

T.C.
Marmara Üniversitesi
Sağlık Bilimleri Enstitüsü
Analitik Kimya Anabilim Dalı

NIKEL(II), KOBALT(II) VE ÇİNKO(II) METALLERİNİN
L-SİSTEİN VE ADENİN İLE OLUŞTURDUĞU
KARIŞIK KOMPLEKSLERİN İNCELENMESİ VE
KARARLILIK SABİTLERİNİN TAYİNİ

DOKTORA TEZİ

Ayşen CÜCÜ
Kimya Mühendisi

Danışman
Doç. Dr. Mürşit PEKİN

44846

İSTANBUL - 1995



CANIM ANNEME

TEŞEKKÜR

Bilimsel düşünceleri, üstün bilgi ve deneyimleri ile bu çalışmamda büyük destek ve yardımını gördüğüm danışmanım Sayın Doç. Dr. Mürşit PEKİN'e teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Çalışmalarında bilgileriyle yol gösteren ve büyük emeği geçen hocam Sayın Prof. Dr. Emre DÖLEN'e saygılarımı sunarım.

Çalışmalarım boyunca bana rahat bir çalışma ortamı sağlayan Sayın Yrd. Doç. Dr. Güler YALÇIN'a ve araştırma görevlisi arkadaşlarım Hülya DEMİRCAN, Serap KARADERİ, Saadet KABAOĞLU, Nur YARS, Dilek BİLGİÇ ve Filiz ARIÖZ'e teşekkür ederim.

Çalışmalarım boyunca büyük anlayışını gördüğüm bana destek veren eşim Bilgin CÜCÜ'ye ve her zaman arkamda olduklarını bildiğim sevgili aileme içtenlikle teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BÖLÜM	2
2.1. AMİNO ASİTLERİN GENEL ÖZELLİKLERİ	2
2.1.1. Amino asitler	2
2.1.2. α -amino asitlerin elde edilmeleri	3
2.1.3. Amino asitlerde amino ve karboksil gruplarının karşılıklı etkisi	7
2.2. SİSTEİN	8
2.2.1. Genel bilgiler	8
2.2.2. Özellikleri	9
2.2.3. Sistein'in metal kompleksleri	12
2.3. ADENİN	13
2.3.1. Genel bilgiler	13
2.3.2. Özellikleri	14
2.3.3. Adenin'in metal kompleksleri	16
2.4. KARIŞIK KOMPLEKS SİSTEMLER	17
2.5. KOORDİNASYON BİLEŞİKLERİNİN OLUŞUMU VE KARARLILIĞI	19
2.5.1. Koordinasyon bileşiklerinin kararlılığı	19
2.5.2. Kararlılık sabitleri	20
2.6. KARARLILIK SABİTLERİNİN TAYİNİNDE KULLANILAN POTANSİYOMETRİK YÖNTEMLER	22
2.6.1. Bjerrum yöntemi	22
2.6.2. Calvin-Bjerrum yöntemi	27
2.6.3. Irwing-Rossotti yöntemi	29

2.7. ORTAMDAKİ TÜRLERİN KONSANTRASYONLARININ pH İLE DEĞİŞİMİ.....	36
2.8. KOŞULLU OLUŞUM SABİTLERİ	39
3. DENEL BÖLÜM	42
3.1. ÖN İNCELEMELER.....	42
3.1.1. Kullanılan alet ve maddeler	42
3.2. PROTONLANMA SABİTLERİNİN TAYİNİ.....	42
3.2.1. Protonlanma sabitlerinin tayini.....	42
3.2.2. Liganddan türeyen çeşitli türlerin bağıl bollukları	52
3.3. METAL KOMPLEKSLERİNİN KARARLILIK SABİTLERİNİN TAYİNİ	55
3.3.1. Çalışma yöntemi.....	55
3.3.2. İkili ve karışık komplekslerin kararlılık sabitlerinin tayini.....	56
3.3.3. İkili ve karışık komplekslerin koşullu oluşum sabitlerinin tayini	57
3.3.4. Karışık kompleksten türeyen çeşitli türlerin bağıl bolluklarının bulunması.....	59
3.3.5. Nikel(II) kompleksinin incelenmesi	60
3.3.5.1. Nikel(II) kompleksinin incelenmesi	60
3.3.5.2. Nikel(II) karışık kompleksinin incelenmesi.....	69
3.3.6. Kobalt(II) kompleksinin incelenmesi	77
3.3.6.1. Kobalt(II) kompleksinin incelenmesi	77
3.3.6.2. Kobalt(II) karışık kompleksinin incelenmesi.....	86
3.3.7. Çinko(II) kompleksinin incelenmesi	93
3.3.7.1. Çinko(II) kompleksinin incelenmesi.....	93
3.3.7.2. Çinko(II) karışık kompleksinin incelenmesi.....	102
4. SONUÇ VE TARTIŞMA	110
5. KAYNAKLAR.....	114
6. ÖZET.....	116
7. SUMMARY.....	117
8. ÖZGEÇMİŞ	118

1. GİRİŞ

Son yıllarda metallerin farklı ligandlarla oluşturdukları karışık kompleksler üzerine pek çok çalışmalar yapılmış; bunların yapıları, kararlılıkları, çeşitli yöntemlerle incelenmiş ve kararlılık sabitleri bulunmuştur.

Bu çalışmada DNA bazlarından Adenin'in, L-sistein ile verdiği ikili ligand karışımlarının Ni(II), Co(II) ve Zn(II) ile oluşturduğu karışık komplekslerin oluşum koşulları incelenmiş ve ikili sistemler için uygulanan Irwing-Rossotti (1) yöntemi karışık kompleksler için düzenlenerek (2), potansiyometrik olarak kararlılık sabitleri bulunmuştur. Ayrıca oluşan komplekslerin koşullu oluşum sabitleri pH'a bağlı olarak hesaplanmış, hesaplanan bu koşullu oluşum sabitlerinden yararlanarak karışık kompleksten türeyen çeşitli türlerin bağlı bollukları incelenmiştir. Her iki ligandın asit sabitleri ve metallerin her bir ligandla ayrı ayrı oluşturdukları ikili komplekslerin kararlılık sabitlerinden yararlanarak hesaplanan koşullu oluşum sabitlerinin, belirli bir pH aralığındaki maksimum değerlerinin, potansiyometrik yöntemle bulunan karışık komplekslerin kararlılık sabitleri ile uyum içinde olduğu görülmüştür.

2. GENEL BÖLÜM

2.1. AMİNO ASİTLERİN GENEL ÖZELLİKLERİ

2.1.1. Amino asitler

Bitkisel ve özellikle hayvansal yapıları oluşturan hücrelerin büyük bölümü proteinlerden oluştuğundan bu bileşiklere "proteinler" (Yunanca : proteios = en önemli) adı verilmiştir.

Proteinlerin yapı taşları amino asitler olduklarından özellikle biyokimyasal bakımdan çok önemli bir bileşik sınıfını oluştururlar.

Amino asitler, asit ve amino gruplarını yanyana içerirler. Asidik grup, örneğin sülfonik asit, v.b. gibi bir anorganik grup olabilirse de, en önemli amino asitler, amino karboksilli asitler ve bunlardan da özellikle $-NH_2$ grubunu α -yerinde içerenlerdir.

Amino asitler, monoamino monokarboksilli, monoamino dikarboksilli ve diamino monokarboksilli asit yapısında olabilirler. Bazıları moleküllerinde $-OH$, $-SH$, $-S-S$ ve $-SR$ grupları içerebildikleri gibi, bazılarının yapılarında da fenil, indolil, imidazolil gibi aromatik ve heteroaromatik gruplar da bulunabilir. Bazılarındaki azot atomu bir halka üyesi de olabilir.

Amino asitler yaşam için olağanüstü önemlidirler. Bazıları organizmada sentez edilebilirler. Bazılarının ise dışardan besinlerle alınmaları zorunludur ki, bunlara "temel amino asitler" denir. Bu nedenle monoton bir beslenme sağlık ve gelişme için yeterli olmaz.

Bir karboksil ve bir amino grubu içeren amino asitler "nötral amino asitler", bir karboksil ve iki amino grubu içerenler "bazik amino asitler" ve iki

karboksil ve bir amino grubu içerenler de "asidik amino asitler" olarak sınıflandırılırlar.

α -amino asitlerdeki α -C atomu asimetriktir ve dolayısıyla bu bileşiklerin D- ve L- konfigürasyonları vardır. Sentetik olarak elde edilen α -amino asitler rasemiktirler, proteinlerin hidrolizinden ise daima bunların L-konfigürasyonları ele geçer.

α -amino asitlerin herbirinin özel adları vardır ve asidik amino asitler dışındakilerin isimleri "asit" sözcüğünü içermezler. Peptit yapılarının belirtilmesinde de bu asitler üçer harf ile gösterilirler.

2.1.2. α -amino asitlerin elde edilmeleri

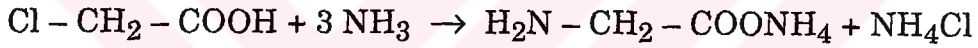
α -amino asitlerin elde edilmeleri için, ya bunların doğal kaynağı olan proteinlerin hidrolizinden veya primer aminlerin elde edilmeleri için uygulanan yöntemlerin değişik şekillerinden yararlanılır.

Proteinler amid karakterli bileşikler olduklarından, bunların hidrolizinde amino asitler meydana gelir. Proteinlerin hidrolizi ya "proteolitik enzimler" yardımıyla veya asitler ve alkalilerle kaynatmakla yapılabilir. Proteinler çok sayıda amino asidi yanyana içerdiklerinden hidroliz sonucu ele geçen bu asitleri kristallendirme ile ve bozularak erimeleri nedeniyle de, fraksiyonlu destilasyon ile ayırmak hemen hemen olanaksızdır. Fakat amino asitler karışımı bir susuz asit yanında alkol ile esterleştirilirse, oluşan esterleri fraksiyonlu destilasyon ile birbirinden ayırmak olanağı vardır ki, bu yöntem 1901 de ünlü kimyacı E. Fischer tarafından bulunmuştur. Herbir esterinin hidrolizinden saf amino asitler elde edilebilirler.

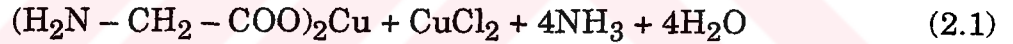
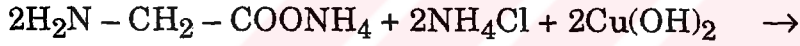
Hidroliz ürünündeki amino asitlerin birbirlerinden gruplar halinde ayrılmaları için, az su içeren butanolde nötral amino asitlerin çözünmelerine karşın, bazik ve asidik amino asitlerin çözünmemelerinden de yararlanılır. Bu yöntem kromatografik bir ayırma şeklinde uygulanarak butanolde çözünen "lipofilik" amino asitler ile suda çözünen "hidrofilik" amino asitler birbirlerinden ayrılabilirler.

Amino asitlerin ayrılmaları için iyon değiştirici reċinelerden ve elektroforez yönteminden de yararlanılabilir.

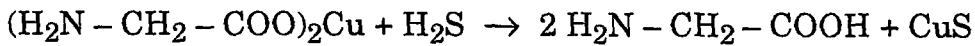
α -amino asitlerin sentetik olarak elde edilmeleri için başvurulan yöntemlerden birisi α -halojeno asitlerin amonyak ile reaksiyonudur. α -halojeno asitlerin aşırı miktarda amonyak ile reaksiyonunda α -amino asit oluşursa da, bunu aynı zamanda oluşan amonyum tuzundan ayırmak oldukça güçtür ve bunun için şöyle bir yöntem uygulanır : Reaksiyon karışımına taze çöktürülmüş $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ilave edilir ve karışım kaynatılarak amonyak aşırısı uçurulur. Ele geçen amino asit bakır tuzu kristallendirme ile saflaştırıldıktan sonra hidrojen sülfür ile muamele edilir. Bakır sülfürden süzölen çözeltinin buharlaştırılmasıyla amino asit elde edilir.



amonyum glisinat



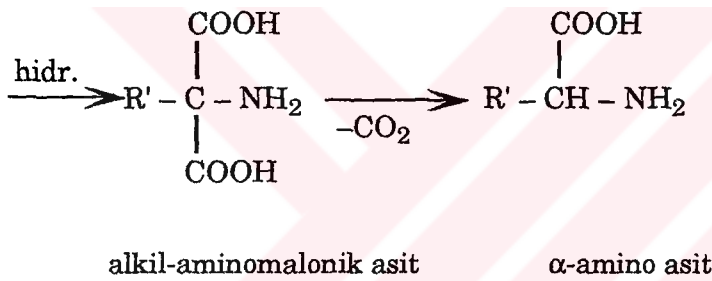
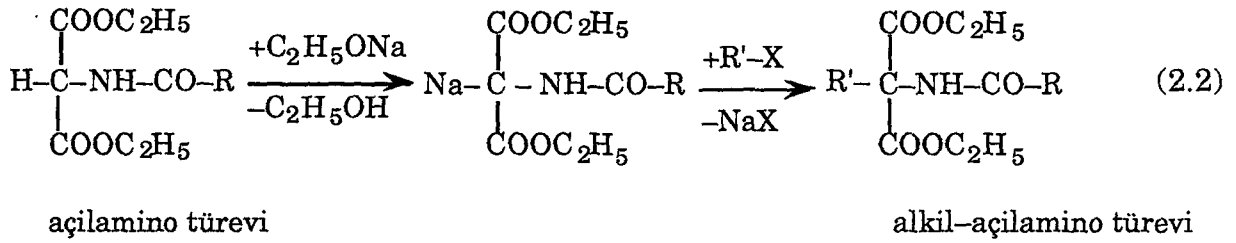
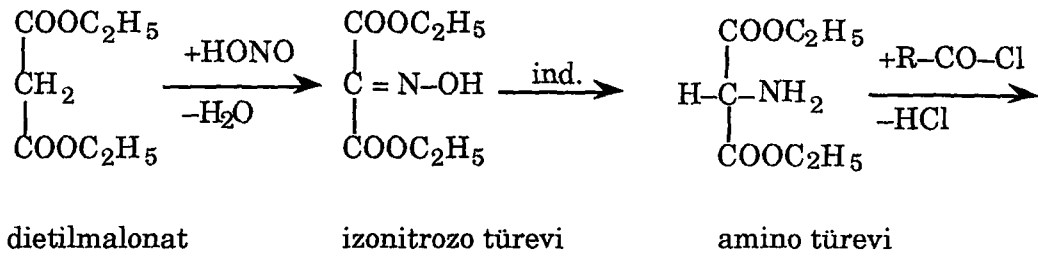
bakır(II) glisinat



glisin

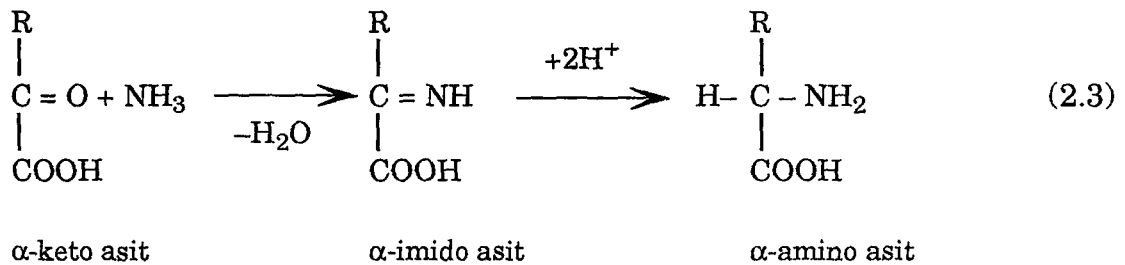
α -amino asitler, α -halojeno asitlerin potasyum ftalimid ile verdikleri Gabriel reaksiyonundan da elde edilebilirler.

Dietilmalonatan nitrit asidi ile reaksiyonundan elde edilen izonitrozo türevinin indirgenmesinden dietil aminomalonat elde edilir. Bunun açillendirilmesi ve sonra alkilendirilmesinden elde edilen alkil-açil amino esterin hidrolizinden alkil-aminomalonik asit ve bunun da dekarboksilasyonundan α -amino asit elde edilir.



Aldehitlerin ve ketonların Strecker reaksiyonundan α -amino asitlerin nitrilleri ve bunların da hidrolizinden α -amino asitler elde edilirler.

Bir α -keto asidin amonyak ile reaksiyonundan α -imido asit elde edilir ve bunun indirgenmesi de α -amino asit verir. Bu reaksiyon "Knoop yöntemi" olarak bilinir.

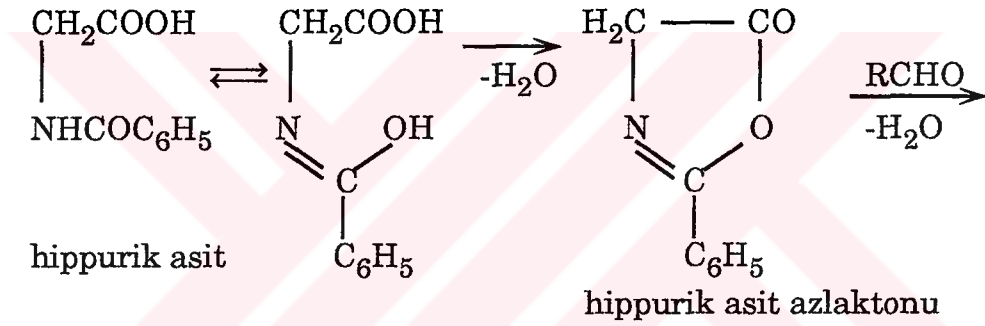


α -keto asitlerin oksimlerinin ve fenilhidrazonlarının indirgenmesinden de aynı bileşikler elde edilirler.

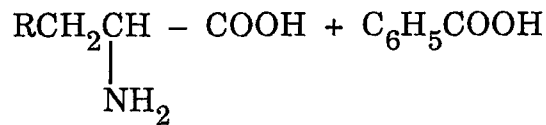
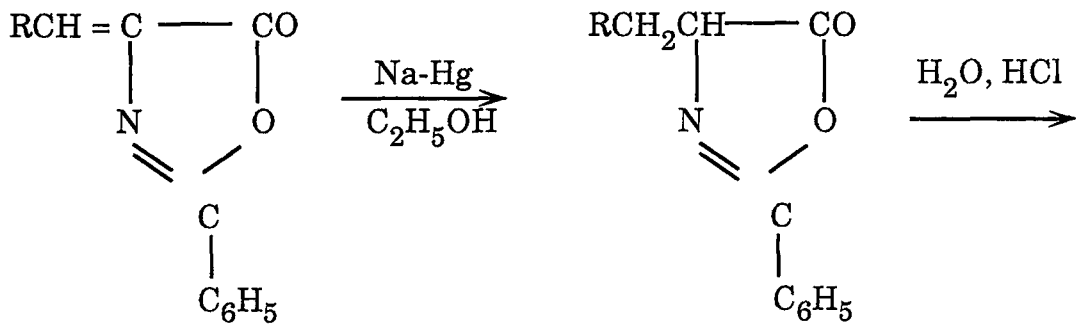
α -açilamino asitlerin sodyum asetat yanında asetik anhidrid ile reaksiyonundan oluşan ve 4,5-dihidroksazol-5-on halka sistemini içeren bileşiklere "azlaktonlar" denir.

"Erlenmayer azlakton sentezi" olarak bilinen bu reaksiyonlarda, ortamda bir aldehit varsa, azlaktonun 4-alkiliden türevi meydana gelir.

Alkiliden türevinin alkol içinde sodyum amalgam ile indirgenmesinden elde edilen 4-alkil türevinin hidrolizi, karboksilli asit yanında bir α -amino asit verir.



(2.4)



α -amino asit

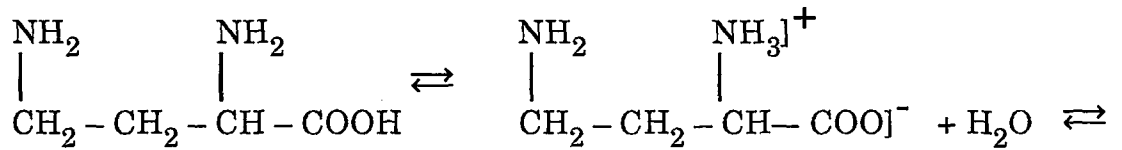
2.1.3. Amino asitlerde amino ve karboksil gruplarının karşılıklı etkisi

Amino asitler karboksil grubunun H^+ iyonu vermesi ve amino grubunun bunu tuz oluşturmak üzere bağlaması nedeniyle iç tuzlar halinde bulunurlar. Bu yapıya "zwitterion = erselik (hünsa) iyon, hidrid iyon veya dipolar iyon" denir. İyonun pozitif yük merkezi amonyum grubu, negatif yük merkezi karboksilat grubudur.



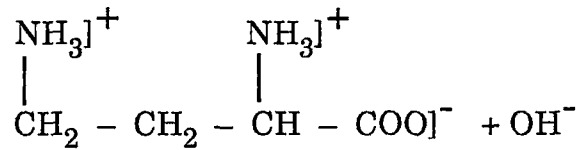
Belirli ve ortalama bir pH değerinde zwitterion, anyon ve katyon haline geçmeye aynı ölçüde yatkındır. Başka bir deyimle elektriksiz yükü sıfırdır ve bu nedenle de hiçbir elektroda geçmez. Herbir amino asit için belirli olan bu pH değerine amino asidin "izoelektrik nokta"sı veya "izoelektrik pH"ı adı verilir.

Bazik ve asidik amino asitlerde, bir karboksil ve bir amino grubu arasında zwitterion oluşumundan sonra geriye bir amino veya bir karboksil grubu kalır. Dolayısıyla asidin izoelektrik noktası değişir.

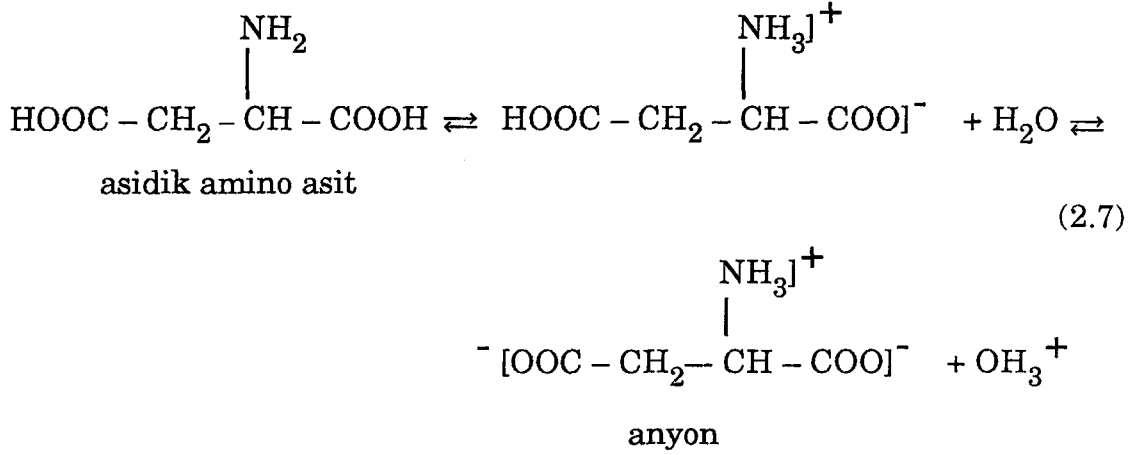


bazik amino asit

(2.6)



katyon



Bu nedenle bazik amino asitlerde izoelektrik pH değeri 6'nın üstünde, asidik amino asitlerde bu değerin altındadır.

Amino asitlerin elektroforez ile ayrılmaları izoelektrik noktalarının farklı oluşuna dayanır. Belirli bir pH değerinde bazıları anyon, bazıları katyon halinde bulduklarından, elektrolizde bazıları anoda, bazıları katoda geçer. Bu iki grubun ayrı ayrı ve değişik pH'larda elektroliz edilmesiyle amino asitler ayrı ayrı elde edilebilirler (Elektroforez yöntemi).

Zwitterion oluşması sırasında amino asidin asimetrik karbon atomunda konfigürasyon değişmesi olmamakla beraber, polarize ışığı çevirme yönü ve büyüklüğü pH'a bağlı olarak değişir (3).

2.2. SİSTEİN (Cys)

2.2.1. Genel bilgiler

L-sistein, B-merkaptolanin, 2-amino-3-merkaptopropanoik asit, 2-amino-3-merkaptopropiyonik asit, α -amino- β -tiyolpropiyonik asit, α -amino- β -merkaptopropiyonik asit ve α -amino- β -tiyolaktik asit olarak da adlandırılmaktadır. Açık formülü,



dır.

Kapalı formülü ise $C_3H_7NO_2S$ dir. Mol ağırlığı 121,16 dir. Erime noktası $178^{\circ}C$ dir.

Sisteinde % 29,74 C; % 5,82 H; % 11,56 N; % 26,41 O ve % 26,47 S vardır.

Sisteinin formülü $HSCH_2CH(NH_2)COOH$ olarak da yazılır ve nötral bir amino asittir.

Proteinlerin birincil parçalanma ürünüdür ve havada hidroliz sonucunda L-sistine dönüşür. Kristalize yapıdadır. Sisteinin çevirme açısı $[\alpha_D]^{25} + 6,5^{\circ}$ (5 NHCl); $[\alpha_D]^{25} + 13,0^{\circ}$ (glasiyalasetik asit) dir.

Sisteinin asit sabitleri $pK_1 = 1,71$; $pK_2 = 8,33$ ve $pK_3 = 10,78$ dir.

Suda, alkolde, asetik asitte ve amonyak çözeltisinde serbestçe çözünür. Eter, aseton, etil asetat, benzen, karbondisülfür ve karbontetraklorürde çözünmez. Nötral veya hafifçe alkali çözeltilerde havayla veya odun kömüründen süzmekle sistine yükseltgenir.

Asidik çözeltileri özellikle azot atmosferi altında tutulursa birkaç gün saklanabilir. Saf ürün, metal artıklarıyla kirletilmiş olarak hazırlanana göre daha kararlıdır. Bakır ve demir en kötü kirleticilerdir.

Sistein hidroklorürün formülü ise $C_3H_7NO_2S.HCl$ dir. Kriztalize yapıdadır. $175 - 178^{\circ}C$ de bozunur. Çevirme açısı; $[\alpha_D]^{25} + 5,0^{\circ}$ (5N HCl); $[\alpha_D]^{25} + 10,0^{\circ}$ (glasiyalasetik asit) dir. Su, alkol ve asetonda çözünür; sudaki çözeltisi asidiktir. Ağzı sıkıca kapalı tutulmalıdır. Yavaşça bozunur ve yükseltgenir. Higroskopiktir ve detoksikant olarak kullanılır (4).

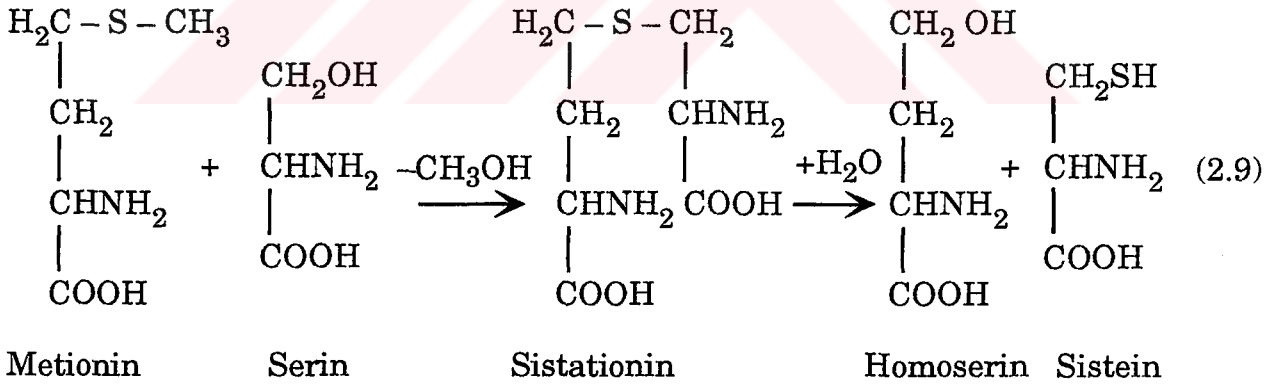
2.2.2. Özellikleri

Sistein, sistin ile yakından ilgili bir amino asittir. Sistein kükürtlü amino asitlerdendir. Birçok proteinlerde ve özellikle keratinde disistein (sistin) şeklinde çok miktarda bulunur.

Doğal proteinlerde sisteinin bulunuşuyla ilgili küçük bir şüphe vardır. Bu amino asit, kolayca sistinin disüflürlü bağına (-S-S-) oksitlenen sülfhidril (-SH) grubunu içerir. Sistinin kalorimetrik tayini için mevcut bulunan çeşitli yöntemler, onun, bazı ayıraçlarla renkli bir bileşik oluşturmak üzere reaksiyona giren sisteine indirgenmesine dayanır. Mayo Klinik'i tarafından sisteinin ateş ve patlamalardan ileri gelen yanıkların tedavisinde etkili olduğu belirtilmiştir. Hücrelerin çoğalma hızını önemli derecede artırır. Islak sargılama (bandaj, pansuman) şeklinde uygulanır (5).

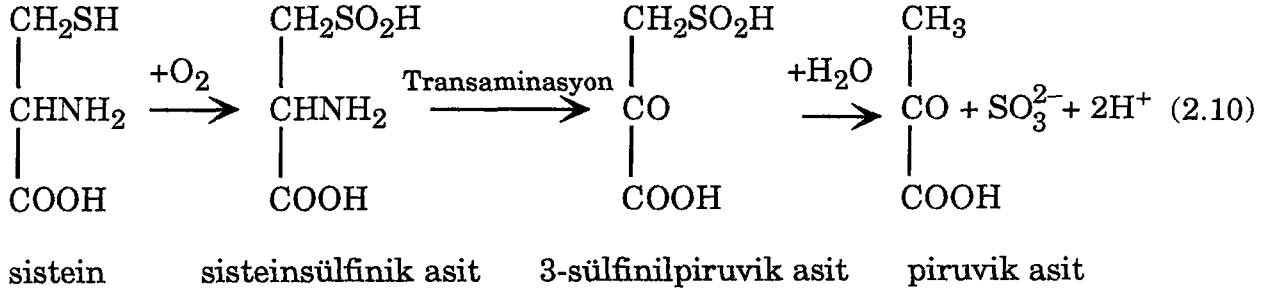
Sistein proteinlerde bulunamamıştır, fakat hücrelerde çok dağılmış şekilde bulunan glutatyon adlı tripeptidin aktif kısmıdır ve sistin ile yakından ilgilidir ki, saçların dalgalanmasında rol oynar (6).

Sistein glutatyonun da bileşimine girer. Organizmada metionin bulunduğu taktirde vücutta yapılabilir, aksi halde eksojendir. Sistein organizmada metionin varlığında serinden teşekkül eder :



Proteinlerin peptit zincirlerinde bulunan sisteinler yükseltgenerek sistine dönüşebilirler. Bu suretle peptit zincirlerinde moleküleri veya moleküllerarası disüflür (ditiyo) köprüleri meydana gelir. Disüflür köprüleri enzimlere ve diğer dış etkilere çok dayanıklıdır. Bundan dolayı saç, tırnak, boynuz gibi keratin ihtiva eden maddeler sindirilmedikleri gibi dış etkilere de dayanırlar ve bozulmazlar.

Sistein organizmada, molekülündeki kükürt atomunun $-\text{SCN}^-$, $-\text{SO}_3^{2-}$ ve H_2S halinde ayrılmasına göre, en az üç farklı yoldan yıkılarak piruvik aside dönüşür. Sistein katobolizmasının başlıca yolu sistein sülfirik asit üzerinden yürüyen reaksiyondur :

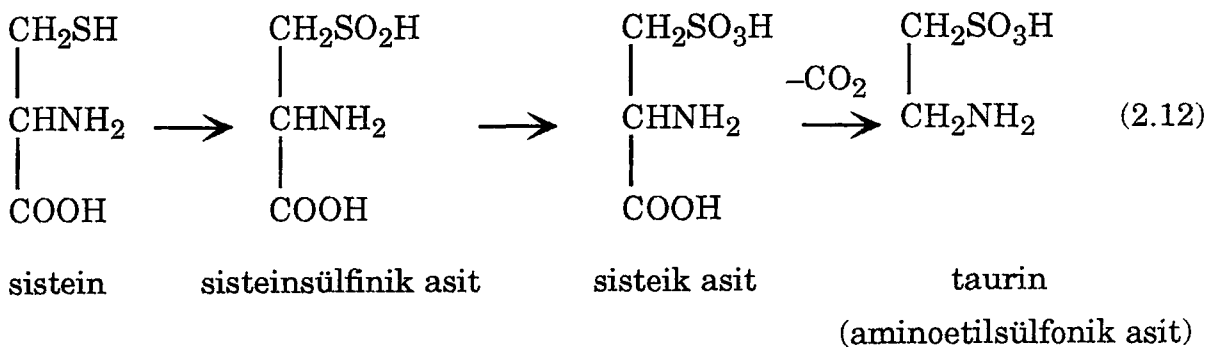


Bu reaksiyon serisinde sisteinden sistein sülfirik asidin teşekkülünü kataliz eden enzim sistein dioksijenazdır. Sistein sülfirik asitten transaminasyonla meydana gelen 3-sülfirikpiruvik asit, muhtemelen, enzimatik olarak piruvik asit $-\text{SO}_3^{2-}$ e dönüşür. $-\text{SO}_3^{2-}$ iyonu ise, sülfirik oksidaz tarafından $-\text{SO}_4^{2-}$ iyonuna yükseltgenir.

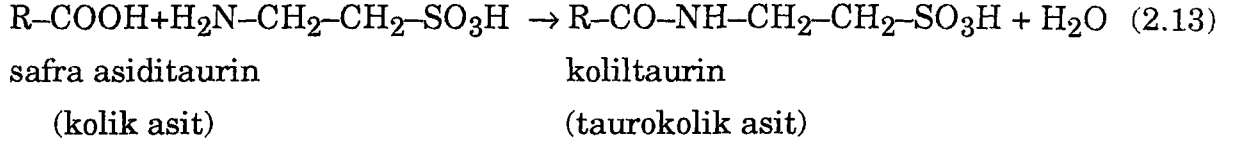


Sülfat iyonu kükürtlü amino asitlerin metabolizmasının son ürünüdür. Bu sülfat iyonunun bir kısmı idrarla atılır, bir kısmı zehirli bazı eksojen ve endojen maddelerin zehirsizleştirilmesi veya bazı metabolizma ürünlerinin etkisiz ve suda çözünen bileşikler haline getirilmeleri için kullanılır ve sonra bunlar da idrarla atılırlar.

