

İki Yeni Cu(II)-Piridin-3,4-dikarboksilat Komplekslerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Yapısal Özelliklerinin İncelenmesi**Fatih SEMERCİ¹**¹Kırklareli Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi, Enerji Sistemleri Mühendisliği Bölümü, Kırklareli
fsemerci@klu.edu.tr, f_semerci@hotmail.com

Geliş Tarihi: 27.04.2016 ; Kabul Tarihi: 14.11.2016

Özet**Anahtar kelimeler**

Piridin-3,4-dikarboksilat kompleksleri; Diamin kompleksleri; Hidrojen bağları, Tek kristal X-ışınları difraksiyonu analizi, Termal analiz

Bu çalışmada piridin-3,4-dikarboksilik asit (3,4-pydcH₂) ve diamin türevi 1,2-diaminoetan (en) ve 1,3-diaminopropan (pen) ligantları kullanılarak karışık ligantlı [Cu(3,4-pydc)(en)₂].2H₂O (**1**) kompleksi ve {[Cu(3,4-pydc)(pen)₂][Cu(μ-3,4-pydc)(pen)₂].H₂O]_n (**2**) koordinasyon polimeri sentezlendi ve yapısı, elementel analiz, FT-IR spektroskopisi, UV-Vis spektroskopisi, termal analiz (TG/DTA) ve X-ışınları tek kristal çalışmaları ile aydınlatıldı. X-ışını tek kristal analizi çalışmaları sentezlenen **1** kompleksinin mononükleer, **2** kompleksinin yapısında ise hem mononükleer hem de 1D polinükleer yapının bulunduğunu göstermektedir. 3,4-pydc ligantı **1** kompleksinde tek dişli ligant olarak davranarak azot atomundan Cu(II) iyonuna koordine olmuştur. **2** kompleksinde ise mononükleer birimde azot atomundan tek dişli olarak, polinükleer birimde ise hem azot hem de karboksilat oksijen atomundan Cu(II) iyonlarını arasında köprü ligant özelliği sergilemektedir. Komplekslerin 3D supramoleküler yapısı, N-H...O ve O-H...O tipi hidrojen bağları etkileşimleri sayesinde oluşmaktadır.

Synthesis, Characterization and Structural Investigations of Two New Cu(II)-Pyridine-3,4-dicarboxylate Complexes**Abstract****Keywords**

Pyridine-3,4-dicarboxylate complexes; diamine complexes; Hydrogen bonds; Single crystal X-Ray diffraction analysis, Thermal analysis

In this study, new two Cu(II)-pyridine-3,4-dicarboxylate (3,4-pydc) complexes with 1,2-diaminoethane (en) and 1,3-diaminopropane (pen), Cu(3,4-pydc)(en)₂.2H₂O (**1**) and {[Cu(3,4-pydc)(pen)₂][Cu(μ-3,4-pydc)(pen)₂].H₂O]_n (**2**) have been synthesized and characterized by elemental analysis, FT-IR spectroscopy, UV-Vis. spectroscopy, thermal analysis and single crystal X-ray diffraction studies. The molecular structures of mononuclear **1** and both mono and polynuclear **2** complexes have been determined by the single crystal X-ray diffraction. In complex **1**, Cu(II) ion was coordinated by 3,4-pydc ligand with its nitrogen atom in a monodentate manner. In complex **2**, both Cu(II) ion was coordinated by 3,4-pydc ligand with its nitrogen atom in a monodentate manner and Cu(II) ion was coordinated by 3,4-pydc ligand with its nitrogen and oxygen atoms in a bidentate manner which exhibit bridged ligand. 3D supramolecular structures of complexes consist of N-H...O and O-H...O type hydrogen bonding interactions.

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

1. Giriş

Supramoleküler malzemelerin yeni bir ailesi olan koordinasyon bileşiklerinin gaz depolayabilmesi, katalizör olarak kullanılabilmesi ve lüminesens özellikler göstermesi sonucu uygulama alanları bulmasından dolayı, sentezine ve yapılarının aydınlatılmasına ilgi her geçen gün artmaktadır (Janiak, 2003). Supramoleküler özellik gösteren koordinasyon bileşiklerinin sentezinde ligant olarak çoğunlukla iki metal merkezini birbirine bağlayabilen ve birden fazla karboksilik asit grubu içeren heterohalkaya sahip organik bileşikler kullanılmaktadır (Janiak, 2000). Heterohalkalı dikarboksilik asitler piridin ve pirazin gibi bükülmez aromatik halkaya sahip ve protonlarını kolaylıkla kaybedebilen iki karboksilat grubunda dört oksijen atomu taşıyan organik asitlerdir (Kondo *et al.* 1999; Semerci *et al.* 2011; Semerci *et al.* 2010; Yeşilel *et al.* 2009). Son yıllarda piridin halkası taşıyan karboksilik asitlerle ilgili birçok koordinasyon bileşiği sentezlenmiş ve yapıları aydınlatılmıştır (Semerci *et al.* 2013; Chen *et al.* 2003; Eubank *et al.* 2006; Fu *et al.* 2003; Tong *et al.* 2004; Yan *et al.* 2011)

Piridin dikarboksilik asit ailesinin bir üyesi olan piridin-3,4-dikarboksilik asit (3,4-pydcH₂) sulu çözeltilerinde protonlarını kolaylıkla kaybederek dianyon 3,4-pydc²⁻'ye dönüşebilmektedir (Chen *et al.* 2003; Eubank *et al.* 2006; Fu *et al.* 2003; Tong *et al.* 2004; Yan *et al.* 2011). Piridin halkasının azotu, 3-ve/veya 4-konumundaki birbirine komşu karboksilat grubuyla metal iyonlarına bağlanarak çok boyutlu koordinasyon polimerleri oluşturabilmektedir (Semerci *et al.* 2016). 3,4-pydc'nin yapısında yer alan komşu konumlarında bulunan karboksilat grupları metallere bağlanmada sterik engel gibi görülmesine karşın bu gruplar, metal merkezlerin konumuna bağlı olarak, halka etrafında dönebilir ve birçok koordinasyon biçimi sergileyerek metalleri birbirine bağlayabilmektedir (Zhou *et al.* 2004). Bunun yanı sıra, supramoleküler komplekslerin elde edilmesinde heterohalkalı dikarboksilatların

yanında, azot içeren ikincil ligantların kullanılmasıyla supramoleküler özellik gösteren karışık ligantlı kompleksler sentezlenebilmektedir (Zhang *et al.* 2005).

Piridin-2,3-dikarboksilik asit (2,3-pydcH₂), piridin-3,4-dikarboksilik asit'in izomeri olup birbirine komşu karboksilik asit gruplarını 3,4-pydcH₂'den farklı olarak piridin azotunun hemen yanında yer almaktadır. 2,3-pydc ligantı ile çok sayıda koordinasyon bileşiği grubumuz tarafından sentezlenip karakterize edilmiştir (Colak *et al.* 2013; Semerci *et al.* 2013; Semerci *et al.* 2014; Semerci *et al.* 2010; Semerci *et al.* 2013; Semerci *et al.* 2014; Semerci *et al.* 2015; Semerci *et al.* 2015). Çalışmalarımız arasında 2,3-pydc ligantı ile en ve pen ligantlarının Cu(II) kompleksleri kapalı formülleri {[Cu(en)₂Cu(μ₃-2,3-pydc)₂]·H₂O}_n ve {[Cu(pen)₂Cu(μ₃-2,3-pydc)₂]·H₂O}_n kompleksleri de bulunmaktadır (Semerci, *et al.* 2014; Semerci *et al.* 2011).

Bu çalışmada 3,4-pydc'nin yanı sıra ikincil ligant olarak verici atomları azot olan 1,2-diaminoetan (en) ve 1,3-diaminopropan (pen) kullanılarak [Cu(3,4-pydc)(en)₂]·2H₂O (1) ve {[Cu(3,4-pydc)(pen)₂][Cu(μ₃-3,4-pydc)(pen)₂]·H₂O}_n (2) formülüne sahip koordinasyon bileşikleri sentezlenmiş ve yapıları elementel analiz, FT-IR ve morötesi-görünür bölge spektroskopisi (UV-Vis.), termal analiz (TG/DTA) ve X-ışını tek kristal yöntemleriyle aydınlatılmıştır.

