

T.C.
Marmara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü

Yüksek Lisans Tezi

3-4.DİAMİNOBENZEN SÜLFON ASİDİNİN
ELDE EDİLiŞİ VE DEMİR (III)
KOMPLEKSİNİN İNCELENMESİ

GÖNÜL YÜKSEL
ECZACI

Marmara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi
Farmasötik Kimya Anabilim Dalı
Araştırma Görevlisi

Danışman
Doç.Dr.EMRE DÖLEN

İstanbul - 1985

Çalışmalarımı yönlendiren, her aşamada titizlikle izleyen, yardımlarını esirgemeyen sayın hocam Doç.Dr.Emre Dölen'e öncelikle teşekkür ederim.

Bana rahat çalışma ortamı sağlayan ve destekleyen sayın hocam Doç.Dr.Unal Yarıs'a ve değerli arkadaşlarım, sn.Eczacı Rengin Dere'ye, sn. Kim.Yük.Müh.Nur Gültekin'e, sn.Eczacı Mert Ülgen'e, sn.Kim.Yük.Müh.Nese Sarıoğlu'na teşekkür ederim.

İ Ç İ N D E K İ L E R

	<u>Sayfa</u>
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BÖLÜM	3
2.1. 3,4-Diaminobenzen Sülfon Asidi	3
2.1.1. Özellikleri	3
2.1.2. Elde Edilmesi	4
2.1.3. Tuzları	6
2.1.4. Metal Kompleksleri	7
2.2. Koordinasyon Bileşiklerinin Oluşumu ve Kararlılığı	8
2.3. Kararlılık Sabitleri	9
2.4. Kararlılık Sabitlerini Tayin Yöntemleri	11
2.4.1. Potansiyometrik Yöntemler	11
2.4.2. Optik yöntemler	14
3. DENEL BÖLÜM	23
3.1. Çalışmada Kullanılan Alet ve Çözeltiler	23
3.2. 3,4-Diaminobenzen Sülfon Asidinin Elde Edilmesi	23
3.3. 3,4-Diaminobenzen Sülfon Asidinin Asid Sabitinin Tayini	26
3.4. Kompleks Oluşumunun Potansiyometrik Olarak Saptanması	30
3.5. Kompleksin Absorbsiyon Yaptığı Dalga Boyunun Saptanması	33
3.6. Kompleksin Bileşiminin Saptanması	35
3.7. Kararlılık Sabitinin Bulunması	37
3.7.1. Ligand Aşırısı Kullanılarak	37
3.7.2. Eşit Absorbsiyon Veren Çözeltiler Yardımıyla	40
3.7.3. BABKO Yöntemi Yardımıyla	43
3.7.4. Mol Oranı Yöntemi Yardımıyla	44
4. SONUÇ	46
5. KAYNAKLAR	49

1. GİRİŞ

Diaminobenzensülfon asitleri XIX. yüzyılın sonlarında nitro gruplarının indirgenmesi ve bunların boyarmadde sentezlerinde başlangıç maddesi olarak kullanılması açısından ilgi çekmiştir. Bununla birlikte, 3,4-diaminobenzen sülfon asidi boyarmadde açısından incelenmemiş ve öteki izomerler üzerinde çalışılmıştır.

Yakın yıllarda, 3,4-diaminobenzen sülfon asidi selüloz elyafın boyanmasında kullanılan reaktif azo boyarmaddelerinin yapımında önem kazanmaya başlamıştır (TAKAHASLI, SENOO ve ENOUE, 1978; ANDREW ve BARLOW, 1981a; ANDREW ve BARLOW, 1981b; ANDREW ve BARLOW, 1981c; ANDREW ve BARLOW; 1982).

2,5-Dimetoksi-1,4-benzokinon ile verdiği kondenzasyon ürünü katarakt tedavisinde (KOBATAKE, KITAGAWA ve KUSHIDA, 1974), üre ile kondenzasyonu sonucu oluşan 2-benzimidazolinon aza boyarmaddeleri ile çeşitli ilaçların yapımında başlangıç maddesi olarak (JUNKER, MEES ve RIBKA, 1972) ve $\text{ROCH}_2\text{NHCON=}$ grubu içeren kondenzasyon ürünleri fotoğraf film ve kağıtları üzerindeki jelatin katmanlarının dayanıklılığının arttırılmasında (AGFA, 1966) kullanılmaktadır.

3,4-Diaminobenzensülfon asidinin kobalt (II) (DÖLEN, 1972), gümüş (I), bakır (II) (DÖLEN, 1979) ve platin (II) (KIDANI, ASANO ve NOJI, 1979) kompleksleri incelenmiştir.

Platin (II) komplekslerinin antitümör etkisi vardır.

3,4-Diaminobenzensülfon asidinin demir (III) klorür ile kırmızı-kahverengi bir renk verdiği çok eskiden beri bilinmektedir (NIETZKI ve LERCH, 1888). Bununla birlikte bu reaksiyon bugüne kadar incelenmemiştir.

Bu çalışmada, 3,4-diaminobenzensülfon asidinin demir (III) ile verdiği reaksiyonlar spektrofotometrik yöntemle incelenmiştir.

2. GENEL BÖLÜM

2.1. 3,4-Diaminobenzensülfon Asidi

2.1.1. Özellikleri

Renksiz veya açık pembe renkli, havada durmakla hafif mavi veya yeşil renklenen küçük iğneler biçiminde kristaller oluşturur. Soğuk suda güç, kaynar suda oldukça çözünür (POST ve HARDTUNG, 1880; NIETZKI ve LERCH, 1888; ZINCKE ve KUCHENBECKER, 1903). Bozurmada erimez (POST ve HARDTUNG, 1880). Sulu çözeltisi demir (III) klorür ile kırmızı-kahverengi (NIETZKI ve LERCH, 1888) ve lignin ile belirgin kahverengi (ZINCKE ve KUCHENBECKER, 1903) bir renk verir. 2,3-Diaminofenazinin hidroklorür ile su varlığında ve kapalı bir kapta 150-160°C de ısıtıldığında floridinsülfon asidine kondense olur (ULLMANN ve MAUTHNER, 1903). Sulu ortamda 150-160°C de üre ile kondense olarak yüksek saflıkta ve % 87-97 verimle 2-benzimidazolinon verir (JUNKER, MEES ve RIBKA, 1972).

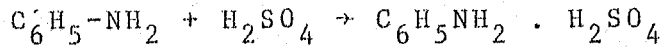
Konjuge diasidin iyonlaşma sabiti $pK_a^{BH_2^{2+}} = -1,26 \pm 0,05$ (25°C), konjuge monoasidin iyonlaşma sabiti $pK_a^{BH^+} = 3,83$ (25°C) olarak bulunmuş ve değişik yöntemlerle m- yerindeki amin grubunun % 88,1±4,2 - % 91,7±0,4 oranında protonlanmış olduğu saptanmıştır (VETESNIK, KAVALEK ve BERANEK, 1971). Başka bir çalışmada potansiyometrik olarak asid sabiti $pK_a = 3,548$ bulunmuştur (DÖLEN, 1972).

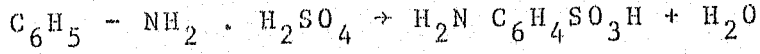
2.1.2. Elde Edilmesi

Elde edilmesi için iki genel yol vardır. Birincisine göre, karşılık olan nitro bileşiklerinin indirgenmesiyle elde edilir. Buna göre, 3-nitro-4-aminobenzensülfon asidinin kalay (II) klorür ve klorür asidiyle (NIETZKI ve LERCH, 1888) veya 2,2'-dinitroazobenzen-4,4'-disülfon asidi'nin metalik kalay ve klorür asidiyle (ZINCKE ve KUCHENBECKER, 1903) indirgenmesi yoluyla elde edilir.

İkinci yol, 1,2-diaminobenzen'in doğrudan sülfolanmasına dayanır ve madde ilk kez bu yolla POST ve HARDTUNG tarafından 1880 yılında elde edilmiştir. Buna göre, 1,2-diaminobenzen hidroklorür 7,5 katı miktarda dumanlı sülfat asidiyle hidrojen klorür çıkışı bitinceye kadar birkaç saat ısıtılır, sülfat asidi baryum klorür ile çöktürülür. Baryum sülfat çökeltisi süzüldükten sonra çözelti teksif edilir. Çöken ham ürün önce 120°C de ısıtılarak klorür asidinden kurtarılır ve ardından kemik kömürü ile kaynatarak sudan çeşitli kereler kristallendirilerek saflaştırılır (POST ve HARDTUNG, 1880).

Amilinden sulfanil asidi eldesinde olduğu gibi, aromatik aminlerin dumanlı sülfat asidiyle doğrudan sülfolanmalarında önce oluşan hidrojen sülfat tuzu daha sonra bir çevrilme sonucunda sülfon asidi vermektedir. Aromatik aminin dumanlı sülfat asidi katılmadan önce hidrojen sülfat tuzu biçimine getirilmesi dumanlı sülfat asidine karşı dayanıklılığı artırır ve karbonizasyonu azaltır. İşlem genellikle 180-190°C de dumanlı sülfat asidiyle 1-2 saat ısıtılarak yapılır. Sülfolanma derişik sülfat asidiyle yavaş olmakla birlikte dumanlı sülfat asidiyle hızlanır. Örneğin, anilinden sulfanil asidi eldesi,





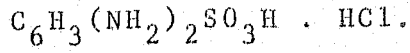
biçiminde gösterilebilir (MANN ve SAUNDERS, 1960, s.177). 3,4-Diaminotoluen de benzer yoldan sülfolandığında, suda az çözünür. 3,4-diaminotoluen-6-sülfon asidi ile suda çok çözünen 3,4-diamino-2-sülfon asidi karışımını vermektedir (ÖZCAN ve ÖZCAN, 1973).

Çevrilme yoluyla sülfolama durumunda, bilinen sülfolama yöntemleriyle elde edilenden farklı ürünler ele geçer. Örneğin, 4-amino-1,3-ksilen'in önce asetillenip ardından bilinen yollarla sülfolanması sonucunda 4-amino-1,3-ksilen-6-sülfon asidinin oluşmasına karşılık çevrilme yoluyla sülfolanması durumunda 4-amino-1,3-ksilen-5-sülfon asidi oluşur (WEYGAND ve HILGETAG, 1970).

Benzer yollardan gidilerek 3,4-diaminobenzen'in doğrudan sülfolanması için bir yöntem geliştirilmiştir (DÖLEN, 1972). Buna göre, 40 g 1,2-diaminobenzen 40 ml % 98'lik sülfat asidiyle dıştan suyla soğutulan bir kaptaki işleme sokularak 1,2-diaminobenzen dihidrojen sülfat tuzu hazırlanır. Bu tuz iyice öğütüldükten sonra dıştan suyla soğutulan bir balonda 70 ml (140 g) % 25 lik oleum yavaş yavaş katılır. Karışım bir yağ banyosunda 4 saat süreyle 185°C de ısıtılır, soğutulur ve 250 ml buzlu suya şiddetle karıştırılarak dökülür. Yarım saat sonra süzülen çökelti buzlu suyla yıkanır ve kaynar suda çözülerek 2-3 g aktif kömürle 15-20 dakika kaynatılır. Süzülen çözelti kristallenmeye bırakılır. Ürün benzer biçimde bir kaç kez kristallendirilerek saflaştırılır. Verim 22,5 g (% 32) dir.

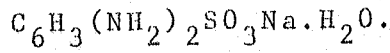
2.1.3. Tuzları

Hidroklorürü



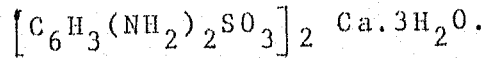
Suda kolaylıkla disosiyeye olan çubuk biçimi kristaller oluşturur (NIETZKI ve LERCH, 1888). Madde iç tuz biçiminde bulunduğundan yalnız monohidroklorür verir (DÖLEN, 1972).

Sodyum Tuzu



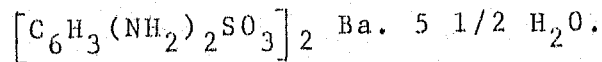
Kristal suyunu 100°C de kaybeder (NIETZKI ve LERCH, 1888).

Kalsiyum Tuzu



Suda çok kolay çözünen ve sulu çözeltiye alkol katılarak çöktürülebilen açık kahverengi iğneler veya levhalar biçimindedir. 170°C nin altında kristal suyunu kaybeder (POST ve HARDTUNG, 1880).

Baryum Tuzu



Suda çok kolay çözünen ve sulu çözeltiye alkol katılarak çöktürülebilen açık kahverengi dörtköşe levhalar oluşturur. 170°C nin altında kristal suyunu kaybeder (POST ve HARDTUNG, 1880).

