



Salisilik asit türevleri ile 2-aminobenzotiyazol türevlerinin karışık ligandlı Cu(II) komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonu

Synthesis and characterization of mixed ligand Cu(II) complexes of salicylic acid derivatives with 2-aminobenzotiyazol derivatives

Halil İLKİMEN^{1*}, Cengiz YENİKAYA¹

¹Kimya Bölümü, Fen-Edebiyat Fakültesi, Dumlupınar Üniversitesi, Kütahya, Türkiye.
halil.ilkimen@dpu.edu.tr, cengiz.yenikaya@dpu.edu.tr

Geliş Tarihi/Received: 19.10.2016, Kabul Tarihi/Accepted: 14.11.2016
* Yazışılan yazar/Corresponding author

doi: 10.5505/pajes.2016.76735
Araştırma Makalesi/Research Article

Öz

Bu çalışmada, salisilik asit türevleri [salisilik asit (H₂sal) veya asetilsalisilik asit (Hasal)] ile 2-aminobenzotiyazol türevlerinin [2-aminobenzotiyazol (abt) veya 2-amino-6-klorobenzotiyazol (Clabt) veya 2-amino-6-metilbenzotiyazol (Meabt)] karışık ligandlı Cu(II) geçiş metal kompleksleri sentezlenmiştir. Amorf halde elde edilen geçiş metal komplekslerinin yapıları elementel analiz, ICP-OES, FT-IR, UV-Vis, termal analiz, manyetik duyarlılık ve molar iletkenlik sonuçları dikkate alınarak önerilmiştir.

Anahtar kelimeler: Salisilik asit türevleri, 2-aminobenzotiyazol türevleri, Metal kompleksleri

Abstract

In this study, mixed ligand transition metal complexes of Cu(II) have been prepared between salicylic acid derivatives [salicylic acid (H₂sal) or acetylsalicylic acid (Hasal)] and 2-aminobenzothiazole derivatives [2-aminobenzothiazole (abt) or 2-amino-6-chlorobenzothiazole (Clabt) or 2-amino-6-methylbenzothiazole (Meabt)]. The structures of amorphous metal complexes have been proposed by evaluating the data obtained from elemental analysis, ICP-OES, FT-IR, UV-Vis, thermal analysis, magnetic susceptibility and molar conductivity studies.

Keywords: Salicylic acid derivatives, 2-aminobenzothiazole derivatives, Metal complexes

1 Giriş

Elektron verici oksijen atomları (-COOH ve OH) bulunan salisilik asit ve türevleri (H₂sal) ve proton vermiş formları (Hsal⁻ ve sal²⁻) ile birçok çalışma yapılmaktadır. Bu çalışmalarda H₂sal ve proton vermiş yapılarının yaygın olarak bir, iki, üç veya daha yüksek dişli olarak şelat oluşturdukları gözlenmiştir [1]. Literatürde salisilik asit [2]-[12] ve asetilsalisilik asit [3],[9],[13]-[19] ile organik asit veya bazların bulunduğu karışık ligandlı Cu(II) metal kompleksleri sentezlenmiştir. Bunlar antimikrobiyal, antiinflamatuar, antitümör, antiülser, antidiyabetik, antimütajen, süperoksit giderici ve radyoprotektif aktiviteye gibi biyolojik özelliklere sahiptir [2],[6]-[11],[20]-[23].

2-Aminobenzotiyazol türevlerinin antibakteriyel, antitümör, antiviral, antifungal, antihelmintik, anti-inflamatuar aktivite ve karbonik anhidraz inhibisyonu gibi biyolojik özellikleri bulunmaktadır [24]-[30]. 2-Aminobenzotiyazoller ile organik asitlerin karışık ligandlı bazı çalışmalar literatürde mevcuttur [30]-[41]. 2-Aminobenzotiyazol türevleri bu kompleks bileşiklerinde metale N, S ve NH₂ atomlarından bağlandığı bilinmektedir [30].

Bu çalışmada, salisilik asit ve türevleri [salisilik asit (H₂sal) ve asetilsalisilik asit (Hasal)] ile 2-aminobenzotiyazol türevlerinin [2-aminobenzotiyazol (abt), 2-amino-6-klorobenzotiyazol (Clabt) ve 2-amino-6-metilbenzotiyazol (Meabt)] karışık ligandlı Cu(II) geçiş metal kompleksleri sentezlenmiştir. Amorf halde elde edilen geçiş metal komplekslerinin yapıları elementel analiz, ICP-OES, FT-IR, UV-Vis, termal analiz, manyetik duyarlılık, molar iletkenlik, yük dengliği ve daha önceki çalışmalar ile önerilmiştir [4],[6],[8],[10],[12],[15],[17]-[19],[23].

2 Materyal ve metot

2.1 Materyal

2.1.1 Kullanılan kimyasal maddeler

Bu çalışmada kullanılan kimyasal maddeler Sigma Aldrich firmasından temin edilmiştir.

2.1.2 Metot

Elementel Analiz Cihazı; LECO CHNS 932, ICP-OES Cihazı; Perkin Elmer 4300 Optima, İnfrared Spektrometresi; BRUKER OPTICS VERTEX 70, TG-DTA cihazı; Pelkin Elmer, SII Exstar 6000 TG/DTA 6300, UV-Vis cihazı; SHIMADZU UV-2550 Spektrometresi, Manyetik Duyarlılık Cihazı; Sherwood Scientific Magway MSB MK1, Molar İletkenlik Cihazı; WTW Cond 315i/SET Model, Erime Noktası Tayin Cihazı; STUART SCIENTIFIC, Melting Point SMP3.

2.2 Metot

1 mmol Asit (0.1381 g H₂sal veya 0.1802 Hasal), 1 mmol baz (0.1502 g abt veya 0.1847 g Clabt veya 0.1642 g Meabt) ve 0.5 mmol (0.099 g) Cu(CH₃COO)₂.H₂O alınarak 30 mL su:etanolde (1:1) çözüldü. 72 saat oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra kristallenmeye bırakılmıştır. Çözelti ortamında çöken Cu(II) metal kompleksleri süzölmüştür ve kurutulmuştur. Elde edilen kompleks bileşiklerin bazı fiziksel özellikleri Tablo 1'de verilmiştir.

3 Bulgular ve tartışma

3.1 Elemental analiz ve ICP-OES sonuçları

Cusalabt, CusalClabt, CusalMeabt, Cuasal, Cuasalabt, CuasalClabt ve CuasalMeabt metal komplekslerinin elementel analiz ve ICP-OES sonuçları Tablo 2'de verilmiştir. Deneysel olarak elde edilen değerler hem teorik elementel analiz değerleri ile hem de diğer spektroskopik çalışmalar sonucu ortaya konulan yapılar ile uyum içinde olduğu gözlenmiştir.

Tablo 1: Sentezlenen bileşiklerin bazı fiziksel özellikleri.

Bileşik	Renk	Mol Kütlesi (g/mol)*	Verim (%)
Cusalabt	Yeşil	638.17	75
CusalClabt	Yeşil	420.33	80
CusalMeabt	Yeşil	399.91	75
Cusal	Yeşil	337.77	70
Cusalabt	Yeşil	722.25	70
CusalClabt	Yeşil	606.49	65
CusalMeabt	Yeşil	647.60	65

Elementel analiz ve ICP-OES sonuçlarına göre metal komplekslerinde Metal: Asit: Baz oranının; CusalAbt kompleksi için 1:2:2, CusalClabt kompleksi için 1:1:1, CusalMeabt kompleksi için 1:1:1, Cuasal kompleksi için 1:1:-, Cuasalabt kompleksi için 1:2:2, CusalClabt kompleksi için 1:2:1 ve CusalMeabt kompleksi için 2:1:1 olduğu görülmektedir.

