



YENİ BİR İMİN-OKSİM LİGANDI İLE BAZI GEÇİŞ METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

M. KAYA* & C. YENİKAYA** & A. T. ÇOLAK***

Özet

4,4'-diaminobifenil ile diasetilmonoksim'in reaksiyonu sonucunda 3-[(4'-aminobifenil-4-il)imino]bütan-2-on oksim ligandı sentezlenmiştir. Sentezlenen 3-[(4'-aminobifenil-4-il)imino]bütan-2-on oksim ligandının Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Cd(II) iyonları ile etanol/metanol ortamında 4:3 oranında çalışılarak kompleksleri hazırlanmıştır. Bu imin-oksım ligandının ve geçiş metal komplekslerinin yapıları UV-Visible, IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, elementel analiz ve magnetik duyarlılık teknikleri ile karakterize edilmiştir.

Giriş

Oksim bileşikleri ve geçiş metal kompleksleri, endüstride birçok yerde kullanıldığından büyük ölçüde üretilmekte, ayrıca yeni bileşiklerin sentezlenmesi, yapı ve özelliklerinin aydınlatılması yönündeki çalışmalar sürdürülmektedir. Metal kompleks ve şelat bileşiklerinin sentezi için çok çeşitli yöntemler mevcuttur. Seçilen yöntem ve teknik, büyük ölçüde elde edilmesi istenen bileşiğe bağlıdır [1].

Koordinasyon bileşikleri canlı yapılarda hayati öneme sahiptirler. Hayatın devamı için gerekli olan hemoglobindeki HEM'in prostetik grubu bu bileşiklere örnektir. Bu yapıda demir, pirol sistemine bağlanarak kompleks oluşturmuştur. Yine bitkilerde fotosentez olayını kataliz eden ve hayati öneme sahip olan yeşil pigment klorofil maddesi de bir magnezyum-pirol kompleksidir. Metal iyonlarının biyolojik bünyede pirol sistemiyle meydana getirdikleri kompleksler biyolojik katalizörlerdir. B₁₂ vitamini, canlı sistemlerdeki koordinasyon bileşiklerine verilecek örneklerden birisidir [2-5].

Anahtar Kelimeler: İmin-Oksim, Metal Kompleksleri, Oksim, Schiff bazları, Karakterizasyon

Koordinasyon bileşiklerindeki sentezinde ligand olarak kullanılan, Schiff bazları ve oksimler konusunda çok sayıda bilim adamı çalışmış ve Schiff bazlarının ve oksimlerin çok çeşitli komplekslerini elde etmişlerdir. Koordinasyon bileşiklerinin çok önemli bir grubunu oluşturan *vic*-dioksimler ve makrosiklik bileşiklerin gösterdikleri çeşitli özellikler, bu grup bileşiklerin bilimsel ve ticari bakımdan çok önemli bir duruma gelmesini sağlamıştır. Koordinasyon bileşiklerinin bu grubu, boyar maddeler ve lak sanayinde, oto oksidasyon katalizörlerinde, polimerizasyon endüstrisinde, analitik reaktifler olarak, makrosiklizasyon reaksiyonlarında, su geçirmez ve ateşe dayanıklı malzeme yapımında, ilaç sanayinde, cevher zenginleştirmede, metal özütlenmesinde, biyolojik sistemlerde model bileşikler olarak kullanılmaktadır [6].

Bu çalışmada ilk kez bizim tarafımızdan sentezlenen 3-[(4'-aminobifenil-4-il)imino]bütan-2-on oksim (HL ligandı) ile Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Cd(II) iyonları arasında geçiş metal kompleksleri hazırlanmıştır. HL ligandı, 4,4'-diaminobifenil ile diasetilmonoksim'in kondenzasyon reaksiyonu sonucu elde edilmiştir.

