

## 3,4-DIAMINOBENZENSULFON ASİDİ KOBALT KOMPLEKSLERİNİN İNCELENMESİ

(THE COBALT COMPLEXES OF  
3,4-DIAMINOBENZENESULFONIC ACID)

Emre DÖLEN\*

### SUMMARY

In this work, the 3,4-diaminobenzenesulfonic acid cobalt complexes were studied by the spectrophotometric method. The reaction rate is proportional with the increasing of extinction. Thus, Van't Hoff's differential method can be applied; the initial reaction rates were found from the slopes at the initial points of the  $A_{560} = f(\text{Time})$  curves which shows the increasing of extinction with time. In this procedure, the reaction rates were determined and a relation was found between pH, cobalt(II), ligand and oxygen concentrations and the reaction rate as given :

$$V_o = \Delta A / \Delta t = K[\text{OH}^-]^2[\text{Co}^{2+}] [\text{L}]^2[\text{O}_2]$$

By using the Job's method of continuous variation, the composition of the complex was found as metal/ligand = 1/2. The stability constant of complex was found as  $\log K = 5,93$  and the activation energy of complex was calculated. The reaction rate increases proportionally with the light. The catalytic effect of the complex as an autoxidation catalyst was investigated.

The complex formation has several steps as given below : At first, one  $\text{Co}^{2+}$  ion coordinate two ligand molecules and one oxygen mo-

\* M.Ü. Eczacılık Fakültesi Analitik Kimya Anabilim Dalı.

lecule is bonded to the same  $\text{Co}^{2+}$  ion probably with the  $\pi$  bond. Then  $\text{O}_2$  removes from cobalt as a radical  $\text{O}_2^*$ , and it oxidizes the  $\text{Co}^{2+}$  ion to  $\text{Co}^{3+}$  and takes two protons from the two amine groups of each ligand to form  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Simultaneously, the complex which has two oxidized monoimine groups coordinates two  $\text{OH}^-$ . The end of the oxidation 3,4-diiminobenzensulfonic acid is formed.

## ÖZET

Bu çalışmada, 3,4-diaminobenzensülfon asidinin kobalt kompleksleri spektrofotometrik olarak ve diferansiyel yöntem kullanılarak incelendi. Oluşan kompleks 560 nm de maksimum absorpsiyon yapmaktadır. Kompleks oluşumunun zamana bağlı olarak pH ile kobalt(II), ligand ve oksijen konsantrasyonlarına bağımlılığı incelenerek,

$$V_0 = K [\text{OH}^-]^2 [\text{Co}^{2+}] [\text{L}]^2 [\text{O}_2]$$

sonucu bulundu. Sürekli değişim yöntemiyle kompleksin bileşimi metal/ligand = 1/2 olarak saptandı. Aktivasyon enerjisi 2,119 kcal/mol olarak bulundu. Normal ışık reaksiyon hızını % 20 oranında arttırmaktadır. Kompleks oluşumundan sonra ligand oksijen tarafından 3,4-diiminobenzensülfon asidine yükseltgenmektedir. Önce oluşan kobalt(II) kompleksi bir oksijen molekülünü  $\pi$  bağı ile bağlamakta, daha sonra kobalt köprüsü üzerinden iki elektron ve iki amin protonu alarak  $\text{H}_2\text{O}_2$  oluşturmakta ve bu arada ligand monoimine yükseltgenmektedir. Koordinasyonun yeniden düzenlenmesinden sonra reaksiyon radikalik olarak sürmekte ve sonunda 3,4-diiminobenzen-sülfon asidi oluşmaktadır. Kompleksin bir otoksidasyon katalizörü olarak etanolü asetaldehide yükseltgediği de saptandı.

## GİRİŞ

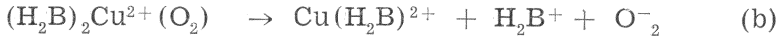
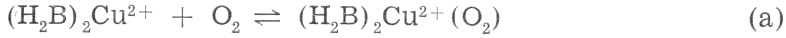
Metal iyonları tarafından katalize edilen otoksidasyon reaksiyonları için iki farklı mekanizmanın varlığı söz konusudur. Bunların birincisinde, önce metal iyonu yükseltgen olarak etkir ve ikinci basamakta oksijen tarafından başlangıçtaki oksidasyon basamağına yükseltgenir. İki basamaklı olarak adlandırılan bu tür mekanizmada yükseltgemeyi metal iyonu yapar ve yükseltgenen madde hiç bir zaman oksijen ile karşılaşmaz.

İkinci tür mekanizma üçlü kompleks oluşumu üzerinden yürür. Burada, metal iyonu ligand ve oksijeni bir üçlü kompleks oluş-

turacak biçimde koordine eder ve aynı zamanda elektron geçişi için köprü görevini görür. Genellikle metal iyonunun oksidasyon basamağında herhangi bir değişiklik olmaz. Burada, ya ligandın bir protonu doğrudan oksijen molekülü üzerine geçer veya ligandın bir elektronu metal iyonu üzerinden oksijen molekülüne geçer. Oksijenin indirgenmesinin radikalik ve basamaklı olduğu ve oluşan  $\text{HO}_2^{\cdot}$  radikalinin otoksidasyon reaksiyonunu başlattığı varsayılır. Bu nedenle otoksidasyon reaksiyonları radikalik zincir reaksiyonlarıdır. Üçlü kompleks oluşumu üzerinden yürüyen mekanizmanın varlığı çeşitli durumlarda kanıtlanmıştır. (1, 2).

Transisyon metallerinin iyonları ve özellikle kobalt(II) iyonu elektron yapısı bakımından oksijen bağlamaya çok uygundur. Bir çok durumlarda bu bağlanmanın tersinir olduğu kanıtlanmıştır. (3).

Daha önce yapılan bir çalışmada, 1, 2-diaminobenzenin ( $\text{H}_2\text{B}$ ), pH = 5,5 - 7,0 arasında bakır(II)'nin katalitik etkisiyle yükseltgenmesi incelenmiştir:



Üçlü kompleks oluşumu (a) azot atmosferinde tersinir olmakla birlikte oksijen varlığında üçlü kompleks bozunarak (b) reaksiyonun radikalik yoldan hızla sürmesini sağlar. Burada, yükseltgenme sonucunda 3,5-dihidro-2-amino-3-imino fenazin oluştuğu saptanmıştır. (4).

