



T.C.
ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BAKIR(II) İYONUNU AZOT VE OKSİJEN VERİCİ LİGANDLARLA
OLUŞTURDUĞU KARIŞIK KOMPLEKS SİSTEMLERİNİN
İNCELENMESİ

Çiğdem ŞAHİN

Yrd. Doç. Dr. Naciye TÜRKEKEL
(Danışman)

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

BURSA-2009

T.C.
ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BAKIR(II) İYONUNUN AZOT VE OKSİJEN VERİCİ LİGANDLARLA
OLUŞTURDUĞU KARIŞIK KOMPLEKS SİSTEMLERİNİN İNCELENMESİ

Çiğdem ŞAHİN

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

Bu tez ..12/03/09..tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği/oy çokluğu ile kabul edilmiştir.

Yrd.Doç.Dr. Naciye TÜRKEL
(Danışman)

Prof.Dr.Veyssel Turan

Prof.Dr. Sezai TÜRKEL
YILMAZ

ÖZET

Bu çalışmada, Cu(II) iyonu ile 1,10-fenantrolin (phen), 2,2'-bipiridil (bpy) ve seçilmiş bazı α -amino asitlerin [glisin (gly), lösin (leu), glutamin (gln)] 1:1:1 karışık-ligand komplekslerinin kararlılık sabitleri $I= 0.1$ M KCl iyonik ortamında, $T= (25 \pm 0.1)$ °C'de, sulu çözeltide potansiyometrik olarak tayin edildi. Serbest ligandların protonlanma sabitleri ve ikili sistemlerin kararlılık sabitleri de aynı deneysel şartlarda ölçüldü ve hesaplandı. Bu çalışmada kullanılan tüm ligandların protonlanma sabitleri ve komplekslerin kararlılık sabitleri BEST bilgisayar programı kullanılarak belirlendi. Karışık-ligand komplekslerinin kararlılıkları $\Delta \log K$ ve $\log X$ parametreleri bakımından nicel olarak ikili komplekslerin kararlılıklarıyla karşılaştırıldı. Ayrıca, çözeltideki oluşan tüm türlerin dağılım eğrileri SPE bilgisayar programı kullanılarak çizildi. pH'ın bir fonksiyonu olarak çizilen türlerin dağılımları, MAB karışık-ligand komplekslerinin geniş pH aralığında baskın olduğunu gösterdi.

Anahtar Kelimeler: Potansiyometri; kararlılık sabitleri; karışık-ligand kompleksleri; α -amino asitler; 1,10-fenantrolin; 2,2'-bipiridil.

ABSTRACT

In this study, the stability constants of 1:1:1 ternary complexes of Cu(II) with 1,10-phenanthroline (phen), 2,2'-bipyridyl (bpy) and some selected α -amino acids [glycine (gly), leucine (leu), glutamine (gln)] were identified in $I= 0.1$ M KCl ionic medium, at $T= (25 \pm 0.1)$ °C in solutions by potentiometry. The protonation constants of the free ligands and stability constants of binary systems were also determined under the same experimental conditions. The protonation constants of all ligands and the stability constants of the complexes were evaluated by using BEST computer program. The stability of ternary complexes have been quantitatively compared with those of the corresponding binary complexes in terms of the parameters $\Delta\log K$ and $\log X$. The concentration distributions of the complexes in the solutions were also drawn by using SPE computer program and evaluated. Speciment distributions as a function of pH reveal that MAB ternary complexes predominate over a wide range of pH.

Key words: Potentiometry; stability constants; mixed-ligand complexes; α -amino acids; 1,10-phenanthroline; 2,2'-bipyridyl;

İÇİNDEKİLER**Sayfa No****BÖLÜM 1 GİRİŞ**

1.1 Araştırmanın Amacı	1
------------------------	---

BÖLÜM 2 KAYNAK ARAŞTIRMASI ve KURAMSAL BİLGİLER

2.1 Metal İyonlarının Sulu Çözeltideki Davranışları	4
2.2 Kompleks Denge Sabitlerinin Türleri	6
2.3 Amino asitler	10
2.3.1 Amino asitlerin yapıları	11
2.4 Alifatik Amino Asitler ve Genel Özellikleri	13
2.4.1 Alifatik amino asitlerin proton ve metal kompleks dengeleri	14
2.5 Karışık-Ligand (Ternary) Metal Kompleksleri	14
2.6 Karışık Ligand Kompleks Oluşumunu Etkileyen Faktörler	15
2.7 Karışık-Ligand Komplekslerinin Kararlılığını Etkileyen Faktörler	16
2.7.1 Dış faktörler	17
2.7.1.1 Çözücünün doğası	17
2.7.1.2 İyonik şiddetin etkisi	17
2.7.2 İç faktörler	18
2.7.2.1 Elektrostatik faktörler	18
2.7.2.2 Ligandların etkileşimi	18
2.7.2.3 Karışık komplekslerin asimetrisi	19
2.8 1,10-Fenantrolin, 2,2'-Bipiridil, Glisin, Lösin ve Glutaminin Kimyasal ve Biyolojik Özellikleri	19
2.9 Sulu Çözeltide Cu(II) İyonunun Özellikleri	23
2.10 Cu(II) İyonunun 1,10-Fenantrolin ve 2,2'-Bipiridil ile Oluşturduğu Koordinasyon Bileşiklerinin Kararlılık Sabitleri	25
2.11 Cu(II) İyonunun Glisin, Lösin ve Glutamin ile Oluşturduğu	

BÖLÜM 3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Çözeltilerin Hazırlanması	34
3.1.1 Çalışmada kullanılan ligandlar	34
3.1.2 Bakır(II) stok çözeltisinin hazırlanması	36
3.1.3 Standart potasyum hidroksit çözeltisinin hazırlanması	37
3.1.4 Sabit iyonik ortam sağlamak için kullanılan Kimyasal Madde	37
3.1.5 Azot Gazı	37
3.2 Deneysel Yöntemler ve Kullanılan Aletler	38
3.2.1 Potansiyometri	
3.2.1.1. Genel özellikleri	38
3.2.1.2. Kombine cam elektrot	40
3.2.1.3. Hidrojen iyonu derişiminin ölçülmesi	42
3.2.2 Kullanılan titrasyon düzeneđi	43

BÖLÜM 4 DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1 Glisin, Lösin ve Glutamin, 1,10-Fenantrolin ve 2,2'-Bipiridilin Protonlanma Sabitlerinin Belirlenmesi	44
4.2 Cu(II) İyonunun İkili Kompleksleri	47
4.2.1 Phen-H ve Cu(II)-phen ikili kompleksleri	48
4.2.1.1 Potansiyometrik titrasyon eğrilerinin incelenmesi	48
4.2.1.2 Dağılım diyagramının incelenmesi	51
4.2.2 Bpy-H ve Cu(II)-bpy ikili kompleksleri	52

4.2.2.1 Potansiyometrik titrasyon eğrilerinin incelenmesi	52
4.2.2.2 Dağılım diyagramının incelenmesi	55
4.2.3 Gly-H ve Cu(II)-gly ikili kompleksleri	56
4.2.3.1 Potansiyometrik titrasyon eğrilerinin incelenmesi	56
4.2.3.2 Dağılım diyagramının incelenmesi	59
4.2.4 Leu-H ve Cu(II)-leu ikili kompleksleri	60
4.2.4.1 Potansiyometrik titrasyon eğrilerinin incelenmesi	60
4.2.4.2 Dağılım diyagramının incelenmesi	63
4.2.5 Gln-H ve Cu(II)-gln ikili kompleksleri	64
4.2.5.1 Potansiyometrik titrasyon eğrilerinin incelenmesi	64
4.2.5.2 Dağılım diyagramının incelenmesi	67
4.3 Cu(II) İyonunun Karışık Ligand Kompleksleri	68

BÖLÜM 5 SONUÇ

5.1 1,10-Fenatrolin, 2,2'-Bipiridil Glisin, Lösin ve Glutamin Ligandlarının Protonlanma Sabitlerinin Değerlendirilmesi	93
5.2 Cu(II) Metal İyonunun, 1,10-Fenatrolin, 2,2'-Bipiridil, Glisin, Lösin ve Glutamin Ligandları ile Oluşturduğu İkili komplekslerinin Karalılık Sabitlerinin Değerlendirilmesi	94
5.3 Cu(II) Metal İyonunun Glisin, Lösin, Glutamin, 1,10-Fenatrolin	

ve 2,2'-Bipiridil Ligandları ile Oluşturduğu Karışık-ligand Komplekslerinin Kararlılık Sabitlerinin Değerlendirilmesi	96
KAYNAKLAR	99
EKLER	
EK-1 1,10- Fenantrolin ve 2,2'-Bipiridilin Protonlanma Sabitleri	105
EK-2 Glisin, Lösin ve Glutaminin Protonlanma Sabitleri	106
EK-3 Cu(II):phen ve Cu(II):bpy İkili Komplekslerinin Kararlılık ve Oluşum Sabitleri (log K, log β)	107
EK-4 Cu(II):gly, Cu(II):leu ve Cu(II):gln İkili Komplekslerinin Kararlılık ve Oluşum Sabitleri (log K, log β)	108
EK-5 Cu(II) Metal İyonun Oluşturduğu Karışık-Ligand Kompleksleri	109
EK-6 Bakır (II) İyonunun Hidroliz Dengelerine Ait Literatürdeki Sabitleri	111
EK-7 BEST Bilgisayar Programı	112
TEŞEKKÜR	
ÖZGEÇMİŞ	

SİMGELER DİZİNİ

$\text{CuCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$:Bakır(II) klorür hekza hidrat
KOH	:Potasyum hidroksit
KCl	:Potasyum klorür
EDTA	:Etilendiamintetraasetik asit
DTPA	:Dietilentriaminpentaasetik asit
I	:İyonik Şiddet
H_nL	:n Sayıda Protona Sahip Ligand
K_{H_nL}	:Protonlanma Sabiti
K_n	:Denge Sabiti
β	:Kararlılık Sabiti
a	:Aktiflik
f	:Aktiflik Katsayısı
NaClO_4	:Sodyum perklorat
KNO_3	:Potasyum Nitrat
HA	:Glisin, lösin, glutamin
A	:1,10-Fenantrolin, 2,2'-bipiridil

KISALTMALAR DİZİNİ

Pyr	: pirokatekolat
İm	: imidazol
CMP	: Sitidin-5'-monofosforik asit
AMT	: 4-amino-5-merkpto-1,2,4-triazol
PC	: pterin-6-karboksilat
I ₂ tyrO ⁻	: 3,5-diiodo-L-tirosinat
tyrO ⁻	: L-tirosinat
MeAha	: N-metilasetohidroksimat
Aha	: asetohidroksimat
phAha	: N-fenilasetohidroksimat
H ₂ hb	: N-(2-hidroksibenzil)-L-histidin
En	: etilendiamin
Pn	: 1,3-diaminopropan
Admen	: N,N-dimetiletildiamin
Sdmen	: N,N'-dimetiletildiamin
Tmen	: N,N,N',N'-tetrametiletildiamin
Hm	: histamin
Asn	: asparagin
L-his	: L-Histidin
Aha	: asetohidroksamik asit
Gha	: glisinhidroksamik asit
ABA	: 5-[o-hidroksifenilazo]barbütirik asit
ABI	: 2-[o-hidroksifenilazo]-2-siyanometil benzimidazol
DPA	: Dipikolinik asit
APA	: 6-aminopenisillanik asit
L-HyPro	: L-Hidroksiprolin
İmda	: iminodiasetik asit

ŞEKİLLER DİZİNİ	Sayfa No
Şekil 4.2.1-1 Phen-H ve (1:1), (1:2) ve (1:3) mol oranındaki Cu(II):phen sistemlerinin ayarlı KOH ile potansiyometrik titrasyon eğrileri	49
Şekil 4.2.1-2 pH'nın bir fonksiyonu olarak (1:3) mol oranlarında Cu(II)-phen içeren sistemde oluşan ilgili türlerin dağılım diyagramları	51
Şekil 4.2.2-1 Bpy-H ve (1:1), (1:2) ve (1:3) mol oranındaki Cu(II):bpy sistemlerinin ayarlı KOH ile potansiyometrik titrasyon eğrileri	53
Şekil 4.2.2-2 pH'nın bir fonksiyonu olarak (1:3) mol oranlarında Cu(II)-bpy içeren sistemde oluşan ilgili türlerin dağılım diyagramları	55
Şekil 4.2.3-1 Gly-H ve (1:1) ve (1:2) mol oranındaki Cu(II):gly sistemlerinin ayarlı KOH ile potansiyometrik titrasyon eğrileri	57
Şekil 4.2.3-2 pH'nın bir fonksiyonu olarak (1:2) mol oranlarında Cu(II)-gly içeren sistemde oluşan ilgili türlerin dağılım diyagramları	59
Şekil 4.2.4-1 Leu-H ve (1:1) ve (1:2) mol oranındaki Cu(II):leu sistemlerinin ayarlı KOH ile potansiyometrik titrasyon eğrileri	61
Şekil 4.2.4-2 pH'nın bir fonksiyonu olarak (1:3) mol oranlarında Cu(II)-leu içeren sistemde oluşan ilgili türlerin dağılım diyagramları	63
Şekil 4.2.5-1 Gln-H ve (1:1) ve (1:2) mol oranındaki Cu(II):gln sistemlerinin ayarlı KOH ile potansiyometrik titrasyon eğrileri	65
Şekil 4.2.5-2 pH'nın bir fonksiyonu olarak (1:3) mol oranlarında Cu(II)-gln içeren sistemde oluşan ilgili türlerin dağılım diyagramları	67
Şekil 4.3-1 Cu(II):phen:gly (1:1:1) Karışık-ligand kompleks sisteminin 0,1 M KCl ve 25 °C' daki titrasyon eğrileri	69
Şekil 4.3-2 [Cu(phen)(gly)] ⁺ (1:1:1) Karışık-ligand kompleksinin yapısı	70
Şekil 4.3-3 Cu(II):phen:leu (1:1:1) Karışık-ligand kompleks sisteminin 0,1 M KCl ve 25 °C'daki titrasyon eğrileri	71
Şekil 4.3-4 Cu(II):phen:gln (1:1:1) Karışık-ligand kompleks sisteminin 0,1 M KCl ve 25 °C'daki titrasyon eğrileri	72
Şekil 4.3-5 Cu(II):gly:bpy (1:1:1) Karışık-ligand kompleks sisteminin 0,1 M KCl ve 25 °C'daki titrasyon eğrileri	73
Şekil 4.3-6 Cu(II):leu:bpy (1:1:1) Karışık-ligand kompleks sisteminin 0,1 M KCl ve 25 °C'daki titrasyon eğrileri	74

Şekil 4.3-7 Cu(II):bpy:gln (1:1:1) Karışık-ligand kompleks sisteminin 0,1 M KCl ve 25 °C'daki titrasyon eğrileri	75
Şekil 4.3-8 Cu(II):phen:bpy (1:1:1) Karışık-ligand kompleks sisteminin 0,1 M KCl ve 25 °C'daki titrasyon eğrileri	76
Şekil 4.3-9 [Cu(phen)(bpy)] ²⁺ (1:1:1) Karışık-ligand kompleksinin yapısı	77
Şekil 4.3-10 Cu(II):gly:leu (1:1:1) Karışık-ligand kompleks sisteminin 0,1 M KCl ve 25 °C'daki titrasyon eğrileri	78
Şekil 4.3-11 [Cu(gly)(leu)] (1:1:1) Karışık-ligand kompleksinin yapısı	79
Şekil 4.3-12 Cu(II):gly:gln (1:1:1) Karışık-ligand kompleks sisteminin 0,1 M KCl ve 25 °C'daki titrasyon eğrileri	80
Şekil 4.3-13 Cu(II):leu:gln (1:1:1) Karışık-ligand kompleks sisteminin 0,1 M KCl ve 25 °C'daki titrasyon eğrileri	81
Şekil 4.3-14 pH'nın bir fonksiyonu olarak (1:1:1) mol oranlarında Cu(II):phen:gly içeren sistemde oluşan türlerin dağılım diyagramları	86
Şekil 4.3-15 pH'nın bir fonksiyonu olarak (1:1:1) mol oranlarında Cu(II):phen:leu içeren sistemde oluşan türlerin dağılım diyagramları	86
Şekil 4.3-16 pH'nın bir fonksiyonu olarak (1:1:1) mol oranlarında Cu(II):phen:gln içeren sistemde oluşan türlerin dağılım diyagramları	87
Şekil 4.3-17 pH'nın bir fonksiyonu olarak (1:1:1) mol oranlarında Cu(II):gly:bpy içeren sistemde oluşan türlerin dağılım diyagramları	88
Şekil 4.3-18 pH'nın bir fonksiyonu olarak (1:1:1) mol oranlarında Cu(II):leu:bpy içeren sistemde oluşan türlerin dağılım diyagramları	88
Şekil 4.3-19 pH'nın bir fonksiyonu olarak (1:1:1) mol oranlarında Cu(II):bpy:gln içeren sistemde oluşan türlerin dağılım diyagramları	89
Şekil 4.3-20 pH'nın bir fonksiyonu olarak (1:1:1) mol oranlarında Cu(II):phen:bpy içeren sistemde oluşan türlerin dağılım diyagramları	90
Şekil 4.3-21 pH'nın bir fonksiyonu olarak (1:1:1) mol oranlarında Cu(II):gly:leu içeren sistemde oluşan türlerin dağılım diyagramları	91
Şekil 4.3-22 pH'nın bir fonksiyonu olarak (1:1:1) mol oranlarında Cu(II):gly:gln içeren sistemde oluşan türlerin dağılım diyagramları	91
Şekil 4.3-23 pH'nın bir fonksiyonu olarak (1:1:1) mol oranlarında Cu(II):leu:gln	

içeren sistemde oluşan türlerin dağılım diyagramları

92

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa No

Çizelge 4.1 1,10-Fenantrolin, 2,2'-Bipiridil, Glisin, Lösin ve Glutaminin 0,1 M KCl ve 25 °C'daki Protonlanma Sabitleri (log K)

45

Çizelge 4.2 Cu(II) ile 1,10-Fenantrolin, 2,2'-Bipiridil, Glisin, Lösin ve Glutaminin 0,1 M KCl ve 25 °C'daki İkili Komplekslerinin Kararlılık ve Oluşum Sabitleri

48

Çizelge 4.3 Cu(II):A:B Karışık-Ligand Komplekslerinin 0,1 M KCl ve 25 °C'daki Kararlılık ve Oluşum Sabitleri

82

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Araştırmanın Amacı:

Bu araştırmanın amacı, iki azot verici uçlarına sahip olan 1,10-fenantrolin (phen), 2,2'-bipiridil (bpy) ile amino ve karboksilat verici uçlarına sahip bazı α -amino asitlerin [glisin (gly), lösin (leu), glutamin (gln)] protonlanma sabitlerini belirlemek, Cu(II) metal iyonunun seçilen ligandlar ile sulu çözeltide oluşturduğu ikili ve karışık-ligand komplekslerine ait denge tepkimelerini incelemek, oluşan ikili (MA, MA₂, MA₃, MA₂H) ve karışık-ligand komplekslerinin (MAB) kararlılık sabitlerini potansiyometrik yöntem ile belirlemek ve elde edilen kararlılık sabitlerini kullanarak dağılım eğrilerini çizmektir.

Wang ve arkadaşları (2002) tarafından bildirildiği gibi, 1,10-fenantrolin hem analitik hem de koordinasyon kimyasında geniş ölçüde kullanılabilen bir liganttır. Moleküller arasındaki ve molekül içindeki etkileşimi inceleyen bilim dalı olan supramoleküler kimyanın gelişiminde önemli rol oynamıştır. Birçok yeni supramoleküler bileşik 1,10-fenantrolin ligandını içermektedir. 1,10-Fenantrolin türevleri çok dişli ligand özelliği gösterdiğinden, geçiş metallerinin çoğu ile kararlı koordinasyon bileşikleri oluşturur ve bu özelliğinden dolayı pek çok çalışmaya konu olmuştur (Wang ve ark. 2002). Amrallah ve arkadaşları (1998) tarafından ifade edildiği gibi, 1,10-fenantrolin ve 2,2'-bipiridil gibi heterosiklik ligandlar biyolojik açıdan özellikle kanser tedavisinde kullanılan ilaçların biyomoleküller ile etkileşiminin katalizi olarak önemli rol oynamaktadır (Amrallah ve ark. 1998). Yodoshi ve arkadaşlarının (2007) yaptığı çalışmada belirttikleri şekilde, özellikle son dönemlerde bilim adamları tarafından, tedavi amaçlı yaklaşımlar ve gen mutasyonu çalışmaları nedeniyle, Cu(II) kompleksleri ve nükleik asidin etkileşimi araştırma konusu olmuştur. Çünkü DNA tümör tedavisinde kemoterapinin hedefi olarak düşünülmektedir (Yodoshi ve ark.

2007). Cu(II):1,10-fenantrolinin bazı karışık–ligand komplekslerinin antitümör etkiye sahip olduğu da bilimsel çalışmalarda belirtilmektedir. Bu nedenle, bu çalışmada 1,10-fenantrolin ve 2,2'-bipiridil ligandlarının yanında bazı amino asitler seçilerek, Cu(II) metal iyonunun heterosiklik ligandlar (phen, bpy) ve amino asitler (gly, leu, gln) ile oluşturmuş olduğu karışık-ligand komplekslerinin kararlılıkları incelendi.

Glisin, vücutta üretilen amino asitlerden biridir. Kas dokusunun oluşturulmasında ve glukozun enerjiye dönüştürülmesinde görevli olduğu için biyolojik olarak oldukça önemlidir (Sovago ve ark. 1993). Son çalışmalar, bazı kanser türlerine karşı antioksidanlarla beraber koruma sağladığını göstermiştir.

Lösin, zincirli amino asitler arasındadır. Beslenme açısından dışarıdan alınması gerekli (esansiyel) olan nonpolar özellikte ve proteinlerde bulunan bir amino asittir (Murray 1996). Glutamin ise polar özellikte olan bir amino asittir, ancak fizyolojik pH'da yüksüzdür. Esansiyel olmayan bir aminoasit olmasına rağmen, son çalışmalarda kritik hastalıklar sırasında esansiyel olabildiği belirtilmektedir. Kasların yapımı ve tamiri için gereklidir (Robert ve ark. 2000).

Bu çalışmada kullanılan bakır(II) metal iyonu, biyolojik olarak oldukça önemlidir. Biyolojik sistemlerdeki en fazla bulunan 3. elementtir (Jackson ve ark. 1978). Vücudumuzda koruyucu ve yaşlanmayı önleyici özelliğe sahiptir. Doku yenilenmesini ve deri onarımını harekete geçirmesi bakımından tedavi süreçlerinde büyük önem taşır. Bakır metabolizmasında düzensizlikler asıl olarak iki genetik hastalığa yol açar. Bunlar Wilson ve Menkes hastalıklarıdır. Her iki hastalık da bakır taşıyan proteinlerde bozulma olması nedeniyle meydana gelir (Sigel 2004). Ayrıca kemik oluşumu, saç ve cilt rengi, hemoglobin ve alyuvar oluşumu gibi pek çok alanda etkileri vardır. Vücuttaki bakırın çoğu, proteinlere bağlanır ve antioksidan etkiler, enerji üretimi, doku yenilemesi gibi biyolojik faaliyetlerde önemli rol oynar. Ayrıca yapılan çalışmalarda bakır(II) bileşiklerinin antikanser etkileri (Weder ve ark. 2002) ve radyasyon etkilerinin iyileştirici aktiviteleri de belirtilmektedir (Abuhijleh ve ark. 1992, Greenaway ve ark. 1984).

Yapılan çalışmada, 1,10-fenantrolin, 2,2'-bipiridil, glisin, lösin ve glutaminin protonlanma sabitleri ve bu ligandların bakır(II) metal iyonu ile oluşturdukları komplekslerin kararlılık sabitleri, sulu çözeltide, 25 ± 0.1 °C'de ve $I= 0,1$ M KCl iyonik ortamında potansiyometrik metotla belirlendi. Elde edilen kararlılık sabitleri kullanılarak her bir ligandın bakır(II) iyonu ile oluşturduğu karışık-ligand komplekslerinin kararlılıkları tayin edildi. Elde edilen ikili ve karışık-ligand komplekslerinin kararlılıkları $\Delta \log K$ ve $\log X$ parametreleri bakımından karşılaştırıldı (Sigel 1973, Silva ve Williams 1991, DeWitt ve Watters 1954). Kararlılık sabitleri BEST bilgisayar programı ile hesaplanıp, ikili ve karışık-ligand komplekslerine ait dağılım diyagramları SPE bilgisayar programı ile çizildi (Martell ve Motekaites 1988).

BÖLÜM 2. KAYNAK ARAŞTIRMASI VE KURAMSAL BİLGİLER

2.1 Metal İyonlarının Sulu Çözeltideki Davranışları

Koordinasyon bileşikleri, elektron çifti verebilen Lewis bazları ile elektron çifti alabilen Lewis asitlerinin oluşturduğu bileşiklerdir. Lewis asidi merkez metal atomu veya iyonu, Lewis bazı ise merkez metal atomu veya iyonuna elektron çifti verebilen molekül veya iyonlardır ve birden fazla verici atomlara sahip olabilirler. Lewis bazı ligand olarak da isimlendirilir. İki veya daha çok sayıda ucu ile metal atomu veya iyonuna bağlanabilen ligand çok dişli ligand, oluşan koordinasyon türü ise şelat olarak isimlendirilir (Tunalı, Özkar 1999).

Kompleks oluşum tepkimelerinin incelenmesi Alfred Werner'in çalışmalarıyla başlamış ve 'koordinasyon kimyası' olarak isimlendirilmiştir. Werner daha çok inert komplekslerle ilgilenmiş ve koordinasyon sayısı teorisini önermiş olup daha çok kompleks oluşumunun kalitatif yönüyle ilgilenmiştir.

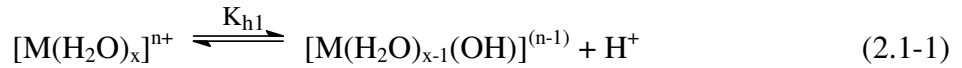
Metal bileşikleri, suda çözüldüklerinde iyonlarına ayrışırlar. Metal iyonlarının yük ve büyüklükleri düşünüldüğünde, çözeltide serbest halde bulunamayacakları görülmektedir. Çoğunlukla çözücülerin elektron verici özellikleri olduğundan metal iyonları çözücü tarafından solvatize olarak "solvatize kompleksleri", çözücü su ise "aqua kompleksleri" oluşur (Cotton ve ark. 1988).

Metal iyonlarından sulu çözeltide kompleks oluşumu, bu metal iyonunun aqua kompleksinden su moleküllerinin uzaklaştırılarak yerine istenilen ligandın gelmesi şeklinde açıklanabilir. Ancak her bir metal iyonunun sulu çözeltide metal-oksijen bağı oluşturarak kaç tane su molekülünü bağladığının belirlenmesi çok önemlidir. Diğer bir ifade ile, metal iyonunun sulu çözeltide oluşturduğu $[M(H_2O)_x]^{n+}$ aqua koordinasyon iyonunda, metal iyonunu kuşatan su molekülleri sayısının yani koordinasyon sayısının (x) bilinmesi gerekir. Bu nedenle bakır(II) iyonunun bazı koordinasyon iyon veya bileşiklerinin sulu çözeltilerde oluşumlarının ve kararlılıklarının belirleneceği bu araştırmada metal iyonlarının sulu çözeltideki davranışlarının bilinmesi önemlidir.

“x” sayısı ancak sudan farklı ligandlar için, iyonik hareketlilik (mobilité), hidrat yarıçapı, hidrasyon entropisi gibi parametrelerin ölçümüne dayalı klasik yöntemler ile belirlenebilir. Çünkü bu yöntemler ile metal iyonuna doğrudan bağlanmış, yani iç koordinasyon küresindeki su molekülleri ile dış koordinasyon küresinde zayıf hidrojen bağları ile bağlanan su moleküllerini ayırt etmek mümkün değildir. Bu nedenle ancak uygulanan farklı yeni yöntemler ile iç ve dış koordinasyon kürelerindeki su molekülleri ayırt edilebilmektedir (Cotton ve Wilkinson 1983).

Tek uçlu bir ligand olan su, ortaklanmamış elektron çiftlerine sahip oksijeni metal iyonuna doğru yönlendirir ve onu kuşatarak aqua iyon, $[M(H_2O)_x]^{n+}$ oluşturur. Bir metal iyonu $[M(H_2O)_x]^{n+}$ türünde aqua iyon oluşturduğunda bağlanan su molekülleri sayısı o metalin maksimum koordinasyon sayısına (x) eşittir.

Metal katyonu pozitif yüklü olması nedeni ile su molekülünün elektronlarını kendine çeker. Bunun sonucu O-H bağı zayıflar ve proton metal atomu tarafından itilir ve su molekülünden bir protonun ayrılmasına sebep olur. Bu durumda metal çözeltisinin asitliği artar. Katyonun yükü ne kadar büyük ve etkin çapı ne kadar küçük ise elektronları çekme ve protonu itme kuvveti o oranda büyük olur yani hidroliz kolaylaşır. Genel olarak hidroliz tepkimesi (2.1-1) eşitliği ile verilebilir.



(2.1-1) tepkimesinin hidroliz denge sabiti, K_{h1} ise (2.1-2) eşitliği ile verilir.

$$K_{h1} = \frac{[M(H_2O)_{x-1}(OH)]^{n-1}[H^+]}{[M(H_2O)_x]^{n+}} \quad (2.1-2)$$

2.2 Kompleks Denge Sabitlerinin Türleri:

Kütlelerin tesiri kanunu, her tersinir kimyasal tepkimede, tepkimeye girenler ile tepkimede oluşanlar arasındaki aktifliklerin ilişkisini belirler.

Dengede olan basit bir kompleks oluşum tepkimesinin (2.2-1) gerçekleştiği bir karışımda; belirli sıcaklıkta ürünlerin aktifliklerinin tepkimeye girenlerin aktifliklerine oranı bu tepkimenin denge sabitidir.



(2.2-1) denge tepkimesinde M metal iyonu, L ise ligandı gösterir. Kütlelerin tesiri kanununa göre (2.2-1) denge tepkimesinin denge sabiti, derişimlerin fonksiyonu olarak (2.2-2) eşitliği ile verilebilir.

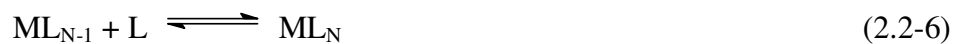
$$K = \frac{[ML]}{[M][L]} \quad (2.2-2)$$

Sulu çözültide M metal iyonu ile tek dişli L ligandı varsa ve sadece suda çözünen mononükleer bileşikler meydana gelirse dengedeki sistem (2.2-3, 2.2-4, 2.2-5 ve 2.2-6) eşitlikleri ile belirlenir.



.

.



Burada, denge sabitleri kompleksin kararlılığını gösterir ve “basamak kararlılık sabiti” olarak isimlendirilir. Bu tür dengelerin sabiti N tane olabilir ve M metali ile L ligandı için maksimum koordinasyon sayısıdır. Aynı metal iyonu için maksimum koordinasyon sayısı N; liganttan liganda değişir.

Denge ilişkilerini belirlemede yararlanılan bir diğer yöntem “toplam kararlılık sabiti”dir. Koordinasyon bileşiğinin birden fazla basamakta oluşumuna ve kararlılığına işaret eden bu sabitler K_{f1} , K_{f2} , ... K_{fn} ile gösterilebilir (2.2-7, 2.2-8, 2.2-9 ve 2.2-10).



.

.



Kompleksin oluşum dengeleri göz önüne alındığında K_i ve K_{fi} arasında bir ilişki olduğu görülür. Bu ilişki (2.2-11) eşitliği ile verilebilir.

$$K_{fi} = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \dots K_N = \prod_{i=1}^N K_i \quad (2.2-11)$$

Koordinasyon bileşiğinin yer aldığı denge tepkimesinde kütlelerin tesiri kuramı, ancak stokiyometrik ve termodinamik denge sabiti eşitliklerine derişimler yerine aktiflikler yerleştirilir ise geçerlidir (Beck ve Nagypal 1990).

Bir türün aktivitesi (a_x) ile onun molar derişimi (c_x) arasındaki ilişki (2.2-12) eşitliği ile verilir.

$$a_x = f_x \cdot c_x \quad (2.2-12)$$

(2.2-12) eşitliğinde f_x “aktivite katsayısı” olarak adlandırılır. X 'in aktivitesi, bir çözeltinin iyonik şiddetine bağlıdır. İyonik şiddet (μ) (2.2-13) eşitliği ile ifade edilir.

$$\mu = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2 \quad (2.2-13)$$

Burada c_i çözeltideki değişik iyonların molar derişimini ve Z_i ise bu iyonların yüklerini göstermektedir. İyonik şiddetin hesaplanmasında, çözeltideki reaktiflik sadece bir tür değil bütün iyonik türler için göz önüne alınır.

Aktivite katsayılarının özellikleri

1. Bir türün aktivite katsayısı, f_x dengede yer alan türlerin dengeyi etkileme etkinliğinin bir ölçüsüdür (Skoog 1998). Çok seyreltik çözeltilerde iyonik şiddet çok küçüktür ve iyonlar birbirinden yeterince uzakta olduğundan birbirlerinin davranışını etkilemez. Burada, bir iyonun denge durumuna etkisi, onun sadece molar derişimine bağlıdır ve diğer iyonlara bağlı değildir. Bu şartlar altında, aktivite katsayısı f_x birdir ve bu türün derişimi $[x]$ ve aktivitesi (a_x) birbirine eşit olur. İyonik şiddet büyüdükçe, her bir iyonun davranışı komşu iyonlardan etkilenir. Böylece, kimyasal denge konumunu değiştirecek şekilde iyonun etkinliğinde bir azalma olur. Bu nedenle iyonun aktivite katsayısı birden daha küçük olur. Yüksek iyonik şiddetlerde, bazı türler için aktivite katsayısı artar ve birden bile büyük olabilir. Bu tip çözeltilerin davranışlarının yorumu zordur.

2. Seyreltik çözeltilerde, verilen bir tür için aktivite katsayısı elektrolitin türünden bağımsızdır ve sadece iyonik şiddete bağlıdır.

3. Verilen iyonik şiddet için bir iyonun aktivite katsayısı türlerin yükü arttıkça 1'den daha fazla sapar. Yüksüz bir molekülün aktivite katsayısı, iyonik şiddet ne olursa olsun yaklaşık 1'dir.

4. Verilen iyonik şiddet için aynı yüklü iyonların aktivite katsayıları yaklaşık aynıdır. Küçük farklar ise, hidratlaşmış iyonların etkin çapları ile ilgilidir.

5. Belirli bir iyonun aktivite katsayısı ve molar derişiminin çarpımı, o iyonun yer aldığı tüm dengedeki etkin davranışını belirler.

1923 yılında P. Debye ve E. Hückel, iyonların aktivite katsayılarının hesaplanmasını sağlayan (2.2-14) ile verilen eşitliği geliştirdiler (Skoog 1998).

$$-\log f_x = \frac{0.509 \cdot Z_x^2 \cdot \sqrt{\mu}}{1 + 0.328 \cdot \alpha_x \cdot \sqrt{\mu}} \quad (2.2-14)$$

f_x = x türünün aktivite katsayısı

Z_x = x türünün yükü

μ = çözeltinin iyonik şiddeti

α_x = Angstrom cinsinden hidratlaşmış iyonun etkin çapı

0,509 ve 0,328 değerleri 25°C için verilen sabitlerdir.

Koordinasyon bileşiklerinin yer aldığı dengelerin denge sabiti çalışmalarında Debye-Hückel eşitliği ile tanımlanan iyonik şiddetin sabit kalabileceği koşulların yukarıdaki açıklamaların ışığında belirlenmesi gerekir. Bu koşullar ise yeterli önlemlerin alınması ile “asal elektrolitin” çok derişik çözeltilerinde varolur. Böylece ilgilenilen koordinasyon iyon veya bileşiklerinin derişimleri asal elektrolite göre çok seyreltik olacaktır.

Sabit iyonik ortam için gerekli “asal elektrolitin” özellikleri şunlardır:

1. Asal elektrolit kuvvetli elektrolit olmalıdır.
2. Asal elektrolitin katyonu, ligand ve koordinasyon bileşigi ile tepkimeye girerek birleşmemelidir.
3. Asal elektrolitin anyonu merkez metal iyonu ve koordinasyon bileşigi ile tepkimeye girmemelidir.

4. Asal elektrolit ile merkez iyonu veya ligand arasında redoks tepkimesi gerçekleşmemelidir.

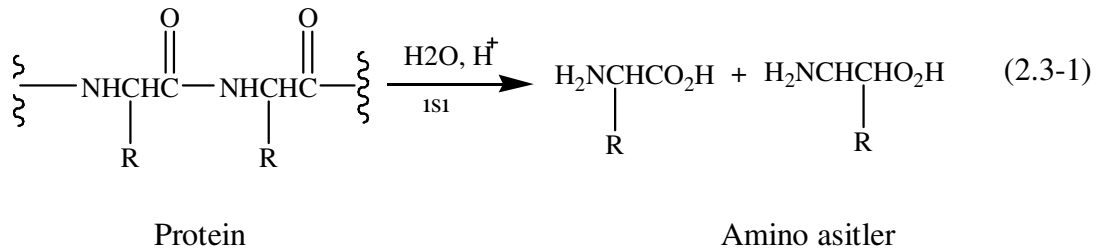
5. Asal elektrolitin çözünürlüğü çok olmalıdır.

6. İlgilenilen denge tepkimesinde ölçülen fiziksel veya kimyasal özelliğe asal elektrolitin katkısı ihmal edilebilir boyutlarda olmalıdır.

Asal elektrolit olarak kullanılabilen başlıca birkaç tuz vardır; bunlar arasında potasyum klorür (KCl) yukarıda açıklanan özelliklere sahip en elverişli tuzdur. Bu nedenle çalışmalarımızda potasyum klorür asal elektrolit olarak kullanılmıştır.

2.3 Amino asitler

Doğada, canlı organizmaların farklı kesimlerinde 150 kadar amino asit bulunur. Bu amino asitlerin 25 kadarı, sudan sonra insan vücudunda en çok bulunan maddeler olup molekül ağırlıkları 6 000 ile 1 000 000 arasında değişen proteinlerin yapıtaşlarıdır (Tüzün, 1997). Diğer grup amino asitler ise, vücuttaki metabolizma reaksiyonunda yer alırlar veya yapısal madde olarak bulunurlar. Bu amino asitler; kas, deri, tırnak, tüy, ipek, hemoglobin, enzim, antikor ve pek çok hormonu oluşturmak üzere değişik şekillerde birleşebilirler. Geri kalan ise protein sentezi tamamlandıktan sonra, aşağıdaki reaksiyonda görüldüğü gibi biyokimyasal reaksiyonlarda protein üzerinde sonradan oluşurlar (Uyar, 1990).



Vücut için gerekli amino asitlerin yaklaşık olarak %80'i karaciğer tarafından üretilirken, geri kalan %20'sinin ise dış kaynaklardan sağlanması gerekmektedir. Temel amino asitler vücut içerisinde sentezlenemezler ve bu nedenle besinle sağlanması

gerekmektedir. Temel amino asitler; izolösin, lösin, lizin, metionin, fenilalanin, treonin, triptofan ve valindir. Aspartik asit, asparagin, glutamik asit, glutamin, pirolin, serin, tirozin ise vücut tarafından sentezlenebilen aminoasitlerdir ve temel olmayan amino asitler olarak isimlendirilirler. Arginin ve histidin ise bu iki gruba da girmeyen amino asitlerdir ve büyüme evresinde, vücut yeterli miktarda arginin ve histidin amino asitlerini üretmediğinde büyüme ile ilgili bazı problemler ortaya çıkar ve bu nedenle bu amino asitlerin dış kaynaklardan ayrıca alınması gerekir (Uyar 1990).

