

## 3,4-DİAMİNOBENZENSÜLFON ASİDİ'NİN NİKEL(II) VE MANGAN(II) KOMPLEKSLERİNİN OLUŞUMU VE KARARLILIKLARI

### THE FORMATION AND STABILITY OF 3,4-DIAMINOBENZENESULFONIC ACID NICKEL (II) AND MANGANESE (II) COMPLEXES

Erki SAYGIN\* - Mürşit PEKİN\*-Emre DÖLEN\*

#### SUMMARY

The stability constants of the complexes which were formed 3,4-diaminobenzenesulfonic acid (DAB) with nickel(II) and manganese(II) were determined potentiometrically by using CALVIN-BJERRUM and IRWING-ROSSOTTI methods, in this work. The protonation constants of DAB were found as  $\log\beta_1 = 3.6$  and  $\log\beta_2 = 4.0$  at 20°C and  $I=0.1$ . According to the formation curves and the number of the stability constants the composition of complexes were determined as Metal/DAB = 1/2. The stability constants of complexes were found as  $\log\beta_1 = 2.75$  and  $\log\beta_2 = 5.35$  for nickel (II) complex and  $\log\beta_1 = 3.65$  and  $\log\beta_2 = 6.89$  for manganese (II) complex at 20°C and  $I = 0.1$ . The conditional formation constants and the formation pH ranges of complexes were determined as  $\log K' = 5.30$  and  $pH = 0-12$  for nickel (II) complex and  $\log K' = 6.87$  and  $pH = 0-14$  for manganese (II) complex.

#### ÖZET

Bu çalışmada 3,4-diaminobenzenesülfon asidi'nin (DAB) nikel (II) ve mangan (II) ile oluşturduğu komplekslerin kararlılık sabitleri CALVIN-BJERRUM ve IRWING-ROSSOTTI yöntemleri kullanılarak potansiyometrik yoldan tayin edildi. Protonlanma sabitleri 20°C ve  $I = 0,1$  için  $\log\beta_1 = 3,6$  ve  $\log\beta_2 = 4,0$  olarak bulundu. Oluşum eğrilerinden ve kararlılık sabitlerinin sayısından Metal/DAB = 1/2 bileşiminde komplekslerin oluştuğu saptandı. Kararlılık sabitleri 20°C de ve  $I = 0,1$  olan çözeltilerde nikel (II) kompleksi için  $\log\beta_1 = 2,75$  ve  $\log\beta_2 = 5,35$  olarak ve mangan (II) kompleksi için  $\log\beta_1 = 3,65$  ve  $\log\beta_2 = 6,89$  olarak bulundu. Komplekslerin koşullu oluşum sabitleri ve oluşum pH aralıkları nikel(II) kompleksi için  $\log K' = 5,30$  ;  $pH = 0-12$  ve mangan(II) kompleksi için  $\log K' = 6,87$  ;  $pH = 0-14$  olarak bulundu.

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

## GİRİŞ

Bu çalışmada, daha önceki çalışmalarda kobalt(II) (1), gümüş(I) (2), bakır(II) (2), demir(III) (3) ve platin(II) (4) komplekslerinin oluşum ve kararlılıkları incelenmiş olan 3,4-diaminobenzensülfon asidi'nin (DAB) nikel(II) ve mangan(II) ile oluşturduğu komplekslerin kararlılık sabitleri tayin edilmiştir. Kararlılık sabitleri CALVIN-BJERRUM yöntemi (5,6) yardımıyla potansiyometrik yoldan tayin edilmiş ve hesaplamalar IRVING-ROSSOTTI yöntemi (7) kullanılarak yapılmıştır.

## DENEL BÖLÜM

### Potansiyometrik titrasyonlar

Çalışmada kullanılan 3,4-diaminobenzensülfon asidi'nin (DAB) sentezi için aromatik aminlerin sülfolandırılmasındaki genel yol (8) izlendi ve POST ile HARDTUNG tarafından verilen yöntemin (9) geliştirilmiş biçimi (1) kullanıldı. Buna göre, 1,2-diaminobenzenin sülfolandırılması ile elde edilen ürün saflaştırıldı, saflığı IR spektrumu ve potansiyometrik titrasyon yoluyla denetlendi.