Sisteinin bir kısmı da organizmada yükseltgenerek sisteik asit (2-amino-3-sülfopropiyonik asit) e dönüşür. Sisteik asidin dekarboksilasyonundan karaciğerde taurin meydana gelir :



Taurin safra asitleri ile birleşerek taurokolik asitleri teşkil eder :



İnsan safrasındaki safra asitlerinin % 20 kadarı taurin ile birleşmiş olarak bulunur.

Sistin ve sistein kolaylıkla birbirlerine dönüşürler. Sistin ve sistein molekülleri karışımı H atomlarını hem bağlayan, hem veren bir sistem teşkil eder.

Sisteinden, bağırsak bakterilerinin etkisiyle oluşan bazı reaksiyonlar sonucunda, etilmerkaptan ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-SH}$), metilmerkaptan ($\text{CH}_3\text{-SH}$) ve H_2S meydana gelir (7).

2.2.3. Sistein'in metal kompleksleri

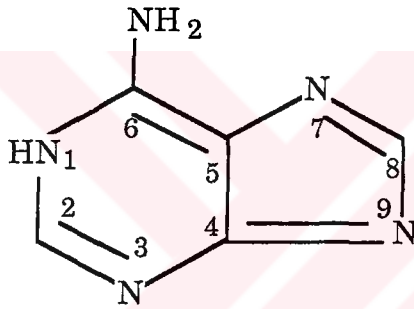
Sistein ve türevlerinin; kalsiyum, titan, vanadyum, krom, mangan, demir, kobalt, nikel, bakır, çinko, galyum, germanyum, stronsiyum, itriyum, zirkonyum, molibden, rutenyum, rodyum, palladyum, gümüş, kadmiyum, indiyum, kalay, antimon, tellur, lantan, praseodim, neodim, terbiyum, volfram, renyum, osmiyum, platin, altın, cıva, talyum, kurşun, bizmut, uranyum, amerikyum, lityum, berilyum, bor, magnezyum, alüminyum ve teknesyum-99 metalleri ile kompleksleri oluşturulmuş ve bu kompleksler çeşitli yöntemlerle incelenmiştir. Sistein ve türevlerinin çeşitli metallerle oluşturduğu komplekslerden kalsiyum, vanadyum, krom, mangan, demir, kobalt, nikel, bakır, çinko, itriyum, gümüş, kadmiyum, lantan, cıva, kurşun ve uranyum matelleri ile oluşturdukları komplekslerin kararlılık sabitleri çeşitli yöntemlerle tayin edilmiştir.

2.3. ADENİN

2.3.1. Genel bilgiler

Adenin, 1H-Purin-6-amin, 6-aminopurin, 6-amino-1H-purin, 6-amino-3H-purin, 6-amino-9H-purin, 1,6-dihidro-6-iminopurin, 3,6-dihidro-6-iminopurin, Leuco-4 olarak da adlandırılmaktadır. Kapalı formülü $C_5H_5N_5$ dir. Mol ağırlığı 135,14 dür.

Adeninde % 44,45 C ; % 3,73 H ve % 51,82 N vardır. B₄ vitamini olarak da adlandırılır. Açık formülü,



(2.14)

Niasinamid, D-riboz ve fosforik asitle birleşmiş bir yapı şeklinde, ayrıca nükleik asitlerin ve kadehidraz I ve II, adenilik asit, koalenindehidraz gibi koenzimlerin bir bileşeni olarak hayvan ve bitki dokularında yaygın olarak bulunur.

Trihidratı, ortorombik iğne şeklinde kristallerdir. 110°C de suyunu kaybeder. 360 – 365°C de bozunur. 220°C de süblime olur. 207 ve 260,5 nm de pH = 7,0 de ($\epsilon = 23200$ ve 13400) ultraviyolede maksimum absorpsiyon verir. 40 mL kaynayan suda, 2000 mL suda bir gram susuz bileşik çözünür. Alkoldeki çözünürlüğü çok azdır. Pratikçe eterde ve kloroformda çözünmez. Sulu çözeltisi nötraldir. Asitler ve bazlar ile reaksiyon verir.

Hidroklorid hemihidratı monoklinik prizma yapısındadır. 42 mL suda bir gramı çözünür.

Sülfat dihidratı kristal yapıdadır. 150 mL suda bir gramı çözünür. Alkolde çok az çözünür.

Adenin, niasinin mikrobiyal tayininde, genetik araştırmalarda, virütik hastalıklarda ve kanserde kullanılır (8).

2.3.2. Özellikleri

Kalıtsal bilginin kromozomlarda taşındığı uzun zamandan beri bilinmektedir. Belirli bir özelliği denetleyen kromozom bölümüne de yıllardan beri gen adı verilmektedir. Ancak genin belirli bir kimyasal yapı ve biyokimyasal göreve sahip bir molekül olduğu düşüncesi oldukça yenidir. Biyokimyasal yönden genlerin deoksiribonükleik asit (DNA) dediğimiz bir makromolekülün özel bir şekli olduğu artık anlaşılmıştır. Hatta enzimlerin yapılarını olduğu gibi, tek tek veya gruplar halindeki sentez hızlarını denetleyen mekanizmaların da genler tarafından belirlendiği öğrenilmiştir.

DNA olan genin görevini yapabilmesi, yani protein yapısını ve sentezini belirleyebilmesi, diğer birkaç nükleik asit türünün varlığını gerektirir. Bu sonuncu nükleik asitler riboz şekeri taşıdıklarından ribonükleik asit (RNA) diye adlandırılmıştır.

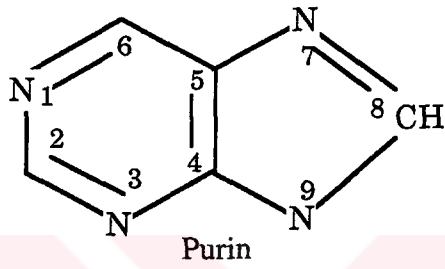
Nükleik asitler fosfat köprüleri ile birleştirilmiş peşpeşe yer alan şeker birimlerinden yapıları bir omurgaya sahip polimer zincirleridir. Her şeker birimine purin veya pirimidin diye adlandırılan bir organik baz bağlıdır. Doğal DNA ve RNA'ların bireysellikleri; molekülü kuran nükleotid alt birimlerinin sayısına, şeker birimlerinin herbirine bağlı purin veya pirimidin bazlarının niteliğine dayanır.

Nükleik asitlerde başlıca beş çeşit baz bulunur. Ayrıca, total purin ve pirimidinlerin çok küçük bir yüzdesini teşkil eden çok sayıda nadir bazlar da vardır. Beş ana baz; adenin, guanin, timin, sitozin ve urasildir.

Şeker birimlerine purin veya pirimidinlerin bağlanması nükleosidleri meydana getirir. Bir nükleoside bir fosfat grubunun eklenmesi ile nükleotidler ortaya çıkar. Nükleik asitlerin yapıları nükleotid alt birimlerine dayanır. Nükleik asitlerin biyolojik bakımdan aktif olan pek çok çeşitleri proteinlerle birleşik halde bulunur ve bunlar nükleoproteinler olarak adlandırılır (9).

Nükleosidler ve nükleotidler ihtiva ettikleri purin ve pirimidinlere göre özel isimler alırlar. Bir purin olan Adenin'in nükleosidine Adenozin, nükleotidinde Adenilik asid adı verilir.

Her iki tip nükleik asid (RNA ve DNA)'de bulunan başlıca purin bazları adenin ve guanindir. Purinler keto-enol tautomerisini gösterebilirler. Purin halka sisteminin numaralandırılması purin formülünde görülmektedir.



(2.15)

Metabolizma esnasında adeninin hidrolitik dezaminasyonundan hipoksantin (6-hidroksipurin), guaninin hidrolitik dezaminasyonundan ksantin (2,6 - dihidroksipurin) meydana gelir.

DNA'lerin bileşimlerinde bulunan purinler adenin ve guanin, pirimidinler sitozin ve timindir. Henüz güç olmakla beraber purin ve pirimidin bazlarının DNA moleküllerindeki diziliş sırasının aydınlatılmasına başlanmıştır. Bütün DNA'lerde adenin mol sayısının timin mol sayısına oranı 1 : 1 ve guanin mol sayısının sitozin mol sayısına oranı da 1 : 1 bulunmuştur. DNA molekülünü teşkil eden iki polinükleotid zincirinden birinin pirimidin bazı, diğerinin pirimidin bazına aralarında hidrojen bağı meydana gelecek kadar yakın değildir. İki purin bazı ise helezonun içine sığmaz. Bu sebeple bir polinükleotid zincirinin pirimidin bazı diğer polinükleotid zincirinin ancak purin bazına hidrojen bağı ile bağlanabilir. DNA'de adenin ile timin ve guanin ile sitozin aralarında hidrojen bağı teşkil ederler. Bu suretle adenin-timin veya guanin-sitozin baz çiftleri meydana gelmiş olur. DNA'de iki polinükleotid zinciri birbirinin tamamlayıcısı olup bir zincirdeki purin ve pirimidin bazlarının diziliş sırası diğer zincirdeki bazların diziliş sırasını saptar.

DNA'lerin başlıca biofonksiyonları RNA'lerin sentezi için gerekli bilgiyi taşımak, bu suretle enzim proteinlerinin ve organizma için gerekli diğer

proteinlerin sentezini düzenlemekten ibarettir. DNA'de genetik bilgiyi taşıyan purin ve pirimidinlerdir, moleküldeki dezoksiriboz ve fosfat gruplarının sadece yapı birimi olarak rolü vardır.

İnsan ve antropoid maymunlarda, kuşlarda, sürüngenlerde purin halka sistemi metabolizma esnasında yıkılmaz, son ürün yine bir purin türevidir olan ürik asittir. Bazı dokularda (karaciğer, dalak, pankreas, böbrek vb) bulunan özel enzimler purinleri hidrolitik dezaminasyonla hidrokspurinelere dönüştürürler. Bu suretle guaninden, guanin aminohidrolaz denilen bir enzimin katalitik etkisiyle ksantin meydana gelir. Adenin ise bir dereceye kadar, adenin aminohidrolaz yardımıyla hipoksantine değişirse de, genel olarak adeninin nükleosidi yani adenzin hidrolitik bir dezaminasyon ile inozin üzerinden hipoksantine dönüşür. Bundan sonra, ksantin oksidaz hipoksantini ksantine ve ksantini ürik aside çevirir (10).

2.3.3. Adenin'in metal kompleksleri

Cu(II), Ni(II), Zn(II), Co(II), Mn(II), Mg(II) ve Ca(II) iyonları ile 6-aminopurin (adenin), 6-hidroksipurin (hipoksantin), 6-merkaptopurin ve 6-kloropurin gibi purinlerin etkileşmesi potansiyometrik metodla incelenmiştir. Metalle ligandın (1:1) oranındaki komplekslerinin kararlılık sabitleri 45° ve 0.100 M KNO₃ ile iyonik kuvvet sabit tutularak bulunmuştur. Sonuçlar Ni (II)- Adenin için log K₁ = 8,29; Zn (II) - Adenin için log K₁ = 8,16; Co (II) - adenin için log K₁ = 8,14 olarak verilmiştir (11).

Adenin ve belirli çift değerli metal iyonlarının arasındaki reaksiyon tanımlanmıştır. İmidozol halkasının asidik grubu açıkça bağlanmıştır. Oluşan kompleks bileşikler için bir kelat yapı kurulmuştur ve metal komplekslerinin oluşum sabitleri ölçülmüştür. Adenin için sulu çözeltide ve 25°C da pK₁ = 4,18; pK₂ = 9,7 olarak bulunmuştur. Yine sulu çözeltide ve 25°C de Ni (II)- Adenin için log K₁ = 4,8; Co (II) - Adenin için log K₁ = 4,2 olarak verilmiştir (12).

Nikel (II) nin, 9-metilpurin, adenin ve hipoksantin ile sulu çözeltide 25°C de ve iyonik kuvvet 0.100 M de sabit tutularak etkileşimi ısı atlaması metoduyla incelenmiştir. Nikel (II) ile etkileşen 9-metilpurinin

spektrumlarının kinetik analizi, bu ligandın nötr formu ile 1:1 oranındaki bileşiğinin oluşumunu gösterir. Bileşiğin oluşum hız sabiti, ayrışım hız sabiti ve kararlılık sabiti sıra ile $k_1 = (6,7 \pm 2,5) \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ sec}^{-1}$, $k_{-1} \cong 75 \text{ sec}^{-1}$ ve $K_1 \cong 90 \text{ M}^{-1}$ dir. Oluşum hız sabitinin büyüklüğü, nikel (II) iyonu için normal yer değiştirme kinetiği olduğunu gösterir. Nikel (II)-adenin sisteminin ısı yükselmesi sonuçları; metal iyonunu etkileyen nötr formdaki ligandın yer aldığı mekanizmayı açıklar. Buna rağmen, bu ligandın negatif iyon formu bileşiğin içindeki metal iyonuna bağlı olarak istenmiştir. Verilere uyan hız ve kararlılık sabitleri; oluşum, ayrışım ve kararlılık sabitleri için sıra ile ; $k'_1 = 3 \cdot 10^2 \text{ M}^{-1} \text{ sec}^{-1}$, $k'_{-1} \cong 1 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ ve $K_1 \cong 2 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}$ dir. Nikel (II) ile adeninin substitüsyonu normalden yavaştır. Eğer bir bidentat ligand oluşursa, hız limiti bir halka kapanmasına bağlı bir etki olabilir. Çok basamaklı dengelerin varlığını gösteren Nikel (II)-hipoksantin sistemi için elde edilen spektrumlar üslü değildir. Bu spektrumlar ayrı üslü fonksiyonlarla çözümlenemediği için, bir nicel kinetik analiz yapılmamıştır (13).

2.4. KARIŞIK KOMPLEKS SİSTEMLER

Irwing-Rossotti metodu ile aşağıdaki reaksiyonun oluşum sabiti incelenmiştir.



burada A = dipridil ve L = glisin, α veya β alanidir. Bakır-dipridil (1:1) sisteminin düşük pH da oluştuğu bilinir ve bu sisteme ikinci ligand bağlandığı zaman yüksek pH da sabittir. Karışık ligand sistemleri için elde edilen oluşum sabitlerinin değerleri bakır-amino asit sistemlerinin ilk oluşum sabitinden küçük bir farkla azdır (14).

Üçlü bakır- nitriloasetik asit komplekslerini araştırmak için bir bakır seçici elektrot kullanılarak pH ve pM ölçümleri yapılmıştır. Karışık ligand komplekslerinin kararlılık sabitlerinin ölçümünü anlatan teori şarta bağlı sabitlerin üstüne kurulmuştur. Bakır (II) -NTA- (hidroksit, amino asit,

amonyak, trifosfat) sistemlerinin (1:1:1) bileşimindeki oluşumu burada incelenmiştir (15).

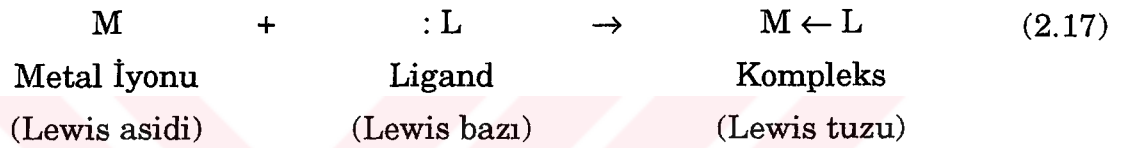
Tiron, kateşol ve kromotropik (CTA), gallik ve protokatekuik asitler gibi ligandlarla Tiryum (IV)-EDTA nın karışık kompleksleri potansiyometrik olarak incelenmiştir. Oluşum eğrileri iki molekül tironu ve kateşolün herbirini gösterir ve kromotropik asit (CTA) Tiryum (IV)-EDTA ya bağlanır. Kararlılık sabiti 36,4 olarak bulunmuştur ve literatür değeri ile uygunluk göstermektedir (16).



2.5. KOORDİNASYON BİLEŞİKLERİNİN OLUŞUMU VE KARARLILIĞI

2.5.1. Koordinasyon bileşiklerinin kararlılığı

Koordinasyon bileşikleri Lewis asit-baz reaksiyonları sonucunda olduğundan birer Lewis asidi olan bütün metal iyonlarının koordinasyon bileşiği verme eğilimi vardır :



Genellikle bütün molekül ve iyonlar en az bir serbest elektron çifti içerdiklerinden metal iyonları ile kompleks oluşturma eğilimindedirler. Genellikle metal komplekslerinin kararlılığı metal ve ligandın doğasına bağlıdır. Kararlılığı metal iyonu açısından etkileyen etkenler, metal iyonunun çapı, yükü, iyonlaşma gerilimi, kristal alan stabilizasyon enerjisi ve datif π bağlarının oluşumudur. Bu nedenle alkali metal iyonları kompleksleşme eğilimi en az, geçiş elementleri ise en fazla olan iyonlardır.

Çeşitli ligandlarla yapılan çalışmalar sonucu iki değerlikli geçiş metal iyonlarının komplekslerinin kararlılığının ligandın türüne bağlı olmaksızın $Pd > Cu > Ni > Pb > Co > Zn > Cd > Fe > Mn$ sırasını izlediği saptanmıştır(17, 18). Çok sayıda araştırma bu sırayı destekleyen sonuçlar vermiştir. Ayrıca geçiş elementi dizilerinde birinciden ikinciye, ikinciden üçüncüye geçişte kararlılıklar artar. Kararlılığı ligand açısından etkileyen etkenler ise ligandın bazikliği, ligand başına düşen metal kelat halkasının sayısı, kelat halkalarının büyüklüğü, donör atomun cinsi, sterik etkiler ve rezonanstır. Bunların arasında kararlılık üzerine en etkili olan ligandın bazikliğidir. Bir protona karşı büyük ilgisi olan bir ligand metal iyonlarına karşı da aynı davranışı gösterir. Genellikle oluşum sabitleri ile ligandın bazlığı doğrusal bir uygunluk içindedir. Ligandların baziklik kuvveti ile metal komplekslerinin kararlılıkları

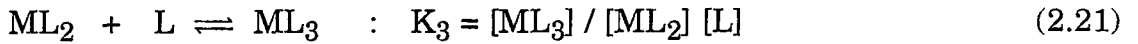
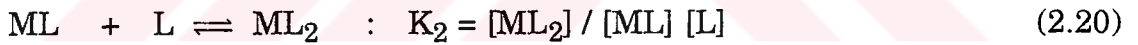
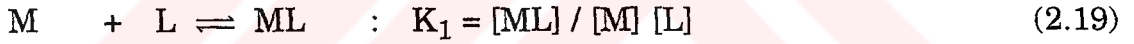
arasındaki ilişki benzer bir seri ligand için,

$$\log K = ApK_a + B \quad (2.18)$$

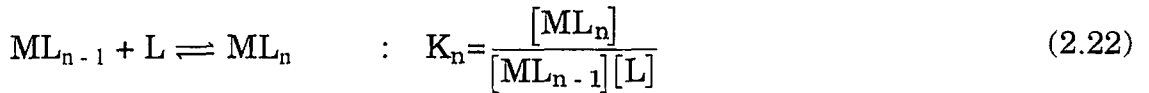
biçimindedir (19). Buradaki A ve B sabitleri ligand ve metale bağlı olmayıp, kompleks bağlarının özelliklerine bağlıdır ve bunun bir ölçüsüdür. K_a toplam asit sabiti K toplam oluşum sabiti olmak üzere pK_a nın $\log K$ ya karşı veya K_n son dissosiyasyon sabiti olmak üzere pK_n in $\log K$ ya karşı grafiği çizildiğinde genellikle bir doğru elde edilir.

2.5.2. Kararlılık sabitleri

Koordinasyon bileşiklerinin oluşumu ve dissosiyasyonu sırasında poliprotik asitlerde olduğu gibi birbirini izleyen dengeler vardır. M, koordinasyon sayısı n olan merkez metal iyonu, L de monodentat bir ligand olmak üzere, kompleks oluşumu ile ilgili basamakları ve her bir basamağın denge sabitini aşağıdaki biçimde gösterebiliriz :



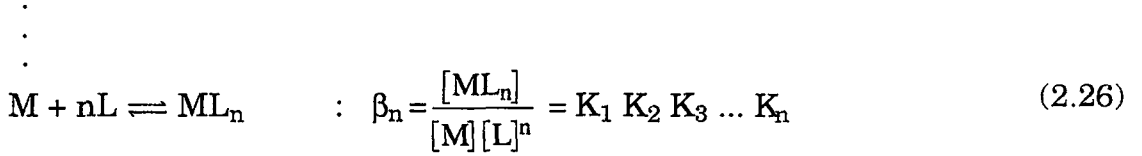
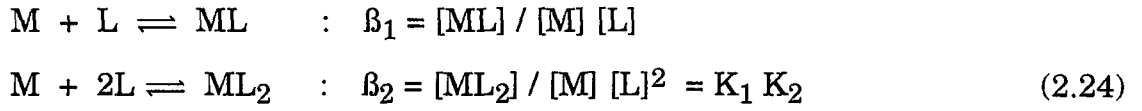
⋮



Burada herbir basamağı belirleyen $K_1, K_2, K_3, \dots, K_n$ denge sabitlerine **ara basamak oluşum** veya **kararlılık sabitleri** adı verilir. Buna göre ML_n kompleksi için stokiyometrik kararlılık sabiti,

$$C_{K_n} = \frac{[ML]_n}{[ML_{n-1}][L]} \quad (2.23)$$

olur. Kompleks oluşumundaki denge ilişkileri başka bir biçimde de gösterilebilir :



Burada kompleks oluşumunun basamaklarını belirleyen $\beta_1, \beta_2, \beta_3 \dots \beta_n$ denge sabitlerine **toplam oluşum sabitleri** veya **kararlılık sabitleri** adı verilir. Bazı durumlarda dengenin konumunun bir biçimde belirtilmesi daha kullanışlıdır. Toplam oluşum sabiti β_i ile ara basamak oluşum sabiti K_i arasındaki ilişki aşağıdaki genel bağıntı ile verilir :

$$\beta_k = K_1 K_2 K_3 \dots K_k \prod_{i=1}^{i=k} K_i \quad (2.27)$$

Buna göre metal kompleksi için toplam kararlılık sabiti,

$$c_{\beta_n} = c_{K_1} c_{K_2} c_{K_3} \dots c_{K_n} \quad (2.28)$$

olur. Buradaki adı geçen sabitler aktivitelere göre belirtilmiş olduklarından gerçek veya termodinamik sabitlerdir. Konsantrasyonlara göre belirtilen görünür sabitlerden bunlara geçebilmek için aktivite katsayılarını gözönüne almak gereklidir. Kararlılık sabitlerinin belirlenmesi ile ilgili ölçümler ancak sulu çözeltilerde veya su içeren karışık çözeltilerde yapılabilir. Seyreltik çözeltilerde aktiviteler yerine konsantrasyonlar alınabilirse de ideal durumda sapma 0,001 M çözeltilerde bile oldukça büyüktür. Bu hataları önlemek için, $KNO_3, KClO_4$ gibi kompleks oluşturmeyen tuzlar yardımı ile iyonik kuvvet sabit tutulur. Böylece aktivite katsayılarının gerçek değeri bilinmemekle birlikte sabit kabul edilebilir. Bu yolla iyonik kuvveti sabit tutulan çözeltilerden görünür kararlılık sabitleri tayin edilebilir. Buradan, aktivite katsayılarının bire eşit olduğu sonsuz seyreltiklikteki kararlılık sabitleri ekstrapolasyonla bulunabilir. Genellikle aynı deneme koşullarında elde edilen

görünür kararlılık sabitlerinin karşılaştırılması benzer sistemlerin bağlı kararlılıkları hakkında yeterli bilgi verdiğiinden görünür kararlılık sabitlerinin hesaplanması ile yetinilir.

2.6. KARARLILIK SABİTLERİNİN TAYİNİNDE KULLANILAN POTANSİYOMETRİK YÖNTEMLER

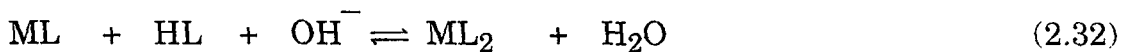
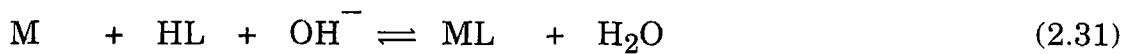
2.6.1. Bjerrum yöntemi

Kelat oluşumu, bir veya daha fazla sayıdaki zayıf asit protonunun ayrılması veya baz konsantrasyonundaki bir azalma ile birlikte yürür. Kelat yapıcı maddelerin asit biçimleri ile metal iyonlarının kelat oluşturması sonucunda ortamdaki hidrojen iyonu konsantrasyonu artar, yani pH azalır. Metallerin belirli bir kelat yapıcı ile birleşme eğiliminin fazlalığı pH daki düşmenin büyüklüğüyle elele gider.



Ortamın pH değişimi gözlenerek kelatlaşma veya kompleksleşme çabuk ve basit bir yöntemle belirlenebilir. Aynı zamanda bu yöntemle bir kelat yapıcı ile birleşen çok sayıda metalin bağlı kompleksleşme eğilimleri saptanabildiği gibi sulu çözeltilerde nicel ölçümler yapılabilir ve kararlılık sabitleri de tayin edilebilir.

Uygulamada metal iyonu ve ligand karışımları bir bazla potansiyometrik olarak titre edilerek reaksiyonun gidişi izlenir :



Harcanan baz miktarı oluşan kelat miktarıyla eşdeğerdedir. Titrasyon çoğu kez bir çökelti oluşmasıyla sona erer. Buna karşılık hidrofily grup içeren kelatların oluşumunda çökelti ortaya çıkmaz ve böyle durumlarda karışımın

titrasyon eğrisinin ligandın titrasyon eğrisine göre alçalması kelatlaşma için en doyurucu nitel ve nicel sonuçları verir.

Kararlılık sabitlerinin potansiyometrik yöntemle tayini ilk kez BJERRUM tarafından ortaya atılmıştır (20). BJERRUM herhangi bir durumda çözeltide bulunan her bir metal iyonu başına bağlı donör grupların (ligandların) ortalama sayısını (\bar{n}) ile göstermiştir. Buna göre (\bar{n}) oluşum derecesi

$$\bar{n} = \frac{\text{Kompleksleşen ligandın toplam konsantrasyonu}}{\text{Toplam metal konsantrasyonu}} \quad (2.33)$$

$$\bar{n} = \frac{\text{Kompleksleşen ligand}}{T_M} \quad (2.34)$$

$$\bar{n} = \frac{T_L - [\text{serbest ligand}]}{T_M} = \frac{T_L - [L]}{T_M} \quad (2.35)$$

olarak yazılabilir. Burada :

T_L = Ortamda bulunan ligand türlerinin toplam konsantrasyonu

T_M = Ortamda bulunan bütün metal türlerinin toplam konsantrasyonu

L = Serbest ligand konsantrasyonu

Serbest ligand konsantrasyonu başlangıçtaki toplam ligand konsantrasyonundan kompleksleşen ligand konsantrasyonu çıkartılarak doğrudan bulunabilir. Çözeltide bulunan iyon türlerinin tümünü göz önüne alarak,

$$\bar{n} = \frac{[ML] + 2[ML_2] + \dots + N[ML_N]}{[M] + [ML] + [ML_2] + \dots + [ML_N]} = \frac{\sum_{n=1}^{n=N} n[ML_n]}{M + \sum_{n=1}^{n=N} [ML_n]} \quad (2.36)$$

yazılabilir. Burada N metalin koordinasyon sayısı ve n arabasamak sayısıdır. Bu formüldeki ML , ML_2 ... değerleri yerine arabasamak kararlılık sabiti ifadelerinden bulunan değerler konulursa,

$$\bar{n} = \frac{K_1[L] + 2K_1 K_2[L]^2 + \dots + NK_1 K_2 \dots K_n[L]^n}{1 + K_1[L] + K_1 K_2[L]^2 + \dots + K_1 K_2 \dots K_n[L]^n} \quad (2.37)$$

$$\bar{n} = \frac{\sum_{n=1}^{n=N} nK_n[L]^n}{1 + \sum_{n=1}^{n=N} K_n[L]^n} \quad (2.38)$$

denklemini ele geçer. Bu denklem BJERRUM tarafından **oluşum fonksiyonu** olarak adlandırılmıştır. Böylece oluşum sabitlerinin tayini, N tane denklemin çözümüne indirgenir. Uygulamada bu çözüm grafik yoldan yapılır. Oluşum fonksiyonu, toplam kararlılık sabitleri kullanılarak,

$$\bar{n} = \frac{\beta_1[L] + 2\beta_2[L]^2 + \dots + N\beta_n[L]^n}{1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \dots + \beta_n[L]^n} \quad (2.39)$$

$$\bar{n} = \frac{\sum_{n=1}^{n=N} n\beta_n[L]^n}{[M] + \sum_{n=1}^{n=N} \beta_n[L]^n}$$

biçiminde de yazılabilir.

Bir sistemin kararlılık sabitlerinin grafiksel yoldan bulunması için uygulamada $pL = \log(1/L) = -\log[L]$ alınarak $\bar{n} = f(pL)$ grafiği çizilir. Bu grafiğe **oluşum eğrisi** adı verilir. Oluşum eğrisinin çiziminden sonra sabitlerin bulunması için iki yol izlenebilir:

1) $\bar{n} = n - 1/2$ olduğu noktada ortamdaki ML_{n-1} ve ML_n türlerinin miktarlarının eşit olduğu olgusuna dayanılarak bütün yarım \bar{n} değerleri için ligand konsantrasyonunun tersi alınır :

$$k_n = \left(\frac{1}{L}\right)_{\bar{n}=n-\frac{1}{2}} \text{ veya } \log k_n = (pL)_{\bar{n}=n-\frac{1}{2}} \quad (2.40)$$

Bu durum aşağıdaki gibi açıklanabilir.

Bağlı olan bir grubun ayrılma eğilimi, halen bağlı bulunan grupların sayısı olan n ile doğru orantılı, yeni bir grubun bağlanma eğilimi ise doldurulmamış yerlerin $(N - n)$ sayısı ile orantılıdır. Böylece, birbirini izleyen iki sabit arasındaki oran,

$$\frac{k_n}{k_{n+1}} = \left(\frac{n+1}{n}\right) \left(\frac{N-n+1}{N-n}\right) \quad (2.41)$$

şeklinde gösterilebilir. Başka bir deyimle, birbirini izleyen iki oluşum sabiti arasında oran halen bağlı bulunan grupların bağlı sayısı $n/(n+1)$ ile ters ve doldurulmamış yerlerin bağlı sayısı olan $(N - n + 1) / (N - n)$ ile doğru orantılıdır.

BJERRUM ardışık iki oluşum sabiti arasındaki oranın ifadesine x yayılma faktörünü (spreading factor) sokmuştur :

$$\frac{k_n}{k_{n+1}} = \frac{(n+1)(N-n+1)}{n(N-n)} x^2 \quad (2.42)$$

Yayılma faktörünün bire eşit olduğu durumda ardışık oluşum sabitleri arasındaki oran istatistik koşullarca önceden belirlenene tam olarak uyar. Yayılma faktörü birden büyük olduğu zaman oluşum sabitleri arasında daha büyük bir fark vardır. $N = 2$ olduğu basit durumda,

$$k_1 / k_2 = 4 x^2 \quad (2.43)$$

olur. $K =$ toplam fonksiyonun denge sabiti olmak üzere ortalama sabit,

$$k = (k_1 \cdot k_2)^{1/2} = K^{1/2} \quad (2.44)$$

$$k_1 = 2 \times k \quad (2.45)$$

$$k_2 = k / 2x \quad (2.46)$$

olur. k_1 ve k_2 nin bu değerleri $N = 2$ alınarak genel oluşum fonksiyonundan (Formül – 2.37)'de yerine konulursa,

$$\bar{n} = \frac{2xk(L) + 2k^2(L)^2}{1 + 2xk(L) + k^2(L)^2} \quad (2.47)$$

elde edilir. $\bar{n} = 1$ için

$$k = 1 / (L) \quad (2.48)$$

olur. BJERRUM bunun genel durumda N in herhangi bir değeri için geçerli olduğunu göstermiştir. Böylece "ortalama sabit" veya toplam sabit K nın N inci dereceden kökü, oluşma derecesi $n/N = 0,5$ olduğunda serbest ligand konsantrasyonunun tersine eşittir. Uygulamada yayılma faktörü x 'e önem vermeden n 'in $\log 1/L$ veya pL ye karşı grafiği çizilir ve $\log k$ değerleri grafikten doğrudan okunur.

$\bar{n} = 1/2$ için (Formül – 2.37) ile (Formül – 2.41) den

$$k_1(L) + \frac{3 [k_1(L)]^2}{4x^2} = 1 \quad (2.49)$$

bulunur ve x , $k_1(L)$ ye oranla çok büyük olduğundan ikinci terim ihmal edilerek,

$$k_1 = 1 / (L) \quad (2.50)$$

elde edilir. $\bar{n} = 3/2$ durumunda ise (Formül - 2.46) ve (Formül – 2.47) den,

$$k_2(L) - \frac{3}{4x^2[k_2(L)]} = 1 \quad (2.51)$$

ve yine x'in büyük değerleri için,

$$k_2 = 1/(L) \quad (2.52)$$

bulunur. Böylece, k_1 ve k_2 ile (L) arasındaki ilişki x'in değerlerine bağlıdır ve yalnız x'in çok büyük olduğu durumlarda çözüm basittir. (Formül - 2.50 ve 2.52). Bu koşullar altında k_1 ve k_2 , k durumunda olduğu gibi \bar{n} nin $1/(L)$ veya pL ye karşı çizilen eğrisinden grafik yolla tayin edilebilir.

Genel olarak

$$k_n = \left(\frac{1}{(L)} \right)_{\bar{n} = n - \frac{1}{2}} \quad (2.53)$$

yazılabilir.

