

N₂O₂ Tipi Schiff Bazı Ligandı ile Sentezlenen Cu(II) Kompleksinin X-Işını Yapısı ve Termal Özelliği

Ahmet Karahan^{1,*}, Alper Yardan¹, Yasemin Yahsi², Hülya Kara², Raif Kurtaran¹

¹ Balıkesir Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fak. Kimya Bölümü, Çağış Kampüsü 10145, Balıkesir, Türkiye

² Balıkesir Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fak. Fizik Bölümü, Çağış Kampüsü 10145, Balıkesir, Türkiye

*Yazışılan yazar e-posta: akarahan10@gmail.com

Alınış: 15 Haziran 2013, Kabul: 22 Ekim 2013

Özet: Cu(II) kompleksinin X-ışınları moleküler yapısı 293 K'de tayin edildi. Cu (II) kompleksi monoklinik yapıda ve uzay grubu $P2_1/n$ $a= 12.4007(14)$, $b= 8.4476(9)$, $c= 20.0286(12)$ Å, $\beta= 97.291(7)^\circ$. Termal davranışları diferansiyel termal analiz ve termogravimetrik analiz ile incelendi. Ayrıca Schiff bazı ligandının karakterizasyonunda elementel analiz, IR, UV-vis spektroskopisi, termal analiz, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR yöntemlerinden faydalandı.

Anahtar kelimeler: Schiff bazı, Tek Kristal, X-ışınları analizi, Termal analiz

The X-Ray Molecular Structure and Thermal Behaviour of Cu (II) Complex, Synthesis With N₂O₂ Type Schiff Base Ligand

Abstract: The X-ray molecular structure of Cu (II) complex at 293 K has been determined. The Cu (II) complex, has been prepared and structurally and thermal characterized. The complex crystallizes in monoclinic space group $P2_1/n$ with $a= 12.407(14)$, $b= 8.4476(9)$, $c= 20.0286(12)$ Å, $\beta= 97.291(7)^\circ$. The thermal behavior of the compound was investigated by differential thermal analysis and thermogravimetry. Additionally, Schiff base ligand also characterized by elemental analysis, IR, UV-vis spectroscopy, thermal analysis, ¹H-NMR and ¹³C-NMR.

Key words: Schiff base, Single crystal, X-ray analysis, Thermal analysis

1. Giriş

Koordinasyon kimyasında sık karşılaşılan ligantlardan biri de Schiff bazlarıdır. Bunun nedenini de Schiff bazı ve geçiş metal komplekslerinin ucuz, kolayca sentezlenmesi, kimyasal ve termal kararlılığının oldukça yüksek olmasıdır. Ayrıca yaygın olarak polimerizasyon inhibitörleri, antioksidantlar, fotoğraf kimyasalları olarak, ilaçlar, tatlandırıcı ayıraçlar ve pestisitlerde kullanılır [1]. Schiff bazı ve komplekslerinin biyolojik aktivite gösterdiği bulunmuştur [2]. Ayrıca bazı Schiff bazlarının platin komplekslerinin antitümoral aktivite göstermesi [3], Mn ve Ru komplekslerinin suyun fotolizini katalizlemesi [4] ve demir komplekslerinin katodik oksijen indirgenmesinde katalizör olarak kullanılması [5] gibi farklı uygulama alanlarının bulunması, bu tür moleküllere olan ilgiyi artırmaktadır.

Schiff bazı kompleksleri sentetik ve doğal oksijen taşıyıcılara bağlanan metal kompleksleri tasarlamada önemlidir [6]. Elektron çekici grup içeren ligandların metal komplekslerinin biyolojik aktivitelerinin fazla olduğu, bütün bakır komplekslerinin antibakteriyel aktivite gösterdiği, özellikle hidroksi substitue Schiff bazı ve komplekslerinin daha fazla etkin olduğu bulunmuştur. Bazı ilaçlarda Schiff bazlarının serbest ligandlardan daha çok metal kompleksleri olarak yüksek etkinliğe sahip olduğu

bilinmektedir [7]. TG ve DTA, bileşiklerin termal özelliklerinin incelemesinde önemli tekniklerdir. Schiff bazı ligandlarının şelat ligan olarak metallerle yaptığı komplekslerin termal davranışlarının incelenmesi son zamanlarda yoğun bir ilgi görmüştür [8-11].

