

Farklı Diamin Ligantları İçeren Karışık Ligantlı Bakır(II)-Tiyofen-2,5-dikarboksilat Komplekslerinin Sentezi, Spektroskopik, Termik ve Yapısal Özelliklerinin Araştırılması

İnci İlker

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

Kimya Anabilim Dalı

Ocak 2010

The Investigation of Synthesis, Spectral, Thermal and Structural Characterizations of  
Copper(II)-Thiophene-2,5-dicarboxylate Complexes with Novel Diamine Ligands

İnci İlker

**MASTER OF SCIENCE THESIS**

Department of Chemistry

January 2010

Farklı Diamin Ligantları İçeren Karışık Ligantlı Bakır(II)-Tiyofen-2,5-dikarboksilat  
Komplekslerinin Sentezi, Spektroskopik, Termik ve Yapısal Özelliklerinin Araştırılması

İnci İlker

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

Danışman: Doç. Dr. Okan Zafer YEŞİLEL

Ocak 2010

## ONAY

Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans öğrencisi İnci İlker'in YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı "Farklı Diamin Ligantları İçeren Karışık Ligantlı Bakır(II)-Tiyofen-2,5-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. Hakan DAL

**Üye** : Doç. Dr. Murat TAŞ

**Üye** : Yard. Doç. Dr. Necmettin CANER

**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 farklı diamin ligantları içeren toplam onbir adet karışık ligantlı Cu(II)-tiyofen-2,5-dikarboksilat kompleksi sentezlendi. Sentezlenen komplekslerin yapıları, elementel analiz, IR ve UV-Gör. spektroskopisi, termik analiz ve manyetik moment ölçümleri ile aydınlatıldı. Tek kristali elde edilen sekiz kompleksin yapısı ise X-ışınları tek kristal çalışmaları ile kesin olarak belirlendi. İkincil ligant olarak verici atomları azot olan çift dişli etilendiamin (en), *N*-metiletilendiamin (nmen), *N,N*-dimetiletilendiamin (nmen), *N,N'*-dimetiletilendiamin (dmen), *N,N,N',N'*-tetrametiletilendiamin (tmen), *N*-etiletilendiamin (neten), *N,N'*-dietiletilendiamin (deten), *N,N*-dietiletilendiamin (eten), 1,3-diaminopropan (pen), *N*-metil-1,3-propandiamin (nmpen) ve 2,2-dimetilpropan-1,3-diamin (dmpen) kullanıldı.

Yapılan çalışmalar sonucunda komplekslerin kapalı formüllerinin *trans*-[Cu(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(en)<sub>2</sub>](tdk) (**1**), [Cu(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(nmen)<sub>2</sub>](tdk) (**2**), [Cu(tdk)(nmen)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O] (**3**), [Cu(μ-tdk)(dmen)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O] (**4**), [Cu(μ-tdk)(H<sub>2</sub>O)(tmen)<sub>2</sub>] (**5**), *trans*-[Cu(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(neten)<sub>2</sub>](tdk)·2,5H<sub>2</sub>O (**6**), *trans*-[Cu(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(deten)<sub>2</sub>](tdk) (**7**), [Cu(μ-tdk)(eten)]<sub>n</sub> (**8**), [Cu(μ-tdk)(pen)]<sub>n</sub> (**9**), [Cu(μ-tdk)(nmpen)]<sub>n</sub> (**10**) ve [Cu(μ-tdk)(dmpen)]<sub>n</sub> (**11**) şeklinde olduğu belirlendi. Tiyofen-2,5-dikarboksilat ligantının **1**, **2**, **6** ve **7** komplekslerinde tamamlayıcı iyon olarak davrandığı, **3** kompleksinde karboksilat oksijeninden tek dişli olarak Cu(II) iyonuna koordine olduğu, diğer komplekslerde ise iki Cu(II) iyonu arasında iki (**9-11**), üç (**4, 5**) ve dört (**8**) dişli köprü ligantı olarak davrandığı gözlemlendi. Komplekslerin oktahedral veya kare piramit geometrilerinin çift dişli diamin ligantları ve/veya tek dişli akua ligantlarıyla tamamlandığı, **1-3**, **6** ve **7**, komplekslerinin mononükleer diğer komplekslerin ise polinükleer olduğu belirlendi. Tüm komplekslerin mavi renkli, tek elektronlu ve paramanyetik olduğu ve UV spektrumlarından yaklaşık 670 nm'de d-d geçişlerinden kaynaklanan geniş bandlar gözlemlendi.

Termik analiz çalışmalarından, yapısında su molekülü içeren komplekslerin üç, diğer komplekslerin ise iki basamakta bozunduğu belirlendi. Su içeren komplekslerde ilk basamakta su moleküllerinin yapıdan uzaklaştığı, ikinci basamakta ise ligantların kısmen veya tamamen bozunduğu gözlemlendi. Son ekzotermik basamakta ise kalan organik kısmın tamamen yandığı ve bozunma ürününün CuO olduğu belirlendi.

**Anahtar Kelimeler:** Tiyofen-2,5-dikarboksilik asit, tiyofen-2,5-dikarboksilat kompleksleri, diamin kompleksleri, Cu(II) kompleksleri.

## SUMMARY

In this study, eleven mixed ligand complexes of Cu(II)-thiophene-2,5-dicarboxylate with different diamine ligands have been synthesized. The structural and spectroscopic properties of synthesized complexes were characterized by using elemental analyses, IR and UV-Vis. Spectroscopic and thermal analysis techniques and magnetic susceptibilities. Eight of the complexes are defined by single crystal X-ray diffraction techniques. As a secondary ligand, bidentate ethylenediamine (en), *N*-methylethylenediamine (nmen), *N,N*-dimethylethylenediamine (nnen), *N,N'*-dimethylethylenediamine (dmen), *N,N,N',N'*-tetramethylethylenediamine (tmen), *N*-ethylethylenediamine (neten), *N,N'*-diethylethylenediamine (deten), *N,N*-diethylethylenediamine (eten), 1,3-diaminopropane (pen), *N*-methyl-1,3-propanediamine (nmpen) and 2,2-dimethylpropane-1,3-diamine (dmpen) ligands which have N donor atoms has been chosen in the syntheses of the complexes.

The formula of the complexes were found as, *trans*-[Cu(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(en)<sub>2</sub>](tdk) (**1**), [Cu(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(nmen)<sub>2</sub>](tdk) (**2**), [Cu(μ-tdk)(nnen)<sub>2</sub>]·H<sub>2</sub>O (**3**), [Cu(μ-tdk)(dmen)<sub>2</sub>]·H<sub>2</sub>O (**4**), [Cu(μ-tdk)(H<sub>2</sub>O)(tmen)<sub>2</sub>] (**5**), *trans*-[Cu(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(neten)<sub>2</sub>](tdk)·2,5H<sub>2</sub>O (**6**), *trans*-[Cu(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(deten)<sub>2</sub>](tdk) (**7**), [Cu(μ-tdk)(eten)<sub>n</sub>] (**8**), [Cu(μ-tdk)(pen)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (**9**), [Cu(μ-tdk)(nmpen)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (**10**) and [Cu(μ-tdk)(dmpen)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (**11**). Thiophene-2,5-dicarboxylate ligand acts as a counterion in **1**, **2**, **6** and **7**, bonded to Cu(II) ion via one of the carboxylate oxygen in **3** as a monodentate ligand, bridging bidentate (**9-11**), bridging tridentate (**4**, **5**) and tetradentate (**8**) in the other complexes. All complexes are blue coloured, have one unpaired electron and paramagnetic and show broad band at ca. 670 nm due to d-d transitions.

From the thermal analysis studies, it was observed that the complexes which have water molecules decomposed at three stages while the other complexes were decomposing at two stages. The first stage was related to loss of water molecules and the second stage was related to the partly or completely decomposing of ligands. The last stage was the burning of remaining organic part. The final decomposition product was defined as CuO.

**Keywords:** Thiophene-2,5-dicarboxylic acid, thiophene-2,5-dicarboxylate complexes, diamine complexes, Cu(II) complexes.

## TEŞEKKÜR

Bilimsel çalışma yöntemleri ve disiplini ile örnek olan, çalışma azim ve kararlılığı kazandıran değerli hocam Sayın Doç. Dr. Okan Zafer YEŞİLEL'e sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum.

Tezimin hazırlanmasında öneri ve yardımlarıyla destek olan Araş. Gör. Hakan ERER'e teşekkür ederim.

Komplekslerin X-ışınları tek kristal yöntemi ile yapılarının aydınlatılmasında yardımlarını esirgemeyen Sayın Prof. Dr. Orhan BÜYÜKGÜNGÖR'e, Doç. Dr. Hakan DAL'a ve Doç. Dr. Mustafa Serkan SOYLU'ya teşekkürlerimi sunuyorum.

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

Çalışma arkadaşlarım Fatih SEMERCİ ve Güneş GÜNAY'a, desteğiyle her zaman yanımda olan Gazihan GÖRÜR'e çok teşekkür ederim.

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

## İÇİNDEKİLER

|   | <u>Sayfa</u> |
|---|--------------|
| <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>xiii</b>  |
| <b>SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ</b> .....                       | <b>xiv</b>   |
| <b>SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)</b> .....               | <b>xiv</b>   |
| <br>  |              |
| <b>1. GİRİŞ</b> .....   | <b>1</b>     |
| <br>  |              |
| <b>2. LİTERATÜR ÖZETİ</b> .....                                   | <b>6</b>     |
| 2.1. Htdk İçeren Kompleksler .....                                | 8            |
| 2.2. Tek Dişli Tdk Ligantı İçeren Kompleksler .....               | 8            |
| 2.3. İki Dişli Tdk Ligantı İçeren Kompleksler .....               | 10           |
| 2.4. Üç Dişli Tdk Ligantı İçeren Kompleksler.....                 | 13           |
| 2.5. Dört Dişli Tdk Ligantı İçeren Kompleksler .....              | 15           |
| 2.6. Beş Dişli Tdk Ligantı İçeren Kompleksler .....               | 23           |
| 2.7. Tdk'nın Tamamlayıcı İyon Olarak Davrandığı Kompleksler ..... | 25           |
| <br>  |              |
| <b>3. MATERYAL VE METOT</b> .....                                 | <b>29</b>    |
| 3.1. Materyal .....   | 29           |
| 3.2. Metot .....  | 29           |
| 3.3. Kullanılan Nötral Ligantlar .....                            | 31           |
| 3.4. Komplekslerin Sentezi .....                                  | 33           |

**İÇİNDEKİLER (devam)**

|   |           |
|---|-----------|
| <b>4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....</b>   | <b>34</b> |
| 4.1. Elementel Analiz.....  | 34        |
| 4.2. IR Çalışmaları .....   | 35        |
| 4.3. Manyetik Moment ve UV-Gör. Çalışmaları .....                             | 46        |
| 4.4. X-Işınları Tek Kristal Çalışmaları.....                                  | 54        |
| 4.4.1. Tek dişli tdk ligantı içeren kompleks (3) .....                        | 56        |
| 4.4.2. İki dişli tdk ligantı içeren kompleksler (9 ve 11) .....               | 59        |
| 4.4.3. Üç dişli tdk ligantı içeren kompleks (4).....                          | 64        |
| 4.4.4. Dört dişli tdk ligantı içeren kompleks (8) .....                       | 65        |
| 4.4.5. Tdk'ın tamamlayıcı iyon olarak davrandığı kompleksler (1, 6 ve 7)..... | 68        |
| 4.5. Termik Analiz Çalışmaları.....   | 74        |
| <br>  |           |
| <b>5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA .....</b>  | <b>85</b> |
| <br>  |           |
| <b>ÖNERİLER .....</b>   | <b>88</b> |
| <br>  |           |
| <b>KAYNAKLAR DİZİNİ .....</b>   | <b>89</b> |

## ŞEKİLLER DİZİNİ

| <u>Sekil</u>   | <u>Sayfa</u> |
|--|--------------|
| 1.1. Farklı 1D polimerik yapılar.....  | 2            |
| 1.2. Tiyofen-2,5-dikarboksilik asitin (H <sub>2</sub> tdk) yapısı.....   | 4            |
| 2.1. Tiyofen-2,5-dikarboksilat liganının bağlanma modları .....  | 7            |
| 2.2. {[Mn <sub>3</sub> (Htdk) <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> ·(2,6-lutidin)·3(H <sub>2</sub> O)} <sub>n</sub> kompleksinin yapısı.....            | 8            |
| 2.3. [Cu(tdk)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (phen)]·3H <sub>2</sub> O kompleksinin yapısı.....  | 9            |
| 2.4. [Mn(tdk)(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> (bpy)]·3H <sub>2</sub> O·0,5(bpy) kompleksinin yapısı.....  | 10           |
| 2.5. [M(tdk)(phen)(H <sub>2</sub> O)] <sub>n</sub> komplekslerinin yapısı (M = Zn(II), Co(II), (a) ve Cu(II),<br>(b)).....   | 11           |
| 2.6. {[Cu(tdk)(bpy)(H <sub>2</sub> O)](bpy)} <sub>n</sub> kompleksinin yapısı.....   | 12           |
| 2.7. {[Zn(tdk)(H <sub>2</sub> O)(bpy)]·1,5H <sub>2</sub> O} <sub>n</sub> kompleksinin yapısı.....  | 13           |
| 2.8. Mn(II), Sn(II) ve Cu(II) komplekslerinde tdk'nın bağlanma modu.....   | 14           |
| 2.9. [Zn(tdk)(py)] <sub>n</sub> kompleksinin yapısı.....   | 16           |
| 2.10. {[Cu <sub>2</sub> (tdk) <sub>2</sub> (MeOH) <sub>2</sub> ] <sub>4</sub> ·4naftalin·8MeOH} <sub>n</sub> kompleksinin yapısı.....  | 17           |
| 2.11. [Cd(tdk)(H <sub>2</sub> O)(bpy)] <sub>n</sub> (a) ve {[Cu <sub>2</sub> (μ-tdk) <sub>2</sub> (ampy) <sub>2</sub> ]·2DMF} <sub>n</sub> (b)<br>komplekslerinin yapısı ..... | 18           |
| 2.12. [M(tdk)(bpy)] <sub>n</sub> kompleksinin yapısının şematik gösterimi (M = Fe(II), Co(II))<br>.....  | 19           |
| 2.13. [M(tdk)(bpy)] <sub>n</sub> kompleksinin yapısı (M = Fe(II), Co(II)).....   | 20           |
| 2.14. [Ho(tdk) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ] <sub>n</sub> kompleksinin yapısı .....   | 21           |
| 2.15. [Co <sub>2</sub> (tdk) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)] <sub>n</sub> kompleksinin yapısı.....  | 22           |
| 2.16. [(Eu <sub>2</sub> (tdk) <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> OH) <sub>2</sub> ·(CH <sub>3</sub> OH)] kompleksinin yapısı.....   | 24           |
| 2.17. {[Cu(bpp) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> (tdk) <sub>n</sub> ·7,5H <sub>2</sub> O} <sub>n</sub> kompleksinin yapısı .....  | 25           |
| 2.18. <i>trans</i> -[Cu(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (en) <sub>2</sub> ](tdk) kompleksinin yapısı.....   | 26           |
| 2.19. <i>trans</i> -[Cu(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (4-meim) <sub>4</sub> ](tdk)·4H <sub>2</sub> O kompleksinin yapısı .....  | 26           |
| 4.1. Tiyofen-2,5-dikarboksilik asitin (H <sub>2</sub> tdk) IR spektrumu.....   | 36           |
| 4.2. [Cu(tdk)(nnen) <sub>2</sub> ]·H <sub>2</sub> O (3) kompleksinin IR spektrumu .....  | 38           |

## ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

| <u>Sekil</u>  | <u>Sayfa</u> |
|---|--------------|
| 4.3. [Cu(μ-tdk)(pen) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> (9) kompleksinin IR spektrumu.....   | 39           |
| 4.4. [Cu(μ-tdk)(nmpen) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> (10) kompleksinin IR spektrumu .....   | 40           |
| 4.5. [Cu(μ-tdk)(dmpen) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> (11) kompleksinin IR spektrumu .....   | 40           |
| 4.6. [Cu(μ-tdk)(H <sub>2</sub> O)(dmen)] <sub>n</sub> (4) kompleksinin IR spektrumu .....   | 41           |
| 4.7. [Cu(μ-tdk)(H <sub>2</sub> O)(tmen) <sub>2</sub> ] (5) kompleksinin IR spektrumu .....  | 41           |
| 4.8. [Cu(μ-tdk)(eten)] <sub>n</sub> (8) kompleksinin IR spektrumu .....   | 42           |
| 4.9. <i>trans</i> -[Cu(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (en) <sub>2</sub> ](tdk) (1) kompleksinin IR spektrumu .....                        | 42           |
| 4.10. [Cu(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (nmen) <sub>2</sub> ](tdk) (2) kompleksinin IR spektrumu .....                                   | 43           |
| 4.11. <i>trans</i> -[Cu(neten) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ](tdk)·2,5H <sub>2</sub> O (6) kompleksinin IR spektrumu..... | 43           |
| 4.12. <i>trans</i> -[Cu(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (deten) <sub>2</sub> ](tdk) (7) kompleksinin IR spektrumu .....                    | 44           |
| 4.13. <i>trans</i> -[Cu(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (en) <sub>2</sub> ](tdk) (1) kompleksinin UV-Gör. Spektrumu .....                  | 47           |
| 4.14. [Cu(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (nmen) <sub>2</sub> ](tdk) (2) kompleksinin UV-Gör. Spektrumu .....                              | 48           |
| 4.15. [Cu(tdk)(nmen) <sub>2</sub> ].H <sub>2</sub> O (3) kompleksinin UV-Gör. Spektrumu .....   | 48           |
| 4.16. [Cu(μ-tdk)(H <sub>2</sub> O)(dmen)] <sub>n</sub> (4) kompleksinin UV-Gör. Spektrumu .....   | 49           |
| 4.17. [Cu(μ-tdk)(H <sub>2</sub> O)(tmen) <sub>2</sub> ] (5) kompleksinin UV-Gör. Spektrumu .....  | 49           |
| 4.18. <i>trans</i> -[Cu(neten) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ](tdk)·2,5H <sub>2</sub> O (6) kompleksinin UV-Gör. Spektrumu | 50           |
| 4.19. <i>trans</i> -[Cu(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (deten) <sub>2</sub> ](tdk) (7) kompleksinin UV-Gör. Spektrumu .....               | 50           |
| 4.20. [Cu(μ-tdk)(eten)] <sub>n</sub> (8) kompleksinin UV-Gör. Spektrumu .....   | 51           |
| 4.21. [Cu(μ-tdk)(pen) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> (9) kompleksinin UV-Gör. Spektrumu .....  | 51           |
| 4.22. [Cu(μ-tdk)(nmpen) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> (10) kompleksinin UV-Gör. Spektrumu.....  | 52           |
| 4.23. [Cu(μ-tdk)(dmpen) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> (11) kompleksinin UV-Gör. Spektrumu .....   | 52           |
| 4.24. [Cu(tdk)(nmen) <sub>2</sub> ].H <sub>2</sub> O kompleksinin moleküler yapısı .....  | 56           |
| 4.25. [Cu(tdk)(nmen) <sub>2</sub> ].H <sub>2</sub> O (3) kompleksindeki hidrojen bağı, Cu1···O4 etkileşimleri<br>ve su kümeleri (R4)..... | 59           |
| 4.26. [Cu(μ-tdk)(pen) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> (9) kompleksinin yapısı.....  | 60           |
| 4.27. [Cu(μ-tdk)(dmpen) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> (11) kompleksinin yapısı.....   | 60           |

## ŞEKİLLER DİZİNİ

| <u>Sekil</u>  | <u>Sayfa</u> |
|---|--------------|
| 4.28. [Cu(μ-tdk)(pen) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> (9) kompleksinde hidrojen bağları (a) a-doğrultu..... 62<br>su ve (b) b-doğrultusu ..... 62     | 62           |
| 4.29. [Cu(μ-tdk)(H <sub>2</sub> O)(dmen)] <sub>n</sub> (4) kompleksinin yapısı..... 64  | 64           |
| 4.30. [Cu(μ-tdk)(eten)] <sub>n</sub> (8) kompleksinin yapısı..... 67  | 67           |
| 4.31. <i>trans</i> -[Cu(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (en) <sub>2</sub> ](tdk) (1) kompleksinin yapısı ..... 69                                  | 69           |
| 4.32. <i>trans</i> -[Cu(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (neten) <sub>2</sub> ](tdk)·2,5H <sub>2</sub> O (6) kompleksinin yapısı ..... 69           | 69           |
| 4.33. <i>trans</i> -[Cu(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (deten) <sub>2</sub> ](tdk) (7) kompleksinin yapısı ..... 70                               | 70           |
| 4.34. <i>trans</i> -[Cu(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (deten) <sub>2</sub> ](tdk) (7) kompleksinin birim hücre yapısı..... 70                    | 70           |
| 4.34. <i>trans</i> -[Cu(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (en) <sub>2</sub> ](tdk) (1) kompleksinin birim hücre yapısı..... 71                       | 71           |
| 4.35. <i>trans</i> -[Cu(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (neten) <sub>2</sub> ](tdk)·2,5H <sub>2</sub> O (6) kompleksinde birim hücre yapısı ... 72 | 72           |
| 4.37. Tiyofen-2,5-dikarboksilik asitin termik analiz eğrileri ..... 75  | 75           |
| 4.38. [Cu(μ-tdk)(eten)] <sub>n</sub> (8) kompleksinin termik analiz eğrileri ..... 76   | 76           |
| 4.39. [Cu(μ-tdk)(pen) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> (9) kompleksinin termik analiz ve kütle eğrileri ..... 76                                       | 76           |
| 4.40. [Cu(μ-tdk)(nmpen) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> (10) kompleksinin termik analiz eğrileri..... 77  | 77           |
| 4.41. [Cu(μ-tdk)(dmpen) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> (11) kompleksinin termik analiz eğrileri..... 77  | 77           |
| 4.42. <i>trans</i> -[Cu(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (en) <sub>2</sub> ](tdk) (1) kompleksinin termik analiz eğrileri ..... 78                  | 78           |
| 4.43. [Cu(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (nmen) <sub>2</sub> ](tdk) (2) kompleksinin termik analiz eğrileri..... 79                               | 79           |
| 4.44. [Cu(μ-tdk)(H <sub>2</sub> O)(dmen)] <sub>n</sub> (4) kompleksinin termik analiz eğrileri ..... 79   | 79           |
| 4.45. [Cu(μ-tdk)(H <sub>2</sub> O)(tmen) <sub>2</sub> ] (5) kompleksinin termik analiz eğrileri ..... 80  | 80           |
| 4.46. <i>trans</i> -[Cu(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (deten) <sub>2</sub> ](tdk) (7) kompleksinin termik analiz eğrileri ..... 80               | 80           |
| 4.47. [Cu(tdk)(nnen) <sub>2</sub> ]·H <sub>2</sub> O (3) kompleksinin termik analiz eğrileri..... 81  | 81           |
| 4.48. <i>trans</i> -[Cu(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (neten) <sub>2</sub> ](tdk)·2,5H <sub>2</sub> O (6) kompleksinin termik analiz eğrileri82  | 82           |

## ÇİZELGELER DİZİNİ

| Çizelge   | Sayfa |
|---|-------|
| 2.1. Rapor edilen komplekslerin bazı özellikleri ve sentez yöntemi.....             | 27    |
| 2.1. Rapor edilen komplekslerin bazı özellikleri ve sentez yöntemi (devam) .....    | 28    |
| 3.1. Nötral ligantların özellikleri.....  | 31    |
| 3.1. Nötral ligantların özellikleri (devam).....                                    | 32    |
| 4.1. Komplekslerin molekül ağırlıkları ve elementel analiz sonuçları.....           | 34    |
| 4.2. Komplekslerin karakteristik IR titreşim değerleri.....                         | 45    |
| 4.3. Komplekslerin manyetik moment verileri .....                                   | 46    |
| 4.4. Komplekslerin UV-Gör. verileri .....   | 53    |
| 4.5. Komplekslerin (1, 3, 4 ve 6) kristal verileri.....                             | 54    |
| 4.6. Komplekslerin (7-9 ve 11) kristal verileri.....                                | 55    |
| 4.7. 3 kompleksinin bağ uzunlukları, bağ açıları ve hidrojen bağ geometrileri.....  | 58    |
| 4.8. 9 kompleksinin bağ uzunlukları, bağ açıları ve hidrojen bağ geometrileri.....  | 61    |
| 4.9. 11 kompleksinin bağ uzunlukları, bağ açıları ve hidrojen bağ geometrileri..... | 63    |
| 4.10. 4 kompleksinin bağ uzunlukları, bağ açıları ve hidrojen bağ geometrileri..... | 65    |
| 4.11. 7 kompleksinin bağ uzunlukları, bağ açıları ve hidrojen bağ geometrileri..... | 67    |
| 4.12. 1 kompleksinin bağ uzunlukları, bağ açıları ve hidrojen bağ geometrileri..... | 73    |
| 4.13. 6 kompleksinin bağ uzunlukları, bağ açıları ve hidrojen bağ geometrileri..... | 73    |
| 4.14. 7 kompleksinin bağ uzunlukları, bağ açıları ve hidrojen bağ geometrileri..... | 74    |
| 4.15. (1-6) nolu komplekslerin termik analiz verileri .....                         | 83    |
| 4.16. (7-11) nolu komplekslerin termik analiz verileri .....                        | 84    |

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

### Simgeler

### Açıklama

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

### Kısaltmalar

### Açıklama

|                    |                                       |
|--------------------|---------------------------------------|
| ampy               | 2-aminometilpiridin                   |
| BM                 | Bohr manyetonu                        |
| bpp                | 1,3-di-4-piridilpropan                |
| bpy                | 2,2'-bipiridin                        |
| bpyN               | 4,4'-bipiridin                        |
| deten              | <i>N,N'</i> -dietiletilediamin        |
| di-2-py            | Di-2-piridilamin                      |
| dmen               | <i>N,N'</i> -dimetiletilediamin       |
| dmpen              | 2,2-dimetilpropan-1,3-diamin          |
| DTA                | Diferansiyel termik analiz            |
| DTG                | Diferansiyel termogravimetri          |
| en                 | Etilendiamin                          |
| eten               | <i>N,N'</i> -dietiletilediamin        |
| H <sub>2</sub> tdk | Tiyofen-2,5-dikarboksilik asit        |
| Htdk               | Monoanyonik tiyofen-2,5-dikarboksilat |
| im                 | İmidazol                              |
| MA                 | Molekül ağırlığı                      |
| neten              | <i>N</i> -etiletilediamin             |
| nmen               | <i>N</i> -metiletilediamin            |

**SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)**

| <b><u>Kısaltmalar</u></b> | <b><u>Açıklama</u></b>                  |
|---------------------------|---|
| nmpen                     | <i>N</i> -metil-1,3-propandiamin        |
| nmen                      | <i>N,N</i> -dimetiletilediamin          |
| pen                       | 1,3-diaminopropan                       |
| phen                      | 1,10-fenantrolin                        |
| py                        | piridin                                 |
| TA                        | Termik analiz                           |
| tdk                       | Dianyonik tiyofen-2,5-dikarboksilat     |
| Teo.                      | Teorik                                  |
| TG                        | Termogravimetri                         |
| tmen                      | <i>N,N,N',N'</i> -tetrametiletilediamin |
| 1D                        | Tek boyutlu                             |
| 2D                        | İki boyutlu                             |
| 3D                        | Üç boyutlu                              |
| 4-meim                    | 4-metilimidazol                         |

## BÖLÜM 1

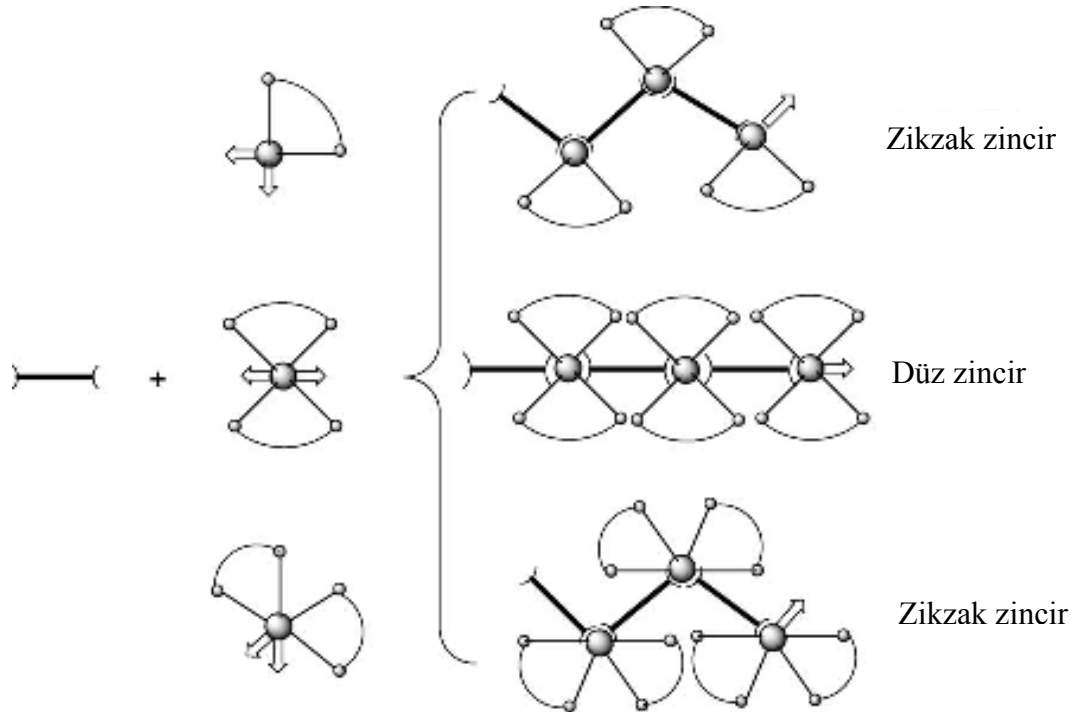
### GİRİŞ

Ligant adı verilen nötral molekül, anyon ya da katyonların metal atomuna (ya da iyonuna) koordine kovalent bağlarla bağlanması sonucu elde edilen bileşiğe koordinasyon bileşiği denir. Bu alandaki çalışmalar değerlik bağ teorisinin (DBT) tercih edilmesinden dolayı 1950 yılına kadar çok fazla gelişmemiş, kristal alan teorisinin (KAT) kimyacılar tarafından kullanılmaya başlanmasıyla giderek artmıştır. Sentezlenen kompleksler tekstil boya, pigmentler, ilaç sanayi, cevher zenginleştirme, su sertliğinin giderilmesi, antioksidan, dezenfektan, stabilizatör maddelerin sentezi ve B12 vitamini gibi biyolojik sistemler için model olarak endüstriyel ve akademik alanlarda birçok uygulama alanı bulmaktadır. Özellikle koordinasyon polimerlerinin geniş bir uygulama alanı bulması nedeniyle (optik madde, moleküler miknatıs ve katalizör madde olarak kullanımı, gaz depolaması ve dedektör teknolojisi, moleküler adsorbsiyon ve moleküler hassasiyet gibi) (Lehn, et al., 2003). son yıllarda sentezi ve karakterizasyonu ile ilgili araştırmalar giderek artmaktadır (Chen, et al., 1999 b). Koordinasyon polimerleri, kullanılan metal atomuna ve liganta bağlı olarak ayrıca, moleküller arası H-bağı, C-H $\cdots$  $\pi$  ve  $\pi\cdots\pi$  etkileşimleri sayesinde farklı boyutlarda bir, iki, üç boyutlu düzenleme gösteren ilginç supramoleküler yapılar oluşturmaktadır.