3.2 FT-IR Sonuçları

Sentezlenen metal komplekslerinin FT-IR spektrumlarında (Tablo 3, Ekler 1-7) yapıdaki sudan kaynaklanan $\nu(\text{O-H})$ titreşimleri 3440-3362 cm^{-1} aralığında gözlenmiştir. Tüm metal kompleksleri için $\nu(\text{N-H})$ grubundan kaynaklanan gerilim pikleri 3376-3171 cm^{-1} aralığında gözlenmiştir.

Tüm metal komplekslerin önerilen yapılarındaki aromatik $\nu(\text{C-H})$ gerilmelerinden kaynaklanan zayıf titreşim bantları

3069-3050 cm^{-1} aralığında ve CusalMeabt ve CuasalMeabt komplekslerinde alifatik $\nu(\text{C-H})$ gerilmelerinden kaynaklanan zayıf titreşim bantları 2970-2871 cm^{-1} ortaya çıkmaktadır. Cusalabt kompleksi için 2764 ve 2555 cm^{-1} gözlenen zayıf titreşim bantlarının $\nu(\text{N}^+-\text{H})$ 'den kaynaklanmaktadır. Bu piklerin varlığı bu kompleks oluşumunda bazın tamamlayıcı iyon şeklinde yapıya katıldığı, diğer komplekslerde ise metale bağlanarak katıldığı düşünülmektedir. Ayrıca bu verileri iletkenlik ölçümlerinde desteklemektedir (Bölüm 3. 4). Cuasal, Cusalabt, CusalClabt ve CusalMeabt komplekslerin $\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{ester}}$ gerilmesinin titreşim bantları sırasıyla 1705 cm^{-1} , 1701 cm^{-1} , 1690 cm^{-1} ve 1715 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Metale bağlı karboksilat grubunun asimetrik ve simetrik gerilme piklerinin dalga sayıları farkı $\Delta=\nu(\text{COO}^-)-\nu(\text{COO})$, karboksilato liganının koordinasyon modunu tanımlamak için kullanılmaktadır [42],[43]. Komplekslerin asimetrik ve simetrik gerilme pikleri, Cusalabt kompleksi için 1645 ve 1356 cm^{-1} ($\Delta=289$), CusalClabt kompleksi için 1644 ve 1355 cm^{-1} ($\Delta=289$), CusalMeabt kompleksi için 1619 ve 1339 cm^{-1} ($\Delta=280$), Cuasal kompleksi için 1603 ve 1443 cm^{-1} ($\Delta=160$), Cuasalabt kompleksi için 1590 ve 1459 cm^{-1} ($\Delta=131$), CusalClabt kompleksi için 1600 ve 1457 cm^{-1} ($\Delta=143$) ve CusalMeabt kompleksi için 1599 ve 1454 cm^{-1} ($\Delta=145$) olarak gözlenmiştir.

Tablo 2: Sentezlenen bileşiklerin elementel analiz ve ICP-OES sonuçları.

Bileşik	Kapalı Formülü	% Deneysel(% Teorik)				
		C	H	N	S	M
Cusalabt	$\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_6\text{S}_2\text{Cu}$	52.75(52.70)	3.47(3.47)	8.78(8.78)	10.07(10.05)	9.90(9.96)
CusalClabt	$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_5\text{SCu}$	40.00(40.00)	3.15(3.12)	6.65(6.66)	7.65(7.63)	15.15(15.12)
CusalMeabt	$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_5\text{SCu}$	45.00(45.05)	4.05(4.03)	7.02(7.00)	8.05(8.02)	16.00(15.89)
Cusal	$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{Cu}$	39.10(39.11)	4.20(4.18)	-	-	18.80(18.81)
Cusalabt	$\text{C}_{32}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_8\text{S}_2\text{Cu}$	53.20(53.21)	3.65(3.63)	7.77(7.76)	8.90(8.88)	8.70(8.80)
CusalClabt	$\text{C}_{25}\text{H}_{19}\text{ClN}_2\text{O}_8\text{SCu}$	49.50(49.51)	3.15(3.16)	4.65(4.62)	5.32(5.29)	10.50(10.48)
CusalMeabt	$\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_{10}\text{SCu}$	42.60(42.66)	3.75(3.74)	4.35(4.33)	4.99(4.95)	7.58(7.54)

Tablo 3: H₂sal ve Hasal metal komplekslerinin bazı FT-IR bantları (cm^{-1}).

	Cusalabt	CusalClabt	CusalMeabt	Cusal	Cusalabt	CusalClabt	CusalMeabt
$\nu(\text{O-H})$	-	3362(br)	3440(br)	3277(br)	-	-	-
$\nu(\text{NH}_2)$	3322(m) 3183(m)	3322(m) 3180(m)	3275(m) 3172(m)	-	3307(m) 3171(m)	3358(m) 3291(m)	3376(m) 3175(m)
$\nu(\text{C-H})_{\text{Ar}}$	3063(w)	3063(w)	3050(w)	3066(w)	3062(w)	3069(w)	3049(w)
$\nu(\text{C-H})_{\text{Alf}}$	-	-	2993(w) 2851(w) 2800(w)	-	-	-	2970(w) 2896(w) 2794(w)
$\nu(\text{NH})^*$	2764(w) 2555(w)	-	-	-	-	-	-
$\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{ester}}$	-	-	-	1705(s)	1701(s)	1690(s)	1715(s)
$\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{asit}}$	1645(s) 1356(s)	1644(s) 1355(s)	1619(s) 1339(s)	1603(s) 1443(s)	1590(s) 1459(s)	1600(s) 1457(s)	1599(s) 1454(s)
$\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{fenol}}$	1629(s)	1629(s)	1619(s)	1622(s)	1641(s)	1630(s)	1619(s)
$\nu(\text{C}=\text{N})$	1600(s)	1599(s)	1598(s)	1559(s)	1551(s)	1562(s)	1555(s)
$\nu(\text{C}=\text{C})$	1556(s) 1527(s) 1486(s) 1470(s) 1461(s)	1555(s) 1526(s) 1485(s) 1470(s) 1460(s)	1555(s) 1540(s) 1499(s) 1454(s)	1492(s) 1470(s) 1400(s)	1521(s) 1392(s)	1532(s) 1495(s)	1540(s) 1499(s)
$\nu(\text{C-O})$	1356(s) 1256(s) 1032(s)	1355(s) 1255(s) 1031(s)	1395(s) 1255(s) 1036(s)	1330(s) 1245(s) 1040(s)	1348(s) 1248(s) 1022(s)	1389(s) 1253(s) 1035(s)	1396(s) 1254(s) 1036(s)
$\nu(\text{M}=\text{N})$	-	452(w)	455(w)	-	448(w)	431(w)	454(w)
$\nu(\text{M}=\text{O})$	590(w)	584(w)	585(w)	585(w)	555(w)	568(w)	585(w)

Δ değeri 280-289 cm^{-1} aralığında olan Cusalabt, CusalClabt ve CusalMeabt komplekslerinde salisilat iyonu tek dişli olarak, 131-145 cm^{-1} aralığında olan Cuasal, Cuasalabt, CuasalClabt ve CuasalMeabt komplekslerinde ise çift dişli olarak metale bağlanmıştır. Tüm metal komplekslerinde; 1641-1619 cm^{-1} aralığında fenolik $\nu(\text{C}=\text{C})$ gerilmeleri, 1603-1392 cm^{-1} aralığında aromatik $\nu(\text{C}=\text{C})$ ve $\nu(\text{C}=\text{N})$ gerilmeleri, 1396-1022 cm^{-1} aralığında $\nu(\text{C}-\text{O})$ gerilmeleri, 455-431 cm^{-1} ve 590-555 cm^{-1} aralığında M-N (Cusalabt ve Cuasal kompleksleri hariç) ve M-O gerilmeleri gözlenmiştir.

