

P-TOLUIDİN İÇEREN OKSİM LİGANDININ METAL KOMPLEKSİNİN SENTEZİ VE YAPILARININ AYDINLATILMASI

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF METAL COMPLEXES OF P-TOLUIDINE CONTAINING OXIME LIGAND

Halil İLKİMEN

Dr. Öğr. Üyesi, Kütahya Dumlupınar Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü,
(Sorumlu Yazar) ORCID No: 0000-0003-1747-159X

ÖZET

Bu çalışmada literatürde bulunan (1Z, 2E)-*N'*-hidroksil-2-hidroksiimino-*N-p*-tolil-asetamidin (H₂L) bileşiğinin Co(II) {[Co(HL)₂Cl₂]}, Ni(II) {[Ni(HL)₂].2H₂O} ve Cu(II) {[Cu(HL)₂].3H₂O} metal kompleksleri elde edilmiştir. Komplekslerinin yapıları ICP-OES, elementel analiz, UV-Vis, FT-IR, manyetik duyarlılık, molar iletkenlik, yük denkliği ve daha önceki çalışmalar dikkate alınarak önerilmiştir. Bu sonuçlara göre Co(II) kompleksinin geometrisi oktahedral iken, Ni(II) ve Cu(II) komplekslerinin geometrisi ise kare düzlem olarak önerilmiştir.

Anahtar Kelimeler: p-Toluidin, Vic-Dioksim, Metal Kompleksi

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF METAL COMPLEXES OF P-TOLUIDINE CONTAINING OXIME LIGAND

ABSTRACT

In this study, Co(II) {[Co(HL)₂Cl₂]}, Ni(II) {[Ni(HL)₂].2H₂O} and Cu(II) {[Cu(HL)₂].3H₂O} metal complexes of the ligand (1Z,2E)-*N'*-hydroxy-2-(hydroxyimino)-*N-(p-tolyl)*acetimidamide (H₂L) found in the literature were obtained. The structures of their complexes have been proposed considering ICP-OES, elemental analysis, UV-Vis, FT-IR, magnetic susceptibility, molar conductivity, charge balance and previous studies. According to these results, the geometry of the Co (II) complex is octahedral, while the geometry of the Ni (II) and Cu (II) complexes are proposed as a square plane.

Keywords: p-Toluidine, Vic-Dioxime, Metal Complex

1. GİRİŞ

Oksimler bileşikleri, analitik, biyokimyasal, antifungal, antibakteriyel, antimikrobiyal reaktifler olarak giderek daha önemli hale gelmekte ve ayrıca ağır metallerin ekstraksiyonu için yüksek kabiliyetine sahip olup, boya olarak kullanılmaları nedeniyle ilgi görmektedir (Baileya vd, 1999; Karapcin ve Arabali, 2006; Al-Sha'alan, 2007; Demir vd, 2008; Yaul vd, 2009). Oksimler, araştırmada, farmasötik sentezde ve büyük ölçekli organik kimyasal imalatta (kaprolaktam gibi) geniş bir kullanım alanına sahiptir (Motaleb ve Selim, 2019). Koordinasyon bileşiklerinin yapısal özellikleri ve oksimlerin alışılmadık reaktivite modları ve bunların kompleksleri büyük ilgi görür. Oksimler, metal iyonlarına azot veya oksijen atomları üzerinden bağlanarak kompleks bileşik oluştururlar (Kukushkin vd, 1999; Bolotin vd, 2016).

Vic-dioksimler yapılarında iki tane "-C=N-OH" grubu bulunduran bileşiklerdir. OH gruplarının birbirlerine olan pozisyonlarına göre *amphi*-, *anti*- ve *syn*- olmak üzere üç izomeri vardır (Nesmeyanov ve Nesmeyanov, 1976; Tan ve Bekaroğlu, 1983). Vic-dioksime kron eterler, monoazakron eterler, ferrosen grupları, tetratiyo veya N₂O₂ makrohalkalar ve dendritik gruplar gibi çeşitli grupların kolayca takılabilmesi kullanım alanlarının çok olmasına sebep olmaktadır (Karapinar

vd, 2004; Kandaz vd, 2006; Devenci ve Arslan, 2011). *Vic*-dioksimlerin metal kompleksleri de kimya, biyokimya, tıp ve kataliz gibi uygulama alanlarında kullanılmaktadır (Dilworth ve Parrott, 1998; Hall vd, 1999).

