

N-SALISİLİDEN-L-ASPARAGİN'İN KROM, MANGAN, DEMİR, KOBALT, NİKEL, BAKIR VE ÇİNKO KOMPLEKSLERİNİN KARARLILIK SABİTLERİNİN POTANSİYOMETRİK YÖNTEMLE TAYİNİ*

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

Hülya DEMİRCAN** - Emre DÖLEN**

SUMMARY

The stability constants of the complexes were formed N-salicylidene-L-asparagine with chromium(III), manganese(II), 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 $pK_4 = 9,9$; as $\log K_2$ or $pK_3 = 8,6$; as $\log K_3$ or $pK_2 = 3,0$; as $\log K_4$ or $pK_1 = 2,3$ at 25 °C and for $I = 0,11$. Also the overall formation constants of complexes were found as $\log \beta_2 = 28,15$ for chromium(III); as $\log \beta_2 = 20,45$ for manganese(II); as $\log \beta_2 = 18,85$ for iron(II); as $\log \beta_2 = 24,5$ for iron(III); as $\log \beta_2 = 18,1$ for cobalt(II); as $\log \beta_2 = 10,35$ for nickel(II); as $\log \beta_2 = 14,15$ for copper(II); as $\log \beta_2 = 11,7$ 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 and nickel complexes. The composition of copper and nickel complexes were determined as metal/ligand = 1/1.

ÖZET

Bu çalışmada, N-salisiliden-L-asparagin'in krom(III), mangan(II), demir(II), demir(III), kobalt(II), nikel(II), bakır(II) ve çinko(II) ile oluşturduğu komplekslerin kararlılık

* VII. Kimya ve Kimya Mühendisliği Sempozyumu'nda (2 - 5 Nisan 1991, Gazimağusa - KKTC) poster bildiri olarak sunulmuştur.

** Marmara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi, Analitik Kimya Anabilim Dalı,
81010 Haydarpaşa/ İSTANBUL.

sabitleri Calvin-Bjerrum ve Irwing-Rossotti yöntemleri kullanılarak potansiyometrik yoldan tayin edildi. Protonlanma ve buna bağlı olarak asit sabitleri, $I = 0,11$ ve $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ de $\log K_1 = pK_4 = 9,9$; $\log K_2 = pK_3 = 8,6$; $\log K_3 = pK_2 = 3,0$; $\log K_4 = pK_1 = 2,3$ olarak bulundu. Oluşum sabitleri ise $I = 0,11$ de ve $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ de krom(III) için $\log \beta_2 = 28,15$; mangan(II) için $\log \beta_2 = 20,45$; demir(II) için $\log \beta_2 = 18,85$; demir(III) için $\log \beta_2 = 24,5$; kobalt(II) için $\log \beta_2 = 18,1$; nikel(II) için $\log \beta_2 = 10,35$; bakır(II) için $\log \beta_2 = 14,15$; çinko(II) için $\log \beta_2 = 11,7$ olarak bulundu. Oluşan komplekslerin koşullu oluşum sabitleri hesaplandı ve buradan kompleksleşmenin ortaya çıktığı pH aralıkları bulundu. Bakır ve nikel 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 ve nikel için bir tane oluşum sabitinin bulunması da bunların oluşturduğu komplekslerin metal/ligand = 1/1 bileşiminde olduğunu göstermektedir.

GİRİŞ

Amino asitlerin ve türevlerinin metal komplekslerinin incelenmesi konusundaki çalışmalar son yıllarda büyük artış göstermiştir. Bu komplekslerin yapıları ve kararlılıkları çeşitli yöntemler ile incelenerek kararlılık sabitleri tayin edilmiştir. Amino asitlerin Schiff bazlarının hücre duvarından transport açısından öneminin anlaşılması üzerine bu konudaki çalışmalar da hız kazanmıştır.

Bu çalışmada L-asparagin'in salisilaldehit ile oluşturduğu Schiff bazı olan N-salisiliden-L-asparagin'in birinci geçiş dizisinde bulunan metallere krom(III), mangan(II), demir(II), demir(III), kobalt(II), nikel(II), bakır(II) ve çinko(II) katyonları ile oluşturduğu komplekslerin kararlılık sabitleri Calvin-Bjerrum yöntemi ile potansiyometrik olarak incelenmiş ve hesaplamalar Irwing-Rossotti yöntemleri ile yapılmıştır. (1, 2).

