

N-SALİSİLİDEN-L-SİSTEİN'İN DEMİR, KOBALT, NİKEL, BAKIR VE ÇİNKO KOMPLEKSLERİNİN KARARLILIK SABİTLERİNİN POTANSİYOMETRİK YÖNTEMLE TAYİNİ*

THE DETERMINATION OF STABILITY CONSTANTS OF N-SALICYLIDENE-L-CYSTEINE IRON, COBALT, NICKEL, COPPER AND ZINC COMPLEXES BY POTENTIOMETRIC METHOD*

Ayşen KURT** - Mürşit PEKİN**

SUMMARY

The stability constants of the complexes which were formed N-salicylidene-L-cysteine with iron(II), iron(III), cobalt(II), nickel(II), copper(II) and zinc(II) were determined potentiometrically by using CALVIN-BJERRUM and IRWING-ROSSOTTI methods, in this work. The protonation constants or dissociation constants of the ligand were found as $\log K_1$ or $pK_3 = 11,99$; as $\log K_2$ or $pK_2 = 10,15$; as $\log K_3$ or $pK_1 = 8,75$ at 25 °C and for $I = 0,11$. Also the overall formation constants of complexes were found as $\log \beta_2 = 33,95$ for iron(II); as $\log \beta_2 = 36,00$ for iron(III); as $\log \beta_2 = 28,00$ for cobalt(II); as $\log \beta_2 = 19,90$ for nickel(II); as $\log \beta_2 = 8,40$ for copper(II); as $\log \beta_2 = 21,30$ for zinc(II) at 25 °C and for $I = 0,11$. The conditional formation constants and the formation pH ranges of complexes were determined. The composition of metal complexes were determined as metal/ligand = 1/2, except for copper complex. The composition of copper complex was determined as metal/ligand = 1/1.

ÖZET

Bu çalışmada, N-salisiliden-L-sistein'in demir(II), demir(III), kobalt(II), nikel(II), bakır(II) ve çinko(II) ile oluşturduğu komplekslerin kararlılık sabitleri Calvin-Bjerrum ve Irving-Rossotti yöntemleri kullanılarak potansiyometrik yoldan tayin edildi. Protonlanma ve buna bağlı olarak asit sabitleri $I = 0,11$ ve 25 °C de $\log K_1 = pK_3 = 11,99$; $\log K_2 = pK_2 = 10,15$; $\log K_3 = pK_1 = 8,75$ olarak bulundu. Oluşum sabitleri ise $I = 0,11$ ve 25 °C de demir(II) için $\log \beta_2 = 33,95$; demir(III) için $\log \beta_2 = 36,00$; kobalt(II) için $\log \beta_2 = 28,00$;

* 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, 81010 Haydarpaşa/ İSTANBUL .

nikel(II) için $\log \beta_2 = 19,90$; bakır(II) için $\log \beta_2 = 8,40$ ve çinko(II) için $\log \beta_2 = 21,30$ olarak bulundu. Oluşan komplekslerin koşullu oluşum sabitleri hesaplandı ve buradan kompleksleşmenin ortaya çıktığı pH aralıkları bulundu. Bakır dışındaki metaller için \bar{n} değerlerinin 2,5'in altında kalması ve iki tane arabasamak oluşum sabitinin bulunması oluşan komplekslerin bileşiminin metal/ligand = 1/2 olduğunu, bakır için bir tane oluşum sabitinin bulunması da bakır kompleksinin 1/1 bileşiminde olduğunu göstermektedir.

GİRİŞ

Son yıllarda amino asitlerin metal kompleksleri üzerine yoğun çalışmalar yapılmış, bunların yapıları ve kararlılıkları çeşitli yöntemlerle incelenerek kararlılık sabitleri tayin edilmiştir. Bunların yanında; amino asitlerin çeşitli türevlerinin ve bu arada biyokimyasal önemleri nedeniyle, oluşturdukları çeşitli Schiff bazlarının metal kompleksleri incelenmeye başlanmıştır.