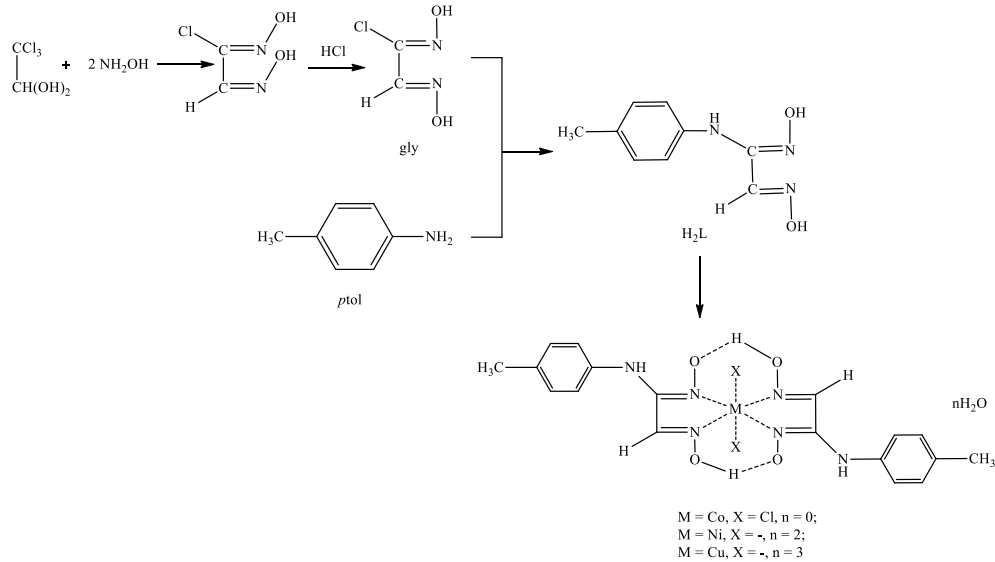
Bu çalışmada, (1*Z*, 2*E*)-*N'*-hidroksil-2-hidroksiimino-*N-p*-tolil-asetamidin (Özcan ve Mirzaoğlu, 1988; Özek vd, 2007) bileşiğinin Co(II) {[Co(L)₂Cl₂]}, Ni(II) {[Ni(L)₂].2H₂O} ve Cu(II) {[Ni(L)₂].3H₂O} geçiş metal kompleksleri elde edilmiştir. Komplekslerinin yapıları ICP-OES, elementel analiz, UV-Vis, FT-IR, manyetik duyarlılık ve molar iletkenlik molar iletkenlik, yük denkliliği ve daha önceki çalışmalar dikkate alınarak önerilmiştir. Literatürde ayrıca bu ligandın Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) (Özcan ve Mirzaoğlu, 1988; İlkimen, 2018) metal kompleksleri literatürde sentezlenmiştir. Bu çalışmada sentezlenen Co(II), Ni(II) ve Cu(II) kompleksleri literatürdekinden farklı olarak önerilmiştir.

2. DENEYSEL ÇALIŞMA

2.1 Metal komplekslerin Sentezi

Anti-monoklorglioksim ve ligand (H₂L) literatürde belirtildiği gibi hazırlandı (Özcan ve Mirzaoğlu, 1988; Özek vd, 2007; İlkimen, 2018)

25 mL saf etanolde çözülmüş 5 mmol (0,966 g) H₂L çözeltisinin üzerine 10 mL sıcak etanolde çözülmüş 2,5 mmol metal(II) asetat tuzunun [0,6225 g Co(OAc)₂.4H₂O, 0,6200 g Ni(OAc)₂.4H₂O veya 0,4991 g Cu(OAc)₂.H₂O] çözeltisi ilave edildi karıştırmaya bırakıldı. Reaksiyon ortamında çöken kahverengi (Co(II) kompleksi, %75 verim, e.n >350 °C), kırmızı (Ni(II) kompleksi, %85 verim, e.n >350 °C) ve açık kahve renkli (Cu kompleksi, %72 verim, e.n >350 °C) renkli toz maddeler süzüldü, kurutuldu ve erime noktasına bakıldı.



