

Tereftalat ile [N-(2-Hidroksietil)-Etilendiamin] İçeren Karışık ligantlı Bakır(II) Kompleksinin Sentezi, Spektral, Termal ve Yapısal Karakterizasyonu

Tuğba AYCAN¹, Hümeysra PAŞAOĞLU¹

ÖZET: [Cu(Hydet-en)₂].(Tpht) (Tpht=Tereftalik asit dianyonu, Hydet-en=N-(2-hidroksietil)etilendiamin) kompleksi sentezlenmiştir. Kompleks tek kristal X-ışını tayini, FT-IR spektroskopisi, UV-Vis spektroskopisi, termogravimetrik analiz ve elementel analiz ile karakterize edilir. Her bir hydet-en ligandı bakır metaline iki dişli olarak koordine olurken, tpht²⁻ anyonu ise birim hücrede serbest olarak bulunmaktadır. Bakır merkezi düzgün bir kare düzlem geometriye sahiptir. Kare düzlem geometriye sahip kompleksin ekvatorial düzlemini hydet-en ligantlarının birincil ve ikincil amin grupları oluşturmaktadır. Monomerler O-H...O ve N-H...O hidrojen bağlarıyla bağlanarak supramoleküler yapıyı oluşturur. Kompleksin FT-IR araştırması, orta IR bölgesi içinde gerçekleştirildi. Esas olarak tereftalik asit ve N-(2-hidroksietil)etilendiamin) ligantlarının karakteristik titreşimleri göz önünde bulundurularak kompleksin titreşimlerine odaklanıldı. TG, DTA ve DTG teknikleri kullanılarak kompleksin termal davranışları izlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Tek Kristal XRD, FT-IR Spektroskopisi, Termogravimetrik Analiz, Elektronik Geçişler, Tereftalik Asit

Synthesis, Spectral, Thermal and Structural Characterization of Mixed ligand Copper(II) Complex Containing [N-(2-Hydroxyethyl)-Ethylenediamine] with Terephthalate

ABSTRACT: The complex [Cu(hydet-en)₂].(tpht) synthesized is characterized by single crystal X-ray determination, FT-IR spectroscopy, UV-Vis spectroscopy, thermogravimetric analysis and elemental analysis (tpht=dianion of terephthalic acid, hydet-en=N-(2- hydroxyethyl)ethylenediamine). While each hydet-en ligand coordinates to copper metal as bidentate, the tpht²⁻anion is freely available in the unit cell. Copper center has a square plane geometry. In the square geometry, the equatorial plane of the complex is composed of primary and secondary amine groups of hydet-en ligands. Monomers are bonded with O-H...O and N-H...O hydrogen bonds to form a supramolecular structure. FT-IR investigation of the complex was performed in the middle IR region. The vibrations of the complex were focused mainly considering the characteristic vibrations of terephthalic acid and N-(2- hydroxyethyl)ethylenediamine ligands. Thermal behaviour of the complex was followed using TG, DTA and DTG techniques.

Anahtar Kelimeler: Single Crystal XRD, FT-IR spectroscopy, Thermogravimetric Analysis, Electronic Transitions, Terephthalic Acid.

¹ Tuğba AYCAN (Orcid ID: 0000-0002-5313-7807), Sinop Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, Sinop, Türkiye

² Hümeysra PAŞAOĞLU (Orcid ID: 0000-0003-0892-0621), Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, Samsun, Türkiye

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Tuğba AYCAN, e-mail: taycan@sinop.edu.tr

* Bu çalışma Tuğba Aycan'ın doktora tezinden üretilmiştir.

Makale 7-10 Kasım 2019 tarihleri arasında Ankara'da düzenlenen "IV. International Scientific and Vocational Studies Congress-Science and Health (BİLMES SM 2019)" de sözlü olarak sunulmuştur.

Geliş tarihi / Received: 20-11-2019

Kabul tarihi / Accepted: 15-02-2020

GİRİŞ

Karboksilik asitler karboksil grubu olan organik asitlerdir. -COH formülüne sahiptirler ve genelde -COOH veya CO₂H olarak da yazılır. Karboksilik asitler bir karbonil grubu ve bir hidroksil grubu içerirler (Şekil 1). Karboksilik asitler Bronsted asitleridir, yani proton vericileridir. Karboksilik asitlerin tuz ve anyonlarına karboksilat denir. Karboksilik asitler ticari ve biyolojik açıdan önem taşır. Karboksilik asitler günümüzde gıda, tekstil, deri, kağıt ve polimer başta olmak üzere kimya sanayinin pek çok alanında hammadde olarak geniş kullanım alanına sahiptir. Aynı zamanda aspirin, yağları oluşturan yağ asitleri, insan vücudundan bulunan hormonlar ve proteinlerin yapıtaşları olan aminoasitler birer karboksilik asit örneğidir. Karboksilik asit türevlerinde hidrokarbon grubunun alkil (R) veya aril (Ar) olmasına göre "aromatik karboksilik asit türevleri" veya "alifatik karboksilik asit türevleri" olarak ifade edilirler. Alifatik karboksilik asitler ve türevleri organik bileşiklerin geniş bir alanını kapsar. Bu asitler petrokimya, polimer kimyası, farmakoloji, yiyecek endüstrisi, deterjan üretimi, bitki ilacı, böcek ilacı gibi endüstrinin çeşitli alanlarında kullanılmaktadır. Ayrıca, temel yağlar, mumlar, reçine gibi doğada da bulunmaktadır ve metabolizmanın çalışması sırasında canlı organizmalar tarafından yoğun olarak üretilmektedir (Golovanov and Zhenodarova, 2006). Benzoik asit (1-benzenkarboksilik asit, BA), izofitalik asit (1,3-benzenkarboksilik asit, IA), trimesik asit (1,3,5-benzenkarboksilik asit, TMA) gibi aromatik karboksilik asitler ise periferikal karboksilik asitler (COOH) ve bir merkez fenil halkasından oluşur. Bir boyutlu bant ve şeritler, iki boyutlu ağlar veya üç boyutlu kristaller gibi supramoleküler bileşikler ve kristal mühendisliğinde örnek kontrol birimleri olarak kullanılır. Aromatik karboksilik asitler ve onların metal kompleksleri çeşitli moleküler nano yapıların yapı taşlarını oluşturur. Merkez yapı motifleri, metal iyon/ligant koordinasyonu ve hidrojen bağına sahiptir (Han et al., 2007). Karboksilat anyonlar geçiş metal elementleriyle hazırlanan monomerik, dimerik ve polimerik yapılarda köprü ligant görevi görmektedirler. Diğer köprü ligantlar gibi karboksilat anyonlar bu bileşiklerin temel özelliklerini belirlemektedirler. Karboksilat iyonları farklı bağlanma modlarına sahiptirler. Karboksilik asitler iyonize olmamış karboksil gruplarını muhafaza edip metal atomlarına tek dişli bağlanabilmekte ve dolayısıyla da moleküller arası hidrojen bağlarının oluşumuna olanak sağlamaktadır. Bu olay, geçiş metal elementleriyle hazırlanan polimerik ve dimerik bileşikler supramoleküler yapılarda temel birimler olarak davranmaktadır. Polimerik ve dimerik komplekslerin oluşumu ve kararlılığı, fiziksel ve kimyasal özellikleri ve ayrıca supramoleküler sistemlerin oluşumuna olanak sağlaması, karboksilik asitin gücü ve karboksilat iyonunun verici ve pi-alıcı gücü gibi karakteristik özelliklerine bağlıdır. Bu özellikler -R grubunun yapısından da etkilenmektedir (Panina et al., 2002). Geçiş metalleri ve organik ligantlar kullanılarak elde edilen metal-supramoleküler örnekler, yapısal çeşitlilikleri ve fonksiyonel malzemeler olarak potansiyel uygulama alanına sahip olmalarından ötürü yaygın olarak incelenmektedir (Liu et al., 2008). Karboksilat gruplarıyla birleştirilen farklı metal merkezli bileşiklerin yapıları ve özellikleri günümüzde yoğun biçimde çalışılmaktadır. Çünkü bu bileşikler, köprülü sistemlerde geçiş ve nadir toprak iyonları arasında manyetik etkileşimler göstermekte ve yüksek sıcaklık-süperiletkenlerin elde edilmesinde potansiyel olarak kullanılabilir (Zou et al., 2004). Karboksilik asitler ve türevleri ilaç endüstrisinde anti-bakteriyel, anti-viral ve anti-tümör gibi tedavilerin uygulamaları için katalizör veya nano-malzemelerin ön maddeleri olarak çalışılmakta ve kozmetik alanında da kullanılmaktadır (Feng and Xu, 2001; Férey, 2001).

