

PAPER DETAILS

TITLE: Bakir(II)-Nikotinamit İçeren Yeni Kompleksin Yapısal ve Spektroskopik Özellikler Açısından İncelenmesi

AUTHORS: Tugba AYCAN

PAGES: 55-65

ORIGINAL PDF URL: <https://dergipark.org.tr/tr/download/article-file/1051567>



Bakır(II)-Nikotinamid İçeren Yeni Kompleksin Yapısal ve Spektroskopik Özellikler Açısından İncelenmesi

Tuğba AYCAN¹

How to cite: Aycan, T. (2021). Bakır(II)-Nikotinamid içeren yeni kompleksin yapısal ve spektroskopik özellikler açısından incelenmesi *Sinop Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 6(1), 55-65. <https://doi.org/10.33484/sinopfbid.719915>

Araştırma Makalesi

Sorumlu Yazar
 Tuğba AYCAN
 tugba.aycan84@gmail.com

Yazara ait ORCID
 T.A.: 0000-0002-5313-7807

Received: 13.04.2020
Accepted: 18.12.2020

Öz

Bu çalışma $[Cu(na)_2(H_2O)_4]^{2+} \cdot [Cu(H_2O)_6]^{2+} \cdot [(SO_4)_2]^{4-} \cdot (H_2O)_2$ (na=nikotinamid) kompleksinin supramoleküler mimarisine odaklanmıştır. Kompleksin yapısal özellikleri, XRD, spektroskopik yöntemler, termogravimetrik ve elementel analiz ile tanımlanmıştır. Kompleksin monoklinik kristal sisteminde $P2_1/c$ uzay grubunda kristallendiği görülmüştür. Kompleks içinde iki Cu(II) metali vardır ve her ikisi de az bozulmuş oktahedral çevreye sahiptir. Cu(II) iyonlarından birisi su moleküllerinin oksijen atomlarıyla koordine iken diğeri na ligandının iki azot atomu ve su moleküllerinin oksijen atomlarıyla koordine. Kristal yapıda, su ve kristal örgü su moleküllerinden dolayı çok fazla hidrojen bağı vardır. Kompleks hidrojen bağları ile supramoleküler yapıyı meydana getirmiştir. Kompleksin IR spektroskopik çalışmaları, esas olarak nikotinamidin karakteristik titreşimlerine odaklanarak orta IR bölgesi içerisinde gerçekleştirilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Tek kristal XRD, IR spektroskopisi, UV-Vis. spektroskopisi, termal analiz

Investigation of the Novel Complex with Copper(II)-Nicotinamide in Terms of Structural and Spectroscopic Properties

¹Sinop Üniversitesi, Fen-Edebiyat
 Fakültesi, Fizik Bölümü, Sinop,
 Türkiye

Abstract

$[Cu(na)_2(H_2O)_4]^{2+} \cdot [Cu(H_2O)_6]^{2+} \cdot [(SO_4)_2]^{4-} \cdot (H_2O)_2$ (na=nicotinamide), was investigated by focusing on its supramolecular architecture. Structural properties of the complex were characterized by XRD, spectroscopic methods, thermogravimetric and elemental analysis. Further ultra-violet (UV)-visible spectral analysis and Thermogravimetric analysis were performed to understand optical and thermal properties. It has been observed that complex has crystallized in the monoclinic crystal system in $P2_1/c$ space group. The complex has two Cu(II) metals; one is coordinated with the oxygen atoms of six aqua while the other is coordinated through two nitrogen atoms of the na and the oxygen atoms from four aqua. Both Cu(II) ions have slightly distorted octahedral environments. There are a lot of hydrogen bonds due to aqua and water molecules. The complex is connected by hydrogen bonds to form a supramolecular structure. The IR spectroscopic study of the complex was carried out within the middle IR region, substantially focusing on the characteristic vibrations of nicotinamide.

Keywords: Single Crystal XRD, IR spectroscopy, UV-Vis. spectroscopy, thermal analysis

Bu çalışma Creative Commons
 Attribution 4.0 International License
 ile lisanslanmıştır

Giriş

Nikotinamit, niyasin olarak bilinen nikotinik asidin amitidir ve suda çözünen bir vitamindir. Nikotinamit ve nikotinik asit aynı vitamin fonksiyonlarına sahip olmasına rağmen, farmakolojik ve toksik etkileri farklıdır [1]. Nikotinamit ligandı canlı hücrelerin metabolizmasında önemli bir rol oynar. Literatür araştırmaları Bakır(II) iyonunun aktivitesinin biyolojik olarak aktif ligandların ilavesiyle arttığını göstermektedir [2]. Nikotinamitin metal komplekslerinden bazıları antibakteriyel ve insülin-mimetik ajanlar olarak biyolojik olarak aktiftir [3-5].

Metal sülfatların kimyası, ilginç yapısal özellikleri, potansiyel uygulamaları, ferroelastik ve ferroelektrik özellikleri nedeniyle son yıllarda dikkat çekmiştir [6]. Metal sülfatların boyutları monomerlerden 3D polimerlere kadar değişir, hidrojen bağlarının yanı sıra su molekülleri kompleksin boyutunun artmasına katkıda bulunur [7]. Ayrıca, koordinasyon eğilimi olan organik moleküllerin supramoleküler özelliklere sahip kristal katıların elde edilmesinde etkin rol oynadığı bilinmektedir [8].

Bu çalışmada nikotinamit, B3 vitamini ailesinden seçilmiştir. Daha önceki çalışmada Co(II) ve Zn(II) komplekslerinin benzer çalışması yapılmıştır [9]. $[Cu(na)_2(H_2O)_4]^{2+} \cdot [Cu(H_2O)_6]^{2+} \cdot [(SO_4)_2]^{4-} \cdot (H_2O)_2$ kompleksi sentezlenmiştir. Hidrojen bağları ile bileşiğin supramoleküler yapısı araştırılmıştır. Bu amaçla, kompleksin yapısal özellikleri X-ışını kırınımı (XRD) tekniği, elementel analiz

ve FT-IR spektroskopisi ile karakterize edilmiştir. Ek olarak, optik ve termal özellikleri UV-Vis spektroskopisi ve termogravimetrik analiz ile belirlenmiştir.

