

T.C.  
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**3-PİKOLİN VE 1,10-FENANTROLİN İÇEREN 2-BENZOİLBENZOAT METAL  
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ, SPEKTROSKOPİK, TERMİK VE YAPISAL  
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**SEMA ÇAĞLAR**

DOKTORA TEZİ  
KİMYA ANABİLİM DALI

**AKADEMİK DANIŞMAN**

**Doç. Dr. Zerrin HEREN**

SAMSUN-2010

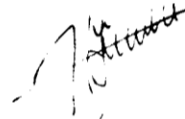
**ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

Bu çalışma jürimiz tarafından 07.12.2009 tarihinde yapılan sınav ile Kimya Anabilim Dalı'nda DOKTORA tezi olarak kabul edilmiştir.


Başkan: Prof. Dr. Hümevra BATI



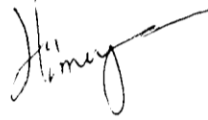
Üye: Prof. Dr. Hasan İÇBUDAK



Üye: Doç. Dr. Zerrin HEREN



Üye: Doç. Dr. Hümevra PAŞAOĞLU



Üye: Doç. Dr. Okan Z. YEŞİLEL



ONAY:

Yukarıdaki imzaların adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

.../.../2010

Prof. Dr. Hasan GÜMÜŞ

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

# 3-PİKOLİN VE 1,10-FENANTROLİN İÇEREN 2-BENZOİLBENZOAT METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ, SPEKTROSKOPİK, TERMİK VE YAPISAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

## ÖZ

Bu çalışmada 3-pikolin ve 1,10-fenantrolin içeren on iki adet yeni karışık ligantlı 2-benzoilbenzoat kompleksi sentezlendi. Elde edilen komplekslerin yapıları elementel analiz, manyetik duyarlılık ölçümleri, UV-Vis, FT-IR, kütle spektroskopisi ve X-ışınları tek kristal çalışmalarıyla aydınlatıldı. Komplekslerin termik davranışları ise eş zamanlı TG, DTG ve DTA teknikleri ile belirlendi.

2-Benzoilbenzoat ligandının metal iyonlarına karboksil grubunun oksijen atomu üzerinden tek ve/veya çift dişli; 3-pikolin ligandının tek dişli; 1,10-fenantrolin ligandının ise çift dişli koordine olduğu belirlendi.

3-Pikolin ve 1,10-fenantrolin ligantlarıyla sentezlenen komplekslerden  $[Zn_3(bba)_6(3-pic)_2]$  kompleksinin trinükleer, diğer komplekslerin ise mononükleer olduğu gözlemlendi.

X-ışını kırınımı çalışmaları 3-pikolin ligandı ile sentezlenen  $[M(bba)_2(H_2O)_2(3-pic)_2]$  (M: Co(II), Ni(II)) komplekslerinin oktahedral;  $[M(bba)_2(3-pic)_2]$  kapalı formülüne sahip olan Cu(II) kompleksinin oktahedral, Hg(II) kompleksinin üçgen prizma geometride oluştuğunu gösterdi. Trinükleer  $[Zn_3(bba)_6(3-pic)_2]$  kompleksinde Zn2 iyonu etrafında oktahedral; Zn1 iyonları etrafında ise bozulmuş tetrahedral geometri oluşturacak şekilde iki farklı koordinasyon çevresinin olduğu gözlemlendi.  $[Zn_3(bba)_6(3-pic)_2]$  kompleksinde bba ligandı köprü ligant olarak davranarak literatürde yer almayan farklı bir bağlanma şeklini tercih etmiştir. 1,10-fenantrolin ligandıyla sentezlenen  $[Co(bba)_2(H_2O)(phen)]$  ve  $[Ni(bba)_2(H_2O)(büt)(phen)]$  komplekslerinin oktahedral;  $[M(bba)_2(phen)]$  kapalı formülüne sahip komplekslerden Cu(II) kare piramit; Zn(II) bozulmuş tetrahedral geometrili yapıda oluştuğu belirlendi.

Sentezlenen komplekslerden  $[Cd(bba)_2(3-pic)_2]$ ,  $[M(bba)_2(phen)]$  (M: Cd(II), Hg(II)) kompleksleri toz olarak elde edildi. Kapalı ve açık formülleri elementel ve termik analiz sonuçları ile IR spektral verilere dayanarak önerildi.

Komplekslerin FT-IR çalışmalarında, bba ligandının  $\nu_{\text{asim}}(\text{COO}^-)$  ve  $\nu_{\text{sim}}(\text{COO}^-)$  gerilme titreşim frekanslarındaki değişimler koordinasyon şeklini açıklamada kullanılmıştır.

Komplekslerin UV-Vis. spektrumlarından yararlanılarak metal iyonlarının görünür bölgedeki elektronik geçişleri hakkında bilgi edinildi. Manyetik moment değerleri, manyetik duyarlık ölçümlerinden hesaplandı. Buna göre Co(II), Ni(II) ve Cu(II) komplekslerinin paramanyetik, Zn(II), Cd(II) ve Hg(II) komplekslerinin diyamanyetik olduğu gözlemlendi. Co(II) komplekslerinin yüksek spin kompleksi olduğu belirlendi.

Komplekslerin termik davranışları eş zamanlı TG, DTG ve DTA teknikleriyle, kütle spektroskopisi ile de bozunma mekanizması aydınlatıldı. Termik analiz çalışmaları, yapısında su ve/veya bütanol bulunan komplekslerin ilk basamağında su ve/veya bütanolün uzaklaştığı, ardından ligantların kısmen veya tamamen parçalandığı, sonraki basamakta ise kalan organik kısmın ekzotermik olarak yandığı gözlemlendi. Son bozunma ürünü olarak metal oksitlerin kaldığı belirlendi. Civa(II) kompleksleri ise tamamen uçucu ürünlere dönüşmüştür.

**Anahtar Kelimeler:** 2-Benzoilbenzoat Metal Kompleksleri, 3-Pikolin, 1,10-Fenantrolin.

**SYNTHESIS, SPECTROSCOPIC, THERMAL AND STRUCTURAL  
PROPERTIES INVESTIGATION OF 3-PICOLIN AND 1,10-  
PHENANTHROLINE INCLUDE 2-BENZOYLBENZOATE METAL  
COMPLEXES**

**ABSTRACT**

In this study, twelve new mixed ligand 2-benzoylbenzoate complexes with 3-picoline and 1,10-phenanthroline were synthesized. The structural and spectroscopic properties of the complexes were investigated by elemental analysis, magnetic measurements, UV-Vis, FT-IR, mass spectroscopies and single crystal X-ray diffraction techniques. Thermal behaviours of the complexes were studied by combined thermal analysis techniques (TG, DTG and DTA).

The 2-benzoylbenzoate ligand coordinates to the metal ions through the oxygen atom of carboxyl group as mono- and/or bidentate manner, 3-picoline and 1,10-phenanthroline ligands act as a monodentate and as a bidentate ligands, respectively.

Synthesized complexes with 3-picoline and 1,10-phenanthroline ligands are mononuclear structures, while  $[Zn_3(bba)_6(3-pic)_2]$  complex is trinuclear structure.

X-ray diffraction studies have indicated that  $[M(bba)_2(H_2O)_2(3-pic)_2]$  (M: Co(II), Ni(II)) complexes exhibit octahedral geometry;  $[M(bba)_2(3-pic)_2]$  has close formula Cu(II) octahedral, Hg(II) complex exhibits trigonal prism. It is determined that trimeric  $[Zn_3(bba)_6(3-pic)_2]$  complex has two different coordination environment; Zn2 cation exhibits octahedral geometry, whereas Zn1 cation exhibit distorted tetrahedral geometry. In  $[Zn_3(bba)_6(3-pic)_2]$  complex bba ligand act as a bridge ligand so bba ligand prefers a new connect mode.  $[Co(bba)_2(H_2O)(phen)]$  ve  $[Ni(bba)_2(H_2O)(büt)(phen)]$  complexes exhibit octahedral geometry;  $[M(bba)_2(phen)]$  has close formula Cu(II) exhibit square pyramidal geometry, Zn(II) exhibit distorted tetrahedral geometry.

$[Cd(bba)_2(3-pic)_2]$ ,  $[M(bba)_2(phen)]$  (M: Cd(II), Hg(II)) complexes are obtain powder form. The empirical formulae of the complexes were suggested based upon elemental and thermal analysis and infrared spectral data.

In the FT-IR studies of the complexes, the frequency changes of  $\nu_{\text{asym}}(\text{COO}^-)$  and  $\nu_{\text{sym}}(\text{COO}^-)$  vibrations of the bba ligand were used to explain its coordination mode.

The knowledge about transitions was obtained based on the spectra of complexes in the visible region. The magnetic moment values of bba-metal complexes have been calculated from the magnetic susceptibility measurements. The Co(II), Ni(II) and Cu(II) complexes are seen to be paramagnetic, whereas the Zn(II), Cd(II) and Hg(II) complexes are found to be diamagnetic. Co(II) complexes are appeared of high spin type complex.

The thermal behaviours of these complexes were investigated by simultaneous TG, DTG and DTA techniques and decomposition mechanism of complexes were determined by mass spectroscopy. Thermal analyses studies show that the first decomposition stages correspond to dehydration and/or removal of butanol at the complexes. Then the ligands are partially or completely decompose, this stage is followed by the exothermal burn of the remained organic residue. The final decomposition products correspond to the metal oxide. Mercury(II) complexes were completely converted to volatile products.

**Key Words:** 2-Benzoylbenzoate Metal Complexes, 3-Picoline, 1,10-Phenanthroline.

## TEŞEKKÜR

Doktora çalışmalarım süresince bilgi ve tecrübeleriyle beni yönlendiren, akademik çalışma azim ve kararlılığı veren, bilimsel çalışma yöntem ve disiplini öğreten, tezimin başlangıcından sonuçlanmasına kadar katkılarını esirgemeyen değerli hocam Sayın Doç. Dr. Zerrin HEREN'e en içten duygularıyla teşekkür ederim.

Yüksek lisans ve doktora sürecinde değerli bilgilerinden faydalandığım, bilimsel çalışma yöntem ve disiplini kazandıran değerli hocam Sayın Prof. Dr. Veysel T. YILMAZ'a şükranlarımı arz ederim.

Tez izleme süresince öneri ve yardımlarıyla beni yönlendiren değerli hocalarım Sayın Prof. Dr. Hasan İÇBUDAK ve Doç. Dr. Hümeysra PAŞAOĞLU'na en içten teşekkürlerimi sunarım. Tezime katkılarından dolayı hocam Sayın Prof. Dr. Mustafa ODABAŞOĞLU'na çok teşekkür ederim.

Deneysel aşamada yardımlarıyla destek olan Doç. Dr. Okan Z. YEŞİLEL, Doç. Dr. Murat TAŞ, Yrd. Doç. Dr. Ahmet TABAK, eşim Yrd. Doç. Dr. Bülent ÇAĞLAR ve Yrd. Doç. Dr. Sevim ALIŞIR'a teşekkürlerimi arz ederim.

Kristallerin X-ışınları tek kristal yöntemi ile yapılarının aydınlatılmasında, kristal verilerinin toplanmasında, değerlendirilmesinde, çözümünde ve yorumlanmasında yardımlarını esirgemeyen Sayın Prof. Dr. Orhan BÜYÜKGÜNGÖR, Araş Gör. Gökhan KAŞTAŞ, Araş Gör. Serkan DEMİR ve Araş Gör. Hakkı YILDIRIM'a teşekkür ederim.

Her zaman desteğini hissettiğim aileme ne kadar teşekkür etsem azdır.

Tezime maddi destek sağlayan O.M.Ü Araştırma Fonuna ayrıca teşekkür ederim.

## İÇİNDEKİLER

<b>1. GİRİŞ.....</b>	<b>1</b>
<b>2. GENEL BİLGİLER.....</b>	<b>2</b>
2.1. Benzoik Asit.....	2
2.2. 2-Benzoilbenzoik Asit.....	2
2.2.1. 2-Benzoilbenzoik Asidin Sentezi.....	3
2.2.2. 2- Benzoilbenzoik Asidin Kullanım Alanları.....	4
2.2.3. 2- Benzoilbenzoat Metal Komplekleri.....	4
2.3. 3-Pikolin ve 1,10-Fenantrolin Ligantlarının Özellikleri ve Kullanım Alanları.....	8
2.4. Çalışmanın Amacı.....	9
<b>3. MATERYAL VE METOT.....</b>	<b>10</b>
3.1. Materyal.....	10
3.2. Metot.....	10
3.3. Komplekslerin Sentezi.....	12
<b>4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....</b>	<b>14</b>
4.1. Metal(II)-bba-3-pikolin Kompleksleri.....	14
4.1.1. Elementel Analiz.....	14
4.1.2. UV-Vis. Çalışmaları ve Manyetik Duyarlık Ölçümleri.....	15
4.1.3. Infrared (IR) Çalışmaları.....	18
4.1.4. Termik Analiz Çalışmaları.....	25
4.1.5. Kütle Spektroskopisi.....	31
4.1.5.1. [Cu(bba) <sub>2</sub> (3-pic) <sub>2</sub> ] Kompleksi.....	31
4.1.5.2. [Zn <sub>3</sub> (bba) <sub>6</sub> (3-pic) <sub>2</sub> ] Kompleksi.....	33
4.1.6. X-Işınları Tek Kristal Çalışmaları.....	35

4.1.6.1. [Co(bba) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (3-pic) <sub>2</sub> ] Kompleksi.....	35
4.1.6.2. [Ni(bba) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (3-pic) <sub>2</sub> ] Kompleksi.....	38
4.1.6.3. [Cu(bba) <sub>2</sub> (3-pic) <sub>2</sub> ] Kompleksi.....	42
4.1.6.4. [Zn <sub>3</sub> (bba) <sub>6</sub> (3-pic) <sub>2</sub> ] Kompleksi.....	45
4.1.6.5. [Hg(bba) <sub>2</sub> (3-pic) <sub>2</sub> ] Kompleksi.....	48
4.1.7. Bazı Kompleksler İçin Önerilen Yapılar.....	51
[Cd(bba) <sub>2</sub> (3-pic) <sub>2</sub> ] Kompleksi.....	51
4.2. Metal(II)-bba-1,10-fenantrolin Kompleksleri.....	52
4.2.1. Elementel Analiz.....	52
4.2.2. UV-Vis. Çalışmaları ve Manyetik Duyarlık Ölçümleri.....	53
4.2.3. Infrared (IR) Çalışmaları.....	56
4.2.4. Termik Analiz Çalışmaları.....	62
4.2.5. Kütle Spektroskopisi.....	68
4.2.6. X-Işınları Tek Kristal Çalışmaları.....	70
4.2.6.1. [Co(bba) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)(phen)] Kompleksi.....	70
4.2.6.2. [Ni(bba) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)(büt)(phen)] Kompleksi.....	73
4.2.6.3. [Cu(bba) <sub>2</sub> (phen)] Kompleksi.....	76
4.2.6.4. [Zn(bba) <sub>2</sub> (phen)] Kompleksi.....	79
4.2.7. Bazı Kompleksler İçin Önerilen Yapılar.....	82
<b>5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....</b>	<b>84</b>
5.1. Sonuçlar.....	84
5.2. Öneriler.....	86
<b>6. KAYNAKLAR.....</b>	<b>87</b>
<b>7. ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>92</b>

**SİMGELER**

%T	:	Yüzde Geçirgenlik
v	:	Frekans

**KISALTMALAR**

Hbba	:	2-benzoilbenzoik Asit
bba	:	2-benzoilbenzoat
3-pic	:	3-pikolin
phen	:	1,10-fenantrolin
TA	:	Termik Analiz
DTA	:	Diferansiyel Termik Analiz
DTG	:	Diferansiyel Termogravimetri
TG	:	Termogravimetri

## ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. 2-benzoilbenzoik asidin sentezi.....	3
Şekil 2.2. bba'nın gözlenen kordinasyon şekilleri.....	4
Şekil 2.3. [Ni(bba) <sub>2</sub> (etanol) <sub>2</sub> (imidazol) <sub>2</sub> ] kompleksinin yapısı.....	5
Şekil 2.4. [Cu(bba) <sub>2</sub> (benzimidazol) <sub>2</sub> ] kompleksinin yapısı.....	5
Şekil 2.5. [Sn(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> (bba)(C <sub>18</sub> H <sub>15</sub> OP)] kompleksinin yapısı .....	6
Şekil 2.6. [Zn(bba) <sub>2</sub> (2,2'bipy)] kompleksinin yapısı.....	6
Şekil 2.7. Potasyum 2-benzoilbenzoat dihidrat kompleksinin yapısı.....	7
Şekil 2.8. Kurşun(II) iyonuna oksijen ve 2-benzoilbenzoatın bağlanma şekilleri.....	7
Şekil 4.1. [Co(bba) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (3-pic) <sub>2</sub> ] kompleksinin UV-Vis. spektrumu.....	16
Şekil 4.2. [Ni(bba) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (3-pic) <sub>2</sub> ] kompleksinin UV-Vis. spektrumu.....	17
Şekil 4.3. [Cu(bba) <sub>2</sub> (3-pic) <sub>2</sub> ] kompleksinin UV-Vis. spektrumu.....	17
Şekil 4.4. [Zn <sub>3</sub> (bba) <sub>6</sub> (3-pic) <sub>2</sub> ] kompleksinin UV-Vis. spektrumu.....	18
Şekil 4.5. bba ligandının IR spektrumu.....	20
Şekil 4.6. [Co(bba) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (3-pic) <sub>2</sub> ] kompleksinin IR spektrumu (kırmızı spektrum: bba).....	21
Şekil 4.7. [Ni(bba) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (3-pic) <sub>2</sub> ] kompleksinin IR spektrumu (kırmızı spektrum: bba).....	21
Şekil 4.8. [Cu(bba) <sub>2</sub> (3-pic) <sub>2</sub> ] kompleksinin IR spektrumu (kırmızı spektrum: bba)...	22
Şekil 4.9. [Zn <sub>3</sub> (bba) <sub>6</sub> (3-pic) <sub>2</sub> ] kompleksinin IR spektrumu (kırmızı spektrum: bba)..	22
Şekil 4.10. [Cd(bba) <sub>2</sub> (3-pic) <sub>2</sub> ] kompleksinin IR spektrumu (kırmızı spektrum: bba).....	23
Şekil 4.11. [Hg(bba) <sub>2</sub> (3-pic) <sub>2</sub> ] kompleksinin IR spektrumu (kırmızı spektrum: bba).....	23
Şekil 4.12. [Co(bba) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (3-pic) <sub>2</sub> ] kompleksinin termik analiz eğrisi.....	25
Şekil 4.13. [Ni(bba) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (3-pic) <sub>2</sub> ] kompleksinin termik analiz eğrisi.....	26

Şekil 4.14. [Cu(bba) <sub>2</sub> (3-pic) <sub>2</sub> ] kompleksinin termik analiz eğrisi.....	27
Şekil 4.15. [Zn <sub>3</sub> (bba) <sub>6</sub> (3-pic) <sub>2</sub> ] kompleksinin termik analiz eğrisi.....	28
Şekil 4.16. [Cd(bba) <sub>2</sub> (3-pic) <sub>2</sub> ] kompleksinin termik analiz eğrisi.....	28
Şekil 4.17. [Hg(bba) <sub>2</sub> (3-pic) <sub>2</sub> ] kompleksinin termik analiz eğrisi.....	29
Şekil 4.18. [Cu(bba) <sub>2</sub> (3-pic) <sub>2</sub> ] kompleksinin kütle spektrumu.....	31
Şekil 4.19. [Cu(bba) <sub>2</sub> (3-pic) <sub>2</sub> ] kompleksinin kütle spektrumu iyonlaşma süreci.....	32
Şekil 4.20. [Zn <sub>3</sub> (bba) <sub>6</sub> (3-pic) <sub>2</sub> ] kompleksinin kütle spektrumu.....	33
Şekil 4.21. [Zn <sub>3</sub> (bba) <sub>6</sub> (3-pic) <sub>2</sub> ] kompleksinin kütle spektrumu iyonlaşma süreci.....	34
Şekil 4.22. [Co(bba) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (3-pic) <sub>2</sub> ] kompleksinin %20 olasılıkla çizilen molekül yapısı.....	35
Şekil 4.23. [Co(bba) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (3-pic) <sub>2</sub> ] kompleksinin C-H...π etkileşimi.....	36
Şekil 4.24. [Ni(bba) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (3-pic) <sub>2</sub> ] kompleksinin %20 olasılıkla çizilen molekül yapısı.....	39
Şekil 4.25. [Ni(bba) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (3-pic) <sub>2</sub> ] kompleksinin (a) π...π (b) C-H...π etkileşimi... 41	41
Şekil 4.26. [Cu(bba) <sub>2</sub> (3-pic) <sub>2</sub> ] kompleksinin %20 olasılıkla çizilen molekül yapısı... 42	42
Şekil 4.27. [Cu(bba) <sub>2</sub> (3-pic) <sub>2</sub> ] kompleksinde H-bağlarının gösterimi..... 45	45
Şekil 4.28. [Zn <sub>3</sub> (bba) <sub>6</sub> (3-pic) <sub>2</sub> ] kompleksinin %10 olasılıkla çizilen molekül yapısı.. 45	45
Şekil 4.29. [Zn <sub>3</sub> (bba) <sub>6</sub> (3-pic) <sub>2</sub> ] kompleksinin C-H...π etkileşimleri..... 46	46
Şekil 4.30. [Hg(bba) <sub>2</sub> (3-pic) <sub>2</sub> ] kompleksinin %20 olasılıkla çizilen molekül yapısı.. 49	49
Şekil 4.31. [Hg(bba) <sub>2</sub> (3-pic) <sub>2</sub> ] kompleksinin C-H...π etkileşimleri..... 49	49
Şekil 4.32. [Cd(bba) <sub>2</sub> (3-pic) <sub>2</sub> ] kompleksinin yapısı..... 51	51
Şekil 4.33. [Co(bba) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)(phen)] kompleksinin UV-Vis. spektrumu..... 54	54
Şekil 4.34. [Ni(bba) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)(büt)(phen)] kompleksinin UV-Vis. spektrumu..... 55	55
Şekil 4.35. [Cu(bba) <sub>2</sub> (phen)] kompleksinin UV-Vis. spektrumu..... 55	55
Şekil 4.36. [Zn(bba) <sub>2</sub> (phen)] kompleksinin UV-Vis. spektrumu ..... 56	56
Şekil 4.37. [Co(bba) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)(phen)] kompleksinin IR spektrumu (kırmızı spektrum: bba)..... 57	57

<b>Şekil 4.38.</b> [Ni(bba) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)(büt)(phen)] kompleksinin IR spektrumu (kırmızı spektrum: bba).....	57
<b>Şekil 4.39.</b> [Cu(bba) <sub>2</sub> (phen)] kompleksinin IR spektrumu (kırmızı spektrum: bba)...	58
<b>Şekil 4.40.</b> [Zn(bba) <sub>2</sub> (phen)] kompleksinin IR spektrumu (kırmızı spektrum: bba)...	58
<b>Şekil 4.41.</b> [Cd(bba) <sub>2</sub> (phen)] kompleksinin IR spektrumu (kırmızı spektrum: bba)...	59
<b>Şekil 4.42.</b> [Hg(bba) <sub>2</sub> (phen)] kompleksinin IR spektrumu (kırmızı spektrum: bba)...	59
<b>Şekil 4.43.</b> [Co(bba) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)(phen)] kompleksinin termik analiz eğrisi.....	62
<b>Şekil 4.44.</b> [Ni(bba) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)(büt)(phen)] kompleksinin termik analiz eğrisi.....	63
<b>Şekil 4.45.</b> [Cu(bba) <sub>2</sub> (phen)] kompleksinin termik analiz eğrisi.....	64
<b>Şekil 4.46.</b> [Zn(bba) <sub>2</sub> (phen)] kompleksinin termik analiz eğrisi.....	64
<b>Şekil 4.47.</b> [Cd(bba) <sub>2</sub> (phen)] kompleksinin termik analiz eğrisi.....	65
<b>Şekil 4.48.</b> [Hg(bba) <sub>2</sub> (phen)] kompleksinin termik analiz eğrisi.....	66
<b>Şekil 4.49.</b> [Cu(bba) <sub>2</sub> (phen)] kompleksinin kütle spektrumu.....	68
<b>Şekil 4.50.</b> [Cu(bba) <sub>2</sub> (phen)] kompleksinin kütle spektrumu iyonlaşma süreci.....	69
<b>Şekil 4.51.</b> [Co(bba) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)(phen)] kompleksinin %20 olasılıkla çizilen molekül yapısı.....	70
<b>Şekil 4.52.</b> [Co(bba) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)(phen)] kompleksinin (a), (b) C-H...π etkileşimleri.....	71
<b>Şekil 4.53.</b> [Ni(bba) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)(büt)(phen)] kompleksinin %20 olasılıkla çizilen molekül yapısı.....	74
<b>Şekil 4.54.</b> [Ni(bba) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)(büt)(phen)] kompleksinin C-H...π etkileşimleri.....	74
<b>Şekil 4.55.</b> [Cu(bba) <sub>2</sub> (phen)] kompleksinin %20 olasılıkla çizilen molekül yapısı....	77
<b>Şekil 4.56.</b> [Cu(bba) <sub>2</sub> (phen)] kompleksinin C-H...π etkileşimleri.....	77
<b>Şekil 4.57.</b> [Zn(bba) <sub>2</sub> (phen)] kompleksinin %20 olasılıkla çizilen molekül yapısı.....	79
<b>Şekil 4.58.</b> [Zn(bba) <sub>2</sub> (phen)] kompleksinde C-H...Zn etkileşimi.....	80
<b>Şekil 4.59.</b> [M(bba) <sub>2</sub> (phen)] kompleksinin yapısı (M: Cd, Hg).....	82

## ÇİZELGELER LİSTESİ

<b>Çizelge 2.1.</b> 3-Pikolin ve 1,10-Fenantrolin ligantları ve özellikleri.....	8
<b>Çizelge 4.1.</b> Komplekslerin renkleri, molekül ağırlıkları, elementel analiz* ve % verimleri.....	14
<b>Çizelge 4.2.</b> Metal-bba-3-pikolin komplekslerinin UV-Vis. ve manyetik moment verileri.....	15
<b>Çizelge 4.3.</b> Metal-bba-3-pikolin komplekslerinin FT-IR spektrum verileri (cm <sup>-1</sup> ).....	24
<b>Çizelge 4.4.</b> Metal-bba-3-pikolin komplekslerinin statik hava atmosferinde bozunmalarından elde edilen termoanalitik veriler.....	30
<b>Çizelge 4.5.</b> [Co(bba) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (3-pic) <sub>2</sub> ] kompleksine ait kristalografik veriler .....	37
<b>Çizelge 4.6.</b> [Co(bba) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (3-pic) <sub>2</sub> ] kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları, bağ açıları ve hidrojen bağları.....	38
<b>Çizelge 4.7.</b> [Ni(bba) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (3-pic) <sub>2</sub> ] kompleksine ait kristalografik veriler.....	40
<b>Çizelge 4.8.</b> [Ni(bba) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (3-pic) <sub>2</sub> ] kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları, bağ açıları ve hidrojen bağları.....	41
<b>Çizelge 4.9.</b> [Cu(bba) <sub>2</sub> (3-pic) <sub>2</sub> ] kompleksine ait kristalografik veriler.....	43
<b>Çizelge 4.10.</b> [Cu(bba) <sub>2</sub> (3-pic) <sub>2</sub> ] kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları, bağ açıları ve hidrojen bağları.....	44
<b>Çizelge 4.11.</b> [Zn <sub>3</sub> (bba) <sub>6</sub> (3-pic) <sub>2</sub> ] kompleksine ait kristalografik veriler.....	47
<b>Çizelge 4.12.</b> [Zn <sub>3</sub> (bba) <sub>6</sub> (3-pic) <sub>2</sub> ] kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları.....	48
<b>Çizelge 4.13.</b> [Hg(bba) <sub>2</sub> (3-pic) <sub>2</sub> ] kompleksine ait kristalografik veriler.....	50
<b>Çizelge 4.14.</b> [Hg(bba) <sub>2</sub> (3-pic) <sub>2</sub> ] kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları.....	51
<b>Çizelge 4.15.</b> Komplekslerin renkleri, molekül ağırlıkları, elementel analiz* ve % verimleri.....	52
<b>Çizelge 4.16.</b> Metal-bba-phen komplekslerinin UV-Vis. ve manyetik moment verileri.....	53

<b>Çizelge 4.17.</b> Metal-bba-phen komplekslerinin FT-IR spektrum verileri ( $\text{cm}^{-1}$ ).....	61
<b>Çizelge 4.18.</b> Metal-bba-phen komplekslerinin statik hava atmosferinde bozunmalarından elde edilen termoanalitik veriler.....	67
<b>Çizelge 4.19.</b> $[\text{Co}(\text{bba})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})]$ kompleksine ait kristalografik veriler.....	72
<b>Çizelge 4.20.</b> $[\text{Co}(\text{bba})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})]$ kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları, bağ açıları ve hidrojen bağları.....	73
<b>Çizelge 4.21.</b> $[\text{Ni}(\text{bba})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{büt})(\text{phen})]$ kompleksine ait kristalografik veriler.....	75
<b>Çizelge 4.22.</b> $[\text{Ni}(\text{bba})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{büt})(\text{phen})]$ kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları, bağ açıları ve hidrojen bağları.....	76
<b>Çizelge 4.23.</b> $[\text{Cu}(\text{bba})_2(\text{phen})]$ kompleksine ait kristalografik veriler.....	78
<b>Çizelge 4.24.</b> $[\text{Cu}(\text{bba})_2(\text{phen})]$ kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları, bağ açıları.....	79
<b>Çizelge 4.25.</b> $[\text{Zn}(\text{bba})_2(\text{phen})]$ kompleksine ait kristalografik veriler.....	81
<b>Çizelge 4.26.</b> $[\text{Zn}(\text{bba})_2(\text{phen})]$ kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları.....	82

## 1. GİRİŞ

Son yıllarda kimya alanında akademik laboratuvar ortamında karboksilatlar ve karboksilli asitler üzerine yapılan çalışmaların gitgide önem arz ettiği görülmektedir. Karboksilat ve karboksilik asit geçiş metal kompleksleri ziraat, biyoloji, tıp ve diğer alanlarda oldukça büyük öneme sahiptir. Karboksilli asitler serbest halde, fungusit, insektisit ve çürümeye karşı etkili madde olarak kullanılmaktadır (Seifert ve Teeter, 1970). Ayrıca bazı sikloheksan mono ve dikarboksilli asit geçiş metal komplekslerinin tıpta ilaç etken madde olarak kullanılmaktadır.

Karboksilli asitler koordinasyon bileşiklerinin sentezlenmesinde oldukça fazla tercih edilmektedir. Bu sebeple çeşitli araştırma grupları yeni karboksilat ve karboksilli asit bileşiklerinin elde edilmesi, özelliklerinin incelenmesi ve kullanım alanlarının geliştirilmesi için anorganik sentez üzerine yoğunlaşmışlardır (Feyizoğlu, 2002).

2-benzoilbenzoik asit (Hbba), benzoik asit türevidir olduğundan ötürü onunla benzer özelliklere sahip olabileceği düşüncesiyle ve ligant olarak fazla çalışılmamış olmasından dolayı; 2-benzoilbenzoik asidin ana ligant olarak seçilip çalışılması tercih edildi.

2-benzoilbenzoat (bba) ligandı, karboksil grubundan dolayı metale kolaylıkla tek veya çift dişli olarak bağlanabilmektedir. Bba ligandının hangi koşullar altında ne tür bağlanma göstereceği ile ilgili sistematik bilgi ancak çok sayıda metal-bba kompleksinin sentezlenmesi ve yapılarının tayini ile mümkündür.

Bu çalışmada, bir seri Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) ve Hg(II) metal iyonları ile *M(II)-bba-3-pikolin* ve *M(II)-bba-1,10-fenantrolin* kompleksleri sentezlenerek elementel analiz, FT-IR, X-ışınları tek kristal çalışmaları ile yapıları; termik analiz ile termik özellikleri ve kütle analiziyle de iyonlaşma süreçleri incelenmiştir.

## 2. GENEL BİLGİLER

### 2.1. Benzoik Asit

Benjamin sakız ağacı olarak da bilinen benzoin ağaçlarındaki kahverengi reçineden kuru damıtma işlemiyle elde edilen benzoik asit doğada yaban mersini, kızcılık, mantar, tarçın ve karanfilde bulunur. Bazı süt ürünlerinde de bakteriyel mayalanma sonucu doğal olarak oluşur. Ticari olarak benzoik asit çoğunlukla toluenin oksijen ile reaksiyonu sonucunda elde edilir. Ayrıca derişik sülfürik asitle benzenin yükseltgenmesi neticesinde de benzoik asit sentezlenmektedir.

Benzoik asit veya tuzları gıdalarda koruyucu madde olarak kullanılmaktadır. Gıdalarda mikrobik bozunmayı önler. En çok kullanıldığı alanlar meyve suyu, marmelat, reçel, gazlı içecekler, turşular, ketçap ve benzeri ürünlerdir. Ayrıca salamura et ve balık için de koruyucu katkı maddesi olarakta kullanılmaktadır. Genellikle gıdalardaki benzoik asit seviyesi % 0,05 ile 0,10 arasındadır.

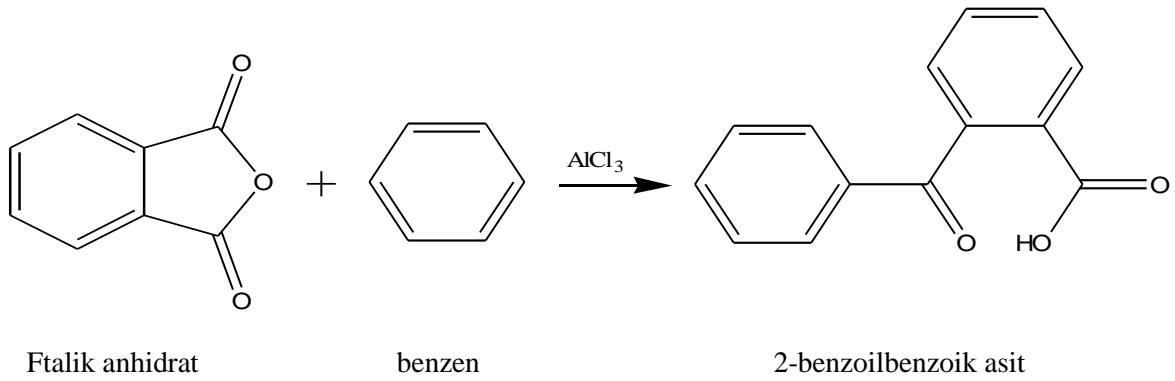
Benzoik asit çoğu organik maddenin sentezi için önemli bir ön maddedir. Ticari olarak elde edilen benzoik asidin % 90'ı direk olarak fenole ve kaprolaktama dönüştürülür. Analitik kimya laboratuvarlarında standart referans olarak kullanılmaktadır. Whitfield Merhemi şeklinde derideki mantar hastalıklarında kullanılır. Kozmetik sanayinde, şampuan, parfüm, traş köpüğü, saç spreyi ve saç boyalarına katılmaktadır. Tütün ilaçlamada ve diğer böcek öldürücü ilaç içeriklerinde yer alır. Tekstilde pamuk liflerinin boyanmasında, korozyonu önlemede kullanılmaktadır. Ayrıca otomobillerin antifrizlerinde soğutucu kısmına eklenen kimyasalların içeriklerinde bulunmaktadır.

### 2.2. 2-Benzoilbenzoik Asit

Kapalı formülü ( $C_{14}H_{10}O_3$ ) olan ve o-benzoilbenzoik asit olarak da bilinen 2-benzoilbenzoik asidin moleköl ağırlığı  $225,22 \text{ g mol}^{-1}$ , erime noktası  $126-129 \text{ }^\circ\text{C}$  ve tutuşma sıcaklığı  $257-265 \text{ }^\circ\text{C}$  aralığındadır. 2-Benzoilbenzoik asidin sudaki çözünürlüğü oldukça azdır; alkollerdeki çözünürlüğü ise sıcaklıkla artmaktadır.

### 2.2.1. 2-Benzoilbenzoik Asidin Sentezi

Ftalik anhidrat ve susuz benzen bir tüp içerisine konur ve buzlu su bulunan behere yerleştirilir. İçerisine yavaş yavaş toz  $AlCl_3$  ilave edilir. Tüp önce yavaş sonra hızlı olmak üzere kuvvetlice çalkalanır. Su banyosunda 1 saat boyunca 65-70 °C sıcaklığında karıştırılır. Soğutulduktan sonra seyreltik HCl ile dikkatlice asitlendirilir. 10 °C'de 15 dakika soğutulur ve oluşan kristaller süzülür. 2-Benzoilbenzoik asit kristalleri birkaç mililitre soğuk su ile yıkanarak kurutulur.



**Şekil 2.1.** 2-Benzoilbenzoik asidin sentezi

### 2.2.2. 2-Benzoilbenzoik Asidin Kullanım Alanları

2-benzoilbenzoik asit endüstride fotokopi cihazlarının manyetik fırça yıkama birimlerinde yıkama tozları olarak kullanılmaktadır. Tonerin kağıt üzerine daha etkili tutunmasını sağlayarak yazının dağılmasını engeller ve evraklardaki yazı kalitesini artırır (<http://www.freepatentsonline.com/4247597.html>, 06.06.2008).

Bağlanma şekline göre farklılık gösteren izomerler içeren 2-benzoilbenzoik asit türevleri ve diğer ilişkili bileşikler, polar adsorban (florosil ve silika) ve 2-propanol, 1,4-dioksan, tetrahidrofuran ile HPLC kromatografisinde normal faz sistemi olarak kullanılmaktadır (Waksmundzka-Hajnos ve ark., 1996).

Bunlara ilaveten, literatürde yapılan çalışmalarda 2-benzoilbenzoik asit–metal komplekslerinin floresans özelliğe sahip olduğu belirtilmiştir (Liu ve ark., 2007; Liu ve ark., 2006). Floresans, fosferesans ve kimyasal lüminesans, gıda ürünleri, ilaç, klinik numuneler ve doğal ürünlerin analizinde ve tıpta kullanılan oldukça hassas ve seçici metotlardır (Yıldız ve ark., 1997). Gelecekte kanserli hücrelere bağlanması sağlanan

florasans özellikteki bileşikler sayesinde ameliyat sırasında kanserli hücreler gözle görülür hale getirilerek ameliyatların çok daha hassas yapılması sağlanabilir (Liu ve ark., 2007). Ayrıca 2-benzoilbenzoik asit supramoleküllerin sentezinde önemli bileşikler arasında yer almaktadır (Wang ve ark., 2006).

### 2.2.3. 2-Benzoilbenzoat Metal Kompleksleri

2-Benzoilbenzoatın (bba), karboksil grubundaki hidrojeni vererek oksijen atomu, karbonil oksijen atomu ve hem asidik oksijen hem de benzoil grubundaki oksijeninden olmak üzere üç farklı bağlanma şekline sahip olduğu gözlenmiştir (Şekil 2.2). Karboksil oksijeni üzerinden tek dişli ligant özelliği sergileyip metal iyonuna koordine olduğu bileşiğe örnek olarak  $[\text{Ni}(\text{bba})_2(\text{etanol})_2(\text{imidazol})_2]$ ,  $[\text{Cu}(\text{bba})_2(\text{benzimidazol})_2]$  ve  $[\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_3(\text{bba})(\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{OP})]$  kompleksleri verilebilir. Bba'nın bu bağlanma türü Şekil 2.2.a'da gösterilmiştir (Heren ve ark., 2009; Yıldırım ve ark., 2009 ve Diop ve ark., 2006).

Bba'nın ikinci tür bağlanması Şekil 2.2.b'de gösterildiği gibi karboksil grubunda bulunan iki oksijen atomu üzerinden koordine olduğu ve çift dişli ligant özelliği sergilediği durumdur.  $[\text{Pb}_6\text{O}_2(\text{bba})_8]$  ve  $[\text{Zn}(\text{bba})_2(2,2'\text{-bipy})]$  kompleksleri bu tipteki koordinasyonuna örnek olarak verilebilir (Foreman ve ark., 2001; Song ve ark., 2005).

Şekil 2.2.c'de yer alan üçüncü tür bağlanmada ise bba; karboksil grubundaki negatif yüklü oksijen atomu ile benzoil grubundaki karbonilin oksijeni üzerinden koordine olmaktadır. Bu tipteki bağlanmaya örnek olarak  $\text{KC}_{14}\text{H}_9\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Eu}(\text{o-bba})_3(\text{phen})]$  ve  $[\text{Tb}(\text{o-bba})_3(\text{phen})]$  kompleksleri verilebilir (Wang, D., 2006; Liu ve ark., 2007; Liu ve ark., 2006).

