

Karışık Ligantlı Bakır(II) Pirazin-2,3-dikarboksilat Komplekslerinin Sentezi,  
Spektroskopik, Termik ve Yapısal Özelliklerinin Araştırılması

Aylin Mutlu

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

Kimya Anabilim Dalı

Ocak 2009

Syntheses, spectral, thermal and structural characterization of copper(II) complexes of  
pyrazine-2,3-dicarboxylate with mixed-ligands

Aylin Mutlu

**MASTER OF SCIENCE THESIS**

Department of Chemistry

January 2009

Karışık Lıgantlı Bakır(II) Pirazin-2,3-dıkarboksılat Komplekslerının Sentezi,  
Spektroskopik, Termik ve Yapısal Özelliklerinin Araştırılması

Aylin Mutlu

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

Danışman: Doç. Dr. Okan Zafer YEŞİLEL

Ocak 2009

## ONAY

Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans öğrencisi Aylin Mutlu'nun YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı "Karışık Liganlı Bakır(II) Pirazin-2,3-dikarboksilat Komplekslerinin Sentezi, Spektroskopik, Termik ve Yapısal Özelliklerinin Araştırılması" başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

**Danışman** : Doç. Dr. Okan Zafer YEŞİLEL

**İkinci Danışman** : -

**Yüksek Lisans Tez Savunma Jürisi:**

**Üye** : Doç. Dr. Okan Zafer YEŞİLEL

**Üye** : Doç. Dr. İbrahim KANİ

**Üye** : Doç. Dr. Hakan DAL

**Üye** : Yard. Doç. Dr. Alper Tolga ÇOLAK

**Üye** : Yard. Doç. Dr. Filiz YILMAZ

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

Prof. Dr. Nimetullah BURNAK

Enstitü Müdürü

## ÖZET

Bu çalışmada, bakır(II)'nin pirazin-2,3-dikarboksilik asit (H<sub>2</sub>pzdka) ile karışık ligantlı sekiz kompleksi sentezlendi. Bu komplekslerin yapıları, elementel analiz, termik analiz, manyetik duyarlık, IR ve UV-Gör. spektroskopisi ve X-ışınları tek kristal çalışmaları ile aydınlatıldı. İkincil ligant olarak verici atomları azot olan çift dişli etilendiamin (en), N,N'-dimetiletilediamin (dmen), N,N,N',N'-tetrametiletilediamin (tmen), 1,3-propandiamin (pen), 2,2-dimetilpropan-1,3-diamin (dmpen), 1,10-fenantrolin (phen), 2,2'-bipiridin (bipy) ve verici atomu hem azot hem de oksijen olan monoetanolamin (mea) kullanıldı.

[Cu(pzdka)(H<sub>2</sub>O)(en)<sub>2</sub>] $\cdot$ H<sub>2</sub>O (1), [Cu(pzdka)(H<sub>2</sub>O)(dmpen)<sub>2</sub>] (2), [Cu(pzdka)(phen)<sub>2</sub>] $\cdot$ 5,5H<sub>2</sub>O (3), [Cu<sub>2</sub>( $\mu$ -pzdka)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(dmen)<sub>2</sub>] $\cdot$ 6H<sub>2</sub>O (4), [Cu<sub>2</sub>( $\mu$ -pzdka)<sub>2</sub>(pen)<sub>2</sub>] $\cdot$ 2H<sub>2</sub>O (5), {[Cu( $\mu$ -pzdka)(tmen)] $\cdot$ H<sub>2</sub>O}<sub>n</sub> (6), {[Cu( $\mu$ -pzdka)(bipy)] $\cdot$ H<sub>2</sub>O}<sub>n</sub> (7) ve [Cu( $\mu$ <sub>3</sub>-pzdka)(mea)]<sub>n</sub> (8) komplekslerinde, dianyonik pirazin-2,3-dikarboksilat ligantı dört farklı koordinasyon modu sergilemektedir. 1 ve 2 komplekslerinde, karboksil oksijeninden tek dişli olarak Cu(II) iyonuna bağlanırken, 3 ve 4 komplekslerinde, karboksil oksijeni ve halka azotundan çift dişli olarak koordine olmaktadır. Pzdka ligantı, 5, 6 ve 7 komplekslerinde ise karboksil oksijeni, halka azotu ve diğer karboksil oksijeni ile üç dişli köprü ligantı olarak davranmaktadır. 8 kompleksinde ise dört dişli köprü ligantı olarak, karboksil oksijeni, halka azotu ve diğer iki karboksil oksijenleri ile üç bakır atomuna koordine olmaktadır. Elde edilen monomerik (1-3), dimerik (4, 5) ve polimerik (6-8) komplekslerin bozulmuş oktahedral (1-4, 8) veya karepiramit geometrileri (5-7), çift dişli nötral ve/veya akua ligantlarının Cu(II) iyonuna koordinasyonu ile tamamlanmaktadır.

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

**Anahtar Kelimeler:** Pirazin-2,3-dikarboksilik asit, Pirazin-2,3-dikarboksilat kompleksleri, bakır(II) kompleksleri, termik analiz, X-ışınları.

## SUMMARY

In this study, eight mixed ligand complexes of Cu(II) with pyrazine-2,3-dicarboxylic acid (H<sub>2</sub>pzdka) have been synthesized and characterized by using elemental analyses, magnetic susceptibilities, IR and UV-Vis. spectroscopy and single crystal X-ray diffraction techniques. Thermal behaviours of the complexes were simultaneously determined by thermal analysis techniques (TG, DTG and DTA). As a secondary ligand, bidentate manner ethylenediamine (en), N,N'-dimethylethylenediamine (dmen), N,N,N',N'-tetramethylethylenediamine (tmen), 1,3-propanediamine (pen), 2,2-dimethylpropane-1,3-diamine (dmpen), 1,10-phenanthroline (phen), 2,2'-bipyridine (bipy) ligands which have N donor atom and monoethanolamine (mea) which has both N and O donor atoms have been chosen in the syntheses of the complexes.

In the synthesized complexes, the formula of complexes as found as [Cu(pzdka)(H<sub>2</sub>O)(en)<sub>2</sub>] $\cdot$ H<sub>2</sub>O (1), [Cu(pzdka)(H<sub>2</sub>O)(dmpen)<sub>2</sub>] (2), [Cu(pzdka)(phen)<sub>2</sub>] $\cdot$ 5,5 $\cdot$ H<sub>2</sub>O (3), [Cu<sub>2</sub>( $\mu$ -pzdka)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(dmen)<sub>2</sub>] $\cdot$ 6 $\cdot$ H<sub>2</sub>O (4), {[Cu( $\mu$ -pzdka)(pen)] $\cdot$ H<sub>2</sub>O}<sub>2</sub> (5), {[Cu( $\mu$ -pzdka)(tmen)] $\cdot$ H<sub>2</sub>O}<sub>n</sub> (6), {[Cu( $\mu$ -pzdka)(bipy)] $\cdot$ H<sub>2</sub>O}<sub>n</sub> (7) and [Cu( $\mu$ <sub>3</sub>-pzdka)(mea)]<sub>n</sub> (8) and the pyrazine-2,3-dicarboxylate ligand exhibit four different coordination modes, monodentate, bidentate, tridentate- $\mu_2$  and tetradentate- $\mu_3$ . Pzdka is coordinated to Cu atom with its oxygen atom of carboxylate group as a monodentate in the 1 and 2 complexes and with the nitrogen atom of pyrazine ring and oxygen atom of carboxylate group as a bidentate manner in the 3 and 4 complexes. In complexes 5, 6 and 7, pzdka ligand is coordinated through nitrogen atom of pyrazine ring, oxygen atom of carboxylate group and symmetry related oxygen atom of other carboxylate group as a tridentate bridge. In the complex 8, pzdka ligand acts as a tetradentate bridge by nitrogen atom of pyrazine ring, oxygen atom of carboxylate group and symmetry related two oxygen atoms of other carboxylate group. Distorted octahedral (1-4, 8) and distorted square pyramidal geometries (5-7) are completed with two nitrogen atoms (N and O for mea) of bidentate neutral ligands and these complexes exhibit mononuclear, dinuclear and polynuclear structures.

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

**Keywords:** Pyrazine-2,3-dicarboxylic acid, Pyrazine-2,3-dicarboxylate complexes, copper(II) complexes, thermal analyses, X-ray.

## TEŞEKKÜR

Lisansüstü eğitimim süresince bilimsel çalışma yöntemleri ve disiplini ile örnek olan, bilgi ve tecrübeleriyle beni yönlendiren, tezimin her aşamasında değerli bilgilerini esirgemeyerek bizleri hep bir adım öne taşıyan, çalışma azim ve kararlılığı veren, manevi desteğini her zaman arkamda hissettiğim değerli hocam Sayın Doç. Dr. Okan Zafer YEŞİLEL'e en içten teşekkürlerimi sunuyorum.

Komplekslerin IR spektrumlarının çekiminde yardımcı olan Sayın Yard. Doç. Dr. Güneş KÜRKÇÜOĞLU ve İlkan KAVLAK'a, laboratuvar çalışmalarımnda her zaman yanımda bulunan ve yardımlarını esirgemeyen değerli arkadaşım Araş. Gör. Hakan ERER'e teşekkür ederim.

Komplekslerin UV-Gör. Spektrumlarının çekimine katkıda bulunan Sayın Yard. Doç. Dr. Filiz YILMAZ'a çok teşekkür ederim.

Kristallerin X-ışınları tek kristal yöntemi ile yapılarının aydınlatılmasında, kristal verilerinin toplanmasında, değerlendirilmesinde, çözümünde ve yorumlanmasında katkıda bulunan Sayın Prof. Dr. Orhan BÜYÜKGÜNGÖR'e teşekkür ediyorum.

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

Benimle her zaman gurur duyan, maddi manevi desteklerini esirgemeyen ve dualarını her zaman bir güç gibi üzerimde hissettiğim aileme ne kadar teşekkür etsem azdır.

**İÇİNDEKİLER****Sayfa**

<b>ÖZET .....</b>	<b>v</b>
<b>SUMMARY .....</b>	<b>vi</b>
<b>TEŞEKKÜR .....</b>	<b>vii</b>
<b>ŞEKİLLER DİZİNİ .....</b>	<b>x</b>
<b>ÇİZELGELER DİZİNİ .....</b>	<b>xii</b>
<b>SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ .....</b>	<b>xiii</b>
<b>1. GİRİŞ VE AMAÇ .....</b>	<b>1</b>
<b>2. PİRAZİN-2,3-DİKARBOKSİLİK ASİT .....</b>	<b>5</b>
2.1. Pirazin-2,3-dikarboksilik Asitin Ligant Özelliği .....	5
2.2. Pirazin-2,3-dikarboksilat Kompleksleri .....	7
2.2.1. Tek dişli kompleksleri .....	8
2.2.2. Çift dişli kompleksleri .....	8
2.2.3. Üç dişli kompleksleri .....	9
2.2.4. Dört dişli kompleksleri .....	11
2.2.5. Beş-altı-yedi dişli kompleksleri .....	14
<b>3. MATERYAL VE METOT .....</b>	<b>17</b>
3.1. Materyal .....	17
3.2. Metot .....	17
3.3. Komplekslerin Sentezi .....	19
3.4. Kullanılan Nötral Ligantlar .....	20
<b>4. BULGULAR VE TARTIŞMA .....</b>	<b>22</b>
4.1. Elementel analiz .....	22



**İÇİNDEKİLER (devam)**

4.2. IR çalışmaları .....	23
4.3. Manyetik duyarlık ve UV-Gör. çalışmaları .....	31
4.4. Termik analiz çalışmaları.....	37
4.5. X-ışınları tek kristal çalışmaları.....	45
<b>5. SONUÇ VE TARTIŞMALAR.....</b>	<b>66</b>
<b>6. ÖNERİLER .....</b>	<b>68</b>
<b>7. KAYNAKLAR DİZİNİ .....</b>	<b>69</b>

## ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
1.1. Metal ve ligantlara bağlı olarak koordinasyon polimerlerinin eldesi.....	2
1.2. Bazı koordinasyon polimerlerinin çeşitleri: (a) doğrusal zincir (b) Zikzak zincir (c) merdiven yapılı (d) kare ve paralel kenar ızgara (e) tuğla duvar (f) elmas yapılı ağ.....	3
2.1. Pirazin-2,3-dikarboksilik asit (a), monoanyonik pirazin-2,3-dikarboksilat (b) ve dianyonik pirazin-2,3-dikarboksilat (c).....	6
2.2. Pirazin-2,3-dikarboksilat ligantının bağlanma modları.....	7
2.3. Pzdka'nın tek dişli bağlanma modu (Yeşilel et al., 2008 a).....	8
2.4. $K_2[Cu(pzdka)_2(H_2O)]$ .....	9
2.5. $\{[Ph_3Sn(pzdka)SnPh_3]_2(H_2O)\}_n$ kompleksinin yapısı (Yin et al., 2007).....	9
2.6. $\{[Cu(pzdka)(H_2O)_3] \cdot H_2O\}_n$ kompleksinin yapısı (Wu et al., 2008).....	10
2.7. $[Cu_4(pzdka)_4(phen)_2(H_2O)_4] \cdot 10H_2O$ kompleksinin zik-zak yapısı (Yin and Liu, 2007).....	11
2.8. $\{[Fe(pzdka)(H_2O)_2] \cdot 2H_2O\}_n$ kompleksinin yapısı (Xu et al., 2008).....	12
2.9. $[Cd(pzdka)(H_2O)_3]_n$ kompleksinin yapısı (Ma et al., 2006).....	12
2.10. $[Cd(pzdka)(phen)] \cdot H_2O$ kompleksinin kristal yapısı (Yin and Liu, 2007).....	13
2.11. $\{[Eu(pzdka)(NO_3)(phen)(H_2O)] \cdot H_2O\}_n$ kompleksinin yapısı (Hu et al., 2004).....	13
2.12. $[Cd_2(pzdka)_2(4,4'-bpy)(H_2O)_2]$ kompleksinin tek boyutlu kristal yapısı (Yin and Liu, 2007).....	14
2.13. $[Cd(pzdka)]_n$ kompleksinin yapısı (Liu et al., 2007).....	15
2.14. $\{[Sr(pzdka)(H_2O)_2]\}_n$ .....	15
4.1. $H_2pzdka$ ligantının IR spektrumu.....	24
4.2. $[Cu(pzdka)(H_2O)(en)_2] \cdot H_2O$ (1) kompleksinin IR spektrumu.....	24
4.3. $[Cu(pzdka)(H_2O)(dmpen)_2]$ (2) kompleksinin IR spektrumu.....	25
4.4. $[Cu(pzdka)(phen)_2] \cdot 5,5H_2O$ (3) kompleksinin IR spektrumu.....	26
4.5. $[Cu_2(\mu-pzdka)_2(H_2O)_2(dmen)_2] \cdot 6H_2O$ (4) kompleksinin IR spektrumu.....	27
4.6. $[Cu_2(\mu-pzdka)_2(pen)_2] \cdot 2H_2O$ (5) kompleksinin IR spektrumu.....	28
4.7. $\{[Cu(\mu-pzdka)(tmen)] \cdot H_2O\}_n$ (6) kompleksinin IR spektrumu.....	29
4.8. $\{[Cu(\mu-pzdka)(bipy)] \cdot H_2O\}_n$ (7) kompleksinin IR spektrumu.....	29
4.9. $[Cu(\mu_3-pzdka)(mea)]_n$ (8) kompleksinin IR spektrumu.....	30
4.10. $[Cu(pzdka)(H_2O)(en)_2] \cdot H_2O$ (1) kompleksinin UV-Gör. Spektrumu.....	32

## ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

4.11. [Cu(pzdka)(H <sub>2</sub> O)(dmpen) <sub>2</sub> ] (2) kompleksinin UV-Gör. Spektrumu.....	32
4.12. [Cu(pzdka)(phen) <sub>2</sub> ]·5,5H <sub>2</sub> O (3) kompleksinin UV-Gör. Spektrumu .....	33
4.13. [Cu <sub>2</sub> (μ-pzdka) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (dmen) <sub>2</sub> ]·6H <sub>2</sub> O (4) kompleksinin UV-Gör. Spektrumu .....	33
4.14. [Cu <sub>2</sub> (μ-pzdka) <sub>2</sub> (pen) <sub>2</sub> ]·2H <sub>2</sub> O (5) kompleksinin UV-Gör. Spektrumu .....	34
4.15. {[Cu(μ-pzdka)(tmen)]·H <sub>2</sub> O} <sub>n</sub> (6) kompleksinin UV-Gör. spektrumu .....	34
4.16. {[Cu(μ-pzdka)(bipy)]·H <sub>2</sub> O} <sub>n</sub> (7) kompleksinin UV-Gör. Spektrumu.....	35
4.17. [Cu(μ <sub>3</sub> -pzdka)(mea)] <sub>n</sub> (8) kompleksinin UV-Gör. Spektrumu.....	35
4.18. Pirazin-2,3-dikarboksilik asitin TG, DTG ve DTA eğrileri .....	37
4.19. [Cu(pzdka)(H <sub>2</sub> O)(en) <sub>2</sub> ]·H <sub>2</sub> O (1) kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri .....	38
4.20. [Cu(pzdka)(H <sub>2</sub> O)(dmpen) <sub>2</sub> ] (2) kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri .....	39
4.21. [Cu(pzdka)(phen) <sub>2</sub> ]·5,5H <sub>2</sub> O (3) kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri .....	39
4.22. [Cu <sub>2</sub> (μ-pzdka) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (dmen) <sub>2</sub> ]·6H <sub>2</sub> O (4) kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri .....	40
4.23. [Cu <sub>2</sub> (μ-pzdka) <sub>2</sub> (pen) <sub>2</sub> ]·2H <sub>2</sub> O (5) kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri .....	41
4.24. {[Cu(μ-pzdka)(tmen)]·H <sub>2</sub> O} <sub>n</sub> (6) kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri.....	41
4.25. {[Cu(μ-pzdka)(bipy)]·H <sub>2</sub> O} <sub>n</sub> (7) kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri .....	42
4.26. [Cu(μ <sub>3</sub> -pzdka)(mea)] <sub>n</sub> (8) kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri.....	43
4.27. [Cu(pzdka)(H <sub>2</sub> O)(en) <sub>2</sub> ]·H <sub>2</sub> O (1) kompleksinin moleküler yapısı.....	47
4.28. [Cu(pzdka)(H <sub>2</sub> O)(dmpen) <sub>2</sub> ] (2) kompleksinin moleküler yapısı.....	48
4.29. [Cu(pzdka)(H <sub>2</sub> O)(en) <sub>2</sub> ]·H <sub>2</sub> O (1) kompleksinin birim hücre yapısı .....	50
4.30. [Cu(pzdka)(H <sub>2</sub> O)(dmpen) <sub>2</sub> ] (2) kompleksinin π··π ve C-H··π etkileşimleri.....	50
4.31. [Cu(pzdka)(phen) <sub>2</sub> ]·5,5H <sub>2</sub> O (3) kompleksinin moleküler yapısı .....	52
4.32. [Cu(pzdka)(phen) <sub>2</sub> ]·5,5H <sub>2</sub> O (3) kompleksindeki π··π etkileşimleri .....	54
4.33. [Cu <sub>2</sub> (pzdka) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (dmen) <sub>2</sub> ]·6H <sub>2</sub> O (4) kompleksinin moleküler yapısı.....	55
4.34. [Cu <sub>2</sub> (μ-pzdka) <sub>2</sub> (pen) <sub>2</sub> ]·2H <sub>2</sub> O (5) kompleksinin moleküler yapısı .....	55
4.35. [Cu <sub>2</sub> (pzdka) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (dmen) <sub>2</sub> ]·6H <sub>2</sub> O (4) kompleksinin birim hücre yapısı.....	57
4.36. [Cu <sub>2</sub> (pzdka) <sub>2</sub> (pen) <sub>2</sub> ]·2H <sub>2</sub> O (5) kompleksinin birim hücre yapısı.....	58
4.37. {[Cu(pzdka)(tmen)]·H <sub>2</sub> O} <sub>n</sub> (6) kompleksinin moleküler yapısı .....	60
4.38. {[Cu(pzdka)(bipy)]·H <sub>2</sub> O} <sub>n</sub> (7) kompleksinin moleküler yapısı .....	60
4.39. {[Cu(pzdka)(tmen)]·H <sub>2</sub> O} <sub>n</sub> (6) kompleksinde bir boyutlu polinükleer zincirler arası H-bağı etkileşimleri .....	62
4.40. {[Cu(pzdka)(bipy)]·H <sub>2</sub> O} <sub>n</sub> (7) kompleksinin π··π ve C-H··π etkileşimleri .....	62
4.41. [Cu(pzdka)(mea)] <sub>n</sub> (8) kompleksinin moleküler yapısı.....	64
4.42. [Cu(pzdka)(mea)] <sub>n</sub> (8) kompleksinin tabakalı yapısı .....	65

## ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
3.1. Nötral ligantların özellikleri .....	21
4.1. Komplekslerin molekül ağırlıkları, renk ve elementel analiz sonuçları .....	22
4.2. Komplekslerin karakteristik IR titreşim değerleri .....	30
4.3. Komplekslerin manyetik momentleri .....	31
4.4. Komplekslerin UV-Gör. Verileri .....	36
4.5. Komplekslerin TG, DTG ve DTA eğrilerinden elde edilen termoanalitik sonuçlar .....	44
4.6. Komplekslerinin kristal verileri .....	46
4.7. 1 kompleksinin bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağları .....	49
4.8. 2 kompleksinin bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağları .....	51
4.9. 3 kompleksinin bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) .....	53
4.10. 4 kompleksinin bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağları .....	56
4.11. 5 kompleksinin bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağları .....	58
4.12. 6 kompleksinin bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağları .....	61
4.13. 7 kompleksinin bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağları .....	63
4.14. 8 kompleksinin bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağları .....	64

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

### Simgeler

### Açıklama

$\epsilon$	Molar absorpsiyon katsayısı
$\nu$	Frekans
$\mu$	Manyetik duyarlılık
$n$	Tek elektron sayısı

### Kısaltmalar

### Açıklama

Rad.	Radyasyon
Ara.	Aralığı
MA	Molekül ağırlığı
Basa.	Basamağı
BM	Bohr manyetonu
Den.	Deneysel
H <sub>2</sub> pzdka	Pirazin-2,3-dikarboksilik asit
en	Etilendiamin
dmen	N,N'-dimetiletilediamin
tmen	N,N,N',N'-tetrametiletilediamin
pen	1,3-propandiamin
dmpen	2,2-dimetilpropan-1,3-diamin
phen	1,10-fenantrolin
bipy	2,2'-bipiridin
mea	Monoetanolamin
Teo.	Teorik
TA	Termik analiz
TG	Termogravimetri
DTA	Diferansiyel termik analiz
DTG	Diferansiyel termogravimetri

## BÖLÜM 1

### GİRİŞ VE AMAÇ

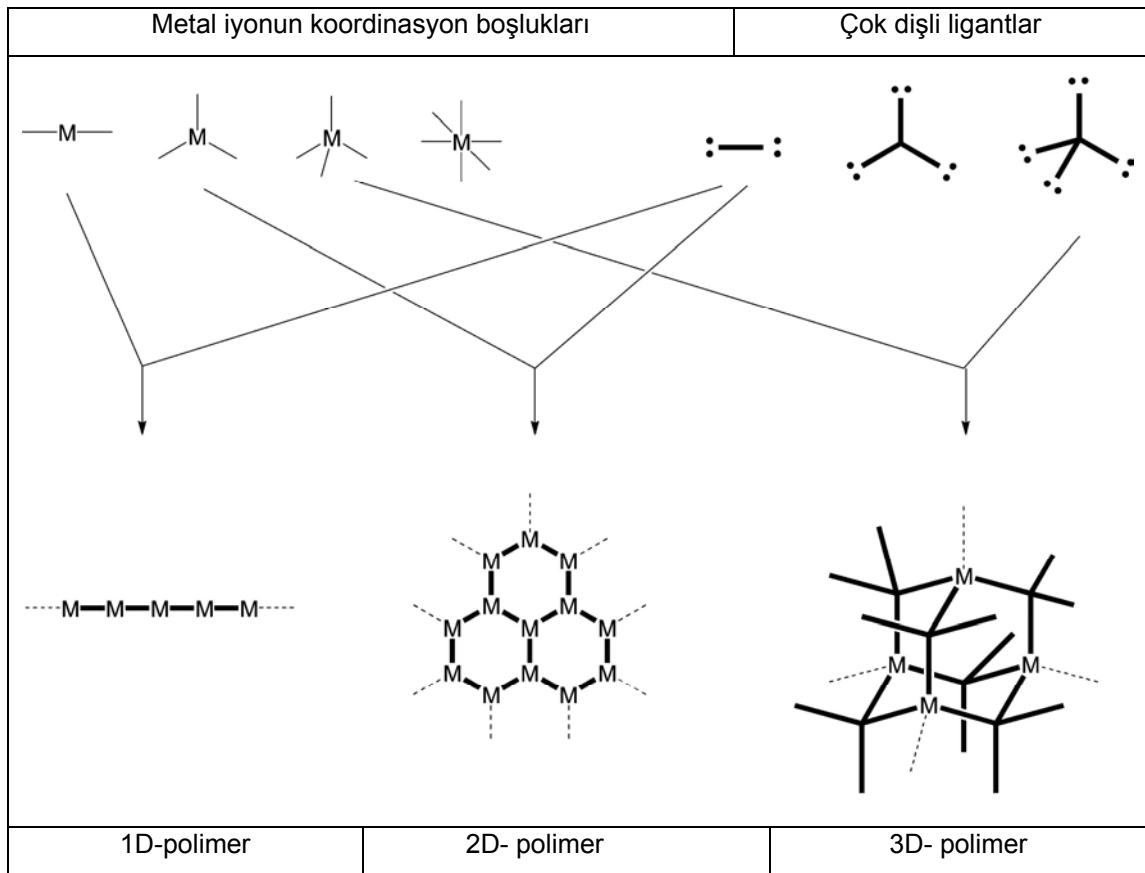
Bir metal atomunun veya iyonunun değişik sayıda atom veya atom gruplarınca koordine edilmesi ile oluşan yapılara *koordinasyon bileşikleri* denir. Günümüzde çok sayıda koordinasyon bileşiği bilinmektedir ve sürekli yeni kompleksler sentezlenerek yapıları ve özellikleri çeşitli teknikler kullanılarak aydınlatılmaya çalışılmaktadır. Koordinasyon bileşikleri ile yapılan araştırmalar sonucunda çok değişik alanlarda birçok pratik uygulamaları da elde edilmektedir.

Farklı fonksiyonel gruplar içeren ligantların oluşturmuş olduğu koordinasyon polimerleri de çok ilginç özelliklere sahip olması nedeniyle özellikle son yıllarda önemli bir ilgi alanı haline gelmiştir. Bu komplekslerin, optik madde, moleküler mıknatıs, katalitik madde oluşumu, gaz depolanması, dedektör teknolojisi, moleküler adsorbsiyon ve moleküler hassasiyet gibi birçok fiziksel özellik göstermesi nedeniyle son yıllarda koordinasyon polimerlerinin sentezi ile ilgili araştırmalar giderek artmaktadır. Ayrıca, koordinasyon polimerleri, bir, iki, üç boyutlu supramoleküler özellik gösteren ilginç yapılar oluşturmakta ve farklı uygulama alanları bulmaktadır.

Koordinasyon polimeri metal atomlarını birbirine bağlayan köprü ligantların kullanılmasıyla oluşan polimerik yapılardır. Koordinasyon polimerleri, kullanılan metal atomuna ve liganta bağlı olarak farklı boyutlarda (1D, 2D, 3D) sentezlenebilmektedir (Şekil 1.1.). Ayrıca, kullanılan ligantların *cis-*, *trans-*, *fac-* ve *mer-* gibi geometrik izomerleri oluşturabilmesi de farklı koordinasyon polimerlerinin sentezinde önemlidir.

Koordinasyon polimerleri, metal atomuna ve liganta bağlı olarak düz zincir ve zikzak zincir yapılı olabildiği gibi Şekil 1.2.'den de görüldüğü gibi farklı şekillerde de olabilmektedir.

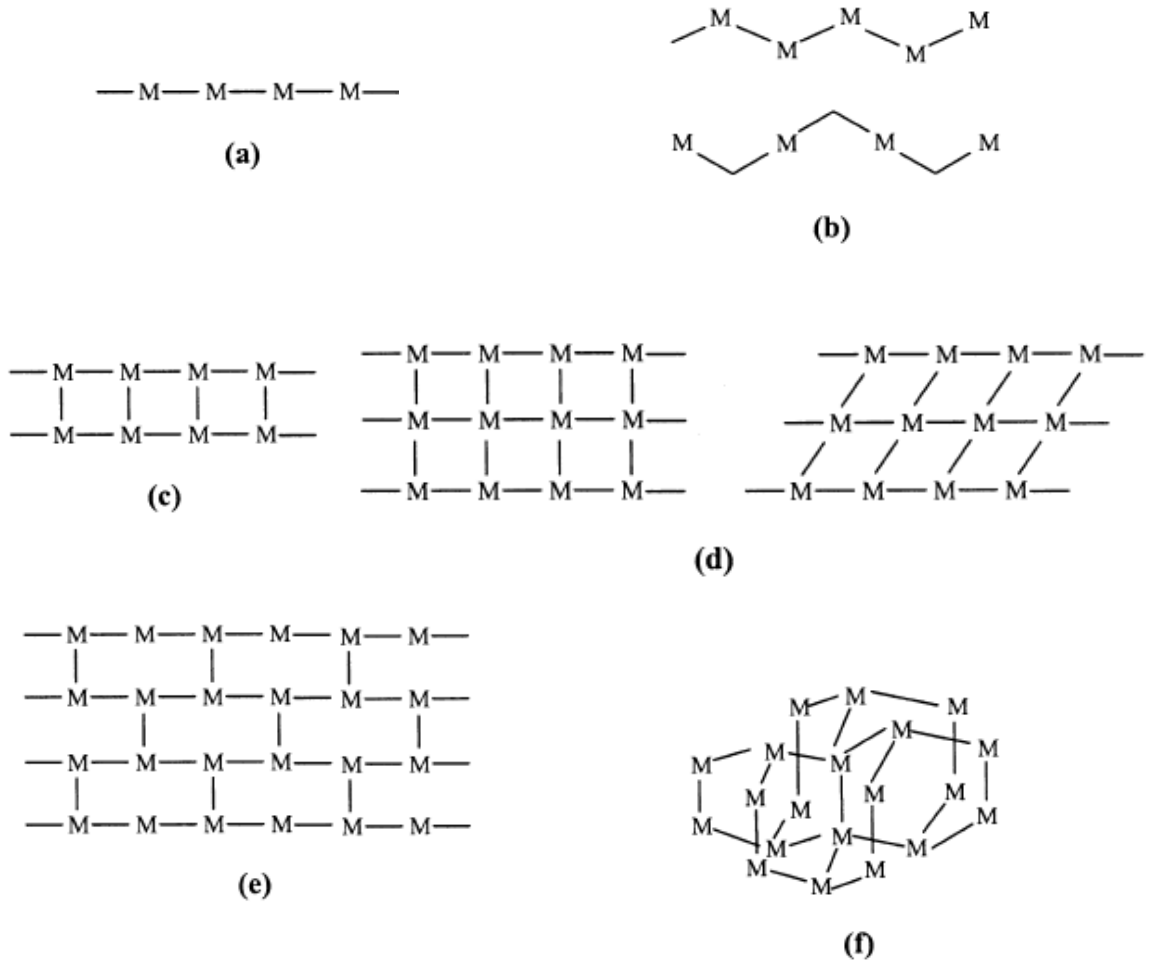
Yapısında düzgün boşluklar bulunan, blok yapılı çeşitli koordinasyon polimerlerinin sentezinde, ligant olarak çok sayıda verici atoma sahip ve bükülmeyen moleküller kullanılmaktadır. Sentezlenen polimerik komplekslerin supramoleküler özelliğe sahip olması için, seçilen ligantların, H-bağı, C-H $\cdots$  $\pi$  ve  $\pi\cdots\pi$  etkileşimleri yapabilecek özellikte olmaları da çok önemlidir.



