

Cu₄O₄ Kübik Formdaki Bakır (II) Kompleksinin Yapısal ve Fotolüminesans Özelliklerinin İncelenmesi

Elif GÜNGÖR*¹

¹Balıkesir Üniversitesi, Fen–Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, 10145, Balıkesir

(Alınış / Received: 09.11.2016, Kabul / Accepted: 13.02.2017, Online Yayınlanma / Published Online: 13.03.2017)

Anahtar Kelimeler

Schiff baz,
Bakır kompleksi,
Kristal yapı,
Fotolüminesans

Özet: Polimerik bakır (II) komplekslerinin tasarımı ve sentezi, moleküler biyoloji, manyetizma ve fotolüminesans alanlarındaki potansiyel uygulamalarından dolayı büyük ilgi uyandırmaktadır. Bu çalışmada, fotolüminesans özellikler gösteren {Cu₄O₄} kübik formda, C₃₈H₄₀Cl₄Cu₄N₄O₁₀ (**1**) kompleksi rapor edilmektedir. Kompleks **1**, solvotermal reaksiyon ile sentezlendi ve element analizi, FT-IR, katı UV-Vis spektroskopisi ve tek kristal X ışını kırınımı ile karakterize edildi. Kristal yapı çalışmaları, kompleks **1** in kristal yapısındaki dört çekirdekli birimdeki bakır(II) iyonlarının bozulmuş kare piramit geometriye sahip olduğunu gösterdi. Kompleks **1** ve ligandı H₂L'nin katı durumdaki fotolüminesans özellikleri ise görünür bölgede oda sıcaklığında incelendi. Kompleks **1** ve ligandı H₂L UV ışık ile 349 nm de uyarıldığı zaman, kompleks **1** görünür bölgede 452 nm'de şiddetli mor emisyon gösterirken, ligandı H₂L 504 nm'de yeşil emisyon göstermektedir. Bu umut verici fotolüminesans davranış, bu tip bileşikler için duyarlı moleküler cihazlar veya organik ışık yayan diyotlar (OLEDs) için olası uygulamalara kapı açmaktadır.

Investigation of Structural and Photoluminescence Properties of Copper (II) Complex in Cu₄O₄ Cubic Form

Keywords

Schiff base,
Copper vomplex,
Crystal structure
Photoluminescence

Abstract: The design and synthesis of polymeric coordination copper(II) complexes are of great interest due to potential applications in the areas of molecular biology, magnetism and photoluminescence. In this study, reports the cubane-type {M₄O₄} complex of the formula C₃₈H₄₀Cl₄Cu₄N₄O₁₀ (**1**) showing photoluminescence properties. Complex **1** has been synthesised by the solvothermal reaction and characterized by element analysis, FT-IR, solid UV-Vis spectroscopy and single crystal X-ray diffraction. Crystal structural studies show that the Cu(II) centres in the tetrameric unit in complex **1** adopt distorted square-pyramidal geometries. The solid state photoluminescence properties of complex **1** and its ligand H₂L have been investigated at room temperature in the visible region. When complex **1** and its ligand H₂L are excited under UV light at 349 nm, complex **1** displays a strong violet emission at 452 nm and its ligand H₂L displays green emission at 504 nm in the visible region. This promising luminescent behavior opens up possible applications for these compounds as sensing molecular devices or organic light emitting diodes (OLEDs).

1. Giriş

Son zamanlarda, nano teknolojinin gelişmesiyle ilginç yapısal ve manyetik özellik gösteren, iki ve daha fazla 3d geçiş metal iyonları (Cu, Ni, Co, Mn, Fe) içeren Schiff bazı komplekslerine büyük ilgi vardır [1–3]. Bu komplekslerin tek–molekül manyetizma [4, 5]

multielektron transferi [6], enzim [7, 8], biyoorganik modelleme [9, 10], organik reaksiyonların katalizi [11], biyolojik sistemler [12], optiksel ve manyetik özellikler [13, 14], fotolüminesans [15, 16] gibi birçok kullanım alanı bulunmaktadır. Işıldayan geçiş metali kompleksleri ışık yayan cihazlar, boya–hassasiyetli güneş pilleri,

floresans yaşam ömürlü görüntüleme mikroskopisinde proplar ve sensörler gibi uygulama alanlarından dolayı geniş çapta çalışılmaktadır [17–20]. Son yıllarda, Schiff baz ligandları kullanılarak ışıldayan sensörler elde edilmektedir [21]. Özellikle belirli metal iyonlarını algılamak için kullanılan Schiff bazlı moleküler sensörler, kimya ve biyoloji alanındaki uygulamalar için büyük önem taşımaktadır [22–24].

Bütün bu alanlardaki teknolojilerde, gelişme ve uygulama alanlarının artması ve çeşitlenmesi, yeni malzemelerin geliştirilmesine bağlıdır. Bu nedenle, farklı uygulamalar için farklı ligand sistemleriyle, yeni ve daha iyi özelliklere sahip malzemelerin araştırılması ve bu malzemelerin üretim gereksinimi her geçen gün artmaktadır.