2.3.1 Amino asitlerin yapıları

Amino asitler aslında bir tür karboksilli asitlerdir. Ancak, bu asitlerde karboksil grubuna komşu olan karbon atomuna bir amino grubu bağlı bulunmaktadır. Amino grubu molekül içinde karboksilik asit grubuna göre, α -, β -, γ - yerlerinde bulunabileceği gibi fonksiyonel grupları birden çok da olabilir (Uyar 1990). α -Amino asitlerin genel formülü,



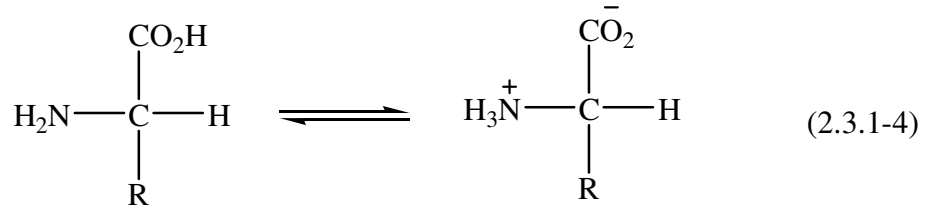
şeklindedir ve en basit amino asit, amino asetik asittir ve genel olarak glisin olarak bilinir. Amino asitlerde bulunan $-\text{NH}_2$ grubu bazik bir gruptur ve asitlerle tepkimeye girerek $-\text{NH}_3^+$ grubunu oluşturur. Bu nedenle amino asitler düşük pH'larda elektrik alanında negatif kutba doğru hareket eden katyonlar halinde bulunurlar.



Amino asitlerde bulunan ikinci grup $-\text{COO}^-$ grubunu oluşturduğu için amino asitler yüksek pH'larda anyon halinde bulunurlar ve elektrik alanında pozitif kutba doğru hareket ederler.



Protonun $-\text{COOH}$ grubundan, $-\text{NH}_2$ grubuna gitmesiyle gerçekleşen iç nötralleşmede ise bir dipolar iyon (iç tuz, zwitteriyon) oluşur.



Dipolar iyon

Belirli bir amino asidin molekül yapısına bağımlı olan asit ve baz kuvvetleri çoğunlukla birbirine eşit değildir. İç nötralleşmenin tam olarak gerçekleştiği pH değerine izoelektrik nokta denir. İzoelektrik noktalarda tüm amino asit molekülleri dipolar iyon yapısındadırlar ve bu iyonlar, elektrik alanında pozitif ve negatif kutupları tarafından eşit miktarda çekildikleri için, ne negatif ne de pozitif kutba doğru hareket edebilirler. Yapılan incelemeler, katı halde bulunan amino asitlerin tamamen dipolar iyon yani zwitteriyon şeklinde bulunduğunu göstermiştir. Çözeltide ise her ikisi arasında denge kurulabilir, ama yine de dipolar iyon şeklinin yüksüz molekül şeklinden daha baskın olduğu kanıtlanmıştır. Amino asitlerin dipol momentlerinin yüksek olması ($\mu=4$ D), erime noktalarının yüksekliği, uçucu olmaması çözündüğü zaman suyun polarlığını arttırması ve suda çok çözünmeleri gibi fiziksel özellikleri de dipolar iyon yapısında olmalarından kaynaklanmaktadır (Tüzün 1997, Altınata 1998).

Asidik amino asitlerde iki tane –COOH grubu vardır. Bunların suda çözeltileri asidiktir, izoelektrik noktaları pH= 3 dolayındadır. Sulu çözeltide ne kadar asidikse amino asidin o kadar büyük bölümü katyon biçimindedir ve elektrik alanda eksi kutba doğru hareket ederler. Bazik amino asitler ise birden fazla amino grubu içerirler. Bunların saf sudaki çözeltileri baziktir. Çözelti ne kadar bazik ise o denli büyük bölümü anyon olur ve elektrik alanda pozitif kutba doğru hareket ederler. Nötral amino asitlerin sudaki çözeltileri nötraldir ve izoelektrik noktaları pH= 6 dolayındadır. Belirli pH’da ise tüm amino asit molekülleri nötral olurlar ve elektrolizde göç etmezler. Bu pH’a amino asidin izoelektrik pH’ı denir. İzoelektrik nokta her bir amino asit için karakteristik olup;

$$P_i = \frac{PK_1 + pK_2}{2} \quad (2.3.1-5)$$

Formülü ile hesaplanır.

2.4 Alifatik Amino Asitler ve Genel Özellikleri

Proteinlerde bulunan α -amino asitler nötral pH’ da uç zincirinde bulunan (-R) grubuna göre;

- a) Alifatik amino asit
- b) Yüklü amino asit

c) Aromatik amino asit olmak üzere üç ana gruba ayrılırlar. Yapılan çalışmada kullanılan glisin, lösin, glutamin amino asitlerine ilave olarak α -alanin, valin, izolösin, 2-amino hekzanoik asit bir alifatik amino asittir. Uç zincirlerinde herhangi bir donör grup içermemeleri alifatik amino asitlerin karakteristik bir özelliğidir ve bu özellikleri nedeni ile protonasyon ve kompleksleşme dengeleri diğer grup amino asitlerden farklılık göstermektedir (Sovago ve ark. 1993).

2.4.1 Alifatik amino asitlerin proton ve metal kompleks dengeleri

Alifatik amino asitler, amino ve karboksilat grubu olmak üzere iki tane donör grup içerdiklerinden, bu amino asitlerin tamamen protonlanmış katyonlarından (H_2L^+) iki tane hidrojen iyonu iyonlaşabilmektedir. Bu protonların iyonlaşması farklı pH bölgelerinde gerçekleşir. Alifatik amino asitler sulu çözeltilerinde farklı pH aralıklarında katyonik, nötral veya dipolar ve anyonik form olmak üzere üç ayrı formda bulunabilir. Alifatik amino asitlerin amonyum grubunun iyonlaşması hafif bazik çözeltilerde (pH 9-10) meydana gelirken, karboksilat grubunun iyonlaşması ise asidik ortamda meydana geldiğinden, tamamen protonlanmış katyonik formun iyonlaşma dengeleri tamamen birbirinden ayrı olarak meydana gelmektedir (Savoga ve ark. 1993).

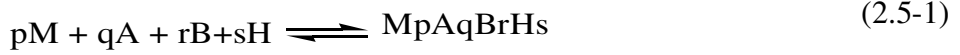
$NH_2-CHR-COO^-$ alifatik amino asidinin N, O⁻ ve keto grubu olmak üzere üç tane donör grubu vardır. Fakat, N ve O⁻ verici atomları, aynı metal iyonu ile su içeren bir hemişelat yapı olmadığı sürece dört üyeli şelat halkası olan bir kompleks verirken, keto grubu nadiren su içeren kompleks oluşturmaktadır (Williams 1971). Bu nedenle, genelde amino asit kompleksleri ya bir metal karboksilat tuzunu yada bir amin kompleksini veya beş üyeli şelat halkasına sahip olan her iki donör grubu içerirler (Kroll 1952, Norman ve Doody 1954, Williams 1971). Mg(II) ve Ca(II) gibi daha sert asitler alifatik amino asitlerin karboksilat grupları ile tuzlar oluştururken, Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) iyonları ise şelat halkası oluşturmayı tercih ederler. Alifatik amino asitlerin α -karbon atomu üzerinde bir uç zincirin bulunması, kararlılık sabitlerinin değerleri üzerine bazı etkilere neden olmasına rağmen, genellikle yeni bir koordinasyonun meydana gelmesine sebep olmaktadır (Sovago ve ark. 1993).

2.5 Karışık-Ligand Metal Kompleksleri

Canlı sistemde bulunan sodyum, potasyum, magnezyum, kalsiyum, mangan, demir, kobalt, bakır, çinko ve molibden gibi metal iyonları ile kompleks vermek üzere potansiyel ligandların milyonlarcası birbiriyle yarıştığı için biyolojik ortamlarda genellikle karışık ligand kompleksleri çokça bulunur (Williams 1971). Karışık-ligand

kompleksler membranlar içerisinde aktif maddelerin taşınması ve saklanması etkilidir. Bu olay, karışık-ligand türlerin oluşumuna ve ortamda bulunan metal iyonunun yapısına kuvvetle bağlıdır. Bundan dolayı, metal kompleksler biyokimyanın temel bir problemi olarak karşımıza çıkar. Fakat, proteinler ve bunlarla ilgili maddelerle ilgili karışık-ligand kompleksleri hakkında çok az bilgi bulunmaktadır (Sigel 1973).

Bu çalışmada karışık-ligand kompleksleri, iki dişli olarak metal iyonuna koordine olabilen bir A ligandı ile B ligandının aynı metal iyonuna koordinasyonu sonucu oluşan kompleksi ifade etmektedir. Bir metal iyonu ile A ve B ligandları arasındaki etkileşim hakkındaki kantitatif bilgi, aşağıdaki reaksiyona göre oluşan $M_pA_qB_rH_s$ türlerinin denge sabiti (veya oluşum sabiti) ile uygun bir şekilde verilebilir.



$$\beta_{qprs} = [M_pA_qB_rH_s] / [M]^p [A]^q [B]^r [H]^s \quad (2.5-2)$$

şeklinde verilebilir. Burada [M], [H], [A], [B] serbest halde bulunan bileşenlerin denge konsantrasyonudur. s parametresi ise, A ve B ligandlarından iyonlaşabilir protonların sayısı olup metal iyonu bulunmadığında, iyonlaşabilir protonların maksimum sayısından fazla olduğunda negatif olabilen bir parametredir. Burada ifade edilen denge sabitinin tayini için diğer fizikokimyasal yöntemlere göre genellikle potansiyometrik yöntem daha çok tercih edilmektedir.

2.6 Karışık-Ligand Kompleks Oluşumunu Etkileyen Faktörler

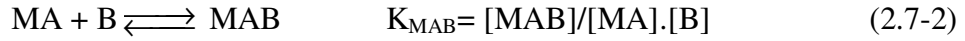
Genellikle, bir metal iyonu, A ve B ligandlarını içeren bir çözeltide oluşan karışık-ligand komplekslerinin sayısının teorik olarak aşırı derecede yüksek olması beklenir. Bu nedenle, bir metal iyonunun bulunduğu çözeltide birkaç ligand bulunuyor ise bu komplekslerin oluşumunun olabirliğinin de daima göz önünde bulundurulması gerekir.

A ve B ligandlarının ayrı ayrı M metal iyonu ile oluşturduğu ikili kompleksler farklı geometrik konfigürasyonda olduğunda, karışık-ligand kompleksleri genellikle oluşmamaktadır (Sigel 1973). Karışık komplekslerin oluşmamasına bazen, ikili kompleksin konjugasyon etkileri (Kuhn 1948) veya şelat oluşumu (Sigel ve ark. 1971) nedeni ile kararlılığının yüksek olması gibi belli nedenler de etkili olabilmektedir. Bu gibi açık fiziksel faktörlerin etkili olmadığı durumlar için elde edilen deneysel gerçeklerden bazı deneysel prensipler meydana çıkmaya başlamıştır. Ligand alan kuvvetinin bir fonksiyonu olarak ligandların bağ enerji diyagramları, ligandların herhangi bir çiftinin karışık bir kompleks oluşturabilen bir geçiş metali ile sadece yüksek-spin veya sadece düşük-spin komplekslerini oluşturmasıyla ilişkilidir (Martell and Nacock 1996). Bir metal iyonu bir ligand ile yüksek-spin kompleksi, diğer ligand ile düşük-spin kompleksi oluşturduğunda ise karışık ligand kompleksi elde etmek genellikle zordur. Bu durumda, metale koordine olmuş ligandın her biri ayrı ayrı iki kompleks oluşturmaya eğilim gösterir (Sigel 1973).

Başka bir teoriye göre, karışık komplekslerin oluşumu metal ile ligandlar arasında oluşan bağların tipine bağlıdır. Koordinasyon bileşkinde σ -bağının etkisi iyonik komplekslerdeki elektrostatik etkilerle aynı yönde olduğu kabul edilmiştir. Diğer taraftan, π -bağı yapan ligandlar, merkez iyonundan ligandın boş π -orbitallerine geri bağlanmaya izin verirler. Bu bağlanma, merkez iyon etrafındaki elektron yoğunluğunu düşürür ve bu yüzden, σ -bağı yapan ligandlara karşı bir etki gösterir. Eğer, ligandların her ikisi σ - ve π -bağı yapıyor ise karışık kompleksler oluşur. Fakat π -bağı yapan ligandlar π -bağı yapmayan ligandları dışarıda bırakma meyli gösterir ve bu gibi kompleksler kararsızdır (Sigel 1973).

2.7 Karışık-Ligand Komplekslerinin Kararlılığını Etkileyen Faktörler

$M_pA_qB_rH_s$ karışık kompleksi için β_{pqrs} kararlılık sabiti belirlendiğinde ilgili ikili komplekslerle ilişkili olarak karışık kompleksin kararlılığını belirlemek mümkündür. İkili komplekslerin kararlılığı ile karışık-ligand komplekslerinin kararlılığını karşılaştırmak için;



İkili ve karışık-ligand komplekslerin kararlılıkları arasındaki fark karışık-ligand komplekslerin oluşum eğilimini karakterize etmek için iyi bir yoldur.

$$\Delta \log K = \log K_{MAB}^{MA} - \log K_{MB}^M = \log K_{MAB}^{MB} - \log K_{MA}^M \quad (2.7-3)$$

İkili komplekslerinin oluşumu ile tamamen ilişkili karışık-ligand komplekslerin oluşumu incelenirken birçok parametrenin de göz önünde bulundurulması gerekir. Bu parametreleri dış ve iç faktörler olmak üzere ikiye ayırabiliriz.

2.7.1 Dış faktörler

2.7.1.1 Çözücünün doğası

Çözücünün polaritesi hem oksijen hem de azot verici ligandların protonlanma sabitine etki eder. Sigel ve McCormik baziklikteki değişimlerin komplekslerin kararlılığındaki değişimle uyum içinde olduğunu ifade etmişlerdir (Sigel and McCormik 1970). Azot verici ligandların kararlılığı çözücünün polaritesinin düşmesi ile çok az düşerken, oksijen verici ligandların kararlılığı ise polarlığın düşmesi ile artan baziklikle yükselmektedir (Sigel 1973).

2.7.1.2 İyonik şiddetin etkisi

Karışık ligand komplekslerinin kararlılığı iyonik şiddetin değişimi ile oldukça etkilenmektedir. Eğer, ikili ve karışık-ligand kompleksler eşit yükler taşıyor ise, kararlılık iyonik şiddet ile yükselir. Bununla birlikte, karışık kompleks oluşumunda bir

yük değişimi meydana geliyor ise iyonik şiddetin yükselmesi ile karışık kompleksin kararlılığı önemli ölçüde düşer (Nasanen ve ark. 1962, Sigel 1973).

2.7.2 İç faktörler

2.7.2.1 Elektrostatik faktörler

Koordinasyon bağlanması tamamen iyonik bakımından incelendiğinde karışık bir kompleksin elektrostatik oluşum enerjisini de hesaplamak mümkündür. Bir kompleks, bir merkez atomunu ve ligandlarını gösteren yükler içerir ve ΔE kararlılık enerjisi kare düzlem geometrisine sahip kompleks için (2.7.2-2) eşitliği ile hesaplanabilir (Sigel 1973).



$$\Delta E = E_{(MA_2B_2)} - \frac{1}{2}[E_{(MA_4)} + E_{(MB_4)}] = \frac{\sqrt{2}}{r}(Z_A - Z_B)^2 \geq 0$$

genellikle,

(2.7.2-2)

$$\Delta E = \frac{K}{r}(Z_A - Z_B)^2$$

Burada, Z_A ve Z_B , A ve B'nin yüklerini, K ise, geometrik yapıya bağlı bir sabiti göstermektedir.

2.7.2.2 Ligandların etkileşimi

Aynı merkez metal iyonu üzerinde koordine olmuş ligandların etkileşiminin de karışık-ligand kompleks oluşumu üzerine önemli bir etkisi vardır. Yani, MAB gibi bir karışık kompleksin kararlılığına, koordine olmuş iki A ve B grupları arasında bağ oluşumunun etkisinin de dikkate alınması gerekmektedir.

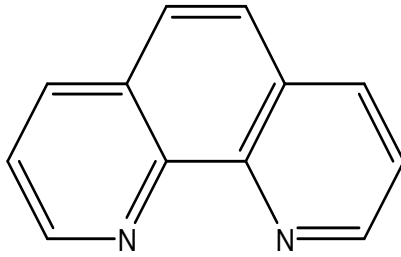
2.7.2.3 Karışık komplekslerin asimetrisi

Uzun zamandan beri, elektronik enerji seviyeleri (d enerji seviyesi) kısmen dolmuş bazı iyonların spektral veya yapısal anormalliklerinin mevcut olduğu bilinmektedir. Bu gerçek, özellikle d^4 ve d^9 elektronik konfigürasyonuna sahip metal iyonları için daha çok geçerlidir ve genellikle Jahn-Teller etkisi (Martell and Honcock 1996, Williams 1997) ile açıklanır.

2.8 1,10-Fenantrolin, 2-2'-Bipiridil, Glisin, Lösin ve Glutaminin Kimyasal ve Biyolojik Özellikleri

1,10-Fenantrolin

Açık formülü,

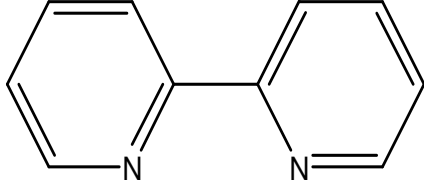


(2.8.1)

1, 10-Fenantrolinin kapalı formülü $C_{12}H_8N_2$ yapısındadır. Molekül ağırlığı 198,24 g/mol dür. Beyaz kristal şeklinde bir tozdur. Alkol ve benzende çözünür. Erime noktası 93-94 °C'dir. İki aromatik azot atomuna sahiptir. Bu azot atomları üzerindeki ortaklanmamış elektronlar katyonlara bağlanmada görev alır (Bazzicalupi ve ark. 1999, Sammes ve Yahioğlu 1994). 1,10-Fenantrolindeki π -elektron eksikliği bu ligandı çok iyi π -alıcı yapar. Bu nedenle metal iyonlarıyla kuvvetli bağlar oluştururlar. Koordinasyon bakımından 2,2'-bipiridil ile benzer özellik gösterir.

2,2'-bipiridil

Açık Fomülü,

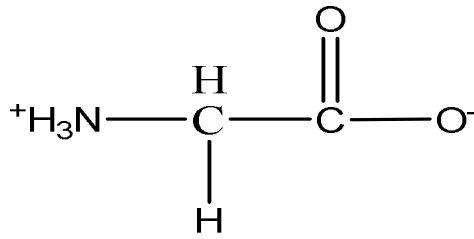


(2.8.2)

2,2'-bipiridil kapalı formülü $C_{10}H_8N_2$ yapısındadır. Molekül ağırlığı 156,19 g/mol olan 2,2'-bipiridil renksiz bir katıdır. Erime noktası 70-73 °C'dir. 1,10-Fenantrolinde olduğu gibi, iki aromatik azot atomuna sahiptir. Bu azot atomları üzerindeki ortaklanmamış elektronlar katyonlara bağlanmada görev alır.

Glisin

Açık formülü,



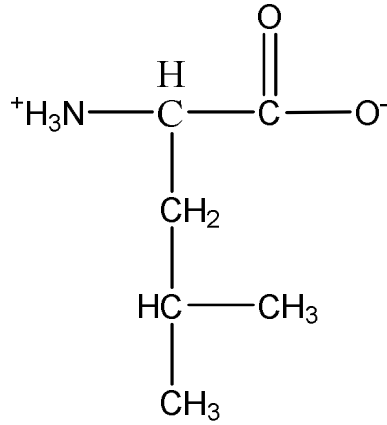
(2.8.3)

Glisin (Gly) apolar bir amino asittir. Yapısal olarak proteinlerde bulunan 20 amino asit arasında en basit olanıdır. Sistemik adı aminoetanoik asittir. Kapalı formülü NH_2CH_2COOH olan glisinin molekül ağırlığı 75,07 g/mol'dür. Yan zinciri sadece bir hidrojen atomundan ibarettir. Glisindeki α -karbon atomu da bir hidrojene bağlı olduğu için, glisin optik olarak aktif değildir, diğer bir deyişle optik izomeri

bulunmamaktadır. Biyolojik olarak, Vücut içerisinde kas dokusunu bozulmasını yavaşlatır. Ayrıca, merkezi sinir sistemi fonksiyonlarının düzenlenmesi ve sara hastalığını önlemeye yardımcı olduğu için depresyon tedavisinde de geniş bir kullanım alanına sahiptir. Vücut, bağışıklık sistemi için gerekli temel olmayan amino asitleri sentezlemek için de bu amino asiti kullanmaktadır. Glisin amino-N ve karboksilat-O verici atomlarıyla metal iyonlarına bağlanır (Sovago ve ark. 1993).

Lösin

Açık formülü,



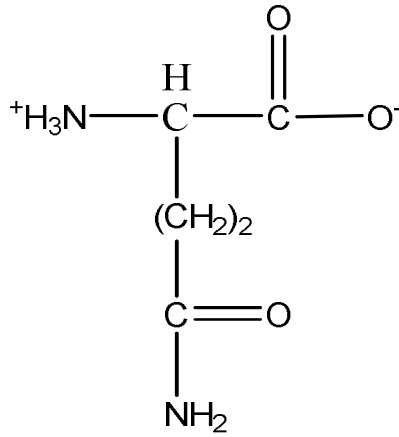
(2.8.4)

Lösin (Leu) bir α -amino asittir. Kimyasal formülü $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_2$ ' dir ve molekül ağırlığı 131,2 g/mol'dür. Proteinlerin yapısında bulunan en yaygın amino asittir. Sistematik adı L-2-amino-4-metil-pentanoik asittir. Hidrokarbon yan zincirinden dolayı hidrofobik amino asit grubuna dahildir. Esansiyel bir aminoasit olup insan vücudunda sentezlenmez; dışarıdan vücuda alınmalıdır. Kaslarda proteinlerin sentezi ve yıkımında önemli bir rolü olduğu düşünülmektedir. Lösin, travmatik yaralanmalardan ve ağır ameliyatlar sonrası nekahet döneminden sonra cilt, kemik ve kasların iyileşmesine ve kan şekerinin düzenlenmesine yardımcı olur. Kalp, böbrek, beyin, iskelet kası gibi karaciğer dışı dokularda metabolize olarak enerji sağlamaktadır (Lippincott 1997). Zincirli amino asitler karaciğer tarafından metabolize edilmeyen yegane amino asitlerdir

(Mirtallo ve ark. 1997). Lösin, glisin gibi amino-N ve karboksilat-O verici atomlarıyla metal iyonlarına bağlanır (Sovago ve ark. 1993).

Glutamin

Açık formülü,



(2.8.5)

Glutamin (Gln) proteinleri oluşturan 20 amino asitten biridir. Molekül formülü $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_3$ ve molekül ağırlığı 146.15 g/mol'dür. Sistematik adı L-2-aminopentandioik asit 5-amiddir. Yan zinciri, glutamik asidin hidroksil yan zincirinin amin fonksiyonel grubuyla değişmesiyle oluşan amit grubudur. Glutamin, plazmada ve vücut dokularında en fazla serbest halde bulunabilen amino asittir. Enerji kaynağı ve azot taşıyıcı olarak fonksiyonu vardır (Robert ve ark. 2000). Yapılan çalışmalarda, glutaminin hastalık ve yaralanmalarda, iyileşmeye yardımcı olduğu belirtilmektedir (Morlion ve ark. 1998). Glutamin, Lösin ve glisin gibi amino-N ve karboksilat-O verici atomlarıyla metal iyonlarına bağlanır (Sovago ve ark. 1993).

2.9. Sulu Çözeltide Cu(II) İyonunun Özellikleri

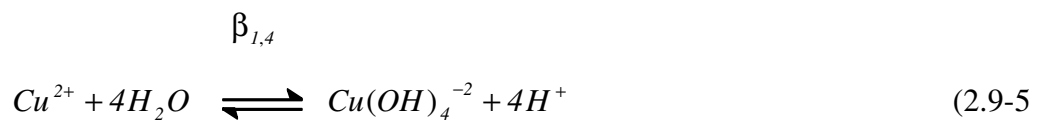
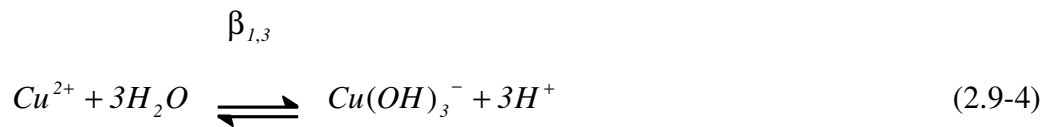
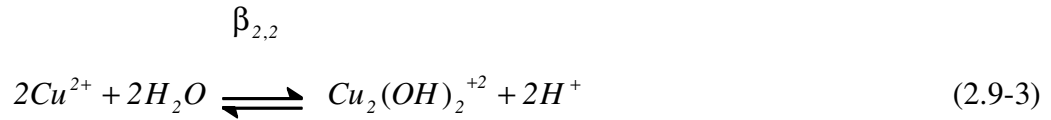
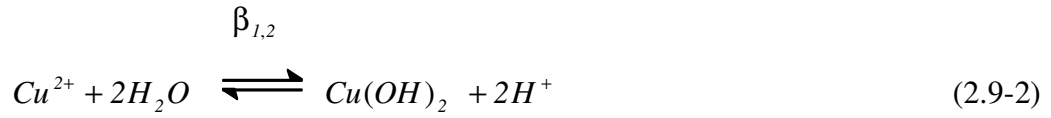
Bakır(II) iyonu, $[\text{Ar}]3d^9$ elektronik yapısına sahiptir ve eşleşmemiş tek elektrona sahip olması nedeniyle koordinasyon iyon veya bileşikleri renklidir ve paramanyetiktir.

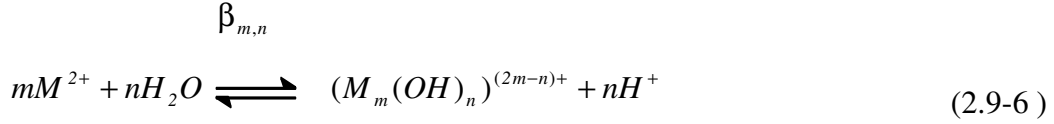
Pekçok bakır(II) tuzu suda kolayca çözünür ve sulu çözeltide aqua koordinasyon iyonu $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ oluşturur. Bakır(II) iyonuna koordine altı su molekülünden iki su molekülü diğer dört su molekülüne göre bakır(II) iyonundan daha uzaktadır. Sulu ortamda farklı ligandlar su molekülleri ile yer değiştirebildiğinden çeşitli koordinasyon iyon veya bileşikleri meydana gelir. Örneğin NH_3 'ın ilavesi ile $[\text{Cu}(\text{NH}_3)(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ ve $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ koordinasyon iyonları oluşur. Bakır(II) iyonları beşinci ve altıncı ligandı (su molekülleri olsa bile), güçlü bağlanamaz. Bu farklı davranışın sebebi "Jahn-Teller Kuramı" ile açıklanabilir. Bu kurama göre, doğrusal olmayan ve eşenerjili elektronik düzeyde bulunan herhangi bir moleküler sistem kararsız durumda iken simetrisini azaltabilir, eşenerjili düzeylerin yarılmasına neden olacak bir değişikliğe uğrayarak daha düşük enerjili duruma geçebilir. t_{2g}^6 ve e_g^3 elektronik yapısına sahip bakır(II) iyonunun kristal alanda e_g orbitallerinden birinde tek diğerinde ise iki elektron bulunacaktır. Dolayısıyla e_g orbitallerinin ($d_{x^2-y^2}$ ve d_z^2) eşenerjili durumu bozulur ve bakır(II) iyonu düzgün sekizyüzlünün merkezinde değil de bozulmuş bir yapının merkezinde yer alan bir iyon gibi davranır. Böyle yapılara genellikle 5. ve 6. ligandın bağlanması kararlılığın azalmasına neden olur. Beşinci ve altıncı ligandların zayıf bağlanması sonucu basamak oluşum sabiti K_5 ve K_6 çok küçüktür. Bakır (II) iyonlarının çok farklı aminler ile oluşturduğu koordinasyon iyon veya bileşikleri bilinmektedir. Bakır(II) iyonunun amin koordinasyon iyon veya bileşikleri, aqua koordinasyon iyon veya bileşiklerinden çok daha koyu mavi renklidirler(Cotton ve Wilkinson 1983).

Bakır(II) iyonunu hidrolizi ile ilgili kaynaklardan aşağıdaki çalışmalar belirlenmiştir. Bakır(II) iyonunun bir dimer olan katyonik hidroliz ürünü, $\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}$, 1943 yılında Pedersen tarafından, 1956 yılında Berecki-Biederman tarafından, 1968 yılında Ohtaki tarafından ve 1970 yılında Kakihani ve arkadaşları tarafından 3 M'lık farklı perklorat iyonik tuzlarının oluşturduğu ortamlarda belirlenmiştir. Perrin 1960 yılında daha seyreltik $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ çözeltisinde bakır(II) iyonunun hidrolizi ile ilgili çalışmalar yapmış ve Perrin' in bulduğu sonuçlar diğer araştırmacılarınkı ile

karşılaştırıldığında, en yüksek \bar{n} (metale bağlanan ligand sayısı) değerine ulaştığı görülmüştür.

Cu(OH)^+ 'nin kararlılığı da birçok araştırmacı tarafından belirlenmiştir. $\beta_{1,1}$ 'in en yüksek değeri Kakihani ve arkadaşları tarafından bulunmuştur. Mc Dowell ve Johnston 1936 yılında 0.04 ile 8.00 M arasında değişen KOH çözeltisi içerisinde CuO miktarını arttırarak yapmış oldukları çalışmalarda, Cu(OH)_3^- ve Cu(OH)_4^{2-} iyonlarının oluştuğunu belirlemişlerdir. pH'ın 8 ve 12 arasında olduğu çok seyreltik çözeltilerde, Cu(OH)^+ , $\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}$ ve Cu(OH)_2 önemli iken çok çok bazik çözeltilerde Cu(OH)_4^{2-} iyonunun varlığı gözlenmiştir (Baes ve Mesmer 1986). Bakır(II) iyonunun sulu çözeltideki hidrokso bileşiklerinin oluşumlarına ait denge tepkimeleri aşağıda gösterilmiştir.





$$\beta_{m,n} = \frac{[(M_m(OH)_n)^{(2m-n)+}][H^+]^n}{[M^{2+}]^m} \quad (2.9-7)$$

Genel olarak ise, bu tür hidroliz tepkimeleri (2.9-6) tepkimesinde gösterildiği gibi yazıldığından Ek-6'deki çizelge bu gösterim esasına göre düzenlendi ve hidroliz sabitleri verildi.

2.10 Cu(II) İyonunun 1,10-Fenantrolin ve 2,2'-Bipiridil ile Oluşturduğu Koordinasyon Bileşiklerinin Kararlılık Sabitleri

Huber ve arkadaşları 1971 yılında, birincil ligand olarak pirokatekol ve ikincil ligand olarak verici atomu N olan 2,2'-bipiridil, 4-(2'-piridil)imidazol, 2-pikolilamin, 4-aminometil imidazol ve etilendiamin ligandları ile Cu(II) metal iyonunun oluşturduğu ikili ve karışık-ligand komplekslerinin kararlılık sabitlerini 25 °C ve 0,1 M NaClO₄ iyonik ortamında, potansiyometrik olarak tayin etmişlerdir. Oluşturulan beş karışık-ligand komplekslerinin hepsi için elde edilen istatistiksel faktör olan logX değerinin beklenen logX= 0.6 değerinden daha büyük olduğu görülmüş ve karışık-ligand komplekslerinin tercih edilen türler olduğu sonucuna varılmıştır. N-ligand:Cu⁺²:pirokatekolat karışık-ligand komplekslerinin kararlılığı karşılaştırıldığında N-ligandlar için etilendiamin<4-aminometilimidazol<2-pikolilamin<4-(2'-piridil)imidazol<2,2'-bipiridil sırasını izlediğini ve etilendiaminin Cu⁺² metal iyonu ile sadece σ bağı oluştururken, 2,2'-bipiridil ile ise σ bağına ek olarak π bağı oluşturduğunu ve bunun sonucu olarak komplekslerin kararlılığın arttığını açıklamışlardır (Huber ve ark. 1971).

1971 yılında Sigel ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, birincil ligand olarak 2,2'-bipiridil ve ikincil ligand olarak beş ve altı üyeli şelatlar oluşturan L= okzalrat, glisinat, etilendiamin, malonat, β-alaninat ve propilendiamin seçilerek Cu(2,2'-

bipiridil)L karışık ligand kompleksleri incelenmiştir. $\Delta \log K = \log K_{MAB}^{MA} - \log K_{MB}^M = \log K_{MAB}^{MB} - \log K_{MA}^M$ ve $MA_2 + MB_2 \rightleftharpoons 2MAB$ dengesi için $\log X = 2 \log \beta_{MAB}^M - (\log \beta_{MA_2}^M + \log \beta_{MB_2}^M)$ değerleri hesaplanarak, (okzalot $\log X = \sim 4.9$, glisinat $\log X = 3.05$, etilendiamin $\log X = 1.10$, malonat $\log X = 5.49$, β -alaninat $\log X = 2.68$, propilendiamin $\log X = 0.06$) elde edilen $\log X$ sabitleri birbiri ile kıyaslanmıştır. Sonuç olarak, iki tane beş üyeli halka içeren karışık-ligand komplekslerinin bir beş ve bir altı üyeli halka içeren karışık-ligand komplekslerine göre daha az kararlı olduğu belirtilmiştir (Sigel ve ark. 1971).

Mitchell ve Sigel tarafından 1978 yılında yapılan çalışmada, potansiyometrik yöntem ile ATP ve 1,10-fenantrolinin Mg(II), Ca(II), Mn(II), Zn(II) ve Cu(II) metal iyonlarıyla ikili ve üçlü komplekslerini karakterize etmiş ve kararlılık sabitlerini hesaplanmıştır. Çalışmada elde edilen $\Delta \log K$ değerlerinden karışık-ligand komplekslerinin yapısını $M(\text{phen})\text{ATP}^{2-}$ şeklinde olabileceğini önermişlerdir (Mitchell ve Sigel 1978).

1979 yılında Mohan ve arkadaşları, potansiyometrik olarak 25 °C, 0,2 M KNO_3 iyonik ortamında Cu(II) metal iyonu ile A: imidazol ve L: bipiridil, histamin, glisin, aspartik asit, malonik asit ve 5-sülfosalisilik asit ligandları ile ikili ve MLA ve MLA_2 karışık-ligand komplekslerinin kararlılıklarını tayin etmişlerdir. Ayrıca karışık-ligand komplekslerinin kararlılık sırasının ligandlar için histamin < 5-sülfosalisilik asit < malonik asit < bipiridil < aspartik asit < glisin şeklinde arttığını belirtmişlerdir (Mohan ve ark. 1979).

Krishnamoorthy ve arkadaşları 1985 yılında, Cu(II), Zn(II), Ni(II), Co(II) ve Mn(II) metal iyonlarının sitidin-5'-monofosforik asit (CMP) ve çeşitli birincil ligandlar ile [1,10-fenantrolin (phen), glisilglisin (glygly), salisilik asit (sal)] oluşturduğu (1:1:1) oranındaki karışık-ligand komplekslerinin, 1:1 oranındaki metal komplekslerinin oluşum sabitlerinin ve her bir ligandın protonlanma sabitlerini potansiyometrik yöntemle 35 °C ve 0,1 M KNO_3 iyonik ortamda incelemişlerdir. Genelde tüm 1:1 ikili kompleksleri için kararlılık sırasının $\text{Mn(II)} < \text{Co(II)} < \text{Ni(II)} < \text{Cu(II)} > \text{Zn(II)}$ Irving-Williams sırasını izlediği sonucuna varmışlardır. 1,10-fenantrolinin çalışılan metal

iyonlarıyla π -bağı etkileşiminden dolayı bu ligandı içeren karışık-ligand komplekslerinin yüksek kararlılığa sahip olduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca herhangi bir metal iyonu için ligandın kararlılık sırasının M-Phen-CMP>M-glygly-CMP>M-sal-CMP şeklinde olduğu açıklanmıştır (Krishnamoorthy ve ark. 1985).

Reddy ve arkadaşları 1989 yılında, Cu(II) metal iyonu ile birincil ligand olarak 4-amino-5-merkapt-1,2,4-triazol (AMT) veya 4-amino-5-merkapt-3-metil-1,2,4-triazol (AMMT) ve ikincil ligand olarak L-etilendiamin (en); 1,10-fenantrolin (phen); 2,2'-bipiridil (bpy); o-fenilendiamin (OP-DA); glisin (gly); o-aminofenol (o-AP); katekol (Cat); okzalik asit (Oxa) veya thiodiasetik asit (TDA)' in protonlanma sabitlerini, ikili ve karışık-ligand komplekslerinin kararlılık sabitlerini 30 °C ve 0,1 M KNO₃ iyonik ortamında, potansiyometrik olarak incelemişlerdir. Toplam kararlılık sabitleri, $\log \beta_{CuAL}^{Cu}$, ligandların bazikliği, istatistiksel faktörler, elektrostatik etkileşim, metal-ligand π -etkileşimi, stereokimyasal etkiler ve verici atomların doğası bakımından karşılaştırılmıştır (Reddy ve ark. 1989).

1992 yılında Odani ve arkadaşları, Cu(II) metal iyonu ile pteridin içeren üçlü ve dörtlü komplekslerinin kararlılığını araştırmış ve yapılarını sentez, spektroskopik, potansiyometrik ve X-ray difraksiyon metotları ile tayin etmişlerdir. Bpy ligandının iki N verici atomu ile Cu(II) metal iyonuna koordine olarak beş üyeli şelat halkası oluşturduğunu belirtmişlerdir. Cu(L)(PC); pterin-6-karboksilat (PC), L: bpy, phen, 2,2',6',2''-terpiridin (terpy), etilendiamin (en) ve dietilentriamin (dien), şeklindeki üçlü komplekslerin kararlılık sabitlerinin tayini için 25 °C ve 0,1 M KNO₃ iyonik ortamında potansiyometrik yöntem kullanılmış ve kararlılık sırasının L ile gösterilen ligandlar için bpy<terpy~phen<en<dien şeklinde olduğu sonucuna varılmıştır (Odani ve ark. 1992).

Zhang ve arkadaşları 1996 yılında, Cu(DA)(AA) şeklinde gösterilen karışık-ligand komplekslerinin kararlılığını potansiyometrik, spektroskopik ve X-Ray difraksiyonu yöntemleriyle araştırmışlardır. AA: 3,5-diiyodo-L-tyrosinat (I₂tyr) veya L-tyrosinat (Tyr); DA: phen, bpy, 2-(aminometil)piridin (ampy), histamin (hista) veya etilendiamin (en). Oluşturulan metal komplekslerinin kararlılığını 25 °C, 0,1 M KNO₃

iyonik ortamında potansiyometrik titrasyon metodu ile tayin etmişlerdir (Zhang ve ark. 1996).

Song ve arkadaşları 1998 yılında, sulu çözeltilerde, potansiyometrik yöntemle 25 °C ve 0,1 M NaNO₃ iyonik ortamında Cu(II) metal iyonu ile bpy ve phen'in 1:1 ikili komplekslerinin ve oluşturulan ikili komplekslerle metilfosfonilfosfat (MePP³⁻) arasında elde edilen karışık-ligand komplekslerinin kararlılığını hesaplamışlardır (Song ve ark. 1998).

