

N-(Benzil)aminogliksim'in Sentezi ve Çöktürücü Reaktif Olarak Kullanılması

Semahat KÜÇÜKKOLBAŞI¹, Tefik BİGAT¹

Özet: Bu çalışmada öncelikle antiklorogliksimim benzilaminle reaksiyonu sonucu N-(benzil) aminogliksim, BAGH₂, sentezlendi ve Infrared, UV-görünür alan, ¹H-NMR spektroskopisi ve elementel analiz yöntemleri kullanılarak yapısı aydınlatılmaya çalışıldı. Ayrıca bu ligandin nikel(II), bakır(II), demir(II) ve kobalt(II) katyonları ile oluşturduğu kompleksler hazırlanıp aynı yöntemler kullanılarak kompleks stokiyometrilere belirlendi. Çalışmanın ikinci bölümünde ise çeşitli metal iyonları içeren ortamlarda nikelin seçimli çöktürülmesi için gravimetrik bir tayin yöntemi geliştirildi. Geliştirilen gravimetrik yöntem, nikel(II)' nin BAGH₂ ile pH 6.0-6.5 aralığında (BAGH)₂Ni şeklinde kantitatif olarak çökmesine dayandırıldı. Cu(II) ve Fe(II) iyonları da bu ligandla 1:2; Co(II) ise 1:1 stokiyometrisinde kompleksler oluşturduğundan nikel(II) nin Cu(II), Fe(II) ve Co(II) ile hazırlanan ikili ve Cu(II)-Fe(II) ile üçlü karışımlarında söz konusu katyonların nikel(II)' nin, BAGH₂ ile çöktürülmesinde bozucu etkileri araştırıldı. Cu(II) asitli ortamda CuS halinde, çözelti ortamındaki Fe(II) ise, Fe(III)' e yükseltgindikten sonra, katı tartarat kompleksi halinde ortamda nikelle birlikte kalan Co(II), amonyum oksalat ilavesiyle katı oksalat kompleksi halinde çözelti ortamından uzaklaştırıldı. Çözeltide kalan nikel(II), 3 :7 oranında alkol-su içeren ortamda BAGH₂ ile çöktürüldü ve çökme verimi belirlenerek nikel(II) nin bu katyonlar varlığında kantitatif olarak tayin edilebileceği görüldü.

Anahtar Kelimeler : Gliksim, geçiş elementleri, nikel tayini

Synthesis of N-(Benzyl)aminoglyoxime and Its Usage as a Precipitant Reagent

Abstract: In this study N-(benzyl)aminoglyoxime, (BAGH₂), was synthesized by reacting anti-chloroglyoxime with benzylamine and Infrared, UV-visible spectroscopy and elemental analysis were studied. In the second part of study describes attempts aiming to improve a method for nickel ion determination in the presence of various other ions of similar nature. The ligand used for separation was N-(benzyl)aminoglyoxime, (BAGH₂), which has so far not utilized for this purpose. BAGH₂ precipitates nickel(II) quantitatively by (BAGH)₂Ni complex formation at pH=6.0-6.5. The selectivity of this ligand for Ni(II), in the presence of Cu(II), Fe(II) and Co(II) was investigated, in solutions containing these ions, according to following procedure: A series of solutions were prepared containing Cu(II)-Ni(II), Fe(II)-Ni(II), Cu(II)-Fe(II)-Ni(II), Co(II)-Ni(II) respectively. Cu(II) was eliminated from solution by precipitating it in the form of CuS. Fe(II) was first oxidized to Fe(III) and eliminated by forming its tartarate complex. Co(II) was eliminated in the form of its oxalate complex. These precipitates were filtered off. To the filtrate was then added a solutions of BAGH₂ in alcohol-water (3 :7), which complexed and precipitated Nickel(II) quantitatively. Trace amounts of unprecipitated nickel, and the nickel content of (BAGH)₂Ni complexes were determined. It was seen that nickel(II) could have been determined in solutions containing these ions.

Anahtar Kelimeler : Glioximes, transition elements, determination of nickel.

