



**BAZI METAL İYONLARI İLE KARIŞIK LİGANTLI
OROTAT KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU**

**2024
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA**

Hussein Ali Khalaf ALKHUDHIR

**Tez Danışmanı
Dr. Öğr. Üyesi Figen ARSLAN BİÇER**

**BAZI METAL İYONLARI İLE KARIŞIK LİGANTLI OROTAT
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

Hussein Ali Khalaf ALKHUDHIR

**Tez Danışmanı
Dr. Öğr. Üyesi Figen ARSLAN BİÇER**

**T.C.
Karabük Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalında
Yüksek Lisans Tezi
Olarak Hazırlanmıştır**

**KARABÜK
Nisan 2024**

Hussein Ali Khalaf ALKHUDHIR tarafından hazırlanan “BAZI METAL İYONLARI İLE KARIŞIK LİGANTLI OROTAT KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU” başlıklı bu tezin Yüksek Lisans Tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Dr. Öğr. Üyesi Figen ARSLAN BİÇER

Tez Danışmanı, Kimya Anabilim Dalı

Bu çalışma, jürimiz tarafından Oy Birliği ile Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir. 19/04/2024

Ünvanı, Adı SOYADI (Kurumu)

İmzası

Başkan : Prof. Dr. Okan Zafer YEŞİLEL (OGÜ)

Üye : Doç. Dr. Yasemin TÜMER (KBÜ)

Üye : Dr. Öğr. Üyesi Figen ARSLAN BİÇER (KBÜ)

KBÜ Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Yönetim Kurulu, bu tez ile, Yüksek Lisans derecesini onamıştır.

Doç. Dr. Zeynep ÖZCAN

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Müdürü

“Bu tezdeki tüm bilgilerin akademik kurallara ve etik ilkelere uygun olarak elde edildiğini ve sunulduğunu; ayrıca bu kuralların ve ilkelerin gerektirdiği şekilde, bu çalışmadan kaynaklanmayan bütün atıfları yaptığımı beyan ederim.”

Hussein Ali Khalaf ALKHUDHIR

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

BAZI METAL İYONLARI İLE KARIŞIK LIGANTLI OROTAT KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Hussein Ali Khalaf ALKHUDHIR

Karabük Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Tez Danışmanı:

Dr. Öğr. Üyesi Figen ARSLAN BİÇER

Nisan 2024, 70 sayfa

Bu çalışmada Mn(II), Co(II) ve Cu(II) geçiş metallerinin orotik asit (H₃Or) içeren karışık ligantlı 5 tane kompleksi sentezlendi. Bu komplekslerin yapıları, elementel analiz, IR ve UV-Gör. spektroskopisi ve X-ışınları tek kristal çalışmaları ile aydınlatıldı. İkincil ligant olarak verici atomu azot olan iki dişli pirazin, 1,2-bis(imidazol-1-il) benzen ve 1,3-bis(imidazol-1-il) benzen kullanıldı.

Sentezlenen [Co(μ₃-HOr)(μ-pz)_{0.5}(H₂O)]_n (**1**), [Cu₄(HOr)₄(μ-mbix)(μ-H₂O)(H₂O)]_n (**2**), [Co₂(HOr)₂(μ-mbix)₂(H₂O)₄].4H₂O (**3**), [Mn₂(HOr)₂(μ-obix)₂(H₂O)₄].2H₂O (**4**), [Co₂(HOr)₂(μ-obix)₂(H₂O)₄].2H₂O (**5**) komplekslerinde, dianyonik orotat ligantının iki farklı bağlanma modu sergilediği belirlendi. Dianyonik orotat, **1** kompleksinde halka azotu, karbonil oksijeni ve karboksil oksijeni (köprü) ile dört dişli köprü olarak, 2-5 komplekslerinde halka azotu ve karboksil oksijeni üzerinden iki dişli olarak metal

iyonlarına koordine olduğu belirlendi. **1** ve **2** komplekslerinin polimerik, **3-5** komplekslerinin dimerik olduğu görüldü. **1**, **3-5** komplekslerinde metal iyonlarının geometrisi bozulmuş oktahedral olduğu, **2** kompleksinde iki farklı çevreye sahip Cu(II) iyonu bulunduğu ve geometrilerinin karedüzlem ve karepiramit olduğu gözlemlendi.

Anahtar Sözcükler : Orotat kompleksleri, Koordinasyon polimerleri, Pirazin, 1,2-bis(imidazol-1-il)benzen, 1,3-bis(imidazol-1-il)benzen.

Bilim Kodu : 20103

ABSTRACT

Master Thesis

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF MIXED LIGANT OROTATE COMPLEXES WITH SOME METAL IONS

Hussein Ali Khalaf ALKHUDHIR

Karabük University
Institute of Graduate Programs
Department of Chemistry

Thesis Advisor:

Assist. Prof. Dr. Figen ARSLAN BİÇER

April 2024, 70 pages

In this study, five complexes of transition metals Mn(II), Co(II) and Cu(II) with mixed ligands containing orotic acid (H_3Or) were synthesized. The structures of these complexes were determined by elemental analysis, IR and UV-Vis. It was elucidated by spectroscopy and X-ray single crystal studies. As secondary ligands, bidentate pyrazines with nitrogen as donor atoms, 1,2-bis(imidazol-1-yl) benzene and 1,3-bis(imidazol-1-yl) benzene were used.

In the synthesized $[Co(\mu_3-HOr)(\mu-pz)_{0.5}(H_2O)]_n$ (**1**), $[Cu_4(HOr)_4(\mu-mbix)(\mu-H_2O)(H_2O)]_n$ (**2**), $[Co_2(HOr)_2(\mu-mbix)_2(H_2O)_4] \cdot 4H_2O$ (**3**), $[Mn_2(HOr)_2(\mu-obix)_2(H_2O)_4] \cdot 2H_2O$ (**4**), $[Co_2(HOr)_2(\mu-obix)_2(H_2O)_4] \cdot 2H_2O$ (**5**) it was determined that the dianionic orotate ligand exhibited two different binding modes in the complexes. Dianionic orotate is formed as a four-dentate bridge with ring nitrogen, carbonyl oxygen and carboxyl oxygen (bridge) in the **1** complex, it has been determined that it

coordinates to metal ions in a bidentate manner via the ring nitrogen and carboxyl oxygen in **2-5** complexes. It was also observed that complexes **1** and **2** were polymeric, and complexes **3-5** were dimeric. It was observed that in complexes **1, 3-5**, the metal ions were octahedral with distorted geometry, while in complex **2** there were Cu(II) ions with two different environments and their geometries were square plane and square pyramid.

Key Word : Orotate complexes, coordination polymers, pyrazine, 1,2-bis(imidazol-1-yl)benzene, 1,3-bis(imidazol-1-yl)benzene.

Science Code : 20103

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasının planlanmasında, araştırılmasında, yürütülmesinde ve oluşumunda ilgi ve desteğini esirgemeyen, bilgi, fikir ve tecrübesi ile bana yön veren danışmanım Sayın Dr. Öğr. Üyesi Figen ARSLAN BİÇER'e teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalarım sürecinde deneyimleri, laboratuvar imkanları ile desteğini esirgemeyen, Tez Jürisi olarak tezimin geliştirilmesi ve yazımında da katkıda bulunan Sayın Prof. Dr. Okan Zafer YEŞİLEL'e çok teşekkür ederim. Ayrıca kristallerin X-ışınları tek kristal yöntemi ile yapılarının aydınlatılmasında katkıda bulunan Sayın Doç. Dr. Mürsel ARICI'ya ve katı UV-Gör. spektrumları ve toz X-ışını verilerinin düzenlenmesinde katkıda bulunan Ferihan TATAŞ ÇOŞKUN'a teşekkür ederim.

Laboratuvar çalışmalarım sırasında bilgi ve tecrübelerini paylaşan Sayın Doç. Dr. Yasemin TÜMER'e ve destekleri için arkadaşım Ahmet KARİM'e teşekkür ediyorum. Ders aşamasında değerli bilgilerini benimle paylaşan tüm hocalarıma ve destekleriyle yanımda olan tüm arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Tüm hayatımda bana destek olan ve bu günlere gelmemi sağlayan babam Ali HALAF'a, anneme, halalarım, eşime, çocuklarıma, Hton ve Hamam'a ve tüm emeği geçenlere sonsuz teşekkür ve şükranlarımı sunuyorum. Benim için büyük emek veren, hayatım boyunca desteklerini esirgemeyen, akademik kariyerim boyunca beni hiçbir zaman yalnız bırakmayan aile bireylerime teşekkür ediyorum.

Bu çalışmayı KBÜBAP-23-YL-103 proje numarası ile desteklediği için Karabük Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Projeleri Koordinatörlüğü'ne teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
KABUL.....	ii
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	vi
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xii
ÇİZELGELER LİSTESİ	xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xv
BÖLÜM 1	1
GİRİŞ VE AMAÇ	1
1.1. GİRİŞ.....	1
1.2. OROTİK ASİT (6-URASİLİK ASİT, L,2,3,6-TETRAHİDRO-2,6-Dİ-OXO-4- PİRİMİDİN KARBOKSİLİK ASİT, B13 VİTAMİNİ).....	5
1.2.1. Orotik Asitin Bağlanma Modları	6
1.2.2. Orotik Asitin Biyolojik Önemi	9
1.3. AMAÇ	10
BÖLÜM 2	11
LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	11
2.1. LİTERATÜRDE OROTİK ASİT KOMPLEKSLERİ.....	11
2.1.1. Monoanyonik Oratat Kompleksleri	11
2.1.1.1. Tek Dişli Monoanyonik Oratat Kompleksleri	11
2.1.1.2. İki Dişli Monoanyonik Oratat Kompleksleri.....	12
2.1.1.3. Üç ve Daha Fazla Dişli Monoanyonik Oratat Kompleksleri.....	13
2.1.1.4. Tamamlayıcı Monoanyonik Oratat Kompleksleri	14
2.1.2. Dianyonik Oratat Kompleksleri.....	14
2.1.2.1. Tek Dişli Dianyonik Oratat Kompleksleri.....	14
2.1.2.2. İki Dişli Dianyonik Oratat Kompleksleri	15

	<u>Sayfa</u>
2.1.2.3. Üç Dişli Dianyonik Orotat Kompleksleri	16
2.1.2.4. Dört Dişli Dianyonik Orotat Kompleksleri.....	16
2.1.2.5. Beş Dişli Dianyonik Orotat Kompleksleri.....	17
2.1.2.6. Altı ve Yedi Dişli Dianyonik Orotat Kompleksleri	18
2.2. N-VERİCİ NÖTRAL LİGANTLAR	18
2.2.1. Pirazin (Pz)	19
2.2.2. 1,2-/1,3-Bis((imidazol-1-il)metil)benzen (o-bix, m-bix).....	20
BÖLÜM 3	22
MATERYALLER VE METOT	22
3.1. MATERYAL.....	22
3.2. METOT	22
3.3. KULLANILAN LİGANTLAR	23
3.4. SENTEZ	24
3.4.1. Ligant Sentezi	24
3.4.2. Komplekslerin Sentezi.....	24
3.4.2.1. [Co(μ_3 -HOr)(μ -pz) _{0.5} (H ₂ O)] _n (1) Kompleksinin Sentezi	24
3.4.2.2. [Cu ₄ (HOr) ₄ (μ -mbix)(μ -H ₂ O)(H ₂ O)] _n (2) Kompleksinin Sentezi	24
3.4.2.3. [Co ₂ (HOr) ₂ (μ -mbix) ₄ (H ₂ O) ₄] (3) kompleksinin sentezi	25
3.4.2.4. [M ₂ (HOr) ₂ (μ -obix) ₄ (H ₂ O) ₄]·2H ₂ O M = Mn (4), Co (5).....	25
BÖLÜM 4	26
DENEYSEL ÇALIŞMALAR	26
4.1. ELEMENTEL ANALİZ.....	26
4.2. IR SPEKTROSKOPİSİ ÇALIŞMALARI.....	27
4.3. UV-GÖR. ÇALIŞMALARI	33
4.4. X-IŞINLARI TOZ DİFRAKSİYON ÇALIŞMALARI (PXRD) ÇALIŞMALARI.....	37
4.5. X-IŞINI TEK KRİSTAL ÇALIŞMALARI.....	40
4.5.1. [Co(μ_3 -HOr)(μ -pz) _{0.5} (H ₂ O)] _n (1)	41
4.5.2. [Cu ₄ (HOr) ₄ (μ -mbix) ₂ (μ -H ₂ O) ₂ (H ₂ O) ₂] _n (2).....	45
4.5.3. [Co ₂ (HOr) ₂ (μ -mbix) ₂ (H ₂ O) ₄]·4H ₂ O (3)	47
4.5.4. [Mn ₂ (HOr) ₂ (μ -obix) ₂ (H ₂ O) ₄]·2H ₂ O (4)	50
4.5.5. [Co ₂ (HOr) ₂ (μ -obix) ₂ (H ₂ O) ₄]·2H ₂ O (5).....	52

	<u>Sayfa</u>
BÖLÜM 5	55
SONUÇ VE ÖNERİLER	55
5.1. SONUÇLAR	55
5.2. ÖNERİLER	56
KAYNAKLAR	57
ÖZGEÇMİŞ	70

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 1.1.	Koordinasyon bileşiği.	1
Şekil 1.2.	Koordinasyon polimerleri	3
Şekil 1.3.	Orotik asitin (H ₃ Or) yapısı.....	5
Şekil 2.1.	(a) [Co(H ₂ Or) ₂ (H ₂ O) ₄] ve (b) [La(H ₂ Or) ₂ (H ₂ Or)(H ₂ O) ₆] komplekslerinin yapısı.	12
Şekil 2.2.	[NH ₄][Fe ₃ (μ ₃ -OH)(H ₂ Or) ₃ (HOR) ₃]·7,75H ₂ O kompleksinin yapısı.	13
Şekil 2.3.	{[La(H ₂ Or) ₂ (H ₂ Or)(H ₂ O) ₄]·H ₂ O} _n kompleksinin yapısı	14
Şekil 2.4.	Cis-[Cd(H ₂ O) ₂ (phen) ₂](H ₂ Or) ₂ ·2H ₂ O kompleksinin yapısı.....	14
Şekil 2.5.	[Pt(PEt ₃) ₂ (N-HL)(2,6-dap)].2,6-dap kompleksinin yapısı.	15
Şekil 2.6.	[Cu(HOr)(2NH ₃)(H ₂ O)]·H ₂ O kompleksinin yapısı.	15
Şekil 2.7.	[Ni(HOr)(H ₂ O) ₃] _n kompleksinin yapısı.....	16
Şekil 2.8.	[Zn ₂ (HOA)(μ ₂ -OH)(μ ₃ -OH)(H ₂ O)] _n kompleksinin yapısı.....	17
Şekil 2.9.	[(Cd(Hor)·2,5H ₂ O) ₂] _n kompleksinin yapısı.	17
Şekil 2.10.	[Sm ₂ (HL) ₂ (ox)(H ₂ O) ₂] _n ·2,5H ₂ O kompleksinin yapısı.	18
Şekil 2.11.	Pirazin yapısı ve bağlanma modları.	19
Şekil 2.12.	[Zn(pyzo)(tffa) ₂] _n kompleksinin yapısı.	19
Şekil 2.13.	(a) 1,2-Bis((imidazol-1-yl)metil)benzen (o-bix), (b) 1,3-Bis((imidazol-1-yl)metil)benzen (m-bix) ligantlarının yapısı ve bağlanma modları.	20
Şekil 2.14.	(a){[Co(μ-phsuc)(μ-mbix)]·H ₂ O} _n , ve (b){[Co(μ-phsuc)(μ-mbix)]H ₂ O} _n komplekslerinin 2D yapısı.	21
Şekil 4.1.	Orotik asit monohidratın IR spektrumu.	27
Şekil 4.2.	[Co(μ ₃ -HOR)(μ-pz) _{0.5} (H ₂ O)] _n (1) kompleksinin IR spektrumu.	29
Şekil 4.3.	[Cu ₄ (HOR) ₄ (μ-mbix)(μ-H ₂ O)(H ₂ O)] _n (2) kompleksinin IR spektrumu. ...	29
Şekil 4.4.	[Co ₂ (HOR) ₂ (μ-mbix) ₂ (H ₂ O) ₄]·4H ₂ O (3) kompleksinin IR spektrumu....	30
Şekil 4.5.	[Mn ₂ (HOR) ₂ (μ-obix) ₂ (H ₂ O) ₄]·2H ₂ O (4) kompleksinin IR spektrumu.....	30
Şekil 4.6.	[Co ₂ (HOR) ₂ (μ-obix) ₂ (H ₂ O) ₄]·2H ₂ O (5) kompleksinin IR spektrumu.....	31
Şekil 4.7.	[Co(μ ₃ -HOR)(μ-pz) _{0.5} (H ₂ O)] _n (1) kompleksinin UV-Gör. Spektrumu. ...	34
Şekil 4.8.	[Cu ₄ (HOR) ₄ (μ-mbix)(μ-H ₂ O)(H ₂ O)] _n (2) kompleksinin UV-Gör. Spektrumu.	35
Şekil 4.9.	[Co ₂ (HOR) ₂ (μ-mbix) ₂ (H ₂ O) ₄]·4H ₂ O (3) kompleksinin UV-Gör. Spektrumu.	35

Şekil 4.10. $[\text{Mn}_2(\text{HOr})_2(\mu\text{-obix})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (4) kompleksinin UV-Gör. Spektrumu.	36
Şekil 4.11. $[\text{Co}_2(\text{HOr})_2(\mu\text{-obix})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (5) kompleksinin UV-Gör. Spektrumu.	36
Şekil 4.12. $[\text{Co}(\mu_3\text{-HOr})(\mu\text{-pz})_{0.5}(\text{H}_2\text{O})]_n$ (1) kompleksine ait simüle edilen ve sentezlenen XRPD spektrumları.	37
Şekil 4.13. $[\text{Cu}_4(\text{HOr})_4(\mu\text{-mbix})_2(\mu\text{-H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (2) kompleksine ait simüle edilen ve sentezlenen XRPD spektrumları.	38
Şekil 4.14. $[\text{Co}_2(\text{HOr})_2(\mu\text{-mbix})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (3) kompleksine ait simüle edilen ve sentezlenen XRPD spektrumları.	38
Şekil 4.15. $[\text{Mn}_2(\text{HOr})_2(\mu\text{-obix})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (4) kompleksine ait simüle edilen ve sentezlenen XRPD spektrumları.	39
Şekil 4.16. $[\text{Co}_2(\text{HOr})_2(\mu\text{-obix})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (5) kompleksine ait simüle edilen ve sentezlenen XRPD spektrumları.	39
Şekil 4.17. (a) Kompleks 1'in kristal yapısı (b) Kompleks 1'in orotat ligantlarının oluşturduğu 1D yapısı (c) Kompleks 1'in 2D yapısı (d) Hidrojen bağı etkileşimleri ile kompleks 1'in 3D supramoleküler yapısı.	44
Şekil 4.18. (a) Kompleks 2'in kristal yapısı (b) Kompleks 2'nin 2D yapısı (c) Kompleks 2'nin N-H... π , π ... π ve hidrojen bağı etkileşimleri (d) Kompleks 2'nin 3D supramoleküler yapısı.	46
Şekil 4.19. (a) Kompleks 3'ün kristal yapısı (b) Kompleks 3'ün hidrojen bağı etkileşimleri ile 2D yapısı (c) Kompleks 3'ün 3D supramoleküler yapısı.	49
Şekil 4.20. (a) Kompleks 4'ün kristal yapısı (b) Kompleks 4'ün 2D yapısı (c) Kompleks 4'ün hidrojen bağı etkileşimleri ile 3D supramoleküler yapısı.	51
Şekil 4.21. (a) Kompleks 5'in kristal yapısı (b) Kompleks 5'in 2D yapısı (c) Kompleks 5'in hidrojen bağı etkileşimleri ile 3D supramoleküler yapısı.	54

ÇİZELGELER LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 1.1. Monoanyonik orotatın (H_2Or^-) bağlanma modları.....	7
Çizelge 1.2. Dianyonik Orotatın ($HOOr^{2-}$) bağlanma modları.	8
Çizelge 3.1. Kullanılan iyonik ve nötral ligantlar ve özellikleri.	23
Çizelge 4.1. Sentezlenen komplekslerin (1-5) molekül ağırlıkları, element analiz sonuçları ve renkleri görülmektedir.	26
Çizelge 4.2. Komplekslerin karakteristik IR titreşim değerleri	32
Çizelge 4.3. Komplekslerin elektronik geçişleri ve karşılık gelen λ_{maks} . Değerleri.	34
Çizelge 4.4. 1-3 komplekslerinin kristal verileri.....	40
Çizelge 4.5. 4-5 komplekslerinin kristal verileri.....	41
Çizelge 4.6. Kompleks 1 için seçilen bağ uzunlukları ve bağ açıları ($\text{Å}, ^\circ$).....	42
Çizelge 4.7. Kompleks 1 Hidrojen bağ geometrileri ($\text{Å}, ^\circ$).....	43
Çizelge 4.8. Kompleks 2 için seçilen bağ uzunlukları ve bağ açıları ($\text{Å}, ^\circ$).....	47
Çizelge 4.9. Kompleks 2'nin hidrojen bağ geometrileri($\text{Å}, ^\circ$).	47
Çizelge 4.10. Kompleks 3 için seçilen bağ uzunlukları ve bağ açıları ($\text{Å}, ^\circ$).....	48
Çizelge 4.11. Kompleks 3 Hidrojen bağ geometrileri($\text{Å}, ^\circ$).....	50
Çizelge 4.12. Kompleks 4 için seçilen bağ uzunlukları ve bağ açıları ($\text{Å}, ^\circ$).....	52
Çizelge 4.13. Kompleks 4 Hidrojen bağ geometrileri($\text{Å}, ^\circ$).....	52
Çizelge 4.14. Kompleks 5 için seçilen bağ uzunlukları ve bağ açıları ($\text{Å}, ^\circ$).....	53
Çizelge 4.15. Kompleks 5 Hidrojen bağ geometrileri($\text{Å}, ^\circ$).....	53

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

SİMGELER

$\pi \rightarrow \pi^*$: π Molekül orbitalinden π^* antibağ molekül orbitaline geçiş
$n \rightarrow \pi^*$: n Molekül orbitalinden π^* antibağ molekül orbitaline geçiş
ν	: Frekans
τ	: Trigonallik ölçüsü
Å	: Angström
%	: Yüzde
°	: Derece
n	: Tek elektron sayısı
M	: Metal
L	: Ligant
pH	: Hidrojen fonksiyonu
dk	: dakika
g	: gram
nm	: Nanometre
d	: Yoğunluk
°C	: Santigrat derece

KISALTMALAR

CP	: Koordinasyon polimeri
H ₃ Or	: Orotik asit
MA	: Molekül ağırlığı
KAT	: Kristal Alan Teorisi
MOT	: Moleküler Orbital Teorisi

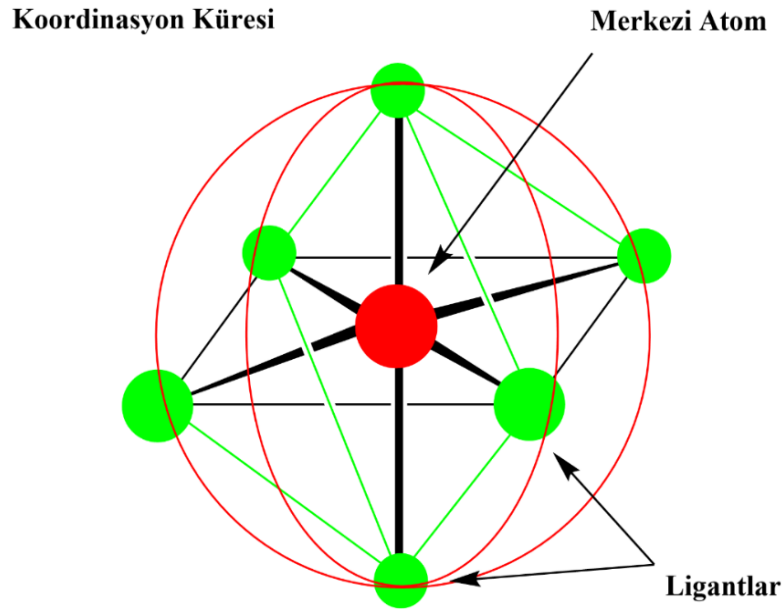
LAT	: Ligant Alan Teorisi
DBT	: Değerlik Bağ Teorisi
M→L	: Metalden liganta yük aktarımı
L→M	: Liganttan metale yük aktarımı
pz	: Pirazin
m-bix	: 1,3-bis(imidazol-1-il) benzene
o-bix	: 1,2-bis(imidazol-1-il) benzene
phen	: 1,10-fenantrolin
PEt ₃	: Trietilfosfin
2,6-dap	: 2,6-diaminopiridin
Ox	: oxalate
ttfa	: 2-tenoiltrifloroaseton
phsuc	: 2-fenil süksinik asit

BÖLÜM 1

GİRİŞ VE AMAÇ

1.1. GİRİŞ

Koordinasyon bileşikleri, üzerlerinde elektron çifti bulunduran ligantlar ile, bir Lewis asiti olarak, elektron çiftini kabul eden merkezi atomun meydana getirdiği bileşiklerdir (Şekil 1.). Merkezi atom genellikle, dolu ya da kısmen dolu d elektronlarına sahip bir geçiş elementidir. Ligantlar, en genel biçimi ile nötral ve iyonik ligantlar olarak sınıflandırılabilir. Ayrıca metal iyonuna bağlandığı donör atom sayısı (tek dişli, iki dişli, çok dişli vb.), boyutu, sahip olduğu substitüent grupları, esneklikliği vb. özellikleri ile farklı sınıflandırmalar yapılabilir [1].



Şekil 1.1. Koordinasyon bileşiği.

