



T.C.
MARMARA ÜNİVERSİTESİ
SAĞLIK BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**3,4,5 d-BLOĞU METALLERİ İLE BİOLİGAND KREATİNİN
VE BAZI AMİNO ASİTLERİN OLUŞTURDUĞU
KARIŞIK KOMPLEKSLERİN ANALİTİK
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

118072

118012

SERAP KARADERİ
DOKTORA TEZİ

ANALİTİK KİMYA
ANABİLİM DALI

**T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ**

Danışman
Prof.Dr. MÜRŞİT PEKİN

İSTANBUL-2002

TEŞEKKÜR

Bilgi ve çalışmalarından yararlandığım danışmanım Sayın Prof. Dr. Mürşit Pekin'e teşekkür ederim.

Bu çalışmanın hazırlanmasında bilimsel bilgi, birikim ve deneyimleriyle çalışmam boyunca bana her türlü desteği hiç eksilmeyen ve büyük emeği geçen, her sorunda yardımını gördüğüm ve hiçbir zaman hakkını ödeyemeyeceğim değerli hocam Sayın Prof. Dr. Emre Dölen'e şükran, saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Sayın Doç. Dr. Seza Baştuğ'a da ilgi ve yardımlarından dolayı teşekkür ederim.

Çalışmam sırasında her zaman desteklerini esirgemeyen Doç. Dr. Güler Yalçın'a, Yrd. Doç. Dr. Hülya Demir'e, Yrd. Doç. Dr. Nur Yars Özarıslan'a ve Yrd. Doç. Dr. Filiz Özdemir'e teşekkürü bir borç bilirim.

Çalışmalarım boyunca her zaman dostluk, teşvik ve yardımlarını esirgemeyen sevgili arkadaşım Yrd. Doç Dr. Dilek Bilgiç'e ve bana her zaman sevgi ve anlayışla destek olan Arş. Gör. Dr. Şebnem Yılmaz'a, Arş. Gör. Gülbin Erdoğan'a, Arş. Gör. Beril Anılanmert'e ve Arş. Gör. Deniz Çıkla Yılmaz'a tüm kalbimle teşekkür ederim.

Bu çalışmamı bitirmem için bana destek olan tüm dost ve arkadaşlarıma ve Dr. Dilek Arslan'a teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

1. ÖZET	1
2. SUMMARY	3
3. GİRİŞ VE AMAÇ	5
4. GENEL BİLGİLER.....	7
4.1. Amino Asitler	7
4.1.1.Genel Bilgiler.....	7
4.2. Kreatinin	13
4.2.1.Genel Bilgiler.....	13
4.2.2.Özellikleri	14
4.2.3.Metal Kompleksleri	17
4.3. L-Asparajin.....	19
4.3.1.Genel Bilgiler.....	19
4.3.2.Özellikleri	20
4.3.3.Metal Kompleksleri	22
4.4. Glutamik Asit	24
4.4.1.Genel Bilgiler.....	24
4.4.2.Özellikleri	25
4.4.3.Metal Kompleksleri	27
4.5. Koordinasyon Bileşiklerin Oluşumu ve Kararlılığı.....	29
4.5.1.Koordinasyon Bileşiklerinin Kararlılığı	29
4.5.2.Kararlılık Sabitleri	30
4.6. Kararlılık Sabitlerinin Tayininde Kullanılan Potansiyometrik Yöntemler.....	33
4.6.1.Bjerrum Yöntemi	33
4.6.2.Calvin-Bjerrum Yöntemi	38
4.6.3.Irwing ve Rossotti Yöntemi.....	39
4.7. Verilen Bir pH-da Ortamdaki Türlerin Konsantrasyonlarının Hesaplanması ...	45
4.8. Koşullu Oluşum Sabitleri	48
4.9. Karışık Kompleksler	51

5. GEREÇ VE YÖNTEM.....	52
5.1. ÖN İNCELEMELER.....	52
5.1.1. Kullanılan Alet ve Maddeler.....	52
6. BULGULAR.....	53
6.1. Protonlanma Sabitlerinin Tayini.....	53
6.1.1.Kreatinin Protonlanma Sabitlerinin Tayini.....	53
6.1.2.Kreatin'den Türeyen Türlerin Bağlı Bollukları.....	59
6.1.3.Metal Komplekslerinin Kararlılık Sabitlerinin Tayini	60
6.1.3.1.Bakır (II)- Kreatinin Kompleksinin İncelenmesi.....	69
6.1.3.2.Kobalt (II) – Kreatinin Kompleksinin İncelenmesi	76
6.1.3.3.Çinko (II) – Kreatinin Kompleksinin İncelenmesi	83
6.1.3.4.Kadmiyum (II) – Kreatinin Kompleksinin İncelenmesi.....	90
6.1.3.5.Mangan (II) – Kreatinin Kompleksinin İncelenmesi.....	96
6.1.3.6.Krom (II) – Kreatinin Kompleksinin İncelenmesi	102
6.1.4.İkili ve Karışık (Üçlü) Komplekslerin Koşullu Oluşum Sabitlerinin Tayini.....	64
6.1.5.İkili ve Karışık (Üçlü) Komplekslerin (1:1) (1:1:1) Koşullu Oluşum Sabitlerinin Tayini	66
6.1.6.Karışık (Üçlü) Kompleksten Türeyen Çeşitli Türlerin Bağlı Bolluklarının Bulunması.....	68
6.2. Protonlanma Sabitlerinin Tayini.....	107
6.2.1.L-Glutamik Asitin Protonlanma Sabitleri	
6.2.2.L-Glutamik Asitten Türeyen Türlerin Bağlı Bollukları.....	113
6.2.3.Metal Komplekslerinin Kararlılık Sabitlerinin Tayini	114
6.2.3.1.Bakır (II) – L-Glutamik Asit Kompleksinin İncelenmesi	117
6.2.3.2.Kobalt (II) – L-Glutamik Asit Kompleksinin İncelenmesi	124
6.2.3.3.Çinko (II) – L-Glutamik Asit Kompleksinin İncelenmesi.....	132
6.2.3.4.Kadmiyum (II) – L-Glutamik Asit Kompleksinin İncelenmesi ..	138
6.2.3.5.Mangan (II) – L-Glutamik Asit Kompleksinin İncelenmesi	145
6.3. Karışık Kompleksler	152
6.3.1.Bakır (II) Kompleksinin İncelenmesi	152
6.3.1.1. Bakır (II) – L-Glutamik Asit – Kreatinin Kompleksi.....	152

6.3.2. Kobalt (II) Kompleksinin İncelenmesi	161
6.3.1.1.Kobalt (II) – L-Glutamik Asit – Kreatinin Kompleksi.....	161
6.3.2.Çinko (II) Kompleksinin İncelenmesi	170
6.3.3.1. Kobalt (II) – L-Glutamik Asit – Kreatinin Kompleksi	170
6.3.4.Kadmiyum (II) Kompleksinin İncelenmesi.....	179
6.3.4.1. Kadmiyum (II) – L-Glutamik Asit – Kreatinin Kompleksi.....	179
6.3.5.Mangan (II) Kompleksinin İncelenmesi.....	188
6.3.5.1. Mangan (II) – L-Glutamik Asit – Kreatinin Kompleksi.....	188
6.4. Protonlanma Sabitlerinin Tayini.....	197
6.4.4.L-Asparajin'nin Protonlanma Sabitleri	197
6.4.5.L-Asparajin'den Türeyen Türlerin Bağlı Bollukları.....	203
6.4.6.Metal Komplekslerinin Kararlılık Sabitlerinin Tayini	204
6.4.3.1. Bakır (II) – L-Asparajin Kompleksinin İncelenmesi.....	207
6.4.3.2. Kobalt (II) – L-Asparajin Kompleksinin İncelenmesi.....	214
6.4.3.3. Çinko (II) – L-Asparajin Kompleksinin İncelenmesi.....	222
6.4.3.4. Kadmiyum (II) – L-Asparajin Kompleksinin İncelenmesi.....	230
6.4.3.5. Mangan (II) – L-Asparajin Kompleksinin İncelenmesi.....	238
6.5.1. Bakır (II) Kompleksinin İncelenmesi	245
6.5.1.1. Bakır (II) – L-Asparajin – Kreatinin kompleksi	245
6.5.2. Kobalt (II) kompleksinin İncelenmesi	255
6.5.2.1. Kobalt (II) – L-Asparajin – Kreatinin kompleksi	255
6.5.3. Çinko (II) Kompleksinin İncelenmesi	265
6.5.3.1. Çinko (II) – L-Asparajin – Kreatinin kompleksi	265
6.5.4. Kadmiyum (II) Kompleksinin İncelenmesi.....	274
6.5.4.1 Kadmiyum (II) – L-Asparajin – Kreatinin kompleksi	274
6.5.5. Mangan (II) Kompleksinin İncelenmesi.....	283
6.5.5.1. Mangan (II) – L-Asparajin – Kreatinin kompleksi	283
7. TARTIŞMA VE SONUÇ	292
8. EKLER	294
8.3. Kullanılan Bilgisayar Programları.....	295
9. KAYNAKLAR.....	296
10. ÖZGEÇMİŞ	302

III. KISALTMALAR VE SİMGELER

1. L-Asparajin Asp
2. L-Glutamik asid..... Glutasid
3. Kreatinin..... Kreat

1. ÖZET

Bu çalışmada bioligand Kreatinin'nin L-Glutamik asid ve Kreatinin'nin L-Asparajin ile verdiği ikili ligand karışımlarının Cu(II), Co(II), Zn(II), Cd(II), Mn(II) metalleri ile oluşturduğu karışık komplekslerin kararlılık sabitleri Irving-Rossotti yöntemi kullanılarak potansiyometrik olarak tayin edilmiştir. Ayrıca oluşan komplekslerin koşullu oluşum sabitleri pH'a bağlı olarak hesaplanmış ve belirli bir pH bölgesinde koşullu oluşum sabitinin maksimum olduğu değerin deneysel olarak bulunan oluşum sabiti (kararlılık sabiti) ile uyum içinde olduğu gözlenmiştir. Hesaplanan koşullu oluşum sabitlerinden yararlanılarak karışık kompleksten türeyen çeşitli türlerin bağıl bollukları incelenmiştir. Kreatinin, L-Asparajin ve L-Glutamik asit'in protonlanma ve asit sabitleri $I = 0,11$ ve 25° de

$$\text{Kreatinin} \quad \log k = pk_a = 4,90$$

$$\text{L-Asparajin} \quad \log k_1 = pk_{a_2} = 8,85$$

$$\log k_2 = pk_{a_1} = 2,05$$

$$\text{L-Glutamik Asit} \quad \log k_1 = pk_{a_3} = 9,75$$

$$\log k_2 = pk_{a_2} = 4,20$$

$$\log k_3 = pk_{a_1} = 2,35$$

olarak bulunmuştur.

Karışık komplekslerin kararlılık sabitleri $I = 0,11$ ve 25°C dir. (Tablo-1.1) verilmiştir.

Tablo-1.1: Ligand ve metal komplekslerin kararlılık sabitleri

Ligand	Metal					
	Log β	Cu(II)	Co(II)	Zn(II)	Cd(II)	Mn(II)
Kreatinin-L-Asparajin	Log β_1	4,04	3,06	3,28	2,96	3,08
	Log β_2	7,78	–	–	–	–
	Log β_1	3,90	3,95	3,49	4,02	3,79
Kreatinin-L-Glutamik asit	Log β_1	3,90	3,95	3,49	4,02	3,79
	Log β_2	7,36	–	–	–	–

Kreatinin-L-Asparajin ve Kreatinin-L-Glutamik asit ikili ligand karışımlarının Cu(II), Co(II), Zn(II), Cd(II), Mn(II) metalleri ile kompleks oluşturduğu görülmüştür.

2. SUMMARY

THE DETERMINATION OF THE STABILITY CONSTANTS OF MIXED-LIGAND COMPLEXES OF CREATININE AND L-GLUTAMIC ACID; CREATININE AND L-ASPARAGINE WITH Cu(II), Co(II), Zn(II), Cd(II), Mn(II)

In this study the stability constants of mixed complexes of Creatinine and L-Glutamic acid; Creatinine and L-Asparagine with Cu(II), Co(II), Zn(II), Cd(II), Mn(II) were determined using potentiometric method by the Irving-Rossotti procedure. Additionally, the conditional formation constants were calculated dependent 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 mol fractions of different species of mixed complexes were investigated using the calculated conditional formation constants. The protonation constants of Creatinine, L-Asparagine and L-Glutamic acid found at 25°C and for I = 0,11 are given below.

Creatinine	$\log k = pk_a = 4,90$
Asparagine	$\log k_1 = pk_{a_2} = 8,85$
	$\log k_2 = pk_{a_1} = 2,05$
L-Glutamic acid	$\log k_1 = pk_{a_3} = 9,75$
	$\log k_2 = pk_{a_2} = 4,20$
	$\log k_3 = pk_{a_1} = 2,35$

The values of stability constants of mixed-ligand complexes at 25°C I = 0,11 are shown in Tablo-1.1.

Tablo-1.1: The formation constants of ligand-metal complexes

Ligand	Metal					
	Log β	Cu(II)	Co(II)	Zn(II)	Cd(II)	Mn(II)
Creatinin-L-Asparagine	Log β_1	4,04	3,06	3,28	2,96	3,08
	Log β_2	7,78	–	–	–	–
	Log β_1	3,90	3,95	3,49	4,02	3,79
Creatinine-L-Glutamic acid	Log β_1	3,90	3,95	3,49	4,02	3,79
	Log β_2	7,36	–	–	–	–

It was observed that Creatinine-L-Asparagine and Creatinine-L-Glutamic acid binary ligand mixes form complexes with Cu(II), Co(II), Zn(II), Cd(II), Mn(II) metals.

3.GİRİŞ VE AMAÇ

Kompleks bileşikleri Analitik Kimya'da, kimya endüstrisinin çeşitli alanlarında ve özellikle insan yaşamında önemli bir yer tutar.

Komplekslerin daha etraflı bir şekilde araştırılması bunların oluşumu ve yapısı arasındaki ilişkilerin araştırılması kararlılık sabitlerinin tayini ile mümkün olduğundan kompleks bileşiklerin araştırılmasında kararlılık sabitleri büyük önem taşır.

Karışık kompleksler özellikle de biomoleküllerin üçlü kompleksleri biyolojik sistemler içindeki önemleri nedeniyle son yıllarda büyük dikkat çekmiş ve bunların yapıları, kararlılıkları çeşitli yöntemlerle incelenerek kararlılık sabitleri araştırılmıştır.

Toprakta oluşan ağır metal kirliliği canlılara ya doğrudan doğruya yada gıda zinciri ile ulaşmaktadır. Pb, Ni, Cd elementleri canlılar üzerinde doğrudan etki gösterir. Cu, Mn Zn, Co besleyici elementler oldukları halde konsantrasyonlarının artması durumunda toksik etki gösterebilirler.

Bitkisel ve özellikle hayvansal yapıları oluşturan hücrelerin büyük bölümü proteinlerden meydana gelmiştir. Proteinler asit ve alkalilerle veya enzimlerle hidroliz edilirse amino asitlere parçalanırlar. Amino asitler biyolojik ve biyokimsiyal bakımdan büyük önem taşıyan proteinlerin temel yapıtaşı oldukları gibi biyokimyasal olaylarda önemli işlevleri vardır.

L-Glutamik asid, besin olarak temel bir amino asit olmamakla birlikte canlı proteinlerin başlıca bileşenidir.

L-Asparajin bitkilerde büyük miktarda bulunan depolama maddesi olarak görev yapan bir aminoasittir.

Kreatinin kanın, beynin ve kasların fizyolojik bileşenidir ve kreatinin omurgalılarda azot metabolizmasının son ürünüdür. İdrar ve serumdaki kreatinin belli hastalıklarda indikatör olarak tanımlanır.

Canlı organizmalarda çeşitli metallerin bulunması amino asitlerin metal komplekslerinin incelenmesi gereğini ortaya çıkarmıştır.

Kreatinin; L-Glutamik asid, L-Asparajin ve metallere sulu ortamda Cu(II), Co(II), Zn(II), Cd(II), Mn(II) katyonik komplekslerinin oluşumu ve onların vücuttan atılımı üzerine önemli bir etkisi olduğu ve bu nedenle kararlılık sabitlerinin tayininin bu konuda kimya literatürü açısından aydınlatıcı bir bilgi olabileceği düşünölmüştür.

Bu çalışmada Kreatinin-L-Glutamik asid ve Kreatinin-L-Asparajin ile verdiği ikili ligand karışımının Cu(II), Co(II), Zn(II), Mn(II), Cd(II) katyonları ile oluşturdukları karışık komplekslerin oluşum koşulları incelenmiş ve ikili sistemler için uygulanan Irwing-Rossotti (24) yöntemi karışık komplekslere uygulanarak kararlılık sabitleri bulunmuştur (32). Oluşan komplekslerin koşullu oluşum sabitleri pH'a bağlı olarak hesaplanmış, hesaplanan bu koşullu oluşum sabitlerinden yararlanarak karışık (üçlü) kompleksten türeyen çeşitli türlerin bağlı bollukları incelenmiştir.



4.GENEL BİLGİLER

4.1. Amino Asitler

4.1.1. Genel Bilgiler

Bitkisel ve özellikle hayvansal yapıları oluşturan hücrelerin büyük bölümü proteinlerden oluştuğundan bu bileşiklere “proteinler” (Yunanca=proteios=en önemli) adı verilmiştir. Proteinler asit ve alkalilerle veya enzimlerle hidroliz edilirse amino asitlere parçalanırlar.

Amino asitler karakteristik iki fonksiyonel grup içerirler; amino grubu (-NH₂) ve karboksil grubu (-COOH). Ayrıca bu iki grup arasında en az bir karbon atomu bulunur. Buna göre, bir amino asit genel olarak aşağıdaki formül ile gösterilir:



En önemli amino asitler, amino karboksilli asitler ve bunlardan da özellikle -NH₂ grupları (α) karbon atomunda bulunur. Yukarıdaki genel formülde R yerine H atomu gelirse en basit amino asit olan glisin, R = CH₃ olursa alanin meydana gelir. Diğer amino asitlerin çoğu alaninden türerler. 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, İndolil, İmidazolil gibi aromatik ve heteroaromatik gruplarda bulunabilir. Bazılarındaki azot atomu bir halka üyesi de olabilir (54).

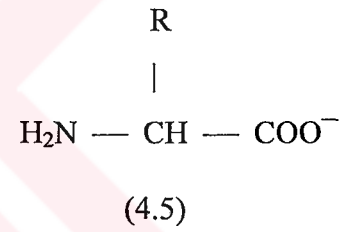
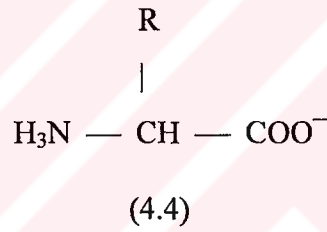
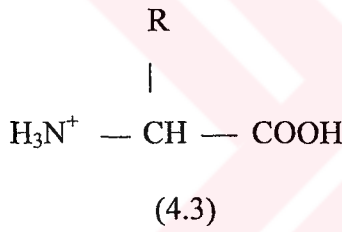
Amino asitler, reaksiyonlarına göre asidik, nötral ve bazik amino asitler olmak üzere üç sınıfa ayrılırlar. Asidik amino asitlerde iki tane -COOH grubu vardır. Bunların sudaki çözeltileri asidik reaksiyon gösterir, izoelektrik noktaları pH = 3 dolayındadır. Sulu çözelti ne kadar asidikse amino asidin o kadar büyük bölümü katyon biçimindedir ve elektrolizde katoda doğru göç eder. Bazik aminoasitler ise birden fazla amino grubu içerirler. Bunların saf sudaki çözeltileri baziktir. Çözelti ne kadar bazik ise o denli büyük bölümü anyon biçiminde olur ve elektrik alanında anoda doğru göç eder. Nötral

amino asitler sudaki çözeltileri nötral reaksiyon gösteren amino asitlerdir, izoelektrik noktaları $pH = 6$ dolayındadır. Belirli bir pH 'ta ise tüm amino asit molekülleri elektrikçe nötral olurlar ve elektrolizde göç etmezler. Bu pH 'a amino asidin izoelektrik pH denir. İzoelektrik nokta her bir amino asit için karakteristik olup;

$$P_1 = \frac{pK_1 + pK_2}{2} \quad (4.2)$$

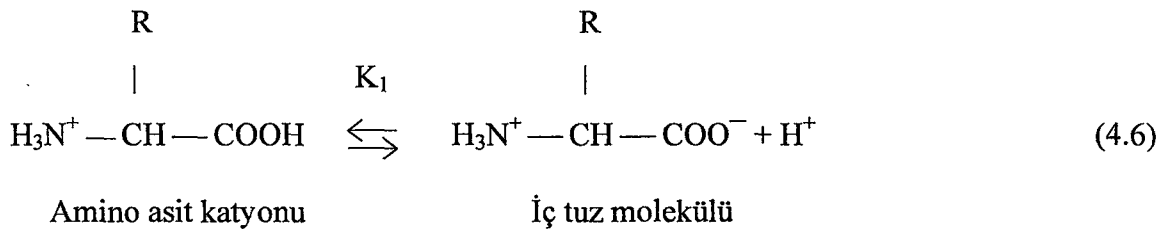
formülü ile hesaplanır.

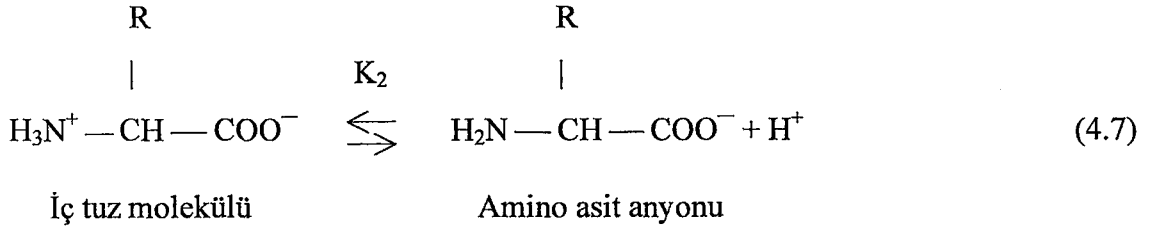
Amino asitler karboksil grubunun H^+ iyonu vermesi ve amino grubunun bunu tuz oluşturmak üzere bağlanması nedeniyle iç tuzlar halinde bulunurlar (4.3). Bu yapıya "zwitterion= erselik (hünsa) iyon, hibrid iyon veya dipolar iyon" denir. İyonun pozitif yük merkezi amonyum grubu, negatif yük merkezi karboksilat grubudur.



H^+ iyonlarının katılması eksi yüklü grupları nötralize eder ve amino asit katyon haline geçer (4.4). OH^- iyonlarının ilavesi ise amino grubuna bağlı olan protonları uzaklaştırır, aminoasit molekülü anyon haline geçer (4.5) ve su oluşur.

Bir amino asidin içtuz molekülünün, asitli çözeltide H^+ iyonu ile birleşmesi sonucu meydana gelen katyonun dissosiyasyonu iki basamakta olur.





Belirli bir ortamda bir pH değerinde zwitterion, anyon ve katyon haline geçmeye aynı ölçüde yatkındır. Başka bir deyimle elektriksel yükü sıfırdır ve bu nedenle de hiç bir elektroda göç etmez. Her bir amino asit için belirli olan bu pH değerine amino asidin “izoelektrik noktası” ve “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. Bu nedenle bazik amino asitlerde izoelektrik pH değeri 6'nın üstünde ve asidik amino asitlerde bu değer altındadır.

α - amino asitlerdeki α - karbon atomu asimettir 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. Doğada bulunan amino asitlerin hemen hepsi α - amino asitlerdir. Bunların yanında az da olsa β - amino asitlere de rastlanmaktadır. Genel olarak, bütün canlıların hücre proteinlerinde bulunan amino asitler L-amino asitlerdir. Glisin dışındaki bütün amino asitler asimettik karbon atomu içerirler. Yani optikçe aktiftirler; polarize ışığı sağa veya sola çevirirler. Amino asitler hem asidik, hem bazik gruplar içerdiklerinden hem kuvvetli asitlerle hem kuvvetli bazlarla tuz oluşturmak üzere reaksiyona girebilirler, yani amfoter maddelerdir (50).

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 hidrolizinden 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 erime nedeniyle de fraksiyonlu destilasyon ile ayırmak hemen hemen olanaksızdır. Fakat amino asitler karışımı esterleştirilirse, oluşan esterleri fraksiyonlu destilasyon ile birbirinden ayırmak olanağı vardır. Bu yöntem, 1901'de ünlü kimyacı E.Fischer tarafından bulunmuştur. Herbir esterin hidrolizinden saf amino asitler elde edilebilirler.

Amino asitler ve yapılarında amino asitler bulunan proteinler belirli kimyasal maddelerle renkli reaksiyonlar verirler. Bu reaksiyonlardan faydalanılarak amino asitlerin ve proteinlerin kantitatif tayinleri yapılır.

Amino asitlerin varlıklarının ortaya çıkarılmasında yararlanılan başlıca renk reaksiyonlarından bir bölümünü, fenil alanin ve triptofan gibi halkalı amino asitlerin tanınmasında kullanılan "Ksantoprotein reaksiyonu", fenol kapsayan amino asitler için kullanılan "Millon reaksiyonu", yapılarında triptofan bulunan proteinlerin analizi için yararlanılan "Hopkins Cole testi", argininin saptanması ile ilgili "Sakaguchi testi" ve genellikle yaygın bir kullanıma alanı bulunan "Biüret reaksiyonu" ile "ninhidrin reaksiyonu" oluştururlar (9).

Ninhidrin reaksiyonu gerek amino asitlerin, gerek proteinlerin kantitatif ve kantitatif tayininde kullanıldığından biyokimyasal yönden önemli bir reaksiyondur. Ninhidrin, α - amino asitleri oksidatif olarak dekarboksile ederek CO_2 ile NH_3 ve kendisini oluşturan amino asitten bir tane daha az sayıda karbon atomu içeren bir aldehit verir. Ondan sonra indirgenmiş ninhidrin serbest hale geçen amonyak ile reaksiyon vererek 570 nm dalga boyunda maksimum absorpsiyon veren mavi bir kompleks oluşturur. Bu renk reaksiyonu 1 μg düzeyindeki α - amino asitlerin kantitatif tayininin temelini oluşturur. α - amino asitlerden başka aminler de CO_2 oluşturmaksızın mavi bir renk oluşturarak ninhidrin ile reaksiyon verirler. Bu yüzden CO_2 'in oluşması bir α - amino asidin varlığını gösterir (35).

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

Amino asitlerin elektroforez ile ayrılmaları izoelektrik noktalarının farklı oluşuna dayanır. Belirli bir pH değerinde bazıları anyon, bazıları katyon halinde bulduklarından elektrolizde anyon olanlar anoda ve katyon olanlar da katoda göç

ederler. Bu iki grubun değişik pH'larda yeniden elektroliz edilmesiyle amino asitler ayrı ayrı elde edilebilirler (Elektroforez yöntemi).

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 amino α - asit oluşursa da bunu aynı zamanda oluşan amonyum tuzundan ayırmak oldukça güçtür. 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 süzülen çözeltinin buharlaştırılması ile amino asit elde edilir.

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

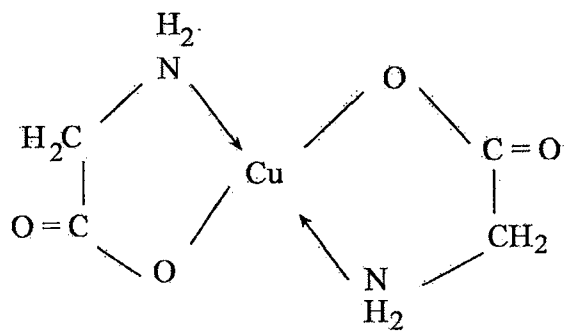
Aldehit ve ketonların strecker reaksiyonundan α - amino asitlerin nitrilleri ve bunların hidrolizinden α - amino asitler elde edilirler.

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

Amino asitler renksiz maddeler olup, genel olarak su, etanol gibi polar çözücülerde çözünür, fakat hekzan veya eter gibi polar olmayan çözücülerde çözünmezler.

Amino asitlerin erime noktası oldukça yüksektir. Bir çoğunun erime noktaları 200°C 'in üzerindedir, ancak amino asit çoğunlukla erime noktaları civarında özelliklerini kaybettiklerinden bunların erime noktalarının kesinlikle tayini mümkün değildir.

Amino asitler, bakır, mangan, kobalt gibi geçiş metallerinin iyonlarıyla kelat kompleksleri oluştururlar. Örneğin Cu^{2+} iyonu lösinle suda çözünmeyen, glisinle suda çözünen bir kompleks meydana gelir.



(4.8)

Glisin – bakır kelat kompleksi



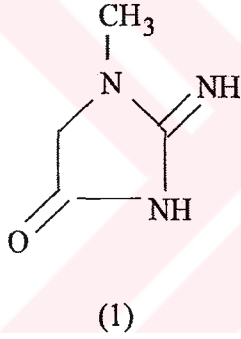
4.2. KREATİNİN

4.2.1 Genel Bilgiler

Kreatinin omurgalılarda azot metabolizmasının yani Kreatin'in metabolizmasının son ürünüdür, (15). Kreatinin, kreatin'le beraber kasda ve kanda birlikte bulunur. Bütün topraklarda tohum ve sebze materyallerinde yer alır. Balık ve yengeç etinde bulunmuştur.

Kapalı formülü $C_4H_7N_3O$ olan kreatinin'in molekül ağırlığı 113.12 g/mol dür. 2-amino - 1,5 dihidro - 1 - methyl - 4H - imidazol 4 - one; 2 amino - 1 - methyl - 4 imidazolidinone; 1 - methylhydantion - 2 - imide; 1 - methylglycoyamidine olarak adlandırılan kreatinin'de % 42,47 C; % 6,24 H, %37,15 N; %14,14 O vardır (52).

Açık formülü,



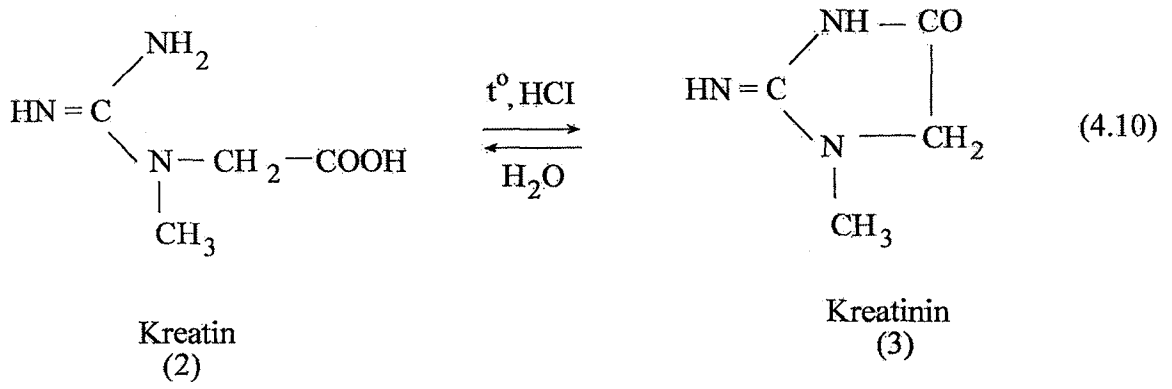
(4.9)

Kreatinin alkolde az çözülür, suda çözünebilirliği olmasına karşılık, pratik olarak aseton, eter ve kloroform da çözünmez. $K_b = 3,57 \cdot 10^{-11}$ (40°C) de. E.N = 220 – 221°C (52).

Kreatinin, kreatin'deki amino ve karboksil gruplarından bir molekül suyun çıkmasıyla meydana gelir (5).

Hem kreatin hem de kreatinin önemli bir bioligandır. Kreatinin kanın, beynin ve kasların fizyolojik bileşeni ve enerji akımıyla bağlantılıdır (43).

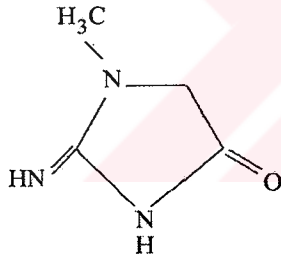
Kreatin'in anhidriti olan kreatinin büyük ölçüde kasda, kreatin fosfatın enzimatik olmayan bir tepkimesi sonucunda suyun çıkmasıyla oluşur (5).



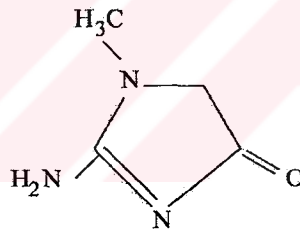
4.2.2. Özellikleri

Kreatinin genelde HCl ile muamele edilmiş ticari Kreatin'den hazırlanır (52).

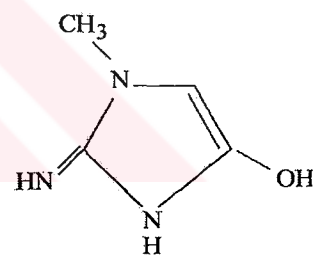
Kreatinin güçlü koordinasyon kapasitesi ve ana tautomerik formları içinde çeşitli donör gruplar vardır (4-5), (13).



Şekil - 4

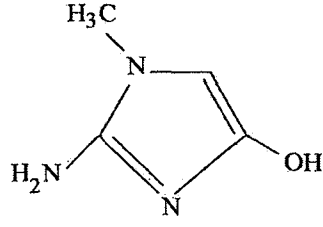


Şekil - 5

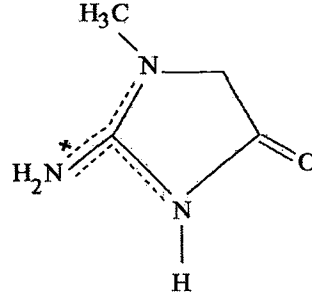


Şekil - 6

C = N bağının, beş üyeli halkaya ya endosiklik (4-6) yada ekzosiklik (5-7) olarak bağlandığı düşünülmektedir (28).



Şekil - 7



Şekil - 8

^1H NMR maksimumlarına göre endosiklik C=N bağı tautomerleri ekzosiklik C=N bağına göre tercih edilmiştir ve 4 nolu yapının en çok mümkün olan yapı olduğu belirtilmiştir (28).

Sulu çözeltide kreatinin asidik özellik gösterir ($\text{pK}_a = 4,89$, 25°C). Ancak asidik ortamda protonlama ve olay (8) nolu yapının oluşumuyla sonuçlanır (38).

^1H NMR spektrumundaki hem siklik NH protonunun hem de ^{13}C NMR spektrumundaki karbonil ve imin karbon atomlarının rezonanslarındaki kayma, siklik N atomu yoluyla bir koordinasyonu öngörmektedir (38).

Kreatin'in iyonizasyonu biyolojik öneminden dolayı oldukça ilginçtir, bunun nedeni hidrolize uğrayarak kreatinine dönüşmesidir (38).

Kreatinin iyonizasyon sabiti protonlanmamış türlerin $\lambda = 234,5\text{nm}$ daki absorpsiyon spektrumlarının kesin olarak bilinmesinden itibaren spektrofotometrik olarak da çeşitli sıcaklıklarda tayin edilebilmiştir.

Kreatininin UV spektrumu pH'dan etkilenir. Absorpsiyonun maksimum konumu hidrojen iyonlarının varlığı ile kayma gösterir. Öte yandan hidroksil iyonunun etkisi ile absorpsiyon bandı tümüyle kaybolur (33). Sulu çözeltide kreatinin maksimum absorpsiyon spektrumu $\lambda = 234,5\text{nm}$ dur.

Kreatinin IR spektrumu molekülde yaygın Π elektronunun yer değişiminin olduğunu göstermektedir. C = N ve C - N bağlarının her ikisinin gerilme frekansı halkadaki diğer titreşim frekansları ile karışmıştır bu yüzden karakteristik olarak nitelendirilemez (53).

Kreatinin iyonizasyon sabiti farklı yazarlar tarafından çeşitli metotlarla tayin edilmiştir. Kreatin için ise veriler Shiver tarafından bildirilmiştir.

	pKa	Ref
Kreatinin	4,89	104
Kreatin	2,67	104,323

Bu sonuçlar göstermiştir ki kreatinin asidik grubunun iyonizasyon sabiti oldukça düşüktür. $K_a = 5,2 \cdot 10^{-5}$ (33).

Kreatinin en iyi bilinen renk reaksiyonu Jaffee reaksiyonudur . Bu metot kreatinin tayini için Folin tarafından benimsenmiştir (33). Kreatinin alkali ortamda pikrik asitle portakal sarısı bir renk verir. Jaffee reaksiyonu kan ve idrarda kreatinin miktar tayininde kullanılmaktadır. Kreatinin sağlıklı halde iken sabit kalması ve hastalık halinde ise miktarını değişmesi önemli bir noktadır (5).

Klinik kimyada kreatinin önemli bir yeri vardır. İdrar ve serumdaki kreatinin miktarı belli hastalıklarda belirteç rolü oynar. (Kreatinin-Klerens Testi) (28, 43).

Kreatinin miktarı normal olarak %1-2 mg dır. Nefrit, idrar yollarının tıkanması ve kalp yetmezliklerinde bu miktar artar (5).

Muralidharan ve daha sonra Udupa kreatininin metabolizmasının farklı metal iyonlarıyla kompleksleşmesine bağlı olduğunu ileri sürmüşlerdir. Kreatinin molekülündeki bağlanma bölgelerinin varlığına bağlı olarak uygun reaksiyon koşullarında değişik donör grupları yoluyla koordine olma ve belirli moleküllerle koordinasyon yetenekleri konusunda yapılan araştırmalara ilham kaynağı olmuşlardır. Ancak canlı sistemlerde kreatin ve kreatinin kompleksleşmeleri konusunda yakın zamana kadar herhangi bir biyokimyasal incelemeye rastlanmamıştır (38). Bu araştırmacılar kreatininin metal iyonlarına karşı birden fazla bağlanma bölgesinin olduğunu ve adenininkine benzer katyonik, anyonik ve nötral metal kompleksleri oluşturabildiklerini belirtmişlerdir.

4.2.3. Metal Kompleksleri

Kreatinin ağır metallerle (örneğin Cu(II), Co(II), Zn(II), Cd(II), Ag(I), Hg(II), Pt(II) ve Pd (II) gibi) sulu ortamda katyonik komplekslerinin oluşumu, metabolizması ve onların vücuttan atılımı üzerine önemli bir etkisi olduğunu göstermektedir. Bu hususta Ni(II) bir istisnadır (38).

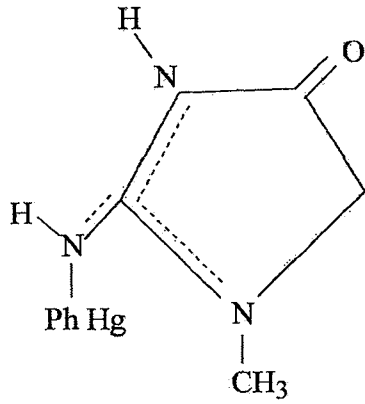
Udupa ve arkadaşları (38) kreatininin çeşitli metallerle koordinasyon özelliklerini çalışmışlardır. (M = Zn(II), Cd(II), Hg(II), Co(II), Cu(II) ve Ag(I)). Elde edilen deneysel veriler kreatininin kompleks oluşturma yeteneğinin metal iyonunun tabiatına göre farklı yönlerde koordine olduğunu yani kompleksin cinsine ve reaksiyon koşullarına göre değiştiğini göstermiştir. Örneğin Cu(II) ve Pt(II) (38) komplekslerinin oluşumu bu şekildedir. Yalnız Ni(II)- kreatinin kompleksleri susuz ortamda oluşmaktadır (53).

Kreatinin ile Pt(II) ve Pt(III) kompleksleri açıklanmıştır. Ligand aşırısında (L:M=4:1) oranında kreatinin ile Pt(II) reaksiyonu sonucu kompleks oluştuğu görülmüş, Pt(Creat)₄ (ClO₄) ve cis-Pt(Creat)₂ (NO₂)₂ olmak üzere iki tip kompleks elde edilmiştir. (4).

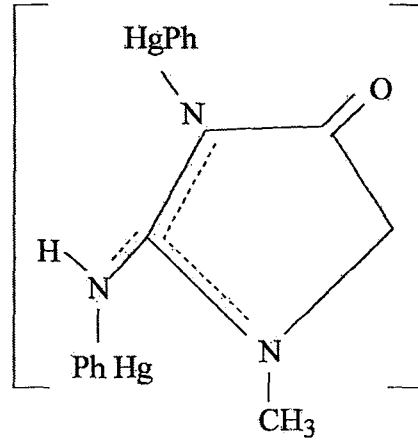
Metanollü ya da sulu metanol çözeltileri içinde M(Creat)₂X₂; (X=Cl⁻, Br⁻ veya I⁻) tipi, kreatinin çinko, kadmiyum ve civa kompleksleri elde edilmiştir (38).

Canty ve arkadaşları hem kreatin, hem de kreatinin ile fenil civa (II) organometalik bileşikleri oluşturmuşlardır. Reaksiyon ortamının değişimiyle farklı yapıları ve içerikleri olan kompleksler elde etmişler. Sulu ortamda PhHg:L;1:1 oranında kompleks oluşturmuşlardır (38).

Kuvvetli asidik çözeltide de (pH = 1,4) kreatinin – hidronitratın reaksiyonu sonucu 1:1 oranında (9) nolu kompleksi elde edilmiştir (38).



Şekil - 9



Şekil - 10

Bununla beraber asidik sulu etanol çözeltisinde ise hem kreatinin hem de kreatin $(\text{PhHg}(\text{OH}) \text{NO}_3)_{1/2}$ ile 1:2 kreatinin PhHg (10) nolu kompleksini oluşturmak üzere reaksiyon verir. Her iki üründe farklı kristal formdadır. $\text{PhHg}(\text{creat})$ ve $[(\text{PhHg})_2(\text{Creat})]$ komplekslerinde iç dönüşüm olabilir (38).

Çeşitli $\text{Cu}(\text{II})$ – Kreatinin kompleksleri, $\text{Cu}(\text{II})$ tuzlarının kreatinin ile çeşitli koşullarda reaksiyonu ile elde edilmiş. Uduba ve Krebs birkaç damla 2M HCl içeren alkol-su ortamında CuCl_2 ve kreatininden (1:2 oranında) kreatinin tetra kloro bakır (II) kompleksini elde etmişlerdir (38).

Bir diğer tip $\text{Cu}(\text{II})$ – Kreatinin kompleksi nötral su ortamında ($\text{pH} \approx 6$, $\text{M:L}=1:5$) elde edilmiştir. $[\text{Cu}(\text{Creat})_2]$ TPB* IR datalarına göre kompleksleşme hem $\text{C}=\text{O}$ hemde sıklık = NH grubunda olmuştur (38).

Kreatinin ve kreatin'in kararlılık sabitleri ($\text{pH} = 7,2-7,3$) aralığında çalışılmış, Ca^{2+} ve Sr^{2+} ile kompleks oluşturmadığı görülmüştür (43).

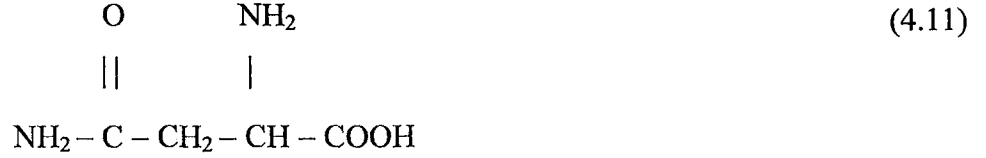
Kreatinin asidik ortamda $\text{Ag}(\text{I})$ ile 1:1 ve 1:2 kompleksler oluşturur. Kreatinin $\text{C} = \text{O}$ ve / veya sıklık = NH donör grupları ağır metallerinin komplekslerinin oluşumunda rol oynar. Hem protonlanmada hem de $\text{Ag}(\text{I})$ ile kompleksleşmede azot atomu donördür. Akseptör ve donörleri sert ve yumuşak olarak sınıflandıran teorinin kurallarına göre azot atomu oksijenden daha yumuşaktır ve $\text{Ag}(\text{I})$ gibi çok yumuşak akseptörler tercih edilir. Sert akseptörler sert donörleri tercih eder. Yumuşak akseptörler yumuşak donörleri tercih eder. Hidrojenin kovalent bağ oluşturma eğilimi nedeniyle N donörüne bağlanmaktadır (44).

* Tetra fenil borat (TPB)

4.3. L-ASPARAJİN

4.3.1. Genel Bilgiler

Aspartik asidin mono amidi olan asparajin, 1806 da Vauguelin ve Roubiuet tarafından bulunmuştur. Kapalı formülü $C_4H_8N_2O_3$ olan asparajinin molekül ağırlığı 132,12 g/mol dır. α - aminosüksinamik asit; D- β asparajin; aspartik asit β - amid; asparamid; L- β asparajin gibi adlar alan L- asparajin burçağın filizlerinden izole edilerek monohidrat halinde elde edilir. L-asparajin monohidrat bilinen asparajindir. Açık formülü;



dır.

Asparajin ortorombik bisfenoidal kristal yapısına sahiptir. E.N.: 234-235 °C'dir. (önceden 226 °C'ye ısıtılmış banyoda). Asit sabitleri tayin edilerek $pK_1 = 2,02$, $pK_2 = 8,80$ olarak bulunmuştur. Asparajinde %36,36 C; %6,10H; %21,20 N; %36,33 O vardır (7).

Asparajin metanol, etanol, eter ve benzende pratik olarak çözünmez, asit ve alkalilerde çözünür.

Asparajin ve glutamin bitkilerde büyük miktarda bulunduğu kesin olarak bilinen amidlerdir. Birçok bitkide birlikte ve diğer maddelere oranla büyük miktarlarda bulunan bu iki madde örneğin; patatesten görüldüğü gibi çözünebilir azotun büyük bir bölümünü oluşturmaktadır. Bazı bitkilerde bu maddelerden birtanesi daha çoktur. Örneğin; baklagillerde asparajin, pancarda glutamin daha çoktur.

Depolama maddesi olarak görev yapan asparajine yalnız bitki metabolizmalarında rastlanmaktadır. Ayrıca asparajinin geniş getiren hayvanlarda bakterilerin de rol aldığı protein sentezlenmesinde etkili olduğu sanılmaktadır.

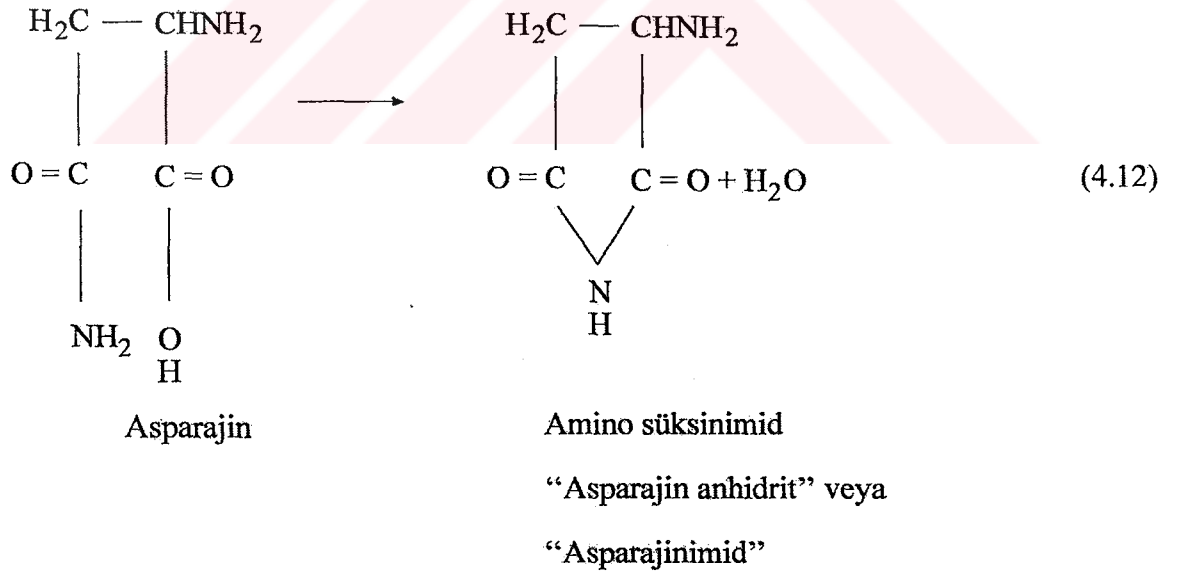
Asparajin diğer amino bileşiklerine oranla daha kararlı, kolay kristallen-
dirilebilen ve bitkilerde depolama ürünü olarak bol bulunan bir maddedir. Bu yüzden ilk
bulunan amino asitlerdendir.

4.3.2. Özellikleri

L-asparajin bir molekül kristal suyu alır ve yabancı maddelerin varlığında sulu
çözeltilerinden kolayca kristallendirilebilir.

Nötral sulu çözeltilerde kararlı ve 100°C sıcaklığa kadar dayanıklı olan
asparajin, asidik ve bazik çözeltilerde hidroliz olur. Hidroliz oldukça yavaş yürür.
Asparajinin 100°C da 5 dakika içinde % 23'ü hidrolize uğrar.

c) Gerçekleşmesi olanaksız olan dört üyeli bir kapalı halka sisteminin
oluşumunun ortaya çıkması gerektiğinden asparajin, nötral ya da zayıf asidik
çözeltilerle reaksiyon vermez. Asparajin bir "asparajin anhidriti" veya amino
süksinimid ile eş anlamlı olan "asparajinimid" oluşturmak üzere su kaybederek halkalı
yapı kazanmasının olası olduğu söylenmiş ancak kanıtlanamamıştır.

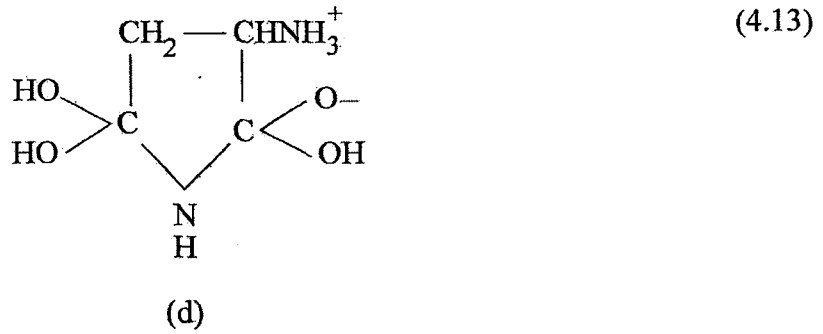
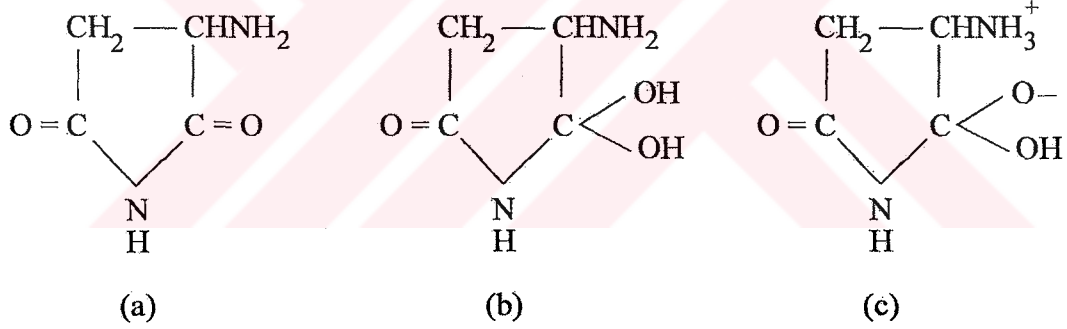


Bazı araştırmacılar “asparajin anhidrit” yada “ asparajinimid” elde ettiklerini iddia etmişlerse de daha sonra Emil Fischer ve Koenigs bunun aslında iki molekül asparajinden suyun ayrılması ile oluşan diketopiperazin olduğunu kanıtlamışlardır.

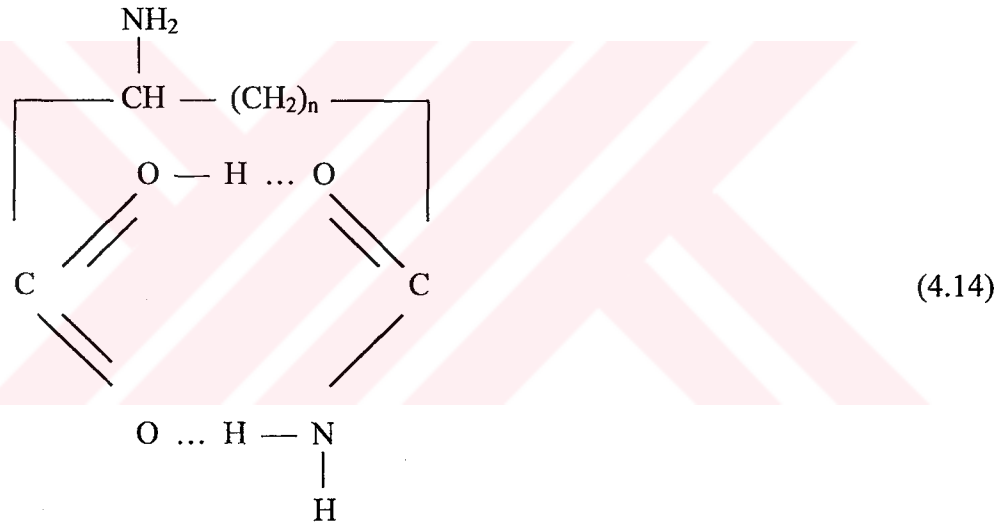
d) Asparajinin nitrat asidi ile olan reaksiyonunda sadece amino grubu reaksiyona girer. Asparajin kağıt üzerinde oluşan reaksiyon sonucunda karakteristik kahverengi ve maksimumları 318 ve 360 nm de bulunan absorpsiyon spektrumları verir. Reaksiyonlar deney tüpünde yapıldığında asparajin önce kahverengi olur, daha sonra da uzun süreli ısıtma sonucunda mavi renk alır.

Asparajin üzerinde etkili deamidazlar oldukça spesifiktir. Bitkilerde her amidi hidrolize eden özel bir deamidaz bulunurken, hayvanlarda asparajini hidrolize eden deamidazlar gözlenmemiştir. Bu sonuç, asparajinin yalnızca bitkiler tarafından sentezlenebildiği görüşünü desteklemektedir.

Asparajin özelliklerini açıklamak için önerilen yapılar şunlardır;



Ana yapı (4.13a) amino süksinimid klasik biçimde temsil edilen anhidrit asparajinin dehidrasyon ürünü olarak tanımlanmaktadır. Buna göre (4.13b) ve (4.13c) asparajinin bir mol su bağlayarak hidrat haline geçmiş basit formülünü göstermektedir. Bu bir molekül su ısıtma ile kolayca yapıdan uzaklaştırılmaz ve büyük bir olasılıkla (4.13c) veya (4.13d) deki gibi dipol biçiminde bulunan molekülün tamamlayıcı bir parçasıdır. Hidrasyon işleminin gerektirdiği bir molekül suyun eklenmesi ile elde edilen kristalize asparajinin böylelikle (4.13d) formülündeki simetriye sahip olacağı sonucuna varılmıştır. Bu sonuç Huggins'in ileri sürdüğü görüşle uyusmaktadır. Huggins, iki karboksil grubunun biraraya gelebilmesi ve formülde olduğu gibi mono amidlerdeki hidrojen bağlarının karboksil ve amid grupları arasında ortaya çıkabilmesi için dikarboksilli asit bileşikleri moleküllerinin burulmaları gerektiğini ileri sürmüştür.



Atomlar arası uzaklıklar asparajinin bu yapıya (4.14), diğer bütün homologlarından daha yakın olduğunu gösterir ($n = 1$) (48).

4.3.3. L-Asparajin'in metal kompleksleri

Asparajin ve türevlerinin; berilyum, bor, magnezyum, titan, vanadyum, krom, manganez, demir, kobalt, nikel, bakır, çinko, galyum, germanyum, zirkonyum, mobilden, teknesyum, palladyum, gümüş, kadmiyum, indiyum, kalay, alüminyum, osmiyum, platin, altın, talyum, kurşun, bizmut, seryum, proseodyum, öropyum, terbiyum, itterbium, erbiyum, toryum, uranyum, radyum, civa ile kompleksleri

oluşturulmuş ve bu kompleksler çeşitli yöntemlerle incelenmiştir. Asparajin ve türevlerinin çeşitli metallerle oluşturduğu komplekslerden zirkonyum, toryum, uranyum, civa (II), krom (III), bakır (II), nikel, kadmiyum, kurşun (II) vanadyum, titan (III), gümüş, talyum, indiyum (III), berilyum (II), alüminyum (III) molibden metalleri ile oluşturdukları komplekslerin kararlılık sabitleri bulunmuştur.

Asparajinin Cd(II) ile oluşturduğu kompleksin kararlılık sabiti tayin edilmiştir (41).

Zn(II) – L – Asparajin – imidazole üçlü kompleksinin kararlılık sabiti çalışılmış, ayrıca Zn (II) – L-Asparajin – histamin ve Zn(II) – L – Asparajin – L – histidin üçlü komplekslerinde kararlılık sabiti bulunmuştur (46).

Co (II), Ni(II), Cu(II) ile L-Asparajin ve imidazol üçlü kompleksinin kararlılık sabiti çalışılmış, ayrıca aynı metallerin, L-Asparajin ve 2 – metilimidazol ile oluşturduğu üçlü kompleksin kararlılık sabiti tayini yapılmıştır (1).

Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) ve Cd(II) metalleriyle, L-Glutamik asit ile α , α' -dipridin ve o-fenantrolin ligandlarıyla ayrı ayrı üçlü kompleksleri çalışılmış ve bu çalışmada L-glutamik asit yerine L-Asparajin kullanarak elde edilen üçlü kompleksler karşılaştırılmış ve L-Asparajinin L-Glutamik asite göre daha kararlı kompleksler meydana getirdiği ve kararlılık sabitlerinin $Co(II) < Ni(II) < Cu(II) > Zn(II) > Cd(II)$ sırasını izlediği görülmüştür (7).

Co(II), Ni(II), Cu(II) metalleriyle L-Asparajinin 5-sülfalisilik asit, 3,5-dinitrosalisilik asit ve tiosalisilik asitle oluşturduğu üçlü kompleksin sentezi yapılmıştır (2).

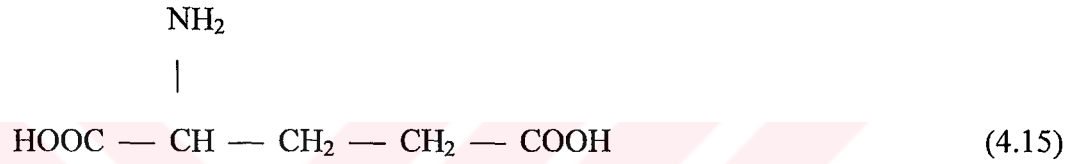
Cu(II) – L – Asparajin – L – Glutamik asit üçlü kompleksinin kararlılık sabiti hesaplanmıştır (47).

Cu(II), Co(II), Ni(II) ile L – Asparajin ve Adenin üçlü kompleksinin kararlılık sabiti hesaplanmıştır (16).

4.4.GLUTAMİK ASİT

4.4.1. Genel Bilgiler

Glutamik asit, besin olarak temel bir amino asit olmamakla birlikte canlı proteinlerinin başlıca bileşenidir. Glutamik asit ilk kez 1866 yılında Ritthausen tarafından buğday gluteninden izole edilmiştir. Kapalı formülü $C_5H_9NO_4$ olan glutamik asit'in molekül ağırlığı 147,13 g/mol dır (22,23). 2- amino pentandioik asit, α -amino glutarik asit ve 1-aminopropan – 1,3 – dikarboksilli asit olarak da adlandırılan L – Glutamik asit'de % 40,81 C, % 6,16 H, % 9,52 N, %43,50 O bulunmaktadır. Açık formülü; (52).

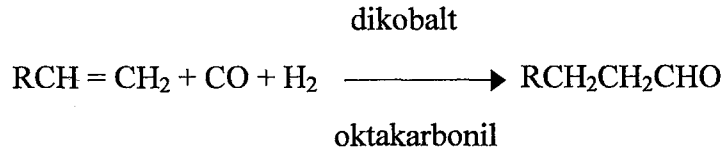


Glutamik asitin yakın yıllarda epilepsi tedavisinde etkili olduğu bulunmuştur. Glutamik asit beyin metabolizmasında potasyumun beyne transferi sırasında özel bir rol oynar (53,11).

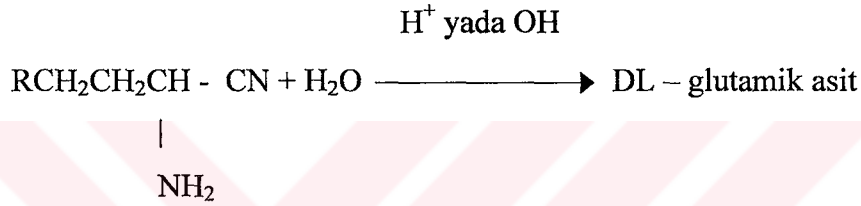
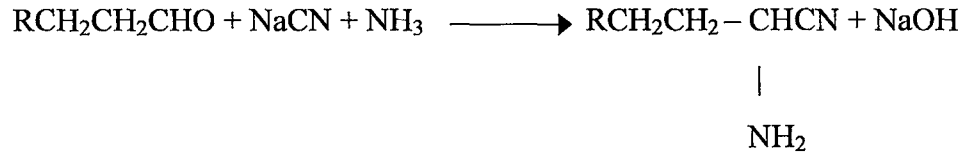
L – Glutamik asit metanol ve etanolde çözünmez. Suda çözünebilirliği olmasına karşılık, eter, aseton, soğuk buzlu asetik asitte pratikçe çözünmez (51).

E.N = 247-249°C dir. Asit sabitleri tayin edilerek $pK_1(\text{COOH}) = 2,19$; $pK_2(\text{COOH}) = 4,25$; $pK_3(\text{NH}_3^+) = 9,67$ olarak (25°C de) bulunmuştur (22, 23).

Glutamik asitin kimyasal sentezi levülinik asitten yola çıkılarak ilk kez 1890'da Walff tarafından gerçekleştirilmiş olmakla birlikte, ticari bakımdan kimyasal sentez yoluyla elde edilmesine yakın yıllarda başlanmıştır. Kimyasal sentez sonucunda DL- Glutamik asit ele geçtiğinden bunun izomerlerine ayrılması gereklidir. Akrilonitrilden yola çıkarak yapılacak bir sentez aşağıda özetlenmiştir.



R = CN yada COOY ve Y = alkil (4.16)



4.4.2. Özellikleri

Glutamik asit ticari olarak başlıca üç yöntem kullanılarak üretilir. Bu yöntemler; Bitki proteinlerinden ekstraksiyon, kimyasal sentez ve fermantasyon'dur.

Bitkisel proteinlerden ekstraksiyon yoluyla glutamik asit üretimi 1960'dan önce kullanılan başlıca üretim yöntemidir. Buğday gluteni, melas, soya fasulyesi, mısır ve alkolik fermantasyon artıkları başlıca kaynaklardır. Bu kaynaklardan glutamik asit elde edilmesinde birinci işlem hidrolizdir. Genel olarak asit, hidroliz uygulanarak proteinler parçalanır ve glutamik asit ortamdan ekstraksiyon yoluyla alınır. Geriye kalan ana çözelti çeşitli amino asitleri içerdiğinden bunların elde edilmesinde kullanılır. Fermantasyon olayının biyokimyası incelenmiştir (3).

Glutamik asit, asit ve bazlarla tuz oluşturur. Glutamik asidin sulu çözeltisi kaynatıldığı zaman asit ve onun anhidridi (5 - Okso - 2 - pirrolidin karboksilli asit) arasında bir denge kurulur. Bu denge pH'a çok bağlıdır ve pH = 5 den küçük olduğunda Laktam oluşumundan yanadır. 160 - 170 °C suda ısıtmanın sürdürülmesi glutamik

asitin optikçe aktif biçimlerinin rasemizasyonuna neden olur. Sıcak % 20 lik NaOH çözeltisinde DL – α – aminobütirik asit vererek dekarboksile olur. Kuvvetli mineral asitlerle rasemizasyonu gaz kromatografisi ve kütle spektroskopisi teknikleri ile incelenmiştir. Glutamik asit kuvvetli piroliz sonucunda CO₂, su ve pirrol'e parçalanır. L-Glutamik asit nitrit asiti tarafından L (-) – hidroksiglutarik asite dönüştürülür; nitrozil klorür glutamik asit ile reaksiyona girerek zıt konfigürasyonlarda kloroglutamik asit oluşturur (20). Glutamik asit; kromik asit, permanganat, peroksitler ve kloramin-T gibi yükseltgenler tarafından süksinik asite yükseltgenir. Glutamik asitin çinko kompleksi [C₅H₇NO₄Zn.2H₂O], aspartik asitin çinko kompleksinden daha az çözünür ve bu özellikten iki asitin ayrılmasında yararlanır. Ozon ile reaksiyonunun kinetiği incelenmiştir (40).

Glutamik asitin sodyum tuzu yiyeceklere et tadı vermek için kullanılır. Hidroklorürü biranın lezzetini arttırmak için kullanılmıştır. Bu uygulamalarda aktif olan L-formu kullanılır. L-Glutamik asit aynı zamanda bir antiepileptik ilaçtır. Hidroklorürü midedeki asit yetersizliğini gidermek için kullanılır (18). Aynı zamanda monoamonyumglutamat ve monopotasyumglutamat tuzsuz diyetlerde lezzet artırıcı olarak kullanılır.

Glutamik asit; folik asit sentezinde, hormonlar ve zararlı ot öldürücüler gibi kimyasalların üretiminde ara başlangıç maddesidir.

Glutamik asit – Cu(II) kompleksinin mantar etkisi gösterdiği gözlenmiştir (27).

Zn(II) – Glutamik asit kompleksi midede antiülser etkisi gösterdiği saptanmış (42).

4.4.3. Metal Kompleksleri

Glutamik asidin çeşitli metallerle verdiği komplekslerinin oluşumu incelenmiş, Baryum, Kalsiyum, Magnezyum, Mangan ve Kobalt komplekslerinin tümünün suda çok çözüldüğü; Bakır kompleksinin çözünürlüğünün en az olduğu ve sıcak çözeltisinin soğutulmuş olarak kristallendiği; çinko kompleksinin suda çok az çözüldüğü; Demir(II) kompleksinin oldukça kararsız olduğu saptanmıştır.

Geçiş metallerinin amino asit komplekslerinin kararlılık sabitleri ve katyon yarıçapı arasındaki ilişki incelenmiştir.

$$\text{Log } K = A / Q^2 + B \quad (4.17)$$

Bulunmuştur. Burada;

$Q = \text{Katyon yarıçapı}$

A ve B = Aminoasit ve katyonlar için katsayılarıdır. Bu formülden bulunan değerlerin deneysel değerler ile uyum gösterdiği saptanmıştır (6a).

Cu(II) – L – Glutamik asit kompleksinin 1 : 1 ve 1 : 2 bileşimlerinin kararlılık sabitleri bulunmuştur (8). Komplekslerin kağıt kromatografisi, ince tabaka kromatografisi (19), spektrofotometri, IR, NMR, kağıt elektroforezi (57) yöntemleri ile incelenmiştir.

Cu(II)–L–Glutamik asit – imidazol ve Cu(II)–L – Glutamik asit–(imidazol)₂ komplekslerinin kararlılık sabitleri tartışılmış Cu(II)–L–Glutamik asit–(imidazol)₂ kompleksinin daha kararlı olduğu görülmüştür. İmidazol yerine histamin ve L–histidin kullanılarak üçlü kompleksler oluşturulmuştur (45).

Cu(II)-L-Glutamik asit-2,6-piridindikarboksilik asit kompleksi çalışılmış ve 1:1:1 oranında kompleks oluşumu meydana geldiği görülmüştür (30). Cu(II)-L-Glutamik asit-Nikotinik asit üçlü kompleksinde kararlılık sabiti tayin edilmiştir (29).

Salisilaldehit-L-Glutamik asit'in Cu(II), Ni(II) ve Zn(II) ile oluşturdukları Schiff baz komplekslerinin potansiyometrik yöntemle bulunan denge sabitleri, ligandların metal iyonlarına bağlanmalarından ziyade Schiff baz komplekslerinin oluşumunu tercih ettiğini göstermektedir. Kararlılık sabitleri, Irving – Williams sırasını takip eder.

Cu(II) > Ni(II) > Zn(II); -OH; -CONH₂ ve -COOH gibi ilave koordinasyon bölgelerinin üçlü kompleks oluşumunda etkisi tartışılmıştır (39).

L-Glutamik asitin Ag(I), Ni(II), Cd(II) ile oluşturduğu 1:1 ve 1:2 bileşimindeki komplekslerin kararlılık sabitleri hesaplanmıştır.

Zn(II) – L – Glutamik asit 1:1 ve 1:2 bileşimindeki kompleksler incelenmiş ve kararlılık sabiti bulunmuştur (8). Kompleks termodinamik açıdan incelenmiş ve termodinamik parametreleri hesaplanmıştır (39).

L – Glutamik asit ile Au(III) ve Hg(II) ikili kompleksleri incelenmiş ve kararlılık sabitleri hesaplanmıştır (6).

Hg(II) - L - Glutamik asit – Etilendiamin üçlü kompleksinin 1:1:1 bileşiminin etanol içinde kararlılık sabiti belirlenmiş ve termodinamik parametreler hesaplanmıştır.

Co(II) – L – Glutamik asitin 1:1 ve 1:2 bileşimindeki komplekslerinin kararlılık sabitleri bulunmuştur. Termodinamik açıdan incelenerek termodinamik parametreleri bulunmuştur (39).

Fe(II) – L – Glutamik asit'in oluşturduğu 1:1 bileşimindeki kompleksi (8) ve Mn(II) – L – Glutamik asit'in oluşturduğu 1:1 ve 1:2 bileşimindeki komplekslerin kararlılık sabitleri hesaplanmıştır (8).

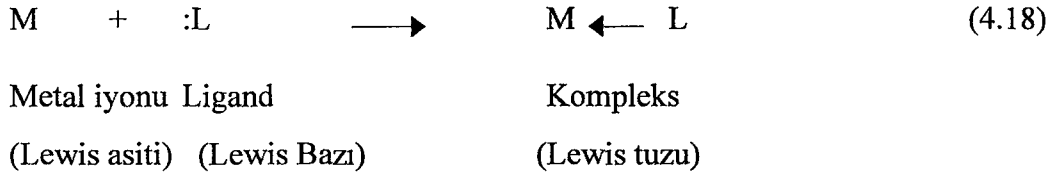
L – Glutamik asit'in Pb(II) ile ; Gadolinyum (III), Terbiyum (III), Disporisyum (III), Holmiyum (III), Yitriyum (III) ile ; Lantan (III), Neodim (III), Prasedmiyum (III), Zirkonyum (IV) ile oluşturduğu 1:1 bileşimindeki komplekslerin kararlılık sabitleri bulunmuştur (8).

Komplekslerin kararlılık sabitleri Irwing – Rossotti ve Calvin – Bjerrum potansiyometrik yöntemleri ile hesaplanmıştır.

4.5. KOORDİNASYON BİLEŞİKLERİNİN OLUŞUMU VE KARARLILIĞI

4.5.1 Koordinasyon Bileşiklerinin Kararlılığı

Koordinasyon bileşikleri Lewis asit-baz reaksiyonları sonucunda oluştuğundan birer Lewis asiti 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.

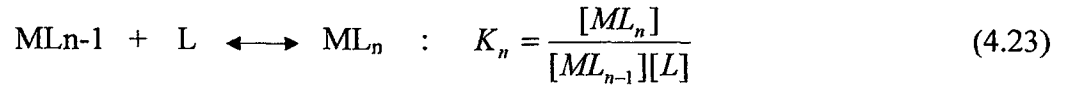
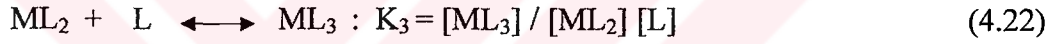
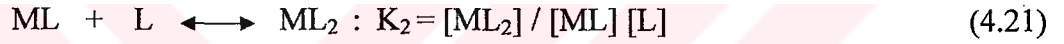
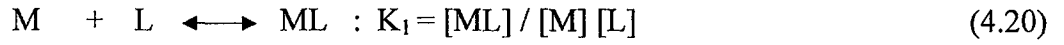
Çeşitli ligandlarla yapılan çalışmalar sonucu iki değerlikli geçiş metal iyonlarının komplekslerinin kararlılığının ligandın türüne bağlı olmaksızın Pd>Cu>Ni>Pb>Co>Zn>Cd>Fe>Mn sırasını izlediği saptanmıştır (36), (37). Çok sayıda araştırma bu sonucu destekleyen sonuçlar vermiştir. Ayrıca geçiş elementi 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;

$$\text{Log } K = \text{Ap}K_a + B \quad (4.19)$$

biçimindedir (26). 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 protonunun dissosiyasyon sabiti olmak üzere pK_n in log K ya karşı grafiği çizildiğinde genellikle bir doğru elde edilir.

4.5.2. Kararlılık Sabitleri

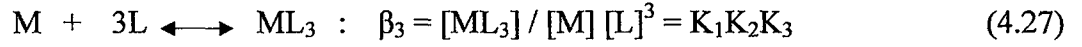
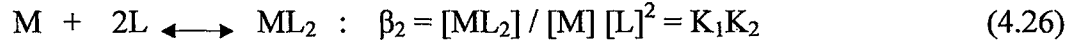
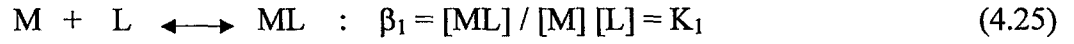
Koordinasyon bileşiklerinin oluşumu ve dissosiyasyonu sırasında poliprotik asitlerde olduğu gibi birbirini izleyen dengeler vardır. M, koordinasyon sayısı n olan merkez metal iyonu, L de monodentat bir ligand olmak üzere; kompleks oluşumu ile ilgili basamakları ve her bir basamağın denge sabitini aşağıdaki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



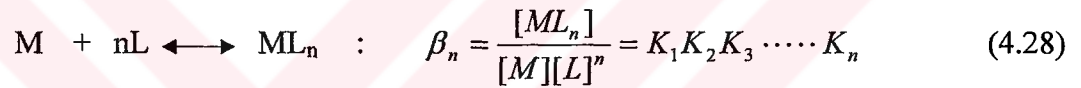
Burada her bir basamağı belirleyen $K_1, K_2, K_3, \dots, K_n$ denge sabitlerine **ara basamak oluşum** veya **kararlılık sabitleri** adı verilir. Buna göre ML_n kompleksi için stokiyometrik kararlılık sabiti;

$${}^c K_n = \frac{[ML_n]}{[ML_{n-1}][L]} \quad (4.24)$$

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 dengesinin 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:

$$\beta_k = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdots K_k = \prod_{i=1}^{i=k} K_i \quad (4.29)$$

Buna göre metal kompleksi için toplam kararlılık sabiti;

$${}^c\beta_n = {}^cK_1 \cdot {}^cK_2 \cdot {}^cK_3 \cdots {}^cK_n \quad (4.30)$$

olur. Buradaki adı geçen sabitler aktivitelere göre belirtilmiş olduklarından gerçek veya termodinamik sabitlerdir. Konsantrasyonlara göre belirlenen görünür sabitlerden bunlara geçebilmek için aktivite katsayılarını göz önüne almak gereklidir. Kararlılık sabitlerinin belirlenmesi ile ilgili ölçümler ancak sulu çözeltilerde veya su içeren karışık çözeltilerde yapılabilir. Seyreltik çözeltilerde aktivite yerine konsantrasyonlar

alınabilirse de ideal durumda sapma 0,001 M çözeltilerde bile oldukça büyüktür. Bu hataları önlemek için, KNO_3 , $KClO_4$ gibi kompleks oluşturmayan 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 bağıl kararlılıkları hakkında yeterli bilgi verdiği için görünür kararlılık sabitlerinin hesaplanması ile yetinilir.



4.6. KARARLILIK SABİTLERİNİN TAYİNİNDE KULLANILAN POTANSİYOMETRİK YÖNTEMLER

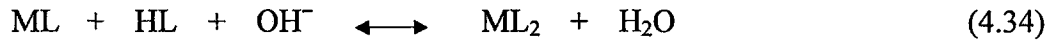
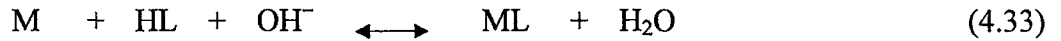
4.6.1. Bjerrum Yöntemi

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 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 hidrofil 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 (10). 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,

$$\bar{n} = \frac{\text{Kompleksleşen ligandın toplam konsantrasyonu}}{\text{Toplam metal konsantrasyonu}} \quad (4.35)$$

$$\bar{n} = \frac{\text{Kompleksleşen ligand}}{T_M} \quad (4.36)$$

$$\bar{n} = \frac{T_L - [\text{serbest ligand}]}{T_M} = \frac{T_L - [L]}{T_M} \quad (4.37)$$

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,

$$\bar{n} = \frac{[ML] + 2[ML_2] + \dots + N[ML_N]}{[M] + [ML] + [ML_2] + \dots + [ML_N]} = \frac{\sum_{n=1}^{n=N} n[ML_n]}{M + \sum_{n=1}^{n=N} [ML_n]} \quad (4.38)$$

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

$$\bar{n} = \frac{K_2[L] + 2K_1K_2[L]^2 + \dots + NK_1K_2 \dots K_n[L]^N}{1 + K_1[L] + K_1K_2[L]^2 + \dots + K_1K_2 \dots K_n[L]^n} \quad (4.39)$$

$$\bar{n} = \frac{\sum_{n=1}^{n=N} nK_n[L]^n}{1 + \sum_{n=1}^{n=N} K_n[L]^n} \quad (4.40)$$

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,

$$\bar{n} = \frac{\beta_1[L] + 2\beta_2[L]^2 + \dots + N\beta_n[L]^n}{1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \dots + \beta_n[L]^n} \quad (4.41)$$

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

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 yarı \bar{n} değerleri için ligand konsantrasyonunun tersi alınır:

$$k_n = \left(\frac{1}{L}\right)\bar{n} = n - \frac{1}{2} \quad \text{veya} \quad k_n = (pL)\bar{n} = n - \frac{1}{2} \quad (4.42)$$

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,

$$\frac{k_n}{k_{n+1}} = \left(\frac{n+1}{n}\right) \cdot \left(\frac{N-n+1}{N-n}\right) \quad (4.43)$$

şeklinde gösterilebilir. Başka bir deyimle, birbirini izleyen iki oluşum sabiti arasındaki 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:

$$\frac{k_n}{k_{n+1}} = \frac{(n+1)(N-n+1)}{n(N-n)} \cdot x^2 \quad (4.44)$$

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

$$k_1 / k_2 = 4 x^2 \quad (4.45)$$

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

$$k = (k_1 \cdot k_2)^{1/2} = K^{1/2} \quad (4.46)$$

$$k_1 = 2 x k \quad (4.47)$$

$$k_2 = k / 2x \quad (4.48)$$

olur. k_1 ve k_2 nin bu değerleri N = 2 alınarak genel oluşum fonksiyonundan (Formül – 2.21) yerine konulursa,

$$\bar{n} = \frac{2xk(L) + 2k^2(L)^2}{1 + 2xk(L) + k^2(L)^2} \quad (4.49)$$

elde edilir. $\bar{n} = 1$ için

$$k = 1 / (L) \quad (4.50)$$

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 \bar{n} ’in log 1/L veya pH ye karşı grafiği çizilir ve log k değerleri grafikten doğrudan okunur.

$\bar{n} = 1/2$ için (Formül 4.39) ile (Formül 4.43) den

$$k_1(L) + \frac{3[k_1(L)]^2}{4x^2} = 1 \quad (4.51)$$

bulunur ve x , $K_1(L)$ ye oranla çok büyük olduğundan ikinci terim ihmal edilerek,

$$k_1 = 1/(L) \quad (4.52)$$

elde edilir $\bar{n} = 3/2$ durumunda ise (Formül 4.48) ve (Formül 4.49) den,

$$k_2(L) - \frac{3}{4x^2[k_2(L)]} = 1 \quad (4.53)$$

ve gene x 'in büyük değerleri için,

$$k_2 = 1 / (L) \quad (4.54)$$

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 4.52 ve 4.54). 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,

$$k_n = \left(\frac{1}{(L)} \right) \bar{n} = n - \frac{1}{2} \quad (4.55)$$

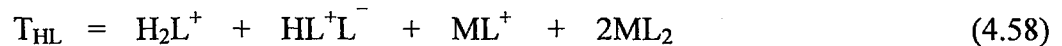
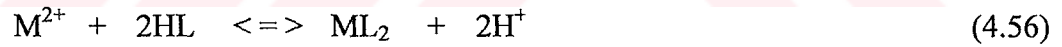
yazılabilir.

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 elektrotla ölçüm yapmışlardır. Daha sonra böyle ortamlardaki ölçümlerin en fazla 0,3 pH birimi hata ile olabileceği gösterilmiştir (11).

4.6.2. 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 çözelti ile titrasyonu üzerine temellenir. Elde edilen titrasyon eğrileri yardımıyla $n =$ 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 bilinen miktarda standart asit çözeltisi katılması yöntemini getirmişlerdir (11). Bu yöntem % 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 (59). 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 katılmasında ve metallerin perklorat tuzlarının kullanılmasından kaynaklanmaktadır. Bu bağıntılardan metal iyonuna bağlı ortalama ligand sayısını veren \bar{n} ve serbest ligand konsantrasyonu,

$$n = \frac{1}{T_M} \left[T_{HL} - S \left(\frac{K_{NH} + H^+}{K_{NH} + 2H^+} \right) \right] \quad (4.61)$$

$$L^- = \frac{S \cdot K_{NH} \cdot K_{OH}}{H^+ (K_{NH} + 2H^+)} \quad (4.62)$$

olarak elde edilir. Burada,

$$S = T_{HL} + A - Na^+ + OH^- + H^+ \quad (4.63)$$

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

$$S = 2T_{HL} + A - Na^+ OH^- - H^+ \quad (4.64)$$

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.

4.6.3 Irving ve Rossotti Yöntemi

IRWING ve ROSSOTTI metal komplekslerinin stabilite tayini yöntemini daha da geliştirmişlerdir (24). Proton ligand kompleksi için oluşum derecesi,

$$\bar{n}_A = \frac{\text{Liganda bağlı toplam proton konsantrasyonu}}{\text{Serbest ligand konsantrasyonu}} \quad (4.65)$$

$$\bar{n}_A = \frac{T_H - [H]}{T_L - \bar{n} \cdot T_M} \quad (4.66)$$

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

Bu bağıntıdan,

$$\text{Serbest ligand konsantrasyonu} = T_L - \bar{n} T_M = \frac{T_H - [H]}{\bar{n}_A} \quad (4.67)$$

olarak bulunur. Bu değer (4.37) da yerine konularak metal-ligand kompleksinin oluşum derecesi için,

$$\bar{n} = \frac{T_L - \frac{T_H - [H]}{\bar{n}_A}}{T_M} \quad (4.68)$$

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

$$\bar{n}_A = \frac{\sum_{j=1}^{j=J} j[LH_j]}{\sum_{j=0}^{j=J} [LH_j]} = \frac{\sum_{j=0}^{j=J} j C_{\beta_j} H_{[H]}^j}{\sum_{j=0}^{j=J} C_{\beta_j} H_{[H]}^j} \quad (4.69)$$

yazılabilir. Bunların sonucu olarak metale bağlı olmayan ligand konsantrasyonu,

$$\begin{aligned} \text{Serbest ligand konsantrasyonu} &= T_L - \bar{n} T_M = \\ &= [L] \sum_{j=0}^{j=J} C_{\beta_j} H_{[H]}^j ; \quad (\beta_0 = 1) \end{aligned} \quad (4.70)$$

olur ve buradan

$$pL = \log \frac{\sum_{j=0}^{j=J} C_{\beta_j} H_{[H]}^j}{T_L - \bar{n} T_M} \quad (4.71)$$

bulunur.

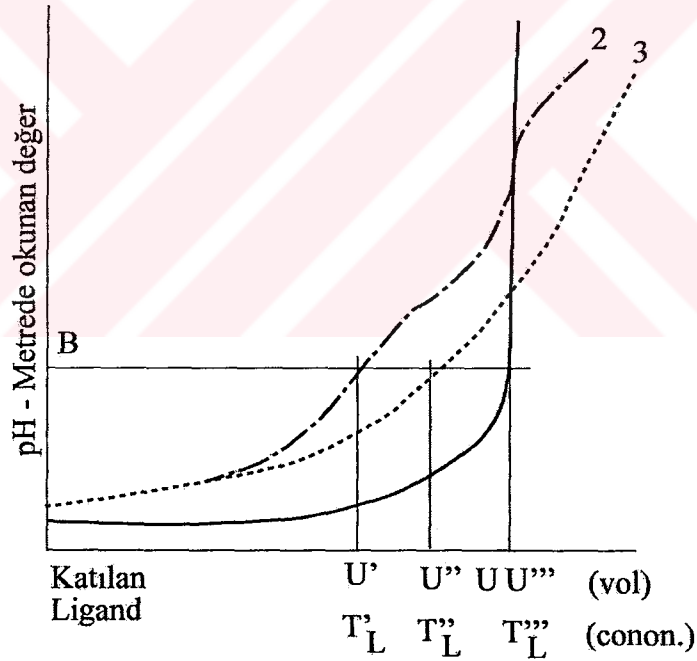
T_H değerini genel olarak ele alalım. Toplam konsantrasyonu T_L olan ve $H_{[H]}$ biçiminde disosiyasyon olabilir hidrojen taşıyan yeterli miktarda liganda E konsantrasyonunda mineral asit katılırsa disosiyasyon olabilen proton konsantrasyonu

$E + yTL$ olur* Ortama Na^+ sodyum iyonu konsantrasyonu verecek kadar alkali olarak NaOH katıldığında toplam asitlik,

$$TH = E + yTL - Na + [OH] \quad (4.72)$$

olur. Hidrolizden kaynaklanan son terim genellikle ötekilerin yanında ihmal edilebilir. \bar{n}_A , \bar{n} ve pL değerlerinin (4.66), (4.68) ve (4.71) denklemlerinden hesaplanması için $[H]$ değerinin duyarlı olarak bilinmesi gereklidir. Burada iki güçlük ortaya çıkar.

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 $E \gg TL$ olduğundan $[H] \approx E$ elde edilir. Hesaplanan $TH - [H]$ değeri $[H]$ daki küçük hatalara büyük oranda bağımlıdır. Aşağıdaki yöntem bu güçlüğü büyük oranda üstesinden gelir. Mineral asidin tek başına titrasyonuna ilişkin



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.

Eğri-1 üzerindeki noktalar,

$$[H]' = E' + [OH]' + Na' \quad (4.73)$$

bağıntısıyla verilir. Mineral asit ve ligand karışımının titrasyonuna ilişkin Eğri-2 üzerindeki noktalar (4.66) denkleminde bulunan,

$$[H]'' = E'' + [OH]'' - Na'' + yT_L'' - n_A T_L'' \quad (4.74)$$

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 çözeltiler için $\{H\}' = \{H\}''$ ve $\{OH\}' = \{OH\}''$ alınabilir. Bu durumda,

$$\bar{n}_A'' = \frac{(E'' - E') - (Na'' - Na') + yT_L''}{T_L''} \quad (4.75)$$

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 (4.75) bağıntısından,

$$\bar{n}_A = \left\{ yT_L^0 + \frac{(v' - v'')(N + E^0)}{(V^0 + v')} \right\} / T_L^0 \quad (4.76)$$

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

$$\bar{n}_A = \left\{ yT_L^0 + \frac{(v' - v'')N}{V^0} \right\} / T_L^0 \quad (4.76,a)$$

bağıntısı elde edilir. \bar{n}_A değerleri (4.76) veya (4.76a) bağıntılarında kolaylıkla hesaplanır.

2) Diğer bir güçlük (4.69) denkleminde ligand-proton kararlılık sabitlerinin hesaplanmasında ortaya çıkar. Bu sabitlerden j değerini elde edebilmek için en az j tane birbirinden farklı \bar{n}_A değerini bilinmelidir (24). Bunların bilinmesi her durumda karşılık

olan [H] değerlerinin bilinmesini gerektirir. Sulu çözeltilerde, pH-metre p{H} değeri bilinen tampon çözeltiler kullanılarak ayarlandığından,

$$-\log \{H\} = p \{H\} = B \quad (4.77)$$

dir. Burada B = pH-metrede okunan değerdir. VAN UITERT ve HAAS daha genel bir bağıntı vermişlerdir (56).

$$-\log (H) = B + \log (f) + \log U_H^0 \quad (4.78)$$

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 (55). 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 (4.69) daki daha güç belirlenebilen [H] değerleri yerine konulursa proton ligand kararlılık sabitlerinin değeri ${}^pK_j^H$ ile gösterilen **pratik sabitler**'e dönüşür. Pratik sabitler stokiyometrik sabitlerle,

$$C_{K_j}H = f U_H^0 {}^pK_j^H \quad (4.79)$$

$$C_{\beta_j}^H = (f U_H^0)^j {}^pK_j^H \quad (4.80)$$

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

$$[H]^{'''} = E^{''} - y T_L^{''} - [OH]^{''} - Na^{''} - n_A^{''} T_L^{''} - n_A^{''} n^{''} T_M^{''} \quad (4.81)$$

yazılabilir. PH-metrede okunan değer B ve bu çözeltilinin iyonik kuvveti (4.74) 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,

$$\bar{n} = (E^{''} - E^{'''}) + (T_L^{''} + T_L^{'''}) (y - \bar{n}_A) - (Na^{''} - Na^{'''}) / \bar{n}_A^{''} T_M^{''} \quad (4.82)$$

olur. Başlangıç hacimleri V^0 , asit konsantrasyonları E^0 , her iki çözeltideki ligand konsantrasyonu birbirine eşit olup T_L^0 ise ve N_A'' ve N_A''' noktalarına ulaşmak için konsantrasyonu N olan alkaliden v'' ve v''' hacimlerinde katılmışsa,

$$\bar{n}''' = (v''' - v'')N + E^0 + T_L^0(y - \bar{n}_A)/(V^0 + v'')\bar{n}_A T_M \quad (4.83)$$

elde edilir. $N \gg E^0$ ve $V^0 \gg v''$ olması durumunda (4.83) bağıntısı aşağıdaki biçimi alır.

$$\bar{n}''' = (v''' - v'')N / V^0 \bar{n}_A T_M \quad (4.84a)$$

(4.76)-(4.83) veya (4.76a)-(4.84a) denklemleri kullanılarak yapılan hesaplamalarda önemsenecek oranda büyük metre okuması B yardımıyla (4.76) denkleminde bulunabilir ve \bar{n} bir fark yoktur. \bar{n}_A değerleri her bir pH- değerleri de karşılık olan hidrojen iyonu aktivitesi veya konsantrasyonu kesin olarak bilinmeksizin pH-metre okumalarından doğrudan hesaplanabilir. (4.71) denkleminde pL nin hesaplanması $[H]$ nin bilinmesini gerektirir fakat basit bir dönüşümle,

$$pL = \log \left\{ \sum_{j=0}^{j=J} \frac{C_{\beta_j} H}{(fU_H^0)^j} ([H] fU_H^0)^j / (T_L - \bar{n} T_M) \right\} \quad (4.85)$$

$$= \log \left\{ \sum_{j=0}^{j=J} p_{\beta_j} H (1 / \text{anti log } B)^j / T_L - \bar{n} T_M \right\} \quad (4.71a)$$

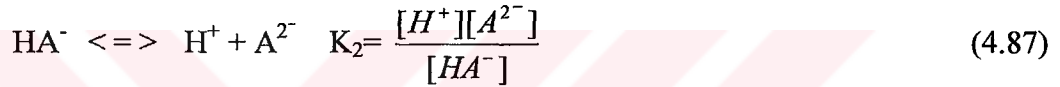
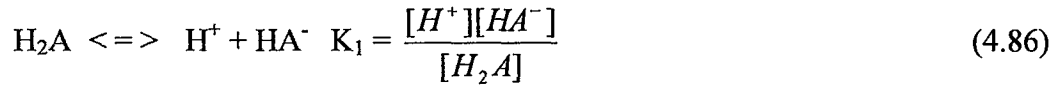
elde edilir. Böylece (4.71) denklemi aynı olarak kalmakla birlikte (i) $[H]$ yerine $1/\text{antilog } B$ değerleri geçmiş, (ii) pratik toplam kararlılık sabitleri $p_{\beta_j} H$ (daha önce ligand-proton kompleksleri için elde edilmiş) stokiyometrik $C_{\beta_j} H$ sabitleri yerine kullanılmıştır.

