

## 2,2'-DIAMİNOKARBANİLİD'İN BAKIR(II) KOMPLEKSİNİN OLUŞUMU VE KARARLILIĞI\*

### THE FORMATION AND STABILITY OF 2,2'-DIAMINOCARBANILID - COPPER(II) COMPLEX

Emre DÖLEN\*\*

#### SUMMARY

In this work, the formation conditions of 2,2'-diaminocarbanilid (ODAK) - copper(II) complex ( $\lambda_{\max} = 395$  nm) were studied and stability constant were determined spectrophotometrically. There was observed the effect of oxygen on the complex formation. The reaction rate was increased as a function of  $[O_2]^{0,5}$ . The composition of complex were determined as Cu/ODAK = 1/1 at pH = 6.70 by Job's method of continuous variation. There was the pH effect on the complex formation and the reaction rate was increased as a function of  $[H^+]^{-1}$  or  $[OH^-]$ . The stability constant of complex was determined as  $\log K = 3.6023$  by using of the ligand excess method and  $\log K = 3.6015$  by using the equal absorbed solutions method. The rate equation is  $V = K [Cu^{2+}] [ODAK] [O_2]^{1/2} [OH^-]$  at pH = 5.84 - 6.99 range. It was concluded that the composition of the indigo coloured complex which was precipitated at about pH = 8.0 was  $[Cu(ODAK)(OH)_2]$  and it was changed by  $CO_2$ ,  $NH_3$  and  $H_2O$  evaluation to the final product. The final product was 2,2'-diaminodiphenylamin - copper(I) complex ( $[Cu(C_{12}H_{13})]OH$ ).

#### ÖZET

Bu çalışmada, 2,2'-diaminokarbanilid'in (ODAK) bakır(II) ile oluşturduğu kompleksin ( $\lambda_{\max} = 395$  nm) oluşum koşulları incelendi ve kararlılık sabiti spektrofotometrik olarak tayin edildi. Kompleks oluşumu üzerine oksijenin etkisi olduğu ve reaksiyon hızının  $[O_2]^{0,5}$  ile orantılı olarak arttığı saptandı. Kompleksin bileşimini sürekli değişim yöntemi ile pH = 6,70 de Cu/ODAK = 1/1 olarak bulundu. Kompleks oluşumu üzerine  $H^+$  iyonu konsantrasyonunun etkisi olduğu ve reaksiyon hızının  $[H^+]^{-1}$  veya  $[OH^-]$  ile orantılı olarak arttığı gözlemlendi. Oluşan kompleksin kararlılık sabiti ligand aşırısı kullanılarak  $\log K = 3,6023$  ve eşit absorpsiyon veren çözeltiler yardımıyla  $\log K = 3,6015$  olarak bulundu. pH = 5,84 - 6,99 aralığında hız denklemi,  $V = K [Cu^{2+}] [ODAK] [O_2]^{1/2} [OH^-]$  dir. pH = 8,0 dolayında çöken ve bileşimi  $[Cu(ODAK)(OH)_2]$  olan mor renkli kompleks  $CO_2$ ,  $NH_3$  ve  $H_2O$  vererek bozunmakta ve 2,2'-diaminodifenilamin-bakır(I) kompleksi ( $[Cu(C_{12}H_{13})]OH$ ) oluşmaktadır.

\* VII. Kimya ve Kimya Mühendisliği Sempozyumu'nda (2-5 Nisan 1991 ; Gazimağusa - KKTC) sözlü bildiri olarak sunulmuştur.

\*\* Marmara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Analitik Kimya Anabilim Dalı, Haydarpaşa - İSTANBUL.

## GİRİŞ

İlk kez 1899 yılında VITTENET ve çalışma arkadaşları (1,2) tarafından elde edilerek incelenen 2,2'-diaminokarbanilid daha sonraki yıllarda disazo ve azo boyarmaddelerinin elde edilmesi, çeşitli ilaçların hazırlanması, plastiklerin ve sentetik elyafın boyanmasında kullanılan pigmentlerin yapılması gibi nedenlerle önemini korumuştur.(3).

2,2'-diaminokarbanilid dihidroklorür'ün (MDAK.4HCl) termodinamik asit sabitleri SPEAKMAN yönteminin (4) ALBERT ve SERJEANT tarafından geliştirilmiş biçimi (5) kullanılarak potansiyometrik yoldan tayin edilmiş ve  $pK_1 = 3,630$  ve  $pK_2 = 4,403$  olarak bulunmuştur. (3).

Bu çalışmada 2,2'-diaminokarbanilid'in bakır(II) ile verdiği kompleksleşme reaksiyonu spektrofometrik olarak ve diferansiyel yöntem kullanılarak incelenmiştir.

## DENEL BÖLÜM

### 2,2'-diaminokarbanilid dihidroklorürün elde edilmesi

2,2'-diaminokarbanilidin MISTRY ve GUHA'nın verdikleri yoldan (6) elde edilmesine çalışıldı ve bunun yerine 2-benzimidazolinon oluştuğu saptandı. (7). Bu durum karşısında karşılık olan nitro bileşiğinin indirgenmesi yoluna gidildi. 2,2'-dinitrokarbanilid KUTEPOV'un yöntemine (8) göre elde edildi. Bunun için, 20 g 2-nitroanilin'in 150 mL toluendeki çözeltisi 100 °C de tutularak içinden forgen gazı geçirildi.\* Gaz geçişi kesildikten sonra geri soğutucu altında bir saat daha ısıtıldı ve 15 mL su katılarak soğumaya bırakıldı. Bir süre sonra ayrılan 2,2'-dinitrokarbanilid kristalleri süzöldü, eter ile yıkanarak 2-nitroanilinden temizlendi ve kurutuldu. E.N. 224 °C olup literatüre uymaktadır. (1,9). Verim 4 g (% 18,3) dır. Verimin KUTEPOV'un verdiği % 80 - 89 luk verim yanında çok düşük olması basınç altında çalışılmamış olmasından kaynaklanmaktadır.

2,2'-dinitrokarbanilidin VITTENET'nin yöntemine (1) göre Sn + HCl ile indirgenmesiyle 3,3'-diaminokarbanilid dihidroklorür elde edildi.

\* Gerekli fosgen gazı % 100 lük sülfat asidi içine 120 - 130°C de karbon tetraklorür damlatılarak elde edildi.

Bunun için, 4 g 2,2'-dinitrokarbanilid kaynar klorür asitli ortamda metalik kalay ile indirgendi, sıcakken süzülde ve kristallenmeye bırakıldı. Çöken ipek görünümünde iğneler biçimindeki beyaz kalay tuzu ( $C_{13}H_{14}N_4O \cdot 2SnCl_2 \cdot 2HCl$ ) süzülde, eterle yıkandı ve suda çözüldü. Tiyoasetamid yardımıyla kalay SnS biçiminde çöktürüldü, süzülde, süzütü vakumda buharlaştırma yoluyla derişikleştirildi ve kristallenmeye bırakıldı. Çöken beyaz renkli 2,2'-diaminokarbanilid dihidroklorür kristalleri süzülde ve eterle yıkanarak kurutuldu. Verim 3,55 g (% 59,9) dır. Madde 253,5 °C de mavi-yeşil bir renk alarak bozundu.