<b>(a)</b>	<b>(b)</b>	<b>(c)</b>
tek dişli	çift dişli	çift dişli

**Şekil 2.2.** bba'nın gözlenen koordinasyon şekilleri

**[Ni(bba)<sub>2</sub>(etanol)<sub>2</sub>(imidazol)<sub>2</sub>]**

Şekil 2.3’de molekül geometrisi verilen Ni(II) kompleksinde iki bba ve iki imidazol ligandı tek dişli ligant özelliği sergilemekte ve oktahedral geometrinin ekvatoryal düzleminde yer almaktadır. Etanol ligandı oktahedral geometrinin eksen konumunda yer almaktadır. Kompleks; O-H $\cdots$ O molekül içi hidrojen bağı ile kararlı kılınmıştır. Ayrıca N-H $\cdots$ O moleküller arası hidrojen bağı ile komplekste moleküller birbirine bağlanmaktadır (Heren ve ark., 2009).

**Şekil 2.3.** [Ni(bba)<sub>2</sub>(etanol)<sub>2</sub>(imidazol)<sub>2</sub>] kompleksinin yapısı

**[Cu(bba)<sub>2</sub>(benzimidazol)<sub>2</sub>]**

Mononükleer [Cu(bba)<sub>2</sub>(benzimidazol)<sub>2</sub>] kompleksinin merkezinde yer alan Cu(II) iyonu iki benzimidazol ligandının azot atomu ve iki bba ligandının karboksil oksijen atomu tarafından koordine edilmiştir (Şekil 2.4). Kare düzlem geometriye sahip olan bu kompleks, N-H $\cdots$ O moleküller arası hidrojen bağı ve C-H $\cdots$  $\pi$  etkileşimleriyle kararlı olmaktadır (Yıldırım ve ark., 2009).

**Şekil 2.4.** [Cu(bba)<sub>2</sub>(benzimidazol)<sub>2</sub>] kompleksinin yapısı

**[Sn(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>(bba)(C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>OP)]**

Şekil 2.5’de gösterilen [Sn(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>(bba)(C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>OP)] kompleksi üçgen çiftpiramit geometriye sahiptir. SnPh<sub>3</sub> grubuna hem 2-benzoilbenzoat ligandı hemde OPPh<sub>3</sub> (trifenilfosfinoksit) ligandı tek dişli olarak koordine olmuştur. Üçgen çiftpiramit geometrinin ekvatoryal pozisyonunda Sn(IV) iyonuna bağlı fenil halkaları yer almaktadır. Eksen konumunda OPPh<sub>3</sub> ve RCOO<sup>-</sup> ligantlarına ait O1 ve O2 atomları bulunmaktadır. IR spektrumunda  $\Delta\nu = \nu_{as(COO)} - \nu_{s(COO)} = 301 \text{ cm}^{-1}$  olarak belirlenmesi karboksilat grubunun tek dişli olarak bağlandığını gösterir (Diop ve ark., 2006).

**Şekil 2.5.** [Sn(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>(bba)(C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>OP)] kompleksinin yapısı

**[Zn(bba)<sub>2</sub>(2,2'-bipy)]**

Şekil 2.6’da [Zn(bba)<sub>2</sub>(2,2'-bipy)] kompleksinin koordinasyon geometrisi gösterilmiştir. Kompleks merkez Zn<sup>2+</sup> iyonuna, iki 2-benzoilbenzoat ve bir 2,2'-bipiridin ligandlarının çift dişli koordine olmasıyla meydana gelmiştir. Kompleksin geometrisi bozulmuş üçgen prizmadır. 2-benzoilbenzoat ligandının karboksil grubunda bulunan iki oksijen atomu üzerinden metal iyonuna koordine olduğu ve çift dişli ligant özelliği sergilediği görülmektedir (Song ve ark., 2005).

**Şekil 2.6.** [Zn(bba)<sub>2</sub>(2,2'-bipy)] kompleksinin yapısı

### **KC<sub>14</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O**

Potasyum 2-benzoilbenzoat dihidrat bileşğinde, potasyum katyonu altı oksijen atomu ile çevrelenmiştir (Şekil 2.7). Komplekste yer alan iki bba ligandlarından birinin tek dişli diğerinin ise çift dişli ligant özelliği sergilediği görülmektedir. Kompleks, bba ile akua ligandı arasında oluşan molekül içi ve molekül dışı H-bağı ile kararlı kılınmıştır (Wang, D., 2006).

### **Şekil 2.7. Potasyum 2-benzoilbenzoat dihidratın yapısı**

### **[Pb<sub>6</sub>O<sub>2</sub>(bba)<sub>8</sub>]**

[Pb<sub>6</sub>O<sub>2</sub>(bba)<sub>8</sub>] kompleksi incelendiğinde Pb(II) iyonları etrafında üç farklı düzenlenmenin olduğu görülmektedir (Şekil 2.8). Pb(II) iyonlarının kararlılığı bunlar arasındaki köprüler ile sağlanmaktadır.

İlk düzenlenmede Pb<sub>1</sub> iyonuna dört tane bba ligandının karboksil oksijeni üzerinden tek dişli olarak bağlandığı ve bir tane oksijen atomunun da Pb<sub>1</sub> iyonuna koordine olarak bozulmuş kare piramit geometriyi tamamladığı görülmektedir (Şekil 2.8 (a)).

Diğer düzenlenmelerde ise Pb<sub>2</sub> ve Pb<sub>3</sub> iyonlarına ise 2-benzoilbenzoat ligantları tek dişli ve çift dişli olarak koordine olmaktadır (Foreman ve ark., 2001).

(a)

(b)

(c)

### **Şekil 2.8. Kurşun(II) iyonuna oksijen ve 2-benzoilbenzoatın bağlanma şekilleri**

### 2.3. 3-Pikolin ve 1,10-Fenantrolin Ligantlarının Özellikleri ve Kullanım Alanları

**Çizelge 2.1.** 3-Pikolin ve 1,10-Fenantrolin ligantları ve özellikleri

Ligantlar	MA ( $\text{g mol}^{-1}$ )	Kapalı Formül	Kimyasal Formül	Kaynama Noktası ( $^{\circ}\text{C}$ )	Erime Noktası ( $^{\circ}\text{C}$ )
3-pikolin (3-pic)	93	$\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$		143-144	18-19
1,10-fenantrolin (phen)	180	$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$		-	114-117

Hedef bileşiklerin sentezinde başlangıç maddesi olarak kullanılan piridin ve piridin türevleri başta biyokimya olmak üzere birçok endüstriyel alanda önem taşımaktadır. Böcek ve mantar ilaçlarında, kumaş boyalarında, kauçuk kimyasında, dezenfektanlarda, patlayıcı madde ve tutkal yapımında kullanıldığı gibi vitaminlerde ve yiyeceklerde lezzet vermek için katkı maddesi olarak da kullanılmaktadır.

Pikolinler ayrıca endüstriyel laboratuvar ortamında çözücü olarak kullanılmaktadır (<http://chemicalland21.com/industrialchem/organic/PICOLINES.htm>, 06.06.2008).

Literatürde 3-pikolin (3-pic) ligandının platin ve palladyum metalleri ile sentezlenen komplekslerinin antitümör aktivitesi üzerine çalışmalarına da rastlanmaktadır (Giovagnini ve ark., 2005).

Son yıllarda yapılan çalışmalarda karboksilli asit ve 1,10-fenantrolin ligantlarıyla sentezlenen metal (kobalt, bakır, mangan ve gümüş) komplekslerinin diğer kullanılan ilaçlarla karşılaştırıldığında mantar hücreleri üzerine daha etkili olduğu belirlenmiştir (Deegan ve ark., 2007). Buna ilaveten karışık ligantlı-fenantrolin-geçiş metal komplekslerinin (Cu(II)) *cis*-platin komplekslerine nispeten kanserle mücadelede daha etkin olduğu tespit edilmiştir (Devereux ve ark., 2003; Thati ve ark., 2007). Ayrıca europyum ve terbiyum metal iyonları ile 2-benzoilbenzoik asit fenantrolin komplekslerinin floresans özelliğine sahip olduğu da belirtilmiştir (Liu ve ark., 2006; Liu ve ark., 2007).

## 2.4. Çalışmanın Amacı

Bazı karboksilli asitlerin koordinasyon bileşikleri oldukça fazla çalışılmış olmasına rağmen literatürde özellikle 2-benzoilbenzoik asit (Hbba) üzerine yapılan çalışmalar oldukça azdır. 2-Benzoilbenzoik asit benzoik asidin türevidir olduğundan ötürü benzer özelliklere sahip olabileceği düşüncesiyle ve bu ligantla yapılan çalışmaların az olması bu alanda çalışmayı cazip hale getirmektedir.

Metal iyonlarına kolaylıkla tek veya çift dişli olarak bağlanabilme yeteneğine sahip olan 2-benzoilbenzoat asit ligandıyla yeni karışık ligantlı metal-bba komplekslerinin sentezlenerek literatüre kazandırılması amaçlanmıştır. Çalışmamızda ana ligant olarak 2-benzoilbenzoik asit ve ikincil ligant olarak da 3-pikolin ve 1,10-fenantrolin ligantları kullanılarak bir seri şeklinde, sistematik olarak karışık ligantlı metal-bba komplekslerin sentezlenmesi ve yapılarının aydınlatılması düşünülmüştür. Bba ligandının ikincil ligantlar ile hangi koşullar altında ne tür bağlanma göstereceği ve komplekslerin özellikleri ile ilgili sistematik bilgiler ancak çok sayıda metal-bba komplekslerinin sentezi, yapılarının tayini, fiziksel ve kimyasal özelliklerinin incelenmesi ile mümkündür. Ayrıca, bba ve diğer ligantların koordinasyon özellikleri hakkında elde edilen bilgilerin yeni sentezlenecek karışık ligantlı metal-bba komplekslerine ışık tutacağı düşünülmektedir.

Bu çalışmada, bir seri Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) ve Hg(II) metal iyonları ile *M(II)-bba-3-pikolin* ve *M(II)-bba-1,10-fenantrolin* komplekslerini sentezleyerek, elementel analiz, FT-IR, X-ışınları tek kristal çalışmaları ile yapılarının; termik analiz ile termik özelliklerinin ve kütle analizi ile de iyonlaşma süreçlerinin aydınlatılması amaçlanmıştır.

### 3. MATERYAL VE METOT

#### 3.1. Materyal

Komplekslerin sentezinde Merck marka 2-benzoilbenzoik asit (>% 98), 3-pikolin (% 99),  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (>% 99),  $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (% 98),  $\text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  (% 99); Acros Organic marka 1,10-fenantrolin (% 99),  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (>% 99),  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (% 99,5); Panreac marka  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (% 98); J.T. Baker marka etanol (% 99,5), bütanol (% 98); Riedel-de Haën marka metanol (% 99,7) kullanıldı.

#### 3.2. Metot

1. Komplekslerin elementel analizleri (C, H ve N analizi) TÜBİTAK Ankara Test ve Analiz Laboratuvarı'nda yapıldı.

2.  $[\text{Cu}(\text{bba})_2(3\text{-pic})_2]$ ,  $[\text{Zn}_3(\text{bba})_6(3\text{-pic})_2]$ ,  $[\text{Cu}(\text{bba})_2(\text{phen})]$  komplekslerinin kütle analizi TÜBİTAK Ankara Test ve Analiz Laboratuvarı'nda yapıldı.

3. Manyetik ölçümler MXI Model Sherwood Scientific manyetik duyarlık terazisiyle, Gouy yönteminin daha geliştirilmiş bir şekli olan Evans yöntemine göre yapıldı. Numune homojen olarak 1,5–2,0 cm yükseklikte özel tüpüne doldurularak aşağıdaki eşitlikle manyetik duyarlık ( $\mu$ ) ve tek elektron sayısı (n) hesaplandı.

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

$X_g$  : gram duyarlık ( $\text{ergcm}^{-1}\text{G}^{-2}$ )

$l$  : numunenin uzunluğu (cm)

$m$  : numunenin ağırlığı (g)

$R_o$  : boş tüp için okunan değer ( $\text{ergcm}^{-1}\text{G}^{-2}$ )

$R$  : numune doldurulduktan sonra okunan değer ( $\text{ergcm}^{-1}\text{G}^{-2}$ )

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

$$X_M = X_g M_A$$

$M_A$  : numunenin molekül ağırlığı

$X_M$  : molar duyarlık

$$\mu = 2,828\sqrt{X_M T}$$

$\mu$  : manyetik moment (Bohr Magnetonu)

$T$  : mutlak sıcaklık (K)

Teorik hesaplamalar aşağıda verilen formülle yapılarak tek elektron sayısına geçildi.

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

4. Komplekslerin UV-Vis spektrumları, Unicam UV2 marka UV-Vis spektrometresinde metanol içerisinde 200–900 nm aralığında kaydedildi. Molar absorpsiyon katsayısının ( $\epsilon$ ) hesaplanmasında, Beer-Lambert eşitliği kullanıldı.

$$A = \epsilon \times l \times C$$

$A$  : absorpsiyon

$\epsilon$  : molar absorpsiyon katsayısı ( $\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )

$l$  : küvetin kenar uzunluğu (1 cm)

$C$  : konsantrasyon ( $1 \times 10^{-3}$  M)

5. Komplekslerin IR spektrumları KBr ile disk hazırlanarak Bruker Vertex 80V FT-IR spektrometresi ile  $4000\text{-}450 \text{ cm}^{-1}$  aralığında kaydedildi.

6. Termik analiz çalışmalarında, Perkin Elmer Diamond marka TG/DTA termik analiz cihazı kullanıldı.

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

Numune miktarı : 5-10 mg

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

7. Komplekslerin X-ışınları tek kristal çalışmaları Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü'nde yapıldı. Çalışmada *STOE IPDS-II difraktometresi* kullanıldı (Stoe ve Cie, 2002). Difraktometrelerde ışın kaynağı olarak

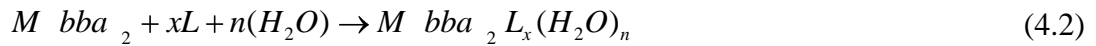
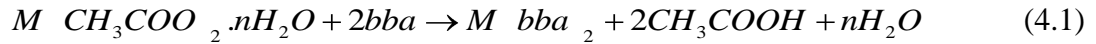
MoK $_{\alpha}$  ışınması seçildi ( $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ ). Yapı çözümünde SHELX97, verilerin artırılmasında SHELXL97 yöntemi kullanıldı (Sheldrick, 1997). Moleküler grafikler ise ORTEPIII programı kullanılarak elde edildi. Tüm yapılar direkt metotlar kullanılarak çözüldü ve  $F2'$ 'ye bağlı tam matris en küçük kareler yöntemine uygun olarak rafine edildi (Burnett ve Jhonson, 1996).

### 3.3. Komplekslerin Sentezi

3-Pikolin ve 1,10-fenantrolin içeren - 2-benzoilbenzoat - metal komplekslerinin sentezinde süreç şöyledir;

Metal asetatlar ( $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ) ve 2-benzoilbenzoik asit, metanol, etanol, bütanol veya bunların uygun karışımlarında çözüldü. Daha sonra içerisine ikinci ligantlar ilave edilerek karışık ligantlı 2-benzoilbenzoat metal kompleksleri sentezlendi. Elde edilen numuneler süzülüp kurutulduktan sonra diğer işlemler ve spektroskopik ölçümleri için muhafaza edildi.

Komplekslerin genel elde edilme denklemi aşağıda verilmiştir:



**[Co(bba) $_2$ (H $_2$ O) $_2$ (3-pic) $_2$ ], [M(bba) $_2$ (3-pic) $_2$ ] (M: Cu, Cd) hazırlanışı:**

0,6 mmol (0,136 g) 2-benzoilbenzoik asit ve 0,3 mmol  $\text{M}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  tuzu (Co: 0,075 g; Cu: 0,06 g; Cd: 0,098 g) 40 ml metanol-etanol (1:1) (v/v) karışımında 100 °C'de çözüldü. Üzerine 1 mmol (98  $\mu\text{L}$ ) 3-pikolin ilave edildi ve 30 dakika 50 °C'de karıştırıldı. Ele geçen çözeltiler kristallendirilmeye bırakıldı. Co(II) ve Cd(II) kompleksleri 1 hafta sonra; Cu(II) kompleksi 1 gün sonra kristal halde, Cd(II) kompleksi ise toz halde elde edildi.

**[Ni(bba)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(3-pic)<sub>2</sub>], [Zn<sub>3</sub>(bba)<sub>6</sub>(3-pic)<sub>2</sub>] ve [Hg(bba)<sub>2</sub>(3-pic)<sub>2</sub>]  
hazırlanışı:**

0,6 mmol (0,136 g) 2-benzoilbenzoik asit ve 0,3 mmol M(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>.nH<sub>2</sub>O tuzu (Ni: 0,075 g; Zn:0,06 g; Hg:0,098 g) 40 ml metanolde 100 °C'de çözüldü. Üzerine 1mmol (98 µL) 3-pikolin 30 dakika 50 °C'de ilave edildi. Oluşan çözeltiler kristallendirilmeye bırakıldı. Ni(II) kompleksinden 1 hafta, Zn(II) kompleksinden 10 ay, Hg(II) kompleksinden 10 gün sonra X-ışını kırınımına uygun kristaller elde edildi.

**[Co(bba)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)(phen)], [M(bba)<sub>2</sub>(phen)] (M: Cu, Zn) hazırlanışı:**

0,6 mmol (0,136 g) 2-benzoilbenzoik asit ve 0,3 mmol M(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>.nH<sub>2</sub>O tuzu (Co: 0,075 g; Cu: 0,06 g; Zn: 0,06 g) 40 ml metanolde 100 °C'de çözüldü. Üzerine 0,3 mmol (0,054 g) 1,10-fenantrolinin 5 ml metanoldeki çözeltisi ilave edildi. Çözeltiler 30 dakika karıştırıldıktan kristallendirilmeye bırakıldı ve X-ışını kırınımına uygun kristaller 1 hafta sonunda elde edildi.

**[Ni(bba)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)(büt)(phen)], [M(bba)<sub>2</sub>(phen)] (M: Cd, Hg) hazırlanışı:**

0,6 mmol (0,136 g) 2-benzoilbenzoik asit ve 0,3 mmol M(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>.nH<sub>2</sub>O tuzu (Ni: 0,075 g; Cd:0,098 g; Hg:0,098 g) 40 ml bütanol-etanol (1:1) (v/v) karışımında 100 °C'de çözüldü. Üzerine 0,3 mmol (0,054g) 1,10-fenantrolinin 5 ml etanoldeki çözeltisi ilave edildi. Ele geçen çözeltiler 30 dakika karıştırıldıktan sonra kristallendirilmeye bırakıldı. Kompleksler 1 hafta sonunda oluşmaya başladı. Ni(II) kompleksi X-ışını kırınımına uygun halde, Cd(II) ve Hg(II) kompleksleri toz olarak elde edildi.

## 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

### 4.1. Metal(II)-bba-3-pikolin Kompleksleri

#### 4.1.1. Elementel Analiz

Sentezlenen metal(II)-bba-3-pikolin komplekslerinin renkleri, molekül ağırlıkları, elementel analiz ve % verimleri sonuçları Çizelge 4.1’de verilmiştir.

**Çizelge 4.1.** Komplekslerin renkleri, molekül ağırlıkları, elementel analiz\* ve % verimleri

Kompleks	Renk	Molekül Ağırlığı	%C	%H	%N	%Verim
[Co(bba) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (3-pic) <sub>2</sub> ] C <sub>40</sub> H <sub>36</sub> N <sub>2</sub> O <sub>8</sub> Co	Pembe	730,93	65,80 (65,66)	4,65 (4,92)	3,90 (3,83)	70
[Ni(bba) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (3-pic) <sub>2</sub> ] C <sub>40</sub> H <sub>36</sub> N <sub>2</sub> O <sub>8</sub> Ni	Yeşil	730,71	65,80 (65,68)	4,70 (4,92)	3,91 (3,83)	70
[Cu(bba) <sub>2</sub> (3-pic) <sub>2</sub> ] C <sub>40</sub> H <sub>32</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> Cu	Mavi	699,55	68,54 (68,61)	4,70 (4,57)	4,10 (4,00)	90
[Zn <sub>3</sub> (bba) <sub>6</sub> (3-pic) <sub>2</sub> ] C <sub>96</sub> H <sub>68</sub> N <sub>2</sub> O <sub>18</sub> Zn <sub>3</sub>	Renksiz	1733,63	66,51 (66,45)	3,98 (3,92)	1,78 (1,62)	70
[Cd(bba) <sub>2</sub> (3-pic) <sub>2</sub> ] C <sub>40</sub> H <sub>32</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> Cd	Renksiz	748,41	64,51 (64,13)	4,39 (4,27)	4,09 (3,74)	80
[Hg(bba) <sub>2</sub> (3-pic) <sub>2</sub> ] C <sub>40</sub> H <sub>32</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> Hg	Renksiz	837,27	57,20 (57,40)	3,75 (3,90)	3,15 (3,30)	76

\*Hesaplanan değerler parantez içinde verildi.

Kompleksler genellikle %70’in üzerinde verimle elde edilmiştir. Komplekslerin hesaplanan ve bulunan elementel analiz değerleri birbirleriyle oldukça uyumludur. Elementel analiz sonuçlarından M(II)/bba/H<sub>2</sub>O/3-pic oranının Co(II) ve Ni(II) için 1/2/2/2; M(II)/bba/3-pic oranı Cu(II), Zn(II), Cd(II) ve Hg(II) komplekslerinde 1/2/2 bulunmuştur. Ayrıca bu bulunan metal ligant oranları TA teknikleri ve bazı komplekslerin X-ışını tek kristal çalışmaları ile doğrulanmıştır.

Kompleksler havada kararlı olup, nem çekici özelliği bulunmamaktadır. Komplekslerin suda çözünmediği, metanol ve etanol de ise ısıtıldığında çözüldüğü belirlendi.

#### 4.1.2. UV-Vis. Çalışmaları ve Manyetik Duyarlık Ölçümleri

Sentezlenen Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) ve Hg(II)-bba-3-pikolin komplekslerinin UV-Vis. spektrumları metanol içinde  $1 \times 10^{-3}$  M çözeltileri hazırlanarak kaydedildi. Komplekslerin UV-Vis. spektrumları sırasıyla Şekil 4.1-4.4 arasında ve UV-Vis. ve manyetik moment verileri ise Çizelge 4.2’de verilmiştir.

**Çizelge 4.2.** Metal-bba-3-pikolin komplekslerinin UV-Vis. ve manyetik moment verileri

Kompleksler	$\lambda_{\max}(\text{nm}); \epsilon (\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1})$	$\mu_s$ bul.(hesap.)
	d-d	(B.M.)
[Co(bba) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (3-pic) <sub>2</sub> ]	477 (22), 523 (25), 588 (17)	3,83 (3,87)
[Ni(bba) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (3-pic) <sub>2</sub> ]	475 (8), 607 (9)	2,74 (2,83)
[Cu(bba) <sub>2</sub> (3-pic) <sub>2</sub> ]	728 (71)	1,52 (1,73)
[Zn <sub>3</sub> (bba) <sub>6</sub> (3-pic) <sub>2</sub> ]	-	Diyamanyetik
[Cd(bba) <sub>2</sub> (3-pic) <sub>2</sub> ]	-	Diyamanyetik
[Hg(bba) <sub>2</sub> (3-pic) <sub>2</sub> ]	-	Diyamanyetik

Numunelerin manyetik çalışmalarından elde edilen verilere göre  $d^{10}$  yapılı Zn(II), Cd(II) ve Hg(II) komplekslerinin beklenildiği üzere diyamanyetik, diğer komplekslerin paramanyetik ve Co(II) kompleksinin yüksek spinli olduğu belirlenmiştir.

Komplekslerin UV-Vis. spektrumları daha ayrıntılı incelendiğinde, 230-287 nm’deki piklerin bba ve 3-pic ligantlarına ait yüksek şiddetli  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişlerinden kaynaklandığı, 400-900 nm aralığındaki düşük şiddetli ve yayvan piklerin ise komplekslerin d-d geçişlerinden kaynaklandığı anlaşılmaktadır.

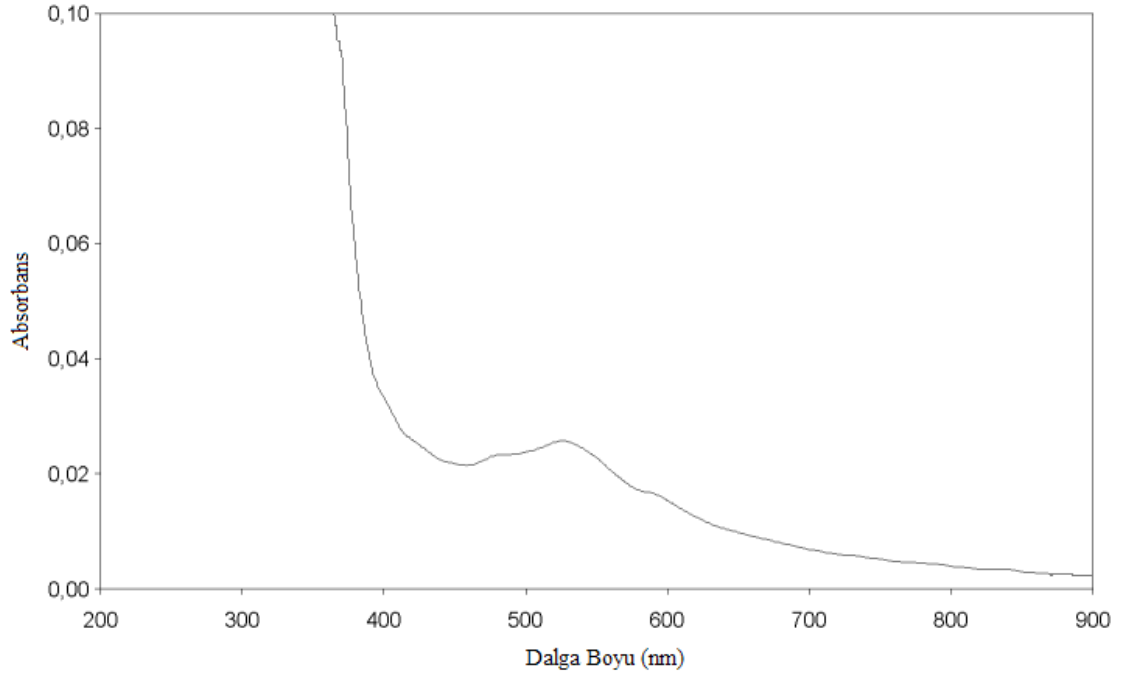
Oktahedral geometriye sahip  $d^7$  yapılı Co(II) kompleksinde teorik olarak üç geçiş gözlenmelidir. [Co(bba)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(3-pic)<sub>2</sub>] kompleksine ait UV-Vis. spektrumu incelendiğinde (Şekil 4.1) görünür bölgede 477 nm’de ( $\epsilon = 22 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ), 523 nm’de ( $\epsilon = 25 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) ve 588 nm’de ( $\epsilon = 17 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) d-d geçişinden kaynaklanan üç pik görülmektedir. Bu pikler  ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4A_{2g} (\nu_3)$ ,  ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}(P) (\nu_2)$  ve  ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g} (\nu_1)$  geçişlerine karşılık gelmektedir (Amirnasr ve ark, 2002; Singh, 2001; Lever, 1984).

$d^8$  yapılı Ni(II) iyonunun oktahedral komplekslerinde enerji düzeyleri yarıldığından üç tane d-d geçişi (artan enerjilerine göre sırasıyla  $\nu_1$ ,  $\nu_2$ ,  $\nu_3$ ) bulunabilir (Ölmez ve Yılmaz, 2004). Bu geçişler Orgel Diyagramına göre  ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$ ,  ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$

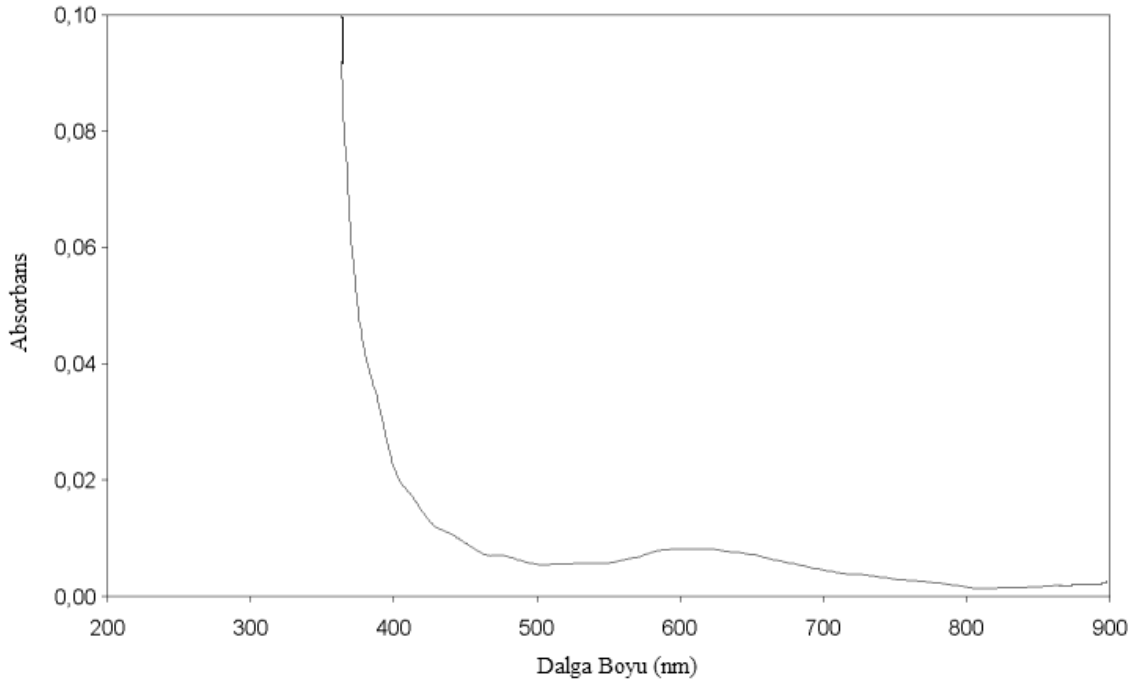
ve  ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$  terim sembolleri ile gösterilirler (Sutton, 1968).  $[Ni(bba)_2(H_2O)_2(3-pic)_2]$  kompleksinin UV-Vis. spektrumu (Şekil 4.2) incelendiğinde 475 nm'de ( $\epsilon = 8 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) ve 607 nm'de ( $\epsilon = 9 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) iki tane elektronik geçiş gözlenmektedir. Düşük enerjili geçişin IR bölgeye kaydığı düşünülmektedir. 475 ve 607 nm'de gözlenen pikler sırasıyla  ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$  ( $\nu_3$ ) ve  ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$  ( $\nu_2$ ) geçişi ile ilişkilidir.

$d^9$  yapılı  $[Cu(bba)_2(3-pic)_2]$  kompleksinin UV-Vis. spektrumunda 728 nm'de ( $\epsilon = 71 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) gözlenen tek pik  ${}^2E_g \rightarrow {}^2T_{2g}$  geçişinden kaynaklanmaktadır.

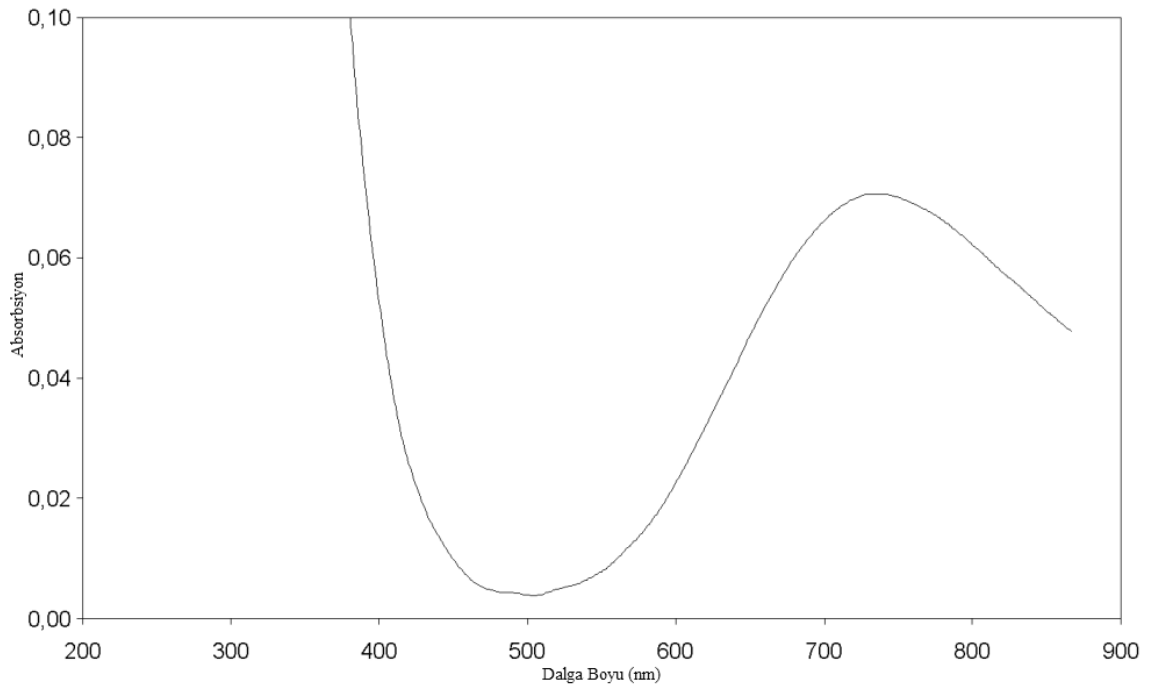
Zn(II), Cd(II) ve Hg(II) kompleksleri ise  $d^{10}$  yapısına sahip olmalarından ötürü beklenildiği üzere görünür bölgede d-d geçişine ait pik vermemektedirler.



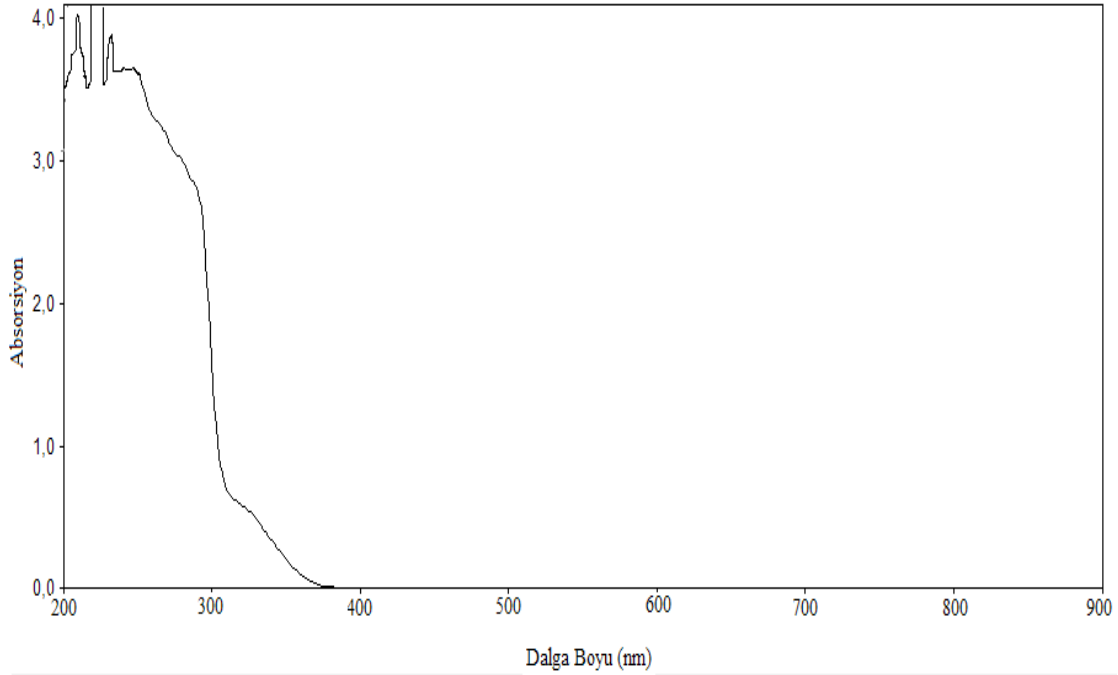
**Şekil 4.1.**  $[Co(bba)_2(H_2O)_2(3-pic)_2]$  kompleksinin UV-Vis. spektrumu



**Şekil 4.2.** [Ni(bba)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(3-pic)<sub>2</sub>] kompleksinin UV-Vis. spektrumu



**Şekil 4.3.** [Cu(bba)<sub>2</sub>(3-pic)<sub>2</sub>] kompleksinin UV-Vis. spektrumu



**Şekil 4.4.**  $[Zn_3(bba)_6(3-pic)_2]$  kompleksinin UV-Vis. spektrumu

#### 4.1.3. Infrared (IR) Çalışmaları

Bba ligandının ve sentezlenen metal-bba-3-pic komplekslerinin FT-IR spektrumları Şekil 4.5–4.11’de gösterilmiştir ve önemli karakteristik titreşimler ( $cm^{-1}$ ) Çizelge 4.3’de özetlenmiştir.

$[Co(bba)_2(H_2O)_2(3-pic)_2]$  ve  $[Ni(bba)_2(H_2O)_2(3-pic)_2]$  komplekslerinin FT-IR spektrumları birbirine benzerdir.  $3649\text{ cm}^{-1}$ ’deki keskin pik metal iyonuna koordine olan suyun O-H gerilme titreşiminden,  $3047$  ve  $2920\text{ cm}^{-1}$ ’deki zayıf pikler ise sırasıyla bba ligandının aromatik C-H gerilme titreşiminden ve 3-pic ligandının alifatik C-H gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır.

$[Co(bba)_2(H_2O)_2(3-pic)_2]$  ve  $[Ni(bba)_2(H_2O)_2(3-pic)_2]$  komplekslerinin parmak izi bölgesi incelendiğinde özellikle  $1668$ ,  $1604$ ,  $1587$ ,  $1546$ ,  $1482$ ,  $1448$  ve  $1384\text{ cm}^{-1}$ ’de gelen IR bandları dikkate değerdir. Bu komplekslerde  $1668\text{ cm}^{-1}$ ’de gelen şiddetli pik bba ligandının bağ yapmayan (benzoil grubunun) C=O gerilme titreşiminden kaynaklanırken;  $1546$  ve  $1384\text{ cm}^{-1}$ ’de gelen şiddetli pikler ise karboksil grubunun sırasıyla asimetric ve simetric gerilme titreşimlerine aittir. Literatürde karboksil oksijenlerinin metal iyonuna nasıl koordine olduğunu belirlemede genellikle komplekslerin FT-IR spektrumlarında gözlenen karboksil grubunun asimetric ve simetric gerilme titreşimleri arasındaki fark ( $\Delta\nu$ ) kullanılmaktadır [ $\Delta\nu = \nu_{asim}(COO^-) - \nu_{sim}(COO^-)$ ] (Nakamoto, 1978; Deacon ve Philips, 1980; Brzyska ve Galkowska, 1998;

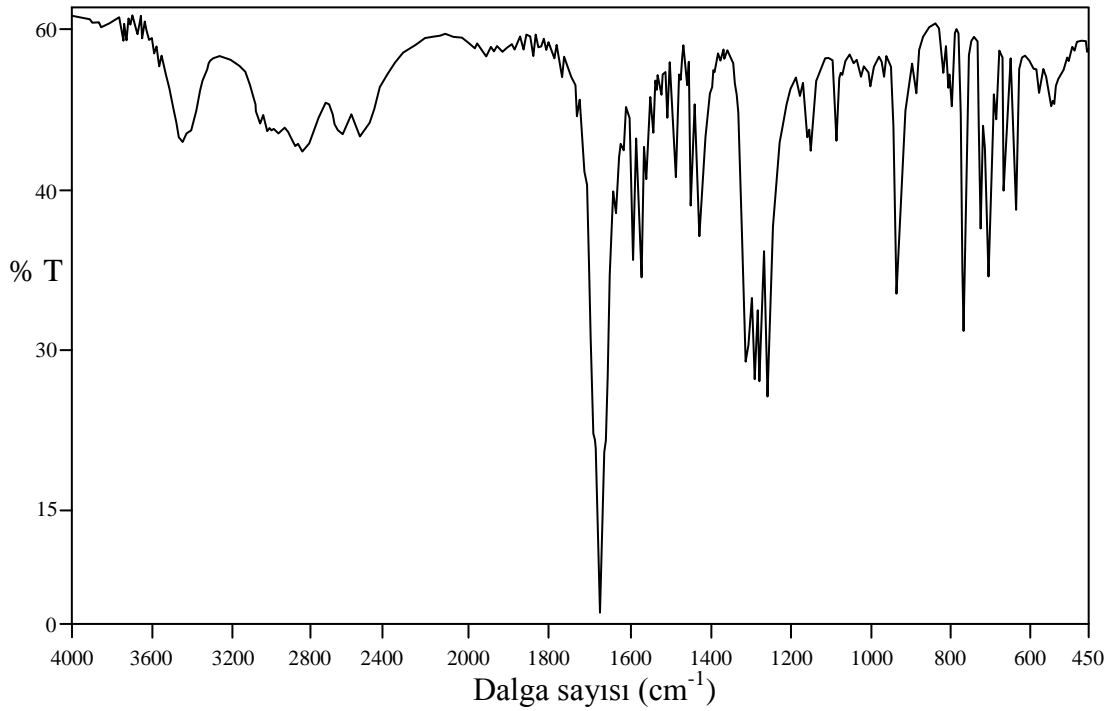
Brsyska ve Ozga, 2000 a,b).  $[\text{Co}(\text{bba})_2(\text{H}_2\text{O})_2(3\text{-pic})_2]$  ve  $[\text{Ni}(\text{bba})_2(\text{H}_2\text{O})_2(3\text{-pic})_2]$  komplekslerinde bba ligandı tek dişli ligant olarak davranmaktadır. Dolayısıyla  $\nu_{\text{asim}}(\text{COO}^-)$  ve  $\nu_{\text{sim}}(\text{COO}^-)$  gerilme titreşimleri arasındaki farkın ( $\Delta\nu$ )  $200 \text{ cm}^{-1}$ 'den büyük olması beklenmektedir.  $\nu_{\text{asim}}(\text{COO}^-)$  ve  $\nu_{\text{sim}}(\text{COO}^-)$  gerilme titreşimleri arasındaki fark sırasıyla  $162$  ve  $159 \text{ cm}^{-1}$ 'dir. Bba ligandının bağlanmaya katılmayan karboksil grubunun oksijen atomu ile akua ligandı arasında meydana gelen molekül içi H-bağı sebebiyle aradaki fark küçük çıkmıştır (Kaizer ve ark., 2005).

