

SİMETRİK DİAMİNOKARBANİLİDLERİN HİDROKLORÜRLERİNİN ELDE EDİLMESİ VE ASİT SABİTLERİNİN TAYİNİ

THE ISOLATION OF HYDROCHLORIDES OF SYMMETRICAL DIAMINOCARBANILIDES AND THE DETERMINATION OF THEIR ACID CONSTANTS

Mürşit PEKİN* – Emre DÖLEN *

SUMMARY

In this work, the nitro compounds which are equivalent to symmetrical diaminocarbanilids, are isolated as their hydrochlorides upon reduction with Sn + HCl and their thermodynamic acid constants are determined potentiometrically. The Speakman method which is introduced for the determination of the acid constants of diprotic acids is modified for tetraprotic acids and the conditions in the modification steps are discussed accordingly, 1) The initial pH value must be smaller than pK_1 ; 2) This method could be used separately for the determination of the consecutive acid constant doublets of tetraprotic acids and in this condition for determination of K_3 and K_4 , in the calculation of the molar concentration of the base added, the amount of base added for the neutralization of the first two protons is subtracted from the total base amount added, on the other hand, for the determination of the ionic strength the total base amount added must be considered; 3) In determination of K_1 and K_2 the titration differences between the first equivalent point and the second equivalent point and in calculation of K_3 and K_4 the third equivalent point and the fourth equivalent point must be used.

The values determined are for 2,2'-diaminocarbanilid dihydrochloride (ODAK.2HCl) $pK_1 = 3.630$, $pK_2 = 4.403$; for 3,3'-diaminocarbanilid tetrahydrochloride (MDAK.4HCl) $pK_1 = 3.867$, $pK_2 = 3.277$, $pK_3 = 5.295$, $pK_4 = 5.827$ and for 4,4'-diaminocarbanilid tetrahydrochloride (PDAK.4HCl) $pK_1 = 3.592$, $pK_2 = 3.892$, $pK_3 = 6.547$, $pK_4 = 6.966$

ÖZET

Bu çalışmada, simetrik diaminokarbanilid'ler karşılık olan nitro bileşiklerinin Sn + HCl ile indirgenmesiyle hidroklorürleri biçiminde elde edilmiş ve termodinamik asit sabitleri potansiyometrik olarak tayin edilmiştir. Diprotik asitlerin asit sabitlerinin tayini için verilmiş olan SPEAKMAN yöntemi tetraprotik asitlere uygulanacak biçimde geliştirilmiş ve yöntemin uygulanma koşulları tartışılmıştır. Buna göre, 1) başlangıç pH değeri pK_1 den küçük olmalıdır; 2) yöntem tetraprotik asitlere ardışık asit sabiti çiftleri için ayrı ayrı uygulanabilir ve bu durumda K_3 ile K_4 ün bulunması için katılan bazın molar konsantrasyonunun hesabında ilk iki protonun nötralleşmesi için harcanan baz miktarı katılan toplam

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

baz miktarından çıkartılır, iyonik kuvvetin hesaplanmasında ise katılan toplam baz miktarı göz önüne alınmalıdır; 3) K_1 ile K_2 nin hesaplanmasında birinci eşdeğer nokta ile ikinci eşdeğer nokta ve K_3 ile K_4 ün hesaplanmasında da üçüncü eşdeğer nokta ile dördüncü eşdeğer nokta arasındaki titrasyon değerleri kullanılmalıdır.

2,2'-Diaminokarbanilid dihidroklorür (ODAK.2HCl) için $pK_1 = 3,630$, $pK_2 = 4,403$; 3,3'-diaminokarbanilid tetrahidroklorür (MDAK.4HCl) için $pK_1 = 3,867$, $pK_2 = 3,277$, $pK_3 = 5,295$, $pK_4 = 5,827$ ve 4,4'-diaminokarbanilid tetrahidroklorür (PDAK.4HCl) için $pK_1 = 3,592$, $pK_2 = 3,892$, $pK_3 = 6,547$, $pK_4 = 6,966$ olarak bulunmuştur.

GİRİŞ

Simetrik dinitro ve diaminokarbanilidler ilk kez 1899 yılında VIT-TENET ve çalışma arkadaşları tarafından ayrıntılı olarak incelenmiştir. (1,2). Bunun ardından bu maddelerin disazo ve azo boyarmaddelerinin sentezlerinde kullanılmaya başlandığı 1900-1920 yılları arasında bu konuda çok sayıda patent alınmıştır. Aradan geçen uzun bir süreden sonra 1950 yıllarında bu maddeler boyarmadde sentezi açısından yeniden gündeme gelmişlerdir (3).

