) ₂] _n	d ⁹	1	1,73	1,65

Teorik manyetik moment değerleri spin manyetik moment (μ_s) değerleridir. Manyetik moment çalışmaları sonucu hesaplanan μ değerleri sadece spin esaslı olup orbital katkısı içermemektedir. Bu nedenle hesaplanan ve bulunan μ değerleri arasında farklılıklar bulunmaktadır. Yapılardaki manyetik moment değerini belirleyen, merkezi metal iyonudur. Manyetik moment ölçüm çalışmaları sonucunda d⁷ yapılı Co(II) ve d⁹ yapılı Cu(II) komplekslerinin paramanyetik olduğu belirlenmiştir. [Co(ita)(2-IPim)₂]_n kompleksinin ölçülen manyetik moment değerinin üç tek elektrona karşılık gelmesi, bu kompleksin yüksek spin kompleksi olduğunu göstermiştir. Orbital katkısının bulunmadığı d⁹ yapılı tek elektrona sahip {[Cu(ita)(2-IPim)₂].2H₂O}_n, {[Cu(ita)(H₂O)(viim)₂].3H₂O}_n ve [Cu(ita)(4-Meim)₂]_n komplekslerinin hesaplanan ve deneysel manyetik moment değerleri birbirine oldukça yakın olarak bulunmuştur.

3.2. UV-VIS Çalışmaları

Sentezlenen $[\text{Co}(\text{ita})(2\text{-IPim})_2]_n$ ve $\{[\text{Cu}(\text{ita})(\text{H}_2\text{O})(\text{viim})_2].3\text{H}_2\text{O}\}_n$ komplekslerinin UV-VIS spektrumları metanol içinde $\{[\text{Cu}(\text{ita})(2\text{-IPim})_2].2\text{H}_2\text{O}\}_n$ kompleksinin metanol-DMSO karışımında $[\text{Cu}(\text{ita})(4\text{-Meim})_2]_n$ kompleksinin ise metanol-su karışımında 1×10^{-3} M çözeltileri hazırlanarak kaydedildi. Komplekslerin UV-VIS spektrumlarına ilişkin veriler Tablo 3.2’de özetlenmiştir. Ayrıca UV-VIS spektrumları Şekil 3.1-3.4’de verilmiştir.

Tablo 3.2 Komplekslerin UV-Vis verileri

Kompleksler	$\lambda_{\text{max}} (\text{nm}); \epsilon (\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1})^a$		
	Ligant	d-d	d-d geçişleri
$[\text{Co}(\text{ita})(2\text{-IPim})_2]_n$	246(2401)	524(94)	${}^4\text{T}_{1g} \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}$, ${}^4\text{T}_{1g} \rightarrow {}^4\text{A}_{2g}$, ${}^4\text{T}_{1g} \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{P})$
$\{[\text{Cu}(\text{ita})(2\text{-IPim})_2].2\text{H}_2\text{O}\}_n$	272(2141)	722(211)	$d_{xy}(b_{2g}) \rightarrow d_{x^2-y^2}(b_{1g})$
$\{[\text{Cu}(\text{ita})(\text{H}_2\text{O})(\text{viim})_2].3\text{H}_2\text{O}\}_n$	244(2791)	689(273)	$d_z^2(a_1) \rightarrow d_{x^2-y^2}(b_1)$
$[\text{Cu}(\text{ita})(4\text{-Meim})_2]_n$	210(941)	675(106)	$d_z^2(a_1) \rightarrow d_{x^2-y^2}(b_1)$

^a ϵ değerleri parantez içinde verilmiştir.

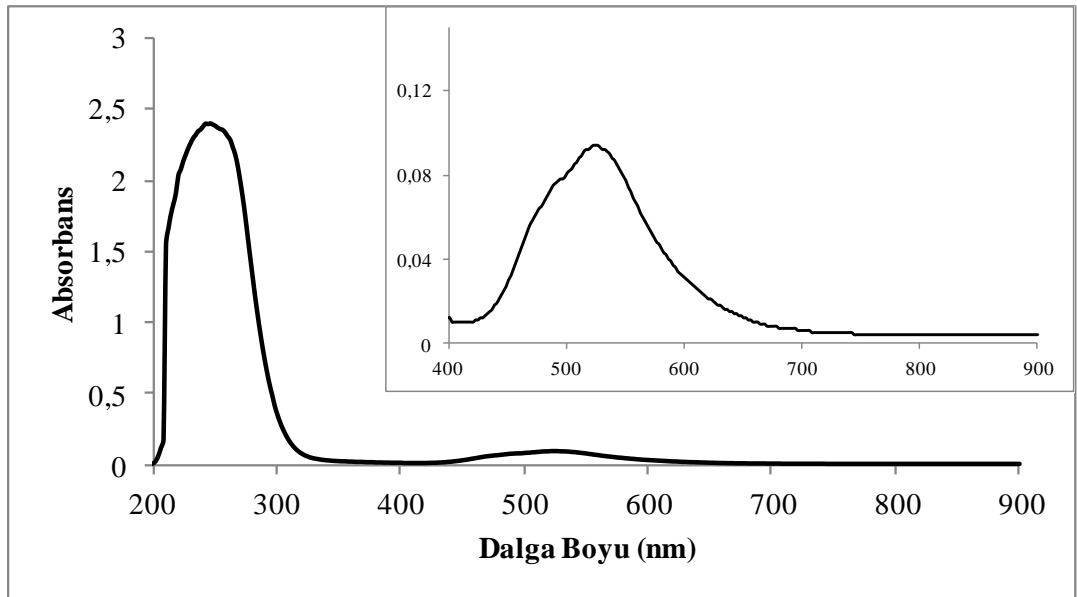
Komplekslerin UV-VIS spektrumları genel olarak değerlendirildiğinde, 210-272 nm aralığında ita, 2-IPim, viim, 4-Meim ligantlarına ait yüksek şiddetli $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine ait pikler ve 524-722 nm aralığında metalin d-d geçişlerine ait pikler görülmektedir. İkili ligant içeren komplekslerin UV bölgesindeki pikleri çoğu zaman içiçe geçmiş şekildedir. Bu nedenle Tablo 3.2’de verilen 240 nm civarındaki yüksek şiddetli pikler her iki ligantı da temsil etmektedir.

$[\text{Co}(\text{ita})(2\text{-IPim})_2]_n$ kompleksi d^7 yapılı bozunmuş oktahedraldir. Oktahedral geometrili d^7 yapılı kobalt(II) kompleksinin UV-VIS spektrumu alındığında literatürde yer alan orgel diyagramlarının incelenmesiyle ${}^4\text{T}_{1g} \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{P})$, ${}^4\text{T}_{1g} \rightarrow {}^4\text{A}_{2g}$

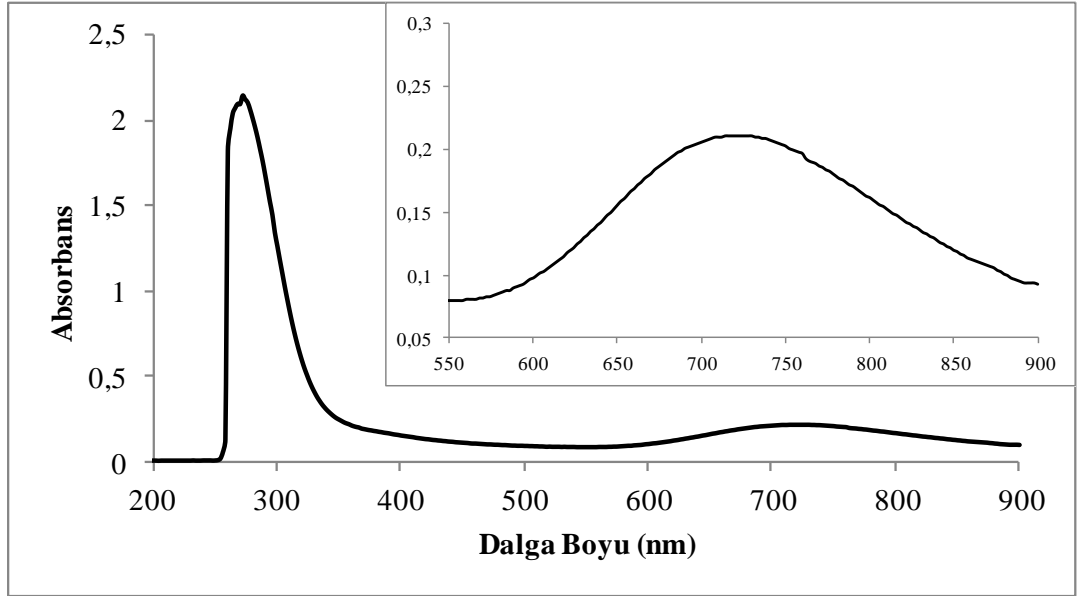
ve ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ geçişlerine ait üç pik gözlenmesi beklenir [51]. $[Co(ita)(2-IPim)_2]_n$ kompleksinin UV-VIS spektrumu incelendiğinde ise ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4A_{2g}$ geçişine ait pik 524 nm'de ($\epsilon=94 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) gözlenmiştir. Bu pikte gözlenen omuzun Jahn-Teller bozunmasından kaynaklandığı söylenebilir. Co(II) kompleksinde gözlenmesi beklenen ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$ geçişine ait pikin UV bölgeye kaydığı ve ligant bandının altında kaldığı, ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ geçişine ait pikin ise IR bölgeye kaydığı için gözlenemediği düşünülmektedir.

$\{[Cu(ita)(2-IPim)_2].2H_2O\}_n$ kompleksi d^9 elektronik yapılı, kare düzlem geometrilidir. Literatürde yer alan bakır(II) komplekslerinin UV-VIS spektrumu incelendiğinde VIS bölgede d-d geçişine ait tek pik gözlenir [51]. Bu komplekse ait UV-VIS spektrumunda 722 nm'de ($\epsilon=211 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) gözlenen d-d geçişi $d_{xy}(b_{2g}) \rightarrow d_{x^2-y^2}(b_{1g})$ orbitalleri arasında gerçekleşmektedir.

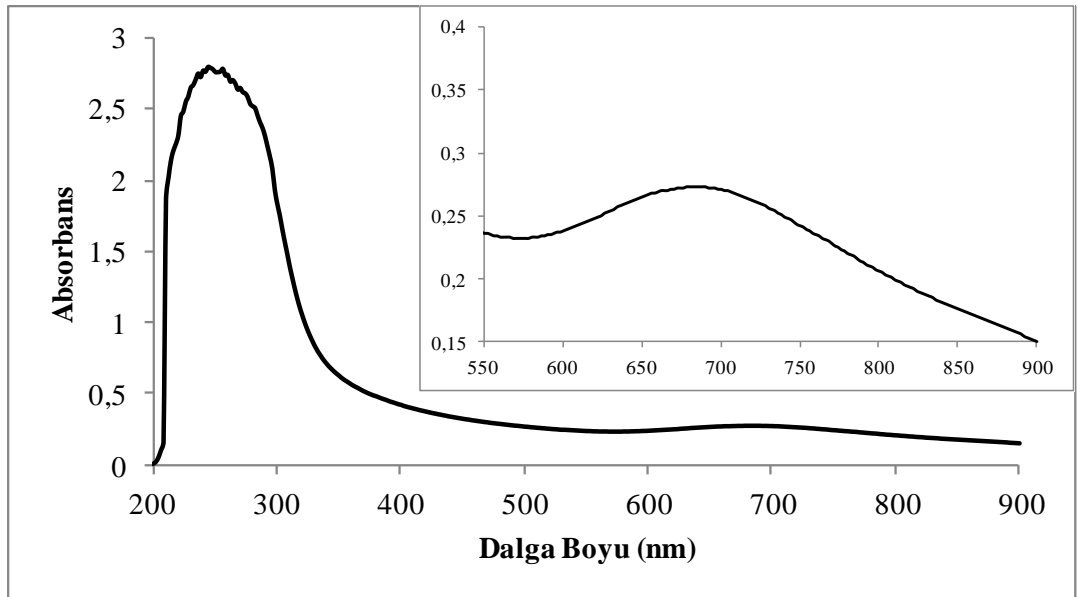
$\{[Cu(ita)(H_2O)(viim)_2].3H_2O\}_n$, $[Cu(ita)(4-Meim)_2]_n$ kompleksleri d^9 elektronik yapılı karepiramit geometrilidir. Beklenen d-d geçişi $d_z^2(a_1) \rightarrow d_{x^2-y^2}(b_1)$ orbitalleri arasında mümkün olacaktır. Komplekslerin UV-VIS spektrumları alındığında metalin d-d geçişine ait pikler sırasıyla 689 nm ($\epsilon=273 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) ve 675 nm'de ($\epsilon=106 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) gözlenmiştir.



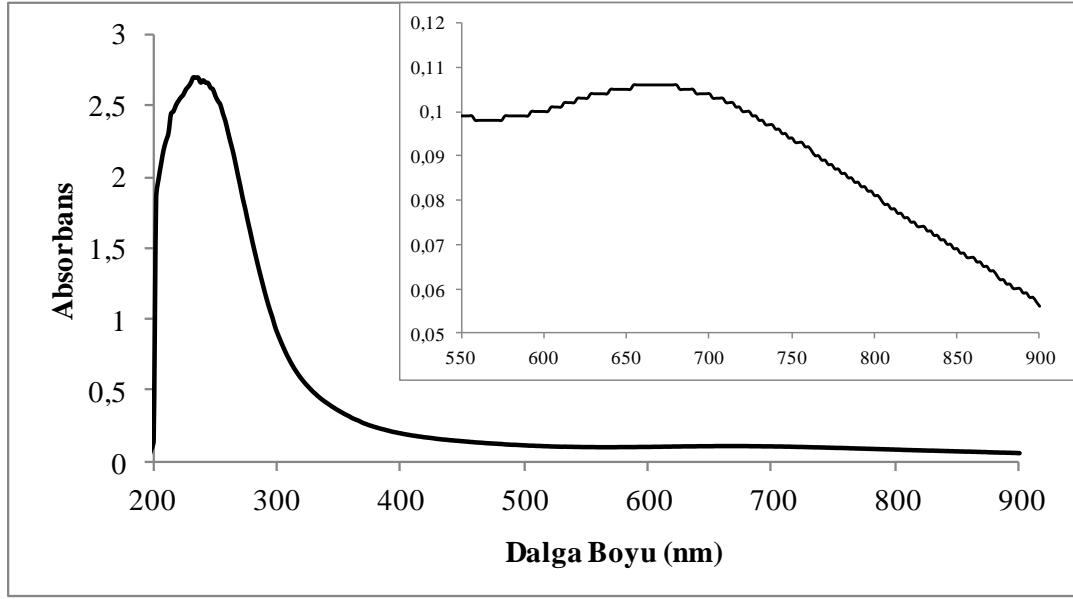
Şekil 3.1 $[Co(ita)(2-IPim)_2]_n$ kompleksinin UV-VIS spektrumu



Şekil 3.2 {[Cu(ita)(2-IPim)₂].2H₂O}_n kompleksinin UV-VIS spektrumu



Şekil 3.3 {[Cu(ita)(H₂O)(viim)₂].3H₂O}_n kompleksinin UV-VIS spektrumu



Şekil 3.4 [Cu(ita)(4-Meim)₂]_n kompleksinin UV-VIS spektrumu

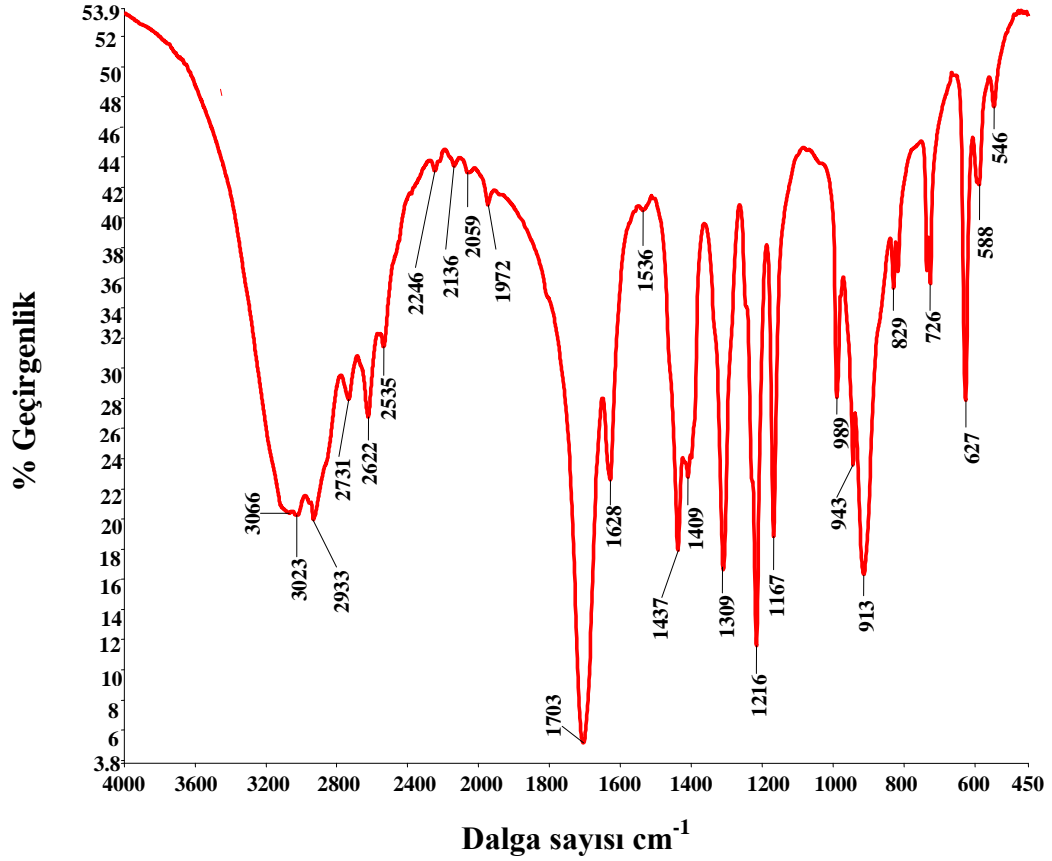
3.3. IR Spektroskopisi Çalışmaları

Komplekslerin IR spektrumları incelenip karakteristik absorpsiyon bandları belirlenerek, komplekslerin yapılarıyla spektrumlar arasındaki ilişki incelendi. İtakonik asitin IR spektrumu Şekil 3.5’de, komplekslerin IR spektrumları ise Şekil 3.6-3.9’da verilmiştir. IR spektrumlarından elde edilen önemli gerilme titreşimlerine ait frekans (cm^{-1}) değerleri Tablo 3.3’de özetlenmiştir.