3.3 Termal analiz sonuçları

Sentezlenen metal komplekslerinin TG/DTA değerleri Tablo 4'te, spektrumları Ekler 8-14'te verilmiştir.

Cusalabt metal kompleksinin, $(\text{Habt})_2[\text{Cu}(\text{sal})_2]$, termal olarak iki basamakta bozunduğu görülmektedir (Ek 8). İlk olarak 30 ve 365 °C arasında yapıdan 2 mol Habt ayrılmıştır (endotermik pik; $\text{DTG}_{\text{max}}=194, 205, 227$ ve 359 °C, deneysel 47.30, teorik 47.39). Sonra 367 ve 850 °C arasında yapıdan 2 mol sal ayrıldığı gözlenmektedir (ekzotermik pik; $\text{DTG}_{\text{max}}=408, 535$ ve 671 °C, deneysel 42.80, teorik 42.65). Termal bozunma sonrası ortaya çıkan kalıntının CuO olduğu düşünülerek Cu yüzdesi belirlenmiştir (deneysel 9.90, teorik 9.96).

CusalClabt metal kompleksinin, $[\text{Cu}(\text{sal})(\text{Clabt})(\text{H}_2\text{O})_2]$, termal olarak iki basamakta bozunduğu görülmektedir (Ek 9). İlk olarak 30 ve 284 °C arasında yapıdan 2 mol su ve $\text{C}_4\text{H}_2\text{ClS}$ parçası ayrılmıştır (endotermik pik; $\text{DTG}_{\text{max}}=196, 204, 221$ ve 242 °C, deneysel 36.50, teorik 36.51). Sonra 284 ve 950 °C arasında yapıdan $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_3$ parçasının ayrıldığı gözlenmektedir (ekzotermik pik; $\text{DTG}_{\text{max}}=411, 513, 533$ ve 670 °C, deneysel 48.30, teorik 48.37). Termal bozunma sonrası ortaya çıkan kalıntının CuO olduğu düşünülerek Cu yüzdesi belirlenmiştir (deneysel 15.20, teorik 15.12).

CusalMeabt metal kompleksinin, $[\text{Cu}(\text{sal})(\text{Meabt})(\text{H}_2\text{O})_2]$, termal olarak üç basamakta bozunduğu görülmektedir (Ek

10). İlk olarak 30 ve 304 °C arasında yapıdan 2 mol su ve C_3H_4 parçası ayrılmıştır (ekzotermik pik; $\text{DTG}_{\text{max}}=218, 253$ ve 282 °C, deneysel 19.20, teorik 19.02). Sonra 304 ve 490 °C arasında yapıdan $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2\text{OS}$ parçasının ayrıldığı gözlenmektedir (ekzotermik pik; $\text{DTG}_{\text{max}}=424$ ve 441 °C; deneysel 56.80, teorik 57.08). Daha sonraki basamakta ise O_2 parçası, 490 ve 800 °C'de yapıdan ayrılmıştır (ekzotermik pik; $\text{DTG}_{\text{max}}=701$ °C; deneysel 8.20, teorik 8.01). Termal bozunma sonrası ortaya çıkan kalıntının CuO olduğu düşünülerek Cu yüzdesi belirlenmiştir (deneysel 15.80, teorik 15.89).

Cusal metal kompleksinin, $[\text{Cu}(\text{asal})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$, termal olarak üç basamakta bozunduğu görülmektedir (Ek 11). İlk olarak 30 ve 213 °C arasında yapıdan 2 mol su ayrılmıştır (endotermik pik; $\text{DTG}_{\text{max}}=112, 140$ ve 167 °C; deneysel 10.50, teorik 10.6). Sonra 213 ve 300 °C arasında 1 mol asetat'ın ayrıldığı gözlenmektedir (ekzotermik pik; $\text{DTG}_{\text{max}}=288$ °C, deneysel 18.00, teorik 17.48). Daha sonraki basamakta ise 1 mol asal, 300 ve 900 °C'de yapıdan ayrılmıştır (ekzotermik pik; $\text{DTG}_{\text{max}}=310$ ve 330 °C; deneysel 53.50, teorik 53.05). Termal bozunma sonrası ortaya çıkan kalıntının CuO olduğu düşünülerek Cu yüzdesi belirlenmiştir (deneysel 18.00, teorik 18.81).

Cusalabt metal kompleksinin, $[\text{Cu}(\text{asal})_2(\text{abt})_2]$, termal olarak üç basamakta bozunduğu görülmektedir (Ek 12). İlk olarak 30 ve 313 °C arasında yapıdan 2 mol abt ayrılmıştır (endotermik pik; $\text{DTG}_{\text{max}}=195, 230$ ve 281 °C, deneysel 41.70, teorik 41.60). Sonra 313 ve 555 °C arasında yapıdan $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_5$ parçasının ayrıldığı gözlenmektedir (ekzotermik pik; $\text{DTG}_{\text{max}}=411, 443, 482$ ve 517 °C, deneysel 43.10, teorik 42.95). Daha sonraki basamakta ise O_3 parçası, 555 ve 900 °C'de yapıdan ayrılmıştır (ekzotermik pik; $\text{DTG}_{\text{max}}=05$ °C, deneysel 6.60, teorik 6.65). Termal bozunma sonrası ortaya çıkan kalıntının CuO olduğu düşünülerek Cu yüzdesi belirlenmiştir (deneysel 8.60, teorik 8.80).

Tablo 4: Sentezlenen metal komplekslerinin TG/DTA değerleri

Bileşik	Sıcaklık Aralığı (°C)	DTG_{max} (°C)	Ayrılan Grup	Deneysel (%)	Teorik (%)
Cusal abt	30-367	194, 205, 227, 359	2Habt	47.30	47.39
	367-850	408, 535, 671	2sal Cu	42.80 9.90	42.65 9.96
Cusal Clabt	30-284	196, 204, 221, 242	$2\text{H}_2\text{O}+\text{C}_4\text{H}_2\text{ClS}$	36.50	36.51
	284-950	411, 513, 533, 670	$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_3$ Cu	48.30 15.20	48.37 15.12
Cusal Meabt	30-304	218, 253, 282	$2\text{H}_2\text{O}+\text{C}_3\text{H}_4$	19.20	19.02
	304-490	424, 441	$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2\text{OS}$	56.80	57.08
	490-800	701	O_2 Cu	8.20 15.80	8.01 15.89
Cuasal	30-213	112, 140, 167	$2\text{H}_2\text{O}$	10.50	10.66
	213-300	288	Ac	18.00	17.48
	300-900	310, 330	asal Cu	53.50 18.00	53.05 18.81
Cuasal abt	30-313	195, 230, 281	2Abt	41.70	41.60
	313-555	411, 443, 482, 517	$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_5$	43.10	42.95
	555-900	705	O_3 Cu	6.60 8.60	6.65 8.80
Cuasal Clabt	30-266	235, 256	$\text{C}_7\text{H}_5\text{ClNS}$	27.90	28.14
	266-565	340, 445, 479, 557	$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_4$	48.60	48.53
	565-900	719	NO_4 Cu	13.00 10.50	12.85 10.48
Cuasal Meabt	30-301	210, 282	$\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_3$	19.80	19.94
	301-650	419, 431	$\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{O}_7\text{S}$ Cu	60.40 19.80	60.26 19.63

CusalClabt metal kompleksinin, $[Cu(asal)_2(Clabt)]$, termal olarak üç basamakta bozunduğu görülmektedir (Ek 13). İlk olarak 30 ve 266 °C arasında yapıdan C_7H_5ClNS parçası ayrılmıştır (endotermik ve ekzotermik pikler; $DTG_{max}=235$ ve 256 °C, deneysel 27.90, teorik 28.14). Sonra 266 ve 565 °C arasında yapıdan $C_{18}H_{14}O_4$ parçasının ayrıldığı gözlenmektedir (ekzotermik pik; $DTG_{max}=340, 445, 479$ ve 557 °C; deneysel 48.60, teorik 48.53). Daha sonraki basamakta ise NO_4 parçası, 565 ve 900 °C'de yapıdan ayrılmıştır (ekzotermik pik; $DTG_{max}=719$ °C; deneysel 13.00, teorik 12.85). Termal bozunma sonrası ortaya çıkan kalıntının CuO olduğu düşünülerek Cu yüzdesi belirlenmiştir (deneysel 10.50, teorik 10.48).