Başka bir çalışmada, 3,4-diaminotoluensulfon asidinin kobalt (II) nin katalitik etkisiyle otoksidasyonunda reaksiyon hızının pH < 9 da  $[\text{OH}^-]$  ile ve pH > 9 da  $[\text{OH}^-]^{1/4}$  ile orantılı olduğu bulunmuştur. Burada, bir amin protonu kompleksde bulunan  $\text{OH}^-$  üzerine ve bu protonun azot üzerinde bıraktığı elektron da oksijen molekülü üzerine geçmektedir. Üçlü komplekse giren  $\text{OH}^-$  iyonunun reaksiyona karışması nedeniyle asidik ortamda yükseltgenme reaksiyonu yürümektedir. Yükseltgenme ürünü olarak, molekülde 1 ve 6 yerleri kapalı olduğundan fenazin türevi yerine 3,4-diiminotoluensulfon asidinin oluştuğu saptanmıştır. (5).

## DENEL BÖLÜM

3,4-Diaminobenzensulfon asidi\* oksijenli ortamda kobalt(II) ile mor renkli bir kompleks oluşturmakta ve bu kompleks de zamanla bozunarak kırmızı renkli bir yükseltgenme ürünü vermektedir. Bu çalışmada bu reaksiyonun kinetiği spektrofotometrik olarak ve diferansiyel yöntem kullanılarak incelendi.

Bu yöntem, absorpsiyonun zamanla artışı gösteren eğrinin türevinin reaksiyon hızına eşit olması ilkesine dayanır. Böylece, absorpsiyonun zamanla değişimini gösteren  $A = f(t)$  eğrisine başlangıç noktasından çizilen teğetin eğimi başlangıç hızına eşit olur. Reaksiyon hızı için, A reaksiyon bileşenlerinden biri ve n de bunun mertebesi olmak üzere,

$$V_0 = K [A]^n$$

yazılıp her iki yanın logaritması alınır,

$$\log V_0 = \log K + n \log [A]$$

elde edilir. Bu bir doğru denklemdir ve buradaki sabit değerler grafiksel yoldan bulunabilir.

Spektrofotometrik ölçümler «Beckman DB Spectrophotometer» ve buna bağlı yazıcı «Varicord Model 43» ile 1 cm lik küvet kullanılarak yapıldı. Potansiyometrik ölçümler «Metrohm Precision Potentiometer E 353 B» ve buna bağlı EA 121 UX cam elektrod kullanılarak yapıldı.

Spektrofotometrik olarak pH = 1 — 9 arasında yapılan inceleme sonucu azotlu ortamda kompleks oluşumunun olmadığı, buna karşılık oksijenli ortamda pH = 7,4 de kompleks oluşumunun başladığı saptandı\*\*. Oksijenli ortamda oluşan ve pH'a göre tersinir olmayan mor renkli kompleks 560 nm de bir absorpsiyon bandı vermektedir. Bu nedenle bütün ölçümler 560 nm de yapıldı. Çalışma için uygun DBS konsantrasyonu  $1,0 \cdot 10^{-3}$  M olarak seçildi. Daha düşük konsantrasyonlarda reaksiyon süresi çok uzamakta ve daha yüksek konsantrasyonlarda da reaksiyon ölçülemeyecek kadar kısa sürede tamamlanmaktadır.

\* Bundan sonra 3,4-diaminobenzensulfon asidi kısaca (DBS) olarak gösterilecektir.

\*\* DES nin NaOH ile titrasyonunda eşdeğer nokta pH = 7,4 dedir.

Kobalt(II) çözeltisi ile DBS çözeltisinin karıştırılmasıyla reaksiyon derhal başladığından çalışmada aşağıdaki yol izlendi. Hazırlanan DBS çözeltilerinden 5 dakika süreyle hava geçirildi ve aynı süre hava geçirilmiş kobalt(II) çözeltisi katıldı\*. Daha sonra belirli zaman aralıkları ile 560 nm deki absorpsiyonlar ölçülerek  $A_{560} = f(t)$  eğrileri çizildi\*\*. Bu eğrilere başlangıç noktalarından çizilen teğetlerin eğimlerinden  $V_0$  başlangıç hızları bulundu. Bu işlemler her deneme için ayrı ayrı anlatılmamış, ancak özel durumlar belirtilmiştir. Çalışma sırasında kapaklı kuvvet kullanılarak çözünmüş oksijen konsantrasyonunun sabit kalması sağlandı ve çözeltilerin iyonik kuvveti  $KNO_3$  kullanılarak  $I = 0,2 M$  da sabit tutuldu.

Çalışmada kullanılan DBS nin sentezi 1,2-diaminobenzenin doğrudan sulfoiandırılması yoluyla yapıldı. Sentez sırasında aromatik aminlerin sulfolandırılmasındaki genel yol izlendi(6) ve böylece POST ve HARDTUNG tarafından verilen yöntem(7) geliştirilerek asidin tuzu yerine doğrudan doğruya kendisi elde edildi. Bunun için 1,2-diaminobenzen disülfat % 25 lik oleum ile  $185^\circ C$  de 4 saat süreyle ısıtıldı. Ele geçen ham ürün kaynar sudan bir çok kereler kristallendirilerek saflaştırıldı. Verim yaklaşık olarak % 32 dir. DBS, açık pembe renkli iğne biçiminde, sıcak suda orta derecede çözünen ve bozularak eriyen kristaller şeklindedir. (8). Elde edilen DBS nin IR spektrumu (Şekil — 1) de gösterilmiştir.

