



Araştırma Makalesi / Research Article

DETERMINATION OF THE STABILITY CONSTANTS OF THE PROTON AND Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Fe(III) COMPLEXES OF 3,5-DIMETHYL TETRAHYDRO-1,3,5-THIADIAZINE-2-THIONE BY THE POTENTIOMETRIC METHOD

Ayşe ERÇAĞ¹, Fatma TURAK^{*2}, Mahmure ÖZGÜR², Abdürrezzak Bozdoğan²

¹*İstanbul Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Bölümü, Avcılar-İSTANBUL*

²*Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Esenler-İSTANBUL*

Geliş/Received: 16.02.2007 Kabul/Accepted: 07.02.2008

ABSTRACT

Dazomet (DTTT), (tetrahydro-3,5-dimethyl-2H-1,3,5-thiadiazine-2-thione) is soil fumigant used to control weeds, soil fungicide, insects and nematodes. DTTT was synthesized and purified according to literature. The protonation constant of DTTT in water-ethanol 70:30(v%) solution was determined by potentiometric titration at constant temperature, $t = (25 \pm 0.1^\circ\text{C})$ and 0.06 M NaClO_4 as ionic background. The formation constants of DTTT with Cu(II), Ni(II), Co(II), Zn(II), and Fe(III) were determined at the same conditions. Purified nitrogen gas bubbled through the titrated solution to ensure stirring and neutral inert atmosphere. Furthermore, the solution was stirred magnetically. The solutions were titrated with 5.10^{-3} M NaOH in increments of 0.1 mL. The corresponding change in the pH value of the solution was measured. The stoichiometric protonation constants of the ligand were calculated using software called TITFIT developed by Zuberbühler and Kaden(1). The formation constant of DTTT complexes with Cu(II), Ni(II), Co(II), Zn(II), Fe(III) and species distribution curves were calculated and plotted using TITFIT computer program. The values of the protonation constants for the ligand are $\log \beta_1 = 9.49$ ($\Delta=2.36.10^{-2}$) and $\log \beta_2 = 13.50$ ($\Delta=2.38.10^{-2}$). The order of the stability constants of ML complexes with DTTT is $\text{Fe} > \text{Cu} > \text{Co} > \text{Ni} > \text{Zn}$ and that of MLH complexes is $\text{Co} > \text{Cu} > \text{Fe} > \text{Ni} > \text{Zn}$.

Keywords: Dazomet, pesticide, stabilite constants, potentiometric method, TITFIT programme.

3,5-DİMETİL TETRAHİDRO-1,3,5-TİYADİAZİN 2-TİYON'UN PROTONASYON SABİTİ VE Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Fe(III) KOMPLEKSLERİNİN KARARLILIK SABİTLERİNİN POTANSİYOMETRİK YÖNTEMLE BELİRLENMESİ

ÖZET

Dazomet (DTTT); 3,5-Dimetil tetrahidro-1,3,5-tiyadiazin (2) tiyon yabancı otları, toprak mantarlarını, böcekleri ve kurtları kontrol etmek için kullanılan bir toprak fumigantıdır. Çalışmamızda DTTT laboratuvarında sentez edilerek saflaştırıldı. DTTT'nin protonlanma sabiti ve bazı metal iyonları ile verdiği komplekslerin oluşum sabitleri su:etanol 70:30 (%h) ortamında potansiyometrik yöntem ile tayin edildi. Deneysel çalışmalar, potansiyometrik titrasyon hücrelerinde $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 'de inert azot atmosferinde kombine cam elektrod kullanılarak 0.06 M NaClO_4 'lu ortamda yapıldı. Her 0.1 mL baz (5.10^{-3} M NaOH) ilavesinden sonra pH değerleri okundu. Titrasyon verilerinden TITFIT bilgisayar programı kullanılarak DTTT'nin protonasyon sabiti ve metal komplekslerine ait oluşum sabitleri hesaplandı. Ligandın protonasyon sabitleri sırasıyla $\log \beta_1 = 9.49$ ($\Delta=2.36.10^{-2}$) $\log \beta_2 = 13.50$ ($\Delta=2.38.10^{-2}$) olarak bulundu. Ayrıca DTTT'nin Cu(II), Ni(II), Co(II), Zn(II) ve Fe(III) ile verdiği ML komplekslerine ait oluşum sabitleri TITFIT programı ile bulunan sonuçlara göre $\text{Fe} > \text{Cu} > \text{Co} > \text{Ni} > \text{Zn}$ 'dir. MLH komplekslerine ait oluşum sabitleri ise $\text{Co} > \text{Cu} > \text{Fe} > \text{Ni} > \text{Zn}$ 'dir.