Tereftalik asit aynı zamanda 1,4-benzendikarboksilik asit, p-fitalik asit ve p-benzendikarboksilik asit olarak da isimlendirilir. Tereftalik asit benzen halkası üzerinde 1 ve 4 nolu karbonlarda karboksil gruplarının koordine olmasıyla oluşur (Şekil 1). Tereftalik asit doymuş poliesterlerin oluşumunda, bazı

kanatlı hayvanların yemlerine ve antibiyotiklere ilave edilir ve yün işlemlerinde kullanılır. Ayrıca boya ve kaplama katkı maddelerinde, otomotiv bakım ürünleri, plastik ve kauçuk ürünlerde de kullanılır (Luttrell and Hester, 2016).



Şekil 1. Tereftalik asitin moleküler yapısı

Dikarboksilatlar arasında bulunan tereftalat anyonu (tpht) ile alakalı literatürde oldukça fazla çalışma bulunmaktadır. Tereftalik asit; (a) Daha büyük boyutlarda yapılar üretebilen çoklu koordinasyona sahiptir. (b) Tamamen veya kısmen protonlanabilir iki karboksil grubuna sahiptir ve böylece asitliğe bağlı koordinasyon modlarıyla sonuçlanır (Mautner et al., 2008). (c) Protonlanmış karboksil grubun varlığı nedeniyle sadece hidrojen alıcı değil verici olarak da davranır. (d) Bir karboksilatın ucu ile kısa köprüler veya benzen halkası ile uzun köprüler oluşturabilir. Bu nedenlerden dolayı tereftalik asit ilginç yapıların oluşumuna sebebiyet verir (Choubey et al., 2013).

Çalışmada ilk olarak tereftalik asitin (H_2tpht) Hydret-en ile Cu(II) kompleksi sentezlendi. Elde edilen tek kristallerin yapısal (XRD) ve spektral (IR ve UV-Vis) analizleri yapıldı. TG, DTG ve TGA eğrileri çizdirilerek termik özellikleri incelendi.

MATERYAL ve YÖNTEM

Sentez

Tereftalik asit (5 mmol, 0.83g) 50 ml DMF de çözülürken içerisine Cu(acec). H_2O nun sulu çözeltisi (2.5 mmol, 0.5 g) eklenerek karıştırıldı. Son olarak Hydret-en'in sulu çözeltisi (5 mmol, 0.52 g) eklenerek ısıtılıp karıştırıldı. 5 ay sonunda mavi renkte tek kristaller elde edildi.

X-ışını Kırınım Sistemi

Bu çalışmadaki tüm kristallerin moleküler yapıları tek kristal X-ışını kırınım yöntemiyle deneysel olarak incelenmiştir. Kristallere ait kırınım şiddet verileri, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fizik Bölümü X-ışınları Laboratuvarı bünyesindeki, STOE IPDS 2 difraktometresi ile $MoK\alpha$ ışınması kullanılarak elde edilmiştir. Veri toplama ve indirgeme süreçlerinde sırasıyla X-AREA (Farrugia, 1999) ve X-RED (Farrugia, 1999) programları kullanılmıştır. Kristal yapılar, direkt yöntemler kullanılarak WinGX (Stoe and Cie, 2002) programı içerisinde bulunan SHELXS-2013 (Sheldrick, 2008) yazılımı yardımıyla çözümlenmiş SHELXL-2014 (Sheldrick, 2008) yazılımı ile arıtılmıştır. Bulunan sonuçlar Ortep-3 (Farrugia, 1997) ve Platon (Spek, 2009) yazılımları kullanılarak görsel hale getirilmiştir.

İncelenen tüm kristallerde çözüm işlemi ile hidrojen dışındaki tüm atomların konumları belirlenmiş ve yapı arıtımına başlanmıştır. Arıtımın ilk aşamasında, atomların konumlarının daha duyarlı hale gelmesi ve eksik atomların belirlenmesi için izotropik arıtım yapılmıştır. Arıtım sonucunda, hidrojen atomları dışında eksik atom olmadığı görülmüş ve anizotropik arıtım yapılmıştır.

Fiziksel Ölçümler

İncelenen bileşiklerin IR spektrumları KBr ile disk yapılarak 4000-400 cm^{-1} aralığında Ondokuz Mayıs Üniversitesi Karadeniz İleri Teknolojileri Araştırma Merkezinde (KİTAM) bulunan Bruker Tensor 27 FT-IR spektrometresinde kaydedildi. Saf su ile hazırlanan sıvı çözeltilerin elektronik soğurma spektrumu; 190-1100 nm aralığında Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya bölümünde bulunan Thermo Scientific Evolution Array UV-Vis spektrometresiyle kaydedilmiştir. Termik analiz çalışmalarında, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Karadeniz İleri Teknolojileri Araştırma Merkezinde (KİTAM) bulunan TA Q600 SDT Termik Analiz cihazı kullanıldı. Sentezlenen bileşiklerin TG, DTG ve DTA eğrileri aşağıda belirtilen şartlarda eşzamanlı olarak kaydedildi. Numune miktarı 5-10 mg kullanılmıştır. Isıtma hızı 10 $^{\circ}\text{C}$ dak^{-1} dir. Malzemelerin 20-1000 $^{\circ}\text{C}$ aralığında azot atmosferinde (20 mL min^{-1}) platin potalar kullanılarak sıcaklık değişimleri incelenmiştir. Tüm bileşiklerin elementel analizi ODTÜ araştırma merkezinde yapılmıştır.

BULGULAR VE TARTIŞMA

[Cu(hydet-en)₂].(tpht) tek kristalinin yapı tayini

[Cu(hydet-en)₂].(tpht) kristal yapı analizleri sonucunda elde edilen geometrik parametreler Çizelge 1' de verilmektedir.