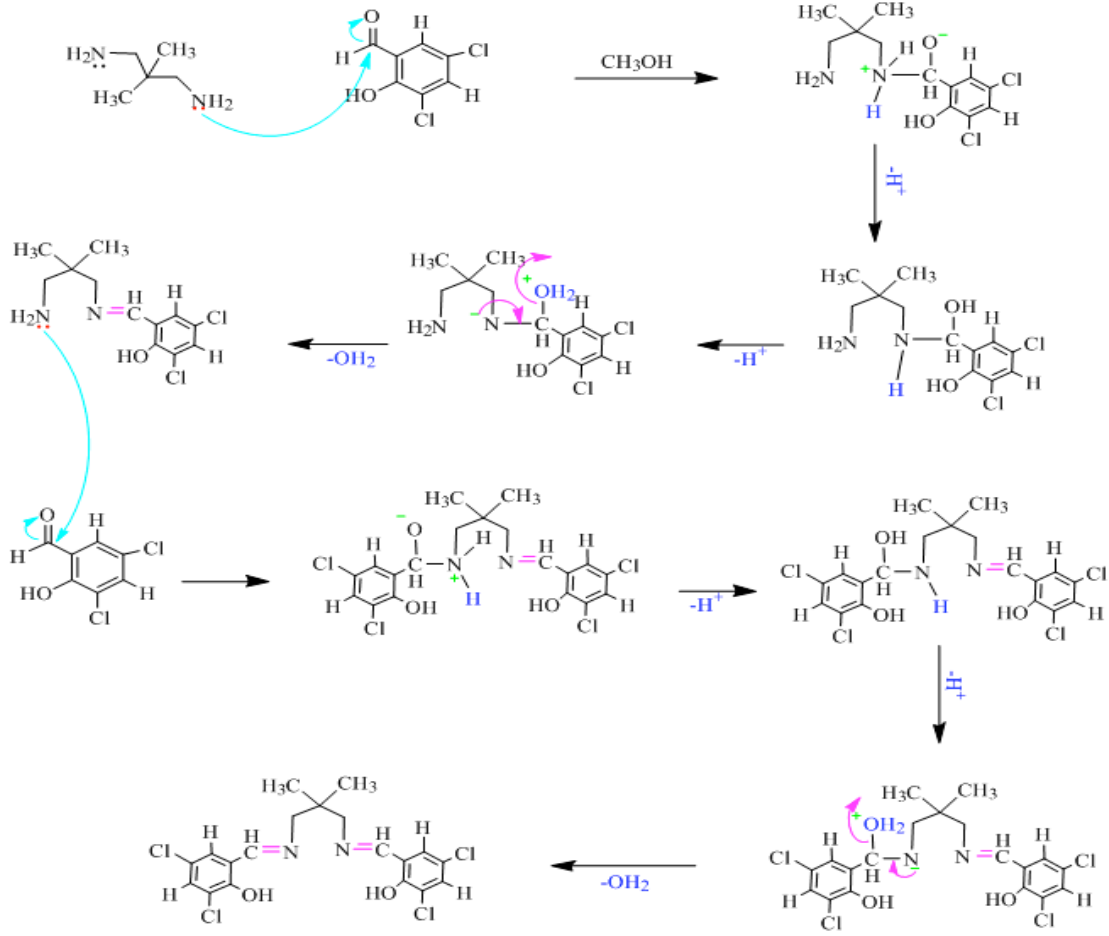
Biz bu çalışmada N_2O_2 donör atomlarına sahip dört dişli Schiff bazı, 3,5-diklorosalisilaldehitin 2,2-dimetil-1,3-propandiamin ile kondenzasyonu sonucu elde edilen, ligandının bakır (II) kompleksi sentezlendi. Sentezlenen ligand ve bakır kompleksinin termal özelliği ve spektrokimyasal özelliğini inceleyip literatüre katkıda bulunulması amaçlanmıştır.

2. Materyal ve Metot

Deneylede kullanılan kimyasal maddeler Merck, Fluka, ve Sigma-Aldrich firmalarından ticari olarak alınmış ve herhangi bir saflaştırma işlemi uygulanmadan kullanılmıştır. Bileşiğin element analizi LECO, CHNS-932 cihazı ile, erime noktası tayini STUART Melting Point SMP3 cihazı ile, IR spektrumları Perkin Elmer 1600 Series FT-IR spektrometresi kullanılarak KBr disk tekniği ile $4000-600\text{ cm}^{-1}$ aralığında, elektronik spektrumu Perkin Elmer Lambda 25 marka UV-Vis spektrofotometresinde çözücü olarak DMF kullanılarak, $200-900\text{ nm}$ aralığında yapıldı. Molar soğurum katsayısının hesaplanması için 10^{-3} M stok çözeltiden (2.0×10^{-6} , 4.0×10^{-6} , 6.0×10^{-6} , 8×10^{-6} ve $10.0 \times 10^{-6}\text{ M}$ derişimlerinde çalışma çözeltileri hazırlanarak kalibrasyon eğrisi çizildi. Kalibrasyon eğrisinin eğiminden faydalanılarak molar soğurum katsayısı hesaplandı. Termogravimetrik analizler için Perkin-Elmer Diamond marka Termal Analiz cihazı kullanıldı. $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ analizleri Bruker Ultrashield Superconducting 400 MHz sıvı NMR spektrometresi ile yapıldı. Tek kristal X-ışınları analizi Bruker Apex II X-ışınları Tek Kristal Difraktometre cihazı ile Mo-K_α ışını kullanılarak (293 K 'de) gerçekleştirildi.

