

SÜLFAMOYL BENZOİK ASİT TÜREVLERİNİN FE(III) METAL KOMPLEKSLERİİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF FE(III) METAL COMPLEXES OF SULFAMOYL BENZOIC ACID DERIVATIVES

Halil İLKİMEN

Dr. Öğr. Üyesi, Kütahya Dumlupınar Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü,
(Sorumlu Yazar)

Gözde SALÜN

Yüksek Lisans Öğrencisi, Kütahya Dumlupınar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü

Cengiz YENİKAYA

Dr. Öğr. Üyesi, Kütahya Dumlupınar Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü

Özet

Sülfamoyilbenzoik asit türevleri ve metal komplekslerinin antifungal, antiinflamatuar, antimikroiyal, antidiyabetik, ağrı kesici, enfeksiyon tedavisi, diüretik, menisküs, enzim inhibitörü ve romatizma tedavisi gibi biyolojik özelliklerinin olduğu bilinmektedir.

Literatürde 4-sülfamoyilbenzoik asitin Cu(II), Zn(II), Ag(I), U(IV), Lu, Y, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Sn basit metal kompleksleri ve karışık ligandlı Cu(II), 2-metoksi-5-sülfamoyilbenzoik asitin Cu(II) ve karışık ligandlı Cu(II) ve 2,4-dikloro-5-sülfamoyilbenzoik asitin Zn(II) metal komplekslerinin yapıları çeşitli spektrokopik yöntemlerle açıklanmıştır. Literatürde 4-kloro-3-sülfamoyilbenzoik asit ile ilgili herhangi bir kompleks bileşiğe rastlanmamıştır.

Bu çalışmada, 4-sülfamoyilbenzoik asit (H_4sba), 2-metoksi-5-sülfamoyilbenzoik asit (H_2MeO_5sba), 2,4-dikloro-5-sülfamoyilbenzoik asit (H_24Cl_5sba) ve 4-kloro-3-sülfamoyilbenzoik asitin (H_4Cl_3sba) Fe(III) metal kompleksleri (Fe_4sba , Fe_2MeO_5sba , Fe_4Cl_3sba ve Fe_24Cl_5sba) sentezlenmiştir. Metal komplekslerinin yapıları elementel, FTIR, manyetik duyarlılık ve molar iletkenlik teknikleri ile önerilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Sülfamoyilbenzoik Asit, Fe(III) Kompleksi, Sentez ve Karakterizasyon.

Abstract

Sulfamoylbenzoic acid derivatives and metal complexes are well known for their biological activities, such as antifungal, anti-inflammatory, antimicrobial, antidiabetic, pain reliever, infection therapy, diuretic, meniscus, enzyme inhibitor and rheumatism treatment.

The structures simple metal {Cu(II), Zn(II), Ag(I), U(IV), Lu, Y, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Sn} and mixed ligand complexes {Cu(II)} of 4-sulfamoylbenzoic acid, simple metal and mixed ligand Cu(II) complexes of 2-methoxy-5-sulfamoylbenzoic acid and Zn(II) complex of 2,4-dikloro-5-sulfamoylbenzoic acid are explained by various

spectroscopic methods in literature. The simple metal complexes of 4-kloro-3-sulfamoylbenzoic acid have not found in literature.

In this study, four new Fe(III) complexes (Fe_4sba , $\text{Fe}_2\text{MeO}_5\text{sba}$, $\text{Fe}_4\text{Cl}_3\text{sba}$ ve $\text{Fe}_{24}\text{Cl}_5\text{sba}$) of 4-sulfamoylbenzoic acid, 2-methoxy-5-sulfamoylbenzoic acid, 2,4-dikloro-5-sulfamoylbenzoic acid and 4-kloro-3-sulfamoylbenzoic acid have been prepared and characterized by elemental, FTIR, magnetic and molar conductivity measurements.

Keywords: Sulfamoylbenzoic Acid, Complex of Fe(III), Synthesis and Characterization.

1. Giriş

Sulfamoylbenzoik asit türevleri ve metal komplekslerinin antimikrobiyal, antifungal, antiinflamatuar, antidiyabetik, diüretik, menisküs, ağrı kesici, enfeksiyon tedavisi, romatizma tedavisi ve enzim inhibitörü gibi biyolojik özellikleri literatürde bulunmaktadır (Lebedev, et al. 1985; Bywater, 1991; Prescott ve Baggot, 1993; Allen, et al. 1998; Supuran, et al. 2000; Yenikaya, et al. 2010, 2011; Malik ve Wankhede, 2015; Ali et al. 2017).