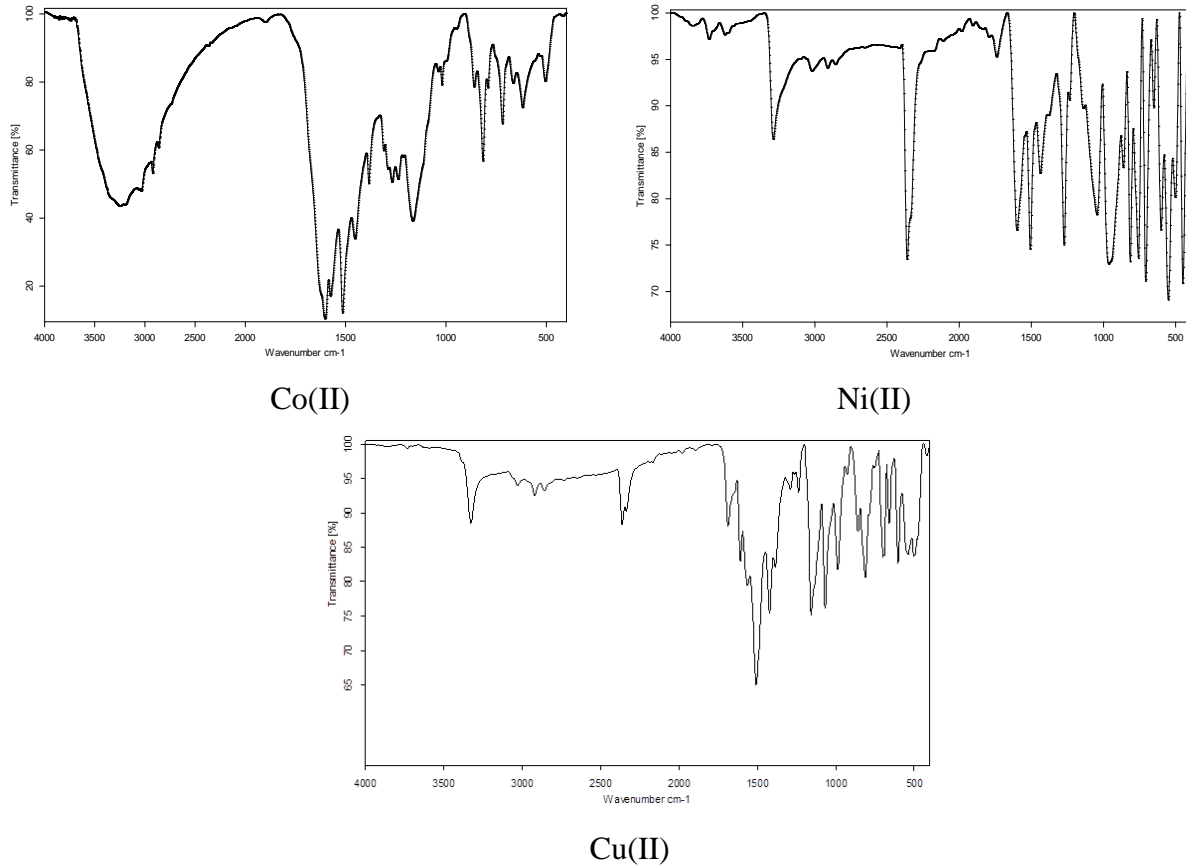
Şekil 1. Bileşiklerinin Sentezi

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

Sentezlenen ligandın elementel analiz ve komplekslerin elementel analiz ve ICP-OES sonuçları, sentezlenen bileşiklerin teorik olarak elde edilen değerler ile deneysel elementel analiz değerlerinin uyum içinde olduğu gözlenmiştir (Tablo 1). Literatürde bulunan H₂L ligandının elementel analiz değerleri uyum içerisindedir (İlkimen, 2018). Co(II) kompleksinin elementel analiz değerleri ile literatürde bulunan Co(II) kompleksinin (Özcan ve Mirzaoğlu, 1988) değerleri kıyaslandığında aradaki farkın iki mol klor atomuna karşılık geldiği gözlenmektedir. Ni kompleksinin elementel analiz değerleri ile literatürde bulunan Ni kompleksinin (Özcan ve Mirzaoğlu, 1988) değerleri

kıyaslandığında aradaki farkın iki mol su molekülüne karşılık geldiği gözlenmektedir. Cu kompleksinin elemental analiz değerleri ile literatürde bulunan Cu kompleksinin (Özcan ve Mirzaoğlu, 1988) değerleri kıyaslandığında aradaki farkın üç mol su molekülüne karşılık geldiği gözlenmektedir. Bu