Materyal ve Metot

Sentez

Nikotinamitin sulu çözeltisi (1 mmol, 0.12 g), Bakır(II) sülfat penta-hidratın (1 mmol, 0.25 g) sulu çözeltisine yavaş yavaş ilave edilmiştir ve karıştırılmıştır. Mavi karışım süzülmüştür ve kristalizasyon için bırakılmıştır. Filtrelenen ve oda sıcaklığında kristalleşmeye bırakılan çözeltiden, iki hafta sonra mavi tek kristaller elde edilmiştir. MW:779.64 g/mol, Verim: %70.8, Element Analiz; Hesaplanan: $C_{12}H_{36}N_4O_{22}S_2Cu_2$ (%): C, 19.5; H, 4.9; N, 7.6; Bulunan. C, 19.1; H, 4.6; N, 7.3.

Fiziksel Ölçümler

Tüm kimyasal malzemeler ticari şirketlerden satın alınmış ve daha fazla saflaştırılmadan kullanılmıştır. FT-IR spektrumları, orta IR bölgesinde ($4000-400\text{ cm}^{-1}$), ATR yöntemiyle bir Bruker Tensor 27 FT-IR spektrometresinde kaydedilmiştir. Spektrumlar Bruker OPUS yazılımı kullanılarak geçirgenliğe dönüştürülmüştür. Element analizleri (C, H, N) ODTÜ Merkez Laboratuvarında bir LECO CHNS-932 elementel analiz cihazı ile yapılmıştır. Aynı anda TG, DTG ve DTA eğrileri, OMU-KITAM laboratuvarında TA DMAQ800 termal analizörü kullanılarak platin patlarda 10 K/dak ısıtma hızında $20-1000\text{ °C}$ sıcaklık aralığında azot atmosferinde elde edilmiştir. Kompleksin UV-Vis. spektrumu, oda sıcaklığında, 190 ila 1100 nm arasında

çalışan bir Unicam UV-Vis. spektrofotometresinde su çözeltisi içinde kaydedilmiştir. Kompleksin absorpsiyon spektrumu VISIONcollect yazılımı kullanılarak çizilmiştir. XRD verileri, grafit monokromatik MoK_α radyasyonu ile 296 K'de bir Stoe IPDS difraktometresi kullanılarak toplanmıştır ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Kristal yapı, doğrudan yöntemlerle analiz edilmiştir ve hidrojen olmayan tüm atomlar, SHELX97 programı kullanılarak tam matris en küçük kareler yöntemleriyle anizotropik olarak artırılmıştır [10]. Moleküler çizimler ve diğer bilgiler için WinGX [11], ORTEP-3 [12] ve MERCURY [13] yazılımları kullanılmıştır. Kompleks için kristal verileri ve artırım parametreleri Tablo 1'de verilmiştir.

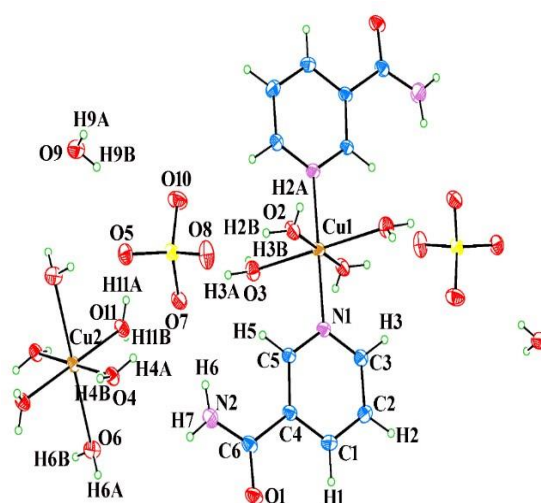
Tablo 1. Kompleksin kristal artırım verileri

	Kompleks
Formül	$\text{C}_6\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_{11}\text{SCu}$
Ağırlık	389.82
Sıcaklık(K)	296
Radyasyon, $\lambda(\text{MoK}_\alpha)\text{\AA}$	0.71069
Kristal sistem	Monoklinik
Uzay grubu	$P2_1/c$
Birim hücre boyutları	
$a, b, c(\text{\AA})$	14.207 (5), 7.678 (5),
$\alpha, \beta, \gamma (^\circ)$	15.251 (5)
Hacim ($\text{\AA}^3$)	90, 117.678 (5), 90
Z	4
Hesaplanan yoğunluk (Mg.m^{-3})	1.758
$\mu(\text{mm}^{-1})$	1.68
$F(000)$	804
Kristal boyutu (mm)	$0.69 \times 0.42 \times 0.15$
θ aralığı ($^\circ$)	1.5- 27.9
İndeks aralığı	$-18 \leq h \leq 18$ $-9 \leq k \leq 9$ $-19 \leq l \leq 19$
Ölçülen yansımalar	22986
Bağımsız yansımalar	3314
Gözlenen yansımalar [$I \geq 2\sigma(I)$]	2372
Absorpsiyon düzeltilmesi	integrasyon
Artırım metodu	Tam matris en küçük kareler de F^2
Veri/Kısıtlamalar/Parametreler	3314/0/249
S	0.93
Son R indeksi [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.042$; $wR_2 =$
	0.121
R indisleri (tüm veri)	0.085
$\Delta\rho_{\text{maks}}; \Delta\rho_{\text{min}} (\text{e}\text{\AA}^{-3})$	0.73; -0.52

Tartışma

Kompleksin Kristal ve Moleküler Yapısı

Şekil 1'de gösterildiği gibi, kompleks iki bakır iyonuna sahip bir monomerdir. Cu1 iyonu, iki nikotinaminin piridin halkasındaki azot atomu ve dört su molekülünün oksijen atomu ile koordine olurken, Cu2 iyonu altı su molekülünün oksijen atomuna koordine olmaktadır.



