

# Kétfogú azometin-származékokkal képzett réz(II)-komplexek spektroszkópai és termokémiai vizsgálata

## Spectroscopic and Thermochemical Study of Some Cu(II)-complexes with Bidentate Azomethines

### Studiul spectroscopic și termochimic ai unor complecși de Cu(II) cu derivați azometinici bidentate

ifj. VÁRHELYI Csaba<sup>1</sup>, KORECZ László<sup>2</sup>, POKOL György<sup>3</sup>, MAJDIK Kornélia<sup>1</sup>  
LIPTAY György<sup>3</sup>, GRÜNWARD Ernő<sup>4</sup>, VÁRHELYI Csaba<sup>4</sup>

<sup>1</sup>„Babeş-Bolyai“ Tudományegyetem, Kémia kar, Kolozsvár

<sup>2</sup>MTA Központi Kémiai Kutatóközpont, Budapest

<sup>3</sup>Budapesti Műszaki és Közgazdasági Egyetem, Budapest

<sup>4</sup>Erdélyi Múzeum Egyesület, Kolozsvár

#### Abstract

*A number of 13 Cu(II)-complexes with bidentate azomethines ( $\alpha$ -dioximes and thiosemicarbazones) were obtained and characterized by spectroscopic (FTIR, ESR) and thermochemical methods (TG, DTA, DTG), MS. ESR measurements show the fine stereochemistry of the regular and various distorted structures of the mentioned Cu(II)-complexes. Thermoanalytical and mass spectral measurement prove that the Cu(II)-complexes have a lower stability and various decomposition mechanism as those of other transition metal derivatives with analogous ligands.*

#### Rezumat

*S-au sintetizat un număr de 13 complecși de Cu(II) cu azometine bidentate ( $\alpha$ -dioxime, tiosemicarbazone), și s-au studiat cu metode spectroscopice (FTIR, ESR), termochimice (TG, DTA, DTG) și MS. Structura lor este în general mai complicată ca la compușii similari formați cu alte metale 3d. Spectrele ESR arată structurile stereochemice uniforme și deformate foarte variate. Investigațiile termoanalitice și de spectrometrie de masă arată, că complecșii de Cu(II) în general se descompun la temperaturi mai scăzute, și au un mecanism de descompunere diferit față de compușii analogi cu metale 3d.*

#### Kivonat

*Kétfogú azometinikkel ( $\alpha$ -dioximok, tioszemikarbazonok) 13 Cu(II)-komplexet állítottak elő és vizsgáltak spektroszkópai (FTIR, ESR), valamint termokémiai (TG, DTA, DTG) és MS módszerekkel. Szerkezetük általában bonyolultabb, mint a többi 3d-fémekkel képezett hasonló vegyületeké. Az ESR (elektron-spin rezonancia) spektrumok utalnak a Cu(II) vegyületek nagyon változatos szabályos, és deformált sztereokémiai szerkezetére. A termoanalitikai és tömegspektrometriai vizsgálatok arra utalnak, hogy a Cu(II)-komplexek általában alacsonyabb hőmérsékleten bomlanak, és a többi 3d-fém analóg vegyületeitől eltérő mechanizmusok során hasadnak szét.*

**Kulcsszavak:** Cu-azometin-származékok,  $\alpha$ -dioximok, tioszemikarbazonok, ESR-vizsgálatok, hőbontás

#### Bevezetés

A 3 – 6 d átmenetifémek azometin-származékait gyakran párhuzamosan tanulmányozzák ugyanazon ligandummal. A Cu(II)-származékok termikus stabilitása sok esetben kisebb, mint a többi analóg vegyületeké,

egy-egy fizikai-kémiai sajátosságaik eltérnek egymástól. Jelentős számú mono- és polinukleáris termék ismeretes 2-, 3- és 4-fogú ligandumokkal. A Cu(II) elektronszerkezete:  $[Ar]3d^9$  szabad, nem kompenzált „lyukelektronnal“ lehetővé teszi a Cu(II)-vegyületek finom szerkezetének tanulmányozását az elektron-spin rezonancia spektrumok segítségével.