Elementel analiz ( $C_{13}H_{14}N_4O \cdot 2HCl$ ; M = 315,214)

Hesaplanan : % 49,53 C ; % 5,12 H ; % 17,78 N

Bulunan : % 49,91 C ; % 5,13 H ; % 17,70 N

#### Potansiyometrik ve spektrofotometrik ön denemeler

$1,0 \cdot 10^{-3}$  M 2,2'-diaminokarbanilid dihidroklorür (ODAK.2HCl) çözeltisi ile farklı konsantrasyonlarda bakır(II) içeren karışımlar 20 °C de ve azot atmosferi altında potansiyometrik olarak titre edildi. Titrasyon eğrileri (Şekil - 1) de verilmiştir.

Titrasyon sırasında pH = 5,0 dolayında çözelti sarı-yeşil bir renk almakta ve pH in yükselmesi ile sarılık artmaktadır. Daha sonra pH = 7,5 dolayında çözelti bulanmakta ve mor bir çökelti oluşmaktadır. Oksijen varlığında yapılan titrasyonlarda ise aynı renklemeler olmakta fakat mor çökelti çok daha kısa bir sürede oluşmaktadır.

Kompleks oluşumunun gidiş spektrofotometrik olarak da izlendi. Bunun için, [ODAK . 2HCl] =  $1,0 \cdot 10^{-3}$  M ve  $[Cu^{2+}] = 5,0 \cdot 10^{-4}$  M olacak biçimde hazırlanan ve azot atmosferi altında bulunan karışım çeşitli pH lara getirilerek spektrumu alındı. (Şekil - 2). pH = 10,5 için olan spektrum mor renkli çökelti içeren karışımın süzülmesiyle elde edildi. Bu spektrumların incelenmesi, kompleks oluşumunun pH a bağılı olarak arttığını ve oluşan kompleksin  $\lambda = 395$  nm de bir absorpsiyon bandı verdiğini göstermektedir.

Daha sonra aynı deneme aynı konsantrasyonlarda madde içeren çözeltiden oksijen geçirilerek tekrarlandı. (Şekil - 3). Burada pH = 7,0 ve

\* Bundan sonra 2,2'-diaminokarbanilid (ODAK) ve 2,2'-diaminokarbanilid dihidroklorür de (ODAK.2HCl) biçiminde gösterilecektir.

## GİRİŞ

İlk kez 1899 yılında VITTENET ve çalışma arkadaşları (1,2) tarafından elde edilerek incelenen 2,2'-diaminokarbanilid daha sonraki yıllarda disazo ve azo boyarmaddelerinin elde edilmesi, çeşitli ilaçların hazırlanması, plastiklerin ve sentetik elyafın boyanmasında kullanılan pigmentlerin yapılması gibi nedenlerle önemini korumuştur.(3).

2,2'-diaminokarbanilid dihidroklorür'ün (MDAK.4HCl) termodinamik asit sabitleri SPEAKMAN yönteminin (4) ALBERT ve SERJEANT tarafından geliştirilmiş biçimi (5) kullanılarak potansiyometrik yoldan tayin edilmiş ve  $pK_1 = 3,630$  ve  $pK_2 = 4,403$  olarak bulunmuştur. (3).

Bu çalışmada 2,2'-diaminokarbanilid'in bakır(II) ile verdiği kompleksleşme reaksiyonu spektrofometrik olarak ve diferansiyel yöntem kullanılarak incelenmiştir.

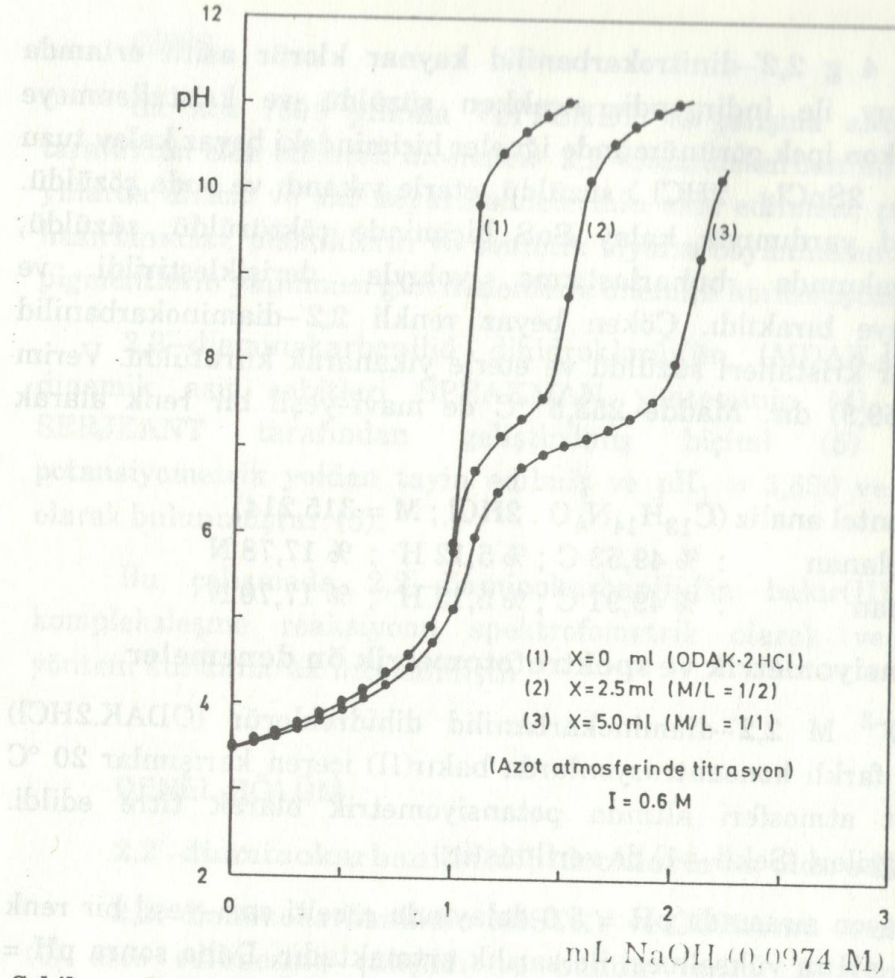
## DENEL BÖLÜM

### 2,2'-diaminokarbanilid dihidroklorürün elde edilmesi

2,2'-diaminokarbanilidin MISTRY ve GUHA'nın verdikleri yoldan (6) elde edilmesine çalışıldı ve bunun yerine 2-benzimidazolinon oluştuğu saptandı. (7). Bu durum karşısında karşılık olan nitro bileşiğinin indirgenmesi yoluna gidildi. 2,2'-dinitrokarbanilid KUTEPOV'un yöntemine (8) göre elde edildi. Bunun için, 20 g 2-nitroanilin'in 150 mL toluendeki çözeltisi 100 °C de tutularak içinden fosgen gazı geçirildi.\* Gaz geçişi kesildikten sonra geri soğutucu altında bir saat daha ısıtıldı ve 15 mL su katılarak soğumaya bırakıldı. Bir süre sonra ayrılan 2,2'-dinitrokarbanilid kristalleri süzülde, eter ile yıkanarak 2-nitroanilinden temizlendi ve kurutuldu. E.N. 224 °C olup literatüre uymaktadır. (1,9). Verim 4 g (% 18,3) dır. Verimin KUTEPOV'un verdiği % 80 - 89 luk verim yanında çok düşük olması basınç altında çalışılmamış olmasından kaynaklanmaktadır.

