

Bakır(II) 4-Klorofenilasetat İzonikotinamid Kompleksinin Sentezi, Spektroskopik, Termik ve Floresans Özellikleri

Füreyra Elif ÖZBEK^{1*}, Mustafa SERTÇELİK¹, Mustafa YÜKSEK²
Ali Murat TONBUL³, Hacali NECEFOĞLU³

¹Kafkas Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 36100, Kars

²Kafkas Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Elektrik Elektronik Mühendisliği Bölümü, 36100, Kars

³Kafkas Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 36100, Kars

(İlk Gönderim / Received: 26.06.2019, Kabul / Accepted: 21.07.2019, Online Yayın / Published Online: 29.07.2019)

Anahtar Kelimeler

Bakır kompleksi,
4-Klorofenilasetik asit,
İzonikotinamid,
Spektroskopi,
Optik Özellikler,
Floresans

Özet: Bu çalışmada $[Cu(4-Cl-phenac)_2(ina)_2]$ genel formüllü (4-Cl-phenac=4-klorofenilasetat; ina=izonikotinamid) kompleks sentezlenmiştir. Kompleksin yapısını aydınlatmak için elementel analiz, FT-IR spektroskopisi yöntemleri kullanılmış ve kompleksin termal kararlılığı TGA/DTA analizi ile incelenmiştir. Kompleksin optik özellikleri ve floresans davranışları UV-Vis and Floresans Spektroskopisi yöntemleri ile incelenmiştir. Bakır atomları çevresinde karboksilat oksijen atomları üzerinden koordine olan 4-klorofenilasetik asit anyonları ve piridin halkasında bulunan azot atomu üzerinden koordine olan izonikotinamid ligandları ile hafif bozulmuş tetrahedral geometri oluşmaktadır. Susuz kompleks yaklaşık 200°C'den itibaren bozunmaya başlamaktadır. Organik ligandların da yapıdan parçalanarak uzaklaşması neticesinde komplekslerden geriye CuO kaldığı belirlenmiştir. Kompleks 225 nm dalga boyunda uyarıldığında yaklaşık 350 – 475 nm arasındaki bölgede ışımaya yaptığı gözlemlenmiştir.

Synthesis, Spectroscopic, Thermal and Fluorescence Properties of Copper (II) 4-Chlorophenylacetate with Isonicotinamide

Keywords:

Cu complex,
4-chlorophenylacetatic acid,
Isonicotinamide,
Spectroscopy,
Optical properties,
Fluorescence

Abstract: In this study, the complex of $[Cu(4-Cl-phenac)_2(ina)_2]$ (4-Cl-phenac = 4 chlorophenylacetate; ina = isonicotinamide) with general formula was synthesized. Elemental analysis and FT-IR spectroscopy methods were used to determine the structure of the complex and thermal stability of the complex was examined by TGA/DTA analysis. Optical properties and fluorescence behavior of the complex were investigated by UV-Vis and Fluorescence Spectroscopy. In these complexes copper ions possess an tetrahedral geometry with two oxygen atoms of 4-chlorophenylacetate anions, two nitrogen atoms from two isonicotinamide. The anhydrous complex began to decompose at about 200 °C. As a result of the remove of organic ligands from the structure, CuO was a final product of thermal decomposition. The anhydrous complex began to decompose at about 200 °C. When the complex was excited at a wavelength of 225 nm, the emission peaks were observed between 350-475 nm.

