

**Tris-(2,2'-bipiridil)bakır(II)perklorat, {[Cu(bpy)<sub>3</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>} Sentezi ve Kristal Yapısının Yeniden Belirlenmesi**İsmail YILMAZ<sup>1</sup><sup>1</sup>Karabük Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Karabük.

e-posta: ismailyilmaz@karabuk.edu.tr ORCID ID: http://orcid.org/0000-0002-0139-0122

Geliş Tarihi: 24.06.2022

Kabul Tarihi: 24.02.2023

**Öz****Anahtar kelimeler**

Bipiridin; Bakır Kompleksi; Tris ligand; Perklorat; Kristal Yapı

2,2'-bipiridin ligandı ve bakır(II)asetat tuzu ile elde edilen kompleks, sulu sodyum perklorat çözeltisi ile çöktürülerek, perklorat tuzu haline getirildi. İzole edilen mavi renkli {Cu(bipy)<sub>3</sub>(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>} kompleksi, dimetilformamit (DMF)'de yeniden kristallendirildi. Kompleksin molekül yapısı, tek kristal x-ışını kırınımı yöntemi ile yeniden belirlendi. Çarpık-oktahedral geometride olan kompleks; triklinik kristal yapıda, *P*-1 uzay grubunda, *a* = 7.920(4) Å, *b* = 10.970(6) Å, *c* = 18.374(11) Å,  $\alpha$ =100.43(3)°,  $\beta$ =90.05(2)°,  $\gamma$ =97.84(2)° ve *Z*=2 birim hücre parametrelerinde kristallenmiştir. Ekvatoryel pozisyondaki Cu-N bağları hemen hemen aynı uzunlukta olup (Ort. 2,025 Å), eksenel pozisyonundaki Cu-N(2) ve Cu-N(4) bağ uzunlukları ise sırasıyla 2.224(3) ve 2.440(3) Å' dur. Kompleksin kristal istiflenmesi; C-H...O ve  $\pi$ ...O etkileşimleri ile kararlı bir 3D ağ oluşturmuştur.

**Synthesis of tris-(2,2'-bipyridyl)copper(II)perchlorate, {[Cu(bpy)<sub>3</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>} and Redetermination of the Crystal Structure****Abstract****Keywords**

Bipyridine; Copper Complex; Tris ligand; Perchlorate; Crystal Structure

The complex obtained with 2,2'-bipyridine ligand and copper(II) acetate was precipitated with aqueous sodium perchlorate solution to become the perchlorate salt. The isolated blue colored {Cu(bipy)<sub>3</sub>(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>} complex was recrystallized in dimethylformamide (DMF). The molecular structure of the complex was redetermined by single crystal x-ray diffraction method. Crystals in distorted-octahedral geometry are triclinic, space group *P*-1, with *Z*=2 in a unit cell of dimensions: *a* = 7.920(4) Å, *b* = 10.970(6) Å, *c* = 18.374(11) Å,  $\alpha$ =100.43(3)°,  $\beta$ =90.05(2)°,  $\gamma$ =97.84(2)°. Cu-N bonds in the equatorial position are almost the same length (average 2.025 Å), while the Cu-N(2) and Cu-N(4) bond lengths in the axial position are 2.224(3) and 2.440(3) Å, respectively. Crystal packaging of the complex; It formed a stable 3D network with C-H...O and  $\pi$ ...O interactions.