2. Materyal ve Metot

Komplekslerin sentezinde kullanılan tüm kimyasal ve çözücüler ticari olarak satın alınmıştır. Termogravimetrik analiz çalışmalarında, Perkin Elmer Diamond TG/DTA Termal Analiz Cihazı kullanıldı. TG, DTG ve DTA eğrileri 10 °C/dakika ısıtma hızında ve platin krozede eşzamanlı olarak kaydedildi. Ayrıca referans olarak sinterleşmiş α-Al₂O₃ kullanılmıştır. FT-IR spektroskopisi çalışmalarında Bruker Tensor 27 FT-IR Spektrometresi kullanıldı. Sentezlenen

komplekslerin spektrumları KBr ile disk yapılarak 4000-400 cm⁻¹ aralığında kaydedildi. Komplekslerin elektronik spektrumları, Shimadzu UV-2600 Morötesi-görünür bölge spektrofotometresinde hem çözücü olarak saf su kullanılarak hem de katı fazda 300-900 nm aralığında kaydedildi.

2.1. Kristalografi

Tek kristal formda elde edilen komplekslerin yapıları, X-ışınları tek kristal yöntemi ile aydınlatıldı. Analizde Bruker AXS SMART CCD difraktometresi kullanıldı. Difraktometrelerde ışın kaynağı olarak MoK α ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) ışınması seçildi ve XSCANS veri toplama metodu ile belli bir maksimum θ üst değerine kadar toplanan verilerden bir kısmı arıtmada değerlendirildi. Veri indirgemedede OLEX2 arayüzü içerisinde XSCANS, yapı çözümünde SHELX97 ve SIR97, verilerin arıtılmasında SHELXL97 yöntemi kullanıldı. Tüm yapılar direkt yöntemler kullanılarak çözüldü ve F2'ye bağlı tam matriks en küçük kareler yöntemine uygun olarak arıtıldı (Altomare *et al.* 1999; Sheldrick and Schneider 1997) Moleküler grafikler ise Mercury 3.5 grafik programı kullanılarak çizildi (Macrae *et al.* 2006).

2.2. Komplekslerin Sentezi

Komplekslerin sentezi iki aşamada gerçekleştirilmiştir. İlk aşamada piridin-3,4-dikarboksilik asitin (0,50 g, 3,00 mmol) sudaki çözeltisine Cu(CH₃COO)₂·4H₂O (0,60 g, 3,00 mmol) eklenerek başlangıç kompleksi elde edilmiştir. İkinci aşamada ise [Cu(3,4-pydc)] (0,50 g, 2,18 mmol) ayrı ayrı 0,32 g (4,36 mmol) en 0,32 g (4,36 mmol) pen ligantı ilave edilmiştir. Oluşan berrak çözelti 20 dakika oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Mavi renkteki kristaller 1 hafta sonra alınmıştır.

3. Bulgular ve Tartışma

3.1. Elementel Analiz

Sentezlenen komplekslerin elementel analizi gerçekleştirilmiş ve formülleri [Cu(3,4-pydc)(en)₂·2H₂O (**1**) ve {[Cu(3,4-pydc)(pen)₂][Cu(μ -3,4-pydc)(pen)₂·H₂O]_n (**2**) olarak belirlenmiştir.

Tablo.1.'de bulunan elementel analiz sonuçlarından da görüldüğü gibi deneysel ve hesaplanan değerler birbirleriyle uyumludur. Bu sonuçlar bize önerdiğimiz yapıların doğruluğunu göstermektedir. Komplekslerin önerilen yapıları ve buldukları kristal suyu, X-ışınları tek kristal ve ısıl analiz çalışmalarıyla da doğrulandı.

Tablo 1. Sentezlenen komplekslerin molekül ağırlıkları, renk ve elementel analiz sonuçları^a

Kompleksler	1	2
MA	384,88	771,81
% C	35,27 (34,33)	41,19 (40,46)
% H	6,44 (6,02)	7,17 (6,27)
% N	19,32 (18,20)	17,98 (18,15)
Renk	Mavi	Mavi

^a; Hesaplanan değerler parantez içinde verilmiştir.

3.2. UV-Vis Spektrumları

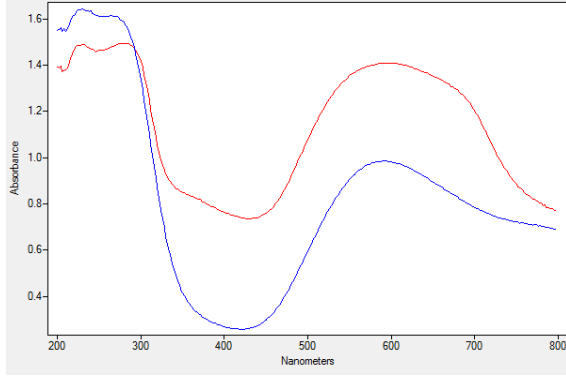
Komplekslerin morötesi-görünür bölge spektrumları, çözelti fazında saf su ile hazırlanan 10⁻³ M çözeltileri kullanılarak ve katı halde (Diffuse reflectance UV-Vis spektroskopisi, DR-UV-Vis.) yöntemiyle kaydedildi (Şekil 1).

Komplekslerin morötesi-görünür bölge spektrumlarında 300 nm'nin altında şiddetli n- π^* , π - π^* geçişlerine ait bantlar komplekslerin yapısında yer alan organik ligantlardan kaynaklanmaktadır (Crawford, 1963). **1** ve **2** komplekslerinin çözelti fazındaki elektronik spektrumlarında maksimumları 592 nm ve 596 nm'de gözlenen ve d-d geçişlerinden kaynaklanan yayvan bantlar bulunmaktadır. Bu bantlar katı fazında (DR-UV-Vis) ise sırasıyla maksimumları 550 ve 574 nm'de görülmüştür.

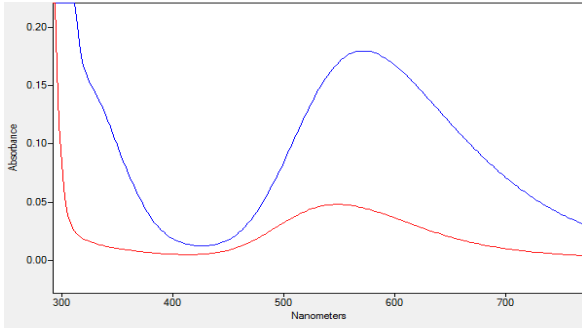
3.3. FT-IR Spektrumları

Sentezlenen komplekslerin FT-IR spektrumları incelenip karakteristik titreşimler belirlenerek bileşik yapılarıyla spektrumları arasındaki ilişki incelendi. Karboksilat grupları içeren ligantlarla yapılan çalışmalar, kompleks oluşumuyla karboksil gruplarının çevrelerinin değiştiğini ve karbon-

oksijen bağına ait gerilme titreşimlerine ait bantların kaydığını göstermiştir. Karboksilat gruplarına ait gerilme titreşimindeki yer değiştirmeler, ligantın metale nasıl koordine olduğu



(a)



(b)