1. DENEYSEL ÇALIŞMA

2.1 Meteryal

2.1.1 Kullanılan kimyasal maddeler

Bu çalışmada kullanılan 4,4'-diaminobifenil (benzidin), diasetilmonoksim, kobalt (II) asetat tetra hidrat, nikel (II) asetat tetra hidrat, bakır (II) asetat mono hidrat, kadmiyum (II) asetat di hidrat ve kullanılan çözücüler Merck firmasından temin edilmiştir.

2.1.2 Analizlerde kullanılan cihazlar

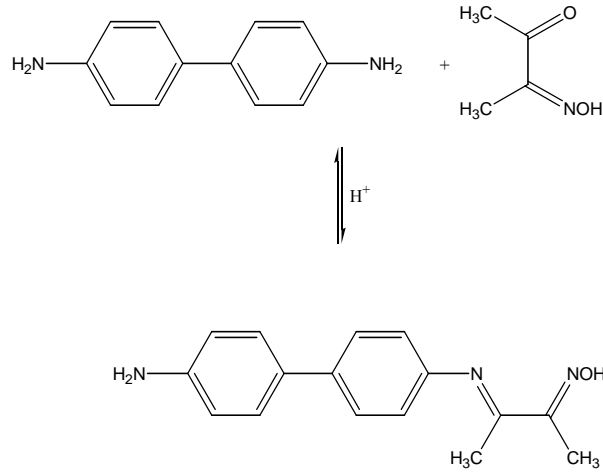
Örneklerin tamamının UV-vis spektrumları etanol çözücüsü içerisinde JASCO-530 spektrofotometre kullanılarak alınmıştır. İnfrared spektrumları katı fazda (KBr) JASCO FT-IR spektrometresi ile alınmıştır. NMR spektrumları DMSO-d₆ çözücüsü içerisinde, Gemini Varian (¹H için 200 MHz, ¹³C için 50 MHz) spektrometresi ile kaydedildi. C, H, N elementel analizleri Carlo Erba 1106 elementel analiz cihazı, metal komplekslerinin magnetik duyarlılık ölçümleri Sherwood Scientific Magnetic Susceptibility Balance cihazı ile yapılmıştır.

2.2 YÖNTEM

2.2.1 3-[(4'-aminobifenil-4-il)imino]bütan-2-on oksim Ligandının Sentezi (HL)

3-[(4'-aminobifenil-4-il)imino]bütan-2-on oksim (HL) ligandı, kaynaklardaki benzer çalışmaların yöntemleri dikkate alınarak sentezlenmiştir [7].

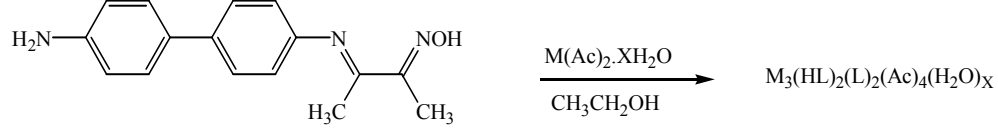
4,4'-diaminobifenil (0,05 mol, 100 mL etanol) üzerine diasetilmonoksim (0,1 mol, 50 mL etanol) çözeltisi bir damlatma hunisi yardımıyla 30 dakika süre içerisinde damla damla ilave edildi. Elde edilen karışımın pH'sı 5 civarında iken asetik asit ile pH 3-4 aralığına getirildi ve geri soğutucu altında 80 °C'de 2 saat karıştırıldı. Daha sonra oda sıcaklığına gelinceye kadar soğumaya bırakıldı. Çöken sarı renkli ürün süzülerek ayrıldı, etanolde yeniden kristallendirildi ve sarı renkli ürün vakumda kurutuldu. (e.n: 238 °C, verim %65)