Potansiyometrik titrasyonlar, "Titrisol Merck Art. 9959"dan hazırlanan standart 0,1000 N NaOH çözeltisi ile "Philips pH-Meter PW 9421" ve cam elektrot kullanılarak yapıldı. Kullanılan nikel(II) ve mangan(II) çözeltileri bunların sülfatlarından hazırlandı ve konsantrasyonları standart EDTA çözeltisi ile titre edilerek saptandı. Hesaplamaların tümü gerekli programlar yazılarak bilgisayarda yapıldı.

3,4-diaminobenzensülfon asidi'nin protonlanma sabitleri ile nikel(II) ve mangan(II) komplekslerinin kararlılık sabitlerinin tayini için çeşitli titrasyon karışımları hazırlanarak standart 0,1000 N NaOH çözeltisi ile potansiyometrik olarak titre edildi. Nikel(II) için elde edilen titrasyon eğrileri (Şekil-1) de ve mangan(II) için elde edilenler de (Şekil-2) de verilmiştir.

### Protonlanma sabitlerinin bulunması

Protonlanma sabitlerinin bulunması için  $\text{HClO}_4$ 'ün titrasyon eğrisi (Şekil-1 ve 2 ; Eğri-1) ile  $(\text{HClO}_4 + \text{DAB})$  karışımının titrasyon eğrisi (Şekil-1 ve 2 ; Eğri-2) kullanılarak IRVING ve ROSSOTTI tarafından (7) verilmiş olan,

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

formülü yardımıyla  $\bar{n}_A$  değerleri hesaplandı. Burada,  $\bar{n}_A$  = proton-ligand kompleksinin oluşum derecesi ;  $v_1$  ve  $v_2$  = belirli bir pH değeri için  $\text{HClO}_4$  (Eğri-1) ve  $\text{HClO}_4 + \text{DAB}$  (Eğri-2) için harcanan standart baz hacmi (mL) ;  $N$  = standart NaOH çözeltisinin normalitesi (0,1000 N) ;  $E^\circ$  = başlangıçtaki  $\text{HClO}_4$  konsantrasyonu (0,008 M) ;  $V^\circ$  = titrasyon karışımının başlangıç hacmi (50,00 mL) ;  $T_L^\circ$  = başlangıçtaki DAB konsantrasyonu ( $4,4 \cdot 10^{-3}$  M) ve  $y$  = bir DAB molekülünün verebileceği proton sayısı ( $y=1$ ) dir. Hesaplanan  $\bar{n}_A$  değerleri yardımıyla  $\bar{n}_A$  'nın pH'a karşı değişimini gösteren  $\bar{n}_A = f(\text{pH})$  grafiği çizildi. (Şekil-3).