2,2'-dinitrokarbanilidin VITTENET'nin yöntemine (1) göre Sn + HCl ile indirgenmesiyle 3,3'-diaminokarbanilid dihidroklorür elde edildi.

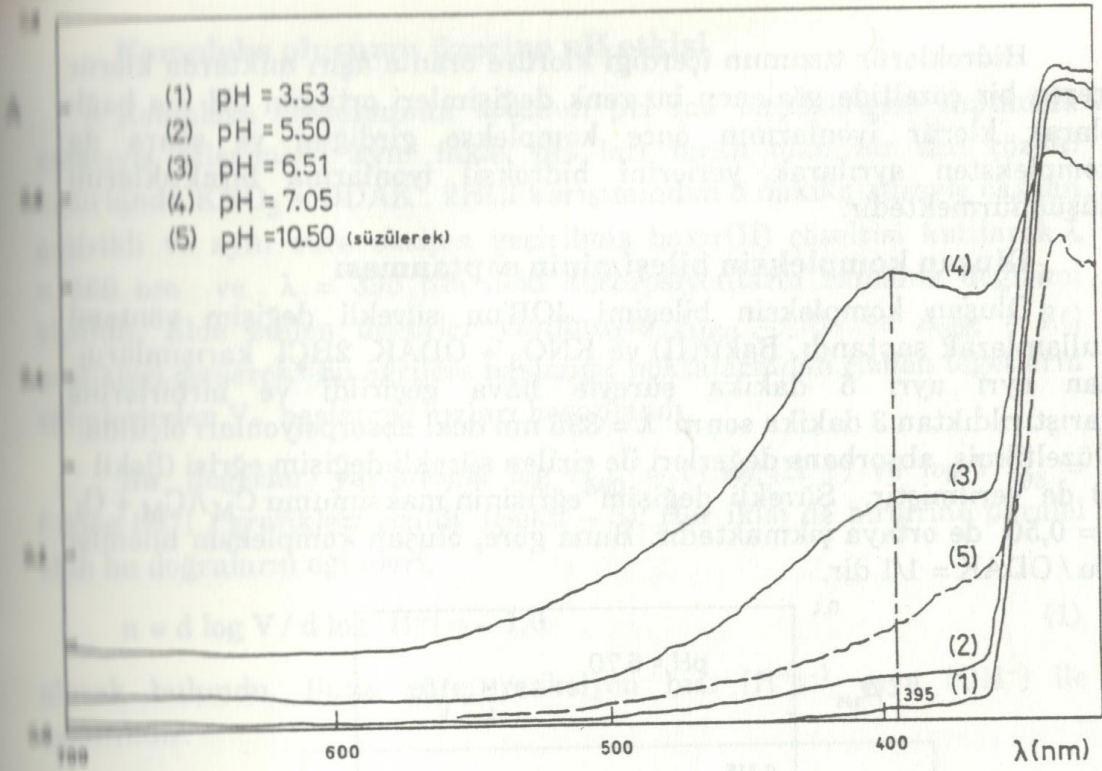
\* Gerekli fosgen gazı % 100 lük sülfat asidi içine 120 - 130°C de karbon tetraklorür damlatılarak elde edildi.



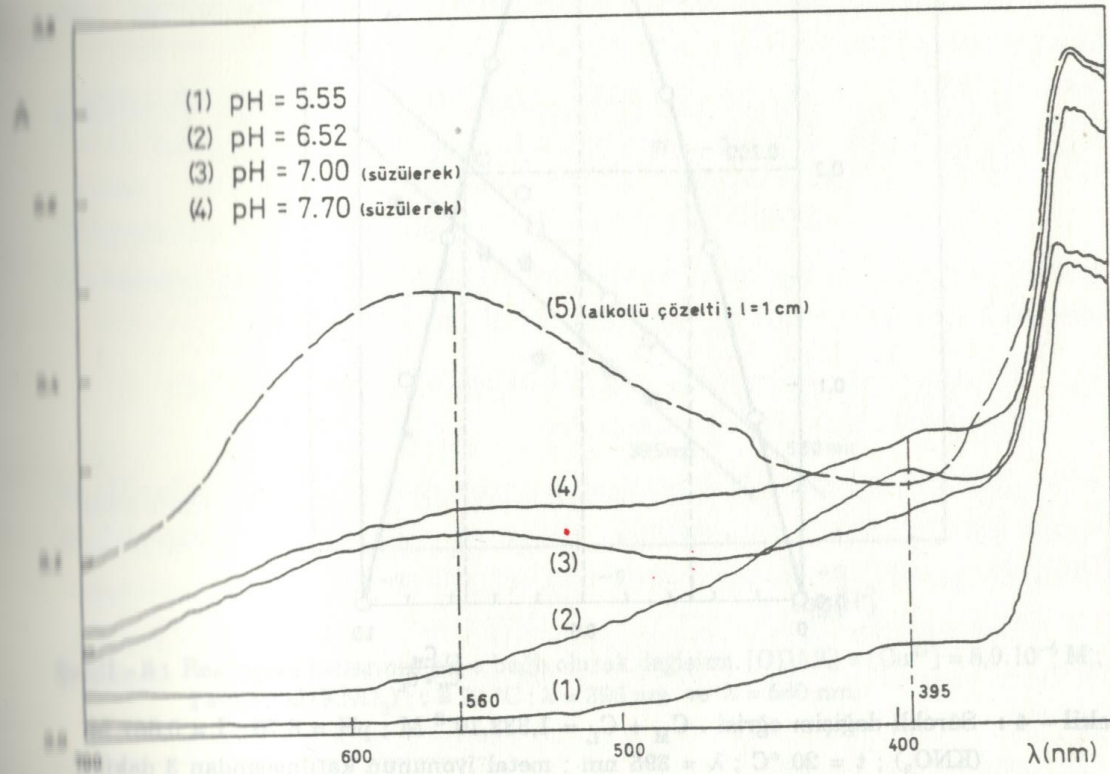
Şekil - 1 : Potansiyometrik titrasyon eğrileri. [ODAK] =  $1,0 \cdot 10^{-3}$  M ;  $[Cu^{2+}] = 5,0 \cdot 10^{-4}$  M (X = 2,5 mL) ;  $[Cu^{2+}] = 1,0 \cdot 10^{-3}$  M (X = 5,0 mL) ; I = 0,60 M ( $KNO_3$ ) ; t = 20°C.

pH = 7,7 için olan spektrumlar karışım süzülerek alınmıştır. Oksijen varlığındaki bu spektrumların incelenmesi, pH = 6,5 değerinin üzerinde kompleks oluşumunun sürmesiyle birlikte oluşumu hızlanan mor renkli ürünün  $\lambda = 560$  nm de verdiği absorpsiyonunda arttığını göstermektedir.

Bu kez aynı deneme aşırı oranda KCl içeren çözeltide tekrarlandı. Başlangıçta renksiz olan çözelti pH = 4,0 dolayında açık yeşil olmakta ve kalıcı olmayan bu renk kısa sürede kaybolmaktadır. Yeşil rengin kaybolmasıyla morlaşmaya başlayan çözelti pH = 4,3 dolayında tam mor bir renk almaktadır.  $\lambda = 560$  nm ve  $\lambda = 395$  nm de absorpsiyon veren bu çözelti pH = 4,8 dolayında sarı-pembe bir renk almakta ve bu arada 560 nm deki absorpsiyon azalırken 395 nm deki absorpsiyon artmaktadır. Renk, pH = 6,5 dolayında koyu sarı-pembe olmakta ve 500 nm de kuvvetli bir absorpsiyon bandı vermektedir. Daha sonra, pH = 6,7 de bulanma başlamakta ve pH = 8,9 da koyu mor bir çökelti oluşmaktadır.



