

Hidrazit Esaslı Maleik Asit Metal Komplekslerinin Kolorimetrik ve Spektrofotometrik Olarak İncelenmesi

Cumali Çelik^{1*}

¹Mülkiyet Koruma ve Güvenlik Bölümü / Yalova Meslek Yüksekokulu, Yalova Üniversitesi, Türkiye

*(cumali.celik@yalova.edu.tr)

(Geliş Tarihi: 17 Haziran 2024, Kabul Tarihi: 27 Haziran 2024)

(3rd International Conference on Frontiers in Academic Research ICFAR 2024, June 15-16, 2024)

ATIF/REFERENCE: Çelik, C. (2024). Hidrazit Esaslı Maleik Asit Metal Komplekslerinin Kolorimetrik ve Spektrofotometrik Olarak İncelenmesi. *International Journal of Advanced Natural Sciences and Engineering Researches*, 8(5), 264-270.

Özet – Bu çalışmada, bir maleik asit hidrazit olan (2Z)-4-hidrazin-(4-oksobüt-2-enoik asit), maleik anhidrit ile hidrazin monohidratın etanol içindeki reaksiyonundan elde edilmiştir. Sentezlenen bu hidrazit esaslı ligand bileşiğinin Cu(II), Zn(II), Cd(II), Ca(II), Zn(II), Mg(II), Mn(II) ve Fe(III) metal iyonlarıyla oluşturduğu komplekslerin kemosensör yetenekleri kolorimetrik olarak belirlenmiştir. Ligand bileşiği ile Fe(III) metal iyonu arasındaki etkileşimin stokiyometrisi sürekli değişim yöntemi ile hesaplanmıştır. Bu metal kompleks bileşiğindeki, ligand:metal iyonları arasındaki stokiyometrik oran spektrofotometrik ölçümlerle 1:1 olarak tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler –Maleik Asit Hidrazit, Metal Kompleks, Sürekli Değişim Metodu, Stokiyometri

I. GİRİŞ

Son zamanlarda, metal iyonlarının tespitinde kolay, hızlı ve çeşitli aletlere ihtiyaç duymadan, düşük maliyetli, çıplak gözle belirlenebilen kolorimetrik kemosensörler kullanılmaktadır [1-3]. Üç değerlikli metallerin kolorimetrik kemosensörlerle ilgili önemli araştırmalar yapılmış ve ligandlarını elde etmek için karmaşık sentezler önerilmiştir [4-6]. Bu üç değerlikli metal iyonlarından Fe⁺³ farklı boya türleri [7] ve Schiff bazı [8] gibi kolorimetrik kemosensörlerle tayin edilmektedir. Demir doğada nadiren elementel halde bulunur. Biyolojik sistemlerde yer alan en önemli geçiş metali olan demir, organizma hücrelerinde gerçekleşen biyokimyasal proseslerde görev alır [9]. Fe(III)'ün organik ligandlara ilgisi yüksek olduğundan ve yeraltı sularındaki demir, Fe⁺² ve Fe⁺³ şeklinde iki farklı değerlikte bulunduğundan demirin değerlik türünün belirlenmesi de bu sebeple zordur [10].

Bu çalışmada, daha önceden sentezlenmiş [11] olan düşük molekül ağırlıklı, karmaşık olmayan bir sentez yöntemiyle elde edilebilen, (2Z)-4-hidrazin-4-oksobüt-2-enoik asit (HL) bileşiğinin sulu ortamda çeşitli metal iyonlarıyla kompleks oluşturma özelliklerinin incelenmesi hedeflenmiştir. HL ligandının metal iyonlarını kolorimetrik olarak tanıma yetenekleri araştırılmıştır. Ayrıca HL bileşiğinin metal iyonlarıyla birleşme oranı spektrofotometrik ölçümlerle sürekli değişim metodu kullanılarak tespit edilmesi ön görülmüştür.