CusalMeabt metal kompleksinin, $[Cu_2(asal)(Ac)_3(Meabt)]$, termal olarak iki basamakta bozunduğu görülmektedir (Ek 14). İlk olarak 30 ve 301 °C arasında yapıdan $C_6H_9O_3$ parçası ayrılmıştır (ekzotermik pik; $DTG_{max}=210$ ve 282 °C, deneysel 19.80, teorik 19.94). Sonra 301 ve 650 °C arasında yapıdan $C_{17}H_{15}N_2O_7S$ parçasının ayrıldığı gözlenmektedir (ekzotermik pik; $DTG_{max}=419$ ve 431 °C, deneysel 60.40, teorik 60.26). Termal bozunma sonrası ortaya çıkan kalıntının CuO olduğu düşünülerek Cu yüzdesi belirlenmiştir (deneysel 19.80, teorik 19.63).

3.4 UV-Vis sonuçları

Başlangıç maddeleri (H_2sal , Hasal, abt, Clabt ve Meabt) ve metal komplekslerinin (Cusalabt, CusalClabt, CusalMeabt, Cusal, Cuasalabt, CusalClabt ve CuasalMeabt) DMSO çözücüsü ($10^{-3} M$) içinde alınan UV-Visible spektrumları Ekler 15-21'de ve ϵ_0 değerleri Tablo 5'te verilmiştir.

Başlangıç maddeleri ve metal komplekslerin DMSO içinde alınan spektrumlarında $\pi \rightarrow \pi^*$ elektronik geçişleri H_2sal için 317 nm; Hasal için 321 nm; abt için 289 nm; Clabt için 287 nm; Meabt için 289 nm; Cusalabt için 272 ve 305 nm; CusalClabt için 309 nm; CusalMeabt için 305 nm; Cusal için 317 nm; Cuasalabt için 312 nm; CuasalClabt için 288 ve 306 nm ve CuasalMeabt için 302 nm olarak gözlenmiştir. Komplekslerdeki metal iyonunun $d \rightarrow d$ elektronik geçişleri, Cusalabt 753 nm; CusalClabt 775 nm; CusalMeabt 765 nm; Cusal 757 nm; Cuasalabt 756 nm; CusalClabt 756 nm ve CuasalMeabt 754 nm olarak gözlenmiştir. Çalışılan tüm

bileşiklerin UV-Vis spektrumları incelendiğinde, $n \rightarrow \pi^*$ elektronik geçişlerine rastlanmamıştır. Bu geçişlerin, şiddetli $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinin altında kaldığı düşünülmektedir. Ayrıca, $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $d \rightarrow d$ geçiş şiddetlerinin (ϵ_0) beklenen değerler aralığında olduğu gözlenmiştir.

3.5 Manyetik duyarlılık sonuçları ve molar iletkenlik sonuçları

Sentezlenen metal komplekslerinin deneysel ve teorik manyetik duyarlılık sonuçları Tablo 6'da verilmiştir. Deneysel olarak elde edilen değerler ile teorik değerler Şekiller 1-7'de önerilen yapıların uyum içerisinde olduğu gözlenmiştir.

Tüm metal komplekslerinde manyetik duyarlılığı deneysel olarak 1.63-1.71 BM aralığında bulunmuştur (Tablo 6). Bu değerler komplekslerde 1 eşleşmemiş elektron sayısını işaret eder. Buradan $Cu(II)$ iyonunun d^9 elektronik dağılımına sahip olduğu söylenebilir. Bunlar Şekiller 1-7'de önerilen yapıları desteklemektedir.

DMSO çözücüsü içinde ($10^{-3} M$) yapılan iletkenlik ölçümleri sonucunda CusalClabt, CusalMeabt, Cusal, Cuasalabt, CusalClabt ve CusalMeabt komplekslerinin iletkenlikleri sırasıyla 1.2, 2.5, 2.9, 3.5, 3.4 ve 1.2 $\mu S/cm$ olarak ölçülmüştür. Bu sonuçlar kompleks yapılarının beklediği gibi iyonik olmadığını göstermektedir [44]. Cusalabt kompleksinin iletkenlik sonucu 49.2 $\mu S/cm$ bulunmuş ve kompleks 2:1 iyonik olduğu göstermektedir [44]. Bunlar da Şekiller 1-7'de önerilen yapıları desteklemektedir.

4 Sonuçlar

Bu çalışmada, salisilik asit (H_2sal) ve asetilsalisilik asit (Hasal) ile 2-aminobenzotiyazol (abt) veya türevleri [(2-amino-6-klorbenzotiyazol (Clabt) veya 2-amino-6-metilbenzotiyazol (Meabt)] tepkimesinden karışık ligandlı $Cu(II)$ kompleksleri (Cusalabt, CusalClabt, CusalMeabt, Cusal, Cuasalabt, CusalClabt ve CuasalMeabt) elde edilmiştir. $Cu(II)$ metal komplekslerinin yapıları, ICP-OES, FT-IR, UV-Vis, termal analiz, manyetik duyarlılık, molar iletkenlik, yük dengliği ve daha önceki çalışmalar ile önerilmiştir.

Sentezlenen tüm maddeler DMSO, DMF gibi polar çözücülerde çözünmektedir.

Tablo 5: Tüm bileşiklerin DMSO içindeki UV spektrumları [$nm(\epsilon_0)$]

H_2sal	Hasal	abt	Clabt	Meabt	Cusalabt
317(38640)	321(41190)	289(32270)	287(29430)	289(32050)	272(39900) 305(310140) 753(460)
CusalClabt	CusalMeabt	Cusal	Cusalabt	CusalClabt	CusalMeabt
309(35170) 775(690)	305(31010) 765(460)	317(2920) 757(890)	312(34750) 756(690)	288(2710) 306(20870) 756(370)	302(32150) 754(580)

Tablo 6: Komplekslerinin manyetik duyarlılık değerleri.

	$\mu_{Deneysel}$	μ_{Teorik}	n	d^x
Cusalabt	1.70	1.73	1	d^9
CusalClabt	1.65	1.73	1	d^9
CusalMeabt	1.64	1.73	1	d^9
Cusal	1.68	1.73	1	d^9
Cusalabt	1.71	1.73	1	d^9
CusalClabt	1.69	1.73	1	d^9
CusalMeabt	1.63	1.73	1	d^9

*: BM: Bohr magnetonu, n: Ortaklaşmamış elektron sayısı.