Daha önceki çalışmalarımızda grubumuz ve diğer araştırmacılar tarafından üç dişli Schiff bazı ligandları ile dört çekirdekli, oksijen köprülü bakır(II) komplekslerinin sentezi, yapısal ve manyetik karakterizasyonu ile ilgili çeşitli çalışmalar bulunmaktadır [25–30]. Fakat, yapılan literatür taraması sonucunda dört çekirdekli bakır (II) komplekslerinin fotoluminesans özelliklerinin çalışıldığı yayınlara rastlanmamaktadır. Bu nedenle, bu çalışmada dört çekirdekli bakır (II) kompleksinin C₃₈H₄₀Cl₄Cu₄N₄O₁₀ (**1**) sentezi, element analizi, FT-IR, katı UV-Görünür ve tek kristal X-ışını kırınımı yöntemleri ile yapısal karakterizasyonu rapor edilmektedir. Ayrıca, kompleksin fotoluminesans özellikleri serbest ligandı **H₂L** ile karşılaştırılarak ayrıntılı olarak incelenmektedir.

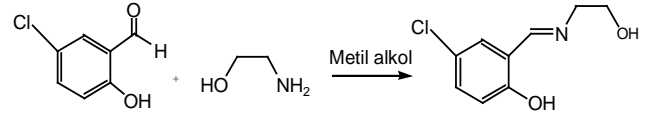
2. Materyal ve Metot

Deneylerde kullanılan kimyasal maddeler Merck, Fluka, ve Sigma-Aldrich firmalarından ticari olarak alınmaktadır ve herhangi bir saflaştırma işlemi uygulamadan kullanılmaktadır. Kompleksin element analizi LECO marka cihaz ile, IR spektrumları Perkin-Elmer Spectrum 65 FT-IR spektrometresi ile, katı UV ölçümleri Ocean Optics Maya 2000 Pro spektrometre ile yapılmaktadır. Tek kristal X-ışınları analizi Bruker Apex II X-ışınları Tek Kristal Difraktometre cihazı ile Mo-K_α ışını kullanılarak (100 K' de) ölçülmektedir. Kompleksin ve ligandın fotoluminesans ölçümleri Perkin Elmer LS 55 moleküler florometre ve Andor Solis SR 500i-BL model spektrometre ile oda sıcaklığında yapılmaktadır. Emisyon spektrumları için uyarma kaynağı olarak Spectra Physics model Nd-YLF (349 nm) lazer bu çalışmada kullanılmaktadır. Her bir lazer atımı 5 ns puls genişliğinde ve 1.33 mJ enerjiye sahiptir.

2.1. H₂L ligandının sentezi

1 mmol 5-klor salisilaldehit 40 ml metil alkolde kaynama noktasına kadar ısıtılarak çözüldükten sonra çözeltiye, 1 mmol etanolamin eklenmektedir. Oluşan çözeltinin oda sıcaklığında bekletilmesi

sonucunda sarı renkli Schiff bazı ligandı **H₂L** elde edilmektedir. Ligandın şematik gösterimi Şekil 1'de görülmektedir. Verim 80%. Teorik element analizi (%): C, 54.15; H, 5.05; N, 7.02. Deneysel element analizi (%): C, 54.11; H, 5.07; N, 7.06. ¹H NMR (DMSO, δ ppm) : 3.74–3.88 (–NCH₂CH₂OH, 4H), 5.17 (–NCH₂CH₂OH, 1H), 6.69 (–HC=COH–, 1H), 7.29 (Cl–C=C–, 1H), 7.50 (Cl–C=C–, 1H), 8.54 (–HC=N–, 1H). ¹³C NMR (DMSO, δ ppm): 60.83 (–N–CH₂–), 62.15 (–HO–CH₂–), 119.95 (–HC=COH–), 125.90 (–C–COH), 127.84 (–HC=C–Cl), 130.96 (Cl–C=C–), 132.38 (Cl–C=C–), 161.45 (–C–COH), 165.91 (–C=N–).



Şekil 1. **H₂L** ligandının, (N-(2-hidroksi etil)-5-klor salisilaldimin), şematik gösterimi

2.2. Kompleks 1'in sentezi

Kompleksin sentezi için, 1 mmol **H₂L** ligandı 50 ml sıcak metil alkolde kaynama noktasına kadar ısıtılarak çözülür. Bu çözeltiye 1 mmol Cu(CH₃CO₂)₂·H₂O'nun 20 ml sıcak metil alkolde kaynama noktasına kadar ısıtılan çözeltisi eklenir. Hazırlanan bu çözeltiye 1 mmol Et₃N eklendikten sonra, oluşan çözelti 30 dakika karıştırılır ve oda sıcaklığında beklemeye bırakılır. Üç gün beklemeden sonra yeşil renkli tek kristaller elde edilir. Verim 80%. Teorik element analizi (%): C, 41.16; H, 3.54; N, 5.05. Deneysel element analizi (%): C, 41.14; H, 3.56; N, 5.02.