Şekil 1. Kompleksin moleküler yapısı. Yer değiştirme elipsoitleri %20 oranında çizilmiştir.

Cu(II) iyonlarının koordinasyon polihedronu hafifçe bozulmuş oktahedral geometriye karşılık gelir. Cu1 katyonunun ekvatorial pozisyonu, iki su molekülünün oksijen atomları ve iki na ligantının azot atomları tarafından işgal edilirken, eksensel pozisyonlar iki su molekülünün oksijen atomları tarafından işgal edilir.

Tablo 2. Kompleksin seçilen bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)

	Kompleks	[14]	[15]	[6]
Bağ uzunlukları (Å)				
Cu1-N1/N1 ⁱⁱ	2.003(2)	2.012(2)	2.016(2)	-
Cu1-O3/O3 ⁱⁱ	2.037(2)	1.983(2)	1.949(2)	-
Cu1-O2/O2 ⁱⁱ	2.287(3)	2.460(2)	2.651(3)	-
Cu2-O4/O4 ⁱ	1.963(2)	-	-	1.974(2)
Cu2-O11/O11 ⁱ	1.972(2)	-	-	1.980(2)
Cu2-O6/O6 ⁱ	2.404(3)	-	-	2.395(2)
S1-O10	1.464(2)	-	-	1.464(3)
S1-O5	1.465(2)	-	-	1.470(2)
S1-O7	1.470(2)	-	-	1.475(2)
S1-O8	1.470(2)	-	-	1.478(2)
Bağ açıları (°)				
N1-Cu1-O3	88.74(9)	89.48(8)	89.10(7)	-
N1-Cu1-O2	88.17(9)	86.87(8)	88.46(8)	-
O3-Cu1-O2	94.64(11)	94.48(8)	98.97(7)	-
N1-Cu1-O3 ⁱⁱ	91.26(9)	90.52(8)	-	-
N1-Cu1-O2 ⁱⁱ	91.83(9)	93.13(8)	-	-
O3-Cu1-O2 ⁱⁱ	85.36(11)	85.52(8)	-	-
O4-Cu2-O11	92.14(10)	-	-	86.14(8)
O11-Cu2-O6	88.18(10)	-	-	90.25(8)
O4-Cu2-O6	92.10(11)	-	-	91.21(8)
O4-Cu2-O11 ⁱ	87.86(10)	-	-	93.86(8)
O11-Cu2-O6 ⁱ	91.82(10)	-	-	89.75(8)
O4-Cu2-O6 ⁱ	87.90(11)	-	-	88.79(8)

Simetri kodları: (i): -x, -y, -z+1; (ii): -x-1, -y+1, -z+1

Tablo 2'de gösterildiği gibi, Jahn-Teller bozulması olarak bilinen çok az bozulmuş oktahedral geometriden dolayı Cu1-O2/O2ⁱⁱ (2.287 (3) Å) bağ uzunlukları diğerlerinden daha uzundur (Cu1-O3 (2.037 (2) Å) ve Cu1-N1 (2.003 (2) Å)). Kompleksin geometrik parametreleri [Cu(NC-C₆H₄COO)₂(C₆H₆N₂O)₂(H₂O)₂] [14], [Cu(H₂pm)(na)₂(H₂O)₂]_n·4nH₂O [15] ve [6] karşılaştırmalı olarak Tablo 2'de verilmektedir.

Kompleks nicotinamit ligantının amit grubu, sülfat anyonu ve su molekülleri aralarında O-H...O ve N-H...O hidrojen bağı ile bağlanmaktadır. Böylece R₆⁶(16), R₂¹(10) ve R₂²(8) halkaları meydana gelir ve bu halkaların

merkezleri sırasıyla (n, ½, ½; n=0 veya tamsayı), (n+¼, ½, ½; n=0 veya tamsayı) ve (n+⅓, ⅔, ⅔; n=0 veya tamsayı) konumlarında yer alır [16-17]. Bu halka zincirleri [100] doğrultusu boyunca ilerleyen 1D polimerik yapı oluşturur (Şekil 2).

[Cu(H₂O)₆]²⁺ kasyonu, sülfat anyonu ve su molekülleri arasında oluşan O-H...O hidrojen bağları [001] yönünde 1D zincirler oluşturur (Şekil 3b). Ek olarak, [Cu(na)₂(H₂O)₄]²⁺ kasyonundaki bağlı su ve na ligantının karbonil grupları arasındaki (O3-H3B...O1^{iv} iv:x,-y+1/2,z-1/2) H-bağı da 1D zincirleri oluşturur. Her iki zincir de sülfat ve amit grubu tarafından

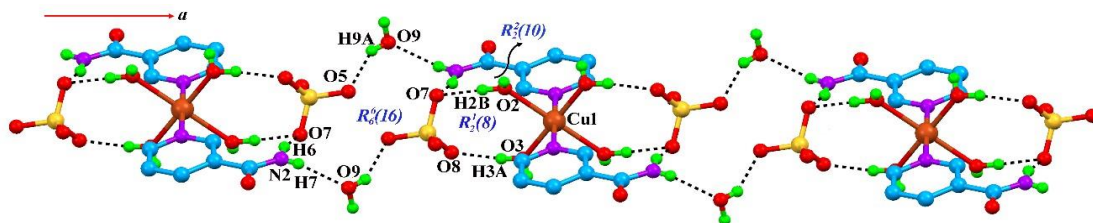
oluşturulan molekül içi H-bağları (O2-H2B-O7, O3-H3A-O8) ve moleküller arası H-bağları (N2-H7...O9ⁱⁱⁱ, iii: -x,-y+1,-z+1) ile bağlanır.