\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.

4.7 VERİLEN BİR pH-DA ORTAMDAKİ TÜRLERİN KONSANTRASYONLARININ HESAPLANMASI (31)

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 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,

$$C_T = [H_2A] + [HA^-] + [A^{2-}] \quad (4.88)$$

dur. $[HA^-]$ ve $[A^{2-}]$ (4.86) ve (4.87) den hesaplanarak (4.89) de yerine konursa, (4.89)

$$C_T = [H_2A] + \frac{K_1[H_2A]}{[H^+]} + \frac{K_1K_2[H_2A]}{[H^+]^2} \quad (4.90)$$

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

$$\alpha_0 = \frac{[H_2A]}{C_T} = \frac{[H^+]^2}{[H^+]^2 + K_1[H^+] + K_1K_2} \quad (4.91)$$

$[HA^-]$ nin mol fraksiyonu,

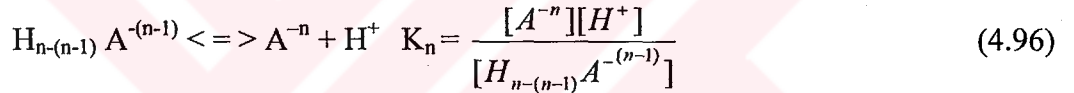
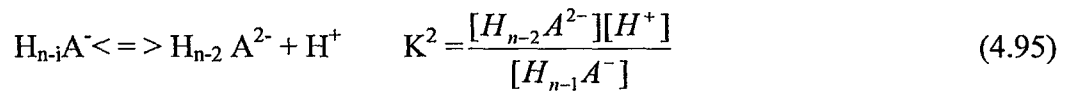
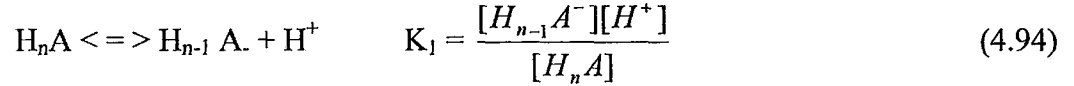
$$\alpha_1 = \frac{[HA^-]}{C_T} = \frac{K_1[H^+]}{[H^+]^2 + K_1[H^+] + K_1K_2} \quad (4.92)$$

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

$$\alpha_2 = \frac{[A^{2-}]}{C_T} = \frac{K_1 K_2}{[H^+]^2 + K_1[H^+] + K_1 K_2} \quad (4.93)$$

olur.

Bir poliprotik asit durumunda ise,



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

$$C_T = [H_n A] + [H_{n-1} A^-] + \dots + [H A^{-n+1}] + [A^{-n}] \quad (4.97)$$

Her bir türü K_1, K_2, \dots, K_n (4.94; 4.95; 4.96) cinsinden yazarsak (4.91) formülündeki payda,

$$[H^+]^n + K_1 [H^+]^{n-1} + K_1 K_2 [H^+]^{n-2} + \dots + K_1 K_2 \dots K_n \quad (4.98)$$

biçimi alır.

O halde, $[H_n A]$ nın mol fraksiyonu,

$$\alpha_0 = \frac{[H_n A]}{C_T} = \frac{[H^+]^n}{[H^+]^n + K_1 [H^+]^{n-1} + K_1 K_2 [H^+]^{n-2} + \dots + K_1 K_2 \dots K_n} \quad (4.99)$$

$[H_{n-1} A^-]$ nın mol fraksiyonu,

$$\alpha_1 = \frac{[H_{n-1}A^-]}{C_T} = \frac{K_1[H^+]^{n-1}}{[H^+]^n + K_1[H^+]^{n-1} + K_1K_2[H^+]^{n-2} + \dots + K_1K_2\dots K_n} \quad (4.100)$$

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

$$\alpha_2 = \frac{[H_{n-2}A^{2-}]}{C_T} = \frac{K_1K_2[H^+]^{n-2}}{[H^+]^n + K_1[H^+]^{n-1} + K_1K_2[H^+]^{n-2} + \dots + K_1K_2\dots K_n} \quad (4.101)$$

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

$$\alpha_n = \frac{[A^{-n}]}{C_T} = \frac{K_1K_2\dots K_n}{[H^+]^n + K_1[H^+]^{n-1} + K_1K_2[H^+]^{n-2} + \dots + K_1K_2\dots K_n} \quad (4.102)$$

olarak bulunur.

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

4.8 KOŞULLU OLUŞUM SABİTLERİ (31)

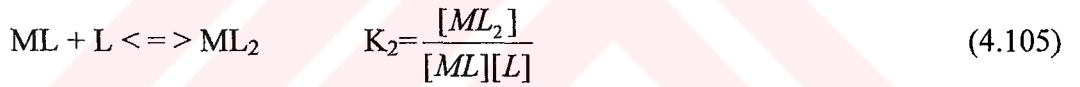
Bir kompleksleşme reaksiyonunda, çözeltilde ligandan farklı olarak, metal iyonu ile kompleks oluşturabilecek bir başka iyonun veya maddenin varlığı durumunda, metal-ligand kompleksinin oluşum sabiti reaksiyon hakkında yeterli fikir vermeyebilir. Ringbom'un işaret ettiği gibi çözeltildeki her türün konsantrasyonunun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

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

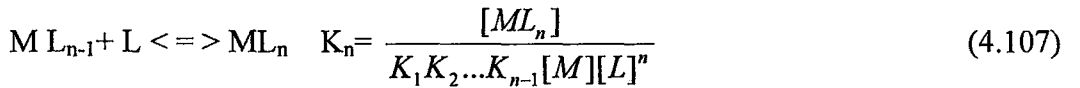
Ligandın, metal iyonu ile koordinasyona girmemiş tüm türlerinin toplam konsantrasyonu $[L']$ olsun;

$$[L'] = [H_n L] + [H_{n-1} L^-] + \dots + [H L^{-n+1}] + [L^{-n}] \quad (4.103)$$

Kompleksleşme reaksiyonunun denge sabiti genel olarak;



$$= \frac{[ML_2]}{K_1 [ML][L]^2} \quad (4.106)$$



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

$$K_1 \cdot K_2 \cdot \dots \cdot K_{n-1} \cdot K_n = K \quad (4.108)$$

alınarak,

$$K = \frac{[M L_n]}{[M][L]^n} \quad (4.109)$$

bulunur.

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

$$[L] = \alpha_L \cdot [L'] \quad (4.110)$$

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:

$$[M'] = [M] + [MY] + [MY_2] + \dots + [MY_n] \quad (4.111)$$

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

$$K' = \frac{[ML_n]}{[M'][L']^n} \quad (4.112)$$

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

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

$$[M] = \alpha_M [M'] \quad (4.113)$$

(4.111) bağıntısı aşağıdaki biçimde yazılabilir.

$$[M'] = [M] + K_1 [M][Y] + K_1.K_2 [M][Y]^2 + \dots + K_1.K_2.K_n [M][Y]^n \quad (4.114)$$

$$[M'] = [M] \{1 + K_1[Y] + K_1.K_2 [Y]^2 + \dots + K_1.K_2 \dots K_n [Y]^n\} \quad (4.115)$$

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

[M'] nün (4.115) daki değeri burada yerine konursa.

$$\alpha_M = \frac{1}{1 + K_1[Y] + K_1.K_2[Y]^2 + \dots + K_1.K_2 \dots K_n [Y]^n} \quad (4.116)$$

bulunur.

Buna göre koşullu oluşum sabiti K'(4.112) formülünde.

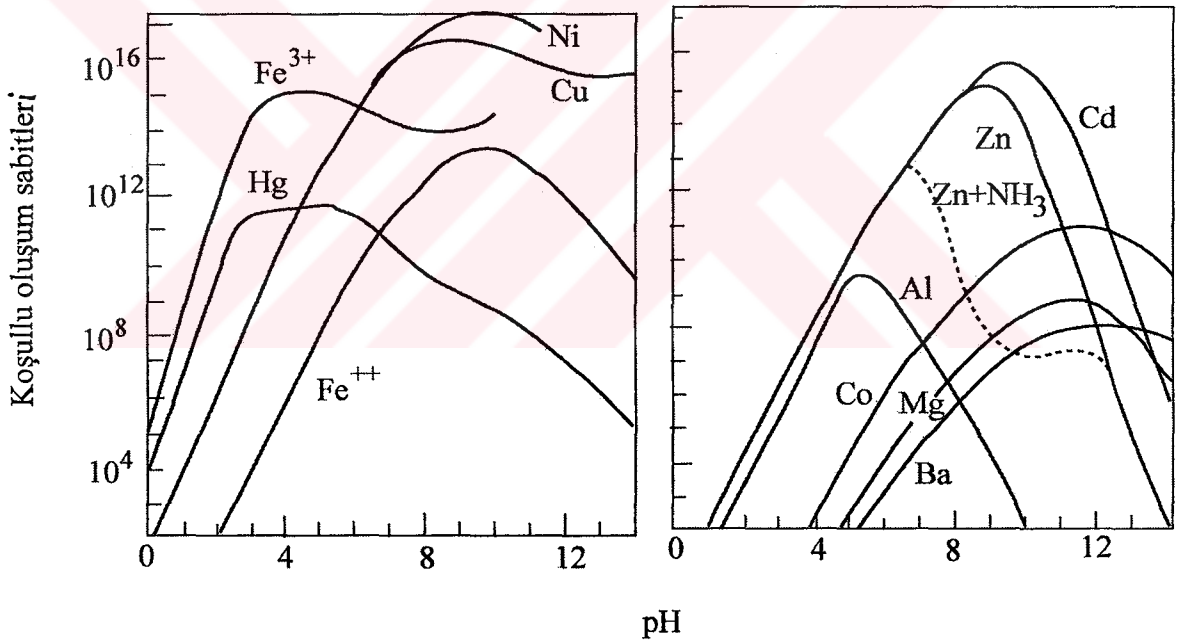
$$K' = \frac{[ML_n]}{[M] \cdot [L]^n} = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n} \cdot \alpha_M \cdot \alpha_L^n \quad (4.117)$$

ve (4.111) deki K (4.117) de yerine konursa.

$$K' = K \cdot \alpha_M \cdot \alpha_L^n \quad (4.118)$$

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 E.D.T.A olduğu durumdaki çeşitli metalleri koşullu oluşum sabitlerinin pH la değişimi (Grafik-4.1) de görülmektedir.



Grafik-4.1: Metal -EDTA komplekslerinin koşullu oluşum sabitlerinin pH'a göre değişimleri.

4.9 KARIŞIK KOMPLEKS SİSTEMLERİ

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 (13).

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 koşullu oluşum sabitlerinin üstüne kurulmuştur. Bakır (II) – NTA – (hidroksit, amino asit, amonyak, trifosfat) sistemlerinin (1:1:1) bileşimindeki oluşumu burada incelenmiştir (49).

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

5. GEREÇ VE YÖNTEM

5.1 Ön İncelemeler

5.1.1. Kullanılan alet ve maddeler

Analitik saflıkta "Merck perklorat asidi", "Carlo Erba sodyum perklorat" ve metal tuzları olarak "Merck metallerin nitratları" kullanıldı. Standart 0,1000 N NaOH çözeltisi "Titrisol Merck Art.9959" dan hazırlandı. Metal tuzu çözeltileri hazırlandıktan sonra "Titrisol Merck Art 9992" 0,1000N EDTA çözeltisi ile titre edilerek ayarlandı. Ligand olarak "Merck Kreatinin", "Merck AG. DARMSTADT 1565 L-Asparajin", "Merck L-Glutamik asit" kullanıldı.

Potansiyometrik titrasyonlar sırasında pH ölçümleri "Metrohm 654" pH-metre ve buna bağlı cam elektrot yardımıyla yapıldı. Büret olarak Metrohm Multi-Bürette E 485" kullanıldı. Hesaplamalar "Pentium-5 Cpu at 100 MHz" tipi bilgisayar ile yapıldı.

6. BULGULAR

6.1. Protonlanma Sabitlerinin Tayini

6.1.1. Kreatinin'in Protonlanma Sabitinin Tayini

a) Potansiyometrik titrasyon için yeni hazırlanmış $1,00 \cdot 10^{-2}$ M Ligand (Kreatinin) çözeltisinden 10,0 mL alındı. Üzerine 5,00 mL 0,100 M HClO_4 çözeltisi ile 5,00 mL 1,00 M NaClO_4 çözeltisi katıldı ve damıtık su ile 50,0 mL ye tamamlandı. 0,1000 N NaOH ile potansiyometrik olarak titre edildi. Titrasyon sonuçları (Çizelge-6.1.1) ve (Grafik-6.1.1) de verilmiştir.

b) Ligandın protonlanma sabitlerinin bulunması için IRWING ve ROSSOTTİ tarafından verilen yöntem (4.6.3) uyarınca HClO_4 , Kreatinin + HClO_4 içeren çözeltilerin titrasyon eğrilerinden (Grafik-6.1.1) ortalama \bar{n}_A değerleri hesaplandı. Hesaplama için,

$$\bar{n}_A = y + \frac{(V_1 - V_2)(N + E^\circ)}{(V^\circ + V_1)T_L^\circ} \quad (6.1)$$

formülü kullanıldı. Burada;

$$V = \text{Başlangıç hacmi} = 50,0 \text{ mL}$$

$$N = \text{Bazın normalitesi} = 0,1000 \text{ N}$$

$$T_L^\circ = \text{Ligandın konsantrasyonu} = 0,002 \text{ M}$$

$$E^\circ = \text{HClO}_4 \text{ konsantrasyonu} = 0,0105 \text{ M}$$

$$y^* = \text{Verilen proton sayısı} = 0$$

* y^* sabiti ligandın yapısında bulunan asidik proton sayısıdır.

Çizelge-6.1.1: Kreatinin ve HClO₄'nin potansiyometrik titrasyon değerleri

0,1 N NaOH mL	pH		0,1 N NaOH mL	pH	
	HClO ₄	Ligand (Kreatinin)		HClO ₄	Ligand (Kreatinin)
0,0	2,02	2,11	4,2	2,76	3,89
0,2	2,04	2,12	4,4	2,86	4,36
0,4	2,05	2,14	4,6	2,99	4,72
0,6	2,07	2,17	4,8	3,18	5,05
0,8	2,09	2,19	5,0	3,51	5,44
1,0	2,11	2,22	5,2	5,20	6,30
1,2	2,14	2,25	5,4	10,07	10,06
1,4	2,16	2,28	5,6	10,50	10,48
1,6	2,18	2,31	5,8	10,71	10,69
1,8	2,21	2,35			
2,0	2,24	2,39			
2,2	2,26	2,43			
2,4	2,30	2,48			
2,6	2,33	2,54			
2,8	2,37	2,60			
3,0	2,41	2,67			
3,2	2,46	2,75			
3,4	2,49	2,85			
3,6	2,55	2,98			
3,8	2,61	3,15			
4,0	2,68	3,43			

(Grafik-6.1.1) den okunan V_1 ve V_2 hacimleri yardımı ile çeşitli pH değerlerine karşılık olan \bar{n}_A değerleri hesaplandı. Elde edilen \bar{n}_A değerleri yardımıyla $\bar{n}_A = f(\text{pH})$ grafiği çizildi. Sonuçlar (Çizelge-6.1.2) ve (Grafik-6.1.2) de verilmiştir.

Bu grafikten \bar{n}_A 'nın 0,5 değerine karşılık olan 1. protonlanma sabiti $\text{LogK} = 4,90$ olarak bulundu, bu değer literatür değeri ile uyum içinde olduğu görülmüştür ($\text{LogK} = 4,89$).

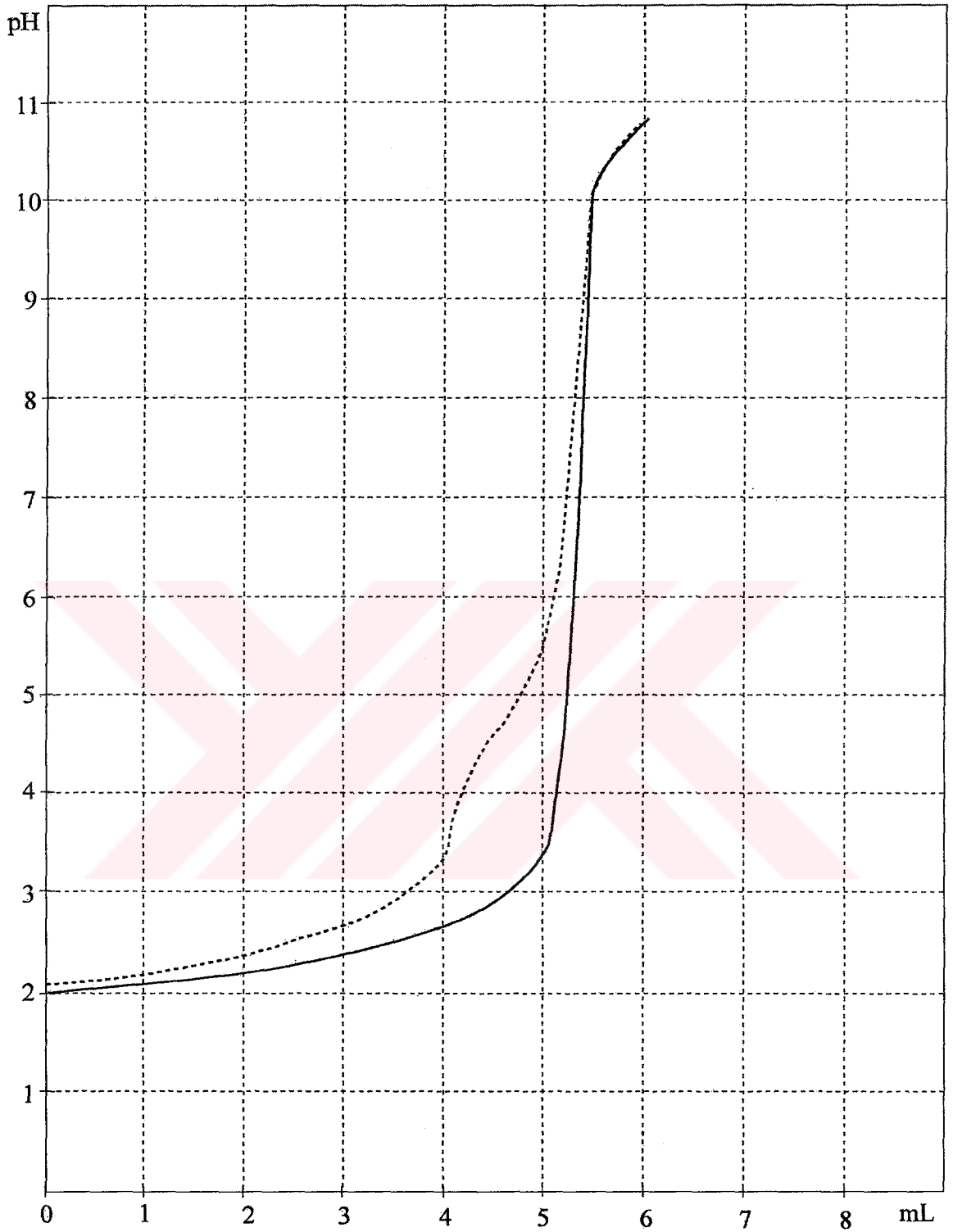
$$\bar{n}_A = 0,5 \quad \text{için} \quad \text{LogK} = 4,90; \quad K = 7,94 \cdot 10^4 \quad (6.2)$$

Kreatininin asit sabiti ise,

$$\text{LogK} = \text{pK} = 4,90; \quad K = 1,25 \cdot 10^{-5} \quad (6.3)$$

olarak bulundu.

Çalışmalarda ortamın iyonik kuvveti NaClO_4 çözeltisi kullanılarak 25°C de $I = 0,1105$ de sabit tutulmuştu.

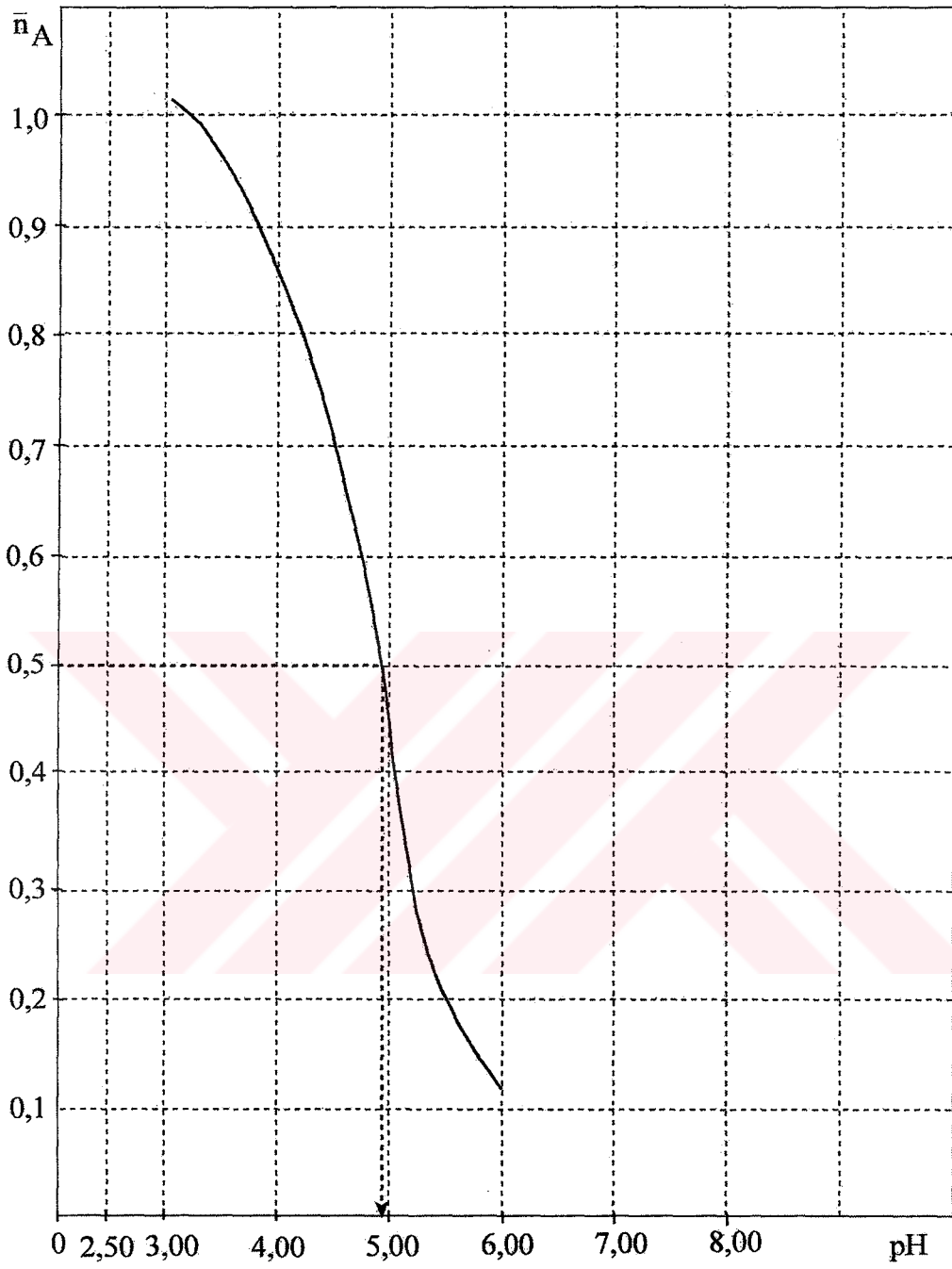


Grafik-6.1.1: HClO₄ ve Kreatinin'in potansiyometrik titrasyon eğrileri

— HClO₄
----- HClO₄ + Kreatinin

Çizelge-6.1.2: Kreatinin pH, \bar{n}_A değerleri.

pH	V ₁	V ₂	\bar{n}_A
2,75	4,10	3,10	1,02
3,00	4,60	3,60	1,01
3,25	4,83	3,85	0,99
3,50	5,00	4,03	0,97
3,75	5,03	4,13	0,90
4,00	5,07	4,23	0,84
4,25	5,10	4,34	0,77
4,50	5,14	4,45	0,68
4,75	5,17	4,59	0,58
5,00	5,20	4,76	0,44
5,25	5,20	4,93	0,27
5,50	5,22	5,02	0,20
5,75	5,23	5,08	0,15
6,00	5,25	5,13	0,12
6,25	5,25	5,18	$7,00 \cdot 10^{-2}$
6,50	5,25	5,20	$5,00 \cdot 10^{-2}$

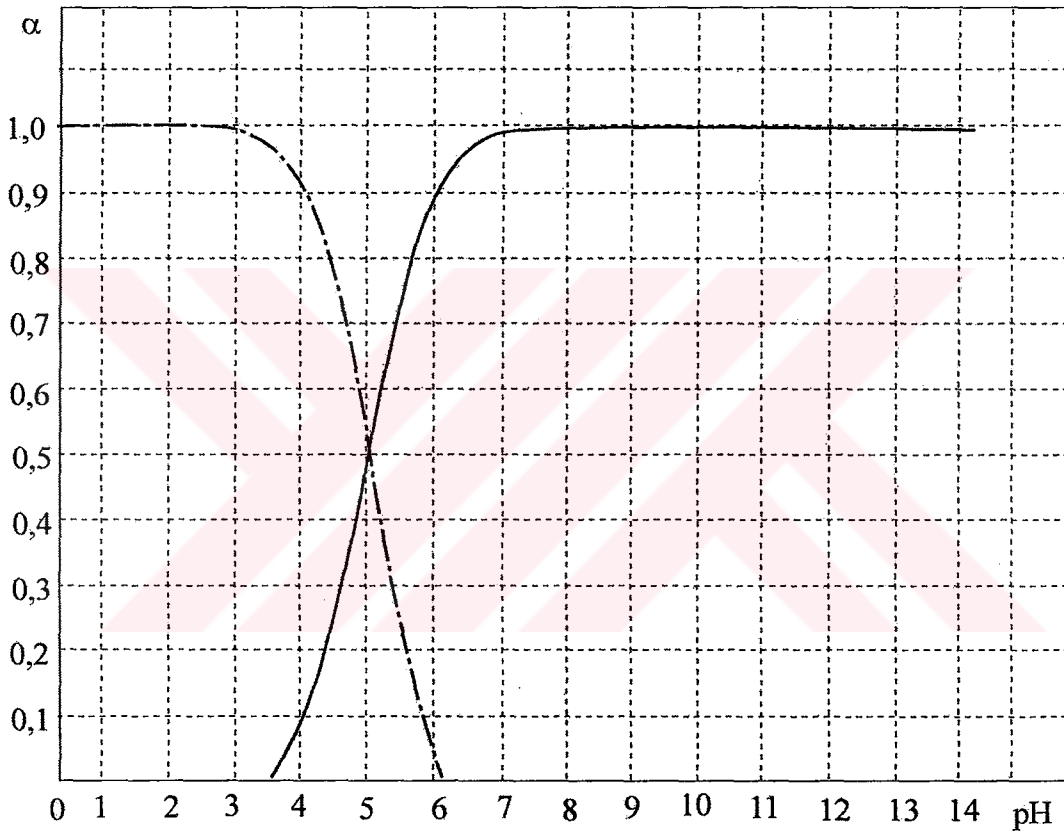


Grafik-6.1.2: Kreatinin'in $\bar{n}_A = f(\text{pH})$ eğrisi

6.1.2. Kreatinin'den Türeyen Türlerin Bağlı Bollukları

Kreatinin'den türeyen çeşitli türlerin bağlı bolluklarının pH'a bağlı olarak değişimleri (4.99, 4.102) formülleri kullanılarak bilgisayarla hesaplandı. Formülde $n = 1$; $pK = 4,90$ olarak alınıp $pH = 0-14$ arasında 0,5 birim aralıklarla hesaplama yapıldı (Grafik-6.1.3).

Kullanılan bilgisayar programı Ek-1 dedir.



Grafik-6.1.3: Kreatinin'den türeyen türlerin bağlı bollukları

--- $\alpha_0=HL$ — $\alpha_1=L^-$

6.1.3. Metal Komplekslerinin Kararlılık Sabitlerinin Tayini

Çalışma Yöntemi

a) Oluşan komplekslerin kararlılık sabitlerinin tayini için aşağıdaki çözeltiler her bir metal için ayrı ayrı hazırlandı. $1,00 \cdot 10^{-2}$ M Kreatinin çözeltisinden 10,0 mL alındı. Üzerine 0,100 M HClO₄'den 5,00 mL, 1,00 M NaClO₄'dan 5,00 mL ve $1,00 \cdot 10^{-2}$ M metal çözeltisinden 5,00 mL katılarak damıtık su ile son hacim 50,0 mL yapıldı.

Hazırlanan bu çözeltiler 0,1000 N NaOH çözeltisi ile potansiyometrik olarak titre edildi.

b) Kararlılık sabitlerinin hesaplanması için daha önce bulunmuş \bar{n}_A değerleri yardımıyla (Çizelge-6.1.2) \bar{n}_L değerleri ve bulunan \bar{n}_L değerleri yardımıyla da bunlara karşılık gelen pL değerleri hesaplandı. \bar{n}_L değerlerinin hesaplanmasında,

$$\bar{n}_L = \frac{(V_3 - V_2)(N + E^\circ + T_L^\circ)(y - \bar{n}_A)}{(V^\circ + V_2) \cdot \bar{n}_A T_M^\circ} \quad (6.4)$$

formülü kullanıldı. Burada;

$$V = \text{Başlangıç hacmi} = 50,0 \text{ mL}$$

$$N = \text{Bazın normalitesi} = 0,1000 \text{ N}$$

$$T_L^\circ = \text{Toplam ligand konsantrasyonu} = 0,002 \text{ M}$$

$$E^\circ = \text{Asit konsantrasyonu} = 0,0105 \text{ M}$$

$$y = \text{Verilen proton sayısı} = 0$$

$$T_M^\circ = \text{Toplam metal konsantrasyonu} = 0,001 \text{ M}$$

pL değerlerinin hesaplanmasında ise;

$$pL = \text{Log} \frac{L + \beta_1 [H^+]}{T_L^\circ - \bar{n}_L T_M^\circ} \quad (6.5)$$

formülü kullanıldı. Burada:

$$\beta = K = 7,94 \times 10^4 \quad (6.6)$$

alınmıştır. Hesaplamalarda kullanılan bilgisayar programı Ek-1'dedir.

Her metal için hesaplanan \bar{n}_L ve pL değerleri yardımı ile $\bar{n}_L = f(pL)$ grafikleri çizildi. $\bar{n}_L = 0,5$ değerlerine karşılık gelen pL değerlerinden komplekslerin Log K kararlılık sabitleri bulundu.

c) Her bir kompleksin koşullu oluşum sabitleri pH'a bağlı olarak hesaplandı.

Kompleksin toplam kararlılık sabiti,

$$K = \frac{[ML]}{[M][L]} = K \quad (6.7)$$

dir. Koşullu oluşum sabiti ise,

$$K' = \frac{[ML]}{[M'][L']} \quad (6.8)$$

dir. Burada [M'] komplekse giren dışındaki serbest veya ortamdaki farklı ligandla kompleksleşen toplam metal konsantrasyonudur. Buna göre,

$$\alpha_M = \frac{[M]}{[M']} \quad (6.9)$$

dir. Öte yandan [L'] ligandın her bir türünün toplam konsantrasyonudur. (Grafik-6.1.3) de ligandın değişik pH'larda türeyen farklı türlerin bağıl bollukları verilmiştir. Kompleks oluşturan tür, α_1 mol kesri ile belirlenen tür olduğuna göre

$$\alpha_1 = \frac{[L]}{[L']} \quad (6.10)$$

olur. Bu değerleri K' (6.8) de yerine koyacak olursak,

$$K' = \frac{[ML]}{[M][L]} \cdot \alpha_M \cdot \alpha_1 \quad (6.11)$$

bulunur.

$$K = \frac{[ML]}{[M][L]} \quad (6.12)$$

olduğu için

$$K' = K \cdot \alpha_M \cdot \alpha_1 \quad (6.13)$$

dir.

Yüksek pH'larda Kreatinin ile kompleks oluşumunu etkileyen farklı tür ligand olarak yalnız OH⁻ bulunduğu için metallerin hidrokso kompleksi oluşturmaları göz önüne alındı. Bu nedenle α_M 'in hesaplanmasında metallerin hidrokso komplekslerinin oluşum sabitleri kullanıldı (Çizelge-6.1.3)

$$\alpha_M = \frac{1}{1 + \beta_1 [OH^-]} \quad (6.14)$$

Her bir metal için $\bar{n}_L = f(pL)$ grafiklerinden bulunan K değerleri, α_M ve (Grafik-6.1.3) deki α_1 değerleri yardımı ile (6.13), (6.14) formüllerinden koşullu oluşum sabitleri hesaplandı. Hesaplamalar için kullanılan bilgisayar programı Ek-1'dedir.

Çizelge-6.1.3: Çeşitli metallerin hidrokso komplekslerinin oluşum sabitleri
(Literatür 34)

Katyon	Log β_1	Log β_2	Log β_3	Log β_4	İyonik kuvvet
Cr ³⁺	10,1	17,8	—	29,90	0
Mn ²⁺	3,90	4,40	8,30	—	0
Fe ²⁺	5,56	9,77*	9,67	8,56	0
Fe ³⁺	11,87	21,17	30,67	—	0
Co ²⁺	4,4	4,60*	10,50	—	0
Ni ²⁺	4,97	8,55	11,33	—	0
Cu ²⁺	7,0	13,68*	17,00	18,50	—
Zn ²⁺	4,40	11,30*	13,14	14,66	—
Ag ⁺	2,30	4,00	5,20	—	0
Cd ²⁺	4,17	8,33	9,02	8,60	—

Kreatinin ve Cu(II), Co(II), Zn(II), Cd(II), Cr(III), Fe(III), Mn(II), Ni(II) metalleriyle yapılan titrasyonlar sonucunda Kreatinin'nin Cu(II), Co(II), Zn(II), Cd(II), Mn(II), Cr(III) ile verdiği komplekslerin kararlılık ve koşullu oluşum sabitlerinin hesaplanabilmesine karşılık, Kreatinin'in Ni(II) ve Fe(III) ile kompleks oluşturmadığı görülmüştür.

* Çözeltide nötral molekül biçiminde

6.1.4. 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;



$$\frac{[ML_n]}{[M][L]^n} = K_{ML_n} = K_{ML} \cdots K_{ML_n} \quad (6.16)$$

Toplam ligand konsantrasyonu;

$$C_L = [H_nL] + [H_{n-1}L] + \cdots + [L] \quad (6.17)$$

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

$$[L] = \alpha_L \cdot C_L \quad (6.18)$$

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

$$\frac{[ML_n]}{[M]C_L^n} = \alpha_L^n K_{ML_n} \quad (6.19)$$

bulunur.

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

$$[M] = \alpha_M \cdot C_M \quad (6.20)$$

(6.19) formülünde $[L]$ 'nin değeri yerine konursa;

$$\frac{[ML_n]}{[C_M]C_L^n} = \alpha_L^n K_{ML_n} = K_{Kos} \quad (6.21)$$

bulunur.

$$\alpha_M = \frac{1}{1 + K_{MY} [Y] + K_{MY} \cdot K_{MY_2} [Y]^2 + \dots + K_{MY_n} [Y]^n} \quad (6.22)$$

Bu formülde ikinci ligand

$$[Y] = \alpha_Y \cdot C_Y \quad (6.23)$$

yazılacak olursa,

$$\alpha_M = \frac{1}{1 + K_{MY_n} \alpha_Y^n C_Y^n} \quad (6.24)$$

bulunur. Bu ifade (6.21) formülünde yerine konursa,

$$K_{Kos} = \frac{K_{ML_n} \alpha_L^n}{1 + K_{MY_n} \alpha_Y^n C_Y^n} \quad (6.25)$$

olarak bulunur.

6.1.5 İkili ve Karışık Komplekslerin (1:1), (1:1:1) Koşullu Oluşum Sabitlerinin Tayini

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



$$\frac{[ML]}{[M][L]} = K_{ML} \quad (6.27)$$

Toplam ligand konsantrasyonu,

$$C_L = [HL] + [L] \quad (6.28)$$

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

$$[L] = \alpha_L \cdot C_L \quad (6.29)$$

(6.27) formülünde [L] nin değeri yerine konursa,

$$\frac{[ML]}{[M]C_L} = \alpha_L K_{ML} \quad (6.30)$$

bulunur.

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

$$[M] = \alpha_M \cdot C_M \quad (6.31)$$

(6.30) formülünde [M] nin değeri yerine konursa,

$$\frac{[ML]}{[C_M]C_L} = \alpha_L \alpha_M K_{ML} = K_{kos} \quad (6.32)$$

bulunur.

$$\alpha_M = \frac{1}{L + K_{MY}[Y]} \quad (6.33)$$

Bu formülde ikinci ligand [Y] yerine,

$$[Y] = \alpha_Y C_Y \quad (6.34)$$

yazılacak olursa,

$$\alpha_M = \frac{1}{L + K_{MY}\alpha_Y C_Y} \quad (6.35)$$

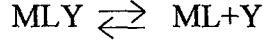
bulunur. Bu ifade (6.32) formülünde yerine konursa,

$$K_{kos} = \frac{K_{ML}\alpha_L}{L + K_{MY}\alpha_Y C_Y} \quad (6.36)$$

olarak bulunur.

6.1.6 Karışık Kompleksten Türeyen Çeşitli Türlerin Bağlı Bolluklarının Bulunması

Karışık kompleksten türeyen çeşitli türlerin bağlı bolluklarının bulunmasında;



dengeleri göz önüne alınır. Ortamda bulunan türler MLY_2 , MLY , ML dir.

Toplam konsantrasyon ise,

$$C_T = [MLY_2] + [ML] + [ML] \quad (6.38)$$

dir.

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

6.1.3.1. Bakır (II)-Kreatinin Kompleksinin İncelenmesi

(Bölüm-6.1.3) de anlatıldığı gibi hazırlanan titrasyon karışımları potansiyometrik olarak titre edildi. Potansiyometrik titrasyon sonuçları (Çizelge-6.1.4) de ve potansiyometrik titrasyon eğrileri (Grafik-6.1.4) de verilmiştir.

Hazırlanan titrasyon karışımları renksiz iken titrasyon sırasına pH = 6,66'da açık maviliğin oluşmasıyla birlikte pH = 7,83'de bulanıklık ve çökme başladı. Titrasyon sonunda mavi çözelti ve çökelti meydana geldi.

Potansiyometrik titrasyon eğrilerinin (Grafik-6.1.4) incelenmesinde Ligand ve Ligand + Metal eğrilerinin belirgin bir biçim de ayrıldıkları yani kompleksleşmenin ortaya çıktığı görülmektedir.

Potansiyometrik titrasyon eğrilerinden (6.4) ve (6.5) formülleri kullanılarak (Program-1) den \bar{n}_L ve pL değerleri hesaplandı. pH = 5,75'ten sonra pL değerleri hesaplanamadı. Sonuçlar (Çizelge-6.1.5) de verilmiştir. Bulunan değerler yardımıyla $\bar{n}_L = f(pL)$ grafiği çizildi (Grafik-6.1.5)

Buradan Bakır (II)-Kreatinin kompleksinin kararlılık sabiti

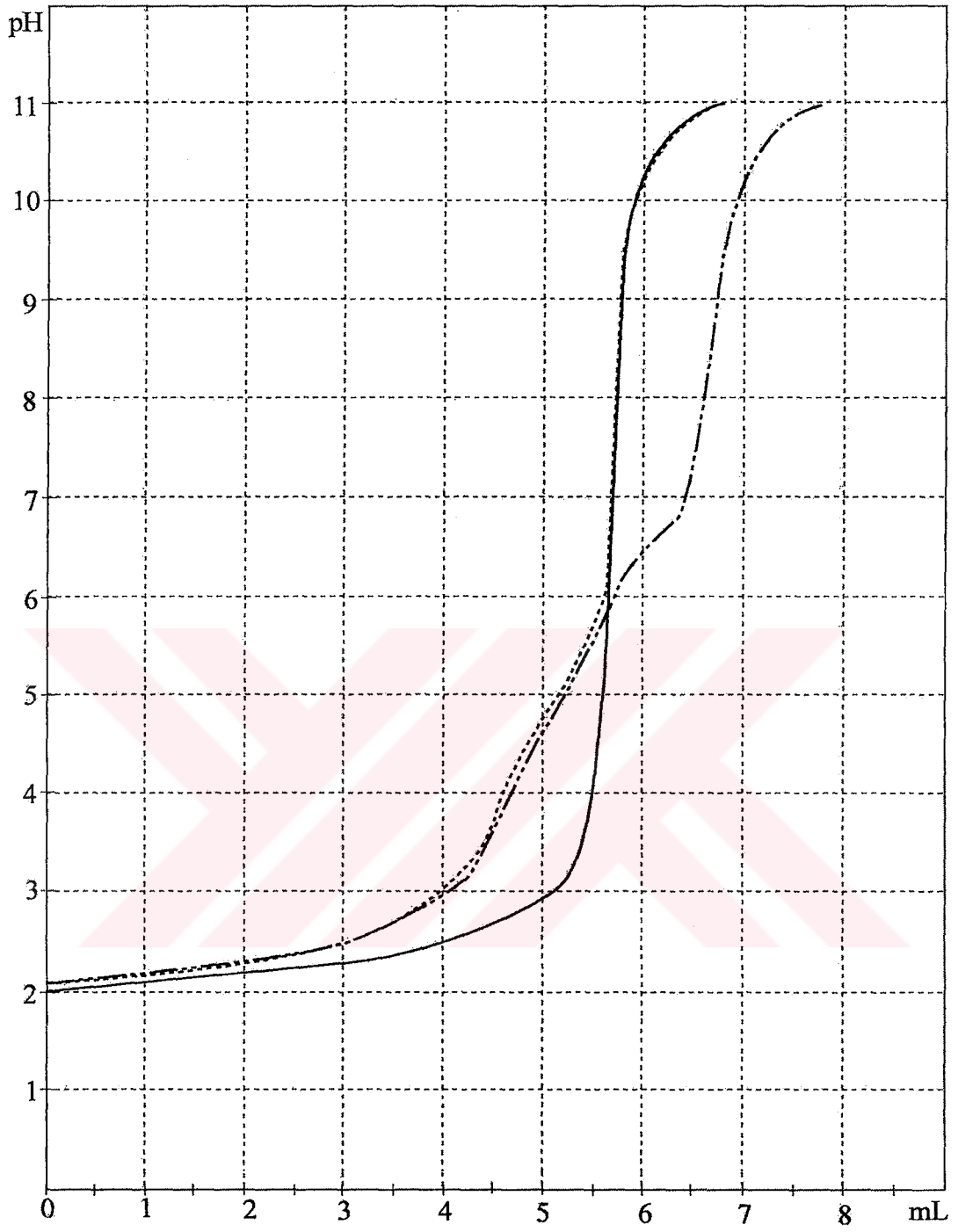
$$\bar{n}_L = 0,5 \quad \text{de} \quad \text{Log}K = 2,93; \quad K = 8,51 \cdot 10^2 \quad (6.39)$$

olarak bulundu.

Bulunan bu kararlılık sabiti yardımı ile koşullu oluşum sabitinin pH'a bağlı olarak değişimi (6.13) formülü ile (Program-2) den hesaplandı ve grafiği çizildi. (Grafik-6.1.6)

Çizelge-6.1.4., Bakır (II)- Kreatinin kompleksi için titrasyon değerleri

mL	pH	mL	pH
0,0	2,06	4,2	3,14
0,2	2,08	4,4	3,43
0,4	2,10	4,6	3,88
0,6	2,12	4,8	4,33
0,8	2,14	5,0	4,68
1,0	2,16	5,2	5,01
1,2	2,19	5,4	5,37
1,4	2,21	5,6	5,85
1,6	2,24	5,8	6,31
1,8	2,27	6,0	6,50
2,0	2,31	6,2	6,66
2,2	2,34	6,4	6,87
2,4	2,38	6,6	7,83
2,6	2,43	6,8	9,52
2,8	2,47	7,0	10,26
3,0	2,53	7,2	10,57
3,2	2,59	7,4	10,76
3,4	2,66	7,6	10,88
3,6	2,74	7,8	10,98
3,8	2,84		
4,0	2,96		

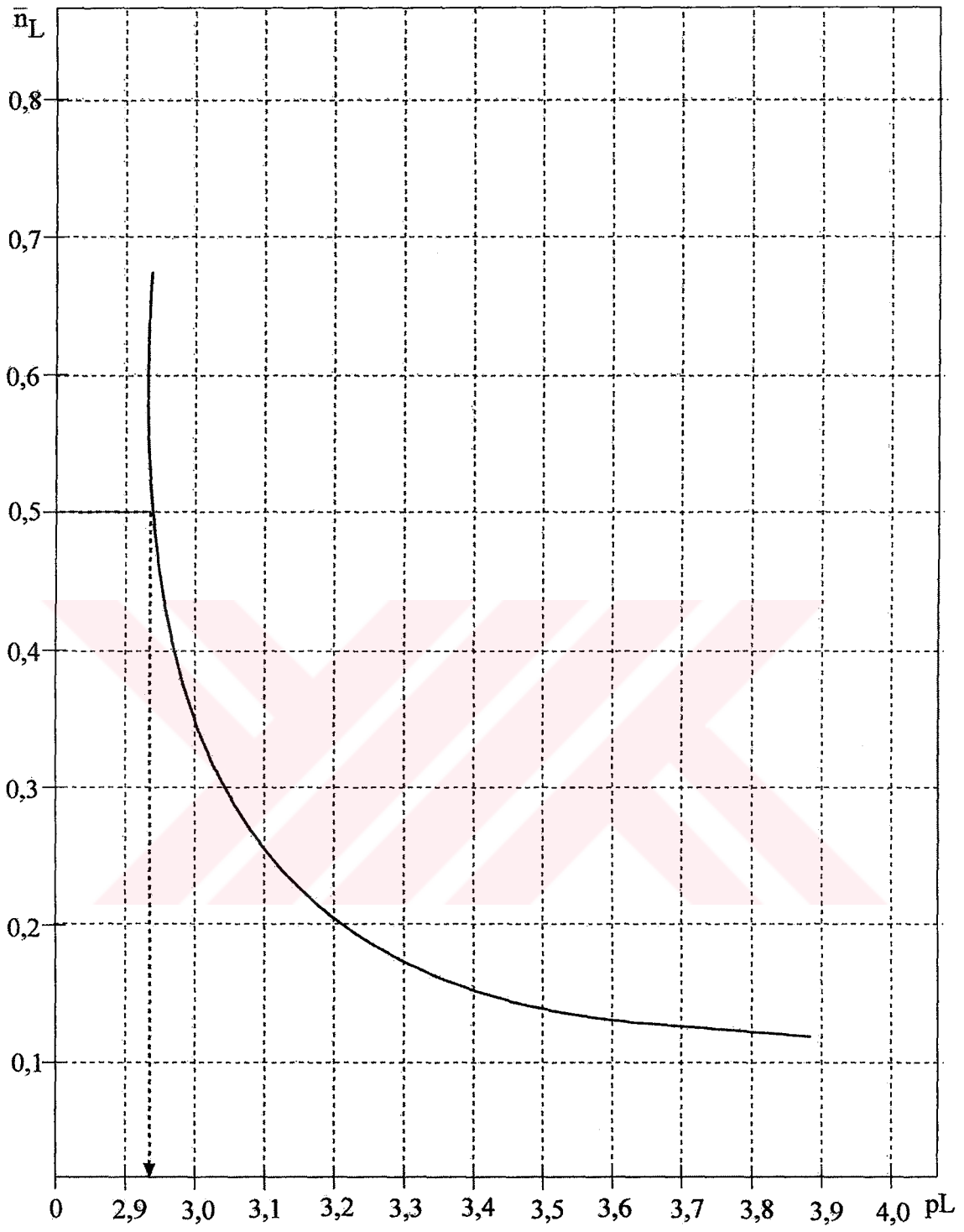


Grafik-6.1.4: Bakır (II)-Kreatinin kompleksi için potansiyometrik titrasyon eğrisi

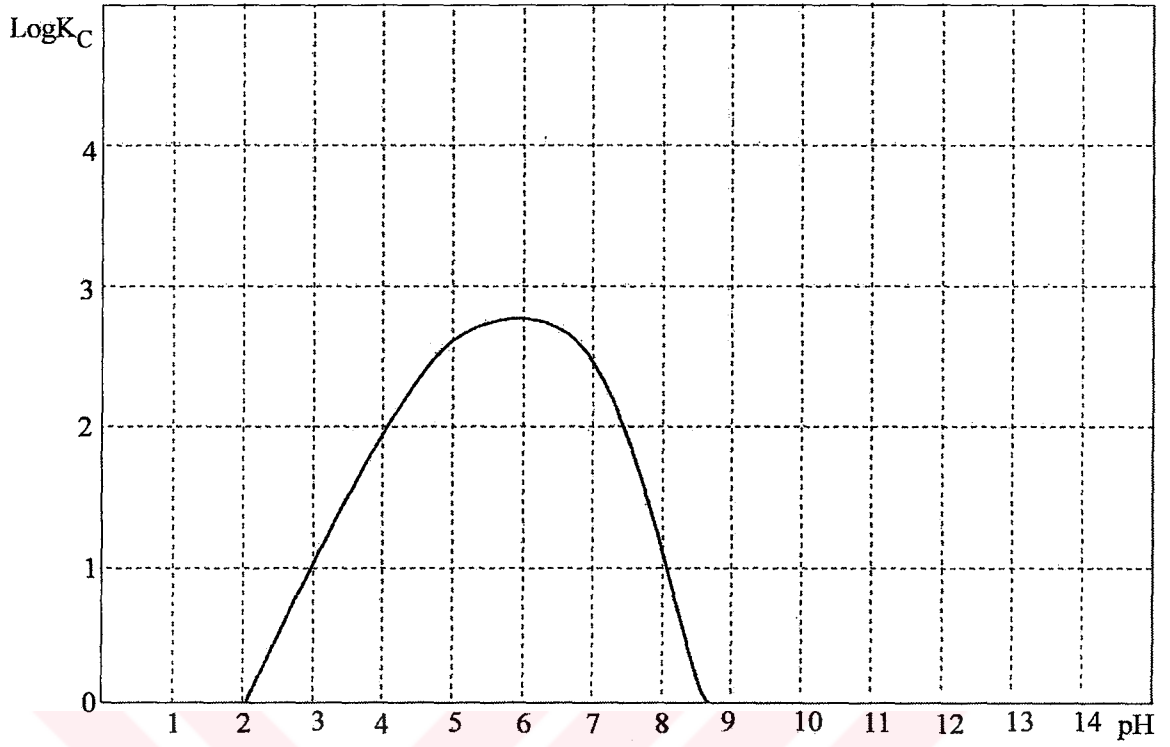
- HClO₄
- - - HClO₄ + Kreatinin
- · - · HClO₄ + Kreatinin + Cu(II)

Çizelge-6.1.5: Bakır (II)-Kreatinin kompleksi için \bar{n}_L ve pL değerleri

pH	V ₃	pL	\bar{n}_L
2,75	3,55	4,85	0,00
3,00	4,00	4,60	0,00
3,25	4,25	4,37	$5,66 \cdot 10^{-2}$
3,50	4,45	4,14	$1,00 \cdot 10^{-2}$
3,75	4,55	3,90	0,00
4,00	4,65	3,68	0,12
4,25	4,77	3,47	0,15
4,50	4,91	3,28	0,17
4,75	5,04	3,14	0,23
5,00	5,20	3,01	0,26
5,25	5,33	2,96	0,40
5,50	5,46	2,93	0,52
5,75	5,55	2,93	0,67



Grafik-6.1.5: Bakır (II)-Kreatinin kompleksi için $\bar{n}_L = f(pL)$ eğrisi

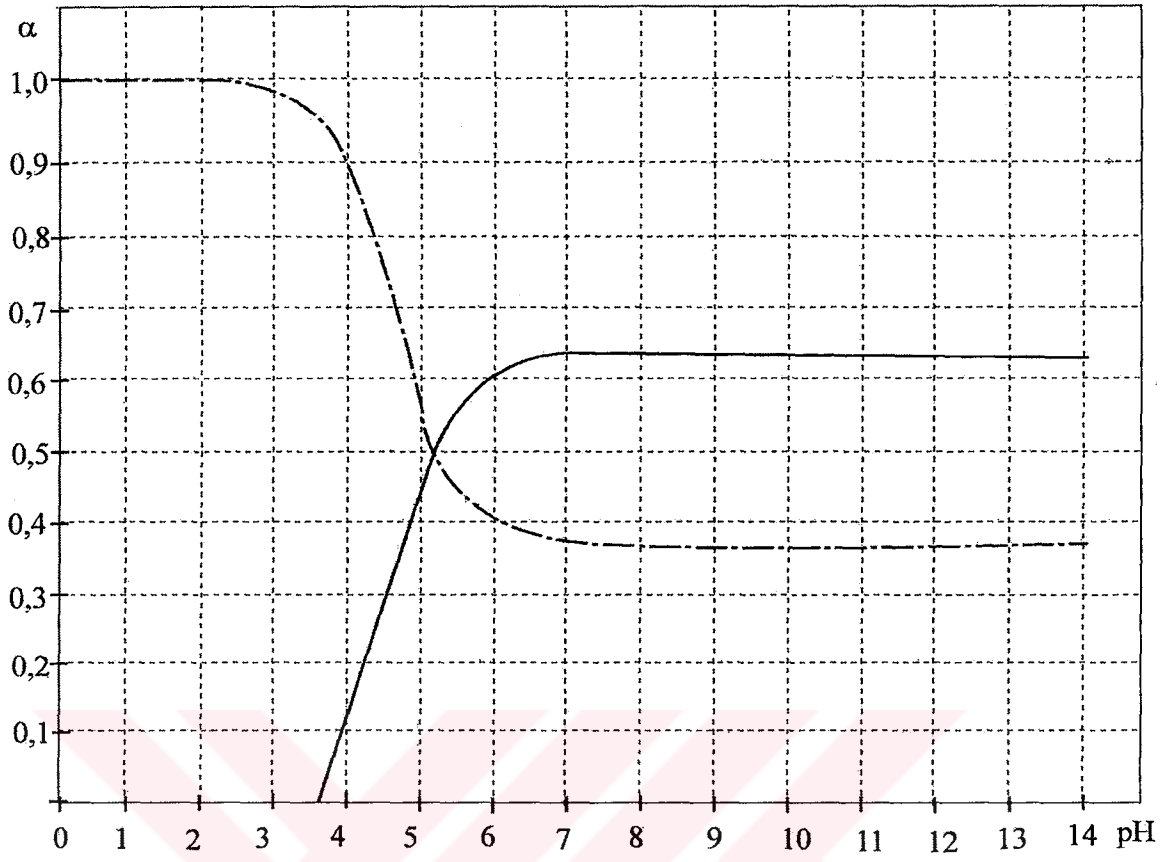


Grafik-6.1.6: Bakır (II)-Kreatinin kompleksi için koşullu oluşum eğrisi

Grafiğin incelenmesinden koşullu oluşum sabitinin $\text{pH} = 5,00-6,50$ arasında $\text{LogK}_C = 2,85$; $K' = 7,08 \cdot 10^2$ maksimum değere ulaştığı görülmektedir.

Ligandın protonlanma sabitinden bulunan $\text{pK} = 4,90$ değeri ve kompleksin kararlılık sabiti $\text{Logk} = 2,93$ kullanılarak $\text{pH} = 0-14$ arasında 0,5 birim aralıklarla hesaplama yapıldı (Grafik-6.1.7).

(Grafik-6.1.7) incelendiğinde ML türünün ortaya çıktığı bölgenin koşullu oluşumun (Grafik-6.1.6) maksimum olduğu pH bölgesi ile çakıştığı görülmektedir.



Grafik-6.1.7: Bakır (II)-Kreatinin kompleksinin pH'a bağlı bağıl bolluk eğrisi

$\alpha_0 = \text{Cu}^{2+} \cdot \text{Creat}$ $\alpha_1 = \text{Cu}^{2+}$
 ML M

6.1.3.2. Kobalt (II)-Kreatinin Kompleksinin İncelenmesi

(Bölüm-6.1.3) de anlatıldığı gibi hazırlanan titrasyon karışımları potansiyometrik olarak titre edildi. Potansiyometrik titrasyon sonuçları (Çizelge-6.1.6) da ve potansiyometrik titrasyon eğrileri (Grafik-6.1.8) de verilmiştir.

Titrasyon sırasında başlangıçta renksiz olan çözeltide pH = 8,49'da mavilik oluştu ve çökme başlayarak titrasyon sonunda açık mavi çözelti ve çökelti meydana geldi.

Potansiyometrik titrasyon eğrilerinin (Grafik-6.1.8) incelenmesinde Ligand ve Ligand + Metal eğrilerinin ayrıldıkları yani kompleksleşmenin ortaya çıktığı görülmektedir.

Potansiyometrik titrasyon eğrilerinden (6.4) ve (6.5) formülleri kullanılarak \bar{n}_L ve pL değerleri hesaplandı pH = 6,00'dan sonra pL değerleri hesaplanamadı. Sonuçlar (Çizelge-6.1.7) de verilmiştir. Bulunan değerler yardımıyla $\bar{n}_L = f(pL)$ grafiği çizildi (Grafik-6.1.9).

Burada Kobalt (II) – Kreatinin kompleksinin kararlılık sabiti;

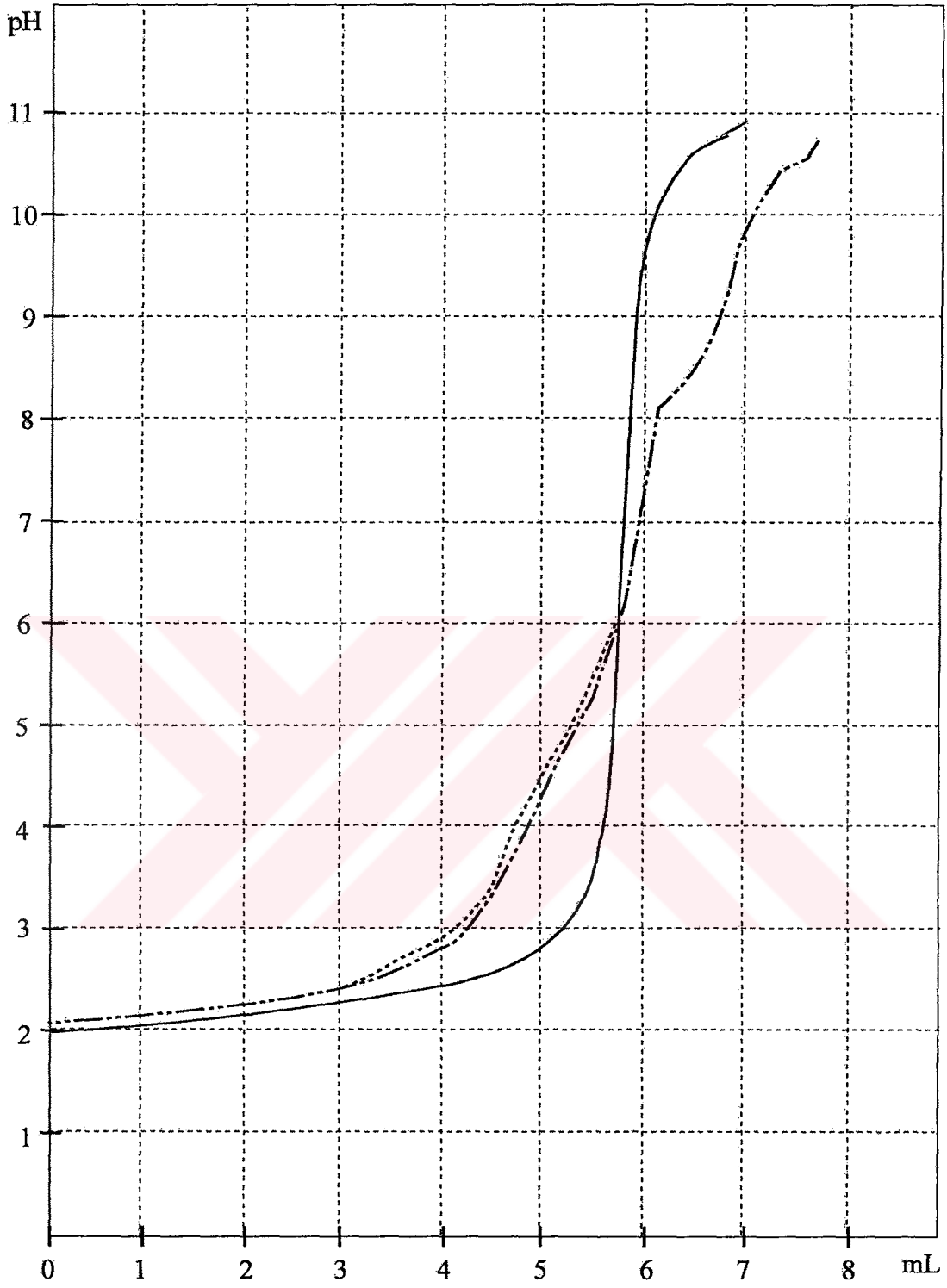
$$\bar{n}_L = 0,5 \text{ de} \quad \text{LogK} = 2,89; \quad K = 7,76.10^2 \quad (6.40)$$

olarak bulundu.

Bulunan bu kararlılık sabiti yardımı ile koşullu oluşum sabitinin pH'a bağlı olarak değişimi (6.13) formülü ile hesaplandı ve grafiği çizildi (Grafik-6.1.10).

Çizelge-6.1.6: Kobalt (II) – Kreatinin kompleksi için titrasyon değerleri

mL	pH	mL	pH
0,0	2,02	4,2	3,08
0,2	2,04	4,4	3,35
0,4	2,06	4,6	3,83
0,6	2,08	4,8	4,34
0,8	2,09	5,0	4,73
1,0	2,12	5,2	5,05
1,2	2,14	5,4	5,43
1,4	2,17	5,6	6,05
1,6	2,20	5,8	6,77
1,8	2,23	6,0	8,26
2,0	2,27	6,2	8,49
2,2	2,29	6,4	8,72
2,4	2,33	6,6	9,02
2,6	2,38	6,8	9,76
2,8	2,43	7,0	10,30
3,0	2,49	7,2	10,58
3,2	2,55	7,4	10,72
3,4	2,59	7,6	10,86
3,6	2,70		
3,8	2,77		
4,0	2,90		

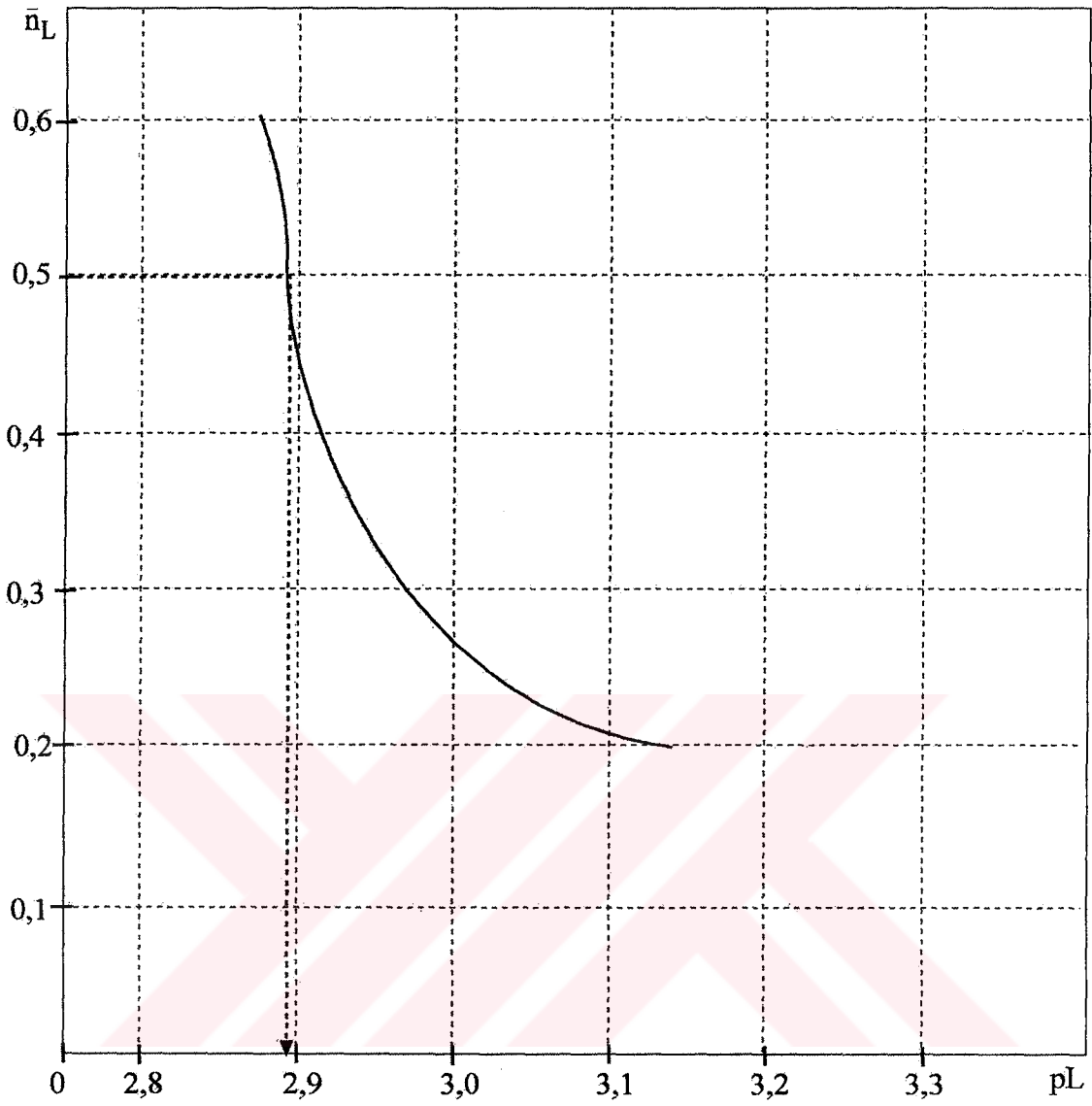


Grafik-6.1.8: Kobalt (II)–Kreatinin kompleksi için potansiyometrik titrasyon eğrisi

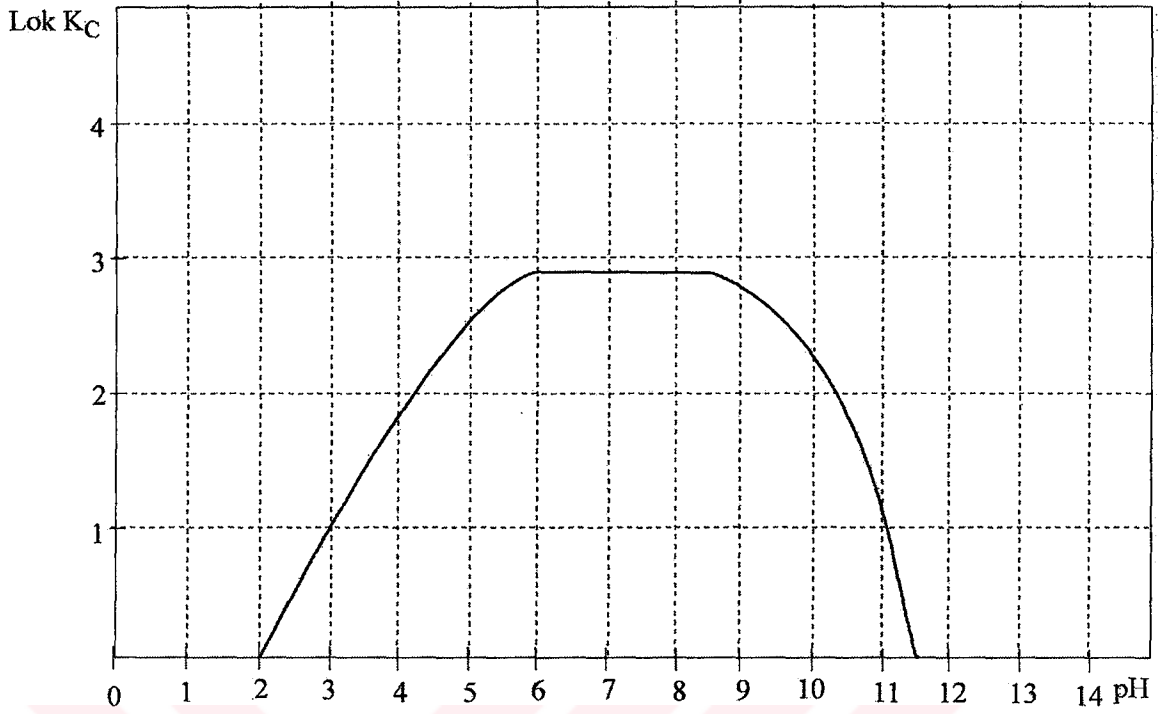
- HClO₄
- - - - HClO₄ + Kreatinin
- · - · HClO₄ + Kreatinin + Co(II)

Çizelge-6.1.7: Kobalt (II) – Kreatinin kompleksi için \bar{n}_L ve pL değerleri

pH	V ₃	pL	\bar{n}_L
2,75	3,65	4,90	0,20
3,00	4,10	4,65	0,20
3,25	4,30	4,39	0,15
3,50	4,45	4,14	$1,00 \cdot 10^{-2}$
3,75	4,58	3,92	0,17
4,00	4,66	3,68	0,14
4,25	4,73	3,45	$5,00 \cdot 10^{-2}$
4,50	4,85	3,24	0,00
4,75	5,03	3,13	0,20
5,00	5,20	3,01	0,26
5,25	5,32	2,94	0,34
5,50	5,45	2,90	0,44
5,75	5,54	2,89	0,53
6,00	5,60	2,88	0,57



Grafik-6.1.9: Kobalt (II) – Kreatinin kompleksi için $\bar{n}_L = f(pL)$

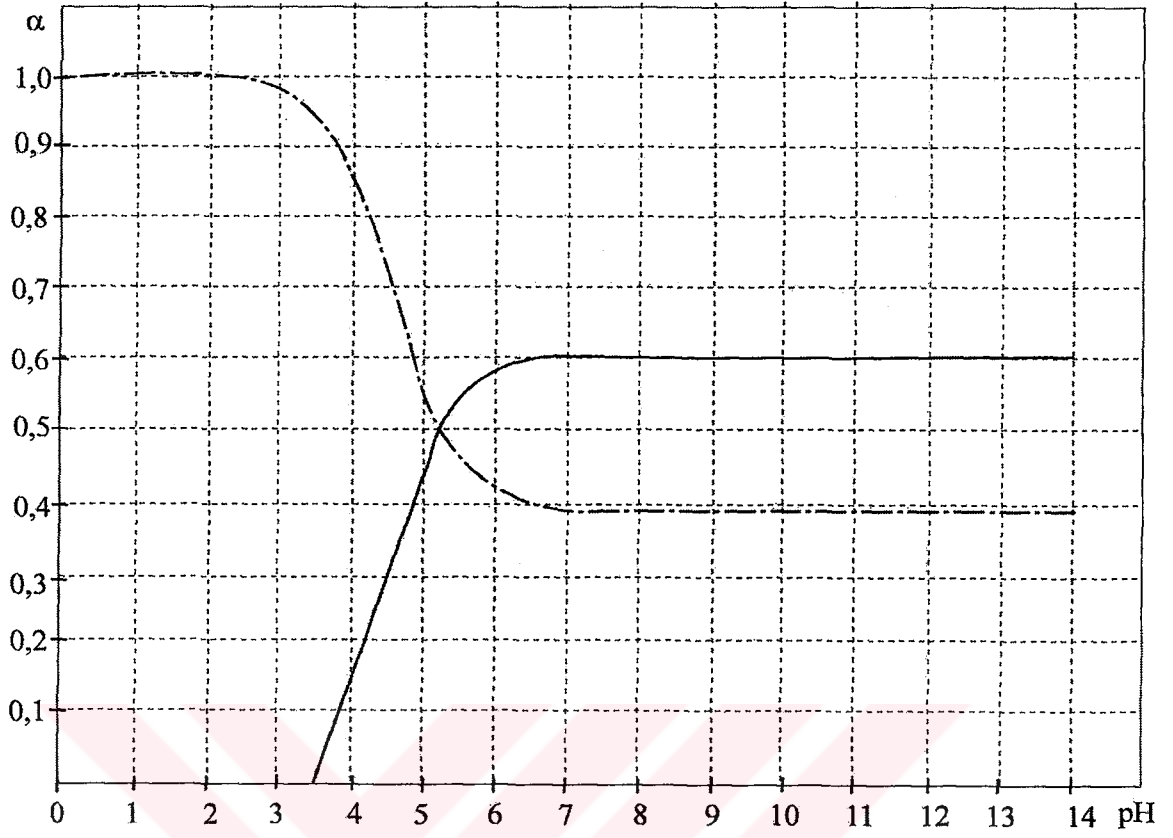


Grafik-6.1.10: Kobalt (II) – Kreatinin kompleksi için koşullu oluşum eğrisi

Grafiğin incelenmesinden koşullu oluşum sabitinin, pH = 6,00-8,50 arasında $\text{Log } K = 2,88$; $K' = 7,59 \cdot 10^2$ maksimum değere ulaştığı görülmektedir.

Ligandın protonlanma sabitinden bulunan $\text{p}K = 4,90$ değeri ve kompleksin kararlılık sabiti $\text{Log}K = 2,89$ kullanılan pH = 0-14 arasında 0,5 birim aralıklarla hesaplama yapıldı (Grafik-6.1.11).

(Grafik-6.1.11) incelendiğinde ML türünün ortaya çıktığı bölgenin koşullu oluşumun (Grafik-6.1.10) maksimum olduğu pH bölgesi ile çakıştığı görülmektedir.



Grafik-6.1.11: Kobalt (II) – Kreatinin kompleksinin pH'a bağlı bağlı bolluk eğrisi

— $\alpha_0 = \text{Co}^{2+} \text{ Creatinin}$ ML - - - - $\alpha_1 = \text{Co}^{2+}$ M

6.1.3.3. Çinko (II) – Kreatinin Kompleksinin İncelenmesi

(Bölüm-6.1.3) de anlatıldığı gibi hazırlanan titrasyon karışımları potansiyometrik olarak titre edildi. Potansiyometrik titrasyon sonuçları (Çizelge-6.1.8) de ve potansiyometrik titrasyon eğrileri (Grafik-6.1.12) de verilmiştir.

Titrasyon sırasında başlangıçta renksiz olan çözelti, titrasyon sonunda da renksiz ve çökeltisiz bir çözelti elde edildi.

Potansiyometrik titrasyon eğrilerinin (Grafik-6.1.12) incelenmesinde Ligand ve Ligand + Metal eğrilerinin ayrıldıkları yani kompleksleşmenin ortaya çıktığı görülmektedir.

Potansiyometrik titrasyon eğrilerinden (6.4) ve (6.5) formülleri kullanılarak \bar{n}_L ve pL değerleri hesaplandı. pH = 5,50'den sonra pL değerleri hesaplanamadı. Sonuçlar (Çizelge-6.1.9) da verilmiştir. Bulunan değerler yardımıyla $\bar{n}_L = f(pL)$ grafiği çizildi (Grafik-6.1.13).

Buradan Çinko (II) – Kreatinin kompleksinin kararlılık sabiti

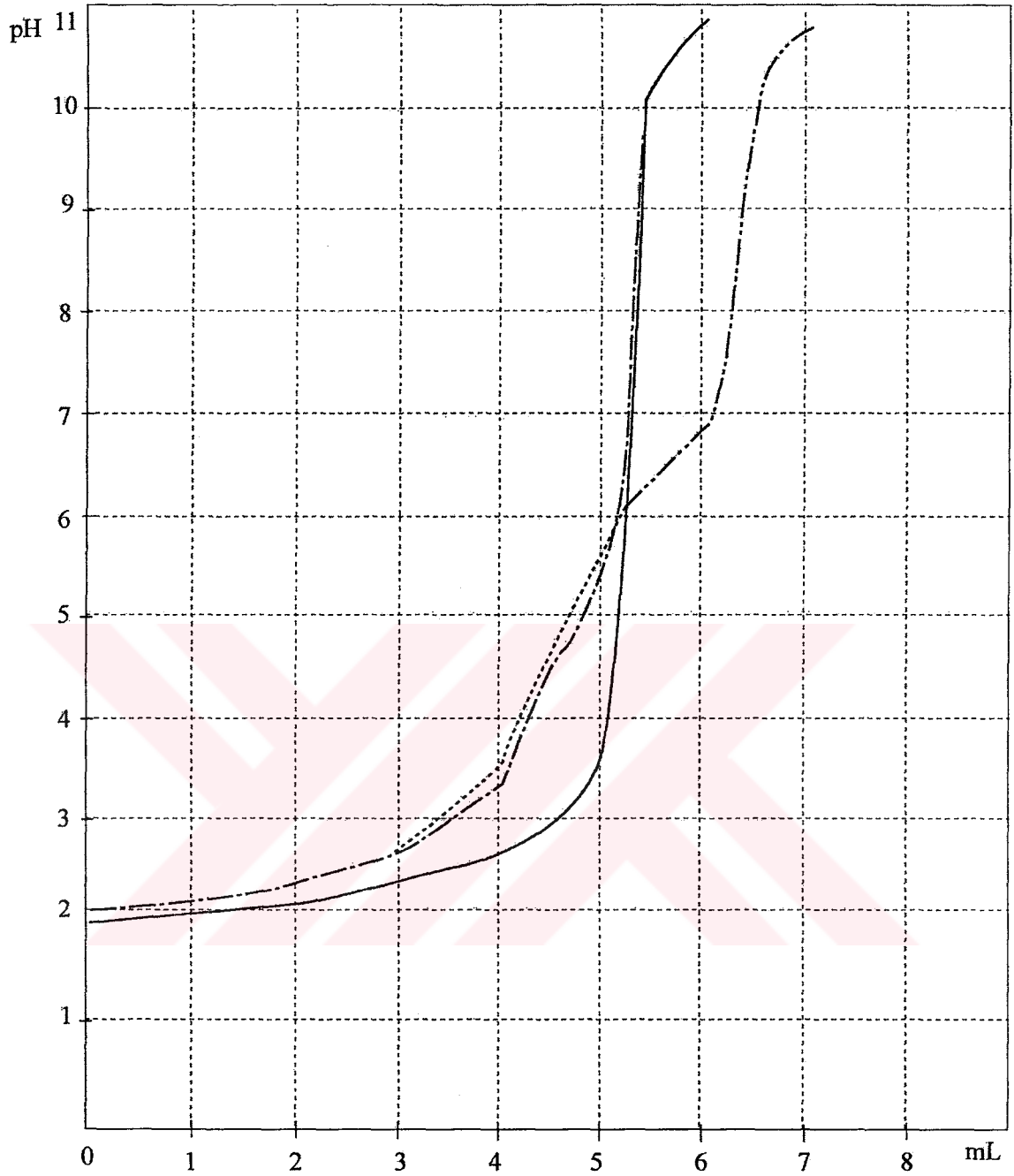
$$\bar{n}_L = 0,5 \quad \text{için} \quad \text{LogK} = 2,94 \quad ; \quad K = 8,71 \cdot 10^2 \quad (6.41)$$

olarak bulundu.

Bulunan bu kararlılık sabiti yardımı ile koşullu oluşum sabitinin pH'a bağlı olarak değişimi (6.13) formülü ile hesaplandı ve grafiği çizildi. (Grafik-6.1.14)

Çizelge-6.1.8: Çinko (II) – Kreatinin kompleksi için titrasyon değerleri

mL	pH	mL	pH
0,0	2,13	4,2	4,14
0,2	2,15	4,4	4,52
0,4	2,17	4,6	4,86
0,6	2,20	4,8	5,16
0,8	2,22	5,0	5,60
1,0	2,25	5,2	6,08
1,2	2,28	5,4	6,34
1,4	2,31	5,6	6,51
1,6	2,34	5,8	6,70
1,8	2,38	6,0	6,91
2,0	2,42	6,2	7,66
2,2	2,47	6,4	9,66
2,4	2,51	6,6	10,52
2,6	2,57	6,8	10,72
2,8	2,63	7,0	10,85
3,0	2,71		
3,2	2,79		
3,4	2,89		
3,6	3,04		
3,8	3,21		
4,0	3,63		

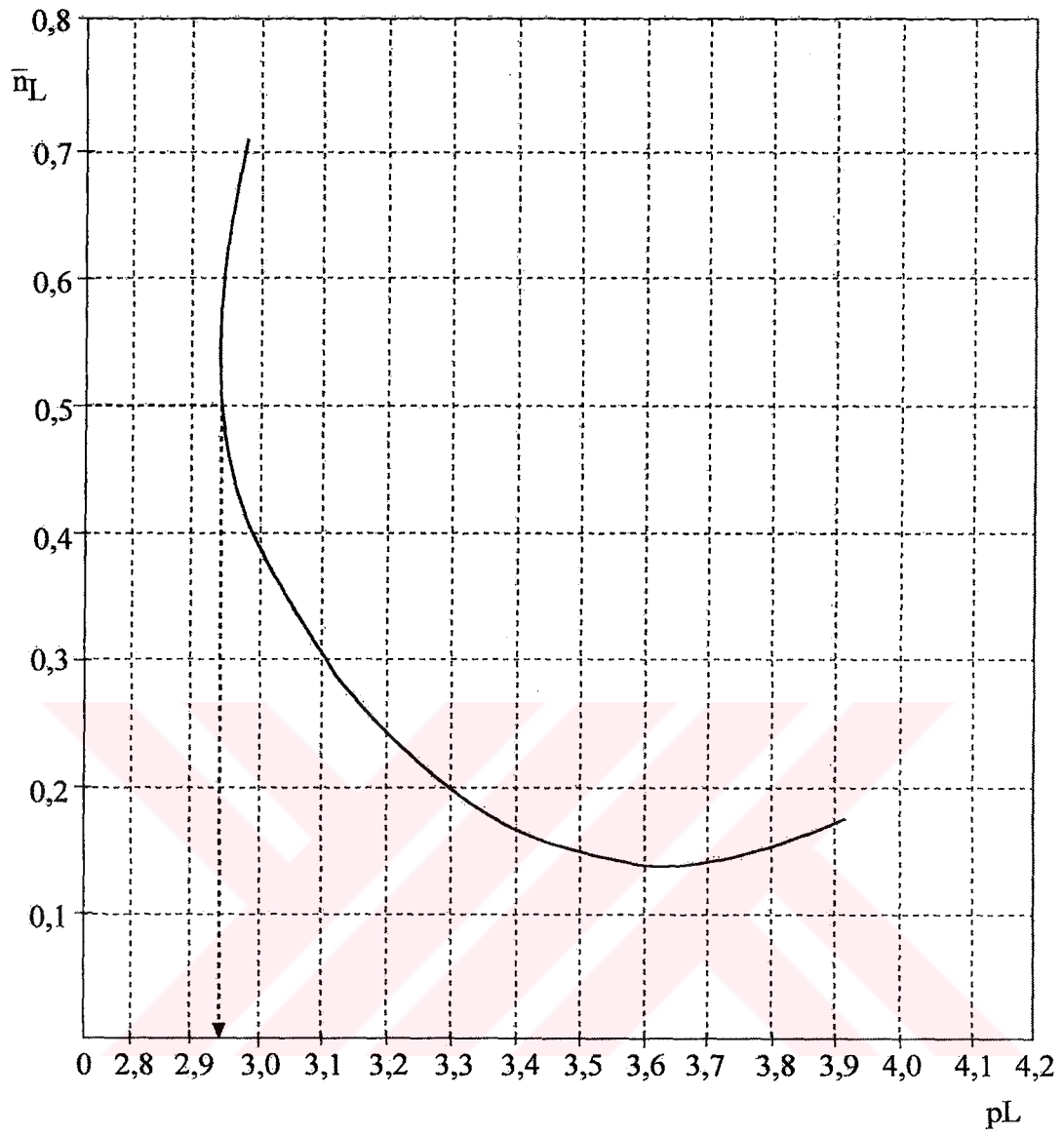


Grafik-6.1.12: Çinko (II)–Kreatinin kompleksi için potansiyometrik titrasyon eğrisi

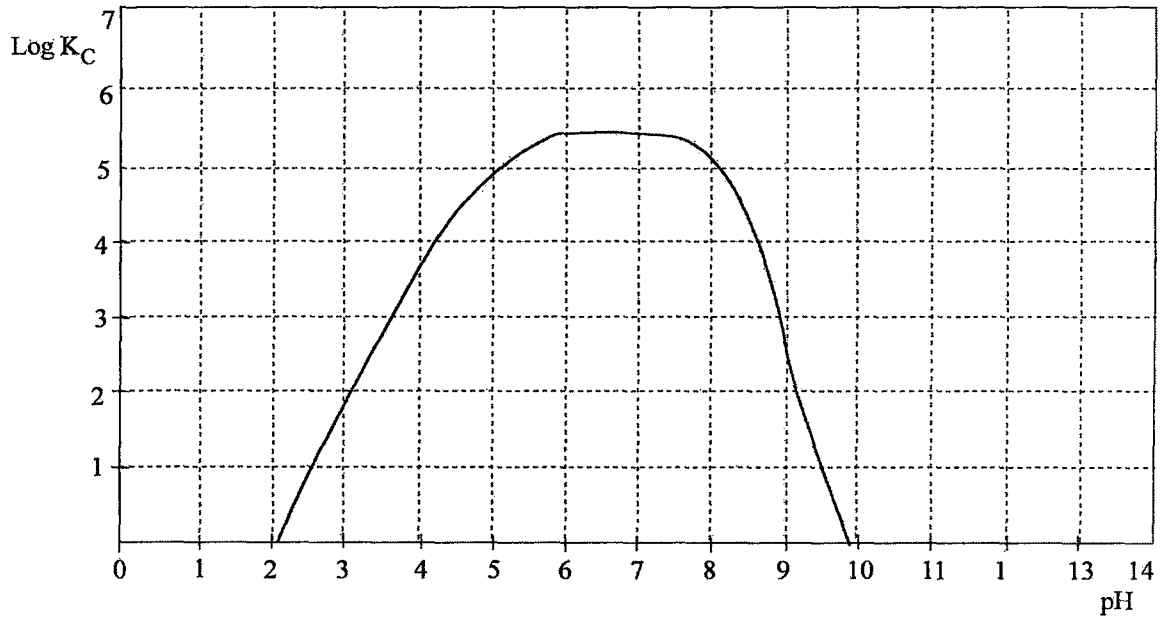
- HClO₄
- - - HClO₄ + Kreatinin
- · - HClO₄ + Kreatinin + Zn(II)

Çizelge-6.1.9: Çinko (II) – Kreatinin kompleksi için potansiyometrik titrasyon eğrisi
 \bar{n}_L ve pL değerleri

pH	V ₃	pL	\bar{n}_L
2,75	3,07	4,86	$6,00 \cdot 10^{-2}$
3,00	3,60	4,60	0,00
3,25	3,82	4,37	$6,12 \cdot 10^{-2}$
3,50	3,95	4,15	0,16
3,75	4,05	3,92	0,18
4,00	4,17	3,68	0,14
4,25	4,28	3,47	0,16
4,50	4,40	3,28	0,14
4,75	4,50	3,16	0,31
5,00	4,68	3,04	0,36
5,25	4,82	3,09	0,82
5,50	4,95	2,98	0,70



Grafik-6.1.13: Çinko (II) – Kreatinin kompleksi için $\bar{n}_L = f(pL)$ eğrisi

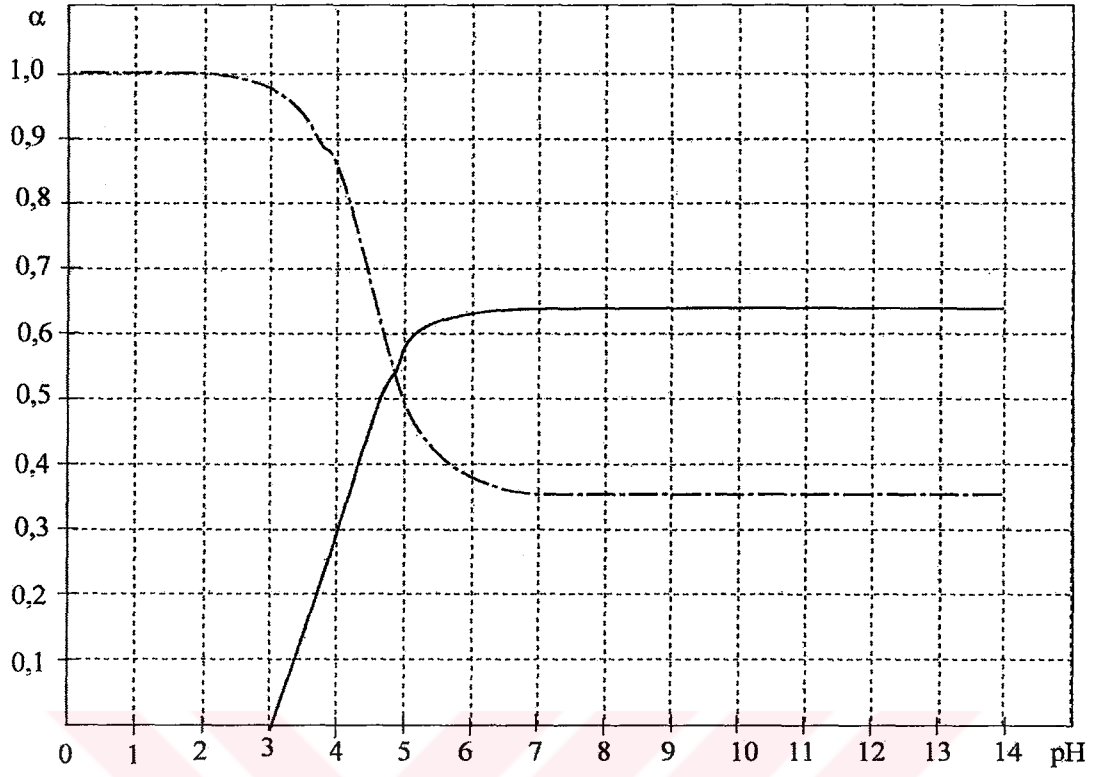


Grafik-6.1.14: Çinko (II) – Kreatinin kompleksi için koşullu oluşum eğrisi

Grafiğin incelenmesinden koşullu oluşum sabitinin, $\text{pH} = 2,00 - 10,0$ arasında $\text{Log } K_c = 2,93$; $K' = 8,51 \cdot 10^2$ maksimum değere ulaştığı görülmektedir.

Ligandın protonlanma sabitinden bulunan $\text{pK} = 4,90$ değeri ve kompleksin kararlılık sabiti $\text{Log } K = 2,94$ kullanılarak $\text{pH} = 0-14$ arasında 0,5 birim aralıklarla hesaplama yapıldı (Grafik-6.1.15).