$[\text{Co}(\text{bba})_2(\text{H}_2\text{O})_2(3\text{-pic})_2]$  ve  $[\text{Ni}(\text{bba})_2(\text{H}_2\text{O})_2(3\text{-pic})_2]$  komplekslerinin parmak izi bölgesinde  $1587$ ,  $1482$  ve  $1448 \text{ cm}^{-1}$ 'de gelen piklerin hem bba hem de 3-pic ligandının aromatik C=C gerilme titreşimlerine ait olduğu düşünülmektedir.

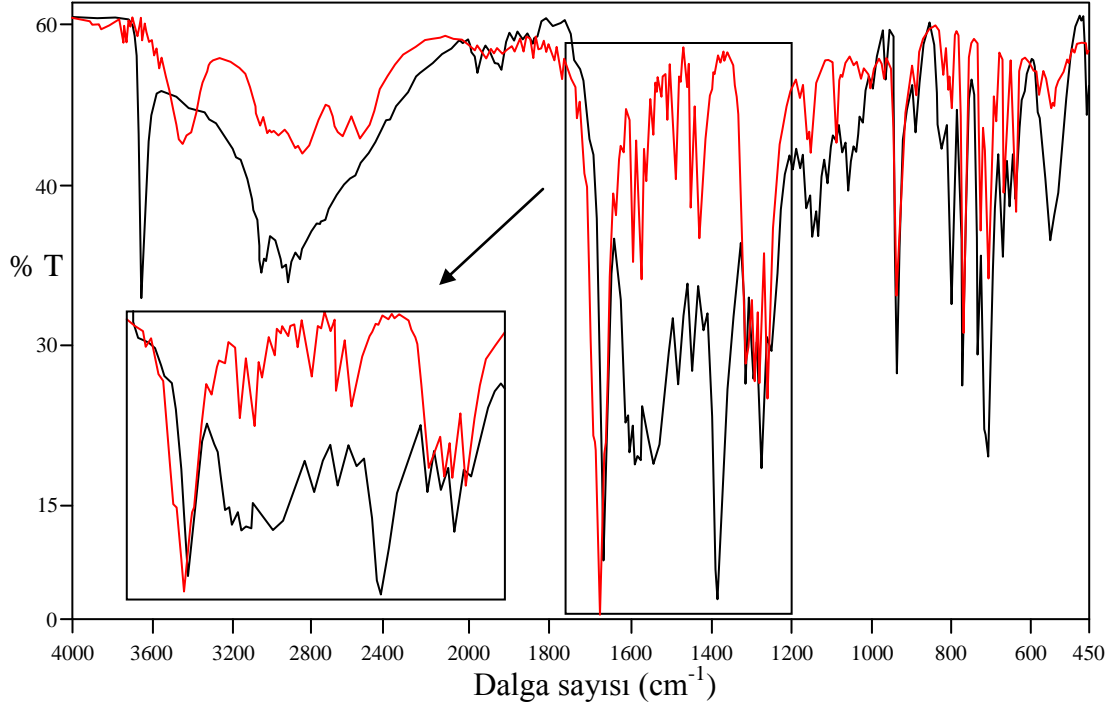
$1605 \text{ cm}^{-1}$ 'de oluşan pik ise 3-pic ligandının metal iyonuna koordine olmasından kaynaklanmaktadır. Komplekslerin IR spektrumlarında  $2000\text{-}1800 \text{ cm}^{-1}$  aralığındaki pikler aromatik halkanın C-H düzlem dışı eğilme titreşimlerinin katlı tonlarından kaynaklanırken,  $1320\text{-}1250 \text{ cm}^{-1}$  aralığındaki pikler ise bba ligandının C-O gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır. Bunlara ilaveten daha alt bölgelerde gelen  $933$  ve  $707 \text{ cm}^{-1}$ 'deki pikler sırasıyla her iki liganda ait hem aromatik C-H düzlem içi eğilme hem de aromatik C-H düzlem dışı eğilme titreşimleri,  $1150\text{-}1050 \text{ cm}^{-1}$ 'deki piklerin ise 3-pic ligandına ait alifatik C-H düzlem içi ve dışı eğilme titreşimlerine ait olduğu düşünülmektedir. Ayrıca sentezlenen komplekslerde  $600 \text{ cm}^{-1}$  altında gözlenen zayıf pikler M-N ve M-O gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır.

$[\text{Cu}(\text{bba})_2(3\text{-pic})_2]$ ,  $[\text{Zn}_3(\text{bba})_6(3\text{-pic})_2]$ ,  $[\text{Cd}(\text{bba})_2(3\text{-pic})_2]$  ve  $[\text{Hg}(\text{bba})_2(3\text{-pic})_2]$  komplekslerinin IR spektrumları incelendiğinde  $3200\text{-}3600 \text{ cm}^{-1}$ 'de pikin gözlenmemesi yapıda suyun olmadığını göstermektedir.  $3060 \text{ cm}^{-1}$ 'de bba ligandının aromatik C-H gerilme titreşimi,  $2930 \text{ cm}^{-1}$ 'de 3-pic ligandının alifatik C-H gerilme titreşimi,  $2000\text{-}1800 \text{ cm}^{-1}$  aralığında aromatik halkanın C-H düzlem dışı eğilme titreşimlerinin katlı tonları,  $1670 \text{ cm}^{-1}$ 'de bba ligandının bağ yapmayan (benzoil grubunun) C=O gerilme titreşimi,  $1550$  ve  $1388 \text{ cm}^{-1}$ 'de karboksil grubunun sırasıyla asimetric ve simetric gerilme titreşimleri,  $1607$  ve  $1455 \text{ cm}^{-1}$ 'de 3-pic ligandının metal iyonuna koordine olmasından kaynaklanan pik,  $1580$ ,  $1480$  ve  $1447 \text{ cm}^{-1}$ 'de aromatik C=C gerilme titreşimleri,  $1315\text{-}1245 \text{ cm}^{-1}$  aralığında bba ligandının C-O gerilme titreşimi,  $1150\text{-}1050 \text{ cm}^{-1}$  aralığında 3-pic ligandına ait alifatik C-H düzlem içi ve dışı eğilme titreşimleri,  $934$  ve  $703 \text{ cm}^{-1}$ 'deki sırasıyla her iki liganda ait hem aromatik C-H düzlem içi eğilme hem de aromatik C-H düzlem dışı eğilme titreşimleri ve  $455 \text{ cm}^{-1}$ 'de

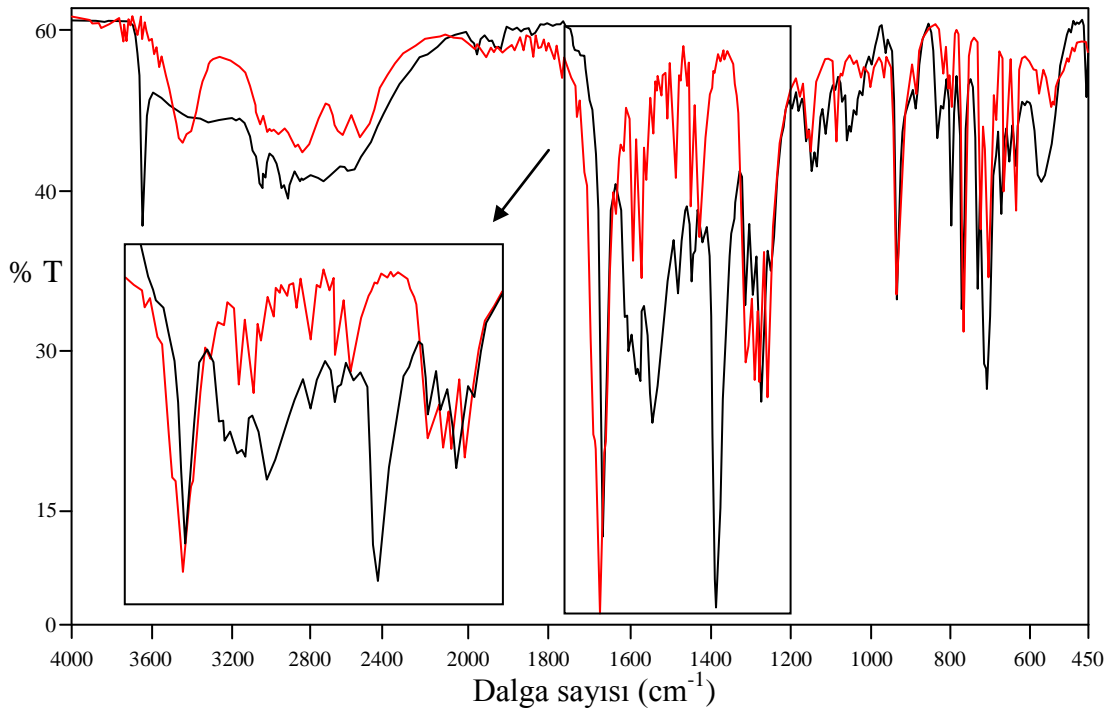
zayıf M-N ve M-O gerilme titreşimleri gözlenmiştir.  $[\text{Cu}(\text{bba})_2(3\text{-pic})_2]$ ,  $[\text{Zn}_3(\text{bba})_6(3\text{-pic})_2]$ ,  $[\text{Cd}(\text{bba})_2(3\text{-pic})_2]$  ve  $[\text{Hg}(\text{bba})_2(3\text{-pic})_2]$  komplekslerinin  $\nu_{\text{asim}}(\text{COO}^-)$  ve  $\nu_{\text{sim}}(\text{COO}^-)$  gerilme titreşimleri arasındaki fark ( $\Delta\nu$ ) sırasıyla 186, 226, 155 ve 178  $\text{cm}^{-1}$ 'dir.  $[\text{Zn}_3(\text{bba})_6(3\text{-pic})_2]$  kompleksi hariç diğer komplekslerin  $\Delta\nu$  değerleri çift dişli koordinasyona uymaktadır.  $[\text{Zn}_3(\text{bba})_6(3\text{-pic})_2]$  kompleksinde bba ligandı iki metal iyonu arasında köprü görevi yapmaktadır.  $\nu_{\text{asim}}(\text{COO}^-)$  ve  $\nu_{\text{sim}}(\text{COO}^-)$  gerilme titreşimleri arasındaki fark köprü ligant durumunda tek dişli koordinasyona yakın değerlerde gözlenmektedir (Nakamoto, 1978; Boghaei ve Gharagozlu, 2007).



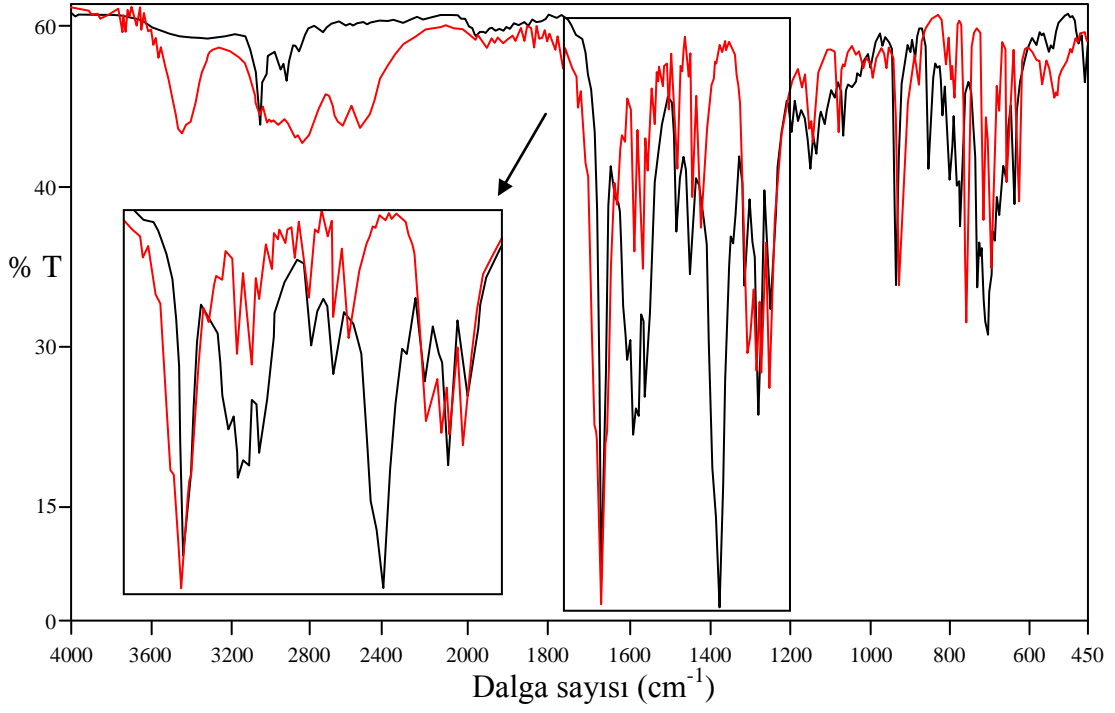
**Şekil 4.5.** bba ligandının IR spektrumu



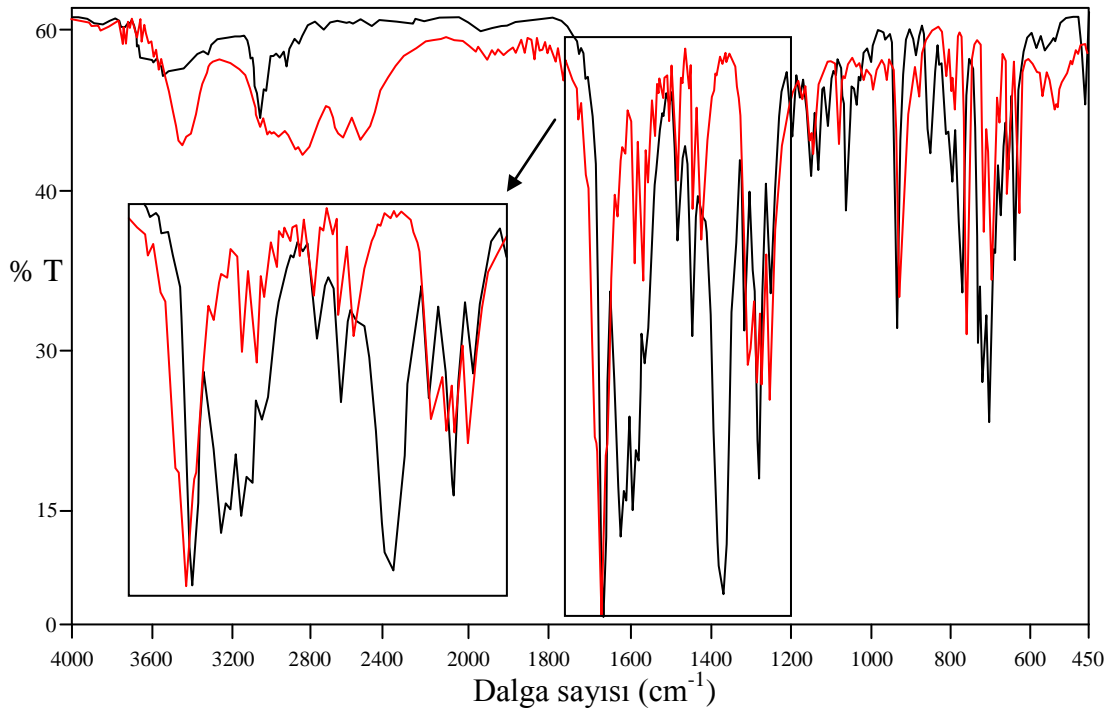
**Şekil 4.6.**  $[\text{Co}(\text{bba})_2(\text{H}_2\text{O})_2(3\text{-pic})_2]$  kompleksinin IR spektrumu (kırmızı spektrum: bba)



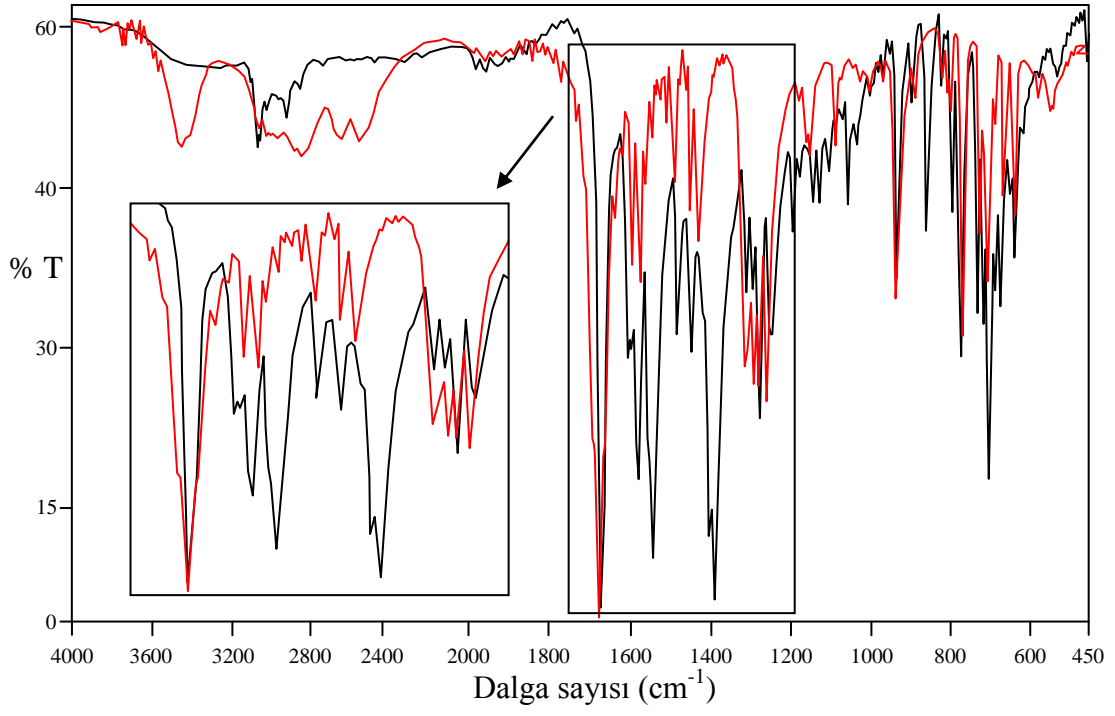
**Şekil 4.7.**  $[\text{Ni}(\text{bba})_2(\text{H}_2\text{O})_2(3\text{-pic})_2]$  kompleksinin IR spektrumu (kırmızı spektrum: bba)



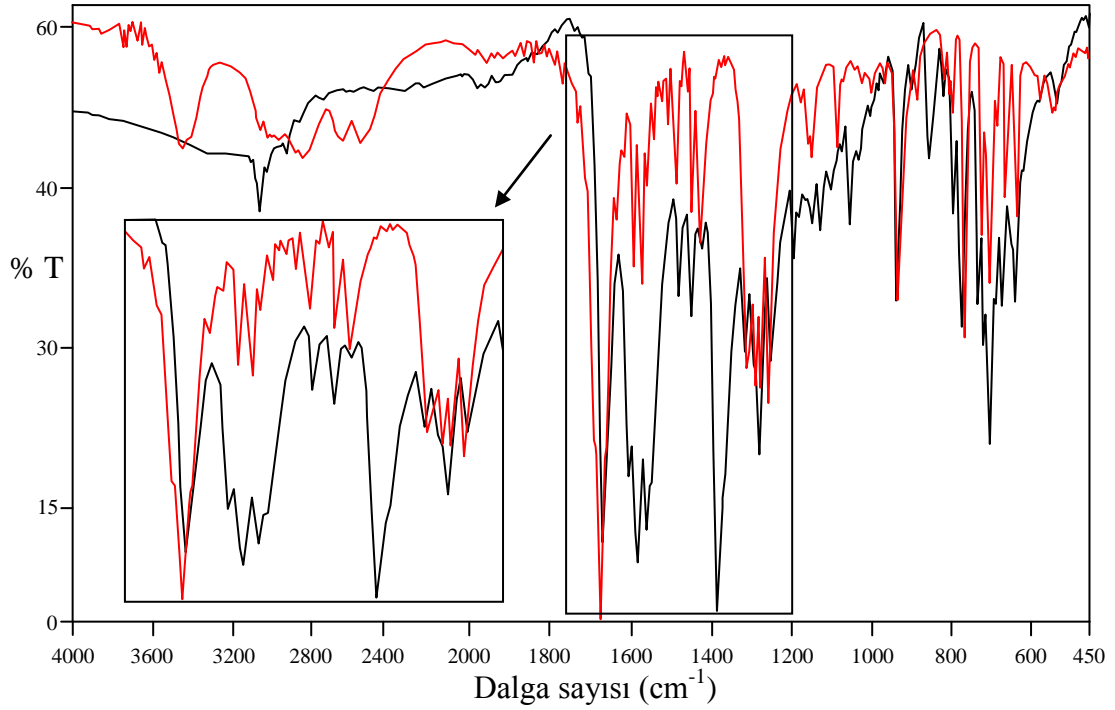
**Şekil 4.8.**  $[\text{Cu}(\text{bba})_2(3\text{-pic})_2]$  kompleksinin IR spektrumu (kırmızı spektrum: bba)



**Şekil 4.9.**  $[\text{Zn}_3(\text{bba})_6(3\text{-pic})_2]$  kompleksinin IR spektrumu (kırmızı spektrum: bba)



**Şekil 4.10.** [Cd(bba)<sub>2</sub>(3-pic)<sub>2</sub>] kompleksinin IR spektrumu (kırmızı spektrum: bba)



**Şekil 4.11.** [Hg(bba)<sub>2</sub>(3-pic)<sub>2</sub>] kompleksinin IR spektrumu (kırmızı spektrum: bba)

**Çizelge 4.3.** Metal-bba-3-pikolin komplekslerinin FT-IR spektrum verileri (cm<sup>-1</sup>)

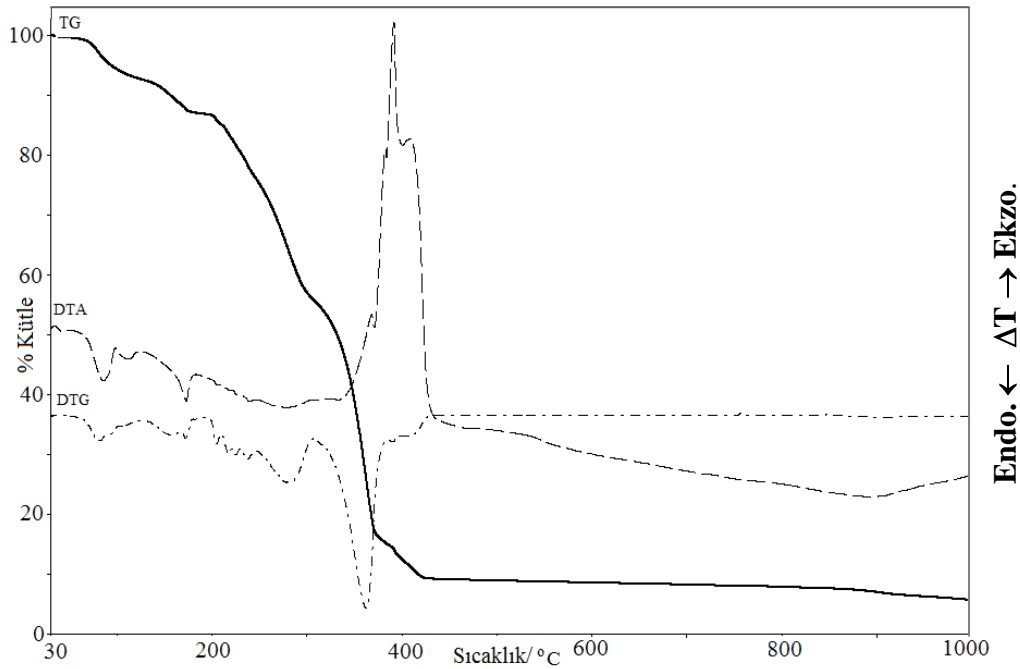
Kompleksler	$\nu(\text{OH})$	$\nu(\text{CH})$	$\nu(\text{CH})$	$\nu(\text{C=O})$	$\nu_{\text{asim}}(\text{COO}^-)$	$\nu_{\text{sim}}(\text{COO}^-)$	$\Delta\nu$
Hbba	3445o	3060z	-	1673ş	-	-	-
[Co(bba) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (3-pic) <sub>2</sub> ]	3649ş	3047z	2920z	1668ş	1546o	1384ş	162
[Ni(bba) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (3-pic) <sub>2</sub> ]	3646ş	3049z	2920z	1669ş	1546o	1387ş	159
[Cu(bba) <sub>2</sub> (3-pic) <sub>2</sub> ]	-	3055o	2950z	1670ş	1561o	1375ş	186
[Zn <sub>3</sub> (bba) <sub>6</sub> (3-pic) <sub>2</sub> ]	-	3056z	2916z	1670ş	1594ş	1368ş	226
[Cd(bba) <sub>2</sub> (3-pic) <sub>2</sub> ]	-	3069z	2923z	1671ş	1543ş	1388ş	155
[Hg(bba) <sub>2</sub> (3-pic) <sub>2</sub> ]	-	3059o	2923z	1668ş	1559ş	1381ş	178

ş: şiddetli; o: orta; z: zayıf

#### 4.1.4. Termik Analiz Çalışmaları

Komplekslerin termik analiz eğrileri Şekil 4.12-4.17 arasında verildi. Termik bozunmayla ilgili önerilen ürünler kütle hesabına dayandırılmaktadır. Komplekslerin termik analiz eğrilerinden elde edilen veriler Çizelge 4.4’de özetlendi.

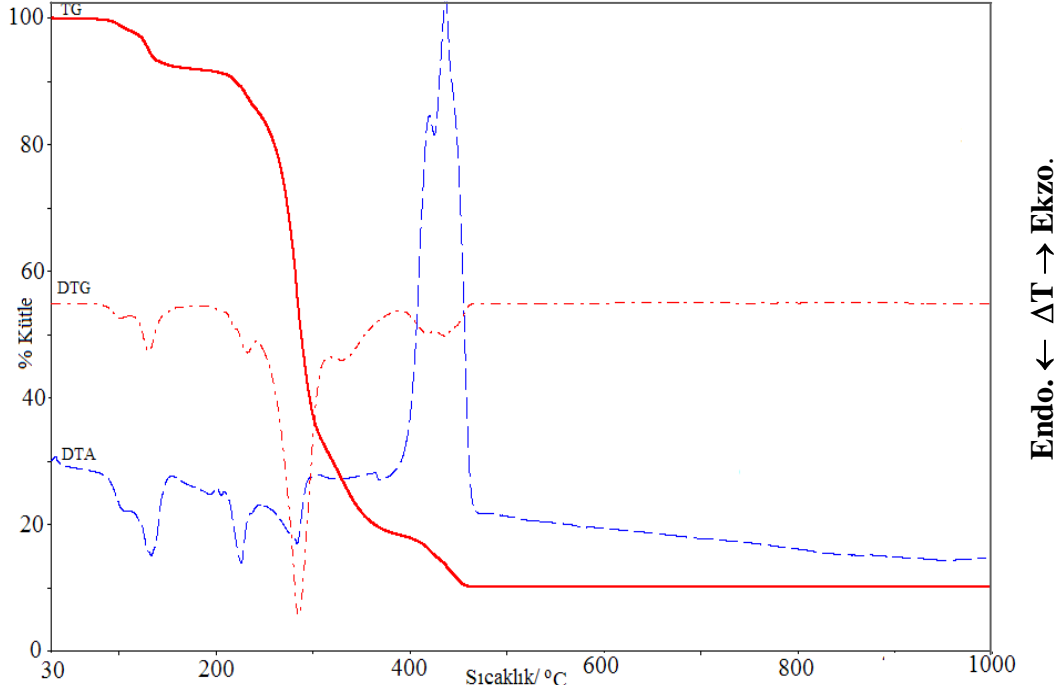
Komplekslerin termik analiz eğrileri incelendiğinde; yapısında akua ligandı içeren komplekslerde öncelikle suyun uzaklaştığı, takip eden basamaklarda da 3-pic ve bba ligantlarının bozunmasının ardından karşılık gelen metal oksitlerin oluştuğu belirlendi.  $[\text{Hg}(\text{bba})_2(3\text{-pic})_2]$  kompleksinin ise tamamen uçucu ürünlere dönüştüğü tespit edildi.



Şekil 4.12.  $[\text{Co}(\text{bba})_2(\text{H}_2\text{O})_2(3\text{-pic})_2]$  kompleksinin termik analiz eğrisi

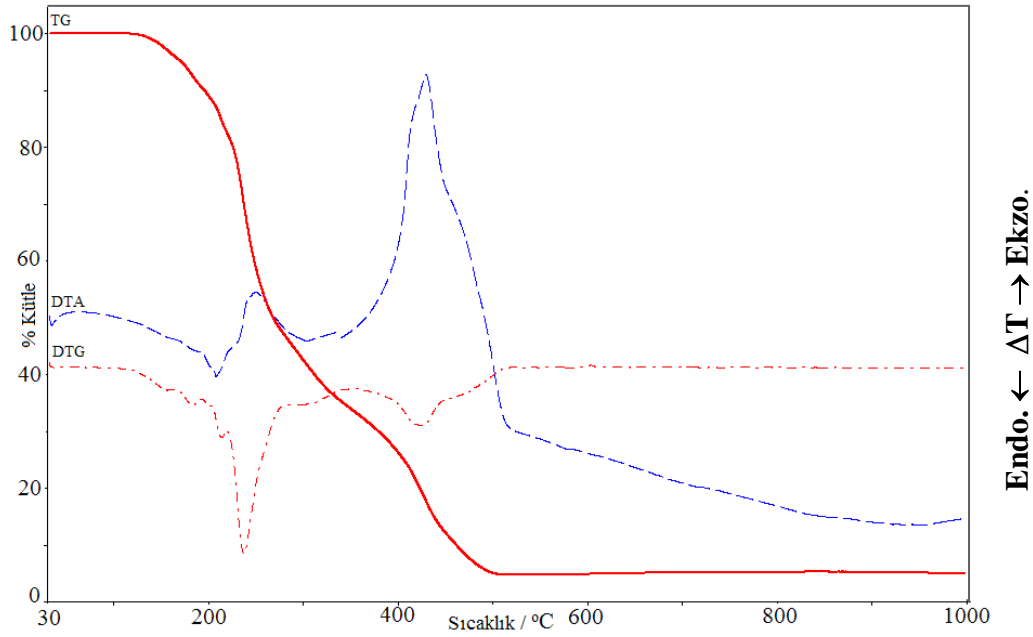
$[\text{Co}(\text{bba})_2(\text{H}_2\text{O})_2(3\text{-pic})_2]$  kompleksinin termik analiz eğrisi Şekil 4.12’de gösterilmiştir. Kompleksin ilk bozunma aşaması olan deakuasyon TG eğrisinde 60-109 °C aralığında ( $\text{DTG}_{\text{maks}}$ : 81 °C) deneysel % 5,77’lik (teorik: % 4,93) kütle azalması ile iki akua ligandının ayrılmasına karşılık gelmektedir. 109-306 °C sıcaklık aralığında iki 3-pic ligandı ile beraber bba ligandı da  $\text{CO}_2$  çıkışıyla bozunmaktadır ( $\text{DTG}_{\text{maks}}$ : 280 °C). TG eğrisinde 306-438 °C aralığındaki kütle kaybı ( $\text{DTG}_{\text{maks}}$ : 361 °C) geriye kalan bba’nın yanmasından kaynaklanmaktadır ve organik kalıntının yanması (DTA: 391 ve 408 °C) şiddetli ekzotermik olayla gerçekleşmektedir. 900°C’deki endotermik DTA piki

$\text{Co}_3\text{O}_4$ 'ün  $\text{CoO}$ 'e dönüşümüne ilişkin piktir. Kompleksin son bozunma ürünü  $\text{CoO}$ 'dir (toplam kütle kaybı deneysel: % 93,75; teorik: % 89,75).



**Şekil 4.13.**  $[\text{Ni}(\text{bba})_2(\text{H}_2\text{O})_2(3\text{-pic})_2]$  kompleksinin termik analiz eğrisi

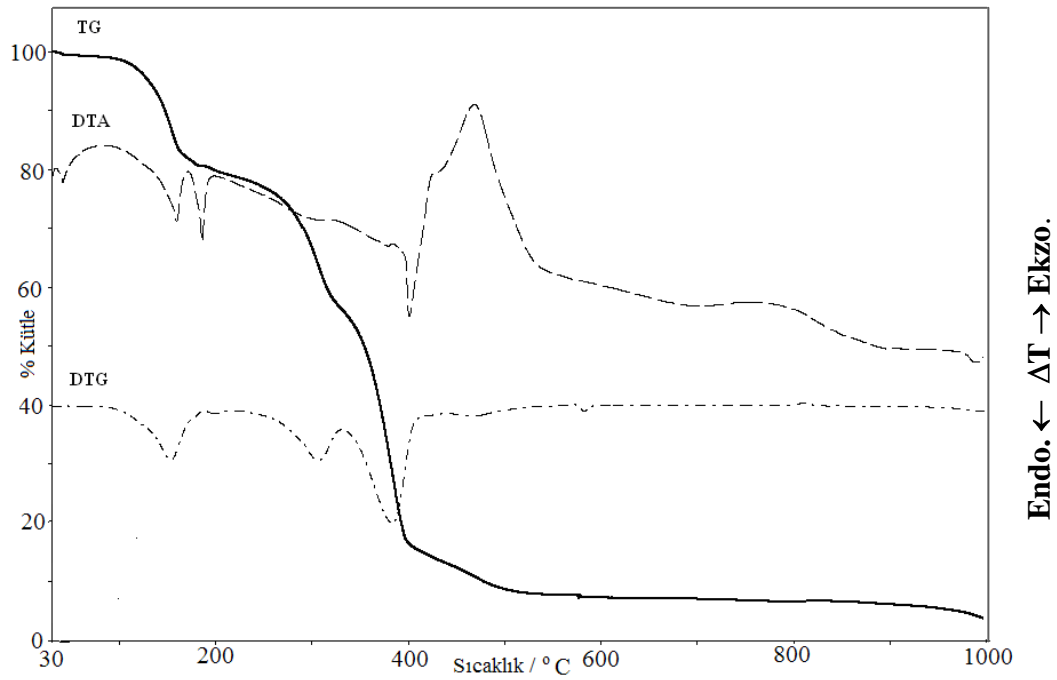
105 °C'ye kadar kararlı olan  $[\text{Ni}(\text{bba})_2(\text{H}_2\text{O})_2(3\text{-pic})_2]$  kompleksinin termik analiz eğrisi Şekil 4.13'de görülmektedir. 89–135 °C sıcaklık aralığında görülen ve  $\text{DTG}_{\text{maks}}$  105 ve 131 °C'ye karşılık gelen % 5,32'lik kütle azalması, iki akua ligandının uzaklaştığını göstermektedir (teorik: % 4,93). 135-301 °C sıcaklık aralığında deneysel kütle kaybı % 57,24 bulunmuş olup, iki 3-pic ve bir bba ligandının uzaklaşmasına ilişkin teorik kütle kaybı ile uyum içerisindedir ( $\text{DTG}_{\text{maks}}$ : 284 °C; teorik: % 56,25). 301-461 °C aralığında gözlenen şiddetli ekzotermik pik ( $\text{DTA}$ : 436 °C;  $\text{DTG}_{\text{maks}}$ : 434 °C) geri kalan bba'nın yanmasına karşılık gelmektedir. Bu bozunmalar sonucunda  $\text{NiO}$ 'e dönüşüm gerçekleşmektedir (toplam kütle kaybı deneysel: % 89,85; teorik: % 89,78).



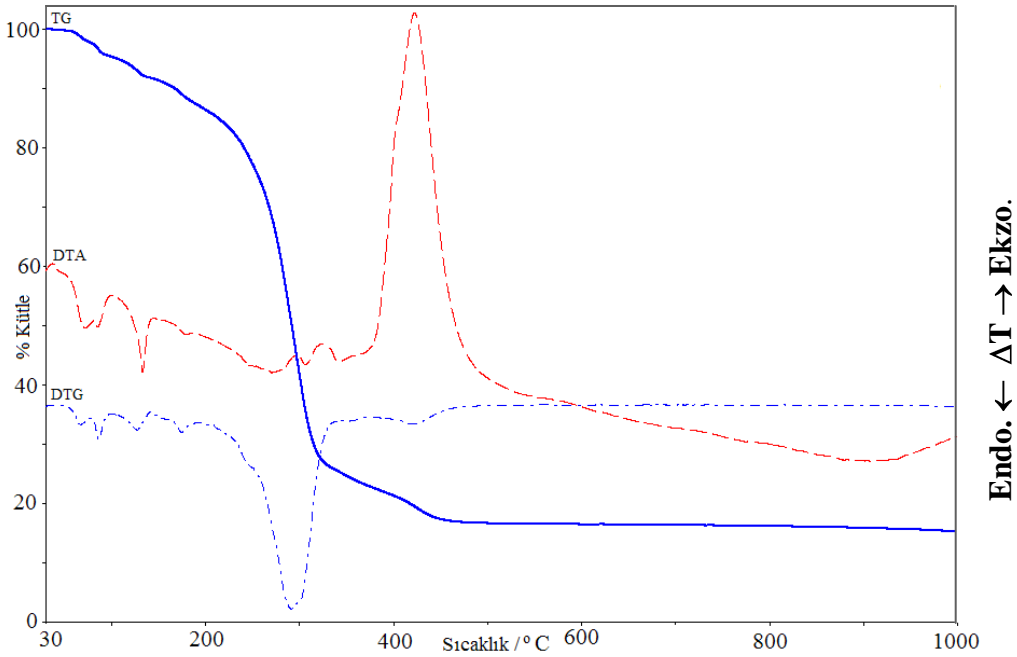
**Şekil 4.14.**  $[\text{Cu}(\text{bba})_2(3\text{-pic})_2]$  kompleksinin termik analiz eğrisi

Termik analiz eğrisi incelenen  $[\text{Cu}(\text{bba})_2(3\text{-pic})_2]$  kompleksinde, 128-210 °C sıcaklık aralığında bir 3-pic ligandı yapıdan ayrılmaktadır (DTG<sub>maks</sub>: 160, 185 °C; deneysel: % 13,12; teorik: % 13,29). 210-505 °C sıcaklık aralığında DTA eğrisindeki ekzotermik olaylar (248 ve 429 °C) bir 3-pic ligandı ile iki bba'nın peşpeşe yanmasına karşılık gelmektedir (DTG<sub>maks</sub>: 236, 424 °C; deneysel: % 80,36; teorik: % 77,62). Kütle spektrumu Bölüm 4.1.5.1'de verilen  $[\text{Cu}(\text{bba})_2(3\text{-pic})_2]$  kompleksinde m/z: 181'de gözlenen parçacıklar bba'nın CO<sub>2</sub> çıkışı ile bozunmaya başladığını göstermektedir. Kompleksin deneysel % 93,23'lük (teorik: % 88,63) toplam kütle kaybıyla son bozunma ürünü CuO'dur.