Farkas ve arkadaşları 2000 yılında, potansiyometrik (25 °C, 0,1 M KCl), spektrofotometrik, EPR ve kalorimetrik metotlar ile M: Cu(II), Ni(II) ve Zn(II) metal iyonlarının A: asetohidroksamat (AHA), N-metilasetohidroksamat (MeAHA) veya N-fenilasetohidroksamat (PhAHA) ve B: etilendiamin (en), 2,2'-bipiridin (bpy), glisinat (gly), 4,5-dihidroksibenzen 1,3-disülfat (Tiron), dietilentiramin (dien) veya 2,2':6,2''-terpiridin (terpy) ligandlarıyla oluşturduğu MAB karışık-ligand komplekslerinin kararlılığını araştırmışlardır (Farkas ve ark. 2000).

Bandyopadhyay ve arkadaşları tarafından 2006 yılında yapılan çalışmada, Cu(II), Ni(II), Co(II), Zn(II) ve Mn(II) metal iyonlarıyla dört dişli (O⁻, N, O⁻, N) verici ligand olan N-(2-hidroksibenzil-L-histidin (H₂L) ikili ve yine aynı ligandın iki dişli (N,N) verici ligand olan phen, bpy, en'in oluşturduğu karışık-ligand komplekslerinin oluşumu üzerine denge çalışması, 25 °C ve 0,1 M NaNO₃ iyonik ortamında, sulu çözeltilerde potansiyometrik olarak gerçekleştirilmiştir. Her bir ligandın protonlanma sabiti yine aynı deneysel ortamda hesaplanmıştır. Oluşturulan ikili ve üçlü komplekslerin varlığı UV-vis ve EPR ölçümleri yapılarak açıklanıp, çeşitli fizikokimyasal çalışmalar ile de karakterize edilmiştir (Bandyopadhyay ve ark. 2006).

2007 yılında Yodoshi ve arkadaşları, elde ettikleri üç kompleksin [Cu(Gly)(bpy)(Cl)].2H₂O (1) (Gly: glisin, bpy: 2,2'-bipiridin); [Cu(Gly)(phen)(Cl)]₂.7H₂O (2) (phen: 1,10-fenantrolin) ve [Cu(Gly)(bpa)(H₂O)Cl] (3) (bpa: 2,2'-bipiridilamin) serisinin kristal yapılarını incelemiş ve Cu(II) karışık-ligand komplekslerinin koordine olma özellikleri karşılaştırılmıştır. (1) ve (3) komplekslerinde Cu(II) merkez atomunun benzer bozulmuş oktahedral koordinasyon geometrisine sahip olduğunu, kompleks (2) de ise Cu(II) merkez atomunun bozulmuş kare piramidal

geometriye sahip olduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca tüm komplekslerde bpy, phen ve bpa gibi aromatik heterosiklik bileşiklerin iki dişli N,N' ligandı olarak davrandığını, gly ise N,O ligandı olarak davrandığını açıklamışlardır (Yodoshi ve ark. 2007).

2.12 Cu(II) İyonunun Glisin, Lösin ve Glutamin ile Oluşturduğu Koordinasyon Bileşiklerinin Kararlılık Sabitleri

Sovago ve Gergely tarafından 1975 yılında yapılan çalışmada, Cu(II)-diamin-gly veya Cu(II)-diamin-diamin karışık-ligand komplekslerinin kararlılık sabitlerini tayin etmek için pH-metrik denge çalışmaları yapılmıştır. Potansiyometrik ölçümler 25 °C ve 0,2 M KCl iyonik ortamında gerçekleştirilmiştir. Kalorimetrik ölçümler yapılarak entalpi değerleri de karşılaştırılmıştır (Sovago ve ark. 1976). Gergely ve arkadaşlarının 1975 yılında yaptıkları çalışmada ise, Cu(II)-asparagin ve Cu(II)-glutamin ikili komplekslerinin ve glisin, serin ikincil ligandlarıyla oluşturdukları karışık-ligand komplekslerinin denge çalışması potansiyometrik (25 °C ve 0,2 M KCl) ve termodinamik olarak incelenmiştir. Cu(II)-glutamin komplekslerinde glutaminin Cu(II) metal iyonuna amino ve karboksilat grubu ile bağlandığı da belirtilmiştir. Cu(II)-glutamin-glisin karışık-ligand kompleksi için $\log \beta_{111}$ değeri 14,70 olarak verilmiştir (Gergely ve ark. 1975).

Yamauchi ve arkadaşları 1980 yılında yaptıkları çalışmada, histidin içeren amino asit-Cu(II) karışık-ligand komplekslerinin dengelerini 20% dioksan-su ortamında, 25 °C ve 0,1 M KNO₃ iyonik ortamında potansiyometrik olarak araştırmışlardır. (Amino asit: A: serin, treonin, homoserin, asparagin, glutamin, sitrullin, glisin, alanin ve valin) CuA, CuA₂ ve Cu(his)(A) komplekslerinin toplam kararlılık sabitlerinin sulu çözeltide elde edilen değerlerden daha büyük olduğunu belirtmişlerdir. pH' ın bir fonksiyonu olarak çizilen dağılım eğrilerinde nötral bölgede Cu(His)(A) şeklindeki karışık-ligand komplekslerinin baskın tür olarak bulunduğu sonucuna varmışlardır (Yamauchi ve ark. 1980).

1990 yılında Rey ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, Cu(II), Zn(II), Cd(II), Pb(II), Ni(II), Co(II), Ca(II) ve Mg(II) metal iyonlarıyla ile L-lösin, L-serin amino asitlerinin oluşturduğu ikili komplekslerinin kararlılığını 298 K sıcaklık ve 0,1 M KNO₃ iyonik ortamında çeşitli oranlardaki etanol-su içerisinde potansiyometrik olarak çalışmışlardır. Oluşturulan komplekslerin denge sabitleri amino asitlerin asit-baz karakteri ve katyonların özellikleri bakımından değerlendirilmiştir. Komplekslerin kararlılık sırasının metal iyonları için Cd(II)<Co(II)<Zn(II)<Pb(II)<Ni(II)<Cu(II) şeklinde olduğunu ve her bir metal iyonuyla lösinin oluşturduğu komplekslerin kararlılığının, serinin oluşturduğu komplekslerden daha büyük olduğu sonucuna varmışlardır (Rey ve ark. 1990).

Ullah ve arkadaşlarının 1991 yılında yaptıkları çalışmada, Cu(II) ve Ni(II) metal iyonlarının A: 2,6-piridindikarboksilik asit (dpa) ve iminodiasetik asit (imda) ile L: glisin, alanin, fenilalanin, tirozin, triptofan, etilendiamin, 1,3-propandiamin, okzalik asit, katekol, tiron, pirogallol, o-aminofenol ve o-fenilendiamin ligandlarıyla oluşturduğu MAL şeklindeki karışık-ligand komplekslerini 25 °C ve 0,2 M NaClO₄ iyonik ortamında potansiyometrik olarak çalışmışlardır. Karışık-ligand kompleksleri için $\Delta \log K$ değerlerini elde etmişlerdir. M-dpa-L kompleksi için elde edilen $\Delta \log K$ değerinin M-imda-L kompleksi için elde edilen değerden daha az negatif olmasını, dpa'nın π -asidik karaktere sahip olmasına ve M-N π bağı oluşturmasıyla yorumlamışlardır (Ullah ve ark. 1991).

1997 yılında Fernandes ve arkadaşları, Cu(II) metal iyonu ile birincil ligand olarak hidroksumik asit ve ikincil ligand olarak histamin, histidin ve glisinin 25 °C ve 0,1 M NaClO₄ iyonik ortamında potansiyometrik ve spektroskopik olarak çalışmışlardır. Amino asitlerin Cu(II) metal iyonuna sadece karboksilat ve amino grubundan bağlandığını da belirtmişlerdir (Fernandes ve ark. 1997).

Amrallah ve arkadaşlarının 1998 yılında yaptıkları çalışmada, Cu(II), Zn(II), Cd(II) metal iyonları ile birincil ligand olarak seçtikleri glisin, DL-alanin veya DL-lösin amino asitleri ile ikincil ligand olarak seçtikleri 2-cyanometil benzimidazol (ABI) ve barbitürik asit (ABA) ligandlarının (1:1:1) oranında MAB karışık-ligand

komplekslerinin oluşum sabitlerini potansiyometrik olarak 40% EtOH (etil alkol) ortamında, 37 °C ve 0,15 M NaClO₄ iyonik şiddetine sahip deneysel şartlarda tayin etmişlerdir. $\Delta \log K$, $\log X$ ve $\Delta \log X'$ parametrelerini hesaplamış ve bu parametreler bakımından ikili ve karışık-ligand komplekslerini karşılaştırmışlardır. Buna ilaveten, Cu(II) komplekslerini sentezlemiş ve IR spektroskopisi yöntemini kullanarak ligandların koordinasyon merkezlerini belirlemişlerdir (Amrallah ve ark. 1998).

1997 yılında Khalil ve arkadaşları, bazı toprak alkali (Mg, Ca, Sr, Ba) ve geçiş metal iyonları (Cu, Co, Ni, Zn, Mn ve Cd) ile birincil ligand olarak dipikolinik asit ve ikincil ligand olarak biyolojik önemi olan glisinin ikili ve karışık-ligand komplekslerini potansiyometrik yöntem ile incelemişlerdir. Ligandların protonlanma sabitlerini belirleyip, sulu çözeltide 25 °C' de ve 0,1 M NaNO₃ iyonik ortamında komplekslerin kararlılık sabitlerini hesaplamışlardır. Ayrıca karışık-ligand kompleksler için şelatlaşma biçimi kondüktivite ölçümleri ile de araştırılmıştır (Khalil ve ark. 1997). 1999 yılında Khalil ve Attia tarafından yapılan çalışmada ise, Cu(II) metal iyonu ile birincil ligand olarak dipikolinik asit ve ikincil ligand olarak glisin, norvalin, aspartik asit ve glutamik asit ligandları seçilerek, ligandların protonlanma sabitleri ve komplekslerin kararlılık sabitleri sulu çözeltide, farklı sıcaklıklarda ve 0,1 M NaNO₃ iyonik ortamında potansiyometrik yöntem ile belirlenmiştir. İkili ve karışık-ligand komplekslerinin $\Delta \log K$ değerleri ΔH° , ΔS° ve ΔG° termodinamik parametreleri ile birlikte değerlendirilmiştir (Khalil ve Attia. 1999).

Doğan ve arkadaşlarının 2001 yılında yaptıkları çalışmada, Cu(II) metal iyonuyla bazı α -amino asitlerin (glisin, DL-alanin, DL-valin, L-lösin, L-asparagin, L-glutamin) ikili komplekslerinin kararlılık sabitlerini ve her bir ligandın protonlanma sabitlerini çeşitli yüzdelerde dioksan-su ortamlarında, 25 °C ve 0,1 M KCl iyonik ortamında incelenmiştir. Değişik yüzdelerdeki sulu çözelti ile dioksan-su ortamları karşılaştırıldığında oluşan komplekslerin kararlılık sabitlerinin dioksan-su ortamlarında, daha büyük kararlılığa sahip olduğu belirtilmiştir (Doğan ve ark. 2001).

Anwar ve Azab' ın 1999 yılında yapmış oldukları çalışmada, bazı metal iyonları ile [Cu(II), Zn(II), Ni(II), Co(II),Mn(II)] birincil ligand olarak, glisin, serin, metionin,

aspartik asit, glutamik asit, histidin ve ikincil ligand olarak bazı zwitteriyonik tamponlar β -hidroksi-4-morfolinpropansülfonik asit (MOPSO), 4-morfolinpropansülfonik asit (MOPS), 3-[bis(2-hidroksietil)amino]-2-hidroksi-1-propansülfonik asit(DIPSO) ve 3-[N-tris(hidroksimetil)-metil)amino]-2-hidroksi-1-propansülfonik asit (TAPSO) seçilerek her bir ligandın protonlanma sabitlerini, ikili ve karışık-ligand komplekslerinin kararlılık sabitlerini belirlemiştir. Karışık-ligand komplekslerinde kararlılık sırasının metal iyonları bakımından genel olarak $\text{Cu(II)} > \text{Ni(II)} > \text{Co(II)} > \text{Zn(II)} > \text{Mn(II)}$ şeklinde azaldığını belirtmişlerdir (Anvar ve ark. 1999). Azab ve arkadaşları tarafından 2004 yılında yapılan diğer bir çalışmada ise, seçtikleri metal iyonlarıyla (Cu(II) , Ni(II) , Co(II) , Mn(II) , Zn(II) , Ca(II) , Mg(II)) guanin, timin, adenin, urasil, 6-oksipurin ve glisin, bisin, trisin ve ADA [N-(2-asetamid)-3-iminodiasetik asit] ligandlarının 1:1:1 mol oranlarında üçlü komplekslerini 25 °C, 0,1 M KNO_3 iyonik ortamında potansiyometrik olarak incelemiştir (Azab ve ark. 2004).

2004 yılında Shehata ve arkadaşları, Cu(II) metal iyonu ile 6-aminopenisillanik asitin (APA) komplekslerinin oluşum dengesini Cu(APA)B (B: glisin, alanin, valin, isolösin, fenilalanin, prolin, hidroksprolin, serin, treonin, ornithin, metionin, histidin, gisilglisin ve inosin) karışık-ligand kompleksleri 25 °C, 0,1 M iyonik ortamında araştırmışlar ve $\Delta \log K$, $\log X$ ve $\log \beta$ parametreleri bakımından değerlendirmişlerdir (Shehata ve ark. 2004).

Sanaie ve Haynes 2005 yılında yaptıkları çalışmada, bazı amino asitlerin (lösin, valin, prolin, fenilalanin ve hidroksprolin) protonlanma sabitlerini ve bu amino asitlerin Cu(II) metal iyonu ile oluşturduğu ikili ve karışık-ligand komplekslerinin kararlılık sabitlerini 288,15 K ve 348,15 K sıcaklıkları arasında potansiyometrik olarak incelemiştir (Sanaie ve ark. 2005).

2005 yılında Altun ve Köseoğlu, Cu(II) , Ni(II) ve Zn(II) metal iyonlarıyla histidin, histamin ve glisin ligandlarının ikili ve üçlü komplekslerini, her bir ligandın protonlanma sabitini 25 °C, 0,1 M KCl iyonik ortamında ve sulu çözeltide potansiyometrik olarak belirleyip, komplekslerin kararlılık sabitlerini Best bilgisayar programı kullanarak hesaplamışlardır. Histidinin çok dişli yapısı nedeniyle,

komplekslerinde histamin gibi, glisin gibi ve imidazolpropanoik asit gibi bağlanıp bağlanmadığını araştırmışlardır. $\Delta \log K$, $\log X$ ve Δ_{1110} parametrelerini belirleyip, ikili ve üçlü kompleksleri bu parametreler bakımından karşılaştırmışlardır. Metal iyonları bakımından komplekslerdeki kararlılık sırasının $\text{Cu(II)} > \text{Ni(II)} > \text{Zn(II)}$ şeklinde olduğunu ve bu sıranın Irving-Williams sırasıyla uyum içinde olduğunu açıklamışlardır (Altun ve ark. 2005).

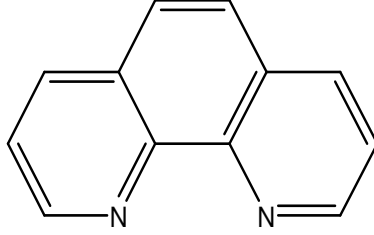
2005 yılında Taha ve Khalil tarafından yapılan çalışmada, Co(II) , Ni(II) ve Cu(II) iyonları ile birincil ligand olarak bisin ve ikincil olarak glisin, α -alanin, lösin, valin, asparagin, β -alanin, aspartik asit ve glutamik asitin karışık-ligand komplekslerinin kararlılık sabitlerinin $25\text{ }^\circ\text{C}$, 0 M , $0,06\text{ M}$, $0,1\text{ M}$, $0,15\text{ M}$, $0,2\text{ M}$, ve $0,25\text{ M NaNO}_3$ iyonik ortamlarında potansiyometrik olarak tayin etmişlerdir. Aynı metal iyonu ile elde edilen üçlü komplekslerde ligandlar için kararlılık sırasının lösin>valin>fenilalanin>asparagin şeklinde olduğunu, metal iyonları için ise $\text{Co(II)} < \text{Ni(II)} < \text{Cu(II)}$ sırasını izlediğini ve Irving-Williams sırası ile uyum içinde olduğunu belirtmişlerdir (Taha ve ark. 2005).

2006 yılında Felcman ve arkadaşları ise, Cu(II) iyonu ile ATP, fosfokreatin ve çeşitli amino asitlerle (serin, tirozin, treonin, glisin) ikili ve karışık-ligand komplekslerin kararlılık sabitlerini potansiyometrik ($25\text{ }^\circ\text{C}$, $0,1\text{ M KNO}_3$) ve spektroskopik olarak incelemişlerdir. $\Delta \log K$ değerlerini belirleyerek, karışık-ligand kompleksleriyle ikili kompleksleri karşılaştırmışlardır (Felcman ve ark. 2006).

BÖLÜM 3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Çözeltilerin Hazırlanması

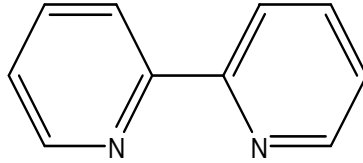
3.1.1 Çalışmada kullanılan ligandlar:



1,10-Fenantrolin (phen, L)

(3.1.1-1)

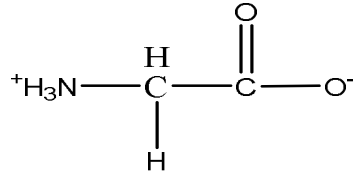
(3.1.1-1) formülü ile açık yapısı gösterilen 1,10-fenantrolin % 99,5 saflıkta (Merck) kullanıldı.



2,2'-Bipiridil (bpy, L)

(3.1.1-2)

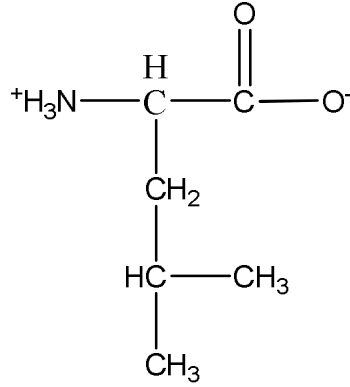
(3.1.1-2) formülü ile açık yapısı gösterilen 2,2'-bipiridil % 98 saflıkta (Fluka) kullanıldı.



Glisin (gly, HL)

(3.1.1-3)

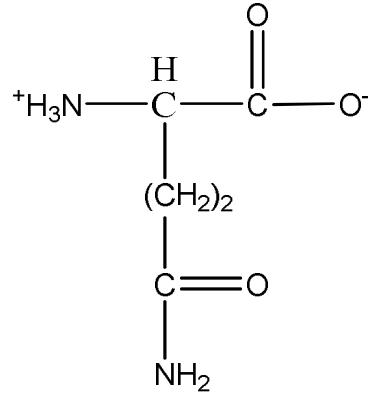
(3.1.1-3) formülü ile açık yapısı gösterilen % 99 saflıktaki glisin (Fluka) kullanıldı.



Lösin (leu, HL)

(3.1.1-4)

(3.1.1-3) formülü ile açık yapısı gösterilen % 98 saflıktaki lösin (Sigma) kullanıldı.



Glutamin (gln, HL)

(3.1.1-5)

(3.1.1-3) formülü ile açık yapısı gösterilen % 99 saflıktaki glutamin (Sigma) kullanıldı.

3.1.2 Bakır(II) stok çözeltisinin hazırlanması:

Analitik saflıkta, % 98' lik bakır(II) klorür, CuCl_2 (Merck), derişik hidroklorik asidin (% 37 HCl, d= 1.18) çok az aşırısında çözüldü. 10^{-2} M stok çözeltisinin hazırlanmasında seyreltme işlemi kaynamış deiyonize su ile yapıldı.

Destilasyon yöntemi ile elde edilen saf suyun ultrapure saf su cihazından (Barnstead) geçirilmesi ile iyonlar giderildi ve su içinde çözülmüş olan gazların uzaklaştırılması amacı ile ayrıca iki saat kaynatılarak deiyonize su elde edildi.

Stok çözeltideki bakır(II) derişimi, standart EDTA çözeltisi ile kompleksometrik titrasyon sonucu bulundu (Schwarzanbach ve Flaschka 1969).

Bakır(II) stok çözeltisinde bulunan aşırı asit miktarı, (1:1) mol oranındaki Cu(II):DTPA çözeltisinin potansiyometrik titrasyonu ile belirlendi. (1:1) mol oranındaki Cu(II):DTPA koordinasyon iyonunun oluşumunda deneysel olarak bulunan baz derişiminden, beklenen dönüm noktasına kadar harcanması gereken teorik baz derişimi

ıkarılarak bakır(II) stok çözeltisindeki aşırı asit miktarı bulundu (Türkel 1997). Bu miktar (1:1) bakır(II):EDTA özeltisinin potansiyometrik titrasyonu ile kontrol edildi (Harris ve Martell 1976).

3.1.3 Standart potasyum hidroksit çözeltisinin hazırlanması:

0.1 M derişiminde hazırlanan potasyum hidroksit çözeltisi için analitik saflıktaki KOH (% 84, Merck) kullanıldı. Standart KOH özeltisi deiyonize su ile hazırlandı. Potansiyometrik titrasyonlarda kullanılan KOH özeltisi, CaCl₂ içeren tüp takılı şişelerde saklandı. Potasyum hidroksit çözeltisinin derişimi, etüvde 110 °C'de bir gece bekletilmiş olan potasyum hidrojen ftalatın (% 99.9, Merck) potansiyometrik titrasyonu ile belirlendi.

3.1.4 Sabit iyonik ortam sağlamak için kullanılan kimyasal madde

Potansiyometrik çalışmalarda iyonik ortamı sabit tutmak amacı ile % 99 saflıktaki potasyum klorür (KCl, Merck) kullanıldı.

3.1.5 Azot gazı

Habaş marka % 99.99 saflıktaki azot gazı (N₂) potansiyometrik titrasyonların asal gaz ortamında gerçekleşmesinde kullanıldı.

3.2 Deneysel Yöntemler ve Kullanılan Aletler

3.2.1 Potansiyometri

3.2.1.1 Genel özellikler

Potansiyometri, elektrokimyasal hücrelerde fark edilebilir bir akım geçmezken yapılan potansiyel ölçümüne dayanan bir yöntemdir. Bu yöntem iyonik denge araştırmaları için oldukça elverişli olması sebebiyle 20.yüzyıl başından beri titrimetrik analizlerde dönüm noktasını saptamak amacıyla kullanılmaktadır (Skoog ve ark.,1998).

Potansiyometrik yöntem; bir karşılaştırma (referans) elektrodu ve uygun bir ikinci (indikatör) elektrot ile oluşturulan elektrokimyasal hücrede potansiyel farkın ölçüldüğü ve çözeltideki iyonların nicel analizlerinin gerçekleştiği yöntem olarak tanımlanır (Yıldız ve ark. 1997).

Potansiyometrik analizler için kullanılabilecek bir hücre şematik olarak aşağıda gösterilmektedir.

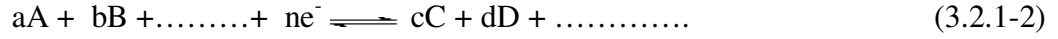
Referans elektrot / tuz köprüsü / analit çözeltisi / indikatör elektrot

Bu hücrenin potansiyeli (3.2.1-1) eşitliği ile verilebilir.

$$E_{\text{hücre}} = E_{\text{ind}} - E_{\text{ref}} + E_j \quad (3.2.1-1)$$

Referans elektrot ile, elektrot potansiyeli (E_{ref}) tam olarak bilinen bir yarı hücre oluşturulur ve bu yarı hücrenin potansiyeli incelenen çözeltide bulunan iyonların derişiminden bağımsızdır. İndikatör elektrot (E_{ind}) ise, incelenen çözeltideki iyonların aktivitesine bağılı olarak potansiyel farkı oluşturan diğ er yarı hücrede bulunur. Temas potansiyeli (E_j) iki yarı hücreden ibaret potansiyometrik hücrenin üçüncü bileşeni olan tuz köprüsünün her iki ucundaki sıvı ile temasından dolayı ortaya çıkan potansiyel olarak tanımlanır (Skoog ve ark.1992).

Bir indikatör elektrodun gözlenen potansiyeli, bulunduğu yarı hücredeki iyonların başlangıç derişimleri ile denge derişimlerine bağılı olarak değişir. Çözeltideki iyonların derişimi ve indikatör elektrot potansiyeli arasındaki ilişki (3.2.1-2) tersinir yarı tepkimesi ile incelenebilir.



Bu tersinir tepkimede büyük harfler yarı tepkimeye katılan türlerin formüllerini, e^- , alınan elektronu ve küçük harfler yarı tepkimede yer alan her bir türün mol sayısını belirtir. Bu yarı pil tepkimesinde elektrot potansiyeli Nernst eşitliği (3.2.1-3) ile verilir.

$$E_{(hücre)} = E^0_{(hücre)} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_A^a \cdot a_B^b}{a_C^c \cdot a_D^d} \quad (3.2.1-3)$$

Burada,

$E^0_{(hücre)}$: Net hücre reaksiyonunun standart potansiyeli

R : Gaz sabiti (8.314 J.K⁻¹.mol⁻¹)

T : Sıcaklık (K)

n : Yarı pil tepkimesindeki elektronların mol sayısı

a : Maddelerin aktiflikleri

25 °C için bu sabitleri n sayısal değerleri yerine konulduğunda (3.2.1-4) eşitliği elde edilir.

$$E_{(hücre)} = E^0_{(hücre)} + \frac{0.0592}{n} \log \frac{a_A^a \cdot a_B^b}{a_C^c \cdot a_D^d} \quad (3.2.1-4)$$

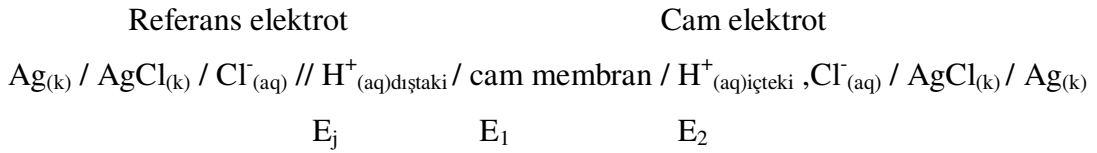
Sabit iyonik ortamda aktiflik katsayıları sabit olacağından (3.2.1-4) eşitliğinde aktiflik yerine derişim değerleri yazılabilir(3.2.1-5).

$$E_{(hücre)} = E^0_{(hücre)} + \frac{0.0592}{n} \log \frac{c_A^a \cdot c_B^b}{c_C^c \cdot c_D^d} \quad (3.2.1-$$

3.2.1.2 Kombine cam elektrot

Bir iyonun derişimini, bu iyonun bulunduğu bir yarı hücre ile oluşan elektrokimyasal hücrenin ölçülen potansiyelinden ve bu yarı hücrenin bilinen standart potansiyeli yardımı ile, Nernst eşitliğinden (3.2.1-3) hesaplanabilir. Bu tekniğin en iyi uygulaması çözeltilinin hidrojen iyonu derişiminin diğer bir ifade ile pH'nın tayinidir.

Bu çalışmada tüm pH ölçümleri Schott marka kombine cam elektrot ile gerçekleştirildi. Kombine cam elektrot, bir indikatör ve bir referans elektrottan oluşur. Böyle bir hücrenin şematik gösterimi aşağıdaki gibidir (Harris, 1982).



Böyle bir hücrenin potansiyeli eşitlik (3.2.1-6) ile verilir.

$$E = E_{cam} - E_{ref} + E_j \quad (3.2.1-6)$$

Bu araştırmada kullanılan kombine cam elektrot bir cam indikatör elektrot ve gümüş/gümüş klorür referans elektrottan ibarettir. Gümüş/gümüş klorür referans elektrotlar hem gümüş klorür hem de potasyum klorür doygun bir çözeltiliye daldırılmış bir gümüş telden ibarettir. Bu yarı hücrede gerçekleşen tepkime (3.2.1-7) deki gibidir.



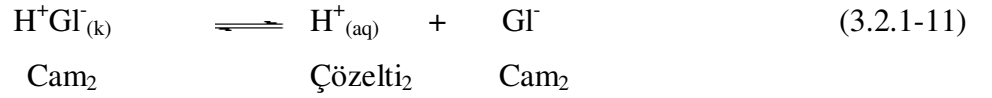
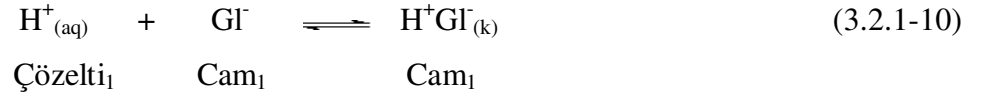
(3.2.1-6) eşitliğinde E_{cam} , cam elektrodun potansiyelidir. Cam elektrodun potansiyeli, cam membranın iki yüzeyi arasındaki potansiyel farkıyla (E_s), içteki referans elektrot potansiyellerinin ($E_{Ag/AgCl}$) toplamından oluşur(3.2.1-8)

$$E_{cam} = E_s + E_{Ag/AgCl} \quad (3.2.1-8)$$

E_s , sınır potansiyeli, cam membranın iki yüzeyi arasındaki potansiyel farkına eşittir (3.2.1-9). Bu potansiyel farkı, ince aktif cam membrandan hidrojen iyonlarının taşınımı nedeniyle gözlenir.

$$E_s = E_1 - E_2 \quad (3.2.1-9)$$

Bir cam membranın katyonlara karşı indikatör elektrot olarak işlev görebilmesi için elektriği iletmesi gerekmektedir. Hidratlaşmış jel tabakasındaki iletkenlik hidrojen iyonlarının hareketi ile ilgilidir. Çözelti/jel ara yüzeyi boyunca iletkenlik (3.2.1-10) ve (3.2.1-11) tepkimeleri ile oluşur.



(3.2.1-10) ve (3.2.1-11) denge tepkimelerinde alt indis (1), cam ile örnek çözeltisi arasındaki ara yüzeyi, alt indis (2) ise iç çözelti ile cam arasındaki ara yüzeyi gösterir. Bu iki denge, membranın iki tarafındaki çözeltideki hidrojen iyonu aktiflikleri ile belirlenir (Skoog ve ark. 1992).

Kombine cam elektrot potansiyeli; aktifliğin fonksiyonu olarak (3.2.1-12) eşitliği ile veya pH'ın fonksiyonu olarak (3.2.1-13) eşitliği ile belirtilir.

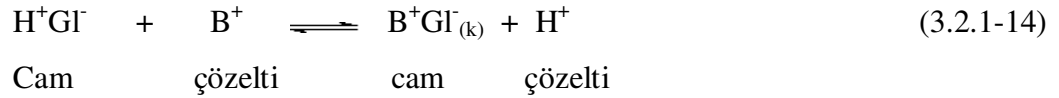
$$E_{(\text{hücre})} = E^0_{(\text{hücre})} + \frac{RT}{nF} \log a_{\text{H}^+} \quad (3.2.1-12)$$

$$E_{(\text{hücre})} = E^0_{(\text{hücre})} - \frac{RT}{nF} \text{pH} \quad (3.2.1-13)$$

Hidrojen iyonu aktifliği cam membranın içinde ve dışında aynı olduğunda bile küçük bir potansiyel doğar. Buna asimetri potansiyeli denir. pH'ı bilinen çözeltilerde elektrodun kalibrasyonunu yapmak suretiyle düzeltme yapılır (Skoog ve ark. 1992).

Elektrodun pH'a duyarlı kısmı elektrodun dış tarafında özel olarak yapılmış ince cam membrandır. Kombine cam elektrotta ölçülen potansiyel farkı bu cam membrandan hidrojen iyonlarının taşınımı nedeniyle gözlenir. Bu membranlar da çok kullanılan Corning 015 camı yaklaşık %22 Na₂O, %6 CaO ve %72 SiO₂'den oluşmaktadır (Haris 1982, Skoog ve ark. 1992).

Bu membranlar yaklaşık pH= 9'a kadar hidrojen iyonlarına karşı çok mükemmel seçicidirler. Kombine cam elektrotların, bazik çözeltilerde hidrojen iyonunun yanında alkali metal katyonlarına karşı da seçiciliğine alkali hatası denmektedir. "Alkali hatası", çözeltideki katyonlar ile cam yüzeyindeki hidrojen iyonları arasında (3.2.1-14) değişim dengesi kurulduğu varsayılarak açıklanabilir (Skoog ve ark. 1992).



Burada B⁺ sodyum gibi tek yüklü katyonları göstermektedir.

3.2.1.3 Hidrojen iyonu derişiminin ölçülmesi

Lewis asidi olarak davranan metal iyonları, Lewis bazı olarak davranan ligandların verici atomlarındaki ortaklanmamış elektron çiftlerini ortaklaşa kullanarak koordinasyon iyon ve bileşiklerini oluştururlar. Bir metal iyonu; hidrojen içeren bir Lewis bazının yani asidik bir bileşiğin konjuge bazı olan bir ligand ile koordinasyon bileşiği oluşturduğunda hidrojen iyonu ortama geçer.



Burada M^{m+} metal iyonunu; H_nL asidik ligandı ve ML^(m-n) koordinasyon iyon veya bileşiğini göstermektedir.

$ML^{(m-n)}$ iyon veya bileşiminin oluşumu ile çözeltinin hidrojen iyonu derişimi artar yani pH düşer. pH'daki düşmenin büyüklüğü koordinasyon bileşiminin kararlılığının kantitatif ölçüsüdür. Yani (3.2.1-15) denge tepkimesinin denge sabiti ne kadar büyük ise, oluşan koordinasyon bileşimi o kadar kararlıdır.

3.2.2 Kullanılan titrasyon düzeneđi

Bu çalışmada, potansiyometrik titrasyonlar, Schott-Gerade marka Titroline Alfa Plus model otomatik titratör ve kombine cam elektrot kullanıldı. pH ölçümleri, bir bilgisayar ile desteklenen sistemde, 100 mL hacimli çift cidarlı titrasyon hücresinde ve sabit sıcaklıkta gerçekleştirildi. Sıcaklığı sabit tutmak için titrasyon hücresinin çeperinden termostattan (B.Braun,Termomix UB) gelen $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ daki su dolaştırıldı. Teflon kapağı olan bu titrasyon hücresi, deneyleri azot atmosferinde gerçekleştirmek amacıyla bir azot tüpüne bağlandı.

İyonik ortamı sabit tutmak amacıyla potansiyometrik titrasyonlar 0.1 M KCl ortamında gerçekleştirildi. Titrasyon hücresindeki çözeltinin homojenliği manyetik karıştırıcı ile sürekli karıştırılarak sağlandı. Tüm potansiyometrik titrasyonlar ayarlı 0.1 M KOH çözeltisinin otomatik büretten titrasyon hücresine ilavesi ile yapıldı.

pH-metrenin ayarlanması, her titrasyon serilerinden önce pH= 4.0 ve pH= 7.0 tamponları ile yapıldı. Elektrot ayarlanması ise seyreltik hidroklorik asitin ayarlı KOH ile potansiyometrik titrasyonu ile gerçekleştirildi.

BÖLÜM 4

DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1 1,10-Fenantrolin, 2,2'-Bipiridil, Glisin, Lösin ve Glutaminin Protonlanma Sabitlerinin Belirlenmesi

Bu çalışmada, incelenen, 1,10-fenantrolin, 2,2'-bipiridil, glisin, lösin, glutaminin protonlanma sabitleri potansiyometrik yöntemle tayin edildi. Tayin edilen sabitlerin, stokiyometrik protonasyon sabitleri olması istendiğinden, tayinlerde kullanılan potansiyometrik titrasyon hücresi hidrojen iyonu aktivitesi yerine, hidrojen iyonu konsantrasyonu ölçecek şekilde kalibre edildi. Protonlanma sabitlerinin belirlenmesi amacıyla kullanılan hücrenin kalibrasyonu için gerekli olan kalibrasyon sabitleri, E^0 ve s değerleri ayarlı kuvvetli asit çözeltisinin, ayarlı kuvvetli baz çözeltisiyle titrasyonundan elde edilen mV değerlerinin pH'ya karşı grafiğe geçirilmesiyle çizilen $E_{\text{hücre}} - \log[H]$ eğrilerinden yararlanılarak bulundu. Eğrilerin lineerliği en küçük kareler metodu ile kontrol edilmiş ve korrelasyon katsayılarının yaklaşık olarak 0,9999 ve Nernst faktörü s değerinin 25 °C için teorik olarak bilinen değer olan 59,16'ya çok yakın olarak bulundu. Yapılan hücre kalibrasyonunun uygun olduğuna karar verildikten sonra, her bir ligandın çeşitli konsantrasyonları için stokiyometrik protonlanma sabitleri, potansiyometrik titrasyon metodu ile 0,1 M KCl iyonik ortamda, 25°C'da ve azot atmosferinde, Martell ve Motekaitis tarafından geliştirilen BEST bilgisayar programı (Ek-7) kullanılarak tayin edildi (Motekaitis and Martell, 1988). Bulunan sonuçlar Çizelge 4.1' de verildi.

Çizelge 4.1 1,10-Fenantrolin, 2,2'-Bipiridil, Glisin, Lösin, Glutaminin 0,1 M KCl ve 25 °C'daki protonlanma sabitleri

Ligand	logK ₀₁₀₁	logK ₀₁₀₂	Logβ ₀₁₀₂
1,10-Fenantrolin	4,95	-	6,75
2,2'-Bipiridil	4,41	-	5,71
Glisin	9,50	2,42	11,92
Lösin	9,55	2,33	11,88
Glutamin	9,00	2,20	11,20

$\sigma_{fit} \leq 0,02$

1,10-Fenantrolin ve 2,2'-bipiridil tüm tepkime dengelerinin denklemlerinde ve ilgili eşitliklerde, A kısaltması ile gösterildi. A ligandının kademeli protonlanma denge tepkimeleri (4.1-1 ve 4.1-3) ve bu denge tepkimelerine ait denge sabitleri (4.1-2 ve 4.1-4) eşitlikleri ile verildi.



$$K_{HA}^A = \frac{[HA^+]}{[A] \cdot [H^+]} \quad (4.1-2)$$

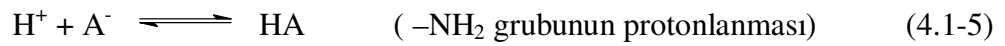


$$K_{H_2A}^{HA} = \frac{[H_2A^{2+}]}{[H^+] \cdot [HA^+]} \quad (4.1-4)$$

A ligandının birinci protonlanma sabiti (4.1-2) eşitliği ile, ikinci protonlanma sabiti, HA^+ iyonunun protonlanma sabiti ise (4.1-4) eşitliği ile gösterildi. 1,10-Fenantrolin ve 2,2'-bipiridilin protonlanma sabitlerini belirlemek için, 25 °C'de ve 0,1 M KCl iyonik ortamında farklı derişimlerde 1,10-fenantrolin ve 2,2'-bipiridil çözeltilerinin potansiyometrik titrasyonları gerçekleştirildi ve protonlanma sabitleri BEST bilgisayar programı ile hesaplandı.

Çalışmada kullanılan N-bazlı 1,10-fenantrolin ve 2,2'-bipiridil ligandlarının potansiyometrik titrasyon eğrilerinde (Şekil 4.2.1-1 ve 4.2.1-2) $m = 0$ (mmol baz/mmol ligand) noktasına kadar ayrışan protonların KOH ile nötralleşmesi gerçekleşmektedir. Hem 1,10-fenantrolin hem de 2,2'-bipiridilin aromatik azotlarına bağılı (NH^+) protonun ayrılması (1,10-fenantrolin için $\log K_{0102} = 1,8$ ve 2,2'-bipiridil için $\log K_{0102} = 1,3$) asidik bölgeye denk geldiğinden protonlanma sabiti tayin edilemedi ve potansiyometrik titrasyon eğrilerinde her iki aromatik azota bağılı protonların ayrılması belirgin olarak gözlenemedi.