**Şekil 1.1.** Metal ve ligantlara bağlı olarak koordinasyon polimerlerinin eldesi

Koordinasyon polimerlerin sentezinde, iki metal atomu arasında köprü olarak koordine olabilen ve özellikle yapısında karboksilik asit grubu bulunduran, aromatik ve/veya hetero halkalı moleküller ligant olarak kullanılmaktadır. Karboksilik asitler, proton verici karboksil grubu içeren ve  $-COOH$  formülüne sahip organik asitlerdir. Karboksilik asitler zincir şeklinde olabildiği gibi bir halka varlığında da halkalı karboksilik asit şeklinde bulunabilirler. Halkalı dikarboksilik asitler, yapısında bulundurduğu iki karboksilik asit grubundaki dört oksijen ve pirazol, pirazin, piridin ve pirimidin gibi bir halka eşliğinde, halkalarda bulunan verici azot atomları ile kolaylıkla polimerik kompleksler verebilen çok yönlü ve değişken ligantlardır. Son yıllarda pirazin halkası içeren karboksilik asitlerle ilgili çok sayıda çalışma yapılmaktadır. Pirazin dikarboksilat-hidrazin tuzları, kanser ve Hodgkin's (bir çeşit lenf bezi kanseri) hastalıklarının tedavisinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Floresans ve beyazlatma

özelliğine sahip olmasından dolayı sanayide, patlayıcı özellik göstermesinden dolayı, patlayıcı yapımında kullanılmaktadır.



**Şekil 1.2.** Bazı koordinasyon polimerlerinin çeşitleri: (a) doğrusal zincir (b) Zikzak zincir (c) merdiven yapı (d) kare ve paralel kenar ızgara (e) tuğla duvar (f) elmas yapılı ağ

Bu özelliklerinin yanı sıra, pirazin-2,3-dikarboksilik asit, karboksilat gruplarındaki oksijen ve halkadaki azot atomları ile kolaylıkla metal atomlarına koordine olabilen, köprü ligandı olarak davranabilen ve farklı koordinasyon özellikleri sergileyebilen bir yapıya sahiptir. Yapısında bulunan karboksil gruplarının halka etrafında dönebilmesi nedeniyle çok farklı yapısal özelliklere sahip polimerik



kompleksler de elde edilebilmektedir. Bu nedenle tez kapsamında pirazin-2,3-dikarboksilik asit ligant olarak seçildi. Sentezlenecek komplekslerin yeni kullanım alanları bulması açısından da temel maddeler olacağı düşünülerek, karışık ligantlı Cu(II)-Pirazin-2,3-dikarboksilat kompleksleri sentezlendi. Elde edilen komplekslerin elementel analiz, IR, UV-Vis spektroskopisi, manyetik duyarlık ve X-ışınları tek kristal çalışmaları ile yapılarının; termik analiz ile de termik özelliklerinin, termik kararlılıklarının ve termik bozunma mekanizmalarının belirlenmesi amaçlandı.

## BÖLÜM 2

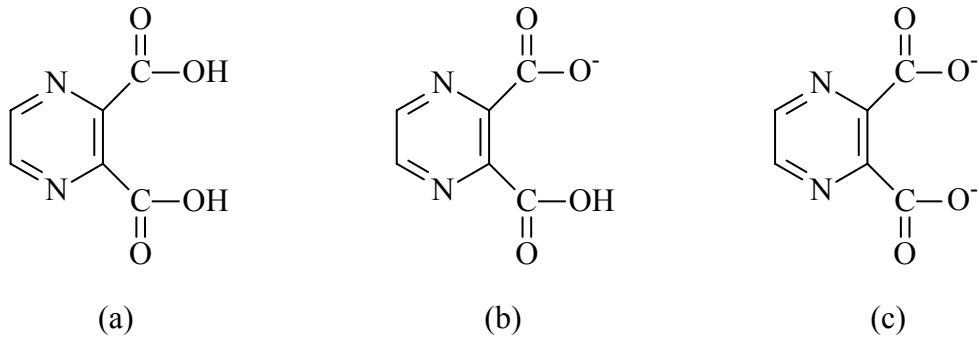
### PIRAZİN-2,3-DİKARBOKSİLİK ASİT

Yapısında karboksil grubu bulunduran ligantlar, farklı koordinasyon özellikleri sergilemesi ve değişik boyutlarda polimerik kompleksler vermesi nedeniyle oldukça fazla çalışılmıştır. İki karboksil grubu içeren pirazin-2,3-dikarboksilik asit ( $H_2pzdk$ ), halkada iki azot atomu bulundurması nedeniyle diğer karboksilik asitlerden ayrılmaktadır. Bu nedenle, dikarboksilik asit gruplarındaki oksijen atomlarına ilave olarak, halkadaki azot atomları ile de kolaylıkla metal atomlarına koordine olabilmekte ve karboksil gruplarının kolaylıkla bükülebilmesi nedeniyle çok farklı yapısal özelliklere sahip polimerik kompleksler elde edilebilmektedir.

#### 2.1. Pirazin-2,3-dikarboksilik Asitin Ligant Özelliği

Merkez atomuna koordine olabilen, üzerlerinde bir ya da daha çok sayıda ortaklanmamış elektron çifti bulunduran değişik sayıda atom veya atom gruplarından oluşmuş molekül veya iyonlara ligant adı verilir. Koordinasyon sayısını ise, merkez atomuna bağlanan ligantın atom sayısı belirler.

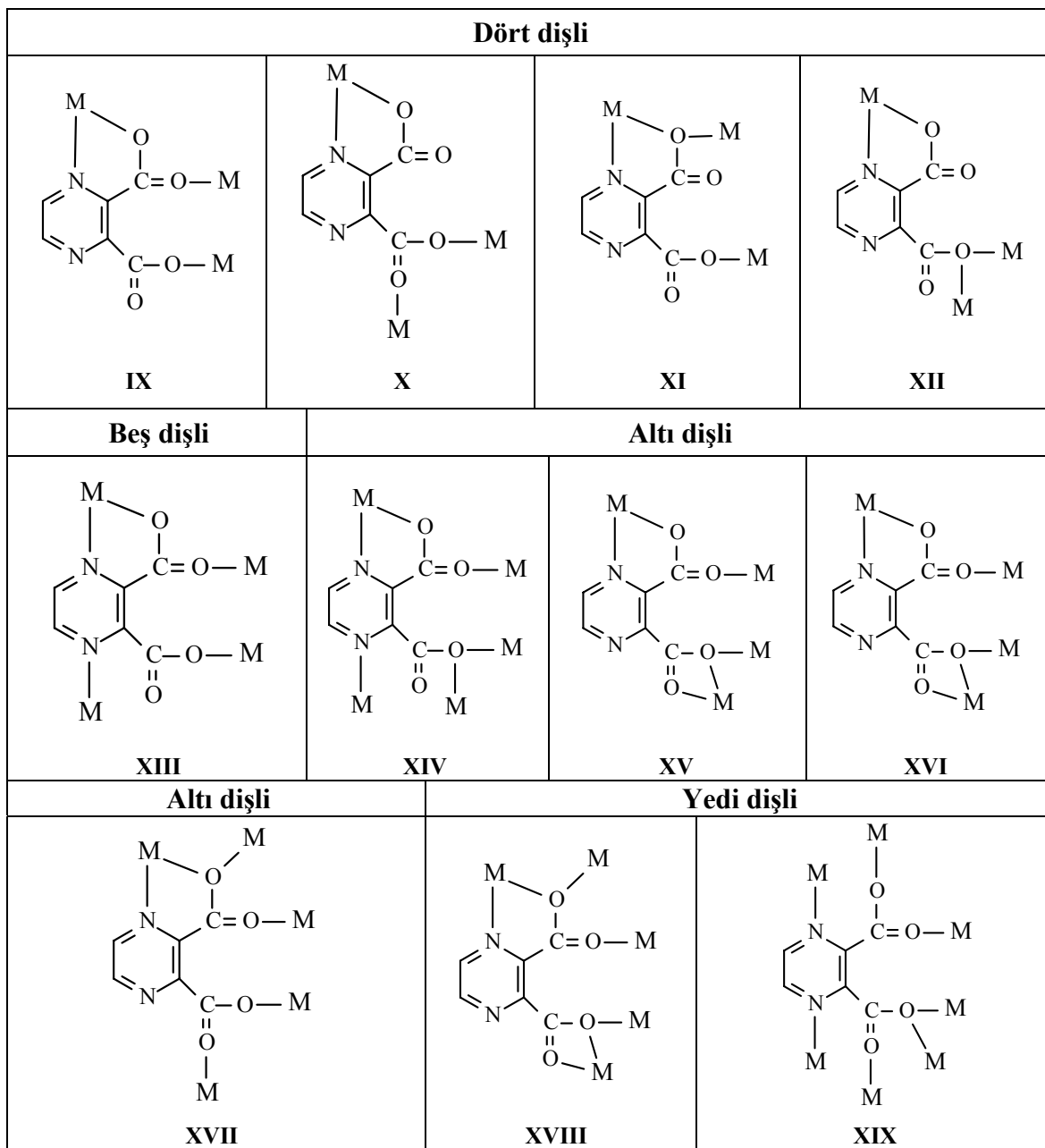
Pirazin-2,3-dikarboksilik asit ligantının (a), monoanyon (b) ve dianyon (c) formu Şekil 2.1.'de görülmektedir.  $Pzdk$  ligantı, yapısında bulundurduğu altı verici atomu ile farklı koordinasyon özellikleri ile metal atomlarına koordine olabilmektedir. Koordinasyonda, iki karboksilik asit grubundaki dört oksijen ve pirazin halkasında bulunan iki verici azot atomlarını kullanmaktadır.  $Pzdk$  ligantı daha çok iki veya daha fazla metal atomu arasında köprü ligantı olarak davranmayı tercih etmektedir. Bu nedenle sentezlenen komplekslerin çoğu polinükleer yapıdır.



**Şekil 2.1.** Pirazin-2,3-dikarboksilik asit (a), monoanyonik pirazin-2,3-dikarboksilat (b) ve dianyonik pirazin-2,3-dikarboksilat (c)

Dianyonik pirazin-2,3-dikarboksilat ligandı, metal atomlarına 19 farklı şekilde koordine olabilmektedir (Şekil 2.2.).

Tek dişli	Çift dişli		Üç dişli
 <b>I</b>	 <b>II</b>	 <b>III</b>	 <b>IV</b>
Üç dişli		Dört dişli	
 <b>V</b>	 <b>VI</b>	 <b>VII</b>	 <b>VIII</b>



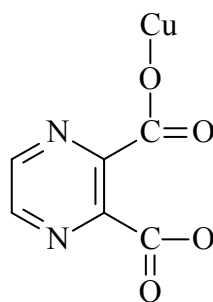
Şekil 2.2. Pirazin-2,3-dikarboksilat liganının bağlanma modları

## 2.2. Pirazin-2,3-dikarboksilat Kompleksleri

Pzdka liganının çok sayıda kompleksi literatürde mevcuttur. Bu komplekslerde, pzdka liganı tek, iki, üç, dört, beş, altı ve hatta yedi dişli olarak metal iyonlarına koordine olmuştur.

### 2.2.1. Tek dişli kompleksleri

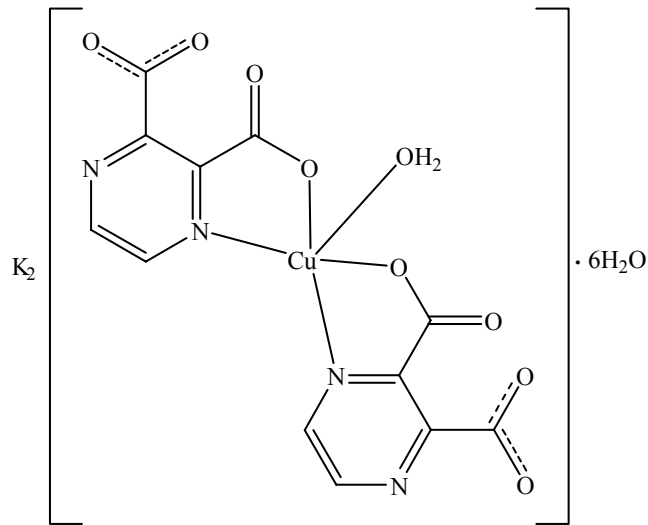
Pzdka çok sayıda koordinasyon modu sergilemesine rağmen, tek dişli olarak davrandığı kompleksleri literatürde bulunmamaktadır. Tez kapsamında sentezlediğimiz iki monomerik komplekste, pzdka ligantı sadece karboksilat oksijeninden metal atomuna koordine olarak tek dişli ligant olarak davranmıştır (Şekil 2.3.). Bu koordinasyon modu ilk kez bulunmuş ve literatüre kazandırılmıştır (Yeşilel et al., 2008 a).



Şekil 2.3. Pzdka'nın tek dişli bağlanma modu (I) (Yeşilel et al., 2008 a)

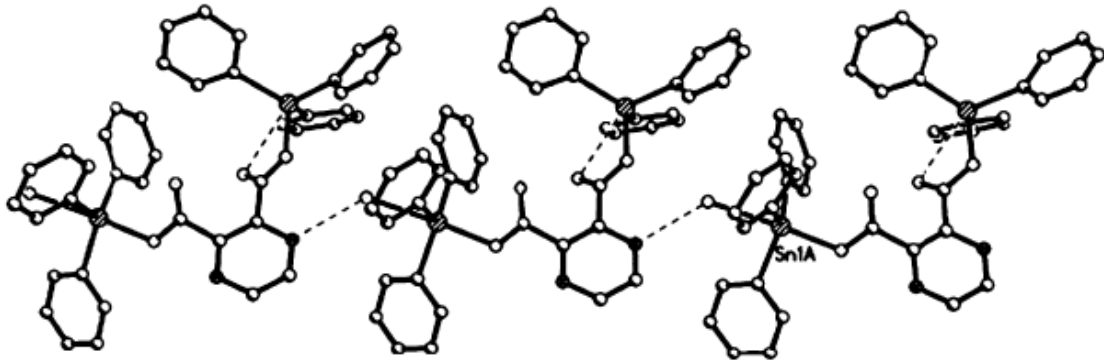
### 2.2.2. Çift dişli kompleksleri

Kristal çalışmalar sonucu yapıları belirlenen,  $[\text{Co}(\text{pzdka})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ , (O'Connor and Sinn, 1981),  $[\text{Pd}(\text{pzdka})(\text{NH}_3)_2]$  (Wenkin et al., 1997),  $\text{Na}_2\text{K}_2[\text{trans-Cu}(\text{pzdka})_2](\text{SCN})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Wang et al., 2003),  $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{pzdka})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Castillo et al., 2003) (Şekil 2.4.) ve  $[\text{H}_3\text{O}]_2[\text{Mn}(\text{pzdka})_2]$  (Nepveu and Berkaoui, 1993) monomerik komplekslerinde pirazin-2,3-dikarboksilat ligantı, pirazin halkasındaki azot atomu ve karboksilat oksijeninden metal atomlarına çift dişli olarak koordine olmuştur.



Şekil 2.4.  $K_2[Cu(pzdka)_2(H_2O)] \cdot 6H_2O$  kompleksinin yapısı (Castillo et al., 2003)

$\{[Ph_3Sn(pzdka)SnPh_3]_2(H_2O)\}_n$  kompleksinde ise pzdka, komşu iki karboksil grubunda bulunan iki farklı O atomları ile çift dişli olarak metal atomuna koordine olmuştur (Yin et al., 2007) (Şekil 2.5.) (III).

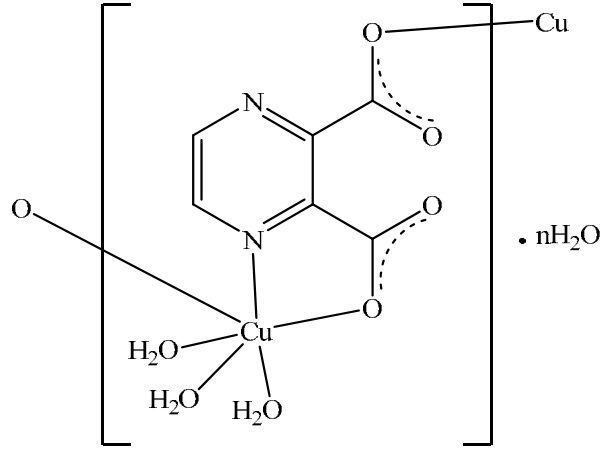


Şekil 2.5.  $\{[Ph_3Sn(pzdka)SnPh_3]_2(H_2O)\}_n$  kompleksinin yapısı (Yin et al., 2007)

### 2.2.3. Üç dişli kompleksleri

Pzdka ligantının üç dişli köprü ligandı olarak metal atomlarına bağlanması en yaygın görülen koordinasyon modudur. Bir metal atomuna, karboksilat oksijeni ve

halka azotu ile çift dişli koordine olurken, diğer karboksilat grubuna ait oksijen atomu ile komşu metal iyonuna koordine olmaktadır (Şekil 2.6.).



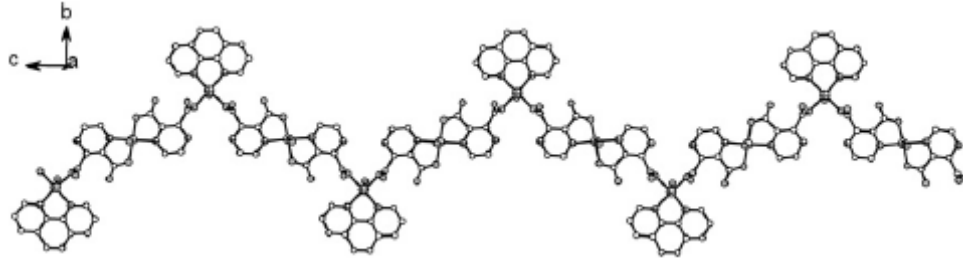
Şekil 2.6.  $\{[Cu(pzdka)(H_2O)_3] \cdot H_2O\}_n$  kompleksinin yapısı (Wu et al., 2008)

$(H_3O)_2[Zn(pzdka)_2]$  (Gryz et al., 2005),  $[Cu(L)(pzdka)_2(H_2O)] \cdot 12H_2O$  ( $L = 3,14$ -dimethyl-2,6,13,17-tetraazatricyclo[14, 4, 0<sup>1,18</sup>, 0<sup>7,12</sup>]docosane) (Choi, 2002),  $[Cu(pzdka)(H_2O)_2] \cdot H_2O$  (Konar et al., 2004),  $\{[Cu(pzdka)(H_2O)_3] \cdot H_2O\}_n$  (Wu et al., 2008),  $\{[Cu(Hpzdka)_2] \cdot 2DMF\}_n$  (Xiang et al., 2004),  $[Zn(pzdka)(DPPZ)(H_2O)]_n$  (Wang et al., 2008),  $\{[Cu_2(pzdka)_2(2,2'-bpy)(H_2O)_2] \cdot 3H_2O\}_n$  (Yin ve Liu, 2008) ve  $\{[Cu(pzdka)_2] \cdot 3(H_2O) \cdot 2(idzc)\}_n$  (Li et al., 2004) polimerik komplekslerde, pzdka iki metal atomu arasında üç dişli köprü ligandı ( $\mu_2$ ) şeklinde davranmıştır.

Polimerik komplekslerin oluşturduğu bir boyutlu zincirler, hidrojen bağları, C-H $\cdots\pi$  ve  $\pi \cdots \pi$  etkileşimleri ile üç boyutlu supramoleküler yapıları oluşturmuşlardır.

Pzdka'nın bu tür koordinasyonunu içeren çok sayıda polimerik kompleks sentezlenmesine rağmen dimerik kompleksleri bulunmamaktadır. İlk dinükleer kompleks tez kapsamında sentezlenmiş ve literatüre kazandırılmıştır (Yeşilel et al., 2008 b; Yeşilel et al., 2009).

Hua Yin ve Shi-Xiong Liu tarafından sentezlenen  $[Cu_4(pzdka)_4(phen)_2(H_2O)_4] \cdot 10H_2O$  kompleksinde bulunan pzdka ligantı benzer bağlanma modu sergilemiştir (Şekil 2.7.) (Yin and Liu, 2007).



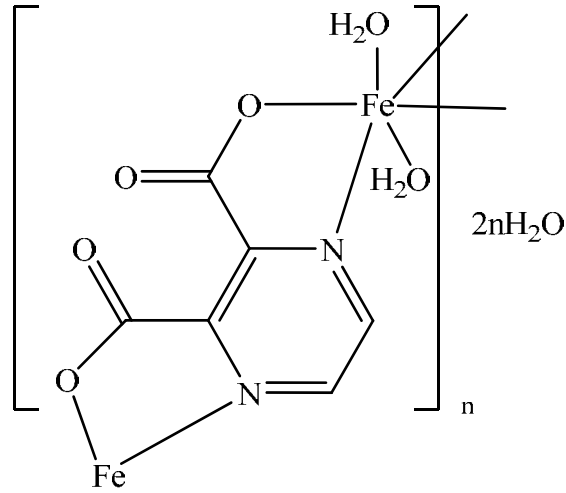
**Şekil 2.7.**  $[\text{Cu}_4(\text{pzdka})_4(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  kompleksinin zik-zak yapısı (Yin and Liu, 2007)

#### 2.2.4. Dört dişli kompleksleri

Pzdka ligantı dört dişli ligant olarak Şekil 2.2’de (VII-XII) görüldüğü gibi altı farklı şekilde metal atomlarına koordine olabilmektedir. C. J. O’Connor ve grubunun sentezlediği,  $[\text{Cu}(\text{pzdka})] \cdot \text{HCl}$  kompleksinde pzdka ligantı dört dişli olarak metal atomuna koordine olmuştur (Şekil 2.2. (VII)). Pzdka  $[\text{Li}_2(\text{pzdka})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$  kompleksinde de benzer bağlanma moduna sahiptir (Tombul et al., 2008). Komşu bakır atomlarının her birine, pirazin halkasındaki azot ve karboksil gruplarındaki oksijen atomu ile dört dişli olarak koordine olmuştur (O’Connor et al., 1982). Aynı kompleksin, düşük sıcaklıklarda gösterdiği manyetik özellikleri de araştırılmıştır (Burriel et al., 1985).

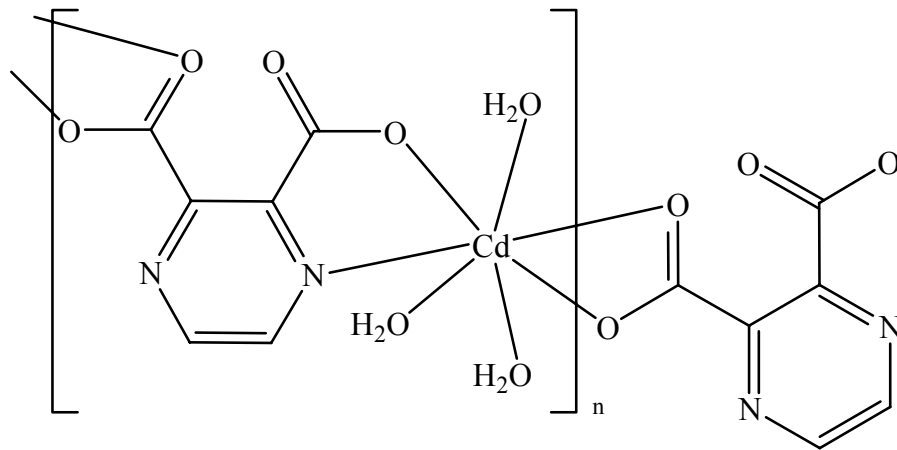
Aynı bağlanma moduna sahip  $\{(\text{H}_2\text{bpe})[\text{Cu}(\text{pzdka})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$  (Beobide et al., 2006),  $\{[\text{Fe}(\text{pzdka})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$  (Xu et al., 2008) (Şekil 2.8.) ve  $\{[\text{Cu}(\text{pzdka})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$  (Okubo et al., 1997) polimerik kompleksleri de sentezlenmiştir.



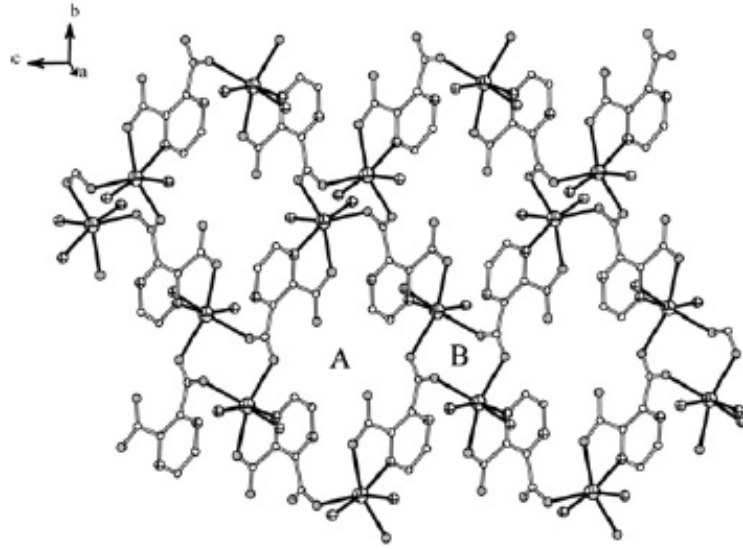


Şekil 2.8.  $\{[\text{Fe}(\text{pzdka})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$  kompleksinin yapısı (Xu et al., 2008)

Pzdka ligantı farklı atomlarını da kullanarak metallere dört dişli koordine olmuştur.  $[\text{Cd}(\text{pzdka})(\text{H}_2\text{O})_3]_n$  polimerik kompleksinde, halkadaki azot atomu ve karboksil gruptaki oksijen atomu ile metal atomuna çift dişli bağlanırken, komşu karboksil gruptaki iki oksijen atomu ile de diğer metal atomuna koordine olmuştur (Şekil 2.9.) (Ma et al., 2006) (VIII).

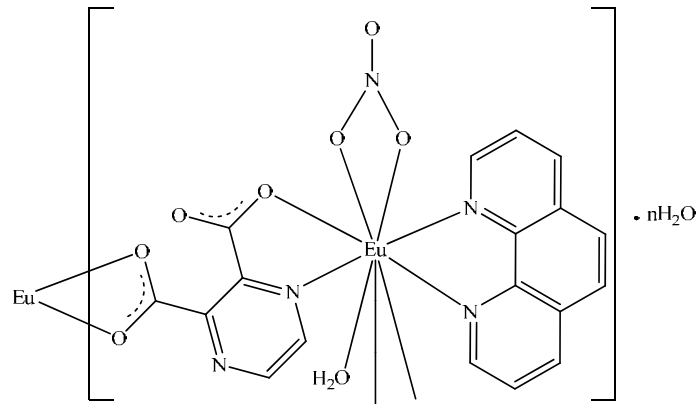


Şekil 2.9.  $[\text{Cd}(\text{pzdka})(\text{H}_2\text{O})_3]_n$  kompleksinin yapısı (Ma et al., 2006)



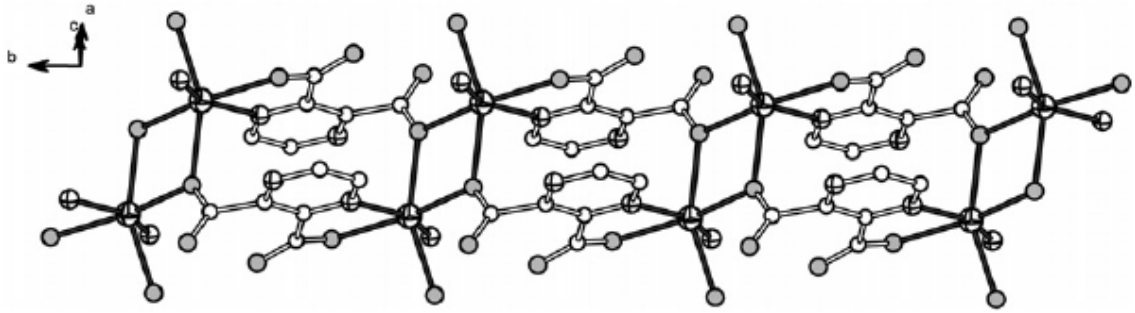
**Şekil 2.10.**  $[Cd(pzdka)(phen)] \cdot H_2O$  kompleksinin kristal yapısı (Yin and Liu, 2007)

Pzdka, Şekil 2.2.'de bağlanma modlarından da görüldüğü gibi iki metal atomu arasında köprü ligandı olarak koordine olurken, üç metali birden de bağlayabildiği dört dişli koordinasyon modlarında sergilemiştir (IX-XII).  $[Cd(pzdka)(H_2O)_2]_n$ ,  $[Cd(pzdka)(2,2'-bipy)]_n \cdot nH_2O$  (Chen et al., 2008),  $[Co(phen)(pzdka)_{3/3}] \cdot H_2O$  (Bi-Song, 2005),  $[Mn(pzdka)(H_2O)_2 \cdot 2H_2O]_n$  (Zou et al., 1999),  $[Cu_2(pzdka)_2(L)]_n$  (Kondo et al., 1999),  $\{[Eu(pzdka)(NO_3)(phen)(H_2O)] \cdot H_2O\}_n$  (Hu et al., 2004) polimerik komplekslerde ligantın üç metali bağladığı ( $\mu_3$ ) görülmüştür (Şekil 2.11.).



**Şekil 2.11.**  $\{[Eu(pzdka)(NO_3)(phen)(H_2O)] \cdot H_2O\}_n$  kompleksinin yapısı (Hu et al., 2004)

$\{[\text{Cu}_2(\text{pzdka})_2(\text{H}_2\text{O})(4\text{apy})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$  ve  $\{[\text{Cu}(\text{pzdka})(\text{imd})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$  (Beobide et al., 2006) komplekslerinde de pzdka dört dişli ligant olarak metal atomlarına koordine olmuştur (Şekil 2.2. **XII**). Pzdka ligandı, piridin azotu ve karboksil oksijeninden çift dişli metal atomuna koordine olurken, diğer iki metal atomuna ise komşu karboksil grubundaki tek oksijen atomu ile bağlanmaktadır. Pzdka'nın, benzer koordinasyon modu,  $[\text{Cd}(\text{pzdka})(\text{phen})]\cdot \text{H}_2\text{O}$  ve  $\text{Cd}_2(\text{pzdka})_2(4,4'\text{-bpy})(\text{H}_2\text{O})_2$  komplekslerinde de gözlenmiştir (Yin and Liu, 2007) (Şekil 2.12.).



**Şekil 2.12.**  $[\text{Cd}_2(\text{pzdka})_2(4,4'\text{-bpy})(\text{H}_2\text{O})_2]$  kompleksinin tek boyutlu kristal yapısı (Yin and Liu, 2007)

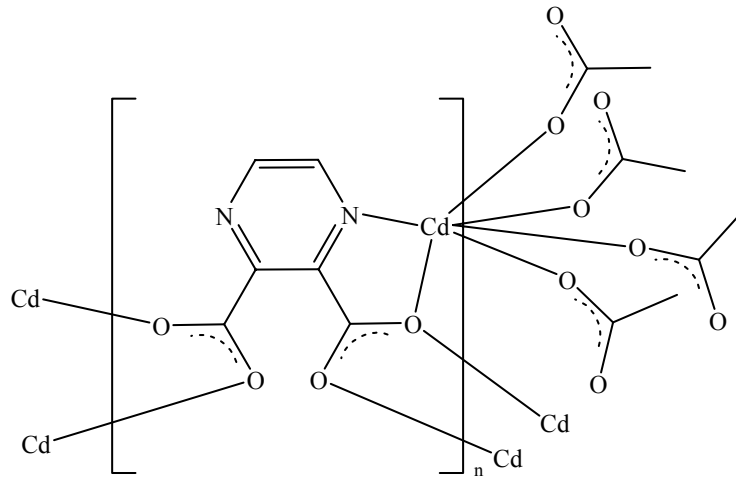
$[\text{Cu}_2(\text{pzdka})_2(\text{dpyg})]_n$  kompleksi literatürde bu ligantla çalışılmış olan tek gözenekli yapıdır. Gözenekli koordinasyon polimerleri, gaz depolanması ve heterojen katalizde iyon değişimi gibi çalışmaların yapılabilmesi için çok uygun komplekslerdir. Bu komplekste pzdka dört dişli ( $\mu_3$ ) davranmıştır. (Kitauro et al., 2002). Benzer şekilde  $\{[\text{Ni}(\text{pzdka})(\text{pyz})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$  kompleksinde de gözenekli bir yapı söz konusudur. Burada pzdka ligandı yine dört dişlidir ve iki metal atomu arasında köprü ligandı olarak davranmıştır (Okubo et al., 1996).