Şekil 4.15'de termik analiz eğrisi incelenen  $[\text{Zn}_3(\text{bba})_6(3\text{-pic})_2]$  kompleksinde, 103-192 °C aralığında bir 3-pic ve bir bba ligandı bozunmaktadır (DTG<sub>maks</sub>: 153 °C; deneysel: % 18,09; teorik: % 18,34). 192-332 °C sıcaklık aralığındaki kütle kaybı bir 3-pic ile bba'nın büyük kısmının CO<sub>2</sub> çıkışıyla bozunmasından kaynaklanmaktadır (DTG<sub>maks</sub>: 315 °C). 332-536 °C sıcaklık aralığında DTA eğrisinde 470 °C'de gözlenen ekzotermik olay geri kalan organik kalıntının yanmasından kaynaklanmaktadır (DTG<sub>maks</sub>: 383 °C). Bölüm 4.1.5.2'de kütle spektrumu verilen komplekte m/z = 181'de gözlenen parçacık bba ligandından CO<sub>2</sub>'nin ayrılması ile ilişkilidir. Kompleksin toplam kütle kaybı son bozunma ürününün ZnO olduğunu göstermektedir (deneysel: % 96,25; teorik: % 95,31).



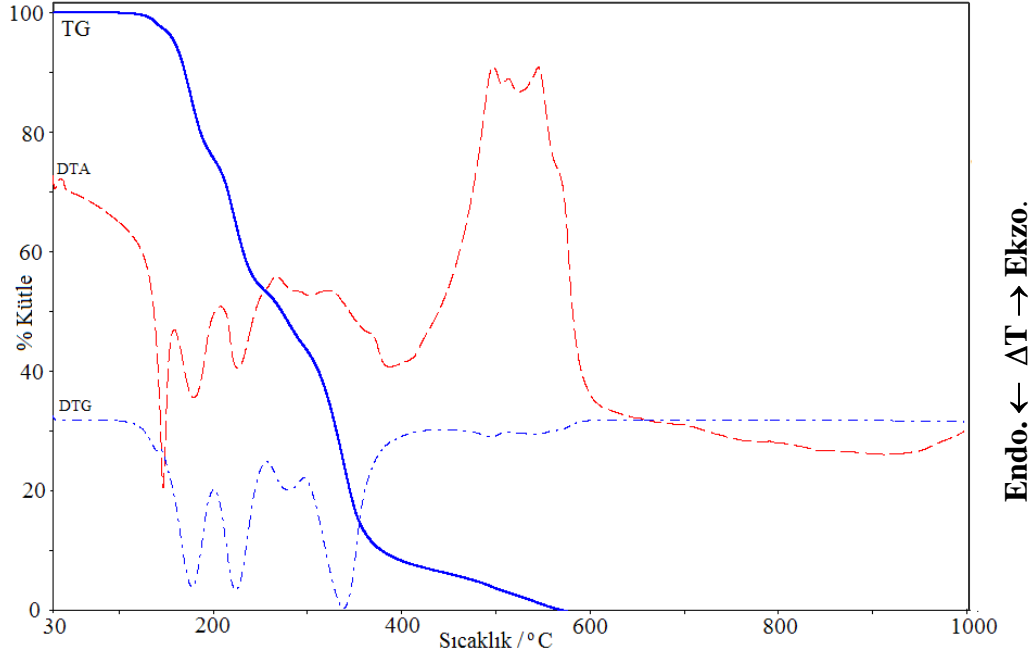
Şekil 4.15.  $[\text{Zn}_3(\text{bba})_6(3\text{-pic})_2]$  kompleksinin termik analiz eğrisi



Şekil 4.16.  $[\text{Cd}(\text{bba})_2(3\text{-pic})_2]$  kompleksinin termik analiz eğrisi

$[\text{Cd}(\text{bba})_2(3\text{-pic})_2]$  kompleksinin termik analiz eğrileri Şekil 4.16'da gösterilmiştir. 63-174 °C sıcaklık aralığında bir 3-pic ligandı uzaklaşmaktadır ( $\text{DTG}_{\text{maks}}$ : 86, 127 ve 172 °C; deneysel: % 11,04; teorik: % 12,42). 174-477 °C sıcaklık aralığında gözlenen % 72,29 kütle kaybı bir 3-pic ve iki bba ligandının bozunması ile uyum

içindedir ( $DTG_{maks}$  291 °C; teorik: % 72,54). Son basamakta DTA eğrisinde görülen 422 °C'deki aşırı ekzotermik pik, organik kalıntının yanmasıyla ilişkilidir. Kompleksin toplam kütle kaybı son bozunma ürününün CdO olduğunu göstermektedir (toplam kütle kaybı deneysel: % 83,23; teorik: % 82,85).



**Şekil 4.17.** [Hg(bba)<sub>2</sub>(3-pic)<sub>2</sub>] kompleksinin termik analiz eğrisi

Şekil 4.17'de gösterilen [Hg(bba)<sub>2</sub>(3-pic)<sub>2</sub>] kompleksinin termik analiz eğrisi incelendiğinde kompleksin 145 °C'de erimeyle birlikte bozunmaya başladığı görülmektedir. 120-194 °C sıcaklık aralığında iki 3-pic ligandı yapıdan uzaklaşmaktadır ( $DTG_{maks}$  180 °C; deneysel: % 22,56; teorik: % 22,24). 194-550 °C sıcaklık aralığında DTA eğrisinde 497, 515, 545 °C'de gözlenen ekzotermik olaylarla bba ligantları ve Hg tamamen uçucu ürünlere dönüşmektedir.

**Çizelge 4.4.** Metal-bba-3-pikolin komplekslerinin statik hava atmosferinde bozunmalarından elde edilen termoanalitik veriler

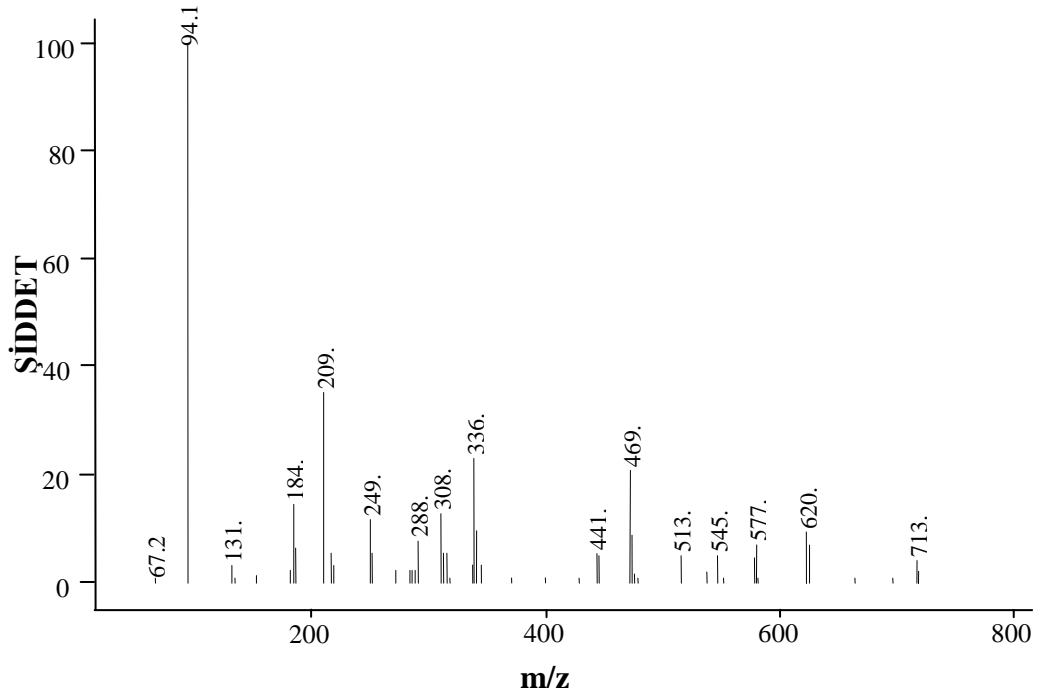
Kompleksler	Sıcaklık aralığı (°C)	DTG <sub>maks.</sub> (+)	Kütle kaybına dayanılarak ayrıldığı düşünülen grup	Geri Kalan Kompleks Rengi	Kütle kaybı(%)		Top.Kütle kaybı(%)		Kalan madde
					DeneySEL	Teorik	Deney.	Teorik	
[Co(bba) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (3-pic) <sub>2</sub> ]	60-109	81	2(akua)	lila	5,77	4,93			
	109-306	280	2(3-pic) + (CO <sub>2</sub> )	gri					
	306-438	361	(bba)	siyah			93,75	89,75	CoO
[Ni(bba) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (3-pic) <sub>2</sub> ]	89-135	105, 131	2(akua)	açık yeşil	5,32	4,93			
	135-301	284	2(3-pic) + (bba)	yeşil	57,24	56,25			
	301-461	434	(bba)	yeşil	26,11	30,79	89,86	89,78	NiO
[Cu(bba) <sub>2</sub> (3-pic) <sub>2</sub> ]	128-210	160, 185	(3-pic)	mavi	13,12	13,29			
	210-505	236, 424	(3-pic) + 2(bba)	siyah	80,36	77,62	93,23	88,63	CuO
[Zn <sub>3</sub> (bba) <sub>6</sub> (3-pic) <sub>2</sub> ]	103-192	153	(3-pic) + (bba)		18,09	18,34			
	192-332	315	(3-pic) + (CO <sub>2</sub> )						
	332-536	383	(bba)	renksiz			96,25	95,31	ZnO
[Cd(bba) <sub>2</sub> (3-pic) <sub>2</sub> ]	63-174	86, 172	(3-pic)		11,04	12,42			
	174-477	291	(3-pic) + (bba)	renksiz	72,29	72,54	83,23	82,85	CdO
[Hg(bba) <sub>2</sub> (3-pic) <sub>2</sub> ]	120-194	180	2(3-pic)		22,56	22,24			
	194-550	238, 338	2(bba) + Hg	-	77,14	77,79	-	-	-

#### 4.1.5. Kütle Spektroskopisi

##### 4.1.5.1. $[\text{Cu}(\text{bba})_2(3\text{-pic})_2]$ Kompleksi

Bir molekülün kütle spektrumu, molekülün yapısındaki en kırılma noktaları gösterir. Bağların kırılması aynı miktarda enerji gerektirdiğinden, bir dereceye kadar termik bozunma süreci ile iyonlaşma süreci birbirine benzerdir. Bu yüzden herhangi maddenin kütle spektrumunun analizi iyonlaşma ürünleriyle karşılaştırarak daha doğru bilgiler elde etmeye ya da en azından termik bozunma ürünlerinin kimliğinin doğruluğunu kontrol etmeye yardım eder (Czakis-Sulkowska ve ark., 2004; Rehakova ve ark., 2004; İçbudak ve ark., 2005).

Şekil 4.18 ve 4.19'da  $[\text{Cu}(\text{bba})_2(3\text{-pic})_2]$  kompleksinin kütle spektrumunda oluşan parçalanma ürünlerinin bağıl bolluğu parçalanma ürünlerini diğer moleküllere bağlayan bağların kimyasal doğasına, kuvvetine ilişkindir ve kırılma noktalarını gösterir. Kompleksin kütle spektrumu incelendiğinde  $m/z = 513$ 'de gözlenen pik 3-pic ligandının ayrılmasıyla oluşan  $[\text{Cu}(\text{bba})_2]^+$  molekül iyonuna,  $m/z = 289$ 'da gözlenen pik  $[\text{Cu}(\text{bba})]^+$  molekül iyonuna aittir.  $m/z = 474$  ve  $m/z = 249$ 'da gözlenen pikler sırasıyla  $[\text{Cu}(\text{bba})(3\text{-pic})_2]^+$  ve  $[\text{Cu}(3\text{-pic})_2]^+$  molekül iyonlarına aittir.  $m/z = 93$  olan parçacık 3-pic,  $m/z = 181$ 'de gözlenen parçacık  $[\text{CO}_2]^+$  grubunun bba ligandından uzaklaşması ile ilişkilidir.

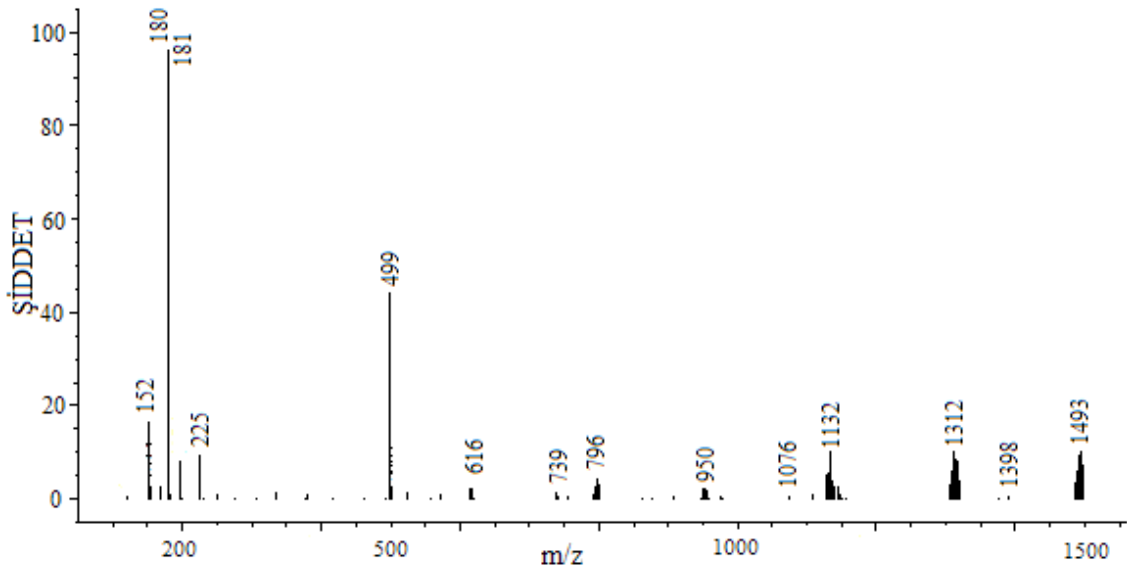


Şekil 4.18.  $[\text{Cu}(\text{bba})_2(3\text{-pic})_2]$  kompleksinin kütle spektrumu

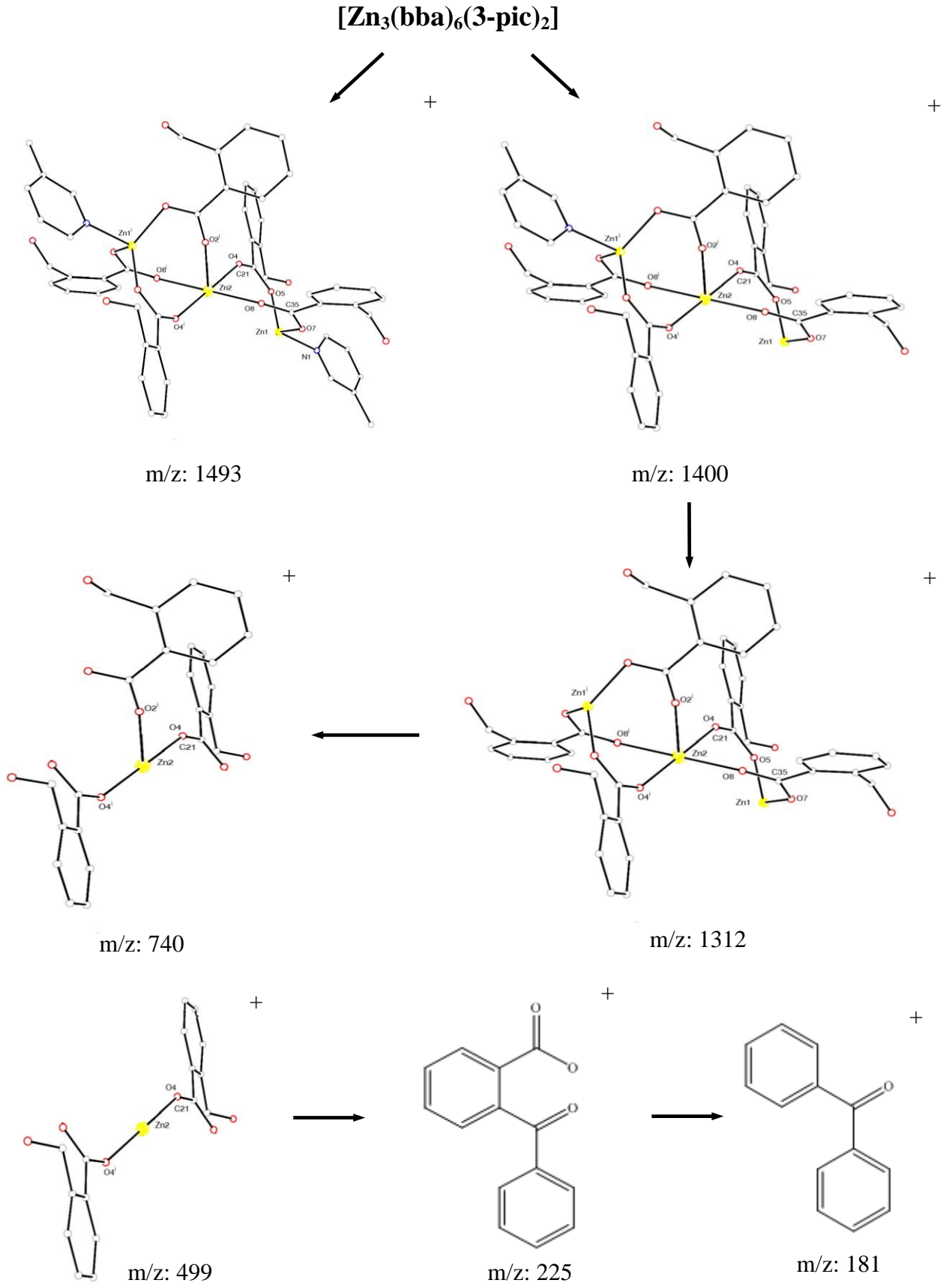
**Şekil 4.19.**  $[\text{Cu}(\text{bba})_2(3\text{-pic})_2]$  kompleksinin kütle spektrumu iyonlaşma süreci

#### 4.1.5.2. $[\text{Zn}_3(\text{bba})_6(3\text{-pic})_2]$ Kompleksi

Şekil 4.20 ve 4.21’de  $[\text{Zn}_3(\text{bba})_6(3\text{-pic})_2]$  kompleksinin kütle spektrumu incelendiğinde  $m/z = 1493$ ’de gözlenen pik  $[\text{Zn}_3(\text{bba})_5(3\text{-pic})_2]^+$  molekül iyonuna;  $m/z = 1400$ ’de gözlenen pik bir mol bba ve bir mol 3-pic ligandının uzaklaşması ile oluşan  $[\text{Zn}_3(\text{bba})_5(3\text{-pic})]^+$  molekül iyonuna aittir.  $m/z = 1312$  ve  $m/z = 1076$ ’de gözlenen pikler sırasıyla  $[\text{Zn}_3(\text{bba})_5]^+$  ve  $[\text{Zn}_3(\text{bba})_4]^+$  molekül iyonlarıyla ilişkilidir.  $m/z = 740$  olan pik  $[\text{Zn}(\text{bba})_3]^+$  molekül iyonuna;  $m/z = 499$ ’da gözlenen pik  $[\text{Zn}(\text{bba})_2]^+$  molekül iyonuna atfedilebilir.  $m/z = 225$ ’de gözlenen parçacıklar bba ligandına aittir.  $m/z = 181$ ’deki pik ise bba ligandından  $[\text{CO}_2]^+$  grubunun uzaklaşması ile ilişkilidir.



Şekil 4.20.  $[\text{Zn}_3(\text{bba})_6(3\text{-pic})_2]$  kompleksinin kütle spektrumu



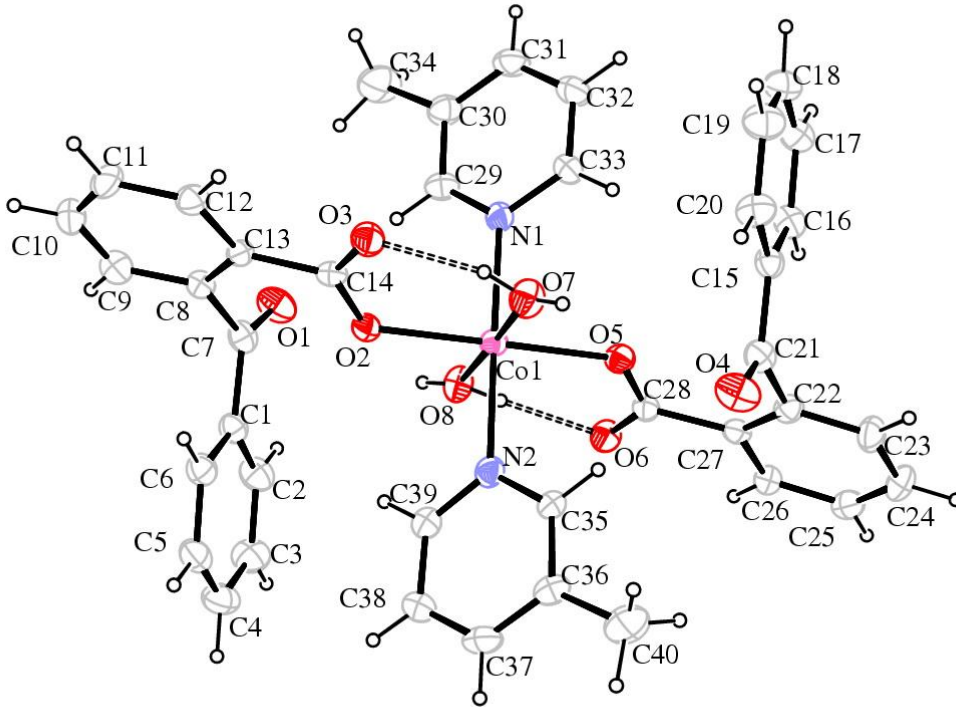
**Şekil 4.21.**  $[Zn_3(bba)_6(3-pic)_2]$  kompleksinin kütle spektrumu iyonlaşma süreci

#### 4.1.6. X-Işınları Tek Kristal Çalışmaları

Sentezlenen komplekslerden kristali elde edilenlerin yapıları X-ışınları tek kristal yöntemiyle aydınlatıldı. Her bir kompleksin X-ışını tek kristal çalışmalarıyla ilgili kristalografik parametreler alt başlıklar halinde verilmiştir.

##### 4.1.6.1. [Co(bba)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(3-pic)<sub>2</sub>] Kompleksi

[Co(bba)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(3-pic)<sub>2</sub>] kompleksinin molekül yapısı Şekil 4.22'de ve kompleksin C-H... $\pi$  etkileşimleri Şekil 4.23'de verilmiştir. [Co(bba)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(3-pic)<sub>2</sub>] kompleksine ait kristalografik veriler Çizelge 4.5'de, seçilmiş bağ uzunlukları, bağ açıları ve hidrojen bağları Çizelge 4.6'da yer almaktadır.



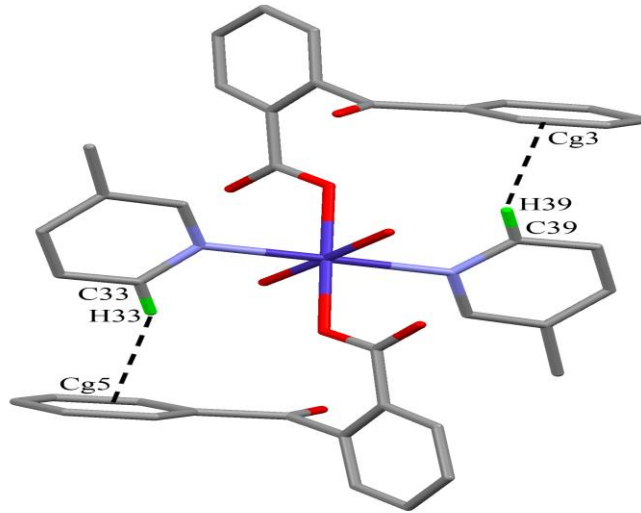
Şekil 4.22. [Co(bba)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(3-pic)<sub>2</sub>] kompleksinin %20 olasılıkla çizilen molekül yapısı

Mononükleer diakuabis(2-benzoilbenzoato)bis(3-pikolin)kobalt(II) kompleksinde akua ligandı oksijen atomu ve 3-pic ligandı piridin halkasındaki azot atomu üzerinden kobalt(II) iyonuna tek dişli koordine olmaktadır. Negatif yüklü karboksil oksijen atomunu kullanarak bağlanan bba ligandı tek dişli ligant özelliği göstermekte ve metal iyonu etrafındaki altı koordinasyonlu oktahedral geometri tamamlanmaktadır. 3-Pic ligandının piridin halkasındaki azotunun üzerindeki

elektronların aromatik halkayla rezonansa girmesi nedeniyle zayıf koordinasyon özelliği gösterdiği bağ uzunluklarıyla da desteklenmektedir. Kompleksteki Co-O<sub>bba</sub>, Co-O<sub>akua</sub> ve Co-N<sub>pic</sub> bağ uzunlukları sırasıyla 2,07(5); 2,14(4), 2,15(4) ve 2,15(5) Å olduğu belirlendi.

[Co(bba)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(3-pic)<sub>2</sub>] kompleksindeki Co-N<sub>pic</sub> bağ uzunluğu değerleri (2,15(5) Å) literatürde yer alan [Co(3-pic)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] kompleksindeki Co-N<sub>pic</sub> bağ uzunluğu değerlerinden (2,046(2) Å) daha uzun bulunmuştur (Wyrzykowski ve ark., 2006).

Bunlara ilaveten [Co(bba)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(3-pic)<sub>2</sub>] kompleksinde piridin halkasının hidrojeni ile bba ligandının fenil halkası arasında C-H...π etkileşimleri tespit edilmiştir ve bu etkileşimler C33-H33...Cg3 2,73 Å ve C39-H39...Cg5 2,76 Å değerlerine sahiptir (Şekil 4.23).



**Şekil 4.23.** [Co(bba)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(3-pic)<sub>2</sub>] kompleksinin C-H...π etkileşimi

Ayrıca [Co(bba)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(3-pic)<sub>2</sub>] kompleksinde akua ligandının hidrojen atomları ile bba ligandının bağlanmaya katılmayan karboksil grubunun oksijen atomu arasındaki molekül içi H-bağı yapısını daha kararlı hale getirmektedir (O7—H7B...O3 2,62(6) Å ve O8—H8B...O6 2,61(6) Å).

**Çizelge 4.5.** [Co(bba)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(3-pic)<sub>2</sub>] kompleksine ait kristalografik veriler

Bileşik	[Co(bba) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (3-pic) <sub>2</sub> ]
Kimyasal formül	C <sub>40</sub> H <sub>36</sub> N <sub>2</sub> O <sub>8</sub> Co
Formül ağırlığı	730,93
Kristal sistemi	ortorombik
Uzay grubu	P-1
<i>a</i> (Å)	18,5834 (12)
<i>b</i> (Å)	9,5272 (5)
<i>c</i> (Å)	20,4356 (9)
<i>α</i> (°)	90,00
<i>β</i> (°)	90,00
<i>γ</i> (°)	90,00
Birim hücre hacmi <i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	3618,1 (3)
Birim hücredeki molekül sayısı ( <i>Z</i> )	4
Hesaplanan yoğunluk <i>D<sub>x</sub></i> (Mg m <sup>-3</sup> )	1,343
Elektron sayısı ( <i>F</i> <sub>000</sub> )	1524
Çizgisel soğurma katsayısı <i>μ</i> (mm <sup>-1</sup> )	0,53
X-ışını ve dalgaboyu	MoK <sub>α</sub> , 0,71073
Veri toplama sıcaklığı, <i>T</i> (K)	293
<i>R</i> <sub>int</sub>	0,064
<i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i> aralığı	<i>h</i> = -23/21, <i>k</i> = -11/7, <i>l</i> = ±25
<i>θ</i> <sub>min.</sub> ; <i>θ</i> <sub>mak.</sub> aralığı (°)	2,0 ; 26,5
Difraktometre / Ölçüm yöntemi	STOE IPDS II/ω-tarama
Toplanan yansıma sayısı	11666
Bağımsız yansıma sayısı	6982
Parametre sayısı	472
<i>R</i> ; <i>R<sub>w</sub></i> ( <i>I</i> > σ( <i>I</i> ))	0,046; 0,108
<i>S</i>	0,85
<i>Δρ</i> <sub>min.</sub> ; <i>Δρ</i> <sub>mak.</sub> (e/Å <sup>3</sup> )	-0,43; 0,22

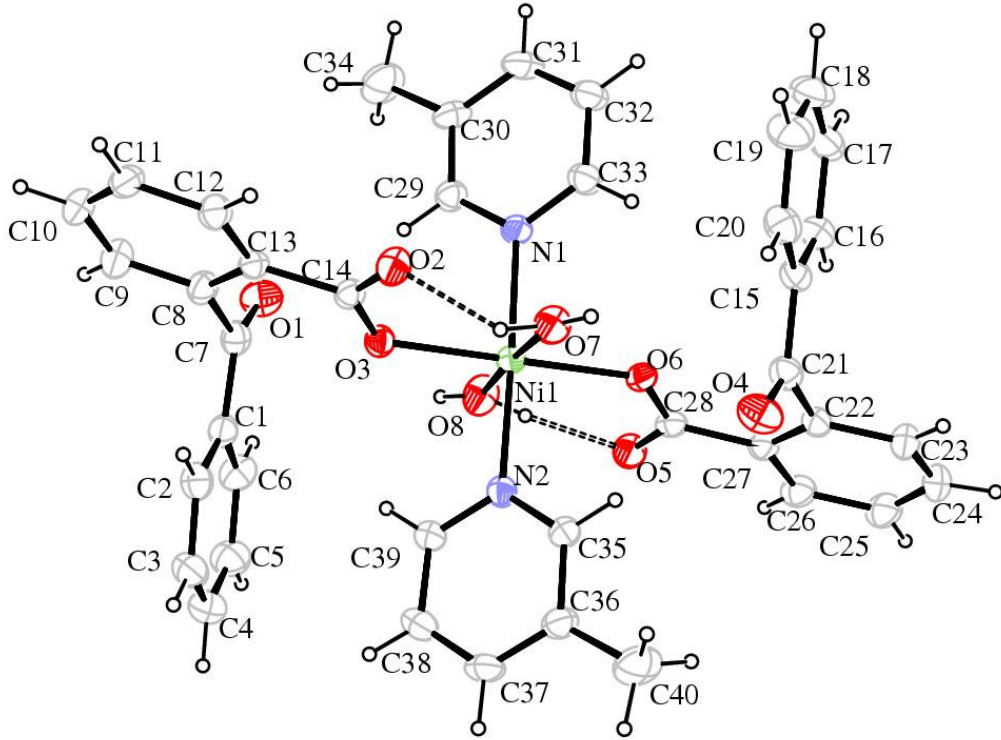
**Çizelge 4.6.** [Co(bba)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(3-pic)<sub>2</sub>] kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları, bağ açıları ve hidrojen bağları

Bağ Uzunlukları (Å)				
Co1-N1	2,15(5)	Co1-O5	2,07(4)	
Co1-N2	2,15(5)	Co1-O8	2,14(4)	
Co1-O2	2,07(3)	Co1-O7	2,15(4)	
Bağ Açıları (°)				
O2-Co1-O5	179,58(19)	O5-Co1-O8	93,36(15)	
O2-Co1-O8	86,66(15)	O5-Co1-O7	88,73(17)	
O2-Co1-O7	91,24(15)	O5-Co1-N1	90,76(17)	
O2-Co1-N1	89,66(18)	O5-Co1-N2	88,37(17)	
O2-Co1-N2	91,21(17)	O8-Co1-N2	88,80(2)	
O7-Co1-O8	177,86(19)	O8-Co1-N1	91,00(2)	
O7-Co1-N2	90,83(17)	N2-Co1-N1	179,10(2)	
O7-Co1-N1	89,40(2)			
Hidrojen Bağları				
D—H···A	D—H (Å)	H···A (Å)	D···A (Å)	D—H···A (°)
O7—H7B···O3	0,82(19)	1,85(3)	2,62 (6)	158(7)
O8—H8B···O6	0,81(19)	1,83(2)	2,61 (6)	160(7)

#### 4.1.6.2. [Ni(bba)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(3-pic)<sub>2</sub>] Kompleksi

Şekil 4.24’de molekül yapısı verilen [Ni(bba)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(3-pic)<sub>2</sub>] kompleksinin  $\pi\cdots\pi$  ve C-H $\cdots\pi$  etkileşimi Şekil 4.25’de; komplekse ait kristalografik veriler Çizelge 4.7’de, seçilmiş bağ uzunlukları, bağ açıları ve hidrojen bağları Çizelge 4.8’de verilmiştir.

P-1 uzay grubuna sahip diakuabis(2-benzoilbenzoato)bis(3-pikolin)nikel(II) kompleksinde Ni<sup>2+</sup> iyonu etrafında N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> tipi koordinasyon görülmektedir. İki akua ligandı oksijen atomlarıyla, bba ligantları tek dişli ligant özelliği sergileyerek karboksil grubunun oksijen atomuyla ekvator konumunda metal iyonuna bağlanmaktadırlar. 3-pic ligandı ise piridin halkasındaki azot atomunu kullanarak tek dişli olarak metal iyonuna eksen konumunda koordine olmuştur. Sonuç olarak, kompleks oktahedral geometriye sahiptir.



**Şekil 4.24.**  $[\text{Ni}(\text{bba})_2(\text{H}_2\text{O})_2(3\text{-pic})_2]$  kompleksinin %20 olasılıkla çizilen molekül yapısı

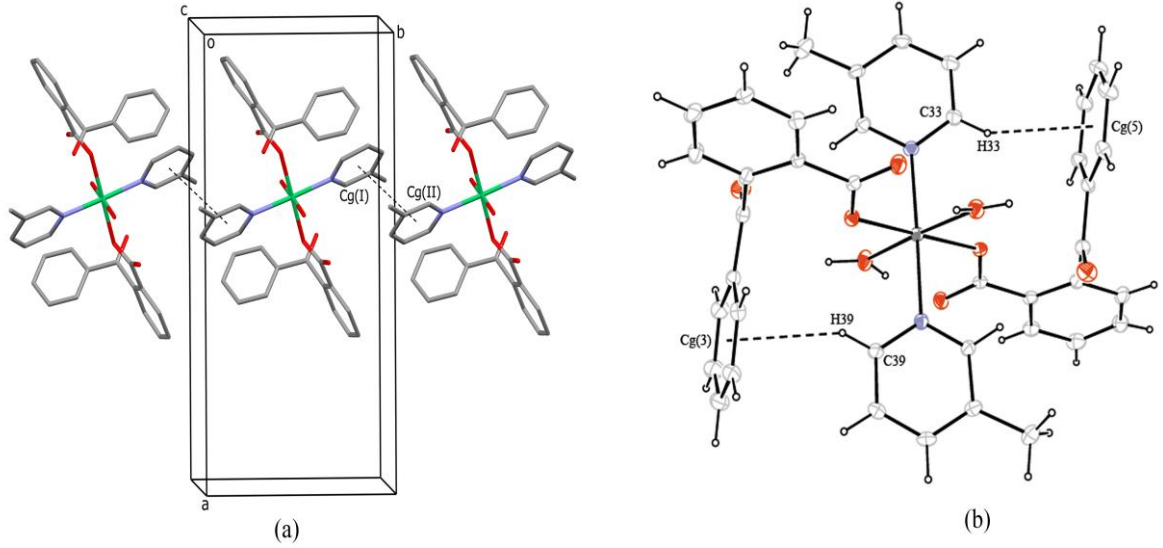
Kompleksteki Ni-N<sub>pic</sub> bağ uzunluğu değerlerinin (2,09(4), 2,10(3) Å) Ni-O<sub>bba</sub> bağ uzunluğu değerlerinden (2,08(3) Å) büyük olması 3-pic ligandının piridin halkasındaki azotun üzerindeki elektronların aromatik halkayla rezonansa girerek zayıf koordinasyon özelliği göstermesinden kaynaklanmaktadır.  $[\text{Ni}(\text{bba})_2(\text{H}_2\text{O})_2(3\text{-pic})_2]$  kompleksinin Ni-O<sub>bba</sub> bağ uzunluğu değerleri literatürde yer alan  $[\text{Ni}(\text{bba})_2(\text{et})_2(\text{imidazol})_2]$  kompleksindeki Ni-O<sub>bba</sub> bağ uzunluğu değerinden (2,094(3) Å) daha kısa bulunmuştur (Heren ve ark., 2009).

$[\text{Ni}(\text{bba})_2(\text{H}_2\text{O})_2(3\text{-pic})_2]$  kompleksinde komşu 3-pic ligandlarının piridin halkaları arasında b eksenine boyunca uzanan  $\pi \cdots \pi$  etkileşimleri (Cg1-Cg2: 4,02(3) Å) ve ayrıca piridin halkalarının hidrojeni ile bba ligandının fenil halkası arasındaki C-H $\cdots$  $\pi$  etkileşimleri (C33-H33 $\cdots$ Cg5 2,75 Å ve C39-H39 $\cdots$ Cg3 2,86 Å) üç boyutlu kristal yapıya kararlılık kazandırmaktadır (Şekil 4.25).

$[\text{Ni}(\text{bba})_2(\text{H}_2\text{O})_2(3\text{-pic})_2]$  kompleksinde  $[\text{Co}(\text{bba})_2(\text{H}_2\text{O})_2(3\text{-pic})_2]$  kompleksinde olduğu gibi akua ligandının hidrojen atomları ile bba ligandının bağ yapmayan karboksil grubunun oksijen atomu arasındaki molekül içi H-bağı yapıyı daha kararlı hale getirmektedir.