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

**1. Giriş**

2019 yılında 131. yaş gününü kutlayan 2,2'-bipiridin (bpy) ligandı, koordinasyon kimyasında en yaygın kullanılan ve en kolay tanımlanan ligandlardan biridir. 2,2'-bipiridin içeren koordinasyon bileşikleri, metal iyonlarının kompleksleşme termodinamiği ve kinetiği, metal komplekslerinin bağlanması, fotokimyası, fotofiziği ve elektrokimyası hakkındaki anlayışımızı geliştirmede çok önemli roller oynamıştır. İki dişli bir ligand olan bpy, supramoleküler ve metalosupramoleküler kimyada çok yaygın uygulamalara sahiptir. Bu yüzden de, 2000'li yılların başında, "en yaygın kullanılan ligand"

ünvanını almış ve hala bu unvan pek değişmemiştir (Constable and Housecroft 2019). {[M(bpy)<sub>3</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>} yapısında olan, Yao *et al.* (2005) Co(II) kompleksinin; (Ranjbar *et al.* 2007) Cd(II) kompleksinin, (Cheung *et al.* 2011) ise Ru(II) kompleksinin tek-kristal özelliklerini daha önce yayınladılar.

{[Cu(bpy)<sub>3</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>} kompleksinin kristal yapısı, ilk defa, (Anderson 1972) tarafından yayınlandıktan sonra, Liu *et al.* (1991) tekrar aynı kompleksin kristal yapısını rapor ettiler. Her iki yayında da triklinik kristal yapı, *P*-1 uzay grubu ve *Z*=2 parametresi ortaktır fakat rapor ettikleri kompleksin, geometrisi ve birim hücre parametreleri benzer değildir.

(Anderson 1972), diğer beş Cu-N bağlarına göre daha uzun olan Cu-N (2,450 Å) bağı, koordinasyon bağı olarak almış ve geometriyi, eksenel Cu-N bağlarındaki eşit olmayan bozulmalar ile oluşmuş “çarpık-oktahedral” olarak belirlemiştir. Oysa Liu *et al.* (1991) uzun mesafeden (2,469 Å) dolayı, bu bağı oluşmadığını ve bu yüzden geometrinin “çarpık-kare piramit” olduğunu söylemişlerdir. Yine Anderson (1972)'a göre birim hücre boyutları;  $a = 12.673(17)$ ,  $b = 18.440(21)$ ,  $c = 7.937(7)$  Å,  $\alpha = 90.37(14)$ ,  $\beta = 120.56(13)$ ,  $\gamma = 98.80(11)^\circ$  iken, Liu *et al.* (1991)'a göre ise  $a = 7.904(1)$ ,  $b = 11.029(2)$ ,  $c = 18.471(4)$  Å,  $\alpha = 79.69(2)$ ,  $\beta = 89.88(1)$ ,  $\gamma = 82.15(2)^\circ$  dir. Bu farklılıklar nedeniyle, kompleksin yeniden sentezlenip, kristal yapısının tekrar belirlenmesine ihtiyaç duyulmuştur.

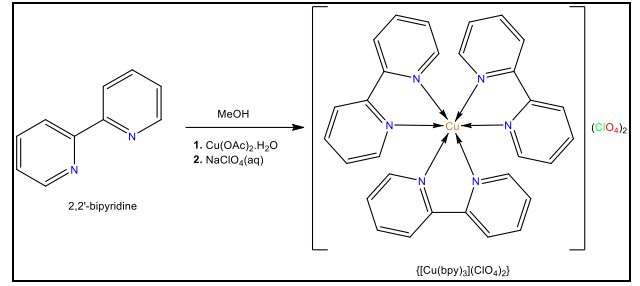
Bu çalışmada, önce 2,2'-bipiridin ligandı, bakır(II)asetat tuzu ile kompleksleştirilmiş, daha sonra sulu sodyum perklorat çözeltisi ile çöktürülüp perklorat tuzu haline getirilmiştir. İzole edilip kristallendirilen kompleksin kristal yapısı, tek kristal X-ışını kırınımı tekniği ile, daha güncel programlar kullanılarak ve daha iyi rafine değerleri ( $R_1 = 0.052$ ) ile yeniden belirlenmiştir. Ayrıca karakterizasyon, FT-IR spektroskopisi tekniği ile desteklenmiştir.