2.1. *N,N'*-bis(3,5-diklorosalisiliden)-2,2-dimetil-1,3-diaminopropan (H_2L) Ligandının Sentezi

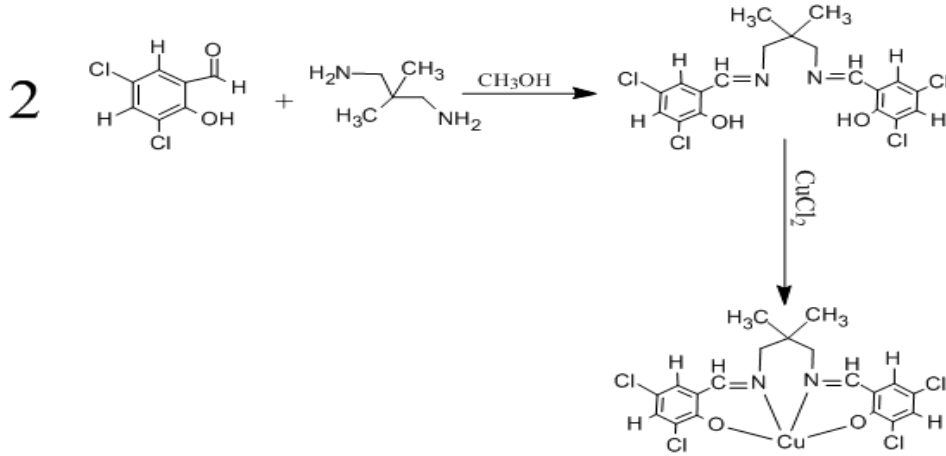
3,5-diklorosalisilaldehit (0.382 g, 2 mmol) 30 mL metanoldeki çözeltisine, 2,2-dimetil-1,3-diaminopropan(0.102 g, 1 mmol) metanoldeki çözeltisi karıştırılarak eklenir. Karışım 30 dakika geri soğutucu altında kaynatılır ve oda sıcaklığında beklemeye bırakılır. Birkaç gün sonra sarı renkte kristalimsi-toz madde çökmeye başlar. Çöken madde süzülür ve açık havada kurutulur. (Erime noktası: $131\text{ }^\circ\text{C}$)



Şekil 1. Ligandın sentezi ve reaksiyon mekanizması

2.2 Cu(II) Kompleksinin (CuL) Sentezi

1 mmol ligand 50 mL sıcak metil alkolde çözülür, 1 mmol Bakır (II) klorür 20 mL sıcak metil alkolde çözülür ve ilk çözeltiliye eklenir. Daha sonra oluşan çözelti 30 dakika manyetik karıştırıcı yardımı ile karıştırılır ve oda sıcaklığında beklemeye bırakılır. Birkaç gün sonra kristalimsi-toz madde çökmeye başlar. Çöken madde süzülür ve açık havada kurutulur.



Şekil 2. CuL Kompleksinin sentezi

3. Bulgular

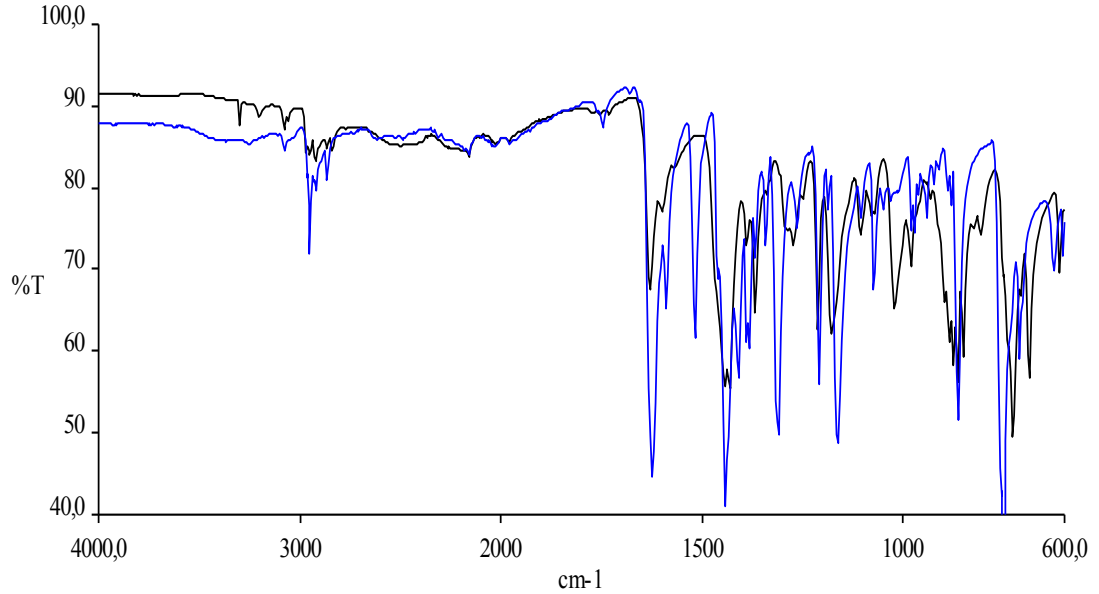
Ligandın ve Cu(II) kompleksinin erime noktası, verim, molekül ağırlığı ve elementel analiz verileri Tablo 1’de verilmiştir.

Tablo 1. Ligandın ve Cu(II) Kompleksin erime noktası, verim, molekül kütlesi ve elementel analiz verileri

	Erime Nok. (°C)	Verim (%)	Molekül Ağırlığı (g/mol)	% Bileşim		
				C	H	N
Ligand	131	79	446.01	48.98 (50.92)	3.95 (4.05)	6.10 (6.25)
C₁₉H₁₆Cl₄CuN₂O₂		86	506.93	43.95 (44.77)	2.98 (3.16)	5.07 (5.50)

*Hesaplanan değerler parantez içinde verilmiştir.