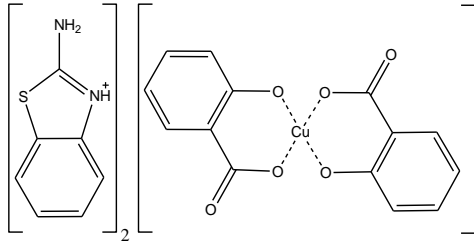
Bu çalışmada sentezlenen metal komplekslerinin FT-IR spektrumlarına bakıldığında $\nu(\text{N-H})$ gerilmelerinden kaynaklanan pikler gözlenmiştir. Cusalabt metal kompleksinin $\nu(\text{N}^+-\text{H})$ piklerinin gözlenmiş, diğerlerinde ise gözlenmemiştir. Bunun sonucunda bu kompleks yapımında kullanılan abt bazının tamamlayıcı iyon şeklinde bulunduğunu, diğer komplekslerde ise bazın metale direk bağlı bulunduğunu göstermektedir. Ayrıca, iletkenlik sonuçları da önerilen yapıları desteklemektedir.

Başlangıç maddeleri ve metal komplekslerinin DMSO içerisinde alınan UV-Vis spektrumları ile $\pi \rightarrow \pi^*$ elektronik geçişleri ve metal komplekslerdeki metal iyonlarının $d \rightarrow d$ geçişlerinin dalga boyları belirlenmiş ve bu geçişler ϵ_0 değerleri ile desteklenmiştir.

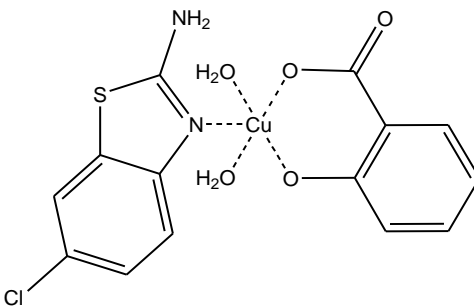
Metal komplekslerinin manyetik duyarlılık çalışmalarında; tüm komplekslerde Cu(II) (d^9) şeklinde kaldığı ve bir tane eşleşmemiş elektron taşıdığı gözlenmiştir. Bu sonuçlar diğer spektroskopik analizler ile uyum içerisinde.

İletkenlik ölçümleri sonucunda Cusalabt kompleksinde 2:1 olduğu, diğer metal komplekslerinde iyonik olmadığı bulunmuştur. Buda önerilen yapıları desteklemektedir.

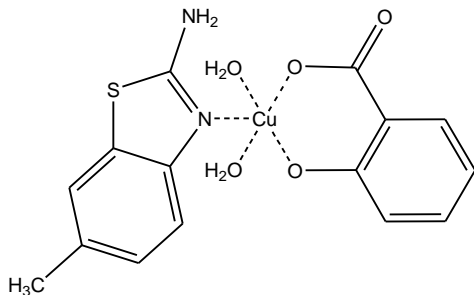
Sentezlenen metal komplekslerinin yapıları Şekiller 1-7'de sırasıyla verilmiştir. Bu yapıların önerilmesinde, yukarıda tartışılan deneysel sonuçlar, yük dengeliği ve daha önce yapılmış benzer çalışmalar dikkate alınmıştır [4],[6],[8],[10],[12],[15],[17]-[19],[23].



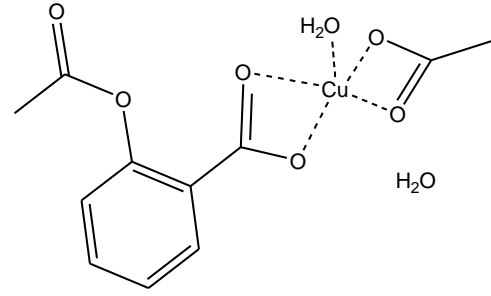
Şekil 1: Cusalabt bileşiğinin şekli.



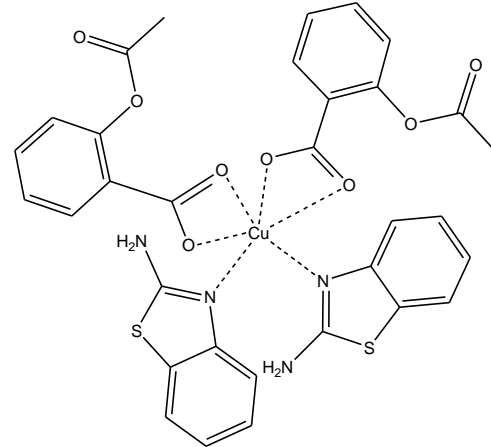
Şekil 2: CusalClabt bileşiğinin şekli.



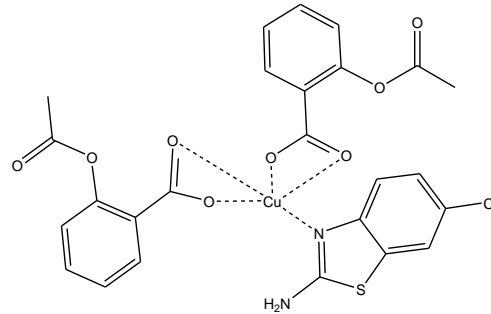
Şekil 3: CusalMeabt bileşiğinin şekli.



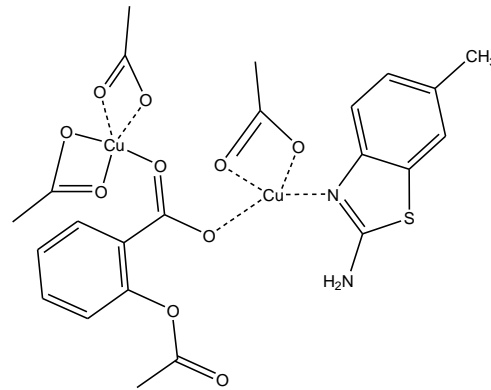
Şekil 4: Cusal bileşiğinin şekli



Şekil 5: Cusalabt bileşiğinin şekli



Şekil 6: CusalClabt bileşiğinin şekli.



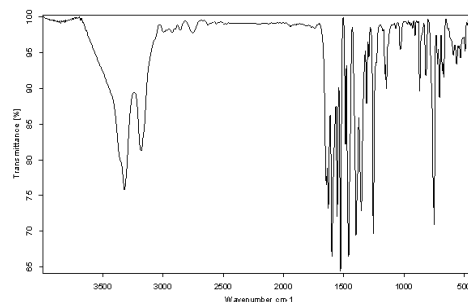
Şekil 7: CusalMeabt bileşiğinin şekli.