Bu bileşiklerinin sentezi ve karakterizasyonu uzun zamandır önemli ilgi alanlarından biri olmuştur. Koordinasyon bileşikleri üzerine ilk çalışmalar Danimarkalı kimyager

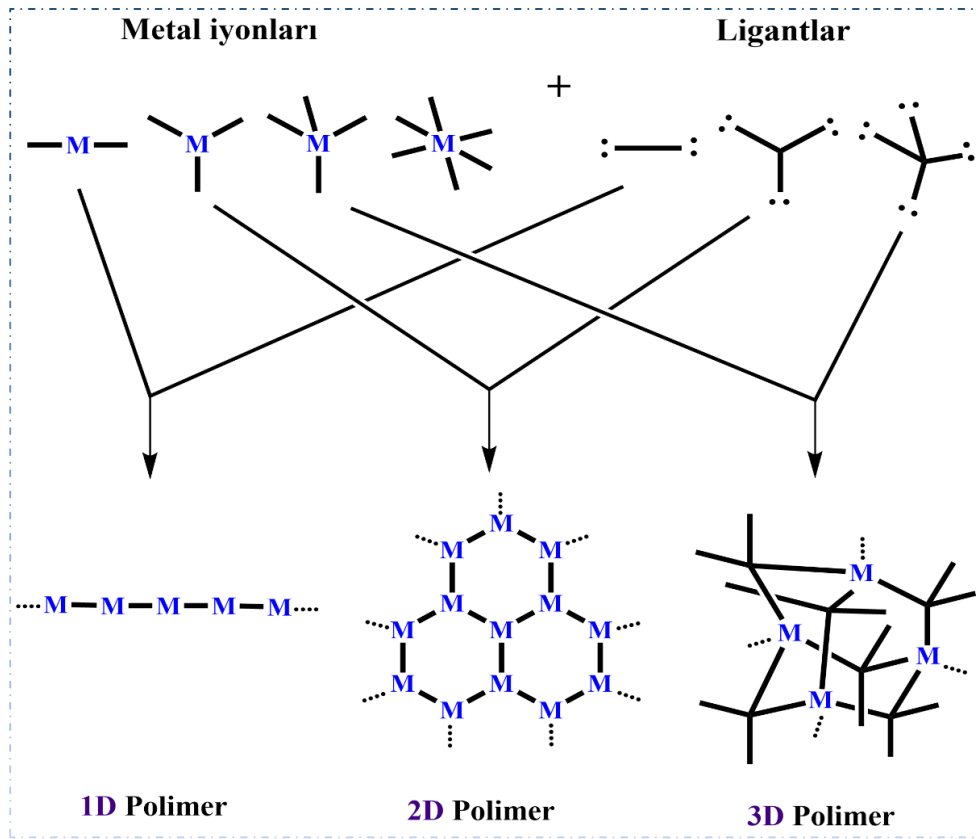
S. M. Jorgensen ve İsviçreli A. Werner tarafından gerçekleştirilmiş ve Werner bu çalışmaları ile Nobel ödülü kazanmıştır (1913). Koordinasyon bileşiklerinin yapılarını aydınlatmak için Değerlik Bağ Teorisi (L. Pauling, 1931) ve Kristal Alan Teorisi (H. Bethe, 1929; J. H. Van Vleck, 1932) yaklaşık aynı zamanlarda geliştirilmiştir. Kimyacıların 1950'lere kadar, komplekslerin geometrisi, manyetik özelliklerini merkez atomun melezleşmesi ile kısmen açıklayabilen DBT'yi tercih etmesi koordinasyon kimyasının gelişimini olumsuz etkilemiştir. Ancak bu tarihten itibaren , bileşiklerin spektroskopik ve manyetik özellikleri, renklilikleri, kararlılıkları gibi özelliklerini daha iyi bir şekilde açıklayan KAT'ın kullanılmaya başlanması koordinasyon kimyasının gelişim hızını arttırmıştır. İlerleyen zamanlarda, günümüzde de en çok kabul gören, KAT ile MOT'un birleştirilmiş hali olarak kabul edilebilen Ligant Alan Teorisi (LAT) tercih edilmiş, metal ile ligant arasındaki etkileşimin elektrostatik olduğunu kabul eden KAT ile açıklanamayan,

- Spektrokimyasal seri
- Metal-ligant arasındaki kovalent etkileşim
- Metal ile ligant arasındaki π etkileşimi
- $M \rightarrow L$ ve $L \rightarrow M$ yük aktarımı açıklanabilmiştir [2].

Koordinasyon bileşiklerinin iyi karakterize edilebilmesi ile, basit komplekslerden amaca uygun koordinasyon polimerlerinin sentezi ve karakterizasyonuna olan çalışmalarda, muazzam bir atış olmuştur [3]. Günümüzde, koordinasyon bileşiklerinin yapılarını aydınlatmak için IR, UV-Gör., X-ışınları, elementel analiz, termik analiz ve manyetik duyarlık gibi çeşitli teknikler kullanılmaktadır. IR spektroskopisi ile, fonksiyonel ve aktif gruplardan kaynaklanan titreşim frekansları belirlenir. Bu titreşimler, ligandın merkezi atoma bağlanıp bağlanmadığını, hangi atom üzerinden nasıl bağlandığının bilinmesinin yanı sıra, yapıda su ligandı ya da kristal su olup olmadığı belirlenebilir. UV-Gör. spektroskopisi ile metal ya da ligandtan kaynaklanan elektronik geçişler ve yük aktarımı belirlenebilir. Ayrıca bu elektronik geçişlere ilişkin λ_{max} değerleri ile metalin geometrisi ve Δ (KAYE) değerleri ile ilgili fikir sahibi olunabilir. X-ışını kırınımı ile koordinasyon bileşiğinde geometri, merkez atoma bağlanan ligantın donör atomu ve sayısı (KS), kompleksteki atomlara ilişkin bağ uzunlukları ve bağ açıları, moleküler arası etkileşimler, birim hücre türü ve birim

hücredeki molekül sayısı gibi krsital parametreleri de belirlenebilir. Elementel analiz ile bileşikteki, C, H ve N atomlarının kütlece % miktarı belirlenir. Termik analiz yöntemleri ile (TG, DTG, DTA) ile bileşikte aqua ligantı ve/ve ya kristal su bulunup bulunmadığı ve miktarı, kompleksin termik bozunma basamakları, bu basamaklara ilişkin kinetik veriler, termik kararlılık gibi özelliklerinin yanısıra, erime noktası gibi fiziksel özellikleri de belirlebilir. Manyetik duyarlık ölçümleri ile, merkez atomun manyetik alandan etkilenmesi, tek elektron sayısı ve buna bağlı olarak geometrinin desteklenmesi sağlanabilir [4-6].

Koordinasyon polimerleri, bir metal iyonu ile organik köprü ligantlardan oluşan birimin, Şekil 1.2’de görüldüğü gibi bir (1D), iki (2D) ya da üç boyutlu (3D) olarak birbirini tekrar etmesiyle oluşan bileşikler olarak tanımlanabilir [7].



Şekil 1.2. Koordinasyon polimerleri [8].

Koordinasyon polimerlerinin; sahip oldukları fiziksel ve kimyasal özellikleri; bunlara ilaveten MOF’ların sahip oldukları geniş yüzey alanı ve gözenek hacmi, esnek kafes

yapısı ve manyetik özellikleri sayesinde [9] , Bu bileşiklerin gaz depolama ve ayırma [10][11], kontrollü ilaçların salınması ve medikal uygulamalar [12][13], katalizde [14], algılamada [15][16], ve endüstriyel uygulamalarda kullanılması gibi birçok alanda kullanılmasına olanak sağlar. kirleticileri ayırıyor ve beyaz ışık yayıyor. Doğrusal olmayan optik ve benzeri birçok alanda kullanılmasına izin vermektedir [17]. Literatürde koordinasyon polimerinin sentezi ve karakterizasyonu üzerine yayımlanan çok sayıda çalışma bulunması, koordinasyon kimyacılarına istenilen uygulama alanlarına sahip yeni bileşiklerin tasarımı için uygun stratejiler oluşturma şansı vermektedir. Potansiyel uygulama alanına sahip yeni bir koordinasyon bileşiği sentezlenirken gözenek boyutu, şekli, boyutları ve yüzey işlevselliği gibi tasarlanabilen özelliklerine odaklanmak gerekir. Hiç kuşkusuz metal iyonu ve organik ligantların seçimi, tasarımda hayati öneme sahiptir. Örneğin metal iyonu seçimi ile koordinasyon sayısı, geometri, koordinasyon çevresi, oksidasyon basamağı, elektronik özellikleri ve bunlara bağlı olarak sentezlenecek bileşiğin yapısı, çeşitliliği ve olası uygulama alanları için tercih yapılır. Tasarımda kullanılacak organik köprü ligantın seçimi, donör atomun cinsi, sayısı ve konumu, ligantın esnek ya da rigid yapıda olması, çifte bağ ve/ veya substituent grubun eklenmesi/çıkartılması, boyutu, geometrisi, sahip olduğu elektronik, kiralite vb kimyasal özellikleri nedeni ile yine nihai ürün üzerinde etkili olmaktadır [8].

Tüm faktörler düşünülerek hazırlanmış iyi bir tasarımın bile gerçekleşmesi zor olabilmektedir. Çünkü seçilen organik ligant üzerinde yapılan herhangi bir değişiklik, sözcülemi sadece bir substituent grubun eklenmesi; ligand boyutu, geometrisi, donör atom sayısı, esnekliği gibi birkaç faktörün aynı anda değişmesi anlamına gelebilmektedir. Bununla birlikte, tüm sentetik çalışmalarda olduğu gibi, burada da; sentez yöntemi, çözelti pH'ı, metal-ligand oranı, reaksiyon sıcaklığı ve süresi, çözücü(ler) gibi birçok fiziksel faktörün de etkili olduğu göz önüne alınması gerekir. Tüm bunlara ek olarak organik ligantlar, sıcaklık, basınç, konuk moleküller, vb dış uyaranlardan etkilenebilir. Bu da CP'lerin yapı dönüşümünü ve dinamik davranışlarını tetikleyebilir [18].

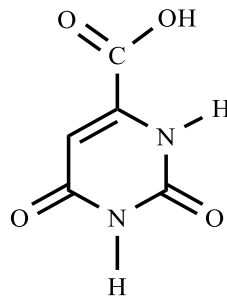
Koordinasyon bileşiklerinin sentezinde sıklıkla karboksilik asit ligantları tercih edilmiştir. Halkalı karboksilik asitler, -COOH grubundaki iki oksijen atomunun

yanısıra, halkada bulunan diğerk substitüent gruplarda (pirazin, pirimidin, imidazol vb.) bulunan N atomları ile de çeşitli koordinasyon modları ile metale koordine olarak, farklı yapı ve özelliklere sahip koordinasyon bileşikleri oluşturabilmektedir. Heterojen bir yapısal formüle sahip olan siklik bileşiklerden biri olan orotik asit kompleksleri, farklı bağlanma modları ile çeşitli yapısal özelliklerinin yanı sıra, biyolojik açıdan da ilgi çekmektedir.

Organik köprü ligantlar aracılığıyla kafes yapısına sahip iki ve üç boyutlu koordinasyon polimerleri aynı zamanda (MOF) bileşikleri olarak da adlandırılmaktadır.

1.2. OROTİK ASİT (6-URASİLİK ASİT, L,2,3,6-TETRAHİDRO-2,6-Dİ-OXO-4-PİRİMİDİN KARBOKSİLİK ASİT, B13 VİTAMİNİ)

Koordinasyon bileşiklerinin sentezinde sıklıkla karboksilik asit ligantları tercih edilir. Halkalı karboksilik asitler sınıfında değerlendirilen orotik asit, -COOH grubundaki iki oksijen atomunun yanı sıra, halkada bulunan pirimidin-N atomları yoluyla da metale koordine olarak, farklı yapı ve özelliklere sahip koordinasyon bileşikleri oluşturabilmektedir. Heterojen bir yapısal formüle sahip olan siklik bileşiklerden biri olan orotik asit (Şekil 1.3), farklı bağlanma modları ile çeşitli yapısal özelliklerinin yanı sıra, biyolojik açıdan da ilgi çekmektedir. Asitin birçok farklı bölgeden koordine olmasına yol açan ana nedenler, reaksiyonda kullanılan kimyasal element, çözücünün doğası ve ortamın pH'ıdır [19]. Orotik asit, kullanılan birçok kimyasal çözücüde (DMSO, DMF, THF, metanol, su, n-propanol, izopropanol, n-butanol, etanol, aseton, metil asetat, etil asetat) geniş bir çözünme kabiliyetine sahiptir [20].



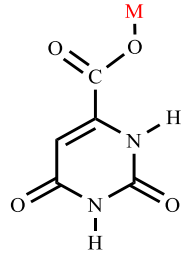
Şekil 1.3. Orotik asitin (H₃Or) yapısı.

1.2.1. Orotik Asitin Bağlanma Modları

Orotik asit (H_3Or); pirimidin-N atomları, karboksil grubundaki iki O atomu ve karbonil grubundaki iki O atomu aracılığıyla merkez atoma çok farklı şekillerde koordine olabilmektir (Çizelge 1.1). Orotik asit anyonlarının, (H_2Or^- , $\text{HO}r^{2-}$), tek dişliden çok dişliye, köprü yapıda davranmasına, bağlanma modlarının çeşitliliği atomlar arasındaki bağın türüne bağlı olarak artmaktadır. Orotik asit, elementlerle, özellikle de geçiş elementleriyle koordinasyon sürecinde birçok farklı bağlanma moduna sahiptir. Bu modlar ile orotik asit, tek dişli/çok dişli ve/veya köprü ligant olarak davranarak, oldukça farklı yapısal özelliklere sahip koordinasyon bileşikleri oluşturmaktadır. Orotik asit, pirimidin-N atomları, karboksil-O atomları ve karbonil-O atomları aracılığı ile metale koordine olabilmektedir [21-23]. Orotik asit ve anyonlarının (mono-, di-, tri-anyonik orotate) bağlanma modlarını karışımın konsantrasyon oranı ve ortamın pH'ı önemli oranda etkilemektedir. Örneğin, pH değeri pH = 3-9 arasında monoanyonik orotat, pH değeri > 9 olduğunda dianyonik orotat oluşur [24].

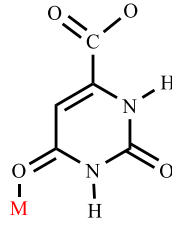
Orotik asit merkez atomuna bağlanarak birbirinden farklı 24 koordinasyon modu oluşturabilir (Çizelge 1.1-1.2.).

Çizelge 1.1. Monoanyonik orotatin (H_2Or^-) bağlanma modları.



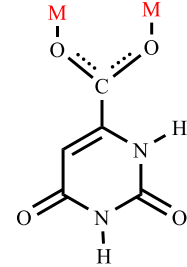
Monoanyonik tek dişli-a (M1a)

[35-39]



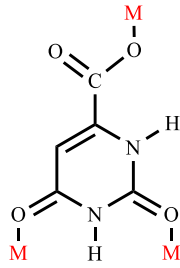
Monoanyonik tek dişli-b (M1b)

[40]



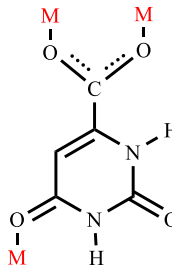
Monoanyonik İki dişli (M2)

[41]



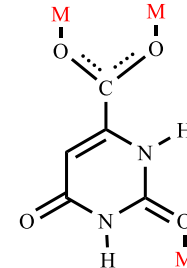
Monoanyonik Üç dişli-a (M3a)

[43]



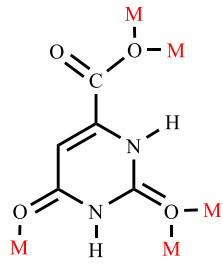
Monoanyonik Üç dişli-b (M3b)

[42]



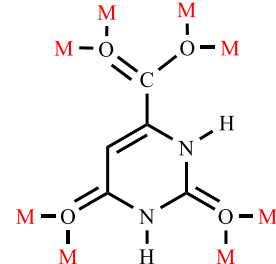
Monoanyonik Üç dişli-c (M3c)

[40]



Monoanyonik beş dişli (M5)

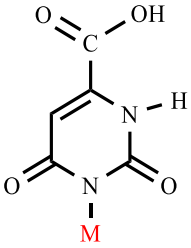
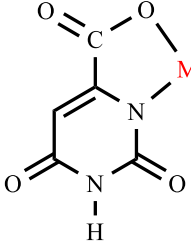
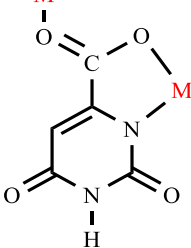
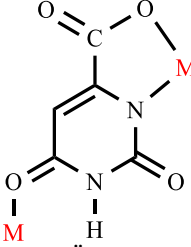
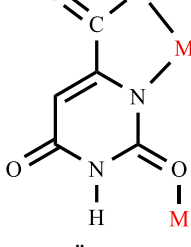
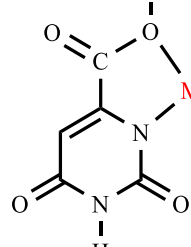
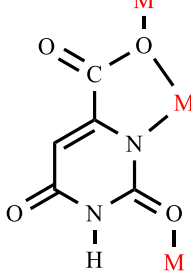
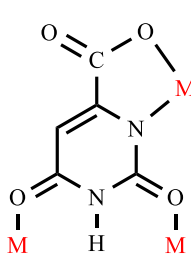
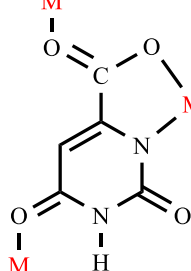
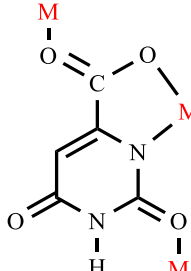
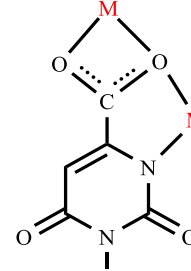
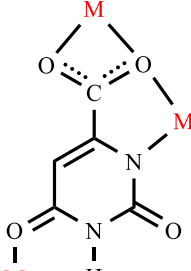
[44]



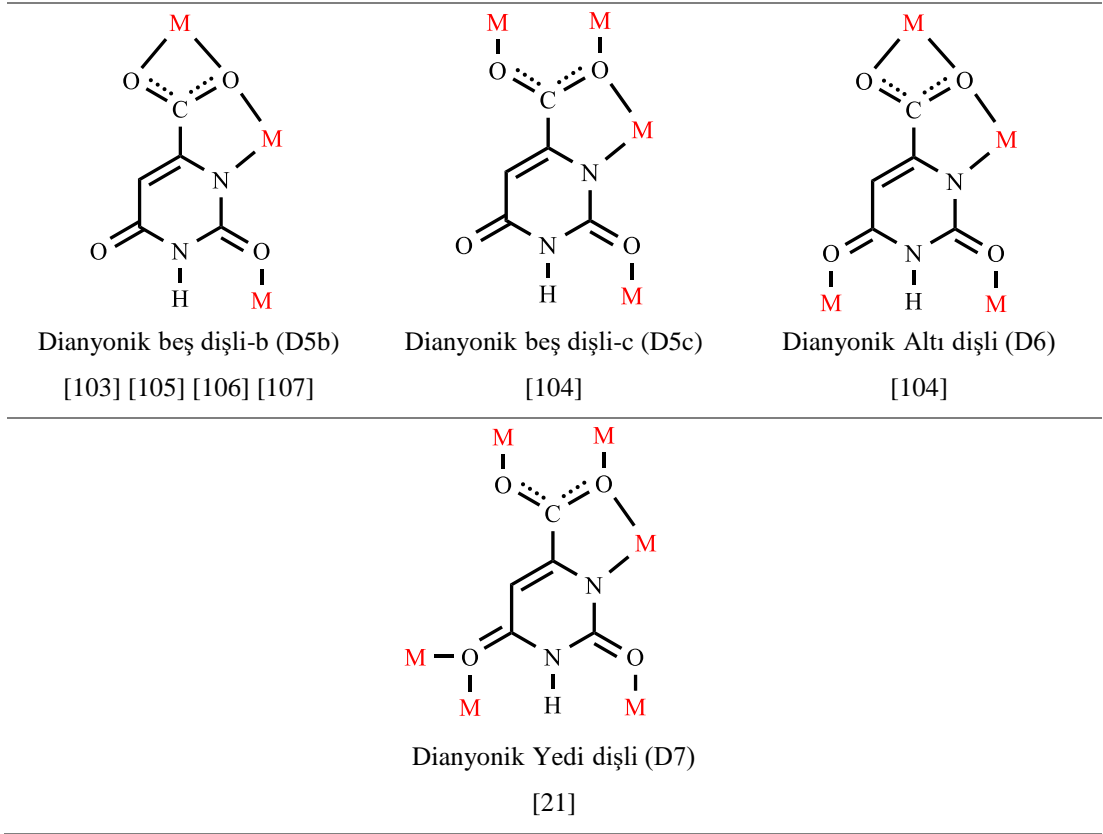
Monoanyonik sekiz dişli (M8)

[44]

Çizelge 1.2. Dianyonik Orotatın ($\text{HO}r^{2-}$) bağlanma modları.

 <p>Dianyonik tek dişli (D1) [52] [53]</p>	 <p>Dianyonik iki dişli (D2) [22] [23] [33] [53-87] [88] [89] [91] [92] [93] [98] [103]</p>	 <p>Dianyonik Üç dişli-a (D3a) [23] [88-94]</p>
 <p>Dianyonik Üç dişli-b (D3b) [83] [93] [94] [95]</p>	 <p>Dianyonik Üç dişli-c (D3c) [41] [96] [97]</p>	 <p>Dianyonik Üç dişli-d (D3d) [92]</p>
 <p>Dianyonik dört dişli-a (D4a) [99] [101] [103]</p>	 <p>Dianyonik dört dişli-b (D4b) [40] [100]</p>	 <p>Dianyonik dört dişli-c (D4c) [102]</p>
 <p>Dianyonik dört dişli-d (D4d) [101]</p>	 <p>Dianyonik dört dişli-e (D4e) [98]</p>	 <p>Dianyonik beş dişli-a (D5a) [101]</p>

Çizelge 1.2. (devam ediyor)



1.2.2. Orotik Asitin Biyolojik Önemi

Urasil, biyolojik aktiviteyi veya kimyasal aktiviteyi etkileyebilecek moleküller arası etkileşimler nedeniyle özel bir yapıya sahip nükleobazlardan biri olarak kabul edilir [25]. Yirminci yüzyılın başlarında araştırmacılar bu organik bileşiğin kimyasal yapısını incelemeye ve detaylarını öğrenmeye ilgi duymaları nedeniyle, koordinasyon bileşiklerinin uygulama alanlarını, oluşturduğu komplekslerin etki mekanizmalarını irdelemişlerdir [26]. Orotik asit, süt ve türevlerinden elde edilebildiği ve vücutta kırmızı kan hücreleri, karaciğer ve böbreklerde kullanılan üridin molekülüne dönüştürüldüğü için diyet sürecinde temel ve doğal öneme sahip bir bileşik olarak kabul edilmektedir. Canlı organizmalarda hayati doku ve hücrelerin gelişimi ve korunma mekanizmasında sorumlu genleri düzenlemek için vücutta orotik asit bulunur [27][28]. Orotik asitli vanadyum kompleksleri, diyabet hastası hastaları için düşük insülin salgılanmasına özel bir alternatif olarak kullanılır; çünkü orotik asit, oksidovanadyum (IV) adı verilen yeşil renkli bileşik ile ortaklaşa iki zincirli bir organik bağ olarak çalışır. Bu bileşik ile orotik asitin birlikte çalışarak önemli pozitif

sonuçlar verdiği, karaciğer ve pankreas dokularındaki toksisiteyi azalttığı ve hasarlı dokuların onarılmasını sağladığı belirlenmiştir [29]. Orotik asit kalay kompleksleri, kolon kanseri HCT-15, karaciğer kanseri HepG-2, böbrek kanseri HEK-293, meme kanseri MCF-7 ve prostat kanseri PC gibi hücreleri kanserden etkilenen vücudun birçok organını tedavi etmek için kullanılır. Bu kompleksler aracılık ettikleri hücrelerin zehirlenmesine neden olmazlar ve aynı zamanda enfeksiyonlara karşı iyi ve etkili bir tedavi görevi görürler [30]. Luteinize edici NBS adı verilen yenidoğan muayenesinde orotik asit ve sitrulin varlığının ölçülmesi, risk konusunda farkındalığın artmasına ve yaşamlarını tehdit eden salgın hastalıkların doğrudan nedeni olan üre döngüsünde meydana gelen bozuklukların keşfedilmesine yardımcı olur. Bu hastalığın erken tanımlanması ve teşhis edilmesi ciddi komplikasyonların azaltılmasına katkıda bulunabilir [31]. Orotik asit ve türevlerinin çoğu, gıda araştırmalarında ve uzun vadeli çalışmalarda, koruyucu olarak kullanılır [32]. Nikel (II) ve B3 vitamini içeren orotik asit kompleksleri ve krom ve C vitamini içeren orotik asit kompleksleri organizmanın ihtiyaç duyduğu vitaminlerle etkileşimi nedeniyle tedavide geleceği olan bileşiklerdir [33]. Platin (IV) ve orotik asit içeren kompleksler, karaciğerde ortaya çıkan kanser hücrelerini kontrol altına almak ve doğrudan hedeflemek için kullanılır; yüksek aktivite ve emilim oranlarına sahiptir ve vücut ve organların geri kalanı üzerinde zararsız bir etkiye sahiptir [34].

1.3. AMAÇ

Bu tezde, Co(II), Cu(II) Mn(II) geçiş metali elementleri ve orotik asit ile karışık ligantlı) beş metal kompleksi sentezlendi. Element analiz, IR spektroskopisi ve X işını tek kristal çalışmaları ile yapısı aydınlatılan komplekslerin, UV-Gör. spektroskopisi ile elektronik geçişleri belirlendi.

BÖLÜM 2

LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

2.1. LİTERATÜRDE OROTİK ASİT KOMPLEKSLERİ

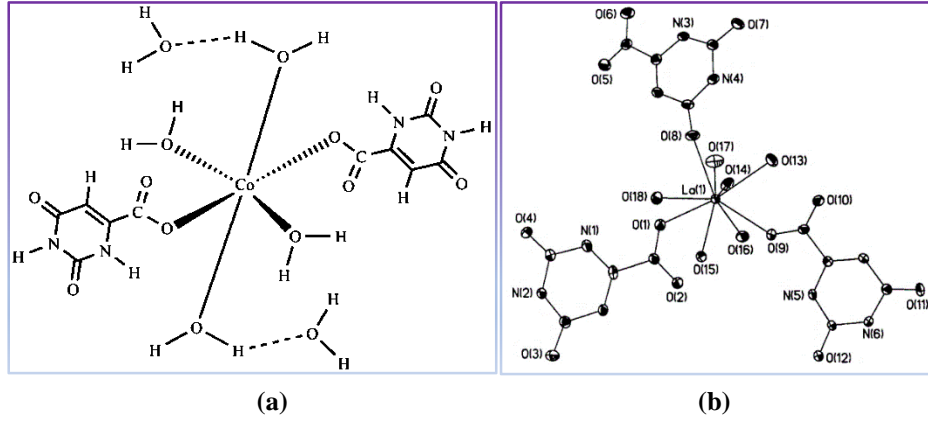
Orotik asit, yapısında bulunan protonların ayrılması sonucu oluşan orotat anyonları (monoiyonik orotat (H_2Or^-) ve diiyonik orotat (HO_r^{2-}) ile iyonik ligant olarak davranarak koordinasyon bileşikleri oluşturmaktadır.