Süstitüe karbanilidlerin moleküler komplekslerinin *Eimeria tenella* ile yapılan denemeler sonucunda antiparazitik etkiye sahip oldukları saptanmıştır (4). Bunların aynı zamanda kanathılarda görülen bir hastalık olan coccidiosis'e karşı da etkin olduğu görülmüştür (4).

Simetrik diaminokarbanilidler lak ve plastikler için çeşitli pigmentlerin (5), kâğıt ve akrilik elyafı solmaz kırmızı renge boyamada kullanılan bazik disazo boyarmaddelerinin (6) ve PVC için kırmızı disazo pigmentlerin (7) elde edilmesinde kullanılırlar. 3,3'-diaminokarbanilid, karboksilli asit anhidritleri ile reaksiyona sokularak esnek poliimid filmlerin hazırlanmasında kullanılır (8).

Diaminokarbanilidlerin bakır(II) komplekslerinin oluşumu ve kararlılıkları spektrofotometrik olarak incelenmiştir (9). 4,4'-diaminokarbanilidin bakır(II) kompleksinin kararlılık sabitleri çeşitli iyonik kuvvetler için potansiyometrik yoldan tayin edilmiş ve $I=0,1$ için protonlanma sabitleri $\log K_1=7,18$; $\log K_2=6,10$; $\log K_3=3,75$; $\log K_4=2,79$ olarak bulunmuştur (3).

Bu çalışmada 2,2'-diaminokarbanilid dihidroklorür (ODAK.2HCl), 3,3'-diaminokarbanilid tetrahidroklorür (MDAK.4HCl) ve 4,4'-diaminokarbanilid tetrahidroklorür (PDAK.4HCl) elde edilmiş ve bunların termodinamik asit sabitleri SPEAKMAN yöntemi (10) kullanılarak potansiyometrik yoldan tayin edilmiştir. Bunun için SPEAKMAN

yöntemi tetraprotik asitlere uygulanacak biçimde geliştirilmiş ve uygulanma koşulları tartışılmıştır.

DİAMİNOKARBANİLİDLERİN HİDROKLORÜRLERİNİN ELDE EDİLMESİ

2,2'-Diaminokarbanilid dihidroklorür (ODAK.2HCl)

Karşılık olan nitro bileşiğinin indirgenmesi yoluyla elde edildi. Önce 2,2'-dinitrokarbanilid KUTEPOV'un yöntemine (11) göre hazırlandı. 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 2,2'-dinitrokarbanilid kristalleri ayrıldı. Süzülen kristaller eter ile yıkanarak 2-nitroanilinden temizlendi ve kurutuldu. E.N. 224°C. Verim 4 g (%18,28) olup KUTEPOV'un verdiği %80-89'luk verimin yanında oldukça düşüktür. Verimin düşüklüğü basınç altında çalışılmamış olmasından ileri gelebilir.

2,2'-Dinitrokarbanilidin VITTENET'nin yöntemine (1) göre Sn+HCl ile indirgenmesiyle 2,2'-diaminokarbanilid dihidroklorür elde edildi. Bunun için 4 g 2,2'-dinitrokarbanilid kaynar HCl'li ortamda metalik kalay ile indirgendi, sıcakken süzüldü ve kristallenmeye bırakıldı. Çöken ipek görünümünde iğneler biçimindeki beyaz kalay tuzu kristalleri süzüldü ve eterle yıkanarak kurutuldu. Verim 7,9 g (%85,87) dir. Daha sonra kalay tuzu suda çözüldü, tiyoasetamid katılarak kalay SnS şeklinde çöktürüldü, süzüldü ve süzüntü vakumda buharlaştırma yoluyla derişikleştirilerek kristallenmeye bırakıldı. Çöken beyaz renkli 2,2'-diaminokarbanilid dihidroklorür kristalleri süzüldü ve eterle yıkanarak kurutuldu. Verim 2,55 g (%59,86) dır. Madde 253,5°C'de mavi-yeşil bir renk alarak bozundu.

Elementel analiz (C₁₃H₁₄N₄O.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 titrasyon, elementel analiz ve IR spektrumunun incelenmesi dihidroklorür tuzunun oluştuğunu göstermektedir.

