

**METAKRİLİK ASİT-Cu(II),
METAKRİLİK ASİT-PİRİDİN-Cu(II) VE
METAKRİLİK ASİT-VİNİLPİRİDİN-
Cu(II) KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ
VE KARAKTERİZASYONU**

ZUHAL APAYDIN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

**ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**METAKRİLİK ASİT-Cu(II), METAKRİLİK ASİT-PIRİDİN-Cu(II) VE
METAKRİLİK ASİT-VİNİLPIRİDİN-Cu(II) KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ
VE KARAKTERİZASYONU**

ZUHAL APAYDIN

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**DANIŞMAN
DOÇ. DR. ÖMER ANDAÇ**

SAMSUN-2005

ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Bu çalışma jürimiz tarafından 27.06.2005 tarihinde yapılan sınav ile Kimya Anabilim Dalı' nda YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Halis ÖLMEZ

Üye : Doç. Dr. Ömer ANDAÇ

Üye : Yard. Doç. Dr. Kamil IŞIK

ONAY:

Yukarıdaki imzaların adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

...../...../2005

Prof. Dr. A. Nur ONAR
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

**METAKRİLİK ASİT-Cu(II), METAKRİLİK ASİT-PIRİDİN-Cu(II) VE
METAKRİLİK ASİT-VİNİLPİRİDİN-Cu(II) KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ
VE KARAKTERİZASYONU**

ÖZET

Bu çalışmada, metakrilik asit(maaH)-Cu, metakrilik asit-piridin(py)-Cu, metakrilik asit-vinilpiridin(vpy)-Cu sistemlerinde oluşan koordinasyon bileşiklerinin IR, UV-VIS, DTA-TG ve X-ışını kırınımı tek kristal yöntemi ve Gouy terazisi kullanılarak yapıları aydınlatıldı. Metakrilik asit-Cu ve metakrilik asit-vinilpiridin-Cu sistemlerinde sırasıyla $[Cu_2(\mu\text{-maa})_4(\text{maaH})_2]$ ve $[Cu_2(\mu\text{-maa})_4(\text{vpy})_2]$ kompleksleri oluşurken, metakrilik asit-piridin-Cu sisteminde $[Cu(\text{maa})_2(\text{py})_2\text{H}_2\text{O}]$ ve $[Cu_2(\mu\text{-maa})_4(\text{py})_2]$ olmak üzere iki kompleks oluşmuştur.

Metakrilat ligantlarının koordinasyon davranışlarını açıklamak için COO^- titreşimlerindeki frekans değişimleri kullanıldı. Vinil ve karboksil gruplarının karakteristik IR titreşim piklerinin literatürle uyumlu olduğu gözlemlendi.

Komplekslerin oda sıcaklığında manyetik duyarlılıkları ölçülerek spin manyetik momentleri hesaplandı. Bütün komplekslerin paramanyetik olduğu fakat antiferromanyetik etki nedeniyle dimerik komplekslerin manyetik momentlerinin daha düşük olduğu gözlemlendi.

Komplekslerin termik bozunma davranışları TG ve DTA teknikleri ile incelendi. Bozunmanın ilk basamağında nötral ligantların ayrıldığı, son basamakta ise bakır metakrilatların bakır oksite bozundukları tespit edildi.

Sentezlenen komplekslerin yapısı tek kristal X-ışını kırınım yöntemiyle belirlendi. Bütün yapılarda Cu(II) etrafındaki geometri bozulmuş kare piramit olarak bulundu.

Anahtar Kelimeler: Metakrilat Kompleksleri, Metakrilik Asit, Piridin, 4-Vinilpiridin, X-Işınları Tek Kristal, Cu(II)

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF METHACRYLIC ACID-Cu(II), METHACRYLIC ACID-PYRIDINE-Cu(II) AND METHACRYLIC ACID- VINYL PYRIDINE-Cu(II) COMPLEXES

ABSTRACT

In this work, coordination compounds formed in methacrylic acid(maaH)-Cu, methacrylic acid-pyridine(py)-Cu and methacrylic acid-vinylpyridine(vpy)-Cu systems were characterized by using IR, UV-VIS, DTA-TG and Single Crystals X-Ray Diffraction and Gouy balance. In methacrylic acid-Cu and methacrylic acid-vinylpyridine-Cu systems $[\text{Cu}_2(\mu\text{-maa})_4(\text{maaH})_2]$ and $[\text{Cu}_2(\mu\text{-maa})_4(\text{vpy})_2]$ formed, respectively. But in methacrylic acid-pyridine-Cu systems, two complexes formed, $[\text{Cu}(\text{maa})_2(\text{py})_2\text{H}_2\text{O}]$ and $[\text{Cu}_2(\mu\text{-maa})_4(\text{py})_2]$.

The frequency changes in COO^- vibrations of the methacrylate ligands were used to explain their coordination behavior. The characteristic IR vibrations peaks for vinyl and carboxyl group were found to be in agreement with the literature.

Spin-only magnetic moments of the complexes were calculated by measuring their magnetic susceptibility at room temperature. All complexes were found to be paramagnetic but magnetic moments of the dimeric compounds were lower because of antiferromagnetic interaction.

Thermal decomposition behavior of complexes was investigated by TG and DTA techniques. They lose their neutral ligands in the first stage of decomposition and in final stage copper methacrylate decomposes to copper oxide.

The structures of the synthesized compounds were determined by single crystal X-ray diffraction method. In all structures the geometry around the Cu(II) is distorted square pyramidal.

Key Words: Methacrylate Complexes, Methacrylic Acid, Pyridine, 4-Vinylpyridine, X-Ray Single Crystal, Cu(II)

TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarımın tamamında yakın ilgi ve desteklerini gördüğüm değerli fikirleriyle bana yol gösteren çok değerli danışman hocam Sayın **Doç. Dr. Ömer ANDAÇ**’ a teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar çalışmalarımın sağlıklı yürütülebilmesi için bana imkan ve uygun atmosferi sağlayan çok değerli hocalarım Sayın **Prof. Dr. İbrahim IŞILDAK**’ a ve Sayın **Doç Dr. Müberra ANDAÇ**’ a teşekkürü bir borç bilirim.

Kristal verilerin toplanmasında emeği geçen Sayın hocam **Prof. Dr. Orhan BÜYÜKGÜNGÖR**’ e teşekkür ederim.

Çalışmalarım esnasında değerli tecrübe ve yardımlarını benden esirgemeyen Sayın hocalarım **Dr. Murat TAŞ**, **Dr. Fatih YILMAZ**, **Bahtiyar SARIBOĞA**, **Osman ÇUBUK** ve **Murat YOLCU**’ ya çok teşekkür ederim.

Yüksek lisansım boyunca her zaman yanımda olan ev arkadaşım **Ayşegül EFENDİOĞLU**’ na, laboratuvar ortamında birlikte çalıştığımız diğer arkadaşlarım **Nezaket SARIBOĞA**, **Semanur MUTLU**, **Selin GÜNDÜZ**, **Fatih ÇOLDUR** ve **Tülin ŞAKA**’ ya da ayrı ayrı teşekkür ederim.

Gerek lisans gerek yüksek lisansım boyunca aynı sırayı ve evi paylaştığım bana her zaman çok güvenen ve desteğini hiç esirgemeyen sevgili arkadaşım **Selda GENÇ**’ e çok teşekkür ederim.

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

Bugünlere ulaşmamda her türlü maddi ve manevi desteklerini gördüğüm Sevgili Annem **Sahure APAYDIN** ve Sevgili Babam **Salih APAYDIN**’ a ve ailemin diğer üyelerine de sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER.....	3
2.1. Metakrilik Asit.....	3
2.1.1. Metakrilik Asitin Kullanım Alanları.....	3
2.1.2. Metakrilat' ın Ligant Davranışı.....	4
2.1.3. Literatürdeki Metakrilato Kompleksleri	5
2.2. Piridin	9
2.2.1. Piridin' ın Ligant Davranışı	10
2.3. 4-Vinilpiridin.....	11
2.3.1. 4-Vinilpiridin' ın Ligant Davranışı	12
2.4. Çalışmanın Amacı	13
3. MATERYAL VE METOT.....	14
3.1. Materyal.....	14
3.1.1. Kullanılan Kimyasallar	14
3.1.2. Kullanılan Cihazlar	14
3.2. Metot.....	16
3.2.1. Komplekslerin Sentezi	16
3.2.1.1. $[\text{Cu}_2(\mu\text{-maa})_4(\text{maaH})_2]$ Kompleksinin Hazırlanması	16
3.2.1.2. $[\text{Cu}(\text{maa})_2(\text{py})_2\text{H}_2\text{O}]$ ve $[\text{Cu}_2(\mu\text{-maa})_4(\text{py})_2]$ Komplekslerinin Hazırlanması	16
3.2.1.3. $[\text{Cu}_2(\mu\text{-maa})_4(\text{vpy})_2]$ Kompleksinin Hazırlanması.....	16
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	17
4.1. Komplekslerin Fiziksel Özellikleri.....	17
4.2. Manyetik Moment Ölçümleri	18
4.3. UV-VIS Çalışmaları	19
4.4. IR Çalışmaları.....	22
4.5. Termik Analiz Çalışmaları	28
4.6. X-Işınları Tek Kristal Çalışmaları	33
4.6.1. $[\text{Cu}_2(\mu\text{-maa})_4(\text{maaH})_2]$ Kristalinin Yapısı.....	33
4.6.2. $[\text{Cu}(\text{maa})_2(\text{py})_2(\text{H}_2\text{O})]$ Kristalinin Yapısı	38
4.6.3. $[\text{Cu}_2(\mu\text{-maa})_4(\text{py})_2]$ Kristalinin Yapısı	42

4.6.4. $[\text{Cu}_2(\mu\text{-maa})_4(\text{vpy})_2]$ Kristalinin Yapısı	46
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	50
6. KAYNAKLAR	52
7. ÖZGEÇMİŞ	56

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil 2.1. Metakrilik asit' in yapısı.....	3
Şekil 2.2. Metakrilat' ın ligant davranışı	4
Şekil 2.3. $[\text{CeZn}_2\text{L}_6(\text{NO}_3)(\text{bipy})_2]$ kompleksinin açık yapısı	6
Şekil 2.4. $[\text{CeZn}_2\text{L}_6(\text{NO}_3)(\text{bipy})_2]$ kompleksinin moleküler yapısı.....	6
Şekil 2.5. $[\text{NdCuL}_5(\text{EtOH})(\text{phen})]_2$ kompleksinin moleküler yapısı.....	7
Şekil 2.6. $[\text{Gd}_2\text{Zn}_2\text{L}_{10}(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})_2]_2$ kompleksinin moleküler yapısının yarım birimi ...	8
Şekil 2.7. Piridin' in yapısı	9
Şekil 2.8. $[\text{Zn}_2\text{Ce}_2(\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_2)_{10}-(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin moleküler yapısı.....	10
Şekil 2.9. 4-Vinilpiridin' in yapısı.....	11
Şekil 2.10. $[\text{Cu}_2(\text{dppm})_2(\text{C}_7\text{H}_7\text{N})(3-\text{NO}_3)](\text{NO}_3)$ kompleksinin moleküler yapısı	12
Şekil 4.1. $[\text{Cu}_2(\mu\text{-maa})_4(\text{maaH})_2]$ kompleksinin UV-VIS spektrumu	20
Şekil 4.2. $[\text{Cu}(\text{maa})_2(\text{py})_2(\text{H}_2\text{O})]$ kompleksinin UV-VIS spektrumu	21
Şekil 4.3. $[\text{Cu}_2(\mu\text{-maa})_4(\text{py})_2]$ kompleksinin UV-VIS spektrumu	21
Şekil 4.4. $[\text{Cu}_2(\mu\text{-maa})_4(\text{vpy})_2]$ kompleksinin UV-VIS spektrumu.....	22
Şekil 4.5. Metakrilik asitin IR spektrumu.....	23
Şekil 4.6. $[\text{Cu}_2(\mu\text{-maa})_4(\text{maaH})_2]$ kompleksinin IR spektrumu.....	24
Şekil 4.7. $[\text{Cu}(\text{maa})_2(\text{py})_2(\text{H}_2\text{O})]$ kompleksinin IR spektrumu.....	25
Şekil 4.8. $[\text{Cu}_2(\mu\text{-maa})_4(\text{py})_2]$ kompleksinin IR spektrumu	25
Şekil 4.9. $[\text{Cu}_2(\mu\text{-maa})_4(\text{vpy})_2]$ kompleksinin IR spektrumu	26
Şekil 4.10. $[\text{Cu}_2(\mu\text{-maa})_4(\text{maaH})_2]$ kompleksinin termik analiz eğrileri	29
Şekil 4.11. $[\text{Cu}(\text{maa})_2(\text{py})_2(\text{H}_2\text{O})]$ kompleksinin termik analiz eğrileri.....	29
Şekil 4.12. $[\text{Cu}_2(\mu\text{-maa})_4(\text{py})_2]$ kompleksinin termik analiz eğrileri.....	30
Şekil 4.13. $[\text{Cu}_2(\mu\text{-maa})_4(\text{vpy})_2]$ kompleksinin termik analiz eğrileri.....	31
Şekil 4.14. $[\text{Cu}_2(\mu\text{-maa})_4(\text{maaH})_2]$ kompleksinin moleküler yapısı.....	36
Şekil 4.15. $[\text{Cu}_2(\mu\text{-maa})_4(\text{maaH})_2]$ kompleksinin paketlenme şekli.....	37
Şekil 4.16. $[\text{Cu}(\text{maa})_2(\text{py})_2(\text{H}_2\text{O})]$ kompleksinin moleküler yapısı.....	41
Şekil 4.17. $[\text{Cu}(\text{maa})_2(\text{py})_2(\text{H}_2\text{O})]$ kompleksinin paketlenme şekli	41
Şekil 4.18. $[\text{Cu}_2(\mu\text{-maa})_4(\text{py})_2]$ kompleksinin moleküler yapısı	43
Şekil 4.19. (a) $[\text{Cu}_2(\mu\text{-maa})_4(\text{py})_2]$ kompleksinin paketlenme şekli.....	44
Şekil 4.19. (b) $[\text{Cu}_2(\mu\text{-maa})_4(\text{py})_2]$ kompleksinin paketlenme şekli	45

Şekil 4.20. $[\text{Cu}_2(\mu\text{-maa})_4(\text{vpy})_2]$ kompleksinin moleküler yapısı	49
Şekil 4.21. $[\text{Cu}_2(\mu\text{-maa})_4(\text{vpy})_2]$ kompleksinin paketlenme şekli	49

TABLOLARIN LİSTESİ

Tablo 4.1 Komplekslerin renk, verim ve bozunma noktası verileri.....	17
Tablo 4.2 Komplekslerin manyetik moment verileri	18
Tablo 4.3 Komplekslerin UV-VIS verileri.....	19
Tablo 4.4 Komplekslerin IR spektrum verileri	27
Tablo 4.5 Komplekslerin TG ve DTA eğrilerinden elde edilen termoanalitik veriler...	32
Tablo 4.6 $[\text{Cu}_2(\mu\text{-maa})_4(\text{maaH})_2]$ kompleksine ait kristallografik veriler	34
Tablo 4.7 $[\text{Cu}_2(\mu\text{-maa})_4(\text{maaH})_2]$ kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları ve açıları.	35
Tablo 4.8 $[\text{Cu}(\text{maa})_2(\text{py})_2(\text{H}_2\text{O})]$ kompleksine ait kristallografik veriler	39
Tablo 4.9 $[\text{Cu}(\text{maa})_2(\text{py})_2(\text{H}_2\text{O})]$ kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları ve açıları .	40
Tablo 4.10 $[\text{Cu}_2(\mu\text{-maa})_4(\text{py})_2]$ kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları ve açıları	42
Tablo 4.11 $[\text{Cu}_2(\mu\text{-maa})_4(\text{vpy})_2]$ kompleksine ait kristallografik veriler	47
Tablo 4.12 $[\text{Cu}_2(\mu\text{-maa})_4(\text{vpy})_2]$ kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları ve açıları ..	48

1. GİRİŞ

Bilim adamları doğal düzeni taklit ederek çok sayıda biyolojik molekülü sentezlemeyi hedeflemişlerdir. Bu moleküllerin başında da enzimler ve antikorlar gibi yüksek seçiciliğe sahip moleküller gelmektedir. Hassas dengeler üzerinde süregelen bu doğal düzeni taklit, çok sayıda teknolojik gelişmenin de temelini oluşturmuş ve halen de oluşturmaya devam etmektedir. Kuşkusuz enzimler bu hassas dengenin en kıskanılan, bir o kadar da ilham verici bir grubunu oluşturmaktadır. Enzimlerin temel işlevi biyolojik tepkimeleri hızlandırmaktır. Bu nedenle enzimler “**Biyolojik Katalizörler**” olarak adlandırılmaktadırlar. Birçok tepkimenin vücudumuz içerisinde 37 °C gibi düşük bir sıcaklıkta gerçekleşmesi, kimyacıların enzimlere büyük ilgi göstermelerinin en temel nedenini oluşturmaktadır. Şu an kimya ve diğer sanayilerde enzimlere benzer katalizörler var olsa da, enzimlerin gösterdikleri etkinlik ve seçiciliğe hala ulaşamamıştır. Ayrıca, vücudumuzun savunma güçleri olan antikorlar gibi, etkileyeceği molekülü tanıyan ve yalnızca ona özgü tepkiler veren, kısacası özgül ve seçici yapılar elde etme isteği, araştırmacıların doğayı taklit etme konusuyla daha fazla ilgilenmelerinde bir diğer etken olmuştur.

Enzim ve antikorlar gibi doğal moleküllerin yapay olarak elde edilebilmesi fikri, yani “**Biyomimetik Molekül**” (biyolojik moleküllerin taklidi) sentezi, ilk başlarda hayal olarak görülse de daha sonra yapılan çalışmalarla çok daha açık bir şekilde ortaya konmuştur [1-4].

Tanınması istenen molekülün polimer yüzeyine baskılanması “**Moleküler Baskılama**” olarak tanımlanabilir. Moleküler baskılamanın temeli “**Moleküler Tanıma**” kavramına dayanmaktadır. Moleküler tanıma kavramı, *Cram*, *Lehn* ve *Pederson*’ ın 1987 yılında Nobel Ödülü’ nü almalarıyla tüm dünyada öğrenilmiştir. Ancak bu konunun temelleri çok daha eskilere, 1890’ lı yıllarda *Fischer*’ in öne sürdüğü meşhur “**Anahtar-Kilit Modeli**” ne kadar gitmektedir. Bir anahtarın kilidi açabilmesi için nasıl geometrik olarak onun tamamlayıcılığı olması gerekiyorsa, enzimler de ancak geometrik açıdan tamamlayıcılığı olan moleküllerle (ya da moleküllerin uygun bölgeleriyle) tepkimeye girerek katalizleme görevlerini yerine getirebilirler [4].

Moleküler tanıma, yalnızca enzimlerin değil, tüm biyolojik işlevlerin temeli olduğundan, moleküler tanıma özelliğine sahip yapay moleküllerin sentezlenmesiyle,

biyolojik işleve sahip biyomimetik moleküller hazırlanmış olacaktır. Bu biyomimetik moleküllerin, biyoteknoloji, tıp ve biyoanalitik alanlarında son derece yararlı olacağı açıktır. Özellikle yapay almaçların (katalizörlerin) hazırlanması konusunda günümüzde pek çok laboratuvar da çalışmalar yapılmaktadır [4].

Moleküler olarak baskılanmış polimerlerin doğal almaçlara benzer bir ilgi ve seçicilik göstermelerine karşılık, pH ve sıcaklık gibi değişik ortam koşullarına karşı daha kararlı olmaları ve kolay elde edilebilmeleri, bu konuyu daha da ilgi çekici hale getirmiştir [5].

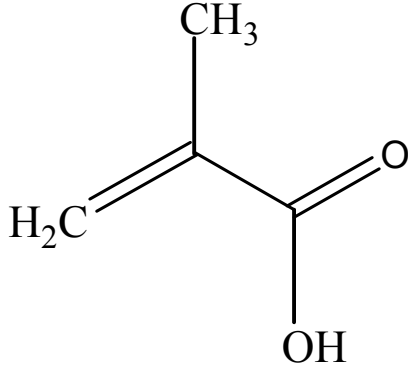
Son 10 yıldır özel moleküller için moleküler tanıma kabiliyetine sahip “**biomimetik strateji**” diye adlandırılan yapay enzimatik sistemlerin hazırlanması için **moleküler baskılama metodları** geliştirilmektedir [5]. Şimdiye kadar baskılanmış moleküller arasında çeşitli ilaçlar, hormonlar, proteinler, aminoasitler, karbonhidratlar, boyalar, böcek ilaçları, nükleotidler, koenzimler ve kolesterol gibi steroidler sayılabilir [5].

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Metakrilik Asit

Yapılarında karboksil ($-\text{COOH}$) grubu bulunduran organik bileşiklere “**karboksilli asitler**” denir.

Metakrilik asit (*maaH*), IUPAC adıyla 2-metilpropenoik asit, yapısında bulundurduğu $-\text{COOH}$ grubu vasıtasıyla karboksilli asitler sınıfındadır. Karboksilli asitlerin küçük üyelerinin kendilerine has fiziksel özelliklerini bulunduran metakrilik asit oda sıcaklığında renksiz ve keskin kokulu bir sıvıdır. Sudaki çözünürlüğü $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ’ de 89 g/L dir. Ayrıca alkol, eter ve birçok organik çözücünde çözünebilmektedir. Şekil 2.1.’ de metakrilik asitin yapısı gösterilmiştir.



Şekil 2.1. Metakrilik asit’ in yapısı

Kapalı Formül	: $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$
Molekül Ağırlığı	: $86,09\text{ g/mol}$
Yoğunluk	: $1,015\text{ g/ml}$
Erime Noktası	: $16\text{ }^{\circ}\text{C}$
Kaynama Noktası	: $163\text{ }^{\circ}\text{C}$
Alev Alma Noktası	: $76\text{ }^{\circ}\text{C}$
Yanabilirlik	: $365\text{ }^{\circ}\text{C}$
pKa	: $4,66$

2.1.1. Metakrilik Asitin Kullanım Alanları

Metakrilik asit, kimyasal endüstride, metakrilik asit esterleri üretiminde ve çok çeşitli polimerlerde monomer olarak kullanılmaktadır. Ayrıca boyalar, yapıştırıcılar ve tekstil uygulamaları için gerekli olan karboksilat ve emülsiyon polimerlerinin hazırlanmalarında ana madde olarak kullanılırlar.

Metakrilik asit polimerleri günlük yaşamda karşımıza çok çeşitli biçimlerde çıkmaktadır. Metakrilik asitin kullanıldığı akrilik reçineleri, su geçirmez, hava koşullarına dayanıklı, yapışma gücü yüksek fakat yüzeyin nefes almasını sağlayan, uzun ömürlü ve solmaya karşı dayanıklı olma özelliklerine sahip anorganik pigment esaslıdır. Bu özelliklerinden dolayı yüzey kaplama malzemesi olarak kullanılırlar. Ayrıca sert fakat elastik bir kaplama olduğundan tenis kortlarında tercih edilen kaplamadır.