Şekil - 2 : Oksijensiz ortamda (azot atmosferinde) çeşitli pH lardaki spektrumlar. [ODAK] =  $1,0 \cdot 10^{-3}$  M ;  $[Cu^{2+}] = 5,0 \cdot 10^{-4}$  M ; I = 0,60 M ( $KNO_3$ ) ; t = 20 °C.

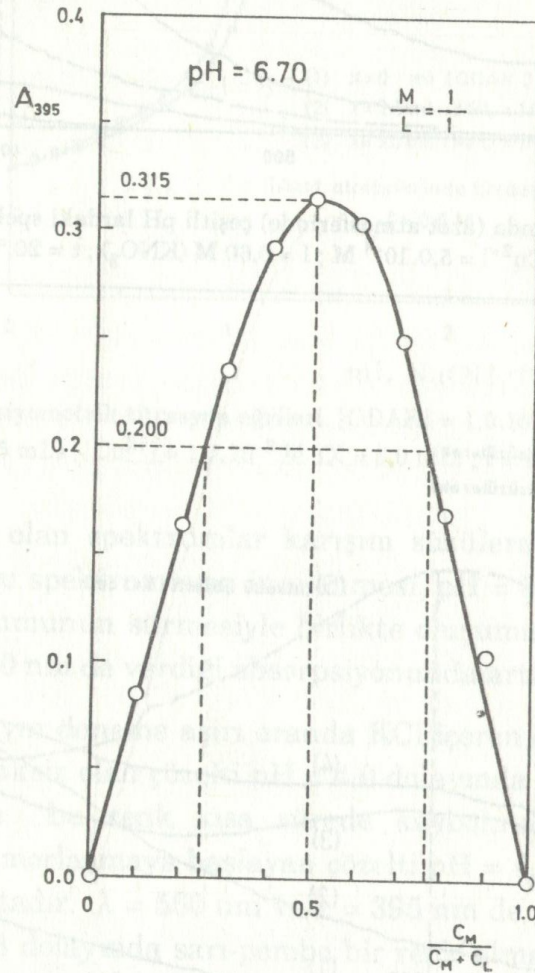


Şekil - 3 : Oksijenli ortamda çeşitli pH lardaki spektrumlar. [ODAK] =  $1,0 \cdot 10^{-3}$  M ;  $[Cu^{2+}] = 5,0 \cdot 10^{-4}$  M ; I = 0,60 M ( $KNO_3$ ) ; t = 20 °C.

Hidroklorür tuzunun içerdiği klorüre oranla aşırı miktarda klorür içeren bir çözeltide gözlenen bu renk değişimleri ortamın pH na bağlı olarak klorür iyonlarının önce komplekse girdiğini ve sonra da kompleksten ayrılarak yerlerini hidroksil iyonlarına bıraktıklarını düşündürmektedir.

### Oluşan kompleksin bileşiminin saptanması

Oluşan kompleksin bileşimi JOB'un sürekli değişim yöntemi kullanılarak saptandı. Bakır(II) ve  $\text{KNO}_3 + \text{ODAK} \cdot 2\text{HCl}$  karışımlarından ayrı ayrı 5 dakika süreyle hava geçirildi ve birbirlerine karıştırıldıktan 3 dakika sonra  $\lambda = 395 \text{ nm}$  deki absorpsiyonları ölçüldü. Düzeltilmiş absorbans değerleri ile çizilen sürekli değişim eğrisi (Şekil - 4) de verilmiştir. Sürekli değişim eğrisinin maksimumu  $C_M / (C_M + C_L) = 0,50$  de ortaya çıkmaktadır. Buna göre, oluşan kompleksin bileşimi  $\text{Cu} / \text{ODAK} = 1/1$  dir.



Şekil - 4 : Sürekli değişim eğrisi .  $C_M + C_L = 1,333 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  ;  $\text{pH} = 6,70$  ;  $I = 0,667 \text{ M}$  ( $\text{KNO}_3$ ) ;  $t = 20 \text{ }^\circ\text{C}$  ;  $\lambda = 395 \text{ nm}$  ; metal iyonunun katılmasından 3 dakika sonra absorbans ölçümü yapılmıştır.

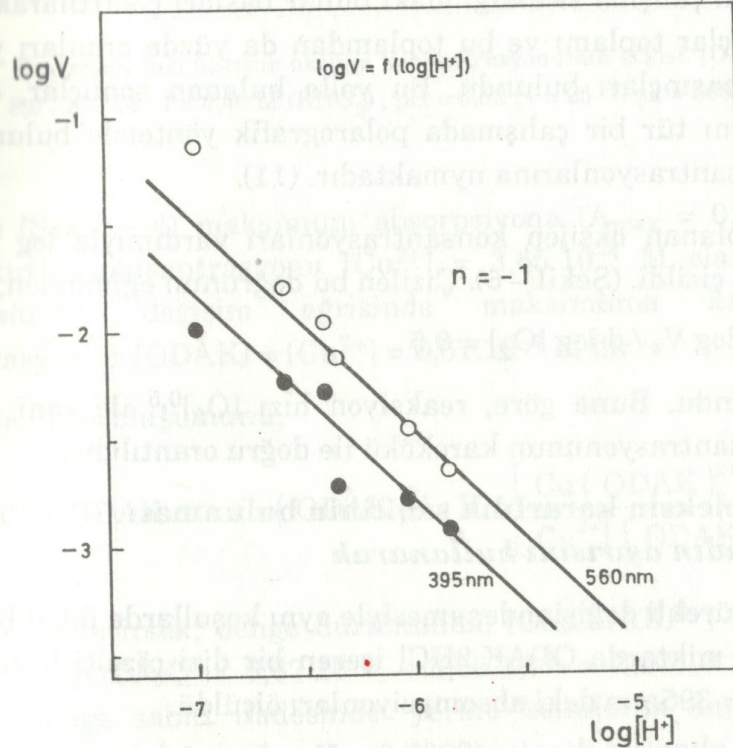
### Kompleks oluşumu üzerine pH etkisi

Kompleks oluşumunun ortamın pH'ına bağımlılığını saptamak amacıyla bileşimleri aynı fakat pH'ları farklı olan bir dizi çözelti hazırlandı.  $\text{KNO}_3 + \text{ODAK} \cdot 2\text{HCl}$  karışımından 5 dakika süreyle oksijen geçirildi ve aynı süre oksijen geçirilmiş bakır(II) çözeltisi katılarak  $\lambda = 560 \text{ nm}$  ve  $\lambda = 395 \text{ nm}$  deki absorpsiyonların zamanla değişimi ölçüldü. Elde edilen değerler yardımıyla  $A_{560} = f(t)$  ve  $A_{395} = f(t)$  grafikleri çizilerek\* bu eğrilere başlangıç noktalarından çizilen teğetlerin eğimlerinden  $V_0$  başlangıç hızları hesaplandı.