Karboksilli asitlerin IR spektrumları incelendiğinde $3300\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde, genellikle merkezi 3000 cm^{-1} olan, çok geniş ve şiddetli O-H gerilme titreşimlerine ait absorpsiyon bandı görünür. İtakonik asitin IR spektrumu incelendiğinde O-H gerilme titreşimine ait yayvan pikin 3023 cm^{-1} ’de geldiği görülmüştür. Daha zayıf C-H gerilme titreşimleri ise 2933 cm^{-1} ’de gözlenmiştir.

Karboksilik asitlerin IR spektrumlarında en şiddetli pik $1750\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$ ’de gelen C=O asimetric gerilme titreşimine aittir. $1650\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ ’de daha zayıf C=O simetric gerilme titreşimi gelmektedir. İtakonik asitin IR spektrumunda C=O asimetric gerilme titreşimi 1703 cm^{-1} ’de simetric gerilme titreşimi ise 1628 cm^{-1} ’de gelmiştir (Şekil 3.5).

Karboksilli asitlerin 1320-1280 cm^{-1} IR spektrum aralığında gelen pik C-O gerilme titreşimine aittir. Bu pik itakonik asitte 1216 cm^{-1} 'de gözlenmiştir (Şekil 3.5).



Şekil 3.5 İtakonik asitin IR spektrumu

İmidazol türevi ligantların N-H gerilme titreşimlerine ait pikler spektrumun 3195-3111 cm^{-1} aralığında, C=N gerilme titreşimlerine ait pikler ise 1650-1630 cm^{-1} aralığında gözlenmiştir.

Tablo 3.3 Ligantların ve komplekslerin IR spektrum verileri

	NH- imd	OH- ita	OH	$\nu_{\text{arom}}(\text{CH})$	$\nu_{\text{alifa}}(\text{CH})$	$\nu_{\text{asym}}(\text{COO})$	$\nu_{\text{sym}}(\text{COO})$
İTA	-	3023		-	2933	1703	1628
2-İPİM	3140	-	-	3112-3036	2971- 2828	-	-
Viim	3111	-	-	3004	2874- 2816	-	-
4-Meim	3195	-	-	3118	2980- 2867	-	-
1.Kompleks	3422	-	-	3124-3004	2971- 2880	1566	1490
2.Kompleks	3132	-	3436	3065	2970- 2916	1565	1506
3.Kompleks	3126	-	3436	3048-3008	2947- 2908	1593	1532
4.Kompleks	3422	-	-	3167-3017	2923- 2905	1591	1501

Komplekslerin IR spektrumları incelendiğinde itakonik asitin 3023 cm^{-1} 'de gözlenen O-H gerilme titreşimine ait pikin kaybolması, komplekslerde itakonik asitin kompleksleşme esnasında asidik protonunu kaybettiğini ve komplekslerde anyonik olarak yer aldığını göstermektedir.

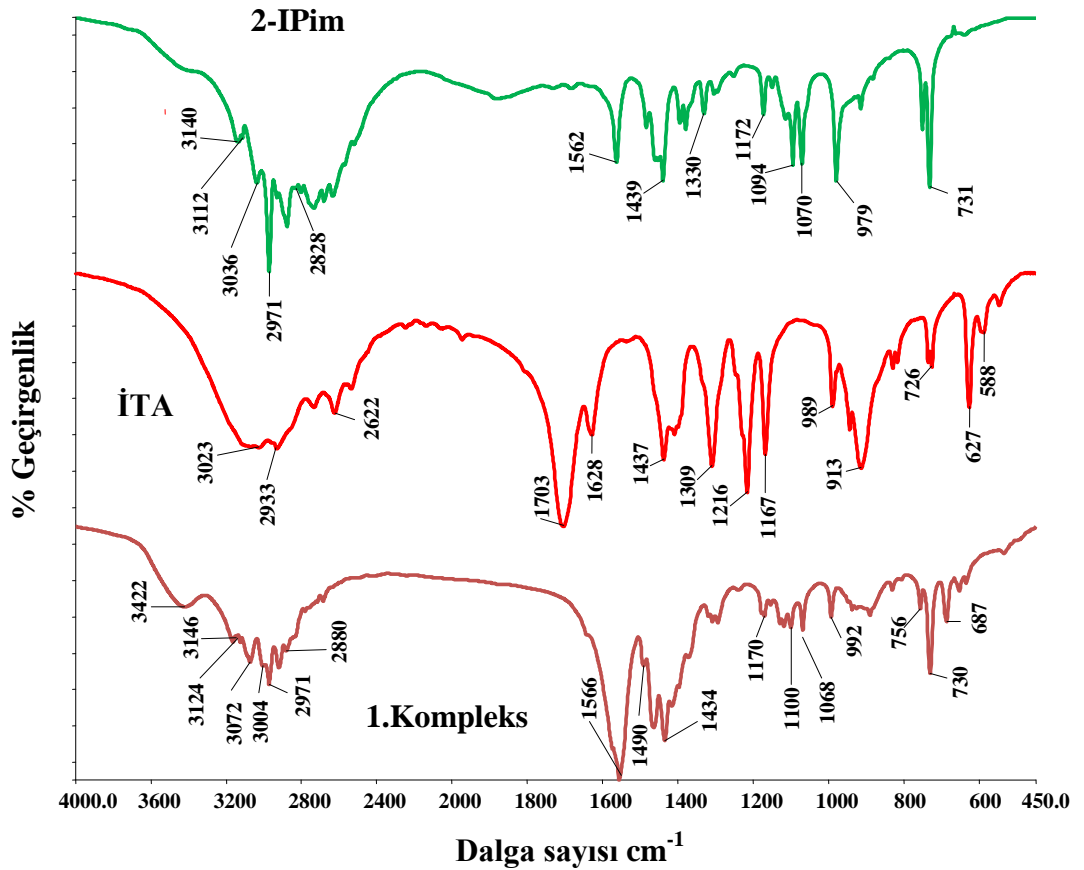
Karboksilat grubu içeren ligantlarla yapılan çalışmalar, karboksil gruplarının çevrelerinin kompleks oluşumuyla değiştiğini ve karbon-oksijen bağının gerilme titreşimlerine ait frekanslarda kaymalar olduğunu göstermiştir [52]. Sentezlenen komplekslerde de ita ligantına ait $\nu_{\text{asim}}(\text{COO})$ ve $\nu_{\text{sim}}(\text{COO})$ titreşimlerinin koordinasyon nedeni ile düşük frekanslara kaydıkları belirlenmiştir.

Komplekslerde yer alan imidazol türevi ligantların metal atomuna, çifte bağlı halka azotundan koordine olmaları nedeni ile C=N gerilme titreşim frekanslarının düşük dalga sayısına kaydığı ve koordine olmuş ita ligantlarının C=O gerilme titreşimi ile üst üste çakıştığı tahmin edilmektedir.

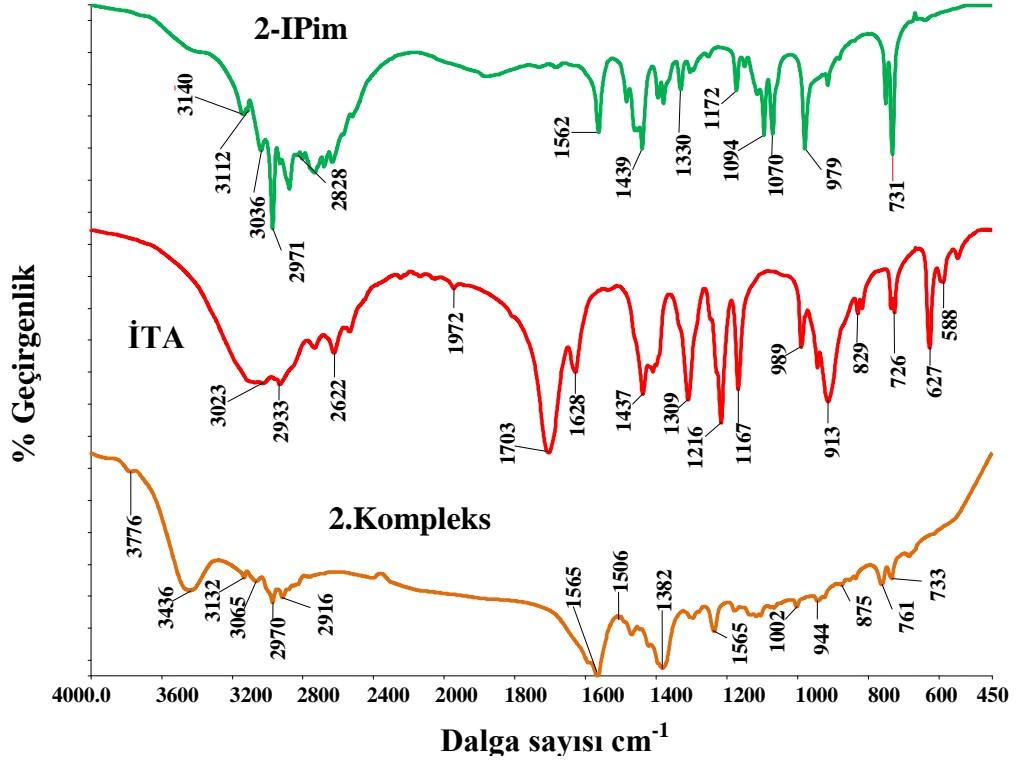
$\{[\text{Cu}(\text{ita})(2\text{-IPim})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ ve $\{[\text{Cu}(\text{ita})(\text{H}_2\text{O})(\text{viim})_2]\cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ komplekslerinin IR spektrumunda 3436 cm^{-1} 'deki yayvan band H_2O 'ya aittir. $[\text{Co}(\text{ita})(2\text{-IPim})_2]_n$ ve $[\text{Cu}(\text{ita})(4\text{-Meim})_2]_n$ komplekslerinin IR spektrumunda 3422 cm^{-1} 'de gözlenen yayvan band ise 2-IPim ve 4-Meim ligantlarının N-H grubunun hidrojen bağına katılmasından ileri gelmektedir.

Tüm komplekslerde $3167\text{-}3004\text{ cm}^{-1}$ aralığında aromatik C-H gerilme titreşimleri ile imidazol türevi ligantların N-H gerilme titreşimlerine ait pikler gözlenmektedir. Alifatik C-H titreşimleri ise $2980\text{-}2816\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenmiştir.

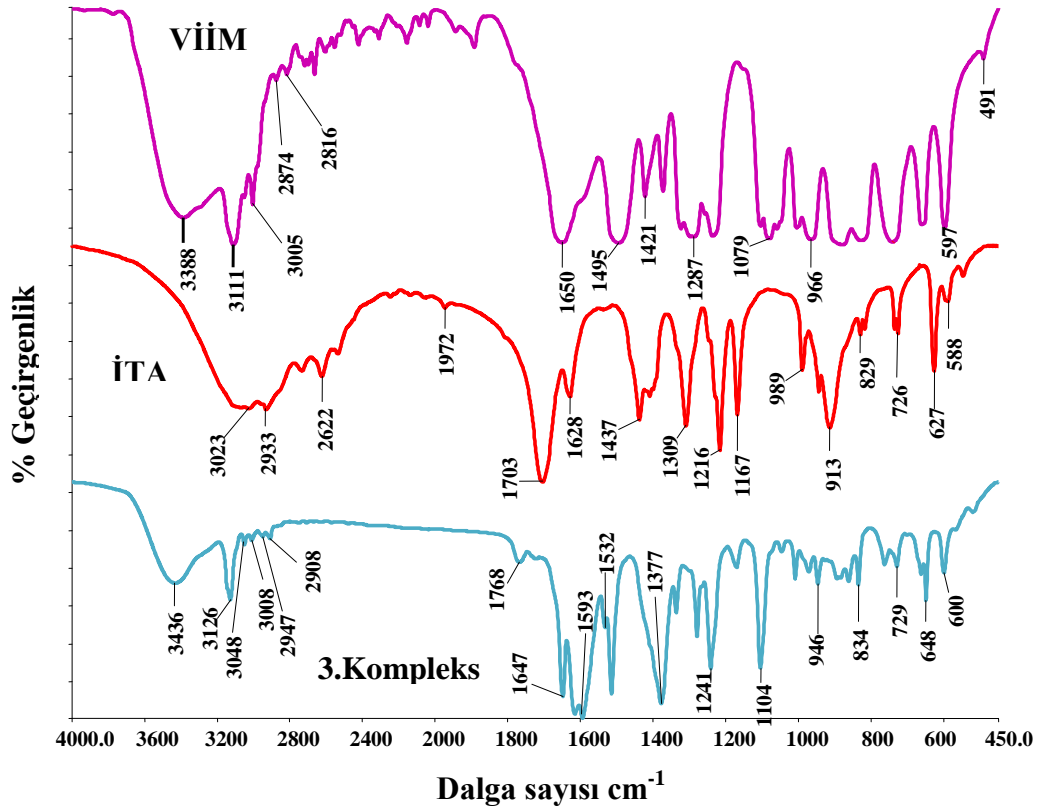
Komplekslerdeki $450\text{-}650\text{ cm}^{-1}$ bölgesindeki daha zayıf piklerin, M-N ve M-O gerilme titreşimlerine ait olduğu düşünülmektedir. Kesin sonuçlar X-ışını tek kristal çalışmalarıyla Bölüm 3.5'de ortaya konmuştur.