Koordinasyon polimerlerinin sentezinde, iki metal atomu arasında köprü olarak koordine olabilen çok dişli ligant özelliğine sahip genellikle karboksilat grubu içeren ligantlar daha fazla kullanılmaktadır. Bu karboksilik asitler zincir şeklinde olabildiği gibi bir aromatik halka da içermektedirler. Özellikle aromatik halka içeren karboksilik asitler aromatik halka etkileşimleri ( $\pi\cdots\pi$  ve C-H $\cdots$  $\pi$ ) nedeniyle çok yönlü supramoleküler özellik gösteren koordinasyon polimerleri verebilmektedir. Halkalı karboksilik asitler, yapısında bulundurduğu karboksilik asit gruplarındaki oksijen atomları ve tiyofen, pirimidin, imidazol, pirazol ve pirazin halkalarında bulunan verici

azot veya kükürt atomları ile metal atomlarına koordine olabilmekte ve farklı koordinasyon modları içeren polimerik kompleksler oluşturabilmektedir.

Basit inorganik bileşikler ile koordinasyon polimerleri karşılaştırıldığında, koordinasyon polimerleri işlenebilirlik, esneklik, yapısal çeşitlilik ve geometrik açıdan kontrolü mümkün olduğundan umut vaat eden bir çalışma alanı yaratmaktadır. 1D zikzak zincir (Şekil 1.1.), 2D ağ ve 3D açık metal-organik yapılar gibi ilginç yapılara sahip birçok koordinasyon polimeri sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir.



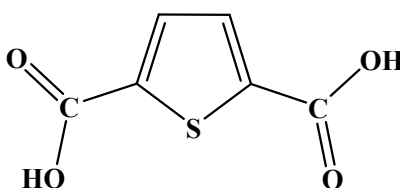
Şekil 1.1. Farklı 1D polimerik yapılar

Sentezlenen bu komplekslerin yapıları çeşitli teknikler (IR, UV-Gör., X-ışınları, manyetik moment, termik analiz ve elementel analiz gibi) kullanılarak aydınlatılmaktadır. Infrared absorpsiyon spektroskopisi (titreşim spektroskopisi) moleküllerin IR ışığını ( $12800-10 \text{ cm}^{-1}$  dalga sayılı) absorpsiyonuyla titreşim ve dönme enerji seviyelerine uyarılmalarının ölçümüne dayanır. Bir molekülün infrared ışını absorplayabilmesi için titreşim veya dönme hareketi sonucunda, molekülün dipol

momentinde net bir değişme meydana gelmelidir. Bu yöntemde amaç herhangi bir bileşimin hakkında bilgi sahibi olmak veya yapısındaki değişiklikleri incelemektir. Bileşimin IR spektrumu ile yapıdaki bağların durumu ve bağlanma yerleri, aromatik veya alifatik olduğuna dair bilgiler edinilebilir. Ancak bu yöntem tek başına yeterli olmamaktadır. Diğer spektroskopik yöntemler de destekleyici olarak kullanılmalıdır. UV-Görünür bölge spektroskopisi, UV ve görünür bölge ışınlarının soğurulma ölçümlerinin kullanıldığı spektroskopik bir analiz yöntemidir ve 190-1100 nm dalga boyları arasındaki ışığın  $l$  ışın yoluna sahip bir hücredeki çözeltinin absorpsiyonunun ( $A$ ) ölçümüne dayanır. Bu absorpsiyon daha çok moleküllerdeki bağ ve ortaklanmamış elektronlarının uyarılmasından kaynaklanır, bunun sonucu olarak moleküler absorpsiyon spektroskopisi çok sayıda organik ve inorganik bileşimin analizinde, bir moleküldeki fonksiyonel grupların tanımlanmasında ve aynı zamanda fonksiyonel grupları taşıyan bileşiklerin nicel tayininde kullanılır. Ayrıca kompleks bileşikte meydana gelen elektronik geçişleri ve geçişlere karşılık gelen  $\lambda_{maks}$  değerleri hakkında bilgi edinilir. Bileşiklerin kesin yapıları X-ışınları tek kristal kırınım tekniği ile belirlenebilir. Kompleksteki merkez atomuna koordine olan ligantların sayısı ve konumları, hangi atomlar üzerinden koordine oldukları, kompleksteki atomlara ait bağ açıları, bağ uzunlukları, kompleksin geometrisi, birim hücrenin türü, birim hücredeki molekül sayısı ve birim hücrenin hacmi gibi kristal parametreler belirlenir. Ayrıca X-ışınları kırınım tekniği, moleküler paketlenme ve molekül içi etkileşimler hakkında da detaylı bilgiler vermektedir. Manyetik moment ölçümleri ile kompleks bileşikteki eşleşmemiş elektron sayısı, manyetik özellikleri belirlenmektedir. Termik analiz tekniği (TG, DTG ve DTA) ile kompleksin yapısından ayrılan gruplar, bozunma basamaklarına ait kinetik veriler, termal kararlılıklar, bozunma sıcaklığı ve erime noktası gibi veriler belirlenmektedir. Elementel analiz ile de bileşimin yapısında bulunan C, H, N ve S elementlerinin miktarları ve komplekslerin yapısı hakkında önerilerde bulunulabilmektedir.

Bu çalışmada halkalı karboksilik asitlerin bir üyesi olan tiyofen-2,5-dikarboksilik asit ( $H_2tdk$ ) birincil ligant olarak seçildi.  $H_2tdk$  yapısındaki kükürt atomu ile diğer karboksilik asitlerden ayrılmaktadır (Şekil 1.2.). Tiyofenler kükürt içeren kararlı aromatik yapıların en basit örnekleridir. Tiyofen  $(4n+2\pi)$  kuralına uyar ve

aromatiktir. Beş üyeli halkada kükürt atomunun iki elektronunun aromatik halkaya delokalize olması nedeniyle tiyofen elektronca zengin çok atomlu halka olarak düşünülebilir. Kükürt atomunun C, N ve O atomlarından daha büyük olmasından dolayı, eşleşmemiş elektronları, halkaya daha kolay delokalize olmakta ve H<sub>2</sub>tdk çok iyi yük transfer özelliği sergilemektedir. Bu özelliğinden dolayı, endüstride floresans teknolojisinde kullanılmaktadır. Tiyofen-2,5-dikarboksilik asit ligantı 369 ve 477 nm’lerde iki emisyon bandı (ömrü 1,12 ve 1,19 ns) vermektedir. S atomu elektronlarının halkaya kolaylıkla delokalize olması, tiyofen halkasının düzlemsel olmasına neden olmaktadır (Y. Gong, et al., 2007). Ayrıca, tiyofen türevlerinin biyolojik olarak aktif oluşları yönünde literatürde birçok çalışma bulunmasına rağmen metal kompleksleri ve bunların biyolojik aktivitelerine yönelik çalışmalar oldukça azdır. Tiyofen-2,5-dikarboksilik asitin potansiyel bir antikanser ajanı olduğu da belirlenmiştir (Chen, et. al.,1998).



**Şekil 1.2.** Tiyofen-2,5-dikarboksilik asitin (H<sub>2</sub>tdk) yapısı

Biyolojik öneminin yanı sıra koordinasyon kimyası açısından da ilginç bir ligant olan H<sub>2</sub>tdk, komplekslerinde monoanyon ve dianyon formunda bulunabilmektedir. Metal atomlarına iki karboksilat grubundaki dört oksijen atomu ile tek dişli, çift dişli köprü ve şelat köprü gibi farklı şekillerde koordine olabilmektedir.

Tiyofen-2,5-dikarboksilik asit farklı koordinasyon özelliklerine sahip olması nedeniyle değişik mimarilerde koordinasyon polimerlerinin sentezinde tercih edilmektedir. Ayrıca, koordinasyon polimerlerinin sentezinde azot veya oksijen içeren ikincil ligantlarında kullanılmasıyla farklı kullanım alanlarına sahip kompleksler elde edilebilmektedir.

Tez kapsamında ikincil ligant olarak verici atomu azot olan etilendiamin ve türevlerini içeren çift dişli ligantlar kullanıldı. Etilendiamin türevleri metal atomlarına genellikle iki azot atomuyla çift dişli olarak koordine olmaktadır.

Bu çalışmada hem biyolojik hem de koordinasyon kimyası açısından ilginç bir ligant olan tiyofen-2,5-dikarboksilik asit ve verici atomu azot olan çift dişli etilendiamin türevi ligantlar kullanılarak Cu(II) iyonu ile karışık ligantlı komplekslerin sentezi, elementel analiz, IR ve UV-Gör. spektroskopisi ve manyetik moment ölçümleri ile yapılarının karakterizasyonu amaçlandı. İkinicil ligantlardaki azot atomlarına bağlı olan etil ve metil gruplarının, konumlarının ve sayısının, zincir uzunluğunun, tdk'nın koordinasyon özelliklerine ve komplekslerin kararlılığına olan etkisi incelendi.

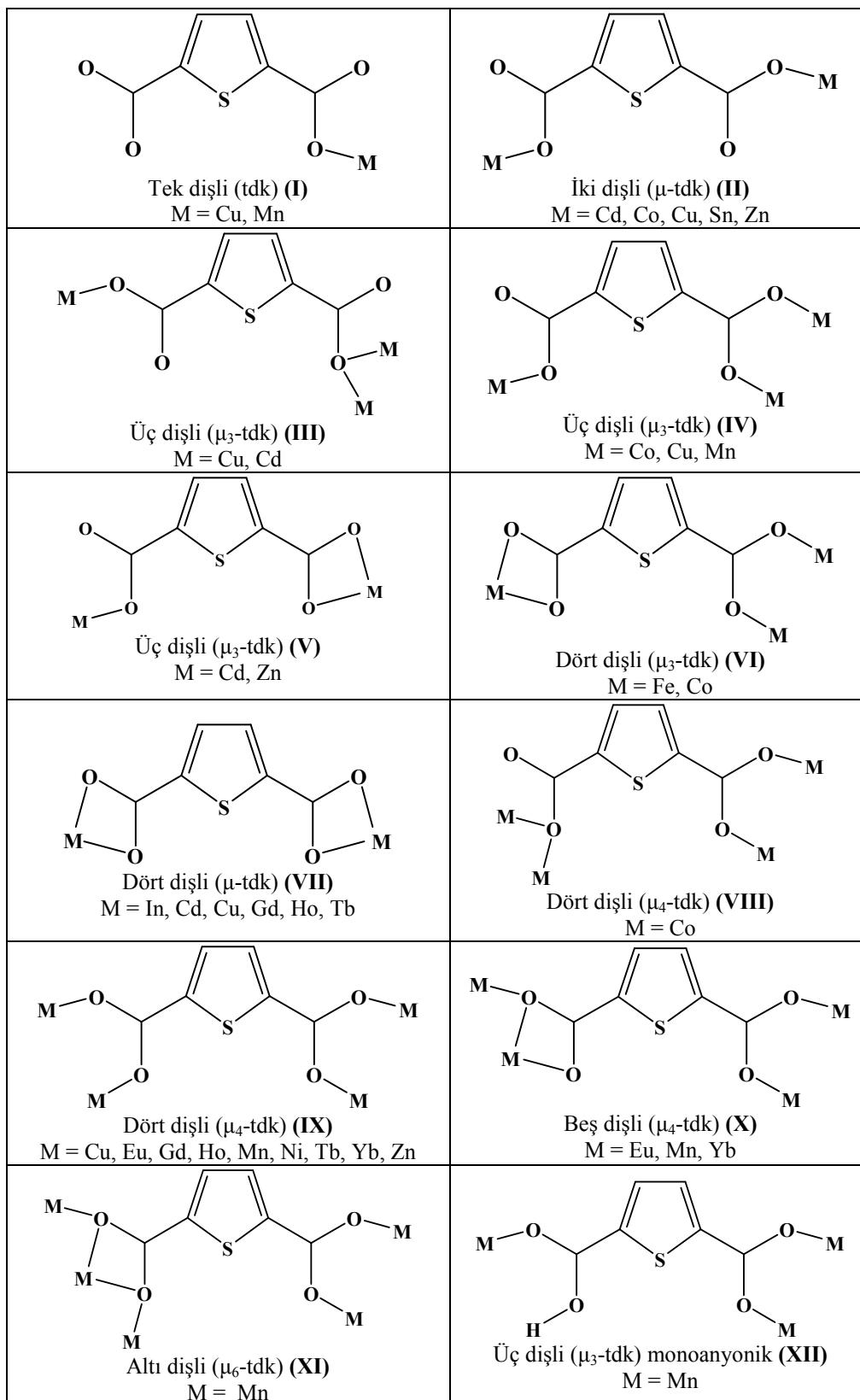
## BÖLÜM 2

### LİTERATÜR ÖZETİ

Tiyofen-2,5-dikarboksilik asit ( $H_2tdk$ ) aromatik halkada bulunan kükürt (S) atomu ile diğer karboksilik asitlerden ayrılmaktadır. Tiyofen-2,5-dikarboksilat (tdk) yapısında bulundurduğu iki karboksil grubundaki oksijen atomları ile metal atomlarına kolaylıkla koordine olabilmektedir. Komplekslerinde hem monoanyonik (Htdk) hem de dianyonik (tdk) olarak davranabilen tiyofen-2,5-dikarboksilat genellikle dianyon olarak davranmayı tercih etmektedir. Tdk, termal kararlılığı ve simetrisi nedeniyle değişik düzenlemeye sahip koordinasyon polimerlerinin sentezi içinde uygun bir liganttır.

Geçmiş yıllarda çok sayıda tiyofen-2,5-dikarboksilat kompleksi sentezlenmiş, yapıları ve özellikleri çeşitli yöntemlerle aydınlatılmıştır. Htdk ve tdk ligantları hem tek dişli hem de iki, üç, dört ve beş dişli köprü ligantı olarak metal iyonlarına koordine olabilmektedir. Ayrıca tdk'nın tamamlayıcı iyon olarak da davrandığı kompleksler de sentezlenmiştir.

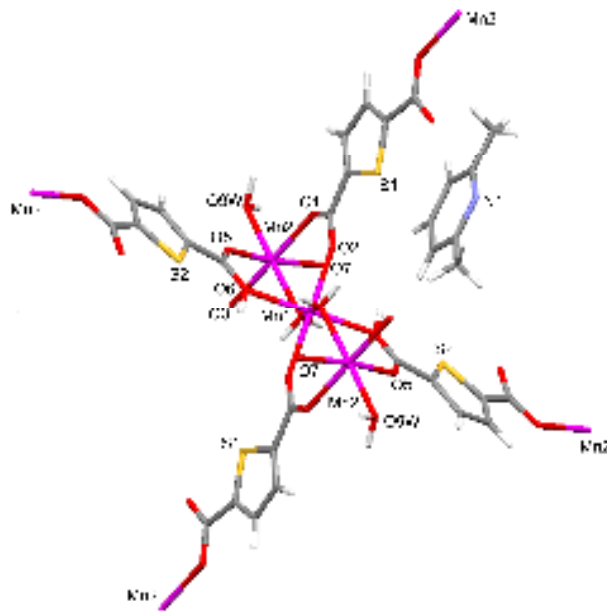
Şimdiye kadar sentezlenen tüm tiyofen-2,5-dikarboksilat kompleksleri incelendiğinde tiyofen-2,5-dikarboksilat ligantının metal atomlarına oniki farklı şekilde koordine olduğu görülmektedir (Şekil 2.1.).



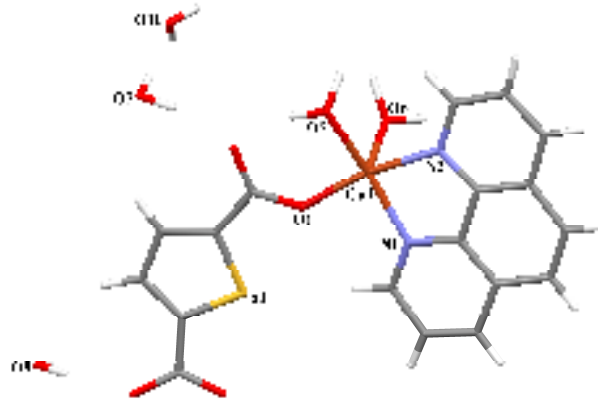
Şekil 2.1. Tiyofen-2,5-dikarboksilat ligantının bağlanma modları

## 2.1. Htdk İçeren Kompleksler

Literatürde H<sub>2</sub>tdk ligantının monoanyonik (Htdk) olarak davrandığı tek kompleks {[Mn<sub>3</sub>(Htdk)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]<sub>2</sub>·(2,6-lutidin)·3(H<sub>2</sub>O)}<sub>n</sub> kompleksidir. Tek kristal X-ışını kırınım tekniği ile yapısı aydınlatılan komplekste Htdk'nın üç Mn(II) iyonu arasında köprü ligandı olarak davrandığı belirlenmiştir. Kompleksin iki farklı koordinasyona sahip Mn atomu içerdiği, merkez Mn(II) atomunun dört köprü karboksilat grubu ve iki su molekülüne ait oksijen atomları tarafından koordine olduğu gözlenmiştir (Şekil 2.2.). Kompleksin bozulmuş oktahedral geometrili olduğu ve 375 °C'ye kadar kararlı olduğu belirlenmiştir (Luisi, et al., 2007).