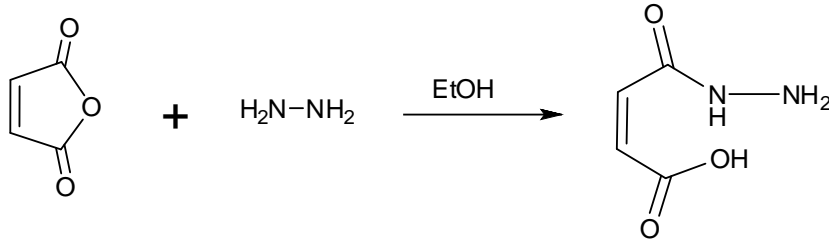
II. MATERYAL VE YÖNTEM

Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Cihazlar

Maleik anhidrit (Merck), hidrazin hidrat (Merck), Demir(III) klorür (Merck), Kalsiyum klorür (Merck), Çinko sülfat (Sigma Aldrich), Bakır nitrat (Sigma Aldrich), Magnezyum sülfat (Sigma Aldrich), Kadmiyum nitrat (Sigma Aldrich), Mangan nitrat (Merck), Etanol (Teksoll), Metanol (Teksoll) firmalarından temin edildi ve herhangi bir saflaştırma yapılmadan kullanıldı. HL ligandının FT-IR çalışmaları Bruker ALPHA FT-IR Platin ATR spektrofotometre cihazıyla yapıldı. Erime noktası tayini Stuart Scientific SMP10 cihazıyla belirlendi. Ligand ve komplekslerin elektronik spektrumları, Shimadzu UV-1800 spektrofotometre cihazıyla 200-600 nm aralığında kaydedildi. Çözücü olarak distile su kullanıldı ve tüm çözeltiler 1×10^{-3} M derişiminde hazırlanarak çalışıldı.

(2Z)-4-hidrazin-4-oksobüt-2-enoik asit Bileşiminin Sentezi (HL)

Maleik anhidrit (3.96 g, 0,04 mol), 30 mL etanol içerisinde çözüldü. Karıştırılan bu çözelti üzerine hidrazin hidrat (2 g, 0,04 mol) damla damla ilave edildi ve dıştan soğutularak sıcaklığın $30-40^\circ\text{C}$ yi geçmemesi sağlandı. Daha sonra oda sıcaklığında 4 saat karıştırıldı. Elde edilen katı süzüldü, metanolla yıkandı ve kurutuldu Şekil.1. Sarı kristaller, en. $220 - 222^\circ\text{C}$; verim % 90.



Şekil 1. HL bileşiminin sentezi

Stok Çözeltilerin Hazırlanması

Çeşitli metal iyonlarının stok çözeltileri belirli ağırlıklardaki Cu(II), Ca(II), Mg(II), Cd(II), Zn(II), Mn(II) ve Fe(III) tuzlarının distile suyla 250 mL'lik balon joje içerisinde çözünmesiyle hazırlanmıştır.

HL Stok Çözeltisi:

0,0118 g HL distile su içerisinde çözülerek 1×10^{-3} M çözeltisi hazırlandı. Denemelerde çalışma çözeltileri uygun seyreltmeler yapılarak kullanıldı.

Cu(II) Stok Çözeltisi:

0,0121 g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ distile su içerisinde çözülerek 1×10^{-3} M çözeltisi hazırlandı. Denemelerde çalışma çözeltileri uygun seyreltmeler yapılarak kullanıldı.

Ca(II) Stok Çözeltisi:

0,0129 g $\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ distile su içerisinde çözülerek 1×10^{-3} M çözeltisi hazırlandı. Denemelerde çalışma çözeltileri uygun seyreltmeler yapılarak kullanıldı.

Cd(II) Stok Çözeltisi:

0,0154 g $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ distile su içerisinde çözülerek 1×10^{-3} M çözeltisi hazırlandı. Denemelerde çalışma çözeltileri uygun seyreltmeler yapılarak kullanıldı.