2.1.1. Monoanyonik Orotat Kompleksleri

Sulu çözeltide pH = 3-9 aralığında, orotik asit karboksil grubundaki hidrojen atomunu kaybederek monoanyonik orotat (H_2Or^-) formunda bulunur.

2.1.1.1. Tek Dişli Monoanyonik Orotat Kompleksleri

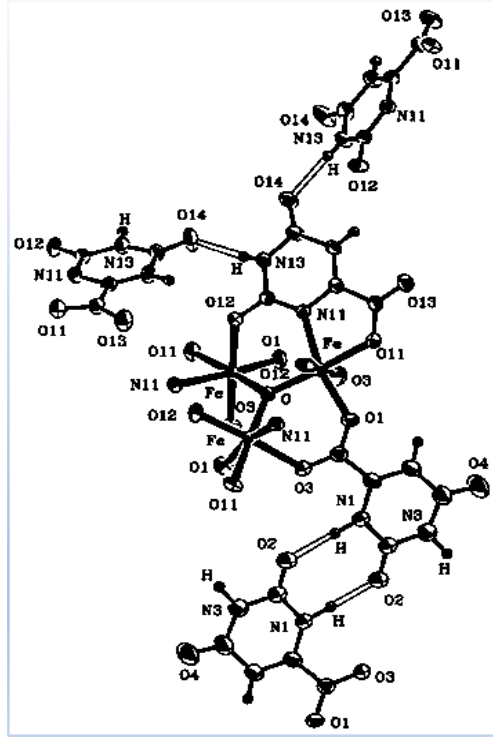
Monoanyonik orotat anyonu tek dişli ligant olarak davrandığında genellikle karboksil-O atomu [35-39] ya da karbonil-O atomu üzerinden metale koordine olmaktadır. Karbonil-O atomu üzerinden bağlanan komplekslere $[Ln(dHdtpc)(OH)(H_2O)]_n$ [40], karboksil-O atomu kullanılarak bağlanan komplekslere $[Co(H_2Or)_2(H_2O)_4] \cdot 2H_2O$ [39] (Şekil 2.1 (a)) bileşikleri örnek olarak verilebilir. $[La(H_2Or)_2(H_2Or)(H_2O)_6]$ kompleksinde ise monoanyonik orotat ligantı iki farklı bağlanma modunda (hem karboksil-O atomu hem de karbonil-O atomu üzerinden) tek dişli olarak metale bağlanmaktadır (Şekil 2.1 (b)). [40].



Şekil 2.1. (a) $[Co(H_2Or)_2(H_2O)_4]$ ve (b) $[La(H_2Or)_2(H_2Or)(H_2O)_6]$ komplekslerinin yapısı.

2.1.1.2. İki Dişli Monoanyonik Orotat Kompleksleri

$[NH_4][Fe_3(\mu_3-OH)(H_2Or)_3(HOr)_3] \cdot 7,75H_2O$ kompleksinde monoanyonik orotat ligantı, karboksil-O atomları aracılığı ile iki dişli koordine olurken; dianyonik orotat ligantı, bir demir iyonuna karbonil-O atomu üzerinden, diğer demir iyonuna ise amit-N atomu ile karboksil-O atomu aracılığı ile koordine olarak, iki Fe(III) atomu arasında üç dişli köprü ligant olarak görev yapmaktadır (Şekil 2.2). Oluşan üç-merkezli komplekste Fe(III) iyonu, kenar uzunluğu 3,312 Å olan eşkenar bir üçgen oluşturur. Yapısal ve manyetik özellikleri incelenen kompleksin üç boyutlu yapısı orotat ligandları arasındaki H-bağları ile sağlanır [41].



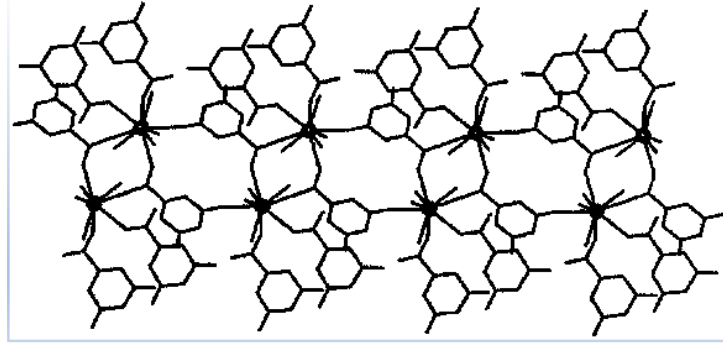
Şekil 2.2. $[\text{NH}_4][\text{Fe}_3(\mu_3\text{-OH})(\text{H}_2\text{Or})_3(\text{HOr})_3] \cdot 7,75\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin yapısı.

2.1.1.3. Üç ve Daha Fazla Dişli Monoanyonik Orotat Kompleksleri

Monoanyonik orotat üç dişli köprü ligant olarak üç farklı bağlanma modunda metal iyonuna koordine olabilir (M3a, M3b, M3c) (Çizelge 1.1) [42][43].

$\{[\text{La}(\text{H}_2\text{Or})_2(\text{H}_2\text{Or})(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ ve $\{[\text{Ce}(\text{H}_2\text{Or})_2(\text{H}_2\text{Or})(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ koordinasyon polimerlerinde (Şekil 2.3), monoanyonik orotat ligandının hem karboksil-O atomu üzerinden tek dişli hem de karboksil-O atomları ve karbonil-O atomu üzerinden, lantanit iyonları arasında M3c bağlanma modu ile tek boyutlu zincir yapı oluşturduğu belirlenmiştir [40].

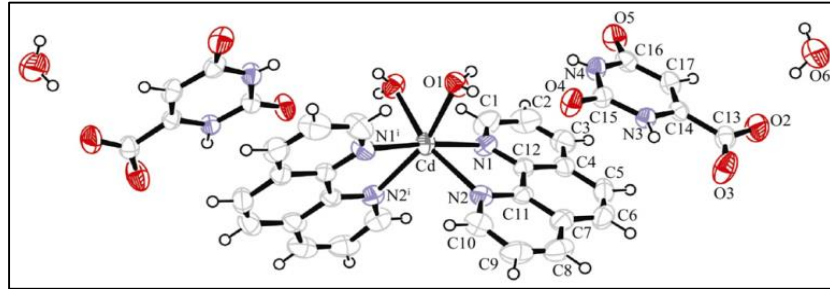
$(\text{RbC}_5\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_4)$ kompleksinde monoanyonik orotat M8 bağlanma modu ile sekiz dişli [42]; $[\text{K}(\mu_5\text{-H}_2\text{Or})(\mu\text{-H}_2\text{O})]_n$ kompleksinde ise M5 bağlanma modu ile beş dişli olarak metale koordine olmaktadır [44].



Şekil 2.3. $\{[La(H_2Or)_2(H_2Or)(H_2O)_4] \cdot H_2O\}_n$ kompleksinin yapısı [40].

2.1.1.4. Tamamlayıcı Monoanyonik Orotat Kompleksleri

Monoanyonik orotat, koordinasyon komplekslerinde ligant olarak davranmayıp, koordinasyon alanı dışında tamamlayıcı bir iyon olarak da görev yapabilir [45-51]. cis-[Cd(H₂O)₂(phen)₂](H₂Or)₂·2H₂O (Şekil 2.4) kompleksinde monoanyonik orotatın tamamlayıcı iyon olarak davrandığı görülmektedir [22].



Şekil 2.4. Cis-[Cd(H₂O)₂(phen)₂](H₂Or)₂·2H₂O kompleksinin yapısı.

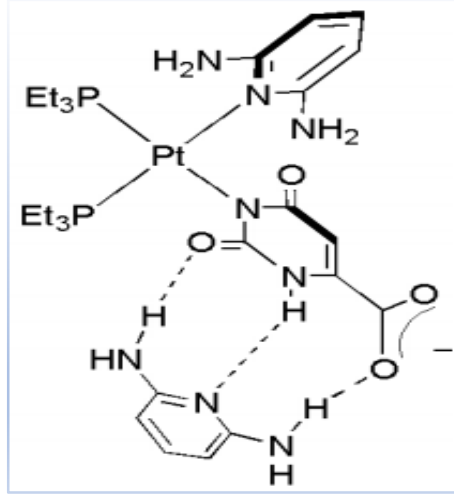
2.1.2. Dianyonik Orotat Kompleksleri

Orotik asitin karboksil grubundaki hidrojen atomu ile amit hidrojen atomunu pH > 9 olan sulu çözeltilerde uzaklaşarak, çok farklı bağlanma modlarına sahip olan dianyonik orotatı (HOr²⁻) elde edilir.

2.1.2.1. Tek Dişli Dianyonik Orotat Kompleksleri

[Pt(PEt₃)₂(N-HL)(2,6-dap)].2,6-dap kompleksinde HOr²⁻ anyonu, Pt(II) ile alışılmışın dışında N atomu aracılığıyla tek dişli olarak bağlanmaktadır. 2,6-diaminopiridin

molekülündeki N-H ile oratat ligantının karbonil-O atomu, karboksilat-O atomu ve amit-N atomu ile H-bağı yaptığı (Şekil 2.5)'de görülmektedir [52].

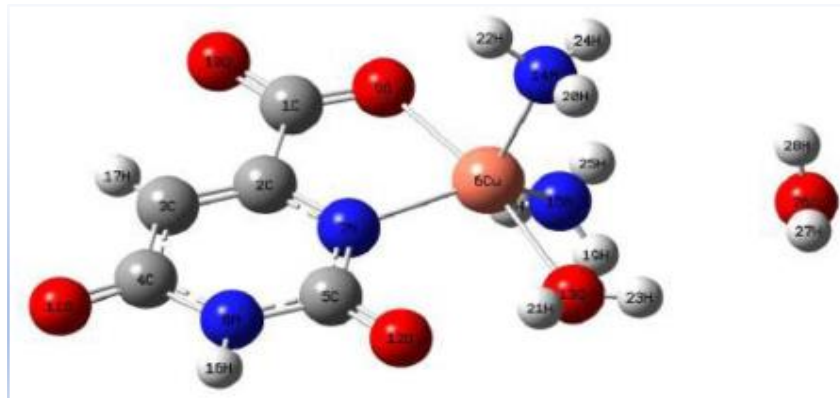


Şekil 2.5. $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2(\text{N-HL})(2,6\text{-dap})]$.2,6-dap kompleksinin yapısı.

2.1.2.2. İki Dişli Dianyonik Oratat Kompleksleri

Dianyonik oratatın karboksil-O atomu ve amit-N atomu üzerinden iki dişli olarak metale koordine olduğu birçok kompleks literatürde mevcuttur [53-87].

Karepiramit geometriye sahip $[\text{Cu}(\text{HOr})(2\text{NH}_3)(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinde (Şekil 2.6) farklı yapı ve köprülerin asimetrik bazal-apikal davranışı gibi nedenlerle zayıf manyetik karakter gösterdiği belirlenmiştir. PXR, farklı sıcaklıklarda DFT ve EPR çalışmaları ile manyetik özellikleri ile yapı arasındaki ilişki desteklenmiştir [87].

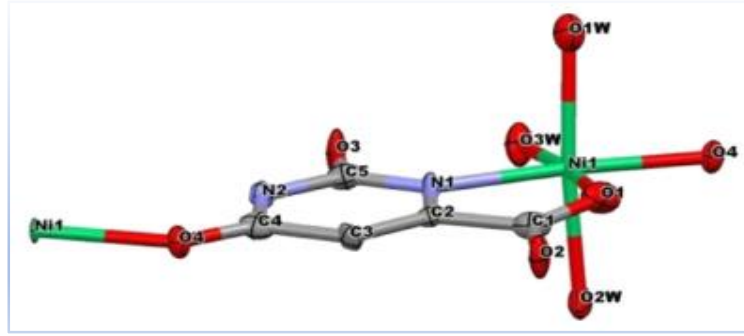


Şekil 2.6. $[\text{Cu}(\text{HOr})(2\text{NH}_3)(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinin yapısı.

2.1.2.3. Üç Dişli Dianyonik Orotat Kompleksleri

Dianyonik orotatin üç dişli köprü ligant olarak davrandığı dört farklı bağlanma modu (D3a, D3b, D3c, D3d) literatürdeki komplekslerde mevcuttur (Çizelge 1.2). Orotat anyonu karboksil-O atomları ve amit-N atomu üzerinden üç dişli köprü ligant olarak davranır (D3a ve D3d) [88-94] ve ayrıca karbonil-O koordinasyonu ile (D3b ve D3c) bağlanma çeşitliliğini artar [93-97].

[Ni(HOr)(H₂O)₃]_n kompleksinde, Ni(II) metal iyonuna bir orotat anyonu D3b bağlanma modunda (pirimidin-N1 atomu, karboksil-O atomları üzerinden) üç dişli, üç tane de aqua ligantı bağlanarak bozulmuş oktahedral geometride tek boyutlu koordinasyon polimerini oluşturur (Şekil 2.7). Aqua ligantı ile koordine olmayan karbonil-O atomları arasındaki kuvvetli H-bağı ile 3D yapı meydana gelmektedir [94].

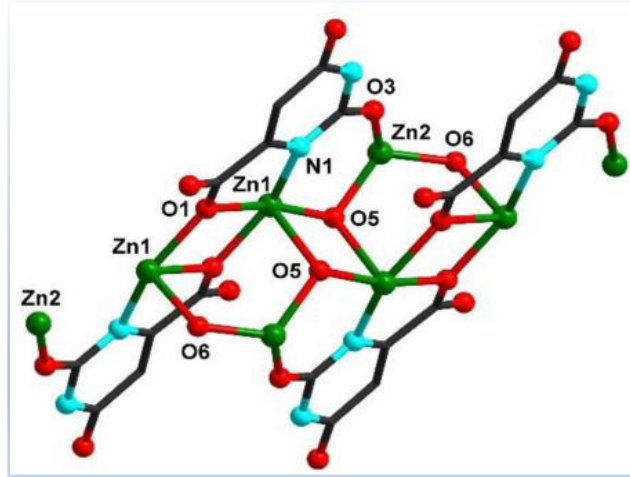


Şekil 2.7. [Ni(HOr)(H₂O)₃]_n kompleksinin yapısı.

2.1.2.4. Dört Dişli Dianyonik Orotat Kompleksleri

Orotatın birden fazla merkezi iyonu birbirine bağladığı dört dişli köprü ligant olarak davrandığı beş farklı bağlanma modu vardır (D4a, D4b, D4c, D4d, D4e) (Çizelge 1.2) [98-103].

[Zn₂(HOA)(μ₂-OH)(μ₃-OH)(H₂O)]_n koordinasyon polimerinde (Şekil 2.8) orotat anyonu pirimidin-N atomu, karboksil-O atomları ve karbonil-O atomları üzerinden D4a bağlanma modu (μ₃-η_O²:η_N¹:η_O¹) koordinasyon moduyla üç Zn(II) metal iyonu arasında köprü oluşturmaktadır. Kompleksin manyetik ve termik özellikleri ile elektronik spektrumu çalışılmıştır [103].

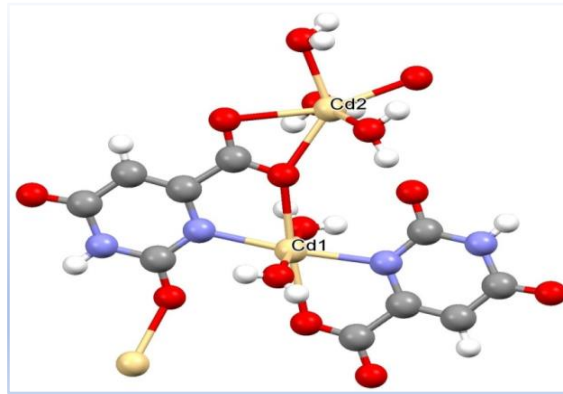


Şekil 2.8. $[Zn_2(HOA)(\mu_2-OH)(\mu_3-OH)(H_2O)]_n$ kompleksinin yapısı.

2.1.2.5. Beş Dişli Dianyonik Orotat Kompleksleri

Çizelge 2.1’de görüldüğü gibi dianyonik orotatın beş dişli köprü ligant olarak metal iyonlarına koordine olabildiği üç farklı bağlanma modu vardır(D5a, D5b, D5c,) [104-107].

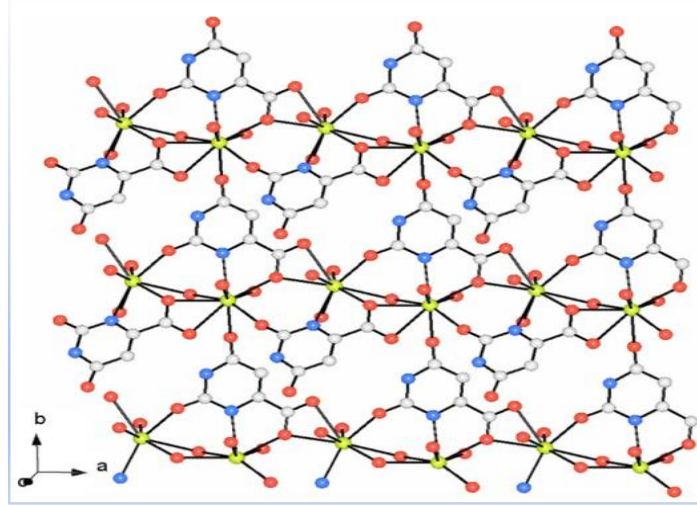
Orotatın D5b bağlanma modu ile Cd(II) metal iyonları arasında köprü olarak davrandığı $[(Cd(Hor)\cdot 2,5H_2O)_2]_n$ koordinasyon polimerinin yapısı (Şekil 2.9) karakterize edilerek, termik ve floresans özellikleri belirlenmiştir. Orotat komplekslerinin farklı kanser türlerinin tedavisinde birçok ajanda uygulamaları ve potansiyel kullanımları bilinmektedir ve bu bileşiğin terapötik öneme sahip olduğu belirlenmiştir [107].



Şekil 2.9. $[(Cd(Hor)\cdot 2,5H_2O)_2]_n$ kompleksinin yapısı.

2.1.2.6. Altı ve Yedi Dişli Dianyonik Orotat Kompleksleri

$[\text{Sm}_2(\text{HL})_2(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})_2]_n \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ bileşiminde (Şekil 2.10) orotat iyonu D6 bağlanma modu ile köprü ligant olarak merkez iyonlarını birbirine bağlamaktadır. Yapısı karakterize edilen kompleksin sıcaklığa bağlı manyetik özellikleri ve floresans özellikleri çalışılmıştır [104].



Şekil 2.10. $[\text{Sm}_2(\text{HL})_2(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})_2]_n \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin yapısı.

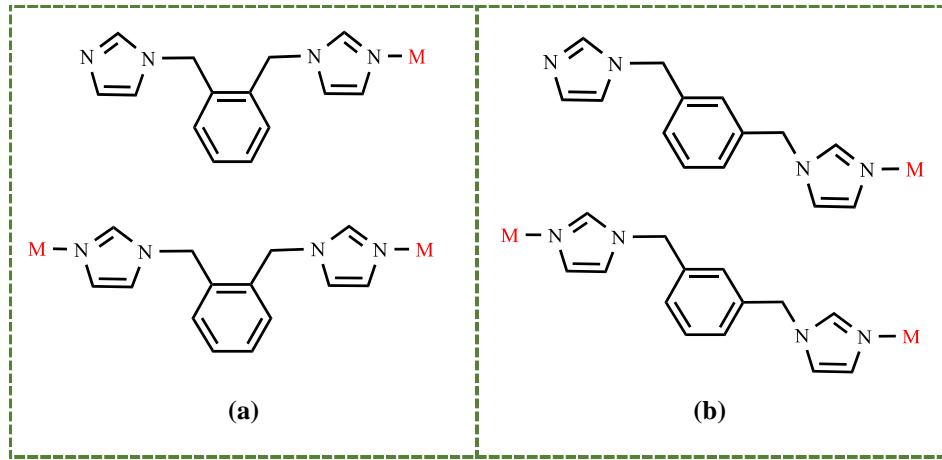
Hor'un yedi dişli köprü ligant olarak (D7 bağlanma modu) metal iyonlarını bağladığı komplekslere literatürdeki tek örnek, Pb(II) iyonunu içeren hidrotermal yöntemle sentezlenen $[\text{Pb}(\text{HOr})(\text{H}_2\text{O})]_n$ kompleksidir [21].

2.2. N-VERİCİ NÖTRAL LİGANTLAR

Tez çalışması kapsamında, elde edilen karışık ligantlı orotik asit komplekslerinin sentezinde nötral ligant olarak, metal iyonları arasında köprü görevi görerek boyutluluğu artırma potansiyeline sahip rijit pirazin ve yarı-esnek o-bix ve m-bix ligantları tercih edilmiştir.

2.2.2. 1,2-/1,3-Bis((imidazol-1-il)metil)benzen (o-bix, m-bix)

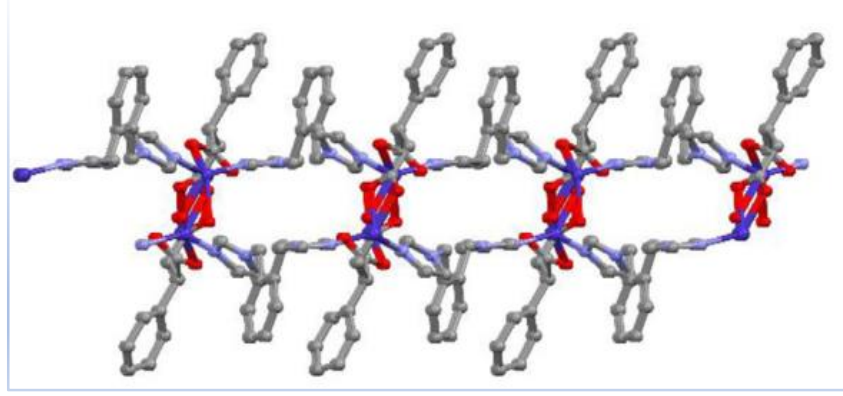
Biyolojik öneme sahip imidazol grubu içeren ligantlar ve iki imidazol halkası içeren bis-imidazol türevi ligantlar, imidazole halkasında bulunan N atomları yoluyla metale koordine olarak (özellikle köprü bağlayıcı) koordinasyon bileşiklerinin sentezinde sıkça tercih edilmektedir. Bis-imidazol ligantları farklı gruplara farklı pozisyonlarda bağlanan iki imidazol halkası içerirler ve çok farklı boyut, esneklik, verici atom çeşitliliği ile oluşan koordinasyon polimerinin yapısı ve özellikleri üzerinde oldukça etkilidir. Tez kapsamında kullanılan 1,2-/1,3-Bis((imidazol-1-yl)metil)benzen (o-bix, m-bix) ligantları benzen halkasına orto- ve meta- pozisyonunda bağlanmış iki imidazole halkası içermektedir (Şekil 2.13). Benzen halkası ile imidazole halkası arasındaki -CH₂ grubu ligantlara kısmi bir esneklik kazandırmaktadır. o/m-Bix ligantları imidazol-N atomu üzerinden bir ya da iki dişli ligant özelliği taşıırken, çoğu komplekste köprü ligant olarak iki metal iyonunu bağlayarak, çeşitli boyutlarda koordinasyon polimerlerinin oluşmasına katkıda bulunmaktadır [113-122].



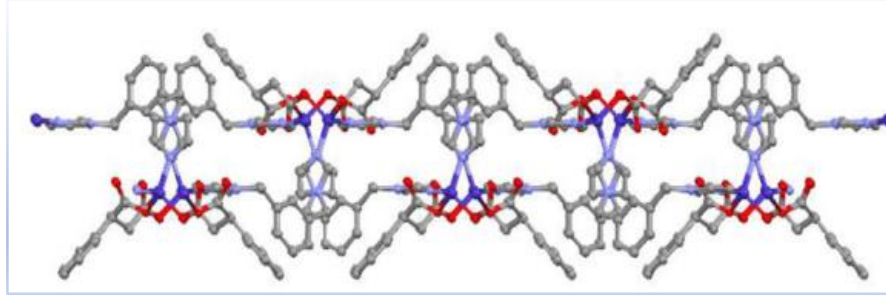
Şekil 2.13. (a) 1,2-Bis((imidazol-1-yl)metil)benzen (o-bix), (b) 1,3-Bis((imidazol-1-yl)metil)benzen (m-bix) ligantlarının yapısı ve bağlanma modları.

Fenil süksinat ile bis imidazole türevleri, obix, mbix, pbix = 1,2-/1,3-/1,4-bis((imidazol-1-il)metil)benzen) ve Co(II) metal iyonu kullanılarak hidrotermal yolla sentezlenen, iki boyutlu $\{[\text{Co}(\mu\text{-phsuc})(\mu\text{-mbix})]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$, $\{[\text{Co}(\mu\text{-phsuc})(\mu\text{-mbix})]\text{H}_2\text{O}\}_n$ ve $\{[\text{Co}(\mu_4\text{-phsuc})(\mu\text{-pbix})_{0.5}]\text{H}_2\text{O}\}_n$ koordinasyon polimerlerinde, bix ligantları fenil süksinat ligantlarının oluşturduğu komşu 1D yapıları bağlayarak

boyutluluğun artmasını sağlamıştır (Şekil 2.14). Tüm komplekslerde bix ligandlarının trans konformasyonda düzenlendiği belirlenmiştir [113].



(a)



(b)

Şekil 2.14. (a) $\{[\text{Co}(\mu\text{-phsuc})(\mu\text{-mbix})]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ ve (b) $\{[\text{Co}(\mu\text{-phsuc})(\mu\text{-mbix})]\text{H}_2\text{O}\}_n$ komplekslerinin 2D yapısı.

BÖLÜM 3

MATERYALLER VE METOT

3.1. MATERYAL

Komplekslerin sentezinde, Riedel-de Haen marka; $Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$, $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$, ve Fluka marka; $Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ metal asetat tuzları, Fluka marka; orotik asit monohidrat, Sigma-Aldrich marka; $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ve pirazin kullanılmıştır. obix, mbix = 1,2-/1,3-bis((imidazol-1-il)metil)benzen) ligantları literatürdeki yöntemle sentezlenmiştir.