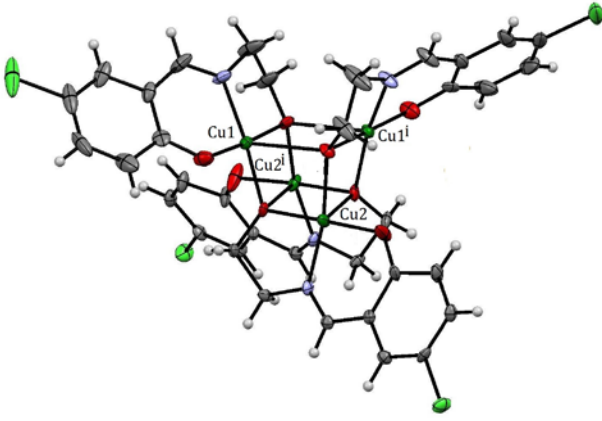
3. Bulgular

3.1. Kompleks 1'in kristal yapı analizi

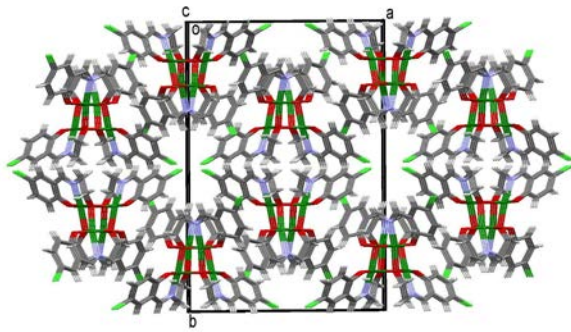
Kompleks **1'e** ait kristalografik bilgiler Tablo 1'de, bağ uzunlukları ve bağ açıları ise Tablo 2'de verilmektedir. Kompleksin görünümü Şekil 2'de, üç boyutta paketlenmiş görünümü ise Şekil 3'de verilmektedir.

Kompleks **1'in** temel yapısını köşelerinde bakır ve köprü oksijen atomlarının bulunduğu Cu₄O₄ birimi oluşturmaktadır. Kompleksin asimetric biriminde Cu₂(H₂L)₂(OHCH₃) birimini içeren molekül bulunmaktadır. Kompleksteki her bakır atomu bir diğer bakır atomuna Schiff baz ligandının alkoxo oksijen atomuyla bağlanmaktadır. Bakır atomları Schiff bazı ligandının NO₄ verici grubuyla beşli bir koordinasyona sahiptir. Metal atomlarının koordinasyonları için trigonal piramit geometriden (TBP) kare bipiramit (SP) geometriye koordinasyon bozulması Addison bozulma indeksi ile belirlenmektedir [31,32]. Bozulma indeksi $\tau = (\alpha - \beta) / 60$ olarak tanımlanmaktadır, burada α ve β , metal atomunun en büyük koordinasyon açılarıdır. Bozulma indeksi, $\tau = 0$ olduğunda kompleksin geometrisi kare piramit geometri, $\tau = 1$ olduğunda ise

ideal trigonal bipiramit geometridir [31, 32]. Kompleks 1'deki Cu1 ve Cu2 atomlarının yapısal bozulma indeksi sırasıyla $\tau_{Cu1=Cu1^i} = 0.0285$ ve $\tau_{Cu2=Cu2^i} = 0.0840$ olarak bulundu. Bu durumda her bir bakır(II) atomu bozulmuş kare piramit geometriye sahiptir. Kompleks 1'de, kare piramit geometrinin ekvator konumu bir phenoxo oksijen atomu, bir imin nitrojen atomu ve iki tane alkoxo oksijen atomundan oluşurken, eksen konumu diğer alkoxo oksijen atomundan oluşmaktadır. NO₃ ekvator düzleminde Cu1 ve Cu1ⁱ atomu 0.125 Å ve Cu2 ve Cu2ⁱ atomu 0.031 Å kaymaktadır. Ekvator Cu-O bağ uzunlukları 1.899(8)- 1.980(6) Å ve Cu-N bağ uzunlukları 1.929(7)-1.958(7) Å aralığındadır. Eksen konumundaki Cu-O bağ uzunlukları 2.438(7)-2.441(6) Å'dur. Eksen konumundaki Cu-O bağ uzunluğunun, ekvator konumundaki Cu-O bağ uzunluğundan daha uzun olması Jahn-Teller uzamasıyla açıklanabilir. Bağ yapmayan Cu...Cu uzaklığı 3.126-3.472 Å aralığında değişmektedir. Tüm bu değerler literatürde yer alan benzer dört çekirdekli kübik bakır(II) kompleksleri ile uyum içindedir [14, 33, 34].



Şekil 2. Kompleks 1'in ORTEP görünümü.



Şekil 3. Kompleks 1'in ab eksenı boyunca üç boyutta (3D) paketlenmiş görünümü.