Fe(III) Stok Çözeltisi:

0,0270 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ distile su içerisinde çözülerek 1×10^{-3} M çözeltisi hazırlandı. Denemelerde çalışma çözeltileri uygun seyreltmeler yapılarak kullanıldı.

Mg(II) Stok Çözeltisi:

0,0246 g $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ distile su içerisinde çözülerek 1×10^{-3} M çözeltisi hazırlandı. Denemelerde çalışma çözeltileri uygun seyreltmeler yapılarak kullanıldı.

Zn(II) Stok Çözeltisi:

0,0287 g $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ distile su içerisinde çözülerek 1×10^{-3} M çözeltisi hazırlandı. Denemelerde çalışma çözeltileri uygun seyreltmeler yapılarak kullanıldı.

Mn(II) Stok Çözeltisi:

0,0251 g $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ distile su içerisinde çözülerek 1×10^{-3} M çözeltisi hazırlandı. Denemelerde çalışma çözeltileri uygun seyreltmeler yapılarak kullanıldı.

UV-Vis Absorpsiyon Çalışmaları

HL ve Fe(III) metal tuzu bileşiğinin distile suyla hazırlanan 1×10^{-3} M'lık çözeltisinden 1 ml alınıp 5 mL'ye seyreltildi ve çözeltilerin absorpsiyon spektrumu 200-600 nm dalga boyu aralığında ölçüldü. Kompleks bileşiğinde ise 1 mL 10^{-3} M HL ligand ve 1 mL $5 \cdot 10^{-3}$ M Fe(III) çözeltisinden alınıp distile su ile 5 mL'ye seyreltildi. Aynı şekilde 200-600 nm de absorbans ölçüldü. Kompleksin maksimum absorbans yaptığı dalga boyu belirlendi.

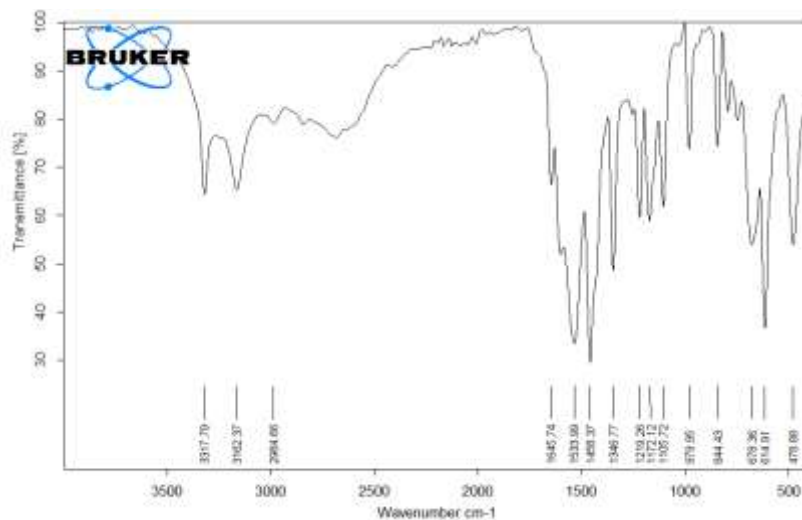
Kompleksin Stokiyometrik Çalışmaları

Ligand:metal birleşim oranları belirlenirken balon jodelere, 0 mL den başlamak üzere ve her bir kap için 0,5 mL arttırılarak 5 mL oluncaya kadar, 1×10^{-3} M'lık metal çözeltisi eklenmiştir. Bu çözeltilerin üzerine hacmi 5.0 mL olacak şekilde her bir kaba 1×10^{-3} M'lık ligand çözeltisi ilave edilerek son hacim distile su ile 10 mL'ye tamamlanmıştır. Elde edilen karışımların absorbansları daha önceden belirlenen kompleksin maksimum absorpsiyon verdiği dalga boyunda ölçülmüştür.

III. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada, maleik anhidrit ve hidrazin hidratın eş molar reaksiyonundan bir maleik asit hidrazit bileşiği sentezlendi. Şaflştırma işlemlerinden sonra, erime noktası ve FT-IR analizleriyle bileşiğin yapısının literatür verileri ile uyumlu olduğu görüldü.

Ligandın FT-IR spektrumunda (Şekil. 1) fonksiyonel grupların titreşim bandları amino grubu NH_2 bandı $3317-3162 \text{ cm}^{-1}$, karbonil grubu $C=O$ bandı 1645 cm^{-1} tespit edilmiştir [12].



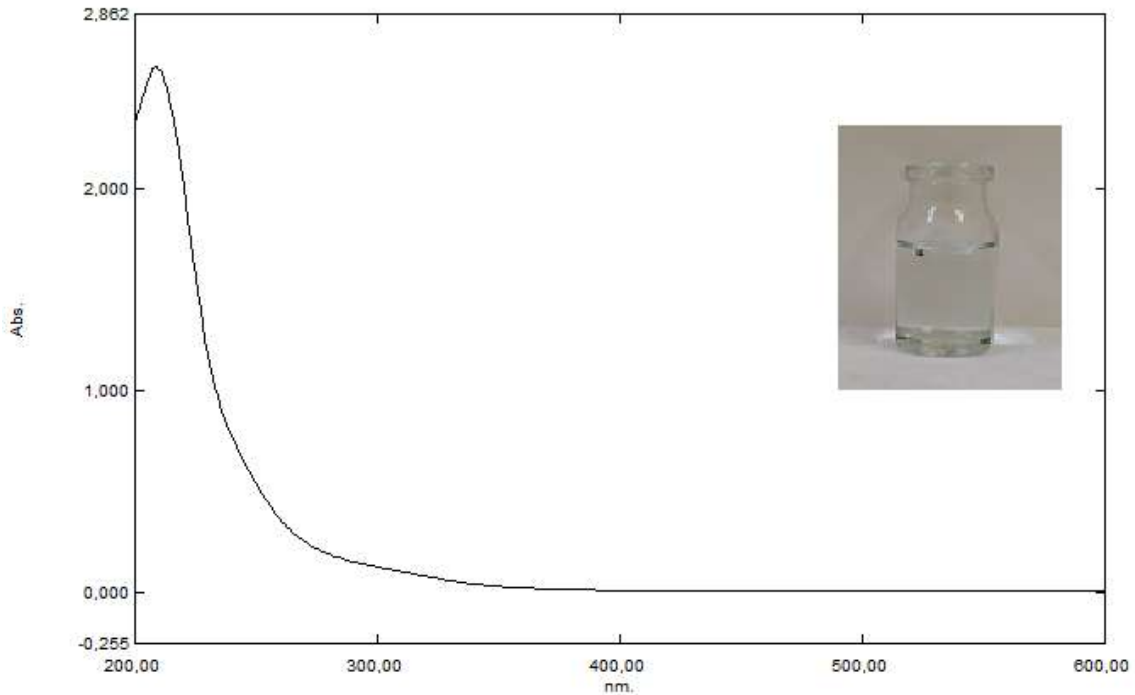
Şekil 2. HL Bileşiğinin FT-IR spektrumu

Sentezlenen maleik asit hidrazit bileşiğinin çeşitli metal iyonlarıyla (Ca^{+2} , Zn^{+2} , Mg^{+2} , Mn^{+2} , Cu^{+2} , Cd^{+2} , ve Fe^{+3}) kompleks oluşturabilme ve kolorimetrik olarak metali tanıma özellikleri ile spektrofotometrik özellikleri incelenmiştir. Ligand (1×10^{-3} M) ve metal (1×10^{-3} M) çözeltilerinin eşit hacimlerdeki etkileşmesinin renk değişimleri izlenmiştir. HL bileşiği Fe^{+3} iyonuyla renksiz halden açık mor renge dönen bir renk değişimi gösterirken diğer metallerle etkileşmesinden herhangi bir renk değişimi göstermemiştir (Şekil 3).