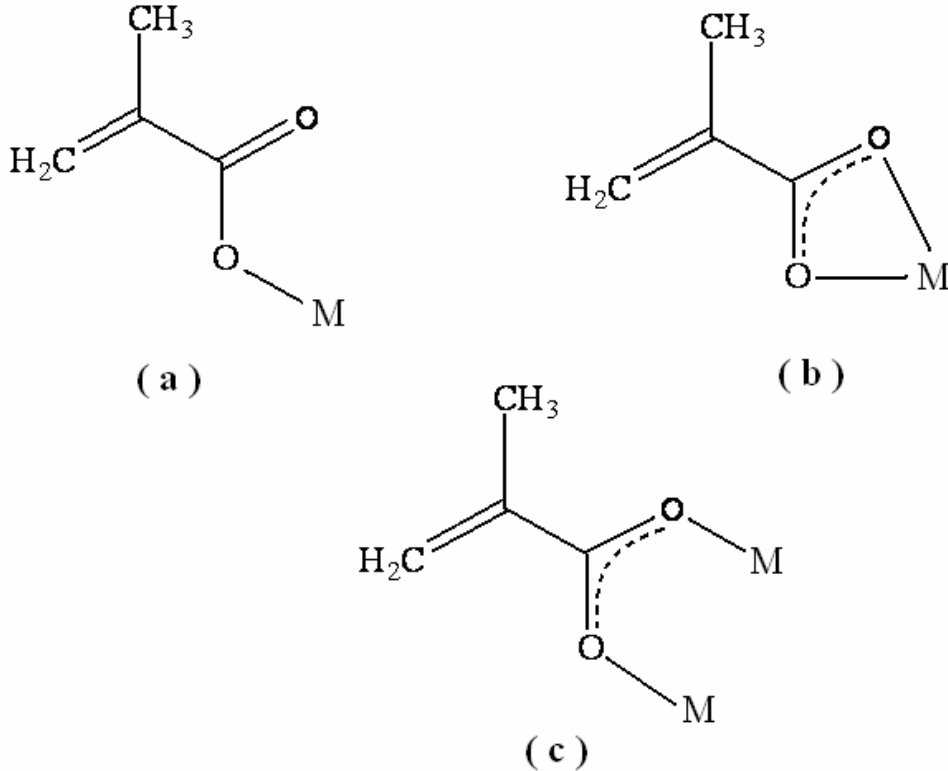
Metakrilik asit polimerleri, inşaat endüstrisinde yine kaplama, döşeme, yapıştırma, sudan korumada, dekoratif kaplamada, materyallerin tamiri ve korunaklı kaplama için rötuş materyalleri olarak çok geniş bir kullanım alanına sahiptir.

1930' ların sonlarına doğru metakrilik asit temelli polimetilmetakrilat polimerleri (PMMA), lens materyali olarak da kullanılmaya başlanmıştır.

Tüm bu kullanım alanlarına rağmen metakrilik asit oldukça korozif bir maddedir ve yüksek derecede tahriş edici özelliğe sahiptir. Bunun yanı sıra düşük de olsa akut zehirlenmelere neden olabilmektedir. İnsanlar üzerinde alerjik deri yangısı ve solunumda alerjik bir reaksiyon oluşturduğuna dair raporlar da bulunmaktadır [6].

2.1.2. Metakrilat' ın Ligant Davranışı

Metakrilik asit bir karboksilli asit olduğundan genel olarak karboksilli asitlerin metallerle yaptığı komplekslerdeki ligant davranışının, metakrilik asit için de söz konusu olması beklenebilir. Metakrilik asit metal komplekslerinde tek dişli, genelde çift dişli ve iki metal arasında köprü ligant olarak davranmaktadır. (Şekil 2.2.).



Şekil 2.2. Metakrilat' ın ligant davranışı

(a: Tek Dişli, b: Çift Dişli, c: Köprü)

Karboksilato oksijenlerinin metali nasıl koordine ettiğini belirlemek için, komplekslerin infrared spektrumlarında gözlenen karboksilato grubunun asimetrik ve simetrik karbonil gerilme titreşimleri arasındaki fark ($\Delta\nu$), [$\Delta\nu = \nu_{\text{asim}}(\text{COO}) - \nu_{\text{sim}}(\text{COO})$], kullanılmaktadır. Kompleksler için elde edilen bu $\Delta\nu$ değeri ile, serbest veya Na(K)-karboksilatın $\Delta\nu$ değeri karşılaştırılarak sonuca ulaşılmaya çalışılır.

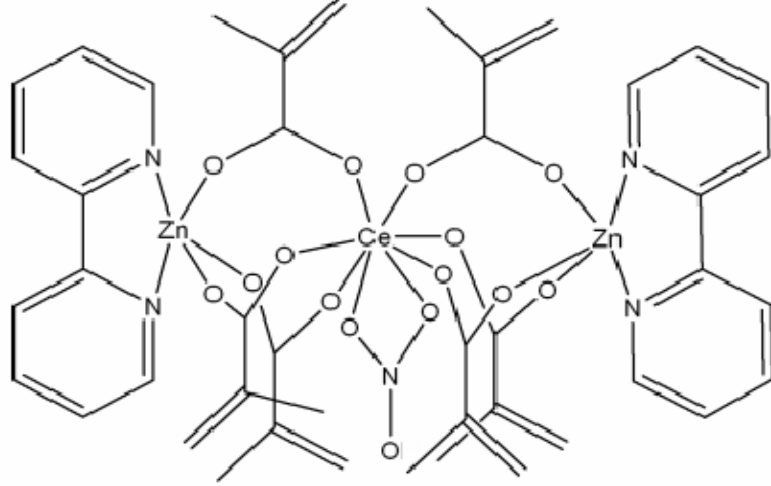
Mono karboksilik asitlerle yapılan çalışmalarda; karboksilik asitin iki oksijeni üzerinden farklı iki metale koordine olduğu ve köprü olarak davrandığı durumlarda $\Delta\nu$ değerinin sodyum tuzuna yakın olduğu, tek dişli koordinasyonda (bir çeşit ester oluşumu) $\Delta\nu$ ' nün, iyonik değerden daha büyük olduğu, karboksilato grubunun iki oksijeninin de aynı metali koordine ettiğinde (şelat oluşumu) ise, daha düşük $\Delta\nu$ değerlerinin gözleendiği rapor edilmiştir [7-8].

2.1.3. Literatürdeki Metakrilato Kompleksleri

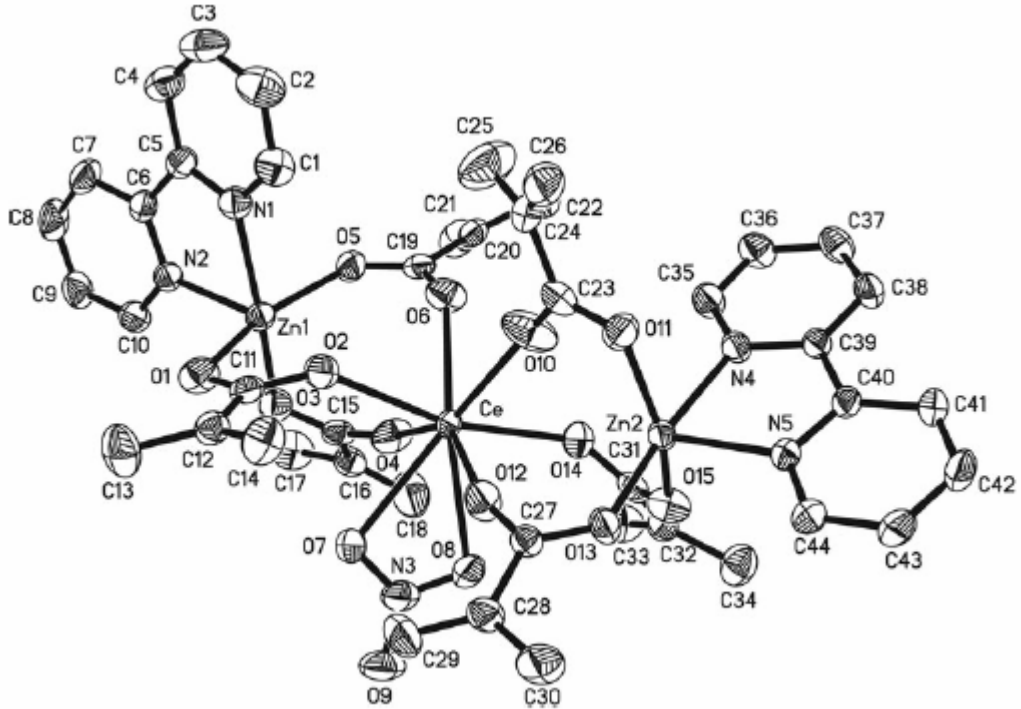
Metakrilik asit 1990' lı yıllara kadar analitik amaçlı polimer kimyasında kullanılmıştır. 1995 yılında ilk defa **Lu W.** adlı Çin' li bilim adamı ve çalışma arkadaşları metakrilik asiti kullanarak $[\text{La}_2(\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_2)_6(\text{H}_2\text{O})_4]$ ve $[\text{Gd}(\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_2)_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ ($\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_2 = \text{metakrilat}$) komplekslerini sentezlemişler ve yapılarını X-ışını tek kristal tekniği ile aydınlatmışlardır [9]. 1996 yılında yine aynı bilim adamları $[\text{La}_2(\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_2)_6(\text{phen})_2(\text{HL})_2]$ ($\text{HL} = \text{metakrilikasit}$; $\text{phen} = 1,10$ fenantrolin) kompleksini [10], 1999 yılında ise **Wu B.** ve çalışma arkadaşları $[\text{Yb}_2(\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_2)_6(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_2]$ kompleksini sentezlemiş spektroskopik ve X-ışını tekniği ile yapısını aydınlatmıştır [11]. Bunları takip eden metakrilik asit metal kompleks çalışmaları bu iki grup tarafından yapılmış olup sentezlenen kompleksler yıllara göre sırasıyla aşağıda verilmiştir;

- 2002' de $[\text{CuTbL}_5(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_2]$ [12], $[\text{CuLaL}_5(\text{phen})(\text{EtOH})_2]$ [13],
- 2003' de $[\text{NdCuL}_5(\text{EtOH})(\text{phen})_2]$ [14], $[\text{CoCeL}_5(\text{phen})(\text{EtOH})_2]$ [15], $[\text{Tb}_2\text{Zn}_2\text{L}_{10}(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})_2]_2$ [16], $[\text{NdZn}_2\text{L}_6(\text{NO}_3)(\text{phen})_2]$ [17],
- 2004' de $[\text{LaZn}_2\text{L}_6(\text{NO}_3)(\text{bipy})_2]$ [18], $[\text{CeZn}_2\text{L}_6(\text{NO}_3)(\text{bipy})_2]$ [19], $[\text{Zn}_2\text{Ce}_2\text{L}_{10}(\text{py})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ [20], $[\text{Gd}_2\text{Zn}_2\text{L}_{10}(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})_2]_2$ [21], $[\text{PrZn}_2\text{L}_6(\text{NO}_3)(\text{bipy})_2]$ [22], ($\text{L} = \text{metakrilat}$; $\text{phen} = 1,10$ fenantrolin; $\text{bipy} = 2,2'$ -bipiridin; $\text{py} = \text{piridin}$).

Komplekslerin yapılarında metakrilat ligantının çift dişli (şelat) ve iki metal arasında köprü ligant olarak koordine olduğu belirtilmiştir. $[\text{LaZn}_2\text{L}_6(\text{NO}_3)(\text{bipy})_2]$ [18], $[\text{CeZn}_2\text{L}_6(\text{NO}_3)(\text{bipy})_2]$ [19] ve $[\text{PrZn}_2\text{L}_6(\text{NO}_3)(\text{bipy})_2]$ [23] komplekslerinde, metakrilato ligantı yalnız köprü ligant olarak davranmıştır. Şekil 2.3. ve Şekil 2.4.' de trinükleer çinko-seryum kompleksinin açık ve moleküler yapısı verilmiştir.



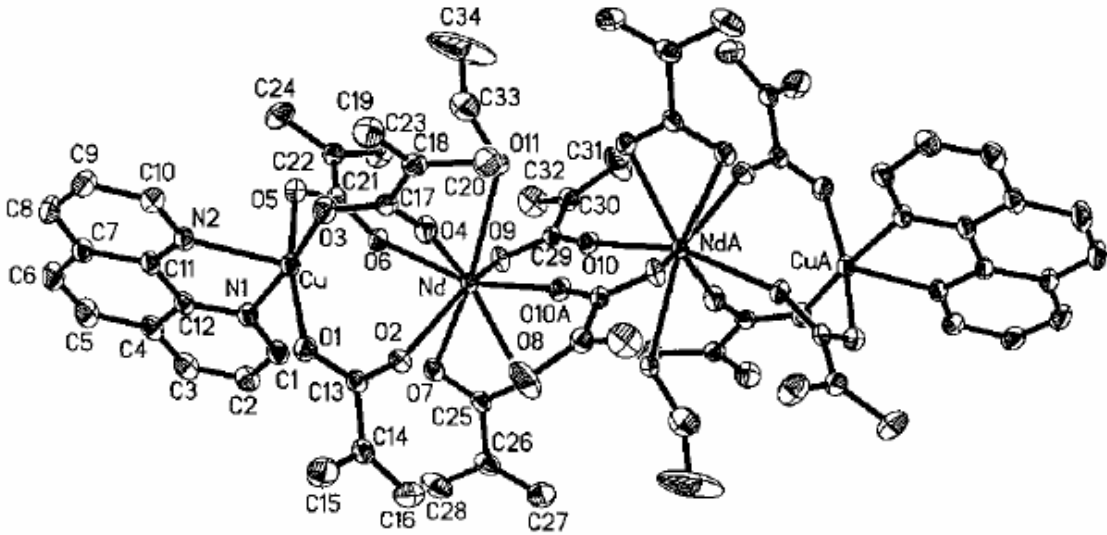
Şekil 2.3. $[\text{CeZn}_2\text{L}_6(\text{NO}_3)(\text{bipy})_2]$ kompleksinin açık yapısı



Şekil 2.4. $[\text{CeZn}_2\text{L}_6(\text{NO}_3)(\text{bipy})_2]$ kompleksinin moleküler yapısı

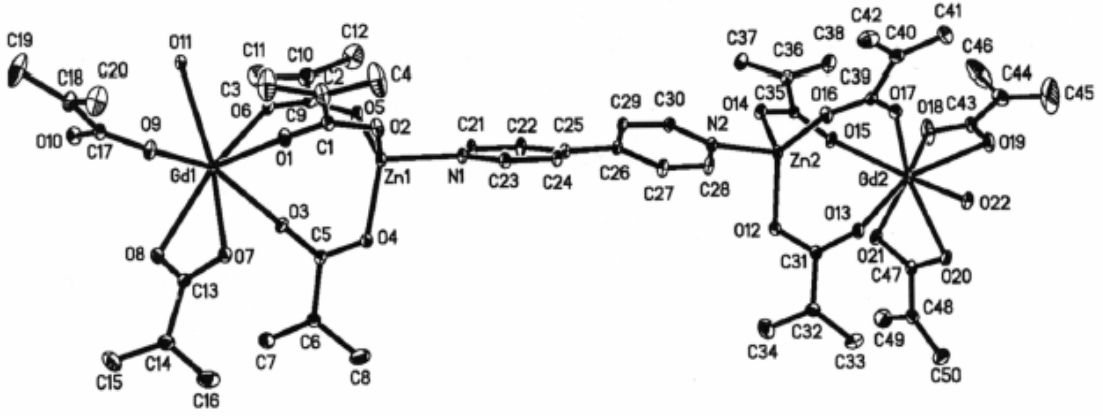
Trinükleer çinko-seryum kompleksinde Ce(III) iyonu metakrilat grubundan gelen altı O atomu ve nitrat grubundan gelen iki O atomu ile koordine olmuştur ve Ce(III) iyonunun koordinasyon geometrisi düzensiz polihedronudur. Herbir Zn(II)iyonu üç metakrilat grubundan gelen üç O atomu ile ve 2,2'bipiridin molekülünden gelen iki N atomu ile koordine olmuştur ve bozulmuş piramidal geometrilidir [19].

$[\text{CuTbL}_5(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})]_2$ [12], $[\text{CuLaL}_5(\text{phen})(\text{EtOH})]_2$ [13], $[\text{NdCuL}_5(\text{EtOH})(\text{phen})]_2$ [14], $[\text{CoCeL}_5(\text{phen})(\text{EtOH})]_2$ [15], $[\text{Tb}_2\text{Zn}_2\text{L}_{10}(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})_2]_2$ [16], $[\text{NdZn}_2\text{L}_6(\text{NO}_3)(\text{phen})_2]$ [17], $[\text{Zn}_2\text{Ce}_2\text{L}_{10}(\text{py})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ [20], $[\text{Gd}_2\text{Zn}_2\text{L}_{10}(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})_2]$ [21], komplekslerinde metakrilat liganının hem çift dişli (şelat) hem de köprü ligant olarak davrandığı rapor edilmiştir. Şekil 2.5.' de heteronükleer bakır-neodyum karboksilat kompleksinin moleküler yapısı verilmiştir.



Şekil 2.5. $[\text{NdCuL}_5(\text{EtOH})(\text{phen})]_2$ kompleksinin moleküler yapısı

Heteronükleer bakır-neodyum kompleksi triklinik sistemde kristallenmiş olup her Nd(III) iyonu bir şelat, beş köprü karboksil grubundan ve bir etanol molekülünden gelen toplam sekiz O atomu ile koordine olmuştur. Koordinasyon geometrisi bozulmuş kare antiprizmadır. Her bir Cu(II) iyonu karboksil grubundan gelen üç O atomu ve fenil grubundan gelen iki N atomu ile beşli koordinasyon oluşturmuştur. Cu(II) iyonu etrafındaki düzenlenme az bozulmuş piramit yapısındadır [14].

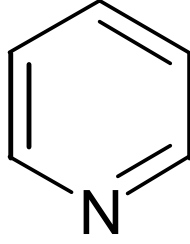


Şekil 2.6. $[\text{Gd}_2\text{Zn}_2\text{L}_{10}(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})_2]_2$ kompleksinin moleküler yapısının yarım birimi

Şekil 2.6.' da triklinik sistemde kristallenmiş oktanükleer gadolinyum-çinko karboksilat kompleksinin moleküler yapısının yarım birimi görülmektedir. Metal iyonları arasındaki bağlantı iki farklı türdeki ligant tarafından sağlanmaktadır. Gd(III) iyonları iki köprü karboksilato grubuyla, Zn(II) ve Gd(III) iyonları üç köprü karboksilato grubuyla ve Zn(II) iyonları 4,4'-bipiridin molekülüyle bağlanmıştır. Gd(III) iyonları için iki farklı koordinasyon geometrisi söz konusudur. Bunlardan ilkinde Gd(III) iyonu, bir su molekülünden, beş çift dişli köprü ve bir çift dişli (şelat) karboksilato gruplarından gelen sekiz O atomuyla koordine olmakta, diğerinde ise üç çift dişli köprü ve iki çift dişli (şelat) karboksilato gruplarından ve bir su molekülünden gelen toplam sekiz tane O atomuyla koordine olmaktadır. Her bir Zn(II) iyonu, üç köprü karboksilato gruplarından gelen üç O atomu ve bir 4,4'-bipiridin molekülünden gelen bir N atomuyla dörtlü koordinasyona sahiptir [21].

2.2. Piridin

Azobenzen ve azin diye de adlandırılan “**piridin**”, heterosiklik aromatik bir amindir. Beş karbon atomu ve benzen halkasındaki bir karbon-hidrojen ünitesinin yerini alan bir azot atomundan oluşmuş altı üyeli halkalı bir yapıdır. Piridin ailesinin en basit ve bilinen üyesi piridinin kendisidir. Şekil 2.7.’de piridinin yapısı gösterilmiştir.



Şekil 2.7. Piridin’ in yapısı

Kapalı Formül	:	C_5H_5N
Molekül Ağırlığı	:	79,10 g/mol
Yoğunluk	:	0,98 g/ml
Kaynama Noktası	:	116 °C
Erime Noktası	:	-42 °C
Alev Alma Noktası	:	17 °C

İşlenmemiş kömür katranından, kemik yağından veya asetaldehit ve amonyağa dayalı diğer kimyasallardan elde edilebilen renksiz, yanıcı, zehirli, hoş olmayan kötü kokulu bir sıvıdır. Suda ve birçok organik çözücüde çözünür.

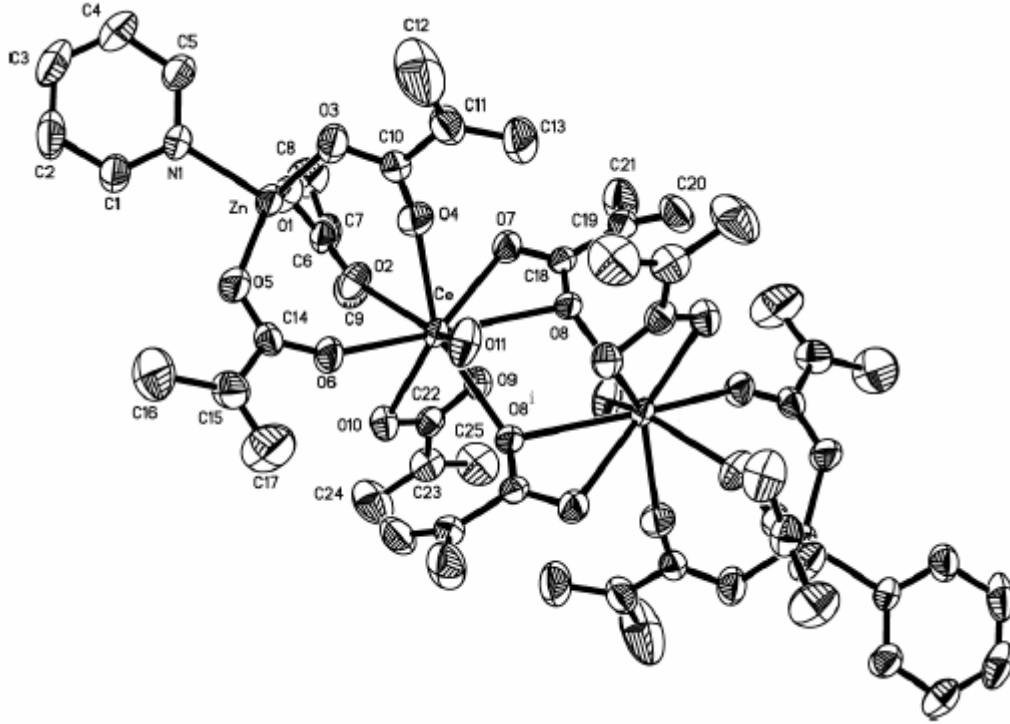
Piridinin sulu çözeltisi zayıf bazik özelliktedir. Güçlü oksitleyicilerle ve asitlerle reaksiyon verir özellikle klorosülfonik asit, maleik anhidrit, oleum, formamit, ve sülfürik asitle çok şiddetli reaksiyona girer. Sıvı piridin kolayca buharlaşabilir, eğer havaya karışması sağlanırsa, başka kimyasallarla etkileşip bozulana kadar birkaç ay hatta yıllarca havada asılı kalır. Suda veya toprakta birkaç gün ile birkaç ay arasında mikroskopik organizmalar tarafından bozunur.

Piridin, insektisitler, herbisitler, ilaçlar, vitaminler, yiyecek tatlandırıcıları, boyalar, plastik ürünler ve yapıştırıcılar gibi daha birçok maddenin yapımında başlangıç materyali olarak kullanılır.

2.2.1. Piridin' in Ligant Davranışı

Piridin (*py*) metallerle azot atomu üzerinden tek dişli olarak koordine olabilmektedir. Literatürde *py* içeren çok sayıda metal kompleksi gözlenmiştir. Bunlardan bazıları; $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}]_2$ [23], $[\text{Cu}(\text{sac})_2(\text{py})_3]$ [24], $[\text{Co}_3(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_3(\mu\text{-OH})(\mu\text{-OCH}_3)(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_5]^{2+}$ [25], $[\text{Zn}_2\text{Ce}_2(\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_2)_{10}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ [20] kompleksleridir.

Wu B. ve **Guo Y.** tarafından 2004' te sentezlenip X-ışınlarıyla yapısı aydınlatılan metakrilat ve piridin ligantlarının koordine olduğu tetranükleer çinko-seryum kompleksinin moleküler yapısı Şekil 2.8.' de gösterilmiştir [20].