Bu çalışmada L-sistein'in salisilaldehit ile oluşturduğu Schiff bazı olan N-salisiliden-L-sistein'in birinci geçiş elementleri dizisinde bulunan demir(II), demir(III), kobalt(II), nikel(II), bakır(II) ve çinko(II) ile oluşturduğu komplekslerin kararlılık sabitleri Calvin-Bjerrum ve Irwing-Rossotti yöntemleri ile tayin edilmiş ve komplekslerin yapıları aydınlatılmaya çalışılmıştır. (1, 2).

DENEYSEL BÖLÜM

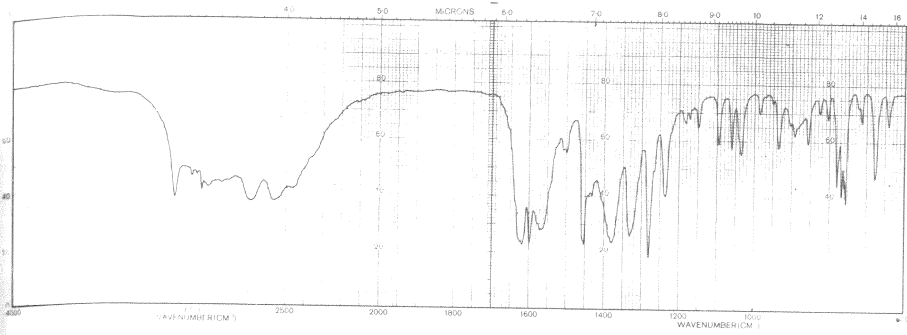
N-salisiliden-L-sistein'in sentezi

1,22 g (0,01 mol) salisilaldehit ve 1,21 g (0,01 mol) sistein 75 mL etanol - su (1:2, v/v) içinde reaksiyona sokularak 10 dakika geri soğutucu altında ısıtıldı ve soğutulunca beyaz kristalize bir çökelti oluştu. Çökelti % 95 lik etanol ile yıkanarak etanolden yeniden kristallendirildi. Elde edilen kristaller 165 - 168 °C de bozundu. Verim 1,26 g (% 56) dir.

Kullanılan alet ve maddeler

Analitik saflıkta perklorat asidi, sodyum perklorat ve metal tuzları olarak metallerin nitratları kullanıldı. Standart 0,1 M NaOH çözeltisi "Titrisol Merck Art. 9959" dan hazırlandı. Metal tuzu çözeltileri hazırlandıktan sonra "Titrisol Merck Art. 9992" 0,1 M EDTA çözeltisi ile titre edilerek konsantrasyonları belirlendi. Ligand olarak "Merck Art. 2838" L-sistein ile "Prosynth 60270" salisilaldehitden elde edilen Schiff

bazı "N-salisiliden-L-sistein" kullanıldı. Saflığı ve hazırlanan çözeltilerin konsantrasyonları potansiyometrik titrasyon yoluyla kontrol edildi. Ayrıca IR spektrumu alınarak saflık kontrolü yapıldı. (Grafik - 1).



