

Bazı Geçiş Metallerinin Karışık Liganlı (2-Metilimidazol ve N-Metilimidazol) Orotik Asit Komplekslerinin Sentezi, Spektroskopik, Termik ve Yapısal zelliklerinin Araştırılması

Hakan Erer

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Ağustos 2009

The Investigation Of Syntheses, Spectroscopic, Thermal And Structural Properties Of
Some Transition Metal Mixed Ligand (2-Methylimidazole And N-Methylimidazole)
Orotic Acid Complexes

Hakan Erer

MASTER OF SCIENCE THESIS

Department of Chemistry

August 2009

Bazı Geçiş Metallerinin Karışık Liganlı (2-Metilimidazol ve N-Metilimidazol) Orotik
Asit Komplekslerinin Sentezi, Spektroskopik, Termik ve Yapısal zelliklerinin
Araştırılması

Hakan Erer

Eskiřehir Osmangazi Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmelięi Uyarınca
Kimya Anabilim Dalı
Anorganik Kimya Bilim Dalında
YÜKSEK LİSANS TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır

Danışman: Doç. Dr. Okan Zafer YEŞİLEL

Ağustos 2009

ONAY

Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans öğrencisi Hakan Erer'in YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı "Bazı Geçiş Metallerinin Karışık Liganlı (2-Metilimidazol ve N-Metilimidazol) Orotik Asit Komplekslerinin Sentezi, Spektroskopik, Termik ve Yapısal Özelliklerinin Araştırılması" başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Danışman : Doç. Dr. Okan Zafer YEŞİLEL

İkinci Danışman :-

Yüksek Lisans Tez Savunma Jürisi:

Üye : Doç. Dr. Okan Zafer YEŞİLEL

Üye : Prof. Dr. Halis ÖLMEZ

Üye : Prof. Dr. Hasan İÇBUDAK

Üye : Doç. Dr. İbrahim KANİ

Üye : Yard. Doç. Dr. Alper Tolga ÇOLAK

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Nimetullah BURNAK

Enstitü Müdürü

ÖZET

Bu çalışmada Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) geçiş metallerinin orotik asit (H₃Or) içeren karışık ligantlı 2-metilimidazol (2-meim) ve N-metilimidazol (N-meim) 9 tane kompleksi sentezlendi. Bu komplekslerin yapıları, elementel analiz, termik analiz, manyetik duyarlık, IR ve UV-Gör. spektroskopisi ve X-ışınları tek kristal çalışmaları ile aydınlatıldı. İkincil ligant olarak verici atomu azot olan tek dişli 2-metilimidazol ve N-metilimidazol kullanıldı.

Sentezlenen *mer*-[Mn(μ -HOr)(H₂O)(2-meim)₂]_n (**1**), *mer*-[Co(HOr)(H₂O)₂(2-meim)₂] (**2**), *mer*-[Ni(HOr)(H₂O)₂(2-meim)₂] (**3**), [Cu(HOr)(H₂O)₂(2-meim)] (**4**), [Zn(HOr)(H₂O)₂(2-meim)] (**5**), [Mn₂(HOr)₂(H₂O)₆]_n (**6**), [Co(HOr)(H₂O)₂(N-meim)₂]₃·H₂O (**7**), [Ni(HOr)(H₂O)₂(N-meim)₂] (**8**) ve [Zn(HOr)(H₂O)(N-meim)₂] (**9**) komplekslerinde, dianyonik orotat ligantının üç farklı koordinasyon modu sergilediği belirlendi. Orotat ligantının **2**, **3**, **4**, **5**, **7**, **8** ve **9** komplekslerinde, karboksil oksijeni ve pirimidin azotundan çift dişli, **1** kompleksinde ise karboksil oksijeni, halka azotu ve karbonil oksijeninden üç dişli olarak metal atomlarına koordine olduğu gözlemlendi. Orotat ligantı, **6** kompleksinde iki ayrı karboksil grubuna ait oksijenleri, halka azotu ve karbonil oksijeni ile dört dişli köprü ligantı olarak davrandığı belirlendi. **2-5** ve **7-9** komplekslerin monomerik, **1** ve **6** komplekslerin ise polimerik olduğu belirlendi. **1-3** ve **6-8** komplekslerinin bozulmuş oktahedral, **5** ve **9** komplekslerinin üçgen çiftpiramit, **4** kompleksinin karepiramit geometrileri, tek dişli nötral ve/veya akua ligantlarının metal atomlarına koordinasyonu ile tamamladığı gözlemlendi.

Termik analiz eğrilerinden, komplekslerin genelde üç veya dört basamakta bozunduğu gözlemlendi. İlk bozunma basamağında, su moleküllerinin endotermik olarak uzaklaştığı belirlendi. Bu basamağı ligantların kısmen veya tamamen bozunması izledi. Daha sonraki aşamada ise kalan organik maddenin ekzotermik olarak yandığı görüldü. Komplekslerdeki son bozunma ürününün ise metal oksit olduğu belirlendi.

Anahtar Kelimeler: Orotik asit, orotat kompleksleri, metilimidazol kompleksleri, termik analiz, X-ışınları.

SUMMARY

In this study, 9 mixed ligand complexes 2-methylimidazole (2-meim) and N-methylimidazole (N-meim) of Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) transition metal ions with orotic acid (H₃Or) have been synthesized. The structural and spectroscopic properties of synthesized complexes were characterized by using elemental analyses, magnetic susceptibilities, IR and UV-Vis. spectroscopy and single crystal X-ray diffraction techniques. Thermal behaviours of the complexes were determined by simultaneously thermal analysis techniques (TG, DTG and DTA). As a secondary ligand, monodentate 2-methylimidazole and N-methylimidazole ligands which have N donor atom has been chosen in the syntheses of the complexes.

In the synthesized complexes, the formula of complexes as found as *mer*-[Mn(μ -HOr)(H₂O)(2-meim)₂]_n (**1**), *mer*-[Co(HOr)(H₂O)₂(2-meim)₂] (**2**), *mer*-[Ni(HOr)(H₂O)₂(2-meim)₂] (**3**), [Cu(HOr)(H₂O)₂(2-meim)] (**4**), [Zn(HOr)(H₂O)₂(2-meim)] (**5**), [Mn₂(HOr)₂(H₂O)₆]_n (**6**), [Co(HOr)(H₂O)₂(N-meim)₂]₃·H₂O (**7**), [Ni(HOr)(H₂O)₂(N-meim)₂] (**8**), [Zn(HOr)(H₂O)(N-meim)₂] (**9**) and the dianionic orotate ligand exhibits three different coordination modes, bidentate, tridentate- μ_2 and tetradentate- μ_3 . Orotate is coordinated to metal atom with the nitrogen atom of pyrimidine ring and oxygen atom of carboxylate group as a bidentate manner in the **2**, **3**, **4**, **5**, **7**, **8** and **9** complexes. In **1**, orotate ligand is coordinated through nitrogen atom of pyrimidine ring, oxygen atom of carboxylate group and oxygen atom of carbonyl group as a tridentate bridge. In **6**, orotate ligand is coordinated through nitrogen atom of pyrimidine ring, two diverse oxygen atoms from carboxylate groups and oxygen atom of carbonyl group as a tetradentate bridge. Distorted octahedral (**1-3** and **6-8**), trigonal bipyramidal (**5**, **9**) and square pyramidal (**4**) geometries of the complexes are completed with nitrogen atoms of monodentate neutral ligands and/or aqua ligands. These complexes exhibit mononuclear and polynuclear structures.

The thermal analysis curves of the complexes exhibit three or four decomposition stages. The first endothermic stage corresponds to the loss of the water molecules. The following stages are related to the partly or completely release of ligands. In the exothermic last stages, remaining organic part was abruptly burnt. The final decomposition products are corresponding metal oxides.

Keywords: Orotic acid, orotate complexes, methylimidazole complexes, thermal analyses, X-ray.

TEŞEKKÜR

Lisansüstü eğitimim süresince bilimsel çalışma yöntemleri ve disiplini ile örnek olan, bilgi ve tecrübeleriyle beni yönlendiren, tezimin her aşamasında yardımcı olan, çalışma azim ve kararlılığı veren, manevi desteğini her zaman yanımda hissettiğim değerli hocam Sayın Doç. Dr. Okan Zafer YEŞİLEL'e teşekkürlerimi sunuyorum.

Lisansüstü öğrenimime başladığım Anadolu Üniversitesi'nde laboratuvar çalışmalarım esnasında deneyimlerinden faydalandığım değerli hocalarım Sayın Doç. Dr. İbrahim KANİ'ye ve Sayın Yard. Doç. Dr. Filiz YILMAZ'a çok teşekkür ederim.

Komplekslerin IR spektrumlarının çekiminde yardımcı olan Sayın Yard. Doç. Dr. Güneş KÜRKCÜOĞLU'na, tezimi yazarken her zaman yanımda bulunan ve yardımlarını esirgemeyen değerli arkadaşım İnci İLKER'e teşekkür ederim.

Kristallerin X-ışınları tek kristal yöntemi ile yapılarının aydınlatılmasında katkıda bulunan Sayın Prof. Dr. Orhan BÜYÜKGÜNGÖR'e teşekkür ediyorum.

Ders aşamasında değerli bilgilerini benimle paylaşan tüm hocalarıma ve destekleriyle yanımda olan tüm arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Benimle her zaman gurur duyan, maddi manevi desteklerini esirgemeyen aileme ne kadar teşekkür etsem azdır.

İÇİNDEKİLER

| | <u>Sayfa</u> |
|--|--------------|
| ÖZET | v |
| SUMMARY | vi |
| TEŞEKKÜR | vii |
| ŞEKİLLER DİZİNİ | x |
| ÇİZELGELER DİZİNİ | xiii |
| SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ | xiv |
| 1. GİRİŞ VE AMAÇ | 1 |
| 2. LİTERATÜR ÖZETİ | 5 |
| 2.1. Orotik Asitin Ligant Özelliği..... | 5 |
| 2.2. Orotik Asit Kompleksleri | 8 |
| 2.2.1. Monoanyonik orotat kompleksleri | 8 |
| 2.2.2. Dianyonik orotat kompleksleri..... | 13 |
| 3. MATERYAL VE METOT | 23 |
| 3.1. Materyal..... | 23 |
| 3.2. Metot..... | 23 |
| 3.3. Kullanılan Nötral Ligantlar..... | 25 |
| 3.4. Komplekslerin Sentezi..... | 26 |
| 3.4.1. [M(HOr)(H ₂ O) ₄]-H ₂ O komplekslerinin sentezi | 26 |
| 3.4.2. Karışık ligantlı komplekslerin hazırlanması..... | 26 |
| 4. BULGULAR VE TARTIŞMA | 28 |
| 4.1. Elementel analiz | 28 |
| 4.2. IR Çalışmaları..... | 29 |
| 4.2.1. 2-metilimidazol kompleksleri..... | 30 |
| 4.2.2. N-metilimidazol kompleksleri..... | 34 |

İÇİNDEKİLER (devam)

| | |
|---|-----------|
| 4.3. Manyetik duyarlık ve UV-Gör. çalışmaları | 39 |
| 4.4. Termik analiz çalışmaları | 47 |
| 4.5. X-ışınları tek kristal çalışmaları..... | 59 |
| 4.5.1. 2-metilimidazol kompleksleri..... | 59 |
| 4.5.2. N-metilimidazol kompleksleri..... | 73 |
| 5. SONUÇ VE TARTIŞMALAR | 86 |
| 6. ÖNERİLER | 89 |
| 7. KAYNAKLAR DİZİNİ | 90 |

ŞEKİLLER DİZİNİ

| <u>Sekil</u> | <u>Sayfa</u> |
|--|--------------|
| 1.1. Pirimidin, urasil ve orotik asitin yapısı | 3 |
| 2.1. (a) Monoanyonik orotat (b) dianyonik orotat..... | 5 |
| 2.2. Orotat liganının bağlanma modları | 6 |
| 2.2. (devam ediyor) Orotat liganının bağlanma modları..... | 7 |
| 2.3. $[\text{Co}(\text{H}_2\text{Or})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin yapısı..... | 9 |
| 2.4. $[\text{La}(\text{H}_2\text{Or})_2(\text{H}_2\text{Or})(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin yapısı | 9 |
| 2.5. $[\text{NH}_4][\text{Fe}_3(\mu_3\text{OH})(\text{H}_2\text{Or})_3(\text{HOr})_3] \cdot 7,75\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin yapısı..... | 10 |
| 2.6. $\{[\text{La}(\text{H}_2\text{Or})_2(\text{H}_2\text{Or})(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ kompleksinin yapısı | 11 |
| 2.7. $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{H}_2\text{Or})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin yapısı..... | 12 |
| 2.8. $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{phen})_2](\text{H}_2\text{Or})_2 \cdot 2,125\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin yapısı | 12 |
| 2.9. $[\text{Pt}(\text{HOr})(\text{PEt}_3)_2(2,6\text{-dap})]$ kompleksinin yapısı..... | 13 |
| 2.10. $[\text{Co}(\text{HOr})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{im})_2]$ kompleksinin yapısı | 16 |
| 2.11. $[\text{Ni}(\text{HOr})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{etpy})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinin yapısı..... | 16 |
| 2.12. (a) $[\text{Cu}(\text{HOr})(\text{tea})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ve (b) $[\text{Ni}(\text{HOr})(\text{H}_2\text{O})(\text{tea})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksleri..... | 17 |
| 2.13. $[\text{Cu}(\text{HOr})(\text{phen})]$ kompleksinin açık yapısı | 18 |
| 2.14. $[\text{Cu}(\text{HOr})(\text{H}_2\text{O})(\text{bipy})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinin kristal yapısı..... | 18 |
| 2.15. $\{[\text{Cu}(\mu\text{-HOr})(\text{tmen})] \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}\}_n$ kompleksinin yapısı | 19 |
| 2.16. $[\text{Gd}(\text{HOr})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]_n$ kompleksinin zik-zak yapısı | 20 |
| 2.17. $[\text{Pb}(\text{HOr})(\text{H}_2\text{O})]_n$ kompleksinin koordinasyon çevresi | 22 |
| 4.1. Orotik asit monohidratın ($\text{H}_3\text{Or} \cdot \text{H}_2\text{O}$) IR spektrumu | 30 |
| 4.2. $\text{mer}-[\text{Mn}(\mu\text{-HOr})(\text{H}_2\text{O})(2\text{-meim})_2]_n$ (1) kompleksinin IR spektrumu | 31 |
| 4.3. $\text{mer}-[\text{Co}(\text{HOr})(\text{H}_2\text{O})_2(2\text{-meim})_2]$ (2) kompleksinin IR spektrumu..... | 32 |
| 4.4. $\text{mer}-[\text{Ni}(\text{HOr})(\text{H}_2\text{O})_2(2\text{-meim})_2]$ (3) kompleksinin IR spektrumu | 33 |
| 4.5. $[\text{Cu}(\text{HOr})(\text{H}_2\text{O})_2(2\text{-meim})]$ (4) kompleksinin IR spektrumu | 33 |
| 4.6. $[\text{Zn}(\text{HOr})(\text{H}_2\text{O})_2(2\text{-meim})]$ (5) kompleksinin IR spektrumu..... | 34 |
| 4.7. $[\text{Mn}_2(\text{HOr})_2(\text{H}_2\text{O})_6]_n$ (6) kompleksinin IR spektrumu..... | 35 |
| 4.8. $[\text{Co}(\text{HOr})(\text{H}_2\text{O})_3(\text{N-meim})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (7) kompleksinin IR spektrumu | 36 |
| 4.9. $[\text{Ni}(\text{HOr})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{N-meim})_2]$ (8) kompleksinin IR spektrumu | 36 |
| 4.10. $[\text{Zn}(\text{HOr})(\text{H}_2\text{O})(\text{N-meim})_2]$ (9) kompleksinin IR spektrumu..... | 37 |
| 4.11. $\text{mer}-[\text{Mn}(\mu\text{-HOr})(\text{H}_2\text{O})(2\text{-meim})_2]_n$ (1) kompleksinin UV-Gör. Spektrumu | 41 |

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

| | |
|--|----|
| 4.12. <i>mer</i> -[Co(HOr)(H ₂ O) ₂ (2-meim) ₂] (2) kompleksinin UV-Gör. Spektrumu..... | 41 |
| 4.13. <i>mer</i> -[Ni(HOr)(H ₂ O) ₂ (2-meim) ₂] (3) kompleksinin UV-Gör. Spektrumu | 42 |
| 4.14. [Cu(HOr)(H ₂ O) ₂ (2-meim)] (4) kompleksinin UV-Gör. Spektrumu | 42 |
| 4.15. [Zn(HOr)(H ₂ O) ₂ (2-meim)] (5) kompleksinin UV-Gör. Spektrumu..... | 43 |
| 4.16. [Mn ₂ (HOr) ₂ (H ₂ O) ₆] _n (6) kompleksinin UV-Gör. Spektrumu..... | 43 |
| 4.17. [Co(HOr)(H ₂ O) ₂ (N-meim) ₂] ₃ ·H ₂ O (7) kompleksinin UV-Gör. Spektrumu | 44 |
| 4.18. [Ni(HOr)(H ₂ O) ₂ (N-meim) ₂] (8) kompleksinin UV-Gör. Spektrumu | 44 |
| 4.19. [Zn(HOr)(H ₂ O)(N-meim) ₂] (9) kompleksinin UV-Gör. Spektrumu..... | 45 |
| 4.20. Orotik asit monohidratın TG, DTG ve DTA eğrileri | 47 |
| 4.21. <i>mer</i> -[Mn(μ-HOr)(H ₂ O)(2-meim) ₂] _n (1) kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri | 48 |
| 4.22. <i>mer</i> -[Co(HOr)(H ₂ O) ₂ (2-meim) ₂] (2) kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri | 49 |
| 4.23. <i>mer</i> -[Ni(HOr)(H ₂ O) ₂ (2-meim) ₂] (3) kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri | 50 |
| 4.24. [Cu(HOr)(H ₂ O) ₂ (2-meim)] (4) kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri | 51 |
| 4.25. [Zn(HOr)(H ₂ O) ₂ (2-meim)] (5) kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri | 52 |
| 4.26. [Mn ₂ (HOr) ₂ (H ₂ O) ₆] _n (6) kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri..... | 53 |
| 4.27. [Co(HOr)(H ₂ O) ₂ (N-meim) ₂] ₃ ·H ₂ O (7) kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri..... | 54 |
| 4.28. [Ni(HOr)(H ₂ O) ₂ (N-meim) ₂] (8) kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri..... | 55 |
| 4.29. [Zn(HOr)(H ₂ O)(N-meim) ₂] (9) kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri..... | 56 |
| 4.30. <i>mer</i> -[Mn(μ-HOr)(H ₂ O)(2-meim) ₂] _n (1) kompleksinin moleküler yapısı | 62 |
| 4.31. <i>mer</i> -[Mn(μ-HOr)(H ₂ O)(2-meim) ₂] _n (1) kompleksindeki hidrojen bağ etkileşimleri | 63 |
| 4.32. <i>mer</i> -[Mn(μ-HOr)(H ₂ O)(2-meim) ₂] _n (1) kompleksinin birim hücre yapısı | 65 |
| 4.33. <i>mer</i> -[Co(HOr)(H ₂ O) ₂ (2-meim) ₂] (2) kompleksinin yapısı..... | 66 |
| 4.34. <i>mer</i> -[Ni(HOr)(H ₂ O) ₂ (2-meim) ₂] (3) kompleksinin yapısı..... | 68 |
| 4.35. 2 ve 3 komplekslerindeki hidrojen bağ etkileşimleri | 68 |
| 4.36. 2 ve 3 komplekslerindeki π··π etkileşimleri | 69 |
| 4.37. [Cu(HOr)(H ₂ O) ₂ (2-meim)] (4) kompleksinin yapısı..... | 70 |
| 4.38. [Zn(HOr)(H ₂ O) ₂ (2-meim)] (5) kompleksinin yapısı..... | 71 |
| 4.39. 4 ve 5 komplekslerindeki H-bağı ve π··π etkileşimleri | 73 |
| 4.40. (a) Yayınlanan kompleksin yapısı ve (b) 6 kompleksinin yapısı | 74 |
| 4.41. 6 kompleksinin bir boyutlu polimerik zincir yapısı | 74 |
| 4.42. 6 kompleksinin zincirleri arasındaki hidrojen bağları..... | 75 |
| 4.43. 6 kompleksindeki π··π etkileşimleri | 75 |
| 4.44. [Co(HOr)(H ₂ O) ₂ (N-meim) ₂] ₃ ·H ₂ O (7) kompleksinin yapısı | 77 |

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

| | |
|--|----|
| 4.45. [Ni(HOr)(H ₂ O) ₂ (N-meim) ₂] (8) kompleksinin yapısı | 78 |
| 4.46. 7 ve 8 komplekslerindeki hidrojen bağları | 79 |
| 4.47. 7 ve 8 komplekslerindeki $\pi \cdots \pi$, C-H $\cdots\pi$ ve C=O $\cdots\pi$ etkileşimleri | 79 |
| 4.48. [Zn(HOr)(H ₂ O)(N-meim) ₂] (9) kompleksinin yapısı | 83 |
| 4.49. 9 kompleksindeki hidrojen bağları | 83 |
| 4.50. 9 kompleksindeki $\pi \cdots \pi$ etkileşimleri | 84 |
| 4.51. 9 kompleksinin birim hücre yapısı | 84 |

ÇİZELGELER DİZİNİ

| <u>Çizelge</u> | <u>Sayfa</u> |
|--|--------------|
| 2.1. İki dişli monomerik oktahedral geometrili kompleksler | 14 |
| 2.1. (devam ediyor) İki dişli monomerik oktahedral geometrili kompleksler..... | 15 |
| 3.1. Nötral ligantların özellikleri | 25 |
| 4.1. Komplekslerin molekül ağırlıkları, renk ve elementel analiz sonuçları..... | 28 |
| 4.2. Komplekslerin karakteristik IR titreşim değerleri..... | 38 |
| 4.3. Komplekslerin manyetik moment verileri..... | 39 |
| 4.4. Komplekslerin UV-Gör. Verileri | 46 |
| 4.5. (1-5) nolu komplekslerin TG, DTG ve DTA eğrilerinden elde edilen termoanalitik sonuçlar | 57 |
| 4.6. (6-9) nolu komplekslerin TG, DTG ve DTA eğrilerinden elde edilen termoanalitik sonuçlar | 58 |
| 4.7. 1-5 komplekslerinin kristal verileri | 60 |
| 4.8. 6-9 komplekslerinin kristal verileri | 61 |
| 4.9. 1 kompleksinin bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağ geometrileri..... | 64 |
| 4.10. 2 ve 3 komplekslerinin bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağ geometrileri | 67 |
| 4.11. 4 ve 5 komplekslerinin bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağ geometrileri | 72 |
| 4.12. 6 kompleksinin bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağ geometrileri..... | 76 |
| 4.13. 7 kompleksinin bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°) | 80 |
| 4.14. 7 kompleksinin hidrojen bağ geometrileri | 81 |
| 4.15. 8 kompleksinin bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) | 81 |
| 4.16. 8 kompleksinin hidrojen bağ geometrileri | 82 |
| 4.17. 9 kompleksinin bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağ geometrileri..... | 85 |

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

Açıklama

| | |
|------------|-----------------------------|
| ϵ | Molar absorpsiyon katsayısı |
| ν | Frekans |
| μ | Manyetik duyarlık |
| n | Tek elektron sayısı |

Kısaltmalar

Açıklama

| | |
|-------------------|----------------------------------|
| MA | Molekül ağırlığı |
| BM | Bohr manyetonu |
| Den. | Deneysel |
| H ₃ Or | Orotik asit |
| N-meim | N-metilimidazol |
| 2-meim | 2-metilimidazol |
| 4-meim | 4-metilimidazol |
| en | Etilendiamin |
| 2,6-dap | 2,6-diaminopiridin |
| tmen | N,N,N',N'-tetrametiletilendiamin |
| tea | trietanolamin |
| etpy | 2-hidroksietilpiridin |
| phen | 1,10-fenantrolin |
| bipy | 2,2'-bipiridin |
| PEt ₃ | Trietilfosfin |
| Teo. | Teorik |
| TA | Termik analiz |
| TG | Termogravimetri |
| DTA | Diferansiyel termik analiz |
| DTG | Diferansiyel termogravimetri |

BÖLÜM 1

GİRİŞ VE AMAÇ

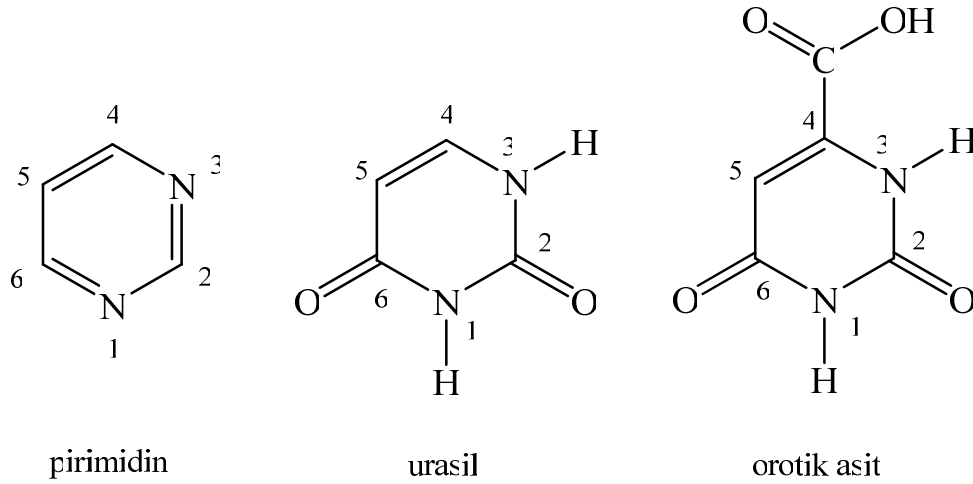
Bir merkez atomunun, ligant adı verilen çeşitli atom veya atom grupları tarafından koordine edilmesi ile oluşan bileşiğe *koordinasyon bileşiği* veya *kompleks* adı verilir. Genellikle geçiş metalleri sınıfından olan merkez atomları elektron çifti alıcı Lewis asidi, ligantlar ise elektron çifti verici Lewis bazı olarak davranır. Koordinasyon bileşikler katyonik, nötral veya anyonik olabilir ve çift tuzlardan farklı olarak özelliklerini hem kristal fazda hem de sulu çözeltide koruyan bileşiklerdir.

Günümüze kadar pek çok koordinasyon bileşiği sentezlenmiş olup ve sürekli yeni bileşikler sentezlenerek yapıları ve özellikleri çeşitli teknikler (IR, UV-Gör., X-ışınları, manyetik duyarlık, termik analiz ve elementel analiz gibi) kullanılarak aydınlatılmaya çalışılmaktadır. IR spektroskopisi ile kompleksin yapısında bulunan ligantlara ait fonksiyonel grupların karakteristik titreşim frekansları belirlenir. Bu titreşimlerden yola çıkılarak ligantların metal iyonuna koordine olup olmadığı, hangi atom üzerinden koordine olduğu ve koordine biçimi gibi özelliklere ulaşılabilmektedir. Yapıda su ligandı ya da kristal su olup olmadığı da bu teknikte anlaşılabilir. UV-Gör. spektroskopisi ile kompleks bileşikte meydana gelen elektronik geçişleri ve geçişlere karşılık gelen $\lambda_{maks.}$ değerleri hakkında bilgi edinilebilir. X-ışınları kırınım tekniği ile kompleksteki merkez atomuna koordine olan ligantların sayısı ve konumları, hangi atomlar üzerinden koordine oldukları, kompleksteki atomlara ait bağ açıları, bağ uzunlukları, kompleksin geometrisi, birim hücrenin türü, birim hücredeki molekül sayısı ve birim hücrenin hacmi gibi kristal parametreler belirlenir. Ayrıca X-ışınları kırınım tekniği, moleküler paketlenme ve molekül içi etkileşimler hakkında da bilgiler vermektedir. Manyetik duyarlık ölçümleri ile kompleks bileşikteki eşleşmemiş elektron sayısı, paramanyetik ve diyamanyetik özellikleri belirlenmektedir. Termik analiz teknikleri (TG, DTG, DTA) ile kompleksin yapısından ayrılan grupları, bozunma basamaklarına ait kinetik verileri, termik kararlılıkları, bozunma sıcaklığı ve erime noktası gibi veriler belirlenmektedir. Elementel analiz ile de bileşiğin yapısında bulunan C, H, N ve S miktarları bulunabilmektedir.

Son zamanlarda merkezi atomu ile köprü ligantları arasında oluşan çeşitli bağlar yardımıyla çok farklı koordinasyon polimerleri sentezlenmiştir. Bu koordinasyon polimerleri kullanılan metal iyonuna ve liganta bağlı olarak bir, iki, üç boyutlu supramoleküler özellik gösteren ilginç yapılar oluşturmakta ve farklı uygulama alanları bulmaktadır. Bu kompleksler, moleküler adsorpsiyon, optik madde, moleküler miknatıs, katalitik etki, iletken polimer, gaz depolama ve antimikrobiyal etki gibi uygulama alanları bulmaktadır. Ayrıca, moleküller arası H-bağı, C-H \cdots π ve $\pi\cdots\pi$ etkileşimleri sayesinde farklı boyutlarda supramoleküler özellik gösteren ilginç yapılar oluşturabilmektedir. Bu nedenle koordinasyon polimerlerinin sentezi ve karakterizasyonu ilgi duyulan önemli bir alandır.

Koordinasyon polimerlerinin sentezinde, çok dişli ligant özelliğine sahip karboksilat grubu içeren ligantlar daha fazla kullanılmaktadır. Karboksilik asitler, proton verici karboksil grubu (-COOH) içeren organik asitlerdir. Halkalı karboksilik asitler, yapısında bulundurduğu karboksilik asit grubundaki iki oksijen ve pirazin, pirimidin, imidazol, pirazol ve tiyofen halkalarında bulunan verici azot ve kükürt atomları ile metal atomlarına koordine olabilmekte ve farklı koordinasyon modları içeren polimerik kompleksler oluşturabilmektedir.

Karboksilik asitlerin bir üyesi olan orotik asit (urasil-4-karboksilik asit) çok yönlü ligant olmasının yanı sıra, biyolojik açıdan da oldukça önemlidir. DNA'nın pirimidin bazlarının sentezinde oynadığı rolden ötürü orotik asidin biyolojik açıdan önemi uzun zamandan beri bilinmektedir. Gerçekte, serbest pirimidinlerin içinde, sitozin ve timinin tek etkili ön maddesidir (Lehninger et al., 1993). Orotik asit (1,2,3,6-tetrahidro-2,6-diokso-4-pirimidin karboksilik asit, urasil-4-karboksilik asit, vitamin B₁₃, H₃Or), pirimidin bazlarından urasilin türevidir (Şekil 1.1.). Orotik asit ilk kez 1904 yılında Biscaro ve Bellono tarafından inek sütünden elde edilmiştir. Orotik asit, sütü koruma ve besleme özelliği yönünden çok önemlidir (Anastasi et al., 2000).



Şekil 1.1. Pirimidin, urasil ve orotik asitin yapısı

Orotik asidin çok çeşitli kullanım alanları bulunmaktadır. Pirimidin tabanlı biyosentezlerde ve canlı organizmalardaki nükleik asitlerde belirteç olarak rol almaktadır (Lieberman et al., 1955). Orotik asitin metal kompleksleri bakteriyostatik ve sitostatik özellikler gösterdiği gibi tıbbi ilaçlarda kullanımı da yaygınlaşmaya başlamıştır (Lieberman et al., 1955). Platin, palladyum, nikel orotat kompleksleri ve türevleri de kanser tedavisinde kullanılmaktadır (Castan et al., 1990). Ayrıca, metal kompleksleri kalp ve karaciğeri korumada, kalsiyum, magnezyum, çinko ve demir gibi çeşitli metallerin eksikliklerinin tedavisinde ilaç olarak da kullanılabilir (Maistralis et al., 2000). Vücutta B12 ve B9 vitamin metabolizmasında da kolaylıkla kullanılabilir ve vücut hücrelerinin yenilenmesi ve tekrar işlevini yerine getirmesi için hayati öneme sahiptir.

Biyolojik öneminin yanı sıra koordinasyon kimyası açısından da ilginç bir ligant olan orotik asitin çok fazla kompleksi sentezlenmiş ve 23 farklı koordinasyon modu sergilediği belirlenmiştir. Hem biyolojik açıdan hem de koordinasyon kimyası açısından ilginç olan orotik asit tez kapsamında ligant olarak seçildi. İkincil ligant olarak ise 2-metilimidazol ve N-metilimidazol ligantları kullanıldı.

Tez kapsamında, sistematik olarak bazı geçiş metalleri ile (Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II)) karışık ligantlı orotat kompleksleri sentezi ve yapılarının elementel analiz, manyetik duyarlık ölçümleri, IR, UV-Gör. spektroskopi teknikleri, termik analiz (TG, DTG ve DTA) ve X-ışını tek kristal yöntemleriyle aydınlatılması

amaçlandı. Diğer amacımız ise farklı konumlarda metil grupları içeren ikincil ligantların komplekslerin özelliklerine etkilerini incelemek ve komplekslerin termik kararlılıklarının metal iyonun yarıçapına ve metil gruplarının konumuna nasıl bağlı olduğunu belirlemektir.

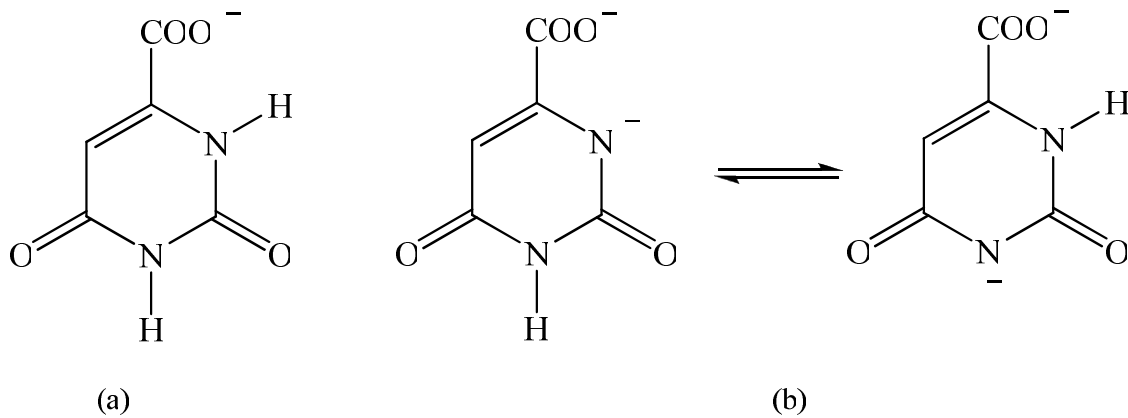
BÖLÜM 2

LİTERATÜR ÖZETİ

2.1. Orotik Asitin Ligant Özelliği

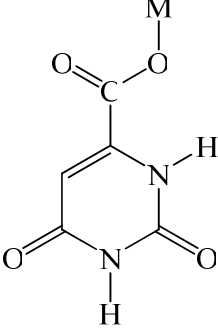
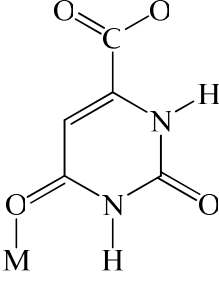
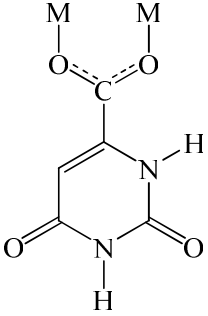
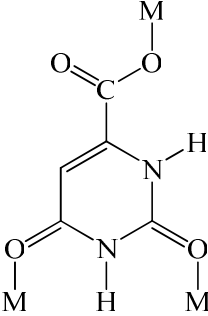
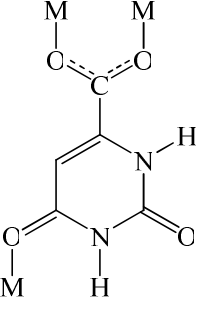
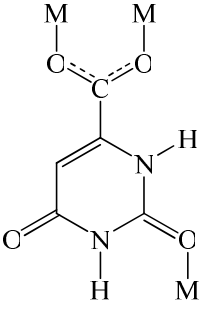
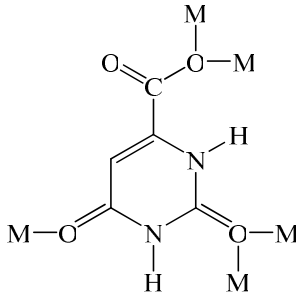
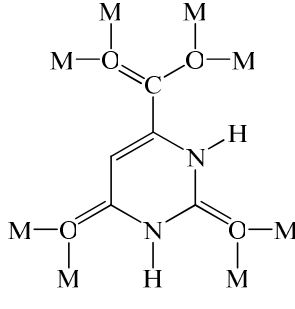
Orotik asitin biyolojik açıdan önemli olmasının yanı sıra yapısında iki karbonil oksijeni ile beraber pirimidin halkası ve karboksilat grubu içermesinden ötürü koordinasyon kimyası açısından ilginç bir liganttır. Orotat ligantı metal atomlarına halka azotları, karboksilat oksijeni ve karbonil oksijenleri ile ortamın pH'sına bağlı olarak monoanyonik ve dianyonik olarak tek dişli, çift dişli ve çok dişli köprü ligantı olarak koordine olabilmektedir.

Reaksiyon ortamının pH'ı 3-9 aralığında olduğunda orotik asidin karboksil grubundaki hidrojeni ayrılmakta ve monoanyonik orotat (H_2Or^-) oluşmaktadır (Maistralis et al., 2000). Daha bazik ortamlarda ($\text{pH} > 9$) veya koordinasyon yeteneği yüksek metal iyonlarının varlığında, orotik asidin karboksil grubundaki hidrojenin yanı sıra, imino azotundaki hidrojenin de uzaklaşması ile dianyonik orotat (HOr^{2-}) oluşmaktadır (Kumberger et al., 1991). Şekil 2.1.'de monoanyonik ve dianyonik orotat görülmektedir.

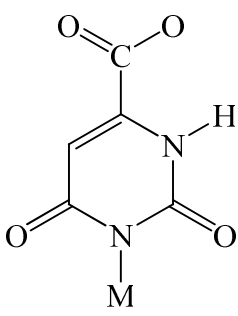
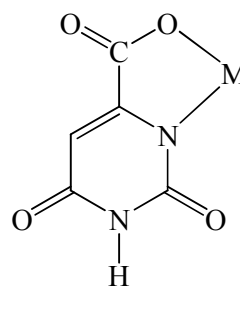
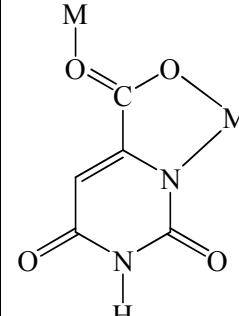
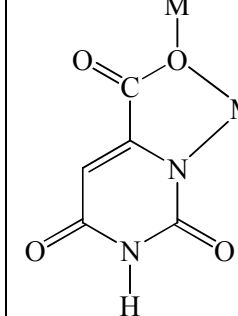
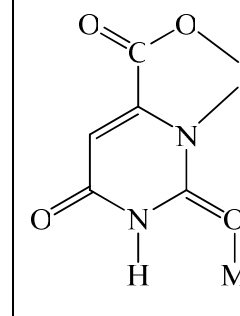
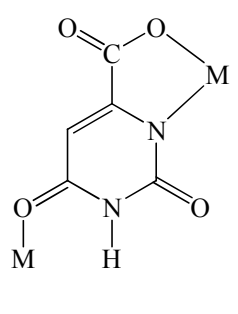
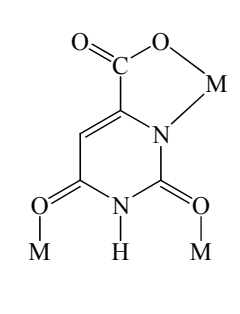
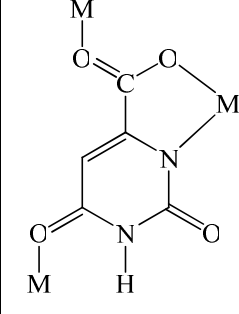
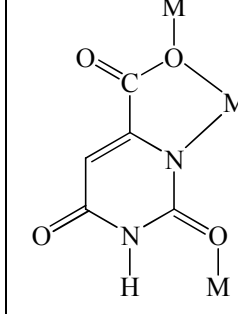
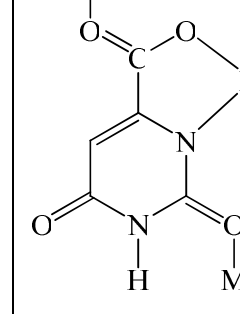
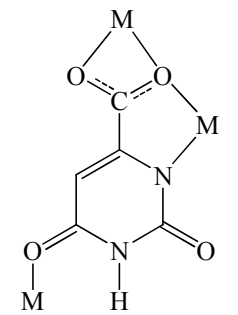
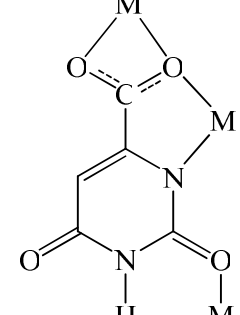
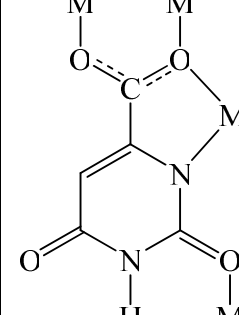
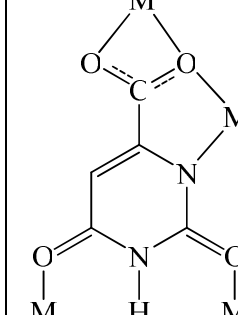
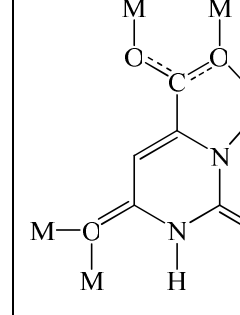


Şekil 2.1. (a) Monoanyonik orotat (b) dianyonik orotat

Şimdiye kadar sentezlenen tüm orotat kompleksleri incelendiğinde orotat ligantının metal atomlarına 23 farklı şekilde koordine olduğu görülmektedir (Şekil 2.2.).

| Orotik Asitin Bağlanma Modları | | | |
|---|---|--|---|
| Monoanyonik Orotat (H₂Or) | | | |
|  |  |  |  |
| I Co, U, Cu, La, Ce, Pr, Nd | II La | III Fe | IV Li |
|  |  |  |  |
| V Ag | VI La, Ce | VII K | VIII Rb, K |

Şekil 2.2. Orotat ligantının bağlanma modları

| Dianyonik Orotat (HOr) | | | | |
|---|---|---|--|---|
|  |  |  |  |  |
| IX Pt | X Co, Pt, Pd, Cd, Mg, Zn, Mn, Cu, Ni, La, Cr, W, Rh, Ir | XI Cu | XII Cd | XIII Fe, Co |
|  |  |  |  |  |
| XIV Mn, Ni, Co | XV Gd, La, Nd, Eu, Er | XVI Mn | XVII Nd, Cu | XVIII Nd, Cu |
|  |  |  |  |  |
| XIX Nd, Cu | XX Sm, Ca | XXI Sm, Co | XXII Sm | XXIII Pb |

Şekil 2.2. (devam ediyor) Orotat ligantının bağlanma modları

2.2. Orotik Asit Kompleksleri

Geçmiş yıllarda çok sayıda orotat kompleksi sentezlenmiş, yapıları ve özellikleri çeşitli yöntemlerle aydınlatılmıştır.