### 2.2.5. Beş-altı-yedi dişli kompleksleri

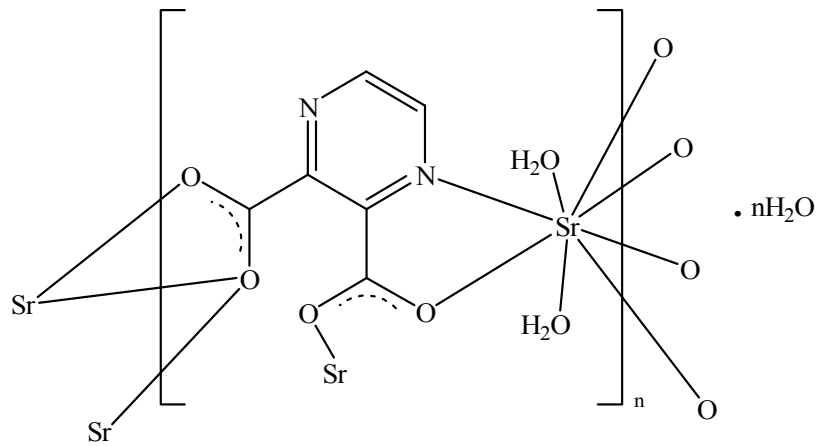
Pzdka ligantının beş, altı ve hatta yedi dişli olarak metal atomlarına koordine olduğu kompleksler de sentezlenmiştir. Bu komplekslerde genellikle büyük yarıçaplı metal atomları (Ca, Sr, Cd ve lantanitler) kullanılmıştır. Bu nedenle beş, altı ve yedi koordinasyon modlarının sergilendiği komplekslerle ilgili literatürde çok az çalışma

mevcuttur.  $[Cd(pzdk)]_n$  (Liu et al., 2007) ve  $[Ca(pzdk)(H_2O)_2 \cdot H_2O]$  (Starosta and Leciejewicz, 2005) komplekslerinde pirazin-2,3-dikarboksilik asit altı dişli olarak dört metal ( $\mu_4$ ) atomuna koordine olmuştur (Şekil 2.13.).

Pzdk ligantı altı dişli ligant olarak Şekil 2.2’de görüldüğü gibi altı (XIV-XVII) farklı şekilde metal atomlarına koordine olmuştur.  $\{[Sr(pzdk)(H_2O)_2] \cdot H_2O\}_n$  kompleksinde ise dört karboksil oksijeni ve halka azotu ile dört metal ( $\mu_4$ ) arasında altı dişli koordinasyon özelliği sergilemiştir (Abedi et al., 2008) (Şekil 2.14.).



Şekil 2.13.  $[Cd(pzdk)]_n$  kompleksinin yapısı (Liu et al., 2007)



Şekil 2.14.  $\{[Sr(pzdk)(H_2O)_2] \cdot H_2O\}_n$  kompleksinin yapısı (Abedi et al., 2008)

Lantanitlerle yapılan çalışmalarda pzdka ligantı hem 6 hem de 7 dişli bağlanma modu göstermiştir.  $[Eu_2(pzdka)_3(H_2O)]_x \cdot 2xH_2O$  kompleksinde bulunan pzdka ligantı ilginç bir özellik göstererek aynı komplekste 4, 6 ve 7 dişli olarak davranmıştır (Zheng et al., 2002) (**IX**, **XV**, **XVIII**). Yapılan bu çalışmaların genelinde sentezlenen maddelerin sadece kristal yapısı aydınlatılmıştır.

## BÖLÜM 3

### MATERYAL VE METOT

#### 3.1. Materyal

Komplekslerin sentezinde, Riedel-de Haen marka;  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , Fluka marka;  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , pirazin-2,3-dikarboksilik asit, N,N,N',N'-tetrametiletilediamin ve 1,10-fenantrolin, Aldrich marka; N,N'-dimetiletilediamin, 1,3-propandiamin, 2,2-dimetilpropan-1,3-diamin, 2,2'-bipiridin, monoetanolamin, Sigma marka; etilediamin ve çözücü olarak da saf su, Merck marka metanol, etanol ve asetonitril kullanıldı.

#### 3.2. Metot

- Komplekslerin elementel (C, H ve N) analizleri TÜBİTAK, Gebze Marmara Araştırma Merkezi ve Anadolu Üniversitesi'nde yapıldı.
- IR çalışmalarında *Perkin Elmer 100 FT-IR Spektrometresi* kullanıldı. Sentezlenen katı komplekslerin spektrumları KBr ile disk yapılarak  $4000-400 \text{ cm}^{-1}$  aralığında kaydedildi.
- Komplekslerin elektronik spektrumları, *Shimadzu UV-2450* marka *UV-Vis Spektrofotometresinde* çözücü olarak saf su kullanılarak, 190-900 nm aralığında kaydedildi.
- Manyetik ölçümler, *MX I Model Sherwood Scientific Manyetik Duyarlık Terazisiyle*, Gouy Metodu'nun daha geliştirilmiş bir şekli olan Evans Metodu'na göre yapıldı. Ölçümler, toz haline getirilmiş numuneler homojen bir şekilde 1,5-2 cm yükseklikte özel tüpüne doldurularak alındı. Aşağıda verilen eşitlikler kullanılarak  $\chi_g$ ,  $\chi_M$  ve  $\mu$  değerleri hesaplandı.

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

$\chi_g$  : gram duyarlık ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )

$l$  : numunenin uzunluğu (cm)

$m$  : numunenin ağırlığı (g)

$R_0$  : boş tüp için okunan değer

**R** : numune doldurulduktan sonra okunan değer

**C<sub>ter</sub>** : terazinin kalibrasyon sabiti (C = 0,924)

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

**MA** : numunenin molekül ağırlığı

**$\chi_M$**  : molar duyarlık (cm<sup>3</sup>/mol)

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

**$\mu$**  : manyetik moment (Bohr Manyetonu, BM)

**T** : mutlak sıcaklık (K)

Aşağıda verilen formül aracılığı ile de tek elektron sayısına geçildi.

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

**$\mu_s$**  : spin manyetik moment (BM)

**n** : tek elektron sayısı

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

*Referans* : Sinterleşmiş  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,

*Isıtma hızı* : 10 °C/dak.,

*Kroze* : Platin,

*Atmosfer* : Durgun hava,

*Numune miktarı* : 9-12 mg,

*Sıcaklık aralığı* : 30-600 °C.

- Komplekslerin yapıları, X-ışınları tek kristal yöntemi ile aydınlatıldı. Analizler, Ondokuz Mayıs Üniversitesinde bulunan *Stoe IPDS-II* difraktometresi kullanılarak yapıldı. Difraktometrede ışın kaynağı olarak MoK <sub>$\alpha$</sub>  ( $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ ) ışıması seçildi ve XSCANS veri toplama metodu ile belli bir maksimum  $\theta$  üst değerine kadar toplanan verilerden bir kısmı arıtmada değerlendirildi. Veri indirgemede XSCANS, yapı çözümünde SHELX97 ve SIR97, verilerin arıtılmasında SHELXL97 yöntemi kullanıldı. Moleküler grafikler ise ORTEP-3 grafik programı kullanılarak elde edildi. Tüm yapılar direkt metotlar kullanılarak çözüldü ve  $F^2$ 'ye bağlı tam matriks en küçük kareler yöntemine uygun olarak arıtıldı (Sheldrick, 1990; Sheldrick, 1996; Sheldrick, 1997 a;

Sheldrick, 1997 b; Sheldrick, 1997 c; Burnett and Johnson, 1996; Farrugia, 1997; Altomare et al., 1999).

### 3.3. Komplekslerin Sentezi

Kompleksler iki aşamada sentezlendi. İlk aşamada iki farklı yöntemle başlangıç kompleksleri, ikinci aşamada ise nötral ligantların ilavesiyle karışık ligantlı Cu(II)-pzdka kompleksleri elde edildi.

#### *Başlangıç Komplekslerinin Sentezi*

**I. Yöntem:** Cu(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O'in (1,00 g, 5 mmol) 25 mL sudaki çözeltisine, pirazin-2,3-dikarboksilik asitin (0,84 g, 5 mmol) 25 mL sulu çözeltisi damla damla ilave edildi ve 50 °C'de karıştırıldı. Oluşan çökelekler süzüldü, su ve asetonla yıkandı ve kurutuldu. **1-4, 6 ve 8** komplekslerinin sentezinde kullanıldı.

**II. Yöntem:** Pirazin-2,3-dikarboksilik asitin (0,84 g, 5 mmol) 25 mL sulu çözeltisi, NaOH (0,40 g, 10 mmol) ile nötrale edildi. CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O'in (0,85 g, 5 mmol) 25 mL sudaki çözeltisine damla damla ilave edildi ve 50 °C'de 4 saat karıştırıldı. Oluşan çökelekler süzüldü, su ve asetonla yıkandı ve kurutuldu. **5 ve 7** komplekslerinin sentezinde kullanıldı.

#### *Karışık ligantlı Komplekslerin Sentezi*

##### *1-4, 6 ve 8 kompleksleri*

I. yöntemle sentezlenen {[Cu(pzdka)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]·2H<sub>2</sub>O}<sub>n</sub> (1,50 g, 5 mmol) başlangıç kompleksinin sulu çözeltisine, en (0,61 g, 10 mmol) (**1**), dmpen (1,02 g, 10 mmol) (**2**) ligantlarının asetonitril-su (1:1, 10 mL) karışımı, phen (1,81 g, 10 mmol) (**3**) ligantının 10 mL etanol ve dmen (0,88 g, 10 mmol) (**4**), tmen (1,16 g, 10 mmol) (**6**) ve mea (0,61 g, 10 mmol) (**8**) ligantlarının 10 mL su içindeki çözeltileri 1:2 oranında ilave edildi. 4 saat 50-60 °C'de karıştırıldı ve oda sıcaklığına soğutuldu. Oluşan tek kristaller süzülüp kurutuldu.

##### *5 ve 7 kompleksleri*

II. yöntemle sentezlenen {[Cu(pzdka)(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]·H<sub>2</sub>O}<sub>n</sub> (1,50 g, 5 mmol) başlangıç kompleksinin sulu çözeltisine, pen (0,75 g, 10 mmol) (**5**) ve 2,2'-bipyridine (1,56 g, 10



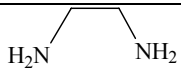
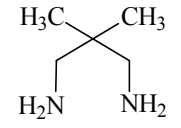
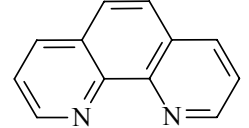
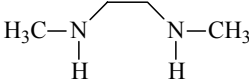
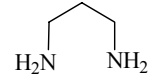
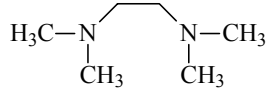
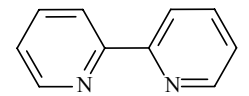

mmol) (7) ligantlarının 10 mL etanoldeki çözeltileri ilave edilerek 4 saat 50-60 °C'de karıştırıldı ve oda sıcaklığına soğutuldu. Oluşan tek kristaller süzülüp kurutuldu.

### 3.4. Kullanılan Nötral Ligantlar

Komplekslerin sentezinde ikinci ligant olarak verici atomları azot ve/veya oksijen olan çift dişli nötral ligantlar kullanıldı. Bu ligantların açık yapısı ve fiziksel özellikleri Çizelge 3.1.'de özetlendi.

Sentezlediğimiz ilk yedi komplekste (1-7) kullanılan, etilendiamin, 2,2-dimetilpropan-1,3-diamin, 1,10-fenantrolin, N,N'-dimetiletilediamin, 1,3-propandiamin, N,N,N',N'-tetrametiletilediamin ve 2,2'-bipiridin ligantları, azot atomları üzerinden çift dişli olarak metal atomuna koordine olabilmektedir. 8 kompleksindeki monoetanolamin ise hem oksijen hem de azot atomu üzerinden koordine olabilen bir liganttır.

Çizelge 3.1. Nötral ligantların özellikleri

Adı	Formülü	Açık yapısı	MA g/mol	d g/mL	Erime Nok. °C	Kaynama Nok. °C	Parlama Nok. °C
Etilendiamin <b>en</b>	C <sub>2</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub>		60,10	0,897	11	117	40
2,2-Dimetilpropan-1,3-diamin <b>dmpen</b>	C <sub>5</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub>		102,18	0,851	-	-	47
1,10-Fenantrolin <b>phen</b>	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub>		180,21	-	117	-	-
N,N'-Dimetiletilendiamin <b>dmen</b>	C <sub>4</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub>		88,15	0,828	-	106	23
1,3-Propandiamin <b>pen</b>	C <sub>3</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub>		74,13	0,888	-12	140	48
N,N,N',N'-Tetrametiletilendiamin <b>tmen</b>	C <sub>6</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub>		116,21	0,774	-55	122	10
2,2'-Bipiridin <b>bipy</b>	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub>		156,19	-	73	273	-
Monoetanolamin <b>mea</b>	C <sub>2</sub> H <sub>7</sub> O		61,08	1,012	11	170	95

## BÖLÜM 4

### BULGULAR VE TARTIŞMA

#### 4.1. Elementel analiz

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

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

Kompleksler	MA (g/mol)	% C	% H	% N	Renk
[Cu(pzdk)(H <sub>2</sub> O)(en) <sub>2</sub> ].H <sub>2</sub> O C <sub>10</sub> H <sub>22</sub> N <sub>6</sub> O <sub>6</sub> Cu ( <b>1</b> )	385,87	31,63 (31,13)	5,45 (5,75)	22,02 (21,78)	Lacivert
[Cu(pzdk)(H <sub>2</sub> O)(dmpen) <sub>2</sub> ] C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> N <sub>6</sub> O <sub>5</sub> Cu ( <b>2</b> )	452,01	42,51 (42,52)	7,14 (7,14)	19,10 (18,59)	Lacivert
[Cu(pzdk)(phen) <sub>2</sub> ].5,5H <sub>2</sub> O C <sub>30</sub> H <sub>29</sub> N <sub>6</sub> O <sub>9,5</sub> Cu ( <b>3</b> )	689,14	52,32 (52,29)	4,21 (4,24)	12,17 (12,19)	Mavi
[Cu <sub>2</sub> (μ-pzdk) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (dmen) <sub>2</sub> ].6H <sub>2</sub> O C <sub>20</sub> H <sub>44</sub> N <sub>8</sub> O <sub>16</sub> Cu <sub>2</sub> ( <b>4</b> )	779,71	30,79 (30,81)	5,61 (5,69)	14,47 (14,37)	Yeşil
[Cu <sub>2</sub> (μ-pzdk) <sub>2</sub> (pen) <sub>2</sub> ].2H <sub>2</sub> O C <sub>18</sub> H <sub>28</sub> N <sub>8</sub> O <sub>10</sub> Cu <sub>2</sub> ( <b>5</b> )	643,56	34,11 (33,59)	3,88 (4,39)	17,67 (17,41)	Yeşil
{[Cu(μ-pzdk)(tmen)].H <sub>2</sub> O} <sub>n</sub> C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub> O <sub>5</sub> Cu ( <b>6</b> )	363,86	40,13 (39,61)	5,32 (5,54)	15,68 (15,40)	Turkuaz
{[Cu(μ-pzdk)(bipy)].H <sub>2</sub> O} <sub>n</sub> C <sub>16</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub> O <sub>5</sub> Cu ( <b>7</b> )	403,84	47,99 (47,59)	2,39 (3,00)	14,13 (13,87)	Yeşil
[Cu(μ <sub>3</sub> -pzdk)(mea)] <sub>n</sub> C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> O <sub>5</sub> Cu ( <b>8</b> )	290,72	33,12 (33,05)	3,11 (3,12)	14,48 (14,45)	Mavi

\* Hesaplanan değerler parantez içinde verilmiştir.

Elementel analiz sonuçlarından da görüldüğü gibi deneysel ve hesaplanan değerler birbirleriyle uyumludur. Bu sonuçlar bize önerdiğimiz yapıların doğruluğunu göstermektedir. Dimerik **4** ve **5** komplekslerin yapısında iki pzdk ligantı bulunurken,

diğer komplekslerde birer pzdk ligantı mevcuttur. **1-5** komplekslerinin her birinde iki nötral ligant bulunurken, **6-8** komplekslerinin her birinde tek nötral ligant bulunmaktadır. Komplekslerin önerilen yapıları ve bünyelerinde buldukları kristal suyu ve/veya akua ligantları termik analiz ve X-ışınları tek kristal çalışmalarıyla da desteklendi.

#### 4.2. IR çalışmaları

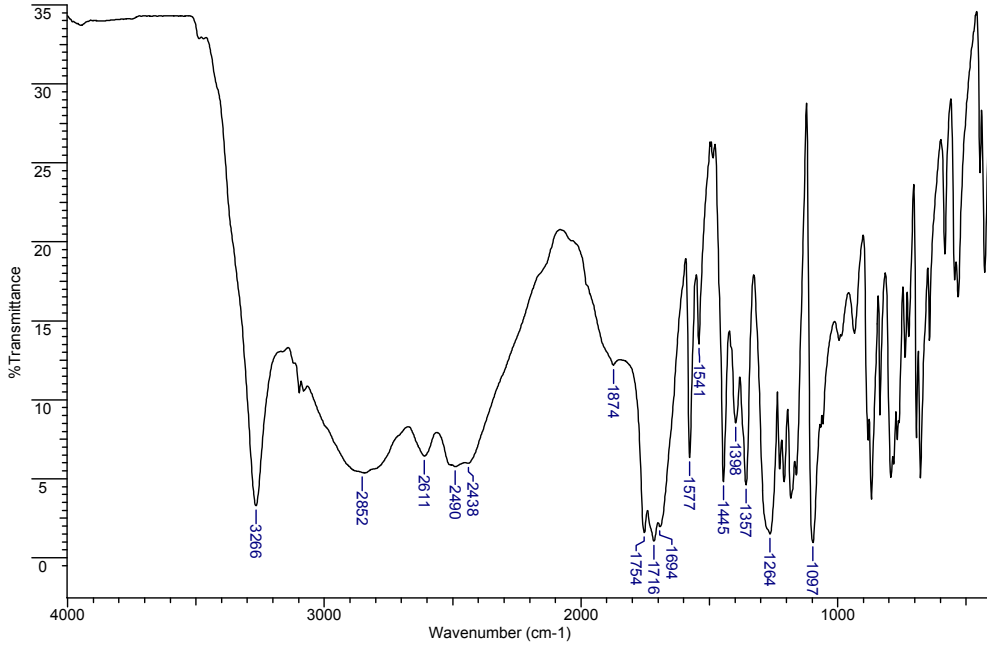
Sentezlenen komplekslerin IR spektrumları incelenip karakteristik titreşimler belirlenerek yapılarıyla spektrumları arasındaki ilişki incelendi.

Pirazin-2,3-dikarboksilik asitin IR spektrumu Şekil 4.1.'de, komplekslerin IR spektrumları Şekil 4.2.-4.9.'da verildi. Pirazin-2,3-dikarboksilik asitin ve komplekslerin karakteristik IR titreşim bantları ise Çizelge 4.2.'de özetlendi.

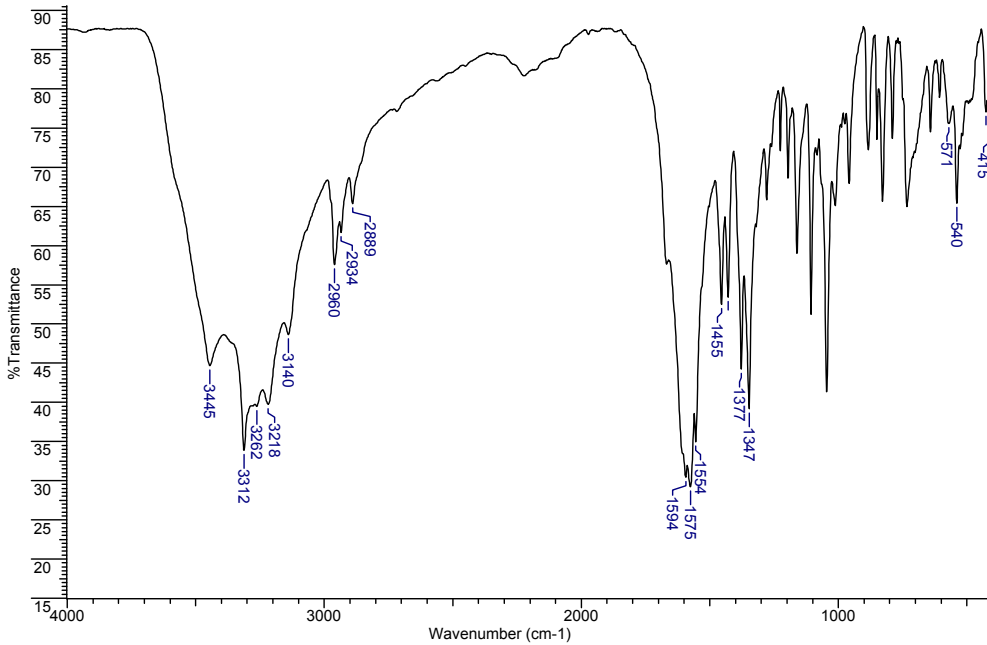
Pirazin-2,3-dikarboksilik asit, yapısında bulunan iki karboksil grubundaki dört oksijen atomu ve halkadaki iki azot atomları ile çok farklı şekilde metal atomlarına koordine olabilmektedir. Bu nedenle, ligantın IR spektrumu ile komplekslerin spektrumlarının karşılaştırılması ile ligantın metale hangi atomu ile ve nasıl koordine olduğunu tespit etmek oldukça zordur. IR spektrumları ile ligantın yapısında bulunan hidrojenlerin uzaklaştığını ve karboksil gruplarından metale koordine olduğunu belirlemek ise mümkündür. Şekil 4.1.'de verilen IR spektrumu incelendiğinde, 1754-1694  $\text{cm}^{-1}$  aralığında C=O ve C=N'e ait gerilme titreşimlerine ait keskin ve şiddetli pikler ve 2500  $\text{cm}^{-1}$  civarında ise COOH gerilme titreşimlerine ait yayvan bandlar görülmektedir. Komplekslerin IR spektrumlarında 2500  $\text{cm}^{-1}$ 'deki bandların kaybolması, kompleks oluşumuyla ligantın yapısındaki iki hidrojenin yapıdan uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır. C=O ve C=N gerilme titreşimlerine ait pikler ise tüm komplekslerde daha düşük enerjiye kayması, ligantın bakır atomlarına karboksil oksijenlerinden koordine olduğunu göstermektedir. Ligantın karboksilat grupları ile metale nasıl koordine olduğu ise karboksilat gruplarının asimetrik ( $\nu_{as}$ ) ve simetrik ( $\nu_s$ ) gerilme titreşimlerinin arasındaki fark ( $\Delta\nu$ ) ile belirlenebilmektedir (Nakamoto, 1997).

**1** ve **2** komplekslerinin IR spektrumlarında su moleküllerine ait OH gerilme titreşimleri 3445 ve 3382  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlemlendi. en ve dmpen ligantlarının yapısında bulunan  $\text{NH}_2$  grubuna ait gerilme titreşimleri 3312-3218 ve 3298-3146  $\text{cm}^{-1}$ 'de ortaya

çıkılmaktadır. CH gerilme titreşimlerine ait bandlar ise zayıf şiddette 2960-2889 ve 2950-2871  $\text{cm}^{-1}$  aralığında gözlemlendi.

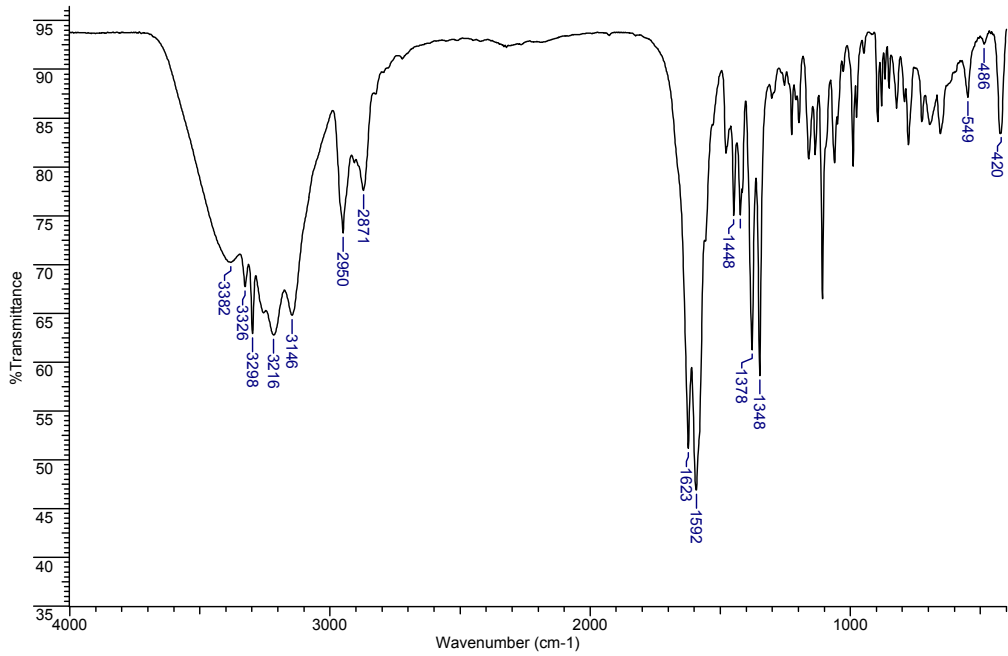


Şekil 4.1.  $\text{H}_2\text{pzdka}$  ligantının IR spektrumu



Şekil 4.2.  $[\text{Cu}(\text{pzdka})(\text{H}_2\text{O})(\text{en})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (1) kompleksinin IR spektrumu

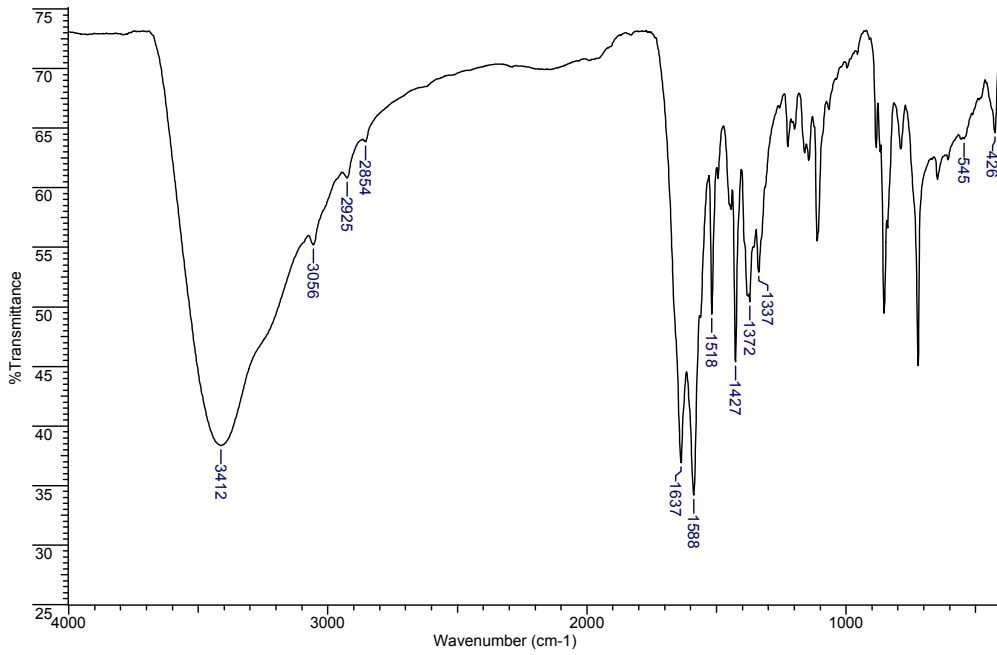
Komplekslerin yapısında bulunan pzdka ligantına ait asimetric gerilme titreşimleri ( $\nu_{as}(\text{COO})$ ) sırasıyla  $1554$  ve  $1592 \text{ cm}^{-1}$ 'de, simetric gerilme titreşimleri ( $\nu_s(\text{COO})$ ) ise  $1347 \text{ cm}^{-1}$  ve  $1348 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlemlendi. Asimetric ve simetric gerilme titreşimleri arasındaki fark ( $\Delta\nu$ ) ise  $247$  ve  $275 \text{ cm}^{-1}$ 'dir. Bu fark, pzdka ligantının bakır atomuna karboksil oksijeninden tek dişli koordine olduğunu göstermektedir (Nakamoto, 1997). Bu koordinasyon X-ışınları çalışmalarıyla da desteklendi. Sırasıyla  $540$  ve  $549 \text{ cm}^{-1}$  bantlar Cu-O ve  $415$  ve  $420 \text{ cm}^{-1}$  arasındaki bantlar ise Cu-N gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır (Şekil 4.1. ve Şekil 4.2.).



**Şekil 4.3.**  $[\text{Cu}(\text{pzdka})(\text{H}_2\text{O})(\text{dmpen})_2]$  (**2**) kompleksinin IR spektrumu

**3** kompleksinin yapısında bulunan  $\text{H}_2\text{O}$  moleküllerine ait OH gerilme titreşim bantları  $3412 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlemlendi.  $3056 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen zayıf pikler aromatik C-H gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. Serbest molekülde  $2500 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen piklerin kompleks oluşumuyla kaybolması,  $\text{H}_2\text{pzdka}$  molekülünün iki hidrojeni kaybetmesinden kaynaklanmaktadır. Ayrıca,  $\text{H}_2\text{pzdka}$  molekülünde, karbonil grubuna ait  $1754$  ve  $1716 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen pikler, kompleksin IR spektrumunda şiddetli tek pik olarak düşük enerjide  $1637 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlemlendi. Bu kayma, ligantın karboksil grubunda bulunan oksijen atomlarından metale koordine olduğunu göstermektedir.  $1588 \text{ cm}^{-1}$

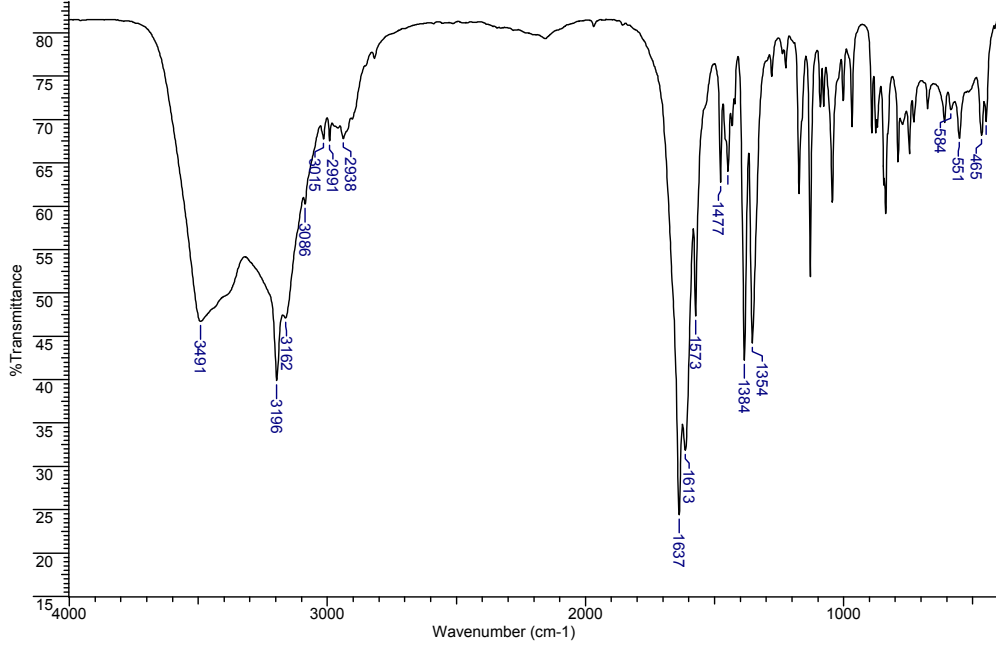
<sup>1</sup>'deki keskin pik asimetric karboksil ( $\nu_{as}COO^-$ ) gerilme titreşimlerine karşılık gelmektedir. Simetrik gerilme titreşimleri ise  $1337\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlemlendi. Asimetrik ve simetrik karboksil gerilme titreşimleri arasındaki fark  $251\text{ cm}^{-1}$ 'dir. Bu fark liganın tek dişli olarak karboksil oksijeninden metale koordine olduğunu göstermektedir (Nakamoto, 1997).  $545$  ve  $426\text{ cm}^{-1}$  bantlar Cu-O ve Cu-N gerilim titreşimlerinden kaynaklanmaktadır.



