

2-AMİNOFENOL-4-SÜLFON ASİDİ'NİN BAKIR(II) KOMPLEKSİNİN OLUŞUMU VE KARARLILIĞI

THE FORMATION AND STABILITY OF 2-AMINOPHENOL -4-SULFONIC ACID-COPPER(II) COMPLEX

Fahiman EDGÜ - Emre DÖLEN* - Mürşit PEKİN*

SUMMARY

The stability constants of the complex which was formed by 2-aminophenol-4-sulfonic acid and copper(II), were determined potentiometrically for various ionic strengths, by using CALVIN-BJERRUM and IRVING-ROSSOTTI methods, in this work. The acid constants of the ligand were found as $pK_1 = 9.193 \pm 0.251$ and $pK_2 = 11.366 \pm 0.061$ at 20°C.

The overall protonation constants of the ligand were found as $\log \beta_2 = 21.5$ for $I = 0.11$ and $\log \beta_2 = 20.0$ for $I = 0.06$ at 20°C. The overall stability constants of the copper(II) complex were found as $\log \beta_2 = 8.0$ for $I = 0.11$ and $\log \beta_2 = 16.1$ for $I = 0.06$ at 20°C.

ÖZET

Bu çalışmada, 2-aminofenol-4-sülfon asidi'nin bakır(II) ile oluşturduğu kompleksin kararlılık sabitleri çeşitli iyonik kuvvetler için CALVIN-BJERRUM ve IRVING-ROSSOTTI yöntemleri kullanılarak potansiyometrik olarak tayin edildi. Ligandın asit sabitleri 20°C de $pK_1 = 9,133 \pm 0,251$ ve $pK_2 = 11,366 \pm 0,061$ olarak bulundu. Ligandın toplam protonlanma sabitleri 20°C de $I = 0,11$ için $\log \beta_2 = 21,5$ ve $I = 0,06$ için $\log \beta_2 = 20,0$ olarak bulundu. Bakır(II) kompleksinin toplam kararlılık sabitleri 20°C de $I = 0,11$ için $\log \beta_2 = 8,0$ ve $I = 0,06$ için $\log \beta_2 = 16,1$ olarak bulundu.

GİRİŞ

2-aminofenol türevleri kanserojen etkileri nedeniyle ilgi çekmiştir. 2-aminofenolün kendisi kanserojen olmamakla birlikte, 3-hidroksiantranilik asit ve 2-amino-4,5-dimetilfenol gibi türevleri kanserojen etkiye sahiptir (1,2).

2-aminofenol-4-sülfon asidi'nin demir(II), kobalt(II) ve nikel(II) ile oluşturduğu kelatların kararlılık sabitleri CALVIN-BJERRUM yöntemi kullanılarak TRIPATHI ve SINGH tarafından potansiyometrik olarak tayin edilmiş, kobalt(II) ve nikel(II) ile metal/ligand oranı 1/1 ve 1/2,

* Marmara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi, Analitik Kimya Anabilim Dalı,
Nişantaşı / İSTANBUL.

demir(II) ile de 1/2 ve 1/3 olan komplekslerin oluştuğu saptanmıştır (3). Salisil aldehit ve sülfosalisil aldehit ile oluşturduğu Schiff bazlarının bakır(II) ile verdiği kompleksler GÜNDÜZ ve KIZILKILIÇ tarafından elde edilerek incelenmiştir. Magnetik süseptibilite ölçümleri ve IR spektrumları yardımıyla salisil aldehit ile oluşan Schiff bazının metal/ligand oranı 1/1 olan bir kompleks oluşturduğu ve burada bakır(II) nin koordinasyon sayısının üç olduğu gösterilmiştir (4).

Bu çalışmada 2-aminofenol-4-sülfon asidi'nin asit sabitleri tayin edilmiş, bakır(II) ile oluşturduğu kelatin kararlılık sabitleri CALVIN-BJERRUM yöntemi (5,6) kullanılarak potansiyometrik yoldan bulunmuş ve hesaplamalar IRVING-ROSSOTTI tarafından geliştirilen formül yardımıyla yapılmıştır (7).

