TRAKYA ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

AROMATİK HALKA İÇEREN AMİNO ASİTLERDEN DL-TRİPTOFAN VE L-FENİLALANİNİN BAZI B GRUBU METALLERİ İLE VERMİŞ OLDUKLARI REAKSİYONLARIN KİNETİĞİNİN İNCELENMESİ VE ELDE EDİLEN ÜRÜNLERİN YAPILARININ AYDINLATILMASI

Selin BİLCEN

YÜKSEK LİSANS TEZİ KİMYA ANABİLİM DALI

Tez Yöneticisi: Yrd. Doç. Dr. Özlen ALTUN EDİRNE 2008

T.C.

Yüksek Lisans Tezi Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı

ÖZET

Bu çalışmada DL-Triptofan ve L-Fenilalaninin Ni(II), Co(II) ve Cu(II) varlığında verdikleri reaksiyonlar spektrofotometrik ve kinetik olarak incelenerek bir tayin yönteminin geliştirilmesi amaçlanmıştır.

Çeşitli spektrofotometrik ve fiziksel yöntemler kullanılarak elde edilen ürünlerin yapıları aydınlatılmaya çalışılmıştır. Deneyler sonudunda DL-Triptofan, Ni(II), Co(II) ve Cu(II) iyonları varlığında renksiz oksidatif bağlanma ürünü verirken metal iyonları elementel hale indirgenmektedir. Cu(II) iyonunun L-Fenilalanin ve DL-Triptofan + L-Fenilalanin karışımı ile reaksiyonlarından ise bir koordinasyon ortaya çıkmakta ve renkli kompleks bir yapı meydana gelmektedir.

Ayrıca bu metaller ile aromatik amino asitlerin verdikleri reaksiyonların oluşum koşulları incelenerek reaksiyonun meydana geldiği pH aralığı, reaksiyonların oluşum süreleri, konsantrasyona bağlılıkları ve bu metallerle aminlerin tam olarak reaksiyona girebilmesi için gerekli mol oranları bulunmuştur.

Deneylerden elde edilen sonuçlara göre her üç metalinde kullanılan amino asitlerle oluşturdukları ürünlerin ;

Ni(II) + DL-Triptofan	pH=7	λ=511 nm
Co(II) + DL-Triptofan	pH=7	λ=486 nm
Cu(II) + DL-Triptofan	pH=7	λ=664 nm
Cu(II) + L-Fenilalanin	pH=7	λ=672 nm
Cu(II) + DL-Triptofan + L-Fenilalanin	pH=7	λ=641nm

dalga boylarında absorbsiyon yaptıkları gözlenmiştir.

Mol oranları ise;

Ni(II) / DL-Triptofan	= 0,5
Co(II) / DL-Triptofan	= 0,5
Cu(II) / DL-Triptofan	= 0,5
Cu(II) / L-Fenilalanin	= 0,5
Cu(II) / DL-Triptofan + L-Fenilalanin	= 0,5

olarak bulunmuştur. Bu sonuçlara göre amino asitlerle metal iyonları 1:1 oranında reaksiyona girmektedir.

Sonuç olarak tüm bu yöntemlere dayanarak DL-Triptofan ve L-Fenilalaninin Ni(II), Co(II) ve Cu(II) iyonları ile vermiş oldukları olası reaksiyonlar belirlenmeye çalışılmıştır Master Thesis Trakya University The Institution of Science Department of Chemistry

ABSTRACT

In this study, a method of designation is aimed to develop by analysing DL-Tryptophan and L-Phenylalanine's reactions in the existence of Ni(II), Co(II) and Cu(II) spectrophotometrically and kinetically.

While DL-Tryptophan produces colourless oxidative product in the existence of Ni(II), Co(II) and Cu(II), the ions of metal are reduced to the elemental state. As a result from reactions of the mixture of Cu(II) ion with L-Phenylalanine and DL-Tryptophan + L-Phenylalanine a coordination appears and a colourfull complex structure forms.

Besides, by analysing the conditions of formation of these metals and aromatic amino acids's reactions the pH space in which reactions occur, the periods of reaction's occurence, their adherence to the concentration and the mole amounts which is necessary for a complete reaction of these metals and amines are found.