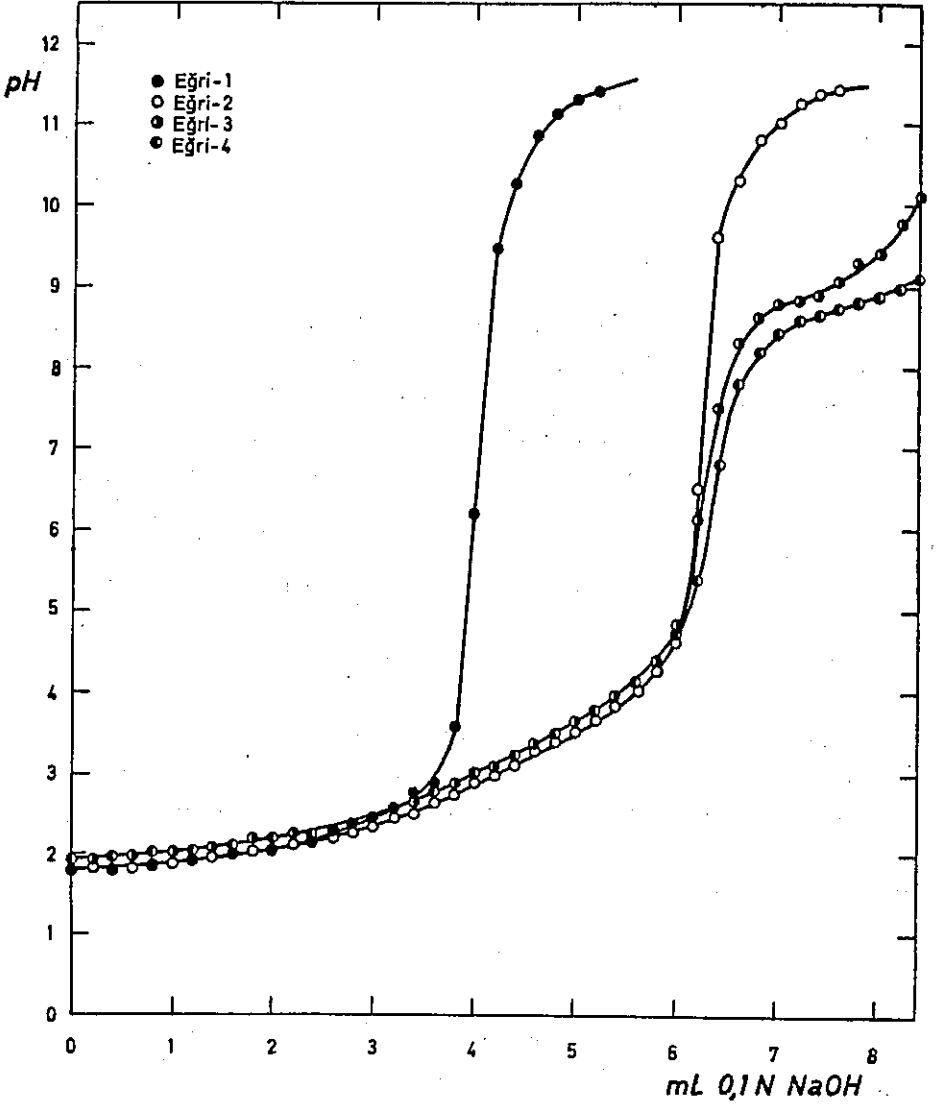
Protonlanma sabitleri  $\bar{n}_A = f(\text{pH})$  grafiğinden (Şekil-3) bulundu. Grafikten  $\bar{n}_A = 0,5$  için  $\log K_1 = 3,6$  değeri elde edildi. Buna karşılık,  $\bar{n}_A = 1,5$  için grafikten bir değer elde edilemediğinden  $\bar{n}_A = 1$  için  $\log K = \log K_1 \cdot K_2 = 2\text{pH} = 4,0$  olduğu göz önüne alınarak  $\log K_2 = 0,6$  olarak bulundu.

### Kararlılık sabitlerinin tayini

Oluşan komplekslerin kararlılık sabitlerinin bulunması için daha önce hesaplanmış olan  $\bar{n}_A$  protonlanma sabitleri kullanılarak,