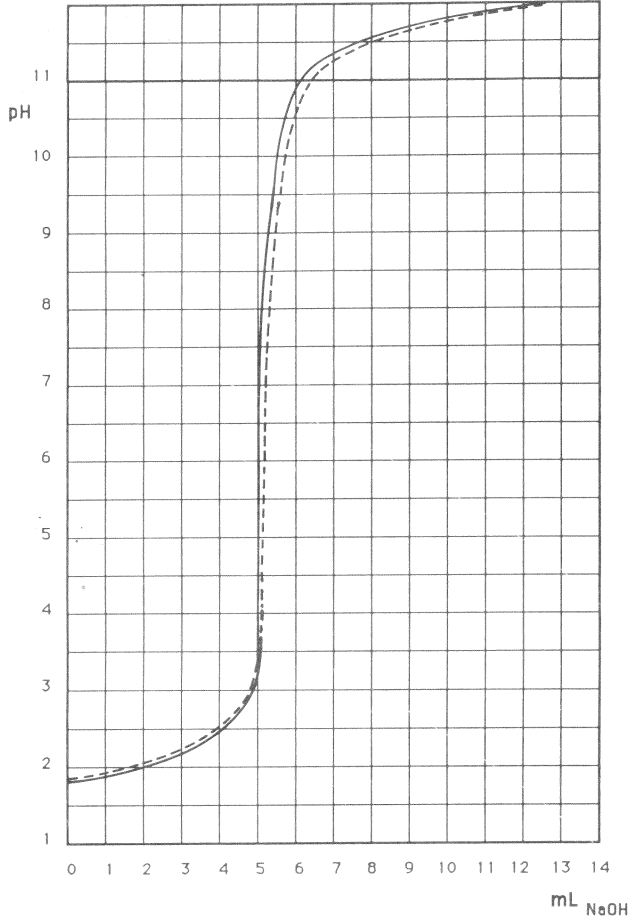
Grafik - 1 : N-salisiliden-L-sistein'in IR spektrumu.

Potansiyometrik titrasyonlar sırasında pH ölçümleri "Metrohm 654" pH-metre ve buna bağlı cam elektrot yardımıyla yapıldı. Büret olarak "Metrohm Multi-Bürette E485" kullanıldı. Spektrofotometrik ölçümler "Perkin-Elmer IR Mode x98" spektrofotometresi yardımı ile yapıldı. Hesaplamalarda "ARC Proturbo 88" tipi bilgisayar kullanıldı.

N-salisiliden-L-sistein için uygun bir çözücü sistemi bulunamadığından ve oda sıcaklığında sudaki çözünürlüğü 5.10^{-3} M dolayında olduğundan çalışmalarda 1.10^{-3} M sulu çözeltisi kullanıldı. Çalışmalar sırasında ortama NaClO_4 katılarak çözeltilerin iyonik kuvveti $I = 0,11$ de sabit tutuldu.

Protonlanma sabitlerinin tayini

N-salisiliden-L-sistein'in protonlanma sabitlerinin bulunması için Irving ve Rossotti tarafından verilen yöntem (2) uyarınca, HClO_4 ile HClO_4 + ligand içeren çözeltilerin titrasyon eğrilerinden (Grafik - 2 ; Eğri - 1 ve Eğri - 2) ortalama \bar{n}_A değerleri hesaplandı. Hesaplama için,



Grafik - 2 : Ligandın ve HClO_4 ün potansiyometrik titrasyon eğrileri.

— HClO_4 (0,1 M)

----- HClO_4 (0,1 M) + Ligand ($1 \cdot 10^{-3}$ M)

$$\bar{n}_A = y + \frac{(V_1 - V_2)(N + E^\circ)}{(V^\circ + V_1)T_L^\circ}$$

formülü kullanıldı. Burada ;

