

3,3',4,4'-TETRAAMİNODİFENİLMETAN'IN ELDE EDİLİŞ KOŞULLARININ VE BAKIR (II) KOMPLEKSİNİN İNCELENMESİ

THE INVESTIGATION OF SYNTHESIS CONDITIONS OF 3,3',4,4'-TETRAAMINODIPHENYLMETHANE AND ITS COPPER COMPLEX

Güler SELMAN* ve Emre DÖLEN*

SUMMARY

In the first part of this study 3,3'-dinitro-4,4'-diaminodiphenylmethane was obtained as a result of a rearrangement reaction of bis(2-nitroanilino) methane in concentrated hydrochloric acid medium. The conditions of the rearrangement reaction were examined, the methods reported in the literature about this subject were reviewed and finally a new method was developed with which it is possible to obtain a more purified product than those obtained by other methods. And it was seen that this method is easier than the others. The optimal reduction conditions of 3,3'-dinitro-4,4'-diaminodiphenylmethane with HCl and metallic tin to 3,3',4,4'-tetraaminodiphenylmethane were determined.

The formation conditions of the complex which was formed from 3,3',4,4'-tetraaminodiphenylmethane with copper were studied and stability constants determined potentiometrically using CALVIN-BJERRUM and IRWING-ROSSOTTI methods.

The ligand protonation constants were determined as $K_1 = 10 \cdot 10^{10}$, $K_2 = 5,62 \cdot 10^8$, $K_3 = 3,98 \cdot 10^6$, $K_4 = 2,24 \cdot 10^5$ and the stability constants of copper complex as $K_1 = 7,08 \cdot 10^9$ and $K_2 = 3,16 \cdot 10^7$.

The free energy change in the formation of the complex is $\Delta G = -23,177$ kcal/mol.

According to the formation curve, the number of the stability constants and the elemental analysis the formula of the complex was determined as $C_{13}H_{16}N_4 \cdot CuCl_2$.

* M.Ü. Eczacılık Fakültesi, Analitik Kimya Anabilim Dalı, Nişantaşı, İstanbul.

ÖZET

Bu çalışmada, bis(2-nitroanilino)metan'dan yola çıkılarak önce derişik klorür asitli ortamda bir çevrilme tepkimesi sonucunda 3,3'-dinitro-4,4'-diaminodifenilmetan elde edildi. Çevrilme tepkimesinin koşulları incelenerek bu konuda literatürde verilen yöntemlerin geçerliliği araştırıldı, sonuçta daha kolay ve daha temiz bir ürün veren yeni bir çevrilme yöntemi geliştirildi. 3,3'-dinitro-4,4'-diaminodifenilmetan'ın metalik kalay ve HCl ile 3,3',4,4'-tetraaminodifenilmetan'a indirgenmesinin optimum koşulları saptandı.

3,3',4,4'-tetraaminodifenilmetan'ın bakır(II) ile oluşturduğu kompleksin oluşum koşulları incelendi ve kararlılık sabitleri CALVIN-BJERRUM ve IRWING-ROSSOTTI yöntemleri kullanılarak potansiyometrik yoldan tayin edildi. Ligandın protonlanma sabitleri, $K_1 = 10 \cdot 10^{10}$, $K_2 = 5,62 \cdot 10^9$, $K_3 = 3,98 \cdot 10^6$ ve $K_4 = 2,24 \cdot 10^5$ olarak; bakır(II) kompleksinin kararlılık sabitleri de $K_1 = 7,08 \cdot 10^9$ ve $K_2 = 3,16 \cdot 10^7$ olarak bulundu.

Kompleks oluşumundaki serbest enerji değişimi $\Delta G = -23,177$ kcal/mol'dür.

Oluşum eğrisi, kararlılık sabitlerinin sayısı ve elementel analiz sonuçlarına göre kompleksin bileşiminin $C_{13}H_{16}N_4 \cdot CuCl_2$ olduğu saptandı.

