



GİRESUN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ

BENZİMİDAZOL İÇEREN BAZI METAL(II) KROTONAT
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ, SPEKTROSKOPİK, TERMAL VE
YAPISAL ÖZELLİKLERİ

HARUN BOSTAN

TEMMUZ 2016

GİRESUN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ

BENZİMİDAZOL İÇEREN BAZI METAL(II) KROTONAT
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ, SPEKTROSKOPİK, TERMAL VE
YAPISAL ÖZELLİKLERİ

HARUN BOSTAN

TEMMUZ 2016

Fen Bilimleri Enstitü Müdürünün onayı.

Doç. Dr. Mustafa Serkan SOYLU

.... / /

Müdür

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

Prof. Dr. Birsen Şengül OKSAL

Anabilim Dalı Başkanı

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

Yrd. Doç. Dr. Zuhale YOLCU

Danışman

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Birsen Şengül OKSAL

Yrd. Doç. Dr. Zuhale YOLCU

Yrd. Doç. Dr. Serkan GÜNEY

ÖZET

BENZİMİDAZOL İÇEREN BAZI METAL(II) KROTONAT KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ, SPEKTROSKOPİK, TERMAL VE YAPISAL ÖZELLİKLERİ

BOSTAN, Harun

Giresun Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Zuhâl YOLCU

TEMMUZ 2016, 60 sayfa

Bu çalışmada anyonik ligant olarak krotonat (crot) ve nötral ligant olarak benzimidazol (BIm) ligantları kullanılarak $[\text{Co}(\text{crot})_2(\text{BIm})_2]$ (**1**), $[\text{Cu}(\text{crot})_2(\text{BIm})_2]$ (**2**), $[\text{Zn}(\text{crot})_2(\text{BIm})_2]$ (**3**) ve $[\text{Cd}(\text{crot})_2(\text{BIm})_2]$ (**4**) kompleksleri sentezlendi. Komplekslerin bileşimleri elementel analiz ile belirlendi. Spektroskopik (UV-VIS, IR), manyetik ve termal özellikleri incelendi. **1**, **2**, **3** ve **4** komplekslerinin yapıları X-ışını tek kristal kırınım yöntemiyle aydınlatıldı.

Komplekslerin oda sıcaklığında manyetik duyarlılıkları ölçülerek, spin manyetik momentleri hesaplandı. Cu(II) ve Co(II) komplekslerinin paramanyetik olduğu Cd(II) ve Zn(II) komplekslerinin ise diyamanyetik oldukları gözlemlendi.

Komplekslerin termik bozunma davranışları TG, DTG ve DTA teknikleri ile incelendi. Termik analiz verilerinden yola çıkılarak komplekslerin ilk bozunma basamağında benzimidazol ligantlarının daha sonra krotonat ligantlarının ayrıldığı ve son bozunma ürünü olarak tüm komplekslerde metal oksitlerin kaldığı gözlemlendi.

1, 2 ve 4 numaralı komplekslerde krotonat ligantlarının anyonik halde çift dişli olarak, 3 numaralı komplekste ise tek dişli olarak metale koordine olduğu, BIm ligantının ise halka azot atomu üzerinden metale koordine olduğu gözlenmiştir. Merkez atomun koordinasyon geometrisinin (1), (2), ve (4) komplekslerinde bozulmuş oktahedral, (3) kompleksinde ise bozulmuş tetrahedral olduğu tespit edildi.

Anahtar Kelime: Krotonik asit, metal krotonat kompleksleri, doymamış metal karboksilatlar, benzimidazol, X-ışınları tek kristal.

ABSTRACT

SYNTHESIS, SPECTROSCOPIC, THERMAL AND STRUCTURAL PROPERTIES OF BENZIMIDAZOLE CONTAINING SOME METAL(II) CROTONATE COMPLEXES

BOSTAN, Harun

University of Giresun

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry, Master Seminar

Supervisor: Asst. Prof. Dr. Zuhall YOLCU

JULY 2016, 60 pages

In this work, $[\text{Co}(\text{crot})_2(\text{BIm})_2]$ (**1**), $[\text{Cu}(\text{crot})_2(\text{BIm})_2]$ (**2**), $[\text{Zn}(\text{crot})_2(\text{BIm})_2]$ (**3**) and $[\text{Cd}(\text{crot})_2(\text{BIm})_2]$ (**4**) complexes were synthesized by using crotonate as anionic ligand and benzimidazole (BIm) as neutral ligand. Composition of these complexes were determined by elemental analysis. Spectroscopic (IR and UV-Vis.), magnetic and thermal properties of complexes were investigated. **1**, **2**, **3** and **4** complexes were characterized by X-ray single crystal diffraction method.

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

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

In the **1**, **2**, and **4** complexes, the crotonate acted as dianionic bidentate ligand bonded to the metals and in the **3** complex dentate ligand bonded to the metals, BIm ligand bonded to the metals via its ring nitrogen atoms. Coordination geometry of central atoms in the **(1)**, **(2)**, and **(4)** complexes were distorted octahedral, in the **(3)** complex was distorted tetrahedral.

Key Words: Crotonic acid, metal crotonate complexes, unsaturated metal carboxylates, benzimidazole, X-ray single crystal.

TEŞEKKÜR

Lisansüstü eğitimim süresince bilimsel çalışma yöntemi ve disiplini ile örnek olan, bilgi ve tecrübeleriyle beni yönlendiren, çalışma azim ve kararlılığı veren değerli danışman hocam, Sayın Yrd. Doç. Dr. Zuhale YOLCU'ya sonsuz sevgi ve saygılarımı sunarım.

Yüksek lisans eğitimine başlamamda bana öncülük eden, bunun yanında kendisini her konuda örnek edindiğim Prof. Dr. Murat TAŞ'a çok teşekkür ederim.

Kristallerin X-ışınları tek kristal yöntemi ile yapılarının aydınlatılmasında, kristal verilerinin değerlendirilmesinde, çözümünde ve yorumlanmasında yardımcı olan Dr. Onur ŞAHİN'e, UV-VIS Spektrumlarının çekimine katkıda bulunan Sayın Uzm. Elif EREN APAYDIN'a ve IR Spektrumlarının çekilmesinde katkıda bulunan Sayın Yrd. Doç. Dr. Ferdi AKMAN'a ve Yrd. Doç. Dr. Mustafa R. KAÇAL'a teşekkürlerimi sunuyorum.

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

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

Laboratuvar çalışmalarım ve tez aşamamın tamamında benden yardımlarını esirgemeyen çok değerli çalışma arkadaşlarım Meryem ÇITLAKOĞLU, Sinem YURTCAN ve Hale TOPAL'a çok teşekkür ederim.

Benimle her zaman gurur duyan, maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen, başaracağım inancıyla beni bu zamanlara getiren, sevgileri hiç bitmeyen canım annem, babam ve kardeşime ne kadar teşekkür etsem azdır.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	I
ABSTRACT.....	III
TEŞEKKÜR.....	V
İÇİNDEKİLER	VI
TABLolar DİZİNİ	VIII
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	IX
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	XI
1. GİRİŞ	1
1.1. Krotonik Asit ve Özellikleri.....	5
1.2. Krotonik Asitin Ligant Olarak Davranış Modları	7
1.3. Literatürdeki Bazı Krotonik Asit Kompleksleri.....	8
1.4. Benimidazol Ligantı	20
2. MATERYAL VE METOT	22
2.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler	22
2.2. Kullanılan Cihazlar ve Programlar.....	22
2.3. Komplekslerin Sentezi	24
2.3.1. [Co(crot) ₂ (BIm) ₂] Kompleksinin Hazırlanması	24
2.3.2. [Cu(crot) ₂ (BIm) ₂] Kompleksinin Hazırlanması	24
2.3.3. [Zn(crot) ₂ (BIm) ₂] Kompleksinin Hazırlanması	25
2.3.4. [Cd(crot) ₂ (BIm) ₂] Kompleksinin Hazırlanması	25
3. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	26
3.1. Elementel Analiz Çalışmaları	26
3.2. Manyetik Moment Ölçümleri.....	27
3.3. UV-VIS Çalışmaları.....	28
3.4. IR Spektroskopisi Çalışmaları.....	30
3.5. Termik Analiz Çalışmaları.....	37
3.5.1. [Co(crot) ₂ (BIm) ₂] Kompleksi.....	37
3.5.2. [Cu(crot) ₂ (BIm) ₂] Kompleksi.....	38
3.5.3. [Zn(crot) ₂ (BIm) ₂] Kompleksi.....	39
3.5.4. [Cd(crot) ₂ (BIm) ₂] Kompleksi.....	40

3.6. X-Işınları Tek Kristal Çalışmaları.....	42
3.6.1. [Co(crot) ₂ (BIm) ₂] kompleksi	43
3.6.2. [Cu(crot) ₂ (BIm) ₂] kompleksi	45
3.6.3. [Zn(crot) ₂ (BIm) ₂] kompleksi.....	47
3.6.4. [Cd(crot) ₂ (BIm) ₂] kompleksi	49
4. SONUÇ	51
KAYNAKLAR	53
ÖZGEÇMİŞ	60



TABLÖLAR DİZİNİ

Tablo 1.1 Krotonik asitin fiziksel özellikleri.....	5
Tablo 1.2 Benimidazol ligantının özellikleri [48]	20
Tablo 3.1 Komplekslerin elementel analiz verileri	26
Tablo 3.2 Komplekslerin manyetik moment verileri	27
Tablo 3.3 Komplekslerin UV-Vis verileri.....	28
Tablo 3.4 Ligantların ve komplekslerin IR spektrum verileri.....	32
Tablo 3.5 Komplekslerin TG ve DTA eğrilerinden elde edilen termooanalitik veriler	41
Tablo 3.6 Komplekslere ait kristal veri yapısı ve arıtma parametreleri	42
Tablo 3.7 [Co(crot) ₂ (BIm) ₂] kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları(Å) ve açıları(°) ve hidrojen bağları.....	44
Tablo 3.8 [Cu(crot) ₂ (BIm) ₂] kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları(Å) ve açıları(°) ve hidrojen bağları.....	46
Tablo 3.9 [Zn(crot) ₂ (BIm) ₂] kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları(Å) ve açıları(°) ve hidrojen bağları.....	48
Tablo 3.10 [Cd(crot) ₂ (BIm) ₂] kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları(Å) ve açıları(°) ve hidrojen bağları.....	50

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1	Karboksilat anyonlarının ligant olarak davranış modları	3
Şekil 1.2	Doymamış karboksilli asit örnekleri.....	4
Şekil 1.3	Krotonik asit	5
Şekil 1.4	Krotonik asitin sentezi	6
Şekil 1.5	Krotonik asitin ligant olarak davranış modları	7
Şekil 1.6	$[Pb_2(\mu_3-O,O'crot)_2(crot)_2]$ kompleksinin moleküler yapısı	8
Şekil 1.7	$[MnZn_2(crot)_6Q_2]$ kompleksinin moleküler yapısı	9
Şekil 1.8	$[Cu(crot)_2(im)_2(H_2O)]$ kompleksinin yapısı	9
Şekil 1.9	$[C_9H_7NH][ZnSm(crot)_3-(C_9H_7N)(NO_3)_3] H_2O$ kompleksinin yapısı	10
Şekil 1.10	$[Zn_2Yb_2(crot)_8(C_9H_7N)_2(NO_3)_2]$ kompleksinin moleküler yapısı.....	11
Şekil 1.11	$[\{ Eu_3(MeCH=CHCO_2)_9(H_2O)_4 \} \cdot H_2O \cdot EtOH]_n$ kompleksinin molekül yapısı	11
Şekil 1.12	$[\{ Eu_3(MeCH=CHCO_2)_9(H_2O)_4 \} \cdot H_2O \cdot EtOH]_n$ kompleksinin polimer yapısı	12
Şekil 1.13	$[\{ Tb(MeCH=CHCO_2)_3(H_2O) \} \cdot MeCH=CHCO_2H]_n$ kompleksinin moleküler yapısı	12
Şekil 1.14	$[\{ Tb(MeCH=CHCO_2)_3(H_2O) \} \cdot MeCH=CHCO_2H]_n$ kompleksinin polimerik yapısı.....	13
Şekil 1.15	$[Eu_2(MeCH=CHCO_2)_6(phen)_2] \cdot 2H_2O$ kompleksinin moleküler yapısı	13
Şekil 1.16	$[Y(crot)_3(phen)]_2 \cdot 2H_2O$ kompleksinin moleküler yapısı	14
Şekil 1.17	$[Y(crot)_3(mphen)]_2 \cdot 2H_2O$ kompleksinin moleküler yapısı	14
Şekil 1.18	$[Y(crot)_3(aq)_2]_2 \cdot 4(bpa)$ kompleksinin moleküler yapısı	15
Şekil 1.19	$[Gd_2(crot)_6(H_2O)_4] \cdot 4(bpa)$ kompleksinin moleküler yapısı	15
Şekil 1.20	$[Ho_2(crot)_7]_n \cdot (Hbpa)$ kompleksinin moleküler yapısı	16
Şekil 1.21	$[Gd_2(crot)_6(bipy)_2]$ kompleksinin moleküler yapısı.....	16
Şekil 1.22	$[Nd_2(crot)_6(H_2O)_3]_n$ kompleksinin moleküler yapısı.....	17
Şekil 1.23	$[Ln(crot)_3(H_2O)(bpy)_{1/2}]_2$ kompleksinin moleküler yapısı	17
Şekil 1.24	$[Cu_4(pb)_4(crot)_4(MeOH)_2] \cdot 2MeOH$ kompleksinin moleküler yapısı.....	18
Şekil 1.25	$[Cu_4(pb)_4(crot)_4(MeOH)_2] \cdot 2MeOH$ kompleksinin polimerik yapısı	18
Şekil 1.26	$[La(C_4H_5O_2)_3(H_2O)_2] \cdot C_5H_5N_5 \cdot H_2O$ kompleksinin moleküler yapısı ...	19

Şekil 1.27 $\{[La(C_4H_5O_2)_3(H_2O)_2] \cdot C_5H_5N_5 \cdot H_2O\}_n$ kompleksinin polimerik yapısı....	19
Şekil 3.1 $[Co(crot)_2(BIm)_2]$ kompleksinin UV-VIS spektrumu	29
Şekil 3.3 $[Cd(crot)_2(BIm)_2]$ kompleksinin UV-VIS spektrumu	30
Şekil 3.4 Krotonik asitin IR spektrumu [60].....	31
Şekil 3.5 $[Co(crot)_2(BIm)_2]$ kompleksinin IR spektrumu	33
Şekil 3.7 $[Zn(crot)_2(BIm)_2]$ kompleksinin IR spektrumu	35
Şekil 3.8 $[Cd(crot)_2(BIm)_2]$ kompleksinin IR spektrumu	36
Şekil 3.9 $[Co(crot)_2(BIm)_2]$ kompleksinin termik analiz eğrileri	37
Şekil 3.10 $[Cu(crot)_2(BIm)_2]$ kompleksinin termik analiz eğrileri	38
Şekil 3.11 $[Zn(crot)_2(BIm)_2]$ kompleksinin termik analiz eğrileri.....	39
Şekil 3.12 $[Cd(crot)_2(BIm)_2]$ kompleksinin termik analiz eğrileri	40
Şekil 3.13 $[Co(crot)_2(BIm)_2]$ kompleksinin moleküler yapısı	43
Şekil 3.14 $[Co(crot)_2(BIm)_2]$ kompleksinde N-H...O hidrojen bağlarının $R_3^3(18)$ halka oluşumu	44
Şekil 3.15 $[Cu(crot)_2(BIm)_2]$ kompleksinin moleküler yapısı [(i) 1-x, -y, 1-z].....	45
Şekil 3.16 $[Cu(crot)_2(BIm)_2]$ kompleksinde N-H...O hidrojen bağlarının $R_2^2(12)$ halka oluşumu	46
Şekil 3.17 $[Zn(crot)_2(BIm)_2]$ kompleksinin moleküler yapısı	47
Şekil 3.18 $[Zn(crot)_2(BIm)_2]$ kompleksinde N-H...O hidrojen bağlarının $R_3^3(22)$ halka oluşumu	48
Şekil 3.19 $[Cd(crot)_2(BIm)_2]$ kompleksinin moleküler yapısı	49
Şekil 3.20 $[Cd(crot)_2(BIm)_2]$ kompleksinde N-H...O hidrojen bağlarının $R_3^3(18)$ halka oluşumu	50

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

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

Kisaltmalar	Açıklama
BIm	Benzimidazol
BM	Bohr magnetonu
Crot	Krotonat ligantı
DTA	Diferansiyel termik analiz
DTG	Türevsel termogravimetri
E.N.	Erime noktası
IR	Kızılötesi spektroskopisi
K.N.	Kaynama noktası
MA	Molekül ağırlığı
TA	Termik Analiz
TG	Termogravimetri
UV-Vis	Mor ötesi görünür bölge spektroskopisi

1. GİRİŞ

Ligant adı verilen nötral molekül, anyon ya da katyonların metal atomuna (ya da iyonuna) koordine kovalent bağlar ile bağlanması sonucu oluşan, yapısını hem kristal hem de çözelti fazında muhafaza eden bileşiklere kompleks bileşik veya koordinasyon bileşiği adı verilir. Metal ile koordine kovalent bağ oluşturmak üzere ligantlar, metal atom ya da iyonlarına elektron çifti sunarlar. Ligantların bir Lewis bazı olarak, metal iyonlarının ise ligantın sunduğu elektron çiftini alarak birer Lewis asidi gibi davrandıkları dikkate alınırsa kompleks bileşiklerinin oluşum tepkimesi birer Lewis asit baz tepkimesi olarak düşünülebilir [1].

Koordinasyon bileşiklerinin yapısında bulunan ligantlar, tek atomlu nötral veya iyonik türler olabileceği gibi en az iki atom içeren nötral ya da iyonik gruplar da olabilirler.

Koordinasyon bileşiklerinin yapısı konusundaki en önemli sistemli çalışmalar S. M. Jorgensen ve Alfred Werner (1893) tarafından 19. yüzyılın sonlarında gerçekleştirilmiştir. Koordinasyon kimyası üzerine yaptığı çalışmalarından dolayı Werner'e 1913 yılında Nobel ödülü verilmiştir. 1927 yılında Sidgwick, geçiş metallerinin kararlı soygaz elektron dizilimine ulaşmak amacıyla koordinasyon bileşikleri oluşturdıklarını kabul etmiş ve etkin atom numarası (EAN) kuralını önermiştir. Ardından 1931 yılında Linus Pauling, Lewis bazı rolü oynayan farklı sayıdaki ligantların merkez atomun boş ve uygun enerjili orbitallerine elektron vermesi sonucu koordine kovalent bağ oluştuğunu varsayarak Değerlik Bağ Teorisi'ni (DBT) önermiştir. Böylece koordinasyon bileşiklerinin yapıları aydınlatılmaya çalışılmıştır. 1929 yılında H. Bethe ve 1932 yılında J. H. Van Vleck tarafından önerilen metal-ligant arasındaki elektrostatik etkileşimi temel alan Kristal Alan Teorisinin (KAT) kompleks bileşiklerin yapı ve özelliklerini açıklamak üzere 1950 yılından sonra kullanılmaya başlanmasıyla koordinasyon kimyasının gelişimi hız kazanmıştır. Günümüzde metal veya ligantların tamamının yüksüz olduğu kararlı komplekslerin oluşumu gibi kompleks bileşiklerin özelliklerini açıklamak üzere EAN, DBT ve KAT'dan daha kapsamlı olan Molekül Orbital Teorisi (MOT) kullanılmaktadır [2,3].

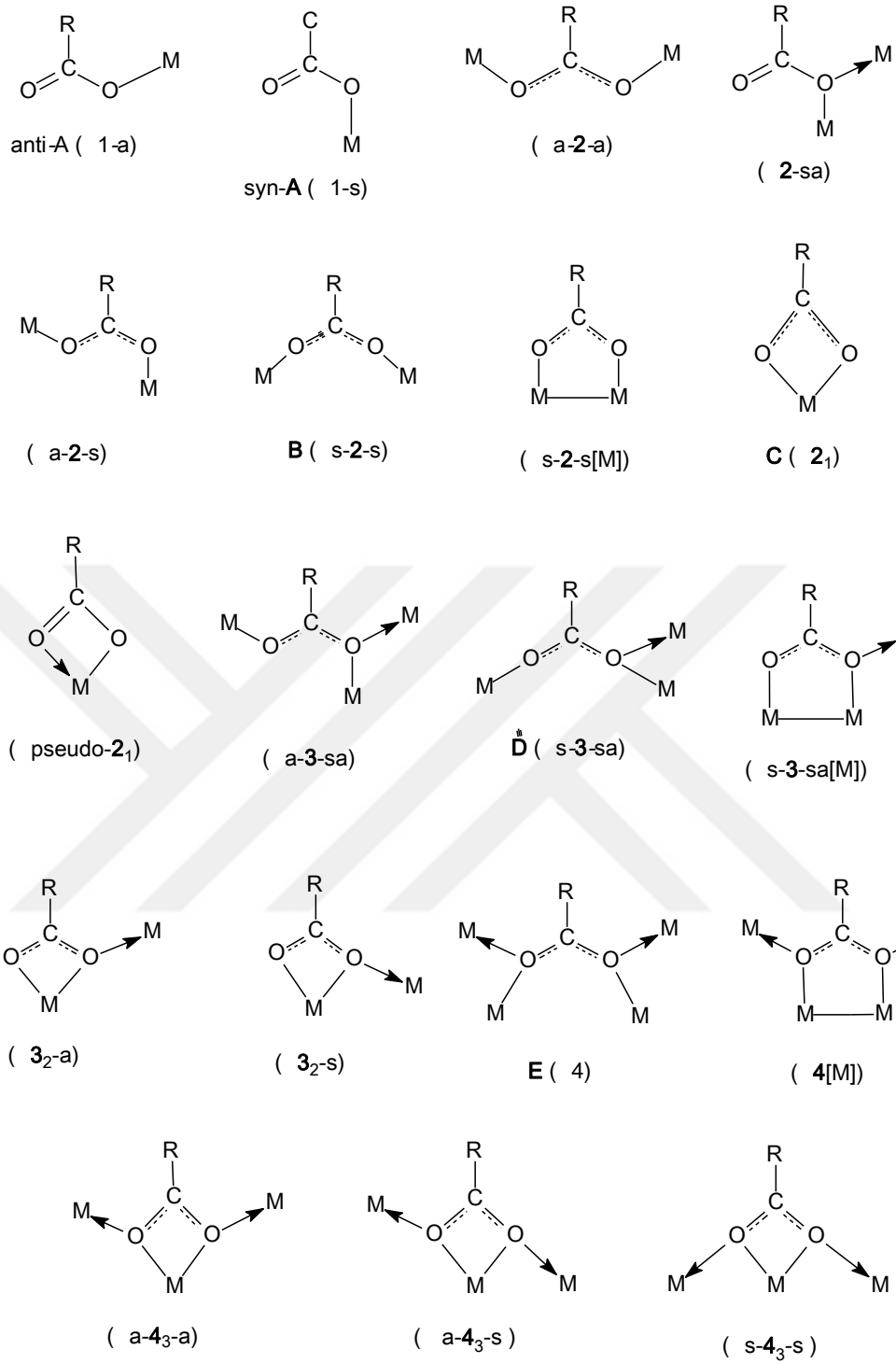
Bitkilerin yapısında bulunan klorofil, kana rengini veren ve hücrelere oksijen taşıyıp karbondioksitin uzaklaştırılmasından sorumlu olan hemoglobin bilinen en yaygın koordinasyon bileşikleridir [4].