Orotik asit ve bazı pirimidin türevlerinin asitlik sabitleri ve kompleks oluşum sabitleri ile ilgili ilk çalışma 1961 yılında yapılmıştır. Ni(II) iyonu varlığında orotik asidin titrasyon eğrileri, kompleks oluşum esnasında orotik asidin iki protonunun ayrıldığını ve orotik asitin karboksilat oksijeni ve komşu halka azotundan çift dişli olarak nikelde koordine olduğunu göstermiştir. Ni(II) iyonu ile pikolinik asit ve orotik asit kompleksleri karşılaştırıldığında orotik asit kompleksinin daha kararlı olduğu saptanmıştır (Tucci et al., 1961).

1980 yılına kadar, rubidyum orotat monohidrat, amonyum orotat monohidrat, orotik asit monohidrat ve 5-floroorotik asit bileşikleri sentezlenmiş, daha sonraki yıllarda orotik asidin koordinasyon kimyası ayrıntılı olarak çalışılmıştır.

2.2.1. Monoanyonik orotat kompleksleri

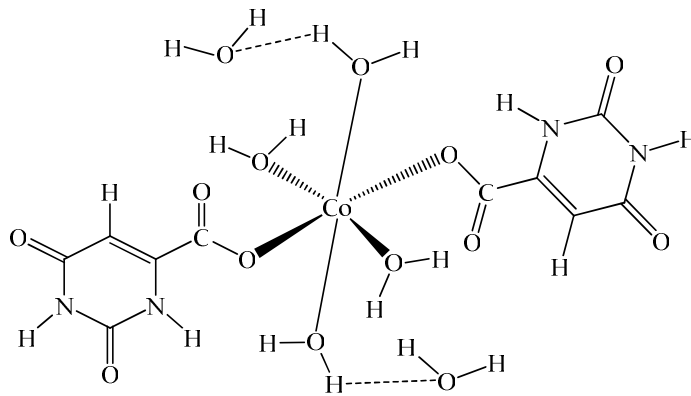
Monoanyonik orotat (H_2Or^-), orotik asitin pH 3-9 aralığında sulu çözeltide karboksil grubundaki hidrojenini kaybetmesiyle oluşmaktadır. Monoanyonik orotat karboksil oksijeninden veya karbonil oksijeninden metal iyonuna tek dişli olarak koordine olabildiği gibi, komplekslerin yapısında tamamlayıcı iyon olarak da bulunabilmektedir.

(i) tek dişli orotat

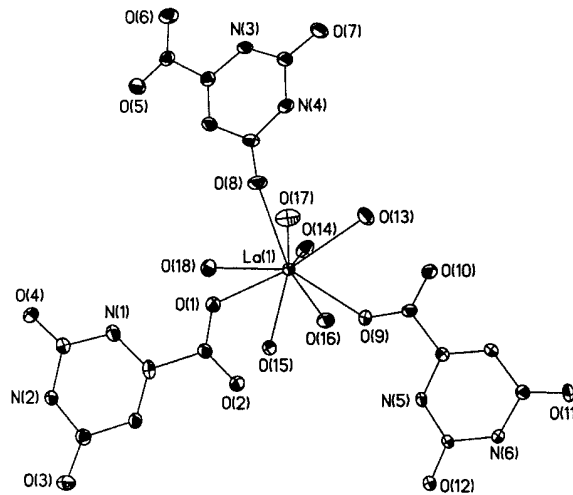
Orotat ligantı tek dişli olarak genelde karboksil grubundaki oksijen atomundan metal atomuna koordine olmaktadır. Tek dişli ligant olarak davrandığı $[UO_2(H_2Or)_2] \cdot 5H_2O$ (Mentzafos et al., 1987), $[La(H_2Or)_2(OH)(H_2O)_6] \cdot 2(H_3Or) \cdot 9H_2O$ (Yanqiu et al., 2007), $[La(H_2Or)_2(H_2Or)(H_2O)_6] \cdot 4H_2O$, $[Pr(H_2Or)_2(OH)(H_2O)_6] \cdot (H_3Or)_2 \cdot 7H_2O$, $[Nd(H_2Or)_2(OH)(H_2O)_6] \cdot (H_3Or)_2 \cdot 7H_2O$ kompleksleri incelendiğinde metal iyonunun genellikle büyük yarıçaplı lantanit veya aktinitler olduğu görülmektedir. Geçiş elementlerinin merkez atom olarak kullanıldığı az sayıda tek dişli orotat kompleksleri literatürde bulunmaktadır $[Cu(H_2Or)(PPh_3)_2]$

(Darensbourg et al., 1998 a), $[\text{Co}(\text{H}_2\text{Or})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Köse et al., 2006 a). $\{[\text{La}(\text{H}_2\text{Or})_2(\text{H}_2\text{Or})(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ ve $\{[\text{Ce}(\text{H}_2\text{Or})_2(\text{H}_2\text{Or})(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (Li et al., 2004) polimerik komplekslerinde de orotat tek dişli olarak metal iyonlarına koordine olmuştur.

Bu komplekslerden $[\text{Co}(\text{H}_2\text{Or})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin kristal yapısı incelendiğinde ekvatorial düzlemde iki adet H_2Or ve iki adet akua ligantlarının bulunduğu ve bozulmuş oktahedral geometrinin iki adet akua ligantı ile tamamlandığı görülmüştür (Şekil 2.3.).



Şekil 2.3. $[\text{Co}(\text{H}_2\text{Or})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin yapısı

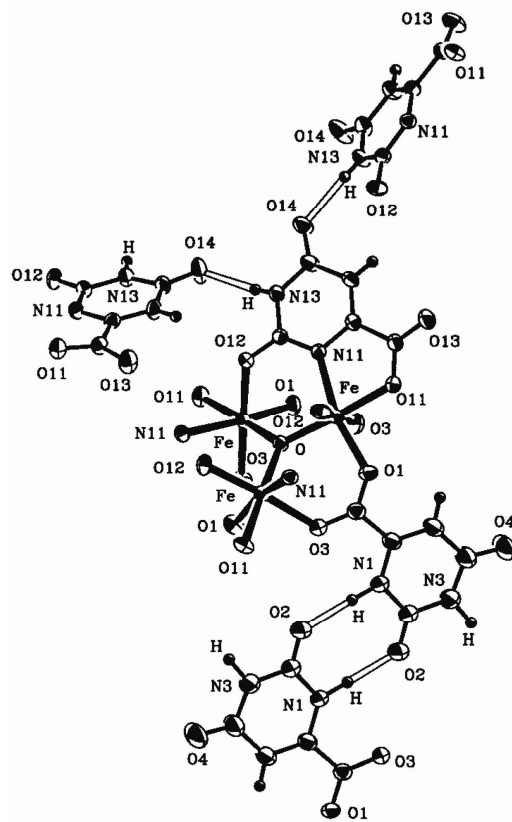


Şekil 2.4. $[\text{La}(\text{H}_2\text{Or})_2(\text{H}_2\text{Or})(\text{H}_2\text{O})_6]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin yapısı

Monoanyonik orotatin karbonil oksijeninden metal iyonuna tek dişli ligant olarak koordine olduğu tek kompleks lantan kompleksidir (Li et al., 2004). $[\text{La}(\text{H}_2\text{Or})_2(\text{H}_2\text{Or})(\text{H}_2\text{O})_6]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ kompleksinde H_2Or iki farklı koordinasyon modu sergilemiştir. Dokuz koordinasyonlu $\text{La}(\text{III})$ iyonuna iki H_2Or ligantı karboksil oksijenlerinden, bir H_2Or ligantı ise karbonil oksijeninden koordine olmuş, altı akua ligantı ile koordinasyon tamamlanmıştır (Şekil 2.4.).

(ii) iki dişli orotat

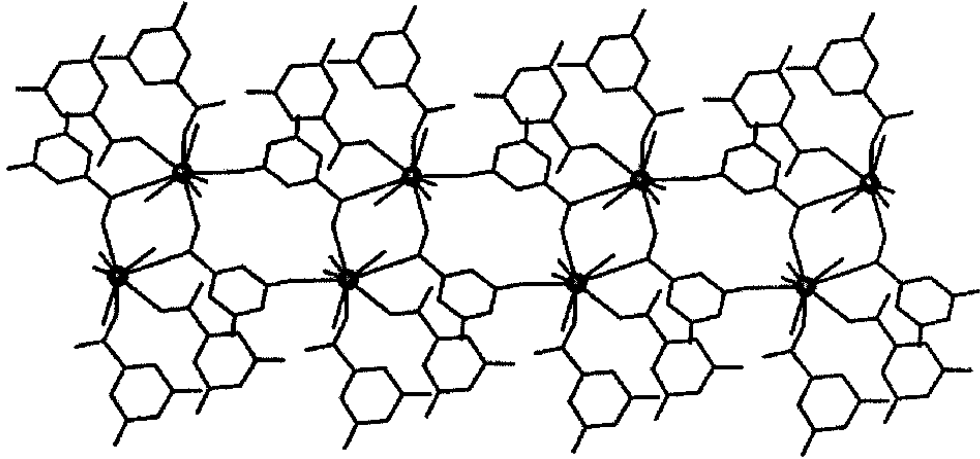
Monoanyonik orotatin karboksil oksijenlerinden metal iyonlarına çift dişli ligant olarak koordine olduğu tek kompleks demir kompleksidir. Şekil 2.5.'de görülen $[\text{NH}_4][\text{Fe}_3(\mu_3\text{-OH})(\text{H}_2\text{Or})_3(\text{HOr})_3]\cdot 7,75\text{H}_2\text{O}$ kompleksinde $\text{Fe}(\text{III})$ iyonuna koordine olmuş hem monoanyonik (H_2Or) hem de dianyonik (HOr) orotat ligantı bulunmaktadır (Raptopoulou et al., 2000).



Şekil 2.5. $(\text{NH}_4)[\text{Fe}_3(\mu_3\text{OH})(\text{H}_2\text{Or})_3(\text{HOr})_3]\cdot 7,75\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin yapısı

(iii) üç dişli orotat

Literatürde monoanyonik orotat ligantının metal iyonlarına üç dişli ligant olarak koordine olduğu polimerik kompleksleri de mevcuttur. $\{[\text{La}(\text{H}_2\text{Or})_2(\text{H}_2\text{Or})(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ ve $\{[\text{Ce}(\text{H}_2\text{Or})_2(\text{H}_2\text{Or})(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ tek boyutlu (1D) zincir yapılı komplekslerde H_2Or iki farklı koordinasyon modu sergilemektedir (Li et al., 2004). H_2Or ligantı $\text{Ln}(\text{III})$ iyonuna karboksil oksijeninden tek dişli ve karboksil ve karbonil oksijenlerinden üç dişli köprü ligantı olarak koordine olmaktadır (Şekil 2.6.).



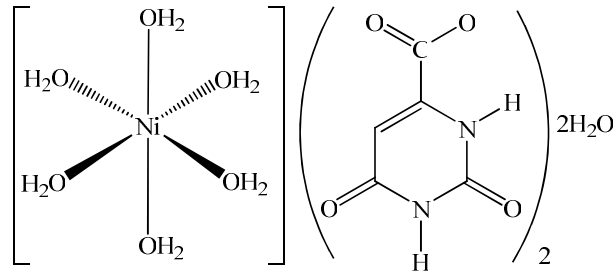
Şekil 2.6. $\{[\text{La}(\text{H}_2\text{Or})_2(\text{H}_2\text{Or})(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ kompleksinin yapısı

Monoanyonik orotatın, bugüne kadar gümüş ile sentezlenmiş tek kompleksi bulunmaktadır (Bekiroglu and Kristiansson, 2002). H_2Or ligantı $\text{Ag}(\text{I})$ iyonuna karboksil ve karbonil oksijenlerinden üç dişli köprü ligantı olarak koordine olmuştur. Bozulmuş karedüzlem geometrili ve dimerik $[\text{Ag}_2(\text{H}_2\text{Or})_2]_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin iki boyutlu tabakalı yapısı hidrojen bağları sayesinde oluşmaktadır.

H_2Or ligantının alkali metaller (Li, K, Rb) ile sentezlenmiş çok dişli davrandığı bileşikler de bulunmaktadır (Lutz, 2001; Yeşilel et al., 2007 a; Bekiroglu and Kristiansson, 2002). Bu bileşiklerde de çok dişli olarak metallerle koordine olmaktadır (Şekil 2.2. IV, VII, VIII).

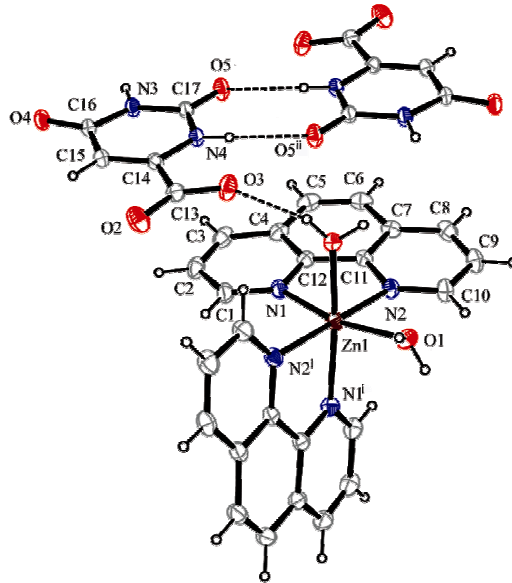
(iv) tamamlayıcı iyon orotat

Monoanyonik orotat (H_2Or), bazı komplekslerde tamamlayıcı iyon olarak davranmıştır. Kompleks kationları, Li^+ , Mg^{2+} (Bach et al., 1990), Zn^{2+} (Kumberger et al., 1993), Ni^{2+} (Falvello et al., 2003; Köse et al., 2008), Co^{2+} (Bulut et al., 2003) ve Cd^{2+} (Yeşilel et al., 2007 f) iyonlarına akua ve 1,10-fenantrolin (phen) ligantlarının koordinasyonu ile oluşmuştur.



Şekil 2.7. $[Ni(H_2O)_6](H_2Or)_2 \cdot 2H_2O$ kompleksinin yapısı

Falvello ve arkadaşları tarafından sentezlenen $[Ni(H_2O)_6](H_2Or)_2 \cdot 2H_2O$ kompleksinin kristal yapısına bakıldığında birinci koordinasyon küresini hekzaakuanikel(II) kationunun oluşturduğu, tamamlayıcı iyon olarak da iki tane H_2Or anyonunun bulunduğu belirlenmiştir (Şekil 2.7.).



Şekil 2.8. $[Zn(H_2O)_2(phen)_2](H_2Or)_2 \cdot 12.5H_2O$ kompleksinin yapısı

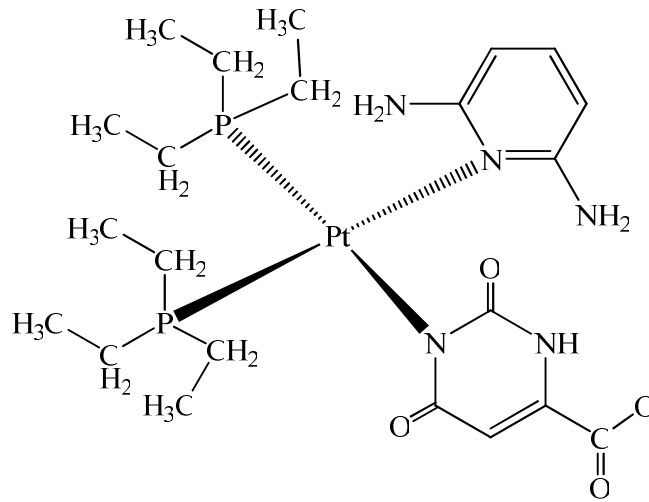
[Zn(H₂O)₂(phen)₂](H₂Or)₂·2,125H₂O kompleksinde ise diakuabis(1,10-fenantrolin)çinko(II) katyonu ve tamamlayıcı iyon olarak iki H₂Or bulunmuştur (Yeşilel et al., 2006 b) (Şekil 2.8.).

2.2.2. Dianyonik orotat kompleksleri

Dianyonik orotat (HOr), orotik asitin bazik ortamlarda (pH > 9) karboksil grubundaki ve imino azotundaki hidrojenlerinin uzaklaşması ile oluşmaktadır. Dianyonik orotat metal iyonlarına karboksil oksijenleri, halka azotları ve karbonil oksijenleri üzerinden tek, iki, üç, dört, beş, altı ve hatta yedi dişli olarak koordine olabilmektedir.

(i) tek dişli orotat

Dianyonik orotatın metal iyonlarına tek dişli olarak koordine olduğu komplekslere örnek olarak karedüzlem geometrili monomerik platin kompleksleri verilebilir (Xu et al., 2000). [Pt(PEt₃)₂(2,6-dap)(N-HOr)] ve [Pt(PEt₃)₂(2,6-dap)(N-HOr)]·2,6-dap komplekslerinde HOr ligandı halka azotundan (N₍₁₎) tek dişli olarak metal atomuna koordine olmuştur (Şekil 2.9.). Bozulmuş kare düzlem geometri tek dişli 2,6-diaminopiridin ve iki adet tek dişli trietilfosfin ligantları ile tamamlanmıştır.



Şekil 2.9. [Pt(HOr)(PEt₃)₂(2,6-dap)] kompleksinin yapısı

(ii) iki dişli orotat

Dianyonik orotatın çift dişli ligant olarak metal iyonlarına koordinasyonu en yaygın görülen bağlanma modudur. Dianyonik orotatın bu bağlanma modunu içeren çok sayıda kompleksi bulunmaktadır. Bu komplekslerde orotat, karboksil oksijeni ve halka azotu (N₍₃₎) üzerinden çift dişli metal atomlarına koordine olmaktadır (Ölmez et al., 2004; Yeşilel et al., 2006 a) (Şekil 2.2. X). Literatürde çeşitli geometrilere monomerik ve dimerik kompleksler bulunmaktadır. Bu komplekslerin sentezinde akua, amin ve karbonil gibi nötral ligantların yanı sıra hem azot hem de oksijen içeren çeşitli ligantlar da kullanılmıştır.

Bugüne kadar kristal çalışmaları ile yapıları belirlenen tüm monomerik ve bozulmuş oktahedral geometrili kompleksler Çizelge 2.1.'de görülmektedir.

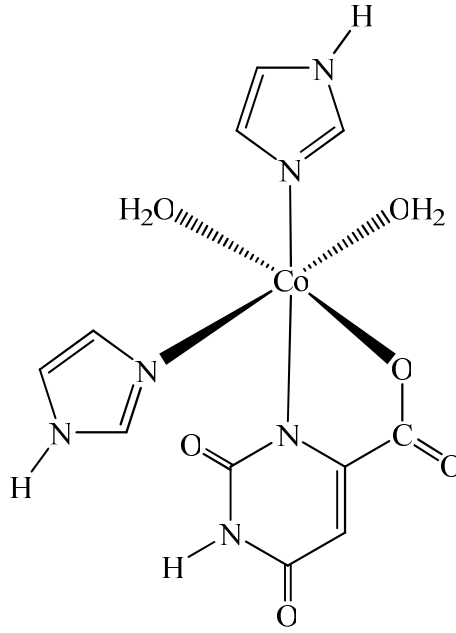
Çizelge 2.1. İki dişli monomerik oktahedral geometrili kompleksler

| Kompleksler | |
|--|--|
| [Mg(HOr)(H ₂ O) ₄]·H ₂ O (Mutikainen et al., 1996) | [Ni(HOr)(H ₂ O)(tea)]·H ₂ O (Yeşilel et al., 2005 b) |
| [Mg(HOr)(H ₂ O) ₄]·2,5H ₂ O (Mutikainen et al., 1997) | <i>mer</i> -[Ni(HOr)(H ₂ O) ₂ (ata) ₂] (Yeşilel et al., 2007 d) |
| [Et ₄ N] ₂ [Cr(CO) ₄ (HOr)] (Darensbourg et al., 1998 b) | (ⁿ Bu ₄ N) ₂ [<i>cis</i> -Ni(HOr) ₂ (H ₂ O) ₂]·2H ₂ O (Falvello et al., 2007) |
| [Mn(HOr)(phen)(H ₂ O) ₂], (Wu et al., 2008 a) | [Ni(NA)(HOr)(H ₂ O) ₄]·(H ₂ O) (Köse et al., 2006 b) |
| (enH ₂)[Mn(HOr) ₂ (H ₂ O) ₂]·2,5 H ₂ O (Yeşilel and Büyükgüngör, 2007 b) | Cs ₂ [<i>trans</i> -Ni(HOr) ₂ (H ₂ O) ₂]·4H ₂ O (Falvello et al., 2007) |
| [Co(HOr)(H ₂ O) ₄]·H ₂ O (İçbudak et al., 2003) | [Ni(HOr)(phen)(H ₂ O) ₂]·2H ₂ O (Plater et al., 2002) |
| [Co(HOr)(en) ₂]·H ₂ O·5H ₂ O (İçbudak et al., 2003) | [Ni(HOr)(pypz)(H ₂ O) ₂]·2H ₂ O (Plater et al., 2002) |
| [Co(HOr)(H ₂ O)(4-meim) ₃] (Yeşilel et al., 2006 a) | <i>fac</i> -[Ni(HOr)(ea) ₂] (Yeşilel and Şahin, 2007 e) |
| [Co(HOr)(H ₂ O) ₄]·2,5H ₂ O (Sridhar and Ravikumar, 2007) | [Ni(HOr)(H ₂ O) ₂ (etpy)]·H ₂ O (Yeşilel et al., 2008) |
| [Co(HOr)(H ₂ O) ₃ (NA)]·3H ₂ O (Yeşilel et al., 2005 a) | <i>mer</i> -[Ni(HOr)(H ₂ O) ₂ (tmen)]·H ₂ O (Yeşilel et al., 2009 a) |

Çizelge 2.1. (devam ediyor) İki dişli monomerik oktahedral geometrili kompleksler

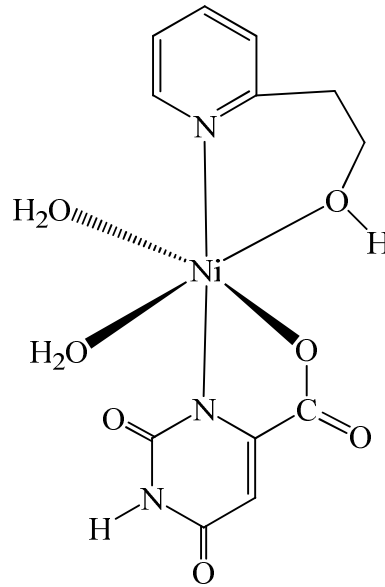
| Kompleksler | |
|---|---|
| [Co(HOr)(H ₂ O) ₂ (im) ₂] (Yeşilel et al., 2007 c) | [Cu(HOr)(tea)]·H ₂ O (Ölmez et al., 2004) |
| [Co(HOr)(pyrzphen) ₂] ₂ ·2H ₂ O (Wu et al., 2008 b) | <i>mer</i> -[Cu(HOr)(ea) ₂] ₂ ·2H ₂ O (Yeşilel and Şahin 2007 e) |
| [Ni(HOr)(H ₂ O) ₄] ₂ ·H ₂ O (Sabat et al., 1980) | [Cu(HOr)(H ₂ O) ₄] ₂ ·H ₂ O (Michalska et al., 2007) |
| [Ni(HOr)(dmpen) ₂] (Yeşilel et al., 2009 a) | [Zn(HOr)(H ₂ O) ₄] ₂ ·H ₂ O (Karipides and Thomas, 1986) |
| [Ni(HOr)(H ₂ O) ₄] ₂ ·H ₂ O (Karipides and Thomas, 1986) | [Zn(HOr)(H ₂ O) ₂ (phen)] ₂ ·2H ₂ O (Li et al., 2003 a) |
| [Ni(HOr)(bipy)(H ₂ O) ₂] ₂ ·2H ₂ O (Plater et al., 2002) | [Zn(HOr)(bipy)(H ₂ O) ₂] ₂ ·2H ₂ O (Plater et al., 2002) |
| [Ni(HOr)(dpa)(H ₂ O) ₂] ₂ ·H ₂ O (Plater et al., 2002) | <i>trans</i> - [Cd(HOr) ₂ (enH) ₂] ₂ ·2H ₂ O (Yeşilel et al., 2007 f) |
| [Ni(HOr)(dpa) ₂] ₂ ·0,5H ₂ O (Plater et al., 2002) | <i>mer</i> -[Cd(HOr)(H ₂ O) ₃ QX] ₂ ·2H ₂ O (Yeşilel et al., 2007 g) |
| [Ni(HOr)(bipy)(H ₂ O) ₂] ₂ ·2H ₂ O (Xing et al., 2002) | [Et ₄ N] ₂ [W(CO) ₄ (HOr)] (Darensbourg et al., 1998 b) |
| [Ni(HOr)(H ₂ O)(4-meim) ₃] ₂ ·5H ₂ O (Yeşilel et al., 2006) | |

Çizelge 2.1.'de gösterilen oktahedral geometrili komplekslerin yapısında bulunan nötral ligantlar metal atomuna tek, çift, üç ve dört dişli olarak koordine olmuştur. Şekil 2.10.'da [Co(HOr)(H₂O)₂(im)₂] kompleksinin yapısı görülmektedir.



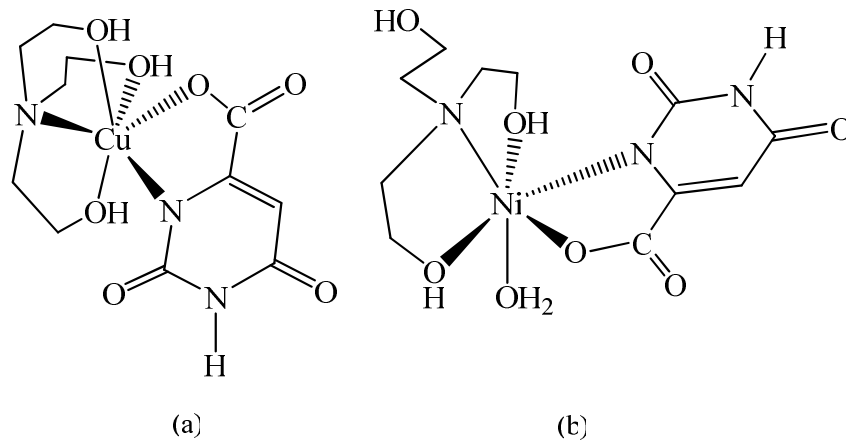
Şekil 2.10. $[\text{Co}(\text{HOr})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{im})_2]$ kompleksinin yapısı

$[\text{Ni}(\text{HOr})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{etpy})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ kompleksinde hem orotat hem de 2-hidroksietilpiridin (etpy) ligantı çift dişli olarak Ni(II) iyonuna koordine olmaktadır (Şekil 2.11.). Kompleksin oktahedral geometrisi cis pozisyonunda metal iyonuna koordine olan akua ligantları ile tamamlanmaktadır.



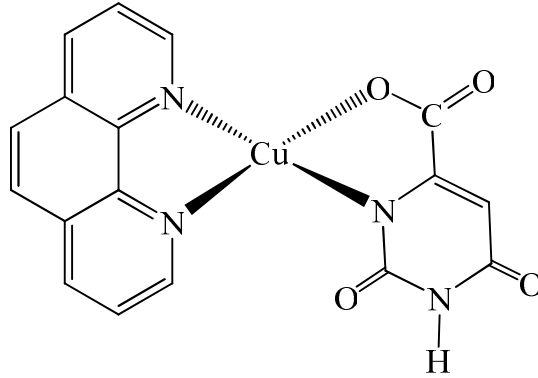
Şekil 2.11. $[\text{Ni}(\text{HOr})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{etpy})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin yapısı

Trietanolamin (tea) ligantının üç ve dört dişli olarak koordine olduğu metal-otrat kompleksleri de sentezlenmiştir. $[\text{Cu}(\text{HOR})(\text{tea})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ kompleksinde trietanolamin ligantı dört dişli davranarak beş üyeli üç adet şelat halkası oluşturmuştur. $[\text{Ni}(\text{HOR})(\text{H}_2\text{O})(\text{tea})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ kompleksinde ise trietanolamin ligantı üç dişli olarak Ni(II)'ye koordine olmuştur. Oktahedral geometri akua ligantının koordinasyonu ile tamamlanmıştır (Şekil 2.12.).



Şekil 2.12. (a) $[\text{Cu}(\text{HOR})(\text{tea})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ ve (b) $[\text{Ni}(\text{HOR})(\text{H}_2\text{O})(\text{tea})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ kompleksleri

Kare düzlem geometrili monomerik komplekslere örnek olarak $[\text{Cu}(\text{HOR})(\text{NH}_3)_2]$ (Mutikainen and Lumme, 1980), *cis*- $[\text{Pt}(\text{HOR})(\text{NH}_3)_2]$ (Solin et al., 1981), $[\text{Pd}(\text{HOR})(\text{en})]\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (Castan et al., 1994), $[\text{NEt}_3\text{H}][\text{Rh}(\text{HOR})(\text{cod})]$, $[\text{NEt}_3\text{H}][\text{Ir}(\text{HOR})(\text{cod})]$ (James et al., 1998), $[\text{Cu}(\text{HOR})(\text{phen})]$ (Li et al., 2003 b), *cis*- $[\text{Cu}(\text{HOR})(\text{NH}_3)_2]$ (Michalska et al., 2007) verilebilir. Kare düzlem geometriye sahip tek dimerik kompleks ise $\{[\text{Pt}(\text{HOR})(\text{dppe})]\cdot 2,6\text{-dap}\}_2$ 'dir (Burrows et al., 1996). Li ve arkadaşları tarafından hidrotermal sentez tekniği ile sentezlenmiş $[\text{Cu}(\text{HOR})(\text{phen})]$ kompleksinin açık yapısı Şekil 2.13.'de görülmektedir.

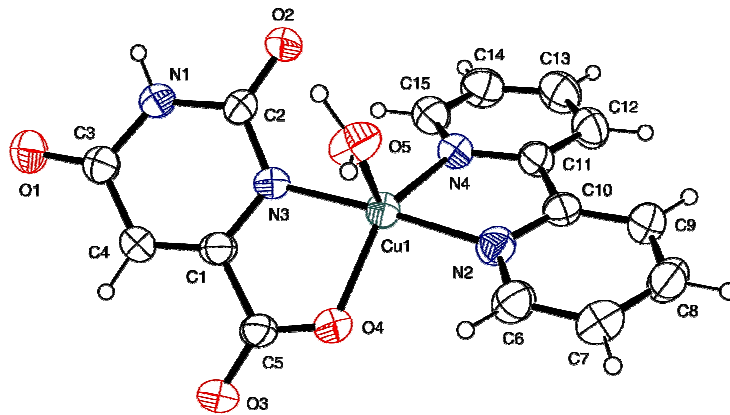


Şekil 2.13. [Cu(HOr)(phen)] kompleksinin açık yapısı

Üçgen çiftpiramit geometrili monomerik komplekslere örnek olarak [Zn(HOr)(NH₃)₃] \cdot H₂O (Mutikainen, 1987) ve [Ni(HOr)(dmphen)(H₂O)] (Plater et al., 2002) kompleksleri verilebilir.

Karepiramit geometrili monomerik komplekslere örnek olarak [Cu(HOr)(H₂O)(en)] \cdot H₂O (İçbudak et al., 2003), [Cu(HOr)(H₂O)(bipy)] \cdot H₂O, (Yeşilel et al., 2005 c) [Cu(HOr)(H₂O)(aepy)] \cdot H₂O (Yeşilel et al., 2007 h) ve (chaH)₂[Cu(HOr)₂(cha)] \cdot 2H₂O (Yeşilel et al., 2007 i) kompleksleri verilebilir. [Cu(HOr)(H₂O)(bipy)] \cdot H₂O kompleksinin kristal yapısı Şekil 2.14.'de görülmektedir.

Kare piramit geometrili orotat kompleksleri sadece Cu(II) iyonu kullanılarak elde edilmiştir.



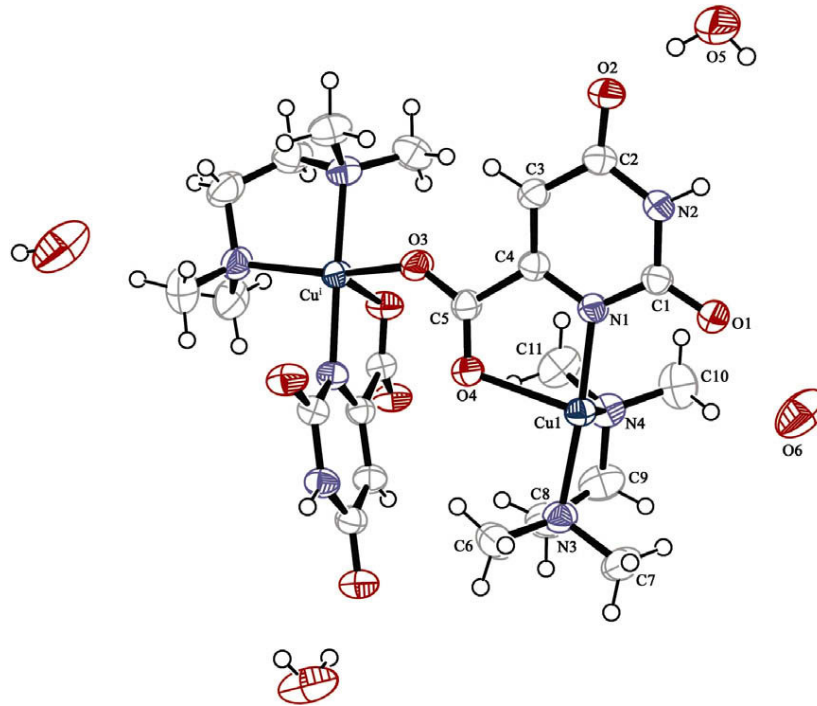
Şekil 2.14. [Cu(HOr)(H₂O)(bipy)] \cdot H₂O kompleksinin kristal yapısı

(iii) üç dişli orotat

Dianyonik orotatın metal atomlarına üç dişli köprü ligandı olarak koordine olduğu dört farklı bağlanma modu vardır. Orotat üç dişli olarak, karboksil oksijeni ve halka azotu ($N_{(3)}$) ve karboksil veya karbonil oksijenlerinden komşu metal atomuna koordine olmaktadır. İki metal atomu arasında köprü ligandı olarak davrandığı bu tür kompleksler de oldukça fazladır.

$[Cu(\mu-HOr)(H_2O)_2]_n$ (Ha et al., 1999), $\{[Cu(\mu-HOr)(tmen)] \cdot 1,5H_2O\}_n$ (Yeşilel et al., 2009 a) ve $[Cu(\mu-HOr)(ba)_2]_n$ (Soylu et al., 2009) polimerik kompleksleri ile $[Cu(\mu-HOr)(etpy)]_2$ (Yeşilel et al., 2008) dimerik kompleksinde orotat ligandı pirimidin azotu ve karboksil oksijenlerinin ikisiyle de metal atomlarına koordine olmuştur.

$\{[Cu(\mu-HOr)(tmen)] \cdot 1,5H_2O\}_n$ polimerik kompleksi termokromik özellik göstermiştir. Kompleksin gözeneklerinde hapsediği suyu yaklaşık 110 °C’de kaybetmesiyle N,N,N’,N’-tetrametiletildiamin (tmen) ligandı ile yapmış olduğu hidrojen bağları kırılmıştır. Bu nedenle tmen ligandının bükülebilmesiyle, kompleksin geometrisi bozulmuş ve KAYE değişmiştir. Bu nedenle kompleks de renk değişimi gözlenmiştir. Bu kompleksin yapısı Şekil 2.15.’de görülmektedir.

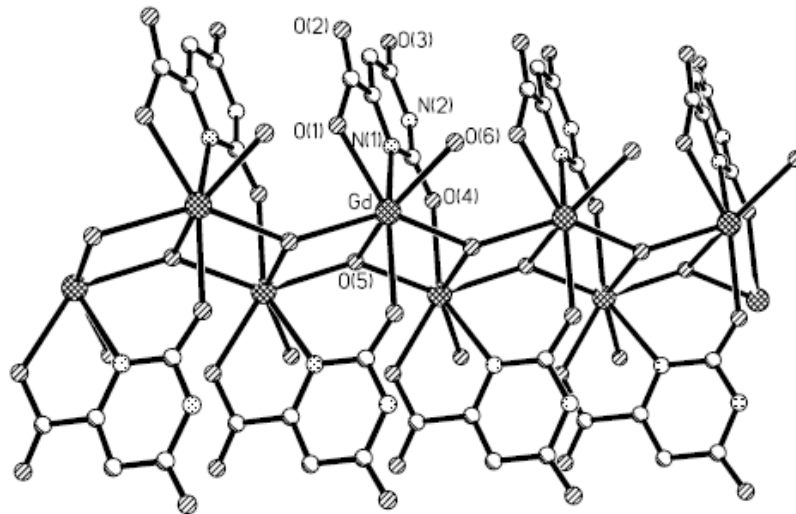


Şekil 2.15. $\{[Cu(\mu-HOr)(tmen)] \cdot 1,5H_2O\}_n$ kompleksinin yapısı

$[\text{NH}_4][\text{Fe}_3(\mu_3\text{-OH})(\text{H}_2\text{Or})_3(\text{HOr})_3]\cdot 7,75\text{H}_2\text{O}$ (Raptopoulou et al., 2000), dimerik $[\text{Cu}_2(\text{HOr})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ (Soylu et al., 2009), polimerik $\{[\text{Co}(\text{HOr})(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 1,72\text{H}_2\text{O}\}_n$ (Şahin et al., 2006), $[\text{Co}(\text{HOr})(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})(\text{NH}_3)]_n$, $[\text{Ni}(\text{HOr})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)]_n$ (Mutikainen, 1985), $[\text{Ni}(\text{HOr})(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ (Plater et al., 2002; Sun et al., 2002), $[\text{Co}(\text{HOr})(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})]_n$, $[\text{Mn}(\text{HOr})(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})]_n$ (Plater et al., 2002) ve $[\text{Co}(\text{HOr})(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ (Sun et al., 2002) komplekslerinde orotat ligandı üç dişli ligant olarak davranmış ve karbonil oksijeni, pirimidin azotu ve karboksil oksijeni ile köprü ligandı olarak metal iyonuna koordine olmuştur.

(iv) dört dişli orotat

Dianyonik orotatın (HOr), metal iyonlarına dört dişli köprü ligandı olarak koordine olduğu komplekslerde dört farklı bağlanma modu bulunmaktadır. $[\text{Gd}(\text{HOr})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]_n$ kompleksinde orotat ligandı karboksil oksijeni ve halka azotu ($\text{N}_{(3)}$) ile çift dişli metal atomuna koordine olurken, komşu metal iyonlarına karbonil oksijenlerinden bağlanmaktadır. Polimerik $[\text{Gd}(\text{HOr})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]_n$ kompleksinin sıcaklığa bağlı manyetik özellikleri de incelenmiştir (Li et al., 2002). Kompleksin zik-zak zincir yapısı Şekil 2.16.'da görülmektedir. Ayrıca bu koordinasyon moduna sahip polimerik $[\text{Ln}(\text{HOr})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]_n$ formülüne sahip lantanit kompleksleri de ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Er}$) sentezlenerek kristal yapıları aydınlatılmıştır (Li et al., 2004).



Şekil 2.16. $[\text{Gd}(\text{HOr})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]_n$ kompleksinin zik-zak yapısı

$[\text{Mn}_2(\text{HOr})_2(\text{H}_2\text{O})_6]_n$ kompleksinde ise orotat ligantı karboksil oksijenleri ve pirimidin azotunun yanı sıra karbonil oksijeni üzerinden de metal iyonlarına köprü ligantı olarak koordine olmuştur (Nepveu et al., 1995). Bu kompleksin optik izomeri **(6)** tez kapsamında farklı bir sentez yöntemiyle elde edildi. Bu polimerik oktahedral geometrilik komplekste iki farklı çevreye sahip Mn(II) iyonu ve farklı koordinasyon moduna sahip HOr ligantı bulunmaktadır (Şekil 2.2. **XVI**).