V° = Başlangıç hacmi : 50,00 mL

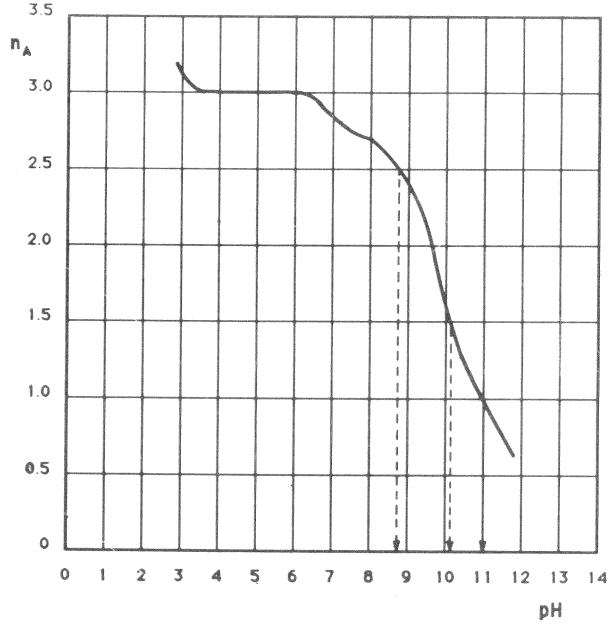
N = Bazın konsantrasyonu : 0,1000 M

T_L° = Toplam ligand konsantrasyonu : 0,0004 M

$$E^\circ = \text{Asit konsantrasyonu} : 0,01 \text{ M}$$

$$y = \text{Verilebilen proton sayısı} : 3$$

(Grafik – 2) den okunan V_1 ve V_2 hacimleri yardımı ile çeşitli pH değerlerine karşılık olan \bar{n}_A değerleri hesaplandı. Elde edilen değerler yardımı ile $\bar{n}_A = f(\text{pH})$ grafiği çizildi. (Grafik – 3).



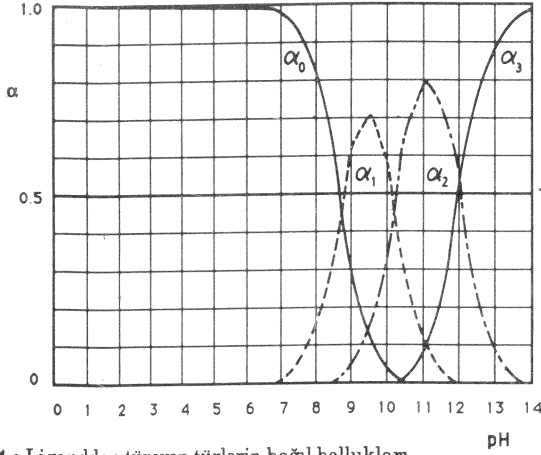
Grafik – 3 : Ligandın $\bar{n}_A = f(\text{pH})$ eğrisi.

Ligandan türeyen türlerin bağlı bollukları

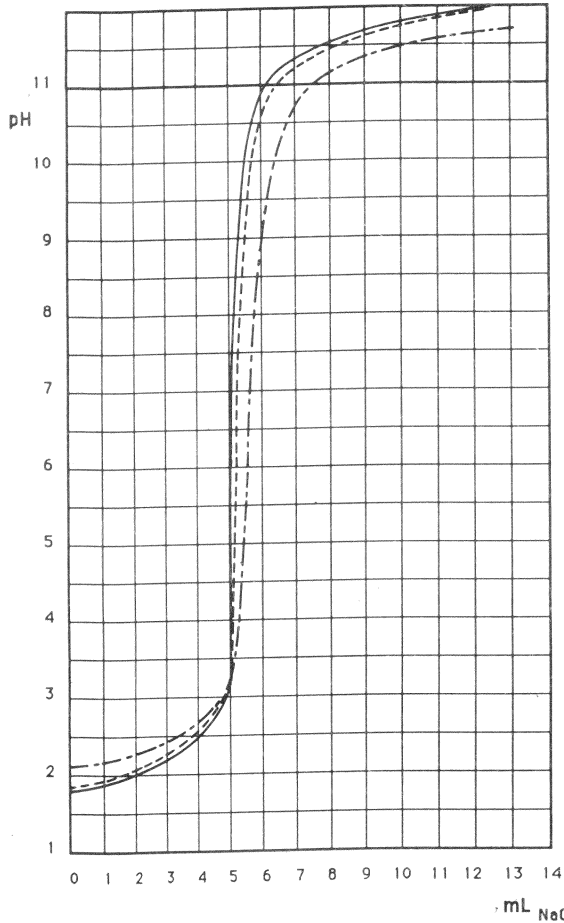
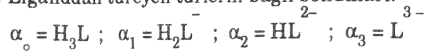
Ligandan türeyen çeşitli türlerin bağlı bolluklarının pH a bağlı olarak değişimleri hesaplandı ve grafiği çizildi. (Grafik – 4).