Kristal mühendisliği, elektrostatik kuvvetler, hidrojen bağı, katyon $\cdots\pi$, C-H $\cdots\pi$, ve $\pi\cdots\pi$ etkileşimleri gibi çoklu etkileşimleri kullanır ve araştırmaları sürekli gelişen büyüyen bir alandır [5]. Çok bileşenli kristaller sadece ilgi çekici yapısal şekilleri nedeniyle değil kullanışlı özellikleri ve fonksiyonel materyaller gibi umut verici uygulamaları nedeniyle son yıllarda önemli derecede ilgi görmektedir [6-12].

Karboksilli asitler, COOH grubu üzerinden güçlü ve direkt hidrojen bağı oluşturma yetenekleri nedeniyle kristal mühendisliğinde sıklıkla kullanılır [13-15]. COOH grubu dışında OH, C=O, NO₂ ve fenil grupları gibi fonksiyonel gruplar kovalent olmayan etkileşimler sayesinde organik katı oluşturulmasında tercih edilen gruplardır [16-21].

Karboksilat ligantı içeren metal kompleksler ilgi çekici bir araştırma alanı oluşturmıştır. Çünkü karboksilat grubu farklı koordinasyon modları göstermekte ve metal katyonlarına karşı özdeş olmayan bağlar sergilemektedir [22,23]. Bu nedenle, metal karboksilat yapısı organik ligantların varlığında farklı yapılar sergilemektedir. Genel olarak karboksilat grubu içeren metal kompleksler azot verici ligantlar ile çok kararlıdır ve bu kararlılık karboksilik asitin niteliğine, sterik faktöre ve organik ligantın koordinasyon doğasıyla ilgilidir. Metal karboksilat kompleksleri, biyolojik aktiviteleri ve manyetik özelliklerinden dolayı biyoloji ve manyetik yapı çalışmalarının özel ilgi alanını oluşturmaktadır [24, 25].

Metal iyonlarına bağlı olarak karboksilat anyonları, çeşitli koordinasyonlar ile 1, 2, 3 ve 4 dişli ligantlar gibi davranabilirler. Örneğin geçiş metallerinin monobazik karboksilatları için karboksilat grubunun metale bağlanmasının 19 farklı modu vardır. Karboksilat grubunun, metalle koordinasyonunun çok yaygın olan 5 modunda (Şekil 1.1). COO⁻ grubu, tek dişli ligant, çift dişli köprü ligant, çift dişli şelat ligant, üç dişli ligant ve dört dişli ligant gibi davranır [26].

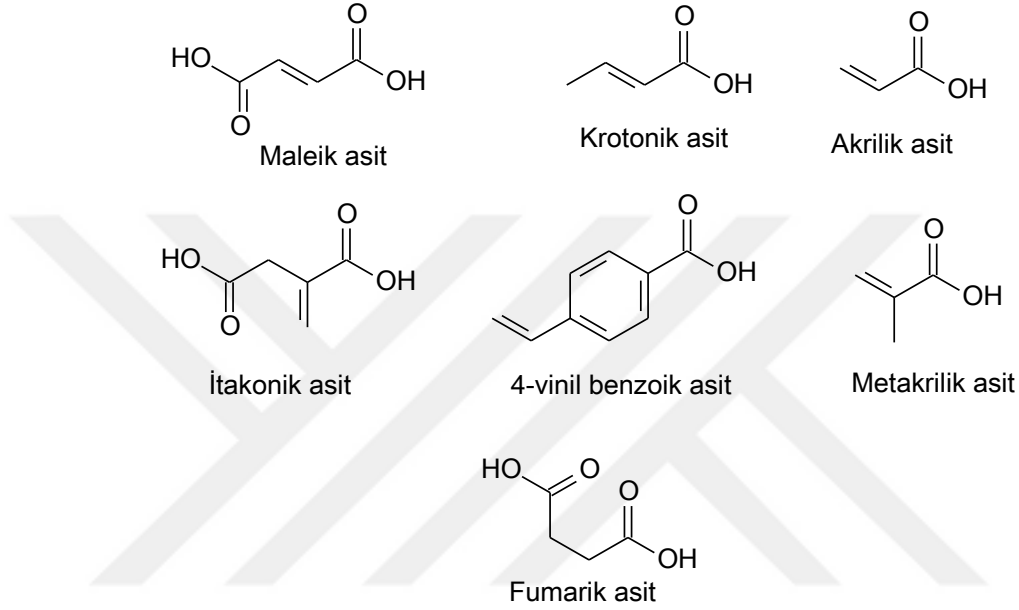


Şekil 1.1 Karboksilat anyonlarının ligant olarak davranış modları

Metal karboksilatlar, birçok doğal nesnenin yapısında bulunur ve insan aktivitelerinin çeşitli alanlarında geniş kullanım alanı bulur. Metalloproteinler ve diğer biyomoleküllerin bileşenleri olan metal karboksilatlar, canlı organizmalarda

önemli biyokimyasal işlevleri gerçekleştirir, ayrıca hücre içi ve dışı yapıların etkileşiminin, antikor ve birçok enzimin davranışlarının spesifik özelliklerini belirler [27,28].

Birçok metal karboksilat türevleri arasında, doymamış karboksilli asitlerin tuzları özel bir yer tutar (akrilik, metakrilik, krotonik, oleik, fumarik, maleik, etilen dikarboksilik, vinil benzoik asit vb.).

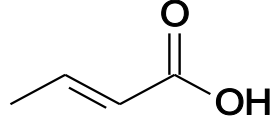


Şekil 1.2 Doymamış karboksilli asit örnekleri

Bakır ve kobalt biyolojik sistemlerde önemli bir iz elementtir. Cu(II) ve Co(II) ayrıca stereokimyasal esneklikleri sayesinde koordinasyon geometrisinde geniş bir alana sahiptir [29]. Çinko karboksilatlar biyokimyasal sistemlerde katalitik ve materyal kimyasındaki rolleri sebebiyle büyük ilgi görürler [30-32]. Cd(II) d^{10} orbital yapısıyla geniş simetri ve koordinasyon sayısını mümkün kılar [33-35].

Bu çalışmada doymamış bir karboksilli asit olan krotonik asitin, Co(II), Cu(II), Zn(II) ve Cd(II) metal tuzları ile elde edilmiş olan benzimidazol ligantlı metal(II) krotonat komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonu amaç edinilmiştir.

1.1. Krotonik Asit ve Özellikleri



Şekil 1.3 Krotonik asit

Krotonik asit (Şekil 1.3), IUPAC adı (*E*)-2-bütenoik asit, diğer adı ise beta-metakrilik asit olan kısa zincirli doymamış bir karboksilli asittir [36]. Krotonik asit, 2-bütenoik asitin iki stereoizomerik formunun trans izomeridir. Cis-2-Butenoik asit izokrotonik asit olarak adlandırılır. Ticari krotonik asit keskin ve boğucu kokusuyla sarımsı beyaz bir katıdır. İzokrotonik asit ise renksiz bir sıvıdır.

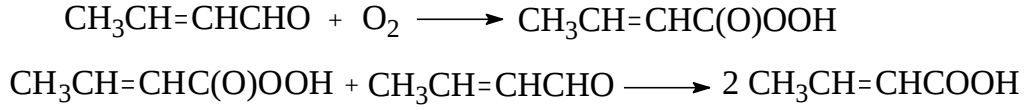
Krotonik asit doğal olarak ham odunun destilasyonundan ve süngerlerden elde edilir. Çeşitli böceklerin savunma maddelerinin bileşiminde ya da salgılarında bulunur.

Tablo 1.1 Krotonik asitin fiziksel özellikleri

Molekül Formülü	C ₄ H ₆ O ₂
Atom Ağırlığı	86,09 g mol ⁻¹
Görünümü	Sarımsı beyaz katı
Yoğunluğu	1,018 g/cm ³
Kırılma İndisi n_D	1,4228 (80 °C)
Kaynama Noktası	189 ° C
Erime Noktası	72 ° C
Buhar Basıncı	24 Pa (20°C), 880 Pa (70°C)
Sudaki Çözünürlüğü (g/kg)	41,5(0 °C), 94 (25 °C), 656 (40 °C), 1260(42 °C)
Parlama Noktası	88 °C
Asitlik (pK_a)	4,817 (25 °C)

Krotonik asit monoklinik sistemde beyaz çubuklar veya prizmalar halinde kristallenir. 25 °C deki çözünürlüğü (ağırlıkça); suda %9,4; etanolde %52; asetonda %53; etil asetatta %72; toluende %37 dir. Sulu çözeltisi zayıf asit gibi davranış gösterir. Krotonik asit ve suyun azeotrop karışımı (%96,86) 99,7 °C de kaynar.

Krotonik asit endüstriyel ölçekte krotonaldehitin oksidasyonu ile hazırlanır. Peroksokrotonik asit ara ürün olarak oluşur ve sonuçta 2 mol krotonik asit elde edilir.



Şekil 1.4 Krotonik asitin sentezi

Bu reaksiyon düşük basınç (1-5 bar) ve 20–45°C sıcaklıkta yürütülür. Yüksek sıcaklık oksidatif ayrışmaya neden olur. Mangan, kobalt, bakır veya talyum tuzları gibi katalizörler kimyasal reaksiyonu istenilen düzeyde hızlandırır. İstenmeyen perokso bileşiklerinin oluşumu önlenir. İzokrotonik asit sonuç ürününden kristallendirilerek ayrıştırılır. %99,9 saflıkta elde edilir.

Krotonik asit genellikle polietilen paketlerde veya polietilen kaplı bidonlarda kese kâğıdı ile nakledilir. Polimerizasyonu ya da güçlü ekzotermik reaksiyonları önlemek amacıyla bazlardan, oksidantlardan ve indirgen ajanlardan kaçınılarak karanlık ortamda muhafaza edilmelidir.

Krotonik asitin ana kullanımı farklı tür komonomerlerin sentezidir. Özellikle krotonik asit-vinil asetat kopolimerleri önemlidir. Krotonik asit kopolimerleri geniş kullanım alanına sahiptir: Boya ve kumaş, tutkal, sıcak yapıştırma, kağıt ve tekstil kaplama, patlayıcılar için bağlayıcı olarak, seramik eşyalarda, tarım ilaçları, sondaj katkı maddeleri.

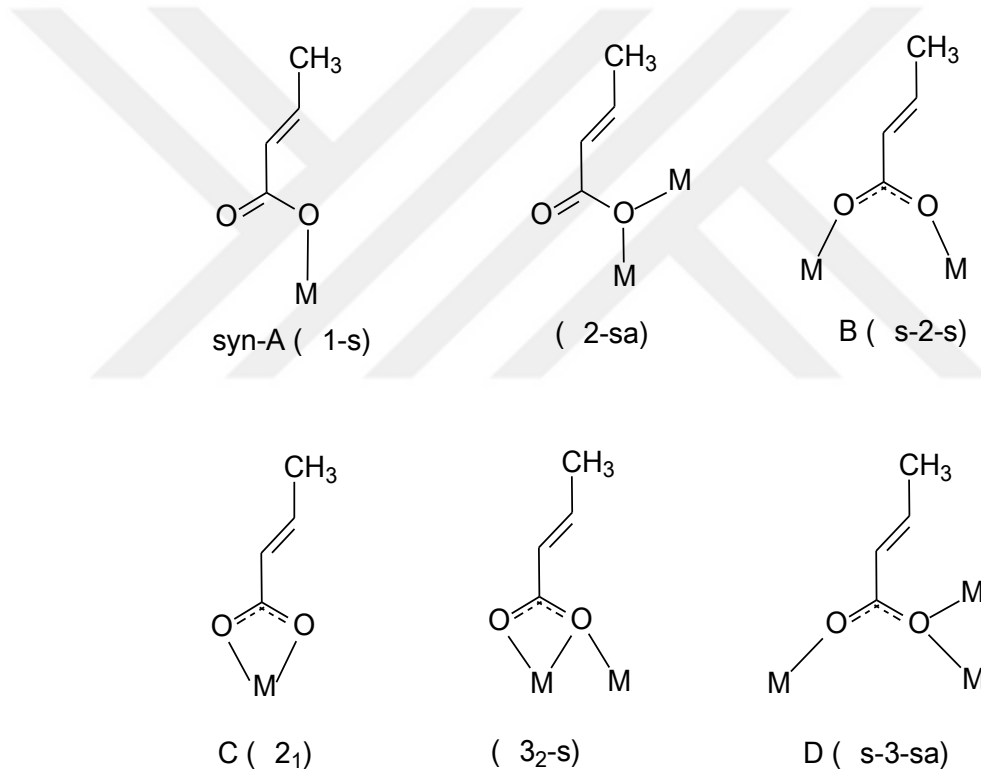
Krotonik asit antimikrobiyal özelliğe sahiptir ve esterleri deodorantlarda, UV adsorban olarak kullanılır. Krotonik asitin yağlı alkol esterleri deri endüstrisinde, doğal asitler motor yakıtlarında, metal yüzeylerin oyma işlemlerinde, elektrokimyasal metal çökeltme işlemlerinde ve PVC ısı stabilizasyonunda kullanılır. Çeşitli tarım kimyasallarında ve eczacılıkta kullanılan ilaçlarda krotonik asit ve onun anhidrit veya klorürleri kullanılmaktadır.

Krotonik asit gözlerde (ağrı ve bulanık görme), ciltte (deri yanıklarına), solunum sisteminde (yanma hissine, öksürük, baş ağrısı, bulantı, boğaz ağrısı ve

nefes darlığı) ve yutulması halinde kusma, yanma hissi, boğaz ağrısı, ishal gibi sağlık problemlerine sebebiyet verir [37].

1.2. Krotonik Asitin Ligant Olarak Davranış Modları

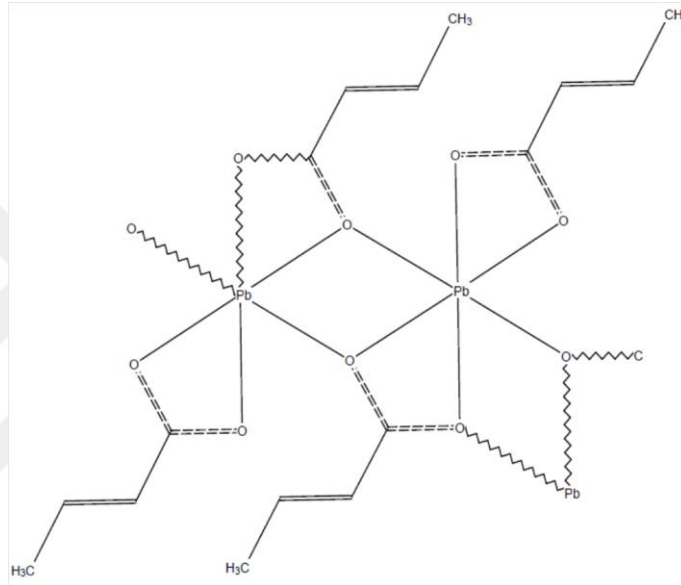
Krotonik asit farklı koordinasyon bağlanma modlarına sahip olması nedeniyle çeşitli mimarilerde koordinasyon bileşiklerinin sentezinde kullanılabilir. Literatür incelendiğinde krotonik asit kullanılarak sentezlenen metal komplekslerinde krotonat ligantı, tek dişli, tek dişli köprü, çift dişli şelat, çift dişli köprü, üç dişli köprü olarak metal merkezlerine koordine olmaktadır [38-47].



Şekil 1.5 Krotonik asitin ligant olarak davranış modları

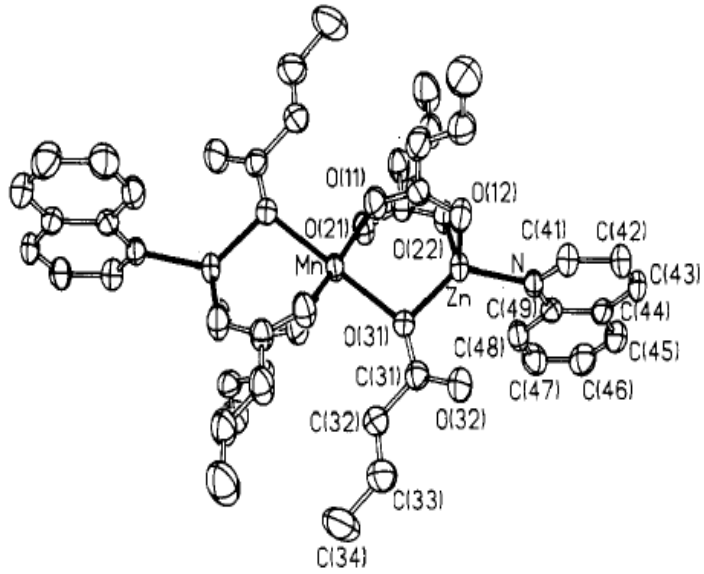
1.3. Literatürdeki Bazı Krotonik Asit Kompleksleri

Krotonik asitle William Clegg ve çalışma arkadaşları tarafından 1986 yılında $[\text{Pb}_2(\mu_3\text{-O},\text{O}'\text{crot})_2(\text{crot})_2]$ kompleksi sentezlenmiştir. Bu komplekste bir krotonat ligantı iki oksijeniyle kurşun atomuna bağlanırken diğer krotonat ise iki kurşun atomu arasında üç dişli köprü konumundadır. Yapı polimerik zincir şeklinde devam etmektedir [38].



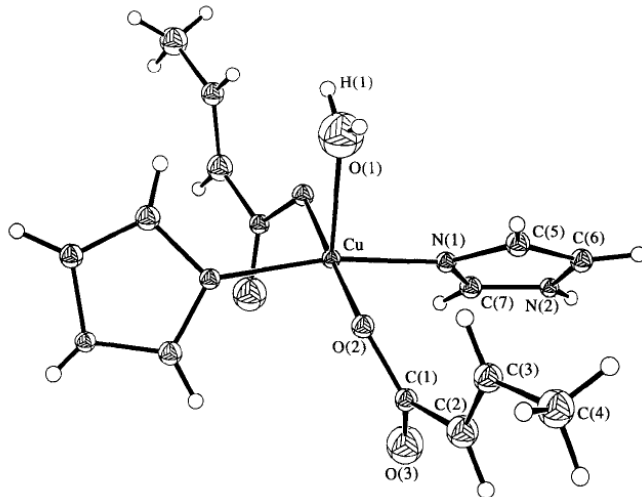
Şekil 1.6 $[\text{Pb}_2(\mu_3\text{-O},\text{O}'\text{crot})_2(\text{crot})_2]$ kompleksinin moleküler yapısı

$[\text{MnZn}_2(\text{crot})_6\text{Q}_2]$ Kompleksinde üç çekirdekli bir yapı oluşturulmuştur. İki krotonat ligantı mangan ve çinko atomları arasında köprü konumundadır. Bir krotonat ise bir oksijeniyle iki metali birbirine bağlamıştır. Ayrıca quinolin bileşiği yapıya azot atomu üzerinden koordine olmuştur [39].



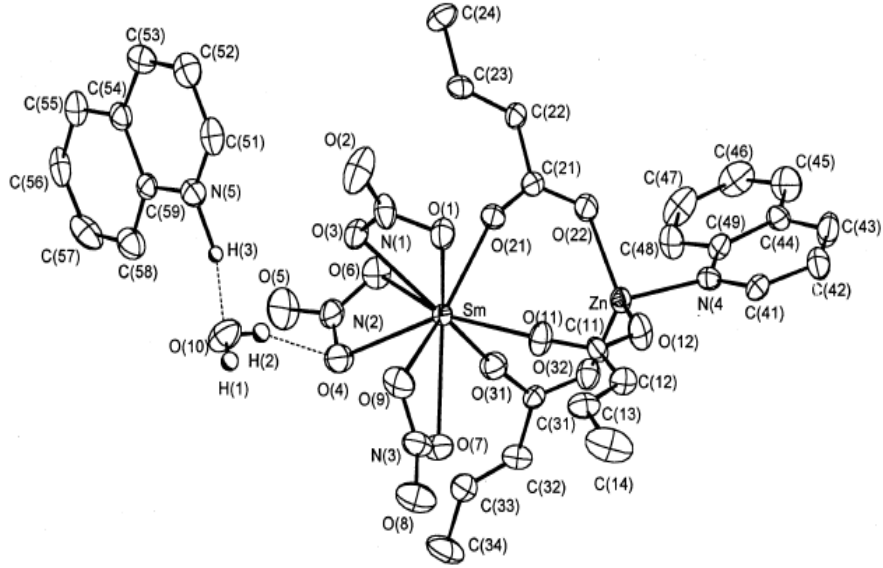
Şekil 1.7 $[\text{MnZn}_2(\text{crot})_6\text{Q}_2]$ kompleksinin moleküler yapısı

$[\text{Cu}(\text{crot})_2(\text{im})_2(\text{H}_2\text{O})]$ Kompleksinde bakır atomu su molekülüyle birlikte simetri eksenine paralel olarak yerleşmiştir. $\text{CuN}_2\text{O}_2\text{O}$ yapısına katılan bakır atomu bozulmuş bir kare-piramidal yapıdadır. Koordinasyon yapısı karboksilat gruplarından gelen oksijenler ve imidazol gruplarından gelen azot atomlarıyla tamamlanmıştır. İmidazol grupları trans pozisyonunda, karboksilat grupları ise tek dişli ligant olarak bulunmaktadır [40].



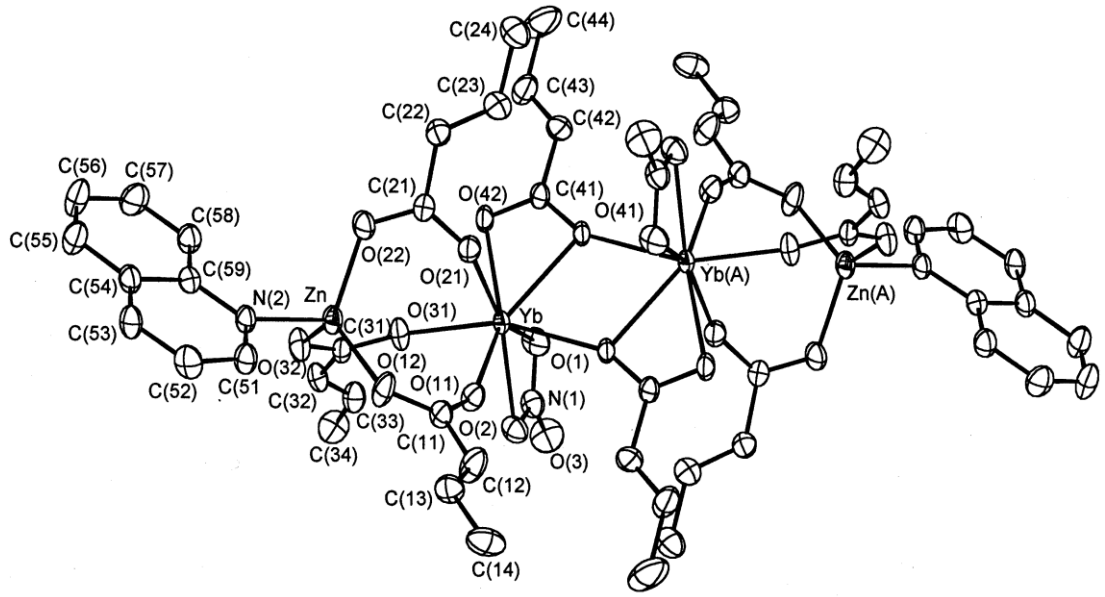
Şekil 1.8 $[\text{Cu}(\text{crot})_2(\text{im})_2(\text{H}_2\text{O})]$ kompleksinin yapısı

$[C_9H_7NH][ZnSm(crot)_3-(C_9H_7N)(NO_3)_3]H_2O$ Kompleksinde çinko ve samaryum atomları ile heterometalik bir yapı oluşmuştur. Üç krotonat ligantı iki metal arasında köprü oluşturmuştur. Ayrıca üç tane nitrat anyonu ikişer oksijeniyle samaryum atomuna bağlanmıştır. Quinolin molekülü ise biri azot atomu üzerinden yapıya dahil olurken diğeri de su molekülü ile hidrojen bağı oluşturmaktadır [41].