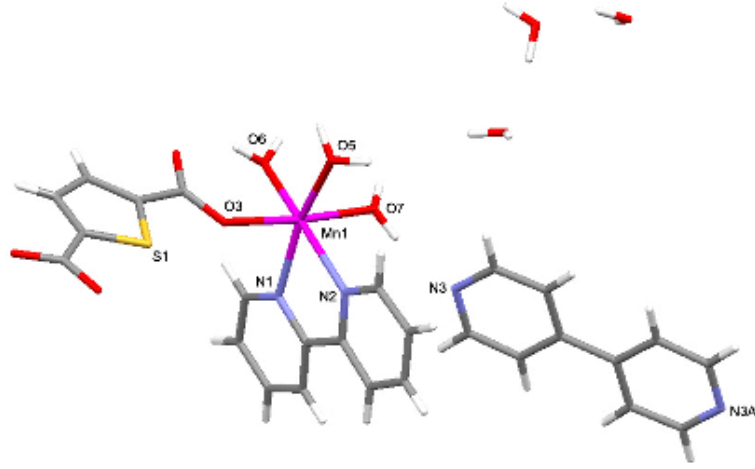
beş koordinasyonlu Cu(II) kompleksinin bozulmuş kare piramit geometriye sahip olduğu belirlenmiştir (Şekil 2.3.). Kompleksin paketlenmesi 1,10-fenantrolin ve tiyofen-2,5-dikarboksilat ligantında bulunan aromatik halkalar arasındaki etkileşimler ve hidrojen bağları ile oluşmuştur (Chen, et al., 1998).



Şekil 2.3. [Cu(tdk)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(phen)]·3H<sub>2</sub>O kompleksinin yapısı

[Cu(tdk)(im)<sub>4</sub>] (im = imidazol) ve [Cu(tdk)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(bpy)] (bpy = 2,2'-bipiridin) komplekslerinde de tiyofen-2,5-dikarboksilat tek dişli olarak metal atomuna koordine olmuştur ve kompleksler bozulmuş kare piramit geometriye sahiptir. [Cu(tdk)(im)<sub>4</sub>] kompleksinin istiflenmesi, imidazol ligantlarındaki N-H ve tdk'daki karboksil oksijenleri arasında meydana gelen hidrojen bağları ile elde edilmiştir (Chen, et al., 1999 a).

Kristal çalışmaları sonucu yapısı aydınlatılan [Mn(tdk)(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>(bpy)]·3H<sub>2</sub>O·0,5(bpyn) (bpyn = 4,4'-bipiridin) kompleksinin üç boyutlu supramoleküler yapısı akua ligantları ve tdk ligantında koordine olmayan karboksil oksijenleri arasında oluşan hidrojen bağları ile oluşmuştur. Bpyn molekülleri ise oluşan gözenekleri doldurarak hidrojen bağlarıyla kompleksin üç boyutlu yapısının kararlılığına katkı sağlamıştır. Kompleksde her Mn(II) atomunun çift dişli bpy, tek dişli tdk ve üç akua ligantı ile koordine olmasıyla oluşan bu kompleksin bozulmuş oktahedral geometriye sahip olduğu bulunmuştur (Şekil 2.4) (Sun and Ye, 2004).



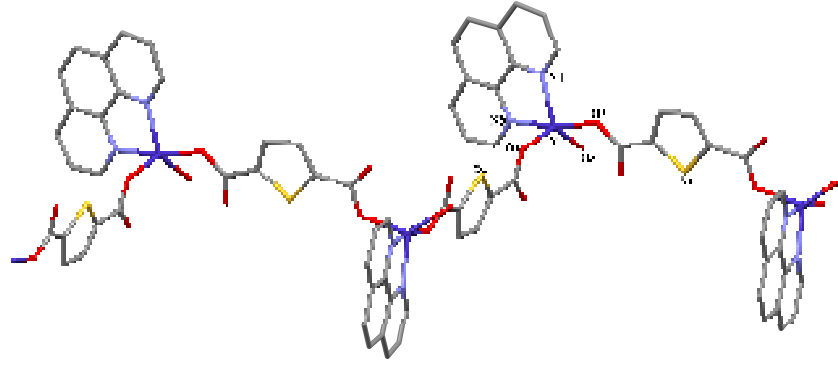
Şekil 2.4.  $[Mn(tdk)(H_2O)_3(bpy)] \cdot 3H_2O \cdot 0,5(bpy)$  kompleksinin yapısı

### 2.3. İki Dişli Tdk Ligantı İçeren Kompleksler

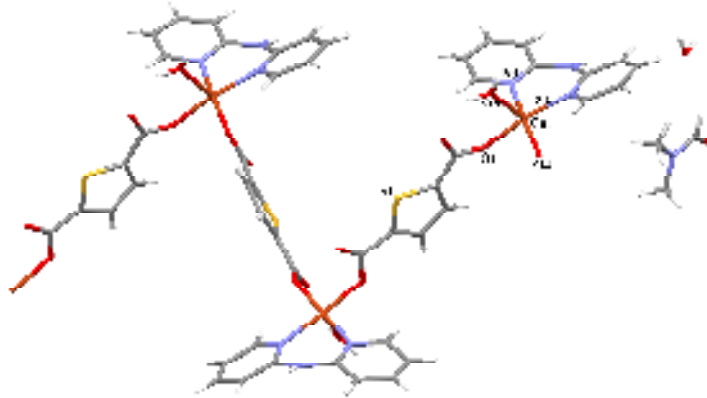
Tdk ligantı iki farklı karboksilat grubu oksijenleri ile iki dişli köprü ligantı olarak da metal atomlarına koordine olmaktadır. Kristal çalışmaları sonucu yapıları belirlenen  $[Cu(tdk)(H_2O)(phen)]_n$  (Chen, et al., 1998) ve  $[Cu(tdk)(bpy)(H_2O)]_n$  (Chen, et al., 1999 a), komplekslerine tiyofen-2,5-dikarboksilat ligantının (tdk), farklı karboksilat oksijenlerinden metal atomlarına köprü ligantı olarak koordine olduğu görüldü.  $[Cu(tdk)(H_2O)(phen)]_n$  kompleksinde, tiyofen-2,5-dikarboksilat ligantının  $[Cu(H_2O)(phen)]$  birimlerine köprü olarak bağlanarak tek boyutlu polimerik kompleks meydana gelmesini sağlamıştır.

Tdk ligantının literatürde yer alan iki dişli köprü ligantı olarak davrandığı diğer komplekslerde de  $[Zn(tdk)(H_2O)(phen)]_n$ ,  $[Co(tdk)(H_2O)(phen)]_n$  (Chen, et al., 1999 b) ve  $\{[Cu(tdk)(H_2O)(di-2-py)] \cdot DMF \cdot H_2O\}_n$  (di-2-py = di-2-piridilamin) bir boyutlu koordinasyon polimerleri elde edilmiştir (Xiao, 2005).  $[Zn(tdk)(H_2O)(phen)]_n$ ,  $[Co(tdk)(H_2O)(phen)]_n$  komplekslerinin doğrusal polimer zincirleri olduğu ve tek çekirdekli  $[M(phen)(H_2O)]$  birimlerinin köprü tdk ligantı ile bağlandığı ve en yakın

M···M uzaklığının yaklaşık olarak 10,55 Å (M = Zn, Co) ve her iki kompleksin de üçgen çiftpiramit geometrili olduğu belirlenmiştir (Şekil 2.5.(a)).



(a)



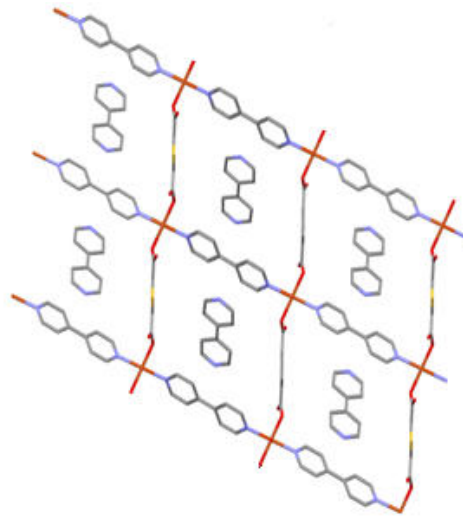
(b)

**Şekil 2.5.**  $[M(\text{tdk})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})]_n$  komplekslerinin yapısı (M = Zn(II), Co(II), (a) ve Cu(II), (b))

$\{[\text{Cu}(\text{tdk})(\text{H}_2\text{O})(\text{di-2-py})] \cdot \text{DMF} \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$  kompleksinde ise Cu(II) atomunun bir aqua, iki tdk ve di-2-py ligantları ile koordine olmasıyla kare piramit geometrinin olduğu belirlenmiştir. Tdk ligantının köprü ligandı olarak davrandığı ve kompleksin zik-zak polimer zinciri oluşturduğu gözlenmiştir (Şekil 2.5.(b)). Ayrıca, zik-zak polimer zincirlerinin N-H···O ve O-H···O hidrojen bağları ile birbirine bağlandığı ve üç boyutlu yapının meydana geldiği belirlenmiştir.

Trietilamonyum 2,5-tiyofendikarboksilatotriorganostannat komplekslerinin  $\{[(C_2H_5)_3NH][Sn(tdk)R_3]\}_n$  (R = Me (1), *n*-Bu (2), Ph (3), PhCH<sub>2</sub> (4)) trietilamin sentezinde tiyofen-2,5-dikarboksilik asit ve triorganotin klorür kullanılmıştır. Kompleksler elementel analiz, IR ve <sup>1</sup>H-NMR spektroskopisi ile karakterize edilmiştir (Ma, et al., 2004). R = fenil (3) kompleksi için yapılan X-ışınları analizi, komşu triorganotin merkezlerinin dikarboksilat ligantları ile koordine olmasıyla polimerik bir yapının oluşumunu göstermiştir. Sn atomunun beş koordinasyonlu ve kompleksin üçgen çiftpiramit geometrili olduğu belirlenmiştir. Aynı bağlanma modu [Sn(Ph)<sub>6</sub>(tdk)] kompleksinde de gözlenmiştir (Zhao, et al., 2009).

$\{[Cu(tdk)(bpyn)(H_2O)](bpyn)\}_n$  kompleksi, Cu(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O, tiyofen-2,5-dikarboksilik asit ve 4,4'-bipridin ile hidrotermal yöntemle sentezlenmiştir. Tdk'nın köprü ligantı olarak davrandığı komplekste bpyn ligantının da iki metal atomu arasında köprü ligantı olarak davranması sonucu gözenekli üç boyutlu koordinasyon polimeri elde edilmiştir. Meydana gelen gözenekler ise bpyn molekülleri tarafından doldurulmuştur. Kompleksde bpyn tabakaları, akua ligantları ve koordine olmayan karboksilat grubu oksijenleri arasında meydana gelen kuvvetli hidrojen bağları ile bir arada tutulmuştur. Gözeneklerde bulunan misafir bpyn molekülleri ile ev sahibi yapı arasında oluşan molekül içi C-H...N hidrojen bağları nedeniyle yapının yüksek sıcaklıklara kadar kararlı olduğu belirlenmiştir (Şekil 2.6.) (Sun, et al., 2003).



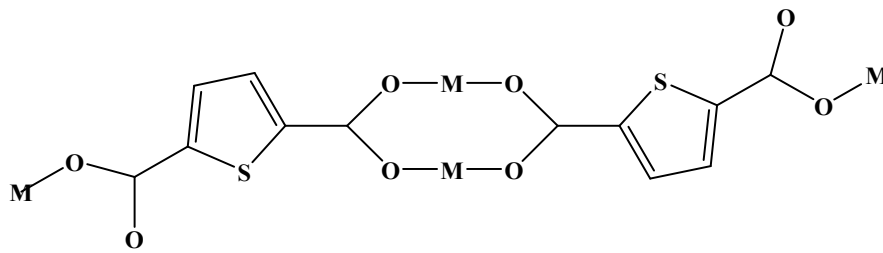
**Şekil 2.6.**  $\{[Cu(tdk)(bpyn)(H_2O)](bpyn)\}_n$  kompleksinin yapısı



Hidrotermal yöntemle sentezlenen ve yapısı X-ışınları tek kristal yapı analizleri yöntemiyle aydınlatılan  $[Cd(tdk)(phen)]_n$  kompleksinde tiyofen-2,5-dikarboksilat iki karboksilat oksijenini kullanarak üç dişli ligant olarak koordine olduğu belirlenmiştir (Şekil 2.1. III). Kompleksde her Cd(II) atomu şelat özelliğindeki phen ligantlarında bulunan iki azot atomu ve tdk ligantlarında bulunan köprü karboksilat gruplarından gelen üç oksijen atomu tarafından koordine olmuştur ve bozulmuş üçgen çiftpiramit geometriye sahiptir. Polimer zincirleri, tdk halkaları arasında oluşan kuvvetli  $\pi$ - $\pi$  etkileşimleri ile birbirine bağlanmıştır. Mavi fotoluminesans özellik gösteren kompleks 410 nm’ de 2,20 ns ömründe bir emisyon bandı vermiştir. Emisyonun iyi bir şekilde anlaşılıp yorumlanması için phen ligantının aynı koşullar altında luminesans spektrumu alınmış ve 3 emisyon bandı gözlemlenmiştir. (365, 380 ve 402 nm’lerde ve sırasıyla 2,17; 2,10; 1,68 ns ömürlerinde) (Sun, et al., 2005).

$[Cd(tdk)(H_2O)(im)_2]_n$  kompleksinde kadmiyum iyonu iki tdk’dan gelen dört karboksilat oksijeni, imidazol ligantlarından gelen iki azot atomu ve bir su molekülü tarafından koordine olmuştur. Karboksilat gruplarının Cd atomlarından birine çift dişli, diğer atoma ise tek dişli koordine olmasıyla doğrusal polimerik yapı meydana gelmiştir. Polimerik zincirlerin birbirlerine hidrojen bağları ve  $\pi$ - $\pi$  etkileşimleri ile bağlanmasıyla üç boyutlu yapı oluşmuştur (Deng, et al., 2006).

$\{[Mn_2(\mu_3-tdk)_2(\mu-H_2O)(H_2O)_2(bpy)] \cdot DMF\}_n$  (Cheng, et al., 2007) ve  $[Sn_2(tdk)(H_2O)(CH_3)_6]_n$  (Yang, et al., 2009) ve  $[Cu(tdk)(bpyn)]_n$  (Maxwell, et al., 2009) komplekslerinde tdk Şekil 2.8.’de görüldüğü gibi üç dişli koordinasyon oluşturacak şekilde bağlanmıştır.



Şekil 2.8. Mn(II), Sn(II) ve Cu(II) komplekslerinde tdk’nın bağlanma modu

Tek kristal X-ışınları analizi ile iki farklı çevreye sahip  $Mn^{2+}$  iyonu içerdiği belirlenen komplekste tdk ve akua ligantlarının köprü olarak davrandığı ve iki boyutlu polimer zincirinin oluştuğunu gözlenmiştir. Bozulmuş oktahedral geometriye sahip bu polimerik yapıda mangan atomlarından birinin dört tdk ligantından gelen dört oksijen atomu ve biri köprü olan iki su molekülü tarafından koordine olduğu anlaşılır. Diğer mangan atomunun ise bpy ligantından gelen iki azot atomu, iki tdk ligantına ait iki oksijen atomu ve biri köprü olan iki su molekülü tarafından koordine olduğu belirlenmiştir.