Şekil 1 3-[(4'-Aminobifenil-4-il)imino]bütan-2-on oksim (HL) Ligandı

2.2.2 Metal Kompleksinin Sentezi

HL ligandından 2,67 g (0,01 mol) alınarak 100 mL etil alkolde, iki boyunlu bir balon içerisinde ve geri soğutucu altında su banyosunda çözüldü. Daha sonra metal (II) tuzundan (0,01 mol) alınıp hafif ısıda 75 mL etanol de çözüldü. Çözülen metal tuzu damla damla oksim ligandı üzerine ilave edildi. Metal tuzu ilavesiyle renk değişimi gözlemlendi. 12 saatlik bir karıştırma işleminden sonra döner buharlaştırıcı ile çözücünün fazlası uzaklaştırılarak ürün çöktürüldü, etanol de yeniden kristallendirilerek saflaştırıldı. Elde edilen metal komplekslerinin fiziksel özellikleri Çizelge 1'de verilmiştir.



Şekil 2 Metal (II) kompleksleri (M: Co(II) için X= 0; Ni(II) için X= 6; Cu(II) için X= 2 ve Cd(II) için X= 10)

3. SONUÇLAR

Bu çalışma sırasında sentezlenen maddelerin bazı fiziksel özellikleri, elektronik absorpsiyon spektral ve magnetik duyarlılık değerleri, FT-IR bandları, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrum değerleri, elemental analiz sonuçları çizelgeler halinde sırasıyla verilmiştir.

Çizelge 1. Sentezlenen bileşiklerin bazı fiziksel özellikleri

Bileşik	Kapalı Formülü	Mol Kütlesi (g/mol)	Renk	%Verim	Erime Noktası (°C)
HL	C ₁₆ H ₁₇ N ₃ O	267,33	Açık Sarı	65	238
Co ₃ (HL) ₂ (L) ₂ (Ac) ₄ (H ₂ O) ₄	C ₇₂ H ₈₆ N ₁₂ O ₁₆ Co ₃	1552,32	Kırmızı Kahverengi	58	255*
Ni ₃ (HL) ₂ (L) ₂ (Ac) ₄ (H ₂ O) ₁₀	C ₇₂ H ₉₈ N ₁₂ O ₂₂ Ni ₃	1659,70	Kahverengi	41	272*
Cu ₃ (HL) ₂ (L) ₂ (Ac) ₄ (H ₂ O) ₆	C ₇₂ H ₉₀ N ₁₂ O ₁₈ Cu ₃	1602,19	Yeşil	63	165*
Cd ₃ (HL) ₂ (L) ₂ (Ac) ₄ (H ₂ O) ₁₄	C ₇₂ H ₁₀₆ N ₁₂ O ₂₆ Cd ₃	1892,91	Gri	50	220*

* Dekompoze Noktası **Çizelge 2.** Sentezlenen bileşiklerin elektronik absorpsiyon spektral ve magnetik duyarlılık değerleri

Bileşik	λ _{max} (nm)	μ _{eff} (B.M.)
HL	215, 232, 279, 347	-
Co ₃ (HL) ₂ (L) ₂ (Ac) ₄ (H ₂ O) ₄	218, 233, 274, 300, 363, 403, 487	3.19*
Ni ₃ (HL) ₂ (L) ₂ (Ac) ₄ (H ₂ O) ₁₀	212, 245, 296, 341, 362	2.27*
Cu ₃ (HL) ₂ (L) ₂ (Ac) ₄ (H ₂ O) ₆	220, 233, 268, 301, 363, 476	1.25*
Cd ₃ (HL) ₂ (L) ₂ (Ac) ₄ (H ₂ O) ₁₄	211, 232, 289	-

* Metal başına

Çizelge 3. Sentezlenen bileşiklerin FT-IR bandları (cm⁻¹) (KBr)

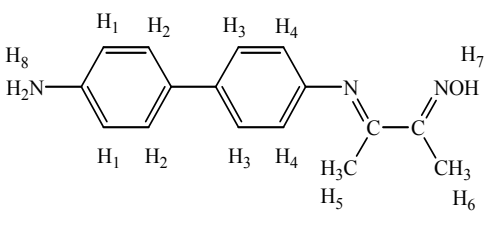
Bileşik*	v(-NH ₂)	v(O-H)	v(Ar-H)	v(C-H)	v(O-H..O)	v(C=N)	v(C=C) (arom)	v(N-O)
HL	3340, 3300	3160	3020	2800	-	1620	1490	970
1	3320, 3200	-	3040	2920	1675	1605	1490	990
2	3320, 3200	-	3020	2890	1690	1600	1490	980
3	3320, 3200	-	3010	2890	1680	1610	1500	980
4	3310, 3230	-	3020	2900	1660	1610	1500	995