A szerzők egy kísérlet-sorozat alkalmával elsőként néhány 2-fogú azometin-vegyület ( $\alpha$ -dioximok és tioszemikarbazonok) Cu(II)-származékait vizsgálták meg spektroszkópiai (FTIR, ESR, MS), valamint termoelektrokémiai módszerekkel.

Az azometinek különböző egységes és vegyes származékai színes, vízben és több szerves oldószerben oldódó kristályos termékeket képeznek Cu(II)-sókkal. E vegyületek a komplexkémia, valamint a bioszerveletlen kémia jelenlegi, rohamosan fejlődő szakaszában jelentős szerepet játszanak.

## Kísérleti eredmények és értelmezésük

### 1. Néhány kétfogú azometin szintézise

#### a) $\alpha$ -dioximok

Legegyszerűbben  $\alpha$ -diketonokból állíthatók elő hidroxilaminnal való főzés alkalmával alkoholos közegben. Erre a szintézisre főleg az aliciklikus dioximok esetén kerül sor. A vegyes alifás- és alifás-aromás  $\alpha$ -dioximok szintézisekor közti termékként  $\alpha$ -keto-oximokat alkalmazunk, utóbbiak az aktív metilén-csoportot tartalmazó ketonok izonitrozálásakor keletkeznek.

Kísérleteinkre általában 0,5 mól  $\alpha$ -dioxim állt rendelkezésünkre.

#### b) Tioszemikarbazonok

0,1 mól monoketont 0,1 mól tioszemikarbazid és 0,05 mól Na-acetát 100 ml 70-80%-os Et-OH-os oldattal 3–5 órán át vízfürdön visszafolyós hűtővel ellátott lombikban forraljuk. A kicsapódó halvány sárga, kristályos terméket lehűlés és néhány órai állás után leszűrjük, és alkoholból átkristályosítjuk. Hozam: 40–75%.

### 2. Cu(II)-vegyületek

#### a) $CuX_2 \cdot DioxH_2$

Ezek az addíciós termékek acetonos közegben képződnek  $CuCl_2$ , illetve  $CuBr_2$ -ből, a megfelelő  $\alpha$ -dioximok hatására szobahőmérsékleten. Nem sikerült ugyanilyen típusú vegyületeket más rézsók:  $CuF_2$ ,  $Cu(N_3)_2$ ,  $Cu(NCO)_2$ ,  $Cu(NCS)_2$  jelenlétében előállítani. E vegyületek víz hatására azonnal elbomlanak, barna színű  $[Cu(DioxH)_2(H_2O)_2]$  oldatok képződése közben [1, 2].

#### b) $Cu(DioxH)_2$

E vegyületek alkoholos közegben keletkeznek egyes aliciklusos dioximokkal. Barna színű termékek. Jól oldódnak sok szerves oldószerben. A szintézisnél a molarány  $CuX_2 : DioxH_2 = 1:2$ . A reakció szobahőmérsékleten megy végbe. Alifás  $\alpha$ -dioximokkal nem sikerült egységes termékeket előállítani.

#### c) $CuCl_2(R-TSC)_2$

0,01 mól  $CuCl_2$  és 0,02 mól R-TSC elegyét 2-3 g Na-acetát jelenlétében 50-80 ml alkoholban oldjuk, és az előbb ismertetett módon vízfürdön 2–3 óráig forraljuk. A kiváló barna kristályos terméket néhány órai állás után leszűrjük, híg alkohollal (1:10) mossuk, és levegőn szárítjuk [3-5].

Az előállított rézvegyületeket az 1-es számú táblázatban jellemeztük.