**Şekil 4.4.**  $[Cu(pzdk)(phen)_2] \cdot 5,5H_2O$  (**3**) kompleksinin IR spektrumu

X-ışınları tek kristal çalışmaları sonucu **4** ve **5** komplekslerinin dinükleer oldukları belirlendi. Her iki kompleksinde IR spektrumları benzerdir (Şekil 4.5. ve 4.6.). Su molekülüne ait OH gerilme titreşimlerine ait pikler sırasıyla  $3491\text{ cm}^{-1}$ 'de ve  $3501\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlemlendi. **4** kompleksinde, dmen liganının yapısında bulunan N-H gerilme titreşimleri  $3196\text{ cm}^{-1}$ 'de, **5** kompleksinde nötral ligan olarak davranan pen liganına ait  $NH_2$  gerilme titreşimleri  $3291-3244\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlemlendi.  $3015-2938\text{ cm}^{-1}$  ve  $2985-2893\text{ cm}^{-1}$  aralığında gözlenen zayıf bantlar CH/CH<sub>2</sub> gerilmeleri titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. C=O ve C=N gerilme titreşimlerine ait pikler, şiddetli ve keskin olarak **4**'de  $1637$  ve  $1613\text{ cm}^{-1}$ 'de, **5**'de  $1645$  ve  $1623\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlemlendi. COO grubunun asimetric (**4** için  $1573$  ve **5** için  $1568\text{ cm}^{-1}$ ) ve simetrik gerilme (**4** için  $1354$

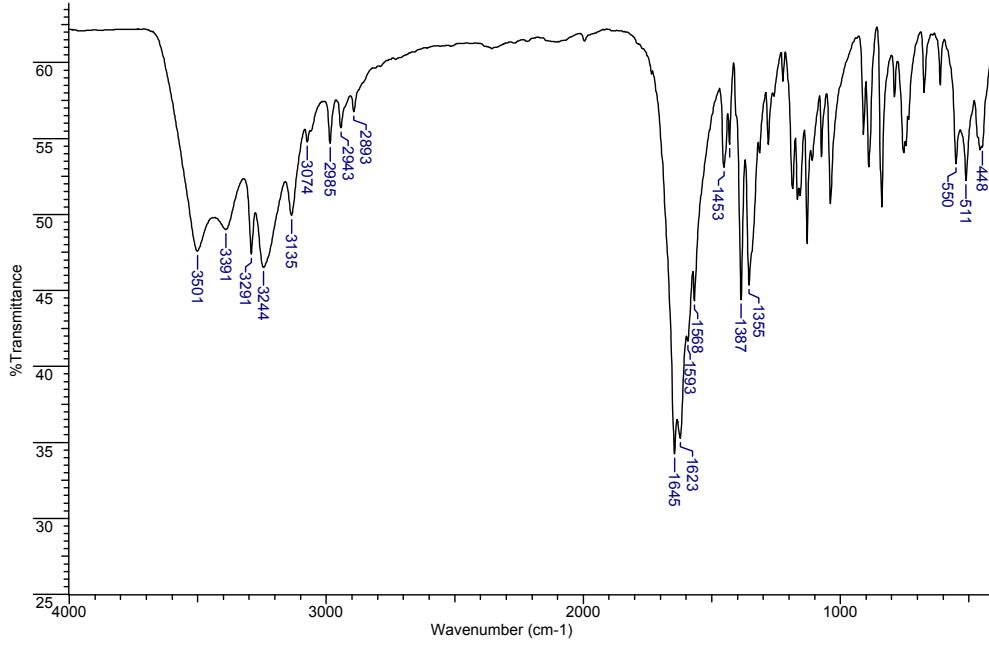
ve **5** için  $1355 \text{ cm}^{-1}$ ) titreşimleri arasındaki fark sırasıyla  $219$  ve  $213 \text{ cm}^{-1}$ 'dir. Bu fark, pzdk ligantının tek dişli olarak karboksil grubundan metale koordine olduğunu göstermektedir.  $551$  ve  $550 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen zayıf bantlar Cu-O,  $465$  ve  $448 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen zayıf bantlar ise Cu-N gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır.



**Şekil 4.5.**  $[\text{Cu}_2(\mu\text{-pzdk})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{dmen})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (**4**) kompleksinin IR spektrumu

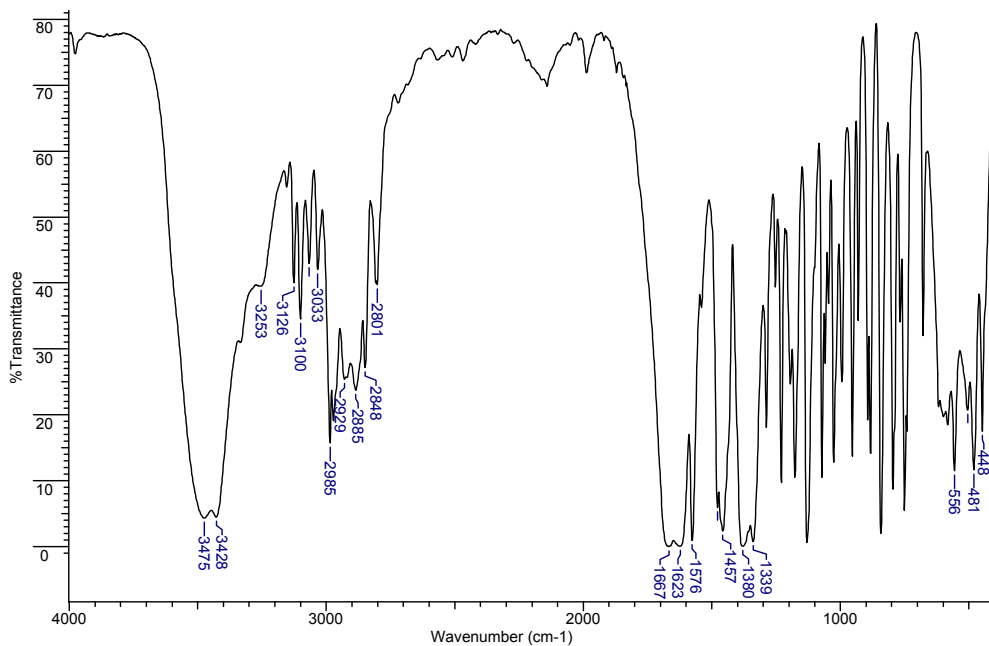
Polynükleer **6** ve **7** komplekslerinin IR spektrumları Şekil 4.7. ve Şekil 4.8.'de görülmektedir. **6** kompleksinde  $3475$  ve  $3428 \text{ cm}^{-1}$ 'de, **7** kompleksi ise  $3414 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen yayvan bantlar kristal su moleküle ait  $\nu(\text{OH})$  titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. Sırasıyla  $3126\text{-}2801$  ve  $3111\text{-}3029 \text{ cm}^{-1}$  bölgesindeki zayıf bantlar  $\nu(\text{CH})$  ve/veya  $\nu(\text{CH})_2$  titreşimlerine karşılık gelmektedir. **6** kompleksinde  $1667$  ve  $1623$  ve **7** kompleksinde  $1674$ ,  $1637$  ve  $1600 \text{ cm}^{-1}$  bölgesindeki güçlü ve keskin pikler ligantların yapısında bulunan C=O ve C=N gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır.  $\nu_{\text{as}}\text{COO}^-$  titreşimleri sırasıyla  $1576$  ve  $1567 \text{ cm}^{-1}$ 'de,  $\nu_{\text{s}}\text{COO}^-$  titreşimleri ise sırasıyla  $1339$  ve  $1350 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlemlendi.  $\Delta\nu = 237$  (**6**) ve  $217$  (**7**)  $\text{cm}^{-1}$ 'dir. Diğer komplekslerde olduğu gibi **6** ve **7** komplekslerinde de pzdk ligantı, bakır atomuna karboksil oksijeninden tek dişli koordine olmaktadır. Cu-O ve Cu-N gerilme titreşimlerine ait pikler ise **6** için sırasıyla  $556$ ,  $448 \text{ cm}^{-1}$ 'de, **7** için  $513$ ,  $454 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlemlendi.



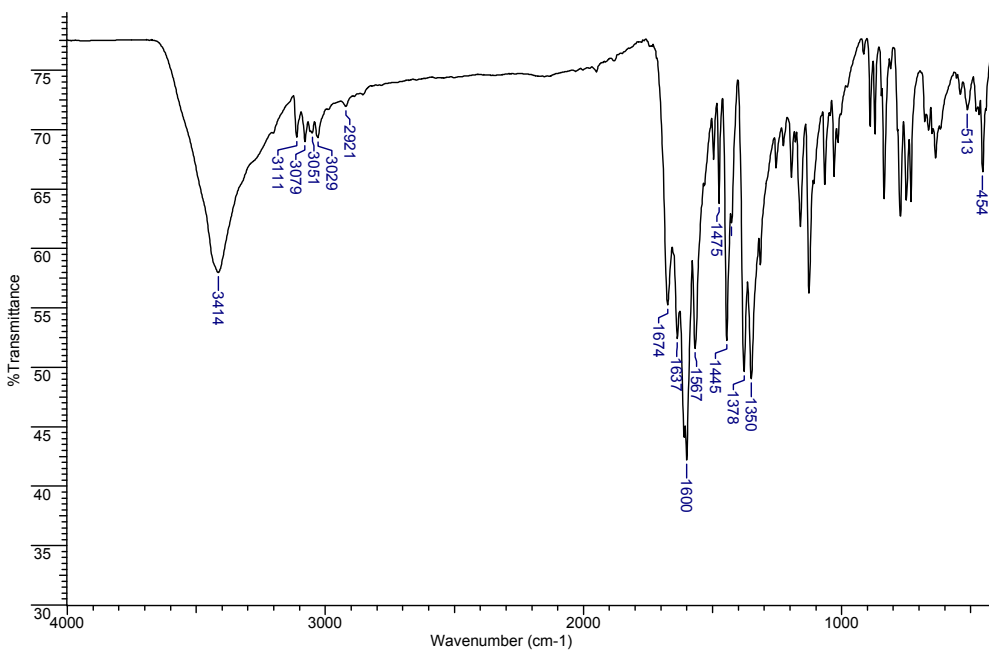


**Şekil 4.6.**  $[\text{Cu}_2(\mu\text{-pzdk})_2(\text{pen})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (5) kompleksinin IR spektrumu

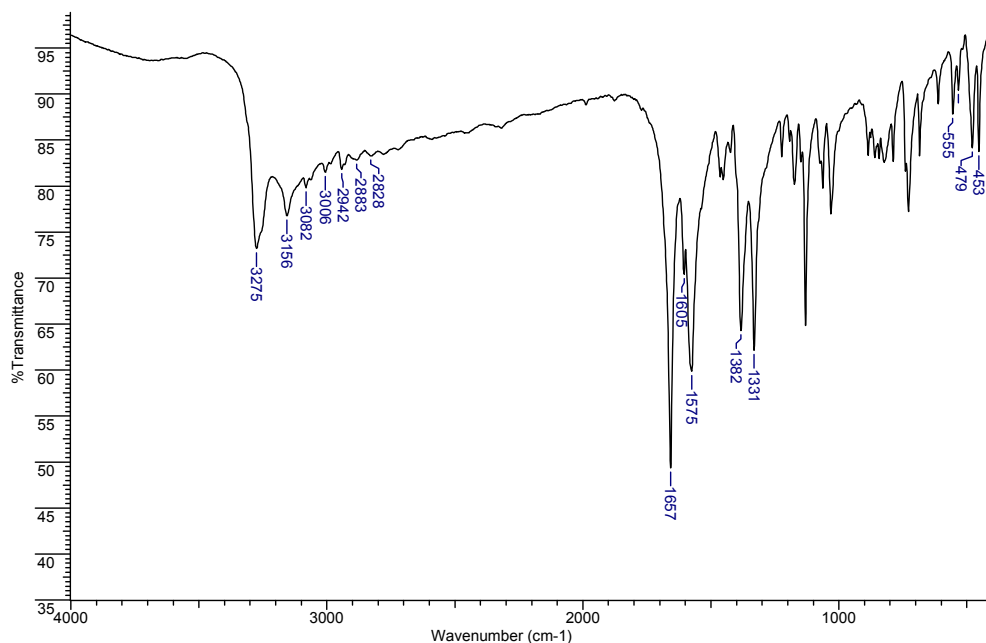
$3647\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen pik mealya ligantının yapısında bulunan OH grubuna ait gerilme titreşimidir.  $\text{NH}_2$  grubuna ait pikler ise  $3275\text{-}3156\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlemlendi.  $2942\text{-}2828\text{ cm}^{-1}$  aralığındaki zayıf bantlar  $\nu(\text{CH})$  titreşimlerinden dolaydır.  $\text{C}=\text{N}$ ,  $\text{C}=\text{O}$  gerilme titreşimleri  $1657\text{ cm}^{-1}$ 'de ve asimetrik  $\text{COO}^-$  gerilme titreşimleri de  $1575\text{ cm}^{-1}$ 'de şiddetli tek pik olarak ortaya çıkmaktadır. Simetrik gerilme titreşimleri ise  $1331\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlemlendi.  $555$  ve  $453\text{ cm}^{-1}$ 'deki zayıf bantlar  $\text{Cu-O}$  ve  $\text{Cu-N}$  gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır (Şekil 4.9.).



Şekil 4.7.  $[\text{Cu}(\mu\text{-pzdk})(\text{tmen})]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (6) kompleksinin IR spektrumu



Şekil 4.8.  $[\text{Cu}(\mu\text{-pzdk})(\text{bipy})]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (7) kompleksinin IR spektrumu



Şekil 4.9.  $[\text{Cu}(\mu_3\text{-pzdk})(\text{mea})]_n$  (**8**) kompleksinin IR spektrumu

Çizelge 4.2. Komplekslerin karakteristik IR titreşim değerleri

Kompleksler	$\nu\text{OH}$	$\nu\text{NH}_2/\text{NH}$	$\nu\text{CH}/\text{CH}_2$	$\text{C=O}/\text{C=N}$	$\nu_{\text{as}}\text{COO}^-$	$\nu_{\text{s}}\text{COO}^-$	$\nu\text{Cu-O}$	$\nu\text{Cu-N}$
<b>1</b>	3445	3312-3218	2960-2889	-	1554	1347	540	415
<b>2</b>	3382	3298-3146	2950-2871	-	1592	1348	549	420
<b>3</b>	3412	-	3056	1637	1588	1337	545	426
<b>4</b>	3491	3196	3015-2938	1637/1613	1573	1354	551	465
<b>5</b>	3501	3291-3244	2985-2893	1645/1623	1568	1355	550	448
<b>6</b>	3475, 3428	-	3126-2801	1667/1623	1576	1339	556	448
<b>7</b>	3414	-	3111-3029	1674/1600	1567	1350	513	454
<b>8</b>	3647	3275-3156	2942-2828	1657	1575	1331	555	453

### 4.3. Manyetik duyarlık ve UV-Gör. çalışmaları

Teorik manyetik moment değerleri spin manyetik moment ( $\mu_s$ ) değerleridir. Orbital katkısının bulunmadığı Cu(II),  $d^9$ , komplekslerinde deneysel ve teorik değerler birbirine yakındır.

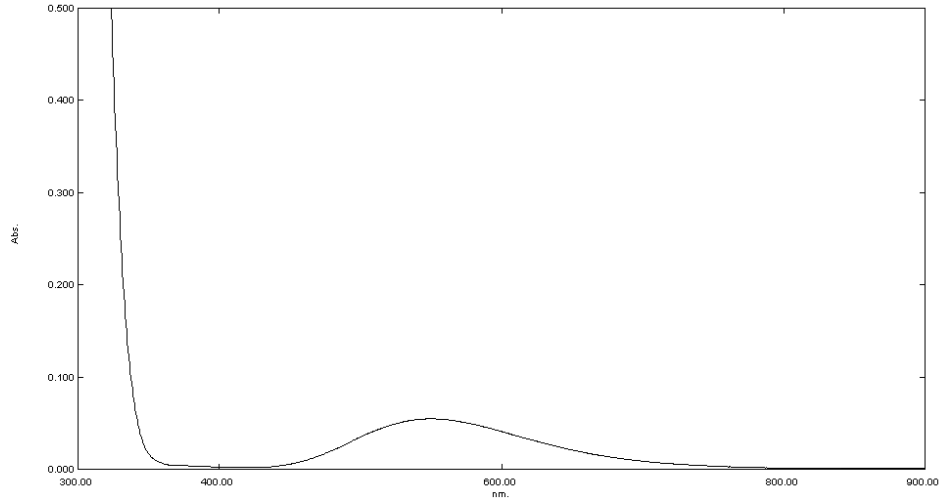
Çizelge 4.3.'den de görüldüğü gibi deneysel ve teorik manyetik moment değerleri uyum içerisindedir ve bir eşleşmemiş elektrona karşılık gelmektedir. Dinükleer  $[\text{Cu}_2(\mu\text{-pzdka})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{dmen})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ve  $[\text{Cu}_2(\mu\text{-pzdka})_2(\text{pen})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  komplekslerin de ise diğerlerinden farklı olarak iki eşleşmemiş elektrona karşılık gelen manyetik moment değerleri görülmektedir. Teorik ve deneysel değerler arasındaki uyumsuzluğun nedeni ise antiferromanyetik etkinin bir sonucudur.

Komplekslere ait UV-Gör. spektrumları Şekil 4.10.-4.17.'de görülmektedir. Pirazin-2,3-dikarboksilik asit ve komplekslerin elektronik geçişleri ve geçişlere karşılık gelen  $\lambda_{\text{maks}}$  değerleri Çizelge 4.4.'de görülmektedir.

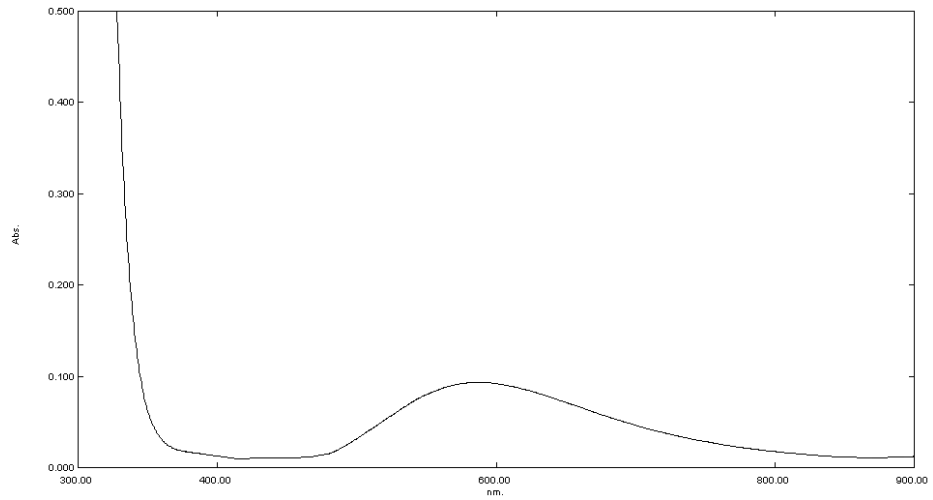
**Çizelge 4.3.** Komplekslerin manyetik momentleri

Kompleksler	$d^x$	n	Teorik $\mu_s$ (BM)	Deneysel $\mu$ (BM)
$[\text{Cu}(\text{pzdka})(\text{H}_2\text{O})(\text{en})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{N}_6\text{O}_6\text{Cu}$ ( <b>1</b> )	$d^9$	1	1,73	1,43
$[\text{Cu}(\text{pzdka})(\text{H}_2\text{O})(\text{dmpen})_2]$ $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{N}_6\text{O}_5\text{Cu}$ ( <b>2</b> )	$d^9$	1	1,73	1,54
$[\text{Cu}(\text{pzdka})(\text{phen})_2] \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$ $\text{C}_{30}\text{H}_{29}\text{N}_6\text{O}_{9,5}\text{Cu}$ ( <b>3</b> )	$d^9$	1	1,73	1,71
$[\text{Cu}_2(\mu\text{-pzdka})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{dmen})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $\text{C}_{20}\text{H}_{44}\text{N}_8\text{O}_{16}\text{Cu}_2$ ( <b>4</b> )	$d^9$	2	3,46	1,41
$[\text{Cu}_2(\mu\text{-pzdka})_2(\text{pen})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{N}_8\text{O}_{10}\text{Cu}_2$ ( <b>5</b> )	$d^9$	2	3,46	2,46
$\{[\text{Cu}(\mu\text{-pzdka})(\text{tmen})] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_5\text{Cu}$ ( <b>6</b> )	$d^9$	1	1,73	1,57
$\{[\text{Cu}(\mu\text{-pzdka})(\text{bipy})] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_5\text{Cu}$ ( <b>7</b> )	$d^9$	1	1,73	1,58
$[\text{Cu}(\mu_3\text{-pzdka})(\text{mea})]_n$ $\text{C}_8\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_5\text{Cu}$ ( <b>8</b> )	$d^9$	1	1,73	1,64

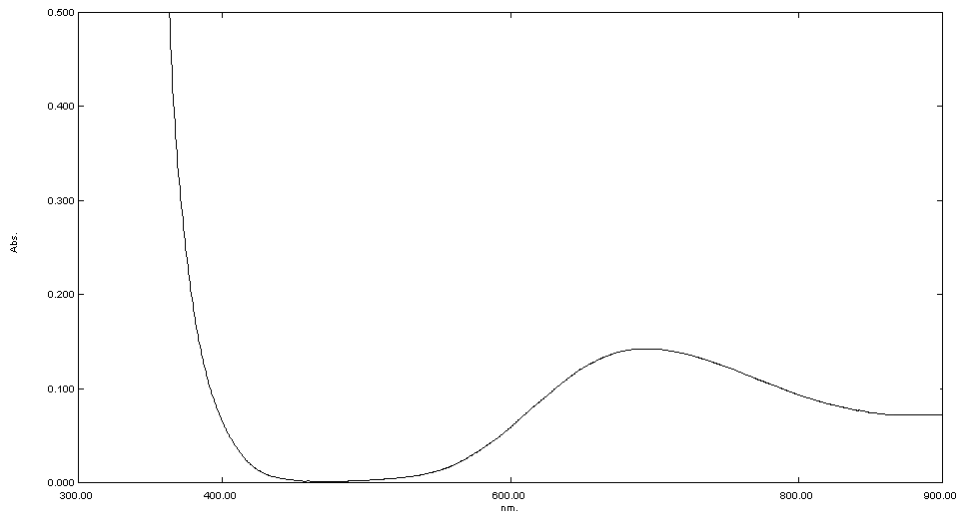
300 nm altındaki UV bölgede ligantlara ait  $n-\pi^*$  ve  $\pi-\pi^*$  geçişleri gözlemlendi. Görünür bölgede ise yaklaşık 600 nm civarında yayvan d-d geçişleri gözlemlendi. Jahn-Teller bozunmasına uğrayan, oktahedral geometrili **1-4** ve **8** komplekslerinde sırasıyla 551, 589, 695, 613 ve 662 nm’de gözlenen absorpsiyon bantları,  ${}^2B_{1g} \rightarrow {}^2E_g$ ,  ${}^2B_{1g} \rightarrow {}^2B_{2g}$  ve  ${}^2B_{1g} \rightarrow {}^2A_{1g}$  geçişlerine karşılık gelmektedir. **5-7** komplekslerinde sırasıyla 617, 647, 700 nm’de gözlenen absorpsiyon bantları ise,  $d_{xz}, d_{yz} \rightarrow d_{x^2-y^2}$  geçişlerine karşılık gelmektedir.



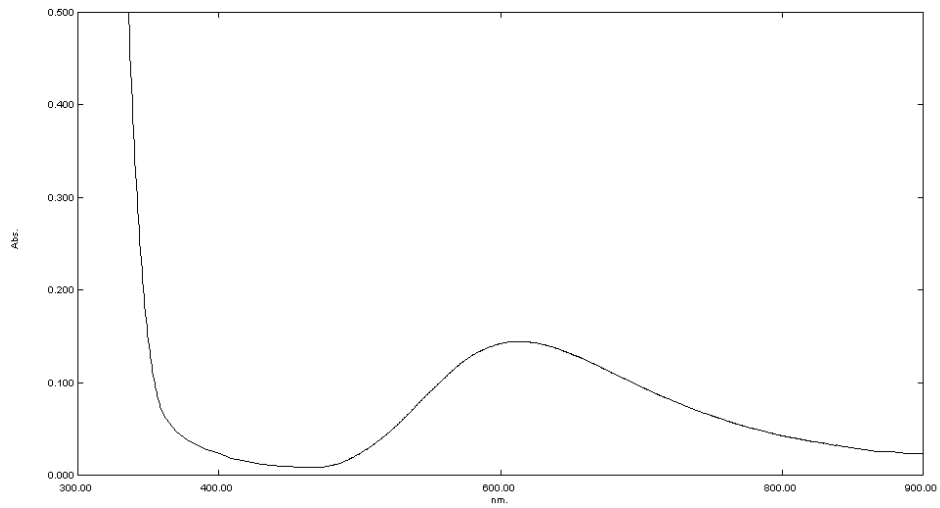
**Şekil 4.10.**  $[Cu(pzdka)(H_2O)(en)_2] \cdot H_2O$  (**1**) kompleksinin UV-Gör. Spektrumu



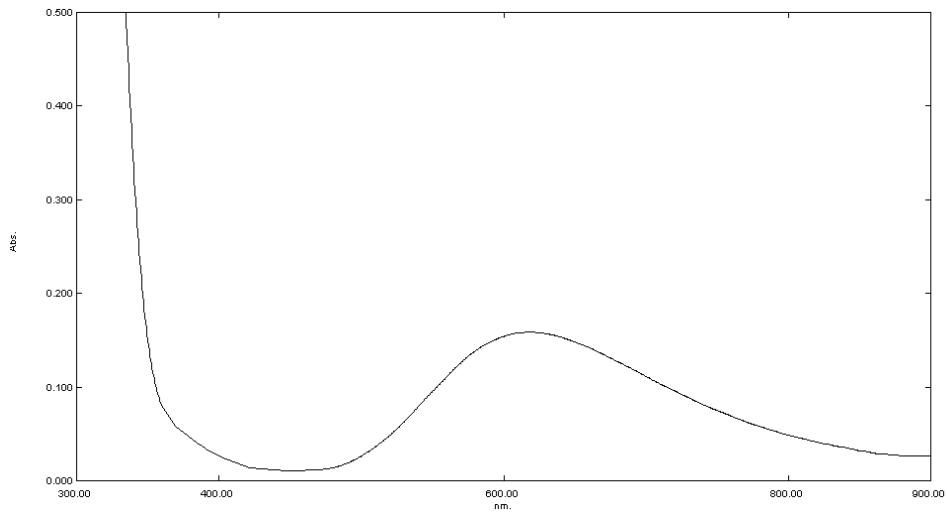
**Şekil 4.11.**  $[Cu(pzdka)(H_2O)(dmpen)_2]$  (**2**) kompleksinin UV-Gör. Spektrumu



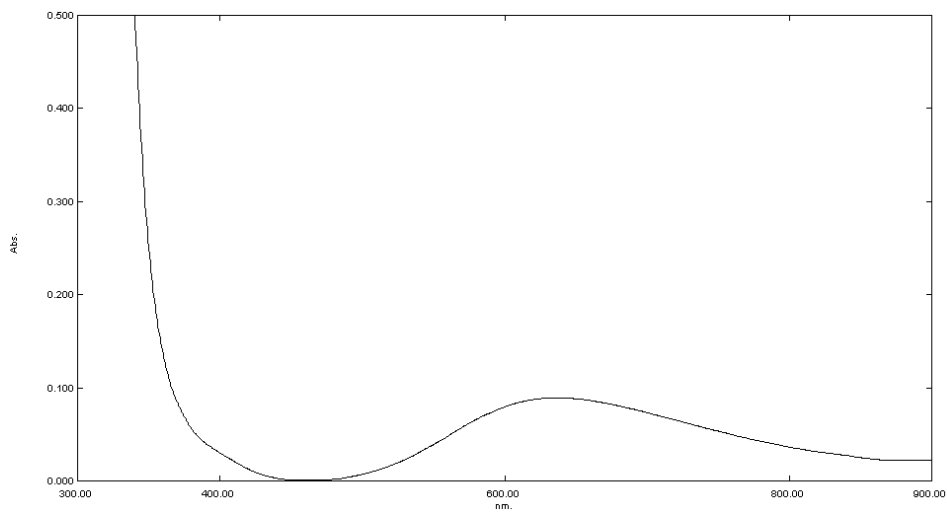
**Şekil 4.12.** [Cu(pzdka)(phen)<sub>2</sub>] $\cdot$ 5,5H<sub>2</sub>O (**3**) kompleksinin UV-Gör. Spektrumu



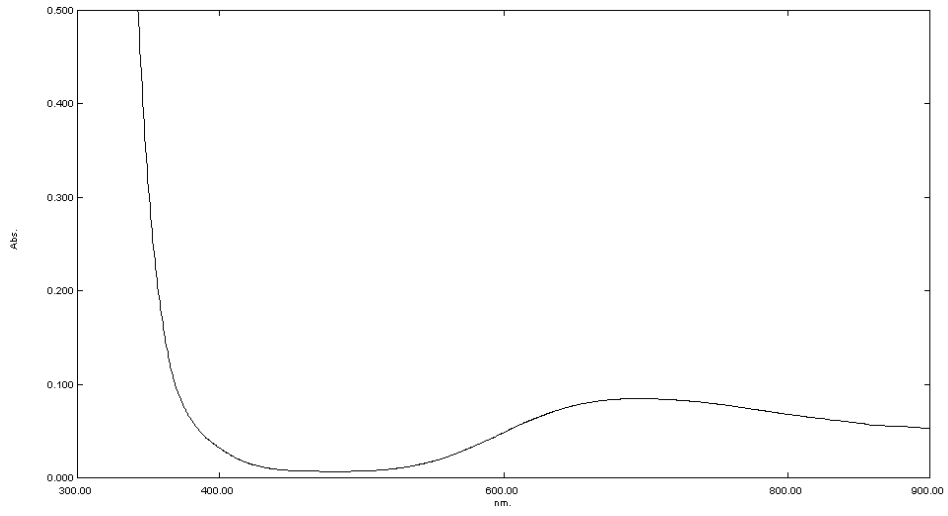
**Şekil 4.13.** [Cu<sub>2</sub>( $\mu$ -pzdka)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(dmen)<sub>2</sub>] $\cdot$ 6H<sub>2</sub>O (**4**) kompleksinin UV-Gör. Spektrumu