**Çizelge 4.7.** [Ni(bba)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(3-pic)<sub>2</sub>] kompleksine ait kristalografik veriler

Bileşik	[Ni(bba) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (3-pic) <sub>2</sub> ]
Kimyasal formül	C <sub>40</sub> H <sub>36</sub> N <sub>2</sub> O <sub>8</sub> Ni
Formül ağırlığı	730,71
Kristal sistemi	ortorombik
Uzay grubu	P-1
<i>a</i> (Å)	18,7722 (5)
<i>b</i> (Å)	9,4254 (3)
<i>c</i> (Å)	20,6322 (5)
$\alpha$ (°)	90,00
$\beta$ (°)	90,00
$\gamma$ (°)	90,00
Birim hücre hacmi V (Å) <sup>3</sup>	3650,57(18)
Birim hücredeki molekül sayısı (Z)	4
Hesaplanan yoğunluk D <sub>x</sub> (Mg m <sup>-3</sup> )	1,323
Elektron sayısı (F <sub>000</sub> )	1512
Çizgisel soğurma katsayısı $\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	0,59
X-ışını ve dalgaboyu	MoK $\alpha$ , 0,71073
Veri toplama sıcaklığı, T (K)	293 (2)
R <sub>int</sub>	0,076
h, k, l aralığı	$h = \pm 23, k = \pm 11, l = \pm 25$
$\theta_{\min.}; \theta_{\max.}$ aralığı (°)	1,97 ; 26,35
Difraktometre / Ölçüm yöntemi	STOE IPDS II/ $\omega$ -tarama
Toplanan yansıma sayısı	68637
Bağımsız yansıma sayısı	7360
Parametre sayısı	461
R; R <sub>w</sub> (I > $\sigma$ (I))	0,07; 0,060
S	1,08
$\Delta\rho_{\min.}; \Delta\rho_{\max.}$ (e/Å <sup>3</sup> )	-0,420; 1,384



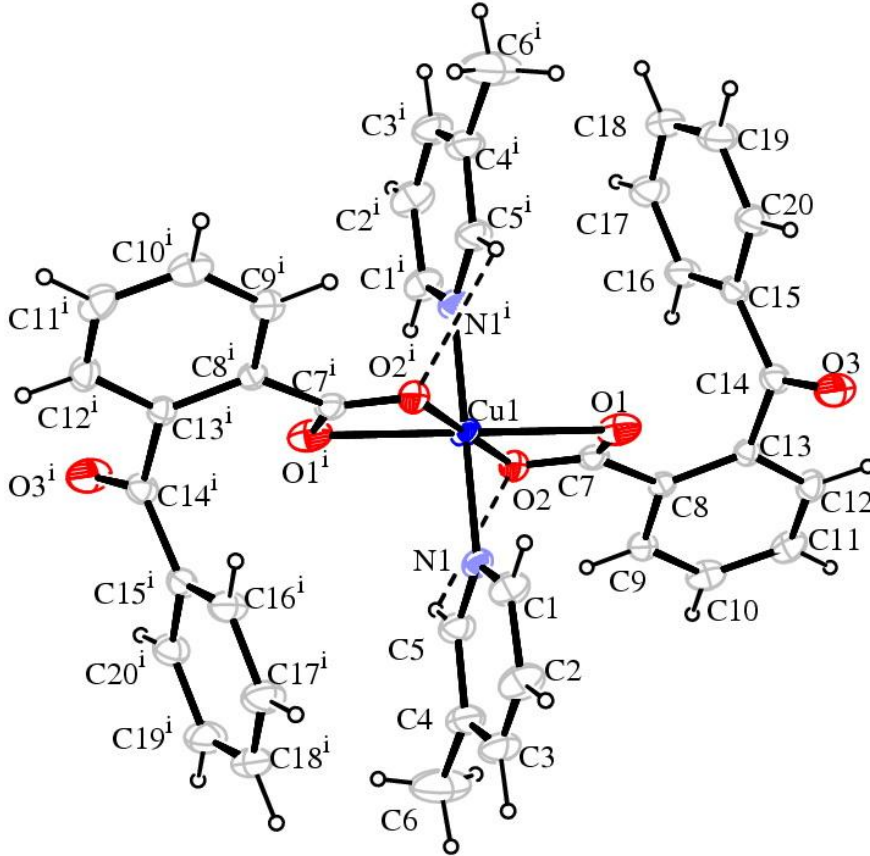
**Şekil 4.25.**  $[\text{Ni}(\text{bba})_2(\text{H}_2\text{O})_2(3\text{-pic})_2]$  kompleksinin (a)  $\pi \cdots \pi$  (b) C-H $\cdots\pi$  etkileşimleri

**Çizelge 4.8.**  $[\text{Ni}(\text{bba})_2(\text{H}_2\text{O})_2(3\text{-pic})_2]$  kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları, bağ açıları ve hidrojen bağları

Bağ Uzunlukları (Å)				
Ni1-N1	2,10(3)	Ni1-O6	2,08(3)	
Ni1-N2	2,09(4)	Ni1-O7	2,10(4)	
Ni1-O3	2,08(3)	Ni1-O8	2,10(4)	
Bağ Açıları (°)				
O3-Ni1-O6	179,05(14)	O6-Ni1-O8	89,99(15)	
O3-Ni1-O8	90,96(15)	O6-Ni1-O7	86,16(15)	
O3-Ni1-O7	92,89(15)	O6-Ni1-N1	91,92(13)	
O3-Ni1-N1	88,06(14)	O6-Ni1-N2	89,77(13)	
O3-Ni1-N2	90,25(14)	O8-Ni1-N2	89,03(16)	
O7-Ni1-O8	176,08(18)	O8-Ni1-N1	91,03(17)	
O7-Ni1-N2	90,18(16)	N2-Ni1-N1	178,31(17)	
O7-Ni1-N1	89,88(16)			
Hidrojen Bağları				
D—H $\cdots$ A	D—H (Å)	H $\cdots$ A (Å)	D $\cdots$ A (Å)	D—H $\cdots$ A (°)
O7—H7A $\cdots$ O2	0,88(2)	1,83(3)	2,54(6)	135(7)
O8—H8A $\cdots$ O5	0,82(2)	1,77(2)	2,567(6)	163(7)

#### 4.1.6.3. [Cu(bba)<sub>2</sub>(3-pic)<sub>2</sub>] Kompleksi

Bis(2-benzoilbenzoato)bis(3-pikolin)bakır(II) kompleksinin ORTEP-3 programı kullanılarak çizilen molekül yapısı Şekil 4.26'da, moleküller arası H-bağlarının gösterimi Şekil 4.27'de, X-ışınları tek kristal verileri Çizelge 4.9'da, seçilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları Çizelge 4.10'da verilmiştir.



Şekil 4.26. [Cu(bba)<sub>2</sub>(3-pic)<sub>2</sub>] kompleksinin %20 olasılıkla çizilen molekül yapısı

[Cu(bba)<sub>2</sub>(3-pic)<sub>2</sub>] kompleksinde, Cu(II) iyonu iki bba ve iki 3-pic ligandı tarafından koordine edilir. 3-pic ligandı piridin halkasındaki azot atomu ile bba ligandı da çift dişli ligant özelliği göstererek karboksil grubunun oksijen atomlarıyla Cu(II) merkezine altı üyeli oktahedral geometri oluşturacak şekilde koordine olmaktadır. [Cu(bba)<sub>2</sub>(3-pic)<sub>2</sub>] kompleksinin bağ uzunlukları incelendiğinde oktahedral geometrinin z eksenini boyunca Jahn-Teller etkisi sonucu tetragonal uzama şeklinde bozunduğu görülmektedir (Cu1-N1, Cu1-O2, Cu1-O1 bağ uzunları sırasıyla 1,99(2) Å; 2,11(2) Å; 2,31(2) Å).

**Çizelge 4.9.** [Cu(bba)<sub>2</sub>(3-pic)<sub>2</sub>] kompleksine ait kristalografik veriler

Bileşik	[Cu(bba) <sub>2</sub> (3-pic) <sub>2</sub> ]
Kimyasal formül	C <sub>40</sub> H <sub>32</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> Cu
Formül ağırlığı	699,55
Kristal sistemi	triklinik
Uzay grubu	P-1
<i>a</i> (Å)	7,7680 (7)
<i>b</i> (Å)	8,7388 (7)
<i>c</i> (Å)	13,3609 (12)
$\alpha$ (°)	97,664 (7)
$\beta$ (°)	99,032 (7)
$\gamma$ (°)	104,729 (7)
Birim hücre hacmi <i>V</i> (Å) <sup>3</sup>	851,92 (13)
Birim hücredeki molekül sayısı ( <i>Z</i> )	1
Hesaplanan yoğunluk <i>D<sub>x</sub></i> (Mg m <sup>-3</sup> )	1,365
Elektron sayısı ( <i>F</i> <sub>000</sub> )	0,692
Çizgisel soğurma katsayısı $\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	0,69
X-ışını ve dalga boyu	MoK $\alpha$ , 0,71073
Veri toplama sıcaklığı, <i>T</i> (K)	293 (2)
<i>R</i> <sub>int</sub>	0,047
<i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i> aralığı	<i>h</i> = ± 9, <i>k</i> = ± 11, <i>l</i> = ± 17
$\theta_{\min.}$ ; $\theta_{\max.}$ aralığı (°)	2,5; 27,1
Difraktometre / Ölçüm yöntemi	STOE IPDS II/ $\omega$ -tarama
Toplanan yansıma sayısı	12191
Bağımsız yansıma sayısı	3740
Parametre sayısı	223
<i>R</i> ; <i>R<sub>w</sub></i> ( <i>I</i> > $\sigma$ ( <i>I</i> ))	0,045; 0,120
<i>S</i>	0,62
$\Delta\rho_{\min.}$ ; $\Delta\rho_{\max.}$ (e/Å <sup>3</sup> )	-0,48; 0,73

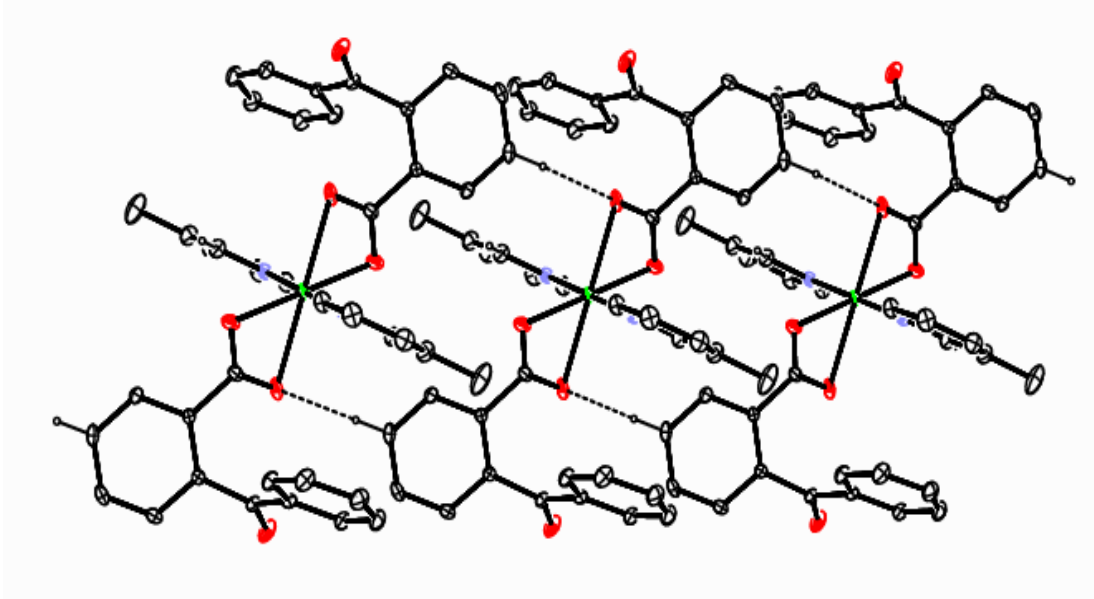
[Cu(bba)<sub>2</sub>(3-pic)<sub>2</sub>] kompleksinde Cu-O<sub>bba</sub> bağ uzunlukları 2,31(2) ve 2,11(2) Å olarak bulundu ve bu değerler literatürde yer alan [Cu(bba)<sub>2</sub>(benzimidazol)] kompleksindeki Cu-O<sub>bba</sub> bağ uzunluğu değerinden (1,95(13) Å) daha büyüktür (Yıldırım ve ark., 2009). Kompleksteki Cu-N<sub>pic</sub> bağ uzunluğu değeri (1,99(2) Å) literatürdeki [cis-Cu(p-hidroksibenzoat)<sub>2</sub>(3-pic)<sub>2</sub>] kompleksinin Cu-N<sub>pic</sub> bağ uzunluğu değeriyle (1,99(2) Å) örtüşmektedir (Sharma ve ark., 2009).

Önceki Co(II) ve Ni(II) komplekslerinde olduğu gibi [Cu(bba)<sub>2</sub>(3-pic)<sub>2</sub>] kompleksinde de molekül içi hidrojen bağları 3-pic ligandının piridin halkasındaki hidrojen atomu ile bba ligandının karboksil grubunun oksijen atomu arasında meydana gelmektedir (C5-H5...O2 3,012 Å). Fakat önceki komplekslerden farklı olarak bba ligandının fenil halkasındaki CH<sub>2</sub> grubu ile diğer bba'nın O1 atomu arasında bağ uzunluğu 3,41 Å olan moleküller arası H-bağı bulunmaktadır (Şekil 4.27).

**Çizelge 4.10.** [Cu(bba)<sub>2</sub>(3-pic)<sub>2</sub>] kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları, bağ açıları ve hidrojen bağları

Bağ Uzunlukları (Å)				
Cu1-N1	1,99(2)	Cu1-O2	2,11(2)	
Cu1-O1	2,31(2)			
Bağ Açıları (°)				
N1-Cu1-O2	89,89(8)	O2-Cu1-O1	59,03(8)	
N1-Cu1-O2 <sup>i</sup>	90,11(9)	O2-Cu1-O1 <sup>i</sup>	120,97(8)	
N1-Cu1-O1	89,28(8)			
Hidrojen Bağları				
D—H...A	D—H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D—H...A (°)
C5—H5...O2	0,93	2,57	3,02(4)	109
C10—H10...O1	0,93	2,55	3,41(4)	154

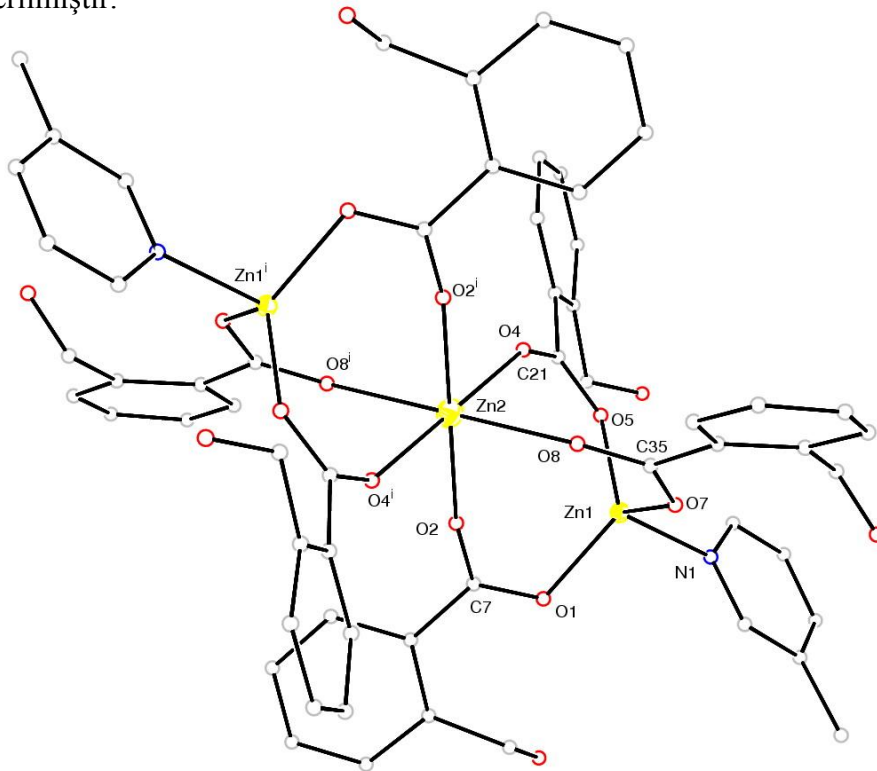
i: -x, -y, -z.



Şekil 4.27.  $[\text{Cu}(\text{bba})_2(3\text{-pic})_2]$  kompleksinde H-bağlarının gösterimi

#### 4.1.6.4. $[\text{Zn}_3(\text{bba})_6(3\text{-pic})_2]$ Kompleksi

Molekül yapısı Şekil 4.28’de verilen hekza- $\mu_3$ -(2-benzoilbenzoato(o,o’))-bis(3-pikolin)çinko(II) kompleksinin C-H $\cdots\pi$  etkileşimleri Şekil 4.29’da; komplekse ait kristalografik veriler Çizelge 4.11’de, seçilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları Çizelge 4.12’de verilmiştir.

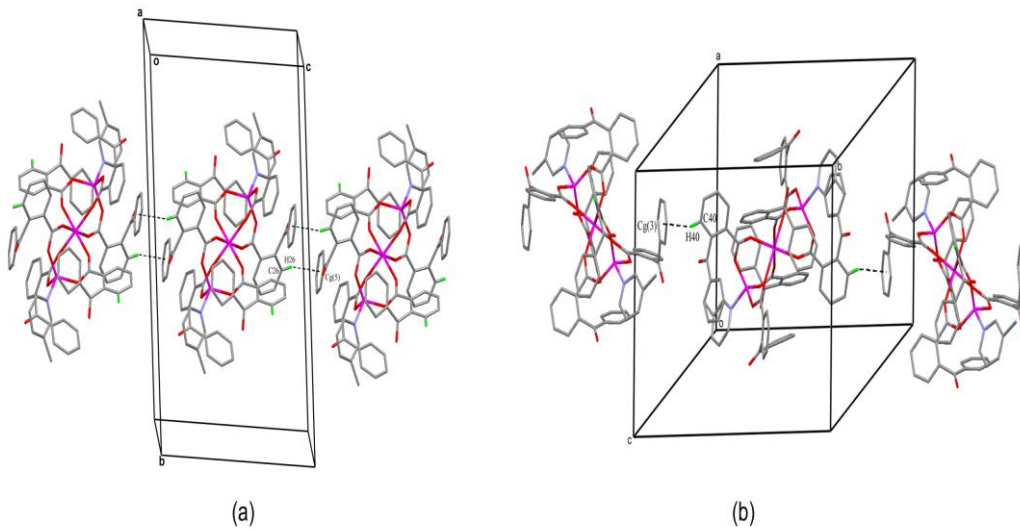


Şekil 4.28.  $[\text{Zn}_3(\text{bba})_6(3\text{-pic})_2]$  kompleksinin %10 olasılıkla çizilen molekül yapısı

Trinükleer yapıda kristallenen  $[Zn_3(bba)_6(3-pic)_2]$  kompleksinde daha sade bir görünüm elde etmek için bba ligandının fenil halkaları çıkarılmıştır. P21/c uzay grubuna sahip monomerik komplekste; Zn(II) iyonları etrafında 2 farklı düzenlenme söz konusudur. Merkezde bulunan ve Zn2 olarak gösterilen metal iyonu etrafında altı tane bba ligandının karboksil grubunun oksijen atomu üzerinden tek dişli bağlandığı ve oktahedral düzenlenmeyi tercih ettiği görülmektedir. Zn1 iyonu etrafında ise tetrahedral geometri meydana gelmektedir. 3 tane bba ligandı Zn2 ile Zn1 ve diğer 3 bba ligandı da Zn2 ile Zn1<sup>i</sup> arasında köprü görevi yapmakta ve metal merkezlerini birbirlerine bağlamaktadır. Ayrıca 3-pic ligandının ikisi de N atomu üzerinden tek dişli olarak Zn1 ve Zn1<sup>i</sup> iyonlarına bağlanarak bozulmuş tetrahedral geometriyi tamamlamaktadırlar.

$[Zn_3(bba)_6(3-pic)_2]$  kompleksinde bba ligandı literatürde yer alan komplekslerinden farklı bir bağlanma özelliği göstermekte ve karboksil oksijenlerini kullanarak iki metal merkezi arasında köprü ligant görevi yapmaktadır.

$[Zn_3(bba)_6(3-pic)_2]$  kompleksinin Zn-O<sub>bba</sub> bağ uzunluğu 1,94(4) ve 2,28(4) Å arasında değişmekte olup literatürde yer alan  $[Zn(bba)_2(2,2'-bipy)]$  Zn-O<sub>bba</sub> bağ uzunluğu değerlerinden (1,99(17), 2,48(18) Å) (Song ve ark., 2005) daha küçüktür. Zn-N<sub>pic</sub> bağ uzunluğu 2,06(5) Å bulunmuş olup literatürdeki 3-pic ligandının analogu 4-pic ligandı ile sentezlenen  $[ZnPc(4-pic)]$  (2,17(2) Å) (Kubiak ve ark., 2007) kompleksinin bağ uzunluğu değerinden daha kısadır.



**Şekil 4.29.**  $[Zn_3(bba)_6(3-pic)_2]$  kompleksinin C-H...π etkileşimleri

Kompleks de, bba ligandının C26-H26 ve C40-H40 aromatik hidrojenleri ile komşu bba ligandının fenil halkası arasında b eksenini boyunca uzanan C-H...π etkileşimleri vardır (C26-H26...Cg5 ve C40-H40...Cg3 bağ uzunlukları sırasıyla 2,72 ve 2,72 Å).

2,94 Å). Kompleksimizde Zn1...Zn2 arasındaki mesafe 3,83 Å olarak bulunmuş olup bu değer literatürde yer alan  $Zn_3(Ph-CH=CHCOO)_6(bpy)_2$  ve  $Zn_3(Ph-CH=CHCOO)_6(phen)_2$  komplekslerinin bağ uzunlarından (sırasıyla 3,40 ve 3,37 Å) daha büyüktür (Wang ve ark., 2007). Kompleksimizde Zn1...Zn2 arasındaki mesafenin van der Waals yarıçaplar toplamından (4,50 Å) küçük olması kuvvetli bir Zn...Zn etkileşiminin var olduğunu göstermektedir.

**Çizelge 4.11.**  $[Zn_3(bba)_6(3-pic)_2]$  kompleksine ait kristalografik veriler

Bileşik	$[Zn_3(bba)_6(3-pic)_2]$
Kimyasal formül	$C_{96}H_{68}N_2O_{18}Zn_3$
Formül ağırlığı	1733,63
Kristal sistemi	monoklinik
Uzay grubu	P21/c
$a$ (Å)	12,7137 (5)
$b$ (Å)	25,1599 (8)
$c$ (Å)	15,2700 (7)
$\alpha$ (°)	90,00
$\beta$ (°)	120,687 (3)
$\gamma$ (°)	90,00
Birim hücre hacmi $V$ (Å) <sup>3</sup>	4200,5 (3)
Birim hücredeki molekül sayısı (Z)	2
Hesaplanan yoğunluk $D_x$ (Mg m <sup>-3</sup> )	1,371
Elektron sayısı ( $F_{000}$ )	1784
Çizgisel soğurma katsayısı $\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	0,921
X-ışını ve dalgaboyu	MoK $\alpha$ , 0,71073
Veri toplama sıcaklığı, T (K)	293
$R_{int}$	0,032
$h, k, l$ aralığı	$h = -16/14, k = \pm 31, l = -13/19$
$\theta_{min.}; \theta_{mak.}$ aralığı (°)	1,62; 26,80
Difraktometre / Ölçüm yöntemi	STOE IPDS II/ $\omega$ -tarama
Toplanan yansıma sayısı	20678
Bağımsız yansıma sayısı	8708
Parametre sayısı	538
R; $R_w(I > \sigma(I))$	0,083; 0,265
S	0,98
$\Delta\rho_{min.}; \Delta\rho_{mak.}$ (e/Å <sup>3</sup> )	-2,72; 0,61

**Çizelge 4.12.**  $[\text{Zn}_3(\text{bba})_6(3\text{-pic})_2]$  kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları

Bağ Uzunlukları (Å)			
Zn1-N1	2,06 (5)	Zn2-O4	2,27 (5)
Zn1-O1	1,97 (4)	Zn2-O8	2,28 (4)
Zn1-O5	1,94 (4)	Zn2-O2	2,23 (4)
Zn1-O7	1,95 (4)		
Bağ Açıları (°)			
C1-N1-Zn1	122,60 (5)	C7-O2-Zn2	168,10 (5)
C6-N1-Zn1	116,70 (6)	C21-O4-Zn2	146,80 (4)
C7-O1-Zn1	113,90 (3)	C35-O8-Zn2	149,60 (4)
C21-O5-Zn1	127,40 (4)	O2 <sup>i</sup> -Zn2-O4	92,70 (2)
C35-O7-Zn1	126,70 (3)	O2-Zn2-O4	87,30 (2)
O5-Zn1-O7	116,92 (15)	O2 <sup>i</sup> -Zn2-O8 <sup>i</sup>	91,00 (19)
O5-Zn1-O1	117,17 (16)	O2-Zn2-O8 <sup>i</sup>	89,00 (19)
O7-Zn1-O1	118,28 (17)	O4-Zn2-O8 <sup>i</sup>	95,30 (2)
O5-Zn1-N1	100,30 (2)	O4 <sup>i</sup> -Zn2-O8 <sup>i</sup>	84,70 (2)
O7-Zn1-N1	99,2 (2)	O1-Zn1-N1	98,35 (18)

Simetri kodları: (i) 1-x, 1-y, 1-z.

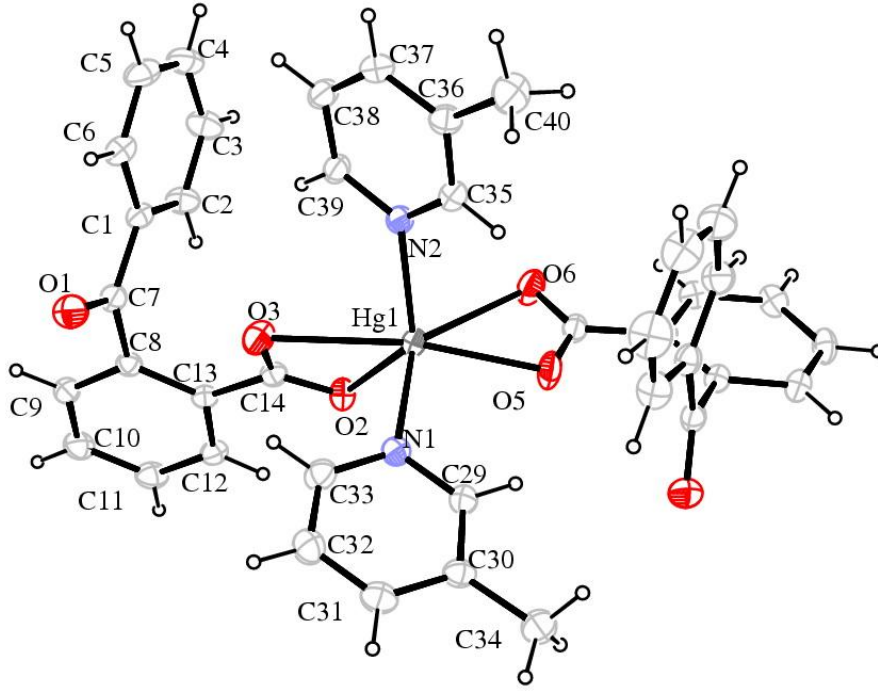
#### 4.1.6.5. $[\text{Hg}(\text{bba})_2(3\text{-pic})_2]$ Kompleksi

P-1 uzay grubuna sahip olan bis(2-benzoilbenzoato)bis(3-pikolin)civa(II) kompleksinin ORTEP-3 programıyla çizilen molekül yapısı Şekil 4.30'da ve C-H...π etkileşimleri Şekil 4.31'de gösterilmiştir. Komplekse ait kristalografik veriler Çizelge 4.13'de, seçilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları ise Çizelge 4.14'de verilmiştir.

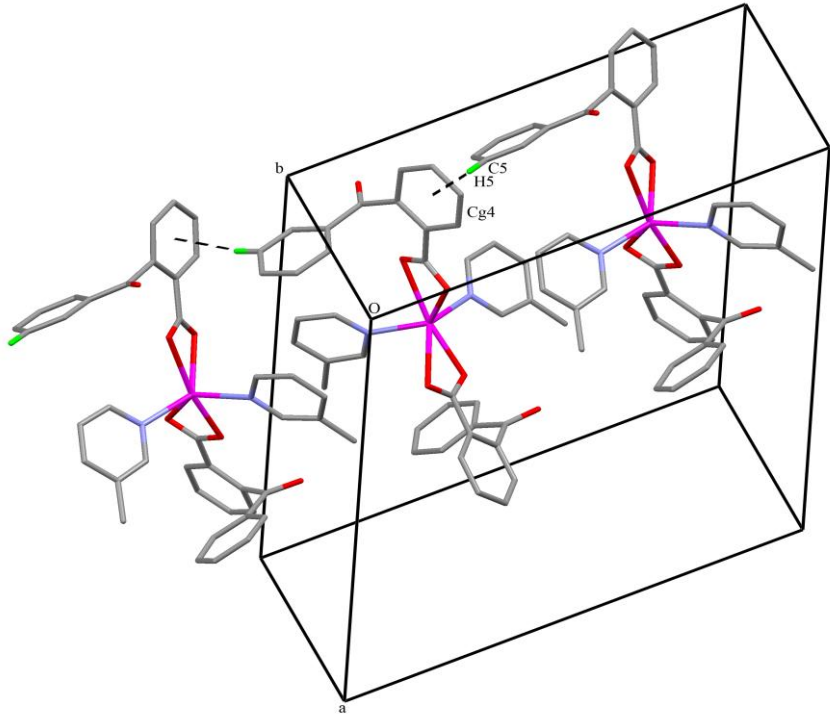
Mononükleer  $[\text{Hg}(\text{bba})_2(3\text{-pic})_2]$  kompleksinde çift dişli ligant özelliği sergileyen bba ligandı karboksil grubu oksijen atomlarını kullanarak metal iyonuna koordine olmaktadır. 3-pic ligandı da piridin halkasındaki azot atomu ile Hg(II) iyonuna bağlanarak üçgen prizma geometriyi oluşturmaktadır.

$[\text{Hg}(\text{bba})_2(3\text{-pic})_2]$  kompleksinde Hg-N<sub>pic</sub> bağ uzunluğu (2,25(3) ve 2,37(3) Å) olarak bulunmuş olup literatürdeki  $[\text{Hg}(\text{sac})_2(\text{py})_2]$  (2,26(5) ve 2,32(5) Å) (Seddiği ve ark., 2006) kompleksindeki Hg-N<sub>pic</sub> bağ uzunluğu değerlerine yakındır.

Ayrıca komplekste, bba ligandının C5-H5 aromatik hidrojeni ile komşu bba ligandının fenil halkası arasında 2,65 Å uzunluğunda C-H... $\pi$  etkileşimleri vardır.



Şekil 4.30.  $[\text{Hg}(\text{bba})_2(3\text{-pic})_2]$  kompleksinin %20 olasılıkla çizilen molekül yapısı



Şekil 4.31.  $[\text{Hg}(\text{bba})_2(3\text{-pic})_2]$  kompleksinin C-H... $\pi$  etkileşimleri

**Çizelge 4.13.** [Hg(bba)<sub>2</sub>(3-pic)<sub>2</sub>] kompleksine ait kristalografik veriler

Bileşik	[Hg(bba) <sub>2</sub> (3-pic) <sub>2</sub> ]
Kimyasal formül	C <sub>40</sub> H <sub>32</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> Hg
Formül ağırlığı	837,27
Kristal sistemi	monoklinik
Uzay grubu	P-1
<i>a</i> (Å)	14,7313 (5)
<i>b</i> (Å)	15,3279 (8)
<i>c</i> (Å)	16,3478 (6)
$\alpha$ (°)	90,00
$\beta$ (°)	113,578 (3)
$\gamma$ (°)	90,00
Birim hücre hacmi <i>V</i> (Å) <sup>3</sup>	3383,2 (2)
Birim hücredeki molekül sayısı ( <i>Z</i> )	4
Hesaplanan yoğunluk <i>D<sub>x</sub></i> (Mg m <sup>-3</sup> )	1,644
Elektron sayısı ( <i>F</i> <sub>000</sub> )	1656
Çizgisel soğurma katsayısı $\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	0,53
X-ışını ve dalgaboyu	MoK $\alpha$ , 0,71073
Veri toplama sıcaklığı, <i>T</i> (K)	293
<i>R</i> <sub>int</sub>	0,060
<i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i> aralığı	<i>h</i> = ±18, <i>k</i> = ±19, <i>l</i> = ±18 20
$\theta_{\min.}$ ; $\theta_{\max.}$ aralığı (°)	1,5 – 26,5
Difraktometre / Ölçüm yöntemi	STOE IPDS II/ $\omega$ -tarama
Toplanan yansıma sayısı	20981
Bağımsız yansıma sayısı	7021
Parametre sayısı	442
<i>R</i> ; <i>R<sub>w</sub></i> ( <i>I</i> > $\sigma$ ( <i>I</i> ))	0,031; 0,061
<i>S</i>	0,91
$\Delta\rho_{\min.}$ ; $\Delta\rho_{\max.}$ (e/Å <sup>3</sup> )	-0,70; 0,55

**Çizelge 4.14.** [Hg(bba)<sub>2</sub>(3-pic)<sub>2</sub>] kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları

<b>Bağ Uzunlukları (Å)</b>			
Hg1-N1	2,37(3)	Hg1-O3	2,56(3)
Hg1-N2	2,25(3)	Hg1-O5	2,26(3)
Hg1-O2	2,32(3)	Hg1-O6	2,69(3)
<b>Bağ Açıları (°)</b>			
N2-Hg1-O5	104,98(12)	O5-Hg1-O6	51,54(9)
N2-Hg1-O2	130,12(10)	O2-Hg1-O3	53,43(9)
N2-Hg1-N1	107,30(12)	O2-Hg1-N1	101,06(11)
N2-Hg1-O3	86,30(10)	O2-Hg1-O6	92,43(11)
N2-Hg1-O6	93,27(10)	O3-Hg1-N1	89,51(11)
O5-Hg1-O2	116,73(11)	O3-Hg1-O6	129,37(12)
O5-Hg1-O3	168,73(12)	O6-Hg1-N1	137,58(11)
O5-Hg1-N1	87,25(11)		

#### 4.1.7. Bazı Kompleksler İçin Önerilen Yapılar

##### [Cd(bba)<sub>2</sub>(3-pic)<sub>2</sub>] Kompleksi

**Şekil 4.32.** [Cd(bba)<sub>2</sub>(3-pic)<sub>2</sub>] kompleksinin yapısı

Cd(II) kompleksinin elementel analiz verilerinden yapısında iki mol bba ve iki mol 3-pic ligandı olduğu tespit edilmiştir. Kompleksin FT-IR spektrumunda hem bba ve hem de 3-pic ligandına ait karakteristik piklerin gözlenmesi ve termik analiz verilerinde de gözlenen kütle kayıpları bu ligantların varlığı ile uyum içerisindedir. Bunlara

ilaveten hem elementel analiz, hem FT-IR ve hem de termik analiz verilerinden kompleksin yapısında akua ligandının olmadığı tespit edilmiştir. Ayrıca bba ligandının karboksil grubunun asimetrik ve simetrik COO<sup>-</sup> gerilme titreşimleri arasındaki farkın [ $\Delta\nu = \nu_{\text{asim}}(\text{COO}) - \nu_{\text{sim}}(\text{COO})$ ] 155 cm<sup>-1</sup> olarak hesaplanması ve bu değer bba'nın çift dişli ligant özelliği gösterdiği [Cu(bba)<sub>2</sub>(3-pic)<sub>2</sub>] ve [Hg(bba)<sub>2</sub>(3-pic)<sub>2</sub>] komplekslerindeki değerlerden (sırasıyla 186 ve 178 cm<sup>-1</sup>) daha küçük olması bba ligandının Cd(II) kompleksinde de çift dişli olarak metal iyonuna koordine olduğunu düşündürmektedir. 3-pic ligandının da tek dişli davrandığı göz önünde bulundurulursa Cd(II) kompleksinin [Cd(bba)<sub>2</sub>(3-pic)<sub>2</sub>] kapalı formülüne sahip olduğu ve oktahedral geometride oluştuğu önerilmektedir (Şekil 4.32).

## 4.2. Metal(II)-bba-1,10-fenantrolin Kompleksleri

### 4.2.1. Elementel Analiz

Sentezlenen metal(II)-bba-1,10-fenantrolin komplekslerinin renkleri, molekül ağırlıkları, elementel analiz ve % verimleri Çizelge 4.15'de verilmiştir.

**Çizelge 4.15.** Komplekslerin renkleri, molekül ağırlıkları, elementel analiz\* ve % verimleri

Kompleks	Renk	Molekül Ağırlığı	%C	%H	%N	%Verim
[Co(bba) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)(phen)] C <sub>40</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> O <sub>7</sub> Co	Pembe	707,57	67,80 (67,89)	3,84 (3,96)	3,90 (3,96)	80
[Ni(bba) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)(büt)(phen)] C <sub>44</sub> H <sub>38</sub> N <sub>2</sub> O <sub>8</sub> Ni	Yeşil	781,45	67,48 (67,63)	4,70 (4,86)	3,46 (3,58)	75
[Cu(bba) <sub>2</sub> (phen)] C <sub>40</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> Cu	Mavi	694,18	69,10 (69,15)	3,68 (3,74)	4,00 (4,03)	60
[Zn(bba) <sub>2</sub> (phen)] C <sub>40</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> Zn	Renksiz	696,02	69,01 (69,03)	3,66 (3,74)	3,97 (4,03)	70
[Cd(bba) <sub>2</sub> (phen)] C <sub>40</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> Cd	Renksiz	742,41	64,61 (64,65)	3,43 (3,50)	3,69 (3,77)	65
[Hg(bba) <sub>2</sub> (phen)] C <sub>40</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> Hg	Renksiz	830,59	57,73 (57,79)	3,10 (3,13)	3,27 (3,37)	80

\*Hesaplanan değerler parantez içinde verildi.

Kompleksler genellikle % 60'ın üzerinde verimle elde edilmiştir. Çoğu kristal halde elde edilen komplekslerin teorik ve deneysel elementel analiz değerlerinin birbiri ile uyumlu olduğu görülmektedir. Elementel analiz sonuçlarına göre M(II)/bba/H<sub>2</sub>O/phen oranı Co(II) kompleksi için 1/2/1/1; M(II)/bba/büt/H<sub>2</sub>O/phen oranı

Ni(II) kompleksi için 1/2/1/1/1; M(II)/bba/phen oranı Cu(II), Zn(II), Cd(II) ve Hg(II) kompleksleri için 1/2/1 olarak bulunmuştur. Metal ligant oranları TA teknikleri ve bazı komplekslerin X-ışını tek kristal çalışmaları ile doğrulanmıştır. Kompleksler havada kararlı olup, nem çekici özelliği bulunmamaktadır. Komplekslerin suda çözünmediği, metanol ve etanolde ise ısıtıldığında çözüldüğü belirlenmiştir.

#### 4.2.2. UV-Vis. Çalışmaları ve Manyetik Duyarlık Ölçümleri

Sentezlenen Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) ve Hg(II)-bba-phen komplekslerinin UV-Vis. spektrumları metanol içinde  $1.10^{-3}$  M çözeltileri hazırlanarak kaydedildi. Komplekslerin UV-Vis. spektrumları sırasıyla Şekil 4.33-4.36 arasında ve UV-Vis. ile manyetik moment verileri ise Çizelge 4.16'da verilmiştir.

**Çizelge 4.16.** Metal-bba-phen komplekslerinin UV-Vis. ve manyetik moment verileri

Kompleksler	$\lambda_{\max}(\text{nm}); \epsilon (\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1})$	$\mu_s$ bul.(hesap.)
	d-d	(B.M.)
[Co(bba) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)(phen)]	475 (17), 499 (19)	4,45 (3,87)
[Ni(bba) <sub>2</sub> (büt)(H <sub>2</sub> O)(phen)]	410 (12), 601 (6), 865 (4)	2,69 (2,83)
[Cu(bba) <sub>2</sub> (phen)]	680 (75)	1,45 (1,73)
[Zn(bba) <sub>2</sub> (phen)]	-	Diyamanyetik
[Cd(bba) <sub>2</sub> (phen)]	-	Diyamanyetik
[Hg(bba) <sub>2</sub> (phen)]	-	Diyamanyetik

Numunelerin manyetik çalışmalarından elde edilen verilere göre  $d^{10}$  yapılı Zn(II), Cd(II) ve Hg(II) komplekslerinin beklenildiği üzere diyamanyetik, diğer komplekslerin ise paramanyetik ve Co(II) kompleksinin yüksek spinli olduğu tespit edildi. [Co(bba)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)(phen)] kompleksinde manyetik moment değerinin hesaplanan değerden daha yüksek çıkması elektronun kendi eksenini etrafında dönmesi sonucu oluşan spin katkısının yanı sıra manyetik moment değerine orbital katkısının da olduğunu gösterir.

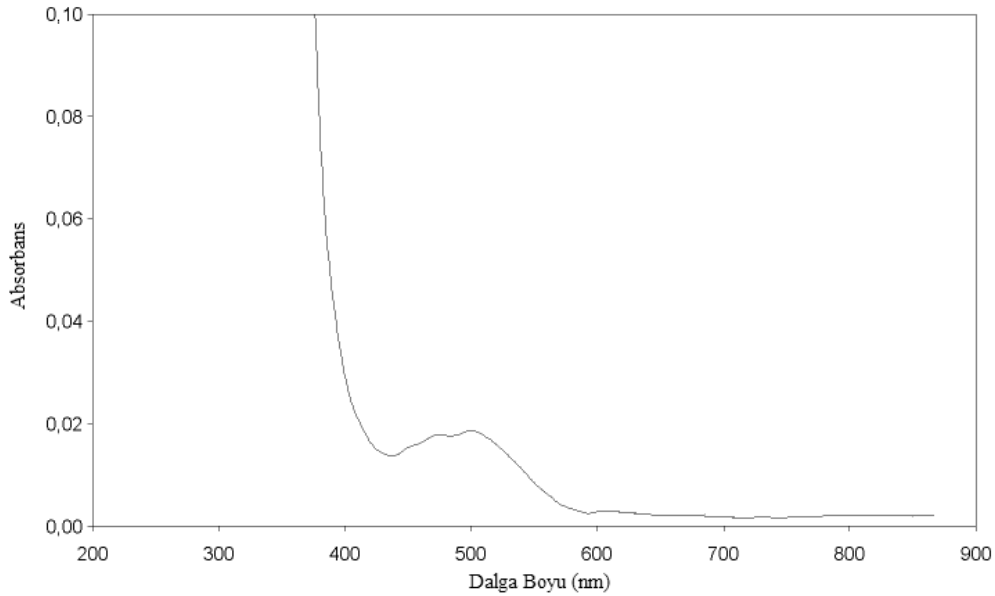
Komplekslerin UV-Vis. spektrumları daha ayrıntılı incelendiğinde, 235-382 nm'deki piklerin bba ve phen ligantlarına ait yüksek şiddetli  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişlerinden, 400-900 nm aralığındaki düşük şiddetli ve yayvan piklerin ise komplekslerin d-d geçişlerinden kaynaklandığı anlaşılmaktadır.