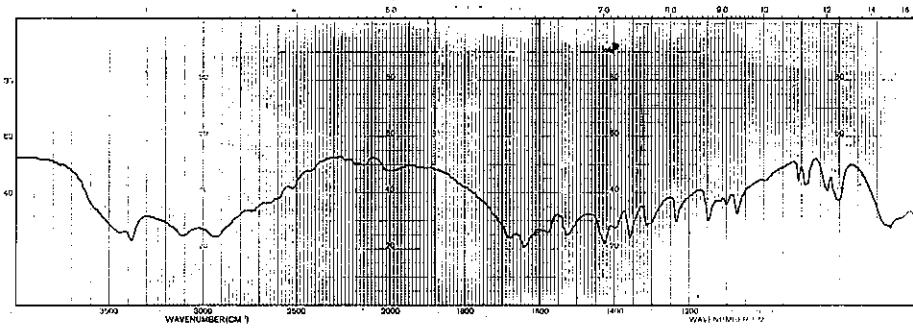
DENEL BÖLÜM

N-salisiliden-L-asparagin'in sentezi

1,22 g (0,01 mol) salisilaldehit ve 1,50 g (0,01 mol) asparagin 75 mL etanol : su (1:2, v/v) içinde reaksiyona sokularak 10 dakika geri soğutucu altında ısıtıldı ve soğutulunca beyaz kristalize bir çökelti elde edildi. Ham ürün % 95 lik etanol ile yıkanarak yeniden etanolden kristallendirildi. Elde edilen kristaller $250 - 252\text{ }^{\circ}\text{C}$ de bozundu. Verim % 62 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 AG. Darmstadt 1565" L-asparagin ile "Prosynth 60270" salisilaldehitden elde edilen Schiff bazı "N-salisiliden-L-asparagin" kullanıldı. Saflığı ve hazırlanan çözeltilerin konsantrasyonları potansiyometrik titrasyon yoluyla kontrol edildi. Ayrıca IR spektrumu alınarak saflık kontrolü yapıldı. (Grafik – 1).

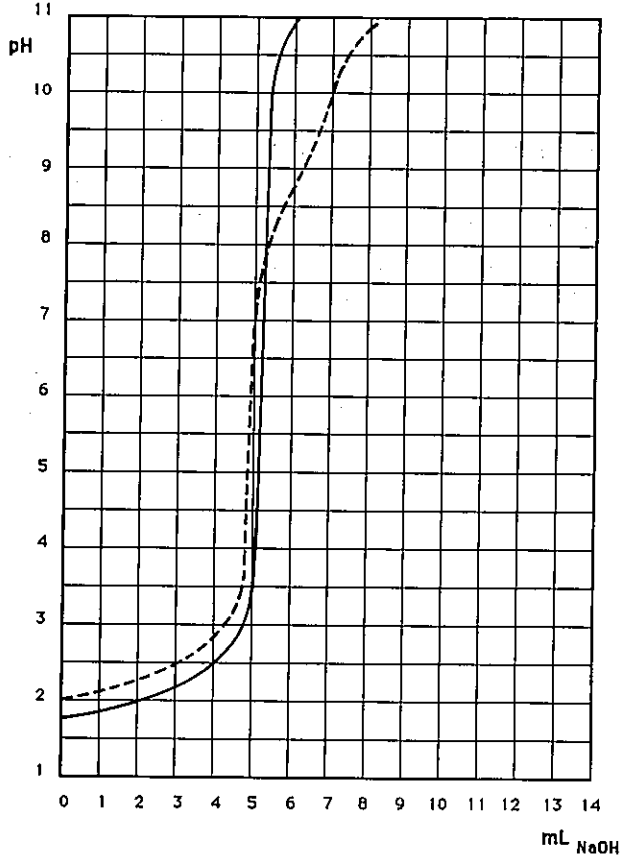


Grafik - 1 : N-salisiliden-L-asparagin'in IR spektrumu.

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.

Protonlanma sabitlerinin tayini

N-salisiliden-L-asparagin'in protonlanma sabitlerinin bulunması için Irwing 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.