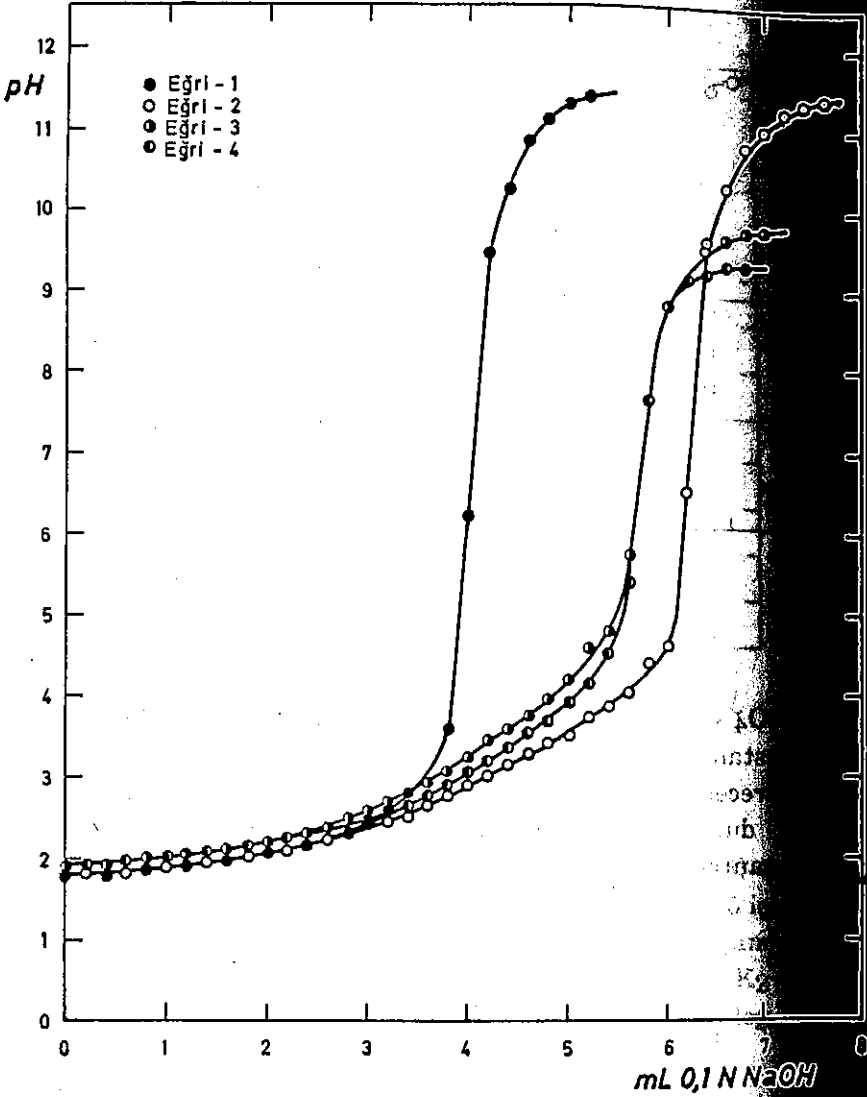
$$\bar{n} = \frac{(v_3 - v_2) [N + E^\circ + T_L^\circ (y - \bar{n}_A)]}{(V^\circ + v_3) \bar{n}_A T_M^\circ}$$

formülünden  $\bar{n}$  değerleri hesaplandı. Burada önceki formüle ek olarak,  $v_2$  ve  $v_3$  = göz önüne alınan  $\bar{n}_A$  değerine karşılık olan pH'da

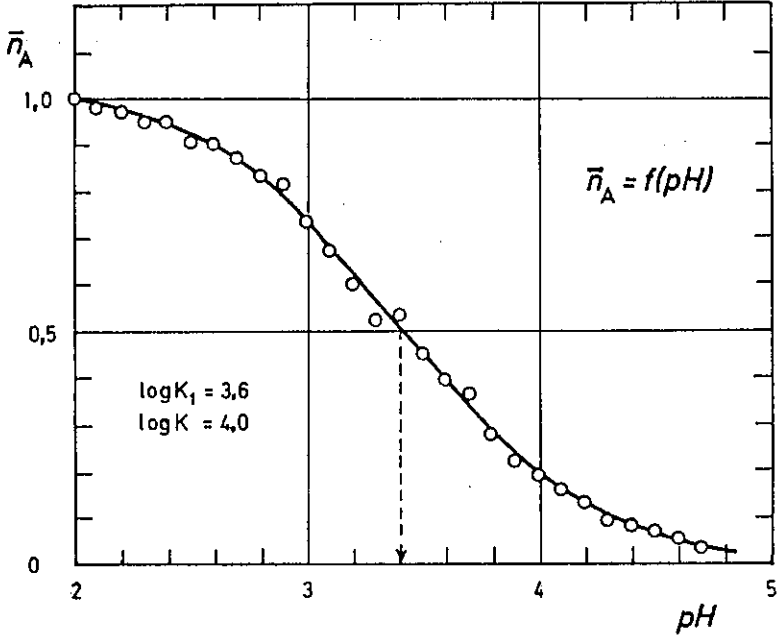


Şekil-1 : Nikel(II) içeren karışımların potansiyometrik titrasyon eğrileri.