5 Kaynaklar

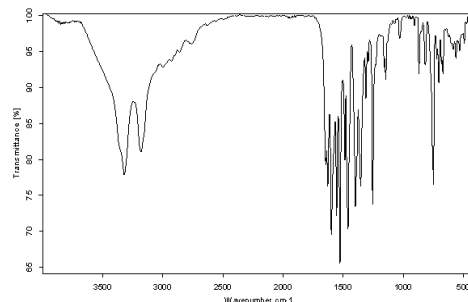
- [1] Telzhenskaya PN, Shvarts EM. "Complexes of salylic acid and its derivatives". *Koordinatsionnaya Khimiya*, 3(9), 1279-1295, 1977.
- [2] Anjaneyulu Y, Swamy RY, Rao RP. "Characterisation and antimicrobial activity studies of the mixed ligand complexes of Cu(II) with 8-hydroxyquinoline and salylic acidst". *Proceedings of the Indian Academy of Sciences (Chemical Sciences)*, 93(2), 131-138, 1984.
- [3] Melnik M, Macaskova L, Mrozinski J. "Copper(II) carboxylates and their 3-pyridylcarbinol adducts". *Polyhedron*, 7(18), 1745-1749, 1988.
- [4] Lemoine P, Viossat B, Morgant G, Greenaway FT, Tomas A, Duncg NH, Sorenson JR]. "Synthesis, crystal structure, EPR properties, and anti-convulsant activities of binuclear and mononuclear 1,10-phenanthroline and salylate ternary copper(II) complexes". *Journal of Inorganic Biochemistry*, 89(1-2), 18-28, 2002.
- [5] Zhu LG, Kitagawa S. "The dimeric and two-dimensional copper(II) complexes constructed from salylic acid and 4,4'-bipyridine". *Inorganic Chemistry Communications*, 6(8), 1051-1055, 2003.
- [6] Devereux M, O'Shea D, O'Connor M, Grehan H, Connor G, McCann M, Rosair G, Lyng F, Kellett A, Walsh M, Egan D, Thati B. "Synthesis, catalase, superoxide dismutase and antitumour activities of copper(II) carboxylate complexes incorporating benzimidazole, 1,10-phenanthroline and bipyridine ligands: X-ray crystal structures of [Cu(BZA)₂(bipy)(H₂O)], [Cu(SalH)₂(BZDH)₂] and [Cu(CH₃COO)₂(5,6-DMBZDH)₂] (SalH₂ = salylic acid; BZAH = benzoic acid; BZDH = benzimidazole and 5,6-DMBZDH = 5,6-dimethylbenzimidazole)". *Polyhedron*, 26(15), 4073-4084, 2007.
- [7] Suksrichavalit T, Prachayasittikul S, Piacham T, Ayudhya CIN, Nantasenammat C, Prachayasittikul V. "Copper complexes of nicotinic-aromatic carboxylic acids as superoxide dismutase mimetics". *Molecules*, 13(12), 3040-3056, 2008.
- [8] Abuhijleh AL. "Mononuclear copper (II) salylate complexes with 1,2-dimethylimidazole and 2-methylimidazole: Synthesis, spectroscopic and crystal structure characterization and their superoxide scavenging activities". *Journal of Molecular Structure*, 980(1-3), 201-207, 2010.
- [9] Abuhijleh AL. "Mononuclear copper(II) aspirinate or salylate complexes with methylimidazoles as biomimetic catalysts for oxidative dealkylation of a hindered phenol, oxidation of catechol and their superoxide scavenging activities". *Inorganic Chemistry Communications*, 14(5), 759-762, 2011.
- [10] Kucková L, Jomová K, Švorcová A, Valko M, Segl'a P, Moncol J, Kožíšek J. "Synthesis, crystal structure, spectroscopic properties and potential biological activities of salylate neocuproine ternary copper(II) complexes". *Molecules*, 20(2), 2115-2137, 2015.
- [11] Rojas D, Araujo ML, Martínez JD, del Carpio FBE, Reina K, Landaeta VR, Hernández L, Lubes V. "Copper(II) interactions with nonsteroidal antiinflammatory agents. I. Salylic acid and acetylsalylic acid". *Journal of Molecular Liquids*, 220, 238-242, 2016.
- [12] Awad SH. "Synthesis and characterization of some mixed-ligand complexes containing salylic acid and pyridine with some metal ions". *Journal of Al-Nahrain University*, 15(3), 23-29, 2012.
- [13] Abuhijleh AL. "Synthesis and characterization of mononuclear copper(II) aspirinate adducts with imidazole and its methyl derivatives". *Polyhedron*, 8(23), 2777-83, 1989.
- [14] Bhirud RG, Srivastava TS. "Superoxide dismutase activity of tetrakis(aspirinato)dnicopper(II) and its adducts with nitrogen and oxygen donors". *Inorganica Chimica Acta*, 173(1), 121-5, 1990.
- [15] Abuhijleh AL, Woods C. "Mononuclear copper (II) salylate imidazole complexes derived from copper (II) aspirinate. Crystallographic determination of three copper geometries in a unit cell". *Inorganic Chemistry Communications*, 4(3), 119-123, 2001.
- [16] Abuhijleh AL, Woods C, Bogas E, Le Guenniou G. "Synthesis, characterization and catecholase-mimetic activity of mononuclear copper(II) aspirinate complexes". *Inorganica Chimica Acta*, 195(1), 67-71, 1992.
- [17] Köse DA, Icbudak H, Necefoglu H. "Synthesis and characterization of the nicotinamide-acetylsalylato complexes of Co(II), Ni(II), Cu(II), and Zn(II)". *Hacettepe Journal of Biology and Chemistry*, 35(2), 123-128, 2007.
- [18] Köse DA, Necefoglu H, Icbudak H. "Synthesis and characterization of N,N-diethyl nicotinamide-acetylsalylato complexes of Co(II), Ni(II), Cu(II), and Zn(II)". *Journal of Coordination Chemistry*, 61(21), 3508-3515, 2008.
- [19] Kose DA, Necefoglu H, Sahin O, Buyukgungor O. "Synthesis, spectral, thermal and structural study of monoaquabis(acetylsalylato-κO)bis(nicotinamide-κN)copper(II)". *Journal of Chemical Crystallography*, 41(3), 297-305, 2011.
- [20] Brumas V, Brumas B, Berthon G. "Copper(II) interactions with nonsteroidal antiinflammatory agents. I. Salylic acid and acetylsalylic acid". *Journal of Inorganic Biochemistry*, 57(3), 191-207, 1995.
- [21] Palanisami N, Prabusankar G, Murugavel R. "A novel dimeric copper salylate with an undissociated COOH group: Synthesis and crystal structure of [Cu₂(HSal)(Sal)(2,2'-bpy)₂](ClO₄)". *Inorganic Chemistry Communications*, 9(10), 1002-1006, 2006.
- [22] Lawal A, Obaleye JA. "Synthesis, characterization and antibacterial activity of aspirin and paracetamolmetal complexes". *Biokemistri*, 19(1), 9-15, 2007.
- [23] Yias SG, Adejo SO, Gbertyo JA, Edeh J. "Synthesis, characterization and antimicrobial studies of salylic acid complexes of some transition metals". *IOSR Journal of Applied Chemistry (IOSR-JAC)*, 7(4), 04-10, 2014.
- [24] Ogilvie WW, Yoakim C, Dô F, Haché L, Lagacé L, Naud JA, O'meara JA, Déziel R. "Synthesis, antiviral activity of monobactams inhibiting the human cytomegalovirus protease". *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 7(8), 1521-1531, 1999.
- [25] Wang M, Gao M, Mock BH, Miller KD, Sledge, GW, Hutchins GD, Zheng QH. "Synthesis of carbon-11 labeled fluorinated 2-arylbenzothiazoles as novel potential PET cancer imaging agents". *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 14(24), 8599-860, 2006.