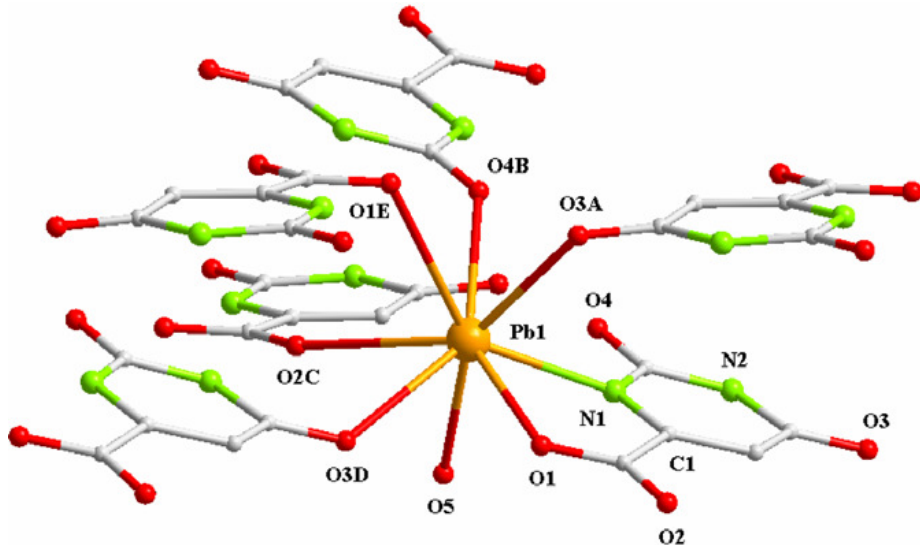
HOr ligantının aynı koordinasyon küresi içinde iki farklı metal iyonuna koordine olduğu $[\text{Nd}_2\text{Cu}_3(\text{HOr})_6(\text{H}_2\text{O})_4]_n$ polimerik kompleksinde, Nd(III) iyonunun dokuz koordinasyonu HOr ligantının oksijen ve azot atomları ile akua ligantları tarafından, Cu(II) iyonunun kare düzlem geometrisi ise iki şelat HOr ligantı tarafından oluşturulmuştur (Sun et al., 2001).

(v) beş dişli orotat

Dianyonik orotatın metal iyonlarına beş dişli ligant olarak koordine olduğu komplekslere örnek olarak samaryum orotat kompleksleri verilebilir. Polimerik $\{[\text{Sm}_2\text{Co}(\text{ox})_2(\text{HOr})_2(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (Li et al., 2003 c) ve $[\text{Sm}_2(\text{HOr})_2(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})_2]_n \cdot 2,5n\text{H}_2\text{O}$ (Wu et al., 2006) komplekslerinin zayıf antiferromanyetik etki gösterdikleri bulunmuştur.

(vi) altı ve yedi dişli orotat

Dianyonik orotatın metal iyonlarına altı ve yedi dişli ligant olarak koordine olduğu komplekslere örnek olarak ise iki farklı koordinasyon modu içeren $[\text{Sm}_2(\text{HOr})_2(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})_2]_n \cdot 2,5n\text{H}_2\text{O}$ (Wu et al., 2006) ve $[\text{Pb}(\text{HOr})(\text{H}_2\text{O})]_n$ (Yin and Liu, 2009) polimerik kompleksleri verilebilir. Yin ve Liu tarafından hidrotermal sentez tekniği ile sentezlenmiş ilk kurşun-orotat kompleksinin fotoluminesans özelliği incelenmiştir. Sekiz koordinasyonlu polimerik kompleksin koordinasyon çevresi Şekil 2.17.'de görülmektedir.



Şekil 2.17. $[\text{Pb}(\text{HOr})(\text{H}_2\text{O})]_n$ kompleksinin koordinasyon çevresi

BÖLÜM 3

MATERYAL VE METOT

3.1. Materyal

Komplekslerin sentezinde, Riedel-de Haen marka; $Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$, $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$, $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$, Fluka marka; $Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ ve Aldrich marka; $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ metal asetat tuzları, Fluka marka; orotik asit monohidrat, Aldrich marka; N-metilimidazol ve 2-metilimidazol ve çözücü olarak da saf su, Riedel-de Haen marka; amonyak, metanol, etanol ve aseton kullanıldı.

3.2. Metot

- Komplekslerin elementel (C, H ve N) analizleri TÜBİTAK, Gebze Marmara Araştırma Merkezi ve Anadolu Üniversitesi'nde yapıldı.
- IR çalışmalarında *Perkin Elmer 100 FT-IR Spektrometresi* kullanıldı. Sentezlenen komplekslerin spektrumları KBr ile disk yapılarak 4000-400 cm^{-1} aralığında kaydedildi.
- Komplekslerin elektronik spektrumları, *Perkin Elmer Lambda35* marka *UV-Gör. Spektrofotometresinde* çözücü olarak saf su kullanılarak, 300-900 nm aralığında kaydedildi.
- Manyetik ölçümler, *MX I Model Sherwood Scientific Manyetik Duyarlık Terazisiyle*, Gouy Metodu'nun daha geliştirilmiş bir şekli olan Evans Metodu'na göre yapıldı. Ölçümler, toz haline getirilmiş numuneler homojen bir şekilde 1,5-2 cm yükseklikte özel tüpüne doldurularak alındı. Aşağıda verilen eşitlikler kullanılarak χ_g , χ_M ve μ değerleri hesaplandı.

$$\chi_g = \frac{C_{ter} \times l \times (R - R_0)}{10^9 \times m}$$

χ_g : gram duyarlık (cm^3/g)

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 = 0,924)

$$\chi_M = \chi_g \times MA$$

MA : numunenin molekül ağırlığı

χ_M : molar duyarlık (cm³/mol)

$$\mu = 2,828\sqrt{\chi_M \times T}$$

μ : manyetik moment (Bohr Manyetonu, BM)

T : mutlak sıcaklık (K)

Aşağıda verilen formül aracılığı ile de tek elektron sayısına geçildi.

$$\mu_s = \sqrt{n(n+2)}$$

μ_s : spin manyetik moment (BM)

n : tek elektron sayısı

- Termik analiz çalışmalarında, *Perkin Elmer Diamond TG/DTA Termik Analiz Cihazı* kullanıldı. TG, DTG ve DTA eğrileri aşağıda belirtilen şartlarda eşzamanlı olarak kaydedildi.

Referans : Sinterleşmiş α -Al₂O₃,

Isıtma hızı : 10 °C/dak.,

Kroze : Platin,

Atmosfer : Durgun hava,

Numune miktarı : 6-10 mg,

Sıcaklık aralığı : 30-1000 °C.

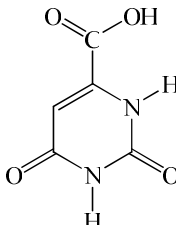
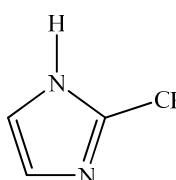
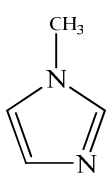
- Komplekslerin yapıları, X-ışınları tek kristal yöntemi ile aydınlatıldı. Analizler, Ondokuz Mayıs Üniversitesinde bulunan *Stoe IPDS-II* difraktometresi kullanılarak yapıldı. Difraktometrede ışın kaynağı olarak MoK _{α} ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) ışınması seçildi ve XSCANS veri toplama metodu ile belli bir maksimum θ üst değerine kadar toplanan verilerden bir kısmı arıtmada değerlendirildi. Veri indirgemede XSCANS, yapı çözümünde SHELX97 ve SIR97, verilerin arıtılmasında SHELXL97 yöntemi kullanıldı. Moleküler grafikler ise ORTEP-3 grafik programı kullanılarak elde edildi. Tüm yapılar

direkt metotlar kullanılarak çözüldü ve $F^{2,2}$ 'ye bağlı tam matriks en küçük kareler yöntemine uygun olarak artırıldı (Sheldrick, 1997 a; Sheldrick, 1997 b; Burnett and Johnson, 1996; Farrugia, 1997; Altomare et al., 1999).

3.3. Kullanılan Nötral Ligantlar

Komplekslerin sentezinde orotat ligantı yanı sıra verici atomu azot olan tek dişli nötral ligantlar kullanıldı. Bu ligantların açık yapısı ve fiziksel özellikleri Çizelge 3.1.'de özetlendi.

Çizelge 3.1. Nötral ligantların özellikleri

| Adı | Formülü | Açık yapısı | MA g/mol | d g/mL | Erime Nok. °C | Kaynama Nok. °C |
|-------------------------------------|---|---|-------------|-----------|----------------------|--------------------|
| Orotik Asit, (H ₃ Or) | C ₅ H ₄ N ₂ O ₄ |  | 156,1 | - | 125-130 ^b | - |
| 2-metilimidazol 2-meim | C ₄ H ₆ N ₂ |  | 82,10 | 0,851 | 142-143 | 267-268 |
| N-metilimidazol N-meim | C ₄ H ₆ N ₂ |  | 82,10 | 1,030 | -60 | 198 |

^b: bozunma noktası

3.4. Komplekslerin Sentezi

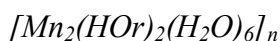
Kompleksler iki aşamada sentezlendi. İlk aşamada başlangıç kompleksleri, ikinci aşamada ise nötral ligantların ilavesiyle karışık ligantlı 2-meim ile *mer*-[Mn(μ -HOr)(H₂O)(2-meim)₂]_n **(1)**, *mer*-[Co(HOr)(H₂O)₂(2-meim)₂] **(2)**, *mer*-[Ni(HOr)(H₂O)₂(2-meim)₂] **(3)**, [Cu(HOr)(H₂O)₂(2-meim)] **(4)**, [Zn(HOr)(H₂O)₂(2-meim)] **(5)** kompleksleri ve N-meim ile [Mn₂(HOr)₂(H₂O)₆]_n **(6)**, [Co(HOr)(H₂O)₂(N-meim)₂]₃·H₂O **(7)**, [Ni(HOr)(H₂O)₂(N-meim)₂] **(8)**, [Zn(HOr)(H₂O)(N-meim)₂] **(9)** kompleksleri sentezlendi ve yapıları çeşitli yöntemlerle aydınlatıldı.

3.4.1. [M(HOr)(H₂O)₄]·H₂O komplekslerinin sentezi

Orotik asit monohidratın (0,87 g, 5 mmol) 25 mL sudaki çözeltisine, Mn(CH₃COO)₂·4H₂O (1,23 g, 5 mmol), Co(CH₃COO)₂·4H₂O (1,25 g, 5 mmol), Ni(CH₃COO)₂·4H₂O (1,24 g, 5 mmol), Cu(CH₃COO)₂·H₂O (1,00 g, 5 mmol) ve Zn(CH₃COO)₂·2H₂O (1,09 g, 5 mmol) 25 mL sulu çözeltisi, damla damla ilave edildi ve 60 °C'de 4 saat karıştırıldı. Oluşan çökelekler süzüldü, su ve etanol ile yıkandı ve kurutuldu.

3.4.2. Karışık ligantlı komplekslerin hazırlanması

[M(HOr)(H₂O)₄]·H₂O kompleksi (M : Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II); ~0,91g, 3 mmol) 60 °C'de 50 mL suda çözüldü ve üzerine 1:4 mol oranında 2-metilimidazolün veya N-metilimidazolün (0,98 g, 12 mmol) 10 mL sulu çözeltisi damla damla ilave edildi. ~60 °C'de 6 saat karıştırıldıktan sonra süzülüp oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Oluşan kristaller su ve etanol ile yıkanarak kurutuldu.



[M(HOr)(H₂O)₄]·H₂O kompleksi (M : Mn(II); ~0,91g, 3 mmol) 60 °C'de 50 mL suda çözüldü ve üzerine 1:4 mol oranında N-metilimidazolün (~0,98 g, 12 mmol) 10 mL sulu çözeltisi damla damla ilave edildi. Oluşan çökeleğin üzerine berrak çözelti

elde edilinceye kadar derişik amonyak çözeltilisi ilave edildi. ~60 °C'de 6 saat karıştırıldı. Oluşan çözeltili süzölüp oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Oluşan kristaller su ve etanol ile yıkanarak kurutuldu.

BÖLÜM 4

BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Elementel analiz

Sentezlenen komplekslerin elementel analiz sonuçları ve renkleri Çizelge 4.1’de görülmektedir.

Çizelge 4.1. Komplekslerin molekül ağırlıkları, renk ve elementel analiz sonuçları*

| Kompleksler | MA (g/mol) | % C | % H | % N | Renk |
|--|---------------|------------------|----------------|------------------|-----------|
| <i>mer</i> -[Mn(μ -HOr)(H ₂ O)(2-meim) ₂] _n C ₁₃ H ₁₄ N ₆ O ₅ Mn (1) | 389,24 | 40,65 (40,12) | 3,91 (3,63) | 21,12 (21,59) | Açık sarı |
| <i>mer</i> -[Co(HOr)(H ₂ O) ₂ (2-meim) ₂] C ₁₃ H ₁₈ N ₆ O ₆ Co (2) | 413,26 | 38,21 (37,78) | 4,76 (4,39) | 20,59 (20,34) | Kırmızı |
| <i>mer</i> -[Ni(HOr)(H ₂ O) ₂ (2-meim) ₂] C ₁₃ H ₁₈ N ₆ O ₆ Ni (3) | 413,04 | 38,34 (37,80) | 4,72 (4,39) | 20,80 (20,35) | Yeşil |
| [Cu(HOr)(H ₂ O) ₂ (2-meim)] C ₉ H ₁₂ N ₄ O ₆ Cu (4) | 335,77 | 32,64 (32,19) | 3,13 (3,60) | 16,25 (16,69) | Açık mavi |
| [Zn(HOr)(H ₂ O) ₂ (2-meim)] C ₉ H ₁₂ N ₄ O ₆ Zn (5) | 337,60 | 32,65 (32,02) | 3,92 (3,58) | 16,86 (16,59) | Renksiz |
| [Mn ₂ (HOr) ₂ (H ₂ O) ₆] _n C ₁₀ H ₁₆ N ₄ O ₁₄ Mn ₂ (6) | 526,10 | 22,37 (22,83) | 3,52 (3,07) | 10,13 (10,65) | Renksiz |
| [Co(HOr)(H ₂ O) ₂ (N-meim) ₂] ₃ ·H ₂ O C ₃₉ H ₅₆ N ₁₈ O ₁₉ Co ₃ (7) | 1257,77 | 38,12 (37,24) | 5,11 (4,49) | 20,98 (20,05) | Turuncu |
| [Ni(HOr)(H ₂ O) ₂ (N-meim) ₂] C ₁₃ H ₁₈ N ₆ O ₆ Ni (8) | 413,04 | 38,17 (37,80) | 4,65 (4,39) | 20,73 (20,35) | Mavi |
| [Zn(HOr)(H ₂ O)(N-meim) ₂] C ₁₃ H ₁₆ N ₆ O ₅ Zn (9) | 401,69 | 39,33 (38,87) | 4,87 (4,01) | 21,67 (20,92) | Renksiz |

* Hesaplanan değerler parantez içinde verilmiştir.

Elementel analiz sonuçlarından da görüldüğü gibi deneysel ve hesaplanan değerler birbirleriyle uyumludur. Bu sonuçlar bize önerdiğimiz yapıların doğruluğunu göstermektedir.

6 kompleksinin yapısında iki adet HOr ligantı bulunurken, diğer komplekslerde birer HOr ligantı mevcuttur. 1-3 ve 7-9 komplekslerin her birinde iki nötral ligant bulunurken, 4 ve 5 komplekslerin her birinde tek nötral ligant bulunmaktadır. 6 kompleksinde ise nötral ligant bulunmamaktadır. Komplekslerin önerilen yapıları ve buldukları aqua ligantı ve/veya kristal suyu termik analiz ve X-ışınları tek kristal çalışmalarıyla da doğrulandı.

4.2. IR Çalışmaları

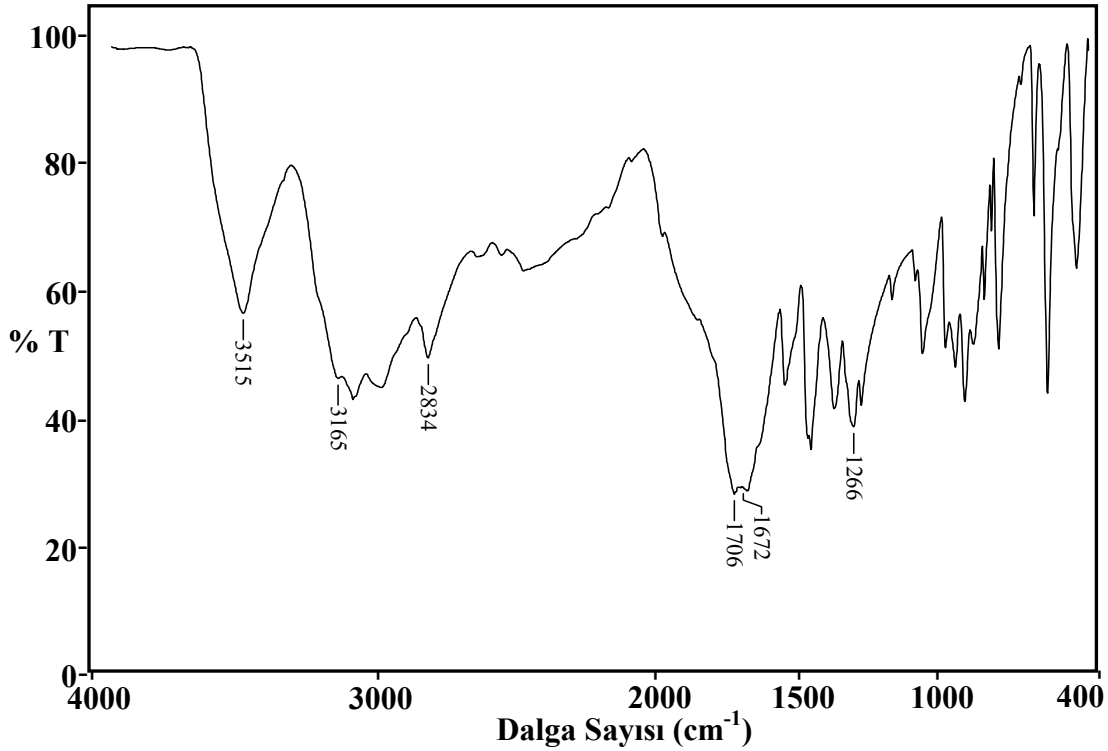
Sentezlenen komplekslerin IR spektrumları incelenip karakteristik titreşimler belirlenerek yapılarıyla spektrumları arasındaki ilişki incelendi. Orotik asit monohidratın IR spektrumu Şekil 4.1.'de, komplekslerin IR spektrumları Şekil 4.2.-4.10.'da, komplekslerin karakteristik IR titreşim bandları ise Çizelge 4.2.'de verilmiştir.

Kompleks oluşumuyla orotik asitin yapısında bulunan karboksil (C=O) gruplarına ait titreşim frekanslarındaki değişim orotik asitin koordinasyon davranışı hakkında önemli bilgiler vermektedir.

Kompleks oluşumuyla orotik asitin IR spektrumundaki, yaklaşık 2500 cm^{-1} 'deki OH_{asit} ve 3100 cm^{-1} 'deki N-H grubuna ait piklerin kaybolması, karboksil ve N-H grubundan hidrojenlerin uzaklaştığı ve danyonik orotatın oluştuğunu göstermektedir. Danyonik orotat metal iyonlarına pirimidin azotu ve karboksil oksijeninden çift dişli olarak koordine olduğunda ise orotik asidin 1706 cm^{-1} 'de görülen $\nu\text{C}=\text{O}_{\text{asit}}+\nu\text{C}_{(2)}=\text{O}$ gerilme titreşimleri 1690 cm^{-1} 'e, 1672 cm^{-1} 'de görülen $\nu\text{C}_{(6)}=\text{O}+\nu\text{C}=\text{C}$ titreşimleri ise 1640 cm^{-1} 'e kaymaktadır. Monoanyonik orotatın tamamlayıcı iyon olarak davrandığı komplekslerde ise orotik asidin $\nu\text{C}=\text{O}_{\text{asit}}+\nu\text{C}_{(2)}=\text{O}$ gerilme titreşimleri yüksek frekansa kaymakta veya çok az değişmektedir.

IR spektrumlarındaki bu değişimler dikkate alınarak orotatın metal atomlarına nasıl koordine olduğu belirlenebilmektedir. Aynı zamanda orotat ligantının karboksilat oksijenlerinden metale nasıl koordine olduğu (tek dişli, çift dişli veya köprü), karboksilat gruplarına ait asimetric (ν_{as}) ve simetric (ν_{s}) gerilme titreşimleri arasındaki

fark ($\Delta\nu = \nu_{as}-\nu_s$) ile belirlenebilmektedir (Nakamoto, 1997). Bu fark $\Delta\nu = \sim 250 \text{ cm}^{-1}$ ise karboksilat oksijenlerinden tek dişli, $\sim 50 \text{ cm}^{-1}$ ise çift dişli, $\sim 150 \text{ cm}^{-1}$ ise köprü olarak metal atomlarına koordine olduğu söylenebilir (Nakamoto, 1997).



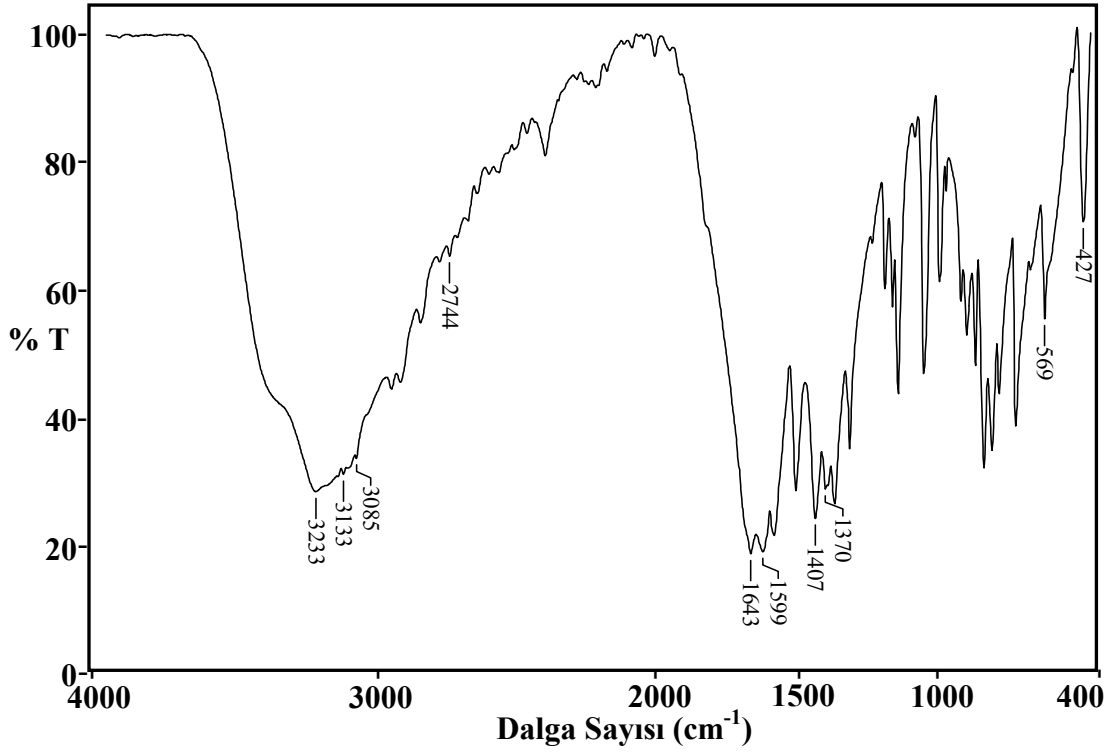
Şekil 4.1. Orotik asit monohidratın ($\text{H}_3\text{Or}\cdot\text{H}_2\text{O}$) IR spektrumu

Orotik asitin IR spektrumunda OH_{asit} 'e ait 2500 cm^{-1} civarındaki gerilme titreşimlerinin, komplekslerin IR spektrumunda tamamen kaybolduğu ve $1488\text{-}1383 \text{ cm}^{-1}$ aralığında ν_{asCOO} gerilme titreşimine ait yeni piklerin oluştuğu gözlemlendi. Bu değişiklikler, kompleks oluşumuyla orotik asitin karboksil grubundan bir protonun ayrıldığını ve metal iyonlarına karboksil oksijeninden koordine olduğunu göstermektedir.

4.2.1. 2-metilimidazol kompleksleri

1 kompleksinin IR spektrumunda, 2-meim ve/veya HOr ligandlarında bulunan N-H gerilme titreşimlerine ait orta şiddette geniş bandlar $3233\text{-}3133 \text{ cm}^{-1}$ aralığında görülmektedir. Yapıya koordine olan su molekülleri $3396\text{-}3352 \text{ cm}^{-1}$ aralığında şiddetli ve yayvan pikler görülmesine neden olmaktadır. $2957\text{-}2744 \text{ cm}^{-1}$ aralığında görülen

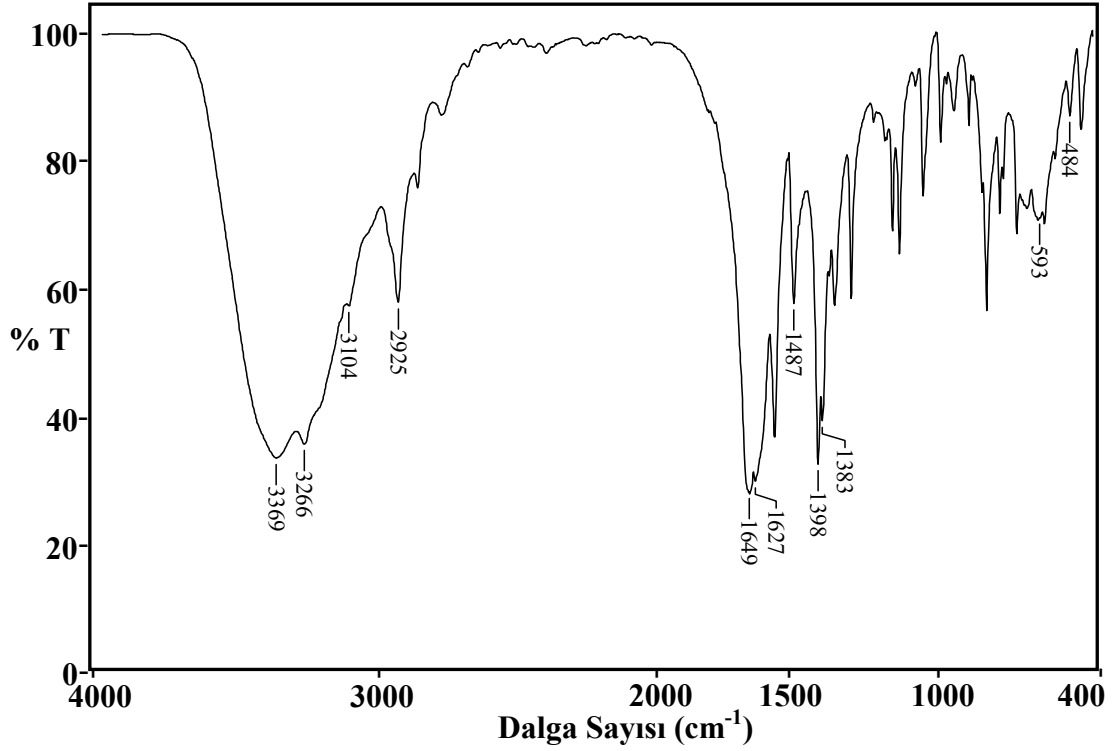
zayıf pikler ise CH/CH₂/CH₃ gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. 1643–1599 ve 1407–1370 cm⁻¹ aralıklarında görülen şiddetli pikler, orotat ligandında bulunan karboksil grubuna ait asimetric ve simetric gerilme titreşimlerine aittir. Kompleks için Δν değeri ise 273 cm⁻¹'dir ki bu sonuç, karboksil grubunun tek dişli olarak metale bağlandığını göstermektedir. X-ışınları analizi sonucu elde edilen veriler koordinasyon ile ilgili bu yorumları doğrulamaktadır. 427–569 cm⁻¹ aralığında görülen zayıf pikler M-N ve M-O gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır (Nakamoto, 1997).



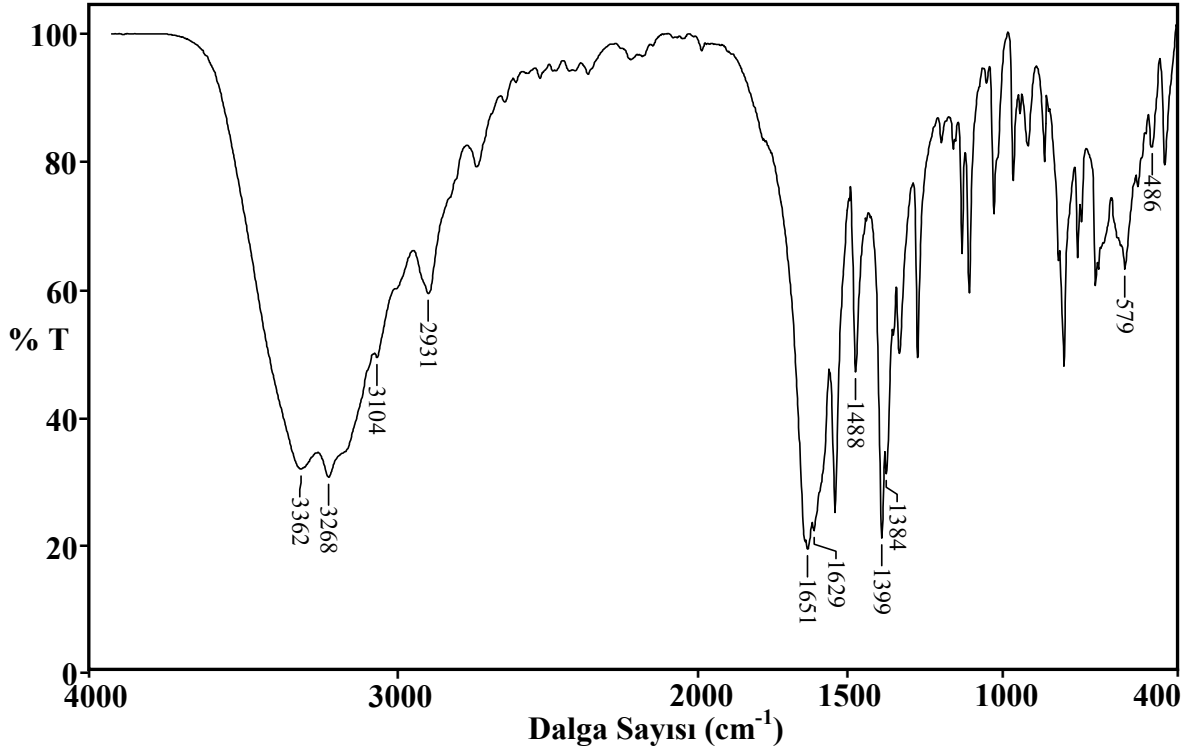
Şekil 4.2. *mer*-[Mn(μ-HOr)(H₂O)(2-meim)₂]_n (**1**) kompleksinin IR spektrumu

2, **3**, **4** ve **5** komplekslerindeki H₂O molekülüne ait titreşimler şiddetli ve yayvan bandlar halinde 3401 ve 3362 cm⁻¹ aralığında, N-H gerilme titreşimlerine ait orta şiddette ve geniş bandlar 3268–3161 cm⁻¹ aralığında gözlemlendi. 2760 ve 2967 cm⁻¹'de görülen birbirine yakın iki pik C-H gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. 1652–1647 ve 1384–1305 cm⁻¹ bölgelerinde görülen şiddetli ve geniş bandlar orotat ligandında bulunan koordine olmuş karboksil gruplarına ait asimetric ve simetric gerilme titreşimlerine aittir. Benzer absorpsiyon değerleri daha önce rapor edilen

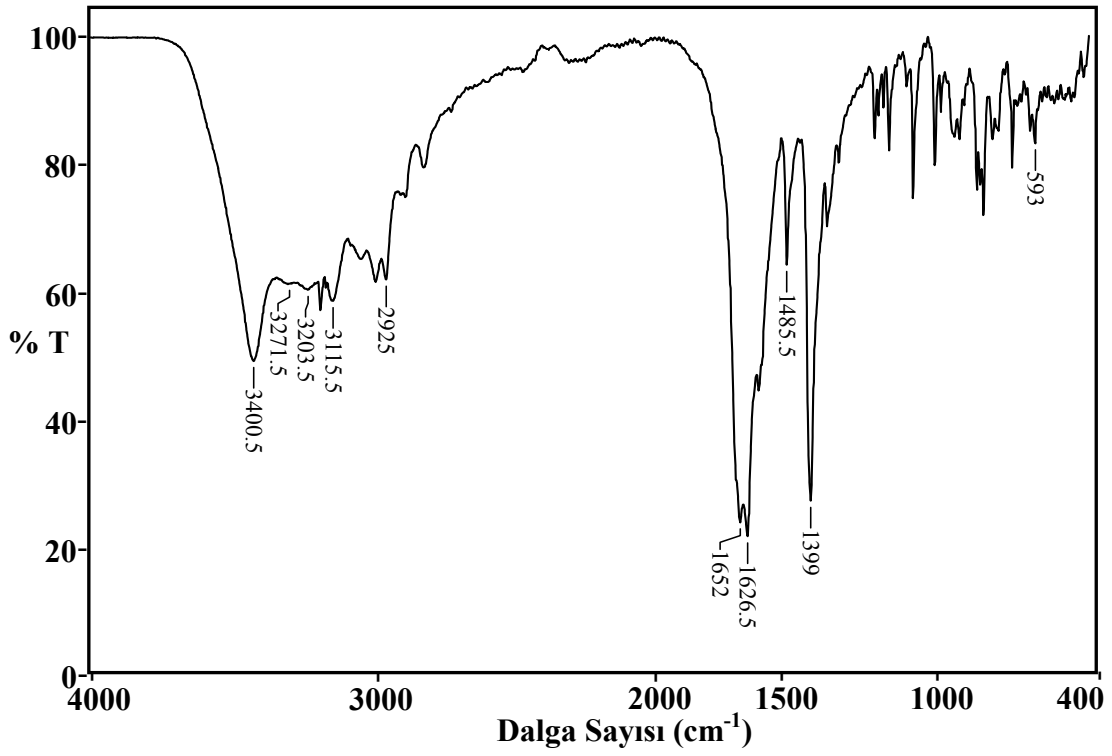
imidazol ve türevleri ile Ni(II) ve Co(II)-orotat komplekslerinde görülmüştür (Yeşilel et al., 2009 b, 2006, 2007 c, 2007 j). Kompleksler için asimetrik ve simetrik gerilme titreşimleri arasındaki fark ($\Delta\nu$), ($\nu_{as}(\text{COO})-\nu_s(\text{COO})$) 312 ile 264 cm^{-1} aralığında değişen değerler almaktadır ve bu değerler COO^- grubunun oksijen atomu üzerinden tek dişli metal atomlarına koordinasyonunu doğrulamaktadır.



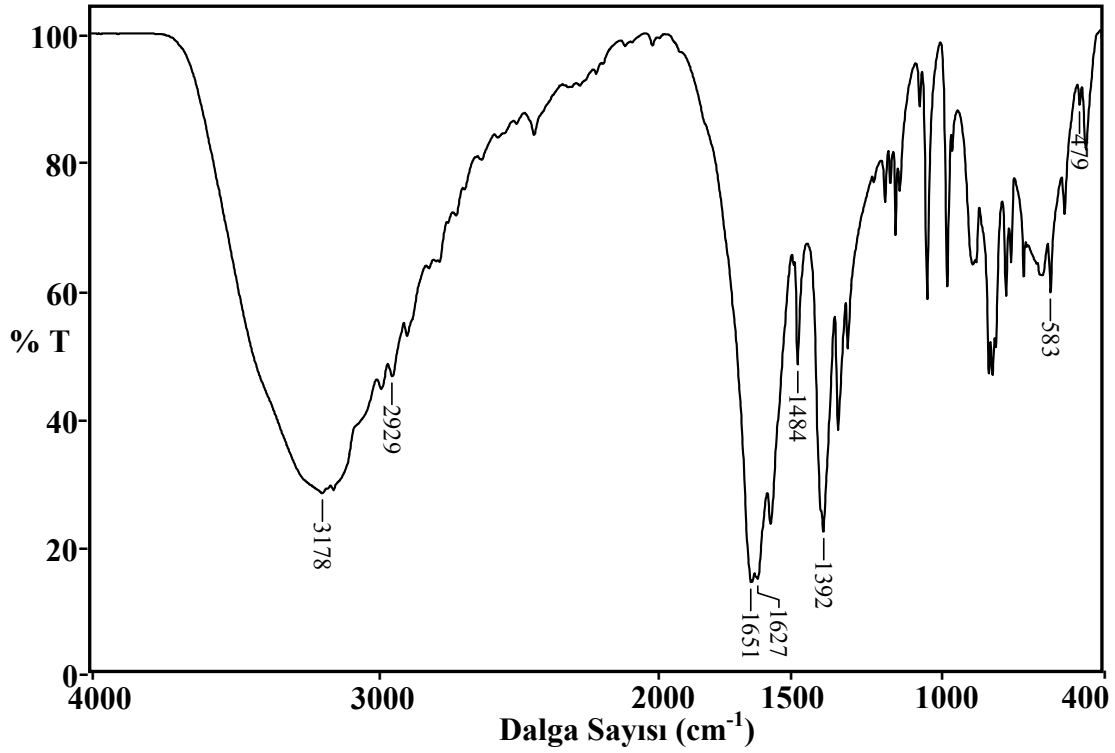
Şekil 4.3. *mer*-[Co(HOr)(H₂O)₂(2-meim)₂] (2) kompleksinin IR spektrumu



Şekil 4.4. $mer-[Ni(HOr)(H_2O)_2(2-meim)_2]$ (3) kompleksinin IR spektrumu



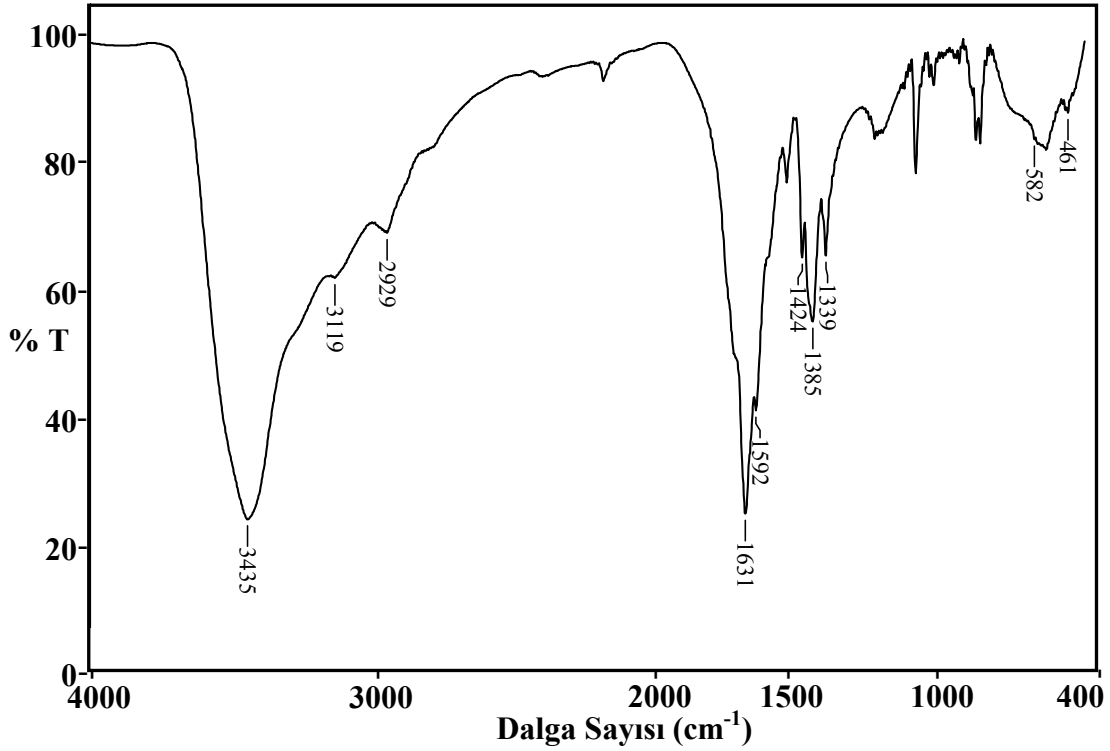
Şekil 4.5. $[Cu(HOr)(H_2O)_2(2-meim)]$ (4) kompleksinin IR spektrumu



Şekil 4.6. [Zn(HOr)(H₂O)₂(2-meim)] (5) kompleksinin IR spektrumu

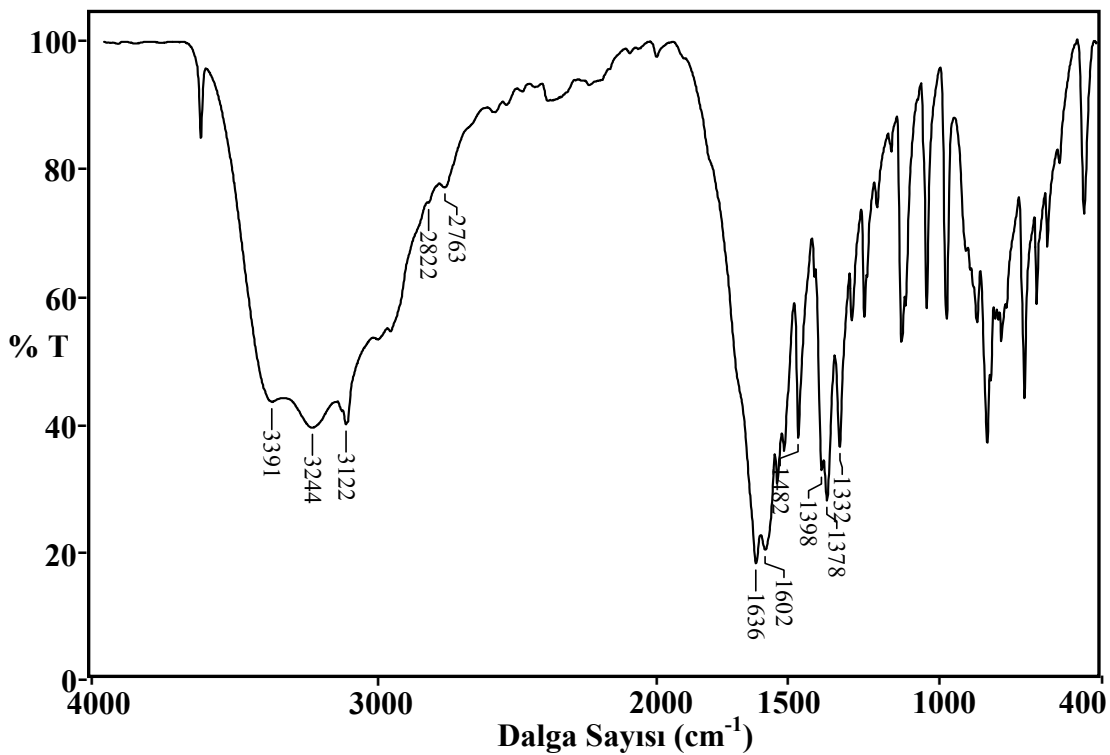
4.2.2. N-metilimidazol kompleksleri

6 kompleksinin IR spektrumunda 3435 cm⁻¹'de gözlenen şiddetli ve yayvan pik akua ligantlarından kaynaklanmaktadır. N-H gerilme titreşimlerine ait orta şiddete ve geniş bandlar 3119–2929 cm⁻¹ aralığında görülmektedir. 1631 cm⁻¹ ve 1339 cm⁻¹'de görülen şiddetli ve yayvan pikler, orotat ligandında bulunan karboksil grubuna ait asimetric ve simetric gerilme titreşimlerine aittir. 461–582 cm⁻¹ aralığında görülen zayıf pikler M-N ve M-O gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır (Nakamoto, 1997).