Böylece, (101) düzleminde 2D supramoleküler bir tabaka oluşur (Şekil 3a).

Tablo 3. Kompleksin hidrojen bağ geometrisi (Å, °)

D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
O4-H4A...O5 ⁱⁱⁱ	0.76 (4)	1.98 (4)	2.728 (3)	168 (4)
O6-H6A...O10 ^{iv}	0.80 (5)	2.13 (5)	2.924 (4)	172 (5)
O6-H6B...O5 ⁱ	0.78 (5)	2.34 (5)	3.116 (4)	171 (5)
O9-H9B...O10 ^v	0.89 (5)	1.96 (5)	2.842 (4)	170 (4)
O2-H2A...O1 ^{vi}	0.67 (4)	2.12 (4)	2.780 (4)	169 (4)
O3-H3B...O1 ^{vii}	0.69 (3)	2.04 (3)	2.731 (3)	175 (4)
N2-H7...O9 ⁱⁱⁱ	0.77 (4)	2.29 (4)	3.052 (4)	170 (3)
O11-H11A...O8 ⁱⁱⁱ	0.75 (4)	1.89 (4)	2.625 (3)	164 (4)
N2-H6...O7	0.79 (7)	2.51 (6)	3.251 (4)	156 (5)
O3-H3A...O8	0.81 (4)	1.88 (4)	2.676 (3)	169 (3)
O2-H2B...O7	0.84 (4)	2.01 (4)	2.820 (3)	161 (4)
O9-H9A...O5	0.72 (5)	2.19 (5)	2.820 (4)	147 (5)
O4-H4B...O7	0.76 (4)	1.95 (4)	2.701 (3)	168 (4)

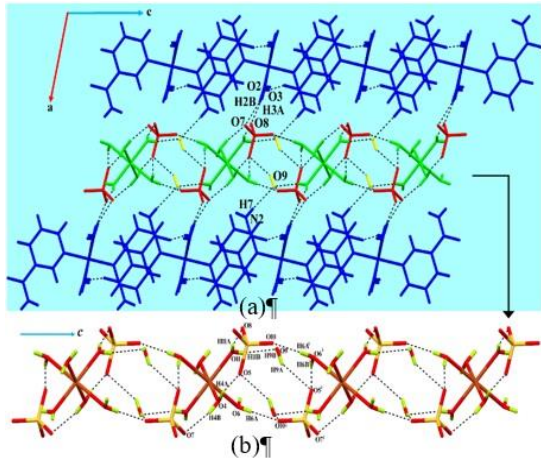
Simetri kodları: (i): -x,-y,-z+1; (iii): -x,-y+1,-z+1; (iv): x,-y+1/2,z-1/2; (v): -x,y+1/2,-z+3/2; (vi): x,-y+1/2,z+1/2; (vii): x,-y+3/2,z+1/2.



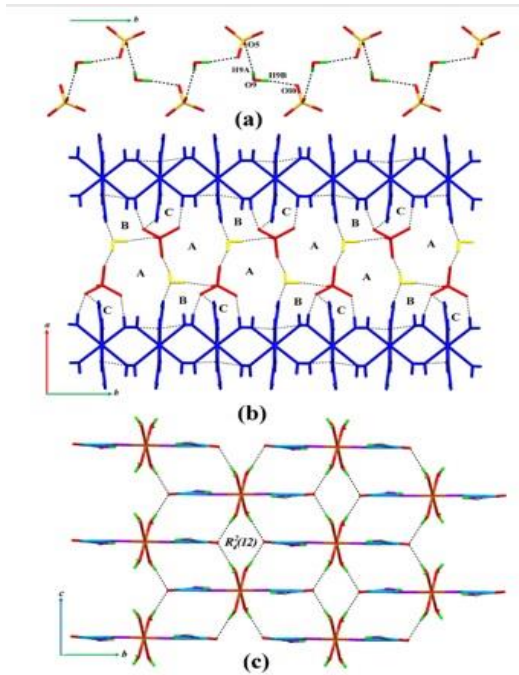
Şekil 2. Koordinasyon monomerlerinin, $R_6^6(16)$, $R_2^1(8)$ ve $R_2^2(10)$ halkaları ile sonuçlanan N-H...O ve O-H...O bağları ile bağlanması. İlgili olmayan H atomları ve $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6$ kısmı, daha net bir görüntü için çıkarılmıştır.

Sülfat ve su molekülünün O atomları, O-H...O H tipi hidrojen bağları ile bağlanır ve zikzak zincirleri meydana getirir (Şekil 4a). Şekil 4b 'de görüldüğü gibi, bu zincirler $[\text{Cu}(\text{na})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ kasyonlarını ab düzleminde iki boyutlu bir ağ oluşturacak şekilde birbirine bağlar. Sonuç olarak **A** ($R_6^6(18)$) halkaları (n_1 , n_2 , $\frac{1}{2}$; $n=0$ veya tamsayı) konumlarında, **B**

($R_4^4(12)$) halkaları (n_1 , $n_2+\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$; $n=0$ veya tamsayı) konumlarında ve **C** ($R_2^2(8)$) halkaları ($n_1+\frac{1}{5}$, $n_2+\frac{4}{5}$, $\frac{3}{5}$; $n=0$ veya tamsayı) konumlarında yer alır. a-doğrultusundan bakıldığında, moleküler tabakalar Şekil 4c'de görüldüğü gibidir ve $R_4^4(12)$ halkaları ($\frac{1}{2}$, n_1 , $n_2+\frac{1}{2}$; $n=0$ veya tamsayı) pozisyonlarında yer alır. Böylece, 3D supramoleküler yapı oluşur.