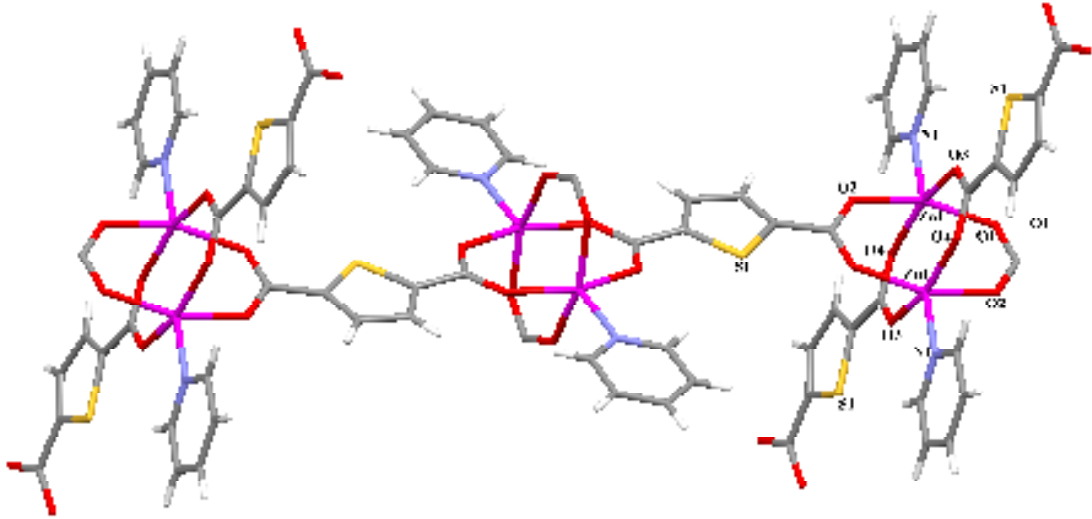
Kare piramit geometrili  $[Cu(tdk)(bpy)]_n$  kompleksinde Cu(II) atomunun bpy ligantından gelen iki azot atomu ve tdk ligantına ait karboksil oksijenleri ile koordine olduğu görülmüştür. Ekvatoryal düzlemde bpy ligantı azot atomları ve tdk oksijen atomları, eksenlerde ise tdk ligantına karboksil oksijenlerinin bulunduğu görülmüştür.

## 2.5. Dört Dişli Tdk Ligantı İçeren Kompleksler

Tdk dört dişli köprü ligantı olarak dört farklı şekilde metal atomlarına koordine olabilmektedir (Şekil 2.1. VI, VII, VIII, IX). Metal tuzlarının azot içeren ikincil ligantlar varlığında tiyofen-2,5-dikarboksilik asit ile reaksiyonu sonucu sentezlenen  $[Zn(tdk)(py)]_n$ ,  $[Mn(tdk)(phen)]_n$  ve  $[Mn(tdk)(H_2O)_2]_n$  komplekslerinde tdk ligantı karboksilat oksijenlerinin hepsini kullanarak dört metal atomu arasında köprü ligantı olarak davranmıştır.  $[Zn(tdk)(py)]_n$  kompleksinin kare piramit yapıda olduğu görülmüştür. Ekvatoryal düzlemde dört karboksilat oksijen atomu, eksenlerde ise piridin azot atomunun bulunduğu belirlenmiştir. Tdk ligantlarının köprü olarak bağlanmasıyla iki boyutlu yapı oluşmuştur (Şekil 2.9.) ve kompleksin yaklaşık  $10,4 \times 10,4 \text{ \AA}$  büyüklüğünde gözenekler içerdiği belirlenmiştir (Chen, et al., 1999 b).

$[Mn(tdk)(phen)]_n$  kompleksinde Mn(II) iyonu phen molekülüne ait iki N atomları ve tdk ligantına ait dört oksijen atomu tarafından koordine edilmesiyle bozulmuş oktahedral geometrili yapı elde edilmiştir.  $[Mn(tdk)(H_2O)_2]_n$  kompleksinde ise Mn(II)'nin *trans* pozisyonlardaki iki akua ligantı ve tdk ligantına ait dört karboksilat

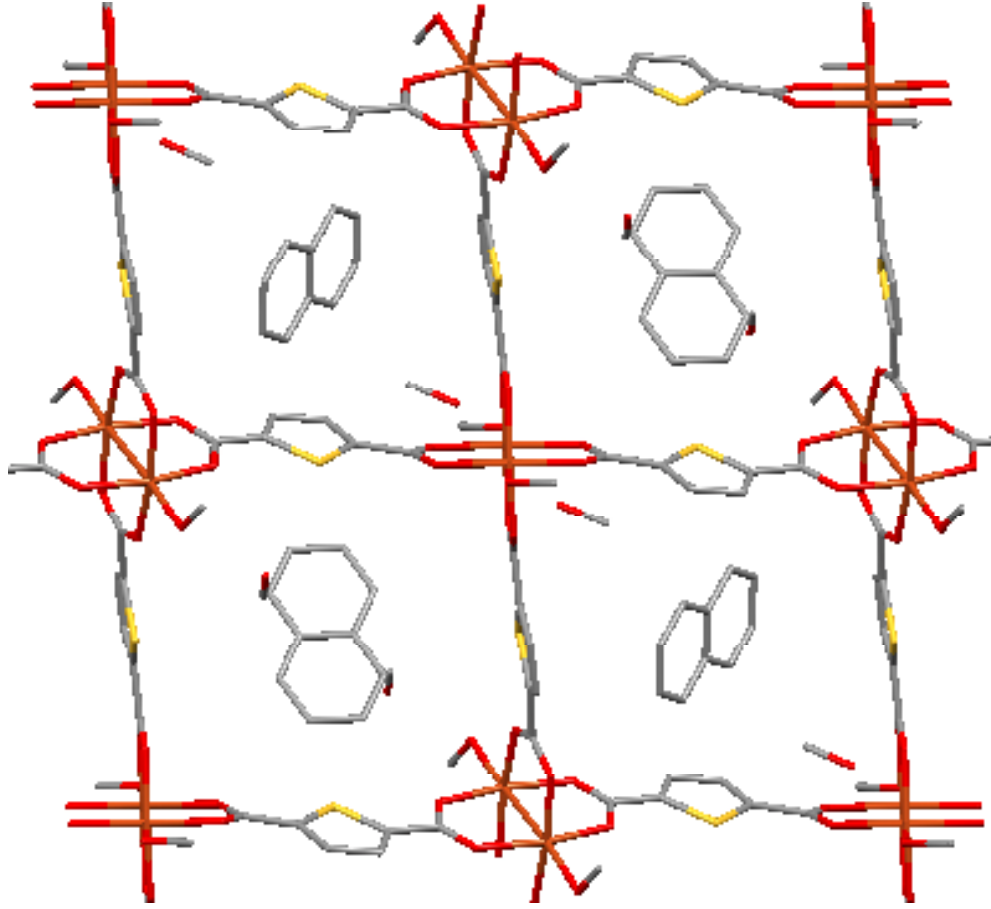
oksijen atomları tarafından koordine edildiği ve komplekslerin bozulmuş oktahedral geometri olduğu belirlenmiştir.



Şekil 2.9.  $[Zn(tdk)(py)]_n$  kompleksinin yapısı

Tdk ligantının benzer bağlanma modu sergilediği karboksilato köprülü Ni(II) örgüsü  $\{Ni_3(OH)_2-[\mu_4\text{-tdk}]\cdot 2H_2O_4\}_n$  içeren hidrotermal yöntemle sentezlenen kompleksin yapısı toz kristal X-ışınları kırınım tekniği ile aydınlatılarak IR ve UV-Gör. spektroskopi yöntemleri ile karakterize edilmiştir (Demessence, et al., 2009). Kompleks Ni(II) merkezlerine OH gruplarının bağlanmasıyla oluşan NiO birimlerinin zincirlerini içerir. Zincirlerin tdk ligantları ile birbirine bağlanmasıyla üç boyutlu yapının meydana geldiği gözlenmiştir. Ni(II) iyonunun akua ligantı, iki  $\mu_3$ -OH ve iki karboksil oksijen atomu ile koordine edilmesiyle bozulmuş oktahedral geometri oluşmuştur.

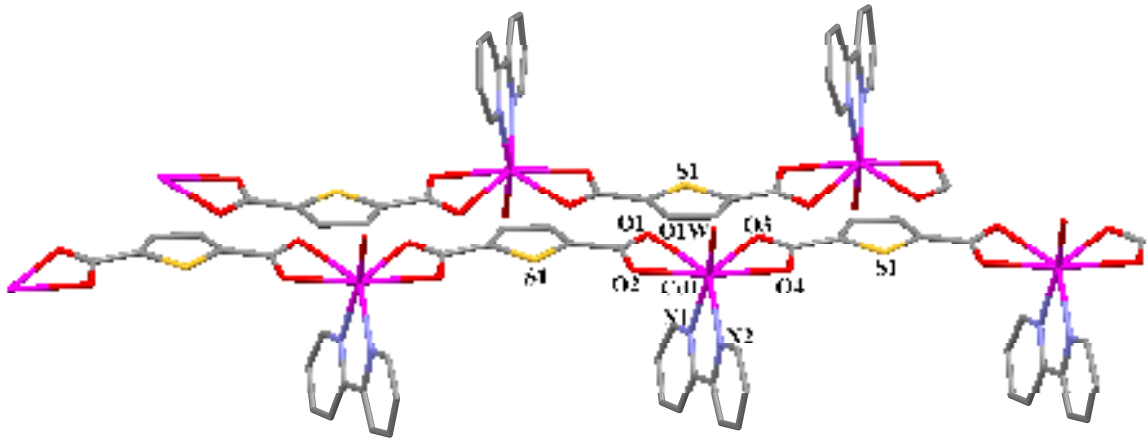
$\{[Cu_2(tdk)_2(MeOH)_2]_4\cdot 4\text{naftalin}\cdot 8MeOH\}_n$  kompleksinde ise  $\{[Cu_2(tdk)_2(MeOH)_2]_4\}_n$  kompleksinin oluşturduğu (Şekil 2.10.) kıvrımlı ızgaralar şeklindeki boşluklar içerdiği ve bu boşlukların naftalin ve  $CH_3OH$  molekülleri tarafından doldurulduğu bulunmuştur (Abourahma, et al., 2003).



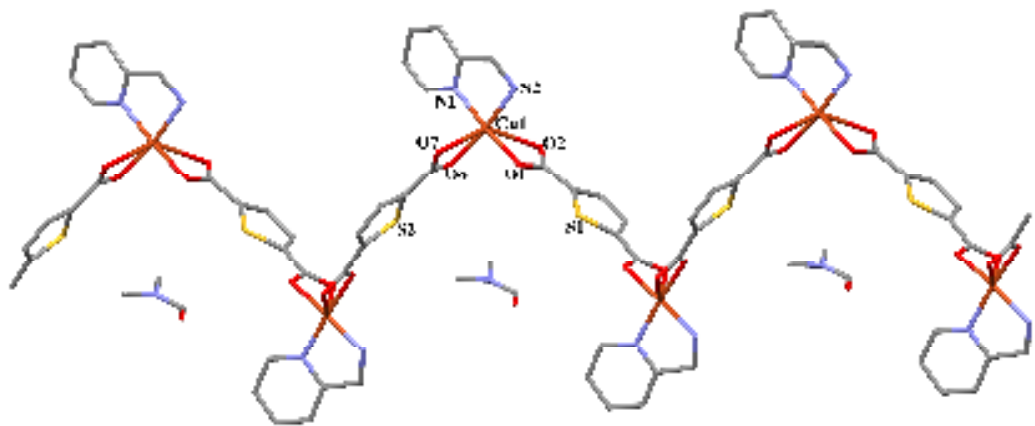
Şekil 2.10.  $\{[Cu_2(tdk)_2(MeOH)_2]_4 \cdot 4naftalin \cdot 8MeOH\}_n$  kompleksinin yapısı

X-ışınları tek kristal kırınım tekniğine göre yapısı belirlenen  $[Cd(tdk)(H_2O)(bpy)]_n$  koordinasyon polimeri hidrotermal yöntemle sentezlenmiştir. Kompleks havada kararlı olup 415 nm’de mavi fotoluminesans göstermiştir. Şekil 2.11.(a)’dan da görüldüğü gibi Cd(II) atomu şelat özelliğindeki bpy ligantında bulunan iki azot atomu, tdk ligantlarında bulunan karboksilat gruplarında bulunan dört oksijen atomu ve bir adet akua ligantı tarafından koordine olmuştur. Kompleksin geometrisinin bozulmuş beşgen çiftpiramit geometriye sahip olduğu, ayrıca tdk ligantının oksijen atomlarından dört dişli ligant olarak davrandığı diğer komplekslerden farklı olarak iki metal atomu arasında köprü ligantı olarak davrandığı belirlenmiştir (Sun, et al., 2005).

Katı hal fotolüminesans spektrumu oda sıcaklığında alınan  $[\text{Cd}(\text{tdk})(\text{H}_2\text{O})(\text{bpy})]_n$  kompleksi maksimum emisyonu 415 nm olan 1,76 ns ömürlü mavi fotolüminesans göstermiştir. Tiyofen-2,5-dikarboksilik asit ligandı tek başına 369 ve 477 nm’lerde 2 emisyon bandı (ömrü 1,12 ve 1,19 ns), bpy ise 530 nm’de tek emisyon bandı vermiştir (0,96 ns). Ayrıca kompleksin fotolüminesansının ligantlar ile karşılaştırıldığında çok çok güçlü olduğu gözlenmiştir. Termik analiz çalışmaları ile kompleksin 260 °C’ye kadar kararlı olduğu ve bu sıcaklığın üzerinde bozunmaya uğradığı görülmüştür.



(a)

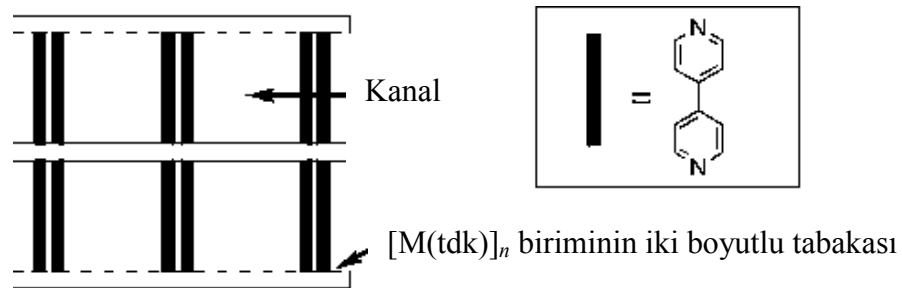


(b)

**Şekil 2.11.**  $[\text{Cd}(\text{tdk})(\text{H}_2\text{O})(\text{bpy})]_n$  (a) ve  $\{[\text{Cu}_2(\mu\text{-tdk})_2(\text{ampy})_2] \cdot 2\text{DMF}\}_n$  (b) komplekslerinin yapısı

Grubumuz tarafından sentezlenen  $\{[\text{Cu}_2(\mu\text{-tdk})_2(\text{ampy})_2]\cdot 2\text{DMF}\}_n$  ( $\text{ampy} = 2$ -aminometilpiridin) kompleksinde de tdk köprü ligantı olarak iki metal atomuna dört oksijen atomu ile koordine olmuştur. Bu yapıda her Cu(II) iyonu, ampy ligantının iki azot atomu ve tdk ligantlarının dört karboksil oksijen atomları ile koordine olmuştur. X-ışınları çalışması sonucunda kompleksin yapısının bozulmuş oktahedral geometride (Şekil 2.11.(b)) ve bir boyutlu zik-zak polimerik zincir şeklinde olduğu bulunmuştur. Oluşan bir boyutlu zincirlerin ampy ligantının amin grubunda yer alan azot atomları (N2 and N4), karboksilat gruplarının oksijenleri (O4, O6 and O8) ( $\text{O4}\cdots\text{N2} = 2,887(5)$   $\text{O6}\cdots\text{N2} = 2,951(4)$  ve  $\text{O8}\cdots\text{N4} = 2,905(4)$ ) ve DMF molekülünün oksijen atomları (O10) ( $\text{O10}\cdots\text{N4} = 3,003(9)$ ) arasında kuvvetli N–H $\cdots$ O hidrojen bağları ile üç boyutlu yapı oluşmuştur (Yeşilel, et al., 2009).