Çizelge 1. [Cu(hydet-en)₂].(tpht) kompleksinin kristal verileri

	Kompleks
Deneysel formül	C ₁₆ H ₂₈ N ₄ O ₆ Cu
Molekül ağırlığı	435.96
Kristal sistem	Monoklinik
Uzay grubu	P21/n
Kristal rengi	Mavi
Kristal boyutu (mm)	0.39 x 0.19 x 0.07
Sıcaklık (K)	293
a (Å)	7.019(4)
b (Å)	12.262(4)
c (Å)	11.384(4)
α ($^{\circ}$)	90
β ($^{\circ}$)	106.92(5)
γ ($^{\circ}$)	90
V (Å ³)	937.42(11)
Z	2
μ (Mo K α) (mm ⁻¹)	1.21
D _{hes} (g.cm ⁻³)	1.545
F(000)	458
Veri toplama θ aralığı ($^{\circ}$)	2.5-27.3
Ölçülen yansımalar	6856
Bağımsız yansımalar	2096
R ₁ , wR ₂	0.061, 0.138
Goof değeri	0.90
$\Delta\rho_{\text{mak}}$, $\Delta\rho_{\text{min}}$ (eÅ ⁻³)	0.58, -0.37

Cu(II) iyonunun simetri merkezinde bulunduğu yapıda iki hydet-en ligantı iki dişli olarak koordine olurken, tpht²⁻ anyonu ise serbest olarak yapıda bulunmaktadır. Bakır merkezi düzgün bir kare düzlem geometriye sahiptir. L Yang et al. (2007) dört koordinatlı yapıları tanımlamak için $\tau_4 = \frac{360^{\circ} - (\alpha + \beta)}{141^{\circ}}$ eşitliğini üretmişlerdir. Bu eşitliğe göre α ve β en büyük açılardır ($\alpha=180^{\circ}$ ve $\beta=180^{\circ}$) (Çizelge 2). Eğer τ_4 0 olursa mükemmel bir kare düzlem, 1 ise mükemmel bir tetrahedral geometriye sahip olacağını gösterir, $0 < \tau_4 < 1$ aralığında ise trigonal piramit geometrisine sahip olacaktır. Çizelge 2 de ki açıları

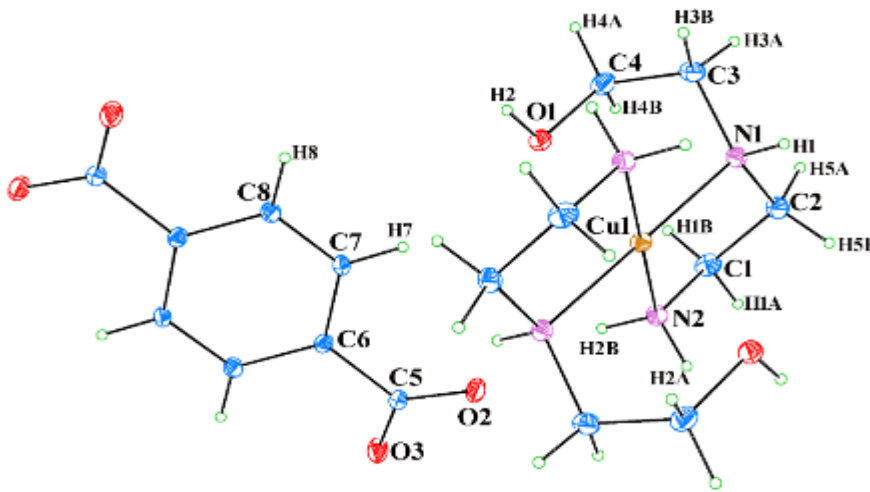
kullanarak elde edilen τ_4 değeri 0 dır. Bu değer de mükemmel bir kare düzlem geometrisini desteklemektedir. Kare düzlem geometriye sahip kompleksin ekvatorial düzlemini hydet-en ligantlarının birincil ve ikincil amin grupları oluşturmaktadır (Şekil 2).

Çizelge 2'ye bakıldığında Cu1...O1 arasındaki en uzun etkileşim 2.490 Å dur. Bu durum genişletilmiş sözde oktahedral 4+2 koordinasyon küresi ile sonuçlanır (Johnston et al., 2010). Cu-O (2.490 (16) Å) uzaklığı dört Cu-N uzaklığından daha uzundur. Tüm N-Cu-N bağ açıları 90°'den oldukça sapmıştır. Bu durum muhtemelen ligantların şeklinden kaynaklanan sterik etkilerden kaynaklanmaktadır. Bu sapmalar literatürdeki diğer hydet-en içeren kompleksler ile uyumludur (Grirrane et al., 2004).

Tereftalat anyonu Cu(II) metaline koordine olmadığından, anyondaki karboksilat grupları fenil düzlemine göre çok az dönmüştür. Fenil halkası ve karboksilat grupları arasındaki torsiyon açıları O3-C5-C6-C7=17.6(6)°, O3-C5-C6-C8ⁱⁱ=20.1(7)°, O2-C5-C6-C8ⁱⁱ=-160.5° ve O3-C5-C6-C7=-160.7°'dir. Bu verilere göre karboksil grupları fenil halkasından bir miktar sapmıştır.

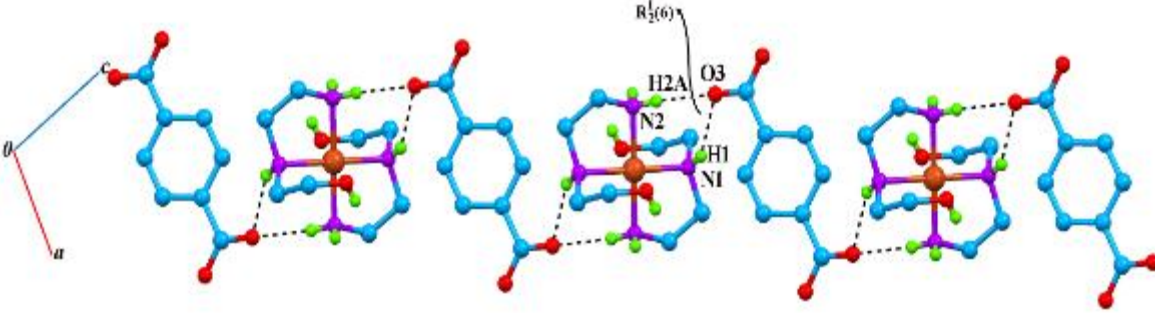
Çizelge 2. [Cu(hydet-en)₂].(tpht) kompleksi için bazı geometrik parametreleri (Simetri kodları: (i)-x,-y,-z, (ii)-x-1,-y,-z-1) [Cu(hydet-en)₂].(tpht) (Karadag et al., 2007)

Bağ uzunluğu (Å)		
Cu-N1/N1 ⁱ	2.037(4)	2.138(2)
Cu-N2/N2 ⁱ	2.005(4)	2.178(2)
Cu...O1/O1 ⁱ	2.490(4)	-
C5-O2	1.261(3)	-
C5-O3	1.237(3)	-
Bağ açısı (°)		
N1-Cu-N1 ⁱ	180.00(3)	180.00
N1-Cu-N2	85.26(16)	81.83(8)
N1-Cu-N2 ⁱ	94.74(16)	81.83(8)
N2-Cu-N2	180.0(3)	180.00
N2-Cu-N1 ⁱ	94.74(16)	81.83(8)
N1 ⁱ -Cu-N2 ⁱ	85.26(16)	81.83(8)
Torsiyon açıları (°)		
O2-C5-C6-C7	17.6(6)	-
O3-C5-C6-C8 ⁱⁱ	20.1(7)	-
O2-C5-C6-C8 ⁱⁱ	-160.5(5)	-
O3-C5-C6-C7	-161.7(5)	-