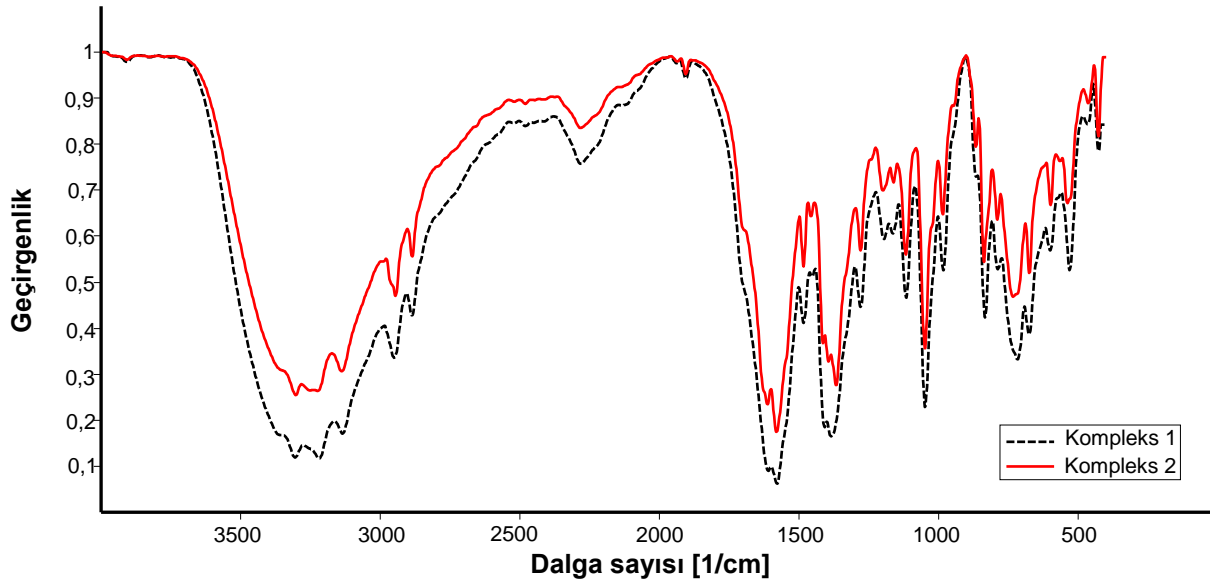
Şekil 1. Sentezlenen komplekslerin (a) DRUV-Vis ve (b) sulu çözeltilerinin UV-Vis spektrumları (kırmızı(1) ve mavi (2))

ile ilgili fikir vermektedir (Nakamoto 1997; Deacon and Phillips 1980).

Kompleks oluşumuyla 3,4-pydcH₂'nin FT-IR spektrumundaki karboksilik asit gruplarına ait bantların yer değiştirmesi, karboksil grubundan hidrojenlerin uzaklaştığı ve metal atomlarına koordine olduğunu göstermektedir. Ayrıca 3,4-pydc'nin karboksil gruplarının asimetric (ν_{as}) ve simetric (ν_s) gerilme titreşimleri arasındaki fark ($\Delta\nu = \nu_{as} - \nu_s$) hesaplanarak, karboksil gruplarının

koordinasyonu hakkında bilgi elde edilebilmektedir (Deacon and Phillips 1980; Szorcik *et al.* 2004). Komplekslerin FT-IR spektrumları sırasıyla Şekil 2'de verilmiştir. Komplekslerin FT-IR spektrumunda sırasıyla 3306 ve 3302 cm^{-1} 'de gözlenen şiddetli ve yayvan bantlar, kristal su moleküllerinin OH gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. Çatal biçiminde görülen 3219, 3134 ve 3225, 3138 cm^{-1} 'de görülen orta şiddetteki pikler, sırasıyla, en ve pen ligantlarındaki NH gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. en ve pen ligantlarının yapısında yer alan alifatik C-H gerilme titreşimleri, sırasıyla 2951-2885 ve 2945-2885 cm^{-1} aralığında zayıf bantlar olarak görülmektedir. **1** kompleksinin FT-IR spektrumunda 1610, 1578, 1408, 1385 cm^{-1} 'de ve **2** kompleksinde 1612, 1580, 1414, 1394 ve 1367 cm^{-1} 'de gözlenen şiddetli piklerin, 3,4-pydc ligantında bulunan karboksil grubuna ait asimetric ve simetric gerilme titreşimlerine ait olduğu düşünülmektedir. 3,4-pydcH₂ ligantına ait 1710 cm^{-1} 'de gözlenen karbonil grubuna ait piklerin komplekslerde daha düşük dalga sayısına kayması, ligantın karboksil grubundan metale koordine olduğunu göstermektedir. Ayrıca 3,4-pydcH₂'nin sodyum tuzu'nun asimetric ve simetric gerilme titreşimlerinin sırasıyla 1578 ve 1418 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Metal iyonlarına koordine olmadığı Na₂-3,4-pydcH₂ tuzunda asimetric ve simetric gerilme titreşiminin farkı 160'dır.

Kompleksler için hesaplanan $\Delta\nu$ değerleri sırasıyla 193 ve 213'dir. Hesaplanan bu değerler **1** kompleksinin koordinasyonu bulunmadığı ve **2** kompleksinin ise karboksilat oksijen atomundan Cu(II) iyonuna tek dişli olarak bağlandığı yönünde bilgi vermektedir. X-ışınları analizi sonucu elde edilen veriler koordinasyon ile ilgili bu yorumları desteklemektedir.



Şekil 2. Kompleks 1 ve 2'nin FT-IR spektrumları

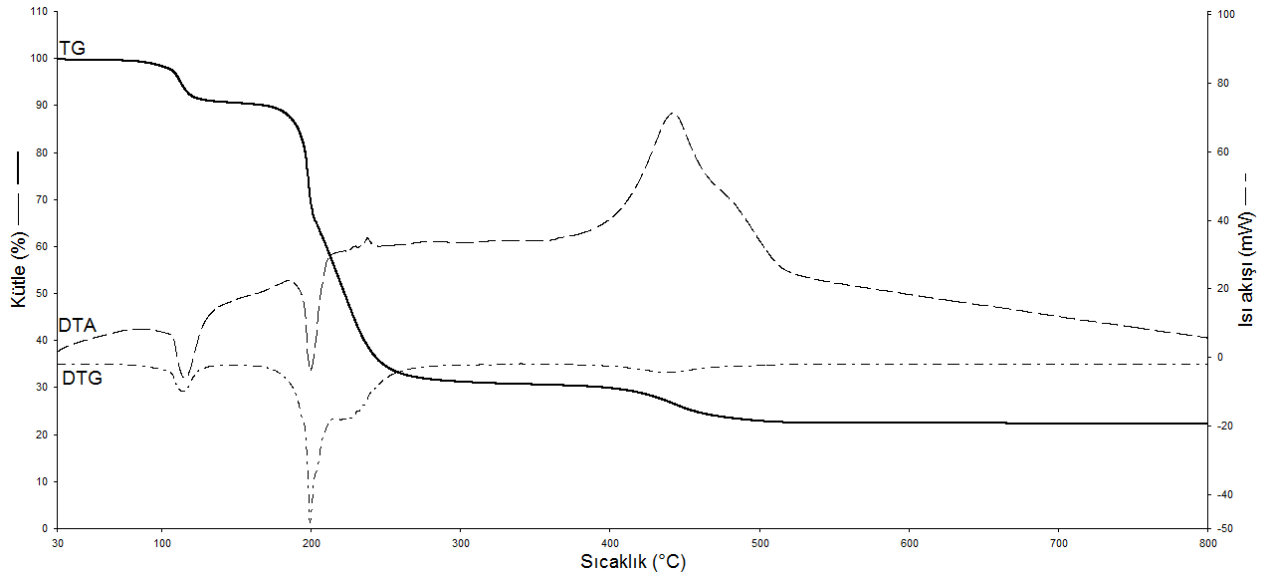
3.4. Termal analiz

Termal analiz (TG, DTG ve DTA) ile kontrollü sıcaklık programı altında koordinasyon bileşiklerinin davranışları incelenmektedir. Termal analiz ile kompleksin termal kararlılığı ve bozunma basamaklarına ait bilgiler belirlenebilmektedir.

Sentezlenen komplekslerin termal eğrileri (TG, DTG ve DTA) Şekil 3 ve Şekil 4'de verildi.

[Cu(3,4-pydc)(en)₂]-2H₂O (**1**) kompleksi üç basamakta bozunmaktadır. Kompleksin kristal suları 99-142 °C sıcaklığı aralığındaki endotermik basamakta yapıdan uzaklaşmaktadır (den. = %9,32; hes. = %9,36; DTG_{maks.} = 141,21 °C). Kompleksin yapısında yer alan iki en ligantının 141-213 °C aralığındaki endotermik basamakta yapıdan ayrıldığı tespit edilmiştir (den. = %30,29; hes. = %31,23; DTG_{maks.} = 199,05 °C). 213-519 °C aralığında meydana gelen son basamakta ise 3,4-pydc ligantı şiddetli ekzotermik basamakta bozunmaktadır (den. = %37,94; hes. = %38,74; DTG_{maks.} = 440,22). Kompleks 1 için toplam kütle kaybı % 77,55 (hes. % 79,33) hesaplanan değerlerle uyumludur. Kompleksin bozunma ürünü CuO'dir.