Anahtar Sözcükler: Dazomet, pestisid, stabilite sabiti, potansiyometrik yöntem, TITFIT program.

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: e-mail/e-ileti: fturak2005@yahoo.com.tr, tel: (212) 449 46 51

1. GİRİŞ

3-Substitue tetrahidro-1,3,5-tiyadiazin-2-tiyon türevleri proilaçlar olarak, antiprotozoan ve antitüberküloz aktiviteye sahiptirler [1,2].

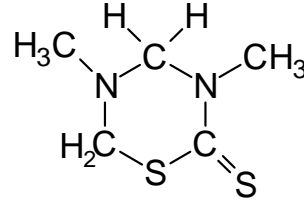
3,5-Dimetiltetrahidro-1,3,5-tiyadiazin-2-tiyon(Şekil 1), Dazomet ve Basamid ticari adları ile zirai ilaç olarak bilinmektedir. Nematizit, insektisit, fungusit, herbisit ve bakterisit, nematizit, insektisit, fungusit ve herbisit etkilerin karışımına sahiptir[3]. Aynı zamanda etkili toprak sterilantı ve fumigantıdır [4]. Tarımda geniş kullanımının yanında, kağıt, metal, boya ve plastik endüstrisinde bakterisit, dezenfektan ve katkı maddesi olarak kullanım alanı bulunmaktadır [5]. Kauçuk üretiminde gerek doğal kauçuğun gerekse polikloropren kauçuğunun vulkanizasyonunda hızlandırıcı olarak kullanılmaktadır [6]. Sulu çözeltilerde kompleks oluşumları; sadece anorganik kimyada değil, biyokimya, analitik kimya ve birçok uygulama alanlarında önem kazanmıştır.

Biyolojik ortamda, tarımda ve endüstride kullanıldığı durumlarda; sentezinden depolanmasına ve kullanıldığı ortama kadar geçireceği aşamalarda çeşitli metal ve metal katyonları ile karşılaşması oldukça muhtemeldir. Bunun dışında DTTT sulu çözeltide zamanla ve sıcaklıkla hidroliz olarak bozunmaktadır [7]. Bu olayda metal katyonlarının kataliz etkisi de gözlenebilmektedir. Dolayısı ile çözeltide metal katyonları ile etkileşimlerinin bir sonucu olarak kompleksleşme reaksiyonlarının incelenmesi de önem kazanmaktadır.

Sulu çözeltilerde kompleks oluşumları; sadece anorganik kimyada değil, biyokimya, analitik kimya ve birçok uygulama alanlarında büyük önem taşır.

Kullanım alanları nedeni ile pek çok araştırmaya konu olan DTTT'nin ligant özelliklerini konu alan çalışmalara pek rastlanmamaktadır. DTTT molekülünde iki adet donör kükürt atomu bulunması nedeni ile ligand özellikleri de incelenerek biyolojik ortamlardaki davranışları konusunda yorumlar getirilebilir.

DTTT'nin çözeltide bazı geçiş metalleri ile kompleksler verdiği daha önceki bir çalışmamızda belirlenmiştir [8]. Son çalışmamızda DTTT'nin katı kompleks bileşikleri sentezlenmiştir [9].