2.1.4. Metal Kompleksleri

3,4-Diaminobenzensülfon asidi kobalt (II) ile M/L = 1/2 olan mor renkli ($\lambda = 560$ nm) bir kompleks oluşturur. Hava oksijeniyle reaksiyon soucunda kırmızı renkli ($\lambda = 448$ nm) bir yükseltgenme ürünü oluşur. Kompleksleşme reaksiyonunun kinetiği pH = 7,4 - 8,4 arasında spektrofotometrik olarak ve diferansiyel yöntemle incelenmiş ve hız bağıntısı olarak,

$$v_o = K [\text{OH}^-]^2 [\text{CO}^{2+}] [\text{L}]^2 [\text{O}_2]$$

bulunmuştur. Kompleksleşmenin pH = 7,4 de başladığı ve yükseltgenme ürünü olarak 3,4-diiminobenzensülfon asidi oluştuğu saptanmıştır.

Önce oluşan kobalt (II) kompleksi bir oksijen molekülünün π bağı ile bağlar. Daha sonra kobalt köprüsü üzerinden iki elektron ve iki amin protonu alarak H_2O_2 oluşur ve ligand da monoimine yükseltgenir. Koordinasyonun yeniden düzenlenmesi ve reaksiyonun radikalik olarak sürmesi sonucunda 3,4-diiminobenzensülfon asidi oluşur.

Kompleks, etanolün aset aldehide yükseltgenmesinde bir otoksidasyon katalizörü olarak görev yapmaktadır. Işığın reaksiyon hızını % 20 oranında arttırdığı saptanmış, kararlılık sabiti ligand aşırısı yöntemiyle $\log K_c = 5,93$ (25°C), serbest oluşum enerjisi $\Delta G^\circ = -1,540$ kcal/mol ve aktivasyon enerjisi $E_a = 2,1188$ kcal/mol olarak bulunmuştur (DÖLEN, 1972).

3,4-Diaminobenzensülfon asidinin gümüş (I) ile verdiği reaksiyonlar incelenmiştir. Reaksiyon sonucunda gümüş elementel hale indirgenirken madde de 3,4-diiminobenzensülfon asidi'ne yükseltgenmektedir.

Reaksiyon hızı ışığa ve ortamın pH'ına bağlıdır. Reaksiyon pH = 1,25 de başlamakta ve pH = 5.65 den sonra hızlanmaktadır. Işık reaksiyon hızını pH = 4.05 de % 145,75 ve pH = 5.85 de % 1438 oranında arttırmaktadır. Oluşan kompleksin bileşimi pH = 4,20 için M/L = 1/3 ve pH = 6,00 için M/L = 1/2 dir. Yükseltgenme reaksiyonunda 1 mol ligand için 2 mol gümüş (I)' in indirgendiği saptanmıştır (DÖLEN, 1977).

3,4-Diaminobenzensülfon asidi altın (III) ile gümüş (I)'e benzer biçimde reaksiyon vermekte ve elementel altın ayrılmasıyla birlikte yükseltgenmektedir. Bakır (II) ile pH = 2,30 da M/L = 1/2 bileşiminde mavi renkli bir kompleks çökmekte ve bu kompleks hiç bir çözücüde çözünmemektedir (DÖLEN, 1977).

3,4-Diaminobenzen sülfon asidi'nin platin (II) ile $Pt X_2L$ (L = halojen) bileşiminde kompleksleri yapılmış ve bunların P-388 leukemia'ya karşı yapılan deneyler sonucunda antitümör etkiye sahip oldukları saptanmıştır. 1,2-Diaminobenzenin çeşitli türevleriyle yapılan incelemeler sonucunda Pt-N gerilme titreşimlerinin komplekslerin antitümör etkisi ile ilişkili oldukları saptanmıştır (KIDANI, ASANO ve NOJI, 1979).

2.2. Koordinasyon Bileşiklerinin Oluşumu ve Kararlılığı

Genellikle bütün molekül ve iyonlar en az bir serbest elektron çiftine sahip oldukları için metal iyonları ile kompleks yapma eğilimindedirler. Komplekslerin kararlılığı metal ve ligandın doğasına bağlıdır. Kararlılığı metal iyonu açısından etkileyen faktörler, metal iyonunun çapı, yükü, iyonlaşma gerilimi, kristal alan stabilizasyon enerjisi ve datif π bağlarının oluşumudur. Bu nedenle alkali metal iyonları kompleksleşme eğilimi en az, geçiş elementleri ise en

fazla olan iyonlardır. Çeşitli ligandlarla yapılan çalışmalar sonucu iki değerlikli geçiş elementlerinin komplekslerinin kararlılığının ligandın cinsine bağlı olmaksızın

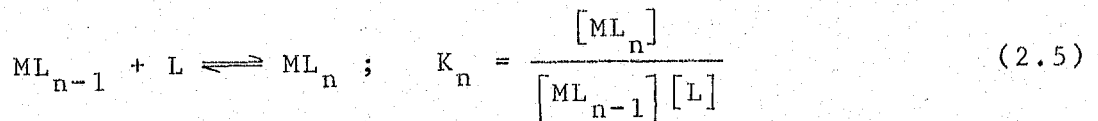
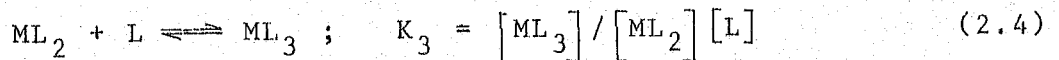
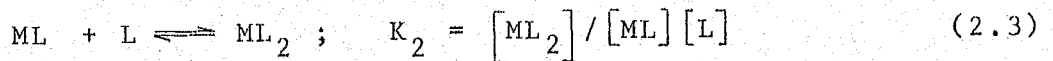
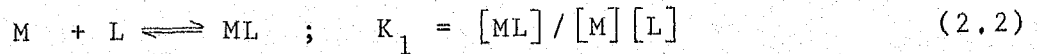


sirasını izlediği belirlenmiştir (MELLOR ve MALEY, 1947-1948). Yapılan çeşitli araştırmalar bu sırayı destekleyen sonuçlar vermiştir. Ayrıca geçiş elementi serilerinde birinciden ikinciye, ikinciden üçüncüye geçişte kararlılık artar.

Ligandın yapısı açısından kararlılığı etkileyen faktörler ise ligandın bazikliği, ligand başına düşen metal kelat halkası sayısı, kelat halkasının büyüklüğü, donör atomun cinsi, sterik etkiler ve rezonanstır. Bunların içinde kompleksin kararlılığı üzerinde en etkili olanı ligandın bazikliğidir. Protona karşı büyük ilgisi olan bir ligand metal iyonuna karşıda aynı davranışı gösterir. Genellikle oluşum sabitleri ile ligandın bazikliği doğrusal bir uygunluk içindedir (JONES et al., 1958).

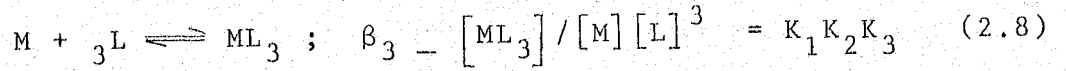
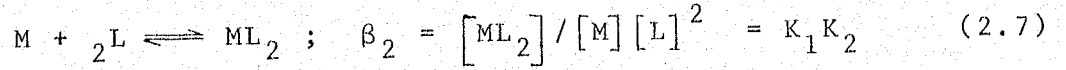
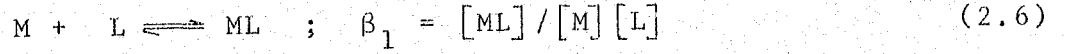
2.3. Kararlılık Sabitleri

Koordinasyon bileşiklerinin oluşumu ve disosiasyonu birbirini izleyen dengeler üzerinden yürür. Koordinasyon sayısı (n) olan M metal iyonu ile, monodentat bir L ligandı arasındaki kompleks oluşumu aşağıdaki basamaklar üzerinden yürür:

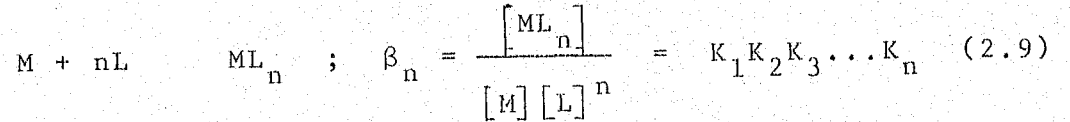


Burada her bir basamağı belirleyen

$K_1, K_2, K_3, \dots, K_n$ denge sabitlerine ara basamak oluşum veya kararlılık sabitleri adı verilir. Komplekslerin oluşumundaki denge ilişkileri başka biçimde de gösterilebilir:



⋮



Burada kompleks oluşum basamaklarını belirleyen $\beta_1, \beta_2, \beta_3 \dots \beta_n$ denge sabitlerine toplam oluşum veya kararlılık sabitleri adı verilir. Bazı durumlarda dengenin bu şekilde belirlenmesi daha kullanışlıdır. Toplam oluşum sabiti β_n ile arabasamak oluşum sabiti K_n arasında aşağıdaki genel bağlantı vardır.

$$\beta_n = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \dots K_n \quad (2.10)$$

Buna göre metal kompleksleri için toplam kararlılık sabiti

$$\beta_n = C_{K_1} \cdot C_{K_2} \cdot C_{K_3} \dots C_{K_n} \quad (2.11)$$

olur. Buradaki sabitler aktivitelere göre belirlenmiş olduğundan gerçek ve termodinamik sabitlerdir. Konsantrasyonlara göre belirtilen görünür sabitlerden bunlara geçebilmek için aktivite katsayılarını göz önüne almak gerekir. Kararlılık sabitlerinin belirlenmesi ile ilgili ölçümler ancak sulu çözeltilerde yapılabilir. Çok seyreltik çözeltilerde aktiviteler ye-

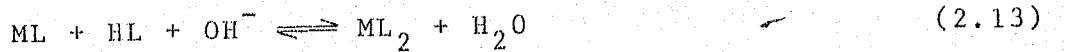
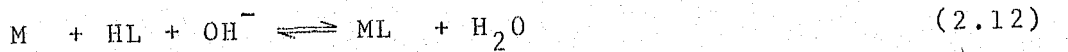
rine konsantrasyonlar alınabilirse de, ideal durumdan sapma 0,001 M çözeltilerde bile oldukça büyüktür. Bu hataları önlemek için KNO_3 , KClO_4 , NaClO_4 gibi kompleks oluşturmeyen tuzlarla iyonik kuvvet sabit tutulur. Böylece aktivite katsayılarının gerçek değerleri bilinmese de sabit kabul edilir. Bu metodla iyonik kuvveti sabit tutulan çözeltilerde görünür kararlılık sabitleri tayin edilebilir.

2.4. Kararlılık Sabitlerini Tayin Yöntemleri

Bir reaksiyonda kompleksleşme olup olmadığını saptamak ve kararlılık sabitlerini tayin etmek için çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Bu yöntemlerin en basit ve en çok kullanılanları, potansiyometrik yöntemleri ile optik yöntemlerdir. Diğer yöntemler ancak bazı özel durumlarda kullanılır.

2.4.1. Potansiyometrik Yöntemler

Bütün kelat yapıcı maddeler aynı zamanda asit veya baz olduklarından ve kelat oluşumu bir veya daha fazla sayıda zayıf asit protonunun ayrılması veya baz konsantrasyonunda bir azalma ile birlikte yürüdüğünden, ortamın hidrojen iyonu konsantrasyonu kelat oluşumundan doğrudan etkilenir. Ortamın pH değişimi kompleks oluşumunun varlığını belirler. Bu yöntem aynı zamanda sulu çözeltilerde nicel ölçümlerin yapılması ve kararlılık sabitlerinin tayin edilmesi için de uygundur. Uygulamada metal iyonu ve ligand karışımları bir bazla potansiyometrik olarak titre edilerek reaksiyonun gidişi izlenir.



Harcanan baz miktarı oluşan kelat miktarı ile eşdeğerdir. Titrasyon çoğu kez bir çökelti oluşumu ile sonlanır. Çökelti olmadığı hallerde, karışımın titrasyon eğrisinin ligandın titrasyon eğrisine göre alçalması kelatlaşma için en doyurucu nicel ve nitel sonuçları verir.

Kararlılık sabitlerini potansiyometrik yöntemle tayini ilk kez Bjerrum tarafından ortaya atılmıştır (BJERRUM, 1941). Herhangi bir durumda çözeltide bulunan her bir metal iyonu başına bağlı donör grupların (ligandları) ortalama sayısını (\bar{n}) ile göstermiştir. Buna göre;

$$\bar{n} = \frac{[\text{Kompleksleşen ligand}]}{C_M} = \frac{C_L - [L]}{C_M} \quad (2.14)$$

Burada;

C_L = Ortamda bulunan ligand türlerinin toplam konsantrasyonu,

C_M = Ortamda bulunan bütün metal türlerinin toplam konsantrasyonu,

ve

$[L]$ = Serbest ligand konsantrasyonudur.

Serbest ligand konsantrasyonu, başlangıçtaki ligand konsantrasyonundan, kompleksleşen ligand konsantrasyonunu çıkararak doğrudan tayin edilebilir.

Çözeltide bulunan iyon türlerinin tümünü göz önüne alarak;

$$\bar{n} = \frac{[ML] + 2[ML_2] + \dots + n[ML_n]}{[M] + [ML] + [ML_2] + \dots + [ML_n]} \quad (2.15)$$

Burada;

N = Metalin koordinasyon sayısı,

ve

n = Arabasamak sayısıdır.