According to the results gained from experiments, it is seen that products formed by amino acids, used in every three metals, make absorbsion at wavelenghts;

Ni(II) + DL- Tryptophan	pH= 7	λ=511 nm
Co(II) + DL- Tryptophan	pH=7	λ=486 nm
Cu(II) + DL- Tryptophan	pH=7	λ=664 nm
Cu(II) + L- Phenylalanine	pH=7	λ=672 nm
Cu(II) + DL- Tryptophan + L- Phenylalanine	pH=7	λ=641nm

And mole amounts are founded as;

Ni(II) / DL- Tryptophan	= 0,5
Co(II) / DL- Tryptophan	= 0,5
Cu(II) / DL- Tryptophan	= 0,5
Cu(II) / L- Phenylalanine	= 0,5
Cu(II) / DL- Tryptophan + L- Phenylalanine =	= 0,5

According to these results metal ions react with amino acids at the rate of 1:1.

TEŞEKKÜRLER

Yüksek lisans eğitimim boyunca çalışmalarımın hazırlanmasında, benden yardımını esirgemeyen bütün imkanlarını içtenlikle kulanımıma sunan saygıdeğer hocam Yrd. Doç. Dr. Özlen ALTUN 'a, deneylerim sırasında bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım sayın hocalarım; Yrd. Doç. Dr. Hülya Yağar'a, Araş. Gör. Dr. Ünal Geçgel'e, Araş. Gör. Dr. Kenan Sezer'e, Biyoloji Bölümü Araş. Gör. Dr. Elvan Bakar'a, Kimya Bölümünde yüksek lisans yapan tüm arkadaşlarıma ve "Aromatik halka içeren aminoasitlerden DL-Triptofan ve L-Fenilalaninin bazı B grubu metalleri ile vermiş oldukları reaksiyonların kinetiğinin incelenmesi ve elde edilen bileşiklerin yapılarının aydınlatılması" başlıklı proje ile çalışmayı finansal olarak destekleyen Trakya Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Kurumuna teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca akademik kariyer yapmamda büyük pay sahibi olan ve her türlü desteği sunan aileme, nişanlım Sercan'a bana gösterdikleri anlayış ve hoşgörü için teşekkürü bir borç bilirim...

İÇİNDEKİLER

GİRİŞ		1
KURA	MSAL TEMELLER	2
2.1.	Amino Asitlerin Yapısı Ve Özellikleri	2
2.1.1.	Amino Asitlerin Fiziksel Özellikleri	5
2.1.2.	Amino Asitlerin Kimyasal Özellikleri	6
2.1.3.	Amino Asitlerin Eldesi	
2.1.4.	Amino asitlerin Metal Kompleksleri	8
2.2.	Fenilalanin	10
2.2.1.	Genel Bilgiler	10
2.2.2.	Fenilalaninin Metal Kompleksleri	11
2.3.	Triptofan	13
2.3.1.	Genel Bilgiler	13
2.3.2.	Triptofanın Metal Kompleksleri	14
2.4.	Işığın Absorbsiyonu Ve Spektroskopi	15
2.4.1.	Lambert-Beer Yasası	16
2.5.	Diferansiyel Yöntem	18
MATE	RYALLER	21
3.1.	Kullanılan Kimyasal Maddeler	21
3.2.	Kullanılan Cihazlar	21
DENEY	YLER VE SONUÇLAR	22
4.1.	Sentez Reaksiyonları	22
4.1.1.	DL-Triptofanın Ni(ClO ₄) ₂ .6H ₂ O ile reaksiyonu	22
4.1.2.	DL-Triptofanın Co(ClO ₄) ₂ .6H ₂ O ile reaksiyonu	22
4.1.3.	DL-Triptofanın Cu(ClO ₄) ₂ .6H ₂ O ile reaksiyonu	23
4.1.4.	L-Fenilalaninin Cu(ClO ₄) ₂ .6H ₂ O ile reaksiyonu	23
4.1.5.	DL-Triptofan ve L-Fenilalaninin Cu(ClO ₄) ₂ .6H ₂ O	23
	ile reaksiyonu	