Glisin, lösin ve glutaminin tüm tepkime dengelerinin denklemlerinde ve ilgili eşitliklerde, HA kısaltması ile gösterildi. A^- ligandının kademeli protonlanma denge (4.1-5 ve 4.1-7) tepkimeleri ve bu denge tepkimelerine ait denge sabitleri (4.1-6 ve 4.1-8) eşitlikleri ile verildi.



$$K_{HA}^A = \frac{[HA]}{[A^-] \cdot [H^+]} \quad (4.1-6)$$



$$K_{H_2A}^{HA} = \frac{[H_2A^+]}{[H^+] \cdot [HA]} \quad (4.1-8)$$

A⁻ iyonunun birinci protonlanma sabiti (4.1-6) eşitliği ile, ikinci protonlanma sabiti, HA ligandının protonlanma sabiti ise (4.1-8) eşitliği ile gösterildi. Glisin, lösin, glutaminin protonlanma sabitlerini belirlemek için, 25 °C'de ve 0,1 M KCl iyonik ortamında farklı derişimlerde amino asit çözeltilerinin potansiyometrik titrasyonları gerçekleştirildi ve protonlanma sabitleri BEST bilgisayar programı ile hesaplandı.

Çalışmada kullanılan glisin, lösin, glutamin amino asitlerinin sulu çözeltide potansiyometrik titrasyonundan elde edilen titrasyon eğrileri incelendiğinde (Şekil 4.2.1-3, 4.2.1-4 ve 4.2.1-5) m = 1.0 (mmol baz/mmol ligand)'de dönüm noktası gözlemlendi. Bunun nedeni, m = 0.0-1.0 aralığında (4.1-9) denge tepkimesi ile glisin, lösin, glutamin amino asitlerinden amonyum (NH₃⁺) grubundan ayrılan H⁺'un KOH ile nötralleşmesinin gerçekleşmesidir. Amino asitlere ait ilk ayrılan proton olan karboksilat (-COOH) grubuna ait protonun çok asidik olmasından dolayı, titrasyon eğrilerinde bu protonun ayrılmasına ait dönüm noktaları gözlenemedi.



4.2 Cu(II) İyonunun İkili Kompleksleri

Cu(II) metal iyonunun, 1,10-fenantrolin, 2,2'-bipiridil, glisin, lösin ve glutamin ile oluşturduğu komplekslerinin kararlılık sabitlerini belirlemek için potansiyometrik yöntem kullanıldı. Çizelge 4.1'deki protonlanma sabitleri kullanılarak 0,1 M KCl iyonik ortamda, 25 °C'da ve azot atmosferinde, Martell ve Motekaitis tarafından geliştirilen BEST bilgisayar programı (Ek-7) ile Cu(II) iyonunun, 1,10-fenantrolin, 2,2'-bipiridil, glisin, lösin ve glutamin ile oluşturduğu ikili komplekslerin kararlılık sabitleri hesaplanarak, Çizelge 4.2' de verildi.

Çizelge 4.2 Cu(II) ile, 1,10-Fenantrolin, 2,2'-Bipiridil, Glisin, Lösin, Glutaminin 0,1 M KCl ve 25 °C'daki ikili komplekslerin kararlılık ve oluşum sabitleri

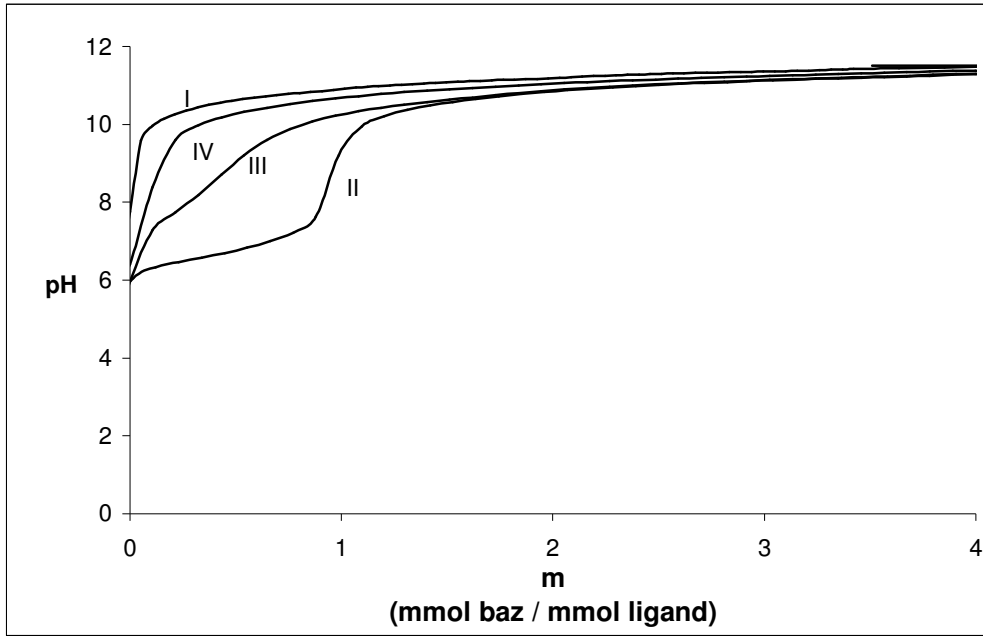
	logK ₁₁₀₀	logK ₁₂₀₀	Logβ ₁₂₀₀	logK ₁₂₀₁	logβ ₁₂₀₁	logK ₁₃₀₀	logβ ₁₃₀₀
1,10-Fenantrolin	9,10	6,75	15,85			5,08	20,90
2,2'-Bipiridil	8,08	5,59	13,67			3,15	16,82
Glisin	8,15	6,91	15,06				
Lösin	8,12	6,79	14,91	4,57	19,48		
Glutamin	7,70	6,43	14,13				

ofit ≤ 0,02

4.2.1 Phen-H ve Cu(II)-phen ikili kompleksleri

4.2.1.1 Potansiyometrik titrasyon eğrilerinin incelenmesi

9×10^{-3} M Cu(II) çözeltisine (1:1), (1:2) ve (1:3) olacak şekilde katı 1,10-fenantrolin eklendi. Çalışılan hücrenin iyonik ortamının 0,1 M olması için 2,5 mL 2 M KCl, uygun pH'ı sağlamak için de 0,1 M, 2 mL HCl ilave edilerek hazırlanan çözeltilerin ve tek başına 1,10-fenantrolinin T= 25 °C'de I= 0,1 M KCl iyonik ortamında ayarlı KOH ile potansiyometrik titrasyonları gerçekleştirildi (Şekil 4.2.1-1). Schott-Gerade marka Titroline Alfa Plus model otomatik titratördeki pH okumaları, her KOH ilavesinden sonra 90 saniye olacak şekilde ayarlandı.



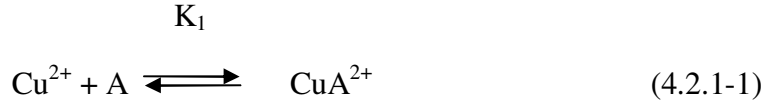
Şekil 4.2.1-1: Phen-H ve (1:1), (1:2) ve (1:3) mol oranındaki Cu(II):phen sistemlerinin ayarlı KOH ile $I = 0,1$ M KCl ve 25 °C'daki potansiyometrik titrasyon eğrileri

- I. Sadece phen ($T_{\text{phen}} = 2,98 \times 10^{-3}$ M)
- II. (1:1) mol oranında Cu(II):phen ($T_{\text{phen}} = T_{\text{Cu}} = 2,98 \times 10^{-3}$ M)
- III. (1:2) mol oranında Cu(II):phen ($T_{\text{Cu}} = 2,98 \times 10^{-3}$ M, $T_{\text{phen}} = 5,96 \times 10^{-3}$ M)
- IV. (1:3) mol oranında Cu(II):phen ($T_{\text{Cu}} = 2,98 \times 10^{-3}$ M, $T_{\text{phen}} = 8,94 \times 10^{-3}$ M)

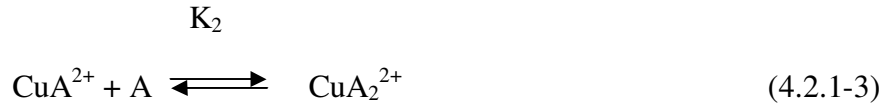
Şekil 4.2.1-1' daki tek başına 1,10-fenantrolin ve Cu(II):phen komplekslerinin bulunduğu titrasyon eğrileri karşılaştırıldığında, ligand çözeltisine Cu(II) iyonu eklenmesi ile pH da düşme olduğu gözlemlendi. Bu durum, protonlanmış liganttan proton ayrılıp, Cu(II) metal iyonuna bağlanıp, kompleks oluşumunun gerçekleştiğini göstermektedir. Cu(II):phen sisteminde titrasyon eğrileri incelendiğinde (eğri-II, III ve IV) pH= 6'ya denk gelen $m = 0$ 'da kompleks oluşumunun tamamlanmış olduğu görüldü. Yapılan deneylerde ligand çözeltisi üzerine Cu(II) metal iyonunun eklenmesi ile çözelti renginin berraktan maviye dönmesi tüm ikili komplekslerde kompleksleşmenin hemen gerçekleştiğini gösterdi.

(1:1) mol oranındaki Cu(II):phen çözeltisinin potansiyometrik titrasyon eğrisinde (eğri-II) yaklaşık pH= 8'e denk gelen dönüm noktasının ise liganttan ya da oluşan MA kompleksine koordine olmuş bir su molekülünden bir protonun ayrıldığını göstermektedir. (1:2) ve (1:3) mol oranlarındaki Cu(II):phen sistemlerinde ise belirgin

dönüm noktalarının gözlenememesinin nedeni olarak, daha fazla eklenen ligand molekülü ile hidrolizin engellendiği varsayıldı. Buna göre oluşan CuA^{2+} , CuA_2^{2+} ve CuA_3^{2+} koordinasyon bileşiklerinin denge tepkimeleri (4.2.1-1; 4.2.1-3 ve 4.2.1-5) ve bu denge tepkimelere ait denge sabitleri (4.2.1-2; 4.2.1-4 ve 4.2.1-6) eşitlikleri ile verildi.



$$K_{\text{MA}}^{\text{M}} = \frac{[\text{CuA}^{2+}]}{[\text{A}].[\text{Cu}^{2+}]} \quad (4.2.1-2)$$



$$K_{\text{MA}_2}^{\text{MA}} = \frac{[\text{CuA}_2^{2+}]}{[\text{A}].[\text{CuA}^{2+}]} \quad (4.2.1-4)$$

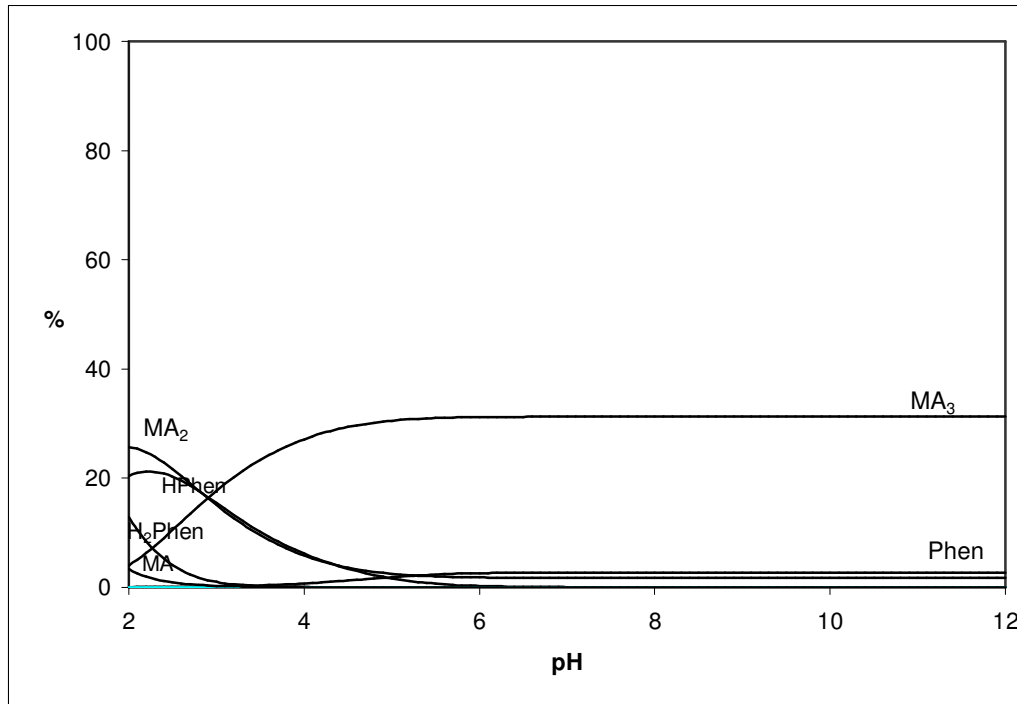


$$K_{\text{MA}_3}^{\text{MA}_2} = \frac{[\text{CuA}_3^{2+}]}{[\text{A}].[\text{CuA}_2^{2+}]} \quad (4.2.4-6)$$

(4.2.1-1), (4.2.1-3) ve (4.2.1-5) denge tepkimelerine göre oluşan (1:1), (1:2) ve (1:3) mol oranlarındaki CuA^{2+} , CuA_2^{2+} ve CuA_3^{2+} koordinasyon bileşiklerinin denge sabitleri K_{MA}^{M} , $K_{\text{MA}_2}^{\text{MA}}$ ve $K_{\text{MA}_3}^{\text{MA}_2}$, potansiyometrik tirasyondaki pH değerlerinden BEST bilgisayar programında (Ek-7) kullanılarak hesaplandı.

4.2.1.2 Dağılım Eğrilerinin İncelenmesi

(1:1), (1:2) ve (1:3) mol oranındaki Cu(II):A^{2+} , Cu(II):A_2^{2+} ve Cu(II):A_3^{2+} sistemindeki potansiyometrik titrasyon sonuçları değerlendirildiğinde CuA^{2+} , CuA_2^{2+} ve CuA_3^{2+} koordinasyon iyonlarının oluştuğu varsayıldı. Çözelti ortamında oluşan türlerin oluşum yüzdelerinin ve ortamda baskın olarak buldukları pH değerlerinin belirlenebilmesi için türlerin pH ile dağılımının incelenmesi önemlidir. Yapılan çalışmada oluşan türlerin pH ile dağılımını incelemek amacıyla Çizelge 4.1 ve 4.2’de 1,10-fenantrolin için verilen protonlanma ve Cu(II):phen ikili komplekslerinin kararlılık sabitleri kullanılarak dağılım diyagramları çizildi. Martell ve Motekaitis tarafından geliştirilen SPE bilgisayar programı kullanılarak (1:3) mol oranındaki Cu(II):phen sistemleri için elde edilen dağılım diyagramları Şekil 4.2.1-2’ de verildi.



Şekil 4.2.1-2 pH'nın bir fonksiyonu olarak (1:3) mol oranlarında Cu(II)-phen içeren sistemde oluşan ilgili türlerin dağılım diyagramları (M:Cu(II), A: phen)

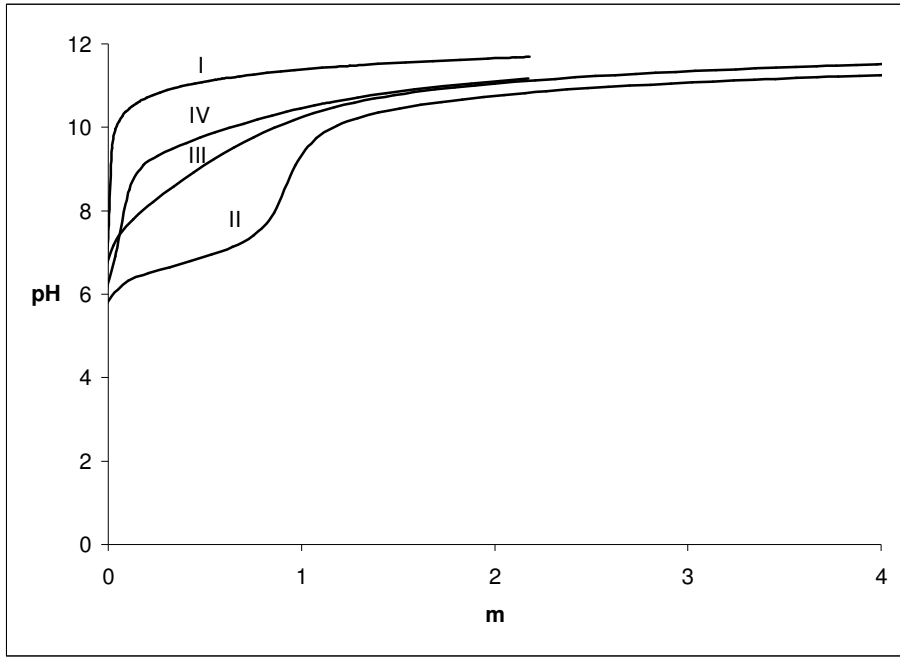
Şekil 4.2.1-2’deki dağılım diyagramı incelendiğinde, $\text{pH}= 2$ ’de CuA^{2+} ve CuA_2^{2+} komplekslerinin zaten ortamda var olduğu görüldü. CuA_3^{2+} kompleksinin ise $\text{pH}= 2$ ’den önce oluşmaya başladığı ve $\text{pH}= 5$ ’den sonra ortamda tek tür olarak bulunabildiği

gözlendi. Dağılım diyagramlarından elde edilen bu sonuçlar potansiyometrik titrasyon eğrileriyle de uyuşmaktadır ve kanıtlar nitelik taşımaktadır. Özellikle pH= 6'dan sonra ligandın tek başına bulunduğu tür ihmal edilecek olursa CuA_3^{2+} kompleksi tek tür olarak bulunabilmekte ve % 30 maksimum konsantrasyona ulaşmaktadır.

4.2.2 Bpy-H ve Cu(II)-bpy ikili kompleksleri

4.2.2.1 Potansiyometrik titrasyon eğrilerinin incelenmesi

9×10^{-3} M Cu(II) çözeltisine (1:1), (1:2) ve (1:3) olacak şekilde katı 2,2'-bipiridil eklendi. Çalışılan hücrenin iyonik ortamının 0,1 M olması için 2,5 mL 2 M KCl, uygun pH'ı sağlamak için de 0,1 M, 2 mL HCl ilave edilerek hazırlanan çözeltilerin ve tek başına 2,2'-bipiridil T= 25 °C'de I= 0,1 M KCl iyonik ortamında ayarlı KOH ile potansiyometrik titrasyonları gerçekleştirildi (Şekil 4.2.2-1). Schott-Gerade marka Titroline Alfa Plus model otomatik titratördeki pH okumaları, her KOH ilavesinden sonra 90 saniye olacak şekilde ayarlandı.



Şekil 4.2.2-1: Bpy-H ve (1:1), (1:2) ve (1:3) mol oranındaki Cu(II):bpy sistemlerinin ayarlı KOH ile $I = 0,1$ M KCl ve 25 °C'daki potansiyometrik titrasyon eğrileri

I. Sadece bpy ($T_{bpy} = 2,98 \times 10^{-3}$ M)

II. (1:1) mol oranında Cu(II):bpy ($T_{bpy} = T_{Cu} = 2,98 \times 10^{-3}$ M)

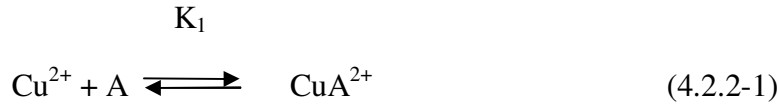
III. (1:2) mol oranında Cu(II):bpy ($T_{Cu} = 2,98 \times 10^{-3}$ M, $T_{bpy} = 5,96 \times 10^{-3}$ M)

IV. (1:3) mol oranında Cu(II):bpy ($T_{Cu} = 2,98 \times 10^{-3}$ M, $T_{bpy} = 8,94 \times 10^{-3}$ M)

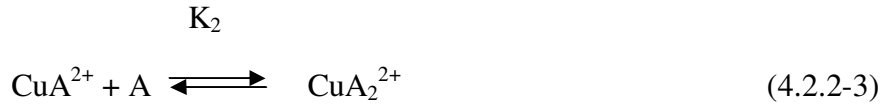
Şekil 4.2.2-1' daki tek başına 2,2'-bipiridil ve Cu(II):bpy komplekslerinin bulunduğu titrasyon eğrileri karşılaştırıldığında, ligand çözeltisine Cu(II) metal iyonu eklenmesi ile pH da düşme olduğu gözlemlendi. Bu durum, protonlanmış liganttan bir protonun ayrılıp, Cu(II) metal iyonuna bağlanıp, kompleks oluşumunun tamamlandığı varsayıldı. Cu(II):bpy sisteminde titrasyon eğrileri (eğri-II, III ve IV) incelendiğinde, yine 1,10-fenantrolin sistemindeki benzer davranışlar elde edildi. $pH = 6$ 'ya denk gelen $m = 0$ noktasında kompleks oluşumunun tamamlanmış olduğu görüldü. Yapılan deneylerde ligand çözeltisi üzerine Cu(II) metal iyonunun eklenmesi ile çözelti renginin berraktan maviye dönmesi tüm ikili komplekslerinde kompleks oluşumunun hemen gerçekleştiğini gösterdi.

(1:1) mol oranındaki Cu(II):bpy çözeltisinin potansiyometrik titrasyon eğrisinde (eğri-II) yaklaşık $pH = 8$ 'e denk gelen dönüm noktasının ise liganttan ya da oluşan MA

kompleksine koordine olmuş bir su molekülünden bir protonun ayrıldığını göstermektedir. (1:2) ve (1:3) mol oranlarındaki Cu(II):bpy sistemlerinde ise belirgin dönüm noktalarının gözlenememesinin nedeni, daha fazla eklenen ligand molekülü ile hidrolizin engellendiği varsayıldı. Buna göre oluşan CuA^{2+} , CuA_2^{2+} ve CuA_3^{2+} koordinasyon bileşiklerinin denge tepkimeleri (4.2.2-1; 4.2.2-3 ve 4.2.2-5) ve bu denge tepkimelerine ait denge sabitleri (4.2.2-2; 4.2.1-4 ve 4.2.2-6) eşitlikleri ile verildi.



$$K_{MA}^M = \frac{[\text{CuA}^{2+}]}{[\text{A}].[\text{Cu}^{2+}]} \quad (4.2.2-2)$$



$$K_{MA_2}^{MA} = \frac{[\text{CuA}_2^{2+}]}{[\text{A}].[\text{CuA}^{2+}]} \quad (4.2.2-4)$$

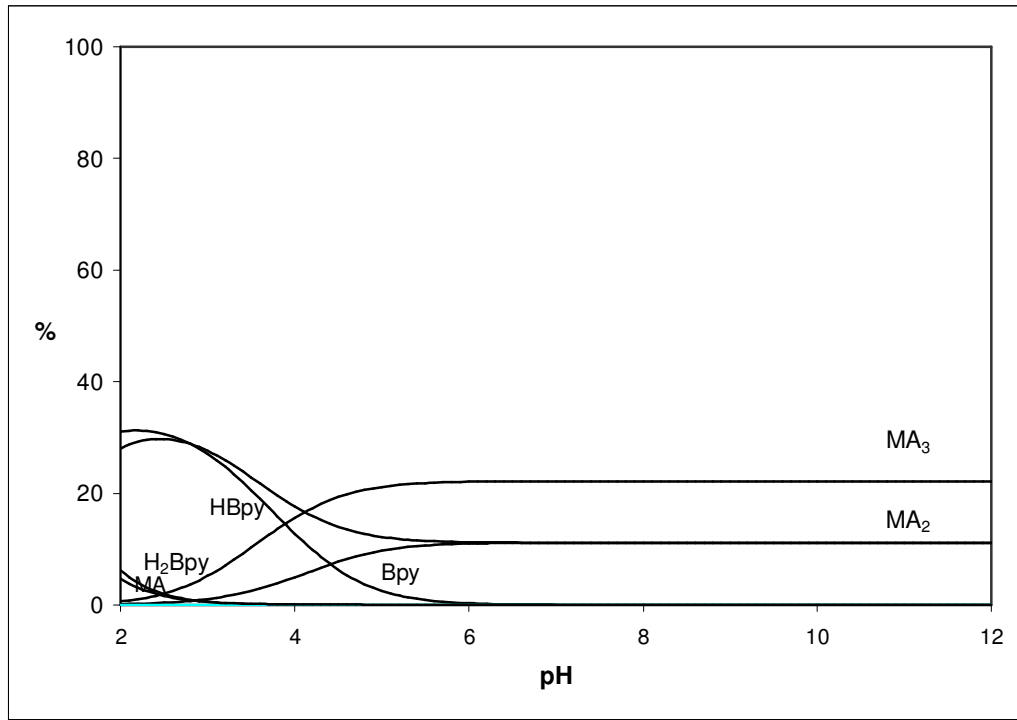


$$K_{MA_3}^{MA_2} = \frac{[\text{CuA}_3^{2+}]}{[\text{A}].[\text{CuA}_2^{2+}]} \quad (4.2.2-6)$$

(4.2.2-1), (4.2.2-3) ve (4.2.2-5) denge tepkimelerine göre oluşan (1:1), (1:2) ve (1:3) mol oranlarındaki CuA^{2+} , CuA_2^{2+} ve CuA_3^{2+} koordinasyon bileşiklerinin denge sabitleri K_{MA}^M , $K_{MA_2}^{MA}$ ve $K_{MA_3}^{MA_2}$, potansiyometrik tirasyondaki pH değerlerinin BEST bilgisayar programında (Ek-7) kullanılmasıyla hesaplandı.

4.2.2.2 Dağılım Eğrilerinin İncelenmesi

(1:1), (1:2) ve (1:3) mol oranındaki Cu(II):A^{2+} , Cu(II):A_2^{2+} ve Cu(II):A_3^{2+} sistemindeki potansiyometrik titrasyon sonuçları değerlendirildiğinde CuA^{2+} , CuA_2^{2+} ve CuA_3^{2+} koordinasyon iyonlarının olduğu düşünüldü. Çözelti ortamında oluşan türlerin oluşum yüzdelerinin ve ortamda baskın olarak buldukları pH değerlerinin belirlenebilmesi için türlerin pH ile dağılımının incelenmesi önemlidir. Yapılan çalışmada oluşan türlerin pH ile dağılımını incelemek amacıyla Çizelge 4.1 ve 4.2’de 2,2’-bipiridil için verilen protonlanma ve Cu(II):bpy ikili komplekslerinin kararlılık sabitleri kullanılarak dağılım diyagramları çizildi. Martell ve Motekaitis tarafından geliştirilen SPE bilgisayar programı kullanılarak (1:3) mol oranındaki Cu(II):bpy sistemleri için elde edilen dağılım diyagramları Şekil 4.2.2-2’de gösterildi.



Şekil 4.2.2-2 pH'nin bir fonksiyonu olarak (1:3) mol oranlarında Cu(II)-bpy içeren sistemde oluşan ilgili türlerin dağılım diyagramları (M:Cu(II), A:bpy)

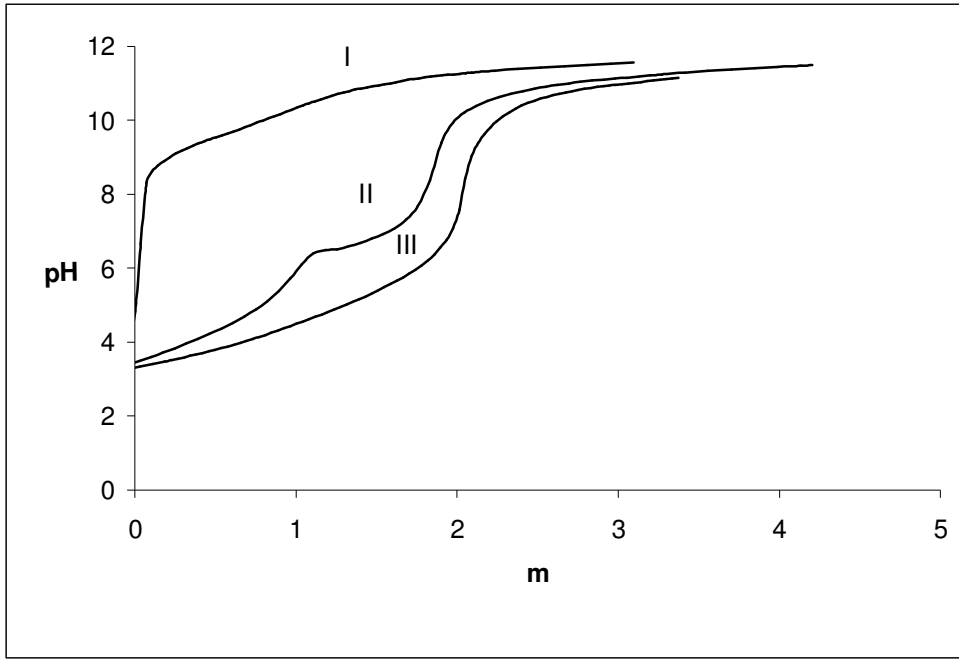
Şekil 4.2.2-2’deki dağılım diyagramı incelendiğinde, $\text{pH}=2$ ’de CuA^{2+} ve CuA_2^{2+} komplekslerinin zaten ortamda var olduğu görüldü. CuA_3^{2+} kompleksinin ise ($\text{pH}=2$) oluşmaya başladığı gözlemlendi. Dağılım diyagramlarından elde edilen bu sonuçlar potansiyometrik titrasyon eğrileriyle de uyumaktadır. Özellikle $\text{pH}=6$ ’dan sonra

CuA_3^{2+} kompleksi % 25 ve CuA_2^{2+} kompleksi ise % 10 maksimum konsantrasyonda bulunmaktadır.

4.2.3 Gly-H ve Cu(II)-gly ikili komplekleri

4.2.3.1 Potansiyometrik titrasyon eğrilerinin incelenmesi:

9×10^{-3} M Cu(II) çözeltilisine (1:1) ve (1:2) olacak şekilde glisin eklendi. Çalışılan hücrenin iyonik ortamının 0,1 M olması için 2,5 mL 2 M KCl, uygun pH'ı sağlamak için de 0,1 M, 2 mL HCl ilave edilerek hazırlanan çözeltilerin ve tek başına glisin T= 25 °C'de I= 0,1 M KCl iyonik ortamında ayarlı KOH ile potansiyometrik titrasyonları gerçekleştirildi (Şekil 4.2.3-1). Schott-Gerade marka Titroline Alfa Plus model otomatik titratördeki pH okumaları, her KOH ilavesinden sonra 90 saniye olacak şekilde ayarlandı.



Şekil 4.2.3-1. Gly-H ve (1:1) ve (1:2) mol oranındaki Cu(II):gly sistemlerinin ayarlı KOH ile $I = 0,1 \text{ M KCl}$ ve $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 'daki potansiyometrik titrasyon eğrileri

I. Sadece gly ($T_{\text{gly}} = 2,98 \times 10^{-3} \text{ M}$)

II. (1:1) mol oranında Cu(II):gly ($T_{\text{gly}} = T_{\text{Cu}} = 2,98 \times 10^{-3} \text{ M}$)

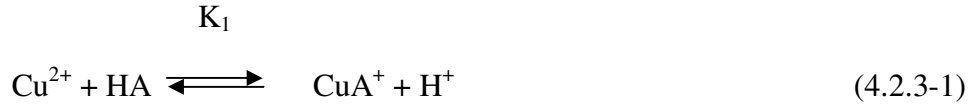
III. (1:2) mol oranında Cu(II):gly ($T_{\text{Cu}} = 2,98 \times 10^{-3} \text{ M}$, $T_{\text{gly}} = 5,96 \times 10^{-3} \text{ M}$)

Şekil 4.2.3-1' daki tek başına glisin ve Cu(II):gly komplekslerinin bulunduğu titrasyon eğrileri karşılaştırıldığında, ligand çözeltisine Cu(II) metal iyonu eklenmesi ile pH da düşme olduğu gözlemlendi. Bu durum, glisindeki proton ile Cu(II) metal iyonuna bağlanıp, kompleks oluşumunun tamamlandığı varsayıldı. Cu(II):gly sistemine ait titrasyon eğrileri (eğri-II ve III) incelendiğinde, kompleks oluşumunun yaklaşık olarak $\text{pH} = 3,5$ civarında başladığı, yani ortamda $\text{pH} = 3-4$ aralığında halen serbest halde Cu(II) iyonunun mevcut bulunduğu varsayıldı.

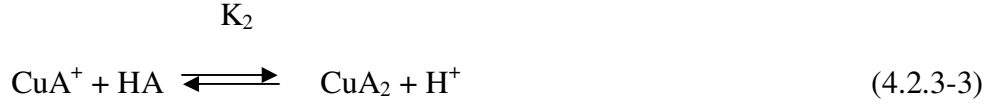
(1:1) mol oranındaki Cu(II):gly çözeltisinin potansiyometrik titrasyon eğrisinde (eğri-II) $m=1$ 'de ve yaklaşık $m=1.0-2.0$ aralığında iki tane dönüm noktası gözlemlendi. $\text{pH} = 5-6$ civarında görülen birinci dönüm noktasında bir tane glisin molekülünün Cu(II) iyonuna bağlanarak $[\text{Cu}(\text{gly})]^+$ koordinasyon iyonunu oluşturduğu sonucu kabul edilebilir. Yaklaşık $\text{pH} = 8-9$ civarında görülen ikinci dönüm noktasında

ise, glisin ligandından ya da MA kompleksine koordine olmuş bir su molekülünden ikinci bir protonun ayrıldığı düşünülebilir.

Şekil 4.2.3-1'deki (1:2) mol oranındaki Cu(II):gly sistemine ait titrasyon eğrisi (eğri-III) incelendiğinde ise, pH= 8 civarına karşılık gelen ve m=2'de tek bir dönüm noktası tespit edildi. Bu bölgede her bir Cu(II) iyonuna iki glisin molekülünün koordine olduğu ve baskın tür olarak Cu(gly)₂ türünün ortamda bulunduğu sonucuna varılabilir. Buna göre oluşan CuA⁺ ve CuA₂ koordinasyon bileşiklerinin denge tepkimeleri (4.2.3-1 ve 4.2.3-3) ve bu denge tepkimelere ait denge sabitleri (4.2.3-2 ve 4.2.3-4) eşitlikleri ile verildi.



$$K_{MA}^M = \frac{[\text{CuA}^+].[\text{H}^+]}{[\text{HA}].[\text{Cu}^{2+}]} \quad (4.2.3-2)$$

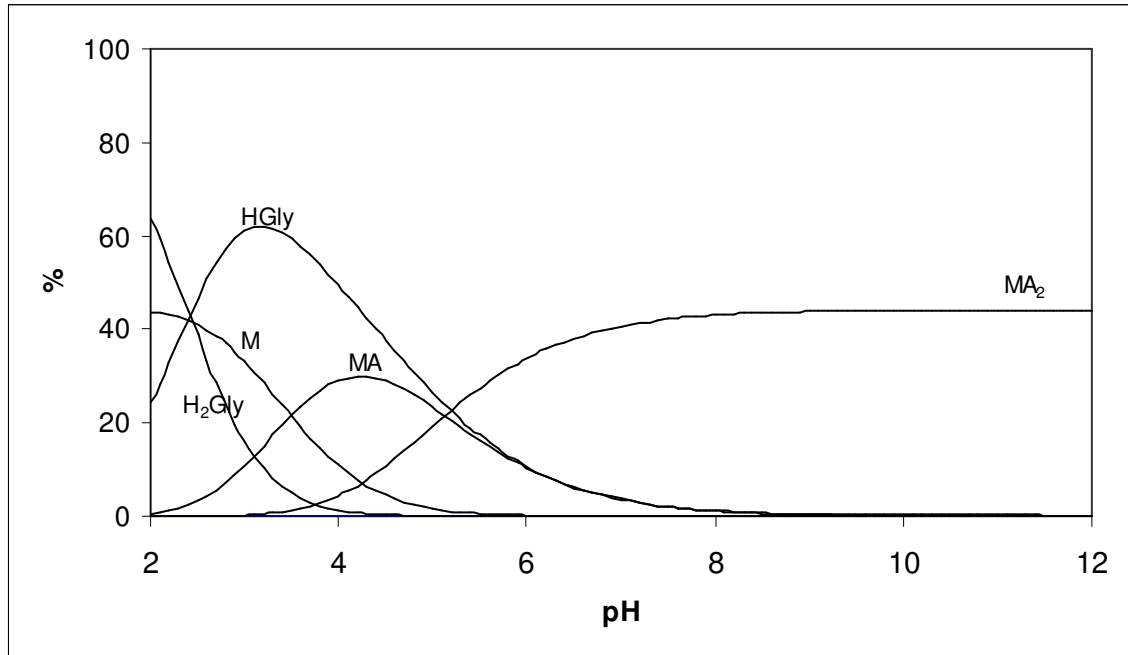


$$K_{MA_2}^{MA} = \frac{[\text{CuA}_2].[\text{H}^+]}{[\text{HA}].[\text{CuA}^+]} \quad (4.2.3-4)$$

(4.2.3-1) ve (4.2.3-3) denge tepkimelerine göre oluşan (1:1) ve (1:2) mol oranlarındaki CuA⁺ ve CuA₂ koordinasyon bileşiklerinin denge sabitleri K_{MA}^M , $K_{MA_2}^{MA}$, potansiyometrik titrasyondaki pH değerlerinin BEST bilgisayar programında (Ek-7) kullanılmasıyla hesaplandı.

4.2.3.2 Dağılım eğrilerinin incelenmesi

(1:1) ve (1:2) mol oranındaki Cu(II):A^+ ve Cu(II):A_2 sistemindeki potansiyometrik titrasyon sonuçları incelendiğinde CuA^+ ve CuA_2 koordinasyon bileşiklerinin oluştuğu düşünüldü. Çözelti ortamında oluşan türlerin oluşum yüzdelерinin ve ortamda baskın olarak buldukları pH değerlerinin belirlenebilmesi için türlerin pH ile dağılımının incelenmesi önemlidir. Bu nedenle yapılan çalışmada oluşan türlerin pH ile dağılımını incelemek amacıyla Çizelge 4.1 ve 4.2’ de glisin için verilen protonlanma ve Cu(II):gly ikili komplekslerinin kararlılık sabitleri kullanılarak dağılım diyagramları çizildi. Martell ve Motekaitis tarafından geliştirilen SPE bilgisayar programı kullanılarak (1:2) mol oranındaki Cu(II):gly sistemleri için elde edilen dağılım diyagramları Şekil 4.2.3-2’de gösterildi.