(Grafik-6.1.15) incelendiğinde ML türünün ortaya çıktığı bölgenin koşullu oluşumun (Grafik-6.1.14) maksimum olduğu pH bölgesi ile çakıştığı görülmektedir.



Grafik-6.1.15: Çinko (II) – Kreatinin kompleksinin pH'a bağlı bağlı bolluk eğrisi

——— $\alpha_0 = \text{Zn}^{2+}$ - Kreatinin
----- $\alpha_1 = \text{Zn}^{2+}$
ML
M

6.1.3.4. Kadmiyum (II) – Kreatinin Kompleksinin İncelenmesi

(Bölüm 6.1.3) de anlatıldığı gibi hazırlanan titrasyon karışımları potansiyometrik olarak titre edildi. Potansiyometrik titrasyon sonuçları (Çizelge-6.1.10) da ve potansiyometrik titrasyon (Grafik-6.1.16) da verilmiştir.

Hazırlanan titrasyon karışımları renksiz iken titrasyon sırasında pH = 9,13 de bulanıklık ve çökme başladı. Titrasyon sonunda beyaz çözelti ve çökelti meydana geldi.

Potansiyometrik titrasyon eğrilerinin (Grafik-6.1.16) incelenmesinde Ligand ve Ligand + Metal eğrilerinin ayrıldıkları yani kompleksleşmenin ortaya çıktığı görülmektedir.

Potansiyometrik titrasyon eğrilerinden (6.4) ve (6.5) formülleri kullanılarak \bar{n}_L ve pL değerleri hesaplandı. pH = 5,50'den sonra pL değerleri hesaplanamadı. Sonuçlar (Çizelge-6.1.11) de verilmiştir Bulunan değerler yardımıyla $\bar{n}_L = f(pL)$ grafiği çizildi (Grafik-6.1.17).

Burada Kadmiyum (II) – Kreatinin kompleksinin kararlılık sabiti de

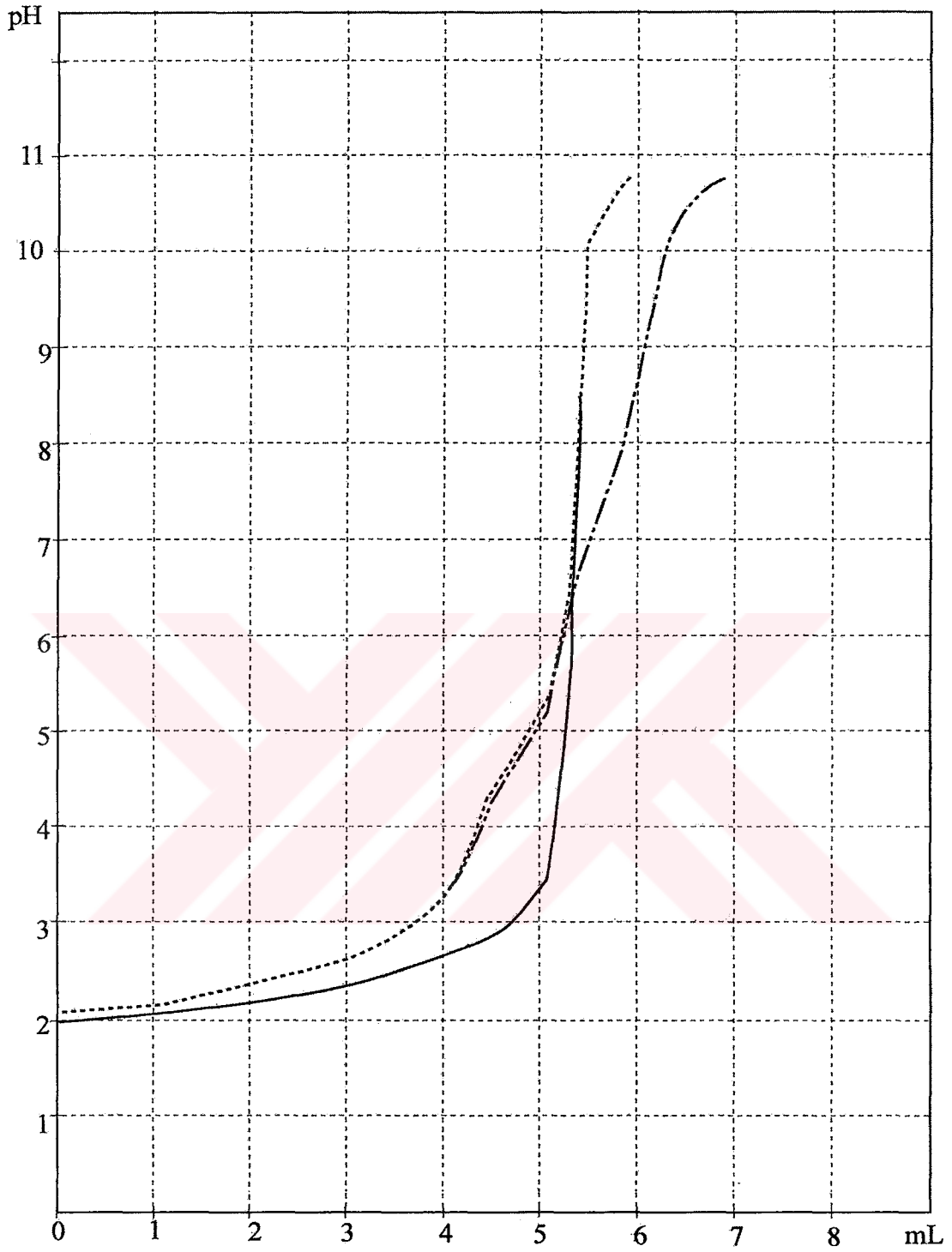
$$\bar{n}_L = 0,5 \quad \text{de} \quad \text{Log}K = 3,00 \quad ; \quad K = 1,00.10^3 \quad (6.42)$$

olarak bulundu.

Bulunan bu kararlılık sabiti yardımı ile koşullu oluşum sabitinin pH'a bağlı olarak değişimi (6.13) formülü ile hesaplandı ve grafiği çizildi (Grafik-6.1.18).

Çizelge-6.1.10., Kadmiyum (II) – Kreatinin kompleksi için titrasyon değerleri

mL	pH	mL	pH
0,0	2,14	4,2	3,79
0,2	2,16	4,4	4,26
0,4	2,18	4,6	4,62
0,6	2,20	4,8	4,96
0,8	2,23	5,0	5,28
1,0	2,25	5,2	5,72
1,2	2,28	5,4	6,66
1,4	2,31	5,6	7,01
1,6	2,34	5,8	7,47
1,8	2,38	6,0	8,15
2,0	2,42	6,2	9,13
2,2	2,46	6,4	10,11
2,4	2,51	6,6	10,51
2,6	2,56	6,8	10,72
2,8	2,62	7,0	10,84
3,0	2,68		
3,2	2,76		
3,4	2,86		
3,6	2,98		
3,8	3,14		
4,0	3,38		

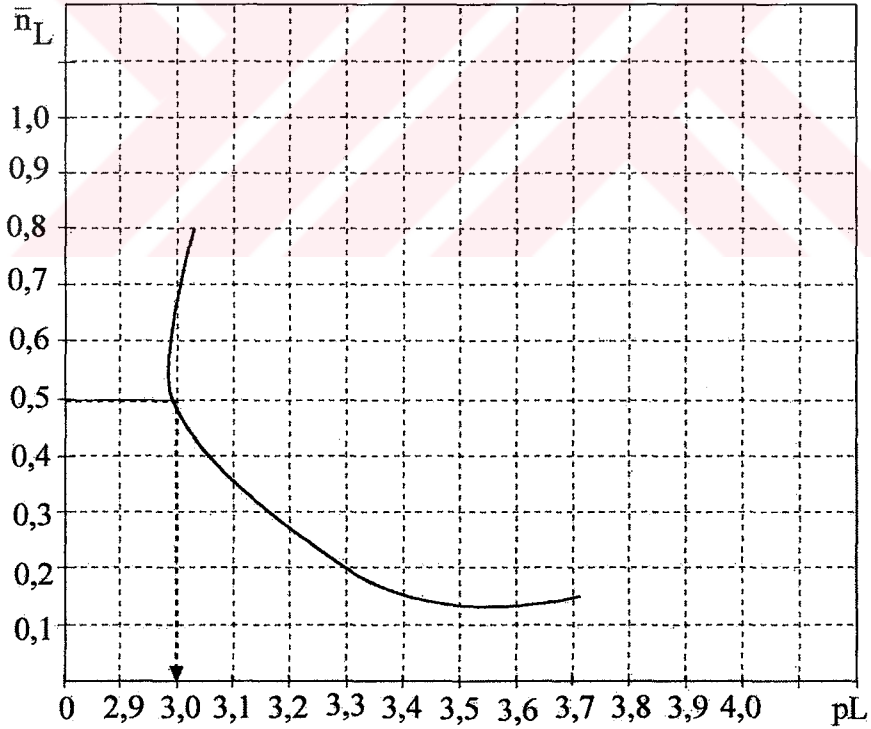


Grafik-6.1.16: Kadmiyum (II)-Kreatinin kompleksi için potansiyometrik titrasyon eğrisi

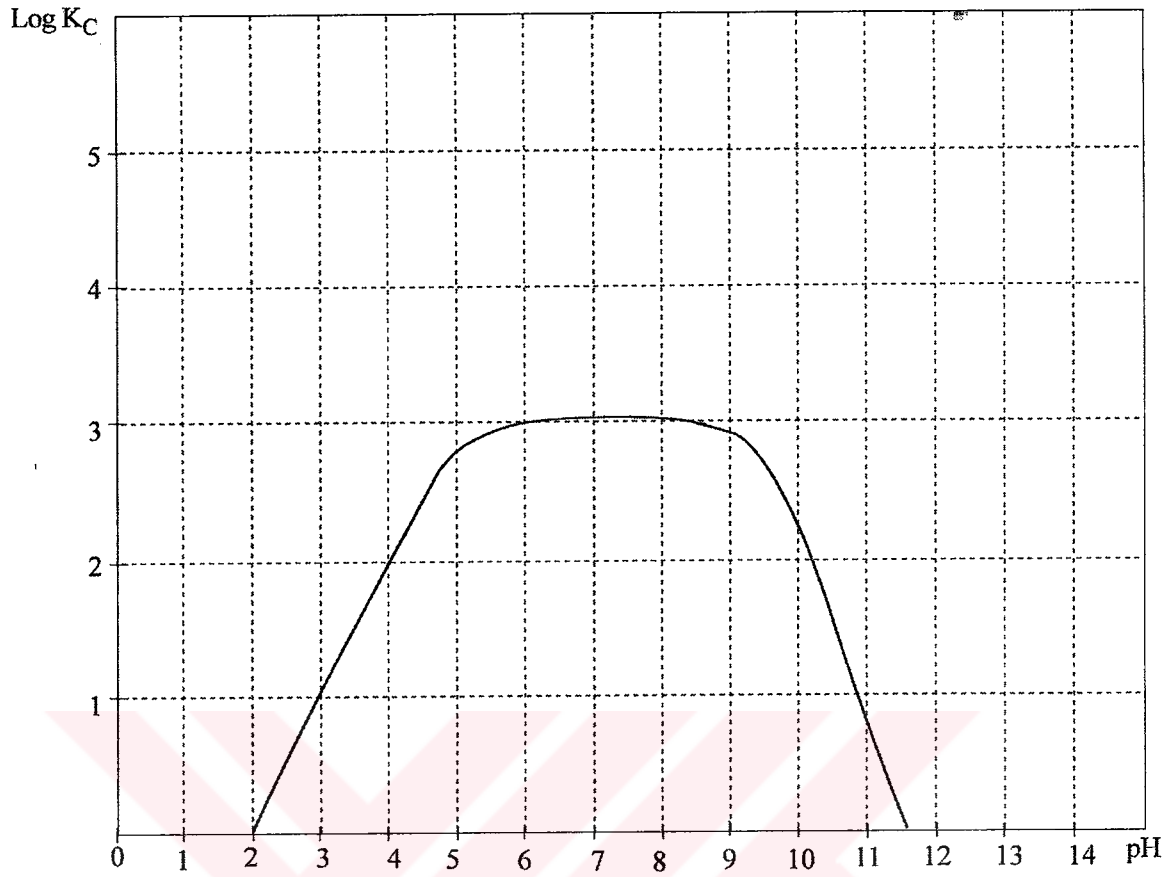
- HClO₄
- HClO₄ + Kreatinin
- .-.- HClO₄ + Kreatinin + Cd(II)

Çizelge-6.1.11: Kadmiyum (II)-Kreatinin kompleksi için \bar{n}_L ve pL değerleri

pH	V ₃	pL	\bar{n}_L
3,50	4,07	4,13	$8,25 \cdot 10^{-2}$
3,75	4,15	3,89	0,04
4,00	4,29	3,68	0,14
4,25	4,39	3,47	0,13
4,50	4,52	3,29	0,20
4,75	4,68	3,15	0,31
5,00	4,85	3,05	0,41
5,25	5,00	2,99	0,52
5,50	5,10	3,02	0,80



Grafik- 6.1.17: Kadmiyum (II) - Kreatinin kompleksi için $\bar{n}_L = f(pL)$ eğrisi

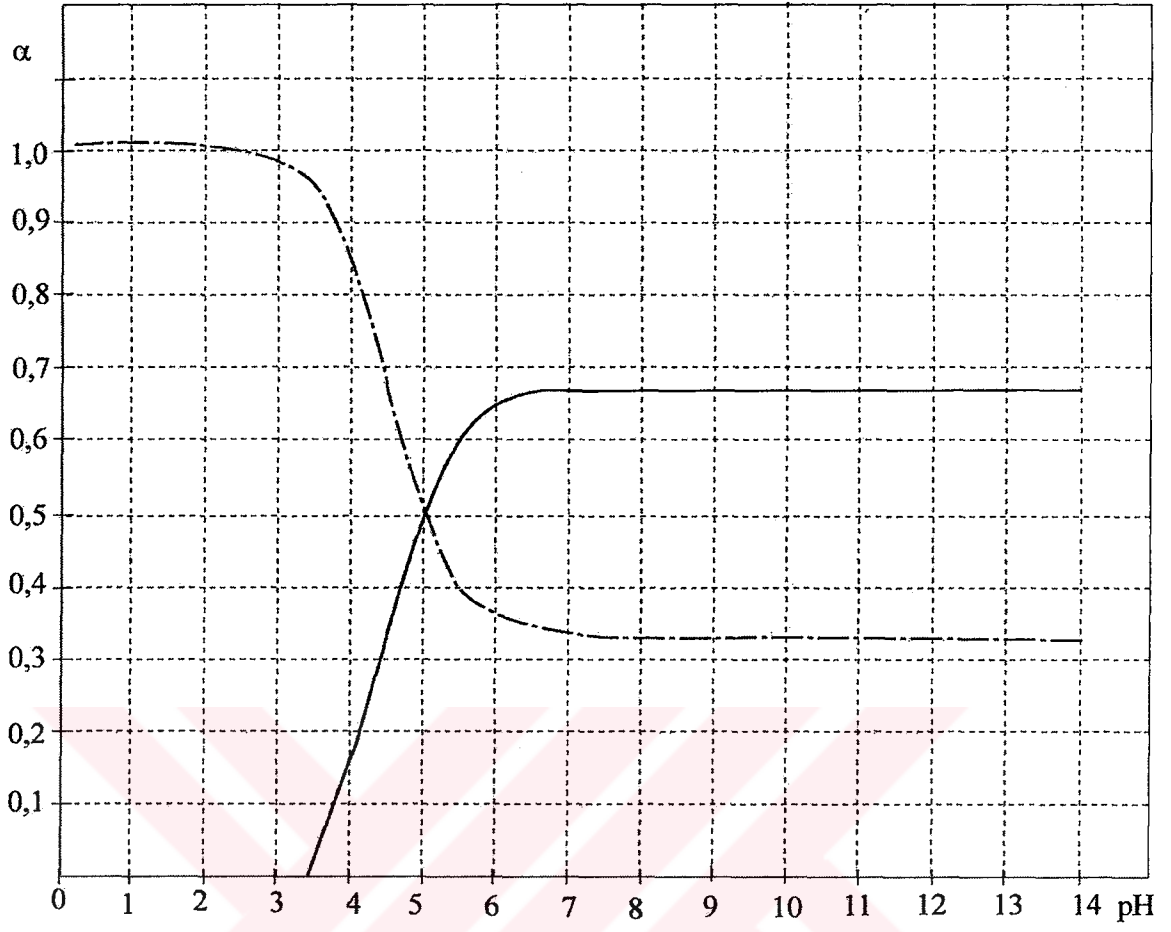


Grafik-6.1.18: Kadmiyum (II)-Kreatinin kompleksi için koşullu oluşum eğrisi

Grafiğin incelenmesinde koşullu oluşum sabitinin, $\text{pH} = 2,00\text{--}11,5$ arasında $\text{Log } K'_c = 3,00$; $K' = 1,00 \cdot 10^3$ maksimum değere ulaştığı görülmektedir.

Ligandın protonlanma sabitinden bulunan $\text{pK} = 4,90$ değeri ve kompleksin kararlılık sabiti $\text{Log } K = 3,00$ kullanılarak $\text{pH} = 0\text{--}14$ arasında $0,5$ birim aralıklarla hesaplama yapıldı (Grafik-6.1.19).

(Grafik-6.1.19) incelendiğinde ML türünün ortaya çıktığı bölgenin koşullu oluşumun (Grafik-6.1.18) maksimum olduğu pH bölgesi ile çakıştığı görülmektedir.



Grafik-6.1.19: Kadmiyum (II)-Kreatinin kompleksinin pH'a bağımlı bolluk eğrisi

— $\alpha_0 = \text{Cd}^{2+} \text{ Kreatinin}$ ML - - - $\alpha_1 = \text{Cd}^{2+}$ M

6.1.3.5 Mangan (II) – Kreatinin Kompleksinin İncelenmesi

(Bölüm-6.1.3) de anlatıldığı gibi hazırlanan titrasyon karışımları potansiyometrik olarak titre edildi. Potansiyometrik titrasyon sonuçları (Çizelge-6.1.12) de ve potansiyometrik titrasyon eğrileri (Grafik-6.1.20) de verilmiştir.

Hazırlanan titrasyon karışımları renksiz iken, titrasyon sırasında pH = 2,11 den itibaren sarılık gittikçe koyulaştı ve pH = 7,09 da kahverengimsi çökelti meydana geldi. Titrasyon sonunda koyu sarı çözelti ve kahverengimsi çökelti meydana geldi.

Potansiyometrik titrasyon eğrilerinin (Grafik-6.1.20) incelenmesinde Ligand ve Ligand + Metal eğrilerinin ayrıldıkları yani kompleksleşmenin ortaya çıktığı görülmektedir.

Potansiyometrik titrasyon eğrilerinden (6.4) ve (6.5) formülleri kullanılarak \bar{n}_L ve pL değerleri hesaplandı. pH=5,50'tan sonra pL değerleri hesaplanamadı. Sonuçlar (Çizelge-6.1.13) de verilmiştir. Bulunan değerler yardımıyla $\bar{n}_L = f(pL)$ grafiği çizildi (Grafik-6.1.21).

Burada Mangan (II) – Kreatinin kompleksinin kararlılık sabiti

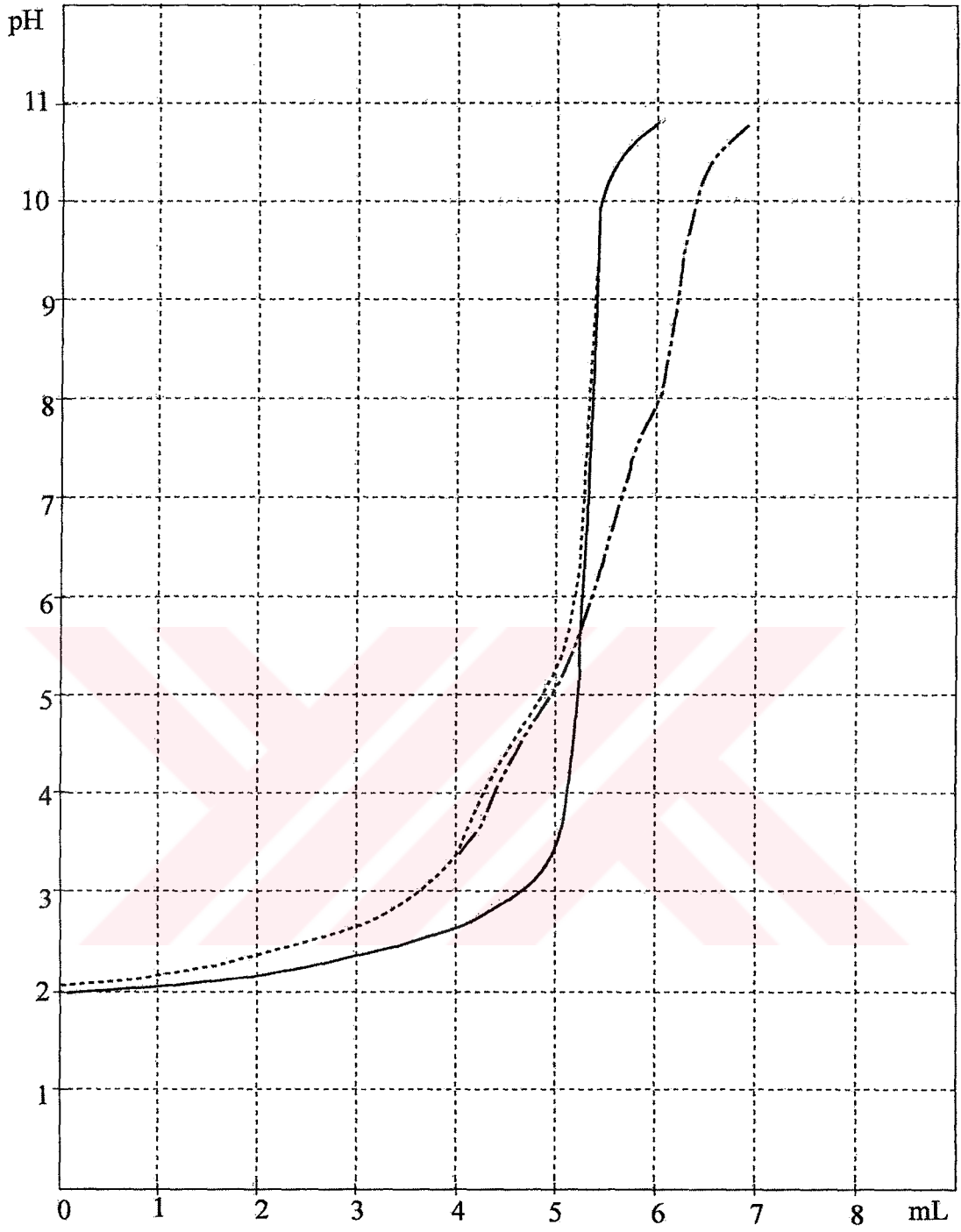
$$\bar{n}_L = 0,5 \quad \text{de} \quad \text{Log}K = 3,02 \quad ; \quad K = 1,05 \cdot 10^3 \quad (6.43)$$

olarak bulundu.

Bulunan bu kararlılık sabiti yardımı ile koşullu oluşum sabitinin pH'a bağlı olarak değişimi (6.13) formülü ile hesaplandı ve grafiği çizildi (Grafik-6.1.22).

Çizelge-6.1.12: Mangan (II)-Kreatinin kompleksi için titrasyon değerleri

mL	pH	mL	pH
0,0	2,14	4,2	3,74
0,2	2,15	4,4	4,21
0,4	2,17	4,6	4,59
0,6	2,20	4,8	4,92
0,8	2,22	5,0	5,21
1,0	2,25	5,2	5,81
1,2	2,28	5,4	6,26
1,4	2,31	5,6	7,09
1,6	2,34	5,8	7,66
1,8	2,38	6,0	8,09
2,0	2,42	6,2	9,35
2,2	2,46	6,4	10,31
2,4	2,50	6,6	10,60
2,6	2,55	6,8	10,80
2,8	2,61		
3,0	2,68		
3,2	2,76		
3,4	2,85		
3,6	2,96		
3,8	3,12		
4,0	3,35		



Grafik-6.1.20: Mangan (II) - Kreatinin kompleksi için potansiyometrik titrasyon

eğrisi

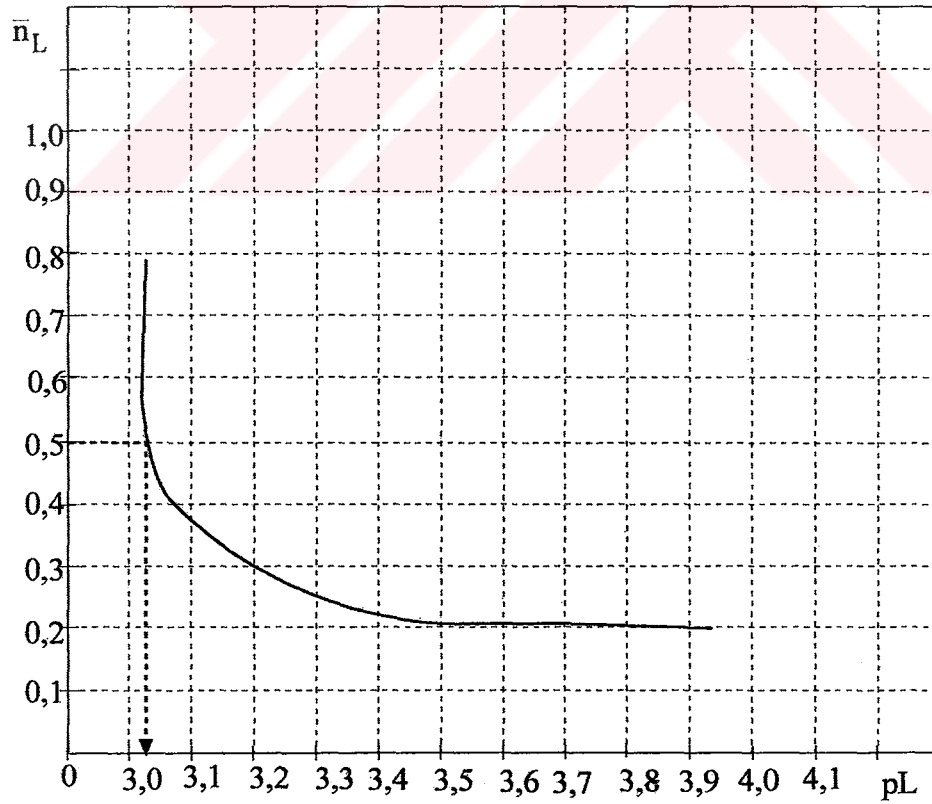
— HClO₄

- - - HClO₄ + Kreatinin

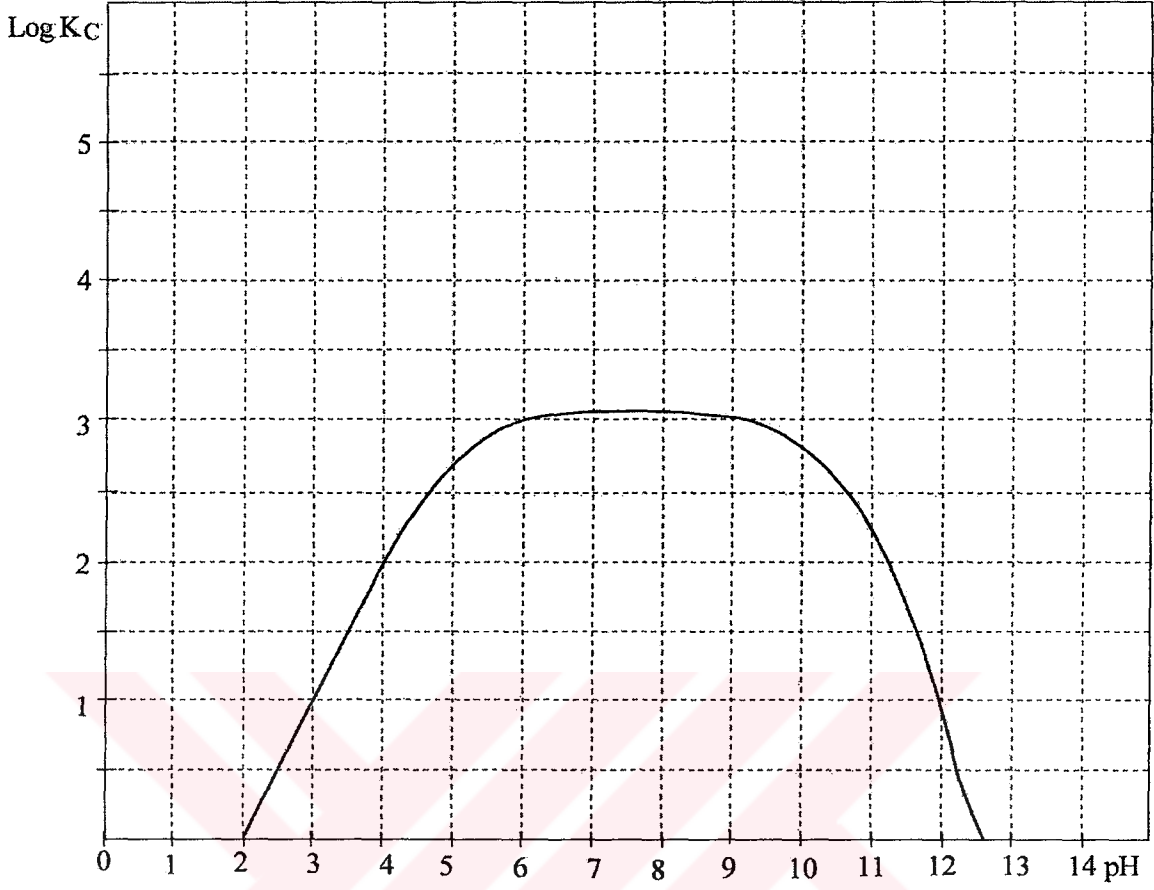
- · - · HClO₄ + Kreatinin + Mn(II)

Çizelge-6.1.13: Mangan (II) - Kreatinin kompleksi için \bar{n}_L ve pL

pH	V ₃	pL	\bar{n}_L
3,00	3,60	4,60	0,00
3,25	3,90	4,38	0,10
3,50	4,07	4,13	$8,25 \cdot 10^{-2}$
3,75	4,22	3,92	0,20
4,00	4,32	3,70	0,21
4,25	4,42	3,48	0,21
4,50	4,55	3,31	0,29
4,75	4,70	3,17	0,38
5,00	4,85	3,05	0,41
5,25	5,01	3,01	0,59
5,50	5,10	3,02	0,80



Grafik-6.1.21: Mangan (II)-Kreatinin kompleksi için $\bar{n}_L = f(pL)$ eğrisi

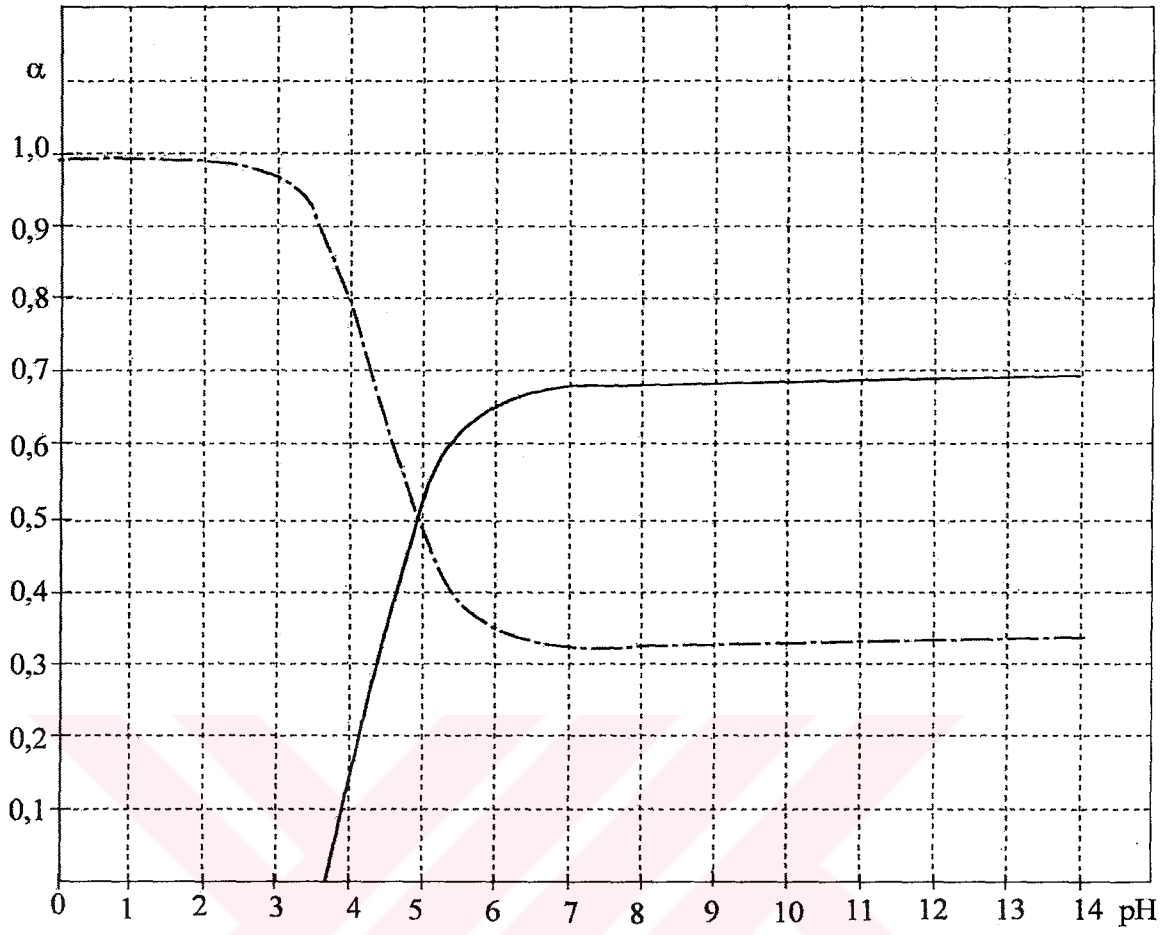


Grafik-6.1.22: Mangan (II)-Kreatinin kompleksi için koşullu oluşum eğrisi

Grafiğin incelenmesinden koşullu oluşum sabitinin, $\text{pH} = 2,00-12,5$ arasında $\text{Log}K_C = 3,02$; $K' = 1,05 \cdot 10^3$ maksimum değere ulaştığı görülmektedir.

Ligandın protonlanma sabitinden bulunan $\text{p}K = 4,90$ değeri ve kompleksin kararlılık sabiti $\text{pH} = 3,02$ kullanılarak $\text{pH} = 0-14$ arasında 0,5 birim aralıklarla hesaplama yapıldı (Grafik-6.1.23).

(Grafik-6.1.23) incelendiğinde ML türünün ortaya çıktığı bölgenin koşullu oluşumun (Grafik-6.1.22) maksimum olduğu pH bölgesi ile çakıştığı görülmektedir.



Grafik-6.1.23: Mangan (II)-Kreatinin kompleksinin pH'a bağımlı bolluk eğrisi

— $\alpha_0 = \text{Mn}^{2+}$ Kreatinin - - - $\alpha_1 = \text{Mn}^{2+}$

ML

M

6.1.3.6 Krom (III) – Kreatinin Kompleksinin İncelenmesi

(Bölüm-6.1.3) de anlatıldığı gibi hazırlanan titrasyon karışımları potansiyometrik olarak titre edildi. Potansiyometrik titrasyon sonuçları (Çizelge-6.1.14) de ve potansiyometrik titrasyon eğrileri (Grafik-6.1.24) de verilmiştir.

Hazırlanan titrasyon karışımları renksiz iken titrasyon sırasında $\text{pH} = 4,27$ 'de sarılığın oluşmasıyla birlikte $\text{pH} = 6,08$ 'de bulanıklık ve çökme başladı. Titrasyon sonunda sarı çözelti ve çökelti meydana geldi.

Potansiyometrik titrasyon eğrilerinin (Grafik-6.1.24) incelenmesinde Ligand ve Ligand + Metal eğrilerinin belirgin bir biçimde ayrıldıkları yani kompleksleşmenin ortaya çıktığı görülmektedir.

Potansiyometrik titrasyon eğrilerinden (6.4) ve (6.5) formülleri kullanılarak \bar{n}_L ve pL değerleri hesaplandı. $\text{pH} = 4,25$ 'ten sonra pL değerleri hesaplanamadı. Sonuçlar (Çizelge-6.1.15) de verilmiştir. Bulunan değerler yardımı ile $\bar{n}_L = f(\text{pL})$ grafiği çizildi (Grafik-6.1.25).

Buradan Krom (III) – Kreatinin kompleksinin kararlılık sabiti

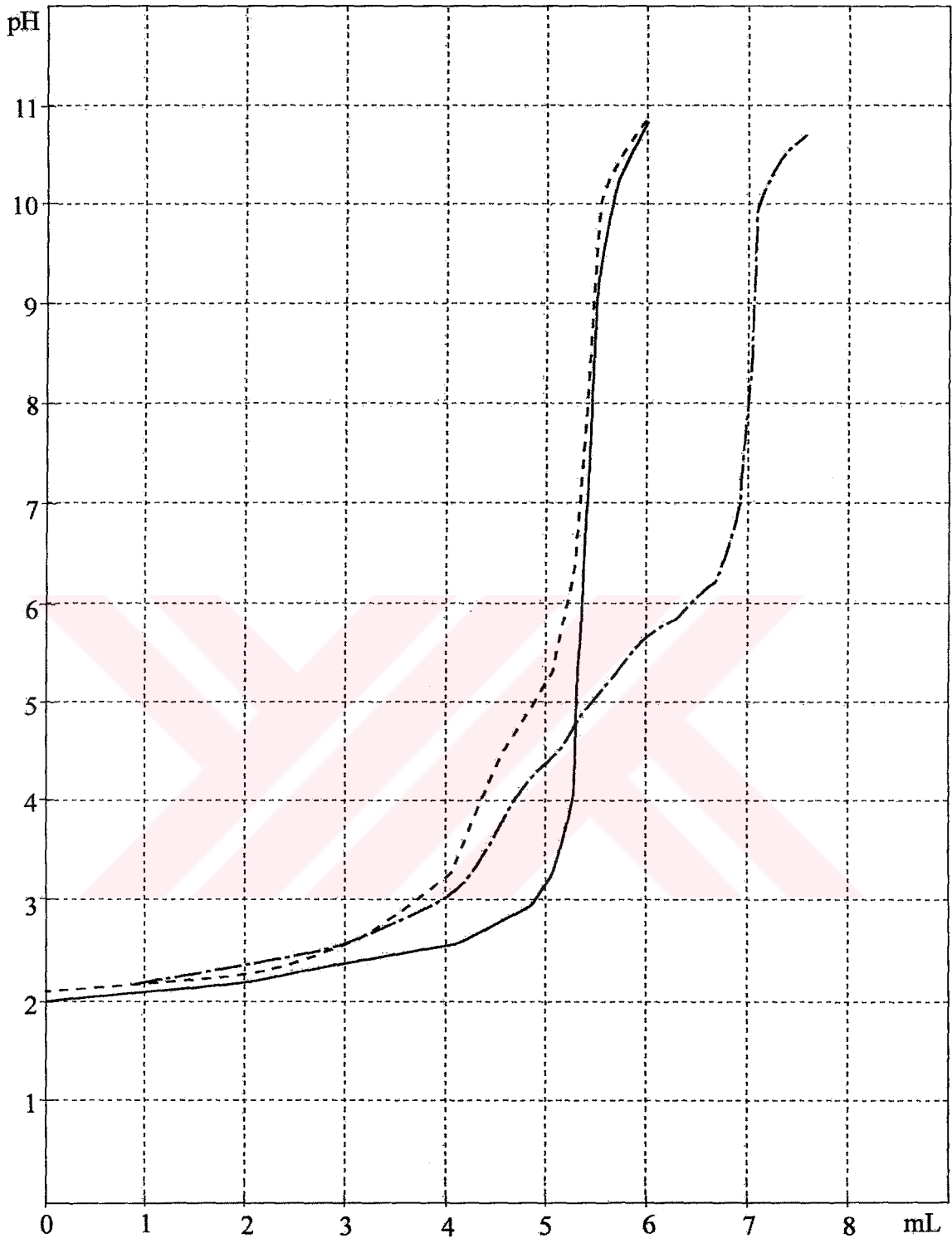
$$\bar{n} = 0,5 \quad \text{de} \quad \text{LogK} = 4,24 \quad ; \quad K = 1,4 \cdot 10^4 \quad (6.44)$$

olarak bulundu.

Bulunan bu kararlılık sabiti yardımı ile koşullu oluşum sabitinin pH'a bağlı olarak değişimi (6.13) formülü ile hesaplandı ve grafiği çizildi (Grafik-6.1.26)

Çizelge-6.1.14: Krom (III)-Kreatinin kompleksi için titrasyon değerleri

mL	pH	mL	pH
0,0	2,10	4,2	3,34
0,2	2,12	4,4	3,64
0,4	2,14	4,6	3,97
0,6	2,15	4,8	4,27
0,8	2,18	5,0	4,54
1,0	2,20	5,2	4,79
1,2	2,23	5,4	5,06
1,4	2,26	5,6	5,34
1,6	2,29	5,8	5,63
1,8	2,32	6,0	5,80
2,0	2,35	6,2	5,91
2,2	2,40	6,4	6,07
2,4	2,44	6,6	6,30
2,6	2,49	6,8	6,84
2,8	2,53	7,0	10,01
3,0	2,59	7,2	10,50
3,2	2,66	7,4	10,74
3,4	2,75		
3,6	2,85		
3,8	2,9		
4,0	3,10		

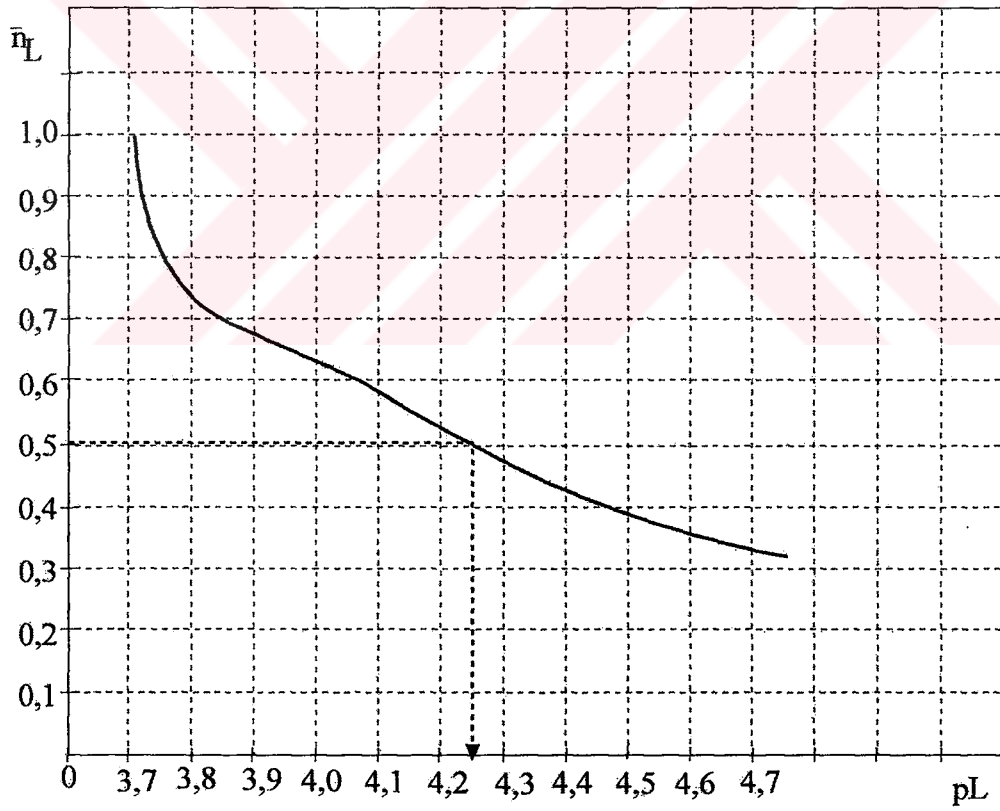


Grafik-6.1.24: Krom(III) -Kreatinin kompleksi için potansiyometrik titrasyon eğrisi

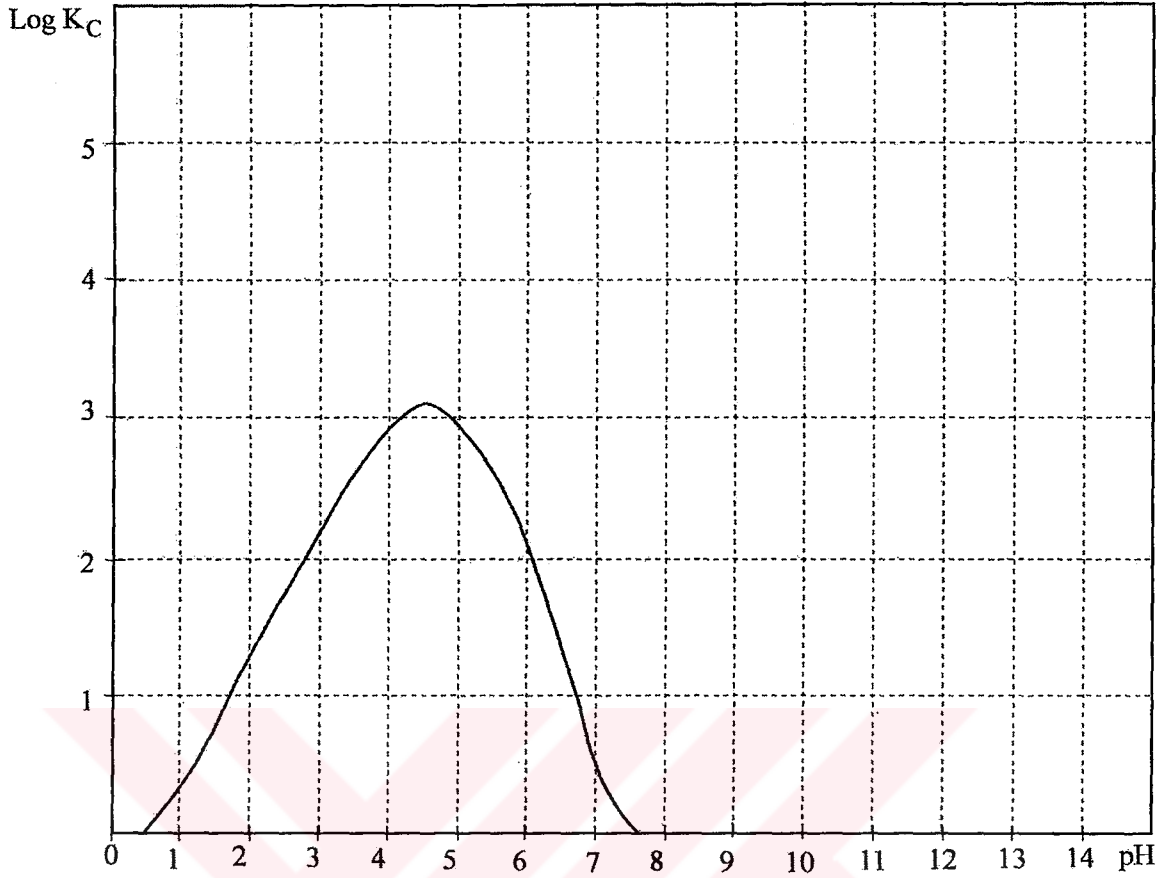
- HClO₄
- - - HClO₄ + Kreatinin
- · - HClO₄ + Kreatinin + Cr(III)

Çizelge-6.1.15: Krom (III)-Kreatinin kompleksi için \bar{n}_L ve pL değerleri

pL	V ₃	pL	\bar{n}_L
2,50	2,60	5,10	0,00
2,75	3,28	4,87	$9,62 \cdot 10^{-2}$
3,00	3,80	4,68	0,33
3,25	4,14	4,46	0,40
3,50	4,32	4,24	0,50
3,75	4,48	4,04	0,62
4,00	4,60	3,84	0,71
4,25	4,75	3,71	0,93



Grafik-6.1.25: Krom (III)-Kreatinin kompleksi için $\bar{n}_L = f(pL)$ eğrisi

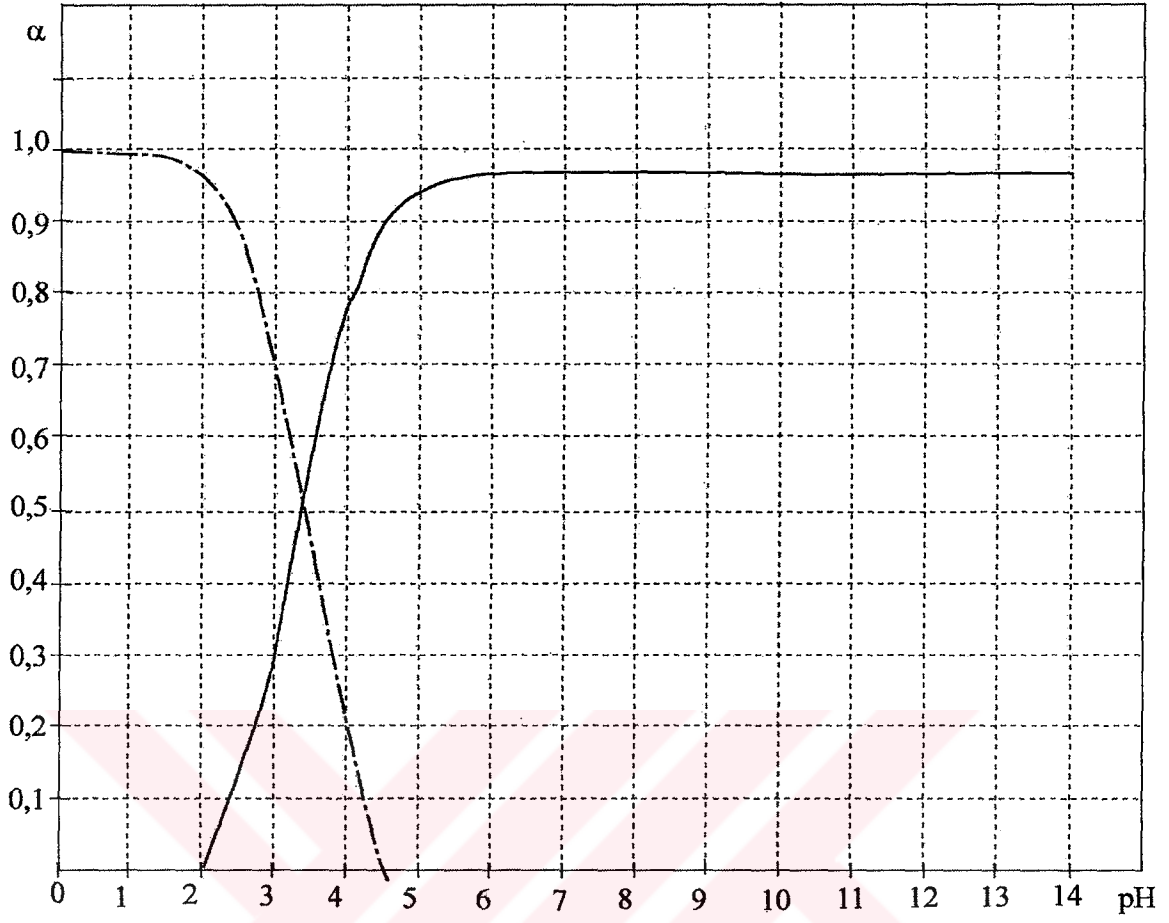


Grafik-6.1.26: Krom (III)-Kreatinin kompleksi için koşullu oluşum eğrisi

Grafiğin incelenmesinden koşullu oluşum sabitinin $\text{pH} = 0,50-7,50$ arasında $\text{Log } K'_C = 3,06$; $K' = 1,25 \cdot 10^3$ maksimum değere ulaştığı görülmektedir.

Ligandın protonlanma sabitinden bulunan $\text{pK} = 4,90$ değeri ve kompleksin oluşum sabiti $\text{Log } K = 4,24$ kullanılarak $\text{pH} = 0-14$ arasında 0,5 birim aralıklarla hesaplama yapıldı (Grafik-6.1.27)

(Grafik-6.1.27) incelendiğinde ML türünün ortaya çıktığı bölgenin koşullu oluşumun (Grafik-6.1.26) maksimum olduğu pH bölgesi ile çakıştığı görülmektedir.



Grafik-6.1.27: Krom(III) -Kreatinin kompleksinin pH'a bağımlı bolluk eğrisi

— $\alpha_0 = \text{Cr}^{3+} \text{ Kreatinin}$ ML - - - $\alpha_1 = \text{Cr}^{3+}$ M

6.2 PROTONLANMA SABİTLERİNİN TAYİNİ

6.2.1. L-Glutamik Asit'in Protonlanma Sabitleri

a) Potansiyometrik titrasyon için yeni hazırlanmış $1,00 \cdot 10^{-2}$ M Ligand (L-Glutamik asit) çözeltisinden 10,0 mL alındı. Üzerine 5,00 mL 0,100 M HClO₄ çözeltisi ile 5,00 mL 1,00 M NaClO₄ çözeltisi katıldı ve damıtık su ile 50,0 mL ye tamamlandı. 0,1000 N NaOH ile potansiyometrik olarak titre edildi. Titrasyon sonuçları (Çizelge-6.2.1) ve (Grafik-6.2.1) de verilmiştir.

b) Ligandın protonlanma sabitlerinin bulunması için IRWING ve ROSSOTTI tarafından verilen yöntem (4.6.3) uyarınca HClO₄, L-Glutamik asit + HClO₄ içeren çözeltilerin titrasyon eğrilerinden (Grafik-6.2.1) ortama \bar{n}_A değeri hesaplandı. Hesaplama için,

$$\bar{n}_A = y + \frac{(V_1 - V_2)(N + E^\circ)}{(V^\circ + V_1)T_L^\circ} \quad (6.45)$$

formülü kullanıldı. Burada;

V	=	Başlangıç hacmi	:	50,0 mL
N	=	Bazın normalitesi	:	0,1000 N
T°	=	Ligand konsantrasyonu	:	0,002 M
E°	=	HClO ₄ konsantrasyonu	:	0,0105 M
y*	=	Verilen proton sayısı	:	2

(Grafik-6.1.1) de okunan V₁ ve V₂ hacimleri yardımı ile çeşitli pH değerlerine karşılık olan \bar{n}_A değerleri hesaplandı. Elde edilen \bar{n}_A değerleri yardımıyla $\bar{n}_A = f(\text{pH})$ grafiği çizildi. Sonuçlar (Çizelge-6.2.2) ve (Grafik-6.2.2) de verilmiştir.

Bu grafikten $\bar{n}_A = 0,5$; $\bar{n}_A = 1,5$ ve $\bar{n}_A = 2,5$ değerlerine karşılık gelen LogK₁, LogK₂ ve LogK₃ değerleri okundu, bu değerlerin literatür değerleri ile uyum içinde olduğu görülmüştür.

y* sabiti Ligandın yapısında bulunan asidik proton sayısıdır.

$$\bar{n}_A = 0,5 \quad \text{için} \quad \text{Log}K_1 = 9,75; \quad K_1 = 5,62 \cdot 10^9 \quad (6.46)$$

$$\bar{n}_A = 1,5 \quad \text{için} \quad \text{Log}K_2 = 4,20; \quad K_2 = 2,24 \cdot 10^2 \quad (6.47)$$

$$\bar{n}_A = 2,5 \quad \text{için} \quad \text{Log}K_3 = 2,35; \quad K_3 = 2,24 \cdot 10^2 \quad (6.48)$$

L-Glutamik asit'in asit sabitleri ise,

$$\text{Log}K_1 = pk_{a_3} = 9,75; \quad K_3 = 1,78 \cdot 10^{-10} \quad (6.49)$$

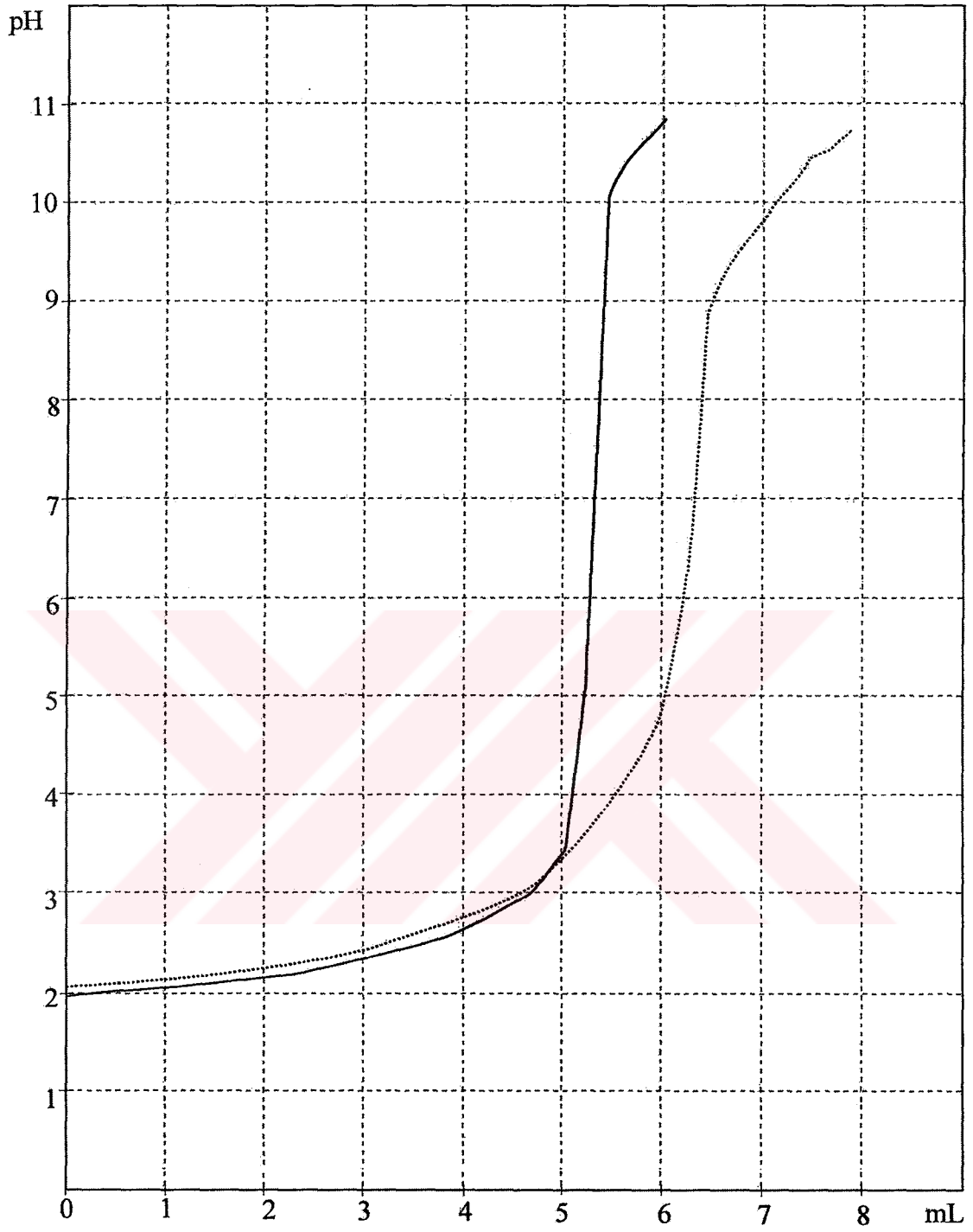
$$\text{Log}K_2 = pk_{a_2} = 4,20; \quad K_2 = 6,31 \cdot 10^{-5} \quad (6.50)$$

$$\text{Log}K_3 = pk_{a_1} = 2,35; \quad K_1 = 4,47 \cdot 10^{-3} \quad (6.51)$$

Çalışmalarda ortamın iyonik kuvveti NaClO_4 çözeltisi kullanarak 25°C de $I = 0,1105$ de sabit tutulmuştur.

Çizelge-6.2.1: L – Glutamik asit'in ve HCIO₄'nin potansiyometrik titrasyon değerleri

0,1N NaOH mL	pH		0,1N NaOH mL	pH	
	HClO ₄	Ligand (L-Glutamikasit)		HClO ₄	Ligand (L-Glutamikasit)
0,0	2,02	2,12	4,2	2,76	2,88
0,2	2,04	2,13	4,4	2,86	2,97
0,4	2,05	2,15	4,6	2,99	3,09
0,6	2,07	2,17	4,8	3,18	3,23
0,8	2,09	2,19	5,0	3,51	3,42
1,0	2,11	2,21	5,2	5,20	3,65
1,2	2,14	2,23	5,4	10,07	3,91
1,4	2,16	2,26	5,6	10,50	4,18
1,6	2,18	2,29	5,8	10,71	4,5
1,8	2,21	2,31	6,0		4,92
2,0	2,24	2,34	6,2		6,09
2,2	2,26	2,37	6,4		8,91
2,4	2,30	2,41	6,6		9,41
2,6	2,33	2,44	6,8		9,69
2,8	2,37	2,48	7,0		9,96
3,0	2,41	2,52	7,2		10,22
3,2	2,46	2,57	7,4		10,46
3,4	2,49	2,62	7,6		10,64
3,6	2,55	2,67	7,8		10,79
3,8	2,61	2,73			
4,0	2,68	2,78			



Grafik-6.2.1: HClO₄ ve L-Glutamik asit'in potansiyometrik titrasyon eğrileri

- HClO₄
— HClO₄ + L-Glutamik asit

Çizelge-6.2.2: L – Glutamik asit'in pH, \bar{n}_A değerleri

pH	V ₁	V ₂	\bar{n}_A	pH	V ₁	V ₂	\bar{n}_A
2,20	1,34	0,60	2,80	6,75	5,27	6,25	1,02
2,25	2,10	1,25	2,90	7,00	5,29	6,29	1,00
2,40	2,80	2,20	2,63	7,25	5,30	6,32	0,98
2,50	3,20	2,80	2,42	7,50	5,30	6,33	0,97
2,75	4,10	3,88	2,22	7,75	5,33	6,35	0,98
3,00	4,60	4,42	2,18	8,00	5,34	6,36	0,98
3,25	4,83	4,85	1,98	8,25	5,34	6,37	0,97
3,50	5,00	5,10	1,90	8,50	5,35	6,40	0,95
3,75	5,03	5,30	1,73	8,75	5,35	6,40	0,95
4,00	5,07	5,45	1,62	9,00	5,36	6,45	0,91
4,25	5,10	5,63	1,47	9,25	5,37	6,55	0,82
4,50	5,14	5,80	1,34	9,50	5,39	6,70	0,69
4,75	5,17	5,91	1,26	9,75	5,40	6,90	0,50
5,00	5,20	6,00	1,20	10,00	5,40	7,00	0,40
5,25	5,20	6,05	1,15	10,25	5,49	7,23	0,27
5,50	5,22	6,10	1,12	10,50	5,60	7,40	0,21
5,75	5,23	6,15	1,08				
6,00	5,25	6,18	1,07				
6,25	5,25	6,20	1,05				
6,50	5,25	6,25	1,02				

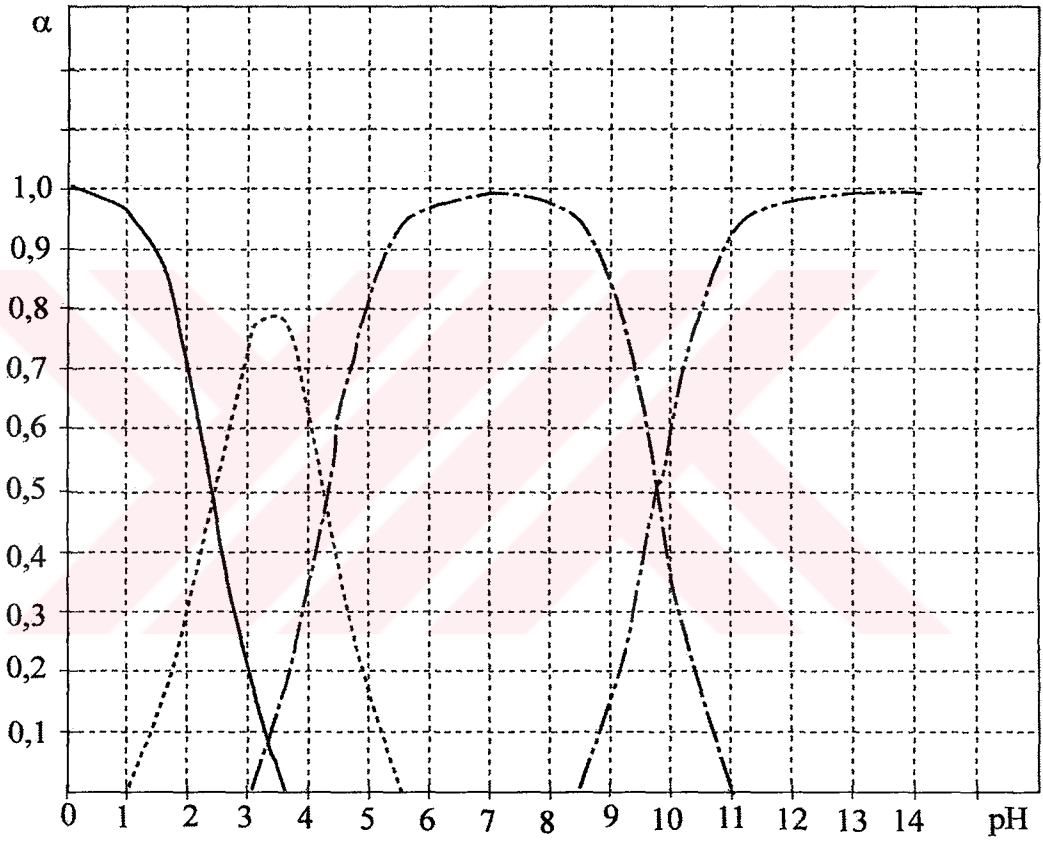


Grafik-6.2.2: L-Glutamik asit'in $\bar{n}_A=f(\text{pH})$ eğrisi

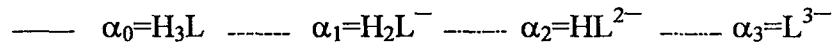
6.2.2. L-Glutamik Asit'ten Türeyen Türlerin Bağlı Bollukları

L-Glutamik asit'ten türeyen çeşitli türlerin bağlı bolluklarının pH'a bağlı olarak değişimleri (4.99, 4.102) formülleri kullanılarak bilgisayarla hesaplandı. Formülde L-Glutamik asit için $n = 3$; $pK_1 = 2,35$; $pK_2 = 4,20$ ve $pK_3 = 9,75$ olarak alınıp pH = 0-14 arasında 0,5 birim aralıklarla hesaplama yapıldı. (Grafik-6.2.3).

Kullanılan bilgisayar programı EK-1 dedir.



Grafik-6.2.3: L-Glutamik asit'ten türeyen türlerin bağlı bollukları



6.2.3 Metal Komplekslerinin Kararlılık Sabitlerinin Tayini

Çalışma yöntemi

a) Oluşan komplekslerin kararlılık sabitlerinin tayini için aşağıdaki çözeltiler her bir metal için ayrı ayrı hazırlandı. $1,00 \cdot 10^{-2}$ M L-Glutamik asit çözeltisinden 10,0 mL alındı. Üzerine 0,100 M HClO₄'den 5,00 mL; 1,00 M NaClO₄'dan 5,00 mL ve $1,00 \cdot 10^{-2}$ M metal çözeltisinden 5,00 mL katılarak damıtık su ile son hacim 50,0 mL yapıldı.

Hazırlanan bu çözeltiler 0,1000 N NaOH çözeltisi ile potansiyometrik olarak titre edildi.

b) Kararlılık sabitlerinin hesaplanması için daha önce bulunmuş \bar{n}_A değerleri yardımıyla (Çizelge-6.2.2) \bar{n}_L değerleri ve bulunan \bar{n}_L değerleri yardımıyla da bunlara karşılık gelen pL değerleri hesaplandı. \bar{n}_L değerlerin hesaplanmasında,

$$\bar{n}_L = \frac{(V_3 - V_2)(N + E^\circ + T_L^\circ(y - \bar{n}_A))}{(V^\circ + V_2)\bar{n}_A T_M^\circ} \quad (6.52)$$

formülü kullanıldı. Burada;

$$V = \text{Başlangıç hacmi} = 50,0 \text{ mL}$$

$$N = \text{Bazın normalitesi} = 0,1000 \text{ N}$$

$$T_L^\circ = \text{Toplam ligand konsantrasyonu} = 0,002 \text{ M}$$

$$E^\circ = \text{Asit konsantrasyonu} = 0,0105 \text{ M}$$

$$y = \text{Verilen proton sayısı} = 2$$

$$T_M^\circ = \text{Toplam metal konsantrasyonu} = 0,001 \text{ M}$$

pL değerlerinin hesaplanmasında ise

$$P_L = \log \frac{1 + \beta_1[H^+] + \beta_2[H^+]^2 + \beta_3[H^+]^3}{T_L^\circ - \bar{n}_L T_M^\circ} \quad (6.53)$$

formülü kullanıldı. Burada;

$$\beta_1 = K_1 = 5,62 \cdot 10^9 \quad (6.54)$$

$$\beta_2 = K_1 \cdot K_2 = 5,62 \cdot 10^9 \cdot 1,58 \cdot 10^4 = 8,88 \cdot 10^{13} \quad (6.55)$$

$$\beta_3 = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 = 5,62 \cdot 10^9 \cdot 1,58 \cdot 10^4 \cdot 2,24 \cdot 10^2 = 1,99 \cdot 10^{16} \quad (6.56)$$

alınmıştır. Hesaplamalarda kullanılan bilgisayar programı Ek-1'dedir.

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

c) Her bir kompleksin koşullu oluşum sabitleri pH'a bağlı olarak hesaplandı.

Kompleksin toplam kararlılık sabiti

$$K = \frac{[ML_2]}{[M][L]^2} = K_1 \cdot K_2 \quad (6.57)$$

dir. Koşullu oluşum sabiti ise,

$$K' = \frac{[ML_2]}{[M'][L]^2} \quad (6.58)$$

dir. Burada $[M']$ komplekse giren dışındaki serbest veya ortamdaki farklı ligandla kompleksleşen toplam metal konsantrasyonudur. Buna göre,

$$\alpha_M = \frac{[M]}{[M']} \quad (6.59)$$

dir. Öte yandan $[L']$ ligandın her bir türünün toplam konsantrasyonudur. (Grafik-6.2.3) de ligandın değişik pH'lardaki farklı türlerinin bağlı bollukları verilmiştir. Kompleksi oluşturan tür, α_3 mol kesri ile belirlenen tür olduğuna göre

$$\alpha_3 = \frac{[L]}{[L']} \quad (6.60)$$

olur. Bu değerleri K' (6.58) de yerine koyacak olursak,

$$K' = \frac{[ML_2]}{[M][L]^2} \alpha_M \cdot \alpha_3^3 \quad (6.61)$$

olarak bulunur.

$$K = \frac{[ML_2]}{[M][L]^2} = K_1 \cdot K_2 \quad (6.62)$$

olduğu için

$$K' = K_1 \cdot K_2 \alpha_M \alpha_3^3 \quad (6.63)$$

dir.

Yüksek pH'larda L-Glutamik asit ile kompleks oluşumunu etkileyen farklı tür ligand olarak yalnız OH⁻ bulunduğu için metallerin hidrokso kompleksi oluşturmaları göz önüne alındı. Bu nedenle α_M 'in hesaplanmasında metallerin hidrokso komplekslerinin oluşum sabitleri kullanıldı (Çizelge-6.1.3).

$$\alpha_M = \frac{1}{1 + \beta_1[OH^-] + \beta_2[OH^-]^2 + \beta_3[OH^-]^3} \quad (6.64)$$

Her bir metal için $\bar{n}_L = f(pL)$ grafiklerinden bulunan K_1 ve K_2 değerleri, α_M ve (Grafik-6.2.3) deki α_3 değerleri yardımı ile (6.63), (6.64) formüllerinden koşullu oluşum sabitleri hesaplandı. Hesaplamalar için kullanılan bilgisayar programı Ek-1'dir.

6.2.3.1. Bakır (II) – L – Glutamik Asit Kompleksinin İncelenmesi

(Bölüm-6.2.3) de anlatıldığı gibi hazırlanan titrasyon karışımları potansiyometrik olarak titre edildi. Potansiyometrik titrasyon sonuçları (Çizelge-6.2.3) de potansiyometrik titrasyon eğrileri (Grafik-6.2.4) de verilmiştir.

Titrasyon sırasında başlangıçta renksiz olan çözelti pH = 4,43 de açık mavi oldu, titrasyon sonunda bu renk lacivertimsi maviye dönüştü ve çökelti gözlenmedi.

Potansiyometrik titrasyon eğrilerinin (Grafik-6.2.4) incelenmesinde Ligand ve Ligand + Metal eğrilerinin belirgin bir biçimde ayrıldıkları yeni kompleksleşmenin ortaya çıktığı görülmektedir.

Potansiyometrik titrasyon eğrilerinden (6.52) ve (6.53) formülleri kullanılarak \bar{n}_L ve pL değerleri hesaplandı. pH = 3,00–6,50 arası kompleks oluşumu meydana geldi. Sonuçlar (Çizelge-6.2.4) de verilmiştir. Bulunan değerler yardımıyla $\bar{n}_L = f(pL)$ grafiği çizildi (Grafik-6.2.5).

Buradan Bakır(II) – L – Glutamik asit kompleksinin (1:2) kararlılık sabitleri

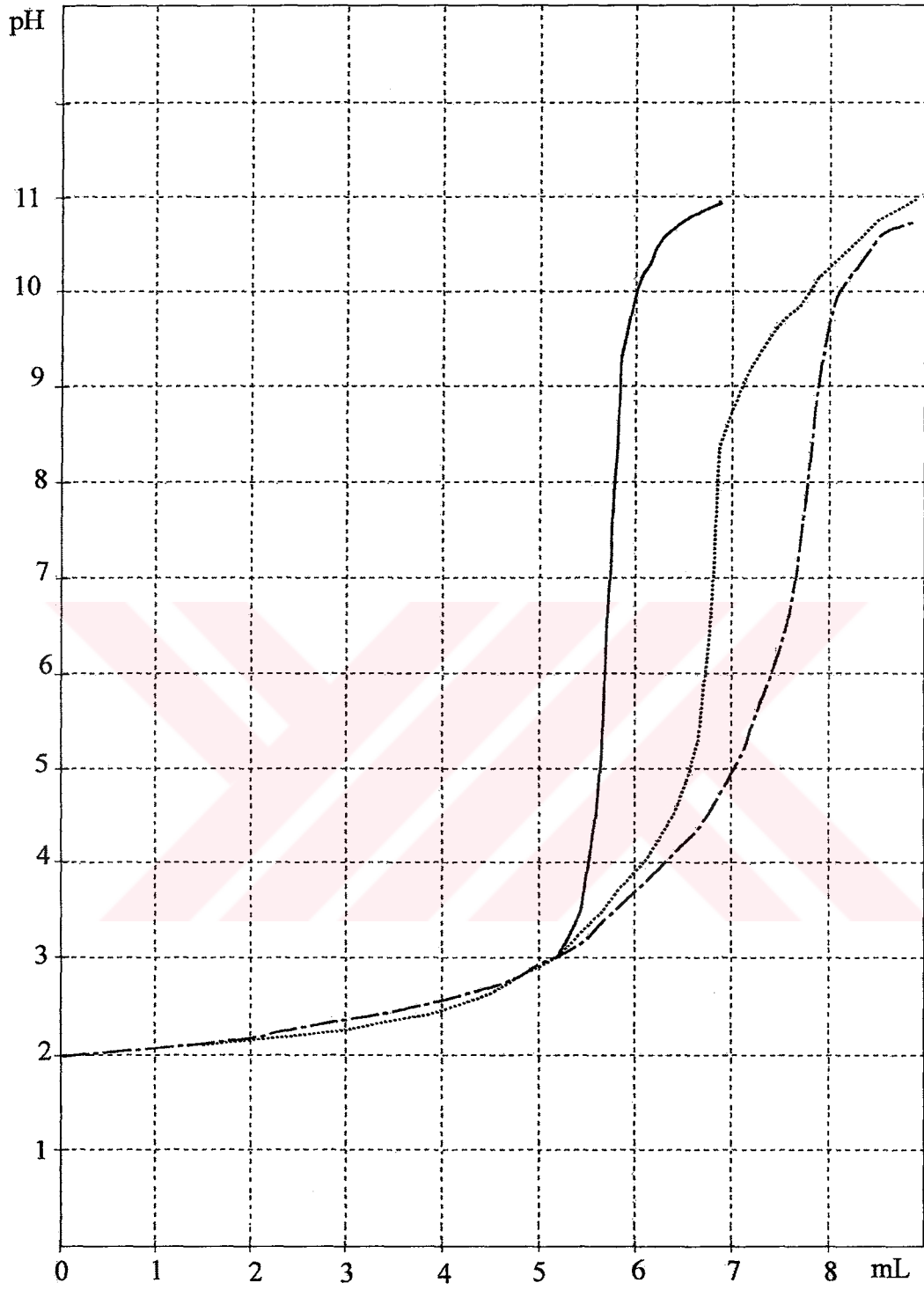
$$\bar{n}_L = 0,5 \quad \text{için} \quad \text{Log}K_1 = 8,22 \quad : \quad K_1 = 1,66.10^8 \quad (6.65)$$

$$\bar{n}_L = 1,5 \quad \text{için} \quad \text{Log}K_2 = 6,60 \quad ; \quad K_2 = 3,98.10^6 \quad (6.66)$$

olarak alındı.

Çizelge-6.2.3: Bakır (II) – L – Glutamik asit kompleksi için titrasyon değerleri

mL	pH	mL	pH
0,0	2,01	4,6	2,79
0,2	2,02	4,8	2,87
0,4	2,04	5,0	2,97
0,6	2,05	5,2	3,10
0,8	2,07	5,4	3,24
1,0	2,09	5,6	3,41
1,2	2,11	5,8	3,59
1,4	2,14	6,0	3,79
1,6	2,16	6,2	3,99
1,8	2,18	6,4	4,19
2,0	2,21	6,6	4,43
2,2	2,24	6,8	4,69
2,4	2,27	7,0	5,06
2,6	2,30	7,2	5,56
2,8	2,33	7,4	6,18
3,0	2,36	7,6	7,11
3,2	2,40	7,8	9,08
3,4	2,44	8,0	9,96
3,6	2,48	8,2	10,34
3,8	2,53	8,4	10,57
4,0	2,58	8,6	10,72
4,2	2,65	8,8	10,85
4,4	2,71		

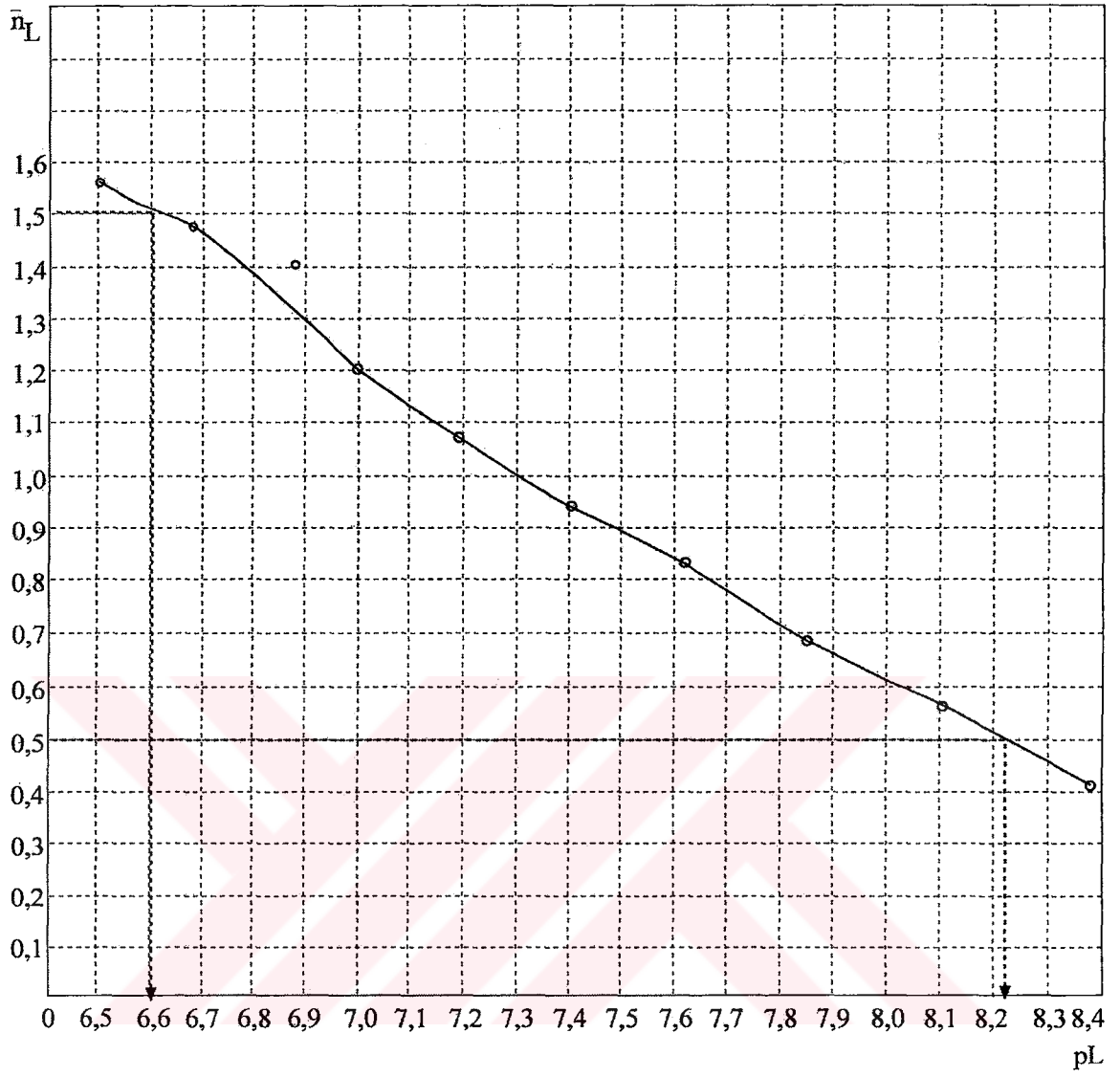


Grafik-6.2.4: Bakır (II)-L-Glutamik asit kompleksi için potansiyometrik titrasyon eğrisi

- HClO₄
- HClO₄ + L-Glutamik asit
- HClO₄ + L-Glutamik asit + Cu(II)

Çizelge-6.2.4: Bakır (II) – L – Glutamik asit kompleksi için \bar{n}_L ve pL değerleri

pH	V ₃	pL	\bar{n}_L
3,00	5,00	10,41	0,00
3,25	5,45	9,94	0,10
3,50	5,70	9,48	0,14
3,75	5,95	9,08	0,24
4,00	6,20	8,69	0,27
4,25	6,43	8,38	0,41
4,50	6,65	8,10	0,56
4,75	6,80	7,85	0,68
5,00	6,95	7,62	0,83
5,25	7,05	7,40	0,94
5,50	7,15	7,19	1,07
5,75	7,25	7,00	1,20
6,00	7,35	6,88	1,40
6,25	7,40	6,68	1,47
6,50	7,45	6,51	1,56



Grafik-6.2.5: Bakır (II) – L-Glutamik asit kompleksi için $\bar{n}_L = f(pL)$ eğrisi

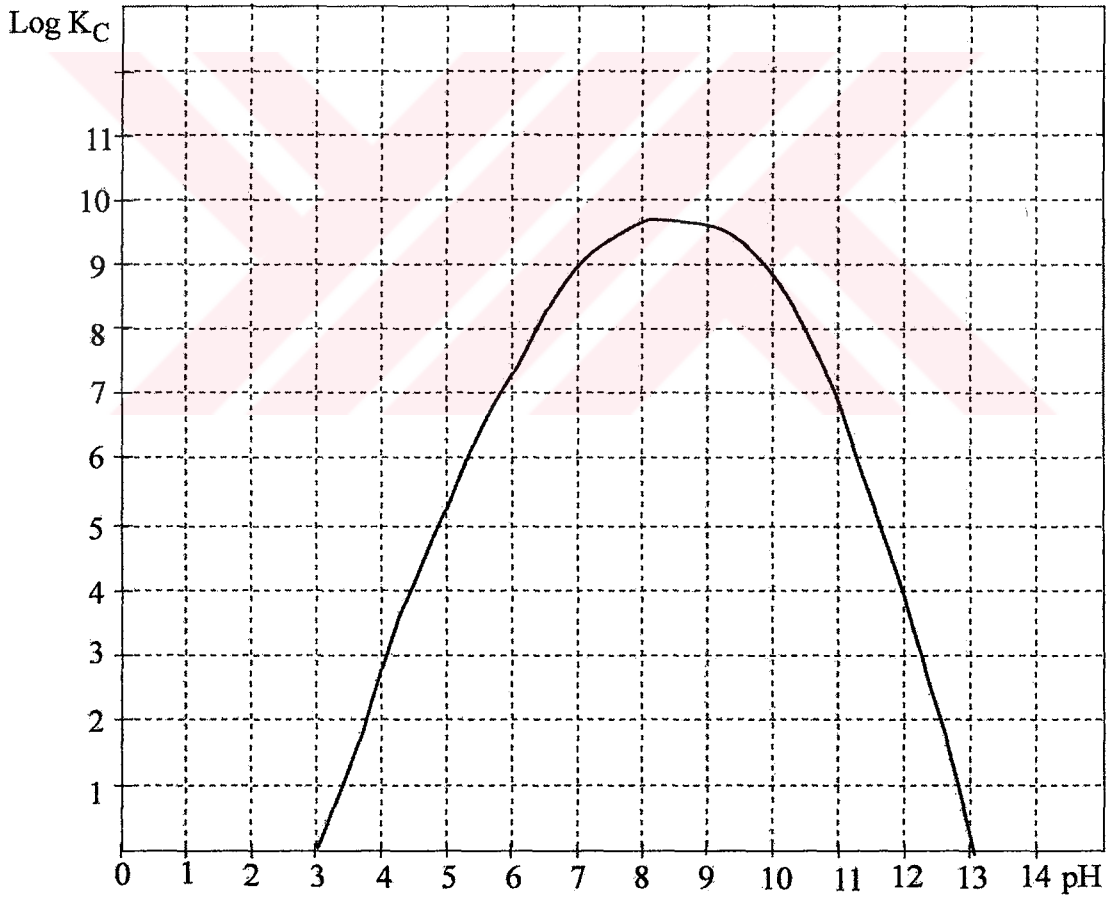
Bulunan bu kararlılık sabitleri yardımı ile koşulu oluşum sabitinin pH'a bağlı olarak değişimi (6.63) formülü ile hesaplandı ve grafiği çizildi (Grafik-6.2.6),

Grafiğin incelenmesinden koşullu oluşum sabitinin pH = 3,00–13,0 arasında $\text{Log}K_C = 9,73$; $K' = 5,37 \cdot 10^9$ maksimum değere ulaştığı görülmektedir.

Bakır (II) – L-Glutamik asit (1:1) bileşimindeki kompleksleride çalışarak kararlılık sabiti

$$\bar{n}_L = 0,5 \quad \text{için} \quad \text{Log}K = 8,50; \quad K = 3,16 \cdot 10^8 \quad (6.67)$$

olarak bulundu.



Grafik-6.2.6: Bakır (II) – L-Glutamik asit kompleksi için koşullu oluşum eğrisi

6.2.3.2. Kobalt (II) – L-Glutamik Asit Kompleksinin İncelenmesi

(Bölüm 6.2.3) de anlatıldığı gibi hazırlanan titrasyon karışımları potansiyometrik olarak titre edildi. Potansiyometrik titrasyon sonuçları (Çizelge-6.2.5) de potansiyometrik titrasyon eğrileri (Grafik-6.2.8) de verilmiştir.

Titrasyon sırasında başlangıçta renksiz olan çözelti $pH = 7,03$ de açık mavi oldu. $pH = 9,58$ de çökelti oluşmaya başladı ve titrasyon sonunda maviyeşilimsi çözelti ve çökelti meydana geldi.

Potansiyometrik titrasyon eğrilerinin (Grafik-6.2.8) incelenmesinde Ligand ve Ligand + Metal eğrilerinin ayrıldıkları yani kompleksleşmenin ortaya çıktığı görülmektedir.

Potansiyometrik titrasyon eğrilerinden (6.52) ve (6.53) formülleri kullanılarak \bar{n}_L ve pL değerleri hesaplandı. $pH = 6,50 - 9,25$ arası kompleks oluşumu meydana geldi. $pH = 9,25'$ ten sonra pL değerleri hesaplanamadı. Sonuçlar (Çizelge-6.2.6) da verilmiştir. Bulunan değerler yardımıyla $\bar{n}_L = f(pL)$ grafiği çizildi. (Grafik-6.2.9).

Buradan Kobalt(II) – L – Glutamik asit kompleksinin (1: 2) kararlılık sabitleri

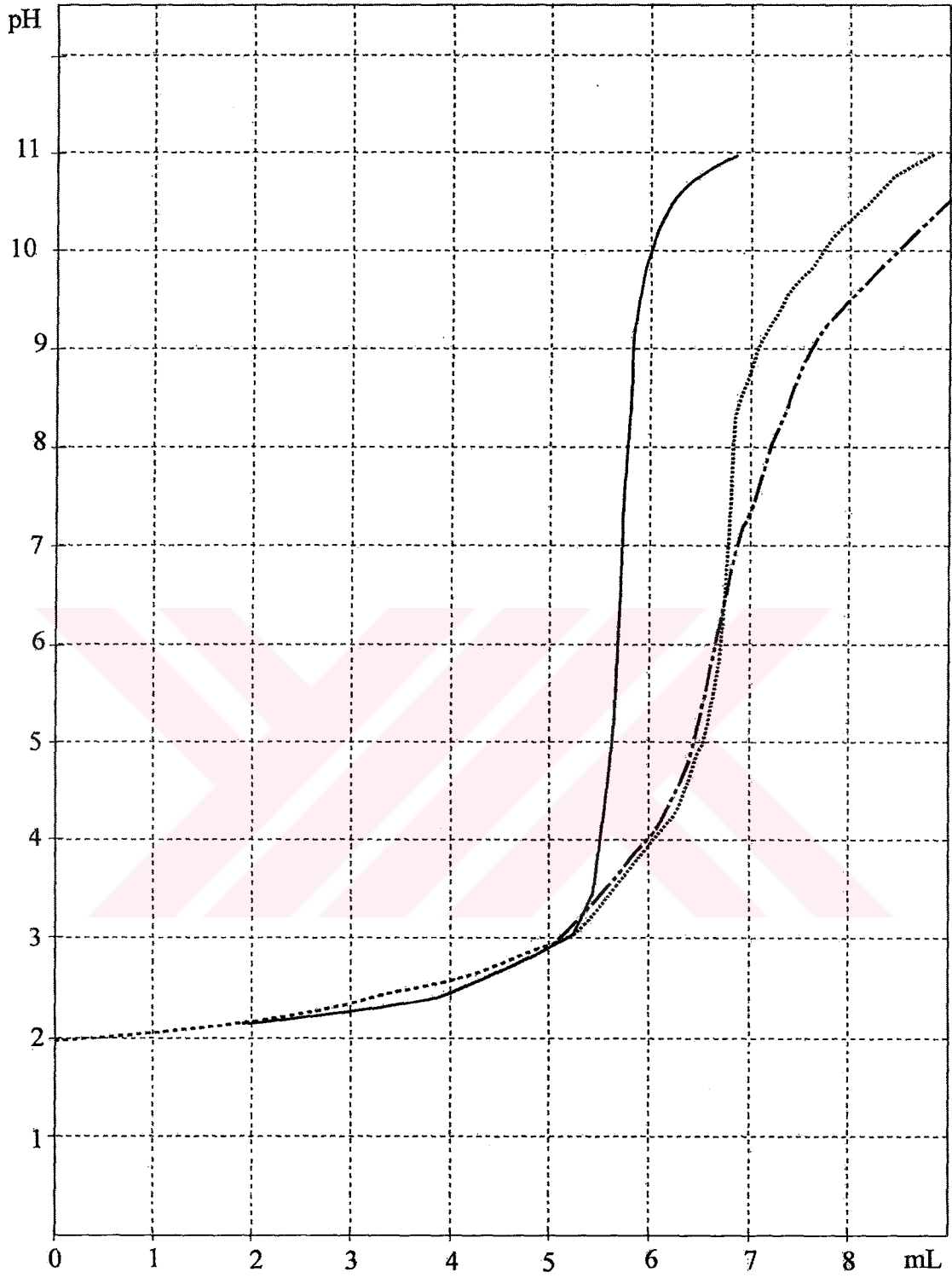
$$\bar{n}_L = 0,5 \quad \text{için} \quad \text{Log}K_1 = 4,78 \quad ; \quad K_1 = 6,03.10^4 \quad (6.68)$$

$$\bar{n}_L = 1,5 \quad \text{için} \quad \text{Log}K_2 = 3,94 \quad ; \quad K_2 = 8,91.10^3 \quad (6.69)$$

olarak bulundu.