1. táblázat. Réz(II)-azometinek

Szám	Képlet	Számított mól tömeg	Hozam (%)	Mikroszkopikus jellemzés
1.	$CuCl_2 \cdot DH_2$	250,6	50	Zöld szemcsék
2.	$CuBr_2 \cdot DH_2$	339,5	50	Zöld szemcsék
3.	$CuCl_2 \cdot Me-Et-DioxH_2$	264,4	50	Zöld hasábok
4.	$CuBr_2 \cdot Me-Et-DioxH_2$	353,3	40	Olíva-zöld prizmák
5.	$CuCl_2 \cdot Me-Benz-DioxH_2$	326,4	55	Zöld tűk
6.	$CuBr_2 \cdot Me-Benz-DioxH_2$	545,3	40	Sárgászöld hasábok

Szám	Képlet	Számított móltömeg	Hozam (%)	Mikroszkopikus jellemzés
7.	CuCl <sub>2</sub> •Me-Prop-DioxH <sub>2</sub>	278,4	35	Zöld prizmák
8.	CuBr <sub>2</sub> •Me-Prop-DioxH <sub>2</sub>	367	40	Olívaöld szemcsék
9.	[Cu(HeptoxH) <sub>2</sub> ]	373,9	30	Barna prizmák
10.	[Cu(OctoxH) <sub>2</sub> ]	401,9	35	Barna hasábok
11.	[Cu(Ciklo-C <sub>5</sub> -TSC) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]	364,9	40	Barna prizmák
12.	[Cu(Me-Prop-TSC) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]	293,7	35	Barna hasábok
13.	[Cu(Ciklo-C <sub>6</sub> -TSC) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]	392,9	45	Barna prizmák

DH<sub>2</sub>: dimetil-glioxim; Me-Et-DioxH<sub>2</sub>: metil-etil-dioxim; Me-Benz-DioxH<sub>2</sub>: metil-benzil-dioxim; Me-Prop-DioxH<sub>2</sub>: metil-propil-dioxim; HeptoxH<sub>2</sub>: cikloheptán-dion-dioxim; OctoxH<sub>2</sub>: ciklooktán-dion-dioxim; Ciklo-C<sub>5</sub>(-C<sub>6</sub>)-TSC: Ciklopentanon-, Ciklohexanon-tioszemikarbazon

Analízis: Δ(Cu-elméleti – Cu-gyakorlati) % = 0 – 0,3% (Komplexonometriásan: EDTA).

### FTIR-spektroszkópai vizsgálatok

Az α-dioxim származékok FTIR spektrumai viszonylag egyszerűek. A funkciós csoportok rezgései: ν<sub>C=N</sub>, ν<sub>C=O</sub>, ν<sub>O-H</sub>, δ<sub>O-H...O</sub> jelentős eltolódást mutatnak a szabad ligandumokéhoz viszonyítva. A ν<sub>Cu-N</sub>, ν<sub>Cu-Cl</sub>, ν<sub>Cu-Br</sub>, a δ<sub>Cl-Cu-Cl</sub> és a ν<sub>Br-Cu-Br</sub>, rezgések a [CuX<sub>2</sub>•DioxH<sub>2</sub>] komplexek esetén a távoli IR-ben jelentkeznek. Ez azt jelzi, hogy a réz pentakoordinált.

A tioszemikarbazonok Cu(II) spektrumai bonyolultabbak. A ν<sub>N-H</sub>, ν<sub>C=N</sub>, ν<sub>C=S</sub> rezgések eltolódásai a szabad ligandumokéhoz viszonyítva csak 10–30 cm<sup>-1</sup>. Ezek jelzik az R–TSC-ok bidentát jellegét. Néhány Cu(II)-azometin fontosabb IR sávját a 2. táblázatban tüntettük fel. A [Cu(II)(DioxH)<sub>2</sub>] vegyületek a δ<sub>O-H...O</sub> rezgések alapján koplánáris szerkezetűek.

A [Cu(R–TSC)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] komplexek transz-[Cu(NS)<sub>2</sub>] komplexeknek felelnek meg, N, S-donoratomokkal.