¹ Selçuk Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, KONYA, E-mail: ksemahat@selcuk.edu.tr

Giriş

Nikel'in dimetilgliksim(DMG) ile $Ni(DMG)_2$ şeklinde çöktürülerek gravimetrik tayini, analitik kimyadaki klasik yöntemlerden biridir [1-3]. Ayrıca DMG'den başka α -furildioksım, α -benzildioksım, sikloheksan-1,2-diondioksım (nioksım), siklo-heptan-1,2-diondioksım ve amino ve diamino- gliksım türevleri gibi α -dioksımler, söz konusu metal iyonuna karşı yüksek duyarlık ve seçimliliklerinden dolayı büyük ilgi kazanmışlardır. Nikel, bütün dioksımlerle dayanıklı, suda çözünmeyen kompleksler oluşturur. Bunlar, C(NO₂)-C(NO₂) gibi dioksım moleküllerinin fonksiyonel gruplarına koordine olarak 5 üyeli ve yüksek dayanıklılıkta şelat halkası oluşturur [4-5].

DMG, uzun süreden beri yaygın şekilde kullanılan bir çöktürücü olmasına rağmen pahalı olması nedeni ile araştırmacıları daha başka çöktürücülerin (gliksım, aminogliksım ve diaminogliksım türevlerinin) sentezlenmesine yönlendirmiştir [6]. Yapılan çalışmalarda, nikel(II)'nin vic-dioksım kompleksleri ile kantitatif olarak çöktüğü görülmektedir [7]. Gerek aminogliksımler gerekse gliksımler, nikel ile karedüzlem yapıları kompleksler meydana getirir [8]. Gliksım ve diaminogliksım türevleri analizlerde çok kullanıldığı halde aminogliksım türevleri pek fazla kullanılmamaktadır. Bu amaçla, bu çalışmada kendi geliştirdiğimiz bir yöntemle sentezlediğimiz bir aminogliksım olan BAGH₂ ile Nikel(II)' in gravimetrik tayini için yeni bir yöntem geliştirildi ve bozucu etki yapan bazı iyonların bu etkilerini giderme yolları araştırıldı.

Materyal ve Metot

Kullanılan Maddeler

Çalışmamızda kullanılan kimyasal maddeler Merck'den temin edilmiş olup kimyasal saflıktadır.

Bazı reaktifler de laboratuvar şartlarında sentezlendi. amphi-Klorogliksım ve anti-klorogliksım Karadeniz ve Bekaroğlu'nun belirttiği şekilde hazırlandı [9].

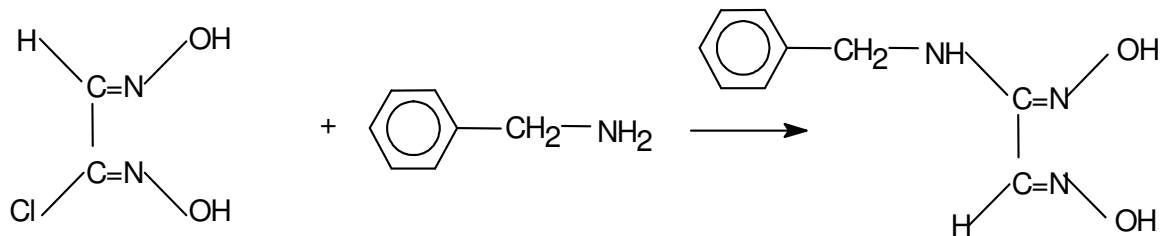
Kullanılan Aletler

- IR spektrumları PYE Unicam SP 1025; marka IR Spektrofotometresi
- UV- Görünür Alan spektrumları, Shimadzu UV 160 A UV- visible spektrofotometresi ve
- Atomik Absorbsiyon ile yapılan tayinlerde AA 175 Varian Atomik Absorbsiyon spektrofotometresi kullanıldı.
- ¹H-NMR Spektrumları ve Elementel Analizler, TÜBİTAK-Temel Bilimler Araştırma Enstitüsü, Enstrümental Analiz Laboratuvarında yapıldı.

N-(Benzil)aminogliksım(BAGH₂)' nin Sentezi:

0.02 mol benzilaminin 5 mL etanoldeki çözeltisine, 0.01 mol anti-klorogliksımın 5 mL etanoldeki çözeltisi damla damla ilave edildi. İki saat karıştırıldıktan sonra su ile seyreltilerek beyaz renkli çökelek süzüldü. Reaksiyon Şekil 1`de verilmektedir. Su-etanol karışımından kristallendirildi. Madde miktarı (1.6 g), verim % 82.47, e.n.: 156 °C (bozunma)dır.

Ligand; eter, dimetil formamit (DMF), dimetil sülfoksit (DMSO), dioksan, etanol, etilasetat izopropileter, diklormetan, metanolde çok çözünürken su ve kloroformda kısmen çözünmektedir.