## 2. Materyal ve Metot

Tüm kimyasallar ticari kaynaklardan satın alınarak, ileri saflaştırma yapılmadan kullanılmıştır. Kimyasallar; Merck Millipore (Darmstadt-Almanya) ve Sigma Aldrich (Inc. St. Louis, MO. ABD) firmalarından satın alındı. Kompleksin FT-IR (ATR) analizi, Thermo Scientific (Nicolet iS5, iD7) ile yapıldı. Tek-kristal X-ışını analizi ise, Bruker APEX-II CCD difraktometre cihazı ile gerçekleştirildi. X-ışını kırınımı için uygun kristaller, DMF çözücüsünde, oda sıcaklığında yavaş buharlaştırma ile elde edildi. Kristal, data toplama sırasında 296 °K'de tutuldu. Yapı, Olex2 yapı çözüm programları ile rafine edildi (Dolomanov *et al.* 2009, Bourhis *et al.* 2015).

**Dikkat!!!** Perklorat bileşikleriyle çalışırken çok dikkatli olunmalıdır; birçoğu ısıtıldığında, diğer reaktiflerle temas ettiğinde veya mekanik şoka maruz kaldığında şiddetle patlayabilir.

## 2.1 Sentez



Şema 1. Sentez Şeması.

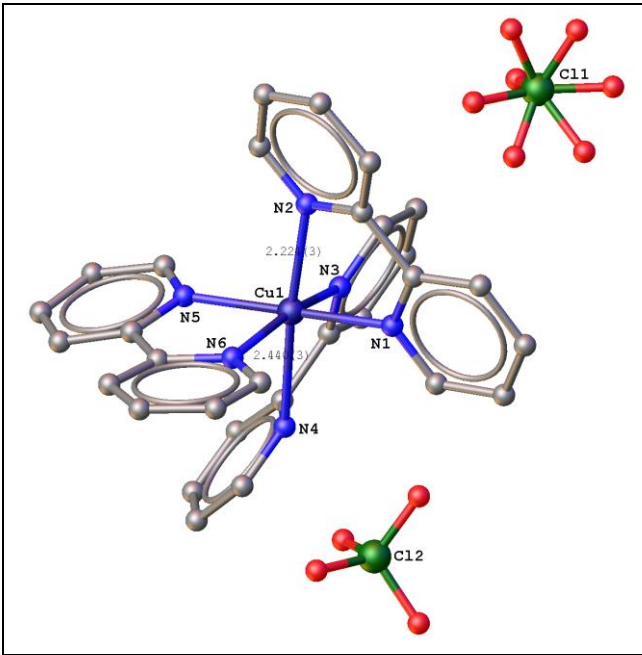
Cu(OAc)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O (0,32 g, 1,6 mmol) tuzunun 20 mL metanoldeki çözeltisine, 2,2'-bipiridin (0,25 g, 1,6 mmol) ligandının 10 mL metanoldeki çözeltisi yavaş yavaş ilave edilip, oda sıcaklığında 1 saat karıştırıldı. Oluşan koyu mavi renkli çözeltiye, 1M'lık NaClO<sub>4</sub> sulu çözeltisi damla damla ilave edilerek, perklorat tuzu halinde çökmesi sağlandı. Çökelek süzüldü ve az bir soğuk su ile yıkandı. Tamamen kurutulmuş kompleks (Şema 1) DMF(dimetilformamid)'de yeniden kristallendirildi. FT-IR (ATR/cm<sup>-1</sup>): 3073, 1735, 1602, 1574, 1492, 1472, 1440, 1314, 1248, 1159, 1069, 1020, 996, 904, 811, 760, 734, 651, 619, 481, 439, 421, 408.

## 3. Bulgular ve Tartışma

Kompleksin FT-IR spektrumunda, karakteristik aromatik C-H gerilme piki; 3073 cm<sup>-1</sup>'de, piridin halkasına ait C=C, C=N pikleri ise; 1602, 1574, 1492, 1472 ve 1440 cm<sup>-1</sup>'de gözlenmiştir (Yılmaz 2022). Perklorat pikleri; 1069 ve 651 cm<sup>-1</sup>'de, Cu-N gerilme titreşimi ise, 421 cm<sup>-1</sup>'de belirlendi (Campos-Vallette *et al.* 1996).