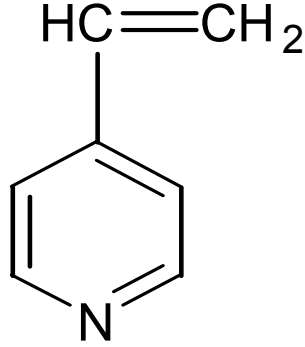


Şekil 2.8. $[\text{Zn}_2\text{Ce}_2(\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_2)_{10}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin moleküler yapısı

Kompleks triklinik sistemde kristallenmiştir. $\text{Zn}(\text{II})$ ve $\text{Ce}(\text{III})$ iyonları üç köprü karboksil grubuyla bağlanırken $\text{Ce}(\text{III})$ iyonları iki karboksil grubuyla bağlanmıştır. Her bir $\text{Ce}(\text{III})$ iyonu bir çift dişli (şelat), beş köprü karboksil grubundan gelen ve bir su molekülünden gelen toplam dokuz O atomu ile koordine olmuştur. Bu dokuz O atomun koordinasyon geometrisi üç kubbeli üçgen prizmadır. Komplekste her bir $\text{Zn}(\text{II})$ iyonu, üç köprü karboksil grubundan gelen üç O atomu ve piridin molekülünden gelen bir N atomu ile dört koordinasyonlu hafif bozulmuş düzgün dörtyüzlü geometrilidir [20].

2.3. 4-Vinilpiridin

IUPAC adı 4-etenil-piridin olan “**4-vinilpiridin**”, piridin halkasının para pozisyonuna vinil grubunun eklenmesiyle oluşmuştur. -39 – 179 °C sıcaklık aralığında koyu kırmızı renkli oldukça zehirli bir sıvıdır. Vinil grubundan dolayı oldukça reaktif bir monomer olduğundan -10 °C’ nin altında karanlıkta saklanmalıdır. Şekil 2.9.’da vinilpiridin yapısı gösterilmiştir.



Şekil 2.9. 4-Vinilpiridin’ in yapısı

Kapalı Formül	:	C ₇ H ₇ N
Molekül Ağırlığı	:	105,14 g/mol
Yoğunluk	:	0,988 g/mL
Kaynama Noktası	:	179 °C
Alev Alma Noktası	:	48 °C
Erime Noktası	:	-39 °C
pH	:	8

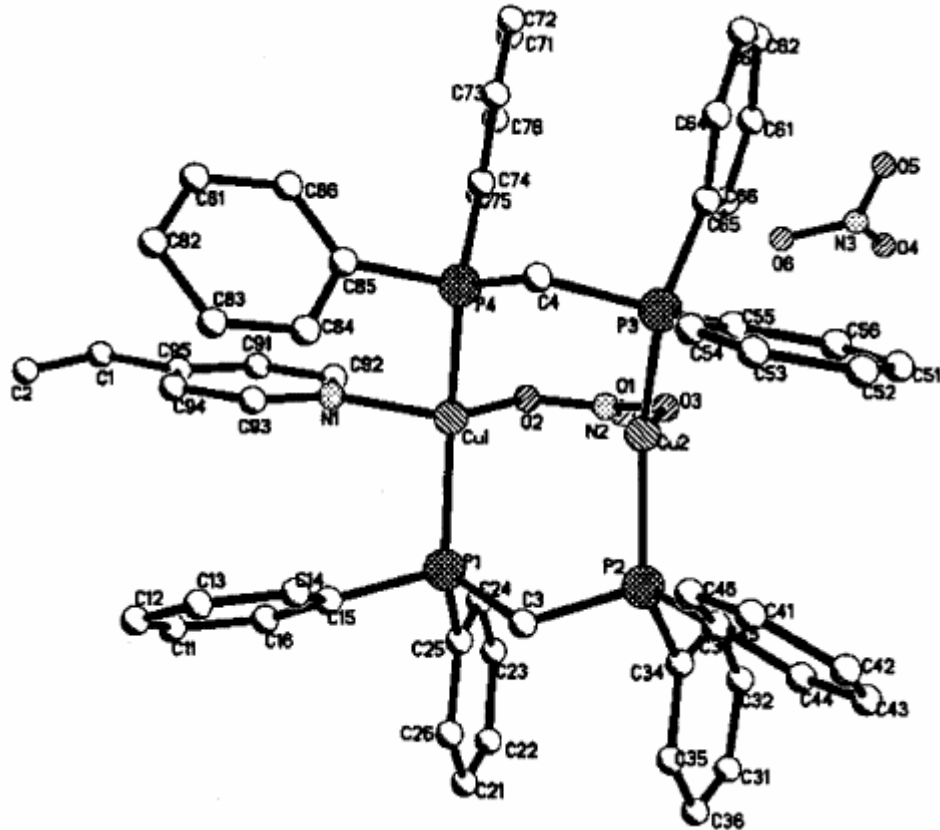
Oda sıcaklığında 100 mL sudaki çözünürlüğü 2,9 g’ dır. Ayrıca alkollerde, hidrokarbonlarda, esterlerde, ketonlarda ve asit çözeltilerinde çözünürlüğü çok iyidir. Sulu çözeltisi çok zayıf bazik özelliktedir.

Vinil grubu, etilenden elde edilen tek değerlikli kimyasal bir radikaldir. Oldukça reaktiftir ve çok kolay polimerleşebilir. Düşük maliyetli bir monomer olmasından dolayı satın alınan birçok plastik ürünün ana materyali olarak kullanılır. Plastik yapımı için kullanılan polimerleşme özelliğinin yanı sıra tat ve güzel koku imalinde kullanılır. Ayrıca vinil radikali biyokimya çalışmalarında protein dizisi ve enzim inhibitörü gibi kullanışlıdır.

Vinilpiridin, stiren-bütadien polimerlerinde, lastik, kuşak, kemer ve çoraplarda kauçuk materyal ile destek lif arasında yapışmayı iletirmek için kullanılan monomerlerdendir. Vinilpiridinler ayrıca eczacılıkta ve biyolojik bileşiklerin imalinde kullanılır.

2.3.1. 4-Vinilpiridin' in Ligant Davranışı

4-Vinilpiridin molekülü ile ilgili çalışmalar yaygın olarak polimerlerle yapılmış olup literatürde metal komplekslerine pek rastlanmamıştır. 4-Vinilpiridin N atomu üzerinden tek dişli olarak koordine olabilmektedir. **Yang R.** ve arkadaşları tarafından 2003' te sentezlenen $[\text{Cu}_2(\text{dppm})_2(\text{C}_7\text{H}_7\text{N})(3\text{-NO}_3)](\text{NO}_3)$ kompleksinde (Şekil 2.10) 4-vinilpiridin'in metale tek dişli koordinasyonu X-ışını kırınım tekniği ile ortaya konmuştur [26].



Şekil 2.10. $[\text{Cu}_2(\text{dppm})_2(\text{C}_7\text{H}_7\text{N})(3\text{-NO}_3)](\text{NO}_3)$ kompleksinin moleküler yapısı

Komplekste bakır atomları asimetrik koordinasyonludur. Cu(I)_2 iyonu iki farklı difenilfosfinometan (*dppm*) molekülünden gelen iki fosfor atomu ve köprü nitrat anyonundan gelen bir O atomu ile üçlü koordinasyon yapmaktadır ve bozulmuş düzlem üçgen geometriye sahiptir. Düzgün dörtyüzlü çevreye sahip Cu(I) iyonu yine iki farklı difenilfosfinometan' dan gelen iki fosfor atomu, nitrat anyonundan gelen bir O atomu ve 4-vinilpiridin' in N atomu ile koordine olmuştur. Koordinasyon geometrisi bozulmuş düzgün dörtyüzlüdür [26].

2.4. Çalışmanın Amacı

Amino asitlerin tayininde genel olarak yüksek basınç sıvı kromatografisi (HPLC) kullanılmaktadır. Bu yöntemle amino asitlerin analizi için pahalı HPLC cihazı ve kolanlara ihtiyacın yanı sıra uzman bir elemana da ihtiyaç duyulmaktadır. Amino asitleri seçici olarak koordinasyon çevresinde ya da kristal örgüsü içinde tutan koordinasyon bileşikleri sentezlenebildiğinde, amino asitlerin elektrokimyasal yöntemlerle kalitatif ve kantitatif analizinin uzman olmayan kişilerce daha hızlı ve ucuz bir şekilde tayini mümkün olacaktır. Sentezlenen koordinasyon bileşiklerinin vinil grupları içermesi halinde polimerleştirilmeleri mümkün olacaktır. Metakrilik asit ligantlı metal komplekslerinde kristal örgü bozulmadan vinil gruplarının polimerleştirilmesiyle metalin sahip olduğu koordinasyon çevresinin polimere baskılanması, ardından metalin polimerden çıkarılmasıyla yalnız kullanılan metale karşı seçici davranan bir polimer elde edilebilir. Ayrıca metalle koordinasyonu sağlanan amino asitlerin de polimere baskılanması böylece amino asit seçici kaviteye sahip polimerlerin sentezi mümkün olabilir.

Metakrilik asit H-bağı alıcı ve vericisi olarak davranabildiği için baskılama tekniğinde çok önemli bir monomer olarak kullanılmaktadır. Şimdiye kadar metakrilik asit ve akrilat türevleri birçok baskılanmış polimer sentezinde kullanılmıştır. Metakrilik asit temelli baskılanmış polimerler kullanılarak yapılan ayırma işlemlerinde oldukça iyi sonuçlar elde edilmiş durumdadır.

Metakrilik asit benzeri birçok karboksilli asit türevinin ligant olarak kullanıldığı farklı türde metal komplekslerine literatürde sıklıkla rastlanmaktadır. Son yıllarda *maa*-metal kompleksleri de sentezlenmiş X-ışını kırınım tekniğiyle yapıları aydınlatılmıştır.

Bu çalışmada metal-iyon ve moleküler baskılamada kullanılmak üzere; *maa*, *py* ve *4-vpy* ligantlarının polimerleşebilen metal komplekslerinin sentezlenmesi ve yapılarının aydınlatılması amaçlanmıştır.

Metal iyonu olarak da biyoanorganik kimyada çok yaygın olarak kullanılan, özellikle aminoasitlerle ve biyolojik moleküllerle çok kolay etkileşimler veren Cu(II) iyonu tercih edilmiştir.

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan Kimyasallar

Komplekslerin sentezinde Acros marka metakrilik asit, vinilpiridin ve piridin ligantları, metal olarak Merck marka Cu tozu ve çözücü olarak Kimetsan marka susuz etil alkol, Labscan marka kloroform ve hekzan kullanıldı.

3.1.2. Kullanılan Cihazlar

1. Manyetik ölçümler MX I Model Sherwood Scientific 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.

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

X_g : gram duyarlık (C.G.S.)

l : numunenin uzunluğu (cm)

m : numunenin ağırlığı (g)

R_o : boş tüp için okunan değer

R : numune doldurulduktan sonra okunan değer

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

$$X_m = X_g M_A$$

M_A : numunenin molekül ağırlığı

X_m : molar duyarlık

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

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 spektrumu, Unicam UV2 marka UV/VIS spektrometresinde çözücü olarak dimetilsülfoksit (DMSO) kullanılarak, 200-900 nm aralığında kaydedildi.

4. Komplekslerin IR spektrumları KBr ile disk yapılarak; Jasco-430 FTIR spektrometresiyle $4000-400\text{ cm}^{-1}$ aralığında kaydedilmiştir.

5. Termik analiz çalışmalarında, Rigaku marka TG 8110 termik analizörlü TAS 100 model termik analiz cihazı kullanılarak; TG ve DTA eğrileri aşağıda belirtilen şartlarda eşzamanlı olarak kaydedilmiştir. Komplekslerin termik analiz eğrilerinin alındığı şartlar:

Referans	: Sinterleşmiş $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
Isıtma hızı	: $10\text{ }^\circ\text{C/dak.}$
Kroze	: Platin kroze
Atmosfer	: Durgun hava atmosferi
Numune miktarı	: 5-10 mg
Sıcaklık aralığı	: $20-1000\text{ }^\circ\text{C}$

6. Komplekslerin X-ışınları tek kristal çalışmaları üniversitemiz Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü'nde yapıldı. Kristal verilerin toplanmasında, grafit monokromatörlü ($\lambda=0,71073\text{ Å}$) STOE IPDS 2 difraktometresi kullanıldı. $100\pm 2\text{ K'}$ de veriler toplandı. Tüm yapılar, direkt metotlar kullanılarak çözüldü ve F^2 'ye bağlı tam matris en küçük kareler yöntemiyle rafine edildi.

3.2. Metot

3.2.1. Komplekslerin Sentezi

3.2.1.1. $[\text{Cu}_2(\mu\text{-maa})_4(\text{maaH})_2]$ Kompleksinin Hazırlanması

30 mmol metakrilik asit 30 mL susuz etanolde çözüldükten sonra içine 10 mmol Cu tozu ilave edildi ve oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı üzerinde karıştırılmaya bırakıldı. Yaklaşık 30 dakika sonra renk değişimi başladı. Başlangıçta bakırın koyu kahve rengi yavaş yavaş kayboldu ve yerini koyu yeşil renk aldı. 12 saat sonra karışıma 30' ar mL kloroform ve hekzan ilave edilerek kristallenme için en uygun çözücü ortamı sağlandı. Karışım süzüldü ve kristallenmeye bırakıldı. Bir hafta sonra çubuk şeklinde kristaller ele geçti.

3.2.1.2. $[\text{Cu}(\text{maa})_2(\text{py})_2\text{H}_2\text{O}]$ ve $[\text{Cu}_2(\mu\text{-maa})_4(\text{py})_2]$ Komplekslerinin Hazırlanması

20 mmol metakrilik asit 30 mL susuz etanolde çözüldükten sonra içine 10 mmol Cu tozu ilave edildi ve oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı üzerinde karıştırılmaya bırakıldı. 30 dakika sonra rengi yeşile dönen karışıma 20 mmol piridin eklendi ve karışımın rengi maviye döndü. 15 saat sonra yeşil renkli katı ürün çöktü. Çökeleğin oluştuğu karışıma 30 mL kloroform ve 100 mL hekzan ilave edildi ve karışım süzüldükten sonra kristallenmeye bırakıldı. Bir gün sonra mavi ve yeşil renkte iki farklı kristal elde edildi.

3.2.1.3. $[\text{Cu}_2(\mu\text{-maa})_4(\text{vpy})_2]$ Kompleksinin Hazırlanması

20 mmol metakrilik asit 30 mL susuz etanolde çözüldükten sonra üzerine 10 mmol Cu tozu ilave edildi ve oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı üzerinde karıştırılmaya bırakıldı. 30 dakika sonra karışıma 10 mmol vinilpiridin eklendi. 12 saat sonra koyu yeşil renkli katı ürün çöktü. Çökeleğin oluştuğu karışıma 30 mL kloroform ve 100 mL hekzan ilave edildi ve karışım süzüldükten sonra kristallenmeye bırakıldı. Bir gün sonra koyu yeşil renkte kristaller ele geçti.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Komplekslerin Fiziksel Özellikleri

Sentezlenen $[\text{Cu}_2(\mu\text{-maa})_4(\text{maaH})_2]$ (tetra- μ -metakrilato(O,O')-dimetakrilikasitbakır(II)), $[\text{Cu}(\text{maa})_2(\text{py})_2\text{H}_2\text{O}]$ (monoakuadimetakrilatodipiridinbakır(II)), $[\text{Cu}_2(\mu\text{-maa})_4(\text{py})_2]$ (tetra- μ -metakrilato(O,O')-dipiridinbakır(II)) ve $[\text{Cu}_2(\mu\text{-maa})_4(\text{vpy})_2]$ (tetra- μ -metakrilato(O,O')-divinilpiridinbakır(II)) komplekslerinin renk, verim ve bozunma noktası verileri Tablo 4.1' de verilmiştir.

Tablo 4.1 Komplekslerin renk, verim ve bozunma noktası verileri

Kompleksler	Renk	Bozunma Noktası (°C)	Molekül Ağırlığı	Verim (%)
$[\text{Cu}_2(\mu\text{-maa})_4(\text{maaH})_2]$ $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{O}_{12}\text{Cu}_2$	Yeşil	64	637,58	55
$[\text{Cu}(\text{maa})_2(\text{py})_2\text{H}_2\text{O}]$ $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_5\text{Cu}$	Mavi	41	409,92	25
$[\text{Cu}_2(\mu\text{-maa})_4(\text{py})_2]$ $\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_8\text{Cu}_2$	Yeşil	126	625,64	30
$[\text{Cu}_2(\mu\text{-maa})_4(\text{vpy})_2]$ $\text{C}_{30}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_8\text{Cu}_2$	K.Yeşil	30	677,72	46

Kompleksler % 55 ve daha düşük verimle elde edildi. Tüm kompleksler havada uzun süre kaldığında kararır bozunmakta bunun yanısıra nem çekici özellikleri bulunmamaktadır. Komplekslerin hepsi dimetilsülfoksitte (DMSO) çok iyi çözünmekte, alkollerde (metanol, etanol, propanol...vb.), aseton, eter ve diğer organik çözücülerde ise az çözünmektedirler. Komplekslerin Tablo 4.1' de verilen bozunma sıcaklıklarından önce erimedikleri tespit edilmiştir.

$[\text{Cu}_2(\mu\text{-maa})_4(\text{maaH})_2]$ dimerik kompleksinde bakır:metakrilat:metakrilikasit oranının 2:4:2, $[\text{Cu}(\text{maa})_2(\text{py})_2\text{H}_2\text{O}]$ kompleksinde bakır:metakrilat:piridin:akua oranının 1:2:2:1, $[\text{Cu}_2(\mu\text{-maa})_4(\text{py})_2]$ dimerik kompleksinde bakır:metakrilat:piridin oranının 2:4:2 ve $[\text{Cu}_2(\mu\text{-maa})_4(\text{vpy})_2]$ dimerik kompleksinde bakır:metakrilat:vinilpiridin oranının 2:4:2 şeklinde ve $[\text{Cu}(\text{maa})_2(\text{py})_2\text{H}_2\text{O}]$ kompleksinin yapısında 1 mol akua ligantının bulunduğu, diğer yapıların ise susuz olduğu X-ışınları yöntemi kullanılarak tespit edildi.

4.2. Manyetik Moment Ölçümleri

Komplekslerin manyetik moment ölçüm çalışmalarına ilişkin veriler Bohr Magnetonu (B.M.) cinsinden Tablo 4.2’ de özetlenmiştir. Manyetik moment ölçüm çalışmaları sonucunda $[\text{Cu}(\text{maa})_2(\text{py})_2\text{H}_2\text{O}]$ kompleksinin hesaplanan ve deneysel manyetik moment değerleri birbirine oldukça yakın olarak bulunmuştur. Dimerik yapıya sahip Cu(II) komplekslerinde ise hesaplanan ve deneysel sonuçlar arasında büyük bir fark gözlenmektedir. Böyle bir sonuç dimerik komplekslerde sıkça rastlanan bir durumdur. Dimerik yapıda iki tek elektrona sahip iki bakır(II) iyonu birbirine metakrilato köprüleriyle bağlıdır ve dolayısıyla metal iyonları birbirine belli bir mesafeye kadar yaklaşmaktadır. Böyle bir durumda *antiferromanyetik etki* sebebiyle iki metalin elektronları kısmen eşleşmekte ve sonuçta kompleksin manyetik momenti hesaplanan değerden düşük çıkmaktadır [27].

Tablo 4.2 Komplekslerin manyetik moment verileri

Kompleksler	d elektronu sayısı	n tek e ⁻ sayısı	μ_s , hesaplanan (B.M.)	μ_d , deneysel (B.M.)
$[\text{Cu}_2(\mu\text{-maa})_4(\text{maaH})_2]$	d ⁹	2	2,83	1,51
$[\text{Cu}(\text{maa})_2(\text{py})_2\text{H}_2\text{O}]$	d ⁹	1	1,73	1,61
$[\text{Cu}_2(\mu\text{-maa})_4(\text{py})_2]$	d ⁹	2	2,83	1,76
$[\text{Cu}_2(\mu\text{-maa})_4(\text{vpy})_2]$	d ⁹	2	2,83	1,56

Manyetik moment çalışmaları sonucu hesaplanan μ değerleri sadece spin esaslı olup orbital katkısını içermez. Bu nedenle hesaplanan ve bulunan μ değerleri arasında her zaman küçük de olsa farklılıklar gözlenir. Yapılardaki manyetik moment değerini belirleyen, merkezi metal iyonudur. Bir kristal yapıda yinelenen paramanyetik atomların çiftlenmemiş elektronları paralel spinli olarak yönelirlerse, birbirine paralel olan spin manyetik moment vektörlerinin bileşkesinden çok kuvvetli bir manyetik alan oluşur. Böyle maddelere “**ferromanyetik madde**” denir. Kristal yapıdaki paramanyetik atomlar, spin manyetik momentleri birbirinin etkisini yok edecek şekilde dizilmişlerse, madde *antiferromanyetik özellik* gösterir. Geçiş metallerinin kısmen dolu d orbitallerindeki elektronlar bu özelliklere sahip maddelerin oluşmasına neden olurlar [28].

4.3. UV-VIS Çalışmaları

Sentezlenen bakır(II) komplekslerinin UV-VIS spektrumları DMSO içinde 1×10^{-3} M çözeltileri hazırlanarak kaydedildi. Komplekslerin UV-VIS spektrumlarına ilişkin veriler Tablo 4.3’ de özetlenmiştir. Ayrıca UV-VIS spektrumları Şekil 4.1.-4.4.’ de verilmiştir.

Tablo 4.3 Komplekslerin UV-VIS verileri

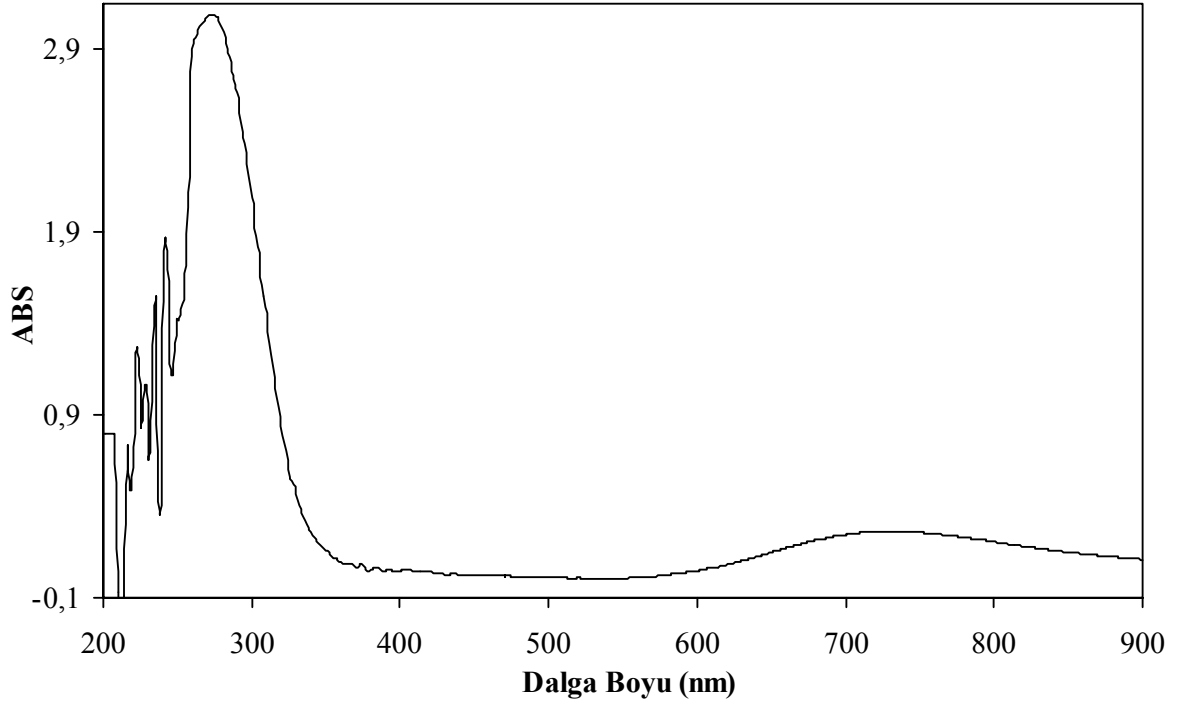
Kompleksler	$\lambda_{\max}(\text{nm}); \epsilon (\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1})^a$	
	Ligant	<i>d-d</i>
$[\text{Cu}_2(\mu\text{-maa})_4(\text{maaH})_2]$	216(1449), 235(3078), 272(6170)	728(262)
$[\text{Cu}(\text{maa})_2(\text{py})_2\text{H}_2\text{O}]$	216(3190), 247(3662), 262(6060)	736(108)
$[\text{Cu}_2(\mu\text{-maa})_4(\text{py})_2]$	215(3960), 247(4180), 263(7696)	729(226)
$[\text{Cu}_2(\mu\text{-maa})_4(\text{vpy})_2]$	215(4541), 247(4568), 262(11320)	729(231)

^a ϵ değerleri parantez içinde verilmiştir.