Grafik - 2 : Ligandın ve HClO₄ ün potansiyometrik titrasyon eğrileri

— HClO₄ (0,1 M)

----- HClO₄ (0,1 M) + Ligand (5.10⁻³ M)

Hesaplama için,

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

formülü kullanıldı. Burada ;

V[°] = Başlangıç hacmi : 50,00 mL

N = Bazın konsantrasyonu : 0,1000 M

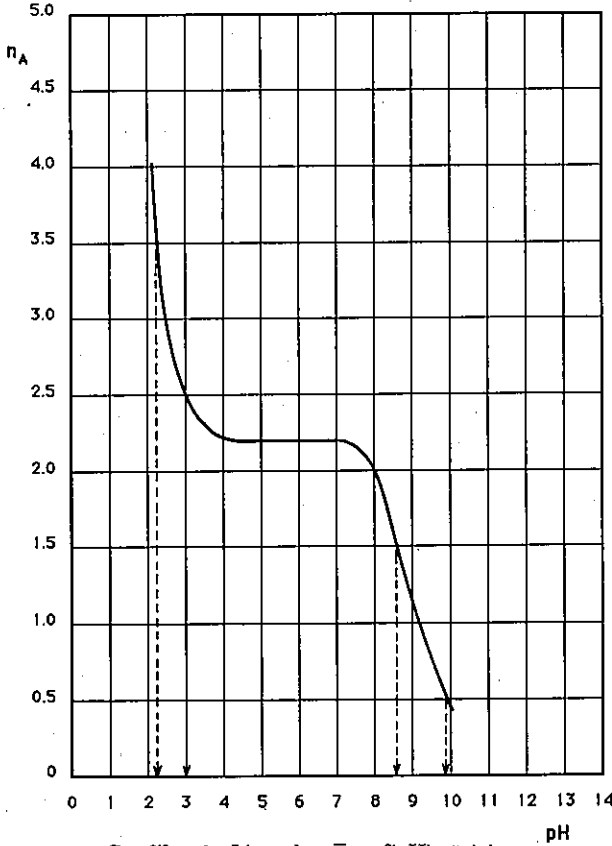
T_L[°] = Toplam ligand konsantrasyonu : 0,002 M

E[°] = Asit konsantrasyonu : 0,01 M

y = Verilebilen proton sayısı : 2

olarak alındı.

(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.

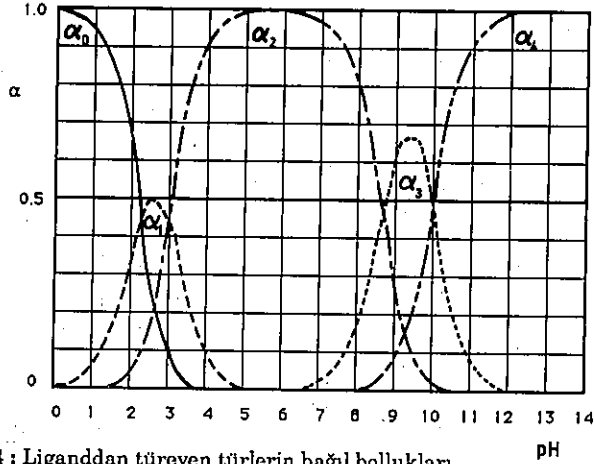
Ligandan türeyen türlerin bağlı bollukları (5)

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

Formülde $n = 4$, $\text{p}K_1 = 2,3$; $\text{p}K_2 = 3,0$; $\text{p}K_3 = 8,6$; $\text{p}K_4 = 9,9$ olarak alınıp $\text{pH} = 0 - 14$ arasında 0,5 birim aralıklarla hesaplama yapıldı.