Tris-(2,2'-bipiridil)bakır(II)perklorat kompleksinin kristal yapısı ve seçili atomların etiketlenmesi Şekil 1'de, moleküler istiflenme ve fiziksel etkileşimler Şekil 2'de, tek-kristal parametreleri Çizelge 1'de, seçilen bağ uzunlukları ve açıları ise Çizelge 2'de gösterilmiştir. Üç adet 2,2'-bipiridin ligandının dört N atomu, ekvatorial koordinasyon pozisyonlarını işgal ederken, iki N atomu ise eksenel koordinasyon pozisyonlarını işgal etmektedir. Kompleksin ana iskeletinin koordinasyon geometrisi, (Liu *et al.* 1991) dediği gibi “çarpık-karepiramit” değil, Anderson (1972) dediği gibi “çarpık-oktahedral” dir. Her iki yayında belirtildiği gibi, kristal; triklinik yapıda, *P*-1 uzay grubuna sahip ve *Z*=2'dir. Birim hücre uzunlukları ;  $a = 7.920(4)$  Å,  $b = 10.970(6)$  Å ve  $c = 18.374(11)$  Å olarak, Liu *et al.* (1991) benzer şekilde bulunmuştur. Birim hücre açıları ise;  $\alpha = 100.43(3)^\circ$ ,  $\beta = 90.05(2)^\circ$ ,  $\gamma = 97.84(2)^\circ$  olarak, her iki yayından farklı bulunmuş ve benzer

başka kompleksin değerleri ile çok daha uyumludur (Chamayou *et al.* 2007). Çizelge 2’de görüleceği üzere, ekvatoryel pozisyondaki Cu–N(1), Cu–N(3), Cu–N(5) ve Cu–N(6) bağ uzunlukları (Ort. 2,025 Å) önceden rapor edildiği gibi, hemen hemen aynıdır (Anderson 1972, Chamayou *et al.* 2007, Liu *et al.* 1991). Eksenel pozisyondaki Cu–N(2) ve Cu–N(4) bağ uzunlukları, Jahn-Teller etkisinden dolayı, sırasıyla; 2.224(3) ve 2.440(3) Å değerlerindedir ve literatür değerleri ile uyumludur (Anderson 1972, Chamayou *et al.* 2007, Liu *et al.* 1991). Çizelge 3’ten de görüleceği gibi, cis konumlarındaki N–Cu(1)–N bağ açıları, 90°’den sapsmış olarak, 74,06 ile 99,85° arasındadır. Trans konumlarındaki N(4)–Cu(1)–N(2), N(5)–Cu(1)–N(1), N(6)–Cu(1)–N(3), bağ açıları ise 180° yerine sırasıyla, 174.90(10), 173.73(11) ve 165.85(11)° dir. Cu(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup> kompleks iyonunun koordinasyon geometrisinde, moleküldeki çarpıklık ve bozulmalardan dolayı, D<sub>3</sub> simetrisinden önemli ölçüde sapma vardır.