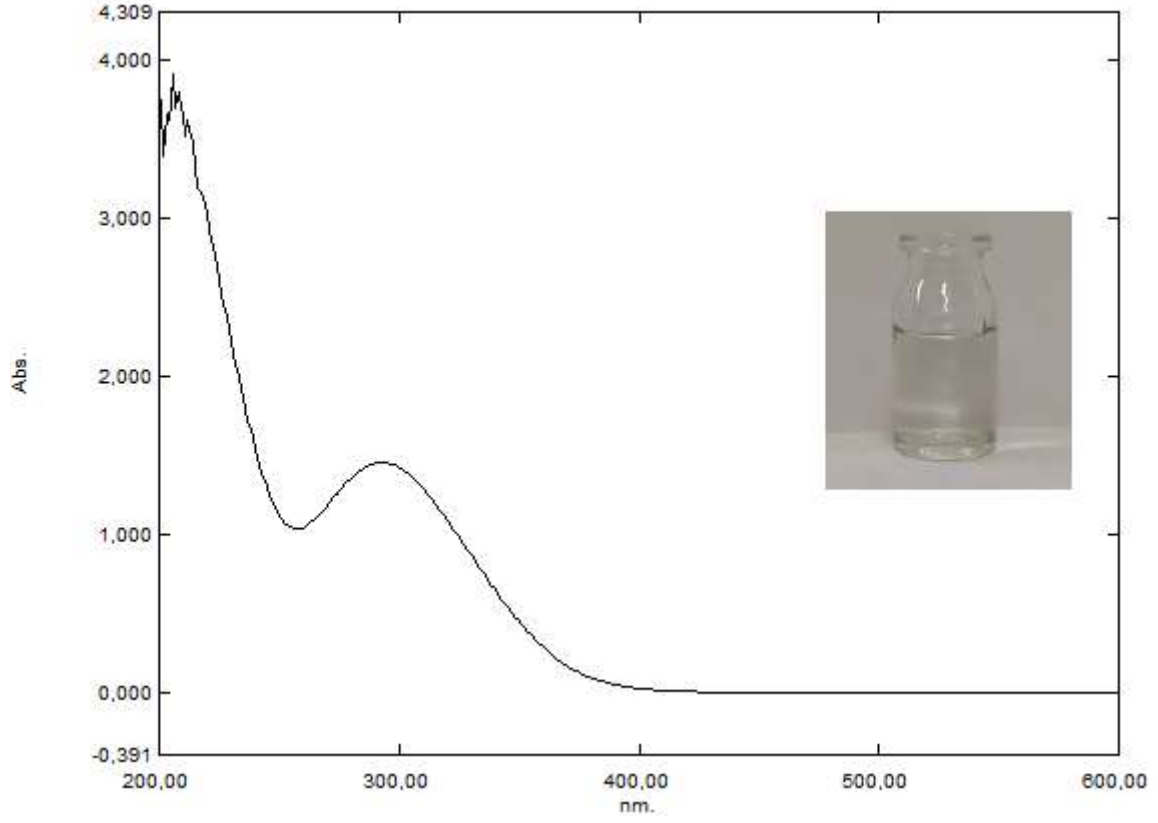


Şekil 3. HL Bileşiğinin metal iyonlarıyla renk değişimi

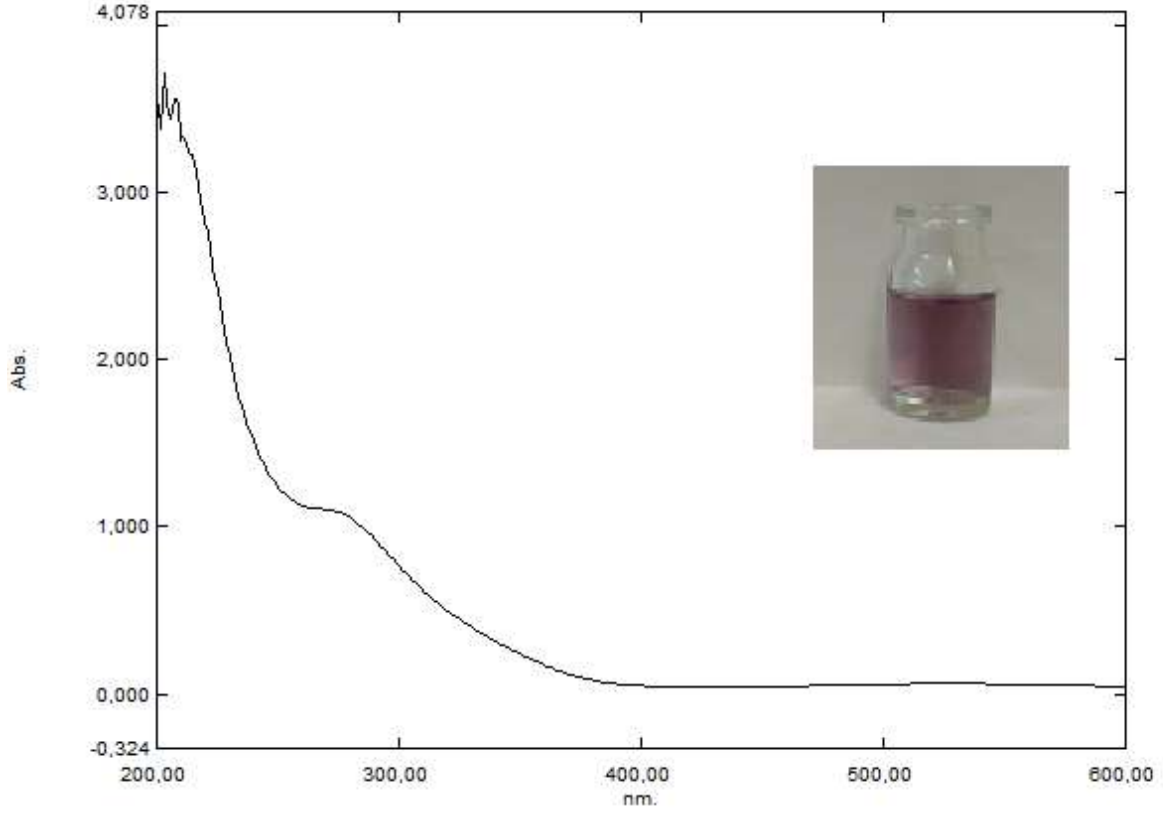
Ligandın Fe^{+3} iyonuna karşı gösterdiği bu kromojenik davranışının ligand:metal etkileşimi spektrofotometrik olarak incelenmiştir. UV-Vis spektrofotometri tekniğiyle yapılan denemelerden elde edilen spektrumları, ligand çözeltisinin Şekil 4'te, Fe^{+3} çözeltisinin Şekil 5'de ve ligand:metal çözelti karışımının Şekil 6'da verilmiştir. HL bileşiğinin elektronik spektrumunda maksimum absorban $n-\sigma^*$ geçişlerine ait olup 209 nm dalga boyunda gözlenmiştir. Fe^{+3} çözeltisinin UV spektrumunda metal iyonu Cl^- iyonları yanında maksimum absorbanı 276 nm dalga boyunda göstermiştir. Kompleks oluşumunun gözlemlendiği çözeltinin elektronik spektrumunda $n-\sigma^*$ geçişleri ve $d-d^*$ geçişlerinin birlikte meydana getirdiği absorbanın artışı ve daha uzun dalga boyuna kaydığı gözlenmiştir.