Şekil 4.2.3-2. pH'nın bir fonksiyonu olarak (1:2) mol oranlarında Cu(II)-gly içeren sistemde oluşan ilgili türlerin dağılım diyagramları (M:Cu(II), A: gly)

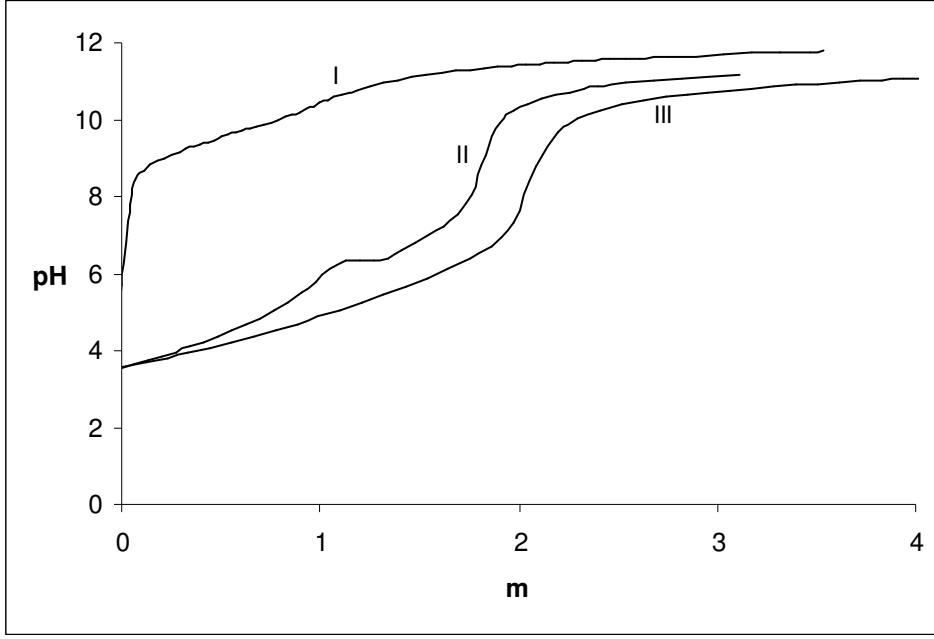
Şekil 4.2.3-2'deki dağılım diyagramı incelendiğinde, pH= 3 civarında CuA_2 kompleksinin oluşmaya başladığı ve yüksek pH değerlerinde özellikle pH= 8'den sonra ortamda tek baskın tür olarak bulunduğu varsayıldı. Ayrıca ilk oluşan türün CuA^+

olduğu görüldü. Yaklaşık pH= 4,5 civarında CuA^+ koordinasyon iyonu, ortamda % 30 maksimum konsantrasyona ulaşmaktadır. Ligandın serbest halde bulunduğu türler dikkate alınmadığı takdirde pH= 5'e kadar ortamda Cu(II) iyonunun serbest halde bulunabildiği gözlemlendi.

4.2.4 Leu-H ve Cu(II)-leu ikili kompleksleri

4.2.4.1 Potansiyometrik titrasyon eğrilerinin incelenmesi

9×10^{-3} M Cu(II) çözeltisine (1:1) ve (1:2) olacak şekilde lösin eklendi. Çalışılan hücrenin iyonik ortamının 0,1 M olması için 2,5 mL 2 M KCl, uygun pH'ı sağlamak için de 0,1 M, 2 mL HCl ilave edilerek hazırlanan çözeltilerin ve tek başına lösinin T= 25 °C'de I= 0,1 M KCl iyonik ortamında ayarlı KOH ile potansiyometrik titrasyonları gerçekleştirildi (Şekil 4.2.4-1). Schott-Gerade marka Titroline Alfa Plus model otomatik titratördeki pH okumaları, her KOH ilavesinden sonra 90 saniye olacak şekilde ayarlandı.



Şekil 4.2.4-1. Leu-H ve (1:1) ve (1:2) mol oranındaki Cu(II):leu sistemlerinin ayarlı KOH ile $I = 0,1 \text{ M KCl}$ ve $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 'daki potansiyometrik titrasyon eğrileri

I. Sadece leu ($T_{\text{leu}}=2,98 \times 10^{-3} \text{ M}$)

II.(1:1) mol oranında Cu(II):leu ($T_{\text{leu}}=T_{\text{Cu}}=2,98 \times 10^{-3} \text{ M}$)

III.(1:2) mol oranında Cu(II):leu ($T_{\text{Cu}}=2,98 \times 10^{-3} \text{ M}$, $T_{\text{leu}}= 5,96 \times 10^{-3} \text{ M}$)

Şekil 4.2.4-1'deki tek başına lösünün ve Cu(II):leu komplekslerinin bulunduğu titrasyon eğrileri karşılaştırıldığında, glisinin gösterdiği benzer davranışlar gözlemlendi. Ligand çözeltisine metal eklenmesi ile pH da düşme olduğu gözlemlendi. Bu durum, lösündeki proton ile Cu(II) metal iyonuna bağlanıp, kompleks oluşumunun gerçekleştiği varsayıldı. Cu(II):leu sistemine ait titrasyon eğrileri incelendiğinde (eğri- II ve III) kompleks oluşumunun yaklaşık olarak $\text{pH} = 3,5$ civarında başladığı, yani ortamda $\text{pH} = 3-4$ aralığında halen serbest halde metal iyonu mevcut bulunduğu varsayıldı.

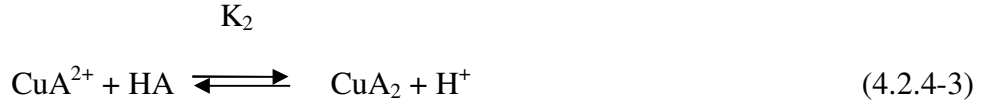
(1:1) mol oranındaki Cu(II):leu çözeltisinin potansiyometrik titrasyon eğrisinde (eğri-II) $m = 1$ ve yaklaşık $m = 1.0-2.0$ aralığında iki tane dönüm noktası gözlemlendi. $\text{pH} = 5-6$ civarında görülen birinci dönüm noktasında bir tane lösün molekülünün Cu(II) iyonuna bağlanarak $[\text{Cu}(\text{leu})]^+$ koordinasyon iyonunu oluşturduğu sonucu kabul edilebilir. Yaklaşık $\text{pH} = 8-9$ civarında görülen ikinci dönüm noktasında ise, lösün

ligandından ya da MA kompleksine koordine olmuş bir su molekülünden ikinci bir protonun ayrıldığı söylenebilir.

Şekil 4.2.4-1' deki (1:2) mol oranındaki Cu(II):leu sisteminde ise, pH= 8 civarına karşılık gelen ve m= 2'de tek bir dönüm noktası tespit edildi. Bu bölgede her bir Cu(II) iyonuna iki lösin molekülünün koordine olduğu ve baskın tür olarak Cu(leu)₂ türünün ortamda bulunduğu sonucuna varılabilir. Buna göre oluşan CuA⁺ ve CuA₂ koordinasyon bileşiklerinin denge tepkimeleri (4.2.4-1 ve 4.2.4-3) ve bu denge tepkimelere ait denge sabitleri (4.2.4-2 ve 4.2.4-4) eşitlikleri ile verildi.



$$K_{MA}^M = \frac{[\text{CuA}^+].[\text{H}^+]}{[\text{HA}].[\text{Cu}^{2+}]} \quad (4.2.4-2)$$

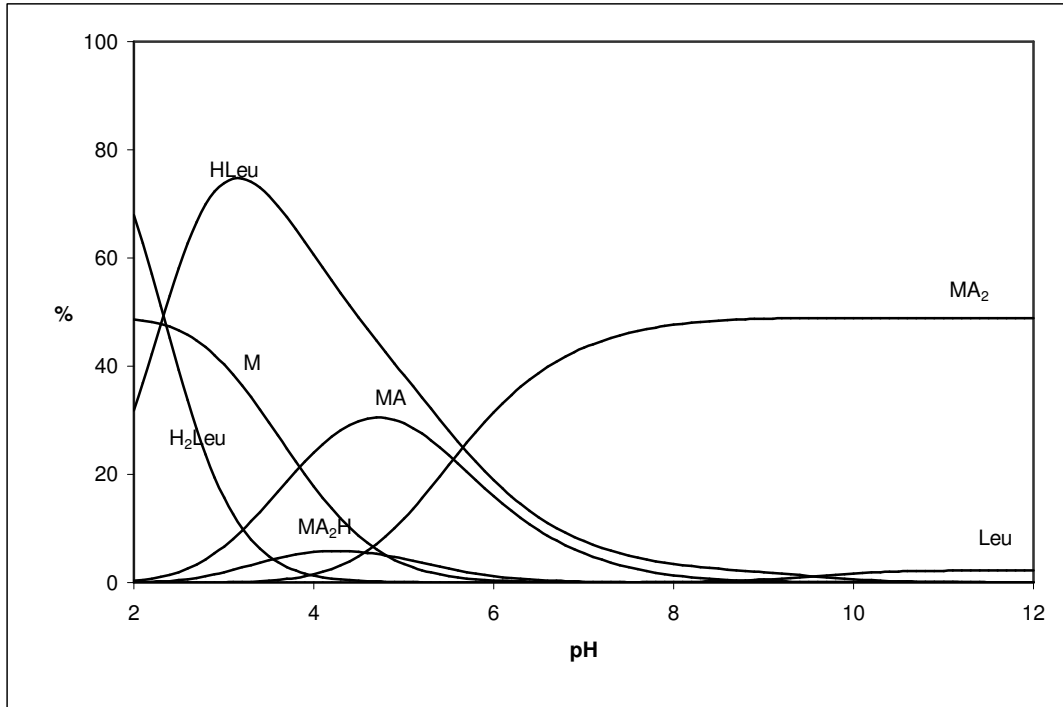


$$K_{MA_2}^{MA} = \frac{[\text{CuA}_2].[\text{H}^+]}{[\text{HA}].[\text{CuA}^+]} \quad (4.2.4-4)$$

(4.2.4-1) ve (4.2.4-3) denge tepkimelerine göre oluşan (1:1) ve (1:2) mol oranlarındaki CuA⁺ ve CuA₂ koordinasyon bileşiklerinin denge sabitleri K_{MA}^M, K_{MA₂}^{MA} potansiyometrik titrasyondaki pH değerlerinin BEST bilgisayar programında (Ek-7) kullanılmasıyla hesaplandı.

4.2.4.2 Dağılım eğrilerinin incelenmesi

(1:1) ve (1:2) mol oranındaki Cu(II):A^+ ve C(II):A_2 sistemindeki potansiyometrik titrasyon sonuçları değerlendirildiğinde CuA^+ ve CuA_2 koordinasyon bileşiklerinin oluştuğu varsayıldı. Çözelti ortamında oluşan türlerin oluşum yüzdelerinin ve ortamda baskın olarak buldukları pH değerlerinin belirlenebilmesi için türlerin pH ile dağılımının incelenmesi önemlidir. Bu nedenle yapılan çalışmada oluşan türlerin pH ile dağılımını incelemek amacıyla Çizelge 4.1’de lösün için verilen protonlanma ve Cu(II):leu ikili komplekslerinin kararlılık sabitleri kullanılarak dağılım diyagramları çizildi. Martell ve Motekaitis tarafından geliştirilen SPE bilgisayar programı kullanılarak (1:2) oranındaki Cu(II):leu sistemleri için elde edilen dağılım diyagramları Şekil 4.2.4-2’de verildi. Glisin için çizilen dağılım diyagramına benzer sonuçlar elde edildi.



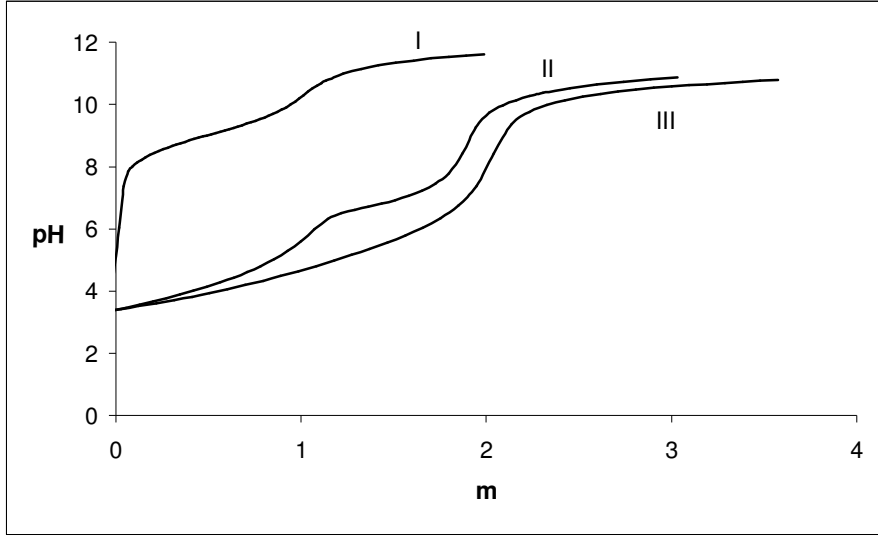
Şekil 4.2.4-2 pH'nın bir fonksiyonu olarak (1:2) mol oranlarında Cu(II)-leu içeren sistemde oluşan ilgili türlerin dağılım diyagramları (M:Cu(II), A: leu)

Şekil 4.2.4-2'deki dağılım diyagramı incelendiğinde, pH= 3,5 civarında CuA_2 kompleksinin oluşmaya başladığı ve yüksek pH değerlerinde özellikle pH= 8'den sonra A^- anyonu ihmal edildiği takdirde, ortamda tek baskın tür olarak bulunduğu görüldü. Ayrıca ilk oluşan türlerin CuA^+ ve CuA_2H^+ koordinasyon iyonlarının olduğu görüldü. Yaklaşık pH= 4,5 civarında CuA^+ koordinasyon iyonu, ortamda % 30 maksimum konsantrasyona, pH= 4 de ise CuA_2H^+ koordinasyon iyonu ortamda % 10 maksimum konsantrasyona ulaşmaktadır. Diğer türler dikkate alınmadığı takdirde pH= 5'e kadar ortamda Cu(II) iyonunun serbest halde bulunabildiği gözlemlendi.

4.2.5 Gln-H ve Cu(II)-gln ikili kompleksleri

4.2.5.1 Potansiyometrik titrasyon eğrilerinin incelenmesi

9×10^{-3} M Cu(II) çözeltisine (1:1) ve (1:2) olacak şekilde glutamin eklendi. Çalışılan hücrenin iyonik ortamının 0,1 M olması için 2,5 mL 2 M KCl, uygun pH'ı sağlamak için de 0,1 M, 2 mL HCl ilave edilerek hazırlanan çözeltilerin ve tek başına lösinin T= 25 °C'de I= 0,1 M KCl iyonik ortamında ayarlı KOH ile potansiyometrik titrasyonları gerçekleştirildi (Şekil 4.2.5-1). Schott-Gerade marka Titroline Alfa Plus model otomatik titratördeki pH okumaları, her KOH ilavesinden sonra 90 saniye olacak şekilde ayarlandı.



Şekil 4.2.5-1: Gln-H ve (1:1) ve (1:2) mol oranındaki Cu(II):gln sistemlerinin ayarlı KOH ile $I = 0,1$ M KCl ve 25 °C'daki potansiyometrik titrasyon eğrileri

I. Sadece gln ($T_{\text{gln}} = 2,98 \times 10^{-3}$ M)

II. (1:1) mol oranında Cu(II):gln ($T_{\text{gln}} = T_{\text{Cu}} = 2,98 \times 10^{-3}$ M)

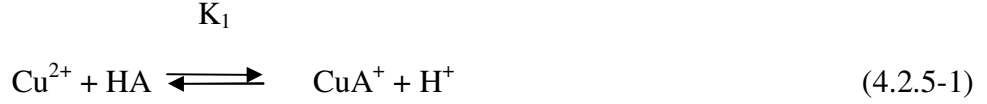
III. (1:2) mol oranında Cu(II):gln ($T_{\text{Cu}} = 2,98 \times 10^{-3}$ M, $T_{\text{gln}} = 5,96 \times 10^{-3}$ M)

Şekil 4.2.5-1'deki tek başına glutamin ve Cu(II):gln komplekslerinin bulunduğu titrasyon eğrileri karşılaştırıldığında, glisin ve lösinin gösterdiği benzer davranışlar gözlemlendi. Ligand çözeltisine Cu(II) metal iyonu eklenmesi ile pH da düşme olduğu belirlendi. Bu durum, glutaminden proton ayrılıp, Cu(II) metal iyonuna bağlanıp, kompleks oluşumunun gerçekleştiğini gösterdi. Cu(II):gln sistemine ait titrasyon eğrileri incelendiğinde (eğri-II ve III) kompleks oluşumunun yaklaşık olarak $\text{pH} = 3,5$ civarında başladığı, yani ortamda $\text{pH} = 3-4$ aralığında halen serbest halde metal iyonu mevcut bulunduğu varsayıldı.

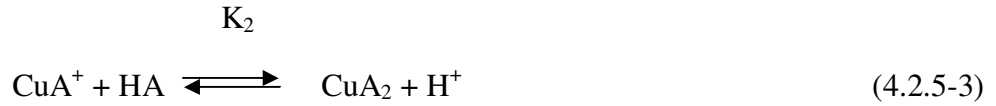
(1:1) mol oranındaki Cu(II):gln çözeltisinin potansiyometrik titrasyon eğrisinde $m = 1$ 'de ve yaklaşık $m = 1.0-2.0$ aralığında iki tane dönüm noktası gözlemlendi. $\text{pH} = 5-6$ civarında görülen birinci dönüm noktasında bir tane glutamin molekülünün Cu(II) iyonuna bağlanarak $[\text{Cu}(\text{gln})]^+$ koordinasyon iyonunu oluşturduğu sonucu kabul edebilir. Yaklaşık $\text{pH} = 8-9$ civarında görülen ikinci dönüm noktasında ise, glutamin

ligandından ya da MA kompleksine koordine olmuş bir su molekülünden ikinci bir protonunun ayrıldığını söylenebilir.

Şekil 4.2.5-1'deki (1:2) mol oranındaki Cu(II):gln sisteminde ise, pH= 8 civarına karşılık gelen ve m= 2'de tek bir dönüm noktası tespit edildi. Bu bölgede her bir Cu(II) iyonuna iki glutamin molekülünün koordine olduğu ve baskın tür olarak Cu(gln)₂ türünün ortamda bulunduğu sonucuna varılabilir. Buna göre oluşan CuA⁺ ve CuA₂ koordinasyon bileşiklerinin denge tepkimeleri (4.2.5-1 ve 4.2.5-3) ve bu denge tepkimelere ait denge sabitleri (4.2.5-2 ve 4.2.5-4) eşitlikleri ile verildi.



$$K_{MA}^M = \frac{[\text{CuA}^+].[\text{H}^+]}{[\text{HA}].[\text{Cu}^{2+}]} \quad (4.2.5-2)$$

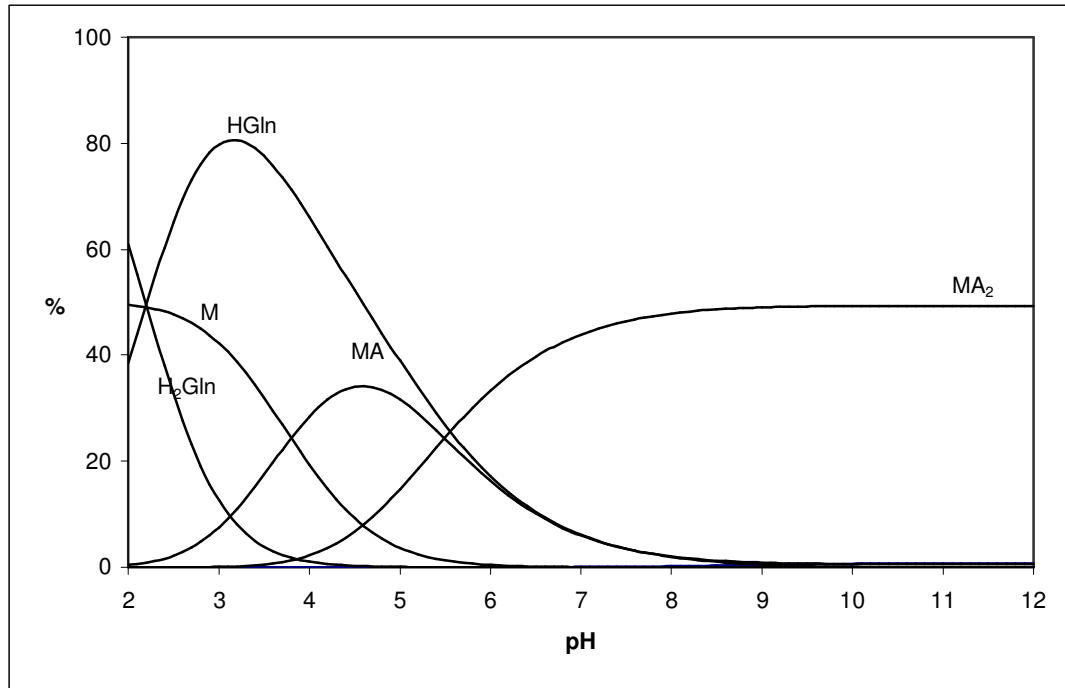


$$K_{MA_2}^{MA} = \frac{[\text{CuA}_2].[\text{H}^+]}{[\text{HA}].[\text{CuA}^+]} \quad (4.2.5-4)$$

(4.2.5-1) ve (4.2.5-3) denge tepkimelerine göre oluşan (1:1) ve (1:2) mol oranlarındaki CuA⁺ ve CuA₂ koordinasyon bileşiklerinin denge sabitleri K_{MA}^M, K_{MA₂}^{MA} potansiyometrik titrasyondaki pH değerlerinin BEST bilgisayar programında (Ek-7) kullanılmasıyla hesaplandı.

4.2.5.2 Dağılım eğrilerinin incelenmesi

(1:1) ve (1:2) mol oranındaki Cu(II):A^+ ve C(II):A_2 sistemindeki potansiyometrik titrasyon sonuçları değerlendirildiğinde CuA^+ ve CuA_2 koordinasyon bileşiklerinin oluştuğu varsayıldı. Çözelti ortamında oluşan türlerin oluşum yüzdelerinin ve ortamda baskın olarak buldukları pH değerlerinin belirlenebilmesi için türlerin pH ile dağılımının incelenmesi önemlidir. Yapılan çalışmada oluşan türlerin pH ile dağılımını incelemek amacıyla Çizelge 4.1 ve 4.2’de glutamin için verilen protonlanma ve Cu(II):gln ikili komplekslerinin kararlılık sabitleri kullanılarak dağılım diyagramları çizildi. Martell ve Motekaitis tarafından geliştirilen SPE bilgisayar programı kullanılarak (1:2) oranındaki Cu(II):gln sistemleri için elde edilen dağılım diyagramları Şekil 4.2.5-2’de gösterildi. Glisin ve lösin için çizilen dağılım diyagramına benzer sonuçlar elde edildi.



Şekil 4.2.3-2 pH'nın bir fonksiyonu olarak (1:2) mol oranlarında Cu(II)-gln içeren sistemde oluşan ilgili türlerin dağılım diyagramları (M:Cu(II), A: gln)

Şekil 4.2.5-2'deki dağılım diyagramını incelendiğinde, pH= 3 civarında CuA_2 kompleksinin oluşmaya başladığı ve yüksek pH değerlerinde özellikle pH= 8'den sonra ortamda tek baskın tür olarak bulunduğu varsayıldı. Ayrıca ilk oluşan türün CuA^+ olduğu görüldü. Yaklaşık pH= 4,5 civarında CuA^+ koordinasyon iyonu, ortamda % 30 maksimum konsantrasyonda bulunmaktadır. Ligandın serbest halde bulunduğu türler dikkate alınmadığı takdirde pH= 5'e kadar ortamda Cu(II) iyonunun serbest halde bulunabildiği gözlemlendi.

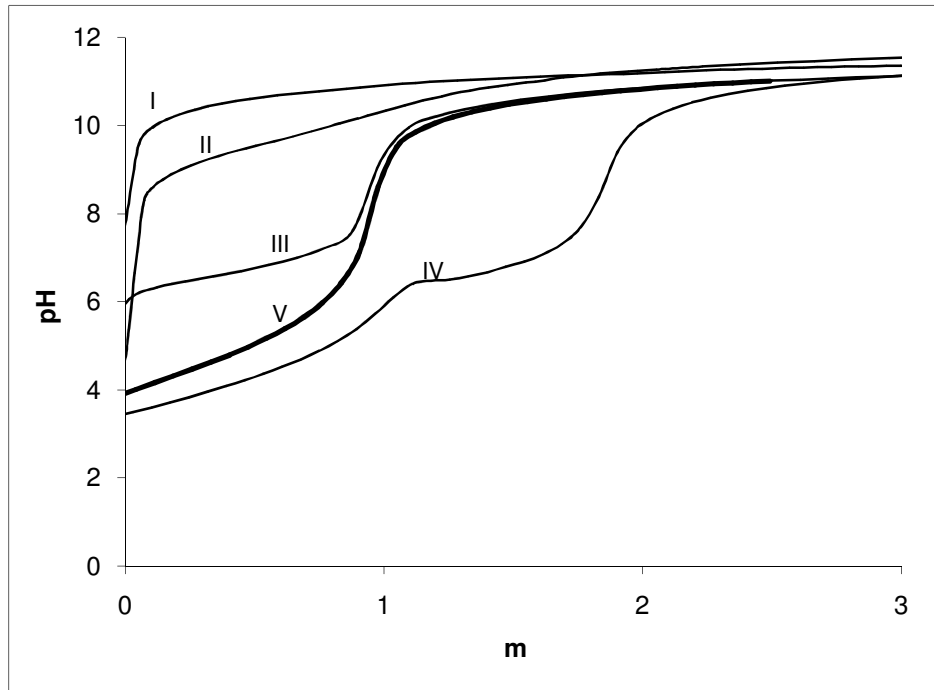
4.3 Cu(II) İyonunun Karışık Ligand Kompleksleri

Cu(II) iyonunun, Cu(II):phen, Cu(II):bpy, Cu(II):gly, Cu(II):leu ve Cu(II):gln ikili kompleks türlerinin yanında, 1,10-fenantrolinin birincil ligand ve glisin, lösin, glutamin, 2,2'-bipiridil ligandlarının ikincil ligand olarak davrandığı $[\text{Cu}(\text{phen})(\text{gly})]^+$, $[\text{Cu}(\text{phen})(\text{leu})]^+$, $[\text{Cu}(\text{phen})(\text{gln})]^+$, $[\text{Cu}(\text{phen})(\text{bpy})]^{2+}$ şeklindeki karışık-ligand komplekslerinin kararlılık sabitleri hesaplandı.

Elde edilen bu karışık-ligand komplekslerine ilaveten $[\text{Cu}(\text{gly})(\text{leu})]$, $[\text{Cu}(\text{gly})(\text{gln})]$, $[\text{Cu}(\text{gly})(\text{bpy})]^+$, $[\text{Cu}(\text{leu})(\text{bpy})]^+$, $[\text{Cu}(\text{leu})(\text{gln})]$ ve $[\text{Cu}(\text{bpy})(\text{gln})]^+$ karışık-ligand komplekslerinin kararlılık sabitleri de 25 °C ve I= 0,1 M KCl iyonik ortamında Çizelge 4.1 ve Çizelge 4.2'de verilen değerler kullanılarak, Çizelge 4.3'de elde edilen kararlılık sabitleri olarak verildi.

9×10^{-3} M Cu(II) çözeltisine (1:1:1) oranında A ve B iki farklı ligand olacak şekilde 1,10-fenantrolin, 2,2'-bipiridil, glisin, lösin veya glutamin eklendi. Çalışılan hücrenin iyonik ortamını 0,1 M olması için 2,5 mL 2 M KCl, uygun pH'ı sağlamak için de 0,1 M, 2 mL HCl ilave edilerek hazırlanan çözeltilerin T= 25 °C'de ve I= 0,1 M KCl iyonik ortamında ayarlı KOH ile potansiyometrik titrasyonları gerçekleştirildi (Şekil 4.3-1). Schott-Grade marka Titroline Alfa Plus model otomatik titratördeki pH okumaları, her KOH ilavesinden sonra 90 saniye olacak şekilde ayarlandı.

İkili Cu(II):A sistemlerine benzer şekilde, bu sistemde Cu(II):A:B oranı (1:1:1) olacak şekilde karışık-ligand sistemleri için potansiyometrik titrasyon eğrileri çizilip, her bir türün ilgili potansiyometrik titrasyon eğrileri Şekil (4.3-1) - Şekil (4.3-10)'da gösterildi. Çizilen titrasyon eğrileri incelendiğinde, (1:1:1) mol oranında MAB şeklindeki Cu(II):phen(bpy):amino asit, Cu(II):phen:bpy, Cu(II):amino asit:amino asit karışık-ligand komplekslerinin benzer davranışlar gösterdiği düşünüldü.

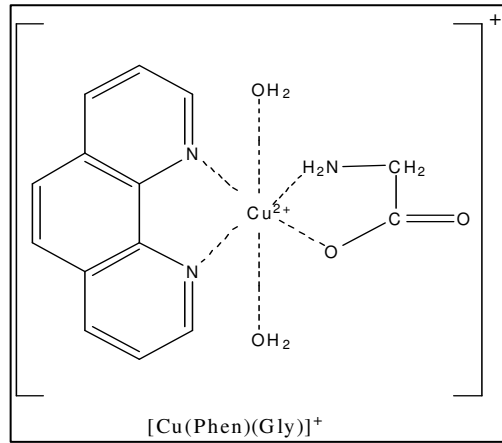


Şekil 4.3-1 Cu(II):phen:gly (1:1:1) Karışık-ligand kompleks sisteminin 0,1 M KCl ve 25 °C' daki titrasyon eğrileri

- I. Sadece phen ($T_{\text{phen}}=2,98 \times 10^{-3} \text{ M}$)
- II. Sadece gly ($T_{\text{gly}}=2,98 \times 10^{-3} \text{ M}$)
- III. (1:1) mol oranında Cu(II):phen ($T_{\text{Cu}}=2,98 \times 10^{-3} \text{ M}$, $T_{\text{phen}}=2,98 \times 10^{-3} \text{ M}$)
- IV. (1:1) mol oranında Cu(II):gly ($T_{\text{Cu}}=2,98 \times 10^{-3} \text{ M}$, $T_{\text{gly}}=2,98 \times 10^{-3} \text{ M}$)
- V. (1:1:1) mol oranında Cu(II):phen:gly ($T_{\text{Cu}}=2,98 \times 10^{-3} \text{ M}$, $T_{\text{phen, gly}}=2,98 \times 10^{-3} \text{ M}$)

Şekil 4.3-1'de $[\text{Cu}(\text{phen})(\text{gly})]^+$ karışık-ligand kompleksinin titrasyon eğrisi (eğri-V) incelendiğinde, $m=1$ 'de tek bir dönüm noktası olduğu ve karışık-ligand

kompleks oluşumunun pH= 8 civarında tamamlandığı görüldü. $[\text{Cu}(\text{phen})(\text{gly})]^+$ karışık-ligand kompleksinin titrasyonunda $m=1$ 'de elde edilen dönüm noktasında amino asitten bir protonun ayrıldığı varsayıldı. Şekil 4.3-3, 4.3-4, 4.3-5, 4.3-6 ve 4.3-7 incelendiğinde, benzer verici atomlara sahip ligandların Cu(II) metal iyonuna karşı benzer davranışlar gösterdiği düşünüldü. Şekil 4.3-1, 4.3-3, 4.3-4, 4.3-5, 4.3-6 ve 4.3-7'deki karışık-ligand komplekslerinin titrasyon eğrilerinin (her bir şekil için eğri-V) $m= 1$ 'e denk gelen, yaklaşık olarak aynı pH bölgelerinde tek bir dönüm noktasına sahip olduğu gözlemlendi. Elde edilen sonuçlarının dağılım diyagramlarıyla da uyum içinde olduğu görüldü. Çizilen titrasyon eğrisine göre pH= 8 civarında elde edilen karışık ligand kompleksi için literatürde önerilen yapı şekil 4.3-2 verildi (Yodoshi ve ark. 2007). Phen ve bpy; gly, leu ve gln benzer verici atomlara sahip olduğundan, Cu(II) metal iyonuna koordinasyonları bakımından önerilen yapıları verici atomlar bakımından aynıdır ve olası yapıları da benzer özellik göstermektedir.



Şekil 4.3-2 $[\text{Cu}(\text{phen})(\text{gly})]^+$ (1:1:1) Karışık-ligand kompleksinin yapısı

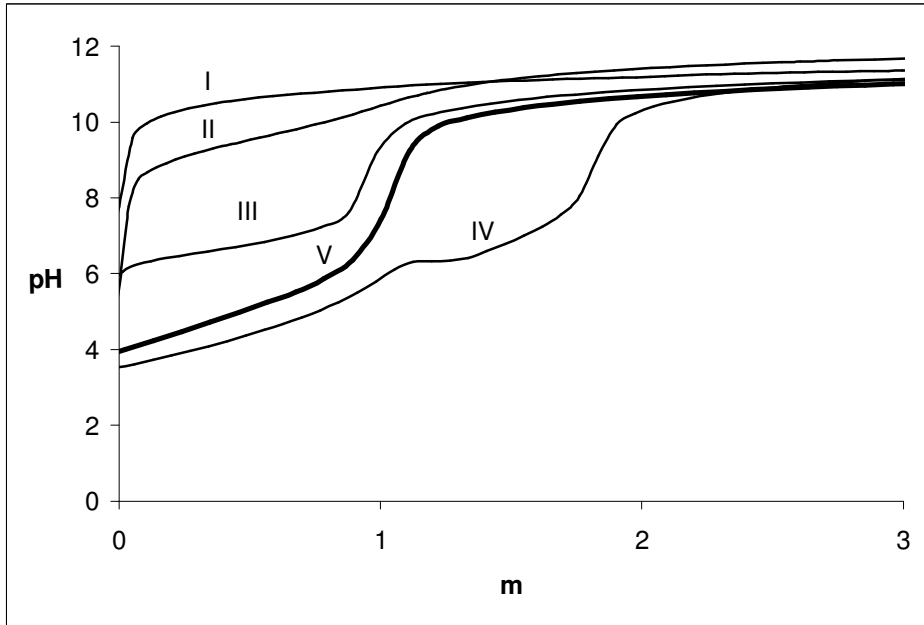
Buna göre oluşan (1:1:1) mol oranındaki MAB karışık-ligand komplekslerinin basamaklı denge tepkimeleri (4.3-1), (4.3-3) ve denge sabitleri (4.3-2) ve (4.3-4) eşitlikleri ile verildi.



$$K_{MA}^M = \frac{[CuA^{2+}]}{[Cu^{2+}].[A]} \quad (4.3-2)$$

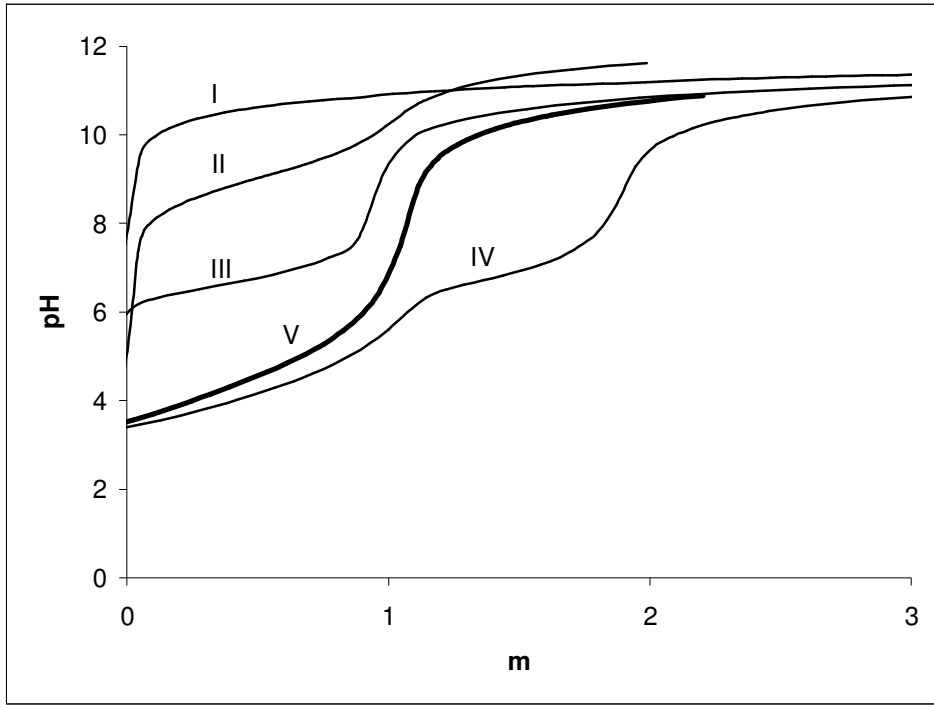


$$K_{MAB}^{MA} = \frac{[CuAB^+].[H^+]}{[CuA^{2+}].[HB]} \quad (4.3-4)$$



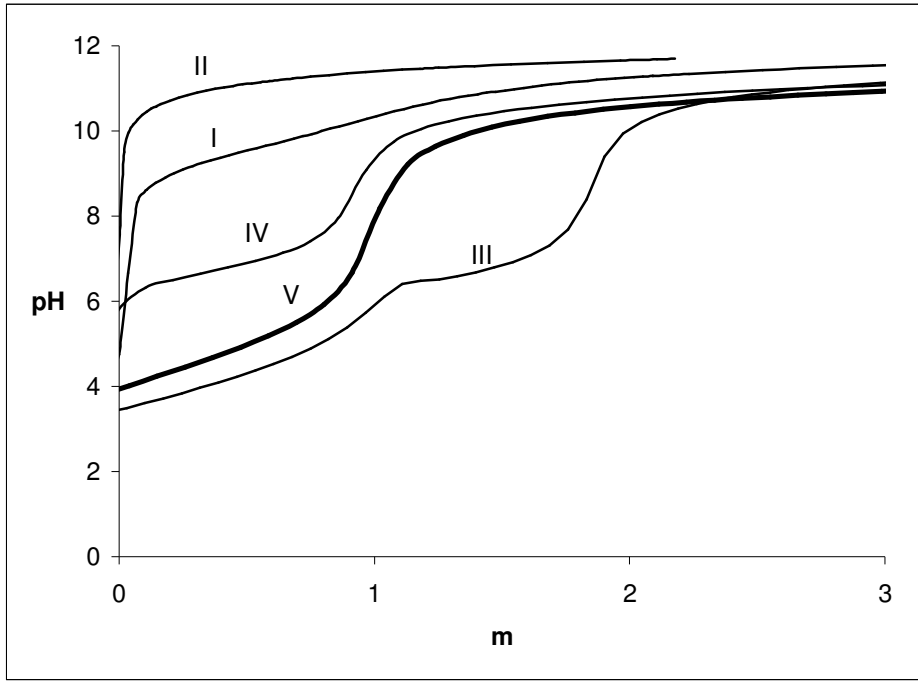
Şekil 4.3-3 Cu(II):phen:leu (1:1:1) Karışık-ligand kompleks sisteminin 0,1 M KCl ve 25 °C'daki titrasyon eğrileri

- I. Sadece phen ($T_{phen}=2,98 \times 10^{-3}$ M)
- II. Sadece leu ($T_{leu}=2,98 \times 10^{-3}$ M)
- III. (1:1) mol oranında Cu(II):phen ($T_{Cu}=2,98 \times 10^{-3}$ M, $T_{phen}=2,98 \times 10^{-3}$ M)
- IV. (1:1) mol oranında Cu(II):leu ($T_{Cu}=2,98 \times 10^{-3}$ M, $T_{leu}=2,98 \times 10^{-3}$ M)
- V. (1:1:1) mol oranında Cu(II):Phen:leu ($T_{Cu}=2,98 \times 10^{-3}$ M, $T_{phen,leu}=2,98 \times 10^{-3}$ M)