Şekil 1. Dazomet'in yapı formülü

Çalışmamızda DTTT laboratuarda sentez edilerek saflaştırıldı [4]. İkinci aşamada etanol-su ortamında DTTT'nin protonasyon sabiti ve Fe(III), Cu(II), Ni(II), Zn(II) ve Co(II) komplekslerinin oluşum sabitleri etanol-su ortamında potansiyometrik yöntemle tayin edildi.

Titrasyon verilerinin değerlendirilmesinde Kaden tarafından geliştirilen TITFIT bilgisayar programından faydalanıldı. TITFIT programı potansiyometrik titrasyon verilerini kullanarak ligand-proton ve ligand-metal komplekslerinin oluşum sabitlerinin hesaplanmasında kullanılan birkaç bilgisayar programından(SCOGS,MINIQUAD,DALSFEK,MARFIT,PKAS,BEST) biridir. TITFIT programı kendinden önce geliştirilmiş pek çok programın özelliklerini içermektedir. TITFIT analitik türevlerin kullanımını destekleyen Newton-Gauss-Marquadt tekniği kullanılarak 400 noktaya kadar potansiyometrik titrasyon eğrileri uygulayabilen Basic dilinde yazılmış bir bilgisayar programıdır[10].

TITFIT programının veri dosyasında istenen bilgiler şunlardır;
 Ligandın başlangıç konsantrasyonu
 Metalin başlangıç konsantrasyonu
 Başlangıç hacmi
 Toplam eklenen hacmin aralığı
 pH değerleri

2. DENEYSEL BÖLÜM

Kullanılan Aletler

Deneyler $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 'de gerçekleştirilmiştir. Sıcaklık, Grant W14 model termostatlı su banyosu ile sabit tutulmuştur. pH ölçümleri için Metrohm (6.0204.000) kombine cam elektrot ve Metrohm E-510 model pH metre kullanılmıştır. Titrant ilavesi 0.01 mL hassasiyetle Metrohm E 415 multi dosimat ile yapılmıştır. Reaksiyonlar Metrohm model su ceketli titrasyon kabında gerçekleştirilmiştir. Titrasyon boyunca çözeltinin karıştırılması için, magnetik karıştırıcı kullanılmıştır. Karıştırma ve nötral inert atmosferin sağlanması amacıyla kullanılan % 99.99 saflıktaki azot gazı Habaş, İstanbul firmasından alınmıştır. Ortamda oluşabilecek CO_2 gazının giderilmesi amacıyla, çözeltiliye gönderilmeden önce sodyum hidroksit çözeltisinden geçirilmiştir[11].

Çözeltilerin Hazırlanması

5.10^{-3} M HClO_4 çözeltisi :Merck % 70-72'lik HClO_4 'den hazırlanmıştır.

0.2 M NaClO_4 çözeltisi :Riedel NaClO_4 'den hazırlanmıştır.

1.10^{-3} M Metal çözeltileri : $\text{FeCl}_3.6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2.3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2.2\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiSO}_4.7\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{CoCl}_2.\text{H}_2\text{O}$ 'un analitik saflıktaki tuzlarından hazırlanmıştır.

5.10^{-3} M NaOH çözeltisi :Merck NaOH 'den hazırlanmıştır.

Tüm sulu çözeltilerin hazırlanmasında bidistile su kullanılmış, deneylerden önce kaynatılarak karbondioksit giderilmiştir [11].

pH:4 ve pH:7 Tampon çözeltileri : Merck firmasından alınmıştır. Sırasıyla, sitrik asit- NaOH - HCl ve KH_2PO_4 - Na_2HPO_4 sistemlerinden oluşmaktadır.

1.10^{-3} M Ligand çözeltisi : Uygun miktarda DTTT'nin alkolde çözünmesiyle hazırlanmıştır.

pH Titrasyonları

Ligandın protonasyon ve komplekslerin oluşum sabitlerini tayin etmek için potansiyometrik titrasyon deneyleri yapıldı. Deneyler $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 'de ve 0.06 M NaClO_4 'lu ortamda gerçekleştirildi. % 99.99 saflıktaki azot gazı Habaş, İstanbul firmasından alınmıştır. Çözeltiliye gönderilmeden önce sodyum hidroksit çözeltisinden geçirilmiştir.