Bu formülde, ML , ML_2 ... değerleri yerine ara basamak kararlılık sabiti ifadelerinden bulunan değerleri yerine koyarsak

$$\bar{n} = \frac{k_1 [L] + 2 k_1 k_2 [L]^2 + \dots + N k_1 k_2 [L]^N}{1 + k_1 [L] + k_1 k_2 [L]^2 + \dots + k_1 k_2 k_n [L]^N} \quad (2.16)$$

denklemini ele geçer.

Bu denklem BJERRUM tarafından oluşum fonksiyonu olarak adlandırılmıştır. Oluşum sabitlerinin tayini N tane denkleminin çözümüne indirgenmiş olur. Uygulamada bu çözüm grafik yolla yapılır.

Bir sistemin kararlılık sabitlerini grafik yolla bulunması için;

$$pL = \log 1/[L] = -\log [L] \quad (2.17)$$

alınarak,

$$\bar{n} = f(pL) \quad (2.18)$$

grafiki çizilir.

Bu grafiğe oluşum eğrisi adı verilir. Oluşum eğrisi çizildikten sonra kararlılık sabitlerinin bulunması için iki yol izlenir.

a) $\bar{n} = n - \frac{1}{2}$ olduğu noktada ortamdaki ML_{n-1} ve ML_n türlerinin miktarlarının eşit olduğu olgusuna dayanarak bütün yarım \bar{n} değerleri için ligand konsantrasyonlarının tersi alınır:

$$k_n = \left(\frac{1}{[L]} \right) \bar{n} = n - \frac{1}{2} \quad (2.19)$$

veya

$$\log k_n = (pL) \bar{n} = n - \frac{1}{2} \quad (2.20)$$

b) Oluşum eğrisinde orta noktaya karşılık olan ligand konsantrasyonunun tersi sistemin ortalama kararlılık sabitini verir.

$$k = \left(\frac{1}{[L]} \right) \bar{n} = \frac{N}{2} \quad (2.21)$$

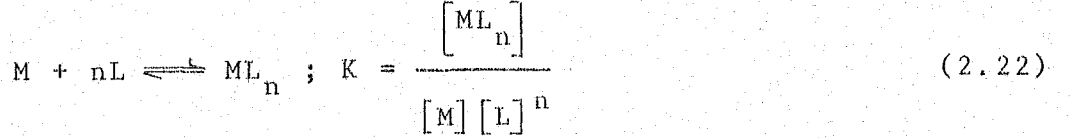
Buradaki ortalama kararlılık sabiti ara basamak kararlılık sabitlerinin geometrik ortalamasıdır. Her iki yöntemde de kararlılık sabitleri serbest ligand konsantrasyonuna göre hesaplanır.

\bar{n} yarım değerlerine karşılık gelen $\log k$ değerleri (2.20) formülüne göre doğrudan grafikten okunur. Bulunan ara basamak kararlılık sabitleri yardımıyla toplam kararlılık sabitleri hesaplanır.

2.4.2. Optik Yöntemler

Genel olarak kompleksleşme reaksiyonlarında bir renk değişimi gözlenir. Renkli maddenin BEER yasasına uyması koşuluyla absorpsiyon spektrumlarının incelenmesi ile oluşan kompleksin bileşiminin saptanması ve kararlılık sabitlerinin bulunması mümkündür.

Çözünen kelat bileşiklerinin bileşiminin saptanması için sürekli değişim yönteminden yararlanılır. Bu yöntem, JOB yöntemi adı ile anılır (JOB, 1928-1936). Bir (M) metal iyonu ile bir (L) ligandı arasındaki kelat oluşumunu göz önüne alalım.



Böyle bir kelat oluşumunda

$$C_M + C_L = C \quad (2.23)$$

olarak alınır. Burada (C toplam konsantrasyon olup sabittir) oluşan ML_n kelatının konsantrasyonu maksimum olduğu zaman

$$[L] / [M] = n \quad (2.24)$$

veya

$$d[ML_n]^n / d[L] = 0 \quad (2.25)$$

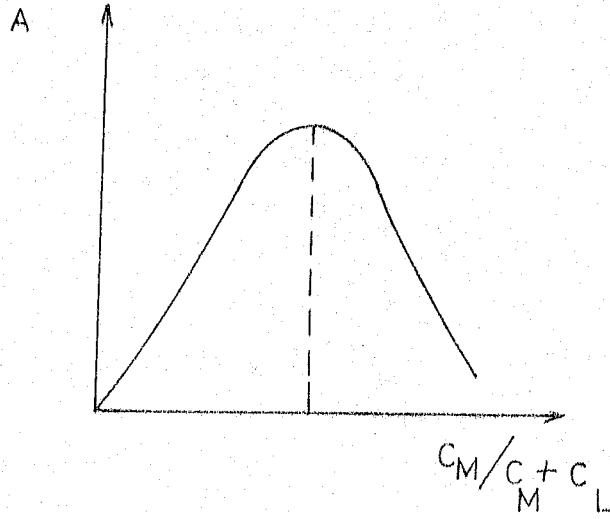
olur.

Başka bir deyişle metal ve ligandın toplam konsantrasyonu sabit olduğunda, metal ve ligandın kelattaki oranda birlikte buldukları çözelti için kelat konsantrasyonu maksimumdur. Ortamda bulunan metal ve ligandın absorpsiyonları kelatın absorpsiyonu ile girişim yapmaması durumunda, çözeltinin absorpsiyonu kelat konsantrasyonu ile orantılıdır.

Böylece çözeltinin absorpsiyonunun çözeltinin bileşimine karşı değişimi gösteren sürekli değişim eğrisi çizilebilir. Bu grafik kelat formülüne karşılık olan bileşimde maksimum absorpsiyon yapar. Eğer ortamda bulunan maddeler kelat ile aynı

alanda absorpsiyon yapıyorsa, ölçülen absorbansta gerekli düzeltme yapıldıktan sonra sürekli değişim eğrisi çizilir.

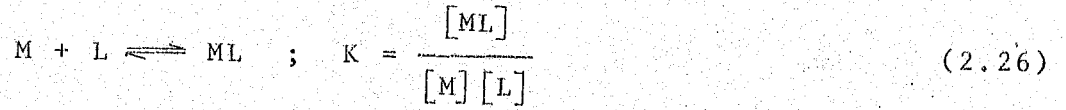
Uygulamada metal ve ligandın konsantrasyonları toplamı sabit kalacak şekilde bir dizi çözelti hazırlanır. Bu çözeltiler uygun pH değerlerine getirilerek maksimum absorpsiyonları ölçülür. Çözeltinin bileşimi absise, absorbanlar ordinata konularak sürekli değişim eğrisi çizilir. Bu eğrinin maksimum noktasının absisi kelatın bileşimini gösterir.



ŞEKİL 2.1

Bir çözeltinin absorbanı, dengeye karışan bileşenlerden birinin (genellikle kelat) bağıl konsantrasyonunu belirlemek için kullanılabilir. Bunun için ortamdaki maddelerden yalnız birinin belirlenebilir renge sahip olması ve ölçülen renkli maddenin BEER yasasına uyması gereklidir. Absorpsiyon ölçümlerinde dalga boyunun denetlenmesi gerektiği için, ölçümler bir spektrofotometre ile yapılır.

Basit bir kompleks oluşumu dengesini göz önüne alalım:



kullanılan dalga boyu aralığında absorpsiyon yapan tek madde ML ise, BEER yasasının ML için geçerli olması koşuluyla sabit ışık yolu için çözeltinin absorbansı

$$[ML] = kA \quad (2.27)$$

olarak yazılır.

Burada;

A = Çözeltinin absorbansı,

ve

k = Orantı katsayısı'dır.

Kararlılık sabitlerini bu şekilde tayin için uygun iki optik yöntem kullanılır.

a) Eşit absorbansa sahip değişik konsantrasyonda metal ve ligand içeren iki çözelti için

$$[ML]_1 = kA_1 \quad (2.28)$$

$$[ML]_2 = kA_2 \quad (2.29)$$

yazabiliriz. $A_1 = A_2$ olduğundan,

$$[ML]_1 = [ML]_2 = [ML] \quad (2.30)$$

olur. Buna göre;

$$K = \frac{[ML]}{(C_{M_1} - [ML])(C_{L_1} - [ML])} = \frac{[ML]}{(C_{M_2} - [ML])(C_{L_2} - [ML])} \quad (2.31)$$

C_{M_1} ve C_{M_2} sırasıyla birinci ve ikinci çözeltideki serbest ve bağlı metal türlerinin toplam konsantrasyonu,

C_{L_1} ve C_{L_2} sırasıyla birinci ve ikinci çözeltideki serbest ve bağlı ligand türlerinin toplam konsantrasyonu,

C_{M_1} , C_{M_2} , C_{L_1} , C_{L_2} değerleri deneysel olarak bilindiğinden yukarıdaki denklem $[ML]$ ve K için çözülebilir.

ifadeyi basitleştirmek için; $C_{M_1} = a_1$; $C_{L_1} = b_1$;
 $C_{M_2} = a_2$; $C_{L_2} = b_2$; ve $ML = X$ dersek,

$$K = \frac{X}{(a_1 - X)(b_1 - X)} = \frac{X}{(a_2 - X)(b_2 - X)} \quad (2.32)$$

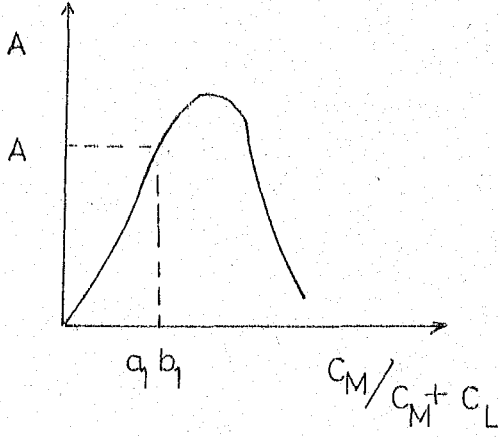
$$X = \frac{a_2 b_2 - a_1 b_1}{(a_2 - a_1) + (b_2 - b_1)} \quad (2.33)$$

X bulunup yerine konularak K bulunur.

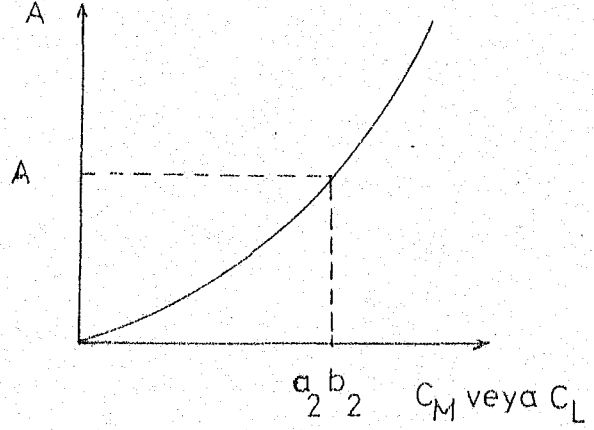
Uygulamada metal ve ligand konsantrasyonları farklı olup da eşit absorpsiyon veren iki çözelti hazırlamak için aşağıdaki yol izlenir.

Birinci aşamada metal ve ligand konsantrasyonları sabit kalacak şekilde bir dizi çözelti hazırlanır, absorpsiyonları ölçülür, sürekli değişim eğrisi çizilir. İkinci aşamada bileşim oranı sabit derişik bir çözelti hazırlanır, belirli oranlarda seyreltilerek absorpsiyonları ölçülür ve seyreltme eğrisi çizilir. Belirli bir A değeri seçilir. Sürekli değişim eğrisinden A 'ya karşılık gelen a_1 ve b_1 değerleri okunur.

Seyreltme eğrisinde aynı absorpsiyona karşılık gelen a_2 ve b_2 değerleri okunarak formülde yerine konular, önce X değerleri bulunur ve daha sonra da K sabiti bulunur.



ŞEKİL 2.2



ŞEKİL 2.3

K bulunduktan sonra;

$$\Delta F = -RT \ln K \quad (2.34)$$

formülünden kompleksin serbest oluşum enerjisi hesaplanabilir. Burada;

- T = ölçümün yapıldığı sıcaklık,
- K = kararlılık sabiti
- R = genel gaz sabiti
- ΔF = oluşum enerjisi'dir.

ΔF ne kadar büyükse kompleks o oranda sağlamdır.

Bu yöntemde fazla yaklaşım yapılmadığı için, potansiyometrik yöntemé göre daha doğru sonuçlar elde edilir. Dezavantajı ise ara basamak kararlılık sabitlerinin bulunamayıp sadece toplam kararlılık sabitlerinin bulunmasıdır.

b) K sabitinin tayini için ikinci yöntem reaksiyon bileşenlerinden birinin çok aşırısının varlığında kelat oluşumunun tam olduğu düşüncesine dayanır. Bu yöntemin uygulanabilmesi için ölçüm yapılan dalga boyunda ortamda aşırı bulunan bileşenin absorpsiyon yapmaması gerekir. Absorpsiyon ölçümleri kelat oluşumunun tam olmadığı konsantrasyonlarda yapılır. Kelat konsantrasyonu BEER yasasından hesaplanır. Oluşan kelatın bileşimi biliniyorsa serbest metal iyonu ve ligand konsantrasyonları tayin edilebilir ve denge sabiti ifadesinden K sabiti hesaplanır.