GİRİŞ

Bu çalışmada, literatürdeki bilgilerin birbirleriyle uyum içinde olmaması nedeniyle bis(2-nitroanilino)metan, 3,3'-dinitro-4,4'-diaminodifenilmetan ve 3,3',4,4'-tetraaminodifenilmetanın elde edilmiş koşullarının incelenmesi; 3,3'-dinitro-4,4'-diaminodifenilmetan'ın sentezi için yeni bir yöntem geliştirilmesi; 3,3',4,4'-tetraaminodifenilmetan'ın sentezinin optimum koşullarının saptanması amaçlanmıştır.

Her üç maddenin çeşitli çözücülerdeki çözünürlükleri araştırılarak literatürde verilmiş bazı çözünürlüklerdeki yanlışlıklar düzeltilmiş, çözünürlükler konusunda yeni bulgular ortaya konmuştur.

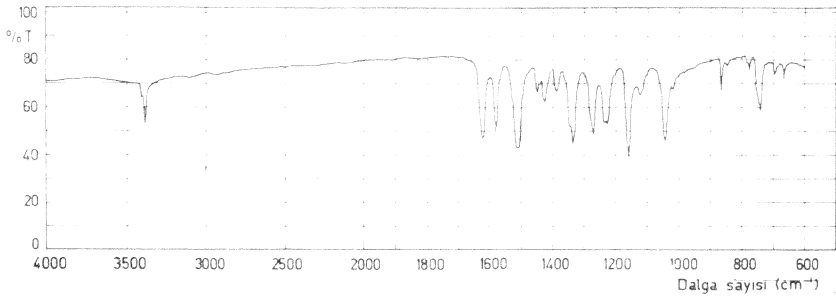
3,3',4,4'-tetraaminodifenilmetan'ın bakır(II) kompleksinin oluşum koşulları incelenerek ligandın protonlanma sabitleri ile kompleksin kararlılık sabitleri tayin edilmiştir.

DENEL BÖLÜM

Bis(2-nitroanilino)metan

Madde MEYER ve ROHMER'in yöntemi kullanılarak o-nitroanilin'in sıcak su - etanol karışımındaki çözeltisine % 40 lık formaldehit çözeltisinin aşırısı katılarak elde edildi ve sıcak etanol-

den kristellendirilerek saflaştırıldı (1). o-Nitroanilin PULVERMACHER'in önerdiği biçimde porsiyonlar halinde ve uzun sürede katıldığında verimin arttığı (2), KORSHAK'ın 15 dakika olarak belirlediği tepkime süresinde verimin düştüğü saptandı (3). Ayrıca maddenin kristellendirme çözücüsü olan kaynar etanolde çok güçlükle çözündüğü (0,5 g/170 ml) görüldü. E.N.: 192°C olarak bulundu. PULVERMACHER (2) ve CARPIGNANO'nun (4) verdiği E.N.'ları ile uygunluk içinde olup LAZARUS'un (5) verdiği E.N.: 201-202°C den düşüktür. Maddenin etil asetat, kloroform, aseton, benzen, sıcak metanol ve glasiyel asetik asitte çok; derişik HCl ve dioksanda az çözündüğü; seyreltik HCl, butil alkol ve dioksan-su karışımında çözünmediği saptandı. IR spektrumu (Şekil-1) de gösterilmiştir.



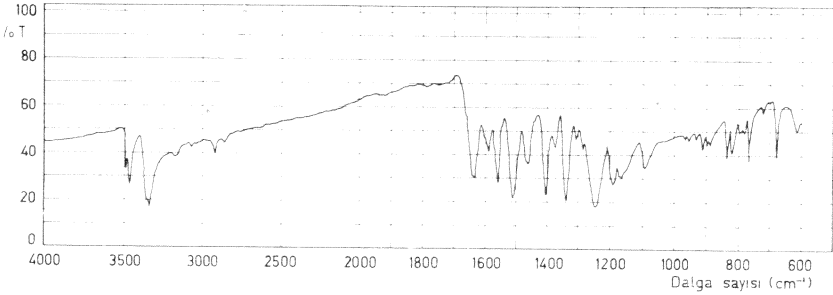
Şekil — 1: Bis(2-nitroanilino)metan'ın IR spektrumu.

IR spektrumları «Perkin Elmer Infrared Spectrophotometer Model 598» kullanılarak KBr diski yardımıyla ve 12 dakikada çekilmiştir.