Elementel analiz: ( $C_6H_8N_2O_3S$  ;  $M = 188,212$ )

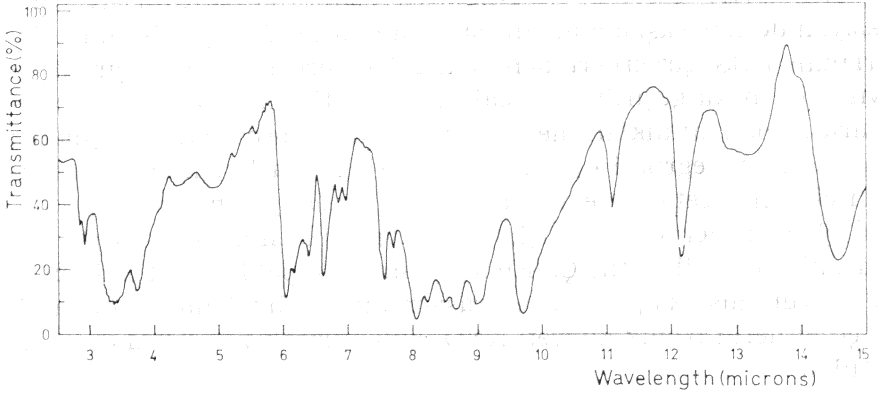
Hesaplanan: % 38,29 C ; % 4,29 H ; % 14,88 N

Bulunan : % 38,54 C ; % 4,50 H ; % 14,35 N

Potansiyometrik yöntemle DBS nin asid sabiti  $K_a = 2,83 \cdot 10^{-4}$  ( $pK_a = 3,55$  ;  $t = 20^\circ C$ ) olarak bulundu. Asid sabiti olarak literatürde  $K_a = 5,129 \cdot 10^{-4}$  ( $pK_a = 3,29$  ;  $t = 25^\circ C$ ) verilmektedir. (9).

\* Ortamın pH'ına havanın karbon dioksidinin etkisini önlemek için hava önce derişik KOH çözeltisinden geçirildi.

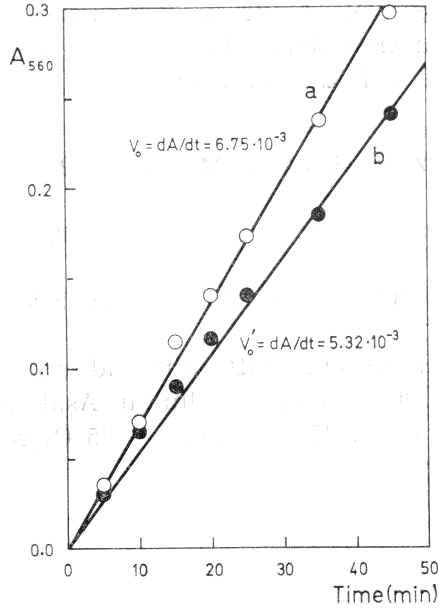
\*\* Ölçümler 25 inci dakikaya kadar her 5 dakikada bir, daha sonra her 10 dakikada bir alındı.



Şekil — 1 : DBS nin IR spektrumu

### Işığın reaksiyon hızına etkisi

Aynı bileşim ve koşullarda hazırlanan iki çözeltiden biri normal güneş ışığında ve öteki ise karanlıkta tutuldu. Bunların her biri için  $A_{560} = f(t)$  eğrileri (Şekil—2) çizilerek  $V_0$  başlangıç hızları bulundu:



Şekil — 2 : Işık etkisi.  $[DBS] = 1,0 \cdot 10^{-3}$  M;  $[Co^{2+}] = 8,33 \cdot 10^{-4}$  M;  $[Lutidin] = 0,1$  M;  $[KNO_3] = 0,2$  M ( $I = 0,2$ );  $pH = 3,30$ ;  $t = 28^\circ C$ ;  $[O_2] = 1,17 \cdot 10^{-3}$  M.

Işıқта :  $V_0 = 6,75 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$

Karanlıkta :  $V_0' = 5,32 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$

Buna göre, ışık etkisiyle bağlı hız artışı,

$$\% \text{ Hız artışı} = [(V_0 - V_0')/V_0] \cdot 100 = \% 21,48$$

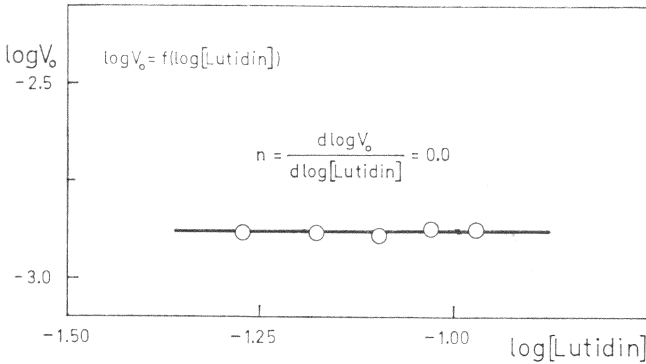
olarak bulundu.

Görüldüğü gibi, ışık reaksiyon hızını % 21 oranında arttırmaktadır. Bu nedenle, standart koşullarda çalışmak için bundan sonraki denemeler çözeltiler karanlıkta tutularak yapıldı.

### Tampon sistem seçimi

Ortamin pH'ını ayarlamak için 2,4-dimetilpiridin (2,4-lutidin)/HCl tampon sistemi kullanıldı. Kullanılan bu tampon sistemin kompleks oluşumu üzerine etkisi olup olmadığı araştırıldı\*. Bu amaçla farklı konsantrasyonlarda lutidin içeren bir dizi çözelti hazırlandı ve elde edilen değerler yardımıyla  $\log V_0 = f(\log[\text{Lutidin}])$  grafiği (Şekil — 3) çizildi.

Bu doğrunun eğimi,  $n = 0$  olarak bulundu. Buna göre, denemede kullanılan konsantrasyon sınırları içinde lutidin/HCl tam-



Şekil — 3 : Tampon etkisinin incelenmesi.  $[\text{DBS}] = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ;  $[\text{Co}^{2+}] = 8,33 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ;  $[\text{Lutidin}] = 0,0533 - 0,1066 \text{ M}$ ;  $[\text{KNO}_3] = 0,2 \text{ M}$  ( $I = 0,2$ );  $\text{pH} = 7,95$ ;  $t = 24^\circ\text{C}$ ;  $[\text{O}_2] = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ .

\* Daha önce yapılan bir çalışmada, 1,2-diaminobenzenin bakır(II) iyonunun katalitik etkisiyle yükseltgenmesinde  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{NH}_3$ , piridin ve imidazol gibi monodentat ligandların reaksiyon hızını arttırdığı gözlenmiştir.(10).