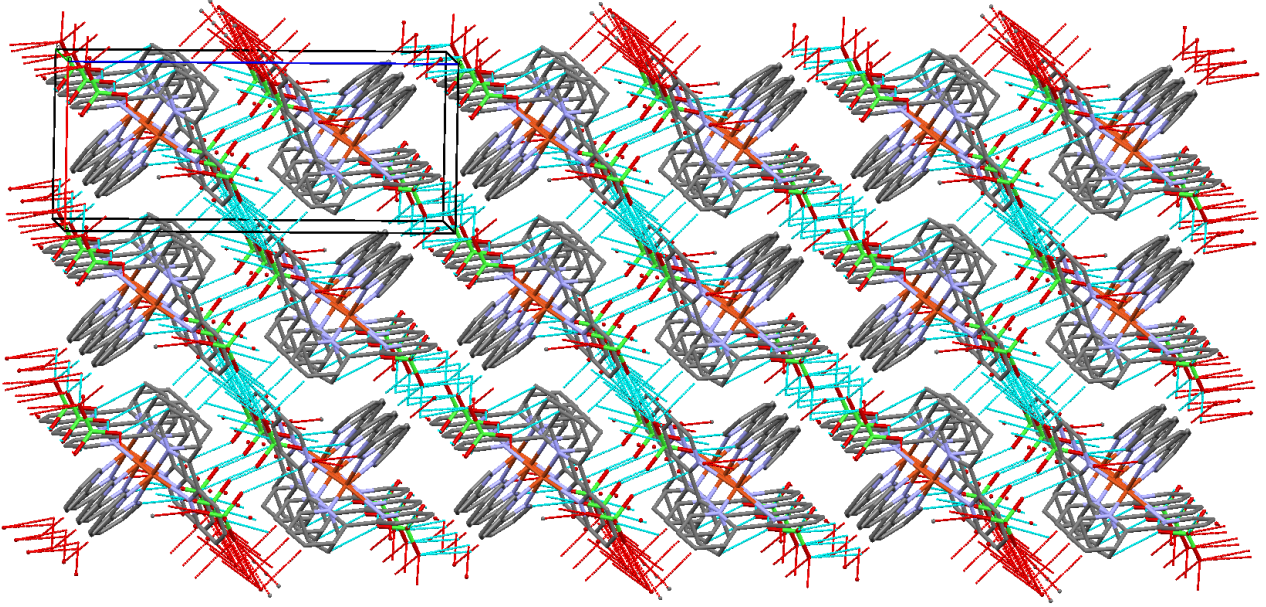


**Şekil 1.** Tris-(2,2'-bipiridil)bakır(II)perklorat kompleksinin kristal yapısı ve seçili atomların etiketlenilmesi (Daha iyi görünüm için H atomları gösterilmemiştir)

Ayrıca kristal yapı, C–H···O (Ort. 2,587 Å) ve  $\pi$ ···O (Ort. 3,150 Å) etkileşimleri ile kararlı bir 3D ağ oluşturmuştur (Şekil 1). İki “ClO<sub>4</sub>” anyonundan biri, benzer moleküldeki “BF<sub>4</sub>” anyonunda olduğu gibi “Cl–O” bağlarından birinin etrafında rotasyonel bozukluk sergilemektedir (Chamayou *et al.* 2007). (Şekil 2)

**Çizelge 1.** Tek-kristal parametreleri

| Empirical formula                           | C <sub>30</sub> H <sub>24</sub> Cl <sub>2</sub> CuN <sub>6</sub> O <sub>8</sub> |
|---|---|
| Formula weight                              | 731.011   |
| Temperature/K                               | 296   |
| Crystal system                              | triclinic   |
| Space group                                 | P-1   |
| a/Å   | 7.920(4)  |
| b/Å   | 10.970(6)   |
| c/Å   | 18.374(11)  |
| $\alpha$ /°                                 | 100.43(3)   |
| $\beta$ /°                                  | 90.05(2)  |
| $\gamma$ /°                                 | 97.84(2)  |
| Volume/Å <sup>3</sup>                       | 1554.7(15)  |
| Z   | 2   |
| $\rho_{\text{calc}}/\text{cm}^3$            | 1.562   |
| $\mu/\text{mm}^{-1}$                        | 0.936   |
| F(000)                                      | 747.8   |
| Crystal size/mm <sup>3</sup>                | 0.1 × 0.06 × 0.05   |
| Radiation                                   | Mo K $\alpha$ ( $\lambda$ = 0.71073)  |
| 2 $\theta$ range for data collection/°      | 5.2 to 54.98  |
| Index ranges                                | -10 ≤ h ≤ 10, -14 ≤ k ≤ 14, -23 ≤ l ≤ 23  |
| Reflections collected                       | 27945   |
| Independent reflections                     | 6934 [R <sub>int</sub> = 0.0632, R <sub>sigma</sub> = 0.0883]                   |
| Data/restraints/parameters                  | 6934/6/452  |
| Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>           | 1.066   |
| Final R indexes [I ≥ 2 $\sigma$ (I)]        | R <sub>1</sub> = 0.0523, wR <sub>2</sub> = 0.1043                               |
| Final R indexes [all data]                  | R <sub>1</sub> = 0.1245, wR <sub>2</sub> = 0.1319                               |
| Largest diff. peak/hole / e Å <sup>-3</sup> | 0.80/-0.64  |