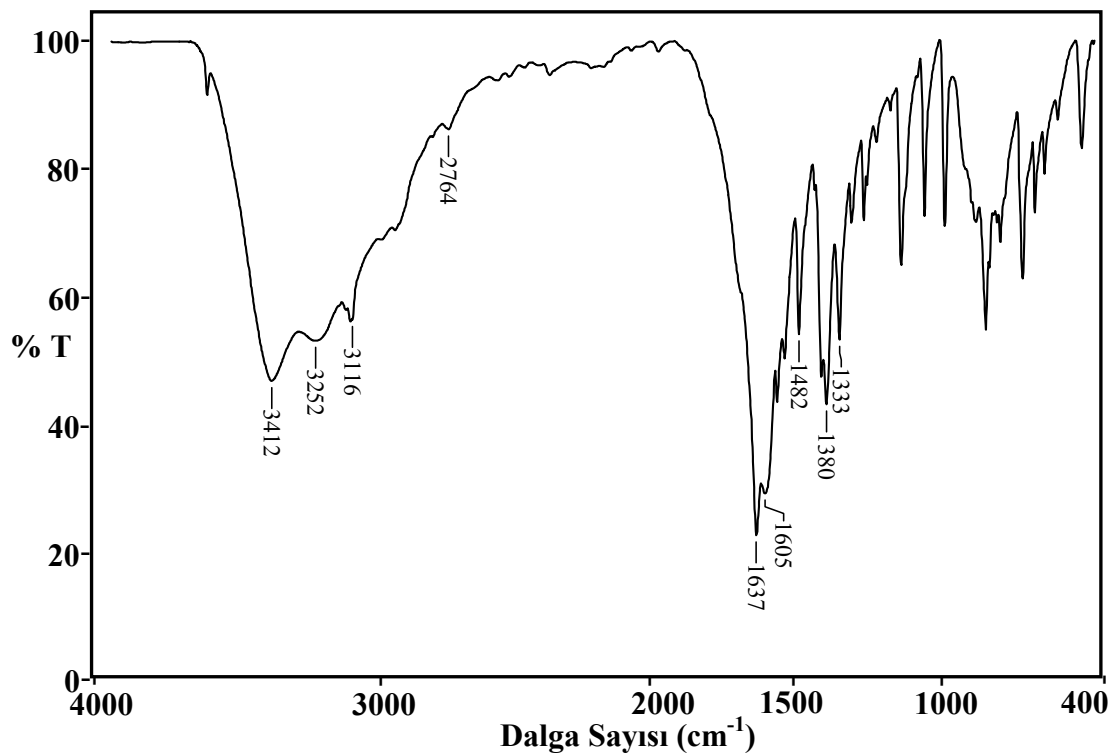


Şekil 4.7. $[\text{Mn}_2(\text{HOr})_2(\text{H}_2\text{O})_6]_n$ (6) kompleksinin IR spektrumu

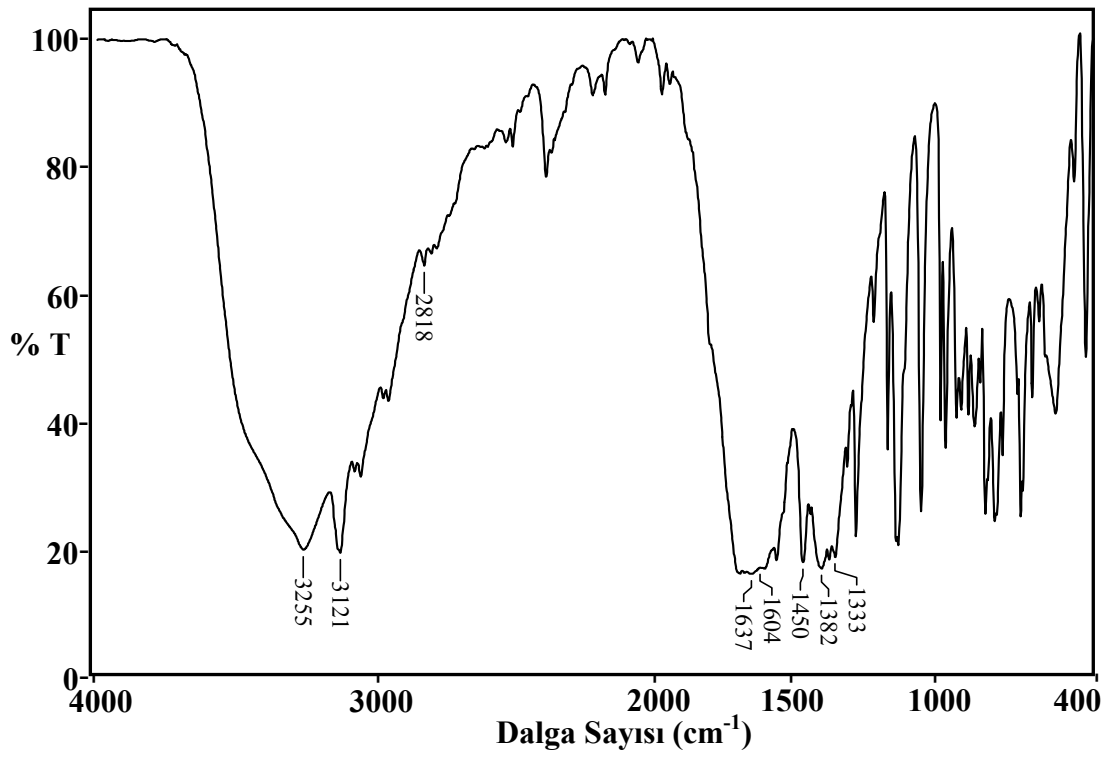
7, 8 ve 9 komplekslerinin içerdiği H_2O molekülüne ait titreşimler şiddetli ve yayvan bandlar halinde 3649 ve 3391 cm^{-1} aralığında gözlemlendi. Komplekslerin IR spektrumunda N-H gerilme titreşimlerine ait şiddetli ve geniş bandlar 3124 – 3121 cm^{-1} aralığında görülmektedir. 2818 , 2764 ve 2763 cm^{-1} 'de görülen birbirine yakın pikler C-H gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. 1637 – 1602 ve 1380 – 1354 cm^{-1} bölgelerinde görülen bandlar karboksil gruplarına ait asimetric ve simetric gerilme titreşimlerine aittir. Bu değerler daha önce rapor edilen imidazol ve türevleri ile Ni(II) ve Co(II)-orotat komplekslerinde görülmüştür (Yeşilel et al., 2009 b, 2006, 2007 c, 2007 j). Kompleksler için asimetric ve simetric gerilme titreşimleri arasındaki fark 283 ile 225 cm^{-1} aralığında değişen değerler almakta ve bu değerler tek dişli bağlanan karboksil grubuna karşılık gelmektedir.



Şekil 4.8. $[\text{Co}(\text{HOr})(\text{H}_2\text{O})_3(\text{N-meim})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (7) kompleksinin IR spektrumu



Şekil 4.9. $[\text{Ni}(\text{HOr})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{N-meim})_2]$ (8) kompleksinin IR spektrumu



Şekil 4.10. [Zn(HOr)(H₂O)(N-meim)₂] (9) kompleksinin IR spektrumu

Çizelge 4.2. Komplekslerin karakteristik IR titreşim değerleri*

| Kompleksler | ν_{OH} | $\nu_{NH_{Meim}}$ | $\nu_{NH_{Hor}}$ | ν_{CH} | $\nu_{asCOO} + \nu_{C(2)=O}$ | $\nu_{C(6)=O} + \nu_{C=C}$ | $\nu_{C=N}$ | δ_{N-H} | ν_{sCOO} | M-O; M-N |
|---------------------------------------|-----------------|-------------------|------------------|-----------------|------------------------------|----------------------------|-------------|----------------|--------------|---------------|
| H₃Or·H₂O | 3515 ξ | - | 3165 o | - | 1706 ξ | 1672 ξ | - | - | - | - |
| 2-meim kompleksleri | | | | | | | | | | |
| 1 | 3396 om | 3233 g | 3133 g | 2957- 2744 o | 1643 ξ | 1599 ξ | 1479 ξ | 1407 ξ | 1370 ξ | 569/ 427 o |
| 2 | 3369 g | 3266 g | 3104 o | 2925- 2768 o | 1647 ξ | 1623 ξ | 1487 o | 1398 ξ | 1383 ξ | 595/ 481 z |
| 3 | 3362 g | 3268 g | 3104 o | 2931- 2768 z | 1651 ξ | 1629 ξ | 1488 o | 1399 ξ | 1384 ξ | 576/ 487 z |
| 4 | 3401 ξ | 3161 ξ | 3116 g | 3015/ 2791 z | 1652 ξ | 1627 ξ | 1486 o | 1399 ξ | 1340 o | 593/ 486 z |
| 5 | 3401 om | 3178 g | 3138 g | 2967- 2760 o | 1651 ξ | 1627 ξ | 1484 o | 1392 ξ | 1305 o | 583/ 481 z |
| N-meim kompleksleri | | | | | | | | | | |
| 6 | 3435 g | - | 3119 o | 2929- 2761 z | 1631 ξ | 1592 ξ | 1480 z | 1385 o | 1339 z | 582/ 461 z |
| 7 | 3649/ 3391 g | - | 3122 g | 3006- 2763 o | 1636 ξ | 1602 ξ | 1482 ξ | 1398 ξ | 1378 ξ | 579/ 446 z |
| 8 | 3412 g | - | 3124 g | 3007- 2764 z | 1637 ξ | 1605 ξ | 1482 o | 1400 ξ | 1380 ξ | 582/ 446 z |
| 9 | 3447 om | - | 3121 ξ | 3070- 2818 z | 1676 g | 1637 g | 1450 ξ | 1382 ξ | 1354 ξ | 573/ 469 o |

*o: orta, ξ : şiddetli, z: zayıf, g: geniş, om: omuz

4.3. Manyetik duyarlık ve UV-Gör. çalışmaları

Teorik manyetik moment değerleri spin manyetik moment (μ_s) değerleridir. Çizelge 4.3.'den de görüldüğü gibi deneysel ve teorik manyetik moment değerleri uyum içerisindedir. Orbital katkısının bastırılmadığı Co(II) komplekslerinde deneysel değerlerde az bir sapma söz konusudur. Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) komplekslerinin paramanyetik ve sırasıyla 5, 3, 2, 1 tek elektronlu, Zn(II) komplekslerinin ise diyamanyetik olduğu belirlendi.

Çizelge 4.3. Komplekslerin manyetik moment verileri

| Kompleksler | d^x | n | Teorik μ_s (BM) | Deneysel μ (BM) |
|--|-----------------|---|---------------------|---------------------|
| <i>mer</i> -[Mn(μ -HOr)(H ₂ O)(2-meim) ₂] _n | d ⁵ | 5 | 5,91 | 5,92 |
| <i>mer</i> -[Co(HOr)(H ₂ O) ₂ (2-meim) ₂] | d ⁷ | 3 | 3,87 | 4,66 |
| <i>mer</i> -[Ni(HOr)(H ₂ O) ₂ (2-meim) ₂] | d ⁸ | 2 | 2,83 | 2,54 |
| [Cu(HOr)(H ₂ O) ₂ (2-meim)] | d ⁹ | 1 | 1,73 | 1,26 |
| [Zn(HOr)(H ₂ O) ₂ (2-meim)] | d ¹⁰ | 0 | 0 | Diyaman. |
| [Mn ₂ (HOr) ₂ (H ₂ O) ₆] _n | d ⁵ | 5 | 5,91 | 5,83 |
| [Co(HOr)(H ₂ O) ₂ (N-meim) ₂] ₃ ·H ₂ O | d ⁷ | 3 | 3,87 | 4,51 |
| [Ni(HOr)(H ₂ O) ₂ (N-meim) ₂] | d ⁸ | 2 | 2,83 | 2,66 |
| [Zn(HOr)(H ₂ O)(N-meim) ₂] | d ¹⁰ | 0 | 0 | Diyaman. |

Komplekslere ait UV-Gör. spektrumları Şekil 4.11.-4.19.'da, komplekslerin elektronik geçişleri ve geçişlere karşılık gelen $\lambda_{\text{maks.}}$ değerleri Çizelge 4.4.'de görülmektedir.

Komplekslerin UV-Gör. spektrumları incelendiğinde 300 nm'nin altında şiddetli $n-\pi^*$, $\pi-\pi^*$ geçişlerine ait pikler, 350-800 nm aralığında ise d-d geçişlerinden kaynaklanan düşük şiddetli pikler görülmektedir.

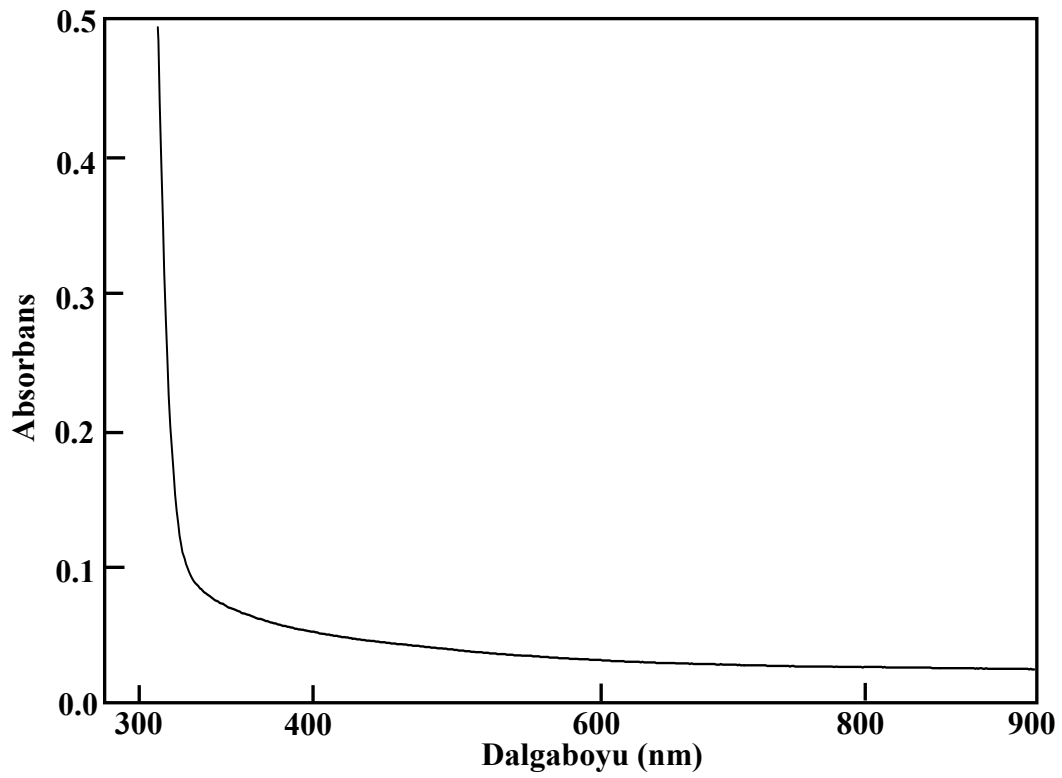
d^5 elektron dağılımına sahip yüksek spinli Mn(II) kompleksleri (**1** ve **6**) hem spin hem de orbital yasaklı olduğundan, UV-Gör. spektrumlarından da görüldüğü gibi d-d geçişlerine ilişkin absorpsiyon bandı gözlenmemiştir.

Yüksek spinli, oktahedral geometri ve d^7 elektron dizilişine sahip Co(II) komplekslerinde (**2** ve **7**) sırasıyla iki ve tek pik gözlenmektedir. **2**'de 485 ($\epsilon = 93 \text{ Lcm}^{-1} \text{mol}^{-1}$) ve 623 nm'de ($\epsilon = 49 \text{ Lcm}^{-1} \text{mol}^{-1}$) gözlenen bandların sırasıyla, ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4A_{2g}$ ve ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$ geçişlerine karşılık geldiği, **7** kompleksinde 490 nm'de ($\epsilon = 12 \text{ Lcm}^{-1} \text{mol}^{-1}$) gözlenen tek pik ise ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4A_{2g}$ geçişinden kaynaklandığı düşünülmektedir (Sutton, 1968).

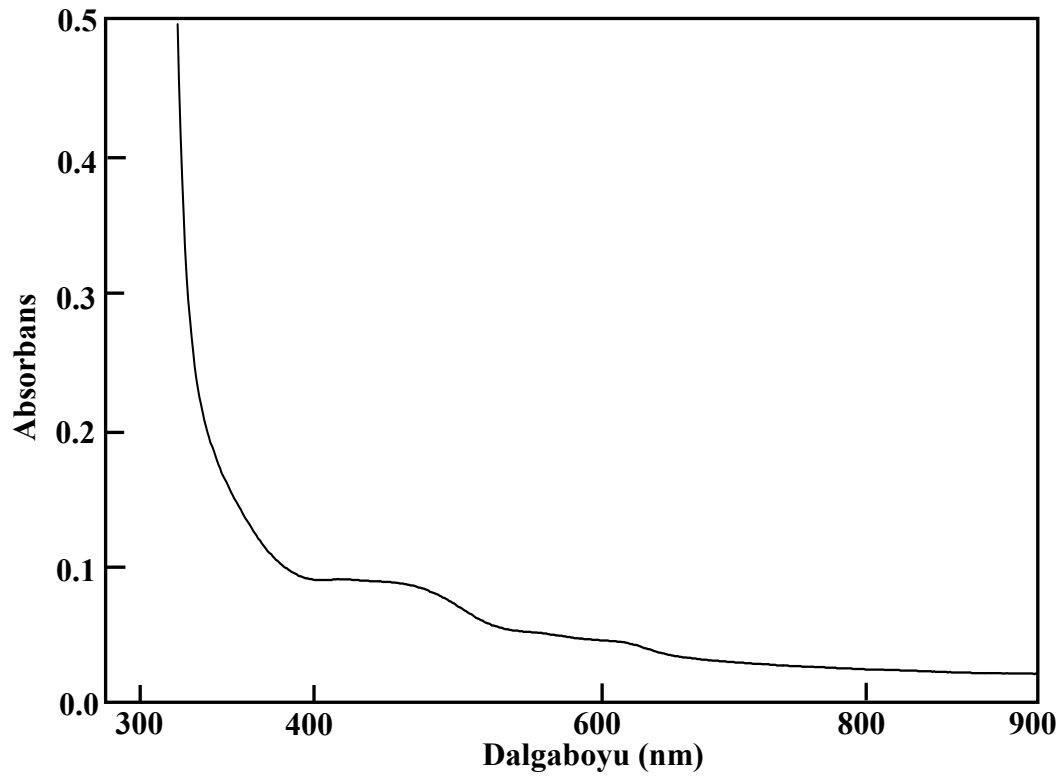
3 kompleksinin UV-Gör. spektrumunda 382 nm ($\epsilon = 40 \text{ Lcm}^{-1} \text{mol}^{-1}$) ve 634 nm'de ($\epsilon = 14 \text{ Lcm}^{-1} \text{mol}^{-1}$) iki d-d geçiş gözlemlendi. Düşük enerjili geçişin IR bölgeye kaydığı düşünülmektedir. **8** kompleksinin ise 384 nm ($\epsilon = 57 \text{ Lcm}^{-1} \text{mol}^{-1}$), 637 nm ($\epsilon = 23 \text{ Lcm}^{-1} \text{mol}^{-1}$) ve 900 nm üzerinde üç d-d geçiş gözlemlendi. Bu piklerin, ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$ ve ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$ geçişine karşılık geldiği belirlendi.

d^9 elektron dizilişine sahip, kare piramit geometri Cu(II) kompleksinin (**4**) UV-Gör. spektrumunda 709 nm'de $a_1 \rightarrow b_1$ geçişine karşılık gelen yayvan tek pik gözlemlendi. Bu geçişe ilişkin ϵ değeri ise $64 \text{ Lcm}^{-1} \text{mol}^{-1}$ olarak hesaplandı.

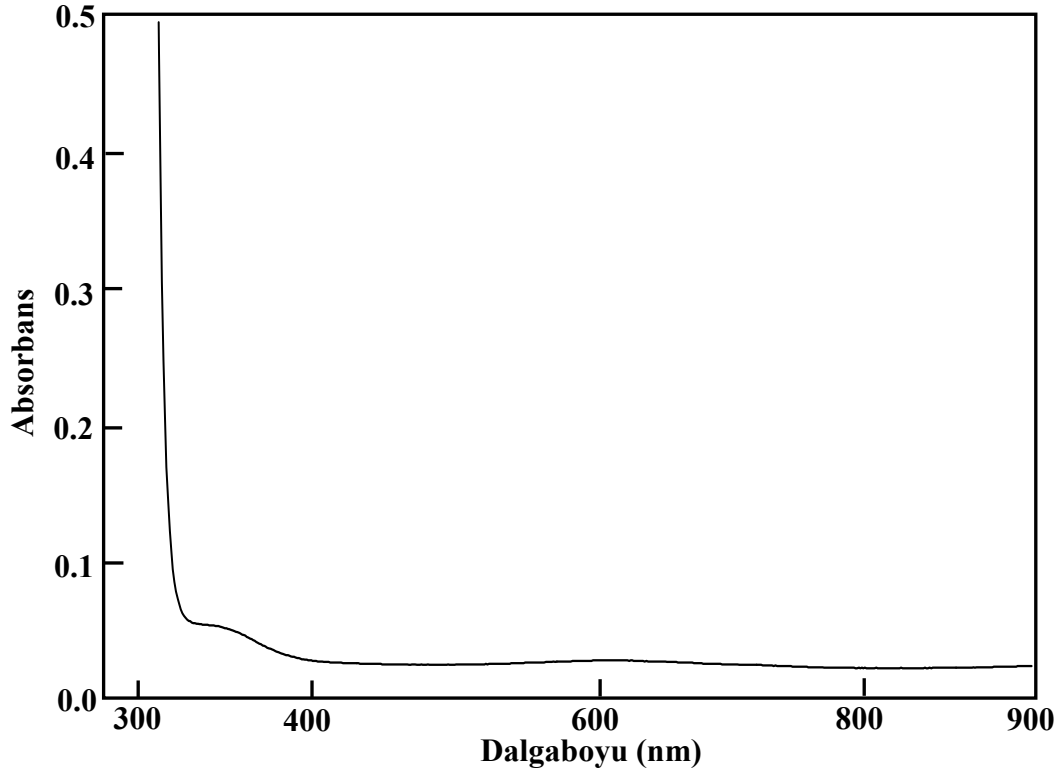
d^{10} yapısına sahip Zn(II) (**5** ve **9**) komplekslerine ilişkin UV-Gör. spektrumlarında beklenildiği gibi d-d geçişine ilişkin band gözlenmedi.



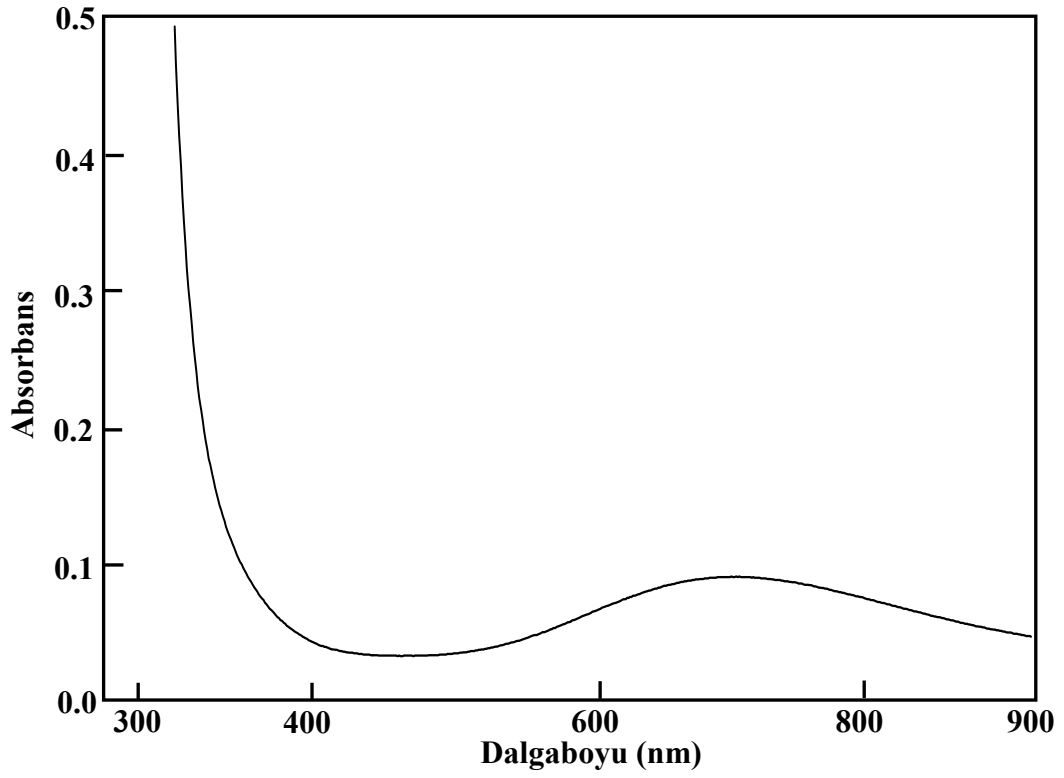
Şekil 4.11. $mer-[Mn(\mu-HOr)(H_2O)(2-meim)_2]_n$ (1) kompleksinin UV-Gör. Spektrumu



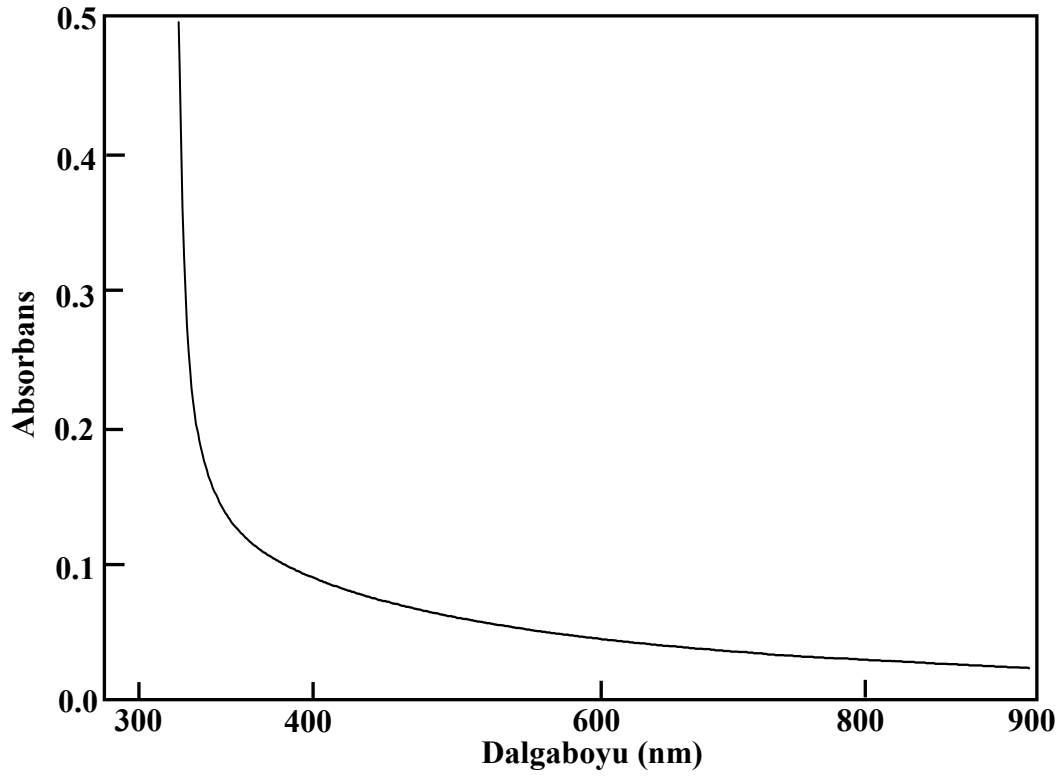
Şekil 4.12. $mer-[Co(HOr)(H_2O)_2(2-meim)_2]$ (2) kompleksinin UV-Gör. Spektrumu



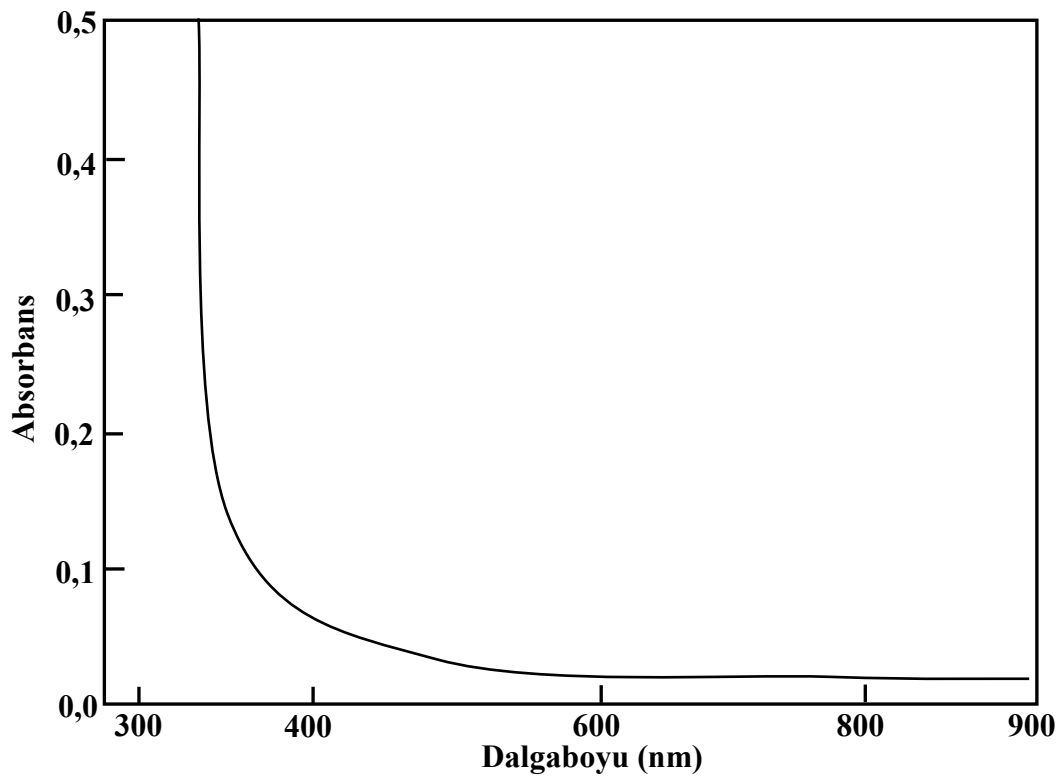
Şekil 4.13. $mer-[Ni(HOr)(H_2O)_2(2-meim)_2]$ (3) kompleksinin UV-Gör. Spektrumu



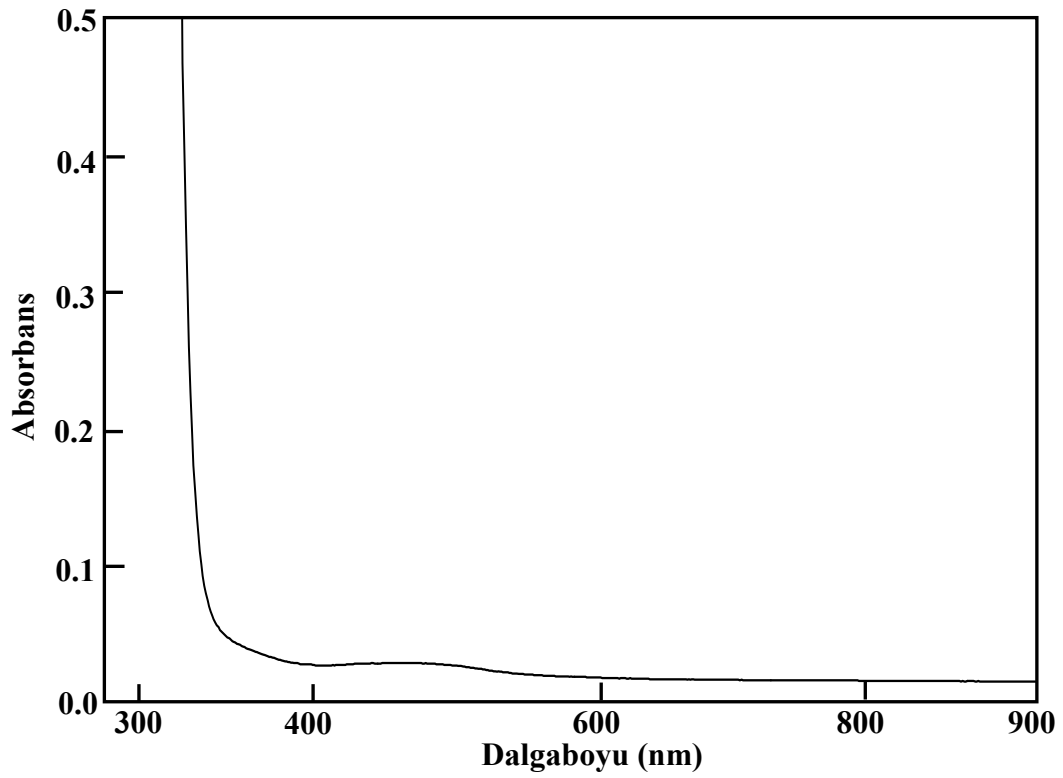
Şekil 4.14. $[Cu(HOr)(H_2O)_2(2-meim)]$ (4) kompleksinin UV-Gör. Spektrumu



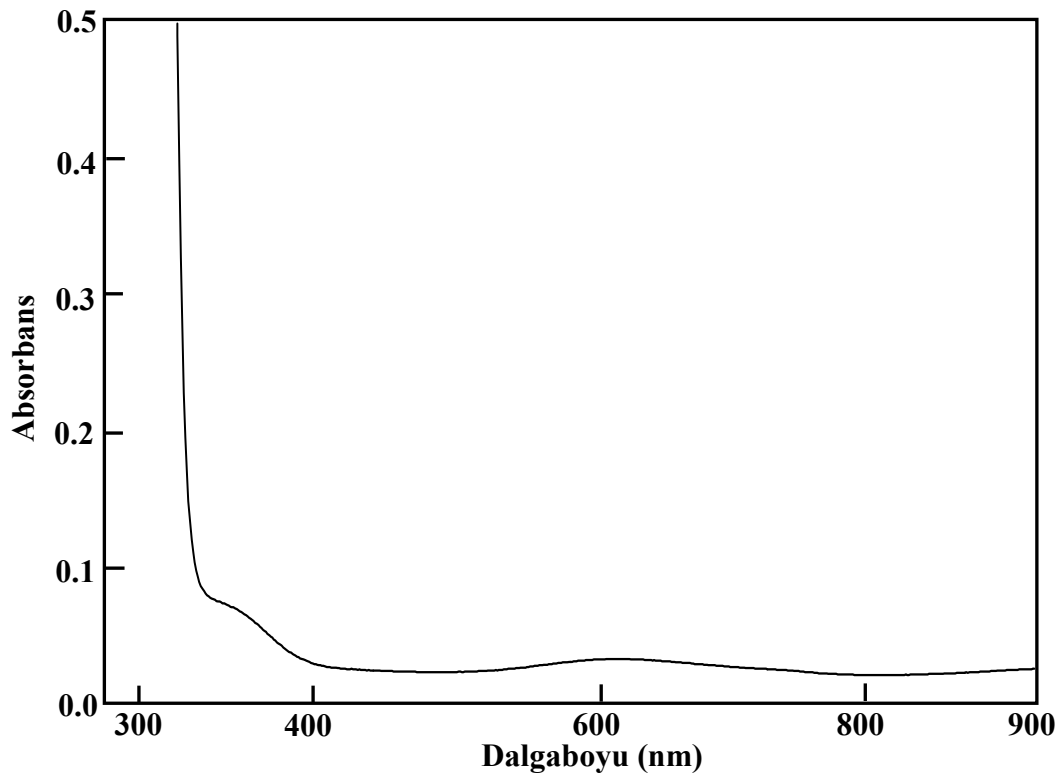
Şekil 4.15. [Zn(HOr)(H₂O)₂(2-meim)] (5) kompleksinin UV-Gör. Spektrumu



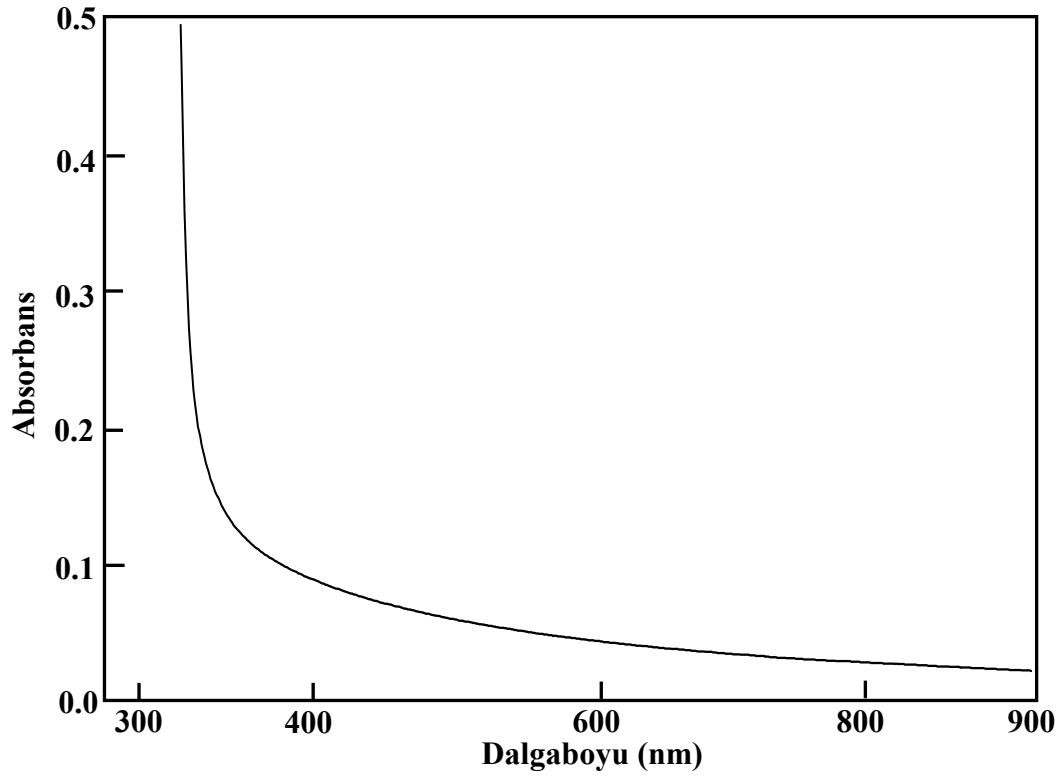
Şekil 4.16. [Mn₂(HOr)₂(H₂O)₆]_n (6) kompleksinin UV-Gör. Spektrumu



Şekil 4.17. $[\text{Co}(\text{HOr})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{N-meim})_2]_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (7) kompleksinin UV-Gör. Spektrumu



Şekil 4.18. $[\text{Ni}(\text{HOr})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{N-meim})_2]$ (8) kompleksinin UV-Gör. Spektrumu



Şekil 4.19. [Zn(HOr)(H₂O)(N-meim)₂] (9) kompleksinin UV-Gör. Spektrumu

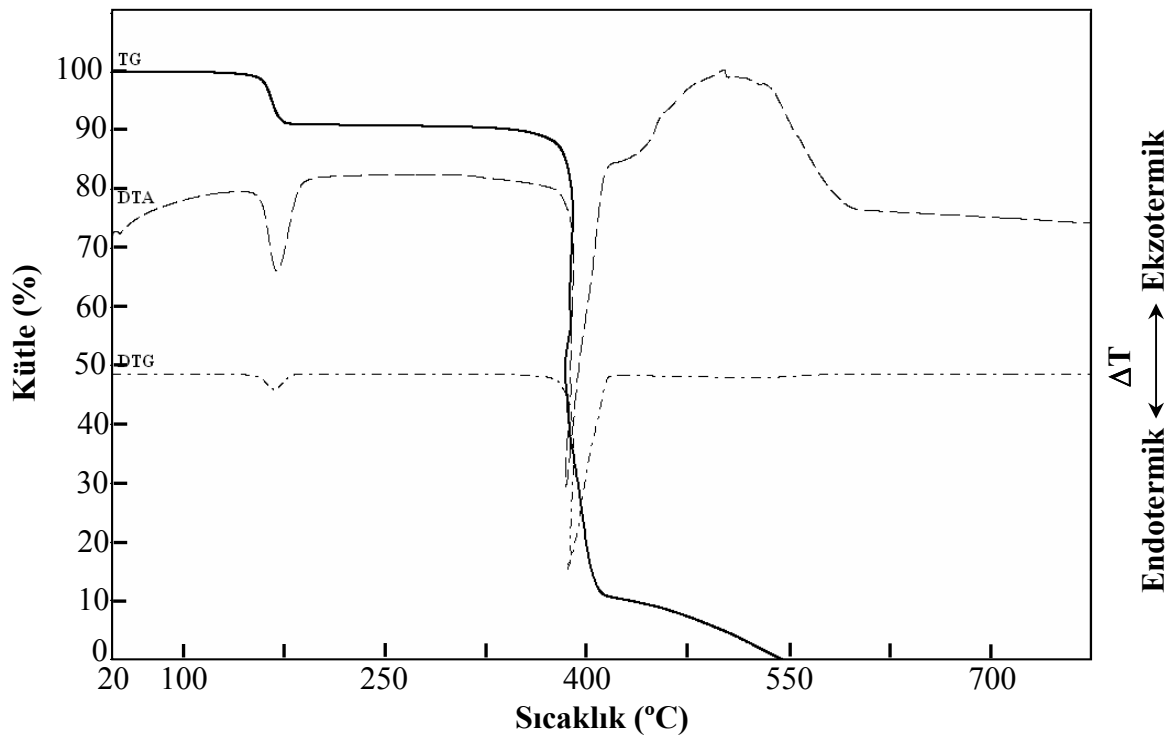
Çizelge 4.4. Komplekslerin UV-Gör. Verileri

| Kompleksler | $\lambda_{\text{maks.}}$ (nm) | ϵ (Lcm ⁻¹ mol ⁻¹) | d-d geçişleri |
|--|----------------------------------|--|--|
| 2-meim kompleksleri | | | |
| <i>mer</i> -[Mn(μ -HOr)(H ₂ O)(2-meim) ₂] _n | – | – | – |
| <i>mer</i> -[Co(HOr)(H ₂ O) ₂ (2-meim) ₂] | 485 623 | 93 49 | ⁴ T _{1g} → ⁴ A _{2g} ⁴ T _{1g} → ⁴ T _{1g} (P) |
| <i>mer</i> -[Ni(HOr)(H ₂ O) ₂ (2-meim) ₂] | 382 634 | 40 14 | ³ A _{2g} → ³ T _{1g} (P) ³ A _{2g} → ³ T _{1g} |
| [Cu(HOr)(H ₂ O) ₂ (2-meim)] | 709 | 64 | a ₁ → b ₁ |
| [Zn(HOr)(H ₂ O) ₂ (2-meim)] | – | – | – |
| N-meim kompleksleri | | | |
| [Mn ₂ (HOr) ₂ (H ₂ O) ₆] _n | – | – | – |
| [Co(HOr)(H ₂ O) ₂ (N-meim) ₂] ₃ ·H ₂ O | 490 | 12 | ⁴ T _{1g} → ⁴ A _{2g} |
| [Ni(HOr)(H ₂ O) ₂ (N-meim) ₂] | 384 637 | 57 23 | ³ A _{2g} → ³ T _{1g} (P) ³ A _{2g} → ³ T _{1g} |
| [Zn(HOr)(H ₂ O)(N-meim) ₂] | – | – | – |

4.4. Termik analiz çalışmaları

Orotik asit monohidrat ve komplekslerinin termik analiz eğrileri (TG, DTG ve DTA) Şekil 4.20-4.32.'da verildi, termik bozunmalarına ilişkin termoanalitik veriler ise Çizelge 4.5. ve 4.6.'da özetlendi.