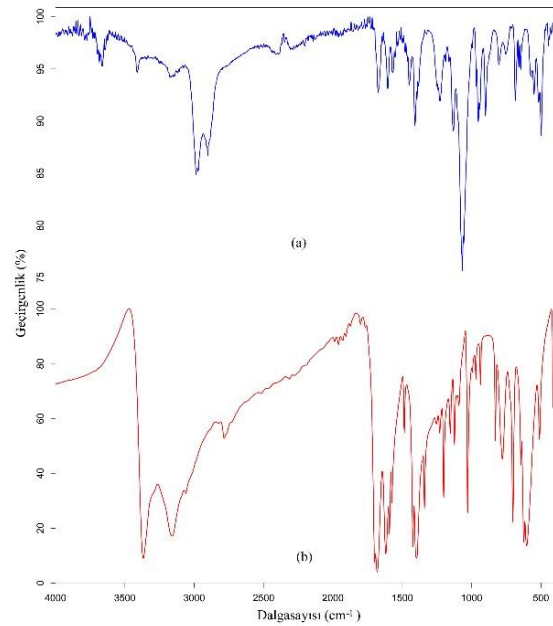
Şekil 3. (a) 1D polimerik zincirlerinin (Şekil 2), O–H...O hidrojen bağları ile meydana getirdiği 2D tabakalar **(b)** $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ katyonları arasında oluşan O–H...O tipi hidrojen bağlarının $[001]$ yönündeki zincirleri. Daha net bir görüntü için ilgili olmayan su molekülleri çıkarılmıştır. Simetri kodları Tablo 3'te verilmiştir.



Şekil 4. (a) Sülfat ve su molekülünün O atomlarının H-bağları yoluyla bağlanmasını gösteren zig-zag zincirleri. **(b)** bu zincirler ile $[\text{Cu}(\text{na})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ katyonlarını birbirine bağlayan, komşu **A** ($R_6^6(18)$), **B** ($R_4^4(12)$) ve **C** ($R_2^2(8)$) halkaları. **(c)** 3D supramoleküler yapının x-doğrultusundan bakıldığında görünüşü

Titreşim Spektrumu

Kompleksin titreşim spektroskopi çalışması, esas olarak kompleks ile serbest na ligant arasındaki titreşim piklerindeki değişikliklere odaklanarak gerçekleştirilmiştir (Şekil 5). Nikotinamid molekülleri hidrojen bağları yapmak için aktif üç donör alanına sahiptir. Bu bölgeler, piridin halkasının azotu, amit grubunun primer amin ve karbonil C=O'dur. Bir amit grubunun karbonil oksijen yoluyla metal koordinasyonu, karbonil grubunun germe frekansında daha düşük bir değere kayma ile ortaya çıkar [18].



Şekil 5. (a) Kompleksin **(b)** Nikotinamidin FT-IR spektrumları

O-H ve NH₂ Titreşimleri

Kompleks, OH su grubu ve su moleküllerinden kaynaklanan 3682 cm^{-1} , 3663 cm^{-1} ve 3514 cm^{-1} 'de OH gerilme modlarına sahiptir. Tablo 4'te görüldüğü gibi, $\nu(\text{NH}_2)_s$ ve $\nu(\text{NH}_2)_{as}$ titreşim pikleri, orta kuvvettedir ve hidrojen bağı nedeniyle yüksek frekans bölgesine doğru

kaymaktadır. Serbest *na* ligantında $\nu(\text{NH}_2)_s$ ve $\nu(\text{NH}_2)_{as}$ pikleri, 3368-3163 cm^{-1} aralığında güçlü pikler olarak ortaya çıkar [19]. Bu titreşim pikleri, kompleks de 3410 cm^{-1} ve 3170 cm^{-1} 'de gözlenir. Kompleks oluşum durumunda değerlerin değiştiği görülür. Kompleks halinde bu değerlerde bir miktar kayma görülmektedir. Bu durum metal-ligant koordinasyonu veya hidrojen bağından kaynaklanmaktadır.

C-H, C-C ve C-N Titreşimleri

Piridin C-H germe titreşimi genellikle C-H germe titreşiminin karakteristik bölgesi olan 3100-3000 cm^{-1} aralığında görülür [20]. Buna göre, FT-IR spektrumunda C-H simetrik gerilme titreşimleri, komplekste sırasıyla 3075 cm^{-1} ve 3060 cm^{-1} de gözlenir. Bu değerler literatür tarafından desteklenmektedir [21]. C-H düzlem içi bükme atamaları 1000-1300 cm^{-1} aralığında görülür [22]. Düzlem içi C-H bükülme titreşimi, kompleks de 1252 cm^{-1} 'de, serbest *na* da ise 1254 cm^{-1} 'de görünmektedir. Bu titreşimde gözlenen değişiklik, hidrojen bağı veya koordinasyon bağı olmadığından çok küçüktür. C-H düzlem dışı bükme atamaları 1000-500 cm^{-1} bölgesinde gerçekleşir [20]. Aromatik CH düzlem dışı bükülme bantları, kompleksin FT-IR spektrumunda 949 cm^{-1} , 802 cm^{-1} , 752 cm^{-1} ve 510 cm^{-1} 'de görünür. Buna göre, *na* ligantında CH düzlem dışı bükülme titreşimleri 970 cm^{-1} , 936 cm^{-1} , 829 cm^{-1} , 778

cm^{-1} , 517 cm^{-1} ve 499 cm^{-1} 'de görünür. C-C gerilme titreşim bantları 1650-1200 cm^{-1} aralığında meydana gelir ve C-N germe titreşimi genellikle aromatik bileşikler için 1400-1200 cm^{-1} bölgesinde yer alır [20]. Piridin halkaları için $\nu(\text{C}=\text{C})+\nu(\text{C}=\text{N})$ bantları komplekste 1592 cm^{-1} ve 1573 cm^{-1} 'de gözlenir. Ayrıca C-C ve C-N'nin diğer titreşimleri Tablo 4'te verilmiştir. Piridin halkalarının C-C ve C-N gerilme titreşimlerinde de küçük değişiklikler görülmektedir [23].