3.2. Kompleks 1'in IR spektrumu

Kompleks 1'in IR spektrumu 4000-600 cm⁻¹ aralığında, H₂L serbest ligandı ile karşılaştırılarak analiz edilmektedir (Şekil 4). H₂L ligandının IR spektrumunda 3057-3164 cm⁻¹ bölgesinde O-H, 2833-2993 cm⁻¹ bölgesinde ise aromatik ve alifatik C-H gerilme titreşimleri gözlenmektedir [35,36].

Ligand spektrumundaki 1641 cm⁻¹ bölgesindeki C=N gerilme titreşimleri, kompleks 1'in spektrumunda 1650 cm⁻¹ 'e kaymaktadır. Bu kayma, ligandın metale bağlandığını ve C=N koordinasyonunun oluştuğunu göstermektedir [35,36]. Liganddaki phenolic C-O titreşimleri, 1237-1339 cm⁻¹ bölgesinde görülürken, komplekste ise 1205-1335 cm⁻¹ düşük frekans bölgesindedir. Bandın düşük frekans bölgesine kayması phenolic oksijen atomlarının metal iyonları ile koordinasyon yaptığını göstermektedir [36].

Tablo 1. Kompleks 1'e ait kristalografik bilgiler ve deneysel veriler

Dalgaboyu(MoK α), Å	0.71073
CCDC No	826613
Molekülün Kapalı Formülü	C ₃₈ H ₄₀ Cl ₄ Cu ₄ N ₄ O ₁₀
Molekül Ağırlığı (g mol ⁻¹)	1108.74
Kristal Sistemi	Ortorombik
Uzay Grubu	<i>Pbcn</i>
	a= 19.0465(5)Å $\alpha=90^\circ$
Birim Hücre Parametreleri	b= 22.1042(6)Å $\beta=90^\circ$
	c= 9.3177(2)Å $\gamma=90^\circ$
Birim Hücre Hacmi (Å ³)	3922.82(17)
Birim Hücredeki Molekül Sayısı	4
Kristalin Yoğunluğu (g/cm ⁻³)	1.877
μ (mm ⁻¹)	2.478
$\theta_{min} - \theta_{max}$	1.4-27.6
h, k, l aralığı	-24 \leq h \leq 24, -28 \leq k \leq 28, -12 \leq l \leq 12
Ölçülen Yansıma Sayısı	58724
Bağımsız Yansıma Sayısı	4532
Gözlenen Yansıma Sayısı	4325 [I > 2 σ (I)]
İncelenen Parametre Sayısı	261
S	1.2
R ₁ , wR ₂	0.1028, 0.2369

Tablo 2. Kompleks 1 için Cu(II) atomlarının koordinasyonunu oluşturan atomlar arasından seçilen bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°).

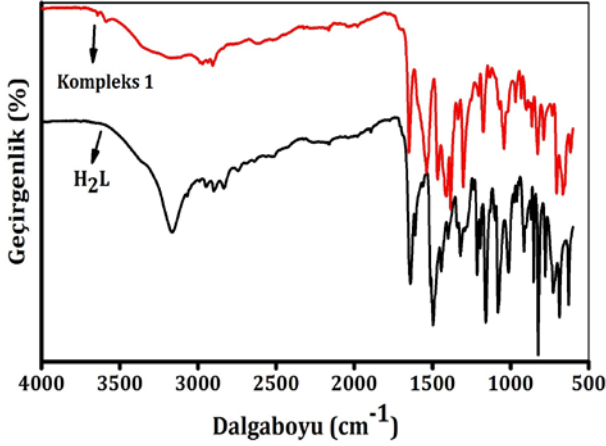
Bağ uzunlukları			
Cu1-O1	1.980(6)	Cu2-O3	1.974(6)
Cu1-O2	1.899(8)	Cu2-O4	1.901(8)
Cu1-O3	1.958(7)	Cu2-O1 ⁱ	1.961(7)
Cu1-O1 ⁱ	2.441(6)	Cu2-O3 ⁱ	2.438(7)
Cu1-N1	1.958(7)	Cu2-N2	1.929(7)
		Cu2-O5	2.612(12)
Bağ açıları			
Cu1-O1-Cu1 ⁱ	103.0(3)	Cu1-O3-Cu2	105.3(3)
Cu1-O1-Cu2 ⁱ	101.9(3)	Cu1-O3-Cu2 ⁱ	87.6(2)
Cu1 ⁱ -O1-Cu2 ⁱ	89.8(2)	Cu2-O3-Cu2 ⁱ	101.1(2)

Simetri kodları: i=[-x,y,1/2-z]

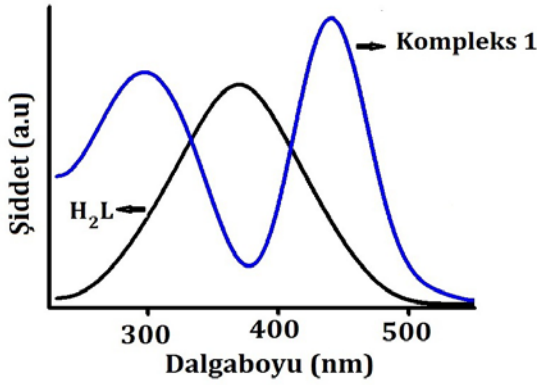
3.3. Kompleks 1'in UV-Görünür bölge spektrumu