- [26] Gu HB, Wang L, Zhao CQ, Gong Y, Chen WY. "Synthesis, crystal structure, antimicrobial activity of a ternary copper(II) complex with p-formylphenoxyacetic acid, 2-aminobenzothiazole". *Wuji Huaxue Xuebao*, 25(8), 1464-1469, 2009.
- [27] Venkatesh P, Pandeya SN. "Synthesis, characterisation, anti-inflammatory activity of some 2-amino benzothiazole derivatives". *International Journal of PharmTech Research*, 1(4), 1354-1358, 2009.
- [28] Basavaraja KM, Somasekhar B, Shivakumar B. "Synthesis of 2-[(1-phenyl)(aryl)azo]methyleneimino-6 chloro/fluoro benzothiazoles, their antibacterial activity". *International Journal of PharmTech Research*, 2(2), 1139-1143, 2010.
- [29] Himaja M, Munirajasekhar D, Mali SV. "Synthesis, anthelmintic activity of 2-amino-6-substituted benzothiazoles". *International Research Journal of Pharmacy*, 2(1), 114-117, 2011.
- [30] İlkimen H. "2-Aminobenzotiyazol Türevlerinin 2,6-Pridindikarboksilik Asit ile Tuzlarının Hazırlanması, Bunların Geçiş Metal Komplekslerinin Sentezlenmesi, Yapılarının Aydınlatılması ve Kullanım Alanlarının Araştırılması". Doktora Tezi, Dumlupınar Üniversitesi, Kütahya, Türkiye, 2013.
- [31] Aly AAM, El-Meligy MS, Zidan AS, El-Shabasy M. "Thiazoles as complexing agents towards transition metal haloacetates: spectral, magnetic and thermal properties". *Anales de Quimica*, 86(1), 19-23, 1990.
- [32] Maurya RC, Mishra DD. "Synthesis and physico-chemical studies of some mixed-ligand cyanonitrosyl {CrNO}⁵ hetero complexes of chromium(I) involving benzothiazole and related ligands". *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*, 20(7), 865-874, 1990.
- [33] Ibrahim AMA, Etaiw SEDH. "Paramagnetic charge transfer complexes: new molecular composites via intercalation of thiazole and benzothiazole derivatives within the cavities of the 3D host polymers [(Me₃E)₃Fe(CN)₆]₁: E=Sn or Pb". *Polyhedron*, 16(10), 1585-1594, 1997.
- [34] Sieron L, Bukowska-Strzyzewska M. "cis-Bis(2-amino-1,3-benzothiazole-N³)bis(formato-O,O')copper(II)". *Acta Crystallographica Section C*, C55(2), 167-169, 1999.
- [35] Sieron L, "Bukowska-Strzyzewska M. Bis(μ-succinato-O,O':O",O")bis[bis(2-amino-1,3-benzothiazole-N³)copper(II)]". *Acta Crystallographica Section C*, 56(1), 19-21, 2000.
- [36] Maurya RC, Sharma P, Roy S. "Synthesis and characterization of some mixed-ligand picrate complexes of nickel(II) involving heterocyclic nitrogen donors". *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, 33(4), 683-698, 2003.
- [37] Chen Q, Yang EC, Zhang RW, Wang XG, Zhao XJ. "Synthesis, structure and fluorescent properties of Cd^{II}, Zn^{II} and Ni^{II} complexes with 2-amino-6-methylbenzothiazole and 5-nitrosophthalate as ligands". *Journal of Coordination Chemistry*, 61(12), 1951, 2008.
- [38] Gu HB, Long L, Li PP, Wang L, Chen WY. "Synthesis, crystal structure and antimicrobial activity of a new ternary copper(II) complex with pchlorophenoxyacetic acid and 2-amino benzothiazole". *Chinese Journal of Structural Chemistry*, 29(5), 676-681, 2010.
- [39] Mathur N. "Studies of solute-solvent interactions and applications of green and blue complexes of copper (II) palmitate with 2-aminobenzothiazoles". *Journal of Current Chemical & Pharmaceutical Sciences*, 1(1), 37-51, 2011.
- [40] Wang N, Lin QY, Feng J, Li SK, Zhao JJ. "Bis(2-amino-3H-benzothiazolium)bis(7-oxabicyclo[2.2.1]heptane-2,3-dicarboxylato)cobaltate(II) hexahydrate". *Acta Crystallographica Section E*, 66(7), m763-m764, 2010.
- [41] Sun XT, Wang XG, Zhao XJ. "Bis(2-amino-6-methyl-1,3-benzothiazole-κN3)bis(4-nitrobenzoato-κO1)zinc". *Acta Crystallographica Section E*, 67(7), m933-m933, 2011.
- [42] Deacon GB, Phillips RJ. "Relationships between the carbon-oxygen stretching frequencies of carboxylate complexes and the type of carboxylate coordination". *Coordination Chemistry Reviews*, 33(3), 227-250, 1980.
- [43] Nakamoto K. "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds". 5th ed. NewYork, USA, Wiley-Interscience, 1997.
- [44] Geary WJ. "The use of conductivity measurements in organic solvents for the characterisation of coordination compounds". *Coordination Chemistry Reviews*, 7(1), 81-122, 1971.

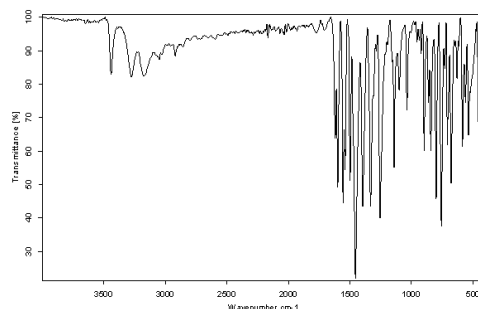
Ek A



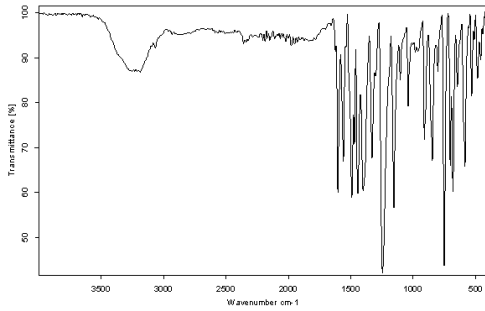
Ek 1: Cusalabt bileşiğinin FT-IR spektrumu.



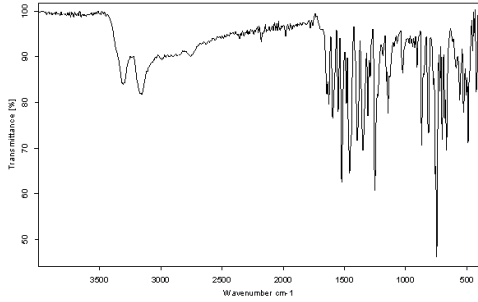
Ek 2: CusalClabt bileşiğinin FT-IR spektrumu.



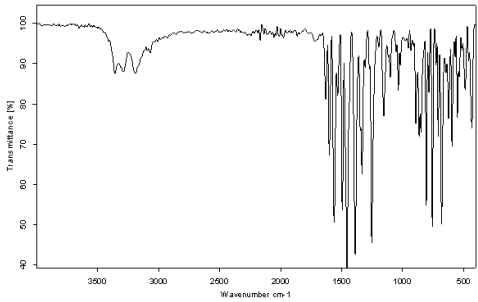
Ek 3: CusalMeabt kompleksinin IR spektrumu.



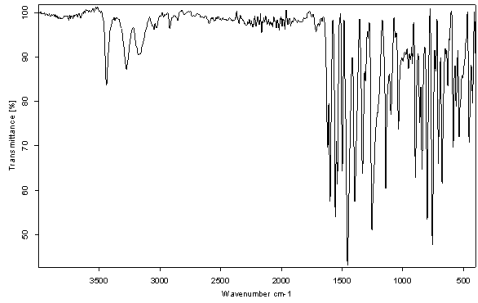
Ek 4: Cuasal kompleksinin IR spektrumu.



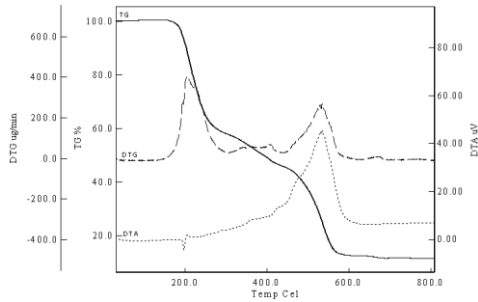
Ek 5: Cuasalabt kompleksinin IR spektrumu.