DENEYSEL BÖLÜM

Asit sabitlerinin bulunması

Çalışmada kullanılan 2-aminofenol-4-sülfon asidi,* 2-nitrofenolden başlanarak GÜNDÜZ ve KIZILKILIÇ tarafından verilen yöneme göre (4) elde edildi.

2-aminofenol-4-sülfon asidi'nin asit sabitlerinin tayini için diprotik asitlerin asit sabitlerinin tayinine ilişkin olarak SPEAKMAN tarafından verilen yöntemin (8) ALBERT ve SERJEANT tarafından geliştirilmiş biçimi ve bilgisayar programı kullanıldı (9). Bunun için, 0,0991 g (5.10^{-4} mol) asit 100,0 mL suda çözülüp standart 0,1000 N NaOH çözeltisi ile 20°C de potansiyometrik olarak titre edildi.**

Hesaplama sonucunda 20° için $pK_1 = 9,193 \pm 0,251$ ve $pK_2 = 11,366 \pm 0,061$ olarak bulundu. Birinci değer amin grubunun protonlanmış biçimine karşılıktır. Bunun amonyumun asit sabitine ($pK_a = 9,24$) yaklaşık olarak eşit olması sülfon grubunun protonunun amin grubunun üzerinde bulunduğunu göstermektedir. İkinci değer moleküldeki fenol grubuna ilişkin asit sabitidir.

* Sedef parlaklığında iğne biçiminde kristaller. Soğuk suda oldukça, sıcak suda çok çözünür. Alkol ve eterde çözünmez. 1/2 mol kristal suyu içerir: $C_6H_7O_4NS$. 1/2 $H_2O = 198,20$.

** Potansiyometrik titrasyonlardaki pH ölçümlerinde "Orion Research Ionalyzer-Model 399 A" ve buna bağlı cam elektrot kullanıldı. Standart NaOH çözeltisi "Titrisol Merck 9959" olan hazırlandı ve titrasyonlar "Metrohm Multi-Bürette E 485" kullanılarak yapıldı. Hesaplamalar için bilgisayar kullanıldı.