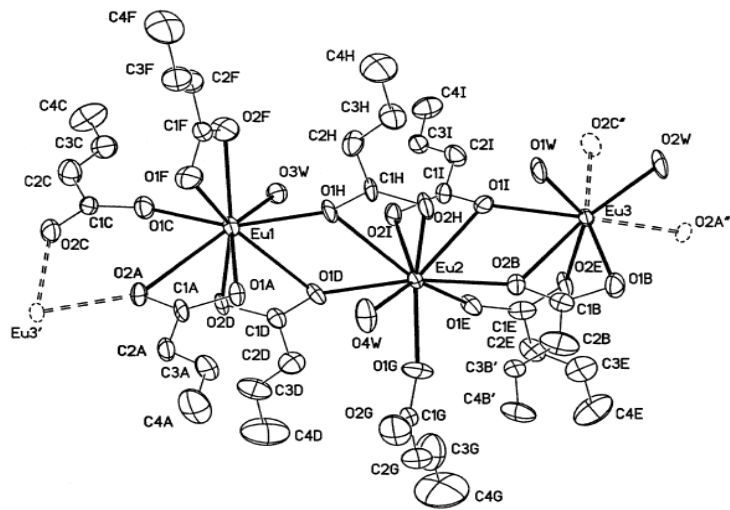
Şekil 1.9 $[C_9H_7NH][ZnSm(crot)_3-(C_9H_7N)(NO_3)_3] H_2O$ kompleksinin yapısı

$[Zn_2Yb_2(crot)_8(C_9H_7N)_2(NO_3)_2]$ Kompleksinde iterbiyum ve çinko atomlarıyla oluşturulan bu dört çekirdekli yapıda, altı krotonat ligantı iki metali köprü olarak bağlamıştır. İki krotonat ligantı ise üç dişli olarak iki Yb atomlarını birbirine bağlamıştır. İki quinolin molekülü de azot atomları üzerinden çinko atomlarına bağlanarak yapıya dâhil olmuştur [41].

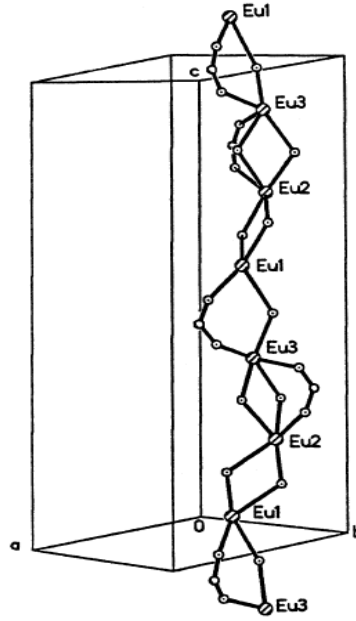


Şekil 1.10 $[Zn_2Yb_2(crot)_8(C_9H_7N)_2(NO_3)_2]$ kompleksinin moleküler yapısı

$[\{Eu_3(MeCH=CHCO_2)_9(H_2O)_4\} \cdot H_2O \cdot EtOH]_n$ Kompleksinin asimetrik birimi 3 farklı europium merkezine koordine olmuş 9 tane trans-2-bütanoat anyonu ve 4 akua ligandı içerir. Hidrasyon suyu ve etanol çözücü molekülleri hidrojen bağı etkileşimlerine yol açar ve yapıyı tamamlar. Eu1 ve Eu2 sekiz karboksilat oksijen atomu ve bir su molekülünü bağlar. Eu1 atomu karboksilat oksijeniyle üç dişli olarak Eu2 atomuna bağlanmıştır (Şekil 1.11). Kompleksin polimerik yapısı da aşağıda gösterilmiştir (Şekil 1.12) [42].

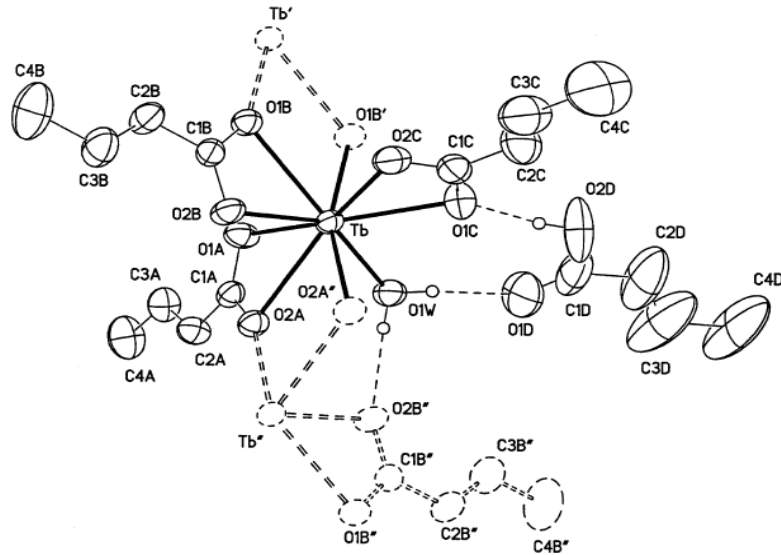


Şekil 1.11 $[\{Eu_3(MeCH=CHCO_2)_9(H_2O)_4\} \cdot H_2O \cdot EtOH]_n$ kompleksinin molekül yapısı

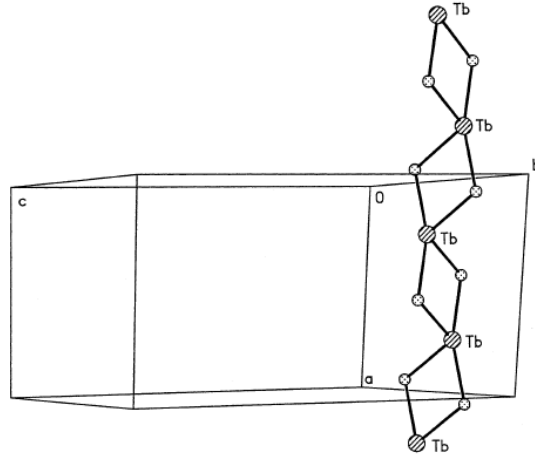


Şekil 1.12 $[\{Eu_3(MeCH=CHCO_2)_9(H_2O)_4\} \cdot H_2O \cdot EtOH]_n$ kompleksinin polimer yapısı

$[\{Tb(MeCH=CHCO_2)_3(H_2O)\} \cdot MeCH=CHCO_2H]_n$ Kompleksinde terbiyum atomuna bir aqua ligantı ve iki dişli olarak üç krotonat ligantı koordine olmuştur. Krotonat ligantı iki Terbiyum atomu arasında köprü konumundadır (Şekil 1.13). Yapı iki boyutlu polimerik zincir olarak devam etmektedir (Şekil 1.14) [42].

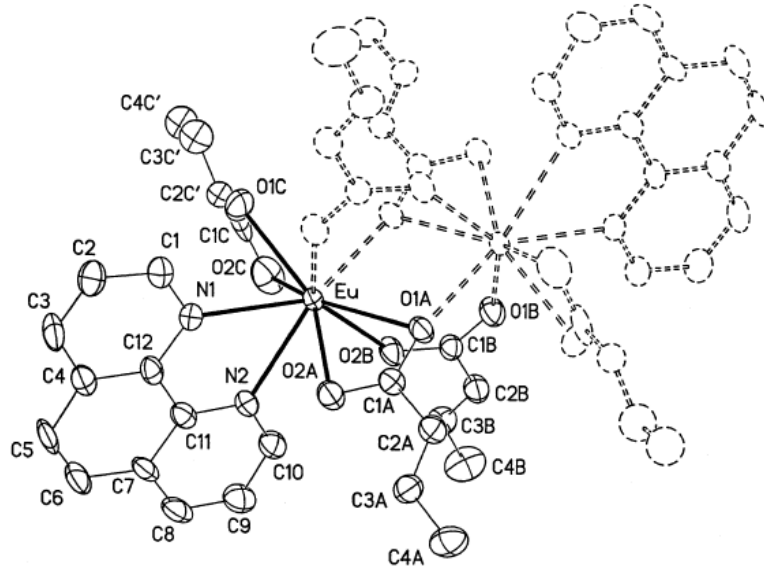


Şekil 1.13 $[\{Tb(MeCH=CHCO_2)_3(H_2O)\} \cdot MeCH=CHCO_2H]_n$ kompleksinin moleküler yapısı



Şekil 1.14 $[\{Tb(MeCH=CHCO_2)_3(H_2O)\} \cdot MeCH=CHCO_2H]_n$ kompleksinin polimerik yapısı

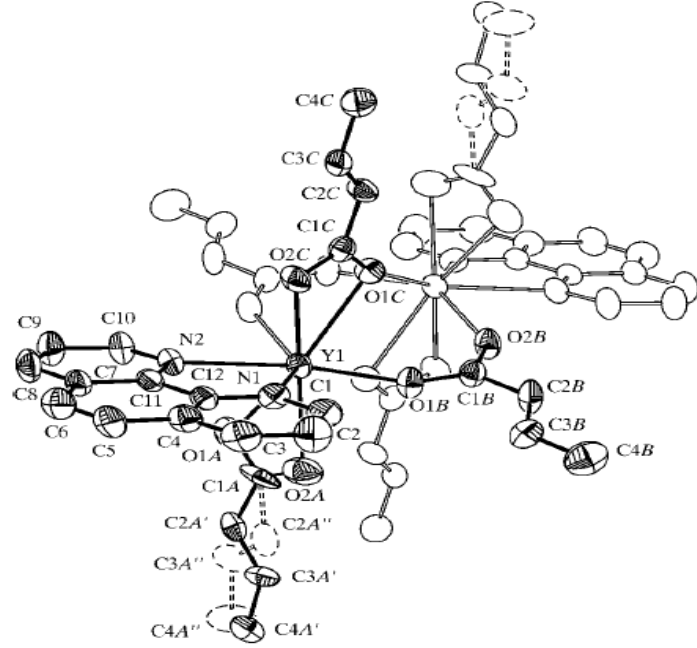
$[Eu_2(MeCH=CHCO_2)_6(phen)_2] \cdot 2H_2O$ Kompleksinde bir krotonat ligantı iki oksijeniyle Eu atomuna bağlanmıştır. Bir krotonat iki metal atomuna köprü olarak bağlanırken diğer krotonat ise 3 dişli şelat yapıcı olarak yapıya bağlanmıştır. 1,10-Fenantrolin de iki azot atomuyla Eu atomuna bağlanmıştır (Şekil 1.15) [42].



Şekil 1.15 $[Eu_2(MeCH=CHCO_2)_6(phen)_2] \cdot 2H_2O$ kompleksinin moleküler yapısı

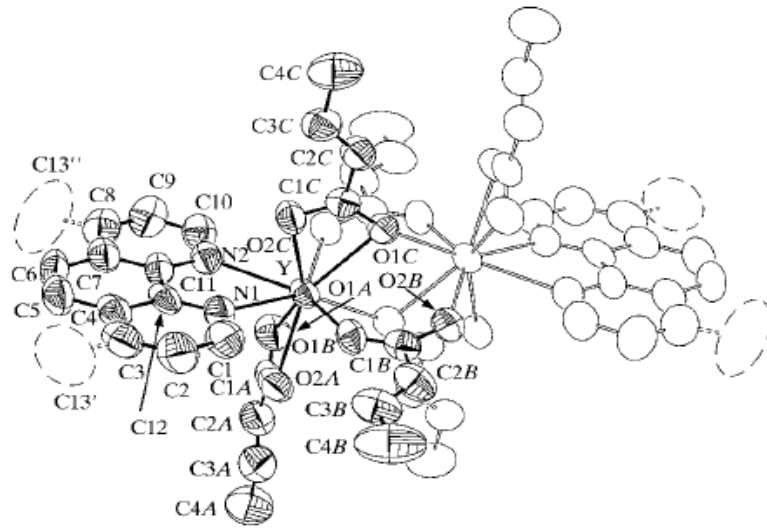
$[Y(crot)_3(phen)]_2 \cdot 2H_2O$ Kompleksinde krotonat ligantları iki dişli köprü, iki dişli şelat ve üç dişli köprü yapıcı olarak İtriyum atomlarına bağlanmışlardır. 1,10-

Fenantrolin molekölü ise Y1 atomuna azot atomları üzerinden iki dişli olarak bağlanmıştır (Şekil 1.16) [43].



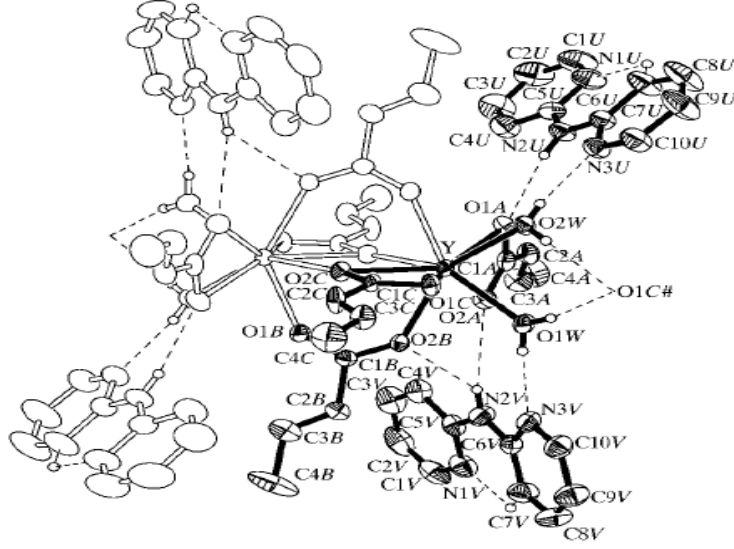
Şekil 1.16 $[Y(crot)_3(phen)]_2 \cdot 2H_2O$ kompleksinin moleköler yapısı

$[Y(crot)_3(mphen)]_2 \cdot 2H_2O$ Kompleksinde krotonat ligantına ek olarak metil fenantrolin bileşiği yapıya katılmıştır. Krotonat yine farklı bağlanma modları göstermektedir (Şekil 1.17) [43].



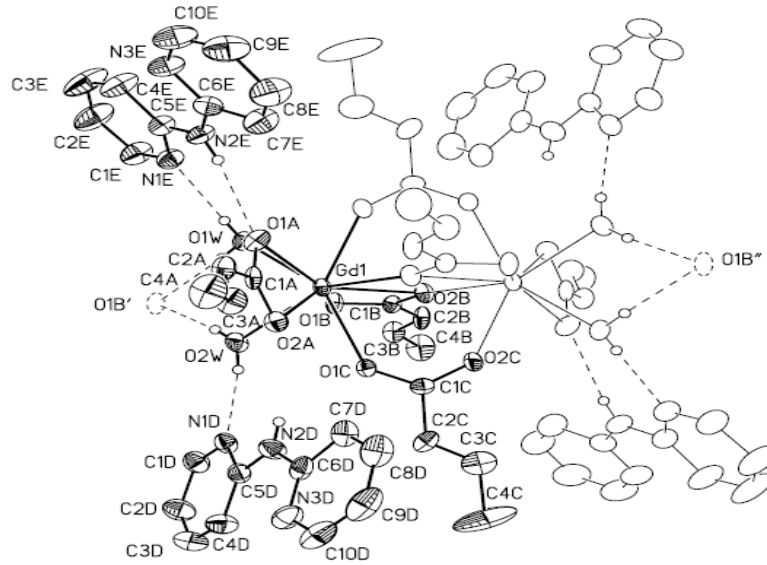
Şekil 1.17 $[Y(crot)_3(mphen)]_2 \cdot 2H_2O$ kompleksinin moleköler yapısı

$[Y(crot)_3(aq)_2]_2 \cdot 4(bpa)$ Kompleksinde krotonat ligandı farklı bağlanma modları ile yapıya bağlanmıştır. 2,2'-bipiridilamin ise hidrojen bağları ile yapıya dışarıdan katılmıştır (Şekil 1.18) [43].



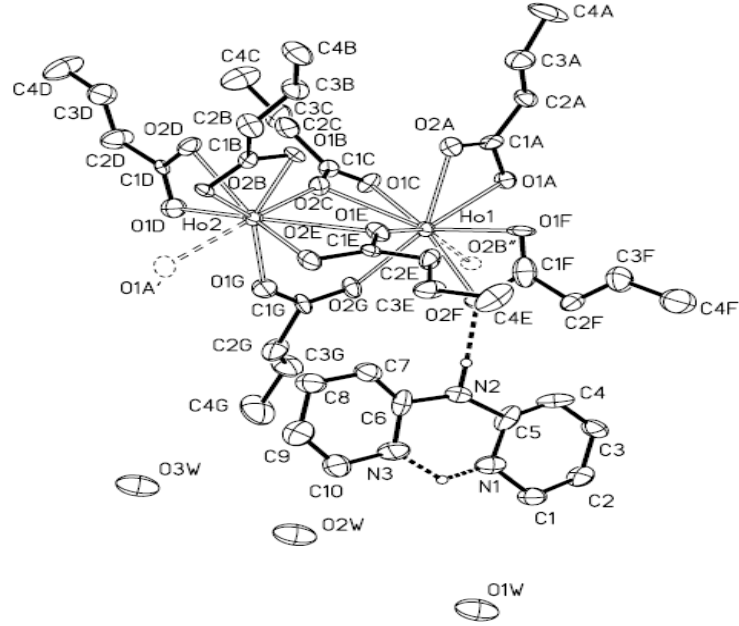
Şekil 1.18 $[Y(crot)_3(aq)_2]_2 \cdot 4(bpa)$ kompleksinin moleküler yapısı

$[Gd_2(crot)_6(H_2O)_4] \cdot 4(bpa)$ Kompleksinde üç bağımsız krotonat molekülü yapıya farklı koordinasyon davranışları sunar; şelat olarak, üç dişli ve köprü olarak. İki su molekülünün bağlanması ile olağan dokuz koordinasyonlu gadolinyum yapısı oluşmuştur (Şekil 1.19) [44].



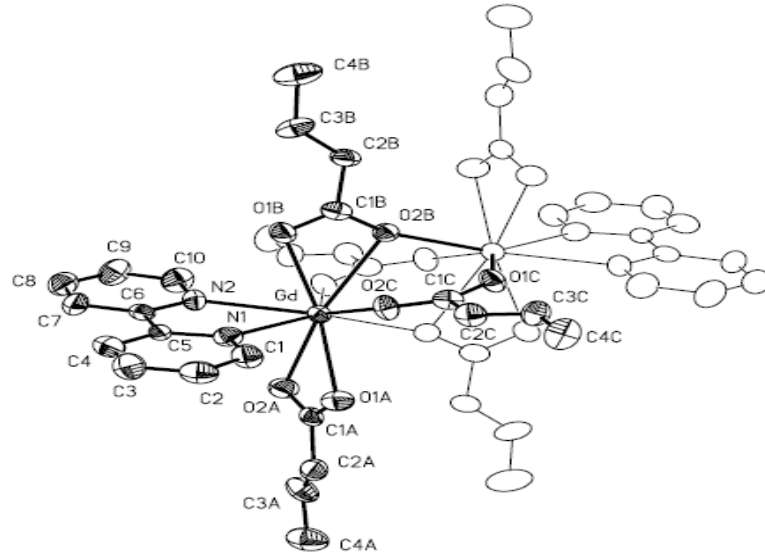
Şekil 1.19 $[Gd_2(crot)_6(H_2O)_4] \cdot 4(bpa)$ kompleksinin moleküler yapısı

$[\text{Ho}_2(\text{crot})_7]_n \cdot (\text{Hbpa})$ Kompleksinde krotonat molekülü yapıya farklı koordinasyon davranışları sunar; iki dişli şelat yapıcı, üç dişli köprü yapıcı, iki dişli köprü yapıcı (Şekil 1.20) [44].



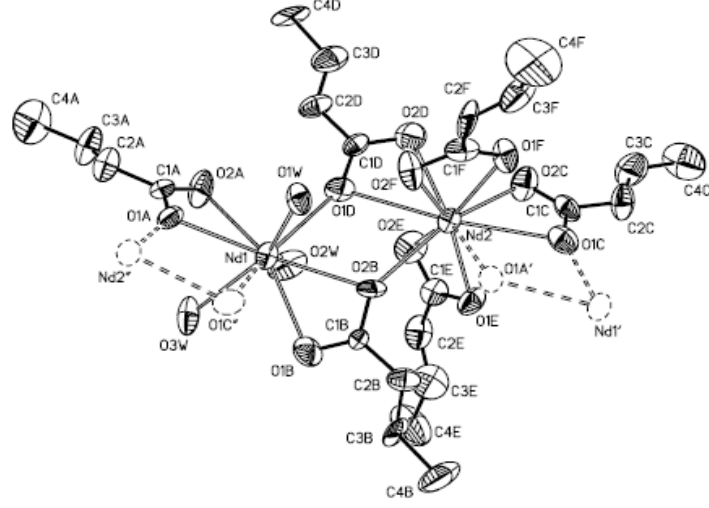
Şekil 1.20 $[\text{Ho}_2(\text{crot})_7]_n \cdot (\text{Hbpa})$ kompleksinin moleküler yapısı

$[\text{Gd}_2(\text{crot})_6(\text{bipy})_2]$ Kompleksinde krotonat ligantı iki dişli şelat, üç dişli köprü, iki dişli köprü olarak metal atomlarına bağlanmıştır. Bipiridin molekülü ise iki azot atomuyla gadolinyum meteline koordine olmuştur (Şekil 1.21) [44].



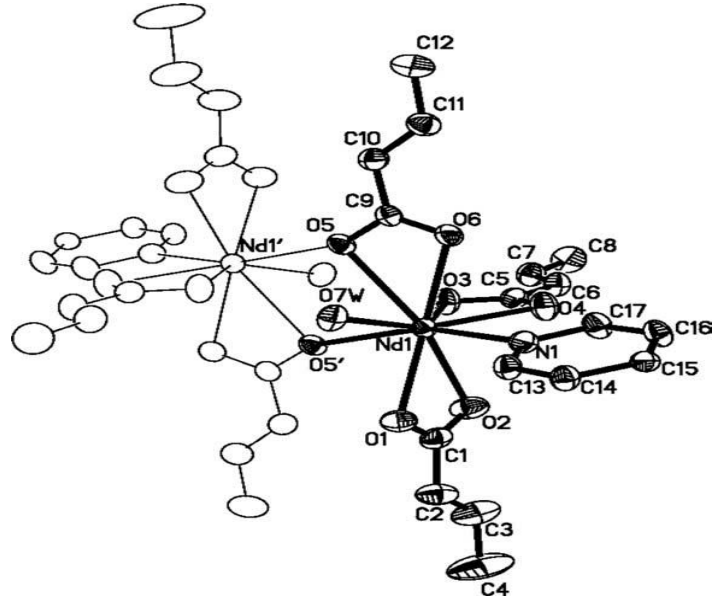
Şekil 1.21 $[\text{Gd}_2(\text{crot})_6(\text{bipy})_2]$ kompleksinin moleküler yapısı

$[\text{Nd}_2(\text{crot})_6(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ Kompleksinde iki çekirdekli neodimyum kompleksi oluşmuştur. Krotonat ligandı iki dişli olarak Nd1 atomuna bağlanırken, iki krotonat ise üç dişli olarak Nd1 ve Nd2 atomlarını birbirine bağlamıştır (Şekil 1.22) [44].