Şekil 2. [Cu(hydet-en)₂].(tpht) bileşiğinin kristal yapısı (Yerleşim parametreleri %20 olasılıkla çizilmiştir)

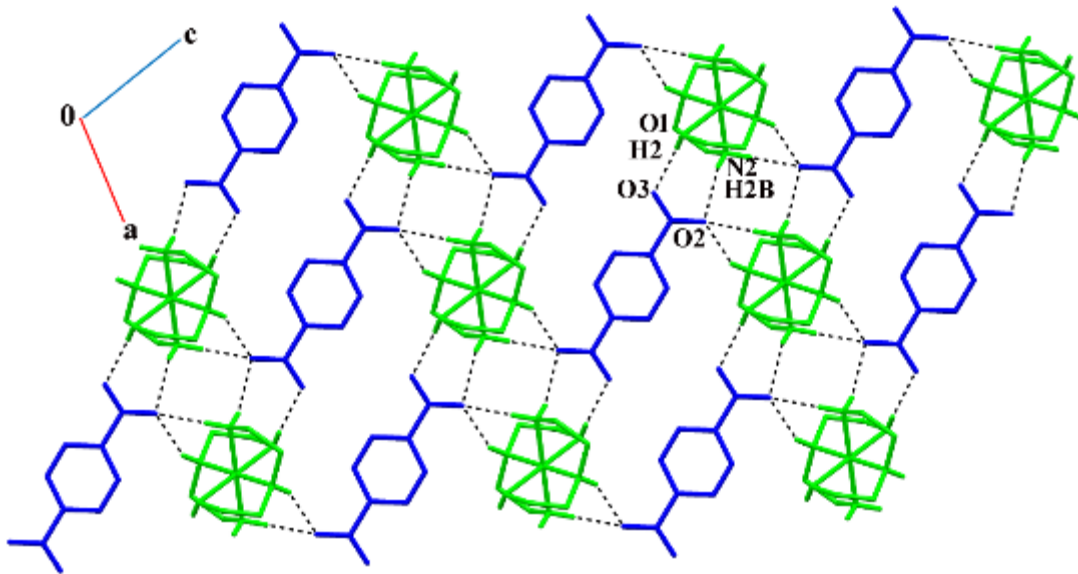
Ayrık bulunan $[\text{Cu}(\text{hydet-en})_2]^{2+}$ kationu ile tpht^{2-} anyonu birbirlerine hidrojen bağları ile bağlanmaktadır. Hydet-en liganının amin grupları ile tereftalat anyonunun karboksilat grupları arasında $\text{N1-H1}\cdots\text{O2}$ ve $\text{N2-H2A}\cdots\text{O2}$ hidrojen bağları $[101]$ doğrultusunda bir boyutlu doğrusal bir zincir oluşturur (Çizelge 3). Koordinasyon monomeri $R_2^1(6)$ halkalarını oluşturur ve halka merkezleri $\frac{1}{4}+n_1, 0, n_2$ (n_1 ve n_2 ; 0 veya tamsayı) konumundadır (Etter, 1990) (Şekil 3).



Şekil 3. $[\text{Cu}(\text{hydet-en})_2].(\text{tpht})$ bileşiğinin hydet-en ve tpht liganları arasında $[101]$ doğrultusunda $R_2^1(6)$ halkalarının oluşturduğu 1D polimerik yapı (şekilde hidrojen bağı yapmayan hidrojen atomları sadelik açısından gösterilmemiştir)

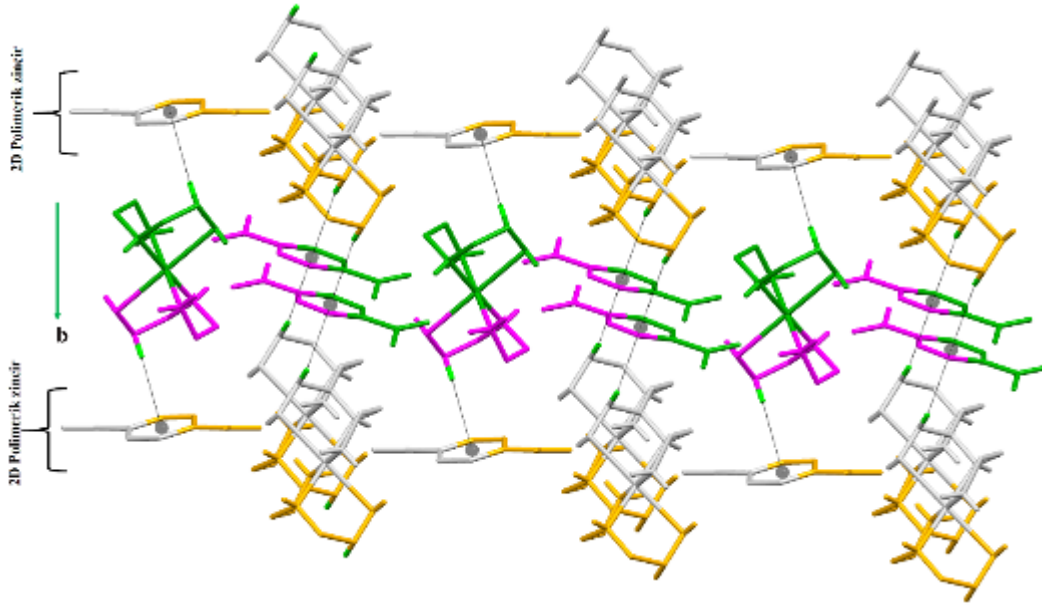
Çizelge 3. $[\text{Cu}(\text{hydet-en})_2].(\text{tpht})$ kompleksinin hidrojen bağ geometrisi

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	$\angle\text{D-H}\cdots\text{A}$	Simetri kodu
$\text{N1-H1}\cdots\text{O2}^{\text{i}}$	0.91 (3)	2.26(3)	3.058(3)	146(3)	i: $1/2-x, 1/2+y, 1/2-z$
$\text{N2-H2A}\cdots\text{O2}^{\text{ii}}$	0.90(4)	2.09(4)	2.911(3)	151(3)	ii: $1/2+x, 1/2-y, 1/2+z$
$\text{N2-H2B}\cdots\text{O2}^{\text{iii}}$	0.90(4)	2.13(4)	3.004(3)	164(3)	iii: $3/2-x, 1/2+y, 1/2-z$
$\text{O1-H2}\cdots\text{O3}^{\text{iv}}$	0.68(4)	2.00(4)	2.621(3)	154(3)	iv: $-1/2+x, 1/2-y, 1/2+z$
X-H... π	d(X-H)	d(H... π)	d(X... π)	$\angle\text{X-H}\cdots\pi$	Simetri Kodu
$\text{C4-H4A}\cdots\pi^{\text{v}}$	0.84(4)	2.81(4)	3.649(3)	145(3)	v: x, y, z