Komplekslerin disosiasyon sabitlerinin hesaplanmasında BABKO formülünden de yararlanılır (BABKO, 1947). Bu formül OSTWALD seyreltiklik yasası ve BEER Yasasını birleştirerek türetilmiştir.

$$\Delta = \frac{D_1 - D_n}{D_1} = \sqrt{\frac{K_d}{C_1}} (\sqrt{n-1}) \quad (2.35)$$

Burada;

K_d = disosiasyon sabiti,

$n = C_1/C_n$ seyreltme derecesi,

$D_1 \rightarrow C_1$ konsantrasyonuna karşılık gelen absorbans,

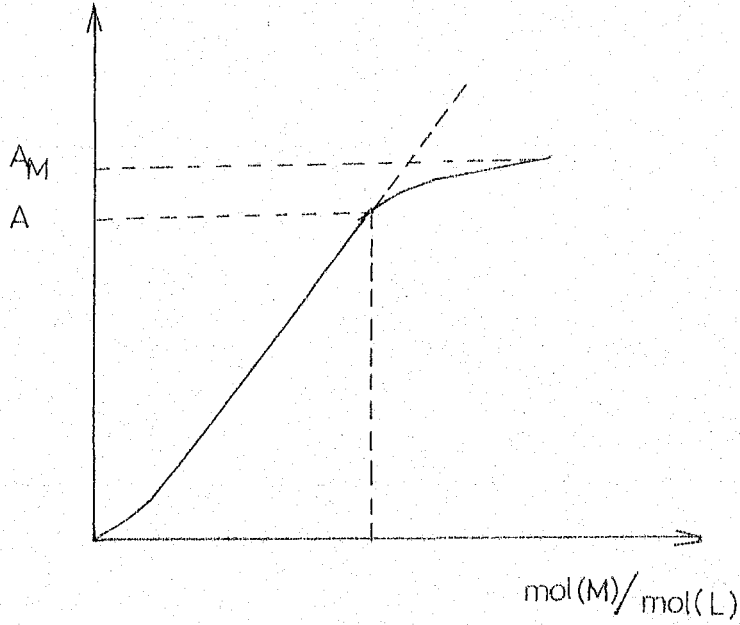
$D_n \rightarrow C_n$ konsantrasyonuna karşılık gelen absorbans,

Δ = kompleks konsantrasyonunun C_1 'den C_n 'e seyreltilmesi durumunda absorpsiyonun fraksiyonel azalmasıdır.

Bu bağıntının çıkarılmasında α disosiasyon derecesinin küçük bir kesin ve $1 - \alpha \cong 1$ olduğu yaklaşımı yapılmıştır. BABKO formülü belirli durumlarda yaklaşık bir K değeri elde edilmesinde kullanılır. Bu formül yalnız OSTWALD seyreltiklik yasasının geçerli olduğu alanlarda kullanılabilir.

Komplekslerin bileşimlerinin ve oluşum sabitlerinin bulunmasında mol oranı yöntemi de kullanılabilir. Bu yöntemde eşit konsantrasyonda metal iyonu farklı konsantrasyonda ligand

içeren bir dizi çözelti hazırlanır. Çözeltilerin ölçülen absorpsiyonu oluşan kompleksin denge konsantrasyonu ile orantılıdır. Absorbansa karşı metal/ligand mol oranı grafiği çizilir. Elde edilen eğrinin son noktasının yuvarlaklığı kompleksin disosiasyon derecesine bağlıdır. Kompleksin stokiyometrik formülü ekstrapolasyon yoluyla bulunur. Bir (M) metal iyonu ile (L) ligandının 1/1 oranında birleşerek (ML) kompleksinin oluşumunu göz önüne alalım. Metal iyonu konsantrasyonu (C) ise son noktasında ligand konsantrasyonu da (C) dir. Son noktaya karşılık olan absorpsiyon (A) ekstrapolasyon yoluyla bulunur.



ŞEKİL 2.4

Ligandın çok büyük aşırısının varlığında kompleksin disosiasyonu bastırılmıştır ve bu duruma karşılık olan absorpsiyon (A_m) son noktasına karşılık olandan daha büyüktür. Buna göre;

$$[ML] = \frac{A}{A_m} C \quad (2.36)$$

$$[M] = [L] = C - [ML] = C \left(1 - \frac{A}{A_m}\right) \quad (2.37)$$

olur.

Disosiasyon sabiti K_d aşağıdaki formülden hesaplanır:

$$K_d = \frac{\left[1 - (A/A_m)\right]^2}{A/A_m} C \quad (2.38)$$

A/A_m oranı C konsantrasyonuna bağlıdır. Kompleksin disosiasyonu artan seyreltme ile birlikte artar. Bulunan disosiasyon sabitinde;

$$K = 1/K_d$$

formülü yardımıyla oluşum sabiti bulunabilir.

3. DENEL BÖLÜM

3.1. Çalışmada Kullanılan Alet ve Çözeltiler

Potansiyometrik titrasyonlar ve pH ölçümleri "Orion Research Lonalyzer/Model 339A" ve buna bağlı cam elektrod yardımıyla yapıldı. Titrasyonlar sırasında "Metrohm Multi-Bürette E485" kullanıldı.

IR spektrumları "Perkin-Elmer Infrared Spectrophotometer Model 598" kullanılarak KBr diski yardımıyla ve 12 dakikada çekildi.

Standart 0,1 N NaOH çözeltisi "Titrisol Merck Art.9959" dan hazırlandı.

Demir (III) çözeltisi, demir (III) nitrattan hazırlandı ve EDTA çözeltisi ile titre edilerek ayarlandı.

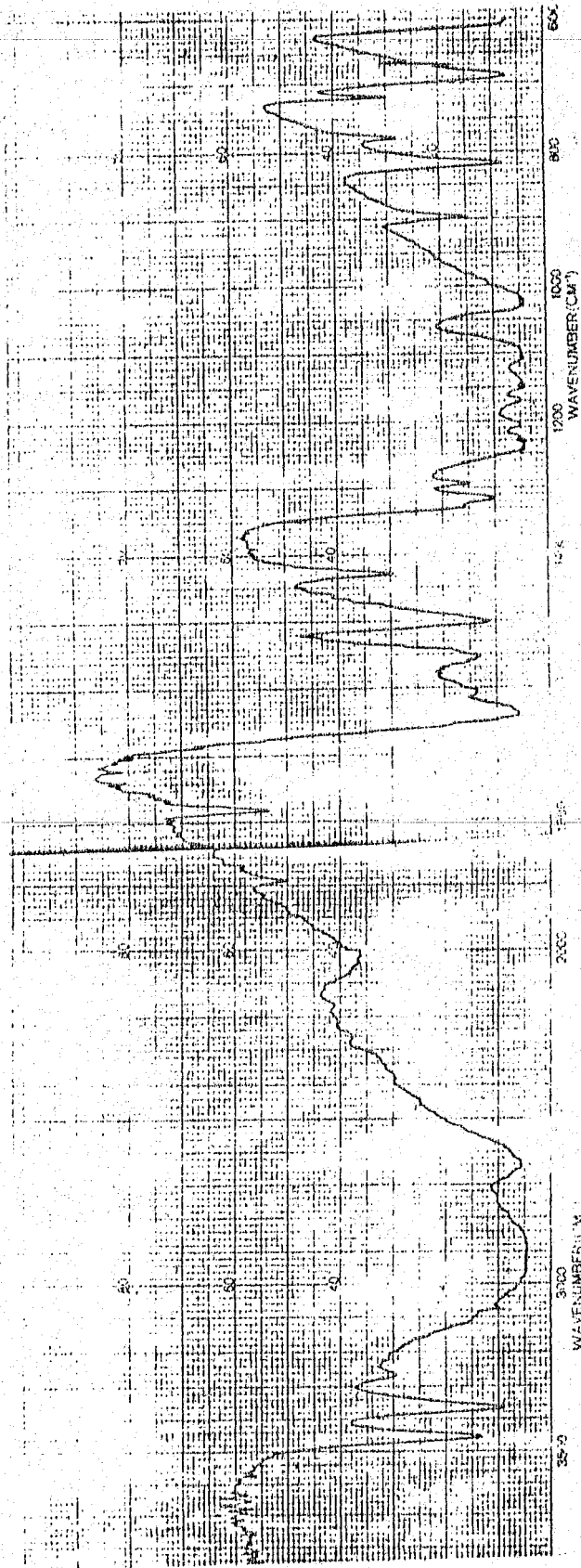
3.2. 3,4-Diaminobenzensülfon Asidinin Elde Edilmesi

3,4-Diaminobenzensülfon asidi'nin sentezi 1,2-diaminobenzen'in doğrudan sülfolandırılması yoluyla yapıldı. Bunun için, 40 g 1,2-diaminobenzen üzerine dıştan su ile soğutulan bir kapta 40 ml % 98'lik sülfat asidi katılarak 1,2-diaminobenzen dihidrojen sülfat elde edildi. Bu tuz iyice öğütüldü ve dıştan su ile soğutulan bir balonda 70 ml (140 g) % 25'lik

oleum yavaş yavaş katıldı. Karışım bir yağ banyosu yardımıyla 185°C de 4 saat süreyle ısıtıldı, soğutuldu ve 250 ml buzlu suya şiddetle karıştırılarak döküldü. Yarım saat sonra süzülen çökelti buzlu su ile yıkandı, kaynar suda çözülerek 2-3 g aktif kömürle 15-20 dakika süreyle kaynatılıp süzüldü ve kristallenmeye bırakıldı. Aynı işlem iki kez daha tekrarlanarak ham ürün saflaştırıldı.

Elde edilen ürünün IR-spektrumu alındı (Grafik 3-1) ve elementel analizi yapıldı. Elementel analiz sonuçları aşağıda verilmiştir:

	<u>Hesaplanan</u>	<u>Bulunan</u>
% C	38,29	38,54
% H	4,29	4,50
% N	14,88	14,35



GRAFİK 3.1- 3,4-Diaminobenzensülfon asidi'nin IR spektrumu

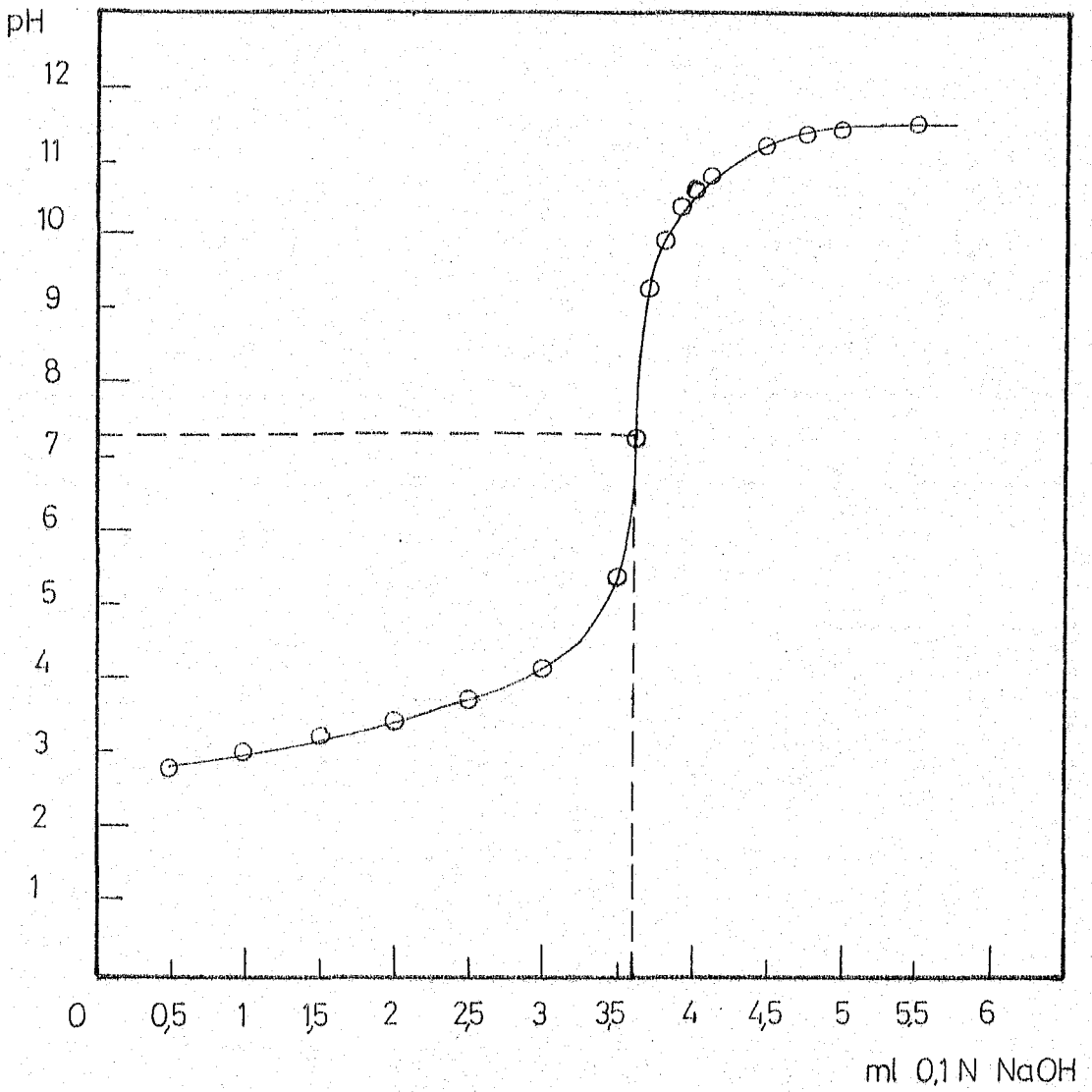
3.3. 3,4-Diaminobenzensülfon Asidi'nin Asid Sabitinin Tayini

3,4-Diaminobenzensülfon asidi'nin asid sabiti, ALBERT ve SERJEANT tarafından verilen standart yöntem kullanılarak potansiyometrik yoldan tayin edildi. Bunun için, 0,094 g madde 47,5 ml suda çözülerek 20°C da 0,1 N standart NaOH çözeltisi ile titre edildi. Potansiyometrik titrasyona ilişkin değerler (Çizelge 3.1) de ve titrasyon eğrisi de (Grafik 3.2) de verilmiştir.