Bu değerler yardımıyla  $\log V_{560}^\circ = f(\log [\text{H}^+])$  ve  $\log V_{395}^\circ = f(\log [\text{H}^+])$  grafikleri çizildi. (Şekil - 5). Her ikisi de birbirine paralel olan bu doğruların eğimleri,

$$n = d \log V / d \log [\text{H}^+] = -1,0 \quad (1)$$

olarak bulundu. Buna göre, reaksiyon hızı  $[\text{H}^+]^{-1}$  veya  $[\text{OH}^-]$  ile orantılıdır.



Şekil - 5 : Reaksiyon hızlarının pH'a bağlı olarak değişimi.  $[\text{ODAK}] = [\text{Cu}^{2+}] = 8,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$  ;  $I = 0,40 \text{ M (KNO}_3)$  ;  $t = 20 \text{ }^\circ\text{C}$  ;  $\lambda = 395 \text{ nm}$  ve  $\lambda = 560 \text{ nm}$ .

\* pH = 6,99 daki eğrilere önce hızlı olan absorpsiyon yükselişinin kısa süre sonra yavaşlaması, bu pH'da reaksiyonun çok hızlı olması nedeniyle çözeltideki oksijenin kısa sürede tükenmesine bağlanabilir.



### Kompleks oluşumu üzerine oksijenin etkisi

Kompleks oluşumuna ilişkin reaksiyon üzerine oksijen konsantrasyonunun etkisini incelemek amacıyla bir dizi çözelti hazırlandı.  $\text{KNO}_3 + \text{ODAK.2HCl}$  karışımı ile bakır(II) çözeltisinden ayrı ayrı 5 dakika süreyle çeşitli oranlarda oksijen içeren  $\text{O}_2/\text{N}_2$  karışımları geçirildi ve çözeltiler birbirlerine karıştırılarak  $\lambda = 560 \text{ nm}$  de absorpsiyonun zamanla değişimi ölçüldü. Elde edilen değerler yardımıyla  $A_{560} = f(t)$  eğrileri çizildi ve bu eğrilere başlangıç noktalarından çizilen teğetler yardımıyla da hızlar hesaplandı.

$\log V_o = f(\log[\text{O}_2])$  doğrusunu çizebilmek için, çözünmüş bulunan oksijen konsantrasyonunun bilinmesi gereklidir. Çözünmüş oksijenin konsantrasyonunu hesaplamak için Henry yasasından yararlanıldı. (10).

$$n_{\text{O}_2} = 1,6835 \cdot 10^{-6} \cdot p_{\text{O}_2} \text{ mol/L (25°C de)} \quad (2)$$

Oksijenin kısmi basıncını hesaplamak için, önce açık hava basıncı  $H$  dan suyun çalışma sıcaklığındaki buhar basıncı çıkartılarak  $p_{\text{O}_2} + p_{\text{N}_2}$  kısmi basınçlar toplamı ve bu toplamdan da yüzde oranları yardımıyla  $p_{\text{O}_2}$  kısmi basınçları bulundu. Bu yolla bulunan sonuçlar, daha önce yapılmış aynı tür bir çalışmada polarografik yöntemle bulunmuş olan oksijen konsantrasyonlarına uymaktadır. (11).

Hesaplanan oksijen konsantrasyonları yardımıyla  $\log V_o = f(\log[\text{O}_2])$  grafiği çizildi. (Şekil - 6). Çizilen bu doğrunun eğiminden,

$$n = d \log V_o / d \log [\text{O}_2] = 0,5 \quad (3)$$

olarak bulundu. Buna göre, reaksiyon hızı  $[\text{O}_2]^{0,5}$  ile yani ortamdaki oksijen konsantrasyonunun karekökü ile doğru orantılıdır.

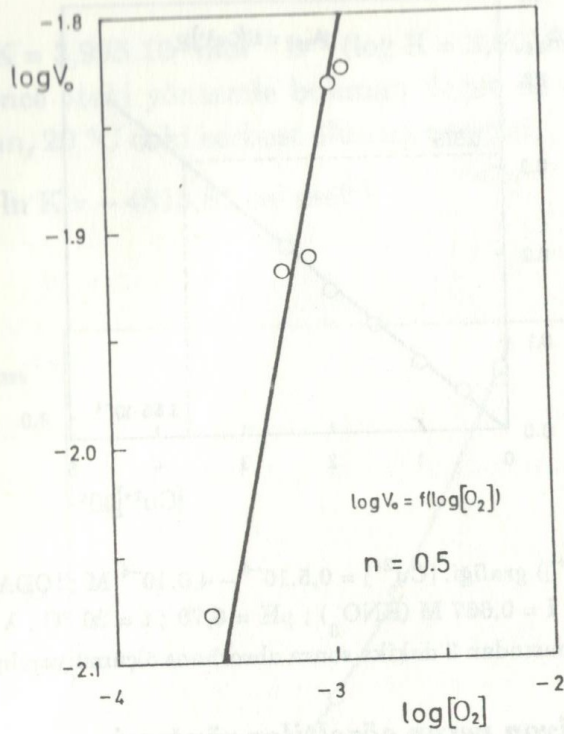
### Kompleksin kararlılık sabitinin bulunması

#### *Ligandın aşırısını kullanarak*

JOB sürekli değişim denemesiyle aynı koşullarda fakat bakır(II) ye oranla aşırı miktarda ODAK.2HCl içeren bir dizi çözelti hazırlandı\* ve bunların  $\lambda = 395 \text{ nm}$  deki absorpsiyonları ölçüldü.

Bu değerler yardımıyla  $A_{395} = f([\text{Cu}^{2+}])$  grafiği çizildi. Bu grafik Beer yasasına uymaktadır. (Şekil - 7). Grafikten sürekli değişim

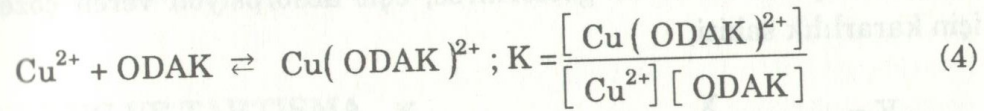
\* ODAK/Bakır(II) = 20



Şekil - 6 : Reaksiyon hızı üzerine oksijen konsantrasyonunun etkisi. [ODAK] = [Cu<sup>2+</sup>] = 8,0 · 10<sup>-4</sup> M ; I = 0,40 M (KNO<sub>3</sub>) ; pH = 6,52 ; t = 25 °C ; λ = 560 nm.

eğrisinde (Şekil - 4) maksimum absorpsiyona ( $A_{\max} = 0,315$ ) karşılık olan bakır(II) konsantrasyonu [Cu<sup>2+</sup>] = 3,65 · 10<sup>-4</sup> M olarak bulundu. Gene sürekli değişim eğrisinde maksimuma karşılık olan konsantrasyonlar [ODAK] = [Cu<sup>2+</sup>] = 6,67 · 10<sup>-4</sup> M dir.