Şekil 4. $[\text{Cu}(\text{hydet-en})_2].(\text{tpht})$ bileşiğinde amin grupları ile karboksilat grupları arasında bulunan asimetric $\text{N-H}\cdots\text{O}$ ve $\text{O-H}\cdots\text{O}$ hidrojen bağlarının oluşturduğu $R_2^2(8)$ halkaları (şekilde hidrojen bağı yapmayan hidrojen atomları sadelik açısından gösterilmemiştir)

Terefitalat anyonunun karboksilat grupları ile hydet-en ligantlarının birincil aminleri arasındaki (N-H···O) hidrojen bağları ve hidroksil grupları arasındaki (O-H···O) hidrojen bağları 1D polimerik tabakaları birbirlerine bağlayarak 2D düzlemsel yapı oluşturur. Koordinasyon polimerleri $R_2^2(8)$ sintonlarını oluşturur ve halka merkezleri $0.83-n_1$, 0.03 , $1.14+n_2$ ($n=0$ veya tamsayı) konumundadır (Şekil 4). Hydet-en ligantının C4-H4A bağı terefitalat anyonunun benzen halkasına π etkileşimi yaparak 2D polimerik düzlemleri 3D supramoleküler yapıya tamamlar (Şekil 5).

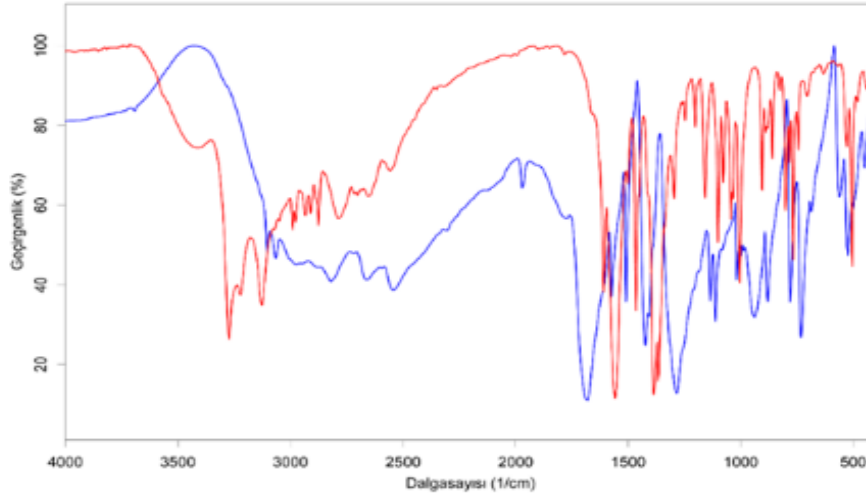


Şekil 5. [Cu(hydet-en)₂].(tpht) bileşiğinde C-H··· π etkileşimleri ile 2D polimerik yapının b-yönünde ilerlemesi

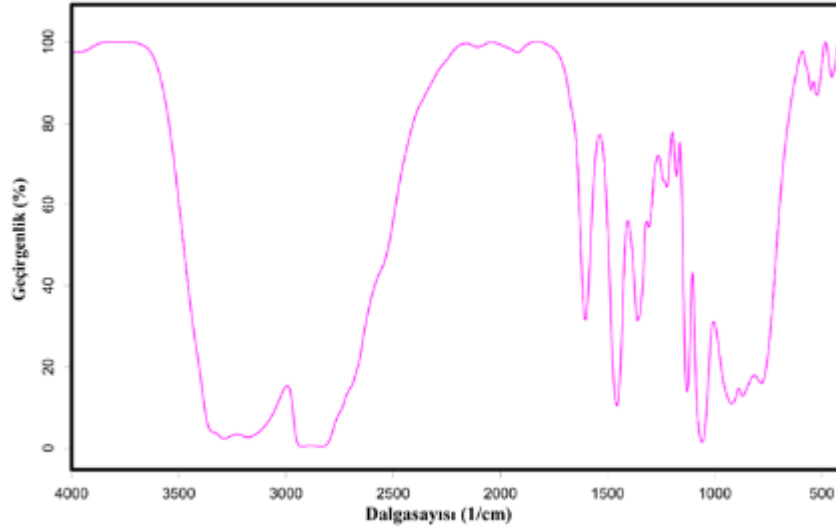
FT-IR spektroskopisi

Bu çalışmada, [Cu(hydet-en)₂].(tpht) bileşiğinin titreşimsel olarak incelenmesi orta IR bölgesinde, terefitalat anyonunun ve hydet-en ligantının karakteristik titreşimleri göz önüne alınarak yapılmaktadır. Terefitalik asit (Al-Hashemi et al., 2010), Hydeten ve bileşiğin IR spektrumu Şekil 7-8'de verilmektedir. Terefitalik asitin yapısal davranışı karboksil grupların simetrik ve asimetric gerilme titreşimi ile karakterize edilir. Karboksilik asitin koordine olup olmamasına, protone ve deprotone durumlarına veya hidrojen bağına katılıp katılmama durumuna göre bu titreşim frekanslarında yüksek ya da alçak değerlere doğru kaymalar gözlenmektedir.

Serbest terefitalik asitin IR spektrumunda, karboksil grubunun $\nu(C=O)$ titreşimi 1684 cm^{-1} 'de gözlenirken deprotone terefitalat anyonunda $\nu(C=O)$ titreşimi 1663 cm^{-1} e kaymaktadır. [Cu(hydet-en)₂].(tpht) bileşiğinin spektrumunda bu kaymalar C=O çift bağ karakterinin zayıflamasına neden olan hidrojen bağından kaynaklanmaktadır (Álvarez et al., 2010; Malaestean et al., 2008). Ayrıca 1558 cm^{-1} ve 1338 cm^{-1} de sırasıyla $\nu_{as}(COO^-)$ ve $\nu_s(COO^-)$ gerilme titreşimleri ortaya çıkması terefitalik asitin deprotone olduğunu desteklemektedir ve bu değerler literatürle uyumludur (L N Yang et al., 2013) (Çizelge 4). Komplekste benzen halka soluklanma titreşimi (1005 cm^{-1}) serbest duruma göre (1013 cm^{-1}) büyük ölçüde bir değişim gözlenmemiştir.



Şekil 7. [Cu(hydet-en)₂].(tpht) bileşiğinin IR spektrumu (kırmızı çizgi), tereftalik asitin IR spektrumu (mavi çizgi)



Şekil 8. Hydeten liganının IR spektrumu

Bu çalışmada serbest tereftalik asitin OH gerilme titreşimi yaklaşık 3297 cm^{-1} de gözlenirken komplekste gözlenememiştir. Bunun nedeni tereftalik asitin tamamen deproton olmasıdır. X-ışını analizinden de görüldüğü gibi kompleksin spektrumunda 3413 cm^{-1} de ortaya çıkan titreşim piki hydet-en liganının OH grubundan kaynaklanmaktadır. Bakır-hydeten komplekslerinin IR spektrumlarından yararlanarak yapılan yapısal tartışmalarda genellikle hidroksil (OH), ikincil amin (NH) ve birincil amin (NH₂) gruplarının gerilme titreşimi dikkate alınmaktadır. Hydeten liganının IR spektrumunda asimetrik ve simetrik $\nu(\text{NH}_2)$ titreşimlerinden dolayı sırasıyla 3288 cm^{-1} ve 3178 cm^{-1} de şiddetli bantlar ortaya çıkmaktadır. Komplekste ise 3273 cm^{-1} ve 3127 cm^{-1} de ortaya çıkmaktadır. Görüldüğü gibi kompleksin spektrumunda gözlenen bu kaymalar metal-ligant koordinasyonundan veya hidrojen bağından kaynaklanmaktadır. Serbest hydeten liganı ile kompleksin IR spektrumu karşılaştırıldığında $\nu(\text{NH})$ titreşimi 3222 cm^{-1} de görülmektedir (Karadag et al., 2005).