Elde edilen değerler yardımıyla ve gerekli aktiflik düzeltmeleri yapılarak asid sabitleri hesaplandı. Sonuçlar (Çizelge 3.2) de gösterilmiştir. Yöntemin temeli HENDERSON denkleminde dayandığından eşdeğer nokta yakınındaki ve sonrasındaki noktaların hesaplamada kullanılması büyük sapmalara neden olmaktadır. Bu nedenle ortalama asid sabitinin hesaplanmasında son değer olarak $pH = 3$ için olanı alındı ve $pK_a = 3,408 \pm 0,182$ olarak bulundu. $pH = 3,5$ için olan değer göz önüne alınırsa ortalama değer $pK_a = 3,547 \pm 0,379$ olmaktadır. Bu durumda, birinci değer alınması daha uygundur.

ÇİZELGE 3.1- 3,4-Diaminobenzen Sülfon Asidi'nin Potansiyometrik Titrasyonu

ml 0,1 N NaOH	pH
0	2,6
0,5	2,8
1	2,95
1,5	3,15
2	3,35
2,5	3,6
3	3,9
3,2	4,1
3,5	4,75
3,-	5,2
3,7	6,45
3,8	9
3,9	9,85
4	10,3
4,5	11,3
5	11,4
5,5	11,5



GRAFİK 3.2- 3,4-Diaminobenzensulfon Asidi'nin Potansiyometrik Titrasyon Eğrisi

ÇİZELGE 3.2. 3,4-Diaminobenzensülfon Asidi'nin Asid Sabitinin Tayini

1	2	3	4	5	6	7	8
ml 0,1 N NaOH	PH	Stokiyometrik Konsantrasyonlar		$\{H^+\}$	$\frac{\{HA\}-\{H^+\}}{\{A^-\}+\{H^+\}}$	log6	pKa=pH+log6
		[HA]	[A ⁻]				
0.0	2.60	0.010	0	-	-	-	-
0.5	2.80	0.009	0.001	0.00214	2.15	0.3324	3.14
1.0	2.95	0.008	0.002	0.00130	2.03	0.3074	3.25
1.5	3.15	0.007	0.003	0.00070	1.70	0.2304	3.38
2.0	3.35	0.006	0.004	0.00045	1.24	0.0934	3.44
3.0	3.90	0.004	0.006	0.00012	0.63	-0.20	3.69
3.5	4.75	0.003	0.007	-	0.42	-0.37	4.38
4.0	10.30	0.002	0.008	-	0.25	-0.60	9.62
4.5	11.10	0.001	0.009	-	0.11	-0.95	10.15
5.0	11.40	0	0.010	-	-	-	-

3.4. Kompleks Oluşumunun Potansiyometrik Olarak Saptanması

3,4-Diaminobenzensülfon asidi ile demir(III) iyonu arasındaki kompleks oluşumunun saptanması için bir dizi potansiyometrik titrasyon yapıldı. Bunun için aşağıdaki karışımlar hazırlandı ve bu karışımlar 0,1 N standart NaOH çözeltisi ile potansiyometrik olarak titre edildi.

25 ml	1.10^{-2} M	DAB*
x ml	5.10^{-2} M	Fe(III)
5 ml	1.0 M	NaClO ₄
(20-x) ml		H ₂ O
50 ml		

Potansiyometrik titrasyonlara ilişkin değerler (Çizelge 3.3) de ve titrasyon eğrileri de (Grafik 3.3) de gösterilmiştir.

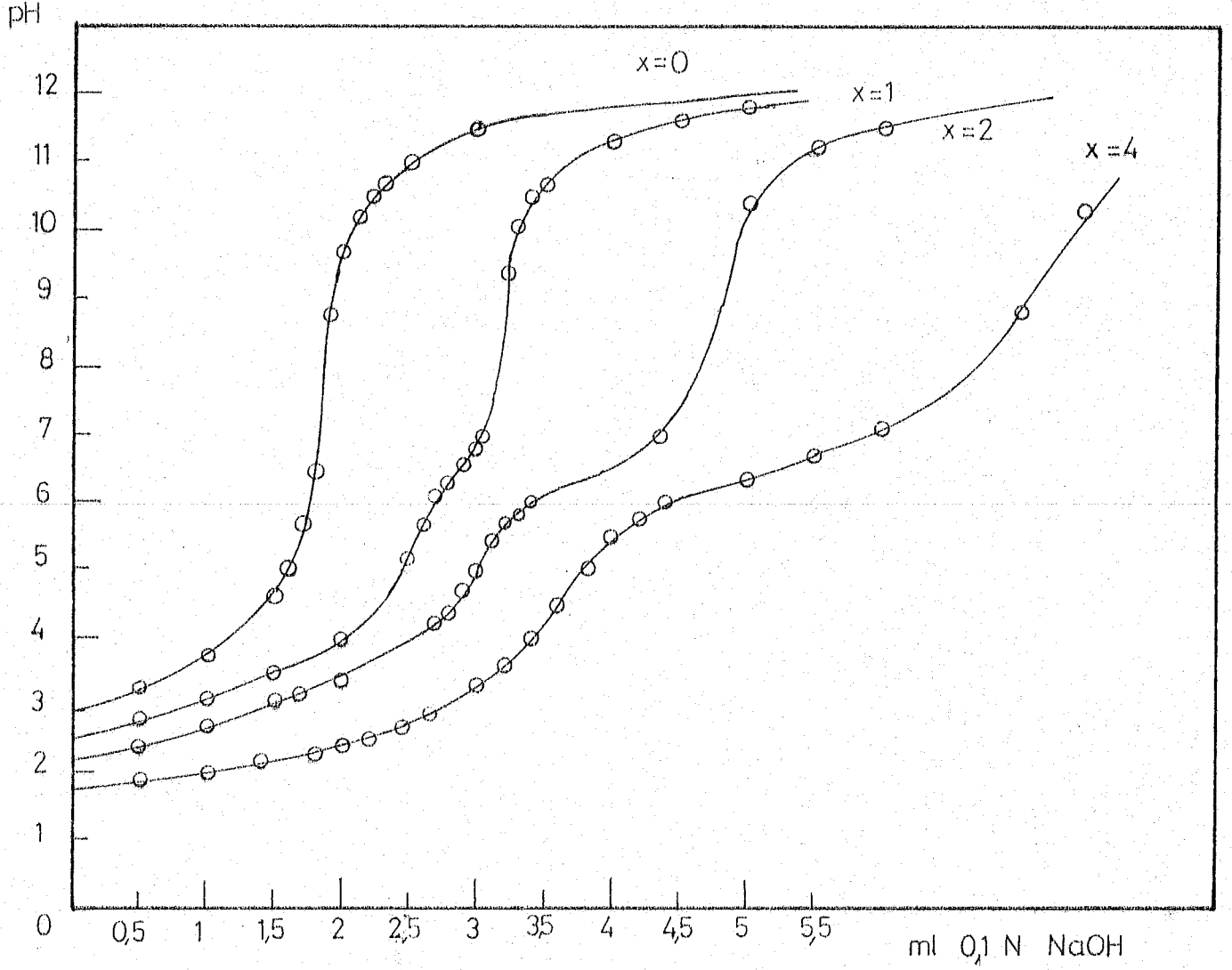
Titrasyon eğrilerinin incelenmesi, metal oranı arttıkça eğrilerin serbest asidin eğrisinden (x=0) önemli oranda saptığını göstermektedir. Bu durumda, 3,4-diaminobenzensülfon asidi ile demir(III) arasında kuvvetli bir kompleksleşmenin ortaya çıktığı ve bunun pH yükselmesi ile birlikte amin grubu üzerindeki protonun ayrılması sonucunda hızla ilerlediği söylenebilir. Ayrıca, eğriler kompleksleşmenin çok düşük pH da başladığını göstermektedir.

* 3,4-Diaminobenzensülfon asidi için bundan sonra DAB kısaltması kullanılacaktır.

ÇİZELGE 3.3. 3,4-Diaminobenzensülfon asidi-Demir (III) Karışımlarının Potansiyometrik Olarak Titrasyonu

0.1 N NaOH (ml)	PH			
	x=0.0 ml	x=1.0 ml	x=2.0 ml	x=4.0 ml
0	2.9	2.5	2.2	1.8
0.5	3.3	2.8	2.4	1.9
1	3.75	3.1	2.7	2
1.5	4.6	3.5	3.1	-
1.6	5	3.6	-	2.2
1.7	5.7	3.7	3.2	-
1.8	6.5	3.8	-	2.3
1.9	8.8	3.9	-	-
2	9.7	4	3.45	2.44
2.2	10.5	4.3	-	2.55
2.4	-	4.85	-	2.7
2.5	11	5.25*	4	-
2.6	-	5.75	4.1*	2.88
2.8	-	6.3	4.4	3.05*
3	11.5	6.8	5	3.3
3.2	-	9.4	5.6	3.62
3.4	-	10.5	6	4.03
3.5	11.7	10.7	6.1	-
4	11.8	11.3	6.4	5.5
4.5	11.9	11.6	7.5	6
5	12	11.8	10.4	6.33
5.5	-	-	11.2	6.65
6	-	-	11.5	7.12
6.5	-	-	-	7.75
7	-	-	-	8.8
8	-	-	-	11.1

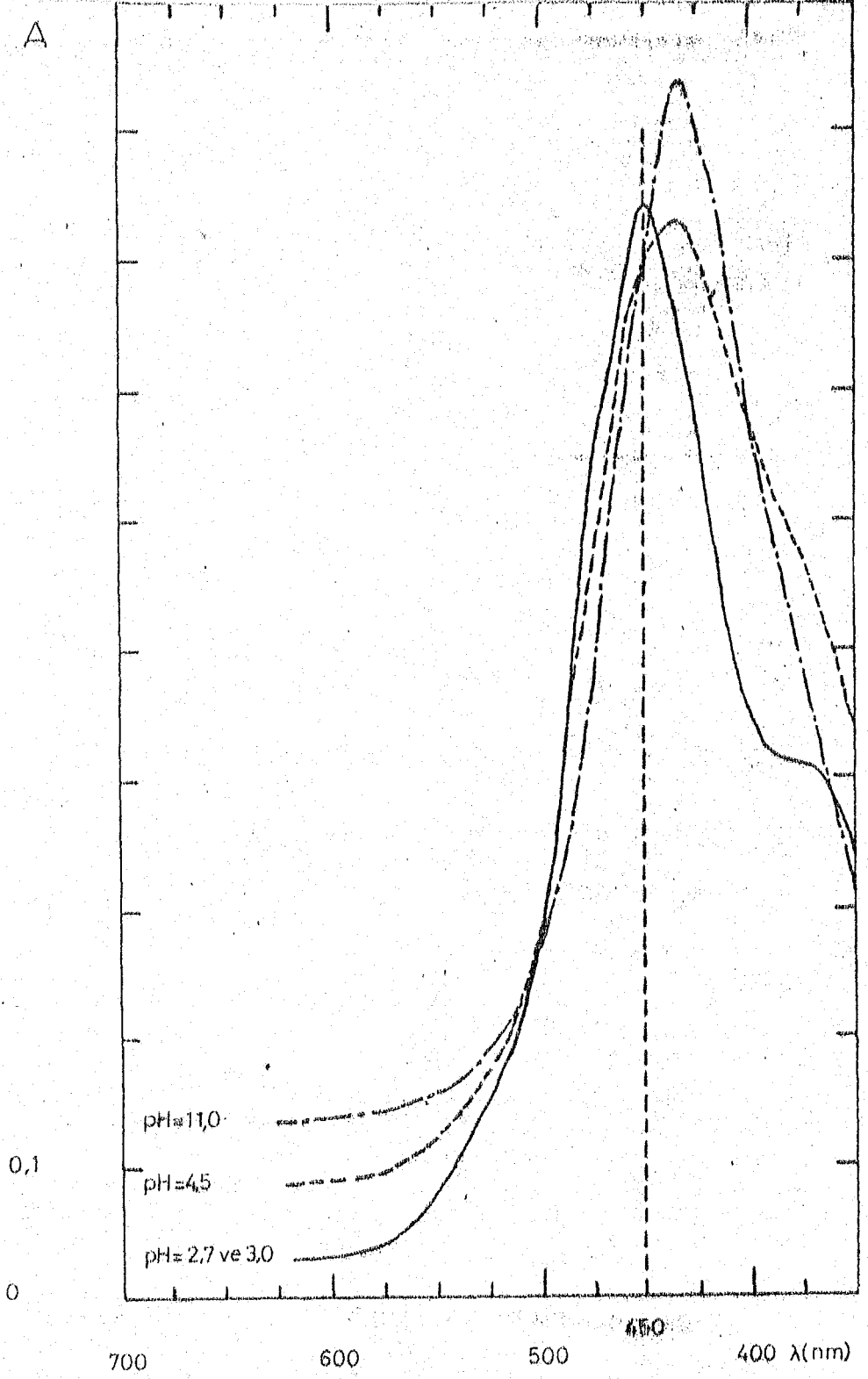
*) Çökme başlamaktadır.