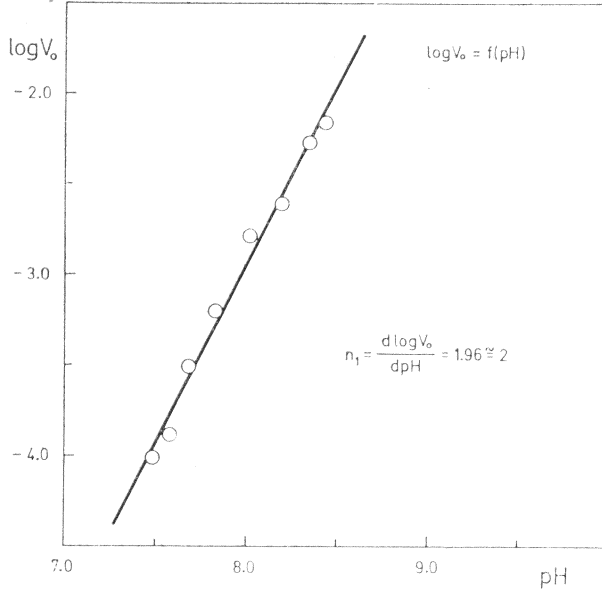
pon sisteminin kompleks oluşumu üzerine herhangi bir etkisi yoktur. Bundan sonraki denemelerde lutidin konsantrasyonu 0,10 M olarak alındı\*.

### Kompleks oluşumuna pH in etkisi

Kompleks oluşumunun ortamın pH na bağımlılık biçimini saptamak amacıyla çeşitli pH larda ( $\text{pH} = 7,49 - 8,42$ ) bir dizi çözelti hazırlandı. Elde edilen değerler yardımıyla  $\log V_o = f(\text{pH})$  grafiği (Şekil — 4) çizildi. Bu doğrunun eğiminden,

$$n_1 = d \log V_o / d \text{pH} = 1,96 \simeq 2$$

olarak bulundu. Buna göre, reaksiyon hızı  $[\text{H}^+]^{-2}$  veya  $[\text{OH}^-]^2$  ile orantılı olarak artmaktadır.



Şekil — 4 : Ortamın pH na bağımlılık.  $[\text{DBS}] = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ;  $[\text{Ce}^{2+}] = 8,33 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ;  $[\text{Lutidin}] = 0,1 \text{ M}$ ;  $[\text{KNO}_3] = 0,2 \text{ M}$  ( $I = 0,2$ );  $t = 25^\circ\text{C}$ ;  $[\text{O}_2] = 1,24 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ .

\* Lutidin tamponunun hazırlanması : 0,4 M lutidin çözeltisi hazırlanır ve bu çözeltiye istenilen pH'a gelinceye kadar 0,4 M HCl çözeltisi katılır. Daha sonra eşit hacimde 0,4 M  $\text{KNO}_3$  çözeltisi katılarak iki katına seyreltilir.

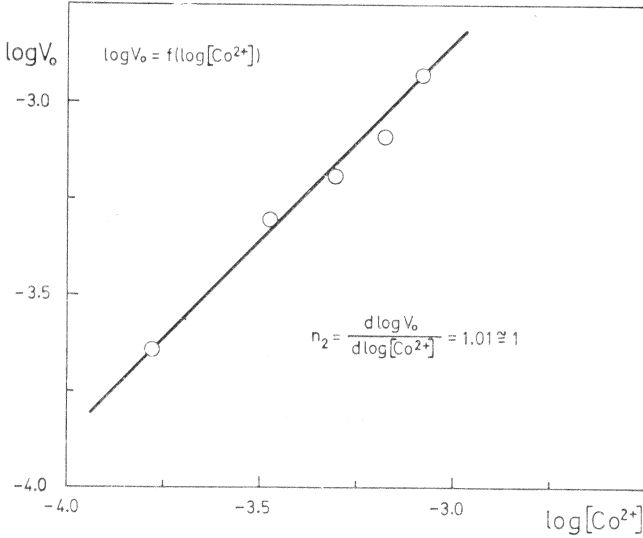


### Kobalt(II) konsantrasyonuna bağımlılık

Kompleks oluşumunun kobalt(II) konsantrasyonuna bağımlılık biçimini niceliksel olarak incelemek amacıyla bir dizi çözelti hazırlandı. Bu çözeltilerde yapılan ölçümlerden elde edilen  $V_o$  değerleri yardımıyla  $\log V_o = f(\log[\text{Co}^{2+}])$  grafiği (Şekil — 5) çizildi. Bu doğrunun eğiminden,

$$n_2 = d \log V_o / d \log [\text{Co}^{2+}] = 1,01 \approx 1$$

olarak bulundu.



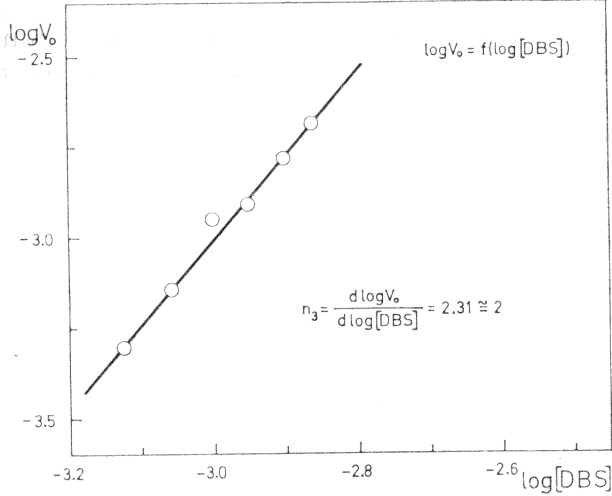
Şekil — 5 : Kobalt(II) konsantrasyonuna bağımlılık.  $[\text{DBS}] = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$   $[\text{Co}^{2+}] = 1,666 \cdot 10^{-4} - 8,333 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ;  $[\text{Lutidin}] = 0,1 \text{ M}$ ;  $[\text{KNO}_3] = 0,2 \text{ M}$  ( $I = 0,2$ );  $\text{pH} = 7,95$ ;  $t = 25^\circ\text{C}$ ;  $[\text{O}_2] = 1,24 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ .

### DBS konsantrasyonuna bağımlılık

Kompleks oluşumunun DBS konsantrasyonuna bağımlılık biçimini niceliksel olarak incelemek amacıyla farklı konsantrasyonlarda DBS içeren bir dizi çözelti hazırlandı. Bu çözeltilerde yapılan ölçümlerden elde edilen  $V_o$  değerleri yardımıyla  $\log V_o = f(\log [\text{DBS}])$  grafiği (Şekil — 6) çizildi. Bu doğrunun eğiminden,

$$n_3 = d \log V_o / d \log [\text{DBS}] = 2,31 \approx 2$$

olarak bulundu.



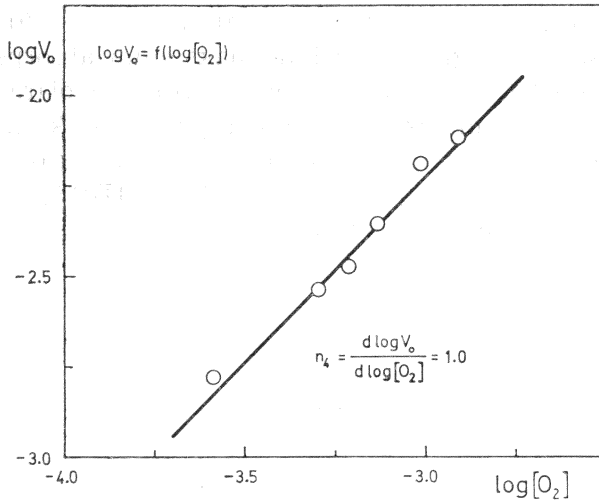
Şekil — 6 : DBS konsantrasyonuna bağımlılık.  $[DBS] = 7,50.10^{-4} \text{ M} - 13,72.10^{-4} \text{ M}$ ;  
 $[Co^{2+}] = 6,25.10^{-4} \text{ M}$ ;  $[Lutidin] = 0,1 \text{ M}$ ;  $[KNO_3] = 0,2 \text{ M}$  ( $I = 0,2$ );  $pH = 7,95$ ;  $t = 26^\circ C$ ;  $[O_2] = 1,22.10^{-3} \text{ M}$ .

### Oksijen konsantrasyonuna bağımlılık

Kompleks oluşumunun oksijen konsantrasyonuna bağımlılık biçimini niceliksel olarak saptamak amacıyla bir dizi çözelti hazırlandı. Bu çözeltilerden çeşitli oranlarda oksijen içeren oksijen-azot karışımları 10 dakika süreyle geçirildi ve aynı süre gaz karışımı geçirilmiş kobalt (II) çözeltileri katılarak absorpsiyonun zamanla değişimi ölçüldü. Elde edilen  $V_0$  başlangıç hızları yardımıyla  $\log V_0 = f(\log [O_2])$  grafiği (Şekil — 7) çizildi. Çözünmüş oksijen konsantrasyonunu hesaplamak için Henry yasasından yararlanıldı. (11). Çalışma sıcaklığı olan  $25^\circ C$  için oksijenin mol/1 cinsinden çözünürlüğü,

$$n = 1,6835.10^{-6} P \text{ mol/1}$$

formülünden bulundu. Burada,  $P =$  oksijenin mm Hg cinsinden kısmi basıncıdır. Bu yolla bulunan sonuçlar, daha önce yapılmış aynı tür bir çalışmada polarografik yöntemle bulunmuş olan oksijen konsantrasyonlarına uymaktadır.(4).



Şekil — 7 : Oksijen konsantrasyonuna bağlılık.  $[DBS] = 1.0 \cdot 10^{-3}$  M;  $[Co^{2+}] = 3.33 \cdot 10^{-4}$  M;  $[Lutidin] = 0.1$  M;  $[KNO_3] = 0.2$  M ( $I = 0.2$ );  $pH = 7.95$ ;  $t = 25^\circ C$ ;  $[O_2] = 2.605 \cdot 10^{-4}$  M —  $12.380 \cdot 10^{-4}$  M.

Bu doğrunun eğiminden,

$$n_4 = d \log V_o / d \log [O_2] = 1,0$$

olarak bulundu.

### Kompleksin bileşiminin saptanması

Oluşan kompleksin bileşiminin saptanması için JOB'un sürekli değişim yöntemi uygulandı. (12).  $C_{Co} + C_{DBS} = 1,666 \cdot 10^{-3}$  M olmak üzere hazırlanan karışımların absorpsiyonları 2,5 saat sonra ölçüldü. Elde edilen değerlerle sürekli değişim eğrisi (Şekil — 8) çizildi. Bu eğriden maksimum absorpsiyona karşılık olan bileşim,

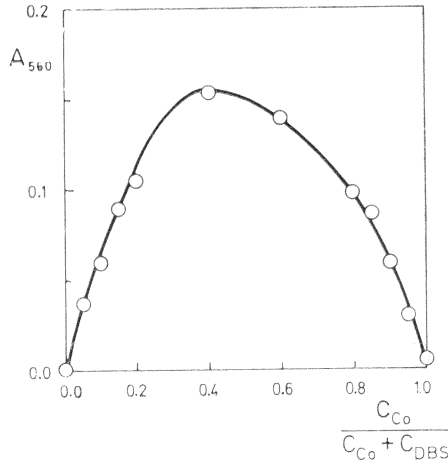
$$Kobalt(II)/DBS = 1/2$$

olarak bulundu. Buna göre, oluşan kompleksin bileşimi  $(1Co + 2DBS)$  dir.

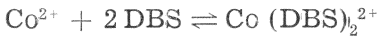
### Kararlılık sabitinin bulunması

Toplam kararlılık sabiti ve serbest oluşum enerjisinin bulunması için kobat(II) konsantrasyonuna oranla aşırı derecede DBS

içeren çözeltiler hazırlandı. Bu çözeltilerin 2,5 saat sonra absorpsiyonları ölçülerek  $A_{560} = f[Co^{2+}]$  grafiği (Şekil — 9) çizildi. Bu grafikten, sürekli değişim eğrisinde maksimum absorpsiyona karşılık olan kobalt(II) konsantrasyonu  $1,8 \cdot 10^{-4}$  M olarak bulundu. Bu değer oluşan kompleksin konsantrasyonu olarak alınabilir. Sürekli değişim eğrisinde maksimum bileşime karşılık olan başlangıç konsantrasyonları,  $[Co^{2+}] = 5,55 \cdot 10^{-4}$  M ve  $[DBS] = 11,10 \cdot 10^{-4}$  M dir. Kompleks oluşum dengesi,



Şekil — 8 : Job sürekli değişim eğrisi.  $C_{Co(II)} + C_{DBS} = 1,666 \cdot 10^{-3}$  M; [Lutidin] = 0.1 M;  $[KNO_3] = 0.2$  M (I = 0,2) pH = 7,95; t = 27,5°C;  $[O_2] = 1,18 \cdot 10^{-3}$  M.