Kararlılık sabitlerinin tayini

N-salisiliden-L-sistein'in oluşturduğu metal komplekslerinin kararlılık sabitlerinin bulunması için Irwing-Rossotti yöntemi kullanıldı. (2,3,4). Bunun için metal içeren karışımlar 0,1 M NaOH çözeltisi ile potansiyometrik olarak titre edildi. Titrasyon eğrileri demir (II), demir(III), kobalt(II), nikel(II), bakır(II) ve çinko(II) metalleri için benzer yapıda olup burada sadece demir(II) nin titrasyon eğrisi örnek olarak verilmiştir. (Grafik – 5).



Grafik - 4 : Ligandan türeyen türlerin bağlı bollukları.



Grafik - 5 : Demir(II) kompleksi için potansiyometrik titrasyon eğrisi. — HClO₄ (0,1 M)
 ----- HClO₄ (0,1 M) + Ligand (1.10⁻³ M) ; - - - HClO₄ (0,1 M) + Ligand
 (1.10⁻³ M) + Demir(II) (1.10⁻² M)

Kararlılık sabitlerinin hesaplanması için daha önce bulunmuş \bar{n}_A değerleri yardımıyla \bar{n} değerleri ve bulunan \bar{n} değerleri yardımıyla da bunlara karşılık gelen pL değerleri hesaplandı. \bar{n} değerlerinin hesaplanmasında,

$$\bar{n} = \frac{(V_3 - V_2) [N + E^\circ + T_L^\circ (y - \bar{n}_A)]}{(V^\circ + V_2) \cdot \bar{n}_A \cdot T_M^\circ}$$

formülü kullanıldı. Burada :

V° = Başlangıç hacmi	: 50,00 mL
N = Bazın konsantrasyonu	: 0,1000 M
T_L° = Toplam ligand konsantrasyonu	: 0,0004 M
E° = Asit konsantrasyonu	: 0,01 M
y = Verilebilen proton sayısı	: 3
T_M° = Toplam metal konsantrasyonu	: 0,0002 M

dır.

pL değerlerinin hesaplanmasında ise,

$$pL = \log \left(\frac{1 + \beta_1 [H^+] + \beta_2 [H^+]^2 + \beta_3 [H^+]^3}{T_L^\circ - \bar{n} \cdot T_M^\circ} \right)$$

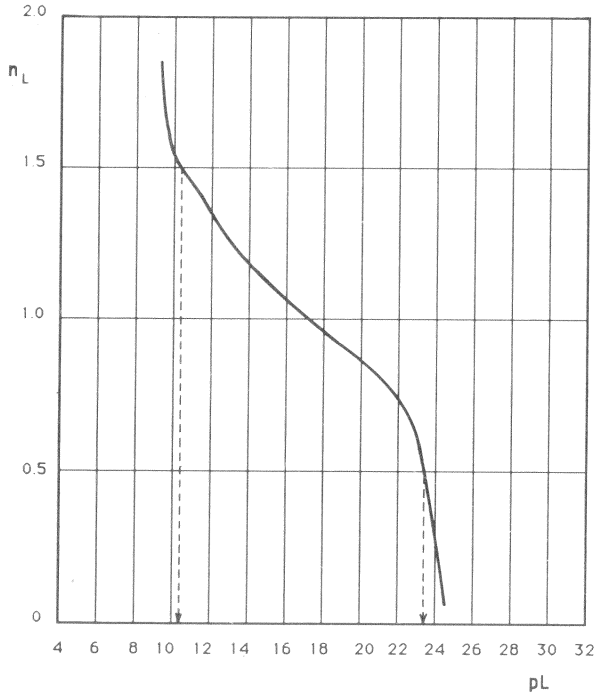
formülü kullanıldı. Burada :

$$\beta_1 = K_1 = 9,772 \cdot 10^{11}$$

$$\beta_2 = K_1 \cdot K_2 = 9,772 \cdot 10^{11} \cdot 1,412 \cdot 10^{10} = 1,379 \cdot 10^{22}$$

$$\beta_3 = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 = 9,772 \cdot 10^{11} \cdot 1,412 \cdot 10^{10} \cdot 5,623 \cdot 10^8 = 7,758 \cdot 10^{30}$$