Titrasyon A : 10 mL 0.2 M NaClO_4 çözeltisi, 4 mL 5.10^{-3} M HClO_4 çözeltisi, 10 mL distile su ve 10 mL etil alkol karışımı iyice karıştırılarak 5.10^{-3} M NaOH çözeltisi ile 0.1 mL'lik, artışlarla titre edilerek pH değişimleri kaydedildi.

Titrasyon B : 10 mL 0.2 M NaClO_4 çözeltisi, 4 mL 5.10^{-3} M HClO_4 çözeltisi, 10 mL 1.10^{-3} M DTTT çözeltisi ve 10 mL distile su iyice karıştırılarak 5.10^{-3} M NaOH çözeltisi ile 0.1 mL'lik, artışlarla titre edilerek pH değişimleri kaydedildi.

Titrasyon C : 10 mL 0.2 M NaClO_4 çözeltisi, 4 mL 5.10^{-3} M HClO_4 çözeltisi, 10 mL 1.10^{-3} M DTTT çözeltisi ve 10 mL 10^{-3} metal tuzu çözeltisi karıştırılarak 5.10^{-3} M NaOH çözeltisi ile 0.1 mL'lik, artışlarla titre edilerek pH değişimleri kaydedildi.

Protonlama ve Metal-DTTT Komplekslerinin Oluşum Sabitlerinin Tayini

Yapılan ön denemelerde, HClO_4 , ligand ve metal için uygun başlangıç konsantrasyonları belirlendi. Deneyler hacimce % 30 oranında alkol içeren çözeltilerde yapıldı. Ortamda kompleksleşmeye girmeyen metal iyonu kalmaması, dolayısı ile metal hidroksitlerin çökmemesi için metal:ligand oranı 1:1 olarak seçildi. DTTT'nin protonlama sabitleri, HClO_4 (Titrasyon A) ve

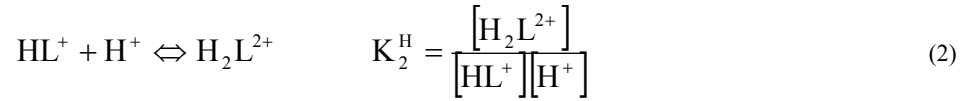
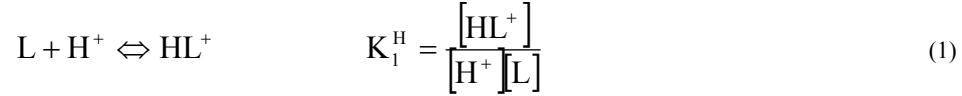
Determination of the Stability Constants of the ...

HClO₄ + DTTT (Titrasyon B) içeren çözeltilerin, DTTT-Metal komplekslerinin oluşum sabitleri ise HClO₄ + DTTT + metal iyonu (Titrasyon C) içeren karışımların 5.10⁻³ M NaOH çözeltisiyle titrasyonundan elde edilen pH değerlerinden yararlanarak TITFIT bilgisayar programıyla hesaplandı ve DTTT için ligand ve metal-ligand kompleks türlerinin pH'a göre dağılım eğrileri çizildi.

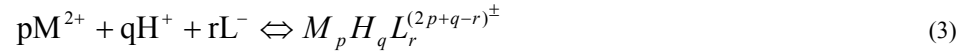
3. SONUÇ ve TARTIŞMA

Ligandın (DTTT) suda az çözünmesi nedeniyle % 30 oranında alkol içeren çözeltilerde potansiyometrik titrasyon yöntemi ile bulunan değerlerin TITFIT programı ile hesaplanan liganda ait protonasyon ve komplekslere ait oluşum sabitleri Çizelge 1'de verildi.