* 1- Co₃(HL)₂(L)₂(Ac)₄(H₂O)₄ 2- Ni₃(HL)₂(L)₂(Ac)₄(H₂O)₁₀
3- Cu₃(HL)₂(L)₂(Ac)₄(H₂O)₆ 4- Cd₃(HL)₂(L)₂(Ac)₄(H₂O)₁₄

Çizelge 4. Sentezlenen bileşiklerin elementel analiz sonuçları

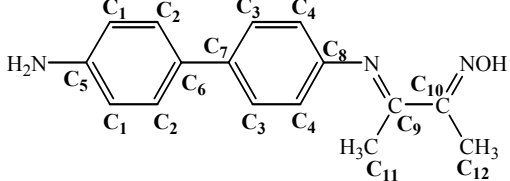
Bileşik	Kapalı Formülü	% Deneysel (% Teorik)		
		C	H	N
HL	C ₁₆ H ₁₇ N ₃ O	71,11 (71,89)	6,43 (6,41)	15,30 (15,72)
Co ₃ (HL) ₂ (L) ₂ (Ac) ₄ (H ₂ O) ₄	C ₇₂ H ₈₆ N ₁₂ O ₁₆ Co ₃	55,23 (55,71)	5,50 (5,58)	11,52 (10,83)
Ni ₃ (HL) ₂ (L) ₂ (Ac) ₄ (H ₂ O) ₁₀	C ₇₂ H ₉₈ N ₁₂ O ₂₂ Ni ₃	51,54 (52,10)	5,71 (5,95)	9,87 (10,13)
Cu ₃ (HL) ₂ (L) ₂ (Ac) ₄ (H ₂ O) ₆	C ₇₂ H ₉₀ N ₁₂ O ₁₈ Cu ₃	53,57 (53,97)	5,07 (5,66)	10,37 (10,49)
Cd ₃ (HL) ₂ (L) ₂ (Ac) ₄ (H ₂ O) ₁₄	C ₇₂ H ₁₀₆ N ₁₂ O ₂₆ Cd ₃	45,40 (45,68)	5,56 (5,64)	8,70 (8,88)

Çizelge 5. Sentezlenen HL ligandının DMSO-d₆ içerisindeki ¹H-NMR spektrumunun kimyasal kayma değerleri δ(ppm)



HL	δ(ppm)
H ₁	7,58 (d, 2H), (J= 8,44 Hz)
H ₂	7,37 (d, 2H), (J= 8,43 Hz)
H ₃	6,64 (d, 2H), (J= 8,14 Hz)
H ₄	6,79 (d, 2H), (J= 8,47 Hz)
H ₅	2,1 (s, 3H)
H ₆	2,2 (s, 3H)
H ₇	12,05(s, 1H)
H ₈	5,2 (s, 2H)

Çizelge 6. Sentezlenen HL ligandının DMSO-d₆ içerisindeki ¹³C-NMR spektrumunun kimyasal kayma değerleri δ(ppm)



HL	δ(ppm)
C ₁	121,43
C ₂	116,13
C ₃	127,55
C ₄	128,57
C ₅	149,77
C ₆	129,06
C ₇	137,77
C ₈	150,17
C ₉	166,31
C ₁₀	158,07
C ₁₁	17,17
C ₁₂	11,01

4. TARTIŞMA

Bu çalışmada, 4,4'-diaminobifenil (benzidin) ile diasetilmonoksim bileşiğinin reaksiyonu sonucunda HL olarak gösterilen 3-[(4'-aminobifenil-4-il)imino]bütan-2-on oksim ligandı ve geçiş metalleri ile elde edilen metal komplekslerinin sentezi gerçekleştirilmiştir. Literatürde kaydına rastlanılmayan HL ligandı ile geçiş metal komplekslerinin yapıları çeşitli spektroskopik yöntemler ile karakterize edilmiştir.