Kompleks 1'in UV-Görünür bölge katı hal soğurma spektrumu H₂L ligandının spektrumu ile karşılaştırılarak analiz edilmektedir. H₂L ligandı 370 nm'de tek bir soğurma bandı verirken kompleks 1, 290 ve 440 nm'de iki soğurma bandı vermektedir (Şekil 5). Kompleks 1'in soğurma bantları H₂L ligand ile kıyaslandığında biri daha düşük diğeri ise daha yüksek dalga boylarına doğru kaymaktadır. Bu kaymaların sebebi, ligandın oksijen ve azot atomları

ile bakır(II) iyonlarının koordinasyon yapmasıdır [37]. Kompleks 1'de görülen 440 nm'deki soğurma bandı ligandın, amin grubundaki $\pi \rightarrow \pi^*$ elektronik geçişinden, 290 nm'deki soğurma bandı ise $n \rightarrow \pi^*$ elektronik geçişinden kaynaklanmaktadır [37].



Şekil 4. H₂L ligandı ve kompleks 1'in IR spektrumları.



Şekil 5. H₂L ligandı ve kompleks 1 in UV-Vis spektrumları.

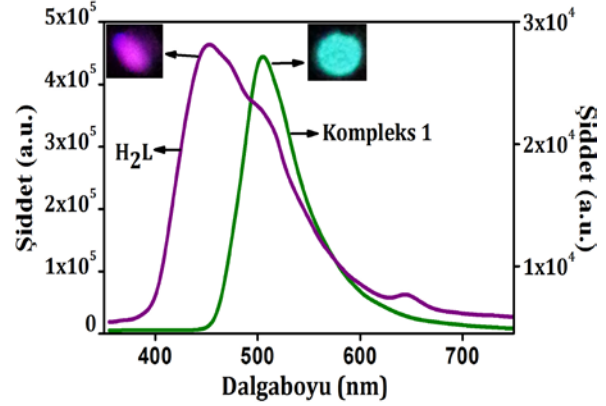
3.4. Kompleks 1 'in fotoluminesans özellikleri

Kompleks 1'in ve serbest ligandı H₂L'nin katı halde fotoluminesans ölçümleri, görünür bölgede ve oda sıcaklığında $\lambda=349$ nm lazer uyarması ile yapılmaktadır.

H₂L ligandı ve kompleks 1 için emisyon spektrumları Şekil 6'da verilmektedir. H₂L ligandının emisyon spektrumu incelendiğinde geniş band spektrumunun maksimum olduğu dalga boyu 504 nm'de yeşil emisyon bandı göstermektedir. Bu maksimum dalga boyuna karşılık gelen geçişler $n \rightarrow \pi^*$ veya $\pi \rightarrow \pi^*$ elektronik geçişlerinden kaynaklanmaktadır [38]. Kompleks 1'de ise görünür bölgede maksimum 452 nm dalga boyunda mor emisyon bandı görülmektedir. Kompleks 1 ile H₂L ligandı benzer emisyon bandları gösterdiği için, kompleksin gözlenen emisyonuna da ligand kaynaklı $n \rightarrow \pi^*$ veya $\pi \rightarrow \pi^*$ elektronik geçişi katkıda bulunmaktadır [38, 39].

Kompleks 1 ile H₂L ligandının emisyon spektrumları karşılaştırıldığında, ligand ile metal atomunun koordinasyon etkisinden dolayı maksimum emisyon

bandının yeşilden mor bölgeye kaydığı görülmektedir [39, 40]. Kompleks 1'in emisyon bandı H₂L ligandına göre daha şiddetlidir. Bunun sebebi olarak ligand ile merkez atomunun şelatlanması düşünülmektedir [39, 40]. Şelatlanma ligandın kuvvetini artırır, böylece ışınımsız yol boyunca enerji kaybı azalır [41, 42].



Şekil 6. H₂L ligandı ve kompleks 1 in görünür bölge emisyon spektrumları. Sol üstteki mor resim kompleksin, sağ üstteki yeşil resim ise ligandın ışıkdarken çekilen fotoğraflarıdır.

4. Tartışma ve Sonuç

Bu çalışmada, Schiff bazı ligandı kullanılarak, {Cu₄O₄} kübik formda, sentezlenen dört çekirdekli bakır(II) kompleksinin [Cu₂(H₂L)₂(OHCH₃)₂] (1) kristal yapısı, spektroskopik ve fotoluminesans özellikleri incelenmektedir.