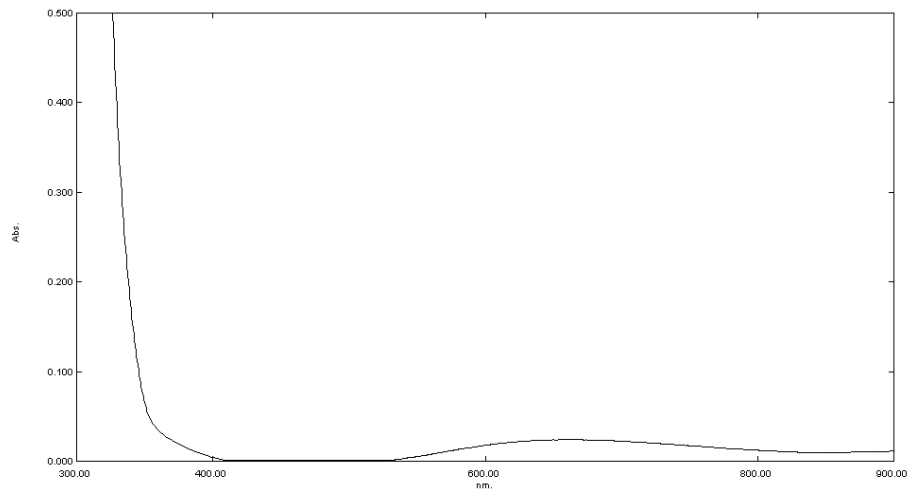
Şekil 4.14.  $[\text{Cu}_2(\mu\text{-pzdk}_2)_2(\text{pen})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (5) kompleksinin UV-Gör. Spektrumu



Şekil 4.15.  $\{[\text{Cu}(\mu\text{-pzdk})(\text{tmen})] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$  (6) kompleksinin UV-Gör. spektrumu



**Şekil 4.16.**  $\{[Cu(\mu\text{-pzdka})(bipy)]\cdot H_2O\}_n$  (7) kompleksinin UV-Gör. Spektrumu



**Şekil 4.17.**  $[Cu(\mu_3\text{-pzdka})(mea)]_n$  (8) kompleksinin UV-Gör. Spektrumu

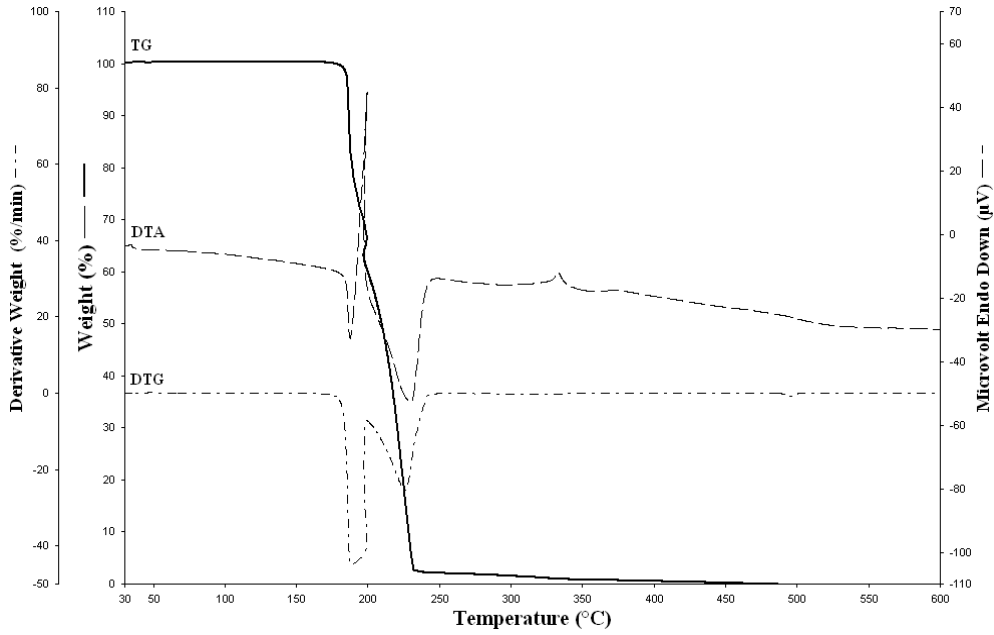


Çizelge 4.4. Komplekslerin UV-Gör. Verileri

Kompleksler	$\lambda_{\text{maks.}}$ (nm)	$\epsilon$ (Lcm <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> )	d-d geçişleri
[Cu(pzdka)(H <sub>2</sub> O)(en) <sub>2</sub> ].H <sub>2</sub> O C <sub>10</sub> H <sub>22</sub> N <sub>6</sub> O <sub>6</sub> Cu ( <b>1</b> )	551	116	<sup>2</sup> B <sub>1g</sub> → <sup>2</sup> E <sub>g</sub> <sup>2</sup> B <sub>1g</sub> → <sup>2</sup> B <sub>2g</sub> <sup>2</sup> B <sub>1g</sub> → <sup>2</sup> A <sub>1g</sub>
[Cu(pzdka)(H <sub>2</sub> O)(dmpen) <sub>2</sub> ] C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> N <sub>6</sub> O <sub>5</sub> Cu ( <b>2</b> )	589	103	<sup>2</sup> B <sub>1g</sub> → <sup>2</sup> E <sub>g</sub> <sup>2</sup> B <sub>1g</sub> → <sup>2</sup> B <sub>2g</sub> <sup>2</sup> B <sub>1g</sub> → <sup>2</sup> A <sub>1g</sub>
[Cu(pzdka)(phen) <sub>2</sub> ].5,5H <sub>2</sub> O C <sub>30</sub> H <sub>29</sub> N <sub>6</sub> O <sub>9,5</sub> Cu ( <b>3</b> )	695	129	<sup>2</sup> B <sub>1g</sub> → <sup>2</sup> E <sub>g</sub> <sup>2</sup> B <sub>1g</sub> → <sup>2</sup> B <sub>2g</sub> <sup>2</sup> B <sub>1g</sub> → <sup>2</sup> A <sub>1g</sub>
[Cu <sub>2</sub> (μ-pzdka) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (dmen) <sub>2</sub> ].6H <sub>2</sub> O C <sub>20</sub> H <sub>44</sub> N <sub>8</sub> O <sub>16</sub> Cu <sub>2</sub> ( <b>4</b> )	613	71	<sup>2</sup> B <sub>1g</sub> → <sup>2</sup> E <sub>g</sub> <sup>2</sup> B <sub>1g</sub> → <sup>2</sup> B <sub>2g</sub> <sup>2</sup> B <sub>1g</sub> → <sup>2</sup> A <sub>1g</sub>
[Cu <sub>2</sub> (μ-pzdka) <sub>2</sub> (pen) <sub>2</sub> ].2H <sub>2</sub> O C <sub>18</sub> H <sub>28</sub> N <sub>8</sub> O <sub>10</sub> Cu <sub>2</sub> ( <b>5</b> )	617	159	d <sub>xz</sub> , d <sub>yz</sub> → d <sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub>
{[Cu(μ-pzdka)(tmen)].H <sub>2</sub> O} <sub>n</sub> C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub> O <sub>5</sub> Cu ( <b>6</b> )	647	88	d <sub>xz</sub> , d <sub>yz</sub> → d <sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub>
{[Cu(μ-pzdka)(bipy)].H <sub>2</sub> O} <sub>n</sub> C <sub>16</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub> O <sub>5</sub> Cu ( <b>7</b> )	700	127	d <sub>xz</sub> , d <sub>yz</sub> → d <sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub>
[Cu(μ <sub>3</sub> -pzdka)(mea) <sub>n</sub> ] C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> O <sub>5</sub> Cu ( <b>8</b> )	662	87	<sup>2</sup> B <sub>1g</sub> → <sup>2</sup> E <sub>g</sub> <sup>2</sup> B <sub>1g</sub> → <sup>2</sup> B <sub>2g</sub> <sup>2</sup> B <sub>1g</sub> → <sup>2</sup> A <sub>1g</sub>

#### 4.4. Termik analiz çalışmaları

Pirazin-2,3-dikarboksilik asit ve komplekslerinin termik analiz eğrileri (TG, DTG ve DTA) Şekil 4.18-4.26.'da verildi, termik bozunmalarına ilişkin termoanalitik veriler ise Çizelge 4.5.'de özetlendi.

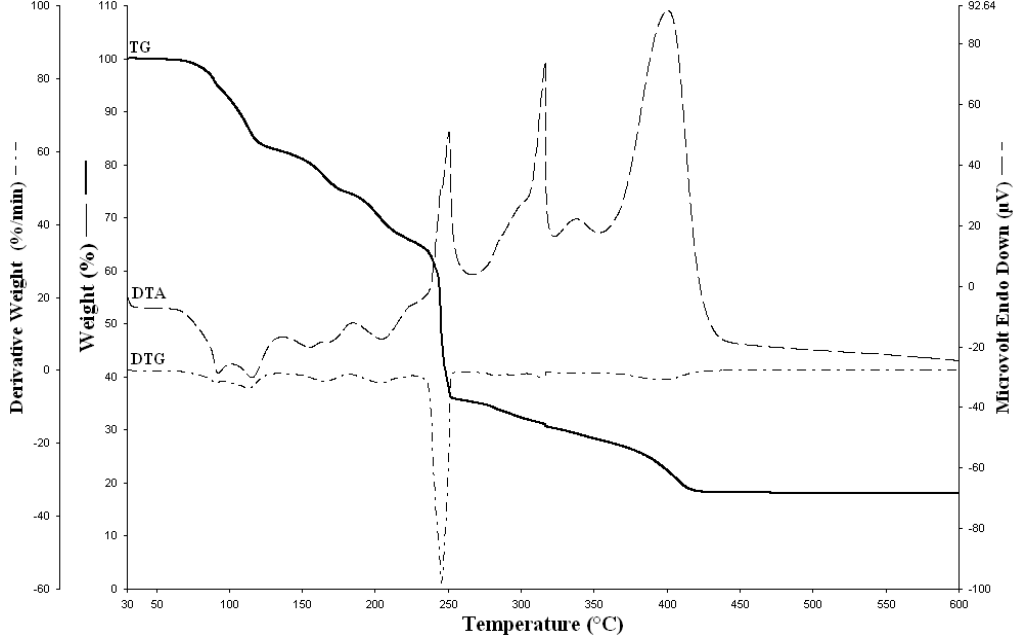


Şekil 4.18. Pirazin-2,3-dikarboksilik asitin TG, DTG ve DTA eğrileri

Pirazin-2,3-dikarboksilik asit üç basamakta bozunmaktadır ve yaklaşık 200 °C'ye kadar kararlıdır. 234 °C'de tamamlanan bozunmaya, DTA eğrisinde sırasıyla endo, ekzo ve endotermik pikler eşlik etmektedir.

1 kompleksinin bozunması altı basamakta gerçekleşmektedir (Şekil 4.19.). 73-93 °C aralığındaki ilk basamakta, kristal su molekülü endotermik olarak uzaklaşmaktadır ( $DTA_{maks.} = 91$  °C, den. % 4,90, teo. % 4,66). 94-121 °C'deki ikinci basamak, bir akua ve 0,5 mol en ligantının kaybına ilişkindir ( $DTA_{maks.} = 114$ °C, den. % 12,09, teo. % 12,45). 122-207 °C aralığındaki üçüncü ve dördüncü basamaklarda 1 mol en ligantı endotermik olarak uzaklaşmaktadır ( $DTA_{maks.} = 155$  ve 204 °C, den. % 16,09, teo. % 15,57). Bunu takip eden diğer basamakta ise 0,5 mol en ligantı ve 2 mol CO<sub>2</sub> uzaklaşmaktadır ( $DTA_{maks.} = 251$  °C, den. % 30,98, teo. % 30,59). Son basamakta ise,

organik kalıntı aşırı ekzotermik olarak yanmaktadır ( $DTA_{maks.} = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) ve bozunma ürünü  $\text{CuO}$ 'tir (den. % 81,78, teo. % 79,39).

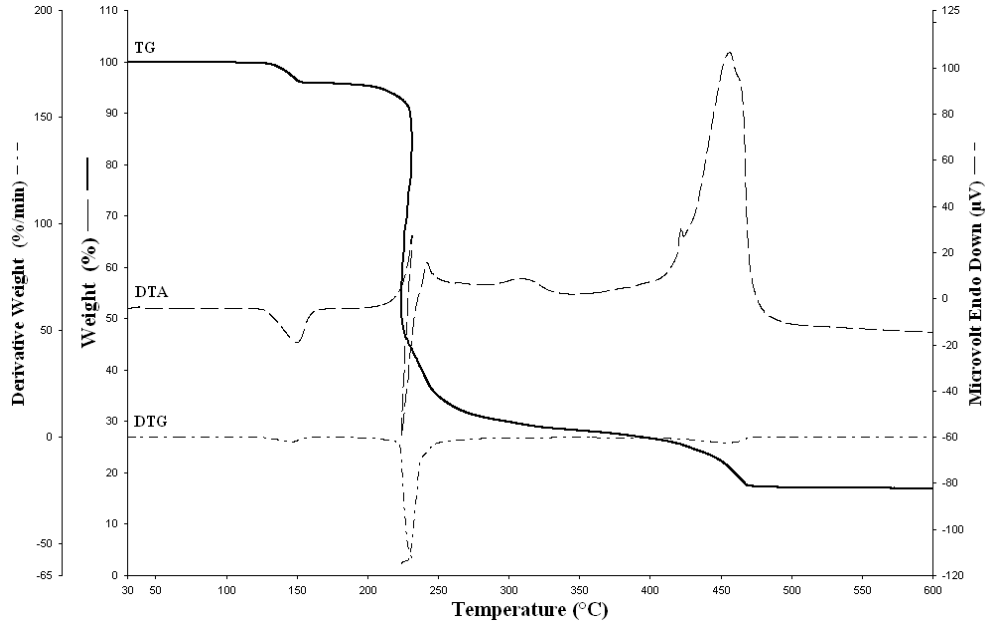


**Şekil 4.19.**  $[\text{Cu}(\text{pzdk})(\text{H}_2\text{O})(\text{en})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (1) kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri

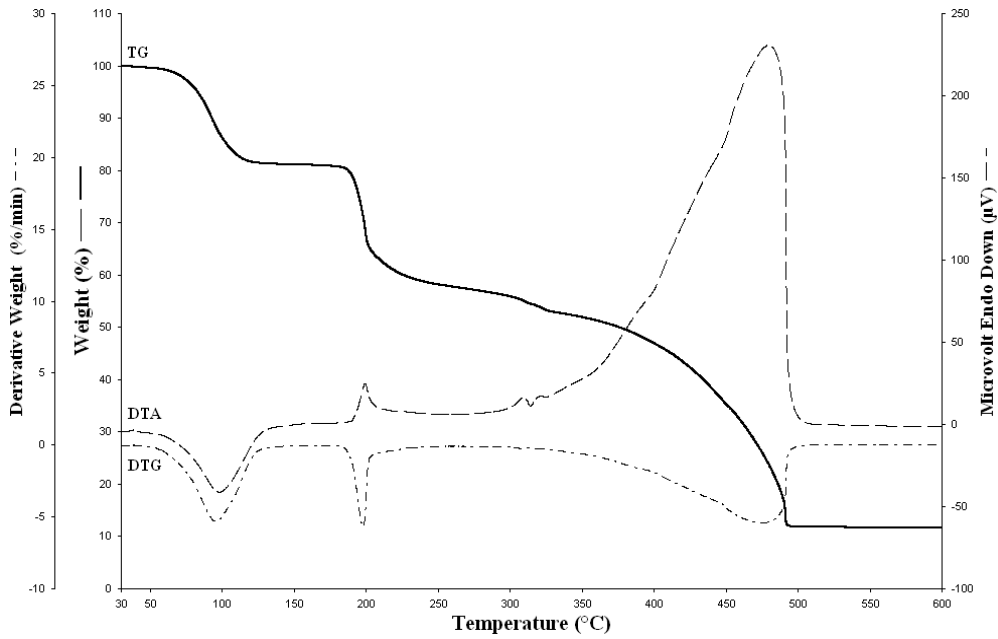
2 kompleksinin termik bozunması üç basamakta gerçekleşti (Şekil 4.20). 100–154 °C sıcaklık aralığında akua ligantının endotermik olarak yapıdan uzaklaştığı belirlendi ( $DTG_{maks.} = 143\text{ }^{\circ}\text{C}$ , den. % 4,07, teo. % 3,98). Dmpen ligantının yapıdan uzaklaşması ve pzdk ligantının bozunması, 193–307 °C sıcaklık aralığında birbirini takip eden iki basamakta gerçekleşti. Bu bozunmaya DTA eğrisinde sırasıyla endo ve ekzotermik olaylar eşlik etmektedir ( $DTA_{maks.} = 221$  ve  $225\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Güçlü ekzotermik son basamakta geriye kalan organik kısım yanmaktadır ( $DTA_{maks.} = 456\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Son bozunma ürünü  $\text{CuO}$ 'tir (den. % 17,42, teo. % 17,60).

3 kompleksinin yapısında bulunan kristal su molekülleri, 51–133 °C sıcaklık aralığında endotermik olarak yapıdan uzaklaşmaktadır ( $DTG_{maks.} = 96, 117\text{ }^{\circ}\text{C}$ , kütle kaybı den. % 13,34, teo. % 14,37). Susuz kompleks 184 °C'ye kadar kararlıdır. 184–296 °C sıcaklık aralığındaki ikinci basamakta iki phen ligantı bozunmakta ve pzdk ligantına ait iki  $\text{CO}_2$  yapıdan uzaklaşmaktadır (den. % 32,55, teo. % 32,53). Takip eden basamakta, organik kalıntı aşırı ekzotermik olarak yanmaktadır ( $DTG_{maks.} = 476\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

Son bozunma ürünü CuO'tir. Tüm bozunmalar sonucu toplam kütle kaybı % 86,48'dir (teo. % 88,46) (Şekil 4.21).



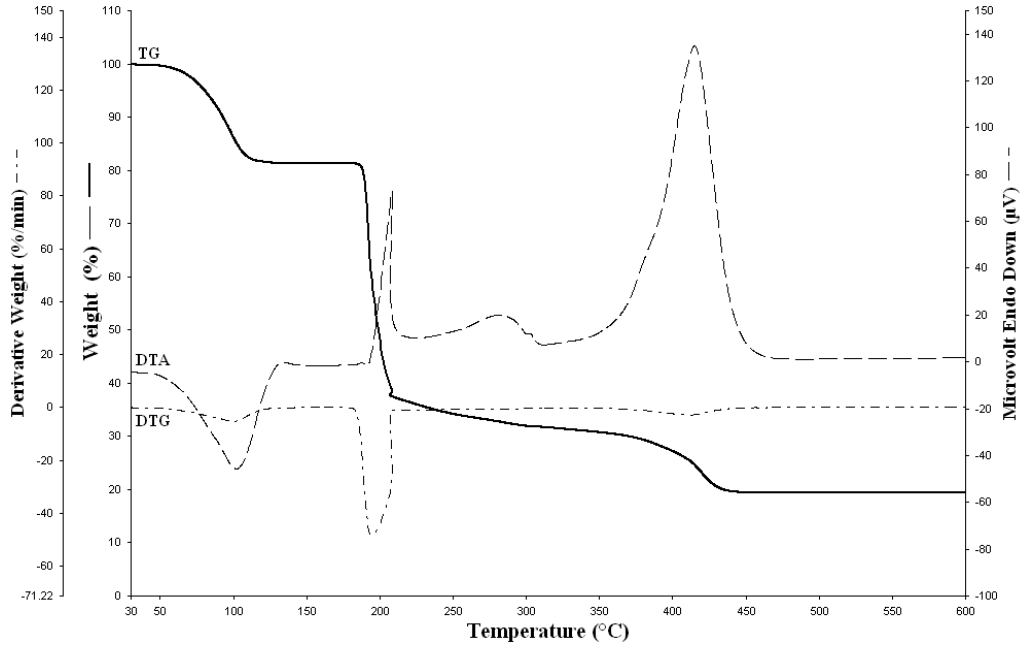
Şekil 4.20.  $[\text{Cu}(\text{pzdk})(\text{H}_2\text{O})(\text{dmpen})_2]$  (2) kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri



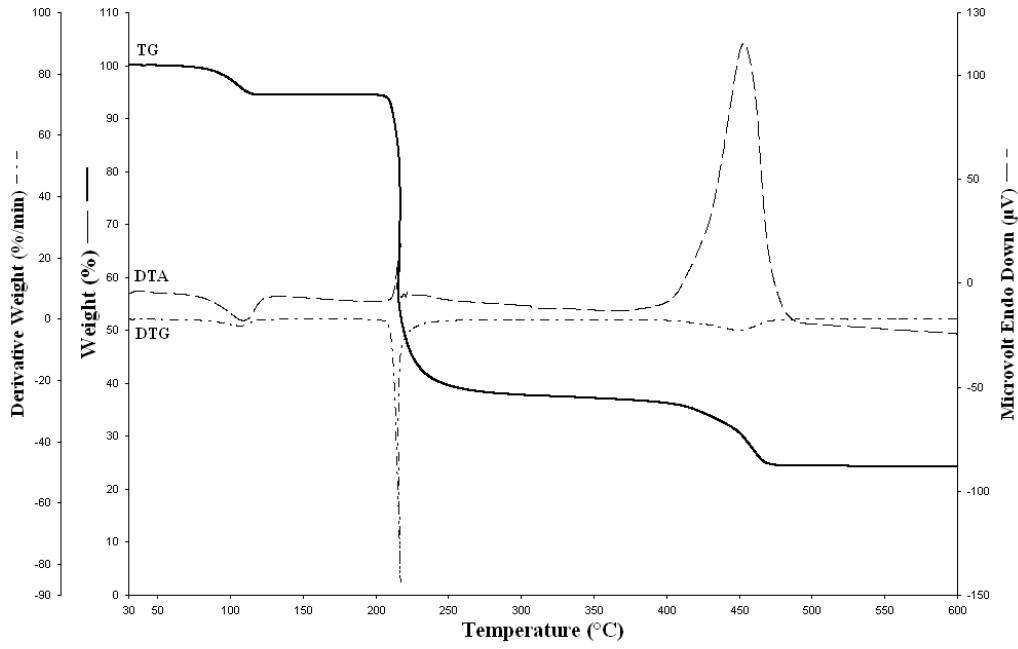
Şekil 4.21.  $[\text{Cu}(\text{pzdk})(\text{phen})_2] \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$  (3) kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri

**4** kompleksinde 53-127 °C sıcaklık aralığındaki ilk endotermik basamak ( $DTA_{maks.} = 102$  °C) üç kristal su molekülünün ve bir akua ligantının (den. % 18,68, teo. % 18,47) uzaklaşmasına ilişkindir (Şekil 4.22). Susuz kompleks 181 °C'ye kadar kararlıdır. 181-210 °C sıcaklık aralığındaki ikinci ekzotermik basamakta ( $DTA_{maks.} = 208$  °C) dmen ligantı yapıdan uzaklaşmakta ve pzdka ligantının yapısından  $CO_2$  ayrılmaktadır. Aşırı ekzotermik son basamakta ise organik kısım şiddetli bir şekilde yanmaktadır ( $DTA_{maks.} = 415$  °C). Bozunma ürünü  $CuO$ 'tir (toplam kütle kaybı, den. % 80,56, teo. % 79,59).

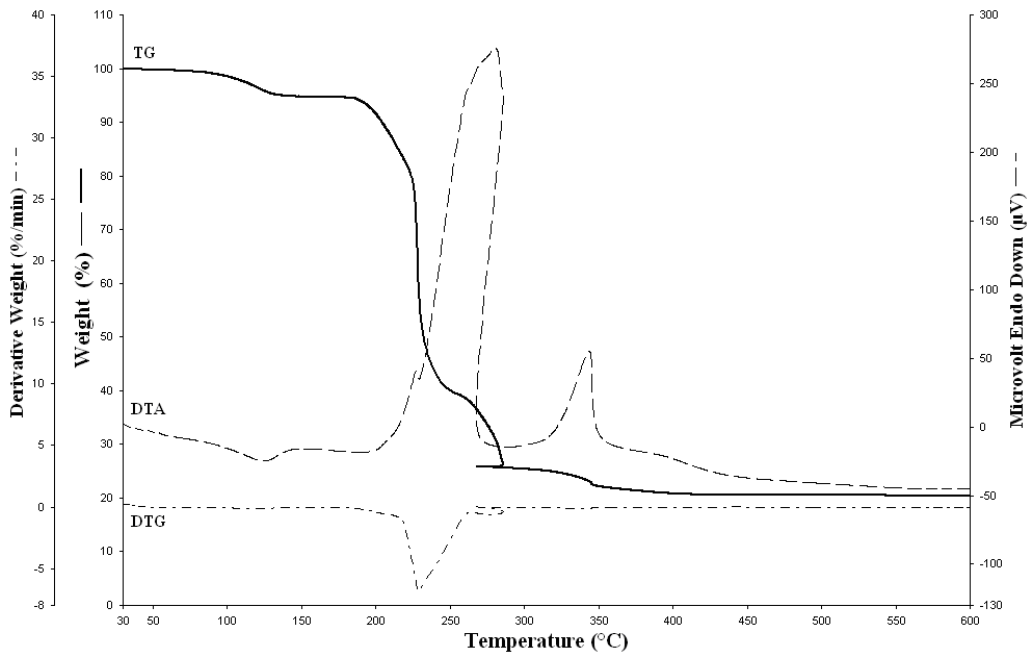
**5** kompleksi üç bozunma basamağı göstermektedir ve 104-134 °C arasında gerçekleşen ilk basamak kristal su molekülüne aittir (den. % 5,57, teo. % 5,59). Susuz kompleks 203 °C'ye kadar kararlıdır ve 203-245 °C arası sıcaklıkta meydana gelen ikinci basamak pen ve pzdka ligantlarının uzaklaşmasına ilişkindir. Son ekzotermik basamak, organik kısmın yanmasından kaynaklanmaktadır ( $DTA = 478$  °C). Toplam kütle kaybı % 77,44'tür (teo. % 75,28) ve 518 °C'deki son ürün  $CuO$ 'tir (Şekil 4.23.).



**Şekil 4.22.**  $[Cu_2(\mu\text{-pzdka})_2(H_2O)_2(dmen)_2] \cdot 6H_2O$  (**4**) kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri



Şekil 4.23.  $[\text{Cu}_2(\mu\text{-pzdk})_2(\text{pen})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (5) kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri

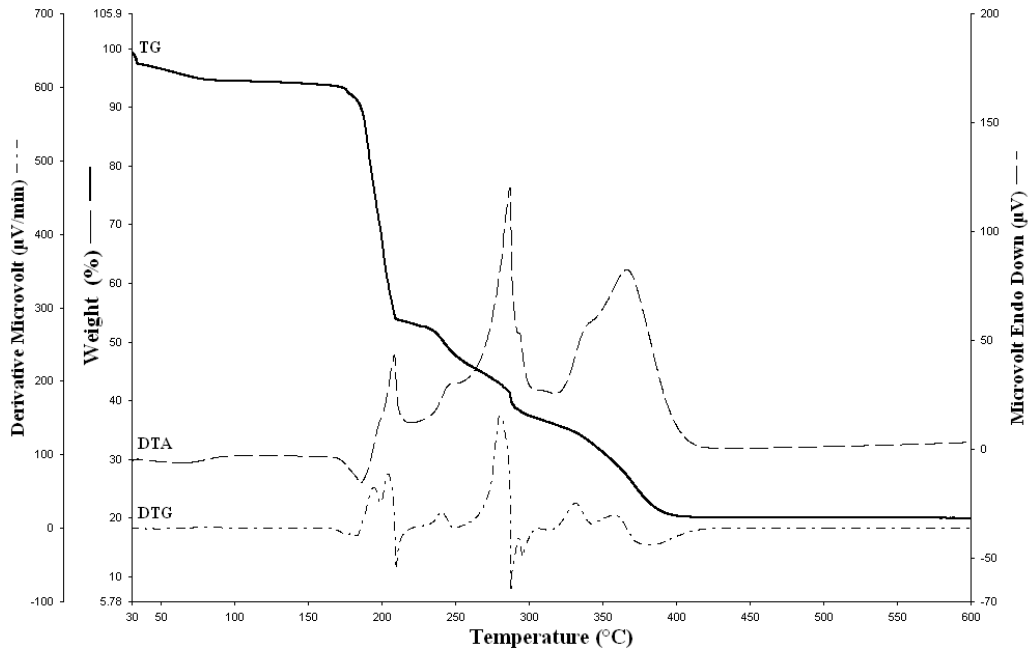


Şekil 4.24.  $\{[\text{Cu}(\mu\text{-pzdk})(\text{tmen})]\cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$  (6) kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri

6 kompleksi dört bozunma basamağı sergilemektedir (Şekil 4.24.). Bunlardan ilki, 89-142 °C arasında gerçekleşen kristal su molekülünün

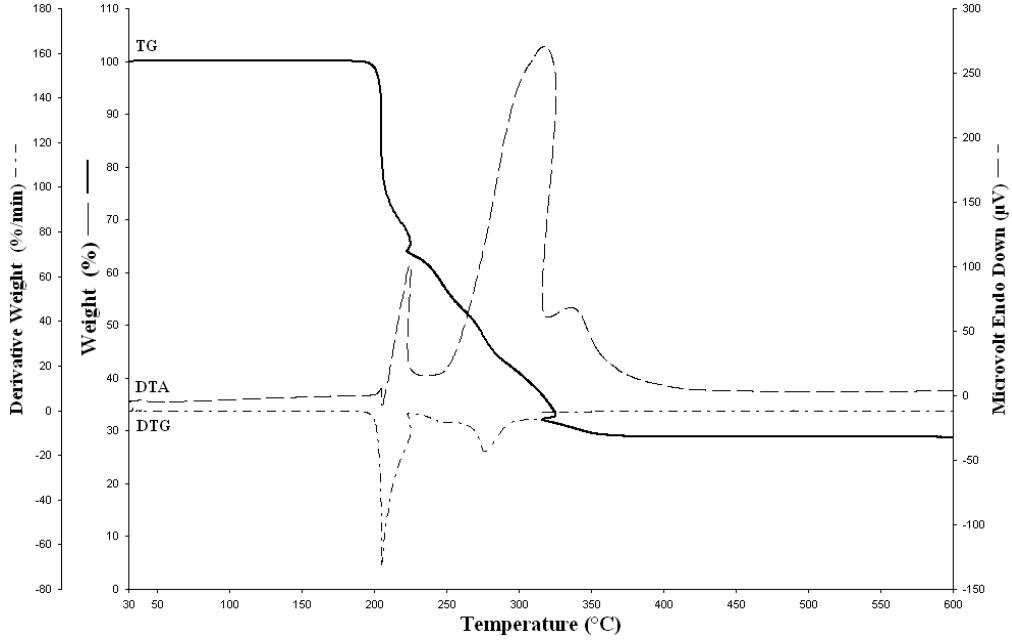
uzaklaşmasına ilişkin endotermik bozunma basamağıdır (den. 4,47, teo. 4,95 %,  $DTA_{maks.} = 126 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ). 186-228  $^{\circ}\text{C}$  sıcaklıkta susuz Cu(II) kompleksindeki nötral tmen ligantı endotermik olarak ( $DTA_{maks.} = 228 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ) yapıdan uzaklaşmaktadır. 228-250  $^{\circ}\text{C}$  sıcaklık aralığındaki endotermik bozunma pzdka ligantından  $\text{CO}_2$ 'nin uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır. Bunu takip eden basamakta pirazin ligantı ekzotermik olarak ( $DTA_{maks.} = 344 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ) yanmaktadır. Bozunma ürünü  $\text{CuO}$ 'tir. Toplam kütle kaybı (% 78,94), hesaplanan (% 78,14) değer ile uyumludur.

Kompleksin termik analiz eğrileri Şekil 4.25.'te görülmektedir. 7 kompleksinde bulunan kristal su molekülleri, 30-81  $^{\circ}\text{C}$  sıcaklık aralığında endotermik olarak yapıdan uzaklaşmaktadır (den. % 5,34, teo. % 4,46). Susuz kompleks termal olarak 171  $^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar kararlıdır. 171-208  $^{\circ}\text{C}$  sıcaklık aralığındaki basamak, bipy ligantının ekzotermik bozunmasına ilişkindir (den. % 38,44, teo. % 38,67). Takip eden basamakta pzdka ligantı  $\text{CO}_2+\text{CO}$  vererek bozunmaktadır (den. % 16,85, teo. % 17,80). Son basamakta organik kalıntı aşırı ekzotermik olarak yanmaktadır. Bozunmalar sonucu oluşan ürün  $\text{CuO}$ 'tir. Toplam kütle kaybı, % 79,90, teorik sonuçla (%80,44) uyumludur.