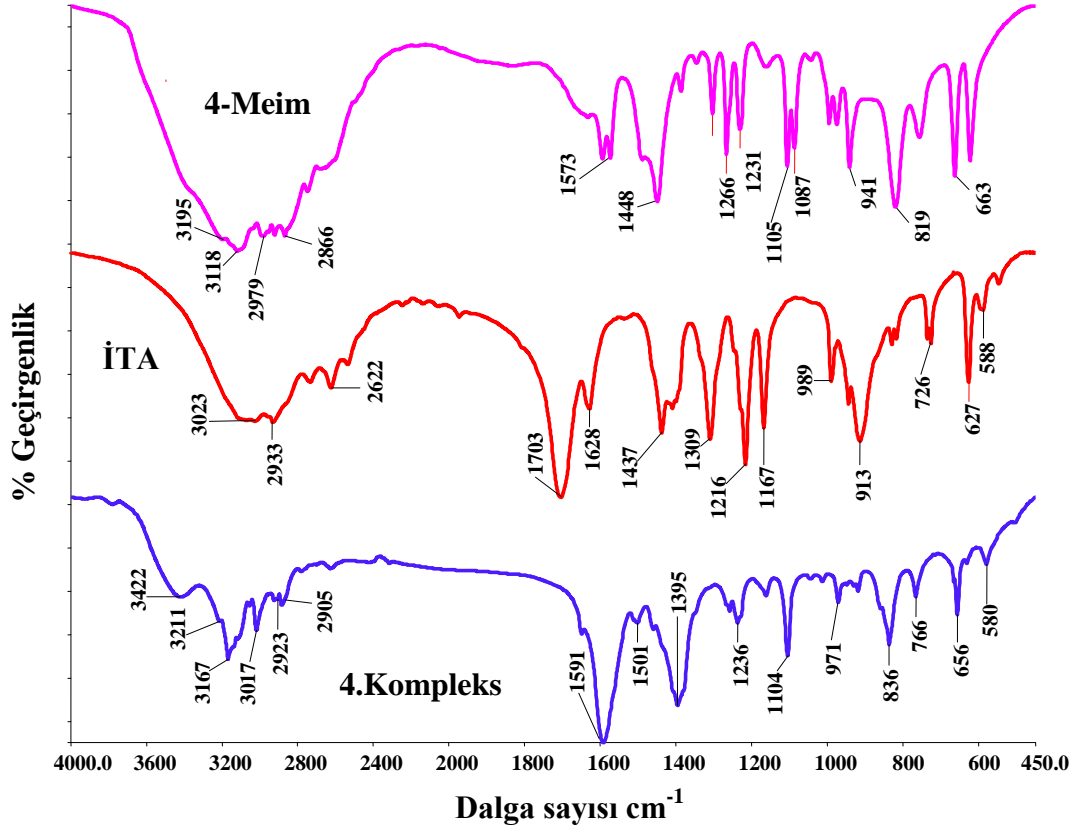
Şekil 3.6 $[\text{Co}(\text{ita})(2\text{-IPim})_2]_n$ kompleksinin IR spektrumu



Şekil 3.7 $\{[\text{Cu}(\text{ita})(2\text{-IPim})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ kompleksinin IR spektrumu



Şekil 3.8 $\{[\text{Cu}(\text{ita})(\text{H}_2\text{O})(\text{viim})_2]\cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ kompleksinin IR spektrumu



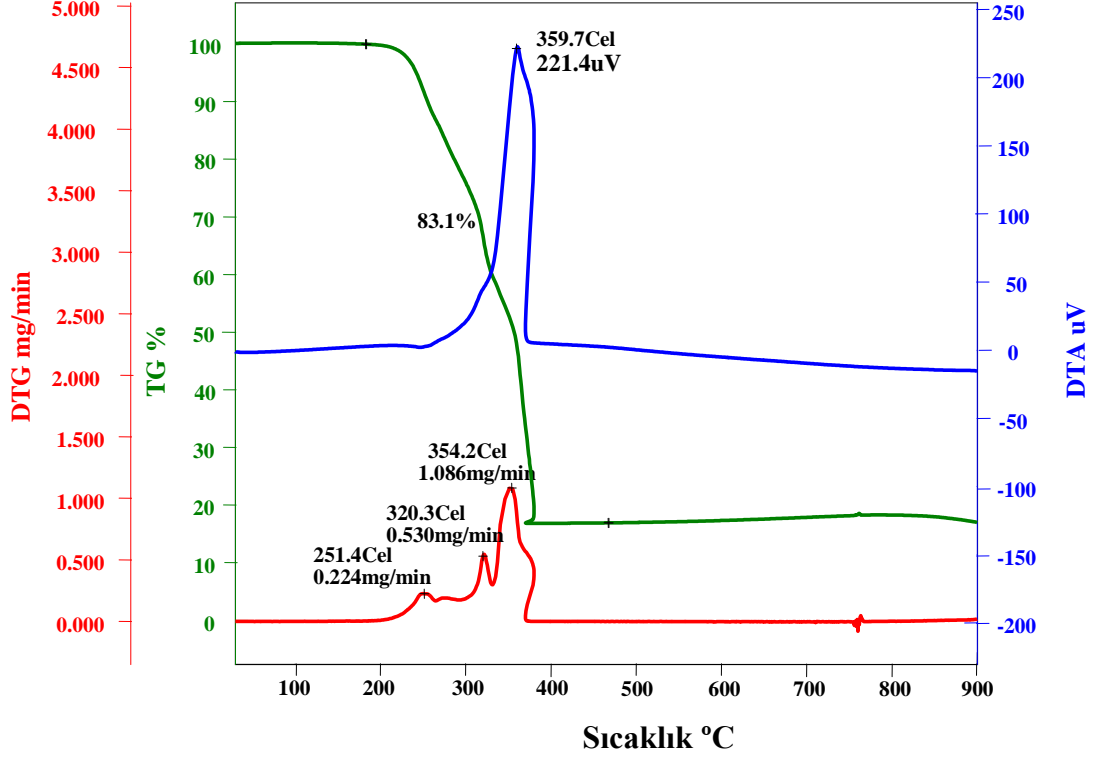
Şekil 3.9 [Cu(ita)(4-Meim)₂]_n kompleksinin IR spektrumu

3.4. Termik Analiz Çalışmaları

Sentezlenen komplekslerinin eş zamanlı TG ve DTA eğrileri Bölüm 2.2’de verilen şartlarda kaydedildi. Komplekslerin termik analiz eğrilerinden elde edilen termoanalitik sonuçlar Tablo 3.4’de özetlenmiştir. Sentezlenen komplekslerin termik analiz eğrileri ise sırasıyla Şekil 3.10 – 3.13’de verilmiştir.

3.4.1. [Co(ita)(2-IPim)₂]_n kompleksi

[Co(ita)(2-IPim)₂]_n kompleksi, termik analiz eğrilerinden Şekil 3.10’da görüldüğü gibi tek basamakta bozunmaktadır. Kompleks 182 °C’ye kadar kararludur. 183-467 °C sıcaklık aralığında, 2-IPim ve ita ligantları yapıdan uzaklaşmaktadır. Ekzotermik olarak gerçekleşen bozunma, DTA eğrisinde 360 °C’ye karşılık gelmektedir. Son bozunma ürünü olarak CoO ele geçmektedir. Toplam kütle kaybı % 83,1’dir (teorik = % 81,6).

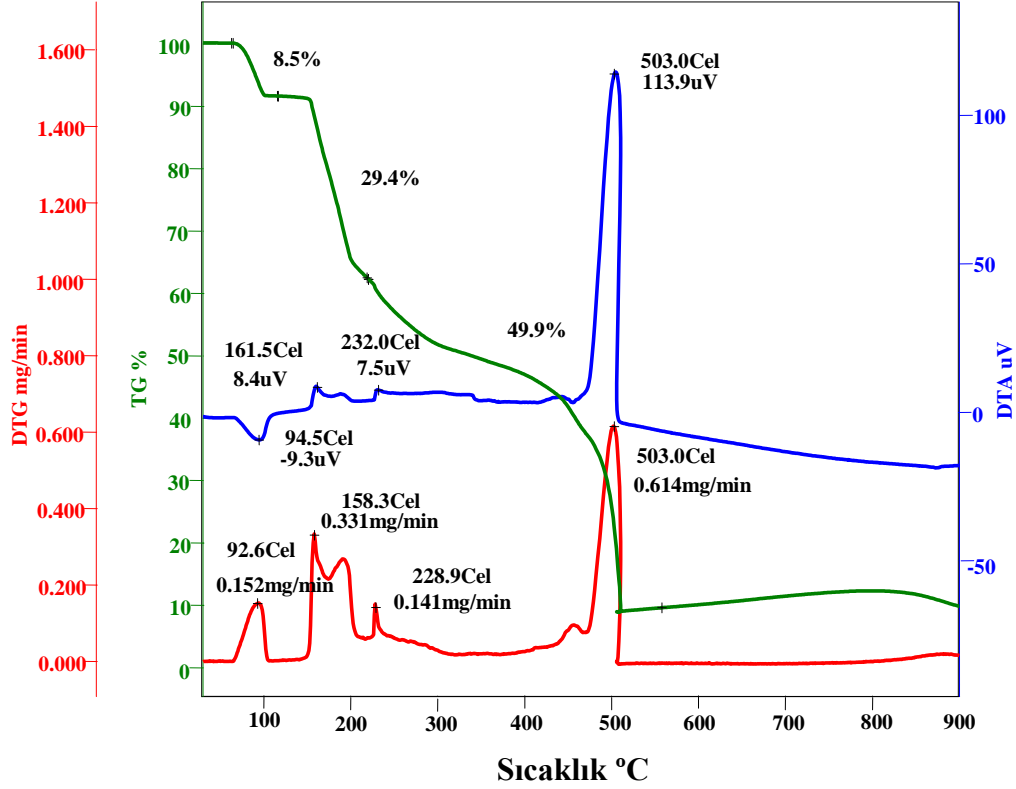


Şekil 3.10 [Co(ita)(2-IPim)₂]_n kompleksinin termik analiz eğrileri

3.4.2. {[Cu(ita)(2-IPim)₂].2H₂O}_n kompleksi

{[Cu(ita)(2-IPim)₂].2H₂O}_n kompleksine ait termik analiz eğrileri incelendiğinde kompleksin üç basamakta bozunduğu görülmektedir (Şekil 3.11). 63-116 °C aralığında, 1 mol kristal suyu yapıdan uzaklaşmaktadır. Endotermik olarak gerçekleşen bozunma, DTA eğrisinde 95 °C'ye karşılık gelmektedir (teorik = % 8,0, deneysel = % 8,5).

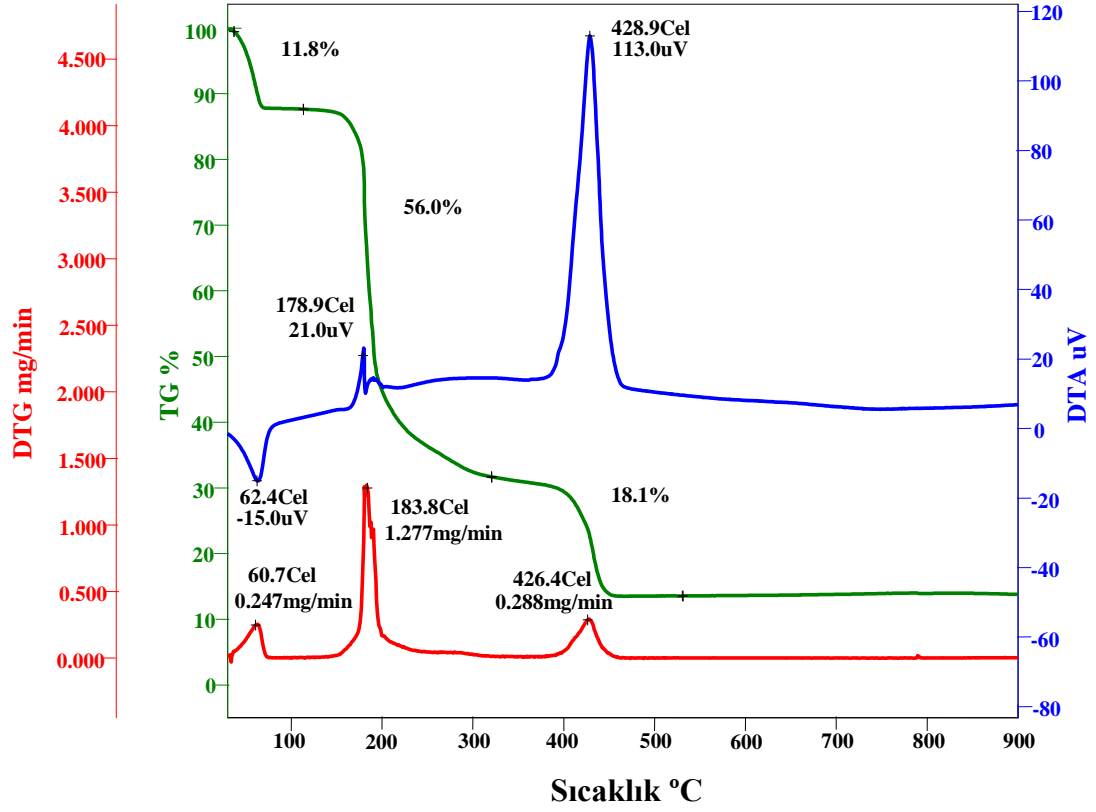
Takip eden basamaklarda ard arda 2-IPim ve ita ligantları, 150-220 °C (DTA_{maks.} = 161 °C) ve 221-601 °C sıcaklık aralıklarında aşırı ekzotermik olarak yapıdan uzaklaşmaktadır (DTA_{maks.} = 503 °C). Bu basamaklara ilişkin toplam kütle kaybı % 81,6'dır. Son bozunma ürünü olarak metalik bakırın kaldığı söylenebilir. Toplam kütle kaybında teorik ve deneysel değerler uyumludur (teorik = % 85,8 deneysel = % 87,8).



Şekil 3.11 {[Cu(ita)(2-IPim)₂].2H₂O}_n kompleksinin termik analiz eğrileri

3.4.3. {[Cu(ita)(H₂O)(viim)₂].3H₂O}_n kompleksi

{[Cu(ita)(H₂O)(viim)₂].3H₂O}_n kompleksinin bozunması, termik analiz eğrilerinden Şekil 3.12’de görüldüğü gibi üç basamakta gerçekleşmektedir. 37-113 °C aralığında, 3 mol kristal suyu yapıdan uzaklaşmaktadır. Endotermik olarak gerçekleşen bozunma, DTA eğrisinde 62 °C’ye karşılık gelmektedir (teorik = % 11,9, deneysel = % 11,8). Takip eden basamakta, akua ligantı, viim ligantı ve ita ligantının bir kısmı, 114-321 °C sıcaklık aralığında ekzotermik olarak yapıdan uzaklaştığı söylenebilir (DTA_{maks.} = 179 °C, deneysel = % 56,0). 322-530 °C aralığındaki üçüncü basamakta ise kalan organik kısım aşırı ekzotermik olarak yanmıştır (DTA_{maks.} = 429 °C). Son bozunma ürünü olarak metalik bakırın kaldığı söylenebilir. Toplam kütle kaybında teorik ve deneysel değerler uyumludur (teorik = % 86,0, deneysel = % 85,9).

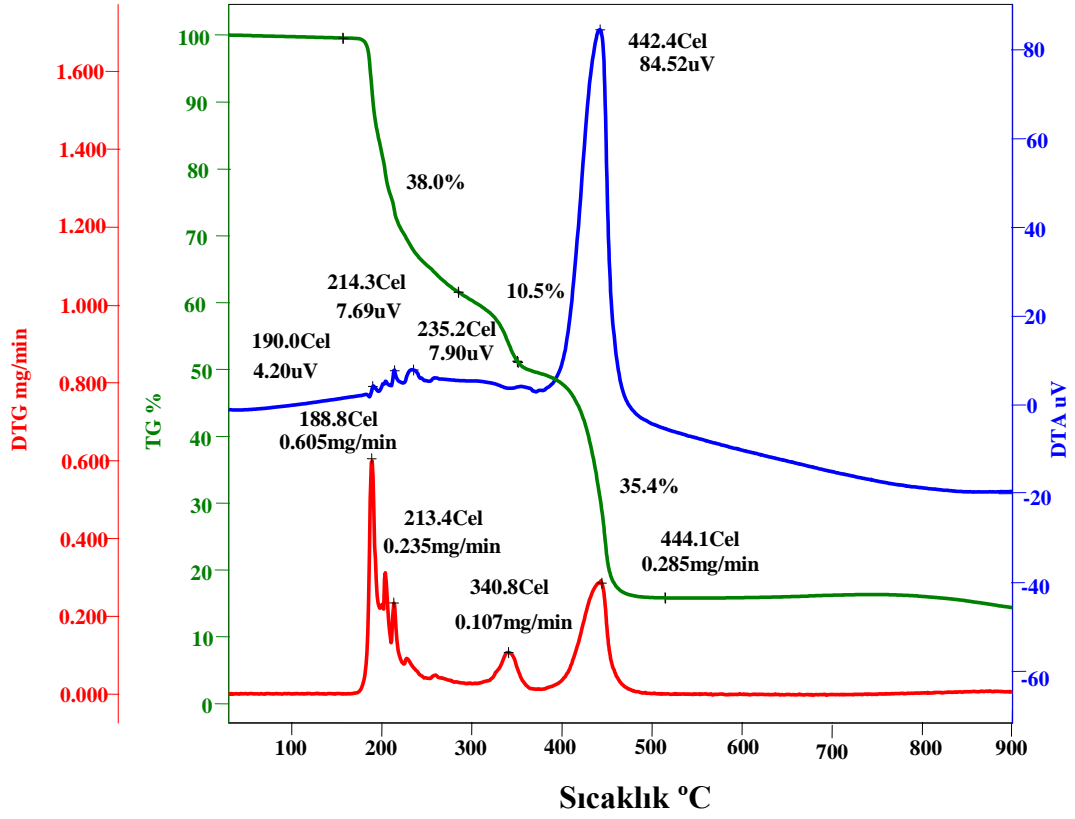


Şekil 3.12 $\{[\text{Cu}(\text{ita})(\text{H}_2\text{O})(\text{viim})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ kompleksinin termik analiz eğrileri

3.4.4. $[\text{Cu}(\text{ita})(4\text{-Meim})_2]_n$ kompleksi

$[\text{Cu}(\text{ita})(4\text{-Meim})_2]_n$ kompleksi, termik analiz eğrileri incelendiğinde üç basamakta bozunduğu görülmektedir (Şekil 3.13). Kompleksin 156 °C'ye kadar kararlı olup 157-285 °C, 286-350 °C ve 351-514 °C aralıklarında, 4-Meim ve ita ligantlarının ekzotermik olarak yapıdan uzaklaştığı belirlenmiştir. Bu basamaklara ait $\text{DTA}_{\text{maks.}}$ değerleri sırasıyla 214 °C, 235 °C ve 442 °C'dir.

Son bozunma ürünü olarak metalik bakırın kalmasına göre yapılan hesaplamada teorik değer % 17,8 olarak hesaplanmıştır ve deneysel değerle (% 16,1) uyum içindedir.