3.2. METOT

- Bileşiklerin elementel analizleri (C, H ve N) ODTÜ Merkez Laboratuvarı'nda bulunan LECO, CHNS-932 marka cihazla yapıldı.
- IR spektroskopisi çalışmaları, Karabük Üniversitesi'nde bulunan NicoletTM iSTM 5, ThermovScientific marka FT-IR spektrometresi kullanılarak, ATR tekniği ile $4000-225 \text{ cm}^{-1}$ aralığında kaydedildi.
- Komplekslerin katı hal UV-Gör. spektrumları, referans olarak $BaSO_4$ kullanılarak Osmangazi Üniversitesi'nde bulunan Shimadzu UV-2600 spektrofotometresi ile alındı.
- Komplekslerin X-ışınları tek kristal analizleri Sinop, Üniversitesi'nde bulunan Bruker ApexII difraktometreleri kullanılarak yapıldı. 21 Difraktometrelerde ışın kaynağı olarak $Mo-K\alpha$ ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) ışınması seçildi ve XSCANS veri toplama metodu ile belli bir maksimum θ üst değerine kadar toplanan verilerden bir kısmı arıtmad değerlendirildi. Veri indirgemedde XSCANS, yapı çözümünde SHELX97 ve SIR97, verilerin arıtılmasında SHELXL97 yöntemi kullanıldı. Tüm yapılar direkt yöntemler kullanılarak çözüldü ve F2 'ye bağlı

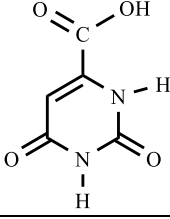
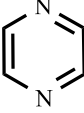
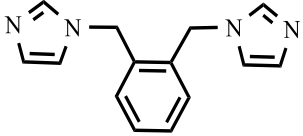
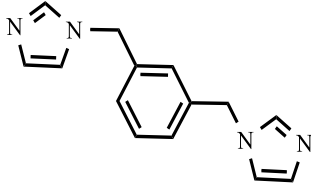
tam matriks en küçük kareler yöntemine uygun olarak arıtıldı (Sheldrick, 2008). Moleküler grafikler ise Mercury grafik programı kullanılarak çizildi.

- Komplekslerin X-ışınları toz difraksiyon analizleri, Osmangazi Üniversitesi'nde bulunan Rigaku SmartLab difraktometresi ile oda sıcaklığında gerçekleştirildi. Difraktometrelerde ışın kaynağı olarak Cu-K α ışınması seçildi ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$; 40 kV; 30 mA).

3.3. KULLANILAN LİGANTLAR

Çizelge 3.1'de orotik asitin ve diğer nötral ligantların (pz, mbix ve obix) moleküler ve yapısal formülü, moleküler ağırlığı ve erime ve kaynama sıcaklığı noktaları gibi bazı fiziksel özellikleri verilmiştir.

Çizelge 3.1. Kullanılan iyonik ve nötral ligantlar ve özellikleri.

Ligant	Formülü	Açık yapısı	MA g/mol	d g/mL	Erime Nok. °C	Kaynama Nok. °C
H₃Or	C ₅ H ₄ N ₂ O ₄		174,11	-	125-130 ^b	-
pz	C ₄ H ₄ N ₂		80,09	1,03	52	115
o-bix	C ₁₄ H ₁₄ N ₄		238,29	1.2	-	479.2
m-bix	C ₁₄ H ₁₄ N ₄		238,29	1.2	-	485.2

3.4. SENTEZ

3.4.1. Ligant Sentezi

1,2- ve 1,3-bis(imidazol-1-il-metil)benzen ligandlarının sentezi için, imidazolün (0,68 g, 10 mmol) 10 ml DMSO içerisindeki çözeltisine NaOH (0,4 g, 10 mmol) ilave edilerek, tamamı çözününceye kadar 60°C’de ısıtılarak karıştırıldı. Karışımın üzerine 1,2- ve 1,3-bis(bromometil)benzen (1,23 g, 4,7 mmol) ilave edilerek, 60°C’de geri soğutucuda 24 saat karıştırıldı. Oda sıcaklığına soğutulan çözelti 100 ml su içerisine dökülerek, oluşan çökelek ayrıldı. Su ile yeniden kristallendirilerek renksiz 1,2- ve 1,3-bis(imidazol-1-il-metil)benzen ligantları elde edildi [123].

3.4.2. Komplekslerin Sentezi

1-3 kompleksleri hidrotermal yöntemle sentezlenirken; 4 ve 5 kompleksleri, ilk aşamada iyonik ligant olarak orotik asitin eklenmesiyle $[M(\text{HOR})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ (M: Mn(II), Co(II)) başlangıç kompleksleri sentezlenip, ikinci aşamada nötr 1,2-bis(imidazol-1-il-metil)benzen (obix) ligantının ilavesiyle elde edilmiştir.

3.4.2.1. $[\text{Co}(\mu_3\text{-HOR})(\mu\text{-pz})_{0.5}(\text{H}_2\text{O})]_n$ (1) Kompleksinin Sentezi

Isıya dayanıklı kapaklı 20 ml’lik pyrex şişe içerisine orotik asit monohidrat (0,107 g, 1 mmol) ve $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,154 g, 1mmol) ve 10 ml su ilave edilerek, karışım tamamen çözünene kadar ısıtılarak karıştırılmıştır. Karışımın üzerine pirazin (0,05g, 1mmol) eklenerek, 120 °C’lik fırında üç gün bekletilmiş, sonrasında fırın sıcaklığı kademeli olarak düşürülmüştür (5 °C/saat). Oda sıcaklığında oluşan koyu kırmızı kristaller süzülerek, su ve asetonla yıkanarak, kurumaya bırakılmıştır.

3.4.2.2. $[\text{Cu}_4(\text{HOR})_4(\mu\text{-mbix})(\mu\text{-H}_2\text{O})(\text{H}_2\text{O})]_n$ (2) Kompleksinin Sentezi

Isıya dayanıklı kapaklı 20 ml’lik pyrex şişe içerisine orotik asit monohidrat (0,107 g, 1mmol) ve $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0,199 g, 1mmol) ve 10 ml su ilave edilerek, karışım tamamen çözünene ısıtılarak karıştırılmıştır. Karışımın üzerine mbix (0,238 g, 1mmol)

eklenerek, 120 °C'lik fırında üç gün bekletilmiş, sonrasında fırın sıcaklığı kademeli olarak düşürülmüştür (5 °C/saat). Fırından alınan çözelti karışımına (w/w)%1'lik 4 damla sodyum hidroksit eklenerek tekrar 125 °C'lik fırında 5 gün bekletilerek, kademeli soğutma yapılmıştır (5 °C/saat). Oda sıcaklığında 1 hafta sonra oluşan koyu mavi kristaller süzülerek, su ve asetonla yıkanarak, kurumaya bırakılmıştır.

3.4.2.3. $[\text{Co}_2(\text{HOr})_2(\mu\text{-mbix})_4(\text{H}_2\text{O})_4]$ (3) kompleksinin sentezi

Isıya dayanıklı kapaklı 20 ml'lik pyrex şişe içerisine orotik asit monohidrat (0,107 g, 1mmol) ve $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,183 g, 1mmol) ve 10 ml su ilave edilerek, karışım tamamen çözüneneye ısıtılarak karıştırılmıştır. Karışımın üzerine mbix (0,238 g, 1mmol) eklenerek, 120 °C'lik fırında üç gün bekletilmiş, sonrasında fırın sıcaklığı kademeli olarak düşürülmüştür (5 °C/saat). Oda sıcaklığında 5 hafta sonra oluşan kırmızı kristaller süzülerek, su ve asetonla yıkanarak, kurumaya bırakılmıştır.

3.4.2.4. $[\text{M}_2(\text{HOr})_2(\mu\text{-obix})_4(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ M = Mn (4), Co (5)

İlk aşamada, $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1,23 g, 5 mmol) veya $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1,25 g, 5mmol) 50 ml sudaki çözeltisine orotik asit monohidratın 25 ml sulu çözeltisi ilave edilmiş ve 24 saat geri soğutucu altında kaynatılarak $[\text{M}(\text{HOr})(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (M: Mn(II); Co(II)) çıkış kompleksleri sentezlenmiştir.

İkinci aşamada, $[\text{M}(\text{HOr})(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (M: Mn(II); Co(II)) (1 mmol) 50 ml sulu çözeltisine obix ve mbix (0,238 g, 1 mmol) 20 ml sulu çözeltisi ilave edilerek, 60 °C de 4 saat karıştırıldı. Oda sıcaklığına soğutulduğunda $[\text{M}_2(\text{HOr})_2(\mu\text{-obix})_4(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (M: Mn(II) (4); Co(II) (5)) kristalleri elde edildi. Oluşan kristaller süzülerek, su ve asetonla yıkanarak, kurutuldu.

BÖLÜM 4

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1. ELEMENTEL ANALİZ

Çizelge 4.1'de, tez kapsamında sentezlenen komplekslerin (1-5) molekül ağırlıkları, element analiz sonuçları ve renkleri görülmektedir.

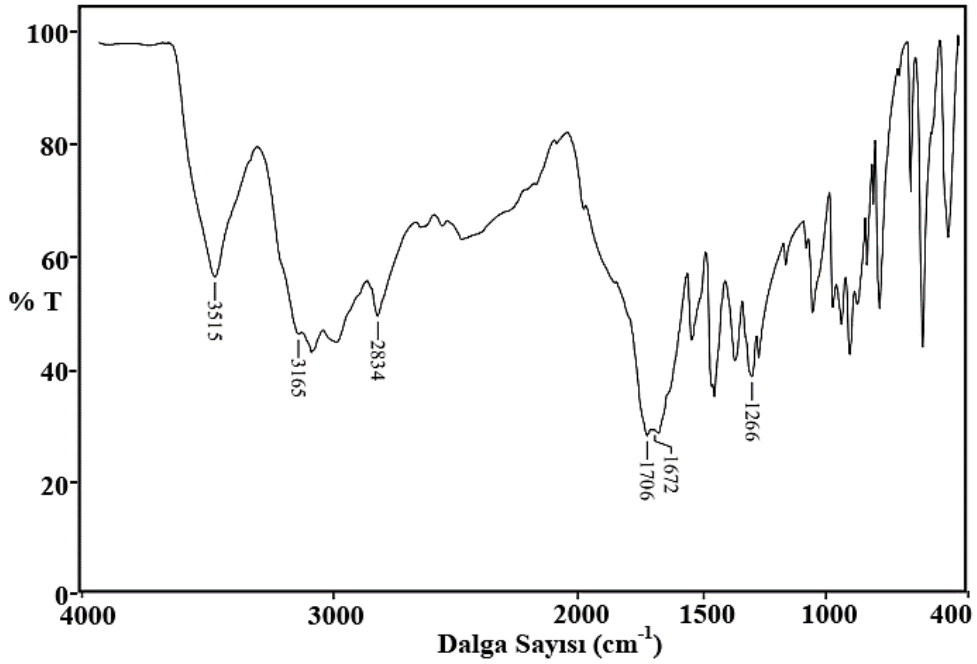
Çizelge 4.5'de görüldüğü gibi, sentezlenen komplekslerin deneysel ve önerdiğimiz yapılara ilişkin hesaplanan elementel analiz sonuçları birbirleriyle uyumludur. Tüm komplekslerde metal/orotat oranının 1:1 olduğu, orotik asitin, dianyonik orotat olarak farklı bağlanma modlarında metale koordine olduğu belirlenmiştir. **1** ve **2** kompleksleri, iki boyutlu koordinasyon polimeri iken, **3-5** kompleksleri nötr ligandlar (o-bix, m-bix) aracılığı ile metal iyonlarının birbirine bağlandığı iki merkezli koordinasyon bileşikleridir. Bileşiklerin bulundukları akua ligant(lar)ı ve önerilen yapıları IR ve X-ışınları tek kristal çalışmaları ile desteklenmiştir.

Çizelge 4.1. Sentezlenen komplekslerin (1-5) molekül ağırlıkları, element analiz sonuçları ve renkleri görülmektedir.

Kompleksler	M (g/mol)	% C	% H	% N	Renk
$[\text{Co}(\mu_3\text{-HOR})(\mu\text{-pz})_{0.5}(\text{H}_2\text{O})]_n$ C₇H₆CoN₃O₅ (1)	271,08	30,87 (31,01)	2,01 (2,23)	15,23 (15,50)	Koyu Kırmızı
$[\text{Cu}_4(\text{HOR})_4(\mu\text{-mbix})(\mu\text{-H}_2\text{O})(\text{H}_2\text{O})]_n$ C₄₈H₄₄Cu₄N₁₆O₂₀ (2)	1419,15	41,03 (40,62)	3,11 (3,12)	15,46 (15,79)	Koyu Yeşil
$[\text{Co}_2(\text{HOR})_2(\mu\text{-mbix})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ C₁₉H₂₄Co₂N₆O₈ (3)	523,37	43,37 (43,60)	4,55 (4,62)	15,98 (16,06)	Kırmızı
$[\text{Mn}_2(\text{HOR})_2(\mu\text{-obix})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ C₁₉H₂₂Mn₂N₆O₇ (4)	501,36	45,32 (45,51)	4,47 (4,42)	16,82 (16,76)	Renksiz
$[\text{Co}_2(\text{HOR})_2(\mu\text{-obix})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ C₁₉H₂₂Co₂N₆O₇ (5)	505,35	45,34 (45,16)	4,23 (4,39)	16,89 (16,63)	Pembe

4.2. IR SPEKTROSKOPİSİ ÇALIŞMALARI

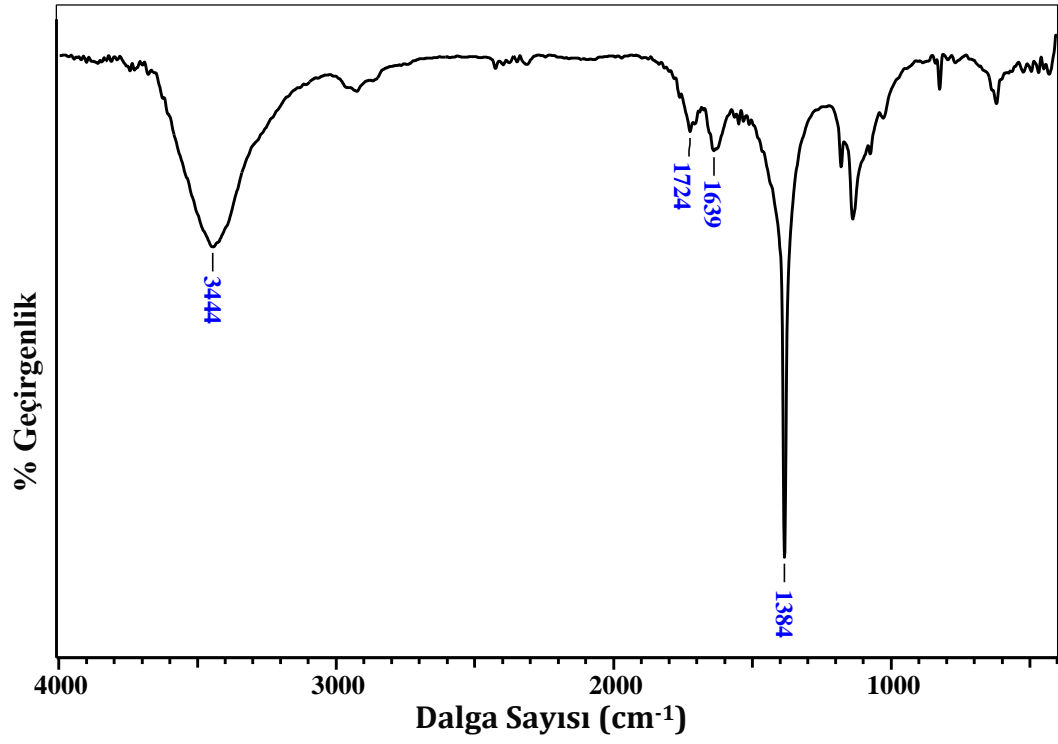
Sentezlenen koordinasyon bileşiklerinin yapıları ile karakteristik titreşimleri arasındaki ilişkiyi incelemek amacı ile IR spektrumları alınmıştır. Ligant olarak kullanılan orotik asit monohidratın ve sentezlenen bileşiklerin IR spektrumları Şekil 4.1.-4.6.'da verilmiştir. Çizelge 4.2.'de bileşiklerin karakteristik IR titreşim bandları verilmiştir.



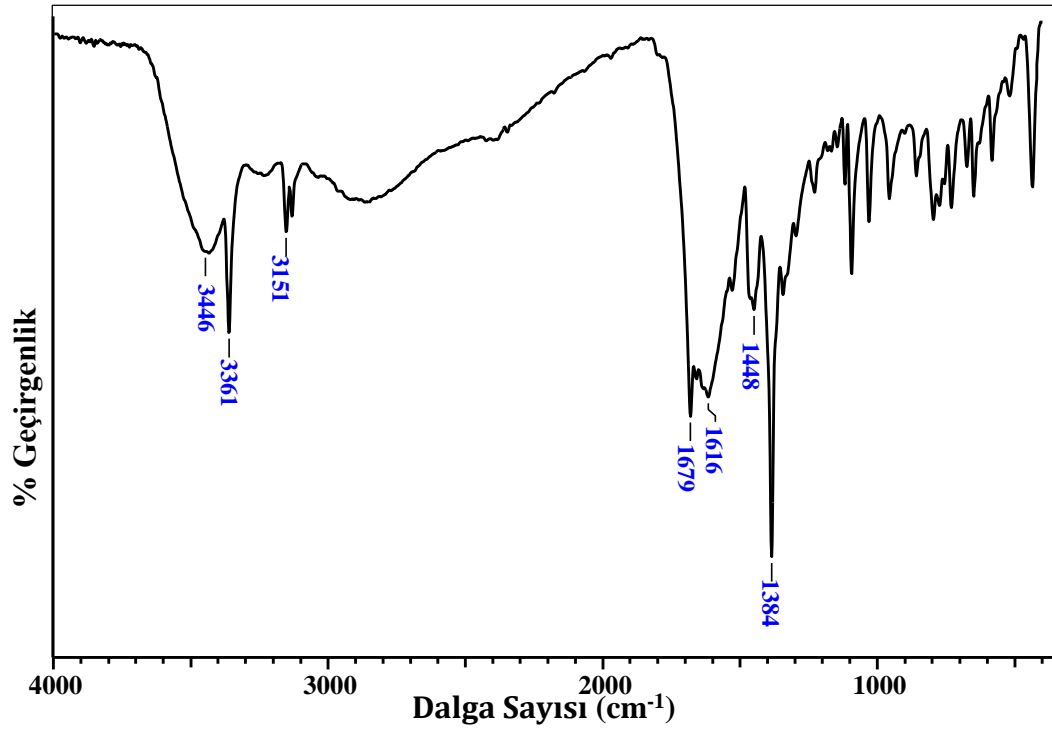
Şekil 4.1. Orotik asit monohidratın IR spektrumu.

Orotik asitin IR spektrumu incelendiğinde, 3100 cm^{-1} 'de N-H gerilme, 2500 cm^{-1} 'de OH_{asit} gerilme, 1706 cm^{-1} 'de $\nu\text{C}=\text{O}_{\text{asit}}+\nu\text{C}(2)=\text{O}$, 1672 cm^{-1} 'de $\nu\text{C}(6)=\text{O}+\nu\text{C}=\text{C}$ titreşimlerine ilişkin pikler gözlenmektedir. Sentezlenen koordinasyon bileşiklerinin spektrumları ile orotik asitin karboksil (C=O) gruplarına ait titreşim frekanslarındaki değişim incelenerek, orotatın metal atomlarına koordinasyon modu belirlenebilmektedir. Serbest H_3O^+ 'da C(4)=O grubunun konjugasyonu ve halkadaki çift bağ nedeniyle karbonil grubu titreşim frekansı 1700 ve 1670 cm^{-1} 'de gözlenen pikler, kompleks oluşumuyla bir ya da daha fazla pike bölünebilmektedir. Ayrıca N(1)'in metalle koordinasyonu, bağ zayıflamasından dolayı C=O bandının daha düşük frekanslarına doğru kaymasına yol açabilmektedir [23][77][124].

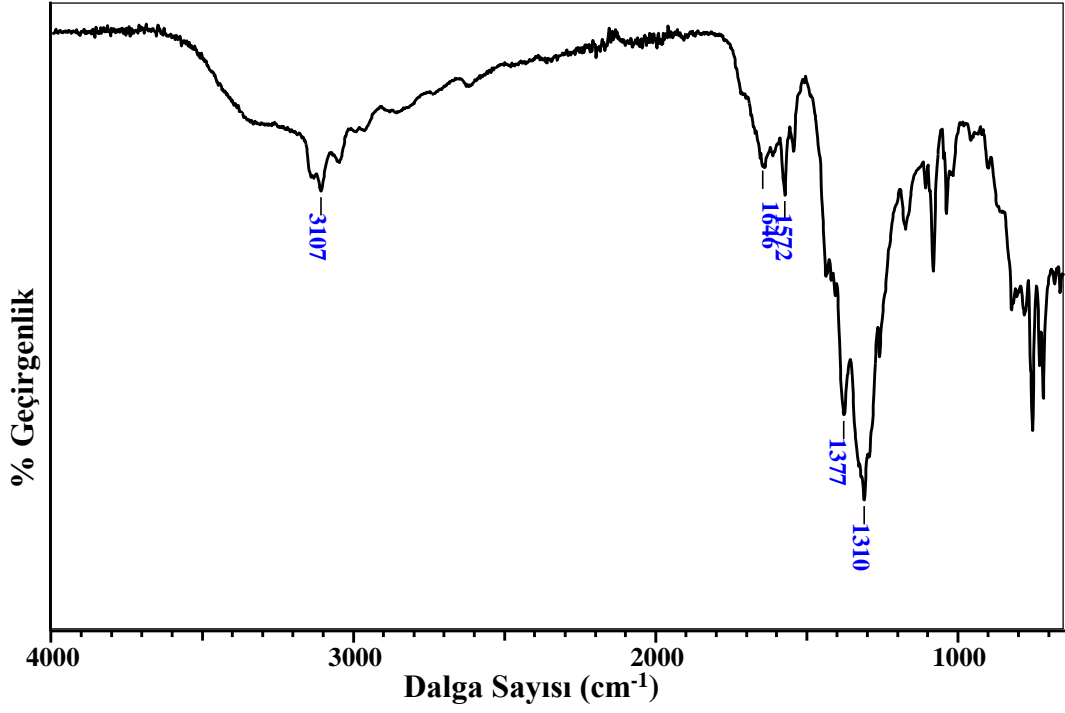
Sentezlenen komplekslerin tamamında 3411-3490 cm^{-1} aralığında pik maksimumu veren geniş ve yayvan pikler akua ligant(lar)ından kaynaklanmaktadır. 3107-3151 cm^{-1} aralığında gözlenen orta şiddetli geniş bandlar ise N-H gerilme titreşimlerine atfedilmektedir. C=Oasit+vC(2)=O titreşim piki, **1** kompleksinde beklenen aksine orotik asitte gözlenen değer üstünde, 1724 cm^{-1} 'de zayıf pik olarak gözlenirken, **2-5** komplekslerinde 1623-1695 cm^{-1} 'de zayıf, orta veya şiddetli pikler olarak gözlenmiştir. Ayrıca karboksilat gruplarına ait asimetric (ν_{as}) ve simetric (ν_{s}) gerilme titreşimleri arasındaki fark ($\Delta\nu = \nu_{\text{as}} - \nu_{\text{s}}$) dikkate alınarak, orotatın metal iyonuna nasıl koordine olduğu (tek dişli, çift dişli veya köprü) belirlenebilmektedir [126]. **2-5** komplekslerinde bu fark 231 ve 302 cm^{-1} aralığında değişen değerler almakta ve bu değerler tek dişli bağlanan karboksil grubuna karşılık gelmektedir. Komplekslerde vC(6)=O+vC=C titreşim piki beklenildiği gibi serbest asite göre daha düşük frekanslara kaydığı belirlenmiştir (1593-1639 cm^{-1}). Orotik asitin IR spektrumunda 2500 cm^{-1} civarındaki OH_{asit}'e ait gerilme titreşimlerinin ve 3200, 3000 ve 1400 cm^{-1} 'de gözlenen N-H titreşimlerinin komplekslerin IR spektrumunda tamamen kaybolduğu ve 1372-1392 cm^{-1} aralığında yeni keskin ve şiddetli $\nu_{\text{s}}\text{COO}$ gerilme titreşimine ait yeni ve şiddetli bir bandın ortaya çıktığı görülmektedir. Bu değişimler, dianyonik orotatın karboksil O atomu ve N(1) atomu aracılığı ile metallere bağlanmasından kaynaklanmaktadır.



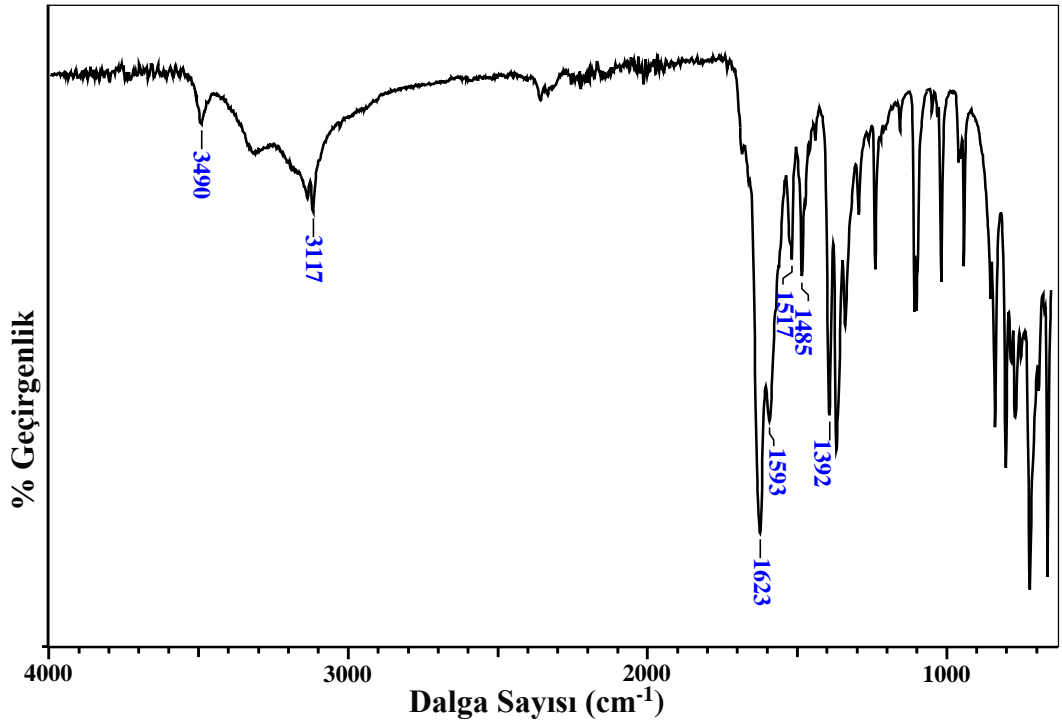
Şekil 4.2. [Co(μ₃-HOr)(μ-pz)_{0.5}(H₂O)]_n (1) kompleksinin IR spektrumu.