Şekil 4.25.  $\{[\text{Cu}(\mu\text{-pzdka})(\text{bipy})]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$  (7) kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri

**8** kompleksinin termal bozunması iki basamakta gerçekleşmektedir. Kompleks 201 °C'ye kadar kararlıdır. Bozunma 202 °C'de erimeyle başlamaktadır. 202-207 °C sıcaklıktaki ilk bozunma basamağında, mea ligandı ekzotermik olarak yapıdan uzaklaşmaktadır (den. 21,67, teo. 21,01 %). 207-394 °C sıcaklık aralığındaki ikinci basamakta, pzdka ligandı ekzotermik olarak bozunmaktadır ( $DTA_{maks.} = 317$  °C, teo. % 72,49). Bozunma ürünü CuO'tir. Toplam kütle kaybı % 71,12 teorik değer ile uyumludur.



Şekil 4.26.  $[Cu(\mu_3\text{-pzdka})(\text{mea})]_n$  (**8**) kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri



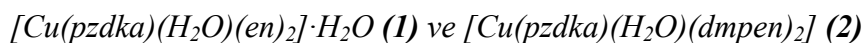
Çizelge 4.5. Komplekslerin TG, DTG ve DTA eğrilerinden elde edilen termoanalitik sonuçlar\*

Kompleksler	Bozunma		DTG <sub>maks.</sub> (°C)	Uzaklaşan Grup	Ağırlık Kaybı %		Top. Ağırlık Kaybı %		Bozunma Ürünü
	Basa.	Aralığı			Teo.	Den.	Teo.	Den.	
[Cu(pzdka)(H <sub>2</sub> O)(en) <sub>2</sub> ].H <sub>2</sub> O C <sub>10</sub> H <sub>22</sub> N <sub>6</sub> O <sub>6</sub> Cu ( <b>1</b> )	1	73-93	89(+)	H <sub>2</sub> O	4,66	4,90			[Cu(pzdka)(H <sub>2</sub> O)(en) <sub>2</sub> ]
	2	94-121	112(+)	0,5en-H <sub>2</sub> O	12,45	12,09			[Cu(pzdka)(en) <sub>1,5</sub> ]
	3-4	122-211	165(+), 203(+)	1,5en	-	-			[Cu(pzdka)]
	5	212-316	245(+)	CO <sub>2</sub>	34,77	31,85			Cu(pzka)
	6	317-420	397(+)	pz	-	-	81,78	79,39	CuO
[Cu(pzdka)(H <sub>2</sub> O)(dmpen) <sub>2</sub> ] C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> N <sub>6</sub> O <sub>5</sub> Cu ( <b>2</b> )	1	100-154	143(+)	H <sub>2</sub> O	3,98	4,07			[Cu(pzdka)(dmpen) <sub>2</sub> ]
	2	193-307	225(+)	pzdka-(dmpen) <sub>2</sub>	-	-			-
	3	308-470	462(+)	-	17,60	17,42	-	-	CuO
[Cu(pzdka)(phen) <sub>2</sub> ].5,5H <sub>2</sub> O C <sub>30</sub> H <sub>29</sub> N <sub>6</sub> O <sub>9,5</sub> Cu ( <b>3</b> )	1	51-133	96 (+)	5,5H <sub>2</sub> O	14,37	13,34			[Cu(pzdka)(phen) <sub>2</sub> ]
	2	184-296	198(+)	(phen) <sub>2</sub> -CO <sub>2</sub>	32,53	32,55			[Cu(pz)]
	3	310-495	476(+)	pz	-	-	88,46	88,46	CuO
[Cu <sub>2</sub> (μ-pzdka) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (dmen) <sub>2</sub> ].6H <sub>2</sub> O C <sub>20</sub> H <sub>44</sub> N <sub>8</sub> O <sub>16</sub> Cu <sub>2</sub> ( <b>4</b> )	1	53-127	100(+)	8H <sub>2</sub> O	18,47	18,68			[Cu <sub>2</sub> (pzdka) <sub>2</sub> (dmen) <sub>2</sub> ]
	2	181-210	194(+)	(dmen) <sub>2</sub> -2CO <sub>2</sub>	-	-			[Cu <sub>2</sub> (pz) <sub>2</sub> ]
	3	211-449	411(+)	(pz) <sub>2</sub>	-	-	79,59	80,56	2CuO
[Cu <sub>2</sub> (μ-pzdka) <sub>2</sub> (pen) <sub>2</sub> ].2H <sub>2</sub> O C <sub>18</sub> H <sub>28</sub> N <sub>8</sub> O <sub>10</sub> Cu <sub>2</sub> ( <b>5</b> )	1	104-134	105(+)	2H <sub>2</sub> O	5,59	5,57			[Cu <sub>2</sub> (μ-pzdka) <sub>2</sub> (pen) <sub>2</sub> ]
	2	203-245	216(+)	pzdka-pen	-	-			-
	3	245-518	451(+)	-	-	-	75,28	77,44	2CuO
{[Cu(μ-pzdka)(tmen)].H <sub>2</sub> O} <sub>n</sub> C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub> O <sub>5</sub> Cu ( <b>6</b> )	1	89-142	-	H <sub>2</sub> O	4,95	4,47			[Cu(pzdka)(tmen)]
	2	185-228	228(+)	tmen	31,93	28,67			[Cu(μ-pzdka)]
	3	228-250	-	2CO <sub>2</sub>	24,18	25,76			Cu(pz)
	4	250-395	-	pz	21,43	19,12	82,49	78,02	CuO
{[Cu(μ-pzdka)(bipy)].H <sub>2</sub> O} <sub>n</sub> C <sub>16</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub> O <sub>5</sub> Cu ( <b>7</b> )	1-2	30-81	-	H <sub>2</sub> O	4,46	5,34			[Cu(pzdka)(bipy)]
	3	171-208	193(-)	bipy	38,67	38,44			[Cu(μ-pzdka)]
	4	208-294	280(-)	CO <sub>2</sub> +CO	17,80	16,85			Cu(L)
	5	294-418	382(+)	L	19,31	18,04	80,24	78,67	CuO
[Cu(μ <sub>3</sub> -pzdka)(mea)] <sub>n</sub> C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> O <sub>5</sub> Cu ( <b>8</b> )	1	202-207	205(+)	mea	21,67	21,01			[Cu(μ-pzdka)]
	2	207-394	276(+)	pzdka	50,82	50,11	72,49	71,12	CuO

\* (+) Endotermik, (-) Ekzotermik

#### 4.5. X-ışınları tek kristal çalışmaları

Komplekslerin moleküler yapısı, X-ışınları tek kristal çalışması ile aydınlatıldı. Elde edilen kristal verileri Çizelge 4.6.'da özetlendi.



Komplekslerin moleküler yapısı sırasıyla Şekil 4.27. ve Şekil 4.28.'de görülmektedir. Her iki komplekste de pzdk ligandı karboksil oksijeninden tek dişli olarak Cu(II) iyonuna koordine olmaktadır. Pzdk ligantının tek dişli koordinasyonu ilk kez tarafımızdan bulundu ve literatüre kazandırıldı. Cu-O bağ uzunlukları (1 için Cu1-O2 = 2,403 (2) Å ve 2 için Cu(1)-O(2) = 2,810(2) Å) Jahn-Teller etkisi nedeniyle ekvatorial Cu-N bağlarından (ortalama bağ uzunluğu Cu1-N = 2,019 Å) daha uzundur (Yeşilel et al., 2008 a). İki komplekste de, Cu1-O2 bağ uzunlukları birbirinden oldukça farklıdır ve bu bağ uzunlukları literatürdeki benzer yapıları [Cd(pzdk)(phen)]·H<sub>2</sub>O [2,310(2) Å] (Yin and Liu, 2007), [Cu<sub>2</sub>(pzdk)<sub>2</sub>(L)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]·12H<sub>2</sub>O [2,552(4) Å] (Choi, 2002), [Ca(Hpzdk)(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]·NO<sub>3</sub> [2,429(2) Å] (Yang et al., 2004), [Eu(pzdk)(NO<sub>3</sub>)(phen)(H<sub>2</sub>O)]·H<sub>2</sub>O<sub>n</sub> [2,344(3) Å] (Hu et al., 2004) ve [Cu<sub>2</sub>(pzdk)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(dmen)<sub>2</sub>]·6H<sub>2</sub>O [2,887(2) Å] (Yeşilel et al., 2008) komplekslerle uyumludur. Nötrallik ligantlar en ve dmpen ise sırasıyla beş ve altı üyeli halka meydana getirerek, çift dişli olarak Cu(II) iyonuna koordine olmaktadır. Cu1-N bağ uzunlukları 1,993(2) ile 2,046(2) Å arasında değişmektedir. Komplekslerin bozulmuş oktahedral yapısı akua ligantı ile tamamlanmaktadır [Cu1-O1 = 2,727 (2) Å].

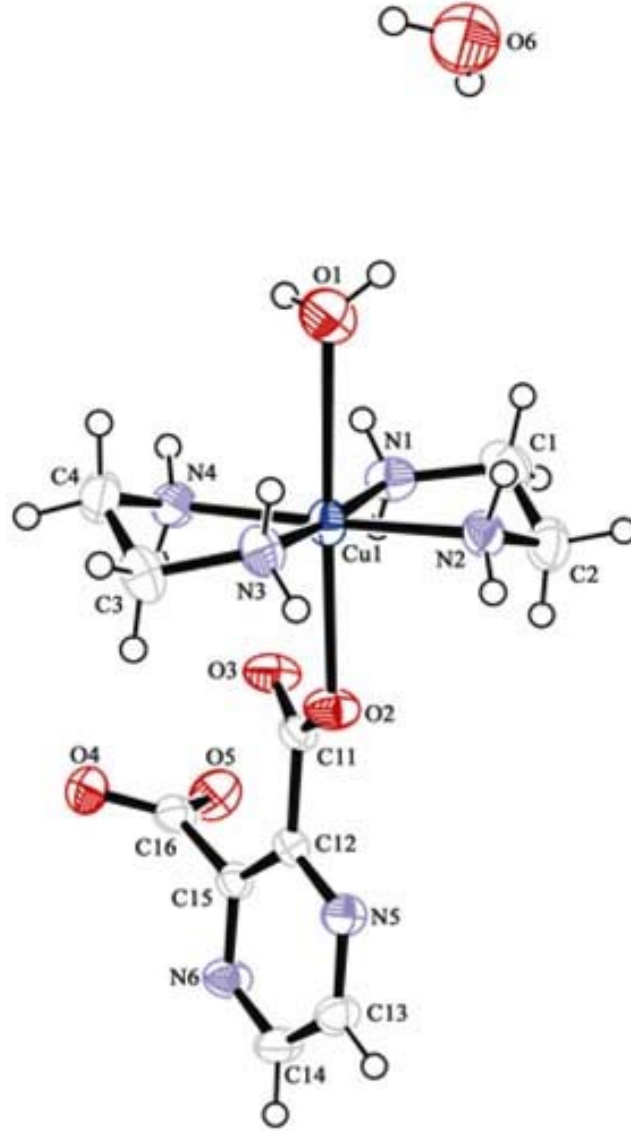
Her iki komplekste de pzdk ligandı düzlemseldir (1 için r.m.s = 0,0072 Å ve 2 için 0,0111 Å). Karboksil grupları ve pzdk ligandı arasındaki dihedral açılar 1 için 16,62, 81,36 ° ve 2 için 26,76 ve 54,92 °'dir. Komplekslerde, iki karboksil grup arasındaki açı ise sırasıyla 75,50 ° ve 52,36 °'dir.

Komplekslerin paketlenmesinde en etkili etkileşimler hidrojen bağlarıdır. 1 kompleksinde, hidrojen bağları pzdk ligantlarının azot atomları ile en ligantının amin grubu arasında meydana gelmektedir. Ayrıca koordine su molekülleri ve kristal su moleküllerinin her ikisinin oksijen atomları (O1 ve O2), en ligantının amin grubu ve pzdk ligantının karboksil grubunun oksijen atomları arasında da hem molekül içi hem de moleküller arası hidrojen bağları bulunmaktadır.

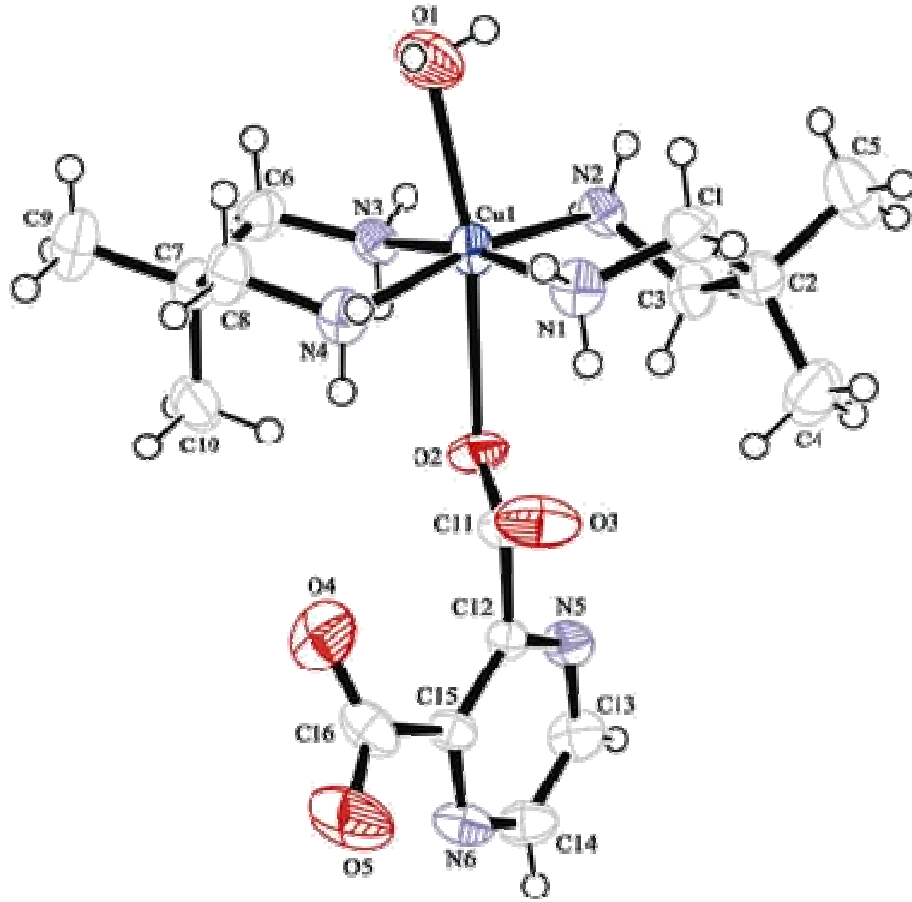
Çizelge 4.6. Komplekslerinin kristal verileri

Bileşik	1	2	3	4	5	6	7	8
Formülü	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub> N <sub>6</sub> O <sub>6</sub> Cu	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> N <sub>6</sub> O <sub>5</sub> Cu	C <sub>30</sub> H <sub>29</sub> N <sub>6</sub> O <sub>9,5</sub> Cu	C <sub>20</sub> H <sub>44</sub> N <sub>8</sub> O <sub>16</sub> Cu <sub>2</sub>	C <sub>18</sub> H <sub>28</sub> N <sub>8</sub> O <sub>10</sub> Cu <sub>2</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub> O <sub>5</sub> Cu	C <sub>16</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub> O <sub>5</sub> Cu	C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> O <sub>5</sub> Cu
MA (g mol <sup>-1</sup> )	385,88	452,02	689,14	779,71	643,56	363,86	403,84	290,72
Difraktometre	STOE IPDS-II							
Rad. /λ (Å)	MoK <sub>α</sub> / 0,71073							
Sıcaklık (K)	293							
Renk	lacivert	lacivert	mavi	yeşil	yeşil	turkuaz	yeşil	mavi
Kristal sistemi	triklinik	triklinik	triklinik	mMonoklinik	monoklinik	ortorombik	monoklinik	monoklinik
Uzay grubu	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>C</i> 2/ <i>c</i>
<i>a</i> (Å)	7,3943(5)	10,181(1)	14,7550(6)	7,3157(4)	7,4592 (11)	8,8942 (5)	11,2781 (4)	21,1106 (9)
<i>b</i> (Å)	10,6715(7)	10,823(1)	15,1367(7)	20,8675(9)	7,4487 (10)	12,9013 (7)	11,5931 (4)	6,9695 (2)
<i>c</i> (Å)	10,6823(7)	10,745(1)	17,3053(7)	10,8035(7)	21,500 (4)	13,8801 (11)	12,4737 (4)	14,9454 (7)
<i>α</i> (°)	71,328(5)	69,353(8)	71,251(3)	-	-	-	-	-
<i>β</i> (°)	84,772(5)	88,318(9)	65,283(3)	94,926(5)	90,777 (14)	90	110,387 (2)	115,284 (3)
<i>γ</i> (°)	77,403(5)	71,090(8)	61,740(3)	-				
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	779,13(9)	1043,3(2)	3055,4(2)	1643,17(16)	1194,5 (3)	1592,70 (18)	1528,75 (9)	1988,3 (1)
<i>Z</i>	2	2	2	2	2	4	4	8
<i>d</i> (g cm <sup>-3</sup> )	1,645	1,439	1,474	1,576	1,789	1,517	1,755	1,942
<i>θ</i> <sub>maks</sub> (°)	27,41	27,87	27,97	27,99	27,24	27,84	28,58	28,06
<i>R</i> [ <i>I</i> >2σ( <i>I</i> )]	0,036	0,052	8526	2953	0,045	0,026	0,076	0,055
<i>wR</i> [ <i>I</i> >2σ( <i>I</i> )]	0,065	0,103	0,123	0,071	0,077	0,147	0,123	0,078
<i>S</i>	1,06	1,03	0,99	1,05	1,02	1,03	1,17	1,02

Moleküllerarası N1–H6A···O3, N3–H4B···O1 ve N4–H3B···O3 bağlarında H···O uzaklıkları sırasıyla 2,36, 2,63 ve 2,54 Å ve O1–H5C···O5<sup>i</sup>, O1–H5D···O4<sup>ii</sup>, O6–H6C···O4<sup>ii</sup> ve O6–H6D···O5<sup>v</sup> bağlarının H···O uzaklıkları ise sırasıyla 1,92(2), 2,03(2), 2,16(2) ve 2,12(2) Å'dur (i = x+1, -y+1, -z+2; ii) = x, y-1, z; (v) = x-1, y-1, z). Aynı zamanda pirazin halkaları arasında (Cg3–Cg3<sup>i</sup>)  $\pi\cdots\pi$  etkileşimleri de bulunmaktadır (Cg3: N(5)-C(12)-C(15)-N(6)-C(14)-C(13), i: 1-x, -y, 1-z). Bu etkileşimler Şekil 4.29.'de görülmektedir. Kompleksin bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağları Çizelge 4.7.'de verilmektedir.



Şekil 4.27. [Cu(pzdka)(H<sub>2</sub>O)(en)<sub>2</sub>].H<sub>2</sub>O (1) kompleksinin moleküler yapısı



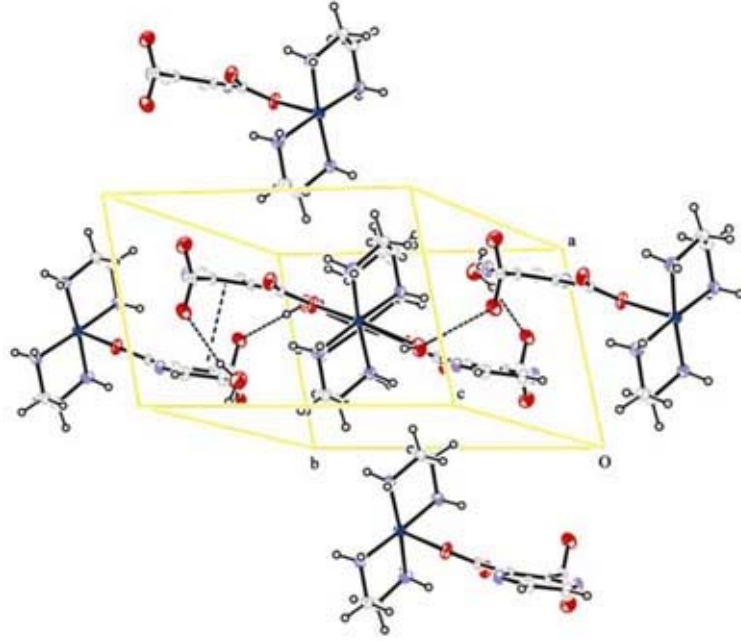
Şekil 4.28. [Cu(pzdka)(H<sub>2</sub>O)(dmpen)<sub>2</sub>] (2) kompleksinin moleküler yapısı

Kompleks 2’de ise kristalin paketlenmesinde, moleküllerarası hidrojen bağı,  $\pi \cdots \pi$  ve C-H $\cdots\pi$  etkileşimleri etkilidir. C-H $\cdots\pi$  etkileşimleri C(9)-H(9A) ve Cg3 halkaları [C(9)-H(9A) $\cdots$ Cg3<sup>v</sup> 2,910(2) Å, (v): 1+x, y, z] arasında meydana gelirken, moleküllerarası  $\pi \cdots \pi$  etkileşimleri ise komşu pirazin halkaları arasında meydana gelmektedir [Cg3 = N5, N6, C12-C15; Cg3 $\cdots$ Cg3<sup>iv</sup> 3.692(2) Å, (iv): 1-x, -y, 1-z]. Moleküllerarası güçlü hidrojen bağları kristal paketlenmesinde oldukça etkilidir [N(1)-H(1C) $\cdots$ O(4)<sup>i</sup>, O(1)-H(1E) $\cdots$ O(5)<sup>iii</sup> ve O(1)-H(1F) $\cdots$ O(5)<sup>i</sup> ((i): 1-x, 1-y, -z, (iii): x, 1+y, z]. Yapıda aynı zamanda karboksil grubun koordine olmamış O3 atomu ve dmpen ligandının N1 atomu arasında molekülüçi H bağları da mevcuttur. Bu etkileşimler sonucunda iki boyutlu bir yapı meydana gelmiştir (Şekil 4.30.). Kompleksin bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağları Çizelge 4.8.’de görülmektedir.

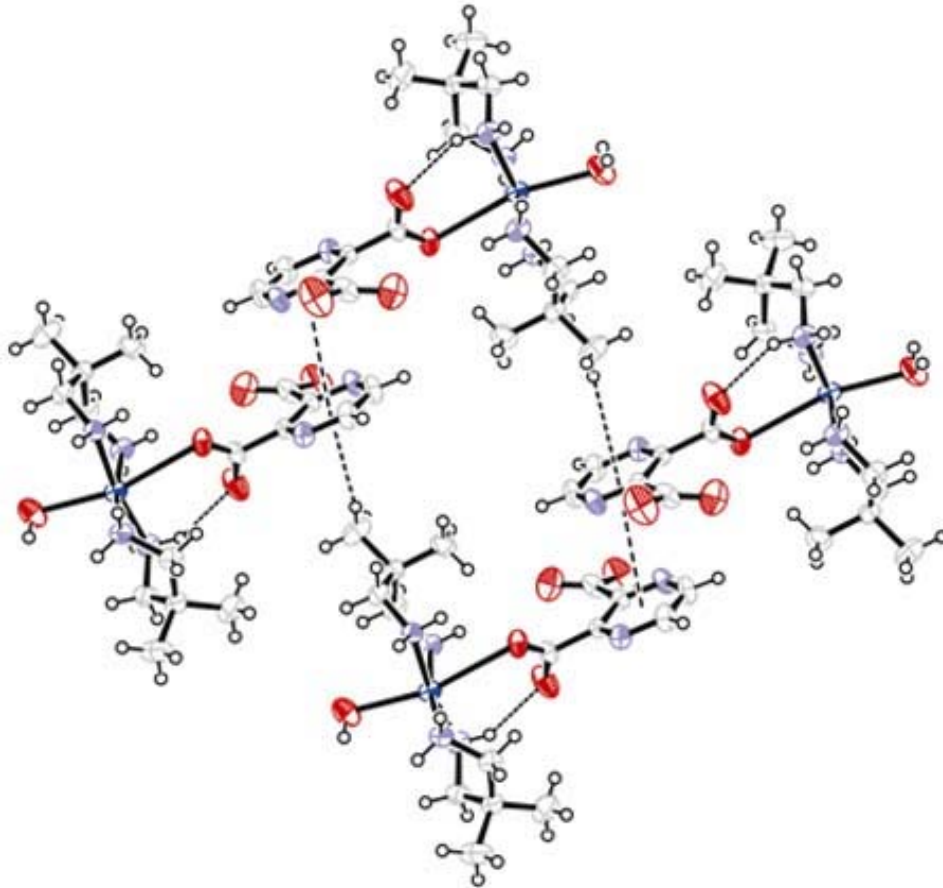
Çizelge 4.7. 1 kompleksinin bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağları\*

Bağ uzunlukları (Å)				
N1–Cu1	1,993 (2)	N4–Cu1	2,021 (2)	
N2–Cu1	2,014 (2)	O1–Cu1	2,727 (2)	
N3–Cu1	2,004 (2)	O2–Cu1	2,403 (2)	
Bağ açıları (°)				
N1–Cu1–N3	173,27 (6)	N2–Cu1–N4	177,06 (6)	
N1–Cu1–N2	85,10 (6)	N1–Cu1–O2	95,69 (6)	
N3–Cu1–N2	93,76 (6)	N3–Cu1–O2	90,90 (6)	
N1–Cu1–N4	95,85 (6)	N2–Cu1–O2	88,34 (5)	
N3–Cu1–N4	84,96 (6)	N4–Cu1–O2	4,33 (5)	
Hidrojen bağları				
V – H...A	V – H	H...A	V...A	VHA (Açı (°))
N1–H6A...O3	0,90	2,36	3,069 (2)	136
N1–H6B...O4 <sup>i</sup>	0,90	2,02	2,914 (2)	171
N2–H5A...N6 <sup>ii</sup>	0,90	2,38	3,111 (2)	138
N2–H5B...O2 <sup>iii</sup>	0,90	2,31	3,127 (2)	151
N3–H4A...O2 <sup>iii</sup>	0,90	2,34	3,151 (2)	149
N3–H4B...N5 <sup>iii</sup>	0,90	2,51	3,083 (2)	122
N3–H4B...O1	0,90	2,63	3,098 (2)	113
N4–H3A...O5 <sup>i</sup>	0,90	2,43	3,183 (2)	141
N4–H3A...O3 <sup>i</sup>	0,90	2,46	3,200 (2)	139
N4–H3B...O6 <sup>iv</sup>	0,90	2,43	3,146 (2)	136
N4–H3B...O3	0,90	2,54	3,172 (2)	128
O1–H5C...O5 <sup>i</sup>	0,83 (2)	1,92 (2)	2,750 (1)	177 (3)
O1–H5D...O4 <sup>ii</sup>	0,82 (2)	2,03 (2)	2,850 (2)	179 (3)
O6–H6C...O4 <sup>ii</sup>	0,83 (2)	2,16 (2)	2,976 (2)	167 (3)
O6–H6D...O5 <sup>v</sup>	0,85 (2)	2,12 (2)	2,942 (2)	163 (3)

\*V: verici, A: alıcı



Şekil 4.29.  $[\text{Cu}(\text{pzdka})(\text{H}_2\text{O})(\text{en})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**1**) kompleksinin birim hücre yapısı



Şekil 4.30.  $[\text{Cu}(\text{pzdka})(\text{H}_2\text{O})(\text{dmpen})_2]$  (**2**) kompleksinin  $\pi \cdots \pi$  ve  $\text{C-H} \cdots \pi$  etkileşimleri

Çizelge 4.8. 2 kompleksinin bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağları\*

Bağ uzunlukları (Å)				
N1–Cu1	2,019 (2)	N4–Cu1	2,046 (2)	
N2–Cu1	2,043 (2)	O1–Cu1	2,379 (2)	
N3–Cu1	2,012 (2)	O2–Cu1	2,810 (2)	
Bağ açıları (°)				
N3–Cu1–N1	169,70 (8)	N2–Cu1–N4	170,42 (8)	
N3–Cu1–N2	91,37 (8)	N3–Cu1–O1	90,45 (8)	
N1–Cu1–N2	88,98 (8)	N1–Cu1–O1	99,79 (9)	
N3–Cu1–N4	90,26 (8)	N2–Cu1–O1	94,48 (9)	
N1–Cu1–N4	87,74 (9)	N4–Cu1–O1	94,95 (9)	
Hidrojen bağları				
V – H...A	V – H	H...A	V...A	VHA (Açı (°))
N1–H1C...O4 <sup>i</sup>	0,90	2,02	2,913 (3)	175
N1–H1D...O3	0,90	2,14	2,937 (3)	148
N2–H2A...O2 <sup>ii</sup>	0,90	2,21	3,084 (3)	163
N2–H2B...O5 <sup>iii</sup>	0,90	2,48	3,330 (3)	158
N2–H2B...N6 <sup>iii</sup>	0,90	2,53	3,227 (3)	135
N3–H3C...N5 <sup>ii</sup>	0,90	2,16	3,056 (3)	171
N3–H3D...O2	0,90	2,34	2,942 (2)	124
N4–H4E...O4 <sup>i</sup>	0,90	2,42	3,278 (3)	159
N4–H4E...O3 <sup>i</sup>	0,90	2,57	3,200 (3)	127
O1–H1E...O5 <sup>iii</sup>	0,75 (4)	2,03 (4)	2,781 (4)	177 (4)
O1–H1F...O5 <sup>i</sup>	0,86 (5)	1,93 (5)	2,771 (4)	166 (4)

\*V: verici, A: alıcı

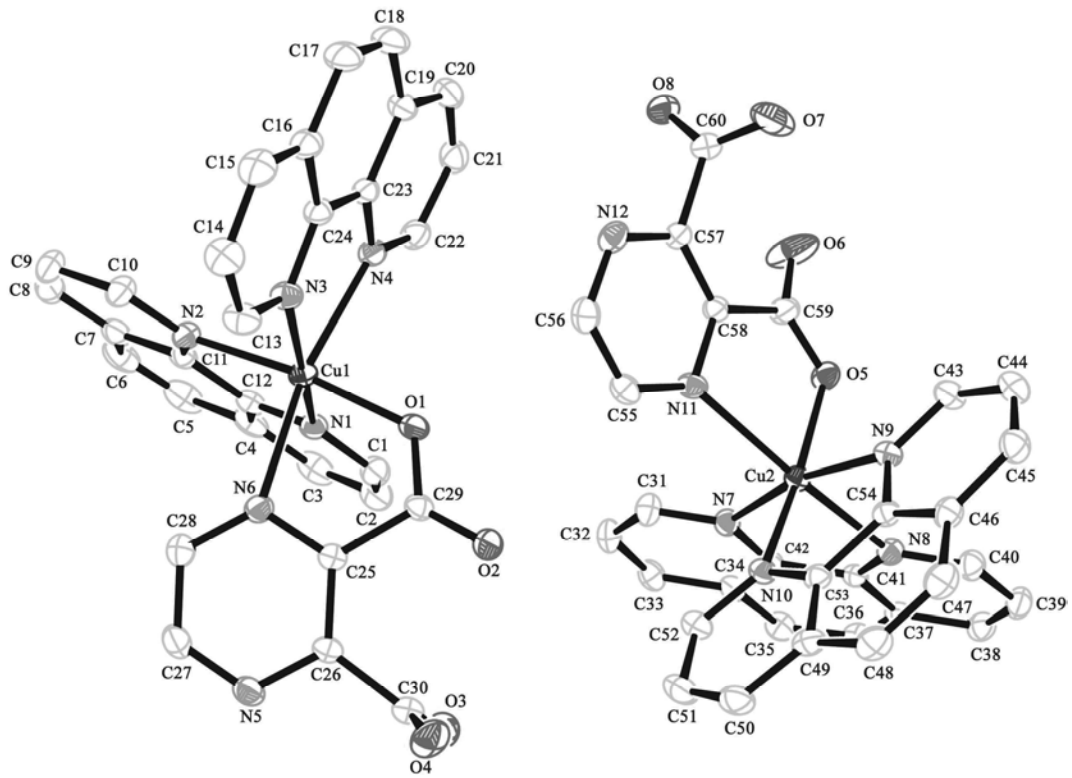
### *[Cu(pzdka)(phen)<sub>2</sub>].5,5H<sub>2</sub>O (3)*

Kompleksin asimetrik birimi, [Cu(pzdka)(phen)<sub>2</sub>] ve 5,5 kristal su molekülünden oluşmaktadır (Şekil 4.31.). [Cu(pzdka)(phen)<sub>2</sub>].5.5H<sub>2</sub>O kompleksinde, Cu(II) iyonuna, pzdka ligantı çift dişli olarak karboksil oksijeni ve halka azotundan koordine olmaktadır. Kompleksin bozunmuş oktahedral geometrisi, çift dişli pzdka ligantından gelen karboksil oksijen atomu ve halka azotu, [molekül A; Cu(1)–N(6) = 2,372(2) ve Cu(1)–O(1) = 1,978(2) Å ve molekül B; Cu(2)–N(11) = 2,311(2) ve Cu(2)–O(5) = 1,972(2) Å] ve iki phen ligandından gelen dört N atomu [Cu(1)–N(1) = 2,023(2), Cu(1)–N(2) = 2,061(2), Cu(1)–N(3) = 2,021(3) Å ve molekül A: Cu(1)–N(4) = 2,270(2) Å ve molekül B: Cu(2)–N(7) = 2,084(2) Å, Cu(2)–N(8) = 2,266(2), Cu(2)–N(9) =



2,058(2) Å ve Cu(2)–N(10) = 2,047(2) Å] ile tamamlanmaktadır. Pzdka ligandı ile Cu(II) iyonu arasındaki bağ açıları, daha önceki benzer çalışmalara oranla oldukça dardır [A molekülünde 75,23 (8)°, B molekülünde 77,19 (8)°'dir]. Kompleksin bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°) Çizelge 4.9.'da görülmektedir. Molekülün yapısında bulunan kristal su moleküllerine hidrojen atomlarının konumlanması da mümkün olmamıştır.