Şekil 3. HL Bileşiğinin UV spektrumu (H_2O , 3×10^{-3} M)



Şekil 4. Fe(III) Çözeltisinin UV spektrumu (H_2O , 3×10^{-3} M)

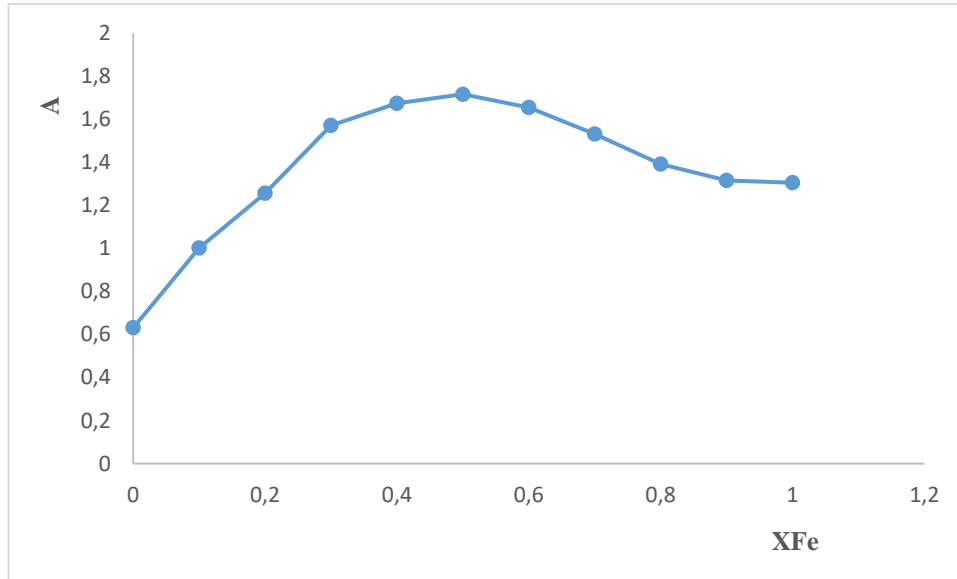


Şekil 5. HL+ Fe^{3+} Kompleks Bileşiğinin UV spektrumu (H_2O , 3×10^{-3} M)

Ligand ile Fe^{+3} iyonu arasındaki kompleks oluşumunun stokiyometrisi sürekli değişim metodu (Job metodu) kullanılarak belirlenmiştir. UV-Vis spektrofotometreyle yapılan tüm ölçümler kompleksin maksimum absorptans yaptığı 293 nm dalga boyunda alınmıştır. Metal ve ligand çözeltilerinin farklı konsantrasyondaki karışımları hazırlanmış (Tablo 1) ve absorptans:metal miktarlarına göre grafiği (Şekil 7) çizilmiştir. Elde edilen eğriden kompleksin ligand:metal birleşme oranının 1:1 olduğu belirlenmiştir.

Tablo 1. HL-Fe(III) Kompleksinin Sürekli Değişim Metodu Absorptans Değerleri (Job Metodu)

Deneme No	Fe(III) Konsantrasyonu ($\times 10^{-3}$ M), (mL)	HL Konsantrasyonu ($\times 10^{-3}$ M), (mL)	X_{Fe}	Absorptans (A)
1	0	5	0.0	0,631
2	0.5	4.5	0.1	1,002
3	1.0	4.0	0.2	1,257
4	1.5	3.5	0.3	1,572
5	2.0	3.0	0.4	1,675
6	2.5	2.5	0.5	1,717
7	3.0	2.0	0.6	1,655
8	3.5	1.5	0.7	1,532
9	4.0	1.0	0.8	1,392
10	4.5	0.5	0.9	1,316
11	5.0	0	1.0	1,306



Şekil 6. HL-Fe(III) Kompleksinin Sürekli Değişim Metodu Eğrisi

IV. SONUÇLAR

Bu çalışmada, bir maleik asit hidrazit olan HL bileşiği oda koşullarında yüksek verimle sentezlenmiş, organik yapı erime noktası tayini ile desteklenmiş ve FT-IR analiziyle karakterize edilmiştir.