GRAFİK 3,3- 3,4-Diaminobenzensülfon asidi-demir(III) karışımlarının potansiyometrik titrasyon eğrileri

3.5. Kompleksin Absorpsiyon Yaptığı Dalga Boyunun Saptanması

3,4-Diaminobenzensülfon asidi'nin demir(III) ile oluşturduğu kırmızı renkli kompleksin absorpsiyon yaptığı dalga boyunun saptanması için eşit oranda DAB ve demir(III) içeren karışımlar NaOH çözeltisi yardımıyla değişik pH lara getirilerek spektrumları alındı (Grafik 3.4). Grafiklerin incelenmesinden, kompleksin 450 nm dalga boyunda maksimum absorpsiyon yaptığı ve bu dalga boyunun pH ın artmasıyla birlikte önemsenecek oranda değişmediği saptandı. Bundan sonraki spektrofotometrik ölçmeler 450 nm sabit dalga boyu kullanılarak yapıldı.



GRAFİK 3.4- 3,4-Diaminobenzenesülfon asidi demir(III) kompleksinin absorpsiyon spektrumları

3.6. Kompleksin Bileşiminin Saptanması

3,4-Diaminobenzensülfon asidi'nin demir(III) ile oluşturduğu kompleksin bileşimi sürekli değişim yöntemi yardımıyla saptandı. Bunun için aşağıdaki karışımlar hazırlanarak bunların absorpsiyonları 450 nm dalga boyunda ölçüldü.

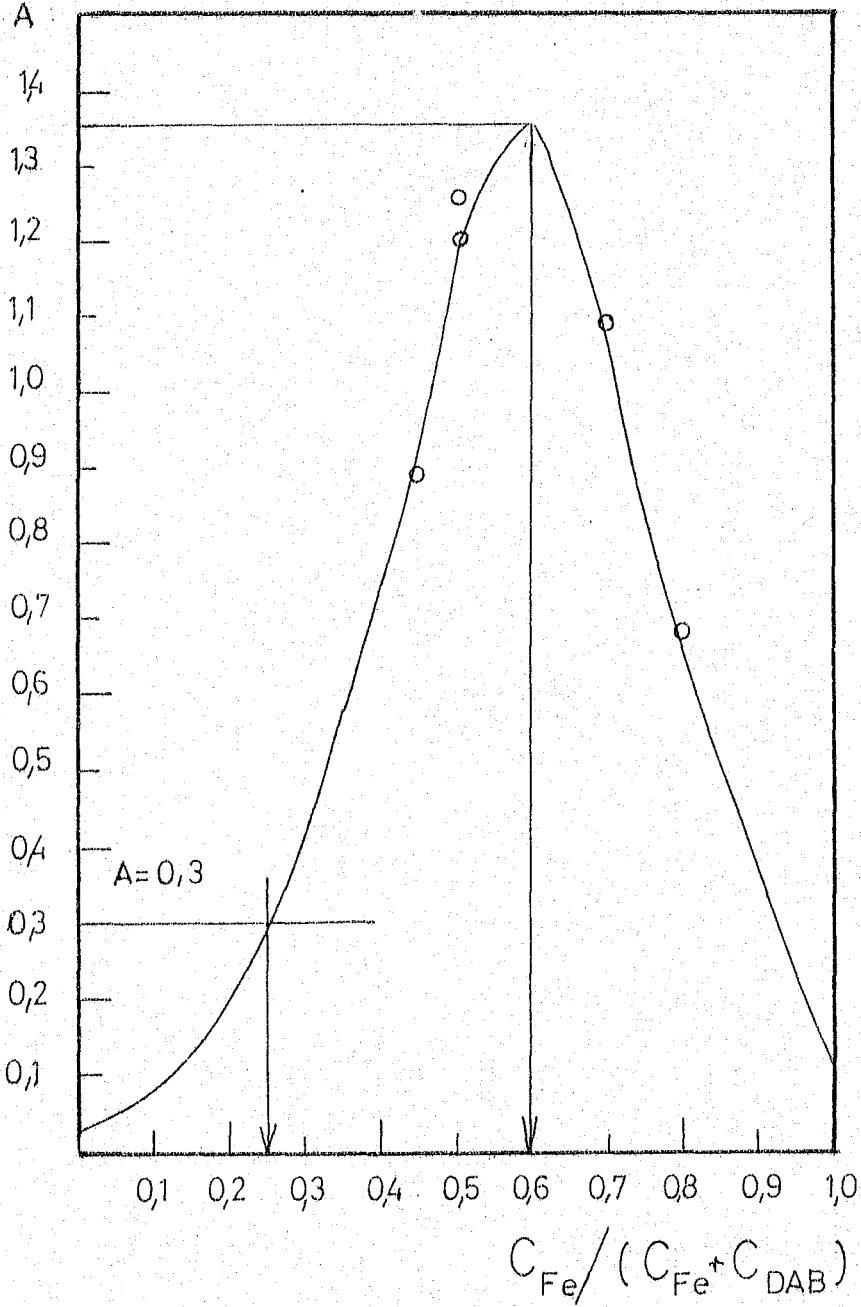
x ml	$5 \cdot 10^{-3}$ M	Fe(III)
(10-x) ml	$5 \cdot 10^{-3}$ M	DAB
5 ml	1.0 M	NaClO ₄
25 ml		H ₂ O
<hr/>		
40 ml		; pH = 4,00

Ölçümlerden elde edilen değerler (Çizelge 3.4) de ve sürekli değişim eğrisi (Grafik 3.5) de verilmiştir. Sürekli değişim eğrisi $C_{Fe}/(C_{Fe} + C_{DAB}) = 0,6$ için bir maksimumu göstermektedir. Buna karşılık olan kompleks bileşimi $Fe/DAB = 3/2$ dir.

ÇİZELGE 3.4- Sürekli Değişim Yöntemi İle Kompleksin Bileşiminin Saptanması

$$(C_{Fe} + C_{DAB} = 1,25 \cdot 10^{-3}; \text{pH} = 4,00; \lambda = 450 \text{ nm})$$

X (ml Fe ³⁺)	$C_{Fe}/C_{Fe} + C_{DAB}$	A ₄₅₀
0	0	0,029
1	0,1	0,076
2	0,2	0,202
3	0,3	0,433
4	0,4	0,744
4,5	0,45	0,892
5	0,5	1,260
5,5	0,55	1,300
6	0,6	1,345
7	0,7	1,098
8	0,8	0,680
9	0,9	0,339
10	1,0	0,099



GRAFİK 3.5- Sürekli değişim eğrisi ($C_{Fe} + C_{DAB} = 1,25 \cdot 10^{-3} M$; $pH=4,00$; $\lambda=450 \text{ nm}$)

3.7. Kararlılık Sabitinin Bulunması

3.7.1. Ligand Aşırısını Kullanarak

Demir(III)'e oranla aşırı miktarda 3,4-diaminobenzen-sülfon asidi içeren bir dizi çözelti hazırlandı. Sürekli değişim eğrisi ile aynı pH da hazırlanan bu çözeltilerin 450 nm dalga boyunda absorpsiyonları ölçüldü.

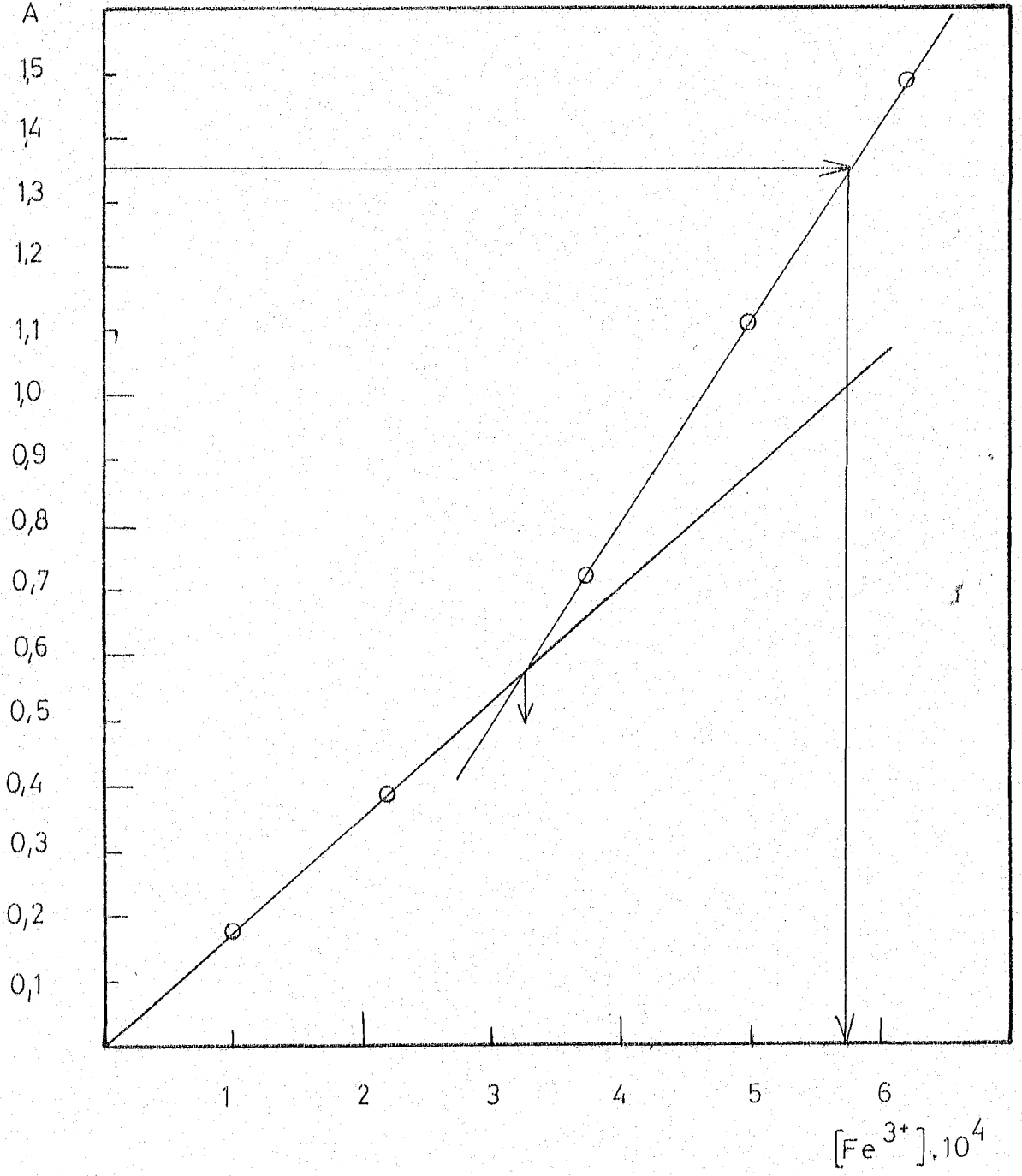
x ml	$2,5 \cdot 10^{-3} M$	Fe(III)
20 ml	$5,0 \cdot 10^{-3} M$	DAB
5 ml	1,0 M	NaClO ₄
(15-x) ml		H ₂ O
<hr/>		
40 ml ;	pH = 4,00	

Ölçümlerden elde edilen değerler (Çizelge 3.5) de verilmiştir.