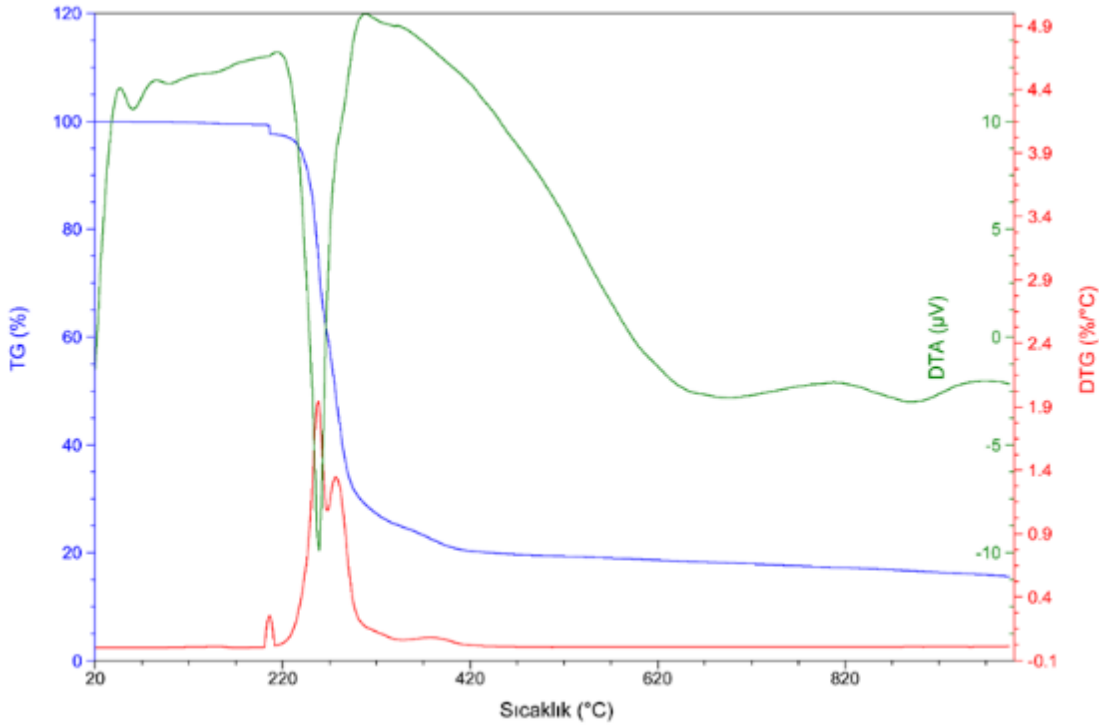
Tereftalat ile [N-(2-Hidroksietil)-Etilendiamin] İçeren Karışık liganlı Bakır(II) Kompleksinin Sentezi, Spektral, Termal ve Yapısal Karakterizasyonu

Çizelge 4. Bakır-Tereftalik asit- N-(2-hidroksietil)etilendiamin bileşikleri ile tereftalik asitin bazı karakteristik titreşim pikleri (cm^{-1}) ve literatür değerleri

H ₂ tpht	H ₂ tpht ^a	Hydet-en	Cu-tpht ^b	Kompleks	Titreşimler
-	-	3352	-	3413	$\nu(\text{OH})_{\text{hydeten}}$
3297	3450,3445	-	3461	-	$\nu(\text{OH})_{\text{karboksil}}$
-	-	-	-	-	$\nu(\text{OH})_{\text{w}}$
-	-	3288	-	3273	$\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$
-	-	-	-	3222	$\nu(\text{NH})$
-	-	3178	-	3127	$\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$
3104,3066	3100,3060	-	3225,3105	3071,3049	$\nu(\text{CH})$
-	-	2921	-	2991,2977,2933	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$
-	-	2832	-	2911,2876	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$
1684	1690,1680	-	1700	1663	$\nu(\text{C=O})$
-	-	1603	-	1609	$\delta(\text{NH}_2)$
1574	1580	-	-	1574	$\nu(\text{halka})$
1540,1424	1510,1430	-	1433	-	$\delta(\text{OH})$
1481	-	-	1657	1500	$\nu(\text{C=C})$
-	-	-	1609	1558	$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$
-	-	1456	-	1466,1451	$\delta(\text{CH}_2)$
1407,1387	1410	1360	-	1413,1387,1366	$\nu(\text{CC})$
-	-	-	1364	1338	$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$
-	-	1306	-	1330	$\omega(\text{CH}_2)$
-	1280	-	-	1296	$\nu(\text{C-C})$
1251	-	-	-	1259	$\nu(\text{halka})$
-	-	1223	-	1249	$\delta(\text{NH}_2)+\delta(\text{CH}_2)$
-	-	1178	-	1202	$\nu(\text{C-O})$
1136	1140,1020	-	-	1158	$\delta(\text{CH})$
-	-	1129	-	-	$\text{tw}(\text{CH}_2)$
1113	-	-	-	1113,1101	$\nu(\text{CC})+\delta(\text{CH})$
-	-	1059	-	1078	$\nu(\text{NH}_2)$
1018	-	-	-	1005	Halka soluklanması
996	-	-	-	-	$\delta(\text{halka})$
986	990,970	-	-	982	$\nu(\text{C-O})$
-	940,930	922	-	905	$\gamma(\text{OH})$
880	-	-	-	890,882	$\gamma(\text{CH})$
813	-	-	-	828	$\delta(\text{halka})$
-	-	869,781	-	860,755	$\gamma(\text{OH})$
-	-	-	-	801	$\delta(\text{COO})$
780	780,775	-	-	784	$\delta(\text{CC=O})$
734	730,725	-	-	744	$\gamma(\text{CH})$
-	-	-	-	705	$\delta(\text{COOH})$
560,525	560,530	454	-	566,529	$\gamma(\text{CCC})$
-	-	-	-	506	$\nu(\text{M-O})$
-	450	412	-	481	$\gamma(\text{CC=O})$

^a(Karthikeyan et al., 2015); ^b(Al-Hashemi et al., 2010)**Termogravimetrik Analiz**

[Cu(hydet-en)₂].(tpht) kompleksinin termal analiz eğrisi iki basamakta gerçekleşmektedir (Şekil 9). Kompleksin TG bozunma eğrisinde ilk basamak 207-289 °C sıcaklık aralığında hızlı bir bozunma gerçekleşmekte ve maksimumları 256, 277 °C'de birer mol hydeten ligantı ve tereftalat anyonu bozunmaktadır. Son basamakta ise kalan son hydeten ligantının 382 °C'de bozunduğu görülmektedir. Bu basamakta 289-998 °C sıcaklık aralığında %19.0'lık kütle azalması ile sonuçlanmaktadır (hes: %20.2). Kompleksin son bozunma ürünü CuO'dur ve deneysel %84.3, hesaplanan %82.2 lik kütle kaybı ile değerler hemen hemen bir biriyle uyum içindedir.