#### 2. táblázat. Fontosabb FTIR-spektroszkópai adatok

Rezgés	[CuCl <sub>2</sub> •DH <sub>2</sub> ]	[Cu(HeptoxH) <sub>2</sub> ]	[Cu(ciklo-C <sub>5</sub> -TSC) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]	[Cu(ciklo-C <sub>6</sub> -TSC) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]
ν <sub>OH</sub>	3305 ie 3214 ie	–	–	–
ν <sub>NH<sub>2</sub></sub>	–	–	3300 e	3360 e
ν <sub>NH</sub>	–	–	3180 e	3190 e
ν <sub>C=N</sub>	1608 gy	1570 e	1525 k	1530 k
δ <sub>O-H...O</sub>	–	1680 – 1700 gy	–	–
ν <sub>NO</sub>	1321 k 1194 e	1230 e 1100 e	–	–
δ <sub>NCS</sub>	–	–	1260 k 1230 k 1155 k	1250 k 1225 k 1140 k
γ <sub>CH</sub>	707 ie	740 k	730 k	740 k
ν <sub>CuN</sub>	524 k	515 k 469 k	520 k	525 k
ν <sub>CuCl</sub>	313 ie	–	325 k	320 k
δ <sub>Cl-Cu-Cl</sub>	171 k 150 k	–	180 k	175 k
δ <sub>N-Cu-N</sub>	–	250 k	255 k	235 k

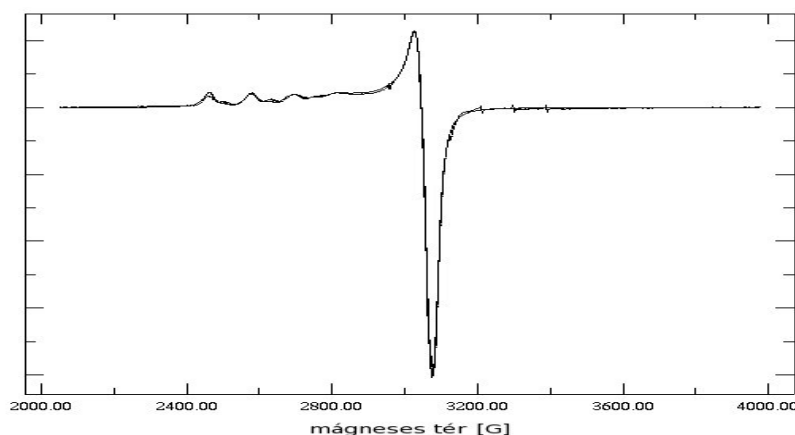
ie = igen erős, e = erős, k = közepes, gy = gyenge

### ESR-vizsgálatok

Az átmenetifémek paramágneses ionjai közül a vanádium(IV): VO<sup>2+</sup> (3d<sup>1</sup>), a molibdén(V): MoO<sup>3+</sup> (4d<sup>1</sup>), valamint a Cu<sup>2+</sup> (3d<sup>9</sup>) konfigurációjú ún. „lyukelektron“-nal adnak szerkezet-vizsgálatokra alkalmas ESR-spektrumokat. Az előbbi ionok ESR-spektrumai főleg biológiai, illetve iparilag is fontos katalitikus folyamatok vizsgálatára adnak lehetőséget. A réz-vegyületek ESR-spektrumai a biológiai problémák mellett hasznos adatokat szolgáltatnak e vegyületek szerkezetére, szimmetriájára is (síknégyzetes, oktaéderes, ritkább

esetben tetraédres mononukleáris, valamint di-, tri-, tetranukleáris képződmények Cu–Cu, Cu–X–Cu-kötésekkel, utóbbi, pl. a  $\text{CuX}_2\text{-}\alpha$ -dioxim komplexek, X = Cl, Br (acetonos közeg)).

A teljes ESR analízishez ún hígított egykristály spektrumokra lenne szükség, azonban ezek előállítása meglehetősen körülményes, és gyakran nem is lehetséges. Vizsgálatainkat 77 K-re kvencselt („quenchen“: hűtés nagyon alacsony hőmérsékletű folyadékba való mártással) oldatokon végeztük. A spektroszkópai paramétereket szimulációval határoztuk meg. Az 1. ábrán egy ilyen spektrumot és a hozzá tartozó szimulációt mutatunk be. A szimulációk során figyelembe vettük mindkét réz ( $^{63}\text{Cu}$ ,  $^{65}\text{Cu}$ ) izotópot, arány: 1:2. Esetenként klaszter képződést is tapasztaltunk. A spektrumoknál a  $g$  tenzor axiális szimmetriát mutat, a  $g_{\text{par}} > g_{\text{perp}} > 2$  egyenlőtlenség minden esetben teljesült vizsgált rendszereinkben is, leggyakrabban négyzetes-planáris szerkezet alakult ki. A spektrumok szuperpozícióval írhatók le, és miután a mérőleges tartomány vonalai egyik esetben sem hasadtak fel, ezért a mérőleges paraméterek a párhuzamos értékeknél lényegesen pontatlanabbak, különösen igaz ez a mérőleges réz-csatolásra. Néhány Cu(II)-komplex ESR eredményeit a 3. táblázatban foglaltuk össze.