* Gerekli fosgen gazı %100'lük sülfat asidi içine 120-130°C karbon tetraklorür damlatılarak elde edildi (12).

3,3'-Diaminokarbanilid tetrahidroklorür (MDAK4HCl)

3,3'-Diaminokarbanilid karşılık olan nitro bileşiğinin indirgenmesi yoluyla elde edildi. Önce 3,3'-dinitrokarbanilid MISTRY ve GUHA'nın yöntemine (13) göre hazırlandı. Bunun için 7,5 g (1/8 mol) üre ile 34,53 g (1/4 mol) m-nitroanilin 200 mL izoamil alkol içinde amonyak çıkışı bitinceye kadar (4 saat süreyle) geri soğutucu altında ısıtıldı. Ele geçen ürün süzüldü, çok seyreltil HCl çözeltisi ile yıkanarak reaksiyona girmemiş başlangıç maddelerinden temizlendi ve kurutuldu. Verim 20,5 g (% 61,14) dir.

3,3'-Dinitrokarbanilidin VITTENET'nin yöntemine (1) göre Sn + HCl ile indirgenmesiyle 3,3'-diaminokarbanilid tetrahidroklorür elde edildi. Bunun için 20 g 3,3'-dinitrokarbanilid kaynar HCl li ortamda metalik kalay ile indirgendi, sıcakken süzüldü ve kristallenmeye bırakıldı. Çöken beyaz kalay tuzu süzüldü, önce alkol ve daha sonra eter ile yıkandı ve suda çözüldü. Tiyoasetamid yardımıyla kalay SnS biçiminde çöktürüldü, süzüldü, süzüntü vakumda buharlaştırma yoluyla derişikleştirildi ve ortama 10 mL derişik HCl katılarak kristallenmeye bırakıldı. Çöken çok açık pembe kristaller süzüldü ve kurutuldu. Verim 15 g (% 30,90) dir. Daha sonra sudan yeniden kristallendirilerek saflaştırıldı.

Potansiyometrik titrasyon yoluyla, ele geçen tuzun literatürde verildiği gibi (1) dihidroklorür biçiminde olmayıp tetrahidroklorür biçiminde olduğu saptandı. 300°C ye kadar bozunma veya erime göstermedi.

Elementel analiz (C₁₃H₁₄N₄O.4HCl ; M = 388,144) :

Hesaplanan : % 40,23 C ; % 4,67 H ; % 14,44 N

Bulunan : % 40,11 C ; % 4,69 H ; % 14,23 N

Gerek elementel analiz sonuçları ve gerekse IR spektrumunun incelenmesi tetrahidroklorür tuzunun oluştuğunu kanıtlamaktadır.

4,4'-Diaminokarbanilid tetrahidroklorür (PDAK4HCl)

4,4'-Diaminokarbanilid tetrahidroklorür, karşılık olan 4,4'-dinitrokarbanilid MISTRY ve GUHA'nın yöntemine göre (13) elde edilip VITTENET yöntemine göre (1) Sn + HCl ile indirgenerek elde edildi (3).

Elementel analiz ($C_{13}H_{14}N_4O \cdot 4HCl$; $M = 388,144$) :