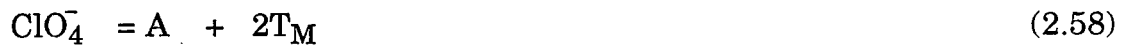
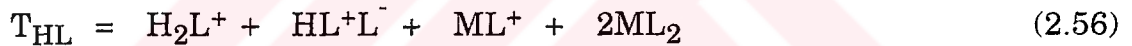
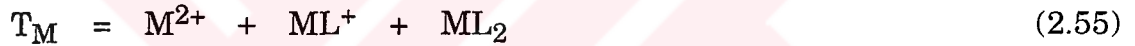
Çeşitli araştırmacılar tarafından bu yöntem geliştirilerek ve değiştirilerek uygulanmıştır. CALVIN ve WILSON suda çözünmeyen veya az çözünen kelat yapıcılar durumunda % 50 dioksan içeren sulu çözeltilerde cam elektrodla ölçüm yapmışlardır. Daha sonra böyle ortamlardaki ölçümlerin en fazla 0,3 pH birimi hata ile olabileceği gösterilmiştir (21).

2.6.2. Calvin-Bjerrum yöntemi

Komplekslerin kararlılık sabitlerinin potansiyometrik yoldan tayinine ilişkin BJERRUM yöntemi CALVIN ve WILSON tarafından değişik bir biçimde uygulanmıştır. BJERRUM yöntemi ligandın asit biçiminin veya tuzunun bir kez tek başına bir kez de metal iyonu varlığında standart baz çözeltisi ile titrasyonu üzerine temellenir. Elde edilen titrasyon eğrileri yardımıyla \bar{n} ve pL değerleri hesaplanır. Ligandın veya tuzunun yeterli kuvvette asit olmaması veya tuzunun elde edilememesi gibi durumlarda yöntem başarısızlığa uğrar. Buna karşılık CALVIN ve WILSON titrasyonlardan önce ortama belirli ve bili-

nen miktarda standart asit çözeltisi katılması yöntemini getirmişlerdir (21). Bu yöntemi % 50 dioksan içeren ortamlarda 3-n-propilsalisilaldehid, trifluoroasetilaseton ve 2-hidroksi-1-naftaldehid'in bakır(II) komplekslerinin kararlılık sabitlerinin tayinine uygulamışlardır.

CALVIN-BJERRUM yöntemi olarak adlandırılan bu yöntem FREISER ve çalışma arkadaşları tarafından birden fazla asidik veya bazik grup içeren kelat yapıcılara uygulanabilecek biçimde geliştirilerek genelleştirilmiştir(22). Örneğin 8-hidroksikinolin gibi zayıf bir asit grubuna ek olarak bir bazik grup içeren maddeler durumunda protonlanmış azotun asit sabiti K_{NH} ve fenol grubunun asit sabiti de K_{OH} alınarak aşağıdaki bağıntılar yazılabilir.



Burada T_M = toplam metal konsantrasyonu T_{HL} = toplam ligand konsantrasyonu, A = katılan asit aşırısıdır. Denklemlerdeki ClO_4^- iyonu asidin perklorat asidi olarak katılmasından ve metallerin perklorat tuzlarının kullanılmasından kaynaklanmaktadır. Bu bağıntılardan metal iyonuna bağlı ortalama ligand sayısını veren \bar{n} ve serbest ligand konsantrasyonu,

$$\bar{n} = \frac{1}{T_M} \left[T_{HL} - S \left(\frac{K_{NH} + H^+}{K_{NH} + 2H^+} \right) \right] \quad (2.59)$$

$$L^- = \frac{S \cdot K_{NH} \cdot K_{OH}}{H^+ (K_{NH} + 2H^+)} \quad (2.60)$$

olarak elde edilir. Burada,

$$S = T_{HL} + A - Na^+ + OH^- - H^+ \quad (2.61)$$

dır. Bu hesaplamalar herhangi bir değişikliğe gerek olmaksızın üç değerlikli metal iyonları için de uygulanabilir. 8-hidroksikinolinsülfonik asit gibi bir zayıf ve bir kuvvetli asit grubu yanında bir bazik grup içeren maddeler için aynı denklemler,

$$S = 2T_{HL} + A - Na^+ + OH^- - H^+ \quad (2.62)$$

alınarak uygulanabilir. Arabasamak kararlılık sabitleri olan K_1 ve K_2 , $\bar{n} = f(pL)$ grafiğinden $\bar{n} = 1/2$ ve $\bar{n} = 3/2$ değerleri için elde edilir. FREISER ve çalışma arkadaşları bu yöntemi kullanarak % 50 dioksan içeren ortamlarda 8-hidroksikinolinin çeşitli metallerle oluşturduğu komplekslerin kararlılık sabitlerini tayin etmişlerdir. Tayinlerdeki olası hata kaynağının bazı metal iyonlarının hidrolizlenmesi olduğu belirtilmektedir.

2.6.3. Irwing ve Rossotti yöntemi

IRWING ve ROSSOTTI metal komplekslerinin stabilite tayini yöntemini daha da geliştirmişlerdir (1). Proton ligand kompleksi için oluşum derecesi,

$$\bar{n}_A = \frac{\text{Liganda bağlı toplam proton konsantrasyonu}}{\text{Serbest ligand konsantrasyonu}} \quad (2.63)$$

$$\bar{n}_A = \frac{T_H - [H]}{T_L - \bar{n} \cdot T_M} \quad (2.64)$$

yazılabilir. Burada T_H = disosiyasyon olabilen toplam hidrojen (proton) konsantrasyonu ve $[H]$ = serbest proton konsantrasyonudur.

Bu bağıntıdan,

$$\text{Serbest ligand konsantrasyonu} = T_L - \bar{n}T_M = \frac{T_H - [H]}{\bar{n}_A} \quad (2.65)$$

olarak bulunur. Bu değer (2.35) da yerine konularak metal-ligand kompleksinin oluşum derecesi için,

$$\bar{n} = \frac{T_L - \frac{T_H \cdot [H]}{n_A}}{T_M} \quad (2.66)$$

bağıntısı elde edilir. Proton-ligand kompleksinin oluşum derecesi için metal-ligand kompleksininkine benzer biçimde,

$$\bar{n}_A = \frac{\sum_{j=1}^{j=J} j[LH_j] \quad \sum_{j=0}^{j=J} jC_\beta H_j[H]^j}{\sum_{j=0}^{j=J} [LH_j] \quad \sum_{j=0}^{j=J} C_\beta H_j[H]^j} \quad (2.67)$$

yazılabilir. Bunların sonucu olarak metale bağlı olmayan ligand konsantrasyonu,

$$\text{Serbest ligand konsantrasyonu} = T_L - \bar{n} T_M =$$

$$= [L] \sum_{j=0}^{j=J} C_\beta H_j[H]^j \quad (\beta_0 = 1) \quad (2.68)$$

olur ve buradan

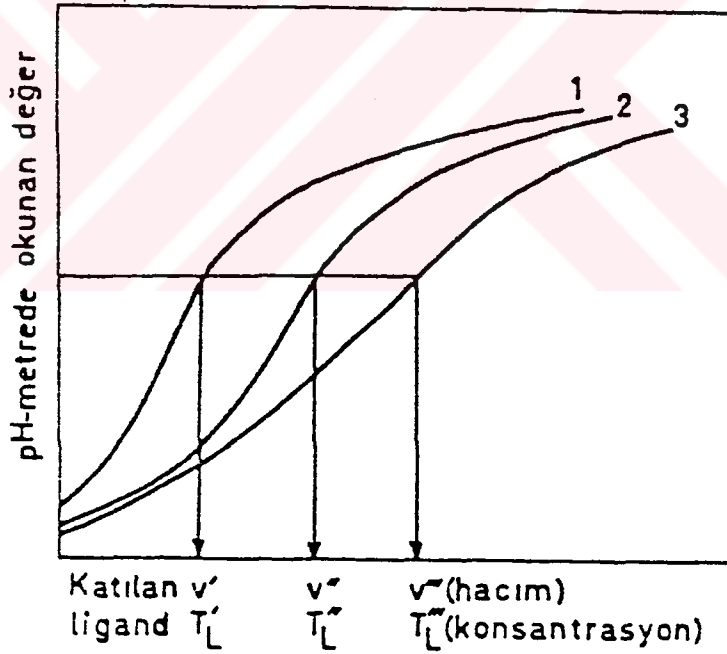
$$pL = \log \frac{\sum_{j=0}^{j=J} C_\beta H_j[H]^j}{T_L - \bar{n} T_M} \quad (2.69)$$

bulunur.

T_H değerini genel olarak ele alalım. Toplam konsantrasyonu T_L olan ve HyL biçiminde disosiyasyon olabilecek hidrojen taşıyan yeterli miktarda liganda E konsantrasyonunda mineral asit katılırsa disosiyasyon olabilen proton konsantrasyonu $E + yT_L$ olur.* Ortama Na^+ sodyum iyonu konsantrasyonu verecek kadar alkali olarak $NaOH$ katıldığında toplam asitlik,

$$T_H = E + yT_L - Na + [OH] \quad (2.70)$$

olur. Hidrolizden kaynaklanan son terim genellikle ötekilerin yanında ihmal edilebilir. \bar{n}_A , \bar{n} ve pL değerlerinin (2.64), (2.66) ve (2.69) denklemlerinden hesaplanması için $[H]$ değerinin duyarlı olarak bilinmesi gereklidir. Burada iki güçlük ortaya çıkar.



Şekil-2.1: Eğri - 1: Tek başına mineral asit; Eğri - 2: Mineral asit ve ligand; Eğri - 3: Mineral asit, ligand ve metal. Eğri -2 ve 3 oksin gibi ligandlar için tipiktir. Üç eğrinin birbirine göre bağıl konumları ligandın doğasına bağlıdır.

(*) Amonyak veya etilendiamin gibi ligandlar için $y = 0$; glisin, oksin, asetilaseton veya salisilaldehid gibi ligandlar için $y = 1$; oksalik asit veya EDTA disodyum tuzu gibi ligandlar için de $y = 2$ dir.

1) Değerler, metal varken veya yokken mineral asit ve ligand için tek bir pH titrasyon eğrisinden alındığında, asidin çok olması durumunda Na ve [OH] ihmal edilebilir ve burada $E \gg T_L$ olduğundan $[H] \approx E$ elde edilir. Hesaplanan $T_H - [H]$ değeri [H] daki küçük hatalara büyük oranda bağlıdır. Aşağıdaki yöntem bu güçlüğü büyük oranda üstesinden gelir. Mineral asidin tek başına titrasyonuna ilişkin

Eğri -1 üzerindeki noktalar

$$[H]' = E' + [OH]' + Na' \quad (2.71)$$

bağıntısıyla verilir. Mineral asit ve ligand karışımının titrasyonuna ilişkin Eğri 2- üzerindeki noktalar (2.64) denkleminde bulunan,

$$[H]'' = E'' + [OH]'' - Na'' + yT_L'' - \bar{n}_A T_L'' \quad (2.72)$$

bağıntısı ile belirlidir. Her iki çözelti için pH-metrede okunan değer (B ordinatı) aynı olduğundan $[H]' = [H]''$ ve $[OH]' = [OH]''$ dir ve aynı iyonik kuvvetteki çözeltileri için $[H]' = [H]''$ ve $[OH]' = [OH]''$ alınabilir. Bu durumda,

$$\bar{n}_A'' = \frac{(E'' - E') - (Na'' - Na') + yT_L''}{T_L''} \quad (2.73)$$

olur. Her iki titrasyon için başlangıç hacmi V^0 , mineral asit konsantrasyonu E^0 ve toplam ligand konsantrasyonu T_L^0 aynıysa ve Na' ile Na'' noktalarına ulaşmak için N konsantrasyonunda v' ve v'' hacimlerinde alkali katılmışsa, $E' = V^0 E^0 / (V^0 + v')$; $E'' = V^0 E^0 / (V^0 + v'')$; $Na' = v' N / (V^0 + v')$; $Na'' = v'' N / (V^0 + v'')$; $T_L' = V^0 T_L^0 / (V^0 + v')$ ve $T_L'' = V^0 T_L^0 / (V^0 + v'')$ olacağından (2.73) bağıntısından,

$$\bar{n}_A = \left[yT_L^0 + \frac{(v' - v'')(N + E^0)}{(V^0 + v')} \right] / T_L^0 \quad (2.74)$$

ve $N \gg E^0$ ve $V^0 \gg v'$ olması durumunda da,

$$\bar{n}_A = \left[yT_L^0 + \frac{(v' - v'')N}{V^0} \right] / T_L^0 \quad (2.74a)$$

bağıntısı elde edilir. \bar{n}_A değerleri (2.74) veya (2.74a) bağıntılarından kolaylıkla hesaplanır.

2) Diğer bir güçlük (2.67) denkleminde ligand-proton kararlılık sabitlerinin hesaplanmasında ortaya çıkar. Bu sabitlerden \bar{j} değerini elde edebilmek için en az j tane birbirinden farklı \bar{n}_A değeri bilinmelidir (1). Bunların bilinmesi her durumda karşılık olan $[H]$ değerlerinin bilinmesini gerektirir. Sulu çözeltilerde, pH-metre $p[H]$ değeri bilinen tampon çözeltiler kullanılarak ayarlandığından,

$$-\log [H] = p [H] = B \quad (2.75)$$

dir. Burada $B = pH$ - metrede okunan değerdir. VAN UITERT ve HAAS daha genel bir bağıntı vermişlerdir (23).

$$-\log (H) = B + \log (f) + \log U_H^0 \quad (2.76)$$

Burada f = hidrojen iyonunun aynı sıcaklık ve iyonik kuvvetteki çözücü karışımındaki aktiflik katsayısı ve U_H^0 = sıfır iyonik kuvvet için düzeltmedir. Bu bağıntı su ve su-dioksan karışımları için eşit oranda geçerlidir; saf etanol için de kullanılabilir (24). Su için $U_H^0 = 1$ ve birim aktiflik katsayısında $(H) = 1/ \text{antilog } B$ dir. Genel durumda $1/\text{antilog } B = [H] f U_H^0$ değerleri (2.67) deki daha güç belirlenebilen $[H]$ değerleri yerine konulursa proton ligand kararlılık sabitlerinin değerleri $P_{K_j}^H$ ile gösterilen **pratik sabitlere** dönüşür. Pratik sabitler stokiyometrik sabitlerle,

$$C_K H_j = f U_H^0 P_{K_j^H} \quad (2.77a)$$

$$C_\beta H_j = \left(f U_H^0 \right)^j P_{K_j^H} \quad (2.77b)$$

bağıntılarıyla ilişkilidir. $\log f U_H^0$ değeri bilinen hidrojen iyonu konsantrasyonlarındaki çözeltiler kullanılarak $p[H]$ nın B'ye karşı değişim doğrusundan grafiksel olarak bulunur ve pratik sabitlerinin stokiyometrik sabitlere dönüştürülmesinde kullanılır.

Mineral asit, ligand ve metal iyonu karışımının titrasyonunu gösteren 3 eğrisi üzerindeki herhangi bir nokta için

$$[H]''' = E''' + y T'''_L + [OH]''' - Na''' - \bar{n}'''_A T'''_L - \bar{n}'''_A n''' T'''_M \quad (2.78)$$

yazılabilir. pH- metrede okunan değer B ve bu çözeltinin iyonik kuvveti (2.72) dekinin aynı ise 2 eğrisi üzerindeki aynı B ordinatına sahip bir nokta için $[H]'' = [H]'''$, $[OH]'' = [OH]'''$ ve $\bar{n}''_A = \bar{n}'''_A$ olur. Böylece,

$$\bar{n} = (E'' - E''') + (T''_L - T'''_L) (y - \bar{n}_A) - (Na'' - Na''') / \bar{n}'''_A T'''_M \quad (2.79)$$

olur. Başlangıç hacimleri V^0 , asit konsantrasyonları E^0 , her iki çözeltideki ligand konsantrasyonu birbirine eşit olup T^0_L ise ve Na'' ve Na''' noktalarına ulaşmak için konsantrasyonu N olan alkaliden v'' ve v''' hacimlerinde katılmışsa,

$$\bar{n}''' = (v''' - v'') N + E^0 + T^0_L (y - \bar{n}_A) / (V^0 + v'') / \bar{n}'''_A T'''_M \quad (2.80)$$

elde edilir. $N \gg E^0$ ve $V^0 \gg v''$ olması durumunda (2.80) bağıntısı aşağıdaki biçimi alır.

$$\bar{n}''' = (v''' - v'') N / V^0 \bar{n}'''_A T'''_M \quad (2.80a)$$

(2.74) - (2.80) veya (2.74a) - (2.80a) denklemleri kullanılarak yapılan hesaplamalarda önemsenecek oranda büyük bir fark yoktur. \bar{n}_A değerleri

herbir pH-metre okuması B yardımıyla (2.74) denkleminden bulunabilir ve \bar{n} değerleri de karşılık olan hidrojen iyonu aktivitesi veya konsantrasyonu kesin olarak bilinmeksizin pH metre-okumalarından doğrudan hesaplanabilir (2.69) denkleminden pL nin hesaplanması [H] nin bilinmesini gerektirir fakat basit bir dönüşümle,

$$pL = \log \left[\sum_{j=0}^{j=J} \frac{C_{\beta_j^H}}{(fU_H^o)^j} ([H] fU_H^o)^j / (T_L - \bar{n} T_M) \right] \quad (2.81)$$

$$= \log \left[\sum_{j=0}^{j=J} P_{\beta_j^H} (1/\text{antilog } B)^j / (T_L - \bar{n} T_M) \right] \quad (2.69a)$$

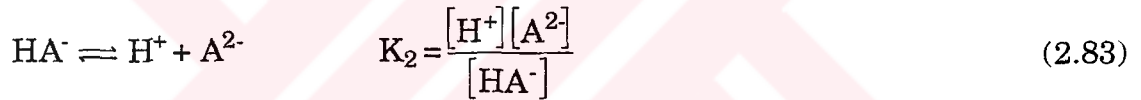
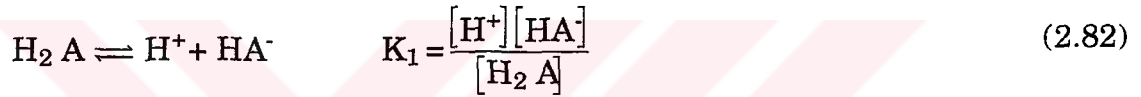
elde edilir. Böylece (2.69) denklemi aynı olarak kalmakla birlikte (i) [H] yerine $1/\text{antilog } B$ değerleri geçmiş (ii) pratik toplam kararlılık sabitleri $P_{\beta_j^H}$ (daha önce ligand-proton kompleksleri için elde edilmiş) stokiyometrik $C_{\beta_j^H}$ sabitleri yerine kullanılmıştır.

\bar{n} ve bunlara karşılık olan pL değerleri elde edildikten sonra metal-ligand sistemi için oluşum eğrisi çizilip C_{K_n} değerleri çeşitli yöntemlerle hesaplanabilir.

2.7. ORTAMDAKİ TÜRLERİN KONSANTRASYONLARININ pH İLE DEĞİŞİMİ (25)

Pek çok durumda $[H^+]$ veya ana türün konsantrasyonunun hesaplanması tam gerçeği yansıtmayabilir. Bir asit-baz indikatörünün iki biçiminin bağıl konsantrasyonlarının bulunması, bir tamponun iyonik kuvvetinin değişimi veya kompleks oluşturan bir reaktifin çözeltideki çeşitli türlerinin bulunması gibi durumlarda, ortamdaki diğer türlerin bağıl konsantrasyonlarının hesaplanmaları gerekebilir.

Bir diprotik asit durumunda çözeltideki dengeler;



dir. Ortamda bulunan türler H_2A , HA^- , A^{2-} ve bunların mol fraksiyonları α_0 , α_1 , α_2 olsun. Asidin toplam konsantrasyonu

$$C_T = [H_2A] + [HA^-] + [A^{2-}] \quad (2.84)$$

dur. $[HA^-]$ ve $[A^{2-}]$ (2.82) ve (2.83) den hesaplanarak (2.84) da yerine konursa,

$$C_T = [H_2A] + \frac{K_1[H_2A]}{[H^+]} + \frac{K_1 K_2[H_2A]}{[H^+]^2} \quad (2.85)$$

olur. Bu durumda $[H_2A]$ nın mol fraksiyonu,

$$\alpha_0 = \frac{[H_2A]}{C_T} = \frac{[H^+]^2}{[H^+]^2 + K_1[H^+] + K_1 K_2} \quad (2.86)$$

$[HA^-]$ nin mol fraksiyonu,

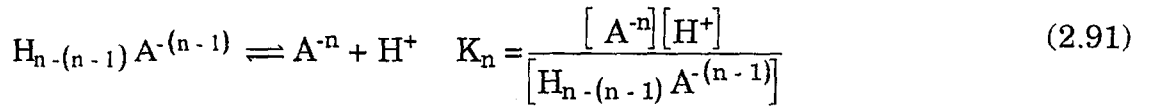
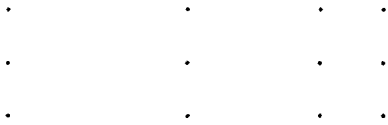
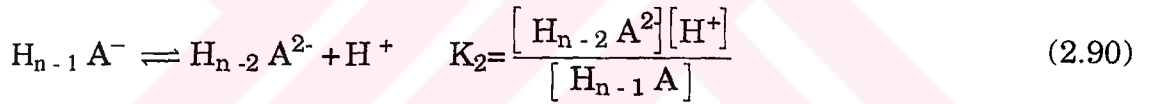
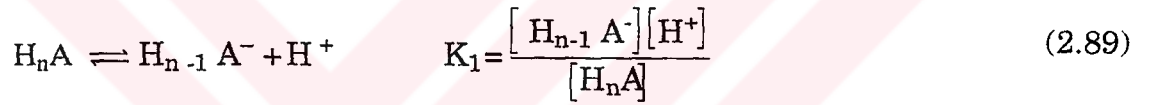
$$\alpha_1 = \frac{[HA^-]}{C_T} = \frac{K_1 [H^+]}{[H^+]^2 + K_1 [H^+] + K_1 K_2} \quad (2.87)$$

$[A^{2-}]$ nin mol fraksiyonu,

$$\alpha_2 = \frac{[A^{2-}]}{C_T} = \frac{K_1 K_2}{[H^+]^2 + K_1 [H^+] + K_1 K_2} \quad (2.88)$$

olur.

Bir poliprotik asit durumunda ise,



dir. $H_n A$ asidinin toplam konsantrasyonu ortamdaki türlerin konsantrasyonları toplamıdır.

$$C_T = [H_n A] + [H_{n-1} A^-] + \dots + [H A^{-n+1}] + [A^{-n}] \quad (2.92)$$

Herbir türü K_1, K_2, \dots, K_n (2.89, 2.90, 2.91) cinsinden yazarsak (2.86) formülündeki payda,

$$[H^+]^n + K_1[H^+]^{n-1} + K_1 K_2[H^+]^{n-2} + \dots + K_1 K_2 \dots K_n \quad (2.93)$$

biçimini alır.

O halde, $[H_nA]$ nin mol fraksiyonu,

$$\alpha_0 = \frac{[H_nA]}{C_T} = \frac{[H^+]^n}{[H^+]^n + K_1[H^+]^{n-1} + K_1 K_2[H^+]^{n-2} + \dots + K_1 K_2 \dots K_n} \quad (2.94)$$

$[H_{n-1}A^-]$ nin mol fraksiyonu,

$$\alpha_1 = \frac{[H_{n-1}A^-]}{C_T} = \frac{K_1[H^+]^{n-1}}{[H^+]^n + K_1[H^+]^{n-1} + K_1 K_2[H^+]^{n-2} + \dots + K_1 K_2 \dots K_n} \quad (2.95)$$

$[H_{n-2}A^{2-}]$ nin mol fraksiyonu,

$$\alpha_2 = \frac{[H_{n-2}A^{2-}]}{C_T} = \frac{K_1 K_2[H^+]^{n-2}}{[H^+]^n + K_1[H^+]^{n-1} + K_1 K_2[H^+]^{n-2} + \dots + K_1 K_2 \dots K_n} \quad (2.96)$$

ve $[A^{n-}]$ nin mol fraksiyonu

$$\alpha_n = \frac{[A^{n-}]}{C_T} = \frac{K_1 K_2 \dots K_n}{[H^+]^n + K_1[H^+]^{n-1} + K_1 K_2[H^+]^{n-2} + \dots + K_1 K_2 \dots K_n} \quad (2.97)$$

olarak bulunur.

Her bir tür için $\alpha = f(\text{pH})$ grafiği çizilerek, belirli bir pH değerinde türlerin bağıl bolluklarını izlemek mümkün olur.

2.8. KOŞULLU OLUŞUM SABİTLERİ (25)

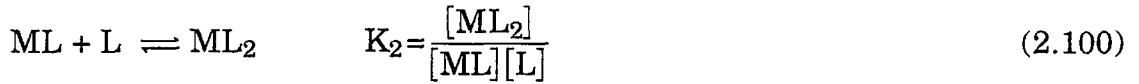
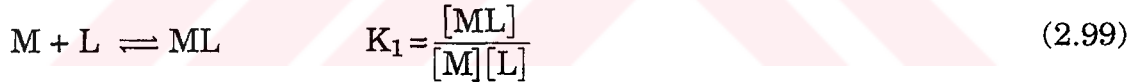
Bir kompleksleşme reaksiyonunda, çözeltide liganddan farklı olarak, metal iyonu ile kompleks oluşturabilecek bir başka iyonun veya maddenin varlığı durumunda, metal-ligand kompleksinin oluşum sabiti reaksiyon hakkında yeterli fikir vermeyebilir. Ringbom'un işaret ettiği gibi çözeltideki her türün konsantrasyonunun ve bu türlerin reaksiyonun tamamlanmasındaki etkisinin bilinmesi gereklidir.

Böyle bir yan reaksiyonun olduğu durumda hesaplamalar basitçe şu şekilde yapılır.

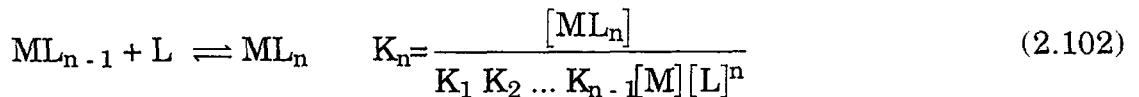
Ligandın metal iyonu ile koordinasyona girmemiş tüm türlerinin toplam konsantrasyonu $[L']$ olsun;

$$[L'] = [H_n L] + [H_{n-1} L^-] + \dots + [HL^{-n+1}] + [L^{-n}] \quad (2.98)$$

Kompleksleşme reaksiyonunun denge sabiti genel olarak;



$$= \frac{[ML_2]}{K_1[M][L]^2} \quad (2.101)$$



veya arabasamak oluşum sabitleri (K_1, K_2, \dots, K_n) yerine,

$$K_1 K_2 \dots K_{n-1} K_n = K \quad (2.103)$$

alınarak,

$$K = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n} \quad (2.104)$$

bulunur.

Belirli bir pH değerinde kompleksleşmemiş serbest ligandın konsantrasyonu $[L]$, mol fraksiyonu α_L ile $[L']$ den bulunur.

$$[L] = \alpha_L \cdot [L'] \quad (2.105)$$

Öte yandan ligandla kompleks oluşturanın dışındaki gerek serbest halde, gerekse ortamdaki diğer kompleks yapıcı iyon veya maddelerle (Y) kompleks yapan metal iyonlarının toplam konsantrasyonu $[M']$ olsun;

$$[M'] = [M] + [MY] + [MY_2] + \dots + [MY_n] \quad (2.106)$$

O halde, ligand için $[L']$, metal için $[M']$ belirli koşullardaki gerçek değerleri göstermektedir. Bu durumda oluşum sabit K yerine

$$K' = \frac{[ML_n]}{[M'] [L']^n} \quad (2.107)$$

yazılır. Buna **koşullu oluşum sabiti** adı verilir.

Belirli bir pH değerindeki kompleksleşmemiş serbest metal konsantrasyonu, mol fraksiyonu α_M ile $[M']$ den bulunabilirler.

$$[M] = \alpha_M \cdot [M'] \quad (2.108)$$

(2.106) bağıntısı aşağıdaki biçimde yazılabilir.

$$[M'] = [M] + K_1 [M] [Y] + K_1 K_2 [M] [Y]^2 + \dots + K_1 K_2 \dots K_n [M] [Y]^n \quad (2.109)$$

$$[M'] = [M] \left[1 + K_1 [Y] + K_1 K_2 [Y]^2 + \dots + K_1 K_2 \dots K_n [Y]^n \right] \quad (2.110)$$

(2.108) den $\alpha_M = \frac{[M]}{[M']}$ yazılır.

$[M']$ nün (2.110) daki değeri burada yerine konursa,

$$\alpha_M = \frac{1}{1 + K_1 [Y] + K_1 K_2 [Y]^2 + \dots + K_1 K_2 \dots K_n [Y]^n} \quad (2.111)$$

bulunur.

Buna göre koşullu oluşum sabiti K' (2.107) formülünde,

$$K' = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n} = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n} \cdot \alpha_M \cdot \alpha_L^n \quad (2.112)$$

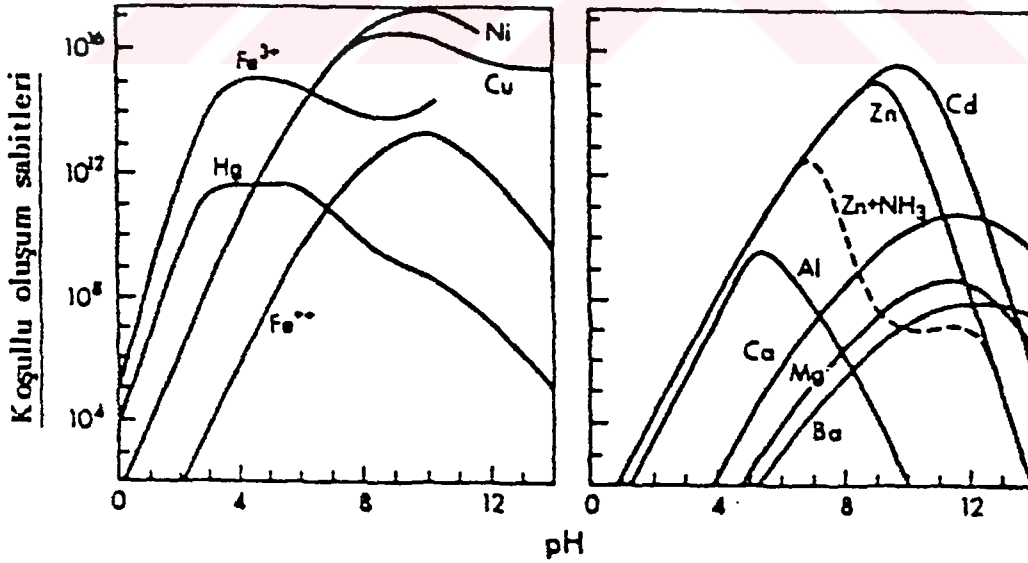
ve (2.106) daki K (2.112) da yerine konursa,

$$K' = K \cdot \alpha_M \cdot \alpha_L^n \quad (2.113)$$

olarak bulunur.

Koşullu oluşum sabitleri, oluşum sabitlerinden daha küçüktür veya belirli bir koşulda maksimum olarak oluşum sabitine eşit olabilir.

Örneğin yardımcı kompleks yapıcı ligandın $[OH^-]$ ve gerçek ligandın EDTA olduğu durumdaki çeşitli metallerin koşullu oluşum sabitlerinin pH la değişimi (Grafik -2.1) de görülmektedir:



Grafik- 2.1. Metal-EDTA komplekslerinin koşullu oluşum sabitlerinin pH'a göre değişimleri

3. DENEL BÖLÜM

3.1. ÖN İNCELEMELER

3.1.1. Kullanılan alet ve maddeler

Analitik saflıkta perklorat asidi, sodyum perklorat ve metal tuzları olarak metallerin nitratları kullanıldı. Standart 0,100 N NaOH çözeltisi "Titrisol Merck Art. 9959" dan hazırlandı. Metal tuzu çözeltileri hazırlandıktan sonra "Titrisol Merck Art. 9992" 0,100N EDTA çözeltisi ile titre edilerek konsantrasyonları belirlendi. Ligand olarak "Merck Art. 2838" L-sistein ile "Fluka 01830" Adenin kullanıldı. Saflığı ve hazırlanan çözeltilerin konsantrasyonları potansiyometrik titrasyon yoluyla kontrol edildi.

Potansiyometrik titrasyonlar sırasında pH ölçümleri "Metrohm 654" pH-metre ve buna bağlı cam elektrot yardımı ile yapıldı. Büret olarak "Metrohm Multi-Bürette E 485" kullanıldı. Hesaplamalar "ARC Proturbo 88" tipi bilgisayar ile yapıldı.

3.2. PROTONLANMA SABİTLERİNİN TAYİNİ

3.2.1. Protanlanma sabitlerinin tayini

a) Potansiyometrik titrasyon için yeni hazırlanmış $1,00 \cdot 10^{-2}$ M ligand 1 (L-sistein) çözeltisinden 10,0 mL alındı. Üzerine 5,00 mL 0,100 M HClO₄ çözeltisi ile 4,50 mL 1,00 M NaClO₄ çözeltisi katıldı ve damıtık su ile 25,0 mL ye tamamlandı. 0,100 M NaOH ile potansiyometrik olarak titre edildi. Titrasyon sonuçları (Çizelge – 3.1) ve (Grafik – 3.1) de verilmiştir.