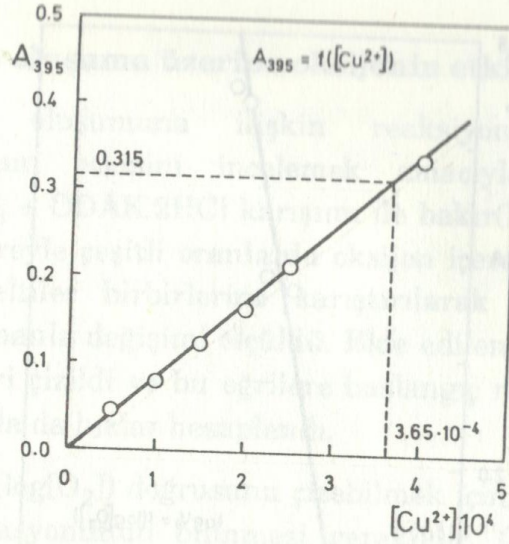
Kompleks oluşumunu,



biçiminde gösterirsek, denge durumunda, [Cu(ODAK)<sup>2+</sup>] = 3,65 · 10<sup>-4</sup> M ve [Cu<sup>2+</sup>] = [ODAK] = 6,67 · 10<sup>-4</sup> - 3,65 · 10<sup>-4</sup> = 3,02 · 10<sup>-4</sup> M olur. Bu değerler denge sabiti ifadesinde yerine konularak kararlılık sabiti  $K = 4,002 \cdot 10^3 \text{ mol}^{-1} \text{ L}^{-1}$  (log K = 3,6023) olarak bulundu. Buna göre, 20 °C deki serbest oluşum enerjisi,

$$\Delta G = -RT \ln K = -4831,65 \text{ cal mol}^{-1} \quad (5)$$

olarak hesaplanır.



Şekil - 7 :  $A = f([Cu^{2+}])$  grafiği.  $[Cu^{2+}] = 0,5 \cdot 10^{-4} - 4,0 \cdot 10^{-4} M$  ;  $[ODAK] = 1,0 \cdot 10^{-3} M - 8,0 \cdot 10^{-3} M$  ;  $I = 0,667 M (KNO_3)$  ;  $pH = 6,70$  ;  $t = 20 ^\circ C$  ;  $\lambda = 395 nm$  ; metal iyonu katılmasından 3 dakika sonra absorpsiyon ölçümü yapılmıştır.

### Eşit absorpsiyon veren çözeltiler yöntemi

Seyrelme eğrisinin çizilmesinde, kompleks çözeltisinin iyonik kuvvet sabit kalacak biçimde seyreltilmesi yerine seyreltilmiş çözeltilere karşılık olan bileşimlerdeki karışımlar JOB sürekli değişim denemesiyle aynı koşullarda ayrı ayrı hazırlanarak absorpsiyonları ölçüldü. Bu değerler yardımıyla seyrelme eğrisi çizildi. (Şekil - 8). Seyrelme eğrisi belirli bir noktadan sonra Beer yasasına uymamaktadır.

Karşılaştırılacak çözeltilerdeki toplam bakır(II) ve ODAK konsantrasyonları sırasıyla  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $b_1$  ve  $b_2$  ile ve dengedeki kompleks konsantrasyonu da  $X$  ile gösterilirse, eşit absorpsiyon veren çözeltiler için kararlılık sabiti,

$$K = \frac{X}{(a_1 - X)(b_1 - X)} = \frac{X}{(a_2 - X)(b_2 - X)} \quad (6)$$

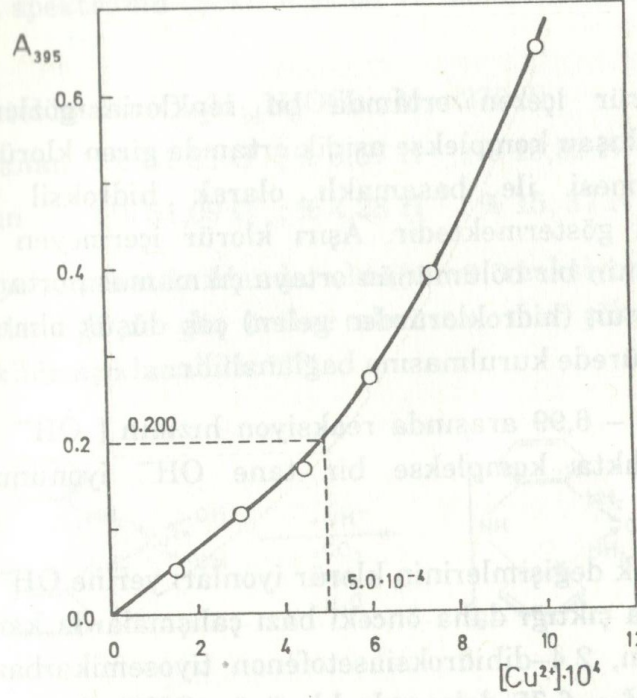
biçiminde yazılabilir.

Sürekli değişim eğrisinden (Şekil - 4),  $A = 0,200$  değerine karşılık olan konsantrasyonlar,  $[Cu^{2+}] = a_1 = 3,333 \cdot 10^{-4} M$  ve  $[ODAK] = b_1 = 10,000 \cdot 10^{-4} M$  olarak ve seyrelme eğrisinden (Şekil - 8),  $A = 0,200$  değerine karşılık olan konsantrasyonlar da,  $[Cu^{2+}] = a_2 = 5,0 \cdot 10^{-4} M$  ve  $[ODAK] = b_2 = 5,0 \cdot 10^{-4} M$  olarak alınıp (6) denkleminde yerine konularak  $X = 2,499 \cdot 10^{-4}$  bulunur. Bulunan bu değer yerine konularak

kararlılık sabiti  $K = 3,995 \cdot 10^3 \text{ mol}^{-1} \text{ L}^{-1}$  ( $\log K = 3,6015$ ) olarak bulunur. Bu değer daha önce öteki yöntemle bulunan değer ile çok iyi bir uyum içindedir. Buradan,  $20^\circ \text{C}$  deki serbest oluşum enerjisi,

$$\Delta G = -RT \ln K = -4813,61 \text{ cal mol}^{-1} \quad (7)$$

olarak bulunur.



Şekil - 8 : Seyrelme eğrisi.  $[\text{ODAK}] = [\text{Cu}^{2+}] = 1,5 \cdot 10^{-4} - 10,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$  ;  $I = 0,50 \text{ M (KNO}_3)$  ;  $\text{pH} = 6,70$  ;  $t = 20^\circ \text{C}$  ;  $\lambda = 395 \text{ nm}$  ; metal iyonunun katılmasından 3 dakika sonra absorbans ölçümü yapılmıştır.

## SONUÇ VE TARTIŞMA

ODAK.2HCl in azot atmosferi altında titrasyonunda  $\text{pH} = 5,0$  dolayında oluşan sarı-pembe renk ( $\lambda = 395 \text{ nm}$ )  $\text{pH}$  ın yükselmesi ile artmakta ve  $\text{pH} = 8$  dolayında mor bir çökelti oluşmaktadır. Oksijenli ortamda reaksiyon çok daha hızlı yürümekte ve  $395 \text{ nm}$  deki ile birlikte  $560 \text{ nm}$  de de bir absorpsiyon ortaya çıkmaktadır.