3,3'-dinitro-4,4'-diaminodifenilmetan

Maddenin MEYER ve ROHMER'in yöntemi kullanılarak bis (2-nitroanilino)metan'ın derişik klorür asidindeki çözeltisinden kaynar su banyosu üzerinde kuru HCl gazı geçirildiğinde çevrilmeye uğrayarak elde edildiği, fakat ürünün kirli ve gaz geçirme işleminin çok güç olduğu gözlemlendi (1). KORSHAK'ın sekiz saat olarak verdiği tepkiye süresinin doğru olduğu saptandı (3). LAZARUS'un 45 dakika olarak önerdiği tepkime süresinde ise ancak molekül parçalanmaktadır (5). Maddenin sentezi için daha kolay ve sonuçta daha temiz bir ürünün elde edildiği yeni bir yöntem geliştirildi. Bu yöntemde göre, bis(2-nitroanilino)metan başlangıçta sıcaklık düşük tutularak on katı derişik klorür asidiyle su ban-

ıyosu üzerinde 100°C ye kadar ısıtıldı, işlem bu sıcaklık sabit tutularak sekiz saat sürdürüldü, ham ürün soğuk suyla çöktürüldü. MEYER ve ROHMER'in önerdiği yolla glasiyel asetik asitten kristellendirilerek saflaştırıldı(1). E.N.: 224-226°C olarak bulundu. MEYER ve ROHMER'in(1) verdiği E.N.: 228-230°C ve LAZARUS'un(5) verdiği E.N.: 233-235°C den düşüktür. Maddenin etil asetat ve dioksanda çok; derişik HCl ve kloroformda az; seyreltik HCl, butil alkol, metanol ve dioksan-su karışımında çok az çözüdüğü; benzende çözümediği; ayrıca MEYER ve ROHMER'e karşıt olarak asetonunda çok, eterde de çok az çözüdüğü saptandı. IR spektrumu (Şekil-2)de gösterilmiştir.



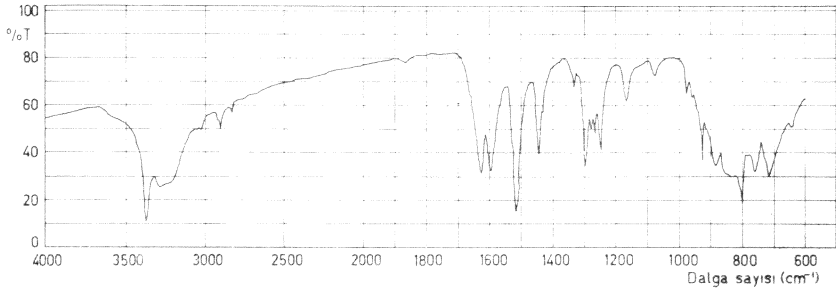
Şekil — 2 : 3,3'-dinitro-4,4'-diaminodifenilmetan'ın IR spektrumu.

3,3',4,4'-tetraaminodifenilmetan

Madde MEYER ve ROHMER'in yöntemi kullanılarak 3,3'-dinitro-4,4'-diaminodifenilmetan'ın metalik kalay ve derişik klorür asidiyle dışarıdan kuvvetle soğutularak indirgenmesiyle elde edildi, sıcak sudan ve benzenden kristellendirilerek saflaştırıldı(1). Tepkimenin başlangıcındaki ısı çıkışının kap dışarıdan kuvvetle soğutulmadığı durumda ürünün bozunmasına neden olduğu ve tepkime için optimum sıcaklığın 60°C olduğu saptandı. İndirgemenin LAZARUS(5), KORSHAK ve IZYNEEV'in(6) belirttikleri gibi 100-110°C de kesinlikle yürümediği ve bu sıcaklıkta oluşan ürünün bozunduğu saptandı. E.N.: 128°C olarak bulundu. MEYER ve ROHMER'in(1) verdiği E.N.: 137-138°C ve LAZARUS'un(5) verdiği E.N.: 142-143°C den düşüktür. Saf olmadığı zaman hızla bozunmaktadır, bozunma hızı karanlıkta ve soğukta düşüktür. Madde'nin elementel analiz sonuçları aşağıda verilmiştir:

	Hesaplanan	Bulunan
% C	68,39	67,71
% H	7,06	6,98
% N	24,54	25,20

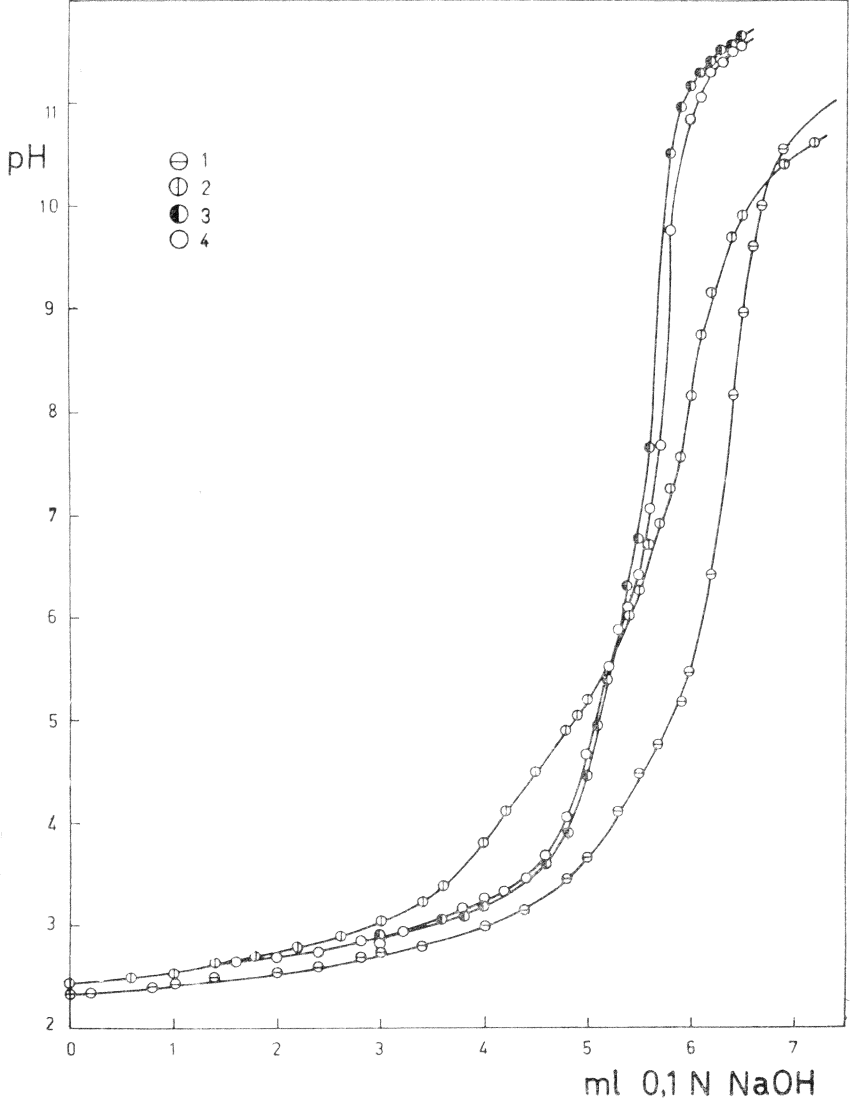
Maddenin derişik ve seyreltik HCl'de, glasiyel asetik asitte, dioksanda çok; etil asetat, butil alkol, metanol ve dioksan-su karışımında çok az çözüdüğü; kloroformda çözümediği; MEYER ve ROHMER'e karşıt olarak asetonunda çok çözüdüğü saptandı. IR spektrumu (Şekil-3)de gösterilmiştir.



Şekil — 3 : 3,3',4,4'-tetraaminodifenilmetan'ın IR spektrumu.