Şekil 3.13 [Cu(ita)(4-Meim)₂]_n kompleksinin termik analiz eğrileri

Komplekslerin susuz hallerinin bozunma basamaklarına ait ilk DTG_{maks.} sıcaklıkları dikkate alındığında termal kararlılık sırasının [Co(ita)(2-IPim)₂]_n (1) (251°C) > [Cu(ita)(4-Meim)₂]_n (4) (189°C) > {[Cu(ita)(H₂O)(viim)₂].3H₂O}_n (3) (184°C) > {[Cu(ita)(2-IPim)₂].2H₂O}_n (2) (158°C) şeklinde olduğu önerilmektedir.

Tablo 3.4 Komplekslerin TG ve DTA eğrilerinden elde edilen termoanalitik veriler

Kompleksler	Boz. Bas.	Sıcaklık Aralığı (°C)	DTA _{max} (°C) ^a	Kütle Kaybı (%)		Toplam Kütle Kaybı (%)		Kalan Ürün
				Deneysel	Teorik	Deneysel	Teorik	
[Co(ita)(2-IPim) ₂] _n	1	183-467	360(-)	83,1	81,6	83,1	81,6	CoO
{[Cu(ita)(2-IPim) ₂].2H ₂ O} _n	1	63-116	95(+)	8,5	8,0	87,8	85,8	[Cu(ita)(2-IPim)] - Cu
	2	150-220	161(-)	29,4	-			
	3	221-601	503(-)	49,9	-			
{[Cu(ita)(H ₂ O)(viim) ₂].3H ₂ O} _n	1	37-113	62(+)	11,8	11,96	85,9	86,0	[Cu(ita)(H ₂ O)(viim) ₂] - Cu
	2	114-321	179(-)	56,0	-			
	3	322-530	429(-)	18,1	-			
[Cu(ita)(4-Meim) ₂] _n	1	157-285	214(-)	38,0	-	83,9	82,2	- - Cu
	2	286-350	235(-)	10,5	-			
	3	351-514	442(-)	35,4	-			

^a(+):Endotermik, (-):Ekzotermik

3.5. X-Işınları Tek Kristal Çalışmaları

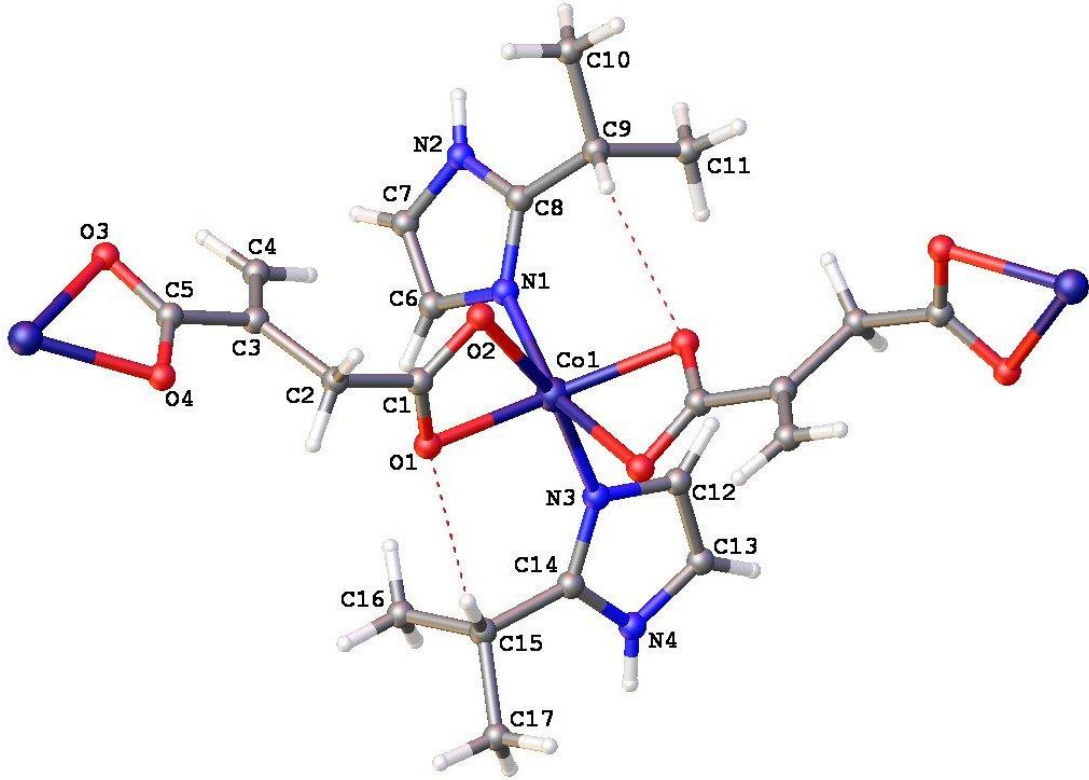
Sentezlenen komplekslere ait kristalografik veriler Tablo 3.5’de verilmiştir.

Tablo 3.5 Komplekslere ait kristalografik veriler

	1.Kompleks	2.Kompleks	3.Kompleks	4.Kompleks
Kimyasal Formül	C ₁₇ H ₂₄ N ₄ O ₄ Co	C ₁₇ H ₂₈ CuN ₄ O ₆	C ₁₅ H ₂₄ CuN ₄ O ₈	C ₁₃ H ₁₆ CuN ₄ O ₄
Moleküler Ağırlık	407,33	447,97	451,92	355,84
Sıcaklık	293(2) K	293(2) K	293(2) K	293(2) K
Dalga Boyu	0,71073 Å	0,71073 Å	0,71073 Å	0,71073 Å
Kristal Sistemi	Monoklinik	Ortorombik	Monoklinik	Monoklinik
Uzay grubu	P2 ₁ /c	Pnna	P2 ₁ /n	P2 ₁ /c
Birim Hücre Boyutları	a = 9,815(10)Å	a = 17,808 Å	a = 10,642(5) Å	a = 11,305(6) Å
	b = 14,817(8) Å	b = 10,832 Å	b = 12,664(5) Å	b = 10,466(6) Å
	c = 16,864(14) Å	c = 11,407 Å	c = 15,666(7) Å	c = 13,615(8) Å
	β = 123,085(6)	β = 90,00°	β = 97,958(5)°	β = 110,207(4)
Birim Hücre Hacmi	2054,8(3) Å ³	2200,3 Å ³	2091,0(16) Å ³	1511,7(15) Å ³
Birim Hücredeki Molekül Sayısı	4	4	4	4
Hesaplanan Yoğunluk	1,317 mg/m ³	1,352 mg/m ³	1,436 mg/m ³	1,563 mg/m ³
Soğurma Katsayısı	0,862 mm ⁻¹	1,030 mm ⁻¹	1,092 mm ⁻¹	1,468 mm ⁻¹
F(000)	852,0	940,0	940,0	732,0
Kristal Boyutları	0,34 x 0,20 x 0,08 (mm)	0,290 x 0,182 x 0,025 mm	0,290 x 0,182 x 0,025 mm	0,50 x 0,26 x 0,03 mm
Veri Toplanan θ aralığı	3,98 - 53	5,66 – 55,06°	6,88 – 61,02°	5,04 - 53
h, k, l Aralığı	-10 ≤ h ≤ 12, -18 ≤ k ≤ 18, -21 ≤ l ≤ 21	-23 ≤ h ≤ 23, -14 ≤ k ≤ 14, -14 ≤ l ≤ 14	-15 ≤ h ≤ 15, -18 ≤ k ≤ 16, -15 ≤ l ≤ 22	-14 ≤ h ≤ 14, -12 ≤ k ≤ 13, -17 ≤ l ≤ 15
Toplanan Yansıma Sayısı	25357	12232	11730	7824
Bağımsız Yansıma Sayısı	4266 [R(int) = 0,1039]	1812 [R(int) = 0,0687]	6321 [R(int) = 0,0219]	3076 [R(int) = 0,0518]
Soğurma düzeltmesi	İntegrasyon			
Aritım Yöntemi	En Küçük Kareler Yöntemi F ²			
Veri/ restraints / parametreler	4266 / 0 / 239	1812 / 0 / 59	6321 / 0 / 263	3076 / 0 / 235
Uyumluluk(F²)	1,101	1,064	1,022	0,990
Nihai R indisi [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0738, wR2 = 0,1339	R1 = 0,0857, wR2 = 0,2377	R1 = 0,0593, wR2 = 0,1621	R1 = 0,0346, wR2 = 0,0790
R indisi (bütün veriler)	R1 = 0,1320, wR2 = 0,1554	R1 = 0,1090, wR2 = 0,2654	R1 = 0,0893, wR2 = 0,1878	R1 = 0,0470, wR2 = 0,0832
En yüksek artık ve eksik elektron yoğunluğu	0,58 and -0,40e.Åg ⁻³	1,15 ve -0,80e.Åg ⁻³	2,29 ve -0,61 e.Åg ⁻³	0,36 and -0,23e.Åg ⁻³

3.5.1. [Co(ita)(2-IPim)₂]_n kompleksi

Kompleksin kristal verileri Tablo 3.5’de, seçilmiş bağ uzunlukları ve açıları Tablo 3.6’da verilmiştir. Kompleksin moleküler yapısı Şekil 3.14’de, polimerik yapısı Şekil 3.15’de, hidrojen bağları Şekil 3.16’de ve paketlenme şekli Şekil 3.17’de gösterilmiştir.

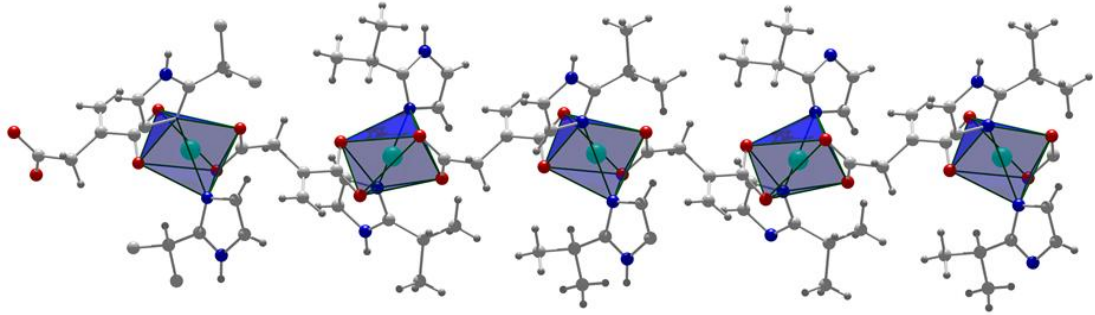


Şekil 3.14 [Co(ita)(2-IPim)₂]_n kompleksinin moleküler yapısı

[Co(ita)(2-IPim)₂]_n kompleksi, iki ita ligantından gelen dört oksijen atomu ve iki 2-IPim ligantından gelen iki azot atomunun kobalt(II) iyonuna koordine olmasıyla oluşmuştur (Şekil 3.14). Koordinasyon merkezi kobalt(II) bozulmuş oktahedral geometrilidir. Jahn Teller etkisi nedeniyle Co1-O2 ve Co1-O3ⁱⁱ bağları (2,310(3) Å ve 2,330(3) Å), Co1-N1, Co1-N3, Co1-O1 ve Co1-O4ⁱⁱ bağlarından (sırasıyla 2,062(4) Å, 2,050(4) Å, 2,081(3) Å ve 2,083(3) Å) daha uzundur.

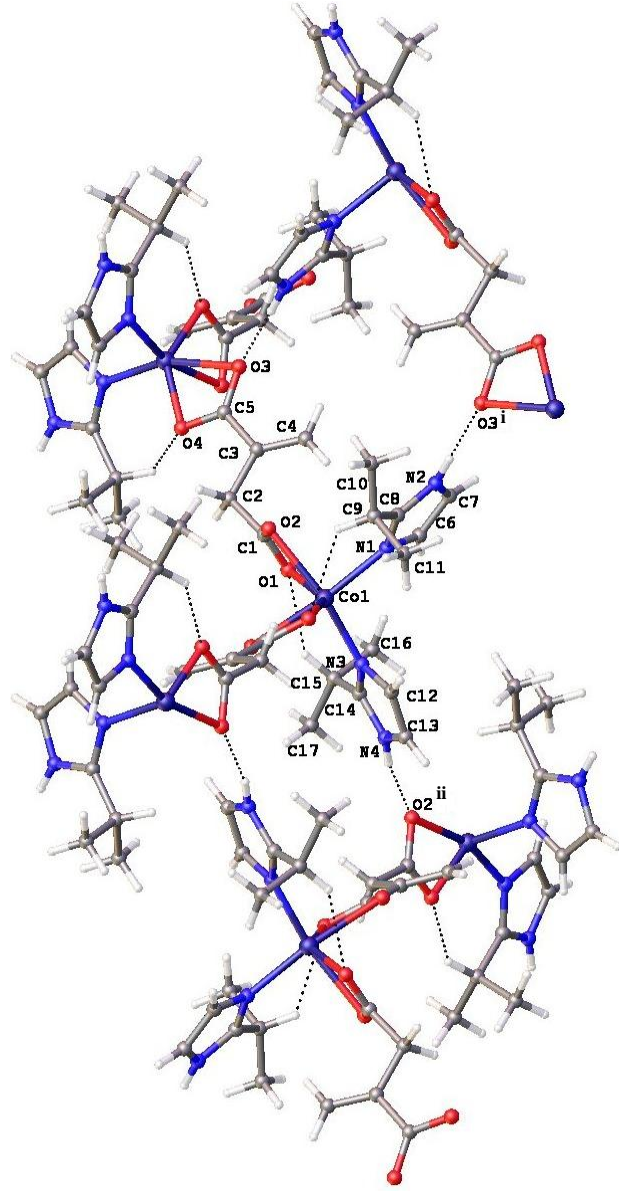
Polimerik yapı içerisinde 2-IPim ligantlarının C9 ve C15 atomları, ita ligantlarının O4ⁱ ve O1 atomları ile molekül içi C-H...O hidrojen bağı yapmaktadır. Molekül içi C9-H9...O4ⁱ ve C15-H15...O1 bağlarında H...O uzaklıkları 2,49 Å'dur.

2-IPim ligantları N atomları üzerinden metale tek dişli olarak koordine olmakta ve [Co(2-IPim)₂] kompleks birimlerini oluşturmaktadır. Yapıda ita ligantları dianyonik karboksilat oksijenleri ile çift dişli köprü ligant olarak yer almakta ve x, n+y, z ve 1-x, n+1/2+y, 1/2-z simetrilerinde yerleşen [Co(2-IPim)₂] kompleks birimlerini birbirine bağlamakta böylece b eksenine paralel uzanan tek boyutlu polimerik yapıyı oluşturmaktadır (Şekil 3.15).



Şekil 3.15 [Co(ita)(2-IPim)₂]_n kompleksinin b eksenine paralel polimerik yapısı

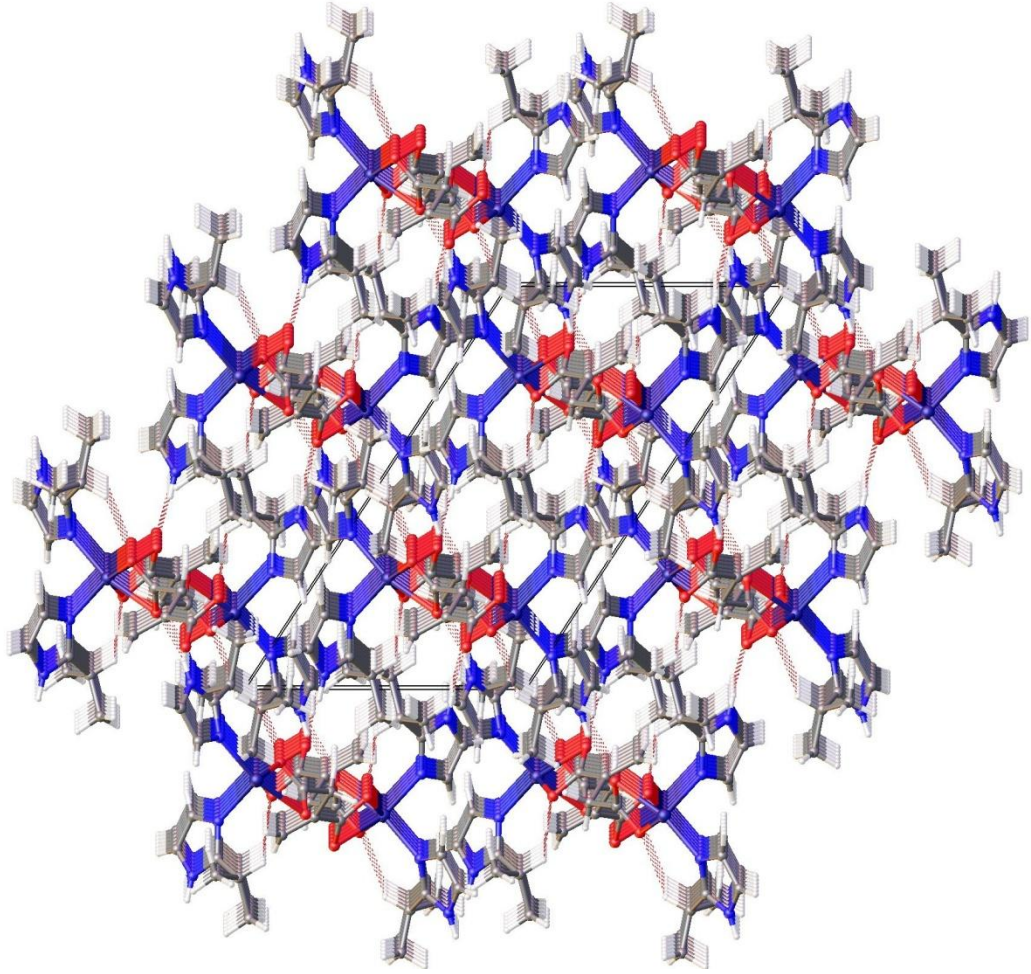
Polimer zincirler N2-H2...O3ⁱⁱ ve N4-H4...O2ⁱⁱⁱ moleküller arası hidrojen bağları ile birbirine bağlanarak üç boyutlu supramoleküler yapı oluşturmaktadır (Şekil.3.16). Moleküller arası N-H...O bağlarında H...O uzaklıkları sırasıyla 1,88 Å ve 1,91 Å'dur. Bu etkileşimler Şekil 3.16'da görülmektedir. Kompleksin bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağları Tablo 3.6'da verilmektedir.