alınmıştır. Formülde β değerleri yerine konularak pL değerleri hesaplandı. Her bir metal için hesaplanan \bar{n} ve pL değerleri yardımıyla $\bar{n} = f(pL)$ grafikleri çizildi. Burada demir(II) nin $\bar{n} = f(pL)$ grafiği örnek olarak verilmiştir. (Grafik - 6). Grafikten $\bar{n} = 0,5$ ve $\bar{n} = 1,5$ değerlerine karşılık gelen pL değerlerinden komplekslerin $\log K_1$ ve $\log K_2$ kararlılık sabitleri bulundu.



Grafik - 6 : Demir(II) kompleksi için $\bar{n} = f(pL)$ eğrisi.

Koşullu oluşum sabitlerinin tayini (5)

Her bir kompleksin koşullu oluşum sabitleri pH'a bağlı olarak hesaplandı. Kompleksin toplam kararlılık sabiti,

$$K' = K_1 \cdot K_2 \cdot \alpha_M \cdot \alpha_3^2$$

formülü ile bulundu.

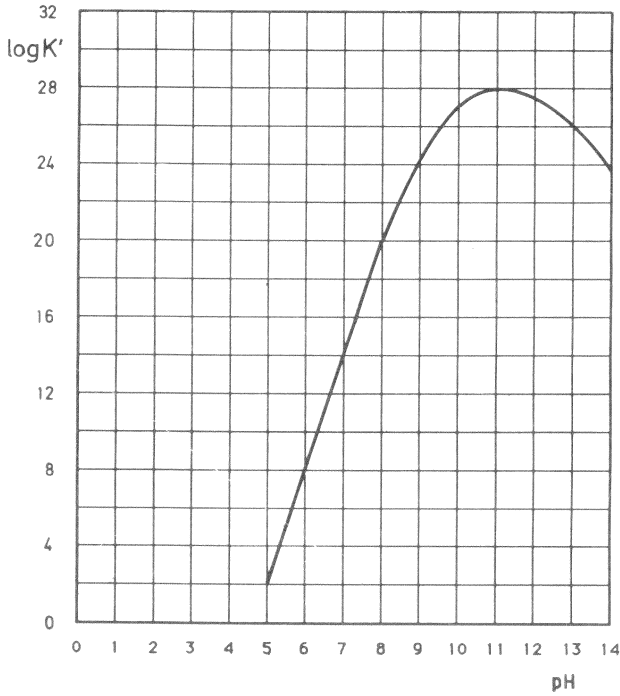
Yüksek pH'larda Schiff bazının metal kompleksinin oluşumunu etkileyen farklı ligand olarak ortamda yalnız OH^- bulunduğu için metallerin hidrokso kompleksleri gözönüne alındı. Bu nedenle α_M in hesaplanmasında metallerin hidrokso komplekslerinin oluşum sabitleri kullanıldı.

$$\alpha_M = \frac{1}{1 + \beta_1 [\text{OH}^-] + \beta_2 [\text{OH}^-]^2 + \beta_3 [\text{OH}^-]^3 + \beta_4 [\text{OH}^-]^4}$$

Ligandan türeyen çeşitli türlerin bağıl bolluklarının pH a bağlı olarak değişim grafiğinden (Grafik – 4) α_3 değerleri bulundu.

Her bir metal için $\bar{n} = f(pL)$ grafiklerinden bulunan K_1 ve K_2 değerleri, α_M ve α_3 değerleri yardımıyla koşullu oluşum sabitleri hesaplandı.(6).

Oluşan komplekslerin koşullu oluşum sabitlerinin pH a karşı değişimlerinin grafikleri çizildi. Burada demir(II) kompleksi için koşullu oluşum eğrisi örnek olarak verilmiştir. (Grafik – 7).



Grafik - 7 : Demir(II) kompleksi için koşullu oluşum eğrisi.