Eğri-1:  $0,008\text{M HClO}_4 + 0,1\text{M NaClO}_4$ ; Eğri-2:  $0,008\text{M HClO}_4 + 4,4 \cdot 10^{-3}\text{M DAB} + 0,1\text{M NaClO}_4$ ; Eğri-3:  $0,008\text{M HClO}_4 + 4,4 \cdot 10^{-3}\text{M DAB} + 2 \cdot 10^{-3}\text{M Ni(II)} + 0,1\text{M NaClO}_4$ ; Eğri-4:  $0,008\text{M HClO}_4 + 4,4 \cdot 10^{-3}\text{M DAB} + 5 \cdot 10^{-3}\text{M Ni(II)} + 0,1\text{M NaClO}_4$ .



Şekil-2: Mangan(II) içeren karışımların potansiyometrik titrasyon eğrileri. Çözeltilerin bileşimleri nikel(II) yerine mangan(II) içermek koşuluyla (Şekil-1) dekilerin aynıdır.

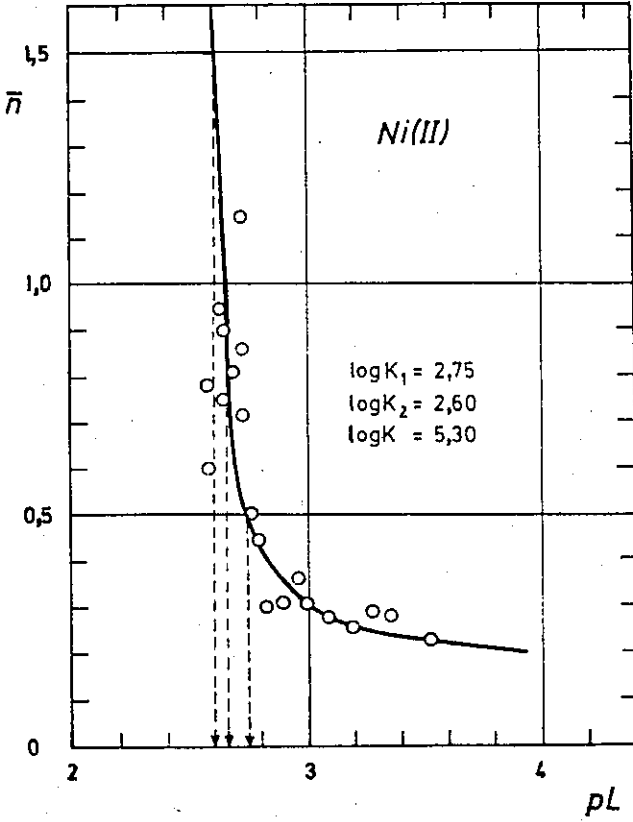


Şekil-3:  $\bar{n}_A = f(\text{pH})$  grafiği.

$\text{HClO}_4 + \text{DAB}$  (Eğri-2) ve  $\text{HClO}_4 + \text{DAB} + \text{Metal(II)}$  (Eğri-3) için harcanan standart baz hacmi (mL);  $\bar{n}$  = metal-DAB kompleksi için oluşum derecesi ve  $T_M^\circ$  = başlangıçtaki metal(II) konsantrasyonu ( $2 \cdot 10^{-3}$  M) dur. Buradan bulunan  $\bar{n}$  değerleri yardımıyla serbest ligand konsantrasyonu,

$$\text{pL} = \log \frac{\sum_{j=0}^{j=J} \beta_j^H \left( \frac{1}{\text{antilog } \beta} \right)^j}{T_L^\circ - \bar{n} T_M^\circ}$$