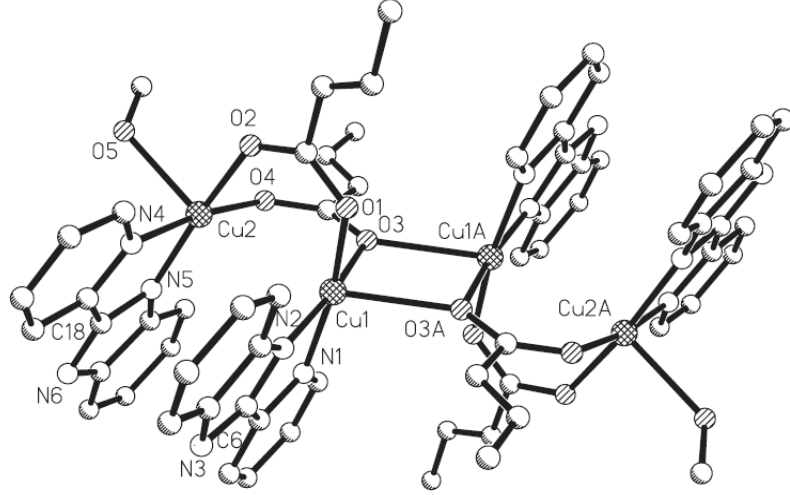
Şekil 1.22 $[\text{Nd}_2(\text{crot})_6(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ kompleksinin moleküler yapısı

$\{[\text{Ln}(\text{crot})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{bpy})_{1/2}]_2\}_n$ Kompleksinde üç krotonat ligandı, bir su molekülü ve bağımsız bipiridin biriminin yarısı ile oluşan 9 koordinasyonlu yapı tarafından simetri merkezi ikiye ayrılmıştır (Şekil 1.23) [45].

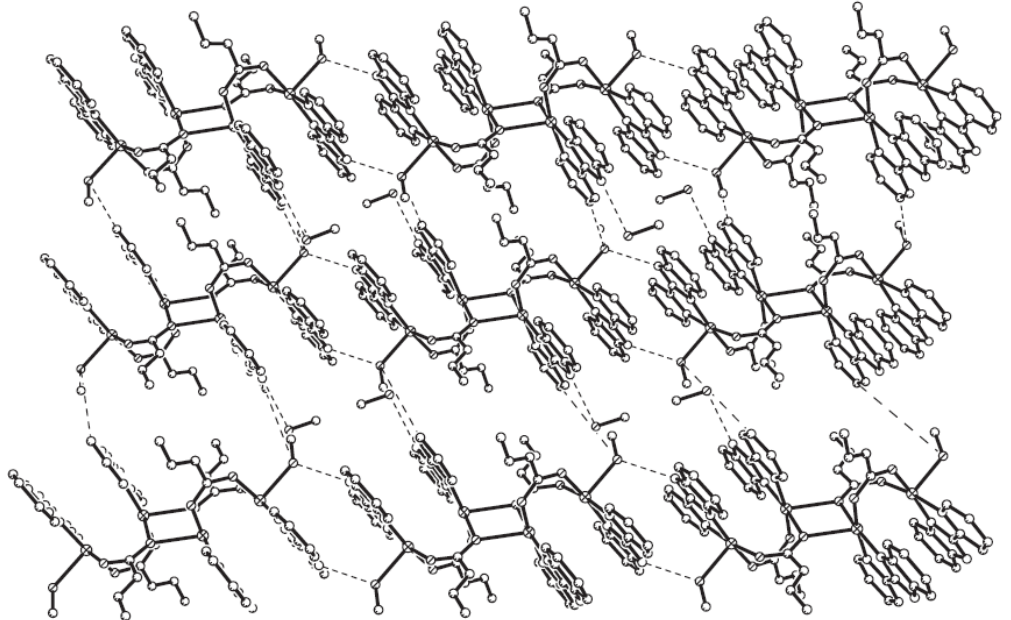


Şekil 1.23 $\{[\text{Ln}(\text{crot})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{bpy})_{1/2}]_2\}_n$ kompleksinin moleküler yapısı

$[\text{Cu}_4(\text{pb})_4(\text{crot})_4(\text{MeOH})_2] \cdot 2\text{MeOH}$ Kompleksinde bakır atomlarıyla dört çekirdekli kristal yapı oluşturulmuştur. Dört krotonat ligandı ise köprü olarak davranmıştır (Şekil 1.24). Bu dört çekirdekli birim 2 boyutlu polimerik zincir şeklinde devam etmektedir (Şekil 1.25) [46].

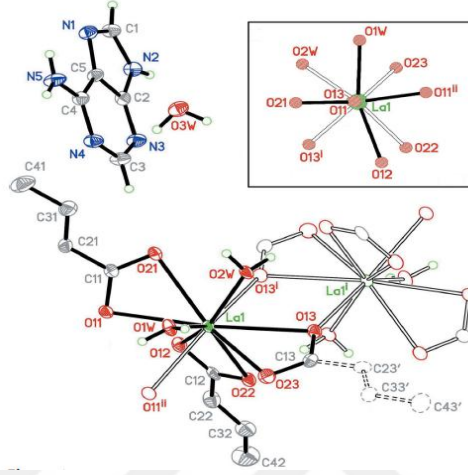


Şekil 1.24 $[\text{Cu}_4(\text{pb})_4(\text{crot})_4(\text{MeOH})_2] \cdot 2\text{MeOH}$ kompleksinin moleküler yapısı

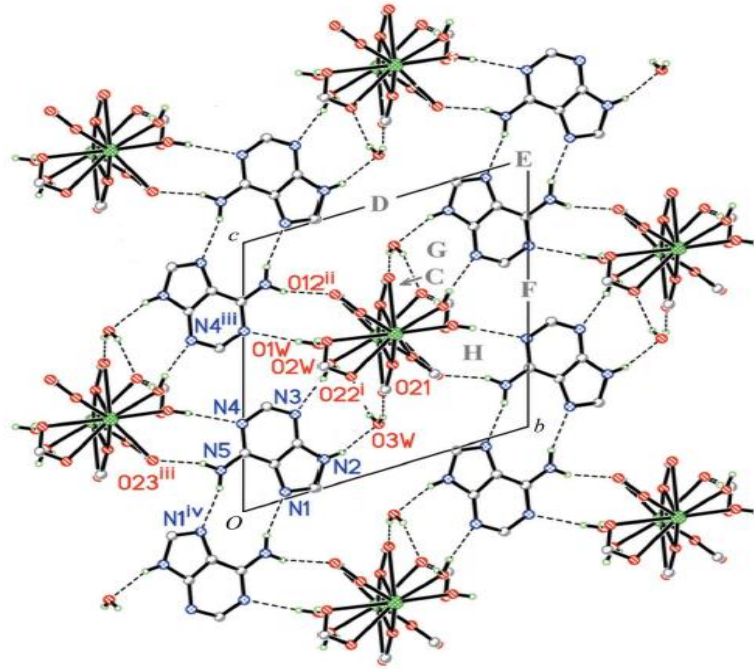


Şekil 1.25 $[\text{Cu}_4(\text{pb})_4(\text{crot})_4(\text{MeOH})_2] \cdot 2\text{MeOH}$ kompleksinin polimerik yapısı

$\{[\text{La}(\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_2)_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ Kompleksinde Lantan katyonu, üç krotonat anyonu, iki koordinasyon suyu molekülünün oluşturduğu asimetrik birim, dıştaki adenin molekülü ve bir hidrasyon suyu ile tamamlanır. Üç krotonat anyonu şelat yapıcı olarak davranır. Lantan atomunun çevresindeki ekstra iki su molekülü onlu koordinasyonu tamamlamaktadır (Şekil 1.26). Polimerik yapıda ise adenin-su düzlemi ile hidrojen bağları boyunca su-La-krotonat zincirini birbirine bağlanmıştır (Şekil 1.27) [47].



Şekil 1.26 $\{[\text{La}(\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_2)_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ kompleksinin moleküler yapısı

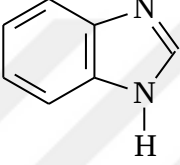


Şekil 1.27 $\{[\text{La}(\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_2)_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ kompleksinin polimerik yapısı

1.4. Benzimidazol Ligantı

Metal krotonat komplekslerinin sentezinde ikincil ligant olarak Benzimidazol (BIm) ligantı kullanılmıştır. İmidazol türevli bu ligantın açık yapısı ve fiziksel özellikleri Tablo 1.2’de verilmiştir.

Tablo 1.2 Benzimidazol ligantının özellikleri [48]

Adı	Formülü	Açık Yapısı	MA (g/mol)	D (g/ml)	E.N. (°C)	K.N. (°C)
BIm Benzimidazol	$C_7H_6N_2$		118.14	-	169- 171	360

İmidazol fungusit olarak kullanılabilen, nükleik asitlerin yapısındaki adenin ve guanin gibi pürinlerin, histidinin ve B12 koezimindeki benzimidazolün bir parçası olarak yer alan biyokimyasal aktif bir bileşiktir. İmidazol, biyoinorganik kimyada değişik koordinasyon özellikleri gösterebilme yeteneği ile ligant olarak önemli bir rol oynar [49].

İmidazol ligantı içeren metal kompleksleri uzun yıllardır üzerinde çalışılan bir konudur. Literatür incelendiğinde imidazol ve türevi ligantları içeren bir çok kompleks bileşiğin biyolojik aktif metal bileşiklerinin fonksiyonlarını araştırmak üzere sentezlendiği ve yapılarının aydınlatıldığı görülmektedir.

Benzimidazol verici atom olarak azot atomuyla karakteristik heterosiklik bir liganttır. Benzimidazol türevleri ve onların metal kompleksleri biyolojik sistemlerde geniş yelpazeye sahiptir [50]. Ayrıcaklı yapıları ve özellikleri nedeniyle benzimidazoller ve onların türevleri antitümör, antiviral, antikanser ve antimikrobiyal başta olmak üzere çok çeşitli farmokolojik aktiviteler sergiler. Dahası, heterosiklik ligant olarak büyük benzimidazol halkası sadece $\pi \cdots \pi$ etkileşimi için

supramoleküler tanıma sağlamaz, ayrıca koordinasyon komplekslerini birleştiren hidrojen bağı alıcı ve verici olarak ta işlev görür [51].

Benzimidazol bileşikleri parazit enfeksiyonlarını tedavi etmekte antihelmintik ilaç olarak ve nakliye ve depolama esnasında bitkilerde bozulmayı önlemek amacıyla fungusit ajan olarak yaygın olarak kullanılmaktadır. Son yıllardaki bu yaygın kullanımı onların çevrede birikmelerine ve böylece su akıntılarını kirletici etkiye sebep olmuştur. Su örneklerindeki benzimidazol bileşiklerinin belirlenmesi için yüksek hassasiyetli metotların geliştirilmesi arzu edilmektedir [52].

Literatürde benzimidazol (BIm) içeren metal komplekslerinden bazıları; $\text{Cd(BIm)}_2(\text{L1})_2$ [53] ($\text{L1}=2\text{-methyl-2-phenoxypropanoic}$), $\text{Cd(BIm)}_2(\text{L4}) \cdot \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ [53] ($\text{L4}=1,4\text{-cyclohexanedicarboxylic acid}$).

2. MATERYAL VE METOT

2.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Komplekslerin sentezinde Sigma Aldrich marka krotonik asit, $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ve $CoCO_3 \cdot xH_2O$, Aldrich marka benzimidazol ve $CdCO_3$, Merck marka $[Cu(CH_3COO)_2] \cdot H_2O$ ve NaOH, çözücü olarak Merck marka etil alkol ve metil alkol Fisher Scientific marka aseton ve Sartorius Stedim 611 UV marka saf su cihazından alınan ultra saf su kullanıldı. Kompleksler sentezlenirken Ohaus Adventurer Pro AV264C marka hassas terazi ve Shin Saeng marka manyetik karıştırıcılar kullanılmıştır.

2.2. Kullanılan Cihazlar ve Programlar

1. Elementel analiz ölçümleri Costech ECS 4010 Elementel Analiz Cihazı ile BBOT (C=%72,53 N=%6,51 H=%6,09 S=%7,44) standardı kullanılarak 1020 °C’de kaydedildi.

2. Manyetik ölçümler Sherwood Scientific Cambridge, UK manyetik duyarlılık terazisiyle, Gouy yönteminin daha geliştirilmiş bir şekli olan Evans yöntemine göre yapıldı. Numuneler homojen olarak 1,5-2 cm yükseklikte özel tüpüne doldurularak aşağıdaki şekilde manyetik moment (μ) ve tek elektron sayısı (n) hesaplandı.

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

X_g : gram duyarlık (C.G.S.)

l : numunenin uzunluğu (cm)

m : numunenin ağırlığı (g)

R_o : boş tüp için okunan değer

R : numune doldurulduktan sonra okunan değer

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

$$X_m = X_g M_A$$

M_A : numunenin molekül ağırlığı

X_m : molar duyarlık

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

μ : manyetik moment (Bohr Magnetonu)

T : mutlak sıcaklık (K)

Spin manyetik moment hesaplamaları aşağıda verilen formülle yapılarak tek elektron sayısına geçildi.

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

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

3. Komplekslerin DMSO içerisinde hazırlanmış 10^{-3} M'lık çözeltilerinin UV-VIS spektrumları, Thermo Scientific Evluation Array Uv-Vis Spektrofotometresinde 250-900 nm aralığında kaydedildi.

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

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

Referans : Sinterleşmiş $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

Isıtma hızı : $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{dak.}$

Kroze : Platin kroze

Atmosfer : Durgun hava atmosferi/Azot atmosferi

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

6. X-ışınları tek kristal verileri, Sinop Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Uygulama ve Araştırma Merkezinde grafit monokromatörlü D8-QUEST difraktometresi ile Mo-K α ($\lambda=0,71073$ Å) ışınması kullanılarak 296 K'de toplandı. Yapılar direk metot ile SHELXS-97 kullanılarak çözüldü [54] ve SHELXL-2013 programı ile en küçük kareler yöntemine (F^2) göre arıtıldı [55]. Kristal datalarını toplamak için Bruker APEX2 [56]; Moleküler grafiklerin çizimi için Mercury 3.3 grafik programı kullanıldı [57]. Yayın için materyaller WinGX programıyla hazırlandı [58].

2.3. Komplekslerin Sentezi

2.3.1. [Co(crot)₂(BIm)₂] Kompleksinin Hazırlanması

0,356 g (3 mmol) CoCO₃.xH₂O 10 mL suda 70 °C'de çözüldü, üzerine 10 mL su:10 mL metil alkol karışımında çözülen 0,516 g (6 mmol) krotonik asit ilave edildi. Karışım 1 saat karıştırıldıktan sonra üzerine 5 mL metanolde çözülen 0,354 g (3 mmol) benzimidazol ilave edildi ve 10 dk karıştırıldı. Karışıma son olarak 20 mL aseton ilave edildi ve 1 gece karıştırılmaya bırakıldı. Karışım süzildükten sonra kristallenmeye bırakıldı. 10 gün sonra menekşe renkli kristaller elde edildi.

2.3.2. [Cu(crot)₂(BIm)₂] Kompleksinin Hazırlanması

0,354 g (3 mmol) benzimidazol 25 ml saf suda 80 °C'de çözüldükten sonra 10 dk karıştırıldı, üzerine 0,516 g (6 mmol) krotonik asit ilave edildi ve 10 dk daha karıştırıldı. Üzerine 20 mL etil alkolde çözülmüş 0,598 g (3 mmol) [Cu(CH₃COO)₂].H₂O ilave edildi. 1 saat manyetik karıştırıcı üzerinde karıştırıldı ve karışım süzildükten sonra kristallenmeye bırakıldı. 2 hafta sonra mavi renkte kristaller elde edildi.

2.3.3. [Zn(crot)₂(BIm)₂] Kompleksinin Hazırlanması

0,892 g (3 mmol) Zn(NO₃)₂·6H₂O 5 mL suda çözüldükten sonra 1 M NaOH ile çözeltinin pH'sı 6'ya ayarlandı ve manyetik karıştırıcı üzerinde 30 dk karıştırıldı. Üzerine 10 mL su:10 mL metil alkol karışımında çözülen 0,516 g (6 mmol) krotonik asit ilave edildi ve 90 dk daha karıştırıldı. Karışıma en son 5 mL metil alkolde çözülen 0,354 g (3 mmol) benzimidazol ilave edilerek 60 dk daha karıştırıldı. Karışım süzildükten sonra kristallenmeye bırakıldı. 1 gün sonra renksiz kristaller elde edildi.

2.3.4. [Cd(crot)₂(BIm)₂] Kompleksinin Hazırlanması

0,517 g (3 mmol) CdCO₃ 10 mL suda çözüldü. Üzerine 10 mL su:10 mL metil alkol karışımında çözülen 0,516 g (6 mmol) krotonik asit ilave edildi. 70 °C 1 saat karıştırıldı. Üzerine 0,354 g (3 mmol) benzimidazolün 5 ml metanoldeki çözeltisi ilave edildi ve 1 saat daha karıştırıldı. Karışım süzildükten sonra kristallenmeye bırakıldı. 3 gün sonra renksiz kristaller elde edildi.

3. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

3.1. Elementel Analiz Çalışmaları

Sentezlenen dibenzimidazoldikrotonatokobalt(II) ($[\text{Co}(\text{crot})_2(\text{BIm})_2]$), dibenzimidazoldikrotonatobakır(II) ($[\text{Cu}(\text{crot})_2(\text{BIm})_2]$), dibenzimidazoldikrotonatoçinko(II) ($[\text{Zn}(\text{crot})_2(\text{BIm})_2]$) ve dibenzimidazoldikrotonatokadmiyum(II) ($[\text{Cd}(\text{crot})_2(\text{BIm})_2]$) komplekslerinin renk, molekül ağırlığı, yüzde ağırlığı ve elementel analizlerinden elde edilen veriler Tablo 3.1’de verilmiştir. Komplekslerin deneysel ve hesaplanan değerlerinin birbiriyle uyumlu olduğu görülmektedir. Bu veriler bize öngördüğümüz yapıların doğruluğunu göstermektedir. Elementel analiz sonuçlarına göre komplekslerdeki metal:crot:BIm oranı tüm kompleksler için 1:2:2 olarak belirlenmiştir.

Tablo 3.1 Komplekslerin elementel analiz verileri

Kompleks	Renk	MA (g/mol)	% C		% N		% H	
			Den.	Hesap.	Den.	Hesap.	Den.	Hesap
$[\text{Co}(\text{crot})_2(\text{BIm})_2]$	Menekşe	465,36	56,33	56,78	11,57	12,03	3,82	4,76
$[\text{Cu}(\text{crot})_2(\text{BIm})_2]$	Mavi	469,97	55,70	56,22	11,56	11,92	3,43	4,71
$[\text{Zn}(\text{crot})_2(\text{BIm})_2]$	Renksiz	471,80	53,72	56,00	11,20	11,87	3,38	4,70
$[\text{Cd}(\text{crot})_2(\text{BIm})_2]$	Renksiz	518,83	51,31	50,93	10,62	10,79	3,74	4,27

3.2. Manyetik Moment Ölçümleri

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

Tablo 3.2 Komplekslerin manyetik moment verileri

Kompleksler	d elektronu sayısı	n tek e ⁻ sayısı	μ_s , hesaplanan (BM)	μ , deneysel (BM)
[Co(crot) ₂ (BIm) ₂]	d ⁷	3	3,87	4,09
[Cu(crot) ₂ (BIm) ₂]	d ⁹	1	1,73	1,47
[Zn(crot) ₂ (BIm) ₂]	d ¹⁰	0	Dia	Dia
[Cd(crot) ₂ (BIm) ₂]	d ¹⁰	0	Dia	Dia

Yapılardaki manyetik moment değerini belirleyen, merkezi metal iyonundaki tek elektron sayısıdır. Manyetik moment ölçüm çalışmaları sonucunda d⁷ yapılı Co(II), ve d⁹ yapılı Cu(II), komplekslerinin paramanyetik olduğu ve d¹⁰ yapılı Zn(II) ve yine d¹⁰ yapılı Cd(II) komplekslerinin ise beklendiği gibi diyamanyetik olduğu belirlenmiştir.

Manyetik moment değerlerinin yer aldığı Tablo 3.2’de, [Co(crot)₂(BIm)₂] kompleksinin ölçülen manyetik moment değeri ile hesaplanan değerler arasındaki gözlemlenen fark bu komplekste orbital katkısının olduğunu göstermektedir. Bu değer üç tek elektrona karşılık gelmesi, bu kompleksin yüksek spin kompleksi olduğunu göstermiştir. Orbital katkısının bulunmadığı d⁹ yapılı tek elektrona sahip [Cu(crot)₂(BIm)₂] kompleksinin hesaplanan ve deneysel manyetik moment değerleri birbirine oldukça yakın olarak bulunmuştur.

3.3. UV-VIS Çalışmaları

Sentezlenen $[\text{Co}(\text{crot})_2(\text{BIm})_2]$, $[\text{Cu}(\text{crot})_2(\text{BIm})_2]$ ve $[\text{Cd}(\text{crot})_2(\text{BIm})_2]$, komplekslerinin DMSO içerisinde 10^{-3} M'lık çözeltileri hazırlanarak UV-Vis Spektrumları kaydedildi. $[\text{Zn}(\text{crot})_2(\text{BIm})_2]$ kompleksi için uygun çözücü bulunamadığından dolayı UV-VIS Spekturumu alınamamıştır. Komplekslerin UV-Vis çalışmaları sonucu elde edilen veriler Tablo 3.3'te gösterilmiştir. Ayrıca UV-Vis spektrumları Şekil 3.1 - 3.3'te verilmiştir.

Tablo 3.3 Komplekslerin UV-Vis verileri

$\lambda_{\text{max}} (\text{nm}); \epsilon (\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1})^a$			
Kompleksler	Ligant	d-d	d-d geçişleri
$[\text{Co}(\text{crot})_2(\text{BIm})_2]$	275(3959)	558(448)	$^4\text{T}_{1g} \rightarrow ^4\text{T}_{1g}(\text{P})$
		590(383)	$^4\text{T}_{1g} \rightarrow ^4\text{A}_{2g}$
		-	$^4\text{T}_{1g} \rightarrow ^4\text{T}_{2g}$
$[\text{Cu}(\text{crot})_2(\text{BIm})_2]$	287(3873)	728(130)	$^2\text{T}_{2g} \rightarrow ^2\text{E}_g$
$[\text{Cd}(\text{crot})_2(\text{BIm})_2]$	271(2994)	-	-

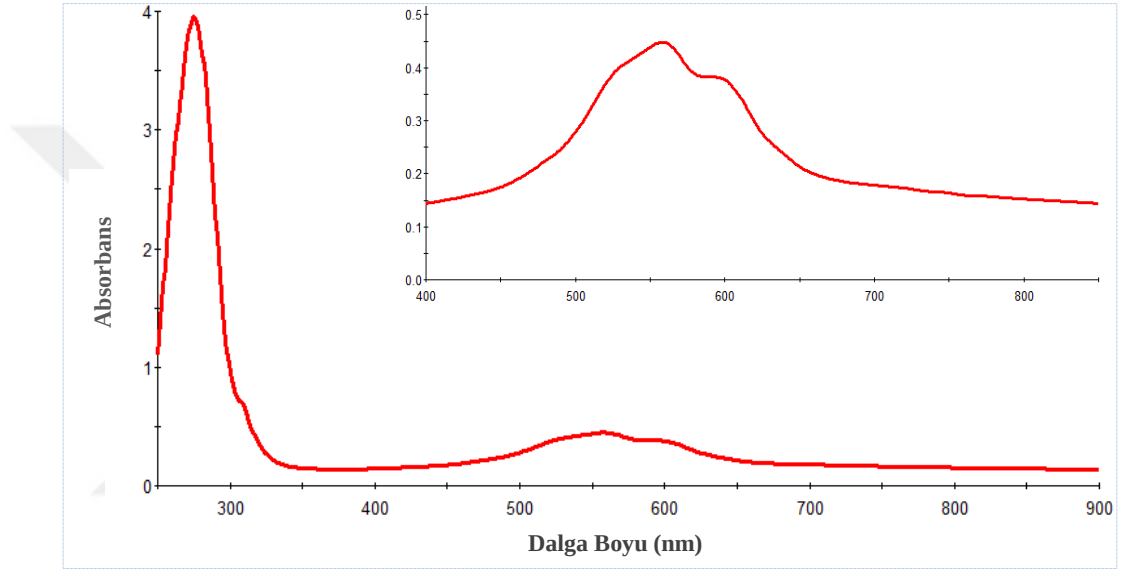
^a ϵ değerleri parantez içinde verilmiştir.