Ligandın protonasyon sabitleri 1 ve 2 eşitliklerinden yararlanılarak log K₁ = 9.49 ve log K₂ = 4.01 olarak saptanmıştır.



Metal-Ligand-proton kompleksinin oluşum dengesi aşağıdaki eşitlik ile açıklanabilir.



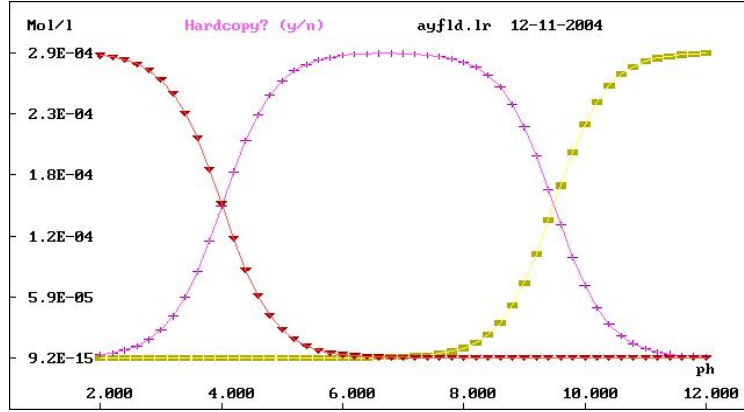
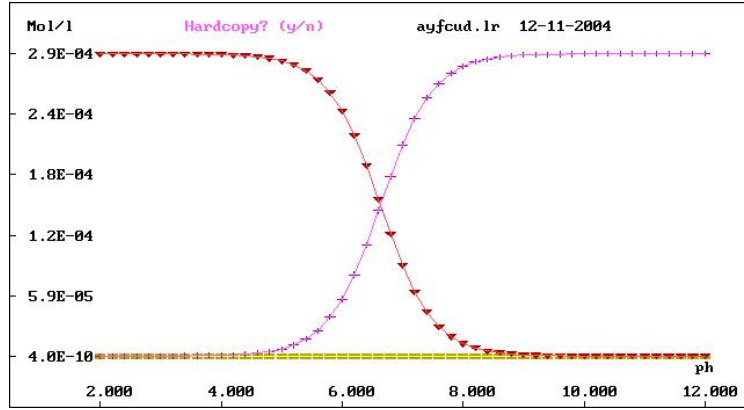
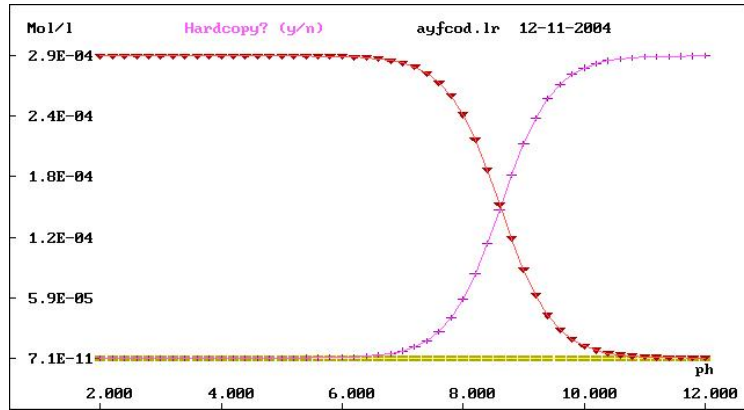
Her bir kompleks için stabilite sabitleri aşağıdaki eşitlik ile hesaplanmıştır.