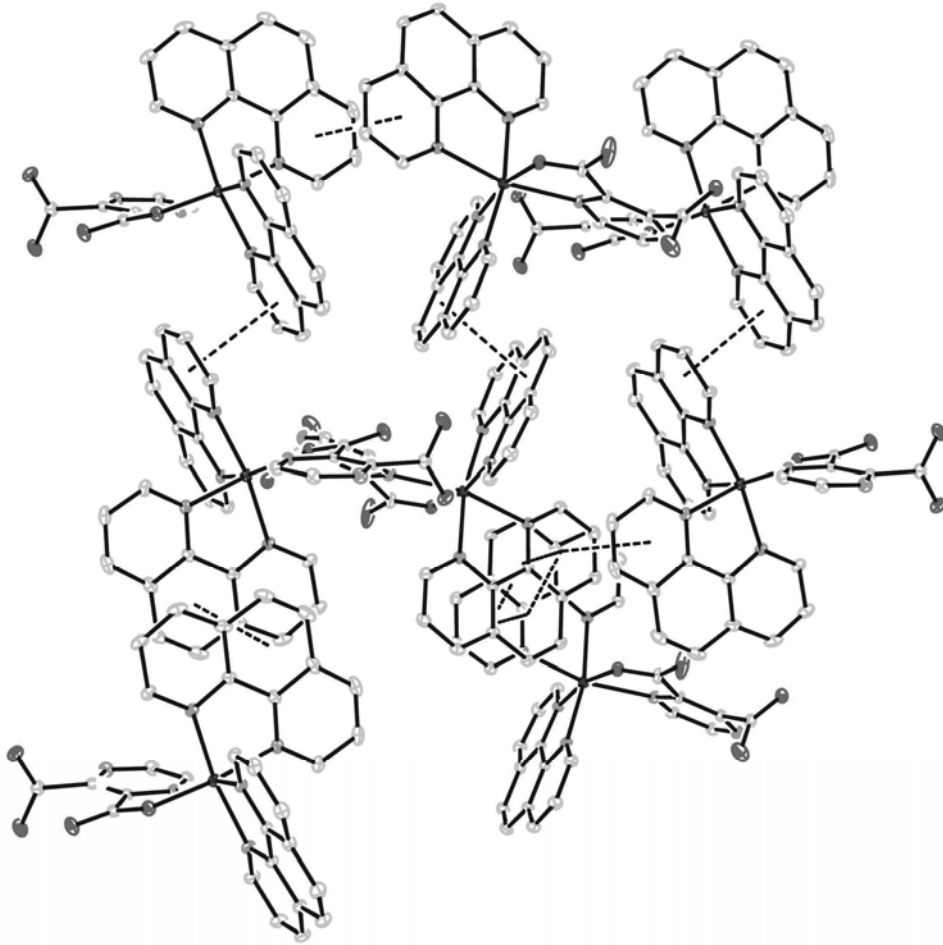
Moleküller arası O–H...O hidrojen bağı ve phen ligantları arasındaki  $\pi$ ... $\pi$  etkileşimleriyle [halkalar arası uzaklıklar: 3,530(2) ile 3,989(2) Å aralığındadır] üç boyutlu yapı meydana gelmektedir (Şekil 4.32.).



Şekil 4.31. [Cu(pzdka)(phen)<sub>2</sub>] $\cdot$ 5,5H<sub>2</sub>O (3) kompleksinin moleküler yapısı

Çizelge 4.9. 3 kompleksinin bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°)

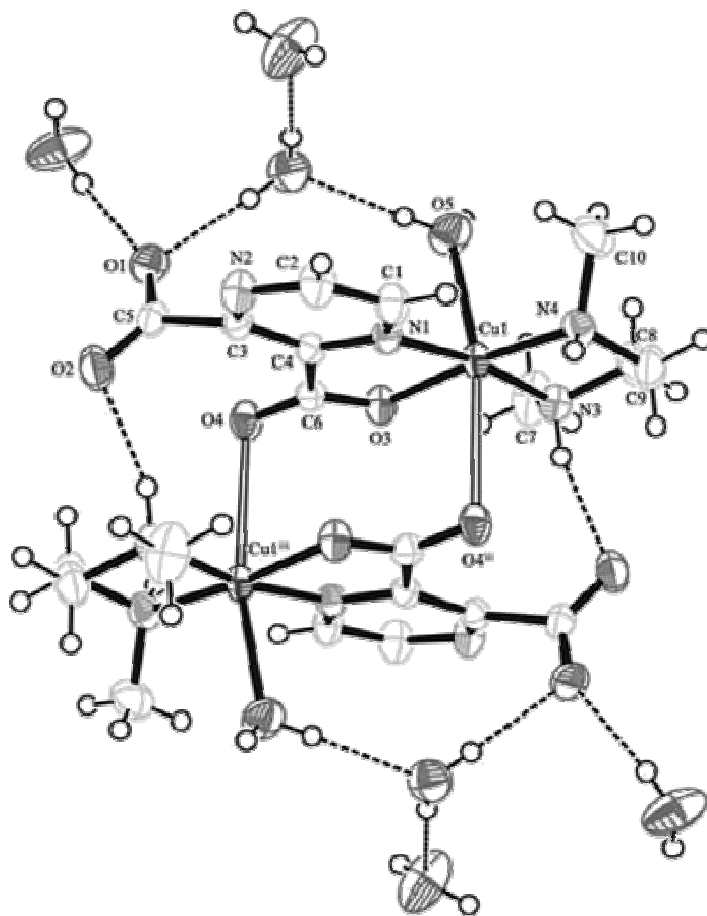
<b>Bağ uzunlukları (Å)</b>			
Cu1-N1	2,023 (2)	Cu2-N7	2,084 (2)
Cu1-N2	2,061 (2)	Cu2-N8	2,266 (2)
Cu1-N3	2,021 (3)	Cu2-N9	2,058 (2)
Cu1-N4	2,270 (2)	Cu2-N10	2,047 (2)
Cu1-N6	2,372 (2)	Cu2-N11	2,311 (2)
Cu1-O1	1,978 (2)	Cu2-O5	1,972 (2)
<b>Bağ açıları (°)</b>			
O1-Cu1-N3	94,36 (10)	O5-Cu2-N10	167,54 (9)
O1-Cu1-N1	93,48 (10)	O5-Cu2-N9	92,24 (9)
N3-Cu1-N1	168,49 (10)	N10-Cu2-N9	80,74 (9)
O1-Cu1-N2	172,54 (9)	O5-Cu2-N7	92,44 (9)
N3-Cu1-N2	91,55 (10)	N10-Cu2-N7	96,54 (9)
N1-Cu1-N2	81,37 (10)	N9-Cu2-N7	167,68 (9)
O1-Cu1-N4	91,73 (8)	O5-Cu2-N8	91,57 (8)
N3-Cu1-N4	78,27 (10)	N10-Cu2-N8	98,86 (9)
N1-Cu1-N4	93,09 (9)	N9-Cu2-N8	91,56 (9)
N2-Cu1-N4	93,93 (9)	N7-Cu2-N8	76,92 (9)
O1-Cu1-N6	75,23 (8)	O5-Cu2-N11	77,19 (8)
N3-Cu1-N6	96,88 (10)	N10-Cu2-N11	93,62 (9)
N1-Cu1-N6	93,26 (9)	N9-Cu2-N11	98,76 (9)
N2-Cu1-N6	99,56 (9)	N7-Cu2-N11	93,38 (9)
N4-Cu1-N6	165,81 (9)	N8-Cu2-N11	164,95 (9)



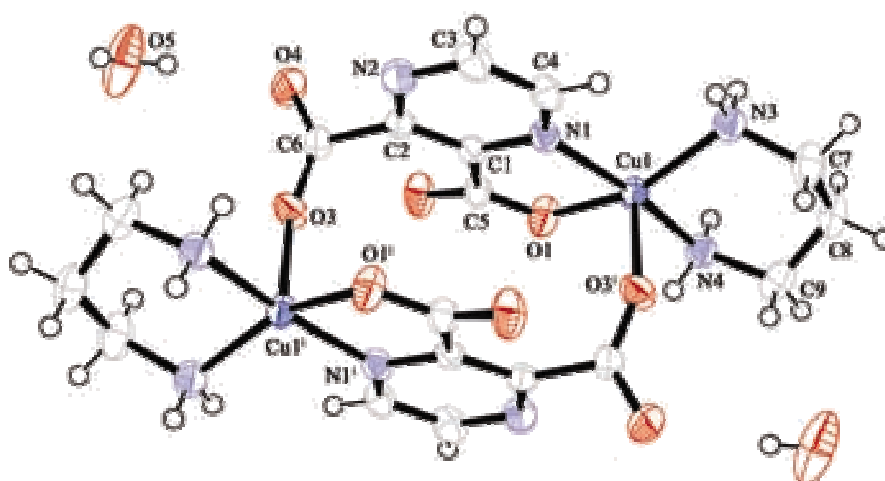
**Şekil 4.32.**  $[\text{Cu}(\text{pzdka})(\text{phen})_2] \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$  (**3**) kompleksindeki  $\pi \cdots \pi$  etkileşimleri

$[\text{Cu}_2(\text{pzdka})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{dmen})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (**4**) ve  $[\text{Cu}_2(\mu\text{-pzdka})_2(\text{pen})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**5**)

Komplekslerin molekül yapıları Şekil 4.33. ve Şekil 4.34.'de, seçilmiş bağ uzunlukları, bağ açıları ve hidrojen bağ geometrilerine ait veriler Çizelge 4.10. ve Çizelge 4.11'de görülmektedir. Her iki kompleks dinükleer yapıdır ve pzdka iyonu, iki metal atomu arasında üç dişli köprü ligandı olarak davranmaktadır. Literatürde polinükleer yapıli çok fazla pzdka-metal kompleksi bulunmasına rağmen, ilk dinükleer kompleksler tez kapsamında sentezlemiş ve yayımlanmıştır (Yeşilel et al., 2008 b; Yeşilel et al., 2009). Pzdka ligandı, Cu(II) iyonuna, pirazin halkasındaki azot atomu ve karboksil oksijeninden çift dişli olarak koordine olurken, diğer Cu(II) iyonuna, komşu karboksil oksijeninden bağlanmaktadır. pen ve dmen ligantları ise çift dişli olarak azot atomlarından koordine olmaktadır. **4** kompleksi bozulmuş oktahedral geometrilidir, **5** kompleksi ise bozulmuş kare piramidal geometrilidir.



Şekil 4.33.  $[\text{Cu}_2(\text{pzdka})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{dmen})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (4) kompleksinin moleküler yapısı



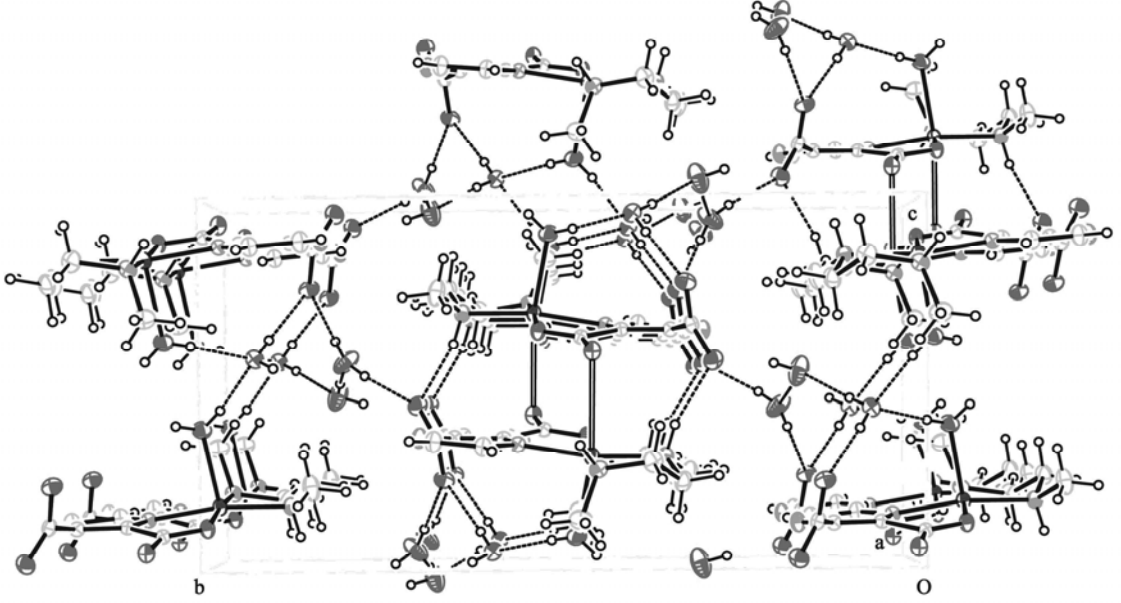
Şekil 4.34.  $[\text{Cu}_2(\mu\text{-pzdka})_2(\text{pen})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (5) kompleksinin moleküler yapısı

Komplekslerin yapılarında sırasıyla altı ve iki kristal su molekülü bulunmaktadır. Komplekslerde ekvatorial düzlem, nötral ve pzdka ligantlarından gelen üç azot atomundan ve pzdka ligantının bir oksijen atomundan oluşmaktadır. **4** kompleksinde eksen konumlarında akua ligantı ve karboksil oksijeni bulunmakta, **5** kompleksinde ise karepiramidal geometri, karboksilat oksijeniyle tamamlanmaktadır ( $O3^i$ , (i)  $-x+1$ ,  $-y+1$ ,  $-z+1$ ). Komplekslerdeki Cu-O bağları, Jahn-Teller etkisi nedeniyle ekvatorial düzlemde bulunan bağlardan daha uzundur.

**Çizelge 4.10.** 4 kompleksinin bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağları\*

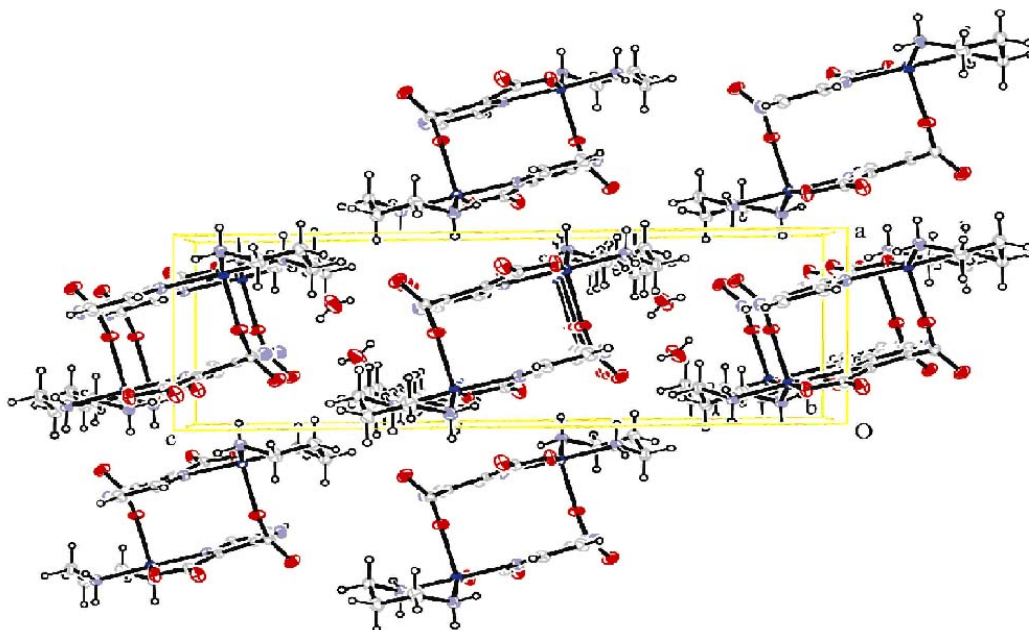
Bağ uzunlukları (Å)				
Cu1-N1	2,0283 (15)	Cu1-O3	1,9801 (13)	
Cu1-N3	1,9979 (17)	Cu1-O5	2,3108 (15)	
Cu1-N4	2,0206 (16)	Cu1-O4 <sup>iii</sup>	2,8868 (15)	
Bağ açıları (°)				
O3-Cu1-N3	93,10 (6)	N4-Cu1-N1	98,17 (6)	
O3-Cu1-N4	173,26 (6)	O3-Cu1-O5	89,74 (6)	
N3-Cu1-N4	86,07 (7)	N3-Cu1-O5	100,22 (7)	
O3-Cu1-N1	81,64 (5)	N4-Cu1-O5	97,00 (7)	
N3-Cu1-N1	170,05 (7)	N1-Cu1-O5	88,25 (6)	
Hidrojen bağları				
V – H...A	V – H	H...A	V...A	VHA (Açı (°))
O5-H5A...O6 <sup>i</sup>	0,812 (16)	1,976 (17)	2,779 (2)	170 (2)
O5-H5B...O6	0,819 (15)	2,014 (16)	2,832 (2)	177 (2)
O6-H6A...O1	0,795 (15)	2,004 (17)	2,794 (2)	173 (2)
O6-H6B...O7	0,813 (15)	1,882 (16)	2,692 (3)	175 (3)
O7-H7E...N2 <sup>ii</sup>	0,835 (9)	2,208 (13)	3,001 (3)	159 (2)
O7-H7D...O8 <sup>iii</sup>	0,837 (9)	1,900 (10)	2,732 (3)	173 (2)
O8-H8C...O1	0,796 (15)	2,026 (16)	2,819 (2)	174 (2)
O8-H8D...O2 <sup>ii</sup>	0,803 (15)	1,977 (16)	2,774 (2)	172 (3)
N3-H3...O2 <sup>iv</sup>	0,90 (3)	2,07 (3)	2,936 (2)	162 (2)
N4-H4...O4 <sup>iii</sup>	0,91 (3)	2,11 (3)	2,960 (2)	155 (2)

\*V: verici, A: alıcı



**Şekil 4.35.**  $[\text{Cu}_2(\text{pzdka})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{dmen})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (**4**) kompleksinin birim hücre yapısı

$\text{Cu}-\text{N}_{\text{pzdka}}$  ve  $\text{Cu}-\text{O}_{\text{pzdka}}$  bağ uzunlukları,  $\{[\text{Cu}(\text{pzdka})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$  [2,061(3) ve 1,978(3) Å] (Konar et al., 2004),  $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{pzdka})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  [1,994(3) ve 1,953(3) Å] (Castillo et al., 2003) komplekslerindeki bağ uzunlukları ile benzerdir, fakat  $[\text{Cu}_4(\text{pzdka})_4(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  [1,983(3) ve 1,947(3) Å] (Yin and Liu, 2007),  $\{[\text{Cu}_2(\text{pzdka})_2(\text{pyz})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$  [1,990(1) ve 1,947(9) Å] (Kondo et al., 1999) ve  $\{[\text{Cu}_2(\text{pzdka})_2(\text{dmttd})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 12\text{H}_2\text{O}\}_n$  [1,970(4) ve 1,932(3) Å] (Choi, 2002) komplekslerindeki karşılık gelen bağlardan daha uzundur. **4** kompleksindeki Cu-O bağı  $[\text{Cu}(1)-\text{O}(4)^{\text{iii}} = 2.887(2) \text{ \AA}]$ , **2** kompleksinde karşılık gelen aynı bağ uzunluğu ile uyumlu iken,  $\{[\text{Cu}_2(\text{pzdka})_2(\text{pyz})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$  [2,21(1) Å] (Kondo et al., 1999) kompleksindeki karşılık gelen bağdan daha uzundur. **5** kompleksinde ise bu bağ oldukça kısadır [2,212(2) Å] ve Cu-O bağ uzunluğu  $\{(\text{H}_2\text{bpe})[\text{Cu}(\mu\text{-pzdka})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$  (2,469(2) Å) (Beobide et al., 2006),  $[\text{Cu}(\text{pzdka})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (2,401(3) Å) (Zou et al., 1998),  $\{[\text{Cu}(\text{pzdka})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{idzc}\}_n$  (2,420(4) Å) (Li et al., 2004), ve  $\{[\text{Cu}(\mu\text{-pzdka})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$  (2,306(3) Å) (Konar et al., 2004) komplekslerindeki bağlarla uyumludur.



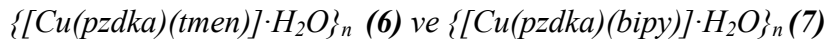
Şekil 4.36.  $[\text{Cu}_2(\text{pzdk})_2(\text{pen})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (5) kompleksinin birim hücre yapısı

Çizelge 4.11. 5 kompleksinin bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağları\*

Bağ uzunlukları (Å)				
N1–Cu1= 2,043(3)			N4–Cu1= 1,974(3)	
O1–Cu1= 1,990(2)			O3–Cu1 <sup>i</sup> = 2,212(2)	
N3–Cu1= 2,011(3)				
Bağ açıları (°)				
O1–Cu1–O3 <sup>i</sup> = 106,25 (10)			N1–Cu1–N3= 98,96 (12)	
N1–Cu1–O3 <sup>i</sup> = 88,96 (10)			N4–Cu1–O3 <sup>i</sup> = 93,62 (12)	
O1–Cu1–N1= 80,98 (11)			O1–Cu1–N4= 88,97 (11)	
N3–Cu1–O3 <sup>i</sup> = 101,48 (11)			N1–Cu1–N4= 169,95 (11)	
O1–Cu1–N3= 152,26 (12)			N3–Cu1–N4= 90,06 (12)	
Hidrojen bağları				
V – H...A	V – H	H...A	V...A	VHA (Açı (°))
N4–H4A...O5 <sup>ii</sup>	0,90	2,09	2,892 (5)	148
N4–H4B...O4 <sup>iii</sup>	0,90	2,08	2,940 (4)	158
N3–H3A...O2 <sup>iii</sup>	0,90	2,47	3,093 (4)	127
N3–H3B...O2 <sup>iv</sup>	0,90	2,17	3,030 (4)	160
O5–H5A...O4	0,75 (6)	2,07 (6)	2,798 (5)	164 (6)
O5–H5B...N2 <sup>v</sup>	0,74 (6)	2,28 (7)	2,983 (6)	158 (6)

\*V: verici, A: alıcı

**4** kompleksinde Cu...Cu uzunluğu 5,233 Å'dur. Cu iyonuna koordine olan karboksilat grubu, pirazin halkası ile düzlemselken [dihedral açı 12,40(8) Å], koordine olmayan karboksilat grubu ise biraz bükülmüştür [dihedral açı 72,29(9) Å]. Benzer özellikler **5** kompleksinde de görülmektedir. Kompleksler, güçlü N-H...O ve O-H...O formundaki hidrojen bağları ile supramoleküler bir yapı oluşturmaktadır (Şekil 4.35. ve Şekil 4.36.).



Komplekslere ait seçilmiş bağ uzunlukları, bağ açıları ve hidrojen bağ geometrileri Çizelge 4.12. ve Çizelge 4.13.'te görülmektedir. Pzdka ligantı, **4** ve **5** komplekslerinde olduğu gibi iki bakır merkezi arasında köprü ligantı olarak davranmaktadır. **4** ve **5** komplekslerinden farklı olarak kompleksler dinükleer değil, polinükleerdir. Pzdka ligantı, pirazin halkasındaki azot atomu ve karboksilat oksijeni ile Cu(II) iyonlarından birine çift dişli koordine olurken, komşu Cu(II) iyonuna ise diğer karboksilat grubuna ait oksijen atomuyla üç dişli olarak koordine olmaktadır. Bu koordinasyon, pzdka ligantının en yaygın görülen bağlanma modudur (Şekil 4.37. ve Şekil 4.38.).

Herbir Cu(II) iyonunda, bozunmuş kare piramit geometri, çift dişli tmen veya bipy ligantlarıyla tamamlanmaktadır. Cu1-N1 bağ uzunlukları [**6** için: 1,976(3) ve 2,010 (4) Å ve **7** için 2,151(3) ve 2,021 (3) Å],  $\{(H_2bpe)[Cu(\mu\text{-pzdka})_2] \cdot 2H_2O\}_n$  (1,954(1) ve 1,978(2) Å) (Beobide et al., 2006),  $\{[Cu_4(\mu\text{-pzdka})_4(\text{phen})_2(H_2O)_4] \cdot 10H_2O\}_n$  (1,942(3), 1,947(3) ve 1,983(3), 1,998(3) Å) (Yin and Liu, 2007) ve  $\{[Cu(\mu\text{-pzdka})(H_2O)_2] \cdot H_2O\}_n$  (1,978(3) ve 2,061(3)Å) (Konar et al., 2004) komplekslerinde bulunmuş olan değerlerle benzerdir. Komplekslerde, Cu1-O3<sup>i</sup> bağ uzunluğu sırasıyla 1,969 (3) ve 1,963(3) Å'dur ve  $\{[Cu_4(\mu\text{-pzdka})_4(\text{phen})_2(H_2O)_4] \cdot 10H_2O\}_n$  (1,938(3) Å) kompleksindeki bağ uzunluğu ile uyumludur, fakat  $\{[Cu(\mu\text{-pzdka})(H_2O)_2] \cdot H_2O\}_n$  (2,306(3) Å),  $\{(H_2bpe)[Cu(\mu\text{-pzdka})_2] \cdot 2H_2O\}_n$  (2,469(2) Å), **4** ve **5** komplekslerinde karşılık gelen bağlardan çok daha kısadır.





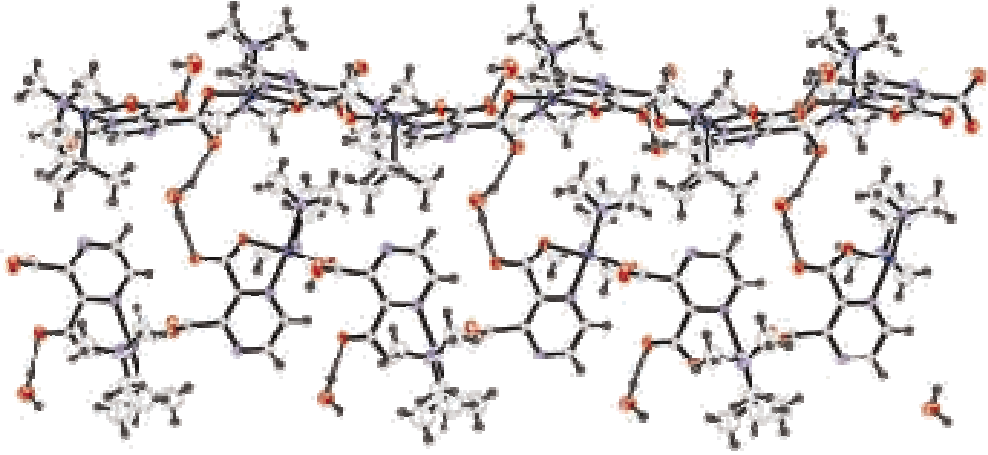
Her iki komplekste, pzdka ligandı düzlemseldir. Koordinasyona katılan karboksilat grubuda yaklaşık pzdka ile aynı düzlemde iken, koordinasyona katılmayan karboksilat grubu bükülmektedir. Pzdka ligantındaki molekül içi bağ uzunlukları serbet molekül bağ uzunlukları ile benzer uzunlukta olmasına rağmen, C–O bağ uzaklıkları kompleks oluşumu ile farklı çevreye sahip olduklarından bazı farklılıklar göstermektedir.

Komplekslerin kristal örgüsünün oluşmasında, en önemli etkileşimler molekül içi ve moleküllerarası hidrojen bağlarıdır (Şekil 4.39. ve Şekil 4.40.). Bu bağlar, karboksilat oksijen atomları ile kristal su molekülleri arasında meydana gelmektedir. 7 kompleksinde, H-bağlarına ilave olarak,  $\pi\cdots\pi$  ve C-H $\cdots\pi$  etkileşimleri de örgünün oluşumuna katkıda bulunmaktadır. C–H $\cdots\pi$  etkileşimleri C(8)-H(8) $\cdots$ Cg(7)<sup>ii</sup> [2,91 Å, (i): -x,-1/2+y,1/2-z] ve C(15)-H(15) $\cdots$ Cg(6)<sup>iii</sup> [2,83 Å, (iii): x,1/2-y,-1/2+z] arasında meydana gelirken, moleküller arası bir  $\pi\cdots\pi$  etkileşimi komşu bipy ligantları arasında meydana gelmektedir [Cg5 = N(1), C(1), C(2), N(2), C(3), C(4) ve Cg6 = N(3), C(7), C(8), C(9), C(10), C(11); Cg5 $\cdots$ Cg6<sup>i</sup> 3,7345 Å, (i): -x,-y,-z]. Bu etkileşimler sonucu her iki kompleks de iki boyutlu yapı oluşmaktadır.