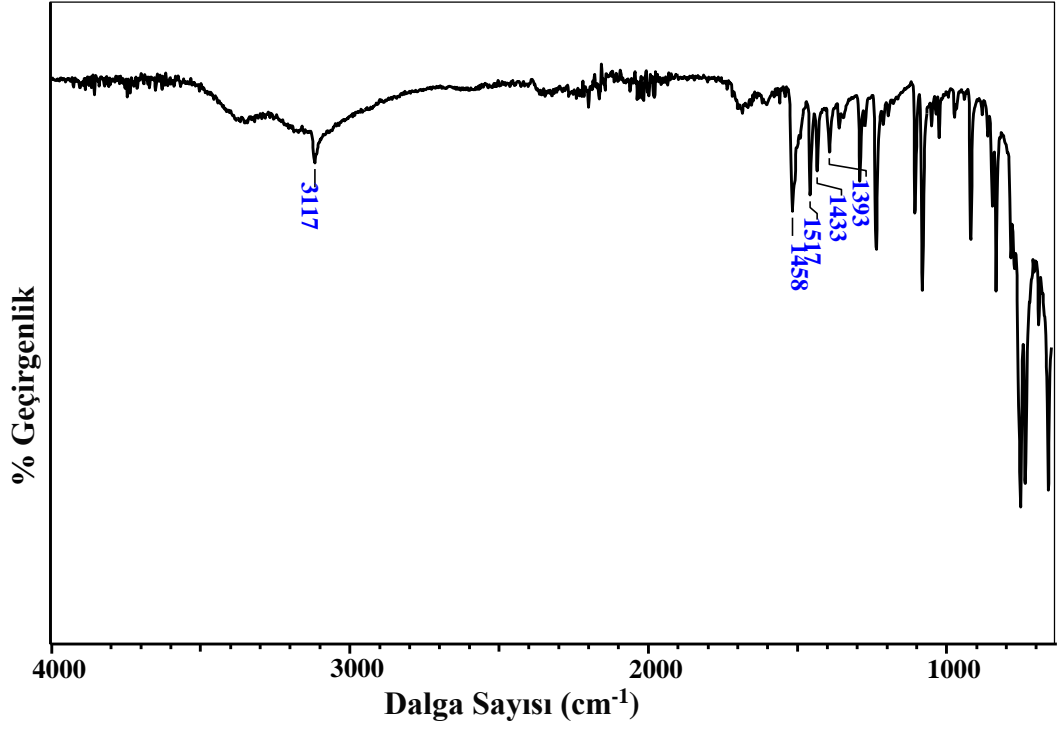
Şekil 4.3. [Cu₄(HOr)₄(μ-mbix)(μ-H₂O)(H₂O)]_n (2) kompleksinin IR spektrumu.



Şekil 4.4. [Co₂(HOr)₂(μ-mbix)₂(H₂O)₄·4H₂O (3) kompleksinin IR spektrumu.



Şekil 4.5. [Mn₂(HOr)₂(μ-obix)₂(H₂O)₄·2H₂O (4) kompleksinin IR spektrumu.



Şekil 4.6. $[\text{Co}_2(\text{HOR})_2(\mu\text{-obix})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (5) kompleksinin IR spektrumu.

Çizelge 4.2. Komplekslerin karakteristik IR titreşim değerleri

Kompleksler	νOH	$\nu\text{NH}_{\text{HOr}}$	νCH	$\nu_{\text{as}}\text{COO}^+$ $\nu\text{C}(2)=\text{O}$	$\nu\text{C}(6)=\text{O}$ $+\nu\text{C}=\text{C}$	$\nu\text{C}=\text{N}$	$\nu_{\text{s}}\text{COO}$
$\text{H}_3\text{Or}\cdot\text{H}_2\text{O}$	3515 (ş)	-	3165 (o)	1706 (ş)	1672 (ş)	-	-
$[\text{Co}(\mu_3\text{-HOr})(\mu\text{-pz})_{0.5}(\text{H}_2\text{O})]_n$ (1)	3444 (g)	3151(z)	-	1724(z)	1639(z)	-	1384(ş)
$[\text{Cu}_4(\text{HOr})_4(\mu\text{-mbix})(\mu\text{-H}_2\text{O})(\text{H}_2\text{O})]_n$ (2)	3446 (g)	-	3100-2900 (z)	1679(o)	1616(o)	1448(o)	1384(ş)
$[\text{Co}_2(\text{HOr})_2(\mu\text{-mbix})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (3)	3411 (g)	3107	3050-2890 (z)	1646(o)	1623(z)	1489(o)	1377(o)
$[\text{Mn}_2(\text{HOr})_2(\mu\text{-obix})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (4)	3420 (z)	3117(g)	-	1695(z)	1607(z)	1458(o)	1393(o)
$[\text{Co}_2(\text{HOr})_2(\mu\text{-obix})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (5)	3490 (z)	3117(z)	-	1623(ş)	1593(o)	1485(o)	1392(o)

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

4.3. UV-GÖR. ÇALIŞMALARI

Ligandların ve komplekslerin optik absorpsiyon özelliklerini belirlemek için katı hal UV-Gör. spektrumları 200-800 nm dalga boyu aralığında kaydedildi. Komplekslere ait UV-Gör. spektrumları Şekil 4.7-4.11’de, komplekslerin elektronik geçişleri ve ilgili geçişlere karşılık gelen $\lambda_{\text{maks.}}$ değerleri Çizelge 4.3.’de verilmektedir. Ligandların $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine ilişkin $\lambda_{\text{maks.}}$ değerleri orotik asit monohidrat için 262 ve 310 nm’de, pirazin için 248 ve 310 nm’de, obix için 223 ve 260 nm’de ve mbix için 236 ve 265 nm’de gözlenmiştir.

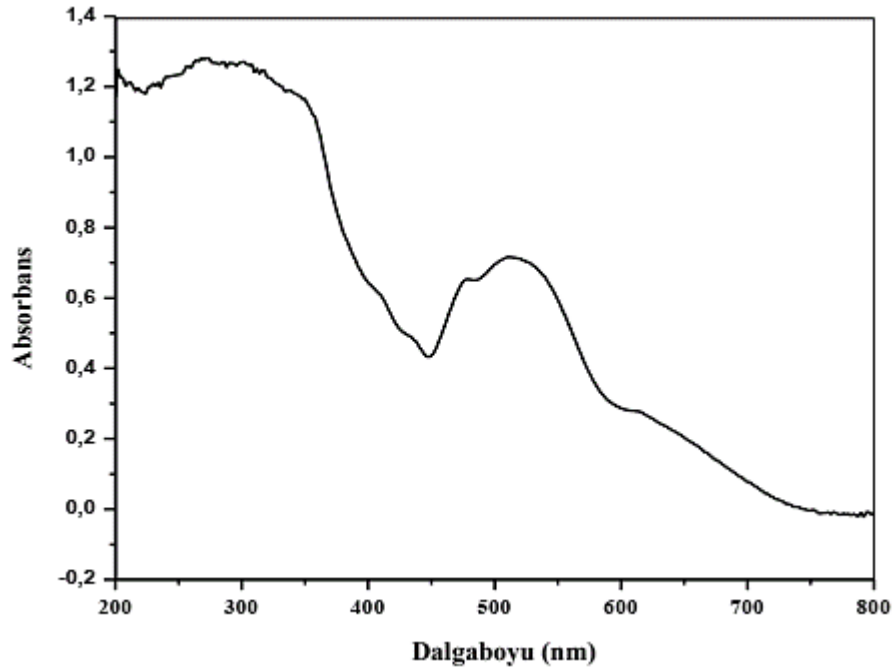
Tez kapsamında üç kompleks (**1**, **3** ve **5**) d^7 elektronik dizilişine sahip Co(II) metal iyonu kullanılarak sentezlenmiştir. Tamamı oktahedral geometrili (yüksek spinli) olan Co(II) komplekslerinin spektrumlarında $v_1: {}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}$, $v_2: {}^4T_{1g} \rightarrow {}^4A_{2g}$ ve $v_3: {}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}$ (P) geçişleri beklenmektedir. Komplekslerin spektrumları incelendiğinde görünür bölgede **1**’de 520 nm ve 620 nm’de iki, **3**’de 474 ve 520 nm’de iki ve **5**’de 486 ve 690 nm’de iki absorpsiyon bandı gözlenmiştir. Bu bandlar $v_2: {}^4T_{1g} \rightarrow {}^4A_{2g}$ ve $v_3: {}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}$ (P) geçişlerine atfedilmektedir. $v_1: {}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ geçişine ilişkin bandın ise IR bölgesine kaymasından dolayı spektrumda gözlenemediği düşünülmektedir [23][77][79][125].

d^9 elektron dizilişine sahip Cu(II) kompleksinin (**2**) UV-Gör. spektrumunda beklenildiği gibi yayvan tek bir band gözlenmektedir (620 nm). Kompleksin yapısında iki farklı çevreye ve geometriye sahip Cu(II) iyonu bulunduğu için, bu absorpsiyona ilişkin geçiş belirlenmemektedir.

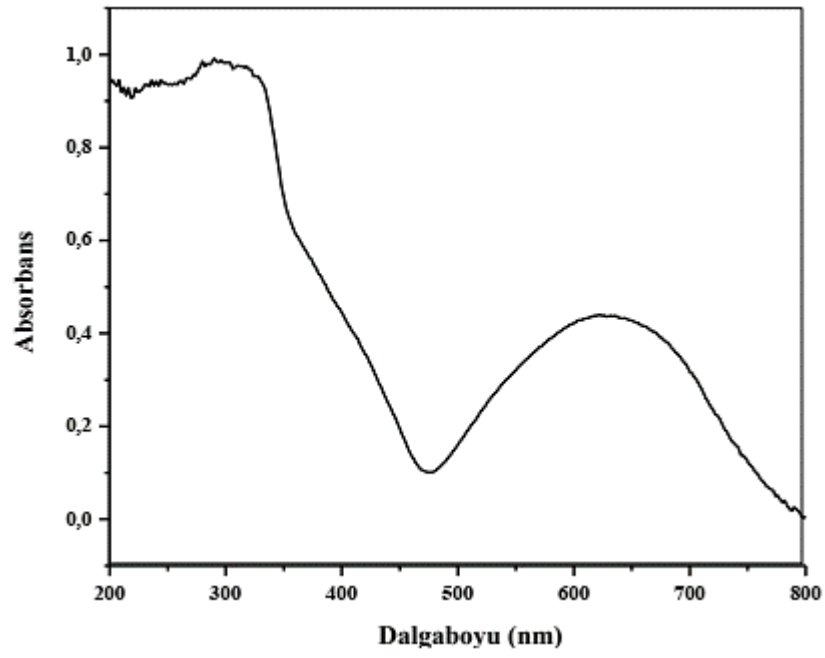
4 kompleksinin UV-Gör. spektrumu incelendiğinde görünür bölgede absorpsiyon olmadığı belirlenmiştir. d^5 elektron dağılımına sahip, yüksek spinli oktahedral geometrili Mn(II) kompleksleri, hem spin hem de orbital yasaklı olduğu için spektrumlarında d-d geçişine ilişkin bir bant beklenmemektedir.

Çizelge 4.3. Komplekslerin elektronik geçişleri ve karşılık gelen $\lambda_{\text{maks.}}$ Değerleri.

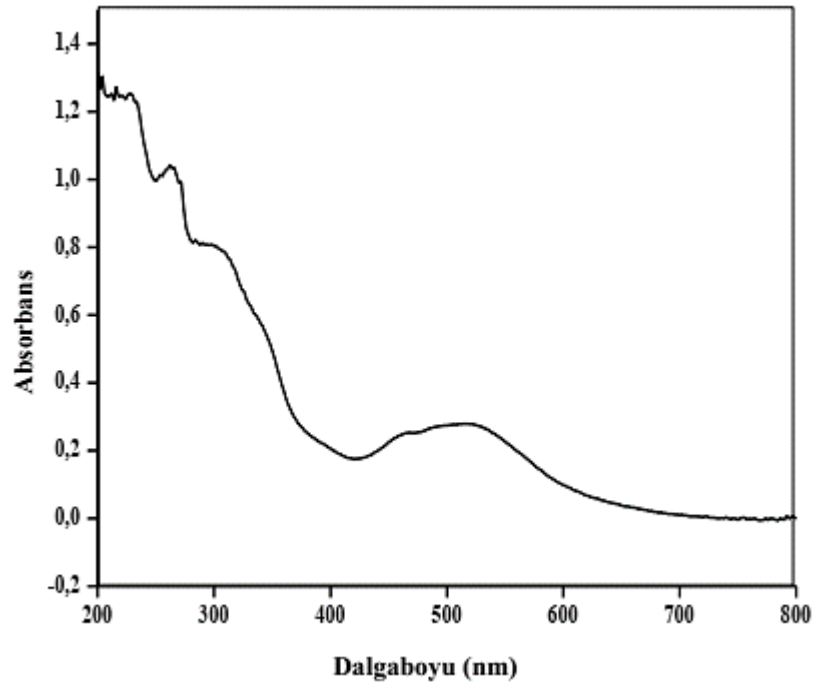
Kompleksler	$\lambda_{\text{maks.}}$ (nm)	Elektronik geçişler (d-d)
[Co(μ_3 -HOR)(μ -pz) $_{0.5}$ (H $_2$ O)] $_n$ (1)	520	$^4T_{1g} \rightarrow ^4A_{2g}$
	620	$^4T_{1g} \rightarrow ^4T_{1g}(P)$
[Cu $_4$ (HOR) $_4$ (μ -mbix)(μ -H $_2$ O)(H $_2$ O)] $_n$ (2)	620	-
[Co $_2$ (HOR) $_2$ (μ -mbix) $_2$ (H $_2$ O) $_4$] \cdot 4H $_2$ O (3)	474	$^4T_{1g} \rightarrow ^4A_{2g}$
	520	$^4T_{1g} \rightarrow ^4T_{1g}(P)$
[Mn $_2$ (HOR) $_2$ (μ -obix) $_2$ (H $_2$ O) $_4$] \cdot 2H $_2$ O (4)	-	-
[Co $_2$ (HOR) $_2$ (μ -obix) $_2$ (H $_2$ O) $_4$] \cdot 2H $_2$ O (5)	486	$^4T_{1g} \rightarrow ^4A_{2g}$
	690	$^4T_{1g} \rightarrow ^4T_{1g}(P)$



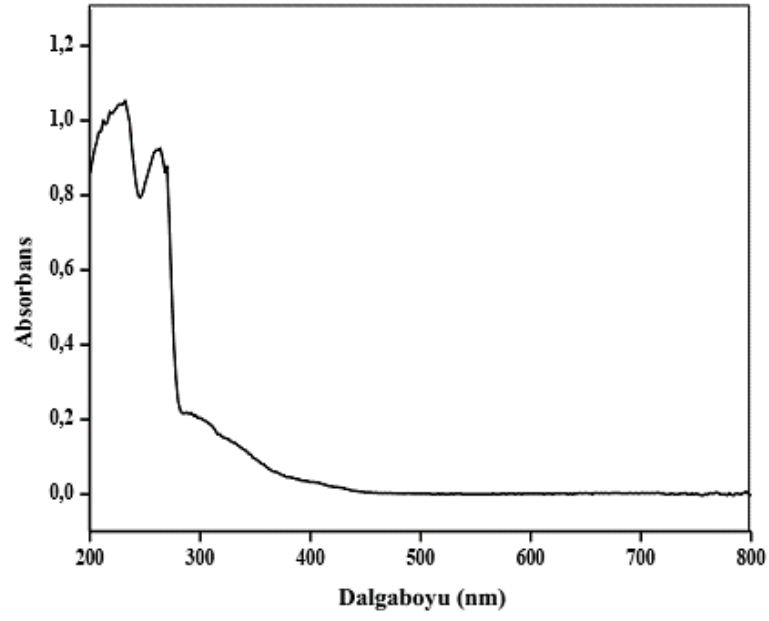
Şekil 4.7. [Co(μ_3 -HOR)(μ -pz) $_{0.5}$ (H $_2$ O)] $_n$ (1) kompleksinin UV-Gör. Spektrumu.



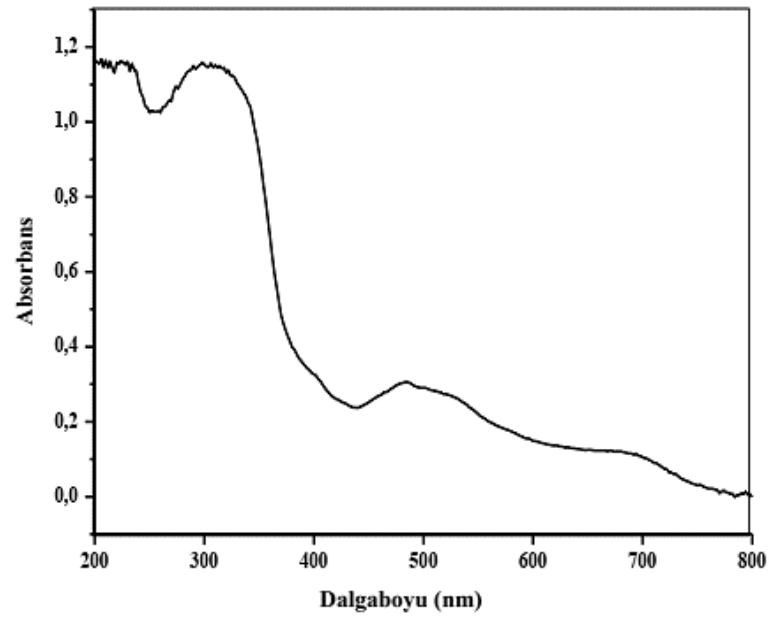
Şekil 4.8. $[\text{Cu}_4(\text{HOr})_4(\mu\text{-mbix})(\mu\text{-H}_2\text{O})(\text{H}_2\text{O})]_n$ (2) kompleksinin UV-Gör. Spektrumu.



Şekil 4.9. $[\text{Co}_2(\text{HOr})_2(\mu\text{-mbix})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (3) kompleksinin UV-Gör. Spektrumu.



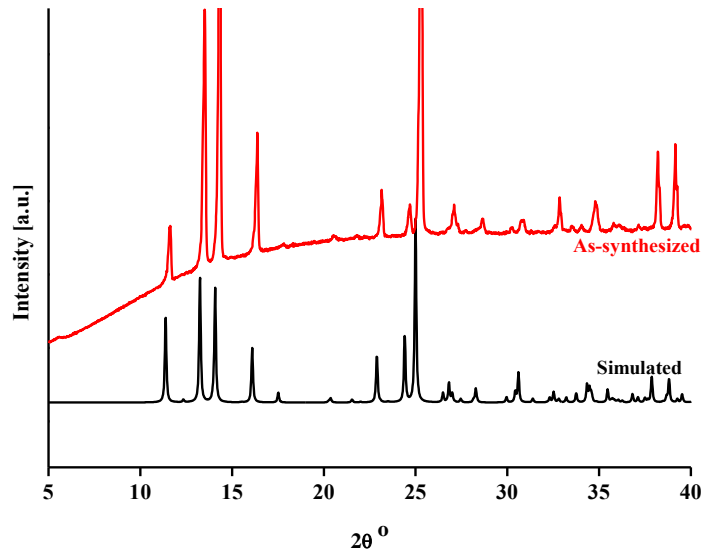
Şekil 4.10. $[\text{Mn}_2(\text{HOr})_2(\mu\text{-obix})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (4) kompleksinin UV-Gör. Spektrumu.



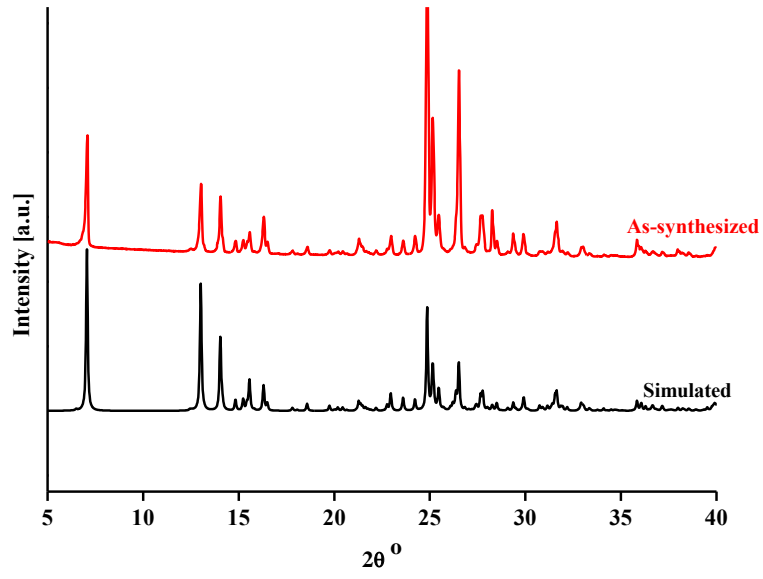
Şekil 4.11. $[\text{Co}_2(\text{HOr})_2(\mu\text{-obix})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (5) kompleksinin UV-Gör. Spektrumu.

4.4. X-IŞINLARI TOZ DİFRAKSİYON ÇALIŞMALARI (PXRD) ÇALIŞMALARI

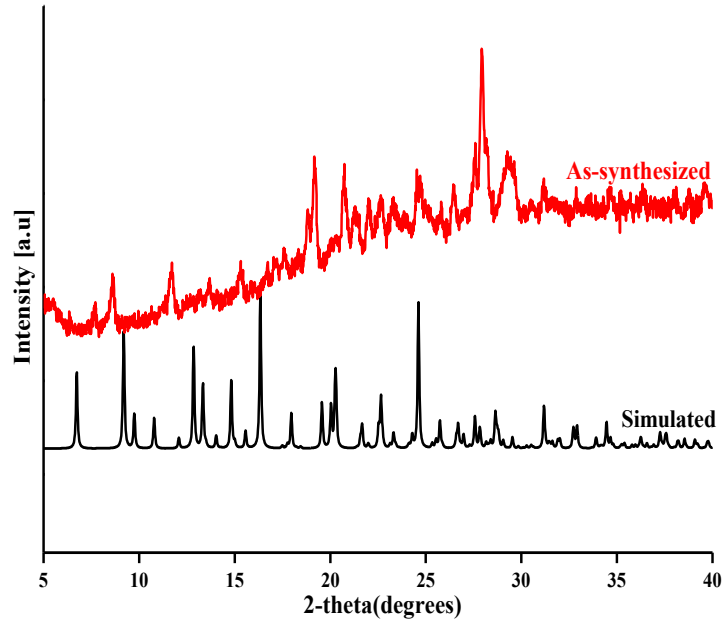
Yapısı X-ışını tek kristal analizleri ile aydınlatılan **1-5** komplekslerinin faz saflıklarını kontrol etmek için toz X-ışını kırınımı (PXRD) spektrumları alındı (Şekil 4.12-4.16). Sentezlenen komplekslerin deneysel PXRD spektrumları ile Mercury programı kullanılarak tek kristal yapılardan hesaplanan spektrumlar ile uyumlu olduğu görülmektedir.



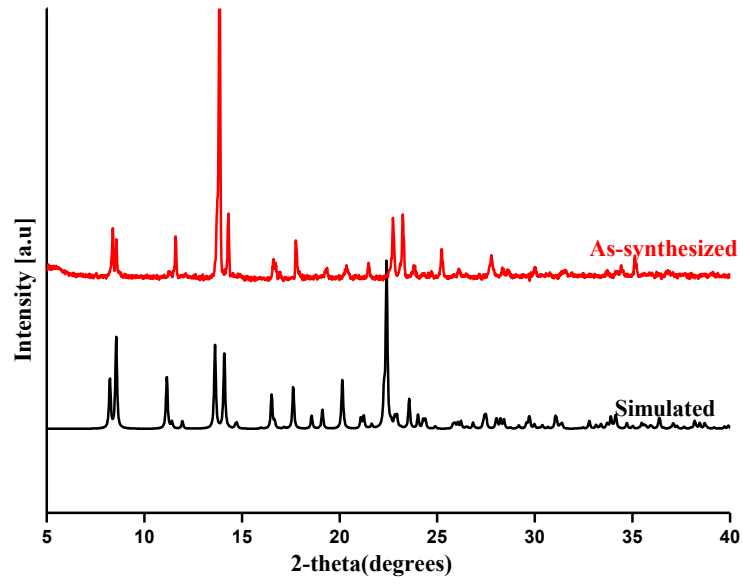
Şekil 4.12. $[\text{Co}(\mu_3\text{-HOr})(\mu\text{-pz})_{0.5}(\text{H}_2\text{O})]_n$ (1) kompleksine ait simüle edilen ve sentezlenen XRPD spektrumları.



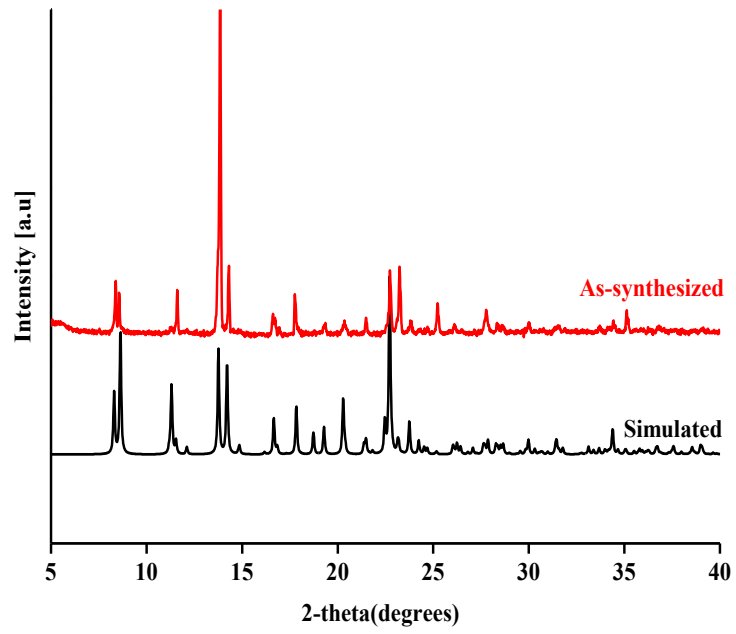
Şekil 4.13. $[\text{Cu}_4(\text{HOr})_4(\mu\text{-mbix})_2(\mu\text{-H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (2) kompleksine ait simüle edilen ve sentezlenen XRPD spektrumları.



Şekil 4.14. $[\text{Co}_2(\text{HOr})_2(\mu\text{-mbix})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (3) kompleksine ait simüle edilen ve sentezlenen XRPD spektrumları.



Şekil 4.15. $[\text{Mn}_2(\text{HOr})_2(\mu\text{-obix})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (4) kompleksine ait simüle edilen ve sentezlenen XRPD spektrumları.



Şekil 4.16. $[\text{Co}_2(\text{HOr})_2(\mu\text{-obix})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (5) kompleksine ait simüle edilen ve sentezlenen XRPD spektrumları.