Komplekslerin UV-VIS spektrumları genel olarak değerlendirildiğinde, 271-287 nm aralığında crot ve BIm ligantlarına ait yüksek şiddetli $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine ait pikler ve 558-728 nm aralığında metalin d-d geçişlerine ait pikler görülmektedir.

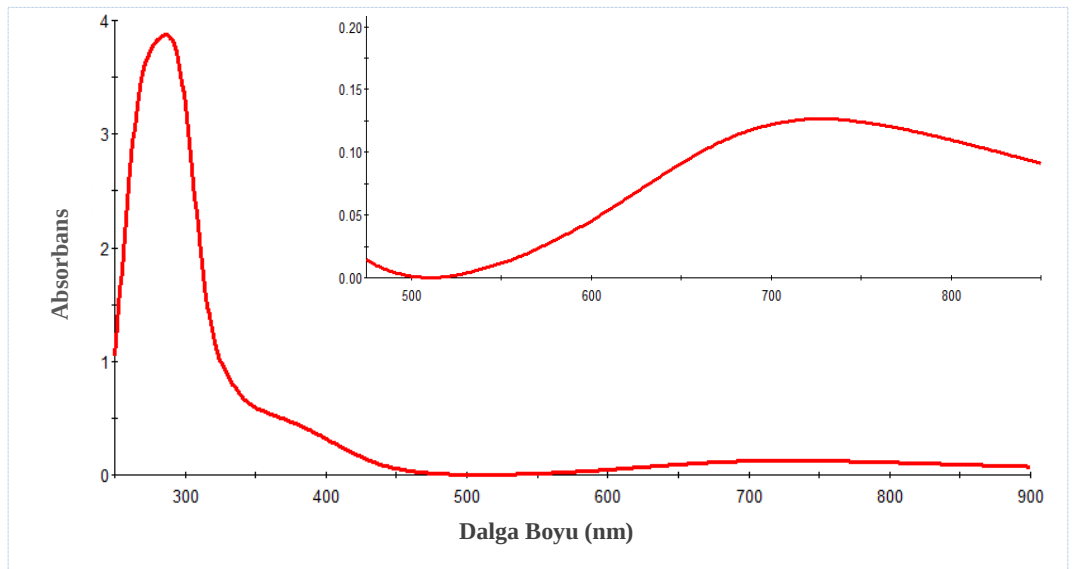
$[\text{Co}(\text{crot})_2(\text{BIm})_2]$ kompleksi d^7 yapılı bozunmuş oktahedral geometrilidir. Oktahedral geometrili d^7 yapılı kobalt(II) kompleksinin UV-VIS spektrumu alındığında literatürde yer alan orgel diyagramlarının incelenmesiyle $^4\text{T}_{1g} \rightarrow ^4\text{T}_{1g}(\text{P})$, $^4\text{T}_{1g} \rightarrow ^4\text{A}_{2g}$ ve $^4\text{T}_{1g} \rightarrow ^4\text{T}_{2g}$ geçişlerine ait üç pik gözlenmesi beklenir [59]. $[\text{Co}(\text{crot})_2(\text{BIm})_2]$ kompleksinin UV-VIS spektrumu incelendiğinde ise $^4\text{T}_{1g} \rightarrow ^4\text{T}_{1g}(\text{P})$ geçişine ait pik 558 nm'de ($\epsilon=448 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) gözlenmiştir. $^4\text{T}_{1g} \rightarrow ^4\text{A}_{2g}$ geçişine ait

pik ise 590 nm’de ($\epsilon=383 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) gözlenmiştir. En düşük enerjili $^4T_{1g} \rightarrow ^4T_{2g}$ geçişine ait pikin IR bölgesine kaydığı için gözlenemediği düşünülmektedir.

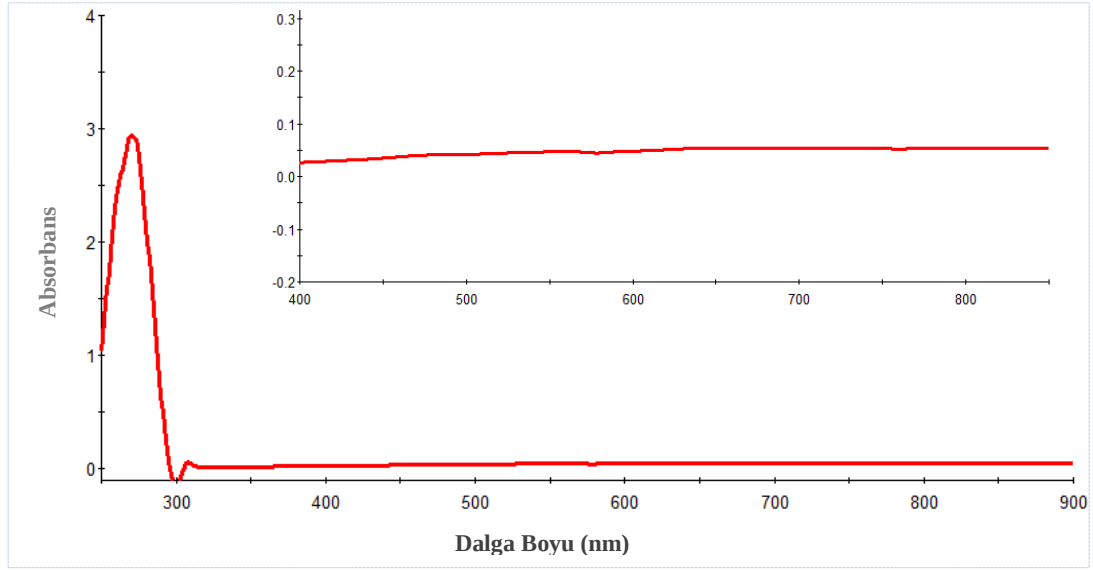
$[\text{Cu}(\text{crot})_2(\text{BIm})_2]$ kompleksi d^9 elektronik yapılı, oktahedral geometrilidir. Literatürde yer alan bakır(II) komplekslerinin UV-VIS spektrumu incelendiğinde VIS bölgede d-d geçişine ait tek pik gözlenir [59]. Bu komplekse ait UV-VIS spektrumunda $^2T_{2g} \rightarrow ^2E_g$ geçişine ait pik 728 nm’de ($\epsilon=130 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) gözlenmektedir.



Şekil 3.1 $[\text{Co}(\text{crot})_2(\text{BIm})_2]$ kompleksinin UV-VIS spektrumu



Şekil 3.2 $[\text{Cu}(\text{crot})_2(\text{BIm})_2]$ kompleksinin UV-VIS spektrumu



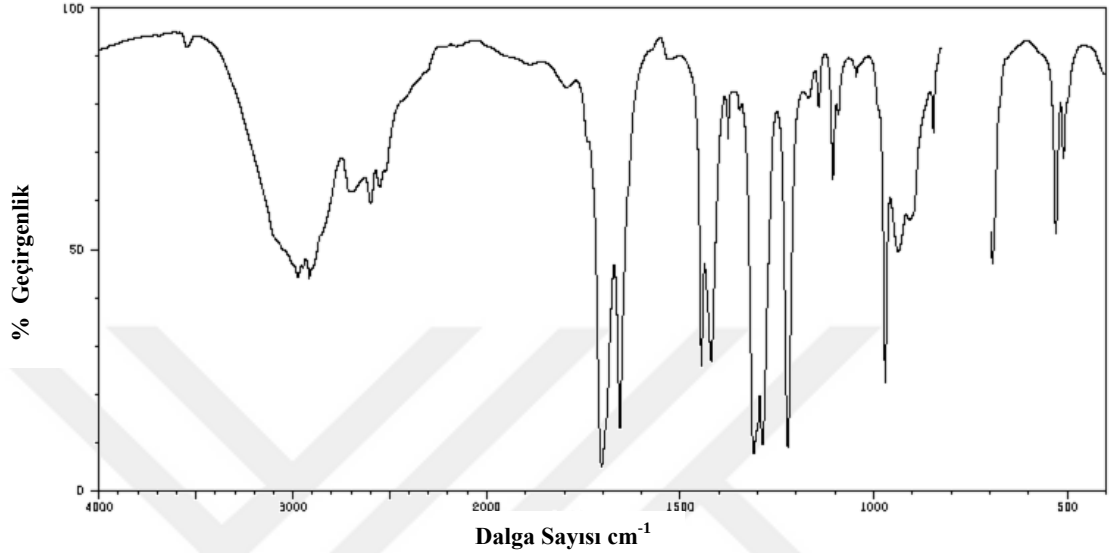
Şekil 3.3 $[\text{Cd}(\text{crot})_2(\text{BIm})_2]$ kompleksinin UV-VIS spektrumu

3.4. IR Spektroskopisi Çalışmaları

Sentezlenen komplekslerin IR spektrumları incelenip karakteristik absorpsiyon bandları belirlenerek, komplekslerin yapılarıyla spektrumlar arasındaki ilişki incelendi. Krotonik asitin IR spektrumu Şekil 3.4’te, komplekslerin IR spektrumları ise Şekil 3.5-3.8’de verilmiştir. IR spektrumlarından elde edilen önemli gerilme titreşimlerine ait frekans (cm^{-1}) değerleri Tablo 3.4’te özetlenmiştir.

Karboksilli asitlerin IR spektrumları incelendiğinde genelde merkezi 3000 cm^{-1} olan $3300\text{-}2500 \text{ cm}^{-1}$ bölgesinde gözlemlenen çok geniş ve şiddetli pik O-H gerilme titreşimlerine aittir. Spektrumda $1750\text{-}1650 \text{ cm}^{-1}$ bölgesinde görünen şiddetli pik C=O asimetric gerilme titreşimini ve $1650\text{-}1600 \text{ cm}^{-1}$ bölgesinde görünen zayıf pikler ise C=O simetric gerilme titreşimini göstermektedir. Karboksilli asitlerin $1320\text{-}1280 \text{ cm}^{-1}$ bölgesinde görünen pik ise C-O gerilme titreşimine aittir.

Krotonik asitin IR spektrumu (Şekil 3.4) incelendiğinde O-H gerilme titreşimine ait yayvan pikin 2976 cm^{-1} 'de geldiği görülmüştür. Alifatik C-H gerilme titreşimi 2597 cm^{-1} 'de, C=O asimetrik gerilme titreşimi 1703 cm^{-1} 'de ve 1446 cm^{-1} 'de ise C=O simetrik gerilme titreşimi görülmüştür. 1311-1288 cm^{-1} aralığındaki pikler C-O gerilme titreşiminden ileri gelmektedir.



Şekil 3.4 Krotonik asitin IR spektrumu [60]

Benzimidazol halka sisteminin IR spektrumuna bakıldığında 1400-1650 cm^{-1} aralığında güçlü bir C=N absorpsiyon bandı vermektedir. 3300-3100 cm^{-1} aralığında meydana gelen C-H gerilme titreşimlerini, 3300-2800 cm^{-1} aralığında meydana gelen N-H gerilme titreşimlerinden ayırmak oldukça güçtür [61].

Komplekslerde yer alan benzimidazol ligantının metal atomuna, çifte bağlı halka azotundan koordine olmasından dolayı, C=N gerilme titreşim frekanslarının düşük dalga sayısına kaydığı ve koordine olmuş krotonat ligantının C=O gerilme titreşimi ile üst üste çakıştığı düşünülmektedir.

Sentezlenen komplekslerin IR spektrumları incelendiğinde krotonik asite ait 2976 cm^{-1} 'de gözlenen OH absorpsiyon pikinin komplekslerde kaybolduğu görülmektedir. Bu durum komplekslerde krotonik asidin kompleksleşme esnasında asidik protonunu kaybettiğini ve komplekslerde anyonik olarak yer aldığını göstermektedir. Ayrıca 1703 cm^{-1} 'de gelen C=O asimetrik ve 1446 cm^{-1} 'de gelen

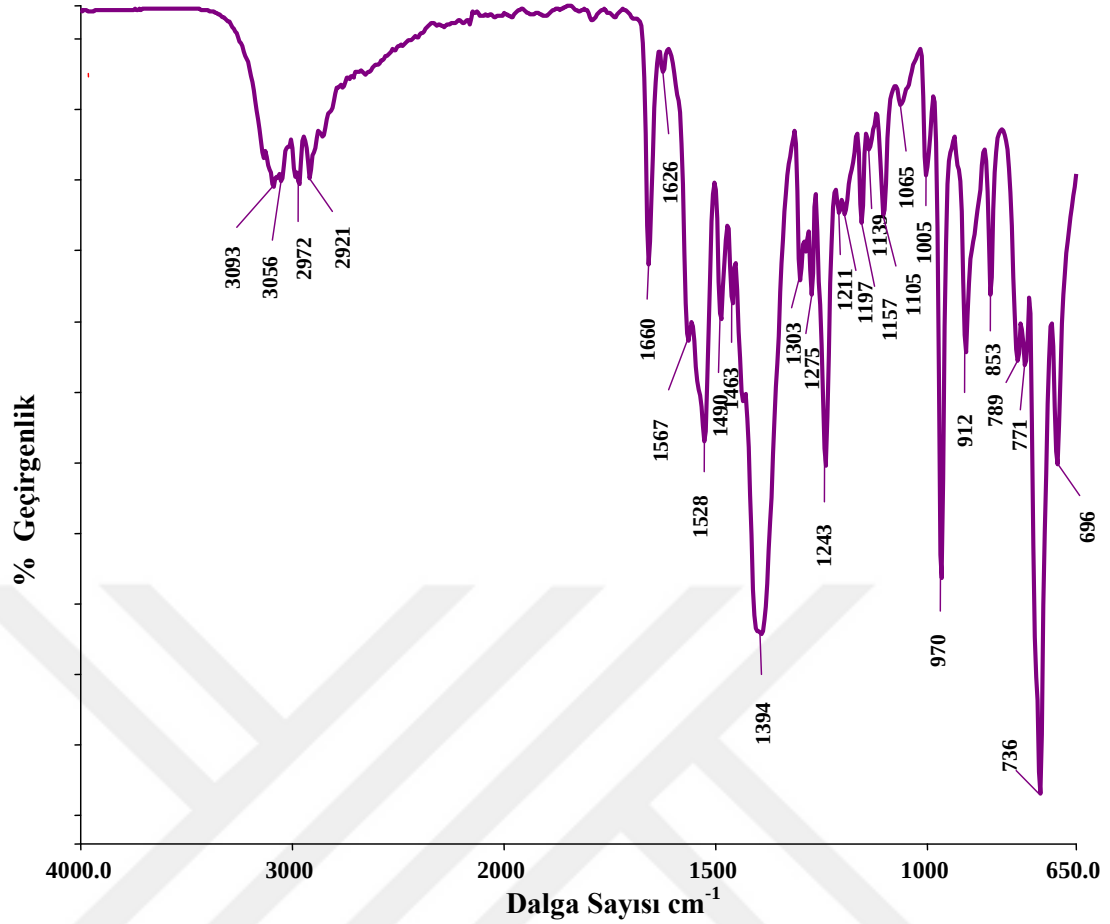
C=O simetrik gerilme titreşimlerinin, sentezlenen komplekslerin IR spektrumunda görülememesi, komplekslerde krotonat ligantının metale koordine olduğunu ve böylece C=O asimetrik ve simetrik gerilme titreşimlerinin daha düşük frekansa kaydıklarını göstermektedir.

Tablo 3.4 Ligantların ve komplekslerin IR spektrum verileri

	OH	NH- imd	ν_{arom} (CH)	ν_{alifa} (CH)	ν_{asym} (COO)	ν_{sym} (COO)	C=C	C-O
Crot	2976	-	-	2597	1703	1446	1656	1311- 1288
BIm	-	2952	2850	2800			1589	
[Co(crot)₂(BIm)₂]	-	3093- 3056	2972	2921	1528	1394	1660	1243
[Cu(crot)₂(BIm)₂]	-	3092	2972	2921	1531	1390	1659	1244
[Zn(crot)₂(BIm)₂]	-	3092- 3055	2972	2921	1530	1390	1659	1243
[Cd(crot)₂(BIm)₂]	-	3092- 3056	2971	2921	1532	1391	1659	1244

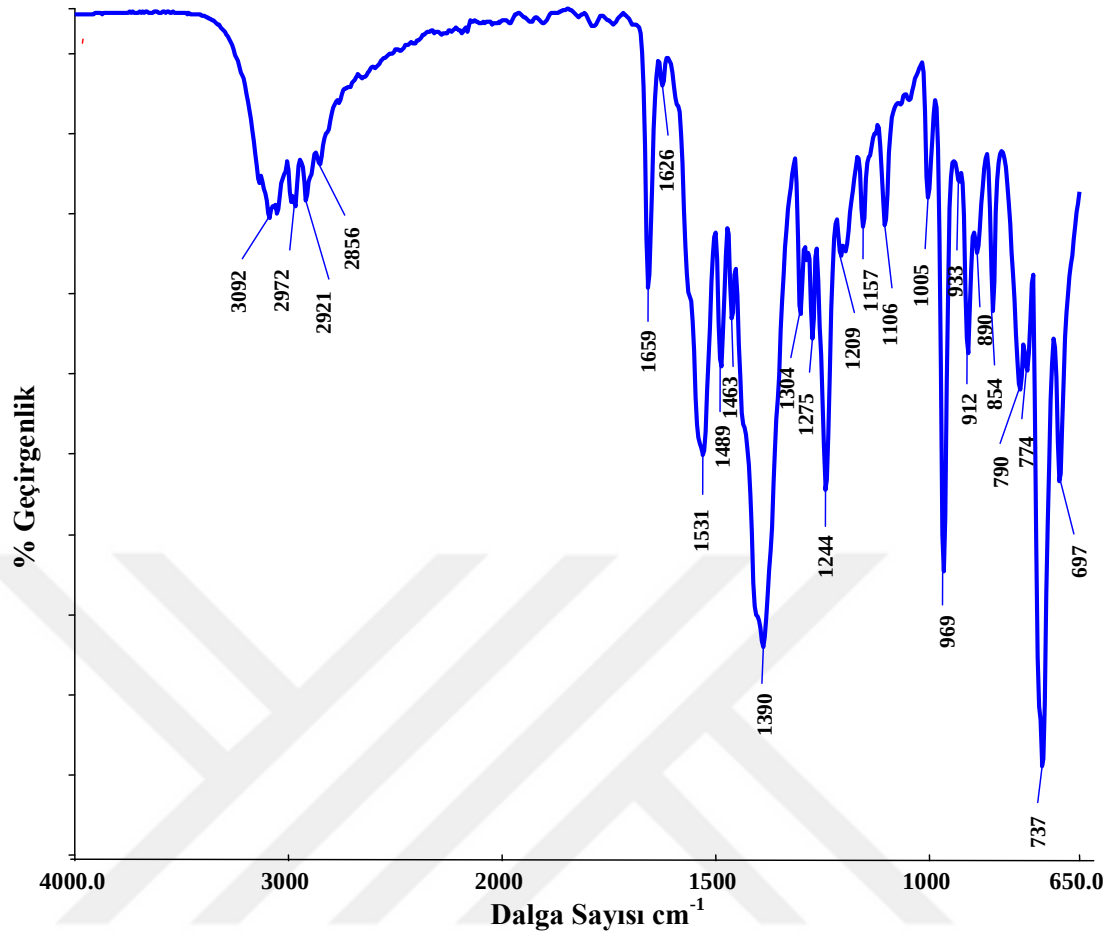
Karboksilat grubu içeren ligantlarla yapılan çalışmalar, karboksil gruplarının çevrelerinin kompleks oluşumuyla değiştiğini ve karbon-oksijen bağının gerilme titreşimlerine ait frekanslarda kaymalar olduğunu göstermiştir [62]. Sentezlenen komplekslerde de krotonat ligantına ait $\nu_{\text{asim}}(\text{COO})$ ve $\nu_{\text{sim}}(\text{COO})$ titreşimlerinin koordinasyon nedeni ile düşük frekanslara kaydıkları belirlenmiştir.

Sentezlenen kompleksler incelendiğinde krotonik asitin 1703 cm^{-1} ve 1446 cm^{-1} 'de gelen $\nu_{\text{asim}}(\text{COO})$ ve $\nu_{\text{sim}}(\text{COO})$ titreşimlerinin düşük frekanslara kaymış olması kompleks oluşumuna işaret etmektedir. Komplekslerde $2972\text{-}2971 \text{ cm}^{-1}$ aralığında aromatik C-H gerilme titreşimi, 2921 cm^{-1} 'de alifatik C-H gerilme titreşimi gözlenmiştir. Kompleks oluşumlarını açıklamak için kesin sonuçlar X-ışını tek kristal çalışmalarıyla Bölüm 3.6'da ortaya konmuştur.



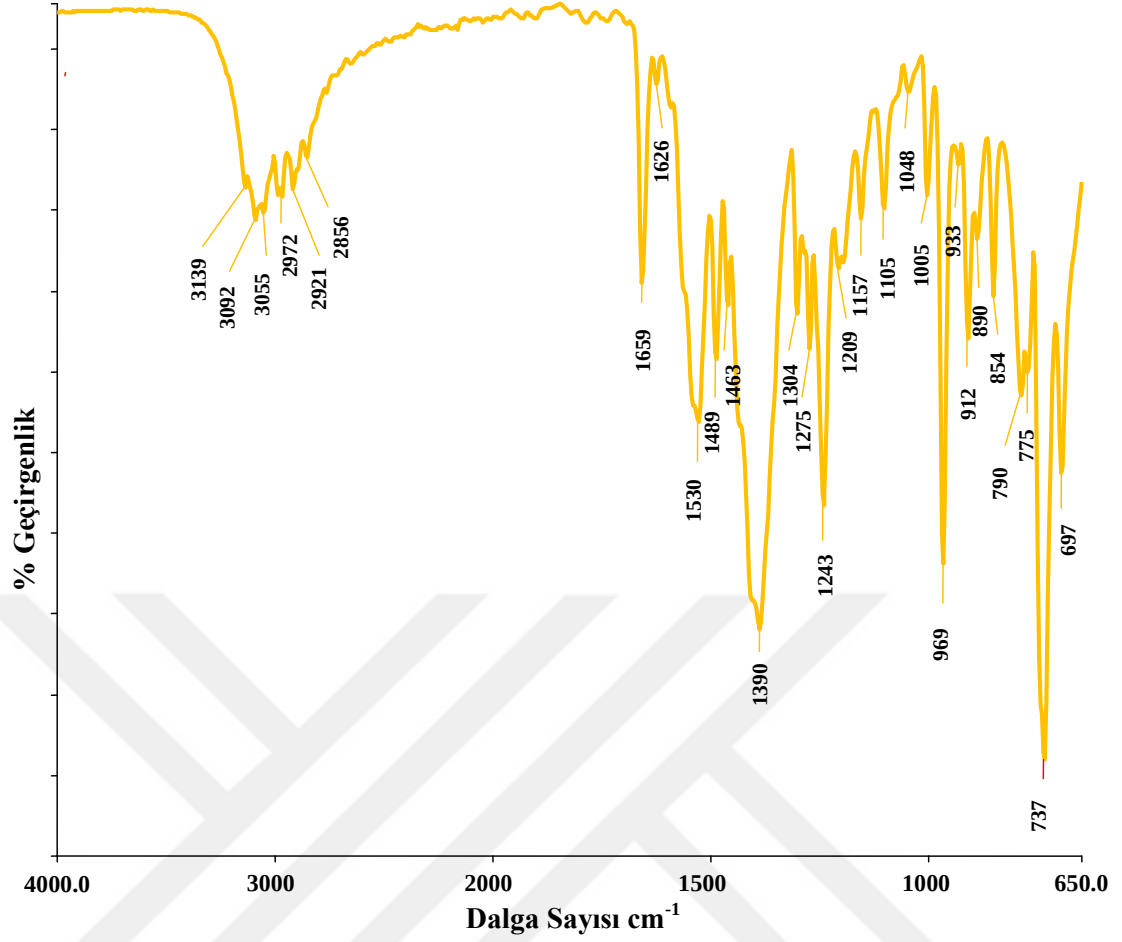
Şekil 3.5 [Co(crot)₂(BIm)₂] kompleksinin IR spektrumu

[Co(crot)₂(BIm)₂] kompleksinin IR spektrumu incelendiğinde; 3093-3056 cm⁻¹ aralığında görülen titreşimler benzimidazolün N-H gerilmesinden kaynaklanmaktadır. 2972 ve 2921 cm⁻¹'de gözlenen titreşimler sırasıyla aromatik C-H ve alifatik C-H gerilmelerinden ileri gelmektedir. 1660 cm⁻¹'de gözlenen pik aromatik halkaya ait C=C bağı göstermektedir. IR spektrumunda C=O asimetrik gerilme titreşimi 1528 cm⁻¹'de, simetrik gerilme titreşimi ise 1394 cm⁻¹'de gelmiştir. C-O gerilme titreşimine ait pikin 1243 cm⁻¹'de olduğu görülmüştür.