4.2.	Spektrofotometrik Ve Diferansiyel Yöntemler	25
4.2.1.	Çalışılan Dalga Boyunun Saptanması	25
4.2.2.	DL-Triptofan + Ni (II) İkili Sisteminin pH'a	26
	Bağlı Olarak Absorbans (A) Değişimlerinin	
	İncelenmesi	
4.2.3.	DL-Triptofan + Co (II) İkili Sisteminin pH'a	27
	Bağlı Olarak Absorbans (A) Değişimlerinin	
	İncelenmesi	
4.2.4.	DL-Triptofan + Cu (II) İkili Sisteminin pH'a	28
	Bağlı OlarakAbsorbans (A) Değişimlerinin	
	İncelenmesi	
4.2.5.	L-Fenilalanin + Cu (II) İkili Sisteminin pH'a	29
	Bağlı Olarak Absorbans (A) Değişimlerinin	
	İncelenmesi	
4.2.6.	DL-Triptofan + L-Fenilalanin + Cu (II) Üçlü	30
	Sisteminin pH'a Bağlı Olarak Absorbans (A)	
	Değişimlerinin İncelenmesi	
4.2.7.	DL-Triptofan + Ni(II) İkili Sisteminin Zamana	31
	Bağlı Olarak Absorbans (A) Değişimlerinin	
	İncelenmesi	
4.2.8.	DL-Triptofan + Co(II) İkili Sisteminin Zamana	32
	Bağlı Olarak Absorbans (A) Değişimlerinin	
	İncelenmesi	
4.2.9.	DL-Triptofan + Cu (II) İkili Sisteminin Zamana	33
	Bağlı Olarak Absorbans (A) Değişimlerinin	
	Íncelenmesi	
4.2.10.	L-Fenilalanin + Cu (II) İkili Sisteminin Zamana	34
	Bağlı Olarak Absorbans (A) Değişimlerinin	
	İncelenmesi	

4.2.11.	DL-Triptofan + L-Fenilalanin + Cu (II) Üçlü Sisteminin	35
	Zamana Bağlı Olarak Absorbans (A) Değişimlerinin	
	İncelenmesi	
4.2.12.	DL-Triptofan + Ni(II) İkili Sisteminin Konsantrasyona	36
	Bağlı Olarak Absorbans (A) Değişimlerinin İncelenmesi	
4.2.13.	DL-Triptofan + Co(II) İkili Sisteminin Konsantrasyona	37
	Bağlı Olarak Absorbans (A) Değişimlerinin İncelenmesi	
4.2.14.	DL-Triptofan + Cu(II) İkili Sisteminin Konsantrasyona	38
	Bağlı Olarak Absorbans (A) Değişimlerinin İncelenmesi	
4.2.15.	L-Fenilalanin + Cu(II) İkili Sisteminin Konsantrasyona	39
	Bağlı Olarak Absorbans (A) Değişimlerinin	
	İncelenmesi	
4.2.16.	DL-Triptofan + L-Fenilalanin + Cu (II) Üçlü Sisteminin	40
	Konsantrasyona Bağlı Olarak Absorbans (A)	
	Değişimlerinin İncelenmesi	
4.2.17.	DL-Triptofan + Ni (II) İkili Sisteminin Birbiri İle	41
	Reaksiyona Girebilecek Mol Oranlarının Belirlenmesi	
4.2.18.	DL-Triptofan + Co (II) İkili Sisteminin Birbiri İle	42
	Reaksiyona Girebilecek Mol Oranlarının Belirlenmesi	
4.2.19.	DL-Triptofan + Cu (II) İkili Sisteminin Birbiri İle	43
	Reaksiyona Girebilecek Mol Oranlarının Belirlenmesi	
4.2.20.	L-Fenilalanin + Cu (II) İkili Sisteminin Birbiri İle	45
	Reaksiyona Girebilecek Mol Oranlarının Belirlenmesi	
4.2.21	DL-Triptofan + L-Fenilalanin + Cu (II) Üçlü Sisteminin	46
	Birbiri İle Reaksiyona Girebilecek Mol Oranlarının	
	Belirlenmesi	

5. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR

5.1	Sentez Reaksiyonları Deney Sonuçlarının Spektral	
	Metodlarla Değerlendirilmesi	
5.1.1	Elde Edilen Komplekslerin Fotoğrafları	47