Ligand ve Cu(II) kompleksinin IR spektrumları Şekil 3’te verilmiştir. Ayrıca, ligandın ve kompleksin spesifik titreşimleri Tablo 2’de gösterilmiştir.



Şekil 3. Ligandın (siyah) ve Cu(II) Kompleksinin (mavi) FT-IR Spektrumu

Tablo 2. Ligand ve Cu(II) Kompleksinin IR titreşimleri

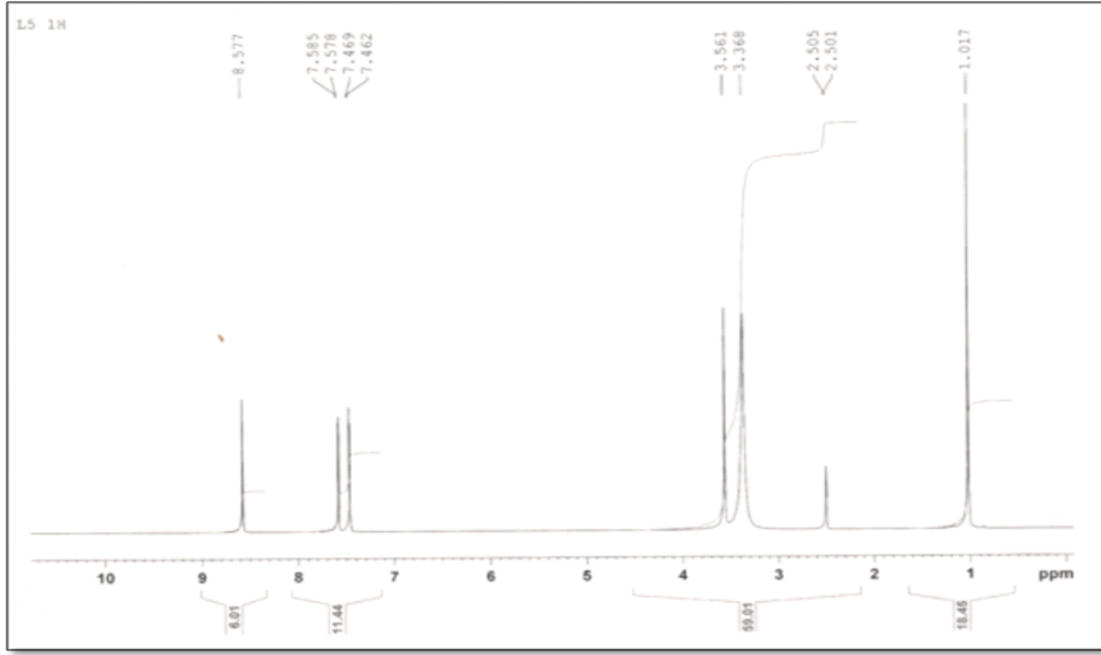
	ν_{C-H} (alifatik)	ν_{C-H} (aromatik)	$\nu_{C=N}$	ν_{C-O} (aromatik)
Ligand	2926	3082	1632	1214
Kompleks	2952-2867	3079	1625	1211

Ligand ve kompleksin DMF içinde 10^{-3} M çözeltileri hazırlanmış ve bu stok çözeltilerden 1×10^{-6} , 2×10^{-6} , 4×10^{-6} , 6×10^{-6} , 8×10^{-6} ve 10×10^{-6} M çalışma çözeltileri hazırlanmıştır. Öncelikle 200-900 nm dalga boyu aralığında bileşiklerin UV-Vis spektrumları kaydedilmiş ve maksimum absorptans verdikleri dalga boyları ligand ve kompleks için tespit edilmiştir. Hazırlanan çalışma çözeltileri ile belirlenen dalga boylarında absorptans değerleri kaydedilerek Absorptans-konsantrasyon eğrileri çizilmiştir. Bu kalibrasyon eğrilerinden faydalanılarak tespit edilen dalga boylarında molar soğurum katsayıları bulunmuştur. UV-Vis sonuçları Tablo 3'te verilmiştir.