Ligand 2 olarak kullanılan Adenin suda oldukça az çözünmektedir. Sudaki çözünürlüğü $4,00 \cdot 10^{-3} \text{M}$ dır. Bu yüzden çalışmaların istenilen konsantrasyonda yürütülebilmesi için Adenin katı madde olarak alındı ve perklorat asidi içinde çözündürülerek potansiyometrik titrasyonlar yapıldı. Protonlanma sabitlerinin tayini için 13,5 mg (0,100 mol) Adenin tartılıp üzerine 5,00 mL 0,100M HClO_4 çözeltisi ile 4,50 mL 1,00 M NaClO_4 çözeltisi katıldı ve damıtık su ile 25,0 mL ye tamamlandı. 0,100 M NaOH ile potansiyometrik olarak titre edildi. Titrasyon sonuçları (Çizelge – 3.1) ve (Grafik – 3.2) de verilmiştir.

b) Ligandın protonlanma sabitlerinin bulunması için IRWING ve ROSSOTTI tarafından verilen yöntem (1) uyarınca, HClO_4 , $\text{HClO}_4 + \text{L-sistein}$ ve $\text{HClO}_4 + \text{Adenin}$ içeren çözeltilerin titrasyon eğrilerinden (Grafik – 3.1 ; Eğri – 1 ve Eğri – 2) (Grafik – 3.2 ; Eğri – 1 ve Eğri – 2) ortalama \bar{n}_A değerleri hesaplandı. Hesaplama için,

$$\bar{n}_A = y + \frac{(v_1 - v_2)(N + E^\circ)}{(V^\circ + v_1) T_L^\circ} \quad (3.1)$$

formülü kullanıldı. Burada :

$V^\circ =$ Başlangıç hacmi : 25,0 mL

$N =$ Bazın normalitesi : 0,100 M

$T_L^\circ =$ Toplam ligand konsantrasyonu

L-sistein için : $4,00 \cdot 10^{-3} \text{M}$

Adenin için : $4,00 \cdot 10^{-3} \text{M}$

$E^\circ =$ Asit konsantrasyonu : $2,00 \cdot 10^{-2} \text{M}$

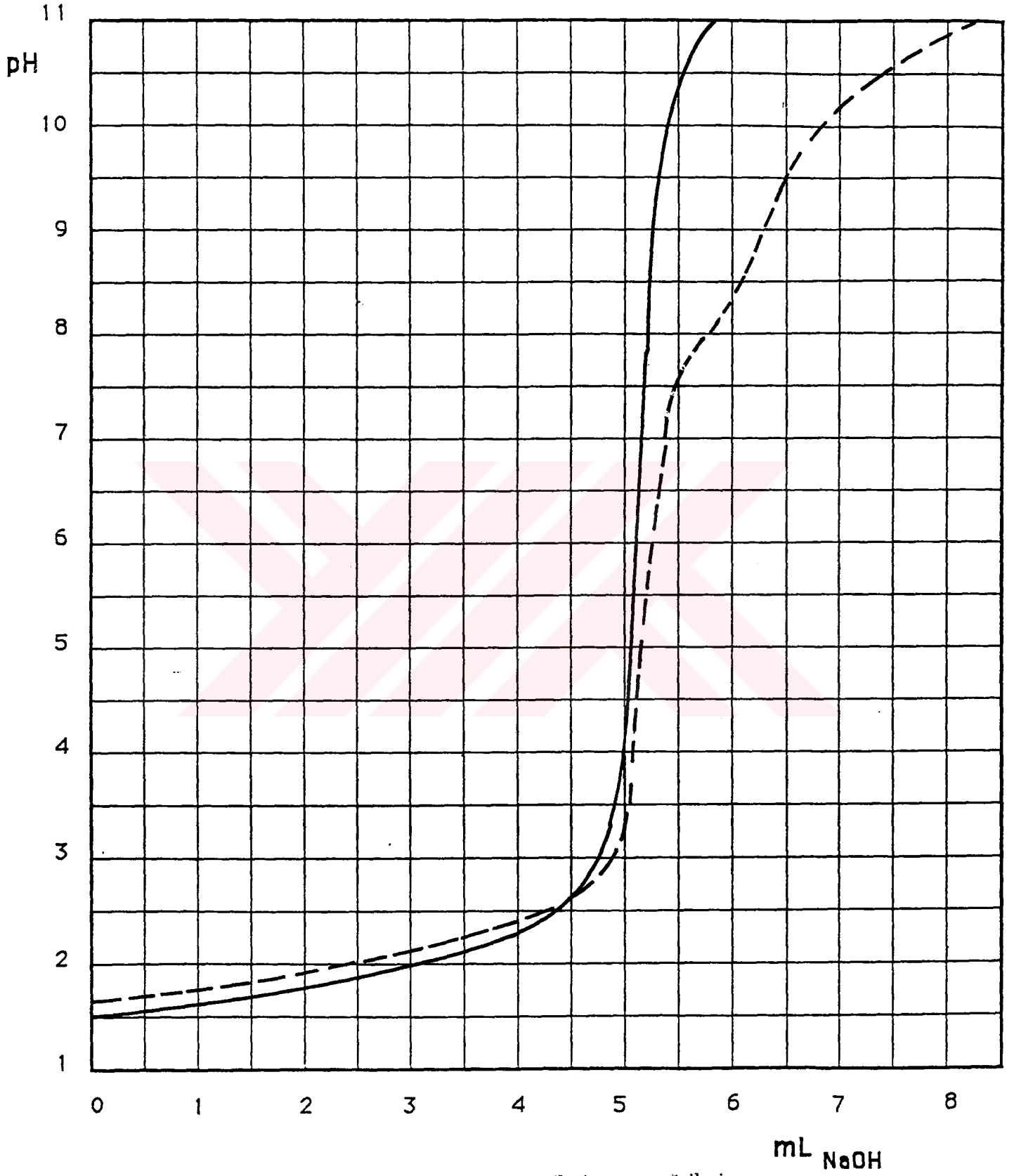
$y =$ Verilebilen proton sayısı

L-sistein için : 2

Adenin için : 1

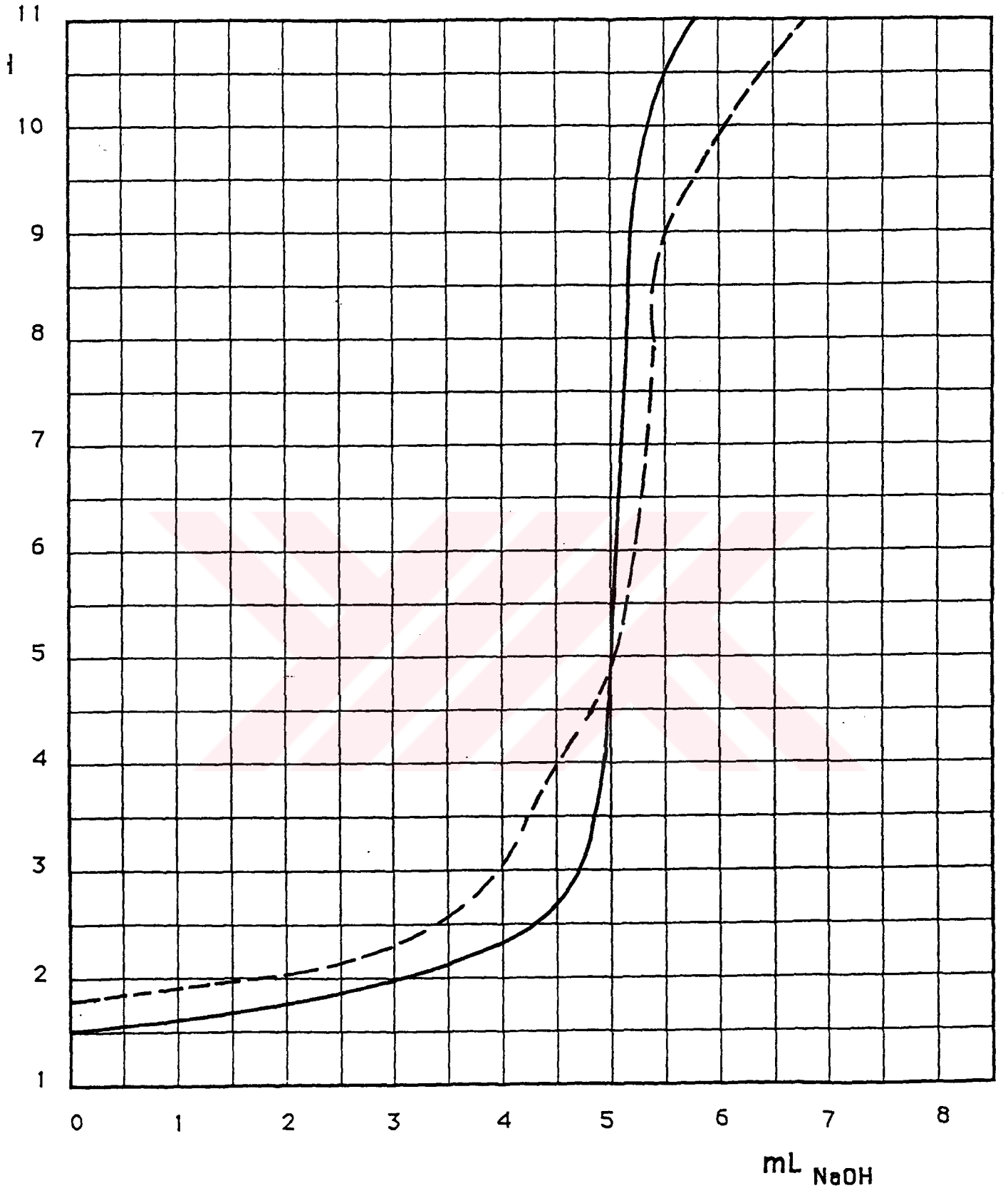
Çizelge – 3.1 : L-sistein, Adenin ve HClO₄'ün potansiyometrik titrasyon değerleri

0,100 M NaOH mL	pH			0,100 M NaOH mL	pH		
	L-sistein	Adenin	HClO ₄		L-sistein	Adenin	HClO ₄
0.0	1.65	1.81	1.51	4.8	2.88	4.50	3.11
0.2	1.67	1.83	1.53	5.0	3.27	4.88	4.42
0.4	1.70	1.85	1.55	5.2	5.84	6.09	8.91
0.6	1.72	1.87	1.57	5.4	7.39	8.88	10.19
0.8	1.75	1.90	1.60	5.6	7.77	9.28	10.73
1.0	1.78	1.92	1.63	5.8	8.08	9.70	10.96
1.2	1.81	1.96	1.65	6.0	8.38	9.98	
1.4	1.83	1.98	1.68	6.2	8.88	10.30	
1.6	1.87	2.01	1.72	6.4	9.40	10.55	
1.8	1.90	2.03	1.75	6.6	9.73	10.81	
2.0	1.94	2.06	1.78	6.8	10.00	11.00	
2.2	1.97	2.10	1.81	7.0	10.18		
2.4	2.01	2.13	1.85	7.2	10.34		
2.6	2.04	2.17	1.89	7.4	10.52		
2.8	2.08	2.23	1.93	7.6	10.65		
3.0	2.13	2.32	1.98	7.8	10.74		
3.2	2.17	2.42	2.02	8.0	10.84		
3.4	2.22	2.52	2.08	8.2	10.91		
3.6	2.27	2.64	2.15	8.4	10.97		
3.8	2.32	2.82	2.21				
4.0	2.40	3.07	2.30				
4.2	2.47	3.43	2.42				
4.4	2.58	3.86	2.57				
4.6	2.70	4.20	2.75				



Grafik - 3.1 : L-sistein ve HClO₄ ün potansiyometrik titrasyon eğrileri

—— HClO₄
----- HClO₄ + L-sistein



Grafik - 3.2 : Adenin ve HClO₄ ün potansiyometrik titrasyon eğrileri

— HClO₄
 - - - - HClO₄ + Adenin

(Grafik – 3.1) den okunan v_1 ve v_2 hacimleri yardımı ile L-sistein için çeşitli pH değerlerine karşılık olan \bar{n}_A değerleri hesaplandı. Elde edilen değerler yardımı ile $\bar{n}_A = f(\text{pH})$ grafiği çizildi. Sonuçlar (Çizelge – 3.2) ve (Grafik – 3.3) de verilmiştir.

Adenin içinde (Grafik – 3.2) den okunan v_1 ve v_2 hacimleri yardımı ile çeşitli pH değerlerine karşılık olan \bar{n}_A değerleri hesaplandı. Elde edilen değerler yardımı ile $\bar{n}_A = f(\text{pH})$ grafiği çizildi. Sonuçlar (Çizelge – 3.3) ve (Grafik – 3.4) de verilmiştir.

L-sistein ve Adenin için hesaplamalar Basic programı kullanılarak bilgisayarla yapıldı. L-sistein için $\bar{n}_A = f(\text{pH})$ grafiğinden $\bar{n}_A = 0,5$, $\bar{n}_A = 1,5$ ve $\bar{n}_A = 2,5$ değerlerine karşılık gelen log K değerleri okundu. Bulunan değerler :

$$\bar{n}_A = 0,5 \text{ için } \log K_1 = 10,2 \quad ; \quad K_1 = 1,58.10^{10} \quad (3.2)$$

$$\bar{n}_A = 1,5 \text{ için } \log K_2 = 7,70 \quad ; \quad K_2 = 5,01.10^7 \quad (3.3)$$

$$\bar{n}_A = 2,5 \text{ için } \log K_3 = 2,20 \quad ; \quad K_3 = 1,58.10^2 \quad (3.4)$$

L-sistein'in asit sabitleri ise,

$$\log K_1 = \text{p}K_3 = 10,2 ; \quad K_3 = 6,31.10^{-11} \quad (3.5)$$

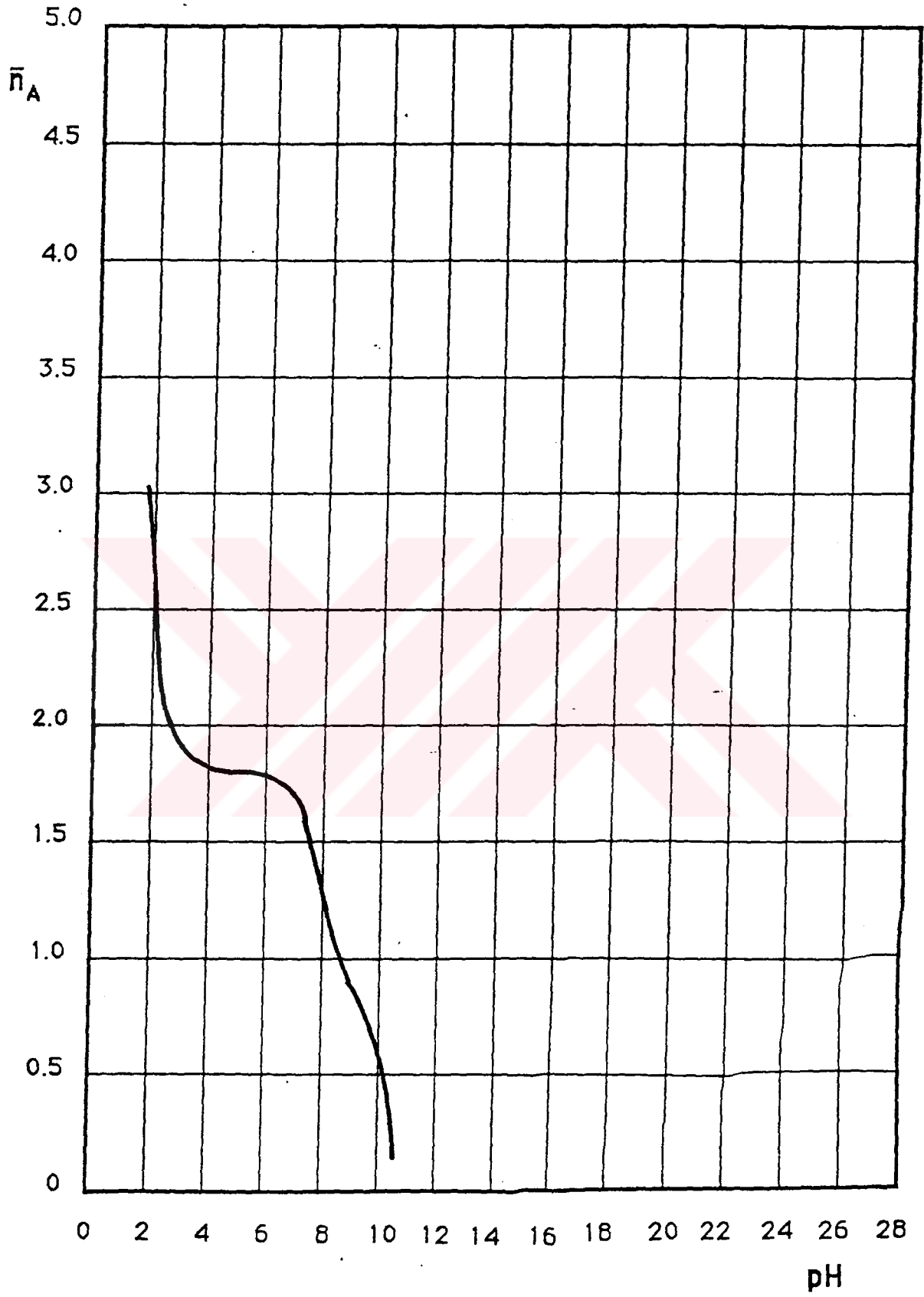
$$\log K_2 = \text{p}K_2 = 7,70 ; \quad K_2 = 1,99.10^{-8} \quad (3.6)$$

$$\log K_3 = \text{p}K_1 = 2,20 ; \quad K_1 = 6,31.10^{-3} \quad (3.7)$$

olarak bulundu.

Çizelge – 3.2 : L-sistein'in pH, \bar{n}_A değerleri

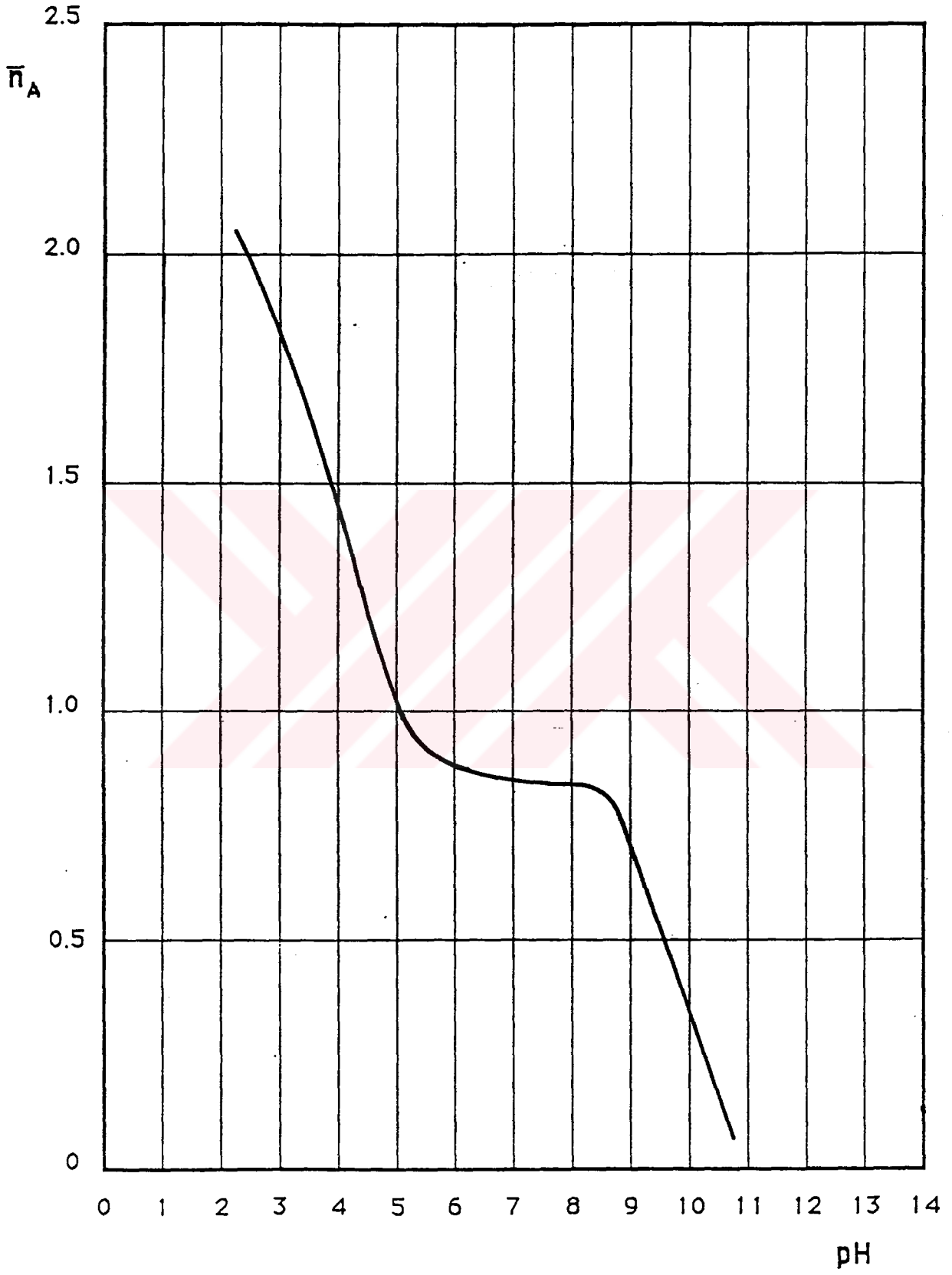
pH	v_1	v_2	\bar{n}_A	pH	v_1	v_2	\bar{n}_A
1.75	1.70	0.77	3.04	7.25	5.11	5.40	1.71
2.00	3.10	2.35	2.80	7.50	5.12	5.48	1.64
2.25	3.80	3.50	2.31	7.75	5.15	5.60	1.55
2.50	4.30	4.20	2.10	8.00	5.18	5.75	1.43
2.75	4.60	4.64	1.96	8.25	5.19	5.90	1.29
3.00	4.75	4.90	1.85	8.50	5.20	6.03	1.18
3.25	4.81	5.00	1.81	8.75	5.20	6.13	1.08
3.50	4.89	5.02	1.87	9.00	5.20	6.25	0.96
3.75	4.92	5.07	1.85	9.25	5.21	6.37	0.85
4.00	4.98	5.10	1.88	9.50	5.26	6.50	0.77
4.25	5.00	5.11	1.89	9.75	5.30	6.62	0.69
4.50	5.00	5.12	1.88	10.00	5.37	6.81	0.58
4.75	5.00	5.17	1.83	10.25	5.40	7.10	0.32
5.00	5.00	5.19	1.81	10.50	5.50	7.39	0.14
5.25	5.01	5.20	1.81				
5.50	5.02	5.20	1.82				
5.75	5.05	5.20	1.85				
6.00	5.09	5.21	1.88				
6.25	5.10	5.26	1.84				
6.50	5.10	5.30	1.80				
6.75	5.10	5.32	1.78				
7.00	5.10	5.36	1.74				



Grafik - 3.3 : L-sistein'in $\bar{n}_A = f(\text{pH})$ eğrisi

Çizelge – 3.3 : Adenin'in pH, \bar{n}_A değerleri

pH	v ₁	v ₂	\bar{n}_A	pH	v ₁	v ₂	\bar{n}_A
2.25	3.80	2.80	2.04	7.25	5.11	5.29	0.82
2.50	4.30	3.35	1.97	7.50	5.12	5.30	0.82
2.75	4.60	3.70	1.91	7.75	5.15	5.30	0.85
3.00	4.75	3.93	1.83	8.00	5.18	5.34	0.84
3.25	4.81	4.10	1.71	8.25	5.19	5.35	0.84
3.50	4.89	4.20	1.69	8.50	5.20	5.39	0.81
3.75	4.92	4.35	1.57	8.75	5.20	5.40	0.80
4.00	4.98	4.50	1.48	9.00	5.20	5.49	0.71
4.25	5.00	4.62	1.38	9.25	5.21	5.60	0.61
4.50	5.00	4.78	1.22	9.50	5.26	5.72	0.54
4.75	5.00	4.90	1.10	9.75	5.30	5.86	0.45
5.00	5.00	5.00	1.00	10.00	5.37	6.00	0.38
5.25	5.01	5.09	0.92	10.25	5.40	6.18	0.23
5.50	5.02	5.12	0.90	10.50	5.50	6.35	0.16
5.75	5.05	5.19	0.86	10.75	5.60	6.55	0.07
6.00	5.09	5.20	0.89				
6.25	5.10	5.20	0.90				
6.50	5.10	5.22	0.88				
6.75	5.10	5.25	0.85				
7.00	5.10	5.28	0.82				



Grafik - 3.4 : Adenin'in $\bar{n}_A = f(\text{pH})$ eğrisi

Adenin için $\bar{n}_A = f(\text{pH})$ grafiğinden $\bar{n}_A = 0,5$ ve $\bar{n}_A = 1,5$ değerlerine karşılık gelen log K değerleri okundu. Bulunan değerler :

$$\bar{n}_A = 0,5 \text{ için } \log K_1 = 9,60 \quad ; \quad K_1 = 3,98.10^9 \quad (3.8)$$

$$\bar{n}_A = 1,5 \text{ için } \log K_2 = 3,90 \quad ; \quad K_2 = 7,94.10^3 \quad (3.9)$$

Adenin'in asit sabitleri ise,

$$\log K_1 = \text{p}K_2 = 9,60 \quad ; \quad K_2 = 2,51.10^{-10} \quad (3.10)$$

$$\log K_2 = \text{p}K_1 = 3,90 \quad ; \quad K_1 = 1,26.10^{-4} \quad (3.11)$$

olarak bulundu.

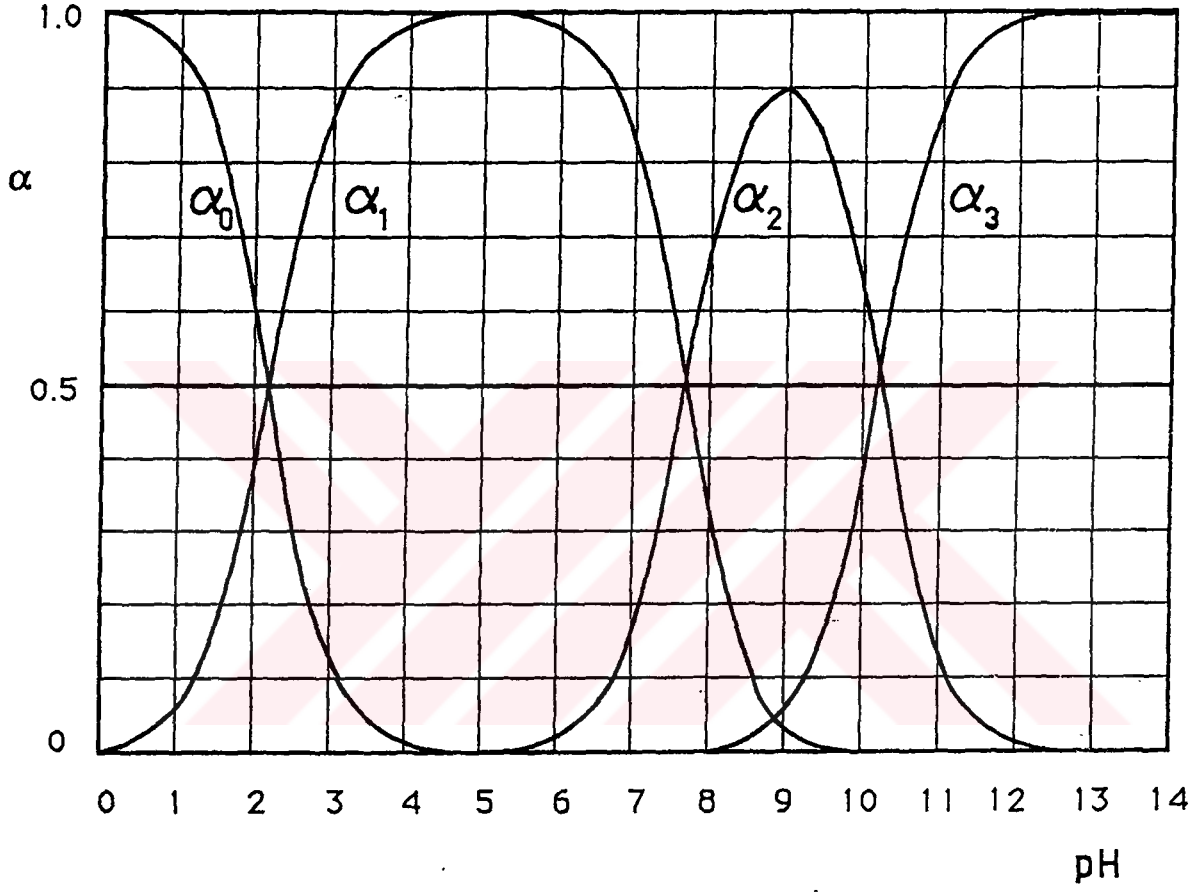
Çalışmalarda ortamın iyonik kuvveti NaClO_4 çözeltisi kullanılarak 25°C de $I = 0,22$ de sabit tutulmuştur.

L-sistein ve Adenin için bulunan protonlanma sabiti değerleri literatür değerleri ile uygunluk içerisindedir (4, 12, 13, 26).

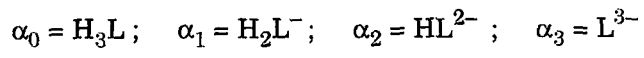
3.2.2. Ligandan türeyen çeşitli türlerin bağıl bollukları

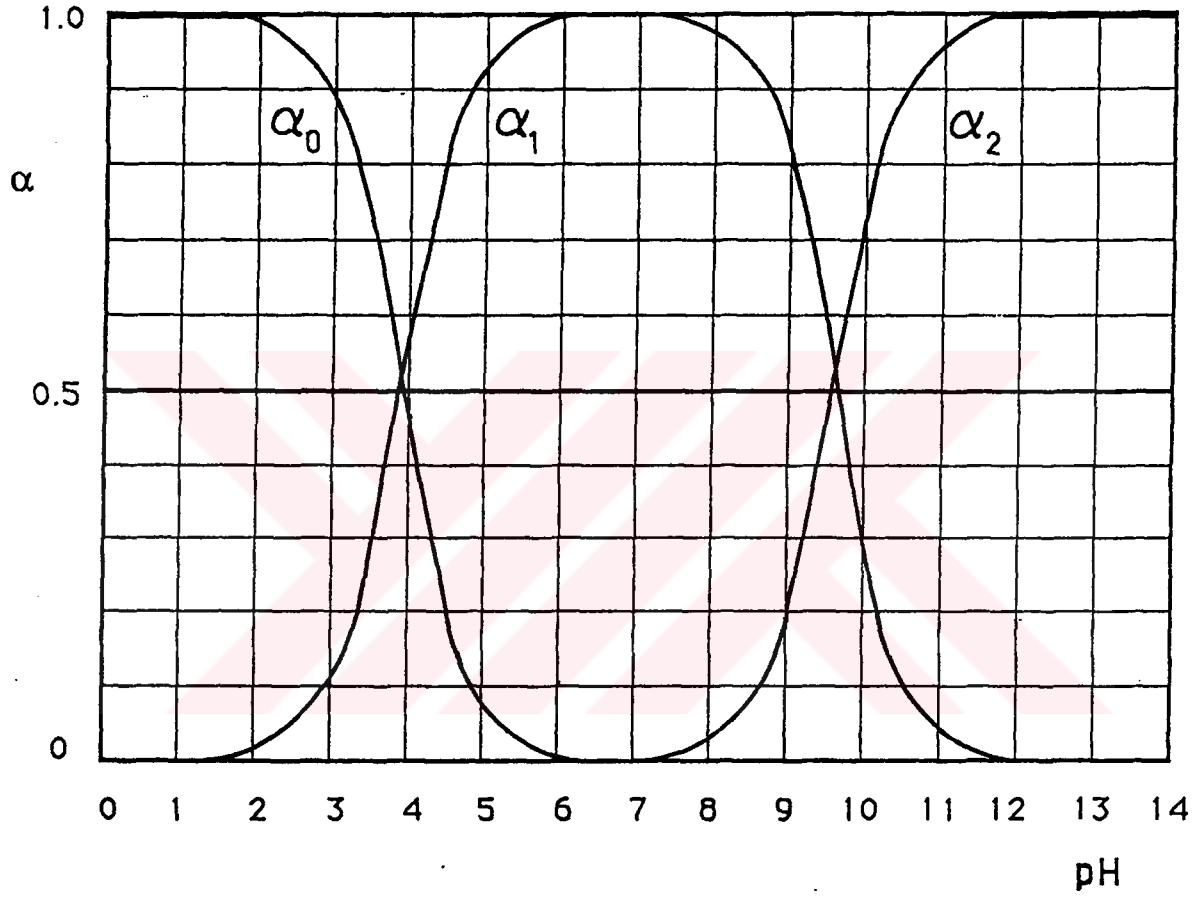
L-sistein ve Adenin'den türeyen çeşitli türlerin bağıl bolluklarının pH'a bağlı olarak değişimleri (2.94 – 2.97) formülleri kullanılarak bilgisayarda hesaplandı. Formülde L-sistein için $n = 3$, $\text{p}K_1 = 2,20$, $\text{p}K_2 = 7,70$ ve $\text{p}K_3 = 10,2$ ve Adenin için $n = 2$, $\text{p}K_1 = 3,90$, ve $\text{p}K_2 = 9,60$ olarak alınıp $\text{pH} = 0 - 14$ arasında 0,5 birim aralıklarla hesaplama yapıldı (Grafik – 3.5), (Grafik – 3.6).

Hesaplamalar Basic programı kullanılarak bilgisayarla yapıldı.

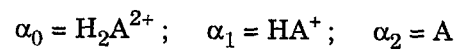


Grafik - 3.5 : L-sistein'den türeyen türlerin bağıl bollukları





Grafik - 3.6 : Adenin'den türeyen türlerin bağıl bollukları



3.3. METAL KOMPLEKSLERİNİN KARARLILIK SABİTLERİNİN TAYİNİ

3.3.1. Çalışma yöntemi

a) Bir metal iyonunun L-sistein ve Adenin ile oluşturduğu ikili komplekslerinin kararlılık sabitlerinin tayini için aşağıdaki çözeltiler her bir metal için ayrı ayrı hazırlandı.

1,00.10⁻²M L-sistein çözeltisinden 10,0 mL alındı. Üzerine 0,100M HClO₄ den 5,00 mL, 1,00 M NaClO₄ den 4,35 mL ve 5,00.10⁻²M metal çözeltisinden 1,00 mL katılarak damıtık su ile son hacmi 25,0 mL yapıldı.