Çizelge-6.2.5: Kobalt (II) – L – Glutamik asit kompleksi için titrasyon değerleri

mL	pH	mL	pH
0,0	2,06	4,6	2,83
0,2	2,07	4,8	2,92
0,4	2,08	5,0	3,04
0,6	2,10	5,2	3,18
0,8	2,12	5,4	3,36
1,0	2,13	5,6	3,59
1,2	2,15	5,8	3,85
1,4	2,17	6,0	4,13
1,6	2,20	6,2	4,44
1,8	2,22	6,4	4,86
2,0	2,24	6,6	5,76
2,2	2,27	6,8	7,03
2,4	2,30	7,0	7,61
2,6	2,33	7,2	8,16
2,8	2,36	7,4	8,69
3,0	2,40	7,6	9,07
3,2	2,43	7,8	9,35
3,4	2,47	8,0	9,58
3,6	2,52	8,2	9,79
3,8	2,57	8,4	10,00
4,0	2,62	8,6	10,21
4,2	2,68	8,8	10,38
4,4	2,75	9,0	10,56
		9,2	10,71

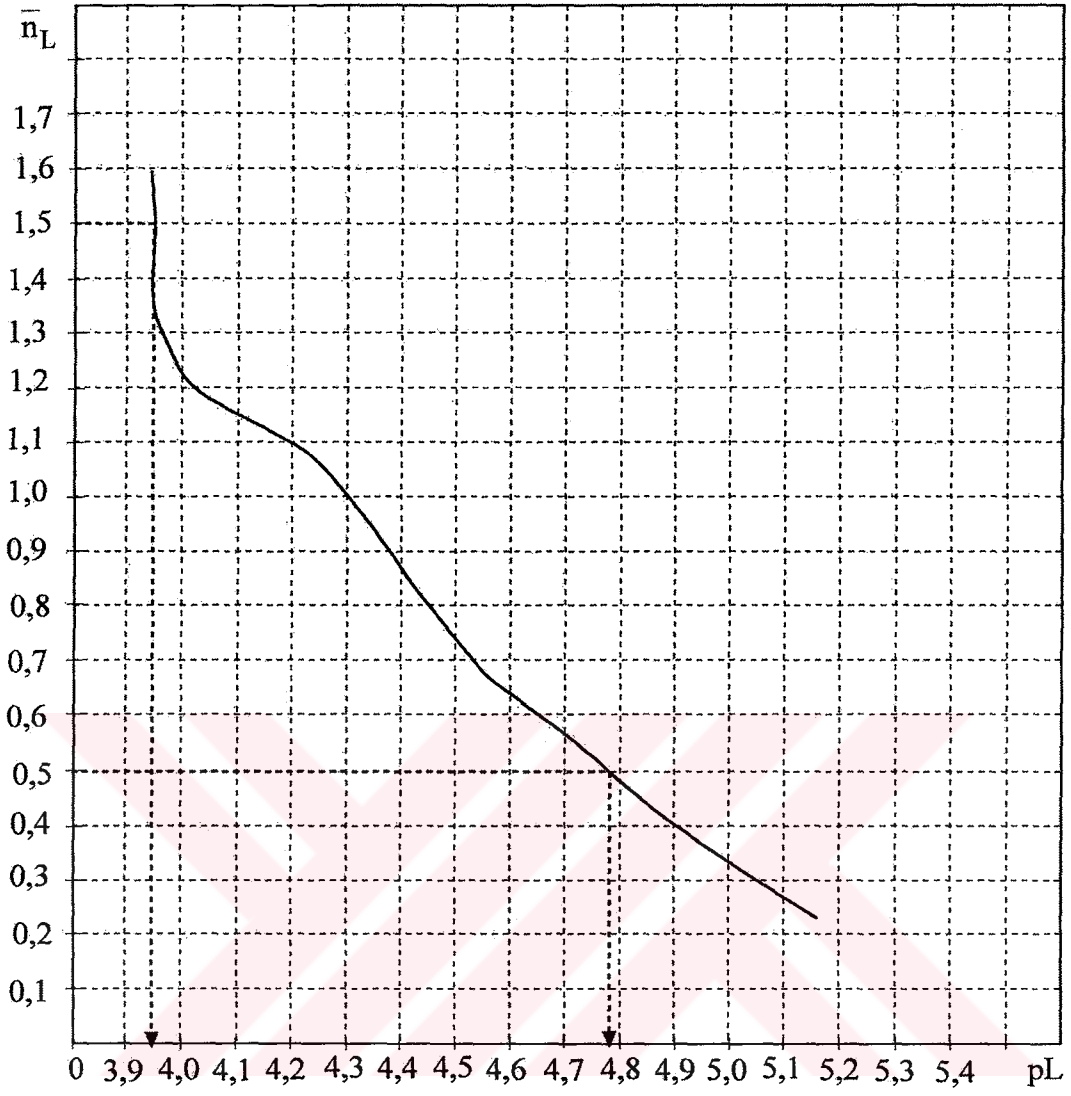


Grafik-6.2.8: Kobalt (II) – L-Glutamik asit kompleksi için potansiyometrik titrasyon eğrisi

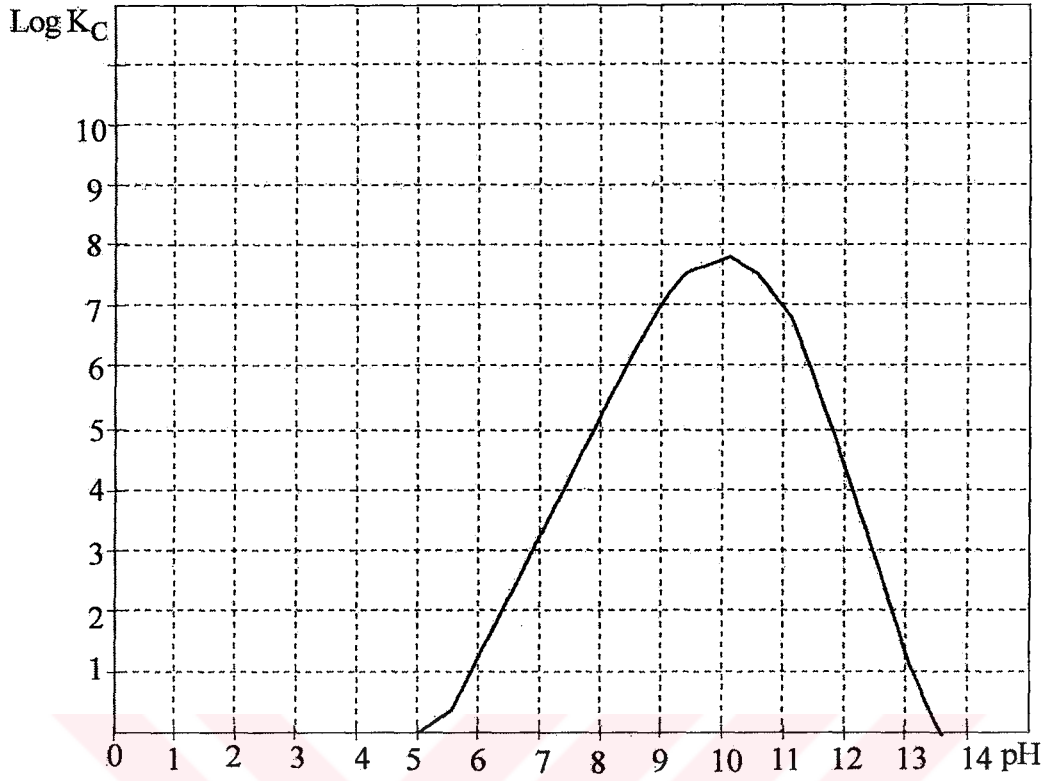
- HClO₄
- - - HClO₄ + L-Glutamik asit
- HClO₄ + L-Glutamik asit + Co(II)

Çizelge-6.2.6: Kobalt (II) – L – Glutamik asit kompleksi için \bar{n}_L ve pL değerleri

pH	V ₃	pL	\bar{n}_L
6,50	6,71	5,85	0,00
6,75	6,75	5,60	0,02
7,00	6,80	5,37	0,10
7,25	6,87	5,16	0,23
7,50	6,95	4,94	0,35
7,75	7,05	4,74	0,54
8,00	7,13	4,54	0,69
8,25	7,23	4,38	0,90
8,50	7,33	4,22	1,09
8,75	7,42	4,04	1,18
9,00	7,55	3,94	1,37
9,25	7,67	3,94	1,60



Grafik-6.2.9: Kobalt(II) - L-Glutamik asit kompleksi için $\bar{n}_L = f(pL)$ eğrisi



Grafik-6.2.10: Kobalt(II) - L-Glutamik asit kompleksi için koşullu oluşum eğrisi

Bulunan bu kararlılık sabitleri yardımı ile koşullu oluşum sabitinin pH'a bağlı olarak değişimi (6.63) formülü ile hesaplandı ve grafiği çizildi (Grafik-6.2.10).

Grafiğin incelenmesinden koşullu oluşum sabitinin, pH = 5,00-13,5 arasında $\text{Log}K_C = 7,86$; $K' = 7,24 \cdot 10^7$ maksimum değere ulaştığı görülmektedir.

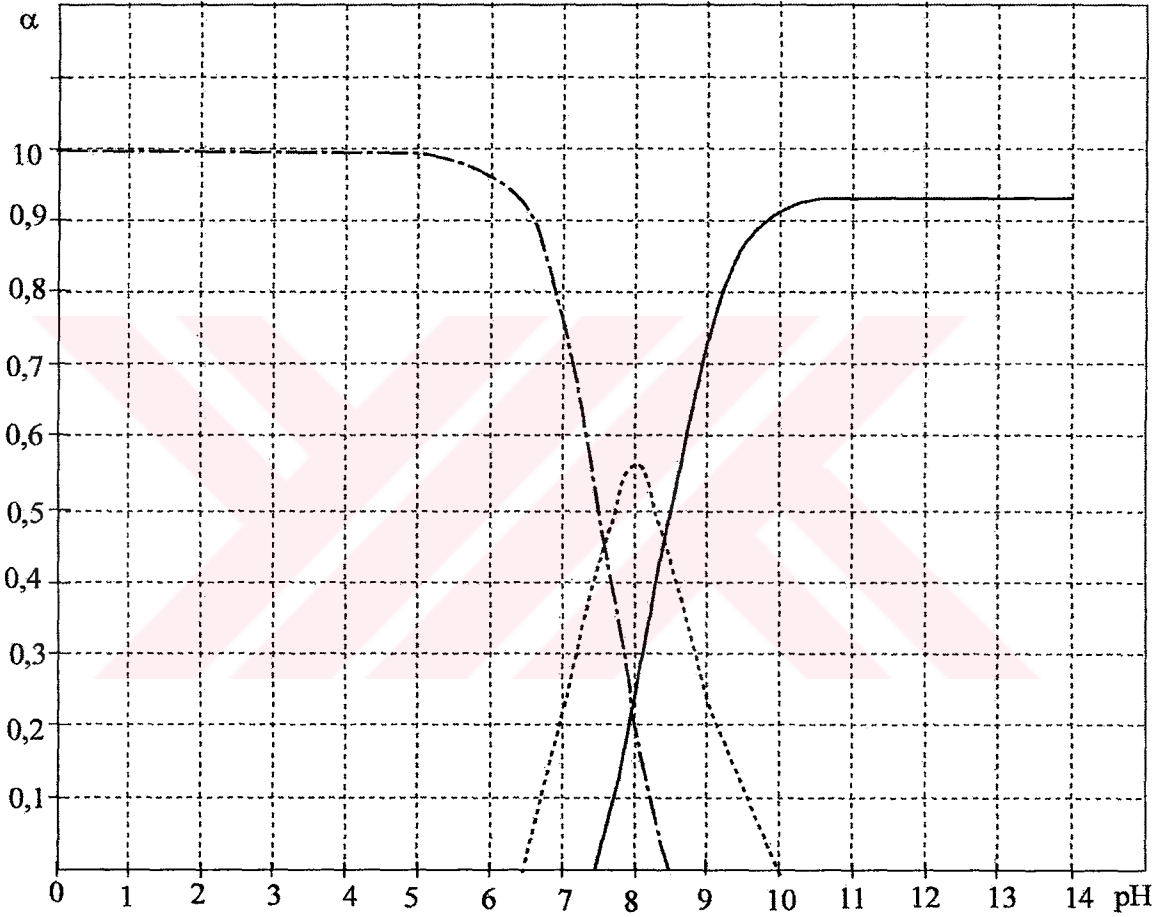
Kobalt (II) – L-Glutamik asit (1:1) bileşimindeki kompleksleri de çalışılarak kararlılık sabiti

$$\bar{n}_L = 0,5 \quad \text{için} \quad \text{Log}K = 5,00 \quad ; \quad K = 1,00 \cdot 10^5 \quad (6.70)$$

olarak bulundu.

Ligandın protonlanma sabitinden bulunan $pK_1 = 2,35$; $pK_2 = 4,20$ ve $pK_3 = 9,75$ değerleri ve kompleksin kararlılık sabitleri $\text{Log}K_1 = 4,78$; $\text{Log}K_2 = 3,94$ kullanılarak $\text{pH} = 0-14$ arasında 0,5 birim aralıklarla hesaplama yapıldı (Grafik-6.2.11).

(Grafik-6.2.11) incelendiğinde ML_2 türünün ortaya çıktığı ve koşullu oluşumla uyumlu olduğu görülmektedir.



Grafik-6.2.11: Kobalt (II) – L-Glutamik asit kompleksi için pH'a bağlı bağlı bolluk eğrisi

— $\alpha_0 = \text{Co}^{2+} \text{Glutaset}_2$ (ML₂) - - - $\alpha_1 = \text{Co}^{2+} \text{Glutaset}$ (ML) - - - $\alpha_2 = \text{Co}^{2+}$ (M)

6.2.3.3. Çinko(II) – L – Glutamik Asit Kompleksinin İncelenmesi

(Bölüm-6.2.3) de anlatıldığı gibi hazırlanan titrasyon karışımları potansiyometrik olarak titre edildi. Potansiyometrik titrasyon sonuçları (Çizelge-6.2.7) de potansiyometrik titrasyon eğrileri (Grafik-6.2.12) de verilmiştir.

Titrasyon sırasında başlangıçta renksiz olan çözelti, titrasyon sonunda da renksiz bir çözelti ve beyaz jelatimsi çökelti meydana geldi.

Potansiyometrik titrasyon eğrilerinin (Grafik-6.2.12) incelenmesinde Ligand ve Ligand + Metal eğrilerinin ayrıldıkları yani kompleksleşmenin ortaya çıktığı görülmektedir.

Potansiyometrik titrasyon eğrilerinden (6.52) ve (6.53) formülleri kullanılarak \bar{n}_L ve pL değerleri hesaplandı. pH = 6,00 – 8,25 arası kompleks oluşumu meydana geldi. pH = 8,25' ten sonra pL değerleri hesaplanamadı. Sonuçlar (Çizelge-6.2.8) de verilmiştir. Bulunan değerler yardımıyla $\bar{n}_L = f(pL)$ grafiği çizildi. (Grafik-6.2.13).

Buradan Çinko(II) – L – Glutamik asit kompleksinin (1: 2) kararlılık sabitleri

$$\bar{n}_L = 0,5 \quad \text{için} \quad \text{Log}K_1 = 5,66 \quad ; \quad K_1 = 4,57.10^5 \quad (6.71)$$

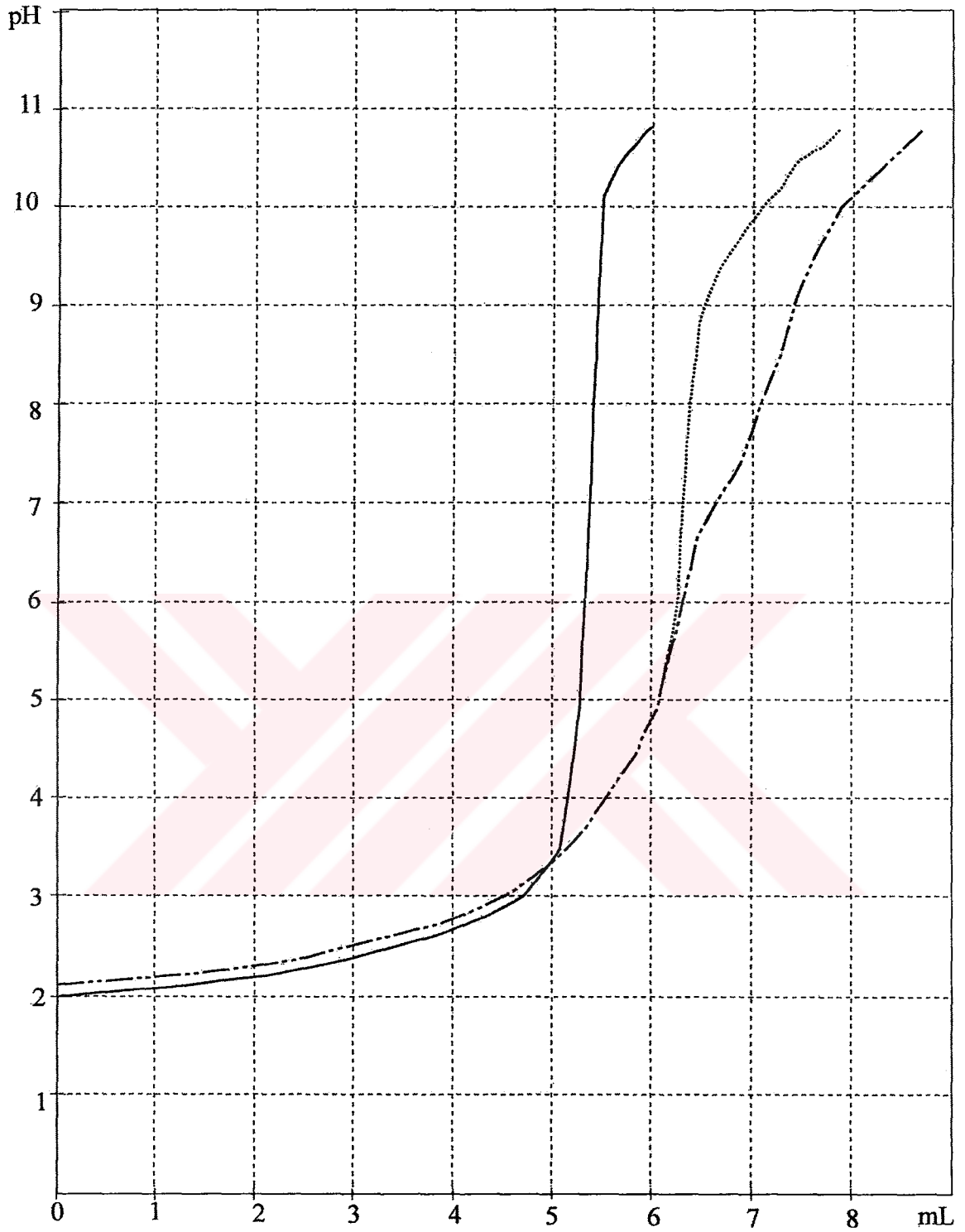
$$\bar{n}_L = 1,5 \quad \text{için} \quad \text{Log}K_2 = 4,90 \quad ; \quad K_2 = 7,94.10^4 \quad (6.72)$$

olarak bulundu.

Bulunan bu kararlılık sabitleri yardımı ile koşullu oluşum sabitinin pH'a bağlı olarak değişimi (6.63) formülü ile hesaplandı ve grafiği çizildi (Grafik-6.2.14).

Çizelge-6.2.12: Çinko(II) – L – Glutamik asit kompleksi için titrasyon değerleri

mL	pH	mL	pH
0,0	2,11	4,4	2,98
0,2	2,13	4,6	3,10
0,4	2,14	4,8	3,25
0,6	2,16	5,0	3,44
0,8	2,18	5,2	3,68
1,0	2,20	5,4	3,93
1,2	2,23	5,6	4,21
1,4	2,25	5,8	4,53
1,6	2,28	6,0	5,01
1,8	2,30	6,2	5,83
2,0	2,33	6,4	6,74
2,2	2,36	6,6	7,13
2,4	2,40	6,8	7,40
2,6	2,43	7,0	8,02
2,8	2,47	7,2	8,53
3,0	2,52	7,4	9,22
3,2	2,56	7,6	9,58
3,4	2,61	7,8	9,95
3,6	2,67	8,0	10,22
3,8	2,73	8,2	10,44
4,0	2,80	8,4	10,62
4,2	2,88	8,6	10,76

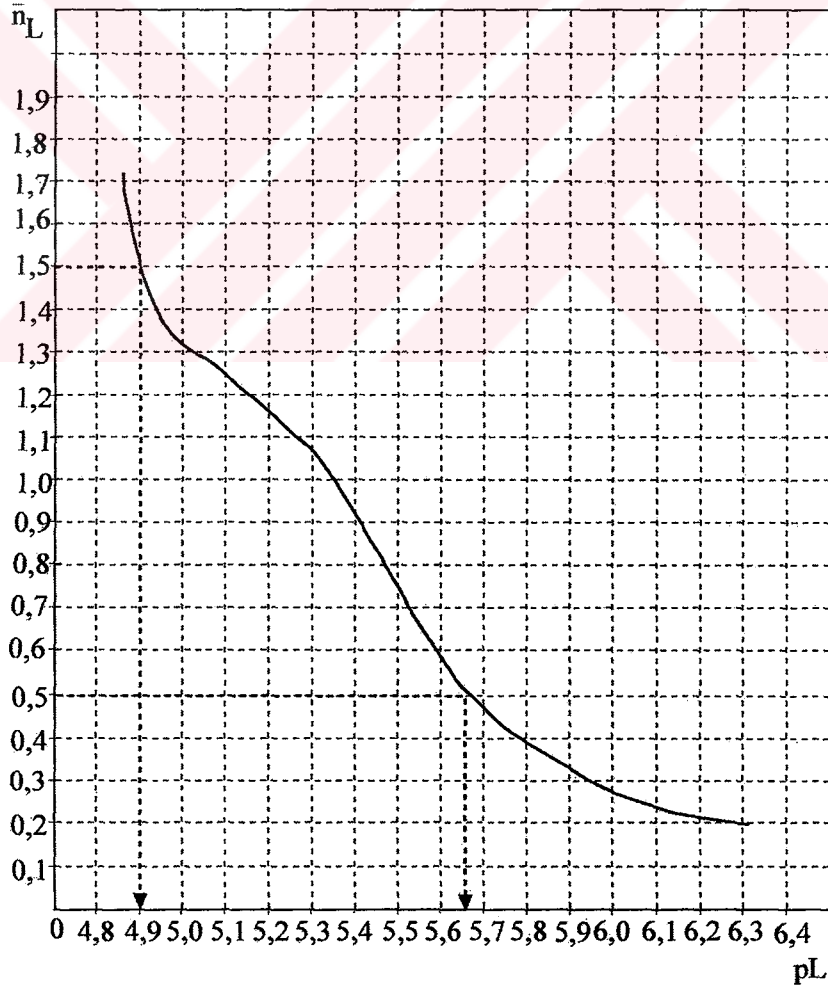


Grafik-6.2.12: Çinko (II) – L-Glutamik asit kompleksi için potansiyometrik titrasyon eğrisi

- HClO₄
- HClO₄ + L-Glutamik asit
- · - · - HClO₄ + L-Glutamik asit + Zn(II)

Çizelge-6.2.8: Çinko(II) – L – Glutamik asit kompleksi için \bar{n}_L ve pL değerleri

pH	V ₃	pL	\bar{n}_L
6,00	6,24	6,53	0,11
6,25	6,30	6,30	0,19
6,50	6,35	6,06	0,24
6,75	6,43	5,84	0,36
7,00	6,55	5,63	0,53
7,25	6,70	5,43	0,79
7,50	6,83	5,32	1,04
7,75	6,93	5,15	1,20
8,00	7,00	4,98	1,33
8,25	7,10	4,89	1,53



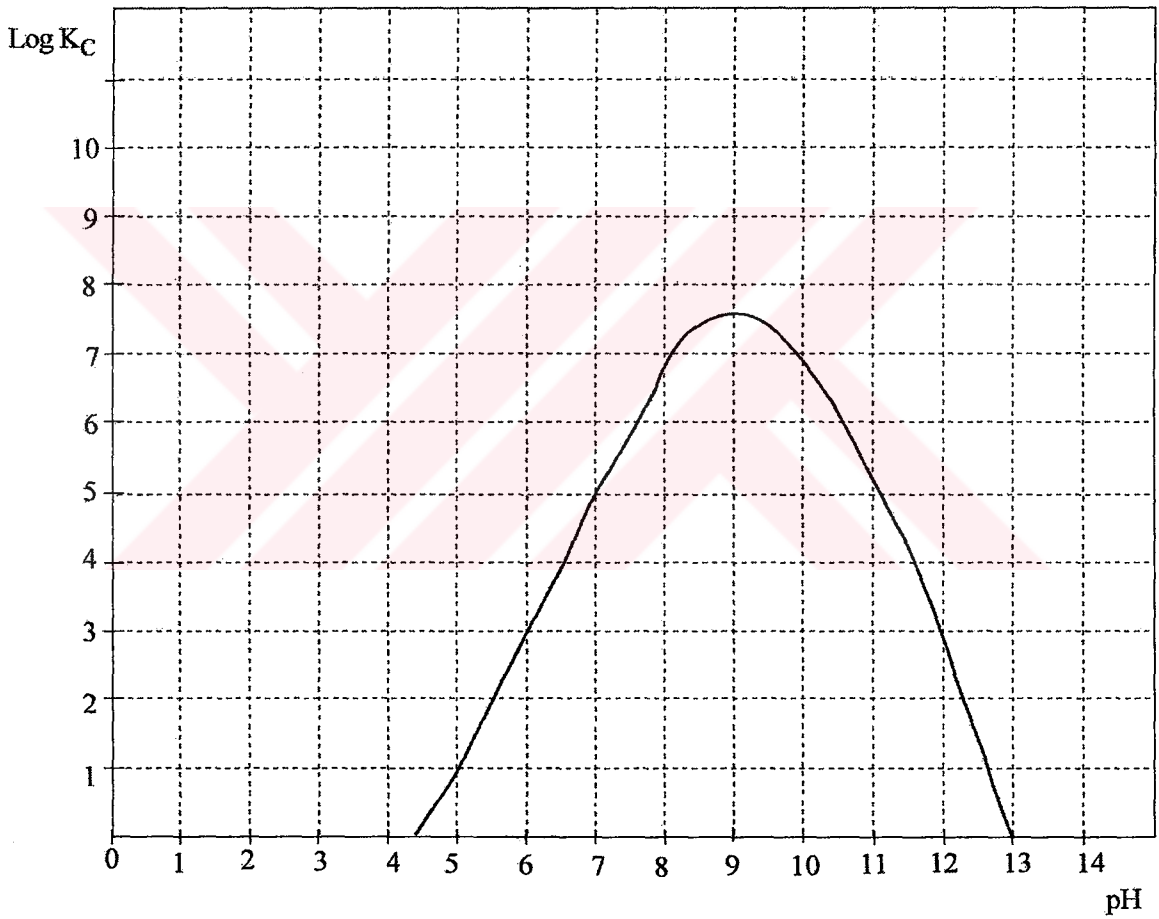
Grafik-6.2.13: Çinko (II) - L-Glutamik asit kompleksi için $\bar{n}_L = f(pL)$ eğrisi

Grafiğin incelenmesinden koşullu oluşum sabitinin, pH = 4,50 – 13,0 arasında $\text{Log}K_C = 7,59$; $K' = 3,89 \cdot 10^7$ maksimum değere ulaştığı görülmektedir.

Çinko(II) – L – Glutamik asit (1:1) bileşimindeki kompleksleri de çalışarak kararlılık sabiti

$$\bar{n}_L = 0,5 \quad \text{için} \quad \text{Log}K = 6,60 \quad ; \quad K = 3,98 \cdot 10^6 \quad (6.73)$$

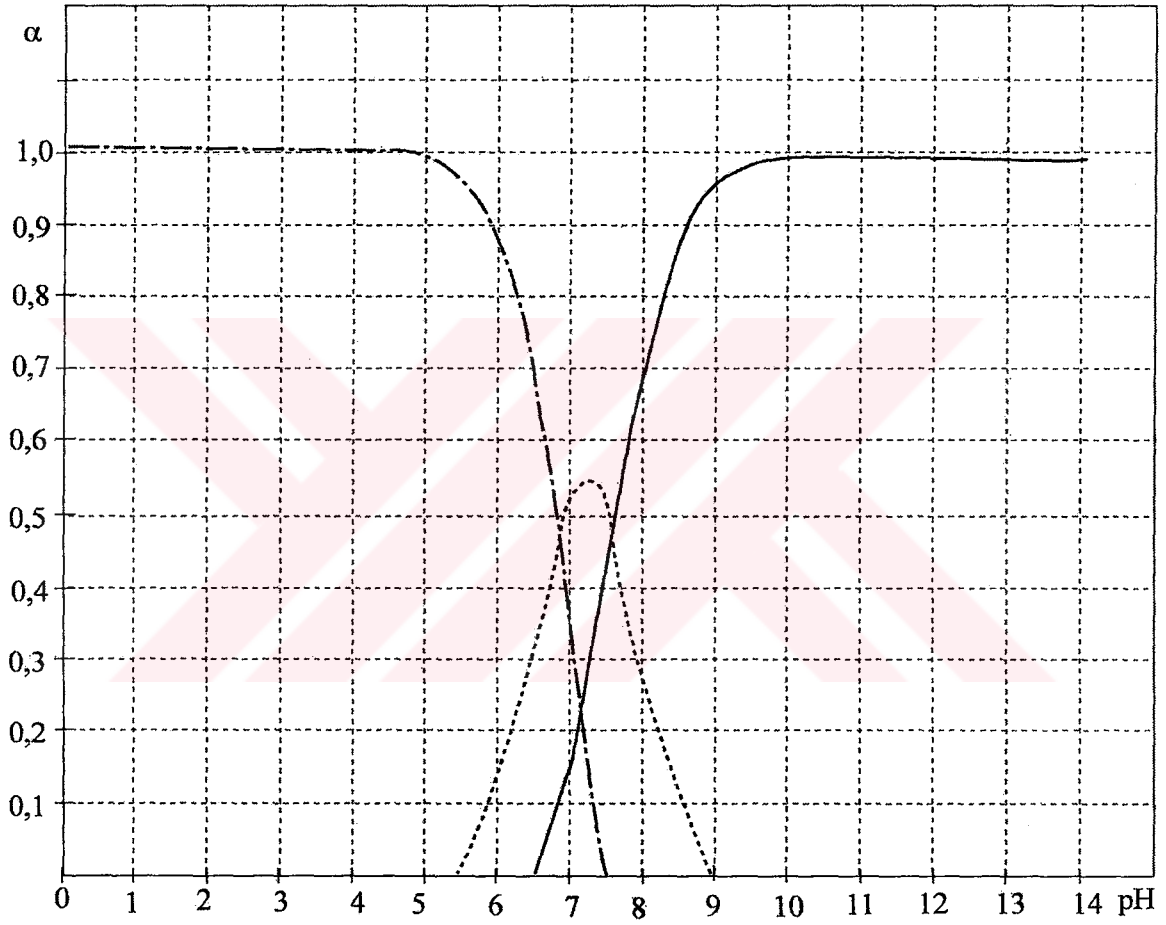
olarak bulundu.



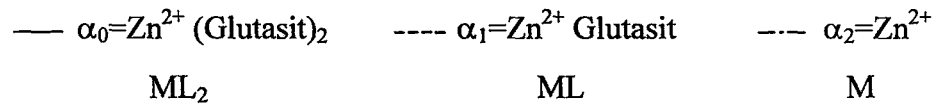
Grafik-6.2.14: Çinko (II) – L-Glutamik asit kompleksi için koşullu oluşum eğrisi

Ligandın protonlanma sabitinden bulunan $pK_1 = 2,35$; $pK_2 = 4,20$ ve $pK_3 = 9,75$ değerleri ve kompleksin kararlılık sabitleri $\text{Log}K_1 = 5,66$; $\text{Log}K_2 = 4,90$ kullanılarak $\text{pH} = 0-14$ arasında 0,5 birim aralıklarla hesaplama yapıldı (Grafik-6.2.15).

(Grafik-6.2.15) incelendiğinde ML_2 türünün ortaya çıktığı bölgenin koşullu oluşumun (Grafik-6.2.14) maksimum olduğu pH bölgesi ile çakıştığı görülmektedir.



Grafik-6.2.15: Çinko (II) – L-Glutamik asit kompleksinin pH 'a bağlı bolluk eğrisi



6.2.3.4. Kadmiyum(II) – L–Glutamik Asit Kompleksinin İncelenmesi

(Bölüm 6.2.3) de anlatıldığı gibi hazırlanan titrasyon karışımları potansiyometrik olarak titre edildi. Potansiyometrik titrasyon sonuçları (Çizelge-6.2.9) da potansiyometrik titrasyon eğrileri (Grafik-6.2.16) da verilmiştir.

Titrasyon sırasında başlangıçta renksiz olan çözelti, titrasyon sonunda da renksiz bir çözelti elde edildi ve pH = 8,24 den itibaren beyaz jelatinimsi çökelti meydana geldi.

Potansiyometrik titrasyon eğrilerinin (Grafik-6.2.16) incelenmesinde Ligand ve Ligand + Metal eğrilerinin belirgin bir biçimde ayrıldıkları yani kompleksleşmenin ortaya çıktığı görülmektedir.

Potansiyometrik titrasyon eğrilerinden (6.52) ve (6.53) formülleri kullanılarak \bar{n}_L ve pL değerleri hesaplandı. pH = 4,50 – 9,25 arası kompleks oluşumu meydana geldi. pH = 9,25' ten sonra pL değerleri hesaplanamadı. Sonuçlar (Çizelge-6.2.10) da verilmiştir. Bulunan değerler yardımıyla $\bar{n}_L = f(pL)$ grafiği çizildi. (Grafik-6.2.17).

Buradan Kadmiyum(II) – L–Glutamik asit kompleksinin (1:2) kararlılık sabitleri

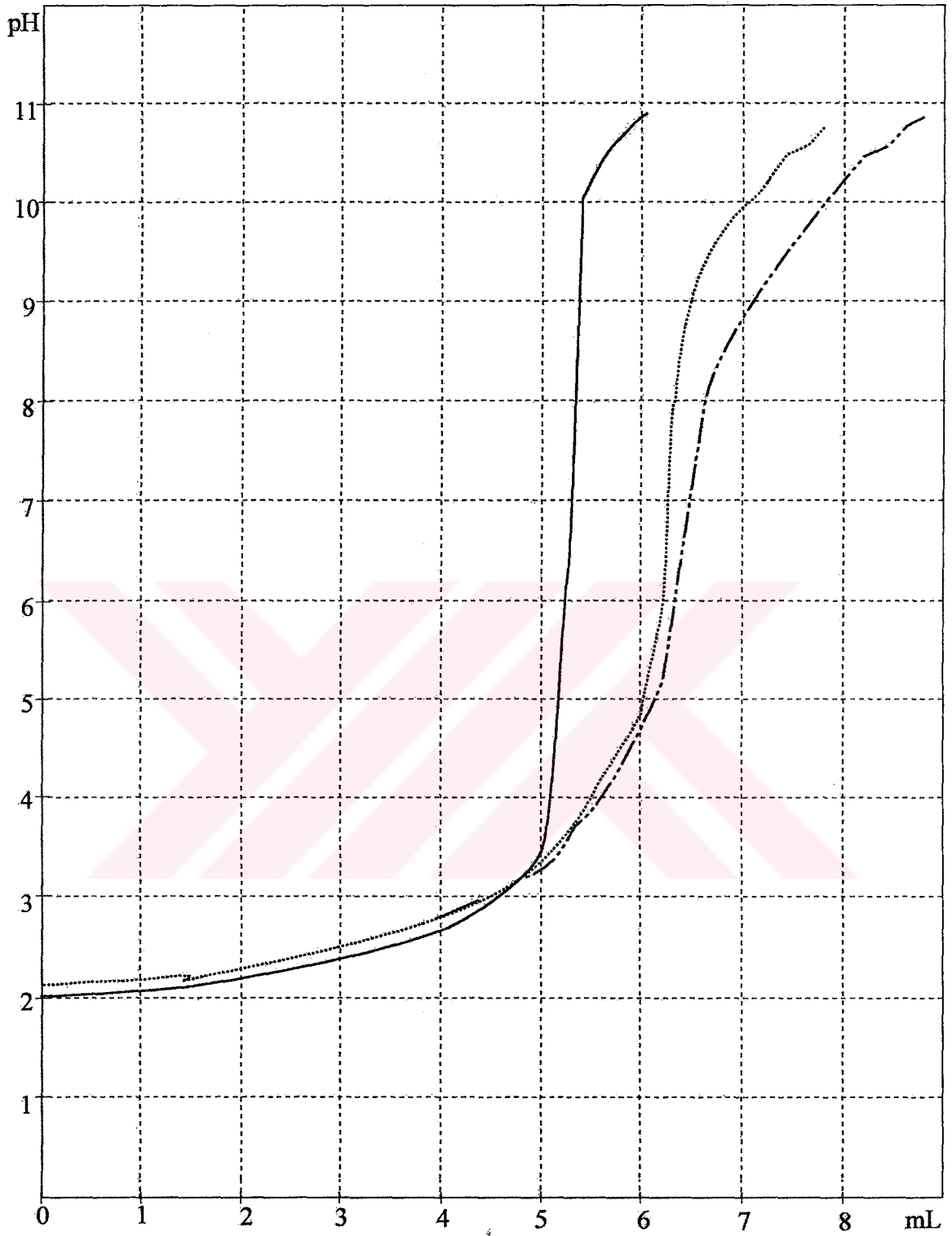
$$\bar{n}_L = 0,5 \quad \text{için} \quad \text{Log}K_1 = 4,63 \quad ; \quad K_1 = 4,27.10^4 \quad (6.74)$$

$$\bar{n}_L = 1,5 \quad \text{için} \quad \text{Log}K_2 = 4,03 \quad ; \quad K_2 = 1,07.10^4 \quad (6.75)$$

olarak bulundu.

Çizelge-6.2.9: Kadmiyum(II) – L – Glutamik asit kompleksi için titrasyon değerleri

mL	pH	mL	pH
0,0	2,12	4,6	3,03
0,2	2,13	4,8	3,16
0,4	2,15	5,0	3,32
0,6	2,17	5,2	3,53
0,8	2,19	5,4	3,77
1,0	2,21	5,6	4,03
1,2	2,24	5,8	4,30
1,4	2,26	6,0	4,66
1,6	2,28	6,2	5,24
1,8	2,31	6,4	6,61
2,0	2,34	6,6	8,01
2,2	2,37	6,8	8,51
2,4	2,40	7,0	8,93
2,6	2,44	7,2	9,24
2,8	2,47	7,4	9,50
3,0	2,51	7,6	9,82
3,2	2,56	7,8	10,06
3,4	2,61	8,0	10,28
3,6	2,66	8,2	10,47
3,8	2,72	8,4	10,63
4,0	2,76	8,6	10,76
4,2	2,84	8,8	10,86
4,4	2,92		

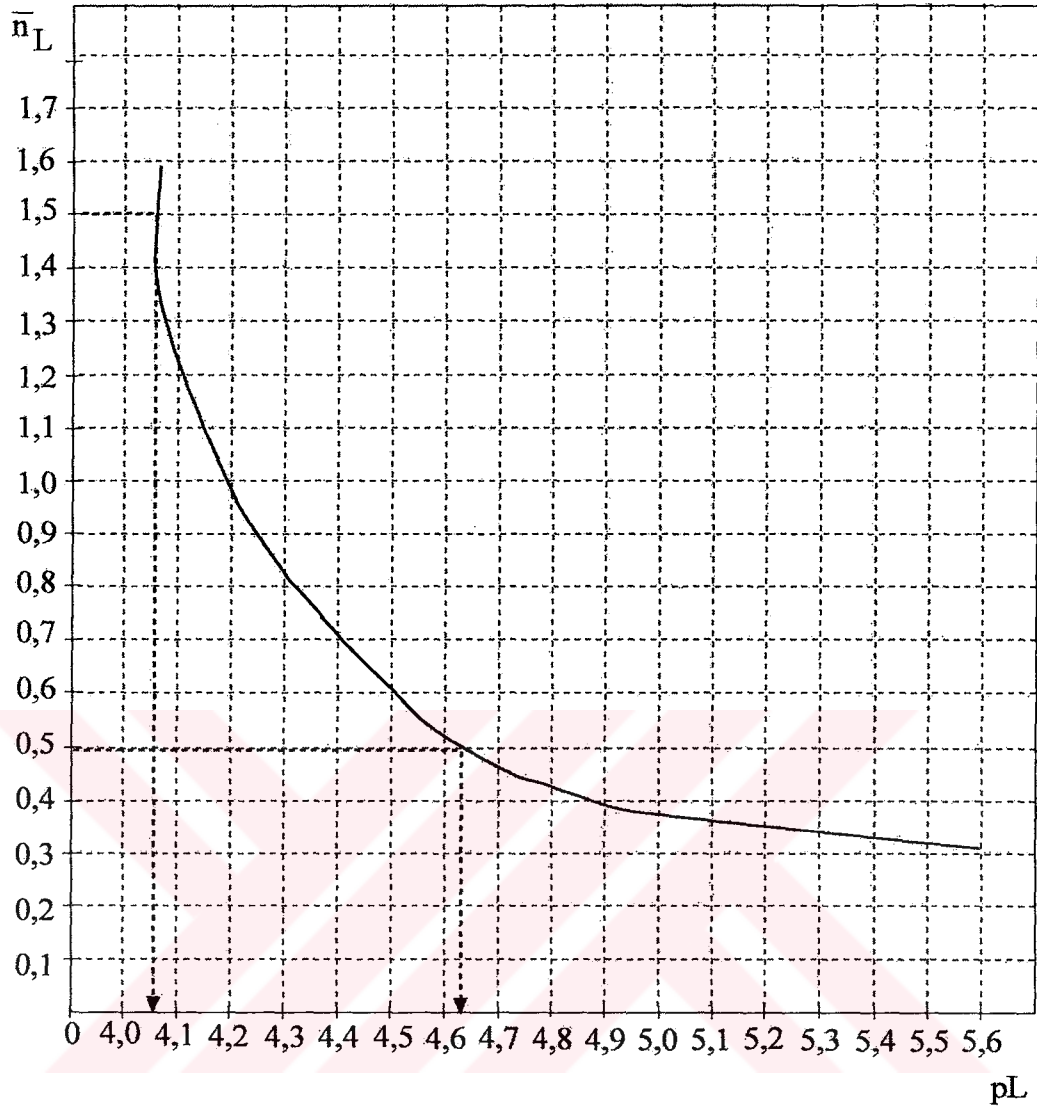


Grafik-6.2.16: Kadmiyum (II) – L-Glutamik asit kompleksi için potansiyometrik titrasyon eğrisi

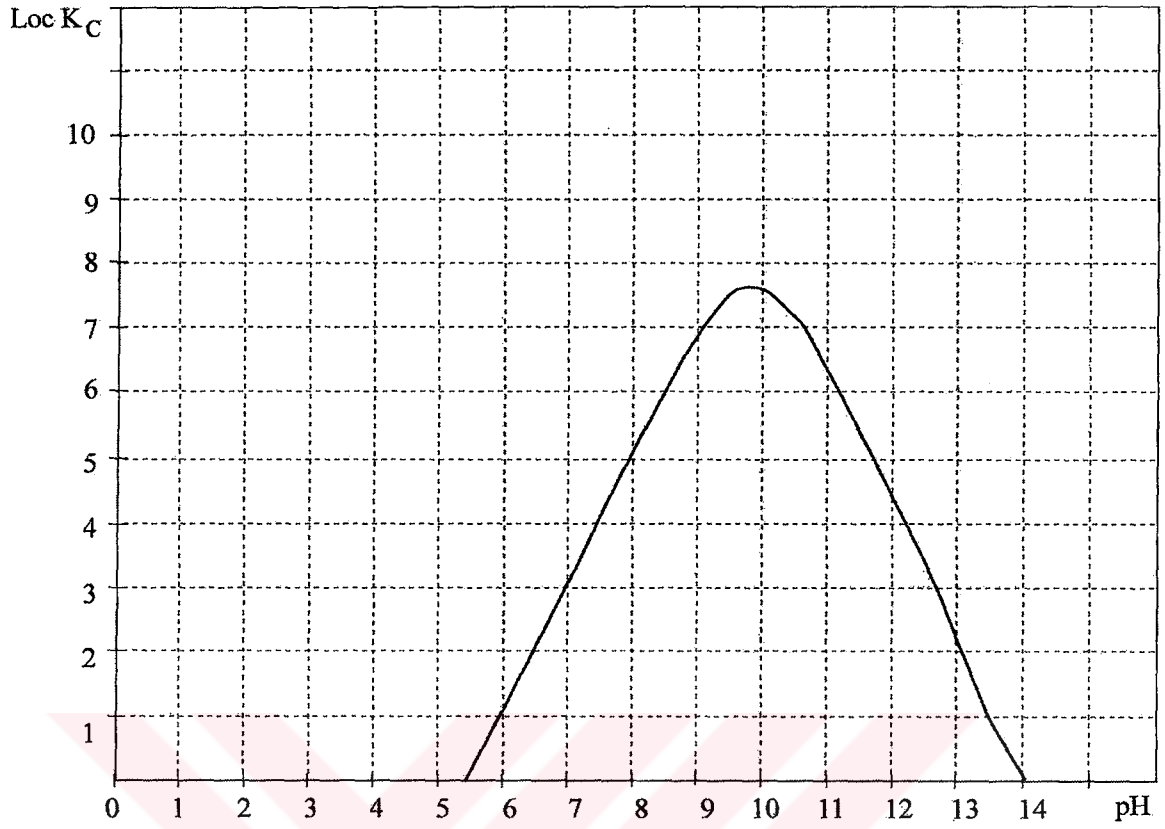
- HClO₄
- HClO₄ + L-Glutamik asit
- · - · - HClO₄ + L-Glutamik asit + Cd(II)

Çizelge-6.2.10: Kadmiyum(II) – L – Glutamik asit kompleksi için \bar{n}_L ve pL değerleri

pH	V ₃	pL	\bar{n}_L
4,50	5,89	8,21	0,14
4,75	6,00	7,89	0,14
5,00	6,10	7,60	0,17
5,25	6,20	7,35	0,26
5,50	6,24	7,08	0,25
5,75	6,28	6,82	0,25
6,00	6,31	6,56	0,25
6,25	6,35	6,32	0,29
6,50	6,40	6,08	0,34
6,75	6,41	5,82	0,32
7,00	6,45	5,58	0,32
7,25	6,49	5,33	0,35
7,50	6,51	5,09	0,36
7,75	6,55	4,85	0,41
8,00	6,60	4,63	0,50
8,25	6,70	4,44	0,69
8,50	6,80	4,26	0,86
8,75	6,93	4,15	1,13
9,00	7,05	4,04	1,34
9,25	7,19	4,04	1,59



Grafik-6.2.17: Kadmiyum - L-Glutamik asit kompleksi için $\bar{n}_L = f(pL)$ eğrisi



Grafik-6.2.18: Kadmiyum (II) – L-Glutamik asit kompleksi için koşullu oluşum eğrisi

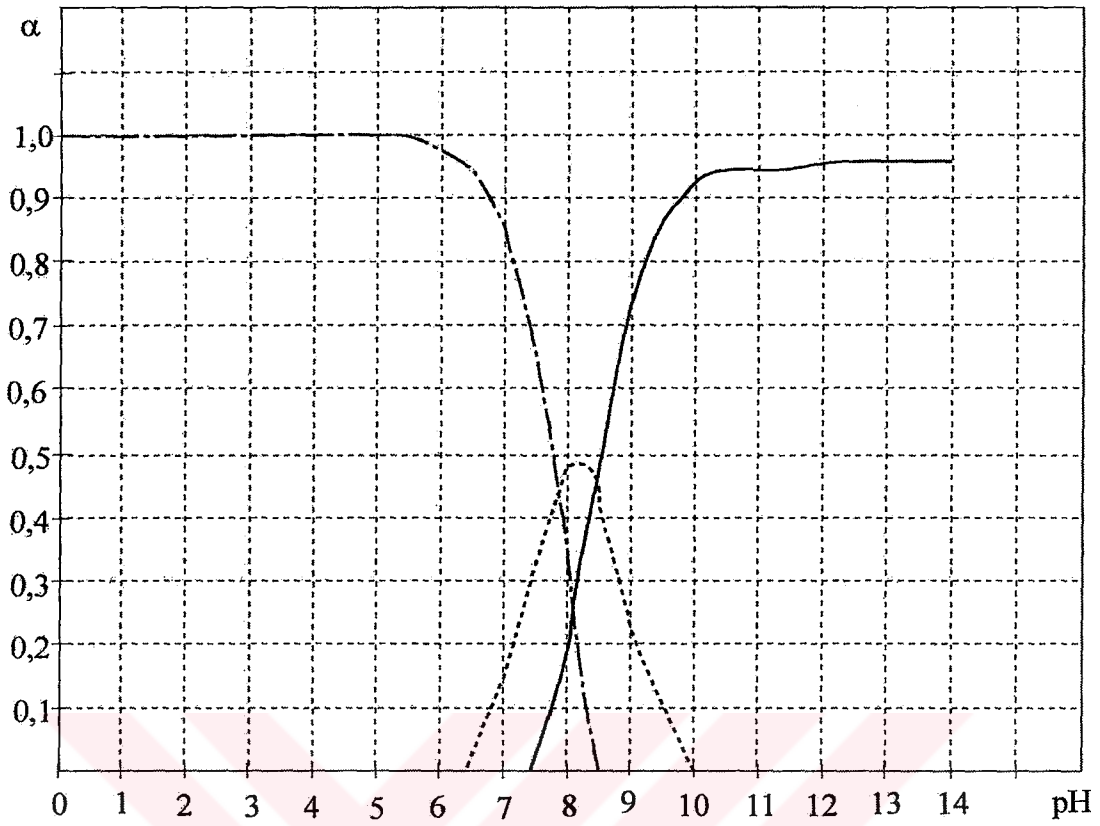
Bulunan bu kararlılık sabitleri yardımı ile koşullu oluşum sabitinin pH'a bağlı olarak değişimi (6.63) formülü ile hesaplandı ve grafiği çizildi (Grafik-6.2.18).

Grafiğin incelenmesinden koşullu oluşum sabitinin, pH = 5,50-14,0 arasında $\text{Log}K_C = 7,61$; $K' = 4,07 \cdot 10^7$ maksimum değere ulaştığı görülmektedir.

Kadmiyum (II) – L-Glutamik asit (1:1) bileşimindeki kompleksleri de çalışılarak kararlılık sabiti

$$\bar{n}_L = 0,5 \quad \text{için} \quad \text{Log}K = 5,88; \quad K = 7,59 \cdot 10^5 \quad (6.76)$$

olarak bulundu.



Grafik-6.2.19: Kadmiyum (II) – L-Glutamik asit kompleksinin pH'a bağlı bolluk eğrisi

— $\alpha_0 = \text{Cd}^{2+}$ Glutasit ML_2 - - - $\alpha_1 = \text{Cd}^{2+}$ Glutasit ML ···· $\alpha_2 = \text{Cd}^{2+}$ M

Ligandın protonlanma sabitinden bulunan $\text{pK}_1 = 2,35$; $\text{pK}_2 = 4,20$ ve $\text{pK}_3 = 9,75$ değerleri ve kompleksin kararlılık sabitleri $\text{LogK}_1 = 4,63$ ve $\text{LogK}_2 = 4,03$ kullanılarak $\text{pH} = 0-14$ arasında 0,5 birim aralıklarla hesaplama yapıldı (Grafik-6.2.19).

(Grafik-6.2.19) incelendiğinde ML_2 türünün $\text{pH} = 10,5-14,0$ arasında maksimum olduğu görülmüştür.

6.2.3.5. Mangan(II)–L-Glutamik Asit Kompleksinin İncelenmesi

(Bölüm-6.2.3) de anlatıldığı gibi hazırlanan titrasyon karışımları potansiyometrik olarak titre edildi. Potansiyometrik titrasyon sonuçları (Çizelge-6.2.11) de potansiyometrik titrasyon eğrileri (Grafik-6.2.20) de verilmiştir.

Titrasyon sırasında başlangıçta renksiz (1:2) Mn(II) – L-Glutamik asit kompleks çözeltisinde pH = 2,17 den itibaren sarı renkli çözelti meydana geldi ve pH = 4,80 de kahverengi çökelti oluşumu başladı. Titrasyon sonunda sarı renk koyu sarıya dönüştü ve kahverengi çökelti meydana geldi.

Potansiyometrik titrasyon eğrilerinin (Grafik 6.2.20) incelenmesinde Ligand ve Ligand + Metal eğrilerinin ayrıldıkları yani kompleksleşmenin ortaya çıktığı görülmektedir.

Potansiyometrik titrasyon eğrilerinden (6.52) ve (6.53) formülleri kullanılarak \bar{n}_L ve pL değerleri hesaplandı. pH = 6,25 – 9,25 arası kompleks oluşumu meydana geldi. pH = 9,25' ten sonra pL değerleri hesaplanamadı. Sonuçlar (Çizelge-6.2.12) de verilmiştir. Bulunan değerler yardımıyla $\bar{n}_L = f(pL)$ grafiği çizildi (Grafik-6.2.21).

Buradan Mangan (II) – L–Glutamik asit kompleksinin (1: 2) kararlılık sabitleri

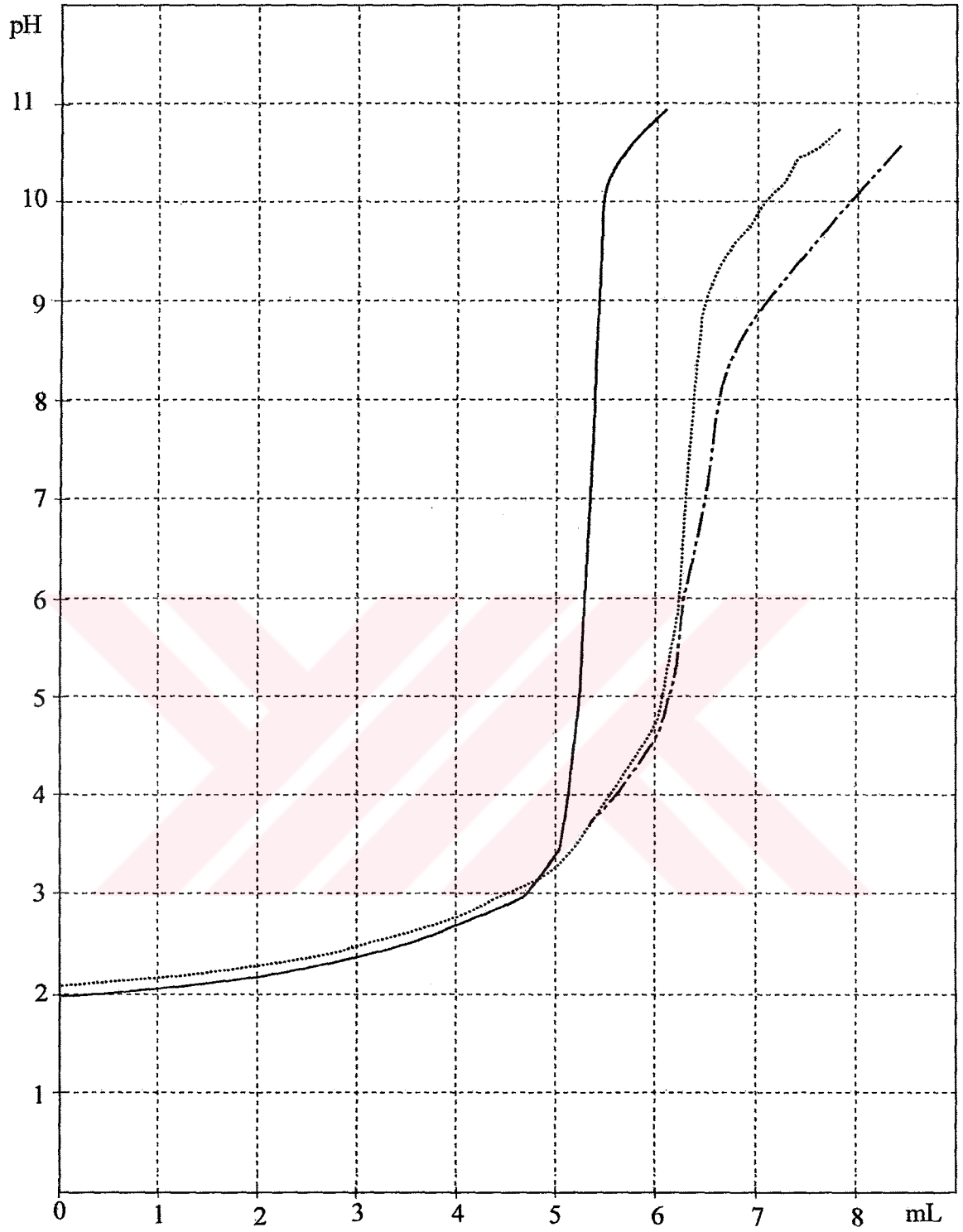
$$\bar{n}_L = 0,5 \quad \text{için} \quad \text{Log}K_1 = 4,43 ; \quad K_1 = 2,69.10^4 \quad (6.77)$$

$$\bar{n}_L = 1,5 \quad \text{için} \quad \text{Log}K_2 = 4,01 ; \quad K_2 = 1,02.10^4 \quad (6.78)$$

olarak bulundu.

Çizelge-6.2.11: Mangan(II) – L – Glutamik asit kompleksi için titrasyon değerleri

mL	pH	mL	pH
0,0	2,07	4,4	2,94
0,2	2,08	4,6	3,06
0,4	2,10	4,8	3,20
0,6	2,12	5,0	3,38
0,8	2,14	5,2	3,61
1,0	2,17	5,4	3,86
1,2	2,19	5,6	4,12
1,4	2,22	5,8	4,41
1,6	2,24	6,0	4,80
1,8	2,27	6,2	6,16
2,0	2,30	6,4	6,76
2,2	2,33	6,6	8,19
2,4	2,36	6,8	8,70
2,6	2,40	7,0	8,97
2,8	2,44	7,2	9,24
3,0	2,48	7,4	9,46
3,2	2,52	7,6	9,67
3,4	2,57	7,8	9,90
3,6	2,63	8,0	10,20
3,8	2,69	8,2	10,43
4,0	2,76	8,4	10,61
4,2	2,84		



Grafik-6.2.20: Mangan (II) – L-Glutamik asit kompleksi için potansiyometrik titrasyon eğrisi

- HClO₄
- HClO₄ + L-Glutamik asit
- HClO₄ + L-Glutamik asit + Mn(II)

Çizelge-6.2.12: Mangan(II) – L – Glutamik asit kompleksi için \bar{n}_L ve pL değerleri

pH	V ₃	pL	\bar{n}_L
6,25	6,20	6,25	0,00
6,50	6,30	6,03	0,14
6,75	6,38	5,81	0,26
7,00	6,43	5,57	0,28
7,25	6,47	5,32	0,31
7,50	6,50	5,08	0,34
7,75	6,55	4,85	0,41
8,00	6,58	4,62	0,46
8,25	6,60	4,38	0,48
8,50	6,72	4,20	0,68
8,75	6,82	4,04	0,90
9,00	7,00	3,98	1,23
9,25	7,19	4,04	1,59



Grafik-6.2.21: Mangan (II) - L-Glutamik asit kompleksi için $\bar{n}_L = f(\text{pL})$ eğrisi

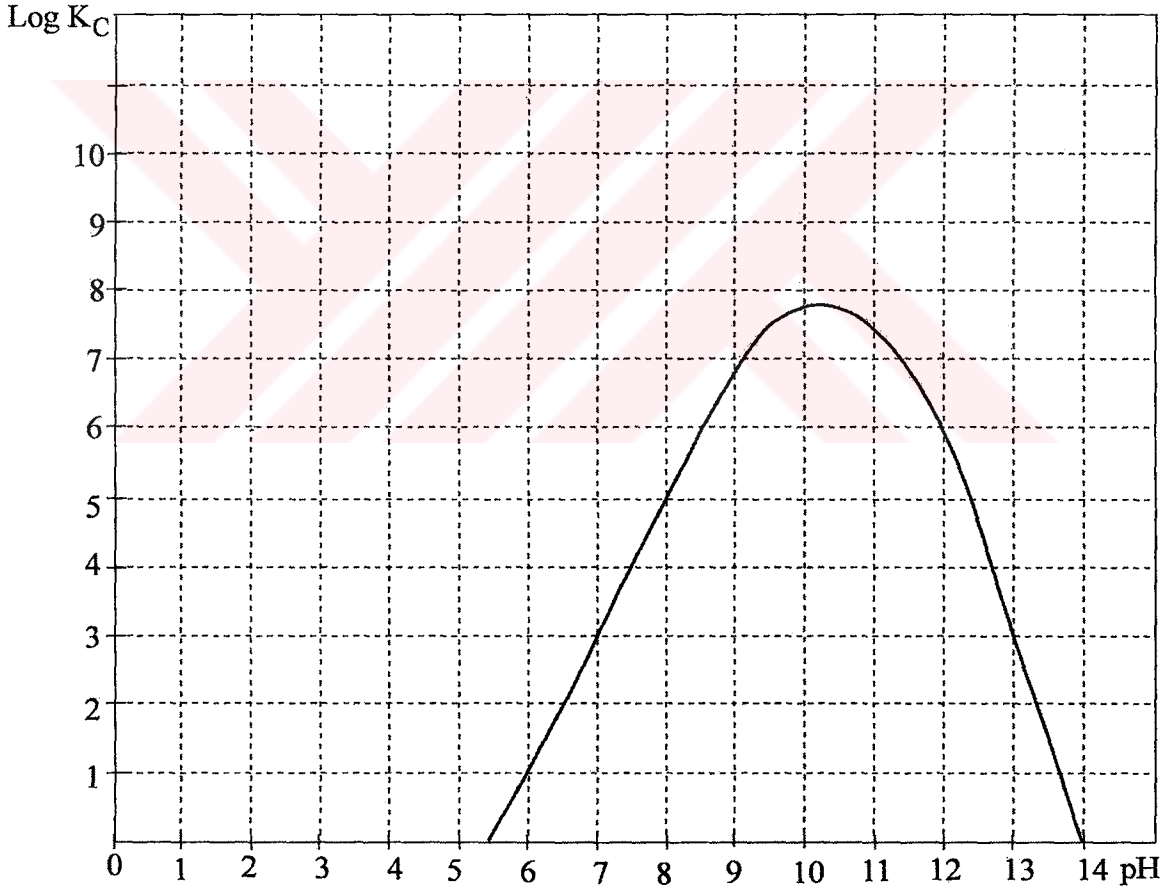
Bulunan bu kararlılık sabitleri yardımı ile koşullu oluşum sabitinin pH'a bağlı olarak değişimi (6.63) formülü ile hesaplandı ve grafiği çizildi (Grafik-6.2.22).

Grafiğin incelenmesinden koşullu oluşum sabitinin, pH = 5,50 – 14,0 arasında $\text{Log}K_C = 7,80$; $K' = 6,31 \cdot 10^7$ maksimum değere ulaştığı görülmektedir.

Mangan (II) – L-Glutamik asit (1:1) bileşimindeki kompleksleri de çalışılarak kararlılık sabiti

$$\bar{n}_L = 0,5 \quad \text{için} \quad \text{Log}K = 4,42 \quad ; \quad K = 2,63 \cdot 10^4 \quad (6.79)$$

olarak bulundu.



Grafik-6.2.22: Mangan (II) – L-Glutamik asit kompleksi için koşullu oluşum eğrisi

6.3. Karışık Kompleksler

6.3.1. Bakır (II) Kompleksinin İncelenmesi

6.3.1.1. Bakır (II)-L-Glutamik asit-Kreatinin Kompleksi

a) Kreatinin ve L-Glutamik asitin Cu(II) metaliyle oluşturduğu kompleksin kararlılık sabitinin tayini için aşağıdaki çözeltiler hazırlandı.

Potansiyometrik titrasyon için yeni hazırlanmış $1,00 \cdot 10^{-2}$ M Kreatinin çözeltisinden 10,0 mL alındı. Üzerine 0,100 M HClO₄'den 5,00 mL; 1,00 M NaClO₄'dan 5,00 mL; $1,00 \cdot 10^{-2}$ M Cu(II) çözeltisinden 5,00 mL ve $1,00 \cdot 10^{-2}$ M L-Glutamik asit çözeltisinden de 5,00 mL katılarak damıtık su ile son hacim 50,0 mL'ye tamamlandı ve standart 0,1000 N NaOH ile potansiyometrik olarak titre edildi. Titrasyon sonuçları (Çizelge-6.3.1) ve (Grafik-6.3.1) de verilmiştir.

Titrasyon sırasında başlangıçta renksiz olan Cu(II) – L-Glutamik asit – Kreatinin kompleks çözeltisinde pH = 4,58'de açık mavi renk oluştu ve pH=8,82'de çökelti oluşumu başladı. Titrasyon sonunda bu renk koyu maviye dönüştü ve çökelti meydana geldi.

Potansiyometrik titrasyon eğrilerinin incelenmesinden HClO₄; Kreatinin + HClO₄; HClO₄-L-Glutamik asit + Kreatinin + Cu(II) eğrileri belirgin bir biçimde ayrıldıkları ve bu ayrılmalar karışık kompleksin ortaya çıktığını göstermektedir (Grafik -6.3.1).

b) Kararlılık sabiti büyük olan Metal – Ligand ikili sisteminin metal iyonu gibi hareket ettiği ve aynı metal ile daha zayıf kompleks yapan ligandın ikincil ligand olarak bu Metal – Ligand sistemine bağlandığı düşüncesinden yola çıkılarak kararlılık sabitlerinin hesaplanmasında ikili komplekslerde olduğu gibi potansiyometrik titrasyon eğrilerinden elde edilen V₂, V₃ değerleri ile (6.52) ve (6.53) formülleri kullanılarak hesaplanan \bar{n}_L ve pL değerleri (Çizelge-6.3.2) de verilmiştir. Bulunan değerler yardımı ile $\bar{n}_L = f(pL)$ grafiği çizilmiştir (Grafik-6.3.2).

Buradan Bakır (II) – L-Glutamik asit – Kreatinin kompleksinin kararlılık sabitleri

$$\bar{n}_L = 0,5 \quad \text{için} \quad \text{Log}K_1 = 3,90; \quad K_1 = 7,94.10^3 \quad (6.80)$$

$$\bar{n}_L = 1,5 \quad \text{için} \quad \text{Log}K_2 = 3,46; \quad K_2 = 2,88.10^3$$

olarak bulundu.

Karışık komplekslerde; (6.45) formülündeki y ve \bar{n}_A değerleri ikincil liganda (Kreatinin) ait değerlerdir. (6.53) formülünde kullanılan β ise yine ikincil liganda (Kreatinin) ait β değerleridir. Kararlılık sabiti büyük olan Metal – Ligand olarak Cu(II) – L-Glutamik asit alındı.

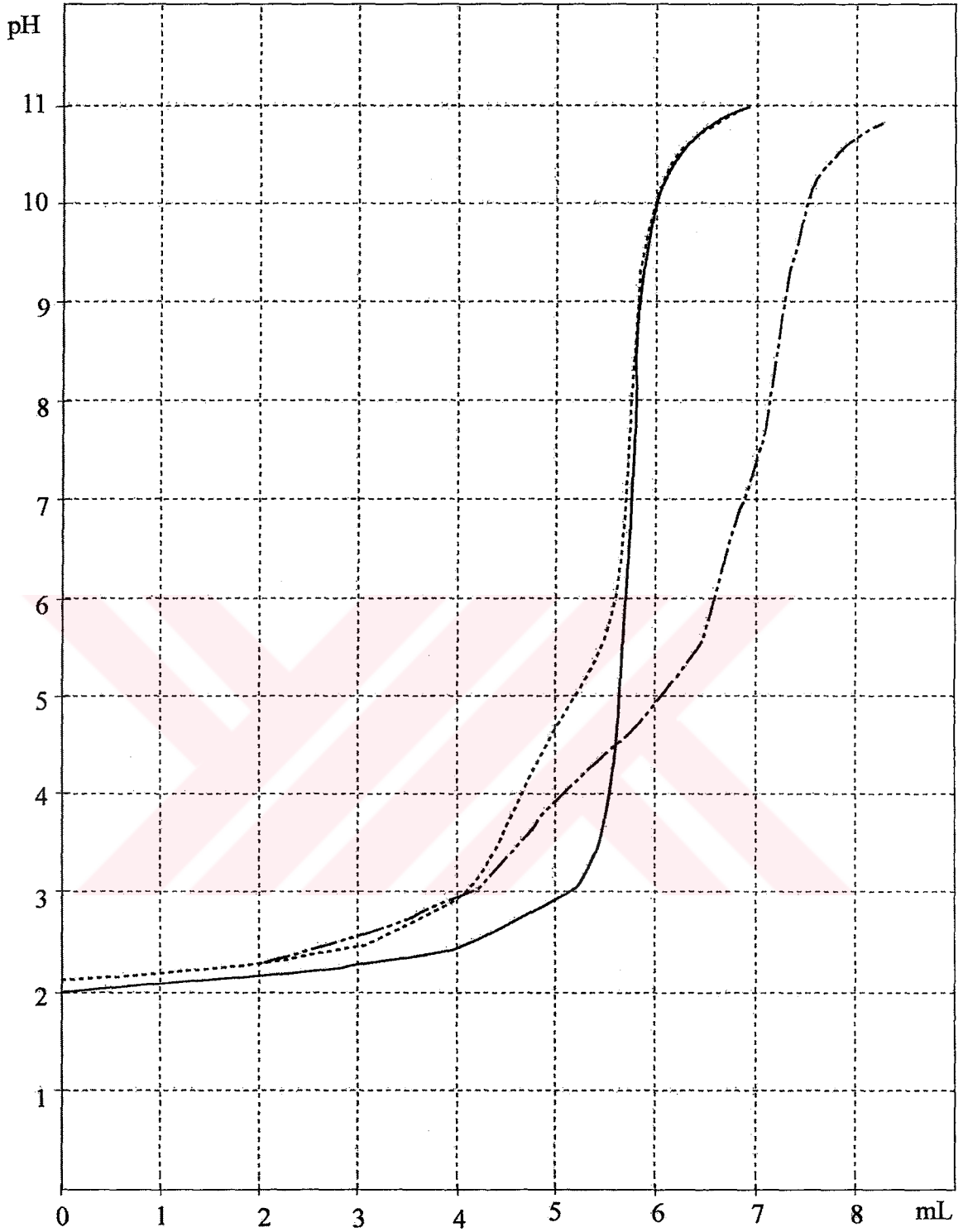
Cu^{2+} - L-Glutamik asit – Kreatinin (1:1:1) bileşimindeki kompleksleri de çalışarak kararlılık sabiti

$$\bar{n}_L = 0,5 \quad \text{için} \quad \text{Log}K = 4,03; \quad K = 1,07.10^4$$

olarak bulundu.

Çizelge-6.3.1: Bakır(II) – L-Glutamik asit – Kreatinin kompleksinin potansiyometrik titrasyon değerleri

mL	pH	mL	pH
0,0	2,08	4,2	3,12
0,2	2,10	4,4	3,30
0,4	2,12	4,6	3,51
0,6	2,14	4,8	3,75
0,8	2,16	5,0	3,98
1,0	2,18	5,2	4,19
1,2	2,21	5,4	4,39
1,4	2,24	5,6	4,58
1,6	2,27	5,8	4,77
1,8	2,30	6,0	5,05
2,0	2,33	6,2	5,31
2,2	2,38	6,4	5,65
2,4	2,42	6,6	6,26
2,6	2,46	6,8	7,01
2,8	2,51	7,0	7,57
3,0	2,56	7,2	8,81
3,2	2,62	7,4	9,91
3,4	2,69	7,6	10,36
3,6	2,77	7,8	10,59
3,8	2,86	8,0	10,75
4,0	2,97	8,2	10,86

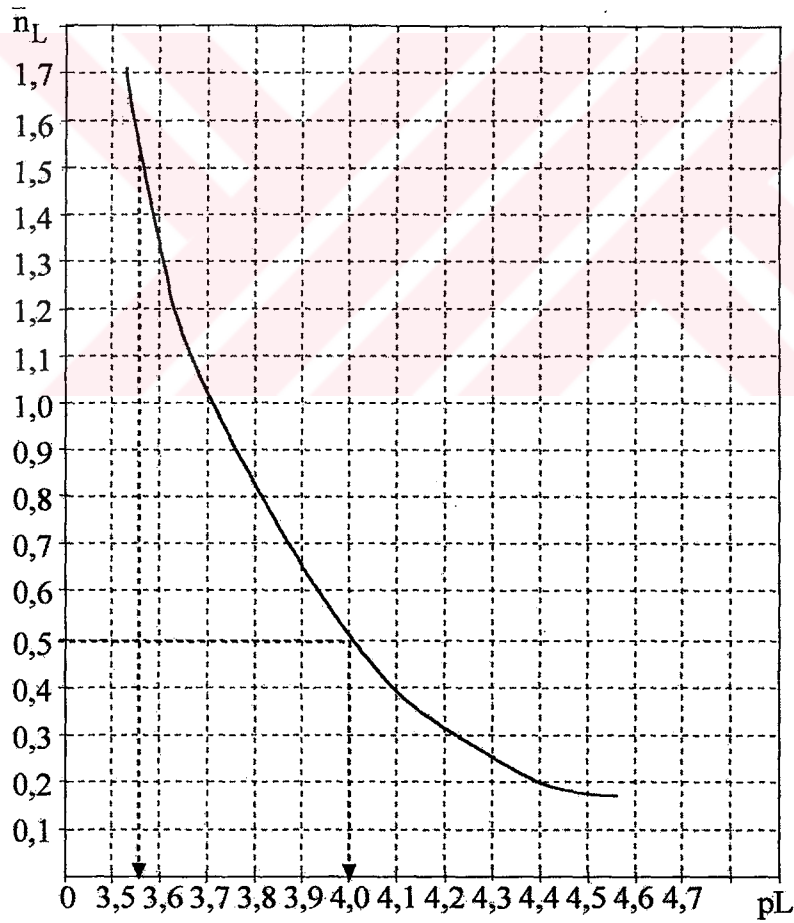


Grafik-6.3.1: Bakır (II) – L-Glutamik asit-Kreatinin kompleksinin potansiyometrik titrasyon eğrisi

- HClO₄
- HClO₄ + Kreatinin
- · - · - · HClO₄ + Kreatinin + L-Glutamik asit + Cu (II)

Çizelge-6.3.2: Bakır(II) – L – Glutamik asit – Kreatinin kompleksinin \bar{n}_L ve pL değerleri

pH	V ₃	pL	\bar{n}_L
2,75	3,12	4,69	0,10
3,00	3,45	4,46	0,18
3,25	3,83	4,24	0,35
3,50	4,10	4,00	0,40
3,75	4,35	3,81	0,65
4,00	4,60	3,64	0,94
4,25	4,85	3,51	1,29
4,50	5,10	3,43	1,69



Grafik-6.3.2: Bakır (II) – L-Glutamik asit – Kreatinin kompleksinin $\bar{n}_L = f(pL)$ eğrisi

c) Birinci ligand olarak kullanılan L-Glutamik asite ait LogK değerleri (Çizelge-6.3.3), ikinci ligand olarak kullanılan Kreatinin'e ait LogK değerleri (Çizelge-6.3.4) ve Cu (II) – L-Glutamik asitin değerleriyle (Çizelge-6.3.5), Cu(II) – Kreatinin ikili komplekslerinin kararlılık sabitleri kullanılarak koşullu oluşum sabitinin pH'a bağlı olarak değişimi (6.1.4) ve (6.1.5) deki formüller kullanılarak hesaplandı ve grafiği çizildi (Grafik-6.3.3). Bu hesaplamalar sonucunda

$$K_{koş} = \frac{K_{ML} K_{ML_2} \alpha_L^2}{1 + K_{MY} \alpha_Y C_Y} \quad (6.81)$$

olarak bulunur.

Cu(II) – L-Glutamik asit – Kreatinin sistemi için,

$$K_{koş} = \frac{K_{Cu(II)-L-glutamikasit} \cdot K_{Cu(II)-L-glutamikasit_2} \alpha_{L-glutamikasit}^2}{1 + K_{Cu(II)-Kreatinin} \alpha_{Kreatinin} C_{Kreatinin}} \quad \text{dir.} \quad (6.82)$$

(Grafik-6.3.3) incelendiğinde, koşullu oluşum sabitinin pH = 11,5-14,0 aralığında maksimum değere ulaştığı ve kompleksleşmenin pH = 3,00-14,0 aralığında ortaya çıktığı görülmektedir.

d) Komplekslerin bağıl bolluklarının pH'a bağlı olarak değişimleri hesaplandı. Ortamda bulunan türler;

$$C_T = [MLY_2] + [MLY] + [ML] \quad (6.83)$$

olarak alındı.

Ligandın protonlanma sabitinden bulunan pK = 4,90 ve kompleksin kararlılık sabitleri LogK₁ = 3,90 ve LogK₂ = 3,46 değerleri kullanılarak pH = 0-14 arasında 0,5 birim aralıklarla hesaplama yapıldı (Grafik-6.3.4).

Komplekse ait bağıl bolluk grafiğinin incelenmesinden (Grafik-6.3.4) pH = 3,00 de MLY₂ kompleksinin oluşmaya başladığı ve pH = 6,50 – 14 aralığında maksimum oranda var olduğu görülmüştür.

Çizelge-6.3.3: L-Glutamik asitin protonlanma sabitleri

L – Glutamik asitin Literatür Değerleri	L – Glutamik asitin Deney Sonuçları
Log $K_1 = 9,67 \rightarrow pk_{a_3}$	Log $K_1 = 9,75 \rightarrow pk_{a_3}$
Log $K_2 = 4,25 \rightarrow pk_{a_2}$	Log $K_2 = 4,20 \rightarrow pk_{a_2}$
Log $K_3 = 2,19 \rightarrow pk_{a_1}$	Log $K_3 = 2,35 \rightarrow pk_{a_1}$

Çizelge-6.3.4: Kreatinin protonlanma ve Bakır(II) – Kreatinin'in kompleksinin kararlılık sabitleri

Deney Sonucu	Deney Sonucu
Kreatinin Log $K = 4,90$	Cu(II) – Kreatinin Log $K = 2,93$ $K = 8,51 \cdot 10^2$

Çizelge-6.3.5: Bakır(II) – L – Glutamik asit kompleksinin kararlılık sabitleri

Literatür değerleri	Deney Sonuçları
Cu(II) – L – Glutamik asit Log $\beta_2 = 14,28$	Cu(II) – L – Glutamik asit Log $K_1 = 8,22 \rightarrow K_1 = 1,65 \cdot 10^8$ Log $K_2 = 6,60 \rightarrow K_2 = 3,98 \cdot 10^6$



Grafik-6.3.3: Bakır (II) - L-Glutamik asit – Kreatinin kompleksinin koşullu oluşum eğrisi

6.3.2. Kobalt (II) Kompleksinin İncelenmesi

6.3.3.1. Kobalt (II) – L-Glutamik asit – Kreatinin Kompleksi

a) Kreatinin ve L-Glutamik asit Co(II) metaliyle oluşturduğu komplekslerin kararlılık sabitinin tayini için aşağıdaki çözeltiler hazırlandı.

Potansiyometrik titrasyon için yeni hazırlanmış $1,00 \cdot 10^{-2}$ M Kreatinin çözeltisinden 10,0 mL alındı. Üzerine 0,100 M HClO₄'dan 5,00 mL; 1,00 M NaClO₄'dan 5,00 mL; $1,00 \cdot 10^{-2}$ M Co(II) çözeltisinden 5,00 mL ve $1,00 \cdot 10^{-2}$ M L-Glutamik asit çözeltisinden de 5,00 mL katılarak damıtık su ile son hacim 50,0 mL'ye tamamlandı ve standart 0,1000 N NaOH ile potansiyometrik olarak titre edildi. Titrasyon sonuçları (Çizelge-6.3.6) ve (Grafik-6.3.5) de verilmiştir.

Titrasyon sırasında başlangıçta renksiz olan Co(II) – L-Glutamik asit-Kreatinin kompleks çözeltisinde pH = 8,95 de açık mavi renk oluştu ve çökelti oluşumu meydana gelmeye başladı. Titrasyon sonunda açık mavi renkli çözelti ve çökelti oluştu.

Potansiyometrik titrasyon eğrilerinin incelenmesinden HClO₄; HClO₄ + Glutamik asit + Kreatinin + Co(II) eğrileri belirgin bir biçimde ayrıldıkları ve bu ayrılmalar karışık kompleksin ortaya çıktığını göstermektedir (Grafik-6.3.5).

b) Kararlılık sabiti büyük olan Metal-Ligand ikili sisteminin metal iyonu gibi hareket ettiği ve aynı metal ile daha zayıf kompleks yapan ligandın ikincil ligand olarak bu metal-ligand sistemine bağlandığı düşüncesinden yola çıkılarak kararlılık sabitlerinin hesaplanmasında ikili komplekslerde olduğu gibi potansiyometrik titrasyon eğrilerinden elde edilen V₂, V₃ değerleri ile (6.52) ve (6.53) formülleri kullanılarak hesaplanan \bar{n}_L ve pL değerleri (Çizelge-6.3.7) de verilmiştir. Bulunan değerler yardım ile $\bar{n}_L = f(pL)$ grafiği çizilmiştir (Grafik-6.3.6).

(Grafik-6.3.6) da karışık komplekslerin kararlılık sabiti

$$\bar{n}_L = 0,5 \quad \text{ için } \quad \text{Log}K = 3,95; \quad K = 8,91 \cdot 10^3 \quad (6.84)$$

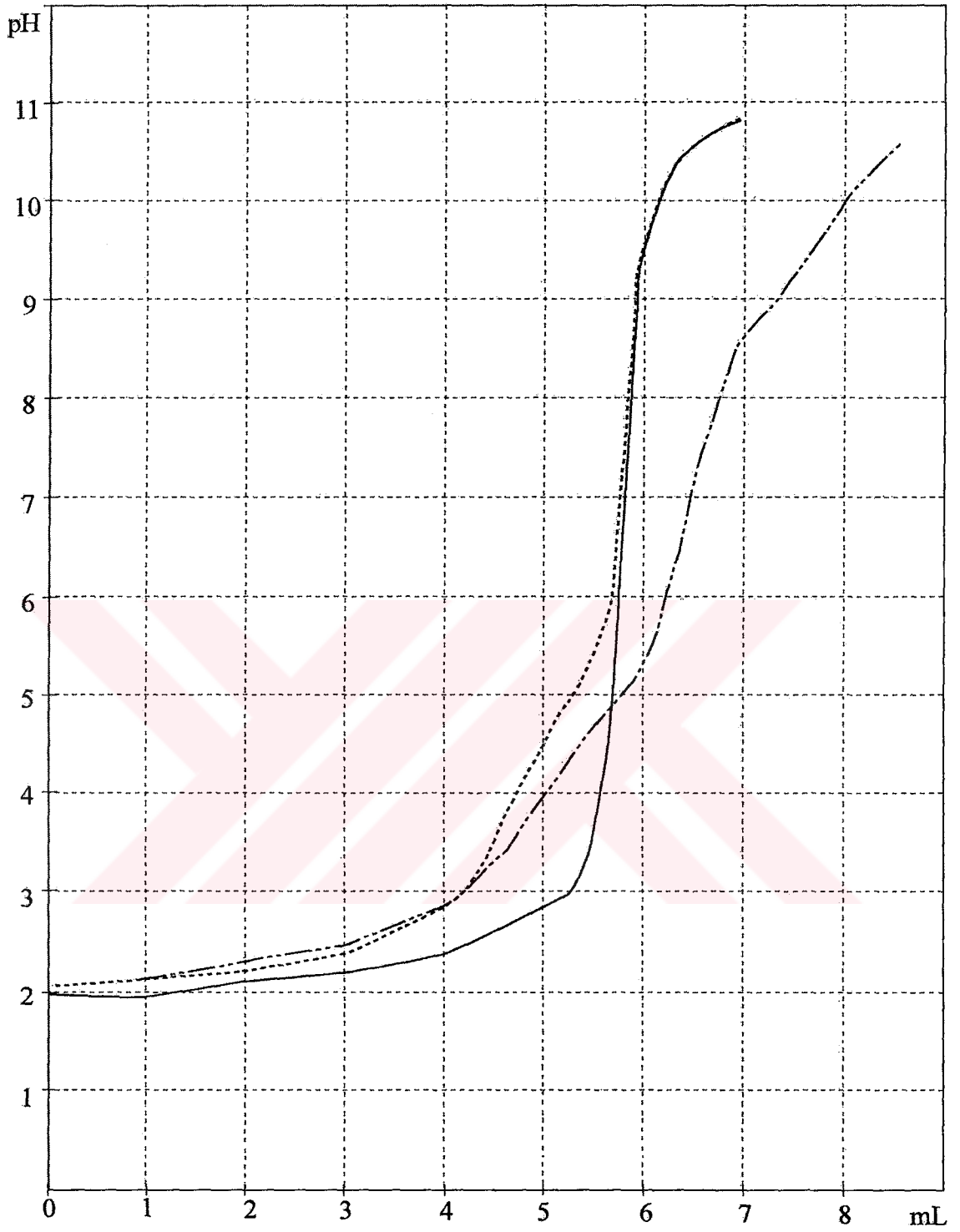
olarak bulundu.

Karışık komplekslerde; (6.45) formülündeki y ve \bar{n}_d değerleri ikincil liganda (Kreatinin) ait değerlerdir. (6.53) formülünde kullanılan β ise yine ikincil liganda (Kreatinin) ait β değerleridir. Kararlılık sabiti büyük olan Metal – Ligand olarak Co(II) – L-Glutamik asit alındı.



Çizelge-6.3.6: Kobalt(II) – L-Glutamik asit - Kreatinin kompleksinin potansiyometrik titrasyon değerleri

mL	pH	mL	pH
0,0	2,12	4,2	3,15
0,2	2,13	4,4	3,35
0,4	2,15	4,6	3,61
0,6	2,17	4,8	3,92
0,8	2,20	5,0	4,22
1,0	2,22	5,2	4,49
1,2	2,25	5,4	4,75
1,4	2,27	5,6	5,01
1,6	2,30	5,8	5,30
1,8	2,33	6,0	5,69
2,0	2,37	6,2	6,35
2,2	2,40	6,4	7,45
2,4	2,44	6,6	8,09
2,6	2,49	6,8	8,70
2,8	2,53	7,0	8,95
3,0	2,58	7,2	9,22
3,2	2,64	7,4	9,52
3,4	2,71	7,6	9,81
3,6	2,79	7,8	10,11
3,8	2,88	8,0	10,39
4,0	3,00	8,2	10,61
		8,4	10,79

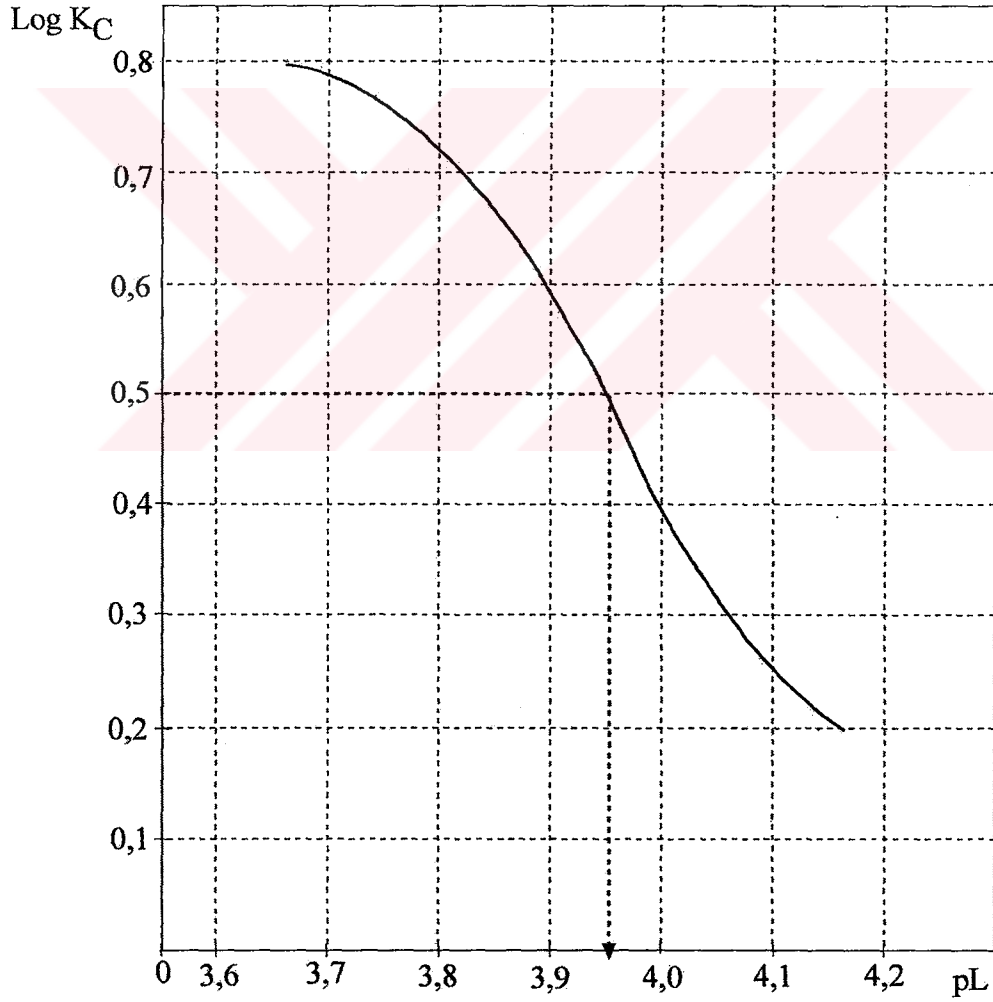


Grafik-6.3.5: Kobalt (II) – L-Glutamik asit – Kreatinin kompleksinin potansiyometrik titrasyon eğrisi

- HClO₄
- - - HClO₄ + Kreatinin
- · - · HClO₄ + Kreatinin + L-Glutamik asit + Co(II)

Çizelge-6.3.7: Kobalt(II) – L – Glutamik asit – Kreatinin kompleksinin \bar{n}_L ve pL değerleri

pH	V ₃	pL	\bar{n}_L
2,75	3,50	4,83	$-1,00 \cdot 10^{-2}$
3,00	4,00	4,60	0,00
3,25	4,25	4,37	$5,66 \cdot 10^{-2}$
3,50	4,50	4,16	0,20
3,75	4,70	3,98	0,43
4,00	4,90	3,83	0,69
4,25	5,03	3,66	0,80
4,50	5,20	3,55	1,00
4,75	5,37	3,56	1,33



Grafik-6.3.6: Kobalt (II) - L-Glutamik asit – Kreatinin kompleksinin $\bar{n}_L = f(pL)$ eğrisi

c) Birinci ligand olarak kullanılan L-Glutamik asite ait LogK değerleri (Çizelge-6.3.8), ikinci ligand olarak kullanılan Kreatinin'e ait LogK değerleri (Çizelge-6.3.9) ve Co (II) – L-Glutamik asitin değerleriyle (Çizelge-6.3.10), Co(II) – Kreatinin ikili komplekslerinin kararlılık sabitleri kullanılarak koşullu oluşum sabitinin pH'a bağlı olarak değişimi (6.1.4) ve (6.1.5) deki formülleri kullanılarak hesaplandı ve grafiği çizildi (Grafik-6.3.7). Bu hesaplamalar sonucunda

$$K_{koş} = \frac{K_{ML} \alpha_L}{1 + K_{MY} \alpha_Y C_Y} \quad (6.85)$$

olarak bulunur.