sonuçlardan önerilen kompleks yapılarının literatürde bulunan yapılardan farklı olduğunu göstermektedir. Bu sonuçlarına göre tüm komplekslerde Metal:Ligand oranı 1:2 olduğu gözlenmektedir.

FT-IR spektrumlarında (Şekil 2), ligandın (OH)⁻ gruplarından kaynaklanan $\nu(\text{O-H})$ titreşimi 3402 cm^{-1} , Ni(II) ve Cu(II) komplekslerinin yapılarıdaki su gruplarından kaynaklanan $\nu(\text{O-H})$ titreşimleri 3450 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Bileşiklerin $\nu(\text{N-H})$ grubundan kaynaklanan gerilim pikleri ligantta 3292 cm^{-1} , Co(II) kompleksinde 3250 cm^{-1} , Ni(II) kompleksinde 3288 cm^{-1} ve Cu(II) kompleksinde 3327 cm^{-1} . Tüm bileşiklerin yapılarıdaki aromatik $\nu(\text{C-H})$ gerilmelerinin zayıf titreşim bantları $3029\text{-}3003\text{ cm}^{-1}$ aralığında, $\nu(\text{C=N})$ ve $\nu(\text{C=C})$ gerilmesinin titreşim bantları $1700\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$ aralığında ve komplekslerin M-N gerilmeleri $502\text{-}505\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenmiştir (Tablo 2).