Metal iyonunun Adenin ile oluşturduğu ikili komplekslerin kararlılık sabitlerinin tayini için ise 13,5 mg (0,100 mol) Adenin tartılıp, üzerine 0,100 M HClO₄ den 5,00 mL, 1,00 M NaClO₄ den 4,35 mL ve 5,00.10⁻² M metal çözeltisinden 1,00 mL katılarak damıtık su ile son hacmi 25,0 mL yapıldı.

Hazırlanan bu çözeltiler 0,100M NaOH çözeltisi ile potansiyometrik olarak titre edildi.

b) Metal iyonunun L-sistein ve Adenin ile oluşturduğu karışık komplekslerin kararlılık sabitlerinin tayini için ise aşağıdaki çözeltiler her bir metal için ayrı ayrı hazırlandı.

Karışık kompleksin yapısının (1:1:1) olduğu durumda 5,00 mL 0,100 M HClO₄; 4,30 mL 1,00 M NaClO₄ ; 5,00 mL 1,00.10⁻² M L-sistein ; 1,00 mL 5,00.10⁻² M metal çözeltisi ve 6,80 mg (0,050 mol) Adenin katılarak son hacim damıtık su ile 25,0 mL yapıldı.

Karışık kompleksin yapısının (1:1:2) olduğu durumda 5,00 mL 0,100 M HClO₄ ; 4,25 mL 1,00 M NaClO₄ ; 5,00 mL 1,00.10⁻² M L-sistein ; 1,00 mL 5,00.10⁻² M metal çözeltisi ve 13,5 mg (0,100 mol) Adenin katılarak son hacim damıtık su ile 25,0 mL yapıldı.

Hazırlanan bu çözeltiler 0,100 M NaOH çözeltisi ile potansiyometrik olarak titre edildi.

3.3.2. İkili ve karışık komplekslerin kararlılık sabitlerinin tayini

Kararlılık sabitlerinin hesaplanması için daha önce bulunmuş \bar{n}_A değerleri yardımıyla (Çizelge – 3.2 ; 3.3) \bar{n}_L değerleri ve bulunan \bar{n}_L değerleri yardımıyla da bunlara karşılık gelen p_L değerleri hesaplandı. \bar{n}_L değerlerinin hesaplanmasında,

$$\bar{n}_L = \frac{(v_3 - v_2) \left[N + E^\circ + T_L^\circ (y - \bar{n}_A) \right]}{(V^\circ + v_2) \bar{n}_A T_M^\circ} \quad (3.12)$$

formülü kullanıldı. Burada :

V° = Başlangıç hacmi	: 25,0 mL
N = Bazın normalitesi	: 0,100 M
T_L° = Toplam ligand konsantrasyonu	
(1:2) ikili kompleksi için	: $4,00 \cdot 10^{-3}$ M
(1:1:1) üçlü kompleksi için	: $2,00 \cdot 10^{-3}$ M
(1:1:2) üçlü kompleksi için	: $4,00 \cdot 10^{-3}$ M
E° = Asit konsantrasyonu	: $2,00 \cdot 10^{-2}$ M
y = Verilebilen proton sayısı	
L-sistein için	: 2
Adenin için	: 1
T_M° = Toplam metal konsantrasyonu	: $2,00 \cdot 10^{-3}$ M

dır.

p_L değerlerinin hesaplanmasında ise,

$$\text{L-sistein için : } p_L = \log \left(\frac{1 + \beta_1 [H^+] + \beta_2 [H^+]^2 + \beta_3 [H^+]^3}{T_L^\circ - \bar{n}_L T_M^\circ} \right) \quad (3.13)$$

$$\text{Adenin için : } p_L = \log \left(\frac{1 + \beta_1 [H^+] + \beta_2 [H^+]^2}{T_L^\circ - \bar{n}_L T_M^\circ} \right) \quad (3.14)$$

formülleri kullanıldı. Burada;

L-sistein için

$$\beta_1 = K_1 = 1,58.10^{10} \quad (3.15)$$

$$\beta_2 = K_1 \cdot K_2 = 1,58.10^{10} \cdot 5,01.10^7 = 7,94.10^{17} \quad (3.16)$$

$$\beta_3 = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 = 1,58.10^{10} \cdot 5,01.10^7 \cdot 1,58.10^2 = 1,26.10^{20} \quad (3.17)$$

Adenin için

$$\beta_1 = K_1 = 3,98.10^9 \quad (3.18)$$

$$\beta_2 = K_1 \cdot K_2 = 3,98.10^9 \cdot 7,94.10^3 = 3,16.10^{13} \quad (3.19)$$

alınmıştır.

Karışık komplekslerin pL değerlerinin hesaplanmasında zayıf olan ligandın β değerleri kullanılmıştır.

Hesaplamalar Basic programı kullanılarak bilgisayarla yapıldı.

Her bir metal için hesaplanan \bar{n}_L ve pL değerleri yardımıyla $\bar{n}_L = f(pL)$ grafikleri çizildi. $\bar{n}_L = 0,5$ ve $\bar{n}_L = 1,5$ değerlerine karşılık gelen pL değerlerinden komplekslerin log K_1 ve log K_2 kararlılık sabitleri bulundu.

3.3.3. İkili ve karışık komplekslerin koşullu oluşum sabitlerinin tayini

Her bir kompleksin koşullu oluşum sabitleri pH'a bağlı olarak hesaplandı. Kompleks reaksiyonunun denge sabiti ifadesi genel olarak;



$$\frac{[ML_n]}{[M][L]^n} = K_{ML_n} = K_{ML} K_{ML_2} \dots K_{ML_n} \quad (3.21)$$

Toplam ligand konsantrasyonu ;

$$C_L = [H_n L] + [H_{n-1} L] + \dots + [L] \quad (3.22)$$

dir. Belirli bir pH değerinde kompleksleşmemiş serbest ligandın konsantrasyonu $[L]$, mol fraksiyonu α_L ile C_L den bulunur.

$$[L] = \alpha_L \cdot C_L \quad (3.23)$$

(3.21) formülünde $[L]$ 'nin değeri yerine konursa,

$$\frac{[ML_n]}{[M] C_L^n} = \alpha_L^n K_{ML_n} \quad (3.24)$$

bulunur.

Belirli bir pH değerindeki kompleksleşmemiş serbest metal konsantrasyonu, mol fraksiyonu α_M ile C_M den bulunabilir.

$$[M] = \alpha_M \cdot C_M \quad (3.25)$$

(3.24) formülünde $[M]$ nin değeri yerine konursa;

$$\frac{[ML_n]}{[C_M] C_L^n} = \alpha_L^n \alpha_M K_{ML_n} = K_{\text{koş}} \quad (3.26)$$

bulunur.

$$\alpha_M = \frac{1}{1 + K_{MY}[Y] + K_{MY_2}[Y]^2 + \dots + K_{MY_n}[Y]^n} \quad (3.27)$$

Bu formülde ikinci ligand $[Y]$ yerine;

$$[Y] = \alpha_Y \cdot C_Y \quad (3.28)$$

yazılacak olursa,

$$\alpha_M = \frac{1}{1 + K_{MY_n} \alpha_Y^n C_Y^n} \quad (3.29)$$

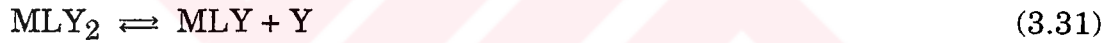
bulunur. Bu ifade (3.26) formülünde yerine konursa,

$$K_{\text{koş}} = \frac{K_{ML_n} \alpha_L^n}{1 + K_{MY_n} \alpha_Y^n C_Y^n} \quad (3.30)$$

olarak bulunur.

3.3.4. Karışık kompleksten türeyen çeşitli türlerin bağıl bolluklarının bulunması

Karışık kompleksten türeyen çeşitli türlerin bağıl bolluklarının bulunmasında;



dengeleri gözönüne alınır. Ortamda bulunan türler MLY_2 , MLY , ML dir. Toplam konsantrasyon ise,

$$C_T = [MLY_2] + [MLY] + [ML] \quad (3.33)$$

dir.

Her bir tür için $\alpha = f(\text{pH})$ grafiği çizilerek belirli bir pH değerinde türlerin bağıl bolluklarını hesaplamak mümkündür. Bağıl bollukta MLY_2 nin maksimum olduğu pH bölgesi ile koşullu oluşum eğrisinin maksimum olduğu pH bölgesinin uyum içinde olması gerekir.

3.3.5. Nikel(II) kompleksinin incelenmesi

3.3.5.1. Nikel(II) kompleksinin incelenmesi

İkili komplekslerin kararlılık sabitlerinin tayini için Bölüm 3.3.1. de anlatıldığı gibi metal içeren karışımlar 0,100 N NaOH çözeltisi ile potansiyometrik olarak titre edildi. Potansiyometrik titrasyon sonuçları ve potansiyometrik titrasyon eğrileri L-sistein için (Çizelge – 3.4) ve (Grafik – 3.7) de Adenin için ise (Çizelge – 3.5) ve (Grafik – 3.8) de verilmiştir.

Hazırlanan titrasyon karışımı her iki ligand için başlangıçta renksiz iken, titrasyon sırasında L-sistein için pH = 5,30 – 5,50 dolayında pembe renge döndü ve titrasyon sonunda pembe çözelti meydana geldi. Ligand olarak Adenin'in kullanıldığı titrasyon çözeltisinde ise, titrasyon sırasında pH = 6,70 – 7,60 dolayında, çözeltinin renginin buz mavisine dönmesiyle çökme başladı. Titrasyon sonunda ise buz mavisi bir çökelti meydana geldi.

Potansiyometrik titrasyon eğrilerinin (Grafik – 3.7, 3.8) incelenmesinden ligand ve ligand + metal eğrilerinin belirgin bir biçimde ayrıldıkları yani kompleksleşmenin ortaya çıktığı görülmektedir.

Potansiyometrik titrasyon eğrilerinden (3.12) ve (3.13; 3.14) formülleri kullanarak \bar{n}_L ve p_L değerleri hesaplandı. Sonuçlar (Çizelge – 3.6; 3.7) de verilmiştir. Bulunan bu değerler yardımı ile $\bar{n}_L = f(p_L)$ grafikleri çizildi (Grafik – 3.9 ; 3.10).

Buradan Nikel(II)–L–sistein kompleksinin oluşum sabitleri ($I = 0,22$) :

$$\bar{n}_L = 0,5 \text{ için} \quad \log K_1 = 9,55 \quad (3.34)$$

$$\bar{n}_L = 1,5 \text{ için} \quad \log K_2 = 9,20 \quad (3.35)$$

ve Nikel(II)–Adenin kompleksinin oluşum sabitleri ($I = 0,22$) :

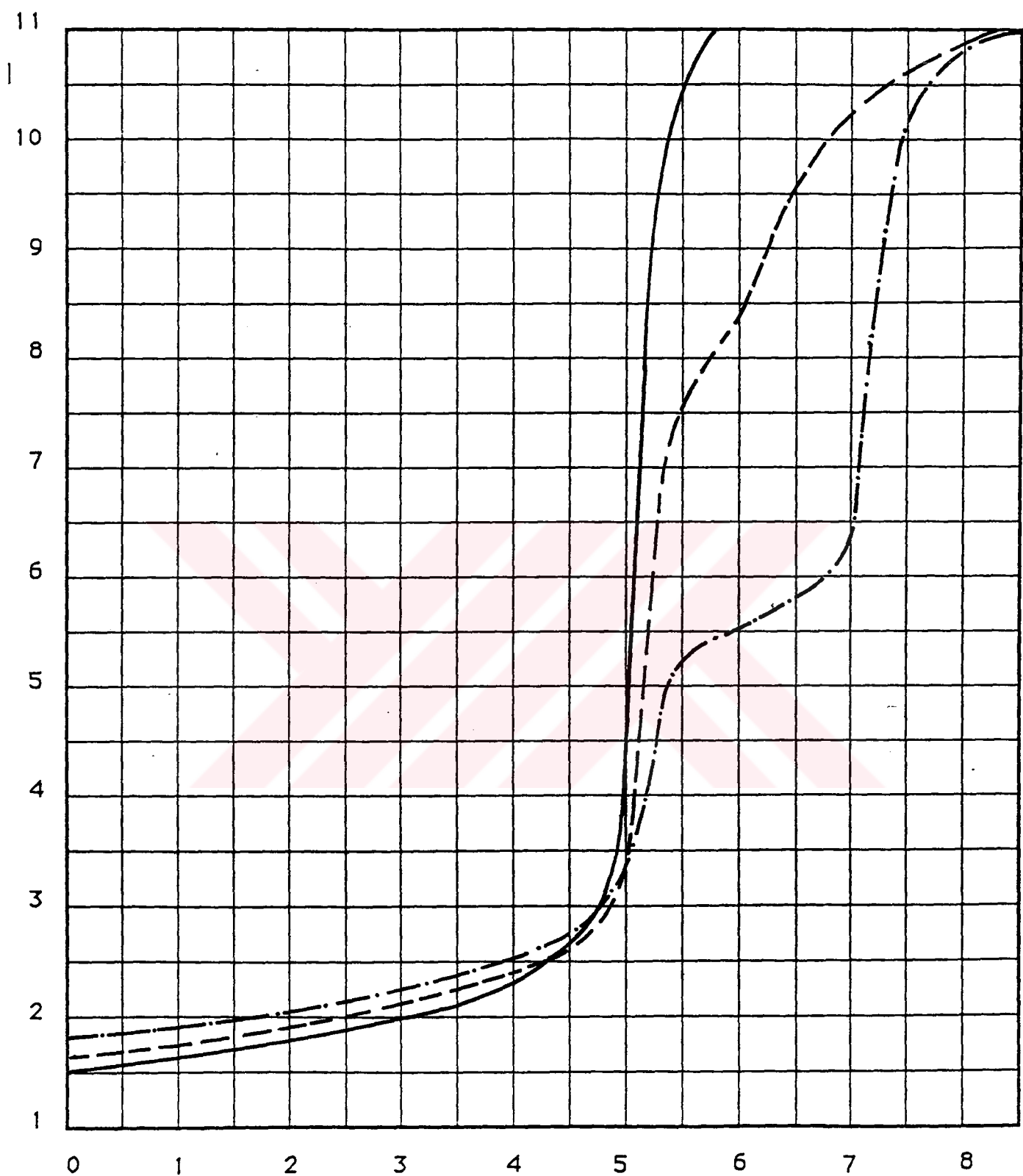
$$\bar{n}_L = 0,5 \text{ için} \quad \log K_1 = 6,00 \quad (3.36)$$

$$\bar{n}_L = 1,5 \text{ için} \quad \log K_2 = 4,45 \quad (3.37)$$

olarak bulundu. Bulunan bu değerler literatür değerleri ile uygunluk içersindedir (12, 13, 26).

Çizelge – 3.4 : Nikel(II)-L-sistein'in potansiyometrik titrasyon değerleri

mL	pH	mL	pH	mL	pH
0.0	1.83	3.6	2.40	7.2	8.67
0.2	1.85	3.8	2.46	7.4	10.12
0.4	1.87	4.0	2.53	7.6	10.44
0.6	1.89	4.2	2.60	7.8	10.62
0.8	1.91	4.4	2.71	8.0	10.77
1.0	1.93	4.6	2.83	8.2	10.85
1.2	1.96	4.8	2.99	8.4	10.93
1.4	1.99	5.0	3.30		
1.6	2.01	5.2	4.26		
1.8	2.04	5.4	5.26		
2.0	2.07	5.6	5.40		
2.2	2.10	5.8	5.48		
2.4	2.14	6.0	5.58		
2.6	2.17	6.2	5.66		
2.8	2.21	6.4	5.73		
3.0	2.26	6.6	5.86		
3.2	2.29	6.8	6.01		
3.4	2.35	7.0	6.28		



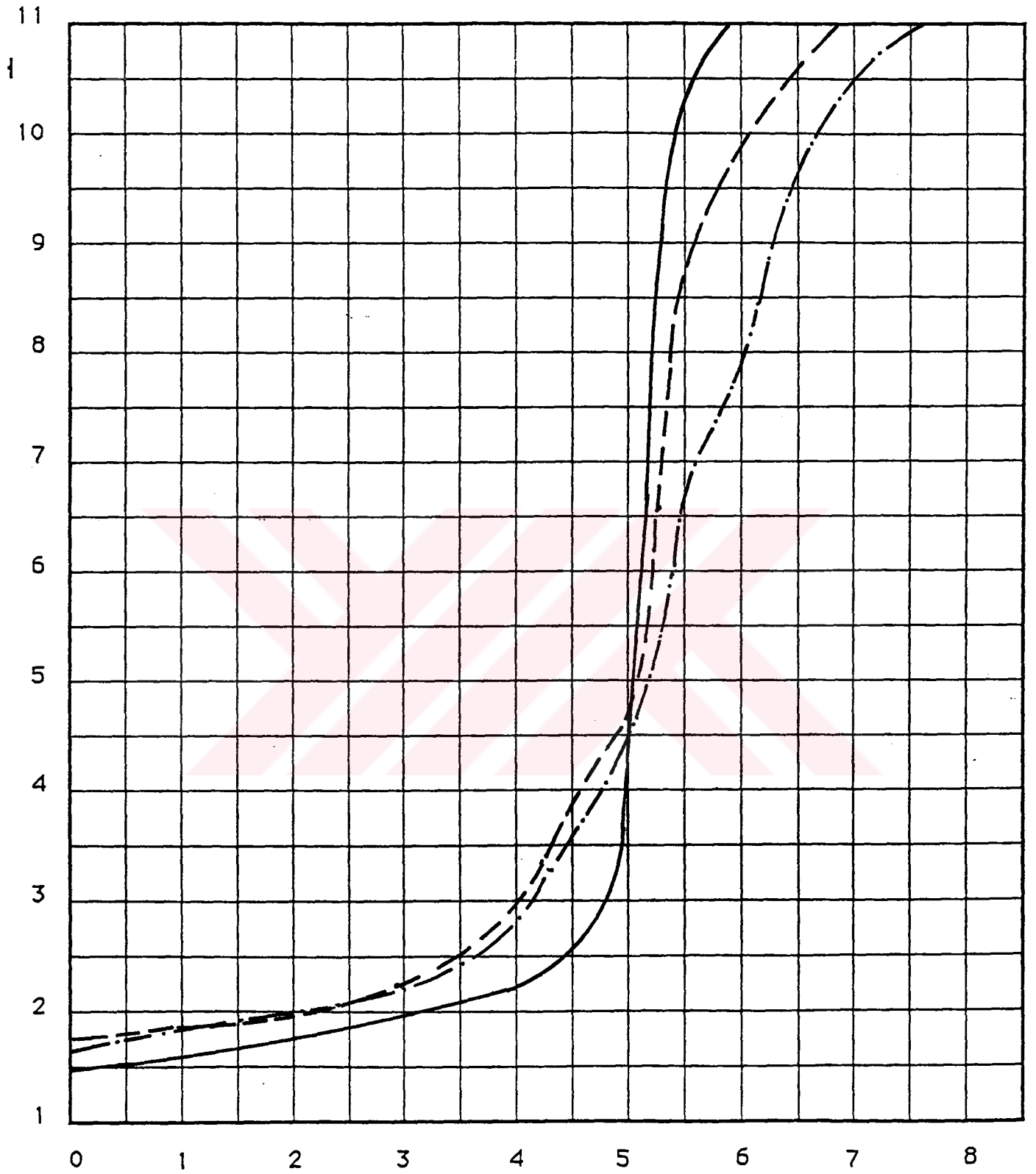
Grafik - 3.7: Nikel(II)-L-sistein'in potansiyometrik titrasyon eğrisi

mL NaOH

- HClO₄
- - - HClO₄ + L-sistein
- . - HClO₄ + L-sistein + Ni²⁺

Çizelge – 3.5 : Nikel(II)-Adenin'in potansiyometrik titrasyon değerleri

mL	pH	mL	pH	mL	pH
0.0	1.75	3.6	2.57	7.2	10.76
0.2	1.77	3.8	2.72	7.4	10.90
0.4	1.80	4.0	2.92	7.6	11.00
0.6	1.83	4.2	3.28		
0.8	1.86	4.4	3.58		
1.0	1.89	4.6	3.91		
1.2	1.92	4.8	4.20		
1.4	1.96	5.0	4.58		
1.6	1.99	5.2	5.18		
1.8	2.03	5.4	6.70		
2.0	2.08	5.6	7.27		
2.2	2.11	5.8	7.57		
2.4	2.17	6.0	8.15		
2.6	2.21	6.2	9.05		
2.8	2.26	6.4	9.56		
3.0	2.31	6.6	9.96		
3.2	2.38	6.8	10.34		
3.4	2.46	7.0	10.61		



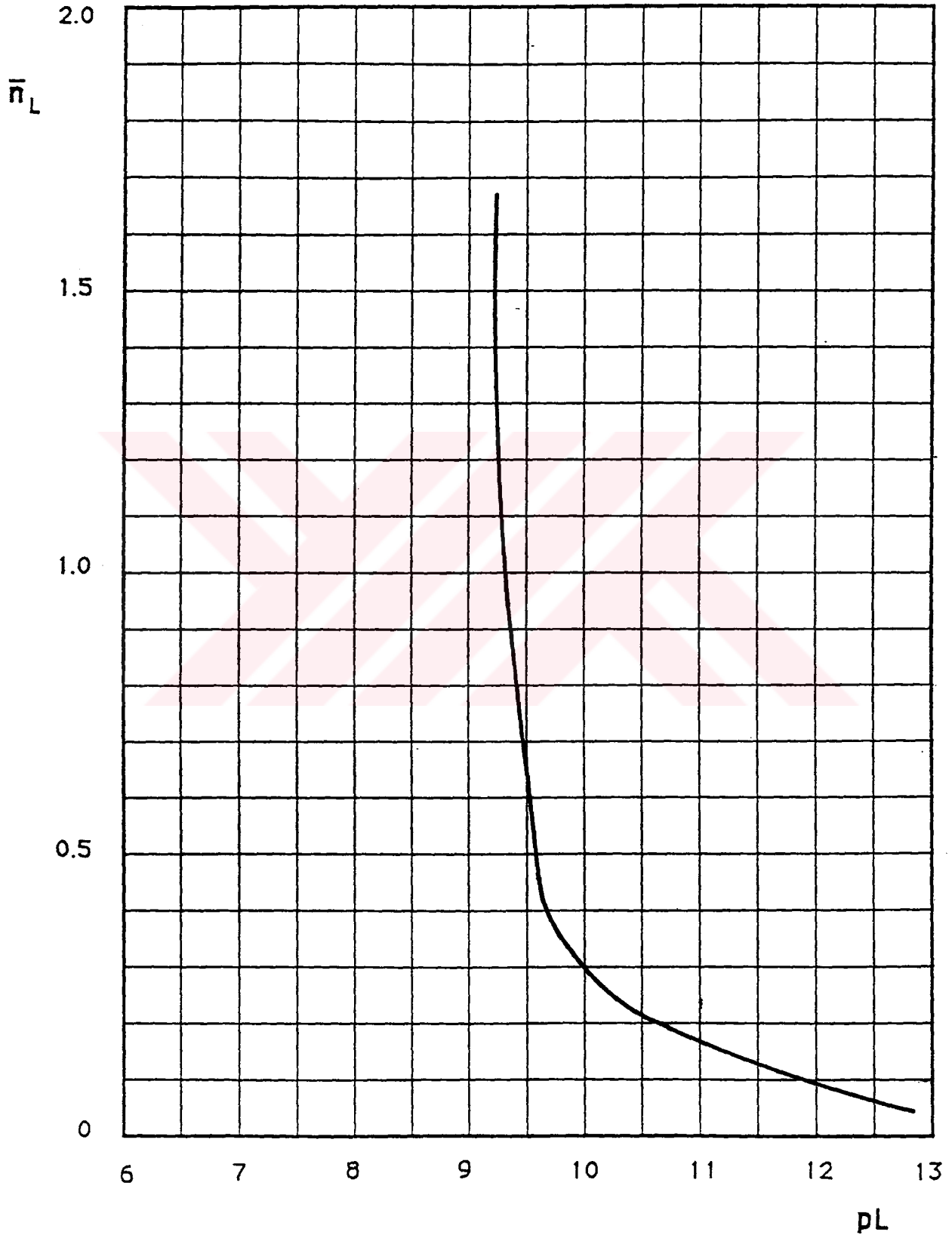
Grafik - 3.8: Nikel(II)-Adenin'in potansiyometrik titrasyon eğrisi

mL NaOH

- HClO₄
- - - HClO₄ + Adenin
- · - · HClO₄ + Adenin + Ni²⁺

Çizelge – 3.6 : Nikel(II)-L-sistein kompleksi için \bar{n}_L ve pL değerleri

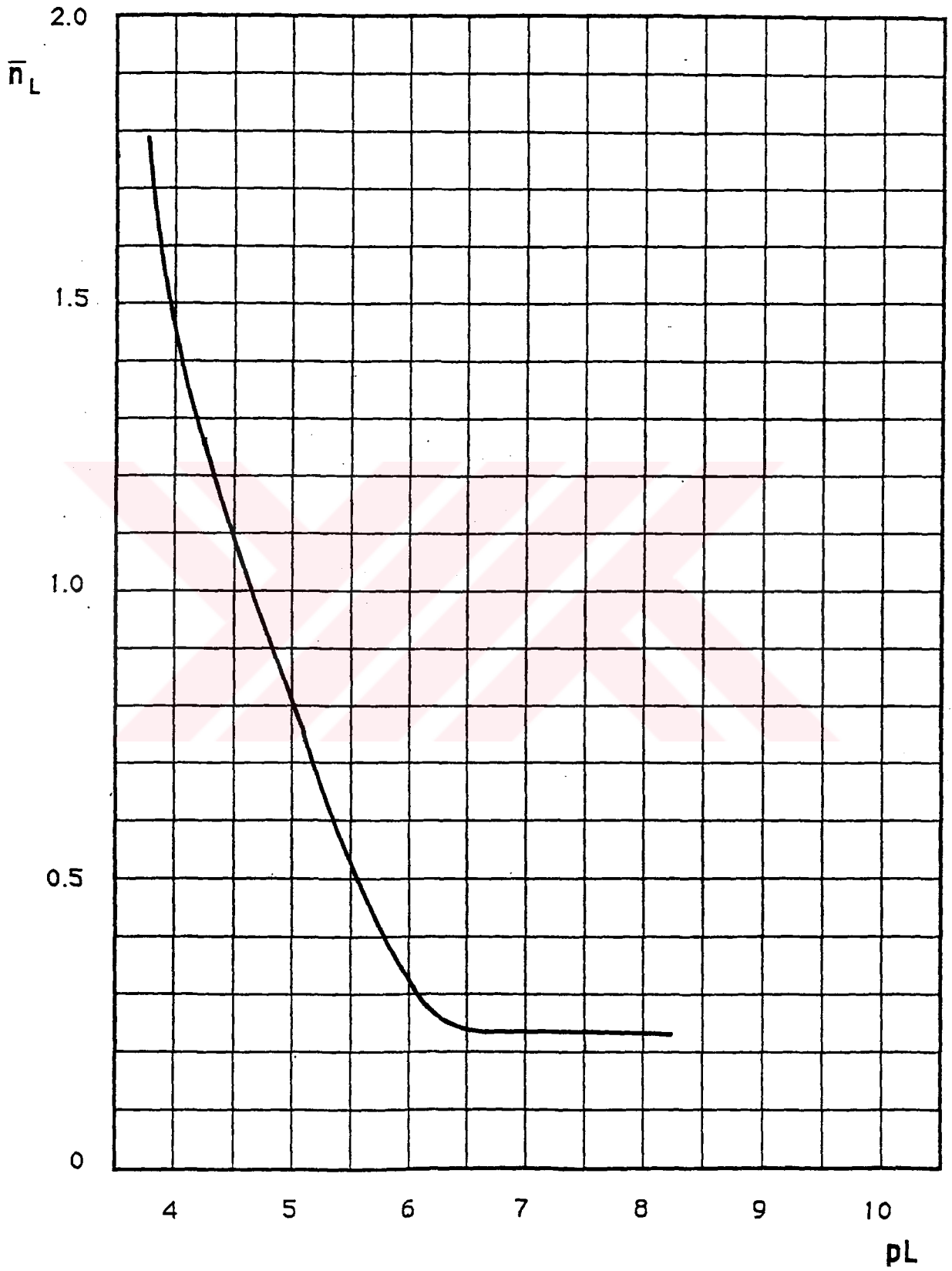
pH	v_3	\bar{n}_L	pL	pH	v_3	\bar{n}_L	pL
2.00	1.40	-0.72	16.6	6.50	7.00	1.88	8.55
2.25	2.90	-0.54	16.0	6.75	7.01	1.89	8.11
2.50	3.90	-0.29	15.4	7.00	7.05	1.94	7.87
2.75	4.50	-0.14	14.9	7.25	7.09	1.97	7.73
3.00	4.80	-0.11	14.3	7.50	7.10	1.97	7.28
3.25	4.98	-0.02	13.8	7.75	7.10	1.92	6.54
3.50	5.03	0.01	13.3	8.00	7.12	1.90	6.08
3.75	5.11	0.04	12.8	8.25	7.18	1.96	6.22
4.00	5.19	0.10	12.3	8.50	7.19	1.96	5.87
4.25	5.20	0.10	11.8	8.75	7.20	1.98	5.81
4.50	5.29	0.18	11.3	9.00	7.20	1.97	5.50
4.75	5.31	0.15	10.8	9.25	7.22	1.99	5.73
5.00	5.39	0.22	10.4				
5.25	5.40	0.22	9.85				
5.50	5.80	0.66	9.47				
5.75	6.35	1.24	9.22				
6.00	6.78	1.66	9.08				
6.25	7.00	1.88	9.05				



Grafik - 3.9: Nikel(II)-L-sistein kompleksi için $\bar{n}_L = f(pL)$ eğrisi

Çizelge – 3.7 : Nikel(II)–Adenin kompleksi için \bar{n}_L ve pL değerleri

pH	v_3	\bar{n}_L	pL	pH	v_3	\bar{n}_L	pL
2.25	2.70	-0.10	11.4	6.50	5.50	0.63	5.66
2.50	3.50	0.16	11.0	6.75	5.60	0.82	5.48
2.75	3.85	0.16	10.5	7.00	5.65	0.90	5.26
3.00	4.05	0.13	9.98	7.25	5.72	1.04	5.07
3.25	4.20	0.12	9.51	7.50	5.79	1.19	4.89
3.50	4.40	0.24	9.10	7.75	5.88	1.36	4.75
3.75	4.53	0.23	8.68	8.00	5.94	1.42	4.54
4.00	4.70	0.27	8.32	8.25	6.00	1.54	4.40
4.25	4.83	0.30	7.98	8.50	6.05	1.62	4.25
4.50	4.95	0.28	7.66	8.75	6.12	1.78	4.27
4.75	5.05	0.27	7.37	9.00	6.20	1.98	5.13
5.00	5.12	0.24	7.09				
5.25	5.20	0.24	6.82				
5.50	5.25	0.29	6.58				
5.75	5.32	0.30	6.32				
6.00	5.40	0.45	6.11				
6.25	5.45	0.55	5.89				



Grafik - 3.10: Nikel(II)-Adenin kompleksi için $\bar{n}_L = f(pL)$ eğrisi

Nikel(II)–L–sistein ile Nikel(II)–Adenin'in (1:1) bileşimindeki kompleksleri de çalışılarak oluşum sabitleri ($I = 0,22$) :

Nikel(II)–L–sistein için;

$$\bar{n}_L = 0,5 \text{ için } \log K = 10,0 \quad (3.38)$$

Nikel(II)–Adenin için;

$$\bar{n}_L = 0,5 \text{ için } \log K = 6,75 \quad (3.39)$$

olarak bulundu. Bulunan bu değerler literatür değerleri ile uygunluk içersindedir (12, 13, 26).

3.3.5.2. Nikel(II) karışık kompleksinin incelenmesi

(Bölüm 3.3.1.) de anlatıldığı gibi hazırlanan titrasyon karışımı potansiyometrik olarak titre edildi. Potansiyometrik titrasyon sonuçları (Çizelge – 3.8) de ve potansiyometrik titrasyon eğrileri (Grafik – 3.11) de verilmiştir.

Titrasyon sırasında başlangıçta renksiz olan çözelti $pH = 5,20$ de açık pembe oldu; $pH = 5,40 - 5,50$ dolayında renk koyulaşarak $pH = 7,10 - 8,10$ arasında çökme başladı ve titrasyon sonunda pembe bir çökelti meydana geldi.

Potansiyometrik titrasyon eğrilerinin incelenmesinden ($HClO_4$) ; (L-sistein + $HClO_4$) ve (L-sistein + $HClO_4$ + Adenin + Nikel(II)) eğrileri arasındaki ayrılmalar karışık kompleksin ortaya çıktığını göstermektedir (Grafik – 3.11).

Potansiyometrik titrasyon eğrilerinden (3.12) ve (3.13 ; 3.14) formülleri kullanılarak \bar{n}_L ve pL değerleri hesaplandı. Sonuçlar (Çizelge – 3.9) da verilmiştir. Bulunan bu değerler yardımı ile $\bar{n}_L = f(pL)$ grafiği çizilmiştir. (Grafik – 3.12).