*İlgili yazar: fozturkkan36@gmail.com

1. GİRİŞ

Kristal mühendisliğinin amacı, kristallerin yapı mimarisindeki çeşitliliği araştırmak ve çeşitli uygulama alanlarında kullanılabilecek dikkat çekici özelliklere sahip yeni materyalleri keşfetmektir. Komplekslerin yapıları, kullanılan metal iyonu, ligandlar ve moleküller arası etkileşimlerinden etkilenmektedir. Bu moleküller arası etkileşimler incelendiğinde, yapının hareket halindeki güçlü kuvvetlere rağmen zayıf kuvvetlerden etkilendiği belirlenmiştir (Chakrabarty et al., 2012; Iqbal et al., 2017; Deacon, 1980). Karboksilat ligandları, çeşitli koordinasyon modlarını sergileme yetenekleri nedeniyle, karışık ligand komplekslerinin yapısında yaygın olarak kullanılmaktadır. C–O–M–O döngüsel moda sahip olan esnek karboksilik asitler, geçiş metali komplekslerinin kararlılığını artırarak, merkezi metal iyonları ile yeni koordinasyon bileşiklerinin inşası için ideal ligandlardır (Wu et al., 2016). Bu esnek ligandlardan biri fenilasetik asittir. Fenilasetik asidin kloro, metoksi, hidroksi ve nitro grupları içeren türevlerinin bazı metal kompleksleri bilinmektedir (Huang et al., 2007; Wen et al., 2010; Zhang et al., 2014; Sheng et al., 2015; Wu et al., 2016). Çalışmamızda kullandığımız fenilasetik asit türevi olan 4-klorofenilasetat anyonu, çok yönlü bir bağlayıcı olarak kullanılabilen bir karboksilat grubuna sahiptir. Bununla birlikte, şimdiye kadar, 4-klorofenilasetatın metal kompleksleri üzerine az sayıda çalışma bulunmaktadır. Bu komplekslerin yapısında bazı yardımcı ligandların da varlığı bilinmektedir. N-donör heteroaromatik ligandlar, farklı kristal mimarilerin tasarımı ve sentezi için iyi adaylardır (Wen et al., 2010; Iqbal et al., 2013). İzonikotinamid (piridin-4-karboksamid), 4-pozisyonunda karboksamid grubuna sahip olan önemli bir N-donor ligandır. Geçiş metali arilkarboksilatlarının izotonikotinamid ligandlı kristal yapısı incelenmiş olan birçok kompleksi bulunmaktadır. Bu komplekslerin büyük

çoğunluğu monomerik yapıya sahip olmakla birlikte litetürde az sayıda dimerik polimerik yapıya sahip kompleksleri bulunmaktadır. İzonikotinamid piridin halkası azot atomu ve karboksamid oksijen atomu olmak üzere iki potansiyel donör bölgeye sahiptir. Yalnızca bir kompleksi dışında, tüm komplekslerinde, izonikotinamid, piridin halkasının azot atomunun metal iyonları ile koordine olduğu monodentat bir ligand gibi davranmaktadır (Ahuja and Prasad, 1976; Hökelek et al., 2009; Homzová et al., 2015).

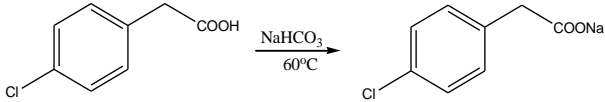
Bu değerlendirmeler ışığında, [Cu(4-Clpenac)₂(ina)₂] kompleksini oluşturabilmek için izonikotinamid ligandını N-donör aday ve O-donör adayını ise 4-klorofenilasetat olarak seçilmiştir. Bu kompleksin yapısı, termik davranışları, optik ve floresans özellikleri rapor edilmiştir.

2. MATERYAL VE METOT

Bu çalışma Kafkas Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Anorganik Kimya Araştırma Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir. Komplekslerin sentezinde, sodyum bikarbonat NaHCO₃ (Merck), Bakır (II) sülfat pentahidrat (CuSO₄.5H₂O) (Merck), 4-klorofenilasetik asit ve izonikotinamid (Sigma Aldrich) ticari olarak satın alınmış ve herhangi bir ön saflaştırma yapılmadan kullanılmıştır. Komplekslerin elementel bileşimleri LECO CHNS 932 cihazı ile belirlendi. FT-IR spektrumları Perkin Elmer FrontierTM FT-IR Spektrometresi ile katı numunelerden 4000-600 cm⁻¹ aralığında ölçüm alınarak yapıldı. TGA/DTA ölçümleri için Shimadzu TG-50 ve Shimadzu DTG 60 termal analiz cihazı kullanıldı. Deneysel, 10 mg örnek ile dakikada 10°C ısıtma hızında, azot atmosferinde, referans madde olarak α -Al₂O₃ kullanılarak, 25-1000°C arasında yapıldı. UV-Vis ve floresans spektrumları sırasıyla Shimadzu UV-1800 ve Perkin Elmer LS55 Floresans Spektrofotometre cihazları ile kaydedildi.

2.1. Kompleksin Sentezi

Sodyum 4-klorofenilasetat eldesi için 10 mmol 4-klorofenilasetik asit, 10 mmol sodyum bikarbonatın sudaki çözeltisine eklendi ve aşağıdaki reaksiyon gerçekleştirildi. Tepkime esnasında oluşan karbondioksit ortamdaki tamamen uzaklaşmaya kadar karıştırılıp ısıtılmaya devam edildi. Bu tepkime aşağıda verilmiştir.