4.5. X-IŞINI TEK KRİSTAL ÇALIŞMALARI

Sentezlenen tüm komplekslerin yapısı X-ışınları tek kristal çalışmaları ile aydınlatılmış, komplekslere ilişkin kristal verileri Çizelge 4.4 ve Çizelge 4.5’de verilmiştir.

Çizelge 4.4. 1-3 komplekslerinin kristal verileri.

Kompleks	(1)	(2)	(3)
Formülü	C₇H₆CoN₃O₅	C₄₈H₄₄Cu₄N₁₆O₂₀	C₁₉H₂₄CoN₆O₈
MA (g mol⁻¹)	271,08	1419,15	523,37
Kristal sistemi	Triklinik	Triklinik	Triklinik
Uzay grubu	P-1	P-1	P-1
a (Å)	7,8079 (17)	7,543 (2)	8,282 (2)
b (Å)	7,8584 (16)	12,968 (4)	10,062 (2)
c (Å)	8,3316 (19)	14,064 (4)	13,712 (3)
α (°)	85,952 (5)	93,588 (8)	105,803 (7)
β (°)	69,355 (4)	103,116 (8)	94,603 (8)
γ (°)	66,155 (5)	103,476 (9)	95,315 (7)
V (Å³)	436,00 (16)	1293,2 (6)	1088,0 (5)
Z	2	1	2
d (g cm⁻³)	2,065	1,822	1,598
μ (mm⁻¹)	1,98	1,72	0,85
θ aralığı (°)	3,2–22,3	2,9–24,3	2,3–26,4
Ölçülen refler.	18231	48329	42494
Bağımsız refleksler	2197	6051	4579
R_{int}	0,043	0,060	0,066
S	1,10	1,14	1,09
R1/wR2	0,064/0,200	0,049/0,140	0,044/0,129
Δρ_{max}/Δρ_{min}	3,67/–1,39	0,049/–0,86	0,80/–0,81

Çizelge 4.5. 4-5 komplekslerinin kristal verileri.

Kompleks	(4)	(5)
Formülü	C₁₉H₂₂MnN₆O₇	C₁₉H₂₂CoN₆O₇
MA (gmol⁻¹)	501,36	505,35
Difraktometre	<i>Bruker APEXII Quazar</i>	<i>Bruker APEXII Quazar</i>
Rad. /λ (Å)	Mo-Kα / 0,71073	Mo-Kα / 0,71073
Sıcaklık (K)	293	293
Kristal sistemi	Monoklinik	Monoklinik
Uzay grubu	<i>P₂₁/n</i>	<i>P₂₁/n</i>
a (Å)	8,6309 (18)	8,5207 (18)
b (Å)	20,650 (5)	20,471 (4)
c (Å)	12,968 (3)	12,845 (2)
α (°)	90	90
β (°)	104,420 (8)	104,101 (7)
γ (°)	90	90
V (Å³)	2238,4 (9)	2173,0 (7)
Z	4	4
d (g cm⁻³)	1,488	1,545
μ (mm⁻¹)	0,64	0,84
R_{int}	0,063	0,094
θ_{max.} / θ_{min.} (°)	3,1 / 28,3	3,0 / 26,4
R[F² > 2σ(F²)]	0,058	0,095
wR(F²)	0,127	0,215
S	1,15	1,35
Δρ_{max}/Δρ_{min}	0,66 / -0,49	0,59 / -0,65

4.5.1. [Co(μ₃-HOR)(μ-pz)_{0.5}(H₂O)]_n (1)

[Co(μ₃-HOR)(μ-pz)_{0.5}(H₂O)]_n (1) kompleksinin kristal yapısı Şekil 4.17’de, seçilmiş bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) Çizelge 4.6’de ve hidrojen bağ geometrileri ise Çizelge 4.7’de verilmiştir. Kompleks triklinik sistemde ve P-1 uzay grubunda kristallenmiştir. Kompleksin asimetrik birimi, bir Co(II) iyonu, yarım pirazin ligantı,

bir orotat ve bir aqua ligandı içermektedir. Co(II) iyonuna bozulmuş oktahedral geometride dört oksijen atomu ve iki N atomu koordine olmaktadır. Orotat ligantının üç karboksilat oksijen atomu ve bir pirimidin-N atomu ekvator düzleminde yer alırken, eksenel konumda aqua-O atomu ve pirazin-N atomu bulunmaktadır. Dört dişli HOR^{2-} ligantları (D4a bağlanma modu, Çizelge 1.2), komşu üç tane Co(II) iyonlarını 3,304 ve 4,555 Å Co1... Co1 mesafeleri ile bağlayarak tek boyutlu zincir yapıyı oluşturmaktadır (Şekil 4.17-b). Pirazin ligantlarının bir boyutlu zincirleri köprülemesi ile 2D yapı meydana gelmektedir (Şekil 4.17-c). Güçlü moleküller arası hidrojen bağı etkileşimleri (Şekil 4.17- d) ile üç boyutlu supramoleküler yapı oluşmaktadır [$\text{O5}\cdots\text{O2}^i = 2,903(5)$ Å, $\text{O5}\cdots\text{O4}^v = 2,785(5)$ Å ve $\text{O5}\cdots\text{O4}^{vi} = 2,856(5)$ Å] (Çizelge 4.7).

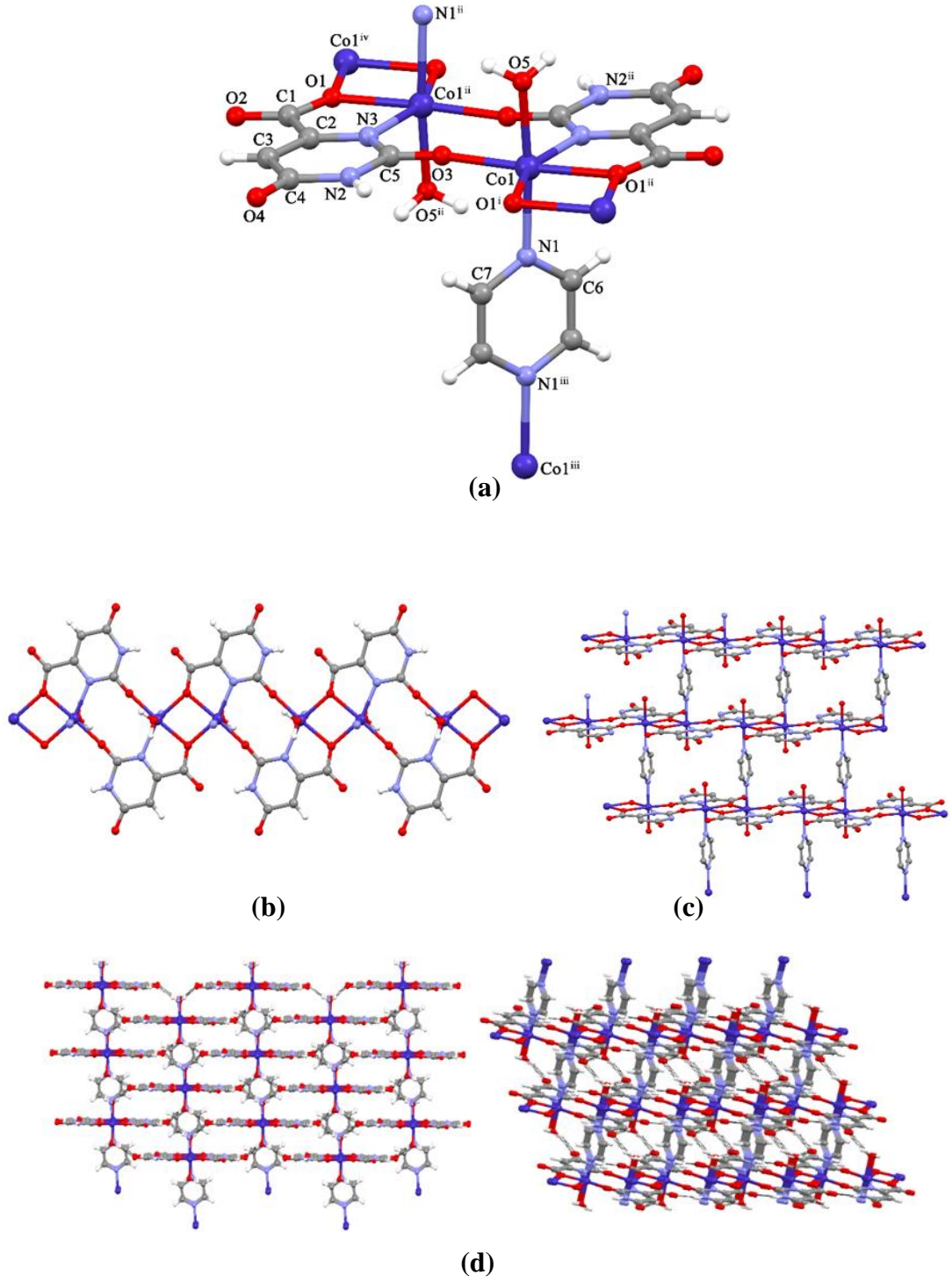
Çizelge 4.6. Kompleks 1 için seçilen bağ uzunlukları ve bağ açıları (Å, °).

Bağ uzunlukları			
Co1–O1 ⁱ	2,127 (3)	Co1–O5	2,121 (4)
Co1–O1 ⁱⁱ	2,144 (3)	Co1–N3 ⁱⁱ	2,115 (4)
Co1–O3	2,024 (4)	Co1–N1	2,154 (4)
Bağ açıları			
O1 ⁱ –Co1–O1 ⁱⁱ	78,64 (13)	O5–Co1–O1 ⁱ	87,76 (14)
O1 ⁱ –Co1–N1	87,52 (13)	O5–Co1–O1 ⁱⁱ	89,24 (13)
O1 ⁱⁱ –Co1–N1	93,38 (13)	O5–Co1–N1	174,05 (14)
O3–Co1–O1 ⁱ	98,24 (13)	N3 ⁱⁱ –Co1–O1 ⁱⁱ	75,84 (13)
O3–Co1–O1 ⁱⁱ	174,47 (13)	N3 ⁱⁱ –Co1–O1 ⁱ	154,48 (13)
O3–Co1–O5	86,06 (16)	N3 ⁱⁱ –Co1–O5	92,11 (15)
O3–Co1–N3 ⁱⁱ	107,22 (14)	N3 ⁱⁱ –Co1–N1	93,71 (15)
O3–Co1–N1	91,03 (16)		
Simetri Kodları: (i) x, y–1, z; (ii) –x+1, –y+1, –z+2; (iii) –x+2, –y, –z+2; (iv) x, y+1, z.			

Çizelge 4.7. Kompleks 1 Hidrojen bağ geometrileri (Å, °).

D-H...A	H...A	D...A	D-H...A
O5-H5A...O4 ^v	1,99	2,785 (5)	153
O5-H5B...O4 ^{vi}	2,03	2,856 (5)	161
N2-H2...O2 ⁱ	2,06	2,903 (5)	166

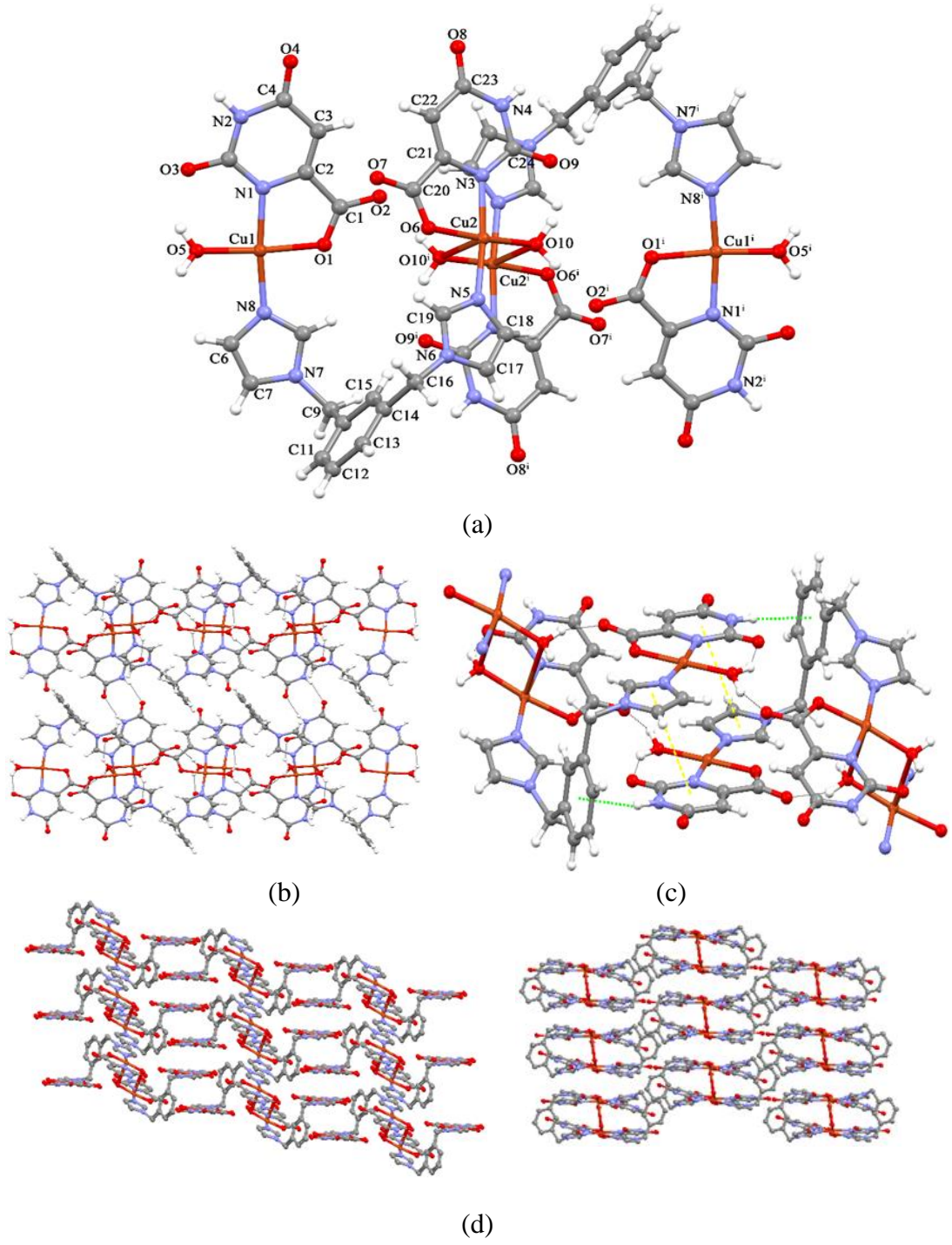
Simetri Kodları: (i) x, y-1, z; (v) x-1, y, z+1; (vi) -x+1, -y+1, -z+1.



Şekil 4.17. (a) Kompleks 1'in kristal yapısı (b) Kompleks 1'in orotat ligantlarının oluşturduğu 1D yapısı (c) Kompleks 1'in 2D yapısı (d) Hidrojen bağı etkileşimleri ile kompleks 1'in 3D supramoleküler yapısı.

4.5.2. $[\text{Cu}_4(\text{HO}r)_4(\mu\text{-mbix})_2(\mu\text{-H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (**2**)

$[\text{Cu}_4(\text{HO}r)_4(\mu\text{-mbix})_2(\mu\text{-H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (**2**) kompleksinin kristal yapısı Şekil 4.18'de, seçilmiş bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) Çizelge 4.8'de ve hidrojen bağ geometrileri ise Çizelge 4.9'de verilmiştir. İki boyutlu koordinasyon polimeri olduğu belirlenen **2** kompleksi triklinik sistemde ve P-1 uzay grubunda kristallenmektedir. Kompleks **2**'nin asimetrik birimi iki Cu(II) iyonu, iki orotat (D2 bağlanma modu, Çizelge 1.2), iki aqua ve bir mbix ligantından oluşmaktadır. İki farklı çevreye sahip Cu(II) iyonlarından Cu1, bir aqua-O atomu, bir imidazol-N, bir karboksilat-O ve bir pirimidin-N ile karedüzlem geometride düzenlenirken; Cu2 iyonu iki aqua ligandı, iki dişli orotat ve bir mbix ligandının koordinasyonu ile bozulmuş kare piramit geometride olduğu belirlenmiştir ($\tau = 0,07$) [125]. Şekil 4.18-a'da görüldüğü üzere, mbix ligandı Cu1 ve Cu2 merkezi arasında köprü kurarak iki çekirdekli birim oluşturmaktadır, komşu birimler iki köprü aqua ligandıyla tetranükleer kompleksi meydana getirmektedir. Tetranükleer birimler, hidrojen bağları etkileşimleri ile 1D zinciri oluşturmaktadır. Şekil 4.18-b'de görüldüğü gibi, her bir orotat ligandı komşu kompleks birimindeki orotat ligandları ile hidrojen bağı yaparak sekiz üyeli halkayı meydana getirmektedir. Ayrıca pirimidin (Cg1) ve imidazol halkaları arasındaki $\pi\cdots\pi$ etkileşimleri (Cg2) (Cg1 = N3-C21-C22-C23-C24-N4, Cg2 = N5-C17-C18-C19-N6, Cg1...Cg2ⁱ = 3,440 Å, (i) 2-x, 1-y, -z) ve N2-H2 grubu ile fenil halkası arasındaki da N-H... π etkileşimleri (Cg3 = C10-C11-C12-C13-C14-C15, N2...Cg3 = 3,315 Å) (Şekil 4.18-c) yoluyla üç boyutlu supramoleküler yapı oluşmaktadır (Şekil 4.18-d).



Şekil 4.18. (a) Kompleks 2'in kristal yapısı (b) Kompleks 2'nin 2D yapısı (c) Kompleks 2'nin N–H \cdots π , $\pi\cdots\pi$ ve hidrojen bağı etkileşimleri (d) Kompleks 2'nin 3D supramoleküler yapısı.

Çizelge 4.8. Kompleks **2** için seçilen bağ uzunlukları ve bağ açıları (Å, °).

Bağ uzunlukları			
Cu1–O1	1,936 (3)	Cu2–O10	1,958 (3)
Cu1–N1	1,963 (3)	Cu2–N3	1,976 (3)
Cu1–N8	1,961 (3)	Cu2–N5	1,964 (3)
Cu1–O5	1,910 (3)	Cu2–O6	1,942 (3)
Bağ açıları			
O1–Cu1–N8	90,22 (13)	O10–Cu2–N3	92,64 (12)
N8–Cu1–N1	173,56 (13)	O10–Cu2–N5	96,90 (12)
O5–Cu1–O1	174,45 (16)	N5–Cu2–N3	169,84 (13)
O5–Cu1–N1	91,40 (14)	O6–Cu2–O10	174,17 (13)
O5–Cu1–N8	95,04 (14)	O6–Cu2–N3	82,77 (12)
O1–Cu1–N1	83,35 (12)	O6–Cu2–N5	87,91 (12)

Çizelge 4.9. Kompleks **2**'nin hidrojen bağ geometrileri(Å, °).

D–H...A	H...A	D...A	D–H...A
O10–H10A...O2 ⁱ	1,84	2,627 (4)	154
O10–H10B...O9	1,91	2,633 (4)	142
O5–H5A...O3	1,86	2,550 (5)	138
O5–H5B...O7 ⁱⁱ	1,80	2,604 (4)	158
N4–H4...O8 ⁱⁱⁱ	2,17 (4)	2,894 (4)	158 (4)

Simetri kodları: (i) $-x+1, -y+1, -z$; (ii) $-x+2, -y+1, -z+1$; (iii) $-x+2, -y+2, -z$

4.5.3. [Co₂(HOR)₂(μ–mbix)₂(H₂O)₄].4H₂O (**3**)

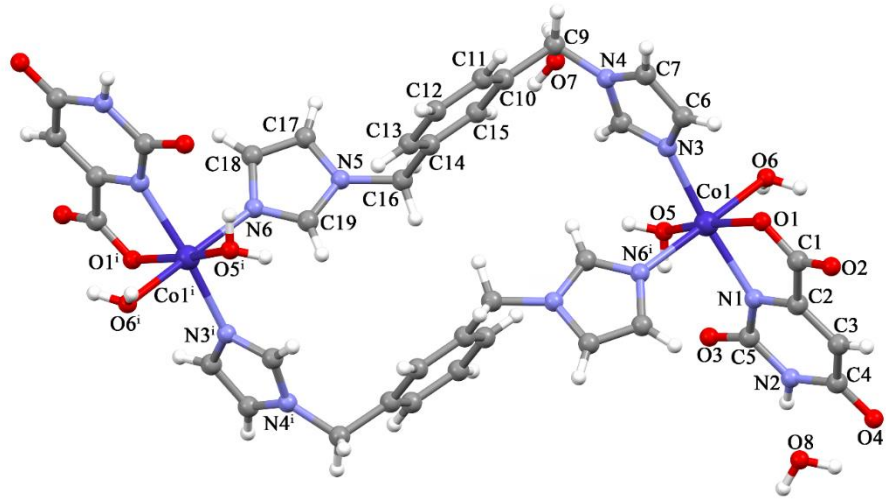
[Co₂(HOR)₂(μ–mbix)₂(H₂O)₄].4H₂O (**3**) kompleksinin moleküler yapısı Şekil 4.19'da seçilmiş bağ uzunlukları, açıları ve hidrojen bağı geometrileri Çizelge 4.10 ve Çizelge 4.11'de verilmiştir. Kompleks triklinik sistemde P-1 uzay grubunda kristallenmiştir. Kompleksin asimetrik birimi Co(II) iyonu, bir mbix, bir orotat, iki aqua ligandı ve iki hidrat su molekülünden oluşmaktadır. Şekil 4.19'da görüldüğü gibi, mbix ligandı iki

Co(II) iyonu arasında köprü ligant olarak davranarak iki çekirdekli [Co₂(mbix)₂] birimlerini oluşturmaktadır. Co(II) iyonlarına iki mbix-N atomu, amit-N ve karboksil-O atomu (D2 bağlanma modu, Çizelge 1,2) ve iki aqua-O atomu oktahedral geometride koordine olmaktadır. Co1–O1 (2,0861 Å) ve Co1–N1 (2,1247 Å) bağ mesafeleri, kompleks **1**, **5** ve diğer Co(II)-orotat komplekslerinde gözlemlenenlerle benzer olduğu belirlenmiştir [56][62][71] Hidrat su molekülü ile orotatın karboksil/karbonil-O arasındaki moleküliçi ve moleküllerarası hidrojen bağı etkileşimleri Şekil 4,19-b’de gösterilmiştir. Hidrojen bağlarının yanısıra, imidazol halkaları (Cg1...Cg1ⁱ = 3,5248 Å, Cg1...Cg2ⁱⁱ/Cg2ⁱⁱⁱ = 3,5250 Å, Cg2...Cg2^{iv} = 3,5251 Å, (i) 3-x, 1-y, 1-z; (ii) 1+x, y, z; (iii) -1+x, y, z; (iv) 1-x, 1-y, 1-z; Cg1 = N5–C17–C18a–N6a–C19a, Cg2 = N6–C18–C17a–N5a–C19) ve fenil halkaları (Cg3 = C10–C11–C12–C13–C14–C15, Cg3...Cg3^v = 3,806(2) Å, (v) 2-x, -y, 1-z) arasındaki π...π etkileşimleri ile kompleks **3**’ün üç boyutlu supramoleküler yapısı meydana gelmektedir (Şekil 4.19-c).

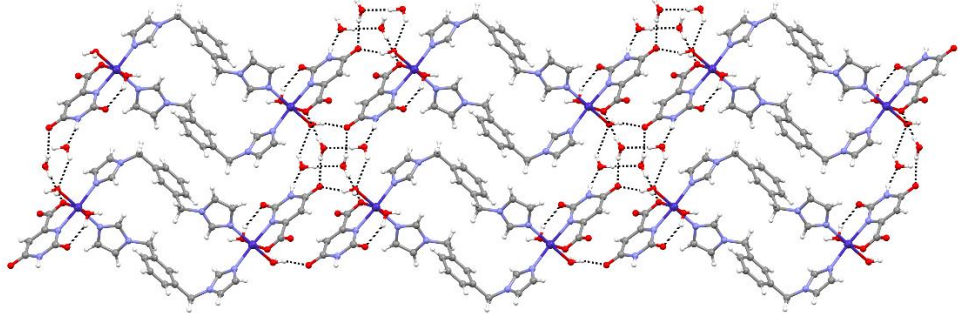
Çizelge 4.10. Kompleks **3** için seçilen bağ uzunlukları ve bağ açıları (Å, °).

Bağ uzunlukları			
Co1–O1	2,0861 (17)	Co1–O5	2,1233 (18)
Co1–N1	2,1247 (19)	Co1–O6	2,1558 (17)
Co1–N3	2,135 (2)	Co1–N6 ⁱ	2,153 (2)
Bağ açıları			
O1–Co1–N1	77,87 (7)	O5–Co1–N1	93,66 (7)
O1–Co1–N3	90,44 (7)	O5–Co1–N3	98,13 (8)
O1–Co1–O5	168,89 (7)	O5–Co1–O6	82,53 (7)
O1–Co1–O6	90,19 (7)	O5–Co1–N6 ⁱ	88,18 (8)
O1–Co1–N6 ⁱ	98,81 (8)	N3–Co1–O6	91,82 (7)
N1–Co1–O6	89,75 (7)	N3–Co1–N6 ⁱ	90,73 (8)
N1–Co1–N3	168,22 (8)	N6 ⁱ –Co1–O6	170,63 (7)
N1–Co1–N6 ⁱ	89,59 (8)		

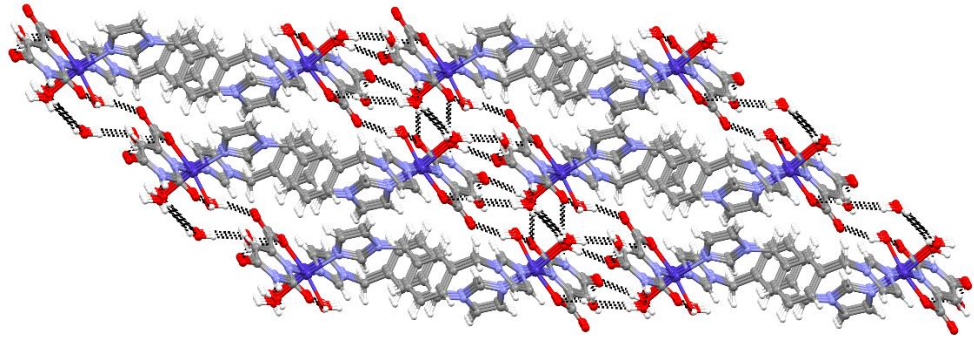
Symmetry code: (i) -x+2, -y+1, -z+1.



(a)



(b)



(c)

Şekil 4.19. (a) Kompleks 3'ün kristal yapısı (b) Kompleks 3'ün hidrojen bağı etkileşimleri ile 2D yapısı (c) Kompleks 3'ün 3D supramoleküler yapısı.