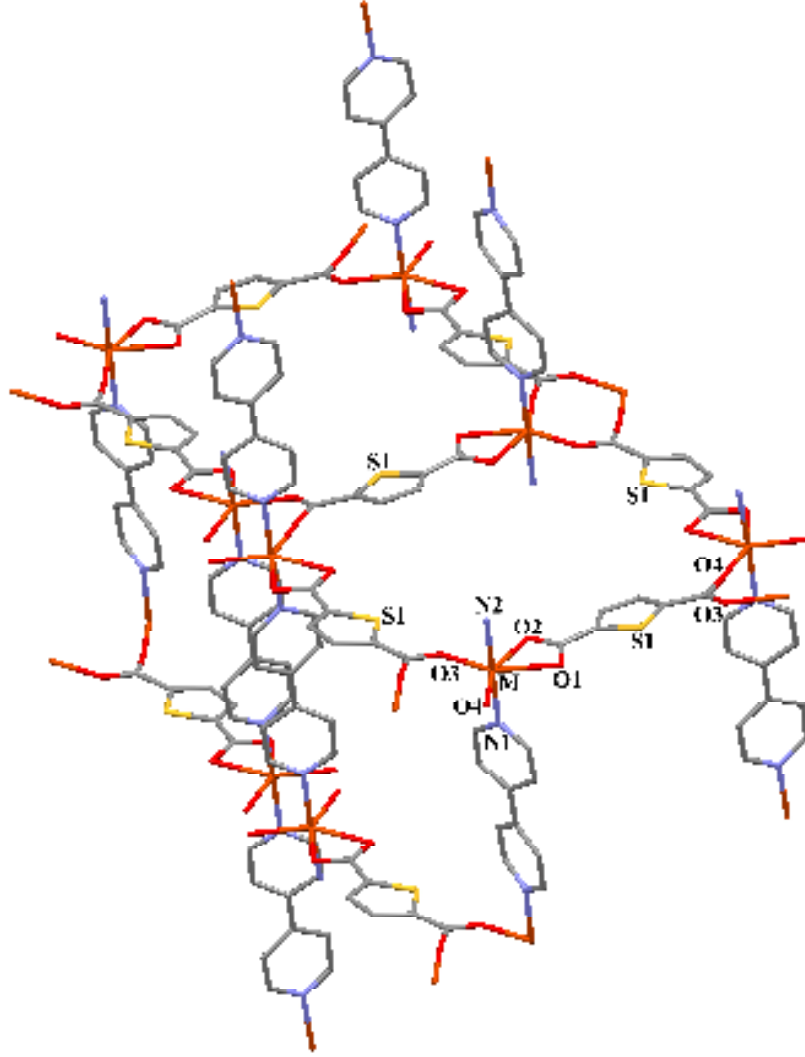
$[\text{M}(\text{tdk})(\text{bpyn})]_n$  ( $\text{M} = \text{Fe}(\text{II}), \text{Co}(\text{II})$ ) kompleksleri hidrotermal koşullarda sentezlenerek yapıları karakterize edilmiştir. Üç boyutlu ve gözenekli koordinasyon polimerleri olan  $[\text{Fe}(\text{tdk})(\text{bpyn})]_n$  ve  $[\text{Co}(\text{tdk})(\text{bpyn})]_n$  komplekslerinde tdk ligantları üç metal iyonunu karboksilat oksijenleri ile birbirine bağlamıştır. Şekil 2.12’de de görüldüğü gibi  $[\text{M}(\text{tdk})]_n$  biriminin oluşturduğu iki boyutlu dikdörtgen-ızgara tabakaları iki bpyn ligantları ile birbirine bağlanmıştır.



**Şekil 2.12.**  $[\text{M}(\text{tdk})(\text{bpyn})]_n$  kompleksinin yapısının şematik gösterimi ( $\text{M} = \text{Fe}(\text{II}), \text{Co}(\text{II})$ )

Komplekslerin benzer yapıları olduğu ve her iki komplekste de üç metal iyonunun karboksil grubu oksijenlerinden köprü olarak koordine edildiği bulunmuştur. Tabakaların ise birbirlerine 4,4'-bipridin ligantları ile bağlanmasıyla üç boyutlu yapı

elde edilmiştir (Şekil 2.13.). Sıcaklığa bağlı manyetik duyarlık çalışmaları ile komplekslerde zayıf antiferromanyetik etkinin var olduğu belirlenmiştir (Jia, et al., 2006).

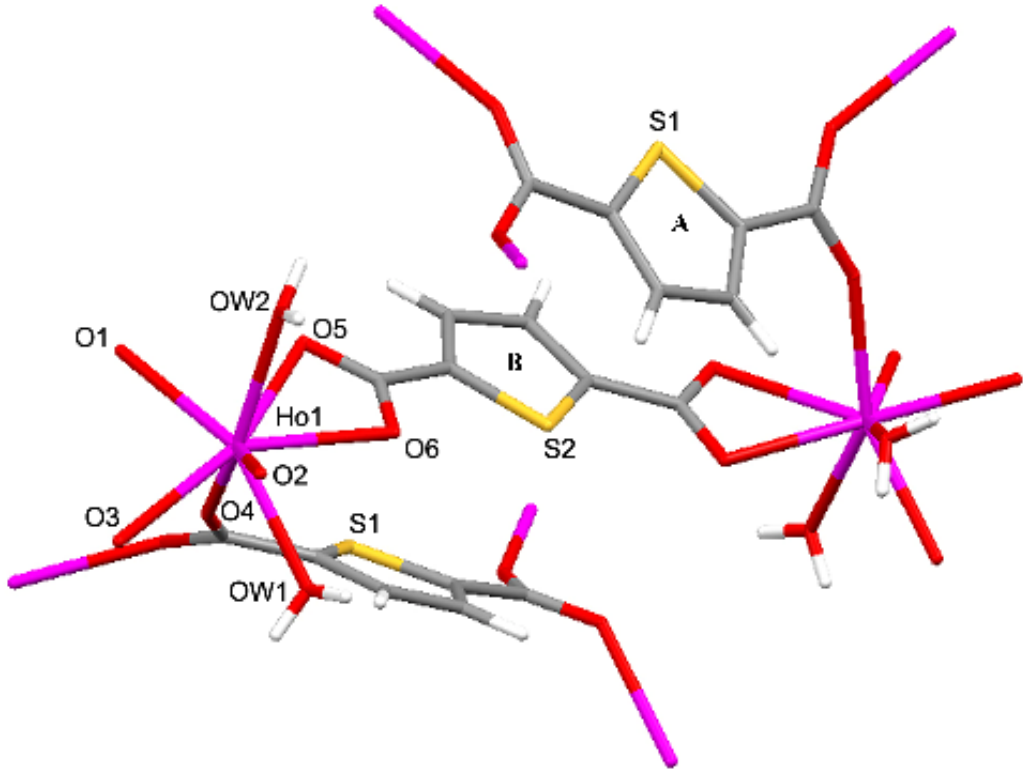


Şekil 2.13.  $[M(\text{tdk})(\text{bpyn})]_n$  kompleksinin yapısı (M = Fe(II), Co(II))

$[\text{In}(\text{OH})(\text{tdk})(\text{H}_2\text{O})]_n$  ve  $\{[\text{Cd}(\text{tdk})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$  (Chen, et al., 2008), komplekleri hidrotermal şartlarda sentezlenmiş ve yapıları tek kristal kırınım tekniği, elementel analiz, IR ve lüminesans spektroskopisi yöntemleri ile karakterize edilmiştir. In kompleksinde her  $\text{In}^{3+}$  iyonu bir su molekülü, iki  $\text{OH}^-$  anyonu ve tdk ligantlarından gelen dört karboksil oksijeni olmak üzere yedi oksijen atomu tarafından koordine olmuş ve bozulmuş beşgen çiftpiramit geometri oluşmuştur.

$\{[\text{Cd}(\text{tdk})(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$  kompleksinde ise  $\text{Cd}^{2+}$  iyonunun koordinasyon çevresinin  $[\text{In}(\text{tdk})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]_n$  kompleksindeki  $\text{In}^{3+}$ 'nin koordinasyon çevresi ile aynı olduğu belirlenmiştir.  $\text{Cd}^{2+}$  iyonu, üç koordine su molekülü ve bir adet tdk ligantı ile koordine edilmiştir. Bir boyutlu zincir yapısı tdk ligantlarının iki metal atomuna dört dişli koordinasyonu ile elde edilmiştir.

Şekil 2.14'de görülen  $[\text{Ho}(\text{tdk})_3(\text{H}_2\text{O})_4]_n$  kompleksinde ise tdk iki farklı bağlanma modu sergilemiştir. A ligantı dört farklı Ho metaline koordine olurken, B ligantı ise iki Ho metali arasında köprü olarak davranmıştır (Wang, et al., 2007).

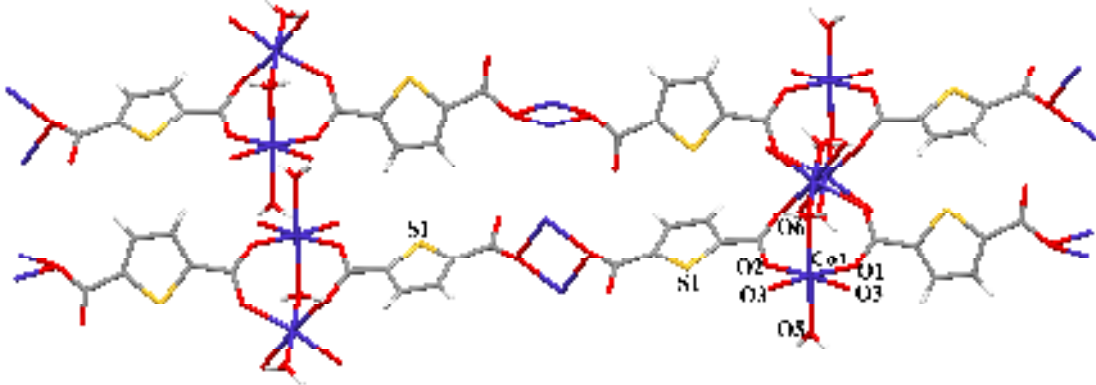


Şekil 2.14.  $[\text{Ho}(\text{tdk})_3(\text{H}_2\text{O})_4]_n$  kompleksinin yapısı

$[\text{Co}(\text{tdk})(\mu\text{-H}_2\text{O})_{0,5}(\text{H}_2\text{O})]_n$  kompleksi hidrotermal yöntemle sentezlenmiş ve tek kristal kırınım yöntemi, termogravimetrik analiz, IR ve UV-Gör spektroskopileri ile karakterize edilmiştir. Polimerik kompleks, Co(II) dimerlerinin tdk ligantlarının üç

karboksilat oksijeni ile dört dişli olarak koordine edilmesiyle elde edilmiştir. Manyetik ölçümler sonucu kompleksin zayıf ferromanyetik etkileşim gösterdiği belirlenmiştir (Demessence, et al., 2007).

$[M_2(\text{tdk})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ , M= Co, Mn kompleksinde ise tdk ligantları dört dişli koordinasyon modu sergilemiş ve bir boyutlu  $M \cdots M \cdots M$  zincirlerini çapraz olarak birbirine bağlandığı (Şekil 2.15.) bu yapılardan  $[\text{Co}_2(\text{tdk})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$  kompleksi oda sıcaklığında çok iyi fotolüminesans özellik gösterirken  $[\text{Mn}_2(\text{tdk})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$  kompleksinin emisyon göstermediği belirlenmiştir.  $[\text{Co}_2(\text{tdk})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$  kompleksinin asimetric biriminin bir Co(II) iyonu, yarım koordine olan su molekülü ve bir tdk içerdiği belirlenmiştir. Her Co(II) iyonunun dört farklı tdk ligantlarından gelen dört karboksilat oksijeni ve iki akua ligantı tarafından koordine olduğu ve bozulmuş oktahedral geometriyi oluşturduğu gözlenmiştir (Gong, et al., 2007).



Şekil 2.15.  $[\text{Co}_2(\text{tdk})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$  kompleksinin yapısı

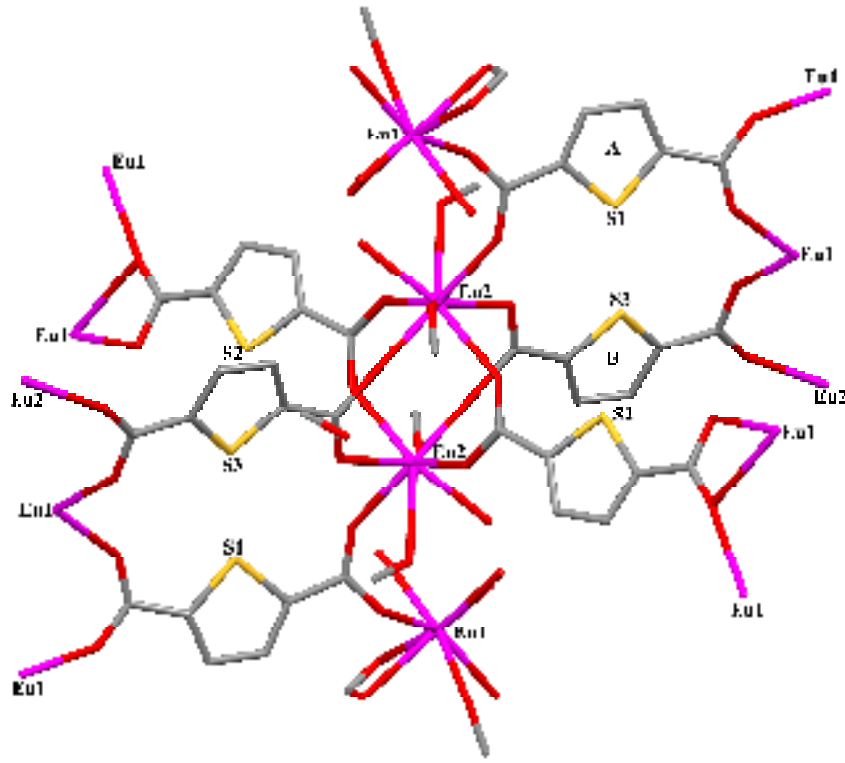
Yapısal ve manyetik özellikleri karakterize edilen  $[\text{Ln}(\text{tdk})_{1,5}(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ , (Ln = Gd, Dy) kompleksinde tdk ligantının metal atomlarına iki farklı koordinasyon modunda bağlandığı ve dört dişli olarak koordine olduğu görülmüştür (Şekil 2.1., VII ve IX). Kompleksin asimetric biriminin  $\text{Gd}^{3+}$ , 1,5 tdk ligantı ve iki akua ligantı içerdiği belirlenmiştir.  $\text{Gd}^{3+}$ 'un koordinasyon sayısının 11 olduğu ve kompleksin geometrisinin bozulmuş çift şapkalı üçgen prizma yapısında olduğu bulunmuştur. Komşu  $\text{Gd}^{3+}$

iyonları ise köprü görevi gören karboksil grupları tarafından birbirine bağlanmıştır (Chen, at al., 2009).

Diğer taraftan  $[Mn_2(tdk)_2(DMF)_2]_n$  kompleksinde tdk ligantının iki farklı koordinasyonda olduğu görülür. Burada tdk metal atomları arasında dört ve altı dişli köprü ligantı olarak davranmıştır (Yuan, at al., 2009). Kompleksin asimetrik biriminde iki Mn iyonu ve iki tdk ligantı bulunmaktadır. Mn atomları, beşi tdk ligantına ve biri DMF molekülüne ait olmak üzere altı oksijen atomu tarafından koordine olmuştur.