3,3',4,4'-tetraaminodifenilmetan'ın bakır(II) kompleksi

3,3',4,4'-tetraaminodifenilmetan'ın bakır(II) ile oluşturduğu kompleksin oluşum koşulları incelendi ve kararlılık sabitleri CALVIN-BJERRUM yöntemiyle potansiyometrik yoldan saptandı (7). Hesaplamalar IRWING-ROSSOTTI yöntemiyle yapıldı (8). Çeşitli titrasyon karışımları hazırlandı. Bu karışımlar standart 0,1 N NaOH gözeltisiyle potansiyometrik olarak titre edildi. Kompleks oluşumunun pH=5,5 dolayında başladığı ve başlangıçta yeşil giderek siyahlaşan bir kompleksin oluştuğu gözlemlendi. Titrasyon sonunda elde edilen pH değerleri yardımıyla titrasyon eğrileri çizildi (Şekil-4).

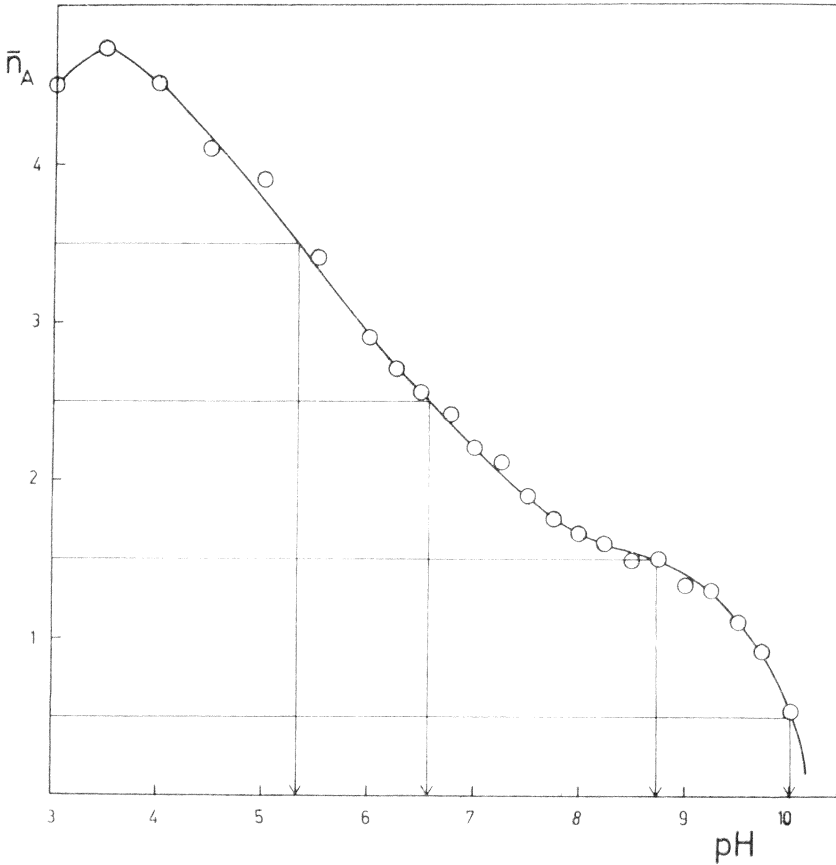


Şekil — 4: Potansiyometrik titrasyon eğrileri: (1) $\text{HClO}_4 + \text{NaClO}_4$; (2) $\text{HClO}_4 + \text{NaClO}_4 + \text{ligand}$; (3) ve (4) $\text{HClO}_4 + \text{NaClO}_4 + \text{ligand} + \text{bakır (II)}$.
 $\text{HClO}_4 = 0,125 \text{ M}$; $\text{NaClO}_4 = 1,0 \text{ M}$; $\text{ligand} = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; $\text{bakır (II)} = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ M}$.

Eğri (1) ve eğri (2) kullanılarak ligandın protonlanma sabitleri IRWING-ROSSOTI tarafından verilen,

$$\bar{n}_A = \frac{(v_1 - v_2) (N + E^0)}{(v_0 + v_1) T_L^0}$$

formülü yardımıyla hesaplandı (8). \bar{n}_A = proton ligand kompleksi için oluşum derecesi; v_1 ve v_2 = belirli bir pH değeri için ($\text{HClO}_4 + \text{NaClO}_4$) ve ($\text{HClO}_4 + \text{NaClO}_4 + \text{ligand}$) için harcanan standart baz hacmi; N = standart baz çözeltisinin normalitesi E_0 = başlangıçtaki asit konsantrasyonu; V_0 = başlangıç hacmi; T_L^0 = başlangıçtaki ligand konsantrasyonudur. Elde edilen n_A değerleri yardımıyla $n_A = f(\text{pH})$ grafiği çizildi (Şekil - 5).