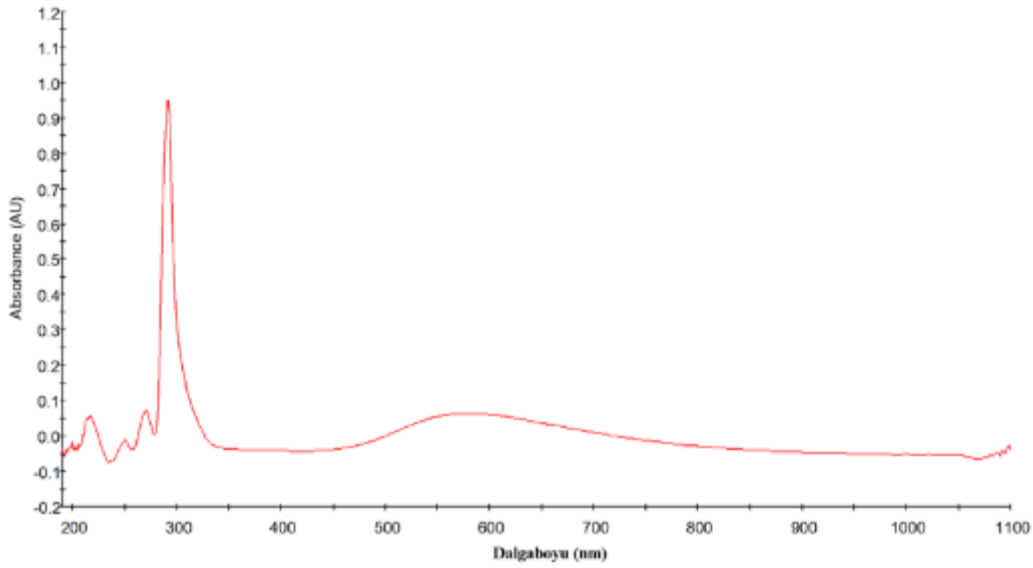
Şekil 9. [Cu(hydet-en)₂].(tpht) kompleksinin termik analiz eğrisi

UV-Vis spektroskopisi

[Cu(hydet-en)₂].(tpht) kompleksi ise mükemmel bir kare düzlem geometriye sahiptir. Kare düzlem çevreye sahip d^9 konfigürasyona sahip Cu(II) metali ${}^2B_{1g} \rightarrow {}^2A_{1g}$ (917 nm), ${}^2B_{1g} \rightarrow {}^2B_{2g}$ (763 nm) ve ${}^2B_{1g} \rightarrow {}^2E_g$ (699 nm) olmak üzere üç d-d geçişi gözlenmektedir. Buna rağmen kare düzlem geometriye sahip komplekslerin UV-Vis spektrumunda genellikle geniş bir bant gözlenir (Nishida and Kida, 1979; Willett et al., 1967). Bu bant [Cu(hydet-en)₂].(tpht) 578 nm de ortaya çıkmaktadır (Şekil 10). 350 nm'nin altındaki absorpsiyon bantları izofitalat anyonu ve hydet-en liganının, ligan-ligan ve ligan-metal veya metal-ligan yük aktarım geçişlerinden kaynaklanmaktadır. Komplekslerde gözlenen 200 nm ile 300 nm aralığındaki bu pikler izofitalik asitin ve hydet-en liganının $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerinden kaynaklanmaktadır (Li et al., 2016; Mahalakshmi and Raman, 2013) (Çizelge 5). 300 nm ile 450 nm aralığındaki pikler ise ligan-metal veya metal-ligan yük aktarım geçişinden kaynaklı olarak ortaya çıkar (Shi et al., 2011).

Çizelge 5. Bakır(II)-tpht-hydeten bileşiklerinin elektronik spektrum sonuçları

Kompleksler (Renk)	λ_{maks} (nm)			d→d geçiş türü
	L→L	L→M	d→d	
Kompleks (Açık mavi)	200	393	578	${}^2B_{1g} \rightarrow {}^2A_{1g}$
	213			${}^2B_{1g} \rightarrow {}^2B_{2g}$
	250			${}^2B_{1g} \rightarrow {}^2E_g$
	270			
	291			
Tereftalik asit (Renksiz)	205	-	-	-
	219			
	247			
	273			
	298			



Şekil 10. [Cu(hydet-en)₂].(tpht) kompleksinin elektronik spektrumu

SONUÇ

Bu çalışmada izofitalik asit içeren [Cu(hydet-en)₂].(tpht) karışık ligantlı tek kristal sentezlenmiş, yapısı X-ışını kırınım yöntemi ile aydınlatılmıştır. Kompleks de termal analiz (TG, DTG, DTA), FT-IR, UV-Vis spektroskopik yöntemleri ile incelenmiştir. Bakır (II) metaline heydet-en ligantları iki dişli bağlanırken tereftalat anyonu ise birim hücrede serbest olarak bulunmaktadır. Kompleks kare düzlem geometriye sahiptir. Kompleksin supramoleküler yapısı hidrojen bağları ve C-H... π etkileşimleri ile sağlanmaktadır. Tereftalik asit ile hazırlanan komplekslerin IR spektrumlarında 1558 cm^{-1} ve 1338 cm^{-1} de ortaya çıkan asimetric ve simetric $\nu(\text{COO}^-)$ gerilme pikleri dikarboksilat anyonlarının metale bağlanma şekli hakkında bilgi vermektedir. $\Delta\nu$ değeri 220 cm^{-1} olarak bulunmuştur. Bu değer literatür ile karşılaştırıldığında hiç bağ yapmadığını göstermektedir. Diğerleri ise çift dişli veya şelat bağ yapma durumuna göre $\Delta\nu$ değeri farklılık göstermektedir. Komplekslerin termik özellikleri TG, DTG ve DTA teknikleri ile incelendi. Komplekslerin azot atmosferinde bozunmaları sonucunda son ürün olarak metal oksitleri meydana gelmiştir. Komplekslerin UV-Vis spektrumlarında 200-350 nm aralığında meydana gelen yüksek enerjili $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine ait pikler ve yük aktarım geçişleri gözlenirken, görünür bölgede kompleksde d-d geçişi 578 nm de gözlenmektedir ve ${}^2B_{1g} \rightarrow {}^2E_g$ geçişine karşılık gelir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma finansal olarak Ondokuz Mayıs Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından desteklenmiştir (Project No: PYO.FEN.1904.10.07).

EK MATERYAL

Bu çalışma için CCDC No: 1966210 ek kristalografik verileri içerir. Bu veri <http://www.ccdc.cam.ac.uk/> adresinden ücretsiz olarak elde edilebilir.

KAYNAKLAR

Al-Hashemi R, Safari N, Amani S, Amani V, Abedi A, Reza Khavasi H, Weng Ng S, 2010. Synthesis, characterization, and crystal structure determination of two copper (II) complexes:[Cu (dm4bt) Cl₂ (DMSO)] and [$\{\text{Cu (dm4bt)(H}_2\text{O)(tpht)}\} \cdot \text{H}_2\text{O}$] n. Journal of Coordination Chemistry, 63(18): 3207-3217.