Hesaplanan : % 40,23 C ; % 4,67 H ; % 14,44 N

Bulunan : % 40,14 C ; % 4,70 H ; % 14,70 N

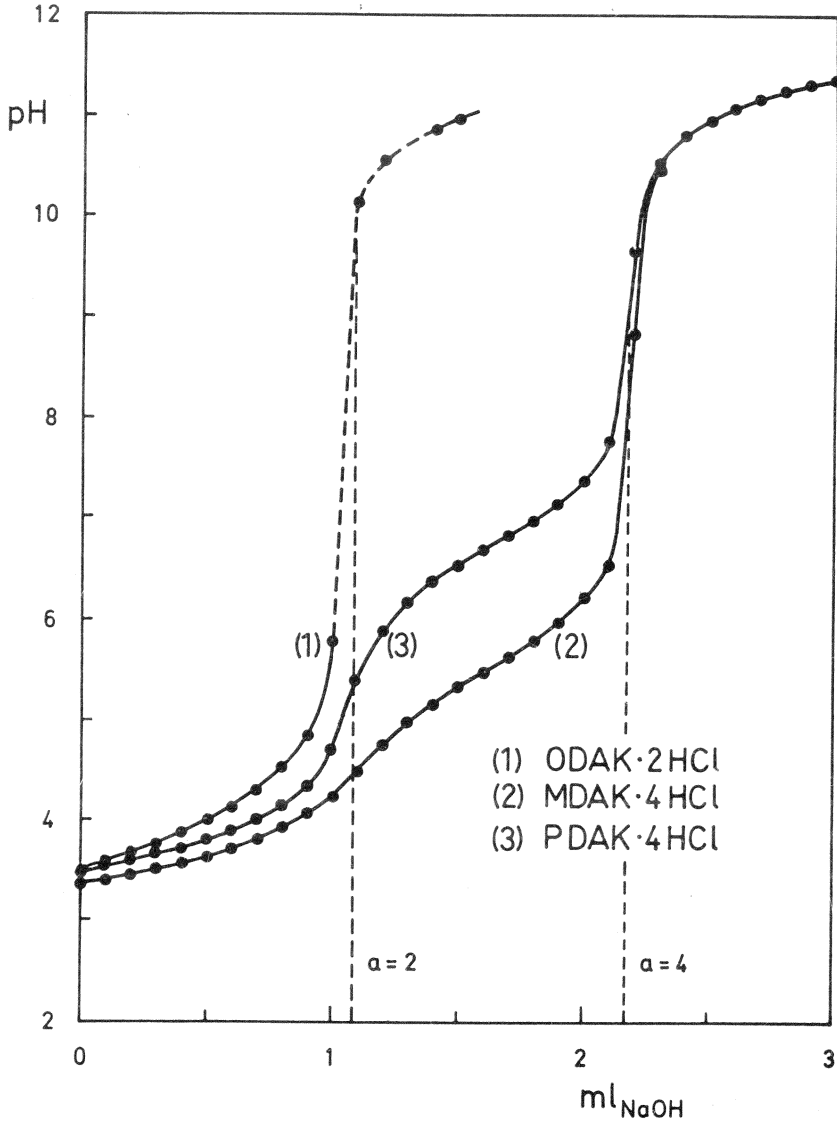
Potansiyometrik titrasyon yoluyla, ele geçen tuzun literatürde verildiği gibi (1) dihidroklorür biçiminde olmayıp tetrahidroklorür biçiminde olduğu saptandı. $280^{\circ}C$ de mor bir renk alarak bozundu. Gerek elementel analiz sonuçları ve gerekse IR spektrumunun incelenmesi tetrahid-roklorür tuzunun oluştuğunu kanıtlamaktadır.

ASİT SABİTLERİNİN TAYİNİ

Diaminokarbonilidlerin hidroklorürlerinin asit sabitlerinin tayininde SPEAKMAN'ın (10) diprotik asitlerin disosiyasyon sabitlerini tayin için verdiği grafik yöntemden yararlanıldı. Bunun için, 50 mL 0,001 M hidroklorür çözeltisi 0,09217 M NaOH çözeltisi ile azot atmosferi altında ve $20^{\circ}C$ potansiyometrik olarak titre edildi. Titrasyonlar çift cidarlı bir kaptayla yapılarak bir termostat yardımıyla sıcaklığın sabit kalması sağlandı. Her üç hidroklorürün (ODAK.2HCl, MDAK.4HCl ve PDAK.4HCl) potansiyometrik titrasyon eğrileri (Şekil-1) de gösterilmiştir. Bunlardan ODAK.2HCl in titrasyonunda $pH = 5,5$ dolayında serbest bazın çöktüğü gözlemlendi. Bu nedenle bu madde için $pH = 5,5$ in üzerindeki değerler sağlıklı değildir. Öteki iki hidroklorürün (MDAK.4HCl ve PDAK.4HCl) titrasyonunda böyle bir durum ortaya çıkmadı.

Potansiyometrik titrasyonlardan elde edilen veriler yardımıyla SPEAKMAN yönteminin ALBERT ve SERJEANT tarafından geliştirilmiş biçimi (14) kullanılarak termodinamik asit sabitleri hesaplandı. Yöntem tetraprotik asitlere uygulanacak biçimde geliştirildi ve hesaplamalar için bir bilgisayar programı hazırlandı. Grafik çizimi yerine en küçük kareler yöntemi yardımıyla doğru denklemleri bulundu ve regresyonları hesaplandı. Hazırlanan bilgisayar programı ekte verilmiştir.