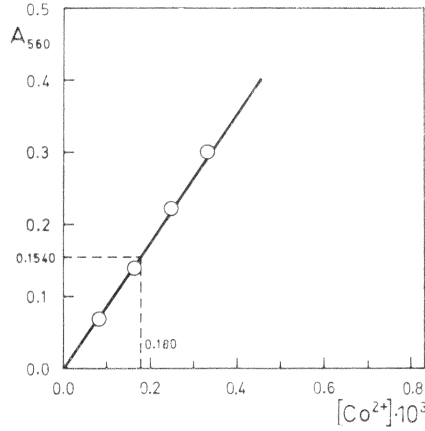
şeklinde yazılabilir. Yukardaki değerler yardımıyla denge konsantrasyonları,  $[Co(DBS)_2^{2+}] = 1,8 \cdot 10^{-4}$  M,  $[Co^{2+}] = 3,75 \cdot 10^{-4}$  M ve  $[DBS] = 7,5 \cdot 10^{-4}$  M olarak bulunur. Buradan, toplam kararlılık sabiti,

$$K = 8,5334 \cdot 10^5 \text{ mol}^{-2} \text{ l}^{-2}$$

ve serbest oluşum enerjisi,

$$\Delta G = - RT \ln K = - 1540 \text{ cal/mol}$$

olarak bulundu.



Şekil — 9 : [DBS] =  $3,333 \cdot 10^{-3}$  M; [Co<sup>2+</sup>] =  $8,333 \cdot 10^{-5}$  M —  $3,333 \cdot 10^{-4}$  M; [Lutidin] = 0.1 M; [KNO<sub>3</sub>] = 0.2 M (I = 0.2); pH = 7,95; t = 27,5°C; [O<sub>2</sub>] =  $1,18 \cdot 10^{-3}$  M.

### Aktivasyon enerjisinin bulunması

Aktivasyon enerjisinin bulunması amacıyla çeşitli sıcaklıklarda hazırlanan bir dizi çözeltiden 10 dakika süreyle hava geçirildi ve aynı koşullarda hazırlanan kobalt(II) çözeltileri katılarak absorpsiyonun zamanla değişimi ölçüldü\*. Oksijenin çözünürlüğünün sıcaklıkla değişmesi nedeniyle, hesaplanan  $V_0$  başlangıç hızlarında gerekli düzeltme  $V_0 = k [O_2]$  formülü yardımıyla yapıldı ve  $\log k = f(1/T)$  grafiği (Şekil — 10) çizildi. Bu doğrunun eğiminden aktivasyon enerjisi,

$$E_A = 2118,8 \text{ cal/mol}$$

olarak bulundu.

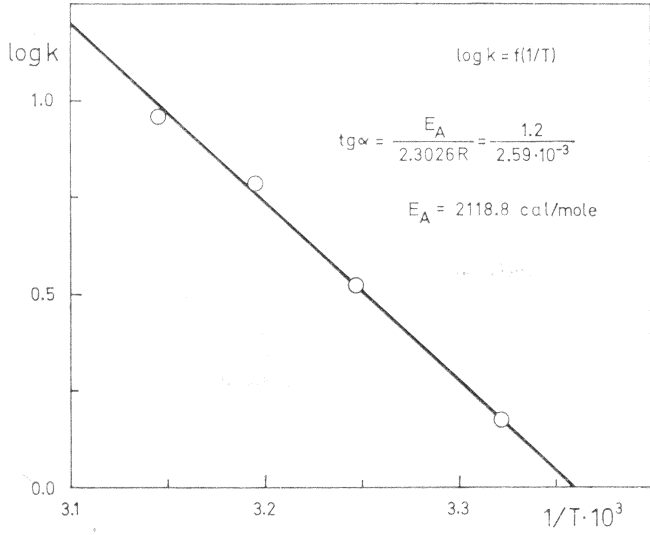
### DBS nin otoksidasyon karakteri

Hava ile doyurulmuş  $1,0 \cdot 10^{-4}$  M DBS çözeltilisinin 420 nm deki absorpsiyonun zamanla değişimi izlendi\*\*. (Şekil — 11).

Bu grafikteki indüksiyon periyodu 242,5 saat ( $\sim 10$  gün), başlangıç kızı  $V_0 = 7,0 \cdot 10^{-4} \text{ h}^{-1}$  ve indüksiyon periyodundan sonraki

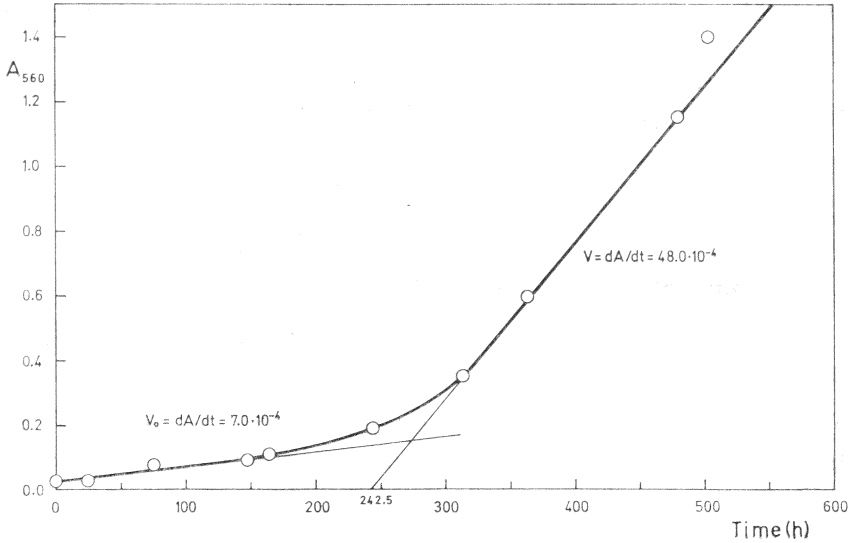
\* 50°C de reaksiyon yaklaşık olarak bir saat içinde tamamlanmaktadır.