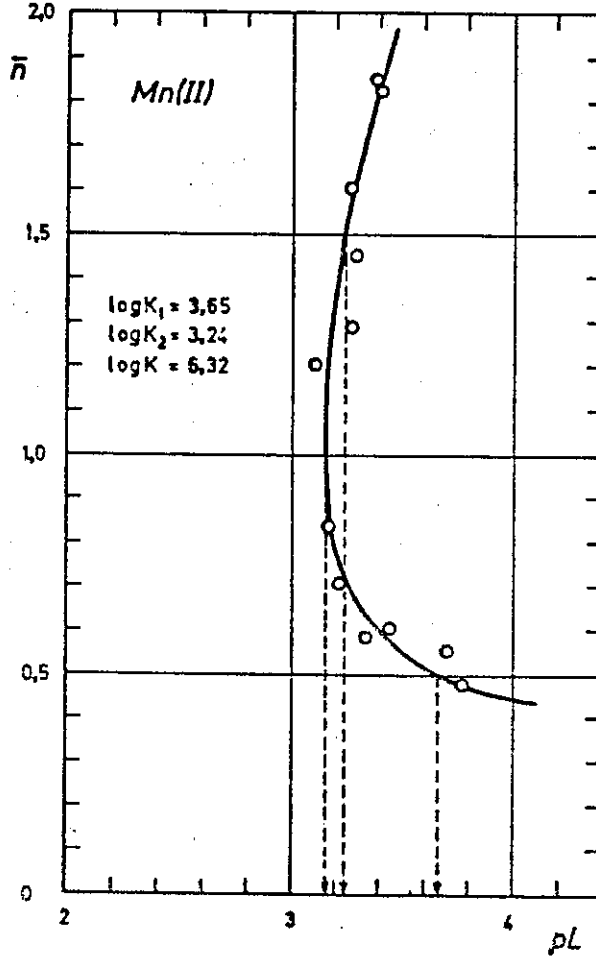
formülünden hesaplandı. Formül açılarak protonlanma sabitleri yerine konuldu ( $\beta_0 = 1$ ) ve hesaplanan pL değerleri yardımıyla  $\bar{n} = f(\text{pL})$  oluşum eğrileri çizildi. Nikel(II) kompleksinin oluşum eğrisi (Şekil-4) de ve mangan(II) kompleksinin oluşum eğrisi de (Şekil-5) de verilmiştir.



Şekil-4: Nikel(II) kompleksinin oluşum eğrisi.

Nikel(II) kompleksinin oluşum eğrisinden (Şekil-4) arabasamak oluşum sabitleri  $\bar{n} = 0,5$  için  $\log K_1 = 2,75$  ve  $\bar{n} = 1,5$  için  $\log K_2 = 2,60$  olarak bulundu.  $\bar{n} = 1,5$  için olan değer oluşum eğrisinin uzantısından elde edildiğinden  $\bar{n} = 1$  için  $\log K = \log K_1 \cdot K_2 = 2pL = 5,30$  bağıntısından  $\log K_2 = 2,55$  olarak hesaplandı. Her iki  $\log K_2$  değeri birbirini ile çok iyi bir uyum içindedir.

Mangan(II) kompleksinin oluşum eğrisinden (Şekil-5) arabasamak oluşum sabitleri  $\bar{n} = 0,5$  için  $\log K_1 = 3,65$  ve  $\bar{n} = 1,5$  için  $\log K_2 = 3,24$  olarak bulundu. Nikel(II) kompleksine benzer biçimde  $\bar{n} = 1$  için  $\log K = 6,32$  ve buradan  $\log K_2 = 2,67$  olarak hesaplandı.