Şekil 3.16 [Co(ita)(2-IPim)₂]_n kompleksinin hidrojen bağları

Tablo 3.6 [Co(ita)(2-IPim)₂]_n kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları ve açıları

Bağ Uzunlukları (Å)				
Co1-O2	2,310(3)	Co1-O1	2,081(3)	
Co1 ⁱ -O4	2,084(3)	Co1 ⁱ -O3	2,330(4)	
Co1-O4 ⁱⁱ	2,083(3)	Co1-O3 ⁱⁱ	2,330(4)	
Co1-N1	2,062(4)	Co1-N3	2,050(4)	
C12-N3	1,385(7)	C14-N3	1,324(6)	
C6-N1	1,382(6)	C8-N1	1,330(6)	
C1-O1	1,239(6)	C1-O2	1,260(5)	
Bağ Açıları (°)				
C1-O1-Co1	95,6(3)	C5-O3-Co1 ⁱ	85,0(3)	
C1-O2-Co1	84,5(3)	C5-O4-Co1 ⁱ	96,1(3)	
O1-Co1-O2	59,08(12)	O1-Co1-O3 ⁱⁱ	90,95(13)	
O2-Co1-O3 ⁱⁱ	84,42(14)	O4 ⁱⁱ -Co1-O3 ⁱⁱ	58,80(12)	
O1-Co1-O4 ⁱⁱ	140,78(15)	O4 ⁱⁱ -Co1-O2	91,21(13)	
N1-Co1-O1	101,60(15)	N3-Co1-O2	163,13(14)	
N1-Co1-O2	89,29(15)	N3-Co1-O1	105,30(14)	
N1-Co1-O3 ⁱⁱ	160,52(14)	N3-Co1-O3 ⁱⁱ	89,86(16)	
N1-Co1-O4 ⁱⁱ	103,06(14)	N3-Co1-O4 ⁱⁱ	99,39(14)	
C8-N1-Co1	129,6(3)	C14-N3-Co1	134,1(3)	
C12-N3-Co1	119,0(3)	N3-Co1-N1	100,93(18)	
C6-N1-Co1	124,0(4)	O1-C1-C2	120,2(4)	
O1-C1-O2	120,9(4)	O2-C1-C2	119,0(5)	
C8-N1-C6	105,1(4)	C3-C2-C1	112,2(4)	
C7-C6-N1	110,4(5)	C14-N3-C12	106,2(4)	
i : 1-X,-1/2+Y,1/2-Z; ii : 1-X,1/2+Y,1/2-Z				
Hidrojen Bağları				
D—H...A	D—H	H...A	D...A	<(DHA)
C9—H9...O4 ⁱ	0,98	2,49	3,192(6)	128,8
C15—H15...O1	0,98	2,49	3,309(6)	141,1
N2—H2...O3 ⁱⁱ	0,86	1,88	2,738(6)	173,8
N4—H4...O2 ⁱⁱⁱ	0,86	1,91	2,749(5)	166,6
i : 1-X,1/2+Y,1/2-Z; ii : 1-X,1-Y, -Z; iii : 1+X, 3/2-Y, 1/2+Z				

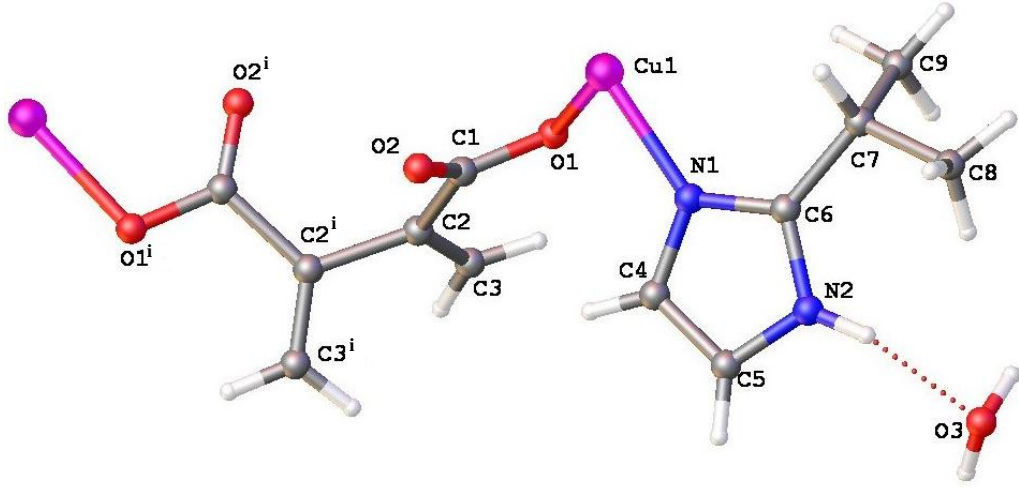


Şekil 3.17 $[\text{Co}(\text{ita})(2\text{-IPim})_2]_n$ kompleksinin paketlenme şekli

Şekil 3.17’de verilen molekülün üç boyutlu paketlenme şekline bakıldığında b eksenine doğru moleküllerin üst üste gelmesiyle boşluklu bir yapı oluştuğu görülmektedir.

3.5.2. $\{[\text{Cu}(\text{ita})(2\text{-IPim})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ kompleksi

Kompleksin seçilmiş bağ uzunlukları ve açıları Tablo 3.7’de verilmiştir. Kompleksin asimetrik birimi Şekil 3.18’de, moleküler yapısı Şekil 3.19’da, C-H \cdots π etkileşimleri Şekil 3.20’de ve paketlenme şekli Şekil 3.21’de görülmektedir.

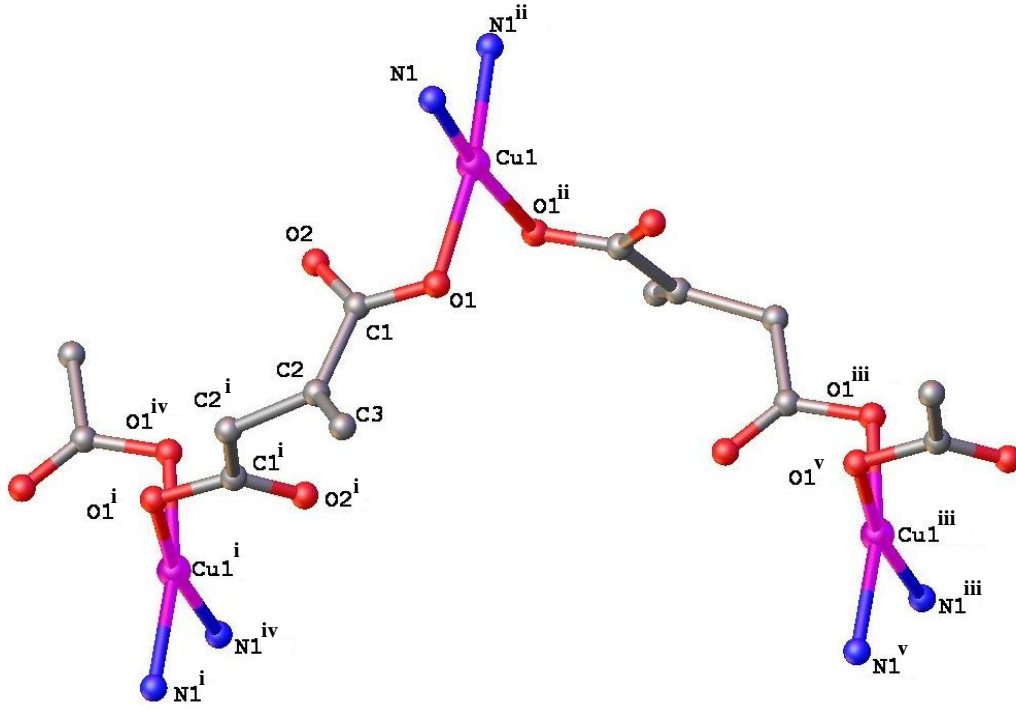


Şekil 3.18 {[Cu(ita)(2-IPim)₂].2H₂O}_n kompleksinin asimetric birimi

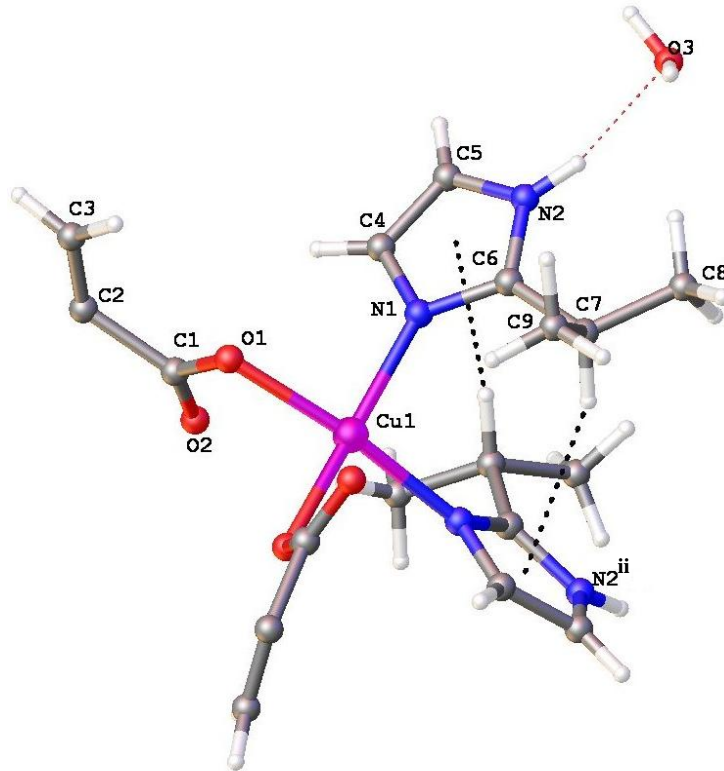
{[Cu(ita)(2-IPim)₂].2H₂O}_n kompleksinin asimetric biriminde bakır(II) iyonuna koordine olmuş, bir ita ligantından gelen bir oksijen atomu, bir 2-IPim ligantından gelen bir azot atomu bulunmaktadır. Koordinasyon küresinin dışında ise örgü boşluğunda yer alan bir su molekülü bulunmaktadır. 2-IPim ligantı C=N halka azot atomu ile metale koordine olmaktadır. İta ligantı ise dianyonik halde tek dişli köprü ligant olarak davranmaktadır. (Şekil 3.18). İta ligantının C3 atomu simetrik disorder ($C3^i$, $i=3/2-x, -y, z$) göstermektedir.

Bakır(II) etrafındaki kare düzlem geometri 2-IPim ligantının N1 ve ita ligantının O1 atomunun asimetric birimdeki koordinatlarına $x, 1/2-y, 1/2-z$ simetri işlemi uygulanması ile oluşmuştur. Asimetric birimdeki ita ligantına ait atomların koordinatlarına $3/2-x, -y, z$ simetri işlemi uygulanarak elde edilen atomların eklenmesi ile ita ligantı tamamlanmakta ve bu simetrideki O1 atomu aynı simetrideki bakır atomuna bağlanarak polimerik yapıyı oluşturmaktadır.

Asimetric birimin $x, n+y, z, 3/2-x, n-y, z, x, n+1/2-y, 1/2-x, 3/2-x, n+1/2+y, 1/2-z$ simetrilerinde yerleşmesi ile polimerik yapı meydana gelmektedir ($n=0, 1, 2, 3, \dots$). Böylece ita ligantı dianyonik tek dişli köprü ligant olarak davranmakta b eksenine paralel uzanan tek boyutlu polimerik yapı oluşturmaktadır.

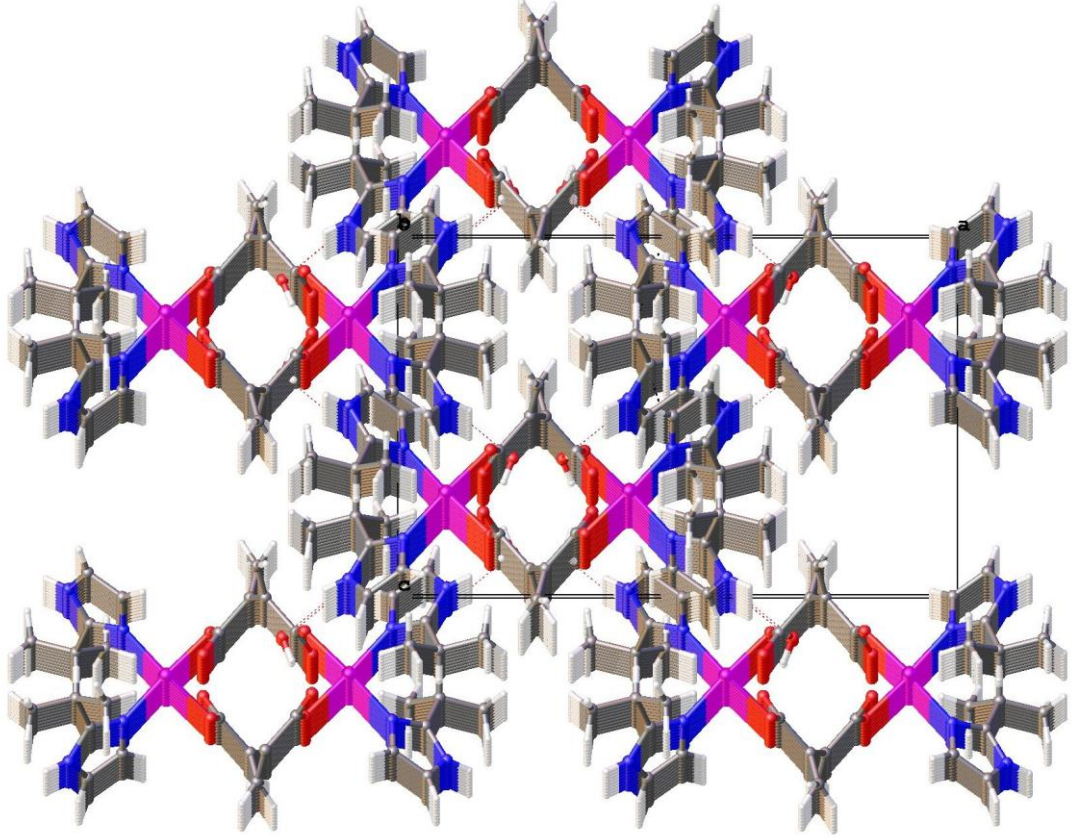


Şekil 3.19 $[[\text{Cu}(\text{ita})(2\text{-IPim})_2].2\text{H}_2\text{O}]_n$ kompleksinin molekül şekli



Şekil 3.20 $[[\text{Cu}(\text{ita})(2\text{-IPim})_2].2\text{H}_2\text{O}]_n$ kompleksinin C-H... π etkileşimi

Bakır(II)'ye koordine olan 2-IPim ligantlarında C-H... π etkileşimi belirlendi (Şekil 3.20). 2-IPim ligantının N2 atomu ve hidrat su molekülleri arasında oluşan hidrojen bağı ile su molekülleri polimer zincirlere bağlanmaktadır. Böylece su molekülleri polimer zincirlerini a eksenine yönünde bağlayarak 2-boyutlu supramoleküler yapı oluşmasını sağlamaktadır.