1. ábra

[ $\text{CuCl}_2 \cdot \text{Me-Benz-DioxH}_2$ ] oldat 77 K-en felvett kísérleti és számított ESR spektruma

3. táblázat. ESR eredmények

Szám	Komponens A				Komponens B				Arány $w_A/w_B$
	$g_{\perp}$	$g_{\parallel}$	$A_{\text{Cu}\perp}$ [G]	$A_{\text{Cu}\parallel}$ [G]	$g_{\perp}$	$g_{\parallel}$	$A_{\text{Cu}\perp}$ [G]	$A_{\text{Cu}\parallel}$ [G]	
1	2,1604	2,3612	32,911	138,750	*2,0751	*2,0751	*0,000	*0,000	1,670
2	2,1435	2,4114	31,566	113,693	*2,0786	*2,3203	*12,416	*51,412	1,430
5	2,0837	2,4103	0,000	112,259	2,0818	2,3584	9,104	120,487	2,900
11	2,0824	2,2,3558	20,8246	142,537	*2,0855	*2,4586	*35,411	*80,425	3,240
12	2,0191	2,1684	21,2199	164,500	2,0496	2,2186	18,647	144,692	2,230

### Tömegspektrometriai vizsgálatok

A fent említett Cu(II)-azometinek közül az oxim-származékok tömegspektrumaiban megjelennek a szabad oximokra jellemző molekulaionok ( $\text{DioxH}_2$ )<sup>+</sup>, a megfelelő dehidratációs termékek: furazánok, nitrilek m/z csúcsai (10-30%), valamint egy sor  $\text{C}_n\text{H}_m$  szénhidrogén töredékion jele. A szokásos gyors MS-módszerrel kevesebb m/z értéket találunk. A lassúbb Elektro-Spray eljárással a felvett spektrumokban megjelenik egy sor addíciós termék is. Például a  $[\text{Cu}(\text{HeptoxH})_2]$  molekula esetén a  $[\text{Cu}(\text{HeptoxH})]^{+}$  ráhelyeződik a  $[\text{Cu}(\text{HeptoxH})_2]$  kiinduló anyagra:  $[\text{Cu}(\text{HeptoxH})_2] \cdot [\text{Cu}(\text{HeptoxH})]^{+}$ ,  $[\text{Cu}(\text{HeptoxH})_2] \cdot [\text{Cu}(\text{HeptoxH})]^{+}_2$ ,  $[\text{Cu}(\text{HeptoxH})_2] \cdot [\text{Cu}(\text{HeptoxH})]^{+}_3$ . A szabaddá váló  $\alpha$ -dioximok nem addicionálódnak.

A különböző Schiff-bázisok réz(II) kelátjainak MS-spektrumaiban jóval több m/z csúcs található, általában szűkebb m/z tartományban. Az összetétel függvényében az izotóp-effektus is jelentkezik ( $^{63}\text{Cu}$ : 69,1%,  $^{65}\text{Cu}$ : 30,9%), ami megkönnyíti egyes csúcsok azonosítását.