Fiziksel Özelliklerin Değerlendirilmesi	48
UV-Visible Spektrumlarının Değerlendirilmesi	56
IR Spektrumlarının Değerlendirilmesi	58
Atomik Absorbsiyon Spektrumlarının Değerlendirilmesi	61
Termogravimetrik Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi	62
Raman Spektrumlarının Sonuçlarının Değerlendirilmesi	64
XRD-Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi	66
Deney Sonuçlarının Kinetik Metodlarla	71
Değerlendirilmesi	
	 Fiziksel Özelliklerin Değerlendirilmesi UV-Visible Spektrumlarının Değerlendirilmesi IR Spektrumlarının Değerlendirilmesi Atomik Absorbsiyon Spektrumlarının Değerlendirilmesi Termogravimetrik Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi Raman Spektrumlarının Sonuçlarının Değerlendirilmesi XRD-Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi Deney Sonuçlarının Kinetik Metodlarla Değerlendirilmesi

6.	KAYNAKLAR	75
7.	ÖZGEÇMİŞ	77

SEMBOLLER

Α	Absorbans
Ala	Alanin
С	Konsantrasyon
cm	santimetre
DMSO	Dimetilsülfoksit
DTA	Diferansiyel Analiz
e.n.	Erime noktası
ESI	Elektrosprey İyonizasyon
Gly	Grisin
IR	İnfrared
L	Öziletkenlik
Leu	Lösin
L-His	L-Histidin
L-Met	L-Metiyonin
LPA	L-Fenilalanin
Μ	molarite
mmol	milimol
nm	nanometre
NMR	nükleer manyetik rezonans
PRPP	fosforibozilprofosfat
S	siemens
TGA	Termogravimetrik analiz
Trp	Triptofan
tpa	tris(2-piridilmetil)amin
UV	Ultraviyole
XRD	X- Işınları Difraksiyonu
μ	Mikro
λ	Dalgaboyu
Λ	Eşdeğer iletkenlik

ŞEKİLLER DİZİN

Şekil No	Şeklin Adı	Sayfa
Şekil 2.1.	Amino asitlerin genel gösterimi	3
Şekil 2.2.	Polar asidik ve bazik amino asitlerin yapıları	3
Şekil 2.3.	Apolar amino asitlerin yapıları	4
Şekil 2.4.	Polar yüksüz amino asitlerin yapıları	4
Şekil 2.5.	Fenilalanin' in fenilhidroksilaz enzimi ile tirozine	5
	dönüşümü	
Şekil 2.6.	Antranilik asitten triptofan eldesi	14
Şekil 2.7.	Triptofandan seratonin eldesi	14
Şekil 2.8.	Elektromanyetik spektrum bölgeler	16
Şekil 2.9.	Diferansiyel Yöntem	19
Şekil 2.10.	(a) çeşitli başlangıç konsantrasyonları için	20
	konsantrasyonun zamana karşı değişimi ve başlangıç hızla	r1
	(b) başlangıç hızlarının logaritmalarının, karşılık	
	olan başlangıç konsantrasyonlarının logaritmalarına karşı	
	değişimi	
Şekil 2.11.	(a) tek bir konsantrasyon – zaman grafiğinde	20
	çeşitli konsantrasyonlar için eğimi	
	(b) hızın konsantrasyona karşı değişiminin	
	logaritmik eğrisi	
Şekil 4.1.	DL-Triptofan + Ni(II) ikili sisteminin pH'a bağlı olarak	26
	absorbans (A) değerlerinin grafiği	
Şekil 4.2.	DL-Triptofan + Co(II) ikili sisteminin pH'a bağlı olarak	27
	absorbans (A) değerlerinin grafiği	
Şekil 4.3.	DL-Triptofan + Cu(II) ikili sisteminin pH'a bağlı olarak	28
	absorbans (A) değerlerinin grafiği	
Şekil 4.4.	L-Fenilalanin + Cu(II) ikili sisteminin pH'a bağlı olarak	29
	absorbans (A) değerlerinin grafiği	
Şekil 4.5.	DL-Triptofan + L-Fenilalanin + Cu(II) üçlü	30
	sisteminin pH'a bağlı olarak absorbans (A) değerlerinin gra	fiği