HL bileşiğinin çeşitli metal iyonlarını (Ca^{+2} , Cu^{+2} , Cd^{+2} , Mg^{+2} , Zn^{+2} , Mn^{+2} ve Fe^{+3}) sulu ortamda kolorimetrik olarak tanıma yeteneği incelenmiş ve Fe^{+3} iyonu ile belirgin bir renk değişimi yaptığı

gözlenmiştir. Renksiz olan ligand ve metal içerikli çözeltiler karıştırıldığında sadece Fe⁺³'ün açık mor renge döndüğü görülmüştür.

Ligand:metal birleşme oranlarını tespit etmek amacıyla, sürekli değişim yöntemi (Job yöntemi) kullanılmış ve birleşme oranı 1:1 olarak belirlenmiştir.

KAYNAKLAR

- [1] Yan, Z. Zhao, Q. Wen, M. Hu, L. Zhang, X. and You, J., "A novel polydentate ligand chromophore for simultaneously colorimetric detection of trace Ag⁺ and Fe³⁺", *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2017, 186: 17-22
- [2] Wei, T.-B. Zhang, P. Shi, B.-B. Chen, P. Lin, Q. Liu, J. and Zhang, Y. M., "A highly selective chemosensor for colorimetric detection of Fe³⁺ and fluorescence turn-on response of Zn²⁺", *Dyes and Pigments*, 2013, 97: 297-302
- [3] Yong X, Su MJ, Wang W, et al. "A naked-eye chemosensor for fluoride ions: A selective easy-to-prepare test paper", *Org Biomol Chem.*, 2013, 11(14): 2254-2257.
- [4] Wang KP, Chen JP, Zhang SJ, Lei Y, Zhong H, Chen S, Zhou XH, Hu ZQ, "Thiophene-based rhodamine as selective fluorescence probe for Fe(III) and Al(III) in living cells", *Anal Bioanal Chem.*, 2017, 23:5547-5554
- [5] Barba-Bon A, Costero AM, Gil S, Parra M, Soto J, Martínez-Máñez R, Sancenón F., "A new selective fluorogenic probe for trivalent cations", *Chem Commun.*, 2012, 24, 21;48
- [6] Chandra R, Manna AK, Rout K, Mondal J, Patra GK., "A dipodal molecular probe for naked eye detection of trivalent cations (Al³⁺, Fe³⁺ and Cr³⁺) in aqueous medium and its applications in real sample analysis and molecular logic gates", *RSC Adv.*, 2018, 8(63):35946-35958
- [7] Zhang, C. Wang, M. Zhang, Y. Li, Z. and Xu, S., "Dual colorimetric and fluorescent determination of iron(III) using a novel squaraine dye", *Instrumentation Science & Technology*, 2018, 46: 292-306
- [8] Berhanu AL, Gaurav, Mohiuddin I, Malik AK, Aulakh JS, Kumar V, et al. "A review of the applications of Schiff bases as optical chemical sensors", *Trends in Analytical Chemistry*, 2019, 116:74-91
- [9] Y. Lu, S. M. Berry and T. D. Pfister, "Engineering Novel Metalloproteins: Design of Metal-Binding Sites into Native Protein Scaffolds", *Chem. Rev.*, 2001, 101, 3047.
- [10] Gledhill, M. ve Buck, K.N., "The organic complexation of iron in the marine environment: a review", *Frontiers in microbiology*, 2012, 3: 69
- [11] Henry Feuer, Emil H. White and John E. Wyman, "The Reactions of Maleic Anhydride with Hydrazine Hydrate" *J. Am. Chem. Soc.*, 1958, 80, 14, 3790-3792
- [12] Murtadha H. Mohan, Ibtisam K. Jassim, "Synthesis, Characterization and Evaluation of the Antibacterial Activity of Some Heterocyclic Compounds", *IJDDT*, 2022, Vol.12 Issue 2, 734-739