Ayrı beherlerde 5 mmol bakır (II) sülfatın sudaki çözeltisi üzerine 10 mmol izonikotinamidin sudaki çözeltisi eklendi. Oluşan karışımın üzerine de daha önceden hazırlanan 10 mmol sodyum 4-fenilasetik asit çözeltisi ilave edildi. Elde edilen çözelti oda sıcaklığında kristallenene kadar bekletildi. 7 gün içerisinde mavi renkli bakır kompleksi elde edildi.

2.2. Komplekslerin Absorpsiyon ve Emisyon Özellikleri Çalışmaları

Kompleksin dimetilformamid (DMF) çözücüsü içerisinde 0,01 g/mL derişiminde çözeltisi hazırlandı. Çözeltiler 5 mm kalınlıklı kuarz hücrelere doldurularak doğrusal soğurma spektrumları ve değişik uyarılma dalga boylarındaki floresans spektrumları sırasıyla UV-Vis ve Floresans spektrometreleriyle ölçüldü.

3. BULGULAR ve TARTIŞMA

3.1 Elementel Analiz

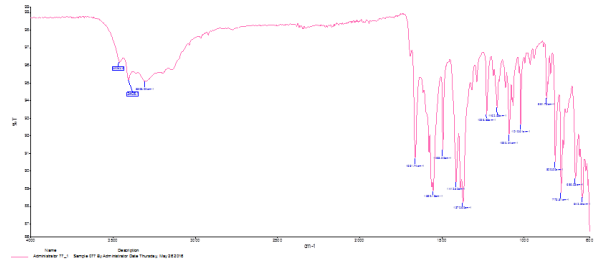
Sentezlenen komplekslerin elementel analiz sonuçları Tablo 1'de verilmiştir. Teorik ve deneysel verilerin uyumlu olduğu görülmüştür.

Tablo 1. Sentezlenen Komplekslerin Elementel Analiz Verileri.

KOMPLEKS	% C Deneysel- Teorik	% H Deneysel- Teorik	% N Deneysel- Teorik
[Cu(4-C ₈ H ₇ ClO ₂) ₂ .(C ₆ H ₆ N ₂ O) ₂]	51,26 51,82	8,45 8,63	3,54 4,04

3.2. Infrared Spektroskopisi

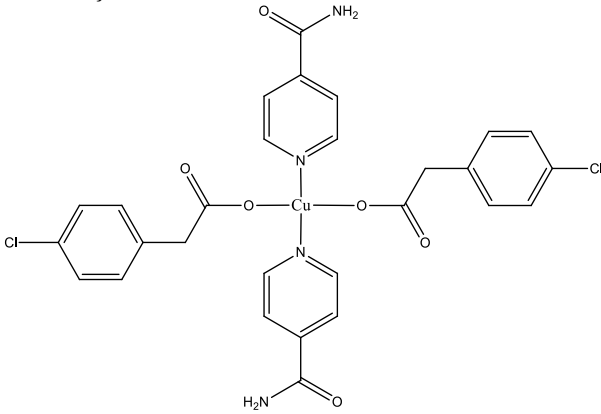
Sentezlenen kompleksin infrared spektrumu Şekil 1'de verilmiştir. İzonikotinamid ligandının NH₂ grubuna ait N-H gerilme titreşimleri 3303-3190 cm⁻¹ gözlemlenmektedir. Kompleksin karboksil grubu COO⁻ asimetrik ve simetrik titreşimleri sırasıyla 1552-1370 cm⁻¹ gözlemlenmektedir. COO⁻ asimetrik ve simetrik titreşimleri arasındaki fark ($\Delta\nu$) (182 cm⁻¹) ligandın koordinasyon şekli hakkında bilgi vermektedir. Sentezlenen komplekslerin tamamının ($\Delta\nu$) değerleri asidin sodyum tuzu ($\Delta\nu$) değerinden (178) büyük olduğundan 4-klorofenilasetik asidin monodentat olarak koordinasyona katıldığı FT-IR spektroskopisi sonuçları ile desteklenmiştir. Piridin halkaları C-N grupları için absorpsiyon bantları 1050-1060 cm⁻¹'de görülmektedir. Literatüre göre nikotinamid/izonikotinamid amid grubu C=O titreşimleri 1660 cm⁻¹'de görülmektedir. Sentezlenen kompleksin amid gruplarına ait olan C=O titreşimleri 1661 cm⁻¹'de görülmüştür. Titreşimlerden anlaşılacağı üzere çok büyük bir kayma görülmemekte ve amid C=O grubunun koordinasyona katılmadığını göstermektedir (Nakamoto, 2008; Pavia et al., 2001).