S-O Titreşimleri

SO_4^{2-} iyonlarının S-O gerilme titreşimleri genellikle 1130-1080 cm^{-1} bölgesinde görülür [24]. Komplekste S-O gerilme titreşimleri 1101 cm^{-1} 'de görülür. Bu değer literatür ile uyumludur [25]. Literatürde SO_4^{2-} iyonlarının S-O bükülmesine bağlı bantlar 680-610 cm^{-1} 'de görülmektedir [20]. Kompleksin spektrumunda ise bu bantlar 684 cm^{-1} 'de ortaya çıkmaktadır.

C=O Titreşimleri

Serbest nicotinamid de, karbonil grubunun $\nu(\text{C}=\text{O})$ titreşimleri 1697 cm^{-1} ve 1679 cm^{-1} 'de görülmektedir. Komplekste ise $\nu(\text{C}=\text{O})$ gerilme titreşimleri 1725 cm^{-1} 'de meydana gelmektedir. Buna göre, kompleksin spektrumları ile serbest *na* arasındaki bu kaymaların sebebi, hidrojen bağı yapmasından dolayı C=O çift bağı karakterinin zayıflamasıdır.

Tablo 4. Kompleksin bazı karakteristik titreşim pikleri (cm^{-1}) ve literatür değerleri

Titreşimler	Na [18]	Kompleks	Cu-Na [19]	Cu-Sac-Na [5]	Cu-SO ₄ [24]
$\nu(\text{OH})$	-	3682,3663,3514	-	-	3596,3572
$\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$	3368	3410	3403	3421	-
$\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$	3163	3170	3158	3260	-
$\nu(\text{CH})$	3060	3075,2984,2903	3067	-	-
$\nu(\text{C=O})$	1697,1679	1725	1708,1665	1660	-
$\delta(\text{OH})$	-	1672	-	-	-
$\delta(\text{NH}_2)$	1618	1620	1622	1625	-
$\nu(\text{C=C}) + \nu(\text{C=N})$	1592,1573	1604,1569	1604,1578	1586	-
$\nu(\text{C-C}) + \delta(\text{C-H})$	1484	1498,1480	1481	-	-
$\nu(\text{halka})$	1423	1448,1408	1436	-	-
$\nu(\text{C-N})_{\text{amit}}$	1395	1383	1378	1399	-
$\nu(\text{halka})$	1339	1327	1331	-	-
$\delta(\text{CH})$	1254	1252	1247	-	-
$\nu(\text{ring})$	1230	1228	1230	-	-
$\nu(\text{C-C})$	1201	1190	1207	-	-
$\delta(\text{NH}_2)$	1153	1133	1157	1119	-
$\nu(\text{C-C})$	1123	-	1128	-	-
$\delta(\text{CH})$	1090	-	1084	-	-
$\nu(\text{S-O})$	-	1068	-	-	1070
Halka soluklanması	1028	-	1061	-	-
$\nu(\text{halka})$	995	997	989	-	-
$\gamma(\text{CH})$	970,936	949	951,935	-	-
$\gamma(\text{OH})$	-	899	-	-	-
$\gamma(\text{CH})$	829,778	802,752	820,775	-	-
$\delta(\text{halka})$	702	711	727	-	-
$\delta(\text{S-O})$	-	684	-	-	600
$w(\text{NH}_2)$	644	644	658	-	-
$\delta(\text{halka})$	622	-	630	641	-
$\delta(\text{O=CN})$	602	572	604	-	-
$\gamma(\text{C-H})$	510	517,499	548	-	-
γ halka	433	444	443	436	-
$\gamma(\text{halka})$	411	424	412	-	-

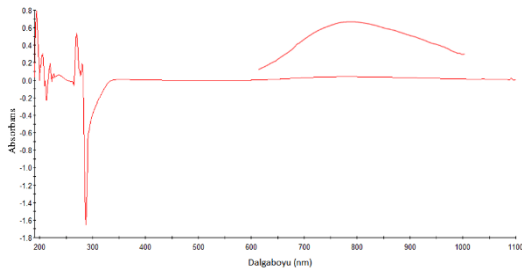
ν : bağ gerilmesi, ν_{as} : asimetrik bağ gerilmesi, ν_{s} : simetrik bağ gerilmesi, δ : düzlem içi açılı bükülmesi, γ : düzlem dışı açılı bükülmesi

Elektronik Özellikler

Su içinde alınan kompleksin elektronik spektrumunda, Cu(II) metalin d-d geçişine karşılık gelen 780 nm'de merkezlenmiş bir absorbsiyon bandı ortaya çıkar (Şekil 6). Bu değer, geniş bir zarf olarak ${}^2\text{B}_{1g} \rightarrow {}^2\text{E}_g$ ($d_{xz,yz} \leftrightarrow d_{x^2-y^2}$) ve ${}^2\text{B}_{1g} \rightarrow {}^2\text{B}_{2g}$ ($d_{xy} \leftrightarrow d_{x^2-y^2}$) geçişlerine atfedildi. X-ışını kırınımından görüldüğü gibi, bu geniş absorbsiyon bandı

hafifçe bozulmuş oktahedral geometrinin varlığını gösterir. 300 nm'nin altındaki absorbsiyon bantları, na ligantlarının ve SO_4^{2-} iyonlarının ligantlar arası yük geçişinden (ILCT, International Ligand Charge Transition) kaynaklanmaktadır. Bu bantlar, $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri nedeniyle yaklaşık 200 ve 264 nm'de iki maksimum sergiler [9]. Ayrıca 360 nm de ki bant metal-ligant veya ligant-metal geçişinden (MLCT, Metal Ligand Charge

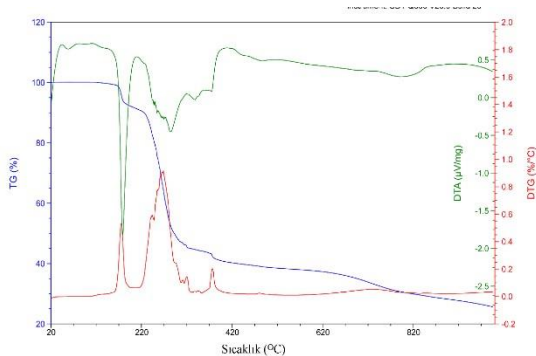
Transition veya LMCT, Ligand Metal Charge Transition) kaynaklanmaktadır.