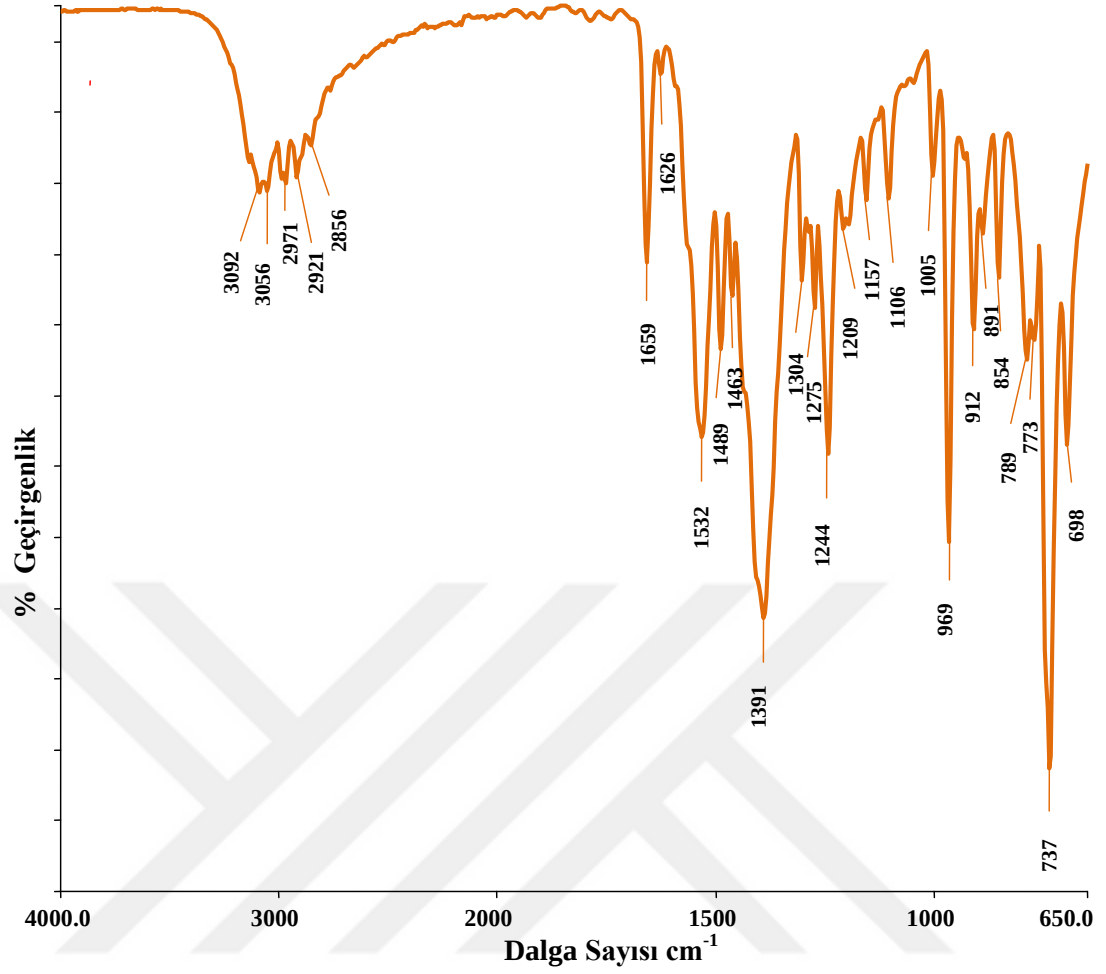
Şekil 3.6 [Cu(crot)₂(BIm)₂] kompleksinin IR spektrumu

[Cu(crot)₂(BIm)₂] kompleksinin IR spektrumu incelendiğinde; 3092 cm⁻¹'de görülen titreşimler benzimidazolün N-H gerilmesinden kaynaklanmaktadır. 2972 cm⁻¹'de gözlenen pikin aromatik C-H gerilme titreşiminden, 2921 cm⁻¹'deki pik alifatik C-H gerilmesinden ileri gelmektedir. 1659 cm⁻¹'de gözlenen pik aromatik halkaya ait C=C bağı göstermektedir. IR spektrumunda C=O asimetrik gerilme titreşimi 1531 cm⁻¹'de, simetrik gerilme titreşimi ise 1390 cm⁻¹'de gelmiştir. 1244 cm⁻¹'de gelen pikin C-O gerilme titreşimine ait olduğu görülmüştür.



Şekil 3.7 $[\text{Zn}(\text{crot})_2(\text{BIm})_2]$ kompleksinin IR spektrumu

$[\text{Zn}(\text{crot})_2(\text{BIm})_2]$ kompleksinin IR spektrumu incelendiğinde; $3092\text{--}3055\text{ cm}^{-1}$ aralığında görülen titreşimler benzimidazolün N-H gerilmesinden kaynaklanmaktadır. 2972 cm^{-1} 'de gözlenen titreşimin aromatik C-H gerilme titreşiminden, 2921 cm^{-1} 'deki titreşim alifatik C-H gerilmesinden ileri gelmektedir. 1659 cm^{-1} 'de gözlenen pik aromatik halkaya ait C=C bağı göstermektedir. IR spektrumunda C=O asimetrik gerilme titreşimi 1530 cm^{-1} 'de, simetrik gerilme titreşimi ise 1390 cm^{-1} 'de gelmiştir. 1243 cm^{-1} 'de gelen pikin C-O gerilme titreşimine ait olduğu görülmüştür.



Şekil 3.8 $[\text{Cd}(\text{crot})_2(\text{BIm})_2]$ kompleksinin IR spektrumu

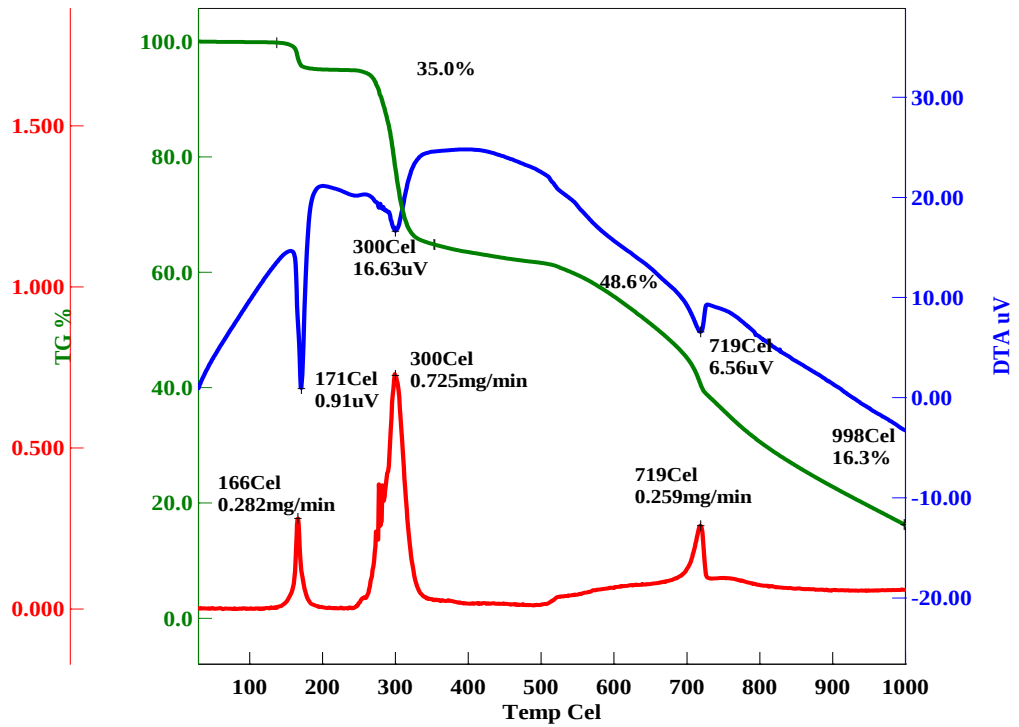
$[\text{Cd}(\text{crot})_2(\text{BIm})_2]$ kompleksinin IR spektrumu incelendiğinde; $3092\text{-}3056\text{ cm}^{-1}$ aralığında görülen titreşimler benzimidazolün N-H gerilmesinden kaynaklanmaktadır. 2971 cm^{-1} 'de gözlenen titreşimin aromatik C-H gerilme titreşiminden, 2921 cm^{-1} 'deki titreşim alifatik C-H gerilmesinden ileri gelmektedir. 1659 cm^{-1} 'de gözlenen pik, aromatik halkaya ait C=C bağı göstermektedir. IR spektrumunda C=O asimetrik gerilme titreşimi 1532 cm^{-1} 'de, simetrik gerilme titreşimi ise 1391 cm^{-1} 'de gelmiştir. 1244 cm^{-1} 'de gelen pikin C-O gerilme titreşimine ait olduğu görülmüştür.

3.5. Termik Analiz Çalışmaları

Sentezlenen komplekslerinin eş zamanlı TG ve DTA eğrileri Bölüm 2.2’de verilen şartlarda kaydedildi. Komplekslerin termik analiz eğrilerinden elde edilen termoanalitik sonuçlar Tablo 3.5’te, termik analiz eğrileri ise sırasıyla Şekil 3.9 – 3.12’de verilmiştir.

3.5.1. [Co(crot)₂(BIm)₂] Kompleksi

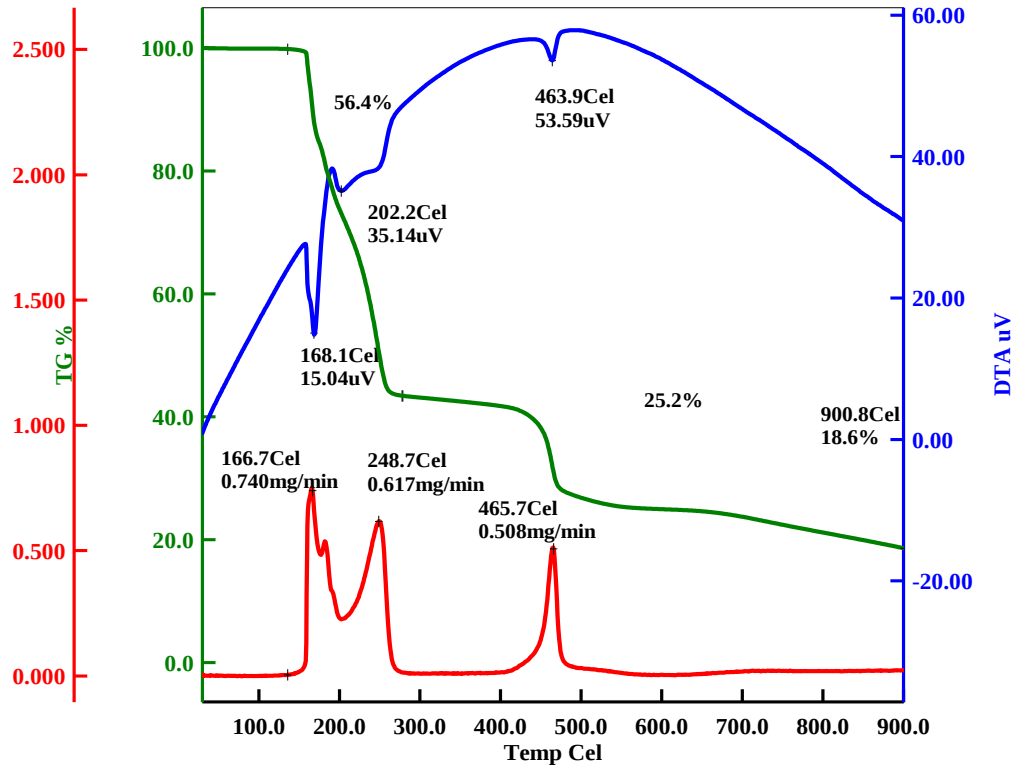
[Co(crot)₂(BIm)₂] kompleksinin azot atmosferinde alınan termik analiz eğrileri incelendiğinde kompleksin üç basamakta bozunduğu görülmektedir (Şekil 3.9). Kompleks 136 °C’ye kadar kararlıdır. İlk iki basamakta 136-356 °C aralığında ve DTA eğrisinde 171 ve 300 °C’ye karşılık gelen endotermik bir bozunma ile BIm ligantı yapıdan uzaklaşmaktadır. Takip eden basamakta 356-1000 °C sıcaklık aralığında (DTA_{maks.} = 719 °C) krotonat ligantı endotermik olarak yapıdan uzaklaşmaktadır. Son bozunma ürünü CoO’dur (teorik değer % 16,09, deneysel = % 16,30). Toplam kütle kaybında teorik ve deneysel değerler uyumludur (teorik = %83,83 deneysel = % 83,60).



Şekil 3.9 [Co(crot)₂(BIm)₂] kompleksinin termik analiz eğrileri

3.5.2. [Cu(crot)₂(BIm)₂] Kompleksi

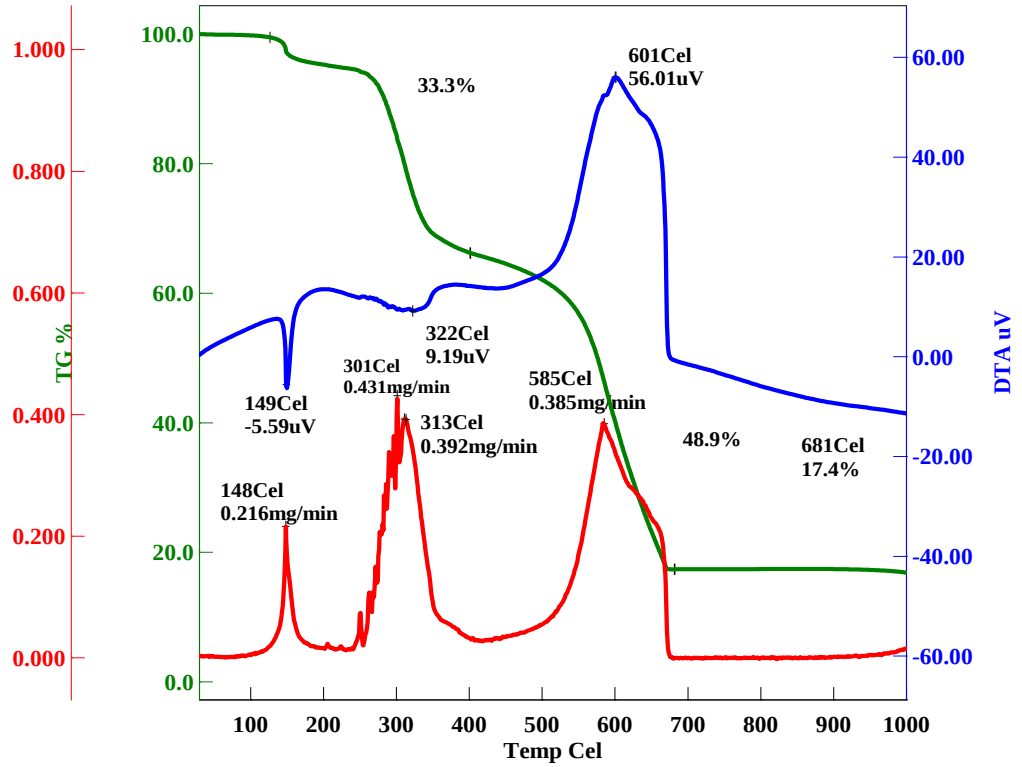
[Cu(crot)₂(BIm)₂] kompleksinin azot atmosferinde alınan termik analiz eğrileri incelendiğinde kompleksin üç basamakta bozunduğu görülmektedir (Şekil 3.10). Kompleks 137 °C'ye kadar kararlıdır. İlk iki basamakta 137-283 °C aralığında ve DTA eğrisinde 168 °C ve 202 °C ye karşılık gelen endotermik bir bozunma ile BIm ligantı yapıdan uzaklaşmaktadır. Takip eden basamakta 283-531 °C sıcaklık aralığında (DTA_{maks.}= 463,9 °C) krotonat ligantı endotermik olarak yapıdan uzaklaşmaktadır. Son bozunma ürünü CuO'dur (teorik değer % 16,92, deneysel= % 18,40). Toplam kütle kaybında teorik ve deneysel değerler uyumludur (teorik = %83,07, deneysel = % 81,60).



Şekil 3.10 [Cu(crot)₂(BIm)₂] kompleksinin termik analiz eğrileri

3.5.3. [Zn(crot)₂(BIm)₂] Kompleksi

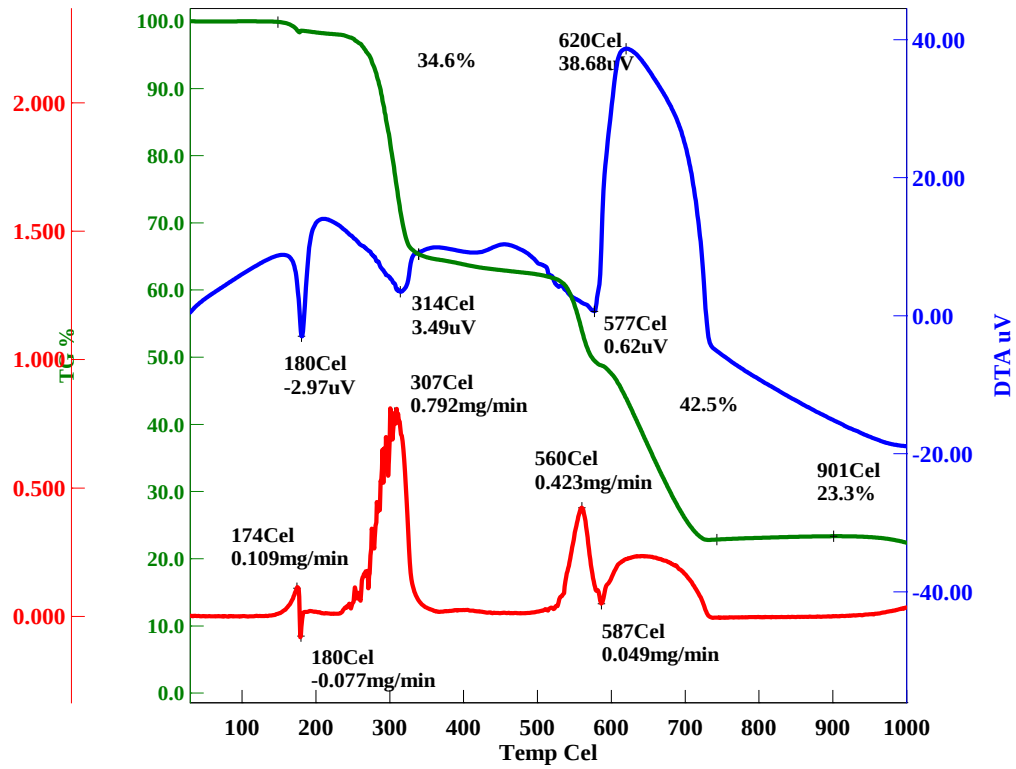
[Zn(crot)₂(BIm)₂] kompleksinin durgun hava atmosferinde alınan termik analiz eğrileri incelendiğinde kompleksin üç basamakta bozunduğu görülmektedir (Şekil 3.11). Kompleks 127 °C'ye kadar kararlıdır. İlk iki basamakta 127-404 °C aralığında ve DTA eğrisinde 149 ve 322 °C'ye karşılık gelen endotermik bir bozunma ile BIm ligantı yapıdan uzaklaşmaktadır. Takip eden basamakta 404-686 °C sıcaklık aralığında krotonat ligantı ekzotermik olarak yapıdan uzaklaşmaktadır (DTA_{maks.} = 601 °C). Son bozunma ürünü ZnO'dir (teorik değer = % 17,24, deneysel= % 17,4). Toplam kütle kaybında teorik ve deneysel değerler uyumludur (teorik = %82,74 deneysel = % 82,60).



Şekil 3.11 [Zn(crot)₂(BIm)₂] kompleksinin termik analiz eğrileri

3.5.4. [Cd(crot)₂(BIm)₂] Kompleksi

[Cd(crot)₂(BIm)₂] kompleksinin durgun hava atmosferinde alınan termik analiz eğrileri incelendiğinde kompleksin dört basamakta bozunduğu görülmektedir (Şekil 3.12). Kompleks 147 °C'ye kadar kararlıdır. İlk iki basamakta 148-351 °C aralığında ve DTA eğrisinde 180 ve 314 °C'ye karşılık gelen endotermik bir bozunma ile BIm ligantı yapıdan uzaklaşmaktadır. 351-743 °C sıcaklık aralığında krotonat ligantı endotermik (DTA_{maks.} = 577 °C) ve ekzotermik (DTA_{maks.} = 620 °C) olarak iki basamakta yapıdan uzaklaşmaktadır. Son bozunma ürünü olarak CdO kaldığı söylenebilir. (teorik değer % 24,74, deneysel= % 23,30). Toplam kütle kaybında teorik ve deneysel değerler uyumludur (teorik = % 75,26 deneysel = % 76,70).