İncelenen bakır(II) kompleksi, Schiff baz ligandının alkoxo oksijen atomlarıyla köprülenmektedir. Her bir bakır(II) atomu bozulmuş kare piramit geometriye sahiptir. Dört çekirdekli bakır(II) kompleksi *ab* ekseninde boyunda üç boyutta (3D) paketlenmektedir.

Ayrıca bakır (II) kompleksi ile serbest ligandın fotoluminesans ölçümleri karşılaştırıldığında; serbest ligand 504 nm'de, kompleks 452 nm'de maksimum emisyon bandı göstermektedir. Bu maksimum dalga boylarına karşılık gelen geçişler n ve p moleküler orbitallerinden kaynaklanan $n \rightarrow \pi^*$ veya $\pi \rightarrow \pi^*$ elektronik geçişleridir. UV bölgede uyarılan ligand yeşil, kompleks ise mor emisyon vermektedir. Ayrıca kompleksin emisyonunun ligandın emisyonundan daha şiddetli olduğu görülmektedir. Kompleksin emisyon bandının daha şiddetli olması ve emisyonun mor bölgeye kaymasının sebebi, merkez metal atomu ile ligandın koordinasyon yapması ve şelatlanmasıdır.

Bu umut verici fotoluminesans davranış, bu tip bileşikler için duyarlı moleküler cihazlar veya organik ışık yayan diyotlar (OLEDs) için olası uygulamalara kapı açmaktadır.

Teşekkür

Fotoluminesans ölçümleri için Balıkesir Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezine ve Dr. Mustafa Burak ÇOBAN'a teşekkür ederim.

Kaynakça

- [1] Kahn, O. 1993. *Molecular Magnetism*, Wiley-VCH, New York.
- [2] Buvaylo, E.A., Kokozay, V.N., Vassilyeva, O.Y., Skelton, B.W., Jezierska, J., Brunel, L.C. and Ozarowski, A. 2005. High-frequency, high-field EPR, magnetic susceptibility and X-ray studies on a ferromagnetic heterometallic complex of diethanolamine (H₂L), [Cu₄(NH₃)₄(HL)₄][CdBr₄]Br₂.3dmf.H₂O. *Inorganic Chemistry*, 44(2005), 206–216.
- [3] Li, Y.M., Zhang, J.J., Fu, R.B., Xiang S.C, Sheng, T.L., Yuan, D.Q., Huang, X.H., Wu, X.T. 2006. Three new cubane-like transition metal complexes of di-2-pyridyl ketone in gem-diol form: Syntheses, crystal structures and properties. *Polyhedron*, 25(2006), 1618–1624.
- [4] Liu, X., McAllister, J.A., de Miranda, M.P., Whitaker, B.J., Kilner, C.A., Thornton-Pett, M., Halcrow, M. 2002. Supramolecular templating of the double-cubane [{Cu-3(Hpz(tBu))(6)(mu(3)-Cl)(mu(3)-OH)(3)}(2)Cu]Cl-6(Hpz(tBu)=5-tert-butylpyrazole). *Angewandte Chemie International Edition*, 41(2002), 756–758.
- [5] Gatteschi, D., Sessoli, R. 2004. Molecular nanomagnets: the first 10 years. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 272(2004), 1030–1036.
- [6] Lintvedt, R.L., Lynch, W.E., and Zehetmair, J.K. 1990. Tetranuclear complexes of 1, 3, 5, 9, 11, 13-hexaketonates.2. Synthesis and electrochemistry of a series of heterotetranuclear complexes, bis {1,1'-(1,3-phenylene)bis[7-methyl-1,3,5octanetrionato (4-)]}hexakis (pyridine)bis[di-oxouranium(VI)dimetal(II),M₂(UO₂)₂(MOB)₂(p y)₆. *Inorganic Chemistry*, 29(1990), 3009–3013.
- [7] Jung, B., Karlin, K.D., and Zuberbuhler, A.D. 1996. Formation and Interconversion of End-on and Side-on *i*-Peroxo-Dicopper(II) Complexes. *Journal of the American Chemical Society*, 118(1996), 3763 – 3764.