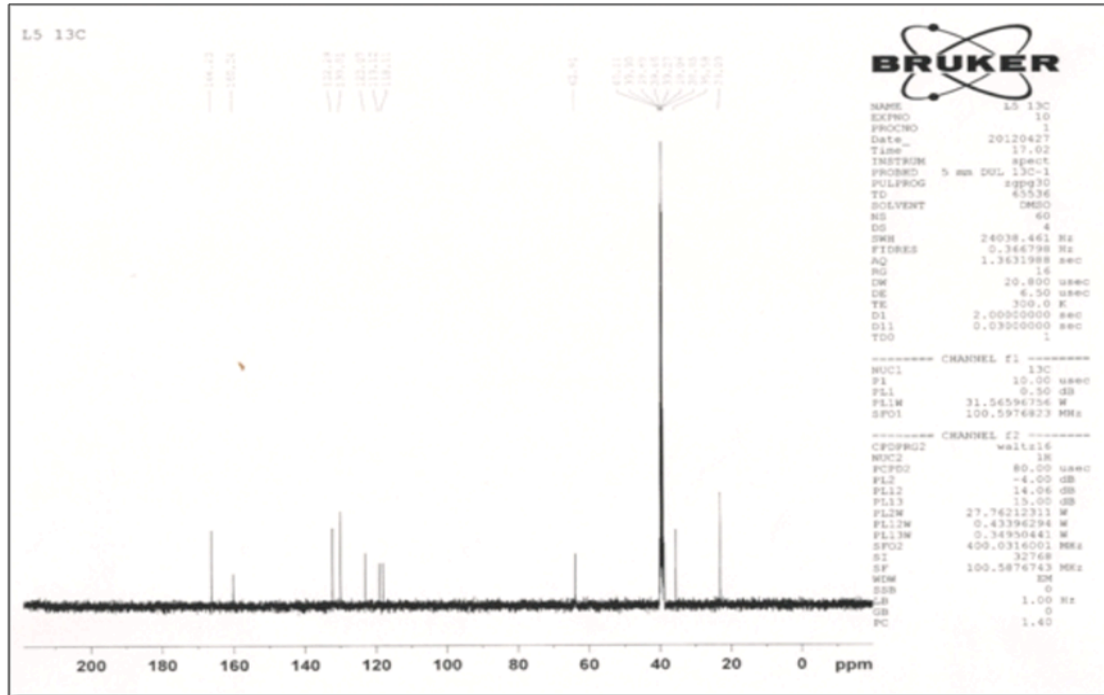
Tablo 3. Ligand ve Kompleksin UV-Vis verileri

	$\lambda_{max}(nm) ; \epsilon(M^{-1}cm^{-1})^*$
Ligand	226 (48800); 260 (16700)
CuL	266 (23550); 379 (11100)

Ligandın ^1H-NMR spektrumu incelendiğinde, 8,58 ppm değerinde gözlenen azometin hidrojenlerine ait olan pik, tek pik olarak gözlenmektedir (Şekil 4). Ligandın $^{13}C-NMR$ spektrumunda 166,23 ppm değerinde imin karbonuna ait pik gözlenmektedir.