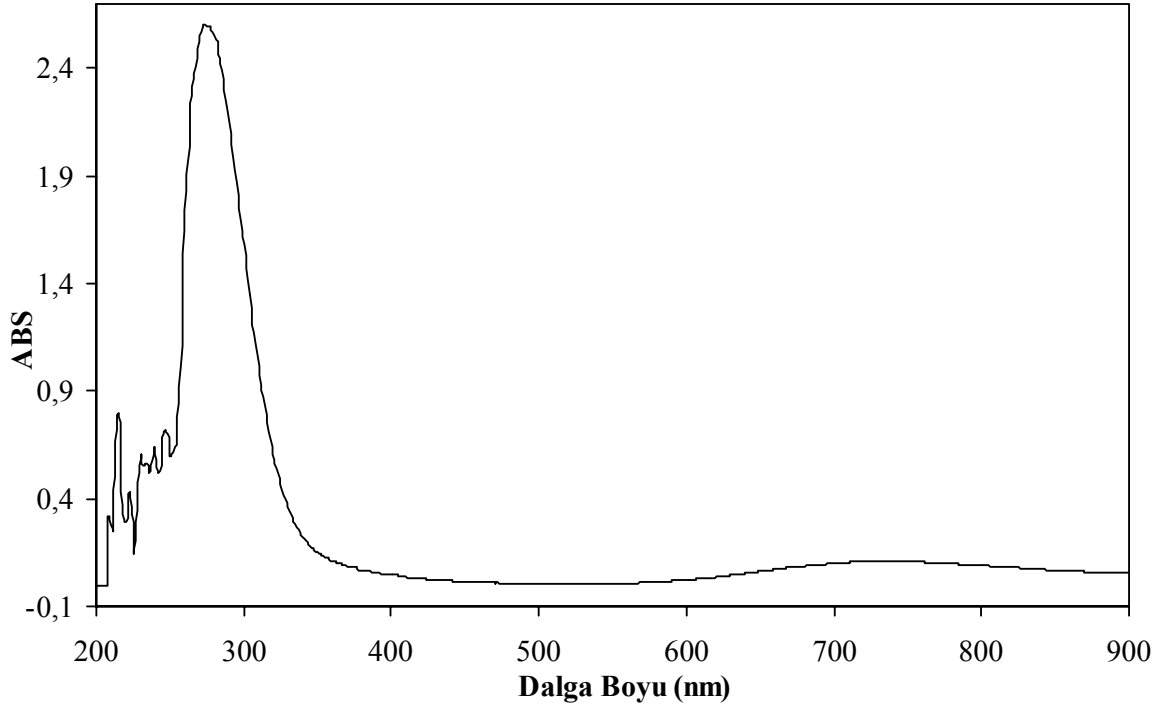
Komplekslerin UV-VIS spektrumları genel olarak değerlendirildiğinde, 215-272 nm aralığında *maa*, *py* ve *vpy* ligantlarına ait yüksek şiddetli $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine ait pikler ve 728-736 nm aralığında da bakırın *d-d* geçişine ait tek bir pik görülmektedir. *Maa* ligantına ait UV bölgede gözlenen karakteristik geçişler 216, 235, ve 272 nm değerlerinde gözlenmektedir. *Py* ligantına ait geçişler 251, 256, ve 264 nm değerlerinde gözlenmektedir. *Vpy* ligantına ait geçişler ise 230, 250, ve 264 nm değerlerinde gözlenmektedir. Bu piklerin bir kısmı birbiri ile aynı dalga boyunda gözleendiğinden, ikili ligant içeren komplekslerin UV bölgesindeki pikleri çoğu zaman iç içe geçmiş şekildedir. Bu nedenle Tablo 4.3’ de verilen 262 nm civarındaki yüksek şiddetli pikler her iki ligantı da temsil etmektedir.

Sentezlenen d^9 elektronik yapılu bakır(II) komplekslerinin tümü karepiramit geometrilidir. Dolayısıyla beklenen *d-d* geçişleri $d_z^2(a_1) \rightarrow d_{x^2-y^2}(b_1)$ orbitalleri arasında mümkün olacaktır [29]. UV spektrumları alındığında metalin *d-d* geçişine ait tek bir pik gözlenmiştir. Komplekslere ait UV-VIS spektrumlarında sırasıyla 728($\epsilon=262 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 736($\epsilon=108 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 729($\epsilon=226 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 729($\epsilon=231 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) nm’ de gözlenen tekli pikler bu *d-d* geçişine ait piklerdir. $[\text{Cu}(\text{maa})_2(\text{py})_2\text{H}_2\text{O}]$ kompleksi

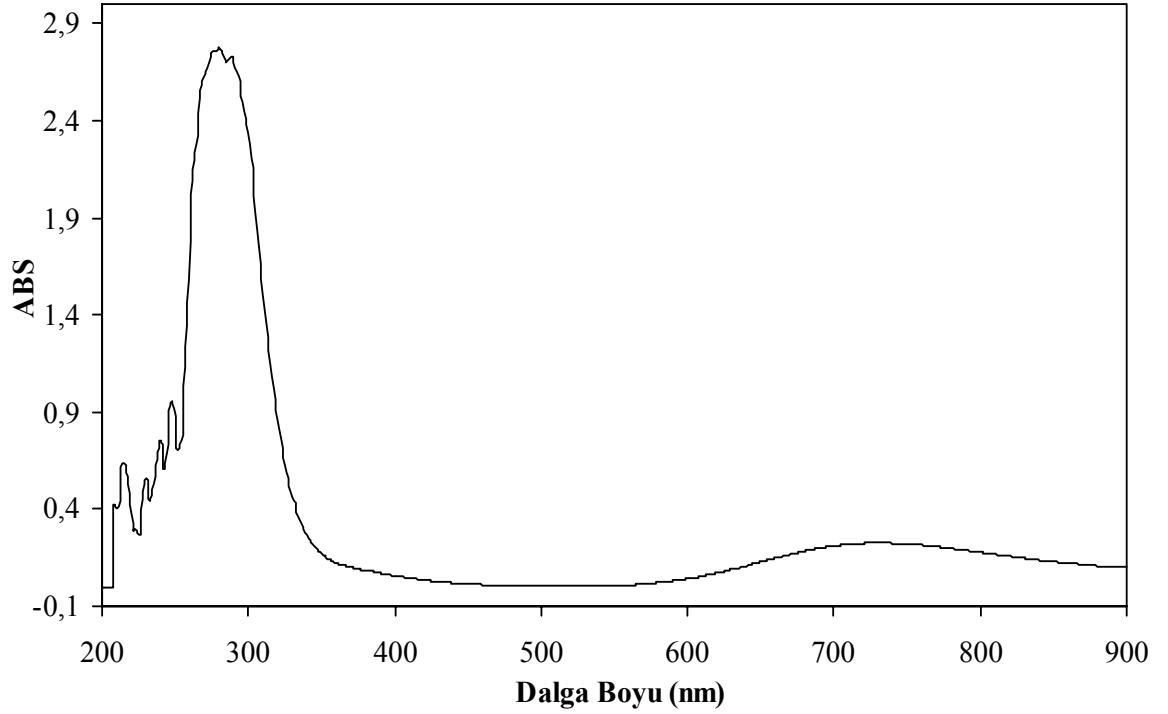
dışındaki diğer tüm kompleksler dimerik yapıda olup bu komplekslerde d-d geçişleri daha şiddetli gözlenmiştir. Tüm komplekslere ilişkin UV-VIS spektrumları değerlendirildiğinde elde edilen spektrumların komplekslerin önerilen yapılarıyla uyum içinde olduğu tespit edilmiştir.



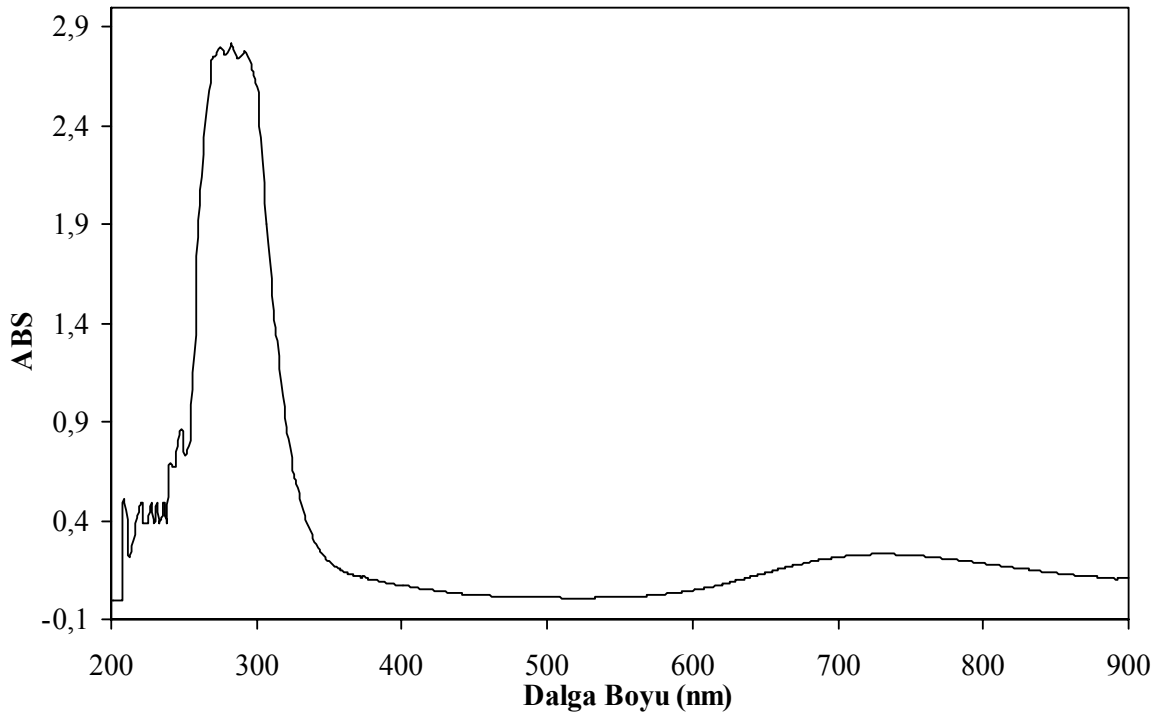
Şekil 4.1. $[\text{Cu}_2(\mu\text{-maa})_4(\text{maaH})_2]$ kompleksinin UV-VIS spektrumu



Şekil 4.2. [Cu(maa)₂(py)₂(H₂O)] kompleksinin UV-VIS spektrumu



Şekil 4.3. [Cu₂(μ-maa)₄(py)₂] kompleksinin UV-VIS spektrumu



Şekil 4.4. $[\text{Cu}_2(\mu\text{-maa})_4(\text{vpy})_2]$ kompleksinin UV-VIS spektrumu

4.4. IR Çalışmaları

Komplekslerin IR spektrumları incelenip karakteristik absorpsiyon bandları belirlenerek, komplekslerin yapılarıyla spektrumlar arasında ilişki kurulmaya çalışıldı. Metakrilik asitin IR spektrumu Şekil 4.5.' de, komplekslerin IR spektrumları ise Şekil 4.6-4.9.' da verilmiştir. Komplekslerin IR spektrumlarından elde edilen önemli gerilme titreşimlerine ait frekans (cm^{-1}) değerleri Tablo 4.4' de özetlenmiştir.

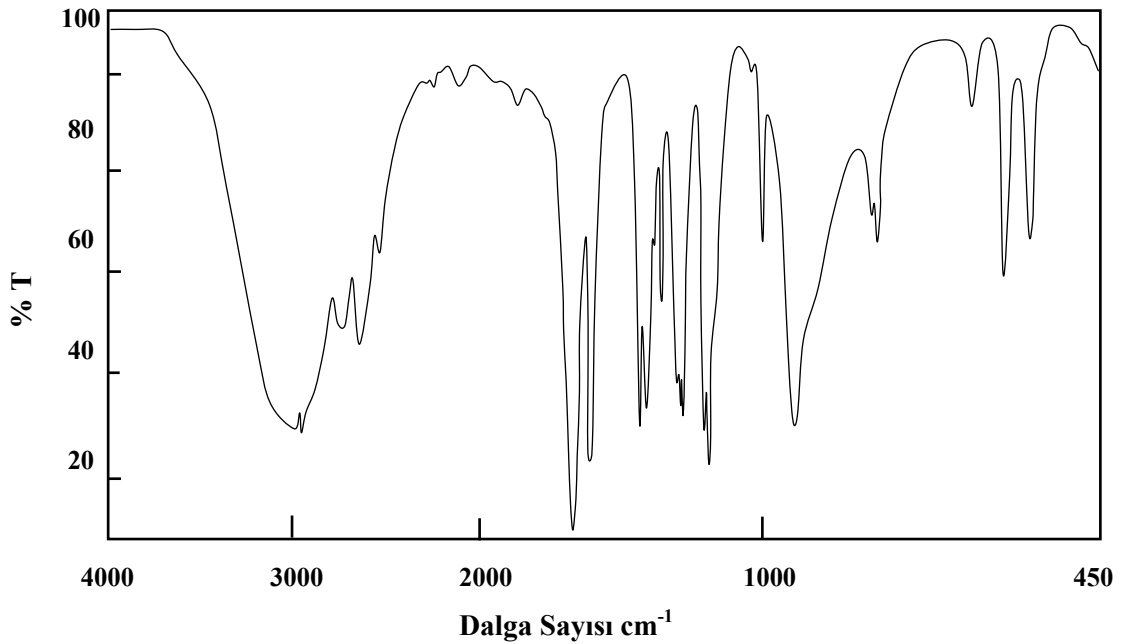
Karboksilli asitlerin IR spektrumları incelendiğinde $3300\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde, genellikle merkezi 3000 cm^{-1} olan, çok geniş ve şiddetli O-H gerilme titreşimlerine ait absorpsiyon gösterirler. Daha zayıf C-H gerilme titreşimleri ise geniş O-H bandının altında kalır. Metakrilik asitin IR spektrumu incelendiğinde O-H gerilme titreşimine ait yayvan pikin 3000 cm^{-1} geldiği görülmüştür.

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. Şekil 4.5' de de görüleceği gibi metakrilik asitin IR spektrumunda C=O asimetric gerilme titreşimi 1700 cm^{-1} ' de simetric gerilme

titreşimi ise 1650 cm^{-1} ' de gelmiştir ve bu pik metakrilik asitteki $\text{C}=\text{C}$ pikiyle çakışmaktadır.

Metakrilik asit spektrumunda 1450 cm^{-1} ' de CH_2 ' ye ait C-H düzlem içi asimetric eğilme bandı ve 1380 cm^{-1} de CH_3 ' e ait C-H düzlem içi simetric eğilme bandı gözlenmektedir. Karboksilli asitlerin $1320\text{-}1280\text{ cm}^{-1}$ IR spektrum aralığında gelen pik C-O gerilme titreşimine aittir. Bu pik metakrilik asitte 1300 cm^{-1} ' de görülmüştür (Şekil 4.5.).

Karboksilli asitlerin $920\text{-}950\text{ cm}^{-1}$ IR spektrum aralığında gelen O-H düzlem dışı eğilmesi orta şiddete olup yayvan ve karakteristiktir. Metakrilik asit' in IR spektrumunda O-H düzlem dışı eğilmesi ise 950 cm^{-1} ' de görülmüştür (Şekil 4.5.).



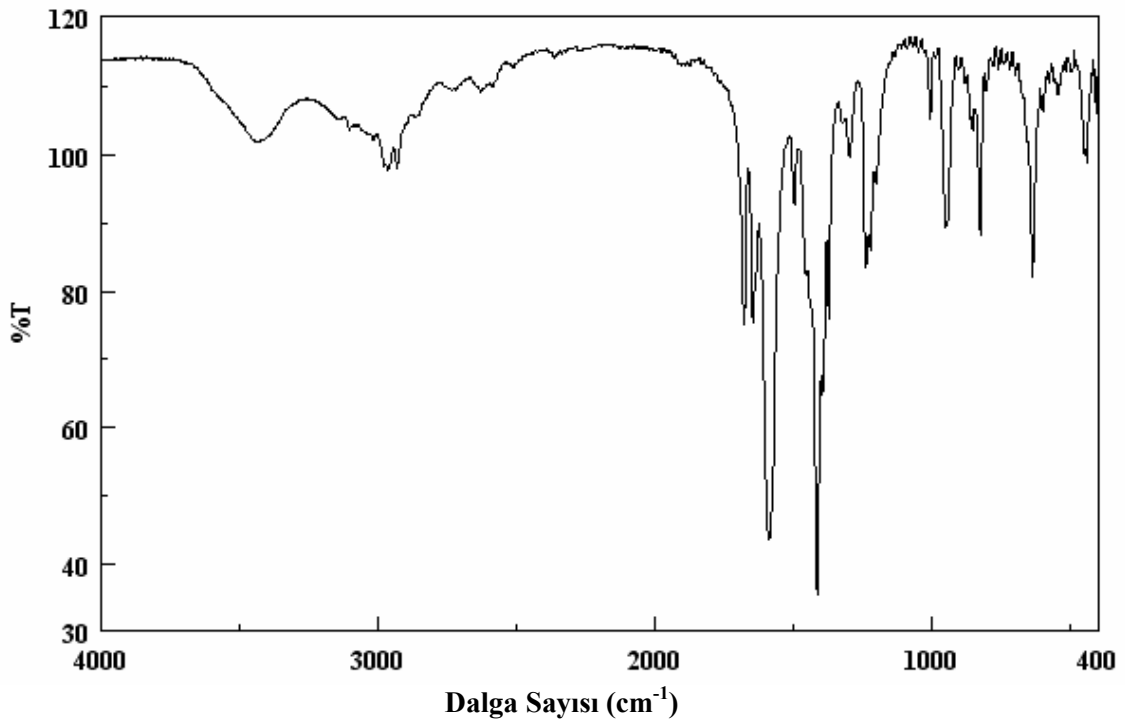
Şekil 4.5. Metakrilik asitin IR spektrumu

Karboksilat anyonu, kuvveti $\text{C}=\text{O}$ ile $\text{C}-\text{O}$ bağlarının arasında olan iki $\text{C}\cdots\text{O}$ bağına sahiptir. Karboksilat iyonu $1650\text{-}1550\text{ cm}^{-1}$ ' de kuvvetli bir asimetric gerilme ve 1400 cm^{-1} ' de ise daha zayıf simetric gerilme olmak üzere iki band vermektedir [30].

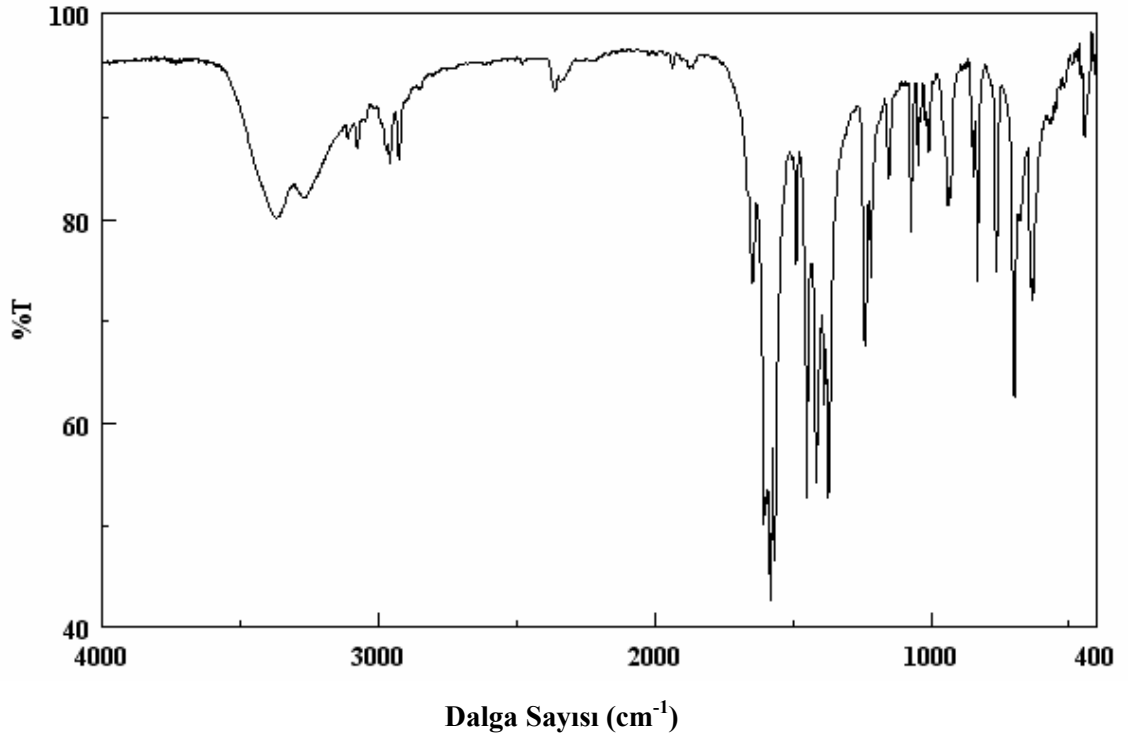
Karboksilat oksijenlerinin metali nasıl koordine ettiğini belirlemek için, komplekslerin infrared spektrumlarında gözlenen karboksilat grubunun asimetric ve simetric karbonil gerilme titreşimleri arasındaki fark ($\Delta\nu$), [$\Delta\nu = \nu_{\text{asim}}(\text{COO}) - \nu_{\text{sim}}(\text{COO})$], kullanılmaktadır. Kompleksler için elde edilen bu $\Delta\nu$ değeri ile, serbest veya Na(K) -karboksilatın $\Delta\nu$ değeri karşılaştırılarak sonuca ulaşılmaya çalışılır.

Monokarboksilik asitlerle yapılan çalışmalarda; karboksilik asitin iki oksijeni üzerinden farklı iki metale koordine olduğu ve köprü olarak davrandığı durumlarda $\Delta\nu$ değerinin sodyum tuzuna yakın olduğu, tek dişli koordinasyonda (bir çeşit ester oluşumu) $\Delta\nu$ 'nın, iyonik değerden daha büyük olduğu, karboksilato grubunun iki oksijeninin de aynı metali koordine ettiğinde (şelat oluşumu) ise, daha düşük $\Delta\nu$ değerlerinin gözlemlendiği rapor edilmiştir [7, 8].