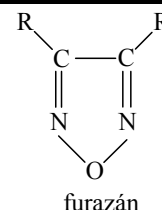
4. táblázat. Fontosabb tömegspektrometriai adatok

Vegyület	m/z
CuCl <sub>2</sub> •DH <sub>2</sub>	28(A) 25%, 41(B) 74%, 42(C) 100%, 68(D) 17%, 82(E) 26%, 98(F) 27%, 116(G) 44%
CuBr <sub>2</sub> •DH <sub>2</sub>	28(A) 30%, 41(B) 26%, 42(C) 70%, 68(I) 25%, 82(E) 18%, 98(F) 36%, 116 (G) 57%
[Cu(HeptoxH) <sub>2</sub> ]	28(A) 30%, 41(B) 30%, 67(D) 40%, 82(E) 22%, 137(F) 45%, 155(G), 219(H) 10%, 374(I) 60%, 591(K) 40%, 593(K) 35%, 783,2(K) 35%, 785(K) 30%, 827(K) 100%, 829(K) 60%,
[Cu(Ciklo-C <sub>5</sub> -TSC) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]	28(A) 36%, 41(B) 32%, 43(C) 42%, 67(D) 18%, 82(E) 36%

A: N<sub>2</sub>; B: CH<sub>3</sub>-CN; C: CH<sub>3</sub>-C(=N)-H; D: CH<sub>3</sub>-C(=N)-CH<sub>3</sub>;

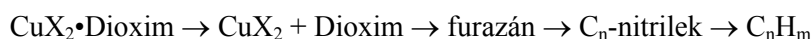
E: CH<sub>3</sub>-C(=N)-C(=N)-CH<sub>3</sub>; F: furazán; G: szabad dioxim; H: Cu(DioxH);

I: Cu(DioxH)<sub>2</sub>; K: kondenzációs termékek



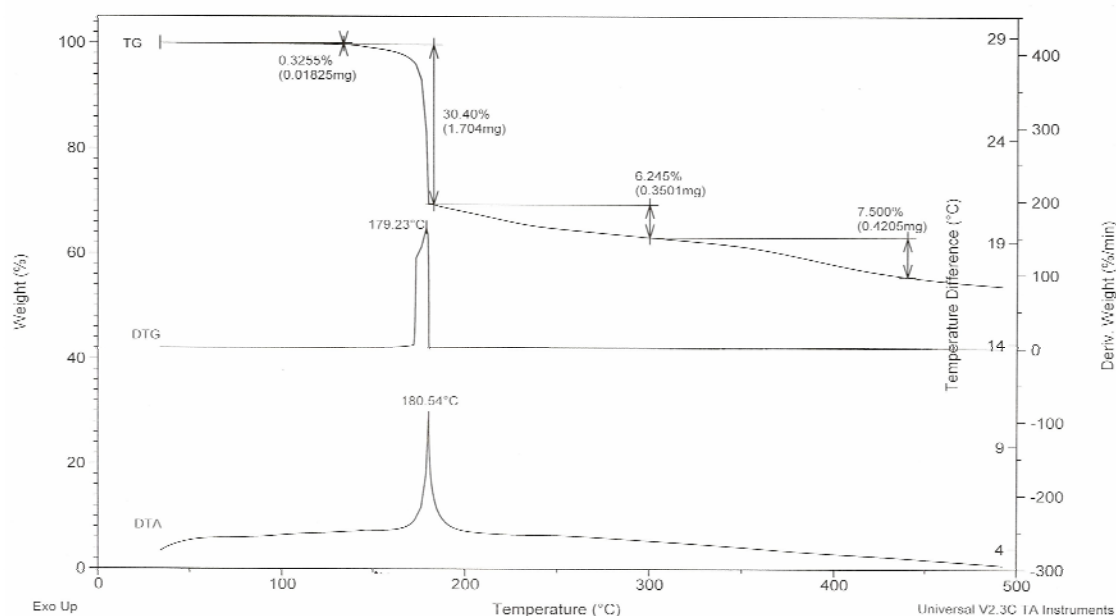
### Termoanalitikai vizsgálatok

A Cu(II)-azometin-származékok termikus viselkedését nagymértékben befolyásolja a fémhez kapcsolódó ligandumok száma és természete. A termoanalitikai vizsgálatok: TG, DTA, DTG, azt igazolják, hogy a termikus stabilitás a legkisebb a CuX<sub>2</sub>•Dioxim származékok esetén.