4-Sulfamoylbenzoik asitin Cu(II) (Türken, 2019), Zn(II) (Facsko ve Minges, 1960), Ag(I) (Ciuhandu, et al. 1961; Ciuhandu G, Chicu, 1972), U(IV) (Müller, 1918), Lu, Y, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb (Pirkes, et al. 1984), organokalay (Wang, et al. 2019) metal kompleksleri, di-2-piridilamin (Li, 2018) ve nikotinamit (Hökelek, et al. 2018) ile karışık ligandlı Cu(II) kompleksleri ve 2-amino-3-metilpiridin ile proton transfer tuzu ve Cu(II) komplekslerinin (Türken, 2019) yapıları çeşitli spektrokopik yöntemlerle açıklanmıştır. 2-Metoksi-5-sulfamoylbenzoik asitin Cu(II), 2-amino-3-metilpiridin ile proton transfer tuzu, bunun Cu(II) kompleksi (Türken, 2019) ve 2-aminopiridin türevleri ile karışık ligandlı Cu(II) kompleksinin (İlkimen, 2019) yapılarını elementel, spektral (IR ve UV-vis), manyetik duyarlılık ve molar iletkenlik teknikleri ile önermiştir. Yenikaya ve arkadaşları (2010, 2011), 2,4-dikloro-5-sulfamoylbenzoik asit ile etilendiamin, 2-amino-3-metilpiridinin ve 2-aminometilpiridinin proton transfer tuzlarını ve 2-aminometilpiridin tuzunun Zn(II) kompleksinin yapılarını elementel, spektral ($^1\text{H-NMR}$, IR ve UV-vis), termal analiz, manyetik duyarlılık, molar iletkenlik ve tek kristal X-ışını analiz teknikleri ile karakterize etmişlerdir. Ayrıca bileşiklerin karbonik anhidraz (hCA I ve hCA II) izoenzimleri üzerindeki inhibisyon özelliklerini incelemiştir. Literatürde 4-kloro-3-sulfamoylbenzoik asit ile ilgili herhangi bir kompleks bileşiğe rastlanmamıştır.

Bu çalışmada, sulfamoylbenzoik asit türevleri olan 4-sulfamoylbenzoik asit (H_4sba), 2-metoksi-5-sulfamoylbenzoik asit ($\text{H}_2\text{MeO}_5\text{sba}$), 2,4-dikloro-5-sulfamoylbenzoik asit ($\text{H}_24\text{Cl}_5\text{sba}$) ve 4-kloro-3-sulfamoylbenzoik asitin ($\text{H}_4\text{Cl}_3\text{sba}$) Fe(III) metal kompleksleri (Fe_4sba , $\text{Fe}_2\text{MeO}_5\text{sba}$, $\text{Fe}_4\text{Cl}_3\text{sba}$ ve $\text{Fe}_{24}\text{Cl}_5\text{sba}$) sentezlenmiştir. Metal komplekslerinin yapıları elementel, IR, manyetik duyarlılık ve molar iletkenlik teknikleri ile önerilmiştir.

2. Materyal ve Metot

2. 1 Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Cihazlar

Bu çalışmada kullanılan kimyasal maddeler Sigma Aldrich firmasından temin edilmiştir. Elementel Analiz Cihazı; Leco CHNS 932, ICP-OES Cihazı; Perkin Elmer 4300 Optima,

İnfrared Spektrometresi; Bruker Optics Vertex70, Manyetik Duyarlılık Cihazı; Sherwood Scientific Magway MSB MK1, Molar İletkenlik Cihazı; WTW Cond 315i/SET Model.

2. 2 Metal Kompleksin Sentezi

5 mmol Asit türevi bileşikleri (1,006 g H4sba; 1,1562 g H2MeO5sba; 1,1782 g H4Cl3sba; 1,3505 g H24Cl5sba) bir balon içerisinde 20 mL su ve etanolde (1:1) çözüldü. Üzerine 2,5 mmol (0,6950 g) FeSO₂.7H₂O'ın 10 mL sudaki çözeltisi ilave edildi ve 72 saat oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra kristallenmeye bırakıldı. Çözelti ortamında çöken turuncu renkli toz metal kompleksleri süzüldü, kurutuldu ve erime noktasına bakıldı. Metal komplekslerinin fiziksel özellikleri Tablo 1'de verilmiştir.