- [8] Blackburn, N.J., Concannon, M., Shahiyan, S.K., Mabbs, F.E., and Collison, D. 1988. Active Site of Dopamine &Hydroxylase. Comparison of Enzyme Derivatives Containing Four and Eight Copper Atoms per Tetramer Using Potentiometry and EPR Spectroscopy. *Biochemistry*, 27(1988), 6001– 6008.
- [9] Dimitrou, K., Brown, A.D., Concolino, T.E., Rheingold, A.L., Christou, G. 2001. Mixed-Valence, Tetranuclear Cobalt(III,IV) Complexes: Preparation and Properties of [Co₄O₄(O₂CR)₂(bpy)₄]³⁺Salts. *Chemical Communications*, (2001), 1284–1285.
- [10] Sletten, J., Sorensen, A., Julve, M., Journaux, Y. 1990. A Tetranuclear Hydroxo-Bridged Copper(II) Cluster of the Cubane Type. Preparation and Structural and Magnetic Characterization of Tetra kis[(2,2'-bipyridyl)(*p*-hydroxo) copper(II)] Hexafluorophosphate. *Inorganic Chemistry*, 29(1990), 5054–5058.
- [11] Jammi, S., Saha, P., Sanyashi, S., Sakthivel, S., Punniyamurthy, T. 2008. Chiral binuclear copper (II) catalyzed nitroaldol reaction: scope and mechanism. *Tetrahedron*, 64(2008), 11724–11731.
- [12] Hueso-Ureña, F., Moreno-Carretero, M.N., Quirós-Olozábal, M., Salas-Peregrín, J.M., Faure, R., and Alvarez de Cienfuegos-López, G. 1996. Spectral and magnetic properties, and biological activity of several coordination compounds of dinegative isoorotato and 2-thiooorotato ligands. Crystal structure of the tetrameric complex [Cu₄(isoorotato2-)₄(NH₃4(H₂O)₂]-4H₂O. *Inorganic Chimica Acta*, 241(1996), 61 – 69.
- [13] Maxim, C., Pasatoiu, T.D., Kravtsov V Ch. , Shova, S., Muryn, C.A., Winpenny, R.E.P., Tuna, F, Andruh, M.2008. Copper(II) and zinc(II) complexes with Schiff-base ligands derived from salicylaldehyde and 3-methoxysalicylaldehyde: Synthesis, crystal structures, magnetic and luminescence properties. *Inorganic Chimica Acta*, 361(2008), 3903–3911.
- [14] Burkhardt, A., Spielberg, E.T., Görls, H., and Plass, W. 2008. Chiral Tetranuclear μ 3-Alkoxo-Bridged Copper(II) Complex with 2 + 4 Cubane-Like Cu₄O₄ Core Framework and Ferromagnetic Ground State *Inorganic Chemistry*, 47(2008), 2485 – 2493.
- [15] Wei, W., Lu Y., Chen W., and Chen, S. 2011. One-Pot Synthesis, Photoluminescence, and Electrocatalytic Properties of Subnanometer-Sized Copper Clusters. *American Chemical Society*, 133(2011), 2060–2063.
- [16] Ryu, C.K., Vitale M., Ford, P.C. 1993. Photoluminescence properties of the structurally analogous tetranuclear copper(I) clusters Cu₄X₄(dpmp)₄ (X = I, Br, Cl; dpmp = 2-(diphenylmethyl)pyridine). *Inorganic Chemistry*, 32(1993), 869–874.
- [17] Keefe, M.H., Benkstein, K.D., Hupp, J.T. 2000. Luminescent sensor molecules based on coordinated metals: a review of recent Developments. *Coordination Chemistry Reviews*, 205(2000), 201–228.
- [18] Lo, K.K., Choi, A.W., Law W.H. 2012. Applications of luminescent inorganic and organometallic transition metal complexes as biomolecular and