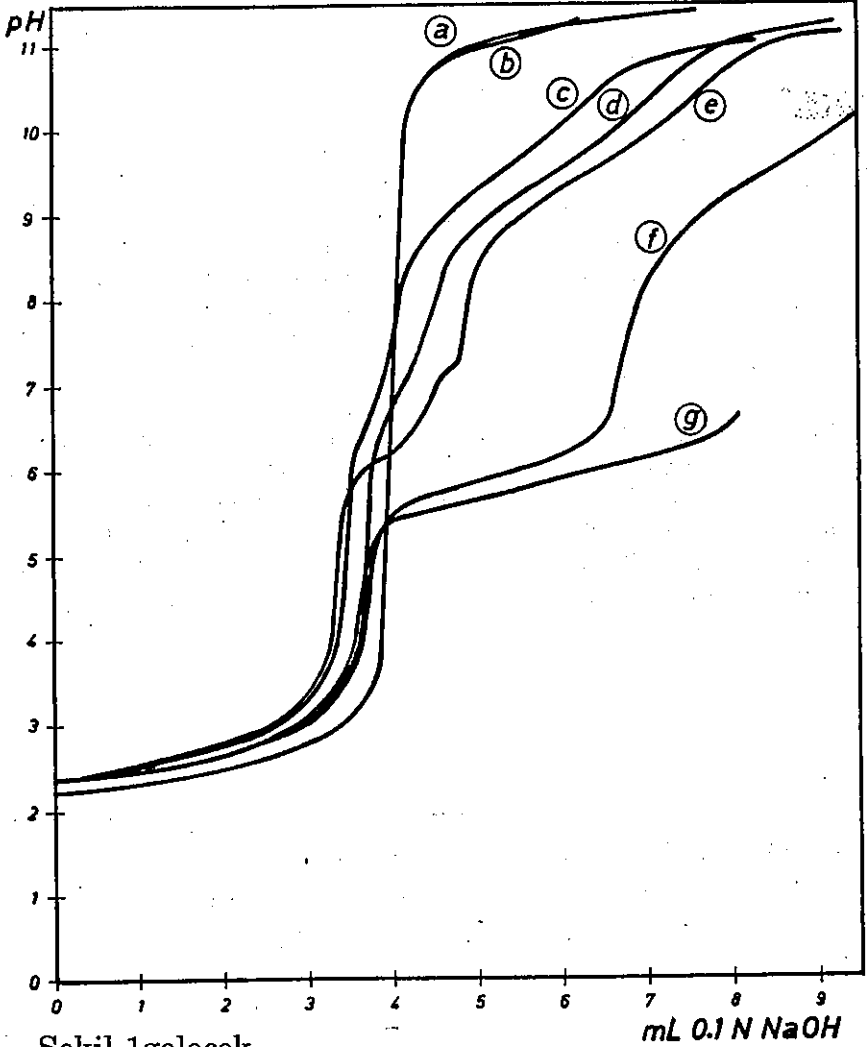
Potansiyometrik titrasyonlar

2-aminofenol-4-sülfon asidi uygun pH aralığında bakır(II) iyonu ile yeşil renkli bir kompleks oluşturmaktadır. Kompleksleşmenin başladığı pH'nın saptanması ve kararlılık sabitlerinin tayini için bir dizi çözelti hazırlandı. Ortamın iyonik kuvvetinin kompleksleşme üzerine etkisini saptamak amacıyla iki farklı iyonik kuvvette çalışıldı. Hazırlanan karışımlar 20°C de standart 0,1000 N NaOH çözeltisi ile potansiyometrik olarak titre edildi. Hazırlanan çözeltilerin bileşimleri (Çizelge-1) de ve potansiyometrik titrasyon eğrileri de (Şekil-1) de verilmiştir.

Ligand ve bakır(II) + ligand için olan titrasyon eğrilerinin belirgin biçimde birbirinden ayrılması kuvvetli bir kompleks oluşumunun varlığını göstermektedir. Kompleksleşme $I = 0,11$ olan çözeltilerde pH = 5,75 dolayında ve $I = 0,06$ olan çözeltilerde de pH = 4 dolayında ortaya çıkmaktadır. Fazla miktarda bakır(II) içeren çözeltilerin titrasyonunda metal hidroksidin çökmesi nedeniyle sağlıklı bir sonuç elde edilememiştir.

Çizelge-1: Titrasyon karışımları.

Çözelti	HClO ₄ (mol/L)	Na ClO ₄ (mol/L)	Ligand (mol/L)	Bakır(II) (mol/L)	I
a	0,01	0,10	-	-	0,11
b	0,01	0,05	-	-	0,06
c	0,01	0,10	0,005	-	0,11
d	0,01	0,05	0,005	-	0,06
e	0,01	0,10	0,005	0,002	0,11
f	0,01	0,05	0,005	0,002	0,06
g	0,01	0,10	0,005	0,003	0,11



Şekil-1: Potansiyometrik titrasyon eğrileri.