Oktahedral geometriye sahip  $d^7$  yapıları Co(II) kompleksinde teorik olarak gözlenmesi gereken üç geçiş çoğu zaman gözlenemeyebilir. Çünkü  ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$  ( $\nu_2$ ) ve  ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4A_{2g}$  ( $\nu_3$ ) geçişlerinin çakışması neticesinde UV-Vis. bölgede iki pik yerine tek pik de gözlenebilmektedir.  $d^7$  elektron dizilişine sahip  $[Co(bba)_2(H_2O)(phen)]$  kompleksine ait UV-Vis. spektrumu incelendiğinde (Şekil 4.33) görünür bölgede 475 nm'de ( $\epsilon = 17 \text{ Lmol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) ve 499 nm'de ( $\epsilon = 19 \text{ Lmol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) d-d geçişinden kaynaklanan iki pik görülmektedir. Bu piklerin,  $[{}^4T_{1g} \rightarrow {}^4A_{2g}$  ( $\nu_3$ ),  ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$  ( $\nu_2$ )] geçişlerine karşılık geldiği düşünülmektedir (Amirnasr ve ark, 2002; Singh, 2001; Lever, 1984).

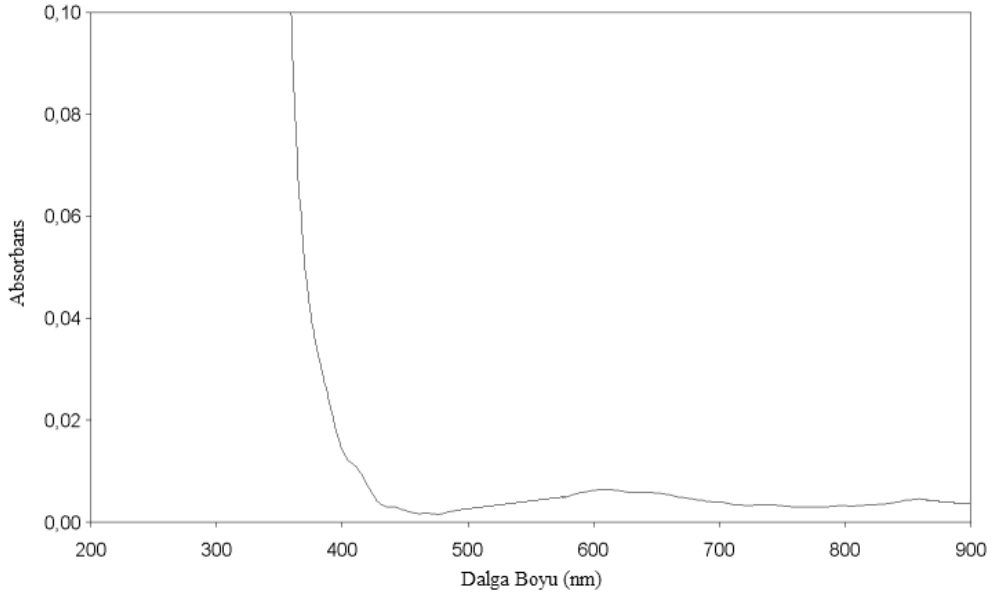
$d^8$  yapıları Ni(II) metal atomunun oktahedral komplekslerinde enerji düzeyleri yarıldığında Orgel Diyagramına göre  ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$ ,  ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(F)$  ve  ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$  terim sembolleri ile gösterilen üç geçiş bulunmaktadır (Sutton, 1968).  $[Ni(bba)_2(H_2O)(büt)(phen)]$  kompleksinin UV-Vis. spektrumu (Şekil 4.34) incelendiğinde 410 nm'de ( $\epsilon = 12 \text{ Lmol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ), 601 nm'de ( $\epsilon = 6 \text{ Lmol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) ve 865 nm'de ( $\epsilon = 4 \text{ Lmol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) üç tane d-d geçişi gözlenmektedir.

$d^9$  yapıları  $[Cu(bba)_2(phen)]$  kompleksinin UV-Vis. spektrumunda 680 nm'de ( $\epsilon = 75 \text{ Lmol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) gözlenen tek pik metalin d-d geçişinden kaynaklanmaktadır.

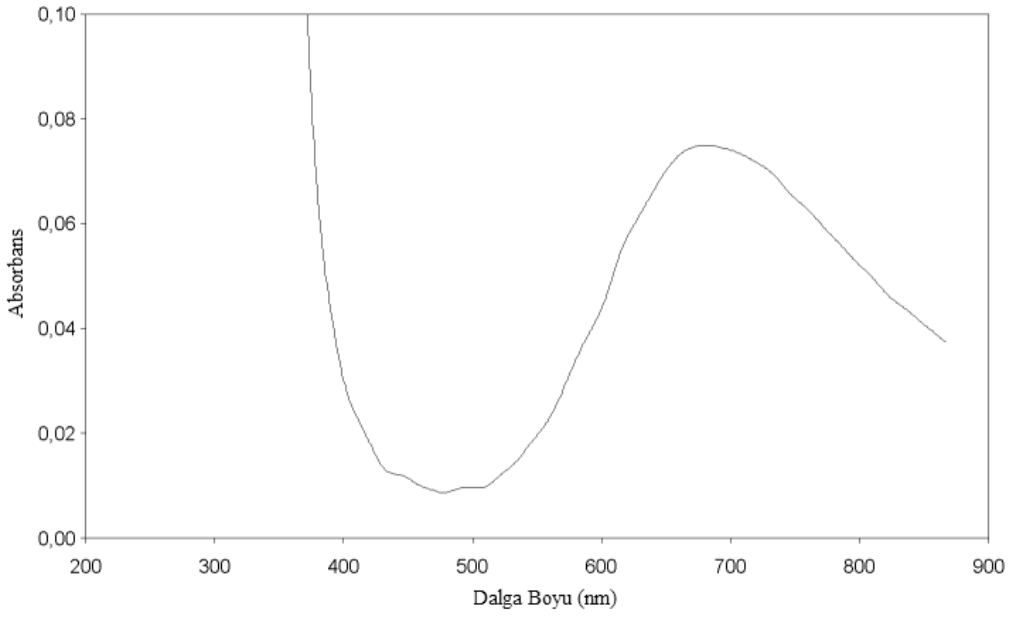
Zn(II), Cd(II) ve Hg(II) kompleksleri  $d^{10}$  yapısına sahip olmalarından ötürü beklenildiği üzere görünür bölgede d-d geçişine ait pik vermemektedirler.



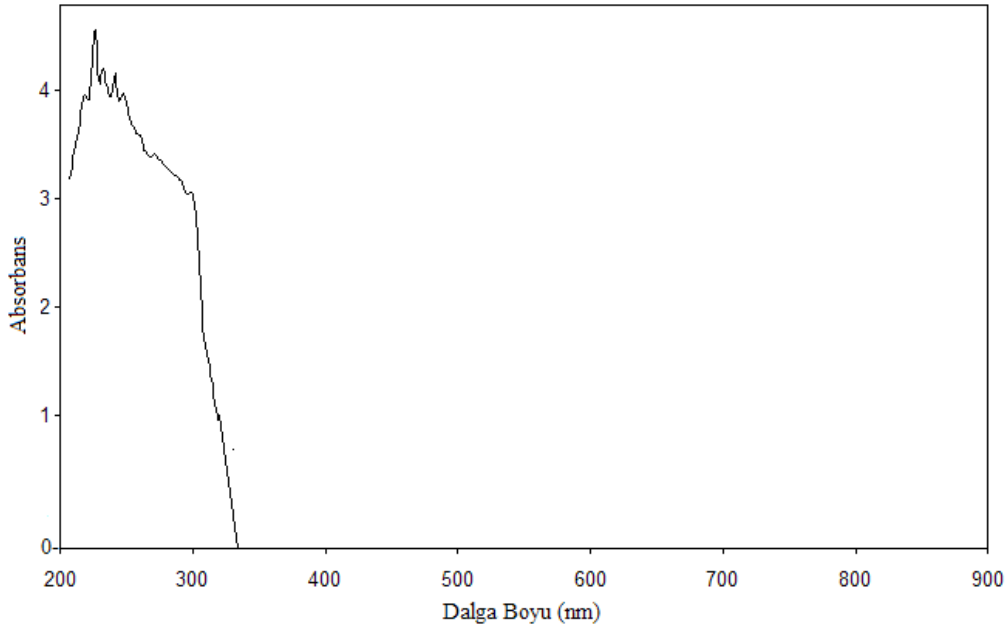
**Şekil 4.33.**  $[Co(bba)_2(H_2O)(phen)]$  kompleksinin UV-Vis. spektrumu



Şekil 4.34. [Ni(bba)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)(büt)(phen)] kompleksinin UV-Vis. spektrumu



Şekil 4.35. [Cu(bba)<sub>2</sub>(phen)] kompleksinin UV-Vis. spektrumu



**Şekil 4.36.** [Zn(bba)<sub>2</sub>(phen)] kompleksinin UV-Vis. spektrumu

#### 4.2.3. Infrared (IR) Çalışmaları

Sentezlenen metal(II)-bba-phen komplekslerinin FT-IR spektrumları Şekil 4.37–4.42’de gösterilmiştir ve önemli karakteristik titreşim frekansları (cm<sup>-1</sup>) Çizelge 4.17’de özetlenmiştir.

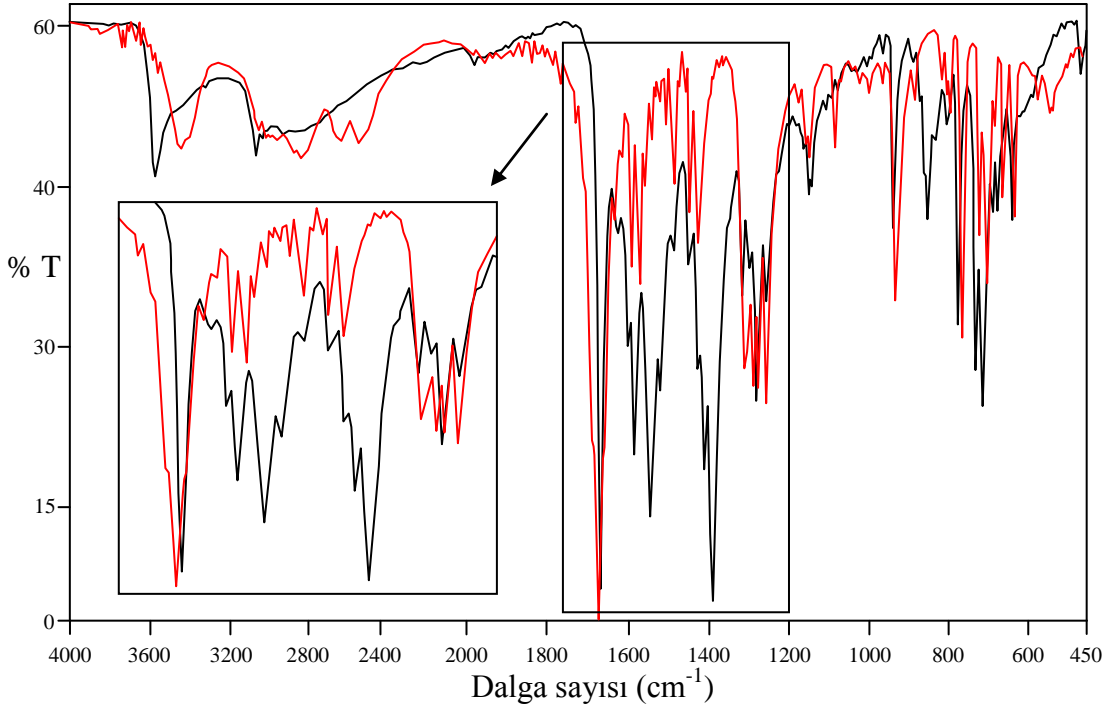
[Co(bba)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)(phen)] kompleksinin fonksiyonel grup bölgesinde 3562 ve 3054 cm<sup>-1</sup>’de pikler gözlenmiştir. 3562 cm<sup>-1</sup>’deki keskin pik kobalt(II) iyonuna koordine olan suyun O-H gerilme titreşiminden kaynaklanırken, 3054 cm<sup>-1</sup>’deki zayıf pik bba ve phen ligantlarının aromatik C-H gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır.

[Ni(bba)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)(büt)(phen)] kompleksinin FT-IR spektrumunun fonksiyonel grup bölgesi incelendiğinde 3447 cm<sup>-1</sup>’deki yayvan pikin koordine olan suyun O-H gerilme titreşiminden kaynaklandığı, 3059 cm<sup>-1</sup>’deki zayıf pikin ise bba ve phen ligantlarının aromatik C-H gerilme titreşimi neticesinde oluştuğu görülmektedir. Spektrumda 2955, 2928, 2901 ve 2866 cm<sup>-1</sup>’de gözlenen zayıf pikler bütanol ligandının alifatik C-H gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır.

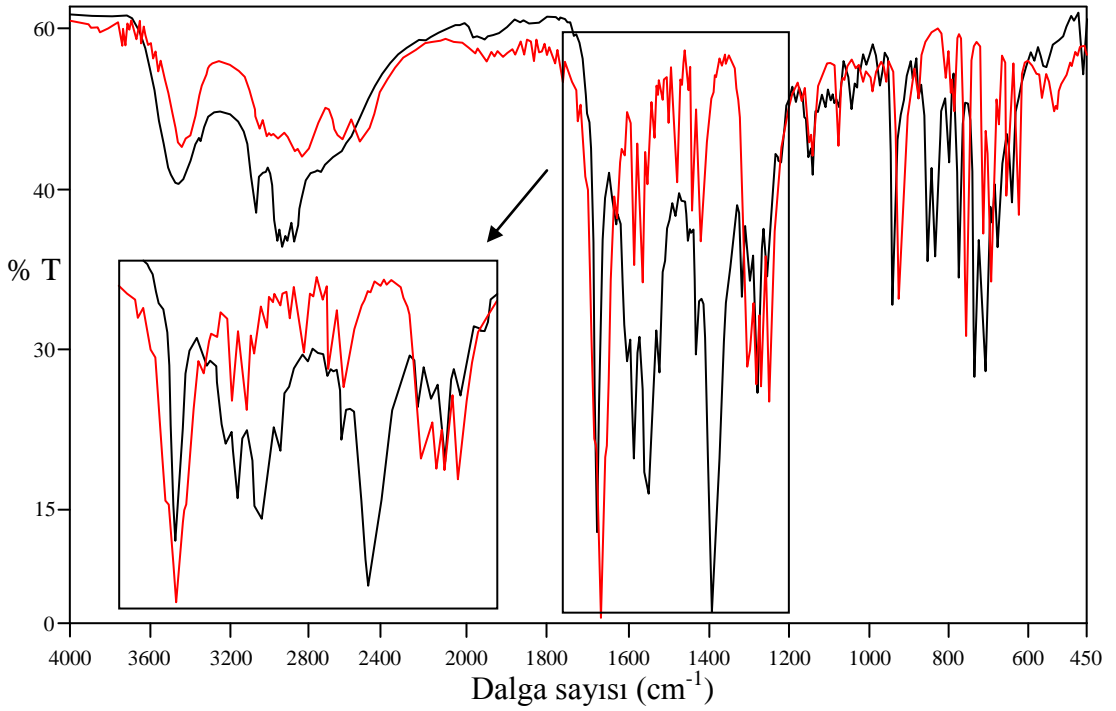
[Co(bba)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)(phen)], [Ni(bba)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)(büt)(phen)], [Cu(bba)<sub>2</sub>(phen)], [Zn(bba)<sub>2</sub>(phen)], [Cd(bba)<sub>2</sub>(phen)] ve [Hg(bba)<sub>2</sub>(phen)] komplekslerinde 1670 cm<sup>-1</sup>’de gelen şiddetli pik bba ligandının bağ yapmayan (benzoil grubunun) C=O gerilme titreşiminden kaynaklanırken, 1545 ve 1386 cm<sup>-1</sup>’de gelen şiddetli pikler ise oluşan karboksil grubunun sırasıyla asimetric ve simetric gerilme titreşimlerine aittir.

[Co(bba)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)(phen)] ve [Ni(bba)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)(büt)(phen)] komplekslerinin  $\nu_{\text{asim}}(\text{COO}^-)$  ve  $\nu_{\text{sim}}(\text{COO}^-)$  gerilme titreşimleri arasındaki fark sırasıyla 156 ve 160 cm<sup>-1</sup>'dir. Co(II) kompleksinde bba ligandı hem tek hem de çift dişli ligant olarak davranırken; Ni(II) kompleksinde bba ligandı sadece tek dişli ligant olarak davranmaktadır. Ancak her iki komplekste de akua ligantları ile bba ligandının karboksil grubunun oksijen atomu arasında meydana gelen molekül içi H-bağı  $\Delta\nu$  değerinin düşük çıkmasına neden olmaktadır (Kaizer ve ark., 2005). [Cu(bba)<sub>2</sub>(phen)], [Zn(bba)<sub>2</sub>(phen)], [Cd(bba)<sub>2</sub>(phen)] ve [Hg(bba)<sub>2</sub>(phen)] komplekslerinin  $\nu_{\text{asim}}(\text{COO}^-)$  ve  $\nu_{\text{sim}}(\text{COO}^-)$  gerilme titreşimleri arasındaki fark ( $\Delta\nu$ ) sırasıyla 182, 217, 176 ve 183 cm<sup>-1</sup> belirlenmiştir. [Cu(bba)<sub>2</sub>(phen)] kompleksindeki iki bba ligandından biri tek diğeri çift dişli ligant olarak davranırken;  $\Delta\nu > 200$  cm<sup>-1</sup> olması [Zn(bba)<sub>2</sub>(phen)] kompleksinde bba ligantlarının tek dişli olarak koordine olduğunu göstermektedir. [Cd(bba)<sub>2</sub>(phen)] ve [Hg(bba)<sub>2</sub>(phen)] komplekslerinde  $\Delta\nu < 200$  cm<sup>-1</sup> olması komplekslerde bba'nın çift dişli ligant özelliği sergilediğini düşündürmektedir (Nakamoto, 1978; Deacon ve Philips, 1980; Brzyska ve Galkowska, 1998; Brzyska ve Ozga, 2000 a,b; Boghaei ve Gharagozlu, 2007).

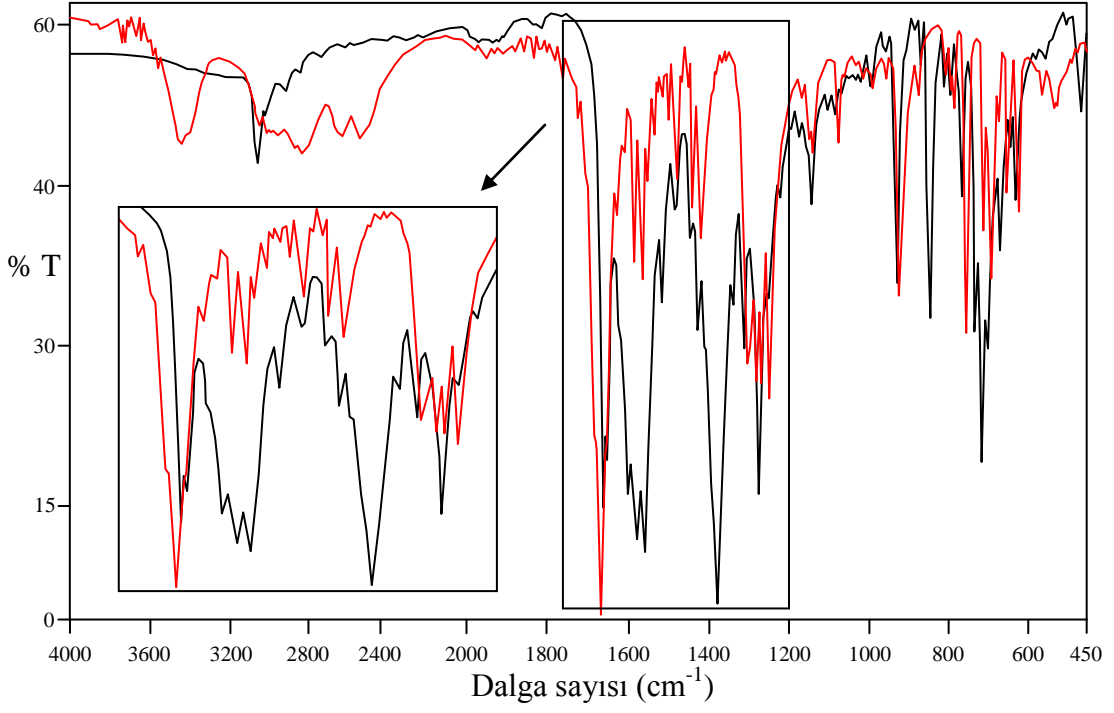
Komplekslerde 1581, 1519 ve 1446 cm<sup>-1</sup>'de gelen pikler hem bba ligandının hem de phen ligandının aromatik C=C gerilme titreşimlerine atfedilmiştir. IR spektrumlarında 2000-1800 cm<sup>-1</sup> aralığındaki pikler aromatik halkanın C-H düzlem dışı eğilme titreşimlerinin katlı tonlarından kaynaklanırken, 1320-1250 cm<sup>-1</sup> aralığındaki pikler ise bba ligandının C-O gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır. Bunlara ilaveten daha alt bölgelerde gelen 934 ve 710 cm<sup>-1</sup>'deki piklerin sırasıyla her iki liganda ait hem aromatik C-H düzlem içi eğilme titreşimi hem de aromatik C-H düzlem dışı eğilme titreşimlerine ait olduğu düşünülmektedir. Sentezlenen komplekslerin 670 cm<sup>-1</sup> altında gözlenen zayıf pikler M-N ve M-O gerilme titreşimlerine atfedilmiştir.



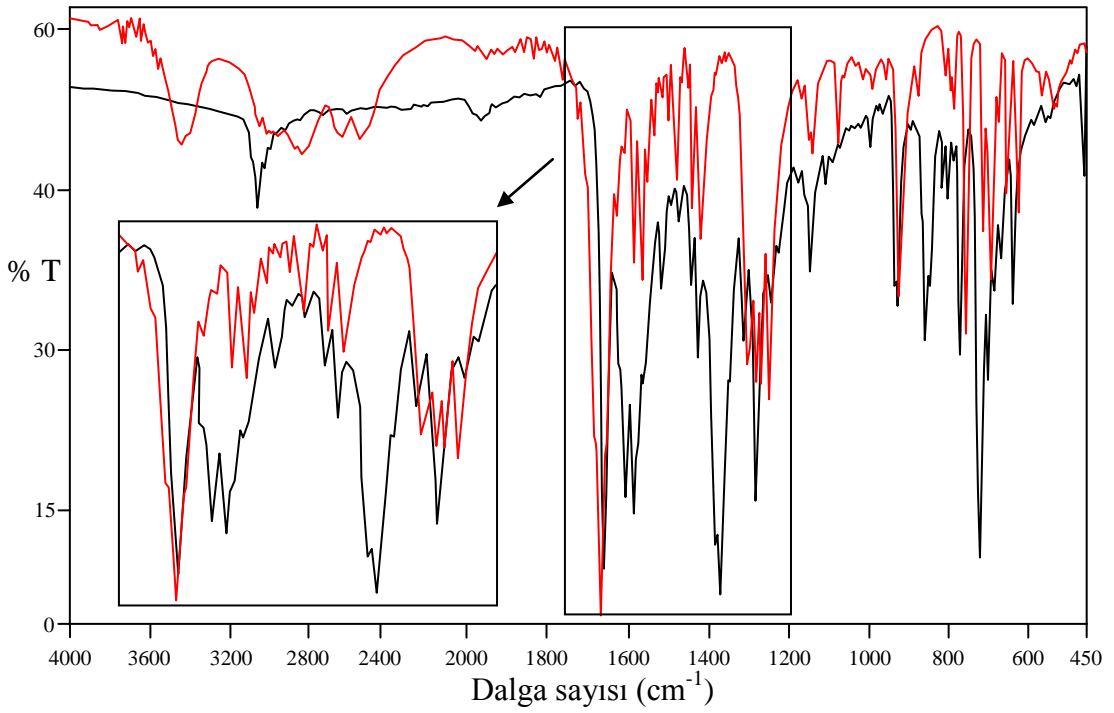
**Şekil 4.37.**  $[\text{Co}(\text{bba})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})]$  kompleksinin IR spektrumu (kırmızı spektrum: bba)



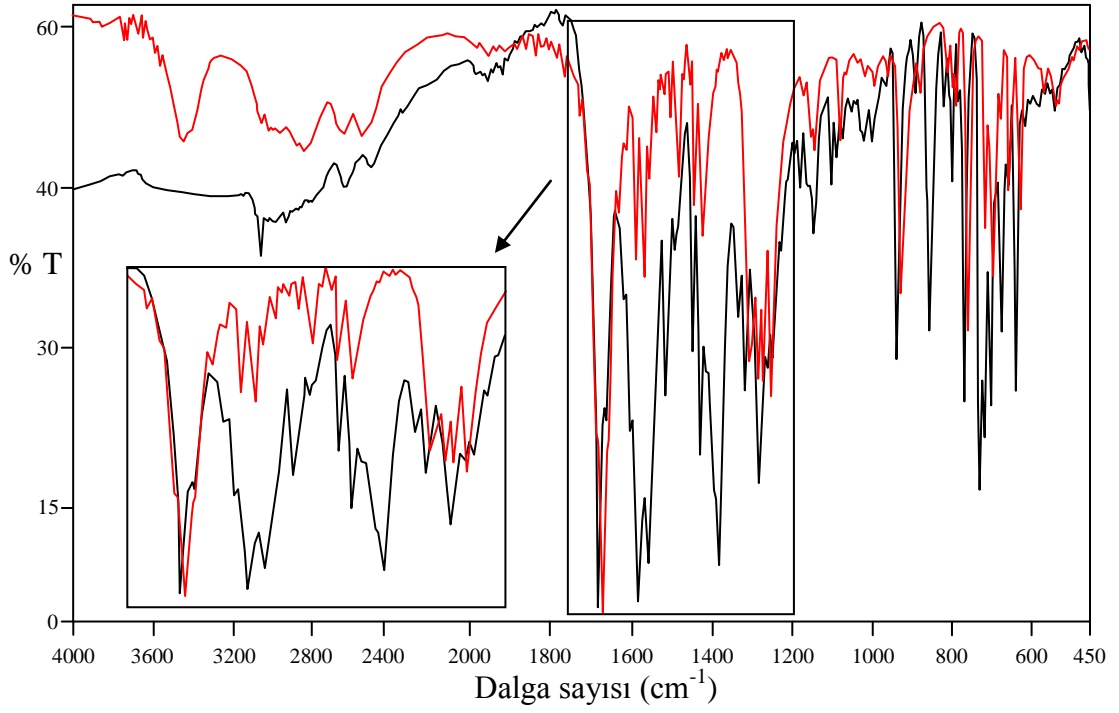
**Şekil 4.38.**  $[\text{Ni}(\text{bba})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{büt})(\text{phen})]$  kompleksinin IR spektrumu (kırmızı spektrum: bba)



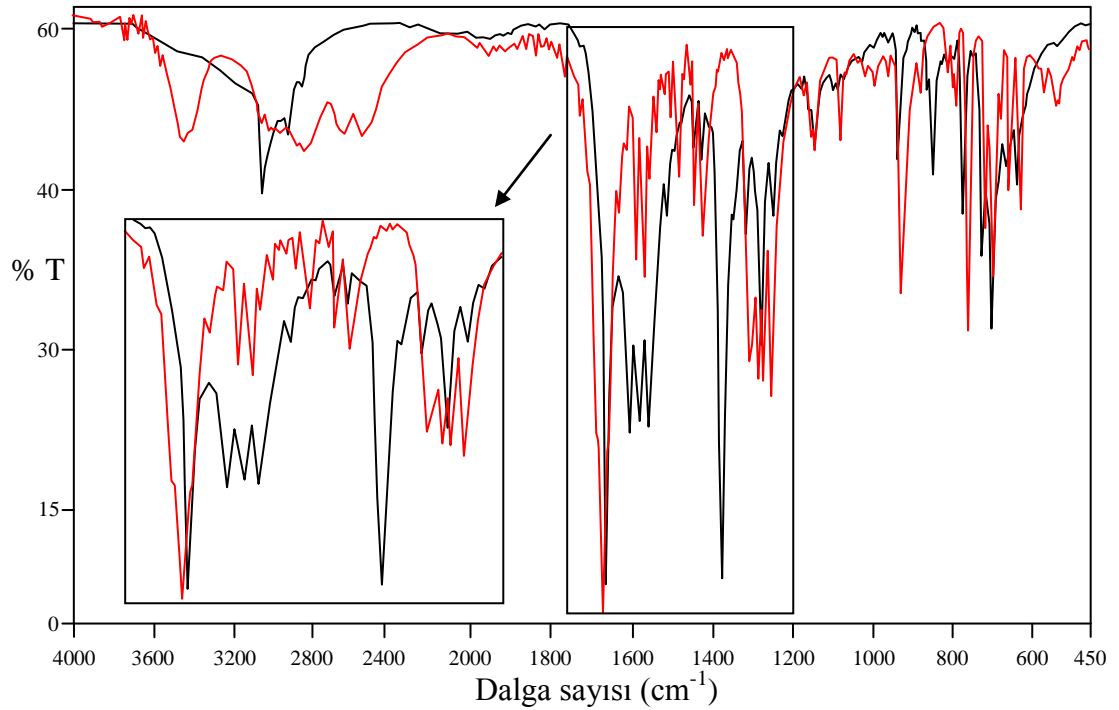
**Şekil 4.39.**  $[\text{Cu}(\text{bba})_2(\text{phen})]$  kompleksinin IR spektrumu (kırmızı spektrum: bba)



**Şekil 4.40.**  $[\text{Zn}(\text{bba})_2(\text{phen})]$  kompleksinin IR spektrumu (kırmızı spektrum: bba)



**Şekil 4.41.**  $[\text{Cd}(\text{bba})_2(\text{phen})]$  kompleksinin IR spektrumu (kırmızı spektrum: bba)



**Şekil 4.42.**  $[\text{Hg}(\text{bba})_2(\text{phen})]$  kompleksinin IR spektrumu (kırmızı spektrum: bba)

**Çizelge 4.17.** Metal-bba-phen komplekslerinin FT-IR spektrum verileri (cm<sup>-1</sup>)

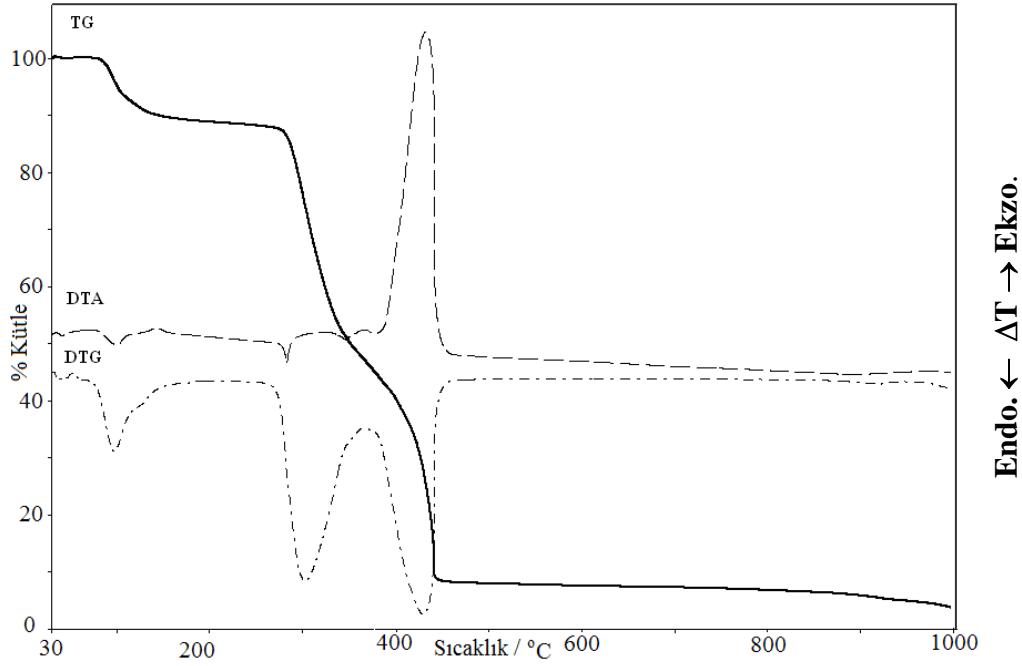
Kompleksler	$\nu(\text{OH})$	$\nu(\text{CH})$	$\nu(\text{CH})$	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu_{\text{asym}}(\text{COO}^-)$	$\nu_{\text{sym}}(\text{COO}^-)$
Hbba	3445o	3060z	-	1673ş	-	-
[Co(bba) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)(phen)]	3520o	3054z	-	1666ş	1542ş	1386ş
[Ni(bba) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)(büt)(phen)]	3447o	3059z	2920-2866z	1676ş	1546ş	1386ş
[Cu(bba) <sub>2</sub> (phen)]	-	3065o	-	1667ş	1563o	1381ş
[Zn(bba) <sub>2</sub> (phen)]	-	3065z	-	1664ş	1590ş	1373ş
[Cd(bba) <sub>2</sub> (phen)]	-	3058z	-	1682ş	1557ş	1381ş
[Hg(bba) <sub>2</sub> (phen)]	-	3060o	-	1666ş	1559o	1376ş

ş, şiddetli; o, orta; z, zayıf

#### 4.2.4. Termik Analiz Çalışmaları

Sentezlenen komplekslerinin eş zamanlı TG/DTA eğrileri Bölüm 3.2’de verilen şartlarda kaydedildi. Komplekslerin termik analiz eğrileri Şekil 4.43-4.48 arasında verildi. Termik bozunmayla ilgili önerilen ürünler kütle hesabına dayandırılmaktadır. Komplekslerin termik analiz eğrilerinden elde edilen veriler Çizelge 4.18’de özetlendi.

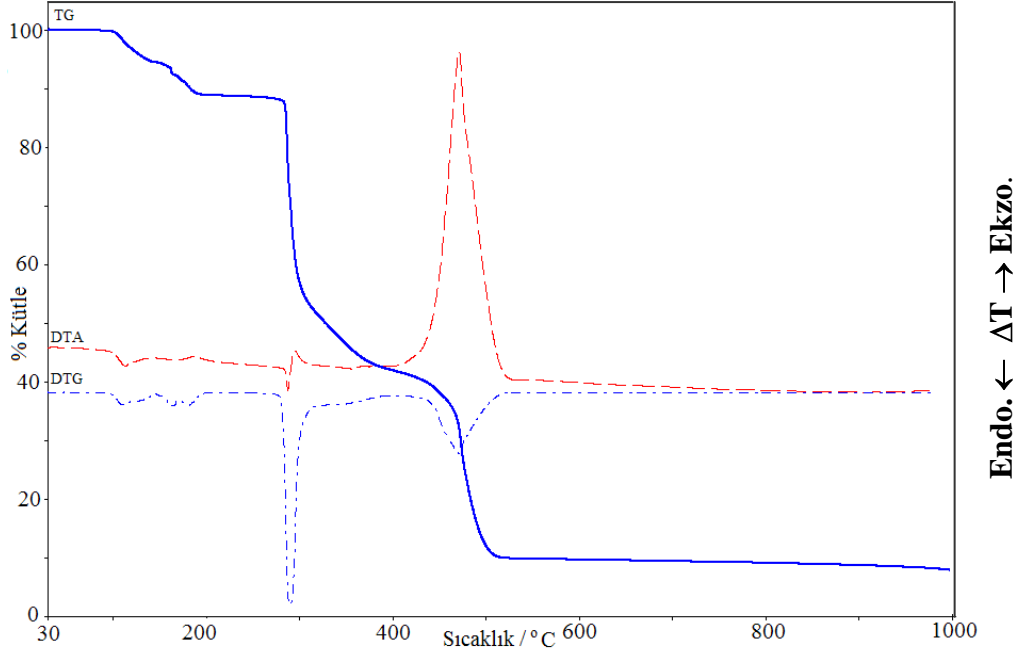
Komplekslerin termik analiz eğrileri incelendiğinde; yapısında akua ve bütanol ligantı içeren komplekslerde öncelikle suyun ve bütanolün uzaklaştığı, takip eden basamaklarda da sırası ile phen ve bba ligantlarının bozunmasıyla karşılık gelen metal oksitlerin oluştuğu belirlendi. [Hg(bba)<sub>2</sub>(phen)] kompleksinin ise [Hg(bba)<sub>2</sub>(3-pic)<sub>2</sub>] kompleksinde olduğu gibi tamamen uçucu ürünlere dönüştüğü gözlemlendi.



Şekil 4.43. [Co(bba)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)(phen)] kompleksinin termik analiz eğrisi

[Co(bba)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)(phen)] kompleksinin termik analiz eğrisi Şekil 4.43’de görülmektedir. 74-105 °C aralığında (DTG<sub>maks</sub>: 97 °C) deneysel % 3,50’lik (teorik: % 2,55) kütle azalması bir akua ligandının ayrılmasına karşılık gelmektedir. 105-368 °C aralığında 284 °C’de gözlenen erimeyle birlikte bir phen ve bba ligandı CO<sub>2</sub> çıkışı ile bozunmaktadır (DTG<sub>maks</sub>: 299 °C). 368-456 °C aralığında geriye kalan organik kalıntı DTA eğrisindeki 432 °C’deki şiddetli ekzotermik olayla yanmaktadır (DTG<sub>maks</sub>: 428

°C). 890°C'deki endotermik DTA piki  $\text{Co}_3\text{O}_4$ 'ün  $\text{CoO}$ 'e dönüşümüne ilişkin piktir. Kompleksin son bozunma ürünü  $\text{CoO}$ 'dir (deneysel: % 91,72; teorik: % 89,42).