Şekil 1. N-(benzil)aminogliksım (BAGH₂) nin oluşum reaksiyonu

Ni(II)'nin BAGH₂ ile Tayini:

1.10⁻³ mol BAGH₂, alkol-su oranı hacimce 3:7 olan çözücü karışımında 50 °C su banyosunda çözüldü. Bu çözeltiye, sürekli karıştırarak 5.10⁻⁴ mol NiCl₂.6H₂O'un 5 mL sudaki çözeltisi ilave edildi. Kırmızı renkli çözeltinin pH'sı, 0.5 N amonyak çözeltisi ile 6.0-6.5'a ayarlandı. Su banyosunda 15 dakika daha bekletilerek, çökmenin tamamlanması sağlandı. Bu süre içinde tamamen çöken kompleks, sıcakken Gooch krozesinden süzülür ve sıcak su ile yıkanır, etüvde 105 °C'da 1 saat süreyle bırakılarak sabit tartıma getirildi. Madde 0.2209 g olup, verimi % 99.8'dir.

Ni(II)'nin Cu (II) Varlığında Tayini:

Cu(II) yanında Ni(II)'yi iki yöntemle ayırmaya çalışıldı.

Çökme pH' sından yararlanarak:

Eşdeğer miktarlarda karıştırılan CuCl₂.2H₂O (5.10⁻⁴ mol) ve NiCl₂.6H₂O (5.10⁻⁴ mol) tuzlarının çözeltileri, 1.10⁻³ mol BAGH₂ çözeltisine, damla damla ilave edildi. PH, 3.0-3.5' a ayarlandı. Kahverengi bakır(II) kompleksi çöktü. 15 dakika su banyosunda olgunlaştırıldıktan sonra süzülür ve tartıldı. Madde miktarı 0.2 g, verim % 88.0; e.n.:175 °C (bozunma)' dir. Süzüntüye tekrar 1.10⁻³ mol BAGH₂ ilave edildi ve bu kez pH, 0,5 M amonyak çözeltisi ile 6.0-6.5 aralığına ayarlandı. Koyu kırmızı renkli nikel(II) kompleksi çöktü. Olgunlaştırma, süzme ve tartma işlemlerinden sonra madde miktarı 0.2463 g, verim % 111.0, e.n.: 250 °C (bozunma) olarak saptandı.

Çözünürlük farkından yararlanarak:

Eşdeğer miktarlarda Ni(II) ve Cu(II) iyonları içeren metal tuzlarının çözeltilerine ortam asidik oluncaya kadar derişik HCl ve ardından % 5' lik tioasetamid çözeltisinden ilave edildi. Su banyosunda CuS tamamen çökünceye kadar bekletildi ve süzülür. Süzüntüdeki H₂S kaynatılarak uzaklaştırıldı. Hacimce 3:7 karışımında hazırlanan BAGH₂ çözeltisi süzüntüye ilave edildi. Çözeltinin pH' sı, 0,5 M amonyak çözeltisi ile 6.0-6.5 aralığına ayarlanarak nikel(II) kompleksinin çökmesi sağlandı. Olgunlaştırma, süzme ve tartma işlemlerinden sonra elde edilen madde miktarı 0.2060 g, verim % 93.1, e.n.: 250 °C (bozunma) olarak saptandı.

Ni(II)'nin Fe(II) Varlığında Tayini:

5.10⁻⁴ mol FeCl₂.4H₂O ve 5.10⁻⁴ mol NiCl₂.6H₂O tuzları karışımının, 10 mL sudaki çözeltileri hazırlandı. Çözeltiye sarı renk alıncaya kadar, H₂O₂ ilave edildi. Çözelti sıcak su banyosunda bekletilerek Fe(II) iyonlarının tamamen yükseltgenmesi sağlandı. Oluşan kırmızımsı kahverengi çözeltiye katı sodyum tartarat ilave edilerek Fe(III) tartarat çöktürüldü ve süzülür. Cu(II) karışımlarında olduğu gibi nikel(II) çöktürüldü ve elde edilen verim % 98.87 olarak bulundu.

Ni(II)'nin Co(II) Varlığında Tayini:

Eşdeğer miktarlarda Ni(II) ve Co(II) iyonları içeren metal tuzlarının çözeltileri su banyosunda ısıtıldı. Çözeltinin başlangıçta olan pembe rengi tamamen kayboluncaya kadar katı amonyum okzalat ilave edildi. Sonra soğumaya bırakıldı. Oluşan beyaz renkli çökelek süzülür. Süzüntüye ligand çözeltisi ilave edilerek Cu(II) karışımlarında olduğu gibi nikel(II) çöktürüldü ve elde edilen verim % 90.0 olarak bulundu.