Protonlanma sabitlerini hesaplanması

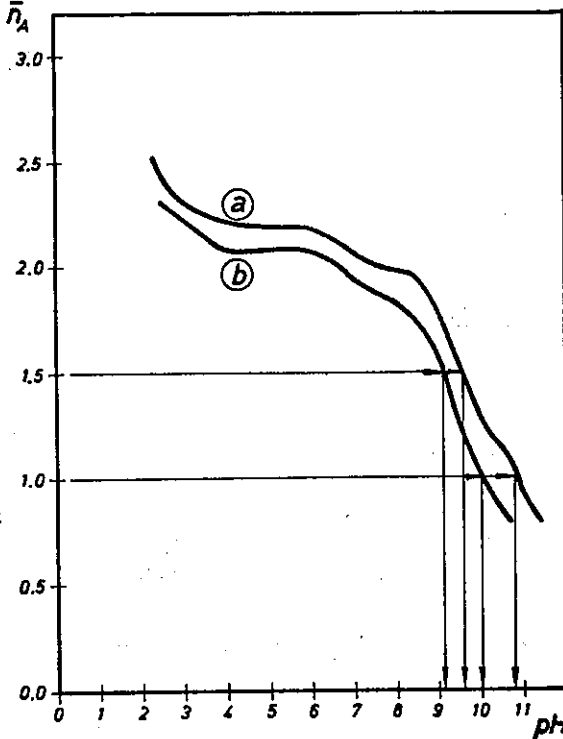
2-aminofenol-4-sülfon asidi'nin protonlanma sabitlerinin bulunması için IRVING ve ROSSOTTI (7) tarafından verilen yöntem uyarınca, perklorat asidi ile perklorat asidi + ligand içeren çözeltilerin titrasyon eğrilerinden (Şekil-1; Eğri: a,b,c ve d) ortalama \bar{n}_A değerleri,

$$\bar{n}_A = y + \frac{(v_1 - v_2)(N + E^\circ)}{(V^\circ + v_1) T_L^\circ}$$

formülü yardımıyla hesaplandı. Burada, $V^{\circ} = 50,00 \text{ mL}$; $N = 0,1000 \text{ mol. L}^{-1}$; $E^{\circ} = 0,008 \text{ mol. L}^{-1}$; $T_L^{\circ} = 0,005 \text{ mol. L}^{-1}$ ve $y = 2$ dir. Titrasyon eğrilerinden okunan v_1 ve v_2 değerleri yardımıyla çeşitli pH değerlerine karşılık olan \bar{n}_A değerleri hesaplanarak $\bar{n}_A = f(\text{pH})$ grafikleri çizildi. (Şekil-2).

a) $I = 0,11$ için çizilen $\bar{n}_A = f(\text{pH})$ grafiğinden (Şekil-2; Eğri-a) $\bar{n}_A = 3/2$ değerine karşılık olan $\log K_2 = 9,6$ değerinin doğrudan okunabilmesine karşılık \bar{n}_A 'nın 0,8 den küçük değerleri hesaplanamadığından $\bar{n}_A = 1/2$ değerine karşılık olan $\log K_1$ değeri hesaplama yoluyla bulundu. Bunun için, $\bar{n}_A = 1$ değerine karşılık ortalama $\log K$ değeri, $\log K = \log K_1 \cdot K_2 = 2 \text{ pH} = 21,5$ bağıntısından bulunarak $\log K_1 = 11,9$ olarak hesaplandı.

b) $I = 0,06$ için çizilen $\bar{n}_A = f(\text{pH})$ grafiğinde de (Şekil-2; Eğri-b) öncekine benzer bir durum ortaya çıktığından aynı yol izlendi. $\bar{n}_A = 3/2$ için $\log K_2 = 9,1$ ve $\bar{n}_A = 1$ için $\log K = \log K_1 \cdot K_2 = 2 \text{ pH} = 20,0$ bağıntısından $\log K_1 = 10,9$ olarak hesaplandı.



Şekil-2

Şekil-2: $\bar{n}_A = f(\text{pH})$ grafikleri. Eğri-a, $I = 0,11$ ve Eğri-b, $I = 0,06$ için elde edilen eğriler.