(Grafik – 3.12) den karışık kompleksin oluşum sabitleri ($I = 0,22$) :

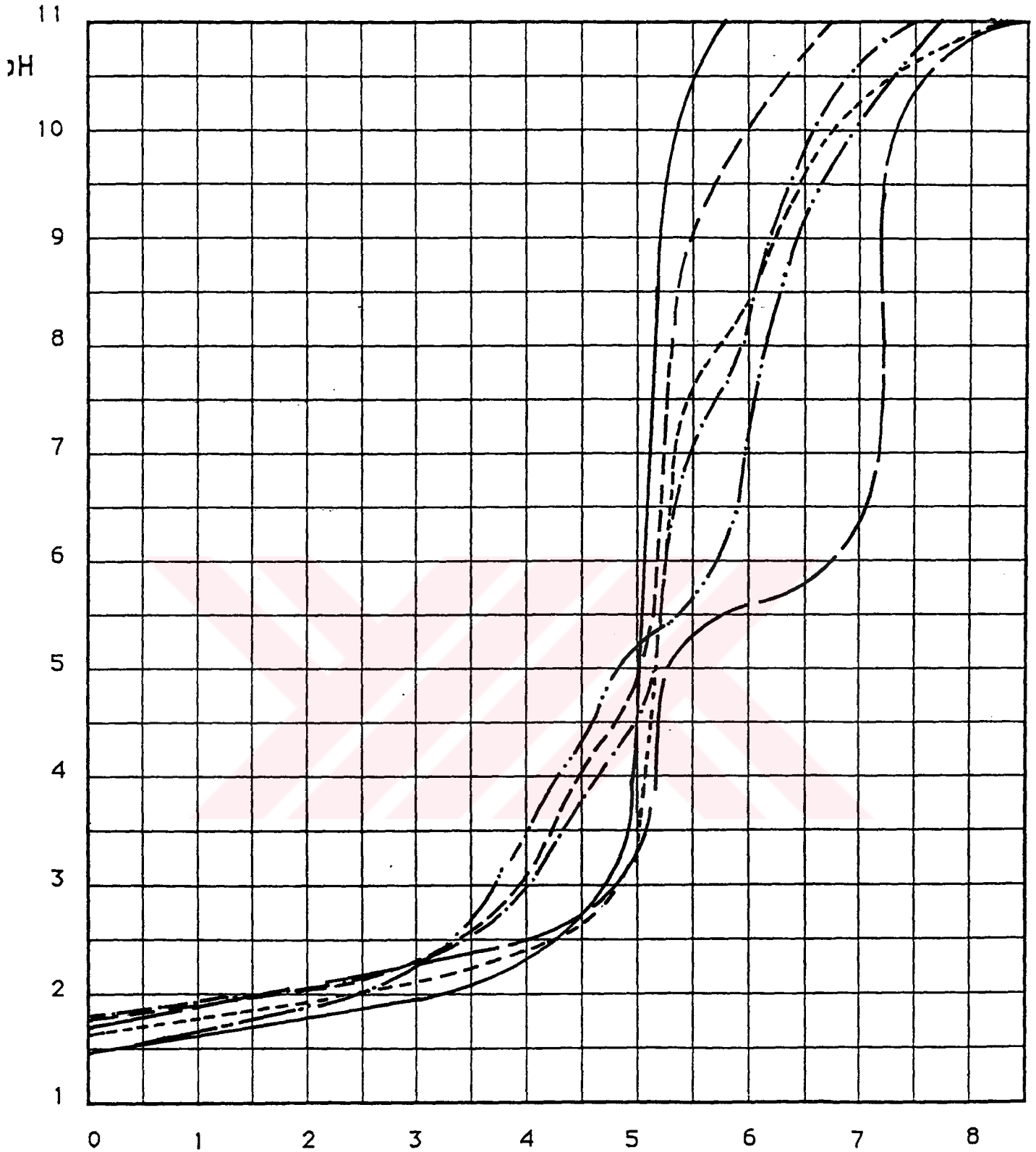
$$\bar{n}_L = 0,5 \text{ için } \log K_1 = 6,70 \quad (3.40)$$

$$\bar{n}_L = 1,5 \text{ için } \log K_2 = 6,15 \quad (3.41)$$

olarak bulundu.

Çizelge – 3.8 : Nikel(II)-L-sistein-Adenin (1:1:2) kompleksinin potansiyometrik titrasyon değerleri

mL	pH	mL	pH	mL	pH
0.0	1.45	3.4	2.54	6.8	9.67
0.2	1.49	3.6	2.81	7.0	10.04
0.4	1.53	3.8	3.13	7.2	10.34
0.6	1.58	4.0	3.48	7.4	10.60
0.8	1.61	4.2	3.87	7.6	10.83
1.0	1.68	4.4	4.17	7.8	10.97
1.2	1.71	4.6	4.51		
1.4	1.75	4.8	5.00		
1.6	1.79	5.0	5.20		
1.8	1.84	5.2	5.36		
2.0	1.89	5.4	5.51		
2.2	1.94	5.6	5.76		
2.4	2.01	5.8	6.17		
2.6	2.09	6.0	7.12		
2.8	2.16	6.2	8.14		
3.0	2.27	6.4	8.92		
3.2	2.38	6.6	9.35		

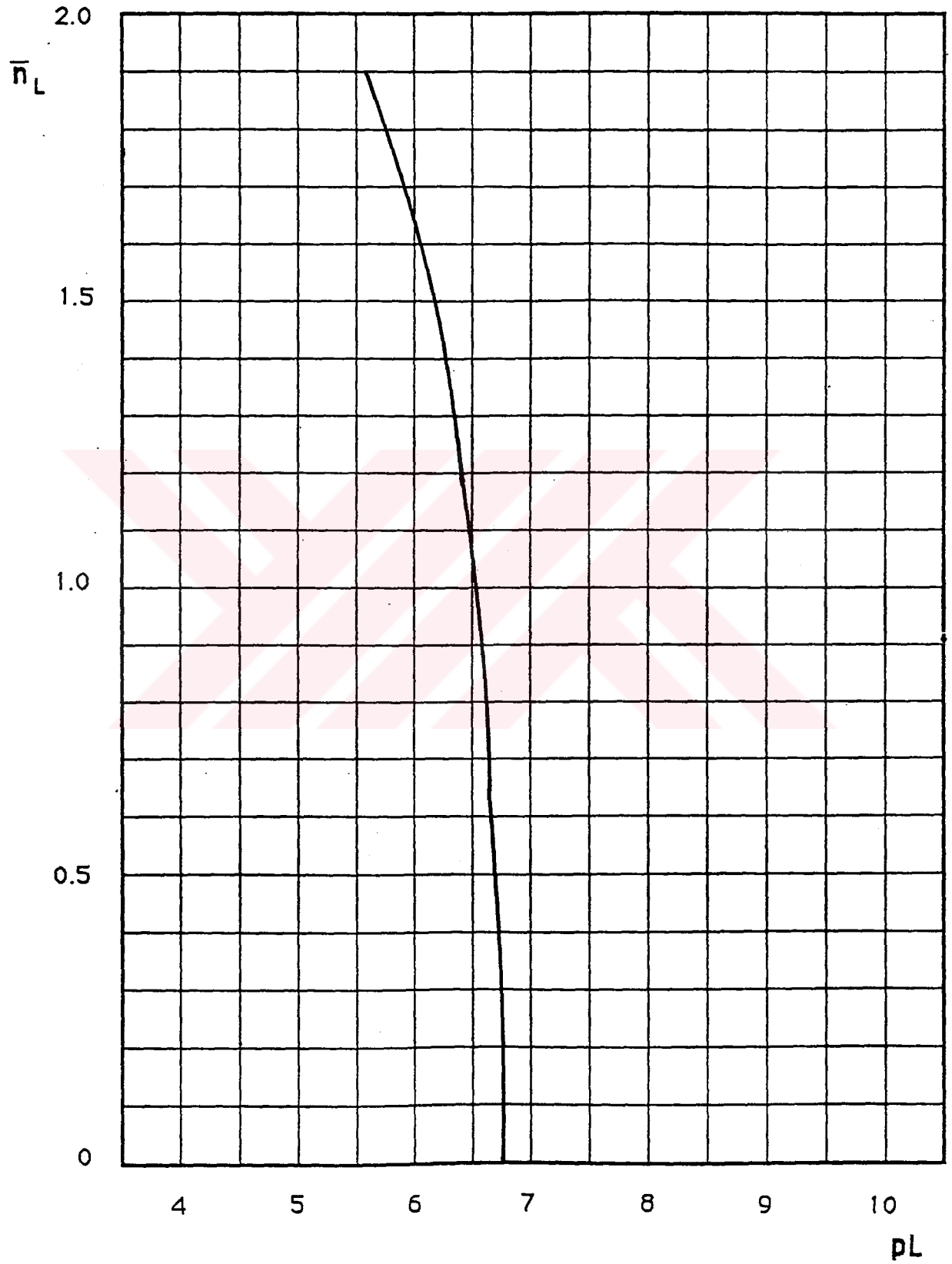


Grafik - 3.11: Nikel(II)-L-sistein-Adenin (1:1:2) kompleksinin potansiyometrik titrasyon eğrisi

- HClO_4
- $\text{HClO}_4 + \text{L-sistein}$
- — $\text{HClO}_4 + \text{L-sistein} + \text{Ni}^{2+}$
- - - - $\text{HClO}_4 + \text{Adenin}$
- $\text{HClO}_4 + \text{Adenin} + \text{Ni}^{2+}$
- . - . $\text{HClO}_4 + \text{L-sistein} + \text{Ni}^{2+} + \text{Adenin (1:1:2)}$

Çizelge – 3.9 : Nikel(II)-L-sistein-Adenin (1:1:2) kompleksinin \bar{n}_L ve pL değerleri

pH	v_3	\bar{n}_L	pL	pH	v_3	\bar{n}_L	pL
2.25	2.93	0.13	11.4	6.75	5.91	1.55	5.89
2.50	3.32	-0.03	10.9	7.00	5.98	1.70	5.82
2.75	3.55	-0.16	10.4	7.25	6.02	1.77	5.69
3.00	3.71	-0.24	9.90	7.50	6.09	1.92	5.89
3.25	3.89	-0.25	9.44	7.75	6.11	1.90	5.53
3.50	4.00	-0.24	8.99	8.00	6.18	1.99	6.16
3.75	4.15	-0.26	8.58				
4.00	4.30	-0.27	8.20				
4.25	4.45	-0.25	7.86				
4.50	4.60	-0.30	7.54				
4.75	4.70	-0.36	7.23				
5.00	4.80	-0.40	6.95				
5.25	5.10	0.02	6.77				
5.50	5.37	0.56	6.65				
5.75	5.60	0.95	6.54				
6.00	5.70	1.12	6.36				
6.25	5.82	1.37	6.25				
6.50	5.89	1.52	6.12				



Grafik - 3.12: Nikel(II)-L-sistein-Adenin (1:1:2) kompleksinin $\bar{n}_L = f(pL)$ eğrisi

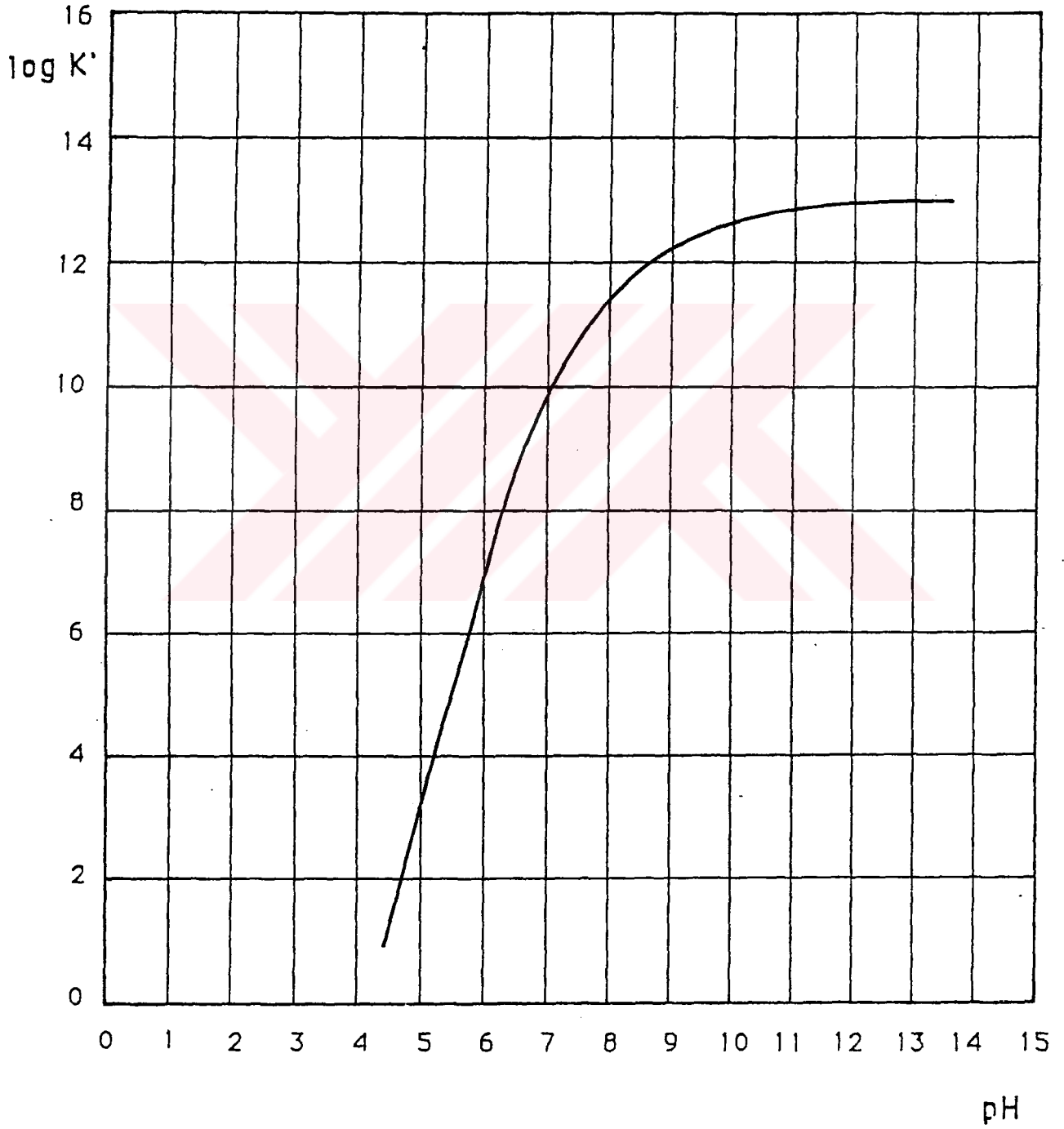
Bulunan bu oluşum sabitleri yardımı ile koşullu oluşum sabitleri (3.30) formülü ile hesaplandı ve grafiği çizildi (Grafik – 3.13).

Karışık komplekste ortamda bulunan türlerin pH'a karşı bağı bolluklarının grafiği çizilmiştir (Grafik – 3.14). (Grafik – 3.13) ün incelenmesinden hesaplanan koşullu oluşum sabitlerinin maksimum olduğu pH bölgesinin, karışık kompleksin bulunduğu pH bölgesi ile uyum içinde olduğu gözlenmiştir.

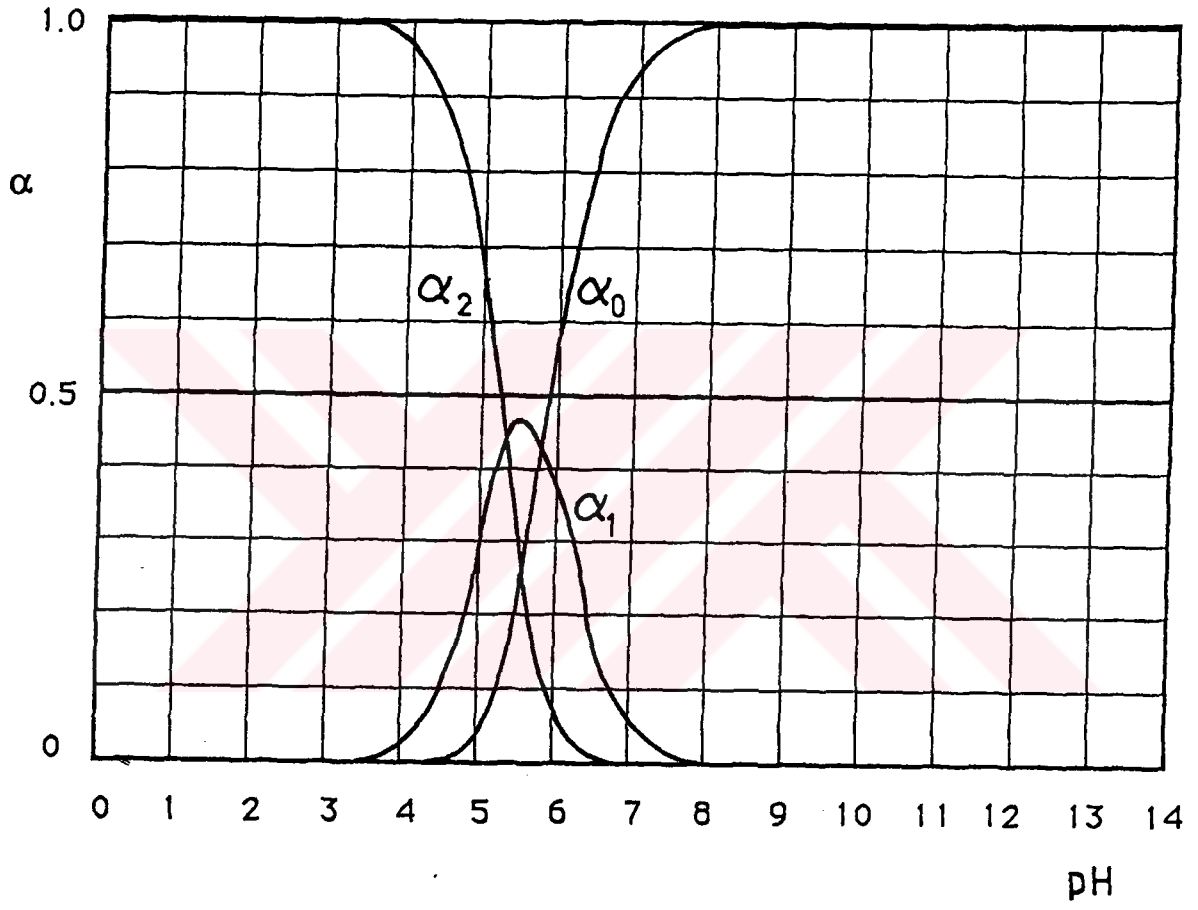
Nikel(II)–L–sistein–Adenin karışık kompleksinin (1:1:1) bileşiminde olduğu durumda ise oluşum sabiti ($I = 0,22$) :

$$\bar{n}_L = 0,5 \text{ için} \quad \log K = 6,95 \quad (3.42)$$

olarak bulundu.



Grafik - 3.13: Nikel(II)-L-sistein-Adenin (1:1:2) kompleksinin koşullu oluşum eğrisi



Grafik - 3.14: Nikel(II)-L-sistein-Adenin (1:1:2) kompleksinin pH'a karşı
bağıl bolluk eğrisi
 $\alpha_0 = \text{NicisAd}_2$; $\alpha_1 = \text{NicisAd}$; $\alpha_2 = \text{Nicis}$

3.3.6. Kobalt(II) kompleksinin incelenmesi

3.3.6.1. Kobalt(II) kompleksinin incelenmesi

İkili komplekslerin kararlılık sabitlerinin tayini için Bölüm 3.3.1. de anlatıldığı gibi metal içeren karışımlar 0,100 N NaOH çözeltisi ile potansiyometrik olarak titre edildi. Potansiyometrik titrasyon sonuçları ve potansiyometrik titrasyon eğrileri L-sistein için (Çizelge – 3.10) ve (Grafik – 3.15) de Adenin için ise (Çizelge – 3.11) ve (Grafik – 3.16) da verilmiştir.

Hazırlanan titrasyon karışımı her iki ligand için başlangıçta açık pembe renkli iken, titrasyon sırasında L-sistein için $pH = 1,60 - 1,70$ dolayında sarı renge döndü; $pH = 3,00 - 3,50$ arasında sarı-kırmızı bir renk alarak $pH = 6,80$ dolayında çökme başladı ve titrasyon sonunda kırmızı-kahverengi bir çökelti meydana geldi. Ligand olarak Adenin'in kullanıldığı titrasyon çözeltisinde ise, titrasyon sırasında $pH = 7,40 - 8,10$ dolayında çökme başladı, $pH = 10,50 - 10,90$ arasında çözeltinin rengi sarı oldu ve titrasyon sonunda sarı renkli bir çökelti meydana geldi.

Potansiyometrik titrasyon eğrilerinin (Grafik – 3.15, 3.16) incelenmesinden ligand ve ligand + metal eğrilerinin belirgin bir biçimde ayrıldıkları yani kompleksleşmenin ortaya çıktığı görülmektedir.

Potansiyometrik titrasyon eğrilerinden (3.12) ve (3.13 ; 3.14) formülleri kullanılarak \bar{n}_L ve pL değerleri hesaplandı. Sonuçlar (Çizelge 3.12 ; 3.13) de verilmiştir. Bulunan bu değerler yardımı ile $\bar{n}_L = f(pL)$ grafikleri çizildi (Grafik – 3.17 ; 3.18).

Buradan Kobalt(II)–L–sistein kompleksinin oluşum sabiti ($I = 0,22$) :

$$\bar{n}_L = 0,5 \quad \text{için} \quad \log K = 11,70 \quad (3.43)$$

ve Kobalt(II)–Adenin kompleksinin oluşum sabiti ($I = 0,22$) :

$$\bar{n}_L = 0,5 \quad \text{için} \quad \log K = 4,80 \quad (3.44)$$

olarak bulundu. Her iki ligand içinde $n = 1,5$ için $\log K$ değeri okunamamıştır. Bulunan değerler literatür değerleri ile uygunluk içersindedir (12).

Çizelge – 3.10 : Kobalt(II)-L-sistein'in potansiyometrik titrasyon değerleri

mL	pH	mL	pH	mL	pH
0.0	1.60	3.6	2.16	7.2	10.58
0.2	1.62	3.8	2.21	7.4	10.67
0.4	1.65	4.0	2.26	7.6	10.76
0.6	1.67	4.2	2.32	7.8	10.85
0.8	1.69	4.4	2.39	8.0	10.90
1.0	1.72	4.6	2.49	8.2	10.94
1.2	1.73	4.8	2.60	8.4	10.96
1.4	1.76	5.0	2.74		
1.6	1.78	5.2	3.00		
1.8	1.81	5.4	3.46		
2.0	1.83	5.6	5.27		
2.2	1.87	5.8	6.84		
2.4	1.91	6.0	8.31		
2.6	1.94	6.2	8.76		
2.8	1.98	6.4	9.11		
3.0	2.03	6.6	9.94		
3.2	2.06	6.8	10.25		
3.4	2.11	7.0	10.46		



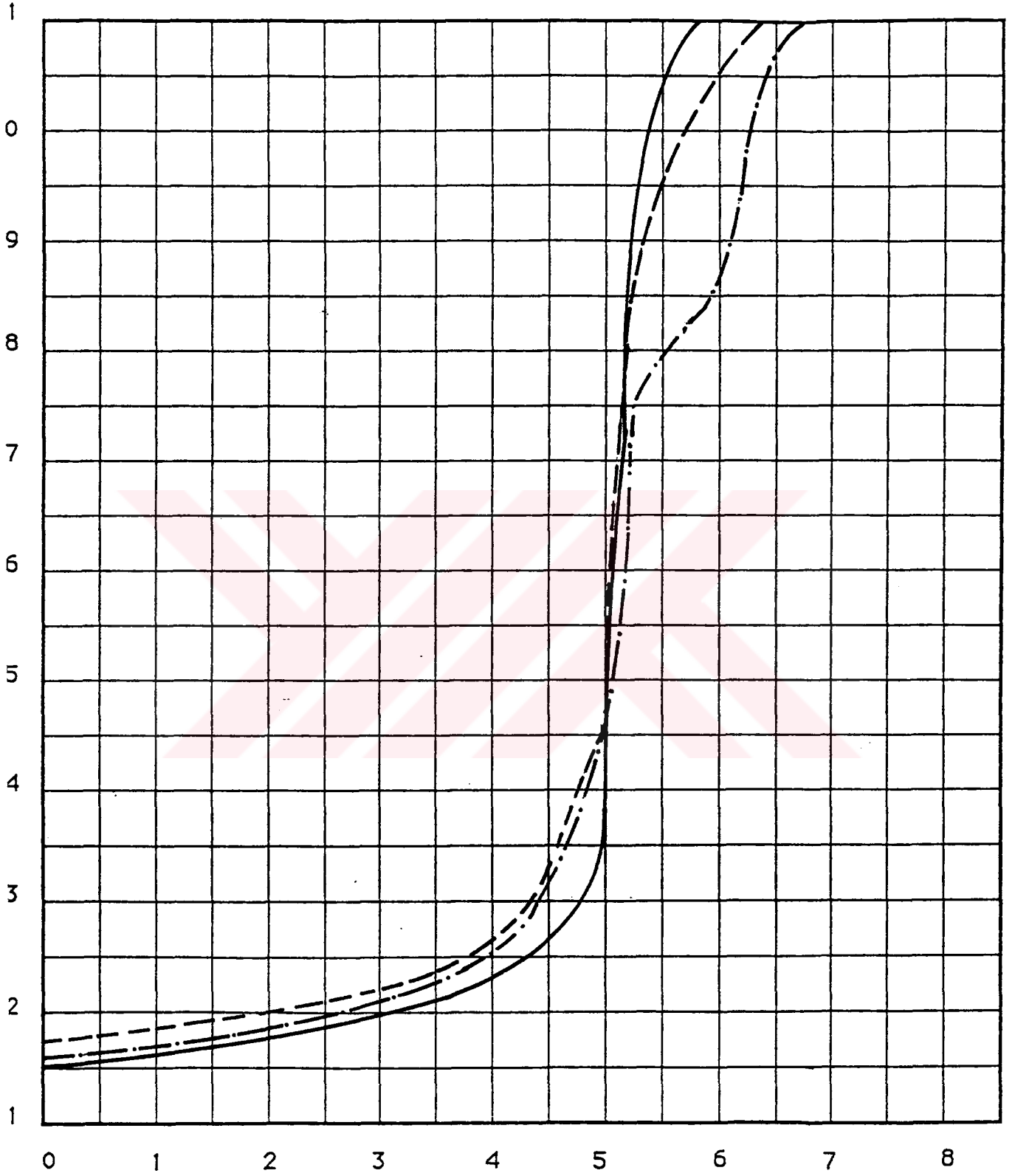
Grafik - 3.15: Kobalt(II)-L-sistein'in potansiyometrik titrasyon eğrisi

mL NaOH

- HClO₄
- HClO₄ + L - sistein
- . - HClO₄ + L - sistein + Co²⁺

Çizelge – 3.11 : Kobalt(II)-Adenin'in potansiyometrik titrasyon değerleri

mL	pH	mL	pH
0.0	1.58	3.6	2.32
0.2	1.60	3.8	2.42
0.4	1.62	4.0	2.56
0.6	1.65	4.2	2.71
0.8	1.67	4.4	2.98
1.0	1.70	4.6	3.48
1.2	1.73	4.8	4.06
1.4	1.76	5.0	4.76
1.6	1.79	5.2	7.39
1.8	1.83	5.4	7.86
2.0	1.86	5.6	8.08
2.2	1.90	5.8	8.27
2.4	1.94	6.0	8.70
2.6	1.99	6.2	9.78
2.8	2.03	6.4	10.52
3.0	2.09	6.6	10.83
3.2	2.15	6.8	10.99
3.4	2.23		



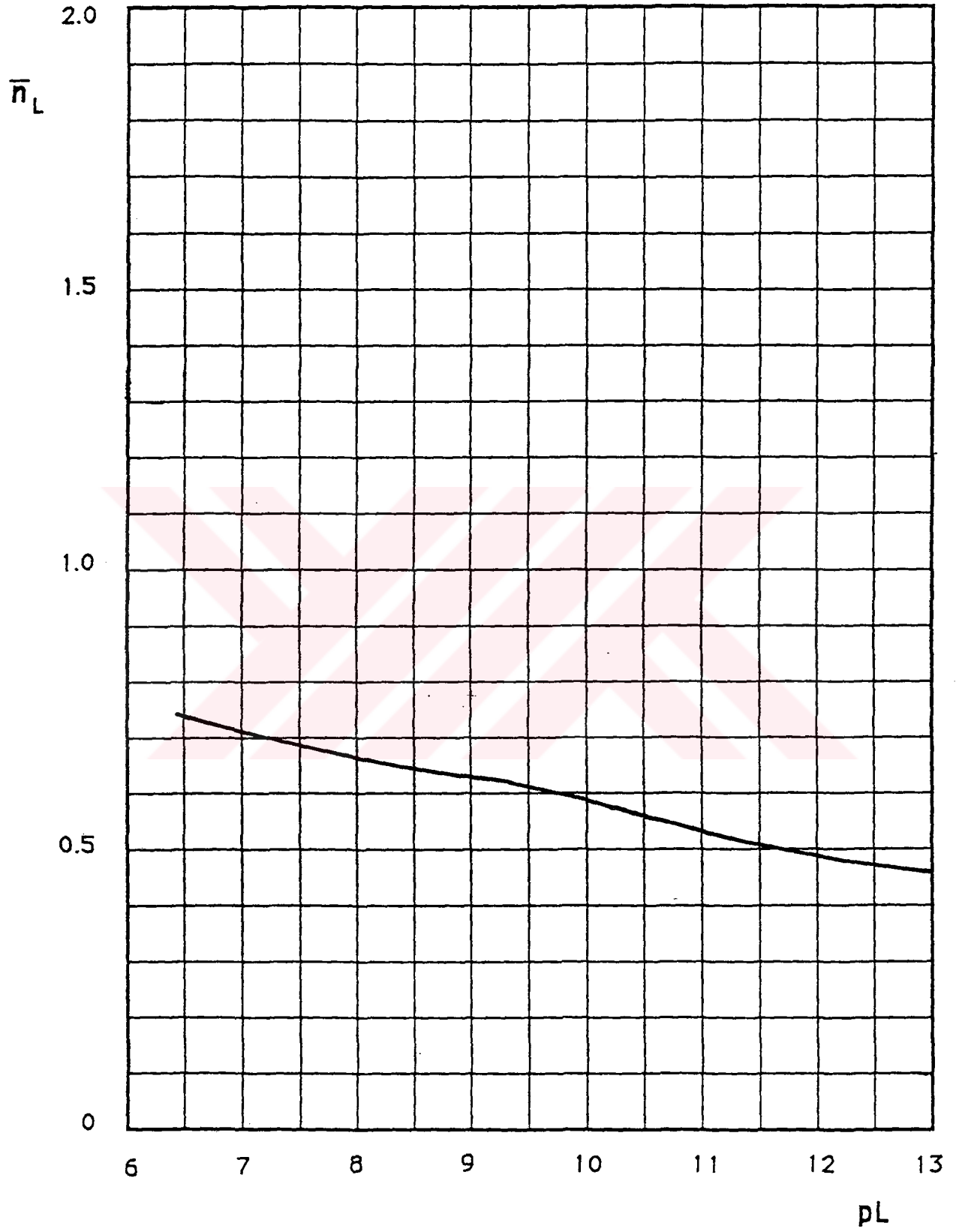
Grafik - 3.16: Kobalt(II)-Adenin'in potansiyometrik titrasyon eğrisi

mL NaOH

- HClO₄
- - - HClO₄ + Adenin
- . - HClO₄ + Adenin + Co²⁺

Çizelge – 3.12 : Kobalt(II)-L-sistein kompleksi için \bar{n}_L ve pL değerleri

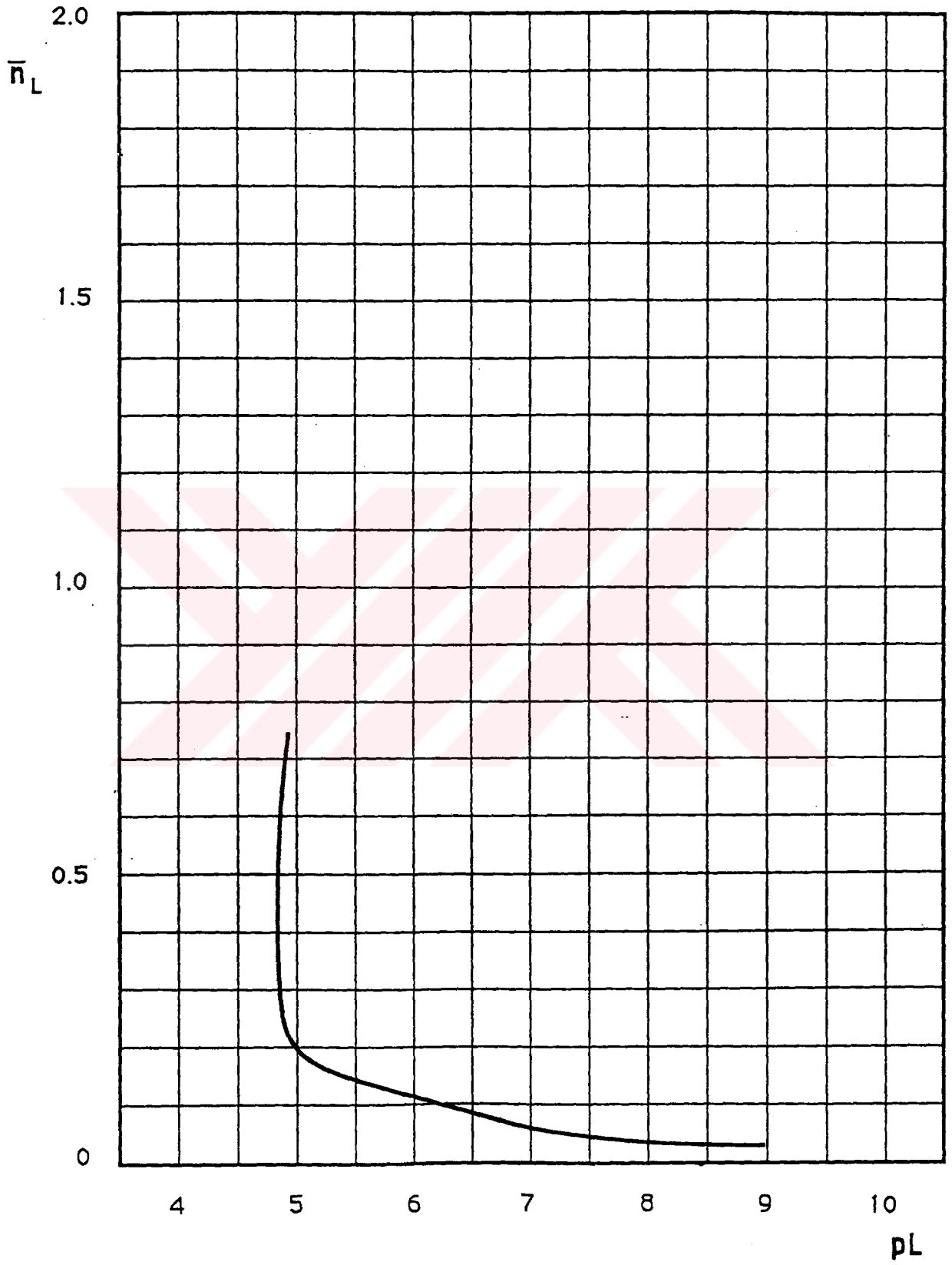
pH	v_3	\bar{n}_L	pL	pH	v_3	\bar{n}_L	pL
2.00	2.85	0.42	17.2	7.00	5.85	0.72	7.22
2.25	3.89	0.18	16.5	7.25	5.89	0.73	6.80
2.50	4.62	0.21	15.9	7.50	5.91	0.74	6.39
2.75	4.98	0.26	15.3	7.75	5.94	0.72	5.98
3.00	5.21	0.35	14.8	8.00	5.99	0.75	5.68
3.25	5.37	0.46	14.4	8.25	6.00	0.72	5.32
3.50	5.40	0.45	13.9	8.50	6.05	0.76	5.09
3.75	5.43	0.46	13.4	8.75	6.18	0.96	5.55
4.00	5.47	0.46	12.9				
4.25	5.50	0.47	12.4				
4.50	5.52	0.48	11.9				
4.75	5.56	0.51	11.4				
5.00	5.59	0.54	10.9				
5.25	5.61	0.56	10.5				
5.50	5.64	0.58	9.98				
5.75	5.69	0.61	9.52				
6.00	5.71	0.59	8.99				
6.25	5.76	0.63	8.54				
6.50	5.79	0.66	8.09				
6.75	5.81	0.68	7.63				



Grafik - 3.17: Kobalt(II)-L-sistein kompleksi için $\bar{n}_L = f(pL)$ eğrisi

Çizelge – 3.13 : Kobalt(II)-Adenin kompleksi için \bar{n}_L ve pL değerleri

pH	v_3	\bar{n}_L	pL	pH	v_3	\bar{n}_L	pL
2.00	2.69	0.49	12.5	6.75	5.20	0.20	5.65
2.25	3.40	0.31	11.9	7.00	5.20	0.15	5.37
2.50	3.90	0.16	11.3	7.25	5.20	0.13	5.11
2.75	4.20	0.12	10.8	7.50	5.25	0.21	4.91
3.00	4.40	0.11	10.3	7.75	5.37	0.43	4.80
3.25	4.50	0.02	9.80	8.00	5.55	0.74	4.90
3.50	4.61	0.04	9.36				
3.75	4.70	0.03	8.94				
4.00	4.79	0.03	8.56				
4.25	4.85	0	8.21				
4.50	4.92	-0.02	7.89				
4.75	4.99	0.02	7.62				
5.00	5.01	0.02	7.34				
5.25	5.08	0.10	7.12				
5.50	5.10	0.11	6.86				
5.75	5.12	0.14	6.62				
6.00	5.15	0.15	6.38				
6.25	5.19	0.21	6.15				
6.50	5.20	0.20	5.90				



Grafik - 3.18 : Kobalt(II)-Adenin kompleksi için $\bar{n}_L = f(pL)$ eğrisi

3.3.6.2. Kobalt(II) karışık kompleksinin incelenmesi

(Bölüm – 3.3.1) de anlatıldığı gibi hazırlanan titrasyon karışımı potansiyometrik olarak titre edildi. Potansiyometrik titrasyon sonuçları (Çizelge – 3.14) de ve potansiyometrik titrasyon eğrileri (Grafik – 3.19) da verilmiştir.