{[Cu(3,4-pydc)(pen)₂][Cu(μ-3,4-pydc)(pen)₂]-H₂O}_n (**2**) kompleksi üç basamakta bozunmaktadır. Kompleksin yapısında yer alan bir adet kristal suyu molekülü 30-84 °C sıcaklığı aralığındaki basamakta endotermik olarak yapıdan uzaklaşmaktadır (den. = %2,51; hes. = %2,33; DTG_{maks.} = 63,35 °C). Kompleksin TG eğrisindeki 84-179 °C aralığında kütle kaybı görülmemektedir. Kompleksin yapısında yer alan su moleküllerini kaybettikten sonra 179 °C'ye kadar termal olarak kararlı olduğu ve yapısal bütünlüğünü koruduğu söylenebilir. 179-220 °C aralığındaki ikinci basamakta kompleksin yapısında yer alan dört 1,3-diaminopropan ligantının endotermik basamakta yapıdan ayrıldığı belirlenmiştir (den. = %37,89; hes. = %38,42; DTG_{maks.} = 212,93 °C). 220-493 °C aralığında meydana gelen son basamakta ise kompleksin yapısında yer alan iki adet 3,4-pydc ligantı şiddetli ekzotermik basamakta bozunmaktadır (den. = %38,62; hes. = %38,63; DTG_{maks.} = 443,17). Kompleks 2'nin toplam kütle kaybı % 79,02 (hes. % 79,38) hesaplanan değerlerle uyumludur. Kompleksin bozunma ürünü CuO'dir.



Şekil 3. $[Cu(3,4-pydc)(en)_2] \cdot 2H_2O$ (1)'in termal analiz (TG, DTA ve DTG) eğrileri

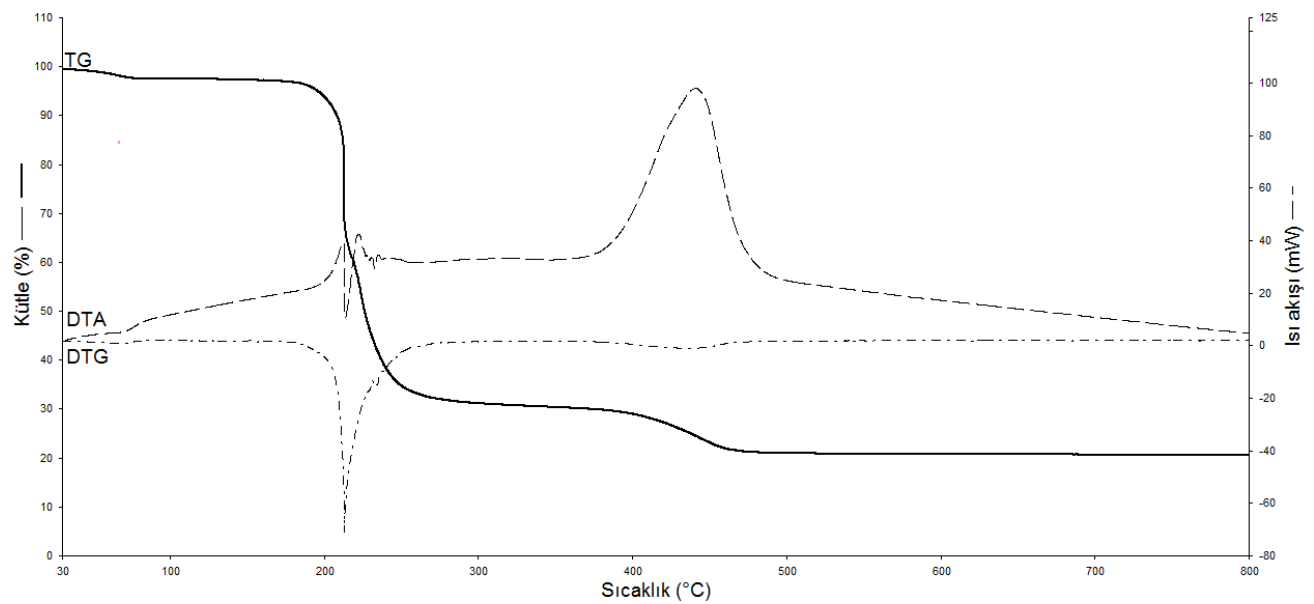
3.4 Kristal yapı

X-ışını kırınım tekniği ile koordinasyon bileşiklerinde metale koordine olan ligantların hangi atomları üzerinden koordine oldukları, kompleksin geometrisi ve bağ açıları, bağ uzunlukları, birim hücrenin türü, birim hücredeki molekül sayısı ve birim hücrenin hacmi gibi kristal parametreleri belirlenir. $[Cu(3,4-pydc)(en)_2] \cdot 2H_2O$ (1) ve $\{[Cu(3,4-pydc)(pen)_2][Cu(\mu-3,4-pydc)(pen)_2] \cdot H_2O\}_n$ (2)'nin kristal verileri Tablo 2'de özetlenmiştir

3.4.1. $[Cu(3,4-pydc)(en)_2] \cdot 2H_2O$ (1) kompleksinin kristal yapısı

$[Cu(3,4-pydc)(en)_2] \cdot 2H_2O$ (1) kompleksinin kristal yapısı Şekil 5'de bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağları Tablo 3'te görülmektedir.

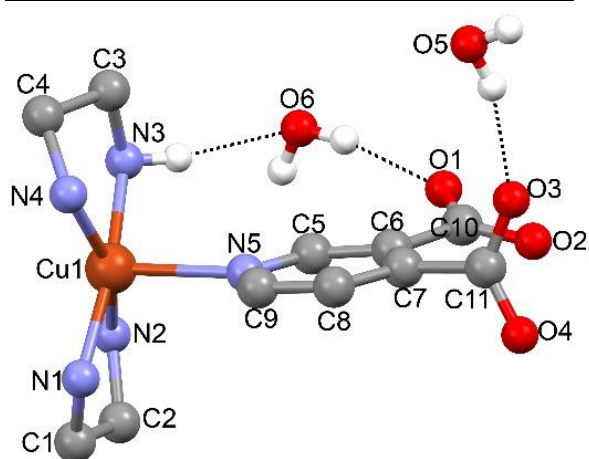
X-ışınları kristal yapısı kompleks 1'in monoklinik sistemde ve $P2_1/c$ uzay grubunda kristallendiğini göstermektedir. Kompleksin asimetrik biriminde bir Cu(II) iyonu, bir dianyonik 3,4-pydc ligantı, iki adet 1,2-diaminoetan(en) ligantı ve iki kristal suyu molekülü bulunmaktadır.



Şekil 4. $\{[Cu(3,4-pydc)(pen)_2][Cu(\mu-3,4-pydc)(pen)_2] \cdot H_2O\}_n$ (2)'in termal analiz (TG, DTA ve DTG) eğrileri

Tablo 2. Kompleks $[Cu(3,4-pydc)(en)_2] \cdot 2H_2O$ (**1**) ve $\{[Cu(3,4-pydc)(pen)_2][Cu(\mu-3,4-pydc)(pen)_2] \cdot H_2O\}_n$ (**2**)'nin kristal verileri

Kompleks	1	2
Formülü	$C_{11}H_{23}CuN_5O_6$	$C_{26}H_{48}Cu_2N_{10}O_9$
MA (g/mol)	384,88	771,82
Kristal sistemi	Monoklinik	Monoklinik
Uzay grubu	$P2_1$	$P2_1/c$
a (Å)	7,8064 (2)	14,093 (5)
b (Å)	12,9243 (3)	12,228 (5)
c (Å)	8,5303 (2)	19,625 (5)
α (°)	90	90
β (°)	107,069 (2)	92,191 (5)
γ (°)	90	90
V (Å ³)	822,73 (3)	3379,00 (2)
Z	2	4
d (g cm ⁻³)	1,554	1,517
μ (mm ⁻¹)	1,37	1,32
θ aralığı (°)	3,5–27,9	3,3–27,7
Ölçülen yansıma	3265	13062
Bağımsız yansıma	2615	6734
R_{int}	0,014	0,023
S	1,04	S = 1,04
R1/wR2	0,050/ 0,134	0,040/0,098
$\Delta\rho_{max}/\Delta\rho_{min}$ (eÅ ⁻³)	0,78/-0,64	0,53/-0,35

**Şekil 5.** $[Cu(3,4-pydc)(en)_2] \cdot 2H_2O$ (**1**) kompleksinin molekül yapısı

Kompleks **1** mononükleer yapıdadır. 3,4-pydc ligandı piridin azotu ile tek dişli, iki en ligandının azot

atomuyla çift dişli Cu(II) iyonuna koordine olmasıyla beş koordinasyonlu kompleks oluşmaktadır (Şekil 5.).