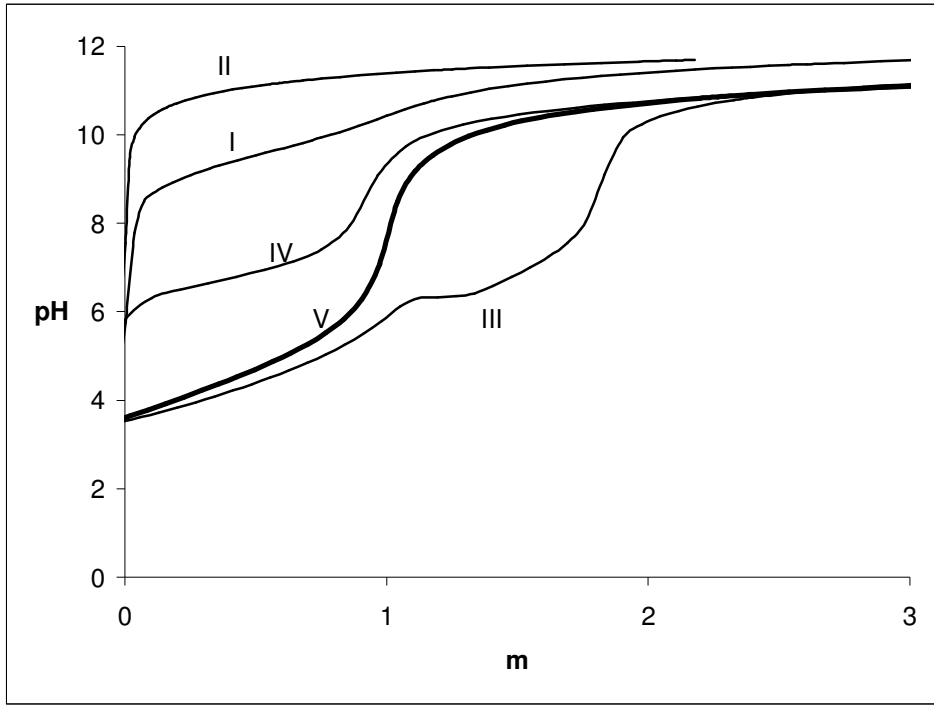
Şekil 4.3-4 Cu(II):phen:gln (1:1:1) Karışık-ligand kompleks sisteminin 0,1 M KCl ve 25 °C'daki titrasyon eğrileri

- I. Sadece phen ($T_{\text{phen}}=2,98 \times 10^{-3} \text{ M}$)
- II. Sadece gln ($T_{\text{gln}}=2,98 \times 10^{-3} \text{ M}$)
- III. (1:1) mol oranında Cu(II):phen ($T_{\text{Cu}}=2,98 \times 10^{-3} \text{ M}$, $T_{\text{phen}}=2,98 \times 10^{-3} \text{ M}$)
- IV. (1:1) mol oranında Cu(II):gln ($T_{\text{Cu}}=2,98 \times 10^{-3} \text{ M}$, $T_{\text{gln}}=2,98 \times 10^{-3} \text{ M}$)
- V. (1:1:1) mol oranında Cu(II):phen:gln ($T_{\text{Cu}}=2,98 \times 10^{-3} \text{ M}$, $T_{\text{phen,gln}}=2,98 \times 10^{-3} \text{ M}$)



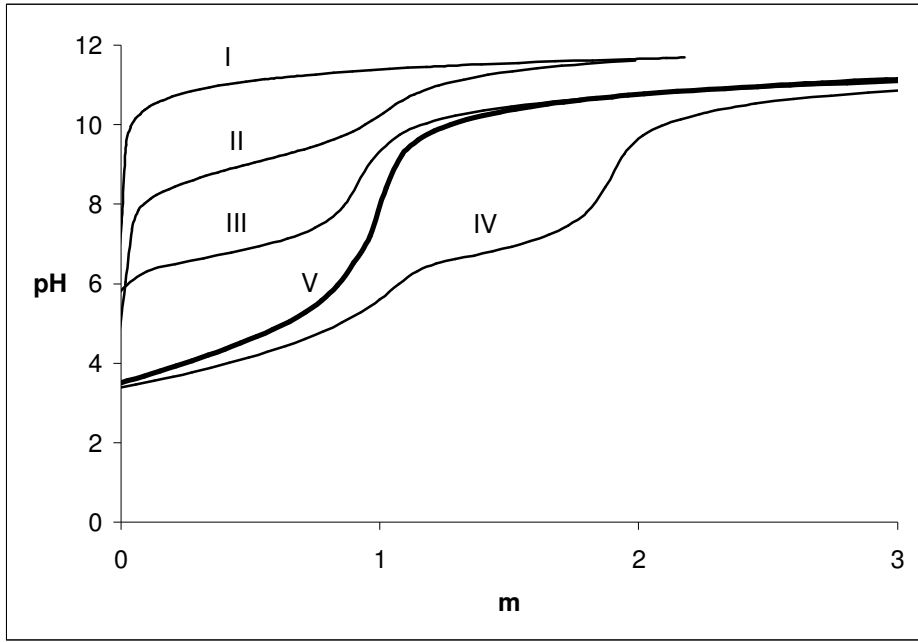
Şekil 4.3-5 Cu(II):gly:bpy (1:1:1) Karışık-ligand kompleks sisteminin 0,1 M KCl ve 25 °C'daki titrasyon eğrileri

- I. Sadece gly ($T_{\text{gly}}=2,98 \times 10^{-3} \text{ M}$)
- II. Sadece bpy ($T_{\text{bpy}}=2,98 \times 10^{-3} \text{ M}$)
- III. (1:1) mol oranında Cu(II):gly ($T_{\text{Cu}}=2,98 \times 10^{-3} \text{ M}$, $T_{\text{gly}}=2,98 \times 10^{-3} \text{ M}$)
- IV. (1:1) mol oranında Cu(II):bpy ($T_{\text{Cu}}=2,98 \times 10^{-3} \text{ M}$, $T_{\text{bpy}}=2,98 \times 10^{-3} \text{ M}$)
- V. (1:1:1) mol oranında Cu(II):gly:bpy ($T_{\text{Cu}}=2,98 \times 10^{-3} \text{ M}$, $T_{\text{gly,bpy}}=2,98 \times 10^{-3} \text{ M}$)



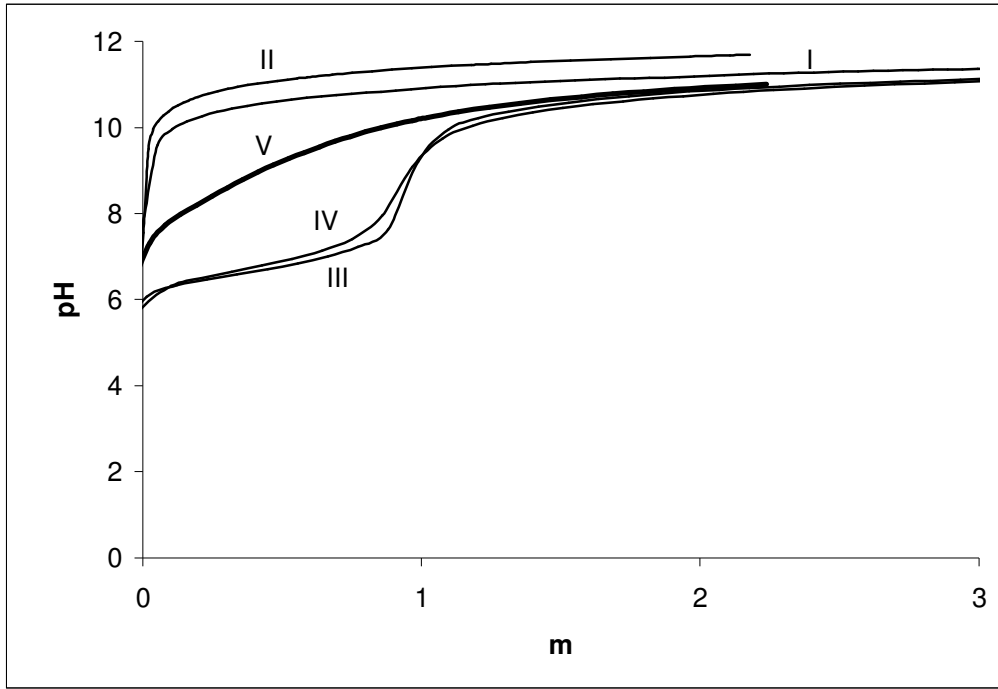
Şekil 4.3-6 Cu(II):leu:bpy (1:1:1) Karışık-ligand kompleks sisteminin 0,1 M KCl ve 25 °C'daki titrasyon eğrileri

- I. Sadece leu ($T_{\text{leu}}=2,98 \times 10^{-3} \text{ M}$)
- II. Sadece bpy ($T_{\text{bpy}}=2,98 \times 10^{-3} \text{ M}$)
- III. (1:1) mol oranında Cu(II):leu ($T_{\text{Cu}}=2,98 \times 10^{-3} \text{ M}$, $T_{\text{leu}}=2,98 \times 10^{-3} \text{ M}$)
- IV. (1:1) mol oranında Cu(II):bpy ($T_{\text{Cu}}=2,98 \times 10^{-3} \text{ M}$, $T_{\text{bpy}}=2,98 \times 10^{-3} \text{ M}$)
- V. (1:1:1) mol oranında Cu(II):leu:bpy ($T_{\text{Cu}}=2,98 \times 10^{-3} \text{ M}$, $T_{\text{leu,bpy}}=2,98 \times 10^{-3} \text{ M}$)



Şekil 4.3-7 Cu(II):bpy:gln (1:1:1) Karışık-ligand kompleks sisteminin 0,1 M KCl ve 25 °C'daki titrasyon eğrileri

- I. Sadece bpy ($T_{\text{bpy}}=2,98 \times 10^{-3}$ M)
- II. Sadece gln ($T_{\text{gln}}=2,98 \times 10^{-3}$ M)
- III. (1:1) mol oranında Cu(II):bpy ($T_{\text{Cu}}=2,98 \times 10^{-3}$ M, $T_{\text{bpy}}= 2,98 \times 10^{-3}$ M)
- IV. (1:1) mol oranında Cu(II):gln ($T_{\text{Cu}}=2,98 \times 10^{-3}$ M, $T_{\text{gln}}= 2,98 \times 10^{-3}$ M)
- V. (1:1:1) mol oranında Cu(II):bpy:gln ($T_{\text{Cu}}=2,98 \times 10^{-3}$ M, $T_{\text{bpy,gln}}= 2,98 \times 10^{-3}$ M)

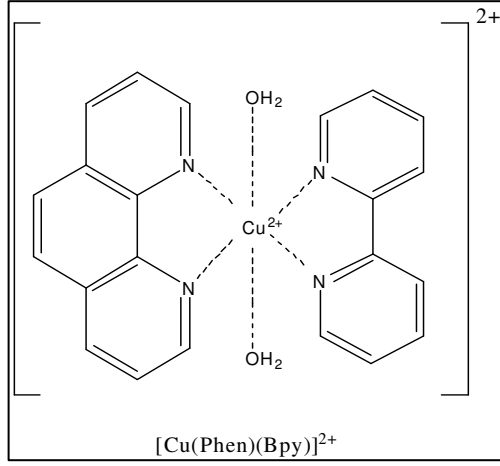


Şekil 4.3-8 Cu(II):phen:bpy (1:1:1) Karışık-ligand kompleks sisteminin 0,1 M KCl ve 25 °C'daki titrasyon eğrileri

- I. Sadece phen ($T_{\text{phen}}=2,98 \times 10^{-3}$ M)
- II. Sadece bpy ($T_{\text{bpy}}=2,98 \times 10^{-3}$ M)
- III. (1:1) mol oranında Cu(II):phen ($T_{\text{Cu}}=2,98 \times 10^{-3}$ M, $T_{\text{phen}}=2,98 \times 10^{-3}$ M)
- IV. (1:1) mol oranında Cu(II):bpy ($T_{\text{Cu}}=2,98 \times 10^{-3}$ M, $T_{\text{bpy}}=2,98 \times 10^{-3}$ M)
- V. (1:1:1) mol oranında Cu(II):phen:bpy ($T_{\text{Cu}}=2,98 \times 10^{-3}$ M, $T_{\text{phen,bpy}}=2,98 \times 10^{-3}$ M)

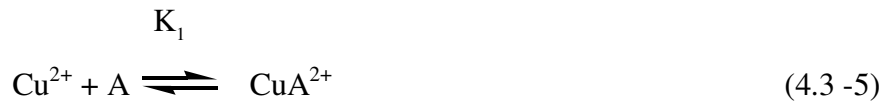
Şekil 4.3-8'de $[\text{Cu}(\text{Phen})(\text{Bpy})]^{2+}$ karışık ligand kompleksinin titrasyon eğrisi (eğri-V) incelendiğinde, belirli bir dönüm noktası görülmemekle birlikte yapılan deneysel işlemlerde, Cu(II) metal iyonunun bpy ve phen ligandlar ile oluşturduğu ikili komplekslerinde gözlenen durum yinelenmiştir. Ligand çözeltilerine Cu(II) metal iyonunun çözeltisi eklenmesi ile birlikte çözeltinin rengi berraktan maviye dönmüştür. Bu durum $m=0$ ve titrasyon eğrisinde görülen $\text{pH}=6$ değerinde kompleks oluşumunun tamamlandığını gösterdi. Elde edilen karışık ligand kompleksi için literatürde önerilen yapı Şekil 4.3-9 verildi. Phen ve bpy benzer verici atomlara sahip olduğundan, Cu(II)

metal iyonuna iki azot atomu ile koordine olarak beş üyeli şelat halkası oluştururlar (Zhang ve ark. 1996)



Şekil 4.3-9 [Cu(phen)(bpy)]²⁺ (1:1:1) Karışık-ligand kompleksinin yapısı

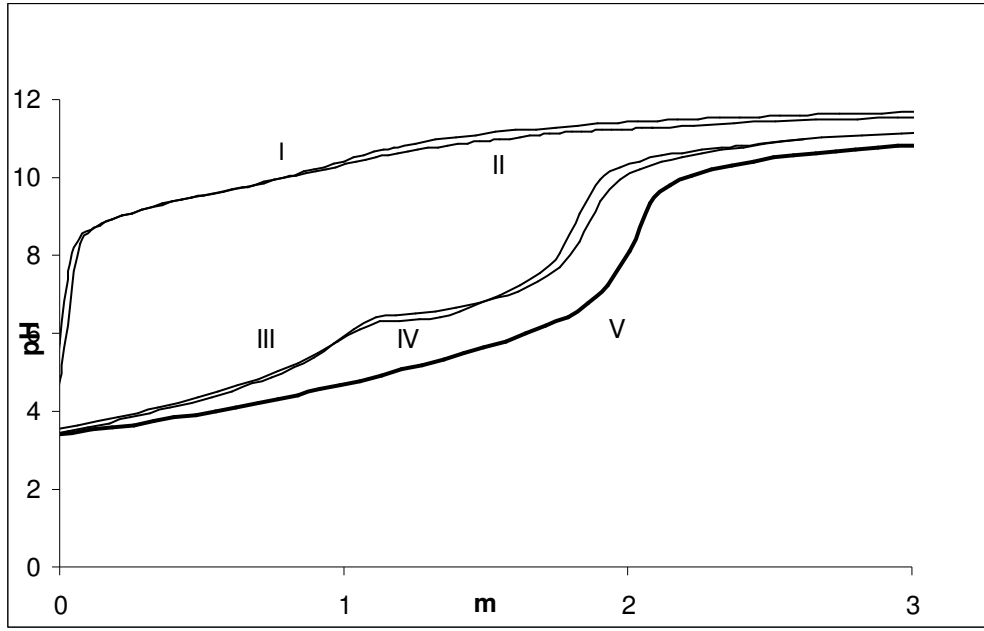
Buna göre oluşan karışık-ligand kompleksinin basamaklı denge tepkimeleri (4.3-5), (4.3-7) ve denge sabitleri (4.3-6) ve (4.3-8) eşitlikleri ile verildi.



$$K_{MA}^M = \frac{[\text{CuA}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}].[A]} \quad (4.3-6)$$



$$K_{MAB}^{MA} = \frac{[\text{CuAB}^{2+}]}{[\text{CuA}^{2+}].[A]} \quad (4.3-8)$$



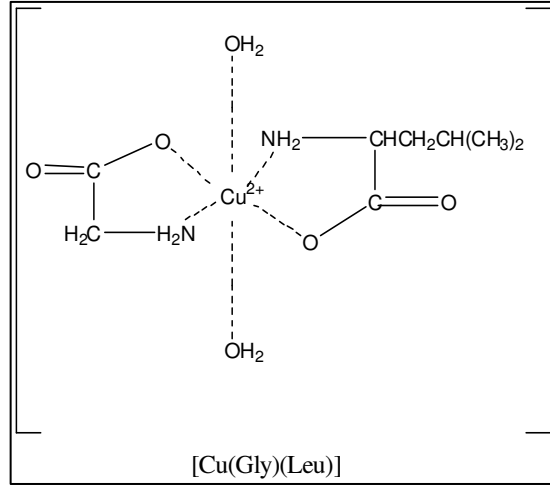
Şekil 4.3-10 Cu:gly:leu (1:1:1) Karışık-ligand kompleks sisteminin 0,1 M KCl ve 25 °C'daki titrasyon eğrileri

- I. Sadece gly ($T_{gly}=2,98 \times 10^{-3}$ M)
- II. Sadece leu ($T_{leu}=2,98 \times 10^{-3}$ M)
- III. (1:1) mol oranında Cu(II):gly ($T_{Cu}=2,98 \times 10^{-3}$ M, $T_{gly}=2,98 \times 10^{-3}$ M)
- IV. (1:1) mol oranında Cu(II):leu ($T_{Cu}=2,98 \times 10^{-3}$ M, $T_{leu}=2,98 \times 10^{-3}$ M)
- V. (1:1:1) mol oranında Cu(II):gly:leu ($T_{Cu}=2,98 \times 10^{-3}$ M, $T_{gly,leu}=2,98 \times 10^{-3}$ M)

Şekil 4.3-10'daki titrasyon eğrileri incelendiğinde, Cu(II):gly ve Cu(II):leu ikili komplekslerinin titrasyon eğrileri (eğri-II ve III) ile [Cu(gly)(leu)] karışık-ligand kompleksinin titrasyon eğrisi (eğri-V) düşük pH bölgelerinde çakışmaktadır. Dolayısıyla bu bölgelerde sadece ikili komplekslerin oluşumunun söz konusu olduğunu ve karışık ligand kompleksinin ise henüz oluşmaya başlamadığını söylemek mümkündür. Daha yüksek pH değerinde ise ikili ve karışık-ligand eğrilerinin farklılaşmaya başladığı görüldü.

[Cu(gly)(leu)] titrasyon eğrisi (eğri-V) incelendiğinde $m=2$ 'de dönüm noktası gözlemlendi. $m=2$ 'de gözlenen bu dönüm noktası her iki amino asitten birer protonun ayrıldığını gösterdi. Ayrıca titrasyon eğrisinden (eğri-V) görüleceği gibi yaklaşık pH=6 civarında [Cu(gly)(leu)] karışık-ligand kompleksi oluşumunun tamamlandığı varsayıldı. Şekil 4.3-10, 4.3-12 ve 4.3-13 incelendiğinde, benzer verici atomlara sahip

ligandların Cu(II) metal iyonuna karşı benzer davranışlar gösterdiği ve seçilen amino asitlerin Cu (II) metal iyonu ile oluşturduğu (1:1:1) mol oranındaki MAB karışık-ligand komplekslerinin (her bir şekil için eğri-V) $m= 2$ 'e denk gelen, yaklaşık olarak aynı pH bölgelerinde tek bir dönüm noktasına sahip olduğu gözlemlendi. Elde edilen sonuçlar dağılım diyagramlarıyla da uyum içinde olduğu görüldü. Çizilen titrasyon eğrisine göre $pH= 6$ civarında elde edilen karışık ligand kompleksi için literatürde önerilen yapı şekil 4.3-11 verildi. Gly, leu ve gln benzer verici atomlara sahip olduğundan, Cu(II) metal iyonuna N ve O verici atomlarıyla bağlanarak beş üyeli şelat halkası oluştururlar (Yodoshi ve ark. 2007).

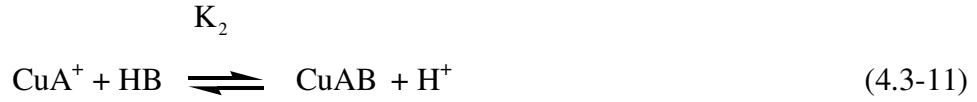


Şekil 4.3-11 [Cu(gly)(leu)] (1:1:1) Karışık-ligand kompleksinin yapısı

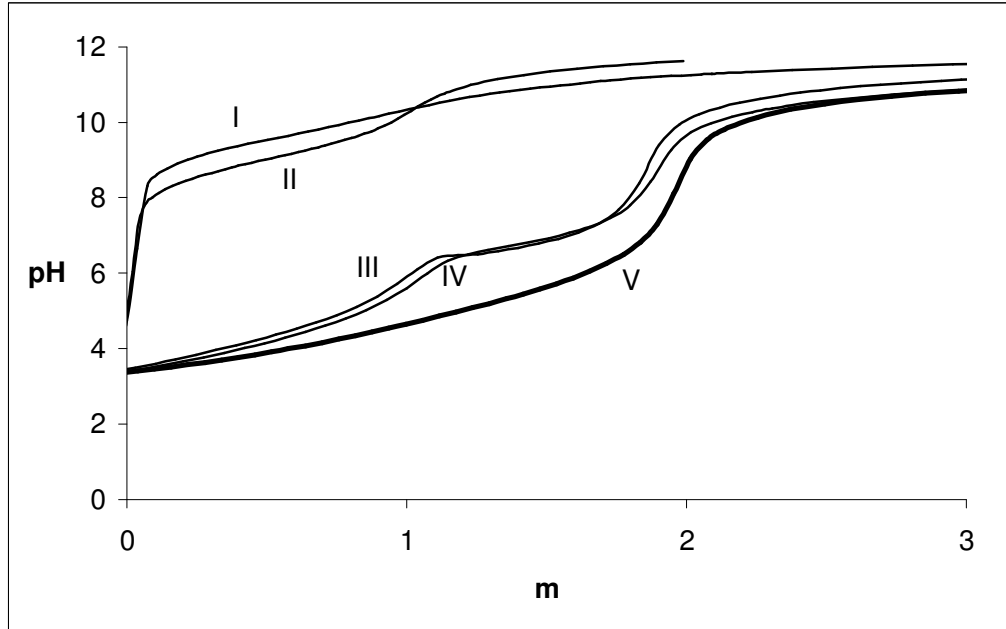
Buna göre oluşan Cu(II):amino asit:amino asit karışık-ligand komplekslerinin denge tepkimesi Cu(II) metal iyonuna iki amino asidin koordine olduğu denge tepkimesi gibi düşünüldü ve oluşan koordinasyon bileşiğinin basamaklı denge tepkimeleri (4.3-9), (4.3-11) ve denge sabitleri (4.3-10) ve (4.3-12) eşitlikleri ile verildi.



$$K_{MA}^M = \frac{[CuA^+].[H^+]}{[Cu^{2+}].[HA]} \quad (4.3-10)$$

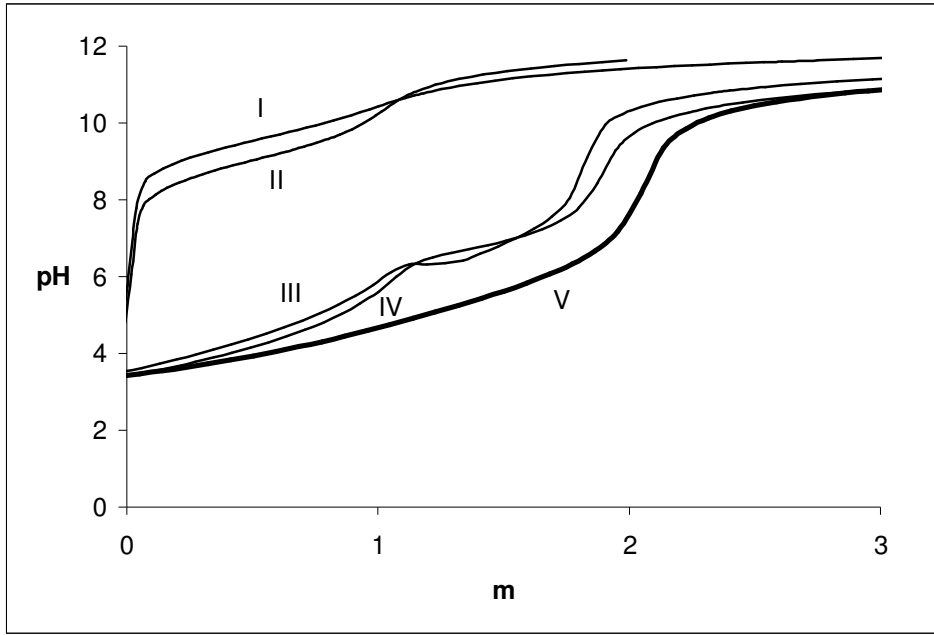


$$K_{MAB}^{MA} = \frac{[CuAB].[H^+]}{[CuA^+].[HB]} \quad (4.3-12)$$



Şekil 4.3-12 Cu(II):gly:gln (1:1:1) Karışık-ligand kompleks sisteminin 0,1 M KCl ve 25 °C'daki titrasyon eğrileri

- I. Sadece gly ($T_{gly}=2,98 \times 10^{-3}$ M)
- II. Sadece gln ($T_{gln}=2,98 \times 10^{-3}$ M)
- III. (1:1) mol oranında Cu(II):gly ($T_{Cu}=2,98 \times 10^{-3}$ M, $T_{gly}=2,98 \times 10^{-3}$ M)
- IV. (1:1) mol oranında Cu(II):gln ($T_{Cu}=2,98 \times 10^{-3}$ M, $T_{gln}=2,98 \times 10^{-3}$ M)
- V. (1:1:1) mol oranında Cu(II):gly:gln ($T_{Cu}=2,98 \times 10^{-3}$ M, $T_{gly,gln}=2,98 \times 10^{-3}$ M)



Şekil 4.3-13 Cu(II):leu:gln (1:1:1) Karışık-ligand komplekslerinin 0,1 M KCl ve 25 °C'daki titrasyon eğrileri

- I. Sadece leu ($T_{\text{leu}}=2,98 \times 10^{-3}$ M)
- II. Sadece gln ($T_{\text{gln}}=2,98 \times 10^{-3}$ M)
- III. (1:1) mol oranında Cu(II):leu ($T_{\text{Cu}}=2,98 \times 10^{-3}$ M, $T_{\text{leu}}=2,98 \times 10^{-3}$ M)
- IV. (1:1) mol oranında Cu(II):gln ($T_{\text{Cu}}=2,98 \times 10^{-3}$ M, $T_{\text{gln}}=2,98 \times 10^{-3}$ M)
- V. (1:1:1) mol oranında Cu(II):leu:gln ($T_{\text{Cu}}=2,98 \times 10^{-3}$ M, $T_{\text{leu,gln}}=2,98 \times 10^{-3}$ M)

Çizelge 4.3 Cu(II):A:B karışık-Ligand Komplekslerin 0,1 M KCl ve 25 °C'daki kararlılık ve oluşum sabitleri

Ligand A	Ligand B	$\log\beta_{MAB}$	$\log K_{MAB}^{MA}$	$\log K_{MBA}^{MB}$	$\Delta\log K$	$\log X$
Phen	Gly	16,45	7,35	8,30	-0,80	1,99
Phen	Leu	16,61	7,51	8,49	-0,61	2,46
Phen	Gln	16,55	7,45	8,85	-0,25	3,12
Gly	Bpy	15,66	7,51	7,58	-0,57	2,59
Leu	Bpy	16,19	8,07	8,11	-0,01	3,80
Bpy	Gln	15,55	7,47	7,85	-0,23	3,30
Phen	Bpy	15,27	6,17	7,19	-1,91	1,02
Gly	Leu	15,52	7,37	7,40	-0,75	1,07
Gly	Gln	15,09	6,94	7,39	-0,76	0,99
Leu	Gln	15,15	7,03	7,45	-0,67	1,26

Karışık ligand kompleks oluşumuna katkıda bulunan ligandlardan, hangisinin birincil hangisinin ikincil ligand olarak davrandığına karar vermek amacıyla $\log K_{MAB}^{MA}$ ve $\log K_{MAB}^{MB}$ kararlılık sabitleri birbiri ile kıyaslandı. Bu amaçla, (4.4-12) ve (4.4-13) eşitlikleri kullanıldı.

$$\log \beta_{1110} = \log \beta_{MAB}^M = \log K_{MA}^M + \log K_{MAB}^{MA} \quad (4.3-12)$$

$$\log K_{MAB}^{MA} = \log \beta_{MAB}^M - \log K_{MA}^M$$

$$\log \beta_{1110} = \log \beta_{MAB}^M = \log K_{MB}^M + \log K_{MAB}^{MB} \quad (4.3-13)$$

$$\log K_{MAB}^{MB} = \log \beta_{MAB}^M - \log K_{MB}^M$$

Çizelge 4.3-1'de verildiği gibi, $\log K_{MAB}^{MA}$ ve $\log K_{MAB}^{MB}$ sabitleri her bir karışık ligand sistemi için hesaplandı. Özellikle $[\text{Cu}(\text{phen})(\text{B})]^+$ komplekslerinde 1,10-fenantrolinin birincil ligand olduğunu söylenebilir. $[\text{Cu}(\text{gly})(\text{leu})]$ kompleksinde ise

$\log K_{MAB}^{MA} = 7,37$ ve $\log K_{MAB}^{MB} = 7,40$ sabitlerinin birbirine çok yakın çıkması, lösinin de glisin kadar iyi bir metal bağlayıcı ligand olduğunu gösterdi.

Karışık ligand komplekslerin kararlılıklarına sadece kararlılık sabitlerinin esas alınmasıyla karar vermek oldukça güçtür. Bu nedenle karışık ligand kompleks kararlılıklarının ikili komplekslerin kararlılıkları ile birlikte değerlendirilmesi gerekir. Bu amaçla MAB ve MA veya MB komplekslerin kararlılıkları arasındaki farkları ($\Delta \log K$) karşılaştırmanın uygun olacağı düşünüldü. $\Delta \log K$; M(II) ile ilişkili olarak MA komplekslerine ikinci bir ligandın koordinasyon eğilimini karakterize eden bir büyüklüktür. (4.3-14) ile gösterilen denge tepkimesi ve (4.3-15) ile gösterilen eşitlikte verildiği gibi hesaplandı.



$$\Delta \log K = \log K_{MAB}^{MA} - \log K_{MB}^M = \log K_{MAB}^{MB} - \log K_{MA}^M \quad (4.3-15)$$

Eşitlik 4.3-14 kullanılarak, MAB karışık-ligand kompleksleri için $\Delta \log K$ değerleri hesaplandı ve bulunan değerler Çizelge 4.3'te verildi. Çizelge 4.3'deki $\Delta \log K$ değerleri incelendiğinde tüm karışık-ligand sistemleri için elde edilen değerlerin negatif olduğu görüldü. Bu durum (4.3-14) tepkimesi ile gösterilen dengenin sola doğru oluşma eğiliminin fazla olduğunu gösterdi. Yani karışık-ligand kompleksleri ile ikili kompleksler karşılaştırıldığında karışık-ligand komplekslerinin daha kararsız olduğu sonucu elde edildi. $\Delta \log K$ değeri oluşan metal iyonuna bağlı olarak oluşan kompleksin geometrisine ve ligandın verici atomlarına bağlı olarak değişmektedir (Balakrishan ve ark. 1985).

Cu(II):amino asit: amino asit karışık-ligand komplekslerinin Çizelge 4.3'te verilen $\Delta \log K$ değerleri incelendiğinde ligandların aynı verici atomlara sahip olmasından dolayı birbirine çok yakın negatif değerlere sahip olduğu (-0,75; -0,76; ve -0,67) görüldü. Yine glutaminin 1,10-fenatrolin ve 2,2'-bipiridil ile oluşturmuş olduğu karışık-ligand komplekslerinin $\Delta \log K$ değerleri incelendiğinde (-0,25 ve -0,23) negatif değerlerin

birbirine çok yakın çıkması 1,10-fenatrolin ve 2,2'-bipiridil ligandlarının benzer verici atomlara sahip olması ile açıklanabilir.

Elde edilen MAB karışık-ligand komplekslerinin kararlılıkları sterik engel açısından da incelenebilir. 1,10-fenantrolin ve 2,2'-bipiridil ligandlarının glisin, lösin, glutamin amino asitleriyle oluşturduğu karışık ligand komplekslerinin kararlılık sabitleri ($\log\beta_{MAB}$ değerleri; $[\text{Cu}(\text{phen})(\text{gly})]^+ = 16,45$; $[\text{Cu}(\text{phen})(\text{leu})]^+ = 16,61$; $[\text{Cu}(\text{phen})(\text{gln})]^+ = 16,55$; $[\text{Cu}(\text{gly})(\text{bpy})]^+ = 15,66$; $[\text{Cu}(\text{leu})(\text{bpy})]^+ = 16,19$; $[\text{Cu}(\text{bpy})(\text{gln})]^+ = 15,55$), tek başına $[\text{Cu}(\text{phen})(\text{bpy})]^{2+}$ karışık ligand kompleksinin kararlılık sabitiyle karşılaştırıldığında ($\log\beta_{MAB}$ değeri $[\text{Cu}(\text{phen})(\text{bpy})]^{2+} = 15,27$) daha yüksek değerler elde edildi. Bunun nedeni olarak, iki hacimli ligand olan 1,10-fenantrolin ve 2,2'-bipiridilin Cu(II) iyonuna koordine olmasından kaynaklanan sterik engel düşünülebilir. $[\text{Cu}(\text{phen})(\text{bpy})]^{2+}$ karışık-ligand kompleksi için hesaplanan $\Delta\log K$ değerinin (-1,91) en negatif değer olarak bulunması da $[\text{Cu}(\text{phen})(\text{bpy})]^{2+}$ karışık-ligand kompleksinin ikili komplekslere göre daha az tercih edildiğini göstermektedir. Elde edilen sonuçlar, çizilen dağılım diyagramı ile uyusmaktadır. Şekil 4.3-20'de $[\text{Cu}(\text{phen})(\text{bpy})]^{2+}$ için verilen dağılım diyagramı incelendiğinde, MAB kompleksinin maksimum % 50 konsantrasyona sahip olduğu ve diğer MAB karışık ligand kompleksleri ile karşılaştırıldığında, $[\text{Cu}(\text{phen})(\text{bpy})]^{2+}$ karışık-ligand kompleksinin daha düşük % ye sahip olduğu görülmektedir.

M(II)-karışık ligand komplekslerin oluşum eğilimini karakterize etmenin ikinci bir yolu ise $\log X$ (orantısız bozunma sabiti) değerleridir. Bu sabit denge ifadesi (4.3-16) ve denge eşitliği (4.3-17) ile hesaplanabilir.



$$\log X = 2 \log\beta_{MAB}^M - (\log\beta_{MA_2}^M + \log\beta_{MB_2}^M) \quad (4.3-17)$$

Çizelge 4.3' de verilen $\log X$ değerleri incelendiğinde yapılan karışık ligand komplekslerinin her birinde $\log X$ değeri 0,6 ($X=4$) istatistiksel değerinden büyük çıkmıştır. (4.3-16) denge tepkimesine göre $\log X$ değerininin beklenen değerinden büyük

çıkması karışık-ligand komplekslerinin oluşumunun ikili komplekslere göre daha fazla tercih edildiğini göstermektedir.

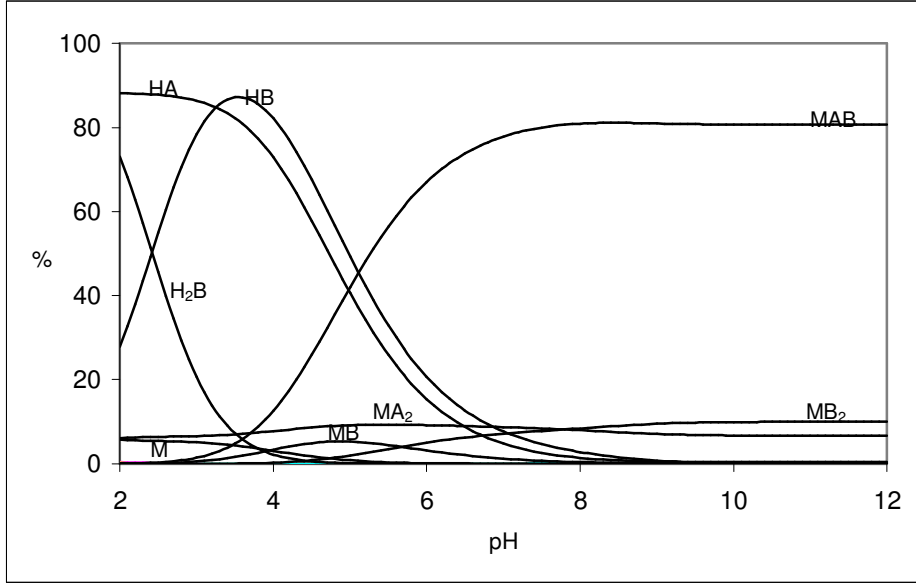
Çizelge 4.3’de elde edilen değerler incelendiğinde, $\Delta\log K$ değeri en az negatif değere sahip olan $[\text{Cu}(\text{leu})(\text{bpy})]^+$ karışık ligand kompleksinin $\log X$ değeri en büyüktür. Eşitlik (4.3-10)’da gösterilen dengenin sağa doğru oluşumunun bir göstergesidir. Yani, $[\text{Cu}(\text{leu})(\text{bpy})]^+$ karışık kompleksinin oluşumu, (1:2) mol oranındaki $\text{Cu}(\text{leu})_2$ ve $[\text{Cu}(\text{bpy})_2]^{2+}$ ikili komplekslerin oluşumuna, diğer karışık-ligand komplekslerine göre daha çok tercih edilmektedir. Şekil 4.3-18’de $[\text{Cu}(\text{leu})(\text{bpy})]^+$ karışık-ligand kompleksi için verilen dağılım diyagramı incelendiğinde $[\text{Cu}(\text{leu})(\text{bpy})]^+$ karışık-ligand kompleksinin maksimum % 95 konsantrasyona sahip olduğu ve diğer karışık-ligand komplekslerle karşılaştırıldığında, diğer MAB karışık-ligand komplekslerine göre daha fazla tercih edildiği sonucuna varılabilir. Elde edilen sonuçlar $\Delta\log K$ için elde edilen sabit ile de uyuşmaktadır.

Çizelge 4.3’de verilen MAB karışık-ligand komplekslerinin toplam oluşum sabitleri incelendiğinde, 1,10-fenantrolin ve 2,2’-bipiridil komplekslerinin amino asitlerle oluşturmuş olduğu karışık ligand komplekslerinin iki amino asidin oluşturduğu MAB komplekslerine göre daha kararlı olduğu görüldü. 1,10-Fenatrolin ve 2,2’-bipiridil içeren karışık ligand komplekslerinin bu kararlılığı metal iyonu ile ligand arasındaki hem σ hem de π bağı oluşturma derecesine bağlıdır. Buna göre amino asitlerdeki kararsızlığın nedeni olarak amino asitlerdeki birincil ve ikincil ligandların verici oksijen atomlarının elektrostatik itmesi olduğu düşünülebilir. Elde edilen sonuçların dağılım diyagramları ile uyum içinde olduğu da görülmektedir.

