

PROPİLEN-DİİSOTİOURONYUMDİBROMÜRÜN Cu(II), Ni(II), Co(II), Mn(II), Cr(III) KOMPLEKSLERİNİN KARARLILIKLARININ ARAŞTIRILMASI VE Cu(II) KOMPLEKSİNİN SENTEZİ

Eyüp ÖZCAN, Bahri ÜLKÜSEVEN, Mustafa YALÇIN
İ.Ü.Mühendislik Fakültesi, Kimya Bölümü İstanbul-Türkiye

ÖZET

Propilen- diisotiouronyumdibromürün (PDİB) Cu(II), Ni(II), Co(II), Mn(II) ve Cr(III) komplekslerinin stabilite sabitleri sulu çözeltide Calvin-Wilson metoduna göre tayin edildi. Toplam stabilite sabitleri, Cu(II)-PDİB, Ni(II)- PDİB, Cr(III)-PDİB kompleksleri için sırasıyla, $1.84 \cdot 10^{17}$ - $2.76 \cdot 10^8$ - $1.89 \cdot 10^{17}$ olarak $\beta_N = k_1 \cdot k_2 \cdot k_3 \dots = k_N$ eşitliği ile hesaplandı

Katı Cu(II) kompleksleri $[(PDİB)_2Cu]Cl_2$ ve $[(PDİB)_2Cu] (NO_3)_2$ formlarında izole edildi.

DIE UNTERSUCHUNG DER STABILITÄTEN DER Cu(II)-, Ni(II)-, Co(II)-, Mn(II)-, Cr(III)- KOMPLEXEN VON PROPYLEN-DIISOTHIOURONIUMDIBROMIDE UND SYNTHESE IHRER Cu(II)-KOMPLEXEN

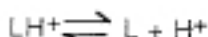
ZUSAMMENFASSUNG

Die Stabilitätskonstanten der Cu(II)-, Ni(II)-, Co(II)-, Mn(II)-, Cr(III)- Komplexen von Propylen-diisothiouroniumdibromide (PDIB) wurde durch Anwendung der Calvin/Wilson Methode in wässriger Lösung bestimmt und ihre Gesamtstabilitätskonstante als $1.84 \cdot 10^{17}$ für Cu(II)-PDIB, $2.76 \cdot 10^8$ für Ni(II)-PDIB, $1.89 \cdot 10^{17}$ für Cr(III)-PDIB Komplexen nach Gleichung $\beta_N = k_1 \cdot k_2 \cdot k_3 \dots = k_N$ berechnet.

Feste Cu (II)- Komplexen von PDIB wurden in Formen $[(PDİB)_2Cu] Cl_2$ und $[(PDİB)_2Cu] (NO_3)_2$ isoliert.

GİRİŞ

Hidrohalojenür tuzları halinde stabil olan S,S'-Aikildiisotiöüre türü bileşiklerden S,S'-Trimetilen-diisotiöüre.dihidrobromürün (PDİB) metal komplekslerinin kararlılığını tesbit etmek için potansiyometrik Calvin-Wilson metodu [1] uygulandı. Buna göre; metal iyonu ile ligandın alkali çözeltisi ile beraber titrasyonunda ölçülen pH değerlerinden



$$K_a = [L] \cdot [H^+] / [LH^+]$$

L konsantrasyonu hesaplanır. Kompleksleşen ligandın ortamdaki metal iyonu konsantrasyonuna oranını ifade eden \bar{n} teşekkül fonksiyonu ile $-\log [L]$ arasında çizilen grafikten ara basamak stabilite sabitleri $k_1 \cdot k_2 \cdot k_3 \dots = k_N$ ve toplam stabilite sabiti $\beta_N = k_1 \cdot k_2 \cdot k_3 \dots = k_N$ eşitliği ile bulunur.

1,3-Diisotioureid-propan.dihidrobromür veya Propilendiisotiouronyum dibromür şeklinde de isimlendirilebilen bileşiğin Cu(II)-, Ni(II)-, Co(II)-, Mn(II)-, Cr(III)- Nitrat tuzları ile vermesi mümkün olan kompleks bileşiklerin analitik stabilite sabitleri sulu çözeltilerinde tayin edildi ve kararlı oldukları pH aralıkları belirlendi.