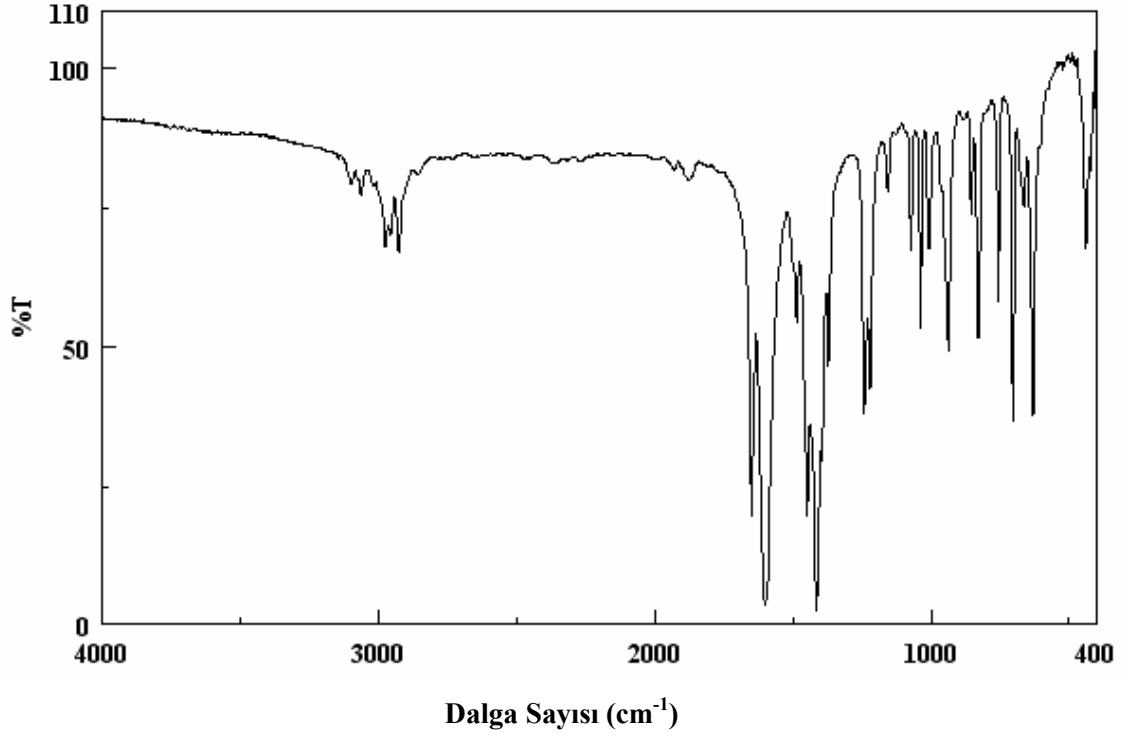
Metakrilik asitin sodyum tuzuna ait $\Delta\nu$ değeri 146 cm^{-1} 'dir [9]. Tablo 4.3' e bakıldığında $[\text{Cu}(\text{maa})_2(\text{py})_2(\text{H}_2\text{O})]$ kompleksi hariç diğer komplekslerde $\Delta\nu$ değerlerinin metakrilik asitin sodyum tuzunun $\Delta\nu$ değerine yakın olduğu görülmektedir. Bu değerlere bakılarak metakrilik asitin ligant davranışı belirlenebilir ve metakrilat ligantının köprü ligant olarak metale koordine olduğu söylenebilir. $[\text{Cu}(\text{maa})_2(\text{py})_2\text{H}_2\text{O}]$ kompleksinde karbonil gerilme frekanslarına ait $\Delta\nu$ değerinin diğer komplekslerden daha yüksek değerde olması, metakrilat ligantının metale tek dişli koordine olduğunu gösterir. Kesin sonuçlar X-ışını tek kristal çalışmalarıyla Bölüm 4.6' da ortaya konmuştur.



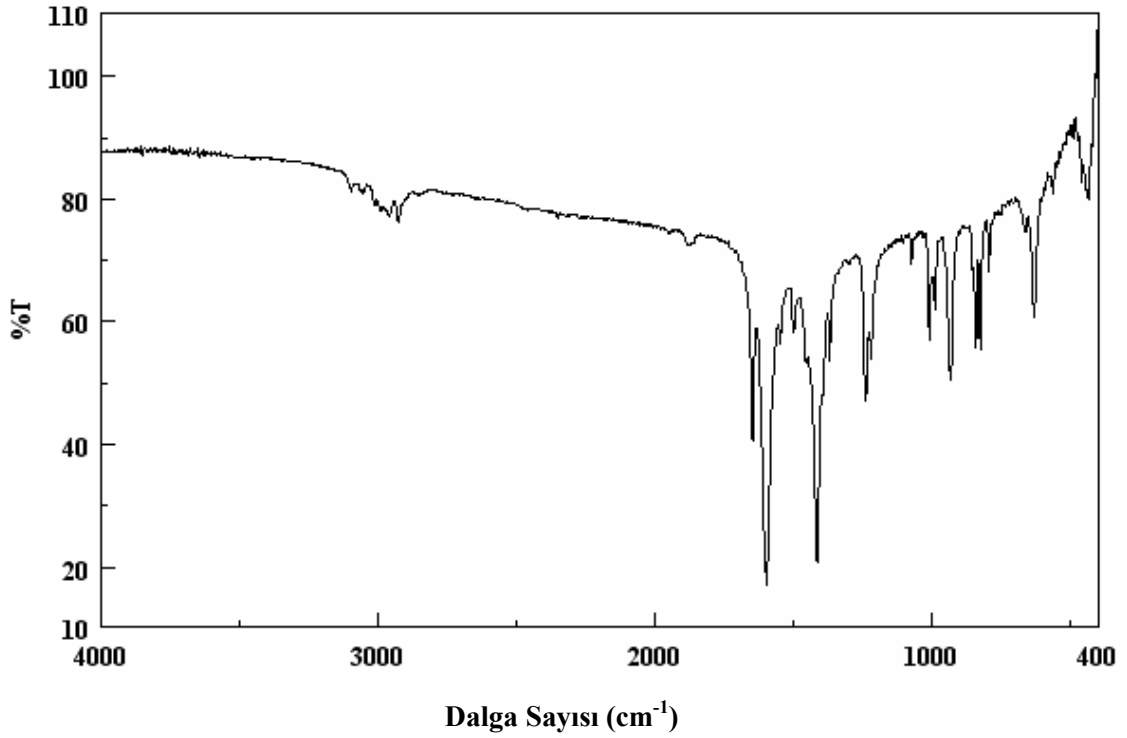
Şekil 4.6. $[\text{Cu}_2(\mu\text{-maa})_4(\text{maaH})_2]$ kompleksinin IR spektrumu



Şekil 4.7. $[\text{Cu}(\text{maa})_2(\text{py})_2(\text{H}_2\text{O})]$ kompleksinin IR spektrumu



Şekil 4.8. $[\text{Cu}_2(\mu\text{-maa})_4(\text{py})_2]$ kompleksinin IR spektrumu



Şekil 4.9. $[\text{Cu}_2(\mu\text{-maa})_4(\text{vpy})_2]$ kompleksinin IR spektrumu

Bakır(II) komplekslerine ait IR spektrumları incelendiğinde, düşünülen yapılar için oldukça uyumlu sonuçlar elde edilmiştir. Tüm komplekslerde $2960\text{-}2917\text{ cm}^{-1}$ aralığında alifatik C-H gerilme titreşimleri gözlenmektedir. Yapısında *py* ve *vpy* ligantı bulunan komplekslerde $3104\text{-}3093\text{ cm}^{-1}$, de aromatik C-H titreşimleri gözlenmiştir. $[\text{Cu}_2(\text{maa})_4(\text{vpy})_2]$ kompleksinde vinilik C-H gerilme titreşimleri ile aromatik C-H gerilme titreşimleri aynı aralığa denk geldiğinden açık bir şekilde gözlenememiştir [31].

Şekil 4.6.' da verilen $[\text{Cu}_2(\mu\text{-maa})_4(\text{maaH})_2]$ kompleksinin IR spektrumunda $3580\text{-}3330\text{ cm}^{-1}$ aralığında merkezi 3430 cm^{-1} olan yayvan O-H bandı, bakır meteline tek dişli ve nötral olarak bağlanan *maaH* ligantına aittir. Diğer komplekslerde metakrilik asite ait O-H bandının gözlenmemesi, metakrilik asitin bir hidrojenini kaybederek metale anyonik ligant olarak koordine olduğunu göstermektedir. $[\text{Cu}(\text{maa})_2(\text{py})_2(\text{H}_2\text{O})]$ kompleksinin IR spektrumunda akua ligantına ait yayvan O-H bandı $3550\text{-}3150\text{ cm}^{-1}$ aralığında merkezi 3375 cm^{-1} , de gözlenmiştir (Şekil 4.7.).

1600 cm^{-1} piridin halkasının C=N gerilme titreşimi C=O gerilme titreşimi ile üst üste çıktığından açıkça görülemez. Komplekslerin infrared spektrumlarında 1555 ve 1450 cm^{-1} deki bantlar halka C-C titreşimlerine aittir.

Genelde yüksek frekans bölgesindeki bandlar, metale duyarlı olmayıp ligantlardaki fonksiyonel gruplardan kaynaklanır [7]. Komplekslerdeki 400-650 cm^{-1} bölgesindeki daha zayıf piklerin, M-N ve M-O gerilme titreşimlerine ait olduğu düşünülmektedir.

Tablo 4.4 Komplekslerin IR spektrum verileri

Kompleksler	$\nu(\text{OH})$	$\nu_{\text{arom}}(\text{CH})$	$\nu_{\text{alifa}}(\text{CH})$	$\nu_{\text{asym}}(\text{COO})$	$\nu_{\text{sym}}(\text{COO})$	$\Delta\nu$
Sodyum metakrilat						146
$[\text{Cu}_2(\mu\text{-maa})_4(\text{maaH})_2]$	3430oy	-	2960z, 2930z	1679z, 1643z, 1587çk	1493z, 1418çk	169
$[\text{Cu}(\text{maa})_2(\text{py})_2\text{H}_2\text{O}]$	3374oy	3104z, 3073z	2954o, 2923o	1648z, 1598k, 1573çk	1411k, 1367k	206
$[\text{Cu}_2(\mu\text{-maa})_4(\text{py})_2]$	-	3093z, 3062z	2923o, 2967o	1643k, 1598çk	1486k, 1442k, 1417k	156
$[\text{Cu}_2(\mu\text{-maa})_4(\text{vpy})_2]$	-	3093z, 3062z	2917z, 2923z	1643k, 1592çk	1498z, 1417k,	175

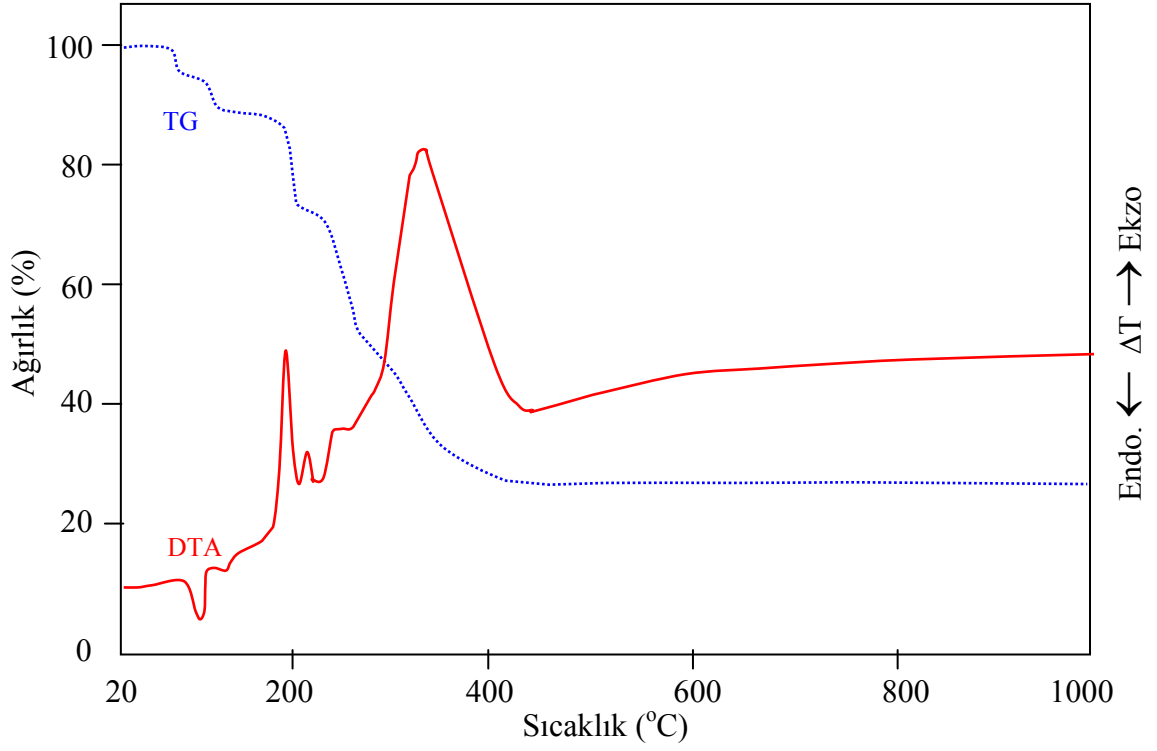
z: zayıf; o: orta; k: kuvvetli; çk: çok kuvvetli; y:yayvan

4.5. Termik Analiz Çalışmaları

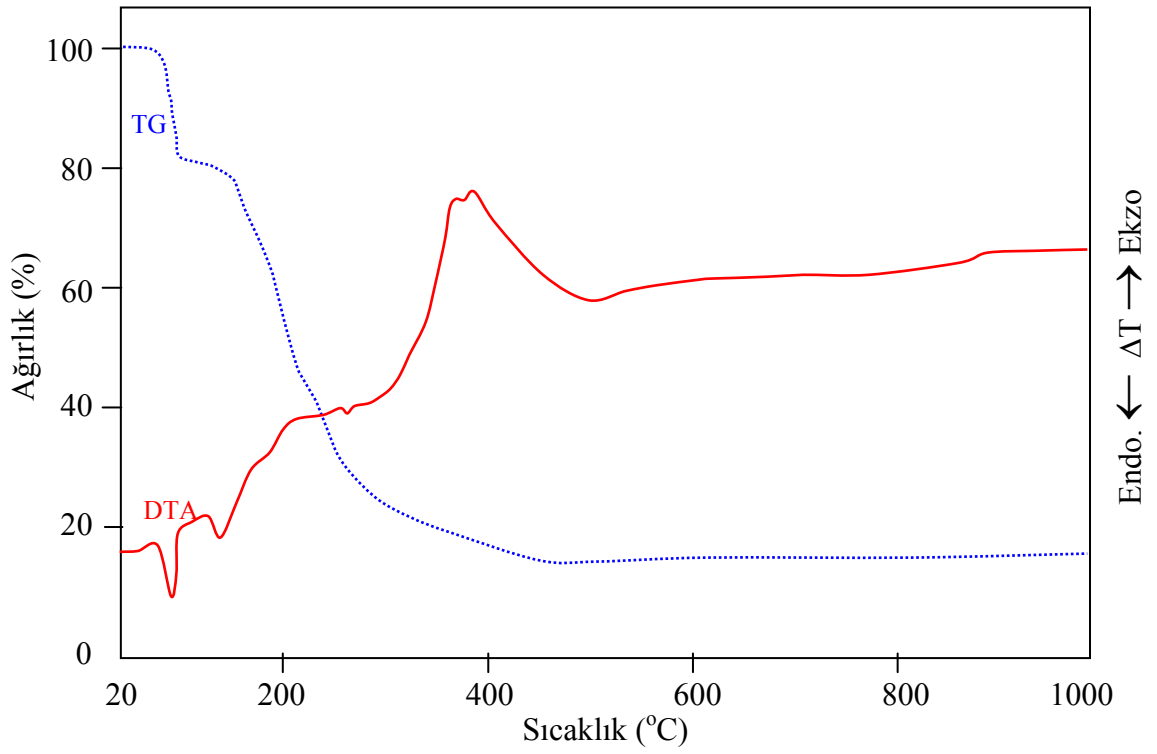
Sentezlenen bakır(II) komplekslerinin eş zamanlı TG ve DTA eğrileri Bölüm 3.1.2’ de verilen şartlarda kaydedildi. Komplekslerin termik analiz eğrilerinden elde edilen termoanalitik sonuçlar Tablo 4.5’ de özetlenmiştir. Sentezlenen komplekslerin termik analiz eğrileri ise sırasıyla Şekil 4.10 - 4.13’ de verilmiştir.

Komplekslerin DTA ve TG eğrileri incelendiğinde tüm deneysel ağırlık kaybı değerleri hesaplanan değerlerle uyumludur. Termik analiz eğrileri genel olarak değerlendirildiğinde, komplekslerin bozunma sıcaklığından önce erime noktasına sahip olmadıkları görüldü. *MaaH*, *py* ve *vpy* ligantlarının ayrılmasından sonra geriye kalan organik kalıntının yanarak, son ürün olan bakır oksiti verdikleri tespit edilmiştir.

$[\text{Cu}_2(\mu\text{-maa})_4(\text{maaH})_2]$ kompleksinin bozunması, termik analiz eğrilerinden (Şekil 4.10.) görüldüğü gibi beş basamakta gerçekleşmektedir. 64-98 °C sıcaklık aralığında, 0,5 mol *maaH* ligandı yapıdan uzaklaşmaktadır. Endotermik olarak gerçekleşen bozunma, DTA eğrisinde 91 °C’ ye karşılık gelmektedir (teorik = % 6,75, deneysel = % 5,46). Takip eden basamakta da, 0,5 mol *maaH* ligantı, 99-169 °C sıcaklık aralığında endotermik olarak bozunmaktadır ($\text{DTA}_{\text{maks.}} = 117$ °C, teorik = % 6,75, deneysel = % 5,32). 170-227 °C sıcaklık aralığındaki üçüncü basamakta ise, 1 mol *maaH* ve 0,5 mol *maa* ligantları ekzotermik olarak yapıdan uzaklaşmaktadır ($\text{DTA}_{\text{maks.}} = 198$ ve 213 °C, teorik = % 20,18, deneysel = % 18,35). 228-280 °C sıcaklık aralığında, dördüncü basamakta görülen ekzotermik bozunma ise 1 mol *maa* ligantının yapıdan uzaklaşmasına karşılık gelmektedir. Bu bozunmaya, DTA eğrisinde 263 °C eşlik etmektedir. Teorik ve deneysel değerlerin de uyum içerisinde olduğu görülmektedir ($\text{DTA}_{\text{maks.}} = 263$ °C, teorik = % 13,35, deneysel = % 13,59). Son bozunma basamağında ($\text{DTA}_{\text{maks.}} = 377$ °C) ise kalan organik kısım aşırı ekzotermik olarak yanmaktadır. Son bozunma ürünü olarak CuO ele geçmektedir. Toplam kütle kaybında teorik ve deneysel değerler uyumludur (teorik = % 75,05, deneysel = % 74,79).

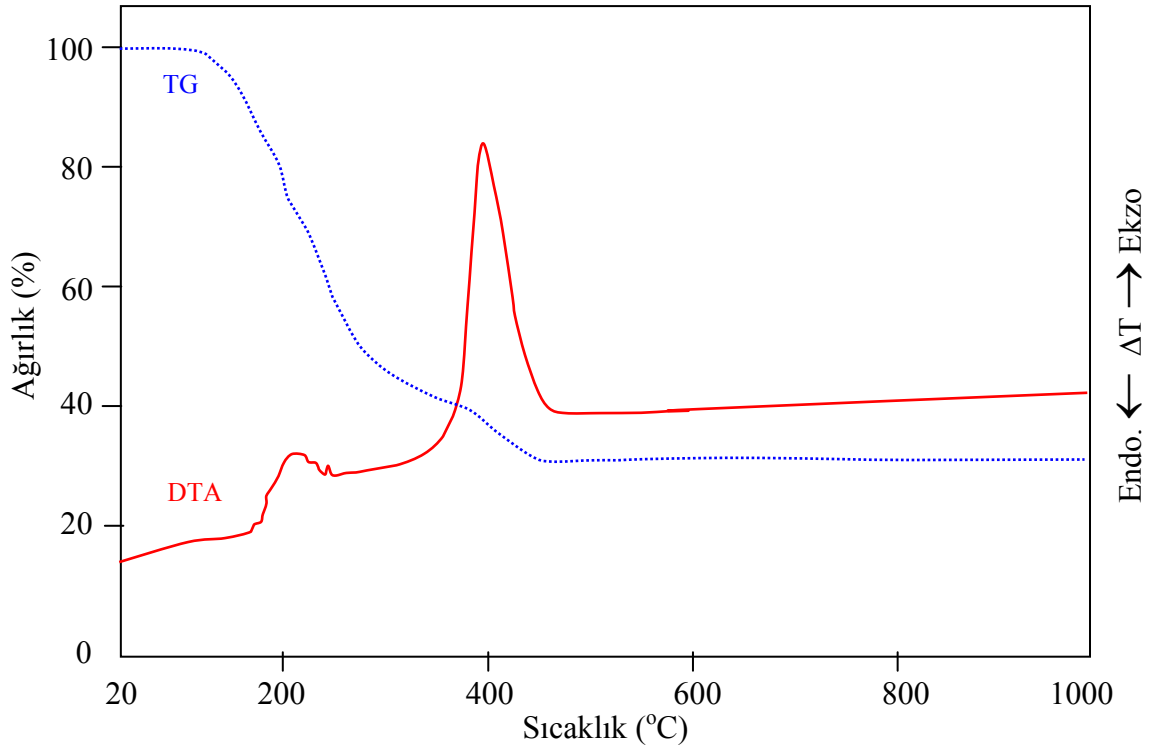


Şekil 4.10. $[\text{Cu}_2(\mu\text{-maa})_4(\text{maaH})_2]$ kompleksinin termik analiz eğrileri



Şekil 4.11. $[\text{Cu}(\text{maa})_2(\text{py})_2(\text{H}_2\text{O})]$ kompleksinin termik analiz eğrileri

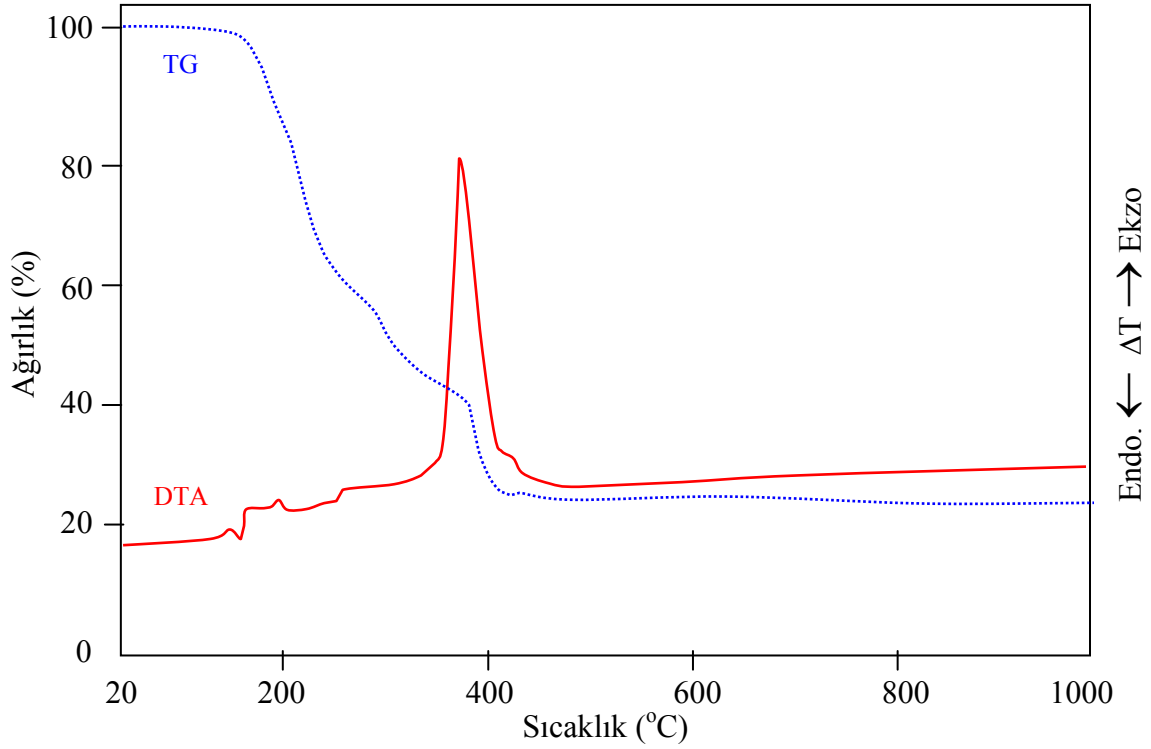
[Cu(maa)₂(py)₂H₂O] kompleksine ait termik analiz eğrileri Şekil 4.11.' de görülmektedir. Kompleks üç basamakta bozunmaktadır. 41-130 °C sıcaklık aralığında 1 mol akua ve 1 mol piridin ligantı endotermik olarak yapıdan uzaklaşmaktadır (DTA_{maks.} = 72 °C). Bu basamağa ilişkin deneysel % 22,69' luk azalma teorik değerle (% 24,15) uyumludur. Takip eden basamakta, geriye kalan 1 mol piridin ligantı yapıdan uzaklaşmakta ve bu bozunma basamağı tamamlanmadan metakrilato ligantı bozunmaya başlamaktadır. Bu basamaklara DTA eğrisinde 147 ve 169 °C sıcaklıklara karşılık gelen endotermik ve 201 °C sıcaklığa karşılık gelen ekzotermik pikler eşlik etmektedir. 271-507 °C sıcaklık aralığında ise geriye kalan organik kalıntı aşırı ekzotermik olarak yanmaktadır. Bozunma ürünü olarak CuO ele geçmektedir (teorik = % 82,18, deneysel = % 80,60).