3. Bulgular ve Tartışma

Tablo 1. Metal komplekslerinin fiziksel özellikleri

Bileşik	Renk	Mol Kütesi (g/mol)	Erime Noktası (°C)	Verim(%)
Fe4sba	Turuncu	710,47	>350	68
Fe2MeO5sba	Turuncu	800,54	320	67
Fe4Cl3sba	Turuncu	813,80	314	60
Fe24Cl5sba	Turuncu	917,14	>350	65

Fe4sba, Fe2MeO5sba, Fe4Cl3sba ve Fe24Cl5sba komplekslerinin deneysel elementel analiz ve ICP-OES sonuçlarında, deneysel olarak elde edilen değerlerin hem teorik elementel analiz değerleri ile hem de diğer spektroskopik çalışmalar sonucu ortaya konulan yapılar ile uyum içinde olduğu gözlenmiştir. Elementel analiz ve ICP-OES sonuçlarına göre metal komplekslerinde Metal:Asit oranı 1:3 olduğu görülmektedir.

Tablo 2. Metal komplekslerinin elementel analiz ve ICP-OES sonuçları.

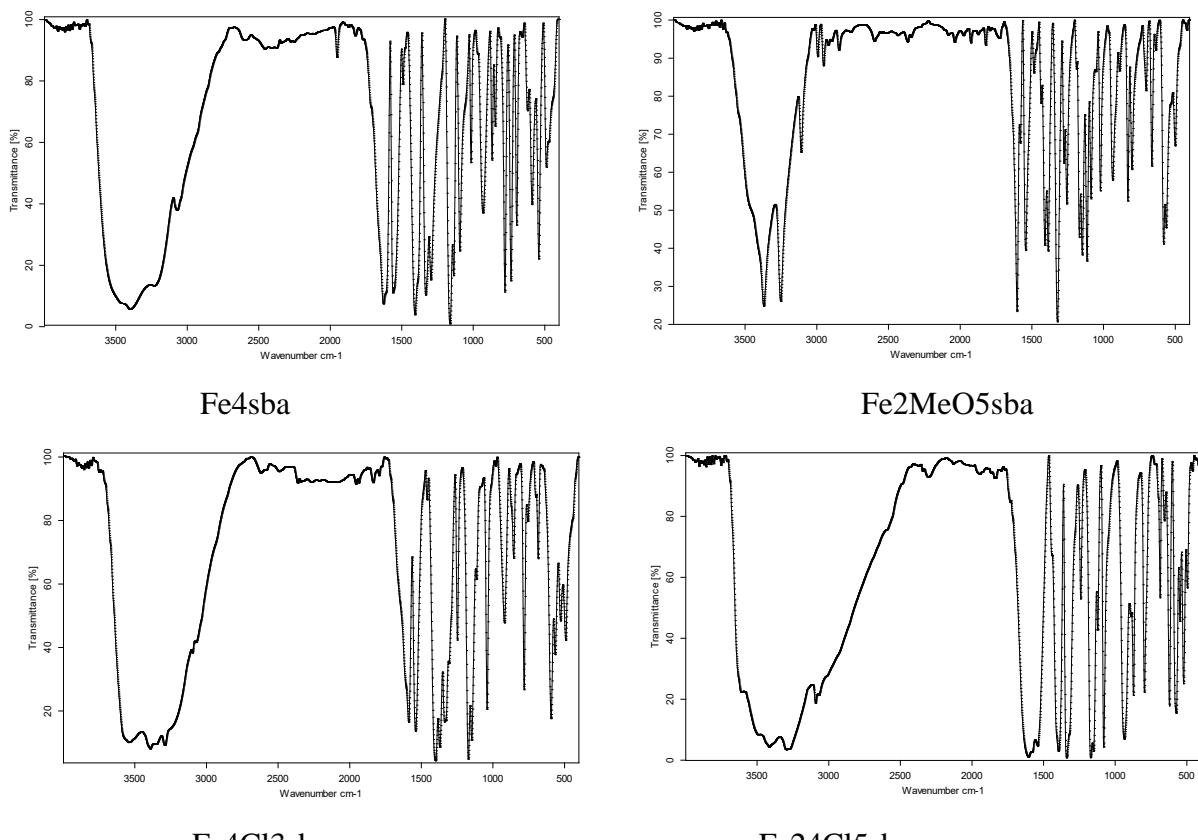
Bileşik	Kapalı formülü	% Deneysel(% Teorik)				
		C	H	N	S	Fe
Fe4sba	C ₂₁ H ₂₄ N ₃ O ₁₅ S ₃ Fe	35,45(35,50)	3,45(3,40)	5,90(5,91)	13,55(13,54)	7,85(7,86)
Fe2MeO5sba	C ₂₄ H ₃₀ N ₃ O ₁₈ S ₃ Fe	36,05(36,01)	3,80(3,78)	5,21(5,25)	12,00(12,02)	7,02(6,98)
Fe4Cl3sba	C ₂₁ H ₂₁ Cl ₃ N ₃ O ₁₅ S ₃ Fe	30,95(30,99)	2,55(2,60)	5,20(5,16)	11,90(11,82)	6,90(6,86)
Fe24Cl5sba	C ₂₁ H ₁₈ Cl ₆ N ₃ O ₁₅ S ₃ Fe	27,55(27,50)	2,01(1,98)	4,60(4,58)	10,50(10,49)	6,10(6,09)