SONUÇ

N-salisiliden-L-sistein'in protonlanma sabitleri Irving-Rossotti yöntemi kullanılarak grafik yoldan bulundu. (2). $\bar{n}_A = 1,5$ ve $\bar{n}_A = 2,5$ değerlerine karşılık gelen $\log K_2$ ve $\log K_3$ değerlerinin grafikten doğrudan okunabilmesine karşılık, $\bar{n}_A = 0,5$ değerine karşılık olan $\log K_1$ değeri okunamamaktadır. $\log K_1$ değeri $\bar{n}_A = 1$ değerine karşılık olan $\log K_1 \cdot K_2 = 2pH$ formülü kullanılarak hesaplandı. N-salisiliden-

L-sistein'in protonlanma ve buna bağlı olarak asit sabitleri,

$$\log K_1 = pK_3 = 11,99$$

$$\log K_2 = pK_2 = 10,15$$

$$\log K_3 = pK_1 = 8,75$$

olarak bulundu. Bulunan bu asit sabitleri kullanılarak N-salisiliden-L-sistein'den türeyen çeşitli türlerin bağlı bolluklarının pH a bağlı olarak değişiminin grafiği çizildi. (Grafik - 4).

N-salisiliden-L-sistein'in oluşturduğu metal komplekslerinin kararlılık sabitlerinin bulunması için Irving-Rosotti yöntemi kullanıldı. (2,3,4). Bunun için metal içeren karışımlar potansiyometrik olarak titre edildi ve titrasyon eğrilerinden (Grafik - 5) yararlanılarak hesaplanan \bar{n} değerleri ile $\bar{n} = f(pL)$ grafikleri çizildi. (Grafik - 6). Potansiyometrik titrasyon eğrilerinde (Ligand + HClO₄) eğrisi ile (Ligand + HClO₄ + Metal) eğrisi arasındaki ayrılmalar kompleksleşmenin ortaya çıktığını göstermektedir. Çalışılan konsantrasyonların düşük olması nedeniyle ayrılma fazla değildir. Metal içeren karışımların titrasyonu sırasında çözeltilerde pH a bağlı olarak bazı renk değişimleri ortaya çıkmaktadır. Bu renk değişimleri (Çizelge - 1) de topluca gösterilmiştir.

Çizelge - 1 : Metal içeren titrasyon karışımlarındaki renk değişimleri

Metal	Başlangıç rengi	Renk değişimleri
Demir(II)	renksiz pH = 2,09	açık sarı (pH = 2,15) ; koyu sarı (pH = 3,32) ; bulanıklık (pH = 1,62)
Demir(III)	eflâton pH = 2,00	renksiz (pH = 2,57) ; açık sarı (pH = 3,19) ; koyu sarı (pH = 4,36) ; bulanıklık (pH = 11,59)
Kobalt(II)	renksiz pH = 1,83	açık sarı (pH = 1,86) ; koyu sarı (pH = 5,81) ; bulanıklık (pH = 11,06)
Nikel(II)	renksiz pH = 1,88	sarı (pH = 8,69)
Bakır(II)	bulanık-renksiz pH = 1,82	sarı-yeşil (pH = 6,18) ; sarı-yeşil çökelti
Çinko(II)	renksiz pH = 1,96	sarı (pH = 8,00)

Metal kompleksleri için $\bar{n} = f(pL)$ grafiklerinden (Grafik – 6) bulunan oluşum sabitleri (Çizelge – 2) de gösterilmiştir.

Çizelge – 2 : Metal komplekslerinin oluşum sabitleri (I = 0,11 ; t = 25 ° C).