Şekil 4.12. [Cu₂(μ-maa)₄(py)₂] kompleksinin termik analiz eğrileri

[Cu₂(μ-maa)₄(py)₂] kompleksi, termik analiz eğrilerinden (Şekil 4.12.) görüldüğü gibi üç basamakta bozunmaktadır. TG eğrisinde pikler üst üste bindiğinden basamaklar belirlenememiştir. Kompleks 126 °C' ye kadar karardır. 126-269 °C sıcaklık aralığına karşılık gelen bozunma basamaklarının, kompleksin yapısında bulunan vinilpiridin ve metakrilato ligantlarının uzaklaşmasına karşılık geldiği

düşünülmektedir. Bu bozunmalara, DTA eğrisinde sırasıyla endotermik ($DTA_{maks.} = 134$ °C) ve ekzotermik ($DTA_{maks.} = 209$ °C) pikler eşlik etmektedir. Diğer üç komplekste olduğu gibi 270-468 °C sıcaklık aralığındaki son bozunma basamağında kalan organik kısım ekzotermik olarak yanmaktadır ($DTA_{maks.} = 399$ °C). Bozunma ürünü ise CuO tir.



Şekil 4.13. $[Cu_2(\mu\text{-maa})_4(vpy)_2]$ kompleksinin termik analiz eğrileri

Şekil 4.13.' de verilen $[Cu_2(\mu\text{-maa})_4(vpy)_2]$ kompleksinin termik analiz eğrileri incelendiğinde, kompleksin birbirini takip eden üç basamakta bozunduğu söylenebilir. İlk basamakta, 20-211 °C sıcaklık aralığında nötral olarak metale koordine olan vinilpiridin ligantının yapıdan uzaklaştığı söylenebilir. $[Cu_2(\mu\text{-maa})_4(py)_2]$ kompleksinde olduğu gibi bu bozunma tamamlanmadan 212-330 °C sıcaklık aralığında ise metakrilato ligantının bozunduğu düşünülmektedir. Bu basamaklara ilişkin TG eğrisinde birbirini takip eden pikler üst üste bindiğinden bileşiklerin uzaklaşmasına ilişkin deneysel değerler belirlenememiştir. 331-461 °C sıcaklık aralığında ise ($DTA_{maks.} = 385$ °C) aşırı ekzotermik olarak geriye kalan organik kısım yanmaktadır. Bozunma ürünü olarak CuO ele geçmektedir.

Tablo 4.5 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
				Deneyssel	Teorik	Deneyssel	Teorik	
[Cu ₂ (μ-maa) ₄ (maaH) ₂]	1	64-98	91(+)	5,46	6,75			[Cu ₂ (μ-maa) ₄ (maaH) _{1,5}]
	2	99-169	117(+)	5,32	6,75			[Cu ₂ (μ-maa) ₄ maaH]
	3	170-227	198(-), 213(-)	18,35	20,18			[Cu ₂ (μ-maa) _{3,5}]
	4	228-280	263(-)	13,59	13,35			[Cu ₂ (μ-maa) _{2,5}]
	5	281-467	377(-)	-	-	74,79	75,05	CuO
[Cu(maa) ₂ (py) ₂ H ₂ O]	1	41-130	72(+)	22,69	24,15			[Cu(maa) ₂ py]
	2	131-270	147(+), 169(+), 201(-)	-	-			-
	3	220-460	398(-)	-	-	80,60	82,18	CuO
[Cu ₂ (μ-maa) ₄ (py) ₂]	1, 2	126-269	134(+), 209(-)	-	-			-
	3	270-468	399(-)	-	-	74,3	74,6	CuO
[Cu ₂ (μ-maa) ₄ (vpy) ₂]	1	30-211	183(+)	-	-			-
	2	212-330	215(-)	-	-			-
	3	331-461	385(-)	-	-	76,4	76,5	CuO

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

4.6. X-Işınlari Tek Kristal Çalışmaları

Bütün kristallere ait veriler STOE X-AREA tek kristal kırınımı cihazı ile Mo K_{α} ($\lambda=0,71073$ Å) karakteristik X-ışını kullanılarak $100(2)^{\circ}\text{K}$ ’ de toplandı. Bu veriler kullanılarak kristallerin uzay grubu bulunduktan sonra yapılar doğrudan yöntemle çözüldü [32] ve en küçük kareler yöntemiyle arıtıldı [33]. Hidrojen dışındaki tüm atomlar anizotropik olarak arıtıldı. Karbon atomuna bağlı tüm hidrojenler geometrik olarak yerleştirildi ve oksijene bağlı olan hidrojenler ise fark haritalarından bulundu.

4.6.1. $[\text{Cu}_2(\mu\text{-maa})_4(\text{maaH})_2]$ Kristalinin Yapısı

Kompleksin kristal verileri Tablo 4.6’ da, seçilmiş bağ uzunlukları ve açıları Tablo 4.7’ de verilmiştir. Kompleksin moleküler yapısı Şekil 4.14.’ de ve paketlenme şekli Şekil 4.15.’ de görülmektedir.

Kompleks Şekil 4.14.’ de görüldüğü gibi dört metakrilat anyonu ve iki nötral metakrilik asit molekülünün Cu(II) iyonlarına koordine olmasıyla oluşmuş çift çekirdekli kafes yapısındadır. Bu tip yapılar karboksil grubu içeren ligantların Cu(II) iyonu ile oluşturduğu koordinasyon bileşiklerinde oldukça yaygındır ve pedal tipi yapı olarak adlandırılmaktadır. Metakrilat anyonları çift dişli olarak bağlanırken metakrilik asit molekülleri tek dişli bağlanmıştır. Cu(II) iyonları beşli koordinasyona sahiptir. Beşli koordinasyonda yapının kare piramit ya da üçgen çift piramit olduğu tau yapı faktörüyle belirlenir. $\text{Tau} = \text{Beta} - \text{Alfa} / 60$ ile hesaplanır. Tau yapı faktörü 1’ e yaklaştıkça yapının üçgen çift piramit, 0’ a yaklaştıkça yapının karepiramit olduğu rapor edilmiştir [34]. Komplekste tau yapı faktörünün 0,01 olması yapının karepiramit geometride olduğunu göstermektedir. Cu1 atomu O1, O2, O3ⁱ ve O4ⁱ (i:1-x, -y, 1-z) atomlarının oluşturduğu düzlemden aksiyel konuma doğru (O5 konumu) +0,1806(8) Å sapmıştır. Metakrilik asit molekülünün metil ve vinil grupları konum düzensizliği oluşturmaktadır. Konum düzensizliğinin % 50-% 50 olduğu bulunmuştur. Konum düzensizliği oluşturan moleküllerin oluşturduğu düzlemler arasındaki açı 10,6(0,5)°’ dir. Tüm *maa* anyonları ve *maaH* moleküllerinin 0,02-0,11 Å bağıl hata içerisinde düzlemsel olduğu görülmektedir. Maa1(O1, O2, C1, C2, C3, C4) ve maa2(O3, O4, C5, C6, C7, C8) düzlemleri arasındaki açı 89,25(7)° iken, maa1 ile ekvatoryal konumda yer alan maaHa(O5, O6, C9, C10, C11a, C12a) ve maaHb(O5, O6, C9, C10, C11b, C12b) düzlemleri arasındaki açı sırayla 87,9 (3)° ve 77,3 (3)°’ dir.

Beklendiği gibi çift dişli bağlanan karboksil karbonu ve oksijenlerinin bağ uzunlukları (C1—O1 ve C1—O2, C5—O3 ve C5—O4) 1,26 Å iken, tek dişli bağlanan karboksil grubunda koordine olan oksijen ve serbest oksijen ile karboksil karbonu arasındaki bağ uzunluğu C9—O5 için 1,225(3) Å ve C9—O6 için 1,315(3) Å' dur.

Tablo 4.6 [Cu₂(μ-maa)₄(maaH)₂] kompleksine ait kristallografik veriler

<i>Kimyasal Formül</i>	C ₂₄ H ₃₂ Cu ₂ O ₁₂
<i>Moleküler Ağırlık</i>	639,58
<i>Sıcaklık</i>	100(2) K
<i>Dalga Boyu</i>	0,71073 Å
<i>Kristal Sistemi</i>	Monoklinik
<i>Uzay grubu</i>	P2 ₁ /c
<i>Birim Hücre Boyutları</i>	a = 8,7866(6) Å b = 19,6646(10) Å c = 8,7485(6) Å β = 116,321(5)°
<i>Birim Hücre Hacmi</i>	1354,89(15) Å ³
<i>Birim Hücredeki Molekül Sayısı</i>	2
<i>Hesaplanan Yoğunluk</i>	1,568 mg/m ³
<i>Soğurma Katsayısı</i>	1,631 mm ⁻¹
<i>F(000)</i>	660
<i>Kristal Boyutları</i>	0,42 x 0,26 x 0,14 mm
<i>Veri Toplanan θ aralığı</i>	2,07 - 27,09
<i>h, k, l Aralığı</i>	-11 ≤ h ≤ 11, -24 ≤ k ≤ 25, -10 ≤ l ≤ 11
<i>Toplanan Yansıma Sayısı</i>	20692
<i>Bağımsız Yansıma Sayısı</i>	2973 [R(int) = 0,0537]
<i>Gözlenen Yansıma (>2σ)</i>	2387
<i>Tamamlanan Veri</i>	0,995
<i>Soğurma düzeltmesi</i>	İntegrasyon
<i>Maksimum ve Minimum Geçirgenlik</i>	0,8013 ve 0,6693
<i>Aritim Yöntemi</i>	En Küçük Kareler Yöntemi F ²
<i>Veri/ restraints / parametreler</i>	2973 / 2 / 195
<i>Uyumluluk(F²)</i>	0,972
<i>Nihai R indisi [I>2σ(I)]</i>	R1 = 0,0302, wR2 = 0,0757
<i>R indisi (bütün veriler)</i>	R1 = 0,0408, wR2 = 0,0785
<i>En yüksek artık ve eksik elektron yoğunluğu</i>	0,295 and -0,695 e.Åg ⁻³

Tablo 4.7 [Cu₂(μ-maa)₄(maaH)₂] kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları ve açıları

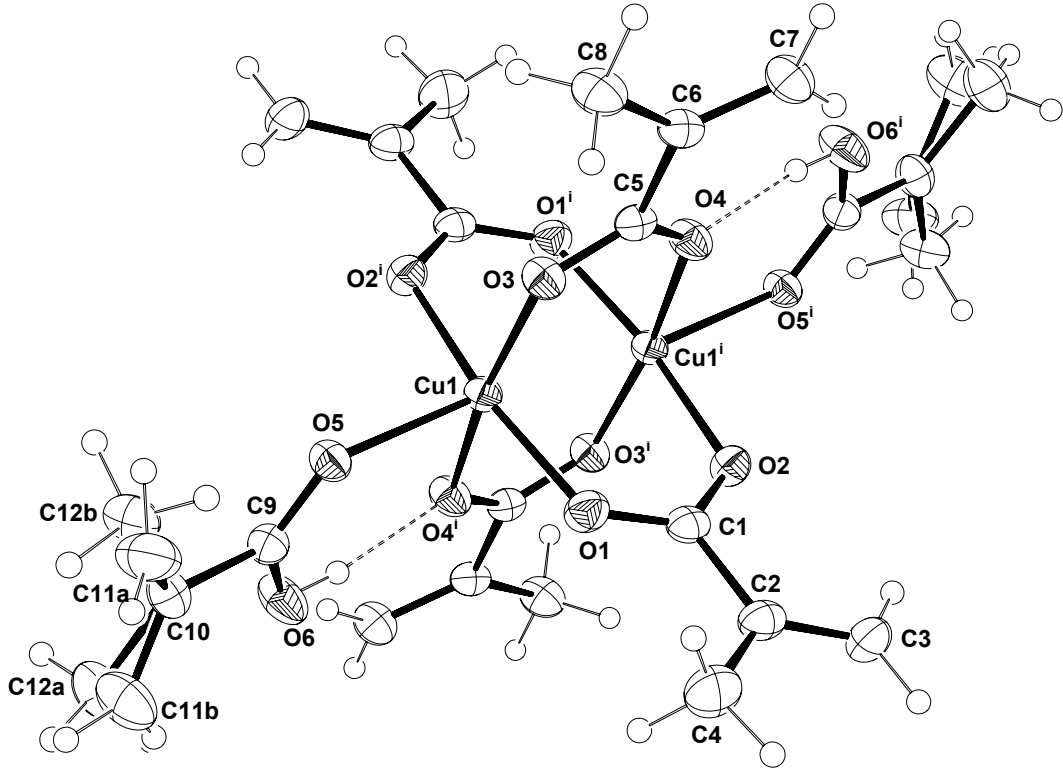
Bağ Uzunlukları (Å)				
Cu1-O1	1,9478(16)	C1-C2	1,498(3)	
Cu1-O2#1	1,9432(15)	C2-C3	1,368(4)	
Cu1-O3	1,9646(15)	C2-C4	1,447(4)	
Cu1-O4#1	2,0050(14)	C5-C6	1,496(3)	
Cu1-O5	2,1905(15)	C6-C7	1,345(3)	
Cu1-Cu1#1	2,5959(5)	C6-C8	1,475(3)	
O1-C1	1,261(3)	C9-C10	1,484(3)	
O2-C1	1,266(3)	C10-C11A	1,296(14)	
O3-C5	1,254(3)	C10-C11B	1,313(14)	
O4-C5	1,268(3)	C10-C12A	1,485(12)	
O5-C9	1,225(3)	C10-C12B	1,467(11)	
O6-C9	1,315(3)			
Bağ Açıları (°)				
O2#1-Cu1-O1	169,60(7)	O3-Cu1-O4#1	169,29(6)	
O1-Cu1-O5	92,67(6)	O1-Cu1-O4#1	89,23(7)	
O2#1-Cu1-O5	97,63(6)	O2#1-Cu1-O4#1	89,19(7)	
O3-Cu1-O5	99,80(6)	O1-Cu1-O3	89,55(7)	
O4#1-Cu1-O5	90,89(6)	O2#1-Cu1-O3	90,10(7)	
O1-C1-O2	125,2(2)	C3-C2-C4	123,9(2)	
O3-C5-O4	123,63(19)	C7-C6-C8	123,1(2)	
O5-C9-O6	123,4(2)	C11A-C10-C12A	122,6(11)	
O1-C1-C2	117,0(2)	C11B-C10-C12B	126,0(11)	
#1: 1-x, -y, 1-z				
Hidrojen Bağları ^a				
D—H---A	D—H	H---A	D---A	<(DHA)
O6—H6---O4#1	0,78(4)	1,82(4)	2,603(2)	173(4)
C3—H3B---O2	0,95	2,43	2,751(3)	100
C7—H7B---O6#1	0,95	2,58	3,436(3)	150

^a Simetri ilişkili eşdeğer atomları bulmak için kullanılan simetri dönüşümleri

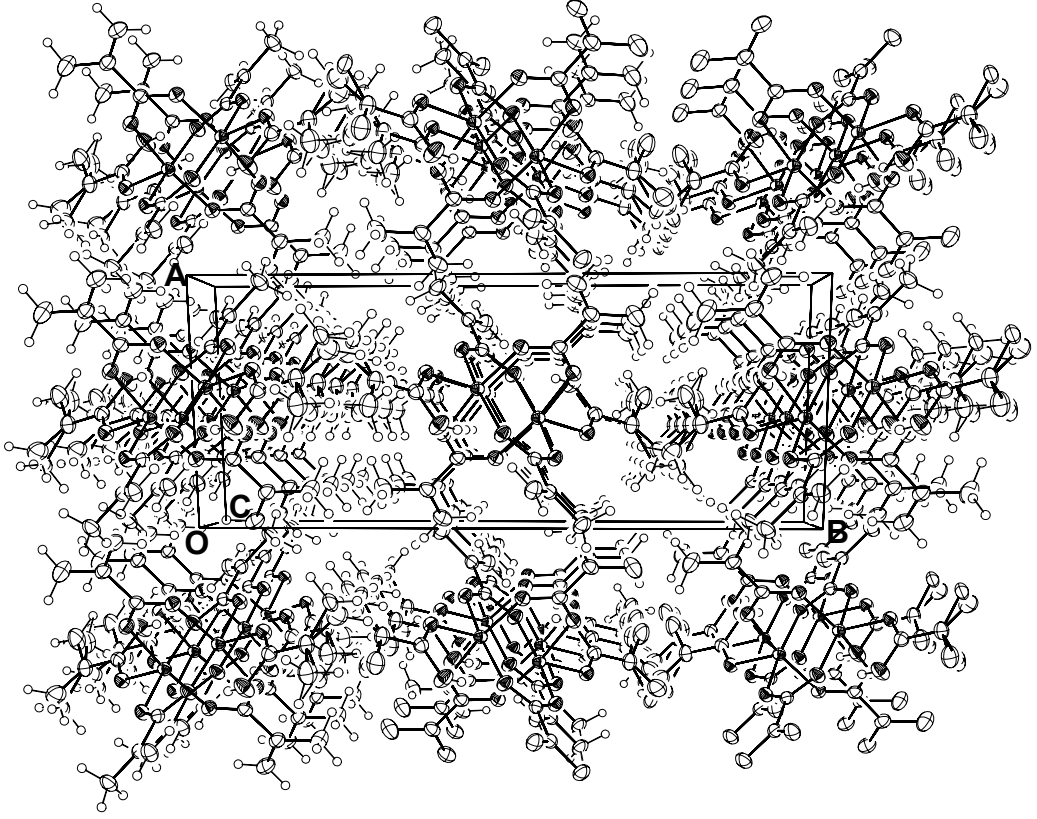
#1: 1-x, -y, 1-z

MaaH molekülün hidroksil hidrojeni simetri ilişkili O4 atomuyla molekül içi hidrojen bağı oluşturmuştur (D---A: 2,603(2)Å ve D—H---A açısı 173(4)°). Buna ilaveten vinilik hidrojenlerden H3B O2 ile, H7B simetri ilişkili O6 ile molekül içi konvansiyonel olmayan molekül içi hidrojen bağı yapmaktadır. Platon [35] ile veri analizi yapıldığında moleküller arası etkileşmelerin zayıf van der waals etkileşimleri olduğu gözlenmektedir.

Cu—Cu uzunluğu 2,5959(5)Å' dur ve bu tip yapılara uyumludur. Paketlenme şekline bakıldığında Cu atomlarının c eksenini boyunca konumlandığı görülmektedir.



Şekil 4.14. $[\text{Cu}_2(\mu\text{-maa})_4(\text{maaH})_2]$ kompleksinin moleküler yapısı



Şekil 4.15. [Cu₂(μ-maa)₄(maaH)₂] kompleksinin paketlenme şekli

4.6.2. [Cu(maa)₂(py)₂(H₂O)] Kristalinin Yapısı

Komplekse ilişkin kristal verileri Tablo 4.8’ de, seçilmiş bağ uzunlukları ve açıları Tablo 4.9’ da verilmiştir. Kompleksin moleküler yapısı Şekil 4.16.’ da ve paketlenme şekli Şekil 4.17.’ de görülmektedir.

Kompleks, Şekil 4.16.’ da görüldüğü gibi, iki metakrilat anyonu, iki nötral piridin molekülünün ve bir su molekülünün Cu(II) iyonlarına koordine olmasıyla oluşmuştur. Tau yapı faktörü 0,20 olarak hesaplanmıştır. Buna göre uygun geometri bozulmuş kare piramittir. Genel olarak karboksil grubu içeren ligantların Cu metali ile yaptığı koordinasyon bileşikleri dimerdir. Bakır(II)-metakrilik asit-piridin sisteminde metakrilik asitin tek ve çift dişli bağlandığı iki farklı yapıda koordinasyon bileşiği oluşmaktadır.

Piridin molekülü beklendiği gibi 0,0074 Å bağıl hata ile düzlemsel ve N atomu üzerinden merkez atoma bağlanmıştır. *Maa* ligantının 0,1423 Å bağıl hata ile düzlemsel olduğu ve karboksil grubu atomları O1, O2 ve C1’ in oluşturduğu düzlem ile C2, C3 ve C4 atomlarının oluşturduğu düzlem arasındaki açının da 17,4(3)° olduğu gözlemlendi. *Maa*’ daki C1 ve C2 atomları arasındaki bağın dönmesinden kaynaklanan bu açı *maa* ligantını düzlemsellikten oldukça saptırmaktadır. *Py* molekülü ile düzlemsel kabul edilen *maa* arasındaki düzlemlerarası açı 75,1(1)°.

Maa ligantı tek dişli olarak davranmakta olup Cu1---O1 bağ uzunluğu 1,937(3)Å’ dur. [Cu₂(μ-*maa*)₄(*maaH*)₂] yapısındaki en kısa Cu---O bağ uzunluğu olan 1,943(2)Å’ dan çok az farklıdır. Karboksil C—O bağ uzunluklarına bakıldığında bağlanmanın beklendiği gibi anyonik oksijen üzerinden olduğu ve serbest oksijen ile karboksil karbonu arasındaki bağın çift bağ mertebesinde olduğu gözlenmiştir. Karboksil grubunda elektron delokalizasyonunun olmaması vinil grubuna ait elektronları da etkilemektedir. C2—C3 ve C2—C4 bağ uzunlukları karboksil grubunda elektron delokalizasyonu olan dimerik yapılardaki C2—C3 ve C2—C4 bağ uzunluklarıyla karşılaştırıldığında çift bağın daha kısa ve tek bağında daha uzun olduğu gözlenmektedir. Bu da karboksil grubundaki elektron delokalizasyonunun vinil grubu elektronlarını da delokalize edebildiğini göstermektedir. Fakat şu andaki verilere göre hangi durumlarda ve ne derece delokalizasyon olacağına ilişkin genelleme yapmak mümkün olmamaktadır.

Su molekölü hidrojeninin komşu molekölün serbest oksijeni (O2) ile yaptığı kuvvetli hidrojen bağı sayesinde x eksenı boyunca hidrojen bağlarıyla oluşmuş polimerik bir yapı oluşmuştur. Normal hidrojen bağının yanı sıra piridin halkaları arasındaki π --- π , konvansiyonel olmayan C3—H3B---O1, C7—H7---O2#2 ve diğer etkileşimlerle üç boyutlu yapı oluşmuştur.