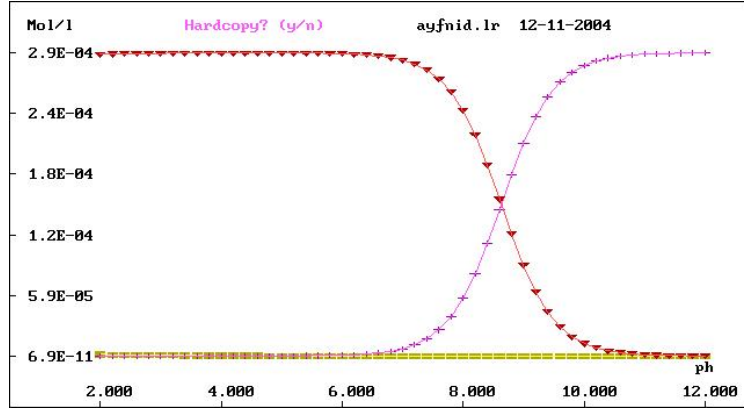
$$\beta_{pqr} = \frac{[M_p H_q L_r]^{(2p+q-r)^{\pm}}}{[M^{2+}]^p [H^+]^q [L^-]^r} \quad (4)$$

DTTT için ligand ve metal-ligand kompleks türlerin pH'a göre çizilen dağılım eğrilerinde L, HL⁺, H₂L²⁺ ligand türlerinin ve ML, MLH metal-ligand kompleks türlerinin var oldukları bölgeler Şekil 2-Şekil 7'de gösterilmektedir. Bu şekiller aynı zamanda değişen pH'a göre oluşan komplekslerin derişimlerini de vermektedir.

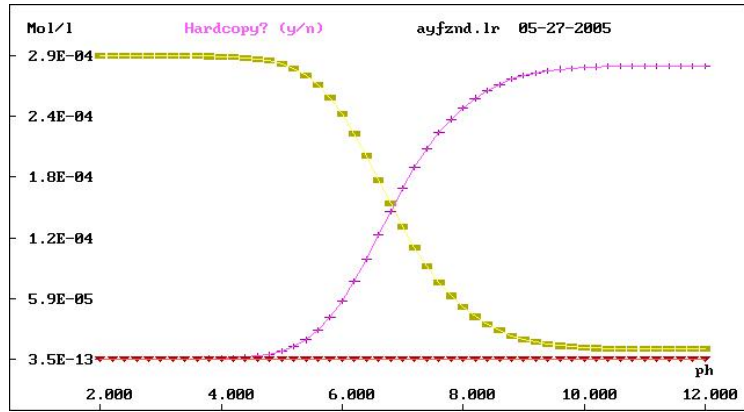
Çizelge 1. %30 Etil alkol-su içeren çözeltilerde protonasyon ve oluşum sabitleri. Toplam metal konsantrasyonu(TM)= 3.10⁻⁴ M, Toplam ligand konsantrasyonu(TL): 3.10⁻⁴ M, log β= iki ölçüm için alınan ortalama değer; Δ=standart sapma

Metal iyon	Türler	log β	Δ
H ⁺	HL	9.49	2.36.10 ⁻²
	H ₂ L	13.50	2.38.10 ⁻²
Cu ²⁺	CuL	15.79	4.58.10 ⁻²
	CuHL	22.39	4.58.10 ⁻²
Ni ²⁺	NiL	11.02	8.84.10 ⁻³
	NiHL	19.65	8.84.10 ⁻³
Co ²⁺	CoL	14.21	2.15.10 ⁻²
	CoHL	22.81	2.15.10 ⁻²
Zn ²⁺	ZnL	6.49	7.10.10 ⁻³
	ZnHL	9.58	7.10.10 ⁻³
Fe ³⁺	FeL	16.71	1.09.10 ⁻²
	FeHL	20.73	1.09.10 ⁻²