Şekil 1. [Cu(4-C₈H₇ClO₂)₂.(C₆H₆N₂O)₂] Kompleksinin FT-IR Spektrumu.

3.3. Kompleksin Yapısının Değerlendirmesi

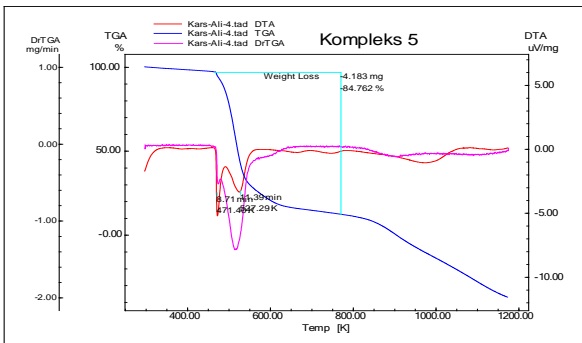
Kompleksin yapısı elementel analiz ve FT-IR spektroskopisi verilerine dayanılarak belirlenmiş, yapısında su moleküllerinin bulunmadığı termik analiz verileri ile desteklenmiştir. Bakır atomu çevresinde monodentat olarak bağlanmış iki 4-klorofenil asetat ve piridin halkası azot atomları ile hafif bozulmuş tetrahedral geometri oluşmaktadır. Şekil 2’de Kompleksin tahmini yapısı verilmiştir.



Şekil 2. $[Cu(4-C_8H_7ClO_2)_2.(C_6H_6N_2O)_2]$ Kompleksinin Molekül Yapısı.

3.4. Termik Analiz

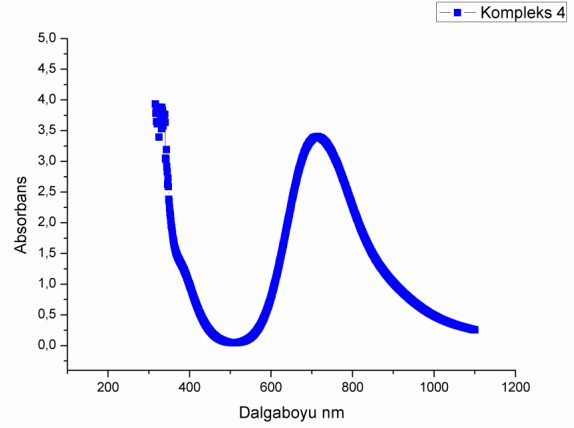
TGA/DTA değerleri incelendiğinde kompleksin yapısında su molekülü bulunmayan kompleks 450 °C’de bozunmaya başlamıştır. Tek basamakta bozunan kompleksten geriye CuO (den. % 15,24, teo. % 12,29) kaldığı tahmin edilmektedir.



Şekil 3. $[Cu(4-C_8H_7ClO_2)_2.(C_6H_6N_2O)_2]$ Kompleksinin TGA/DTA Eğrileri.

3.6. Komplekslerin Absorpsiyon ve Emisyon Özellikleri

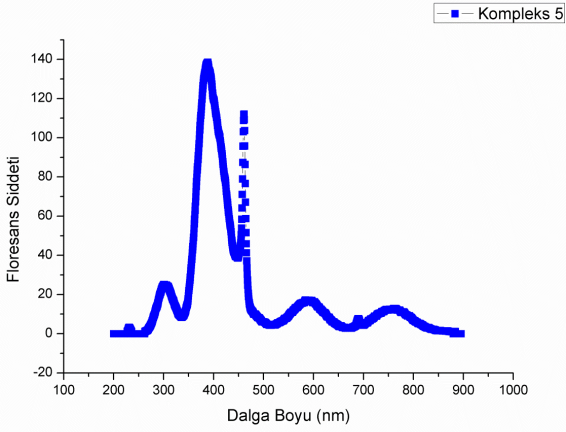
Kompleksin UV-Vis spektrometresi (Shimadzu UV-1800) yardımıyla kaydedilen soğurma spektrumları Şekil 4’de verilmiştir.