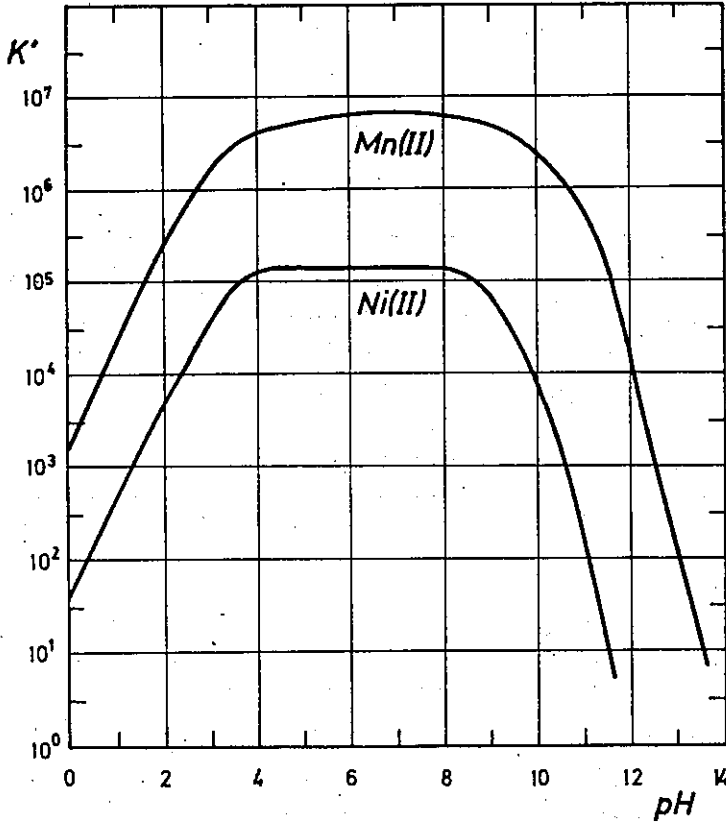


Şekil-5: Mangan(II) kompleksinin oluşum eğrisi.

### Koşullu oluşum sabitleri

Kompleks oluşumu sırasında ortamda DAB ile yarışan tek Li-gandın  $\text{OH}^-$  olduğu göz önüne alınarak oluşan komplekslerin koşullu oluşum sabitleri hesaplandı. (10). Hesaplamalarda hidrokso komplekslerinin oluşum sabitleri nikel(II) için  $\log \beta_1 = 4,93$  ;  $\log \beta_2 = 8,55$  ;  $\log \beta_3 = 11,33$ ; mangan(II) için  $\log \beta_1 = 3,90$ ;  $\log \beta_2 = 4,40$ ;  $\log \beta_3 = 8,30$  olarak alındı (II) ve  $\text{pK}_a = 3,413$  değeri (3) kullanıldı. Nikel(II) ve mangan (II) komplekslerinin koşullu oluşum sabitlerinin pH'a karşı değişiminin grafiği (Şekil-6) da verilmiştir.





Şekil-6 : Nikel(II) ve mangan(II) komplekslerinin koşullu oluşum sabitlerinin ortamın pH'ına bağlı olarak değişimi.

## SONUÇ VE TARTIŞMA

Nikel(II) ve mangan(II) komplekslerine ilişkin potansiyometrik titrasyon eğrilerinin (Şekil-1 ve 2) gidişi her iki metal için kompleksleşmenin  $\text{pH} = 2$  dolayında başladığını göstermektedir. Ligandın protonlanma sabitleri  $\log\beta_1 = 3,6$  ve  $\log\beta_2 = 4,0$  olarak bulunmuştur. (Şekil-3). Bu değerler asit sabitinin  $\text{pK}_a = 3,413 \pm 0,201$  olarak bulunmuş olan değeri (3) ile iyi bir uyum içindedir.

Oluşum eğrilerinin (Şekil-4 ve 5) incelenmesi her iki metal için  $M/L = 1/2$  olan komplekslerin oluştuğunu göstermektedir. Oluşum eğrilerinden bulunan kararlılık sabitleri (Çizelge-1) de top- luca verilmiştir.

Çizelge-1 : Kararlılık sabitleri.

Kompleks	$\log K_1 (= \log \beta_1)$	$\log K_2$	$\log K_1 \cdot K_2 (= \log \beta_2)$
Nikel(II)	2,75	2,60	5,35
Mangan(II)	3,65	3,24	6,89

Koşullu oluşum sabitlerinin pH'a karşı değişimini veren grafiklerden (Şekil-6) her iki metal için koşullu oluşum sabitlerinin ve kompleksleşmenin pH = 4-9 aralığında maksimum olduğu görülmektedir. Sonuçlar (Çizelge-2) de topluca gösterilmiştir.

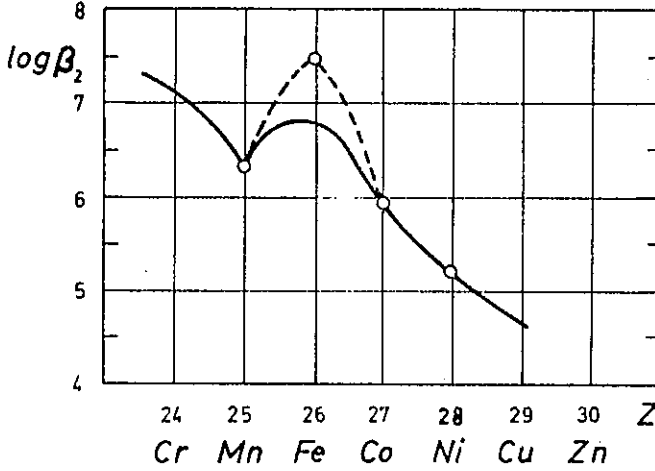
Çizelge-2 : Koşullu oluşum sabitleri.