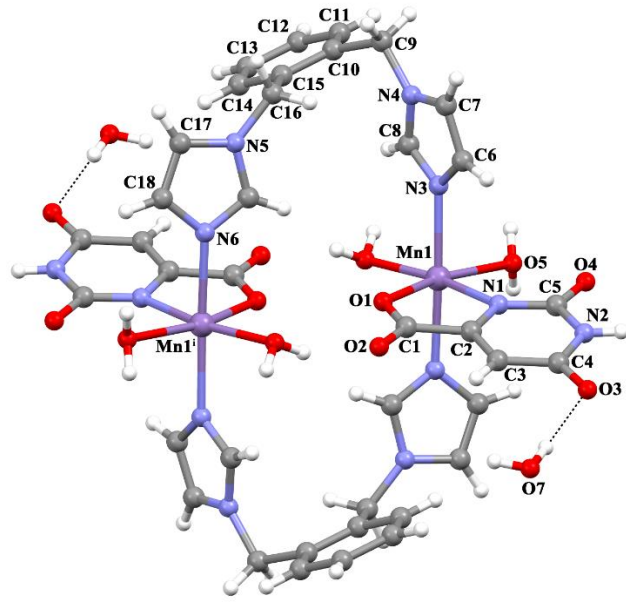
Çizelge 4.11. Kompleks **3** Hidrojen bağ geometrileri(Å, °).

D—H...A	H...A	D...A	D—H...A
O5—H5A...O2 ⁱⁱ	1,91	2,727 (3)	161
O5—H5B...O3	1,99	2,732 (3)	145
O6—H6A...O4 ⁱⁱⁱ	1,91	2,733 (3)	163
O6—H6B...O3 ^{iv}	1,97	2,817 (2)	173
N2—H2...O8	1,95	2,794 (3)	165
O8—H8A...O ^v	2,39	2,975 (5)	127
O8—H8B...O7 ^{iv}	1,98	2,828 (3)	176
O7—H7A...O4 ^{vi}	1,98	2,746 (3)	150
O7—H7B...O1 ⁱⁱ	2,11	2,915 (3)	158

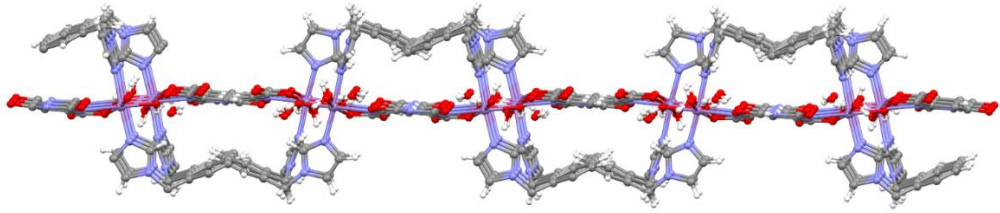
Simetri kodları: (ii) $x+1, y, z$; (iii) $-x, -y+1, -z$; (iv) $-x+1, -y+1, -z$; (v) $-x+1, -y+2, -z$; (vi) $x+1, y-1, z$.

4.5.4. $[\text{Mn}_2(\text{Hor})_2(\mu\text{-obix})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**4**)

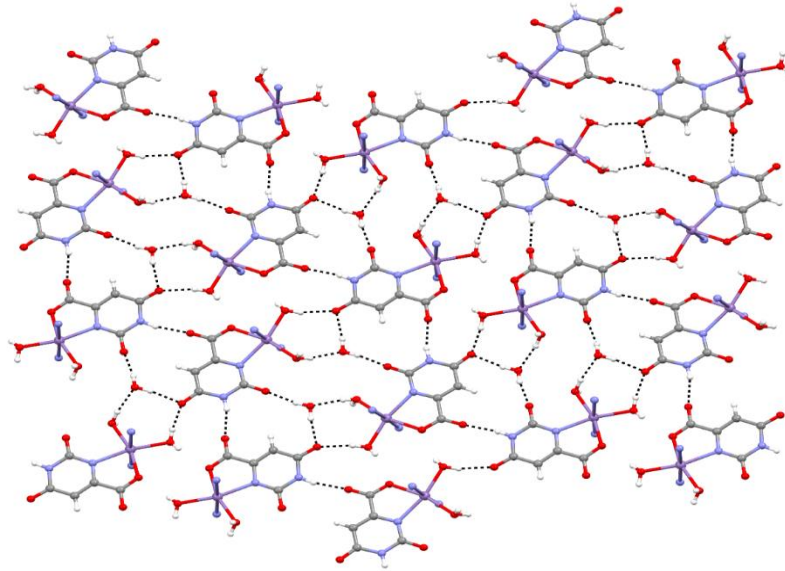
$[\text{Mn}_2(\text{Hor})(\mu\text{-obix})_4(\text{H}_2\text{O})_4]$ (**4**) kompleksinin moleküler yapısı Şekil 4.20'de, seçilmiş bağ uzunlukları, açıları ve hidrojen bağı geometrileri Çizelge 4.12 ve Çizelge 4.13'de verilmiştir. Kompleks **4**, monoklinik sistemde $P2_1/n$ uzay grubunda kristallenmiştir. Kompleksin asimetrik birimi Mn(II) iyonu, bir obix, bir orotat ve iki aqua ligantından oluşmaktadır. Altı koordinasyonlu Mn(II) bozulmuş oktahedral geometriye sahiptir (Şekil 4.20-a). Orotat ligantı iki dişli dianyonik bağlanma modu (D2) ile metale koordine olurken, birbirine komşu Mn(II) iyonları iki obix ligantının köprülemesi ile iki merkezli kompleksi meydana getirmektedir. Orotat karbonil/karboksil-O ve amit-N ile hidrat su ve aqua-O atomları arasındaki hidrojen bağı etkileşimleri (Çizelge 4.13) ile kompleks **4**'ün 3D supramoleküler yapısı meydana gelmektedir (Şekil 4.20-c).



(a)



(b)



(c)

Şekil 4.20. (a) Kompleks 4'ün kristal yapısı (b) Kompleks 4'ün 2D yapısı (c) Kompleks 4'ün hidrojen bağı etkileşimleri ile 3D supramoleküler yapısı

Çizelge 4.12. Kompleks 4 için seçilen bağ uzunlukları ve bağ açıları (Å, °).

Bağ uzunlukları			
Mn1–O1	2,178 (3)	Mn1–N1	2,254 (3)
Mn1–O6	2,175 (2)	Mn1–N6i	2,246 (3)
Mn1–O5	2,227 (3)	Mn1–N3	2,229 (3)
Bağ açıları			
O1–Mn1–O5	164,63 (9)	O6–Mn1–N3	87,84 (12)
O1–Mn1–N1	74,94 (10)	O5–Mn1–N1	89,83 (10)
O1–Mn1–N6i	88,27 (12)	O5–Mn1–N6i	89,38 (12)
O1–Mn1–N3	93,13 (12)	O5–Mn1–N3	90,06 (12)
O6–Mn1–O1	92,23 (10)	N6i–Mn1–N1	88,68 (12)
O6–Mn1–O5	102,92 (10)	N3–Mn1–N1	94,63 (12)
O6–Mn1–N1	167,02 (10)	N3–Mn1–N6i	176,64 (12)
O6–Mn1–N6i	89,06 (11)		

Simetri kodu: (i) $-x+1, -y+1, -z+1$.

Çizelge 4.13. Kompleks 4 Hidrojen bağ geometrileri (Å, °).

D–H···A	D–H	H···A	D···A	D–H···A
O6–H6A···O3 ⁱⁱ	0,85	1,91	2,716 (4)	157
O5–H5A···O7 ⁱⁱ	0,88	1,91	2,757 (4)	163
O7–H7A···O3	0,85	1,91	2,742 (4)	165
O7–H7B···O4 ⁱⁱⁱ	0,85	1,98	2,823 (4)	170
N2–H2···O2 ^{iv}	0,86	1,97	2,781 (4)	156

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

4.5.5. [Co₂(HOr)₂(μ-obix)₂(H₂O)₄]₂·2H₂O (5)

[Co₂(HOr)₂(μ-obix)₂(H₂O)₄]₂·2H₂O (5) kompleksinin moleküler yapısı Şekil 4.21'de, seçilmiş bağ uzunlukları, açıları ve hidrojen bağı geometrileri Çizelge 4.14 ve Çizelge 4.15'de verilmiştir. Kompleks 5'in kristal yapısı kompleks 4'e oldukça benzemektedir. 5 kompleksi de monoklinik sistemde $P2_1/n$ uzay grubunda kristallenmiştir. Kompleksin asimetrik birimi Co(II) iyonu, bir obix, bir orotat ve iki aqua ligantından

oluşmaktadır (Şekil 4.21-a). Co(II) iyonuna orotat karboksil-O ve piridil-N atomları üzerinden iki dişli olarak (D2), iki tane obix köprü olarak ve iki tane aqua ligantı koordine olmakta ve bozulmuş oktahedral geometriyi oluşturmaktadır. Çizelge 4.15’de verilen hidrojen bağı etkileşimleri ile 3D supramoleküler yapı meydana gelmektedir (Şekil 4.21-c).

Çizelge 4.14. Kompleks 5 için seçilen bağ uzunlukları ve bağ açıları (Å, °).

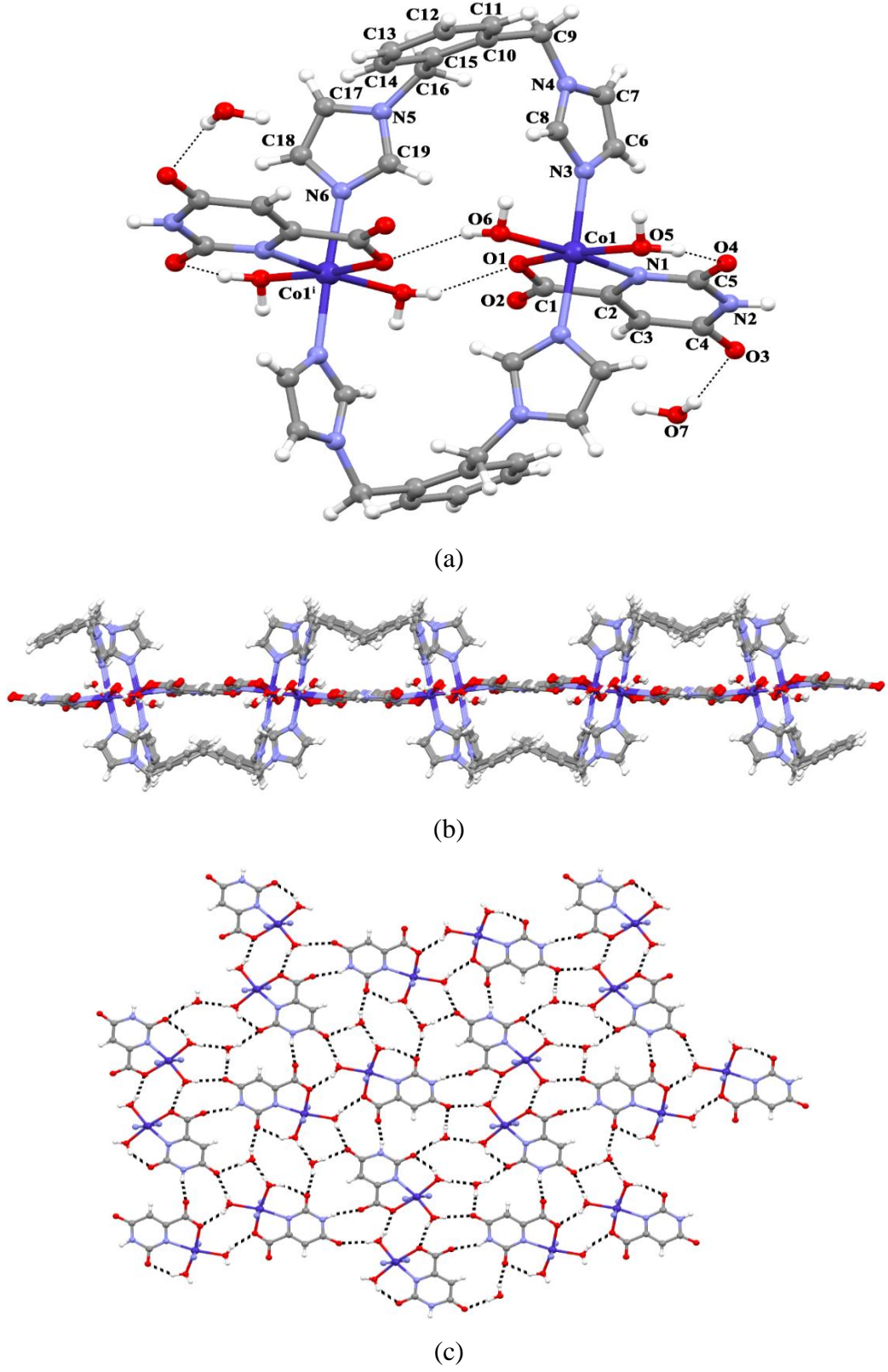
Bağ uzunlukları			
Co1–O1	2,103 (5)	Co1–N1	2,126 (6)
Co1–O6	2,109 (5)	Co1–N3	2,111 (7)
Co1–O5	2,143 (5)	Co1–N6 ⁱ	2,139 (6)
Bağ açıları			
O1–Co1–O6	91,65 (19)	O6–Co1–N6 ⁱ	88,9 (2)
O1–Co1–O5	170,94 (19)	N1–Co1–O5	92,7 (2)
O1–Co1–N1	78,5 (2)	N1–Co1–N6 ⁱ	89,3 (2)
O1–Co1–N3	92,3 (2)	N3–Co1–O5	90,3 (2)
O1–Co1–N6 ⁱ	88,0 (2)	N3–Co1–N1	93,5 (2)
O6–Co1–O5	97,1 (2)	N3–Co1–N6 ⁱ	177,2 (2)
O6–Co1–N1	170,0 (2)	N6 ⁱ –Co1–O5	89,9 (2)
O6–Co1–N3	88,3 (2)		

Simetri kodu: (i) $-x+1, -y+1, -z+1$.

Çizelge 4.15. Kompleks 5 Hidrojen bağı geometrileri(Å, °).

D–H···A	D–H	H···A	D···A	D–H···A
O6–H6A···O1 ⁱ	0,85	2,04	2,740 (7)	139
O6–H6B···O3 ⁱⁱ	0,85	2,09	2,722 (7)	130
O5–H5A···O7 ⁱⁱ	0,88	1,88	2,742 (8)	166
O5–H5B···O4	0,88	1,95	2,735 (7)	148
O7–H7A···O3	0,85	1,91	2,704 (8)	155
O7–H7B···O4 ⁱⁱⁱ	0,85	1,99	2,809 (8)	160
N2–H2···O2 ^{iv}	0,86	1,96	2,770 (8)	156

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



Şekil 4.21. (a) Kompleks 5'in kristal yapısı (b) Kompleks 5'in 2D yapısı (c) Kompleks 5'in hidrojen bağı etkileşimleri ile 3D supramoleküler yapısı.

BÖLÜM 5

SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, iki adet iki boyutlu koordinasyon polimeri ve üç adet iki merkezli koordinasyon bileşiği sentezlenmiş ve yapıları elementel analiz, IR spektroskopisi ve X-ışınları tek kristal çalışmaları ile aydınlatılmıştır. UV-Gör. spektroskopisi ile elektronik geçişleri ve toz X-ray çalışmaları ile kristal saflıkları belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir.

5.1. SONUÇLAR

- Tez kapsamında orotik asit kullanılarak beş adet yeni karışık ligantlı koordinasyon bileşiği sentezlenmiştir. Komplekslerin üç tanesi hidrotermal yolla, diğerleri ise klasik yöntem ile yani önce iyonik ligantlar ile çıkış kompleksleri sentezlenip, sonra nötral ligant ilave edilerek elde edilmiştir.
- Komplekslerin sentezinde orotik asitin yanı sıra, verici atomu azot olan pirazin, obix ve mbix ligantları kullanılmıştır. Sentezlenen komplekslerin yapıları, elementel analiz, IR spektroskopisi, X-ışınları tek ve toz kristal analizi ile aydınlatılmıştır
- Yapılan analizler sonucunda komplekslerin kapalı formüllerinin; $[\text{Co}(\mu_3\text{-HOr})(\mu\text{-pz})_{0.5}(\text{H}_2\text{O})]_n$ (1), $[\text{Cu}_4(\text{HOr})_4(\mu\text{-mbix})(\mu\text{-H}_2\text{O})(\text{H}_2\text{O})]_n$ (2), $[\text{Co}_2(\text{HOr})_2(\mu\text{-mbix})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (3), $[\text{Mn}_2(\text{HOr})_2(\mu\text{-obix})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (4), $[\text{Co}_2(\text{HOr})_2(\mu\text{-obix})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (5) şeklinde olduğu belirlenmiştir.
- Elementel analiz sonuçlarına göre metal:orotat oranının bütün komplekslerde 1:1 olduğu belirlenmiştir.
- Sentezlenen komplekslerde orotat iki farklı bağlanma modunda (D4a, D2) koordine olduğu belirlenmiştir.
- Sentezlenen komplekslerin IR spektrumları incelendiğinde, orotik asite ait asimetric ve simetric gerilme titreşimlerinin, orotatın D4a bağlanma modunda

koordine olduğu 1 kompleksinde beklenenin aksine yüksek frekansa kaydığı (1724 cm^{-1}), orotatin D2 bağlanma modunda koordine olduğu 2-5 komplekslerinde sırasıyla 1623-1679 ve 1377- 1393 cm^{-1} aralığına kaydığı gözlenmiştir.

- Sentezlenen komplekslerin katı UV-gör. spektrumları alınarak, elektronik geçişleri belirlenmiştir.

5.2. ÖNERİLER

- Farklı geçiş metal iyonları ya da lantanitler ve farklı N-verici nötral ligantlar kullanılarak yeni karışık ligantlı orotat kompleksleri sentezlenebilir.
- Hidrotermal ve klasik yöntemin yanısıra solvotermal, mikrodalga vb. farklı deneysel metotlar kullanarak komplekslerin yapısal çeşitliliği arttırılabilir.
- Çözücü, pH, metal:ligant oranı, çözücü ve sıcaklık gibi deneysel parametreler değiştirilerek yeni kompleksler elde edilebilir. Ayrıca reaksiyon koşullarının yapı üzerine etkisi araştırılabilir.
- Sentezlenen komplekslerin özellikleri ve kullanım alanları araştırılabilir.

KAYNAKLAR

1. Barnes, C. E. "Inorganic chemistry (Catherine E. Housecroft and Alan G. Sharpe)", *Journal of Chemical Education*, 80 (7), 747 (2003).
2. Ölmez, H., & YILMAZ, V. "Inorganic Chemistry Basic Concepts", *Marmara Kitap Merkezi Publishing and Distribution Ltd. Sti., Bursa* (2008).
3. Loukopoulos, E., & Kostakis, G. E. "Recent advances of one-dimensional coordination polymers as catalysts". *Journal of Coordination Chemistry*, 71(3), 371-410 (2018).
4. McGinley, J., McCann, M., Ni, K., Tallon, T., Kavanagh, K., Devereux, M., ... & McKee, V. "Imidazole Schiff base ligands : Synthesis, coordination complexes and biological activities". *Polyhedron*, 55, 169-178 (2013).
5. Bienz, S., Bigler, L., Fox, T. C., & Meier, H., "UV/Vis Spectroscopy" *Spectroscopic methods in organic chemistry*, 1.1-1.6 (2021).
6. Cristóvão, B. "Spectral, thermal, and magnetic properties of Cu (II) and Ni (II) complexes with Schiff base ligands". *Journal of the Serbian Chemical Society*, 76 (12), 1639-1648 (2011).
7. Batten, SR, Champness, NR, Chen, X.M., Garcia-Martinez, J., Kitagawa, S., Öhrström, L., & Reedijk, J. "Coordination polymers, metal-organic frameworks and the need for terminology guidelines". *CrystEngComm* , 14 (9), 3001-3004 (2012).
8. Ghosh, A.K., Hazra, A., Mondal, A., & Banerjee, P. "Weak interactions: The architect behind the structural diversity of coordination polymer". *Inorganica Chimica Acta* , 488 , 86-119 (2019).
9. Uemura, T., Yanai, N., & Kitagawa, S. "Polymerization reactions in porous coordination polymers". *Chemical Society Reviews*, 38 (5), 1228-1236 (2009).
10. Yu, J., Xie, L. H., Li, J. R., Ma, Y., Seminario, J. M., & Balbuena, P. B. "CO2 capture and separations using MOFs: computational and experimental studies". *Chemical reviews*, 117 (14), 9674-9754 (2017).
11. Li, B., Wen, H. M., Yu, Y., Cui, Y., Zhou, W., Chen, B., & Qian, G. "Nanospace within metal-organic frameworks for gas storage and separation". *Materials Today Nano*, 2, 21-49 (2018).

12. Zhao, J., Yang, Y., Han, X., Liang, C., Liu, J., Song, X., & Liu, Z. "Redox-sensitive nanoscale coordination polymers for drug delivery and cancer theranostics". *ACS applied materials & interfaces*, 9 (28), 23555-23563 (2017).
13. Liu, X., Ma, J. W., Li, Z., Liu, F. R., Wang, R., Dai, L. L., & Cao, J. "Two mixed-ligand coordination polymers: Treatment activity on thyroid cancer". *Micro & Nano Letters*, 17 (2), 25-31 (2022).
14. Cui, Z., Qi, J., & Xu, X. "PANI/CPs composite material, a new type of coordination polymer-based composite material: Fabrication and photocatalytic property study". *Inorganic Chemistry Communications*, 35, 260-264 (2013).
15. Lustig, W.P., Mukherjee, S., Rudd, N.D., Desai, A.V., Li, J., & Ghosh, S.K. "Metal-organic frameworks: functional luminescent and photonic materials for sensing applications". *Chemical Society Reviews*, 46 (11), 3242-3285 (2017).
16. Zhao, J., Liu, B., Wu, Y. P., Bai, L., Zhang, J., & Li, D. S. "[Co (H₂O)₆]²⁺ and H₃O⁺ encapsulated in a unique 3D anionic Co (II) framework with hydrophilic hexagonal and circular channels". *CrystEngComm*, 17 (37), 7034-7037 (2015).
17. Zhao, S. N., Zhang, Y., Song, S. Y., & Zhang, H. J. "Design strategies and applications of charged metal-organic frameworks". *Coordination Chemistry Reviews*, 398, 113007 (2019).
18. Li, N., Feng, R., Zhu, J., Chang, Z., & Bu, X. H. "Conformation versatility of ligands in coordination polymers: From structural diversity to properties and applications". *Coordination Chemistry Reviews*, 375, 558-586 (2018).
19. Masoud, MS, Ali, AE, Abd Elfatah, AS, & Amer, GE. "Synthesis, molecular spectroscopy, computational, thermal analysis and biological activity of some orotic acid complexes". *Open Journal of Inorganic Non-metallic Materials*, 11 (1), 1-22 (2021).
20. Wang, R., Chen, C., Yang, W., Zhou, P., Zhu, F., Xu, H., & Hu, Y. "Solubility determination and thermodynamic characterization of orotic acid in twelve pure solvents and four binary mixed solvents". *Journal of Molecular Liquids*, 341, 117335 (2021).
21. Yin, H., & Liu, S. X. "A lead (II)-orotate coordination polymer with a new coordination mode: Synthesis, structure, and luminescent property". *Inorganic Chemistry Communications*, 12 (2), 187-190 (2009).
22. Yeşilel, OZ, Ölmez, H., & Arici, C. "The first bis (orotate-N, O) cadmium complex with monodentate protonated ethylenediamine ligands: Synthesis, spectrothermal properties of cadmium (II)-orotate 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 (14), 3669-3674 (2007).

23. Soylu, MS, Yeşilel, OZ, Karabulut, B., & Büyükgüngör, O. "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 (12), 2487-2493 (2009).
24. Erer, H. "Synthesis of orotic acid complexes of some transition metals with mixed ligands (2-methylimidazole and n-methylimidazole) and investigation of their spectroscopic, thermal, and structural properties". *Yök Tez Merkezi*, 28-85 (2009).
25. Kumar, V., Goswami, P. K., Thaimattam, R., & Ramanan, A. "Multicomponent solids of uracil derivatives–orotic and isoorotic acids". *CrystEngComm*, 20 (25), 3490-3504 (2018).
26. Löffler, M., Carrey, E.A., & Zameitat, E. "Orotic acid, more than just an intermediate of pyrimidine de novo synthesis". *Journal of genetics and genomics*, 42 (5), 207-219 (2015).
27. Löffler, M., Carrey, E.A., & Zameitat, E. "Orotate (orotic acid): An essential and versatile molecule". *Nucleosides, Nucleotides, and Nucleic Acids*, 35 (10-12), 566-577 (2016).
28. Li, X., Zeng, B., Wen, L., Zhao, Y., Li, Z., Xue, C., & Wang, Y. "Sea Cucumber Saponins Derivatives Alleviate Hepatic Lipid Accumulation Effectively in Fatty Acids-Induced HepG2 Cells and Orotic Acid-Induced Rats". *Marine Drugs*, 20 (11), 703 (2022).
29. Naglah, AM, Al-Omar, MA, Almehezia, AA, Bhat, MA, Afifi, WM, Al-Wasidi, AS, & Refat, MS. "A novel oxidovanadium (IV)-orotate complex as an alternative antidiabetic agent: Synthesis, characterization, and biological assessments". *BioMed Research International*, (2018).
30. Nath, M., Vats, M., & Roy, P. "Tri- and diorganotin (IV) complexes of biologically important orotic acid: synthesis, spectroscopic studies, in vitro anti-cancer, DNA fragmentation, enzyme assays and in vivo anti-inflammatory activities". *European journal of medicinal chemistry*, 59, 310-321 (2013).
31. Staretz-Chacham, O., Daas, S., Ulanovsky, I., Blau, A., Rostami, N., Saraf-Levy, T., & Almashanu, S. "The role of orotic acid measurement in routine newborn screening for urea cycle disorders". *Journal of Inherited Metabolic Disease*, 44 (3), 606-617 (2021).
32. Assaleh, F.H., Marinković, A.D., Nikolić, J., Prlainović, N. Ž., Drmanić, S., Khan, M.M., & Jovanović, B. Ž. "Conformational stability of 5-substituted orotic acid derivatives analyzed by measuring ^{13}C NMR chemical shifts and applying linear free energy relationships". *Arabian Journal of Chemistry*, 12 (8), 3357-3366 (2019).