SPEAKMAN'ın yöntemi dört asit sabitini içeren durumlara (MDAK.4HCl ve PDAK.4HCl) ardışık sabit çiftleri için ayrı ayrı uygulandı. Bu durumda K_3 ve K_4 ün bulunması için katılan bazın molar konsantrasyonunun hesabında ilk iki protonun tamamen nötralleşmesi için harcanan NaOH miktarı, katılan toplam NaOH miktarından çıkartıldı ve bu fark hesaplamalarda temel olarak alındı. İyonik kuvvetin hesaplanmasında ise katılan NaOH miktarının tümü göz önüne alındı.



Şekil-1: Potansiyometrik titrasyon eğrileri.

SONUÇ

Her üç hidroklorür için hesaplamalar sonucu 20°C de elde edilen termodinamik asit sabitleri (Çizelge-1) de topluca gösterilmiştir.

Çizelge-1: Diaminokarbonilidlerin hidroklorürlerinin asit sabitleri

	ODAK.2HCl	MDAK.4HCl	PDAK.4HCl
K_1	$2,342 \cdot 10^{-4}$	$1,358 \cdot 10^{-4}$	$2,558 \cdot 10^{-4}$
pK_1	3,630	3,867	3,592
K_2	$3,952 \cdot 10^{-5}$	$5,282 \cdot 10^{-4}$	$1,284 \cdot 10^{-4}$
pK_2	4,403	3,277	3,892
R	0,9698	0,9809	0,9929
K_3	—	$5,074 \cdot 10^{-6}$	$2,839 \cdot 10^{-7}$
pK_3	—	5,295	6,547
K_4	—	$1,489 \cdot 10^{-6}$	$1,082 \cdot 10^{-7}$
pK_4	—	5,827	6,966
R	—	0,9987	0,9984

SPEAKMAN yönteminin uygulanmasında K_1 ile K_2 için birinci eşdeğer noktadan önceki noktalar, K_3 ile K_4 için de ikinci eşdeğer noktadan önceki noktalar için bulunan değerlerin doğrusallıktan büyük oranlarda saptığı gözlemlendi. Bu durum ile başka bir çalışmada da karşılaşılmıştır (15). Bu nedenle K_1 ile K_2 nin hesaplanmasında birinci eşdeğer nokta ile ikinci eşdeğer nokta ve K_3 ile K_4 ün hesaplanmasında da üçüncü eşdeğer nokta ile dördüncü eşdeğer nokta arasındaki titrasyon değerleri alındı.

Sonuç olarak, SPEAKMAN yönteminde göz önüne alınması gereken noktalar ve uygulama biçimi aşağıda belirtildiği gibi özetlenebilir:

- 1) Asit çözeltisinin başlangıç pH değeri pK_1 değerinden büyük olduğunda yöntem başarısız olmaktadır (15).
- 2) Başlangıç ile birinci eşdeğer nokta arasındaki değerler yardımıyla elde edilen X ve Y değerleri doğrusallıktan büyük ölçüde sapmaktadır. Bu nedenle hesaplamalarda birinci eşdeğer nokta ile ikinci eşdeğer nokta arasındaki titrasyon değerlerinin kullanılması gereklidir.
- 3) Yöntem tetraprotik asitlere ardışık sabit çiftleri için ayrı ayrı uygulanabilir. Bu durumda, K_3 ve K_4 ün bulunması için katılan bazın molar konsantrasyonunun hesabında, ilk iki protonun nötralleşmesi için harcanan NaOH miktarı katılan toplam NaOH miktarından

çıkartılır, buna karşılık iyonik kuvvetin hesaplanmasında katılan toplam NaOH miktarı göz önüne alınır.

- 4) K_1 ile K_2 nin hesaplanmasında birinci eşdeğer nokta ile ikinci eşdeğer nokta ve K_3 ile K_4 ün hesaplanmasında da üçüncü eşdeğer nokta ile dördüncü eşdeğer nokta arasındaki titrasyon değerleri göz önüne alınır.