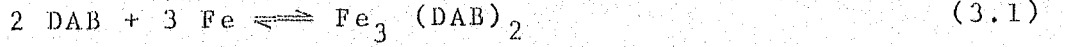
ÇİZELGE 3.5

x ml	$[Fe^{3+}]$ mol/l	A ₄₅₀
2	$1,25 \cdot 10^{-4}$	0,184
4	$2,5 \cdot 10^{-4}$	0,435
6	$3,75 \cdot 10^{-4}$	0,722
8	$5 \cdot 10^{-4}$	1,104
10	$6,25 \cdot 10^{-4}$	1,486

Bu değerler yardımıyla $A_{450} = f([Fe^{3+}])$ grafiği çizildi (Grafik 3.6). Bu grafikten sürekli değişim eğrisinde (Grafik 3.5) maksimum absorpsiyona karşılık olan demir(III) konsantrasyonu $[Fe^{3+}] = 5,75 \cdot 10^{-4} M$ olarak bulundu. Sürekli değişim eğrisinden bulunan sonuca göre kompleks oluşumu yükler ihmal edilerek,



GRAFİK 3.6- Absorpsiyonun demir(III) konsantrasyonuna bağılı olarak değişimi

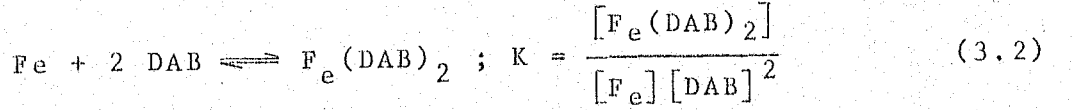


biçiminde yazılabilir. Bu sonuç bölümünde tartışılacak olan nedenlerle demir(III) iyonlarından iki tanesi yükseltgen olarak harcanmakta ve oluşan kompleksin gerçek bileşimi $\text{Fe}(\text{DAB})_2$ biçimindedir. Bu nedenle, hesaplamalarda $[\text{Fe}^{3+}] = 5,75 \cdot 10^{-4} / 3 = 1,92 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ olarak alınmıştır. Sürekli değişim eğrisinden maksimum noktasına karşılık olan konsantrasyonlar;

$$[\text{Fe}^{3+}] = 7,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$[\text{DAB}] = 5,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

dır. Yukarıdaki açıklamalara göre, kompleks oluşumu yükler ihmal edilerek,



olarak yazılabilir.

Denge durumunda;

$$[\text{Fe}(\text{DAB})_2] = 1,92 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$[\text{Fe}^{3+}] = 7,5 \cdot 10^{-4} - 3 \cdot 1,92 \cdot 10^{-4} = 1,74 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

ve

$$[\text{DAB}] = 5,0 \cdot 10^{-4} - 2 \cdot 1,92 \cdot 10^{-4} = 1,16 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

olur. Bu değerler denge sabiti ifadesinde yerine konulduğunda;

$$K = \frac{1,92 \cdot 10^{-4}}{(1,74 \cdot 10^{-4})(1,16 \cdot 10^{-4})^2} = 8,20 \cdot 10^{-7} \quad (3.3)$$

bulunur. Buradan 20°C deki serbest oluşum enerjisi de,

$$\Delta G = -RT \ln K = 10571 \text{ cal/mol} \quad (3.4)$$

olarak bulunur.

3.7.2. Eşit Absorpsiyon Veren Çözeltiler Yardımıyla

Kompleks çözeltisinin seyreltilmesi yerine iyonik kuvvet sabit kalacak biçimde aşağıdaki karışımlar hazırlandı ve bunların absorpsiyonları ölçüldü.

2x	ml	1.10^{-3}	M	DAB
3x	ml	1.10^{-3}	M	Fe(III)
5	ml	1.0	M	NaClO ₄
(35-5x)	ml			H ₂ O
<hr/>				
40	ml			pH = 4,00

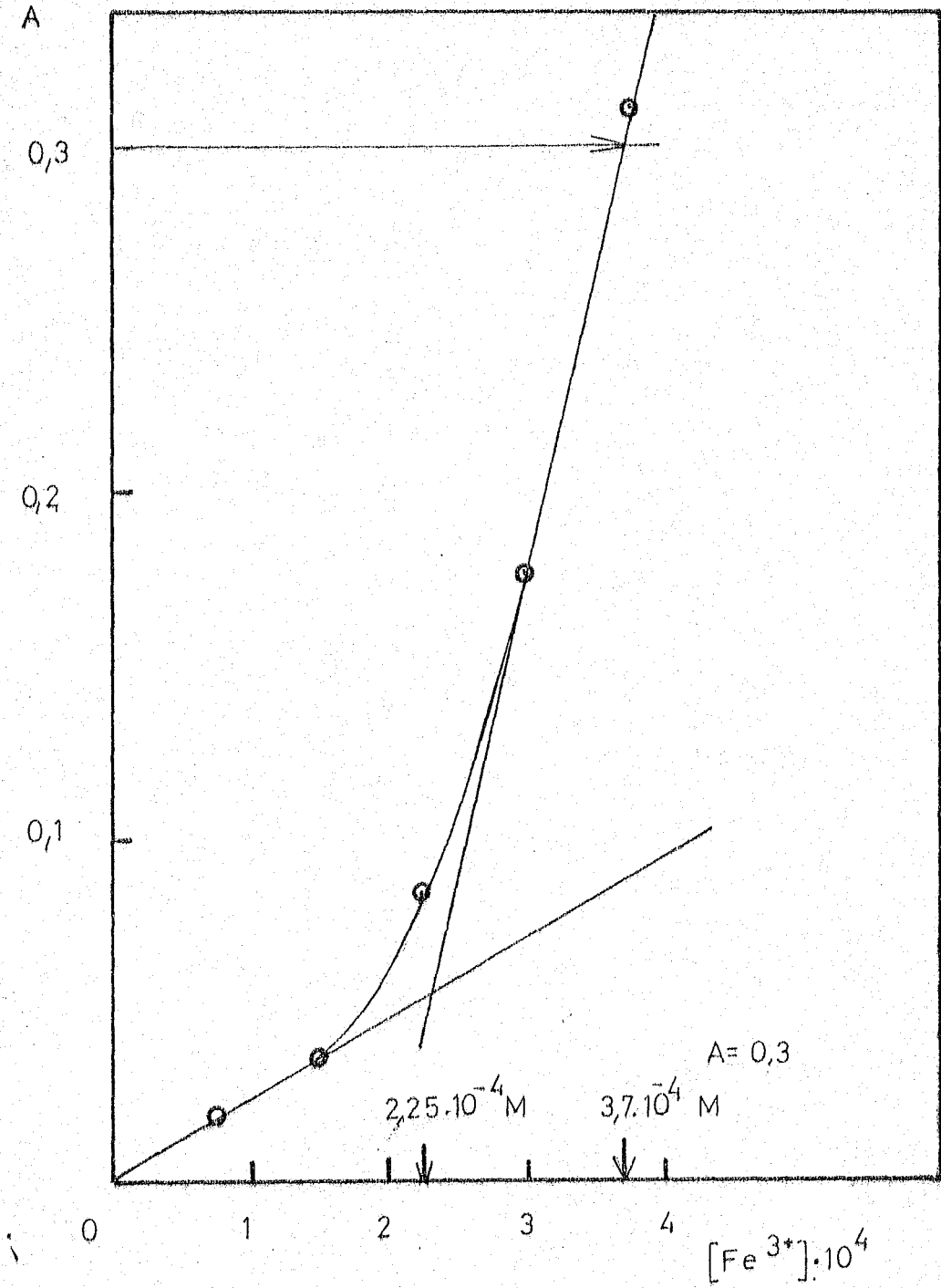
Elde edilen değerler (Çizelge 3,6) da verilmiştir. Bu değerler yardımıyla seyrelme eğrisi çizildi (Grafik 3.7). Seyrelme eğrisi BEER Yasasına uymamaktadır.

ÇİZELGE 3.6

$[Fe^{3+}] \cdot 10^4$ mol/l	$[DAB] \cdot 10^4$ mol/l	Λ_{450}
0,75	0,50	0,019
1,50	1,00	0,036
2,25	1,50	0,084
3,00	2,00	0,176
3,75	2,50	0,312

Karşılaştırılan çözeltilerdeki toplam demir(III) ve 3,4-diaminobenzensülfon asidi konsantrasyonları a_1 , a_2 , b_1 , b_2 ile ve dengedeki kompleks konsantrasyonu da x ile gösterilirse;

$$K = \frac{x}{(a_1 - x)(b_1 - 2x)^2} = \frac{x}{(a_2 - x)(b_2 - 2x)^2} \quad (3.5)$$



GRAFİK 3.7- Seyrelme eğrisi

Bu denklem X'e göre açılırsa,

$$4(a_1 - a_2 + b_1 - b_2)x^2 + (b_2^2 - b_1^2 + 4a_2b_2 - 4a_1b_1)x + a_1b_1^2 - a_2b_2^2 = 0 \quad (3.6)$$

biçimini alır. Bu denklem,

$$Ax^2 + Bx + C = 0 \quad (3.7)$$

biçiminde bir ikinci derece denklemdir.

Sürekli değişim eğrisinden $A = 0,300$ değerine karşılık gelen konsantrasyonlar,

$$[Fe^{3+}] = a_1 = 3,125 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$[DAB] = b_1 = 9,375 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

olarak ve seyreltme eğrisinden $A = 0,300$ değerine karşılık gelen konsantrasyonlar da,

$$[Fe^{3+}] = a_2 = 3,700 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$[DAB] = b_2 = 2,470 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

olarak bulundu. Bu değerler yardımıyla, $A = 25,32 \cdot 10^{-4}$;
 $B = -162,42 \cdot 10^{-8}$ ve $C = 252,084 \cdot 10^{-12}$ olarak bulundu. Buna göre,

$$25,32x^2 - 1,62 \cdot 10^{-2}x + 2,52 \cdot 10^{-6} = 0 \quad (3.8)$$

biçimini alan (3.6) denkleminin kökleri,

$$x_1 = 3,78 \cdot 10^{-4} \text{ ve } x_2 = 2,63 \cdot 10^{-4}$$

olarak bulundu. Bulunan x_1 kökü K için negatif değer verdi-

ğinden x_2 kökü kullanılarak (3.5) denkleminde oluşum sabiti;

$$K = \frac{2,630.10^{-4}}{(3,125.10^{-4} - 2,630.10^{-4})(9,375.10^{-4} - 2.2,630.10^{-4})^2} \quad (3.9)$$
$$= 1,29.10^4$$

olarak bulundu. Buradan 20°C deki serbest oluşum enerjisi;

$$G = -RT \ln K = -5491 \text{ cal/mol} \quad (3.10)$$

olarak bulundu.

3.7.3. BABKO Yöntemi Yardımıyla

Seyreltme eğrisine BABKO formülü uygulandı. Bunun için eğrinin iki farklı bölgesi için ayrı ayrı hesaplama yapıldı.

$$1) C_1 = 3,75.10^{-4} \text{ M} ; D_1 = 0,312 ; C_2 = 3,0.10^{-4} ;$$

$D_2 = 0,176$ değerleri için,

$$K_1^D = 5,09.10^{-3} \text{ ve } K_1 = 1/K_1^D = 1,96.10^2 \quad (3.11)$$

$$2) C_1 = 1,5.10^{-4} \text{ M} ; D_1 = 0,036 ; C_2 = 0,75.10^{-4} ;$$

$D_2 = 0,019$ değerleri için,

$$K_2^D = 1,94.10^{-4} \text{ ve } K_2 = 1/K_2^D = 5,15.10^3 \quad (3.12)$$

değerleri bulundu. Özellikle K_2 değeri eşit absorpsiyon veren çözeltiler yardımıyla bulunan K sabiti ile oldukça uyum içindedir.

3.7.4. Mol Oranı Yöntemi

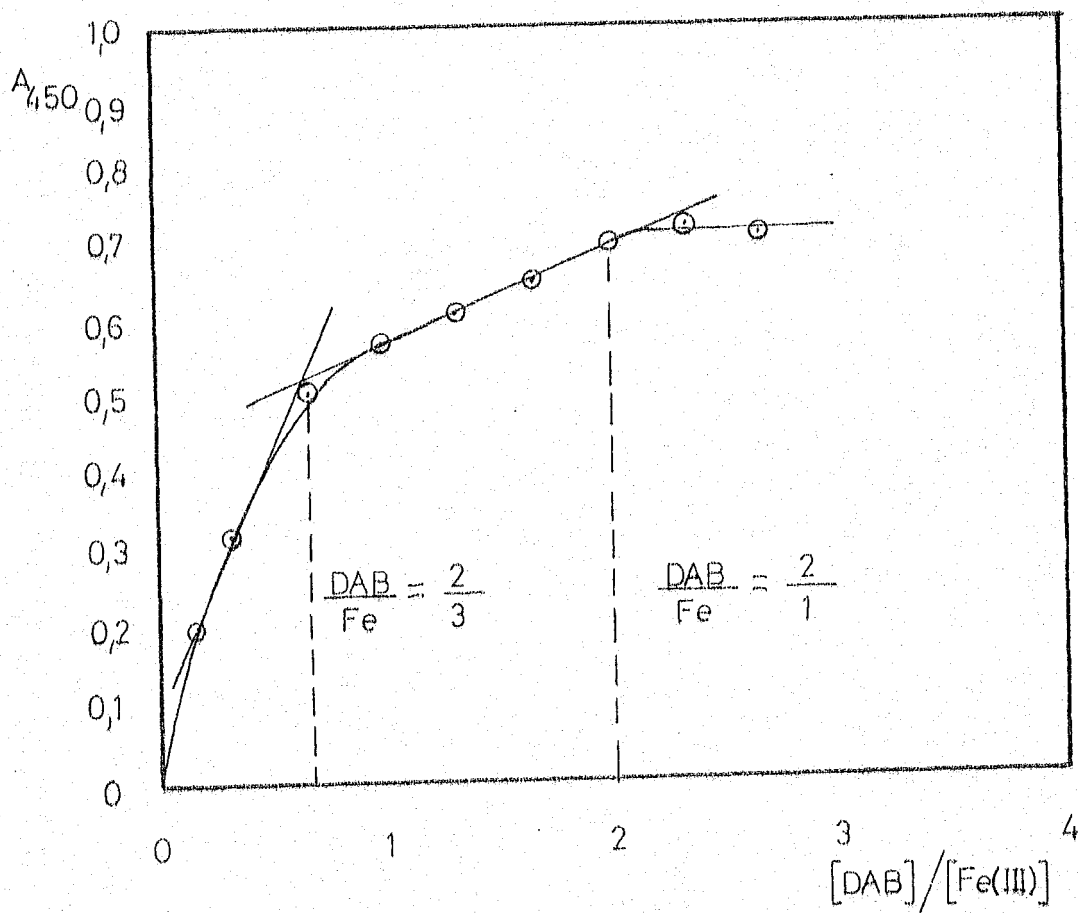
Sabit konsantrasyonda demir(III) içeren çözeltilere farklı oranlarda 3,4-diaminobenzen sülfon asidi katılarak absorpsiyonun değişimi incelendi. Bunun için aşağıdaki karışımlar hazırlandı ve bunların absorpsiyonları 450 nm dalga boyunda ölçüldü.