33. Kose, DA, Zumreoglu-Karan, B., Unaleroglu, C., Sahin, O., & Buyukgungor, O. "Synthesis and characterization of transition metal-vitamin B13 complexes mixed with a co-vitamin". *Journal of Coordination Chemistry*, 59 (18), 2125-2133 (2006).
34. Maji, M., Bhattacharya, I., Acharya, S., Chakraborty, M. P., Gupta, A., & Mukherjee, A. "Hypoxia active platinum (IV) prodrugs of orotic acid selective to liver cancer cells". *Inorganic Chemistry*, 60 (7), 4342-4346 (2021).
35. Refat, MS. "Complexes of uranyl (II), vanadyl (II) and zirconyl (II) with orotic acid "vitamin B13": Synthesis, spectroscopic, thermal studies and antibacterial activity". *Journal of Molecular Structure*, 842 (1-3), 24-37 (2007).
36. Yanqiu, L., Yanling, J., Xia, L., Tingting, Z., Chunyan, W., & Jingbo, Y. "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 (6), 770-774 (2007).
37. Darensbourg, D. J., Larkins, D. L., & Reibenspies, J. H. "Bis (triphenylphosphine) copper (I) complexes of orotate and L-dihydroorotate". *Inorganic chemistry*, 37(23), 6125-6128 (1998).
38. Mentzafos, D., Katsaros, NICK, & Terzis, A. "Synthesis and structure of bis (orotato) dioxouranium (VI) pentahydrate. *Acta Crystallographica Section C*": *Crystal Structure Communications*, 43 (10), 1905-1908 (1987).
39. Köse, DA, Zümreoglu-Karan, B., Şahin, O., & Büyükgüngör, O. "Transition metal (II) complexes of vitamin B13 with monodentate orotate (1-) ligands". *Journal of molecular structure*, 789 (1-3), 147-151 (2006).
40. Li, X., Shi, Q., Sun, D., Bi, W., & Cao, R. "Synthesis and characterization of a series of lanthanide complexes constructed from orotic acid". *European Journal of Inorganic Chemistry*, (13), 2747-2753 (2004).
41. Raptopoulou, C. P., Tangoulis, V., & Psycharis, V. "Synthesis and structural, spectroscopic, and magnetic characterization of (NH₄)[Fe₃(μ₃-OH)(H₂L)₃(HL)₃](H₃L= Orotic Acid) presenting two novel metal-binding modes of the orotate ligand: the case of a spin-frustrated system". *Inorganic Chemistry*, 39(20), 4452-4459 (2000).
42. Bekiroglu, S., & Kristiansson, O. "Hydrogen-bonded neutral and anionic lamellar networks: Crystal structures of bis (O, O', O''-hydroorotato) disilver (i) dihydrate, potassium hydro orotate, and rubidium hydroorotate. Ab initio calculations on orotic acid and the hydroorotate anion". *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, (7), 1330-1335 (2002).
43. Lutz, M. "Lithium orotate monohydrate". *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online*, 57 (3), m103-m105 (2001).

44. Yeşilel, OZ, Kaştaş, G., & Büyükgüngör, O. "The novel polymeric potassium complex with a new coordination mode of orotic acid [K (μ_5 -H₂Or)(μ -H₂O)]_n: Synthesis and structural characterization". *Inorganic Chemistry Communications*, 10 (8), 936-939
45. Yeşilel, OKAN, Ölmez, H., & İçbudak, H. "Orotic acid complexes of Co (II), Ni (II), Zn (II) and Cd (II) with imidazole: Syntheses, spectroscopic and thermal studies". *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 89 (2), 555-559 (2007).
46. Köse, DA, Zümreoglu-Karan, B., Koşar, B., & Büyükgüngör, O. "Diaquabis (phen) Ni (II) complex with vitamin B13 counter-ions". *Journal of Chemical Crystallography*, 38, 305-309 (2008).
47. Yeşilel, O. Z., Uçar, İ., Bulut, A., Ölmez, H., & Büyükgüngör, O. "Synthesis, Crystal Structure, Spectral and Thermal Characterization of cis-Diaquabis (1, 10-phenanthroline) zinc (II) Diorotate Hydrate, cis-[Zn(H₂O)₂ (phen)₂](H₂Or)₂(H₂O)_{2.125}". *Zeitschrift für Naturforschung B*, 61(2), 147-152 (2006).
48. Bulut, A., İçbudak, H., Yeşilel, OZ, Ölmez, H., & Büyükgüngör, O. "Diaquabis (1, 10-phenanthroline) cobalt (II) diorotate 2.25-hydrate". *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online*, 59 (9), m736-m738 (2003).
49. Falvello, L. R., Ferrer, D., Soler, T., & Tomás, M. "Hexaaquanickel diorotate (1-) dihydrate at 150 K". *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications*, 59(4), m149-m151 (2003).
50. Kumberger, O., Riede, J., & Schmidbaur, H. "Preparation and crystal structure of zinc bis [orotate (1-)] octahydrate". *Zeitschrift für Naturforschung B*, 48 (7), 961-964 (1993).
51. Bach, I., Kumberger, O., & Schmidbaur, H. "Orotate complexes. Synthesis and crystal structure of lithium orotate (—I) monohydrate and magnesium bis [orotate (—I)] octahydrate". *Chemische Berichte*, 123 (12), 2267-2271 (1990).
52. Xu, X., James, S. L., Mingos, D. M. P., White, A. J., & Williams, D. J. "Platinum (II) phosphine and orotate complexes with aminopyridine co-ligands, and their molecular recognition via hydrogen bonding". *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, (21), 3783-3790 (2000).
53. Basdouri, Z., Falvello, L. R., Graia, M., & Tomás, M. "A cross-phase reaction coordinate in the formation of a simple copper (II) orotate complex: Lability of crystals of a Jahn-Teller active intermediate". *Journal of Molecular Structure*, 1249, 131640 (2022).

54. Siddiqui, K. A., & Lama, P. "First Orotic Acid and Isonicotinic Acid Based Zn Complex: Hydrothermal Synthesis, Crystal Structure, and Thermogravimetric Analysis". *Journal of Structural Chemistry*, 59, 166-171. (2018).
55. Siddiqui, K.A., Lama, P., Bieńko, A., & Bieńko, D. "Magneto-structural analysis of metal-orotate coordination complexes based on NH \cdots O and OH \cdots O supramolecular synthon". *Polyhedron*, 111, 53-63(2016).
56. Erer, H., Yeşilel, OZ, Darcan, C., & Büyükgüngör, O "Co (II), Ni (II) and Zn (II)-orotate complexes with N-methylimidazole: Synthesis, crystal structures, and antimicrobial activities". *Polyhedron*, 30 (14), 2406-2413 (2011).
57. Helios, K., Wysokiński, R., Pietraszko, A., & Michalska, D. "Vibrational spectra and reinvestigation of the crystal structure of a polymeric copper (II)-orotate complex, [Cu (μ -HOr)(H₂O)₂]_n: The performance of new DFT methods, M06 and M05-2X, in theoretical studies". *Vibrational Spectroscopy*, 55(2), 207-215 (2011).
58. Zha, M. Q., Bing, Y., & Li, X. "Synthesis and Crystal Structure of a Cd (II) Complex Constructed from Orotic Acid Ligands". *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*, 40 (7), 447-450 (2010).
59. Helios, K., Pietraszko, A., Wysokiński, R., Strommen, D. P., & Michalska, D. "A novel complex of orotic acid (vitamin B13) with nickel, [Ni (HOr)(NH₃)₂ (H₂O)₂]: Crystal structure, vibrational spectra and density functional study". *Vibrational Spectroscopy*, 52(1), 1-9 (2010).
60. Helios, K., Wysokinski, R., Zierkiewicz, W., Proniewicz, L.M., & Michalska, D. "Unusual noncovalent interaction between the chelated Cu (II) Ion and the π bond in the vitamin B13 complex, cis-diammine (orotato) copper (II): theoretical and vibrational spectroscopy studies". *The Journal of Physical Chemistry B*, 113 (23), 8158-8169 (2009).
61. Ionescu, A., Szerb, E.I., Yadav, Y.J., Talarico, A.M., Ghedini, M., & Godbert, N. "Orotate containing anionic luminescent iridium (III) complexes and their use in soft salts". *Dalton Transactions*, 43 (2), 784-789 (2014).
62. Erer, H., Yeşilel, OZ, Darcan, C., & Büyükgüngör, O. "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*, 28 (14), 3087-3093 (2009).
63. Wu, R., Huo, Y., Li, J., & Zheng, Z. "Diaqua (2, 6-dioxo-1, 2, 3, 6-tetrahydropyrimidine-3-ide-4-carboxylato- κ 2N₃, O₄)(1, 10-phenanthroline- κ 2N, N') manganese (II)". *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online*, 64 (3), m500-m501 (2008).

64. Refat, M. S., Alghool, S., & El-Halim, H. F. A. "Alkaline earth metal (II) complexes of vitamin B13 with bidentate orotate ligands: Synthesis, structural and thermal studies". *Comptes Rendus. Chimie*, 14(5), 496-502 (2011).
65. Brockner, W., Branscheid, R., Gjikaj, M., & Adam, A. "Synthesis, Crystal Structure and Vibrational Spectrum of Cobalt (II) orotate Trihydrate, [Co (C₅N₂O₄H₂)· 3 H₂O". *Zeitschrift für Naturforschung B*, 60 (2), 175-179 (2005).
66. Mukiza, J., Hosten, E.C., & Gerber, T.I.A. "Dimeric rhenium (IV) and monomeric rhenium (I) and (V) complexes of orotic acid". *Polyhedron*, 98, 251-258 (2015).
67. Falvello, L. R., Ferrer, D., Piedrafita, M., Soler, T., & Tomás, M. "Using the crystal to engineer the molecule: cis-trans-isomer selection in anionic bis (orotate) complexes". *CrystEngComm*, 9(10), 852-855 (2007).
68. Wysokiński, R., Hernik, K., Szostak, R., & Michalska, D. "Electronic structure and vibrational spectra of cis-diamine (orotato) platinum (II), a potential cisplatin analog: DFT and experimental study". *Chemical physics*, 333 (1), 37-48 (2007).
69. Yeşilel, O. Z., & Büyükgüngör, O. "The novel monomeric bis (orotate-N, O) supramolecular complex of manganese (II): Synthesis, spectrothermal properties and crystal structures of (enH₂)[Mn(HOr)₂(H₂O)₂]· 2.5H₂O ". *Solid state sciences*, 9(6), 485-490 (2007).
70. Yeşilel, OZ, Dege, N., Darcan, C., & Büyükgüngör, O. "Synthesis, Crystal Structure, Spectral and Thermal Characterization, and Antimicrobial Activity of [Cu(HOr)(aepy)(H₂O)]·H₂O (aepy= 2-aminoethylpyridine, HOr²⁻= orotate)". *Zeitschrift für Naturforschung B*, 62 (12), 1590-1594 (2007).
71. Sridhar, B., & Ravikumar, K. "Tetraaqua (2, 6-dioxo-1, 2, 3, 6-tetrahydropyrimidine-4-carboxylato-κ²N3, O) cobalt (II) 2.5-hydrate". *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online*, 63(12), m2887-m2888 (2007).
72. Yeşilel, O. Z., Paşaoğlu, H., Akdağ, K., & Büyükgüngör, O. "The first bis (orotato-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(12), 2761-2766 (2007).
73. Yessilel, OZ, & Şahin, 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 (7), 1087-1093 (2007).

74. Yeşilel, O. Z., Ölmez, H., & Arıcı, C. "mer-Diaquabis (1H-imidazole-κN3)[orotato (2-)] cobalt (II)". *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications*, 63(6), m240-m242 (2007).
75. Michalska, D., Hernik, K., Wysokiński, R., Morzyk-Ociepa, B., & Pietraszko, A. "Copper (II)-π interaction in cis-[Cu (orotate)(NH₃)₂] and the crystal structure of [Cu (orotate)(H₂O)₄]·H₂O: X-ray, vibrational spectroscopy and density functional study". *Polyhedron*, 26 (15), 4303-4313 (2007).
76. Yeşilel, O. Z., Paşaoğlu, H., Akdağ, K., & Büyükgüngör, O. "Synthesis, Spectral, Thermal and Structural Characterization of mer-Triaquaorotatoquinoxaline Cadmium (II) Dihydrate". *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 633(10), 1731-1734 (2007).
77. Yeşilel, O. Z., Soylu, M. S., Ölmez, H., & Büyükgüngör, O. "Synthesis and spectrothermal studies of vitamin B13 complexes of cobalt (II) and nickel (II) with 4-methylimidazole: crystal structure of [Ni(HOr)(H₂O)(4-Meim)₃]₂·5H₂O". *Polyhedron*, 25(15), 2985-2992 (2006).
78. Yeşilel, OZ, Ölmez, H., İçbudak, H., & Büyükgüngör, O. "Synthesis, Crystal Structure and Thermal Properties of Copper (II) Orotato Complex with 2, 2'-Bipyridine". *Zeitschrift für Naturforschung B*, 60 (11), 1138-1142 (2005).
79. Yeşilel, O. Z., Tezcan, F., Ölmez, H., Paşaoğlu, H., & Büyükgüngör, O. "Synthesis, Crystal Structure and Spectrothermal Analysis of mer-Triaquanicotinamide-orotato Cobalt (II) Trihydrate". *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 631(12), 2497-2500 (2005).
80. Yeşilel, OZ, Ölmez, H., Uçar, İ., Bulut, A., & Kazak, C. "Synthesis, spectrothermal behavior and molecular structure of aquaorotatotriethanolaminenickel (II) monohydrate". *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 631 (15), 3100-3103 (2005).
81. Li, X., Bi, W., Yuan, D., & Cao, R.. "Diaqua (2, 6-dioxo-1, 2, 3, 6-tetrahydropyrimidine-4-carboxylato-κN3)(1, 10-phenanthroline) zinc (II) dihydrate". *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online*, 59 (7), m470-m472 (2003).
82. İçbudak, H., Ölmez, H., Yeşilel, OZ, Arslan, F., Naumov, P., Jovanovski, G., ... & Ng, SW. "Syntheses, characterization, and crystal structures of novel amine adducts of metal saccharinates, orotates, and salicylates". *Journal of molecular structure*, 657 (1-3), 255-270 (2003).
83. Plater, M.J., Foreman, MRSJ, Skakle, J.M., & Howie, R.A. "Hydrothermal crystallization 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 (1), 135-145 (2002).

84. Ha, T.T., Larsonneur-Galibert, A.M., Castan, P., & Jaud, J. "Polymeric copper (II)-orotato complexes, $[(C_5H_2N_2O_4)Cu(H_2O)_2]_n$ ". *Journal of chemical crystallography*, 29, 565-569 (1999).
85. Darensbourg, D. J., Draper, J. D., Larkins, D. L., Frost, B. J., & Reibenspies, J. H. "Organometallic Derivatives of Orotic Acid. CO- Labilizing Ability of the Amido Group in Chromium and Tungsten Carbonyl Complexes". *Inorganic Chemistry*, 37(10), 2538-2546 (1998).
86. Mutikainen, I., Hämäläinen, R., Klinga, M., Orama, O., & Turpeinen, U. "Triclinic Form of Tetraaqua (orotato-N, O) magnesium (II) Hydrate at 153K". *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications*, 52 (10), 2480-2482 (1996).
87. Yadav, A., Lama, P., Bieńko, A., Bieńko, D., & Siddiqui, K. A. "H-bonded supramolecular synthon induced magnetic superexchange phenomenon results weak ferromagnetic and strong antiferromagnetic interactions in two new copper-orotate coordination network". *Polyhedron*, 141, 247-261 (2018).
88. Yadav, A., Bieńko, A., Bieńko, D.C., Wojtala, D., & Siddiqui, K. A. "Design, synthesis and magneto-structural analysis of Cu (II)-coordination networks sustained by NH \cdots O and OH \cdots O hydrogen bond". *Polyhedron*, 222, 115892 (2022).
89. Yeşilel, OZ, Mutlu, A., EĞİTir, C., & Büyükgüngör, O. "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 (1-3), 415-421 (2008).
90. Bharati, A. K., Lama, P., & Siddiqui, K. A. "A novel mixed ligand Zn-coordination polymer: Synthesis, crystal structure, thermogravimetric analysis and photoluminescent properties". *Inorganica Chimica Acta*, 500, 119219 (2020).
91. Yeşilel, OZ, Erer, H., Kaştaş, G., & Kani, İ. "Hydrogen bonded networks and a self-assembled 1D water cluster in nickel (II) and copper (II)-orotate complexes". *Polyhedron*, 29 (13), 2600-2608 (2010).
92. Yeşilel, O. Z., Erer, H., & Büyükgüngör, O. "Supramolecular architectures of cadmium (ii)-orotate complexes containing water clusters". *CrystEngComm*, 13(5), 1339-1349 (2011).
93. Yeşilel, OZ, Erer, H., Mutlu, A., & Büyükgüngör, O. "Coordination polymers of Mn (II) and Cu (II) orotate with 2-methylimidazole and N, N, N', N'-tetramethylethylenediamine ligands: Syntheses, spectroscopic and thermal analyzes and crystal structures of mer-[Mn(μ -HOr)(H $_2$ O)(2-meim) $_2$] $_n$ and

- thermochromic $\{[\text{Cu}(\mu\text{-HOr})(\text{tmen})] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}\}_n$ complexes". *Polyhedron*, 28 (1), 150-156 (2009).
94. Bharati, AK, Lama, P., Bienko, D., & Siddiqui, K. A. "Synthesis and magneto-structural analysis of H-bonded Cu/Ni-orotate coordination polymers". *Journal of Molecular Structure*, 1223, 128964 (2021).
 95. Yeşilel, O. Z., Erer, H., Dege, N., & Büyükgüngör, O. "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(3), 577-581 (2009).
 96. Şahin, O., Büyükgüngör, O., Köse, DA, Zümreoglu-Karan, B., & Necefoglu, H. "catena-Poly [[[triaquacobalt (II)]- μ -2, 6-dioxo-1, 2, 3, 6-tetrahydropyrimidine-4-carboxylato(2-)]1.72-hydrate]". *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications*, 62 (11), m513-m515 (2006).
 97. Li, Z. Y., Zhai, Q., Bai, HT, Zhang, X. F., Zhang, C., & Zhai, B. "Four orotate-based lanthanide coordination polymers with rhomboid $[\text{Ln}_4(\mu_3\text{-OH})_2]$ -based 1D chainlike structure exhibiting luminescence and large magnetocaloric effect". *Inorganica Chimica Acta*, 560, 121808 (2024).
 98. Yeşilel, OZ, Erer, H., & Büyükgüngör, O. "An unprecedented coordination mode of the orotate ligand in novel polynuclear cadmium (II)-orotate complexes". *Polyhedron*, 29 (7), 1815-1821 (2010).
 99. Li, X., Cao, R., Sun, D., Shi, Q., Bi, W., & Hong, M. "A novel Sm-Co polymeric complex formed via metal-mediated oxidation-hydrolysis of orotic acid in a hydrothermal reaction". *Inorganic Chemistry Communications*, 6 (7), 815-818 (2003).
 100. Li, X., Cao, R., Sun, D., Shi, Q., Hong, M., & Liang, Y. "Hydrothermal synthesis and structural characterization of a novel gadolinium (III) coordination polymer $[\text{Gd}(\text{Hdtpc})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]_n$ ". *Inorganic Chemistry Communications*, 5 (8), 589-591 (2002).
 101. Sun, D., Cao, R., Liang, Y., & Hong, M. "A Novel Lanthanide-Transition Metal Complex Constructed by Orotic Acid". *Chemistry Letters*, 30 (9), 878-879 (2001).
 102. Nepveu, F., Gaultier, N., Korber, N., Jaud, J., & Castan, P. "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*, (24), 4005-4013 (1995).
 103. Zhao, B. "Structures and luminescence properties of one co-edge bi-rhomboid $[\text{Zn}_6]$ based 1D stair-stepping polymer and one quasi-linear tetra-nuclear $[\text{Cd}_4]$ cluster with orotic acid". *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 649(24), e202300193 (2023).

104. Wu, A. Q., Zheng, F. K., Liu, X., Guo, G. C., Cai, L. Z., Dong, Z. C., & Huang, J. S. "A novel bi-layered samarium complex with an unprecedented coordination mode of orotic acid $[\text{Sm}_2(\text{HL})_2(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})_2]_n \cdot 2.5n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{H}_3\text{L} = \text{orotic acid}$, $\text{ox}^{2-} = \text{oxalate}^{2-}$): Synthesis, crystal structure and physical properties". *Inorganic Chemistry Communications*, 9(4), 347-350 (2006).
105. Li, X., Cao, R., Sun, D., Shi, Q., Bi, W., & Hong, M. "A novel Sm–Co polymeric complex formed via metal-mediated oxidation–hydrolysis of orotic acid in a hydrothermal reaction". *Inorganic Chemistry Communications*, 6 (7), 815-818 (2003).
106. Kumberger, O., Riede, J., & Schmidbaur, H. "Orotate complexes, III) preparation and crystal structures of calcium and zinc orotate (2-) hydrates". *Chemische Berichte*, 124(12), 2739-2742 (1991).
107. Bharati, AK, Lama, P., Trojan–Piegza, J., Bieńko, A., & Siddiqui, K. A. "A blue luminescent binuclear cadmium-orotate coordination polymer: synthesis, crystal structure, and thermogravimetric analysis". *Journal of Coordination Chemistry*, 70 (24), 3959-3970 (2017).
108. Almotawa, R. M., Aljomaih, G., Trujillo, DV, Nesterov, V. N., & Rawashdeh-Omary, MA. "New coordination polymers of copper (I) and silver (I) with pyrazine and piperazine: A step toward "green" chemistry and optoelectronic applications". *Inorganic Chemistry*, 57 (16), 9962-9976 (2018).
109. Marandi, F. "Synthesis, spectral, X-ray diffraction, and thermal studies of new ZnII–pyrazine coordination polymers". *Journal of Molecular Structure*, 1059, 75-80 (2014).
110. Wriedt, M., & Näther, C. "Synthesis, Crystal Structures, Thermal and Magnetic Properties of New Selenocyanato Coordination Polymers with Pyrazine as Co-Ligand". *Journal of Inorganic and General Chemistry*, 637, 666-671 (2011).
111. Mahmoudi, G., & Morsali, A. "Mercury (II) metal-organic coordination polymers with pyrazine derivatives. *CrystEngComm*, 11 (9), 1868-1879 (2009).
112. Amo-Ochoa, P., Givaja, G., Miguel, P. J. S., Castillo, O., & Zamora, F. "Microwave-assisted hydrothermal synthesis of a novel CuI-sulfate-pyrazine MOF". *Inorganic Chemistry Communications*, 10(8), 921-924 (2007).
113. Biçer, FA, Arıncı, M., & Yeşilel, OZ. "Syntheses, characterization of three new cobalt (II) complexes with 2-phenyl succinic acid and flexible bis (imidazole) linkers". *Journal of Molecular Structure*, 1284, 135444 (2023).
114. Song, Y., Chen, Y. Y., Huang, Q. J., Deng, D. L., Zhao, Y. Y., Wu, M. Z., ... & Li, Y. "An insight into the controllable synthesis of Cd (II) coordination polymers with packing-assistant luminescent property". *Polyhedron*, 239, 116428 (2023).

115. Zhang, Q., Liu, Y., Wang, K., Jin, N., Wang, X., & Li, W. "Two Cd (II) Complexes Based on Carboxylate and Bis (imidazolyl) Ligands: Syntheses, Crystal Structures and Luminescence Properties". *Journal of Cluster Science*, 1-9 (2022).
116. Arıcı, M., Dikilitaş, YC, Erer, H., & Yeşilel, OZ. "Cobalt (II) and zinc (II)-coordination polymers constructed from ether-linked tetracarboxylic acid and isomeric bis (imidazole) linkers: luminescence-based Fe (III) detection in aqueous media". *CrystEngComm*, 22 (35), 5776-5785 (2020).
117. Xue, X., Liu, Y., Xing, Y., Wang, X., & Li, W. "Two new nickel, cobalt coordination polymers based on flexible 1, 3-bis ((1H-imidazolyl)-methyl) benzene ligand: syntheses, structures and magnetic properties". *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 28, 820-828 (2018).
118. Semerci, F., Yeşilel, OZ, & Yüksel, F. "Self-assembly of three new metal-organic coordination networks based on 1, 2-bis(imidazole-1-yl-methyl) benzene". *Polyhedron*, 102, 1-7 (2015).
119. Sezer, GG, Yeşilel, OZ, Şahin, O., & Burrows, AD. "Zinc (II) and cadmium (II) coordination polymers containing phenylenediacetate and bis (imidazol-1-ylmethyl) benzene linkers: The effect of ligand isomers on the solid-state structures". *Journal of Solid State Chemistry*, 252, 8-21 (2017).
120. Li, X.M., Wang, Q.W., Zhan, P.Y., & Pan, Y.R. "Synthesis, crystal structure and theoretical calculations of a cadmium (II) coordination polymer assembled by 4, 4'-oxydibenzoic acid and 1,3-bis(imidazol-1-ylmethyl)-benzene ligands". *Journal of Chemical Crystallography*, 46, 163-169 (2016).
121. Duan, X. Y., Zhao, J. H., & Wei, M. L. "Synthesis and characterization of two unsquare 4-connected 2D coordination polymers with helical character". *Journal of Molecular Structure*, 1056, 333-338 (2014).
122. Song, XZ, Song, S.Y., Zhu, M., Hao, Z.M., Meng, X., Zhao, S.N., & Zhang, H.J. "Employing tripodal carboxylate ligand to construct Co (II) coordination networks modulated by N-donor ligands: syntheses, structures, and magnetic properties". *Dalton Transactions*, 42 (36), 13231-13240 (2013).
123. Günay, G. "Synthesis of phenylenediacetate derivatives and zinc (II) and cadmium (II) coordination polymers, investigation of their structures and gas adsorption properties". *YÖK Tez Merkezi*, 20-23 (2015).
124. Maistralis, G., Koutsodimou, A., & Katsaros, N. "Transition metal orotic acid complexes". *Transition Metal Chemistry*, 25 (2), 166-173 (2000).
125. Addison, A. W., Rao, T. N., Reedijk, J., van Rijn, J., & Verschoor, G. C. "Synthesis, structure, and spectroscopic properties of copper (II) compounds containing nitrogen–sulfur donor ligands; the crystal and molecular structure of aqua [1,7-bis(N-methylbenzimidazol-2'-yl)-2,6-dithiaheptane]copper(II)

perchlorate". *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, (7), 1349-1356 (1984).

126. Nakamoto, K., "Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds, fifth ed. ". *Wiley Interscience, New York*, pp. 59–62 (1997).

ÖZGEÇMİŞ

Hussein Ali Khalaf ALKHUDHIR, Şehit İsmail Talib Erkek Hazırlık Okulu'ndan 2013 yılında ortaöğrenimini tamamladı. 2020 yılında Musul Üniversitesi Fen Bilimleri Eğitim Fakültesi Kimya Bölümü'nden mezun oldu. 2021 yılında Karabük Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü'nde yüksek lisans eğitimine başladı.