Kompleks	Kompleksleşme pH aralığı	Maksimum K' pH aralığı	K'	$\log K'$	$\log \beta_2$
Nikel(II)	0-12	4-9	$2,0 \cdot 10^5$	5,30	5,35
Mangan(II)	0-14	4-9	$7,5 \cdot 10^6$	6,87	6,89

3,4-diaminobenzensülfon asidi'nin çeşitli metaller ile oluşturduğu komplekslerin kararlılık sabitleri (Çizelge-3) de ve bunların atom numarası ile değişimi de (Şekil-7) de verilmiştir.

Çizelge-3: Çeşitli metallerin DAB kompleksleri.

Z	Metal iyonu	M/L	$\log \beta_2$	Koşullar	Kaynak
25	Mangan(II)	1/2	6,89	20°C; I=0,1	Bu çalışma
26	Demir(III)	1/2	7,46	20°C; I=0,125	(3)
27	Kobalt(II)	1/2	5,93	27,5°C; I=0,2	(1)
28	Nikel(II)	1/2	5,35	20°C; I=0,1	Bu çalışma
29	Bakır(II)	1/2		pH=2,3 de açık mavi kompleks çöker	(2)
47	Gümüş(I)	1/2	-	-	(2)



Şekil-7: DAB komplekslerinin kararlılık sabitlerinin atom numarası ile değişimi.

Demir(III) ile gümüş(I) durumunda doğrudan metal iyonu tarafından ve kobalt(II) durumunda da bunun katalizi ile hava oksijeni tarafından ligandın imin basamağına yükseltgenmesi ortaya çıkmaktadır. (1,2,3). Kararlılık sabitlerinin atom numarasına göre değişimi (Şekil-7) 3d-metallerinin +2 değerlikli iyonlarının komplekslerinin kararlılık sabitlerinin atom numarasına göre değişiminin genel gidişine uymaktadır. Demir(III) iyonunun demir (II) iyonuna oranla daha kararlı kompleksler oluşturması da bilinen bir durumdur (13).

#### KAYNAKLAR

1. Dölen, E.: *J. Pharm. Univ. Mar.*, 1 (1-2), 7-24 (1985).
2. Dölen, E.: *TÜBİTAK VI. Bilim Kongresi Tebliğleri. Kimya Seksiyonu*. Ankara, 1979, s.131-142; *C.A.*, 93, 25565w (1980).
3. Yüksel, G., Pekin, M., Dölen, E.: *J. Pharm. Univ. Mar.*, 5 (1), 19-30 (1989).
4. Kidani, Y., Asano, N., Noji, M.: *Chem. Pharm. Bull.*, 27 (11), 2577-81 (1979); *C.A.*, 92, 103506y (1980).
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, 1383-85 (1952).
7. Irwing, H.M., Rossotti, H.S: *J. Chem. Soc.*, 1953, 3397-3405.
8. Mann, F.G., Saunders, B.C.: *Practical Organic Chemistry*. 3th ed. Longmans, London, 1960, s.177.
9. Post, J., Hardtung, E.: *Ann.*, 205, 33-112 (1880).
10. Laitinen, H.A., Harris, W.E.: *Chemical Analysis*. 2nd ed. McGraw-Hill, Tokyo, 1975.
11. Lurie, J.: *Handbook of Analytical Chemistry*. Mir Publishers, Moscow, 1975.
12. Bosolo, F., Johnson, R.C.: *Coordination Chemistry*. W.A. Benjamin Inc., New York, 1964.
13. Irwing, H., Williams, R.J.P.: *J. Chem. Soc.*, 1953, 3192-3210.

(Received May 15, 1988)