Ayrıca, anti-bakteristik ve fungusid olarak kullanıma uygun olabilecek katı. Cu(II) komplekslerinin eldesi gerçekleştirildi.

DENEME VE SONUÇLAR

Dibazik bir ligand olan PDİB'nin asid disosiyasyon basamakları birbirine çok yakın pH değerlerine tekabül ettiği için, maddenin kuvvetli bazla titrasyonunda, nötralizasyon eğrisi tek basamak görünümündedir. Bu yüzden çalışmamızda,[25 ml 0.1 M PDİB + 20 ml 1 M KNO₃ + 5 ml su] karışımının 0.1 M NaOH ile titrasyonunda,farklı baz sarfiyatlarına uygulanan $pH=pK_a + \log [Asid] / [Baz]$ ve

$pK_b = 14-pK_a$ eşitlikleri [2] yardımıyla hesaplanan $K_b = 3.05 \cdot 10^{-5}$ ($pK_b = 4.5152$) değeri, 1 ve 2'nci asid disosiyasyon sabitlerinin ($K_b = k_1 \cdot k_2$) olarak kabul edildi.

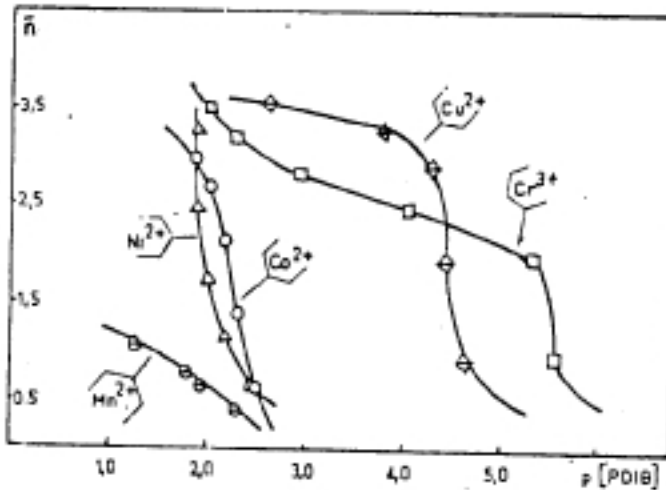
Propilen diisotiouronyumdibromür (PDİB), 1,3-Dibrompropan ve Tioure'den alkol içinde sentez edildi [3]. Alkolden tekrar kristallen-dirilen maddenin (erime noktası 201°C, literatür [4] : 199-200°C) bromür oranı gravimetrik tayinle % 57.25 (teorik: %57.55) bulundu.

Kullanılan Calvin-Wilson metoduna göre, [25 ml 0.1 M PDİB + 20 ml 1 M KNO₃ + 5 ml 0.1 M Me (NO₃)₂] karışımları 0.1 M NaOH ile oda temperaturünde (18-20°C) titre edildi. Her metal iyonu için $f(pL) = \bar{n}$ eğrileri çizildi (Grafik 1) ve bunlar yardımıyla ara basamak stabilite sabitleri bulundu (Tablo 1).

Tablo 1 : PDİB'nin Cu(II)-, Ni(II)-, Co(II)-, Mn(II)-, Cr(III)- Nitrat tuzları ile verdiği kompleks bileşiklerin analitik stabilite sabitleri

	k_1	k_2	k_3	k_4	k_N
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	$2.81 \cdot 10^5$	$3.31 \cdot 10^4$	$2.23 \cdot 10^4$	$8.91 \cdot 10^2$	$1.84 \cdot 10^{17}$
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	$4.46 \cdot 10^2$	$1.12 \cdot 10^2$	$0.79 \cdot 10^2$	$0.70 \cdot 10^2$	$2.76 \cdot 10^8$
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	$3.54 \cdot 10^2$	$1.90 \cdot 10^2$	$1.41 \cdot 10^2$		
$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$	$2.81 \cdot 10^2$				
$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$	$8.91 \cdot 10^5$	$3.16 \cdot 10^5$	$7.07 \cdot 10^3$	$0.95 \cdot 10^2$	$1.89 \cdot 10^{17}$

Titrasyonlar esnasında, renk değişimi ve pH düşüşünün başladığı noktaların tesbit edilmesi ile bulunan kompleksleşmenin durduğu (aynı zamanda bozunmanın başladığı) yaklaşık pH değerleri; Cu(II) için 8.45, Ni(II) için 9.00, Mn(II) için 8.50, Co(II) ve Cr(III) için ise 8.90'dır.