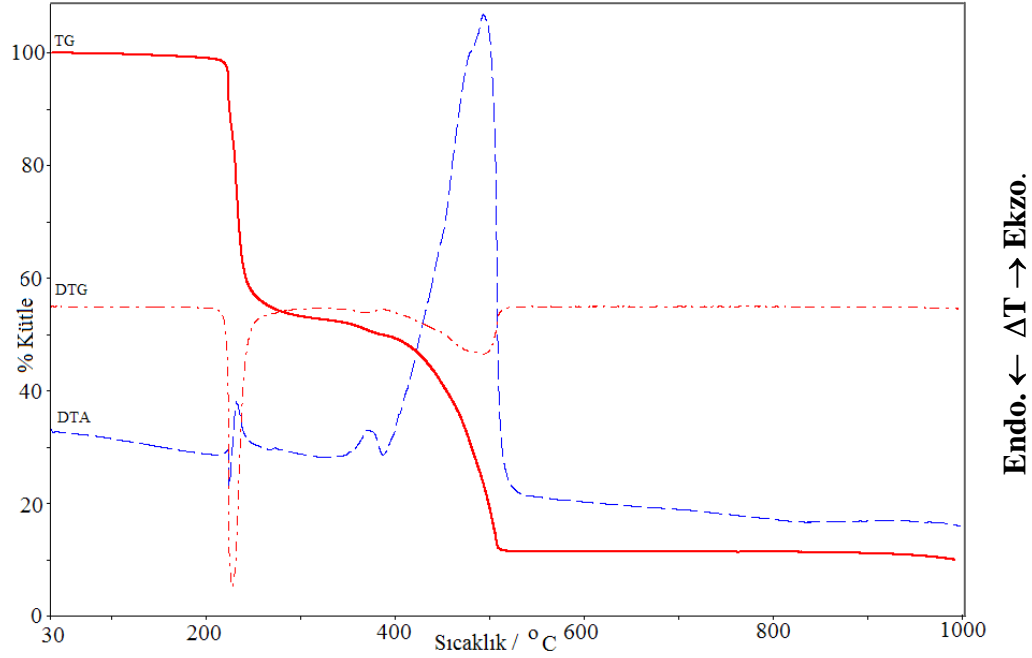


**Şekil 4.44.**  $[\text{Ni}(\text{bba})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{büt})(\text{phen})]$  kompleksinin termik analiz eğrisi

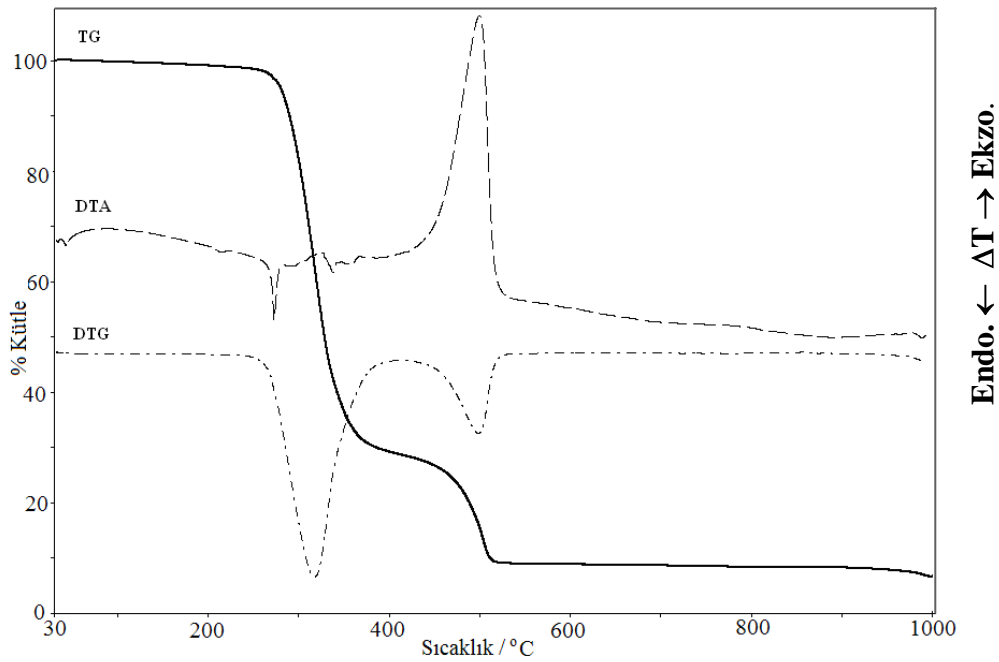
111°C'ye kadar kararlı olan  $[\text{Ni}(\text{bba})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{büt})(\text{phen})]$  kompleksinin, termik analiz eğrisi Şekil 4.44'de görülmektedir. 96–271 °C sıcaklık aralığında % 11,49'luk kütle azalması bir akua ve bir bütanol ligandının uzaklaşmasına karşılık gelmektedir ( $\text{DTG}_{\text{maks}}$ : 111 °C; teorik: % 11,77). Oluşan  $[\text{Ni}(\text{bba})_2(\text{phen})]$  kompleksi 280 °C'de eriyerek bozunmaya başlamaktadır. 271–308 °C sıcaklık aralığındaki kütle kaybı bir phen ligandı ile bba'nın  $\text{CO}_2$  çıkışıyla bozunmasından kaynaklanmaktadır ( $\text{DTG}_{\text{maks}}$ : 289 °C). Geriye kalan organik kalıntının yanması ise 308-529 °C aralığında şiddetli ekzotermik olayla (DTA: 471 °C) gerçekleşmektedir ( $\text{DTG}_{\text{maks}}$ : 470 °C). Bu bozunmalar sonucunda  $\text{NiO}$ 'e dönüşüm gerçekleşmektedir (toplam kütle kaybı deneysel: % 90,11; teorik: % 90,44).

Şekil 4.45'de 227 °C'ye kadar kararlı olan  $[\text{Cu}(\text{bba})_2(\text{phen})]$  kompleksinin termik analiz eğrisi incelendiğinde, kompleksin 220 °C'de önce eridiği ve daha sonra bozunmaya başladığı görülmektedir. 220-270 °C sıcaklık aralığında ( $\text{DTG}_{\text{maks}}$ : 227 °C) bir phen ligandı ile beraber bba ligandının  $\text{CO}_2$  çıkışı ile bozunması gerçekleşmektedir.  $[\text{Cu}(\text{bba})_2(\text{phen})]$  kompleksinin kütle spektrumunda m/z: 181 olan pik, bba ligandının  $\text{CO}_2$  çıkışı ile bozunduğunu desteklemektedir (Bölüm 4.2.5). 270-514 °C sıcaklık

aralığında DTA eğrisinde görülen 493 °C'deki aşırı ekzotermik olay da geri kalan organik kalıntının yanmasıyla ilişkilidir ( $DTG_{maks}$ : 494 °C). TG eğrisinden deneysel % 88,37'lik (teorik: % 88,54) toplam kütle kaybıyla kompleksin son bozunma ürününün CuO olduğu belirlenmiştir.

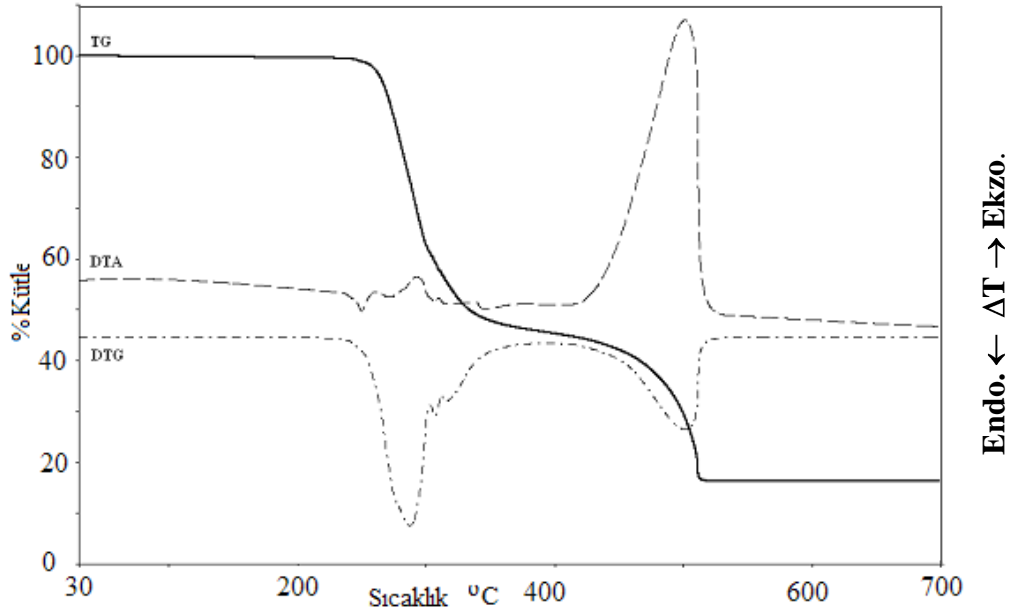


Şekil 4.45. [Cu(bba)<sub>2</sub>(phen)] kompleksinin termik analiz eğrisi



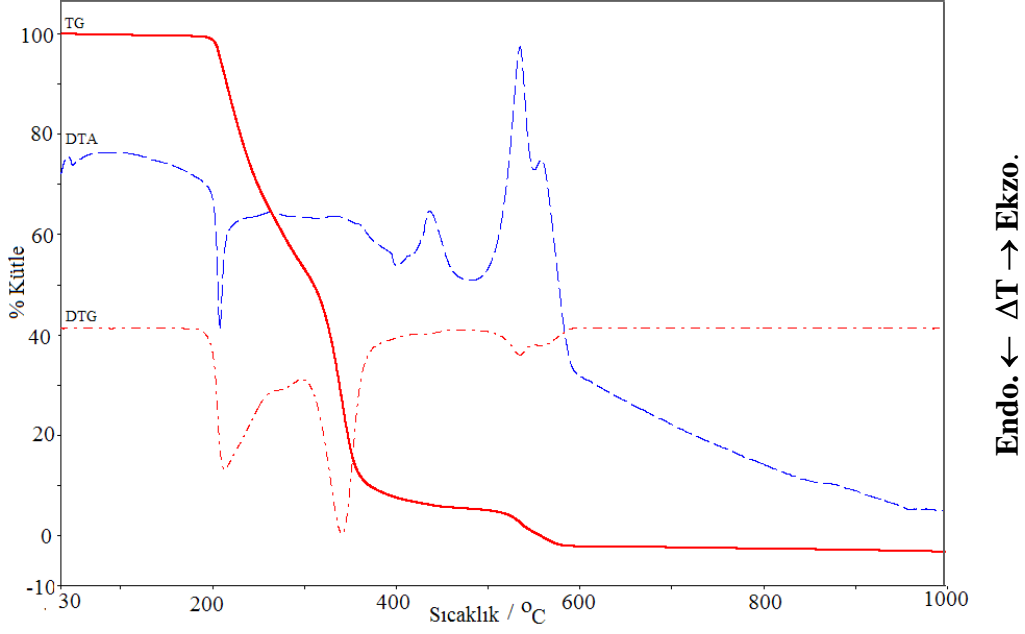
Şekil 4.46. [Zn(bba)<sub>2</sub>(phen)] kompleksinin termik analiz eğrisi

Şekil 4.46’da termik analiz eğrisi verilen  $[\text{Zn}(\text{bba})_2(\text{phen})]$  kompleksi  $272\text{ }^\circ\text{C}$ ’de eriyerek bozunmaya başlamaktadır.  $253\text{--}396\text{ }^\circ\text{C}$  sıcaklık aralığında bir phen ile beraber bba ligantlarının büyük kısmı  $\text{CO}_2$  çıkışı bozunmaktadır ( $\text{DTG}_{\text{maks}}$ :  $317\text{ }^\circ\text{C}$ ).  $396\text{--}525\text{ }^\circ\text{C}$  sıcaklık aralığında görülen  $500\text{ }^\circ\text{C}$ ’deki ekzotermik olay geri kalan organik kalıntının yandığını göstermektedir ( $\text{DTG}_{\text{maks}}$ :  $498\text{ }^\circ\text{C}$ ). Kompleksin toplam kütle kaybı son bozunma ürününün  $\text{ZnO}$  olduğunu göstermektedir (toplam kütle kaybı deneysel: % 90,89; teorik: % 88,30).



Şekil 4.47.  $[\text{Cd}(\text{bba})_2(\text{phen})]$  kompleksinin termik analiz eğrisi

$[\text{Cd}(\text{bba})_2(\text{phen})]$  kompleksinin termik analiz eğrisi Şekil 4.47’de gösterilmektedir. Kompleksin DTG eğrisi incelendiğinde  $285\text{ }^\circ\text{C}$ ’ye kadar kararlı olduğu ve iki basamakta bozunduğu görülmektedir.  $224\text{--}399\text{ }^\circ\text{C}$  aralığındaki ilk basamakta bir phen ve bir bba ligandı bozunmaktadır (deneysel: % 54,16; teorik: % 54,24).  $399\text{--}547\text{ }^\circ\text{C}$  sıcaklık aralığındaki ikinci basamakta kalan bba ligandı DTA’da  $502\text{ }^\circ\text{C}$ ’deki ekzotermik olayla yanmaktadır ( $\text{DTG}_{\text{maks}}$ :  $501\text{ }^\circ\text{C}$ ; deneysel: % 29,04; teorik: % 30,30). Kompleksin toplam kütle kaybı son bozunma ürününün  $\text{CdO}$  olduğunu göstermektedir (deneysel: % 83,20; teorik: % 82,71).



**Şekil 4.48.** [Hg(bba)<sub>2</sub>(phen)] kompleksinin termik analiz eğrisi

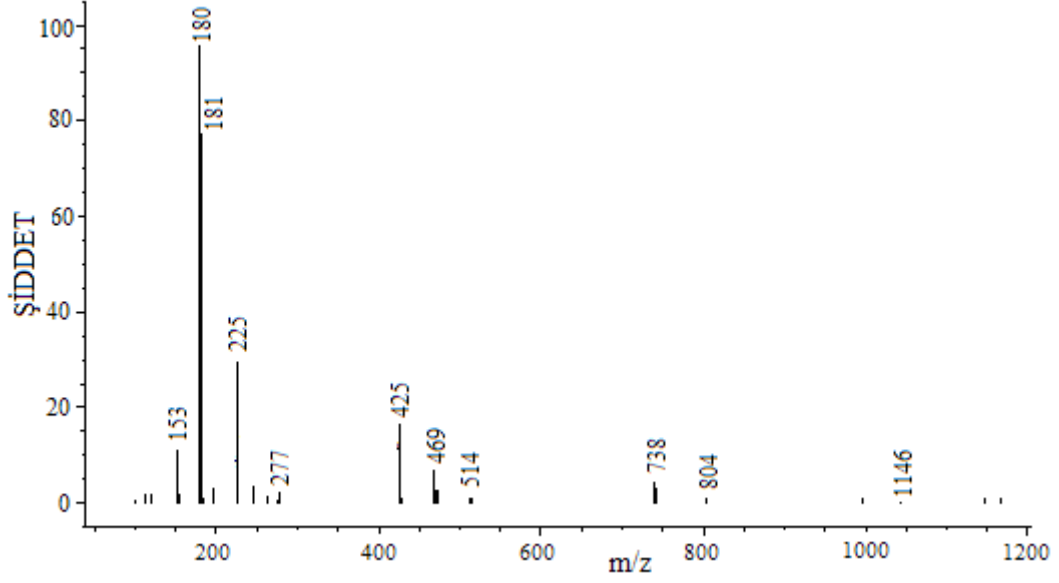
Şekil 4.48’de verilen [Hg(bba)<sub>2</sub>(phen)] kompleksinin DTA eğrisinde 208 °C’de görülen endotermik pik kompleksin eridikten hemen sonra bozunmaya başladığını gösterir. 209–309 °C sıcaklık aralığındaki basamak için deneysel kütle kaybı % 48,69 olarak bulunmuş olup bir phen ve bir bba’nın uzaklaşmasına ilişkin teorik kütle kaybı ile uyum içerisindedir (DTG<sub>maks</sub>: 213 °C; teorik: % 48,76). 309-573 °C sıcaklık aralığında DTA’da 436, 532 ve 557 °C’de peşpeşe gözlenen ekzotermik olaylar geri kalan bba ligandı ile Hg’nın tamamen uçucu ürünlere dönüştüğünü göstermektedir (DTG<sub>maks</sub>: 341, 534 °C).

**Çizelge 4.18.** Metal-bba-phen komplekslerinin statik hava atmosferinde bozunmalarından elde edilen termoanalitik veriler

Kompleksler	Sıcaklık aralığı (°C)	DTG <sub>maks</sub> (+)	Kütle kaybına dayanılarak ayrıldığı düşünülen grup	Geri Kalan Kompleks Rengi	Kütle kaybı(%)		Top.Kütle kaybı(%)		Kalan madde
					Deneysel	Teorik	Deney.	Teorik	
[Co(bba) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)(phen)]	74-105	97	(akua)	lila	3,50	2,55			
	105-368	299	(phen) + (CO <sub>2</sub> )	lila					
	368-456	428	(bba)	siyah			91,72	89,42	CoO
[Ni(bba) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)(büt)(phen)]	96-271	111	(akua) + (büt)	açık yeşil	11,49	11,77			
	271-308	289	(phen) + (CO <sub>2</sub> )	yeşil					
	308-529	470	(bba)	yeşil			90,11	90,44	NiO
[Cu(bba) <sub>2</sub> (phen)]	220-270	227	(phen) + (CO <sub>2</sub> )	mavi					
	270-514	494	(bba)	siyah			88,37	88,54	CuO
[Zn(bba) <sub>2</sub> (phen)]	253-396	317	(phen) + (CO <sub>2</sub> )						
	396-525	498	(bba)	renksiz			90,89	88,30	ZnO
[Cd(bba) <sub>2</sub> (phen)]	224-399	285	(phen) + (bba)		54,16	54,24			
	399-547	501	(bba)	renksiz	29,04	30,30	83,20	82,71	CdO
[Hg(bba) <sub>2</sub> (phen)]	209-309	213	(phen) + (bba)		48,69	48,76			
	309-573	341, 534	(bba) + Hg	-	50,37	51,23	-	-	-

#### 4.2.5. Kütle Spektroskopisi

Şekil 4.49 ve 4.50’da  $[\text{Cu}(\text{bba})_2(\text{phen})]$  kompleksinin kütle spektrumu incelendiğinde kompleksin iyonlaşma süreci görülmektedir.  $m/z = 514$ ’de gözlenen pik  $[\text{Cu}(\text{bba})_2]^+$  molekül iyonuna aittir.  $m/z = 469$ ’da gözlenen pik bir mol bba ligandının ayrılması sonucu oluşan  $[\text{Cu}(\text{bba})(\text{phen})]^+$  molekül iyonuna aittir.  $m/z = 225$ , 181 ve 180’de gözlenen parçacıklar sırasıyla bba ve phen ligantlarına aittir.



Şekil 4.49.  $[\text{Cu}(\text{bba})_2(\text{phen})]$  kompleksinin kütle spektrumu

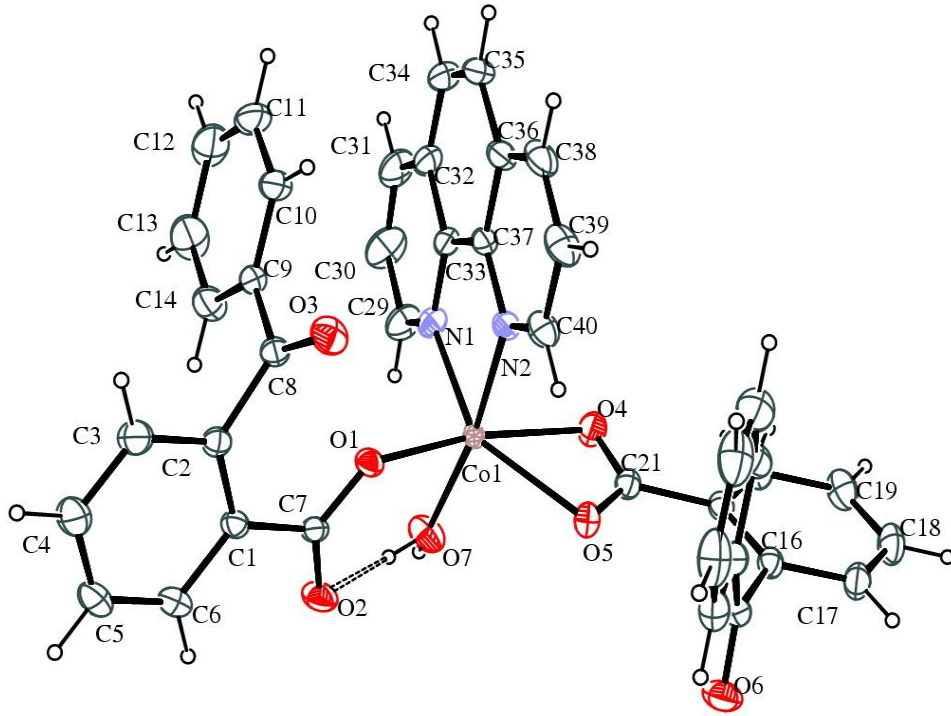
**Şekil 4.50.** [Cu(bba)<sub>2</sub>(phen)] kompleksinin kütle spektrumu iyonlaşma süreci

#### 4.2.6. X-Işınları Tek Kristal Çalışmaları

Sentezlenen komplekslerden tek kristali elde edilenlerin yapıları X-ışınları tek kristal yöntemiyle aydınlatıldı. Her bir kompleksin X-ışını tek kristal çalışmalarıyla ilgili kristalografik parametreler alt başlıklar halinde verildi.

##### 4.2.6.1. [Co(bba)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)(phen)] Kompleksi

Şekil 4.51’de molekül yapısı verilen [Co(bba)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)(phen)] kompleksinin C-H...π etkileşimleri Şekil 4.52’de; komplekse ait kristalografik veriler Çizelge 4.19’da, seçilmiş bağ uzunlukları, bağ açıları ve hidrojen bağları Çizelge 4.20’de verilmiştir.

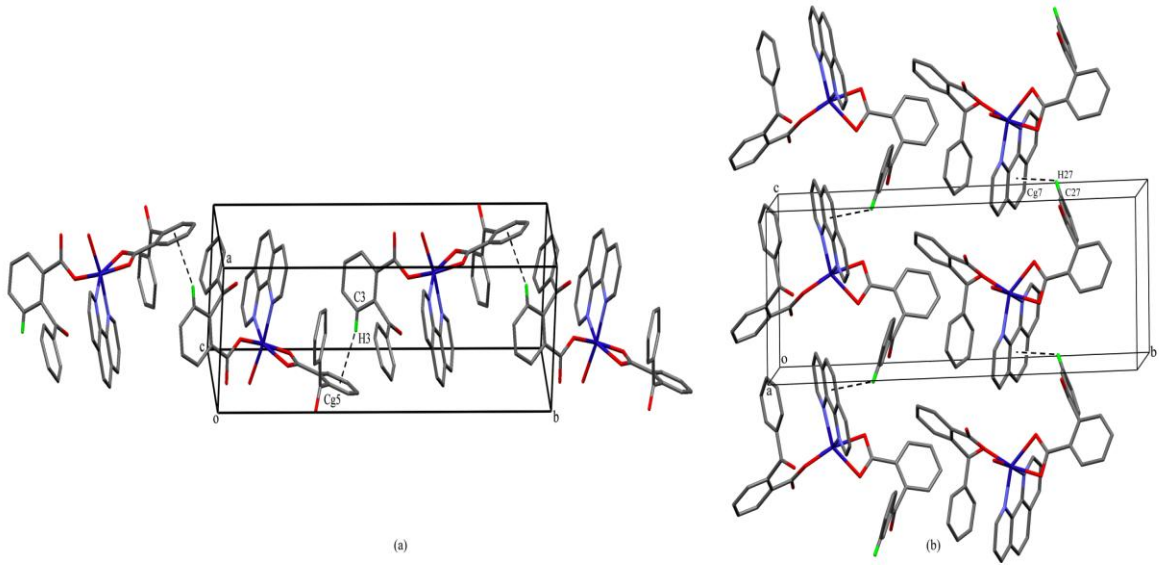


Şekil 4.51. [Co(bba)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)(phen)] kompleksinin %20 olasılıkla çizilen molekül yapısı

Akuabis(2-benzoilbenzoato)(1,10-fenantrolin)kobalt(II) kompleksinde kobalt(II) iyonuna; akua ligandı oksijen atomu üzerinden tek dişli, phen ligandı iki azot atomu üzerinden çift dişli olarak koordine olmaktadır. Komplekste bulunan iki bba ligandından biri karboksil oksijeninin biriyle tek dişli; diğeri iki karboksil oksijen atomunu kullanarak çift dişli olarak metal iyonuna bağlanmaktadır. Bunun sonucunda Co(II) iyonu etrafındaki altı koordinasyonlu bozulmuş oktahedral geometri tamamlanmaktadır.

[Co(bba)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)(phen)] kompleksindeki Co-N<sub>phen</sub> bağ uzunluk değerleri (2,10(2) - 2,13(2) Å) literatürde yer alan [Co(phen)<sub>3</sub>](IO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.2H<sub>2</sub>O kompleksindeki Co-N<sub>phen</sub> (1,95(2) ve 1,94(2) Å) bağ uzunlukları değerlerinden daha büyüktür (Sharma ve ark., 2008). Bu durum literatürde yer alan kompleksteki kobaltın +3 yükseltgenme basamağında olmasıyla ilişkilendirilebilir. Co-N<sub>phen</sub> bağ uzunluk değerleri [Co(phen)<sub>2</sub>(Cl)H<sub>2</sub>O]Cl.2H<sub>2</sub>O kompleksinde 2,13(4) ve 2,18(4) Å olarak belirlenmiş olup sentezlediğimiz kompleksin bağ uzunluk değerlerine göre daha büyüktür (Zhao ve ark., 2003).

[Co(bba)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)(phen)] kompleksinde bba ligandının C3-H3 atomları ile yine bba ligandının Cg5 benzen halkası arasında b eksenine boyunca uzanan C-H...π etkileşimleri vardır (Şekil 4.52(a)) (C3-H3...Cg5 2,75 Å). Buna ilaveten Şekil 4.52(b) de görüldüğü gibi bba ligandının C27-H27 atomları phen halkasının Cg7 benzen halkası arasında uzaklığı 2,75 Å olan C-H...π etkileşimleri bulunmaktadır.



**Şekil 4.52.** [Co(bba)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)(phen)] kompleksinin (a), (b) C-H...π etkileşimleri

Ayrıca [Co(bba)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)(phen)] kompleksinde, akua ligandının hidrojen atomu ile bba ligandının bağa katılmayan karboksil grubundaki oksijen atomu arasındaki molekül içi H-bağı yapısını daha kararlı kılmaktadır.

**Çizelge 4.19.** [Co(bba)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)(phen)] kompleksine ait kristalografik veriler

Bileşik	[Co(bba) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)(phen)]
Kimyasal formül	C <sub>40</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> O <sub>7</sub> Co
Formül ağırlığı	707,57
Kristal sistemi	monoklinik
Uzay grubu	P-1
<i>a</i> (Å)	8,5242(4)
<i>b</i> (Å)	22,5543(9)
<i>c</i> (Å)	8,9758(4)
$\alpha$ (°)	90,00
$\beta$ (°)	109,098(4)
$\gamma$ (°)	90,00
Birim hücre hacmi V (Å) <sup>3</sup>	1630,68(12)
Birim hücredeki molekül sayısı (Z)	2
Hesaplanan yoğunluk D <sub>x</sub> (Mg m <sup>-3</sup> )	1,441
Elektron sayısı (F <sub>000</sub> )	1524
Çizgisel soğurma katsayısı $\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	0,58
X-ışını ve dalgaboyu	MoK $\alpha$ , 0,71073
Veri toplama sıcaklığı, T (K)	293
R <sub>int</sub>	0,053
h, k, l aralığı	$h = \pm 10, k = \pm 28, l = -10/11$
$\theta_{\min.}; \theta_{\max.}$ aralığı (°)	1,81 ; 26,50
Difraktometre / Ölçüm yöntemi	STOE IPDS II/ $\omega$ -tarama
Toplanan yansıma sayısı	13297
Bağımsız yansıma sayısı	6652
Parametre sayısı	460
R; R <sub>w</sub> (I > $\sigma$ (I))	0,033; 0,079
S	0,97
$\Delta\rho_{\min.}; \Delta\rho_{\max.}$ (e/Å <sup>3</sup> )	-0,39; 0,33

**Çizelge 4.20.** [Co(bba)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)(phen)] kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları, bağ açıları ve hidrojen bağları

Bağ Uzunlukları (Å)				
Co1-N1	2,10(2)	Co1-O4	2,14(2)	
Co1-N2	2,13(2)	Co1-O5	2,22(2)	
Co1-O1	2,04(2)	Co1-O7	2,11(2)	
Bağ Açıları (°)				
O1-Co1-N1	102,54(8)	O4-Co1-N2	94,45(8)	
O1-Co1-N2	85,70(7)	O5-Co1-O7	95,19(8)	
O1-Co1-O4	167,72(7)	O5-Co1-N1	147,34(7)	
O1-Co1-O5	107,56(7)	O5-Co1-N2	91,53(7)	
O1-Co1-O7	88,77(8)	O7-Co1-N1	97,88(9)	
O4-Co1-O5	60,16(7)	O7-Co1-N2	172,34(9)	
O4-Co1-O7	92,08(9)	N2-Co1-N1	78,21(8)	
O4-Co1-N1	89,49(8)			
Hidrojen Bağları				
D—H···A	D—H (Å)	H···A (Å)	D···A (Å)	D—H···A (°)
O7—H7A···O2	0,78 (5)	1,83 (5)	2,58 (3)	159 (5)

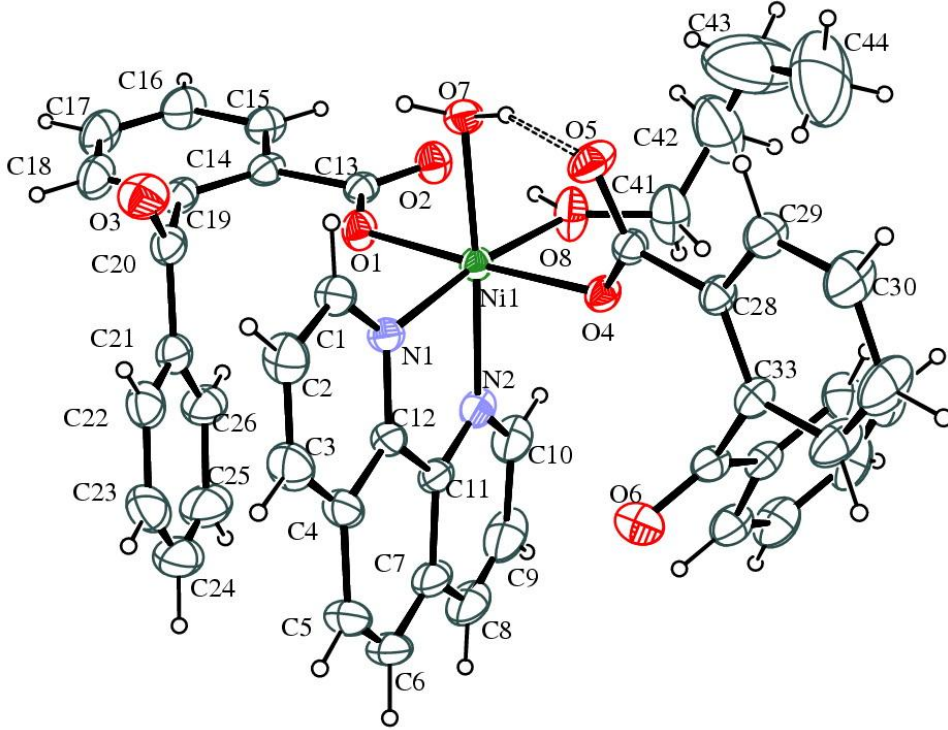
#### 4.2.6.2. [Ni(bba)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)(büt)(phen)] Kompleksi

Şekil 4.53’de molekül yapısı verilen [Ni(bba)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)(büt)(phen)] kompleksine ait C-H···π etkileşimleri Şekil 4.54’de, kristalografik veriler Çizelge 4.21’de, seçilmiş bağ uzunlukları, bağ açıları ve hidrojen bağları Çizelge 4.22’de verilmiştir.

Akuabis(2-benzoilbenzoato)bütanol(1,10-fenantrolin)nikel(II) kompleksinde akua ve bütanol ligantları oksijen atomu üzerinden tek dişli, phen ligandı iki azot atomu üzerinden çift dişli olarak Ni(II) iyonuna koordine olmaktadır. Komplekste bulunan iki bba ligandının da tek dişli ligant özelliği gösterdiği ve karboksil grubunda yer alan oksijen atomu üzerinden metal iyonuna bağlandığı görülmektedir. Sonuç olarak; metal iyonu etrafındaki altı koordinasyonlu oktahedral geometri meydana gelmektedir.

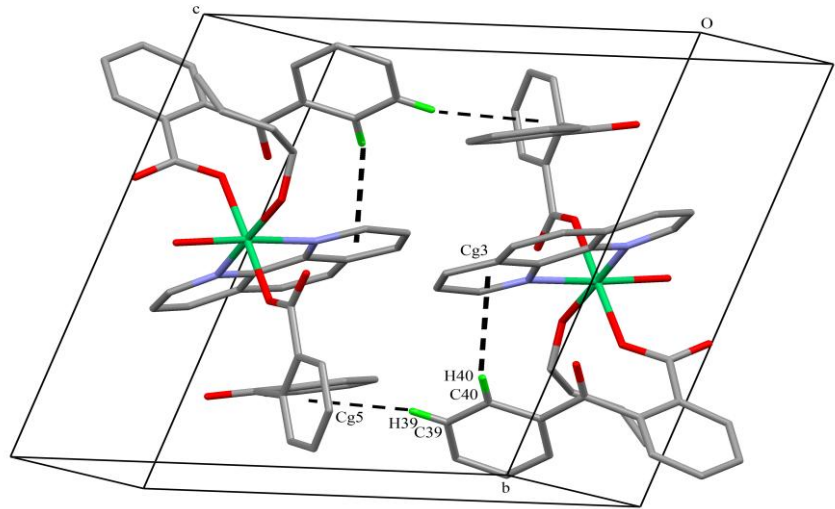
[Ni(bba)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)(büt)(phen)] kompleksinin Ni-N<sub>phen</sub> (2,08(2) Å) bağ uzunluğu literatürde yer alan H<sub>2</sub>(bbi)<sub>0,5</sub>[Ni(phen)(bbi)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[P<sub>2</sub>W<sub>18</sub>O<sub>62</sub>] kompleksindeki Ni-N<sub>phen</sub> bağ uzunluklarından (2,09(1) - 2,26(1) Å) daha kısa bulunmuştur (Dong ve ark., 2008). Ni-O<sub>bba</sub> (2,06(2) ve 2,10(1) Å) bağ uzunlukları ise literatürdeki [Ni(bba)<sub>2</sub>(et)<sub>2</sub>(imidazol)<sub>2</sub>]

kompleksinin Ni-O<sub>bba</sub> bağ uzunluklarıyla (2,09(3) ve 2,14(3) Å) örtüşmektedir (Heren ve ark., 2009).



**Şekil 4.53.** [Ni(bba)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)(büt)(phen)] kompleksinin %20 olasılıkla çizilen molekül yapısı

[Ni(bba)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)(büt)(phen)] kompleksinde bba ligandının C40-H40 atomları ile phen ligandının Cg3 fenil halkası arasında ve bba ligandının C39-H39 atomlarıyla bba ligandının Cg5 fenil halkası arasında C-H... $\pi$  etkileşimleri vardır (C40-H40...Cg3 2,98 Å ve C39-H39...Cg5 2,87 Å).



**Şekil 4.54.** [Ni(bba)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)(büt)(phen)] kompleksinin C-H... $\pi$  etkileşimleri

**Çizelge 4.21.** [Ni(bba)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)(büt)(phen)] kompleksine ait kristalografik veriler

Bileşik	[Ni(bba) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)(büt)(phen)]
Kimyasal formül	C <sub>44</sub> H <sub>38</sub> N <sub>2</sub> O <sub>8</sub> Ni
Formül ağırlığı	781,45
Kristal sistemi	triklinik
Uzay grubu	P-1
<i>a</i> (Å)	10,1419(3)
<i>b</i> (Å)	13,3548(4)
<i>c</i> (Å)	15,7023(5)
$\alpha$ (°)	72,715(2)
$\beta$ (°)	71,830(2)
$\gamma$ (°)	88,490(2)
Birim hücre hacmi <i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	1924,30(10)
Birim hücredeki molekül sayısı ( <i>Z</i> )	2
Hesaplanan yoğunluk <i>D<sub>x</sub></i> (Mg m <sup>-3</sup> )	1,349
Elektron sayısı ( <i>F</i> <sub>000</sub> )	816
Çizgisel soğurma katsayısı $\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	0,561
X-ışını ve dalgaboyu	MoK $\alpha$ , 0,71073
Veri toplama sıcaklığı, <i>T</i> (K)	293
<i>R</i> <sub>int</sub>	0,038
<i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i> aralığı	<i>h</i> = ±12, <i>k</i> = ±16, <i>l</i> = ±19
$\theta_{\min}$ ; $\theta_{\max}$ . aralığı (°)	1,43 ; 26,50
Difraktometre / Ölçüm yöntemi	STOE IPDS II/ $\omega$ -tarama
Toplanan yansıma sayısı	31628
Bağımsız yansıma sayısı	7984
Parametre sayısı	505
<i>R</i> ; <i>R<sub>w</sub></i> ( <i>I</i> > $\sigma$ ( <i>I</i> ))	0,041; 0,121
<i>S</i>	1,05
$\Delta\rho_{\min}$ ; $\Delta\rho_{\max}$ . (e/Å <sup>3</sup> )	-0,42; 0,66

Ayrıca [Ni(bba)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)(büt)(phen)] kompleksinde akua ligandının hidrojen atomu ile bba ligandının bağlanmaya katılmayan karboksil grubunun oksijen atomu arasındaki molekül içi H-bağı yapısını daha kararlı hale getirmektedir.

**Çizelge 4.22.** [Ni(bba)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)(büt)(phen)] kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları, bağ açıları ve hidrojen bağları

Bağ Uzunlukları (Å)				
Ni1-N1	2,08(2)	Ni1-O4	2,10(1)	
Ni1-N2	2,08(2)	Ni1-O7	2,08(2)	
Ni1-O1	2,06(2)	Ni1-O8	2,06(2)	
Bağ Açıları (°)				
O1-Ni1-O4	177,66(6)	O4-Ni1-N2	91,00(6)	
O1-Ni1-O7	86,86(7)	O7-Ni1-O8	89,77(9)	
O1-Ni1-O8	89,93(7)	O7-Ni1-N1	96,50(7)	
O1-Ni1-N1	94,50(7)	O7-Ni1-N2	175,64(8)	
O1-Ni1-N2	91,14(7)	O8-Ni1-N1	172,51(8)	
O4-Ni1-O7	91,06(6)	O8-Ni1-N2	94,10(10)	
O4-Ni1-O8	89,00(7)	N2-Ni1-N1	79,79(8)	
O4-Ni1-N1	86,80(6)			
Hidrojen Bağları				
D—H···A	D—H (Å)	H···A (Å)	D···A (Å)	D—H···A (°)
O7—H7B···O5	0,85(2)	1,79(2)	2,60(2)	159(3)

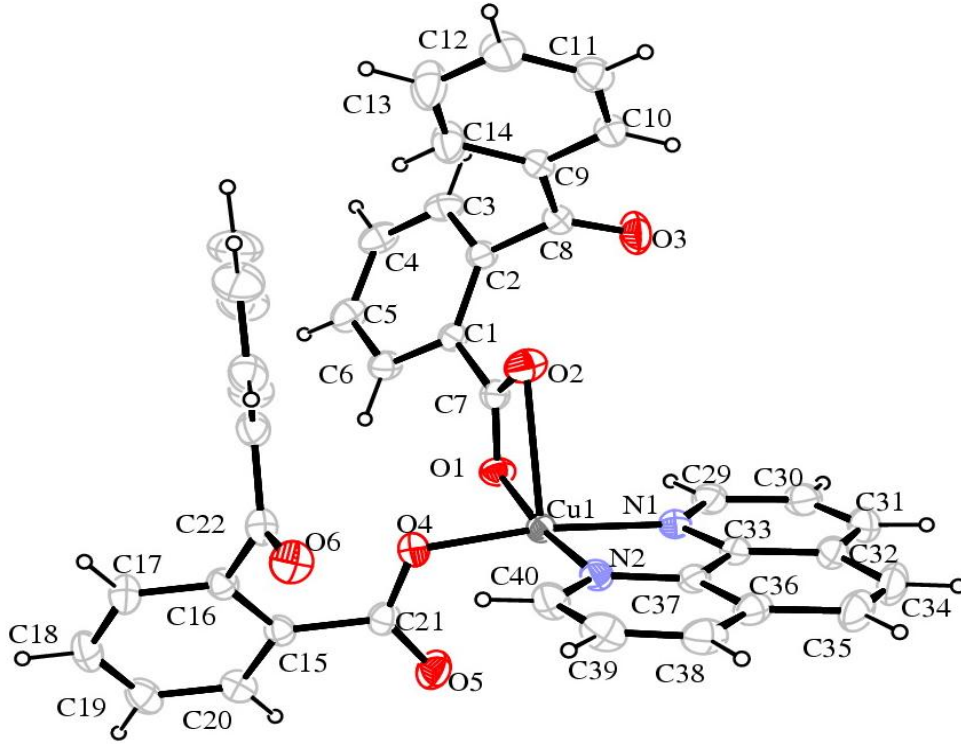
#### 4.2.6.3. [Cu(bba)<sub>2</sub>(phen)] Kompleksi

Bis(2-benzoilbenzoato)(1,10-fenantrolin)bakır(II) kompleksinin ORTEP-3 programı kullanılarak çizilen molekül yapısı Şekil 4.55’de, C-H···π etkileşimleri Şekil 4.56’da gösterilmiştir. [Cu(bba)<sub>2</sub>(phen)] kompleksine ait X-ışınları tek kristal verileri Çizelge 4.23’de, seçilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları Çizelge 4.24’de verilmiştir.