Co(II) – L-Glutamik asit – Kreatinin sistemi için,

$$K_{koş} = \frac{K_{Co(II)-L-glutamikasit} \cdot K_{L-glutamikasit}}{1 + K_{Co(II)-Kreatinin} \alpha_{Kreatinin} C_{Kreatinin}} \quad \text{dir.} \quad (6.86)$$

(Grafik-6.3.7) incelendiğinde, koşullu oluşum sabitinin pH = 11,0-14,0 aralığında maksimum değere ulaştığı ve kompleksleşmenin pH = 5,00-14,0 aralığında ortaya çıktığı görülmektedir.

d) Komplekslerin bağıl bolluklarının pH'a bağlı olarak değişimleri hesaplandı. Ortamda bulunan türler;

$$C_T = [MLY] + [ML] \quad (6.87)$$

olarak alındı.

Ligandın protonlanma sabitinden bulunan pK = 4,90 ve kompleksin kararlılık sabiti LogK = 3,95 değerleri kullanılarak pH = 0-14 arasında 0,5 birim aralıklarla hesaplama yapıldı (Grafik-6.3.8).

Komplekse ait bağıl bolluk grafiğinin incelenmesinden (Grafik-6.3.8) pH = 2,50 de MLY kompleksinin oluşmaya başladığı ve pH = 6,50 – 14,0 aralığında maksimum oranda var olduğu görülmüştür.

Çizelge-6.3.8: L – Glutamik asitin protonlanma sabitleri

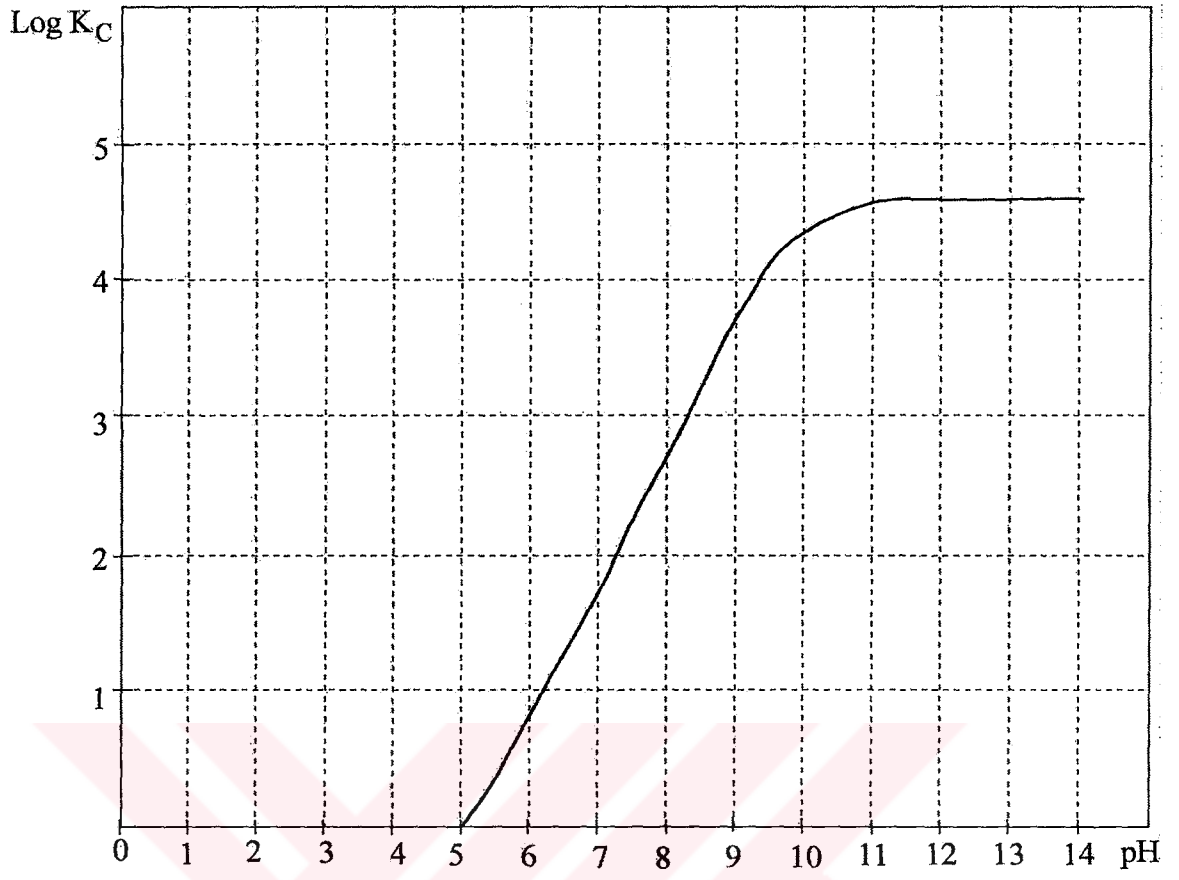
L – Glutamik asitin Literatür Değerleri	L – Glutamik asitin Deney Sonuçları
Log $K_1 = 9,67 \rightarrow pk_{a_3}$	Log $K_1 = 9,75 \rightarrow pk_{a_3}$
Log $K_2 = 4,25 \rightarrow pk_{a_2}$	Log $K_2 = 4,20 \rightarrow pk_{a_2}$
Log $K_3 = 2,19 \rightarrow pk_{a_1}$	Log $K_3 = 2,35 \rightarrow pk_{a_1}$

Çizelge-6.3.9: Kreatinin protonlanma ve Kobalt(II) – Kreatinin'in kompleksinin kararlılık sabitleri

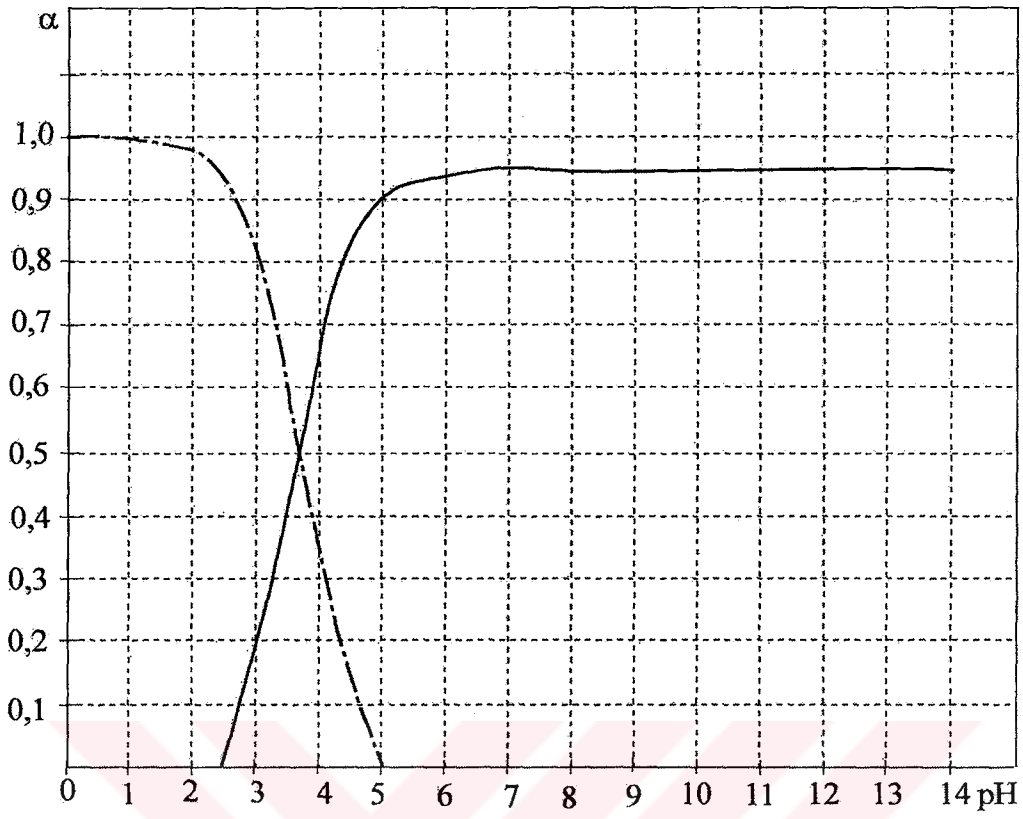
Deney Sonucu	Deney Sonucu
Kreatinin Log $K = 4,90$	Kobalt(II) – Kreatinin Log $K = 2,89$ $K = 7,76 \cdot 10^2$

Çizelge-6.3.10: Kobalt(II) – L – Glutamik asit kompleksinin kararlılık sabitleri

Literatür değerleri	Deney Sonuçları
Co(II) – L – Glutamik asit Log $\beta_2 = 8,48$	Co(II) – L – Glutamik asit Log $K_1 = 4,78 \rightarrow K_1 = 6,03 \cdot 10^4$ Log $K_2 = 3,94 \rightarrow K_2 = 8,71 \cdot 10^3$



Grafik-6.3.7: Kobalt (II) - L-Glutamik asit – Kreatinin kompleksinin koşullu oluşum eğrisi



Grafik-6.3.8: Kobalt (II) - L-Glutamik asit – Kreatinin kompleksinin pH'a bağlı bağlı bolluk eğrisi

— $\alpha_0 = \text{Co}^{2+} \text{ Glutamic Acid Creatine}$

MLY

--- $\alpha_1 = \text{Co}^{2+} \text{ Glutamic Acid}$

ML

6.3.3. Çinko (II) Kompleksinin İncelenmesi

6.3.3.1. Çinko (II) – L-Glutamik asit – Kreatinin Kompleksi

a) Kreatinin ve L-Glutamik asit'in Zn(II) metaliyle oluşturduğu komplekslerin kararlılık sabitinin tayini için aşağıdaki çözeltiler hazırlandı.

Potansiyometrik titrasyon için yeni hazırlanmış $1,00 \cdot 10^{-2}$ M Kreatinin çözeltisinden 10,0 mL alındı. Üzerine 0,100 M HClO₄'dan 5,00 mL; 1,00 M NaClO₄'dan 5,00 mL; $1,00 \cdot 10^{-2}$ M Zn(II) çözeltisinden 5,00 mL ve $1,00 \cdot 10^{-2}$ M L-Glutamik asit çözeltisinden 5,00 mL katılarak damıtık su ile son hacim 50,0 mL'ye tamamlandı ve standart 0,1000 N NaOH ile potansiyometrik olarak titre edildi. Titrasyon sonuçları (Çizelge-6.3.11) ve (Grafik-6.3.9) da verilmiştir.

Titrasyon sırasında başlangıçta renksiz olan Zn(II) – L-Glutamik asit-Kreatinin kompleks çözeltisinde, titrasyon sonunda herhangi bir çökelti ve renk değişimi meydana gelmedi.

Potansiyometrik titrasyon eğrilerinin incelenmesinden HClO₄; Kreatinin + HClO₄; HClO₄ + L-Glutamik asit + Kreatinin + Zn(II) eğrileri belirgin bir biçimde ayrıldıkları ve bu ayrılmalar karışık kompleksin ortaya çıktığını göstermektedir (Grafik-6.3.9).

b) Kararlılık sabiti büyük olan Metal-Ligand ikili sisteminin metal iyonu gibi hareket ettiği ve aynı metal ile daha zayıf kompleks yapan ligandın ikincil ligand olarak bu metal-ligand sistemine bağlandığı düşüncesinden yola çıkılarak kararlılık sabitlerinin hesaplanmasında ikili komplekslerde olduğu gibi potansiyometrik titrasyon eğrilerinden elde edilen V_2 , V_3 ile (6.52) ve (6.53) formülleri kullanılarak hesaplanan \bar{n}_L ve pL değerleri (Çizelge-6.3.12) de verilmiştir. Bulunan değerler yardım ile $\bar{n}_L = f(pL)$ grafiği çizilmiştir (Grafik-6.3.10).

(Grafik-6.3.10) dan karışık komplekslerin kararlılık sabiti

$$\bar{n}_L = 0,5 \quad \text{için} \quad \text{LogK} = 3,49 \quad ; \quad K = 3,09 \cdot 10^3 \quad (6.88)$$

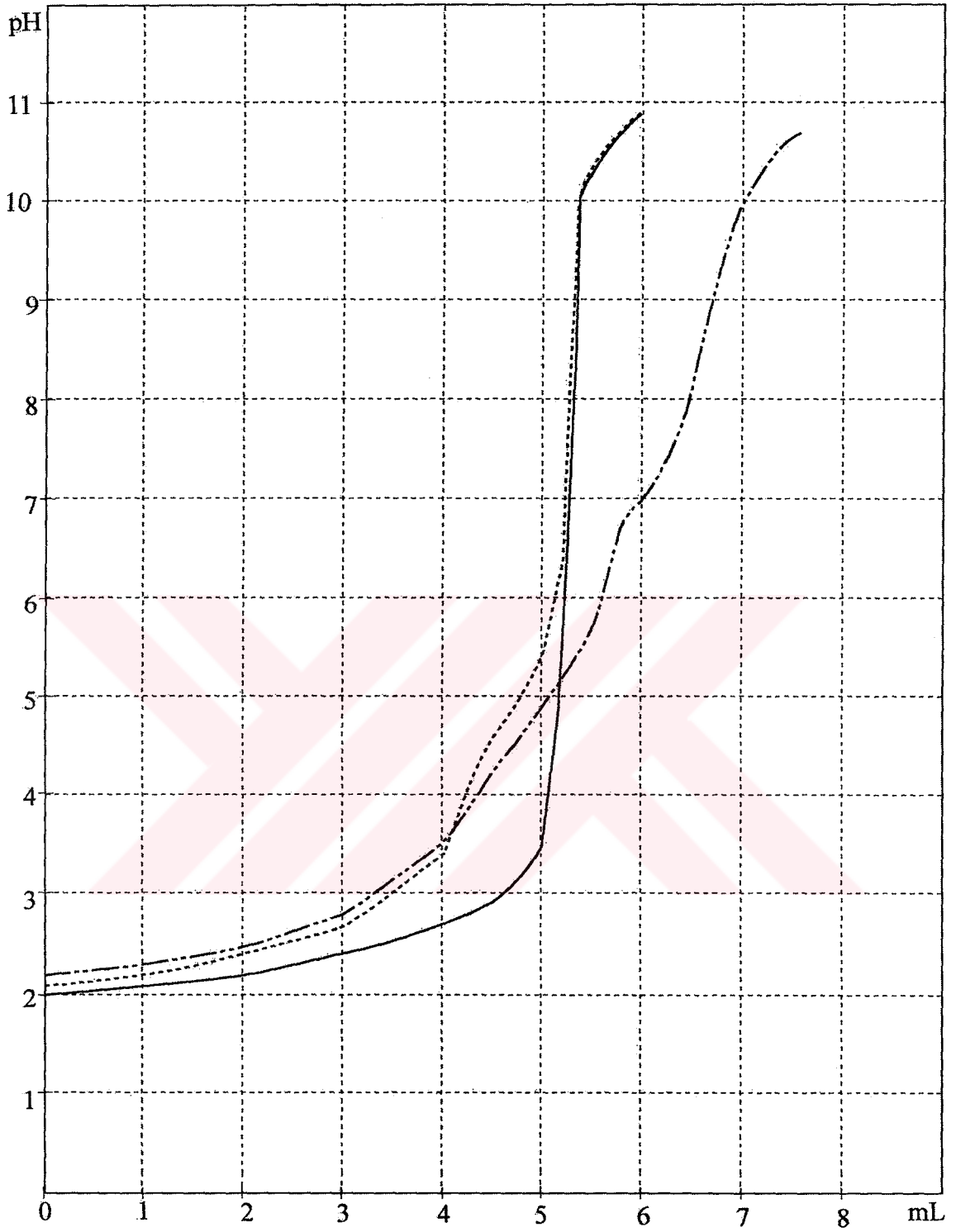
olarak bulundu.

Karışık (Üçlü) komplekslerde; (6.45) formülündeki y ve \bar{n}_A değerleri ikincil liganda (Kreatinin) ait değerlerdir. (6.53) formülünde kullanılan β ise yine ikincil liganda (Kreatinin) ait β değerleridir. Kararlılık sabiti büyük olan Metal – Ligand olarak Zn(II) – L-Glutamik asit alındı.



Çizelge-6.3.11: Çinko(II) – L-Glutamik asit-Kreatinin kompleksinin potansiyometrik titrasyon değerleri

mL	pH	mL	pH
0,0	2,17	4,2	3,81
0,2	2,20	4,4	4,11
0,4	2,22	4,6	4,38
0,6	2,24	4,8	4,63
0,8	2,26	5,0	4,88
1,0	2,29	5,2	5,14
1,2	2,32	5,4	5,49
1,4	2,36	5,6	5,93
1,6	2,39	5,8	6,79
1,8	2,43	6,0	7,01
2,0	2,47	6,2	7,29
2,2	2,52	6,4	7,67
2,4	2,57	6,6	8,51
2,6	2,63	6,8	9,50
2,8	2,69	7,0	9,98
3,0	2,77	7,2	10,33
3,2	2,86	7,4	10,56
3,4	2,96	7,6	10,73
3,6	3,10		
3,8	3,28		
4,0	3,51		



Grafik-6.3.9: Çinko (II) – L-Glutamik asit – Kreatinin kompleksinin potansiyometrik

titrasyon eğrisi

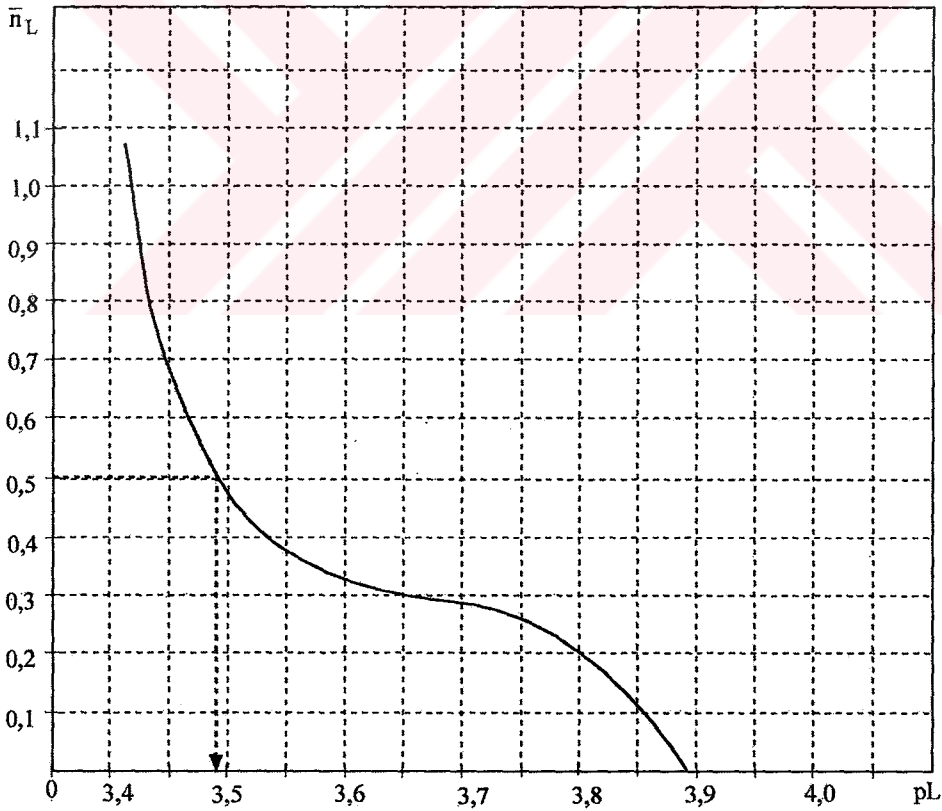
— HClO₄

- - - HClO₄ + Kreatinin

· · · HClO₄ + Kreatinin + L-Glutamik asit + Zn(II)

Çizelge-6.3.12: Çinko (II) – L-Glutamik asit – Kreatinin kompleksinin \bar{n}_L ve pL değerleri

pL	V ₃	pL	\bar{n}_L
2,75	2,88	4,77	-0,44
3,00	3,40	4,52	-0,40
3,25	3,74	4,31	-0,20
3,50	4,00	4,10	-6,19.10 ⁻²
3,75	4,15	3,89	0,04
4,00	4,33	3,71	0,24
4,25	4,49	3,53	0,40
4,50	4,70	3,44	0,72
4,75	4,90	3,41	1,07



Grafik-6.3.10: Çinko (II) - L-Glutamik asit – Kreatinin kompleksinin $\bar{n}_L = f(pL)$ eğrisi

c) Birinci ligand olarak kullanılan L-Glutamik asite ait LogK değerleri (Çizelge-6.3.13), ikinci ligand olarak kullanılan Kreatinin'e ait LogK değerleri (Çizelge-6.3.14) ve Zn(II) – L-Glutamik asitin değerleriyle (Çizelge-6.3.15), Zn(II) – Kreatinin ikili komplekslerinin kararlılık sabitleri kullanılarak koşullu oluşum sabitinin pH'a bağlı olarak değişimi (6.1.4) ve (6.1.5) formüller kullanılarak hesaplandı ve grafiği çizildi (Grafik 6.3.11). Bu hesaplamalar sonucunda

$$K_{koş} = \frac{K_{ML} \alpha_L}{1 + K_{MY} \alpha_Y C_Y} \quad (6.89)$$

olarak bulunur.

Zn(II) – L-Glutamik asit – Kreatinin sistemi için,

$$K_{koş} = \frac{K_{Zn(II)-L-glutamikasit} \alpha_{L-glutamikasit}}{1 + K_{Zn(II)-Kreatinin} \alpha_{Kreatinin} C_{Kreatinin}} \quad \text{dir.} \quad (6.90)$$

(Grafik-6.3.11) incelendiğinde, koşullu oluşum sabitinin pH = 11,0-14,0 aralığında maksimum değere ulaştığı ve kompleksleşmenin pH = 4,00-14,0 aralığında ortaya çıktığı görülmektedir.

d) Komplekslerin bağıl bolluklarının pH'a bağlı olarak değişimleri hesaplandı. Ortamda bulunan türler;

$$C_T = [MLY] + [ML] \quad (6.91)$$

olarak alındı.

Ligandın protonlanma sabitinden bulunan pK = 4,90 ve kompleksin kararlılık sabiti LogK = 3,49 değerleri kullanılarak pH = 0-14 arasında 0,5 birim aralıklarla hesaplama yapıldı (Grafik-6.3.12).

Komplekse ait bağıl bolluk grafiğinin incelenmesinden (Grafik-6.3.12) pH = 3,00 de MLY kompleksinin oluşmaya başladığı ve pH = 6,50 – 14,0 aralığında maksimum oranda var olduğu görülmüştür.

Çizelge-6.3.13: L – Glutamik asitin protonlanma sabitleri

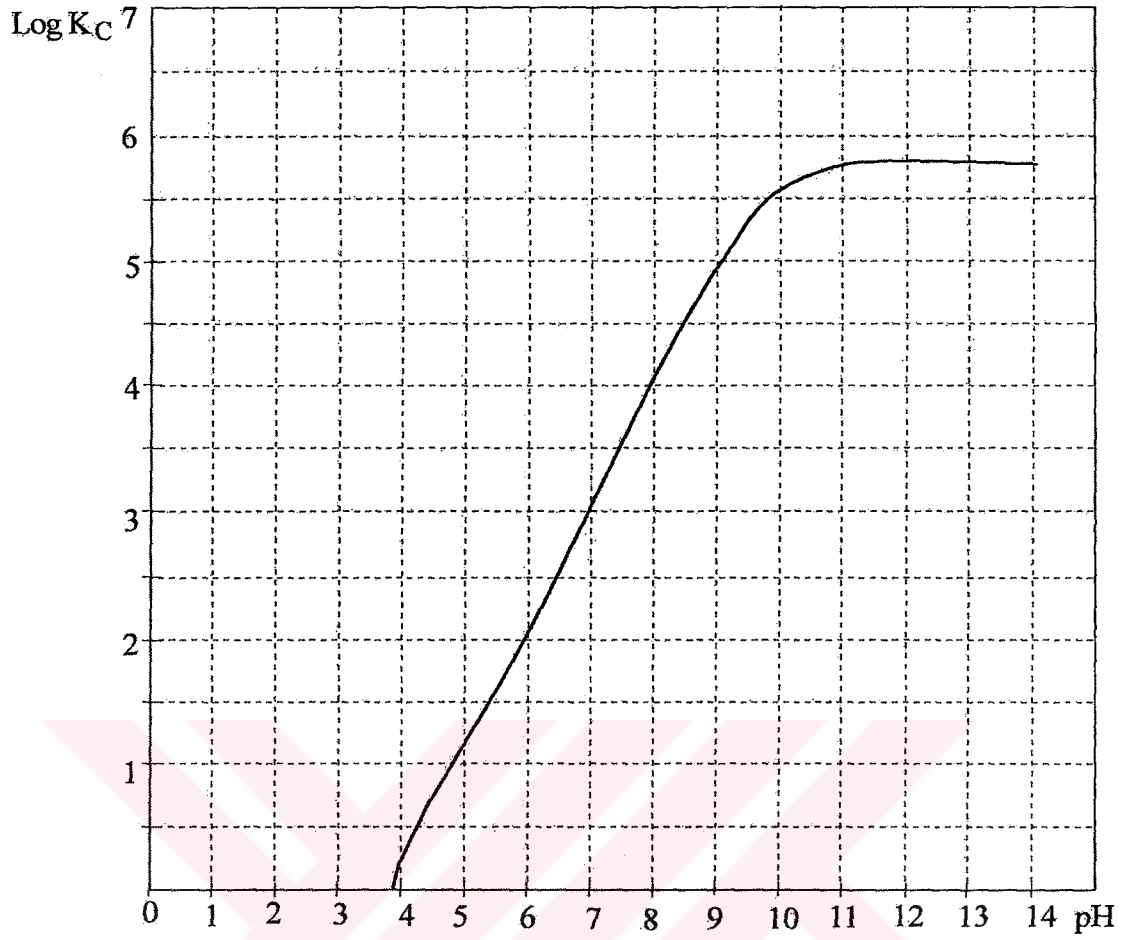
L – Glutamik asitin Literatür Değerleri	L – Glutamik asitin Deney Sonuçları
Log $K_1 = 9,67 \rightarrow pk_{a_3}$	Log $K_1 = 9,75 \rightarrow pk_{a_3}$
Log $K_2 = 4,25 \rightarrow pk_{a_2}$	Log $K_2 = 4,20 \rightarrow pk_{a_2}$
Log $K_3 = 2,19 \rightarrow pk_{a_1}$	Log $K_3 = 2,35 \rightarrow pk_{a_1}$

Çizelge-6.3.14: Kreatinin protonlanma ve Çinko(II) – Kreatinin'in kompleksinin kararlılık sabitleri

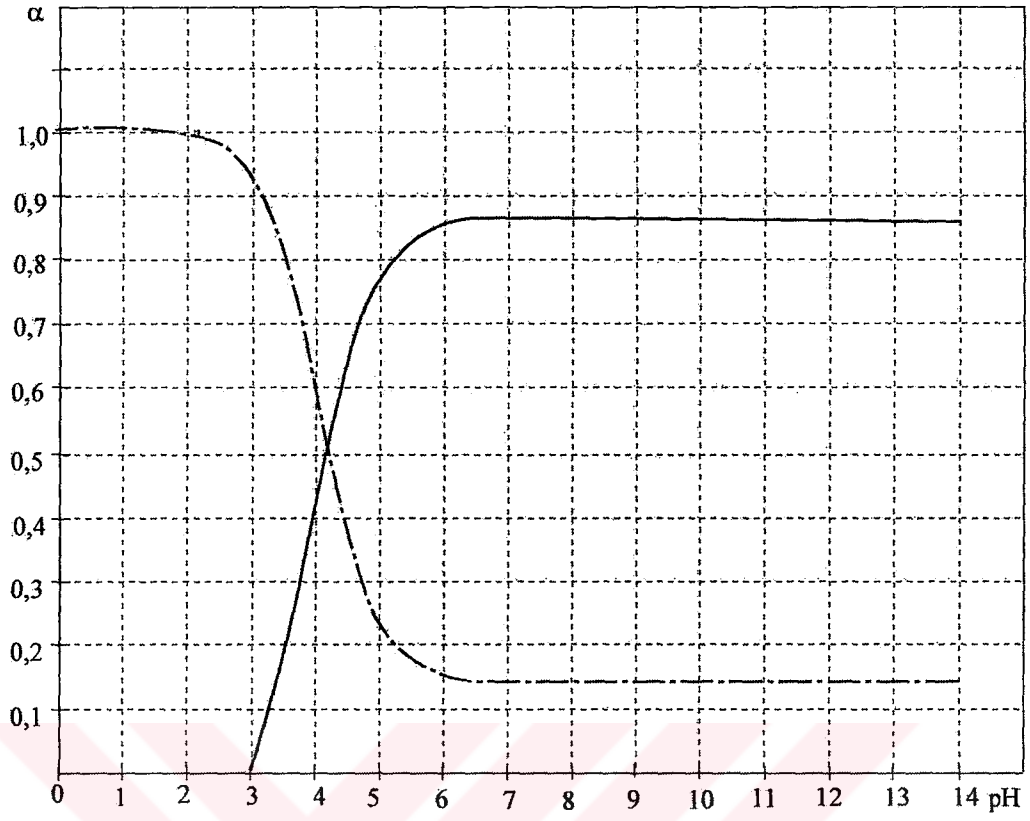
Deney Sonucu	Deney Sonucu
Kreatinin Log $K = 4,90$	Çinko(II) – Kreatinin Log $K = 2,94$ $K = 8,71 \cdot 10^2$

Çizelge-6.3.15: Çinko(II) – L – Glutamik asit kompleksinin kararlılık sabitleri

Literatür değerleri	Deney Sonuçları
Zn(II) – L – Glutamik asit Log $\beta_2 = 9,60$	Zn(II) – L – Glutamik asit Log $K_1 = 5,66 \rightarrow K_1 = 4,57 \cdot 10^5$ Log $K_2 = 4,90 \rightarrow K_2 = 7,94 \cdot 10^4$



Grafik-6.3.11: Çinko (II) - L-Glutamik asit – Kreatinin kompleksinin koşullu oluşum eğrisi



Grafik-6.3.12: Çinko (II) – L-Glutamik asit – Kreatinin kompleksinin pH'a bağlı bağıl bolluk eğrisi

— $\alpha_0 = \text{Zn}^{2+} \text{ Glutasit Kreat}$ MLY - - - $\alpha_1 = \text{Zn}^{2+} \text{ Glutasit}$ ML

6.3.4. Kadmiyum(II) Kompleksinin İncelenmesi

6.3.4.1. Kadmiyum (II) – L-Glutamik asit-Kreatinin Kompleksi

a) Kreatinin ve L-Glutamik asitin Cd(II) metaliyle oluşturduğu komplekslerin kararlılık sabitinin tayini için aşağıdaki çözeltiler hazırlandı.

Potansiyometrik titrasyon için yeni $1,00 \cdot 10^{-2}$ M Kreatinin çözeltisinden 10,0 mL alındı. Üzerine 0,100 M HClO₄'dan 5,00 mL; 1,00 M NaClO₄'dan 5,00 mL; $1,00 \cdot 10^{-2}$ M Cd(II) çözeltisinden 5,00 mL ve $1,00 \cdot 10^{-2}$ M L-Glutamik asit çözeltisinden 5,00 mL katılarak damıtık su ile son hacim 50,0 mL ye tamamlandı ve standart 0,1000 N NaOH ile potansiyometrik olarak titre edildi. Titrasyon sonuçları (Çizelge-6.3.16) ve (Grafik-6.3.13) de verilmiştir.

Titrasyon sırasında başlangıçta renksiz olan Cd(II) – L-Glutamik asit – Kreatinin kompleks çözeltisinde pH = 8,80 de beyaz jelatinimsi parçacıklar oluştu, titrasyon sonunda renksiz bir çözelti ve beyaz jelatinimsi parçacıklar meydana geldi.

Potansiyometrik titrasyon eğrilerinin incelenmesinden HClO₄; Kreatinin + HClO₄; HClO₄ + L-Glutamik asit + Kreatinin + Cd(II) eğrileri belirgin bir biçimde ayrıldıkları ve bu ayrılmalar karışık kompleksin ortaya çıktığını göstermektedir (Grafik-6.3.13).

b) Kararlılık sabiti büyük olan Metal – Ligand ikili sisteminin metal iyonu gibi hareket ettiği ve aynı metal ile daha zayıf kompleks yapan ligandın ikincil ligand olarak bu metal – ligand sistemine bağlandığı düşüncesinden yola çıkılarak kararlılık sabitlerinin hesaplanmasında ikili komplekslerde olduğu gibi potansiyometrik titrasyon eğrilerinden elde edilen V_2 , V_3 ile (6.52) ve (6.53) formülleri \bar{n}_L ve pL değerleri (Çizelge-6.3.17) de verilmiştir. Bulunan değerler yardımı ile $\bar{n}_L = f(pL)$ grafiği çizilmiştir (Grafik-6.3.14).

(Grafik-6.3.14) den karışık kompleksin kararlılık sabiti

$$\bar{n}_L = 0,5 \quad \text{için} \quad \text{LogK} = 4,02 \quad ; \quad K = 1,05 \cdot 10^4 \quad (6.92)$$

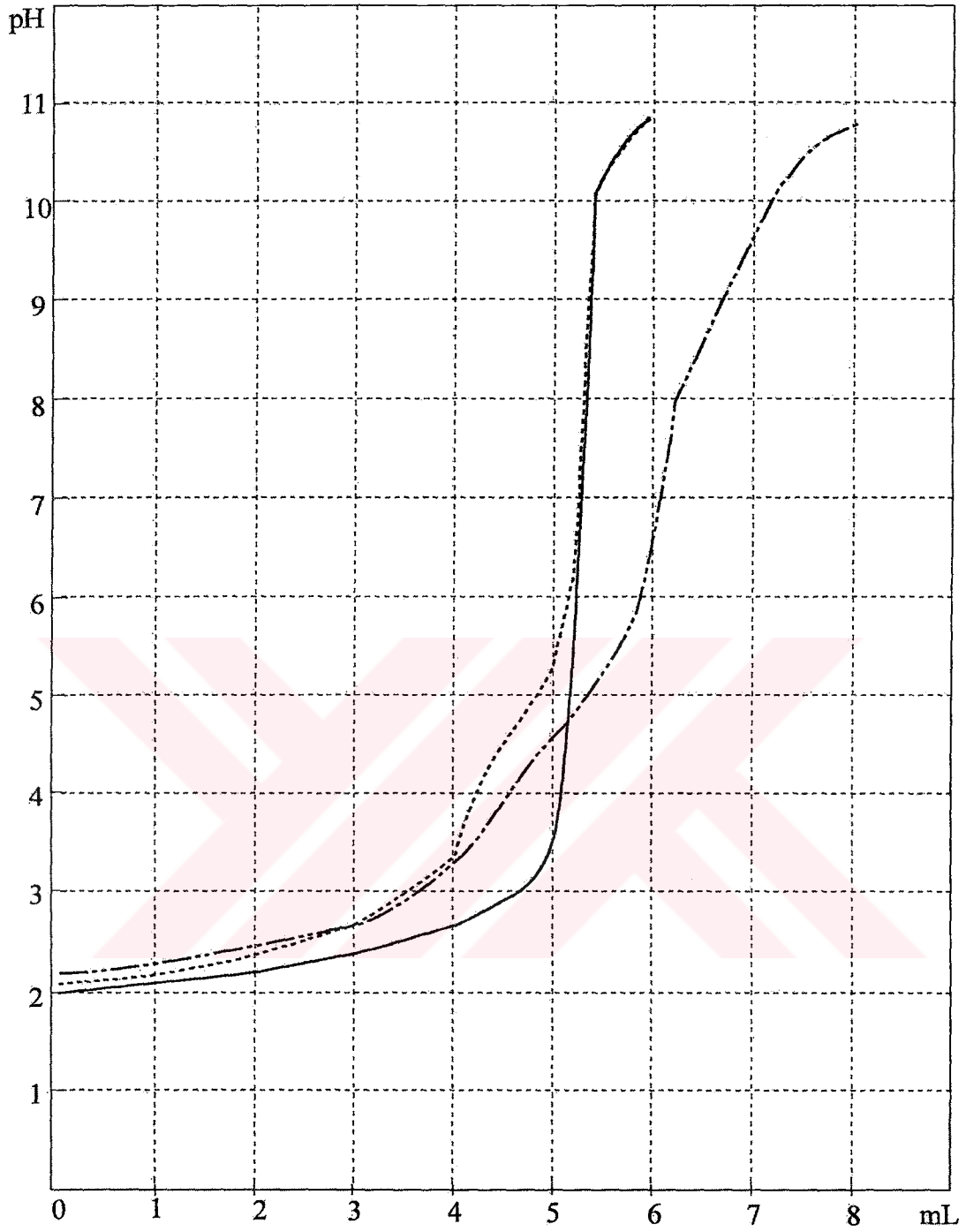
olarak bulundu.

Karışık komplekslerde; (6.45) formülündeki y ve \bar{n}_d değerleri ikincil liganda (Kreatinin) ait değerlerdir. (6.53) formülünde bulunan β ise yine ikincil liganda (Kreatinin) ait β değerleridir. Kararlılık sabiti büyük olan Metal-Ligand olarak Cd(II) – L-Glutamik asit alındı.



Çizelge-6.3.16: Kadmiyum(II) - L-Glutamik asit - Kreatinin kompleksinin potansiyometrik titrasyon değerleri

mL	pH	mL	pH
0,0	2,19	4,2	3,52
0,2	2,21	4,4	3,81
0,4	2,23	4,6	4,09
0,6	2,25	4,8	4,35
0,8	2,28	5,0	4,58
1,0	2,30	5,2	4,82
1,2	2,32	5,4	5,08
1,4	2,36	5,6	5,39
1,6	2,39	5,8	5,85
1,8	2,43	6,0	6,80
2,0	2,46	6,2	8,05
2,2	2,51	6,4	8,40
2,4	2,55	6,6	8,80
2,6	2,59	6,8	9,30
2,8	2,66	7,0	9,71
3,0	2,72	7,2	10,10
3,2	2,80	7,4	10,37
3,4	2,89	7,6	10,57
3,6	2,99	7,8	10,72
3,8	3,08	8,0	10,83
4,0	3,29		

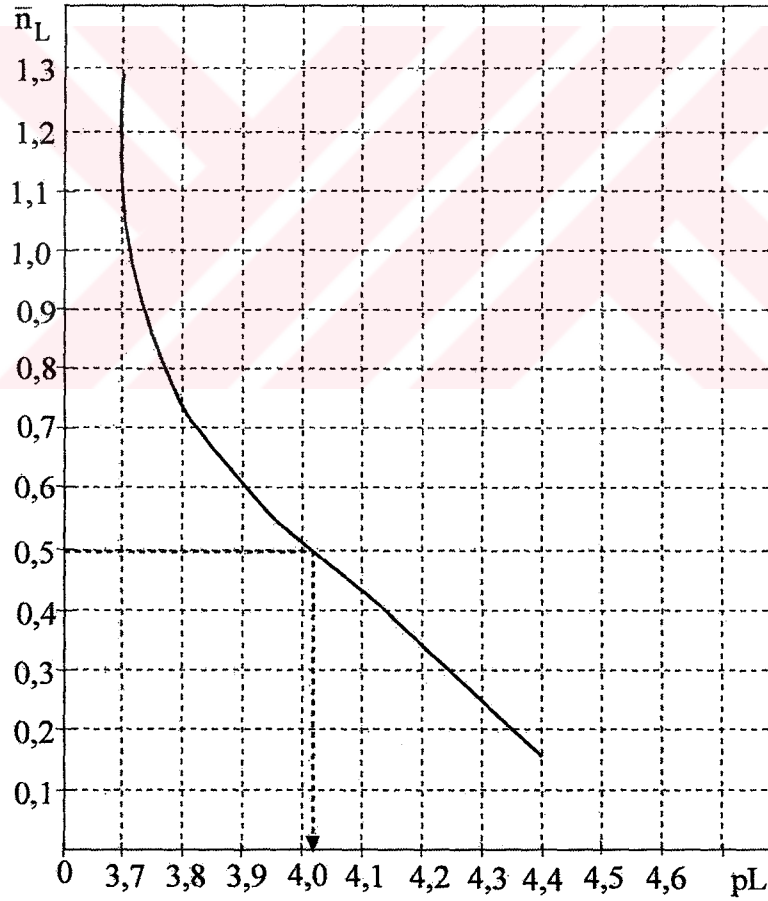


Grafik-6.3.13: Kadmiyum (II)-L-Glutamik asit-Kreatinin kompleksinin potansiyometrik titrasyon eğrisi

- HClO₄
- - - - HClO₄ + Kreatinin
- · - · - HClO₄ + Kreatinin + L-Glutamik asit + Cd(II)

Çizelge-6.3.17: Kadmiyum(II) – L – Glutamik asit – Kreatinin kompleksinin \bar{n}_L ve pL değerleri

pH	V ₃	pL	\bar{n}_L
2,50	2,00	4,95	-0,82
2,75	3,10	4,85	0,00
3,00	3,60	4,60	0,00
3,25	3,93	4,40	0,16
3,50	4,20	4,20	0,35
3,75	4,36	4,01	0,51
4,00	4,52	3,83	0,69
4,25	4,70	3,72	0,95
4,50	4,90	3,70	1,30



Grafik-6.3.14: Kadmiyum (II) - L-Glutamik asit-Kreatinin kompleksinin $\bar{n}_L = f(pL)$ eğrisi

c) Birinci ligand olarak kullanılan L-Glutamik asite ait LogK değerleri (Çizelge-6.3.18), ikinci ligand olarak kullanılan Kreatinin'e ait LogK değerleri (Çizelge-6.3.19) ve Cd (II) – L-Glutamik asitin değerleriyle (Çizelge-6.3.20), Cd(II) – Kreatinin ikili komplekslerinin kararlılık sabitleri kullanılarak koşullu oluşum sabitinin pH'a bağlı olarak değişimi (6.1.4) ve (6.1.5) deki formüller kullanılarak hesaplandı ve grafiği çizildi (Grafik-6.3.15). Bu hesaplamalar sonucunda

$$K_{koş} = \frac{K_{ML}\alpha_L}{1 + K_{MY}\alpha_Y C_Y} \quad (6.93)$$

olarak bulunur.

Cd(II) – L-Glutamik asit – Kreatinin sistemi için,

$$K_{koş} = \frac{K_{Cd(II)-L-Glutamikasit} \alpha_{L-Glutamikasit}}{1 + K_{Cd(II)-Kreatinin} \alpha_{Kreatinin} C_{Kreatinin}} \quad \text{dir.} \quad (6.94)$$

(Grafik-6.3.15) incelendiğinde, koşullu oluşum sabitinin pH = 11,5-14,0 aralığında maksimum değere ulaştığı ve kompleksleşmenin pH = 4,00-14,0 aralığında ortaya çıktığı görülmektedir.

d) Komplekslerin bağıl bolluklarının pH'a bağlı olarak değişimleri hesaplandı. Ortamda bulunan türler;

$$C_T = [MLY] + [ML] \quad (6.95)$$

olarak alındı.

Ligandın protonlanma sabitinden bulunan pK = 4,90 ve kompleksin kararlılık sabiti LogK = 4,02 değerleri kullanılarak pH = 0-14 arasında 0,5 birim aralıklarla hesaplama yapıldı (Grafik-6.3.16)

Komplekse ait bağıl bolluk grafiğinin incelenmesinden (Grafik-6.3.16) pH = 2,50 de MLY kompleksinin oluşmaya başladığı ve pH = 8,50–14,0 aralığında maksimum oranda var olduğu görülmüştür.

Çizelge-6.3.18: L – Glutamik asitin protonlanma sabitleri

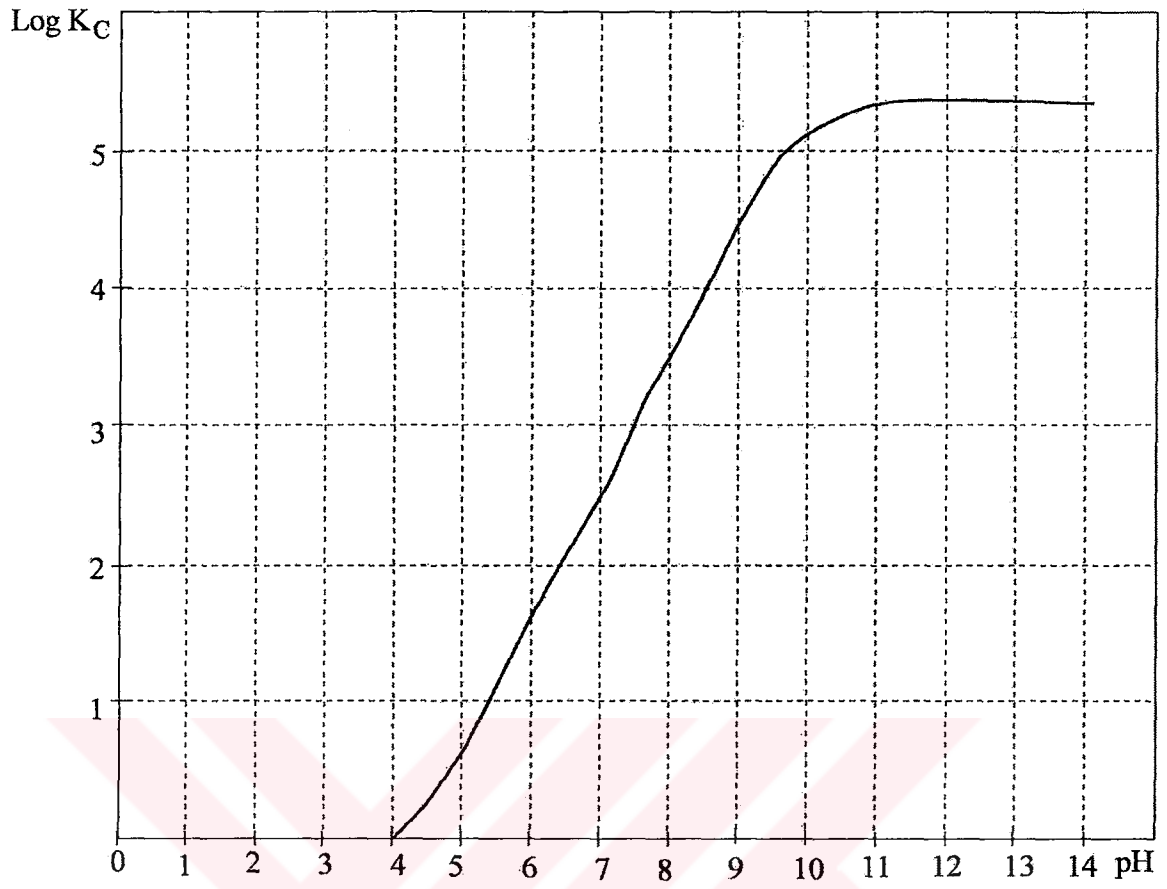
L – Glutamik asitin Literatür Değerleri	L – Glutamik asitin Deney Sonuçları
Log $K_1 = 9,67 \rightarrow pk_{a_3}$	Log $K_1 = 9,75 \rightarrow pk_{a_3}$
Log $K_2 = 4,25 \rightarrow pk_{a_2}$	Log $K_2 = 4,20 \rightarrow pk_{a_2}$
Log $K_3 = 2,19 \rightarrow pk_{a_1}$	Log $K_3 = 2,35 \rightarrow pk_{a_1}$

Çizelge-6.3.19: Kreatinin protonlanma ve Kadmiyum(II) – Kreatinin'in kompleksinin kararlılık sabitleri

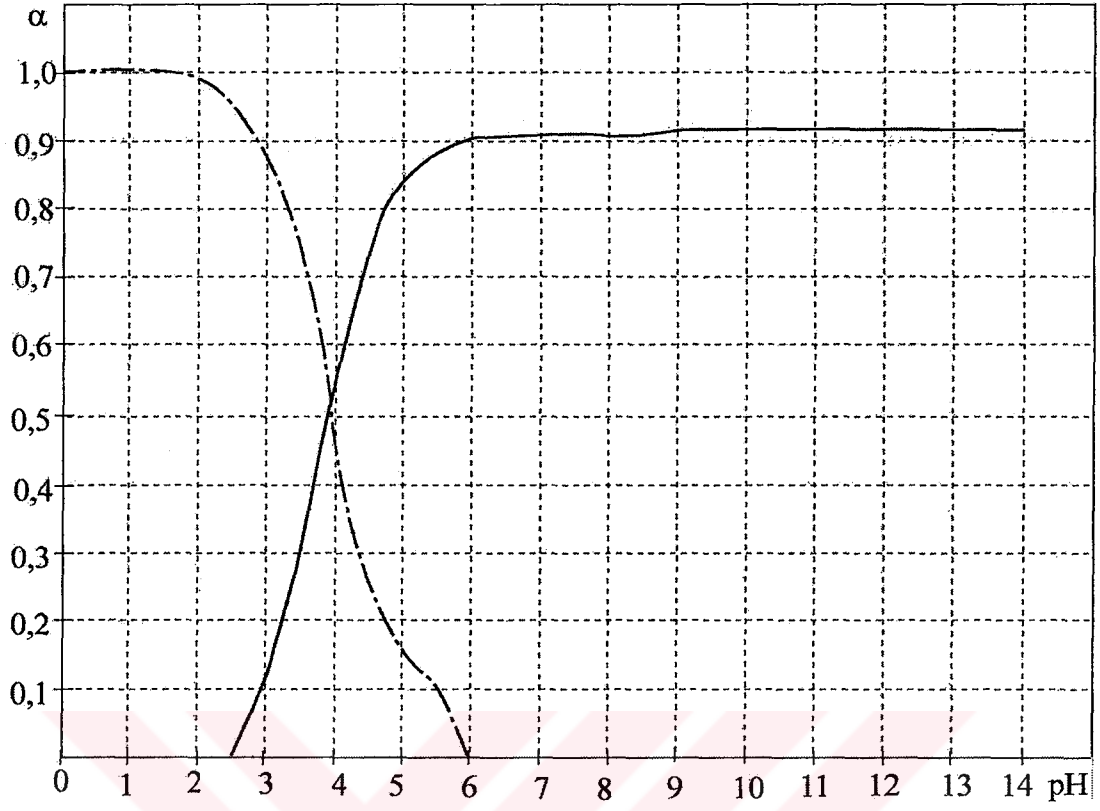
Deney Sonucu	Deney Sonucu
Kreatinin Log $K = 4,90$	Cd(II) – Kreatinin Log $K = 3,00$ $K = 1,00 \cdot 10^3$

Çizelge-6.3.20: Kadmiyum(II) – L – Glutamik asit kompleksinin kararlılık sabitleri

Deney Sonucu
Cd(II) – L – Glutamik asit Log $K_1 = 4,63$; $K_1 = 4,27 \cdot 10^4$ Log $K_2 = 4,03$; $K_2 = 1,07 \cdot 10^4$



Grafik-6.3.15: Kadmiyum (II) - L-Glutamik asit – Kreatinin kompleksinin koşullu oluşum eğrisi



Grafik-6.3.16: Kadmiyum (II)-L-Glutamik asit-Kreatinin kompleksinin pH'a bağlı bolluk eğrisi

— $\alpha_0 = \text{Cd}^{2+}\text{-Glutamic acid-Creatine}$

- - - $\alpha_1 = \text{Cd}^{2+}\text{-Glutamic acid}$

MLY

ML

6.3.5. Mangan (II) Kompleksinin İncelenmesi

6.3.5.1. Mangan (II) – L-Glutamik asit – Kreatinin Kompleksi

a) Kreatinin ve L-Glutamik asit'in Mn(II) metaliyle oluşturduğu komplekslerin kararlılık sabitinin tayini için aşağıdaki çözeltiler hazırlandı.

Potansiyometrik titrasyon için yeni hazırlanmış $1,00 \cdot 10^{-2}$ M Kreatinin çözeltisinden 10,0 mL alındı. Üzerine 0,100 M HClO₄'dan 5,00 mL; 1,00 M NaClO₄ dan 5,00 mL; $1,00 \cdot 10^{-2}$ M Mn(II) çözeltisinden 5,00 mL ve $1,00 \cdot 10^{-2}$ M L-Glutamik asit çözeltisindende 5,00 mL katılarak damıtık su ile son hacim 50,0 mL'ye tamamlandı ve standart 0,1000 N NaOH ile potansiyometrik olarak titre edildi. Titrasyon sonuçları (Çizelge-6.3.21) ve (Grafik-6.3.17) de verilmiştir.

Titrasyon sırasında başlangıçta renksiz olan Mn(II) – L-Glutamik asit-Kreatinin kompleks çözeltisinde pH = 2,20'den itibaren sarı renkli çözelti meydana geldi ve pH = 5,22 de kahverengi çökelti oluşumu başladı. Titrasyon sonunda sarı renk koyu sarıya dönüştü ve kahverengi çökelti meydana geldi.

Potansiyometrik titrasyon eğrilerinin incelenmesinden HClO₄; Kreatinin + HClO₄; HClO₄ + Kreatinin + L-Glutamik asit + Kreatinin + Mn(II) eğrileri belirgin bir biçimde ayrıldıkları ve bu ayrılmalar karışık kompleksin ortaya çıktığını göstermektedir (Grafik-6.3.17).

b) Kararlılık sabiti büyük olan Metal-Ligand ikili sisteminin metal iyonu gibi hareket ettiği ve aynı metal ile daha zayıf kompleks yapan ligandın ikincil ligand olarak bu metal-ligand sistemine bağlandığı düşüncesinden yola çıkılarak kararlılık sabitlerinin hesaplanmasında ikili komplekslerde olduğu gibi potansiyometrik titrasyon eğrilerinden elde edilen V_2 , V_3 değerleri ile (6.52) ve (6.53) formülleri kullanılarak hesaplanan \bar{n}_L ve pL değerleri (Çizelge-6.3.22) de verilmiştir. Bulunan değerler yardım ile $\bar{n}_L = f(pL)$ grafiği çizilmiştir (Grafik-6.3.18).

(Grafik-6.3.18) den karışık komplekslerin kararlılık sabiti

$$\bar{n}_L = 0,5 \quad \text{için} \quad \text{Log}K = 3,79 \quad ; \quad K = 6.17 \cdot 10^3 \quad (6.96)$$

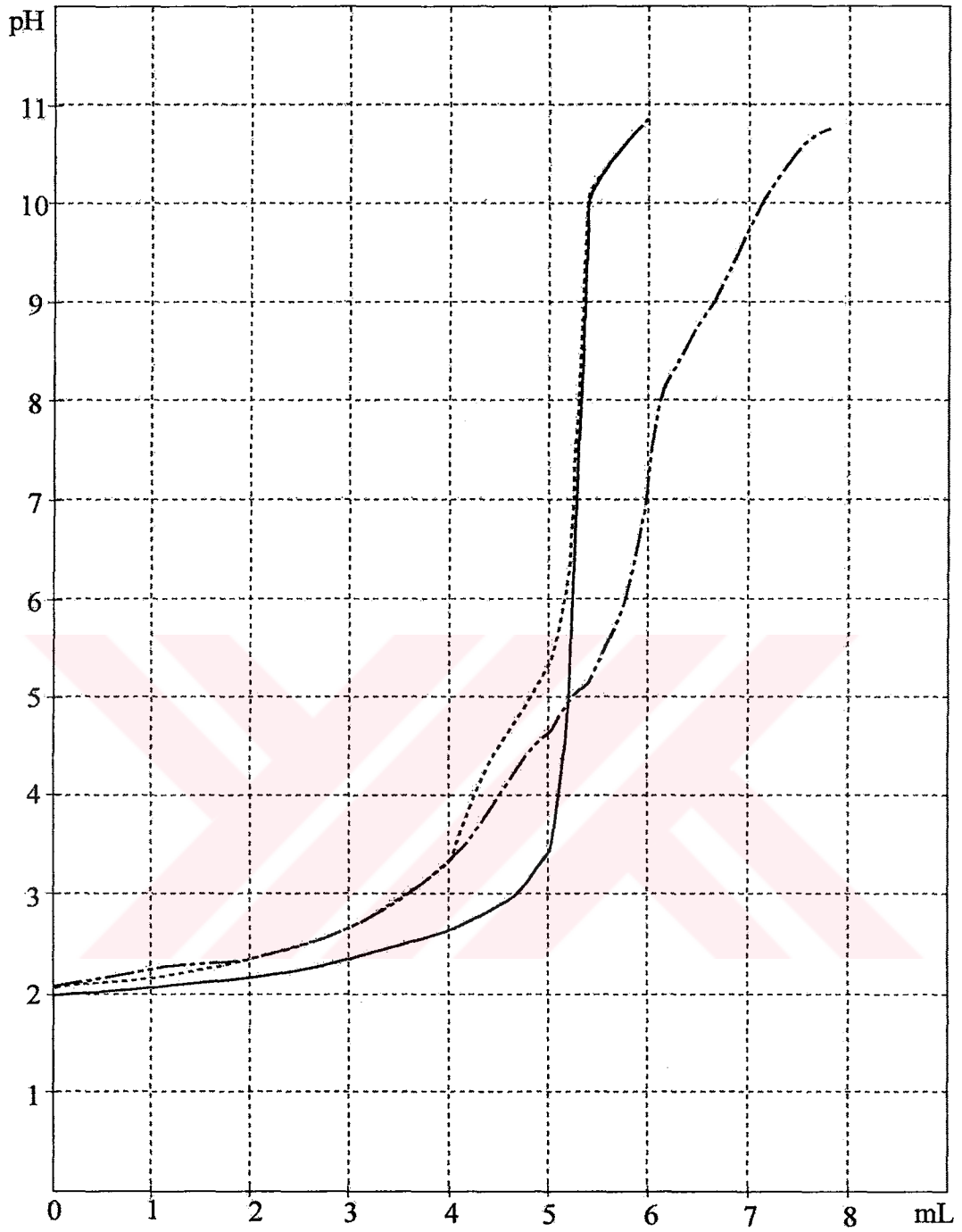
olarak bulundu.

Karışık (üçlü) komplekslerde; (6.45) formülündeki y ve \bar{n}_A değerleri ikincil liganda (Kreatinin) ait değerlerdir. (6.53) formülünde kullanılan β ise yine ikincil liganda (Kreatinin) ait β değerleridir. Kararlılık sabiti büyük olan Metal – Ligand olarak Mn(II) – L-Glutamik asit alındı.



Çizelge-6.3.21: Mangan(II) – L – Glutamik asit – Kreatinin kompleksinin potansiyometrik titrasyon değerleri

mL	pH	mL	pH
0,0	2,13	4,2	3,63
0,2	2,15	4,4	3,92
0,4	2,18	4,6	4,21
0,6	2,20	4,8	4,46
0,8	2,23	5,0	4,70
1,0	2,26	5,2	4,95
1,2	2,29	5,4	5,22
1,4	2,32	5,6	5,61
1,6	2,36	5,8	6,15
1,8	2,39	6,0	7,33
2,0	2,44	6,2	8,26
2,2	2,48	6,4	8,71
2,4	2,53	6,6	9,04
2,6	2,58	6,8	9,38
2,8	2,64	7,0	9,85
3,0	2,71	7,2	10,21
3,2	2,79	7,4	10,48
3,4	2,88	7,6	10,67
3,6	3,01	7,8	10,81
3,8	3,16		
4,0	3,37		



Grafik-6.3.17: Mangan(II)- L-Glutamik asit-Kreatinin kompleksinin potansiyometrik

titrasyon eğrisi

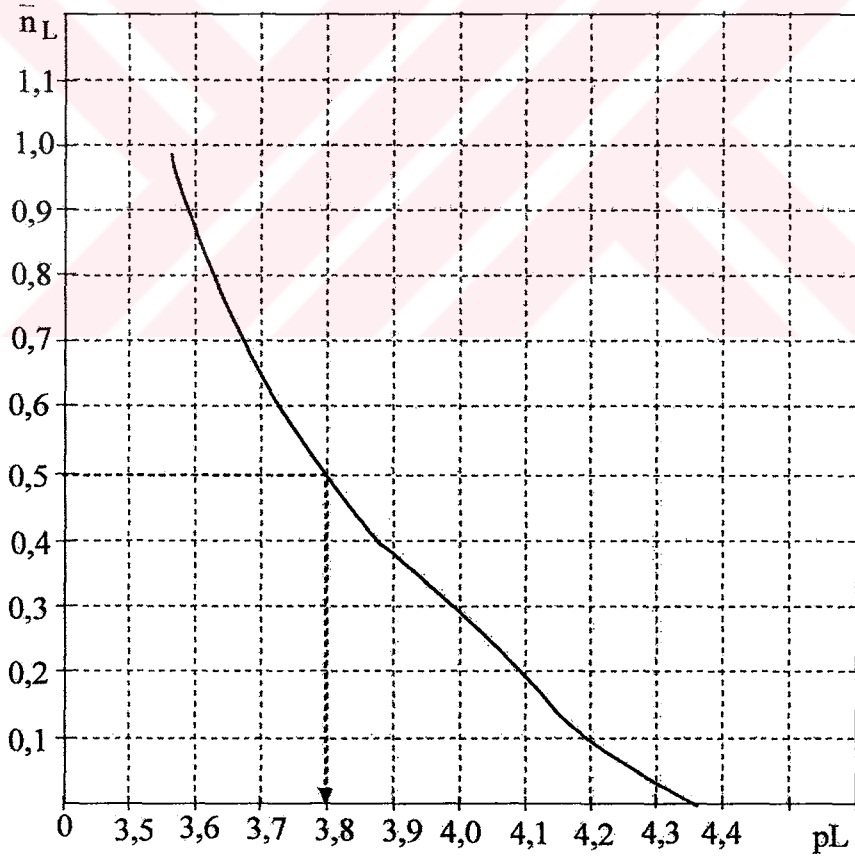
— HClO₄

----- HClO₄ + Kreatinin

- · - · - HClO₄ + Kreatinin + L-Glutamik asit + Mn(II)

Çizelge-6.3.22: Mangan(II) – L – Glutamik asit – Kreatinin kompleksinin \bar{n}_L ve pL değerleri

pH	V ₃	pL	\bar{n}_L
2,50	2,20	5,03	-0,35
2,75	3,10	4,85	0,00
3,00	3,60	4,60	0,00
3,25	3,85	4,36	0,00
3,50	4,10	4,15	0,14
3,75	4,28	3,96	0,33
4,00	4,45	3,78	0,52
4,25	4,63	3,64	0,76
4,50	4,80	3,55	1,01



Grafik-6.3.18: Mangan (II) - L-Glutamik asit – Kreatinin kompleksinin $\bar{n}_L = f(pL)$ eğrisi

Çizelge-6.3.23: L – Glutamik asitin protonlanma sabitleri

L – Glutamik asitin Literatür Değerleri	L – Glutamik asitin Deney Sonuçları
Log $K_1 = 9,67 \rightarrow pk_{a_3}$	Log $K_1 = 9,80 \rightarrow pk_{a_3}$
Log $K_2 = 4,25 \rightarrow pk_{a_2}$	Log $K_2 = 4,20 \rightarrow pk_{a_2}$
Log $K_3 = 2,19 \rightarrow pk_{a_1}$	Log $K_3 = 2,35 \rightarrow pk_{a_1}$

Çizelge-6.3.24: Kreatinin protonlanma ve Mn(II) – Kreatinin'in kompleksinin kararlılık sabitleri

Deney Sonucu	Deney Sonucu
Kreatinin Log $K = 4,90$	Mn(II) – Kreatinin Log $K = 3,02$ $K = 1,05 \cdot 10^3$

Çizelge-6.3.25: Manganyum(II) – L – Glutamik asit kompleksinin kararlılık sabitleri

Literatür değerleri	Deney Sonuçları
Mn(II) – L – Glutamik asit Log $\beta_2 = 7,65$	Mn(II) – L – Glutamik asit Log $K_1 = 4,43 \rightarrow K_1 = 2,69 \cdot 10^4$ Log $K_2 = 4,01 \rightarrow K_2 = 1,02 \cdot 10^4$

c) Birinci ligand olarak kullanılan L-Glutamik asite ait LogK değerleri (Çizelge-6.3.23), ikinci ligand olarak kullanılan Kreatinin'e ait LogK değerleri (Çizelge-6.3.24) ve Mn(II) – L-Glutamik asitin değerleriyle (Çizelge-6.3.25), Mn(II) – Kreatinin ikili komplekslerinin kararlılık sabitleri kullanılarak koşullu oluşum sabitinin pH'a bağlı olarak değişimi (6.1.4) ve (6.1.5) formülleri kullanılarak hesaplandı ve grafiği çizildi (Grafik 6.3.19). Bu hesaplamalar sonucunda

$$K_{kos} = \frac{K_{ML}\alpha_L}{1 + K_{MY}\alpha_Y C_Y} \quad (6.97)$$

olarak bulunur.

Mn(II) – L-Glutamik asit – Kreatinin sistemi için,

$$K_{kos} = \frac{K_{Mn(II)-L-glutamikasit} \cdot \alpha_{L-glutamikasit}}{1 + K_{Mn(II)-Kreatinin} \alpha_{Kreatinin} C_{Kreatinin}} \quad \text{dir.} \quad (6.98)$$

(Grafik-6.3.19) incelendiğinde, koşullu oluşum sabitinin pH = 10,5-14,0 aralığında maksimum değere ulaştığı ve kompleksleşmenin pH = 6,00-14,0 aralığında ortaya çıktığı görülmektedir.

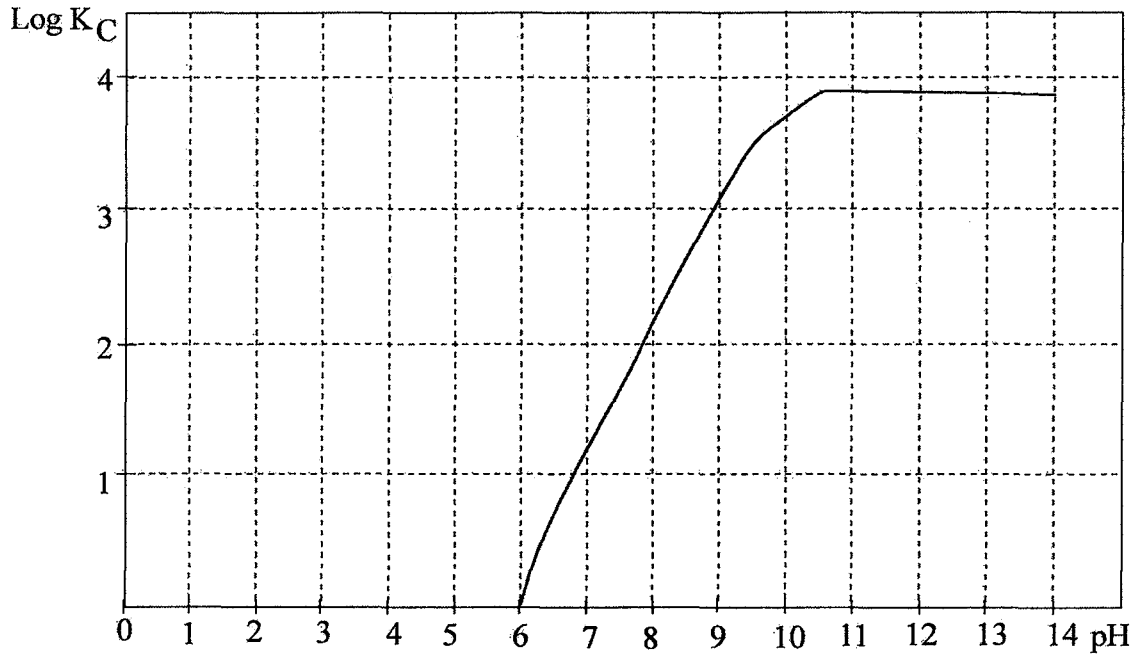
d) Komplekslerin bağıl bolluklarının pH'a bağlı olarak değişimleri hesaplandı. Ortamda bulunan türler;

$$C_T = [MLY] + [ML] \quad (6.99)$$

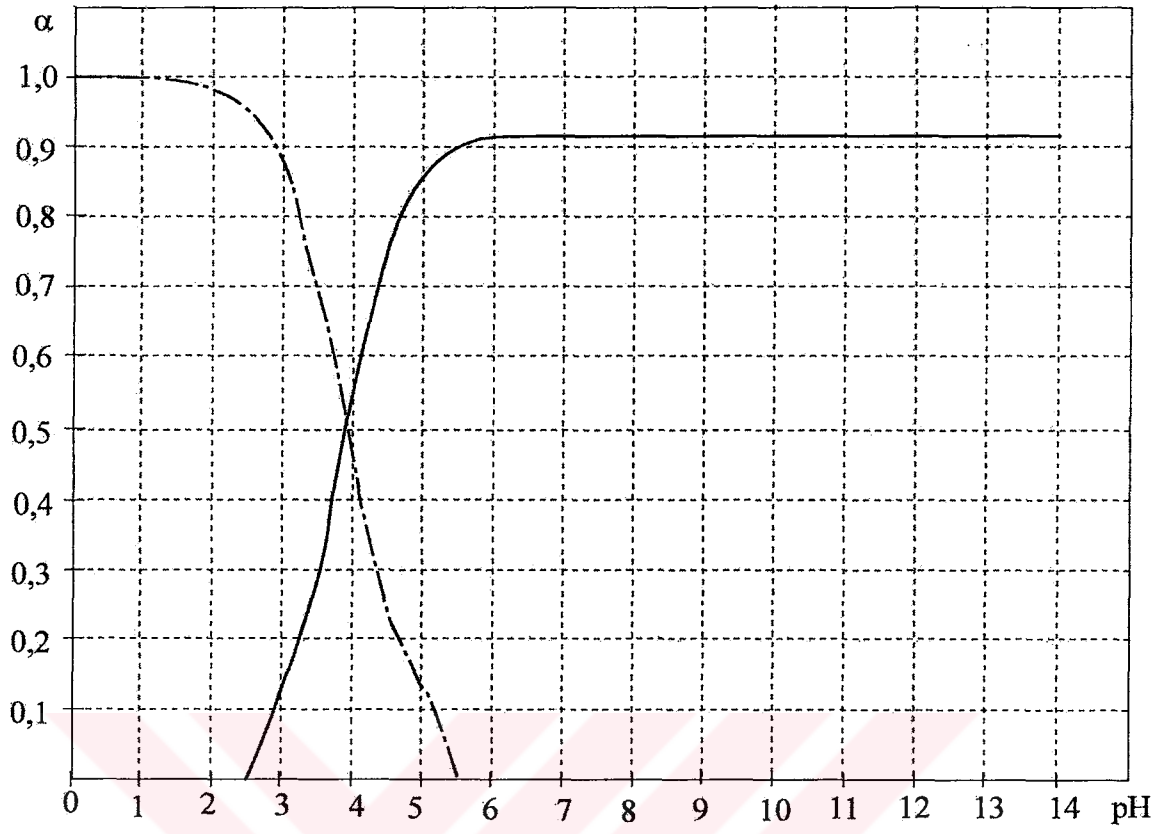
olarak alındı.

Ligandın protonlanma sabitinden bulunan pK = 4,90 ve kompleksin kararlılık sabiti LogK = 3,79 değerleri kullanılarak pH = 0-14 arasında 0,5 birim aralıklarla hesaplama yapıldı (Grafik-6.3.20).

Komplekse ait bağıl bolluk grafiğinin incelenmesinden (Grafik-6.3.20) pH = 2,50 da MLY kompleksinin oluşmaya başladığı ve pH = 6,00–14,0 aralığında maksimum oranda var olduğu görülmüştür.



Grafik-6.3.19: Mangan (II) - L-Glutamik asit – Kreatinin kompleksinin koşullu oluşum eğrisi



Grafik-6.3.20: Mangan (II) – L-Glutamik asit – Kreatinin kompleksinin pH'a bağlı bağlı bolluk eğrisi

— $\alpha_0 = \text{Mn}^{2+} \text{ Glutasit Kreat}$
MLY

- - - $\alpha_1 = \text{Mn}^{2+} \text{ Glutasit}$
ML

6. 4. PROTONLANMA SABİTLERİNİN TAYİNİ

6.4.1. L-Asparajin'in Protonlanma Sabitleri

a) Potansiyometrik titrasyon için yeni hazırlanmış $1,00 \cdot 10^{-2}$ M Ligand (L-Asparajin) çözeltisinden 10,0 mL alındı. Üzerine 5,00 mL 0,100 M HClO₄ çözeltisi ile 5,00 mL 1,00 M NaClO₄ çözeltisi katıldı ve damıtık su ile 50,0 mL ye tamamlandı. 0,1000 N NaOH ile potansiyometrik olarak titre edildi. Titrasyon sonuçları (Çizelge-6.4.1) ve (Grafik-6.4.1) de verilmiştir.

b) Ligandın protonlanma sabitlerinin bulunması için IRWING VE ROSSOTTI tarafından verilen yöntem (4.6.3) uyarınca HClO₄, L-Asparajin + HClO₄ içeren çözeltilerin titrasyon eğrilerinden (Grafik-6.4.1) ortalama \bar{n}_A değerleri hesaplandı. Hesaplama için,

$$\bar{n}_A = y + \frac{(V_1 - V_2)(N + E^\circ)}{(V^\circ + V_1)T_L^\circ} \quad (6.100)$$

formülü kullanıldı. Burada;

V	=	Başlangıç hacmi	:	50,0 mL
N	=	Bazın normalitesi	:	0,1000 N
T_L°	=	Ligand konsantrasyonu	:	0,002 M
E°	=	HClO ₄ konsantrasyonu	:	0,0105 M
y^*	=	Verilen proton sayısı	:	1

(Grafik-6.4.1) den okunan V_1 ve V_2 hacimleri yardımı ile çeşitli pH değerlerine karşılık olan \bar{n}_A değerleri hesaplandı. Elde edilen \bar{n}_A değerleri yardımıyla $\bar{n}_A = f(\text{pH})$ grafiği çizildi. Sonuçlar (Çizelge-6.4.2) ve (Grafik-6.4.2) de verilmiştir.

Bu grafikten $\bar{n}_A = 0,5$ ve $\bar{n}_A = 1,5$ değerlerine karşılık gelen $\text{Log}K_1$ ve $\text{Log}K_2$ değerleri okundu, bu değerler literatür değerleri ile uyum içinde olduğu görülmüştür.

$$\bar{n}_A = 0,5 \quad \text{için} \quad \text{Log}K_1 = 8,85; \quad K_1 = 7,08 \cdot 10^8 \quad (6.101)$$

$$\bar{n}_A = 1,5 \quad \text{için} \quad \text{Log}K_2 = 2,05; \quad K_2 = 1,12 \cdot 10^2 \quad (6.102)$$

L-Asparajin'in asit sabitleri ise,

$$\text{Log}K_1 = pk_{a_2} = 8,85; \quad K_2 = 1,41 \cdot 10^{-9} \quad (6.103)$$

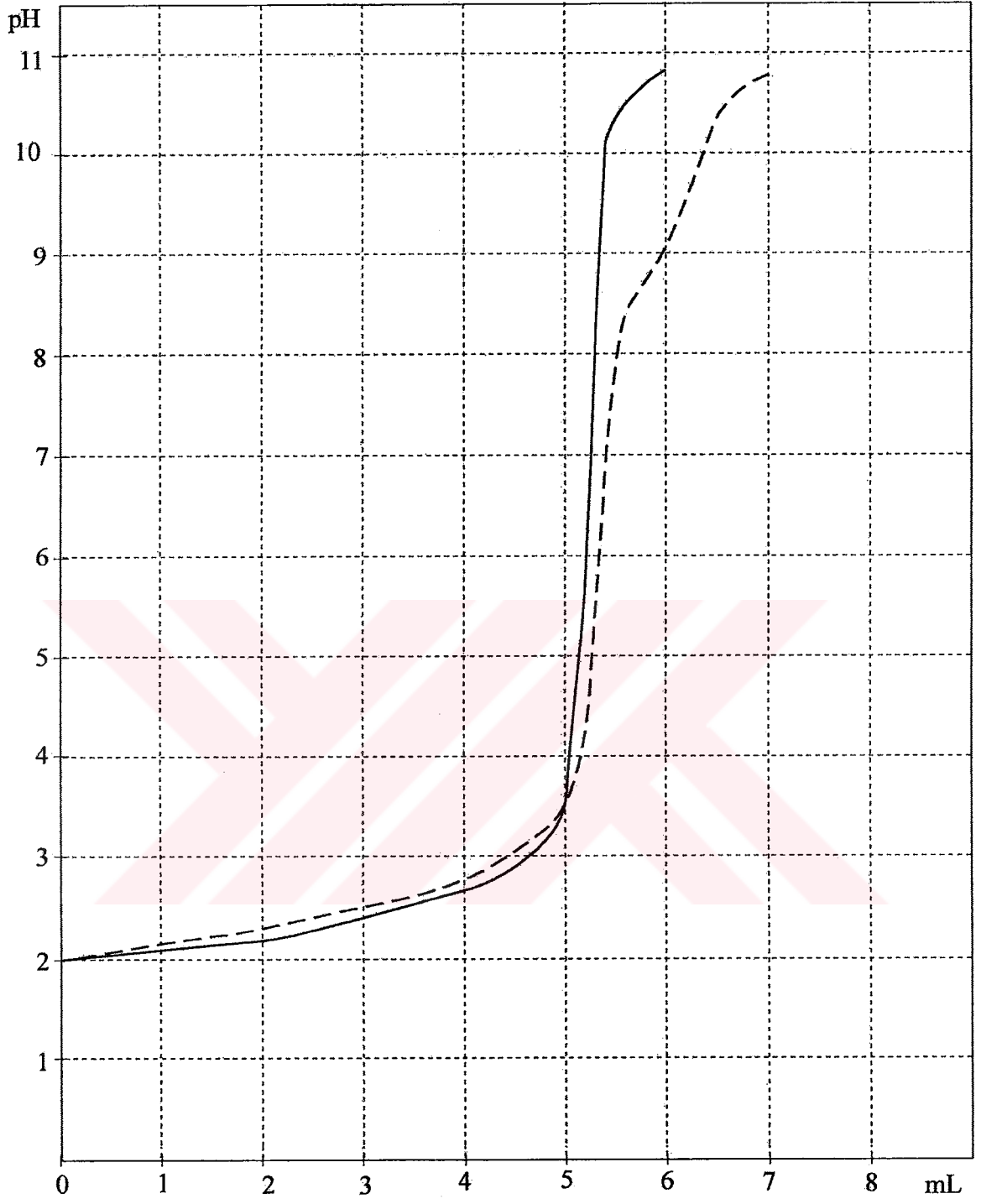
$$\text{Log}K_2 = pk_{a_1} = 2,05; \quad K_1 = 8,91 \cdot 10^{-3} \quad (6.104)$$

olarak bulundu.

Çalışmalarda ortamın iyonik kuvveti NaClO_4 çözeltisi kullanarak 25°C de $I = 0,1105$ de sabit tutulmuştur.

Çizelge-6.4.1: L-Asparajin'in ve HClO₄'nin potansiyometrik titrasyon değerleri

0,1N NaOH mL	pH		0,1N NaOH mL	pH	
	HClO ₄	Ligand (L-Asparajin)		HClO ₄	Ligand (L-Asparajin)
0,0	2,02	2,05	4,2	2,76	2,84
0,2	2,04	2,10	4,4	2,86	2,94
0,4	2,05	2,12	4,6	2,99	3,08
0,6	2,07	2,14	4,8	3,18	3,19
0,8	2,09	2,16	5,0	3,51	3,47
1,0	2,11	2,18	5,2	5,20	4,15
1,2	2,14	2,20	5,4	10,07	6,75
1,4	2,16	2,23	5,6	10,50	8,41
1,6	2,18	2,25	5,8	10,71	8,77
1,8	2,21	2,27	6,0		9,13
2,0	2,24	2,30	6,2		9,60
2,2	2,26	2,33	6,4		10,15
2,4	2,30	2,37	6,6		10,49
2,6	2,33	2,40	6,8		10,69
2,8	2,37	2,44	7,0		10,82
3,0	2,41	2,48			
3,2	2,46	2,52			
3,4	2,49	2,57			
3,6	2,55	2,62			
3,8	2,61	2,69			
4,0	2,68	2,76			



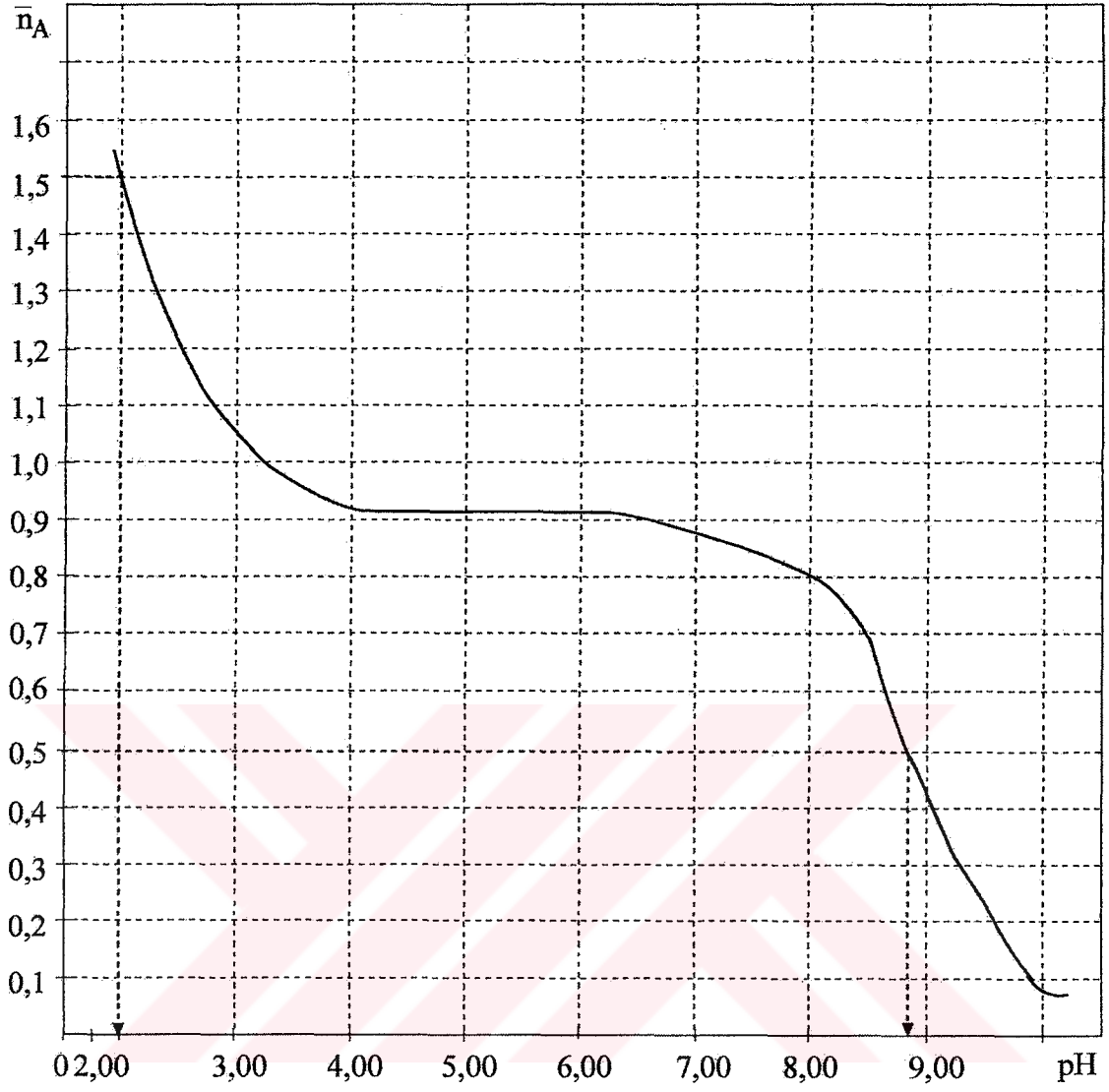
Grafik-6.4.1: HClO₄ ve L-Asparajin'nin potansiyometrik titrasyon eğrileri

— HClO₄

--- HClO₄ + L-Asparajin

Çizelge-6.4.2: L – Asparajin'in pH, \bar{n}_A değerleri

pH	V ₁	V ₂	\bar{n}_A	pH	V ₁	V ₂	\bar{n}_A
2,05	0,51	0,05	1,50	6,75	5,27	5,41	0,86
2,25	2,10	1,68	1,44	7,00	5,29	5,43	0,86
2,40	2,80	2,36	1,11	7,25	5,30	5,44	0,86
2,50	3,20	3,00	1,21	7,50	5,30	5,47	0,83
2,75	4,10	3,87	1,23	7,75	5,33	5,50	0,83
3,00	4,60	4,43	1,17	8,00	5,34	5,54	0,80
3,25	4,83	4,83	1,00	8,25	5,34	5,56	0,78
3,50	5,00	5,00	1,00	8,50	5,35	5,65	0,70
3,75	5,03	5,10	0,93	8,75	5,35	5,80	0,55
4,00	5,07	5,15	0,92	9,00	5,36	5,93	0,43
4,25	5,10	5,18	0,92	9,25	5,37	6,05	0,32
4,50	5,14	5,22	0,92	9,50	5,39	6,15	0,24
4,75	5,17	5,25	0,92	9,75	5,40	6,25	0,15
5,00	5,20	5,28	0,92	10,00	5,40	6,32	0,08
5,25	5,20	5,28	0,92	10,25	5,49	6,41	0,08
5,50	5,22	5,30	0,92				
5,75	5,23	5,31	0,92				
6,00	5,25	5,34	0,91				
6,25	5,25	5,35	0,90				
6,50	5,25	5,39	0,86				

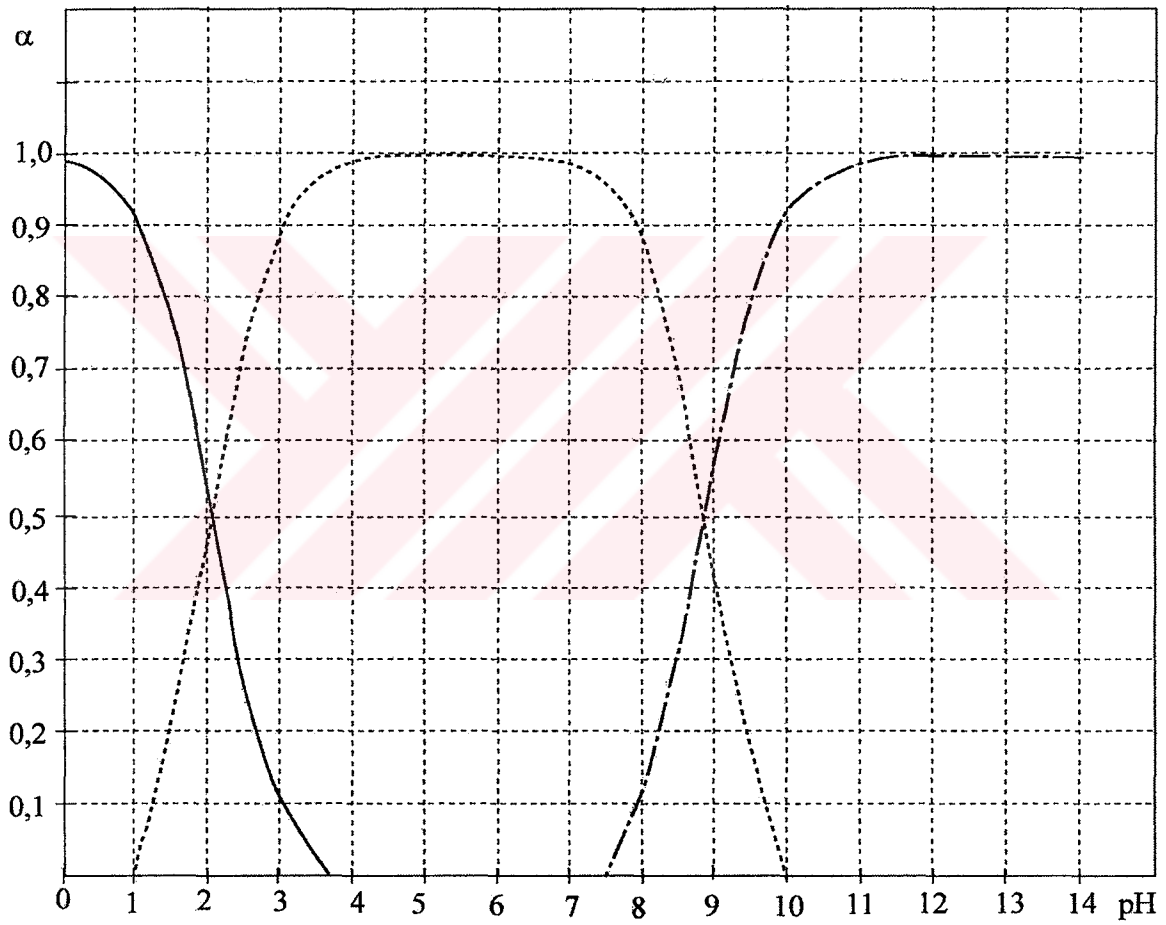


Grafik- 6.4.2: L-Asparajin'in $\bar{n}_A = f(\text{pH})$ eğrisi

6.4.2. L-Asparajin'den Türeyen Türlerin Bağlı Bollukları

L-Asparajin'den türeyen çeşitli türlerin bağlı bolluklarının pH'a bağlı olarak değişimleri (4.99, 4.102) formülleri kullanılarak bilgisayarla hesaplandı. Formülde L-Asparajin için $n = 2$; $pK_1 = 2,05$; $pK_2 = 8,85$ olarak alınıp $pH = 0-14$ arasında 0,5 birim aralıklarla hesaplama yapıldı (Grafik-6.4.3).

Kullanılan bilgisayar programı EK-1 dedir.



Grafik-6.4.3: L-Asparajin'den türeyen türlerin bağlı bollukları

— $\alpha_0 = H_2L$ - - - $\alpha_1 = HL^-$ - · - · $\alpha_2 = L^{2-}$

6.4.3. Metal Komplekslerinin Kararlılık Sabitlerinin Tayini

Çalışma yöntemi

a) Oluşan komplekslerin kararlılık sabitlerinin tayini için aşağıdaki çözeltiler her bir metal için ayrı ayrı hazırlandı. $1,00 \cdot 10^{-2}$ M L-Asparajin çözeltisinden 10,0 mL alındı. Üzerine 0,100 M HClO₄'den 5,00 mL; 1,00 M NaClO₄'dan 5,00 mL ve $1,00 \cdot 10^{-2}$ M metal çözeltisinden 5,00 mL katılarak damıtık su ile son hacim 50,0 mL yapıldı.