Şekil 2. Sentezlenen komplekslerin FT-IR spektrumu

Tablo 1. Bileşiklerin elemental analiz ve ICP-OES sonuçları

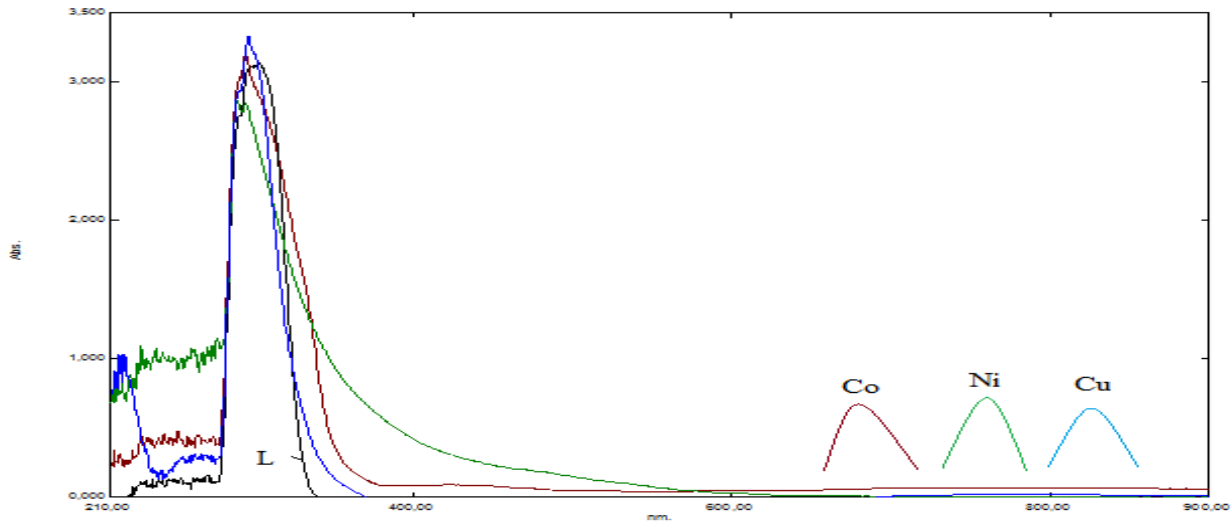
Bileşik	Kapalı Formülü	% Deneysel(% Teorik)							
		C	H	N	M	C*	H*	N*	M*
H ₂ L	C ₁₆ H ₁₇ N ₃ O	55.11 (55.95)	4.76 (5.74)	21.50 (21.75)	-	55.45 (55.95)	5.34 (5.74)	21.23 (21.75)	-
Co(II)	C ₁₈ H ₂₂ N ₆ O ₄ Cl ₂ Co	41.62 (41.88)	3.35 (4.30)	16.23 (16.28)	11.43 (11.42)	49.10 (48.77)	4.74 (4.55)	18.16 (18.96)	13.10 (13.29)
Ni(II)	C ₁₈ H ₂₄ N ₆ O ₆ Ni	45.07 (45.12)	3.89 (5.05)	17.43 (17.54)	13.41 (12.25)	48.72 (48.79)	4.28 (4.55)	18.82 (18.97)	13.92 (13.25)
Cu(II)	C ₁₈ H ₂₆ N ₆ O ₆ Cu	42.80 (43.07)	3.74 (5.22)	16.78 (16.74)	15.60 (15.66)	47.77 (48.26)	4.09 (4.50)	18.25 (18.76)	13.98 (14.19)

* Özcan ve Mirzaoğlu, referansından alınan elemental analiz sonuçları.

Tablo 2. Sentezlenen bileşiklerin FT-IR değerleri (cm⁻¹)

	H ₂ L	Co(II)	Ni(II)	Cu(II)
v(OH)	3402(br)	3375(br)	3450(br)	3450(br)
v(NH)	3292(m)	3250(m)	3288(m)	3327(m)
v(C-H) _{Ar}	3003(w)	3053(w)	3021(w)	3029(w)
v(C=N)	1652(s)	1640(s)	1669(s)	1687(s)
v(C=C)	1601(s)	1602(s)	1507(s)	1608(s)
	1510(s)	1575(s)	1438(s)	1583(s)
	1422(s)	1515(s)	1400(s)	1507(s)
		1453(s)		1422(s)
v(M-N)	-	505(w)	502(w)	502(w)

Ligand ve metal komplekslerinin DMSO çözücüsü (10⁻³ M) içinde alınan UV-Visible spektrumların da $\pi \rightarrow \pi^*$ elektronik geçişleri (ϵ_0) H₂L için 287 nm (42750 Lmol⁻¹cm⁻¹), Co(II) için 285 (49130 Lmol⁻¹cm⁻¹) nm, Ni(II) için 281 (43700 Lmol⁻¹cm⁻¹) nm ve Cu(II) için 284 (48400 Lmol⁻¹cm⁻¹) nm olarak gözlenmiştir. Komplekslerdeki metal iyonunun d→d elektronik geçişleri, Co(II) için 786 (290 Lmol⁻¹cm⁻¹) nm, Ni(II) için 775 (305 Lmol⁻¹cm⁻¹) nm ve Cu(II) için 769 (305 Lmol⁻¹cm⁻¹) nm olarak gözlenmiştir.