Aşırı klorür içeren ortamda yapılan titrasyonda ise aşağıdaki durumlar gözlenmektedir:

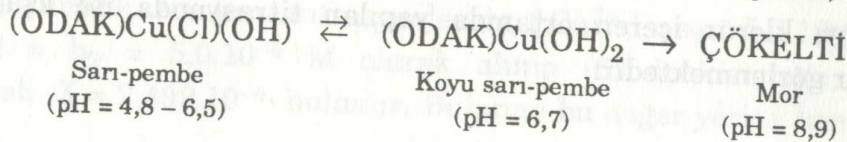
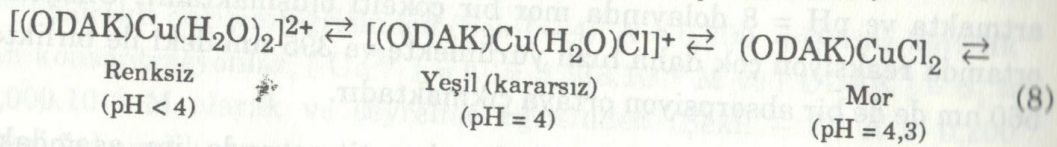
pH = 4,0	açık yeşil (kararsız, hemen gidiyor)
pH = 4,3	mor (560 nm ve 395 nm)
pH = 4,8	sarı-pembe (560 nm deki absorpsiyon azalırken 395 nm deki absorpsiyon artıyor)
pH = 6,5	koyu sarı-pembe
pH = 6,7	bulanma
pH = 8,9	koyu mor çökelti oluşumu

Aşırı klorür içeren ortamda bu renklerin gözlenmesi, renk değişimlerinin oluşan komplekse asidik ortamda giren klorür iyonlarının pH'ın yükselmesi ile basamaklı olarak hidroksil iyonları ile yer değiştirdiğini göstermektedir. Aşırı klorür içermeyen ortamda bu renk değişimlerinin bir bölümünün ortaya çıkmaması, ortamdaki klorür konsantrasyonunun (hidroklorürden gelen) çok düşük olması nedeniyle dengenin uzun sürede kurulmasına bağlanabilir.

pH = 5,84 – 6,99 arasında reaksiyon hızının  $[OH^-]$  ile orantılı olması bu aralıkta komplekse bir tane  $OH^-$  iyonunun girdiğini göstermektedir.

Benzer renk değişimlerinin klorür iyonları yerine  $OH^-$  iyonlarının girmesiyle ortaya çıktığı daha önceki bazı çalışmalarda kanıtlanmıştır. (12, 13). Örneğin, 2,4-dihidroksiasetofenon tiyosemikarbazonun bakır kompleksinde pH = 6,75 dolayında klorürün  $OH^-$  ile yer değiştirmesi sonucu renk yeşil-kahverengiden pembeye geçmekte ve 580 – 600 nm de absorpsiyon vermektedir. (13). Oksalik asit-bis-(4-aminometil)imidazol bakır komplekslerinin incelenmesinde de benzer renk geçişleri gözlenmiş ve rengin önce mor, sonra eflatun ve en sonunda da pembe olduğu ve bunun klorür ile hidroksilin yer değiştirmesi ile el ele gittiği saptanmıştır.(12).

Buna göre, aşırı oranda klorür içeren ortamda çok daha iyi görülebilen renk değişimleri aşağıdaki biçimde açıklanabilir :



Mor çökelti oluşmadan ortam asitlendirilirse renkler geri dönmekte fakat yeşil renk elde edilememektedir.

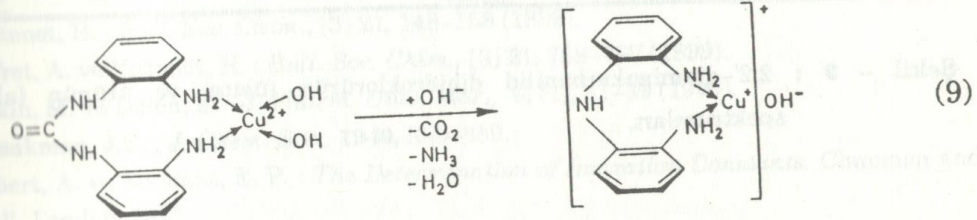
Reaksiyon sonucu çöken mor madde süzüldü, su, alkol ve eterle yıkanarak kurutuldu. Bu madde suda mor bir çözelti vererek az miktarda, alkolde ise kiraz kırmızısı bir renk vererek oldukça çözünmektedir. Bu madde 225 °C de gaz çıkışı ile bozunmaktadır. Maddenin IR spektrumu (Şekil - 9) da ve elementel analizi da aşağıda verilmiştir.

Elementel analiz ( $C_{12}H_{14}N_3OCu$  ;  $M = 279,8$ ) :

Hesaplanan : % 51,51 C ; % 3,57 H ; % 15,02 N ; % 22,70 Cu

Bulunan : % 51,09 C ; % 4,28 H ; % 15,37 N ; % 21,80 Cu\*

Reaksiyonun bazik alanda olduğu ve reaksiyon sırasında gaz çıkışının gözlemlendiği de göz önüne alınarak, mor çökeltinin oluşumu aşağıdaki şekilde açıklanabilir.\*\*



Reaksiyonun bir çok ara basamaklardan geçmesi ve oksijene bağlı olması nedeniyle radikalik yoldan yürüdüğü kesindir. Benzer reaksiyonlar o-fenilendiaminin bakır(II) ile yükseltgenmesi için ileri sürülmüştür. (11,15). Bilinen organik çözücülerde çözünmeyen bu kompleks HCl ile kaynatıldığında parçalanmakta ve bakır(I) klorür vermektedir. Ayrıca, iki aromatik halka arasındaki NH in bazikliği çok azaldığından buradan bir bağlanma olması çok güçtür. Buna göre, oluşan ürünün 2,2'-diaminodifenilaminin bakır(I) kompleksi olduğu söylenebilir.