Hazırlanan bu çözeltiler 0,1000 N NaOH çözeltisi ile potansiyometrik olarak titre edildi.

b) Kararlılık sabitlerinin hesaplanması için daha önce bulunmuş \bar{n}_A değerleri yardımıyla (Çizelge-6.4.2) \bar{n}_L değerleri ve bulunan \bar{n}_L değerleri yardımıyla da bunlara karşılık gelen pL değerleri hesaplandı. \bar{n}_L değerlerin hesaplanmasında,

$$\bar{n}_L = \frac{(V_3 - V_2)(N + E^\circ + T_L^\circ)(y - \bar{n}_A)}{(V^\circ + V_2) \cdot \bar{n}_A T_M^\circ} \quad (6.105)$$

formülü kullanıldı. Burada;

$$V = \text{Başlangıç hacmi} = 50,0 \text{ mL}$$

$$N = \text{Bazın normalitesi} = 0,1000 \text{ N}$$

$$T_L^\circ = \text{Toplam ligand konsantrasyonu} = 0,002 \text{ M}$$

$$E^\circ = \text{Asit konsantrasyonu} = 0,0105 \text{ M}$$

$$y = \text{Verilen proton sayısı} = 1$$

$$T_M^\circ = \text{Toplam metal konsantrasyonu} = 0,001 \text{ M}$$

pL değerlerinin hesaplanmasında ise;

$$P_L = \log \frac{1 + \beta_1 [H^+] + \beta_2 [H^+]^2}{T_L^\circ - \bar{n}_L T_M^\circ} \quad (6.106)$$

formülü kullanıldı. Burada;

$$\beta_1 = K_1 = 7,08 \cdot 10^8 \quad (6.107)$$

$$\beta_2 = K_1 \cdot K_2 = 7,08 \cdot 10^8 \cdot 1,12 \cdot 10^2 = 7,93 \cdot 10^{10} \quad (6.108)$$

alınmıştır. Hesaplamalarda kullanılan bilgisayar programı Ek-1'dedir.

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

c) Her bir kompleksin koşullu oluşum sabitleri pH'a bağlı olarak hesaplandı. Kompleksin toplam kararlılık sabiti

$$K = \frac{[ML_2]}{[M][L]^2} = K_1 \cdot K_2 \quad (6.109)$$

dir. Koşullu oluşum sabiti ise,

$$K' = \frac{[ML_2]}{[M'][L']^2} \quad (6.110)$$

dir. Burada $[M']$ komplekse giren dışındaki serbest veya ortamdaki farklı ligandla kompleksleşen toplam metal konsantrasyonudur. Buna göre,

$$\alpha_M = \frac{[M]}{[M']} \quad (6.111)$$

dir. Öte yandan $[L']$ ligandın her bir türünün toplam konsantrasyonudur. (Grafik-6.4.3) de ligandın değişik pH'lardaki farklı türlerin bağlı bollukları verilmiştir. Kompleksi oluşturan tür, α_2 mol kesri ile belirlenen tür olduğuna göre

$$\alpha_2 = \frac{[L]}{[L']} \quad (6.112)$$

olur. Bu değerleri K' (6.110) da yerine koyacak olursak,

$$K' = \frac{[ML_2]}{[M][L]^2} \alpha_M \alpha_2^2 \quad (6.113)$$

bulunur.

$$K = \frac{[ML_2]}{[M][L]^2} = K_1 \cdot K_2 \quad (6.114)$$

olduğu için

$$K' = K_1 \cdot K_2 \alpha_M \alpha_2^2 \quad (6.115)$$

dir.

Yüksek pH'larda L-Asparajin ile kompleks oluşumunu etkileyen farklı tür ligand olarak yalnız OH⁻ bulunduğu için metallerin hidrokso kompleksi oluşturmaları göz önüne alındı. Bu nedenle α_M 'in hesaplanmasında metallerin hidrokso komplekslerinin kararlılık sabitleri kullanıldı (izelge-6.1.3).

$$\alpha_M = \frac{1}{1 + \beta_1 [OH^-] + \beta_2 [OH^-]^2} \quad (6.116)$$

Her bir metal için $\bar{n}_L = f(pL)$ grafiklerinden bulunan K₁ ve K₂ değerleri, α_M ve (Grafik-6.4.3) deki α_2 değerleri yardımı ile (6.115), (6.116) formüllerinden koşullu oluşum sabitleri hesaplandı. Hesaplamalar için kullanılan bilgisayar programı Ek-1 dedir.

6.4.3.1. Bakır(II) – L – Asparajin Kompleksinin İncelenmesi

(Bölüm-6.4.3) de anlatıldığı gibi hazırlanan titrasyon karışımları potansiyometrik olarak titre edildi. Potansiyometrik titrasyon sonuçları (Çizelge-6.4.3) de potansiyometrik titrasyon eğrileri (Grafik-6.4.4) de verilmiştir.

Titrasyon sırasında başlangıçta renksiz olan çözelti pH = 4,02 de açık mavi renk oluştu pH = 8,87 de hafif çökelti oluştu, titrasyon sonunda bu renk daha koyu maviye dönüştü ve çökelti meydana geldi.

Potansiyometrik titrasyon eğrilerinin (Grafik-6.4.4) incelenmesinde Ligand ve Ligand + Metal eğrilerinin ayrıldıkları yani kompleksleşmenin ortaya çıktığı görülmektedir.

Potansiyometrik titrasyon eğrilerinden (6.105) ve (6.106) formülleri kullanılarak \bar{n}_L ve pL değerleri hesaplandı. pH = 3,25 – 6,00 arası kompleks oluşumu meydana geldi. pH = 5,50'den sonra pL değerleri hesaplanamadı. Sonuçlar (Çizelge-6.4.4) de verilmiştir. Bulunan değerler yardımıyla $\bar{n}_L = f(pL)$ grafiği çizildi. (Grafik-6.4.5).

Buradan Bakır(II) – L-Asparajin kompleksinin (1: 2) kararlılık sabitleri

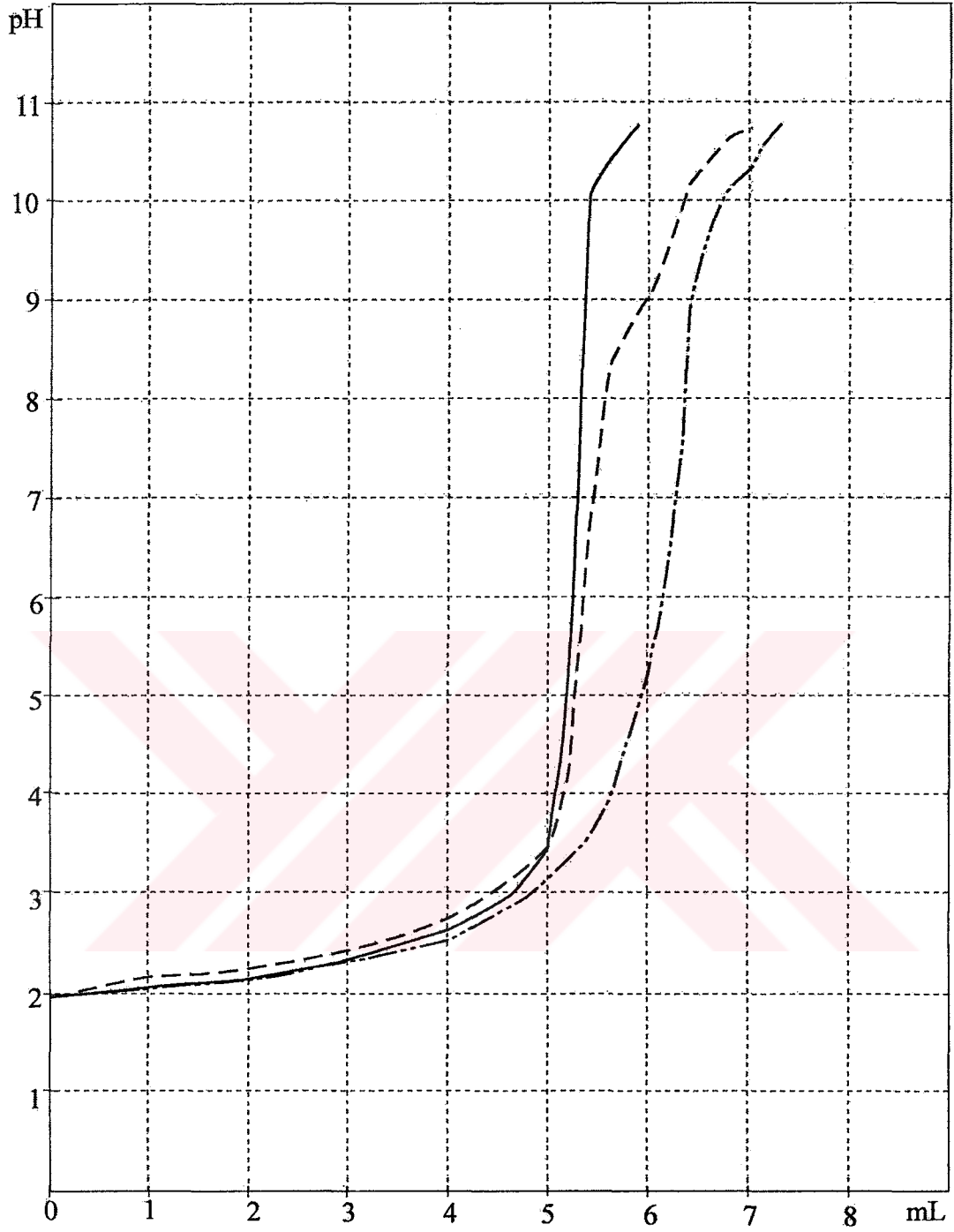
$$\bar{n}_L = 0,5 \quad \text{için} \quad \text{Log}K_1 = 7,92 \quad ; \quad K_1 = 8,32.10^7 \quad (6.117)$$

$$\bar{n}_L = 1,5 \quad \text{için} \quad \text{Log}K_2 = 6,60 \quad ; \quad K_2 = 3,98.10^6 \quad (6.118)$$

olarak bulundu

Çizelge-6.4.3: Bakır(II) – L – Asparajin kompleksi için potansiyometrik titrasyon değerleri

mL	pH	mL	pH
0,0	2,00	4,2	2,71
0,2	2,01	4,4	2,79
0,4	2,03	4,6	2,89
0,6	2,05	4,8	3,01
0,8	2,07	5,0	3,16
1,0	2,09	5,2	3,36
1,2	2,11	5,4	3,62
1,4	2,14	5,6	4,02
1,6	2,16	5,8	4,57
1,8	2,18	6,0	5,28
2,0	2,21	6,2	6,45
2,2	2,24	6,4	8,87
2,4	2,27	6,6	9,83
2,6	2,31	6,8	10,18
2,8	2,34	7,0	10,45
3,0	2,38	7,2	10,63
3,2	2,42	7,4	10,78
2,4	2,47		
3,6	2,52		
3,8	2,58		
4,0	2,64		

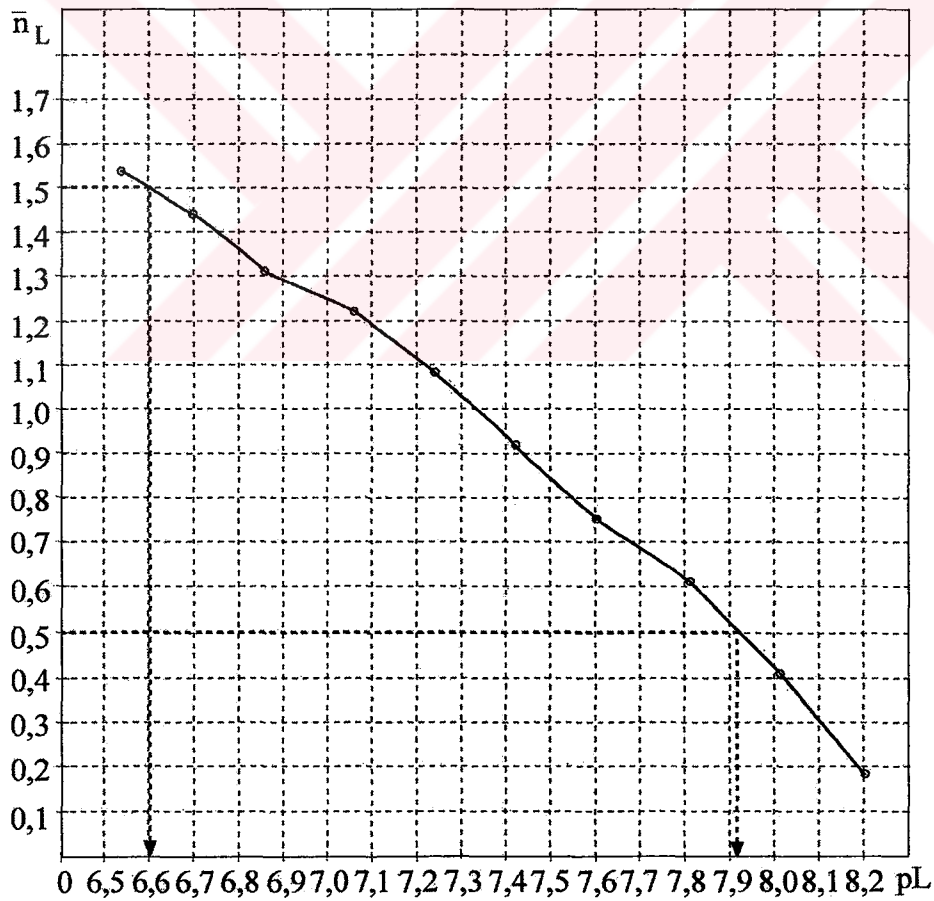


Grafik-6.4.4: Bakır (II) – L-Asparajin kompleksi için potansiyometrik titrasyon eğrisi

- HClO₄
- HClO₄ + L-Asparajin
- · - · - · HClO₄ + L-Asparajin + Cu(II)

Çizelge-6.4.4: Bakır(II) – L – Asparajin'in kompleksi için \bar{n}_L ve pL değerleri

pH	V ₃	pL	\bar{n}_L
3,25	5,04	8,22	0,18
3,50	5,28	8,01	0,41
3,75	5,47	7,81	0,61
4,00	5,60	7,60	0,75
4,25	5,68	7,42	0,92
4,50	5,76	7,24	1,08
4,75	5,84	7,06	1,21
5,00	5,90	6,86	1,31
5,25	5,97	6,70	1,44
5,50	6,03	6,54	1,54



Grafik-6.4.5: Bakır (II) – L-Asparajin kompleksi için $\bar{n}_L = f(pL)$ eğrisi

Bulunan bu kararlılık sabitleri yardımı ile koşulu oluşum sabitinin pH'a bağlı olarak değişimi (6.115) formülü ile hesaplandı ve grafiği çizildi (Grafik-6.4.6),

Grafiğin incelenmesinden koşullu oluşum sabitinin pH = 2,00–13,0 arasında $\text{Log}K_C = 11,19$; $K' = 1,55 \cdot 10^{11}$ maksimum değere ulaştığı görülmektedir.

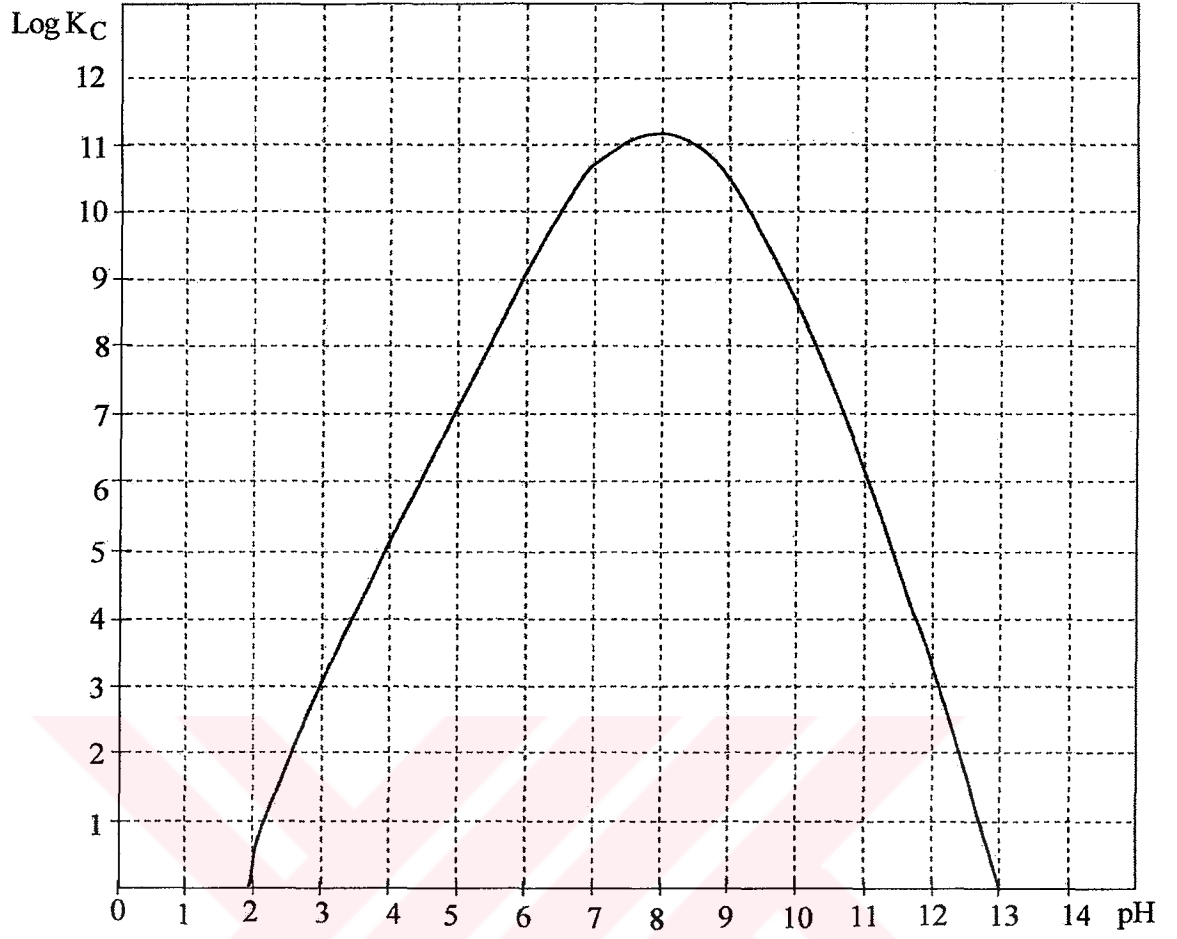
Bakır (II) – L-Asparajin (1:1) bileşimindeki kompleksleride çalışarak kararlılık sabiti

$$\bar{n}_L = 0,5 \quad \text{için} \quad \text{Log}K = 7,93 \quad ; \quad K = 8,51 \cdot 10^7 \quad (6.119)$$

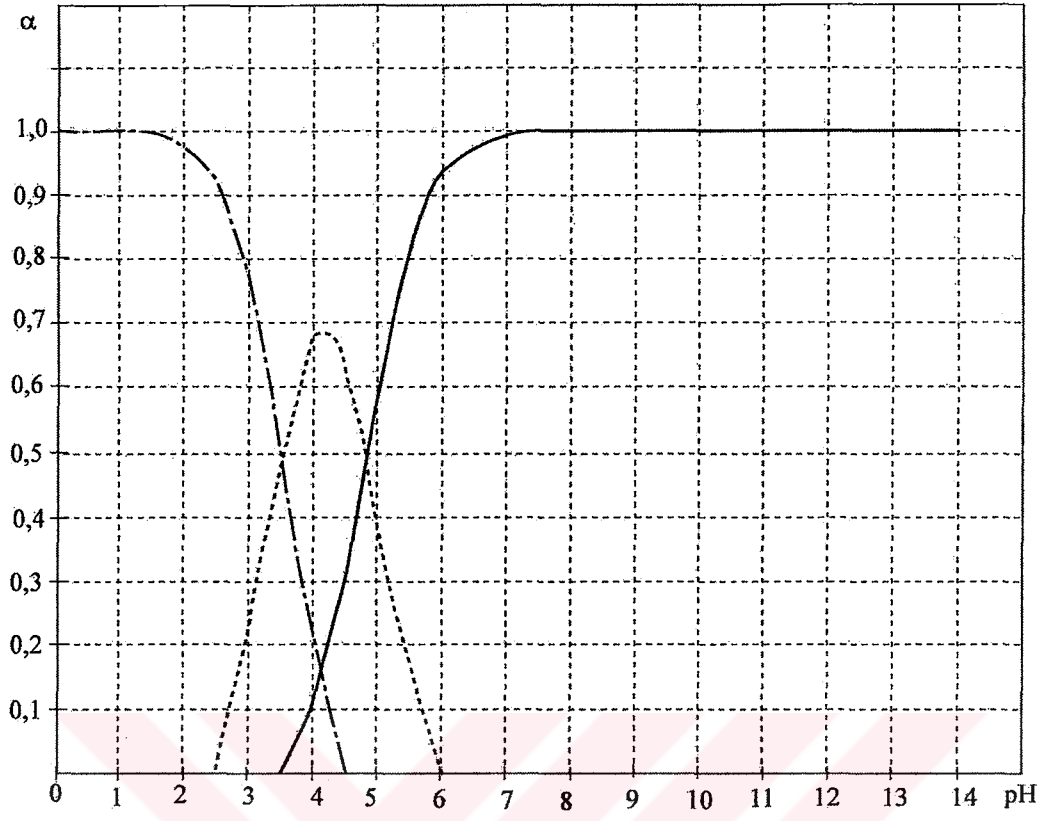
olarak bulundu.

Ligandın protonlanma sabitinden bulunan $\text{p}K_1 = 2,05$; $\text{p}K_2 = 8,85$ değerleri ve kompleksin kararlılık sabitleri $\text{Log}K_1 = 7,92$; $\text{Log}K_2 = 6,60$ kullanılarak pH = 0-14 arasında 0,5 birim aralıklarla hesaplama yapıldı (Grafik-6.4.7).

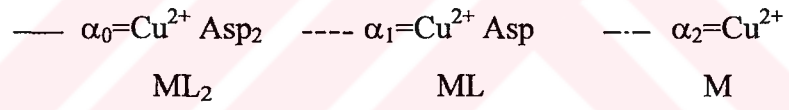
(Grafik-6.4.7) incelendiğinde ML_2 türünün ortaya çıktığı bölgenin koşullu oluşumun (Grafik-6.4.6) maksimum olduğu pH bölgesi ile çakıştığı görülmektedir.



Grafik-6.4.6: Bakır (II) – L-Asparajin kompleksi için koşullu oluşum eğrisi



Grafik-6.4.7: Bakır (II) – L-Asparajin kompleksinin pH'a bağlı bağlı bolluk eğrisi



6.4.3.2. Kobalt(II) – L-Asparajin Kompleksinin İncelenmesi

(Bölüm-6.4.3) de anlatıldığı gibi hazırlanan titrasyon karışımları potansiyometrik olarak titre edildi. Potansiyometrik titrasyon sonuçları (Çizelge-6.4.5) de potansiyometrik titrasyon eğrileri (Grafik-6.4.8) de verilmiştir.

Titrasyon sırasında başlangıçta renksiz olan çözelti pH = 9,38 de yeşilimsi mavi renk ve bulanıklık başladı, titrasyon sonunda yeşilimsi mavi çözelti ve çökelti meydana geldi

Potansiyometrik titrasyon eğrilerinin (Grafik-6.4.8) incelenmesinde Ligand ve Ligand + Metal eğrilerinin ayrıldıkları yani kompleksleşmenin ortaya çıktığı görülmektedir.

Potansiyometrik titrasyon eğrilerinden (6.105) ve (6.106) formülleri kullanılarak \bar{n}_L ve pL değerleri hesaplandı. pH = 4,25 – 8,25 arası kompleks oluşumu meydana geldi. pH = 8,25'ten sonra pL değerleri hesaplanamadı. Sonuçlar (Çizelge-6.4.6) da verilmiştir. Bulunan değerler yardımıyla $\bar{n}_L = f(pL)$ grafiği çizildi (Grafik-6.4.9).

Buradan Kobalt(II) – L-Asparajin kompleksinin (1: 2) kararlılık sabitleri

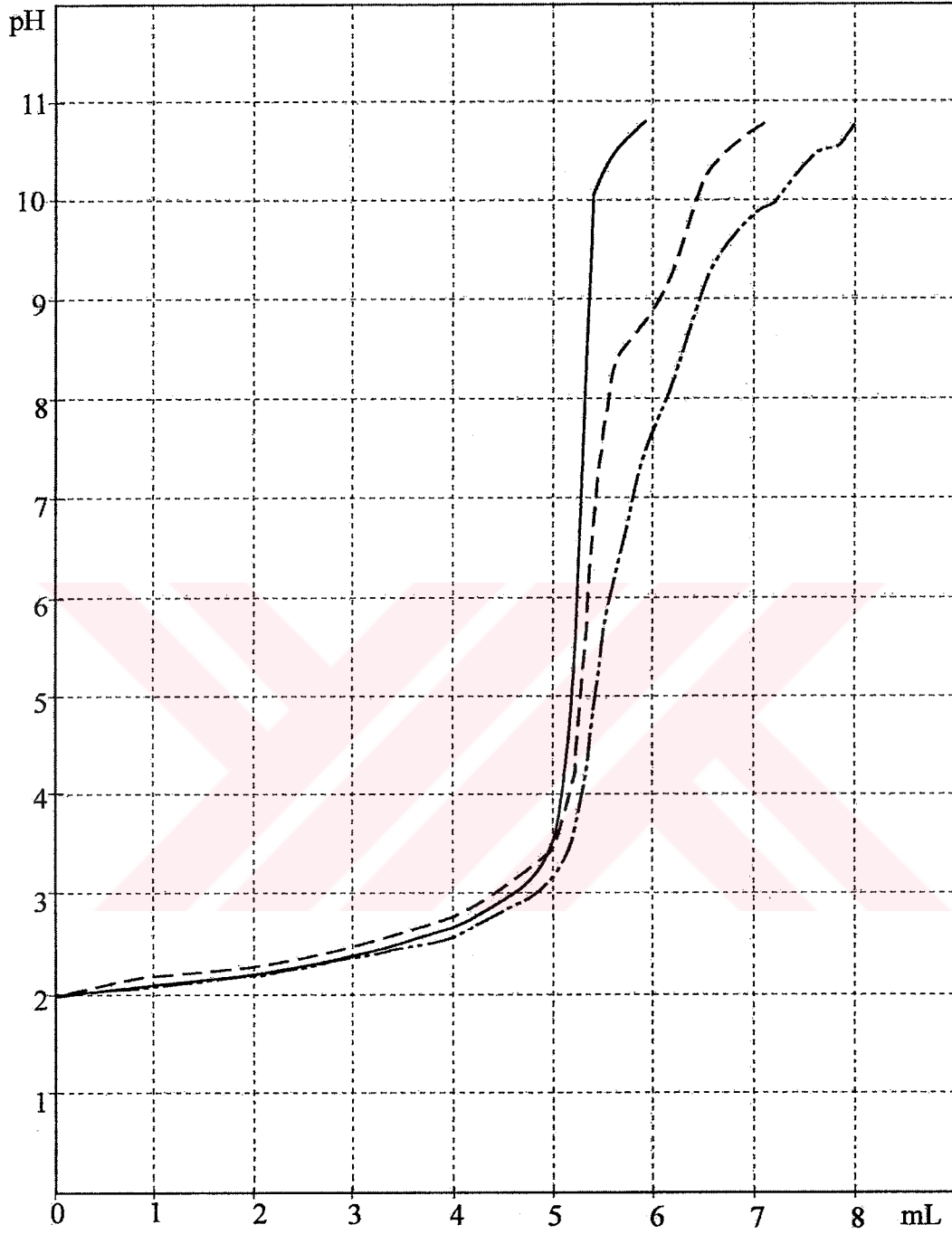
$$\bar{n}_L = 0,5 \quad \text{için} \quad \text{Log}K_1 = 5,30 \quad ; \quad K_1 = 2,00 \cdot 10^5 \quad (6.120)$$

$$\bar{n}_L = 1,5 \quad \text{için} \quad \text{Log}K_2 = 3,97 \quad ; \quad K_2 = 9,33 \cdot 10^3 \quad (6.121)$$

olarak bulundu

Çizelge-6.4.5: Kobalt(II) – L – Asparajin kompleksi için potansiyometrik titrasyon değerleri

mL	pH	mL	pH
0,0	2,02	4,2	2,71
0,2	2,03	4,4	2,80
0,4	2,05	4,6	2,90
0,6	2,06	4,8	3,04
0,8	2,08	5,0	3,23
1,0	2,10	5,2	3,56
1,2	2,12	5,4	5,04
1,4	2,15	5,6	6,34
1,6	2,17	5,8	7,14
1,8	2,20	6,0	7,66
2,0	2,23	6,2	8,21
2,2	2,26	6,4	8,91
2,4	2,29	6,6	9,38
2,6	2,32	6,8	9,66
2,8	2,36	7,0	9,88
3,0	2,40	7,2	10,03
3,2	2,44	7,4	10,26
3,4	2,48	7,6	10,46
3,6	2,53	7,8	10,65
3,8	2,59	8,0	10,81
4,0	2,65		

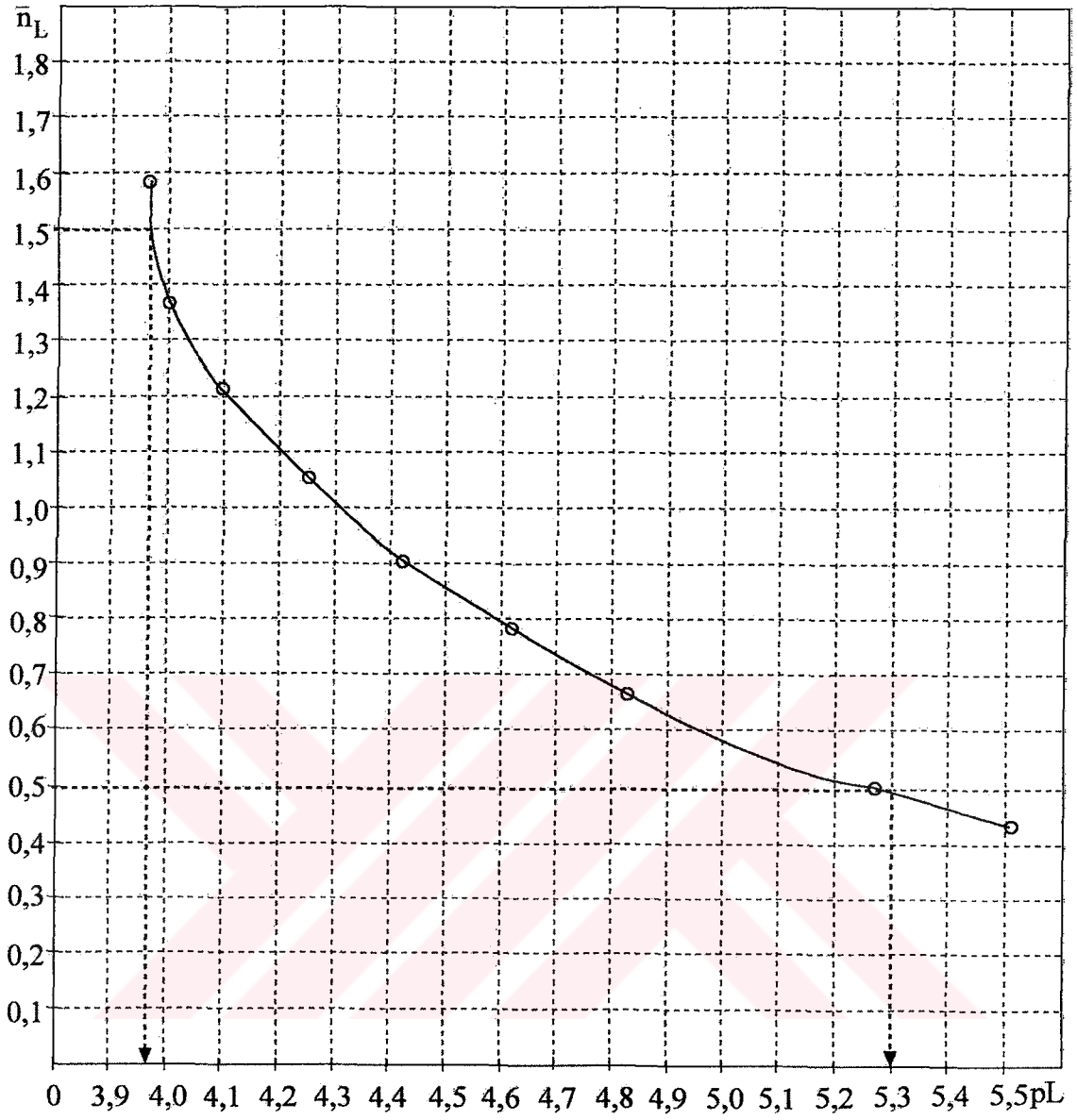


Grafik-6.4.8: Kobalt (II) – L-Asparajin kompleksi için potansiyometrik titrasyon eğrisi

- HClO₄
- - - HClO₄ + L-Asparajin
- · - · HClO₄ + L-Asparajin + Co(II)

Çizelge-6.4.6: Kobalt(II) – L – Asparajin'in kompleksi için \bar{n}_L ve pL değerleri

pH	V ₃	pL	\bar{n}_L
4,25	5,30	7,18	0,12
4,50	5,35	6,95	0,21
4,75	5,38	6,70	0,23
5,00	5,40	6,45	0,24
5,25	5,44	6,22	0,30
5,50	5,47	5,98	0,33
5,75	5,50	5,74	0,37
6,00	5,55	5,51	0,44
6,25	5,59	5,28	0,51
6,50	5,65	5,06	0,62
6,75	5,70	4,83	0,67
7,00	5,78	4,64	0,82
7,25	5,84	4,43	0,91
7,50	5,93	4,26	1,07
7,75	6,02	4,10	1,22
8,00	6,10	3,98	1,37
8,25	6,20	3,97	1,59



Grafik-6.4.9: Kobalt (II) - L-Asparajin kompleksi için $\bar{n}_L = f(pL)$ eğrisi

Bulunan bu kararlılık sabitleri yardımı ile koşullu oluşum sabitinin pH'a bağlı olarak değişimi (6.115) formülü ile hesaplandı ve grafiği çizildi (Grafik-6.4.10).

Grafiğin incelenmesinden koşullu oluşum sabitinin, pH = 4,00-13,5 arasında $\text{Log}K_C = 8,87$; $K' = 7,41 \cdot 10^8$ maksimum değere ulaştığı görülmektedir.

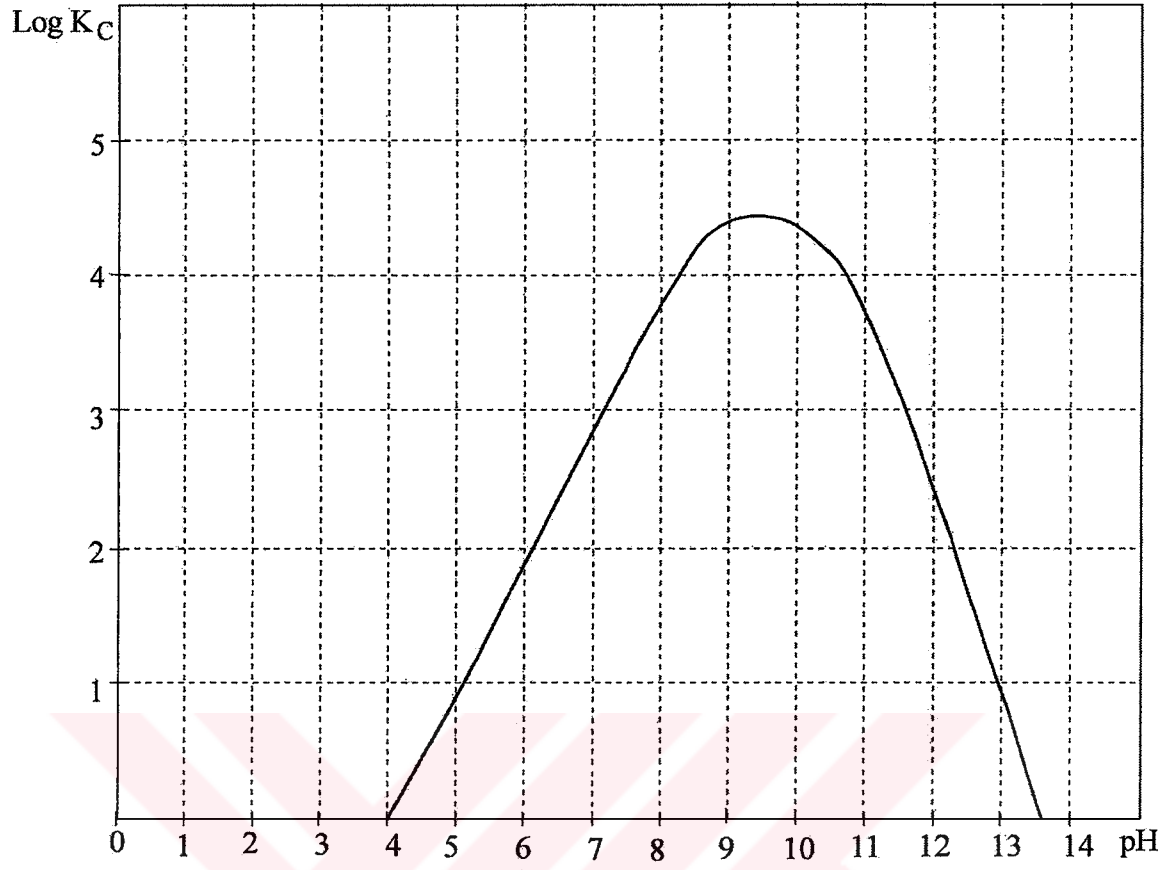
Kobalt (II) – L-Asparajin'in (1:1) bileşimindeki kompleksleride çalışılarak kararlılık sabiti

$$\bar{n}_L = 0,5 \quad \text{için} \quad \text{Log}K = 4,63; \quad K = 4,27 \cdot 10^4 \quad (6.122)$$

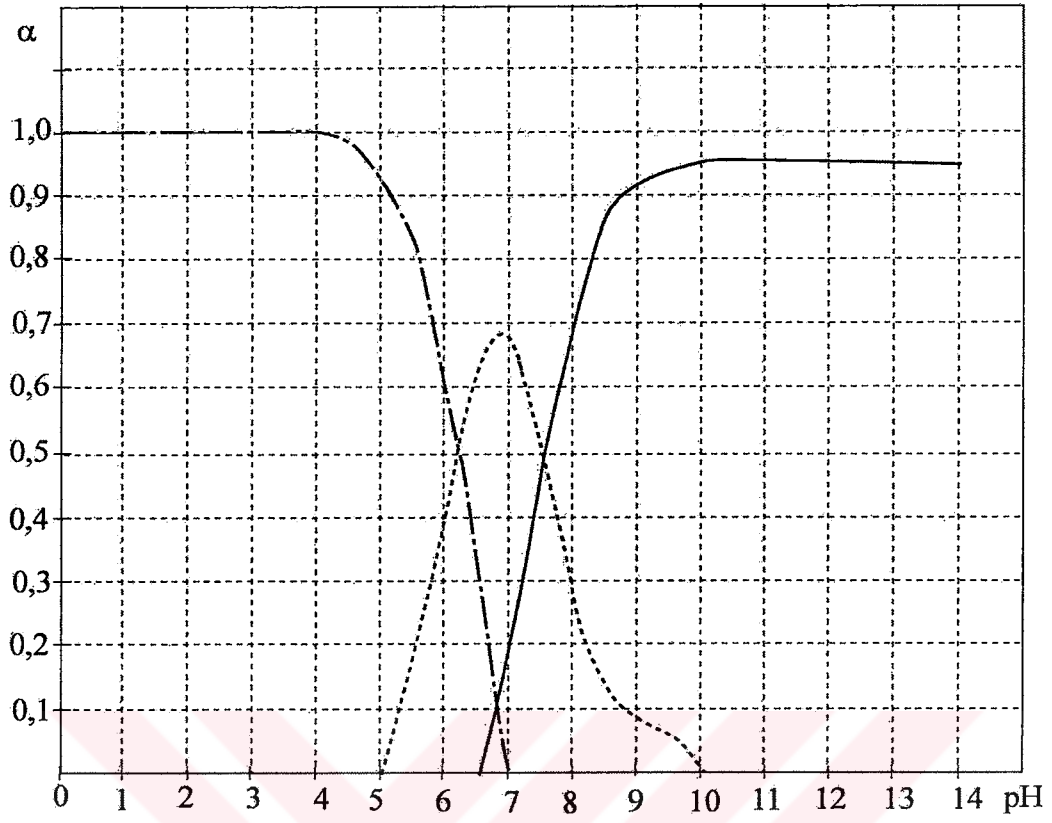
olarak bulundu.

Ligandın protonlanma sabitinden bulunan $\text{p}K_1 = 2,05$; $\text{p}K_2 = 8,85$ değerleri ve kompleksin kararlılık sabitleri $\text{Log}K_1 = 5,30$ ve $\text{Log}K_2 = 3,97$ kullanılarak pH = 0-14 arasında 0,5 birim aralıklarla hesaplama yapıldı. (Grafik-6.4.11)

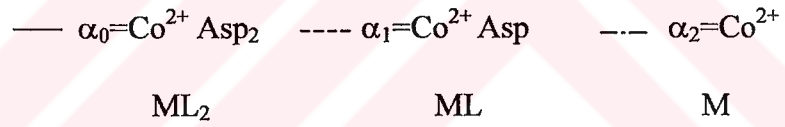
(Grafik-6.4.11) incelendiğinde ML_2 türünün ortaya çıktığı ve koşullu oluşumun (Grafik-6.4.10) maksimum olduğu pH bölgesi ile çakıştığı görülmektedir.



Grafik-6.4.10: Kobalt(II) - L-Asparajin kompleksi için koşullu oluşum eğrisi



Grafik-6.4.11: Kobalt (II) – L-Asparajin kompleksinin pH'a bağlı bağıl bolluk eğrisi



6.4.3.3. Çinko(II) – L-Asparajin Kompleksinin İncelenmesi

(Bölüm-6.4.3) de anlatıldığı gibi hazırlanan titrasyon karışımları potansiyometrik olarak titre edildi. Potansiyometrik titrasyon sonuçları (Çizelge-6.4.7) de ve potansiyometrik titrasyon eğrileri (Grafik-6.4.12) de verilmiştir.

Titrasyon sırasında başlangıçta renksiz olan çözeltide titrasyon sonunda renksiz bir çözelti elde edildi, herhangi bir çökelti oluşumu meydana gelmedi.

Potansiyometrik titrasyon eğrilerinin (Grafik-6.4.12) incelenmesinde Ligand ve Ligand + Metal eğrilerinin ayrıldıkları yani kompleksleşmenin ortaya çıktığı görülmektedir.

Potansiyometrik titrasyon eğrilerinden (6.105) ve (6.106) formülleri kullanılarak \bar{n}_L ve pL değerleri hesaplandı. pH = 7,25 – 9,25 arası kompleks oluşumu meydana geldi. pH = 9,25' ten sonra pL değerleri hesaplanamadı. Sonuçlar (Çizelge-6.4.8) de verilmiştir. Bulunan değerler yardımıyla $\bar{n}_L = f(pL)$ grafiği çizildi (Grafik-6.4.13).

Buradan Çinko(II) – L-Asparajin kompleksinin (1:2) kararlılık sabitleri

$$\bar{n}_L = 0,5 \quad \text{için} \quad \text{Log}K_1 = 4,00 \quad ; \quad K_1 = 1,00 \cdot 10^4 \quad (6.123)$$

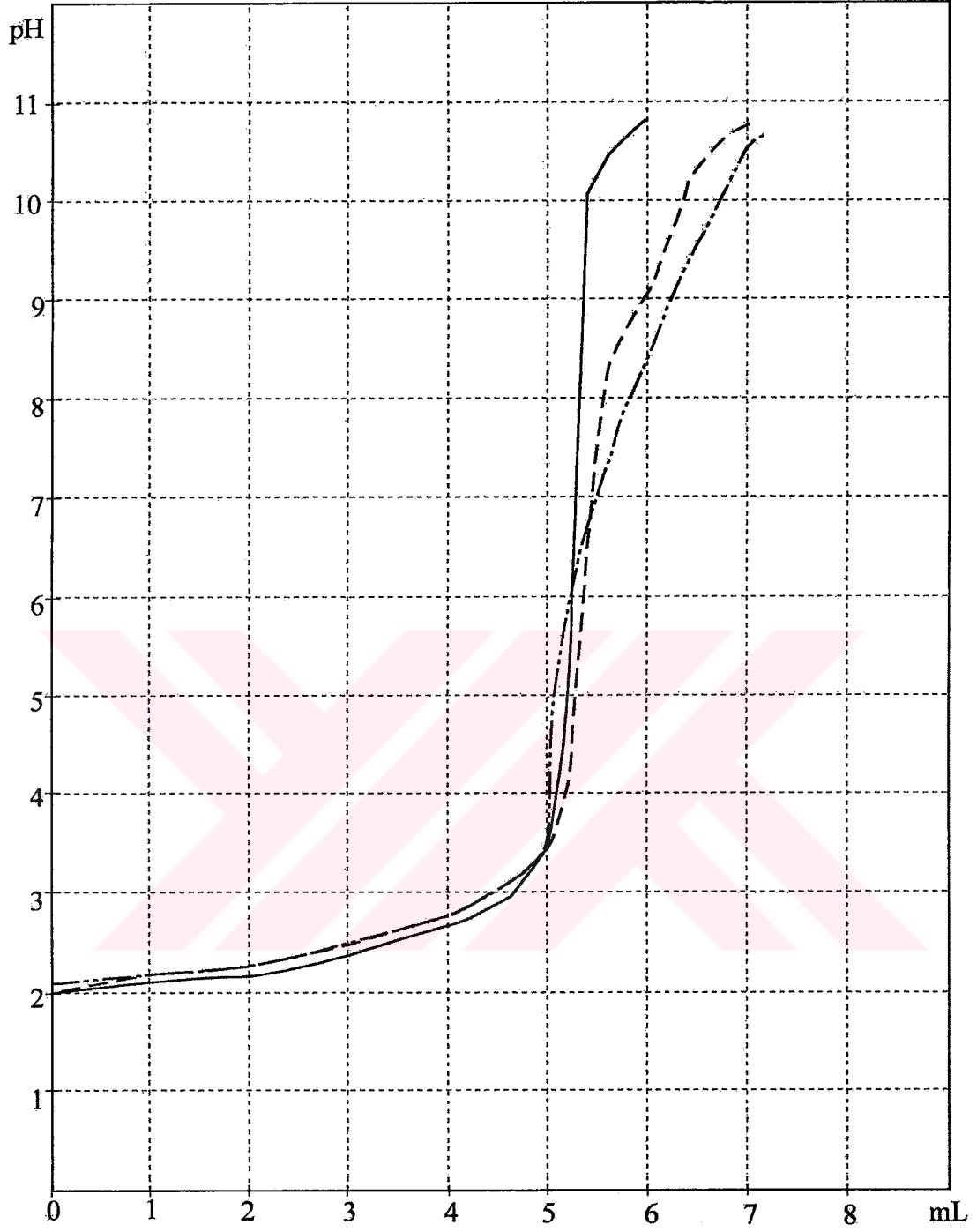
$$\bar{n}_L = 1,5 \quad \text{için} \quad \text{Log}K_2 = 3,47 \quad ; \quad K_2 = 2,95 \cdot 10^3 \quad (6.124)$$

olarak bulundu.

Bulunan bu kararlılık sabitleri yardımı ile koşullu oluşum sabitinin pH'a bağlı olarak değişimi (6.115) formülü ile hesaplandı ve grafiği çizildi (Grafik-6.4.14).

Çizelge-6.4.7: Çinko(II) – L – Asparajin kompleksi için titrasyon değerleri

mL	pH	mL	pH
0,0	2,12	4,2	2,93
0,2	2,13	4,4	3,05
0,4	2,15	4,6	3,21
0,6	2,17	4,8	3,47
0,8	2,19	5,0	4,49
1,0	2,21	5,2	5,96
1,2	2,24	5,4	6,75
1,4	2,26	5,6	7,36
1,6	2,29	5,8	7,98
1,8	2,31	6,0	8,46
2,0	2,34	6,2	8,99
2,2	2,38	6,4	9,38
2,4	2,41	6,6	9,75
2,6	2,44	6,8	10,20
2,8	2,48	7,0	10,56
3,0	2,52	7,2	10,74
3,2	2,57		
3,4	2,64		
3,6	2,70		
3,8	2,76		
4,0	2,84		

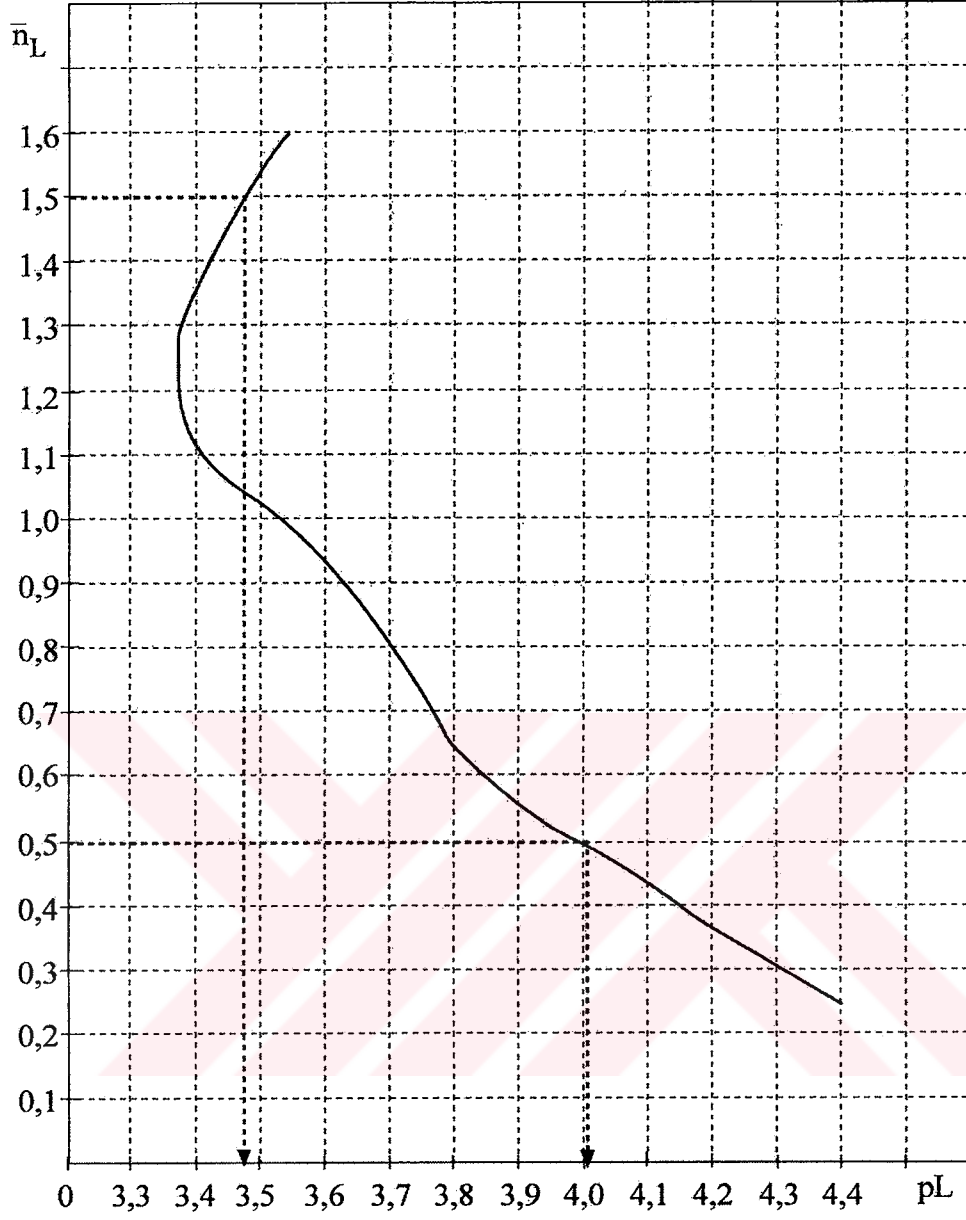


Grafik-6.4.12: Çinko (II) – L-Asparajin kompleksi için potansiyometrik titrasyon eğrisi

- HClO₄
- HClO₄ + L-Asparajin
- .-.- HClO₄ + L-Asparajin + Zn(II)

Çizelge-6.4.8: Çinko(II) – L – Asparajin kompleksi için \bar{n}_L ve pL değerleri

PH	V ₃	pL	\bar{n}_L
6,75	5,38	4,79	$-7,05.10^{-2}$
7,00	5,45	4,56	$4,70.10^{-2}$
7,25	5,55	4,37	0,26
7,50	5,63	4,16	0,39
7,75	5,71	3,96	0,51
8,00	5,80	3,78	0,66
8,25	5,90	3,65	0,88
8,50	6,00	3,52	1,01
8,75	6,10	3,40	1,10
9,00	6,20	3,37	1,28
9,25	6,30	3,57	1,60



Grafik-6.4.13: Çinko (II) - L-Asparajin kompleksi için $\bar{n}_L = f(pL)$ eğrisi

Grafiğin incelenmesinden koşullu oluşum sabitinin, $pH = 5,00 - 12,0$ arasında $\text{Log}K_C = 5,96$; $K' = 9,12 \cdot 10^5$ maksimum değere ulaştığı görülmektedir.

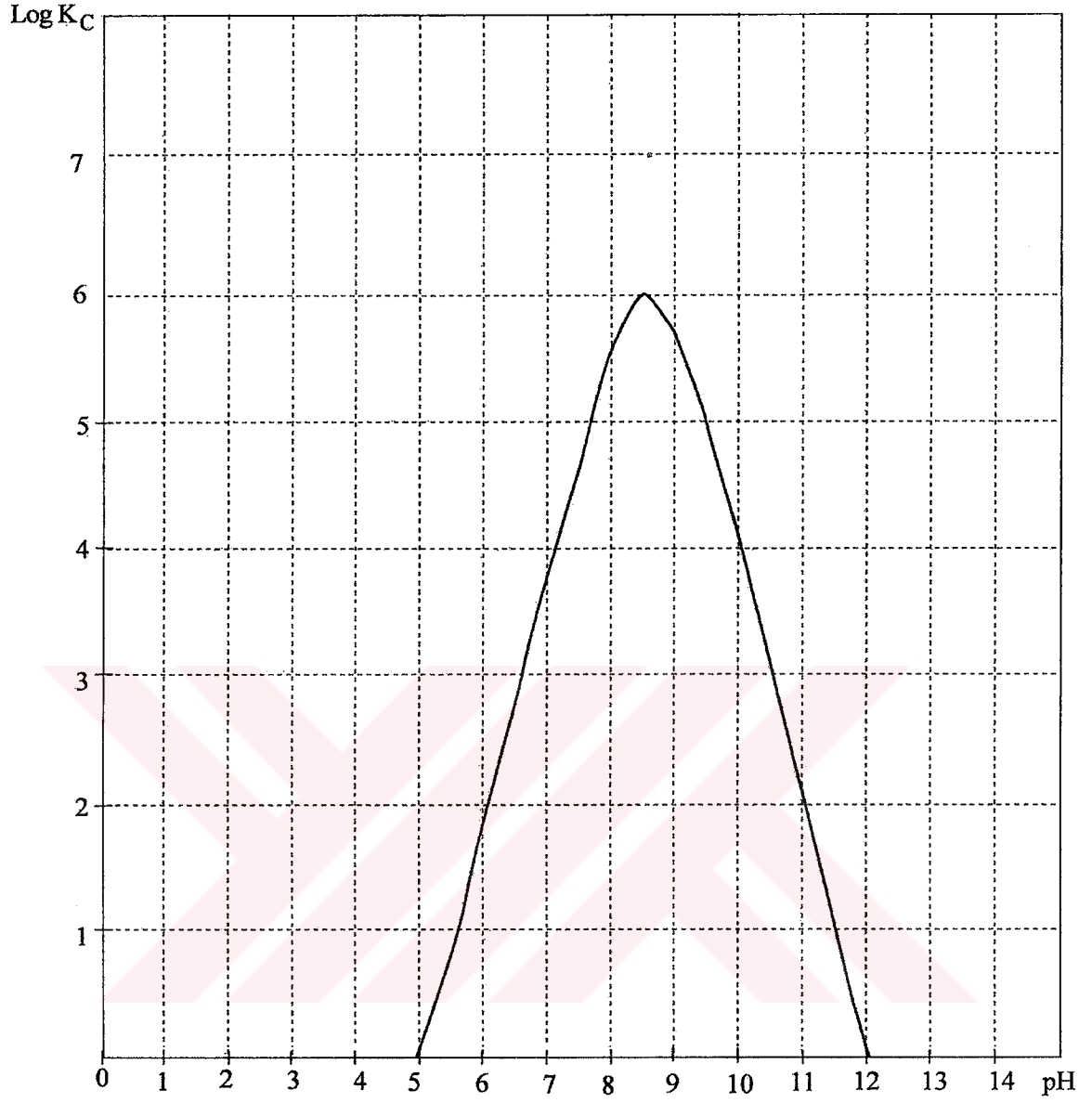
Çinko (II) – L-Asparajin (1:1) bileşimindeki kompleksleride çalışılarak kararlılık sabiti

$$\bar{n}_L = 0,5 \quad \text{için} \quad \text{Log}K = 4,90 \quad ; \quad K = 7,94 \cdot 10^4 \quad (6.125)$$

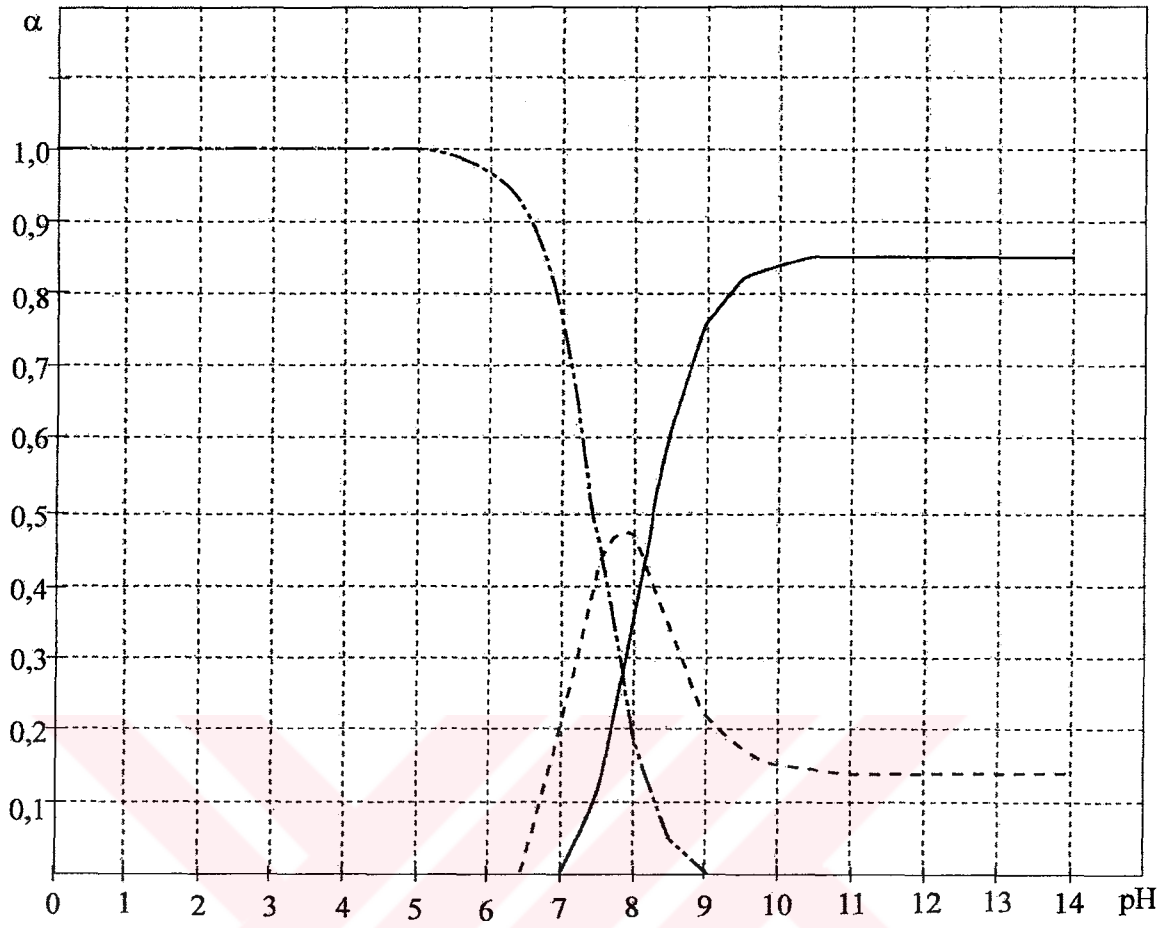
olarak bulundu.

Ligandın protonlanma sabitinden bulunan $pK_1 = 2,05$ ve $pK_2 = 8,85$ değerleri ve kompleksin kararlılık sabitleri $\text{Log}K_1 = 4,00$ ve $\text{Log}K_2 = 3,47$ kullanılarak $pH = 0-14$ arasında 0,5 birim aralıklarla hesaplama yapıldı (Grafik-6.4.15).

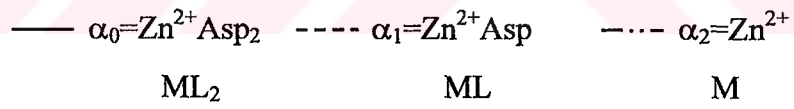
(Grafik-6.4.15) incelendiğinde ML_2 türünün ortaya çıktığı bölgenin koşullu oluşumun (Grafik-6.4.14) maksimum olduğu pH bölgesi ile çakıştığı görülmektedir.



Grafik-6.4.14: Çinko (II) – L-Asparajin kompleksi için koşullu oluşum eğrisi



Grafik-6.2.15: Çinko (II) – L-Asparajin kompleksinin pH'a bağlı bağıl bolluk eğrisi



6.4.3.4. Kadmiyum(II) – L-Asparajin Kompleksinin İncelenmesi

(Bölüm-6.4.3) de anlatıldığı gibi hazırlanan titrasyon karışımları potansiyometrik olarak titre edildi. Potansiyometrik titrasyon sonuçları (Çizelge-6.4.9) da ve potansiyometrik titrasyon eğrileri (Grafik-6.4.16) da verilmiştir.

Titrasyon sırasında başlangıçta renksiz olan Cd(II) – L-Asparajin kompleks çözeltisinde pH = 8,86'da bulanıklık meydana geldi, titrasyon sonunda renksiz çözelti ve beyaz çökelti meydana geldi.

Potansiyometrik titrasyon eğrilerinin (Grafik-6.4.16) incelenmesinde Ligand ve Ligand + Metal eğrilerinin ayrıldıkları yani kompleksleşmenin ortaya çıktığı görülmektedir.

Potansiyometrik titrasyon eğrilerinden (6.105) ve (6.106) formülleri kullanılarak \bar{n}_L ve pL değerleri hesaplandı. pH = 5,25 – 9,25 arası kompleks oluşumu meydana geldi. pH = 9,25' ten sonra pL değerleri hesaplanamadı. Sonuçlar (Çizelge-6.4.10) da verilmiştir. Bulunan değerler yardımıyla $\bar{n}_L = f(pL)$ grafiği çizildi (Grafik-6.4.17).

Buradan Kadmiyum(II) – L-Asparajin kompleksinin (1:2) kararlılık sabitleri

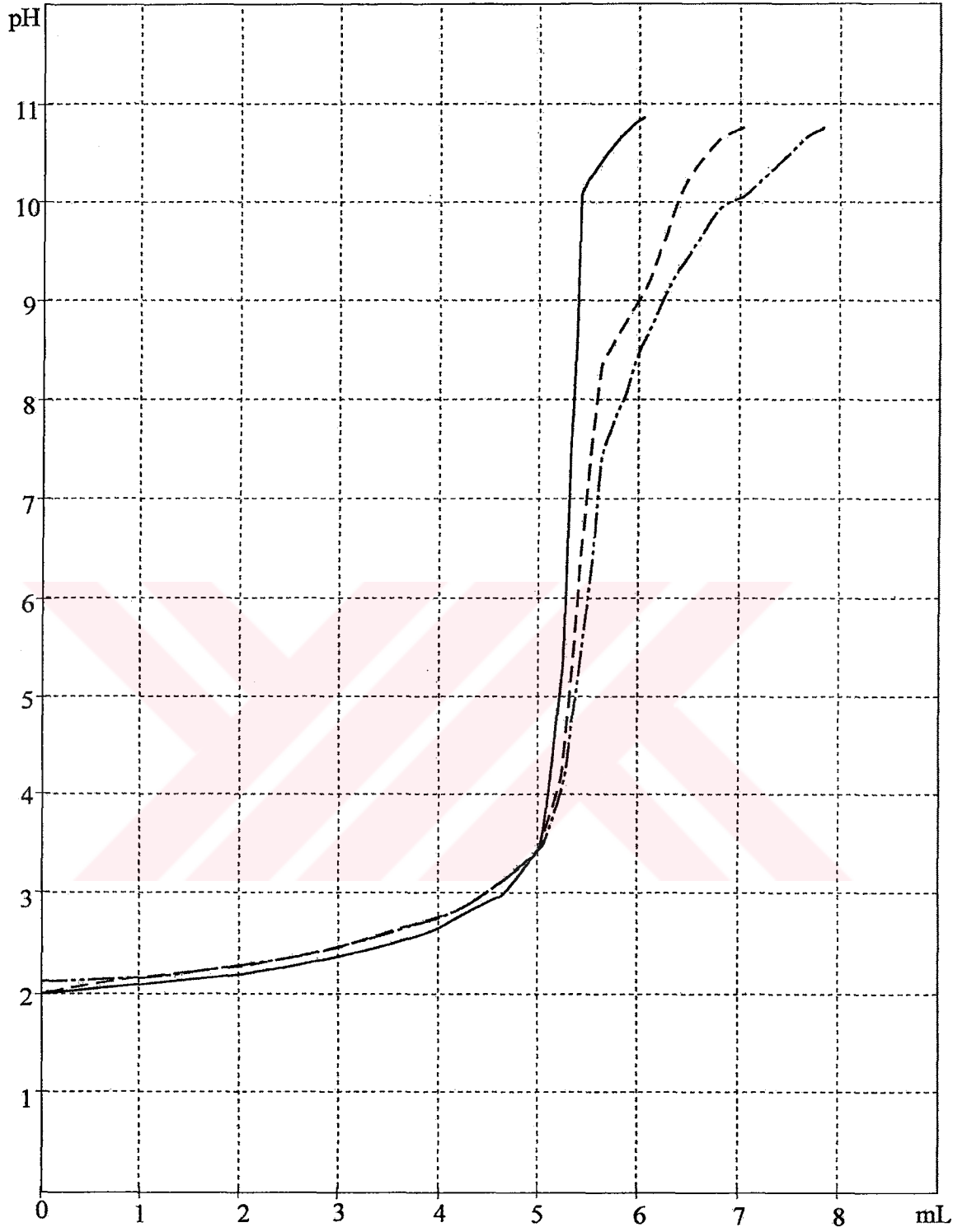
$$\bar{n}_L = 0,5 \quad \text{için} \quad \text{Log}K_1 = 3,93 \quad ; \quad K_1 = 8,51 \cdot 10^3 \quad (6.126)$$

$$\bar{n}_L = 1,5 \quad \text{için} \quad \text{Log}K_2 = 3,46 \quad ; \quad K_2 = 2,88 \cdot 10^3 \quad (6.127)$$

olarak bulundu

Çizelge-6.4.9: Kadmiyum(II) – L – Asparajin kompleksi için titrasyon değerleri

mL	pH	mL	pH
0,0	2,10	4,2	2,84
0,2	2,12	4,4	2,94
0,4	2,14	4,6	3,06
0,6	2,16	4,8	3,22
0,8	2,18	5,0	3,47
1,0	2,20	5,2	4,08
1,2	2,22	5,4	5,57
1,4	2,24	5,6	7,46
1,6	2,27	5,8	8,04
1,8	2,29	6,0	8,60
2,0	2,32	6,2	8,98
2,2	2,35	6,4	9,36
2,4	2,38	6,6	9,67
2,6	2,42	6,8	9,95
2,8	2,46	7,0	10,13
3,0	2,50	7,2	10,33
3,2	2,54	7,4	10,54
3,4	2,58	7,6	10,70
3,6	2,64	7,8	10,82
3,8	2,69		
4,0	2,76		

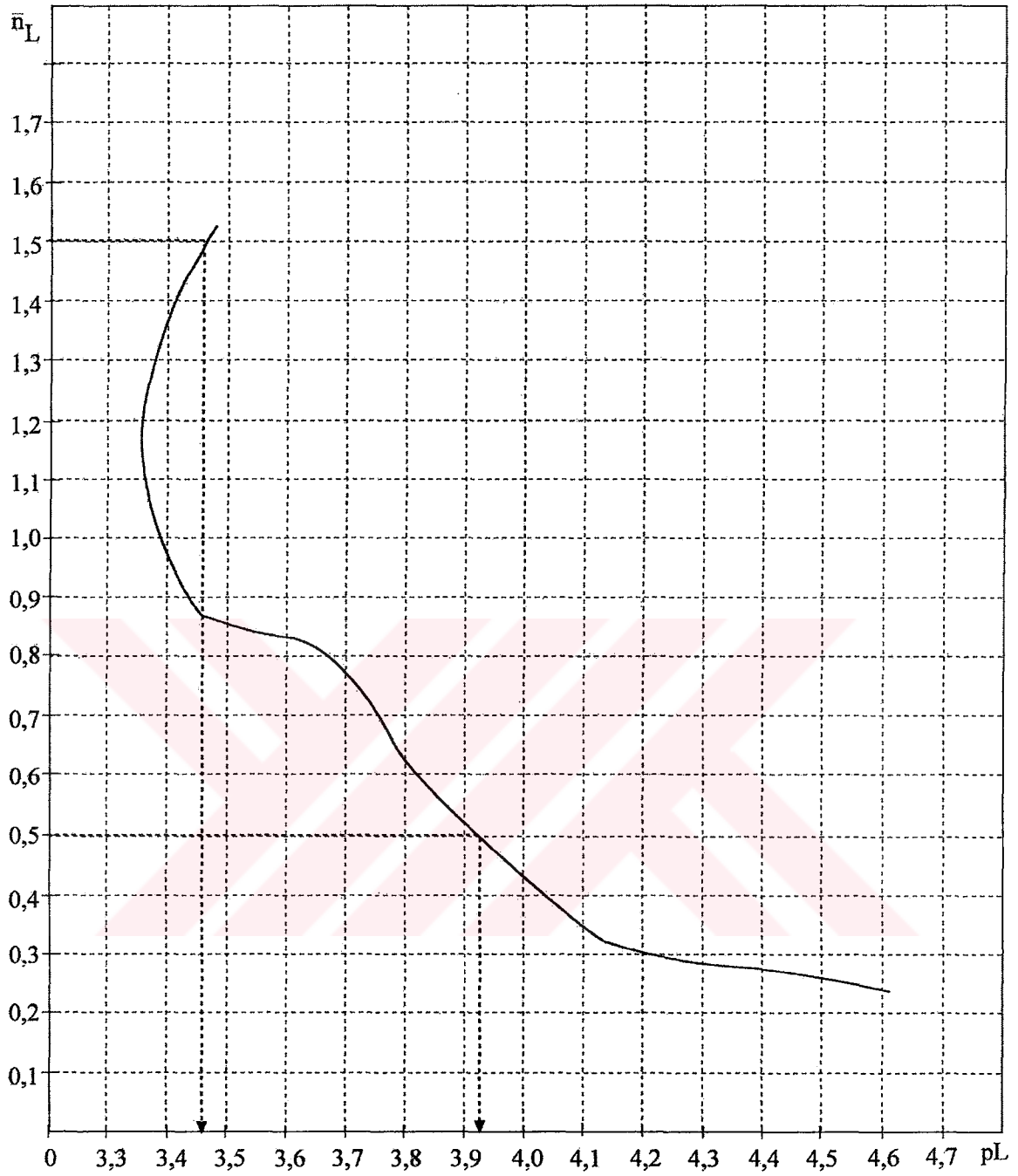


Grafik-6.4.16: Kadmiyum (II) – L-Asparajin kompleksi için potansiyometrik titrasyon eğrisi

- HClO₄
- - - HClO₄ + L-Asparajin
- · - · HClO₄ + L-Asparajin + Cd(II)

Çizelge-6.4.10: Kadmiyum(II) – L – Asparajin kompleksi için \bar{n}_L ve pL değerleri

pH	V ₃	pL	\bar{n}_L
5,25	5,35	6,33	0,15
5,50	5,38	6,09	0,18
5,75	5,40	5,84	0,20
6,00	5,43	5,60	0,20
6,25	5,45	5,35	0,21
6,50	5,48	5,10	0,21
6,75	5,50	4,85	0,21
7,00	5,53	4,61	0,24
7,25	5,56	4,38	0,28
7,50	5,60	4,14	0,32
7,75	5,70	3,95	0,49
8,00	5,80	3,78	0,66
8,25	5,88	3,63	0,83
8,50	5,95	3,46	0,87
8,75	6,08	3,37	1,03
9,00	6,20	3,37	1,28
9,25	6,29	3,48	1,53



Grafik-6.4.17: Kadmiyum (II) - L-Asparajin kompleksi için $\bar{n}_L = f(pL)$ eğrisi

Bulunan bu kararlılık sabitleri yardımı ile koşullu oluşum sabitinin pH'a bağlı olarak değişimi (6.115) formülü ile hesaplandı ve grafiği çizildi (Grafik-6.4.18).

Grafiğin incelenmesinden koşullu oluşum sabitinin, pH = 5,00–13,5 arasında $\text{Log}K_C = 6,99$; $K' = 9,77 \cdot 10^6$ maksimum değere ulaştığı görülmektedir.

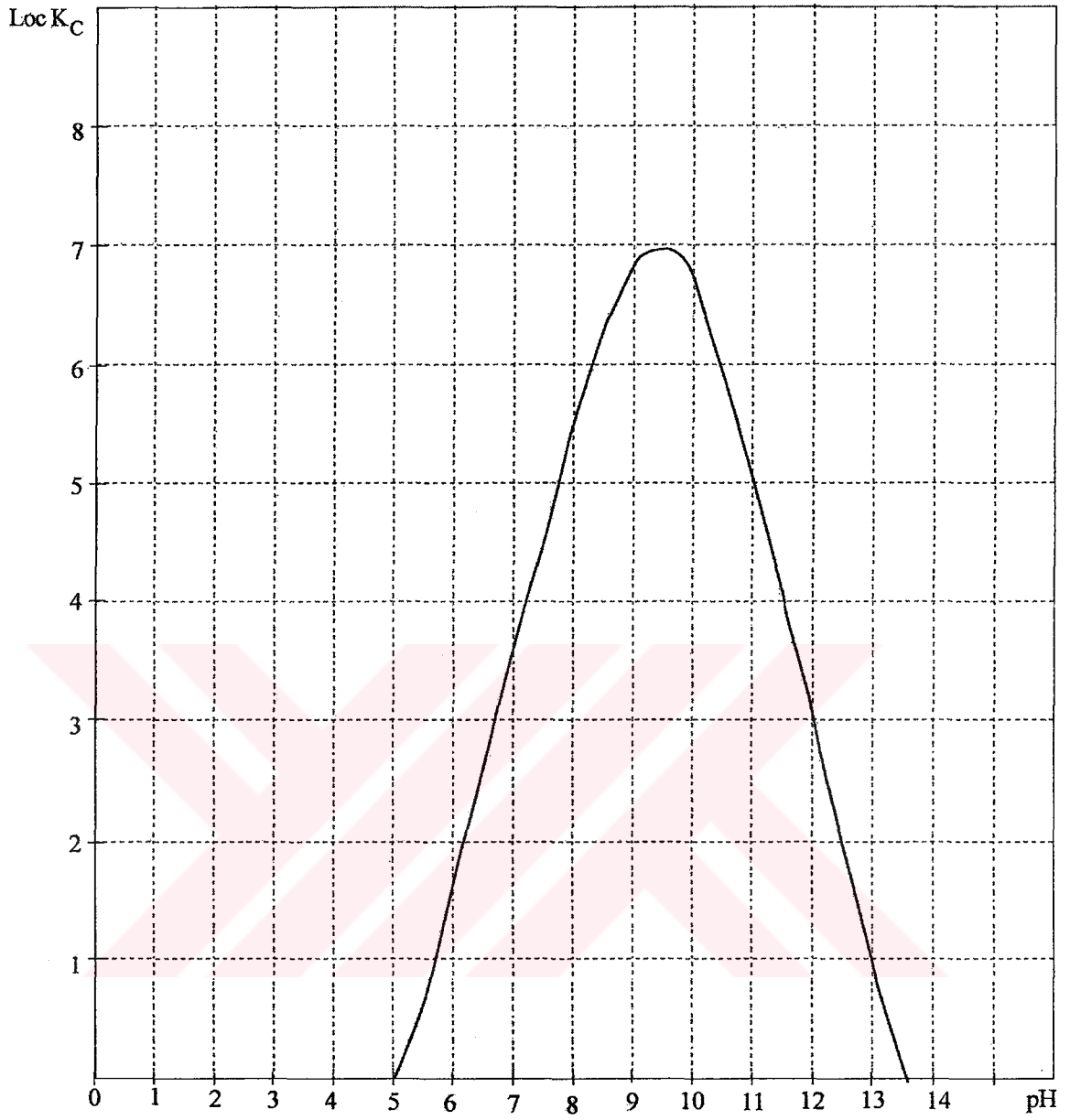
Kadmiyum (II) – L – Asparajin'in (1:1) bileşimindeki kompleksleride çalışarak kararlılık sabiti

$$\bar{n}_L = 0,5 \quad \text{için} \quad \text{Log}K = 4,74 \quad ; \quad K = 5,50 \cdot 10^4 \quad (6.128)$$

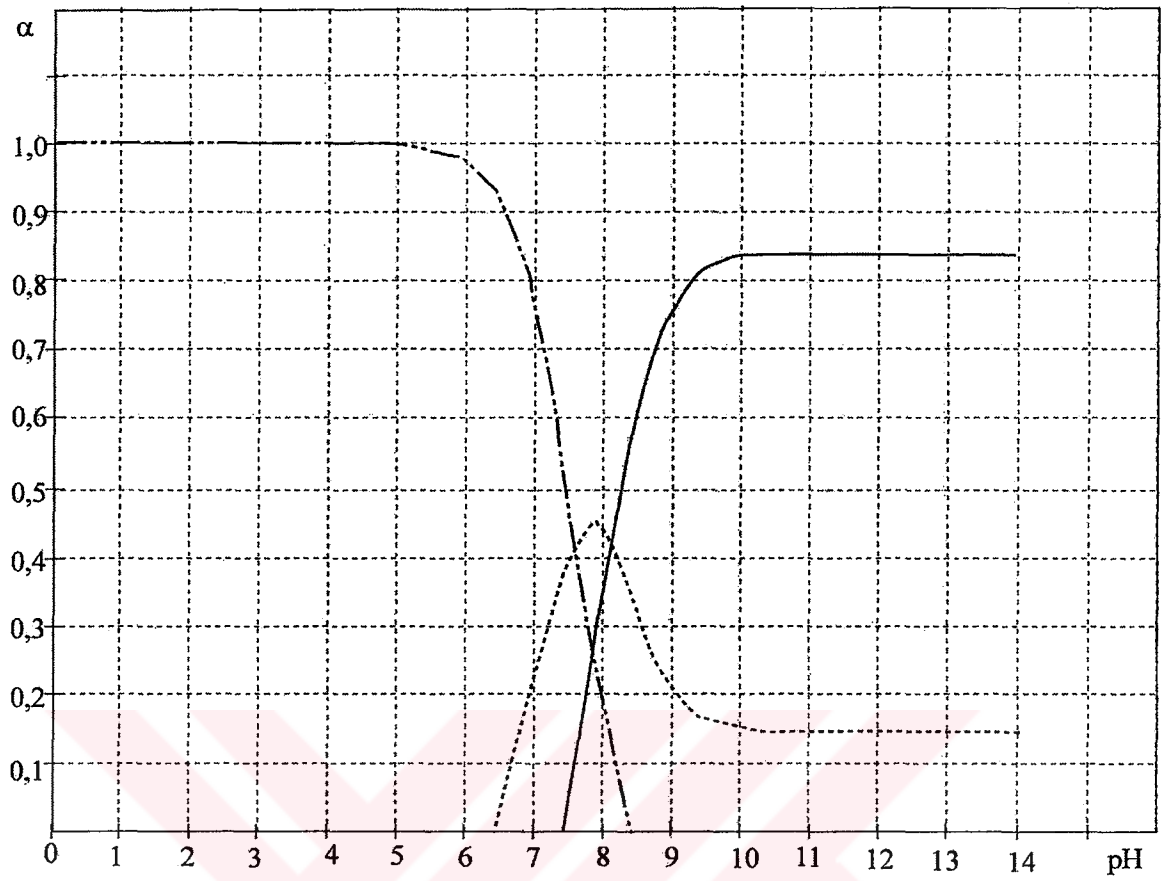
olarak bulundu.

Ligandın protonlanma sabitinden bulunan $\text{p}K_1 = 2,05$ ve $\text{p}K_2 = 8,85$ değerleri ve kompleksin kararlılık sabitleri $\text{Log}K_1 = 3,93$ ve $\text{Log}K_2 = 3,46$ kullanılarak pH = 0-14 arasında 0,5 birim aralıklarla hesaplama yapıldı (Grafik-6.4.19).

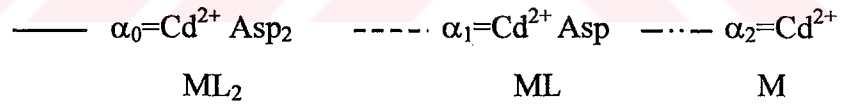
(Grafik-6.4.19) incelendiğinde ML_2 türünün ortaya çıktığı bölgenin koşullu oluşumun (Grafik-6.4.18) maksimum olduğu pH bölgesi ile çakıştığı görülmektedir.



Grafik-6.4.18: Kadmiyum(II) – L-Asparajin kompleksi için koşullu oluşum eğrisi



Grafik-6.4.19: Kadmiyum (II) – L-Asparajin kompleksinin pH'a bağlı bağıllık eğrisi



6.4.3.5. Mangan(II) – L-Asparajin Kompleksinin İncelenmesi

(Bölüm-6.4.3) de anlatıldığı gibi hazırlanan titrasyon karışımları potansiyometrik olarak titre edildi. Potansiyometrik titrasyon sonuçları (Çizelge-6.4.11) de ve potansiyometrik titrasyon eğrileri (Grafik-6.4.20) de verilmiştir.

Titrasyon sırasında başlangıçta renksiz olan çözelti pH = 2,12 den itibaren sarı renkli çözelti meydana geldi ve pH = 5,69 da kahverengi çökelti oluşumu başladı. Titrasyon sonunda sarı renk koyu sarıya dönüştü ve kahverengi çökelti meydana geldi.

Potansiyometrik titrasyon eğrilerinin (Grafik-6.4.20) incelenmesinde Ligand ve Ligand + Metal eğrilerinin ayrıldıkları yani kompleksleşmenin ortaya çıktığı görülmektedir.

Potansiyometrik titrasyon eğrilerinden (6.105) ve (6.106) formülleri kullanılarak \bar{n}_L ve pL değerleri hesaplandı. pH=5,25 – 8,50 arası kompleks oluşumu meydana geldi. pH=8,50' den sonra pL değerleri hesaplanamadı. Sonuçlar (Çizelge-6.4.12) de verilmiştir. Bulunan değerler yardımıyla $\bar{n}_L = f(pL)$ grafiği çizildi. (Grafik-6.4.21).

Buradan Mangan(II) – L – Asparajin kompleksinin kararlılık sabiti

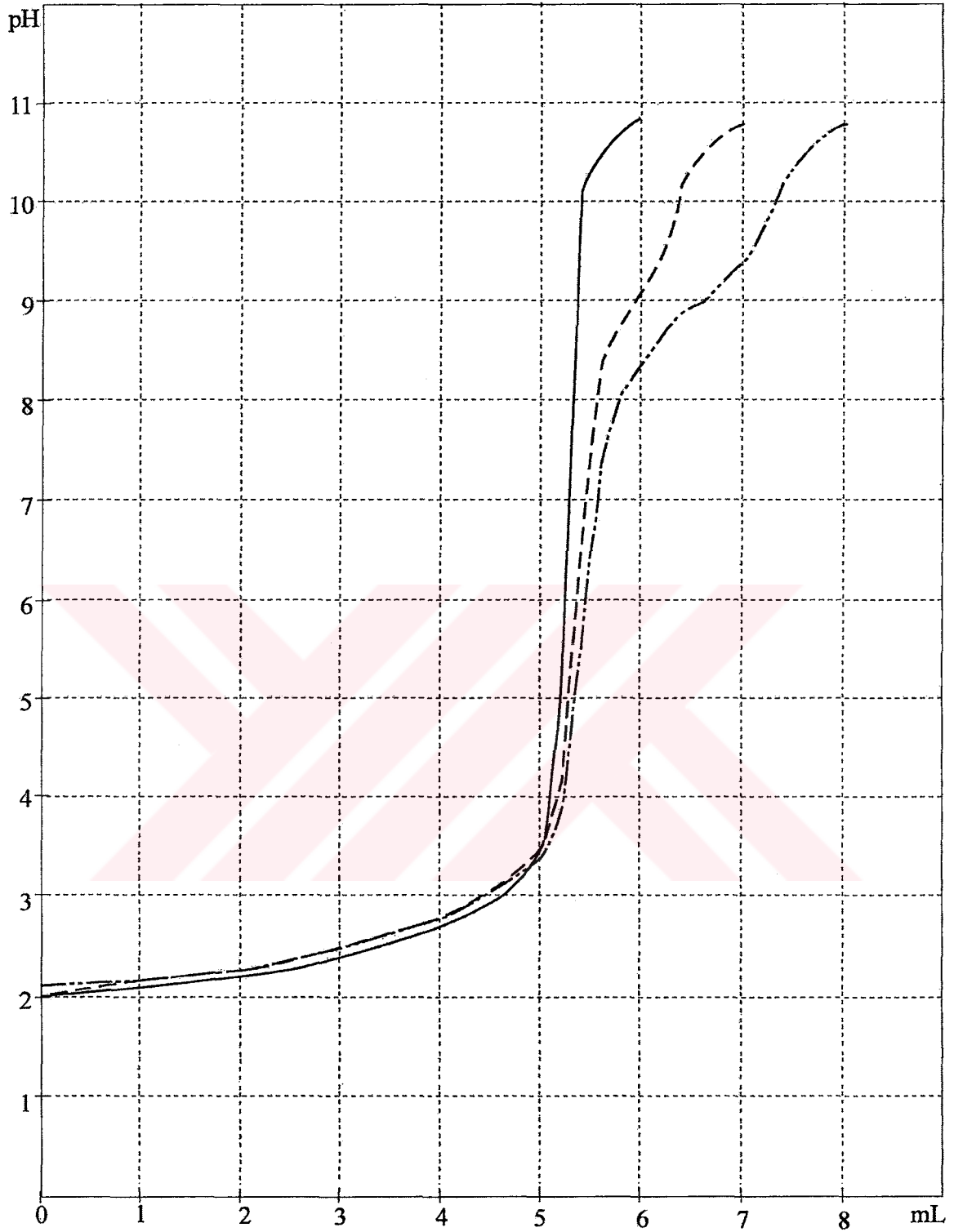
$$\bar{n}_L = 0,5 \quad \text{için} \quad \text{LogK} = 3,93 \quad ; \quad K = 8,51.10^3$$

(6.129)

olarak bulundu

Çizelge-6.4.11: Mangan(II) – L – Asparajin kompleksi için titrasyon değerleri

mL	pH	mL	pH
0,0	2,11	4,2	2,83
0,2	2,12	4,4	2,92
0,4	2,14	4,6	3,03
0,6	2,16	4,8	3,18
0,8	2,17	5,0	3,40
1,0	2,19	5,2	3,87
1,2	2,22	5,4	5,69
1,4	2,24	5,6	7,36
1,6	2,26	5,8	8,13
1,8	2,29	6,0	8,38
2,0	2,32	6,2	8,68
2,2	2,35	6,4	8,86
2,4	2,38	6,6	9,02
2,6	2,41	6,8	9,20
2,8	2,45	7,0	9,37
3,0	2,49	7,2	9,70
3,2	2,53	7,4	10,16
3,4	2,58	7,6	10,47
3,6	2,63	7,8	10,68
3,8	2,69	9,0	10,80
4,0	2,75		

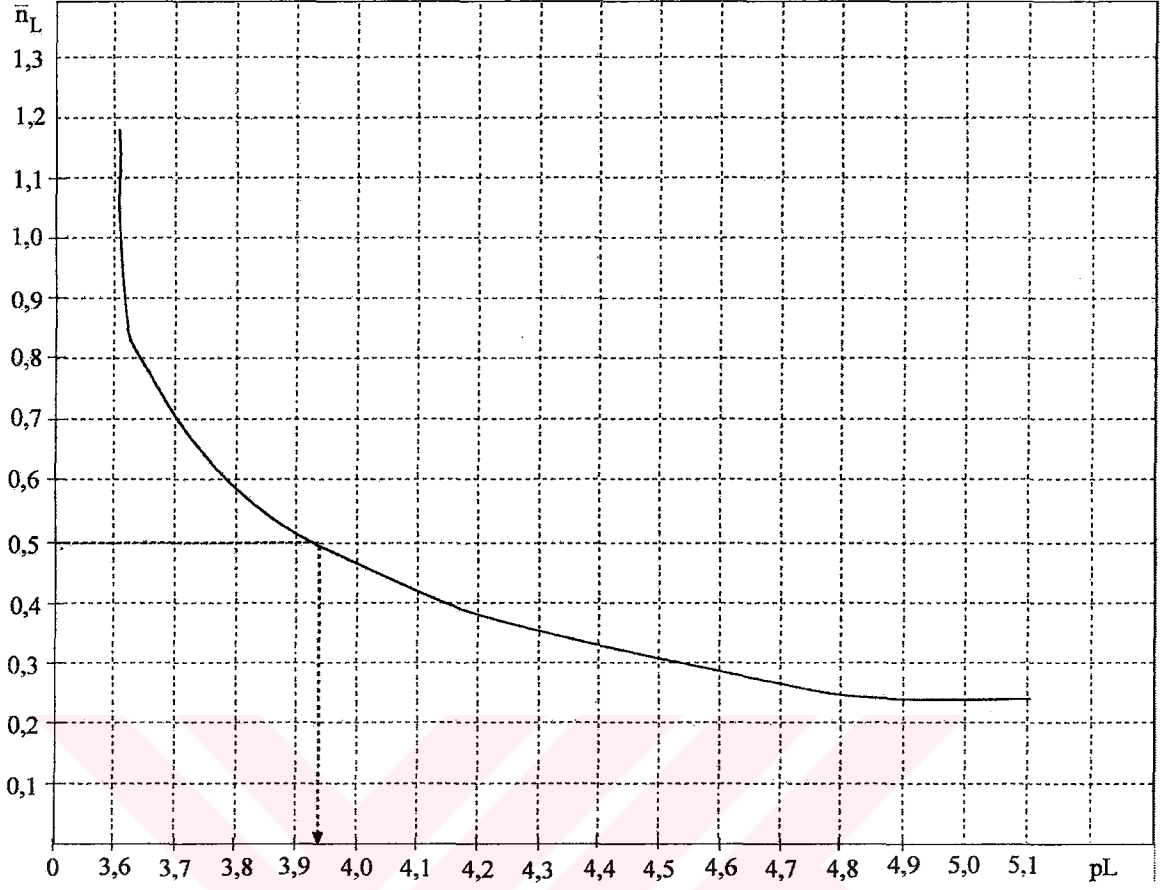


Grafik-6.4.20: Mangan (II) – L-Asparajin kompleksi için potansiyometrik titrasyon eğrisi

- HClO₄
- - - HClO₄ + L-Asparajin
- · - · HClO₄ + L-Asparajin + Mn(II)

Çizelge-6.4.12: Mangan(II) – L – Asparajın kompleksi için \bar{n}_L ve pL değerleri

pH	V ₃	pL	\bar{n}_L
5,25	5,35	6,33	0,15
5,50	5,38	6,09	0,18
5,75	5,40	5,84	0,20
6,00	5,43	5,60	0,20
6,25	5,45	5,35	0,22
6,50	5,49	5,10	0,24
6,75	5,51	4,86	0,24
7,00	5,55	4,62	0,28
7,25	5,58	4,39	0,33
7,50	5,63	4,16	0,39
7,75	5,70	3,95	0,49
8,00	5,75	3,74	0,53
8,25	5,88	3,63	0,83
8,50	6,06	3,60	1,18



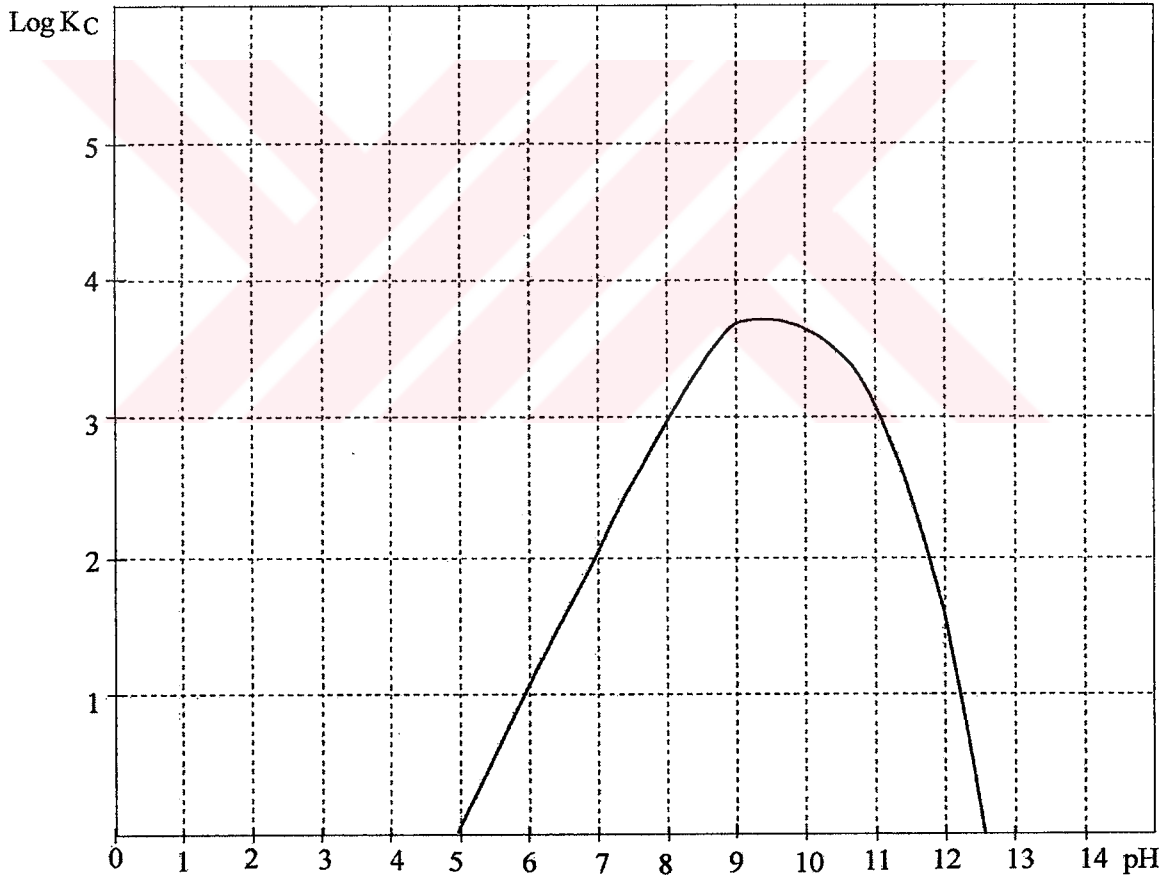
Grafik-6.4.21: Mangan (II) - L-Asparajin kompleksi için $\bar{n}_L = f(pL)$ eğrisi

Bulunan bu oluşum sabitleri yardımı ile koşullu oluşum sabitinin pH'a bağlı olarak değişimi (6.115) formülü ile hesaplandı ve grafiği çizildi (Grafik-6.4.22).