Ni(II)'nin Cu(II) ve Fe(II) Varlığında Tayini:

Eşdeğer miktarlarda Ni(II), Fe(II) ve Co(II) iyonları içeren çözeltiye önce asitli ortamda tioasetamid ilave edildi. CuS sıcakta çöktürüldü. Çökelek 0,3 M HCl ile yıkanarak süzülür. H₂S kalmayınca kadar kaynatılan süzüntüye H₂O₂ ilave edildi. Yükseltgenme işlemi tamamlanınca katı sodyum tartarat ilavesiyle Fe(II) tartarat çöktürüldü ve süzülür. BAGH₂ çözeltisi süzüntüye ilave edilerek Cu(II) karışımlarında olduğu gibi nikel(II) çöktürüldü ve elde edilen verim % 91.9 olarak bulundu.

Araştırma Sonuçları

BAGH₂ ve Nikel(II) Kompleksi ile İlgili Sonuçlar:

Bu çalışmada, N-(benzil)aminogliksim, BAGH₂, yeni bir yöntem ile sentezlenmiş ve Nikel(II) ile oluşturduğu kompleks hazırlanmıştır. Ligandın ve nikel kompleksinin bazı fiziksel özellikleri, verimi ve elementel analiz sonuçları ¹H-NMR ve IR verileri Tablo 1, 2 ve 3' de verilmiştir.

Bileşik	Formül	Renk	e.n. (°C)	% Verim	C	H	N	M
BAGH ₂	C ₉ H ₁₁ N ₃ O ₂	Beyaz	156	82.47	55.96 (55.81)	6.12(6.04)	21.65 (21.48)	-
(BAGH) ₂ Ni	C ₁₈ H ₂₀ N ₆ O ₄ Ni	Kırmızı	260	99.80	48.62 (48.50)	4.86(4.75)	18.90 (18.72)	13.21 (13.12)

Tablo 1. N-(benzil)aminogliksim ve Nikel Kompleksinin Bazı Fiziksel Özellikleri ve Elementel Analiz Sonuçları

Bileşik	O-H ^a	O-H ^a	N-H ^a	H _{aromatik}	-CH ₂ -
BAGH ₂	11.30 _s	10.80 _s	8.10 _s	7.70-7.30 _m	2.90 _s

Tablo 2. N-(benzil)aminogliksim' in DMSO-d⁶'da ¹H-NMR Sonuçları, δ(ppm)*.

a: D₂O ilavesi ile kaybolan ¹H-NMR bandları
s:singlet
m:multiplet

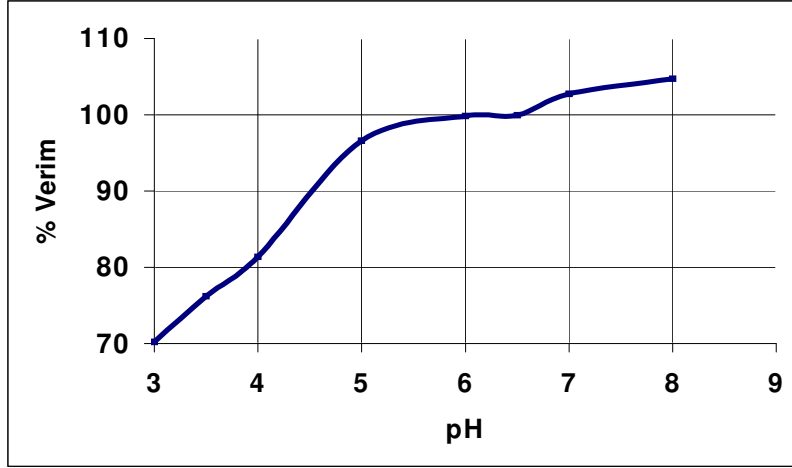
Bileşik	N-H	O-H	O...H-O	C=N	N-O	(C-H)alifatik	(C-H)aromatik
BAGH ₂	3420	3150	-	1640	960	2800	3000
(BAGH) ₂ Ni	3400	-	1730	1620	990	2900	3020

Tablo 3. N-(benzil)aminogliksim ve Nikel(II) Kompleksinin Karakteristik IR Bandları, cm⁻¹