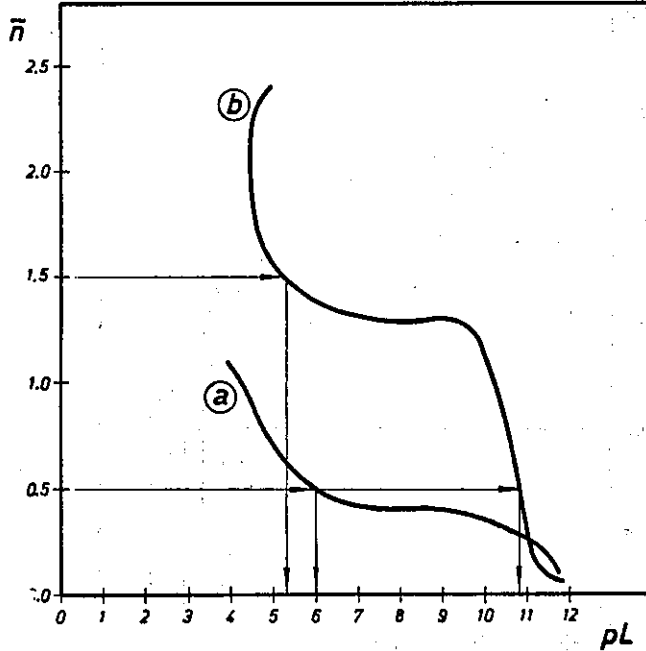
Kararlılık sabitlerinin hesaplanması

Kararlılık sabitlerini hesaplanması için daha önce bulunmuş olan \bar{n}_A değerleri yardımıyla \bar{n} değerleri ve bulunan \bar{n} değerleri yardımıyla da bunlara karşılık olan pL değerleri hesaplandı. Hesaplamalarda,

$$\bar{n} = \frac{(v_3 - v_2) [N + E^\circ + T_L^\circ (y - \bar{n}_A)]}{(V^\circ + v_2) \bar{n}_A T_M^\circ}$$

$$\text{ve } pL = \log \frac{\sum_{j=0}^{j=J} \beta_j^H \left(\frac{1}{\text{antilog } \beta} \right)^j}{T_L^\circ - \bar{n} T_M^\circ} = \log \frac{\beta_0 [H^+]^0 + \beta_1 [H^+]^1 + \beta_2 [H^+]^2}{T_L^\circ - \bar{n} T_M^\circ}$$

formülleri kullanıldı. Burada, $V^\circ = 50,00$ mL; $N = 0,1000$ mol. L^{-1} ; $E^\circ = 0,008$ mol. L^{-1} ; $T_L^\circ = 0,005$ mol. L^{-1} ; $T_M^\circ = 0,002$ mol. L^{-1} ; $y = 2$; $J = 2$ ve $\beta_0 = 1$ dir. Hesaplanan \bar{n} ve pL değerleri yardımıyla $\bar{n} = f(pL)$ grafikleri çizildi. (Şekil-3).



Şekil-3 gelecek

Şekil-3: $\bar{n} = f(pL)$ grafikleri. Eğri-a, $I = 0,11$ ve Eğri-b, $I = 0,06$ için elde edilen eğriler.

a) $I = 0,11$ için çizilen $\bar{n} = f(pL)$ grafiğinden (Şekil-3; Eğri-a) $\bar{n} = 1/2$ değerine karşılık olan $\log K_1 = 6,0$ değerinin doğrudan okunabilmesine karşılık \bar{n} 'nin 1,1 den büyük değerleri hesaplanamadığından $\bar{n} = 3/2$ değerine karşılık olan $\log K_2$ değeri hesaplama yoluyla bulundu. Bunun için, $\bar{n} = 1$ değerine karşılık olan ortalama $\log K$ değeri $\log K = \log K_1 \cdot K_2 = 2 pL = 8$ bağıntısından bulunarak $\log K_2 = 2$ olarak hesaplandı.

b) $I = 0,06$ için çizilen $\bar{n} = f(pL)$ grafiğinden (Şekil-3; Eğri-b) $\bar{n} = 1/2$ için $\log K_1 = 10,8$ ve $\bar{n} = 3/2$ için $\log K_2 = 5,3$ olarak bulundu.