Grafik 1 : Propilen-diisotiouronyumdibromür'ün Cu(II)-, Ni(II)-, Co(II)-, Mn(II)-, Cr(III)-komplekslerinin $\bar{n} = f(pL)$ teşekkül eğrileri

Katı Cu(II) kompleksi izolesi için, 35 ml 0.1 M CuSO_4 -100 ml 0.1 M PDİB karışımında 0.1 mol NaCl çözüldü ve 90 ml 0.1 M NaOH sarf edilerek pH=8.35-8.55 arasına getirildi. Bu arada çöken mor renkli bileşik süzülerek ayrıldı. 50 ml su ve 10 ml alkol ile yıkandı. Vakumda, P_2O_5 üzerinde 4 saatte kurutulan amorf görünümlü madde 60-62°C'de bozunarak erimektedir. Verim 1.48 g, %78. $[(\text{PDİB})_2\text{Cu}] \text{Cl}_2$ kapalı formülünü veren elementel analiz sonuçları şöyledir: % Bulunan (% teorik)- Cu: 12.33(12.25), C: 22.92(23.14), H: 4.87(4.62), N: 21.12(21.60), Cl: 14.10(volumetrik 13.67). NaCl yerine NaNO_3 kullanılarak benzer şekilde yapılan çöktürmede, 80-82°C'de bozunan ve $[(\text{PDİB})_2\text{Cu}](\text{NO}_3)_2$ bileşimine tekabül eden mor renkli 1.68 g (verim %84) kompleks bileşik elde edildi. Bileşikteki Cu(II) oranı volumetrik tayinle %11.50 (teorik 11.11) ve azot oranı Kjhdahl metoduna göre %24.12 (teorik 24.49) bulundu.

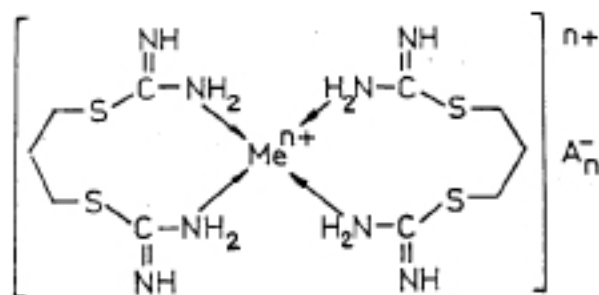
DEĞERLENDİRME

Sulu çözeltilerde, serbest amin formunda stabil olmayan PDİB'nin pH=9.50'nin üzerinde kararlı kompleksler vermediği çalışmamızda ortaya çıkarılmıştır. S,S'-Alkil-diisotiöüre sınıfından bileşiklerin bazik çözeltilerde diol, isotiöüre ve merkaptan türevlerine buzdukları da bilinmektedir [5,6]. Bu yüzden 9.50'den yüksek pH'larda, metallerin hidroksit formu alması ve hidroliz olarak nitelenebilen bozunmanın başlaması ile saf bileşimlerden söz etmek doğru olmayacaktır.

Her metal iyonu için çizilen $\bar{n}=f(\text{pL})$ eğrilerinden (Grafik 1) kompleks oluşum kademelerine ait olan ara basamak stabilite sabitleri bulunabilir (Tablo 1). Teşekkül eğrilerinde Cu(II), Ni(II) ve Cr(III) için 4, Co(II) için 3 kompleks oluşum kademesi görülmektedir. Mn(II) varlığında yapılan titrasyonlarda ise, bazik ortamda MnO_2 'ye yükseltgenme nedeni ile ancak bir kademe ortaya çıkmaktadır.