Şekil — 5: Ligandın protonlanmasına ilişkin oluşum eğrisi.

$\log K_1 = 10,00$; $\log K_2 = 8,75$; $\log K_3 = 6,60$; $\log K_4 = 5,35$

Elde edilen bu oluşum eğrisi her dört amin grubunun da protonlandığını göstermektedir. Grafikten \bar{n}_A 'nın 1/2, 3/2, 5/2 ve 7/2 değerlerine karşılık olan protonlanma sabitleri $K_1 = 1,00 \cdot 10^{10}$; $K_2 = 5,62 \cdot 10^9$; $K_3 = 3,98 \cdot 10^6$; $K_4 = 2,24 \cdot 10^5$ olarak bulundu. Bu değerlere karşılık olan toplam protonlanma sabitleri (Çizelge-1) de gösterilmiştir.

Oluşan kompleksin kararlılık sabitlerinin bulunması için \bar{n}_A değerleri kullanılarak,

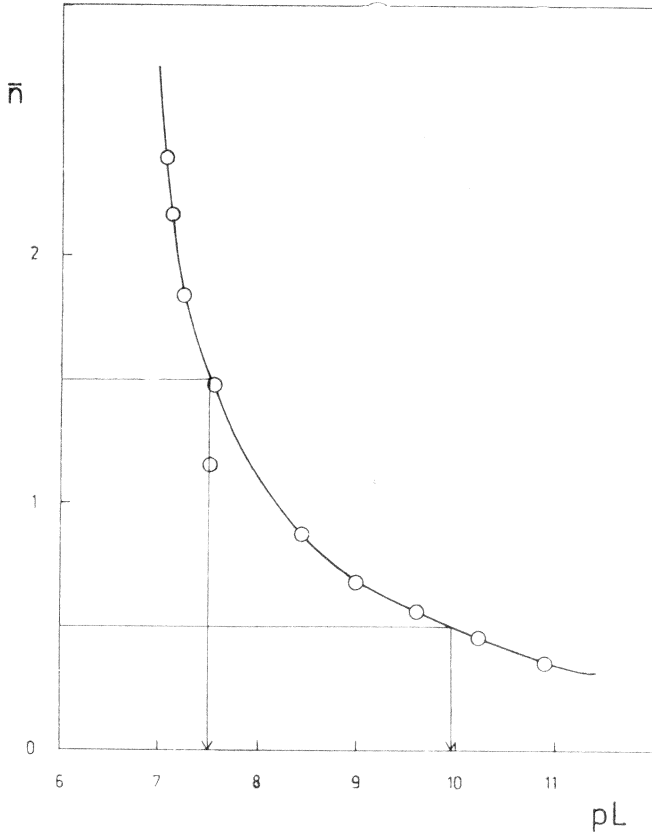
$$\bar{n} = \frac{(v_3 - v_2) (N + E^0)}{(v_0 + v_3) n_A \cdot T_M^0}$$

formülünden \bar{n} değerleri hesaplandı. \bar{n} = metal ligand kompleksi için oluşum derecesi; v_2 ve v_3 = gözönüne alınan \bar{n}_A değerlerine karşılık olan pH'da $[HClO_4 + NaClO_4 + \text{ligand}]$ ve $[HClO_4 + NaClO_4 + \text{ligand} + \text{bakır(II)}]$ için harcanan standart bazı hacmi; T_M^0 = başlangıçtaki bakır(II) konsantrasyonudur. Buradan bulunan \bar{n} değerleri yardımıyla serbest ligand konsantrasyonu,

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

formülünden $\beta_0=1$ ve β lar yerine (Çizelge-1)den alınan değerler yerine konularak pL değerleri hesaplandı. Bu değerler yardımıyla $\bar{n} = f(pL)$ grafiği çizildi (Şekil-6).