Şekil 3.21 $\{[Cu(ita)(2-IPim)_2].2H_2O\}_n$ kompleksinin a eksenine boyunca paketlenmesi

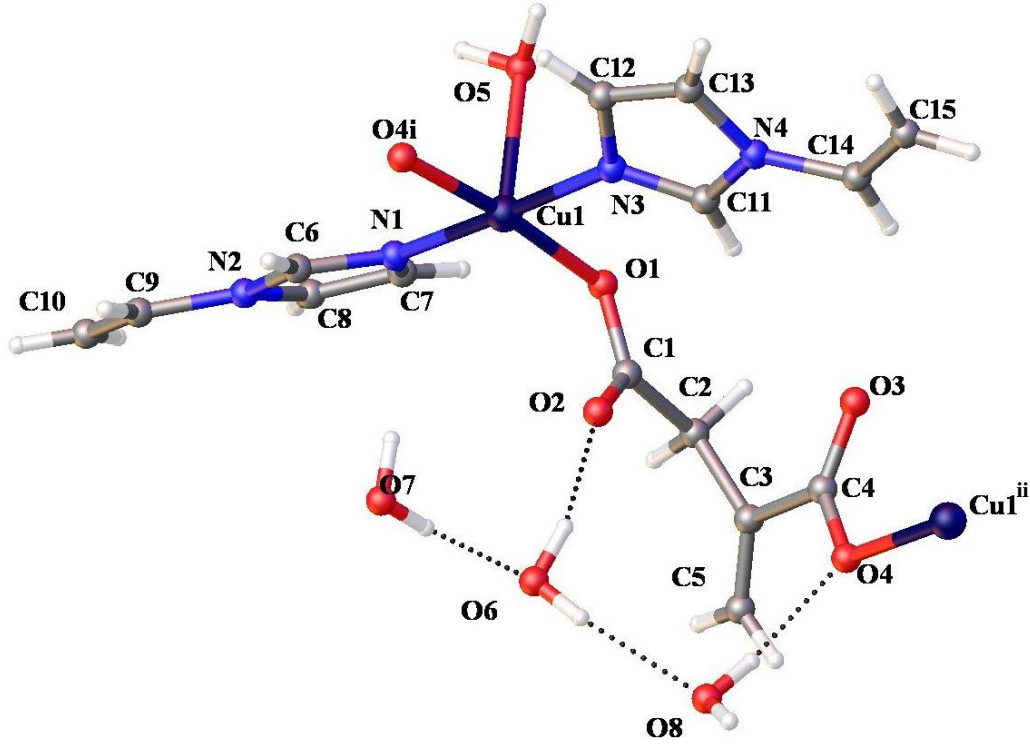
Şekil 3.21'de verilen molekülün üç boyutlu paketlenme şekline bakıldığında a eksenine doğru moleküllerin üst üste gelmesiyle boşluklu bir yapı oluştuğu görülmektedir.

Tablo 3.7 {[Cu(ita)(2-IPim)₂].2H₂O}_n kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları ve açıları

Bağ Uzunlukları (Å)				
Cu1-O1	1,988(6)	Cu1-O1 ⁱ	1,988(6)	
Cu1-N1	1,993(7)	Cu1-N1 ⁱ	1,993(7)	
O1-C1	1,297(10)	O2-C1	1,173(10)	
N1-C4	1,340(12)	N1-C6	1,337(10)	
N2-C5	1,330(11)	N2-C6	1,348(11)	
Bağ Açıları (°)				
O1 ⁱ -Cu1-O1	88,8(3)	C1-O1-Cu1	107,4(5)	
O1 ⁱ -Cu1-N1 ⁱ	89,4(3)	O1 ⁱ -Cu1- N1	169,3(3)	
O1-Cu1-N1 ⁱ	169,3(3)	O1-Cu1-N1	89,4(3)	
N1-Cu1-N1 ⁱ	94,2(4)	C6-N1-Cu1	130,6(6)	
C4-N1-Cu1	123,8(6)	C6-N1-C4	105,4(7)	
C5-N2-C6	108,9(6)	N1-C6-N2	109,3(8)	
i : +X,1/2-Y,1/2-Z; ii : 3/2-X,-Y,+Z				
Hidrojen Bağları				
D—H---A	D—H	H---A	D---A	<(DHA)
N2—H2...O3	0,86	1,89	2,728(8)	164,3
C8—H8C...N2	0,96	2,41	2,836(11)	106,5
O3—H3D...O2 ⁱ	0,85	2,50	2,885(7)	108,9
i : 1-X,1/2+Y,1/2+Z				

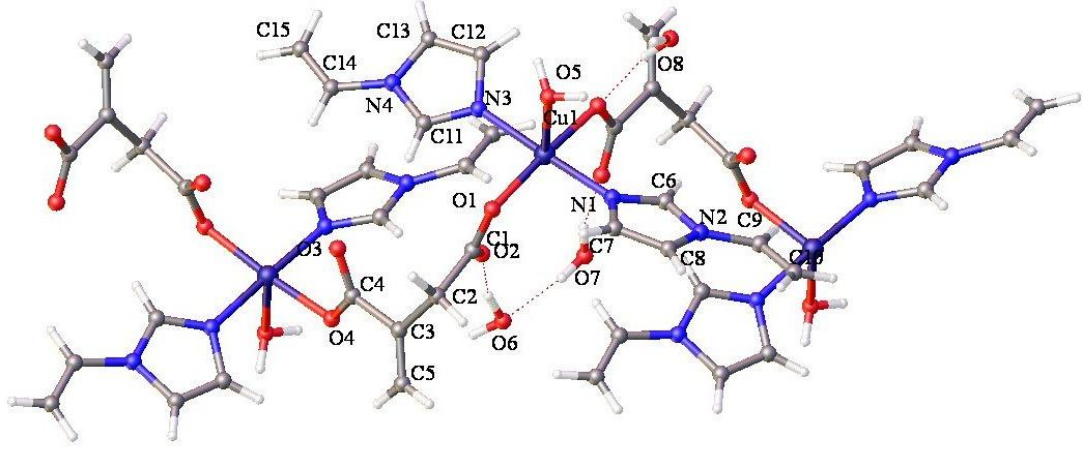
3.5.3. {[Cu(ita)(H₂O)(viim)₂].3H₂O}_n kompleksi

Kompleksin seçilmiş bağ uzunlukları ve açıları Tablo 3.8’de verilmiştir. Kompleksin asimetric birimi ve hidrojen bağları Şekil 3.22’de, moleküler yapısı Şekil 3.23’de ve paketlenme şekli Şekil 3.24’de görülmektedir.



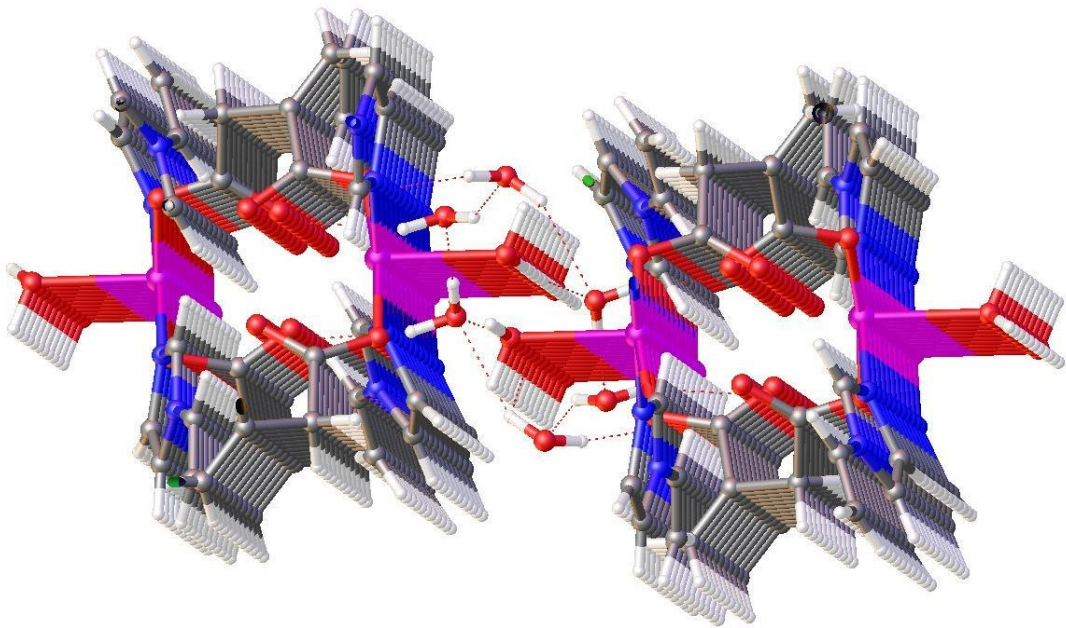
Şekil 3.22 {[Cu(ita)(H₂O)(viim)₂].3H₂O}_n kompleksinin asimetric birimi ve hidrojen bağları

{[Cu(ita)(H₂O)(viim)₂].3H₂O}_n kompleksinin asimetric biriminde bakır(II) iyonuna koordine olmuş, bir ita ligantından gelen bir oksijen atomu, iki viim ligantından gelen iki azot atomu ve bir akua ligantının oksijen atomu bulunmaktadır. Koordinasyon küresinin dışında ise üç hidrat molekülü yer almaktadır. Viim ligantları azot atomu ile metale koordine olmaktadır. İta ligantları ise dianyonik halde tek dişli köprü ligant olarak davranmaktadır (Şekil 3.22).

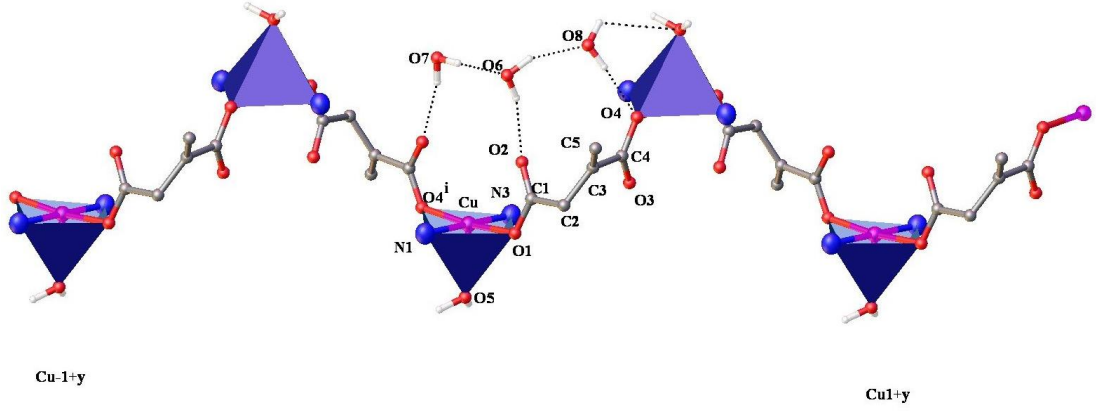


Şekil 3.23 {[Cu(ita)(H₂O)(viim)₂].3H₂O}_n kompleksinin molekül şekli

Şekil 3.23' de verilen kompleksin moleküler şekli incelendiğinde, ita ligantının O1 ve O4 atomları ile bakır atomlarına bağlanarak x , $n+y$, z ve $1/2-x$, $n+1/2+y$, $1/2-z$ simetrilerinde (n : tam sayı) yerleşmiş olan [Cu(H₂O)(viim)₂] kompleks birimlerini birbirine bağlayarak b eksenine paralel uzanan tek boyutlu polimerik zincir oluşturduğu görülmektedir. Polimerik zincirler içerisinde bakır atomları karepiramit geometriye sahiptir. Şekil 3.24'de polimerik zincirin b eksenini boyunca oluşturduğu boşluklu yapı gösterilmektedir.

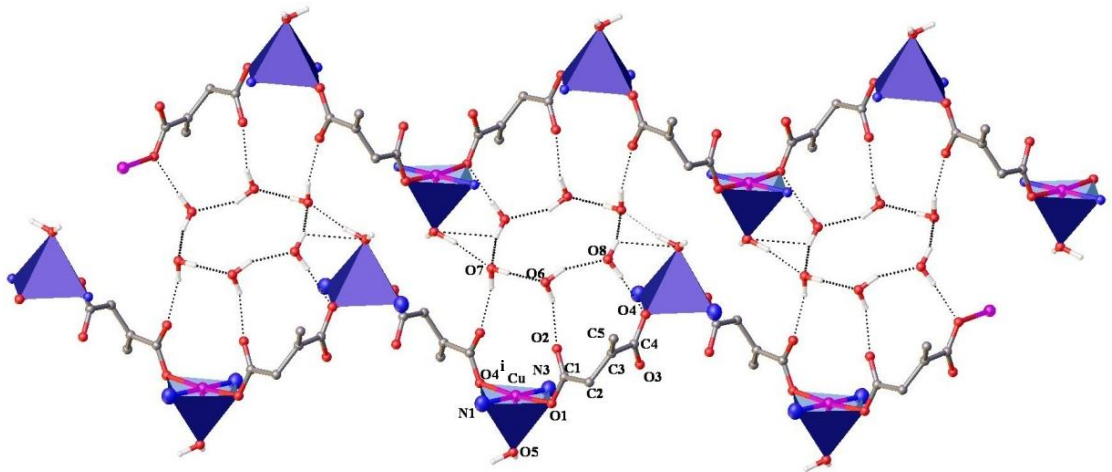


Şekil 3.24 {[Cu(ita)(H₂O)(viim)₂].3H₂O}_n kompleksinin b eksenini boyunca paketlenmesi



Şekil 3.25 $[\text{Cu}(\text{ita})(\text{H}_2\text{O})(\text{viim})_2].3\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin b eksenini boyunca polimerik yapısı

x , $n+y$, z ve $1/2-x$, $n+1/2+y$, $1/2-z$ simetrisindeki moleküller ile oluşan polimer zincir ile buna paralel olarak yer alan $1-x$, $n+1-y$, $1-z$ ve $1/2+x$, $n+1/2-y$, $1/2+z$ simetrisindeki moleküller ile oluşmuş olan polimer zincir arasında hidrate su molekülleri hapsolmuş durumdadır. Hidrate su molekülleri birbirleri ile hidrojen bağı yaparak 6 üyeli su kümesi oluşturmaktadır. Ayrıca, ita ligantının koordinasyona katılmayan oksijen atomları ve akua ligantı ile hidrojen bağları oluşturarak polimer zincirleri arasında hapsolmakta ve b eksenine paralel uzanan polimer zincirlerini birbirine bağlamaktadır (Şekil 3.25-26).



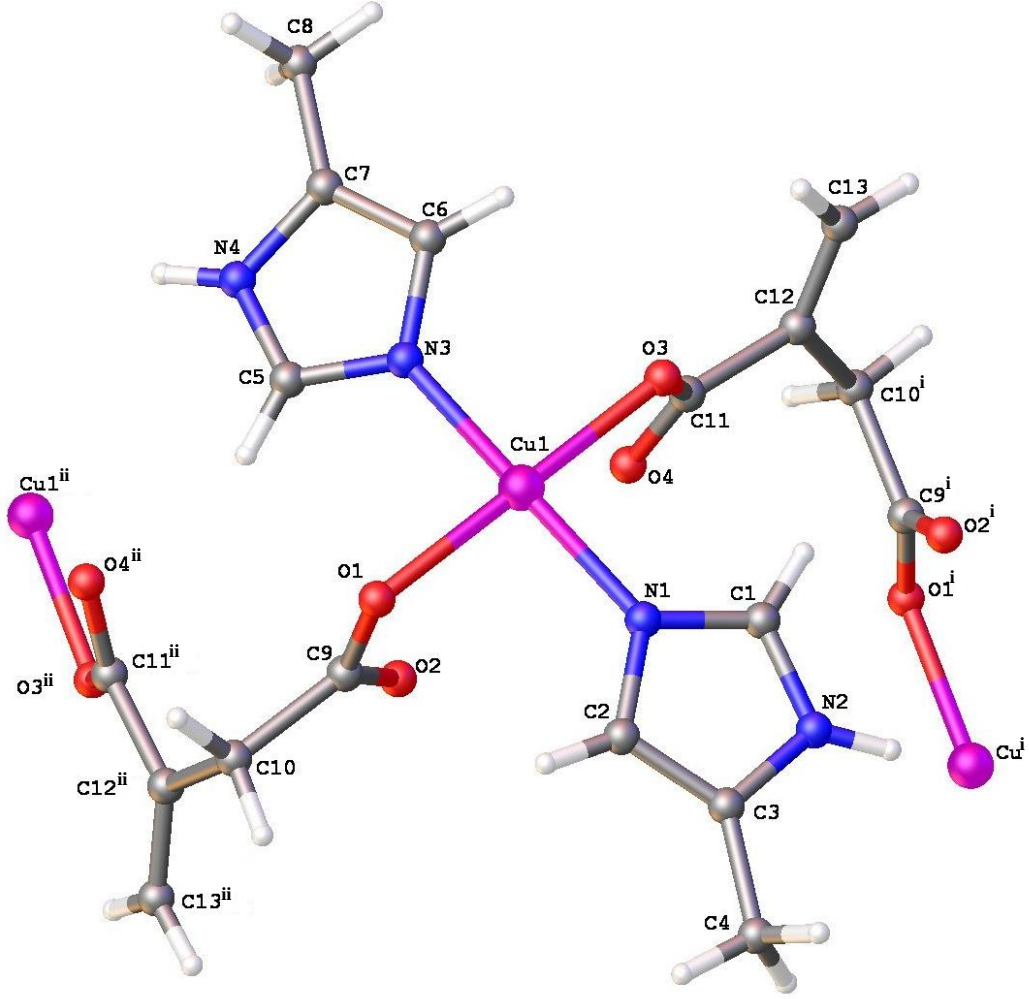
Şekil 3.26 $[\text{Cu}(\text{ita})(\text{H}_2\text{O})(\text{viim})_2].3\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin polimer zincirleri arasında su kümeleri ve hidrojen bağları