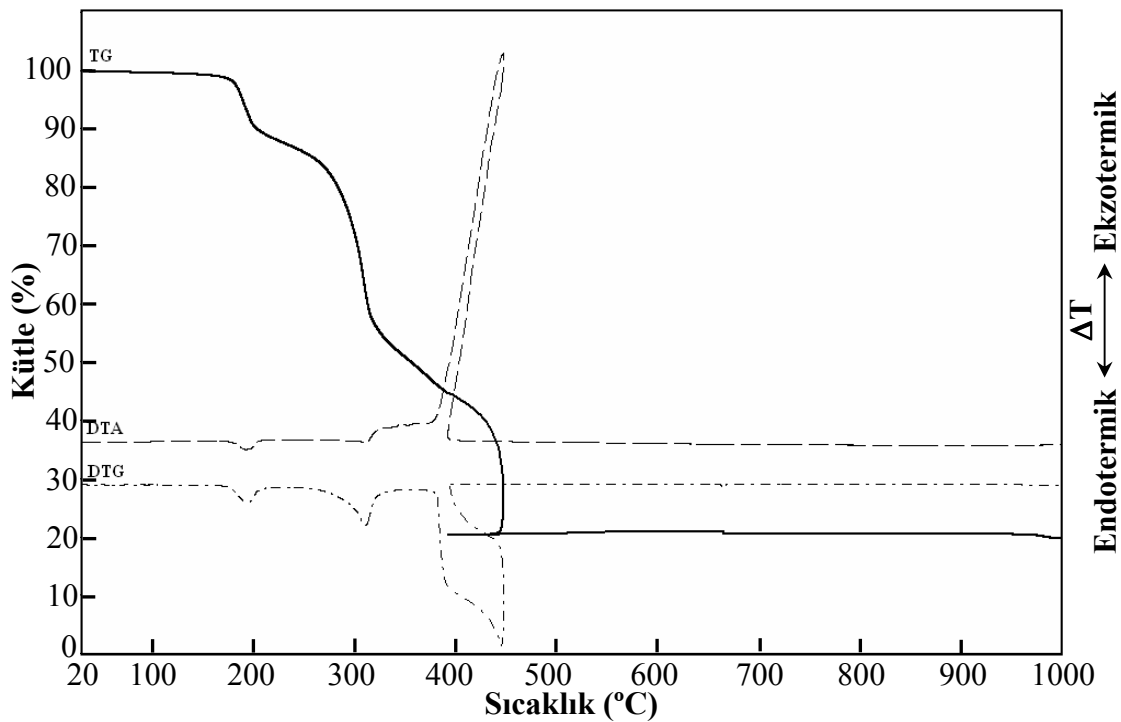
Orotik asit monohidrat iki basamakta bozunmaktadır. İlk basamak dehidrasyon basamağıdır. Orotik asidin yapısında bulunan 1 mol kristal su endotermik ($DTG_{maks.} = 143 \text{ } ^\circ\text{C}$) olarak uzaklaşmaktadır (den. % 10,11; teo.10,34). Susuz orotik asit ise yaklaşık $297 \text{ } ^\circ\text{C}$ 'ye kadar kararlıdır. $298\text{-}375 \text{ } ^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığındaki endotermik basamakta ve $375\text{-}510 \text{ } ^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığındaki ekzotermik basamakta orotik asit bozunarak tamamen uzaklaşmaktadır (Şekil 4.20.).



Şekil 4.20. Orotik asit monohidratın TG, DTG ve DTA eğrileri

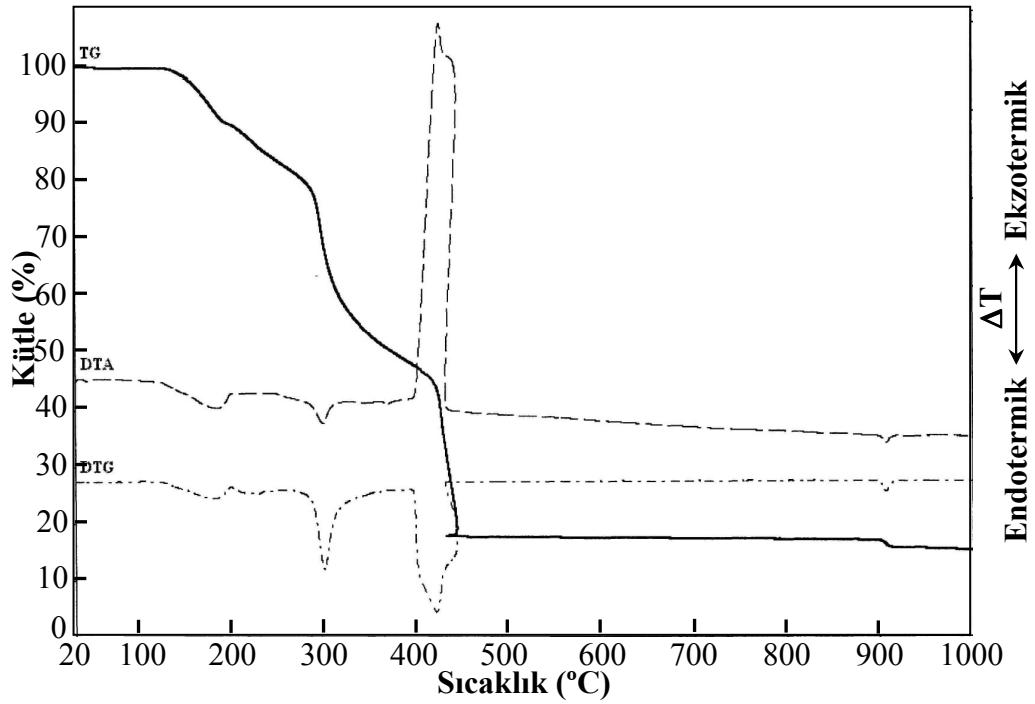
1 kompleksinin termik bozunması üç basamakta gerçekleşmektedir (Şekil 4.21.). Kompleks akua ligantı içermesine rağmen $164 \text{ } ^\circ\text{C}$ 'ye kadar kararlıdır. 164 ve $207 \text{ } ^\circ\text{C}$ aralığındaki ilk basamakta akua ligantı ve organik kısım yapıdan uzaklaşmaktadır (den. % 11,98; teo. % 12,28). Benzer termik bozunma mekanizması daha önce rapor edilen $[\text{Co}(\text{HOr})(\text{H}_2\text{O})(4\text{-Meim})_3]$ kompleksinde de gözlenmiştir (Yeşilel et al.,2006). İkinci

basamakta iki imidazol ligandı endotermik olarak yapıdan uzaklaşmaktadır (den. % 34,02; teo. % 34,80). Son basamakta ise 322 ve 450 °C aralığında kalan organik kısım ekzotermik olarak tamamen yanmaktadır ($DTA_{maks.} = 446$ °C). Toplam kütle kaybı teorik kütle kaybı ile de uyumludur (den. % 81,58; teo. % 81,98) ve bozunma ürünü ise MnO'dir.



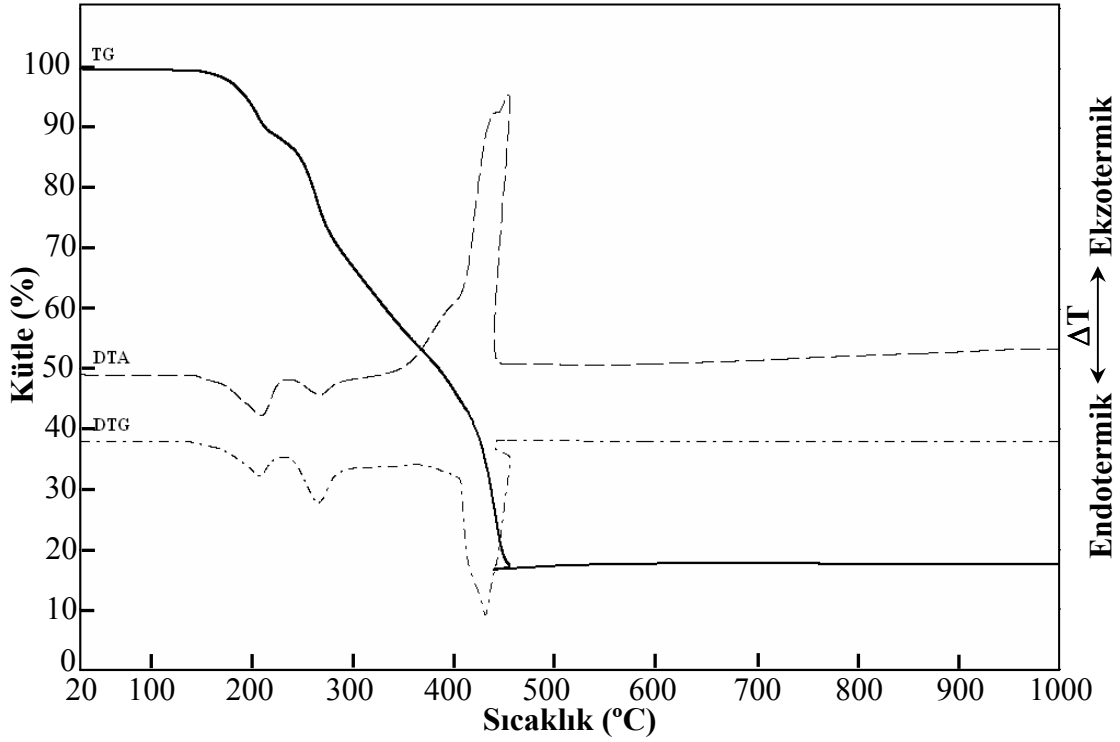
Şekil 4.21. $mer-[Mn(\mu-HOr)(H_2O)(2-meim)_2]_n$ (**1**) kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri

Şekil 4.22'den görüldüğü gibi **2** kompleksi dört basamakta bozunmaktadır. 125–199 °C aralığında gözlenen endotermik basamakta akua ligandları yapıdan uzaklaşmaktadır (den. % 9,06; teo. % 8,71). 199 ve 391 °C aralığına karşılık gelen ikinci basamak ise 2-meim ligandlarının bozunmasına karşılık gelmektedir (den. % 40,54; teo. % 39,73). Üçüncü basamakta, DTA eğrisinde görülen şiddetli ekzotermik pik ($DTA_{maks.} = 423$ °C) orotat ligantlarının tamamen yanmasına ilişkindir. Son basamakta ise Co_3O_4 endotermik olarak CoO 'e bozunmaktadır ($DTA_{maks.} = 907$ °C). Benzer bozunma daha önce rapor edilen $Co(II)$ kompleksinde de gözlenmiştir (Yeşilel et al., 2006). Kompleks için, toplam kütle kaybı % 84,25'dir (teo. % 83,12).



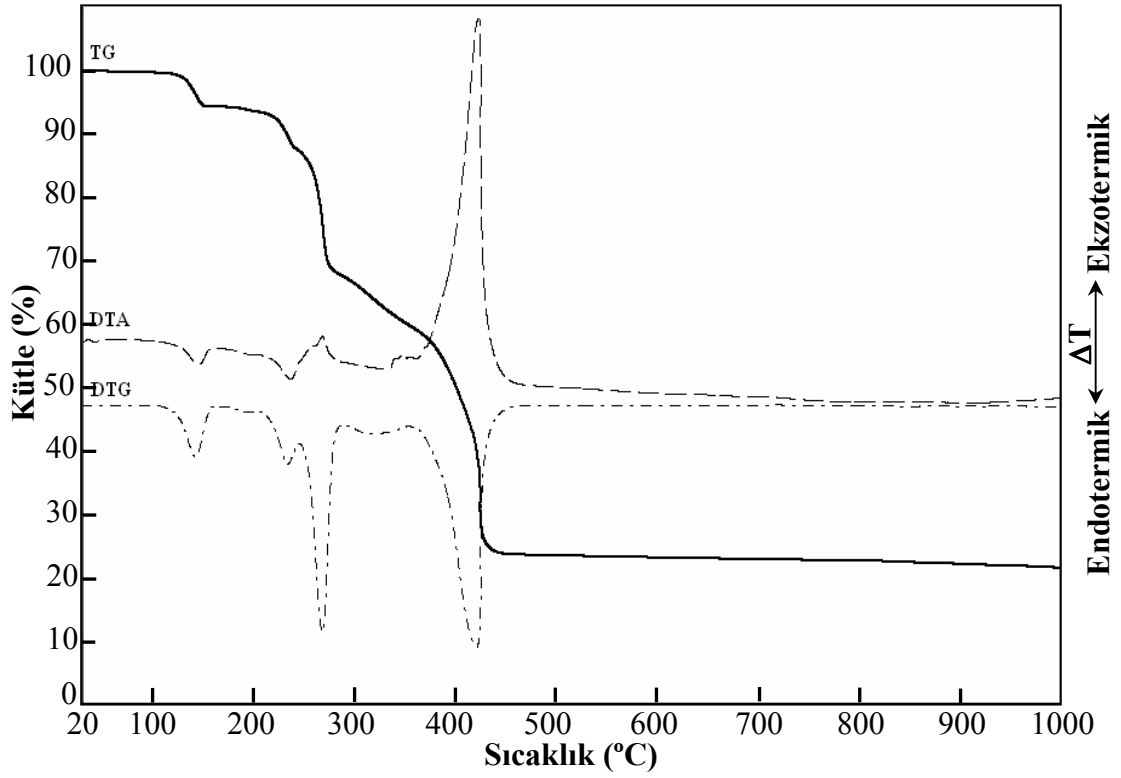
Şekil 4.22. *mer*-[Co(HOr)(H₂O)₂(2-meim)₂] (**2**) kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri

3 kompleksi üç basamakta bozunmakta ve akua ligandı içermesine rağmen 159 °C'ye kadar kararlı kalabilmektedir. 159–225 °C sıcaklık aralığındaki ilk basamakta akua ligandı endotermik olarak yapıdan uzaklaşmaktadır (den. % 9,73, teo. % 8,71, Şekil 4.23). İki 2-meim ligandı ise 225–398 °C sıcaklık aralığındaki ikinci basamakta endotermik olarak bozunmaktadır (den. % 41,11, teo. % 39,75). 398 ve 474 °C aralığına karşılık gelen aşırı ekzotermik son basamakta ise orotat ligandı şiddetli bir şekilde yanmaktadır ($DTA_{maks.} = 454$ °C). Toplam kütle kaybı (% 84,82), hesaplanan değerle uyumludur (% 81,87). Bozunma ürünü ise NiO'tir.



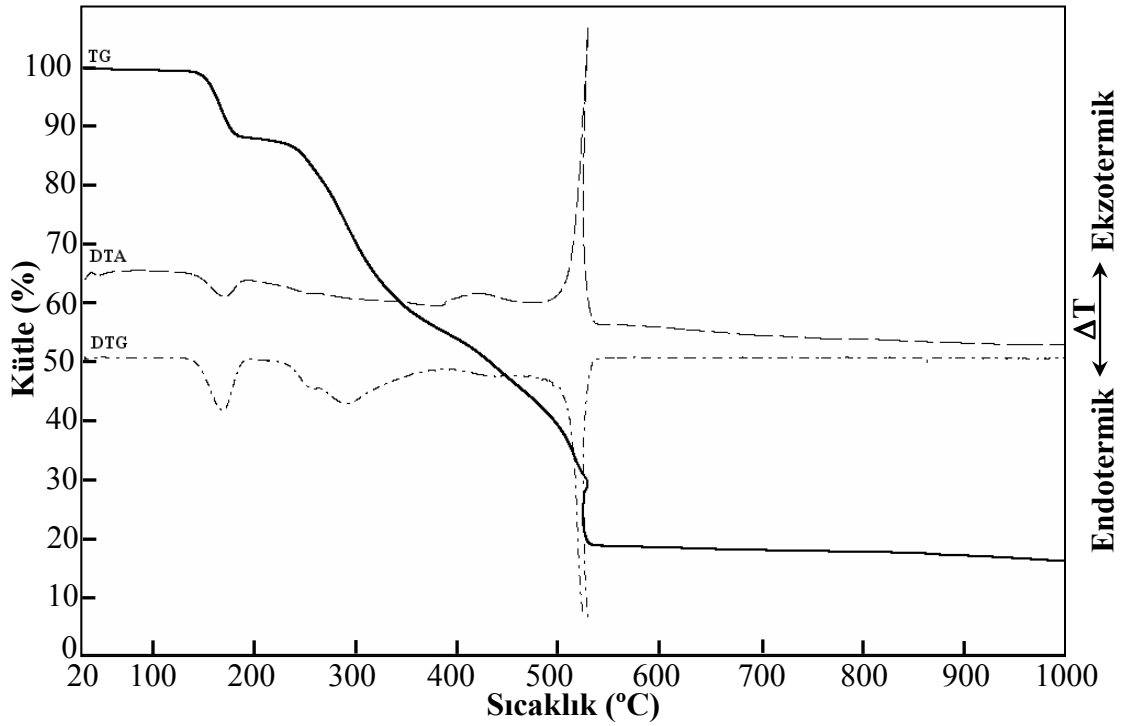
Şekil 4.23. *mer*-[Ni(HOr)(H₂O)₂(2-meim)₂] (**3**) kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri

Dört basamakta bozunan **4** kompleksinde (Şekil 4.24.), 126 ve 160 °C aralığına karşılık gelen ilk basamakta akua ligandları endotermik olarak uzaklaşmaktadır (den. 5,65; teo. 5,36 %). Diğer akua ligantının yapıdan uzaklaşması ise 160-246 °C aralığından gerçekleşmektedir (den. 6,22; teo. 5,36 %). Takip eden basamak, 2-meim ligantının 246–288 °C aralığında endotermik olarak yapıdan uzaklaşmasına ilişkindir (den. 23,42, teo. 24,45 %, DTA_{maks.} = 267 °C). 288–458 °C aralığında gerçekleşen son basamakta ise orotat ligandı aşırı ekzotermik olarak yanmaktadır (DTA_{maks.} = 423 °C). Termik bozunma ürünü CuO'tir. Toplam kütle kaybı (% 77,61), hesaplanan (% 76,27) değer ile uyumludur.



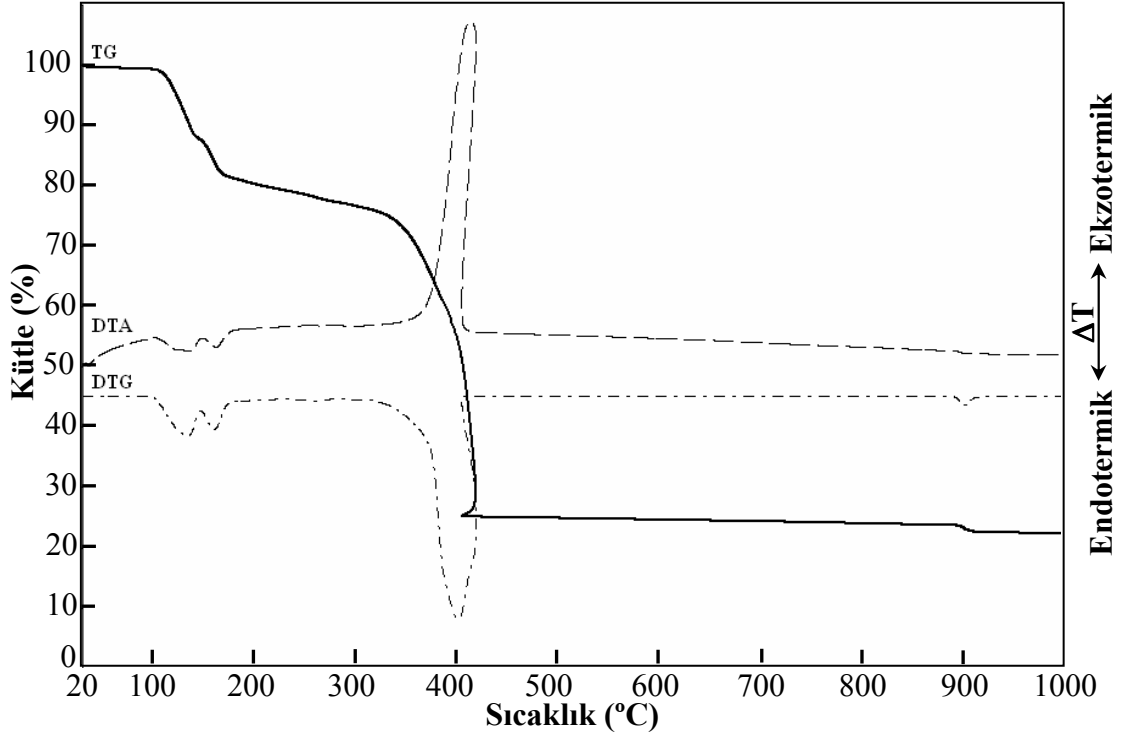
Şekil 4.24. $[\text{Cu}(\text{HOr})(\text{H}_2\text{O})_2(2\text{-meim})]$ (4) kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri

5 kompleksi de üç basamakta bozunmaktadır (Şekil 4.25.). 137–212 °C sıcaklık aralığına karşılık gelen ilk basamakta akua ligandları endotermik olarak yapıdan uzaklaşmaktadır (den. % 11,19; teo. % 10,66). İkinci basamakta, 2-meim ligandlarının 212–373 °C aralığında yapıdan uzaklaştığı gözlemlendi (den. % 23,49; teo. % 24,32). Aşırı ekzotermik DTA pikinin gözlemlendiği son basamakta ise orotat ligantları yanmaktadır ($\text{DTA}_{\text{maks.}} = 529 \text{ } ^\circ\text{C}$). Bozunma ürünü ZnO 'tir ve toplam kütle kaybı (den. % 75,18) hesaplanan değer ile (teo. % 75,86) uyumludur.



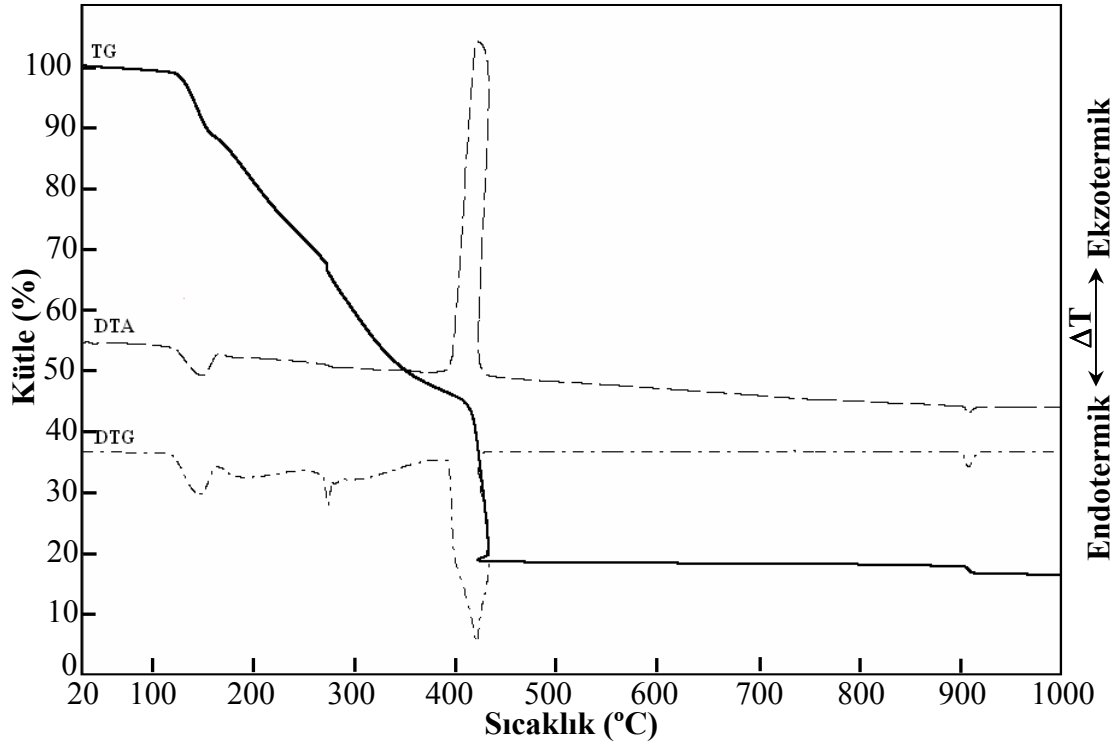
Şekil 4.25. $[\text{Zn}(\text{HOr})(\text{H}_2\text{O})_2(2\text{-meim})]$ (5) kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri

6 kompleksinin termik analiz eğrisi Şekil 4.26.'da görülmektedir. 95 ve 140 °C aralığında gözlenen endotermik basamak koordine dört akua ligantlarının yapıdan uzaklaşmasına aittir (den. % 10,38; teo. % 10,26). 140–179 °C sıcaklık aralığına karşılık gelen ikinci basamakta ise diğer iki akua ligantlarının yapıdan uzaklaştığı gözlemlendi (den. % 9,38; teo. % 10,26). Üçüncü basamakta, DTA eğrisinde görülen şiddetli ekzotermik pik ($\text{DTA}_{\text{maks.}} = 413 \text{ } ^\circ\text{C}$) orotat ligantlarının tamamen yanmasına ilişkindir. Son basamakta ise 882–927 °C aralığında Mn_2O_3 bozunarak MnO 'e dönüşmektedir (den. % 1,66; teo. % 1,52). Toplam kütle kaybı % 72,66'dır (teo. % 74,50).



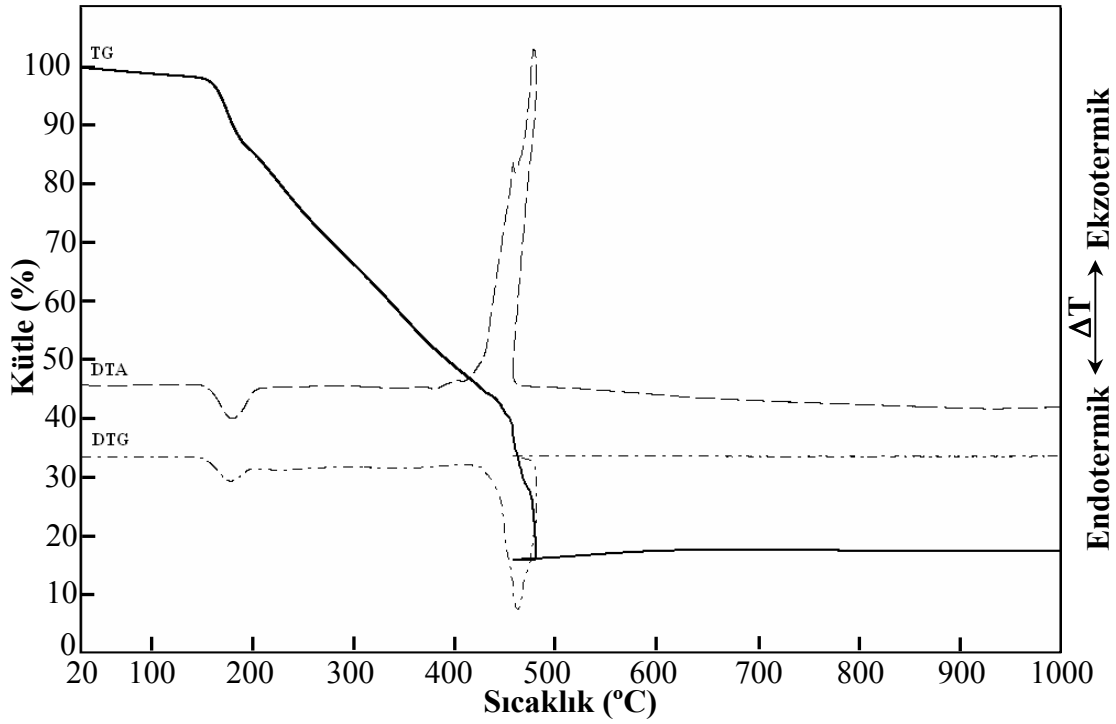
Şekil 4.26. $[\text{Mn}_2(\text{HOr})_2(\text{H}_2\text{O})_6]_n$ (6) kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri

Şekil 4.27.'den de görüldüğü gibi 7 kompleksi üç basamakta bozunmaktadır. 120–163 °C aralığında endotermik olarak akua ligantları ve kristal suyu yapıdan uzaklaşmaktadır (den. % 11,01; teo. % 10,01). 163–448 °C aralığındaki basamakta ise N-meim ligantları ve orotat ligandı yapıdan uzaklaşmaktadır (den. % 70,53; teo. % 72,08). 2'de olduğu gibi 7 kompleksinde de 894–926 °C aralığında Co_3O_4 endotermik olarak bozunarak CoO 'e dönüşmektedir ($\text{DTA}_{\text{maks.}} = 909$ °C). Kompleks için, toplam kütle kaybı % 83,20'dir (teo. % 83,36).



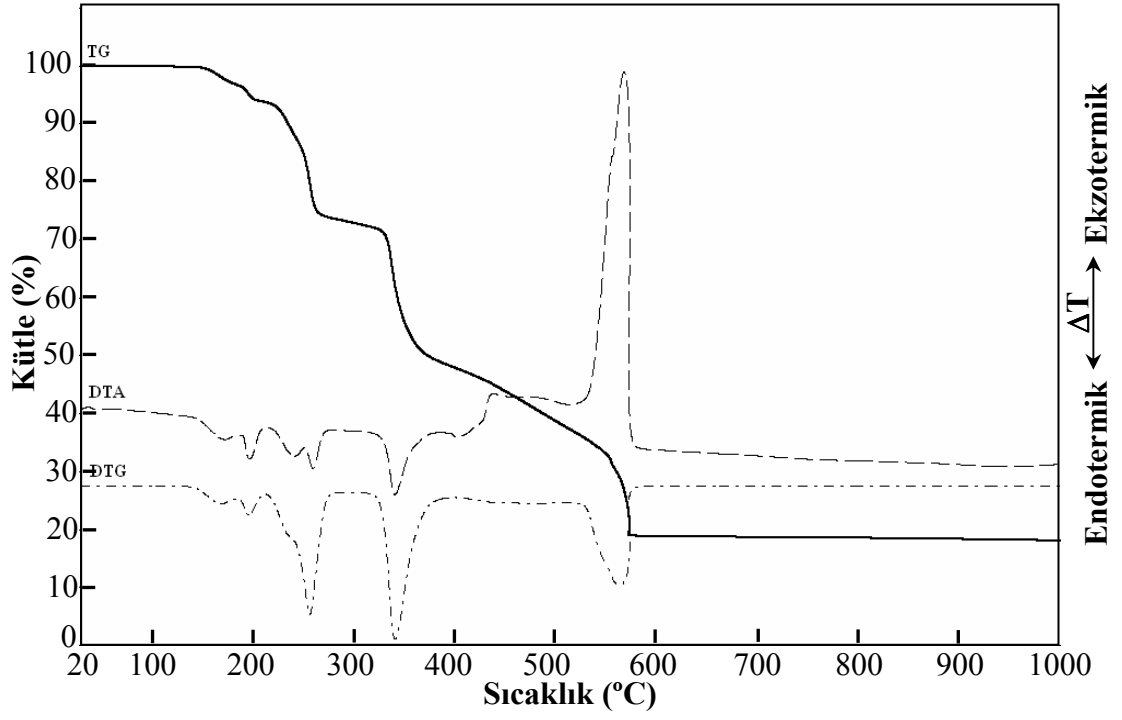
Şekil 4.27. $[\text{Co}(\text{HOr})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{N-meim})_2]_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (7) kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri

Şekil 4.28.'de görüldüğü gibi **8** kompleksi 147 °C 'ye kadar kararlıdır. 147–188 °C aralığındaki ilk basamakta iki akua ligantı (den. % 12,53; teo. % 8,71) uzaklaşmaktadır (Şekil 4.30). 188–496 °C sıcaklık aralığındaki son basamakta ise iki N-meim ve orotat ligantları bozunmaktadır (den. % 71,34; teo. % 73,16). Bu basamağa, DTA eğrisinde şiddetli ekzotermik pik eşlik etmektedir ($\text{DTA}_{\text{maks.}} = 477$ °C). Bozunma ürünü NiO'tir ve toplam kütle kaybı (den. % 83,87) hesaplanan değer ile (teo. % 81,87) uyumludur.



Şekil 4.28. $[\text{Ni}(\text{HOr})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{N-meim})_2]$ (**8**) kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri

9 kompleksi dört basamakta bozunmaktadır (Şekil 4.29). 151–188 °C aralığındaki endotermik basamakta akua ligantı (den. % 4,52; teo. % 4,48), 188 ve 277 °C aralığındaki ikinci basamakta ise N-meim ligantı yapıdan uzaklaşmaktadır (den. % 21,71; teo. % 20,43). Diğer N-meim ligantının ise 277–361 °C sıcaklık aralığındaki üçüncü basamakta yapıdan uzaklaştığı gözlemlendi (den. % 21,63; teo. % 20,43). 361–598 °C aralığındaki şiddetli ekzotermik basamakta, ($\text{DTA}_{\text{maks.}} = 567$ °C) orotat ligantı tamamen yanmaktadır. Toplam kütle kaybı (% 81,17), hesaplanan (% 79,69) değer ile uyumludur. Bozunma ürünü ise ZnO'tir.



Şekil 4.29. $[Zn(HOr)(H_2O)(N-meim)_2]$ (9) kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri

Çizelge 4.5. (1-5) nolu komplekslerin TG, DTG ve DTA eğrilerinden elde edilen termoanalitik sonuçlar*

| Kompleksler | Bozunma | | DTG _{maks.} (°C) | Uzaktlaşan Grup | Ağırlık Kaybı, % | | Top. Ağırlık kayıbı, % | | Bozunma Ürünü |
|--|---------|-----------------|------------------------------|------------------------------------|---------------------|-------|---------------------------|-------|---|
| | Basa. | Aralığı (°C) | | | Teo. | Den. | Teo. | Den. | |
| <i>mer</i> -[Mn(μ -HOR)(H ₂ O)(2-meim) ₂] _n (1) | 1 | 164-207 | 126(+) | 2CH ₃ +H ₂ O | 12,28 | 11,98 | | | [Mn(μ -HOR)(2im)] Mn(μ -HOR) MnO |
| | 2 | 207-322 | 228(+) | 2im | 34,80 | 34,02 | | | |
| | 3 | 322-451 | 446(-) | HOR | 34,90 | 35,58 | 81,98 | 81,58 | |
| <i>mer</i> -[Co(HOR)(H ₂ O) ₂ (2-meim) ₂] (2) | 1 | 125-199 | 181(+) | 2 H ₂ O | 8,71 | 9,06 | | | [Co(HOR)(2-meim) ₂] [Co(HOR)] Co ₃ O ₄ CoO |
| | 2 | 199-391 | 299(+) | 2 2-meim | 39,73 | 40,54 | | | |
| | 3 | 391-460 | 420(-) | HOR | 33,39 | 33,32 | 83,12 | 84,25 | |
| | 4 | 890-921 | 907(+) | 0,16O ₂ | 1,29 | 1,33 | | | |
| <i>mer</i> -[Ni(HOR)(H ₂ O) ₂ (2-meim) ₂] (3) | 1 | 159-225 | 207(+) | 2 H ₂ O | 8,71 | 9,73 | | | [Ni(HOR)(2-meim) ₂] [Ni(HOR)] NiO |
| | 2 | 225-398 | 265(+) | 2 2-meim | 39,75 | 41,11 | | | |
| | 3 | 398-474 | 431(-) | HOR | 33,41 | 33,98 | 81,87 | 84,82 | |
| [Cu(HOR)(H ₂ O) ₂ (2-meim)] (4) | 1 | 126-160 | 139(+) | H ₂ O | 5,36 | 5,65 | | | [Cu(HOR)(H ₂ O)(2-meim)] [Cu(HOR)(2-meim)] [Cu(HOR)] CuO |
| | 2 | 160-246 | 225(+) | H ₂ O | 5,36 | 6,22 | | | |
| | 3 | 246-288 | 267(+) | 2-meim | 24,45 | 23,42 | | | |
| | 4 | 288-458 | 421(-) | HOR | 41,10 | 42,32 | 76,27 | 77,61 | |
| [Zn(HOR)(H ₂ O) ₂ (2-meim)] (5) | 1 | 137-212 | 169(+) | 2 H ₂ O | 10,66 | 11,19 | | | [Zn(HOR)(2-meim)] [Zn(HOR)] ZnO |
| | 2 | 212-373 | 288(+) | 2-meim | 24,32 | 23,49 | | | |
| | 3 | 373-601 | 528(-) | HOR | 40,88 | 40,50 | 75,86 | 75,18 | |

* (+) Endotermik, (-) Ekzotermik

Çizelge 4.6. (6-9) nolu komplekslerin TG, DTG ve DTA eğrilerinden elde edilen termoanalitik sonuçlar*

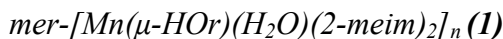
| Kompleksler | Bozunma | | DTG _{maks.} (°C) | Uzaklaşan Grup | Ağırlık Kaybı % | | Top. Ağırlık Kaybı % | | Bozunma Ürünü |
|--|---------|-----------------|------------------------------|----------------------|--------------------|-------|-------------------------|-------|---|
| | Basa. | Aralığı (°C) | | | Teo. | Den. | Teo. | Den. | |
| [Mn ₂ (HOR) ₂ (H ₂ O) ₆] _n (6) | 1 | 95-140 | 133(+) | 4H ₂ O | 13,68 | 12,38 | | | [Mn ₂ (HOR) ₂ (H ₂ O) ₃] [Mn ₂ (HOR) ₂] Mn ₂ O ₃ MnO |
| | 2 | 140-179 | 161(+) | 2H ₂ O | 6,84 | 7,38 | | | |
| | 3 | 179-430 | 401(-) | 2HOR | 52,46 | 51,24 | | | |
| | 4 | 882-927 | - | 0,25O ₂ | 1,52 | 1,66 | 74,50 | 72,66 | |
| [Co(HOR)(H ₂ O) ₂ (N-meim) ₂] ₃ ·H ₂ O (7) | 1 | 120-163 | 145(+) | 2,33H ₂ O | 10,01 | 11,01 | | | [Co(HOR)(N-meim) ₂] ₃ [Co(HOR)] ₃ Co ₃ O ₄ CoO |
| | 2 | 163-448 | 273(+) | 2N-meim+HOR | 72,08 | 70,53 | | | |
| | 3 | 894-926 | 909(+) | 0,16O ₂ | 1,27 | 1,66 | 83,36 | 83,20 | |
| [Ni(HOR)(H ₂ O) ₂ (N-meim) ₂] (8) | 1 | 147-188 | 176(+) | 2H ₂ O | 8,71 | 12,53 | | | [Ni(HOR)(N-meim) ₂] NiO |
| | 2 | 188-496 | 462(-) | 2N-meim+HOR | 73,16 | 71,34 | 81,87 | 83,87 | |
| [Zn(HOR)(H ₂ O)(N-meim) ₂] (9) | 1 | 151-188 | 168(+) | H ₂ O | 4,48 | 4,52 | | | [Zn(HOR)(N-meim) ₂] [Zn(HOR)(N-meim)] [Zn(HOR)] ZnO |
| | 2 | 188-277 | 257(+) | N-meim | 20,43 | 21,71 | | | |
| | 3 | 277-361 | 340(+) | N-meim | 20,43 | 21,63 | | | |
| | 4 | 361-598 | 564(-) | HOR | 34,35 | 33,31 | 79,69 | 81,17 | |

* (+) Endotermik, (-) Ekzotermik

4.5. X-ışınları tek kristal çalışmaları

Tüm komplekslerin yapısı, X-ışınları tek kristal çalışması ile aydınlatıldı. Elde edilen kristal verileri Çizelge 4.7. ve 4.8.'de özetlendi.