Elde edilen kompleks oluşum eğrisi kompleksleşmenin iki basamak üzerinden yürüdüğünü göstermektedir. Grafikten \bar{n} 'in 1/2 ve 3/2 değerlerine karşılık olan kararlılık sabitleri $K_1 = 7,08 \cdot 10^9$ ve $K_2 = 3,16 \cdot 10^7$ olarak bulundu. Bu değerlere karşılık olan toplam kararlılık sabitleri (Çizelge-1) de gösterilmiştir.



Şekil — 6: Bakır (II) kompleksinin oluşum eğrisi.
 $\log K_1 = 9,85$; $\log K_2 = 7,50$

Çizelge-1: Toplam protonlanma sabitleri ve toplam kararlılık sabitleri

\bar{n}	Toplam protonlanma sabiti	Toplam kararlılık sabiti
0,5	10,00	9,85
1,5	18,75	17,35
2,5	25,35	
3,5	30,70	

Kompleks oluşumunda serbest enerji değişimi $\Delta G = -23,177$ kcal/mol olarak hesaplandı.

SONUÇ

Bulunan kararlılık sabitleri ve serbest enerji değişiminden kararlı bir kompleksin oluştuğu anlaşılmaktadır.

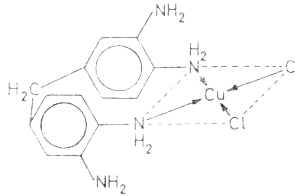
Elde edilen komplekste kalitatif olarak Beilstein denemesiyle klor varlığı saptandı. EDTA çözeltisiyle bakır tayini yapıldı.

Kompleksin elementel analiz sonuçları aşağıda verilmiştir:

	Hesaplanan	Bulunan
% C	42,92	43,05
% H	4,43	4,17
% N	15,40	15,20
% Cu	17,74	18,30

Oluşum eğrisi, kararlılık sabitlerinin sayısı ve elementel analiz sonuçları kompleksin bileşiminin $C_{13}H_{16}N_4 \cdot CuCl_2$ olduğunu göstermektedir.

Bakırın koordinasyon sayısının dört olduğu ve kare düzlem kompleksler oluşturduğu bilinmektedir. BUTLER ve ADAMS tarafından 3,3',4,4'-tetraaminodifenilmetan benzeri maddelerdeki iki benzen halkasının uzayda üstüste ve paralel konumda olduğu gösterilmiştir (9). Buna göre oluşan kompleksin yapısının aşağıdaki gibi olduğu ileri sürülebilir:



KAYNAKLAR

1. Meyer, J., Rohmer, M. : *Ber.*, **33**, 250-262 (1900).
2. Pulvermacher, G. : *Ber.*, **25**, 2762-2765 (1892).
3. Korshak, V.V., Izyneev, A.A., Mogonov, D.M., Mazurevskii, V.P., Mazurevska-ya, Zh. P., Novak, I.S., Slezko, G.F., Prokosova, A.I., Markov, A.D. : *Tr. Buryat. Inst. Esteto. Nauk, Buryat Fil., Sib. Otd., Akad. Nauk SSSR*, **No. 10**, 143-145 (1971); *C.A.*, **78**, 110732 h (1973).
4. Carpignano, R., Bersano, V., Recrosio, A. : *Ann. Chim. (Rome)*, **49**, 1593-1600 (1959).
5. Lazarus, S.D., Twilley, I.C. : **Fr. 1462569** Dec. 16, 1966 **U.S. Appl.** Dec. 9, 1964; *C.A.*, **67**, 64886 (1967).
6. Korshak, V.V., Izyneev, A.A. : *Otkrytiya, Izobret., Prom. Obraztsy, Tovarnye Znaki*, **46** (25), 16 (1969); *C.A.*, **72**, 43102 p (1970).
7. Calvin, M., Wilson, K.W. : *J. Am. Chem. Soc.*, **67**, 3397-3405 (1953).
8. Irwing, H.M., Rossotti, H.S. : *J. Chem. Soc.*, 3397-3405 (1953).
9. Butler, C.L., Adams, R. : *J. Am. Chem. Soc.*, **47**, 2617-2618 (1925).