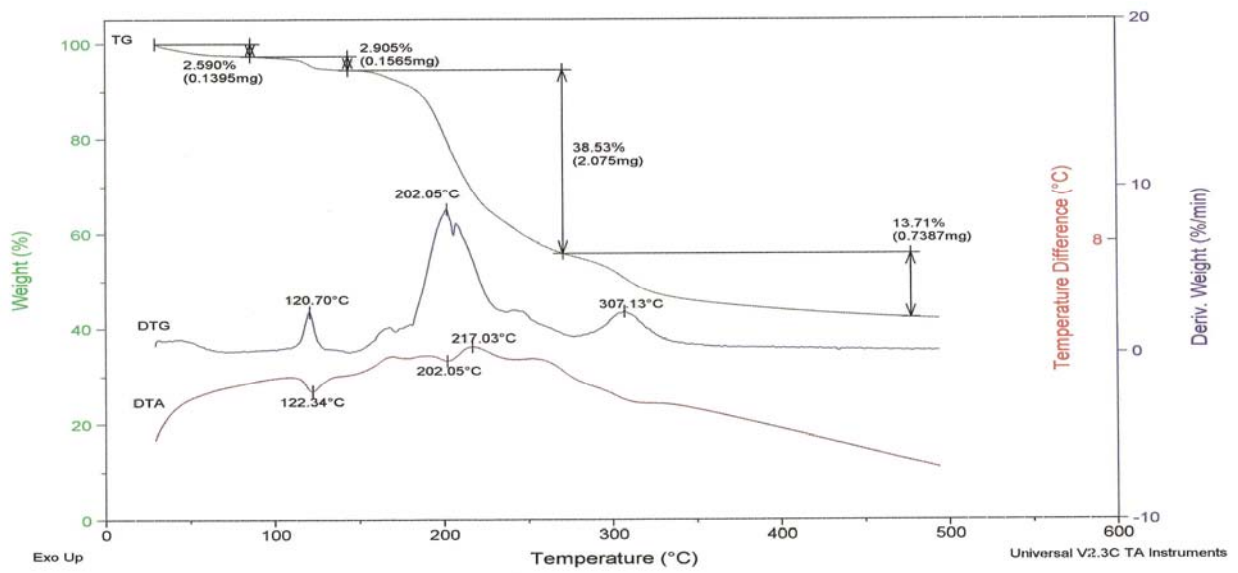


Ezeknek a származékoknak a TG görbéjén egyetlen lépcső jelentkezik, amelyeknek a formája ideálisnak tekinthető a bomlási folyamat kinetikai adatainak kiszámítására.

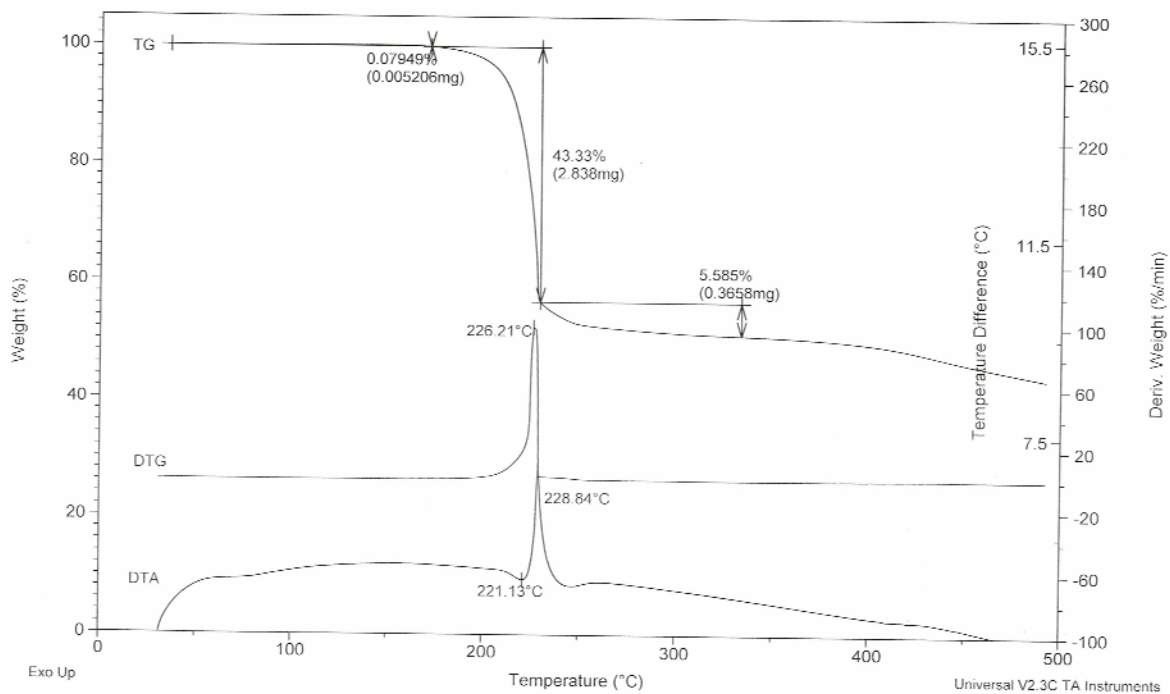
A Schiff-bázisokkal képezett rézkomplexek termikus stabilitása általában nagyobb az előbb említett vegyületekéénél. A TG-görbék 180–350°C között több lépcsőből állnak, általában 2–5 lépcső, exo- és endo folyamatoknak megfelelően. Ezért az általános bomlási folyamatok kinetikai értelmezése jóval több nehézségbe ütközik. Egy néhány hőbontási folyamatot a 2–4 ábrákon szemléltetünk, az eredményeket pedig az 5-ös táblázatban foglaltuk össze.