4.5.1. 2-metilimidazol kompleksleri



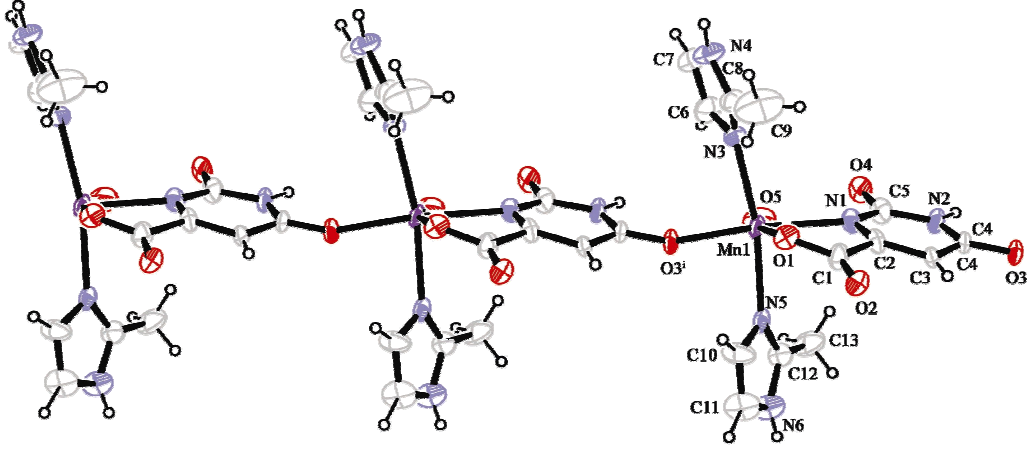
1 kompleksinin kristal yapısı Şekil 4.30.'da, bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağları Çizelge 4.9.'da özetlendi. Orotat ligandının karboksilat oksijeni, pirimidin azotu ve karbonil oksijeni ile üç dişli köprü ligandı olarak Mn(II) atomuna koordine olmasıyla 1D polimerik yapı elde edildi. Kompleksin bozulmuş oktahedral geometrisi, tek dişli ve trans pozisyonunda koordine olan iki 2-metilimidazol ve bir akua ligantı ile tamamlandı. Ekvatorial düzlem karbonil oksijen atomu (O3) ve pirimidin azotu (N1) ve 2-meim ligandlarından gelen iki azot atomu (N3 ve N5) ile oluşmaktadır [N1-Cu1-N3 = 100,3 (4)°, N3-Cu1-N5 = 169,3 (3)°]. Eksen konumlarında ise karboksil oksijeni (O1) ve akua ligandından gelen oksijen atomu (O5) bulunmaktadır. Mn-O bağ uzunluğunun (Mn1-O1 = 2,131(6), Mn-O3 = 2,136(6) ve Mn1-O5 = 2,192(9) Å), Mn-N bağlarından (Mn1-N1 = 2,319(7), Mn1-N3 = 2,26(10) ve Mn1-N5 = 2,288(9) Å) daha kısa olduğu gözlemlendi. Mn1-O_{HOr} ve Mn1-N_{HOr} bağları, [Ni(HOr)(H₂O)₃]_n (Ni-O = 2,064(2), 2,083(2) Å ve Ni-N = 2,056(2) Å (Plater et al., 2002) ve [Co(HOr)(H₂O)₃]_n (Co-O = 2,092(2), 2,133(5) Å ve Co-N = 2,103(6) Å (Sun et al., 2002) komplekslerinde gözlenen değerlerden oldukça uzundur. Fakat bu bağ uzunlukları daha önce literatürde rapor edilen [Mn(HOr)(phen)(H₂O)₂] (Wu et al., 2008 a), (enH₂)[Mn(HOr)₂(H₂O)₂].2,5H₂O (Yeşilel and Büyükgüngör, 2007 b), [Mn₂(HOr)₂(H₂O)₆] (Nepveu et al., 1995) ve [Mn(HOr)(bipy)(H₂O)] (Plater et al., 2002) komplekslerindeki karşılık gelen bağ uzunluklarıyla uyumludur. Polimerik zincirde birbirine en yakın metal atomları arasındaki mesafe 6,843 ve 8,767 Å (Mn1-Mn1ⁱ ve Mn1-Mn1ⁱⁱ ((i) -1/2 + x, 1/2 - y, z; (ii) 1 - x, 1 - y, 1/2 + z) ve zincirler arası en yakın uzaklık ise 8,338 Å'dur (Mn1-Mn1ⁱⁱⁱ (iii) x, -1 + y, z)).

Çizelge 4.7. 1-5 komplekslerinin kristal verileri

| Bileşik | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---------------------------|---------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|---------------------|---------------------|
| Formülü | $C_{13}H_{14}N_6O_5Mn$ | $C_{13}H_{18}N_6O_6Co$ | $C_{13}H_{18}N_6O_6Ni$ | $C_9H_{12}N_4O_6Cu$ | $C_9H_{12}N_4O_6Zn$ |
| MA (g mol ⁻¹) | 389,24 | 413,26 | 413,04 | 335,77 | 337,60 |
| Difraktometre | STOE IPDS-II | | | | |
| Rad. / λ (Å) | MoK $_{\alpha}$ / 0,71073 | | | | |
| Sıcaklık (K) | 293 | | | | |
| Renk | açık sarı | kırmızı | yeşil | açık mavi | renksiz |
| Kristal sistemi | ortorombik | monoklinik | monoklinik | triklinik | triklinik |
| Uzay grubu | <i>Pna2</i> ₁ | <i>P2</i> ₁ / <i>c</i> | <i>P2</i> ₁ / <i>c</i> | <i>P</i> -1 | <i>P</i> -1 |
| a (Å) | 13,6808(10) | 8,3165(4) | 8,2609(5) | 7,5760(6) | 7,1751(5) |
| b (Å) | 8,3378(6) | 14,1580(4) | 14,1719(6) | 8,1422(6) | 8,2451(6) |
| c (Å) | 14,5273(8) | 15,3992(7) | 15,3190(9) | 11,5213(9) | 11,9655 (8) |
| α (°) | 90 | 90 | 90 | 69,657(6) | 73,759(6) |
| β (°) | 90 | 102,478(4) | 102,791(5) | 85,372(6) | 87,218(6) |
| γ (°) | 90 | 90 | 90 | 77,057(6) | 71,923(5) |
| V (Å ³) | 1657,10(19) | 1770,35(13) | 1748,93(17) | 649,43(9) | 645,51(8) |
| Z | 4 | 4 | 4 | 2 | 2 |
| d (g cm ⁻³) | 1,560 | 1,551 | 1,569 | 1,717 | 1,737 |
| θ_{maks} (°) | 26,0 | 26,5 | 26,5 | 26,5 | 26,5 |
| R[I>2 σ (I)] | 0,086 | 0,028 | 0,028 | 0,030 | 0,034 |
| wR[I>2 σ (I)] | 0,220 | 0,079 | 0,080 | 0,079 | 0,091 |
| S | 1,15 | 1,04 | 1,07 | 1,09 | 1,05 |

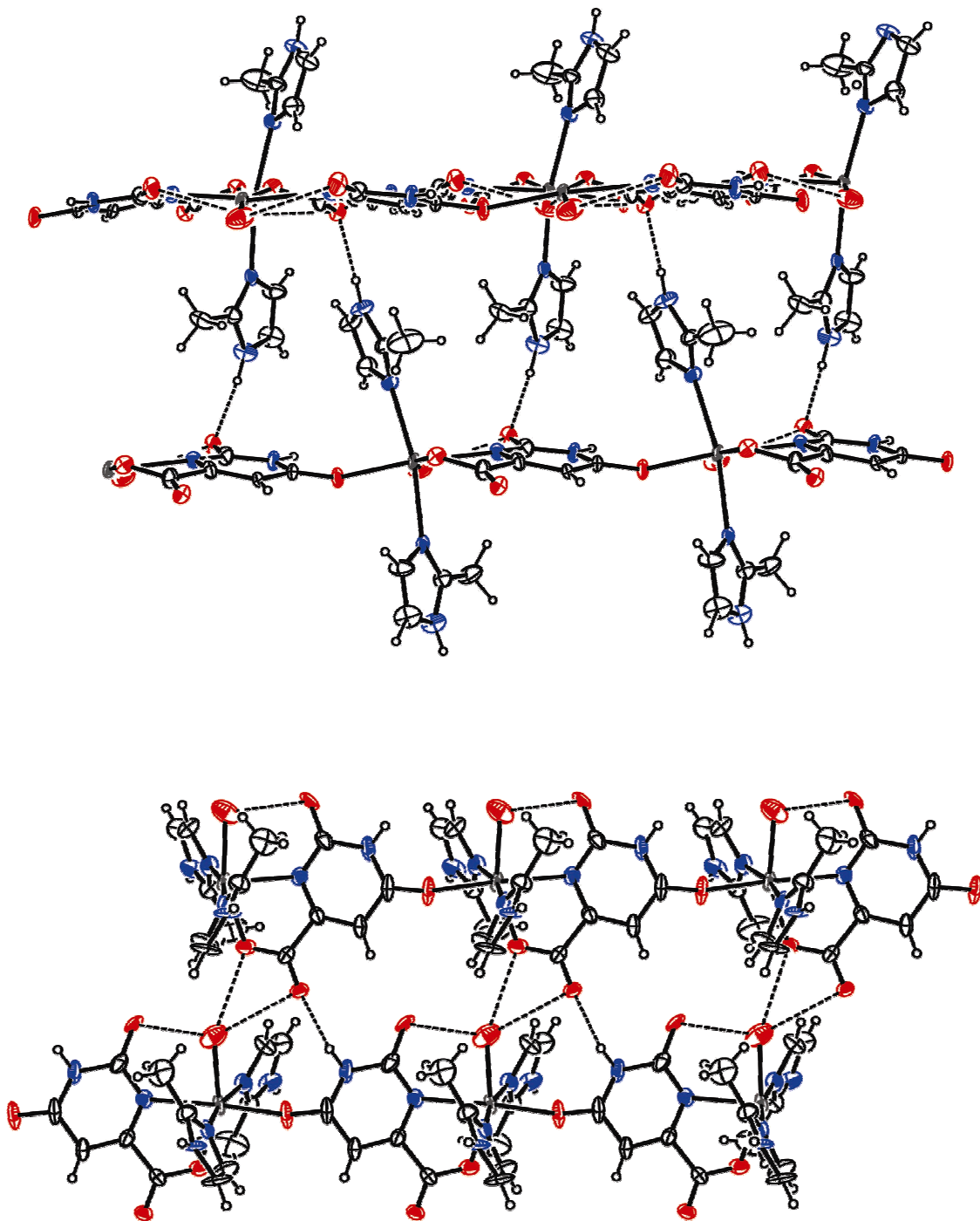
Çizelge 4.8. 6-9 komplekslerinin kristal verileri

| Bileşik | 6 | 7 | 8 | 9 |
|----------------------------|-----------------------------|--------------------------------|------------------------|------------------------|
| Formülü | $C_{10}H_{16}N_4O_{14}Mn_2$ | $C_{39}H_{56}N_{18}O_{19}Co_3$ | $C_{13}H_{18}N_6O_6Ni$ | $C_{13}H_{16}N_6O_5Zn$ |
| MA ($g\text{mol}^{-1}$) | 526,15 | 1257,77 | 413,04 | 401,69 |
| Difraktometre | STOE IPDS-II | | | |
| Rad. / λ (Å) | MoK $_{\alpha}$ / 0,71073 | | | |
| Sıcaklık (K) | 293 | | | |
| Renk | renksiz | turuncu | mavi | renksiz |
| Kristal sistemi | monoklinik | monoklinik | monoklinik | ortorombik |
| Uzay grubu | $P2_1/c$ | $P2_1/c$ | $P2_1/c$ | $Pnma$ |
| a (Å) | 7,3345(3) | 18,0275(5) | 9,0572(3) | 15,8015(12) |
| b (Å) | 28,5618(14) | 13,4904(2) | 13,4686(5) | 13,2554(10) |
| c (Å) | 10,5558(5) | 22,2127(7) | 14,6105(5) | 7,8621(5) |
| α (°) | 90 | 90 | 90 | 90 |
| β (°) | 127,335(3) | 95,020(2) | 95,753(3) | 90 |
| γ (°) | 90 | 90 | 90 | 90 |
| V (Å ³) | 1758,21(14) | 5381,4(2) | 1733,33(11) | 1646,8(2) |
| Z | 4 | 8 | 4 | 4 |
| d ($g\text{cm}^{-3}$) | 1,988 | 1,550 | 1,547 | 1,620 |
| θ_{maks} (°) | 26,5 | 26 | 26 | 27,6 |
| R[I>2 σ (I)] | 0,023 | 0,046 | 0,108 | 0,030 |
| wR[I>2 σ (I)] | 0,061 | 0,113 | 0,295 | 0,073 |
| S | 1,04 | 1,02 | 1,19 | 1,06 |



Şekil 4.30. *mer*-[Mn(μ -HOr)(H₂O)(2-meim)₂]_n (**1**) kompleksinin moleküler yapısı

Kompleksin kristal paketlenmesinde hidrojen bağları oldukça etkilidir. 2-Meim ligandında bulunan azot atomu, hem koordine olmayan karboksil oksijen atomu [N(4)-O(2): 2,86 Å] hem de koordine olmayan karbonil oksijen atomu [N(6)-O(4)= 2,91 Å] ile güçlü hidrojen bağları oluşturmaktadır. Aynı zamanda akua ligandı ile karboksil oksijen atomları [O(5)-O(1) = 2,944 Å ve O(5)-O(2) = 2,971 Å] ve karbonil oksijen atomu arasında da güçlü hidrojen bağları meydana gelmektedir [O5-O(4) = 2,650 Å] (Şekil 4.31.). Zayıf C-H \cdots π etkileşiminin kristal paketlenmesine az da olsa katkısı bulunmaktadır [C(7)-H(7) \cdots Cg(3)ⁱ, Cg(3) = N(5)-C(10)-C(11)-N(6)-C(12), (i) -x, 1-y, -1/2+z]. Bu etkileşimlerin bir sonucu olarak üç boyutlu yapı oluşmaktadır (Şekil 4.32.).

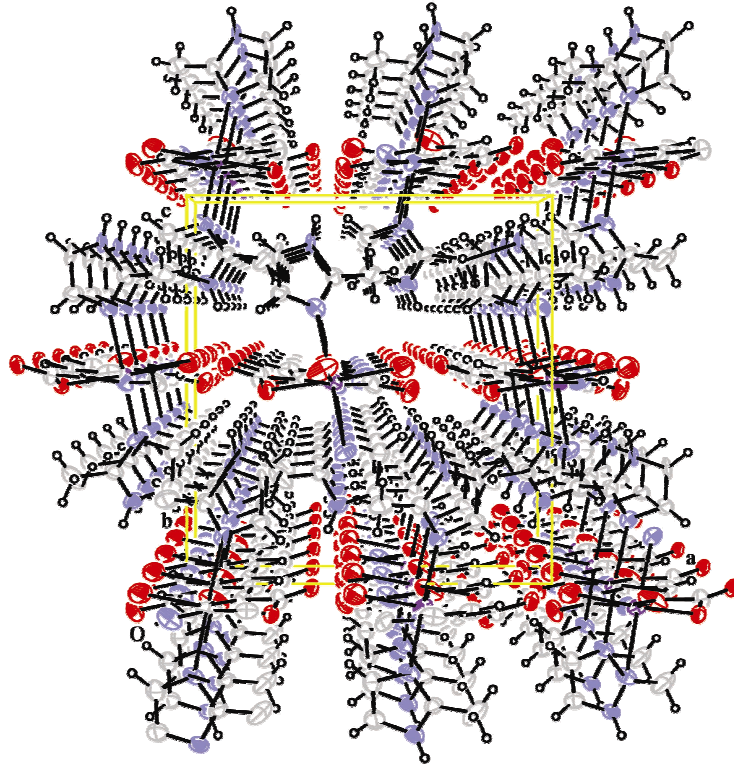


Şekil 4.31. $mer-[Mn(\mu-HOr)(H_2O)(2-meim)_2]_n$ (1) kompleksindeki hidrojen bağ etkileşimleri

Çizelge 4.9. 1 kompleksinin bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağ geometrileri*

| Bağ uzunlukları (Å) | | | | |
|-------------------------------|------------|-----------------------|------------|-------------|
| N1-Mn1 | 2,240 (1) | Mn1-O6 | 2,192 (1) | |
| N3-Mn2 | 2,2623 (1) | Mn1-O7 | 2,194 (1) | |
| O1-Mn1 | 2,1759 (1) | Mn2-O14 | 2,117 (1) | |
| O8-Mn1 | 2,1697 (1) | Mn2-O12 | 2,129 (1) | |
| O9-Mn2 | 2,1933 (1) | Mn2-O13 | 2,182 (1) | |
| Mn1-O5 | 2,1610 (1) | Mn2-O11 ⁱⁱ | 2,300 (1) | |
| Bağ açıları (°) | | | | |
| O5-Mn1-O8 | 93,71 (5) | O6-Mn1-N1 | 88,95 (5) | |
| O5-Mn1-O1 | 85,11 (6) | O7-Mn1-N1 | 96,08 (5) | |
| O8-Mn1-O1 | 106,21 (4) | O14-Mn2-O12 | 170,06 (6) | |
| O5-Mn1-O6 | 175,51 (6) | O14-Mn2-O13 | 86,44 (6) | |
| O8-Mn1-O6 | 85,90 (5) | O12-Mn2-O13 | 90,34 (6) | |
| O1-Mn1-O6 | 90,70 (6) | O14-Mn2-O9 | 85,64 (6) | |
| O5-Mn1-O7 | 85,20 (6) | O12-Mn2-O9 | 99,17 (5) | |
| O8-Mn1-O7 | 84,58 (5) | O13-Mn2-O9 | 166,65 (5) | |
| O1-Mn1-O7 | 165,94 (5) | O14-Mn2-N3 | 90,44 (5) | |
| O6-Mn1-O7 | 99,20 (5) | O12-Mn2-N3 | 99,25 (6) | |
| O5-Mn1-N1 | 91,44 (5) | O13-Mn2-N3 | 96,04 (5) | |
| O8-Mn1-N1 | 174,84 (5) | O9-Mn2-N3 | 73,30 (4) | |
| O1-Mn1-N1 | 74,01 (4) | | | |
| Hidrojen bağ geometrileri | | | | |
| V - H...A | V - H | H...A | V...A | V-H...A (°) |
| N2-H1...O10 ⁱ | 0,86 | 1,93 | 2,786 (18) | 172 |
| N4-H3...O4 ⁱⁱ | 0,86 | 2,01 | 2,863 (19) | 174 |
| O5-H4...O8 ⁱⁱⁱ | 0,80 (2) | 2,01 (2) | 2,796 (17) | 169 (3) |
| O5-H5...O3 ^{iv} | 0,81 (2) | 1,84 (2) | 2,638 (18) | 170 (3) |
| O6-H6...O11 ^v | 0,82 (2) | 2,06 (2) | 2,869 (18) | 171 (3) |
| O6-H7...O5 ^{vi} | 0,80 (2) | 2,42 (2) | 2,977 (2) | 128 (2) |
| O6-H7...O1 ^{vi} | 0,80 (2) | 2,47 (2) | 3,209 (19) | 154 (3) |
| O7-H8...O1 ^{iv} | 0,84 (2) | 2,00 (2) | 2,840 (18) | 179 (3) |
| O7-H9...O2 | 0,82 (2) | 2,00 (2) | 2,868 (18) | 140 (2) |
| O12-H11...O10 ^{vii} | 0,83 (2) | 2,07 (2) | 2,778 (19) | 144 (2) |
| O12-H12...O2 ^v | 0,84 (2) | 1,80 (2) | 2,645 (18) | 177 (3) |
| O13-H13...O10 | 0,80 (2) | 2,32 (2) | 2,969 (2) | 139 (2) |
| O13-H13...O13 ^{viii} | 0,80 (2) | 2,61 (3) | 2,995 (3) | 111 (2) |
| O13-H14...O4 ^{ix} | 0,82 (2) | 1,84 (2) | 2,640 (2) | 166 (3) |
| O14-H15...O3 ^{iv} | 0,83 (2) | 1,82 (2) | 2,646 (18) | 176 (3) |
| O14-H16...O2 ⁱⁱⁱ | 0,84 (2) | 1,82 (4) | 2,658 (19) | 176 (3) |

*Simetri kodları: (i) $x-1, y, z-1$; (ii) $x+1, y, z+1$, (iii) $-x+1, y+1/2, -z+1/2$; (iv) $-x+1, y-1/2, -z+1/2$; (v) $x, -y+1/2, z+1/2$; (vi) $x-1, -y+1/2, z-1/2$; (vii) $x+1, -y+1/2, z+1/2$; (viii) $x, -y+1/2, z-1/2$; (ix) $-x+2, -y, -z+1$; (x) $-x+1, -y, -z+1$; (xi) $-x+2, y-1/2, -z+3/2$.



Şekil 4.32. $mer-[Mn(\mu\text{-HOr})(H_2O)(2\text{-meim})_2]_n$ (1) kompleksinin birim hücre yapısı

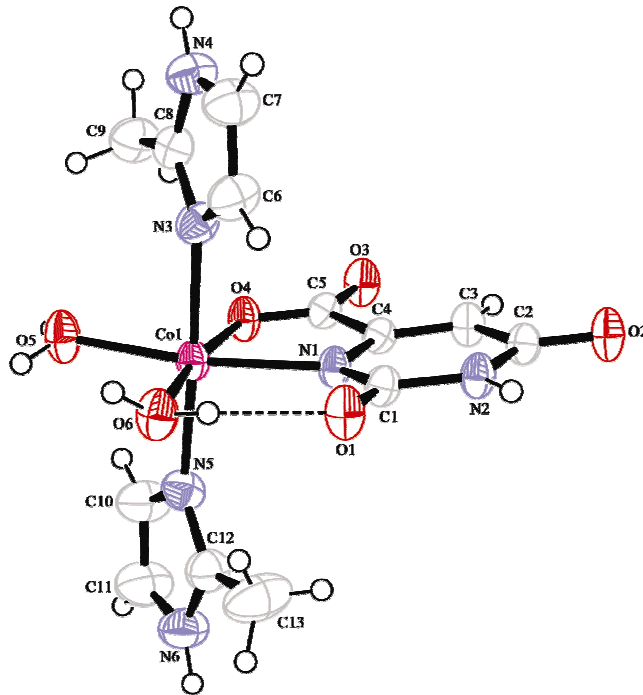
$mer-[M(HOr)_2(H_2O)_2(2\text{-meim})_2]$ ($M = Co(II)$ (2) ve $Ni(II)$ (3))

Komplekslerin bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağ geometrileri Çizelge 4.10.'da verilmektedir.

Şekil 4.33. ve 4.34.'de görüldüğü gibi $mer-[M(HOr)_2(H_2O)_2(2\text{-meim})_2]$ ($M = Co(II)$ (2) ve $Ni(II)$ (3)) kapalı formülüne sahip komplekslerin yapıları birbirine benzerdir. Her iki metal iyonu, karboksil oksijeni ve primidin halkasındaki azot atomları ile çift dişli orotat, trans pozisyonda iki akua ve iki 2-meim ligantları tarafından koordine olmaktadır. Bozulmuş oktahedral geometrili yapıda, orotat ve akua ligantlarına ait N1, O4, O5 ve O6 atomları ekvatorial düzlemi oluşmaktadır. 2-metil imidazol ligandları ise trans pozisyonunda eksen konumlarında bulunmaktadır. Her iki komplekste de M-N bağları, M-O bağlarından daha uzundur [Co1-O4/O5/O6 (2,104 (1), 2,105 (1) ve 2,114(1) Å), Co1-N1/N3/N5 (2,138 (1), 2,164 (1) ve 2,158 (2) Å) ve Ni1-O4/O5/O6 2,062 (1), 2,070 (1) ve 2,081 (1) Å, Ni1-N1/N3/N5 (2,088 (1), 2,127 (2) ve 2,123 (2) Å]. Bu bağ uzunlukları daha önce rapor edilen [Co(HOr)(H₂O)₄].2,5H₂O (Sridhar and Ravikumar, 2007), [Co(HOr)(en)₂](H₂Or)·5H₂O (İçbudak et al., 2003) ve

mer-[Ni(HOr)(H₂O)₂(ata)₂] (Yeşilel et al., 2007 d) komplekslerinden daha uzun olmasına rağmen, [Co(HOr)(H₂O)₃]_n, [Ni(HOr)(H₂O)₃]_n (Sun et al., 2002) ve [Ni(HOr)(bipy)] (Xing et al., 2002) komplekslerinde karşılık gelen bağ uzunlukları ile uyumludur.

2 ve **3** komplekslerinin kristal paketlenmesi molekül içi ve moleküllerarası hidrojen bağları ile meydana gelmektedir. Şekil 4.35.'den görüldüğü gibi hidrojen bağları, karboksil oksijenleri ve pirimidin azotu arasında meydana gelmektedir [**2** için N2-O4 = 2,896 (2) ve **3** için N2-O4 = 2,882 (2) Å]. Ayrıca akua ligantları ile karboksil oksijenleri arasında da hem molekül içi [**2** için O5-O1 = 2,757 (2) ve **3** için O5-O1 = 2,773 (2) Å] hem de moleküller arası hidrojen bağları oluşmaktadır [**2** için O5-O2 = 2,666 (2), O6-O1 = 2,737 (2) ve O6-O3 = 2,707 (2) ve **3** için O5-O2 = 2,666 (2), O6-O1 = 2,736 (2) ve O6-O3 = 2,715 (2) Å]. Hidrojen bağları ile oluşan halka Etter tarafından R₄²(8) olarak adlandırılmaktadır (Etter et al., 1990). Hidrojen bağlarına ilave olarak imidazol halkaları arasında bulunan π···π etkileşimleri ile üç boyutlu yapı oluşmaktadır [CgA = N(3)-C(6)-C(7)-N(4)-C(8) ve CgB = N(5)-C(10)-C(11)-N(6)-C(12), CgA-CgAⁱ = 3,8251 (i) -x, -y, -z) ve CgB-CgBⁱ = 3,9814 Å, (i) 1-x, 1-y, -z)] (Şekil 4.36.).

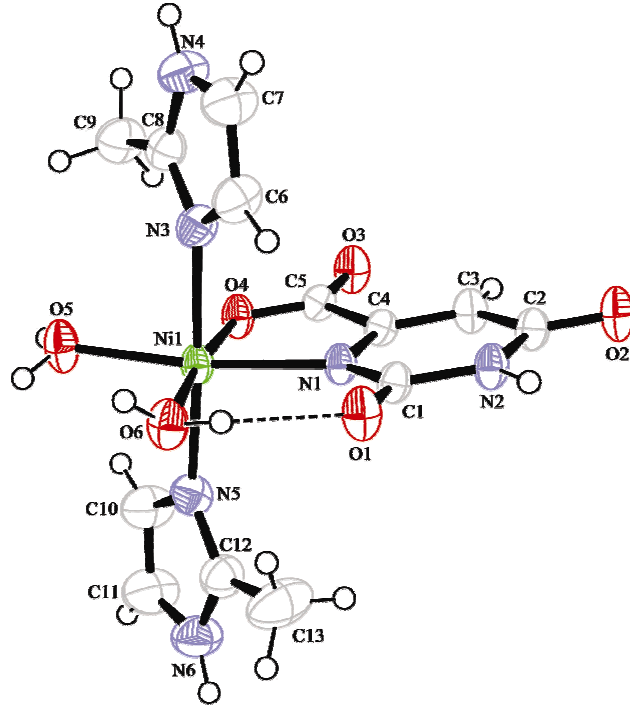


Şekil 4.33. *mer*-[Co(HOr)(H₂O)₂(2-meim)₂] (**2**) kompleksinin yapısı

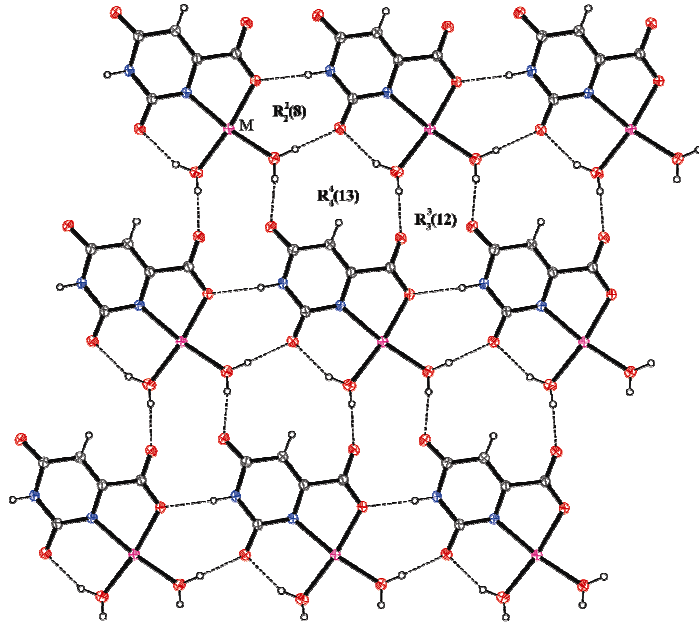
Çizelge 4.10. 2 ve 3 komplekslerinin bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağ geometrileri*

| Bağ uzunlukları (Å) | | | |
|----------------------------------|------------------|------------------|--------------------|
| | 2 | | 3 |
| N1-Co1 | 2,138 (1) | N1-Ni1 | 2,088 (1) |
| N3-Co1 | 2,164 (2) | N3-Ni1 | 2,127 (2) |
| N5-Co1 | 2,158 (2) | N5-Ni1 | 2,123 (2) |
| O4-Co1 | 2,104 (1) | O4-Ni1 | 2,062 (1) |
| Co1-O5 | 2,105 (1) | Ni1-O5 | 2,070 (1) |
| Co1-O6 | 2,114 (1) | Ni1-O6 | 2,081 (1) |
| Bağ açıları (°) | | | |
| O4-Co1-O5 | 92,42 (5) | O4-Ni1-O5 | 91,95 (5) |
| O4-Co1-O6 | 171,52 (5) | O4-Ni1-O6 | 173,61 (5) |
| O5-Co1-O6 | 95,83 (5) | O5-Ni1-O6 | 93,98 (5) |
| O4-Co1-N1 | 79,18 (5) | O4-Ni1-N1 | 80,55 (5) |
| O5-Co1-N1 | 170,23 (5) | O5-Ni1-N1 | 171,01 (5) |
| O6-Co1-N1 | 92,76 (5) | O6-Ni1-N1 | 93,74 (5) |
| O4-Co1-N5 | 87,98 (5) | O4-Ni1-N5 | 88,09 (5) |
| O5-Co1-N5 | 88,50 (6) | O5-Ni1-N5 | 88,86 (6) |
| O6-Co1-N5 | 90,28 (6) | O6-Ni1-N5 | 89,65 (6) |
| N1-Co1-N5 | 96,11 (6) | N1-Ni1-N5 | 95,79 (5) |
| O4-Co1-N3 | 90,88 (5) | O4-Ni1-N3 | 90,98 (5) |
| O5-Co1-N3 | 88,54 (6) | O5-Ni1-N3 | 88,24 (6) |
| O6-Co1-N3 | 91,28 (6) | O6-Ni1-N3 | 91,59 (6) |
| N1-Co1-N3 | 86,63 (5) | N1-Ni1-N3 | 86,95 (5) |
| N5-Co1-N3 | 176,78 (6) | N5-Ni1-N3 | 176,92 (5) |
| Hidrojen bağ geometrileri | | | |
| 2 | | | |
| V-H...A | H...A (Å) | V...A (Å) | V-H...A (°) |
| N2-H2...O4 ⁱ | 2,04 | 2,896 (2) | 177 |
| N6-H6C...O2 ⁱⁱ | 2,10 | 2,906 (2) | 156 |
| N4-H4...O3 ⁱⁱⁱ | 2,03 | 2,843 (2) | 157 |
| O6-H6B...O1 | 1,94 (2) | 2,737 (2) | 156 (2) |
| O5-H5B...O2 ^{iv} | 1,86 (2) | 2,669 (2) | 166 (2) |
| O5-H5A...O1 ^v | 1,90 (2) | 2,757 (2) | 175 (2) |
| O6-H6A...O3 ^{vi} | 1,89 (2) | 2,707 (2) | 169 (2) |
| 3 | | | |
| N2-H2...O4 ⁱ | 2,02 | 2,882 (2) | 177 |
| N6-H6C...O2 ⁱⁱ | 2,09 | 2,900 (2) | 156 |
| N4-H4...O3 ⁱⁱⁱ | 2,02 | 2,830 (2) | 156 |
| O6-H6B...O1 | 1,94 (2) | 2,736 (2) | 155 (2) |
| O5-H5B...O2 ^{iv} | 1,85 (2) | 2,666 (2) | 166 (2) |
| O5-H5A...O1 ^v | 1,93 (2) | 2,773 (2) | 176 (2) |
| O6-H6A...O3 ^{vi} | 1,90 (2) | 2,715 (2) | 165 (2) |

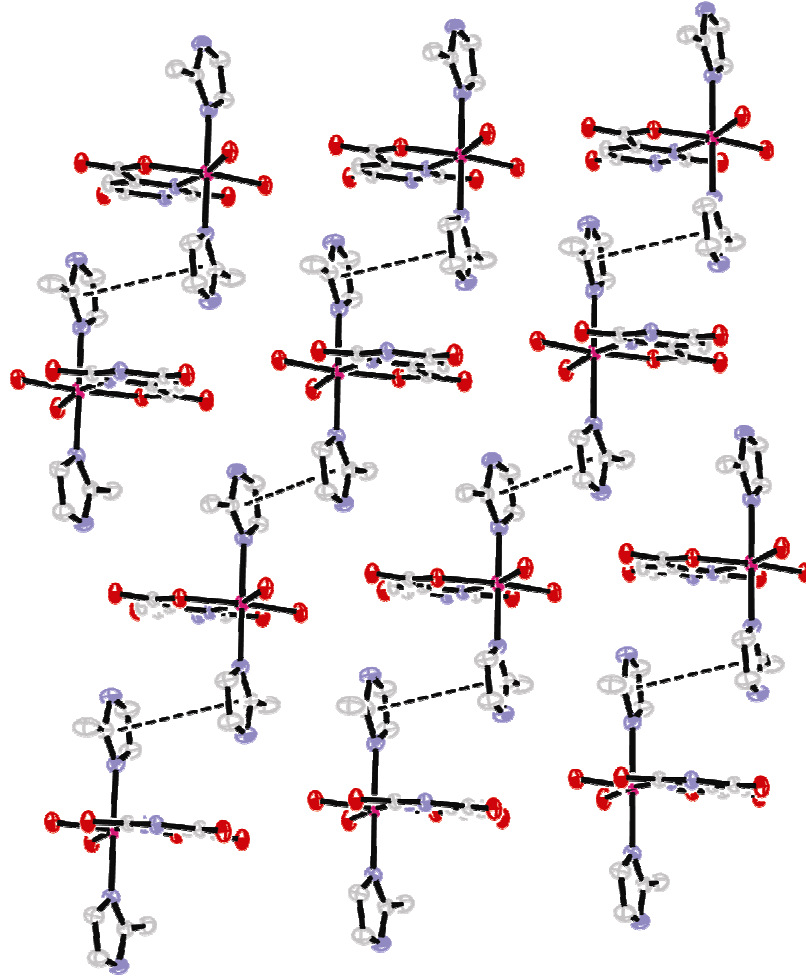
*Simetri kodları: (i) $x, -y+1/2, z+1/2$; (ii) $-x+1, y-1/2, -z+3/2$; (iii) $-x+1, -y+1, -z+1$; (iv) $x-1, -y+1/2, z-1/2$; (v) $x, -y+1/2, z-1/2$; (vi) $x-1, y, z$



Şekil 4.34. *mer*-[Ni(HOr)(H₂O)₂(2-meim)₂] (**3**) kompleksinin yapısı



Şekil 4.35. 2 ve 3 komplekslerindeki hidrojen bağ etkileşimleri



Şekil 4.36. 2 ve 3 komplekslerindeki $\pi \cdots \pi$ etkileşimleri

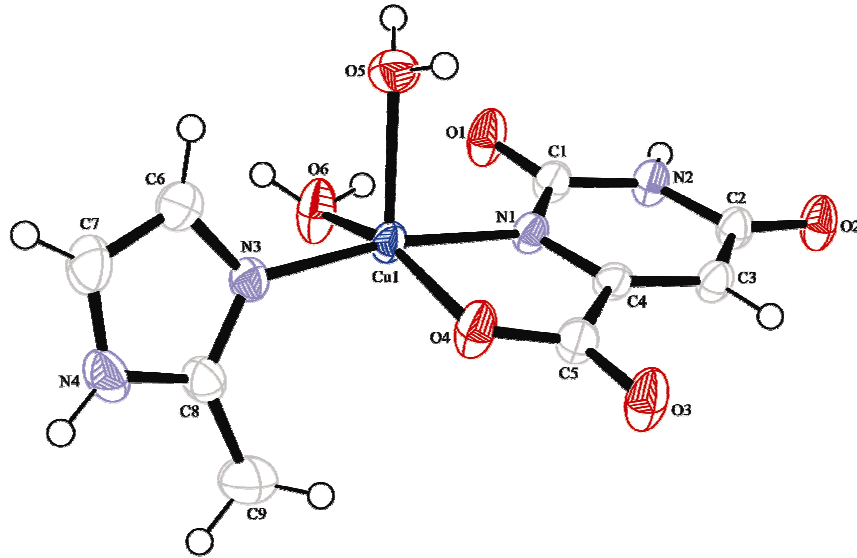
$[M(\text{HOr})(\text{H}_2\text{O})_2(2\text{-meim})]$ ($M = \text{Cu(II)}$, (4) ve Zn(II) (5))

Komplekslerin bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağ geometrileri Çizelge 4.11.'de verildi. Beş koordinasyonlu her iki kompleks de $[M(\text{HOr})(\text{H}_2\text{O})_2(2\text{-meim})]$ kapalı formülüne sahiptir ve çift dişli orotat, bir 2-meim ve iki akua ligandlarını içermektedir. Orotat ligantı, pirimidin azotu ve karboksil oksijen atomları ile çift dişli olarak metal iyonlarına koordine olmaktadır [Cu1-N1 = 1,992(2), Cu1-O4 = 2,073(1), Zn1-O4 = 2,083(2) ve Zn1-N1 = 2,066(2) Å] (Şekil 4.37. ve 4.38.). Bağ uzunlukları rapor edilen komplekslere ait bağ uzunlukları ile uyumludur (Sabat et al., 1980; İçbudak et al., 2003; Yeşilel et al., 2007 i). Orotat ligandına ait M-N bağları, 2-meim ligandına ait bağlardan [Cu1-N3 = 1,961(2) ve Zn1-N3 = 2,008(2) Å] daha uzundur.

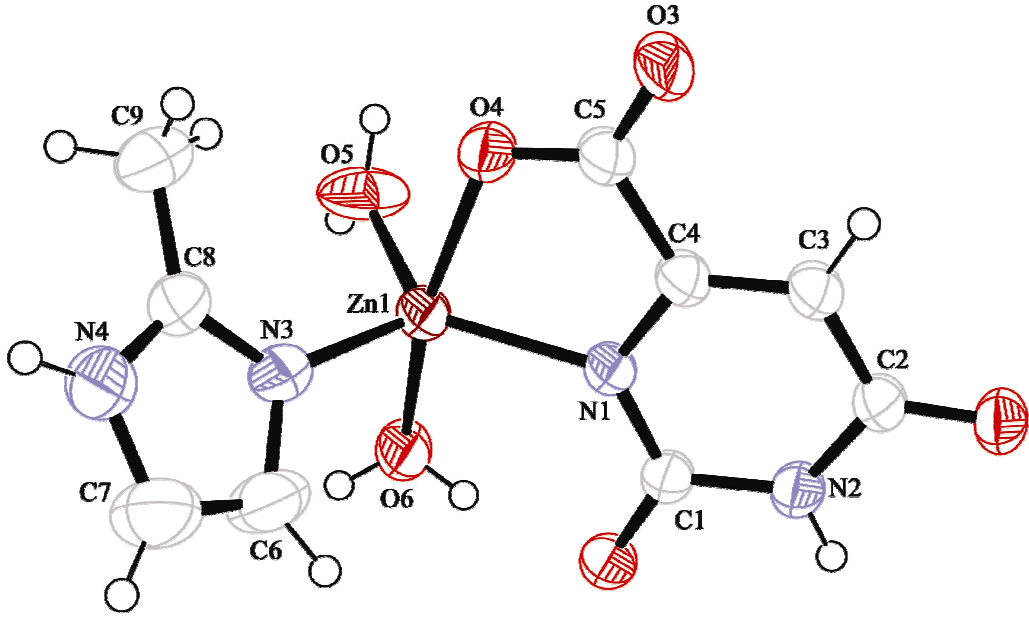
Primidin ve imidazol halkaları arasındaki dihedral açı $67,65 \text{ \AA}$ ve $66,79 \text{ \AA}$ 'dur. Amonyum orotatta karboksil grubuna ait C-O bağ uzunlukları eşit olmasına rağmen orotat ligandının, M(II) iyonu karboksil oksijeninden koordinasyonu nedeniyle, C5-O4 bağı ($1,251 \text{ \AA}$ Cu için ve $1,240 \text{ \AA}$ Zn için) C5-O3 bağından ($1,241 \text{ \AA}$ Cu için ve $1,260 \text{ \AA}$ Zn için) daha fazla uzamıştır.

Beş koordinasyonlu sistemlerde, kompleksin asıl geometrisi yapısal indeks parametreleri τ (tau) değeri (τ) ($\tau = \alpha - \beta/60^\circ$, α ve β en geniş iki açılar olmak üzere $\alpha > \beta$) tanımlanarak açıklanabilir. Böylelikle geometrik parametreler (τ) beş koordinasyonlu yapılara trigonallik derecesinin bir indeksi olarak üçgen çiftpiramit ($\tau = 1$) ve kare piramit ($\tau = 0$) arasında yapısal süreklilik olarak uygulanabilmektedir. τ değeri 1'e yakınsa kompleksin geometrisi üçgen çiftpiramit, 0'a yakınsa kare piramittir.

4 ve 5 kompleksleri sırasıyla 0,20 ($\tau = (169,81 - 158,00/60 = 0,20)$) ve 0,60 ($\tau = (164,91 - 128,77/60 = 0,60)$) τ değerlerine sahiptir. Bu nedenle 4 kompleksi bozulmuş kare piramit, 5 kompleksi ise üçgen çift piramit geometrilidir.