\*\* Yükseltgenme ürünü 420 nm de absorpsiyon vermektedir.



Şekil — 10 : Aktivasyon enerjisinin bulunması.  $[\text{DBS}] = 1,10 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ;  $[\text{Co}^{2+}] = 8,333 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ;  $[\text{Lutidin}] = 0,1 \text{ M}$ ;  $[\text{KNO}_3] = 0,2 \text{ M}$  ( $l = 0,2$ );  $\text{pH} = 7,90$ ;  $H = 760 \text{ mmHg}$ ;  $t = 28 - 45^\circ\text{C}$ ;  $k = V_o' / [\text{O}_2]$ .

2



Şekil — 11 : DBS nin otoksidasyonu.  $[\text{DBS}] = 1,10 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ;  $t = 25^\circ\text{C}$ ;  $[\text{O}_2] = 1,24 \cdot 10^{-3} \text{ M}$

hız da  $V_0 = 4,8 \cdot 10^{-3} \text{ h}^{-1}$  olarak bulundu. Başlangıçta 3,32 olan pH in deneme sonunda 6,60 a yükseldiği gözlemlendi.

DBS nin kobalt(II) katalizörlüğünde yükseltgenmesini izlemek amacıyla hazırlanan çözeltiden 10 dakika süreyle hava geçirildi ve aynı süre hava geçirilmiş kobalt(II) çözeltisi katılarak 560 nm ve 420 nm deki absorpsiyonların zamanla değişimi ölçüldü. (Şekil — 12). Burada, bir maksimumdan geçtikten sonra azalan ve bir süre sonra sabit kalan (A) eğrisi kompleks oluşumunu ve sürekli artarak bir süre sonra sabit kalan (B) eğrisi de yükseltgenme ürününün oluşmasını göstermektedir.

Oluşan kompleksin otoksidasyon katalizörü olarak etkisini incelemek için 150 ml etanol için  $10^{-3}$  mol DBS ve 10 ml 0,1 M kobalt(II) çözeltisi olacak biçimde hazırlanan karışımdan  $50^\circ \text{C}$  de 8 saat süreyle oksijen geçirildi. Aset aldehyd olduğu saptandı. Ortamda yükseltgenebilen başka bir madde olmadığı zaman kompleksin mor renginin oldukça kısa bir süre sonunda kırmızı-sarıya dönmesine karşılık, bu denemede oksijen gönderilmesi sürdürüldüğü sürece mor rengin değişmediği gözlemlendi. Bu deneme reaksiyon sırasında hidroperoksid radikalinin oluştuğunu kesinlikle göstermektedir.

Reaksiyon sonucu oluşan yükseltgenme ürünü sodyum tuzu şeklinde izole edildi. Bu ürün çok nem çekici, koyu kırmızı-siyah renkli ve suda çok bol çözünen amorf bir tozdur. Bilinen organik çözücülerde çözünmez. Sudan kristallendirilerek saflaştırılan ürünün IR spektrumu (Şekil — 13) de verilmiştir.

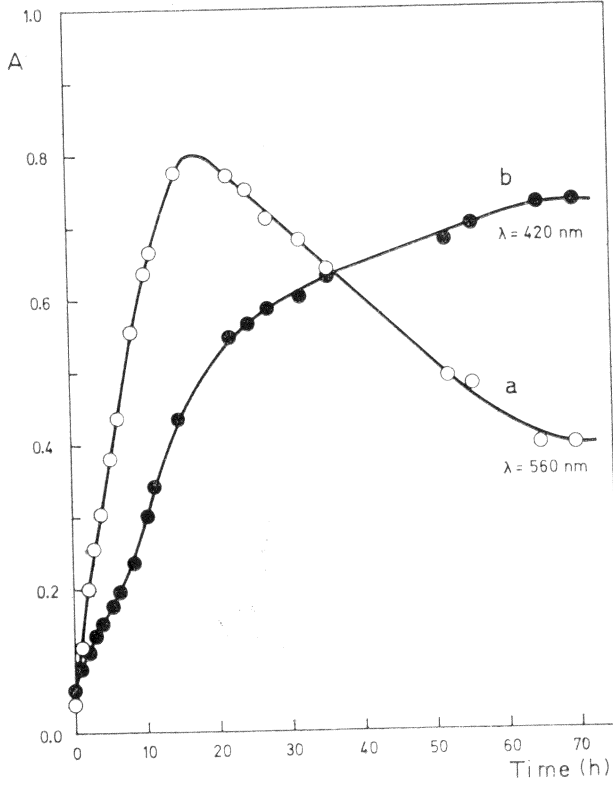
Buna göre, yükseltgenme ürünü 3,4-diiminobenzensulfon asididir. Elementel analiz sonuçları bunu desteklemektedir.

Elementel analiz:  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{SO}_3\text{Na} \cdot \text{H}_2\text{O})$  ;  $M = 226,195$

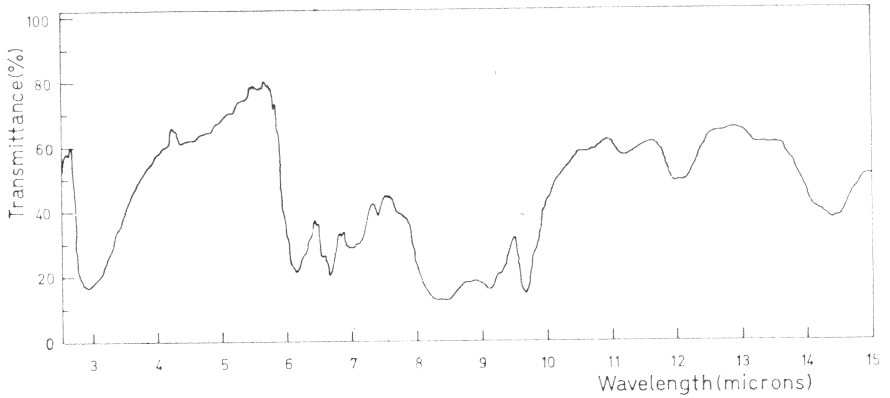
Hesaplanan : % 31,86 C ; % 3,12 H ; % 12,38 N

Bulunan : % 32,07 C ; % 3,01 H ; % 11,97 N

Yükseltgenme ürününün baryum tuzu da izole edildi. Sodyum tuzu ile aynı görünüm ve özellikte olan baryum tuzunun  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{SO}_3)_2\text{Ba} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  formülünde olduğu elementel analiz yoluyla saptandı.