## 2.6. Beş Dişli Tdk Ligantı İçeren Kompleksler

Literatürde tdk'nın metal atomlarına beş dişli köprü ligantı olarak davrandığı iki çalışma bulunmaktadır.  $\{[Eu_2(tdk)_3(CH_3OH)_2] \cdot (CH_3OH)\}_n$  (Şekil 2.16.) ve  $\{[Yb_2(tdk)_3(DMF)(H_2O)] \cdot (CH_3CH_2OH)\}_n$ . Eu kompleksinde asimetrik birim, iki Eu iyonu, iki farklı bağlanma modu sergileyen üç tdk ligantı, iki koordine olmuş  $CH_3OH$  ligantı ve bir koordine olmayan  $CH_3OH$  molekülü içerdiği belirlenmiştir. Literatürde yer alan çalışmalar, tdk'nın farklı lantanit iyonlarıyla değişik bağlanmalar yapabileceğini ve inorganik-organik hibrit çatı yapıları sergileyebildiğini göstermiştir.  $\{[Eu_2(tdk)_3(CH_3OH)_2] \cdot (CH_3OH)\}_n$  kompleksinde koordinasyon modu farklı iki tdk ligantı bulunduğu belirlenmiştir. A ligantının metal iyonları arasında dört dişli köprü olarak koordine olduğu, B ligantının ise beş dişli köprü olarak davrandığı anlaşılmaktadır (Huang, et al., 2009).



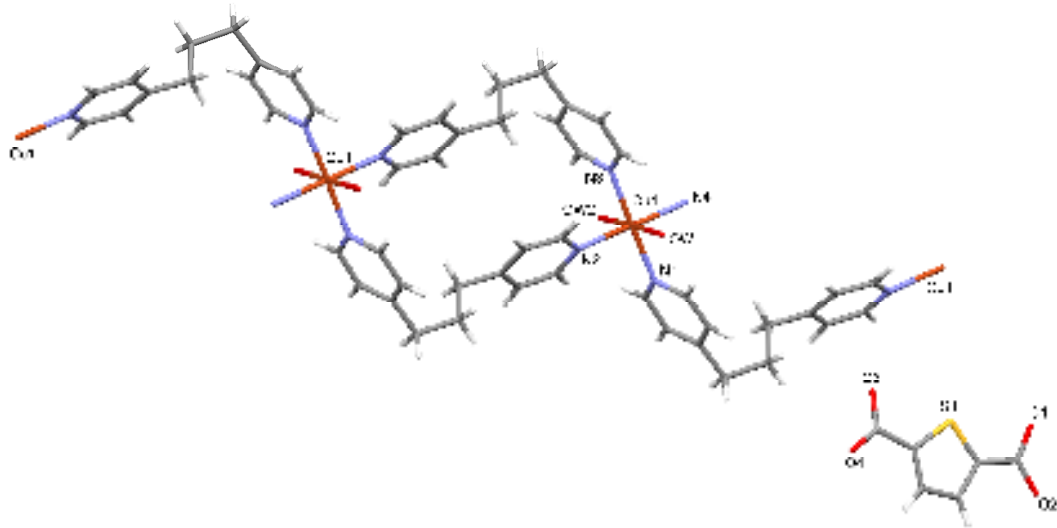
Şekil 2.16.  $[(Eu_2(tdk)_3(CH_3OH)_2 \cdot (CH_3OH)]$  kompleksinin yapısı

$[(Tb_2(tdk)_3(H_2O)_4)]$  kompleksinin asimetrik biriminde bir Tb(III) iyonu, 1,5 tdk ligandı ve iki akua ligandı içerdiği gözlenmiştir. Koordinasyon sayısı sekiz olan Tb(III) iyonu iki akua ligandı ve altı karboksil oksijeni tarafından koordine edilmiştir. Eu(III) ve Tb(III) komplekslerinin görünür bölgede tipik lüminesans özellik sergilediği, Yb(III) kompleksinin ise katı halde karakteristik yakın IR lüminesansı yayımladığı gözlenmiştir. Lüminesans özelliğinin yanı sıra, Tb(III) kompleksinin ferromanyetik özellik gösterdiği belirlenmiştir (Huang, et al., 2009).

$[Mn_3(tdk)_3(DMF)_3]_n$  kompleksinde Mn atomlarının koordinasyon çevresinin farklı olduğu belirlenmiştir. Mn1 tdk ligantına ait üç oksijen atomu ve DMF moleküne ait iki oksijen atomu tarafından koordine olmuştur. Mn(2) tdk ligantına ait karboksilat oksijenleri tarafından koordine olduğu Mn(3)'ün ise beş karboksilat ve bir DMF oksijeninin koordine edilmesiyle bozulmuş oktahedral geometri olduğu belirlenmiştir (Yuan, et al., 2009).

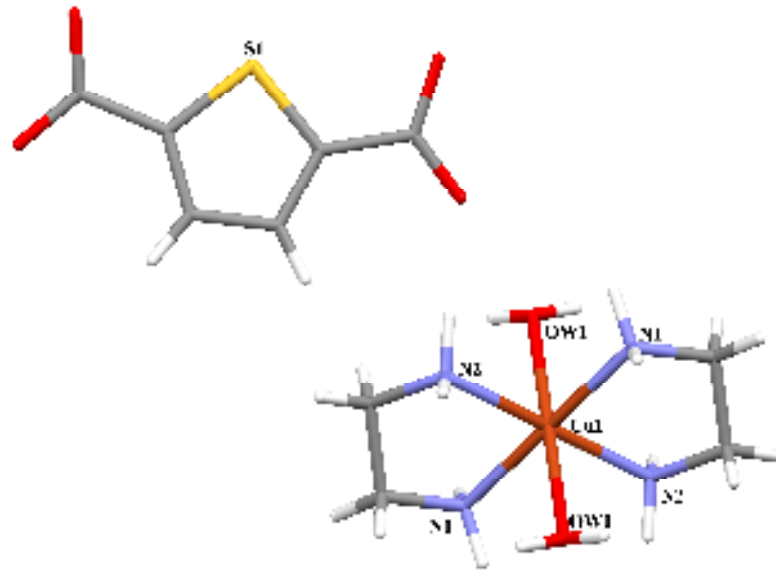
## 2.7. Tdk'nın Tamamlayıcı İyon Olarak Davrandığı Kompleksler

Literatürde tiyofen-2,5-dikarboksilatın tamamlayıcı iyon olarak davrandığı sadece üç kompleks bulunmuştur. Yalnızca  $\text{Cu}^{2+}$  metali içeren bu komplekslerde  $\text{Cu}^{2+}$  iyonu ve tdk ligantının yanısıra 1,3-di(4-piridil)propan (bpp), etilendiamin (en) ve 4-metilimidazol (4-meim) ve akua ligantları yer almaktadır. Sentezlenen  $\{[\text{Cu}(\text{bpp})_2]_n(\text{tdk})_n \cdot 7,5\text{H}_2\text{O}\}_n$  (Yu, et al., 2008) kompleksinde Cu atomunun, bpp ligantından gelen dört adet azot atomu ve iki akua liganti tarafından koordine olmasıyla bozulmuş oktahedral geometri elde edilmiştir (Şekil 2.17.).

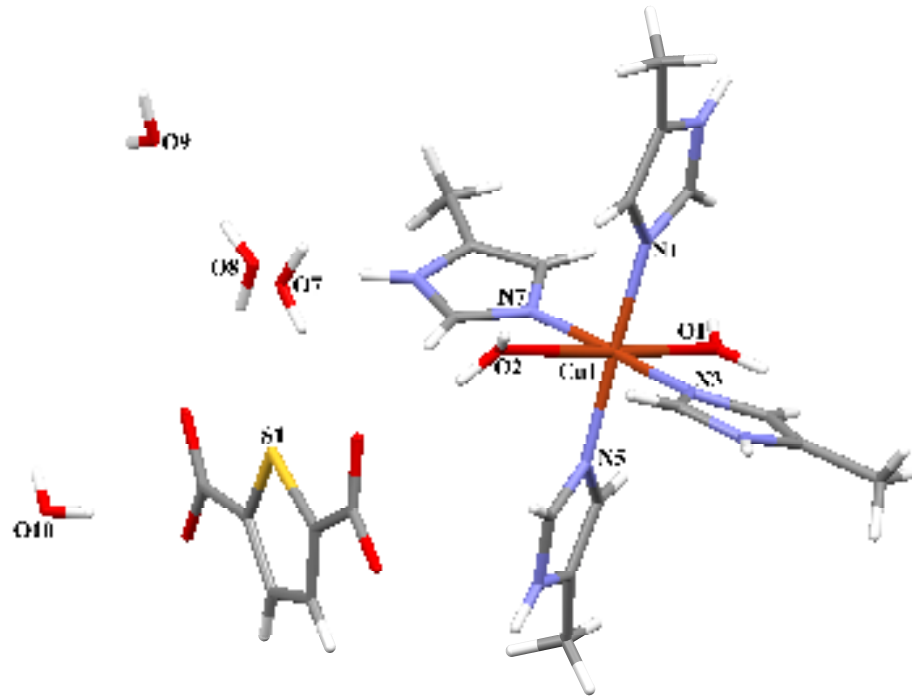


Şekil 2.17.  $\{[\text{Cu}(\text{bpp})_2]_n(\text{tdk})_n \cdot 7,5\text{H}_2\text{O}\}_n$  kompleksinin yapısı

Bir boyutlu düzlemsel polimerik zincir halinde ilerleyen kompleksin  $160\text{ }^\circ\text{C}$ 'nin altında kararlı olduğu görülmüştür. Tez kapsamında sentezlenen *trans*- $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{en})_2](\text{tdk})$  (Şekil 2.18.) ve *trans*- $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(4\text{-meim})_4](\text{tdk}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (Yeşilel, et al., 2009) komplekslerinin yapıları IR ve UV-Gör. spektroskopisi, manyetik duyarlılık, termik analiz (TG, DTG ve DTA) yöntemleri ve X-ışınları tek kristal çalışmaları ile aydınlatılmıştır. Yapılan analizler sonucunda, komplekslerin bozulmuş oktahedral geometri ve paramanyetik özellik gösterdiği belirlenmiştir. Komplekslerin üç boyutlu yapıları, H bağları ve/veya  $\text{C-H} \cdots \pi$  etkileşimleri ile meydana gelmiştir (Şekil 2.19.).



Şekil 2.18. *trans*-[Cu(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(en)<sub>2</sub>](tdk) kompleksinin yapısı



Şekil 2.19. *trans*-[Cu(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(4-meim)<sub>4</sub>](tdk)·4H<sub>2</sub>O kompleksinin yapısı

Aşağıdaki çizelgede literatürde H<sub>2</sub>tdk ile sentezlenen komplekslerin genel özellikleri ve sentez yöntemleri özetlenmiştir.

Çizelge 2.1. Rapor edilen komplekslerin bazı özellikleri ve sentez yöntemi

| Kompleksin  |             |                       |  | Tdk'nın bağlanma modu |
|---|-------------|-----------------------|--|-----------------------|
| Adı   | Yapısı      | Geometrisi            | Sentez yöntemi   |                       |
| [Cu(tdk)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (phen)]·3H <sub>2</sub> O   | mononükleer | kare piramit          | H <sub>2</sub> tdk, Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O, phen, NaOH, EtOH                   | I                     |
| [Cu(tdk)(phen) <sub>2</sub> ]·1/2H <sub>2</sub> tdk·2H <sub>2</sub> O   | mononükleer | kare piramit          | H <sub>2</sub> tdk, Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O, phen, NaOH, EtOH                   | I                     |
| [Cu(tdk)(im) <sub>4</sub> ]   | mononükleer | kare piramit          | H <sub>2</sub> tdk, CuCl <sub>2</sub> , im, EtOH   | I                     |
| [Cu(tdk)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (bpy)]  | mononükleer | kare piramit          | H <sub>2</sub> tdk, Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O, bpy, NaOH, EtOH                    | I                     |
| [Mn(tdk)(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> (bpy)]·3H <sub>2</sub> O·0,5(bpyn)  | mononükleer | oktahedral            | H <sub>2</sub> tdk, Mn(OAc) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O, bpy, bpyn, NaOH, H <sub>2</sub> O               | I                     |
| [Cu(tdk)(H <sub>2</sub> O)(phen)] <sub>n</sub>  | polinükleer | kare piramit          | H <sub>2</sub> tdk, CuCl <sub>2</sub> , phen, EtOH, NaOH   | II                    |
| [Cu(tdk)(H <sub>2</sub> O)(bpy)] <sub>n</sub>   | polinükleer | kare piramit          | H <sub>2</sub> tdk, Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O, bpy, NaOH, EtOH                    | II                    |
| [Zn(tdk)(H <sub>2</sub> O)(phen)] <sub>n</sub>  | polinükleer | üçgen çiftpiramit     | H <sub>2</sub> tdk, Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O, phen, NaOH                         | II                    |
| [Co(tdk)(H <sub>2</sub> O)(phen)] <sub>n</sub>  | polinükleer | üçgen çiftpiramit     | H <sub>2</sub> tdk, Co(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , phen   | II                    |
| {[Cu(tdk)(H <sub>2</sub> O)(bpyn)](bpyn)} <sub>n</sub>  | polinükleer | bozulmuş kare piramit | H <sub>2</sub> tdk, Cu(OAc) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O, bpyn, NaOH, hidrotermal                          | II                    |
| {[(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> NH][ Sn(tdk)R <sub>3</sub> ]} <sub>n</sub>  | polinükleer | üçgen çiftpiramit     | H <sub>2</sub> tdk, Ph <sub>3</sub> SnCl, trietilamin, MeOH  | II                    |
| {[Cu(tdk)(H <sub>2</sub> O)(di-2-py)]·DMF·H <sub>2</sub> O} <sub>n</sub>  | polinükleer | kare piramit          | H <sub>2</sub> tdk, Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O, di-2-py, DMF                       | II                    |
| [Ni(tdk)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (bpy)] <sub>n</sub>   | polinükleer | bozulmuş oktahedral   | H <sub>2</sub> tdk, NiCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O, bpy, H <sub>2</sub> O, hidrotermal                 | II                    |
| [Sn(Ph) <sub>6</sub> (tdk)]   | polinükleer | üçgen çiftpiramit     | Azot atmosferi, H <sub>2</sub> tdk, sodyumetoksit, benzen, Trifenilkalay klorür                              | II                    |
| [Cd(tdk)(phen)] <sub>n</sub>  | polinükleer | üçgen çiftpiramit     | H <sub>2</sub> tdk, Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·9H <sub>2</sub> O, bpy, H <sub>2</sub> O, hidrotermal | III                   |
| [Cu(tdk)(py) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>  | polinükleer | kare piramit          | H <sub>2</sub> tdk, CuCl <sub>2</sub> , py   | IV                    |
| [Fe(tdk)(bpyn)] <sub>n</sub>  | polinükleer | oktahedral            | H <sub>2</sub> tdk, FeCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O, bpyn, NaOH, H <sub>2</sub> O, hidrotermal          | VI                    |
| [Co(tdk)(bpyn)] <sub>n</sub>  | polinükleer | oktahedral            | H <sub>2</sub> tdk, CoCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O, bpyn, NaOH, H <sub>2</sub> O, hidrotermal          | VI                    |
| {[Mn <sub>2</sub> (μ <sub>3</sub> -tdk) <sub>2</sub> (μ-H <sub>2</sub> O)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (bpy)]·DMF} <sub>n</sub> | polinükleer | oktahedral            | H <sub>2</sub> tdk, Mn(OAc) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O, bpy, DMF  | IV                    |
| [Sn <sub>2</sub> (tdk)(H <sub>2</sub> O)(CH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] <sub>n</sub>  | polinükleer | üçgen çiftpiramit     | Azot atmosferi, H <sub>2</sub> tdk, sodyum etoksit, benzen, Trimethylkalay klorür, hidrotermal               | IV                    |
| [Cu(tdk)(bpyn)] <sub>n</sub>  | polinükleer | kare piramit          | H <sub>2</sub> tdk, CuCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O, bpyn, hidrotermal                                  | IV                    |