Sentezlenen komplekslerin IR değerleri Tablo 3'de, spektrumları Şekil 1'de verilmiştir. Spektrumlarda Şekil 2'de önerilen yapıları destekleyen titreşim bantları mevcuttur. Sentezlenen bileşiklerin IR spektrumlarında; 3469-3543 cm⁻¹ aralığında gelen yayvan titreşim bantları v(O-H) gerilmelerinden kaynaklanmaktadır. v(N-H) gerilmelerinden kaynaklanan şiddetli titreşim bantları Fe4sba kompleksi için 3400 ve 3230 cm⁻¹, Fe2MeO5sba kompleksi için 3370 ve 3252 cm⁻¹, Fe4Cl3sba kompleksi için 3415 ve 3295 cm⁻¹ ve Fe24Cl5sba kompleksi için 3393 ve 3291 cm⁻¹ olarak gözlenmiştir. v(C=O) gerilmesinin simetrik ve asimetrik titreşim bantları, Fe4sba kompleksi için 1628 ve 1407 cm⁻¹ ($\Delta\nu = 221$), Fe2MeO5sba kompleksi için 1602 ve 1408 cm⁻¹ ($\Delta\nu = 194$), Fe4Cl3sba kompleksi için 1606 ve 1403 cm⁻¹ ($\Delta\nu = 203$) ve Fe24Cl5sba kompleksi için 1588 ve 1400 cm⁻¹ ($\Delta\nu = 188$)’de gözlenmiştir. Bu değerler asit ligandlarının karboksilat gruplarının metal atomlarına tek dişli olarak bağlandığını göstermektedir (Nakamoto 1997). Sentezlenen komplekslerinde; 3080-3108 cm⁻¹ aralığında aromatik v(C-H) gerilmeleri, 2846-2993 cm⁻¹ aralığında alifatik v(C-H) gerilmeleri (Fe2MeO5sba kompleksi için), 1403-1602 cm⁻¹ aralığında aromatik v(C=C) gerilmeleri, 1040-1385 cm⁻¹ aralığında v(C-O) gerilmeleri, 1095-1171 cm⁻¹ aralığında v(S=O) gerilmeleri ve v(M-O) gerilmeleri 522-552 cm⁻¹ aralığında gözlenmiştir.

Tablo 3. Metal kompleksinin bazı FT-IR bantları (cm⁻¹)

	Fe4sba	Fe2MeO5sba	Fe4Cl3sba	Fe24Cl5sba
v(O-H)	3469(br)	3450(br)	3500(br)	3543(br)
v(NH ₂)	3400(m) 3230(m)	3370(m) 3252(m)	3415(m) 3295(m)	3393(m) 3291(m)
v(C-H) _{Ar}	3073(w)	3108(w)	3092(w)	3080(w)
v(C-H) _{Alf.}	-	2993(w) 2953(w) 2846(w)	-	-
v(C=O)	1628(s) 1407(s)	1602(s) 1408(s)	1606(s) 1403(s)	1588(s) 1400(s)
v(C=C)	1561(s) 1491(s)	1580(s) 1485(s) 1436(s)	1541(s)	1540(s) 1459(s)
v(C-O)	1332(s) 1295(s)	1385(s) 1275(s)	1339(s) 1240(s)	1370(s) 1247(s)