Metal	logK ₁	logK ₂	logβ ₂
Demir(II)	23,50	10,45	33,95
Demir(III)	24,40	11,60	36,00
Kobalt(II)	22,30	5,70	28,00
Nikel(II)	14,90	5,00	19,90
Bakır(II)	8,40	—	8,40
Çinko(II)	14,00	7,30	21,30

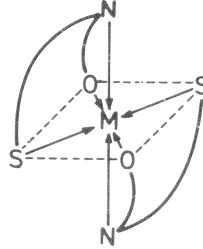
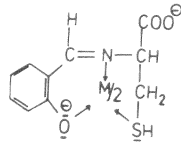
Oluşan komplekslerin koşullu oluşum sabitleri hesaplanarak bunların pH a karşı değişimlerinin grafikleri çizildi. (Grafik – 7). Koşullu oluşum sabitlerinin hesaplanmasında N–salisiliden–L–sistein ile yarışan ortamdaki tek ligandın OH⁻ olduğu gözönüne alınmıştır. Grafiklerden bulunan kompleksleşme pH aralıkları, koşullu oluşum sabitlerinin maksimum değerleri ve buna karşılık olan pH değerleri (Çizelge – 3) de gösterilmiştir. Bakır kompleksinin koşullu oluşum sabiti için yalnız pH = 8 – 9 arasında pozitif değerler elde edilebilmiştir ve bu değerler anlamsız görüldüğünden grafiği çizilmemiştir. Koşullu oluşum sabitlerinin maksimum olduğu pH değerleri iki protonunu kaybetmiş durumdaki HL²⁻ türünün maksimum oranda bulunduğu pH ile çakışmaktadır. (Grafik – 4).

Çizelge – 3 : Koşullu oluşum sabitleri

Metal	Kompleksleşme pH aralığı	logK' nün maksimum olduğu pH	log K' max
Demir(II)	5 – 14	11,00	27,98
Demir(III)	5 – 14	10,00	12,55
Kobalt(II)	6 – 14	11,00	24,06
Nikel(II)	7 – 14	11,00	14,90
Bakır(II)	—	—	—
Çinko(II)	7 – 14	11,00	13,80

Bakır dışındaki metaller için \bar{n} değerlerinin 2,5'in altında kalması ve iki tane arabasamak oluşum sabitinin bulunması oluşan komplekslerin bileşiminin Metal/Ligand = 1/2 olduğunu, bakır için bir tane oluşum sabitinin bulunması da bakır kompleksinin 1/1 bileşiminde olduğunu göstermektedir. Ayrıca, bakır kompleksi için bulunan oluşum sabiti beklenenden çok düşüktür ve koşullu oluşum sabiti de hesaplanamamıştır. Bu durum, N-salisiliden-L-sistein ile bakır(II) arasında bir redoks reaksiyonunun ortaya çıktığını düşündürmektedir.

N-salisiliden-L-sistein üç dişli bir ligand olarak davranmaktadır. Bakır dışındaki metallerin koordinasyon sayıları 6 olduğundan bu metallerin koordinasyon yerleri iki ligand tarafından bütünüyle doldurulmaktadır. Bu sırada kararlı olan 5 ve 6 üyeli kelat halkaları oluşmaktadır. Bakırın koordinasyon sayısı 4 olduğundan bakır kompleksinde bakırın koordinasyon yerlerinin üçü bir ligand tarafından ve kalan bir koordinasyon yeri de ortamın pH 'ına bağlı olarak H₂O veya OH⁻ tarafından doldurulmaktadır. Koordinasyon sayısının 6 olduğu durumlarda uzaysal düzenlenme oktahedral yapıda olduğundan komplekslerin yapısının aşağıdaki biçimde olduğu düşünülebilir.



(M=Fe, Co, Ni, Zn)

KAYNAKLAR

- Freiser, H., Charles, R.G. and Johnstone, W.D. : *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 1383-1385 (1952).
- Irwing, H. M. and Rossotti, H.S. : *J. Chem. Soc.*, **1953**, 3397-3405 ; **1954**, 2904-2910.
- Van Uitert, G. and Haas, C. : *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 451-455 (1953).
- Van Uitert, G. F. and Fernelius, C. : *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 3682-3684 (1953).
- Laitinen, H. A. and Harris, W.E. : *Chemical Analysis*. 2nd ed. Mc Graw-Hill, Tokyo (1975).
- Lurie, J. : *Handbook of Analytical Chemistry*. Mir Publishers, Moscow, (1975).

(Received February 25, 1992)