Şekil 3.12 [Cd(crot)₂(BIm)₂] kompleksinin termik analiz eğrileri

Tablo 3.5 Komplekslerin TG ve DTA eğrilerinden elde edilen termoanalitik veriler

Kompleksler	Bozunma Basamağı	Sıcaklık Aralığı (°C)	DTA _{max} (°C) ^a	Toplam Kütle Kaybı (%)		Kalan Ürün
				Deneysel	Teorik	
[Co(crot) ₂ (BIm) ₂]	1 2 3	137-356 356-1000	171, 300(+) 719(+)	83,60	83,83	CoO
[Cu(crot) ₂ (BIm) ₂]	1-2 3	138-283 283-531	168, 202(+) 463,9(+)	81,60	83,07	CuO
[Zn(crot) ₂ (BIm) ₂]	1-2 3	127-404 404-686	149, 322(+) 601(-)	82,60	82,74	ZnO
[Cd(crot) ₂ (BIm) ₂]	1-2 3-4	148-351 351-743	180,314(+) 577(+), 620(-)	76,70	75,26	CdO

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

3.6. X-Işınları Tek Kristal Çalışmaları

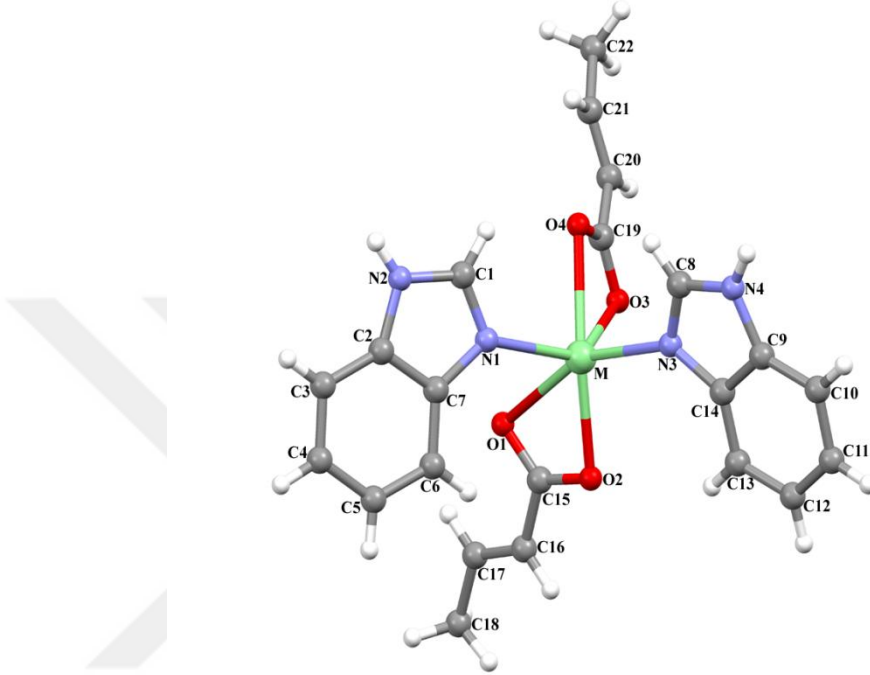
Komplekslerin X-ışını tek kristal çalışmalarıyla ilgili kristalografik veriler Tablo 3.6’da verilmiştir.

Tablo 3.6 Komplekslere ait kristal veri yapısı ve arıtma parametreleri

	1	2	3	4
Kimyasal Formül	C ₂₂ H ₂₂ N ₄ O ₄ Co	C ₂₂ H ₂₂ N ₄ O ₄ Cu	C ₂₂ H ₂₂ N ₄ O ₄ Zn	C ₂₂ H ₂₂ N ₄ O ₄ Cd
Molekül Ağırlığı	465,36	469,97	471,80	518,83
Kristal Sistemi	Monoklinik	Triklinik	Monoklinik	Monoklinik
Uzay Grubu	P2 ₁ /n	P-1	P2 ₁ /n	P2 ₁ /n
<i>a</i> (Å)	13,750 (2)	7,3394 (7)	14,196 (5)	13,7467 (12)
<i>b</i> (Å)	7,5655 (10)	7,5374 (8)	7,391 (2)	7,7239 (6)
<i>c</i> (Å)	21,504 (4)	10,7551 (11)	21,784 (8)	21,6814 (19)
α (°)	90,00	98,422 (4)	90,00	90,00
β (°)	108,315 (5)	101,511 (3)	107,715 (12)	108,253 (3)
γ (°)	90,00	105,038 (4)	90,00	90,00
Birim hücre hacmi (<i>V</i> (Å ³))	2123,6 (6)	550,55 (10)	2177,0 (14)	2186,3 (3)
Birim Hücredeki Molekül Sayısı <i>Z</i>	4	1	4	4
Hesaplanan Yoğunluk (<i>D_c</i> (g cm ⁻³))	1,456	1,418	1,440	1,576
Soğurma Katsayısı (μ (mm ⁻¹))	0,85	1,03	1,16	1,04
Veri Toplanan θ aralığı (°)	3,1-28,3	3,1-27,4	2,9-25,4	3,1-28,3
Ölçülen Yansıma Sayısı	89270	27233	66569	65719
Bağımsız Yansıma Sayısı	5282	2738	5550	5439
<i>R</i> _{int}	0,038	0,035	0,084	0,037
Uyum Derecesi (<i>S</i>)	1,11	1,05	1,02	1,13
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂	0,030/0,075	0,028/0,072	0,036/0,079	0,025/0,062
En yüksek artık ve eksik elektron yoğunluğu $\Delta\rho_{\text{max}}/\Delta\rho_{\text{min}}$ (eÅ ⁻³)	0,25/-0,30	0,28/-0,30	0,32/-0,31	0,49/-0,61

3.6.1. [Co(crot)₂(BIm)₂] kompleksi

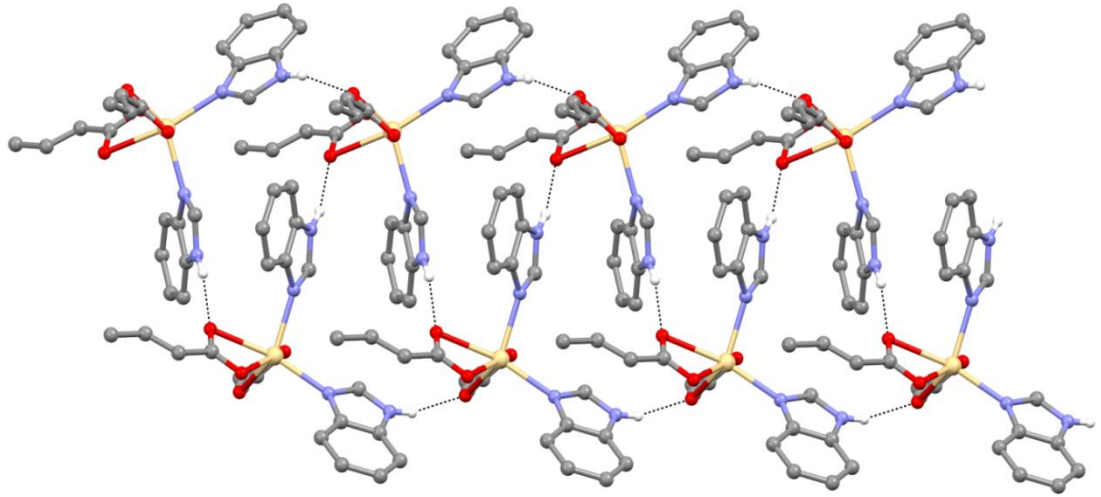
Kompleksin kristal verileri Tablo 3.6’da, seçilmiş bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağları Tablo 3.7’de verilmiştir. Kompleksin moleküler yapısı Şekil 3.13’de, R₃³(18) halka yapısı Şekil 3.14’te gösterilmiştir.



Şekil 3.13 [Co(crot)₂(BIm)₂] kompleksinin moleküler yapısı

[Co(crot)₂(BIm)₂] kompleksinin asimetric birimi iki benzimidazol ligantı ve iki krotonat ligantı içermektedir. Co(II) iyonunun, iki azot atomu [N1 ve N3] ve dört oksijen atomu [O1, O2, O3 ve O4] tarafından koordine edilmesiyle bozulmuş oktahedral geometriye sahip olduğu görülmüştür. Kompleksteki Co-N bağ uzunluğu 2,0556(13) ve 2,0823(13) Å’dur. Co-O bağ uzunluğu ise 2,0330(11) – 2,438 (2) Å aralığında değişmektedir.

Komplekste N-H...O hidrojen bağlarının kombinasyonu, [010] yönüne paralel olarak 18 üyeli R₃³ halka yapısını oluşturmaktadır (Şekil 3.14).



Şekil 3.14 $[\text{Co}(\text{crot})_2(\text{BIm})_2]$ kompleksinde N-H $\cdots$ O hidrojen bağlarının $R_3^3(18)$ halka oluşumu

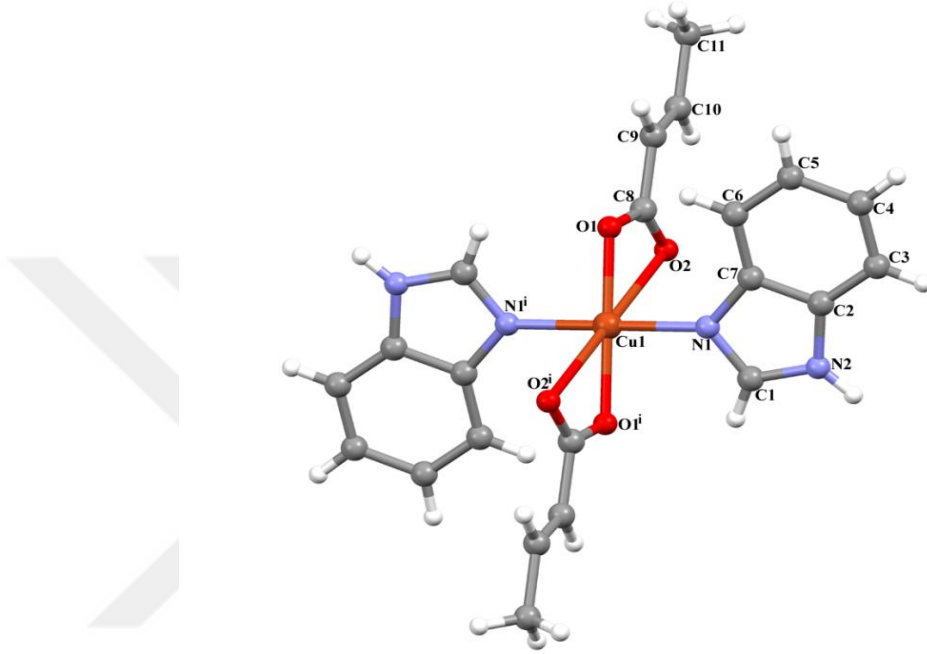
Tablo 3.7 $[\text{Co}(\text{crot})_2(\text{BIm})_2]$ kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları(Å) ve açıları($^\circ$) ve hidrojen bağları

Bağ Uzunlukları					
N1-Co1	2,0823(13)	N3-Co1	2,0556(13)	O1-Co1	2,423 (2)
O2-Co1	2,0330(11)	O3-Co1	2,0523(13)	O4-Co1	2,438 (2)
Bağ Açıları					
O2-Co1-O3	102,59(5)	O2-Co1-N3	102,03(5)	O3-Co1-N3	103,79(5)
O2-Co1-N1	108,25(5)	O3-Co1-N1	131,38(6)	N3-Co1-N1	105,35(5)
Hidrojen Bağları					
D-H $\cdots$ A	D-H	H $\cdots$ A	D $\cdots$ A	D-H $\cdots$ A	
C1—H1 $\cdots$ O4	0,93	2,39	2,977 (2)	121	
C8—H8 $\cdots$ O4	0,93	2,57	3,086 (2)	115	
C13—H13 $\cdots$ O2	0,93	2,57	3,295 (2)	135	
N2—H2 $\cdots$ O1 ⁱ	0,86	1,95	2,7302 (17)	150	
N4—H4A $\cdots$ O3 ⁱⁱ	0,86	2,01	2,8088 (18)	154	

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

3.6.2. [Cu(crot)₂(BIm)₂] kompleksi

Kompleksin kristal verileri Tablo 3.6’da, seçilmiş bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağları Tablo 3.8’de verilmiştir. Kompleksin moleküler yapısı Şekil 3.15’te, sentrosimetrik R₂²(12) yapısı Şekil 3.16’da gösterilmiştir.

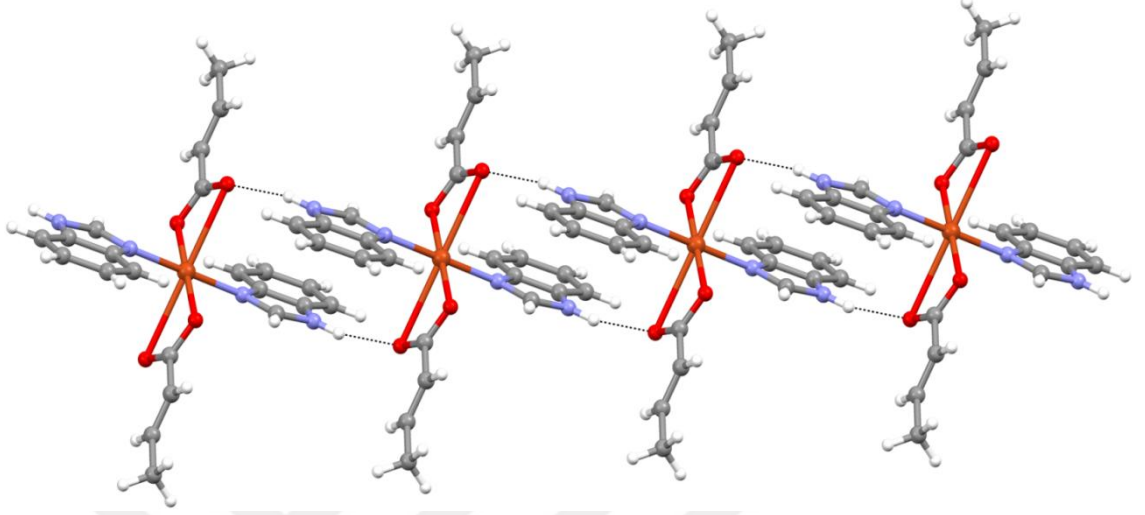


Şekil 3.15 [Cu(crot)₂(BIm)₂] kompleksinin moleküler yapısı [(i) 1-x, -y, 1-z].

[Cu(crot)₂(BIm)₂] kompleksinin asimetrik birimi bir benzimidazol ligantı ve bir krotonat ligantı içermektedir. Cu(II) iyonu kompleksin simetri merkezinde bulunmaktadır ve iki azot atomu [N1 ve N1ⁱ] ve dört oksijen atomu [O1, O2, O1ⁱ ve O2ⁱ] [(i) 1-x, -y, 1-z] tarafından koordine edilmiştir. Cu(II) merkez iyonunun etrafında bozulmuş oktahedral geometride yapı oluşmuştur.

Kompleksteki Cu-O1 bağ uzunluğu 1,9525(10) iken Cu-N bağ uzunluğu 2,0029(12) Å’dur. Kompleksteki O2 atomu Cu(II) iyonuna zayıf bir şekilde koordine olmuştur ve Jahn-Taller etkisi nedeniyle Cu-O2 bağ uzunluğu 2,738(2) Å olup mevcut Cu-O bağlarından daha uzundur.

Kompleksteki N2 atomu (x, y, z) de O2ⁱ atomuna hidrojen bağı donörü olarak davranır. Bu yüzden (1/2, n+1/2, 1/2)'de 12 üyeli simetri merkezli R₂² halka yapısını oluşturur (n=sıfır ya da tamsayı) [(i) -x+1, -y+1, -z+1].



Şekil 3.16 [Cu(crot)₂(BIm)₂] kompleksinde N-H···O hidrojen bağlarının R₂²(12) halka oluşumu

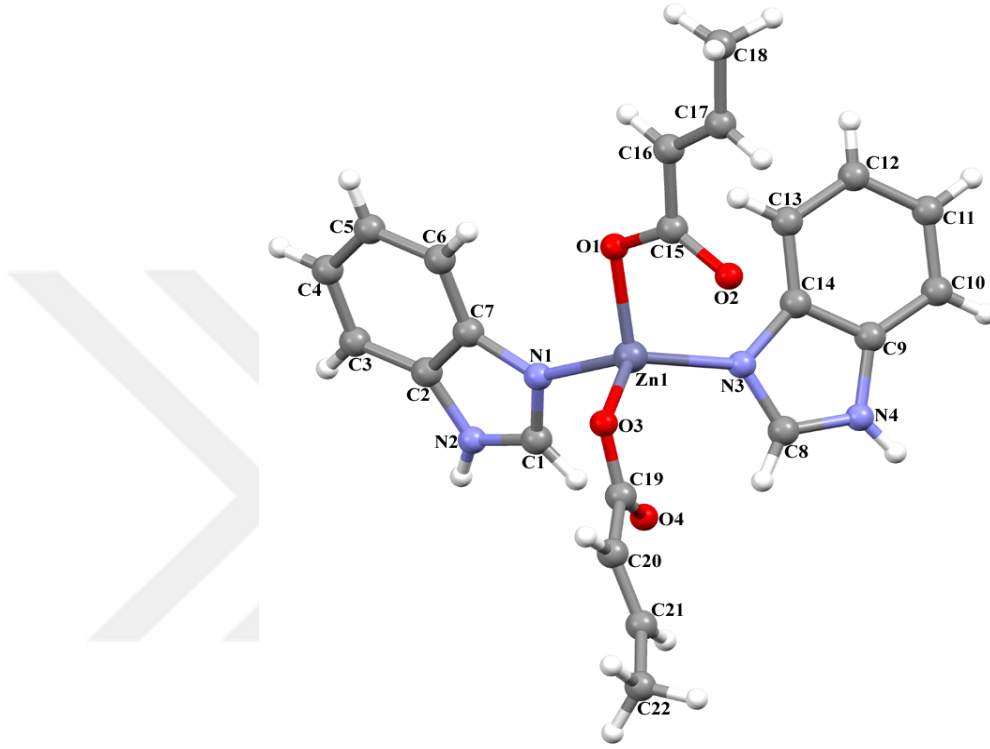
Tablo 3.8 [Cu(crot)₂(BIm)₂] kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları(Å) ve açıları(°) ve hidrojen bağları

Bağ Uzunlukları					
N1-Cu1	2,0029(12)	O1-Cu1	1,9525(10)	O2-Cu1	2,738 (2)
Bağ Açıları					
O1-Cu1-O2	53,02(3)	O1-Cu1-N1	91,08(5)		
Hidrojen Bağları					
D-H···A	D-H	H···A	D···A	D-H···A	
C6—H6···O1	0,93	2,47	3,038 (2)	120	
N2—H2···O2 ⁱ	0,86	1,91	2,7513 (17)	166	

(i) -x+1, -y+1, -z+1

3.6.3. [Zn(crot)₂(BIm)₂] kompleksi

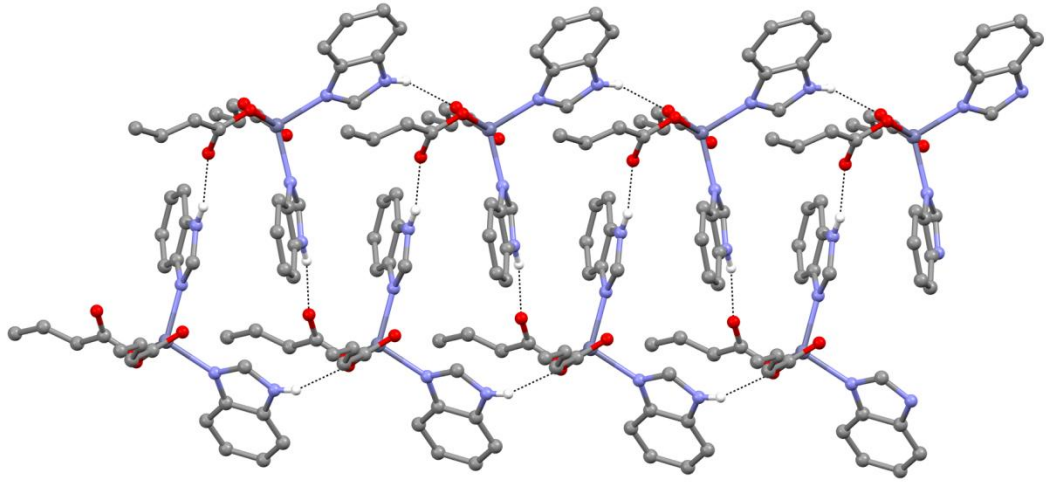
Kompleksin kristal verileri Tablo 3.6’da, seçilmiş bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağları Tablo 3.9’da verilmiştir. Kompleksin moleküler yapısı Şekil 3.17’de ve R₃³(22) halka yapısı Şekil 3.18’de gösterilmiştir.



Şekil 3.17 [Zn(crot)₂(BIm)₂] kompleksinin moleküler yapısı

[Zn(crot)₂(BIm)₂] kompleksinin asimetrik birimi iki benzimidazol ligantı ve iki krotonat ligantı içermektedir. Zn(II) iyonu, iki azot atomu [N1 ve N3] ve iki oksijen atomu [O1 ve O3] tarafından koordine edilmesi sonucu bozulmuş tetrahedral geometriye sahiptir. Kompleksteki Zn-N bağ uzunluğu 2,0254(16) ve 2,0382(17) Å’dur. Zn-O bağ uzunluğu ise 1,9748(15) ve 1,9982(16) Å aralığında değişmektedir.

Kompleks 1 ve 4’e benzer olarak Zn kompleksinde N-H...O hidrojen bağlarının kombinasyonu, [010] yönüne paralel olarak 22 üyeli R₃³ halka yapısını oluşturmaktadır.



Şekil 3.18 $[\text{Zn}(\text{crot})_2(\text{BIm})_2]$ kompleksinde N-H $\cdots$ O hidrojen bağlarının $R_3^3(22)$ halka oluşumu

Tablo 3.9 $[\text{Zn}(\text{crot})_2(\text{BIm})_2]$ kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları(Å) ve açıları($^\circ$) ve hidrojen bağları

Bağ Uzunlukları					
N1-Zn1	2.0254(16)	N3-Zn1	2.0382(17)	O1-Zn1	1.9748(15)
O3-Zn1	1.9982(16)				
Bağ Açıları					
O1-Zn1-O3	104.19(6)	O1-Zn1-N1	105.94(6)	O3-Zn1-N1	106.27(7)
O1-Zn1-N3	109.27(7)	O3-Zn1-N3	122.27(7)	N1-Zn1-N3	107.82(7)
Hidrojen Bağları					
D-H $\cdots$ A	D-H	H $\cdots$ A	D $\cdots$ A	D-H $\cdots$ A	
N2—H2 $\cdots$ O3 ⁱ	0.86	2.06	2.845 (2)	151	
N4—H4A $\cdots$ O2 ⁱⁱ	0.86	1.92	2.708 (2)	152	
C8—H8 $\cdots$ O4	0.93	2.35	3.021 (3)	129	

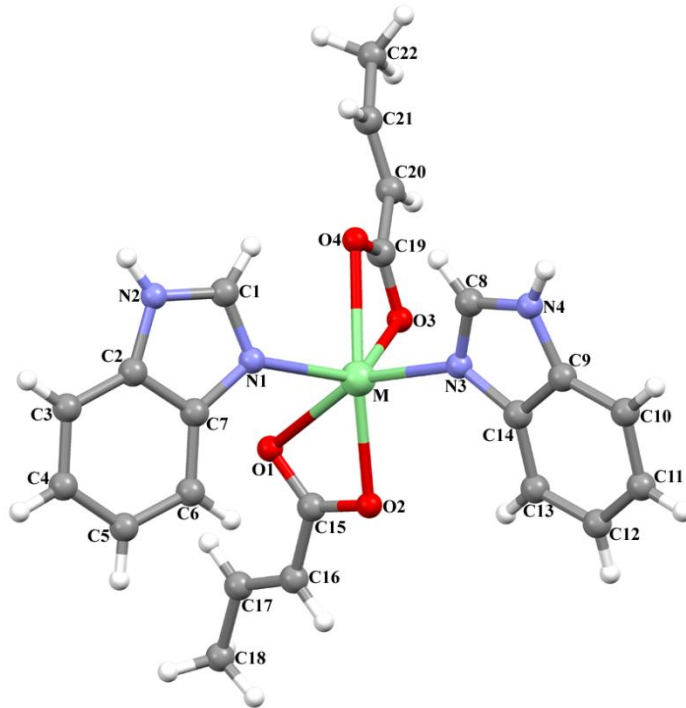
(i) x, y-1, z; (ii) -x+1/2, y-1/2, -z+3/2

3.6.4. [Cd(crot)₂(BIm)₂] kompleksi

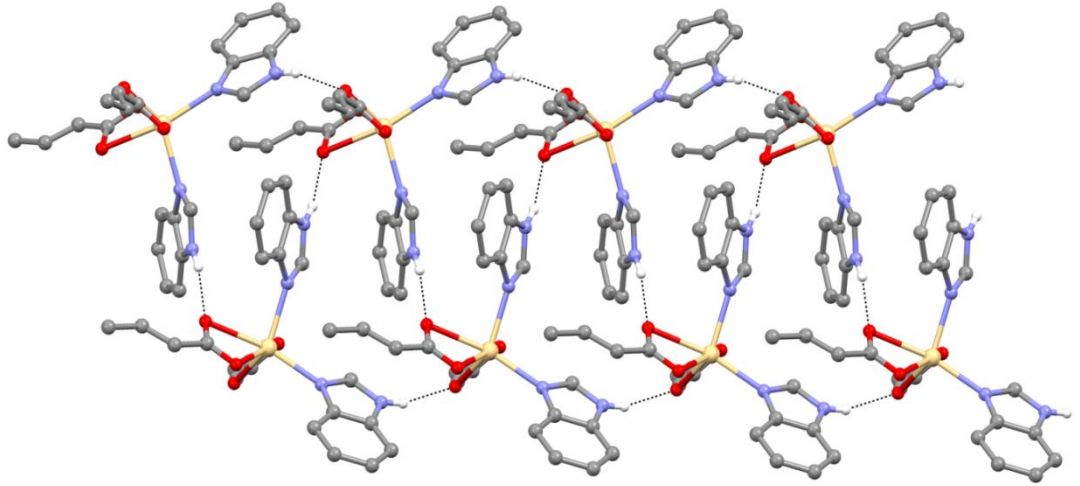
Kompleksin kristal verileri Tablo 3.6’da, seçilmiş bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağları Tablo 3.10’da verilmiştir. Kompleksin moleküler yapısı Şekil 3.19’da, halka yapısı Şekil 3.20’de gösterilmiştir.