Hazırlanan titrasyon karışımı başlangıçta açık pembe renkli iken, pH = 1,90 da sarı renkli oldu; pH = 3,60 da renk koyulaşarak pH = 4,50 de sarı-kırmızı bir renk alarak pH = 7,30 – 8,30 arasında çökme başladı ve titrasyon sonunda kırmızı-kahverengi bir çökelti meydana geldi.

Potansiyometrik titrasyon eğrilerinin incelenmesinden (HClO_4) ; (L-sistein + HClO_4) ve (L-sistein + HClO_4 + Adenin + Kobalt(II)) eğrileri arasındaki ayrılmalar karışık kompleksin ortaya çıktığını göstermektedir (Grafik – 3.19).

Potansiyometrik titrasyon eğrilerinden (3.12) ve (3.13 ; 3.14) formülleri kullanılarak \bar{n}_L ve pL değerleri hesaplandı. Sonuçlar (Çizelge – 3.15) de verilmiştir. Bulunan bu değerler yardımı ile $\bar{n}_L = f(pL)$ grafiği çizilmiştir (Grafik – 3.20).

(Grafik – 3.20) den karışık kompleksin oluşum sabiti ($I = 0,22$) :

$$\bar{n}_L = 0,5 \text{ için } \log K = 9,50 \quad (3.45)$$

olarak bulundu.

Bulunan bu oluşum sabiti yardımıyla koşullu oluşum sabitleri (3.30) formülü ile hesaplandı ve grafiği çizildi (Grafik – 3.21).

Karışık komplekste ortamda bulunan türlerin pH'a karşı bağıl bolluklarının grafiği çizilmiştir (Grafik – 3.22). (Grafik – 3.21) in incelenmesinden hesaplanan koşullu oluşum sabitlerinin maksimum olduğu pH bölgesinin, karışık kompleksin bulunduğu pH bölgesi ile uyum içinde olduğu gözlenmiştir.

Çizelge – 3.14 : Kobalt(II)–L–sistein–Adenin (1:1:1) kompleksinin potansiyometrik titrasyon değerleri

mL	pH	mL	pH	mL	pH
0.0	1.85	3.8	2.52	7.6	10.86
0.2	1.87	4.0	2.60	7.8	10.98
0.4	1.89	4.2	2.69		
0.6	1.91	4.4	2.82		
0.8	1.94	4.6	2.97		
1.0	1.96	4.8	3.17		
1.2	1.99	5.0	3.57		
1.4	2.01	5.2	4.02		
1.6	2.04	5.4	4.49		
1.8	2.07	5.6	5.33		
2.0	2.10	5.8	6.34		
2.2	2.13	6.0	7.32		
2.4	2.17	6.2	7.85		
2.6	2.20	6.4	8.30		
2.8	2.25	6.6	8.93		
3.0	2.29	6.8	9.67		
3.2	2.34	7.0	10.14		
3.4	2.40	7.2	10.53		
3.6	2.45	7.4	10.72		

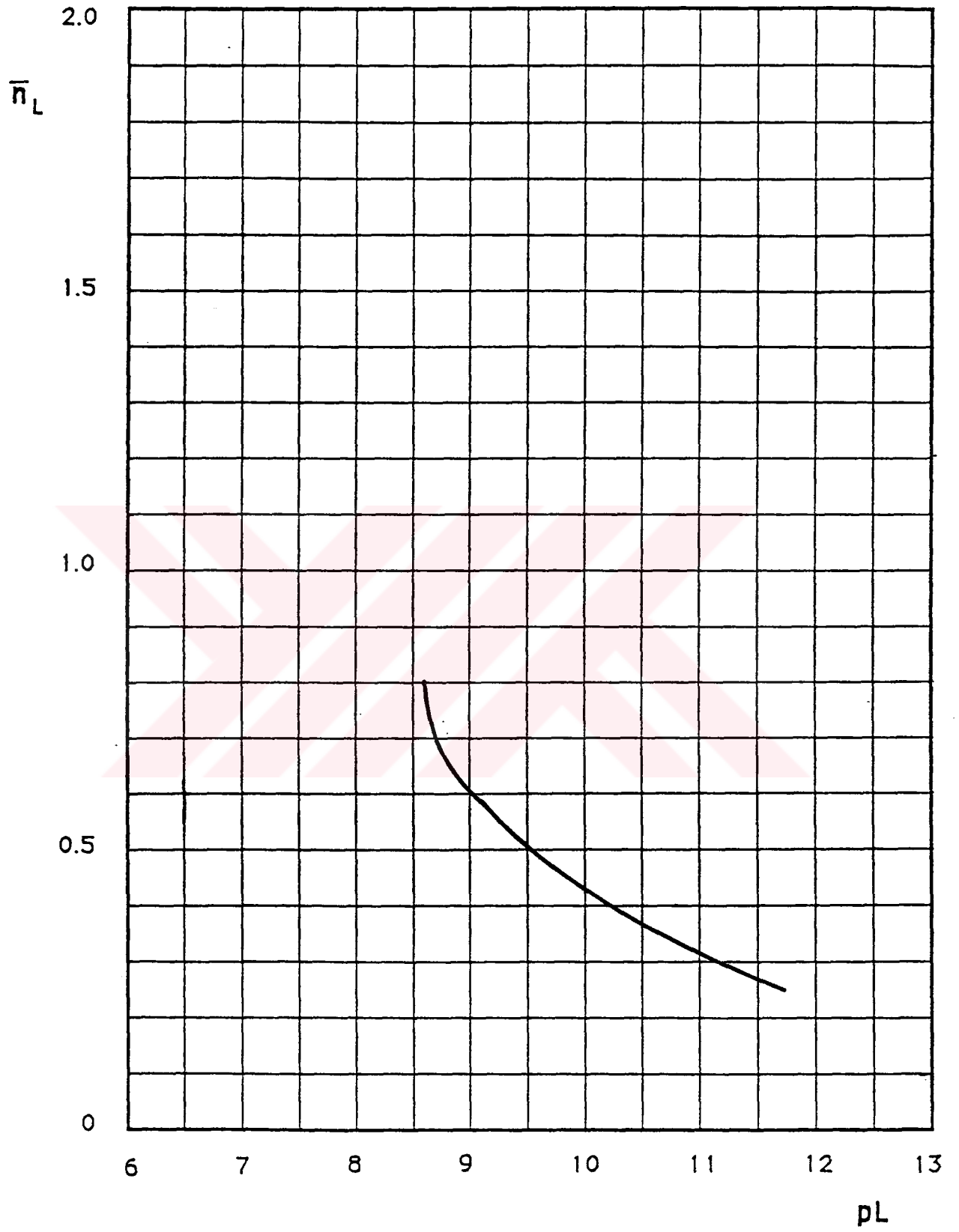


Grafik - 3.19: Kobalt(II)-L-sistein-Adenin (1:1:1) kompleksinin mL NaOH potansiyometrik titrasyon eğrisi

- HClO₄
- — — HClO₄ + L-sistein
- . — HClO₄ + L-sistein + Co²⁺
- — — HClO₄ + Adenin
- — — HClO₄ + Adenin + Co²⁺
- .. — HClO₄ + L-sistein + Co²⁺ + Adenin (1:1:1)

Çizelge – 3.15 : Kobalt(II)–L–sistein–Adenin (1:1:1) kompleksinin \bar{n}_L ve pL değerleri

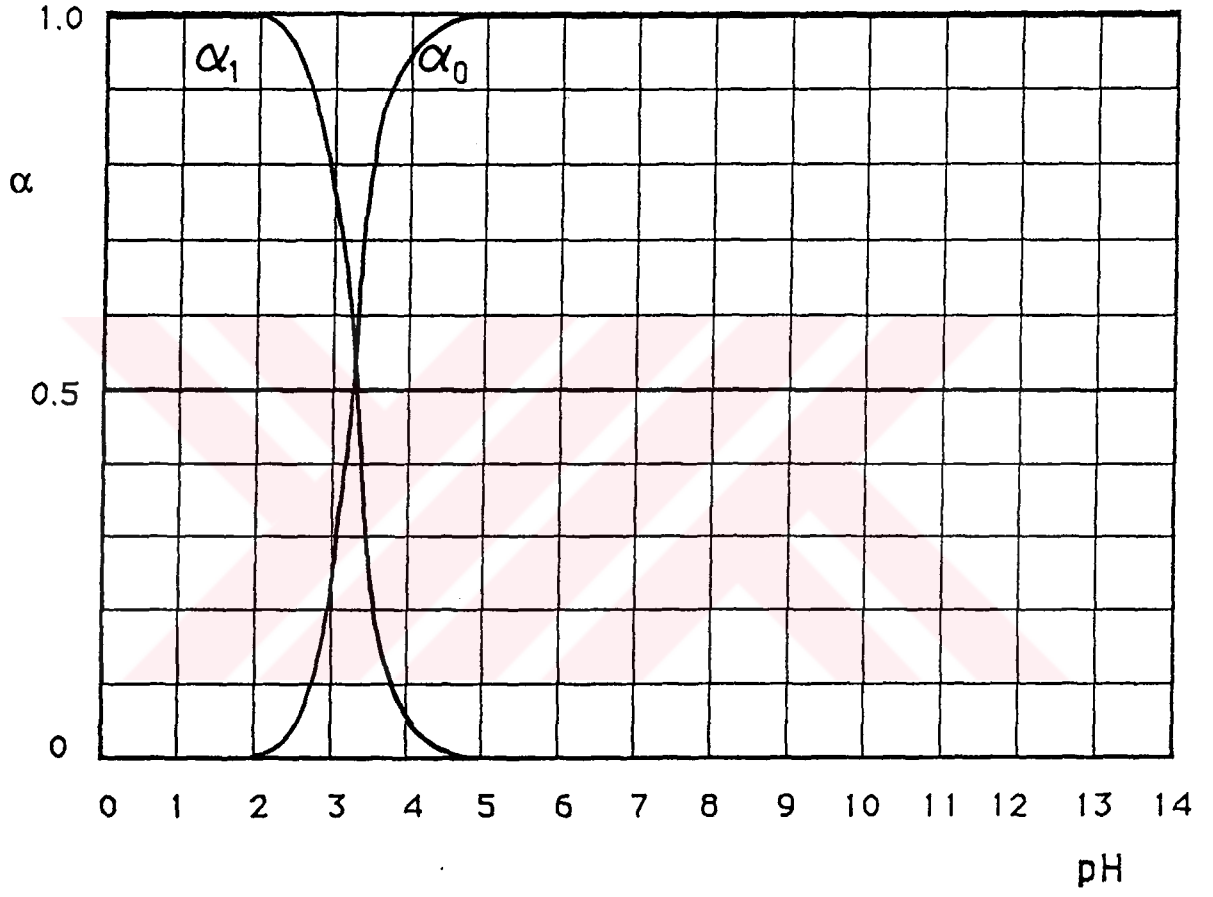
pH	v_3	\bar{n}_L	pL	pH	v_3	\bar{n}_L	pL
2.00	1.25	-0.35	12.1	4.00	5.20	0.61	8.96
2.25	2.78	-0.17	11.6	4.25	5.29	0.68	8.70
2.50	3.72	-0.01	11.2	4.50	5.38	0.79	8.57
2.75	4.28	0.20	10.8	4.75	5.49	0.98	9.32
3.00	4.65	0.37	10.4				
3.25	4.83	0.42	10.0				
3.50	4.97	0.48	9.63				
3.75	5.09	0.56	9.28				



Grafik - 3.20 : Kobalt(II)-L-sistein-Adenin (1:1:1) kompleksinin $\bar{n}_L = f(pL)$ eğrisi



Grafik - 3.21 : Kobalt(II)-L-sistein-Adenin (1:1:1) kompleksinin koşullu oluşum eğrisi



Grafik - 3.22 : Kobalt(II)-L-sistein-Adenin (1:1:1) kompleksinin pH'a karşı
bağıl bolluk eğrisi
 $\alpha_0 = \text{CocisAd}$; $\alpha_1 = \text{Cocis}$

3.3.7. Çinko(II) kompleksinin incelenmesi

3.3.7.1. Çinko(II) kompleksinin incelenmesi

İkili komplekslerin kararlılık sabitlerinin tayini için Bölüm 3.3.1. de anlatıldığı gibi metal içeren karışımlar 0,100 N NaOH çözeltisi ile potansiyometrik olarak titre edildi. Potansiyometrik titrasyon sonuçları ve potansiyometrik titrasyon eğrileri L-sistein için (Çizelge – 3.16) ve (Grafik – 3.23) de Adenin için ise (Çizelge – 3.17) ve (Grafik – 3.24) de verilmiştir.

Hazırlanan titrasyon karışımı her iki ligand için başlangıçta renksiz iken, L-sistein'in kullanıldığı titrasyon çözeltisi için titrasyon sonunda beyaz bir çökelti meydana geldi. Adenin'in kullanıldığı titrasyon çözeltisinde ise, titrasyon sırasında pH = 6,30 – 6,50 dolayında çökme başladı ve titrasyon sonunda beyaz bir çökelti meydana geldi.

Potansiyometrik titrasyon eğrilerinin (Grafik – 3.23 ; 3.24) incelenmesinden ligand ve ligand + metal eğrilerinin belirgin bir biçimde ayrıldıkları yani kompleksleşmenin ortaya çıktığı görülmektedir.

Potansiyometrik titrasyon eğrilerinden (3.12) ve (3.13 ; 3.14) formülleri kullanılarak \bar{n}_L ve pL değerleri hesaplandı. Sonuçlar (Çizelge – 3.18 ; 3.19) da verilmiştir. Bulunan bu değerler yardımı ile $\bar{n}_L = f(pL)$ grafikleri çizildi (Grafik – 3.25 ; 3.26).

Buradan Çinko(II)–L–sistein kompleksinin oluşum sabitleri (I = 0,22) :

$$\bar{n}_L = 0,5 \text{ için} \quad \log K_1 = 9,65 \quad (3.46)$$

$$\bar{n}_L = 1,5 \text{ için} \quad \log K_2 = 8,55 \quad (3.47)$$

ve Çinko(II)–Adenin kompleksinin oluşum sabitleri (I = 0,22) :

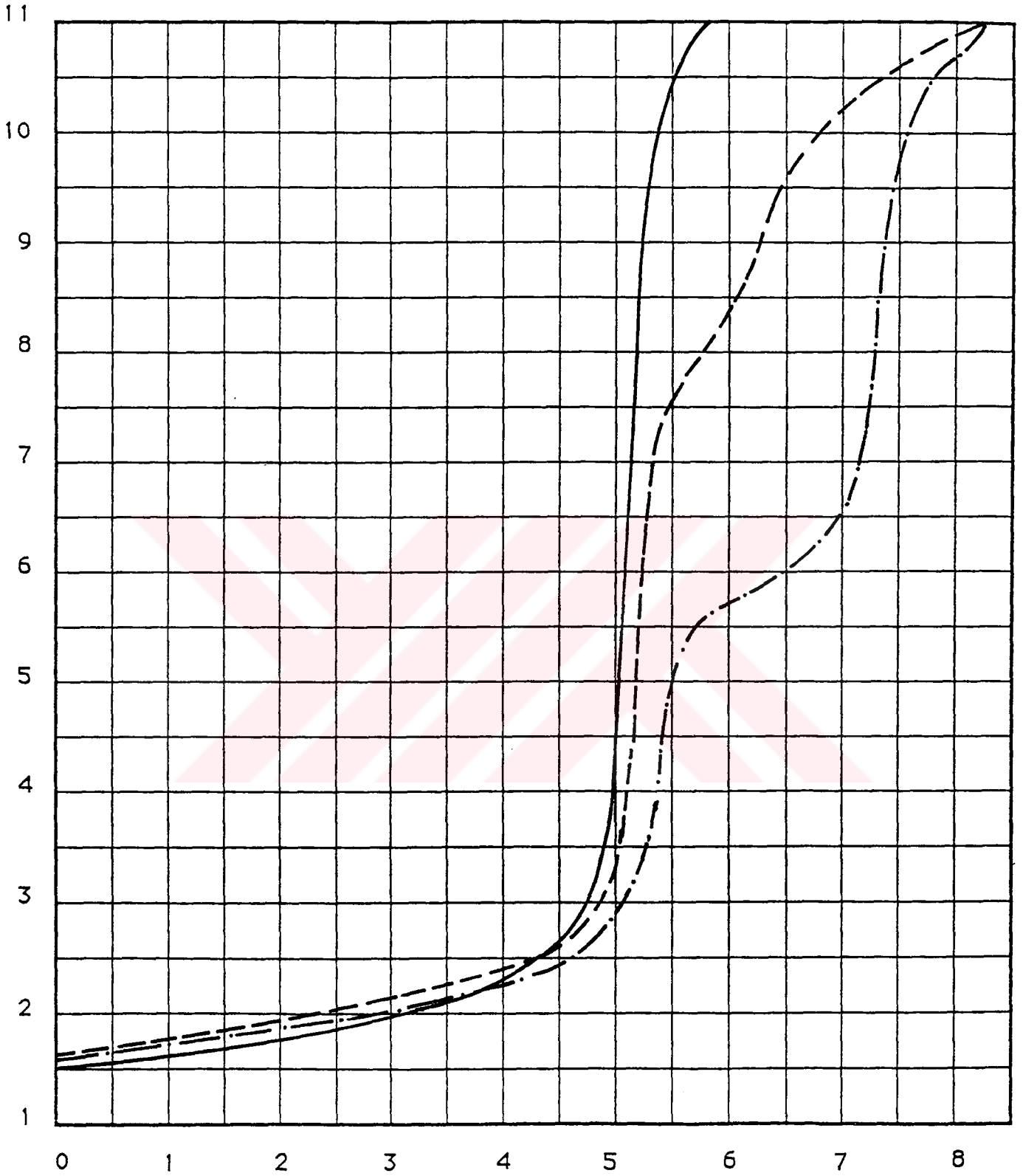
$$\bar{n}_L = 0,5 \text{ için} \quad \log K_1 = 5,80 \quad (3.48)$$

$$\bar{n}_L = 1,5 \text{ için} \quad \log K_2 = 5,95 \quad (3.49)$$

olarak bulundu. Bulunan bu değerler literatür değerleri ile uygunluk içindedir (26).

Çizelge – 3.16 : Çinko(II)–L–sistein'in potansiyometrik titrasyon değerleri

mL	pH	mL	pH	mL	pH
0.0	1.61	3.6	2.16	7.2	7.39
0.2	1.65	3.8	2.22	7.4	9.34
0.4	1.67	4.0	2.28	7.6	10.11
0.6	1.69	4.2	2.35	7.8	10.47
0.8	1.72	4.4	2.44	8.0	10.65
1.0	1.75	4.6	2.54	8.2	10.95
1.2	1.77	4.8	2.69		
1.4	1.80	5.0	2.89		
1.6	1.82	5.2	3.37		
1.8	1.85	5.4	5.04		
2.0	1.88	5.6	5.38		
2.2	1.91	5.8	5.57		
2.4	1.94	6.0	5.70		
2.6	1.97	6.2	5.85		
2.8	2.00	6.4	5.98		
3.0	2.04	6.6	6.11		
3.2	2.07	6.8	6.31		
3.4	2.12	7.0	6.54		



Grafik - 3.23: Çinko(II)-L-sistein'in potansiyometrik titrasyon eğrisi **mL NaOH**

- HClO₄
- HClO₄ + L-sistein
- . - . - HClO₄ + L-sistein + Zn²⁺

Çizelge – 3.17 : Çinko(II)–Adenin'in potansiyometrik titrasyon değerleri

mL	pH	mL	pH	mL	pH
0.0	1.70	3.6	2.56	7.2	10.67
0.2	1.72	3.8	2.73	7.4	10.79
0.4	1.74	4.0	2.93	7.6	10.92
0.6	1.77	4.2	3.29	7.8	10.99
0.8	1.80	4.4	3.65	8.0	11.00
1.0	1.82	4.6	3.96		
1.2	1.86	4.8	4.33		
1.4	1.88	5.0	4.67		
1.6	1.92	5.2	5.54		
1.8	1.96	5.4	6.29		
2.0	2.00	5.6	6.46		
2.2	2.04	5.8	6.59		
2.4	2.09	6.0	6.79		
2.6	2.14	6.2	7.23		
2.8	2.21	6.4	9.16		
3.0	2.27	6.6	9.71		
3.2	2.35	6.8	10.17		
3.4	2.45	7.0	10.45		



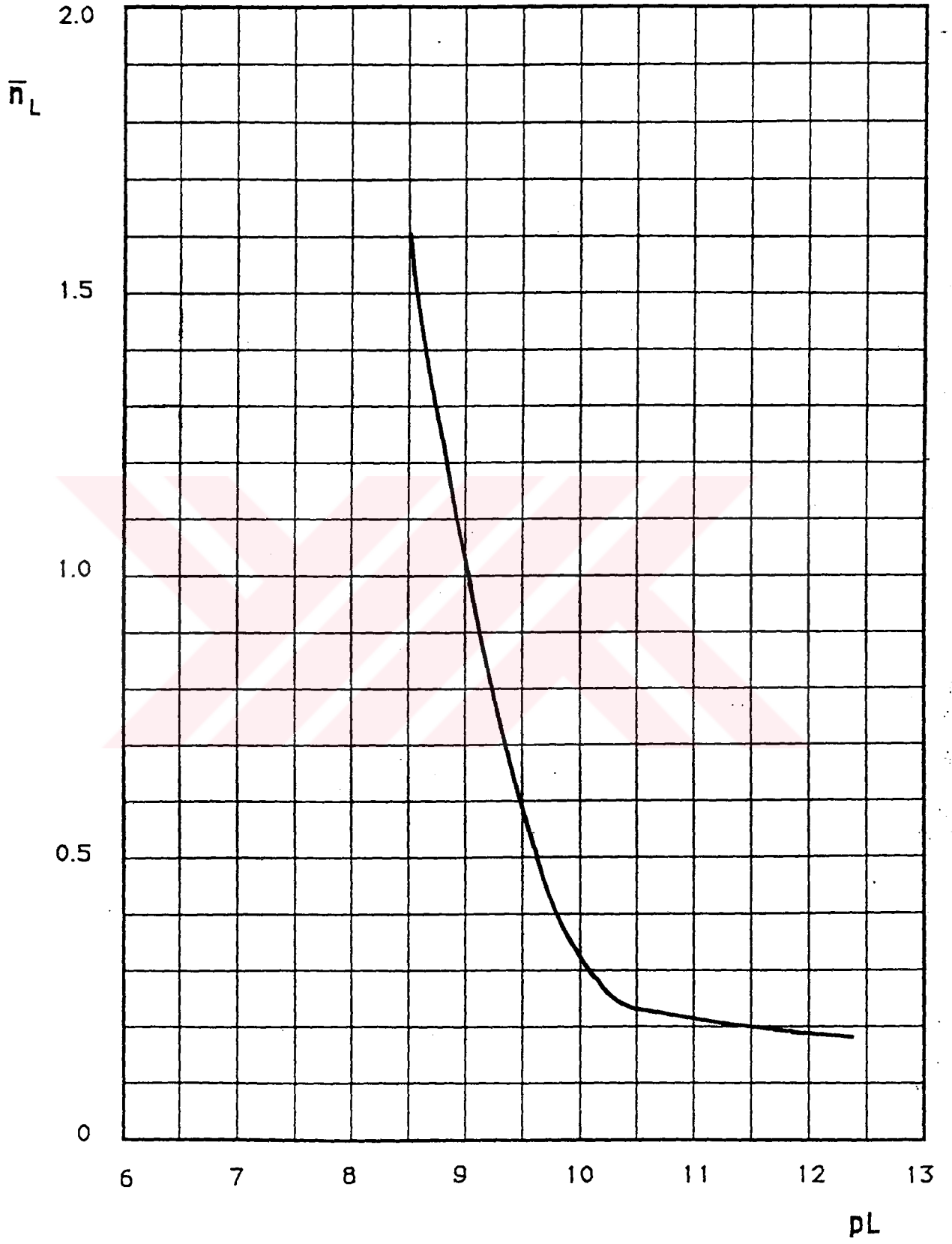
Grafik - 3.24: Çinko(II)-Adenin'in potansiyometrik titrasyon eğrisi

mL NaOH

- HClO₄
- . - HClO₄ + Adenin
- - - HClO₄ + Adenin + Zn²⁺

Çizelge – 3.18 : Çinko(II)-L-sistein kompleksi için \bar{n}_L ve pL değerleri

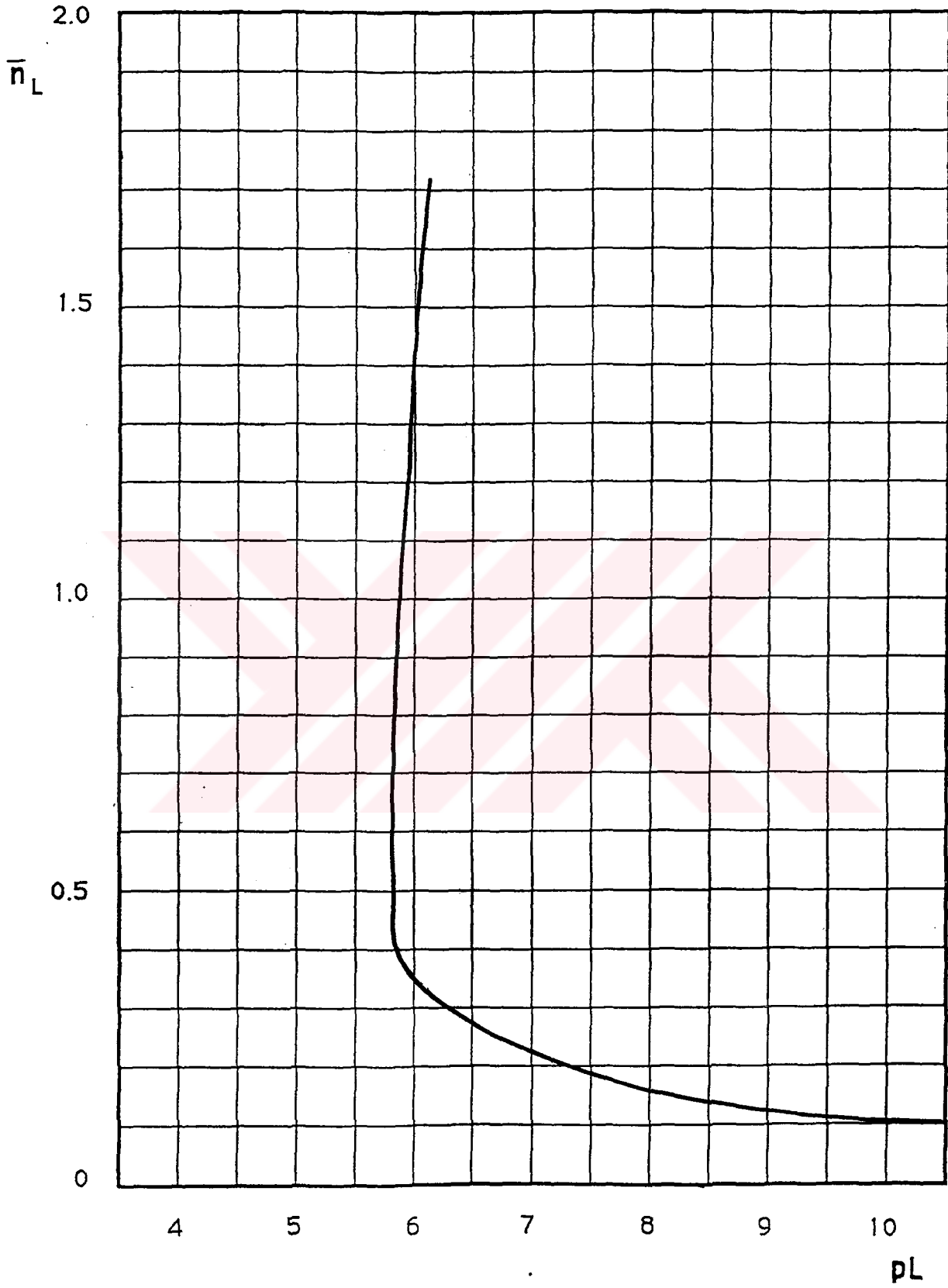
pH	v_3	\bar{n}_L	pL	pH	v_3	\bar{n}_L	pL
1.75	1.00	0.17	17.4	5.50	5.73	0.58	9.45
2.00	2.76	0.31	16.8	5.75	6.08	0.95	9.08
2.25	3.90	0.36	16.2	6.00	6.42	1.28	8.75
2.50	4.52	0.31	15.6	6.25	6.73	1.59	8.50
2.75	4.88	0.25	15.0	6.50	6.97	1.85	8.46
3.00	5.08	0.20	14.4	6.75	7.05	1.94	8.34
3.25	5.19	0.21	13.9				
3.50	5.21	0.20	13.4				
3.75	5.22	0.16	12.8				
4.00	5.27	0.18	12.4				
4.25	5.29	0.19	11.8				
4.50	5.32	0.21	11.4				
4.75	5.37	0.22	10.8				
5.00	5.40	0.23	10.4				
5.25	5.53	0.36	9.89				



Grafik - 3.25: Çinko(II)-L-sistein kompleksi için $\bar{n}_L = f(pL)$ eğrisi

Çizelge – 3.19 : Çinko(II)-Adenin kompleksi için \bar{n}_L ve pL değerleri

pH	v_3	\bar{n}_L	pL	pH	v_3	\bar{n}_L	pL
2.00	1.97	0.37	12.0	5.75	5.22	0.07	6.27
2.25	2.91	0.11	11.4	6.00	5.29	0.20	6.05
2.50	3.49	0.14	11.0	6.25	5.37	0.38	5.84
2.75	3.81	0.12	10.4	6.50	5.68	1.04	5.82
3.00	4.03	0.11	9.97	6.75	5.98	1.71	6.09
3.25	4.19	0.11	9.51				
3.50	4.31	0.13	9.07				
3.75	4.48	0.17	8.67				
4.00	4.63	0.18	8.29				
4.25	4.78	0.23	7.96				
4.50	4.91	0.21	7.64				
4.75	5.03	0.24	7.36				
5.00	5.11	0.22	7.08				
5.25	5.16	0.15	6.80				
5.50	5.20	0.18	6.55				



Grafik - 3.26: Çinko(II)-Adenin kompleksi için $\bar{n}_L = f(pL)$ eğrisi

Çinko(II)-L-sistein ile Çinko(II)-Adenin'in (1:1) bileşimindeki kompleksleri de çalışılarak oluşum sabitleri ($I = 0,22$) :

Çinko(II)-L-sistein için;

$$\bar{n}_L = 0,5 \quad \text{için} \quad \log K = 9,40 \quad (3.50)$$

Çinko(II)-Adenin için;

$$\bar{n}_L = 0,5 \quad \text{için} \quad \log K = 7,15 \quad (3.51)$$

olarak bulundu. Bulunan bu değerler literatür değerleri ile uygunluk içindedir (11, 26).