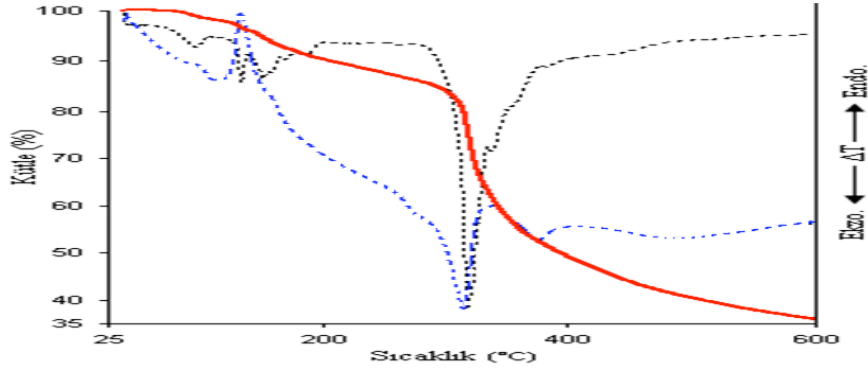


Şekil 4 Ligandın DMSO içinde 27°C ve 400 MHz'de ¹H-NMR spektrumu

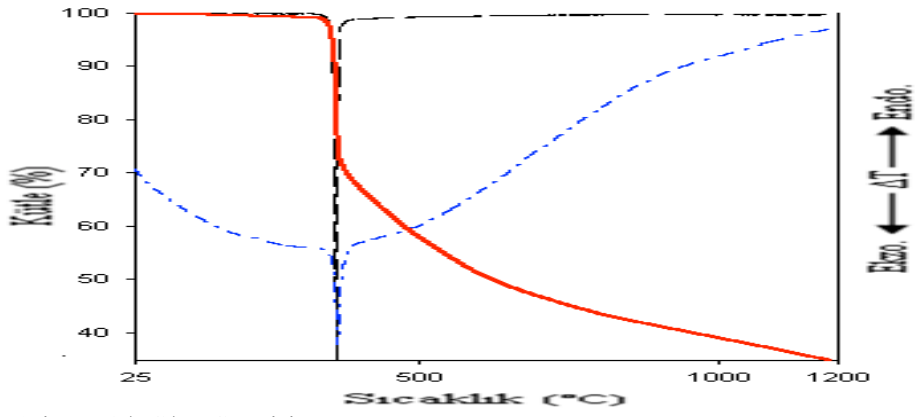


Şekil 5. Ligandın DMSO içinde 27°C ve 100 MHz'de ¹³C-NMR spektrumu

Ligandın DTA/TG/DTG eğrisi Şekil 6'da, Kompleksin ise Şekil 7'de verilmiştir



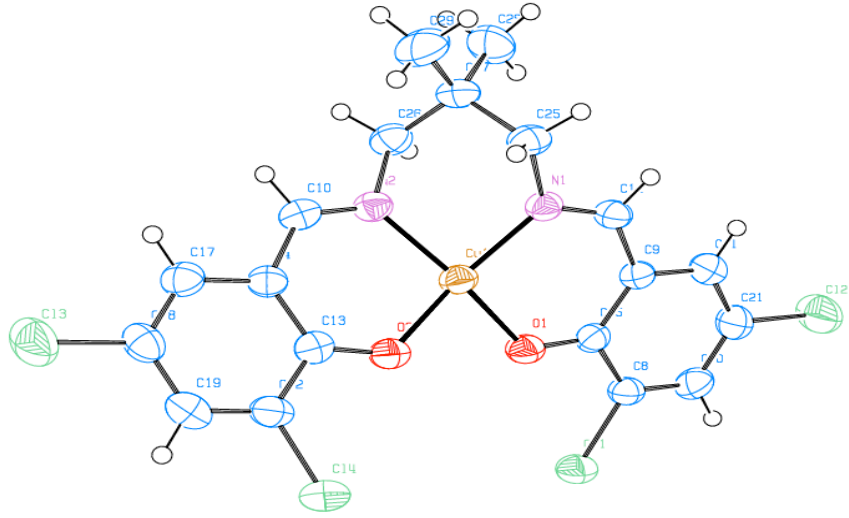
Şekil 6. Ligandının DTA/TG/DTG eğrisi



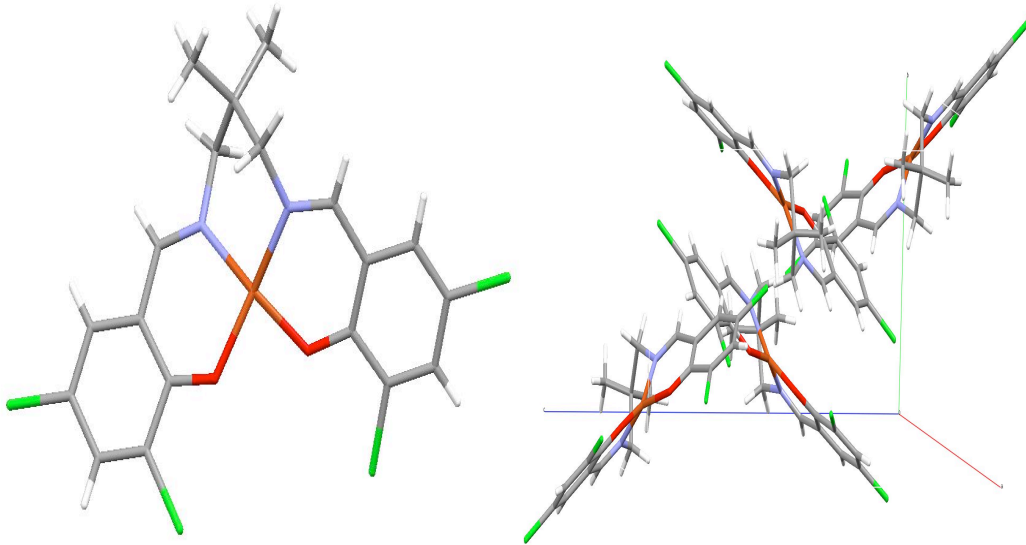
Şekil 7. CuL'nin DTA/TG/DTG eğrisi

CuL Kompleksinin X-Işınları Çalışmaları

Komplekse ait tek kristal X-ışını sonuçları Tablo 4'de, komplekse ait seçilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları ise Tablo 5'de verilmiştir.



Şekil 8. CuL Kompleksinin Ortep çizimi %50 olasılıkla



Şekil 9. CuL Kompleksinin şekli, paketlenmiş hali

Tablo 4. CuL Kompleksinin kristal dataları

Molekül formülü	C ₁₉ H ₁₆ Cl ₄ CuN ₂ O ₂
Molekül ağırlığı	506.93
CCDC No	933301
Kristal yapısı	Monoklinik
Uzay grubu	P21/n
a (Å)	12.4007(14)Å
b(Å)	8.4476(9)Å
c (Å)	20.0286(12)Å
α (°) = γ (°)	90°
β (°)	97.291 (7)°
V (Å ³)	2081.2 (12) Å ³
Z	8
D (mg m ⁻³)	2.404 Mg/m ⁻³
λ	0.71073 Å
F(000)	1504
θ veri toplama aralığı	3.7 – 32.7°
İndeks aralığı	-18 ≤ h ≤ 18, -22 ≤ k ≤ 12, -28 ≤ l ≤ 28
Toplanan yansımalar	27465
Bağımsız yansımalar	6929
Aritma metodu	Full-matrix least-squares on F ²
R indeksi [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.040 wR2 = 0.091

Tablo 5. Komplekse ait seçilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları

Bağ uzunlukları

Cu1-O1	1.9058(16)
Cu1-O2	1.8969(17)
Cu1-N1	1.9487(19)
Cu1-N2	1.9402(19)

Bağ açıları

O1-Cu1-O2	89.90(7)
O1-Cu1-N1	93.60(7)
O1-Cu1-N2	159.31(7)
O2-Cu1-N1	158.64(7)
O2-Cu1-N2	93.24(7)
N1-Cu1-N2	90.89(8)