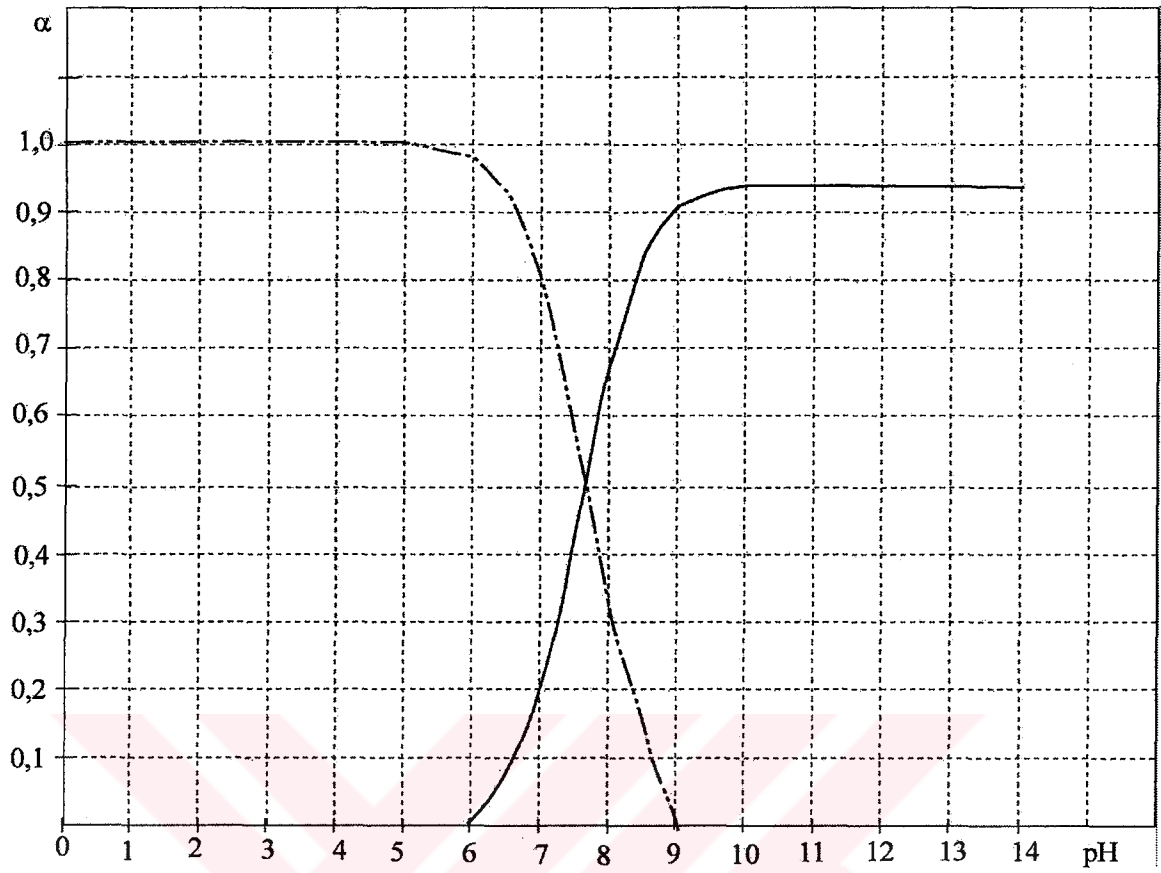
Grafiğin incelenmesinden koşullu oluşum sabitinin, pH = 5,00–12,5 arasında $\text{Log}K_C = 3,74$; $K' = 5,50 \cdot 10^3$ maksimum değere ulaştığı gürmektedir.

Ligandın protonlanma sabitinden bulunan $\text{p}K_1 = 2,05$; $\text{p}K_2 = 8,85$ değerleri ve kompleksin kararlılık sabiti $\text{Log}K = 3,93$ kullanılarak pH = 0-14 arasında 0,5 birim aralıklarla hesaplama yapıldı (Grafik-6.4.23).

(Grafik-6.4.23) incelendiğinde ML türünün ortaya çıktığı bölgenin koşullu oluşumun (Grafik-6.4.22) maksimum olduğu pH bölgesi ile çakıştığı gürmektedir.



Grafik-6.4.22: Mangan (II) – L-Asparajin kompleksi için koşullu oluşum eğrisi



Grafik-6.4.23: Mangan (II) – L-Asparajin kompleksinin pH'a bağlı bağlı bolluk eğrisi

— $\alpha_0 = \text{Mn}^{2+} \text{ Asp}$ - - - $\alpha_1 = \text{Mn}^{2+}$
 ML M

6.5.1. Bakır (II) Kompleksinin İncelenmesi

6.5.1.1. Bakır (II) – L-Asparajin – Kreatinin Kompleksi

a) Kreatinin ve L-Asparajin'in Cu(II) metaliyle oluşturduğu komplekslerin kararlılık sabitinin tayini için aşağıdaki çözeltiler hazırlandı.

Potansiyometrik titrasyon için yeni hazırlanmış $1,00 \cdot 10^{-2}$ M Kreatinin çözeltisinden 10,0 mL alındı. Üzerine 0,100 M HClO₄ dan 5,00 mL ; 1,00 M NaClO₄ dan 5,00 mL; $1,00 \cdot 10^{-2}$ M Cu(II) çözeltisinden 5,00 mL ve $1,00 \cdot 10^{-2}$ M L-Asparajin çözeltisinden 5,00 mL katılarak damıtık su ile son hacim 50,0 mL'ye tamamlandı ve standart 0,1000 N NaOH ile potansiyometrik olarak titre edildi. Titrasyon sonuçları (Çizelge-6.5. 1) ve (Grafik-6.5.1) de verilmiştir.

Titrasyon sırasında başlangıçta renksiz olan Cu(II) – L- Asparajin-Kreatinin kompleks çözeltisinde pH=4,31'de açık mavi renk oluştu ve pH=6,71 de hafif çökelti meydana geldi. Titrasyon sonunda bu renk koyu maviye dönüştü ve çökelti meydana geldi.

Potansiyometrik titrasyon eğrilerinin incelenmesinden HClO₄; Kreatinin + HClO₄; HClO₄ + L- Asparajin + Kreatinin + Cu(II) eğrileri belirgin bir biçimde ayrıldıkları ve bu ayrılmalar karışık kompleksin ortaya çıktığını göstermektedir. (Grafik-6.5.1).

b) Kararlılık sabiti büyük olan Metal-Ligand ikili sisteminin metal iyonu gibi hareket ettiği ve aynı metal ile daha zayıf kompleks yapan ligandın ikincil ligand olarak bu metal-ligand sistemine bağlandığı düşüncesinden yola çıkılarak kararlılık sabitlerinin hesaplanmasında ikili komplekslerde olduğu gibi potansiyometrik titrasyon eğrilerinden elde edilen V_2 , V_3 değerleri ile (6.105) ve (6.106) formülleri kullanılarak hesaplanan \bar{n}_L ve pL değerleri (Çizelge-6.5.2) de verilmiştir. Bulunan değerler yardım ile $\bar{n}_L = f(pL)$ grafiği çizilmiştir. (Grafik-6.5.2).

(Grafik-6.5.2) den karışık komplekslerin kararlılık sabitleri

$$\bar{n}_L = 0,5 \text{ için } \text{Log}K_1 = 4,04 ; K_1 = 1,10 \cdot 10^4 \quad (6.130)$$

$$\bar{n}_L = 1,5 \text{ için } \text{Log}K_2 = 3,74 ; K_2 = 5,50 \cdot 10^3$$

olarak bulundu.

Karışık (üçlü) komplekslerde; (6.100) formülündeki y ve \bar{n}_A değerleri ikincil liganda (Kreatinin) ait değerlerdir. (6.106) formülünde kullanılan β ise yine ikincil liganda (Kreatinin) ait β değerleridir. Kararlılık sabiti büyük olan Metal – Ligand olarak Cu(II) – L-Asparajin alındı.

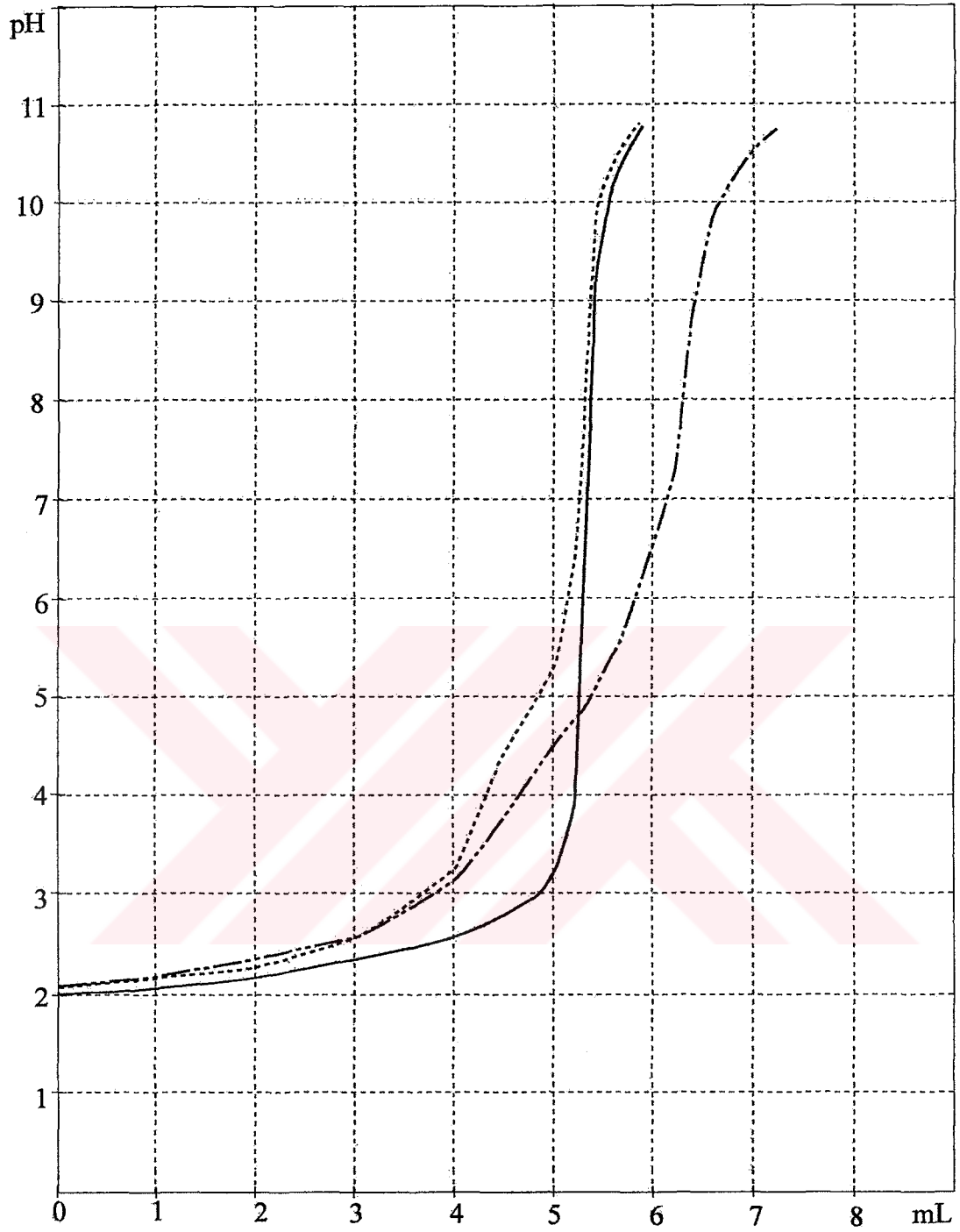
Cu²⁺ - Asparajin-Kreatinin (1:1:1) bileşimindeki komplekslerde çalışılarak kararlılık sabiti

$$\bar{n}_L = 0,5 \text{ için } \text{Log}K = 4,48 ; K = 3,02 \cdot 10^4$$

olarak bulundu.

Çizelge-6.5.1: Bakır(II) – L – Asparajin – Kreatinin kompleksinin potansiyometrik titrasyon değerleri

mL	pH	mL	pH
0,0	2,10	4,2	3,39
0,2	2,12	4,4	3,67
0,4	2,14	4,6	4,00
0,6	2,16	4,8	4,31
0,8	2,18	5,0	4,58
1,0	2,20	5,2	4,82
1,2	2,23	5,4	5,11
1,4	2,26	5,6	5,46
1,6	2,29	5,8	6,01
1,8	2,32	6,0	6,71
2,0	2,36	6,2	7,43
2,2	2,40	6,4	9,00
2,4	2,44	6,6	9,99
2,6	2,49	6,8	10,34
2,8	2,55	7,0	10,59
3,0	2,61	7,2	10,76
3,2	2,69		
3,4	2,77		
3,6	2,87		
3,8	3,00		
4,0	3,17		

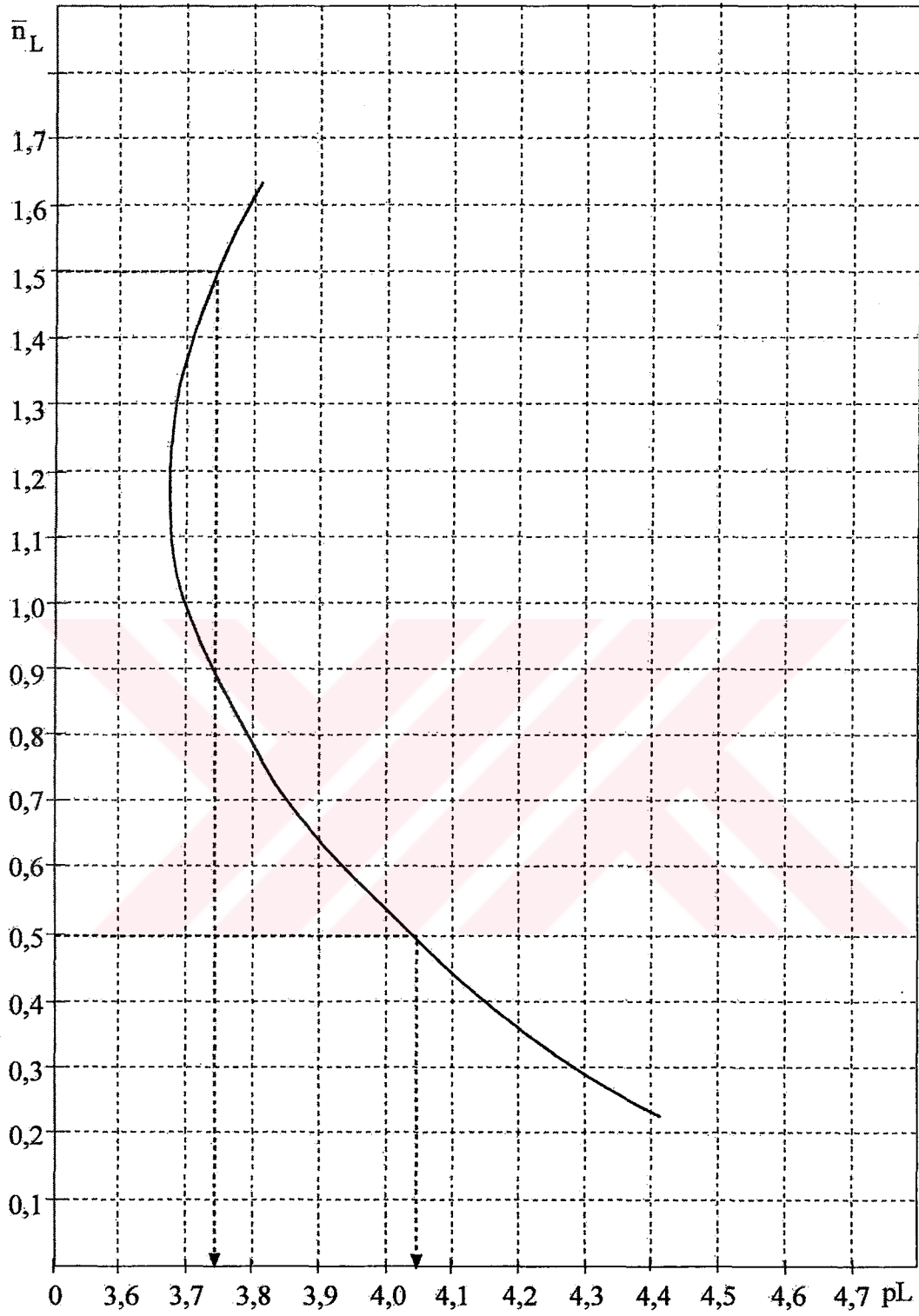


Grafik-6.5.1: Bakır (II)- L-Asparajin-Kreatinin kompleksinin potansiyometrik titrasyon eğrisi

- HClO₄
- - - HClO₄ + Kreatinin
- · - · HClO₄ + Kreatinin + L-Asparajin + Cu(II)

Çizelge-6.5.2: Bakır(II) – L – Asparajin – Kreatinin kompleksinin \bar{n}_L ve pL değerleri

pH	V ₃	pL	\bar{n}_L
2,50	2,60	5,10	0,00
2,75	3,30	4,87	9,62.10 ⁻²
3,00	3,75	4,66	0,25
3,25	4,05	4,41	0,23
3,50	4,25	4,20	0,36
3,75	4,43	4,01	0,52
4,00	4,60	3,84	0,71
4,25	4,76	3,72	0,95
4,50	4,93	3,67	1,25
4,75	5,10	3,80	1,62



Grafik-6.5.2: Bakır (II) - L-Asparajin – Kreatinin kompleksinin $\bar{n}_L = f(pL)$ eğrisi

c) Birinci ligand olarak kullanılan L-Asparajin'e ait LogK değerleri (Çizelge-6.5.3), ikinci ligand olarak kullanılan Kreatinin'e ait LogK değerleri (Çizelge-6.5.4) ve Cu(II) – L-Asparajin'in değerleriyle (Çizelge-6.5.5), Cu(II) – Kreatinin ikili komplekslerinin kararlılık sabitleri kullanılarak koşullu oluşum sabitinin pH'a bağlı olarak değişimi (6.1.4) ve (6.1.5) formülleri kullanılarak hesaplandı ve grafiği çizildi (Grafik-6.5.3). Bu hesaplamalar sonucunda

$$K_{koş} = \frac{K_{ML} \cdot K_{MY_2} \cdot \alpha_L^2}{1 + K_{MY} \alpha_Y C_Y} \quad (6.131)$$

olarak bulunur.

Cu(II) – L-Asparajin – Kreatinin sistemi için,

$$K_{koş} = \frac{K_{Cu(II)-Asparajin} \cdot K_{Cu(II)-(L-Asparajin)_2} \cdot \alpha_{L-Asparajin}^2}{1 + K_{Cu(II)-Kreatinin} \alpha_{Kreatinin} C_{Kreatinin}} \quad \text{dir.} \quad (6.132)$$

(Grafik-6.5.3) incelendiğinde, koşullu oluşum sabitinin pH = 10,0-14,0 aralığında maksimum değere ulaştığı ve kompleksleşmenin pH = 1,50-14,0 aralığında ortaya çıktığı görülmektedir.

d) Komplekslerin bağıl bolluklarının pH'a bağlı olarak değişimleri hesaplandı. Ortamda bulunan türler;

$$C_T = [MLY_2] + [MLY] + [ML] \quad (6.133)$$

olarak alındı.

Ligandın protonlanma sabitinden bulunan pK = 4,90 ve kompleksin kararlılık sabitleri LogK₁ = 4,04, LogK₂ = 3,74 değerleri kullanılarak pH = 0-14 arasında 0,5 birim aralıklarla hesaplama yapıldı (Grafik-6.5.4).

Komplekse ait bağıl bolluk grafiğinin incelenmesinden (Grafik-6.5.4), pH = 3,00 de MLY₂ kompleksinin oluşmaya başladığı ve pH = 6,00-14,00 aralığında maksimum oranda var olduğu görülmüştür.

Çizelge-6.5.3: L – Asparajin’in protonlanma sabitleri

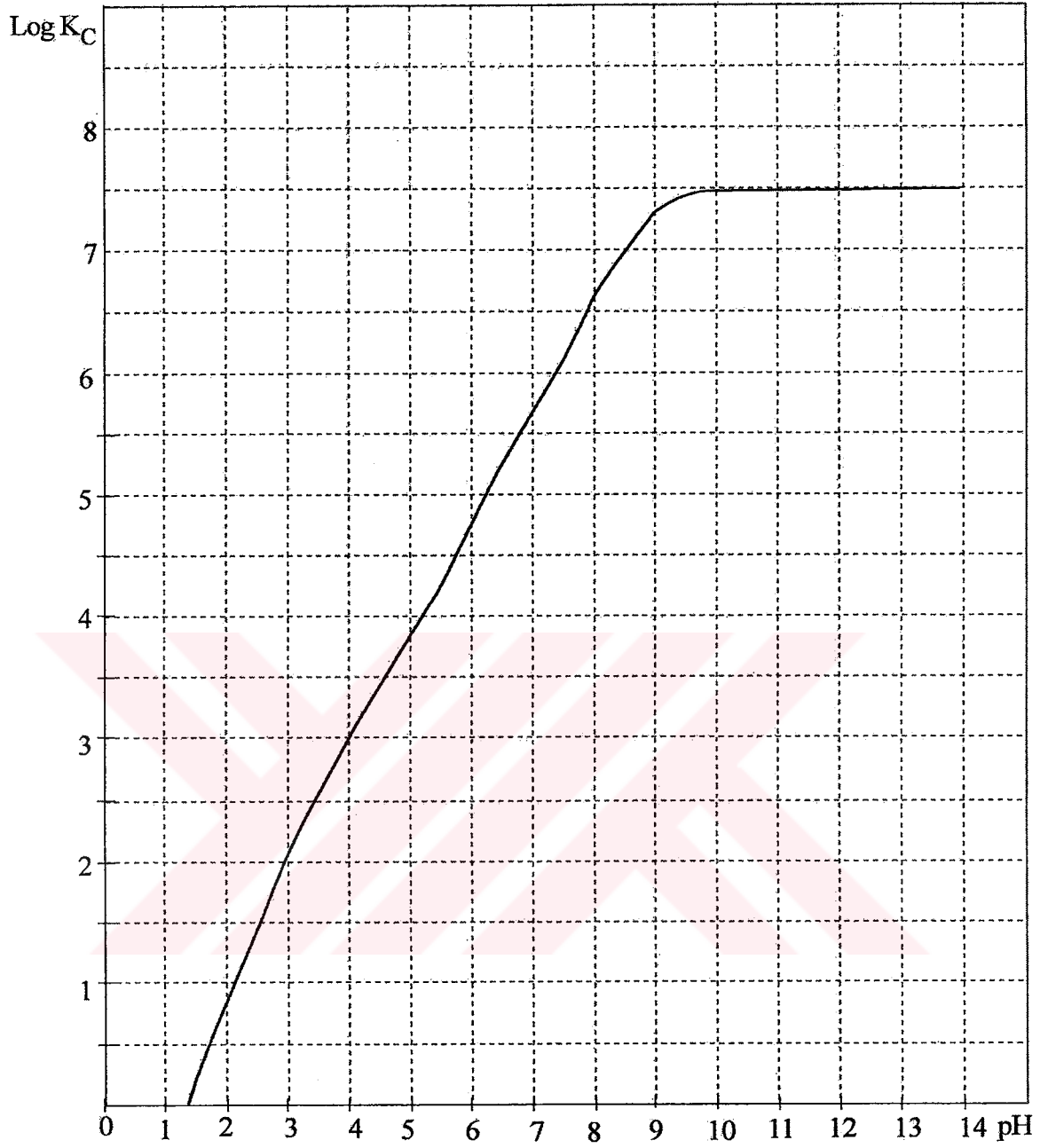
L – Asparajin’in Literatür Değerleri	L – Asparajin’in Deney Sonuçları
Log K ₁ = 8,80 → pk_{a_2}	Log K ₁ = 8,70 → pk_{a_2}
Log K ₂ = 2,02 → pk_{a_1}	Log K ₂ = 2,05 → pk_{a_1}

Çizelge-6.5.4: Kreatinin protonlanma ve Bakır(II) – Kreatinin’in kompleksinin kararlılık sabitleri

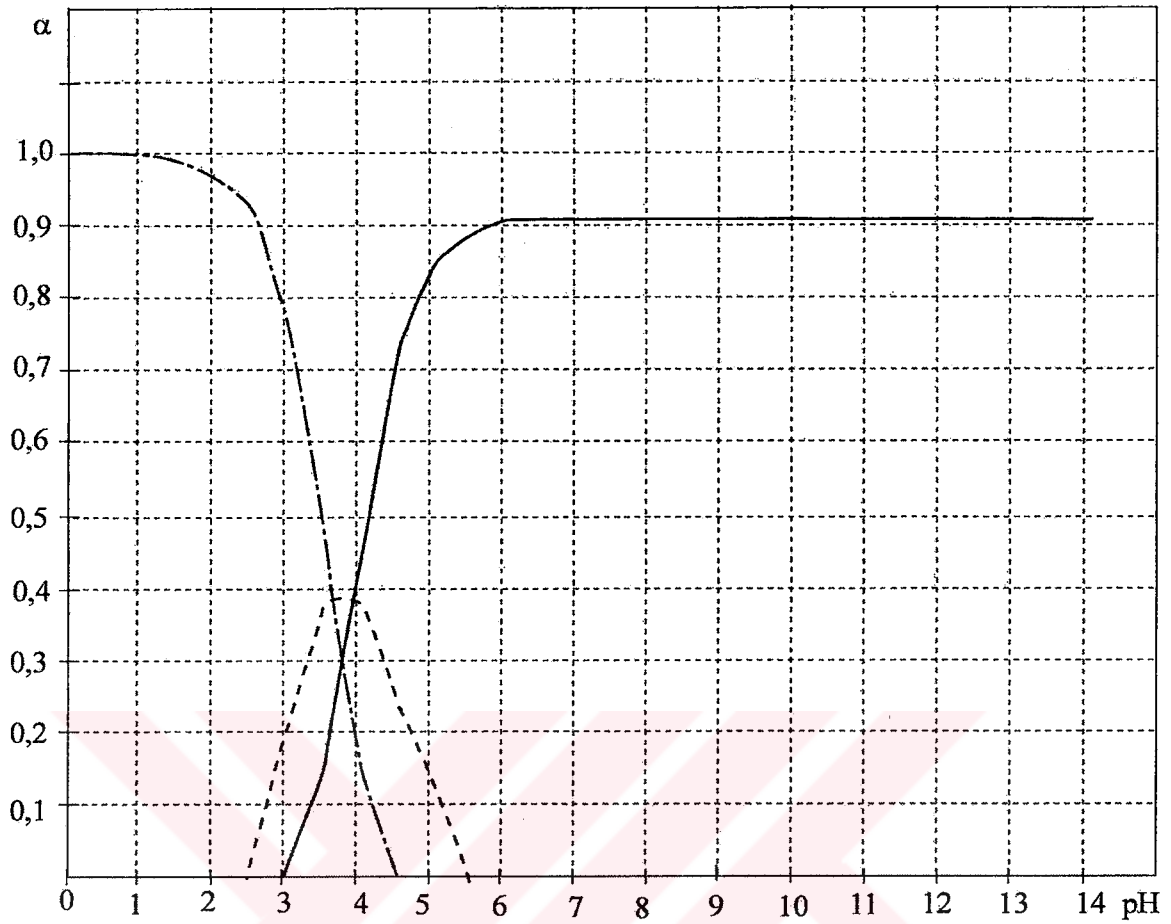
Deney Sonucu	Deney Sonucu
Kreatinin Log K = 4,90	Cu(II) – Kreatinin Log K = 2,93 K = 8,51.10 ²

Çizelge-6.5.5: Bakır(II) – L – Asparajin kompleksinin kararlılık sabitleri

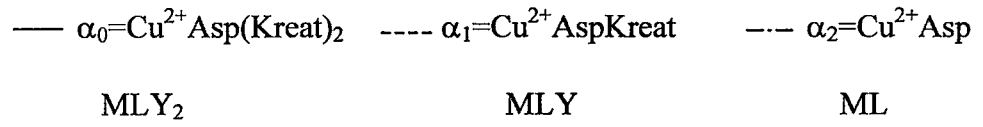
Literatür değerleri	Deney Sonuçları
Cu(II) – Asparajin Log β ₂ = 14,90	Cu(II) – L-Asparajin Log K ₁ = 7,92 → K ₁ = 8,32.10 ⁷ Log K ₂ = 6,60 → K ₂ = 3,98.10 ⁶



Grafik-6.5.3: Bakır (II) - L-Asparajin– Kreatinin kompleksinin koşullu oluşum eğrisi



Grafik-6.5.4: Bakır (II) – L-Asparajin – Kreatinin kompleksinin pH'a bağlı bağlı bolluk eğrisi



6.5.2. Kobalt (II) Kompleksinin İncelenmesi

6.5.2.1. Kobalt (II) – L-Asparajin – Kreatinin Kompleksi

a) Kreatinin ve L-Asparajin'in Co(II) metaliyle oluşturduğu kompleksin kararlılık sabitinin tayini için aşağıdaki çözeltiler hazırlandı.

Potansiyometrik titrasyon için yeni hazırlanmış $1,00 \cdot 10^{-2}$ M Kreatinin çözeltisinden 10,0 mL alındı. Üzerine 0,100 M HClO₄ dan 5,00 mL ; 1,00 M NaClO₄ dan 5,00 mL; $1,00 \cdot 10^{-2}$ M Co(II) çözeltisinden 5,00 mL ve $1,00 \cdot 10^{-2}$ M L-Asparajin çözeltisinden 5,00 mL katılarak damıtık su ile son hacim 50,0 mL'ye tamamlandı ve standart 0,1000 N NaOH ile potansiyometrik olarak titre edildi. Titrasyon sonuçları (Çizelge-6.5.6) ve (Grafik-6.5.5) de verilmiştir.

Titrasyon sırasında başlangıçta renksiz olan Co(II) – L- Asparajin-Kreatinin kompleks çözeltisinde pH = 9,03'de yeşilimsi mavilik oluştu ve çökelti meydana gelmeye başladı. Titrasyon sonunda yeşilimsi mavi çözelti ve çökelti meydana geldi.

Potansiyometrik titrasyon eğrilerinin incelenmesinden HClO₄; Kreatinin + HClO₄; HClO₄ + L- Asparajin + Kreatinin + Co(II) eğrileri belirgin bir biçimde ayrıldıkları ve bu ayrılmalar karışık kompleksin ortaya çıktığını göstermektedir (Grafik-6.5.5).

b) Kararlılık sabiti büyük olan Metal-Ligand ikili sisteminin metal iyonu gibi hareket ettiği ve aynı metal ile daha zayıf kompleks yapan ligandın ikincil ligand olarak bu metal-ligand sistemine bağlandığı düşüncesinden yola çıkılarak kararlılık sabitlerinin hesaplanmasında ikili komplekslerde olduğu gibi potansiyometrik titrasyon eğrilerinden elde edilen V_2 , V_3 değerleri ile (6.105) ve (6.106) formülleri kullanılarak hesaplanan \bar{n}_L ve pL değerleri (Çizelge-6.5.7) de verilmiştir. Bulunan değerler yardım ile $\bar{n}_L = f(pL)$ grafiği çizilmiştir (Grafik-6.5.6).

(Grafik-6.5.6) dan karışık komplekslerin kararlılık sabiti

$$\bar{n}_L = 0,5 \quad \text{için} \quad \text{Log}K = 3,06 \quad ; \quad K = 1,15 \cdot 10^3 \quad (6.134)$$

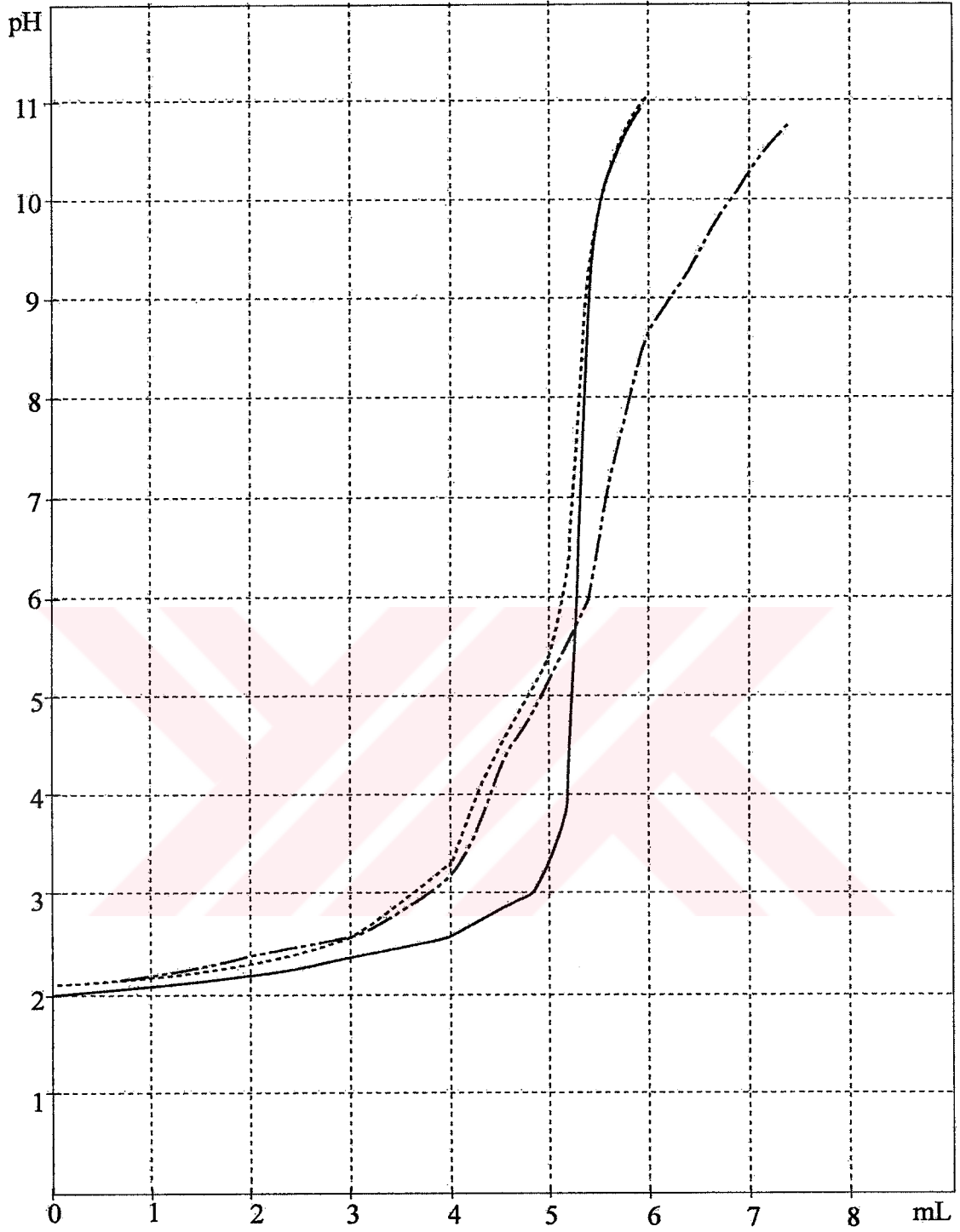
olarak bulundu.

Karışık (üçlü) komplekslerde; (6.100) formülündeki y ve \bar{n}_A değerleri ikincil liganda (Kreatinin) ait değerlerdir. (6.106) formülünde kullanılan β ise yine ikincil liganda (Kreatinin) ait β değerleridir. Kararlılık sabiti büyük olan Metal – Ligand olarak Co(II) – L-Asparajin alındı.



Çizelge-6.5.6: Kobalt(II) – L – Asparajin – Kreatinin kompleksinin potansiyometrik titrasyon değerleri

mL	pH	mL	pH
0,0	2,10	4,2	3,54
0,2	2,11	4,4	4,06
0,4	2,14	4,6	4,51
0,6	2,16	4,8	4,84
0,8	2,18	5,0	5,17
1,0	2,20	5,2	5,60
1,2	2,23	5,4	6,05
1,4	2,26	5,6	7,17
1,6	2,29	5,8	7,99
1,8	2,33	6,0	8,71
2,0	2,36	6,2	9,03
2,2	2,40	6,4	9,28
2,4	2,45	6,6	9,68
2,6	2,50	6,8	10,01
2,8	2,56	7,0	10,32
3,0	2,62	7,2	10,58
3,2	2,70	7,4	10,76
3,4	2,79		
3,6	2,87		
3,8	3,02		
4,0	3,22		



Grafik-6.5.5: Kobalt(II)-L-Asparajin-Kreatinin kompleksinin potansiyometrik

titrasyon eğrisi

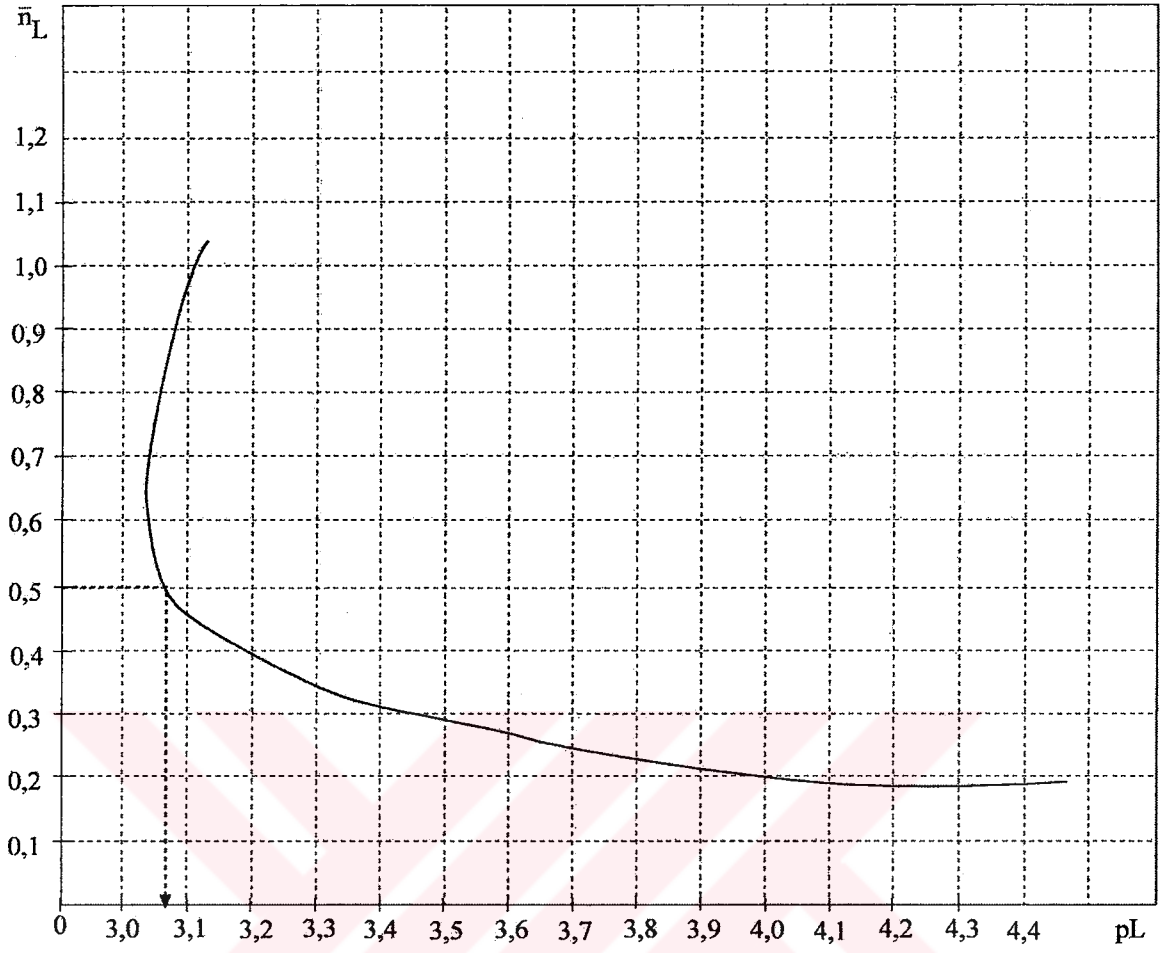
— HClO₄

- - - HClO₄ + Kreatinin

- · - · HClO₄ + Kreatinin + L-Asparajin + Co(II)

Çizelge-6.5.7: Kobalt(II) – L – Asparajin – Kreatinin kompleksinin \bar{n}_L ve pL değerleri

pH	V ₃	pL	\bar{n}_L
2,50	2,60	5,10	0,00
2,75	3,30	4,88	0,14
3,00	3,80	4,68	0,33
3,25	4,03	4,40	0,19
3,50	4,20	4,18	0,26
3,75	4,28	3,93	0,21
4,00	4,37	3,70	0,22
4,25	4,48	3,50	0,29
4,50	4,60	3,32	0,33
4,75	4,77	3,20	0,48
5,00	4,90	3,07	0,48
5,25	5,02	3,03	0,64
5,50	5,13	3,12	1,04



Grafik-6.5.6: Kobalt (II) - L-Asparajin – Kreatinin kompleksinin $\bar{n}_L = f(pL)$ eğrisi

c) Birinci ligand olarak kullanılan L-Asparajin'e ait LogK değerleri (Çizelge-6.5.8), ikinci ligand olarak kullanılan Kreatinin'e ait LogK değerleri (Çizelge-6.5.9) ve Co(II) – L-Asparajin değerleriyle (Çizelge-6.5.10), Co(II) – Kreatinin ikili komplekslerinin kararlılık sabitleri kullanılarak koşullu oluşum sabitinin pH'a bağlı olarak değişimi (6.1.4) ve (6.1.5) formülleri kullanılarak hesaplandı ve grafiği çizildi (Grafik-6.5.7). Bu hesaplamalar sonucunda

$$K_{\text{koş}} = \frac{K_{ML} \cdot \alpha_L}{1 + K_{MY} \alpha_Y C_Y} \quad (6.135)$$

olarak bulunur.

Co(II) – L-Asparajin – Kreatinin sistemi için,

$$K_{\text{koş}} = \frac{K_{\text{Co(II)L-Asparajin}} \cdot \alpha_{\text{L-Asparajin}}}{1 + K_{\text{Co(II)-Kreatinin}} \alpha_{\text{Kreatinin}} C_{\text{Kreatinin}}} \quad \text{dir.} \quad (6.136)$$

(Grafik-6.5.7) incelendiğinde, koşullu oluşum sabitinin pH = 9,50-14,0 aralığında maksimum değere ulaştığı ve kompleksleşmenin pH = 4,00-14,0 aralığında ortaya çıktığı görülmektedir.

d) Komplekslerin bağıl bolluklarının pH'a bağlı olarak değişimleri hesaplandı. Ortamda bulunan türler;

$$C_T = [MLY] + [ML] \quad (6.137)$$

olarak alındı.

Ligandın protonlanma sabitinden bulunan pK = 4,90 ve kompleksin kararlılık sabiti LogK = 3,06 değerleri kullanılarak pH = 0-14 arasında 0,5 birim aralıklarla hesaplama yapıldı (Grafik-6.5.8).

Komplekse ait bağıl bolluk grafiğinin incelenmesinden (Grafik-6.5.8) pH = 3,50 de MLY kompleksinin oluşmaya başladığı ve pH = 7,00–14,0 aralığında maksimum oranda var olduğu görülmüştür.

Çizelge-6.5.8: L – Asparajin’in protonlanma sabitleri

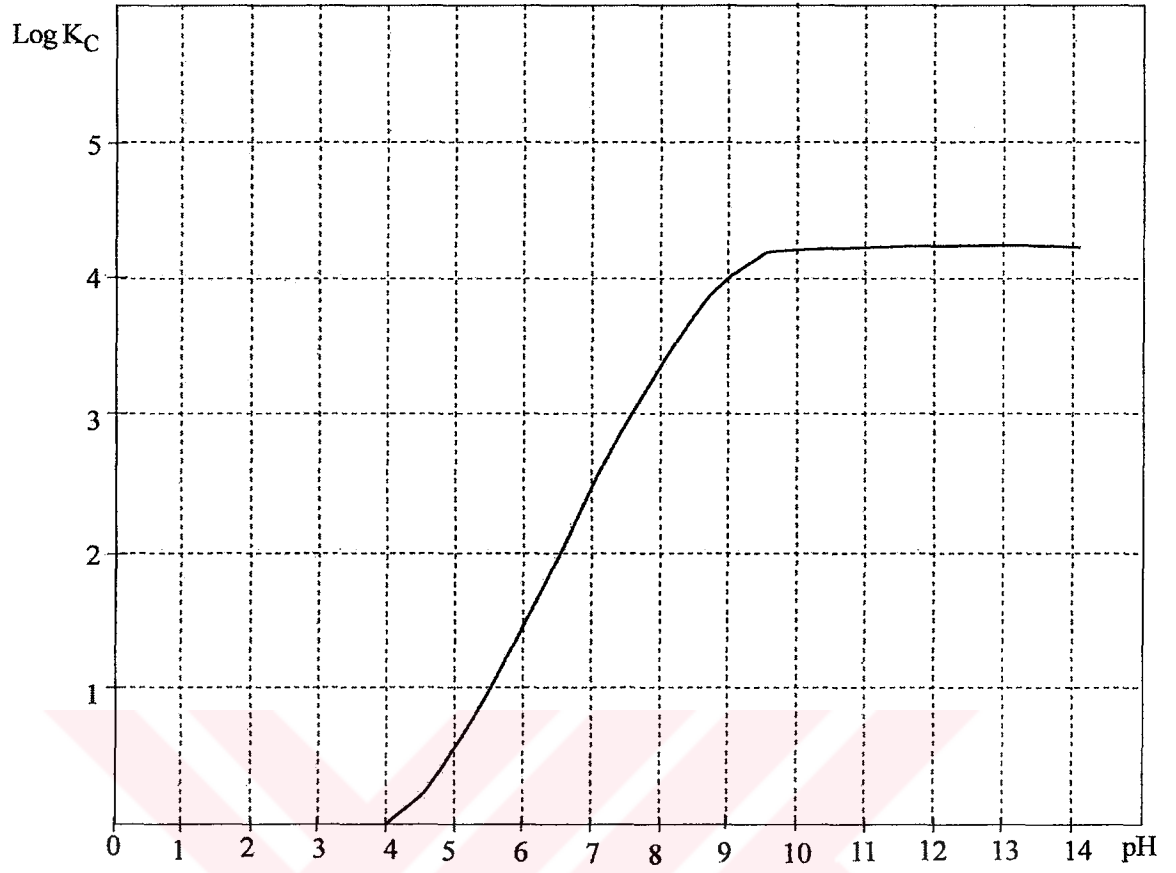
L – Asparajin’in Literatür Değerleri	L – Asparajin’in Deney Sonuçları
Log $K_1 = 8,80 \rightarrow pk_{a_2}$	Log $K_1 = 8,85 \rightarrow pk_{a_2}$
Log $K_2 = 2,02 \rightarrow pk_{a_1}$	Log $K_2 = 2,05 \rightarrow pk_{a_1}$

Çizelge-6.5.9: Kreatinin protonlanma ve Co(II) – Kreatinin’in kompleksinin kararlılık sabitleri

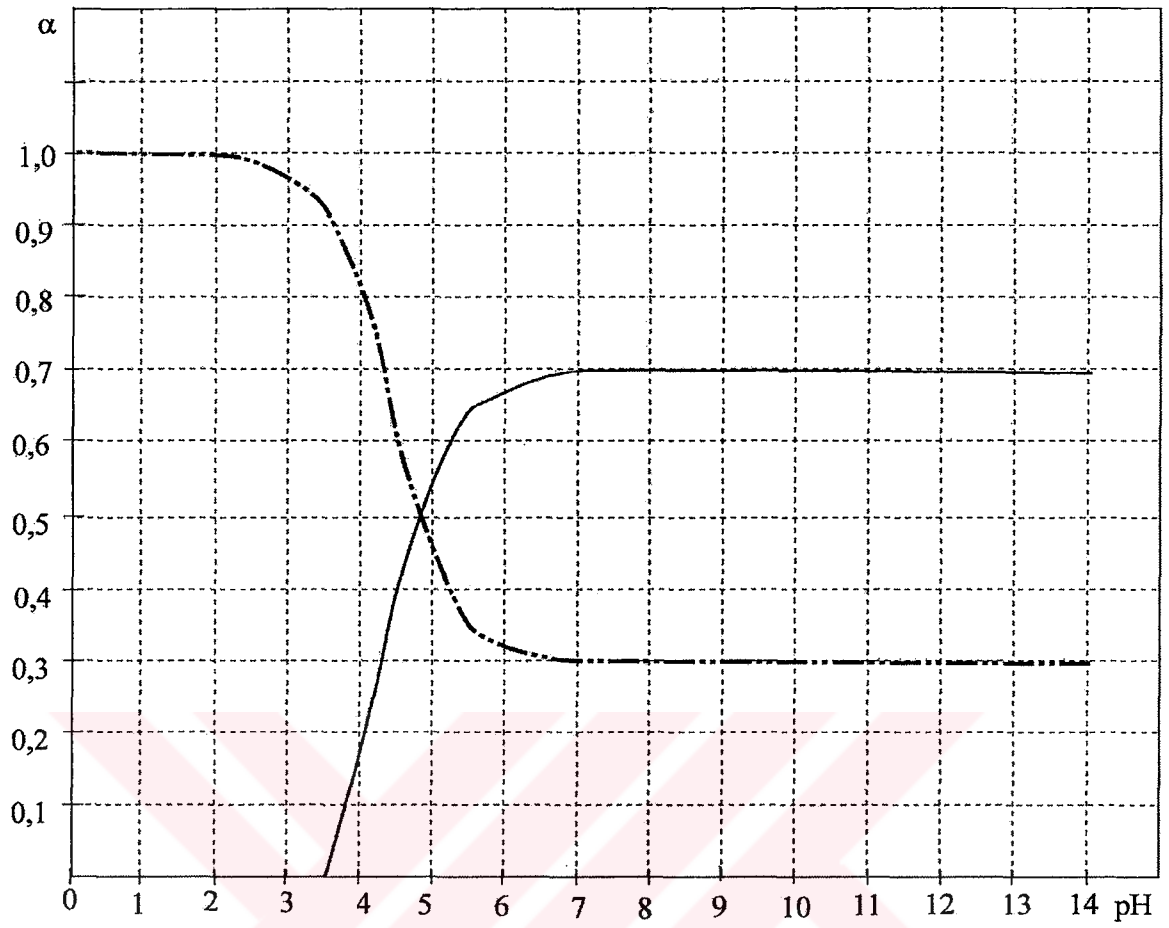
Deney Sonucu	Deney Sonucu
Kreatinin Log $K = 4,90$	Co(II) – Kreatinin Log $K = 2,89$ $K = 7,76 \cdot 10^2$

Çizelge-6.5.10: Kobalt(II) – L – Asparajin kompleksinin kararlılık sabitleri

Literatür değerleri	Deney Sonuçları
Co(II) – Asparajin Log $\beta_2 = 8,40$	Co(II) – L-Asparajin Log $K_1 = 5,30 \rightarrow K_1 = 2,00 \cdot 10^5$ Log $K_2 = 4,03 \rightarrow K_2 = 1,07 \cdot 10^4$



Grafik-6.5.7: Kobalt (II) - L-Asparajin- Kreatinin kompleksinin koşullu oluşum eğrisi



Grafik-6.5.8: Kobalt (II) – L-Asparajin – Kreatinin kompleksinin pH'ya bağlı bağlı bolluk eğrisi

— $\alpha_0 = \text{Co}^{2+} \text{AspKreat}$
MLY

- - - $\alpha_1 = \text{Co}^{2+} \text{Asp}$
ML

6.5.3. Çinko (II) Kompleksinin İncelenmesi

6.5.3.1. Çinko (II) – L-Asparajin – Kreatinin Kompleksi

a) Kreatinin ve L-Asparajin'in Zn(II) metaliyle oluşturduğu komplekslerin kararlılık sabitlerinin tayini için aşağıdaki çözeltiler hazırlandı.

Potansiyometrik titrasyon için yeni hazırlanmış $1,00 \cdot 10^{-2}$ M Kreatinin çözeltisinden 10,0 mL alındı. Üzerine 0,100 M HClO₄'dan 5,00 mL; 1,00 M NaClO₄'dan 5,00 mL; $1,00 \cdot 10^{-2}$ M Zn(II) çözeltisinden 5,00 mL ve $1,00 \cdot 10^{-2}$ M L-Asparajin çözeltisinden 5,00 mL katılarak damıtık su ile son hacim 50,0 mL'ye tamamlandı ve standart 0,1000 N NaOH ile potansiyometrik olarak titre edildi. Titrasyon sonuçları (Çizelge-6.5.11) ve (Grafik-6.5.9) da verilmiştir.

Titrasyon sırasında başlangıçta renksiz olan Zn(II) – L- Asparajin-Kreatinin kompleks çözeltisinde titrasyon sonunda herhangi bir çökelti ve renk değişimi meydana gelmedi.

Potansiyometrik titrasyon eğrilerinin incelenmesinden HClO₄; Kreatinin + HClO₄; HClO₄ + L- Asparajin + Kreatinin + Zn(II) eğrilerinin birbirinden ayrıldığı ve bu ayrılmalar karışık kompleksin ortaya çıktığını göstermektedir (Grafik-6.5.9).

b) Kararlılık sabiti büyük olan Metal-Ligand ikili sisteminin metal iyonu gibi hareket ettiği ve aynı metal ile daha zayıf kompleks yapan ligandın ikincil ligand olarak bu metal-ligand sistemine bağlandığı düşüncesinden yola çıkılarak kararlılık sabitlerinin hesaplanmasında ikili komplekslerde olduğu gibi potansiyometrik titrasyon eğrilerinden elde edilen V_2 , V_3 değerleri ile (6.105) ve (6.106) formülleri kullanılarak hesaplanan \bar{n}_L ve pL değerleri (Çizelge-6.5.12) de verilmiştir. Bulunan değerler yardım ile $\bar{n}_L = f(pL)$ grafiği çizilmiştir (Grafik-6.5.10).

(Grafik-6.5.10) dan karışık komplekslerin kararlılık sabiti

$$\bar{n}_L = 0,5 \quad \text{için} \quad \text{Log}K = 3,28 \quad ; \quad K = 1,90 \cdot 10^3 \quad (6.138)$$

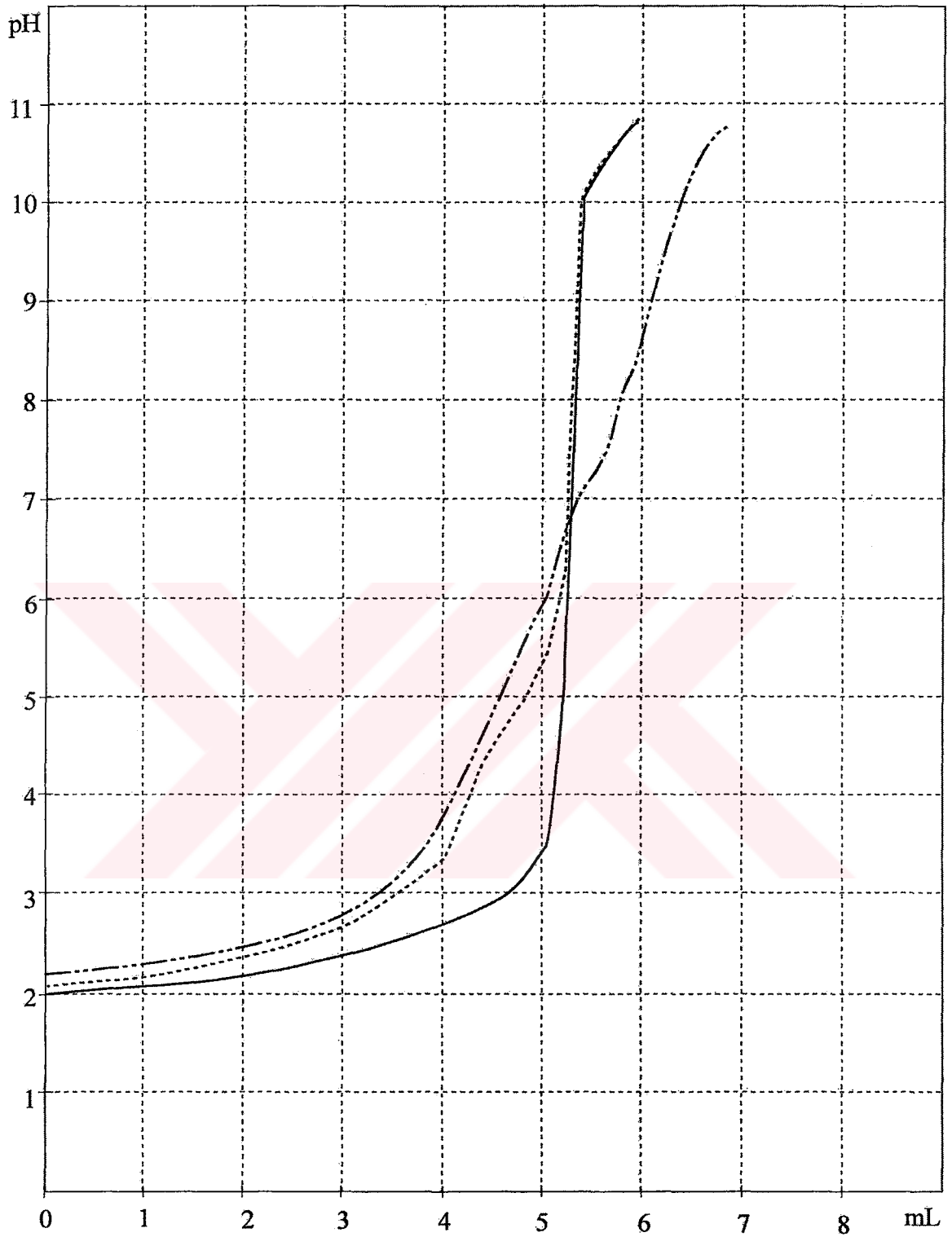
olarak bulundu.

Karışık (üçlü) komplekslerde; (6.100) formülündeki y ve \bar{n}_A değerleri ikincil liganda (Kreatinin) ait değerlerdir. (6.106) formülünde kullanılan β ise yine ikincil liganda (Kreatinin) ait β değerleridir. Kararlılık sabiti büyük olan Metal – Ligand olarak Zn(II) – L-Asparajin alındı.



Çizelge-6.5.11: Çinko(II) – L – Asparajin – Kreatinin kompleksinin potansiyometrik titrasyon değerleri

mL	pH	mL	pH
0,0	2,19	4,2	4,31
0,2	2,21	4,4	4,66
0,4	2,23	4,6	5,08
0,6	2,26	4,8	5,57
0,8	2,28	5,0	6,00
1,0	2,31	5,2	6,70
1,2	2,34	5,4	7,15
1,4	2,37	5,6	7,54
1,6	2,41	5,8	8,18
1,8	2,45	6,0	8,79
2,0	2,49	6,2	9,51
2,2	2,53	6,4	10,21
2,4	2,58	6,6	10,58
2,6	2,64	6,8	10,75
2,8	2,70		
3,0	2,78		
3,2	2,87		
3,4	2,99		
3,6	3,14		
3,8	3,36		
4,0	3,84		



Grafik-6.5.9: Çinko(II) - L-Asparajin-Kreatinin kompleksinin potansiyometrik titrasyon eğrisi

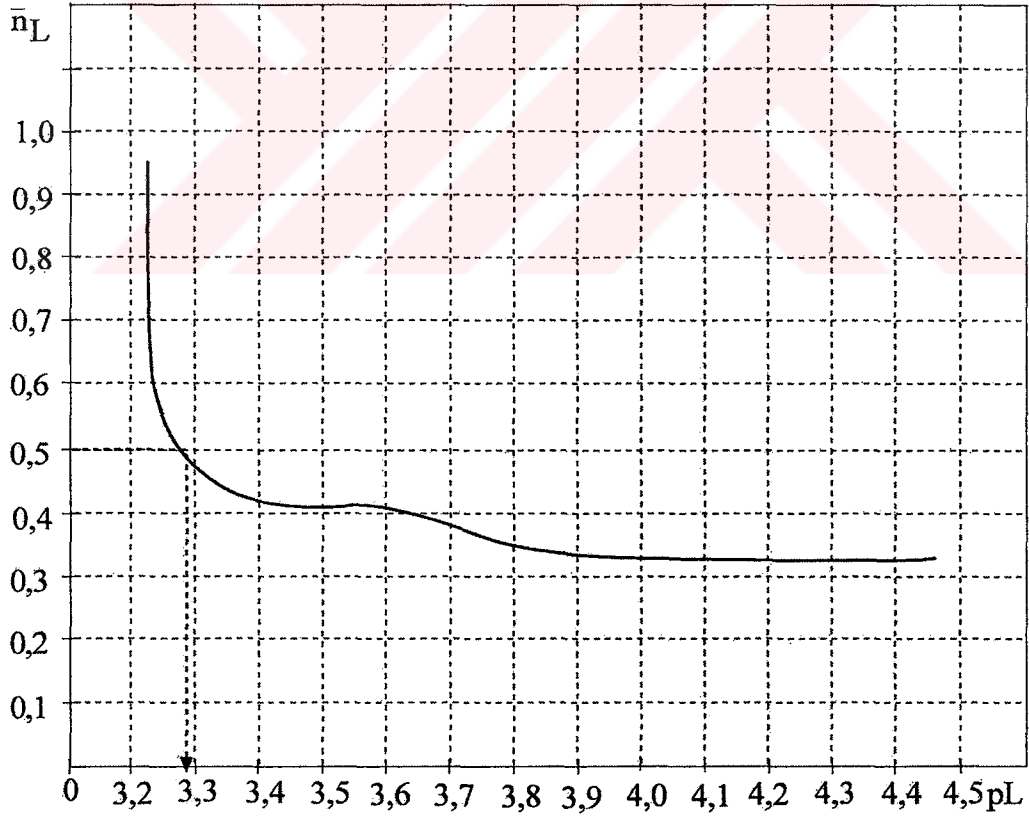
— HClO₄

- - - HClO₄ + Kreatinin

- · - · - HClO₄ + Kreatinin + L-Asparajin + Zn(II)

Çizelge-6.5.12: Çinko(II) – L – Asparajin – Kreatinin kompleksi için \bar{n}_L ve pL değerleri

pH	V ₃	pL	\bar{n}_L
3,25	3,69	4,44	0,33
3,50	3,85	4,20	0,37
3,75	3,98	3,96	0,33
4,00	4,08	3,74	0,36
4,25	4,18	3,54	0,42
4,50	4,30	3,35	0,43
4,75	4,42	3,23	0,59
5,00	4,50	3,23	0,95



Grafik-6.5.10: Çinko (II) - L-Asparajin – Kreatinin kompleksinin $\bar{n}_L = f(pL)$ eğrisi

c) Birinci ligand olarak kullanılan L-Asparajin'e ait LogK değerleri (Çizelge-6.5.13), ikinci ligand olarak kullanılan Kreatinin'e ait LogK değerleri (Çizelge-6.5.14) ve Zn(II)-L-Asparajin'in değerleriyle (Çizelge-6.5.15), Zn(II) – Kreatinin ikili komplekslerinin kararlılık sabitleri kullanılarak koşullu oluşum sabitinin pH'a bağlı olarak değişimi (6.1.4) ve (6.1.5) formülleri kullanılarak hesaplandı ve grafiği çizildi (Grafik-6.5.11). Bu hesaplamalar sonucunda

$$K_{koş} = \frac{K_{ML} \cdot \alpha_L}{1 + K_{MY} \alpha_Y C_Y} \quad (6.139)$$

olarak bulunur.

Zn(II) – L-Asparajin – Kreatinin sistemi için,

$$K_{koş} = \frac{K_{Zn(II)-L-Asparajin} \cdot \alpha_{L-Asparajin}}{1 + K_{Zn(II)-Kreatinin} \alpha_{Kreatinin} C_{Kreatinin}} \quad \text{dir.} \quad (6.140)$$

(Grafik-6.5.11) incelendiğinde, koşullu oluşum sabitinin pH = 11,0-14,0 aralığında maksimum değere ulaştığı ve kompleksleşmenin pH = 4,00-14,0 aralığında ortaya çıktığı görülmektedir.

d) Komplekslerin bağıl bolluklarının pH'a bağlı olarak değişimleri hesaplandı. Ortamda bulunan türler;

$$C_T = [MLY] + [ML] \quad (6.141)$$

olarak alındı.

Ligandın protonlanma sabitinden bulunan pK = 4,90 ve kompleksin kararlılık sabiti LogK = 3,28 değerleri kullanılarak pH = 0-14 arasında 0,5 birim aralıklı hesaplama yapıldı (Grafik-6.5.12).

Komplekse ait bağıl bolluk grafiğinin incelenmesinden (Grafik-6.5.11) pH = 3,00 de MLY kompleksinin oluşmaya başladığı ve pH = 7,00–14,0 aralığında maksimum oranda var olduğu görülmüştür.

Çizelge-6.5.13: L – Asparajin'nin protonlanma sabitleri

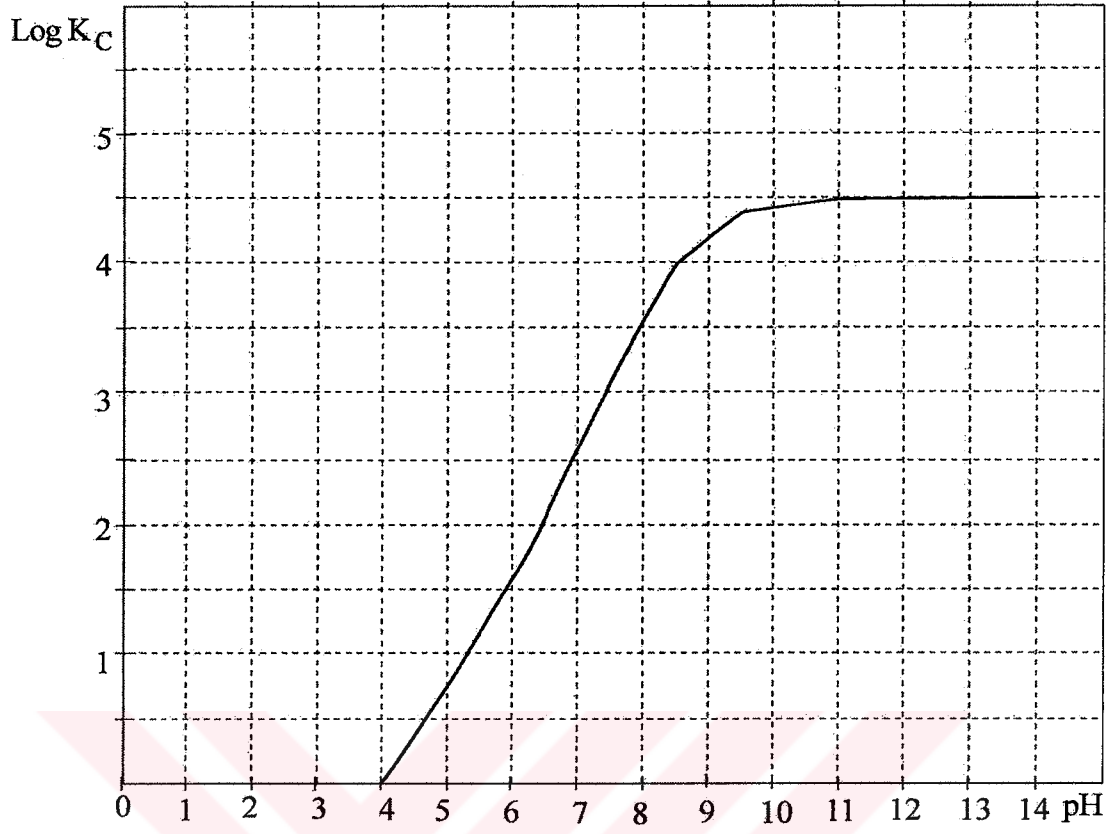
L – Asparajin'nin Literatür Değerleri	L – Asparajin'nin Deney Sonuçları
Log $K_1 = 8,80 \rightarrow pk_{a_2}$	Log $K_1 = 8,85 \rightarrow pk_{a_2}$
Log $K_2 = 2,02 \rightarrow pk_{a_1}$	Log $K_2 = 2,05 \rightarrow pk_{a_1}$

Çizelge-6.5.14: Kreatinin protonlanma ve Çinko(II) – Kreatinin'in kompleksinin kararlılık sabitleri

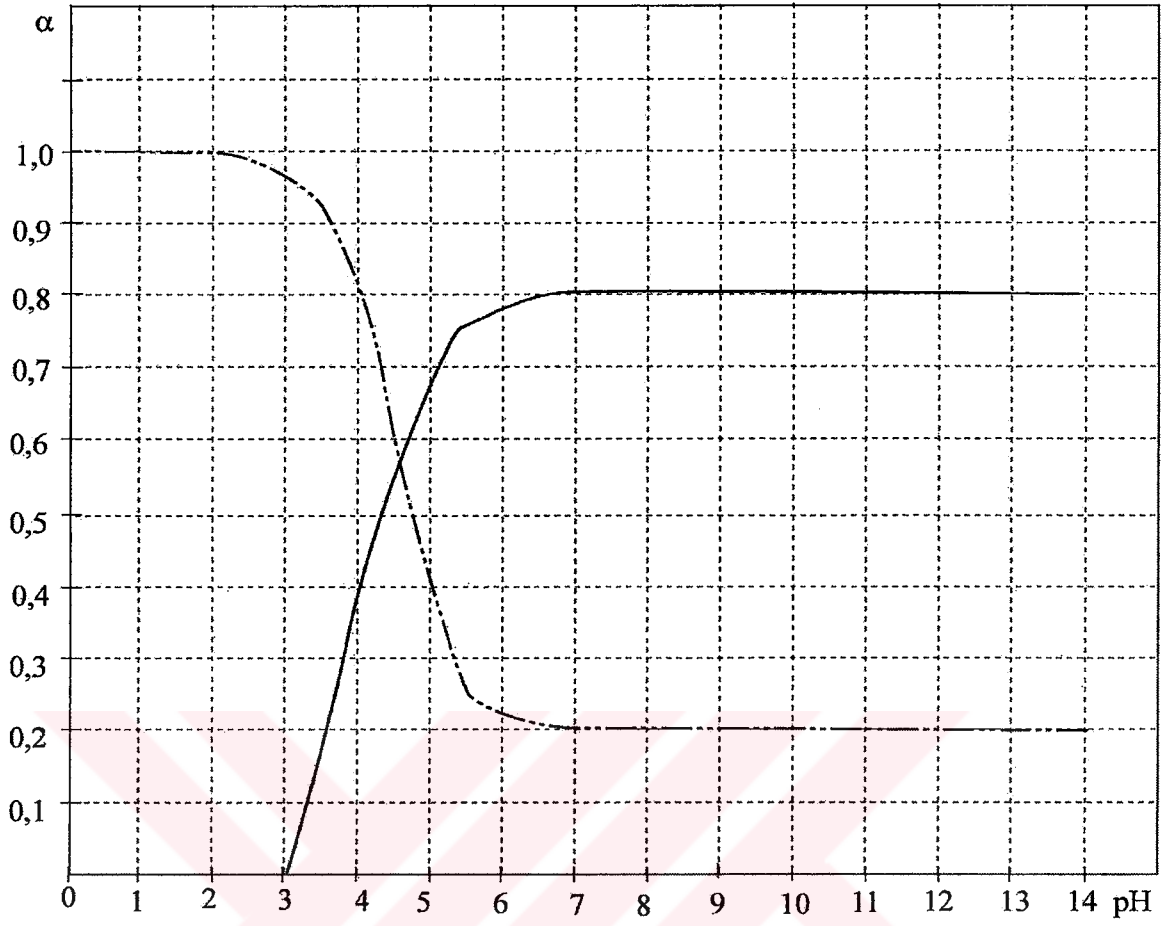
Deney Sonucu	Deney Sonucu
Kreatinin Log $K = 4,90$	Zn(II) – Kreatinin Log $K = 2,94$ $K = 8,70 \cdot 10^2$

Çizelge-6.5.15: Çinko(II) – L – Asparajin kompleksinin kararlılık sabitleri

Literatür değerleri	Deney Sonuçları
Zn(II) – Asparajin Log $\beta_2 = 8,70$	Zn(II) – L-Asparajin Log $K_1 = 4,00 \rightarrow K_1 = 1.00 \cdot 10^4$ Log $K_2 = 3,47 \rightarrow K_2 = 2,95 \cdot 10^3$



Grafik-6.5.11: Çinko (II) - L-Asparajin– Kreatinin kompleksinin koşullu oluşum eğrisi



Grafik-6.5.12: Çinko (II) – L-Asparajin – Kreatinin kompleksinin pH'a bağlı bağlı bolluk eğrisi

— $\alpha_0 = \text{Zn}^{2+} \text{AspKreat}$
MLY

- - - $\alpha_1 = \text{Zn}^{2+} \text{Asp}$
ML

6.5.4. Kadmiyum (II) Kompleksinin İncelenmesi

6.5.4.1. Kadmiyum (II) – L-Asparajin – Kreatinin Kompleksi

a) Kreatinin ve L-Asparajinin Cd(II) metaliyle oluşturduğu komplekslerin kararlılık sabitlerinin tayini için aşağıdaki çözeltiler hazırlandı.

Potansiyometrik titrasyon için yeni hazırlanmış $1,00 \cdot 10^{-2}$ M Kreatinin çözeltisinden 10,0 mL alındı. Üzerine 0,100 M HClO₄'dan 5,00 mL; 1,00 M NaClO₄'dan 5,00 mL; $1,00 \cdot 10^{-2}$ M Cd(II) çözeltisinden 5,00 mL ve $1,00 \cdot 10^{-2}$ M L-Asparajin çözeltisinden 5,00 mL katılarak damıtık su ile son hacim 50,0 mL'ye tamamlandı ve standart 0,1000 N NaOH ile potansiyometrik olarak titre edildi. Titrasyon sonuçları (Çizelge-6.5.16) ve (Grafik-6.5.13) de verilmiştir.

Titrasyon sırasında başlangıçta renksiz olan Cd(II) – L-Asparajin-Kreatinin kompleks çözeltisinde pH = 9,01'de beyaz jelatinimsi parçacıklar oluştu, titrasyon sonunda renksiz bir çözelti ve beyaz jelatinimsi parçacıklar meydana geldi.

Potansiyometrik titrasyon eğrilerinin incelenmesinden HClO₄; Kreatinin + HClO₄; Kreatinin + HClO₄; HClO₄ + L-Asparajin + Kreatinin + Cd(II) eğrilerinin birbirinden ayrıldığı ve bu ayrılmalar karışık kompleksin ortaya çıktığını göstermektedir (Grafik-6.5.13).

b) Kararlılık sabiti büyük olan Metal-Ligand ikili sisteminin metal iyonu gibi hareket ettiği ve aynı metal ile daha zayıf kompleks yapan ligandın ikincil ligand olarak bu metal-ligand sistemine bağlandığı düşüncesinden yola çıkılarak kararlılık sabitlerinin hesaplanmasında ikili komplekslerde olduğu gibi potansiyometrik titrasyon eğrilerinden elde edilen V₂, V₃ ile (6.105) ve (6.106) formülleri kullanılarak hesaplanan \bar{n}_L ve pL değerleri (Çizelge-6.5.17) de verilmiştir. Bulunan değerler yardım ile $\bar{n}_L = f(pL)$ grafiği çizilmiştir. (Grafik-6.5.14).

(Grafik 6.5.14) den karışık komplekslerin kararlılık sabiti

$$\bar{n}_L = 0,5 \quad \text{için} \quad \text{LogK} = 2,96 ; \quad K = 9,12 \cdot 10^2 \quad (6.142)$$

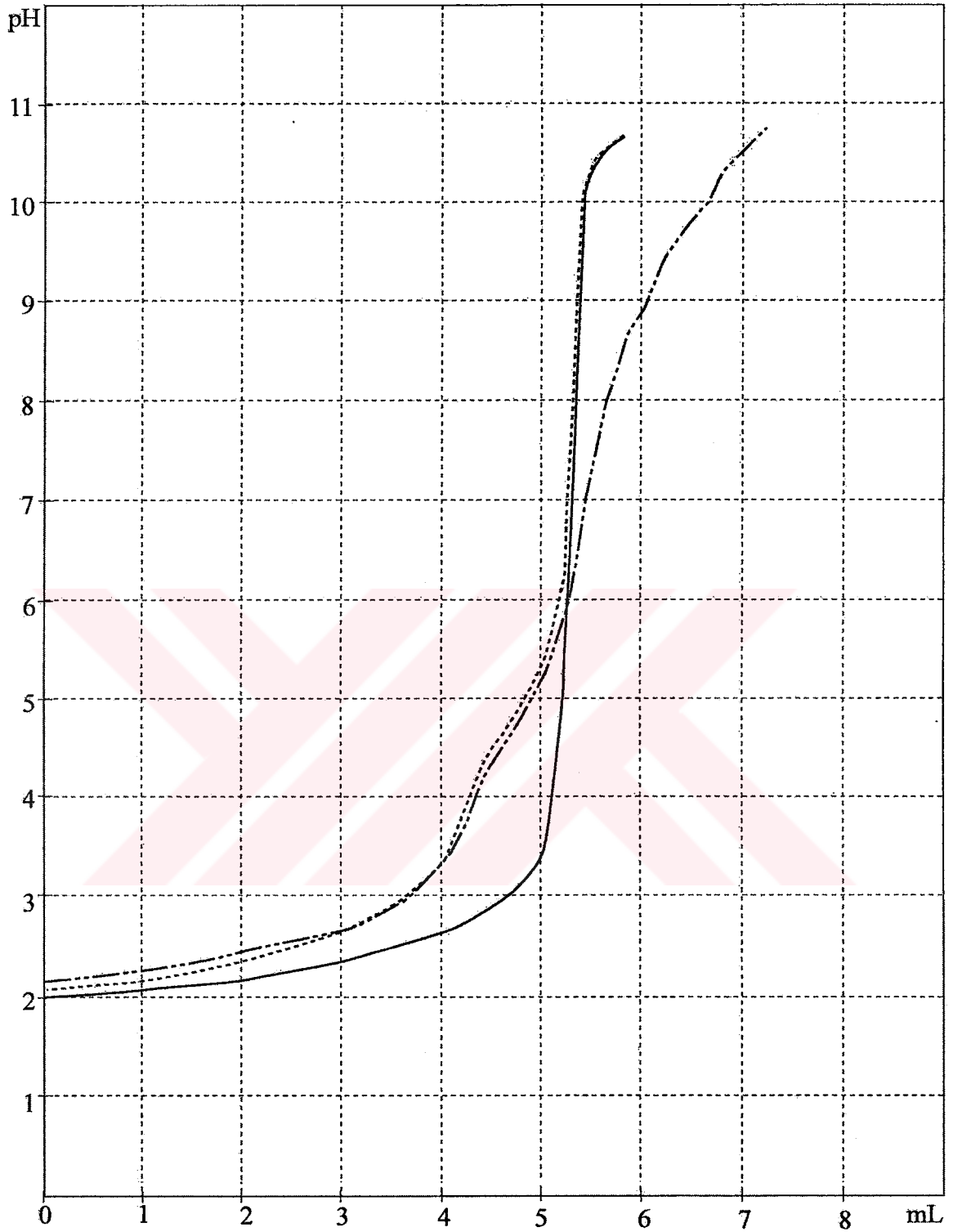
olarak bulundu.

Karışık (üçlü) komplekslerde; (6.100) formülündeki y ve \bar{n}_A değerleri ikincil liganda (Kreatinin) ait değerlerdir. (6.106) formülünde kullanılan β ise yine ikincil liganda (Kreatinin) ait β değerleridir. Kararlılık sabiti büyük olan Metal – Ligand olarak Cd(II) – L-Asparajin alındı.



Çizelge-6.5.16: Kadmiyum(II) – L-Asparajin-Kreatinin kompleksinin potansiyometrik titrasyon değerleri

mL	pH	mL	pH
0,0	2,18	4,2	3,83
0,2	2,20	4,4	4,30
0,4	2,22	4,6	4,66
0,6	2,24	4,8	4,97
0,8	2,27	5,0	5,30
1,0	2,30	5,2	6,00
1,2	2,32	5,4	6,99
1,4	2,36	5,6	7,95
1,6	2,39	5,8	8,69
1,8	2,42	6,0	9,01
2,0	2,46	6,2	9,52
2,2	2,51	6,4	9,76
2,4	2,55	6,6	10,04
2,6	2,60	6,8	10,42
2,8	2,66	7,0	10,62
3,0	2,73	7,2	10,77
3,2	2,82		
3,4	2,91		
3,6	3,04		
3,8	3,20		
4,0	3,44		



Grafik-6.5.13: Kadmiyum (II) - L-Asparajin-Kreatinin kompleksinin potansiyometrik titrasyon eğrisi

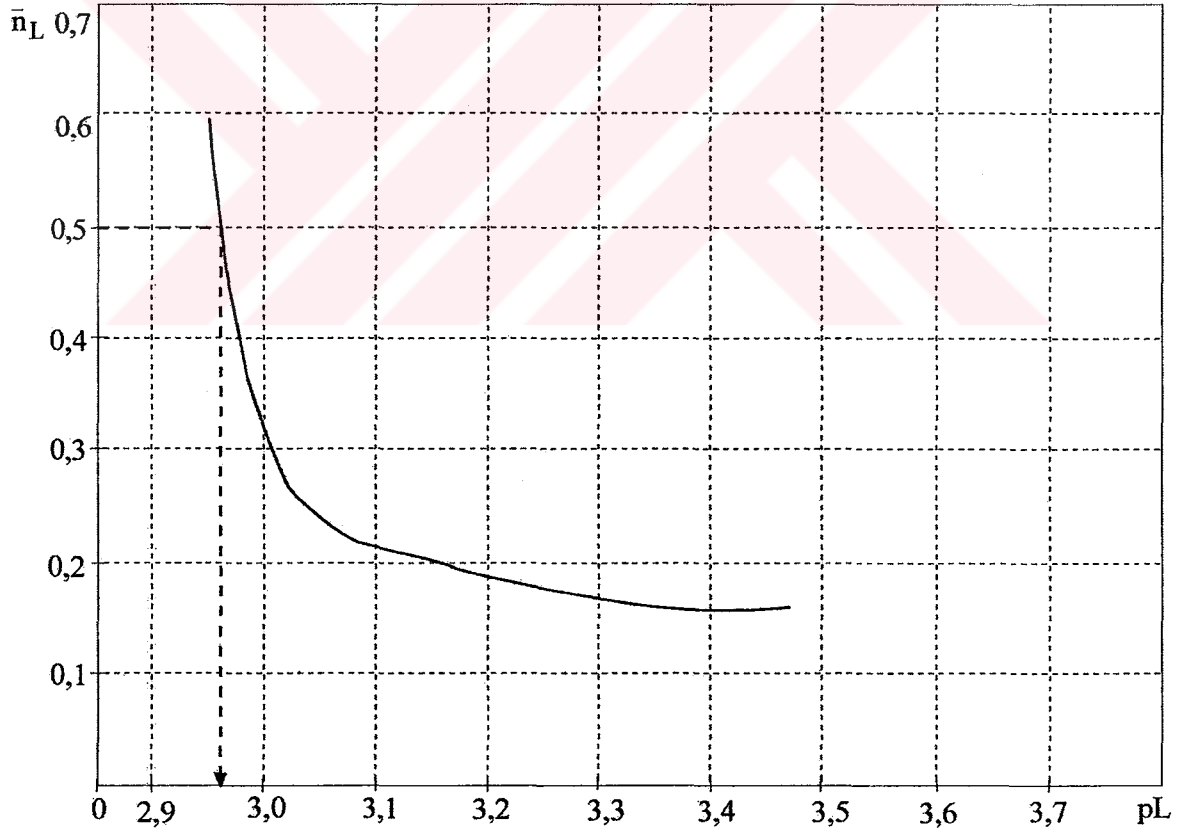
— HClO₄

- - - HClO₄ + Kreatinin

- · - · HClO₄ + Kreatinin + L-Asparajin + Cd(II)

Çizelge-6.5.17: Kadmiyum(II) – L – Asparajin – Kreatinin kompleksi için \bar{n}_L ve pL değerleri

pH	V_3	pL	\bar{n}_L
3,25	3,85	4,36	0,00
3,50	4,08	4,14	0,10
3,75	4,17	3,90	$8.89 \cdot 10^{-2}$
4,00	4,29	3,68	0,14
4,25	4,40	3,47	0,16
4,50	4,51	3,28	0,17
4,75	4,65	3,13	0,21
5,00	4,82	3,02	0,27
5,25	4,99	2,97	0,44
5,50	5,08	2,95	0,60



Grafik-6.5.14: Kadmiyum (II) - L-Asparajin – Kreatinin kompleksinin $\bar{n}_L = f(pL)$ eğrisi

c) Birinci ligand olarak kullanılan L-Asparajin'e ait LogK değerleri (Çizelge-6.5.18), ikinci ligand olarak kullanılan Kreatinin'e ait LogK değerleri (Çizelge-6.5.19) ve Cd(II) – L-Asparajin'nin değerleriyle (Çizelge-6.5.20), Cd(II) - Kreatinin ikili komplekslerinin kararlılık sabitleri kullanılarak koşullu oluşum sabitinin pH'a bağlı olarak değişimi (6.1.4) ve (6.1.5) formülleri kullanılarak hesaplandı ve grafiği çizildi (Grafik-6.5.15). Bu hesaplamalar sonucunda

$$K_{koy} = \frac{K_{ML} \cdot \alpha_L}{1 + K_{MY} \alpha_Y C_Y} \quad (6.143)$$

olarak bulunur.

Cd(II) – L-Asparajin – Kreatinin sistemi için,

$$K_{koy} = \frac{K_{Cd(II)-L-Asparajin} \cdot \alpha_{L-Asparajin}}{1 + K_{Cd(II)-Kreatinin} \alpha_{Kreatinin} C_{Kreatinin}} \quad \text{dir.} \quad (6.144)$$

(Grafik-6.5.15) incelendiğinde, koşullu oluşum sabitinin pH = 10,5-14,0 aralığında maksimum değere ulaştığı ve kompleksleşmenin pH = 5,00-14,0 aralığında ortaya çıktığı görülmektedir.

d) Komplekslerin bağıl bolluklarının pH'a bağlı olarak değişimleri hesaplandı. Ortamda bulunan türler;

$$C_T = [MLY] + [ML] \quad (6.145)$$

olarak alındı.

Ligandın protonlanma sabitinden bulunan pK = 4,90 ve kompleksin kararlılık sabiti LogK = 2,96 kullanılarak pH = 0-14 arasında 0,5 birim aralıklarla hesaplama yapıldı (Grafik 6.5.16).

Komplekse ait bağıl bolluk grafiğinin incelenmesinden (Grafik-6.5.16) pH = 3,50 de MLY kompleksinin oluşmaya başladığı ve pH = 8,00–14,0 aralığında maksimum oranda var olduğu görülmüştür.