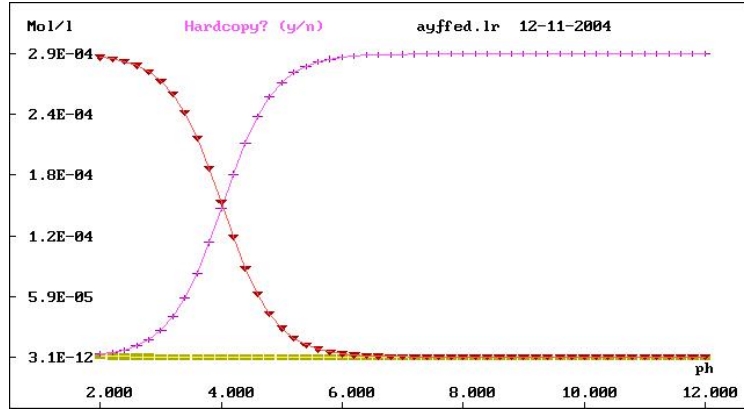
Şekil 2. HL türleri için pH-konsantrasyon değişimi (▼▼▼ H_2L , +++ HL^- , ■■ L^{2-})Şekil 3. DTTT-Cu(II) kompleks türleri için pH-konsantrasyon değişimi (▼▼▼ Cu^{2+} , +++ $CuLH$)Şekil 4. DTTT-Co(II) kompleks türleri için pH-konsantrasyon değişimi (▼▼▼ Co^{2+} , +++ $CoLH$)



Şekil 5. DTTT-Ni(II) kompleks türleri için pH-konsantrasyon değişimi (▼▼▼ Ni²⁺, +++ NiLH)



Şekil 6. DTTT-Zn(II) kompleks türleri için pH-konsantrasyon değişimi (■■■ Zn²⁺, +++ ZnHL)



Şekil 7. DTTT-Fe(III) kompleks türleri için pH-konsantrasyon değişimi (▼▼▼ Fe²⁺, +++ FeLH)

DTTT, L olarak ifade edilirse L'nin pH'nin fonksiyonu olarak protonlanmış türlerin dağılım eğrileri Şekil 2'de verildi. DTTT'nin kuvvetli baz ile titrasyonunda ligandın pH 2–12 aralığında maksimum 2 proton bağlayabileceği saptandı. Dağılım eğrisinde ligandın çift protonlanmış türlerinin H_2L^{2+} pH 3–5 ve tek protonlanmış türünün (HL^+) ise pH 5–8 aralığında maksimum gösterdiği, serbest ligandın ise (L) pH 10'dan sonra görüldüğü saptanmıştır.

Bu sonuçlar ligandın 2 ve 3 değerlikli metal iyonları ile (Co^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} ve Zn^{2+}) kompleks oluşum denge çalışmalarında kullanıldığında metal-ligand kompleks türlerinin var oldukları pH bölgeleri belirlendi. Bunun için TITFIT programıyla elde edilen sabitler ve yine bu program tarafından hesaplanan komplekslerin derişimlerine göre komplekslerin dağılım eğrileri çizildi.

Şekil 3'de Cu(II) iyonları ve ligand (DTTT) içeren çözeltide kompleks oluşumu gösterilmektedir. pH 6'dan önce MLH ve pH 8'den sonra ise ML metal-ligand kompleks türlerinin oluşturduğu görülmüştür. Ni(II) iyonları ligand ve Co(II) iyonları-ligand içeren çözeltilerde pH 8'den önce MLH ve pH 10'dan sonra ise ML metal-ligand kompleks türlerinin oluştuğu görülmüştür (Şekil 4 ve Şekil 5) Zn(II) iyonları-ligand içeren çözeltide pH 5'den önce MLH ve pH 9'dan sonra ML metal-ligand kompleks türlerinin oluşturduğu görülmüştür (Şekil 6). Fe(III) iyonları-ligand içeren çözeltide ise pH 3'den önce MLH ve pH 5'den sonra ML türleri görülmüştür (Şekil 7). Ligandın Cu(II), Ni(II), Co(II), Zn(II) ve Fe (III) ile verdiği ML komplekslerine ait oluşum sabitleri TITFIT bilgisayar programı ile bulunan sonuçlara göre $Fe^{3+} > Cu^{2+} > Co^{2+} > Ni^{2+} > Zn^{2+}$ dir. MLH komplekslerine ait oluşum sabitleri ise $Co^{2+} > Cu^{2+} > Fe^{3+} > Zn^{2+} > Ni^{2+}$ dir.