Şekil 2. Moleküler istiflenme ve fiziksel etkileşimler

Çizelge 2. Seçilen bağ uzunlukları (Å) ve açıları (°).

| Atom  | Atom | Length/Å | Atom | Atom  | Atom | Angle/°    | Atom | Atom  | Atom | Angle/°    |
|-------|------|----------|------|-------|------|------------|------|-------|------|------------|
| Cu(1) | N(1) | 2.016(3) | N(2) | Cu(1) | N(1) | 77.19(12)  | N(5) | Cu(1) | N(3) | 94.67(11)  |
| Cu(1) | N(2) | 2.224(3) | N(3) | Cu(1) | N(1) | 91.36(11)  | N(5) | Cu(1) | N(4) | 83.61(10)  |
| Cu(1) | N(3) | 2.022(3) | N(3) | Cu(1) | N(2) | 101.80(11) | N(6) | Cu(1) | N(1) | 94.61(11)  |
| Cu(1) | N(4) | 2.440(3) | N(4) | Cu(1) | N(1) | 99.73(11)  | N(6) | Cu(1) | N(2) | 92.04(11)  |
| Cu(1) | N(5) | 2.036(3) | N(4) | Cu(1) | N(2) | 174.90(10) | N(6) | Cu(1) | N(3) | 165.85(11) |
| Cu(1) | N(6) | 2.027(3) | N(4) | Cu(1) | N(3) | 74.06(11)  | N(6) | Cu(1) | N(4) | 92.26(11)  |
|       |      |          | N(5) | Cu(1) | N(1) | 173.73(11) | N(6) | Cu(1) | N(5) | 79.91(11)  |
|       |      |          | N(5) | Cu(1) | N(2) | 99.85(11)  |      |       |      |            |

#### 4. Sonuç

Bu çalışmada, çok yaygın bir ligand olan 2,2'-bipiridin ligandı ile bakır(II) metali arasında oluşan, "çarpık-oktahedral" geometri ve tris-yapıdaki {[Cu(bpy)<sub>3</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>} kompleksi sentezlenmiş; molekül yapısı FT-IR spektroskopisi ve tek-kristal X-ışını spektroskopisi yardımıyla karakterize edilmiştir. Cu(II) merkez atomu, üç adet çift dişli "bpy" ligandının altı N atomu ile koordinasyon oluşturarak, tris yapıda üç adet beş-üyelî şelat halkası oluşturur. Daha önce iki kez yayınlanan kompleksin geometri ve birim hücre parametreleri arasındaki bariz farklılıklardan dolayı, kompleksin kristal yapısı yeniden belirlenmiştir. Özellikle geometri ve birim hücre uzunlukları arasındaki ikilik giderilmiş ve birim hücre açılarının yeni değerleri rapor edilmiştir. Kompleksin kristal istiflenmesi; C-H...O ve π...O etkileşimleri ile, kararlı bir 3D ağ oluşturmuştur.

#### Teşekkür

Yazar, "KBÜBAP-18-DS-047" nolu proje desteği için Karabük Üniversitesi'ne; ayrıca "Bruker D8 QUEST difraktometre" kullanımından dolayı da Sinop Üniversitesi, Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Uygulama ve Araştırma Merkezi'ne teşekkür eder.