Bu verilerden BAGH₂, nikel(II) ile kare düzlem yapıya sahip ve metal/ligand oranının 1:2 olduğu, Co(II)' nin ise tetrahedral yapı oluşturarak 1 mol hidroksit ile su bağlandığı ve metal-ligand oranının da 1:1 olduğu Job metodu [6] ile tespit edildi. Cu(II) ve Fe(II) kompleks yapıları kare düzlem olup Nikel(II) kompleksinin yapısına benzemektedir. Komplekslerin çözünürlükleri yeterli olmadığı için, ¹H-NMR spektrumları alınamadı, yapılarının aydınlatılmasında IR, UV- Görünür alan spektrumları ile elementel analiz sonuçlarından yararlandı. Bir aminogliksim olan BAGH₂' nin sentezinin oldukça kolay olması, uzun bir işlem gerektirmeden, oda sıcaklığında ve yüksek verimle elde edilebilmesi bunun çöktürücü olarak kullanılmasında bir üstünlük olarak görülmektedir.

BAGH₂ ile Nikel(II)' nin Tayininde pH' nın Etkisi:

Yeni sentezlenen BAGH₂ ile nikelin çöktürülmesinde pH' nın etkisi çeşitli phlarda çöktürülüp verimin hesaplanması ile incelenmiş ve sonuçlar şekil 2' de verilmiştir. Şekilden de görüleceği gibi en yüksek verimin (yaklaşık % 100) pH 6.0-6.5 aralığında elde edildi. Düşük pH' larda çözeltideki protonlar ile Ni(II) liganda bağlanmak için yarıştığından verim düşük elde edilirken, yüksek pH' larda ise Ni(OH)₂' in çökmesi ve kompleksin yapısındaki değişiklikler verimde biraz artışa neden olmaktadır.

Şekil 2. (BAGH)₂Ni çökeleğinin verimine pH' nın etkisi

BAGH₂ ile Nikel(II)' nin Tayinine Bazı Katyonların Etkisi:

Nikel(II)' nin BAGH₂ ile pH 6.0-6.5 aralığında çöktürerek kantitatif tayinine Cu(II), Fe(II) ve Co(II)' nin etkisini araştırmadan önce bu katyonların BAGH₂ ile çöküp çökmediği araştırıldı ve nikel(II) için kullanılan şartlarda, bu katyonlar çöktürüldü. Elde edilen bileşiklerin bazı özellikleri Tablo 4' de verildi. Tablodan da görüleceği gibi bu üç iyon hemen hemen kantitatif denebilecek bir ölçüde BAGH₂ ile çökelek oluşturmaktadır. Bu da bize nikel(II)' nin bu ligandlar ile gravimetrik tayininde bunların bozucu etkisinin giderilmesi gerektiğini göstermektedir. Bu nedenle Cu(II), Fe(II) ve Co(II) varlığında nikel tayini yapılırken bakırın etkisini gidermek için iki yöntem denendi. Bunların birincisi pH 3.0-3.5' da önce bakır(II) yi çöktürmek sonra pH 6.0-6.5' a ayarlanarak nikel(II)' i çöktürmektir. İkinci yöntemde ise Cu(II), CuS halinde çöktürüldükten sonra çözeltideki BAGH₂ ile çöktürmektir. Demir(II)' nin bozucu etkisi tartararla, kobalt(II)' nin etkisi ise okzalatta çöktürme yaparak giderildi. Co(II)' nin okzalatta çöktürülmesinde Co(II)' nin Ni(II)' ye oranı ne kadar az ise (BAGH)₂Ni' nin verimi o kadar artmaktadır (Tablo 5).

Bileşik	pH	Rengi	% Verim	E.N. °C	Metal/Ligand
NiCl ₂ ·6H ₂ O	6.5	Kırmızı	99.8	260	1/2
FeCl ₂ ·4H ₂ O	6.0	Siyah	99.6	185	1/2
CuCl ₂ ·2H ₂ O	3.5	Kahve	94.8	175	1/2
CoCl ₂ ·6H ₂ O	6.0	Kahve	92.0	>300	1/1

Tablo 4. BAGH₂ ile kompleks oluşturarak çöktürülen katyonlar.

Co/Ni	Verim(%)
1/1	90.3
1/2	96.4
1/5	98.1

Tablo 5. Numunedeki Co/Ni oranının (BAGH)₂Ni verimine etkisi.