Şekil 4.37. $[\text{Cu}(\text{HOr})(\text{H}_2\text{O})_2(2\text{-meim})]$ (4) kompleksinin yapısı



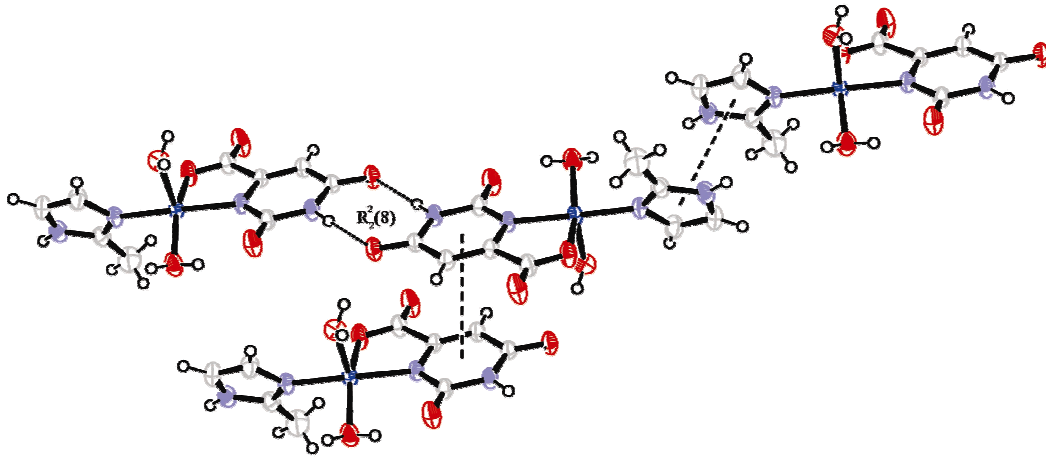
Şekil 4.38. $[Zn(HOr)(H_2O)_2(2\text{-meim})]$ (**5**) kompleksinin yapısı

Akua ligandlarının, karboksil, karbonil ve N-H gruplarının varlığı komplekslerde yoğun hidrojen bağı etkileşimlerine neden olmaktadır. Her HOr ligandı komşu HOr ligandı ile DA:AD tipinde dimerik hidrojen bağı oluşturmaktadır [$N2-O2^i = 2,830(2)$ **4** için ve $2,897(3)$ Å **5** için; $N2-H2 \cdots O2^i = 172^\circ$ **4** için ve 170° **5** için; (i) $-x + 2, -y, z + 1$ **4** için ve $x + 2, -y, -z + 1$ **5** için]. Hidrojen bağları ile oluşan halka $R_2^2(8)$ olarak tanımlanabilmektedir (Etter et al., 1990). Meydana gelen molekül içi hidrojen bağı etkileşimleri komplekslerdeki kristal inşasının oluşumunda önemli bir yer almaktadır. İlave olarak orotat ligandının primidin halkaları [$CgA = N(1)-C(1)-N(2)-C(2)-C(3)-C(4)$ **4** için ($CgA \cdots CgA^i = 3,863$ Å (i) $1 - x, 1 - y, z$ ve **5** için $4,011$ Å (i) $1 - x, -y, 1 - z$) ve imidazol halkaları [$CgB = N(3)-C(6)-C(7)-N(4)-C(8)$] arasında meydana gelen $\pi \cdots \pi$ etkileşimleri ile üç boyutlu yapı oluşmaktadır. Aromatik halkalar arasındaki mesafe **4** için $CgB \cdots CgB^i = 3,763$ Å ((i)- $x, 2-y, -z$) ve **5** için $3,895$ Å'dur ((i) $-x, 2 - y, -z$) (Şekil 4.39.).

Çizelge 4.11. 4 ve 5 komplekslerinin bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağ geometrileri*

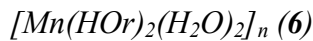
| Bağ uzunlukları (Å) | | | |
|----------------------------------|------------------|------------------|--------------------|
| | 4 | | 5 |
| N1–Cu1 | 1,992 (2) | N1–Zn1 | 2,066 (2) |
| N3–Cu1 | 1,961 (2) | N3–Zn1 | 2,008 (3) |
| O4–Cu1 | 1,973 (2) | O4–Zn1 | 2,083 (2) |
| Cu1–O6 | 1,994 (2) | Zn1–O5 | 1,988 (2) |
| Cu1–O5 | 2,204 (2) | Zn1–O6 | 2,071 (2) |
| Bağ açıları (°) | | | |
| N3–Cu1–O4 | 90,81 (7) | O5–Zn1–N3 | 112,7 (1) |
| N3–Cu1–N1 | 169,81 (7) | O5–Zn1–N1 | 128,8 (1) |
| O4–Cu1–N1 | 81,50 (6) | N3–Zn1–N1 | 117,97 (9) |
| N3–Cu1–O6 | 92,51 (7) | O5–Zn1–O6 | 88,22 (9) |
| O4–Cu1–O6 | 158,00 (9) | N3–Zn1–O6 | 97,98 (10) |
| N1–Cu1–O6 | 92,20 (7) | N1–Zn1–O6 | 91,96 (8) |
| N3–Cu1–O5 | 94,21 (7) | O5–Zn1–O4 | 87,61 (9) |
| O4–Cu1–O5 | 103,90 (7) | N3–Zn1–O4 | 97,01 (9) |
| N1–Cu1–O5 | 94,13 (7) | N1–Zn1–O4 | 79,44 (8) |
| O6–Cu1–O5 | 97,54 (8) | O6–Zn1–O4 | 164,91 (9) |
| Hidrojen bağ geometrileri | | | |
| V–H...A | H...A (Å) | V...A (Å) | V–H...A (°) |
| 4 | | | |
| N2–H2...O2 ⁱ | 1,98 | 2,830 (2) | 172 |
| N4–H4...O3 ⁱⁱ | 2,02 | 2,870 (3) | 169 |
| N4–H4...O4 ⁱⁱ | 2,61 | 3,194 (2) | 126 |
| O5–H5A...O1 ⁱⁱⁱ | 1,96 (2) | 2,798 (2) | 171 (3) |
| O5–H5B...O2 ^{iv} | 1,96 (2) | 2,783 (2) | 170 (4) |
| O6–H6A...O1 | 1,83 (2) | 2,633 (3) | 157 (3) |
| O6–H6B...O3 ^v | 1,88 (2) | 2,715 (2) | 168 (4) |
| 5 | | | |
| N2–H2...O2 ⁱ | 2,05 | 2,897 (3) | 170 |
| N4–H4...O3 ⁱⁱ | 1,98 | 2,822 (3) | 166 |
| O6–H6B...O3 ⁱⁱⁱ | 1,86 (2) | 2,680 (3) | 179 (4) |
| O5–H5B...O1 ^{iv} | 1,89 (2) | 2,686 (3) | 165 (5) |
| O5–H5A...O2 ^v | 1,89 (2) | 2,706 (3) | 175 (5) |
| O6–H6A...O1 | 1,83 (2) | 2,634 (3) | 162 (4) |

*Simetri kodları: **4** için (i) $x, -y+1/2, z+1/2$; (ii) $-x+1, y-1/2, -z+3/2$; (iii) $-x+1, -y+1, -z+1$; (iv) $x-1, -y+1/2, z-1/2$; (v) $x, -y+1/2, z-1/2$; (vi) $x-1, y, z$ ve **5** için and (i) $-x+2, -y, -z+1$; (ii) $-x, -y+1, -z$; (iii) $-x+1, -y+1, -z+1$; (iv) $-x+1, -y, -z+1$; (v) $x, y+1, z$.



Şekil 4.39. 4 ve 5 komplekslerindeki H-bağı ve $\pi \cdots \pi$ etkileşimleri

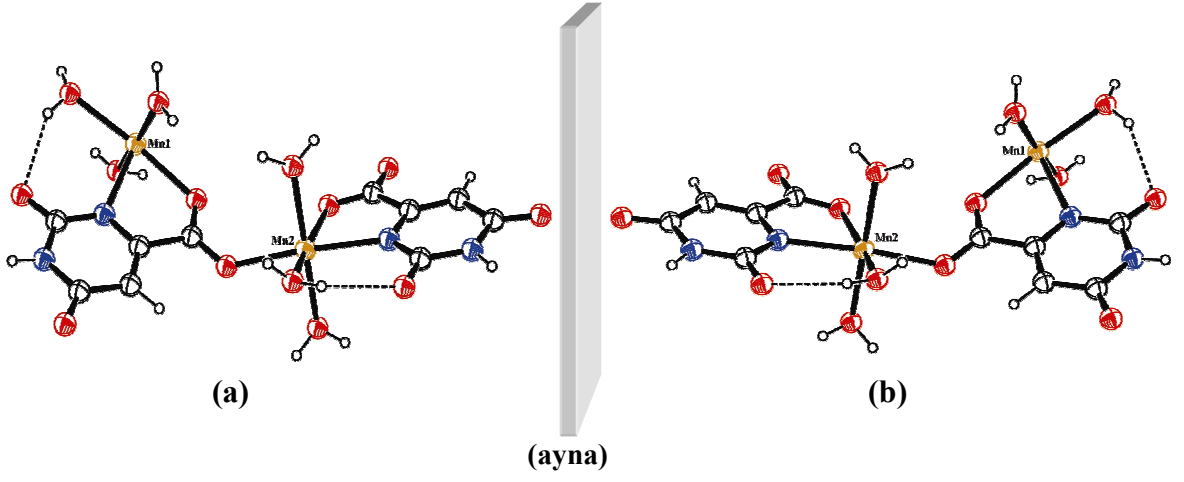
4.5.2. N-metilimidazol kompleksleri



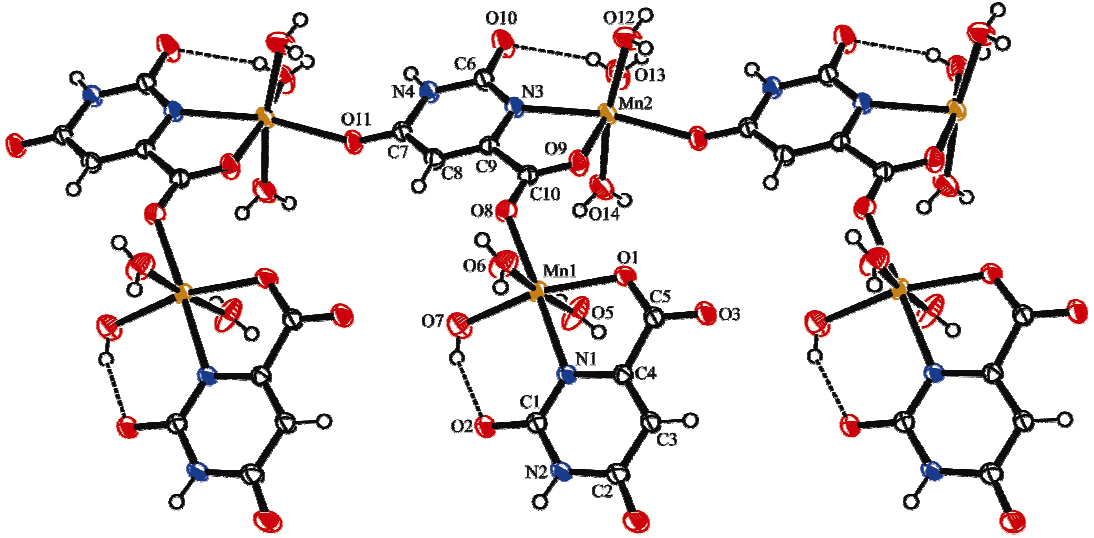
6 kompleksinin bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağları Çizelge 4.12.'de verilmektedir.

6 kompleksi 1995 yılında Nepveu tarafından sentezlenen kompleksin optik izomeridir. Komplekslerin birim hücre ve uzay grupları aynı olmasına rağmen, bağ uzunlukları, bağ açıları, birim hücre parametreleri ve renklerinde farklılıklar bulunmaktadır. Kristal yapıları incelendiğinde, komplekslerin birbirinin ayna görüntüsü olduğu ve üst üste çakışmadığı görülmektedir.

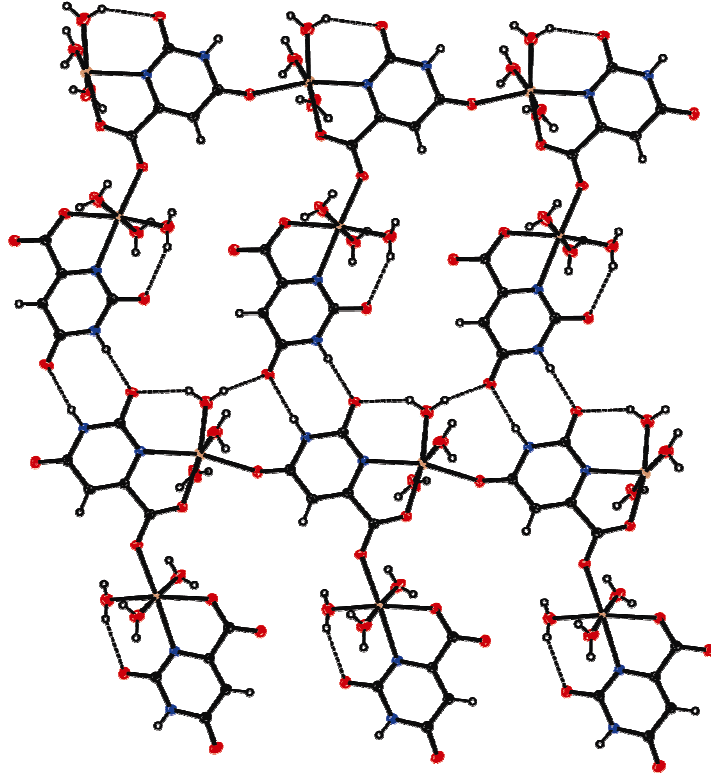
6 kompleksinin yapısında iki farklı mangan merkezi ve iki farklı koordinasyon moduna sahip orotat ligandı bulunmaktadır (Şekil 2.2., X ve XVI). Orotat ligandı mangan iyonlarından birine karboksil oksijeni ve halka azotu üzerinden çift dişli, diğer mangan iyonuna ise pirimidin azotu, karboksil oksijenleri ve karbonil oksijeni üzerinden dört dişli köprü ligandı olarak (μ_3) koordine olmaktadır. Bozulmuş oktahedral geometri ise akua ligantları tarafından tamamlanmaktadır. Daha önce yayınlanan kompleks ile 6 nolu kompleksin molekül yapıları Şekil 4. 40.'da, polimerik zincir yapısı, zincirler arasındaki hidrojen bağı ve $\pi \cdots \pi$ etkileşimleri Şekil 4.41., 4.42. ve 4.43.'de görülmektedir.



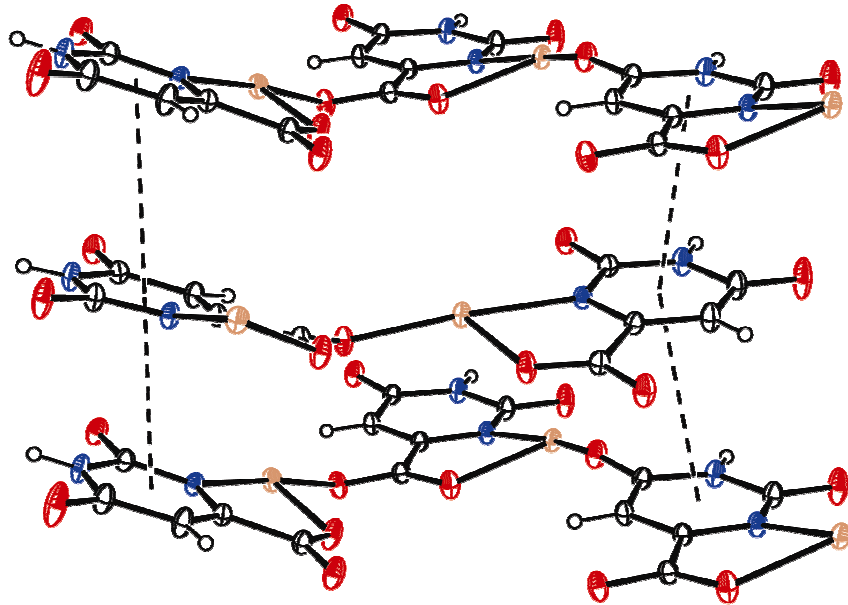
Şekil 4.40. (a) Yayınlanan kompleksin yapısı ve (b) 6 kompleksinin yapısı



Şekil 4.41. 6 kompleksinin bir boyutlu polimerik zincir yapısı



Şekil 4.42. 6 kompleksinin zincirleri arasındaki hidrojen bağları



Şekil 4.43. 6 kompleksindeki $\pi \cdots \pi$ etkileşimleri

Çizelge 4.12. 6 kompleksinin bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağ geometrileri*

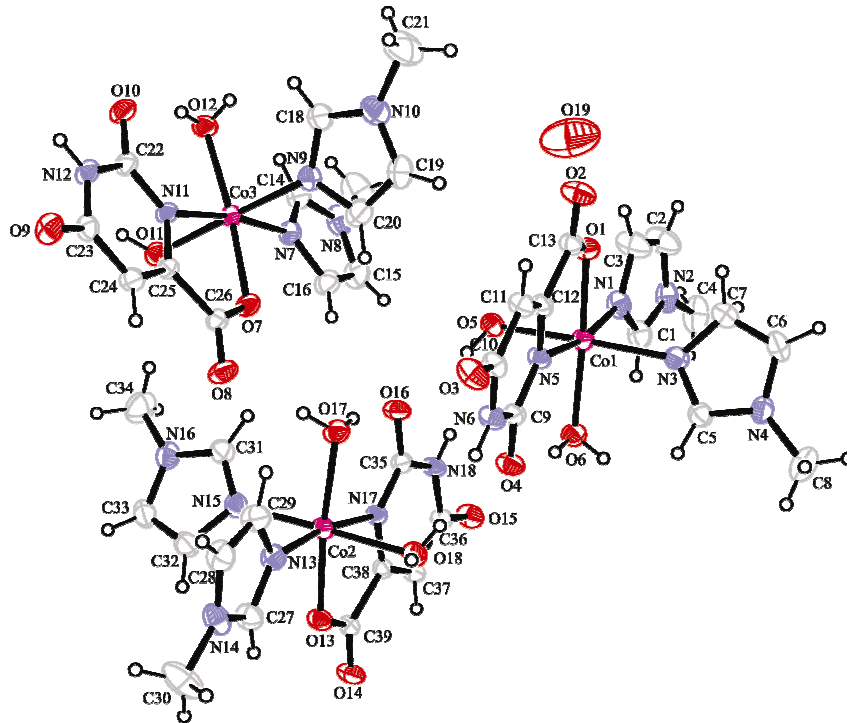
| Bağ uzunlukları (Å) | | | |
|-------------------------------|-------------|----------------------|-------------|
| N1–Mn1 | 2,2622 (13) | O7–Mn1 | 2,1841 (14) |
| N3–Mn2 | 2,2397 (12) | O11–Mn2 | 2,1759 (12) |
| O2–Mn1 ⁱ | 2,2987 (12) | O12–Mn2 | 2,1596 (14) |
| O3–Mn2 | 2,1697 (11) | O13–Mn2 | 2,1926 (14) |
| O4–Mn1 | 2,1935 (11) | O14–Mn2 | 2,1943 (14) |
| O5–Mn1 | 2,1170 (14) | Mn1–O2 ⁱⁱ | 2,2987 (12) |
| O6–Mn1 | 2,1296 (14) | | |
| Bağ açıları (°) | | | |
| O5–Mn1–O6 | 170,03 (6) | O12–Mn2–O3 | 93,65 (5) |
| O5–Mn1–O7 | 86,43 (6) | O12–Mn2–O11 | 85,14 (6) |
| O6–Mn1–O7 | 90,38 (6) | O3–Mn2–O11 | 106,20 (4) |
| O5–Mn1–O4 | 85,66 (6) | O12–Mn2–O13 | 175,53 (6) |
| O6–Mn1–O4 | 99,14 (6) | O3–Mn2–O13 | 85,89 (5) |
| O7–Mn1–O4 | 166,59 (6) | O11–Mn2–O13 | 90,72 (6) |
| O5–Mn1–N1 | 90,47 (6) | O12–Mn2–O14 | 85,16 (6) |
| O6–Mn1–N1 | 99,26 (6) | O3–Mn2–O14 | 84,55 (5) |
| O7–Mn1–N1 | 95,97 (6) | O11–Mn2–O14 | 165,95 (5) |
| O4–Mn1–N1 | 73,30 (4) | O13–Mn2–O14 | 99,21 (6) |
| O5–Mn1–O2 ⁱⁱ | 84,97 (5) | O12–Mn2–N3 | 91,50 (5) |
| O6–Mn1–O2 ⁱⁱ | 86,07 (5) | O3–Mn2–N3 | 174,84 (5) |
| O7–Mn1–O2 ⁱⁱ | 97,28 (6) | O11–Mn2–N3 | 74,01 (4) |
| O4–Mn1–O2 ⁱⁱ | 92,80 (4) | O13–Mn2–N3 | 88,95 (5) |
| N1–Mn1–O2 ⁱⁱ | 165,68 (4) | O14–Mn2–N3 | 96,11 (5) |
| Hidrojen bağ geometrileri | | | |
| V–H...A | H...A (Å) | V...A (Å) | V–H...A (°) |
| N2–H1...O10 ⁱ | 1,93 | 2,786 (2) | 172 |
| N4–H3...O4 ⁱⁱ | 2,01 | 2,863 (2) | 174 |
| O5–H4...O8 ⁱⁱⁱ | 2,01 (2) | 2,796 (2) | 169 (3) |
| O5–H5...O3 ^{iv} | 1,84 (2) | 2,638 (2) | 170 (3) |
| O6–H6...O11 ^v | 2,06 (2) | 2,869 (2) | 171 (3) |
| O6–H7...O5 ^{vi} | 2,42 (2) | 2,977 (2) | 128 (2) |
| O6–H7...O1 ^{vi} | 2,47 (2) | 3,209 (2) | 154 (3) |
| O7–H8...O1 ^{iv} | 2,00 (2) | 2,840 (2) | 179 (3) |
| O7–H9...O2 | 2,20 (2) | 2,868 (2) | 140 (2) |
| O12–H11...O10 ^{vii} | 2,07 (2) | 2,778 (2) | 144 (2) |
| O12–H12...O2 ^v | 1,80 (2) | 2,645 (2) | 177 (3) |
| O13–H13...O10 | 2,32 (2) | 2,969 (2) | 139 (2) |
| O13–H13...O13 ^{viii} | 2,61 (3) | 2,995 (3) | 111 (2) |
| O13–H14...O4 ^{ix} | 1,84 (2) | 2,640 (2) | 166 (3) |
| O14–H15...O3 ^{iv} | 1,82 (2) | 2,646 (2) | 176 (3) |
| O14–H16...O2 ⁱⁱⁱ | 1,82 (4) | 2,658 (2) | 176 (3) |

*Simetri kodları: (i) $-x+1, y+1/2, -z+1/2$; (ii) $-x+1, y-1/2, -z+1/2$; (iii) $x, -y+1/2, z+1/2$; (iv) $x-1, -y+1/2, z-1/2$; (v) $x+1, -y+1/2, z+1/2$; (vi) $x, -y+1/2, z-1/2$; (vii) $-x+2, -y, -z+1$; (viii) $-x+1, -y, -z+1$; (ix) $-x+2, y-1/2, -z+3/2$.

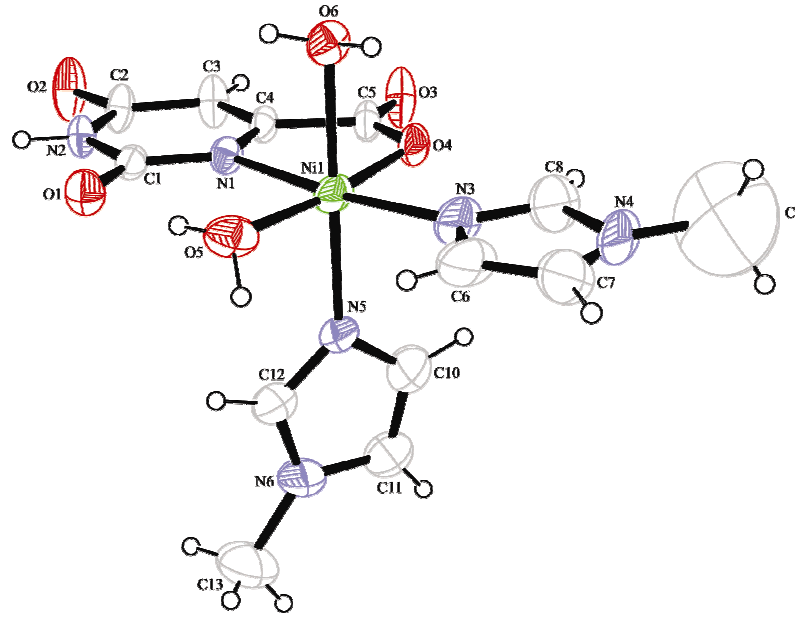
Mer-[M(HOr)(H₂O)₂(N-meim)₂] (M = Co(II) (**7**) ve Ni(II) (**8**))

Komplekslerin bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağ geometrileri Çizelge 4.13., 4.14., 4.15. ve 4.16.'da özetlendi.

7 ve **8** komplekslerinin yapısı benzerdir. **7** kompleksinde asimetrik birimde üç adet [Co(HOr)(H₂O)₂(N-meim)₂] kompleksi ve bir kristal su molekülü bulunmaktadır (Şekil.4.44. ve 4.45.). Orotat ligandı karboksil oksijeni ve halka azotu (N₍₃₎) ile çift dişli olarak metal atomlarına koordine olmaktadır. Cis pozisyonunda iki akua ve iki N-meim ligantlarının metal atomlarına koordine olmasıyla bozulmuş oktahedral geometri yapı oluşmaktadır. Komplekslerin ekvatorial düzlemini orotat ligandının oksijen ve azot atomları, bir akua ve bir N-meim ligandının azotu oluşturmaktadır. **7** kompleksindeki ortalama Co-O_{HOr} = 2,085 ve Co-N_{HOr} = 2,124 Å bağ mesafesi, **8** kompleksindeki karşılık gelen bağlardan daha uzundur [Ni-O = 2.060 (5) ve Ni-N = 2.069 (5) Å]. Bu bağ uzunluğu daha önce rapor edilen komplekslerdeki bağ uzunlukları ile uyumludur (Yeşilel et al., 2006 a; Plater et al., 2002). Eksen konumlarına ise bir akua ve bir N-meim ligandı koordine olmaktadır [Co-N_{ort.} = 2,124 Å ve Ni1-N_{ort.} = 2,070 Å].

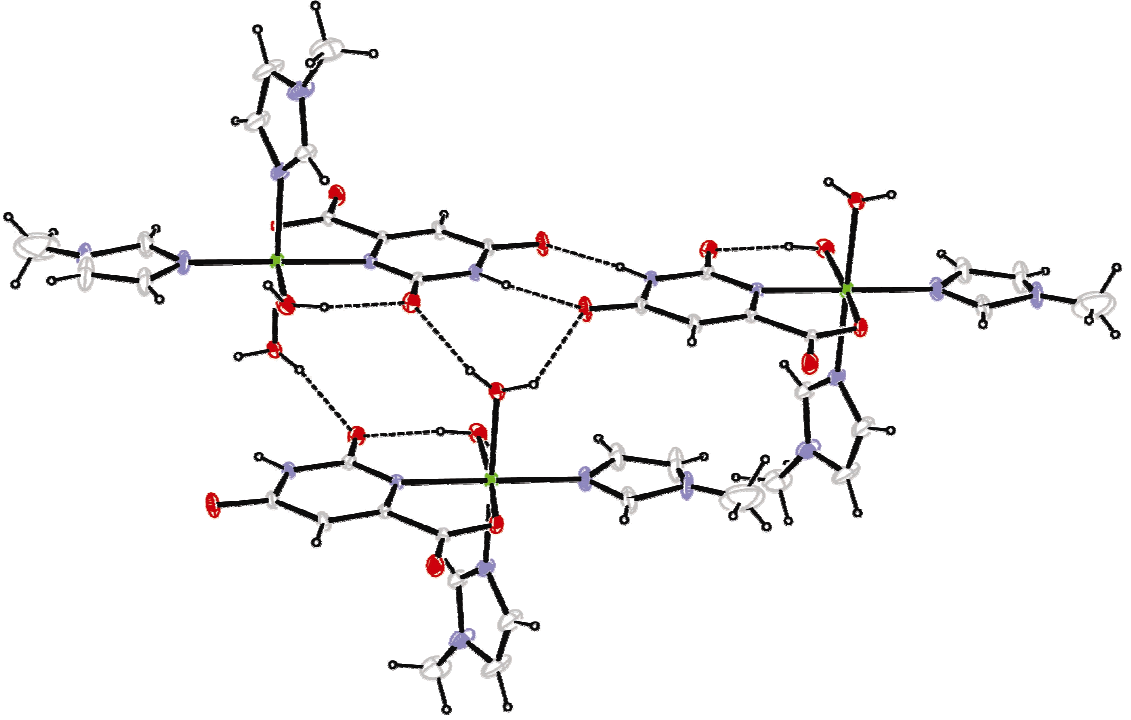


Şekil 4.44. [Co(HOr)(H₂O)₂(N-meim)₂]₃·H₂O (**7**) kompleksinin yapısı

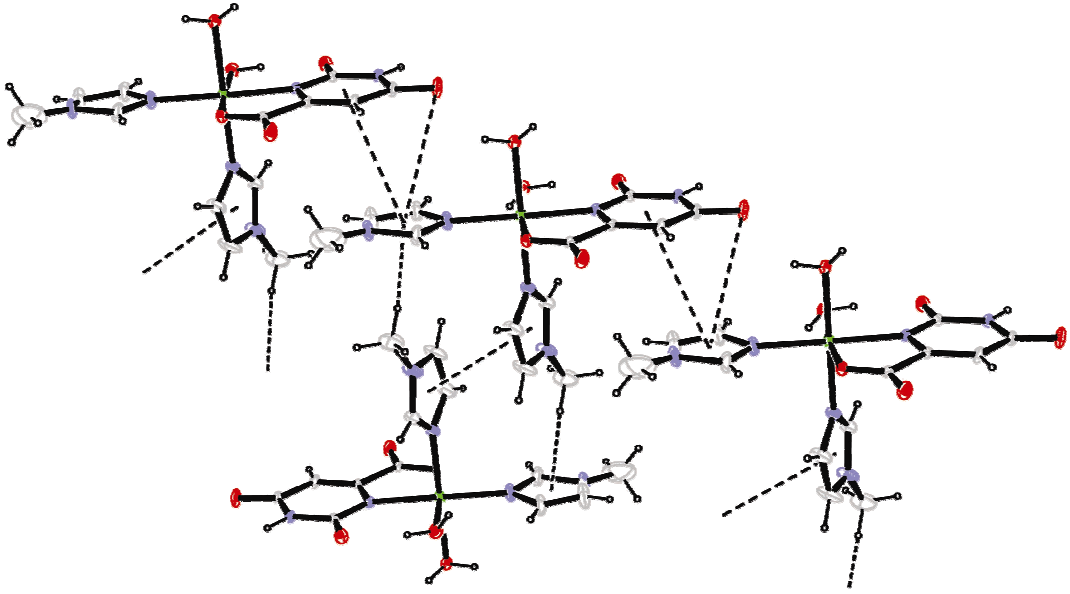


Şekil 4.45. $[\text{Ni}(\text{HOr})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{N-meim})_2]$ (**8**) kompleksinin yapısı

Komplekslerin paketlenmesi, moleküller arası hidrojen bağı, $\pi \cdots \pi$, C-H $\cdots\pi$ ve C-H \cdots O etkileşimleri ile oluşmaktadır. Şekil 4.46.'dan da görüldüğü gibi, kompleks birimleri birbirine, pirimidin azotu ve karbonil oksijenleri arasında oluşan DA:AD tipinde hidrojen bağları ile bağlanmaktadır. Aynı zamanda, akua ligandı da karbonil oksijenleri ile yapmış olduğu hidrojen bağları ile iki komşu kompleks arasında köprü görevi görmektedir (**8** için $\text{O6-O1}^{\text{iii}} = 2.7589$ ve $\text{O6-O2}^{\text{iv}} = 2.7656 \text{ \AA}$ (iii) $x+1, -y+1, -z+2$, (iv) $x+1, y, z$). $\pi \cdots \pi$ etkileşimleri imidazol halkaları arasında meydana gelmektedir [**7** için $\text{CgA} = \text{N}(15)\text{-C}(31)\text{-C}(33)\text{-N}(16)\text{-C}(32)$, $\text{CgA-CgA}^i = 3.941 \text{ \AA}$, $i = 1-x, 1-y, -z$) ve **8** için $\text{CgA} = \text{N}(5)\text{-C}(10)\text{-C}(11)\text{-N}(6)\text{-C}(12)$, $\text{CgA-CgA}^i = 4,1337 \text{ \AA}$, $i = 1-x, 1-y, 1-z$]. Zayıf C-H $\cdots\pi$ ve C=O $\cdots\pi$ etkileşimleri ile üç boyutlu yapı elde edilmektedir [**7** için $\text{C4-H4C} \cdots \text{CgA}^i$, $\text{C13} \cdots \text{CgA} = 3.307 \text{ \AA}$, $\text{C8-H8B} \cdots \text{CgB}^{\text{ii}}$, $\text{C8} \cdots \text{CgB} = 3.392 \text{ \AA}$, $\text{C17-H17B} \cdots \text{CgC}^{\text{iii}}$, $\text{C17} \cdots \text{CgC} = 3.080 \text{ \AA}$, $\text{C28-H28} \cdots \text{CgD}^{\text{iv}}$, $\text{C28} \cdots \text{CgD} = 3.864 \text{ \AA}$, $\text{C34-H34B} \cdots \text{CgE}^{\text{v}}$, $\text{C34} \cdots \text{CgE} = 3.020 \text{ \AA}$ ve $\text{C23-O9} \cdots \text{CgE}$, $\text{C23} \cdots \text{CgE}^{\text{vi}} = 3.924 \text{ \AA}$, $\text{CgB} = \text{N7-C14-N8-C15-C16}$, $\text{CgC} = \text{N3-C5-N4-C6-C7}$, $\text{CgD} = \text{N9-C18-N10-C19-C20}$ ve $\text{CgE} = \text{N13-C27-N14-C28-C29}$, (i) $x, 3/2-y, 1/2+z$, (ii) $x, 1+y, z$, (iii) $-x, 1-y, -z$, (iv) $1-x, 1/2+y, 1/2-z$, (v) $1-x, 1-y, -z$ ve (vi) $1-x, -1/2+y, 1/2-z$] (Şekil 4.47.).



Şekil 4.46. 7 ve 8 komplekslerindeki hidrojen bağları



Şekil 4.47. 7 ve 8 komplekslerindeki $\pi \cdots \pi$, C-H $\cdots\pi$ ve C=O $\cdots\pi$ etkileşimleri

Çizelge 4.13. 7 kompleksinin bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)

| Bağ uzunlukları (Å) | | | |
|----------------------------|-------------|-------------|-------------|
| N1–Co1 | 2,102 (3) | O13–Co2 | 2,088 (2) |
| N3–Co1 | 2,132 (3) | O17–Co2 | 2,115 (2) |
| N5–Co1 | 2,130 (2) | O18–Co2 | 2,163 (2) |
| O1–Co1 | 2,097 (2) | N7–Co3 | 2,104 (3) |
| O5–Co1 | 2,129 (2) | N9–Co3 | 2,161 (3) |
| O6–Co1 | 2,144 (2) | N11–Co3 | 2,117 (2) |
| N13–Co2 | 2,105 (3) | O7–Co3 | 2,071 (2) |
| N15–Co2 | 2,138 (3) | O11–Co3 | 2,159 (2) |
| N17–Co2 | 2,126 (2) | O12–Co3 | 2,105 (2) |
| Bağ açıları (°) | | | |
| O1–Co1–N1 | 90,91 (10) | O17–Co2–N15 | 92,44 (10) |
| O1–Co1–O5 | 93,72 (9) | N17–Co2–N15 | 92,85 (10) |
| N1–Co1–O5 | 87,38 (10) | O13–Co2–O18 | 88,57 (9) |
| O1–Co1–N5 | 78,06 (9) | N13–Co2–O18 | 88,50 (10) |
| N1–Co1–N5 | 168,37 (11) | O17–Co2–O18 | 88,78 (9) |
| O5–Co1–N5 | 89,67 (10) | N17–Co2–O18 | 86,42 (9) |
| O1–Co1–N3 | 88,91 (10) | N15–Co2–O18 | 178,62 (10) |
| N1–Co1–N3 | 91,07 (11) | O7–Co3–N7 | 93,50 (9) |
| O5–Co1–N3 | 176,96 (10) | O7–Co3–O12 | 172,99 (10) |
| N5–Co1–N3 | 92,36 (10) | N7–Co3–O12 | 93,20 (10) |
| O1–Co1–O6 | 172,36 (9) | O7–Co3–N11 | 79,11 (9) |
| N1–Co1–O6 | 96,73 (11) | N7–Co3–N11 | 171,51 (10) |
| O5–Co1–O6 | 86,77 (9) | O12–Co3–N11 | 94,06 (10) |
| N5–Co1–O6 | 94,32 (10) | O7–Co3–O11 | 90,24 (9) |
| N3–Co1–O6 | 90,82 (10) | N7–Co3–O11 | 87,59 (10) |
| O13–Co2–N13 | 93,88 (10) | O12–Co3–O11 | 87,97 (9) |
| O13–Co2–O17 | 172,59 (10) | N11–Co3–O11 | 88,26 (9) |
| N13–Co2–O17 | 92,97 (11) | O7–Co3–N9 | 88,62 (10) |
| O13–Co2–N17 | 78,94 (9) | N7–Co3–N9 | 92,08 (11) |
| N13–Co2–N17 | 171,29 (10) | O12–Co3–N9 | 93,21 (10) |
| O17–Co2–N17 | 93,99 (10) | N11–Co3–N9 | 91,91 (10) |
| O13–Co2–N15 | 90,14 (10) | O11–Co3–N9 | 178,80 (10) |
| N13–Co2–N15 | 92,09 (11) | | |

Çizelge 4.14. 7 kompleksinin hidrojen bağ geometrileri*

| Hidrojen bağ geometrileri | | | |
|-------------------------------|------------|-----------|-------------|
| V-H...A | H...A (Å) | V...A (Å) | V-H...A (°) |
| N6-H6A...O9 ⁱ | 2,16 | 3,012 (4) | 169 |
| N12-H12...O3 ⁱⁱ | 1,99 | 2,850 (3) | 173 |
| N18-H18A...O15 ⁱⁱⁱ | 2,07 | 2,929 (3) | 173 |
| O5-H5A...O16 | 1,95 (2) | 2,765 (3) | 165 (4) |
| O5-H5B...O15 ⁱⁱⁱ | 2,02 (3) | 2,802 (3) | 156 (4) |
| O6-H6B...O4 | 1,93 (2) | 2,747 (3) | 162 (4) |
| O6-H6C...O2 ^{iv} | 1,951 (18) | 2,794 (4) | 176 (4) |
| O18-H8D...O4 | 1,95 (2) | 2,766 (3) | 168 (3) |
| O18-H8E...O9 ⁱ | 2,01 (3) | 2,782 (3) | 156 (4) |
| O11-H11A...O10 ^v | 1,94 (2) | 2,770 (3) | 168 (4) |
| O11-H11B...O3 ^{vi} | 1,96 (2) | 2,758 (3) | 156 (4) |
| O12-H12A...O10 | 1,94 (2) | 2,731 (3) | 159 (4) |
| O12-H12B...O14 ^{vii} | 1,92 (2) | 2,737 (3) | 170 (5) |
| O17-H17D...O16 | 1,94 (2) | 2,735 (3) | 165 (3) |
| O17-H17E...O8 | 1,91 (2) | 2,734 (3) | 177 (4) |

*Simetri kodları: (i) $-x+1, y+1/2, -z+1/2$; (ii) $-x+1, y-1/2, -z+1/2$; (iii) $-x, -y+1, -z$; (iv) $-x, y+1/2, -z+1/2$; (v) $-x+1, -y, -z$; (vi) $x, -y+1/2, z-1/2$; (vii) $x, y-1, z$

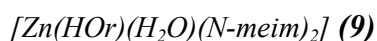
Çizelge 4.15. 8 kompleksinin bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°)

| Bağ uzunlukları (Å) | | | |
|---------------------|-----------|-----------|-----------|
| N1-Ni1 | 2,069 (5) | O4-Ni1 | 2,060 (6) |
| N3-Ni1 | 2,035 (7) | O5-Ni1 | 2,087 (7) |
| N5-Ni1 | 2,104 (7) | O6-Ni1 | 2,126 (6) |
| Bağ açıları (°) | | | |
| N3-Ni1-O4 | 93,3 (3) | N1-Ni1-N5 | 91,5 (3) |
| N3-Ni1-N1 | 172,9 (3) | O5-Ni1-N5 | 93,2 (3) |
| O4-Ni1-N1 | 80,4 (2) | N3-Ni1-O6 | 88,9 (3) |
| N3-Ni1-O5 | 92,2 (4) | O4-Ni1-O6 | 88,8 (2) |
| O4-Ni1-O5 | 173,7 (2) | N1-Ni1-O6 | 87,9 (2) |
| N1-Ni1-O5 | 94,0 (2) | O5-Ni1-O6 | 87,9 (2) |
| N3-Ni1-N5 | 91,6 (3) | N5-Ni1-O6 | 178,8 (3) |
| O4-Ni1-N5 | 90,0 (3) | | |

Çizelge 4.16. 8 kompleksinin hidrojen bağ geometrileri*

| Hidrojen bağ geometrileri | | | |
|----------------------------|-----------|-----------|-------------|
| V-H...A | H...A (Å) | V...A (Å) | V-H...A (°) |
| N2-H2...O2 ⁱ | 2,05 | 2,906 (8) | 175 |
| O5-H5A...O1 | 1,89 (3) | 2,695 (8) | 166 (12) |
| O5-H5B...O3 ⁱⁱ | 1,93 (3) | 2,744 (8) | 171 (11) |
| O6-H6A...O1 ⁱⁱⁱ | 1,97 (4) | 2,759 (8) | 161 (11) |
| O6-H6B...O2 ^{iv} | 2,12 (6) | 2,766 (7) | 137 (8) |
| O6-H6B...N3 | 2,53 (9) | 2,914 (9) | 110 (8) |

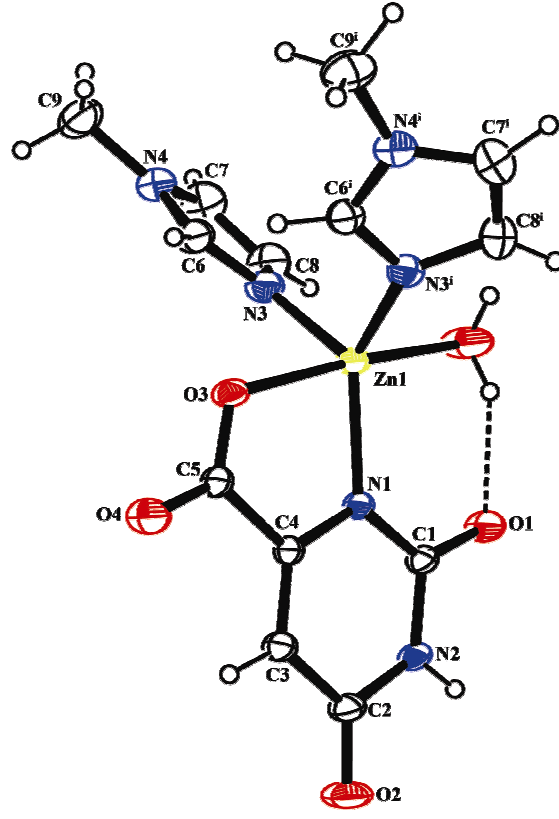
*Simetri kodları: (i) -x, -y+1, -z+2; (ii) -x+1, y-1/2, -z+3/2; (iii) -x+1, -y+1, -z+2; (iv) x+1, y, z.