**Şekil 3.** Sentezlenen komplekslerin UV-Vis spektrumu

Sentezlenen metal komplekslerinin deneysel (Co(II) için 3,84 BM, Ni(II) için 2,81 BM ve Cu(II) için 1,68 BM) ve teorik (Co(II) için 3,87 BM, Ni(II) için 2,83 ve Cu(II) için 1,73 BM) manyetik duyarlılık sonuçlarında deneysel olarak elde edilen değerler ile teorik değerler uyum içerisinde olduğu gözlenmiştir. Buradan, Co(II) kompleksinde Co(II) iyonunun d⁷, Ni(II) kompleksinde Ni(II) iyonunun d⁸ ve Cu(II) kompleksinde Cu(II) iyonunun d⁹ elektronik dağılımına sahip olduğu söylenebilir. Bunlar Şekil 1'de önerilen yapıları desteklemektedir.

DMSO çözücüsü içinde (10⁻³ M) yapılan iletkenlik ölçümleri sonucunda Co(II), Ni(II) ve Cu(II) komplekslerin iletkenlikleri sırasıyla 5,7 μ S/cm, 5,8 μ S/cm ve 6,7 μ S/cm olarak gözlenmiştir. Bu sonuçlar kompleks yapılarının iyonik olmadığını göstermektedir (Geary, 1971) ve bunlarda Şekil 1'de önerilen yapıyı desteklemektedir.

4. SONUÇLAR

Bu çalışmada, (1Z, 2E)-N'-hidroksil-2-hidroksiimino-N'-p-tolil-asetamidin (H₂L) bileşiğinin Co(II), Ni(II) ve Cu(II) metal kompleksleri sentezlenmiştir. Sentezlenen metal komplekslerinin yapıları yukarıda anlatılan spektroskopik yöntemler, yük dengliği ve daha önceki çalışmalar ile önerilmiştir. ICP-OES ve elementel analiz sonuçlarına göre komplekslerde Metal:Ligand birleşme oranı 1:2 olarak bulunmuştur. Literatürde bulunan H₂L ligandının Co, Ni ve Cu komplekslerin de aynı oran bulunmuştur. Ancak elementel analiz ve ICP-OES değerleri kıyaslandığında bu çalışmada bulunan elementel değerleri daha düşük çıkması nedeniyle oluşan komplekslerde klor veya hidrat suyu içerdiği düşünülmektedir. Sentezlenen komplekslerinin IR spektrumlarına bakıldığında Şekil 1'de önerilen yapılarda bulunan fonksiyonel gruplardan kaynaklanan pikler mevcuttur. Buda önerilen yapıları desteklenmektedir. Metal komplekslerinin DMSO içerisinde alınan UV-Visible spektrumları ile $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $d \rightarrow d$ geçişlerinin dalga boyları belirlenmiş ve bu geçişler ϵ_0 değerleri ile desteklenmiştir. Metal komplekslerinin manyetik duyarlılık çalışmalarında, komplekslerde Co(II) (d⁸), Ni(II) (d⁸) ve Cu(II) (d⁹) şeklinde kaldığı ve sırasıyla üç, iki ve bir tane eşleşmemiş elektron taşıdığı gözlenmiştir. İletkenlik ölçümleri sonucunda tüm komplekslerin iyonik olmadığı gözlenmiştir.

Bu çalışma, Dumlupınar Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyon'unca, 2019/12 ve 2020/02 numaralı proje olarak desteklenmektedir. Katkılarından dolayı Dumlupınar Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu'na teşekkür ederiz.