Şekil 4. Kompleksin Soğurma Spektrumu

Doğrusal soğurma spektrumları çalışılan maddelerin enerji bant yapıları ve yasak enerji aralıkları hakkında bilgi vermek açısından yararlıdır. Şekil 4’de kompleksin soğurma spektrumları verilmektedir. 717 nm civarında çok güçlü Q bandı görülmektedir. Bu bant en yüksek dolu moleküler orbitaldeki atomik orbital katsayılarının doğrusal (lineer) kombinasyonundan meydana gelir (Yüksek et al., 2010; Desmots, 2007). Doğrusal soğurma spektrumunda Q bantlarının varlığından kaynaklanan piklere neden olan $n \rightarrow \pi^*$ veya $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleridir. Kompleksin 439 nm dalga boyundaki ışıkların altını soğurdıkları görülmektedir. Buradaki soğurma da B bantlarında elektron yönünden zengin metallere elektron transferi sonucunda gerçekleşir. Doğrusal soğurma spektrumunda bu piklere neden olan $n \rightarrow \sigma^*$ veya $\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişleridir. Çalışma kapsamında kompleksin floresans özellikleri de çalışıldı. Şekil 5’de 225 nm dalga boyunda uyarılan floresans spektrumları verilmektedir. Kompleksin yaklaşık 350 – 475 nm arasındaki bölgede ışımaya yaptığı görülmektedir. Buradaki ışımaların benzen ve piridin halkaları ile karboksilat, karboksamid

ve fenil fonksiyonel grupların yer aldığı ligandlar içerisindeki $\pi^* \rightarrow \pi$ ve $\pi^* \rightarrow n$ geçişlerinden kaynaklandığı düşünülmektedir (Mandal and Patel, 2017; Lakowicz, 2006).



Şekil 5. Kompleks 5'in 225 nm Dalga Boyundaki Işık ile Uyarılmaları Durumunda Elde Edilen Floresans Spektrumları.

4. SONUÇ

Bu çalışmada, $[\text{Cu}(4\text{-C}_8\text{H}_7\text{ClO}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2]$ genel formüllü Cu(II) 4-klorofenilasetik asidin izonikotinamid ile kompleksi sentezlendi. Sentezlenen komplekslerinin yapısı elementel analiz, FT-IR spektroskopisi teknikleri kullanılarak incelenmiştir. Kompleksin yapısında Bakır atomları çevresinde 4-klorofenilasetik asit ligandı karboksilat oksijen atomları üzerinden koordine olduğu belirlenmiştir. İzonikotinamid ligandları ise piridin halkasında bulunan azot atomu üzerinden metal atomu ile koordine olmakta ve sentezlenen komplekslerin tamamında monodentat ligand olarak bulunduğu görülmüştür. Termik analiz sonuçları ile kompleksin yapısında kristal suyu bulunmadığı desteklenmiştir. FT-IR spektroskopisi sonuçları belirlenen yapıda bulunan fonksiyonel grupların tamamının görülmesine yardımcı olmuştur. Termik analiz sonuçlarına göre Organik ligandların da yapıdan parçalanarak uzaklaşması neticesinde kompleksten geriye CuO kaldığı belirlenmiştir. Komplekslerin soğurma ve floresans spektrumları sırasıyla UV-Vis ve Floresans spektrofotometreleri yardımıyla kaydedilmiştir.

Sentezlenen kompleksin yaklaşık 350 – 850 nm dalga boyları arasındaki geniş bir spektrumda ışığa yaptıkları görülmektedir. 225 nm dalga boyunda uyarılan kompleksin floresans şiddeti 138 olarak ölçülmüştür. Buradan, bu kompleksin çok iyi optik ve optoelektronik uygulama potansiyellerine sahip oldukları söylenebilir. Floresans özellikleri olan yani ışığa yapan bu maddelerin; immünilojide biyosensör, protein etkileşimleri çalışmaları, DNA sönmleme, nitroaromatik patlayıcıların tespit edilmesi için optik ve kimyasal sensör gibi uygulama alanları bulunmaktadır.

TEŞEKKÜR

Çalışma 2015-FM-22 nolu KAÜ-BAP Projesi ile desteklenmiştir. Desteklerinden dolayı Kafkas Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projelerini Destekleme Koordinatörlüğü'ne teşekkür ederiz.