Tablo 4.8 [Cu(maa)₂(py)₂(H₂O)] kompleksine ait kristallografik veriler

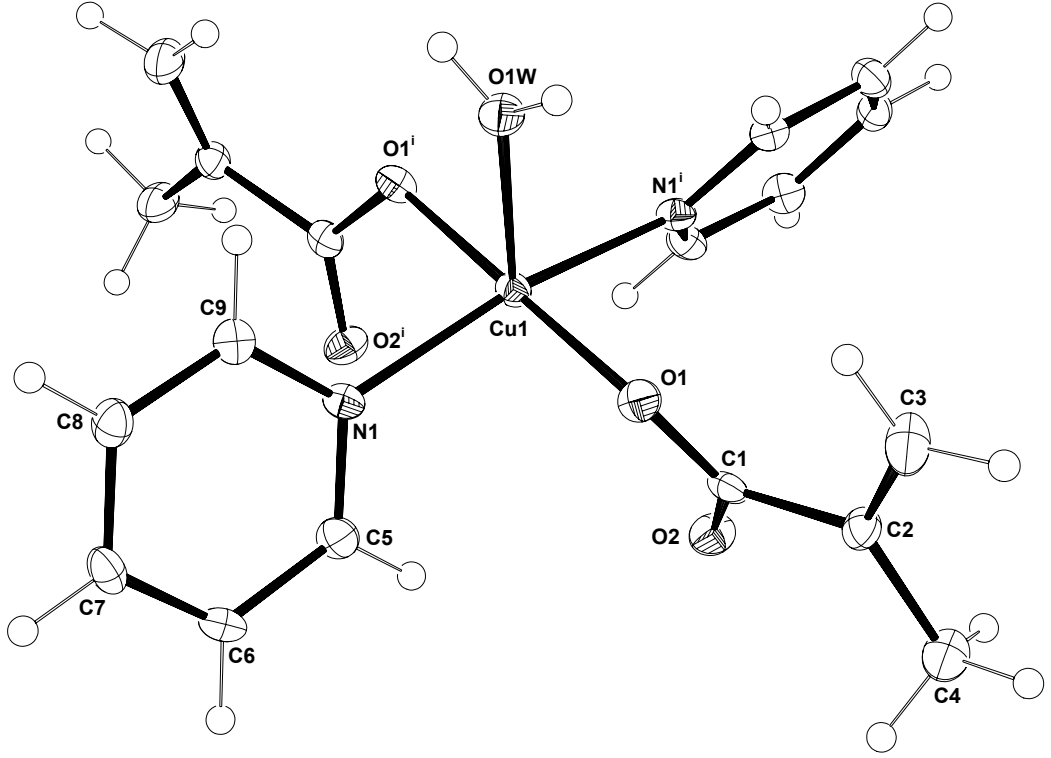
<i>Kimyasal Formöl</i>	C ₁₈ H ₂₂ Cu N ₂ O ₅
<i>Moleköl Ağırlık</i>	409,92
<i>Sıcaklık</i>	100(2) K
<i>Dalga Boyu</i>	0,71073 Å
<i>Kristal Sistemi</i>	Ortorombik
<i>Uzay grubu</i>	F2dd
<i>Birim Hücre Boyutları</i>	a = 5,9085(7) Å b = 15,4359(16) Å c = 40,825(5) Å
<i>Birim Hücre Hacmi</i>	3723,4(7) Å ³
<i>Birim Hücredeki Moleköl Sayısı</i>	8
<i>Hesaplanan Yoğunluk</i>	1,463 mg/m ³
<i>Soğurma Katsayısı</i>	1,204 mm ⁻¹
<i>F(000)</i>	1704
<i>Kristal Boyutları</i>	0,290 x 0,182 x 0,025 mm
<i>Veri Toplanan θ aralığı</i>	2,00 - 25,33
<i>h, k, l Aralığı</i>	-6 ≤ h ≤ 7, -18 ≤ k ≤ 16, -48 ≤ l ≤ 48
<i>Toplanan Yansıma Sayısı</i>	4172
<i>Bağımsız Yansıma Sayısı</i>	1544 [R(int) = 0,0616]
<i>Gözlenen Yansıma (>2σ)</i>	1393
<i>Tamamlanan Veri</i>	0,991
<i>Soğurma düzeltmesi</i>	İntegrasyon
<i>Maksimum ve Minimum Geçirgenlik</i>	0,9436 ve 0,5769
<i>Aritım Yöntemi</i>	En Küçük Kareler Yöntemi F ²
<i>Veri/ restraints / parametreler</i>	1544/ 3 / 123
<i>Uyumluluk(F²)</i>	1,076
<i>Nihai R indisi [I>2σ(I)]</i>	R1 = 0,0384, wR2 = 0,0838
<i>R indisi (bütün veriler)</i>	R1 = 0,0442, wR2 = 0,0858
<i>Kesin yapı parametrisi</i>	0,87(3)
<i>En yüksek artık ve eksik elektron yoğunluğu</i>	0,472 ve -0,616 e.Åg ⁻³

Tablo 4.9 [Cu(maa)₂(py)₂(H₂O)] kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları ve açıları

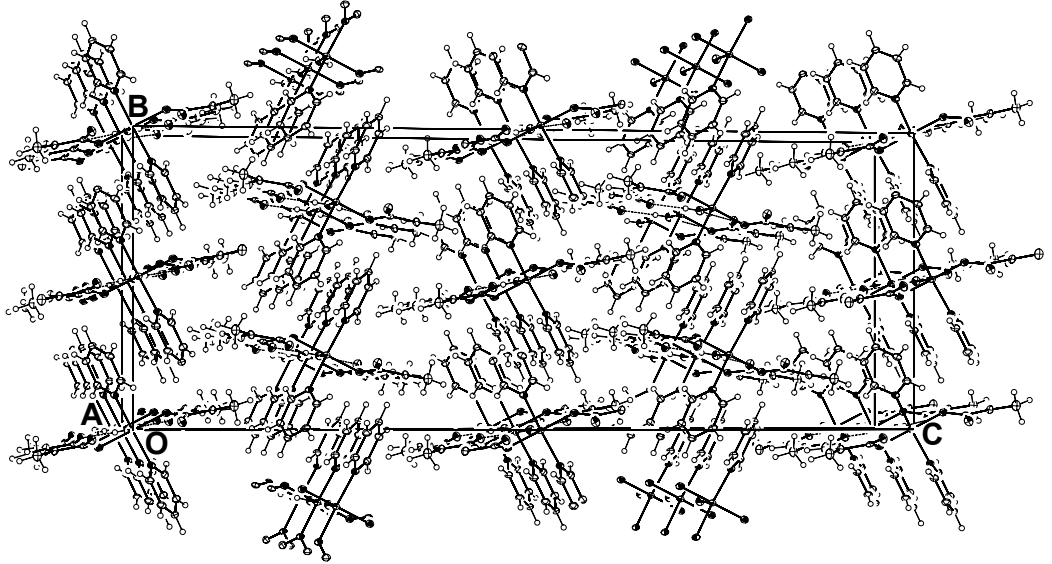
Bağ Uzunlukları (Å)				
Cu1-O1	1,937(3)	C1-C2	1,512(5)	
Cu1-O1W	2,254(4)	C2-C3	1,326(6)	
Cu1-N1	2,028(3)	C2-C4	1,499(6)	
O1-C1	1,291(5)	C5-C6	1,390(6)	
O2-C1	1,236(5)	C6-C7	1,378(8)	
N1-C5	1,343(6)	C7-C8	1,387(7)	
N1-C9	1,338(5)	C8-C9	1,385(6)	
Bağ Açıları (°)				
O1#1-Cu1-O1	179,2(2)	N1-Cu1-N1#1	167,3(2)	
O1-Cu1-N1	90,71(12)	O1#1-Cu1-N1	89,38(12)	
N1-Cu1-O1W	96,33(10)	O1-Cu1-O1W	89,58(10)	
O1-C1-O2	125,1(4)	C3-C2-C4	123,4(4)	
#1:x,-y,-z				
Hidrojen Bağları ^a				
D—H---A	D—H	H---A	D---A	<(DHA)
O1W—H1W1---O2#1	0,83(2)	1,96(2)	2,779(4)	173(3)
C3—H3B---O1	0,95	2,42	2,741(5)	100
C7—H7---O2#2	0,95	2,58	3,285(6)	131

^a Simetri ilişkili eşdeğer atomları bulmak için kullanılan simetri dönüşümleri

#1: 1+x, y, z #2: 0,5+x, 0,5-y, -z



Şekil 4.16. $[\text{Cu}(\text{maa})_2(\text{py})_2(\text{H}_2\text{O})]$ kompleksinin moleküler yapısı



Şekil 4.17. $[\text{Cu}(\text{maa})_2(\text{py})_2(\text{H}_2\text{O})]$ kompleksinin paketlenme şekli

4.6.3. [Cu₂(μ-maa)₄(py)₂] Kristalinin Yapısı

Bu kompleks Bin Wu ve arkadaşları tarafından Ekim 2004’ de Acta Crystallography E’ de yayımlanmıştır [36]. Bu çalışmada kompleks, başlangıç maddesi olarak Cu(NO₃)₂ ve çözücü olarak su kullanılarak sentezlenmiştir. Kompleksin farklı bir metotla sentezlenmesi ve kristal örgünün Cu(II)-maaH-py sisteminde elde edilen [Cu(maa)₂(py)₂(H₂O)] kristal örgüsüyle ve diğer örgülerle karşılaştırılabilmesi için kristal verileri kısaca özetlenmiştir.

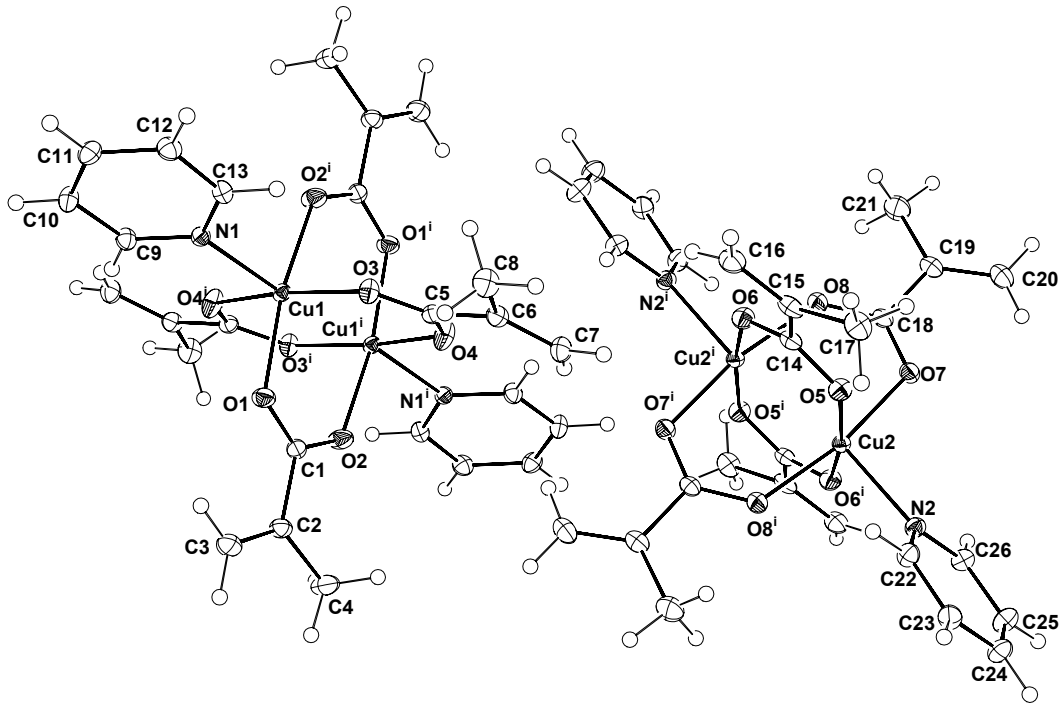
Komplekse ait seçilmiş bağ uzunlukları ve açıları Tablo 4.10’ da verilmiştir. Kompleksin moleküler yapısı Şekil 4.18.’ de ve paketlenme şekli Şekil 4.19.(a) ve 4.19.(b)’ de görülmektedir.

Tablo 4.10 [Cu₂(μ-maa)₄(py)₂] kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları ve açıları

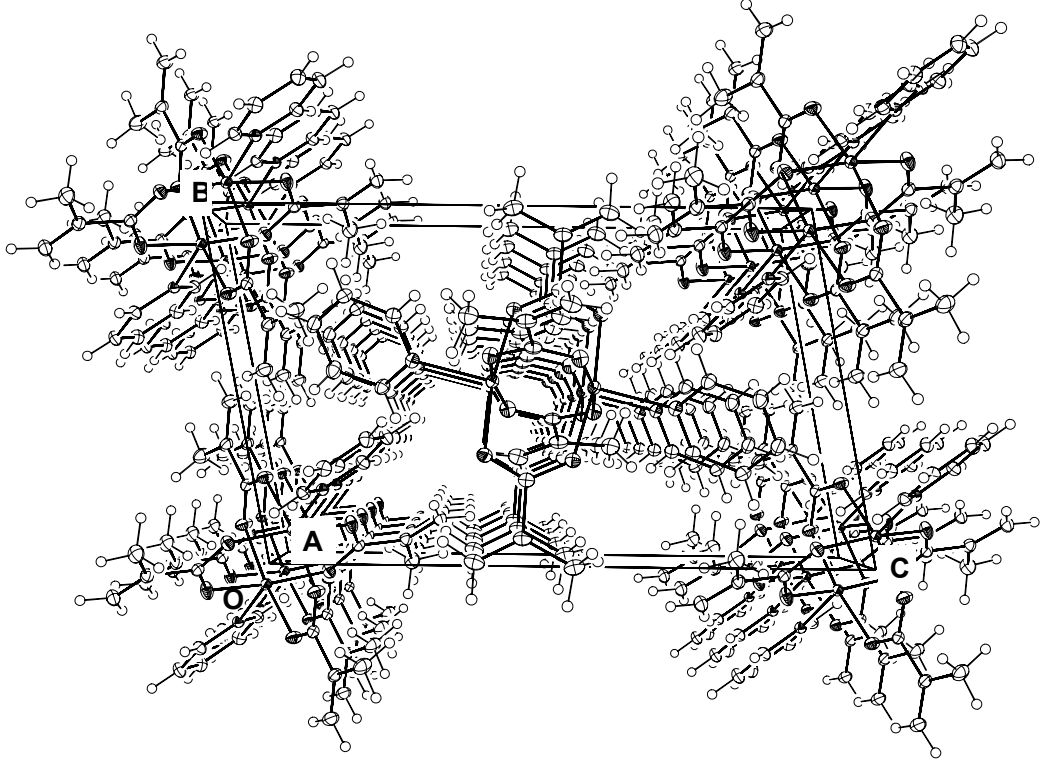
Bağ Uzunlukları (Å)			
Cu1-O1	1,9722(11)	Cu2-O5	1,9781(11)
Cu1-O2#1	1,9742(11)	Cu2-O6#2	1,9679(11)
Cu1-O3	1,9768(11)	Cu2-O7	1,9716(11)
Cu1-O4#1	1,9684(11)	Cu2-O8#2	1,9833(11)
Cu1-N1	2,1589(12)	Cu2-N2	2,1383(12)
Cu1-Cu1#1	2,6319(3)	Cu2-Cu2#2	2,6081(3)
O1-C1	1,2620(18)	O5-C14	1,2677(18)
O2-C1	1,2582(18)	O6-C14	1,2549(19)
O3-C5	1,2657(17)	O7-C18	1,2581(18)
O4-C5	1,2544(18)	O8-C18	1,2611(18)
C2-C3	1,328(2)	C15-C16	1,331(2)
C2-C4	1,497(2)	C15-C17	1,487(2)
C6-C7	1,332(2)	C19-C20	1,336(2)
C6-C8	1,495(2)	C19-C21	1,490(2)
Bağ Açıları (°)			
O1-Cu1-O2#1	168,49(4)	O6#2-Cu2-O5	169,01(4)
O4#1-Cu1-O3	168,39(4)	O7-Cu2-O8#2	169,27(4)
O1-Cu1-N1	100,19(4)	O7-Cu2-N2	101,28(5)
O1-Cu1-O3	88,95(5)	O7-Cu2-O5	89,95(5)
O2#1-Cu1-N1	91,32(5)	O5-Cu2-N2	93,94(5)
O3-Cu1-N1	97,35(5)	O6#2-Cu2-N2	97,05(5)
O4#1-Cu1-N1	94,26(5)	O8#2-Cu2-N2	89,41(5)
O2-C1-O1	125,18(13)	O6-C14-O5	125,15(13)
O4-C5-O3	124,93(14)	O7-C18-O8	125,50(13)
C3-C2-C4	123,14(14)	C16-C15-C17	123,24(15)
C7-C6-C8	123,21(15)	C20-C19-C21	123,72(15)
#1	-x+1, -y+2, -z+2		
#2	-x+1, -y+1, -z+1		

Yapı kristalografik olarak iki farklı molekülden oluşmuştur. Her iki molekülden de Cu(II) iyonlarının koordinasyon geometrisi kare piramittir. Hesaplanan tau yapı faktörü 0,00' dir. Bütün *py* ve *maa* ligantlarının maksimum 0,08 Å bağıl hatayla düzlemsel olduğu gözlenmiştir. Maa1(O1, O2, C1, C2, C3, C4) 0,0381Å, maa2(O3 O4 C5 C6 C7 C8) 0,0592Å, maa3(O5 O6 C14 C15 C16 C17) 0,0766Å, maa4(O7 O8 C18 C19 C20 C21) 0,0318Å, py1(N1 C9 C10 C11 C12 C13) 0,0031Å ve py2(N2 C22 C23 C24 C25 C26) 0,0016Å. maa1 ile maa2, maa1 ile piridin1, maa2 ile piridin1 düzlemleri arasındaki açı sırasıyla 84,52 (0,04), 73,55 (0,05) ve 22,78 (0,06)°' dir. Maa3 ile maa4, maa3 ile py2, maa4 ile py2 düzlemleri arasındaki açı sırasıyla 81,68 (4)°, 38,66(6)° ve 51,40(5)°' dir. Görülüyor ki her iki molekül arasında bağ uzunluğu açısından hata payları içerisinde bir farklılık yokken, düzlemlerin uzaydaki yönelimleri farklıdır. Muhtemel sebebi moleküller arası etkileşmelerin bu şekilde etkili olmasıdır.

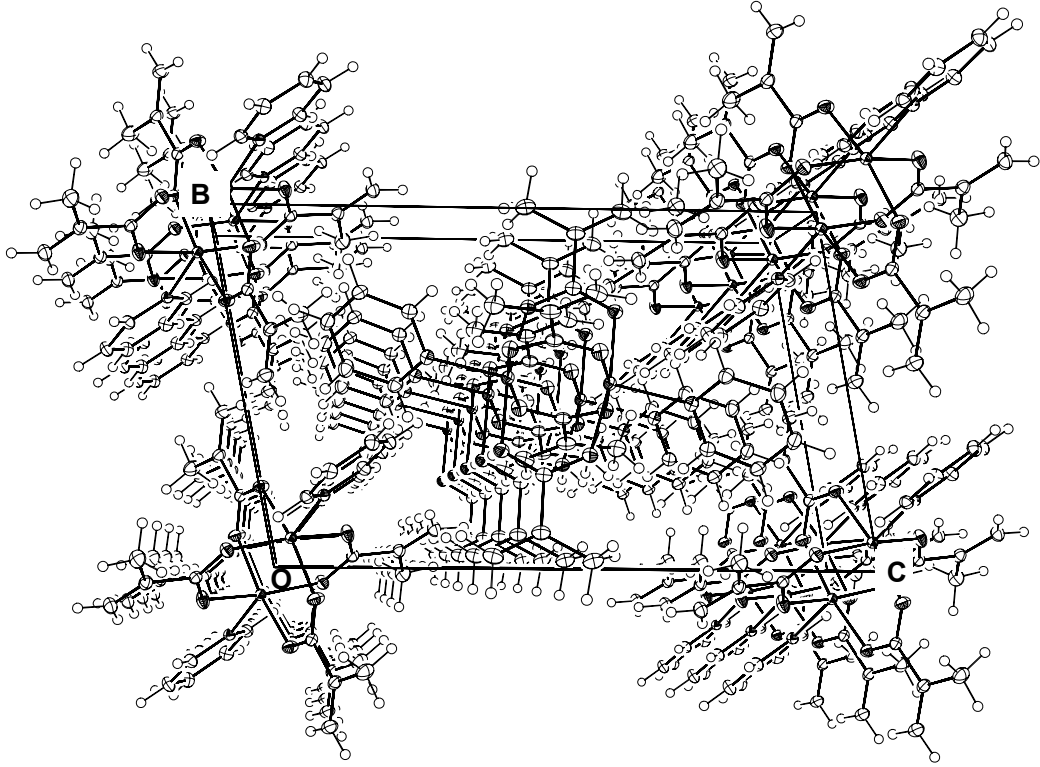
Örgü içerisindeki moleküllerin dizilişine bakıldığında, kristal yapısı açısından farklı iki molekülün örgü içerisinde farklı dizildiği paket şekillerinden görülebilir. Ancak bu farklılık IR spektrumunda görülmemektedir.



Şekil 4.18. $[Cu_2(\mu\text{-maa})_4(\text{py})_2]$ kompleksinin moleküler yapısı



Şekil 4.19. (a) $[\text{Cu}_2(\mu\text{-maa})_4(\text{py})_2]$ kompleksinin paketlenme şekli



Şekil 4.19. (b) $[\text{Cu}_2(\mu\text{-maa})_4(\text{py})_2]$ kompleksinin paketlenme şekli

4.6.4. [Cu₂(μ-maa)₄(vpy)₂] Kristalinin Yapısı

Komplekse ilişkin kristal verileri Tablo 4.11, seçilmiş bağ uzunlukları ve açıları Tablo 4.12’ de verilmiştir. Kompleksin moleküler yapısı Şekil 4.20.’ de ve paketlenme şekli Şekil 4.21.’ de görülmektedir.

Kompleks Şekil 4.20’ de görüldüğü gibi dört *maa* anyonu ve iki nötral *vpy* molekülü Cu(II) iyonlarına koordine olmuş, çift çekirdekli ve kafes yapısındadır. Tau yapı faktörü 0,00 olarak hesaplanmıştır. Buna göre Cu(II) iyonunun koordinasyon geometrisi kare piramittir. Maa1(O1 O2 C1 C2 C3 C4) ligantının düzlemden oldukça saptığı, karboksilat düzlemiyle(O1, O2, C1) vinil grubunu içeren (C2, C3, C4) düzlemi arasındaki açının 18,02 (0,46)° olduğu bulunmuştur. Maa2(O3 O4 C5 C6 C7 C8) ligantı maa1 ligantına göre düzleme daha yakın ve karboksilat düzlemiyle(O3, O4, C5) vinil grubunu içeren (C6, C7, C8) düzlemi arasındaki açının ise 11,99 (26)° olduğu bulunmuştur. Maa1 ve maa2 düzlem olarak düşünüldüğünde 0,1496 Å ve 0,0992 Å bağıl hata görülmekte ve aralarındaki açı 87,92 (10)° bulunmuştur. *Maa* ligantlarının birbirlerine dik konumda oldukları söylenebilir. *Vpy* ligantı ise 0,0199 Å bağıl hatayla düzlemseldir. Vinil grubu düzlemde yer almaktadır. Cu1 atomu O1, O2, O3ⁱ ve O4ⁱ (i:- x, 1-y, 1-z) atomlarının oluşturduğu düzlemden aksiyel konuma (N1 konumu) doğru +0,2064(11) Å sapmıştır.

Çift dişli bağlanan karboksil karbonu ve oksijenlerinin bağ uzunlukları, [Cu₂(μ-maa)₄(maaH)₂] kompleksinin yapısındakine benzer şekilde, (C1—O1 ve C1—O2, C5—O3 ve C5—O4) 1,25 Å’ dur. Cu(II) iyonu ile *vpy*’ nin N atomu arasındaki bağ uzunluğu Cu1-N1 2,16 Å, [Cu₂(μ-maa)₄(py)₂] kompleksine çok yakın olmakla birlikte [Cu(maa)₂(py)₂(H₂O)] kompleksindeki Cu1-N1 bağ uzunluğundan daha büyüktür.