- cellular probes, *Dalton Transactions*, 41(2012), 6021–6047.
- [19] Suhling, K., French, P.M.W., Phillips, D. 2005. Time-resolved fluorescence microscopy, *Photochem Photobiol Science*, 4(2005), 13–22.
- [20] Svensson, F.R., Abrahamsson, M., Strömberg, N., Ewing, A.G., Lincoln, P. 2011. Ruthenium(II) Complex Enantiomers as Cellular Probes for Diastereomeric Interactions in Confocal and Fluorescence Lifetime Imaging Microscopy. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2(2011), 397–401.
- [21] Zhou, X., Yu, B., Guo Y., Tang, X., Zhang, H., Liu, W. 2010. Both visual and fluorescent sensor for Zn²⁺ based on quinoline platform. *Inorganic Chemistry*, 49(2010), 4002–4007.
- [22] Obali, A.Y., Ucan H.I. 2015. Novel dipodal Schiff base compounds: Synthesis, characterization and spectroscopic studies. *Journal of Molecular Structure*, 1081(2015), 74–78.
- [23] Singh, A.K., Gupta, V.K., Gupta, B. 2007. Chromium(III) selective membrane sensors based on Schiff bases as chelating ionophores. *Analytica Chimica Acta* 585 (2007) 171–178.
- [24] Yang, Z., She, M., Zhang, J., Chen, X., Huang, Y., Zhu, H., Liu, P., Li, J., Shi, Z. 2013. Highly sensitive and selective rhodamine Schiff base “off-on” chemosensors for Cu²⁺ imaging in living cells. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 176(2013), 482–487.
- [25] Gungor, E., Kara, H. 2015. A new tetranuclear distorted open-cubane copper(II) schiff base complex: Structural, spectral and magnetic characterizations. *Journal of Structural Chemistry*, 56(2015), 1646–1652.
- [26] Gungor, E., Kara, H., Colacio, E., and J. A. Mota, 2014. Two Tetranuclear Copper(II) Complexes with Open Cubane-Like Cu₄O₄ Core Framework and Ferromagnetic Exchange Interactions between Copper(II) Ions: Structure, Magnetic Properties, and Density Functional Study. *European Journal Inorganic Chemistry*, (2014), 1552–1560.
- [27] Puterova-Tokarova, Z., Mrazova, V., Kozisek, J., Valentova, J., Vranovicova, B., and Boca, R. 2014. Magnetostructural correlation in tetracopper(II) cubanes, *Polyhedron*, 70(2014), 52–58.
- [28] Tercero, J., Ruiz, E., Alvarez, S., Rodriguez-Fortea, A., and Alemany, P. 2006. Density functional study of magnetostructural correlations in cubane complexes containing the Cu₄O₄ core, *Journal of Materials Chemistry*, 16(2006), 2729–2735.
- [29] Chakraborty J., Thakurta S., Pilet G., Luneau D., Mitra S. 2009. A novel tetra(μ₃-phenoxo) bridged copper(II) Schiff base complex containing a Cu₄O₄ cubane core: Synthesis, structural aspects and magneto-structural correlations, *Polyhedron* 28(2009), 819–825.
- [30] Canaj, A.B., Tzimopoulos, D.I., Philippidis A., Kostakis G. E., and Milios C.J. 2012. Employment of a New Tripodal Ligand for the Synthesis of Cobalt(II/III), Nickel(II), and Copper(II) Clusters: Magnetic, Optical, and Thermal Properties, *Inorganic Chemistry*, 51(2012), 10461–10470.
- [31] Addison A.W., Rao T.N., Reedijk J., Van Rijn J., Verschoor G.C. 1984. Synthesis, structure, and spectroscopic properties of copper(II) compounds containing nitrogen-sulphur donor ligands; the crystal and molecular structure of aqua[1,7-bis(*N*-methylbenzimidazol-2'-yl)-2,6-dithiaheptane]copper(II) perchlorate. *Dalton Transactions* (1984), 1349-1356.
- [32] Hathaway, B.J., Wilkinson, G., Gillard, R.D., McCleverty, J.A. 1987. Eds. *Comprehensive Coordination Chemistry*, vol 5, Pergamon Press, Oxford, UK.
- [33] Lu, J.W., Huang, Y.H., Lo, S., Wei, H.H. 2007. New μ-oxo-bridged tetranuclear Cu(II) complex with Schiff-base ligand: Synthesis, crystal structure and magnetic properties. *Inorganic Chemistry Communications*, 10(2007), 1210–1213.
- [34] Xie, Y., Jiang, H., Sun-Chi Chan, A., Liu, Q., Xu, X., Du, C., Zhu, Y. 2002. Structural and magnetic properties of O-bridged tetranuclear and binuclear Cu(II) complexes. *Inorganic Chimica Acta*, 333(2002), 138–143.
- [35] Lever, A. B. P. (1984). *Inorganic Electronic Spectroscopy*. Amsterdam: Elsevier.
- [36] You, Z.L., Zhu, H.L. 2004. Syntheses, Crystal Structures, and Antibacterial Activities of Four Schiff Base Complexes of Copper and Zinc. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 630(2004), 2754–2760.
- [37] Manjunatha, M.N., Dikundwar, A.G., Nagasundar, K.R. Zn(II), Cd(II) and Hg(II) complexes with 1-(*p*-methoxybenzyl)-2-(*p*-methoxyphenyl)benzimidazole: Syntheses, structures and luminescence. *Polyhedron*, 30 (2011), 1299–1304.
- [38] Wu, G., Wang, X.F., Okamura, T., Sun, W.Y. Ueyama, N. Syntheses, Structures, and Photoluminescence Properties of Metal(II) Halide Complexes with Pyridine-Containing Flexible Tripodal Ligands. *Inorganic Chemistry*, 45(2006), 8523–8532.
- [39] Surati, K.R., Thaker, B.T. 2010. Synthesis, spectral, crystallography and thermal investigations of novel Schiff base complexes of manganese (III) derived from heterocyclic β-diketone with aromatic and aliphatic diamine. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 75(2010), 235–242.

- [40] Feng, X., Feng, Y.Q., Chen, J.J., Ng, S.W., Wang, L.Y., Guo, J.Z. 2015. Ionothermal synthesis, crystal structure, topology and catalytic properties of heterometallic coordination polymers constructed from *N*-(phosphonomethyl) iminodiacetic acid. Dalton Transactions, 44(2015), 804–816.
- [41] Chen, Y.N., Ge, Y.Y., Zhou, W., Ye, L.F., Gu, Z.G. Ma, G.Z., Li, W.S., Li, H., Cai Y.P. The first Mn–Zn heterometallic dinuclear compound based on Schiff base ligand *N*, *N'*-bis(salicylidene)-1,3-diaminopropane. Inorganic Chemistry Community, 14(2011), 1228–1238.
- [42] Ji, Y.F., Wang, R., Ding, S., Du, C.F., Liu, Z.L. 2012. Synthesis, crystal structures and fluorescence studies of three new Zn(II) complexes with multidentate Schiff base ligands. Inorganic Chemistry Communications, 16(2012), 47–50.