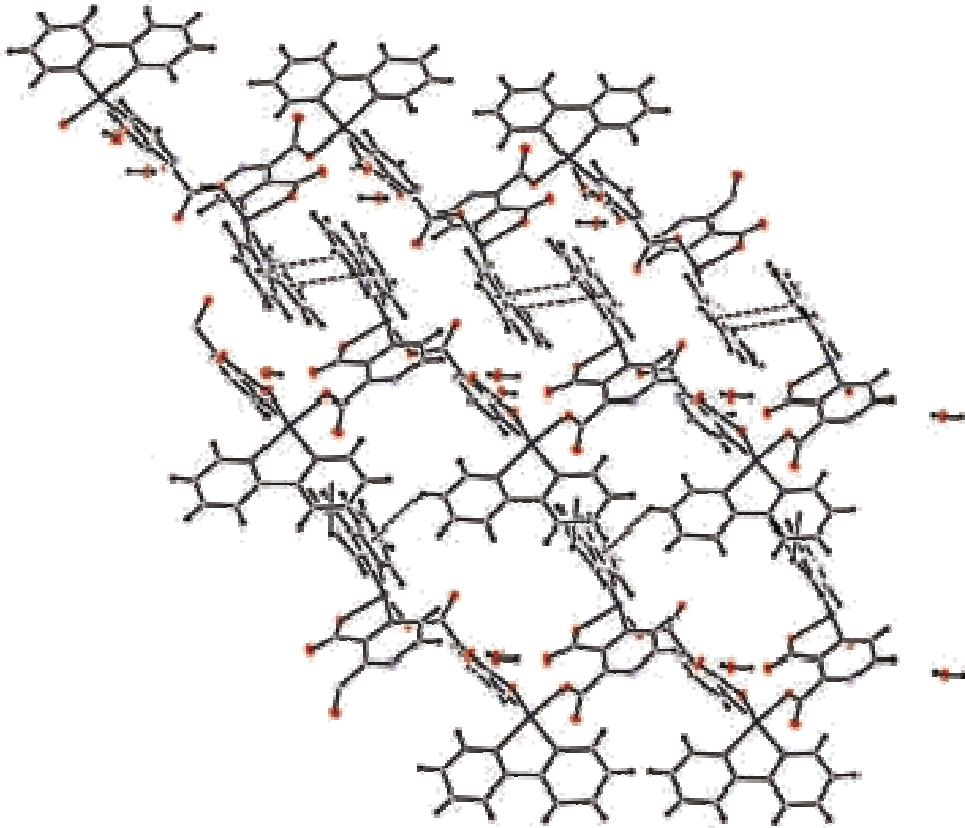
**Çizelge 4.12.** 6 kompleksinin bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağları\*

Bağ uzunlukları (Å)				
N1–Cu1	2,010 (4)	N4–Cu1	2,255 (5)	
O1–Cu1	1,976 (3)	O3–Cu1 <sup>i</sup>	1,969 (3)	
N3–Cu1	2,046 (4)			
Bağ açıları (°)				
O3 <sup>ii</sup> –Cu1–O1	163,77 (14)	N1–Cu1–N3	172,79 (16)	
O3 <sup>ii</sup> –Cu1–N1	92,20 (13)	O3 <sup>ii</sup> –Cu1–N4	97,51 (19)	
O1–Cu1–N1	81,25 (14)	O1–Cu1–N4	98,2 (2)	
O3 <sup>ii</sup> –Cu1–N3	93,58 (15)	N1–Cu1–N4	98,97 (18)	
O1–Cu1–N3	92,05 (15)	N3–Cu1–N4	84,6 (2)	
Hidrojen bağları				
<b>V – H<math>\cdots</math>A</b>	<b>V – H</b>	<b>H<math>\cdots</math>A</b>	<b>V<math>\cdots</math>A</b>	<b>VHA (Açı (°))</b>
O5–H5A $\cdots$ O2 <sup>i</sup>	0,84 (2)	2,09 (2)	2,922 (5)	173 (6)
O5–H5B $\cdots$ O4 <sup>ii</sup>	0,83 (2)	2,01 (2)	2,833 (5)	176 (7)

\*V: verici, A: alıcı



Şekil 4.39.  $\{[\text{Cu}(\text{pzdk})(\text{tmen})]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$  (6) kompleksinde bir boyutlu polinükleer zincirler arası H-bağı etkileşimleri



Şekil 4.40.  $\{[\text{Cu}(\text{pzdk})(\text{bipy})]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$  (7) kompleksinin  $\pi\cdots\pi$  ve  $\text{C-H}\cdots\pi$  etkileşimleri

**Çizelge 4.13.** 7 kompleksinin bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağları\*

Bağ uzunlukları (Å)				
N1–Cu1	2,021 (3)	N4–Cu1	2,002 (3)	
O1–Cu1	2,151 (3)	O3–Cu1	1,963 (3)	
N3–Cu1	2,048 (4)			
Bağ açıları (°)				
O3–Cu1–O1	95,92 (13)	O1–Cu1–N1	79,77 (12)	
O3–Cu1–N1	90,25 (13)	O1–Cu1–N	104,41 (13)	
O3–Cu1–N3	172,63 (14)	N1–Cu1–N3	92,59 (13)	
O3–Cu1–N4	96,47 (13)	N1–Cu1–N4	171,62 (15)	
O1–Cu1–N3	91,27 (14)	N3–Cu1–N4	80,15 (14)	
Hidrojen bağları				
V – H...A	V – H	H...A	V...A	VHA (Açı (°))
O5–H5A...O2 <sup>ii</sup>	0,84 (2)	2,10 (3)	2,910 (5)	164 (6)
O5–H5B...O4 <sup>iii</sup>	0,84 (2)	2,10 (2)	2,882 (6)	155 (4)

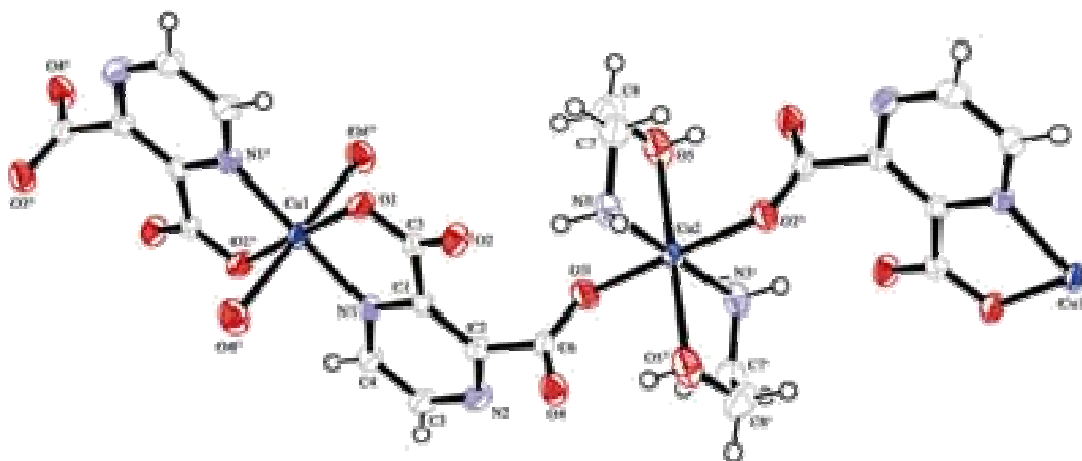
\*V: verici, A: alıcı



Kompleksin moleküler yapısı Şekil 4.41.'de görülmektedir. Kompleks, iki mea ve iki pzdka ligandı ile koordine edilmiş farklı koordinasyon çevresine sahip iki Cu(II) iyonu içermektedir (Şekil 4.42.). Cu1 iyonuna, çift dişli iki pzdka ligandı, pirazin azotu ve karboksil oksijeni ile koordine olurken, Cu2 iyonuna, çift dişli iki mea ligandı bağlanmaktadır. Her iki koordinasyon merkezi (Cu1 ve Cu2), bozulmuş oktahedral geometriyi, pzdka ligantında komşu karboksil grubunda bulunan oksijen atomları ile tamamlamaktadır. Bu komplekste, pzdka ligandı, üç karboksil oksijeni ve halka azotu ile dört dişli olarak, üç Cu(II) iyonu arasında köprü ligandı olarak davranmaktadır. Cu1-O1, Cu1-N1 ve Cu1-O4 bağ uzunlukları 1,934(2), 1,983 (2) ve 2,519 Å'dur ve {[Cu(pzdka)<sub>2</sub>].3H<sub>2</sub>O.2idzc}<sub>n</sub> (Li et al., 2004) ve {(H<sub>2</sub>bpe)[Cu(μ-pzdka)<sub>2</sub>].2H<sub>2</sub>O}<sub>n</sub> (Beobide et al., 2006) komplekslerinde karşılık gelen bağ uzunlukları ile uyumludur. Cu2'de ekvatorial düzlem pzdka ligantının iki karboksil oksijen atomları ve mea ligantlarının iki azot atomlarından oluşurken, eksenlerde ise mea ligantlarının iki oksijen atomu bulunmaktadır. Cu2-O5<sub>mea</sub> bağı (2,342 (2) Å) Jahn-Teller etkisinden dolayı ekvatorial düzlemde bulunan bağlardan daha uzundur. Cu1-O1, Cu1-N1 ve Cu2-O3 bağ uzunlukları rapor edilen bazı Cu(II)-pzdka

komplekslerindeki bağ uzunluklarına benzemektedir.

Moleküliçi hidrojen bağı, mea ligantının O5-H grubu ile karboksil O4 atomu arasında gözlenmektedir. O(5)–H(5)···O(4) H-bağında, H5···O4 ve O5···O4 uzunlukları, 1,90(4) ve 2,676(2) Å'dur (Çizelge 4.14.). Moleküllerarası hidrojen bağları ise, pzdka ligantının karboksil oksijeni ile pirazin halkasındaki ve mea ligantındaki azot atomları arasında oluşmaktadır. Moleküllerarası oluşun, N3–H3A···O2<sup>ii</sup> ve N3–H3B···N2<sup>iii</sup> hidrojen bağlarında, H3A···O2, N3···O2 ve H3B···N2, N3···N2 uzunlukları sırasıyla, 2,05, 2,947(2) Å ve 2,24, 3,115(3) Å değerlerine sahiptir.



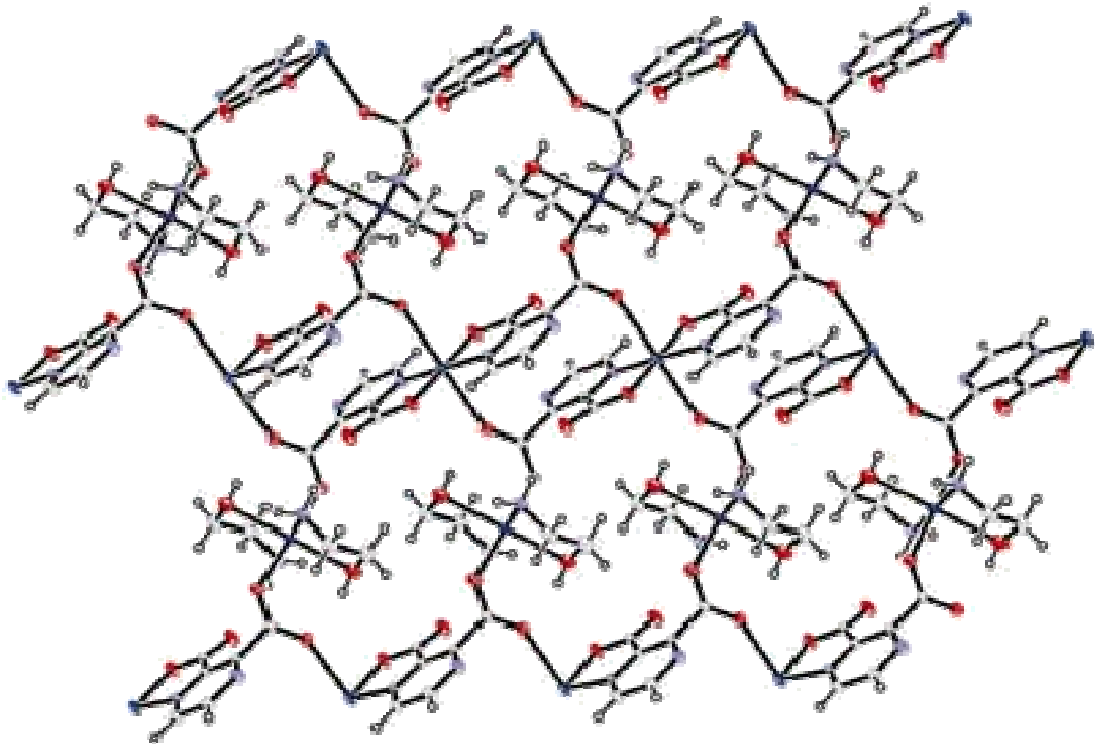
Şekil 4.41. [Cu(pzdka)(mea)]<sub>n</sub> (**8**) kompleksinin moleküler yapısı

Çizelge 4.14. **8** kompleksinin bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağları\*

Bağ uzunlukları (Å)			
N1–Cu1	1,9825 (17)	O3–Cu2	2,1125 (15)
O1–Cu1	1,9339 (14)	O5–Cu2	2,342 (2)
N3–Cu2	1,967 (2)		
Bağ açıları (°)			
O1–Cu1–N1	83,48 (7)	N3–Cu2–O5	81,69 (8)
O1–Cu1–N1 <sup>i</sup>	96,52 (7)	O3 <sup>ii</sup> –Cu2–O5	89,50 (6)
N3–Cu2–O3 <sup>ii</sup>	89,45 (7)	O3–Cu2–O5	90,50 (6)
N3–Cu2–O3	90,55 (7)	N3–Cu2–O5 <sup>ii</sup>	98,31 (8)

Hidrojen bağları				
V – H...A	V – H	H...A	V...A	VHA (Açı (°))
N3–H3A...O2 <sup>ii</sup>	0,90	2,05	2,947 (2)	171
N3–H3B...N2 <sup>iii</sup>	0,90	2,24	3,115 (3)	165
O5–H5...O4	0,79 (4)	1,90 (4)	2,676 (2)	167 (4)

\*V: verici, A: alıcı



Şekil 4.42. [Cu(pzdka)(mea)]<sub>n</sub> (8) kompleksinin tabakalı yapısı

## BÖLÜM 5

### SONUÇ VE TARTIŞMALAR

Tez kapsamında, sekiz adet karışık ligantlı Cu(II) pirazin-2,3-dikarboksilat kompleksi sentezlendi. Yapıları elementel analiz, manyetik duyarlık ölçümleri, IR, UV-Gör. spektroskopisi teknikleri, termik analiz ve X-ışını tek kristal yöntemleriyle aydınlatıldı.

Yapılan elementel analiz sonuçlarından Cu(II):pzdka oranının 1:1 olduğu belirlendi.

Manyetik özellikleri incelenen mononükleer ve polynükleer komplekslerin paramanyetik, iki dinükleer kompleksin ise antiferromanyetik özellik gösterdiği belirlendi.

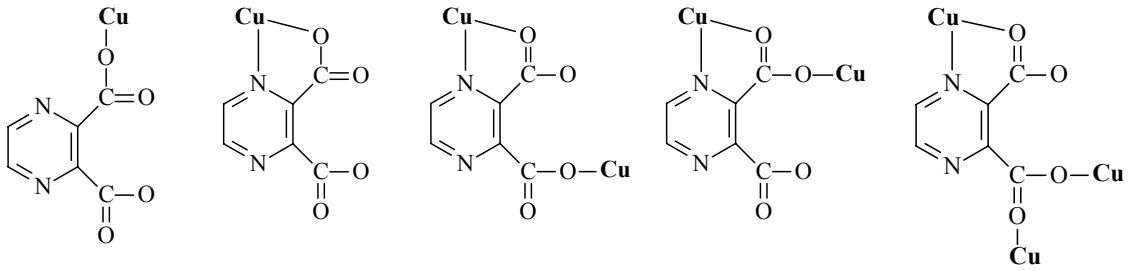
UV-Gör. spektroskopisi ile komplekslerin elektronik geçişleri ve geçişlere karşılık gelen  $\lambda_{maks}$  ve  $\epsilon$  değerleri hesaplandı. Jahn-Teller bozunmasına uğrayan, oktahedral geometrili **1-4** ve **8** komplekslerindeki görünür bölgedeki bandların,  ${}^2B_{1g} \rightarrow {}^2E_g$ ,  ${}^2B_{1g} \rightarrow {}^2B_{2g}$  ve  ${}^2B_{1g} \rightarrow {}^2A_{1g}$  geçişlerine, **5-7** komplekslerindeki bu bandların ise  $d_{xz}, d_{yz} \rightarrow d_{x^2-y^2}$  geçişlerine karşılık geldiği belirlendi.

H<sub>2</sub>pzdka'nın IR spektrumunda 1754-1694 cm<sup>-1</sup> aralığında görülen, C=O ve C=N'e ait gerilme titreşimlerinin kompleks spektrumlarında daha düşük alana kayması ve COOH gerilme titreşimlerine ait 2500 cm<sup>-1</sup> civarındaki yayvan bandların kaybolması, kompleks oluşumu ile H<sub>2</sub>pzdka ligandındaki hidrojenlerin yapıdan ayrılıp ligantın karboksil gruplarından metale koordine olduğu belirlendi.

Komplekslerin yapılarındaki kristal su ve/veya akua ligantları termik analiz çalışmaları ile de belirlendi ve bozunma mekanizmaları önerildi. Termik analiz eğrileri incelendiğinde ilk basamakta yapıdan kristal suyu ve/veya akua ligantlarının uzaklaştığı gözlemlendi. Bunu takip eden basamaklarda ise sırasıyla nötral ligantların ve pirazin-2,3-dikarboksilat ligantının bir kısmının ya da tamamının uzaklaştığı tespit edildi. Bozunma ürününün ise bakır oksit olduğu belirlendi. Dehidrasyondan sonraki bozunma basamaklarının sıcaklığı dikkate alındığında komplekslerin termik kararlılık

sırasının **6** (228 °C) > **2** (225 °C) > **5** (216 °C) > **8** (205 °C) > **3** (198 °C) > **4** (194 °C) > **7** (193 °C) > **1** (112 °C) şeklinde olduğu belirlendi.

Komplekslerin yapıları, X-ışınları tek kristal çalışmalarıyla tamamen aydınlatıldı. **1** ve **2** kompleksleri mononükleer, **4** ve **5** dinükleer ve **3**, **6-8** kompleksleri ise polinükleerdir. **1-4** ve **8** kompleksleri bozulmuş oktahedral, **5-7** kompleksleri ise bozulmuş karepiramit geometrilidir. Pirazin-2,3-dikarboksilat ligandı aşağıda görüldüğü gibi beş bağlanma modunu sergilemektedir.

Tek dişli (**1,2**)Çift dişli (**3,4**)Üç dişli köprü (**5-7**)Dört dişli köprü (**8**)

Pzdka'nın tek dişli bağlanma modunu içeren ilk kompleksleri ve ilk dinükleer kompleksleri tez kapsamında sentezlendi ve literatüre kazandırıldı.



## BÖLÜM 6

### ÖNERİLER

1. Farklı geçiş metalleri veya lantanitler kullanılarak karışık ligantlı kompleksler sentezlenebilir ve farklı bağlanma modlarına sahip koordinasyon polimerleri elde edilebilir.
2. Farklı nötral ligantlar kullanılarak da yeni kompleksler sentezlenebilir.
3. Farklı pH aralıklarında pzdka ligantının koordinasyon davranışları incelenebilir.
4. Metal:ligant oranları değiştirilerek yeni kompleksler sentezlenebilir.
5. Pirazin-2,3-dikarboksilik asitin gözenekli kompleksleri sentezlenerek bazı moleküllerin bu gözeneklere hapsedilmesi sağlanabilir.
6. Çeşitli yöntemler kullanılarak komplekslerin, optik madde, moleküler mıknatıs ve katalitik madde oluşumu, gaz depolanması ve dedektör teknolojisinde kullanılması, moleküler adsorbsiyon gibi birçok fiziksel özelliği incelenebilir.
7. Pirazin dikarboksilat-hidrazin tuzları bazı kanser çeşitlerinin tedavisinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Elde edilen komplekslerin de anti-kanser ve anti-mikrobiyal etkileri araştırılabilir.

## KAYNAKLAR DİZİNİ

- Abedi, A., Mirkolaei, M. M. and Amanib, V., 2008, Poly[[diaqua- $\mu_4$ -pyrazine-2,3-dicarboxylato-strontium(II)] monohydrate], *Acta Crystallographica*, E64, m888-m889.
- Altomare, A., Burla, M. C., Camalli, M., Cascarano, G., Giacovazzo, C., Guagliardi, A., Moliterni, A. G. G., Polidori, G. and Spagna, R., 1999, SIR97: A new tool for crystal structure determination and refinement, *Journal of Applied Crystallography*, 32, 115-119.
- Beobide G., Castillo O., Luque A., Garcia-Couceiro U., Garcia-Teran J. P. and Roman P., 2006, Supramolecular architectures and magnetic properties of coordination polymers based on pyrazinedicarboxylato ligands showing embedded water clusters, *Inorganic Chemistry*, 45, 5367-5382.
- Bi-Song, Z., 2005, Hydrothermal synthesis, crystal structure and thermal analyses of pyrazine-2,3-dicarboxylic acid bridged Co(II) coordination polymer of  $[\text{Co}(\text{phen})(\mu\text{-L})_{3/3}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{H}_2\text{L}$  = pyrazine-2,3-dicarboxylic acid), *Chinese Journal of Structure Chemistry*, 24, 478- 482.
- Burnett, M. N. and Johnson, C. K., 1996, ORTEPIII. Report ORNL-6895. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA.
- Burriel, R., O'Conner, C. J. and Carlin, R. L., 1985, Magnetic properties of (2,3-pyrazinedicarboxylato)copper(II) hydrochloride: another look, at lower temperatures, *Inorganic Chemistry*, 24, 3706-3708.
- Castillo, O., Beobide, G., Luque, A. and Roman, P., 2003, Dipotassium aquabis(pyrazine-2,3-dicarboxylato)cuprate(II) hexahydrate, *Acta Crystallographica*, E59, m800-m802.
- Chen, L. F., Li, Z. J., Qin, Y. Y., Cheng, J. K. and Yao, Y. G., 2008, Syntheses, crystal structures and photoluminescence of two new pyrazinecarboxylate-based cadmium(II) coordination polymers, *Journal of Molecular Structure*, 892, 278-282.
- Choi, K. Y., 2002, A novel three-dimensional copper(II) complex linked by covalent and hydrogen bonds:  $[\text{Cu}_2(\text{L})(\text{PDC})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 12\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{L}$ =3,14-dimethyl-2,6,13,17-tetraazatricyclo[14,4,0<sup>1.18</sup>,0<sup>7.12</sup>]docosane,  $\text{PDC}$  = 2,3-pyrazinedicarboxylate), *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 43, 195-199.

### KAYNAKLAR DİZİNİ (devam adiyor)

- Farrugia, L. J., 1997, ORTEPIII, Molecular drawing program, *Journal of Applied Chemistry*, 30, 565.
- Gryz, M., Starosta, W. and Leciejewicz, J., 2005, Doubly bridged molecular ribbons in the structure of an ionic complex, hydronium zinc(II) pyrazine-2,3-dicarboxylate, *Journal of Coordination Chemistry*, 58, 931-935.
- Hu, M. L., Yuan, J. X., Chen, F. and Shi, Q., 2004, Polymeric aqua(nitrato) (1,10-phenanthroline)(2,3-pyrazine-dicarboxylato)europium(III) monohydrate, *Acta Crystallographica*, C60, m186-m188.
- Jaber, F., Charbonnier, F. and Faure, R., 1994, Crystal structures of 2-pyrazine-carboxylato silver(I) and ammine 2,3-pyrazinecarboxylato disilver(I), *Journal of Chemical Crystallography*, 24, 681-684.
- Kitaura, R., Fujimoto, K., Noro, S. I., Kondo, M. and Kitagawa, S., 2002, A pillared-layer coordination polymer network displaying hysteretic sorption:  $[\text{Cu}_2(\text{pzdka})_2(\text{dpyg})]_n$  (pzdka = pyrazine-2,3-dicarboxylate; dpyg = 1,2-di(4-pyridyl)-glycol), *Angewandte Chemie International Edition*, 41, 133-135.
- Konar, S., Manna, S. C., Zangrando, E. and Chaudhuri, N. R., 2004, Crystal structure and magnetic behavior of a copper(II)-(pyrazine-2,3-dicarboxylate) coordination polymer: 3D architecture stabilized by H-bonding, *Inorganica Chimica Acta*, 357, 1593-1597.
- Kondo, M., Okubo, T., Asami, A., Noro, S. I., Yoshitomi, T., Kitagawa, S., Ishii, T., Matsuzaka, H. and Seki, K., 1999, Rational synthesis of stable channel-like cavities with methane gas adsorption properties:  $\text{Cu}_2(\text{Pzdka})_2(\text{L})_n$  (Pzdka = pyrazine-2,3-dicarboxylate; L = a pillar ligand), *Angewandte Chemie International Edition*, 38, 140-143.
- Li, X. H., Shi, Q., Hu, M. L. and Xiao, H. P., 2004, A crossing double chain  $\{[\text{Cu}(\text{Pzdka})_2].3(\text{H}_2\text{O}).2(\text{Idzc})\}_n$  ( $\text{H}_2\text{Pzdka}$  = 2,3-pyrazinedicarboxylic acid, Idzc=imidazole cation), *Inorganic Chemistry Communications*, 7, 912-914.
- Liu, Y. Y., Zhu, G. S., Fan, G. Z. and Qiu, S. L., 2007, A new two-dimensional  $\text{Cd}^{\text{II}}$  coordination polymer constructed by pyrazine-2,3-dicarboxylate, *Acta Crystallographica*, C63, m159-m160.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam adiyor)**

- Ma, Y., He, Y. K. and Han, Z. Bo., 2006, Catena-poly[[triaquacadmium(II)]- $\mu_2$ -pyrazine-2,3-dicarboxylato], *Acta Crystallographica*, E62, m2528-m2529.
- Nakamoto, K., 1997, *Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds*, fifth ed., Wiley Interscience, New York, pp. 59–62.
- Nepveu, F. and Berkaoui M., 1993, Structure of bis(hydronium)bis(pyrazine-2,3-dicarboxylato)manganate, a polymeric Mn<sup>II</sup> complex, *Acta Crystallographica*, C49, 1465-1466.
- O'Connor, C. J. and Sinn, E., 1981, Crystal structures and magnetic properties of cobalt(II) pyrazinecarboxylate and pyrazinedicarboxylate complexes, *Inorganic Chemistry*, 20, 545-551.
- O'Connor, C. J., Klein, C. L., Majeste, R. J. and Trefonas, L. M., 1982, Magnetic properties and crystal structure of (2,3-Pyrazinedicarboxylato)copper(II) hydrochloride: a pyrazine-bridged ferromagnetic linear chain, *Inorganic Chemistry*, 21, 64-67.
- Okubo, T., Kondo, M., Kawata, S., Kitagawa, S., Miyazaki, A. and Enoki, T., 1996, Synthesis, structure and magnetic properties of a two-dimensional nickel(II) coordination polymer,  $\{[\text{Ni}(\text{pzdka})(\text{pyz})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$  ( $\text{H}_2\text{pzdka}$  = pyrazine-2,3-dicarboxylic acid; pyz = pyrazine), *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 286, 115-120.
- Okubo, T., Kondo, M. and Kitagawa, S., 1997, Synthesis, structure and magnetic properties of one-dimensional copper(II) coordination polymer,  $\{[\text{Cu}(\text{pyrazine-2,3-dicarboxylate})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ , *Synthetic Metals*, 85, 1661-1662.
- Sheldrick, G.M., 1990, SHELXL86. Program for crystal structure solution, *Acta Crystallographica*, 46A, 467.
- Sheldrick, G.M., 1996, SADABS, Program for empirical absorption correction of area detector data, University of Göttingen, Germany.
- Sheldrick, G.M., 1997 a, SHELXL-97. Program for the refinement of crystal structures, University of Göttingen, Germany.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam adiyor)**

- Sheldrick, G.M., 1997 b, SHELXL-97 and SHELXLS97, University of Göttingen, Germany.
- Sheldrick, G.M., 1997 c, SHELX-97, Programs for crystal structure analysis (release 97-2), University of Göttingen, Germany.
- Starosta, W. and Leciejewicz, J., 2005, Two-dimensional molecular pattern in the structure of a calcium(II) complex with pyrazine-2,3-dicarboxylate and water ligands, *Journal of Coordination Chemistry*, 58, 963-968.
- Tombul, M., Güven, K. and Büyükgüngör, O., 2008, Poly[triaquabis( $\mu_2$ -3-carboxypyrazine-2-carboxylato)dilithium(I)], *Acta Crystallographica*, E64, m491-m492.
- Wang, M. S., Cai, L. Z., Zhou, G. W., Guo, G. C., Mao, J. G. and Huang, J. S., 2003, Dipotassium disodium trans-bis(pyrazine-2,3-dicarboxylato)copper(II) dithiocyanatedihydrate, *Acta Crystallographica*, E59, m212-m214.
- Wang, X., Li, X. Y., Wang, Q. W. and Che, G. B., 2008, Catena-Poly[[aqua(dipyridophenazine)zinc(II)]- $\mu$ -pyrazine-2,3-dicarboxylato], *Acta Crystallographica*, E64, m1078-m1079.
- Wenkin, M., Devillers, M., Tinant, B. and Deleercq, J. P., 1997, Diammine(pyrazine-2,3-dicarboxylato)palladium(II): synthesis, crystal structure, spectroscopic and thermal properties, *Inorganica Chimica Acta*, 258, 113-118.
- Wu, W. P., Zeng, F. C., Wu, Y. and Peng, J., 2008, Catena-poly[[[triaquacopper(II)]- $\mu_2$ -pyrazine-2,3-dicarboxylato] monohydrate], *Acta Crystallographica*, E64, m61.
- Xiang, G. Q., Zhu, N. W., Hu, M. L., Xiao, H. P. and Chen, X. X., 2004, Polymeric bis(hydrogenpyrazine-2,3-dicarboxylato)copper(II) N,N'-dimethylformamide disolvate, *Acta Crystallographica*, E60, m647-m649.
- Xu, H., Ma, H., Xu, M., Zhao, W. and Guo, B., 2008, Catena-poly[[[diaquairon(II)]- $\mu$ -pyrazine-2,3-dicarboxylato] dihydrate], *Acta Crystallographica*, E64, m104.
- Yang, J. H., Zheng, S. L., Yu, X. L. and Chen, X. M., 2004, Syntheses, structures, and photoluminescent properties of three silver(I) cluster-based coordination polymers with heteroaryldicarboxylate, *Crystal Growth & Design*, 4, 831-836.

### KAYNAKLAR DİZİNİ (devam adiyor)

- Yesilel, O. Z., Mutlu, A. and Büyükgüngör, O., 2008 a, A new coordination mode of pyrazine-2,3-dicarboxylic acid and its first monodentate complexes: Syntheses, spectral, thermal and structural characterization of  $[\text{Cu}(\text{pzdca})(\text{H}_2\text{O})(\text{en})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$  and  $[\text{Cu}(\text{pzdca})(\text{H}_2\text{O})(\text{dmpen})_2]$ , *Polyhedron*, 27, 2471-2477.
- Yesilel, O. Z., Mutlu, A. and Büyükgüngör, O., 2008 b, Syntheses, spectral, thermal and structural characterization of copper(II) complexes of 2,3-pyrazinedicarboxylate with N, N'-dimethylethylenediamine and 1,10-phenanthroline, *Journal of Coordination Chemistry*, 61, 3267-3275.
- Yesilel, O. Z., Mutlu, A. and Büyükgüngör, O., 2009, Novel dinuclear and polynuclear copper(II)-pyrazine-2,3-dicarboxylate supramolecular complexes with 1,3-propanediamine, N,N,N',N'-tetramethylethylenediamine and 2,2'-bipyridine, *Polyhedron*, 28, 437-444.
- Yin, H. and Liu, S. X., 2007, Syntheses, crystal structures and photoluminescence of three coordination polymers with 2,3-pyrazinedicarboxylic acid and N-donor ligands, *Polyhedron*, 26, 3103-3111.
- Yin, H. and Liu, S. X., 2009, Copper and zinc complexes with 2,3-pyridinedicarboxylic acid or 2,3-pyrazinedicarboxylic acid: polymer structures and magnetic properties, *Journal of Molecular Structure*, in press.
- Yin, H. D., Li, F. H. and Wang, C. H., 2007, Syntheses, characterization and crystal structure of diorganotin and triorganotin heterocyclicdicarboxylates with monomeric, 2D network and 3D framework structures, *Inorganica Chimica Acta* 360, 2797-2808.
- Zheng, X. J., Jin, L. P. and Lu, S. Z., 2002, Hydrothermal syntheses, structures, and properties of first examples of lanthanide(III) 2,3-pyrazinedicarboxylates with three-dimensional framework, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 3356-3363.
- Zou, J., Wu, Y., Wei, X., Duan, C., Liu, Y. and Xu, Z., 1998, Crystal structure and magnetic properties of a new polymer  $[\text{Cu}(\text{PzdcH})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}]_n$ , *Transition Metal Chemistry*, 23, 481-484.
- Zou, J. Z., Xu, Z., Chen, W., Lo, K.M. and You, X. Z., 1999, Synthesis, structure and magnetic properties of new polymeric compounds containing manganese(II)-Pzdkca ( $\text{H}_2\text{pzdka}$  : 2,3-Pyrazinedicarboxylic acid), *Polyhedron*, 18, 1507-1512.