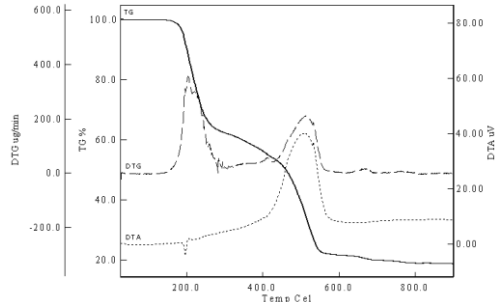
Ek 6: CuasalClabt kompleksinin IR spektrumu.



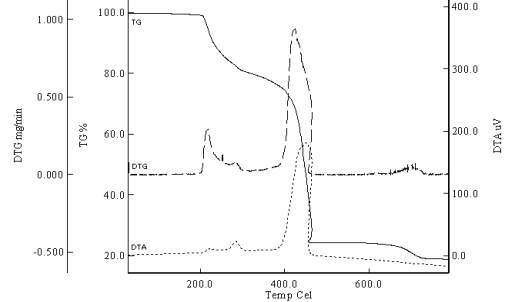
Ek 7: CuasalMeabt kompleksinin IR spektrumu.



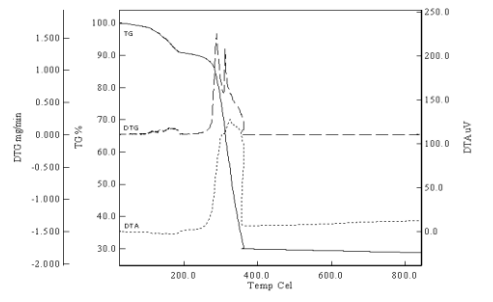
Ek 8: Cuasalabt kompleksinin TG/DTA spektrumu.



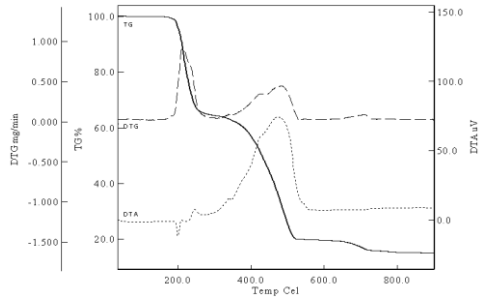
Ek 9: CuasalClabt kompleksinin TG/DTA spektrumu.



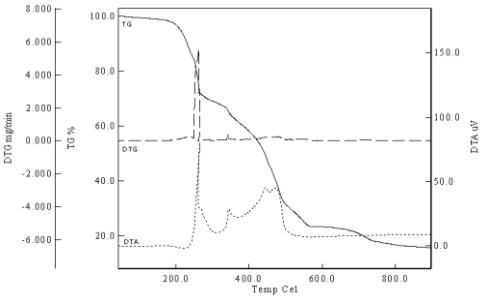
Ek 10: CuasalMeabt kompleksinin TG/DTA spektrumu.



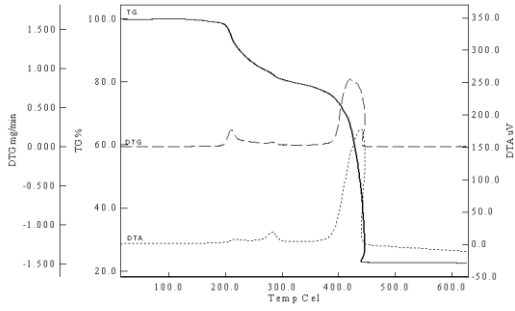
Ek 11: Cuasal kompleksinin TG/DTA spektrumu.



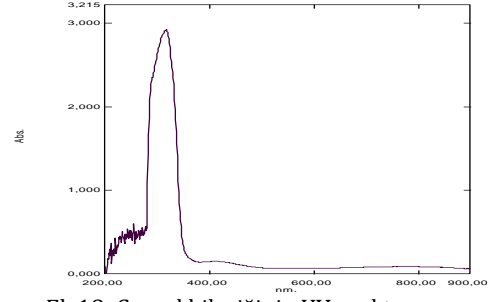
Ek 12: Cuasalabt kompleksinin TG/DTA spektrumu.



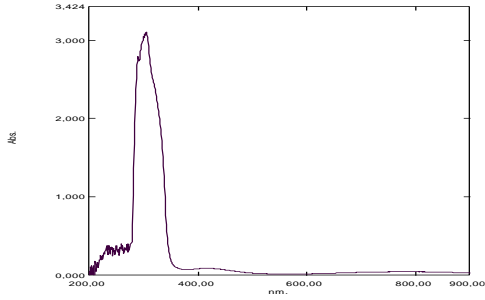
Ek 13: CuasalClabt kompleksinin TG/DTA spektrumu.



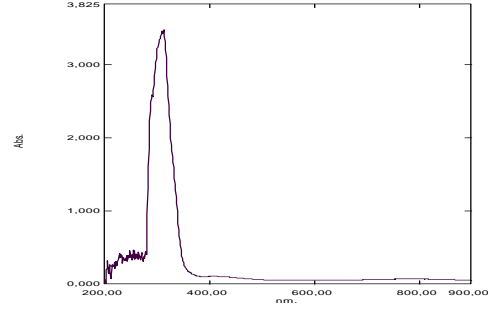
Ek 14: CuasalMeabt kompleksinin TG/DTA spektrumu.



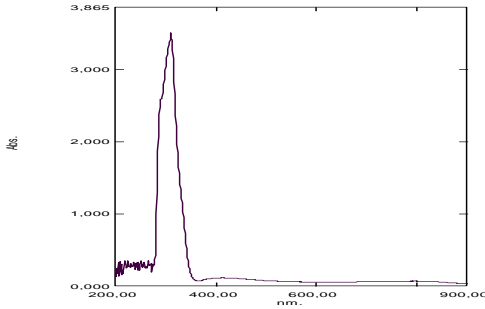
Ek 18: Cuasal bileşğinin UV spektrumu.



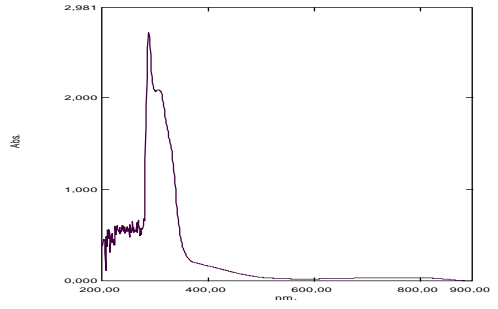
Ek 15: Cuasalbt bileşğinin UV spektrumu.



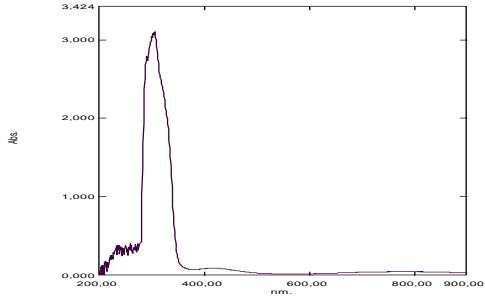
Ek 19: Cuasalbt bileşğinin UV spektrumu.



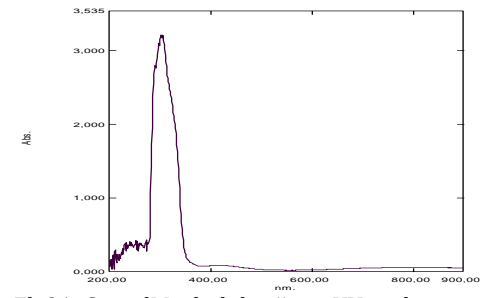
Ek 16: CuasalClabt bileşğinin UV spektrumu.



Ek 20: CuasalClabt bileşğinin UV spektrumu.



Ek 17: CuasalMeabt bileşğinin UV spektrumu.



Ek 21: CuasalMeabt bileşğinin UV spektrumu.