HL ligandının ve Co(II), Ni(II), Cu(II), Cd(II) komplekslerinin deneysel olarak bulunan elementel analiz sonuçları ile hesaplanan teorik değerlerin (çizelge 4) uyum içerisinde olması önerilen yapıların doğru olabileceğini göstermektedir. Elementel analiz sonuçlarına göre komplekslerdeki L/M oranı 4:3 olduğu bulunmuştur.

Sentezlenen bileşiklerin IR değerleri çizelge 3'de verilmiştir. HL ligandının IR spektrumunda, şekil 1'deki yapıyı destekleyen titreşim bandları mevcuttur. 3340 cm^{-1} ve 3300 cm^{-1} deki iki keskin pikin NH_2 grubunun yapıda bulunduğunu göstermektedir. Ayrıca 3160 cm^{-1} deki zayıf geniş band, yapıda bulunan tek -OH grubunun titreşiminden kaynaklanmaktadır. 3020 cm^{-1} ve 2800 cm^{-1} deki titreşim bandları sırasıyla yapıdaki aromatik C-H gerilmelerinden ve alifatik C-H gerilmelerinden kaynaklanmaktadır. 1620 cm^{-1} de gözlenen band ise oksimler için karakteristik olan C=N grubunun gerilmesinden ortaya çıkmıştır. 940 cm^{-1} de ortaya çıkan absorpsiyon bandı ise N-O gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır [8].

Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Cd(II) komplekslerine ait IR spektrumları incelendiğinde liganda göre daha düşük dalga sayılarında yaklaşık 3320 cm^{-1} ve 3200 cm^{-1} de meydana gelen iki titreşim bandı NH_2 grubundan metale koordinasyon gerçekleştiğini ortaya koymaktadır. H_2O 'nun kompleks yapılarıdaki varlığına en büyük kanıt ise 1800 cm^{-1} den başlayıp 3600 cm^{-1} lere kadar ilerleyen geniş bir absorpsiyon bandının bulunmasıdır. Kompleks bileşiklerde C=N grubu gerilmesinden kaynaklanan bandın liganda göre farklı dalga sayılarına kayarak, 1610-1600 cm^{-1} aralığında gelmesi de yine imin grubundaki N atomundan metale bir koordinasyonun sağlandığını gösterir. Komplekslerde gözlenen yaklaşık 1660-1690 cm^{-1} aralığında gelen zayıf absorpsiyon bandları moleküller arası hidrojen (O-H...H) bağının kurulduğunu gösterir. 990 cm^{-1} civarlarında ortaya çıkan absorpsiyon bandının da N-O gerilme titreşiminden kaynaklandığını ve liganda göre bu değerlerinde daha büyük olması kompleks bileşiklerde metalle (N-O) azotu arasında koordinasyonun sağlanmış olması gerektiği sonucuna götürür [9].

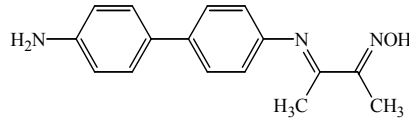
HL ligandının etanol içerisinde alınan UV-Visible absorpsiyon spektrumunda 347 nm'de gözlenen band, oksim grubunda bulunan ortaklaşmamış elektron varlığından dolayı ortaya çıkan n- π^* elektronik geçişlerinden meydana gelmektedir. 232 nm'de gözlenen band ise konjüge çift bağların π - π^* elektronik geçişine karşılık gelmektedir. Metal komplekslerinin UV-Visible spektrumları incelendiğinde (çizelge 2) sadece Co(II), Cu(II) bileşiklerinde sırasıyla 487 nm ve 476 nm'de d-d geçişleri gözlenmiştir. Bu geçişlerin zayıf bandlar vermesinden dolayı, Ni(II) ve Cd(II) komplekslerinde gözlenmemiştir [10].