SONUÇ VE TARTIŞMA

2-aminofenol-4-sülfon asidi'nin termodinamik asit sabitleri 20°C için $pK_1 = 9,193$ ve $pK_2 = 11,366$ olarak bulunmuştur. Aynı sıcaklıktaki termodinamik asit sabitleri PERRIN tarafından $pK_1 = 4,781$ ve $pK_2 = 9,967$ olarak verilmiştir (10). PERRIN'in verdiği değerler düşüktür ve amin grubu üzerine proton kayması olmadığını göstermektedir. Bu durum gerçeğe uygun değildir. Oysa bu çalışmada bulunan değerler sülfon grubundaki protonun amin grubu üzerine kaydığını ve aminin bütünüyle amonyum biçimde bulunduğunu göstermektedir.

Protonlanma sabitlerinin bulunması için farklı iyonik kuvvetlerde çizilen $\bar{n}_A = f(pH)$ grafikleri (Şekil-2) birbirine benzerdir ve protonlanma sabitleri de birbirine yakın değerlerdir. Bulunan protonlanma sabitleri (Çizelge-2) de topluca verilmiştir. TRIPATHI ve SINGH tarafından 30°C de bulunan protonlanma sabitleri $I = 0,06$ için $\log \beta_1 = 8,30$ ve $\log \beta_2 = 11,00$, $I = 0,10$ için $\log \beta_1 = 8,05$ ve $\log \beta_2 = 10,75$ dir (3) ve bu değerler bu çalışmada bulunanlara oranla çok düşüktür.

Kararlılık sabitlerini bulunması için çizilen $\bar{n} = f(pL)$ grafikleri (Şekil-3) iyonik kuvvete bağlı olarak önemli farklılıklar göstermektedir. İyonik kuvvetin yüksek olduğu durumda ($I = 0,11$) elde edilen kararlılık sabitlerinin küçük olması bu koşullarda kompleksleşmenin zayıf olduğunu göstermektedir.

Buna karşılık, düşük iyonik kuvvet ($I = 0,06$) için elde edilen kararlılık sabitlerinin değerleri oldukça yüksek olup bu koşullarda oldukça kararlı bir kompleksleşmenin varlığını göstermektedir. Bulunan kararlılık sabitleri (Çizelge-2) de topluca verilmiştir.

Çizelge-2: Protonlanma ve kararlılık sabitleri.

İyonik kuvvet		I = 0,11	I = 0,06
Protonlanma sabitleri	log K ₁ (= log β ₁)	11,9	10,9
	log K ₂	9,6	9,1
	log K ₁ .K ₂ (= log β ₂)	21,5	20,0
Kararlılık sabitleri	log K ₁ (= log β ₁)	6,0	10,8
	log K ₂	2,0	5,3
	log K ₁ .K ₂ (= log β ₂)	8,0	16,1

KAYNAKLAR

1. BAYLAND, E., WATSON, G. : *Nature*, 177, 837-838 (1956).
2. ALLEN, BAYLAND, E., DUKES, HARNING, WATSON, G.: *Brit. J.Cancer*, 11, 212 (1957).
3. TRIPATHI, S.C., SINGH, M.: *Ind. J. Chem.*, 11, 817-819 (1973).
4. GÜNDÜZ, T., KIZILKILIÇ, N.: *TBTAK IV. Bilim Kongresi (5-8 Kasım 1973, Ankara) Kimya Seksiyonu Tebliğleri*, s.1-6.
5. CALVIN, M., WILSON, K.W.: *J.Am.Chem.Soc.*, 67, 2003-2007 (1945).
6. FREISER, H., CHARLES, R.G., JOHNSTONE, W.D.: *J.Am.Chem.Soc.*, 74, 1383-1385 (1952).
7. IRWING, H.M., ROSSOTTI, H.S.: *J.Chem.Soc.*, 1953, 3397-3405.
8. SPEAKMAN, J.C.: *J.Chem.Soc.*, 1940, 855-859.
9. ALBERT, A., SERJEANT, E.P.: *The Determination of Ionization Constants*. 2nd ed. Chapman and Hall Ltd., London, 1971.
10. PERRIN, D.D.: *J.Chem.Soc.*, 1961, 2244-2246.