- Álvarez L, Grirrane A, Moyano R, Álvarez E, Pastor A, Galindo A, 2010. Comparison of the coordination capabilities of thiodiacetate and oxydiacetate ligands through the X-ray characterization and DFT studies of $[V(O)(tda)(phen)] \cdot 4H_2O$ and $[V(O)(oda)(phen)] \cdot 1.5H_2O$. *Polyhedron*, 29(16): 3028-3035.
- Choubey S, Roy S, Bhar K, Ghosh R, Mitra P, Lin C-H, Ribas J, Ghosh BK, 2013. Syntheses, structures, and magnetic properties of terephthalato bridged dinuclear copper(II) and manganese(II) complexes with a tetradentate N-donor Schiff base. *Polyhedron*, 55: 1-9.
- Etter MC, 1990. Encoding and decoding hydrogen-bond patterns of organic compounds. *Accounts of chemical research*, 23(4): 120-126.
- Farrugia LJ, 1997. ORTEP-3 for Windows-a version of ORTEP-III with a Graphical User Interface (GUI). *Journal of Applied Crystallography*, 30(5-1): 565-565.
- Farrugia LJ, 1999. WinGX suite for small-molecule single-crystal crystallography. *Journal of Applied Crystallography*, 32(4): 837-838.
- Feng S, Xu R, 2001. New materials in hydrothermal synthesis. *Accounts of chemical research*, 34(3): 239-247.
- Férey G, 2001. Microporous solids: From organically templated inorganic skeletons to hybrid frameworks... ecumenism in chemistry. *Chemistry of materials*, 13(10): 3084-3098.
- Golovanov I, Zhenodarova S, 2006. Quantitative structure-property relationship: XXVI. Toxicity of aliphatic carboxylic acids. *Russian journal of general chemistry*, 76(1): 40-44.
- Grirrane A, Pastor A, Mealli C, Ienco A, Rosa P, Prado-Gotor R, Galindo An, 2004. Synthesis, structure, magnetic and electrochemical properties of an oxydiacetate iron(II) complex. *Inorganica Chimica Acta*, 357(14): 4215-4219.
- Han L, Sakamoto Y, Terasaki O, Li Y, Che S, 2007. Synthesis of carboxylic group functionalized mesoporous silicas (CFMSs) with various structures. *Journal of Materials Chemistry*, 17(12): 1216-1221.
- Johnston LL, Nettleman JH, Braverman MA, Sposato LK, Supkowski RM, LaDuca RL, 2010. Copper benzenedicarboxylate coordination polymers incorporating a long-spanning neutral co-ligand: Effect of anion inclusion and carboxylate pendant-arm length on topology and magnetism. *Polyhedron*, 29(1): 303-311.
- Karadag A, Bulut A, Senocaky A, Uçar İ, Bueyuekguengoerz O, 2007. Preparations, IR spectra and crystal structures of cyano-bridged bimetallic complexes of zinc (II) and cadmium (II) with tetracyanopalladate (II). *Journal of Coordination Chemistry*, 60(19): 2035-2044.
- Karadag A, Pasaoglu H, Kastan G, Büyükgüngör O, 2005. Synthesis, IR spectrum, thermal behaviour and crystal structure of a novel one-dimensional cyano-bridged zinc(II)/nickel(II) complex. *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*, 220(1): 74.
- Karthikeyan N, Joseph Prince J, Ramalingam S, Periandy S, 2015. Electronic [UV-Visible] and vibrational [FT-IR, FT-Raman] investigation and NMR-mass spectroscopic analysis of terephthalic acid using quantum Gaussian calculations. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 139: 229-242.
- Li X, Wang R, Zhao H, Wu B, 2016. Co-MOFs with 1,1'-(5-methyl-1,3-phenylene)bis(1H-imidazole) and aromatic carboxylates as coligands: synthesis, structure, and spectroscopic and thermal characterizations. *Journal of Coordination Chemistry*, 69(15): 2247-2262.
- Liu B, Hu W, Robertson GP, Guiver MD, 2008. Poly (aryl ether ketone) s with carboxylic acid groups: synthesis, sulfonation and crosslinking. *Journal of Materials Chemistry*, 18(39): 4675-4682.
- Luttrell WE, Hester RL, 2016. Terephthalic acid. *Journal of Chemical Health and Safety*, 23(6): 49-52.
- Mahalakshmi R, Raman N, 2013. Enthused research on DNA-binding and DNA-cleavage aptitude of mixed ligand metal complexes. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc*, 112: 198-205.
- Malaestean Y, Filippova IG, Ellern A, Simonov YA, Baca SG, 2008. Supramolecular architecture of the $[M(1-MeIm)_2(H_2O)_4]^{2+}$ (M = Ni, Co) complexes with the terephthalate anion. *Russian Journal of Coordination Chemistry*, 34(5): 334-338.

- Mautner FA, Vicente R, Louka FRY, Massoud SS, 2008. Dinuclear fumarato- and terephthalato-bridged copper(II) complexes: Structural characterization and magnetic properties. *Inorganica Chimica Acta*, 361(5): 1339-1348.
- Nishida Y, Kida S, 1979. Splitting of d-orbitals in square planar complexes of copper (II), nickel (II) and cobalt (II). *Coordination Chemistry Reviews*, 27(3): 275-298.
- Panina N, Belyaev A, Simanova S, 2002. Carboxylic acids and their anions. Acid and ligand properties. *Russian journal of general chemistry*, 72(1): 91-94.
- Sheldrick GM, 2008. A short history of SHELX. *Acta Cryst. A: Found Adv.*, 64(1): 112-122.
- Shi Z, Li L, Niu S, Jin J, Chi Y, Zhang L, Liu J, Xing Y, 2011. A series of dn transition metal coordination complexes: Structures and comparative study of surface electron behaviors (n=9, 8, 7, 6, 5). *Inorganica Chimica Acta*, 368(1): 101-110.
- Spek AL, 2009. Structure validation in chemical crystallography. *Acta Crystallographica Section D: Biological Crystallography*, 65(2): 148-155.
- Stoe, Cie X, 2002. Area (Version 1.18) and X-Red32 (Version 1.04). Stoe&Cie, Darmstadt, Germany.
- Willett RD, Liles Jr O, Michelson C, 1967. Electronic absorption spectra of monomeric copper (II) chloride species and the electron spin resonance spectrum of the square-planar CuCl₄²⁻ ion. *Inorganic Chemistry*, 6(10): 1885-1889.
- Yang L, Powell DR, Houser RP, 2007. Structural variation in copper (I) complexes with pyridylmethylamide ligands: structural analysis with a new four-coordinate geometry index, τ_4 . *Dalton Transactions*(9): 955-964.
- Yang LN, Zhou CH, Zhi YX, Hei JH, Li J, Zhang FX, 2013. pH-dependent syntheses and crystal structures, characterizations, and DFT calculations of complexes with 2,2'-biimidazole and terephthalic acid ligands. *Russian Journal of Coordination Chemistry*, 39(8): 620-627.
- Zou Z, Chung B, Nguyen T, Mentone S, Thomson B, Biemesderfer D, 2004. Linking receptor-mediated endocytosis and cell signaling evidence for regulated intramembrane proteolysis of megalin in proximal tubule. *Journal of Biological Chemistry*, 279(33): 34302-34310.