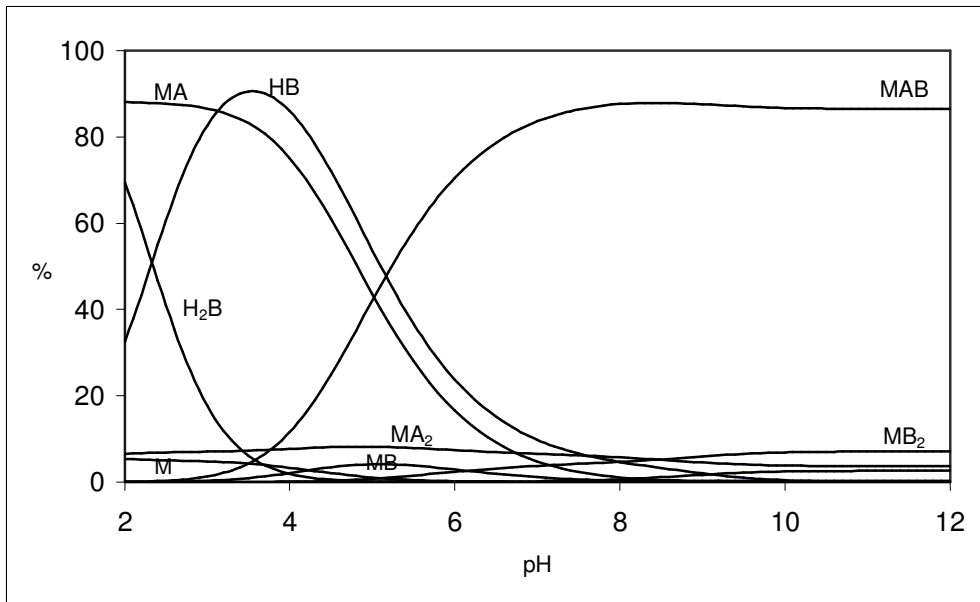
Karışık-ligand Komplekslerin Dağılım Eğrilerinin İncelenmesi

Karışık-ligand sistemlerinde oluşan tüm türlerin dağılımlarının, pH’nın bir fonksiyonu olarak değişimini görmek amacıyla Çizelge 4.2 ve 4.3’de verilen ikili ve karışık-ligand komplekslerin kararlılık sabitleri kullanılarak $\text{Cu}(\text{II}):A:B$ şeklindeki karışık-ligand sistemlerin dağılım diyagramları çizildi ((Şekil 4.3-14) – (Şekil 4.3-23)).

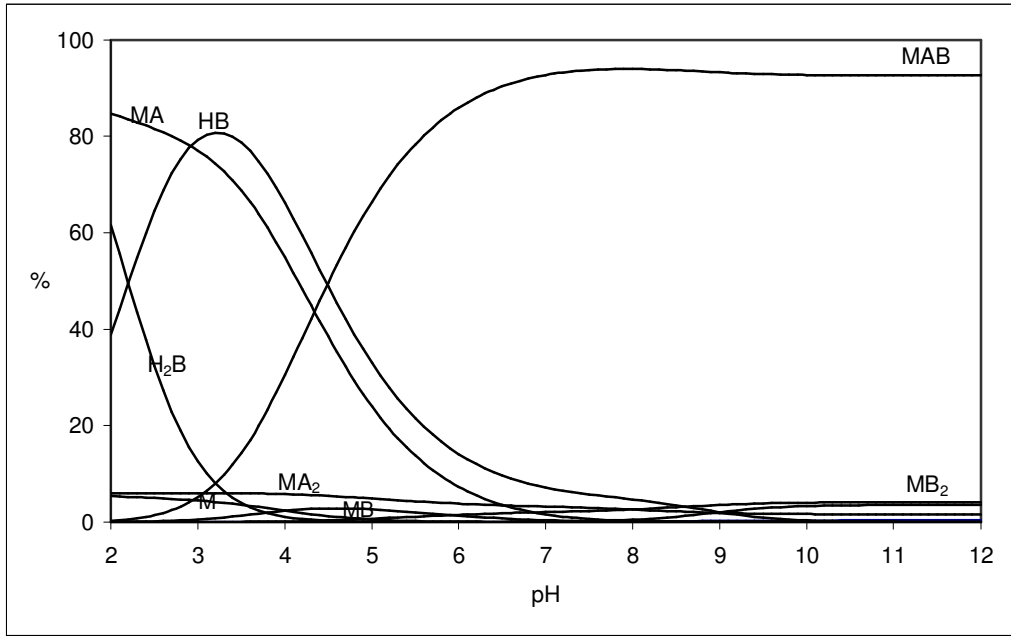
Dağılım diyagramları incelendiğinde benzer ligandların benzer davranışlar gösterdiği görüldü.



Şekil 4.3-14 pH'nın bir fonksiyonu olarak (1:1:1) mol oranlarında Cu(II):phen:gly içeren sistemde oluşan türlerin dağılım diyagramları (M: Cu(II), A: phen, B: gly)

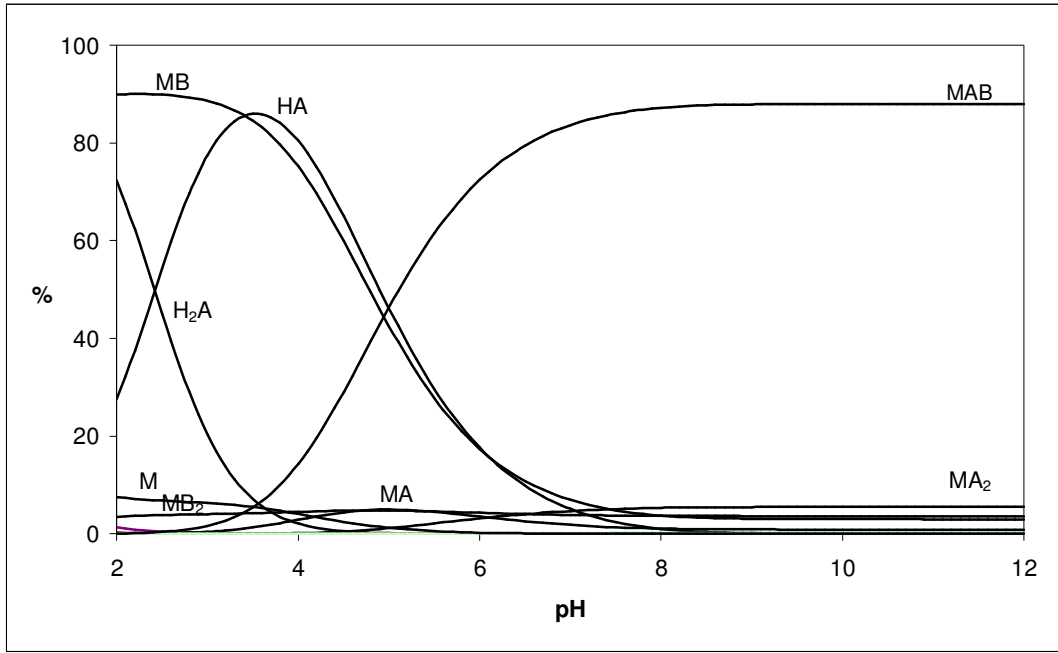


Şekil 4.3-15 pH'nın bir fonksiyonu olarak (1:1:1) mol oranlarında Cu(II):phen:leu içeren sistemde oluşan türlerin dağılım diyagramları (M: Cu(II), A: phen, B: leu)

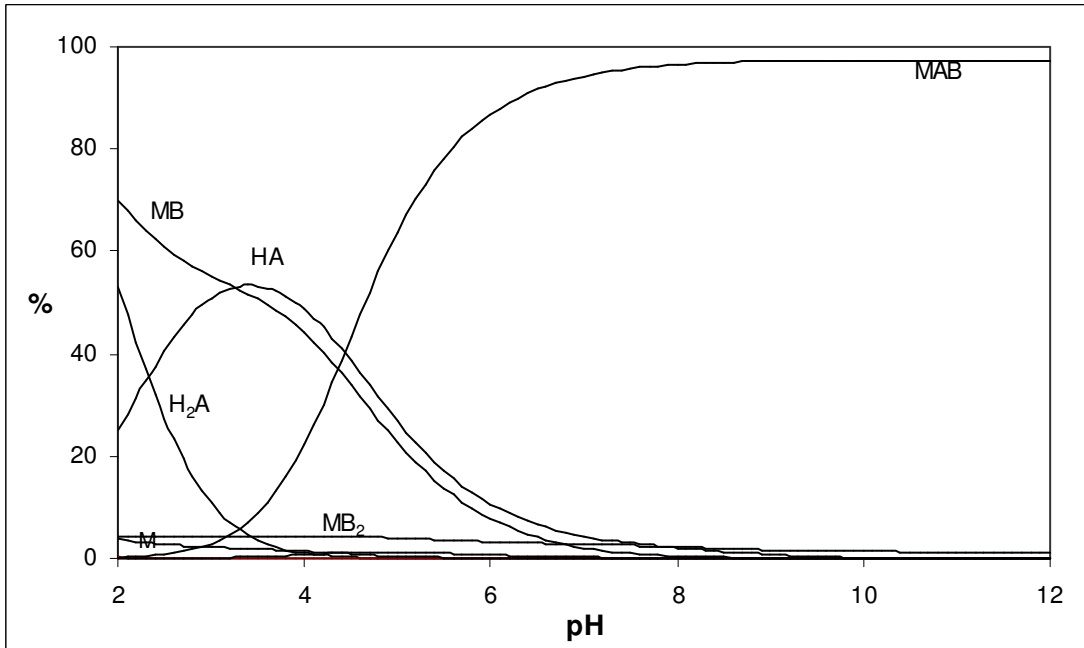


Şekil 4.3-16 pH'nın bir fonksiyonu olarak (1:1:1) mol oranlarında Cu(II):phen:gln içeren sistemde oluşan türlerin dağılım diyagramları (M: Cu(II), A: phen, B: gln)

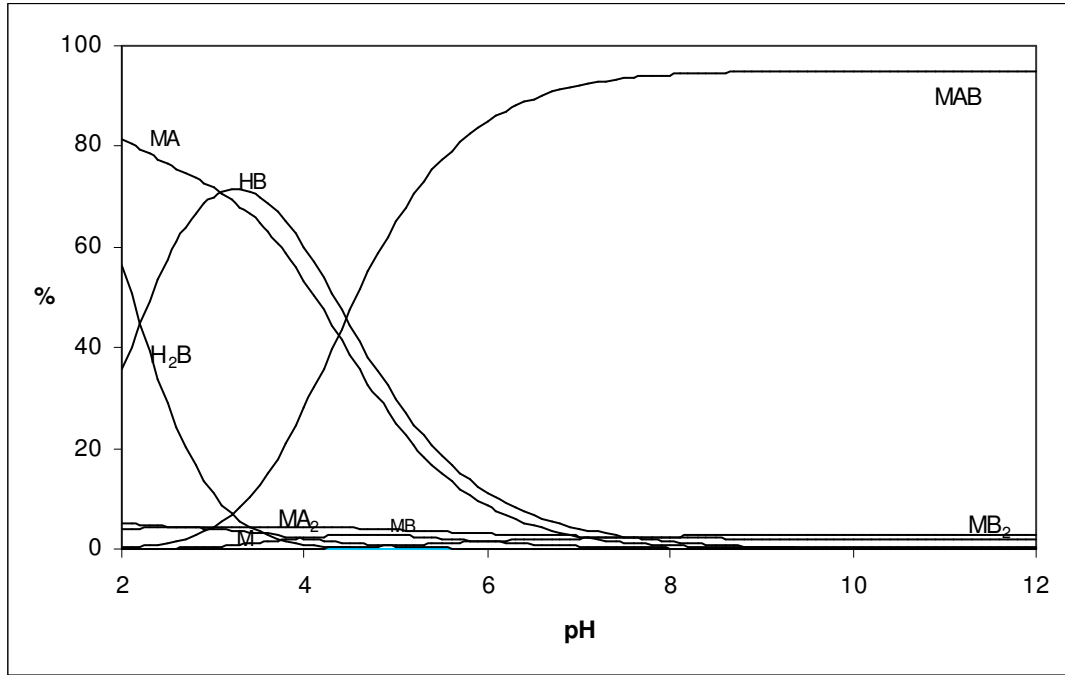
Şekil 4.3-14, Şekil 4.3-15 ve Şekil 4.3-16'da gösterilen 1,10-fenantrolinin birincil ligand, bu çalışmada kullanılan amino asitlerin (glisin, lösin, glutamin) ikincil ligand olarak davrandığı Cu(II):A:B (1:1:1) karışık ligand sistemlerinin dağılım diyagramları incelendiğinde B ligandı olarak gösterilen amino asitlerin $[Cu(phen)]^{2+}$ kompleksine karşı benzer davranışlar gösterdiği görüldü. Her bir dağılım diyagramında görüldüğü gibi ilk oluşan tür titrasyon eğrilerinde de değinildiği gibi, Cu(II):phen ikili kompleksleridir. Cu(II):amino asit ikili komplekslerinin daha sonra oluştuğu varsayılır. Bu durum Cu(II):A:B karışık-ligand kompleksleri için 1,10-fenatrolinin birincil ligand olduğunu da düşündürür. Özellikle düşük pH bölgelerinde ikili komplekslerin baskın tür olarak ortamda bulunduğu görüldü. Ayrıca, pH= 6'dan sonra MAB karışık-ligand komplekslerin ortamda % 80 maksimum konsantrasyona ulaştığı ve pH'ın artması ile karışık-ligand komplekslerinin miktarlarında da önemli bir artışın yanı sıra serbest Cu(II) iyonu ve ikili komplekslerin konsantrasyonlarında önemli bir azalışın olduğu da gözlemlendi.



Şekil 4.3-17 pH'nın bir fonksiyonu olarak (1:1:1) mol oranlarında Cu(II):gly:bpy içeren sistemde oluşan türlerin dağılım diyagramları (M: Cu(II), A: gly, B: bpy)

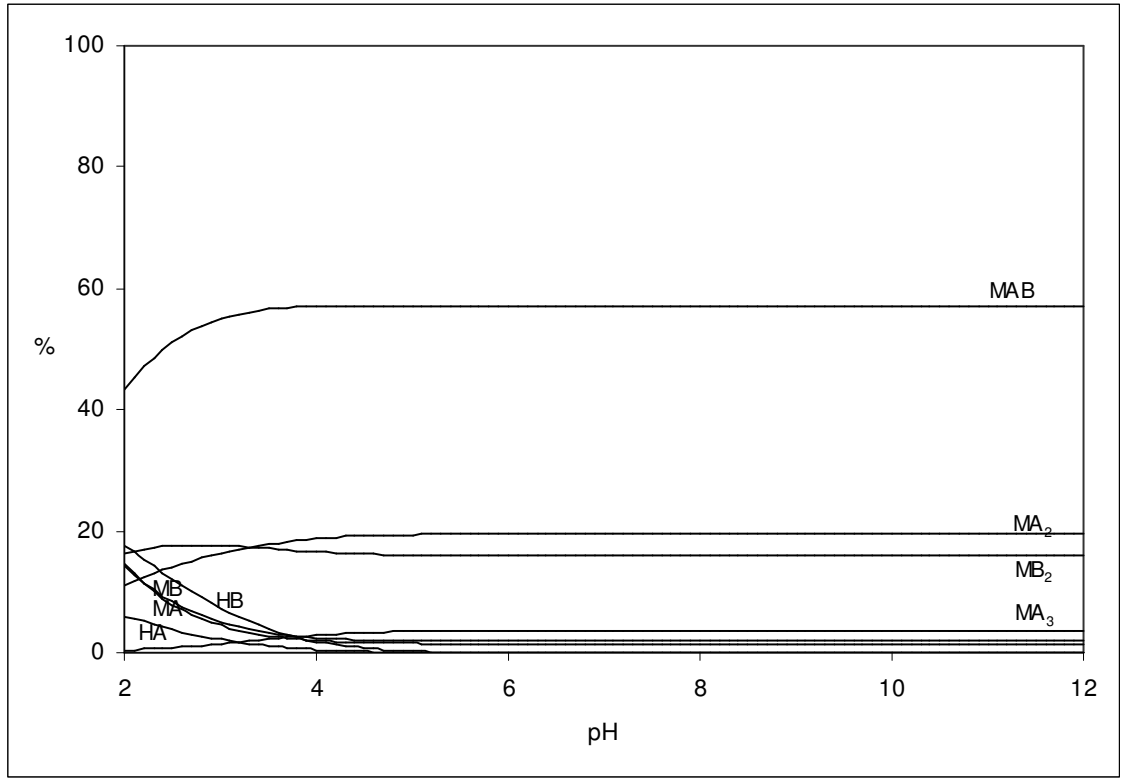


Şekil 4.3-18 pH'nın bir fonksiyonu olarak (1:1:1) mol oranlarında Cu(II):leu:bpy içeren sistemde oluşan türlerin dağılım diyagramları (M: Cu(II), A: leu, B: bpy)



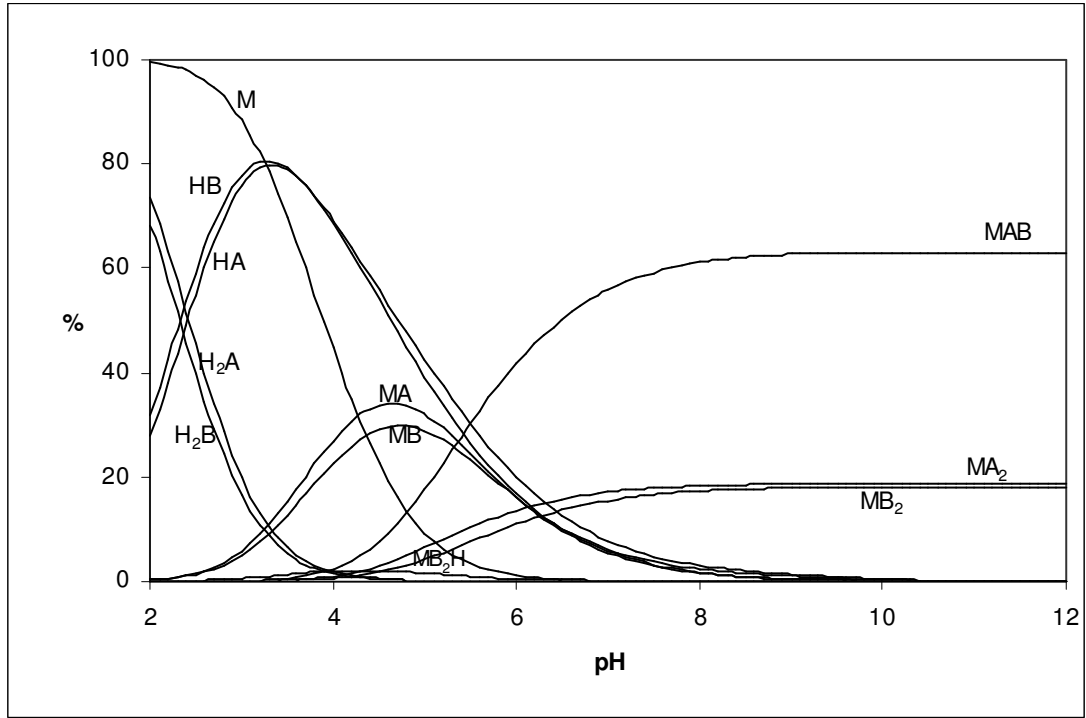
Şekil 4.3-19 pH'nın bir fonksiyonu olarak (1:1:1) mol oranlarında Cu(II):bpy:gln içeren sistemde oluşan türlerin dağılım diyagramları (M: Cu(II), A: bpy, B: gln)

Şekil 4.3-17, Şekil 4.3-18 ve Şekil 4.3-19'da Cu(II) metal iyonu ile 2,2'-bipiridil ligandının glisin, lösin, glutamin amino asitleriyle oluşturduğu Cu(II):A:B (1:1:1) karışık ligand sistemlerinin dağılım diyagramları incelendiğinde, Cu(II):phen:amino asit karışık-ligand komplekslerinin gösterdiği benzer davranışlar gözlemlendi. Özellikle düşük pH bölgelerinde ikili komplekslerin baskın tür olarak ortamda bulunduğu görüldü. Yüksek pH bölgelerinde 2,2'-bipiridilin (1:2) mol oranındaki ikili kompleksi çok düşük % konsantrasyonunda ortamda bulunmaktadır. Ayrıca, pH= 6'dan sonra MAB karışık-ligand komplekslerin ortamda % 90 maksimum konsantrasyona ulaştığı ve pH yükselişi ile karışık-ligand komplekslerinin miktarlarında önemli bir artışın yanı sıra serbest Cu(II) iyonu ve ikili komplekslerin konsantrasyonlarında önemli bir azalışın olduğu da gözlemlendi.

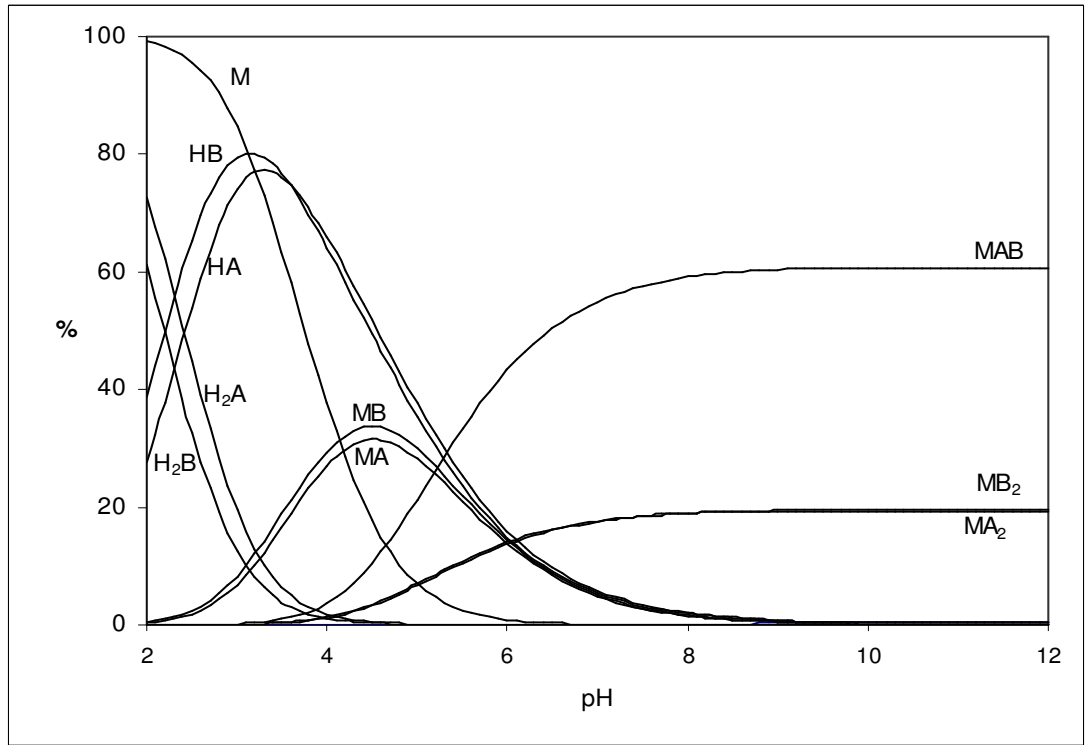


Şekil 4.3-20 pH'nın bir fonksiyonu olarak (1:1:1) mol oranlarında Cu(II):phen:bpy içeren sistemde oluşan türlerin dağılım diyagramları (M: Cu(II), A: phen, B: bpy)

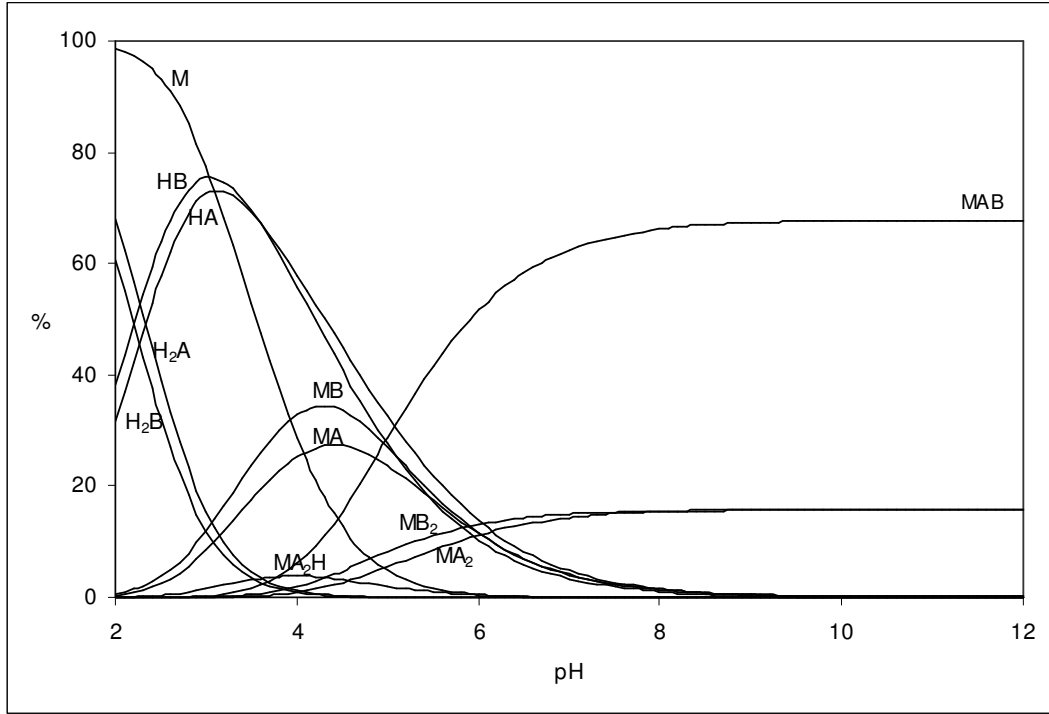
Şekil 4.3-20'de gösterilen 1,10-fenatrolinin birincil ligand, 2,2'-bipiridilin ikincil ligand olarak varsayıldığı Cu(II):A:B (1:1:1) karışık ligand sisteminin dağılım diyagramı incelendiğinde, 1,10-fenatrolinin ve 2,2'-bipiridilin ikili komplekslerinin benzer davranışlar gösterdiği varsayıldı. Şekil 4.3-8'deki titrasyon eğrilerinde de (eğri-V) ifade edildiği gibi çok düşük pH bölgesinde (pH=2) Cu(II) metal iyonu ile 1,10-fenatrolinin ve 2,2'-bipiridilin oluşturduğu ikili ve karışık-ligand komplekslerinin oluştuğu kanıtlandı. Bunun sonucu olarak Cu(II) metal iyonunun serbest halde ortamda bulunmadığı da düşünüldü. Yüksek pH bölgelerinde % 50 maksimum konsantrasyona sahip MAB karışık-ligand kompleksinin yanında (1:2) ve (1:3) mol oranındaki ikili komplekslerinin ortamda bulunduğu varsayıldı.



Şekil 4.3-21 pH'nın bir fonksiyonu olarak (1:1:1) mol oranlarında Cu(II):gly:leu içeren sistemde oluşan türlerin dağılım diyagramları (M: Cu(II), A: gly, B: leu)



Şekil 4.3-22 pH'nın bir fonksiyonu olarak (1:1:1) mol oranlarında Cu(II):gly:gln içeren sistemde oluşan türlerin dağılım diyagramları (M: Cu(II), A: gly, B: gln)



Şekil 4.3-23 pH'nın bir fonksiyonu olarak (1:1:1) mol oranlarında Cu(II):leu:gln içeren sistemde oluşan türlerin dağılım diyagramları (M: Cu(II), A: leu, B: gln)

Şekil 4.3-21, şekil 4.3-22 ve şekil 4.3-23'de gösterilen Cu(II):A:B (1:1:1) karışık ligand sistemlerinin Cu(II) metal iyonu ile glisin, lösin, glutamin amino asitlerinin oluşturduğu dağılım diyagramları incelendiğinde, Cu(II):gly:leu(gln) karışık-ligand sistemleri için, glisinin birincil ligand olarak davrandığı düşünüldü. Her bir dağılım diyagramında görüldüğü gibi, benzer verici atoma sahip olan amino asitler benzer davranışları sergilemektedir. Hem (1:1) hem de 1:2 mol oranındaki ikili komplekslerinin olduğu pH bölgeleri çakışmaktadır. Özellikle düşük pH bölgelerinde MA ve MB (1:1) mol oranındaki ikili komplekslerin baskın tür olarak ortamda bulunduğu görüldü. Yüksek pH bölgelerinde ise ($\text{pH} > 6$) MA_2 ve MB_2 (1:2) ikili komplekslerinin yaklaşık % 15 konsantrasyonda ortamda var olduğu görüldü. $\text{pH} = 5$ ' dan sonra MAB karışık-ligand komplekslerin ortamda % 60 maksimum konsantrasyona ulaştığı ve pH yükselişi ile karışık-ligand komplekslerinin miktarlarında önemli bir artışın yanı sıra serbest Cu(II) iyonu konsantrasyonlarında önemli bir azalışın olduğu da gözlemlendi.

BÖLÜM 5. SONUÇ

Çalışmada incelenen glisin, lösin, glutamin amino asitleri ile 1,10-fenantrolin ve 2,2'-bipiridil N-bazlı ligandlarının protonlanma sabitleri ve ligandların Cu(II) metal iyonu ile oluşturduğu ikili ve karışık-ligand komplekslerinin kararlılık sabitleri potansiyometrik yöntemle tayin edildi. Potansiyometrik ölçümler sulu çözeltide 0,1 M KCl iyonik ortamında, 25 °C'da ve azot atmosferinde yapıldı. İkili ve karışık-ligand komplekslerinin kararlılık sabitleri Martell ve Motekaites tarafından geliştirilen BEST bilgisayar programı (Ek-7) ile hesaplanarak, elde edilen sabitler kullanılarak bu komplekslere ait dağılım diyagramları SPE programı ile çizildi.

5.1 1,10-Fenantrolin, 2,2'-Bipiridil Glisin, Lösin ve Glutamin Ligandlarının Protonlanma Sabitlerinin Değerlendirilmesi

1,10-Fenantrolin, 2,2'-bipiridil, glisin, lösin, glutamin ligandlarının Cu(II) metal iyonu ile oluşturduğu ikili ve karışık-ligand komplekslerinin tayin edilebilmesi için ilk olarak her bir ligandın protonlanma sabitleri aynı deneysel şartlarda BEST bilgisayar programı (Ek-7) ile hesaplandı ve elde edilen değerler Çizelge 4.1' de verildi.

1,10-Fenantrolin ve 2,2'-bipiridil ligandlarının aromatik azotlarının protonlanmasına göre, phen ($\text{Log}\beta = 6,75$) > bpy ($\text{Log}\beta = 5,71$) şeklinde olduğu belirlendi. 1,10-Fenantrolin ve 2,2'-bipiridildeki aromatik halkaların rezonans olup, halka içindeki elektronların delokalize olduğu ve protonasyon sabitinin değerini düşürdüğü görüldü. Ayrıca 1,10-fenantrolinin üç halkalı olması ve ortada tek bağ yerine hacimli bir grup olan halka bulunması protonlanma merkezlerini sabitleştirmekte, dönmesini engelleyerek, azotların protonlarla buluşmasını kolaylaştırmaktadır. 2,2'-Bipiridil ligandında ise iki halka arasında tek bağ bulunması molekülün rahatlıkla dönmesine, azotların çapraz halde de bulunabileceğini gösterir. Böylece 2,2'-bipiridil için protonlama, 1,10-fenantrolin ile karşılaştırıldığında daha zorlaşmış olur ve dolayısıyla daha düşük protonlanma sabiti elde edildi.

Çalışmada kullanılan ligandların hesaplanan protonlanma sabitleri literatür değerleri ile uyumludur. Protonlanma sabitlerinin hesaplanmasındaki yöntem ve iyonik ortam aynı sıcaklık için bulunan protonlanma sabitlerindeki farkların başlıca nedenleri olarak düşünülebilir. Danielle ve ark. 1989 yılında yapmış oldukları çalışmada, 1, 10-Fenantrolin'in protonlanma sabitini 0,1 M KCl iyonik ortamda, Minquad 74A programını kullanarak hesaplamışlar ve protonlanma sabitini 4,97 olarak tayin etmişlerdir. Literatürdeki değer, aynı iyonik ortam ve sıcaklıkta yapılan bu çalışmada hesaplanan protonlanma sabiti değeri ile uyumludur. 2,2'-bipiridil kullanılarak, Odani ve ark. 1992 yılında tarafından yapılan çalışmada 0,1 M KNO₃ iyonik ortamında bulunan sonuç 4.394'tür ve literatürdeki bu değer, yapılan çalışmadaki bulunan 4,41 değeri ile uyumludur. Diğer veriler Ek 1' de verildi.

Glisin, lösin, glutamin ligandları için elde edilen protonlanma sabitleri birbiri ile karşılaştırıldığında, gly (Log β = 11,92) > leu (Log β = 11,88) > gln (Log β = 11,20) şeklinde bir sıra izlediği belirlendi. Elde edilen protonlanma sabitlerinin literatür değerleri ile uyumlu olduğu görüldü.

Glisin, lösin, glutamin ligandlarının protonlanma merkezleri (karboksilat ve amino grubu) aynı olmasına rağmen, üç amino asit farklı gruplara sahip olduğundan, protonlanma sabitleri de farklıdır. Glisin ve lösinin protonlanma sabitleri birbirine çok yakın olmasına rağmen, glutamin için elde edilen protonlanma sabitinden daha büyüktür. Bunun nedeni olarak, glutamin amino asitinin glisin ve lösin amino asitlerinden farklı olarak amid grubuna sahip olması gösterilebilir. Glutaminde bulunan amid grubu elektron çekici olduğundan, glutaminin verici atomlarının bazlık kuvvetini düşürerek, protonlanmasını azaltmaktadır. Glisin ve lösinin protonlanma sabitleri karşılaştırıldığında, lösin glisinden farklı olarak fazladan indüktif olarak elektron salıcı grup olan alkil gruplarına sahip olmasına rağmen, sterik etkiden dolayı protonlanma sabiti daha düşük bulundu. Glisin, lösin ve glutamin için hesaplanan değerler literatürdeki değerler ile karşılaştırıldığında; Gergely ve ark. 1975 yılında SCOGS programı ile yapmış oldukları hesaplamada glutaminin protonlanma sabitini 9,00 olarak, bu çalışmada hesaplanan değer ile aynı bulmuşlardır. Sovago ve Gergely 1976 yılındaki çalışmalarında ise glisinin protonlanma sabitini 9,55 olarak hesaplamışlardır. Bu

çalışmadaki protonlanma sabiti 9,50 değerinin daha düşük olması ise kullanılan hesaplama yöntemlerinin farklı olmasından dolayıdır. Sanaie ve ark. 2005 yılında lösin için Superquad programı ile bulmuş olduğu protonlanma sabiti bu çalışmada hesaplanan değer ile uyumludur. Literatürde verilen diğer veriler Ek 2’de belirtildi.

5.2 Cu(II) Metal İyonunun 1,10-Fenantrolin, 2,2’-Bipiridil, Glisin, Lösin ve Glutamin Ligandları ile Oluşturduğu İkili komplekslerinin Kararlılık Sabitlerinin Değerlendirilmesi

Yapılan çalışmada, 1,10-fenantrolin, 2,2’-bipiridil, glisin, lösin ve glutamin, ligandları ile Cu(II) metal iyonun oluşturduğu ikili komplekslerin kararlılık sabitleri 0,1 M KCl iyonik ortamında, 25 °C’da ölçüldü. BEST bilgisayar programı kullanılarak hesaplandı ve belirlenen kararlılık sabitleri Çizelge 4.2’de verildi. Elde edilen kararlılık sabitleri kullanılarak SPE programı ile ikili komplekslerin pH’a karşılık % dağılım eğrileri çizildi.

1,10-Fenantrolin ve 2,2’-bipiridil ligandlarının Cu(II) metal iyonu ile oluşturduğu ikili komplekslerin kararlılık sabitleri incelendiğinde Çizelge 4.1’de görüldüğü gibi, 2,2’-bipiridilden protonlanma sabiti daha büyük olan 1,10-fenantrolinin en kararlı kompleksleri oluşturduğu görüldü. İkili komplekslerin kararlılık sırasının ligandların bazlığıyla uyumlu olarak phen>bpy sırasını izlediği belirlendi.

1,10-Fenantrolin ve 2,2’-bipiridil ligandlarının amino asitlerden farklı olarak, Cu(II) metal iyonu ile MA, MA₂ ikili komplekslerinin yanında MA₃ ikili komplekslerini de oluşturabildiği elde edilen sonuçlardan görüldü.

Bir ligandın bir metal iyonuna elektron çifti sunarak koordine kovalent bağ oluşturması olarak tanımlanan kompleksleşme reaksiyonlarında metal iyonlarıyla proton, ligandın ortaklanmamış elektron çifti için yarış halinde olduğundan, ligandın bazlığı ile kompleks oluşum kararlılık sabitleri arasında bir ilişkinin olması gerektiği düşünüldü. Çizelge 4.2’de görüldüğü gibi metal-ligand ikili sistemlerinde komplekslerin kararlılık sabitleri ligandların protonlanma sabitleriyle aynı doğrultuda değişmektedir. Amino asitlerden protonlanma sabiti büyük olan glisin ligandı, Cu(II) metal iyonu ile

hem (1:1) hem de (1:2) mol oranındaki ikili komplekslerinde en kararlı koordinasyon bileşiklerini oluşturmaktadır. İkili komplekslerin kararlılık sırasının $gly > leu > gln$ şeklinde değiştiği görüldü.

Alifatik amino asit olan glisin, lösin ve glutaminin genellikle iki dişli ligand olarak davranarak birinci sıra geçiş metal iyonları ile MA, MAH, MA₂, ve MA₃ türünde kompleksler oluşturduğu ifade edilmektedir (Sovago ve ark. 1993). Çalışmada Cu(II) metal iyonu ile kullanılan amino asitlerin MA, MAH ve MA₂ türünde koordinasyon bileşikleri oluşturduğu belirtildi. Martell ve arkadaşları (1996) tarafından, Cu(II) metal iyonunun MA₃ türünde kompleks oluşturmaması, Cu(II) metal iyonunun Jahn-Teller yarılması sonucunda tetragonal bozulmaya uğraması ve kare düzlem yapıyı tercih etmesinin sonucu olarak gösterilmektedir (Martell ve Hancock 1996). Literatürde verilen çalışmalarda belirtildiği gibi, glisin, lösin, glutamin amino asitleri Cu(II) metal iyonu ile oluşturduğu ikili komplekslerde her üç amino asitte amino-N ve karboksilat-O verici atomlarının koordinasyonu ile beş üyeli şelat halkası oluşturmaktadır (Schneider ve ark. 1994).

Literatür çalışmaları sonucunda, 2,2'-bipiridil'in Cu(II) iyonu ile oluşturduğu kompleksin kararlılık sabitleri de Mohan ve ark.'nın hesaplamış olduğu değer ile uyumludur (13,60). Yapılan çalışmada ise aynı kompleksin kararlılık sabiti 0,1 M KCl iyonik ortamında 13,67 olarak bulunmuştur. Bank ve ark. (1959), Cu(II) iyonunun 1, 10-Fenantrolin ile oluşturduğu kompleksin kararlılık sabitini 15,80 olarak bulmuşlardır. Literatürde farklı bir hesaplama ile bulunan bu sonuç çalışmadaki 15, 85 değeri ile uyumludur. Sovago ve Gergely'in 1976 yılındaki çalışmalarında Cu(II) iyonu ile glisin arasındaki kompleks oluşumunda elde ettikleri sonuçlar BEST bilgisayar programı kullanılarak bulunan bu çalışmadaki 15,06 değeri ile uyumludur. Protonlanma sabitlerine benzer şekil Cu(II): leu ve Cu(II): gln sistemleri için literatürde farklı hesaplama yöntemi ile bulunan kararlılık sabitleri (sırasıyla 14,71 ve 14,00) bu çalışmadaki hesaplananlar ile uyumlu olup sırasıyla 14,91 ve 14,13'tür. Literatürde verilen diğer sonuçlar Ek 3 ve Ek 4' de verildi.

5.3 Cu(II) Metal İyonunun 1,10-Fenantrolin, 2,2'-Bipiridil, Glisin, Lösin, Glutamin Ligandları ile Oluşturduğu Karışık-ligand Komplekslerinin Kararlılık Sabitlerinin Değerlendirilmesi

Yapılan çalışmada, 1,10-fenantrolin, 2,2'-bipiridil Glisin, lösin ve glutamin ligandları ile Cu(II) metal iyonun oluşturduğu karışık-ligand komplekslerin kararlılık sabitleri 0,1 M KCl iyonik ortamında, 25 °C'da çalışıldı ve BEST bilgisayar programı kullanılarak hesaplandı. Belirlenen kararlılık sabitleri Çizelge 4.3'de verildi. Elde edilen kararlılık sabitleri kullanılarak SPE programı ile karışık-ligand komplekslerinin pH'a karşılık % dağılım eğrileri çizildi.