2. ábra  
A CuCl<sub>2</sub>•DH<sub>2</sub> komplex hőbontása



3. ábra  
*A [Cu(HeptoxH)<sub>2</sub>] komplex hőbontása*



4. ábra  
*A [Cu(Ciklo-C<sub>5</sub>-TSC)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] komplex hőbontása*

5. táblázat. Termoanalitikai adatok

TG	$\text{CuCl}_2 \cdot \text{DH}_2$	$\text{CuBr}_2 \cdot \text{DH}_2$	$[\text{Cu}(\text{HeptoxH})_2]$	$[\text{Cu}(\text{Ciklo-C}_5\text{-TSC})_2\text{Cl}_2]$
<b>Próba (mg)</b>	6,5495	6,5012	5,6061	5,3869
<b>Termikus stabilitás</b>				
$\Delta t$ (°C)	20 – 180	20 – 165	20 – 140	20 – 130
$\Delta m$ (%)	0	0	0	5,3
<b>1. lépcső</b>				
$\Delta t$ (°C)	185 – 225	170 – 220	150 – 180	190 – 250
$\Delta m_1$ (%)	43,3	33,49	30,40	38,53
<b>2. lépcső</b>				
$\Delta t$ (°C)	230 – 330	220 – 340	190 – 400	260 – 450
$\Delta m_2$ (%)	5,6	12,4	13,75	13,7
<b>Maradék</b>				
t (°C)	500	300	500	500
m%	48,8	39	48	42,4
<b>DTG</b>				
t (°C)	226,2	224	179,2	120,70 202,05 307,13
<b>DTA</b>				
t (°C)	228,8 (exo) 221,1 (endo)	225 (exo)	180,5 (exo)	122 (endo) 202 (endo) 217,03 (exo)

Fűtési sebesség: 10°C/perc

Atmoszféra: nitrogén.

### Megjegyzés

E dolgozatot előzetes közleménynek szánjuk a réz(II) bi- és polidentát azometin-származékok spektroszkópai és termikus összehasonlító vizsgálatára vonatkozó kísérletsorozatra. A kutatásokat lehetőségek szerint röntgen vizsgálatokkal is kiegészítjük.

### Irodalom

- [1] M. Bélombé, M. Novotny, *Inorg. Chem.*, **19**, (1980), 2470
- [2] D. J. Hodgson, *Progress Inorg. Chem.*, **19**, (1975), 173
- [3] P. K. Nanda, D. Ray, *Inorg. Chim. Acta*, **358**, (2005), 4039
- [4] S. Padhye, G. B. Kauffman, *Coord. Chem. Rev.*, **63**, (1985), 127
- [5] J. S. Casas, M. S. Garcia-Tasende, J. Sordo, *Coord. Chem. Rev.*, **209**, (2000), 197