Beş koordinasyonlu komplekslerde, kare piramit ve üçgen çiftpiramit olmak üzere iki geometri mümkündür. Komplekslerin geometrisi, tau değeri (τ) hesaplanarak bulunabilir ($\tau = \alpha - \beta/60^\circ$, α ve β en geniş iki açılar olmak üzere $\alpha > \beta$). Tau değeri, üçgen çift piramit geometride 1'e, kare piramit geometride ise 0'a yakındır (Addison *et al.* 1984). Kompleks için hesaplanan τ (tau) değeri 0,19'dür. Bu sonuca göre kompleksin yapısının bozulmuş karepiramit geometride olduğunu söylenebilir [$\tau(1) = (170,85 - 159,26)/60 = 0,19$].

Tablo 3. $[Cu(3,4-pydc)(en)_2] \cdot 2H_2O$ (**1**) kompleksinin bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağ geometrileri*

Bağ uzunlukları (Å)			
Cu1—N3	2,040 (6)	Cu1—N4	2,021 (5)
Cu1—N1	2,043 (5)	Cu1—N2	2,005 (5)
Cu1—N5	2,321 (5)		
Bağ açıları (°)			
N2—Cu1—N3	91,6 (2)	N4—Cu1—N3	84,2 (2)
N1—Cu1—N3	170,9 (2)	N4—Cu1—N2	159,3 (2)
N1—Cu1—N4	97,3 (2)	N1—Cu1—N2	83,8 (2)
N5—Cu1—N2	105,7 (2)	N5—Cu1—N3	95,9 (2)
N5—Cu1—N4	94,9 (2)	N5—Cu1—N1	92,97 (19)
Hidrojen bağı geometrileri			
D—H...A	H...A (Å)	D...A (Å)	D—H...A (°)
N1-H1a...O5 ⁱ	2,21(4)	3,044(7)	154(3)
N2-H2b...O4 ⁱⁱ	2,156	3,051(7)	170(3)
N3-H3a...O6	2,46(3)	3,319(7)	160(2)
N3-H3b...O5 ⁱⁱⁱ	2,170(2)	3,043(7)	163(3)
N4-H4b...O6 ⁱⁱⁱ	2,23(4)	3,038(7)	149(3)
O5-H...O1 ^{iv}	1,937(8)	2,779(6)	170(9)
O5-Ha...O3	1,92(2)	2,738(9)	160(2)
O6-Hc...O1	2,010(9)	2,849(6)	169(1)
O6-Hb...O4 ⁱⁱ	1,91(2)	2,748(8)	168(1)

*Simetri kodları: (i) = x, y, 1+z; (ii) -x, ½+y, 1-z; (iii) 1-x, ½+y, 1-z, (iv) -x, -½+y, -z

$[Cu(3,4-pydc)(en)_2] \cdot 2H_2O$ (**1**) kompleksi, 3,4-pydc ligandının yalnızca piridin azotundan Cu(II) iyonuna tek dişli olarak koordine olduğu ilk komplekstir. **1**'de taban düzlemi, iki farklı en ligandına ait dört azot atomundan (N1, N2, N3 ve N4) oluşmaktadır [Cu1-N1 =2,043, Cu1-N2 =2,005, Cu1-N3 =2,040, Cu1-N4 =2,021]. Bozulmuş

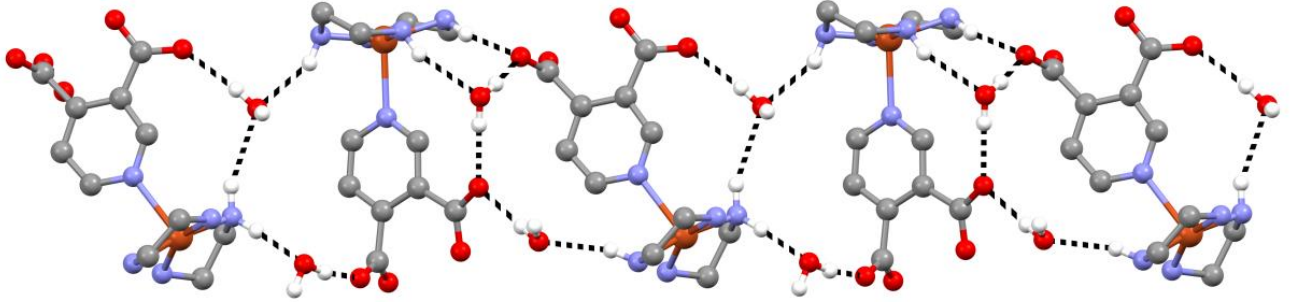
karepiramit geometrisine sahip **1** kompleksinin ekseninde ise 3,4-pydc ligantının piridin azot atomu yer almaktadır [Cu1-N5 =2,322] (Yan *et al.* 2009).

Kompleksin üç boyutlu supramolekül yapısı kompleks birimlerindeki en ligantının N-H ve 3,4-pydc ligantının karboksilat oksijen atomları ve kristal suyu molekülleri arasında meydana gelen N-H...O ve O-H...O tipi hidrojen bağları ile meydana geldiği tespit edilmiştir(Şekil 6-8).

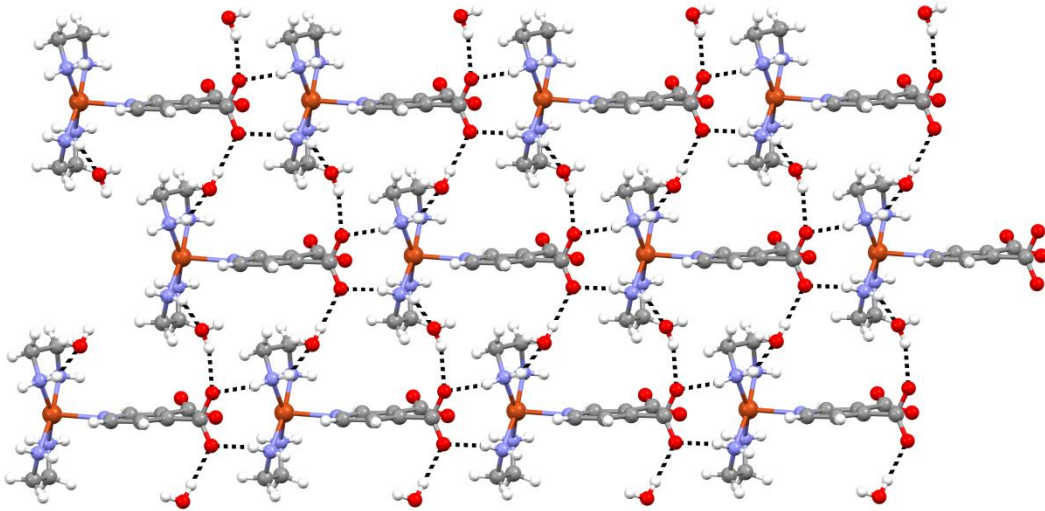
{[Cu(3,4-pydc)(pen)₂][Cu(μ-3,4-pydc)(pen)₂]·H₂O}_n
(2) kompleksinin kristal yapısı

{[Cu(3,4-pydc)(pen)₂][Cu(μ-3,4-pydc)(pen)₂]·H₂O}_n
(2) kompleksinin kristal yapısı Şekil 9'de bağ

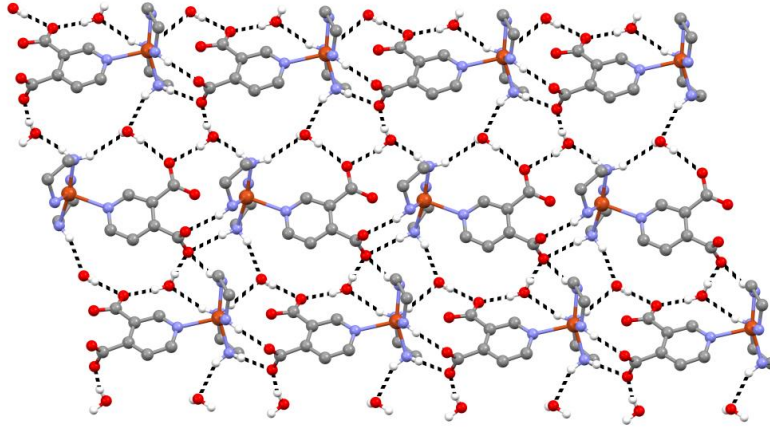
uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağları Tablo 4'te görülmektedir. Ayrıca supramoleküler yapısı Şekil 10-12 de verilmiştir.