Speakman yöntemi ile tetraprotik asitlerin asit sabitlerinin tayini için geliştirilmiş bilgisayar programı

```

1 REM SPEAKMAN YONTEMI
10 NI=0:REM DENEME SAYISI
15 EI=0:REM X LER TOP
20 FI=0:REM Y LER TOP
25 GI=0:REM X*Y LER TOP
30 HI=0:REM X^2 LER TOP
32 DI=0:REM Y^2 LER TOP
33 REM BAZ HACMI ML
35 READ PH,ML
40 IF PH=-999 THEN 120
45 A=.002*25/ (50+ML)
50 B=.09217*ML/ (50+ML)
55 H=10^(-PH) :L=B+H:M=A-B--H:N=2*A-B-H
60 IF B<A THEN I=B+H
65 IF B>A THEN I=2*B-A
70 F1=10^(-.5*SQR(I) )
75 F2=10^(-2*SQR(I) )
80 X=(H*M*F2) / (N*F1) :Y=H^2*L*F2/N
82 LPRINT"X="; :LPRINT USING"+#.###^^^^^^^^^^";X
85 LPRINT"Y="; :LPRINT USING"+#.###^^^^^^^^^^";Y
86 PRINT
90 EI=EI+X:FI+Y:GI=GI+X*Y
100 HI=HI+X^2:NI=NI+1:DI=DI+Y^2
110 GOTO 35
120 K1=(EI*FI-NI*GI) / (EI^2-NI*HI) :KN=(EI*GI-HI*FI) /
(EI^2-NI*HI)
125 R=(GI-EI*FI/NI) /SQR( (HI-EI^2/NI) *(DI-FI^2/NI) )
130 K2=KN/K1:PK1=(-1/LOG(10)) *LOG(K1) :PK2=(-1/LOG
(10)) *LOG(K2)
140 LPRINT"K1="; :LPRINT USING"+#.###^^^^^^^^^^";K1
142 LPRINT"PK1="; :LPRINT USING"+#.###^^^^^^^^^^";PK1
145 PRINT
150 LPRINT "K2="; :LPRINT USING"+#.###^^^^^^^^^^";K2

```



```

152 LPRINT"PK2="; :LPRINT USING"+#.###^^^^^^";PK2
154 PRINT
155 LPRINT"REGRESYON=";R
156 PRINT
160 END
170 REM K3-K4 ICIN 50. SATIR
180 REM B=.09217*(ML-1.095)/(50+ML) YAPILDI.
500 DATA -999, -999

```

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. Yars, N., Pekin, M. ve Dölen, E.: *Mar.Üniv.Ecz.Der.*, 3(1), 34-47 (1987).
4. Cuckler, A.C., Malanga, C.M., Basso, A.J. ve O'Neill, R.C.: *Science*, 122, 244-245 (1955); *C.A.*, 49, 14171c(1955).
5. Mielicki, J. ve Szwan, J.: *Pol. 67743*, Jul. 16,1973, *Appl.Dec.* 15,1969; *C.A.*, 81, 79375e(1974).
6. Moser, H. ve Von Tobel, H.: *Swiss 554399*, Sep. 30, 1974, *Appl. Dec.* 17, 1969; *C.A.*, 82, 74439q (1975).
7. Kuznetsova, S.S., Fedotova, E.N. ve Naumova, O.B: *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Khim.Khim.Tekhnol.*, 18, 97-100 (1975); *C.A.*, 82, 157802d (1975).
8. Flowers, R.G. ve Sherer, T.L.: *Fr. 1511318*, Jan. 26, 1968. *U.S. Appl. Feb.* 23, 1966; *C.A.*, 70, 68909 (1969).
9. Dölen, E.: *Diaminokarbonilid'lerin Bakır(II) Komplekslerinin İncelenmesi*, İstanbul, 1978 (Doçentlik Tezi).
10. Speakman, J.C.: *J.Chem.Soc.*, 1940, 855-859.
11. Kutepov, D.F. ve Rosanova, N.S.: *Zhur.Obshchei Khim.*, 27, 2532-2536 (1957); *C.A.*, 52, 7182 (1958).
12. Vogel, A.I.: *A Text-book of Practical Organic Chemistry*. 3rd ed. Longman, London, 1974, s.185.
13. Mistry, S.M. ve Guha, P.C.: *J.Indian Chem.Soc.*, 7, 793-797 (1930).
14. Albert, A. ve Serjeant, E.P.: *The Determination of Ionization Constants*. Chapman and Hall, London, 1971.
15. Pekin, M: *3,3'-Diaminobenzidin'in Metal Komplekslerinin Oluşum Koşullarının ve Kararlılıklarının Potansiyometrik Yöntem ile İncelenmesi*. İstanbul, 1987. (Yayınlanmamış doktora tezi).