Çizelge 4.3'de verilen MAB karışık-ligand komplekslerinin kararlılık sabitleri incelendiğinde, 1,10-fenantrolin ve 2,2'-bipiridil ligandlarının Cu(II) metal iyonu ile hem σ hem de π bağı oluşturabilmesinden dolayı daha kararlı koordinasyon bileşikleri oluşturduğu belirlendi. MAB karışık-ligand kompleksleri için elde edilen titrasyon eğrileri ve çizilen dağılım diyagramları incelendiğinde, çalışmada kullanılan diğer ligandlarla karşılaştırıldığında 1,10-fenantrolin ligandının tüm MAB komplekslerinde birincil ligand olarak davrandığı gözlemlendi. Bu sonucun Çizelge 4.3'de hesaplanan $\log K_{MAB}^{MA}$ ve $\log K_{MAB}^{MB}$ sabitleri ile de uyum içinde olduğu belirlendi.

Yapılan çalışmada karışık-ligand koordinasyon bileşiklerinin ikili koordinasyon bileşiklerine göre daha yüksek pH'larda oluşmaya başladığı gözlemlendi. $\Delta \log K$; M(II) ile ilişkili olarak M:A komplekslerine ikinci bir ligandın koordinasyon eğilimini karakterize eden bir büyüklük olmasından dolayı $\Delta \log K$ değerleri hesaplandı ve elde edilen değerler Çizelge 4.3'te verildi. Hesaplanan $\Delta \log K$ değerlerinin tüm MAB kompleksleri için negatif çıkması, karışık-ligand koordinasyon bileşiklerinin ikili sistemdeki koordinasyon bileşiklerine göre kararlılıklarının daha düşük olduğunu gösterdi.

MAB komplekslerinin kararlılıklarının MA_2 ikili komplekslerinin kararlılıkları bakımından karşılaştırmak amacıyla $\log X$ değerleri de hesaplandı. Çizelge 4.3'te her bir MAB karışık-ligand kompleksleri için elde edilen $\log X$ değerlerinin istatistiksel olarak

beklenen ($X=4$) 0,6 değerinden büyük çıktığı görüldü. Bu durum ile ilgili, MA_2 ikili kompleksleriyle MAB karışık-ligand kompleksleri karşılaştırıldığında, MAB karışık-ligand komplekslerinin daha fazla tercih edildiği sonucuna varıldı.

KAYNAKLAR

- ABUHIJLEH, A.L., C. WOODS, E. BOGAS, G. LE GUENNIÖU. 1992.** Synthesis, Characterization And Catecholase-Mimetic Activity of Mononuclear Copper(II) Aspirinate Complexes. *Inorg. Chim. Acta*, 195(1): 67-71.
- ALTUN, Y. ve F. KÖSEOĞLU. 2005.** Stability Copper(II), Nickel(II) and Zinc(II) Binary and Ternary Complexes of Histidine, Histamine and Glycine in Aqueous Solution. *J. Solution Chem.* 34(2): 213-231.
- ALTINATA, T. 1988.** Modern Üniversite Kimyası, Mortimer, C. E., Cilt: 2, Bölüm: 20, Çağlayan Kitabevi, İstanbul. 395 s.
- AMRALLAH, A.H., A.A. ABDALLA, E.Y. EL-HATY. 1998.** Mixed-Ligand Complexes of Benzimidazole and Pyrimidine Hydroxy Azo Dyes Some Transition Metals and Glycine, DL-alanine or DL-leucine. *Talanta*. 46: 491-500.
- ANDEREGG, G., H. WANNER. 1986.** Pyridine Derivatives as Complexing Agents. XIII. The Stability of The Palladium(II) Complexes with Pyridine, 2,2'-Bipyridyl, and 1,10-Phenanthroline. *Inorg. Chim. Acta*. 113: 101-108.
- ANWAR, M.Z. ve H.A. AZAB. 1999.** Ternary Complexes in Solution. Comparison of the Coordination Tendency of Some Biologically Important Zwitterionic Buffers toward the Binary Complexes of Some Transition Metal Ions and Some Amino Acids. *J. Chem. Eng. Data*. 44: 1151-1157.
- AZAB, H.A., Z.M. ANWAR ve M. SOKAR. 2004.** Metal Ion Complexes Containing Nucleobases and Some Zwitterionic Buffers. *J. Chem. Eng. Data*. 49: 62-72.
- BANDYOPADHYAY, S., G.N. MUKHERJEE ve M.G.B. DREW. 2006.** Equilibrium Studies on Mixed ligand Complex Formation of Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) with N-(2-hydroxybenzyl)-L-histidine (H₂hb-L-his) and Typical N,N Donor Ligands: Crystal Structure of [Ni(hb-L-his)(bipyridine)].H₂O Complex. *Inorg. Chim. Acta*. 359: 3243-3251
- BANKS, C. V., BYSTROFF, R. I. 1959.** Stability Orders In Transition Metal-1,10-Phenanthroline Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* 81: 6153-6158.
- BAES, C.F. ve R.E. MESMER. 1986.** The Hydrolysis of Cations. Inc. Interscience. New York. U.S.A. p. 241-246, p. 267-272.
- BAZZICALUPI, C.A., V. BENCINI, C. FUSI, P. GIORGI ve B. PAOLETTI. 1999.** Lead Complexation by Novel Phenanthroline-Containing Macrocycles. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* p. 393-399
- BECK, M.T. ve I. NAGYPAL. 1990.** Chemistry of Complex Equilibria. Halsted press, John Wiley&Sons. New York, U.S.A. 369 p.

COTTON, F.A. ve G. WILKINSON. 1983. Advanced Inorganic Chemistry. Wiley Interscience, New York, U.S.A. p. 746-759.

COTTON, F.A. ve G. WILKINSON. 1988. Advanced Inorganic Chemistry. Wiley Interscience, New York, U.S.A. p. 955-971.

COTTON, F. A. , WILKINSON, G. ve GAUS, P. L., 1995. Basic Inorganic Chemistry. John Wiley & Sons, New York, U.S.A. p. 357-366, p. 615-621.

DOĞAN, A., F. KÖSEOĞLU ve E. KILIÇ. 2001. The Stability Constant of Copper(II) Complexes with Some α -Amino Acids in Dioxan-Water Mixtures. Anal. Biochem. 295: 237-239.

FARKAS, E., E.A. ENYEDY, G. MICERA ve E. GARRIBBA. 2000. Coordination Modes of Hydroxamic Acids in Copper(II), Nickel(II) and Zinc(II) Mixed-Ligand Complexes in Aqueous Solution. Polyhedron. 19: 1727-1736.

FERNANDES, M.C., E.B PANIAGO ve S. CARVALHO. 1997. Copper(II) Mixed-Ligands Complexes of Hydroxamic Acids with Glycine, Histamine and Histidine. J. Braz. Chem. Soc. 8(5): 537-548.

GERGELY, A., I. NAGYPAL ve E. FARKAS. 1975. Thermodynamic Relation of Parent and Mixed-Complexes of Asparagine and Glutamine with Copper(II). J. Inorg. Nucl. Chem. 37: 551-555.

GREENAWAY, F.T., A. PEZESHK, A.W. CORDES, M.C. NOBLE, J.R. SORENSON. 1984. Characterization of a Mononuclear Copper Carboxylate Complex: bis(acetylsalicylato)bis(pyridine)copper(II). Inorg. Chim. Acta, 93(2): 67-71.

GÜNDÜZ, T., 1999. Instrümental Analiz. Gazi Yayınları, Ankara. 607 s.

HARRIS, W.R. ve A.E. MARTELL. 1976. Aqueous Complexes of Gallium(III). Inorg. Chem. 15(3): 713-720.

HARRIS, D.C., 1982. Analitik Kimya. (Tercüme Editörü: G. Somer) Gazi Büro Kitabevi, Ankara. s. 244-246, s. 297-319, s. 333-345.

JACKSON, G.E., P.M. May ve D.R. WILLIAMS. 1978. Metal-ligand complexes involved in rheumatoid arthritis-1. Justifications for copper administration. J. Inorg. Nucl. Chem. 40(6): 1189-1194.

KHALIL, M.M. ve A.E. ATTIA. 1999. Potentiometric Studies on Binary and Ternary Complexes of Copper(II) Containing Dipicolinic Acid and Amino Acids. J. Chem. Eng. Data. 44: 180-184.

KHALIL, M.M. , S.A. MOHAMED ve A.M. RADALLA. 1997. Potentiometric and Conductometric Studies on the Binary and Mixed-Ligand Complexes in Solution: M^{II} - Dipicolinic acid-Glycine Systems. *Talanta*. 44: 1365-1369.

KRISHNAMOORTHY, C.R., S. SUNIL ve K. RAMALINGAM. 1985. The Effect of Ligand Donor Atoms on Ternary Complex Stability. *Polyhedron*. 4: 1451-1456.

KUHN, H. 1948. Elektronengasmodell Zur Quantitativen Deutung Der Lichtabsorption Von Organischen Farbstoffen I. *Helv. Chim. Acta*. 31: 1441-1445.

LIU, T., H. LIN, S. ZHU, Z. WANG, H. WANG, H. SUN, X. LENG ve Y. CHEN. 2002. Synthesis and Structure of Mn(II) and Zn(II) Complexes Containing 1,10-Phenanthroline Unit. *J. Mol. Struct.* 605: 117-122.

LIPPINCOTT, J. 1997. *Biyokimya, Nobel Tıp Kitabevleri*, 2. Baskı, s.121-234.

MARTELL, A.E. ve R.J. MOTOKAITIS. 1988. The Determination and Use of Stability Constants. VCH Publishers Inc. New York. N. Y. U.S.A

MARTELL, A.E. ve R.D. HANCOCK. 1996. Metal Complexes in Aqueous solutions. Plenum Pres, New York and London.

MITCHELL, P.R. ve H. SIGEL. 1978. Enhanced Stability of Ternary Metal Ion / Adenosine 5'-Triphosphate Complexes.¹ Cooperative Effects Caused by Stacking Interactions in Complexes Containing Adenosine Triphosphate, Phenanthroline, and Magnesium, Calcium, or Zinc Ions. *J. Am. Chem. Soc.* 100(5): 1564-1570.

MIRTALLO, J.M. 1997. Nutrient Metabolism and Regulation, Ed. Di J. T. Piro, R.L. Talbert, G.C. Yee, Pharmacotherapy. A Pathophysiologic Approach, Third Edition, Appleton& Lange, Stamford. 2721 p.

MOHAN, M.S., D. BANCROFT ve E.H. ABBOTT. 1979. Mixed-Ligand Complexes of Copper(II) with Imidazole and Selected Ligands. *Inorg. Chem.*18(6): 1527-1531.

MORLION B.J., P. STEHLE, P. WACHTLER, H.P. SIEDHOFF, M. KOLLER, W. KONIG ve P. FURST.1998. C. PUCHSTEIN. Total Parenteral Nutrition With Glutamine Dipeptide After Major Abdominal Surgery: A Randomized, Double-Blind, Controlled study. *Ann Surg*. 227(2): 302-308.

MURRAY, R. 1996. Harper'ın Biyokimyası. Baris Kitabevi, İstanbul. s. 1-10, s. 243-249.

NAIR, M.S., S.S. KUMARI, M.A. NEELAKANTAN. 2007. Studies on Some Novel Schiff-base Complexes in Solution and Solid State. *J. Coord. Chem*. 60(12): 1291-1302.

NASANEN, M.S., P. MERILAINEN ve S. LUKKARI. 1962. Stability of the Mixed Copper Complex of 1,2-diaminopropane and 5-sulphosalicylic acid in Aqueous Sodium Perchlorate Solutions. *Acta. Chem. Scand*. 16: 2384-2388.

ODANI, A., H. MASUDA, K. IMUKAI ve O. YAMAUCHI. 1992. Pteridine-Containing Ternary and Quaternary Complexes as Models for Metalloenzyme-Pterine Cofactor-Substrate Association. Structure of Ternary Copper(II)-2,2'-Bipyridine-Lumazine Complex and Successful Equilibrium Study of Quaternary Copper(II) System. *J. Am. Chem. Soc.* 114: 6294-6300.

PETER, B., R. GRIESSER ve H. SIGEL. 1970. Ternary Complexes in Solution. IX. The Stability- Increasing Effect of the Pyridyl and Imidazole Groups on the Formation of Mixed-Ligand- Copper(II)-Pyrocatecholate Complexes. *Inorg. Chem.* 10(5): 945-947.

PIU, P., G. SANNA, A. MASIA, M.A. ZORODDU ve R. SEEBER. 1997. Potentiometric and Spectroscopic Study of Ternary Complexes of Copper(II), Substituted 1,10-Phenanthrolines and Oxidised Glutathione. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 35: 2369-2372

REDDY, M.S., K. RAM ve M.G.R. REDDY. 1989. Formation Constants of Binary & Ternary Complexes of Cu(II) With Substituted 1,2,4-triazoles & Some O,O;O,N & N,N Donors in Aqueous Medium. *Indian J. Chem.* 28 A: 437-439.

REY, F., M. ANTELO, F. ARCE ve F.J. PENEDO. 1990. Equilibrium Constants of Metal Amino Acid Complexes. *Polyhedron.* 9(5): 665-668.

ROBERT, P.R. ve G.P. ZALOGA. 2000. Enteral Nutrition, In "Textbook of Critical Care" Ed. W.C. Shoemaker, 4 th Edition, W.B. Saunders Company. p. 875-897.

SANAIE, N. ve C.A. HAYNES. 2005. Formation Constants and Coordination Thermodynamics for Binary and Ternary Complexes of Copper(II), L-Hydroxyproline, and an Amino Acid Enantiomer. *J. Chem. Eng. Data.* 50: 1848-1856.

SAMMES, P.G. ve G. YAHIOGLU. 1994. 1,10-Phenanthroline: A versatile Ligand. *Chem. Soc. Rev.* 23: 327-334.

SHEHATA, M.R., M.M. SHOUKRY ve M.H. BARAKAT. 2004. Coordination Properties 6-Aminopenicillanic Acid: Binary and Ternary Complexes Involving Biorelevant Ligands. *J. Coord. Chem.* 57(16): 1369-1386.

SIGEL, H. 1973. Metal Ions in Biological Systems vol:2, Mixed-ligand Complexes, Marcel Dekker, Inc., Newyork.

SIGEL, H., P.R. HUBER ve R.F. PASTERNAK. 1971. Ternary Complexes in Solution. X. The Influence of Size of the Chelate Rings on the Stability of Mixed-Ligand Copper(II) Complexes. *Inorg. Chem.* 10(10): 2226-2228.

SIGEL, H. ve D.B. McCORMICK. 1970. The Structure of The Copper(II)-L-Histidine 1:2 Complexes in Solution. *J. Am. Chem. Soc.* 93: 2041-2044.

SIGEL, H. ve A. SIGEL. 2004. Metal Ions and Their Complexes in Medication. Vol: 41, Marcel Dekker, Inc., Newyork. p.179-181.

SKOOG, D.A. , D.M. WEST ve F.J. HOLLER. 1992. Fundamentals of Analytical Chemistry. Saunders College Publishing, USA. 892 p.

SKOOG, D.A., D.M WEST ve F.J. HOLLER. 1996. Fundamentals of Analytical Chemistry. Harcourt Brace College Publishers, USA. 868 p.

SKOOG, D.A., F.J. HOLLER ve T.A. NIEMAN. 1998. Principles of Instrumental Analysis. Harcourt Brace & Company, USA. 849 p.

SONG, B., A.A. SAJADI, F. GREGAN, N. PRONAYOVA ve H. SIGEL. 1998. Stability of Binary and Ternary Copper(II) Complexes of the Diphosphate Analogue, Methylphosphonylphosphate, in Aqueous Solution. Inorg. Chim. Acta. 273: 101-105.

SOVAGO, I. ve A. GERGELY. 1976. Effects of Steric Factors on the Equilibrium and Thermodynamic Conditions of Mixed Ligand Complexes of the Copper(II) Ion with Diamines. Inorg. Chim. Acta. 20: 27-32.

SOVAGO, I., T. KISS ve A. GERGELY. 1993. Critical survey of the stability Constants of Complexes of Aliphatic amino Acids (Technical report). Pure & Appl. Chem. 65(5): 1029-1080

SCHWARZANBACH, G. ve H. FLASCHKA. 1969. Complexometric Titrations. Chausser Press., New York. U.S.A. p. 245-250, p. 252-258.

TAHA, M. ve M.M. KAHLIL. 2005. Mixed-Ligand Complex Formation Equilibria of Cobalt(II), Nickel(II) and Copper(II) with N,N-Bis(2-hydroxyethyl)glycine (Bicine) and Some Amino Acids. J. Chem. Eng. Data. 50: 157-163.

TUNALI, N.K. ve S. ÖZKAR. 1999. Anorganik Kimya. 4. Baskı, Gazi Kitabevi, Ankara. 579 s.

TÜRKEL, N. ve U. ÖZER. 1996. Doktora Tezi. Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı. Bursa. 252 s.

TÜZÜN, C., 1998. Organik Kimya, Amino asitler, Peptitler ve Proteinler. Okan Yayınları, Ankara. 317 s.

ULLAH, M.R. ve K. BHATTACHARYA. 1991. Study of Various Factors Affecting the Stability of Ternary Cu(II) and Ni(II) Complexes. Bull. Chem. Soc. Jpn. 64: 3659-3661.

UYAR, T., 1990. Organik Kimya Amino asitler ve Proteinler, Bölüm, 24, 4. Baskı, Güneş Kitabevi, Ankara; Fessenden, R. J. and Fessenden, J. S., 1990, Organic chemistry , 4. Edition, Brooks/Cole Publishing Company, Pasific Grove, California. s. 1061-1103

WANG, Z., H. LIN, S. ZHU, T. LIU, Y. CHEN. 2002. spectroscopy, Cytotoxicity and DNA-binding of The Lanthanum(III) Complex of an L-Valine Derivative of 1,10-Phenanthroline. *J. Inorg. Biochem.* 89: 97-106.

WEDER, J.E., C.T. DILLION, T.W. HAMBLEY, B.J. KENNEDY, P.A. LAY, J.R. BIFFIN, H.L. REGTOP, N.M. DAVIES. 2002. Copper Complexes of Nonsteroidal Anti-inflammatory Drugs. *Coord. Chem. Rev.* 232: 95-126.

WILLIAMS, D.R. 1971. The Metals of Life, Chapter 4, First Published, The Camolet Pres Ltd. London and Southampton.

YAMAUCHI, O., T. TAKABA ve T. SAKURAI. 1980. Solution Equilibria of Histidine- Containing Ternary Amino Acid- Copper(II) Complexes in 20 v/v % Dioxane-Water. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 53: 106-111.

YILDIZ, A., Ö. GENÇ ve S. BEKTAŞ. 1997. Enstrümantal Analiz Yöntemleri. Hacettepe Üniversitesi Yayınları, Ankara. s. 309-312.

YODOSHI, M., M. ODOKO ve N. OKABE. 2007. Structures and DNA-Binding and Cleavage Properties of Ternary Copper(II) Complexes of Glycine with Phenanthroline, Bipyridine, and Bipyridylamine. *Chem. Pharm. Bull.* 55(6): 853-860.

ZHANG, F., A. ODANI, H. MASUDA ve O. YAMAUCHI. 1996. Structures and Stabilities of Ternary Copper(II) Complexes with 3,5-Diiodo-L-tyrosinate. Weak Interactions Involving Iodo Groups. *Inorg. Chem.* 35: 7148-7155.

EKLER**Ek-1 1,10- Fenantrolin ve 2,2'-Bipiridilin Protonlanma Sabitleri**

Ligand	Protonlanma Sabitleri		Sıcaklık ve İyonik Ortam	Kaynak
	log K ₁	log K ₂		
1,10-fenantrolin	4,40		25°C, 0,1 M KNO ₃	Anderegg ve Wanner, 1986
	4,88		25°C, 0,1 M KCl	Banks ve Bystroff, 1959
	4,95		25°C, 0,1 M KNO ₃	Zhang ve ark., 1996
	4,96	1,9	25°C, 0,1 M NaNO ₃	Bandyopadhyay ve ark.,2006
	4,77	1,95	35°C, 0,1 M KNO ₃	Krishnamoorthy ve ark.,1985
	5,01	1,92	30°C, 0,1 M KNO ₃	Reddy ve ark., 1989
	4,95		25°C, 0,1 M KNO ₃	Fisher ve Sigel
	4,95		25°C, 0,1 M KCl	Bu Çalışma
2,2'-bipiridil	4,93		25°C, 0,1 M NaClO ₃	Anderegg ve Wanner, 1986
	4,503		25°C, 0,1 M KNO ₃	Zhang ve ark., 1996
	4,43		25°C, 0,2 M KCl	Farkas ve ark., 2000
	4,23	1,32	25°C, 0,1 M NaNO ₃	Bandyopadhyay ve ark., 2006
	4,49		25°C,0,1 M NaClO ₄	Anderegg, 1963
	4,45		25°C, 0,2 M KNO ₃	Mohan ve ark., 1979
	4,48	1,51	30°C, 0,1 M KNO ₃	Reddy ve ark., 1989
	4,394		25°C, 0,1 M KNO ₃	Odani ve ark., 1992
	4,41		25°C, 0,1 M KCl	Bu Çalışma

Ek-2 Glisin, Lösin ve Glutaminin Protonlanma Sabitleri

Ligand	Protonlanma Sabitleri		Sıcaklık ve İyonik Ortam	Kaynak
	log K ₁	log K ₂		
Glisin	9,65		37°C, 0,15 M NaClO ₄	Amrallah ve ark., 1998
	9,60	2,32	25°C, 0,2 M KCl	Farkas ve ark., 2000
	9,55	2,36	25°C, 0,2 M KCl	Sovago ve Gergely,1976
	9,74	2,6	25°C, 0,1 M KNO ₃ (20v/v% Dioksan-su)	Yamauchi ve ark., 1980
	9,516	2,302	25°C, 0,1 M NaClO ₄	Fernandes ve ark., 1997
	9,76		25°C, 0,1 M NaNO ₃	Khalil ve Attia, 1999
	9,61	2,32	25°C, 0,1 M NaNO ₃	Shehata ve ark., 2004
	9,60	2,33	25°C, 0,2 M KNO ₃	Mohan ve ark., 1979
	9,80		25°C, 0,1 M KNO ₃	Anwar ve Azab, 1999
	9,54	2,45	30°C, 0,1 M KNO ₃	Reddy ve ark., 1989
	9,62		25°C, 0,1 M KNO ₃	Azab ve ark., 2004
		9,50	2,42	25°C, 0,1 M KCl
Lösin	9,58		37°C, 0,15 M NaClO ₄	Amrallah ve ark., 1998
	9,52	2,34	25°C, 0,1 M KNO ₃	Sanaie ve Haynes, 2005
	9,58	2,34	25°C, 0,2 M KCl	Altun ve Köseoğlu, 2005
	9,89	2,23	25°C, 0,1 M KNO ₃	Rey ve ark., 1990
		9,55	2,33	25°C, 0,1 M KCl
Glutamin	9,14	2,4	25°C, 0,1 M KNO ₃ (20v/v% Dioksan-su)	Yamauchi ve ark., 1980
	9,00	2,15	25°C, 0,2 M KCl	Gergely ve ark., 1975
		9,00	2,20	25°C, 0,1 M KCl

Ek-3 Cu(II):phen ve Cu(II):bpy İkili Komplekslerinin Kararlılık ve Oluşum

Cu(II):phen Komplekslerinin Kararlılık ve Oluşum Sabitleri (log K, logβ)				
logK₁₁₀₀	logβ₁₂₀₀	logβ₁₃₀₀	Sıcaklık ve İyonik Ortam	Kaynak
9,08	15,8	21,00	25°C, 0,1 M KCl	Banks ve ark.,1959
7,20			35°C, 0,1 M KNO ₃	Krishnamoorthy ve ark.,1985
9,25	16,00		25°C, 0,1 M KNO ₃	Zhang ve ark., 1996
9,14			25°C, 0,1M NaNO ₃	IUPAC, no:22,1979
9,10	15,85	20,90	25°C, 0,1 M KCl	Bu çalışma
Cu(II):bpy Komplekslerinin Kararlılık ve Oluşum Sabitleri (log K, logβ)				
logK₁₁₀₀	logβ₁₂₀₀	logβ₁₃₀₀	Sıcaklık ve İyonik Ortam	Kaynak
9,00	14,724		25°C, 0,1 M KNO ₃	Odani ve ark., 1992
9,06	14,96	18,21	25°C, 0,2 M KCl	Fabian1989
8,10	13,44		25°C, 0,1 M KNO ₃	Zhang ve ark., 1996
8,10	13,60		25°C, 0,2 M KNO ₃	Mohan ve ark., 1979
7,80			25°C, 0,1M NaNO ₃	IUPAC, no:22,1979
8,00	13,60		25°C, 0,1 M NaClO ₄	Anderegg, 1963
8,08	13,67	16,82	25°C, 0,1 M KCl	Bu çalışma

Sabitleri (log K, logβ)

Ek-4 Cu(II):gly, Cu(II):leu ve Cu(II):gln İkili Komplekslerinin Kararlılık ve Oluşum Sabitleri (log K, log β)

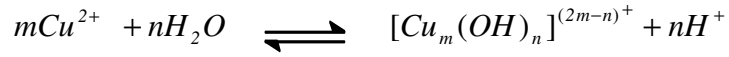
Cu(II):Gly Komplekslerinin Kararlılık ve Oluşum Sabitleri (log K, logβ)			
logK₁₁₀₀	logβ₁₂₀₀	Sıcaklık ve İyonik Ortam	Kaynak
8,55	15,64	25°C, 0,1 M KNO ₃ (20v/v% Dioksan-su)	Yamauchi ve ark., 1980
	13,90	25°C, 0,1 M NaClO ₄	Doğan ve ark. 2001
8,07	14,84	25°C, 0,2 M KCl	Sovago ve Gergely, 1976
8,093	14,960	25°C, 0,1 M NaClO ₄	Fernandes ve ark., 1997
8,10	14,78	25°C, 0,1 M NaNO ₃	Shehata ve ark., 2004
7,85		25°C, 0,1 M NaNO ₃	Khalil ve ark.,1997
8,29		25°C, 0,1 M KNO ₃	Azab ve ark., 2004
8,16	14,98	25°C, 0,2 M KNO ₃	Mohan ve ark., 1979
8,17		25°C, 0,1 M KNO ₃	Anwar ve Azab, 1999
7,97	14,88	37°C, 0,15 M NaClO ₄	Amrallah ve ark., 1998
7,85	14,60	25°C, 0,1 M NaNO ₃	Khalil ve Attia, 1999
8,14	14,98	25°C, 0,1 M KCl	Altun ve Köseoğlu, 2005
8,15	15,06	25°C, 0,1 M KCl	Bu çalışma
Cu(II):leu Komplekslerinin Kararlılık ve Oluşum Sabitleri (log K, logβ)			
logK₁₁₀₀	logβ₁₂₀₀	Sıcaklık ve İyonik Ortam	Kaynak
	12,95	25°C,0,1MNaClO ₄	Doğan ve ark. 2001
8,34	14,48	25°C, 0,1 M KNO ₃	Rey ve ark., 1990
8,10	14,71	25°C, 0,1 M KNO ₃	Sanaie ve Haynes, 2005
7,66	14,02	37°C, 0,15 M NaClO ₄	Amrallah ve ark., 1998
8,12	14,91	25°C, 0,1 M KCl	Bu çalışma
Cu(II):gln Komplekslerinin Kararlılık ve Oluşum Sabitleri (log K, logβ)			
logK₁₁₀₀	logβ₁₂₀₀	Sıcaklık ve İyonik Ortam	Kaynak
	11,60	25°C, 0,1 M NaClO ₄	Doğan ve ark. 2001
7,74	14,20	25°C, 0,1 M KNO ₃	Nair ve ark.,1995
7,62	14,00	25°C, 0,2 M KCl	Gergely ve ark., 1975
7,70	14,13	25°C, 0,1 M KCl	Bu çalışma

Ek-5 Cu(II) Metal İyonun Oluşturduğu Karışık-Ligand Kompleksleri

Tür	log β	Sıcaklık ve iyonik ortam	Kaynak
Cu(II):imda:gly	15,71	25°C, 0,2 M NaClO ₄	Ullah ve ark., 1991
Cu(II):leu:L-HyPro	15,69	25°C, 0,1 M KNO ₃	Sanaie ve Haynes, 2005
Cu(II):his:gly	17,47	25°C, 0,2 M KCl	Altun ve Köseoğlu, 2005
Cu(II):him:gly	17,04		
Cu(II).APA:gly	13,50	25°C, 0,1 M NaNO ₃	Shehata ve ark., 2004
Cu(II):DPA:gly	14,94	25°C, 0,1 M NaNO ₃	Khalil ve ark., 1997
Cu(II):gly:ABA	13,07	37°C, 0,15 M NaClO ₄	Amrallah ve ark., 1998
Cu(II):gly:ABI	12,93		
Cu(II):leu:ABA	12,66		
Cu(II):leu:ABI	12,54		
Cu(II):gha:gly	18,07	25°C, 0,1 M NaClO ₄	Fernandes ve ark., 1997
Cu(II):aha:gly	14,97		
Cu(II):L-his:gly	17,78	25°C, 0,1 M KNO ₃	Yamauchi ve ark., 1980
Cu(II):L-his:gln	17,42	(20v/v% Dioksan-su)	
Cu(II):asn:gly	14,91	25°C, 0,2 M KCl	Gergely ve ark., 1975
Cu(II):gln:gly	14,70		
Cu(II):en:gly	17,69	25°C, 0,2 M KCl	Sovago ve Gergely,1976
Cu(II):pn:gly	16,91		
Cu(II):admen:gly	16,70		
Cu(II):sdmen:gly	17,29		
Cu(II):tmen:gly	15,22		
Cu(II):hm:gly	17,00		
Cu(II):H ₂ hb-L-his:bpy	23,01		
Cu(II):H ₂ hb-L-his:phen	24,44		
Cu(II):MeAha:gly	14,36	25°C, 0,2 M KCl	Farkas ve ark., 2000
Cu(II):Aha:gly	14,92		
Cu(II):PhAha:bpy	16,52		
Cu(II):MeAha.bpy	16,67		
Cu(II): Aha:bpy	16,90		
Cu(II):bpy: I ₂ tyrO ⁻	17,794	25°C, 0,1 M KNO ₃	Zhang ve ark., 1996
Cu(II):bpy:tyrO ⁻	16,879		
Cu(II):phen:I ₂ tyrO ⁻	18,326		
Cu(II):phen:tyrO ⁻	18,234	25°C, 0,1 M KNO ₃	Odani ve ark., 1992
Cu(II):phen:PC	14,286		
Cu(II):bpy:im	12,767		
Cu(II):bpy:PC	13,830	30°C, 0,1 M KNO ₃	Reddy ve ark., 1989
Cu(II):AMT:gly	14,78		
Cu(II): bpy:AMT	14,45		
Cu(II):phen:AMT	15,61	25°C, 0,1 M NaClO ₄	Huber ve ark., 1971
Cu(II):bpy:pyr	22,39		
Cu(II):phen:gly	16,45	25°C, 0,1 M KCl	Bu Çalışma
Cu(II):phen:leu	16,61		
Cu(II):phen:gln	16,55		
Cu(II):gly:bpy	15,66		
Cu(II):leu:bpy	16,19		
Cu(II):bpy:gln	15,55		
Cu(II):phen:bpy	15,27		
Cu(II):gly:leu	15,52		
Cu(II):gly:gln	15,09		
Cu(II): lue:gln	15,15		

Ek -5 devamı

Tür	log K	Sıcaklık ve iyonik ortam	Kaynak
Cu(II): phen: CMP	4,60	35°C, 0,1 M KNO ₃	Krishnamoorthy ve ark., 1985
Cu(II): im: gly	4,00	25°C, 0,2 M KNO ₃	Mohan ve ark., 1979
Cu(II): im: bpy	3,92		
Cu(II): gly: guanin	5,94	25°C, 0,1 M KNO ₃	Azab ve ark., 2004
Cu(II): gly: timin	7,14		
Cu(II): gly: adenin	8,22		
Cu(II): gly: urasil	6,33		
Cu(II): gly: hipoksantin	6,87		
Cu(II): gly: MOPSO	3,78		
Cu(II): gly: MOPS	3,66	25°C, 0,1 M KNO ₃	Anwar ve Azab, 1999
Cu(II): gly: DIPSO	3,69		
Cu(II): gly: TAPSO	3,50		
Cu(II): DPA: gly	5,80	25°C, 0,1 M NaNO ₃	Khalil ve Attia, 1999
Cu(II): bisin: gly	9,41	25°C, 0,1 M NaNO ₃	Taha ve Khalil, 2005
Cu(II): bisin: leu	8,20		

Ek-6 Bakır (II) İyonunun Hidroliz Denge Sabitleri.

Sıcaklık ve İyonik Ortam	m=1, n=1 ($\beta_{1,1}$)	m=2, n=2 ($\beta_{2,2}$)	Araştırmacı
T= 18C Sey. Cu(NO ₃) ₂	-8.0	-10.95	Pedersen 1943
T= 25C I = 3M NaClO ₄		-10.6	Berecki-Biedermann 1956
T= 15-42C I= 0 ^b	< -8	(-3833/T)+2.497	Perrin 1960
T= 25C I = 0.1M KNO ₃	(-7.34)	-10.6	Achenza 1964
I = 0	(-7.6)	-10.8	Mahapatra ve Subrahmanya 1967
T= 25C I = 3M LiClO ₄ (dioksan-su)	(-7.60)	-10.95	Ohtaki 1968
T= 25C I = 3M NaClO ₄	(-7.22)	-10.75	Kakihana ve ark. 1970
T= 25C I = 3M NaClO ₄ (D ₂ O)	(-7.71)	-11.46	Kakihana ve ark. 1970

(Kaynak : Baes ve Mesmer 1986)

Ek-7 BEST Bilgisayar Programı

Kararlılık sabitlerinin hesaplanmasında bilgisayar programlarının kullanılmaya başlanması 1960'lı yıllara rastlamaktadır. Kararlılık sabitlerinin tayininde ilk kullanılan bilgisayar programı McMasters ve Schaap tarafından geliştirilmiştir (1958). Polarografik verilerin değerlendirilmesinde kullanılan bu programın temeli küçük kareler metoduna dayanmaktadır. Bu metot Rydberg ve Sullivan tarafından geliştirilmiş ve potansiyometrik titrasyon verilerinden kararlılık sabitlerinin hesaplanması için kullanılmıştır.

Günümüzde kararlılık sabitlerinin hesaplanmasında değişik prensiplere dayanan bilgisayar programları kullanılmakta ve düzenli olarak yeni programlar geliştirilmektedir. Programlar ancak bazı detaylar yönünden farklıdır. Bu programlar arasında potansiyometrik verilerden kararlılık sabitlerinin hesaplanmasında en fazla kullanılanı Martell ve Motekaitis tarafından geliştirilen BEST bilgisayar programıdır (1988).

Potansiyometrik titrasyon verilerinden denge sabitlerinin hesaplanmasını sağlayan bu programın algoritması kütle denkliklerinin hesabına dayanmaktadır ve kütle denklığı 6-1 eşitliği ile edilebilir.

$$T_i = \sum_{j=1}^{NS} e_{ij} \beta_j \prod_{k=1}^i [C_k]^{e_{ij}} \quad (5-1)$$

Varolan türler içinde i bileşenini içeren bütün türlerin toplamını ifade eden bu eşitlikte e_{ij} stokiyometri katsayısını, β_j toplam denge sabitini, $[C_k]$ ise denge sabiti ifadesinde yer alan türlerin konsantrasyonunu ifade etmektedir. Bu eşitlik kullanılarak, ML_3 türünde kompleks oluşturan bir sistem için kütle denklikleri aşağıdaki şekilde gösterilebilir.

$$H_t = [H] + \beta_1^H [H][L] + 2 \beta_2^H [H]^2 [L] \quad (5-2)$$

$$L_t = [L] + \beta_1^H [H][L] + \beta_2^H [H]^2 [L] + \beta_1 [L][M] + 2 \beta_2 [L]^2 [M] + 3 \beta_3 [L]^3 [M] \quad (5-3)$$

$$M_t = [L] + \beta_1 [L][M] + \beta_2 [L]^2 [M] + \beta_3 [L]^3 [M] \quad (5-4)$$

Bu eşitliklerde H protonu, L ligandı, M ise metali ifade etmektedir.

Bu kütle denkliklerinden faydalanılarak denge sabiti değerlerinin BEST'te hesaplanması aşağıdaki şekilde olmaktadır.

- I. Bilinen ve tahmin edilen toplam denge sabiti ifadeleri (β_1) ve kütle denklikleri kullanılarak titrasyonun her bir noktası için pH hesaplanır.
- II. Hesaplanan pH'lar ile gözlenen pH'lar arasındaki sapmaların ağırlıklı karelerinin toplamı hesaplanır. Bunun için 6-5 eşitliği kullanılır.

$$U = \sum w (p[H]_{\text{gözlenen}} - p[H]_{\text{hesaplanan}})^2 \quad (5-5)$$

Burada w hesaplamada pH profilinin eğim bölgelerindeki daha az doğru olan pH değerlerinin etkisini azaltmak için kullanılan ağırlık faktörüdür ve 6-6 eşitliği ile ifade edilebilir.

$$w = 1 / (p[H]_{i+1} - p[H]_{i-1})^2 \quad (5-6)$$

Sigma fit minimize edilinceye kadar bilinmeyen denge sabiti ifadelerinin yerine yeni değerler yazılarak hesaplamalar tekrarlanır. pH'daki standart sapmayı ifade eden sigma fit 6-7 eşitliği ile ifade edilir.

$$\sigma_{\text{fit}} = (U / N)^{1/2} \quad (5-7)$$

Burada N ağırlık faktörlerinin toplamını göstermektedir.

$$N = \sum w \quad (5-8)$$

Bu hesaplamalar sonucunda sigma fit'in minimum olduğu kararlılık sabiti değeri sonuç olarak verilir (Martell ve Motekaitis 1988).

TEŞEKKÜR

Çalışmam sırasında her türlü yardımlarından dolayı danışman Sayın Hocam Yrd. Doç. Dr. Naciye TÜRKEKEL'e en içten teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca Anorganik Kimya Anabilim dalındaki sayın hocalarıma ve asistan arkadaşlarıma çok teşekkür ederim. Çalışmada kullanılan amino asitleri sağlayan Sayın Hocam Prof. Dr. Sezai TÜRKEKEL'e yardımlarından dolayı çok teşekkür ederim.

Deneysel çalışmalarım sırasında sürekli yardımına koşan sevgili arkadaşım Aslı YIRIKOĞULLARI'na ve her türlü konuda bana yardımcı olan elif TABAK'a teşekkür ederim.

Her zaman destek olduklarından dolayı aileme ve yüksek lisans yapmakta olan arkadaşlarıma sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

ÖZGEÇMİŞ

02.06.1982 yılında Bursa'da doğdu. İlk ve orta okulu Uludağ İlköğretim Okulunda, ve lise öğrenimini Bursa Kız Lisesi'nde tamamladı. 2000 yılında Uludağ Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde lisans eğitimine başlayıp 2004 yılında aynı bölümden mezun oldu. 2004 yılında Uludağ Üniversitesi Eğitim Fakültesinde tezsiz yüksek lisans eğitimini tamamladı. Eylül 2005 yılında Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda yüksek lisans öğrenimine başladı.