Şekil 6. [Cu(3,4-pydc)(en)₂] ve kristal suları arasında gelen bir boyutlu hidrojen bağları

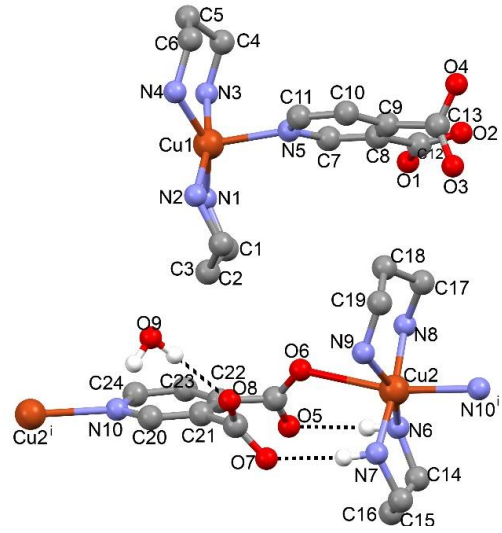


Şekil 7. [Cu(3,4-pydc)(en)₂]·2H₂O (1) iki boyutlu hidrojen bağları

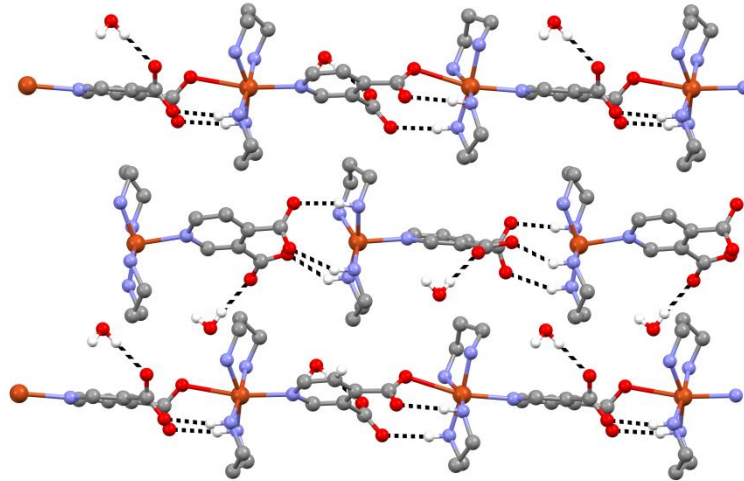


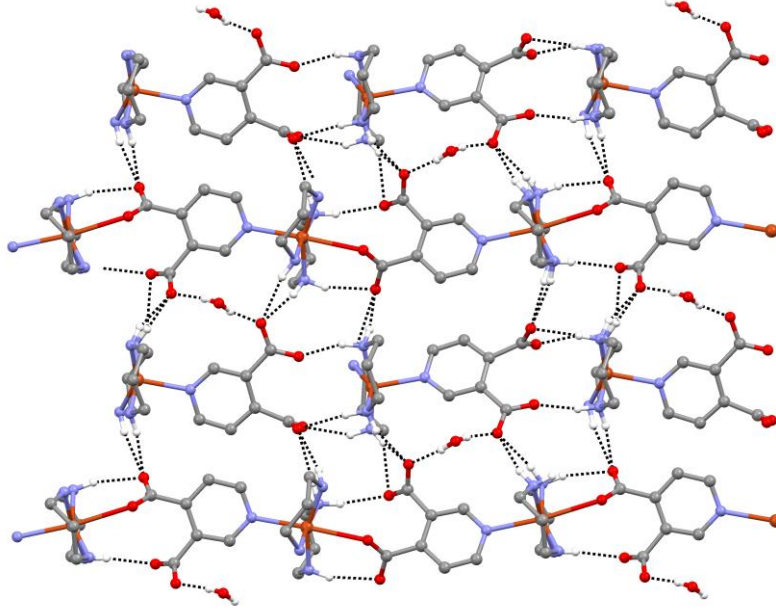
Şekil 8. [Cu(3,4-pydc)(en)₂]-2H₂O (1) üç boyutlu hidrojen bağları

Kompleks 2'nin X-ışınları kristal yapısı incelendiğinde monoklinik sistemde ve P2₁/c uzay grubuna sahip olduğu belirlenmiştir. Kompleksin asimetrik biriminde iki Cu(II) iyonu, iki dianyonik 3,4-pydc ligandı, dört adet 1,3-diaminopropan (pen) ligandı ve bir kristal suyu molekülü bulunmaktadır. Kompleks 2'nin kristal yapısındaki [Cu(3,4-pydc)(pen)₂] birimi mononükleer ve [Cu(μ-3,4-pydc)(pen)₂] birimi ise polinükleerdir (Şekil 9). Mononükleer [Cu(3,4-pydc)(pen)₂] kompleks biriminde 3,4-pydc ligandı piridin azotu ile tek dişli, iki pen ligantının azot atomlarından şelat biçiminde koordine olmasıyla beş koordinasyonlu kompleks oluşmaktadır.



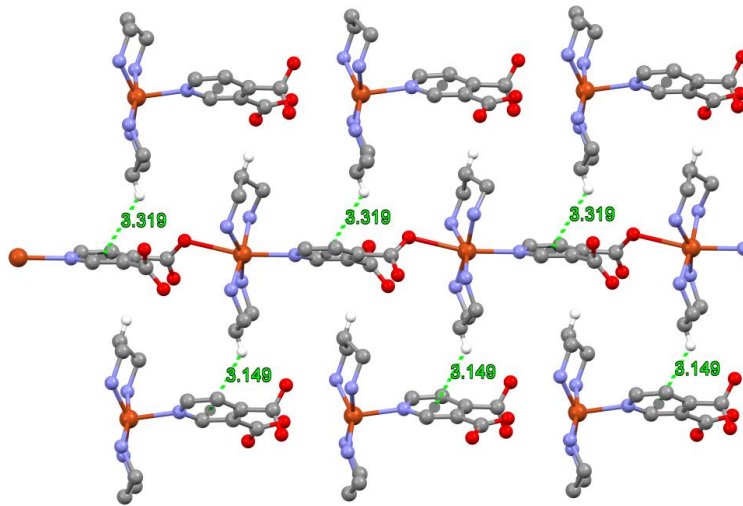
Şekil 9. {[Cu(3,4-pydc)(pen)₂][Cu(μ-3,4-pydc)(pen)₂]-H₂O}_n (2) kompleksinin molekül yapısı



Şekil 10. $\{[Cu(3,4-pydc)(pen)_2][Cu(\mu-3,4-pydc)(pen)_2] \cdot H_2O\}_n$ (**2**) kompleksinde yer alan zincir içi hidrojen bağları**Şekil 11.** $\{[Cu(3,4-pydc)(pen)_2][Cu(\mu-3,4-pydc)(pen)_2] \cdot H_2O\}_n$ (**2**) kompleksinin hidrojen bağlarıyla oluşan supramoleküler yapısı