	1093(s)	1087(s)	1079(s)	1040(s)
v(S=O)	1162(s)	1168(s)	1171(s)	1171(s)
	1136(s)	1148(s)	1151(s)	1148(s)
	1095(s)	1115(s)	1121(s)	1114(s)
v(M-O)	541(w)	552(w)	522(w)	527(w)



Şekil 2. Metal komplekslerinin IR spektrumları

Sentezlenen metal komplekslerin deneysel ve teorik manyetik duyarlılık sonuçlarında, deneySEL olaraK elde edilen deGeRler ile teorik deGeRlerin Şekil 2'de önerilen yapılar ile uyum içeriSinde oLuğu gözlemeRtiR (Tablo 4). Bu deGeRler metal iyonunda 5 eşleşmemiR elektron sayisını işaret eder. Buradan kompleksleşme öncesi Fe(II) olaraK konulan demir metal iyonun reaksiyon ortamında yükseltgenerek Fe(III) iyonuna (d^5) dönüştüğü söylenebilir.

DMSO çözücüSü içinde (10^{-3} M) yapılan iletkenlik ölçümeliR sonucunda komplekslerin iletkenlikleri 2,30-6,10 μ S/cm aralıGında gözlemeRtiR. Bu sonuçlar komplekslerin önerilen yapılarda oLuğu gibi iyonik olmadığını göstermektedir (Geary 1971).

Tablo 4. Metal komplekslerinin manyetik duyarlılık ve iletkenlik sonuçları.

	Manyetik duyarlılık değerleri (BM)			İletkenlik değerleri (Ω)	
	μ_{Deneysel}	μ_{Teorik}	n	d^x	
Fe4sba	5.00	5.02	5	d^5	6.10
Fe2MeO5sba	5.05	5.02	5	d^5	4.50
Fe4Cl3sba	5.05	5.02	5	d^5	2.60
Fe24Cl5sba	5.87	5.02	5	d^5	2.30

4. Sonuçlar

Bu çalışmada, sülfamoyilbenzoik asit türevleri olan 4-sülfamoyilbenzoik asit (H4sba), 2-metoksi-5-sülfamoyilbenzoik asit (H2MeO5sba), 2,4-dikloro-5-sülfamoyilbenzoik asit (H24Cl5sba) ve 4-kloro-3-sülfamoyilbenzoik asitin (H4Cl3sba) Fe(III) metal kompleksleri (Fe4sba, Fe2MeO5sba, Fe4Cl3sba ve Fe24Cl5sba) sentezlenmiştir. Metal komplekslerinin yapıları elementel, IR, manyetik duyarlılık ve molar iletkenlik teknikleri ile önerilmiştir.

Sentezlenen tüm maddeler DMSO, DMF gibi polar çözücülerde çözünmektedir.