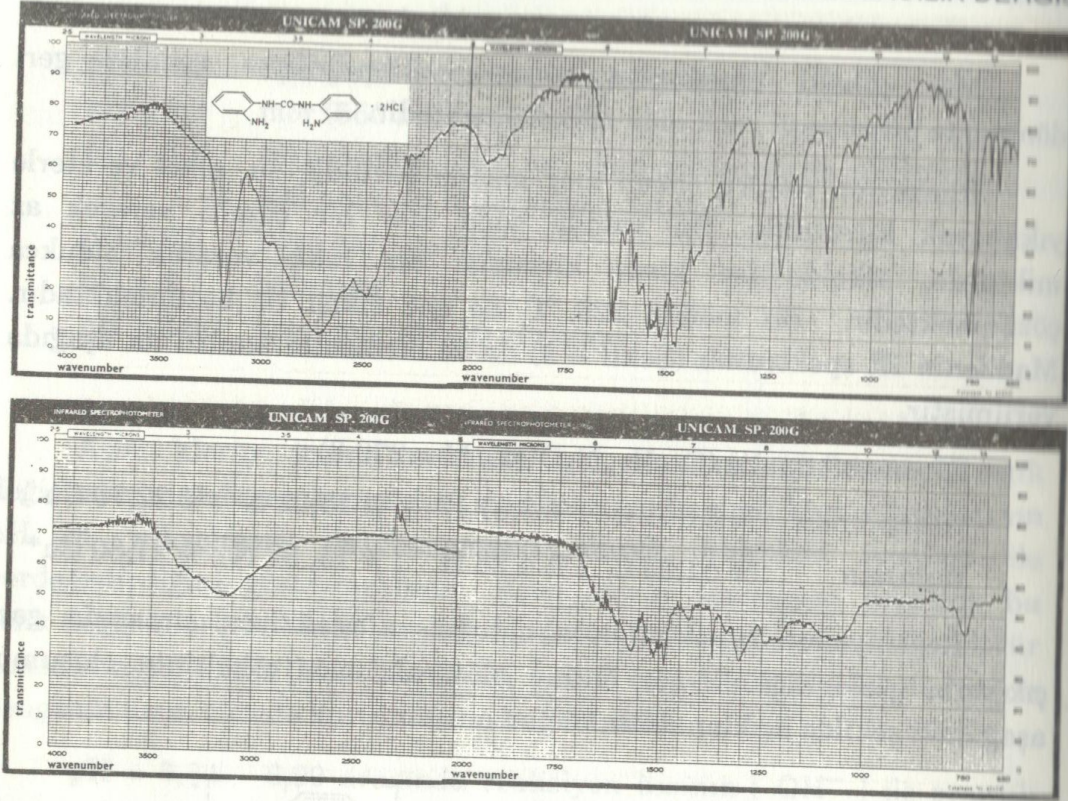
Reaksiyonun hız denklemi ise,

$$V = K \frac{[\text{Cu}^{2+}][\text{ODAK}] \cdot [\text{O}_2]^{1/2}}{[\text{H}^+]} = K [\text{Cu}^{2+}][\text{ODAK}] \cdot [\text{O}_2]^{1/2} [\text{OH}^-] \quad (10)$$

olarak bulunur.

\* Bakır tayini elektrolitik yoldan yapılmıştır ve elementel analizdeki kalıntı ile uyum içindedir.

\*\* Difenilüre ve türevlerinin bu konformasyonda oldukları Lepore *et al* (14) tarafından kanıtlanmıştır.

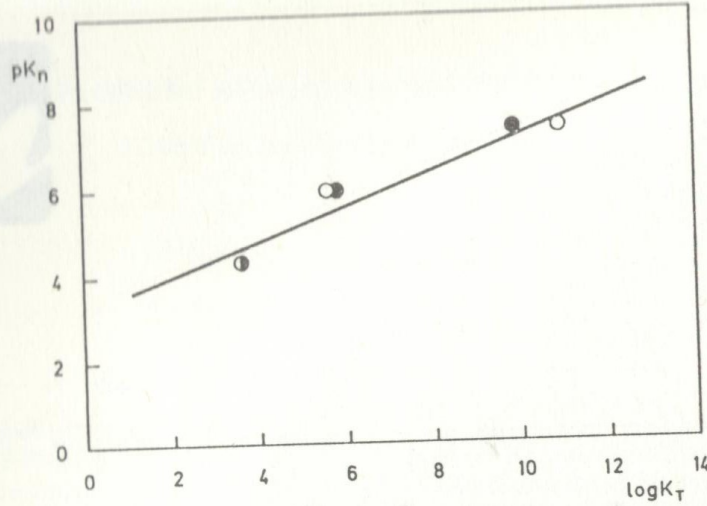


Şekil - 9 : 2,2'-diaminokarbanilid dihidroklorürün (üstte) ve ürünün (altta) IR spektrumları.

2,2'- , 3,3'- ve 4,4'- diaminokarbanilidlerin hidroklorürlerinin son disosiyasyon protonlarının disosiyasyon sabitleri  $pK_n$  ile [ ODAK . 2HCl için  $pK_2 = 4,403$  (3) ; MDAK . 4HCl için  $pK_4 = 5,827$  (3) ; PDAK . 4HCl için  $pK_4 = 6,966$  (3)] toplam kararlılık sabitlerinin logaritması ( $\log K_T$ ) arasında  $pK_n = f(\log K_T)$  grafiği çizildi. Bu grafik, ligandların baziklik kuvveti ile bakır(II) kelatlarının kararlılıkları arasındaki ilişkiyi göstermektedir. Bu ilişkinin, benzer yapıya sahip bir dizi ligand için,

$$\log K = A pK_a + B \quad (11)$$

biçiminde olması gerektiği bilinmektedir.(16). Buradaki A ve B sabitleri ligand ve metale bağlı olmayıp kelat bağlarının  $\sigma$  veya  $\pi$  karakterine bağlıdır ve bunun bir ölçüsüdür. I = 0,6 M için elde edilen değerlerle çizilen grafik (Şekil - 10) aradaki ilişkinin doğrusal olduğunu göstermektedir.



Şekil - 10 :  $pK_n = f(\log K_T)$  grafiği. Eşit absorpsiyon yöntemiyle bulunan kararlılık sabitleri siyah noktalarla gösterilmiştir. 2,2'-diaminokarbonilid için  $\log K_T = 3,602$  ve  $3,601$  ; 3,3'-diaminokarbonilid için  $\log K_T = 5,615$  ve  $5,833$  (17) ; 4,4'-diaminokarbonilid için  $\log K_T = 10,954$  ve  $9,999$  (18).

#### KAYNAKLAR

1. Vittenet, H. : *Bull. Soc. Chim.*, [3] **21**, 148-158 (1899).
2. Offret, A. ve Vittenet, H. : *Bull. Soc. Chim.*, [3] **21**, 788-797 (1899).
3. Pekin, M. ve Dölen, E. : *J. Pharm. Univ. Mar.*, **6**, (1), 31-39 (1990).
4. Speakman, J.C. : *J. Chem. Soc.*, **1940**, 855-859.
5. Albert, A. ve Serjeant, E. P. : *The Determination of Ionization Constants*. Chapman and Hall, London, 1971.
6. Mistry, S.M. ve Guha, P.C. : *J. Indian Chem. Soc.*, **7**, 793-797 (1930).
7. Dölen, E. ve Pekin, M. : *J. Pharm. Univ. Mar.*, **5** (2), 163-164 (1989).
8. Kutepov, D.F. ve Rosanova, N.S. : *Zhur. Obshechi Khim.*, **27**, 2532-2536 (1957) ; *C.A.*, **52**, 7182 (1958).
9. Schwartz, S., Stephenson, B.D., Sarkar, D.H. ve Bracho, R.M. : *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, **1975**, 244 (Biol. Role Porphyrins Relat. Strucst.), 570-590 ; *C.A.*, **83**, 407b (1975).
10. Daniels, F. : *Outlines of Physical Chemistry*. 3rd edition. New York, 1948.
11. Wüthrich, K. ve Fallab, S. : *Helv. Chim. Acta*, **47**, 1440-1448 (1964).
12. Özcan, Y. : *Yayınlanmamış Doçentlik Tezi*. İstanbul, 1971.
13. Aydın, A. ve Baykut, F. : *Chim. Acta Turc.*, **3**, 51-58 (1975).
14. Lepore, G., Migdal, S., Blagdon, D.E. ve Goodman, M. : *J. Org. Chem.*, **38**, 2590-2594 (1973) ; *C.A.*, **79**, 65629 n (1973).
15. Wüthrich, K. ve Fallab, S. : *Helv. Chim. Acta*, **47**, 1609-1616 (1964).
16. Jones, J. G., Poole, J.B., Tomkinson, J.C. ve Williams, R.J.P. : *J. Chem. Soc.*, **1958**, 2001-2009.
17. Yalçın, G. ve Dölen, E. : *J. Pharm. Univ. Mar.*, **7** (1), 51-61 (1991).
18. Dölen, E. : *Yayınlanmamış Doçentlik Tezi*. İstanbul, 1978.

(Received January 5, 1992)