5. KAYNAKLAR

- Al-Sha'alan, N.H. (2007) Antimicrobial activity and spectral, magnetic and thermal studies of some transition metal complexes of a Schiff base hydrazone containing a quinoline moiety. *Molecules*, 12, 1080-1091.
- Baileya, S. E., Olin, T. J., Bricka, R. M. & Adrian, D.D. (1999) A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. *Water Research*, 33, 2469-2479.
- Bolotin, D. S., Bokach, N. A. & Kukushkin, V.Y. (2016) Coordination Chemistry and metal-involving reactions of amidoximes: Relevance to the chemistry of oximes and oxime ligands. *Chemistry Reviews*, 313, 62-93.
- Demir, I., Bayrakci, M. Mutlu, K. & Pekacar, A.I. (2008) Synthesis and characterization of a novel iminoxime Schiff base ligand and its complexation with copper(II), nickel(II), zinc(II), cadmium(II), and cobalt(II). *Acta Chimica Slovenica*, 55, 120-124.
- Deveci, P. & Arslan, U. (2011) Synthesis of novel ferrocene containing vic-dioxime ligands and their Ni(II), Cu(II) and Co(II) complexes: spectral, electrochemical and biological activity studies. *Journal of Organometallic Chemistry*, 696, 3756-3763.
- Dilworth, J. R. & Parrott, S.J. (1998) The biomedical chemistry of technetium and rhenium. *Chemical Society Reviews*, 27, 43-55.
- Geary, W.J. (1971) The use of conductivity measurements in organic solvents for the characterisation of coordination compounds. *Coordination Chemistry Reviews*, 7(1), 81-122.
- Hall, I. H. Bastow, K. F. & Warren, A. E. (1999) Cytotoxicity of cobalt complexes of furan oximes in murine and human tissue cultured cell lines. *Applied Organometallic Chemistry*, 13, 819-828.
- İlkimen, H. (2018) (1Z, 2E)-N'-hidroksil-2-hidroksiimino-n-p-tolil-asetamidin ligandının Fe(II) ve Zn(II) komplekslerinin sentezi ve yapılarının aydınlatılması. *Kütahya Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 41, 13-22.

- Kandaz, M. Katmer, O. & Koca, A. (2006) Alcohol-soluble functional *vic*-dioxime bearing alcoholhexylsulfanyl moieties: preparation, spectroscopy and electrochemistry. *Transition Metal Chemistry*, 889-896.
- Karapcin, F. & Arabali, F. (2006) Synthesis and characterization of 4-arylamino-phenylglyoximes and their complexes. *Journal of the Chilean Chemical Society*, 51, 982-985.
- Karapinar, E., Karapinar, N. & Ozcan, E. (2004) Synthesis of N-(4-benzo[15-crown-5])biphenylaminoglyoxime and its complexes with some transition metals. *Russian Journal of Coordination Chemistry*, 30, 491-491.
- Kukushkin, V. Y., Tudela, D. & Pombeiro, A. J. L. (1996) Metal-ion assisted reactions of oximes and reactivity of oxime-containing metal complexes. *Coordination Chemistry Reviews*, 156, 333-362.
- Motaleb, M. A. & Selim, A. A. (2019) Dioximes: Synthesis and biomedical applications. *Bioorganic Chemistry*, 82, 145-155.
- Nesmeyanov, A. N. & Nesmeyanov, N. A. (1976) Fundamentals of organic chemistry, Moscow Mir Published, Moscova, 2, 166.
- Özcan, E. & Mirzaoğlu, R. (1988) Synthesis of four new substituted arylaminoglyoximes and their complexes with copper(II), nickel(II), cobalt(II), and palladium(II). *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, 18(6), 559-574.
- Özek, A. Büyükgüngör, O. İlkimen, H. & Yenikaya, C. (2007) (1Z,2E)-2-(Hydroxyimino)-N-p-tolylacetamide oxime. *Acta Crystallographica Section E: Crystallographic Communications*, E63(12), o4738–o4738.
- Tan, N. & Bekaroğlu, Ö. (1983) Synthesis of some organometallic compounds of 1,2-acetonaphthylene dione dioxime and comparison with B₁₂ model compounds. *Journal Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, 13(5), 667-682.
- Yaul, S. R., Yaul, A.R., Pethe, G.B. & Aswar, A.S. (2009) Synthesis and characterization of transition metal complexes with N, O-chelating hydrazone Schiff base ligand. *American-Eurasian Journal of Scientific Research*, 4, 229-234.