HL ligandının DMSO- d_6 içerisinde alınan ^1H -NMR spektrumunda 2,1 ve 2,2 ppm'de 3H'lik singletlerin ortaya çıkması yapıdaki iki - CH_3 grubundan kaynaklanmaktadır. 5,2 ppm'de gözlenen 2H'lik singletin ise yapıdaki - NH_2 grubu protonlarından kaynaklanmaktadır. 6,7 ppm'de gelen dxd ($J_{1-1,2,2} = 8$ Hz, $J_{1-2} = 30$ Hz) üzerinde NH_2 grubu bulunan fenil halkasının protonlarından meydana gelmektedir. 7,5 ppm'de gelen dxd ($J_{3-3,4,4} = 8.5$ Hz, $J_{3-4} = 30.5$ Hz) üzerinde imin-oksım grubu bulunduran fenil halkasının

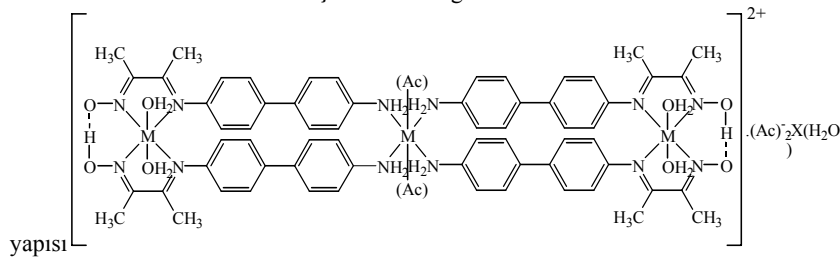
protonlarından ileri gelmektedir. 12,05 ppm'de gelen $1H^1$ lik singlet ise oksim grubunun protonununun kaynağınan piktir ve ligand için önerilen yapıyı desteklemektedir (şekil 3).

HL ligandının DMSO- d_6 içerisinde alınan ^{13}C -NMR spektrumunda ise; yapıda bulunan farklı çevrelere sahip on iki adet karbona ait piklerin tamamı mevcuttur. 17,17 ve 11,01 ppm'deki iki pikin gözlenmesi yapıda bulunan iki adet alifatik karbondan kaynaklanmaktadır. Spektrumda 116-150 ppm aralığında gelen sekiz adet pikin gözlenmesi ise yapıdaki sekiz adet farklı kimyasal çevreye sahip aromatik karbondan meydana gelmektedir. 166,31 ppm ve 158,07 ppm'de gözlenen pikler yapıda bulunan imin gruplarına ait olabilir.

Co(II), Ni(II), Cu(II) kompleksleri için ölçülen magnetik duyarlılık değerleri elemental analiz sonuçları ile uyum içerisinde. Co(II), Ni(II), Cu(II) komplekslerinin μ_{eff} değerleri sırasıyla 9,56, 6,82 ve 3,75 B.M'dir. Metal başına bu değerler sırasıyla 3,19, 2,27 ve 1,25 B.M. olmaktadır. Bu değerlerden de anlaşılacağı gibi Co(II), Ni(II) ve Cu(II) iyonları için sırasıyla 3, 2 ve 1 ortaklanmamış elektrona işaret etmektedir. Bu metal iyonlarının elektronik dağılımları yapıldığında hem oktahedral hem de tetrahedral geometriyi tercih etmeleri mümkündür. Burada kullanılan ligandın hem NH_2 açısından hem de oksim grubu açısından güçlü ligand olması, ayrıca ligandın sterik olarak çok engelli olmaması yapıdaki Co(II), Ni(II), Cu(II) iyonlarının geometrilerinin oktahedral olabileceği ihtimalini arttırmaktadır. Simetrik yapıların daha kararlı olduğu göz önüne alındığında, koordinasyon küresinde yer alması gereken iki asetat iyonunun ortadaki metal iyonu üzerinde olması gerektiği düşünülebilir (şekil 4). Metal kompleksleri üzerine yapılan tartışmalar sonucunda bu bileşiklerin yapıları şekil 4'deki gibi önerilmiştir.