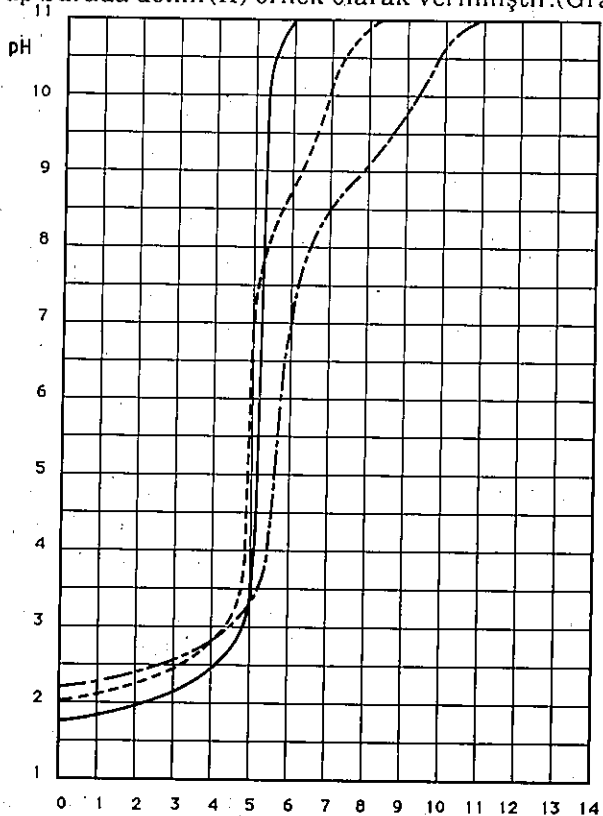
Kararlılık sabitlerinin tayini

N-salisiliden-L-asparagin'in oluşturduğu metal komplekslerinin kararlılık sabitlerinin bulunması için Irving-Rossotti yöntemi kullanıldı. (2,3,4). Bunun için metal içeren karışımlar 0,1 M NaOH çözeltisi ile potansiyometrikolarak titredildi. Titrasyon eğrileri krom(III), mangan(II),



Grafik - 4 : Ligandan türeyen türlerin bağıl bollukları. $\alpha_0 = H_4L^{2+}$; $\alpha_1 = H_3L^+$; $\alpha_2 = H_2L$; $\alpha_3 = HL^-$; $\alpha_4 = L^{2-}$

demir(II), demir(III), kobalt(II), nikel(II), bakır(II) ve çinko(II) metalleri için benzer olup burada demir(II) örnek olarak verilmiştir. (Grafik - 5).



Grafik - 5 : Demir(II) kompleksi için potansiyometrik titrasyon eğrisi.
 — HClO₄ (0,1 M) ; - - - - HClO₄ (0,1 M) + Ligand (5.10⁻³ M)
 - · - · HClO₄ (0,1 M) + Ligand (5.10⁻³ M) + Metal (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	: 0,002 M
E° = Asit konsantrasyonu	: 0,010 M
y = Verilebilen proton sayısı	: 2
T_M° = Toplam metal konsantrasyonu	: 0,001 M

dır.

pL değerlerinin hesaplanmasında ise,

$$pL = \log \left(\frac{1 + \beta_1 [H^+] + \beta_2 [H^+]^2 + \beta_3 [H^+]^3 + \beta_4 [H^+]^4}{T_L^\circ - \bar{n} \cdot T_M^\circ} \right)$$

formülü kullanıldı. Burada :

$$\beta_1 = K_1 = 7,94 \cdot 10^9$$

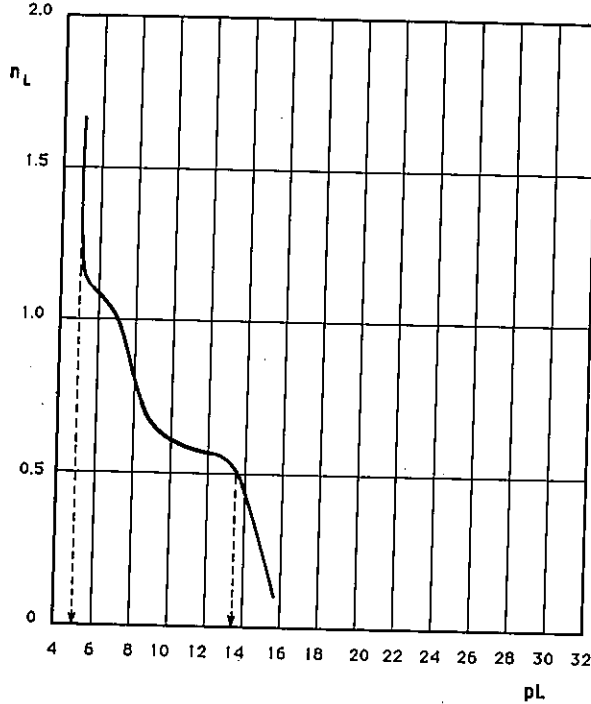
$$\beta_2 = K_1 \cdot K_2 = 7,94 \cdot 10^9 \cdot 3,98 \cdot 10^8 = 3,16 \cdot 10^{18}$$

$$\beta_3 = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 = 7,94 \cdot 10^9 \cdot 3,98 \cdot 10^8 \cdot 10^3 = 3,16 \cdot 10^{21}$$

$$\beta_4 = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4 = 7,94 \cdot 10^9 \cdot 3,98 \cdot 10^8 \cdot 10^3 \cdot 199,5 = 6,30 \cdot 10^{23}$$

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).