Tablo 3.8 {[Cu(ita)(H₂O)(viim)₂].3H₂O}_n kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları ve açıları

Bağ Uzunlukları (Å)				
Cu1-O1	1,9781(19)	Cu1 ⁱⁱ -O4	1,9866(19)	
Cu1-O5	2,313(2)	Cu1-O4 ⁱ	1,9867(19)	
Cu1-N3	1,996(2)	Cu1-N1	1,993(2)	
O1-C1	1,283(3)	O2-C1	1,233(3)	
N1-C6	1,328(4)	N1-C7	1,371(4)	
N2-C6	1,326(4)	N3-C11	1,306(4)	
N3-C12	1,383(4)	C2-C1	1,508(4)	
Bağ Açıları (°)				
O1-Cu1-N3	91,70(10)	N3-Cu1-O5	91,17(10)	
O1-Cu1-N1	89,58(10)	N1-CU1-O5	87,97(11)	
O4 ⁱ -Cu1-N3	88,79(10)	O4 ⁱ -Cu1-N1	90,04(10)	
O4 ⁱ -Cu1-O5	95,52(10)	O1-Cu1-O5	91,34(10)	
O1-Cu1-O4 ⁱ	173,11(8)	N1-Cu1-N3	178,47(10)	
C1-O1-Cu1	115,76(17)	C4-O4-Cu1 ⁱⁱ	116,47(17)	
C6-N1-Cu1	128,6(2)	C12-N3-Cu1	126,4(2)	
C11-N3-Cu1	128,5(2)	C11-N3-C12	105,1(3)	
C7-N1-Cu1	127,1(2)	O4-C4-C3	116,4(2)	
O2-C1-O1	123,3(3)	O3-C4-O4	123,8(2)	
O1-C1-C2	116,5(2)	O2-C1-C2	120,2(3)	
N2-C6-N1	112,7(3)	N3-C11-N4	111,8(3)	
C6-N1-C7	104,2(3)	C8-C7-N1	109,5(3)	
i : 1/2-X,-1/2+Y,1/2-Z; ii : 1/2-X,1/2+Y,1/2-Z				
Hidrojen Bağları				
D—H---A	D—H	H---A	D---A	<(DHA)
O5—H5A---O7 ⁱ	0,92	1,85	2,765(4)	170,8
O7—H7A---O3 ⁱⁱ	0,85	1,96	2,776(3)	159,5
O7—H7B---O6	0,85	1,90	2,746(5)	174,6
C13—H13—O8 ⁱⁱⁱ	0,93	2,45	3,375(5)	170,9
O6—H6A—O2	0,85	2,01	2,801(4)	154,5
O6—H6B—O8	0,85	2,00	2,774(5)	150,4
O8—H8A—O5 ^{iv}	0,85	2,89	3,400(4)	120,0
O8—H8A—O7 ^v	0,85	2,09	2,860(4)	149,6
O8—H8B—O4	0,85	1,97	2,813(3)	170,7
i : -1/2+X,1/2-Y,-1/2+Z; ii : 1/2-X,-1/2+Y,1/2-Z; iii : -1+X,+Y,+Z; iv : 1/2-X,1/2+Y,1/2-Z; v : 1-X,1-Y,1-Z				

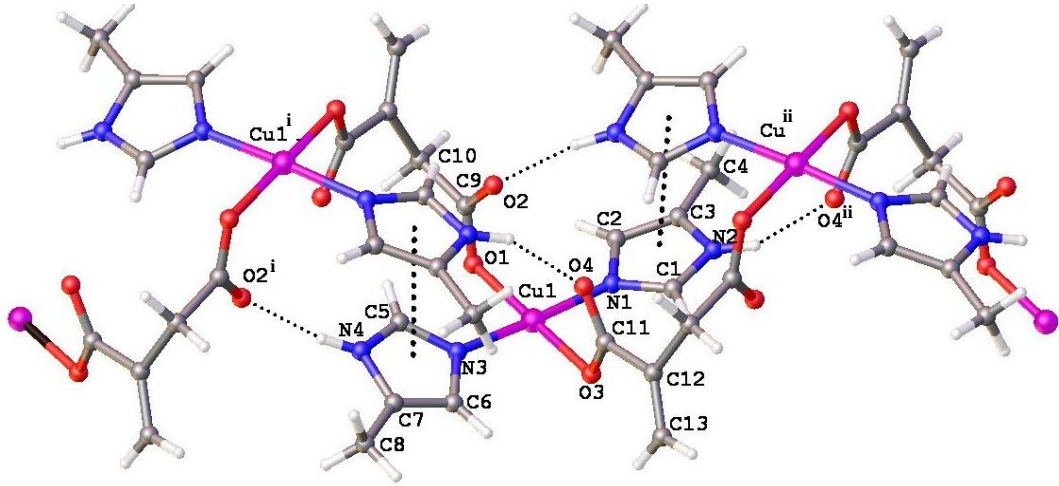
3.5.4. [Cu(ita)(4-Meim)₂]_n kompleksi

Kompleksin seçilmiş bağ uzunlukları ve açıları Tablo 3.9'da verilmiştir. Kompleksin moleküler yapısı, hidrojen bağları ve $\pi \cdots \pi$ etkileşimleri, iki boyutlu polimerik yapısı ve paketlenme şekli sırasıyla Şekil 3.27-30'da görülmektedir.



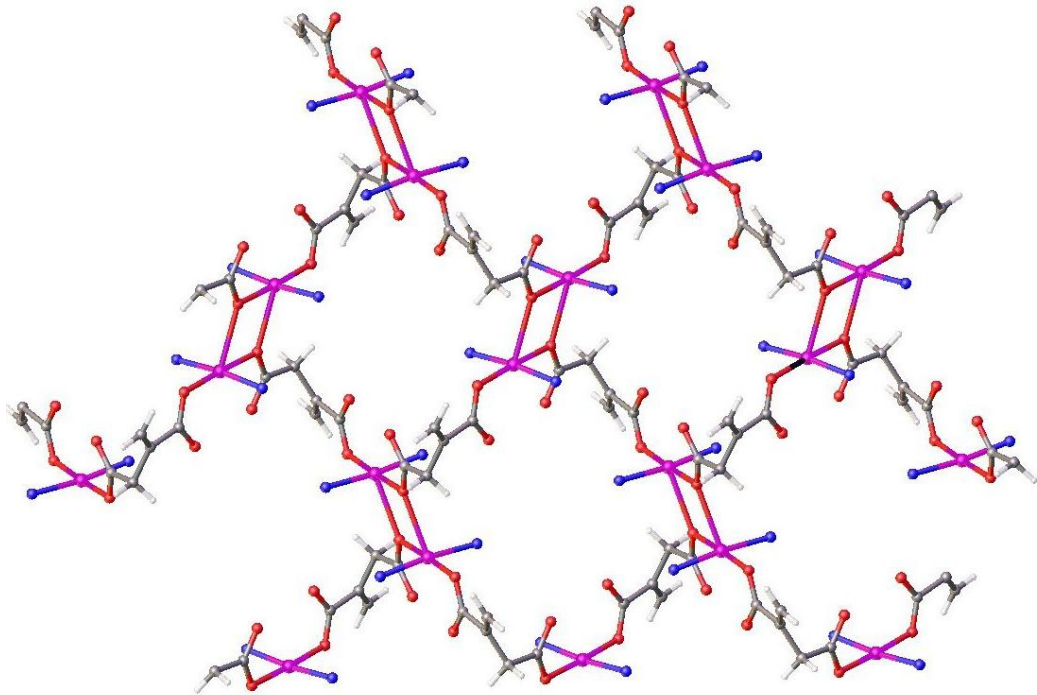
Şekil 3.27 [Cu(ita)(4-Meim)₂]_n kompleksinin molekül şekli

[Cu(ita)(4-Meim)₂]_n kompleksinin molekül şeklinde Şekil 3.27'de görüldüğü gibi bakır(II) iyonuna koordine olmuş, bir ita ligantı ve iki 4-Meim ligantı bulunmaktadır. 4-Meim ligantları C=N halka azot atomu ile metale koordine olmaktadır. İta ligantları dianyonik halde tek dişli köprü ligant olarak davranmaktadır.



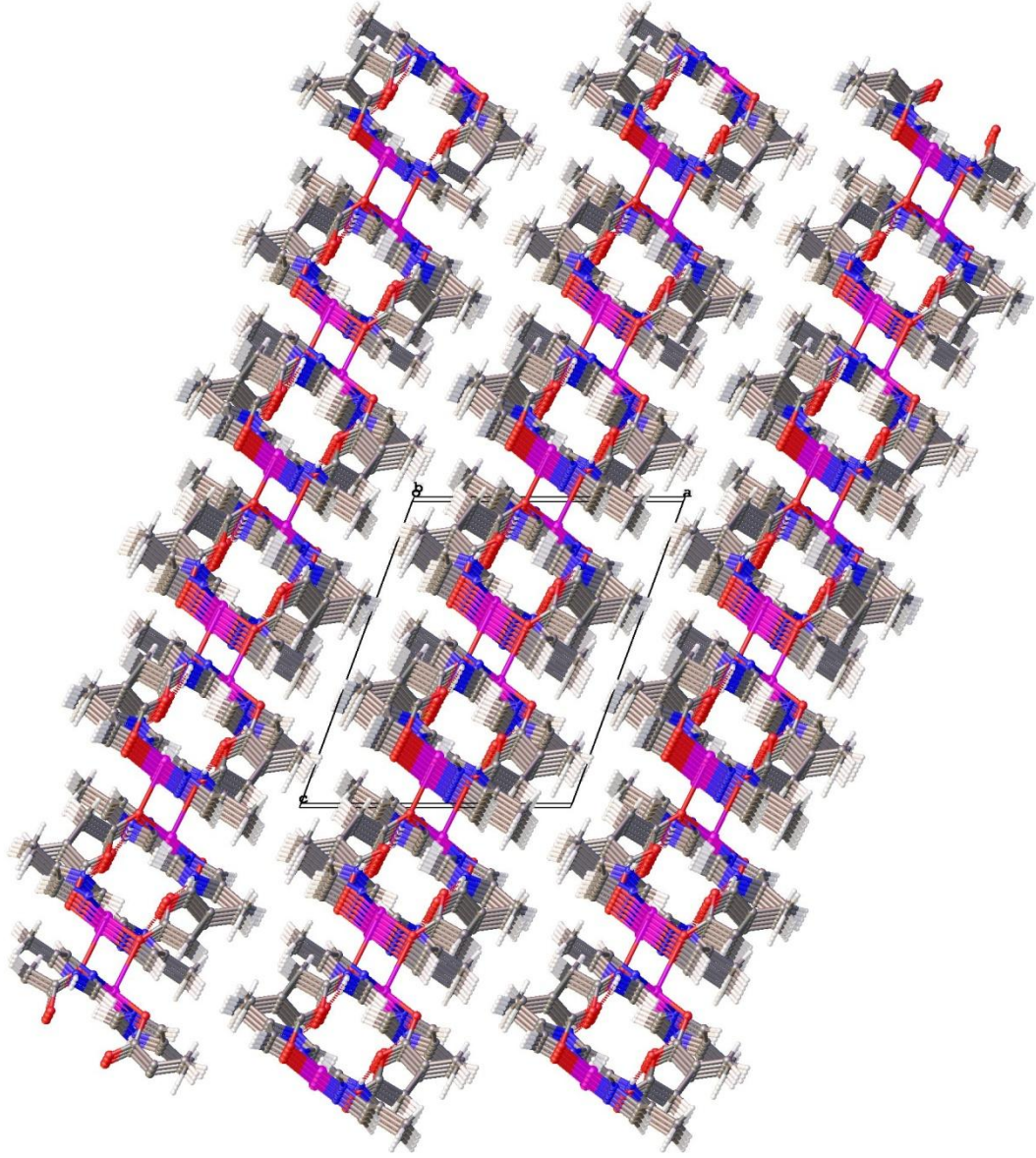
Şekil 3.28 [Cu(ita)(4-Meim)₂]_n kompleksinde hidrojen bağları ve $\pi \cdots \pi$ etkileşimleri

İta ligantı O1 ve O3 atomları ile bakır(II) merkezine koordine olarak $x, n+y, z$ ve $1/2-x, n+1/2+y, 3/2-z$ simetrisinde yerleşmiş olan [Cu(4-Meim)₂] kompleks birimlerini birbirine bağlayıp b eksenine paralel uzanan tek boyutlu polimerik zincir oluşturmaktadır. İta ligantları tarafından birbirine bağlanan [Cu(4-Meim)₂] kompleks birimlerinde 4-Meim halkaları arasında $\pi \cdots \pi$ etkileşimleri görülmüştür. Ayrıca 4-Meim ligantlarının azot atomu ile ita ligantlarının koordine olmayan oksijen atomları (O2 ve O4) arasında molekül içi hidrojen bağları oluşmaktadır (Şekil 3.28).



Şekil 3.29 [Cu(ita)(4-Meim)₂]_n kompleksinin iki boyutlu polimerik yapısı

İta ligantlarının bakır(II) merkezine bağlanan oksijen atomları (O1), b eksenine paralel uzanan 1-x, 1-y, 1-z simetrisindeki komşu polimerdeki bakır(II) merkezine koordine olarak bakır(II) etrafında karepiramit geometri oluşturmakta ve c eksenini boyunca polimer zincirlerini birbirine bağlamaktadır (Şekil 3.29).



Şekil 3.30 $[\text{Cu}(\text{ita})(4\text{-Meim})_2]_n$ kompleksinin b eksenini boyunca paketlenmesi

Şekil 3.30’da verilen molekülün üç boyutlu paketlenme şekline bakıldığında polimerik zincirin b eksenine doğru boşluklu bir yapı oluşturduğu görülmektedir.

Tablo 3.9 [Cu(ita)(4-Meim)₂]_n kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları ve açıları**Bağ Uzunlukları (Å)**

Cu1-O1	2,0273(17)	Cu1 ⁱⁱⁱ -O1	2,5456(17)
Cu1-O3	2,0117(18)	Cu1-N1	1,991(2)
Cu1-N3	1,977(2)	C1-N1	1,328(3)
C2-N1	1,374(4)	C5-N3	1,320(3)
C6-N3	1,378(4)	C9-O1	1,271(3)
C9-O2	1,239(3)	C11-O3	1,266(3)
C11-O4	1,246(3)	C11-C12	1,507(4)

Bağ Açıları (°)

Cu1-O1-Cu1 ⁱⁱⁱ	107,38(6)	O3-Cu1-O1	177,43(7)
C9-O1-Cu1	113,21(16)	C9-O1-Cu1 ⁱⁱⁱ	139,32(16)
C11-O3-Cu1	111,07(15)	N3-Cu1-O1	90,67(8)
N1-Cu1-O1	91,16(8)	N3-Cu1-O3	88,22(8)
N1-Cu1-O3	89,72(8)	C5-N3-Cu1	125,38(18)
C6-N3-Cu1	129,47(17)	C1-N1-Cu1	124,5(2)
C2-N1-Cu1	129,14(18)	N3-Cu1-N1	174,16(8)
O2-C9-O1	123,5(2)	O4-C11-O3	124,5(2)
O1-C9-C10	117,7(2)	O2-C9-C10	118,9(2)
O3-C11-C12	118,2(2)	O4-C11-C12	117,3(2)
C1-N1-C2	105,2(2)	C3-C2-N1	110,4(3)
N1-C1-N2	110,5(3)	C5-N3-C6	104,8(2)

i : 1-X,-1/2+Y,3/2-Z; ii : 1-X,1/2+Y,3/2-Z; iii : 1-X,1-Y,1-Z

Hidrojen Bağları

D—H---A	D—H	H---A	D---A	<(DHA)
N2—H2A---O4 ⁱ	0,75(4)	2,11(4)	2,829(3)	161(3)
N4—H4---O2 ⁱⁱ	0,70(3)	2,05(3)	2,750(3)	174(4)

i : 1-X,1/2+Y,3/2-Z; ii : 1-X,-1/2+Y,3/2-Z

4. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışma ile itakonik asitin literatürde bulunmayan dört yeni, $[\text{Co}(\text{ita})(2\text{-IPim})_2]_n$, $\{[\text{Cu}(\text{ita})(2\text{-IPim})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$, $\{[\text{Cu}(\text{ita})(\text{H}_2\text{O})(\text{viim})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ ve $[\text{Cu}(\text{ita})(4\text{-Meim})_2]_n$ kompleksleri sentezlendi ve 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 bütün komplekslerin paramanyetik olduğu belirlendi. $[\text{Co}(\text{ita})(2\text{-IPim})_2]_n$ kompleksinin ölçülen manyetik moment değerinden bu kompleksin yüksek spin (zayıf alan) kompleksi olduğu belirlendi.