4. Tartışma ve Sonuç

Schiff bazlarının infrared (IR) spektrumlarında görülen başlıca karakteristik pikler C=N gerilme titreşimi, O-H gerilme-eğilme titreşimi ve aldimin karbonundaki C-H titreşimidir. Ayrıca, orto-hidroksi grubu hidrojeni ile azometin azotu arasındaki muhtemel hidrojen bağı oluşumundan kaynaklanan ν_{OH} frekansındaki kaymalar, göz önüne alınması gereken özelliklerdir. Schiff bazlarının meydana getirdiği komplekslerin IR spektrumlarından, karakteristik bazı piklerin kaybolduğu ya da yerlerinin değiştiği gözlenmiştir. Buna göre C=N titreşim piklerinin kompleks oluşumundan 10-25 cm^{-1} dalga sayısı kadar daha düşük dalga sayılarına kaydığı görülmüştür. Bu durum, azometin grubuna ait çifte bağı elektron yoğunluğunun azalması ile ilgilidir. Ayrıca ligandın IR spektrumunda gözlenemeyen bazı piklerin kompleks oluşumundan sonra gözlenmesi azometin grubundaki azot ile metal arasındaki bağı ait olan titreşim piki olduğu sanılmaktadır [12]. Schiff bazlarında C=N gerilme titreşimleri genellikle 1610-1640 cm^{-1} 'de görülür. Bütün Schiff bazlarında bu bölgede keskin bir pik gözlenir. Fakat azometin grubuna bağlı metilen grubu taşıyan Schiff bazlarında bu pik 1625-1640 cm^{-1} 'de, metilen grubu taşımayanlarda yani doğrudan aromatik halkaya bağlı olanlarda ise 1600-1637 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Sentezlenen ligandın ve Cu(II) kompleksinin IR spektrumlarına (Şekil 3) bakıldığında serbest ligandın C=N titreşiminden kaynaklanan 1632 cm^{-1} 'de görülen pikin, Cu(II) kompleksinde 1625 cm^{-1} 'e, kaydığı görülmektedir. Bu da kompleksleşmenin bir kanıtı olarak görülebilir. Ayrıca metal kompleksi için C=N titreşiminden kaynaklanan pikin farklı yerde çıkması da kompleksteki metal iyonunun ligandın elektron verici N atomları ile farklı şiddette güçlü bağ yapmasıdır.

Ligandın ve kompleksin maksimum absorpsiyon gösterdikleri dalga boyları ve bu dalga boylarındaki molar absorpsiyon katsayıları Tablo 3'te verilmiştir. H₂L ligandında 226 nm'de gözlenen absorpsiyon bandının ϵ değeri 48800 M⁻¹.cm⁻¹ iken 260 nm'de gözlenen bandın ise 16700 M⁻¹.cm⁻¹ dir. 226 nm dalga boyunda görülen soğurum bandı oldukça kuvvetlidir. Burada π - π^* geçişleri olduğu ileri sürülebilir [13]. Cu(II) kompleksinde 266 nm' de (23550 M⁻¹.cm⁻¹); 379 nm' de (11100 M⁻¹.cm⁻¹). Kompleksin 266 nm'de gözlenen absorpsiyon bandı diğer dalga boylarına göre daha şiddetlidir. Burada π - π^* geçişlerinin olduğu ifade edilebilir.

Schiff bazlarının ¹H-NMR spektrumları incelendiğinde özellikle dikkat edilmesi gereken birkaç önemli pik vardır. Biri azometin protonuna ait pik bu tip ligandların karakteristik piklerindedir. Azometin grubuna bağlı olan proton genellikle 8 ile 9 ppm aralığında rezonans olmaktadır. Diğer Schiff bazlarında donör grup olarak yer alan -OH ve -SH gibi grupların pikleridir. İmin grubunun azot atomu üzerinden koordinasyon gerçekleşse bile azometin protonuna ait pikin yeri neredeyse hiç değişmemekte veya büyük kimyasal kayma değerine doğru biraz oynamaktadır. Koordinasyon oksijen atomu üzerinden gerçekleşmiş ve -OH grubuna ait hidrojen atomu ortamdaki ayrılmış ise oluşan kompleksin ¹H-NMR spektrumunda ligandan farklı olarak bu pike rastlanmayacaktır. Schiff bazlarının ligand spektrumu ile kompleks spektrumu karşılaştırılırken, -OH, -SH gibi donör grupların piklerinin kaybolması kompleks oluşumunu kanıtlayan bir durumdur [14,15]. H₂L ligandının ¹H-NMR spektrumu incelendiğinde, 8,58 ppm değerinde gözlenen azometin hidrojenlerine ait olan pik, tek pik olarak gözlenmektedir (Şekil 4). H₂L ligandının ¹³C-NMR spektrumunda 166,23 ppm değerinde imin karbonuna ait pik gözlenmektedir. Ligand simetrik olduğu için imin piki singlet olarak ortaya çıkmıştır. Spektrumda ayrıca düşük alanda iki singlet pike daha rastlanmaktadır. Bu piklerden biri 132,55 ppm değerinde hidroksi grubuna göre orto konumdaki klorun bağlı olduğu karbona diğer ise hidroksi grubuna göre para konumdaki klorun bağlı olduğu karbona ait olan 130 ppm değerindeki piktir (Şekil 5). Şekil 6'da görülen DTA eğrisinden H₂L ligandının 131 °C' de ve 360 °C' de iki endotermik pik verdiği görülmektedir. Birinci endotermik pik bileşiğin erimesi ile ilgilidir (Erime nok. tayin cihazı ile bulunan E.N=131°C). Erime ile bozunma olayı birlikte gerçekleşmektedir. Çünkü TG eğrisinde 137 °C' ye karşılık gelen bölgede %3,5'lük madde kaybı olduğu görülmektedir. Bu kaybın liganda bulunan alkil gruplarının yapıdan ayrıldığı düşünülmektedir. Cu(II) kompleksinin DTA eğrisine bakıldığında (Şekil 7) 365 °C'de görülen ekzotermik pik kompleksin bu sıcaklıkta bozulduğunu ve bozunmaya maruz kalan kütle miktarının %43'lük olduğu görülmektedir.