Şekil — 12 : DBS nin kobalt(II) katalizörlüğünde yükseltgenmesi. [DBS] =  $2.0 \cdot 10^{-4}$  M;  $[\text{Co}^{2+}] = 1.66 \cdot 10^{-4}$  M; [Lutidin] = 0.1 M;  $[\text{KNO}_3] = 0.2$  M ( $I = 0.2$ ); pH = 8.70;  $t = 25^\circ\text{C}$ ;  $[\text{O}_2] = 1.24 \cdot 10^{-3}$  M.



Şekil — 13 : Yükseltgenme ürününün IR spektrumu.



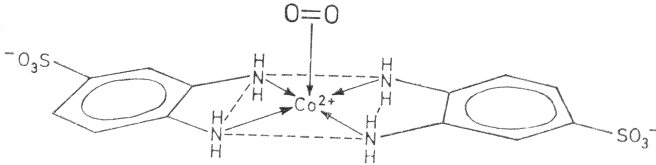
## SONUÇ

Kompleksleşmenin hidrojen iyonu, kobalt(II), DBS ve oksijen konsantrasyonlarına bağımlılığının incelenmesinden çıkan sonuçlara göre kompleks oluşum reaksiyonu,

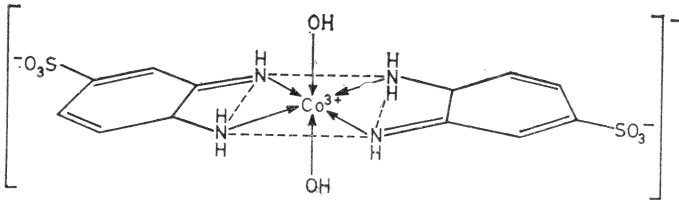


biçiminde yazılabilir. Kompleksleşme ve yükseltgenme reaksiyonlarının gidişi aşağıdaki biçimde açıklanabilir:

1) Önce, bir tane kobalt(II) iyonu ile iki tane DBS molekülü koordine olmakta ve bir oksijen molekülü de kobalta bir  $\pi$  bağı ile bağlanmaktadır:



2) Bu durum kararlı olmadığından, bir elektronun metal atomundan oksijen molekülüne geçmesiyle  $O_2^{\bullet}$  radikali ile kobalt(III) oluşmaktadır. Daha sonra, bir amin azotunun elektronunun kobalta geçmesiyle kobalt(II) ve bir amin protonunun da  $O_2^{\bullet}$  radikale geçmesi sonucunda  $HO_2^{\bullet}$  radikali oluşmaktadır. Kompleksin etanolün otoksidasyonunu katalizlemesi reaksiyonun radikalik olarak yürüdüğünü göstermektedir. Bu mekanizmanın sürmesi sonucunda ligandlar monoimine yükseltgenmekte ve koordinasyon yeniden düzenlenerek büyük bir olasılıkla aşağıdaki kompleks oluşmaktadır.



Bu komplekste, kobalt(III) koordine ettiği altı tane donör atom sayesinde  $[Ar] 3d^{10}4s^24p^6$  elektron sistemine vardığından, önceki komplekse oranla daha kararlı bir durum söz konusudur. Daha sonra reaksiyonun sürmesi sonucunda ligandlar diimine yükseltgenmekte ve 3,4-diiminobenzensülfon asidi oluşmaktadır. 1,2-diaminobenzenin soğukta ve eterli ortamda örneğin  $Ag_2O$  gibi bir yükseltgenle 1,2-diiminobenzene yükselttiği bilinmektedir.(13). Ayrıca, 3,4-diaminotoluensülfon asidinin de diimine yükselttiği saptanmıştır.(5). 3,4-diaminobenzensülfon asidinin gümüş(I) ile yükseltgenmesine ilişkin reaksiyon mekanizması da bunu desteklemekte ve aynı ürün oluşmaktadır.(14).

#### KAYNAKLAR

1. Walz, D., Fallab, S. : *Helv. Chim. Acta*, 44 13-19 (1961).
2. Trefzer, K., Fallab, S. : *Helv. Chim. Acta*, 48, 945-950 (1965).
3. Özcan, E. : *Chim. Acta Turc.*, 1, 11-25 (1973).
4. Wüthrich, K., Fallab, S. : *Helv. Chim. Acta*, 47, 1440-1448 (1964).
5. Özcan, E., Özcan, Y. : *Chim. Acta Turc.*, 1, 1-10 (1973).
6. Mann, F.G., Saunders, B.C. : *Practical Organic Chemistry*. Fourth edition. Longmans, London, 1960, s. 177.
7. Post, J., Hardtung, E. : *Ann.*, 205, 33-112 (1880).
8. Nietzki, R., Lerch, Z. : *Ber.*, 21, 3220-3223 (1888).
9. Vetešník, P., Kaválek, J., Beránek, V. : *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 36, 2486-2499 (1971).
10. Wüthrich, K., Fallab, S. : *Helv. Chim. Acta*, 47, 1609-1616 (1964).
11. Daniels, F. : *Outlines of Physical Chemistry*. Third edition. New York, 1948.
12. Job, P. : *Ann. de Chim.*, [10] 9, 113-203 (1928); [11] 6, 97-144 (1936).
13. Weissberger, A. (Ed.) : *The Chemistry of Heterocyclic Compounds - Phenazines*. Interscience Publishers, New York, 1953, s. 109.
14. Dölen, E. : 3,4-diaminobenzensülfon asidinin gümüş(I) ile reaksiyonları. TÜBİTAK VI. Bilim Kongresi Tebliğleri. Kimya Seksiyonu, Ankara, 1977, s. 131 - 142.