Yapıda herhangi bir klasik ya da klasik olmayan hidrojen bağı ve π---π etkileşmesi yoktur. Platon ile veriler analiz edildiğinde van der waals etkileşimleriyle kristalin üç boyutlu yapısının oluştuğu söylenebilir.

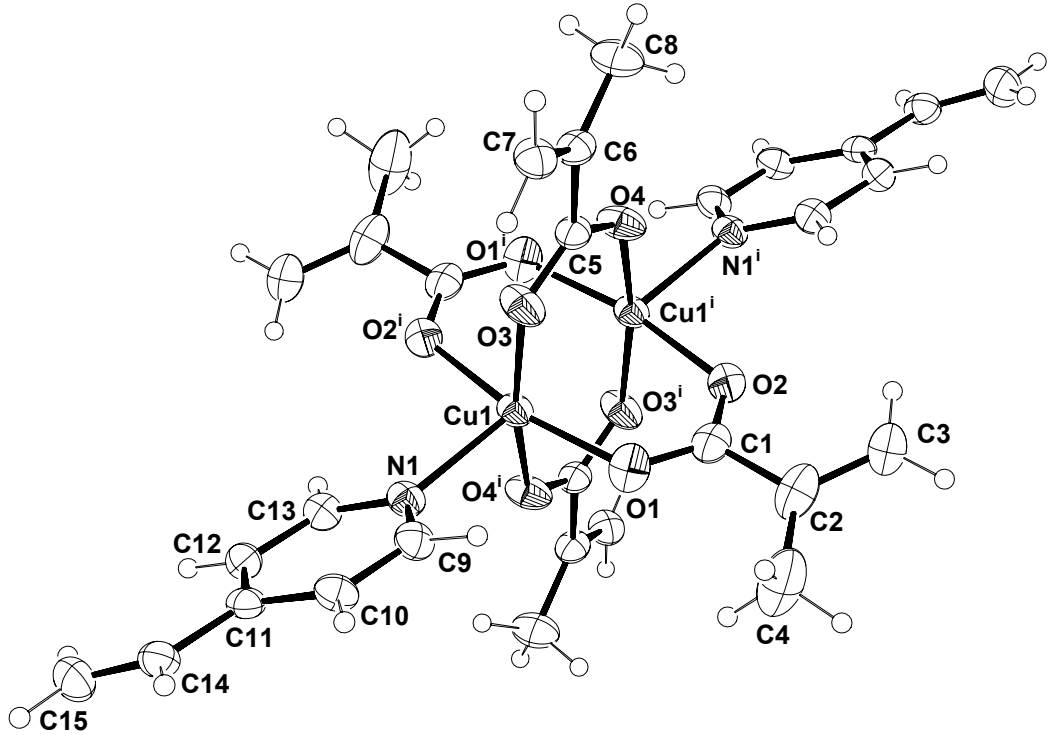
Cu—Cu uzunluğu 2,6367(7) Å’ dur ve bu tip yapılara uyumludur. Paketlenme şekline bakıldığında Cu atomlarının b eksenine boyunca konumlandığı görülmektedir.

Tablo 4.11 $[\text{Cu}_2(\mu\text{-maa})_4(\text{vpy})_2]$ kompleksine ait kristallografik veriler

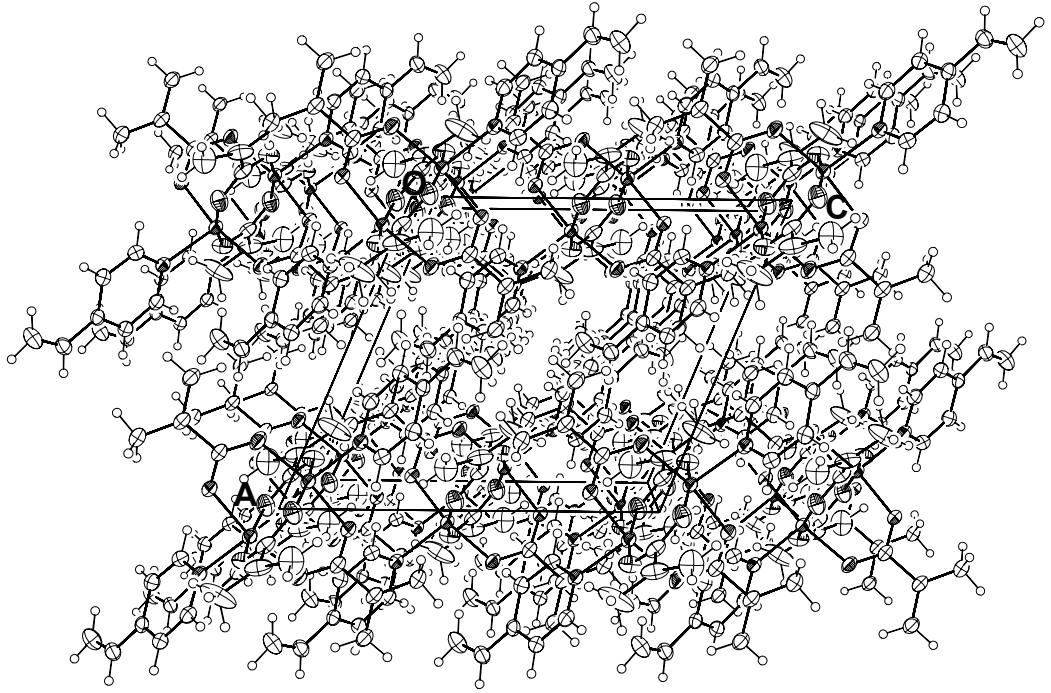
<i>Kimyasal Formül</i>	$\text{C}_{30} \text{H}_{34} \text{Cu}_2 \text{N}_2 \text{O}_8$
<i>Moleküler Ağırlık</i>	677,67
<i>Sıcaklık</i>	100(2) K
<i>Dalga Boyu</i>	0,71073 Å
<i>Kristal Sistemi</i>	Monoklinik
<i>Uzay grubu</i>	$P2_1/c$
<i>Birim Hücre Boyutları</i>	$a = 10,3332(10) \text{ Å}$ $b = 13,8703(11) \text{ Å}$ $c = 11,5820(11) \text{ Å}$ $\beta = 112,495(7)^\circ$
<i>Birim Hücre Hacmi</i>	$1533,7(2) \text{ Å}^3$
<i>Birim Hücredeki Molekül Sayısı</i>	2
<i>Hesaplanan Yoğunluk</i>	$1,467 \text{ mg/m}^3$
<i>Soğurma Katsayısı</i>	$1,438 \text{ mm}^{-1}$
<i>F(000)</i>	700
<i>Kristal Boyutları</i>	$0,290 \times 0,213 \times 0,090 \text{ mm}$
<i>Veri Toplanan θ aralığı</i>	$2,13 - 29,86^\circ$
<i>h, k, l Aralığı</i>	$-14 \leq h \leq 14, -19 \leq k \leq 19, -16 \leq l \leq 13$
<i>Toplanan Yansıma Sayısı</i>	11276
<i>Bağımsız Yansıma Sayısı</i>	4336 [$R(\text{int}) = 0,0567$]
<i>Gözlenen Yansıma ($> 2\sigma$)</i>	2820
<i>Tamamlanan Veri</i>	0,982
<i>Soğurma düzeltmesi</i>	İntegrasyon
<i>Maksimum ve Minimum Geçirgenlik</i>	0,8836 ve 0,6759
<i>Aritim Yöntemi</i>	En Küçük Kareler Yöntemi F^2
<i>Veri/ restraints / parametreler</i>	1544/ 3 / 123
<i>Uyumluluk(F^2)</i>	1,076
<i>Nihai R indisi [$I > 2\sigma(I)$]</i>	$R1 = 0,0437, wR2 = 0,0980$
<i>R indisi (bütün veriler)</i>	$R1 = 0,0775, wR2 = 0,1092$
<i>En yüksek artık ve eksik elektron yoğunluğu</i>	$0,384 \text{ and } -0,614 \text{ e.Åg}^{-3}$

Tablo 4.12 $[\text{Cu}_2(\mu\text{-maa})_4(\text{vpy})_2]$ kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları ve açıları

Bağ Uzunlukları (Å)			
Cu1-O1	1,960(2)	Cu1-O3	1,977(2)
Cu1-O2#1	1,967(2)	Cu1-O4#1	1,9568(19)
O1-C1	1,255(4)	O3-C5	1,256(3)
O2-C1	1,255(4)	O4-C5	1,249(3)
C1-C2	1,495(4)	C5-C6	1,499(4)
C2-C3	1,381(5)	C6-C7	1,383(4)
C2-C4	1,430(6)	C6-C8	1,424(4)
C11-C14	1,471(4)	C14-C15	1,310(5)
Cu1-N1	2,160(2)	C9-C10	1,382(4)
Cu1-Cu1#1	2,6367(7)	C10-C11	1,393(4)
N1-C9	1,341(3)	C11-C12	1,398(4)
N1-C13	1,342(4)	C12-C13	1,375(4)
Bağ Açıları (°)			
O1-Cu1-O2#1	168,03(9)	O4#1-Cu1-O3	167,80(8)
O1-Cu1-N1	98,74(9)	O4#1-Cu1-O1	89,56(10)
O2#1-Cu1-N1	93,23(9)	O4#1-Cu1-O2#1	89,92(10)
O3-Cu1-N1	98,78(8)	O1-Cu1-O3	88,23(10)
O4#1-Cu1-N1	93,41(8)	O2#1-Cu1-O3	89,75(10)
O1-C1-C2	117,3(3)	C3-C2-C4	123,2(3)
O4-C5-O3	125,1(2)	C7-C6-C8	122,9(3)
C10-C11-C14	120,0(3)	C12-C11-C14	123,1(3)
C15-C14-C11	125,8(3)		
#1:-x,1-y,1-z			



Şekil 4.20. [Cu₂(μ-maa)₄(vpy)₂] kompleksinin moleküler yapısı



Şekil 4.21. [Cu₂(μ-maa)₄(vpy)₂] kompleksinin paketlenme şekli

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Çalışmada karboksil grubu içeren metakrilik asit-Cu, metakrilik asit-piridin-Cu ve metakrilik asit-vinilpiridin-Cu sistemlerinde oluşan koordinasyon bileşiklerini sentezlenerek yapıları manyetik duyarlık ölçümleri, IR, UV-VIS spektroskopik teknikleri, termik analiz ve X-ışını kırınım yöntemiyle aydınlatıldı.

Elde edilen komplekslerin verimleri % 50 civarında olup tüm kompleksler havada uzun süre kaldığında kararır bozunmaktadır. Komplekslerin hepsi DMSO’da çok iyi çözünmekte, alkollerde (metanol, etanol, propanol..vb.), aseton, eter ve diğer organik çözücülerde ise az çözünmektedirler. Komplekslerin bozunma sıcaklıklarından önce erimedikleri tespit edilmiştir.

Sentezlenen dimerik komplekslerde, antiferromanyetik etki nedeniyle beklenenden daha düşük paramanyetik özellik gözlenirken, dimer olmayan komplekste beklenen değerle uyumlu olarak paramanyetik özellik gözlenmiştir.

IR verileri değerlendirildiğinde, $[Cu(maa)_2(py)_2(H_2O)]$ kompleksi hariç diğer komplekslerde $\Delta\nu$ değerlerinin Na-metakrilatın $\Delta\nu$ değerine yakın olması bu komplekslerde metakrilat liganının köprü ligan olarak metale koordine olduğunu, $[Cu(maa)_2(py)_2H_2O]$ kompleksinde ise karbonil gerilme frekanslarına ait $\Delta\nu$ değerinin Na-metakrilatın $\Delta\nu$ değerinden daha yüksek olması da bu komplekste metakrilat liganının metale tek dişli koordine olduğunu göstermektedir.

UV-VIS spektrumlarında liganlara ait $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerinin 215-272 nm aralığında, komplekslere ait d-d geçişlerinin ise 728-736 nm aralığında tek bir pik olarak gözlemlendiği tespit edilmiştir.

Komplekslerin termik analiz çalışmalarında, tüm deneysel ağırlık kaybı değerleri hesaplanan değerlerle uyumludur. Metakrilik asit (*maaH*), piridin (*py*) ve vinilpiridin (*vpy*) liganlarının ayrılmasından sonra geriye kalan organik kalıntı yanarak, son ürün olan bakır oksiti verdikleri tespit edilmiştir.

Maa liganının komplekslerde Cu(II) iyonuna çift dişli köprü ligan ve tek dişli olarak koordine olduğu, ayrıca *maaH* liganının nötral olarak da koordine olabildiği, *py* ve *vpy* liganlarının ise azot atomu üzerinden tek dişli olarak koordine olduğu belirlendi. Komplekslerde Cu(II) iyonunun koordinasyon geometrisi bozulmuş kare piramit olarak bulundu.

Moleküler veya iyonik baskılama oldukça ilgi çekici, çok geniş uygulama alanlarına sahip ve gelecekte önemli gelişmelerin yaşanacağı bir konudur. Günümüzde moleküler baskılama alanında yapılan çalışmalarla, çeşitli ilaçlar, hormonlar, proteinler, aminoasitler, karbonhidratlar, boyalar, böcek ilaçları, nükleotidler, koenzimler ve kolestrol gibi steroidler gibi pek çok molekül başarılı bir şekilde baskılanmış durumdadır.

Metakrilik asit H-bağı alıcı ve vericisi olarak davranabildiği için baskılama tekniğinde çok önemli bir monomer olarak kullanılmaktadır. Şimdiye kadar metakrilik asit ve akrilat türevleri birçok baskılanmış polimer sentezinde kullanılmıştır. Metakrilik asit temelli baskılanmış polimerler kullanılarak yapılan ayırma işlemlerinde oldukça iyi sonuçlar elde edilmiş durumdadır.

Sentezlenen komplekslere bakıldığında Cu(II) iyonunun kafes içinde yer aldığı ve kristal örgü içersinde bir boyutta sıralandıkları görülmektedir. Kristal örgü bozulmadan vinil gruplarının etilen gazı yardımıyla polimerleştirilmesiyle koordinasyon bileşiklerinin kristal örgüdeki istiflenmesi bozulmadan Cu(II) iyonlarının tünellerden çıkarılarak Cu iyonu analizinde kullanılması mümkün olabilecektir.

Dimer koordinasyon bileşiklerde aksiyal konumdaki ligantların amino asitlerle yer değiştirebileceği ve bu sentezlenen bileşiklerin amino asitleri seçici olarak analiz eden sistemlerde kullanılabileceği görülmüştür. Bu konudaki çalışmalar henüz sonuçlanmamış ve devam etmektedir.

6. KAYNAKLAR

- [1] **Byrne, M.E. Park, K. and Peppas, N.A., 2002.** Molecular Imprinting within Hydrogels, **Advanced Drug Delivery Reviews**, 54, 149-161.
- [2] **Mosbach, K., 2001.** Toward the next Generation of Molecular Imprinting with Emphasis on the Formation, by Direct Molding, of Compounds with Biological Activity (Biomimetics), **Anal. Chim. Acta**, 435, (1), 3-8.
- [3] **Piletsky, S.A., Alcock, S. and Turner, A.P.F., 2001.** Molecular Imprinting: at the edge of the Third Millenium, **Trends in Biotechnology**, 19, 1, 9-12.
- [4] **Takeuchi, T. and Haginaka, J., 1999.** Separation and Sensing Based on Molecular Recognition Using Molecularly Imprinting Polymers, **J. Chromatography B**, 728, 1-20.
- [5] **Tada, M. and Iwasawa, Y., 2003.** Design of Molecular-Imprinting Metal-Complex Catalysts, **J. Molecular Catalysis A.**, 199, 115-137.
- [6] **ACGIH, 1991.** **Documantation of the Threshold Limit Values and Biological Exposure Indices.** 6th Edition.
- [7] **Nakamoto, K., 1997.** Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Fifth Edition, John Wiley & Sons, Inc., New York, 74-77.
- [8] **Deacon, G. B. and Philips, R. J., 1980.** Relationships between the carbon-oxygen stretching frequencies of carboxylato complexes and the type of carboxylate coordination. **Coordination Chemistry Reviews**, 33, 227-250.
- [9] **Lu, W.M., Wu, J.B., Dong, N., Chun, W.G., Gu, J.M. and Liang, K.L., 1995.** Catena-Diaquatris(Alpha-Methylacrylato)-Lanthanum(III), **Acta Crystallog. Section C**, 51 (8): 1568-1570.
- [10] **Lu, W.M., Shao, Z.P., Hu, J.B., Luo, X.Y., Dong, N. and Gu, J.M., 1996.** Synthesis, Spectra and Crystal Structure of Bis(1,10-Phenanthroline)di(Mu-alpha-methylacrylato) Lanthanide(III)dimers, **J. Coord. Chem.**, 40 (1-2): 145-155
- [11] **Lu, W.M., Luo, Y.Y., Wu, B., Mao, J.X. and Jiang, X.Y., 1999.** a dihomonuclear Complex: di-mu-methacrylato-O:O'-bis[(1,10-phenanthroline-N,N')bis-(methacrilato-O,O')ytterbium(III)], **Acta Crystallographica Section C**, 55 (9): 1472-1475.
- [12] **Wu, B., Lu, W.M. and Zheng, X.M., 2002.** Synthesis and Structure of a

- Carboxyl-Bridged Heteronuclear Copper-Terbium Complex:
 $[\text{CuTb}(\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO})_5(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})]_2$, **J. Coord. Chem.**, 55 (5): 497-503.
- [13] Wu, B., Lu, W.M. and Zheng, X.M., 2002. Crystal Structure and Magnetic Property of Heteronuclear Copper-Lanthanum Carboxylate Complex, **Chinese J. Chemistry**, 20 (9): 846-850.
- [14] Wu, B., Lu, W. and Zheng, X., 2003. X-ray Crystal Structure and Magnetic Properties of a Heteronuclear Copper-Neodymium Unsaturated Carboxylate Complex, **Transition Metal Chemistry**, 28: 323-325.
- [15] Wu, B., Lu, W.M. and Zheng, X.M., 2003. Structure and Magnetic Properties of a Heteronuclear Cobalt-Cerium Complex:
 $[\text{CoCe}(\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO})_5(\text{phen})(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})]_2$, **J. Coord. Chem.**, 56 (1): 65-70.
- [16] Wu, B., Lu, W.M., Wu, F.F. and Zheng, X.M., 2003. Structure and Magnetic Properties of Diaqua(4,4'-Bipyridine) Terbium(III) and the Zinc(II) Carboxylate Dimer $[\text{Tb}_2\text{Zn}_2(\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO})_{10}(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})_2]_2$, **Transition Metal Chemistry**, 28 (6): 694-697.
- [17] Wu, B., Lu, W. and Zheng, X., 2003. Synthesis and Crystal Structure of Nd(III)-Zn(II) Complex, **J. Chemical Crystallography**, 33 (3), 203-207.
- [18] Zhu, Y., Lu, W.M. and Chen, F., 2004. a Zinc-Lanthanum Carboxylate Complex, $[\text{LaZn}_2\text{L}_6(\text{NO}_3)(\text{bipy})_2]$ (L = α -Methylacrylate and $\text{bipy}=2,2'$ -Bipyridine), **Acta Crystallographica Section E**, 60 (7): 963-965.
- [19] Wu, B. and Guo, Y.S., 2004. a trinuclear Zinc-Cerium Complex : $[\text{CeZn}_2\{\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}\}_6(\text{NO}_3)-(2,2'\text{-bipyridine})_2]$, **Acta Crystallographica Section E**, 60 (9): 1356-1358.
- [20] Wu, B. and Guo, Y.S., 2004. a tetranuclear Zinc-Cerium Complex: Diaquaocta-mu- α -Methylacrylato-di- α -Methylacrylatodipyridine-diCeriumdiZinc, **Acta Crystallographica Section E**, 60 (9): 1261-1263.
- [21] Wu, B., Lu, W.M., Wu, F.F. and Zheng, X.M., 2004. Crystal structure and magnetic properties of a heteronuclear, gadolinium-zinc carboxylate complex, **J. Coord. Chem.**, 57 (10): 805-812.
- [22] Zhu, Y., Lu, W.M., Chen, F., 2004. Bis(2,2'-bipyridine)-1 κ N-2 : N;3 κ N-2 : N'-tris(mu- α -Methylacrylato-1 : 2 κ O-2 : O')tris(mu- α -Methylacrylato-2 : 3 κ O-2 : O')(Nitrato-2 κ O-2 :

- O')diZinc(II)Praseodymium(III), **Acta Crystallographica Section E**, 60 (10): 1459-1461.
- [23] Uekusa, H., Ohba, S. and Saito, Y., 1989. Structural Comparison between Dimeric Copper(II) Formate and Acetate in Pyridine and Urea Adducts, **Acta Cryst. C**, 45, 377-380.
- [24] Quinzani, O.V., Tarulli, S.H., Garcia-Granda, S., Marcos, C. and Baran, E.J., 2002. Crystal Structure and Properties of [Cu(sac)₂(py)₃], a new Example of a Mononuclear Complex with both N- and O-bonded Saccharinate Ligands, **Cryst. Res. Technol.** 37 (12), 1338–1343.
- [25] Beattie, J. K., Klepetko, J. A., Masters, A. F. and Turner, P., 2003. The chemistry of cobalt acetate VIII., **Polyhedron**, 22, 947-965.
- [26] Yang, R., Sunb, Y., Zhao, D. and Guo, L., 2003. Synthesis of Asymmetric Binuclear Copper(I) Complexes Containing 4-Vinylpyridine and Bis(Diphenylphosphino) Methane, **J. Coord. Chem.**, 56 (13): 1169-1177.
- [27] Yilmaz, V. T., Karadag, A. and Thöne, C., 2002. Metal Complexes of Saccharin with the N-(2-Hydroxyethyl)-Ethylenediamine Ligand: Synthesis, Characterization and Spectroscopic Examination, **J. Coord. Chem.**, 55, 609-618.
- [28] Tunalı, N.K., Özkar, S., 1993. Anorganik Kimya, **Gazi Üniversitesi Yayın No:185**, Ankara, 2. Baskı.
- [29] Shriver, D.F., Atkins, P. W., 1999. Anorganik Kimya, Üçüncü baskı, **Ankara Bilim Yayıncılık**, s.390.
- [30] Silverstein, R. M. and Webster, F. X., 1998. Spectrometric Identification of Organic Compounds, Sixth Edition, **John Wiley & Sons, Inc., New York**.
- [31] Erdik, E., 1998. Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler, **Gazi Kitabevi, Ankara**, 2. Baskı.
- [32] Altomare, A., Burla, M. C., Camalli, M., Cascarano, G. L., Giacovazzo, C., Guagliardi, A., Moliterni, A. G. G., Polidori, G. and Spagna, R., 1999. SIR97: a New Tool for Crystal Structure Determination and Refinement, **J. Appl. Cryst.** 32, 115-119.
- [33] Sheldrick, G.M., 1997. SHELXL-97, Program for the Refinement of Crystal Structures, **University of Göttingen, Germany**
- [34] Addison, A.W., Rao, T.N., Reedijk, J., Rijn, J.van, Verschoor, G.C., 1984.

Tau-Descriptor for 5-Coordination, **J.Chem.Soc.Dalton Trans.**, 1349-1356

[35] **Spek, A. L.**, 2000. PLATON , a Multipurpose Crystallographic Tool. **Utrecht University, Utrecht, Netherland.**

[36] **Wu, B. and Wang, G.**, 2004. Tetra- μ -methacrylato- κ^8 O:O'-bis[(pyridine- κ N)-copper(II)], **Acta Crystallographica Section E**, 60 : 1764-1765.

7. ÖZGEÇMİŞ

1979 yılında Giresun’ da doğdum. İlkokul, ortaokul ve liseyi sırasıyla; Cumhuriyet İlkokulu (1990), Kanuni İlköğretim Okulu (1993) ve Giresun Lisesi’ nde (1997) bitirdim. Lisans öğrenimimi Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü’ nde tamamladım (2002). 2003 yılı bahar dönemi O.M.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’ nda Yüksek Lisans öğrenimime başladım. Halen Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’ nda öğrenimimi sürdürmekteyim.