Ligandın protonlanma sabitlerinin bilinmesi ve metal katyonları ile kompleks oluşturmalarının incelenmesinin, analitik kimyada metallerin ekstraksiyonu, kolay ve hassas tayin yöntemlerinin geliştirilmesi gibi konularda yararlı olacağını düşünmekteyiz.

REFERANSLAR

- [1] Aboul-Fadl, T., K. Hassanin, K., “Tetrahydro-2H-1,3,5-thiadiazin-5-(4-pyridylcarboxamide)-2-thione. Derivatives as prodrugs for Isoniazid, Synthesis, Investigations and InVitro Antituberculous Activity”, *Pharmazie*, 54(4), 244-247,1999.
- [2] Ochoa ,C., Pérez E., Pérez R., Suárez M., Ochoa E., “Synthesis and antiprotozoan properties of new 3,5-disubstituted-tetrahydro-2H-1,3,5-thiadiazine-2-thione derivatives”, *Arzneim.-Forsch./Drug Res.*, 49 (9), 764-769, 1999.
- [3] Lam, W.W., Kim, J.H.; Sparks, S.E.; Quistad,G.B., “Metabolism in rats and mice of the soil fumigants metham, methyl isothiocyanate, and dazomet”, *J.Agric. Food Chem.*,41,1497-1502,1993.
- [4] Mosakata,Y.,Chemical Industry Co. Ltd. Jpn. Kokai Tokyo Koho, JP, 0341, 33, 1991.
- [5] Morrell J.J., Sexton C.M., Sexton, Lebow, S. Lebow , “The effect of pH decomposition of mylone® (Dazomet) and tridipam to fungitoxic methylisothiocyanate in wood”, *Wood Fiber Sci.* , 20, 422–430,1988.
- [6] Kucheuskii, V.V., Gridunov, I.T., Donskaya, M.M., Unkovskii, B.V., “Vulcanization Activity of Some Heterocyclic Compounds Containing a Thioureide Fragment”, *Kauch-Rezina*. 32(10), 19-21,1973.
- [7] Subramanian P., Teesch L.M., Thorne P.S., “Degradation of 3,5-dimethyl-tetrahydro-2H-1,3,5-thiadiazine-2-thione in aqueous aerobic media”, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 15(4), 503-513, 1996.
- [8] Erçağ, A., Özcan, E., “3,5 Dimetil Tetrahidro-1,3,5-Tiadiazin-2-tion'un sentezinde optimum şartların araştırılması ve metal katyonları ile reaksiyonları” VIII. Kimya ve Kimya Mühendisliği Sempozyumu”, Vol.II, 97-100, 1992, Marmara Üniversitesi, İstanbul.

Determination of the Stability Constants of the ...

- [9] Sert S., Ercag A., Sentürk O.S., Sterenberg B.T., Udachin K.A., Özdemir Ü. , Sarikahya F.U., "Photochemical reactions of metal carbonyls $[M(CO)_6]$ (M=Cr, Mo, W), $Re(CO)_5Br$, $Mn(CO)_3Cp$ with 3,5-dimethyl-tetrahydro-2H-1,3,5-thiadiazine-2-thione (DTTT) and the crystal structure of $[W(CO)_5(DTTT)]$ " *Polyhedron*, **22**, 1689-1693, 2003.
- [10] Zuberblier, A.D., Kaden, T.A., "TITFIT, A comprehensive program for numerical treatment of potentiometric data by using analytical derivatives and automatically optimized subroutines with the Newton-Gauss-Marquardt algorithm", *Talanta*, 29, 201-206, 1982.
- [11] Hassan, A.M., Quenawy M.T.A., "Temperature medium and structural effects on the acid dissociation constants of certain Schiff Bases derived from Isatin with some amino acids", *Arch. Pharm. Res.*, Vol 76(3), 180-185, 1993.