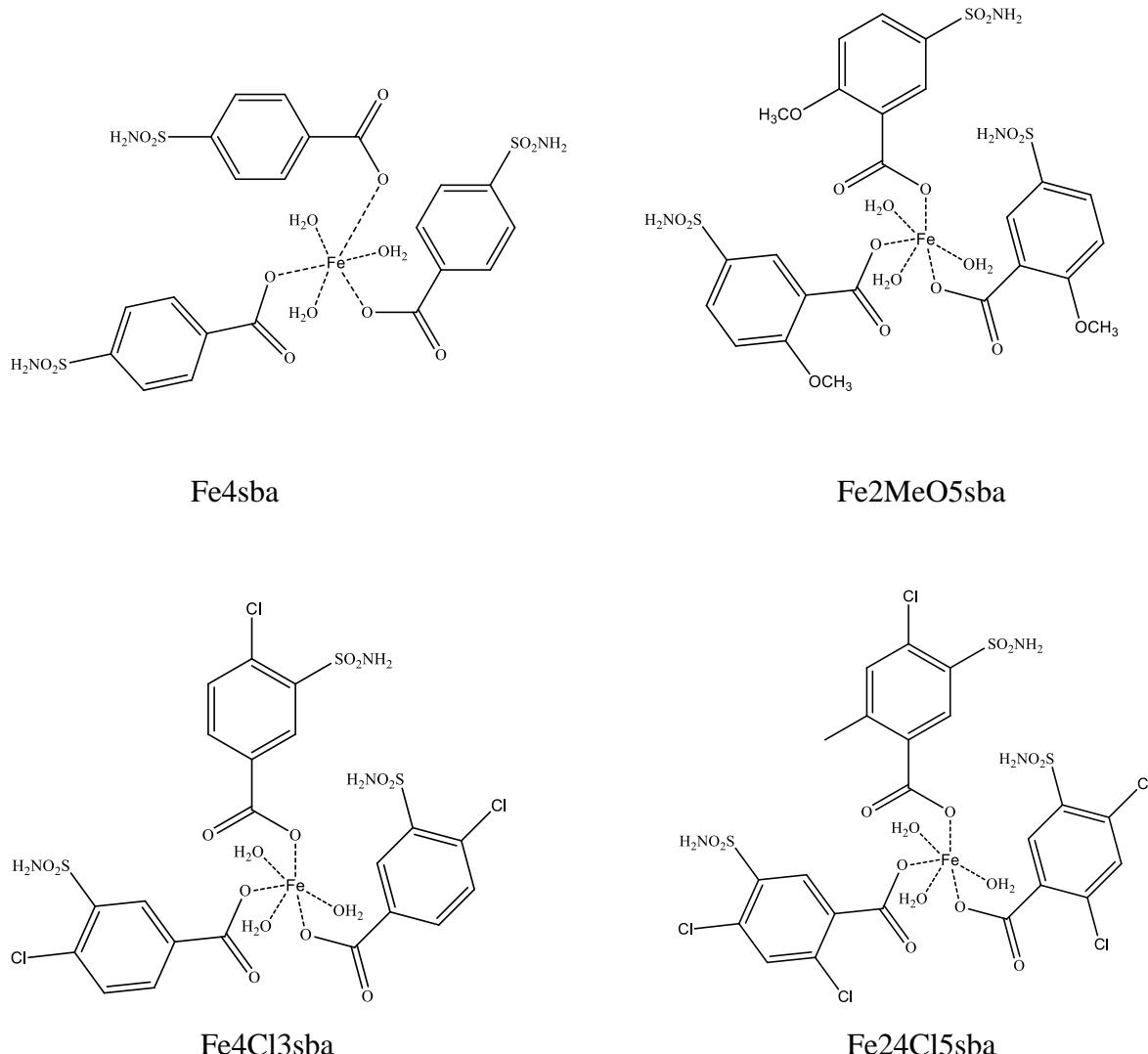
Sentezlenen bütün bileşiklerin element analiz sonuçlarında deneysel değerler ile teorik değerler uyum içerisindeidir.

Bu çalışmada sentezlenen metal kompleksinin FT-IR spektrumlara bakıldığından, spektrumlarda gözlenmesi beklenen gerilme pikleri spektrumlarda gözlenmiştir. Buda önerilen yapıları desteklemektedir.

Metal komplekslerin manyetik duyarlılık çalışmalarında; kompleks oluşum esnasında metal iyonunun Fe(II)'den Fe(III)'e yükselttiği ve beş tane eşleşmemiş elektron taşıdığı gözlenmiştir. Bu sonuçlar diğer spektroskopik analizler ile uyum içerisindeidir.

İletkenlik ölçümleri sonucunda komplekslerin iyonik olmadığı bulunmuştur. Buda önerilen yapıyı desteklemektedir.

Bu çalışmada sentezlenen metal komplekslerinin önerilen yapıları Şekil 2'de verilmiştir. Bu yapının önerilmesinde, yukarıda tartışılan deneysel sonuçlar, yük denkliği ve daha önce yapılmış benzer çalışmalar dikkate alınmıştır (Yenikaya, et al. 2010, Türken 2019, İlkimen 2019).



Şekil 2. Sentezlenen metal komplekslerinin önerilen yapıları

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

- Ali, M., Ahmed, M., Ahmed, S., Ali, S.I., Perveen, S., Mumtaz, M., Haider, S.M., Nazim, U. (2017) "Fluconazole and its interaction with metal (II) complexes: SEM, Spectroscopic and antifungal studies". Pakistan Journal of Pharmaceutical Sciences, 30(1), 187-194.
- Allen, R.G., Pereira, L.S., Raes, D., Smith, M. (1998) Crop evapotranspiration: Guidelines for computing crop water requirements, Irr and Drain, UN-FAO, Rome, Italy, 56.
- Bywater, R.J. (1991) "Sulfonamides and diaminopyrimidines". In: Veterinary Applied Pharmacology and Therapeutics, Eds: G. C. Brander, D. M. Pugh, R. J. Bywater, W. L. Jenkins, 5 th Ed, Bailliere Tindall, London, 489-494.