Bu grafikten $\bar{n} = 1/2$ ve $\bar{n} = 3/2$ değerlerine karşılık olan pL değerleri okunarak 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)

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

$$K' = K_1 \cdot K_2 \cdot \alpha_M \cdot \alpha_4$$

formülü ile bulundu.

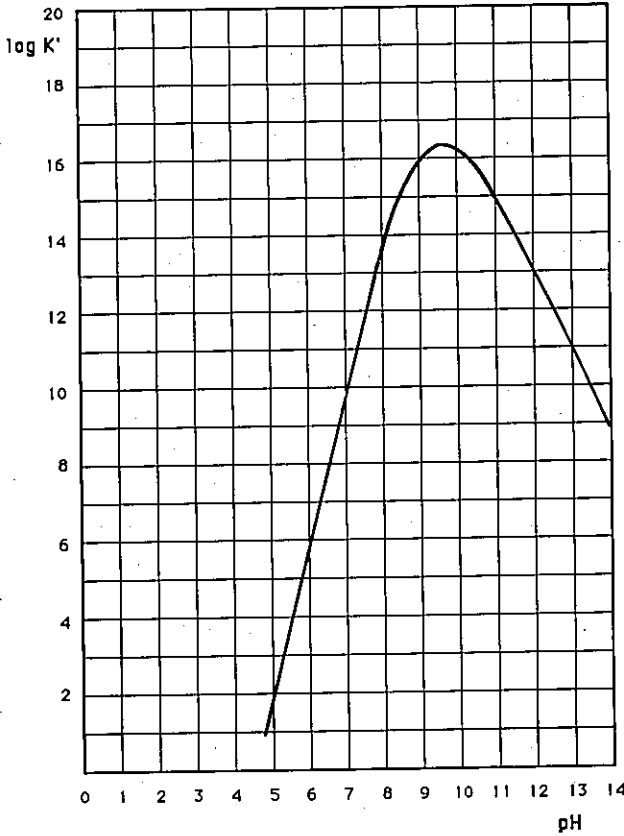
Yüksek pH'larda Schiff bazı ligand ile kompleks oluşumunu etkileyen farklı ligand olarak ortamda yalnız OH^- bulunduğu için metallerin hidrokso kompleksleri oluşturmaları gözönüne alındı. Bu nedenle α_M in hesaplanmasında metallerin hidrokso komplekslerinin oluşum sabitleri kullanıldı.

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

Ligandın disosiyasyonundan oluşan türlerin bağıl bolluklarının pH'a bağlı olarak değişim grafiğinden (Grafik – 4) α_4 değerleri bulundu.

Herbir metal için $\bar{n} = f(pL)$ grafiklerinden bulunan K_1 ve K_2 değerleri, α_M ve (Grafik – 4) deki α_4 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

Ligand olarak kullanılan N-salisiliden-L-asparagin salisilaldehit ile L-asparagin'in doğrudan kondenzasyonu ile elde edilerek saflaştırıldı. Çalışmalar sulu çözeltide yapıldı ve ortamın iyonik kuvveti NaClO_4 yardımı ile $I = 0,11$ de sabit tutuldu.

N-salisiliden-L-asparagin'in protonlanma sabitleri potansiy-

metrik olarak Irwing-Rossotti yöntemi yardımıyla grafik yoldan tayin edildi. (Grafik - 3). Ligandın protonlanma ve buna bağlı olarak asit sabitleri,

$$\log K_1 = pK_4 = 9,9$$

$$\log K_2 = pK_3 = 8,6$$

$$\log K_3 = pK_2 = 3,0$$

$$\log K_4 = pK_1 = 2,3$$

olarak bulundu. Bulunan bu asit sabitleri yardımıyla N-salisiliden-L-asparagin'den türeyen moleküler ve iyonik türlerin bağlı bolluklarının ortamın pH na bağlı olarak değişiminin grafiği çizildi. (Grafik - 4).