Çizelge-6.5.18: L – Asparajin’in protonlanma sabitleri

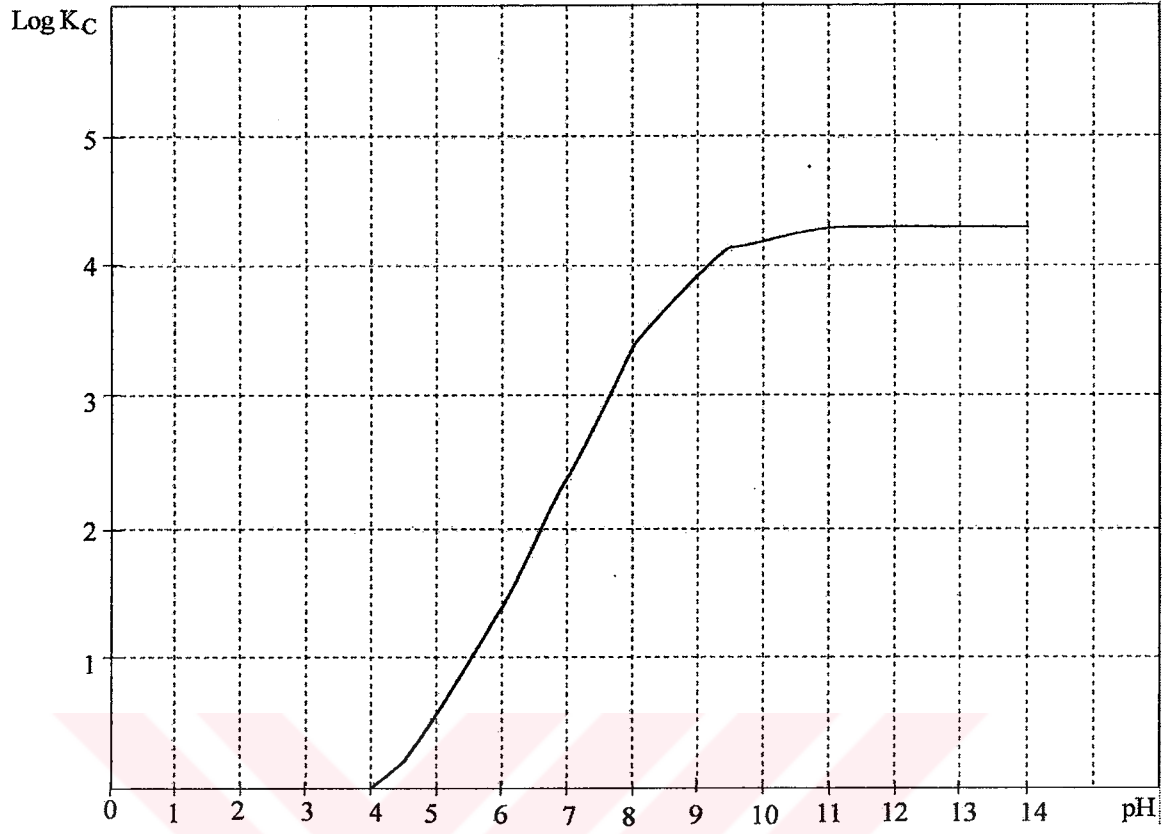
L – Asparajin’in Literatür Değerleri	L – Asparajin’in Deney Sonuçları
Log $K_1 = 8,80 \rightarrow pk_{a_2}$	Log $K_1 = 8,85 \rightarrow pk_{a_2}$
Log $K_2 = 2,02 \rightarrow pk_{a_1}$	Log $K_2 = 2,05 \rightarrow pk_{a_1}$

Çizelge-6.5.19: Kreatinin protonlanma ve Cd(II) – Kreatinin’in kompleksinin kararlılık sabitleri

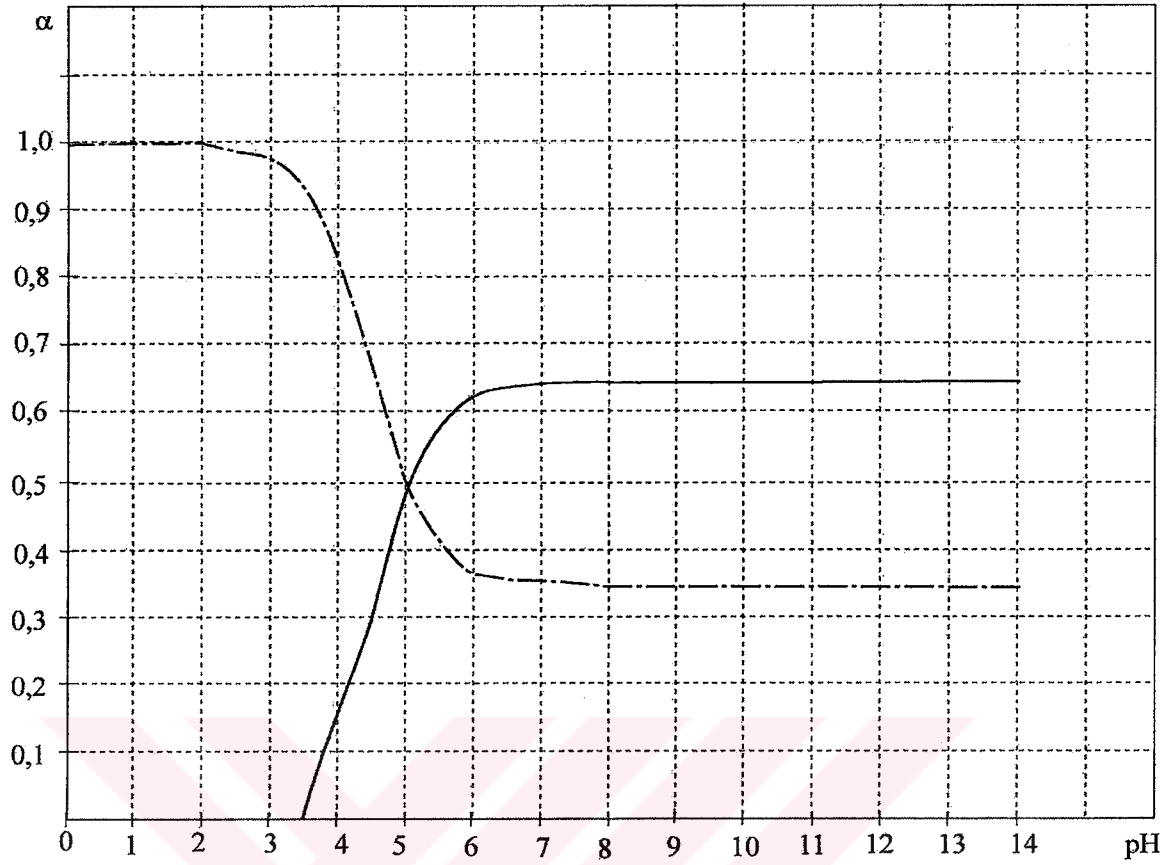
Deney Sonucu	Deney Sonucu
Kreatinin Log $K = 4,90$	Cd(II) – Kreatinin Log $K = 3,00$ $K = 1,00 \cdot 10^3$

Çizelge-6.5.20: Kadmiyum(II) – L – Asparajin kompleksinin kararlılık sabitleri

Literatür değerleri	Deney Sonuçları
Cd(II) – Asparajin Log $\beta_2 = 6,80$	Cd(II) – L-Asparajin Log $K_1 = 3,93 \rightarrow K_1 = 8,51 \cdot 10^3$ Log $K_2 = 3,46 \rightarrow K_2 = 2,88 \cdot 10^3$



Grafik-6.5.15: Kadmiyum (II) - L-Asparajin- Kreatinin kompleksinin koşullu oluşum eğrisi



Grafik-6.5.16: Kadmiyum (II) – L-Asparajin – Kreatinin kompleksinin pH'a bağlı bağlı bolluk eğrisi

— $\alpha_0 = \text{Cd}^{2+} \text{AspKreat}$

MLY

- - - $\alpha_1 = \text{Cd}^{2+} \text{Asp}$

ML

6.5.5. Mangan (II) Kompleksinin İncelenmesi

6.5.5.1. Mangan (II) – L-Asparajin – Kreatinin Kompleksi

a) Kreatinin ve L-Asparajinin Mn(II) metaliyle oluşturduğu kompleksin kararlılık sabitlerinin tayini için aşağıdaki çözeltiler hazırlandı.

Potansiyometrik titrasyon için yeni hazırlanmış $1,00 \cdot 10^{-2}$ M Kreatinin çözeltisinden 10,0 mL alındı. Üzerine 0,100 M HClO₄'dan 5,00 mL; 1,00 M NaClO₄'dan 5,00 mL; $1,00 \cdot 10^{-2}$ M Mn(II) çözeltisinden 5,00 mL ve $1,00 \cdot 10^{-2}$ M L-Asparajin çözeltisinden 5,00 mL katılarak damıtık su ile son hacim 50,0 mL'ye tamamlandı ve standart 0,1000 N NaOH ile potansiyometrik olarak titre edildi. Titrasyon sonuçları (Çizelge-6.5.21) ve (Grafik-6.5.17) de verilmiştir.

Titrasyon sırasında başlangıçta renksiz olan Mn(II) – L- Asparajin-Kreatinin kompleks çözeltisinde pH = 2,22'den itibaren sarı renkli çözelti meydana geldi ve pH = 4,56 da kahverengi çökelti oluşumu başladı. Titrasyon sonunda sarı renk koyu sarıya dönüştü ve kahverengi çökelti meydana geldi.

Potansiyometrik titrasyon eğrilerinin incelenmesinden HClO₄; Kreatinin + HClO₄; HClO₄ + L-Asparajin + Kreatinin + Mn(II) eğrilerinin birbirinden ayrıldığı ve bu ayrılmalar karışık kompleksin ortaya çıktığını göstermektedir (Grafik-6.5.17).

b) Kararlılık sabiti büyük olan Metal-Ligand ikili sisteminin metal iyonu gibi hareket ettiği ve aynı metal ile daha zayıf kompleks yapan ligandın ikincil ligand olarak bu metal-ligand sistemine bağlandığı düşüncesinden yola çıkılarak kararlılık sabitlerinin hesaplanmasında ikili komplekslerde olduğu gibi potansiyometrik titrasyon eğrilerinden elde edilen V_2 , V_3 ile (6.105) ve (6.106) formülleri kullanılarak hesaplanan \bar{n}_L ve pL değerleri (Çizelge-6.5.22) de verilmiştir. Bulunan değerler yardım ile $\bar{n}_L = f(pL)$ grafiği çizilmiştir (Grafik-6.5.18).

(Grafik 6.5.18) den karışık komplekslerin kararlılık sabiti

$$\bar{n}_L = 0,5 \quad \text{için} \quad \text{Log}K = 3,08 \quad ; \quad K = 1,20 \cdot 10^4 \quad (6.146)$$

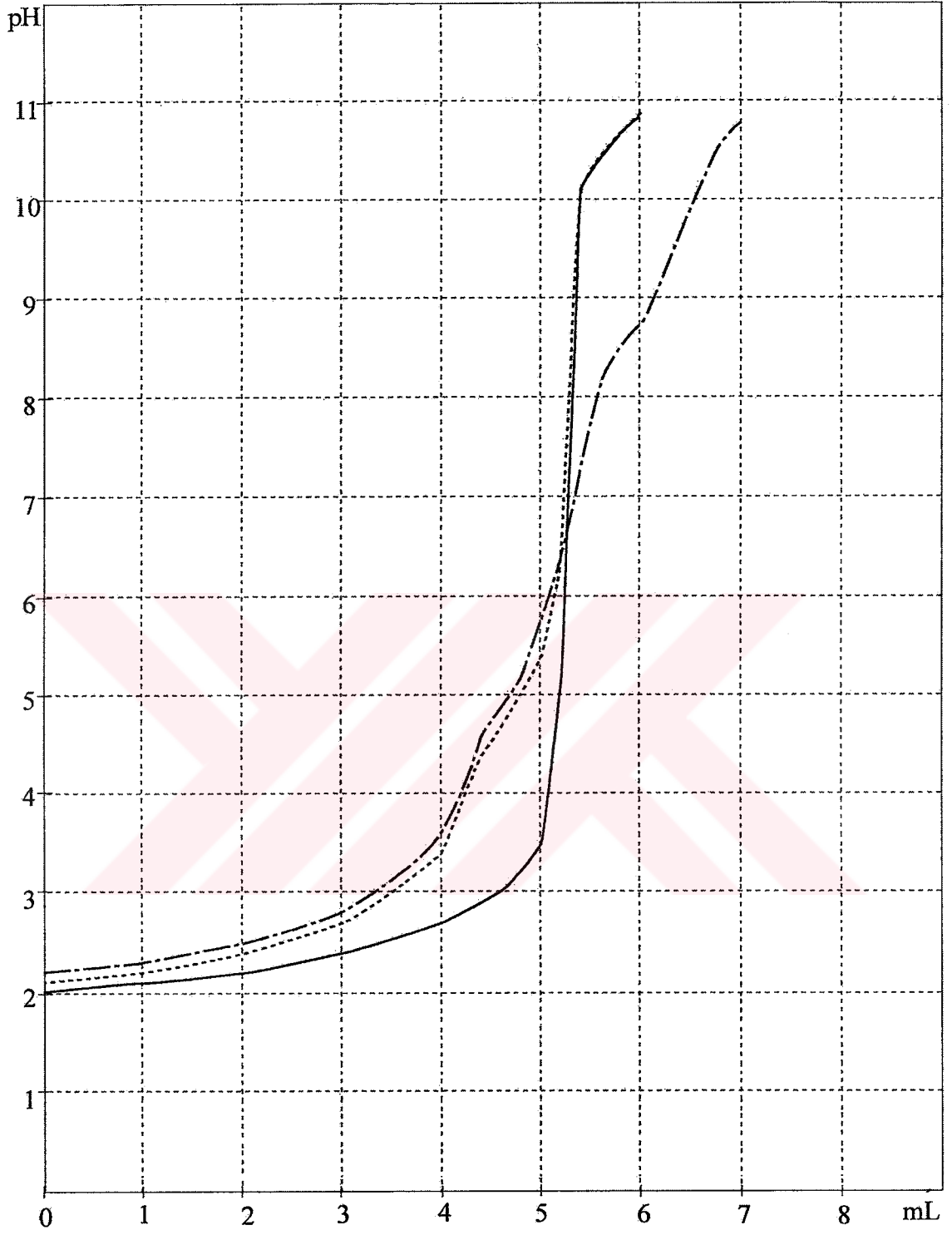
olarak bulundu.

Karışık (üçlü) komplekslerde; (6.100) formülündeki y ve \bar{n}_A değerleri ikincil liganda (Kreatinin) ait değerlerdir. (6.106) formülünde kullanılan β ise yine ikincil liganda (Kreatinin) ait β değerleridir. Kararlılık sabiti büyük olan Metal – Ligand olarak Mn(II) – L-Asparajin alındı.



Çizelge-6.5.21: Mangan(II) – L-Asparajin-Kreatinin kompleksinin potansiyometrik titrasyon değerleri

mL	pH	mL	pH
0,0	2,20	4,2	4,04
0,2	2,22	4,4	4,56
0,4	2,24	4,6	4,90
0,6	2,26	4,8	5,20
0,8	2,29	5,0	5,70
1,0	2,32	5,2	6,38
1,2	2,35	5,4	7,35
1,4	2,38	5,6	8,16
1,6	2,42	5,8	8,55
1,8	2,45	6,0	8,81
2,0	2,49	6,2	9,23
2,2	2,54	6,4	9,67
2,4	2,59	6,6	10,21
2,6	2,64	6,8	10,57
2,8	2,70	7,0	10,78
3,0	2,77		
3,2	2,86		
3,4	2,96		
3,6	3,10		
3,8	3,29		
4,0	3,58		

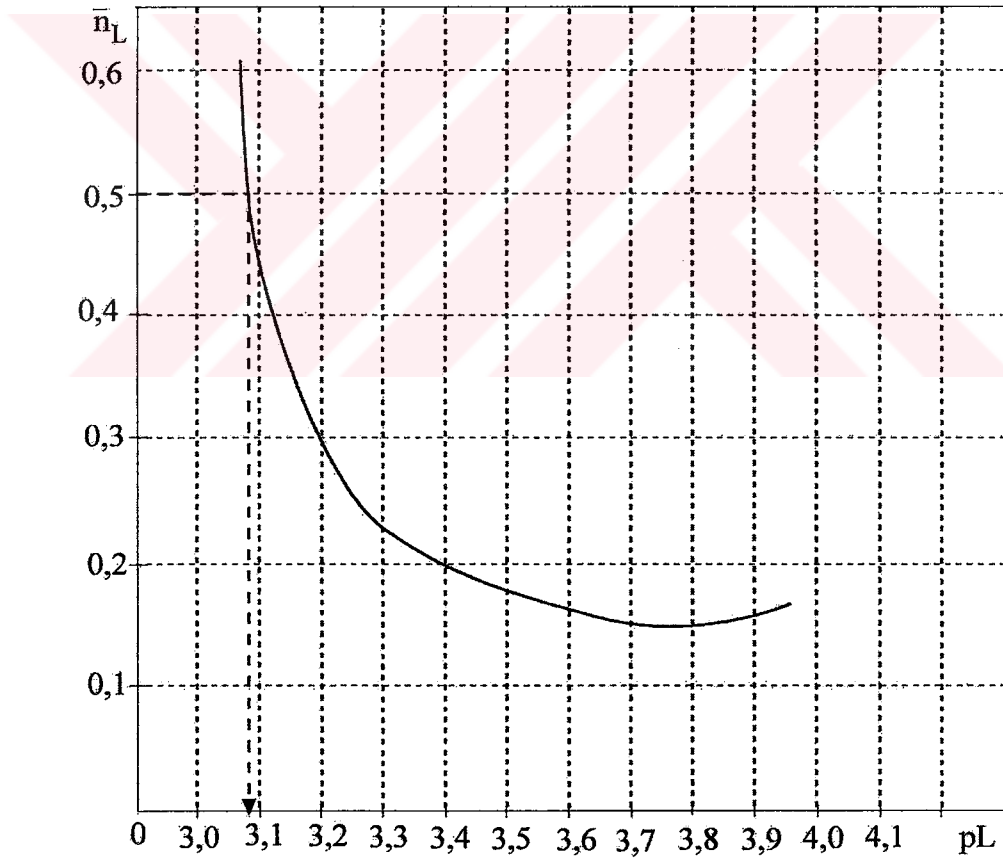


Grafik-6.5.17: Mangan (II) - L-Asparajin-Kreatinin kompleksinin potansiyometrik titrasyon eğrisi

- HClO₄
- - - - HClO₄ + Kreatinin
- HClO₄ + Kreatinin + L-Asparajin + Mn(II)

Çizelge-6.5.22: Mangane(II) – L – Asparajin – Kreatinin kompleksi için \bar{n}_L ve pL değerleri

pH	V ₃	pL	\bar{n}_L
3,75	4,06	3,91	0,16
4,00	4,20	3,67	$7,14 \cdot 10^{-2}$
4,25	4,30	3,46	0,10
4,50	4,37	3,30	0,23
4,75	4,49	3,16	0,34
5,00	4,65	3,08	0,50
5,25	4,80	3,14	0,96



Grafik-6.5.18: Mangane (II) - L-Asparajin – Kreatinin kompleksinin $\bar{n}_L = f(pL)$ eğrisi

c) Birinci ligand olarak kullanılan L-Asparajin'e ait LogK değerleri (Çizelge-6.5.23), ikinci ligand olarak kullanılan Kreatinin'e ait LogK değerleri (Çizelge-6.5.24) ve Mn(II) – L-Asparajin'nin değerleriyle (Çizelge-6.5.25), Mn(II) - Kreatinin ikili komplekslerinin kararlılık sabitleri kullanılarak koşullu oluşum sabitinin pH'a bağlı olarak değişimi (6.1.4) ve (6.1.5) formülleri kullanılarak hesaplandı ve grafiği çizildi (Grafik-6.5.19). Bu hesaplamalar sonucunda

$$K_{kos} = \frac{K_{ML} \cdot \alpha_L}{1 + K_{MY} \alpha_Y C_Y} \quad (6.147)$$

olarak bulunur.

Mn(II) – L-Asparajin – Kreatinin sistemi için,

$$K_{kos} = \frac{K_{Mn(II)-L-Asparajin} \cdot \alpha_{L-Asparajin}}{1 + K_{Mn(II)-Kreatinin} \alpha_{Kreatinin} C_{Kreatinin}} \quad \text{dir.} \quad (6.148)$$

(Grafik-6.5.19) incelendiğinde, koşullu oluşum sabitinin pH = 10,0-14,0 aralığında maksimum değere ulaştığı ve kompleksleşmenin pH = 6,00-14,0 aralığında ortaya çıktığı görülmektedir.

d) Komplekslerin bağıl bolluklarının pH'a bağlı olarak değişimleri hesaplandı. Ortamda bulunan türler;

$$C_T = [MLY] + [ML] \quad (6.149)$$

olarak alındı.

Ligandın protonlanma sabitinden bulunan pK = 4,90 ve kompleksin kararlılık sabiti LogK = 3,08 kullanılarak pH = 0-14 arasında 0,5 birim aralıklarla hesaplama yapıldı (Grafik 6.5.20).

Komplekse ait bağıl bolluk grafiğinin incelenmesinden (Grafik-6.5.20) pH = 3,50 de MLY kompleksinin oluşmaya başladığı ve pH = 7,50–14,0 aralığında maksimum oranda var olduğu görülmüştür.

Çizelge-6.5.23: L – Asparajin’in protonlanma sabitleri

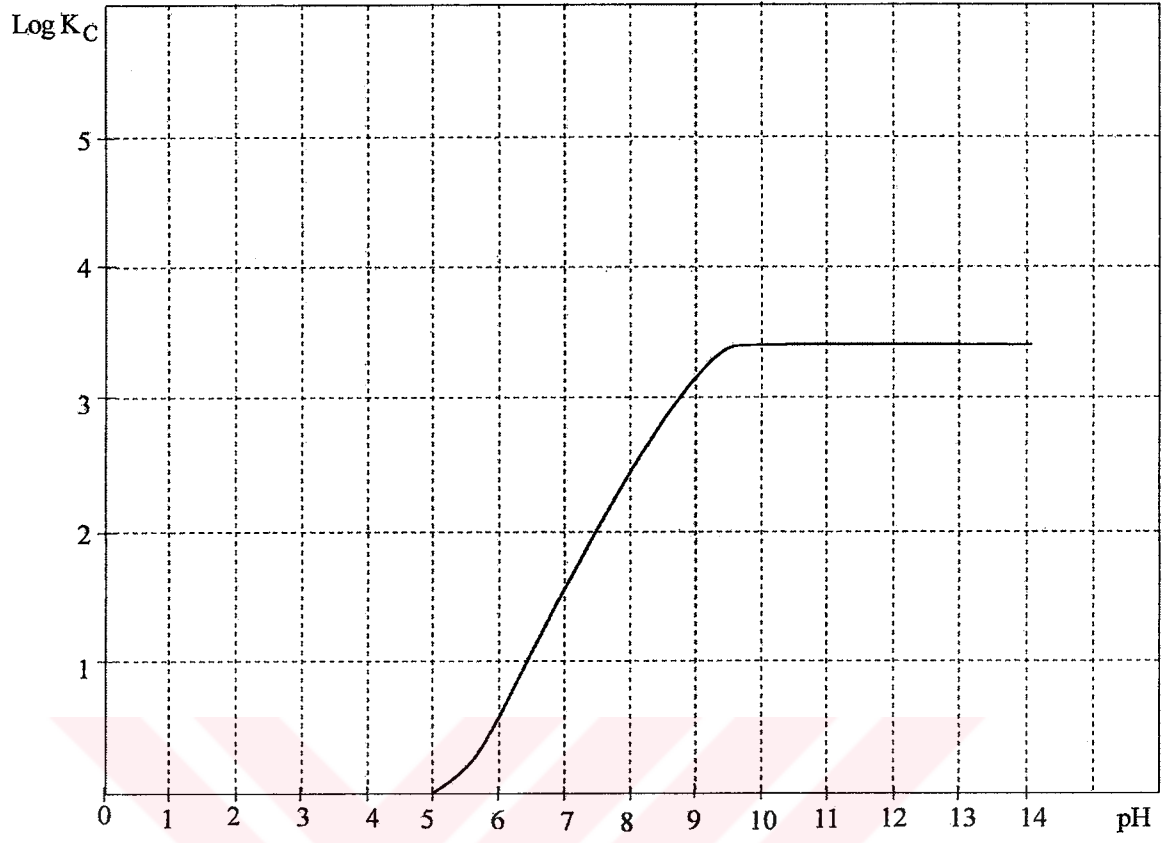
L – Asparajin’in Literatür Değerleri	L – Asparajin’in Deney Sonuçları
Log $K_1 = 8,80 \rightarrow pk_{a_2}$	Log $K_1 = 8,85 \rightarrow pk_{a_2}$
Log $K_2 = 2,02 \rightarrow pk_{a_1}$	Log $K_2 = 2,05 \rightarrow pk_{a_1}$

Çizelge-6.5.24: Kreatinin protonlanma ve Mn(II) – Kreatinin’in kompleksinin kararlılık sabitleri

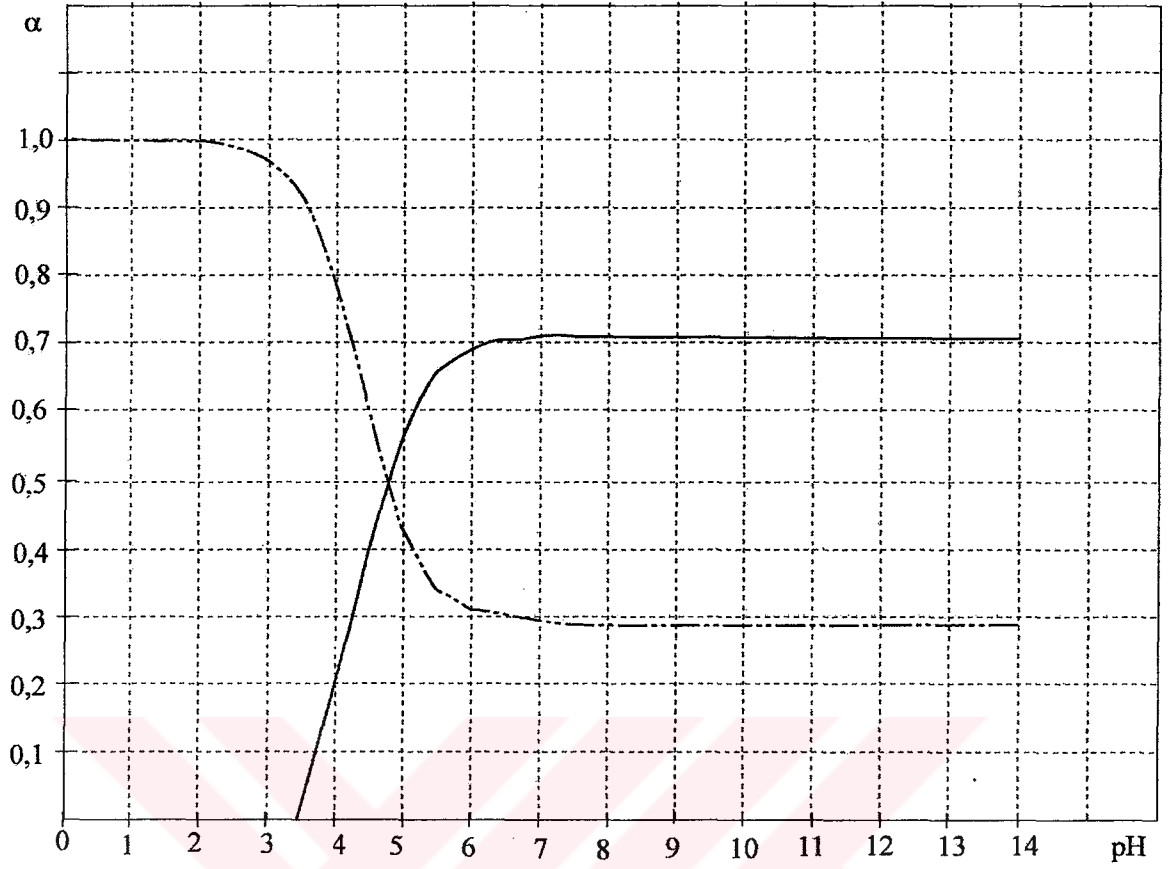
Deney Sonucu	Deney Sonucu
Kreatinin Log $K = 4,90$	Mn(II) – Kreatinin Log $K = 3,02$ $K = 1,05 \cdot 10^3$

Çizelge-6.5.25: Mangan(II) – L – Asparajin kompleksinin kararlılık sabitleri

Literatür değerleri	Deney Sonuçları
Mn(II) – Asparajin Log $\beta = 4,50$	Mn(II) – L-Asparajin Log $K = 3,93$



Grafik-6.5.19: Mangan (II) - L-Asparajin- Kreatinin kompleksinin koşullu oluşum eğrisi



Grafik-6.5.20: Mangan (II) – L-Asparajin – Kreatinin kompleksinin pH'a bağlı bağlı bolluk eğrisi

—— $\alpha_0 = \text{Mn}^{2+} \text{ AspKreat}$ (MLY) - - - - $\alpha_1 = \text{Mn}^{2+} \text{ Asp}$ (ML)

7. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada ligand olarak Kreatinin, L-Glutamik asit ve bir amino asit olan L-Asparajin kullanılarak bu ligandların metaller ile yaptığı karışık komplekslerin kararlılık sabitleri tayin edildi. Çalışmalar sulu çözeltide ve ortamın iyonik kuvveti 1,00 M NaClO₄ yardımıyla I = 0,11 de sabit tutuldu.

Çalışmada öncelikle ligandların protonlanma sabitleri ile buna bağlı olarak asit sabitleri Calvin-Bjerrum ve Irving-Rossotti yöntemleri kullanılarak hesaplandı. Protonlanma sabitleri ile bunlara bağlı olarak asit sabitleri ve literatür değerleri (Çizelge-7.1) de verilmiştir.

Çizelge-7.1: Kreatinin, L-Asparajin, L-Glutamik asit'in protonlanma sabitleri ve literatür değerleri

	Literatür Değeri	Deney Sonucu
Kreatinin	$\text{LogK} = pk_a = 4,89$	$\text{LogK} = pk_a = 4,90$
L-Asparajin	$\text{LogK}_1 = pk_{a_2} = 8,80$ $\text{LogK}_2 = pk_{a_1} = 2,02$	$\text{LogK}_1 = pk_{a_2} = 8,85$ $\text{LogK}_2 = pk_{a_1} = 2,05$
L-Glutamik asit	$\text{LogK}_1 = pk_{a_3} = 9,67$ $\text{LogK}_2 = pk_{a_2} = 4,25$ $\text{LogK}_3 = pk_{a_1} = 2,19$	$\text{LogK}_1 = pk_{a_3} = 9,75$ $\text{LogK}_2 = pk_{a_2} = 4,20$ $\text{LogK}_3 = pk_{a_1} = 2,35$

Bulunan bu değerler literatür değerleri ile uygunluk içindedir. (8, 25, 38)

Bulunan asit sabitleri yardımıyla her üç ligandan türeyen moleküler ve iyonik türlerin bağlı bolluklarının ortamın pH'ına bağlı olarak değişimi hesaplanarak grafikleri çizildi (Grafik-6.1.3; Grafik-6.2.3; Grafik-6.3.3),

Kreatinin, L-Glutamik asit ve L-Asparajin'in ikili metal komplekslerinin kararlılık sabitlerinin tayini için de Calvin-Bjerrum ve Irving-Rossotti yöntemleri kullanıldı. Metal içeren karışımlar potansiyometrik olarak titre edildi (Grafik-6.1.4; 6.1.8; 6.1.12; 6.1.16; 6.1.20; 6.1.24; 6.2.4; 6.2.8; 6.2.12; 6.2.16; 6.2.20; 6.4.4; 6.4.8; 6.4.12; 6.4.16; 6.4.20;

Potansiyometrik titrasyon eğrilerinden yararlanılarak hesaplanan \bar{n}_L değerleri ile $\bar{n}_L = f(pL)$ grafikleri çizildi (Grafik-6.1.5; 6.1.9; 6.1.13; 6.1.17; 6.1.21; 6.1.25; 6.2.5; 6.2.9; 6.2.13; 6.2.17; 6.2.21; 6.4.5; 6.4.9; 6.4.13; 6.4.17; 6.4.21)

Potansiyometrik titrasyon eğrilerinin incelenmesinden (L + HClO₄) karışımlarının titrasyon eğrileri ile (L + HClO₄ + metal) karışımlarının titrasyon eğrileri arasında görülen ayrılmalar kompleksleşmenin varlığını göstermektedir. İkili kompleksler için çizilen $\bar{n}_L = f(pL)$ oluşum eğrilerinden bulunan kararlılık sabitleri (Çizelge-7.2) de topluca verilmiştir. Bulunan bu değerler literatür değerleri ile uygunluk içindedir. (8, 25, 38)

Çizelge-7.2: İkili komplekslerin kararlılık sabitleri (I = 0,11)

Ligand – metal	LogK ₁	LogK ₂	Logβ ₁	Logβ ₂
Kreatinin – Cu(II)	2,93		2,93	
Kreatinin – Co(II)	2,89		2,89	
Kreatinin – Zn(II)	2,94		2,94	
Kreatinin – Cd(II)	3,00		3,00	
Kreatinin – Mn(II)	3,02		3,02	
Kreatinin – Cr(III)	4,24		4,24	
L-Asparajin – Cu(II)	7,92	6,60		14,52
L-Asparajin – Co(II)	5,30	3,97		9,27
L-Asparajin – Zn(II)	4,00	3,47		7,47
L-Asparajin – Cd(II)	3,93	3,46		7,39
L-Asparajin – Mn(II)	3,93		3,93	
L-Glutamik asit – Cu(II)	8,22	6,60		14,82
L-Glutamik asit – Co(II)	4,78	3,95		8,73
L-Glutamik asit – Zn(II)	5,66	4,90		10,56
L-Glutamik asit – Cd(II)	4,63	4,03		8,66
L-Glutamik asit – Mn(II)	4,43	4,01		8,44

Oluşan komplekslerin koşullu oluşum sabitleri pH'a bağlı olarak hesaplanarak bunların pH'a karşı değişimlerinin grafikleri çizildi (Grafik-6.1.6; 6.1.10; 6.1.14; 6.1.18; 6.1.22; 6.1.26; 6.2.6; 6.2.10; 6.2.14; 6.2.18; 6.2.22; 6.4.6; 6.4.10; 6.4.14; 6.4.18; 6.4.22;). Koşullu oluşum sabitlerinin hesaplanması sırasında ortamda bulunan Kreatinin, L-Asparajin ve L-Glutamik asit ile yarışan tek ligandın OH⁻ olduğu varsayıldı.

İkili ligand karışımlarının metaller ile oluşturduğu karışık komplekslerin kararlılık sabitlerinin bulunması içinde ikili sistemler için uygulanan Irving-Rossotti yöntemi yeniden düzenlendi. Karışık komplekslerin kararlılık sabitlerinin potansiyometrik olarak tayini için titrasyon çözeltileri hazırlanırken ikili komplekslerin kararlılık sabitleri gözönüne alınarak kararlılık sabiti daha küçük olan ligand zayıf ligand olarak seçildi ve potansiyometrik titrasyon yapıldı (İkinci ligand (Kreatinin) Y).



Karışık sistemler için ikili sistemdeki yaklaşımlar uygulandı, kararlılık sabiti büyük olan (M+L) sisteminin ikinci liganda bağlanırken, ikili sistemdeki metal gibi davrandığı temel alınmıştır. Bu durumda (Çizelge-7.2) ye göre Cu(II), Co(II), Zn(II), Cd(II), Mn(II) ile oluşan karışık komplekste L-Asparajin ve L-Glutamik asit birinci ligand olarak alınmıştır.

Metal ve ligand karışımlarının potansiyometrik olarak titrasyonu sonucunda titrasyon eğrilerinden (HClO₄); (HClO₄ + Y); (HClO₄ + Y + (L+M)) eğrilerinin bir birinden ayrılmaları karışık komplekslerin ortaya çıktığını göstermektedir. (Grafik-6.3.1; 6.3.5; 6.3.9; 6.3.13; 6,3,17; 6.5.1; 6.5.5; 6.5.9; 6.3.13; 6.3.17.

Titrasyon eğrilerinden yararlanarak hesaplanan \bar{n}_L değerleri ile $\bar{n}_L = f(pL)$ grafikleri çizildi. (Grafik-6.3.2; 6.3.6; 6.3.10; 6.3.14; 6.3.18; 6.5.2; 6.5.6; 6.5.10; 6.5.14; 6.5.18.

Bulunan kararlılık sabitleri karışık kompleksler için (Çizelge-7.3) de verilmiştir.

Çizelge-7.3: Komplekslerin kararlılık sabitleri (I = 0,11; t = 25°C)

Kompleks	LogK₁	LogK₂	Logβ₁	Logβ₂
Cu(II) – L-Glutasit - Kreat	3,90	3,46		7,36
Co(II) – L-Glutasit - Kreat	3,95		3,95	
Zn(II) – L-Glutasit - Kreat	3,49		3,49	
Cd(II) – L-Glutasit - Kreat	4,02		4,02	
Mn(II) – L-Glutasit - Kreat	3,79		3,79	
Cu(II) – L-Asp - Kreat	4,04	3,74		7,78
Co(II) – L- Asp - Kreat	3,06		3,06	
Zn(II) – L- Asp - Kreat	3,28		3,28	
Cd(II) – L- Asp - Kreat	2,96		2,96	
Mn(II) – L- Asp - Kreat	3,08		3,08	

Analitik uygulamalarda sistemdeki farklı ligandların kompleks oluşumunda etkili olduğu bilinmektedir. Bunun için koşullu oluşum sabitleri tanımlanması yapılmıştır. Koşullu oluşum sabitleri ligand ve metallerin mol fraksiyonlarından (α) hesaplanabilmektedir.

Bu çalışmada sistemde bulunan ligandlar ve metaller göz önüne alınarak koşullu oluşum sabitleri hesaplanmış ve koşullu oluşum sabitlerinin karışık kompleksin kararlılık sabitleri ile uyum içerisinde olduğu gözlenmiştir. Bu sonuç hesaplama yolu ile karışık komplekslerin kararlılık sabitlerinin bulunması sağlanmaktadır.

Burada ligandın pK değerleri, metalle oluşturduğu komplekslerin kararlılık sabitleri veri olarak kullanılmakta ve koşullu oluşum sabiti yani karışık komplekslerin kararlılık sabitleri hesaplanabilmektedir. Koşullu oluşum sabitleri (Çizelge-7.4) de verilmiştir.

Çizelge-7.4: Koşullu oluşum sabitleri

Kompleks	Kompleksleşme pH aralığı	LogK_C 'nin max olduğu pH	Logβ₁	Logβ₂
Cu(II) – L-Glutasit - Kreat	3,00-14,0	11,5-14,0		7,36
Co(II) – L-Glutasit - Kreat	5,00-14,0	11,0-14,0	3,95	
Zn(II) – L-Glutasit - Kreat	4,00-14,0	11,0-14,0	3,49	
Cd(II) – L-Glutasit - Kreat	4,00-14,0	11,5-14,0	4,02	
Mn(II) – L-Glutasit - Kreat	6,00-14,0	11,0-14,0	3,79	
Cu(II) – L-Asp - Kreat	1,50-14,0	10,0-14,0		7,78
Co(II) – L- Asp - Kreat	4,00-14,0	9,50-14,0	3,06	
Zn(II) – L- Asp - Kreat	4,00-14,0	11,0-14,0	3,28	
Cd(II) – L- Asp - Kreat	4,00-14,0	11,0-14,0	2,96	
Mn(II) – L- Asp - Kreat	5,00-14,0	9,50-14,0	3,08	

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 $\beta_1 = K_1$ karışık komplekslerden hesaplanan koşullu oluşum sabitleri ile uyum içindedir. Deneysel sonuçla hesaplanan koşullu oluşum sabitleri arasındaki az miktardaki sapmaların ortamda üçüncü bir ligand olarak bulunan OH⁻ iyonundan kaynaklandığı düşünülmektedir.

Karışık ligand komplekslerinin oluşum eğilimlerini karakterize eden bir parametrede karışık ve ikili sistemlerin oluşum sabitlerinin arasındaki farktır (8;25; 38).

$$\Delta \log K = \log K_{MLY}^{ML,Y} - \log K_{MY}^{M,Y} \quad (7.3)$$

Bu fark;



denkleminin denge sabitidir. $\Delta \log K$ 'nın işaretine göre dengenin sağ yada sol yan lehine olduğu belirlenir (7.4) denklemi;



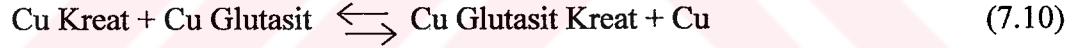
(7.6) ve (7.7) denklemlerinin farkından bulunur.

Bakır(II) – L-Glutamik asit – Kreatinin sistemi için;

$$\Delta \log K = \log K_{CuGlutasitKreat}^{CuGlutasit,Kreat} - \log K_{CuKreat}^{Cu,Kreat} \quad (7.8)$$

$$\Delta \log K = 7,36 - 2,93 = 4,43 \quad (7.9)$$

$\Delta \log K$ pozitif sonuç verdiği için



denkleminde reaksiyonun yönü sağ yanın lehinedir.

Kobalt(II) – L-Glutamik asit – Kreatinin sistemi için;

$$\Delta \log K = \log K_{CoGlutasitKreat}^{CoGlutasit,Kreat} - \log K_{CoKreat}^{Co,Kreat} \quad (7.11)$$

$$\Delta \log K = 3,95 - 2,89 = 1,06 \quad (7.12)$$

$\Delta \log K$ pozitif sonuç verdiği için



denkleminde reaksiyonun yönü sağ yanın lehinedir.

Çinko(II) – L-Glutamik asit – Kreatinin sistemi için;

$$\Delta \text{Log}K = \text{Log}K_{\text{ZnGlutasit},\text{Kreat}}^{\text{ZnGlutasit},\text{Kreat}} - \text{Log}K_{\text{ZnKreat}}^{\text{Zn},\text{Kreat}} \quad (7.14)$$

$$\Delta \text{Log}K = 3,49 - 2,94 = 0,55 \quad (7.15)$$

$\Delta \text{Log}K$ pozitif sonuç verdiği için



denkleminde reaksiyonun yönü sağ yanın lehinedir.

Kadmiyum(II) – L-Glutamik asit – Kreatinin sistemi için;

$$\Delta \text{Log}K = \text{Log}K_{\text{CdGlutasit},\text{Kreat}}^{\text{CdGlutasit},\text{Kreat}} - \text{Log}K_{\text{CdKreat}}^{\text{Cd},\text{Kreat}} \quad (7.17)$$

$$\Delta \text{Log}K = 4,02 - 3,00 = 1,02 \quad (7.18)$$

$\Delta \text{Log}K$ pozitif olduğu için



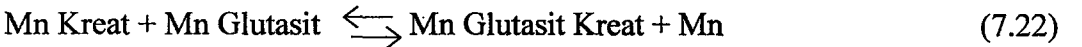
denkleminde reaksiyonun yönü sağ yanın lehinedir.

Mangan(II) – L-Glutamik asit – Kreatinin sistemi için;

$$\Delta \text{log} K = \text{Log}K_{\text{MnGlutasit},\text{Kreat}}^{\text{MnGlutasit},\text{Kreat}} - \text{Log}K_{\text{MnKreat}}^{\text{Mn},\text{Kreat}} \quad (7.20)$$

$$\Delta \text{Log}K = 3,79 - 3,02 = 0,77 \quad (7.21)$$

$\Delta \text{Log}K$ pozitif olduğu için



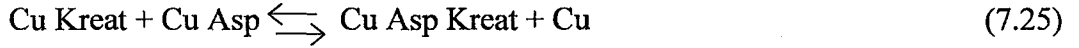
denkleminde reaksiyonun yönü sağ yanın lehinedir.

Bakır (II) – L-Asparajin – Kreatinin sistemi için;

$$\Delta \text{Log}K = \text{Log}K_{\text{CuAspKreat}}^{\text{CuAsp,Kreat}} - \text{Log}K_{\text{CuKreat}}^{\text{Cu,Kreat}} \quad (7.23)$$

$$\Delta \text{Log}K = 7,78 - 2,93 = 4,85 \quad (7.24)$$

$\Delta \text{Log}K$ pozitif sonuç verdiği için



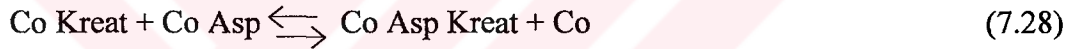
denkleminde reaksiyonun yönü sağ yanın lehinedir.

Kobalt (II) – L-Asparajin – Kreatinin sistemi için;

$$\Delta \text{Log}K = \text{Log}K_{\text{CoAspKreat}}^{\text{CoAsp,Kreat}} - \text{Log}K_{\text{CoKreat}}^{\text{Co,Kreat}} \quad (7.26)$$

$$\Delta \text{Log}K = 3,06 - 2,89 = 0,17 \quad (7.27)$$

$\Delta \text{Log}K$ pozitif sonuç verdiği için



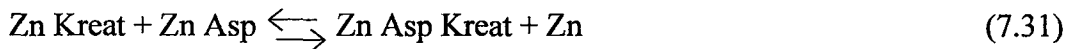
denkleminde reaksiyonun yönü sağ yanın lehinedir.

Çinko (II) – L-Asparajin – Kreatinin sistemi için;

$$\Delta \text{Log}K = \text{Log}K_{\text{ZnAspKreat}}^{\text{ZnAsp,Kreat}} - \text{Log}K_{\text{ZnKreat}}^{\text{Zn,Kreat}} \quad (7.29)$$

$$\Delta \text{Log}K = 3,28 - 2,94 = 0,34 \quad (7.30)$$

$\Delta \text{Log}K$ pozitif sonuç verdiği için



denkleminde reaksiyonun yönü sağ yanın lehinedir.

Kadmiyum(II) – L-Asparajin – Kreatinin sistemi için;

$$\Delta \text{LogK} = \text{LogK}_{\text{CdAspKreat}}^{\text{CdAsp,Kreat}} - \text{LogK}_{\text{CdKreat}}^{\text{Cd,Kreat}} \quad (7.32)$$

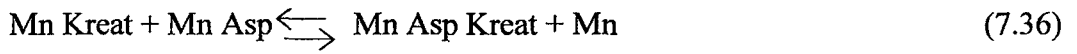
$$\Delta \text{LogK} = 2,96 - 3,00 = -0,04 \quad (7.33)$$

Mangan(II) – L-Asparajin – Kreatinin sistemi için;

$$\Delta \text{LogK} = \text{LogK}_{\text{MnAspKreat}}^{\text{MnAsp,Kreat}} - \text{LogK}_{\text{MnKreat}}^{\text{Mn,Kreat}} \quad (7.34)$$

$$\Delta \text{LogK} = 3,08 - 3,02 = 0,06 \quad (7.35)$$

ΔLogK pozitif sonuç olduğu için



denkleminde reaksiyonun yönü sağ yanın lehinedir.

Karışık sistemde ortamda bulunan türlerin bağıl bolluklarının pH'a karşı değişimlerinin grafikleri çizilmiştir. (Grafik-6.3.4; 6.3.8; 6.3.12; 6.3.16; 6.3.20; 6.5.4; 6.5.8; 6.5.12; 6.5.16; 6.5.20)

Grafikler incelendiğinde hesaplanan koşullu oluşum sabitlerinin maksimum olduğu pH bölgesinin karışık kompleksin bulunduğu pH bölgesi ile çakıştığı gözlenmektedir.

L-Glutamik asit – Metal komplekslerinin koşullu oluşum grafiğinin maksimum olduğu pH'sının Kreatinin – Metal komplekslerinin koşullu oluşum grafiklerinde maksimumun düşmeye başladığı pH ile çakıştığı ve karışık komplekslerin koşullu oluşumlarının maksimumuna ulaştığı pH değerinin L-Glutamik asit – Metal komplekslerinin koşullu oluşum (grafiğinin) değerinin sıfır olduğu pH değeri ile çakıştığı görülmektedir.

Yorum: 1 – L-Glutamik asit – Metal komplekslerinin kararlılıklarının Kreatinin – Metal komplekslerinin kararlılığından daha yüksek pH değerlerinde koşullu oluşumu maksimumuna ulaşmaktadır.

2 – Karışık komplekslerin kararlılık sabitlerinin maksimuma ulaştığı pH'ta, Kreatinin – Metal komplekslerinin bütünüyle ortamdan kalktığı görülmektedir. Yalnız Cd^{2+} ve Mn^{2+} kompleksleri için denge ortamında bir miktar mono komplekslerin (Glutamik asit – Metal) var olduğu görülmektedir.

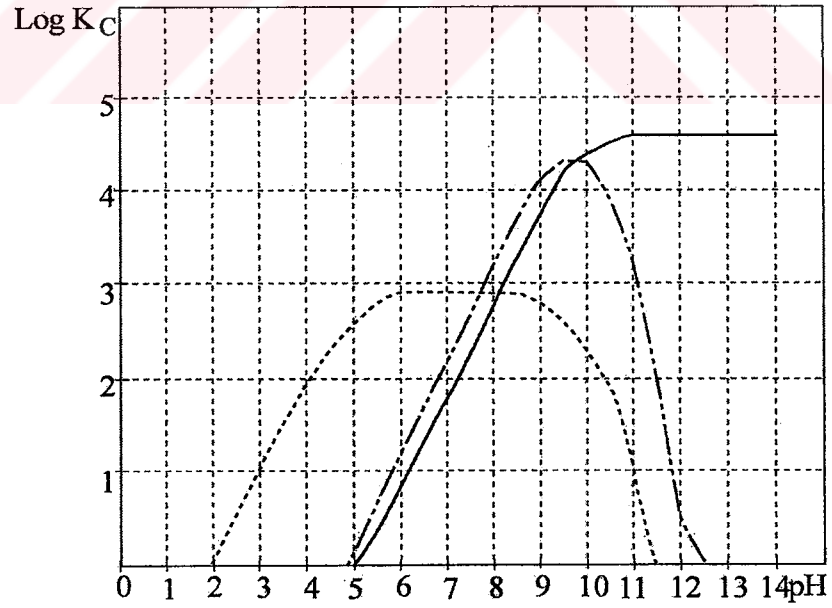
Bu veriler L-Asparajin içinde aynı özelliği göstermektedir.





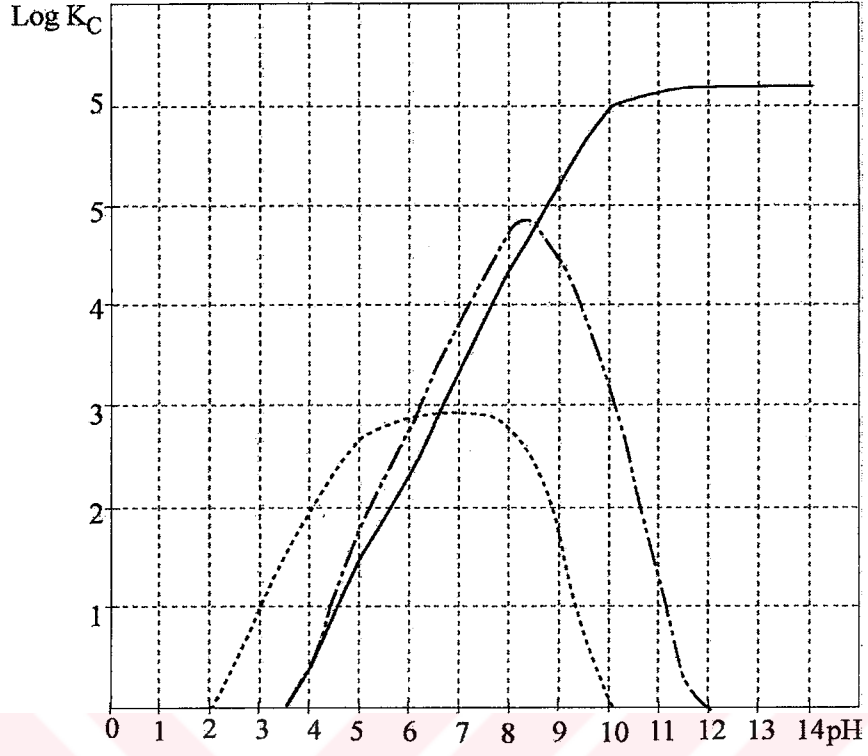
Grafik-7.1: Koşullu oluşum sabitleri

- Cu²⁺ - Kreatinin
- .-.-.- Cu²⁺ - L-Glutamik asit
- Cu²⁺ - L-Glutamik asit - Kreatinin



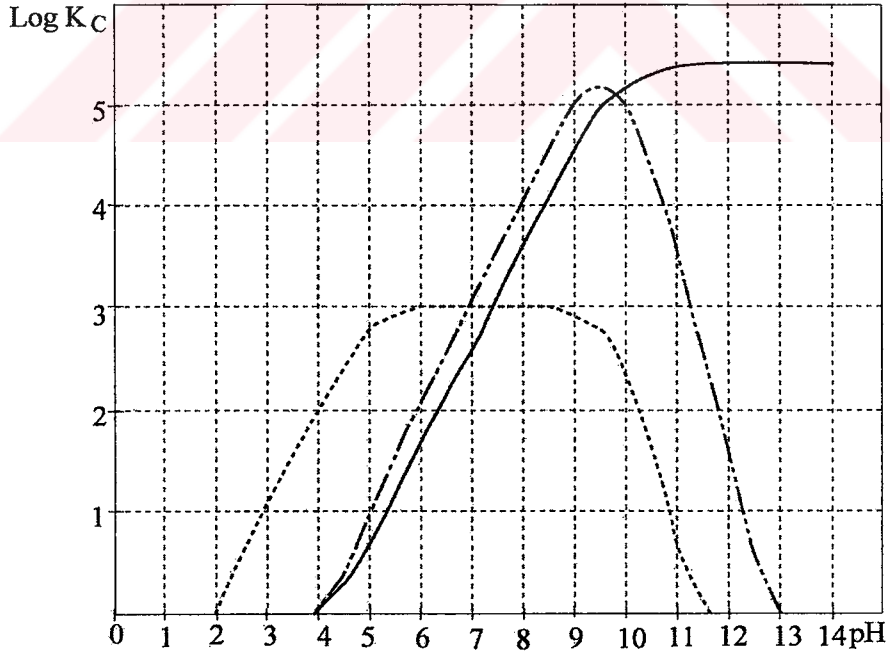
Grafik-7.2: Koşullu oluşum sabitleri

- Co²⁺ - Kreatinin
- .-.-.- Co²⁺ - L-Glutamik asit
- Co²⁺ - L-Glutamik asit - Kreatinin



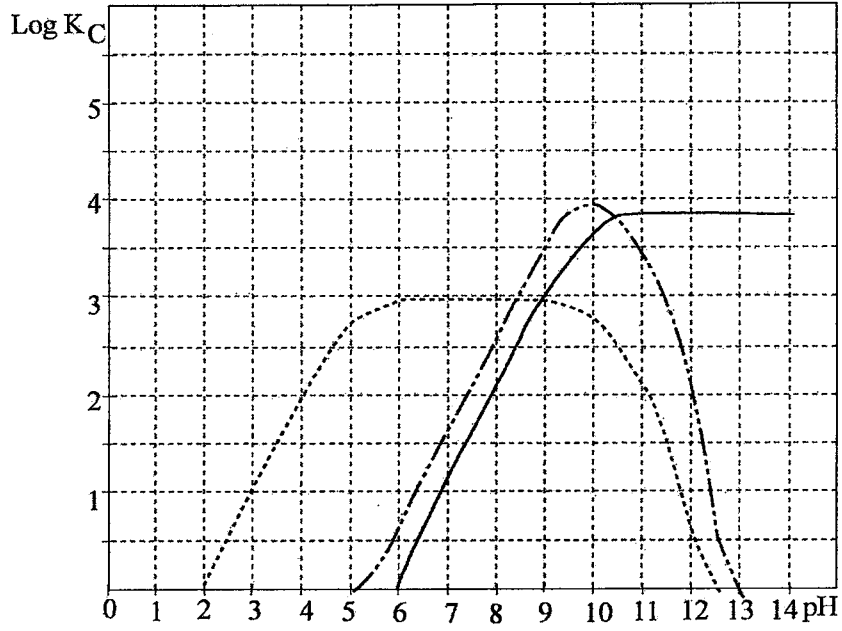
Grafik-7.3: Koşullu oluşum sabitleri

- Zn²⁺ - Kreatinin
- - - Zn²⁺ - L-Glutamik asit
- · · Zn²⁺ - L-Glutamik asit - Kreatinin



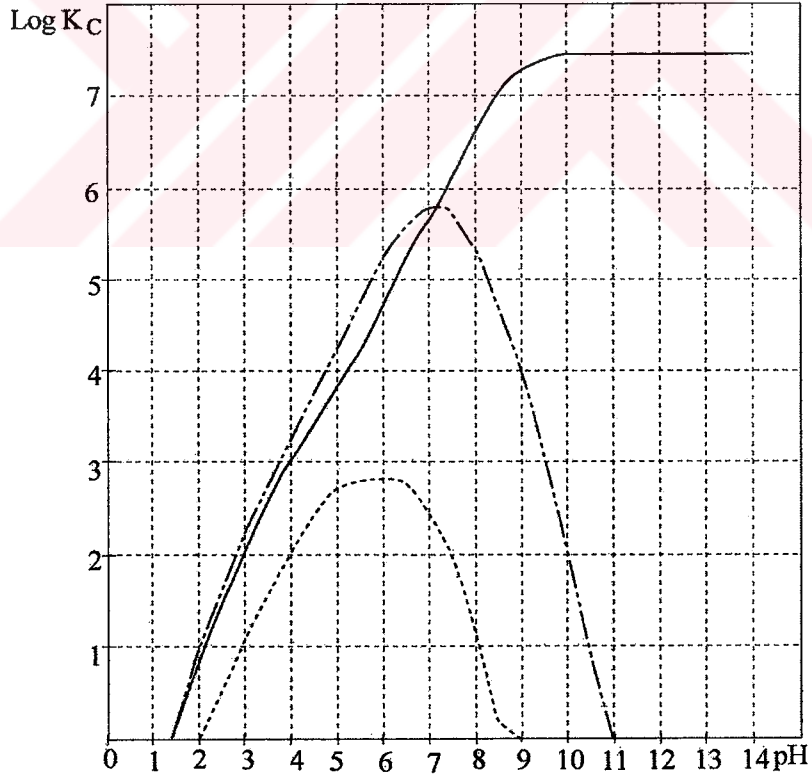
Grafik-7.4: Koşullu oluşum sabitleri

- Cd²⁺ - Kreatinin
- - - Cd²⁺ - L-Glutamik asit
- · · Cd²⁺ - L-Glutamik asit - Kreatinin



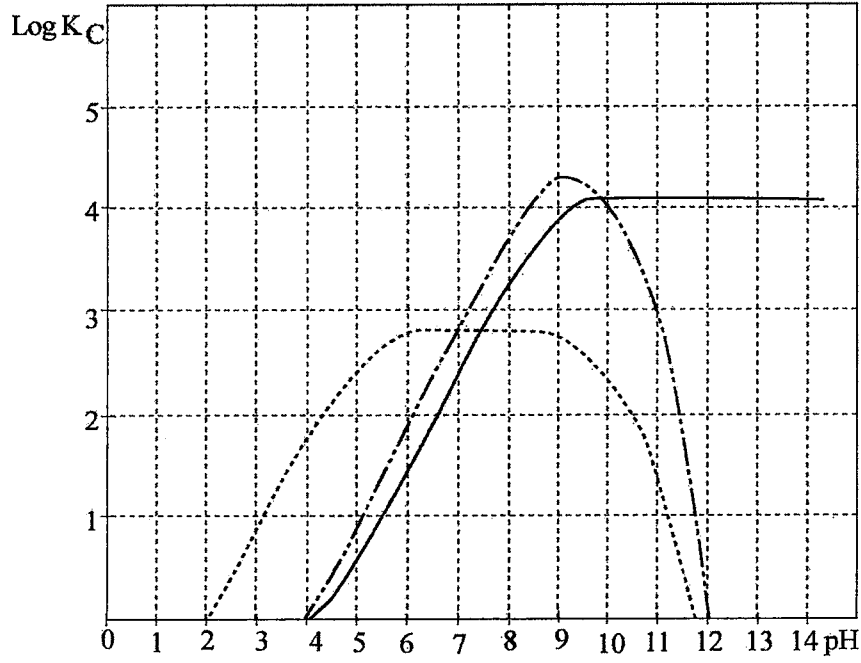
Grafik-7.5: Koşullu oluşum sabitleri

- Mn^{2+} - Kreatinin
- .-.-.- Mn^{2+} - L-Glutamik asit
- Mn^{2+} - L-Glutamik asit – Kreatinin



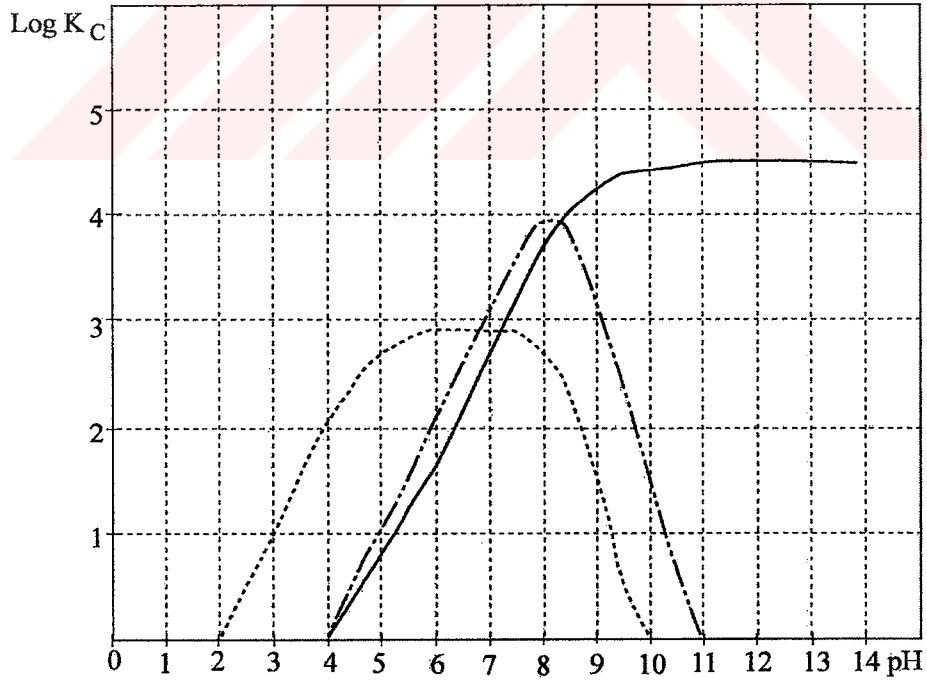
Grafik-7.6: Koşullu oluşum sabitleri

- Cu^{2+} - Kreatinin
- .-.-.- Cu^{2+} - L-Asparajin
- Cu^{2+} - L-Asparajin – Kreatinin



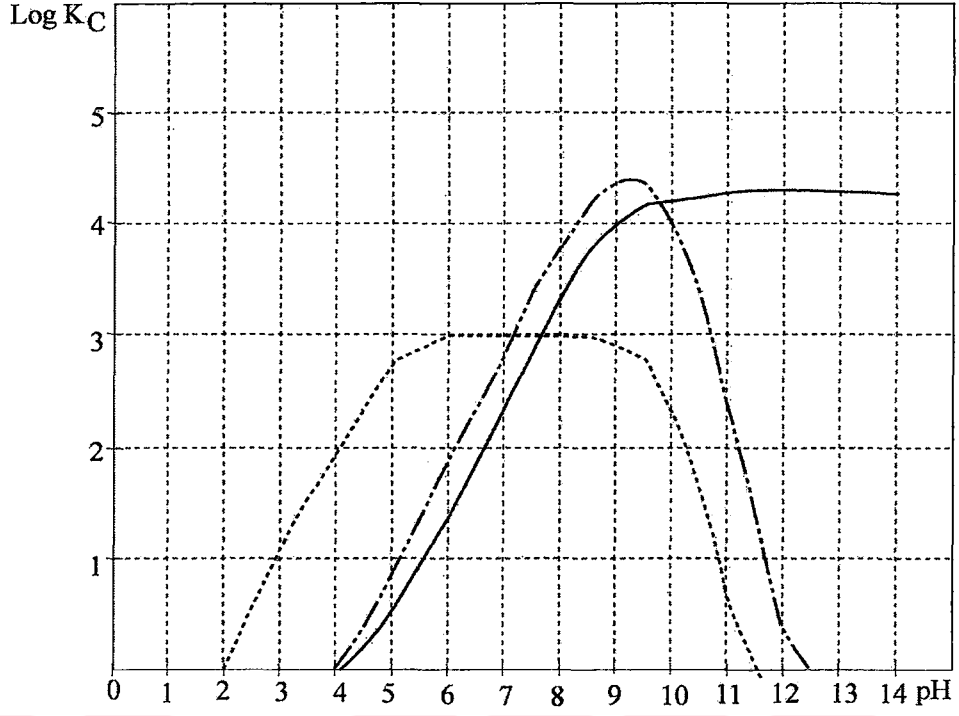
Grafik-7.7: Koşullu oluşum sabitleri

- Co²⁺ - Kreatinin
- Co²⁺ - L-Asparajin
- Co²⁺ - L-Asparajin - Kreatinin



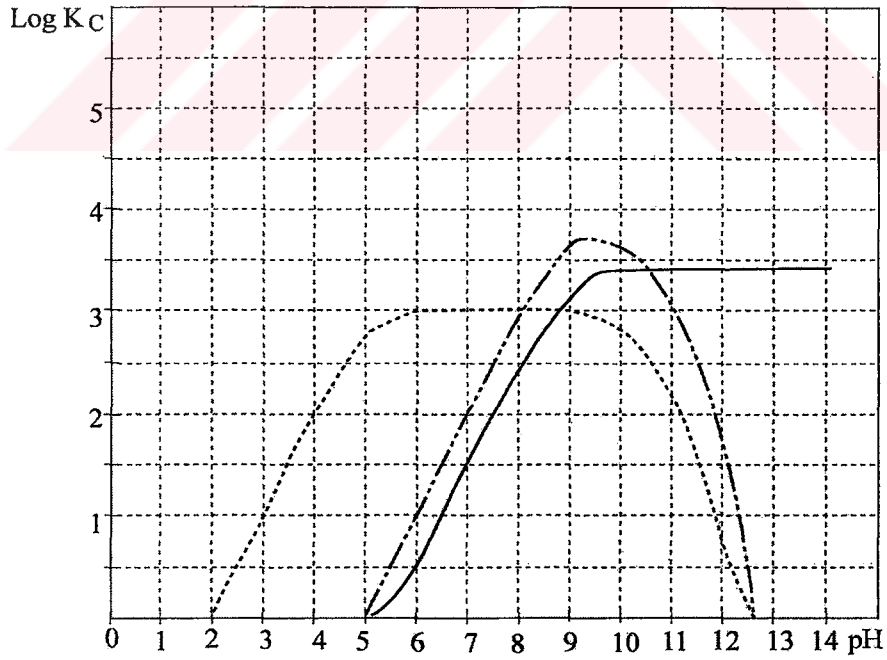
Grafik-7.8: Koşullu oluşum sabitleri

- Zn²⁺ - Kreatinin
- Zn²⁺ - L-Asparajin
- Zn²⁺ - L-Asparajin - Kreatinin



Grafik-7.9: Koşullu oluşum sabitleri

- Cd^{2+} - Kreatinin
- Cd^{2+} - L-Asparajin
- Cd^{2+} - L-Asparajin - Kreatinin



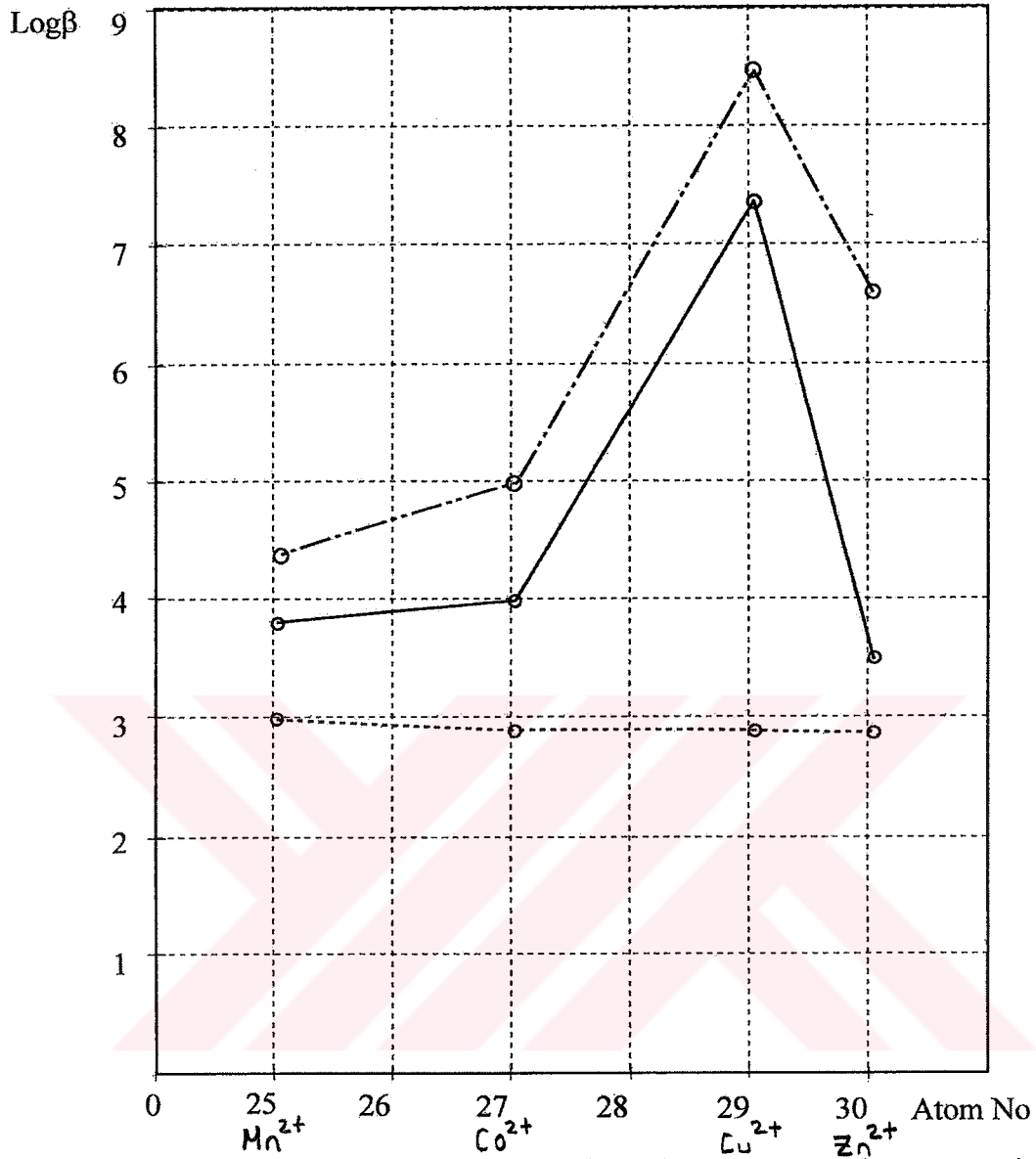
Grafik-7.10: Koşullu oluşum sabitleri

- Mn^{2+} - Kreatinin
- Mn^{2+} - L-Asparajin
- Mn^{2+} - L-Asparajin - Kreatinin

Kreatinin Cu^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} ve Mn^{2+} ile zayıf kompleksler oluşturmaktadır.

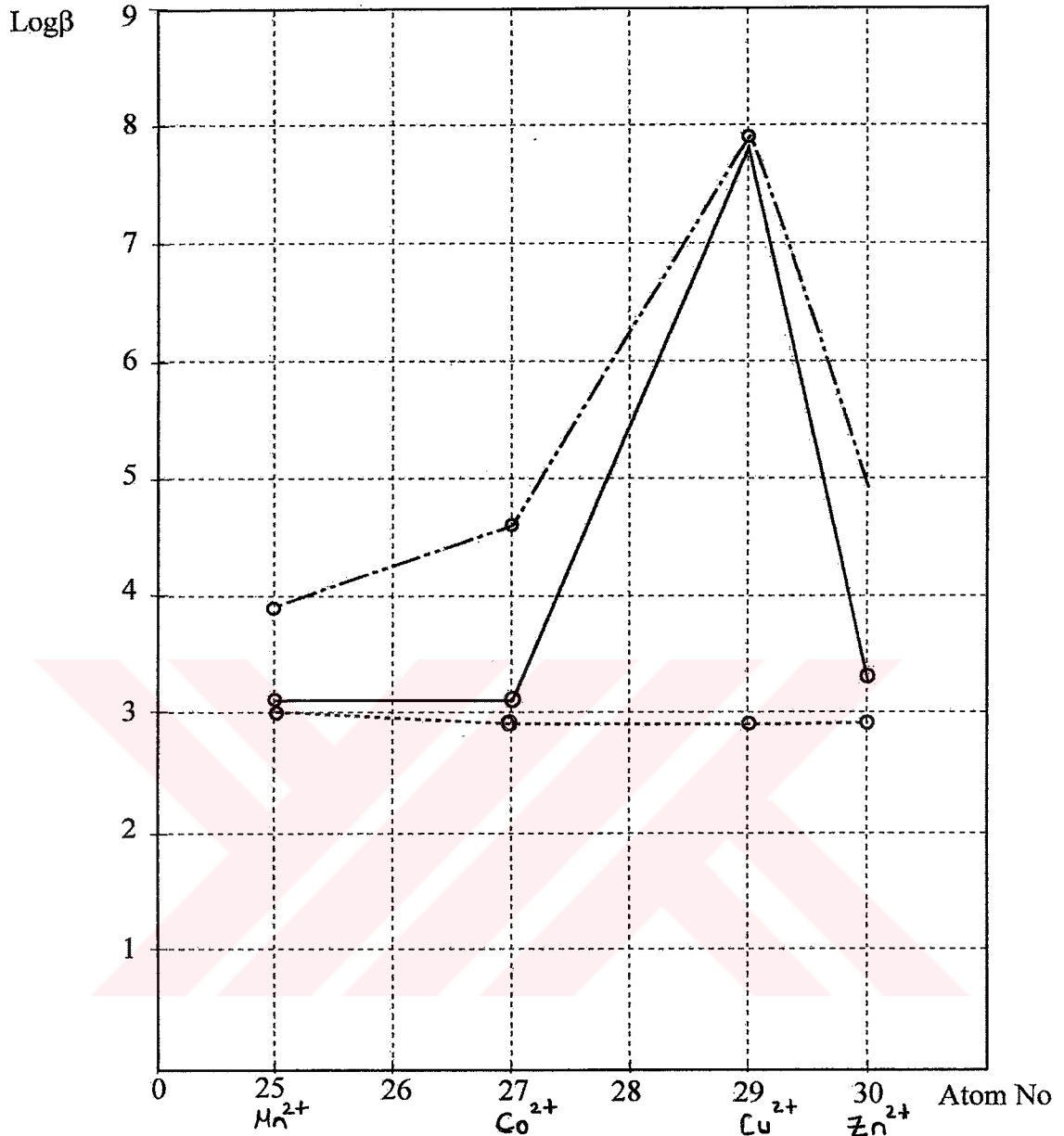
L-Glutamik asit ve L-Asparajin'in Cu^{2+} metaliyle oluşturduğu ikili kompleksler, ayrıca Kreatinin varlığında L-glutamik asit ve L-Asparajin'in Cu^{2+} metaliyle oluşturduğu karışık kompleksler en büyük kararlılık sabitine sahiptir. Deneysel çalışmalarda Cu^{2+} için beklenenden yüksek bir değer bulunmuştur. Cu^{2+} nın beklenenden yüksek veya düşük kararlılıkta kompleksler oluşturması sık rastlanan bir durumdur (25).

L-Glutamik asit + Kreatinin'in metallerle oluşturduğu komplekslerin kararlılık sabitleri L-Asparajin + Kreatinin'in metallerle oluşturduğu komplekslerin kararlılık sabitine göre daha yüksektir. Bunun nedeni L-Glutamik asit'in bazikliğinden kaynaklanan kararlı yapısıdır.



Grafik-7.11: Metallerin kararlılık sabitlerinin atom numaralarına göre değişim eğrileri

- Metaller + L-Glutamik asit
- Metaller + L-Glutamik asit + Kreatinin
- Metaller + Kreatinin



Grafik-7.12: Metallerin kararlılık sabitlerinin atom numaralarına göre değişim eğrileri

- Metaller + L-Asparajin
- Metaller + L-Asparajin + Kreatinin
- Metaller + Kreatinin

8. EKLER

8.1. KULLANILAN BİLGİSAYAR PROĞRAMLARI

PROGRAM 1

```
1   REM BJERRUM VE ROSSOTTİ YÖNTEMİ İLE
2   REM LİGANDIN VE KOMPLEKSİN KARARLILIK
3   REM SABİTLERİNİN HESAPLANMASI
4   REM 15. SATIR BETALAR HESAPLANINCA DÜZELTİLİR
5   REM SABİT DEĞERLER 10. SATIRDADIR
6   LPRINT "SERAP", "Y=O"
8   LPRINT "PH", "NA"
10  N=0,1: VO=50: TLO=.002: EO=.011: Y=O: TMO=.001
15  B1=1
20  READ PH, V1, V2, V3
25  İF PH = -999 THEN 80
30  NA=Y+ ((V1 - V2) * (N + EO)) / ((V0 + V1) * TLO))
40  H = 10^(-PH)
50  PL = (1/LOG (10)) * LOG ((1 + B1 * H) / (TLO /- (NL * TMO)))
70  GO TO 20
80  END
```

PROGRAM 2

```
1   REM LİGADDAN TÜREYEN TÜRLERİN BAĞIL
2   BOLLUKLARININ HESAPLANMASI
10  REM ASİT SABİTLERİ 15. SATIRDA VERİLİYOR
11  REM KOMPLEKS OLUŞUM SABİTLERİ 20. SATIRDA VERİLİYOR
12  REM BETALAR 25. SATIRDA VERİLİYOR
15  K=1
20  KA=1
25  SU=1E - 14: B1=1
27  FOR PH=0 TO 14 STEP.5
30  H=10^(-PH): C = H+K1
40  AO = H/C: A1 = K1/C
50  OH=SU / H: AM=1/(1+B1*OH)
60  KC = KA * A1
70  LPRINT PH, AO, A1
80  LPRINT KC
85  NEXT PH
```

9. KAYNAKLAR

1. Abd-Alla E.M., Mahmoud M.R.:Cobalt(II), Nicel(II) and Copper(II) Ternary Complexes of Aminoacids and Imidazoles. *Inorg.Met.Org.Chem.*,23:1407-1431,1993,
2. Abd El Gaber A.A.,Saleh M.B.,Ahmed I.I.:Co(II),Ni(II) and Cu(II) Ternary Complexes with Salycylic Acid Derivates and Amino Acids.*J.Chem.*,38:233-240,1995.
3. Anderson R.F., Huang H.T.,Singer S.: Plenum Press Inc., Newyork, 1966.
4. Angelova O.,Gencheva G., Mitewa M.and Bontchev P.R.:Crystallographic and IR Spectral Study of cis-bis (creatinine -N) dinitro platinum(I).*J.Crystal.and Spect.Research.*,18:6,1988,
5. Aras K. ve Erşen G.: *Klinik Biyokimya*, 568-575,1975
6. Arslan D., Dölen E.:The Determination of Stability Constnats of L- Glutamic Acid Gold (III) and Mercury(II) Complexes by Potentiometric Method. *Marmara Üniversitesi Eczacılık Dergisi*.8:35-46,1992
- 6a. Arslan D.: Nikel (II), Bakır (II) ve Kobalt (II) Metallerinin L-Gulutamik asit ve Adenin ile Oluşturduğu Karışık Komplekslerin İncelenmesi ve Kararlılık Sabitlerinin Tayini. M.Ü. Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 1995 (Danışman Prof. Dr. E. Dölen).
7. Bajpai S.,Limaye S.N.,Saxena M.C.: Formation Constants and Extrastabilization of Mixed Ligand Complexes of Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) and Cd(II) with α,α' -dipyridil'o-phenanthroline and Amino Acids. *Acad Sci.Lett.*, 16:237-241, 1993.
8. Burger K: *Biocoordination Chemistry: Coordination Equilibria in Biologically Active Systems*. Newyork, 1990.
9. Bingöl, G.: *Biyokimya*, s.158,1983.

10. Bjerrum J.: Metal Ammine Formation in Aqueous Solution. P. Haase and Son, Copenhagen, 1941
11. Calvin M. And Wilson K.N. Stability of Chelate Compounds J. Am. Chem. Soc., 67: 2003-2007, 1945.
12. Cebrangolo F.K.: Glutamic Acid Biochemistry and Therapeutic Application Ann. Pharm. Frank., 17: 368-397, 1959.
13. Chidambaran M.V. and Bhattacharya P.K.: Studies in Amine Aminoacid Mixed Ligand Chelates-1. Nucl.Chem., 32: 3271-3275, 1970.
14. Crzybowski A.K. and Data S.P.: The Ionization Constants of Protonated Form of Creatinine. J.Chem.Soc., 187, 1964.
15. Cyril Long E., Biochemists Handbook E. And S.N. Span, Ltd London, 926, 1961.
16. Demircan D.H., Pekin M., Dölen E.: Potentiometric Studies of Mixed Complexes of Cobalt (II) and Copper(II) with L-Asparajine and Adenine. Toxicology and Environmental Chem., 71: 357-367, 1999.
17. Ebe B.M.: Anais Facculdade form Eodontol.: 61-70, 1951.
18. Encyclopedia of Chemical Tencnology, Third Edition,. 15:767, 1978.
19. Fare G.Sammons D.C.H.: Thin Layer Chromatography and R_f Values of Amino Acid – Copper Complexes in Phenol/Water.Experantia., 22:668, 1966.
20. Fischer E. Moreschi A.: Zur Kenntnis der Waldenschen Umkehrung. VIII.¹⁾ Werwandlungen der d Glutamin Saure. Ber. Deuth. Chem. Ges., 45:2447, 1912.
21. Freiser H.; Charles R.G. and Johnstone W.D.: The Calculation of Formation Curves of Metal Complexes from pH Titration Curves in mixed Solvents. J.Am. Chem. Soc., 74:1383-1385, 1952.

22. Huffman H.M., Borsook H.: Thermal Data I. The Heat Capacities, Entropies and Free Energies of Seven Organic Compounds Containing Nitrogen. *J. Am. Chem. Soc.*, 54: 4297, 1932.
23. Huffman H.M., Ellis E.L., Borsook H.: Thermal Data XIII. The Heat Capacities and Entropies of Creatine Hydrate, dl-Citrulline, dl-Ornithine, L-Proline and Taurine. *J. Am. Chem. Soc.*, 62:3464, 1940.
24. Irwing H.M. and Rossotti H.S.: The Calculation of Formation Curves of Metal Complexes from pH Titration Curves in Mixed Solvents. *J. chem. Soc.*, 3:3397-3405, 1953; 2904-2910, 1954.
25. Irwing H. And Williams R.J.P.: The stability of Transition Metal Complexes. *J. Chem. Soc.*, 3192-3210, 1954.
26. Jones J.G., Poole J.B., Tomkinson J.C. and William R.J.P.: The Realitionship Between Proton Dissociation Constants and The Stability Constants of Complexes Ions. *J. Chem. Soc.*, 2:2001-2009, 1958.
27. Kang Z., Liu Y., Han W. Yang P: The Fungicidal Action Of Mixed Cupric Aminoacid Complexes. *Xuebao.*, 20:110-114, 1996.
28. Kenyon L. And Rowley G.L.: Tautomeric Prefences Among Glycocyamidines *J. Am. Chem. Soc.*, 93:5552, 1971.
29. Kulkarni V.D.; Pujar M.A.; Suresh T: Equilibrium Constants of Mixed Ligand Complexes of Copper (II) with Nicotinic Acid as Primary and Amino Acids as Secondary Ligands. *Acta Crench. Indica Chem.*, 20: 117-120, 1994.
30. Kulkarni V.D.; Pujar M.A.; Suresh T: Stability Constants of Ternary Complexes of Copper (II) with Dipicolinic Acid Amino Acids. *J. Chem.*, 7:161-164, 1995.
31. Laitinen H.A. and Harris W.E. *Chemical Analysis*. 2nd ed McGrawHill, Tokyo, 1975.

32. L'Heureaux, G.A. and Martel A.E.: Ligand Chelates of Copper (II) J. Inorg. Nucl.Chem., 28:481, 1966.
33. Lambert C.: The Chemistry of Glycoyamidines. Chem. Rev., 8:667-729,1959.
34. Lurie J.: Handbook of Analytical Chemistry. Mir Publisher, Moscow, 1975.
35. Martin D.W., Mayes P.A.Rodwell V.W., Granner D.K.:13th Edition Herper's Review of Biochemistry, Lange Medical Publications, 14-21, 1985.
36. Mellor D.P. Maley L.E: Stability Constants of Internal Complexes. Nature (Chem. Abst. 41: P 4393, 1947).
37. Mellor D.P. and Maley L:E: Orter to Stability of Metal Complexes Nature (Chem. Abst. 42:P 4809, 1942).
38. Miteva M.: Coordination Properties of the Bioligand Creatinine and Creatine in Various Reaction Media. Coord. Chem. Rev., 140:1-25, 1995.
39. Palanichamy M. Anbu M.: Potentiometric Investigation of Schiff Base Equilibria Involving Salyclaldehyde and Tridentate α -Aminoacids with Cu(II), Ni(II) and Zn(II) in Aqueous Medium. Chem.Sci., 109:105-113, 1997.
40. Pryor W.A., Giamalva D.H. Church D.: Kinetics of Ozonation 2 Amino Acids and Model Compounds in Water and Comparisons to Rates in Nonpolar.J.Am.Chem. Soc., 106:7094-7194, 1984.
41. Ru A.L., Leslie P., Gareth B., Gregor J.: A Comparison of the Determination of Stability Constants of Complexes of Cd(II) with Aminoacids and Simple Peptides using Micro-pH-metric Titrations and Cyclic Voltammetry. Chin Chem Lett., 4:933-937, 1993.
42. Sandulescu R.V., Ghery B. Grecu J. Nemet M.: Preparation of Glutamic Acid Zinc Complex. Terapia, 132:705, 1988.
43. Schubert J.: Complexes of Alkaline Earth Cations Including Radium with Amino Acids and Related Compounds. J.Am. Chem.Soc., 76:3442, 1954.

44. Şişmanoğlu T., Pura S. And Baştuğ A.S.: The Stability and Thermodynamic Parameters of Binary Complexes of Binary Complexes of Ag^+ with creatinine. *Chimica Acta Turcica.*, 27:3, 1999
45. Sivasankiran N.S., Kamakshi L., Arasu P., Sankaranarayana M.: Studies on the Multiple Equilibria Involved in Some Copper (II) Mixed Ligand systems. *As. J. Chem.*, 5:381-385, 1993.
46. Sivasankiran N.S., Arasu P.T., Sutherson P., Rajathirumoni P.: Stability Constants Studies on Some Zinc (II) Mixed Ligand System. *As. J. Chem.*, 54:948-952, 1993.
47. Sivasankiran N.M., Arasu P.T., Sutherson P., Pillai M.S., Rajakumar P.: Formation Constants Studies on Some Copper (II) Ternary Complex Systems. *As.J.Chem.*, 6:72-78, 1994.
48. Steward F.C. and Thompson J.F.: Properties and Physiological Role of Asparagine and Glutamine with Interpretation of The Structure of Asparajine Nutare, 169: 739-740,1952.
49. Still E.: Stability of Ternary Copper – Nitritotriacetic Acid Complexes. *Analytica Chimica Acta*, 107: 105-112, 1979.
50. Tekman Ş., Öner N.: Genel Biyokimya, s.205, 1987.
51. The Merck Index 9th Editon, Merck and Co.Inc., Rahway, 1976.
52. The Merck Index 11th Editon, Merck and Co.Inc., Rahway, 1989.
53. Trendafilova N., Kurbakova A.P., Etimentko I.A., Mitewa M. and Bontchev P.R.: Infrared Spectra of Pt(II) Creatinine Complexes Normal Coordinate Analysis of Creatinine and Pt (Creat)₂(NO)₂. *Specrochim. Acta.* 47:577, 1991.
54. Ün R. Organik Kimya, İstanbul II.Basım, s.550, 1984.

55. Van Uitert G.F. and Fernellius C.: Studies on Coordination compounds. VIII. Some Factors Concerning the Effect of The Terminal Groups on the Chelating Abilities of β diketones. J. Am. Chem. Soc., 75:3682-3884, 1953.
56. Van Uitert G.F. and Haas C.: Studies on Coordination Compounds. I.A. Method for Determining Thermodynamic Equilibrium Constants in Mixed Solvents. J. Am. Chem. Soc., 75:451-455, 1953.
57. Vladimir J.: Studium Der Komplex Verbindungen in Lösung Mittels Papierlektrophoretische Beweglichkeit und Zusammen Setzung der Komplexe. Chromatog., 13: 451-458, 1964.
58. Waelsch H.: Glutamic Acid and Cerebral Function. Advan. Protein Chem., 6:199-341, 1951.



10. ÖZGEÇMİŞ

1961 yılında İslâhiye’de doğdum. Lise öğrenimimi Özel Kadıköy Kız Lisesi’ni bitirdikten sonra 1985 yılında Trakya Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya bölümüne girerek 1989 yılında mezun oldum. BÖM İngilizce kursunu ve BİLMERK bilgisayar kursunu bitirdim. Eylül 1992 döneminde Marmara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Analitik Kimya Anabilim Dalında yüksek lisans çalışmalarına başladım. Haziran 1993 döneminde ise aynı bölüme Araştırma Görevlisi olarak girdim. 1995 yılında yüksek lisans çalışmamı tamamlayarak Ekim 1995 döneminde Doktora çalışmalarına başladım. Eylül 1996’da doktora yeterlilik sınavını verdim ve tez konumu alarak çalışmaya başladım.



SAGLIK BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜNE

Doktora öğrencisi Serap KARADERİ'nin, çalışması jüriimiz tarafından Analitik Kimya Anabilim Dalı Doktora tezi olarak uygun görülmüştür.

İMZA

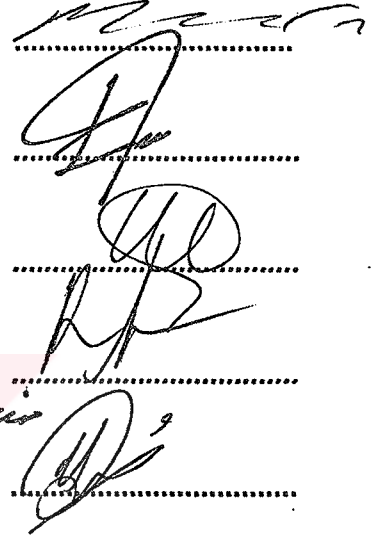
Tez Danışmanı : Prof.Dr.Mürşit PEKİN
Üniversitesi : Marmara

Üye : Prof.Dr.Emre DÖLEN
Üniversitesi : Marmara

Üye : Prof.Dr.Melda TUNÇAY
Üniversitesi : Marmara

Üye : Prof.Dr. Rasat Ayak
Üniversitesi : Prof.Dr. İzzet TOR
İstanbul

Üye : Yrd. Doç. Dr. Hülya Demir
Üniversitesi : Doç. Dr. Seza BAŞTUĞ
Marmara



ONAY

Yukarıdaki jüri kararı Enstitü Yönetim Kurulu'nun /..... / 2002 tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.


Prof.Dr. Sevim ROLLAS
Müdür

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