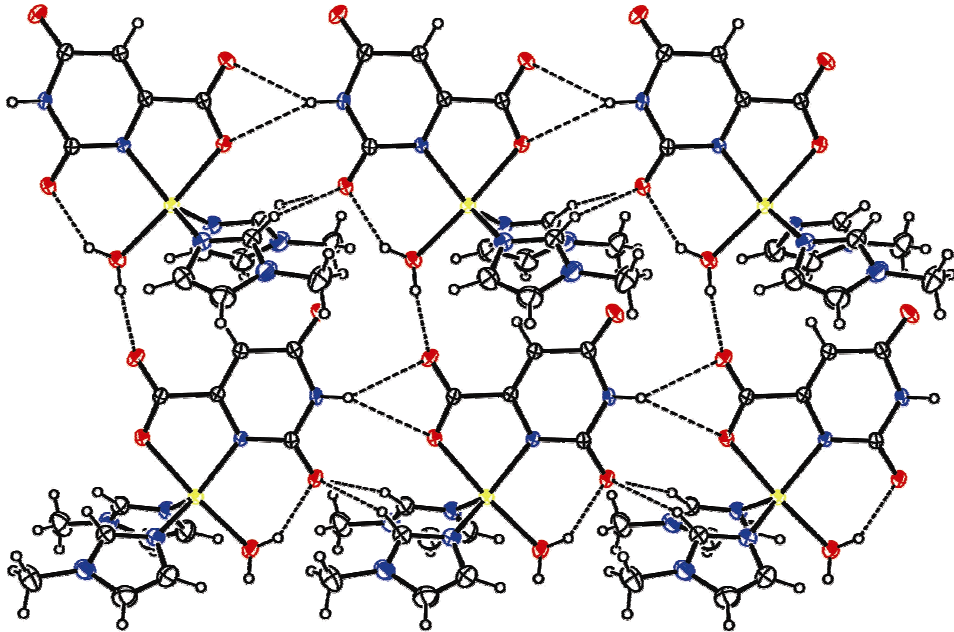
Kompleksin bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağ geometrileri Çizelge 4.17.'de verilmektedir.

Kompleksin yapısı Şekil 4.48.'de görülmektedir. To değeri 0,85'tir ($\tau = (175,52 - 124,58/60 = 0,85)$) ve bu nedenle 9 kompleksi üçgen çift piramit geometrilidir. HOr ligandı Zn(II) iyonuna çift dişli koordine olmakta ve beş koordinasyon bir akua ve iki N-meim ligandları ile tamamlanmaktadır. N1-Zn1 (2,029 (2) Å) ve O3-Zn1 (2,157 (2) Å) bağ uzunlukları rapor edilen benzer komplekslerin ve 4 kompleksinin bağ uzunluğu ile uyumludur (İçbudak et al., 2003; Yeşilel et al., 2007 i).

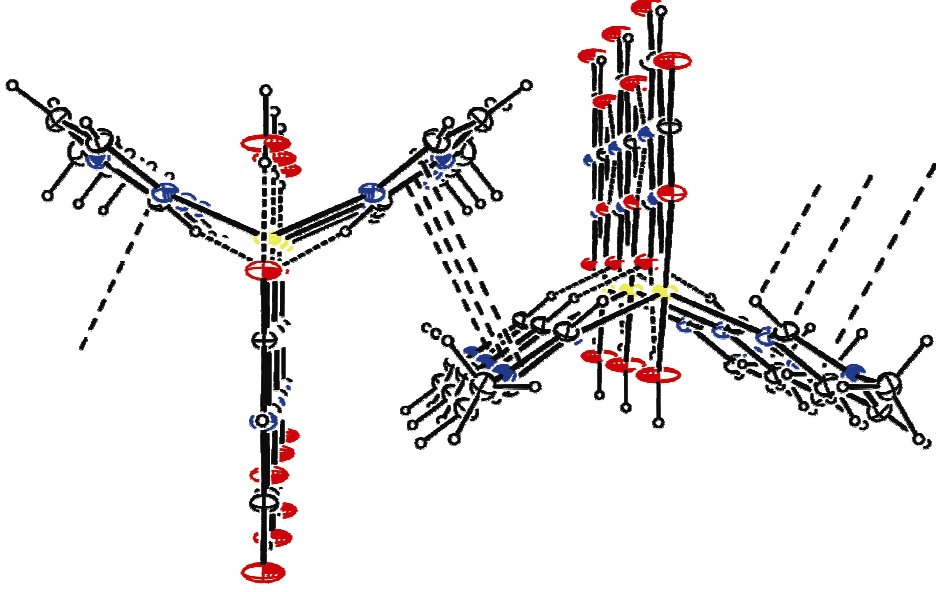
Kompleksin paketlenmesi, hidrojen bağları ve $\pi \cdots \pi$ etkileşimleri ile oluşmaktadır. Akua ligandı biri molekül içi olmak üzere orotata ait üç oksijen atomu ile hidrojen bağı yapmaktadır [O5-O1 = 2.650(3), O5-O2ⁱⁱⁱ = 2.870(3) ve O5-O4^{iv} = 2.678 (3) Å (iii) x+1/2, y, -z+3/2; (iv) x+1/2, y, -z+1/2] (Şekil 4.49.). $\pi \cdots \pi$ etkileşimleri ise imidazol halkaları arasındaki meydana gelmektedir [CgA...CgAⁱ = 3.946 Å, CgA = N(3)-C(6)-N(4)-C(7)-C(8), (i) -x, -y, 1-z] (Şekil 4.50.). Bu etkileşimler ile üç boyutlu yapı elde edilmektedir (Şekil 4.51.).



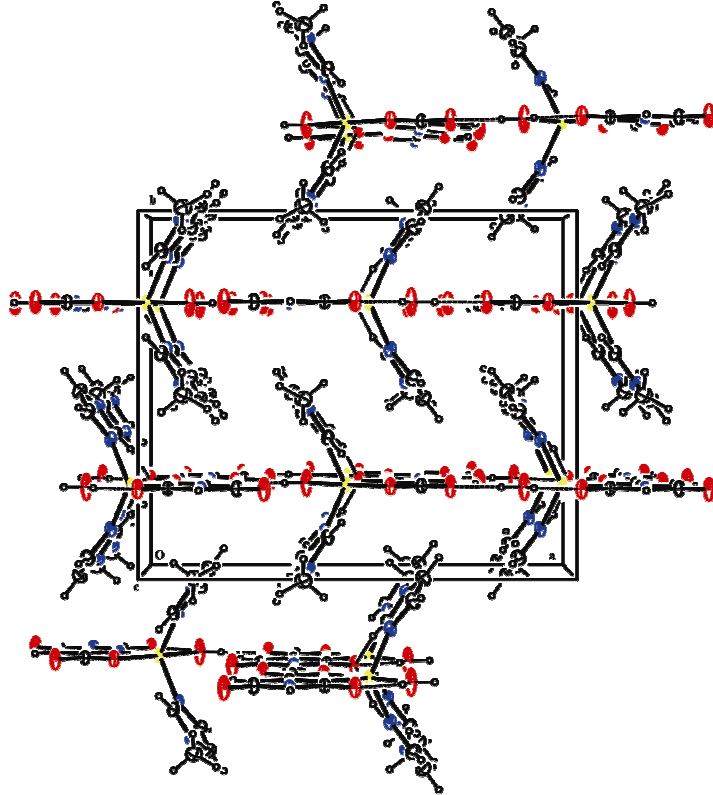
Şekil 4.48. $[Zn(HOr)(H_2O)(N\text{-meim})_2]$ (**9**) kompleksinin yapısı



Şekil 4.49. **9** kompleksindeki hidrojen bağları



Şekil 4.50. 9 kompleksindeki $\pi \cdots \pi$ etkileşimleri



Şekil 4.51. 9 kompleksinin birim hücre yapısı

Çizelge 4.17. 9 kompleksinin bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağ geometrileri*

| Bağ uzunlukları (Å) | | | |
|----------------------------|-------------|-------------------------|-------------|
| N1–Zn1 | 2,029 (2) | O5–Zn1 | 2,056 (2) |
| N3–Zn1 | 2,039 (2) | Zn1–N3 ⁱ | 2,039 (2) |
| O3–Zn1 | 2,157 (2) | | |
| Bağ açıları (°) | | | |
| N1–Zn1–N3 ⁱ | 124,58 (5) | N3–Zn1–O5 | 94,14 (6) |
| N1–Zn1–N3 | 124,58 (5) | N1–Zn1–O3 | 78,73 (7) |
| N3 ⁱ –Zn1–N3 | 108,45 (10) | N3 ⁱ –Zn1–O3 | 88,47 (6) |
| N1–Zn1–O5 | 96,79 (9) | N3–Zn1–O3 | 88,47 (6) |
| N3 ⁱ –Zn1–O5 | 94,14 (6) | O5–Zn1–O3 | 175,52 (8) |
| Hidrojen bağ geometrileri | | | |
| V–H...A | H...A (Å) | V...A (Å) | V–H...A (°) |
| N2–H2...O4 ⁱⁱ | 2,45 | 3,224 (3) | 151 |
| N2–H2...O3 ⁱⁱ | 2,56 | 3,368 (3) | 157 |
| O5–H5A...O1 | 1,94 (2) | 2,650 (3) | 145 (4) |
| O5–H5A...O2 ⁱⁱⁱ | 2,47 (4) | 2,870 (3) | 112 (3) |
| O5–H5B...O4 ^{iv} | 1,86 (2) | 2,678 (3) | 172 (4) |

*Simetri kodları: (i) $x, -y+3/2, z$; (ii) $x, y, z+1$; (iii) $x+1/2, y, -z+3/2$; (iv) $x+1/2, y, -z+1/2$.

BÖLÜM 5

SONUÇ VE TARTIŞMALAR

1. Tez kapsamında, bazı geçiş metallerinin (Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II)) orotik asit ile karışık ligantlı (2-metilimidazol ve N-metilimidazol) dokuz adet kompleksi sentezlendi. Komplekslerin yapıları, elementel analiz, manyetik duyarlık ölçümleri, IR, UV-Gör. spektroskopik teknikleri, termik analiz (TG, DTG ve DTA) ve X-ışını tek kristal yöntemleriyle aydınlatıldı.
2. Elementel analiz sonuçlarına göre tüm komplekslerde M(II):orotat oranının 1:1, 2-metilimidazol içeren Mn(II), Cu(II) ve Zn(II) komplekslerinde, M:2-Meim oranının 1:1, Co(II) ve Ni(II) komplekslerinde ise 1:2 olduğu belirlendi. N-meim ligantı ile sentezlenen Mn(II) kompleksinde, N-meim ligantının metale koordine olmadığı, Co(II), Ni(II) ve Zn(II) komplekslerinde ise M:N-meim oranının 1:2 olduğu gözlemlendi.
3. Manyetik özellikleri incelenen Mn(II), Co(II), Ni(II) ve Cu(II) komplekslerinin paramanyetik, Zn(II) komplekslerinin ise diyamanyetik olduğu belirlendi. Komplekslerdeki tek elektron sayısının sırasıyla 5, 3, 2 ve 1 olduğu hesaplandı.
4. UV-Gör. spektroskopisi ile komplekslerin elektronik geçişleri ve geçişlere karşılık gelen $\lambda_{maks.}$ ve ϵ değerleri hesaplandı.
5. Orotik asitin IR spektrumunda COOH grubuna ait 2500 cm^{-1} civarındaki gerilme titreşimlerinin, komplekslerin IR spektrumunda tamamen kaybolduğu ve $1482\text{--}1382\text{ cm}^{-1}$ aralığında $\nu_{as}COO$ gerilme titreşimine ait yeni pikler oluştuğu gözlemlendi. Kompleks oluşumuyla orotik asitin karboksil ve N-H grubundan birer protonun ayrıldığını ve metal atomlarına karboksil oksijeninden ve pirimidin azotundan çift dişli koordine olduğu belirlendi.
6. Co(II) (2 ve 7) ve Ni(II) (3 ve 8) komplekslerinde, 2-meim ligantlarının metal atomlarına trans pozisyonda, N-meim ligantlarının ise cis pozisyonda koordine olduğu gözlemlendi. Zn(II) komplekslerinin (5 ve 9) yapısında ise sırasıyla bir 2-meim ve iki N-meim ligantlarının bulunduğu belirlendi. Ligantların bu şekilde davranışlarına, metil gruplarının sterik etkisinin sebep olduğu düşünülmektedir.

7. Komplekslerin yapılarındaki akua ligantları ve/veya kristal su molekülleri termik analiz çalışmaları ile belirlendi ve bozunma mekanizmaları önerildi. Termik analiz eğrileri incelendiğinde ilk basamakta yapıdan akua ligantları ve/veya kristal su moleküllerinin uzaklaştığı gözlemlendi. Bunu takip eden basamaklarda ise sırasıyla nötral ligantların ve orotat ligantının bir kısmının ya da tamamının bozunduğu tespit edildi. Bozunma ürünlerinin ise karşılıklı gelen metal oksit olduğu belirlendi. Dehidrasyondan sonraki bozunma basamaklarının ilk sıcaklığı dikkate alındığında komplekslerin genel termik kararlılık sırasının **4** (246 °C) > **3** (225 °C) > **5** (212 °C) > **1** (207 °C) > **2** (199 °C) > **8** ve **9** (188 °C) > **6** (179 °C) > **7** (163 °C) şeklinde olduğu belirlendi.

8. (a) *Termik kararlılık ile yarıçap ilişkisi*

Termik kararlılık karşılaştırması aynı koordinasyon çevresine sahip *mer*-[Co(HOr)(H₂O)₂(2-meim)₂] (**2**) ve *mer*-[Ni(HOr)(H₂O)₂(2-meim)₂] (**3**) oktahedral geometrilik kompleksler için yapıldığında daha küçük yarıçaplı Ni(II) iyonu içeren **3** kompleksinin (225 °C), **2** kompleksinden (199 °C) daha kararlı olduğu gözlemlendi. Bu sonuç kristal çalışmalarını ile de desteklendi. Ni(II) kompleksindeki tüm bağ uzunluklarının Co(II) kompleksinden daha kısa olduğu ve bu nedenle daha yüksek termik kararlılığa sahip olduğu belirlendi (Erer et al., 2009).

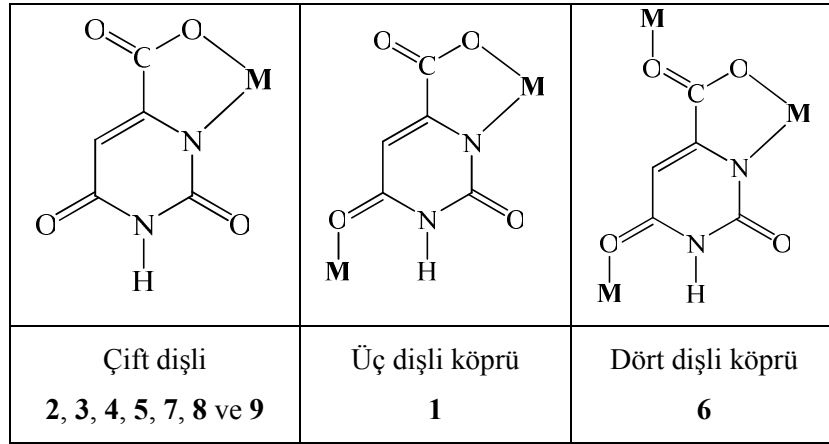
(b) *Termik kararlılık ile izomer ilişkisi*

Trans-[Co(HOr)(H₂O)₂(2-meim)₂] (**2**) (199 °C) ve *trans*-[Ni(HOr)(H₂O)₂(2-meim)₂] (**3**) (225 °C) komplekslerinin termik kararlılığının, *cis*-[Co(HOr)(H₂O)₂(N-meim)₂]₃·H₂O (**7**) (163 °C) *cis*-[Ni(HOr)(H₂O)₂(N-meim)₂] (**8**) (188 °C) komplekslerinden daha yüksek olduğu gözlemlendi. Cis pozisyonundaki hacimli ligantların sterik etkilerinden dolayı yapının daha çabuk bozunduğu söylenebilir.

(c) *Termik kararlılık ile süstitüent ilişkisi*

cis-[Co(HOr)(H₂O)₂(N-meim)₂]₃·H₂O (**7**) (163 °C) ve *cis*-[Ni(HOr)(H₂O)₂(N-meim)₂] (**8**) (188 °C) komplekslerinin termik kararlılığının, daha önce yayımlanan *cis*-[Co(HOr)(H₂O)₂(im)₂] (187 °C) ve *cis*-[Ni(HOr)(H₂O)₂(im)₂] (197 °C) komplekslerinden daha düşük olduğu gözlemlendi. **7** ve **8** komplekslerinin daha kararsız olmasına, yine imidazol halkasına bağlı metil gruplarının sterik etkisinin neden olduğu düşünülmektedir.

9. Komplekslerin yapıları, X-ışınları tek kristal çalışmalarıyla tamamen aydınlatıldı. 2-5 ve 7-9 komplekslerinin mononükleer, 1 ve 6 komplekslerinin ise polinükleer olduğu belirlendi. 1-3 ve 6-8 komplekslerinin bozulmuş oktahedral, 5, 9 komplekslerinin bozulmuş üçgen çiftpiramit, 4 kompleksi ise bozulmuş karepiramit geometrili olduğu gözlemlendi.
10. Orotatin aşağıda görüldüğü gibi üç bağlanma modu sergilediği belirlendi.



BÖLÜM 6

ÖNERİLER

1. Farklı geçiş metalleri veya lantanitler kullanılarak sistematik olarak karışık ligantlı orotat kompleksleri sentezlenebilir.
2. Farklı nötral ligantlar kullanılarak da yeni kompleksler elde edilebilir.
3. Farklı pH aralıklarında orotat ligantının koordinasyon davranışları incelenebilir.
4. Metal:ligant oranı, çözücü ve sıcaklık gibi parametreler değiştirilerek yeni kompleksler sentezlenebilir.
5. Hidrotermal sentez tekniği ile asit sindirim bombaları kullanılarak koordinasyona katılmayan ligantların koordine olması sağlanabilir.
6. Orotik asitin türevleri ile yeni kompleksler sentezlenerek koordinasyon davranışları kıyaslanabilir.
7. Çeşitli yöntemler kullanılarak komplekslerin, katalitik etkinlikleri ve antimikrobiyal özellikleri incelenebilir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Altomare, A., Burla, M. C., Camalli, M., Cascarano, G., Giacovazzo, C., Guagliardi, A., Moliterni, A. G. G., Polidori, G. and Spagna, R., 1999, SIR97: A new tool for crystal structure determination and refinement, *Journal of Applied Crystallography*, 32, 115–119.
- Anastasi, G., Antonelli, M. L., Biondi, A. and Vinci, G., 2000, Orotic acid: a milk constituent enzymatic determination by means of a new microcalorimetric method, *Talanta*, 52, 947–952.
- Bach, I., Kumberger, O. and Schmidbaur, H., 1990, Synthesis and crystal structure of lithium orotate (-1) monohydrate and magnesium bis[orotate(-1)] octahydrate, *Chemische Berichte*, 123, 2267–2271.
- Bekiroglu, S. and Kristiansson, O., 2002, Hydrogen-bonded neutral and anionic lamellar networks: Crystal structures of bis(O,O',O'')-hydroorotato)disilver(I) dihydrate, potassium hydroorotate and rubidium hydroorotate. *Ab initio* calculations on orotic acid and the hydroorotate anion, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 1330–1335.
- Bulut, A., İçbudak, H., Yeşilel, O. Z., Ölmez, H. and Büyükgüngör, O., 2003, Diaquabis(1,10-phenanthroline)cobalt(II) diorotate 2.25-hydrate, *Acta Crystallographica*, E59, m736–m738.
- Burnett, M. N. and Johnson, C. K., 1996, ORTEPIII. Report ORNL-6895. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA.
- Burrows, A. D., Mingos, D. M. P., White, A. J. P. and Williams, D. J., 1996, Molecular recognition of 2,6-diaminopyridine by platinum orotate complexes, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 149–151.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Castan, P., Wimmer, S., Colacio E. Rodriguez, Beauchamp, A. L. and Cros, S., 1990, Platinum and palladium complexes of 3-methyl orotic acid: A route toward palladium complexes with good antitumor activity, *Journal of Inorganic Biochemistry*, 38, 225–239.
- Castan, P., Ha, T., Nepveu, F. and Bernardinelli, G., 1994, Synthesis, characterization and X-ray crystal structure of ethylenediamine-(orotato)palladium(II), *Inorganica Chimica Acta*, 221, 173–175.
- Darensbourg, D. J., Larkins, D. L. and Reibenspies, J. H., 1998 a, Bis(triphenylphosphine)copper(I) complexes of orotate and L-dihydroorotate, *Inorganic Chemistry*, 37, 6125–6128.
- Darensbourg, D. J., Draper, J. D., Larkins, D. L., Frost, B. J. and Reibenspies, J. H., 1998 b, Organometallic derivatives of orotic acid. CO-labilizing ability of the amido group in chromium and tungsten carbonyl complexes, *Inorganic Chemistry*, 37, 2538–2546.
- Etter, M. C., MacDonald, J. C. and Bernstein, J., 1990, Graph-set analysis of hydrogen-bond patterns in organic crystals, *Acta Crystallographica*, B46, 256–262.
- Erer, H., Yeşilel, O. Z., Darcan, C. and Büyükgüngör, O., 2009, Synthesis, spectroscopic, thermal studies, antimicrobial activities and crystal structures of Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II)-orotate complexes with 2-methylimidazole, *Polyhedron*, (in press).
- Falvello, L. R., Ferrer, D., Soler, T. and Tomás, M., 2003, Hexaaquanickel(II) diorotate(1-) dihydrate at 150 K, *Acta Crystallographica*, C59, m149–m151.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Falvello, L. R., Ferrer, D., Piedrafita, M., Soler, T. and Tomás, M., 2007, Using the crystal to engineer the molecule: cis-trans-isomer selection in anionic bis(orotate) complexes, *CrystEngComm*, 9, 852–855.
- Farrugia, L. J., 1997, ORTEPIII, Molecular drawing program, *Journal of Applied Chemistry*, 30, 565.
- Ha, T. T. B., Larssonneur-Galibert, A. M., Castan, P. and Jaud, J., 1999, Polymeric Copper(II)-Orotato Complexes, $[(C_5H_2N_2O_4)Cu(H_2O)_2]_n$, *Journal of Chemical Crystallography*, 29, 565–569.
- İçbudak, H., Ölmez, H., Yeşilel, O. Z., Arslan, F., Naumov, P., Jovanovski, G., Ibrahim, A. R., Usman, A., Fun, H. K., Chantrapromma, S. and Ng, S. W., 2003, Syntheses, characterization and crystal structures of novel amine adducts of metal saccharinates, orotates and salicylate, *Journal of Molecular Structure*, 657, 255–270.
- James, S. L., Mingos, D. M. P., Xu, X., White, A. J. P. and Williams, D. J., 1998, Orotate complexes of rhodium(I) and iridium(I): effect of coligand, counter ion, and solvent of crystallisation on association via complementary hydrogen bonding, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 1335–1340.
- Karipides, A. and Thomas, B., 1986, The structures of tetraaqua(uracil-6-carboxylate)zinc(II) monohydrate (A) and tetraaqua(uracil-6-carboxylato)nickel(II) monohydrate (B), *Acta Crystallographica*, C42, 1705–1707.
- Köse, D. A., Zümreoğlu-Karan, B., Şahin, O. and Büyükgüngör, O., 2006 a, Transition metal(II) complexes of vitamin B13 with monodentate orotate(1-) ligands, *Journal of Molecular Structure*, 789, 147–151.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Köse, D. A., Zümreoğlu-Karan, B., Ünaleroğlu, C., Şahin, O. and Büyükgüngör, O., 2006 b, Synthesis and characterization of transition metal-vitamin B13 complexes mixed with a co-vitamin, *Journal of Coordination Chemistry*, 59, 2125–2133.
- Köse, D. A., Zümreoğlu-Karan, B., Koşar, B. and Büyükgüngör, O., 2008, Diaquabis(phen)Ni(II) complex with vitamin B13 counter-ions, *Journal of Chemical Crystallography*, 38, 305–309.
- Kumberger, O., Riede, J. and Schmidbaur, H., 1991, Preparation and crystal structures of calcium and zinc orotate(2-)hydrates, *Chemische Berichte*, 124, 2739–2742.
- Kumberger, O., Riede, J. and Schmidbaur, H., 1993, Preparation and crystal structure of zinc bis[orotate(-1)] octahydrate, *Zeitschrift für Naturforsch*, 48b, 961–964.
- Li, X., Cao, R., Sun, D., Shi, Q., Hong, M. and Liang, Y., 2002, Hydrothermal synthesis and structural characterization of a novel gadolinium(III) coordination polymer [Gd(Hdtpc)(OH)(H₂O)]_n, *Inorganic Chemistry Communications*, 5, 589–591.
- Li, X., Bi, W., Yuan, D. and Cao, R., 2003 a, Diaqua(2,6-dioxo-1,2,3,6-tetrahydropyrimidine-4-carboxylato- κ -N3)(1,10-phenanthroline)zinc(II)dihydrate, *Acta Crystallographica*, E59, m470–m472.
- Li, X., Cao, R., Bi, W., Sun, D. and Hong, M., 2003 b, Orotato(1,10-phenanthroline)copper(II), *Acta Crystallographica*, E59, m228–m229.
- Li, X., Cao, R., Sun, D., Shi, Q., Bi, W. and Hong, M., 2003 c, A novel Sm–Co polymeric complex formed via metal-mediated oxidation–hydrolysis of orotic acid in a hydrothermal reaction, *Inorganic Chemistry Communications*, 6, 815–818.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Li, X., Shi, Q., Sun, D., Bi, W. and Cao, R., 2004, Synthesis and characterization of a series of lanthanide complexes constructed from orotic acid, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2747–2753.
- Lieberman, J., Kornberg, A. and Simms, E. S., 1955, Enzymatic synthesis of pyrimidine nucleotides. orotidine-5'-phosphate and uridine-5'-phosphate, *Journal of Biological Chemistry*, 215, 403–415.
- Lehninger, A. L., Nelson, D. L. and Cox, M. M., 1993, *Principles of biochemistry*, Worth Publishers, Inc., New York, 721.
- Lutz, M., 2001, Lithium orotate monohydrate, *Acta Crystallographica*, E57, m103-m105.
- Maistralis, G., Koutsodimou, A. and Katsaros, N., 2000, Transition metal orotic acid complexes, *Transition Metal Chemistry*, 25, 166–173.
- Mentzafos, D., Katsaros, N. and Terzis, A., 1987, Synthesis and structure of bis(orotato)dioxouranium(VI) pentahydrate, *Acta Crystallographica*, C43, 1905–1908
- Michalska, D., Hernik, K., Wysokiński, R., Morzyk-Ociepa, B. and Pietraszko, A., 2007, Copper(II)– π interaction in cis-[Cu(orotato)(NH₃)₂] and the crystal structure of [Cu(orotato)(H₂O)₄]·H₂O: X-ray, vibrational spectroscopy and density functional study, *Polyhedron*, 26, 4303–4313.
- Mutikainen, I., 1985, Polymeric metal-orotato complexes. The crystal and molecular structure of [(C₅H₂N₂O₄)Co(H₂O)(OH)(NH₃)_n] and [(C₅H₂N₂O₄)Ni(H₂O)₂(NH₃)_n] formed between Co(III) and Ni(II) and orotato-anion, *Finnish Chemical Letters*, 193–200.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Mutikainen, I., 1987, The crystal structure of triammine(oroato)zinc(II) monohydrate, *Inorganica Chimica Acta*, 136, 155–158.
- Mutikainen, I., Hämäläinen, R., Klinga, M., Orama O. and Turpeinen, U., 1996, Triclinic form of tetraaqua(oroato-N,O)magnesium(II) hydrate at 153K, *Acta Crystallographica*, C52, 2480–2482.
- Mutikainen, I., Hämäläinen, R., Klinga, M. and Turpeinen, U., 1997, Crystal structure of tetraaqua(oroato) magnesium (II) hydrate (1/2.5), $[\text{Mg}(\text{C}_5\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2.5 \text{H}_2\text{O}$, *Zeitschrift für Kristallographie*, 212, 65–66.
- Mutikainen I. and Lumme P., 1980, The structure of diammine(oroato)copper(II), *Acta Crystallographica*, B36, 2233–2237.
- Nakamoto, K., 1997, Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds, fifth ed., Wiley Interscience, New York, pp. 59–62.
- Nepveu, F., Gaultier, N., Korber, N., Jaud, J. and Castan, P., 1995, New polynuclear manganese(II) complexes with orotic acid and some of its derivatives: crystal structures, spectroscopic and magnetic studies, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 4005–4013.
- Ölmez, H., İçbudak, H., Yeşilel, O. Z., Arıcı, C. and Ulku, D., 2004, Synthesis, spectroscopy, thermal behaviour and molecular structure of orototriethanolaminecopper(II) monohydrate, *Zeitschrift für Kristallographie*, 219, 300–304.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Plater, M. J., Foreman, M. R. S. J., Skakle, J. M. S. and Howie, R. A., 2002, Hydrothermal crystallisation of metal (II) orotates (M=nickel, cobalt, manganese or zinc). Effect of 2,2-bipyridyl, 2,2-dipyridyl amine, 1-methyl-3-(2-pyridyl)pyrazole, phenanthroline and 2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline upon structure, *Inorganica Chimica Acta*, 332, 135–145.
- Raptopoulou, C. P., Tangoulis, V. and Psycharis, V., 2000, Synthesis and structural, spectroscopic, and magnetic characterization of $(\text{NH}_4)[\text{Fe}_3(\mu_3\text{-OH})(\text{H}_2\text{L})_3(\text{HL})_3]$ (H_3L = orotic acid) presenting two novel metal-binding modes of the orotate ligand: the case of a spin-frustrated system, *Inorganic Chemistry*, 39, 4452–4459.
- Sabat, M., Zglinska, D. and Jezowska-Trzebiatowska, B., 1980, Tetraaquaorotatonickel(II) monohydrate, *Acta Crystallographica*, B36, 1187–1188.
- Şahin, O., Büyükgüngör, O., Köse, D. A., Zümreoğlu-Karan, B. and Necefoglu, H., 2006, *catena*-Poly[[[triaquacobalt(II)]- μ -2,6-dioxo-1,2,3,6 tetrahydropyrimidine 4-carboxylato(2-)] 1.72-hydrate], *Acta Crystallographica*, C62, m513–m515.
- Sheldrick, G.M., 1997 a, SHELXL-97. Program for the refinement of crystal structures, University of Göttingen, Germany.
- Sheldrick, G.M., 1997 b, SHELXL-97 and SHELXLS97, University of Göttingen, Germany.
- Solin, T., Matsumoto, K. and Fuwa, K., 1981, The Crystal Structure of *cis*-Diammine(orotinato)platinum(II), *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 54, 3731–3734.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Soylu, M. S., Yeşilel, O. Z., Karabulut, B. and Büyükgüngör, O., 2009, Syntheses, spectral, thermal and structural characterization of dinuclear and polynuclear copper(II) orotate complexes, $[\text{Cu}_2(\text{HOr})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ and $[\text{Cu}(\mu\text{-HOr})(\text{ba})_2]_n$, *Polyhedron*, 28, 2487–2493.
- Sridhar, B. and Ravikumar, K., 2007, Tetraaqua(2,6-dioxo-1,2,3,6-tetrahydropyrimidine-4-carboxylato- $\kappa^2\text{N}^3, \text{O}$)cobalt(II) 2.5-hydrate, *Acta Crystallographica*, E63, m2887–m2888.
- Sun, D., Cao, R., Liang, Y. and Hong, M., 2001, A novel lanthanide–transition metal complex constructed by orotic acid, *Chemistry Letters*, 30, 878.
- Sun, D., Cao, R., Liang, Y., Hong, M., Zhao, Y. and Weng, J., 2002, Solvothermal syntheses and characterizations of two isomorphous one-dimensional chain complexes constructed by orotic acid, *Australian Journal of Chemistry*, 55, 681–683.
- Sutton, D., 1968, *Electronic spectra of transition metal complexes*, First Edition, McGraw-Hill, London, 208.
- Tucci, E. R., Doody, E. and Li, N. C., 1961, Acid dissociation constants and complex formation constants of several pyrimidine derivatives, *Journal of Physical Chemistry*, 65, 1570–1574.
- Wu, A. Q., Zheng, F. K., Liu, X., Guo, G. C., Cai, L. Z., Dong, Z. C., Takano, Y. and Huang, J. S., 2006, A novel bi-layered samarium complex with an unprecedented coordination mode of orotic acid $[\text{Sm}_2(\text{HL})_2(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})_2]_n \cdot 2.5n\text{H}_2\text{O}$ (H_3L = orotic acid, ox^{2-} = oxalate $^{2-}$): Synthesis, crystal structure and physical properties, *Inorganic Chemistry Communications*, 9, 347–350.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Wu, R., Huo, Y., Li, J. and Zheng, Z., 2008 a, Diaqua(2,6-dioxo-1,2,3,6-tetrahydropyrimidin-3-ide-4-carboxylato- κ^2 N3,O4)(1,10-phenanthroline- κ^2 N,N') manganese(II), Acta Crystallographica, E64, m500–m501.
- Wu, R., Li, J., Zheng, Z. and Duan, W., 2008 b, [2,6-Dioxo-1,2,3,6-tetrahydropyrimidine-4-carboxylato(2)]bis(pyrazino[2,3-f][1,10]phenanthroline)cobalt(II) dihydrate, Acta Crystallographica, E64, m100.
- Xing, L., Rong, C., Dao-Feng, S. and Mao-Chun, H., 2002, Synthesis and Crystal Structure of $[\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_4)(2, 2'\text{-bipy})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Chinese Journal of Structural Chemistry, 21, 374–377.
- Xu, X. L., James, S. L., Mingos, D. M. P., White, A. J. P. and Williams, D. J., 2000, Platinum(II) phosphine and orotate complexes with aminopyridine co-ligands, and their molecular recognition via hydrogen bonding, Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions, 3783–3790.
- Yanqiu, L., Yanling, J., Xia, L., Tingting, Z., Chunyan, W. and Jingbo, Y., 2007, Hydrothermal synthesis and crystal structure of lanthanum orotate supermolecule with a honeycomb structure constructed from mononuclear molecules via hydrogen bonds, Journal of Rare Earths, 25, 770–774.
- Yeşilel, O. Z., Tezcan, F., Ölmez, H., Paşaoğlu, H. and Büyükgüngör, O., 2005 a, Synthesis, crystal structure and spectrothermal analysis of *mer*-Triaquanicotinamide-orotato cobalt(II) trihydrate, Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 631, 2497–2500.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Yeşilel, O. Z., Ölmez, H., Uçar, I., Bulut, A. and Kazak, C., 2005 b, Synthesis, spectrothermal behaviour and molecular structure of Aquaorotatotriethanolaminenickel(II) monohydrate, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 631, 3100–3103.
- Yeşilel, O. Z., Ölmez, H., İçbudak, H. and Büyükgüngör, O., 2005 c, Synthesis, crystal structure and thermal properties of copper(II) orotato complex with 2,2' –bipyridine, *Zeitschrift für Naturforschung*, 60b, 1138–1142
- Yeşilel, O. Z., Soylu, M. S., Ölmez, H. and Büyükgüngör, O., 2006, Synthesis and spectrothermal studies of vitamin B13 complexes of cobalt(II) and nickel(II) with 4-methylimidazole: Crystal structure of $[\text{Ni}(\text{HOr})(\text{H}_2\text{O})(4\text{-Meim})_3]_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, *Polyhedron*, 25, 2985–2992.
- Yeşilel, O. Z., Kaştaş, G. and Büyükgüngör, O., 2007 a, The novel polymeric potassium complex with a new coordination mode of orotic acid $[\text{K}(\mu_5\text{-H}_2\text{Or})(\mu\text{-H}_2\text{O})]_n$: Synthesis and structural characterization, *Inorganic Chemistry Communications*, 10, 936–939.
- Yeşilel, O. Z. and Büyükgüngör, O., 2007 b, The novel monomeric bis(orotate-N,O) supramolecular complex of manganese(II): Synthesis, spectrothermal properties and crystal structures of $(\text{enH}_2)[\text{Mn}(\text{HOr})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$, *Solid State Sciences*, 9, 485–490.
- Yeşilel, O. Z., Ölmez, H. and Arıcı, C., 2007 c, *mer*-Diaquabis(1H-imidazole- κ -N3)[orotato(2-)] cobalt(II), *Acta Crystallographica*, C63, m240–m242.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Yeşilel, O. Z., Akdağ, K., Paşaoğlu, H. and Büyükgüngör, O., 2007 d, Synthesis and spectral, thermal and structural characterization of a vitamin B13 complex of nickel(II) with 2-aminothiazole, *mer*-[Ni(HOr)(H₂O)₂(ata)₂], Zeitschrift für Naturforschung, 62b, 818–822.
- Yeşilel, O. Z. and Şahin, E., 2007 e, Vitamin B13 complexes of nickel(II) and copper(II) with ethanolamine: syntheses, crystal structures, spectroscopic and thermal studies, Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 633, 1087–1093.
- Yeşilel, O. Z., Ölmez, H. and Arıcı, C., 2007 f, The first bis(oroato-*N,O*) cadmium complex with monodentate protonated ethylenediamine ligands: Synthesis, spectrothermal properties of a cadmium(II)-oroato complex with ethylenediamine – Crystal structure of *trans*-[Cd(HOr)₂(enH)₂] · 2H₂O and *cis*-[Cd(H₂O)₂(phen)₂](H₂Or)₂ · 2H₂O, Polyhedron, 26, 3669–3674.
- Yeşilel, O. Z., Paşaoğlu, H., Akdağ, K. and Büyükgüngör, O., 2007 g, Synthesis, spectral, thermal and structural characterization of mer-triaquaoroatoquinoxaline cadmium(II) dihydrate, Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 633, 1731–1734.
- Yeşilel, O. Z., Dege, N., Darcan, C. and Büyükgüngör, O., 2007 h, Synthesis, crystal structure, spectral and thermal characterization, and antimicrobial activity of [Cu(HOr)(aepy)(H₂O)] · H₂O (aepy = 2-aminoethylpyridine, HOr²⁻ = orotate), Zeitschrift für Naturforschung, 62b, 1590–1594.
- Yeşilel, O. Z., Paşaoğlu, H., Akdağ, K., and Büyükgüngör, O., 2007 i, The first bis(oroato-*N,O*) complex: Synthesis, crystal structure, spectroscopic and thermal characterization of (chaH)₂[Cu(HOr-*N,O*)₂(cha)] · 2H₂O (cha = cyclohexylamine and HOr = orotate(2-)), Polyhedron, 26, 2761–2766.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Yeşilel, O. Z., Ölmez, H. and Arıcı, C., 2007 j, Orotic acid complexes of Co(II), Ni(II), Zn(II) And Cd(II) with imidazole, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 89, 555–559.
- Yeşilel, O. Z., Mutlu, A., Öğretir, C. and Büyükgüngör, O., 2008, The first dinuclear orotate complex: syntheses, spectral, thermal and structural characterization of supramolecular orotate complexes of nickel(II) and copper(II) with 2-hydroxyethylpyridine, Journal of Molecular Structure, 889, 415–421.
- Yeşilel, O. Z., Erer, H., Dege, N. and Büyükgüngör, O., 2009 a, Syntheses, spectra, thermal studies and crystal structures of vitamin B13 complexes of nickel(II) with *N,N,N',N'* tetramethylethylenediamine and 2,2-dimethylpropane-1,3-diamine, Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 635, 577–581.
- Yeşilel, O. Z., Erer, H., Mutlu, A. and Büyükgüngör, O., 2009 b, Coordination polymers of Mn(II) and Cu(II) orotate with 2-methylimidazole and *N,N,N',N'*-tetramethylethylenediamine ligands: Syntheses, spectroscopic and thermal analyses and crystal structures of $\text{mer-}[\text{Mn}(\mu\text{-HOr})(\text{H}_2\text{O})(2\text{-meim})_2]_n$ and thermochromic $\{[\text{Cu}(\mu\text{-HOr})(\text{tmen})] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}\}_n$ complexes, Polyhedron, 28, 150–156.
- Yin, H. and Liu, S. X., 2009, A lead(II)-orotate coordination polymer with a new coordination mode: Synthesis, structure and luminescent property, Inorganic Chemistry Communications, 12, 187–190.