- Ciuhandu, G., Chicu, A. (1972) Zeitschrift für Physikalische Chemie, 249 133-139.
- Ciuhandu, G., Krall, G., Giuran, V., (1961) Acta Chimica Academiae Scientiarum Hungaricae, 28, 171-177.
- Facsko, G.H., Minges, R. (1960) "Potentiometrische untersuchung einiger fallungs-und komplexierungsreaktionen des silbers in stark alkalischem medium". Talanta, (5), 102-107.
- Hökelek, T., Yavuz, V., Dal, H., Necefoğlu, H. (2018) "Crystal structure and Hirshfeld surface analysis of aquabis(nicotinamide- κN)bis(4-sulfamoylbenzoato- κO^1)copper(II)". Acta Crystallographica Section E, E74, 45–50.
- İlkimen. H. (2019) "Synthesis and characterization of mixed ligand Cu(II) complexes of 2-methoxy-5-sulfamoylbenzoic acid and 2-aminopyridine derivatives". Macedonian Journal of Chemistry and Chemical Engineering, 38(1), 13-17.
- Lebedev, A.A., Mironova, L.I., Pleshakov, M.G., Matveeva, A.K., Timokhina, I.A. (1985) "Synthesis and pharmacological activity of derivatives of 2,4-dichloro-5-sulfamoylbenzoic acid". Pharmaceutical Chemistry Journal, 19(10), 697-700.
- Li, X.H. (2005) "Bis(μ -4-sulfamoylbenzoato)bis[chloro(di-2-pyridylamine)copper(II)] dihydrate", Acta Crystallographica Section E, E61, m2623-m2625.
- Malik, S., Wankhede, S. (2015) "Synthesis, characterization and biological activity of Fe-III and Co-II complexes derived from 4-chloro-2-[(2-furanylmethyl)-amino]-5 sulfamoylbenzoic acid". International Journal of Applied Biology and Pharmaceutical Technology, 6(2), 205-210.
- Müller, A. (1918) "Studien ueber die komplexbildung von uranylverbindungen". Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie, 103, 55-68.
- Nakamoto, K. (1997). Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds, 5th Ed., Wiley-Interscience, New York p. 231
- Pirkes, S.B., Lapitskaya, A.V., Vaistub, T.G., Baranova, T.A., Chulkevich, A.K., Fainleib, A.M. (1984) Russian Journal of Inorganic Chemistry, 29, 1422-1424.
- Prescott, J.J., Baggot, D.J. (1993) "Antimicrobial therapy in veterinary medicine", International Book Distributing Co, India, 564-565.
- Supuran, C.T., Briganti, F., Tilli, S., Chegwidden, W.R., Scozzafava, A. (2000) "Carbonic anhydrase Inhibitors: Sulfonamide as antitumor agents". Bioorganic & Medicinal Chemistry, 9(3), 703-714.
- Türken, N. (2019) "2-Amino-3-metilpiridin ve sülfamoyilbenzoik asit türevleri arasında proton transfer tuzları ve tuzların metal komplekslerinin sentezi ve biyolojik uygulama alanlarının araştırılması", Yüksek Lisans Tezi, Kütahya Dumlupınar Üniversitesi, Kütahya, Türkiye.
- Wang, S., Li, Q.L., Zhang, R.F., Du, J.Y., Li, Y.X., Ma, C.L. (2019) "Novel organotin(IV) complexes derived from 4-carboxybenzenesulfonamide: Synthesis, structure and in vitro cytostatic activity evaluation". Polyhedron, 158, 15-24.

Yenikaya, C., Sarı, M., Bülbül, M., İlkinen, H., Çelik, H., Büyükgüngör, O. (2010) “Synthesis, characterization and antiglaucoma activity of a novel proton transfer compound and a mixed-ligand Zn(II) complex”. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 18(2), 930-938.

Yenikaya, C., Sarı, M., Bülbül, M., İlkinen, H., Çınar, B., Büyükgüngör, O. (2011) “Synthesis and characterization of two novel proton transfer compounds and their inhibition studies on Carbonic Anhydrase isoenzymes”. *Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry*, 26(1), 104-114.