N-salisiliden-L-asparagin'in oluşturduğu metal komplekslerinin kararlılık sabitlerinin tayini için Calvin-Bjerrum yöntemi kullanıldı ve hesaplamalar Irwing-Rossotti yöntemi ile yapıldı. (1,2). Hazırlanan metal içeren karışımlar potansiyometrik olarak titre edildi. (Grafik - 5). Potansiyometrik titrasyon eğrilerinden yararlanılarak hesaplanan \bar{n} değerleri ile $\bar{n} = f(pL)$ grafikleri çizildi. (Grafik - 6). Potansiyometrik titrasyon eğrilerinde, (L + HClO₄) karışımlarının titrasyon eğrileri ile (L + HClO₄ + Metal) karışımlarının titrasyon eğrileri arasında görülen önemli orandaki ayrılma kuvvetli bir kompleksleşmenin varlığını göstermektedir. Metal içeren karışımların titrasyonları sırasında çözeltilerde ortamın pH na bağlı olarak renk değişimleri ortaya çıkmakta ve çökeltiler oluşmaktadır. Bu renk değişimleri (Çizelge - 1) de topluca verilmiştir.

Çizelge - 1 : Metal içeren titrasyon karışımlarındaki renk değişimleri.

Metal	Başlangıç rengi	Renk değişimleri
Krom(III)	renksiz	yeşil (pH = 2,9 - 3,1) ; turuncu çökelti
Mangan(II)	renksiz	sarı(pH = 2,0) ; koyu sarı (pH = 2,1 - 2,2) ; kahverengi çökelti
Demir(II)	renksiz	açık sarı, bulanık (pH = 2,25) ; çökme (pH = 3,4 - 3,6) ; turuncu çökelti
Demir(III)	renksiz	sarı (pH = 2,3 - 2,4) ; çökme (pH = 2,8 - 3,0) ; sarı çökelti
Kobalt(II)	renksiz	çökme (pH = 3,0 - 3,2) ; çözelti yeşil-sarı (pH = 9,0 - 10,0) ; yeşil çökelti
Nikel(II)	renksiz	açık yeşil (pH = 3,3 - 3,5) ; çökme (pH = 7,8 - 8,2) ; gri-beyaz çökelti
Bakır(II)	renksiz	açık mavi (pH = 2,7 - 2,9) ; koyu mavi (pH = 7,5 - 8,5)
Çinko(II)	renksiz	çökme (pH = 3,2 - 3,5) ; çökme hızlandı (pH = 8,0) ; gri-mavi çökelti

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

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

Metal	$\log K_1$	$\log K_2$	$\log \beta_2$
Krom(III)	15,85	12,30	28,15
Mangan(II)	15,9	4,55	20,45
Demir(II)	13,7	5,15	18,85
Demir(III)	15,75	8,75	24,5
Kobalt(II)	13,45	4,65	18,1
Nikel(II)	10,35	-	10,35
Bakır(II)	14,15	-	14,15
Çinko(II)	7,5	4,2	11,7

Oluşan komplekslerin koşullu oluşum sabitleri pH a bağlı olarak hesaplandı ve bunların pH a karşı değişimlerinin grafikleri çizildi. (Grafik – 7). Koşullu oluşum sabitlerinin hesaplanması sırasında N-salisiliden-L-asparagin ile yarışan ortamdaki tek ligandın OH⁻ olduğu varsayıldı. Bu grafiklerden bulunan kompleksleşme pH aralıkları, koşullu oluşum sabitlerinin maksimum değerleri ve bu değerlere karşılık olan pH değerleri (Çizelge – 3) de verilmiştir.

Çizelge – 3 : Koşullu oluşum sabitleri

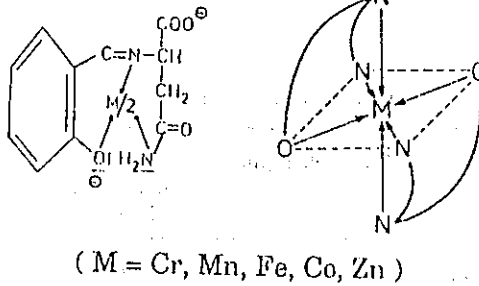
Metal	Kompleksleşme pH aralığı	$\log K'$ nün maksimum olduğu pH	$\log K'$ max
Krom(III)	3 – 13,5	8,0	16,79
Mangan(II)	4,5 – 14	10,5	19,70
Demir(II)	5 – 14	9,5	16,39
Demir(III)	4 – 11,5	8,5	6,80
Kobalt(II)	5 – 14	10,0	17,0
Nikel(II)	4,5 – 13,5	9,5	9,13
Bakır(II)	3 – 12,5	8,0	9,78
Çinko(II)	6,5 – 13	9,5	8,22