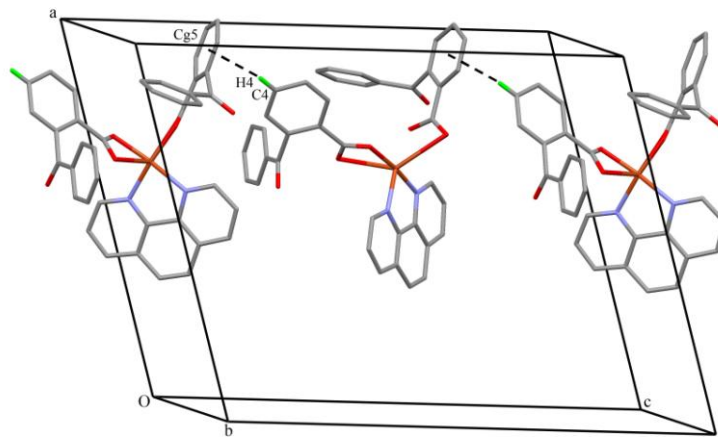
[Cu(bba)<sub>2</sub>(phen)] kompleksinde, Cu(II) iyonları iki bba ve bir phen ligandı tarafından koordine edilir. Bu komplekste, bba ligantlarından biri tek dişli; diğeri çift dişli ligant özelliği sergilemekte ve karboksil grubunun oksijen atomlarını kullanarak metal iyonuna koordine olmaktadır. Phen ligandı ise azot atomlarıyla Cu(II) iyonuna çift dişli bağlanarak kare piramit geometriyi oluşturmaktadır.

[Cu(bba)<sub>2</sub>(phen)] kompleksinin Cu-N<sub>phen</sub> bağ uzunlukları 2,01(2) ve 1,99(2) Å olarak bulundu. Literatürde yer alan [Cu(Nor)(phen)(H<sub>2</sub>O)]NO<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O (2,01(3) ve 2,02(3) Å) ve [Cu(HNor)(phen)(NO<sub>3</sub>)]NO<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O (2,02(6) ve 2,02(6) Å) (Ruiz ve ark., 2007) komplekslerinin Cu-N<sub>phen</sub> değerleri ile birbirine yakın iken; [Cu(ox)(phen)<sub>2</sub>]5H<sub>2</sub>O

(2,02(3) ve 2,26(3) Å) (Castillo ve ark., 2001) ve  $[\text{Cu}(\text{phen})_2][\text{CuCl}_2]$  (2,06(2) ve 2,09(2) Å) (Wang ve ark., 1995) komplekslerinin Cu-N<sub>phen</sub> bağ uzunlukları değerlerinden daha kısadır. Cu-O<sub>bba</sub> bağ uzunlukları ise sentezlediğimiz komplekste; 1,92(2), 1,96(2) ve 2,54(2) Å bulunmuştur ve bu değerler literatürde yer alan  $[\text{Cu}(\text{bba})_2(\text{benzimidazol})]$  kompleksinin Cu-O<sub>bba</sub> bağ uzunluğu (1,95(13) Å) değeriyle nispeten uyumludur (Yıldırım ve ark., 2009).



Şekil 4.55.  $[\text{Cu}(\text{bba})_2(\text{phen})]$  kompleksinin %20 olasılıkla çizilen molekül yapısı



Şekil 4.56.  $[\text{Cu}(\text{bba})_2(\text{phen})]$  kompleksinin C-H... $\pi$  etkileşimleri

[Cu(bba)<sub>2</sub>(phen)] kompleksinde bba ligandının C4-H4 atomları ile bba ligandının Cg5 fenil halkası arasında uzunluğu 2,83 Å olan C-H... $\pi$  etkileşimleri vardır. Ayrıca phen ligantlarının fenil grupları arasındaki  $\pi$ ... $\pi$  etkileşimleri üç boyutlu kristal yapıya kararlılık kazandırmaktadır (Cg2-Cg7 3,61(2) Å).

**Çizelge 4.23.** [Cu(bba)<sub>2</sub>(phen)] kompleksine ait kristalografik veriler

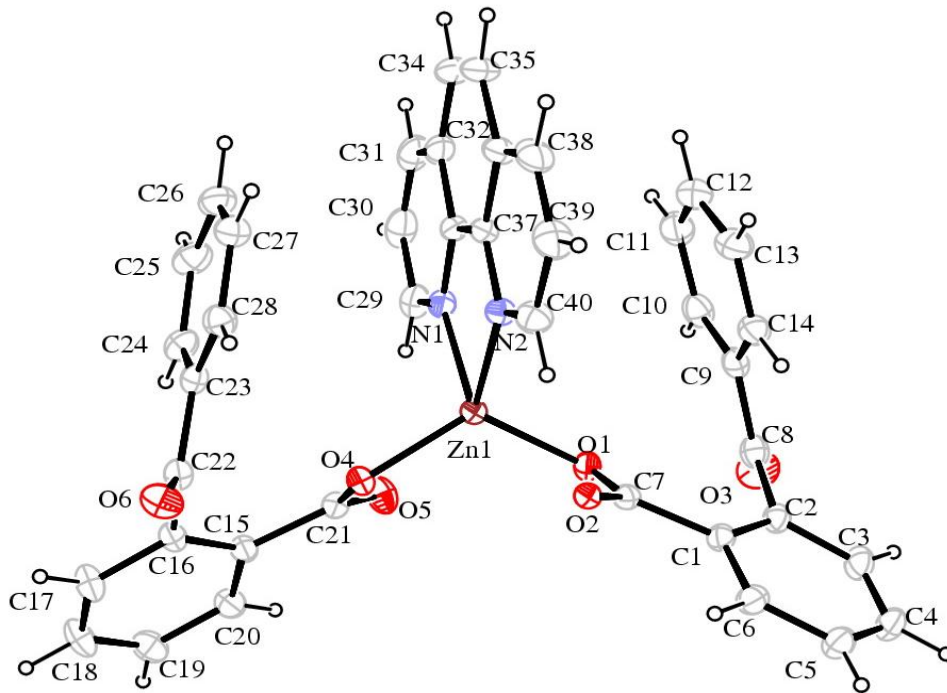
Bileşik	[Cu(bba) <sub>2</sub> (phen)]
Kimyasal formül	C <sub>40</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> Cu
Formül ağırlığı	694,18
Kristal sistemi	monoklinik
Uzay grubu	P-1
<i>a</i> (Å)	17,2851(8)
<i>b</i> (Å)	8,7804(3)
<i>c</i> (Å)	22,8090(10)
$\alpha$ (°)	90,00
$\beta$ (°)	108,694(3)
$\gamma$ (°)	90,00
Birim hücre hacmi V (Å) <sup>3</sup>	3279,1(2)
Birim hücredeki molekül sayısı (Z)	4
Hesaplanan yoğunluk D <sub>x</sub> (Mg m <sup>-3</sup> )	1,406
Elektron sayısı (F <sub>000</sub> )	1428
Çizgisel soğurma katsayısı $\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	0,719
X-ışını ve dalgaboyu	MoK $\alpha$ , 0,71073
Veri toplama sıcaklığı, T (K)	293
R <sub>int</sub>	0,036
h, k, l aralığı	$h = \pm 21, k = \pm 11, l = \pm 28$
$\theta_{\min.}; \theta_{\max.}$ aralığı (°)	1,89; 26,50
Difraktometre / Ölçüm yöntemi	STOE IPDS II/ $\omega$ -tarama
Toplanan yansıma sayısı	26262
Bağımsız yansıma sayısı	6786
Parametre sayısı	442
R; R <sub>w</sub> (I > $\sigma$ (I))	0,04; 0,108
S	1,03
$\Delta\rho_{\min.}; \Delta\rho_{\max.}$ (e/Å <sup>3</sup> )	-0,23; 0,27

**Çizelge 4.24.** [Cu(bba)<sub>2</sub>(phen)] kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları, bağ açıları

Bağ Uzunlukları (Å)			
Cu1-N1	2,01(2)	Cu1-O2	2,54(2)
Cu1-N2	1,99(2)	Cu1-O4	1,92(2)
Cu1-O1	1,96(2)		
Bağ Açıları (°)			
O1-Cu1-N1	94,83(8)	O2-Cu1-N2	116,67(8)
O1-Cu1-N2	172,86(7)	O4-Cu1-N1	171,83(7)
O1-Cu1-O2	56,85(7)	O4-Cu1-N2	93,56(7)
O1-Cu1-O4	90,33(7)	N2-Cu1-N1	82,01(8)
O2-Cu1-O4	96,33(7)	O2-Cu1-N1	91,80(8)

#### 4.2.6.4. [Zn(bba)<sub>2</sub>(phen)] Kompleksi

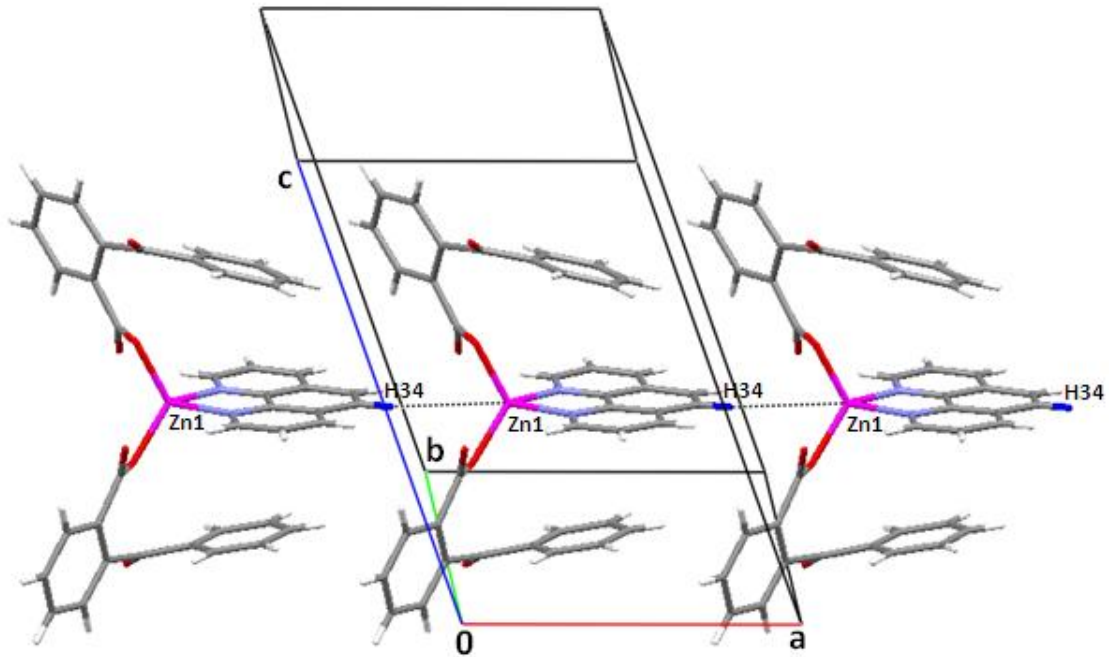
P21/c uzay grubuna sahip olan bis(2-benzoilbenzoato)(1,10-fenantrolin)çinko(II) kompleksinin ORTEP-3 programıyla çizilen molekül yapısı Şekil 4.57’de ve C-H...Zn etkileşimi Şekil 4.58’de gösterilmiştir. Komplekse ait seçilmiş kristalografik veriler Çizelge 4.25’de, bağ uzunlukları ve bağ açıları Çizelge 4.26’da verilmiştir.

**Şekil 4.57.** [Zn(bba)<sub>2</sub>(phen)] kompleksinin %20 olasılıkla çizilen molekül yapısı

[Zn(bba)<sub>2</sub>(phen)] kompleksi, ZnN<sub>2</sub>O<sub>2</sub> çevresine sahip bozulmuş tetrahedral geometriye sahiptir. Komplekste bba ligantları karboksil grubunun oksijen atomu üzerinden tek dişli, phen ligandı halkasındaki azot atomları ile çift dişli olarak Zn(II) iyonuna bağlanmaktadır.

[Zn(bba)<sub>2</sub>(phen)] kompleksinin Zn-N<sub>phen</sub> bağ uzunlukları (2,09(2) ve 2,10(2) Å), literatürde yer alan [Zn(sac)(phen)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)]sac (2,14(2) ve 2,18(3) Å) (Raad ve ark., 2010) ve [Zn(4-mpzdtc)<sub>2</sub>(phen)].H<sub>2</sub>O (2,19(6) Å) (Prakasam ve ark., 2007) komplekslerindeki Zn-N<sub>phen</sub> bağ uzunlukları değerlerinden daha küçük iken; [Zn(PDA)(phen)(H<sub>2</sub>O)] (2,10(3) ve 2,16(3) Å) (Zhou ve ark., 2007) kompleksinin Zn-N<sub>phen</sub> bağ uzunluk değerlerine hemen hemen yakın bulunmuştur. Zn-O<sub>bba</sub> bağ uzunlukları ise sentezlediğimiz komplekste 1,95(2) ve 1,99(2) Å olarak belirlenmiş olup literatürdeki [Zn(bba)<sub>2</sub>(2,2'-bipy)] kompleksin Zn-O<sub>bba</sub> bağ uzunluklarından (1,99(2) ve 2,48(2) Å) (Song ve ark., 2005) daha kısadır.

Ayrıca [Zn(bba)<sub>2</sub>(phen)] kompleksinde Zn(II) iyonu ile komşu phen ligandının C34-H34 atomları arasında a eksenı boyunca uzanan 3,38 Å uzaklığa sahip C-H...Zn etkileşimleri vardır. Bu uzaklığın ilgili atomların van der Waals yarıçapları toplamından (3,45 Å) daha küçük olması C-H...Zn arasında nispeten daha kuvvetli bir etkileşimin olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.58. [Zn(bba)<sub>2</sub>(phen)] kompleksinde C-H...Zn etkileşimi

**Çizelge 4.25.** [Zn(bba)<sub>2</sub>(phen)] kompleksine ait kristalografik veriler

Bileşik	[Zn(bba) <sub>2</sub> (phen)]
Kimyasal formül	C <sub>40</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> Zn
Formül ağırlığı	696,02
Kristal sistemi	monoklinik
Uzay grubu	P21/c
<i>a</i> (Å)	9,4467
<i>b</i> (Å)	26,4889
<i>c</i> (Å)	13,8741
$\alpha$ (°)	90,00
$\beta$ (°)	109,749
$\gamma$ (°)	90,00
Birim hücre hacmi V (Å) <sup>3</sup>	3267,6(6)
Birim hücredeki molekül sayısı (Z)	4
Hesaplanan yoğunluk D <sub>x</sub> (Mg m <sup>-3</sup> )	1,415
Elektron sayısı (F <sub>000</sub> )	1432
Çizgisel soğurma katsayısı $\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	0,804
X-ışını ve dalgaboyu	MoK $\alpha$ , 0,71073
Veri toplama sıcaklığı, T (K)	293
R <sub>int</sub>	0,038
h, k, l aralığı	$h = \pm 11, k = \pm 32, l = \pm 17$
$\theta_{\min.}; \theta_{\max.}$ aralığı (°)	1,54; 26,22
Difraktometre / Ölçüm yöntemi	STOE IPDS II/ $\omega$ -tarama
Toplanan yansıma sayısı	28650
Bağımsız yansıma sayısı	6523
Parametre sayısı	436
R; R <sub>w</sub> (I > $\sigma$ (I))	0,040; 0,101
S	1,05
$\Delta\rho_{\min.}; \Delta\rho_{\max.}$ (e/Å <sup>3</sup> )	-1,26; 0,67

Çizelge 4.26’de verilen [Zn(bba)<sub>2</sub>(phen)] kompleksine ait bağ uzunlukları ve bağ açıları geometrinin bozulmuş tetrahedral geometride olduğunu göstermektedir.

**Çizelge 4.26.** [Zn(bba)<sub>2</sub>(phen)] kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları

<b>Bağ Uzunlukları (Å)</b>			
Zn1-N1	2,10(2)	Zn1-O1	1,99(2)
Zn1-N2	2,09(2)	Zn1-O4	1,95(2)
<b>Bağ Açıları (°)</b>			
O1-Zn1-N1	109,94(7)	O4-Zn1-N1	109,15(7)
O1-Zn1-N2	113,23(7)	O4-Zn1-N2	116,87(8)
O1-Zn1-O4	120,19(7)	N2-Zn1-N1	79,76(8)

#### 4.2.7. Bazı Kompleksler İçin Önerilen Yapılar

##### [M(bba)<sub>2</sub>(phen)] Kompleksi (M: Cd, Hg)

**Şekil 4.59.** [M(bba)<sub>2</sub>(phen)] kompleksinin yapısı (M: Cd, Hg)

Elementel analiz verileri ışığında Cd(II) ve Hg(II) komplekslerinin yapısında iki mol bba ve bir mol phen ligandı barındırdığı belirlenmiştir. Komplekslerin termik analiz çalışmalarında iki mol bba ve bir mol phen ligandına ait kütle kayıpları ve FT-IR spektrumlarında da bu ligantlara ait IR bandlarının gözlenmesi elementel analiz verilerini desteklemektedir. Buna ilaveten komplekslerin termik analiz çalışmalarında akua ligandına ait kütle kaybının gözlenmemesi ve FT-IR spektrumlarında karakteristik (3600 cm<sup>-1</sup>'de O-H gerilme titreşimi) IR bandlarının olmaması da yapıda suyun

bulunmadığını göstermektedir. Ayrıca Cd(II) ve Hg(II) komplekslerinin IR spektrumu detaylı incelendiğinde, bba ligandının asimetric ve simetric COO<sup>-</sup> gerilme titreşimleri arasındaki farkın (sırasıyla 176 ve 183 cm<sup>-1</sup>) yapısı X-ışınları ile aydınlatılan [Hg(bba)<sub>2</sub>(3-pic)<sub>2</sub>] kompleksindeki  $\Delta\nu$  değerine (178 cm<sup>-1</sup>) yakın olması bba ligandının koordinasyonda çift dişli ligant özelliği sergilediğini düşündürmektedir. Phen ligandının da N atomları üzerinden metal iyonlarına çift dişli bağlandığı göz önüne alındığında komplekslerin oktahedral geometriye sahip olduğu ve kapalı formüllerinin [Cd(bba)<sub>2</sub>(phen)] ve [Hg(bba)<sub>2</sub>(phen)] olduğu önerilmektedir.

## 5. SONUÇ VE ÖNERİLER

### 5.1. Sonuçlar

1. Tez kapsamında, 3-pikolin ve 1,10-fenantrolin içeren on iki adet yeni karışık ligantlı metal-2-benzoilbenzoat kompleksi sentezlendi. Elde edilen komplekslerin yapıları elementel analiz, manyetik duyarlılık ölçümleri, UV-Vis., FT-IR, kütle spektroskopisi ve X-ışınları tek kristal çalışmalarıyla aydınlatıldı. Komplekslerin termik davranışları ise eş zamanlı TG, DTG ve DTA teknikleri ile açıklandı.
2. Sentezlenen komplekslerden  $[\text{Cd}(\text{bba})_2(3\text{-pic})_2]$ ,  $[\text{Cd}(\text{bba})_2(\text{phen})]$  ve  $[\text{Hg}(\text{bba})_2(\text{phen})]$  kompleksleri toz olarak elde edildi. Kapalı ve açık formülleri elementel ve termik analiz sonuçları ile IR spektral verilere dayanılarak önerildi.
3. Elementel analiz, X-ışınları ve termik analiz sonuçlarından hareketle 3-pikolin ligandıyla sentezlenen komplekslerin (Zn(II) hariç) M(II)-bba-H<sub>2</sub>O-3-pic stokiyometrisi Co(II) ve Ni(II) için 1:2:2:2; M(II)-bba-3-pic stokiyometrisi Cu(II), Cd(II) ve Hg(II) için 1:2:2; 1,10-fenantrolin ligandıyla sentezlenen komplekslerin ise M(II)-bba-phen stokiyometrisi Cu(II), Zn(II), Cd(II) ve Hg(II) için 1:2:1 olarak bulundu.
4. Kompleksler % 60-90'lık verimlerle elde edildi.
5. Komplekslerin UV-Vis spektrumlarında, UV bölgede 220–300 nm aralığında ligantların (bba, 3-pic, phen)  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişlerine ait pikler ve görünür bölgede 400–900 nm aralığında da metal iyonundan kaynaklanan düşük şiddetli d-d geçişlerine ait pikler görüldü.
6. Manyetik duyarlılık sonuçlarına göre, Co(II), Ni(II) ve Cu(II) komplekslerinin paramanyetik; Zn(II), Cd(II) ve Hg(II) komplekslerinin ise diyamanyetik olduğu belirlendi. Ayrıca Co(II) komplekslerinin yüksek spin kompleksi olduğu bulundu.
7. Sentezlenen komplekslerin suda çözünmedikleri; metanol ve etanolde ise ısıtıldıklarında çözüldükleri belirlendi. Komplekslerin tümü havada kararlı olup, nem çekici özelliği bulunmamaktadır.
8. Metal iyonlarına 3-pikolin ligandının N-atomu üzerinden tek dişli; 2-benzoilbenzoat ligandının ise karboksil grubunun oksijen atomları üzerinden tek ve/veya çift dişli koordine olduğu gözlemlendi.  $[\text{Co}(\text{bba})_2(3\text{-pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ ,  $[\text{Ni}(\text{bba})_2(3\text{-pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  ve  $[\text{Cu}(\text{bba})_2(3\text{-pic})_2]$  komplekslerinin oktahedral;  $[\text{Hg}(\text{bba})_2(3\text{-pic})_2]$  üçgen prizma geometride olduğu görüldü.  $[\text{Zn}_3(\text{bba})_6(3\text{-pic})_2]$  trinükleer kompleksinde ise Zn(II) iyonu etrafında iki farklı düzenlenmenin olduğu; merkezde bulunan Zn<sup>2+</sup> ile gösterilen

metal iyonuna altı tane bba ligandı karboksil grubunun oksijen atomu üzerinden tek dişli bağlandığı ve oktahedral geometrinin oluştuğu belirlendi. Zn1 ile gösterilen metal iyonuna üç tane bba ligandının kalan karboksil oksijen atomlarının koordine olduğu ve iki metal iyonu arasında köprü görevi yaptığı gözlemlendi. 3-pic ligandının da N-atomu üzerinden Zn1 ve Zn1<sup>i</sup> iyonlarına bağlanarak tetrahedral geometriyi oluşturduğu belirlendi.

**9.** Trinükleer  $[Zn_3(bba)_6(3-pic)_2]$  kompleksinde bba farklı bir ligand davranışı sergileyerek iki metal merkezi arasında köprü görevi yapmaktadır. Özellikle bba'nın literatürde yer almayan bu farklı bağlanma şekli dikkate alındığında sentezlediğimiz trinükleer kompleksin bu konu ile ilgili yapılacak yeni araştırmalara belirli bir alt yapı oluşturacağı düşünülmektedir.

**10.** 1,10-fenantrolin ligandı N-atomları üzerinden çift dişli metal iyonlarına koordine olmaktadır. Sentezlenen  $[Co(bba)_2(H_2O)(phen)]$  ve  $[Ni(bba)_2(H_2O)(büt)(phen)]$  komplekslerinin bozulmuş oktahedral;  $[Cu(bba)_2(phen)]$  kompleksinin kare piramit,  $[Zn(bba)_2(phen)]$  kompleksinin bozulmuş tetrahedral geometriye yapıda oluştuğu belirlendi.  $d^7$  yapılı Co(II) kompleksleri tetrahedral veya oktahedral geometriyi tercih edebilmektedirler. Co(II) iyonu kloro, floro gibi zayıf ligantlarla tetrahedral; daha kuvvetli ligantlarla oktahedral geometriyi oluşturmaktadır (Ölmez ve Yılmaz, 2004). Phen kuvvetli ligant olduğu için  $[Co(bba)_2(H_2O)(phen)]$  kompleksi oktahedral geometriyi tercih etmiştir.  $d^9$  yapılı  $[Cu(bba)_2(phen)]$  kompleksinde ise Cu(II) iyonunun kristal alan kararlılık enerjisinin daha büyük olduğu kare piramit geometriyi tercih ettiği görülmektedir.  $d^{10}$  yapılı Zn(II) komplekslerinde olduğu gibi  $[Zn(bba)_2(phen)]$  kompleksi, küresel simetrik yapıya sahip olduğu için oktahedral geometriyi tercih etmesi yapıya ekstrasdan kararlılık vermemektedir. Metal atomu küçük ve ligantlar büyük olduğunda düzgün dörtyüzlü geometriler tercih edilebilir (Atkins and Shriver, 1999).

**11.** Komplekslerin IR çalışmalarında, bba ligandının koordinasyonu ile oluşan asimetrik ve simetrik COO<sup>-</sup> gerilme titreşim pikleri arasındaki farktan yararlanarak bba'nın bağlanma şekli hakkında bilgi edinilmeye çalışılmıştır.

**12.** Komplekslerin termik davranışları kütle spektroskopisi ve eş zamanlı TG, DTG ve DTA teknikleriyle aydınlatıldı. Termik analiz çalışmaları ile, yapısında su ve/veya bütanol bulunan komplekslerin ilk basamağında su ve/veya bütanolün uzaklaştığı belirlendi. Ardından diğer ligantların bozunduğu gözlemlendi. Bu son basamak bazı

komplekslerde peş peşe oluşan bozunmalardan dolayı net olarak ayırt edilememektedir. Son bozunma ürünü olarak metal oksitlerin kaldığı belirlendi. Civa(II) kompleksleri ise tamamen uçucu ürünlere dönüşmüştür.

**13.** Sentezlenen metal(II)-bba-3-pic ve metal(II)-bba-phen komplekslerinin DTG eğrilerindeki bozunma sıcaklıkları ( $DTG_{maks}$  sırasıyla 81-180 °C ve 97-317 °C arasında) esas alındığında phen komplekslerinin termik kararlılıklarının 3-pic komplekslerine nispeten daha fazla olduğu tespit edilmiştir. Bu durum 3-pic ligandının tek dişli, phen ligandının ise çift dişli olarak metal iyonlarına koordine olmasından kaynaklanmaktadır.

## 5.2. Öneriler

1. Kullanılan çözücüler ve ortam koşulları değiştirilerek, tek kristali elde edilemeyen komplekslerin tek kristalleri elde edilerek yapıları tamamen aydınlatılabilir.
2. Literatürde karışık ligantlı metal-bba bileşiklerine çok az rastlanmaktadır. Kullanılan geçiş metallerinin sayısı artırılarak ya da ligantların gerek hacmi, gerekse fonksiyonel grupları değiştirilerek karışık ligantlı metal-bba kompleksleri sentzlenebilir.
3. Metal-bba-3-pic ve metal-bba-phen komplekslerinin floresans özellikleri incelendi ancak sentzlenen komplekslerin floresans özelliğe sahip olmadığı belirlendi. Bba ligandı ile farklı karışık ligantlı metal kompleksleri sentzlenerek floresans özelliğe sahip olup olmadıkları incelenebilir.
4. Elde edilen komplekslerin biyolojik aktiviteleri ve elektrokimyasal davranışları araştırılabilir.

## 6. KAYNAKLAR

- Amirnasr, M., Mahmoudkhani, A.H., Gorji, A., Dehghanpour, S., Bijanzadeh, H.R., 2002.** Cobalt(II), nickel(II) and zinc(II) complexes with bidentate N,N'-bis( $\beta$ -phenylcinnamaldehyde)-1,2-diiminoethane schiff base: synthesis and structures. *Polyhedron*, 21, 2733–2742.
- Atkins, P.W. and Shriver, D.F., 1999.** *Inorganic Chemistry*. Oxford University Press, 181-198, New York.
- Boghaei, D. M., Gharagozlou, M., 2007.** Spectral characterization of novel ternary zinc(II) complexes containing 1,10-phenanthroline and schiff bases derived from amino acids and salicylaldehyde-5-sulfonates. *Spectrochimica Acta*, 67, 944-949.
- Brzyska, W. and Galkowska, B., 1998.** Synthesis, properties and thermal decomposition of Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), And Cd(II) succinates. *Polish Journal of Chemistry*, 72, 498–503.
- Brzyska, W. And Ozga, W., 2000a.** Spectral and thermal studies of rare earth element 3- methylglutarates. *J. Therm. Anal. Cal.*, 60, 123- 130.
- Brzyska, W. and Ozga, W., 2000b.** Spectral and thermal studies of Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) And Cd(II) complexes with 3-methylglutaric Acid. *J. Therm. Anal. Cal.*, 61, 135-142.
- Burnett, M.N., Johnson, C.K., 1996.** ORTEP-III. Report ORNL-6895. OAK Ridge National Laboratory, Tennessee, U.S.A.
- Castillo, O., Luque, A., Roman, P., 2001.** Synthesis, chemical characterization and crystal structure of the (oxalato O,O')bis(1,10-phenanthroline)copper(II) pentahydrate, *Journal of Molecular Structure*, 570, 181-188.
- Czakis-Sulkowska, D., Czyrkowska, A., 2004.** Synthesis, thermal and other studies of 2,4'-bipyridine- dichloroacetato complexes of Mn(II), Co(II), Ni(II) and Cu(II). *J. Therm. Anal. Cal.*, 71, 395-405.
- Deacon, G.B. and Philips, R.J., 1980.** Relationship between the carbon-oxygen stretching frequencies of carboxylate complexes and the type of carboxylate coordination. *Coordination Chemistry Reviews*, 33, 227–250.

- Deegan, C., McCann, M., Devereux, B. C., Egan, D. A., 2007.** In vitro cancer chemotherapeutic activity of 1,10-phenanthroline (phen),  $[\text{Ag}_2(\text{phen})_3(\text{mal})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Cu}(\text{phen})_3(\text{mal})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  and  $[\text{Mn}(\text{phen})_3(\text{mal})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (malH<sub>2</sub> = malonic acid) using human cancer cell. *Cancer Letters*, 247, 224-233.
- Devereux, M., McCann, M., Leon, V., Kelly, R., O Shea, D., McKee, V., 2003.** Synthesis and in vitro anti-microbial activity of manganese (II) complexes of 2,2-dimethylpentanedioic acid and 3,3-dimethylpentanedioic acid: X-ray crystal structure of  $[\text{Mn}(\text{3dmepda})(\text{phen})_2] \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$  (3dmepdaH<sub>2</sub> = 3,3-dimethylpentanedioic acid and (phen = 1,10-phenanthroline). *Polyhedron*, 22, 3187-3194.
- Diop, C. A. K., Toure, A., Diop, L., and Welter, R., 2006.** 2-benzoylbenzoato-κO)triphenyl(triphenylphosphineoxide-κO)tin(IV). *Acta Crystallographica Section E*, 62, 3338-3340.
- Dong, B., Peng, J., Chen, Y., Zhang, P., Tian, A., Chen, J., 2008.** A novel wavelike chain constructed from Wells-Dawson type polyoxoanions and mixed-ligand decorated transition metal complex cation  $[\text{Ni}(\text{phen})(\text{bbi})_2]^{2+}$ . *Journal of Molecular Structure*, 875, 75-79.
- Electroscopic carrier particles having a carboxylic acid surface treatment.**  
<http://www.freepatentsonline.com/4247597.html> (06.06.2008).
- Feyizoğlu (Abdullayev) A., Türkyılmaz M., Altun Ö., 2002.** Karboksilli asitlerin ve karboksilatların sentezi, özellikleri ve uygulama alanları. *T.Ü. Bilimsel Araştırma Dergisi*, 3(1), 39-46.
- Foreman, M. R. St. J., Plater, M. J., Skakle, J. M. S., 2001.** Synthesis and characterisation of polymeric and oligomeric lead(II) carboxylates. *Dalton*, 1897-1903.
- Giovagnini, L., Marzano, C., Bettio, F., Fregona, D., 2005.** Mixed complexes of Pt(II) and Pd(II) with ethylsarcosinedithiocarbamate and 2-/3-pikoline as antitumor agents. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 99, 2139-2150.
- Heren, Z., Paşaoğlu, H., Yıldırım, M. H., Hıra, D., 2009.** trans Bis(2-benzoylbenzoato-κO<sup>1</sup>)bis(ethanol-κO)bis(1-H-imidazole-κN<sup>3</sup>)nickel(II), *Acta Crystallographica Section E*, 65, 907-908.

- Icbudak, H., Heren, Z., Uyanik, A., Odabasoglu, M., 2005.** Decomposition pathway of diaquabis(N,N'-dimethyl-1,2-ethanediamineNi(II) acesulfamate, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 82, 303-306.
- Kaizer, J., Csonka, R., Speier, G., Giorgi, M., Reglier, M., 2005.** Synthesis, structure and catalase-like activity of new dicopper(II) complexes with phenylglyoxylate and benzoate ligands. *Journal of Molecular Catalysis*, 236, 12-17.
- Kubiak, R., Janczak, J., Sledz, M., Bukowska, E., 2007.** Comparative study of beryllium, magnesium and zinc phthalocyaninecomplexes with 4-picoline, *Polyhedron*, 26, 4179-4186.
- Lever, A.B.P., 1984.** *Inorganic Electronic Spectroscopy*. Elsevier, 496 sf, Amsterdam.
- Liu, L., Xu, Z., Lou, Z., Zhang, F., Sun, B., Pei, J., 2006.** Luminescent properties of a novel terbium complex Tb(o-BBA)<sub>3</sub>(phen). *Journal of Rare Earths*, 24, 253-256.
- Liu, L., Lou, Z., Xu, Z., Zhang, F., Sun, B., Pei, J., 2007.** Photoluminescence and elektroluminescence mechanism on a novel complex Eu(o-BBA)<sub>3</sub>(phen). *Journal of Luminescence.*, 122-123, 961-963.
- Nakamoto, K., 1978.** *Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds.*, John Wiley & Sons, Inc., 230-237, New York.
- Ölmez, H. ve Yılmaz, V.T., 2004.** *Anorganik kimya*. Otak Form-Ofset Basım San. Ve Tic. A.Ş., 369, 413 s, Samsun.
- Prakasam, B. A., Ramalingam, K., Bocelli, G., Cantoni, A., 2007.** NMR and fluorensence spectral studies on bisdithiocarbamates of divalent Zn, Cd and their nitrogenous adducts: Single crystal X-ray structure of (1,10-phenantroline)bis(4-metylpiperazinecarbodithioato)zinc(II), *Polyhedron*, 26, 4489-4493.
- Picolines, General.** <http://chemicaland21.com/industrialchem/organic/PICOLINES.htm> (06.06.2008).
- Raad, A. T., Boghaei, D. M. and Khavasi, H. R., 2010.** Saccharin complexes of zinc(II) phenanthroline and 2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline: synthesis and characterization, *Journal of Coordination Chemistry*, 63(2), 273-283.
- Rehakova, M., Jesenak, K., Nagyova, S., Kubinec, R., Cuvanova, S., Fajnor, V.S., 2004.** Thermochemical properties of copper forms of zeolite Zsm5 containing ethylenediamine, *J. Therm. Anal. Cal.*, 76, 139-147.

- Ruiz, P., Ortiz, R., Perello, L., Alzuet, G., Gonzalez-Alvarez, M., Liu-Gonzalez, M., Sanz-Ruiz, F., 2007.** Synthesis, structure and nuclease properties of several binary and ternary complexes of copper(II) with norfloxacin and 1,10-phenanthroline, *Journal of Inorganic Biochemistry*, 101, 831-840.
- Seddigi, Z. S., Banu, A. And Hossain, G. M. G., 2007.** Synthesis and crystal structure of mercury complex of saccharin with pyridine [ $\text{Hg}(\text{sac})_2(\text{py})_2$ ], *The Arabian Journal of Science and Engineering*, 32(2), 181-187.
- Seifert, W. K., Teeter, R. M., 1970.** Identification of polycyclic naphthenic, mono and diaromatic crude oil carbocyclic acids. *Anal. Chem*, 42(2), 180–189.
- Sharma, R. P., Singh, A., Brandao, P., Felix, V., Venugopalan, P., 2008.** Second sphere coordination in anion binding: Synthesis, characterization and X-ray structure of tris(1,10-phenanthroline)cobalt(III) periodate dihydrate, [ $\text{Co}(\text{phen})_3$ ]( $\text{IO}_4$ )<sub>3</sub>.2H<sub>2</sub>O, *Journal of Molecular Structure*, 888, 291-299.
- Sharma, R. P., Singh, A., Saini, A., Venugopalan, P., Molinari, A., 2009.** Controlling the ligating behaviour of biologically important p-hydroxybenzoate towards copper(II) by the use of nitrogen bases: Synthesis, characterization and single crystal X-ray structure determination of [ $\text{trans-Cu}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ ](L1)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O and [ $\text{cis-Cu}(\text{L1})_2(\text{L2})_2$ ] where en = ethylenediamine, L1 = p-hydroxybenzoate, L2 = 3-picoline, *Journal of Molecular Structure*, 923, 78-84.
- Sheldrick, G.M., 1997.** SHELXS-97 and SHELXL-97. Program for crystal structure refinement, University of Göttingen, Germany.
- Singh, N.K., Singh, S.B., Shrivastav, A., Singh, S.M., 2001.** Spectral, magnetic and biological studies of 1,4-dibenzoyl-3-thiosemicarbazide complexes with some first row transition metal ions. *Polyhedron*, 45, 231–235.
- Song, Y., Yan, B., Chen, Z., 2005.** Synthesis and crystal structure of novel luminescent zinc complex of 2-benzoylbenzoic acid. *Journal of Coordination Chemistry*, 58, 1417-1421.
- Stoe & Cie, 2002.** X-AREA (version 1.18) and X-RED32 (version 1.04). Stoe & Cie, Darmstadt, Germany.

- Thati, B., Noble, A., Creaven, B. S., Walsh, M., Kavanagh, K., Egan, D. A., 2007.** Apoptotic cell death: A possible key event in mediating the in vitro anti-proliferative effect of a novel copper(II) complex, [Cu(4-Mecdoa)(phen)<sub>2</sub>] (phen = phenanthroline, 4-Mecdoa = 4-methylcoumarin-6,6-dioxactetate), in human malignant cancer cells. *European Journal of Pharmacology*, 569, 16-28.
- Waksmundzka-Hajnos, M., Bieganska, M. L., and Petruczynik A., 1996.** High-performance liquid chromatographic separation of some 2- and 4-hydroxy derivatives of 2'-benzoylbenzoic acid on florisil and silica gel columns. *Journal of Chromatography*, 730, 195-201.
- Wang, D., Kang, H-X., Zheng, X-Y., 2005.** Crystal structure of bis(1,10-phenanthroline)copper(I) dichlorocuprat, [Cu(C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>][CuCl<sub>2</sub>], *Z. Krystallog. NCS*, 220, 597-598
- Wang, D., Zhu, H., Shan, N., Song, G., and Wang, J., 2006.** Potassium 2-benzoylbenzoate dihydrate, *Acta Crystallographica Section E*, 62, 304-305.
- Wang, X., Chen, F., Chen, L., Chen, J., Jiang, W., Cai, T., Daing, Q., 2007.** Crystal structures and fluorescent properties of two linear trinuclear zinc(II) complexes, *Journal of Molecular Structure*, 842, 75-80.
- Wyrzykowski, D., Styezen, E., Warnke, Z., 2006.** Crystal structure of Co(3-pic)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> and thermal behaviour of new complex, Copy(3-pic)Cl<sub>2</sub>, *Transition Metal Chemistry*, 31, 860-868.
- Yıldırım, M. H., Heren, Z., Paşaoğlu, H., Hıra, D., Büyükgüngör, O., 2009.** Bis(benzimidazole-κN<sup>3</sup>)bis(2-benzoylbenzoato-κO)copper(II), *Acta Crystallog. Section E*, 65, 638-639.
- Yıldız, A., Genç, Ö., Bektaş, S., 1997.** Enstrümantal analiz yöntemleri. Hacettepe Üniversitesi Yayınları, A-64s, Ankara.
- Zhao, P. S., Lu, L. D., Jian, F. F., 2003.** Structure of chloro bis(1,10-phenanthroline)cobalt(II) complex, [Co(phen)<sub>2</sub>(Cl)H<sub>2</sub>O]Cl.2H<sub>2</sub>O. *Journal of the Korean Chemical Society*, 47(4), 335-338.
- Zhou, J., Sun, C., Jin, L., 2007.** Metal dependent assembly and structure of metal 1,4-phenylenediacetate complexes with 1,10-phenanthroline, *Journal of Molecular Structure*, 832, 55-62.

## 7. ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Sema ÇAĞLAR

Doğum Yeri : Samsun

Doğum Tarihi : 29.09.1979

Medeni Hali : Evli

Bildiği Yabancı Dil : İngilizce

### Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise :Tülay Başaran Anadolu Lisesi, 1997.

Lisans :Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi  
Kimya Bölümü, 1998- 2002.

Yüksek Lisans :Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı, 2002 -2005.

Doktora :Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı, 2005 -2010.

### Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl:

Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü,  
Araştırma Görevlisi, 04.01.2007 -2010.

### İletişim Bilgileri:

E-mail: [scaglar@omu.edu.tr](mailto:scaglar@omu.edu.tr), [semacaglar2002@hotmail.com](mailto:semacaglar2002@hotmail.com)