3	ml	$5 \cdot 10^{-3}$	M	Fe(III)
x	ml	$5 \cdot 10^{-3}$	M	DAB
5	ml	1	M	NaClO ₄
(32-x)	ml			H ₂ O
<hr/>				
40	ml			(pH = 4,00)

Ölçümler sonucunda elde edilen değerler (Çizelge 3.7) de verilmiş ve absorpsiyonun $[DAB]/[Fe(III)]$ oranına göre değişimi (Grafik 3.8) de gösterilmiştir.

ÇİZELGE 3.7

x	$[Fe^{3+}] \cdot 10^4$	$[DAB] \cdot 10^4$	$[DAB]/[Fe^{3+}]$	A_{450}
0,5	3,75	0,625	0,166	0,200
1	3,75	1,250	0,333	0,325
2	3,75	2,500	0,666	0,511
3	3,75	3,750	1,000	0,577
4	3,75	5,000	1,333	0,617
5	3,75	6,250	1,666	0,660
6	3,75	7,500	2,000	0,706
7	3,75	8,750	2,333	0,730
8	3,75	10,000	2,666	0,715



GRAFİK 3.8

4. SONUÇ

3,4-Diaminobenzensülfon asidi çözeltisine demir (III) katıldığında şiddetli kırmızı bir renk oluşmaktadır. Bu renk $\lambda = 450$ nm dalga boyunda maksimum absorpsiyon yapmakta ve bu dalga boyu pH artışıyla önemsenecek oranda değişmemektedir (Grafik 3.4). Demir (III) iyonunun hidrolizinden kaynaklanabilecek hataların önlenmesi için çalışmalar pH = 4.0 de yapılmıştır.

Ligandın asid sabiti ALBERT ve SERJEANT tarafından önerilen yöntemle göre potansiyometrik olarak tayin edilmiştir (Çizelge 3.2). pH = 0-3,0 arasındaki değerler kullanılarak $pK_a = 3,408 \pm 0,182$ (25°C) ve pH = 0-3,5 arasındaki değerler kullanılarak $pK_a = 3,547 \pm 0,379$ (25°C) olarak bulunmuştur. pH = 3,5 için olan değerde büyük oranda sapma olduğundan pH = 0-3,0 arasındaki değerler alınarak hesaplanan pK_a nın alınması daha uygundur. Daha önceki çalışmalarda $pK_a = 3,83$ (VETES-NİK, KAVALEK ve BERANEK, 1971) ve $pK_a = 3,548$ (DÖLEN, 1972) olarak verilmektedir.

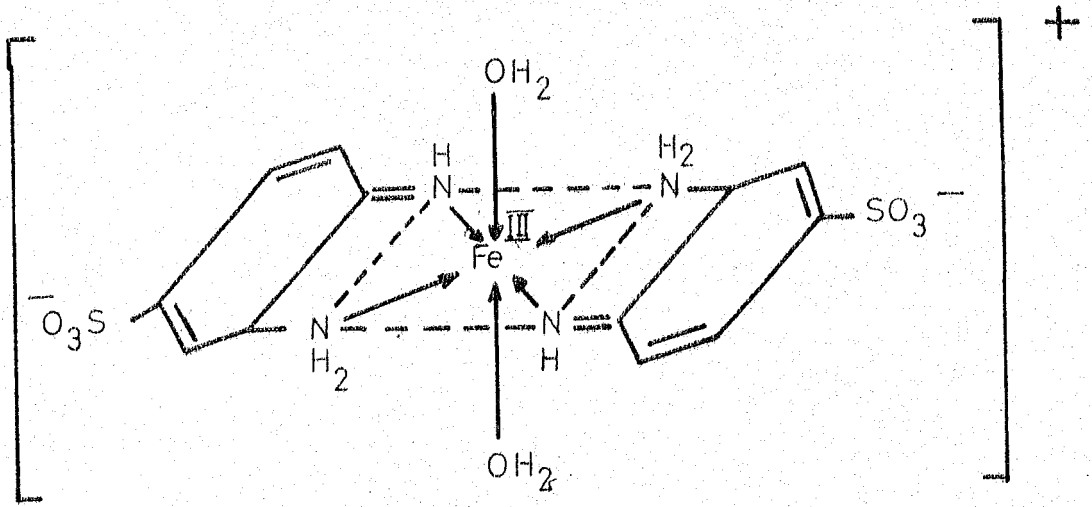
Demir (III) varlığında yapılan potansiyometrik titrasyonlarda (Grafik 3.3) titrasyon eğrileri metal miktarının artışıyla birlikte önemli oranda sapma göstermektedir. Bu sapma kuvvetli bir kompleks oluşumunu göstermektedir. Ayrıca kompleksleşme çokdüşük pH larda başlamaktadır.

Sürekli değişim yöntemiyle kompleksin bileşimi $M/L = 3/2$ olarak bulunmuştur.

Kararlılık sabiti çeşitli yöntemler ile tayin edilmiştir. Ligand aşırısı kullanılarak $\log K = 7.914$, eşit absorpsiyon veren çözeltiler yardımıyla $\log K = 4.110$, BABKO formülü ile de $\log K_1 = 2.29$ ve $\log K_2 = 3.71$ olarak bulunmuştur. Benzer konsantrasyon koşullarında eşit absorpsiyon veren çözeltilerden bulunan $\log K$ değeri ile BABKO formülünden bulunan $\log K_2$ değerleri uyum gösterdiğinden kararlılık sabiti için $\log K = 4.11$ değeri alınabilir. Buna karşılık olan serbest oluşum enerjisi $\Delta G = -5491$ cal/mol'dür.

Sabit konsantrasyonda demir (III) içeren çözeltilere farklı oranda ligand katılarak yapılan denemeden elde edilen mol oranı grafiği (Grafik 3.8) $M/L = 1/2$ ve $M/L = 3/2$ de iki kırılma göstermektedir. Bu bakımdan, reaksiyonun yürüyüşü gümüş (I) ile olan reaksiyona (DÖLEN, 1977) benzerlik göstermektedir. Metal/Ligand oranı $3/2$ olan kompleks çözeltilisine EDTA çözeltisi katılarak kompleksin bozulmasına çalışılmıştır. EDTA'nın yalnız demir (III) ile kompleks oluşturduğu ortamda 3 mol demir için 1 mol EDTA katıldığında kompleksin bozulduğu saptanmıştır. Bu deneme katılan toplam demirin üçte ikisinin demir (II) durumuna indirgendini ve üçte birinin de demir (III) durumunda bulunduğunu göstermektedir.

Sonuç olarak, ligand ile demir (III) arasındaki reaksiyonun gümüş (I) ile olan reaksiyona benzer biçimde yürüdüğü ancak yükseltgenmenin monoimin basamağında kaldığı söylenebilir. Buna göre, 2 mol liganda 3 mol demir (III) katıldığında 2 mol demir (III) 2 mol ligandın monoimine yükseltgenmesi için harcanmakta ve geriye kalan 1 mol demir (III) de monoimine yükseltgenmiş olan 2 mol ligand ile kompleks oluşturmaktadır. Demirin koordinasyon sayısının 6 olduğu göz önüne alınarak oluşan kompleksin yapısının aşağıdaki gibi olduğu söylenebilir.



5. KAYNAKLAR

BABKO, A.K. (1947). Zavodskaya Lab., 23, 9-19 [C.A., 41, 7175b (1947)]].

JONES, J.G., POOLE, J.B., TOMKINSON, J.C. ve WILLIAMS, R.J.P. (1958). J.Chem.Soc., 2001-2009.

BJERRUM, J. (1941). Metal Ammine Formation in Aqueous Solution, P.Haase and Son, Copenhagen.

MELLOR, D.P. ve MALEY, L.E. (1948). Nature, 161, 436-437.

ALBERT, A. ve SERJEANT, E.P. (1971). The Determination of Ionization Constants. Chapman and Hall Ltd., London.

MELLOR, D.P. ve MALEY, L.E. (1947). Nature, 159, 370.

JOB, P. (1928). Ann. de Chim., |10| 9, 113-203.

JOB, P. (1936). Ann. de Chim., |11| 6, 97-144.

MARTELL, A.E. ve CALVIN, M. (1956). Chemistry of the Metal Chelate Compounds. Prentice-Hall Inc., Englewood Cliffs, N.J.

DÖLEN, E. (1983). Koordinasyon Kimyası Laboratuvar Denemeleri. İstanbul.

- KIDANI, Y., ASANO, N. ve NOJI, M. (1979). Chem. Pharm. Bull., 27(11), 2577-81. [C.A., 92, 103506y (1980)].
- DÖLEN, E. (1972). 3,4-Diaminobenzensülfon Asidi Kobalt Komplekslerinin Oluşumu Üzerinde Çalışmalar ve Bunların Otoksidasyon Katalizörü Olarak Rolü. (Yayınlanmamış doktora tezi).
- DÖLEN, E. (1977). TÜBİTAK VI. Bilim Kong. (1977) Tebliğleri (Kimya Seksiyonu). Ankara, 1979, 131-142. [C.A., 93, 25565w (1980)].
- POST, J. ve HARDTUNG, E. (1880). Ann., 205, 96-110.
- NIETZKI, R. ve LERCH, Z. (1888). Ber., 21, 3220-3223.
- ÖZCAN, E. ve ÖZCAN, Y. (1973). Chim. Acta Turcica, 1, 1-10.
- VETESNİK, P., KAVALEK, J. ve BERANEK, V. (1971). Collect. Czech. Chem. Commun., 36(7), 2486-2499. [C.A., 75, 109681x (1971)].
- MANN, F.G. ve SAUNDERS, B.C. (1960). Practical Organic Chemistry. Fourth ed. Longmans, London.
- WEYGAND, C. ve HILGETAG, G. (1970). Organische-Chemische Experimentier-kunst. Johann Ambrosius Barth Verlag, Leipzig.
- TAKAHASHI, S., SENOO, H., INOUE, H. ve OTAKE, H. (1978). Japan. Kokai, 78 60935, 31 May 1978. C.A., 89, 112373t (1978).
- ANDREWS, H.F. ve BARLOW, C.H. (1981a). Ger. Offen., 3033764, 23 Apr.181. [C.A., 95, 63669g (1981)].

ANDREWS, H.F. ve BARLOW, C.H. (1981b). Braz. Pedido PI 8006464, 14 Apr. 1981. [C.A., 95, 82395f (1981)].

ANDREWS, H.F. ve BARLOW, C.H. (1981c). Eur. Pat. Appl. EP 42204, 23 Dec. 1981 [C.A., 96, 164135f (1982)].

ANDREWS, H.F. ve BARLOW, C.H. (1982). Braz. Pedido PI BR 81 03722, 2 Mar. 1982. [C.A., 97, 93947c (1982)].

KOBATAKE, H., KITAGAWA, O. ve KUSHIDA, H. (1974). Japan, Kokai 74109399, 17 Oct. 1974 [C.A., 83, 10143b (1975)].

JUNKER, P., MEES, B. ve RIBKA, J. (1972). Ger. Offen 2131367, 28 Dec. 1972 [C.A., 78, 84413h (1973)].

AGFA Gevaert. (1966). Neth. Appl. 6608174, 25 Nov. 1966, [C.A. 67, 27583n (1967)].

ULLMANN, F. ve MAUTHNER, F. (1903). Ber., 36, 4026-4034.

ZINCKE, T. ve KUCHENBECKER, A. (1903), Ann., 330, 1-37.