Şekil 3 HL Ligandının



Şekil 4 Oktahedral metal komplekslerinin yapısı

(M: Co(II) için X= 0; Ni(II) için X= 8; Cu(II) için X= 2 ve Cd(II) için X= 10)

KAYNAKÇA

- [1] Smith, P.A.S., The chemistry of open-chain organic nitrogen compounds, Benjamin, vol. II, Second Edition, New York, (1966) 29-68.
- [2] N. Bresciani-Pahor, M. Forcolin, L.G. Randaccio, M.F. Summers, P.J. Toscano, *Coord. Chem. Rev.*, 63 (1985) 1 and Refs. therein.
- [3] P.J. Toscano, L.G. Marzilli, *Prog. Inorg. Chem.*, 104 (1984) 105.
- [4] N. Bresciani-Pahor, E. Zangrando, L.G. Marzilli, *Chem. Soc. Rev.*, 18 (1989) 225 and Refs. cited therein.
- [5] B.D. Gupta, S. Roy, *Inorg. Chim. Acta.*, 146 (1988) 209.
- [6] Tan, N. and Bekaroğlu, Ö., Synthesis of some Organo-metalik compounds of 1,2-Acenaphtylene-Dione Dioxime and Comparison with B12 Model Compounds, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 13 (1983) 667-682.
- [7] Das, Ashutosh; Bagchi, Amitava; Saha, S. R., *Indian J.Chem.Sect.A.: Inorg., Bio-inorg., Phys., Theor. Anal.Chem.*, 29 (1990) 361-365.
- [8] Özcan, E., Karapınar, E., Demirtaş, B., Synthesis of four new *vic*-diokximes and their nicel(II), cobalt(II), copper(II) and cadmium(II) complexes, *Transition Metal Chemistry*, 27 (2001) 557-561.
- [9] Özcan, E., Karapınar, E., N., Karapınar, The synthesis of Ni(II), Co(II), Cu(II), Cd(II) and Zn (II) complexes of two new unsymmetrical *vic*-dioximes, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 31(7) (2001) 1163-1174.

- [10] Kurtoğlu, M., Serin, S., Synthesis and complex formation of di[11-chloro-3,6,9-trioxaundecyloxy)-phenylamino]glyoxime, *Synth. React. Inorg.Met.-Org. Chem.*, 31(7) (2001) 1229-1237.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF SOME TRANSITION METAL COMPLEXES WITH A NOVEL IMINE-OXIME

M. KAYA* & C. YENİKAYA** & A. T. Çolak***

Abstract A novel imine-oxime compound as ligand and its transition metal complexes have been synthesized and characterized. 4,4'-diiminobifenil-bis(diasetilmonoxime) ligand was obtained by reacting 4,4'-diaminobifenil with diasetilmonoxime. Metal complexes between Co(II), Ni(II), Cu(II), Cd(II) ions and the ligand, were prepared in ethanol/methanol solution. Structures of the ligand and its complexes were characterized by means of UV-Visible, IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR spectroscopies, elemental analysis and magnetic susceptibility .

Keywords: Oxime, Imine-Oxime, Schiff Bases, Metal Complexes, Characterization.

* Dumlupınar Üniversitesi, Fen- Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Kütahya,
Türkiye mkaya@dumlupinar.edu.tr

** Dumlupınar Üniversitesi, Fen- Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Kütahya,
Türkiye cyenikaya@dumlupinar.edu.tr

*** Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, Türkiye

Bu çalışma, Dumlupınar Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyon'unca, 24 numaralı proje kapsamında desteklenmiştir. Bu katkılarında dolayı Dumlupınar Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu'na teşekkür ederiz.