#### Yardımcı Veriler

Bu makalede rapor edilen yapının kristalografik verileri **2181188** CCDC numarasıyla Cambridge Kristalografik Veri Merkezinde depolanmıştır. Bu bilgilere aşağıdaki adresten ücretsiz olarak erişilebilir. CCDC, 12 Union Road, Cambridge, CB2 1EZ, UK (fax: +44-1223-336033; e-mail: [deposit@ccdc.cam.ac.uk](mailto:deposit@ccdc.cam.ac.uk) <http://www.ccdc.cam.ac.uk/deposit>).

## 5. Kaynaklar

- Anderson, O. P., 1972. Crystal and Molecular Structure of Tris-(2,2'-Bipyridyl) Copper (II) Perchlorate. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, **23**, 2597–2601.
- Bourhis, L. J., Dolomanov, O. V., Gildea, R. J., Howard, J. A., & Puschmann, H., 2015. The Anatomy of a Comprehensive Constrained, Restrained Refinement Program for the Modern Computing Environment--Olex2 Dissected. *Acta Crystallographica Section A: Foundations and Advances*, **71(1)**, 59–75.
- Campos-Vallette, M. M., Clavijo, R. E., Mendizabal, F., Zamudio, W., Baraona, R., & Diaz, G., 1996. Infrared Spectrum of the Bis-(1,10-Phenanthroline) Cu(I) and Cu(II) Perchlorate Complexes. *Vibrational Spectroscopy*, **12(1)**, 37–44.
- Chamayou, A. C., Biswas, C., Janiak, C., & Ghosh, A., 2007. Tris(2,2'-Bipyridine-K2 N,N')Copper(II) Bis-(Tetra-Fluorido-Borate). *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online*, **63(7)**, 2597–2601.
- Cheung, E. Y., Fujii, K., Guo, F., Harris, K. D., Hasebe, S., & Kuroda, R., 2011. Structural Chemistry of a New Chiral Anhydrous Phase of Ru(Bipy) 3(ClO4)2 Established from Powder X-Ray Diffraction Analysis. *Crystal Growth and Design*, **11(8)**, 3313–3317.
- Constable, E. C. and Housecroft, C. E., 2019. The Early Years of 2, 2'-Bipyridine—A Ligand in Its Own Lifetime. *Molecules*, **24(21)**, 3951.
- Dolomanov, O. V., Bourhis, L. J., Gildea, R. J., Howard, J. A., & Puschmann, H., 2009. OLEX2: A Complete Structure Solution, Refinement and Analysis Program. *Journal of Applied Crystallography*, **42(2)**, 339–341.
- Liu, Z. M., Jiang, Z. H., Liao, D. Z., Wang, G. L., Yao, X. K., & Wang, H. G., 1991. X-Ray Crystal Structure of Cu(Bipy)3(ClO4)2. *Polyhedron*, **10(1)**, 101–102.
- Ranjbar, Z. R., Morsali, A., Zhu, L. G., 2007. Two Different 2,2'-Bipyridine Cadmium(II) Perchlorate Complexes, [Cd(2,2'-Bipy)2(H2O)(ClO4)]ClO4 and [Cd(2,2'Bipy)3](ClO4)2·0.5 2,2'-Bipy, Syntheses, Characterization, Thermal and Structural Studies. *Journal of Coordination Chemistry*, **60(6)**, 667–676.
- Yao, J. C., Ma, L. F., Yao, F. J., 2005. Crystal Structure of Tris(2,2'-Bipyridine)Cobalt(II) Diperchlorate. *Zeitschrift für Kristallographie-New Crystal Structures*, **220**, 483–484.
- Yılmaz, İ., 2022. Synthesis, Structural Characterization, and Thermal Properties of Octahedral Diperchlorato

Complexes of Copper(II) with the Chelating 2-Aminomethylpiperidine and 2-Aminomethylpyridine Ligands. *Inorganic and Nano-Metal Chemistry*, early access, 1–7.