3.3.7.2. Çinko(II) karışık kompleksinin incelenmesi

(Bölüm 3.3.1.) de anlatıldığı gibi hazırlanan titrasyon karışımı potansiyometrik olarak titre edildi. Potansiyometrik titrasyon sonuçları (Çizelge – 3.20) de ve potansiyometrik titrasyon eğrileri (Grafik – 3.27) de verilmiştir.

Titrasyon sırasında başlangıçta renksiz olan çözelti titrasyon sırasında $pH = 5,70 - 6,10$ dolayında çökme başladı ve titrasyon sonunda beyaz bir çökelti meydana geldi.

Potansiyometrik titrasyon eğrilerinin incelenmesinden ($HClO_4$) ; (L-sistein + $HClO_4$) ve (L-sistein + $HClO_4$ + Adenin + Çinko(II)) eğrileri arasındaki ayrılmalar karışık kompleksin ortaya çıktığını göstermektedir (Grafik – 3.27).

Potansiyometrik titrasyon eğrilerinden (3.12) ve (3.13 ; 3.14) formülleri kullanılarak \bar{n}_L ve pL değerleri hesaplandı. Sonuçlar (Çizelge – 3.21) de verilmiştir. Bulunan bu değerler yardımı ile $\bar{n}_L = f(pL)$ grafiği çizilmiştir (Grafik – 3.28).

(Grafik – 3.28) den karışık kompleksin oluşum sabitleri ($I = 0,22$) :

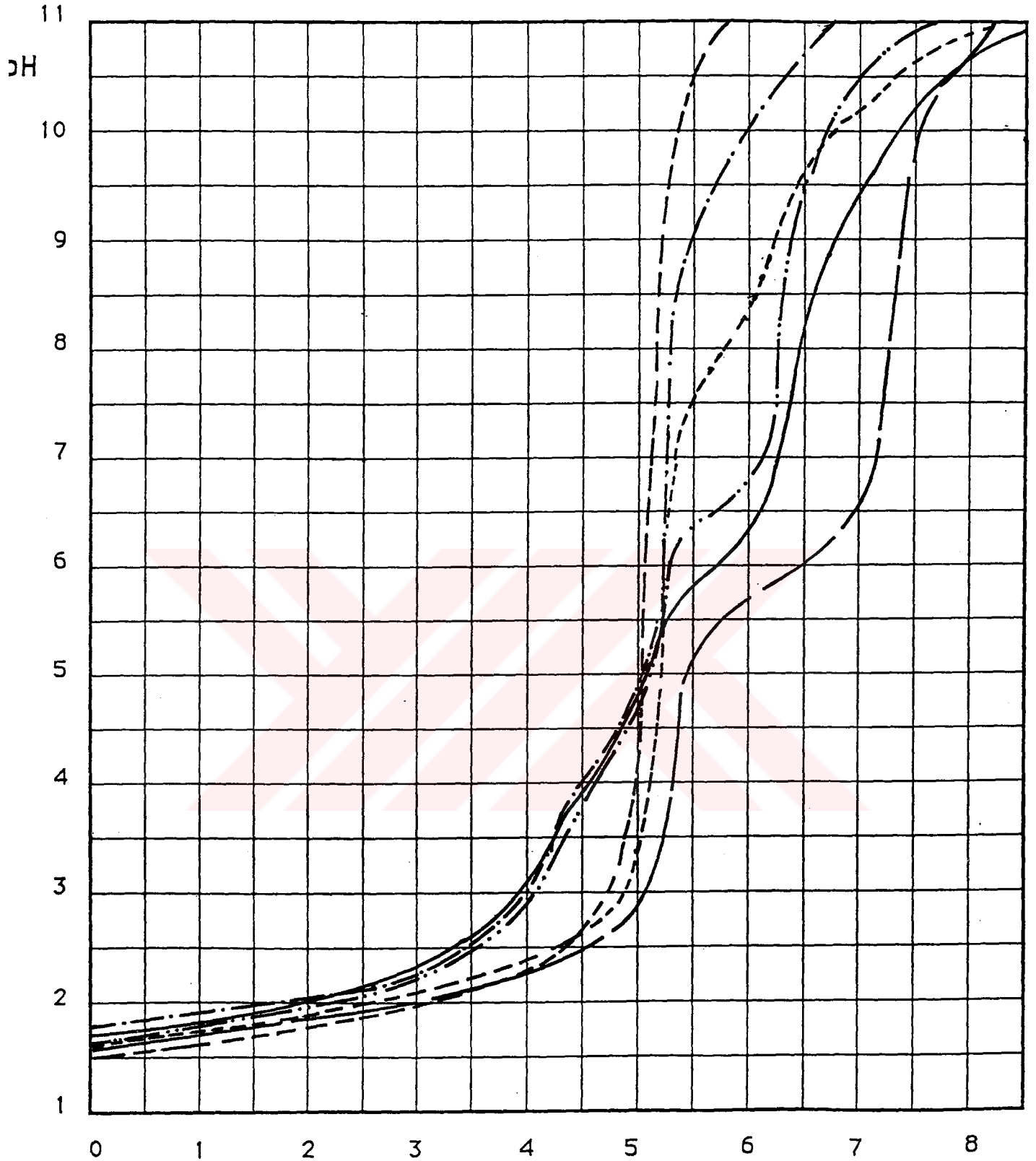
$$\bar{n}_L = 0,5 \quad \text{için} \quad \log K_1 = 6,85 \quad (3.52)$$

$$\bar{n}_L = 1,5 \quad \text{için} \quad \log K_2 = 6,00 \quad (3.53)$$

olarak bulundu.

Çizelge – 3.20 : Çinko(II)–L–sistein–Adenin (1:1:2) kompleksinin potansiyometrik titrasyon değerleri

mL	pH	mL	pH	mL	pH
0.0	1.71	3.6	2.66	7.2	9.73
0.2	1.73	3.8	2.82	7.4	10.02
0.4	1.76	4.0	3.09	7.6	10.32
0.6	1.79	4.2	3.40	7.8	10.52
0.8	1.82	4.4	3.80	8.0	10.65
1.0	1.85	4.6	4.11	8.2	10.76
1.2	1.88	4.8	4.41	8.4	10.82
1.4	1.92	5.0	4.86		
1.6	1.95	5.2	5.40		
1.8	2.00	5.4	5.74		
2.0	2.04	5.6	5.90		
2.2	2.09	5.8	6.08		
2.4	2.13	6.0	6.28		
2.6	2.20	6.2	6.70		
2.8	2.26	6.4	7.80		
3.0	2.34	6.6	8.60		
3.2	2.43	6.8	9.05		
3.4	2.52	7.0	9.39		



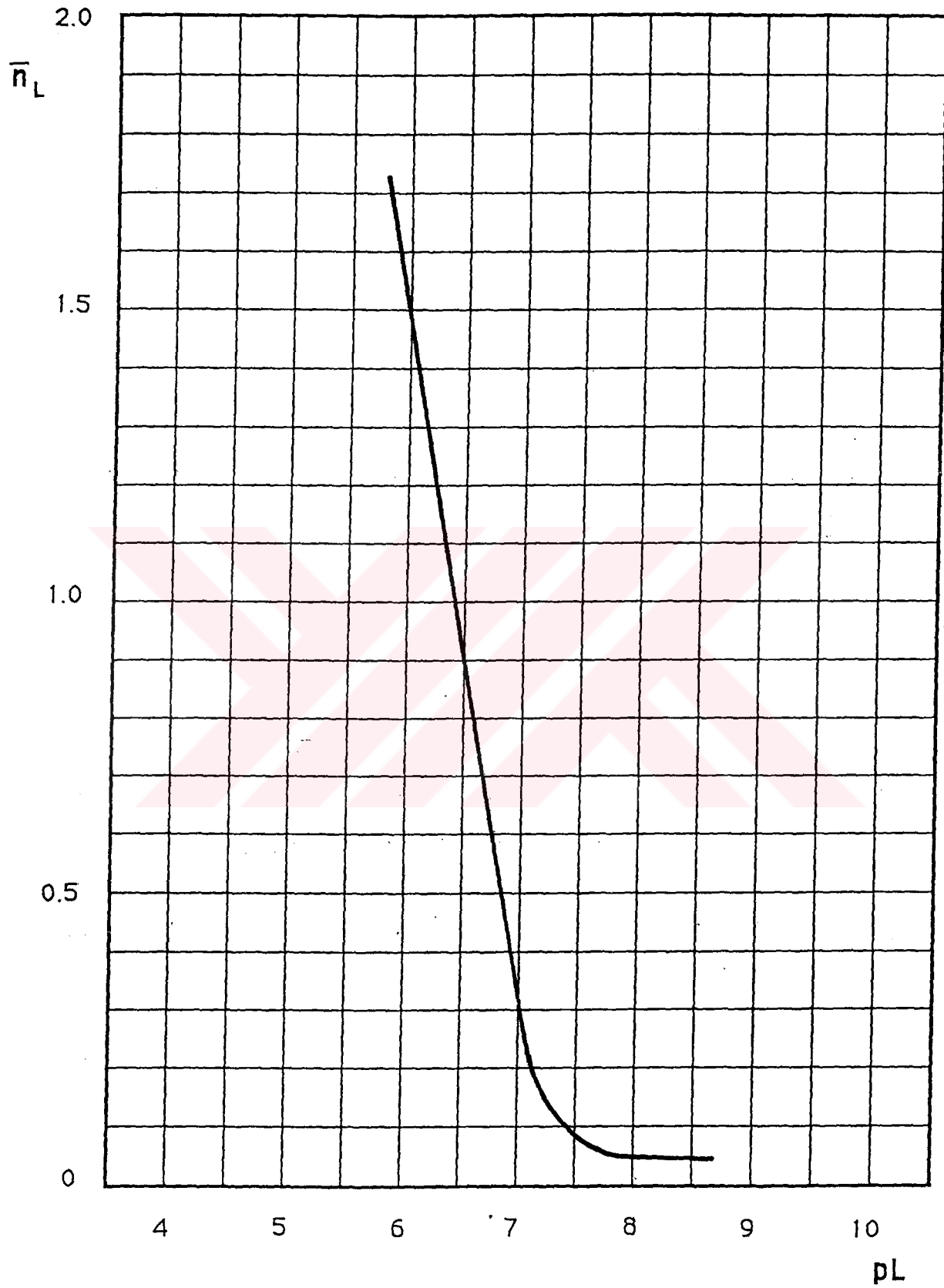
Grafik - 3.27 : Çinko(II)-L-sistein-Adenin (1:1:2) kompleksinin potansiyometrik titrasyon eğrisi.

mL NaOH

- HClO_4
- $\text{HClO}_4 + \text{L-sistein}$
- — — $\text{HClO}_4 + \text{L-sistein} + \text{Zn}^{2+}$
- . — $\text{HClO}_4 + \text{Adenin}$
- .. — $\text{HClO}_4 + \text{Adenin} + \text{Zn}^{2+}$
- $\text{HClO}_4 + \text{L-sistein} + \text{Zn}^{2+} + \text{Adenin (1:1:2)}$

Çizelge – 3.21 : Zn(II)-L-sistein-Adenin (1:1:2) kompleksinin \bar{n}_L ve pL değerleri

pH	v_3	\bar{n}_L	pL	pH	v_3	\bar{n}_L	pL
2.00	1.73	0.18	11.9	5.25	5.14	0.11	6.79
2.25	2.72	-0.08	11.4	5.50	5.25	0.29	6.58
2.50	3.32	-0.03	10.9	5.75	5.45	0.60	6.41
2.75	3.70	0.00	10.4	6.00	5.70	1.12	6.36
3.00	3.93	0.00	9.95	6.25	5.98	1.73	6.61
3.25	4.12	0.02	9.49				
3.50	4.28	0.10	9.06				
3.75	4.39	0.05	8.64				
4.00	4.54	0.05	8.26				
4.25	4.70	0.12	7.93				
4.50	4.82	0.07	7.61				
4.75	4.95	0.09	7.33				
5.00	5.04	0.08	7.05				



Grafik - 3.28: Çinko(II)-L-sistein-Adenin (1:1:2) kompleksinin $\bar{n}_L = f(pL)$ eğrisi

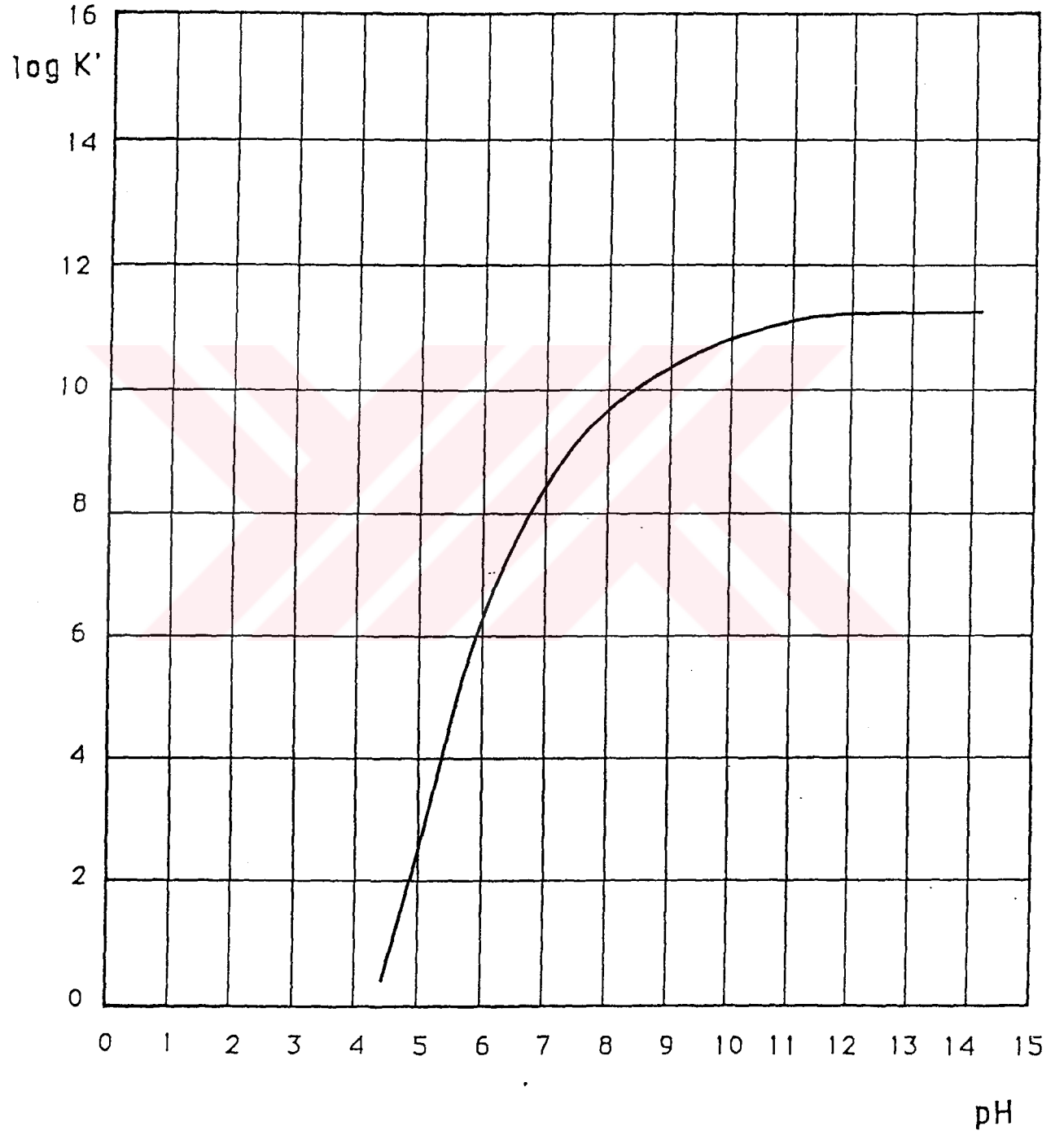
Bulunan bu oluşum sabitleri yardımı ile koşullu oluşum sabitleri (3.30) formülü ile hesaplandı ve grafiği çizildi (Grafik – 3.29).

Karışık komplekste ortamda bulunan türlerin pH'a karşı bağıl bolluklarının grafiği çizilmiştir (Grafik – 3.30). (Grafik – 3.29) un incelenmesinden hesaplanan koşullu oluşum sabitlerinin maksimum olduğu pH bölgesinin, karışık kompleksin bulunduğu pH bölgesi ile uyum içersinde olduğu gözlenmiştir.

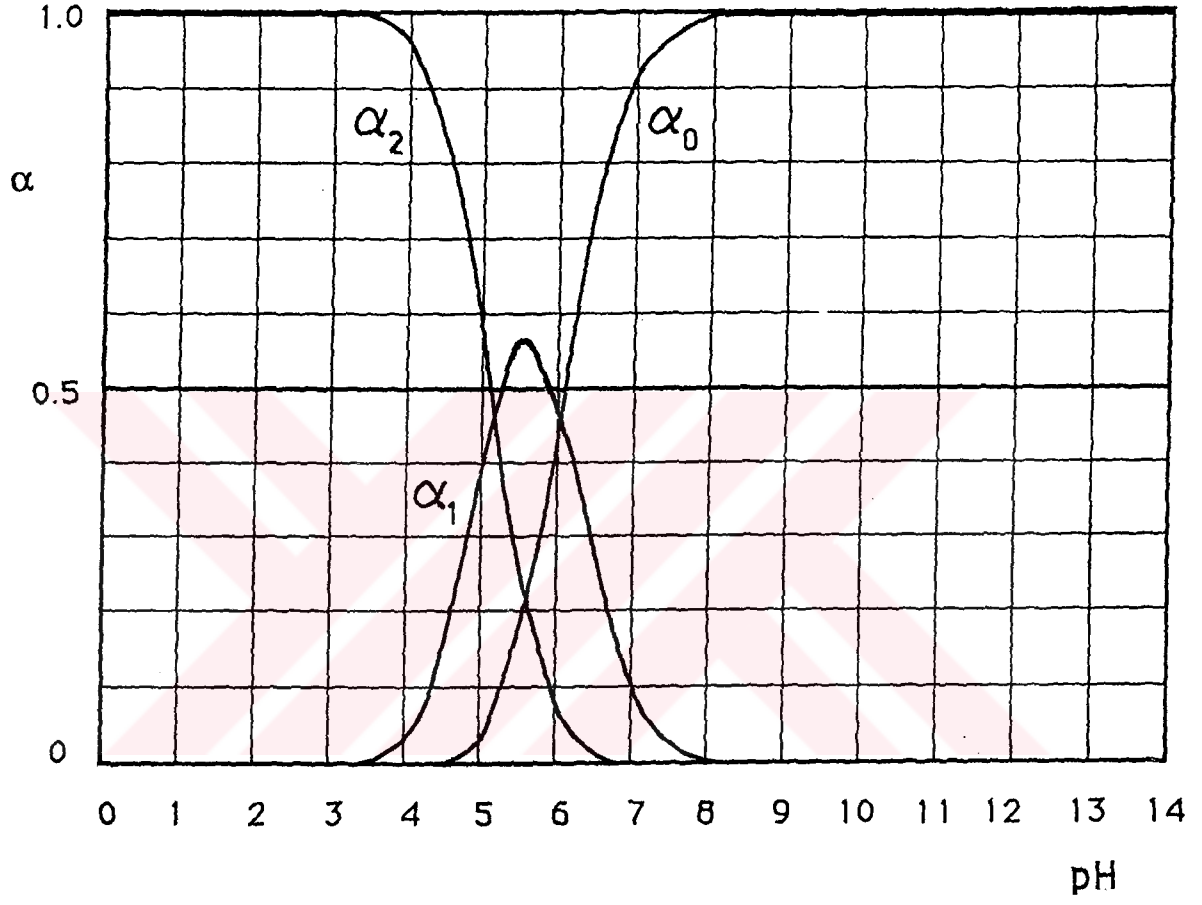
Çinko(II)–L–sistein–Adenin karışık kompleksinin (1:1:1) bileşiminde olduğu durumda ise oluşum sabiti ($I = 0,22$) :

$$\bar{n}_L = 0,5 \text{ için} \quad \log K = 7,45 \quad (3.54)$$

olarak bulundu.



Grafik - 3.29: Çinko(II)-L-sistein-Adenin (1:1:2) kompleksinin koşullu oluşum eğrisi



Grafik - 3.30: Çinko(II)-L-sistein-Adenin (1:1:2) kompleksinin pH'a bağlı
bağlı bolluk eğrisi
 $\alpha_0 = \text{ZncisAd}_2$; $\alpha_1 = \text{ZncisAd}$; $\alpha_2 = \text{Zncis}$

4. SONUÇ VE TARTIŞMA

Bu çalışmada ligand olarak bir amino asit olan L-sistein ile DNA bazlarından Adenin kullanıldı. Çalışmalar sulu çözeltide yapıldı ve ortamın iyonik kuvveti NaClO_4 yardımıyla $I = 0,22$ de sabit tutuldu.

İkili ligand karışımlarının metaller ile oluşturduğu karışık komplekslerin kararlılık sabitlerinin tayini ve hesaplamalar Calvin-Bjerrum ve Irving-Rossotti yöntemleri kullanılarak yapıldı. Hazırlanan metal içeren karışımlar potansiyometrik olarak titre edildi (Grafik – 3.11 ; 3.19 ; 3.27). Potansiyometrik titrasyon eğrilerinden yararlanılarak hesaplanan \bar{n}_L değerleri ile $\bar{n}_L = f(pL)$ grafikleri çizildi (Grafik – 3.12 ; 3.20 ; 3.28). Potansiyometrik titrasyon eğrilerinin incelenmesinde, (HClO_4) ; $(\text{L-sistein} + \text{HClO}_4)$ ve $(\text{L-sistein} + \text{HClO}_4 + \text{Adenin} + \text{metal})$ eğrileri arasındaki ayrılmalar karışık kompleksin ortaya çıktığını göstermektedir. Metal içeren karışımların titrasyonları sırasında çözeltilerde ortamın pH'ına bağlı olarak renk değişimleri ortaya çıkmakta ve çökeltiler oluşmaktadır. Bu renk değişimleri (Çizelge – 4.1) de topluca verilmiştir.

Çizelge – 4.1 : Metal içeren titrasyon karışımlarındaki renk değişimleri

Metal	Başlangıç rengi	Renk değişimleri
Nikel (II)	renksiz	açık pembe (pH = 5,20); koyu pembe (pH = 5,40 – 5,50); çökme (pH = 7,10 – 8,10) ; pembe çökelti
Kobalt (II)	açık pembe	sarı (pH = 1,90); koyu sarı (pH = 3,60); sarı-kırmızı (pH = 4,50) ; çökme (pH = 7,30 – 8,30) ; kırmızı-kahverengi çökelti
Çinko (II)	renksiz	çökme (pH = 5,70 – 6,10) ; beyaz çökelti

Metal kompleksleri için çizilen $\bar{n}_L = f(pL)$ oluşum eğrilerinden (Grafik – 3.12 ; 3.20 ; 3.28) bulunan oluşum sabitleri (Çizelge – 4.2) de topluca verilmiştir.

Çizelge – 4.2 : Metal komplekslerinin oluşum sabitleri (I = 0,22 ; t = 25°C)

Metal	log K ₁	log K ₂	log β ₂
Nikel (II)	6.70	6.15	12.85
Kobalt (II)	9.50	—	9.50
Çinko (II)	6.85	6.00	12.85

Analitik uygulamalarda sistemdeki farklı ligandların, komplekslerin oluşumunda etkili olduğu bilinmektedir. Bunun için koşullu oluşum sabitleri tanımlaması yapılmıştır. Koşullu oluşum sabitleri ligandlar ve metallerin mol fraksiyonlarından (α) hesaplanabilmektedir.

Bu çalışmada sistemde bulunan ligandlar ve metaller gözönüne alınarak koşullu oluşum sabitleri hesaplanmış ve koşullu oluşum sabitlerinin karışık kompleksin oluşum sabitleri ile uyum içinde olduğu gözlenmiştir. Bu sonuç hesaplama yolu ile karışık komplekslerin kararlılık sabitlerinin bulunmasını sağlamaktadır.

Burada ligandların asit sabiti değerleri, metalle oluşturduğu komplekslerin oluşum sabitleri veri olarak kullanılmakta ve koşullu oluşum sabiti yani karışık komplekslerin kararlılık sabitleri hesaplanabilmektedir.

Koşullu oluşum sabiti karışık kompleksin β sına karşılık gelmektedir. ($\beta_n = K_1 K_2 \dots K_n$). Bu çalışmada bulunan karışık komplekslerin oluşum sabitleri $\beta_2 = K_1 K_2$ karışık komplekslerden hesaplanan koşullu oluşum sabitleri ile uyum içindedir.

Nikel (II) – L – sistein – Adenin₂ ve Çinko (II) – L – sistein – Adenin₂ sistemleri için $\bar{n}_L = f(pL)$ grafiğinden $\bar{n}_L = 0,5$ ve $\bar{n}_L = 1,5$ için okunan $\log K_1$ ve $\log K_2$ değerleri koşullu oluşum sabitleri ile uyum içindedir. Kobalt(II)–L–sistein–Adenin sistemi için $\bar{n}_L = f(pL)$ grafiğinden $\bar{n}_L = 0,5$ için okunan $\log K$ değeri koşullu oluşum sabiti ile uyum içindedir.

Karışık komplekslerin koşullu oluşum eğrilerinin bulunduğu grafikler incelenerek kompleksleşme pH aralıkları, koşullu oluşum sabitlerinin maksimum değerleri ve buna karşılık olan pH değerleri (Çizelge – 4.3) de gösterilmiştir.

Çizelge – 4.3 : Koşullu oluşum sabitleri

Metal	Kompleksleşme pH aralığı	$\log K'_{max}$	$\log K'$ nün max. olduğu pH
Nikel(II)	4.50 – 13.5	13.0	11.0
Kobalt(II)	3.50 – 14.0	9.50	11.0
Çinko(II)	4.50 – 14.0	11.2	11.0

Karışık kompleks sistemlerde ortamda bulunan türlerin pH'a karşı bağlı bolluklarının incelenmesinde (Grafik – 3.14 ; 3.22 ; 3.30), hesaplanan koşullu oluşum sabitlerinin maksimum olduğu pH bölgesinin karışık kompleksin bulunduğu pH bölgesi ile çakıştığı gözlenmektedir (Grafik – 3.13 ; 3.21 ; 3.29).

Karışık ligand komplekslerinin oluşum eğilimlerini karakterize eden bir parametre de üçlü ve ikili sistemlerin oluşum sabitlerinin arasındaki farktır (15).

$$\Delta \log K = \log K_{MLY}^{ML, Y} - \log K_{MY}^{M, Y} \quad (4.1)$$

Bu fark,



denkleminin denge sabitidir. $\Delta \log K$ 'nın işaretine göre dengenin sağ ya da sol taraf lehine olduğu belirlenir. (4.2) denklemi,



(4.4) ve (4.5) denklemlerinin farkından bulunur.

Nikel(II)-L-sistein-Adenin₂ sistemi için :

$$\Delta \log K = \log K_{\text{NicisAd}_2}^{\text{NicisAd, Ad}} - \log K_{\text{NiAd}_2}^{\text{NiAd, Ad}} \quad (4.6)$$

$$\Delta \log K = 6.15 - 4.45 = 1.70 \quad (4.7)$$



Kobalt(II)-L-sistein-Adenin sistemi için :

$$\Delta \log K = \log K_{\text{CocisAd}}^{\text{Cocis, Ad}} - \log K_{\text{CoAd}}^{\text{Co, Ad}} \quad (4.9)$$

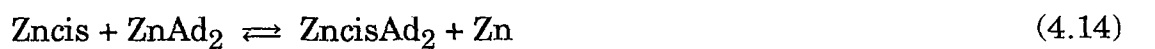
$$\Delta \log K = 9.50 - 4.80 = 4.70 \quad (4.10)$$



Çinko(II)-L-sistein-Adenin₂ sistemi için :

$$\Delta \log K = \log K_{\text{ZncisAd}_2}^{\text{ZncisAd, Ad}} - \log K_{\text{ZnAd}_2}^{\text{ZnAd, Ad}} \quad (4.12)$$

$$\Delta \log K = 6.00 - 5.95 = 0.05 \quad (4.13)$$



5. KAYNAKLAR

- 1- Irwing, H. M. and Rossotti, H.S. : *J. Chem. Soc.*, **1953**, 3397–3405 ; **1954**, 2904 – 2910.
- 2- L'Heureaux, G.A. and Martell, A.E. : *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **28**, 481 (1966).
- 3- Ün, R., *Organik Kimya*, 550–560 (1984).
- 4- *The Merck Index*. 9 th edition. Merck and Co. Inc. Rahway. N.J., U.S.A. (1976).
- 5- Arnow and Reitz, *Introduction to Organic and Biological Chemistry*, **547**, Ar6, 508–509.
- 6- Ün, R., *Organik Kimya*, 553 (1984).
- 7- Tekman, Ş. ve Öner, N. : *Genel Biyokimya*, 214–216 (1987).
- 8- *The Merck Index*. 11 th edition. Merck and Co. Inc. Rahway. N.J., U.S.A. (1989).
- 9- *Biyokimyada Modern Konular*. Milli Eğitim Basımevi. İstanbul, 134–136 (1973).
- 10- Tekman, Ş. ve Öner, N. : *Genel Biyokimya*, 286–301 (1987).
- 11- Khan, M.M.T. and Krishnamoorthy, C.R. : *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **33**, 1417 – 1425 (1971).
- 12- Harkins, T.R. and Freiser, H. : *J. Amer. Chem. Soc.*, **80**, 1132 – 1135 (1958).

- 13- Karpel, R.L., Kustin, K. and Wolff, M.A. : *The Journal of Physical Chemistry*, **75**, 799–804 (1971).
- 14- Chidambaram, M.V. and Bhattacharya, P.K. : *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **32**, 3271–3275 (1970).
- 15- Still, E. : *Analytica Chimica Acta*, **107**, 105 – 112 (1979).
- 16- Sathe, R.M., Mahadevon, N. and Shetty, S.Y. : *Indian J. Chem.*, **6**, 755–756, (1968).
- 17- Mellor, D.P. and Maley, L.E. : *Nature*, **159**, 370 (1947); *C.A.*, **41**, 4398e (1947).
- 18- Mellor, D.P. and Maley, L.E. : *Nature*, **161**, 436–437 (1948); *C.A.*, **42**, 4809d (1948).
- 19- Jones, J.G., Pole, J.B., Tomkinson, J.C. and Williams, R.J.P. : *J. Chem. Soc.*, **1958**, 2001–2009.
- 20- Bjerrum, J. : *Metal Ammine Formation in Aqueous Solution*. P. Haase and Son, Copenhagen (1941).
- 21- Calvin, M. and Wilson, K.W. : *J. Am. Chem. Soc.*, **67**, 2003–2007 (1945).
- 22- Freiser, H., Charles, R.G. and Johnstone, W.D. : *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 1383–1385 (1952).
- 23- Van Uitert, G. and Haas, C. : *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 451–455 (1953).
- 24- Van Uitert, G.F. and Fernelius : *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 3682–3684 (1953).
- 25- Laitinen, H.A. and Harris, W.E. : *Chemical Analysis*. 2nd ed. McGraw–Hill, Tokyo (1975).
- 26- Burger, K. (Ed.) : *Biocoordination Chemistry : Coordination Equilibria in Biologically Active Systems*, Ellis Horwood, New York (1990).

6. ÖZET

Bu çalışmada DNA bazlarından Adenin'in, L-sistein ile verdiği ikili ligand karışımlarının Ni(II), Co(II) ve Zn(II) ile oluşturduğu karışık komplekslerin kararlılık sabitleri Irwing-Rossotti yöntemi kullanılarak potansiyometrik yoldan tayin edilmiştir. Ayrıca oluşan komplekslerin koşullu sabitleri pH'a bağlı olarak hesaplanmış ve belirli bir pH bölgesinde koşullu oluşum sabitinin maksimum olduğu değerin deneysel olarak bulunan oluşum sabiti ile uyum içinde olduğu gözlenmiştir. Ayrıca hesaplanan koşullu oluşum sabitlerinden de yararlanılarak karışık kompleksten türeyen çeşitli türlerin bağlı bollukları incelenmiştir. Karışık komplekslerin kararlılık sabitleri $I = 0,22$ ve 25°C de Nikel(II)-L-sistein-Adenin₂ için $\log K_1 = 6,70$; $\log K_2 = 6,15$; Kobalt(II)-L-sistein-Adenin için $\log K = 9,50$; Çinko(II)-L-sistein-Adenin₂ için $\log K_1 = 6,85$; $\log K_2 = 6,00$ olarak bulunmuştur.

7. SUMMARY

THE DETERMINATION OF THE STABILITY CONSTANTS OF THE MIXED-LIGAND COMPLEXES OF ADENINE AND L-CYSTEINE WITH Ni(II), Co(II) AND Zn(II)

In this study the stability constants of mixed complexes from DNA bases ie Adenine and L-cysteine with Ni(II), Co(II) and Zn(II) were determined using potentiometric method by the Irving-Rossotti procedure. In addition, the conditional formation constants were calculated depending on pH values. The maximum values of the conditional formation constants were found to be in accordance with the mixed-ligand complex formation constants in a determined pH region. In addition, the mole fractions of different species from mixed complexes were investigated using the calculated conditional formation constants. The values of stability constants of mixed-ligand complexes at 25°C (I = 0,22) are as follows : $\log K_1 = 6,70$; $\log K_2 = 6,15$ for Ni(II)-L-cysteine-Adenine₂ ; $\log K = 9,50$ for Co(II)-L-cysteine-Adenine ; $\log K_1 = 6,85$; $\log K_2 = 6,00$ for Zn(II)-L-cysteine-Adenine₂ .

8. ÖZGEÇMİŞ

1967 yılında İstanbul'da doğdum. İlk, orta ve lise öğrenimimi İstanbul'da tamamladıktan sonra 1984 yılında İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği bölümüne girdim ve 1988 yılında Kimya Mühendisi olarak mezun oldum. Marmara Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü Analitik Kimya Anabilim Dalı'nda Şubat-1989 döneminde Yüksek Lisans çalışmalarına başladım ve Ağustos-1989'da ise aynı bölüme Araştırma görevlisi olarak girdim. Şubat-91 döneminde ise Doktora çalışmalarına başladım. Mayıs-92'de doktora yeterlilik sınavını verdim ve doktora tez konumu alarak çalışmaya başladım.