Koşullu oluşum sabitleri çeşitli metaller için $\text{pH} = 8 - 10$ aralığında maksimum olmaktadır. Bu pH aralığı ligandın HL^- türünün ortamda maksimum oranda bulunduğu pH aralığı ile çakışmaktadır. (Grafik - 4).

Nikel ve bakır dışındaki metaller için hesaplanan \bar{n} değerleri 2,5'in altında kalmaktadır ve bu metallerin kompleksleri için iki tane arabasamak oluşum sabiti bulunmaktadır. Buna göre, oluşan komplekslerin bileşimi Metal/Ligand = 1/2 dir. Nikel ve bakır için birer tane oluşum sabiti elde edilebildiğinden bunların oluşturdukları kompleksler 1/1 bileşimindedir.

N-salisiliden-L-asparagin üç dişli bir liganddır. Bakır dışındaki metallerin koordinasyon sayıları 6 olduğundan bunların koordinasyon yerlerinin tümü iki tane ligand tarafından doldurulmaktadır. Bu sırada kararlı olan altı üyeli kelat halkaları oluşmaktadır. Koordinasyon sayısı 6 olmakla birlikte nikel(II) farklı davranmaktadır. Buna göre, koordinasyon sayısı 4 olan bakır(II) ile nikel(II) durumunda koordinasyon yerlerinin üçü bir ligand tarafından doldurulmakta ve kalan koordinasyon yerlerine pH a bağlı olarak H_2O veya OH^- girmektedir.

Koordinasyon sayısı 6 olan metallerin komplekslerinin uzaysal düzenlenmesi oktahedral olduğundan oluşan komplekslerin yapısının aşağıdaki biçimde olduğu söylenebilir.

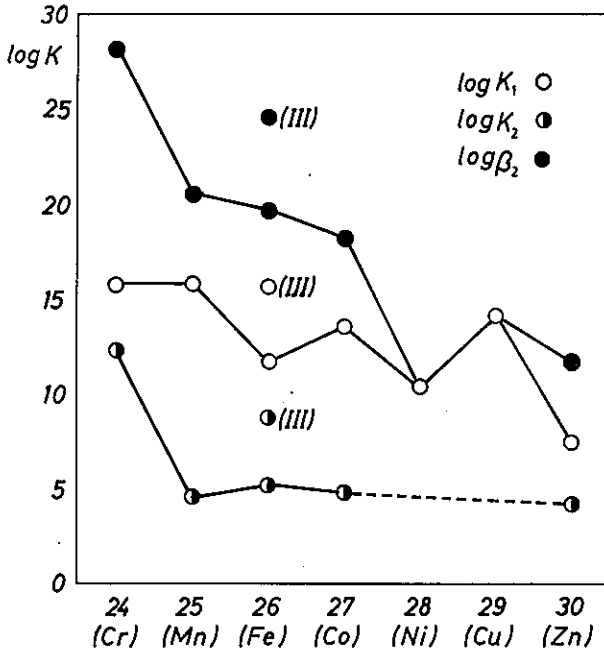


Komplekslerin arabasamak ve toplam oluşum sabitlerinin atom numaralarına karşı değişimi (Grafik - 8) de verilmiştir. Grafikin incelenmesinden,

1) $\log K_1$ değerlerinin atom numarası tek olan metaller için yüksek ve atom numarası çift olan metaller için düşük olduğu,

2) $\log K_2$ değerlerinin atom numarası çift olan metaller için yüksek ve atom numarası tek olan metaller için düşük olduğu,

3) Toplam oluşum sabitlerinin ise birinci dizi geçiş metal komplekslerinin kararlılık sabitlerinin izlediği genel biçime uygun olduğu görülmektedir.



Grafik - 8 : Komplekslerin arabasamak ve toplam oluşum sabitlerinin atom numarasına göre değişimi

KAYNAKLAR

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

(Received June 28, 1992)