Kompleksin CuL Kompleksinin Ortep çizimi %50 olasılıkla yapısı Şekil 8'de verilmiştir. Yapıda metal atomu bozulmuş kare düzlem yapıya sahip olduğu görülmektedir. Kompleksin uzay grubu P-1'dir. Birim hücreye ait α ve β açıları 90°ar dereceyken γ açısı 97,291(7) derecedir. Birim hücre uzunlukları ise; a =12.407(14), b =8.4476(9), c =20.0286(12) Å değerindedir. Merkez atomun koordinasyonunu O1, O2, N1 ve N2 atomları tarafından tamamlanmıştır. Kompleks için O1-Cu1-O2, O1-Cu1-N1, O1-Cu1-N2, O2-Cu1-N1, O2-Cu1-N2 ve N1-Cu1-N2 açıları sırasıyla, 89.90(7), 93.60(7), 159.31(7), 158.64(7), 93.24(7) ve 90.89(8) derecedir.

5. Kaynaklar

- [1] Abbo H.S., Titinchi S.J.J., Prasad R., Chand S., 2005. Synthesis, characterization and study of polymeric iron(III) complexes with bidentate p-hydroxy Schiff bases as heterogeneous catalysts, *Journal Molecular Catalys A: Chemistry*, 225, 225-232.
- [2] Reddy K.H., Lingappa Y., 1994. Synthesis and characterization of copper (II) complexes of physiologically active tridentate Schiff bases, *Indian Journal of Chemistry Section A*, 33, 919-923.
- [3] Kuduk J., Trynda L. 1994. Impact of K_2PtCl_6 on the structure of human serum albumin and its binding ability of heme and bilirubin, *Journal of Inorgic Biochemistry*, 53 (4): 249-260.
- [4] Salman S.R., Farrant, R.D., Lindon, J.C., 1991. Studies of tautomerism in 2-hydroxy naphthaldehyde Schiff bases by multinuclear magnetic resonance, *Spectroscopy Letters*, 24 (9): 1071-1078.
- [5] Gaber M., Issaf R.M., Aly A., Ayad M.I., 1989. Studies of Ti(IV) and Zr(IV) chelates with N_2O_2 ; schiff bases of 2-hydroxy-1-naphthaldehyde with aromatic diamines, *Thermochimica Acta*, 155, 309-316.
- [6] Thangadurai T.D., Gowr, M., Natarajan K. 2002. Synthesis and Characterisation of Ruthenium(III) Complexes Containing Monobasic Bidentate Schiff Bases and Their Biological Activities, *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*, 32, 329-343.
- [7] Ramesh R., Sivagamasundari M. 2003. Synthesis, Spectral and Antifungal Activity of Ru(II) Mixed-Ligand Complexes, *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*, 33, 899-910.
- [8] Soliman A.A., Linert W., 1999. Investigations on new transition metal chelates of the 3-methoxy-salicylidene-2-aminothiophenol Schiff base, *Thermochimica Acta*, 338, 67-75.
- [9] Soliman A.A., 2001. Thermogravimetric and Spectroscopic Studies on Cadmium Complexes With Two Salicylidene Thiophenol Schiff Bases, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 63, 221-231.
- [10] Garg B.S., Kumar D.N., 2003. Spectral studies of complexes of nickel(II) with tetradentate schiff bases having N_2O_2 donor groups, *Spectrochimica Acta Part A*, 59, 229-234.
- [11] Anthonysamy A., Balasubramanian S., 2005. Synthesis, spectral, thermal and electrochemical studies of nickel (II) complexes with N_2O_2 donor ligands, *Inorganic Chemistry Communications*, 8, 908-911.
- [12] Durmuş S., 2001. Heterotrinerükleer geçiş metalleri komplekslerinin hazırlanması ve yapılarının incelenmesi, Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara Üniversitesi, Ankara, 139 sayfa.
- [13] Zhang Q., Zhu B., Lindoy L., Wei G., 2008. Dinuclear nickel(II) complex of a N_2O_3 -donor Schiff base derived from acetylacetone and 1,3-diamino-2-hydroxypropane, *Inorganic Chemistry Communications*, 11, 678-680.
- [14] Balcı M., 2004. Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi, *ODTÜ Yayıncılık*, Türkiye, 452 sayfa.
- [15] Djebar-Sid S., Benali-Baitich O., Deloume J.P., 2001. Synthesis, characterization and electrochemical behaviour of cobalt(II) and cobalt(III): O_2^- complexes, respectively, with linear and tripodal tetradentate ligands derived from Schiff bases, *Journal of Molecular. Structure*, 569, 121-128.

Alper Yardan e-posta: alpyardan@hotmail.com

Yasemin Yahşi e-posta: yahsi@balikesir.edu.tr

Hülya Kara e-posta: karahulya04@gmail.com

Raif Kurtaran e-posta: kurtaran@balikesir.edu.tr