Çizelge 2.1. Rapor edilen komplekslerin bazı özellikleri ve sentez yöntemi (devam)

| Kompleksin   |             |                                  | Tdk'nin bağlanma modu  |                  |
|--|-------------|----------------------------------|--|------------------|
| Adı  | Yapısı      | Geometrisi                       | Sentez yöntemi   |                  |
| {[Zn(tdk)(H <sub>2</sub> O)(bpy)]·1,5H <sub>2</sub> O} <sub>n</sub>  | polinükleer | oktahedral                       | H <sub>2</sub> tdk, Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O, bpy, NaOH  |                  |
| [Cd(tdk)(H <sub>2</sub> O)(im) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>   | polinükleer | beşgen çiftpiramit               | H <sub>2</sub> tdk, Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O, im, NaOH, H <sub>2</sub> O, hidrotermal          | V                |
| [Cd(tdk)(H <sub>2</sub> O)(bpy)] <sub>n</sub>  | polinükleer | beşgen çiftpiramit               | H <sub>2</sub> tdk, Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·9H <sub>2</sub> O, bpy, H <sub>2</sub> O, hidrotermal               | VII              |
| [In(tdk)(OH)(H <sub>2</sub> O)] <sub>n</sub>   | polinükleer | beşgen çiftpiramit               | H <sub>2</sub> tdk, In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O, hidrotermal   | VII              |
| {[Cd(tdk)(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ]·4H <sub>2</sub> O} <sub>n</sub>   | polinükleer | beşgen çiftpiramit               | H <sub>2</sub> tdk, CdO, H <sub>2</sub> O, hidrotermal   | VII              |
| [Co(tdk)(μ-H <sub>2</sub> O) <sub>0,5</sub> (H <sub>2</sub> O)] <sub>n</sub>   | polinükleer | oktahedral                       | H <sub>2</sub> tdk, CoCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O, NaOH, H <sub>2</sub> O, hidrotermal                              | VIII             |
| [Co <sub>2</sub> (tdk) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ] <sub>n</sub>   | polinükleer | oktahedral                       | H <sub>2</sub> tdk, CoCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O, NH <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O, H <sub>2</sub> O, hidrotermal | VIII             |
| {[Cu <sub>2</sub> (μ-tdk) <sub>2</sub> (ampy) <sub>2</sub> ]·2DMF} <sub>n</sub>  | polinükleer | oktahedral                       | H <sub>2</sub> tdk, Cu(OAc) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O, ampy, DMF, H <sub>2</sub> O                                    | VIII             |
| [Zn(tdk)(py)] <sub>n</sub>   | polinükleer | kare piramit                     | H <sub>2</sub> tdk, Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O, py   | IX               |
| [Ho(tdk) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ] <sub>n</sub>   | polinükleer | üçgen dodekahedral               | H <sub>2</sub> tdk, Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , HClO <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> O, EtOH, hidrotermal               | VII, IX          |
| [(Tb <sub>2</sub> (tdk) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ]   | polinükleer | sekiyüzüzlü                      | H <sub>2</sub> tdk, TbCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O, MeOH, solvotermal  | VII, IX          |
| [Mn(tdk)(phen)] <sub>n</sub>   | polinükleer | oktahedral                       | H <sub>2</sub> tdk, Mn(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , phen, NaOH  | IX               |
| [Mn <sub>2</sub> (tdk) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ] <sub>n</sub>   | polinükleer | -                                | H <sub>2</sub> tdk, MnCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O, NH <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O, H <sub>2</sub> O, hidrotermal | toz              |
| [Mn(tdk)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>   | polinükleer | oktahedral                       | H <sub>2</sub> tdk, Mn(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , py  | IX               |
| {[Eu <sub>2</sub> (tdk) <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> OH) <sub>2</sub> ]·(CH <sub>3</sub> OH)} <sub>n</sub>                                    | polinükleer | sekiyüzüzlü                      | H <sub>2</sub> tdk, EuCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O, MeOH, solvotermal  | IX, X            |
| {[Yb <sub>2</sub> (tdk) <sub>3</sub> (DMF)(H <sub>2</sub> O)]·(CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH)} <sub>n</sub>                               | polinükleer | sekiyüzüzlü                      | H <sub>2</sub> tdk, YbCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O, MeOH, solvotermal  | IX, X            |
| {[Cu <sub>2</sub> (tdk) <sub>2</sub> (MeOH) <sub>2</sub> ] <sub>4</sub> ·4naftalin·8MeOH} <sub>n</sub>   | polinükleer | oktahedral                       | H <sub>2</sub> tdk, naftalin, py, nitrobenzen, MeOH, solvotermal   | IX               |
| [Mn <sub>2</sub> (tdk) <sub>2</sub> (DMF) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> ve [Mn <sub>3</sub> (tdk) <sub>3</sub> (DMF) <sub>3</sub> ] <sub>n</sub> | polinükleer | oktahedral ve şapkalı oktahedron | H <sub>2</sub> tdk, Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , DMF, EtOH, hidrotermal   | X, XI            |
| {[Ni <sub>3</sub> (OH) <sub>2</sub> ·μ <sub>4</sub> -tdk]·2H <sub>2</sub> O} <sub>4</sub> <sub>n</sub>   | polinükleer | oktahedral                       | H <sub>2</sub> tdk, NiCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O, NaOH, H <sub>2</sub> O, hidrotermal                              | XI               |
| {[Cu(bpp) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> ·(tdk) <sub>n</sub> ·7,5H <sub>2</sub> O} <sub>n</sub>   | polinükleer | oktahedral                       | H <sub>2</sub> tdk, Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O, bpp, NH <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O          | Tamamlayıcı iyon |
| <i>trans</i> -[Cu(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (en) <sub>2</sub> ](tdk)  | mononükleer | oktahedral                       | H <sub>2</sub> tdk, Cu(OAc) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O, en, H <sub>2</sub> O   | Tamamlayıcı iyon |
| <i>trans</i> -[Cu(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (4-meim) <sub>4</sub> ](tdk)·4H <sub>2</sub> O  | mononükleer | oktahedral                       | H <sub>2</sub> tdk, Cu(OAc) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O, 4-meim, H <sub>2</sub> O                                       | Tamamlayıcı iyon |
| {[Mn <sub>3</sub> (Htdk) <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> ·(2,6-lutidin)·3(H <sub>2</sub> O)}                       | polinükleer | oktahedral                       | H <sub>2</sub> tdk, Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , 1,2-diklorobenzen, 2,6-lutidin, MeOH                               | XII              |

## BÖLÜM 3

### MATERYAL VE METOT

#### 3.1. Materyal

Komplekslerin sentezinde, Aldrich marka; tiyofen-2,5-dikarboksilik asit, *N*-etiletilendiamin, *N,N'*-dimetiletilendiamin, *N,N'*-dietiletilendiamin, *N*-metiletilendiamin, 1,3-diaminopropan, *N*-metil-1,3-propandiamin ve 2,2-dimetilpropan-1,3-diamin, Fluka marka; etilendiamin, *N,N*-dimetiletilendiamin, *N,N*-dietiletilendiamin, *N,N,N',N'*-tetrametiletilendiamin ve çözücü olarak da saf su, Riedel-de Haen marka;  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , metanol, etanol ve aseton kullanıldı.

#### 3.2. Metot

- Komplekslerin elementel (C, H ve N) analizleri TÜBİTAK, Gebze Marmara Araştırma Merkezi ve Anadolu Üniversitesi'nde yaptırıldı.
- Sentezlenen komplekslerin spektrumları KBr ile disk yapılarak 4000–400  $\text{cm}^{-1}$  aralığında *Perkin Elmer 100 FT-IR Spektrometresi* ile kaydedildi.
- Komplekslerin elektronik spektrumları, *Perkin Elmer Lambda35* marka *UV-Gör. Spektrofotometresinde* saf su içinde  $1 \times 10^{-3}$  M çözeltileri hazırlanarak 190–900 nm aralığında kaydedildi. Molar absorpsiyon katsayısının hesaplanmasında, Lambert-Beer eşitliği kullanıldı.

$$A = \varepsilon \times l \times C$$

**A** : Absorpsiyon değeri,

**$\varepsilon$**  : Molar absorpsiyon katsayısı ( $\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ),

***l*** : Işığın çözelti içerisinde katettiği yol (1 cm),

**C** : Çözeltinin konsantrasyonu ( $1 \times 10^{-3}$  M).

- Manyetik ölçümler, *Sherwood Scientific MX I Model Manyetik Duyarlık Terazisiyle*, Gouy Metodu'nun daha geliştirilmiş bir şekli olan Evans Metodu'na göre yapıldı. Ölçümler, toz haline getirilmiş numunelerin homojen bir şekilde 1,5–2,5 cm

yükseklikte özel Gouy tüpüne doldurulmasıyla 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

$C_{\text{ter}}$ : Terazinin kalibrasyon sabiti ( $C = 0,924$ )

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

$MA$ : Numunenin molekül ağırlığı

$\chi_M$  : Molar duyarlık ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ )

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

$\mu$  : Manyetik moment (Bohr Magnetonu, BM)

$T$  : Mutlak sıcaklık (K)

Tek elektron sayısı ise;

$$\mu_s = \sqrt{n(n+2)} \quad \text{formülü ile belirlendi.}$$

$\mu_s$  : Spin manyetik moment (BM)

$n$  : Tek elektron sayısı

- Termik analiz çalışmalarında, *Perkin Elmer Diamond TG/DTA Termik Analiz Cihazı* ve *Hiden WR 12606* kütle spektrometresi kullanıldı. TG, DTG ve DTA eğrileri aşağıda belirtilen şartlarda eşzamanlı olarak kaydedildi.

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

*Isıtma hızı* : 5 veya  $10^\circ\text{C}/\text{dak.}$ ,

*Kroze* : Platin,

*Atmosfer* : Durgun hava,

*Numune miktarı* : 6–10 mg,

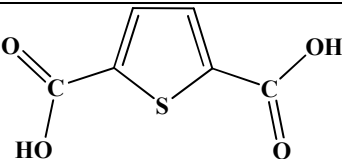
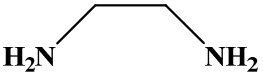
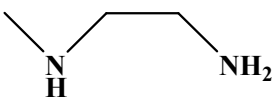
*Sıcaklık aralığı* :  $30\text{--}700^\circ\text{C.}$

- Tek kristal X-ışınları analizleri, Ondokuz Mayıs Üniversitesinde bulunan *STOE IPDS-II*, Anadolu Üniversitesinde bulunan *Bruker Smart APEXII CCD* ve Atatürk Üniversitesinde bulunan Four-Circle Rigaku R-AXIS RAPID-S difraktometreleri kullanılarak yapıldı. Difraktometrelerde ışın kaynağı olarak  $\text{MoK}_\alpha$  ( $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ ) ışınması kullanıldı 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 programları 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, 1997 a; Sheldrick, 1997 b; Bruker, 2005).

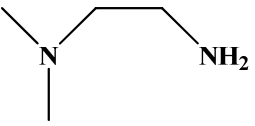
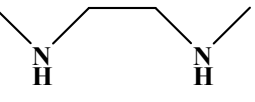

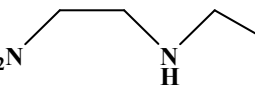
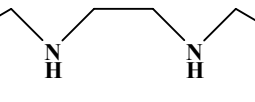
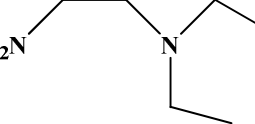
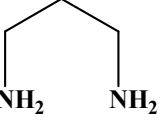
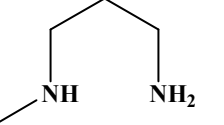
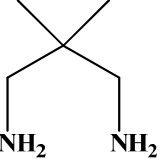
### 3.3. Kullanılan Nötral Ligantlar

Komplekslerin sentezinde tiyofen-2,5-dikarboksilik asitin yanı sıra ikincil ligant olarak verici atomu azot olan iki dişli etilendiamin türevleri kullanıldı. Ligantların açık yapısı ve fiziksel özellikleri Çizelge 3.1.'de özetlendi.

Çizelge 3.1. Nötral ligantların özellikleri

| Ligantlar   | Formül   | Açık yapısı  | MA (g/mol) | d (g/mL) | E. N. (°C) | K. N. (°C) |
|---|--|--|------------|----------|------------|------------|
| Tiyofen-2,5-dikarboksilik asit (H <sub>2</sub> tdk) | C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub> S |  | 172,16     | -        | 355-360    | -          |
| Etilendiamin (en)                                   | C <sub>2</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub>   |   | 60,10      | 0,899    | 8,5        | 118        |
| N-metiletildiamin (nmen)                            | C <sub>3</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub>  |   | 74,13      | 0,850    | -          | 114-117    |

Çizelge 3.1. Nötral ligantların özellikleri (devam)

| Ligantlar   | Formül  | Açık yapısı   | MA (g/mol) | d (g/mL) | Erime Nok. (°C) | Kaynama Nok. (°C) |
|---|---|---|------------|----------|-----------------|-------------------|
| <i>N,N</i> -dimetiletilendiamin<br>( <b>nmen</b> )          | C <sub>4</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> |    | 88,15      | 0,807    | -               | 104-106           |
| <i>N,N'</i> -dimetiletilendiamin<br>( <b>dmen</b> )         | C <sub>4</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> |    | 88,15      | 0,828    | -               | 119               |
| <i>N,N,N',N'</i> -tetrametiletilendiamin<br>( <b>tmen</b> ) | C <sub>6</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> |    | 116,21     | 0,774    | -55             | 122               |
| <i>N</i> -etiletilendiamin<br>( <b>neten</b> )              | C <sub>4</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> |  | 88,15      | 0,837    | -60             | 128-130           |
| <i>N,N'</i> -dietiletilendiamin<br>( <b>deten</b> )         | C <sub>6</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> |  | 116,20     | 0,811    | -               | 152-154           |
| <i>N,N</i> -dietiletilendiamin<br>( <b>eten</b> )           | C <sub>6</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> |  | 116,20     | 0,827    | -70             | 145-147           |
| 1,3-diaminopropan<br>( <b>pen</b> )                         | C <sub>3</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> |  | 74,12      | 0,888    | -12             | 140               |
| <i>N</i> -metil-1,3-propandiamin<br>( <b>nmpen</b> )        | C <sub>4</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> |  | 88,15      | 0,844    | -72             | 139-141           |
| 2,2-dimetilpropan-1,3-diamin<br>( <b>dmpen</b> )            | C <sub>5</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> |  | 102,18     | 0,851    | 29-31           | 152-154           |

### 3.4. Komplekslerin Sentezi

Komplekslerin sentezi iki aşamada gerçekleştirildi. İlk aşamada başlangıç kompleksleri, ikinci aşamada ise nötral ligantların ilavesiyle karışık ligantlı kompleksler sentezlendi.

#### 3.4.1. Başlangıç komplekslerinin sentezi, $\{[\text{Cu}(\text{tdk})(\text{H}_2\text{O})] \cdot (\text{H}_2\text{O})\}_n$

Başlangıç kompleksi literatürdeki gibi sentezlendi:  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın (1,00 g, 5 mmol) 25 mL saf sudaki çözeltisine tiyofen-2,5-dikarboksilik asitin (0,86 g, 5 mmol) 25 mL sulu çözeltisi, damla damla ilave edildi ve 60 °C'de 4 saat karıştırıldı. Oluşan mavi renkli çökelek süzülerek, saf su ve etanol ile yıkandı ve kurutuldu.

#### 3.4.2. Karışık ligantlı komplekslerin sentezi

Başlangıç kompleksinin  $\{[\text{Cu}(\text{tdk})(\text{H}_2\text{O})_n] \cdot (\text{H}_2\text{O})\}_n$  (1,35 g, 5 mmol) sudaki çözeltisi üzerine 45-55 °C'de 1:2 mol oranında nötral ligantlar damla damla ilave edildi (etilendiamin (0,60 g, 10 mmol) 10 mL sulu çözeltisi; *N,N*-dimetiletildiamin, *N,N'*-dimetiletildiamin, *N*-etiletildiamin ve *N*-metil-1,3-propandiamin (0,88 g, 10 mmol) 10 mL etanol-su karışımı; *N,N,N',N'*-tetrametiletildiamin, *N,N'*-dietiletildiamin, *N,N*-dietiletildiaminin (1,16 g, 10 mmol) 10 mL DMF-su karışımı; *N*-metiletildiamin ve 1,3-diaminopropan (0,74 g, 10 mmol) ve 2,2-dimetilpropan-1,3-diamin (1,02 g, 10 mmol) 10 mL sulu çözeltisi). 6 saat 50 °C'de karıştırıldıktan sonra süzülüp oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Oluşan kristaller saf su ve etanol ile yıkanarak kurutuldu.