KAYNAKLAR

- Ahuja I.S. and Prasad I. (1976) Isonicotinamide complexes with some metal(II) halides and pseudohalides, *Inorganic and Nuclear Chemistry Letters*, 12(10), 777–784.
- Chakrabarty P.P., Biswas D., García-Granda S., Jana A.D, Saha S. (2012) Sodium ion assisted molecular self-assembly in a class of Schiff-base copper(II) complexes. *Polyhedron*, 35(1), 108–115.
- Deacon G., (1980) Relationships between the carbon-oxygen stretching frequencies of carboxylato complexes and the type of carboxylate coordination. *Coordination Chemistry Reviews*, 33(3), 227–250
- Desmots L. B., Reinholdt D.N., Mercedes C.C. (2007) Design of fluorescent materials for chemical sensing, *Chemical Society Reviews*, 36, 993 – 1017.
- Hökelek T., Dal H., Tercan B., Özbek F.E., Necefoğlu H. (2009) Tetraaquabis(nicotinamide- κ N 1)nickel(II) bis(2-fluorobenzoate). *Acta*

- Crystallographica Section E Structure Reports Online*, 65 (1), m1330–m1331.
- Homzová K., Györyová K., Koman M., Melník M., Juhászová Ž. (2015) Synthesis, crystal structure, and spectroscopic and thermal properties of the polymeric compound catena -poly[[bis(2,4-dichlorobenzoato)zinc(II)]- μ -isonicotinamide]. *Acta Crystallographica Section C Structural Chemistry*, 71 (9) 814–819.
- Huang X., Sun H., Dou J., Li D., Wang D. Liu G. (2007) A dimeric luminescent lanthanide complex [Eu(PAA) 2 (phen)(NO₃)₂ : hydrothermal synthesis, crystal structure and fluorescence. *Journal of Coordination Chemistry*, 60 (19), 2045–2050.
- Iqbal M., Ahmad I., Ali S., Muhammad N., Ahmed S., Sohail M. (2013) Dimeric “paddle-wheel” carboxylates of copper(II): Synthesis, crystal structure and electrochemical studies. *Polyhedron*, 50 (1), 524–531.
- Iqbal M., Ali S., Tahir M.N., Shah N.A., (2017), Dihydroxo-bridged dimeric Cu(II) system containing sandwiched non-coordinating phenylacetate anion: Crystal structure, spectroscopic, anti-bacterial, anti-fungal and DNA-binding studies of [(phen)(H₂O)Cu(OH)₂ Cu(H₂O)(phen)]₂·6H₂O: (HL = phenylacetic acid; phen = 1,10-phenanthroline). *Journal of Molecular Structure*, 1143, 23–30.
- Lakowicz J. R., (2006). Principles of fluorescence spectroscopy, 3rded. Springer, New York, 530 – 566.
- Mandal A., Patel B.K., (2017) Molecular structure and fluorescence property of Zn(II), Cd(II) complexes of 3-pyridyl-5-aryl-(1H)-1,2,4-triazoles. *Polyhedron*, 132, 112-122.
- Nakamoto K. (2008) Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds: Hoboken, NJ, USA, John Wiley & Sons, Inc., doi:10.1002/9780470405840.
- Pavia D. L., Lampman G.M., Kriz G.S. (2001) Introduction to spectroscopy: a guide for students of organic chemistry: South Melbourne, Brooks/Cole.
- Sheng, G.H., Cheng X-S., You Z.L, Zhu H.L. (2015) Syntheses, Crystal Structures, and Characterization of Copper(II) and Zinc(II) Complexes Derived from N,N-Dimethylethane-1,2-diamine and Phenylacetic Acid Derivatives. *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*, 45 (9) 1273–1277.
- Wen L., Yin H., Li W., Wang D. (2010) New organoantimony complexes with the isomers of chlorophenylacetic acid: Syntheses, characterizations and crystal structures of 1D polymeric chain, 2D network structure and 3D framework. *Inorganica Chimica Acta*, 363 (4), 676–684.
- Wu W.P., Wang J., Lu L., Wu Y. (2016) Syntheses and luminescence of four supramolecular coordination complexes with flexible ligand. *Russian Journal of Coordination Chemistry*, 42 (3), 217–224.
- Yüksek M., Elmali A., Durmuş M., Yaglioglu H.G., Ünver H., Nyokong T. (2010) Good optical limiting performance of indium and gallium phthalocyanines in a solution and co-polymer host. *Journal of Optics*, 12 (1), 015208.
- Zhang, W.M., Li M.H, Sun J., Lv P.C, Zhu HL. (2014) Synthesis, characterization, and antibacterial evaluation of copper(II) complexes supported by phenylacetic acid derivatives, and diamine ligands. *Journal of Coordination Chemistry*, 67 (21) 3519–3531.