Şekil 6. Kompleksin UV-Vis spektrumu

Termogravimetrik Analiz

Kompleksin bozunması üç adımda gerçekleşmektedir (Şekil 7). İlk ağırlık kaybı, 115-225°C aralığında dört su molekülünün bozunması ile meydana gelir (gözlenen, %10.01; hesaplanan, %9.78). Nikotinamit literatürde 190-305°C sıcaklık aralığında bozunurken [26], bu çalışmada kompleks, 225-375°C sıcaklık aralığında nikotinamit ve kalan su moleküllerini kaybeder. Bu aşamadaki deneysel kütle kaybı %44.61'dir (hesaplanan, %44.02). Son aşamada, ekzotermik bir pik (DTG_{max}= 736 °C) SO₄²⁻ iyonlarının yanması nedeniyle olur. Son ürün olarak, (CuO₂)₂ kalmıştır (gözlenen, %25.66; hesaplanan, %25.94).



Şekil 7. Kompleksin TG (mavi çizgi), DTG (kırmızı çizgi) ve DTA (yeşil çizgi) eğrileri

Sonuç

Bu çalışmada yeni bir [Cu(na)₂(H₂O)₄]²⁺. [Cu(H₂O)₆]²⁺. [(SO₄)₂]⁴⁻. (H₂O)₂ kompleksi sentezlenmiş ve rapor edilmiştir. Bu kompleks P2₁/c uzay grubunda kristalleşir. Yapısal çalışmasında nikotinamit ligantının amit azot atomları, [SO₄]²⁻ iyonu ve [Cu(HO₂)]²⁺ katyonunu içeren hidrojen bağları ile üç boyutlu supramoleküler yapı oluşumu vurgulanmıştır. IR spektrumu serbest nikotinamit ligandı ile karşılaştırıldığında, hidrojen bağı ile bağlanan fonksiyonel grupların titreşim frekanslarında yukarı veya aşağı kaymalar görülmüştür. Kompleksin UV-Görünür spektrumları geçiş metali etrafındaki koordinasyon ortamının bozulmuş oktahedral geometri olduğunu desteklemiştir. Termal analiz çalışmaları, nihai bozunma ürününün (CuO₂)₂ olduğunu göstermektedir.

Ek Materyal

Bu çalışma için CCDC No: 1566697 ek kristalografik verileri içerir. Bu veri <http://www.ccdc.cam.ac.uk/> adresinden ücretsiz olarak elde edilebilir.

Teşekkür -

Fon/Finansman bilgileri Yazar bu çalışmanın araştırması veya yayınlanması için herhangi bir mali destek almamıştır.

Etik Kurul Onayı ve İzinler -

Çıkar çatışmaları/Çatışan çıkarlar -

Yazarların Katkısı Yazar makalenin son halini okumuş ve onaylamıştır.

Kaynaklar

- [1] Ramalingam, S., Periandy, S., Govindarajan, M., & Mohan, S. (2010). FT-IR and FT-Raman vibrational spectra and molecular structure investigation of nicotinamide: A combined experimental and theoretical study. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 75(5), 1552-8. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2010.02.015>
- [2] Kozlevčar, B., Leban, I., Turel, I., Šegedin, P., Petric, M., Pohleven, F., White, A. J. P., Williams, D. J., & Sieler, J. (1999). Complexes of copper (II) acetate with nicotinamide: preparation, characterization and fungicidal activity; crystal structures of $[\text{Cu}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4(\text{nia})]$ and $[\text{Cu}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4(\text{nia})_2]$. *Polyhedron*, 18(5), 755-762. [https://doi.org/10.1016/S0277-5387\(98\)00350-7](https://doi.org/10.1016/S0277-5387(98)00350-7)
- [3] Pirc, E. T., Modec, B., Cer-Kerčmar, K., & Bukovec, P. (2014). Synthesis, structure, antioxidant and SOD-mimetic activity of $[\text{Cu}(\text{xanthurenate})(\text{nicotinamide})(\text{H}_2\text{O})]$ complexes. *Monatshefte für Chemie-Chemical Monthly*, 145(6), 911-920. <https://doi.org/10.1007/s00706-014-1168-y>
- [4] Castellano, E. E., Piro, O. E., Parajón-Costa, B. S., & Baran, E. J. (2002). Crystal structure and vibrational behaviour of tetraaqua-di(nicotinamide) M(II)-saccharinates, with M(II)=Co, Ni, Zn. *Zeitschrift für Naturforschung B*, 57(6), 657-660. <https://doi.org/10.1515/znB-2002-0611>
- [5] Parajón-Costaa, B. S., Baran, E. J., Piro, O. E., & Castellano, E. E. (2002). Crystal structure and vibrational behaviour of aqua di (saccharinato) di (nicotinamide) copper (II). *Zeitschrift für Naturforschung B*, 57(1), 43-46. <https://doi.org/10.1515/znB-2002-0105>
- [6] Naïli, H., Rekik, W., Bataille, T., & Mhiri, T. (2006). Crystal structure, phase transition and thermal behaviour of dabcodium hexaaquacopper(II) bis(sulfate), $(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{SO}_4)_2$. *Polyhedron*, 25(18), 3543-3554. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2006.07.010>
- [7] Saïd, S., Mhadhbi, N., Hajlaoui, F., Yahyaoui, S., Norquist, A. J., Mhiri, T., Bataille, T., & Naïli, H. (2013). The structural transformation of monoclinic $[(\text{R})-\text{C}_5\text{H}_{14}\text{N}_2][\text{Cu}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ into orthorhombic $[(\text{R})-\text{C}_5\text{H}_{14}\text{N}_2]_2[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{SO}_4)_3$: crystal structures and thermal behavior. *Phase Transitions*, 87(1), 71-84. <https://doi.org/10.1080/01411594.2013.787617>
- [8] Ma, J. F., Yang, J., Zheng, G. L., Li, L., & Liu, J. F. (2003). A porous supramolecular architecture from a copper(II) coordination polymer with a 3d four-connected 86 net. *Inorganic Chemistry*, 42(23), 7531-7534. <https://doi.org/10.1021/ic034846q>
- [9] Aycan, T. (2020). Hekzaakua-bis(sulfat) içeren nikotinamitli kobalt(II) ve çinko(II) koordinasyon bileşikleri: sentezlenmesi, yapısal, spektroskopik ve termal özelliklerinin incelenmesi. *Geleceğin Dünyasında Bilimsel ve Mesleki Çalışmalar 2020/ Fen Bilimleri I*, Ekin Basım Yayın Dağıtım, Bursa, 94-111.
- [10] Sheldrick, G. (1992). SHELXS-97 and SHELXL-97, University of Gottingen, Germany.
- [11] Farrugia, L. J. (1999). WinGX suite for small-molecule single-crystal crystallography. *Journal of Applied Crystallography*, 32(4), 837-838. <https://doi.org/10.1107/S0021889899006020>
- [12] Farrugia, L. J. (1997). ORTEP-3 for windows-a version of ORTEP-III with a graphical user interface (GUI). *Journal of Applied Crystallography*, 30(5), 565-565. <https://doi.org/10.1107/S0021889897003117>
- [13] Macrae, C. F., Edgington, P. R., McCabe, P., Pidcock, E., Shields, G. P., Taylor, R., Towler, M., & Streek, J. v. d. (2006). Mercury: visualization and analysis of crystal structures. *Journal of Applied Crystallography*, 39(3), 453-457. <https://doi.org/10.1107/S002188980600731X>