Ara basamak sayısı ve elementel analiz sonuçları dikkate alındığında, koordinasyon sayısı 4 olan Cu(II) iyonu için Şekil 1'deki genel formülde belirtilen yapının mümkün olduğu görülmektedir. 6 Koordinasyon sayısına sahip olan ve üç boyutlu kompleksler veren Ni(II), Cr(III) iyonlarında boş kalan ikişer koordinasyon yerinin hidroksit veya ortamda aşırısı bulunan nitrat anyonları tarafından doldurulduğu kabul edilebilir. Co(II) halinde de 4 kompleks oluşum

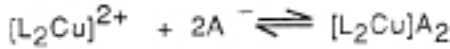
basamağı beklenir. Ancak, bazik çözeltide ortamda çözünmüş olarak bulunan moleküler oksijenin Co(III) iyonunun katalitik tesiri [7] ile ligandı daha hızlı yükseltgenmesi sebebiyle dördüncü basamak gerçekleşmeden ligandın artan hızlarda bozunarak konsantrasyonunun büyük ölçüde azalmış olması mümkündür.



Şekil 1 : PDİB'nin sulu çözeltideki metal kompleksleri için genel yapı formülü (A = Cl⁻, NO₃⁻).

Elementel analizle tesbit edilen [L₂Cu] A₂ (A = Cl⁻, NO₃⁻) formundaki komplekslerin çöktürülmesinde kullanılan klorür ve nitrat anyonlarının fazlası olmaksızın saf bir bileşik elde edilemedi. [L₂Cu]²⁺ katyonik yapısındaki kompleksin elektronötralizasyonu hidroksil iyonları vasıtasıyla gerçekleştirildiğinde [(PDİB)₂Cu](OH)₂ formülünde bir yapı söz konusu olur. Bazik ortamda kararlı olmayan ligandın, bazik tuz karakteri arz eden bu kompleks yapı içinde de, bileşikteki metal iyonunun elektron geçişi için köprü görevi yapması [8] ile hidroksid iyonlarının amin protonlarını koparabilmesi yüzünden kararlı olması beklenemez. NaCl ve NaNO₃ kullanılmadan yapılan çöktürmelerde izole edilen maddelerin elementel analiz sonuçlarının herhangi bir saf bileşime karşılık gelmediği görüldü. Bu maddelerin nemsiz ortamda ve vakumda bile birkaç gün içinde renklerini kaybederek bozdukları gözlemlendi. Oysa, nötral tuz özelliğindeki [(PDİB)₂Cu]Cl₂ ve [(PDİB)₂Cu](NO₃)₂ komplekslerinin bir aydan fazla bir süre atmosfer şartlarına dayanabildikleri, bileşimlerinin değişmediği tesbit edildi. Nitrat ve klorürün çözeltide aşırı miktarlarda bulunması ve dolayısıyla hidroksit iyonlarına göre çok daha fazla olan iyonik kuvvetleri, katyonik kompleksin oldukça büyük oranlarda bu anyonlarla birleşerek

çökmesine neden olmaktadır. Bu arada, az da olsa kompleks katyonun bir bölümü, büyük bir ihtimalle "iki Basamaklı Otoksidasyon" mekanizmasına [9] göre bozunarak çökme verimini azaltmaktadır. Ayrıca söz konusu anyonların aşırı miktarları kararlılığı arttırmanın yanısıra,



dengesini sağ taraf lehine geliştirerek çöktürme verimini olumlu yönde etkilemektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Calvin and K.W. Wilson, J. Am. Chem. Soc.,67(1945)2003
- [2] A.R. Berkem, S. Baykut, Fizikokimya, S. 890, İÜ Yayınları, 1975
- [3] R.S. Schreiber and R.W. Kratz., Organic Synthesis, 30 (1950) 35
- [4] L.Campbell, J.Chem. Soc., (1939) 1443
- [5] S. Mizushima et al., J. Phys. Chem., 59 (1955) 293
- [6] E.Özcan, C.Bayat, M.Yalçın, H.Mutluay, Chim. Acta Türçica
- [7] H.Nord, Acta Chem. Scand., 9 (1955)442
- [8] B.G. Malmström et.al., Nature, 183 (1959) 321
- [9] S.Fallab, Z. für Naturw. -med. Grundlagenforschung. 1 (1963) 333