Kompleks için hesaplanan τ (tau) değeri 0,27'dir. Bu sonuca göre kompleksin yapısının bozulmuş karepiramit geometrili olduğunu söylenebilir [$\tau(2) = (168,32 - 151,83)/60 = 0,27$]. **2**'de mononükleer kompleks birimin taban düzlemi, iki farklı en ligantına ait dört azot atomundan (N1, N2, N3 ve N4) oluşmaktadır [Cu1-N1 = 2,037(2), Cu1-N2 = 2,009(2), Cu1-N3 = 2,079(2) ve Cu1-N4 = 2,012(2)]. Kompleks **2**'nin bozulmuş karepiramit geometrisi 3,4-pydc ligantının piridin azot atomu ile

tamamlanmıştır [Cu1-N5 = 2,264]. Polinükleer $[Cu(\mu-3,4-pydc)(pen)_2]$ kompleks biriminde ise iki pen ligantı azot atomuyla çift dişli şelat olarak Cu(II) iyonuna koordine olmaktadır. 3,4-pydc ligantları ise piridin azotu ve 4-biriminde yer alan karboksilat oksijen atomuyla Cu(II) iyonlarını birbirine bağlayarak polinükleer zinciri oluşturduğu tespit edilmiştir. $[Cu(\mu-3,4-pydc)(pen)_2]$ 'de ekvator düzlemi iki pen ligantının azot atomlarıyla (N6, N7, N8 ve N9) oluşmaktadır [Cu2-N6 = 2,025(2), Cu2-N7

**Şekil 12.** $\{[Cu(3,4-pydc)(pen)_2][Cu(\mu-3,4-pydc)(pen)_2] \cdot H_2O\}_n$ (**2**) kompleksinde C-H... π etkileşimleri

Tablo 4. {[Cu(3,4-pydc)(pen)₂][Cu(μ-3,4-pydc)(pen)₂·H₂O]_n} (2) kompleksinin bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağ geometrileri*

Bağ uzunlukları (Å)			
Cu1—N5	2,264 (2)	Cu1—N2	2,010 (2)
Cu1—N3	2,012 (2)	Cu1—N1	2,037 (2)
Cu2—N10 ⁱ	2,349 (2)	Cu1—N4	2,079 (2)
Cu2—N8	2,025 (2)	Cu2—N9	2,067 (2)
Cu2—N7	2,025 (2)	Cu2—N6	2,025 (2)
Bağ açıları (°)			
N2—Cu1—N5	95,81 (8)	N1—Cu1—N5	109,16 (8)
N3—Cu1—N5	95,77 (8)	N1—Cu1—N2	89,07 (10)
N3—Cu1—N1	88,56 (9)	N3—Cu1—N2	168,31 (9)
N4—Cu1—N2	88,24 (10)	N4—Cu1—N5	99,01 (9)
N4—Cu1—N3	88,46 (10)	N4—Cu1—N1	151,83 (9)
N8—Cu2—N10 ^j	88,31 (8)	N9—Cu2—N10 ⁱ	100,85 (9)
N6—Cu2—N10 ^j	100,22 (8)	N8—Cu2—N9	90,99 (11)
N6—Cu2—N8	89,84 (10)	N6—Cu2—N9	158,93 (10)
N7—Cu2—N9	86,16 (11)	N7—Cu2—N10 ⁱ	96,75 (8)
N7—Cu2—N8	174,58 (9)	N7—Cu2—N6	91,16 (10)
Hidrojen bağı geometrileri			
D—H...A	H...A (Å)	D...A (Å)	D—H...A (°)
N2—Hc...O5 ^v	2,00	2,8918	168
N2—Hd...O2 ⁱⁱ	2,14	2,8900	141
N1—Hf...O4 ⁱⁱ	2,23	3,0531	152
N1—Hg...O8	1,97	2,8325	161
N9—H9b...O4 ⁱⁱ	2,27	3,1443	164
N8—H8a...O1 ⁱⁱⁱ	2,37	3,2281	160
N8—H8b...O9	2,46	3,1379	132
O9—Hi...O1 ^{iv}	1,96	2,8020	170
O9—Hm...O8 ^{iv}	1,97	2,8128	173
N3—Hn...O7	2,28	3,0721	146
N3—Hn...O8	2,58	3,4101	154
N3—Ho...O3 ⁱⁱ	2,05	2,8684	150
N6—H6a...O5	2,12	2,9995	165
N6—H6b...O1 ⁱⁱⁱ	2,11	3,0015	173
N7—H7a...O4 ⁱⁱ	2,51	3,3935	166
N7—H7b...O7	2,08	2,9699	168
N4—Hp...O2 ⁱⁱ	2,33	2,9445	125
C20—Ha...O1	2,58	3,4711	160

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

=2,025(2) , Cu2-N8 = 2,025(2) ve Cu2-N9 = 2,067(2)]. Bozulmuş oktahedral geometriye sahip Cu(II) iyonunun eksenlerinde ise 3,4-pydc ligantının piridin azotu (N10) ve 4-konumundaki karboksilat oksijeni (O6) bulunmaktadır [Cu2-N10 = 2,349(2) ve Cu2-O6 = 2,693(2)].

Kompleksin üç boyutlu kristal paketlenmesi pen ligantının N-H ve 3,4-pydc ligantının karboksilat oksijen atomları ve kristal suyu molekülü arasında meydana gelen N—H...O ve O—H...O C—H...π tipi hidrojen bağları ile meydana geldiği tespit edilmiştir. Ayrıca pen ligantı ile 3,4-pydc arasında

meydana gelen C—H...π etkileşimi kristale kararlılık kazandırmaktadır (Şekil 10-12).

4. Tartışma ve Sonuç

[Cu(3,4-pydc)(en)₂·2H₂O (1) ve {[Cu(3,4-pydc)(pen)₂][Cu(μ-3,4-pydc)(pen)₂·H₂O]_n} (2) kompleksleri iki aşamada ve oda sıcaklığında sentezlenmiştir. Komplekslerin yapıları elementel analiz, FT-IR spektroskopisi, UV-Vis spektroskopisi, termal analiz (TG/DTA) ve X-ışınları tek kristal çalışmaları ile aydınlatıldı. FT-IR spektroskopisi komplekslerin yapısında diamin türevi ligantların ve 3,4-pydc ligantlarının var olduğunu göstermiştir. Termal analiz çalışmaları komplekslerin çözücü molekülleri uzaklaştıktan sonra 1 kompleksinin 141 °C'ye ve 2 kompleksinin ise 179 °C'ye kadar kararlı olduğunu göstermiştir. Kristal analizi çalışmaları sonucunda 1 kompleksinin yapısında mononükleer, 2 kompleksinin yapısında ise hem mononükleer hem de 1D polinükleer yapının bulunduğu belirlenmiştir. 3,4-Pydc ligantı 1 kompleksinde tek dişli ligant olarak davranarak azot atomundan Cu(II) iyonuna koordine olmuştur. Kompleks 2'de ise mononükleer birimde azot atomundan tek dişli olarak, polinükleer birimde ise hem azot hem de karboksilat oksijen atomundan Cu(II) iyonlarını arasında köprü ligant özelliği sergileyerek bağlanma gerçekleşmiştir. Komplekslerin 3D supramoleküler yapılarının hidrojen bağları etkileşimleriyle oluştuğu tespit edilmiştir.