Komplekslerin UV-Vis spektrumları incelendiğinde, 210-272 nm aralığında ligantların yüksek şiddetli $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine ait pikler, 524-722 nm aralığında ise metalin d-d geçişine ait pikler gözlemlendi. $[\text{Co}(\text{ita})(2\text{-IPim})_2]_n$ kompleksinde görünür bölgedeki pikin ${}^4\text{T}_{1g} \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}$, ${}^4\text{T}_{1g} \rightarrow {}^4\text{A}_{2g}$, ${}^4\text{T}_{1g} \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{P})$ geçişlerine, $\{[\text{Cu}(\text{ita})(2\text{-IPim})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ kompleksinde $d_{xy}(b_{2g}) \rightarrow d_{x^2-y^2}(b_{1g})$ geçişlerine, $\{[\text{Cu}(\text{ita})(\text{H}_2\text{O})(\text{viim})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ ve $[\text{Cu}(\text{ita})(4\text{-Meim})_2]_n$ komplekslerinde ise $d_z^2(a_1) \rightarrow d_{x^2-y^2}(b_1)$ geçişine karşılık geldiği belirlendi.

Komplekslerin IR spektrumlarında itakonik asitin O-H gerilme titreşimine ait pikin kaybolması, itakonik asitin kompleksleşme esnasında asidik protonunu kaybettiğini ve komplekslerde anyonik olarak yer aldığını gösterdi.

İta ligantlarının koordinasyon davranışlarını açıklamak için COO^- titreşimindeki frekans değişimleri kullanıldı. Sentezlenen komplekslerde ise ita ligantına ait $\nu_{\text{asim}}(\text{COO})$ ve $\nu_{\text{sim}}(\text{COO})$ titreşimlerinin koordinasyon nedeni ile düşük frekanslara kaydıkları gözlemlendi ve elde edilen piklerin literatürle uyumlu olduğu belirlendi.

$\{[\text{Cu}(\text{ita})(\text{H}_2\text{O})(\text{viim})_2].3\text{H}_2\text{O}\}_n$ ve $\{[\text{Cu}(\text{ita})(2\text{-IPim})_2].2\text{H}_2\text{O}\}_n$ komplekslerinin termik analiz eğrileri incelendiğinde, yapılardan öncelikle kristal sularının endotermik olarak uzaklaştığı belirlendi. Bu komplekslere ait bozunmanın devam eden basamaklarında ve diğer komplekslerde anyonik ve nötral ligantların yapılardan ekzotermik olarak uzaklaştıkları belirlendi.

Komplekslerin susuz hallerinin bozunma basamaklarına ait ilk DTG_{maks} sıcaklıkları dikkate alındığında termal kararlılık sırasının $[\text{Co}(\text{ita})(2\text{-IPim})_2]_n$ (1) (251°C) > $[\text{Cu}(\text{ita})(4\text{-Meim})_2]_n$ (4) (189°C) > $\{[\text{Cu}(\text{ita})(\text{H}_2\text{O})(\text{viim})_2].3\text{H}_2\text{O}\}_n$ (3) (184°C) > $\{[\text{Cu}(\text{ita})(2\text{-IPim})_2].2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (2) (158°C) şeklinde olduğu önerildi.

Bakır(II) komplekslerinde termal bozunma sonucu metalik katı kaldığı, kobalt(II) kompleksinde ise termal bozunma sonucu bozunma ürünü olarak metal oksit kaldığı tespit edildi.

Sentezlenen komplekslerin X-ışını tek kristal verileri dikkate alındığında, merkez atomunun koordinasyon geometrisi $[\text{Co}(\text{ita})(2\text{-IPim})_2]_n$ kompleksinde bozulmuş oktahedral, $\{[\text{Cu}(\text{ita})(2\text{-IPim})_2].2\text{H}_2\text{O}\}_n$ kompleksinde kare düzlem, $\{[\text{Cu}(\text{ita})(\text{H}_2\text{O})(\text{viim})_2].3\text{H}_2\text{O}\}_n$ ve $[\text{Cu}(\text{ita})(4\text{-Meim})_2]_n$ komplekslerinde ise karepiramit oldukları tespit edildi.

Komplekslerde 2-IPim, viim ve 4-Meim ligantları C=N halka azot atomu ile metale koordine olurken, ita ligantları ise dianyonik halde tek dişli köprü ligant olarak davranmaktadır.

X-ışını tek kristal verileri incelendiğinde sentezlenen tüm komplekslerin polimerik yapıda olduğu, molekül içi ve moleküller arası H-bağları yaparak üç boyutlu supra moleküler yapının oluştuğu belirlendi.

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. 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, Kahramanmaraş.
5. Arslan, A. 2005. Geçiş Metallerinin Kompleksleri Halinde analizi. Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul.
6. Tunalı, N.K., Özkar, S. 1993. Anorganik Kimya. Gazi Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, 2. Baskı, Ankara.
7. Şimşekyılmaz, G. 2007. Florlu Rodoksim Sentezleri ve Yapılarının Aydınlatılması. Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, Adana.
8. Kaya, C. 2008. İnorganik Kimya 2. Palme yayıncılık, Ankara.

9. Deligönül, N. 2006. Schiff Bazı Esaslı Polimerik Metal Komplekslerinin Sentezi, Karakterizasyonu, Katalitik, Antimikrobial ve Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi. Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş.
10. Robin, A., Fromm, K. 2006. Coordination polymer networks with O- and N-donors: What they are, why and how they are made. *Coordination Chemistry Reviews*, 250: 2127-2157.
11. Dzhardimalieva, G., Pomogailo, A. 2008. Macromolecular metal carboxylates. *Russian Chemical Reviews*, 77: 259-301.
12. Janiak, C. 2003. Engineering coordination polymers towards applications. *Dalton Transactions*, 2781-2804.
13. Indrania, M., Ramasubramanian, R., Fronczek, F. R., Vasanthacharya, N. Y., Kumaresan, S. 2009. Self-Assembly of Three New Coordination Complexes: Formation of 2-D Square Grid, 1-D Chain and Tape Structures. *Journal of Molecular Structure*, 931: 35-44.
14. Srinivasan, B. R., Jyoti, V. S., Sarvesh, C. S. and Pallegogu, R. 2009. On The Distorted {NiN₆} Octahedron in Hexakis(İmidazole) Nickel (II) Bis(4-Nitrobenzoate) dihydrate. *Indian Journal of Chemistry* vol. 48A: 181-188.
15. Wilke, T., Vorlop, K. 2001. Biotechnological production of itaconic acid. *Appl Microbiol Biotechnol*, 56:289-295.
16. Munoz, J.C., Atria, A.M., Garland, M.T., Baggio, R. 2009. Three lanthanide complexes derived from itaconic acid and 2,2'-bipyridine. *Acta Crystallographica Section C*, m121-m127.

- 17.** Burrows, A.D., Harrington, R.W., Mahon, M.F., Teat, S.J. 2004. Manipulation of Molecular and Supramolecular Structure in Nickel(II) Complexes through the Orientation of Dicarboxylate Hydrogen Bonding Faces. *Crystal Growth & Design*, Vol. 4, No. 4: 813-822.
- 18.** Contreras, J.E., Ramirez, B., Delgado, G. 1997. Structure of diaqua(itaconato) Cadmium (II), $[\text{Cd}(\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_4)(\text{OH}_2)_2]$. *Journal of Chemical Crystallography*, Vol. 27, No. 7.
- 19.** Briceno, A., Delgado, G.D., Ramirez, B., Velasquez, W., Bahsas, A. 1999. Crystal chemistry and thermal behavior of metal salts and complexes of unsaturated dicarboxylic acids: aquabis(hydrogen itaconato) barium (II), $[\text{Ba}(\text{C}_5\text{H}_5\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]$. *Journal of Chemical Crystallography*, Vol.29, No. 7.
- 20.** Burrows, A., Donovan, A., Harrington, R. and Mahon, M. 2004. Backbone Flexibility and Counterion Effects on the Structure and Thermal Properties of Di(thiourea)zinc Dicarboxylate Coordination Polymers. *Journal Inorganic Chemistry*, 4686-4695.
- 21.** Liu, C., Yu, M., Zheng, X., Jin, L., Gao, S., Lu, S. 2005. Structural change of supramolecular coordination polymers of itaconic acid and 1,10-phenanthroline along lanthanide series. *Inorganica Chimica Acta*, 2687-2696.
- 22.** Munoz, J.C., Atria, A.M., Garland, M.T., Baggio, R. 2009. Three lanthanide complexes derived from itaconic acid and 2,2'-bipyridine. *Acta Crystallographica Section C*, m121-m127.
- 23.** Wang, X.L., Zhang, J.X., Hou, L.L., Liu, G.C., Lin, H.Y., Tian, A.X. 2011. Fine tuning of the Cd(II)-bis(benzimidazole) networks by changing carboxylate anions. *Journal of Coordination Chemistry*, 64:7, 1177-1189.

- 24.** Wang, X.L., Zhang, J.X., Liu, G.C., Lin, H.Y., Chen, Y.Q., Kang, Z.H. 2011. Effect of flexibility of organic dicarboxylates anions on the four 3D metal-organic frameworks constructed from flexible benzimidazolyl-based ligand. *Inorganica Chimica Acta*, 207-215.
- 25.** Gandolfo, C.M., LaDuca, R.L. 2011. A luminescent cadmium itaconate coordination polymer with rare 6⁵8 layer topology from in situ hydrothermal decarboxylation of trans-aconitic acid. *Inorganic Chemistry Communications*, 14: 1111-1114.
- 26.** Liu, F., Li, R., Li, S., Li, C., Liu, G. 2007. Dibromidotetrakis(1-vinyl-1H-imidazole-kN³)copper(II). *Acta Cryst.*, E63, m2437.
- 27.** Baran, Y., Linert, W. 1999. Hexa(1-vinylimidazole)Co(II)perchlorate. *Journal of Chemical Crystallography*, Vol.29, No.10.
- 28.** Pang, S., Su, J., Lin, Q. 2007. Bis(thiocyanato-kN)tetraakis(1-vinyl-1H-imidazole-kN³)nickel(II). *Acta Cryst.*, E63, m2369.
- 29.** Li, R., Li, S., Wu, Q., Liu, G., Liu, F. 2007. Catena-poly[[bis(1-vinylimidazole-kN³)-zinc(II)]-μ-phthalato-k²O¹:O²]. *Acta Cryst.*, E63, m2874.
- 30.** Baikalova, L., Sokol, V., Zyryanova, I., Fedyanin, I., Khrustalev, V., Zel'bst, E., Tarasova, O., Sergienko, V., Trofimov, B. 2006. Crystal and molecular structures of the complexes of cobalt dichloride with 1-Isopropenylimidazole and 1-vinylimidazole. *Russian Journal of General Chemistry*, Vol.76 No.5.
- 31.** Guang-Ye, L., Hong-Na, C., Fa-Qian, L., Shao-Xiang, L., Rong-Xun, L., Su-Yi, H. 2007. Crystal and electrochemical property of tetrakis(1-vinyl-1H-imidazole-kN³)diisothiocyanatocadmium(II). *Chinese journal of inorganic chemistry*, Vol.23 No.6.

- 32.** Kurdziel, K., Glowiak, T. 2002. Palladium(II) complexes of 1-vinylimidazole. *Journal of Coordination Chemistry*, 327-334.
- 33.** Baikalova, L., Sokol, V., Khrustalev, V., Zel'bst, E., Trofimov, B. 2005. Crystal and molecular structure of bis(1-vinylimidazole)diacetatozinc. *Russian Journal of General Chemistry*, Vol.75 No.9.
- 34.** Fukumoto, T., Kikuchi, A., Umakoshi, K., Sasaki, Y. 1998. Preparation and properties of a series of (μ -oxo)di(μ -acetato) diruthenium (III) complexes, $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O})(\mu\text{-CH}_3\text{COO})_2(\text{pyridine})_4(\text{L})_2]^{2+}$ and $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O})(\mu\text{-CH}_3\text{COO})_2(\text{AA})_2(\text{L}_2)]^{2+}$, where AA is 2,2'-bipyridine or 1,10-phenanthroline, and L is a monodentate ligand. *Inorganica Chimica Acta*, 151-159.
- 35.** Wei-Hua, L., Guang-Fa, Z., Zhao-Ge, H., Fa-Qian, L., Nai-Xiu, D., Guang-Ye, L. 2008. Synthesis, crystal structure and electrochemical studies of two novel Zn(II) complexes of phthalic acid and imidazole derivatives. *Chinese Journal of Chemistry*, 1607-1610.
- 36.** Godlewska, S., Socha, J., Baranowska, K., Dolega, A. 2011. Bromidotetrakis(2-isopropyl-1H-imidazole-kN3)copper (II) bromide. *Acta Crystallographica Section E*, E67, m1338.
- 37.** Fukumoto, T., Kikuchi, A., Umakoshi, K., Sasaki, Y. 1998. Preparation and properties of a series of (μ -oxo)di(μ -acetato) diruthenium (III) complexes, $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O})(\mu\text{-CH}_3\text{COO})_2(\text{pyridine})_4(\text{L})_2]^{2+}$ and $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O})(\mu\text{-CH}_3\text{COO})_2(\text{AA})_2(\text{L}_2)]^{2+}$, where AA is 2,2'-bipyridine or 1,10-phenanthroline, and L is a monodentate ligand. *Inorganica Chimica Acta*, 151-159.
- 38.** Pettinari, C., Pellei, M., Marchetti, F., Santini, C., Miliani, M. 1997. Tin(IV) and organotin(IV) complexes containing mono or bidentate N-donor ligands-IV. 2-Methyl-, 2-isopropyl- and 4-methyl-imidazole derivatives: synthesis, characterization and behaviour in solution. *Polyhedron*, Vol. 17. No. 4, pp. 561-576.

- 39.** Dolega, A., Farmas, A., Baranowska, K., Herma, A. 2009. Novel zinc complexes with acetyloacetate, imidazole and thiolate ligands: Crystal structure of a zinc complex of relevance to farnesyl transferase. *Inorganic Chemistry Communications*, 823-827.
- 40.** Çolak, A., Çolak, F., Akduman, D., Yeşilel, O., Büyüküngör, 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.
- 41.** Yeşilel, O., Soylu, M., Ölmez, H., Büyüküngör, O. 2006. Synthesis and spectrothermal studies of vitamin B13 complexes of cobalt(II) and nickel(II) with 4-methylimidazole: Crystal structure of $[\text{Ni}(\text{HOr})(\text{H}_2\text{O})(4\text{-Meim})_3]_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. *Polyhedron*, 2985-2992.
- 42.** Yeşilel, O., Erer, H., Büyüküngör, O. 2009. Uncommon coordination modes of 4-methylimidazole in $[\text{Zn}(4\text{-Meim})_2(5\text{-Meim})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. *Inorganic Chemistry Communications*, 724-727.
- 43.** 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 (H_2TEBIDA), $[\text{Cu}(\text{TEBIDA})(\text{H}_2\text{O})_2]$, $\{[\text{Cu}(\text{TEBIDA})(\text{Him})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$, $\{\text{Cu}(\text{TEBIDA})(5\text{MeHim}) \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ 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.
- 44.** 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.

- 45.** 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.
- 46.** Oxford Diffraction. 2007. CrysAlis PRO. Oxford Diffraction Ltd, Abingdon, Oxfordshire.
- 47.** Burla, M. C., Caliandro, R., Camalli, M., Carrozzini, B., Cascarano, G. L., Giacovazzo, C., Mallamo, M., Polidori, G., Spagna, R. 2012. SIR2011: A New Package for Crystal Structure Determination and Refinement. *J. Appl. Cryst.*, 45: 357-361.
- 48.** Sheldrick, G.M. 1997 b, SHELXL-97 and SHELXLS97, University of Göttingen, Germany.
- 49.** Macrae, C.F., Edgington, P., McCabe, P., Pidcock, E., Shields, G., Taylor, R., Towler, M., Streek, J. 2006. Mercury: Visualization and Analysis of Crystal Structures. *J. Appl. Cryst.* 39: 453-457.
- 50.** Dolomanov, O., Bourhis, L., Gildea, R., Howard, J., Puschmann, H. 2009. OLEX2: A Complete Structure Solution, Refinement and Analysis Program. *J. Appl. Cryst.* 42: 339-341.
- 51.** Lee, J. D., 1991. Concise Inorganic Chemistry. Chapman&Hall Ltd., London, 1032 s.
- 52.** Güler, H., Kurtuluş, F., Ay, E., Çelik, G., Doğan, İ. Mg₂B₂O₅ ve Mg₃(BO₃)₂ Bileşiklerinin Katı-Hal ve Mikrodalga Yöntemle Sentezleri ve Karakterizasyon Çalışmaları, IV. Uluslararası Bor Sempozyumu, 15-17 Ekim 2009. pp. 129-136, Eskişehir-TÜRKİYE.

ÖZGEÇMİŞ

1989 yılında Giresun’ da doğdu. İlkokul ve ortaokul’u Kanuni İlköğretim Okulu’nda, liseyi Giresun Atatürk Lisesi’nde bitirdi. 2007 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü’nde başladığı lisans eğitimini 2011 yılında tamamladı. Aynı yıl Giresun Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans öğrenimine başladı.