Bu katyonların ikili ve üçlü karışımlardan elde edilen geri kazanma verimleri Tablo 6' da verildi. Tablodan da görüleceği gibi nikel söz konusu bu iyonların yanında iyi bir geri kazanma verimi ile tayin edilebilmektedir.

Numune	Alınan Ni(II),mg	Bulunan Ni(II),mg	Süzüntüdeki Ni(II),µ g	% Geri Kazanma±SS*
Ni	29.35(3)	29.00	-	98.8±0.0030
Ni+28mg Fe	29.35(3)	28.35	0.28	96.5±0.0074
Ni+32mg Cu	29.35(3)	28.64	0.13	97.5±0.0050
Ni+28mg Fe+32mg Cu	29.35(3)	26.97	-	91.9±0.0130

* Üç ölçümün ortalamasıdır.

Tablo 6. Çeşitli katyonlar varlığında BAGH₂ ile çöktürme yönteminde elde edilen nikel(II) nin geri kazanma verimleri.

Tartışma

BAGH₂' nin nikel tayini için kullanılabilecek ve dimetilgliksim, α-furildioksime ve diaminogliksim gibi pek çok çöktürücüye alternatif olarak kullanılabileceği tespit edildi. Ligandın az miktarda alkol içeren suda kolaylıkla çözünmesi, çöktürme işleminin soğuk ve sıcakta kolaylıkla yapılabilmesi, oluşan kompleksin alkol ve suda çözünürlüğünün oldukça az olması ve kompleksin dayanıklı olması nedeni ile nikel(II)'in gravimetrik tayini için önerilen bu yöntemin literatürdeki pek çok yöntemle göre üstün olduğu söylenebilir.

Kaynaklar

- [1] Hemingsen, J., Larkin, D., Martin, T., **Homogeneous Precipitation of nickel as the Dimethylglyoxime Complex: Revisted**, American chemical Society, 58, 2087, (1986)
- [2] Atsuya, I. And Itoh, K., **Fundamental Studies on the Coprecipitation of Nanogram Quantities of some Metals with the Dimethylglyoxime/Ni/1-(2-pyridylazo)-2-Naphtol Complex and Their Direct Determination by Atomic Absorption Spectrometry Using an Inner Miniature Cup for the Solid Sampling Technique**, Fresenius Zeitschrift Fur Analytische Chemie, 329, 7,750 (1988).
- [3] Chattopadhyaya, P., Majumder, S. K., **Acenaphthenequinonedioxime as Analytical Reagent: Determination of Copper(II)**, Indian Journal of Chem., 23, 792,(1984).
- [4] Chattopadhyaya, P., Majumder, S. K., **Acenaphthenequinonedioxime as Analytical Reagent: Determination of Cobalt(II)**, Indian Journal of Chem., 25, 504,(1986).
- [5] Satake, M., and Miura, J., **Use of Dimethylglyoxime, Acenaphthenequinone Dioxime and Mixed Ligands of Dimethylglyoxime and Acenaphthenequinone Dioxime Supported on Naphtalene for the Pre-concentration and Determination of Nickel in Alloys, Tea and Water Samples Using AAS**, Analyst, 114, 813, (1989).
- [6] Gündüz, T., **Kantitatif Analiz Laboratuar Kitabı**, A.Ü. Yayını, Ankara, (1984).
- [7] İrez, G. and Bekaroğlu, Ö., **The Synthesis and Complex Formation of some New Substitued Amino and Diaminoglyoximes**, Synth. React. Inorg. Met-Org.,13,781, (1983).
- [8] Grundmann, C., Mini, V., Dean, J. M., **Dicyan-di-N-Oxyd,Leigbigs**, Ann. Chem., 687, 191, (1965).
- [9] Karadeniz, K., and Bekaroğlu, Ö., **The Synthesis and Complex Formation of Four New Macrocyclic vic-Dioximes**, Synth. React. Inorg. Met-Org.,13,1029, (1983).
- [10] Gilreath, S. E. , (Çev. Bekaroğlu, Ö.), **Kalitativ Analizde Deneysel İşlemler**, İ.T.Ü. Fen-Edeb.Fak., İstanbul, (1988).
- [11] Büyükkaplan, S., **Bazı Gliksim, Aminogliksim ve Diaminogliksim Ligandlarının Bazı Geçiş Elementleri ile Seçimli Çöktürülmesi Kantitatifliğinin Araştırılması**, Yüksek Lisans Tezi, S.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya, (1993).