[Cd(crot)₂(BIm)₂] kompleksinin asimetrik birimi iki benzimidazol ligantı ve iki krotonat ligantı içermektedir. Cd(II) iyonu etrafında, iki azot atomu [N1 ve N3] ve dört oksijen atomunun [O1, O2, O3 ve O4] koordine olması sonucu bozulmuş oktahedral geometride yapı oluşmuştur. Kompleksteki Cd-N bağ uzunluğu 2,2375(15) ve 2,2815(15) Å’dur. Cd-O bağ uzunluğu ise 2,2855(14)-2,4517(15) Å aralığında değişmektedir.

Komplekste N-H···O hidrojen bağlarının kombinasyonu, [010] yönüne paralel olarak 18 üyeli R₃³ halka yapısını oluşturmaktadır (Şekil 3.20).



Şekil 3.19 [Cd(crot)₂(BIm)₂] kompleksinin moleküler yapısı



Şekil 3.20 $[\text{Cd}(\text{crot})_2(\text{BIm})_2]$ kompleksinde N-H $\cdots$ O hidrojen bağlarının $R_3^3(18)$ halka oluşumu

Tablo 3.10 $[\text{Cd}(\text{crot})_2(\text{BIm})_2]$ kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları(Å) ve açıları($^\circ$) ve hidrojen bağları

Bağ Uzunlukları					
N1-Cd1	2.2815(15)	N3-Cd1	2.2375(15)	O1-Cd1	2.4457(14)
O2-Cd1	2.2855(14)	O3-Cd1	2.3192(15)	O4-Cd1	2.4517(15)
Bağ açıları					
N3-Cd1-N1	106.21(6)	N3-Cd1-O2	100.22(5)	N1-Cd1-O1	84.33(5)
O3-Cd1-O1	85.21(5)	N3-Cd1-O4	91.24(6)	N1-Cd1-O4	87.09(5)
Hidrojen Bağları					
D-H $\cdots$ A	D-H	H $\cdots$ A	D $\cdots$ A	D-H $\cdots$ A	
N2—H2 $\cdots$ O1 ⁱ	0.86	1.94	2.733 (2)	153	
N4—H4A $\cdots$ O3 ⁱⁱ	0.86	1.98	2.795 (2)	157	

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

4. SONUÇ

Bu çalışmada krotonik asitin literatürde bulunmayan 4 yeni $[\text{Co}(\text{crot})_2(\text{BIm})_2]$ **(1)**, $[\text{Cu}(\text{crot})_2(\text{BIm})_2]$ **(2)**, $[\text{Zn}(\text{crot})_2(\text{BIm})_2]$ **(3)** ve $[\text{Cd}(\text{crot})_2(\text{BIm})_2]$ **(4)** kompleksleri sentezlendi, yapıları X-ışınları tek kristal yöntemiyle belirlendi, spektroskopik ve termal özellikleri incelendi.

Komplekslerin oda sıcaklığında manyetik momentleri ölçülerek spin manyetik momentleri hesaplandı. Sentezlenen **1** ve **2** numaralı komplekslerin paramanyetik olduğu, **3** ve **4** numaralı komplekslerin ise diyamanyetik oldukları belirlendi. $[\text{Co}(\text{crot})_2(\text{BIm})_2]$ kompleksinin ölçülen manyetik moment değerinden bu kompleksin yüksek spin (zayıf alan) kompleksi olduğu belirlendi.

Komplekslerin UV-Vis spektrumları incelendiğinde 271-287 nm aralığında ligantların yüksek şiddetli $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine ait pikler, 559-728 nm aralığında ise metalin d-d geçişine ait pikler gözlemlendi. $[\text{Co}(\text{crot})_2(\text{BIm})_2]$ kompleksine ait görünür bölgedeki pikin ${}^4\text{T}_{1g} \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{P})$, ${}^4\text{T}_{1g} \rightarrow {}^4\text{A}_{2g}$ ve ${}^4\text{T}_{1g} \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}$ geçişlerine; $[\text{Cu}(\text{crot})_2(\text{BIm})_2]$ kompleksinde gözlenen pikin ise ${}^2\text{T}_{2g} \rightarrow {}^2\text{E}_g$ geçişine karşılık geldiği belirlendi. $[\text{Cd}(\text{crot})_2(\text{BIm})_2]$ kompleksinde beklenildiği gibi d-d geçişi gözlemlenmedi. $[\text{Zn}(\text{crot})_2(\text{BIm})_2]$ kompleksinin ise uygun çözücü bulunamaması nedeniyle UV-Vis spektrumu alınamamıştır.

Sentezlenen komplekslerin benzer IR spektrum özelliklerine sahip oldukları gözlemlendi. IR spektrumlarında krotonik asitin O-H gerilme titreşimine ait pikin kaybolması, krotonik asitin kompleksleşme esnasında asidik protonunu kaybettiğini ve komplekslerde anyonik olarak yer aldığını gösterdi.

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

Sentezlenen komplekslerin termik analiz eğrileri incelendiğinde, **(1)**, **(2)** ve **(3)** komplekslerinin üç basamakta, **(4)** kompleksinin ise dört basamakta bozunduğu

gözlemlendi. Yapılardan öncelikle endotermik olarak BIm ligantının uzaklaştığı, son olarak ta krotonat ligantının (1) ve (2) komplekslerinde endotermik olarak, (3) ve (4) komplekslerinde ise ekzotermik olarak uzaklaştığı belirlendi.

Komplekslerin bozunma basamaklarına ait ilk $DTA_{maks.}$ sıcaklıkları dikkate alındığında termal kararlılık sırasının $[Cd(crot)_2(BIm)_2]$ (4) ($180\text{ }^{\circ}C$) > $[Co(crot)_2(BIm)_2]$ (1) ($171\text{ }^{\circ}C$) > $[Cu(crot)_2(BIm)_2]$ (2) ($168\text{ }^{\circ}C$) > $[Zn(crot)_2(BIm)_2]$ (3) ($149\text{ }^{\circ}C$) şeklinde olduğu önerildi. Komplekslerin tamamında termal bozunma sonucu metal oksit oluştuğu tespit edildi.

Sentezlen komplekslerin X-ışını tek kristal verileri dikkate alındığında, merkez atomunun koordinasyon geometrisinin $[Co(crot)_2(BIm)_2]$ (1), $[Cu(crot)_2(BIm)_2]$ (2) ve $[Cd(crot)_2(BIm)_2]$ (4) komplekslerinde bozulmuş oktahedral, $[Zn(crot)_2(BIm)_2]$ (3) kompleksinde ise bozulmuş tetrahedral olduğu tespit edildi.

Komplekslerde BIm ligantı C=N halka azot atomu ile metale koordine olurken, krotonat ligantları ise (1), (2) ve (4) komplekslerde dianyonik halde çift dişli olarak, (3) komplekste ise tek dişli olarak koordine olmaktadır.

Komplekslerin tamamında N-H...O hidrojen bağları üzerinden halkalaşma söz konusudur. Bu halka yapısının (1) ve (4) kompleksinde 18 üyeli $R_3^3(18)$ halka yapısı şeklinde olduğu, (3) kompleksinde ise 22 üyeli $R_3^3(22)$ halka yapısı şeklinde olduğu görülmüştür. (2) kompleksinde ise 12 üyeli simetri merkezli $R_2^2(12)$ halka yapısı şeklinde olduğu görülmüştür.

KAYNAKLAR

1. Ölmez, H., Yılmaz, V. T. 2010. *Anorganik Kimya, Temel Kavramlar*. Marmara Kitap Merkezi, 5.baskı, Bursa.
2. Tunalı N. K., Özkar S. 2011. *Anorganik Kimya*. Gazi Kitabevi, 8. Baskı, Ankara.
3. Kaya, C. 2008. *İnorganik Kimya 2*. Palme Yayıncılık, Ankara.
4. Taş, M. 2004. Yeni Karbonil-Oksim Ligantlarının ve Bazı geçiş Metal Komplekslerinin Sentezlenerek Yapılarının Aydınlatılması. 19 Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Doktora Tezi, pp:1. Samsun.
5. E.A. Meyer, R.K. Castellano, F. Diederich, 2003. Interactions with aromatic rings in chemical and biological recognition *Angewandte Chemie International Edition* 42, 1210
6. T. Friscic, A.V. Trask, W.D.S. Motherwell, W. Jones, 2008. Guest-Directed Assembly of Caffeine and Succinic Acid into Topologically Different Heteromolecular Host Networks upon Grinding *Crystal Growth and Design*. 8, 160-1609.
7. U. Mueller, M. Schubert, F. Teich, H. Puetter, K. Schierle-Arndt, J. Pastre, 2006. Metal organic frameworks prospective industrial applications *Journal of Materials Chemistry* 16, 626-636;
8. M. Maamen, D.M. Gordon, 1995. *Accounts of Chemical Research*, 28 37. and references Therein.
9. N. Shan, A.D. Bond, W. Jones, 2002. Crystal engineering using 4,4'-bipyridyl with di- and tricarboxylic acids. *Crystal Engineering* 5, 9-24.

10. B.R. Bhogala, S. Basavoju, A. Nangia, 2005. Tape and layer structures in cocrystals of some di- and tricarboxylic acids with 4, 4'-bipyridines and isonicotinamide. From binary to ternary cocrystals *CrystEngComm* 7, 551-562.
11. M.S. Fonari, E.V. Ganin, S.S. Basok, K.A. Lyssenko, M.J. Zaworotko, V.C. Kravtsov, 2010. Structural Study of Salicylic Acid Salts of a Series of Azacycles and Azacrown Ethers. *Crystal Growth and Design*. 10 5210-5220.
12. B. Kuhn, P. Mohr, M. Stahl, 2010. Intramolecular Hydrogen Bonding in Medicinal Chemistry *Journal of Medicinal Chemistry*. 53, 2601-2611.
13. E. Weber, 1998. Design of Organic Solids. *Topics in Current Chemistry*, vol. 198, Springer, Berlin
14. B.R. Bhogala, A. Nangia, 2003. Cocrystals of 1, 3, 5-Cyclohexanetricarboxylic Acid with 4, 4'-Bipyridine Homologues: Acid...Pyridine Hydrogen Bonding in Neutral and Ionic Complexes. *Crystal Growth and Design*. 3, 547-554.
15. M. Du, Z.H. Zhang, X.J. Zhao, 2005. Cocrystallization of Bent Dipyrindyl Type Compounds with Aromatic Dicarboxylic Acids: Effect of the Geometries of Building Blocks on Hydrogen-Bonding Supramolecular Patterns *Crystal Growth and Design*. 5, 1199-1208.
16. B.C. Félix-Sonda, J. Rivera-Islas, D. Herrera-Ruiz, H. Morales-Rojas, H. Höpfl, H. 2014. Nitazoxanide Cocrystals in Combination with Succinic, Glutaric, and 2,5-Dihydroxybenzoic Acid. *Crystal Growth and Design*. 14, 1086.
17. P. Metrangolo, H. Neukirch, T. Pilati, G. Resnati, 2005. Halogen Bonding Based Recognition Processes: A World Parallel to Hydrogen Bonding, *Accounts of Chemical Research*, 47, 386.
18. T.R. Shattock, K.K. Arora, P. Vishweshwar, M.J. Zaworotko, 2008. Hierarchy of supramolecular synthons: persistent carboxylic acid...pyridine hydrogen

bonds in cocrystals that also contain a hydroxyl moiety, *Crystal Growth and Design*. 8, 4533.

19. K. Biradha, G. Mahata, 2005. Encapsulation of aromatic molecules by the O-HN supramolecular adducts of racemic-bis-*b*-naphthol and 4,4'-bipyridine, *Crystal Growth and Design*. 5, 61-63.
20. V.R. Vangala, P. Shan Chow, R.B.H. Tan, 2012. Co-Crystals and Co-Crystal Hydrates of the Antibiotic Nitrofurantoin: Structural Studies and Physicochemical Properties. *Crystal Growth and Design*. 12, 5925.
21. Y. Mizobe, N. Tohnai, M. Miyata, Y. Hasegawa, 2005. *Chemical Communications*. (Chambridge, UK) 1839-1841.
22. M.R. Sundberg, R. Uggla, M. Melnik, 1996. Comparison of the structural parameters in copper(II) acetate-type dimers containing distorted square pyramidal CuO₄O and CuO₄N chromophores, *Polyhedron* 15, 1157.
23. E.A. Buvaylo, V.N. Kokozay, O.Y. Vassilyeva, B.W. Skelton, J. Jezowska, A. Ozarowski, 2011. *Inorganica Chimica Acta*. 373 27.
24. F.A. Cotton, G. Wilkinson, C.A. Murillo, M. Bochmann, 1999. *Advances Inorganic Chemistry*, sixth ed., John Wiley & Sons, Singapore,
25. M. Kato, Y. Muto, 1988. Factors affecting the magnetic properties of dimeric copper(II) complexes *Coordination Chemistry Reviews*. 92, 45-83.
26. Deacon G B, Phillips R J 1980. Relationships Between The Carbon-oxygen Stretching frequencies of Carboxylato Complexes and The Type of Carboxylate Coordination *Coordination Chemistry Reviews*. 33 227.
27. He C, Lippard S J, *J. Am. Chem. Soc.* 1998. 120 105.

28. Ruttinger, W. Dismukes, G. 1997. Synthetic Water-Oxidation Catalysts for Artificial Photosynthetic Water Oxidation *Coordination Chemistry Reviews*. 97 1.
29. K.D. Karlin, Z. Tyeklar, 1993. Bioinorganic Chemistry of Copper, Chapman & Hall, New York,
30. R.H. Zhang, Q.M. Hong, H.L. Zhang, G.M. Blackburn, Z.H. Zhou, 2009. *Inorganica Chimica Acta*. 362, 2643
31. D.J. Darensbourg, J.R. Wildeson, J.C. Yarbrough, 2002. Solid-state structures of zinc(II) benzoate complexes. Catalyst precursors for the coupling of carbon dioxide and epoxides. *Inorganic Chemistry*. 41 973-980.
32. C. Redshaw, S. Jana, C. Shang, M.R.I. Elsegood, X. Lu, Z.X. Guo, 2010. Multinuclear zincpentafluorobenzene carboxylates: synthesis, characterization and hydrogen storage capability *Organometallics* 29, 6129;
33. G.-H. Wei, J. Yang, J.-F. Ma, Y.-Y. Liu, S.-L. Li, L.-P. Zhang, 2008. Syntheses, structures and luminescent properties of zinc(II) and cadmium(II) coordination complexes based on new bis(imidazolyl)ether and different carboxylate ligands. *Dalton Transactions*. 3080–3092.
34. Y. Qiu, Y. Li, G. Peng, J. Cai, L. Jin, L. Ma, H. Deng, M. Zeller, S.R. Batten, 2010. Cadmium Metal-Directed Three-Dimensional Coordination Polymers: In Situ Tetrazole Ligand Synthesis, Structures, and Luminescent Properties. *Crystal Growth and Design*. 10, 1332–1340.
35. S. Das, K. Bhar, H.-K. Fun, S. Chantrapromma, B.K. Ghosh, 2010. Syntheses, characterizations and structures of complexes of the types mononuclear [MII(tren)(dca)]ClO₄ [M = Cu and Zn; tren = tris(2-aminoethyl)amine; dca = dicyanamide] and dinuclear [CdII₂(tren)₂(dca)](ClO₄)₃. Variation of

nuclearities and architectures with metal ion templates, *Inorganica Chimica Acta*. 363 784–792.

36. [https://en.wikipedia.org/wiki/\(E\)-2-butenic_acid](https://en.wikipedia.org/wiki/(E)-2-butenic_acid) Web adresinden 29.06.2016 tarihinde edinilmiştir.
37. R. P. Schulz, J. Blumenstein and C. Kohlpaintner, 2012. Crotonaldehyde and Crotonic Acid, *Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Vol-10, 465-468
38. W. Clegg, I. R. Little and B. P. Straughan, 1986. The chain polymeric structure of lead(II) crotonate, *Acta Cryst. C* 42, 1319–1322
39. W. Clegg,* Ian R. Little, and Brian P. Straughan, 1988. Zinc Carboxylate Complexes: Structural Characterization of the Mixed-Metal Linear Trinuclear Complexes $MZn_2(crot)_6(base)_2$ *American Chemical Society*, *Inorg. Chem.* 27, 1916-1923
40. E. Escrivá et al. 1996. Structural, Spectroscopic and Magnetic Characterization of Aquabis(crotonato)bis(imidazole)copper(II) *Polyhedron* Vol. 15. No.19. pp. 3271-3276.
41. Yong Cui, Yi-Tai Qian, Jin-Shun Huang, 2001. Synthesis, characterization and X-ray structure of three types of triply crotonate-bridged heterometallic zinc(II)–lanthanide(III) complexes, *Polyhedron* 20, 1795–1802
42. B. Barja, P. Aramendia, R. Baggio, M.T. Garland, O. Peña, Mireille Perec, 2003. Europium(III) and terbium(III) trans-2-butenates: syntheses, crystal structures, and properties, *Inorganica Chimica Acta* 355 183/190
43. Ana Maria Atria, Juan Carlos Munoz, Andreas Soto, Maria Teresa Garland and Ricardo Baggio, 2003. Three yttrium crotonate complexes with diimines, *Acta Crystallographica Section E*. m416–m420

44. Ana Maria Atria, Ricardo Baggio, Maria Teresa Garland, Juan Carlos Munoz, Octavio Pena, 2004. Structural and magnetic properties of Ln(III) complexes with diimines and crotonato as a bridging ligand. *Inorganica Chimica Acta* 357, 1997–2006
45. J.C. Muñoz et al. 2005. Synthesis and magnetic characterization of Ln(III) complexes with 4,4'-bipyridine and crotonato as bridging ligands. *Inorganica Chimica Acta* 358, 4027–4033
46. L.-J. Zhou et al. 2006. Supramolecular complexes constructed with carboxylate Cu(II) and 2-(2-pyridyl)-benzimidazole via hydrogen bonding. *Journal of Coordination Chemistry*. Vol. 59, No. 10, 1107–1121
47. Ana Maria Atria, Ricardo Baggio, Maria Teresa Garland, 2012. Poly[[diaquabis(12-crotonatoj 3O:O,O00)(crotonato-j2O,O00)-lanthanum(III)] adenine monosolvate monohydrate]. *Inorganica Chimica Acta*. C68, m53–m56
48. <http://www.sigmaaldrich.com>. Web adresinden 01.07.2016 tarihinde edinilmiştir.
49. C. Pettinari, F. Marchetti, A. Cingolani, S. I. Troyanov and A. Drozdov 1998. *Polyhedron*, Vol. 17, No. 10 pp. 1677–1691,
50. S. X. Wang, S. Y. Yu, Q. H. Luo, Q. Y. Wang, J. Q. Shi, Q. J. Wu, 1994. *Transition Metal Chemistry*. 19, 205.
51. Huilu Wu, Hongping Peng, Yanhui Zhang, Fei Wang, Han Zhang, Cuiping Wang and Zaihui Yang. 2015. *Applied Organometallic Chemistry*. 29, 443–449
52. Azizollah Nezhadali, Leili Mehri, Raham Shadmehri. 2012. *Sensors and Actuators B* 171–172, 1125–1131

53. Shouwen Jin, YiTing Luo, Daqi Wang, Jiazhong Shi, SiWei Li, ShaoHua Shen, and YiJie Xu. Z. 2014. *Anorg. Allg. Chem.* 640, (8-9), 1717–1726
54. Sheldrick, G.M. **2008**. *Acta Crystallographica*. A64, 112.
55. Sheldrick, G. M. **2015**. *Acta Crystallographica*. C71, 3.
56. APEX2, Bruker AXS Inc. Madison Wisconsin USA 2013
57. Mercury, version 3.3; CCDC, available online via ccdc.cam.ac.uk/products/mercury/
58. Farrugia, L.J. **1999**. *Journal of Applied Crystallography*. 32, 837.
59. Lee, J. D., 1991. *Concise Inorganic Chemistry*. Chapman&Hall Ltd., London, 1032 s.
60. http://www.chemicalbook.com/Spectrum3724-65-0_IR1.gif Web adresinden 07.07.2016 tarihinde edinilmiştir.
61. Karnatak Science College, Dharwad; Introduction to Benzimidazoles and Coumarins, Section-1 Introduction To Benzimidazoles pp:67
62. Güler, H., Kurtuluş, F., Ay, E., Çelik, G., Doğan, İ. Mg₂B₂O₅ ve Mg₃(BO₃)₂ Bileşiklerinin Katı-Hal ve Mikrodalga Yöntemle Sentezleri ve Karakterizasyon Çalışmaları, IV. Uluslararası Bor Sempozyumu, 15-17 Ekim 2009. pp. 129-136, Eskişehir-TÜRKİYE

ÖZGEÇMİŞ

2 Eylül 1990 yılında İstanbul Üsküdar'da doğdu. İlköğretimini Teke İlköğretim Okulunda tamamladı. Şile İMKB Lisesi'nde 2004 yılında başladığı lise öğrenimini Ümraniye Atakent YDA Lisesinde tamamladı. 2008 yılında girdiği Giresun Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya bölümünden Haziran 2012 yılında mezun oldu. 2013 yılı Eylül ayında Giresun Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nde başladığı Yüksek-Lisans eğitimine devam etmektedir.