- [14] Özbek, F. E., Sertçelik, M., Yüksek, M., Necefoğlu, H., Çelik, R. Ç., Nayir, G. Y., & Hökelek, T. (2017). Cu(II) and Ni(II) 4-cyanobenzoate complexes with nicotinamide: Synthesis, spectral, structural and optical characterization and thermal behavior. *Journal of Molecular Structure*, 1150, 112-117. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.08.074>
- [15] Kaştaş, G., Aycan, T. A., Paşaoğlu, H., Kocabıyık, C., & Karabulut, B. (2012). Supramolecular structures constructed by connection of one-dimensional polymer chains through the dimeric water clusters in coordination polymers of pyromellitate ligand. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 22(5), 1003-1015. <https://doi.org/10.1007/s10904-012-9686-8>
- [16] Etter, M. C. (1990). Encoding and decoding hydrogen-bond patterns of organic-compounds. *Accounts of Chemical Research*, 23(4), 120-126. <https://doi.org/10.1021/ar00172a005>
- [17] Bernstein, J., Davis, R. E., Shimon, L., & Chang, N. L. (1995). Patterns in hydrogen bonding - functionality and graph set analysis in crystals. *Angewandte Chemie International Edition*, 34(15), 1555-1573. <https://doi.org/10.1002/anie.199515551>
- [18] Paşaoğlu, H., Güven, S., Heren, Z., & Büyükgüngör, O. (2006). Synthesis, spectroscopic and structural investigation of $\text{ZnI}_2(\text{nicotinamide})_2$, $\text{ZnI}_2(\text{isonicotinamide})_2$ and $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{picolinamide})_2]\text{I}_2$. *Journal of Molecular Structure*, 794(1), 270-276. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2006.02.045>
- [19] Bayarı, S., Ataç, A., & Yurdakul, Ş. (2003). Coordination behaviour of nicotinamide: an infrared spectroscopic study. *Journal of Molecular Structure*, 655(1), 163-170. [https://doi.org/10.1016/S0022-2860\(03\)00256-4](https://doi.org/10.1016/S0022-2860(03)00256-4)
- [20] Stuart, B. H. (2004). *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*, Wiley.
- [21] Ak Aycan T., Paşaoğlu, H., & Kaştaş, G. (2016). Two different coordination dimers of pyromellitic acid in terms of molecular geometry and supramolecular architecture. *Journal of Molecular Structure* 1105(1), 238-245.
- [22] Sundaraganesan, N., Ilakiamani, S., & Joshua, B. D. (2007). FT-Raman and FT-IR spectra, ab initio and density functional studies of 2-amino-4, 5-difluorobenzoic acid. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 67(2), 287-297. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2006.07.016>
- [23] Tyagi, S., Singh, S. M., Gencaslan, S., Sheldrick, W., & Singh, U. P. (2002). Metal-5-fluorouracil-histamine complexes: solution, structural, and antitumour studies. *Metal-based drugs*, 8(6), 337-345. <https://doi.org/10.1155/MBD.2002.337>
- [24] Secco, E. A. (1988). Spectroscopic properties of SO_4 (and OH) in different molecular and crystalline environments. I. Infrared spectra of $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$, $\text{Cu}_4(\text{OH})_4\text{OSO}_4$, and $\text{Cu}_3(\text{OH})_4\text{SO}_4$. *Canadian Journal of Chemistry*, 66(2), 329-336. <https://doi.org/10.1139/v88-057>
- [25] Nakamoto, K. (2009). *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Part B: Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry*. Wiley.
- [26] Köse, D., & Necefoğlu, H. (2008). Synthesis and characterization of bis (nicotinamide) m-hydroxybenzoate complexes of Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II). *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 93(2), 509-514.