Kaynaklar

- Addison, A. W., Rao, T. N., Reedijk, J., van Rijn, J. and Verschoor, G. C., 1984. Synthesis, structure, and spectroscopic properties of copper(II) compounds containing nitrogen-sulphur donor ligands; the crystal and molecular structure of aqua[1,7-bis(N-methylbenzimidazol-2[prime or minute]-yl)-2,6-dithiaheptane]copper(II) perchlorate, [10.1039/DT9840001349], *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, **7**, 1349-1356.
- Altomare, A., Burla, M. C., Camalli, M., Cascarano, G. L., 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.
- Chen, W., Yue, Q., Chen, C., Yuan, H. M., Xu, W., Chen, J. S. and Wang, S. N., 2003. Assembly of a manganese(II) pyridine-3,4-dicarboxylate polymeric network based on infinite Mn-O-C chains, **1**, *Dalton Transactions* 1, 28-30.
- Colak, A. T., Pamuk, G., Uzun, N., Yesilel, O. Z., Semerci, F., Gunay, H. and Buyukgungor, O., 2013. A Photoluminescent Polymeric 2D Silver(I) Complex Exhibits a Fishbone-like 1D Silver Cluster and New Coordination Mode of the Pyridine-2,3-Dicarboxylate, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, **23** (2), 418-423.
- Crawford, S. M., 1963. The ultra-violet and visible spectra of some transition metal chelates with N, N'-bis-(o-hydroxybenzylidene) ethylenediamine and N, N'-bis-(o-hydroxybenzylidene)-o-phenylenediamine and related compounds, *Spectrochimica Acta*, **19** (1), 255-270.
- Deacon, G. B. and Phillips, R. J., 1980. Relationships between the Carbon-Oxygen Stretching Frequencies of Carboxylate Complexes and the Type of Carboxylate Coordination, *Coordination Chemistry Reviews*, **33** (3), 227-250.
- Eubank, J. F., Walsh, R. D., Poddar, P., Srikanth, H., Larsen, R. W. and Eddaoudi, M., 2006. Metal-organic framework diversity via heterocoordination of a multifunctional ligand: SrAl₂ and a novel(3,4)-connected network, *Crystal Growth & Design*, **6** (6), 1453-1457.
- Fu, Z. Y., Hu, S. M., Dai, J. C., Zhang, J. J. and Wu, X. T., 2003. Three novel polymeric frameworks assembled from Cd(II), Co(II), and Mn(II) with the mixed organic ligands 3,4-pyridinedicarboxylate, 1,3-bis(4-pyridyl)propane, or 1,2-bis(4-pyridyl)ethane, *European Journal of Inorganic Chemistry*, **14**, 2670-2677.
- Janiak, C., 2000. A critical account on pi-pi stacking in metal complexes with aromatic nitrogen-containing ligands, *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions*, **21**, 3885-3896.
- Janiak, C., 2003. Engineering coordination polymers towards applications, *Dalton Transactions*, **14**, 2781-2804.
- Kondo, M., Okubo, T., Asami, A., Noro, S., Yoshitomi, T., Kitagawa, S., Ishii, T., Matsuzaka, H. and Seki, K., 1999. Rational synthesis of stable channel-like cavities with methane gas adsorption properties: [Cu-2(pzdc)(2)(L)](n) (pzdc = pyrazine-2,3-dicarboxylate; L = a pillar ligand), *Angewandte Chemie-International Edition*, **38** (1-2), 140-143.
- Macrae, C. F., Edgington, P. R., McCabe, P., Pidcock, E., Shields, G. P., Taylor, R., Towler, M. and van De Streek, J., 2006. Mercury: visualization and analysis of crystal structures, *Journal of Applied Crystallography*, **39**, 453-457.
- Nakamoto, K., 1997. Applications in coordination chemistry, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds: Part B: Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry, Sixth Edition* 1-273.
- Semerci, F., Yesilel, O. Z., Keskin, S., Darcan, C., Tas, M. and Dal, H., 2013. Construction of homo- and heterometallic-pyridine-2,3-dicarboxylate metallosupramolecular networks with structural diversity: 1D T5(2) water tape and unexpected coordination mode of pyridine-2,3-dicarboxylate, *Crystengcomm*, **15** (6), 1244-1256.
- Semerci, F., Yesilel, O. Z., Olmez, H. and Buyukgungor, O., 2014. Supramolecular assemblies of copper(II)-pyridine-2,3-dicarboxylate complexes with N-donor ligands and clustered water molecules, *Inorganica Chimica Acta*, **409**, 407-417.
- Semerci, F., Yesilel, O. Z. and Sahin, E., 2010. Cu(II) and Zn(II)-Pyridine-2,3-Dicarboxylate Complexes with 2-Methylimidazole: Syntheses, Crystal Structures, Spectroscopic and Thermal Analyses, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, **20** (2), 334-342.
- Semerci, F., Yesilel, O. Z., Sahin, E., Yerli, Y. and Topkaya, R., 2011. From Metalloligand to Extended 3D Network: Synthesis, Crystal Structure and Magnetic Property of [Cu(en)(2)][Cu(mu(3)-pydc)(2)]center dot 6H(2)O (n), *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, **21** (2), 261-268.
- Semerci, F., Yesilel, O. Z., Soylu, M. S., Keskin, S. and Buyukgungor, O., 2013. A two-dimensional photoluminescent cadmium(II)

- coordination polymer containing a new coordination mode of pyridine-2,3-dicarboxylate: Synthesis, structure and molecular simulations for gas storage and separation applications, *Polyhedron*, **50** (1), 314-320.
- Semerci, F., Yesilel, O. Z., Soylu, M. S., Yerli, Y. and Dal, H., 2014. Two new pyridine-2,3-dicarboxylate coordination polymers prepared from zerovalent metal precursor: Syntheses, luminescent and magnetic properties, *Journal of Solid State Chemistry*, **210** (1), 224-231.
- Semerci, F., Yesilel, O. Z. and Yuksel, F., 2015. Self-assembly of three new metal organic coordination networks based on 1,2-bis(imidazol-1-yl-methyl)benzene, *Polyhedron*, **102**, 1-7.
- Semerci, F., Yesilel, O. Z., Yuksel, F. and Sahin, O., 2015. One-pot synthesis of two new metal-organic networks: hydrogen bonded mononuclear Cu(II) complex and mixed-valence Cu(I,II) coordination polymer with encapsulated 14-membered unique water cluster, *Inorganic Chemistry Communications*, **62**, 29-33.
- Semerci, F., Yeşilel, O. Z., Yüksel, F. and Şahin, O., 2016. Synthesis and characterization of new coordination polymers based on 2,3-/3,4-pyridinedicarboxylates and bispyridine ligands with structural diversity, *Polyhedron*, **111**, 1-10.
- Semerci, F., Yeşilel, O. and Bahin, E., 2010. Cu (II) and Zn (II)-Pyridine-2, 3-Dicarboxylate Complexes with 2-Methylimidazole: Syntheses, Crystal Structures, Spectroscopic and Thermal Analyses, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, **20** (2), 334-342.
- Sheldrick, G. M. and Schneider, T. R., 1997. SHELXL: High-resolution refinement, *Macromolecular Crystallography, Pt B*, **277** (319-343).
- Szorcsik, A., Nagy, L., Sletten, J., Szalontai, G., Kamu, E., Fiore, T., Pellerito, L. and Kalman, E., 2004. Preparation and structural studies on dibutyltin(IV) complexes with pyridine mono- and dicarboxylic acids, *Journal of Organometallic Chemistry*, **689** (7), 1145-1154.
- Tong, M. L., Kitagawa, S., Chang, H. C. and Ohba, M., 2004. Temperature-controlled hydrothermal synthesis of a 2D ferromagnetic coordination bilayered polymer and a novel 3D network with inorganic CO₃(OH)(2) ferrimagnetic chains, *Chemical Communications* 4), 418-419.
- Yan, S. H., Li, X. X. and Zheng, X. J., 2009. Effect of the carboxyl groups on the assembly of copper pyridinedicarboxylate complexes, *Journal of Molecular Structure*, **929** (1-3), 105-111.
- Yan, S. H., Zheng, X. J., Li, L. C., Yuan, D. Q. and Jin, L. P., 2011. Self-assembly and characterization of copper 3,4-pyridinedicarboxylate complexes based on a variety of polynuclear hydroxo clusters, *Dalton Transactions*, **40** (8), 1758-1767.
- Yesilel, O., Mutlu, A., Darcan, C. and Büyükgüngör, O., 2009. Syntheses, structural characterization and antimicrobial activities of novel cobalt-pyrazine-2, 3-dicarboxylate complexes with N-donor ligands, *Journal of Molecular Structure*, **964**, 39-46
- Zhang, Q.-Z., Lu, C.-Z. and Xia, C.-K., 2005. A polymeric Mn complex with mixed pyridine-3,4-dicarboxylate/4,4'-bipyridine ligands: [Mn₂(C₇H₃NO₄)₂(C₁₀H₈N₂)₂]_n · 2nH₂O, *Inorganic Chemistry Communications*, **8** (3), 304-306.
- Zhou, Y.-F., Yuan, D.-Q., Wu, B.-L., Wang, R.-H. and Hong, M.-C., 2004. Design of metal-organic NLO materials: complexes derived from pyridine-3,4-dicarboxylate, *New Journal of Chemistry*, **28** (12), 1590-1594.