Şekil 4.6.	DL-Triptofan + Ni (II) ikili sisteminin zamana bağlı olarak	31
	ölçülmüş absorbans (A)değerleri grafiği	
Şekil 4.7.	DL-Triptofan + Co (II) ikili sisteminin zamana bağlı olarak	32
	ölçülmüş absorbans (A)değerleri grafiği	
Şekil 4.8.	DL-Triptofan + Cu (II) ikili sisteminin zamana bağlı olarak	33
	ölçülmüş absorbans (A)değerleri grafiği	
Şekil 4.9.	L-Fenilalanin + Cu (II) ikili sisteminin zamana bağlı olarak	34
	ölçülmüş absorbans (A)değerleri grafiği	
Şekil 4.10.	DL-Triptofan + L-Fenilalanin + Cu (II) üçlü sisteminin	35
	zamana bağlı olarak ölçülmüş absorbans (A)değerleri grafiği	
Şekil 4.11.	DL-Triptofan + Ni(II) ikili sisteminin konsantrasyona	36
	bağlı olarak absorbans (A) değişimlerinin grafiği	
Şekil 4.12.	DL-Triptofan + Co(II) ikili sisteminin konsantrasyona	37
	bağlı olarak absorbans (A) değişimlerinin grafiği	
Şekil 4.13.	DL-Triptofan + Cu(II) ikili sisteminin konsantrasyona	38
	bağlı olarak absorbans (A) değişimlerinin grafiği	
Şekil 4.14.	L-Fenilalanin + Cu(II) ikili sisteminin konsantrasyona	39
	bağlı olarak absorbans (A) değişimlerinin grafiği	
Şekil 4.15.	DL-Triptofan + L-Fenilalanin + Cu(II) üçlü	40
	sisteminin konsantrasyona bağlı olarak absorbans	
	(A) değişimlerinin grafiği	
Şekil 4.16.	DL-Triptofan + Ni (II) ikili sisteminin mol kesirlerine	41
	karşı okunan absorbans değerleri (A) grafiği	
Şekil 4.17.	DL-Triptofan + Co (II) ikili sisteminin mol kesirlerine	43
	karşı okunan absorbans değerleri (A) grafiği	
Şekil 4.18.	DL-Triptofan + Cu (II) ikili sisteminin mol kesirlerine	44
	karşı okunan absorbans değerleri (A) grafiği	
Şekil 4.19.	L-Fenilalaninn + Cu (II) ikili sisteminin mol kesirlerine	45
	karşı okunan absorbans değerleri (A) grafiği	
Şekil 4.20.	DL-Triptofan + L-Fenilalaninn + Cu (II) üçlü sisteminin	46
	mol kesrine karşı okunan absorbans değerleri (A) grafiği	

Şekil 5.1.	DL-Triptofan +Ni(II) kompleksinin fotoğrafi	47
Şekil 5.2.	DL-Triptofan +Co(II) kompleksinin fotoğrafi	47
Şekil 5.3.	L-Fenilalanin +Cu(II) kompleksinin fotoğrafi	48
Şekil 5.4.	DL-Triptofan+Fenilalanin +Cu(II) kompleksinin fotoğrafi	48
Şekil 5.5.	DL-Triptofan +Ni(II) ikili sistemine ait konsantrasyona	50
	bağlı olarak öziletkenlik değişimi	
Şekil 5.6.	DL-Triptofan +Ni(II) ikili sistemine ait konsantrasyona	50
	bağlı olarak eşdeğer iletkenlik değişimi	
Şekil 5.7.	DL-Triptofan +Co(II) ikili sistemine ait konsantrasyona	51
	bağlı olarak öziletkenlik değişimi	
Şekil 5.8.	DL-Triptofan +Co(II) ikili sistemine ait konsantrasyona	51
	bağlı olarak eşdeğer iletkenlik değişimi	
Şekil 5.9.	DL-Triptofan +Cu (II) ikili sistemine ait konsantrasyona	52
	bağlı olarak öziletkenlik değişimi	
Şekil 5.10.	DL-Triptofan +Cu(II) ikili sistemine ait konsantrasyona	52
	bağlı olarak eşdeğer iletkenlik değişimi	
Şekil 5.11.	L-Fenilalanin+Cu ikili sistemine ait konsantrasyona	53
	bağlı olarak öziletkenlik değişimi	
Şekil 5.12.	L-Fenilalanin+Cu ikili sistemine ait konsantrasyona	53
	bağlı olarak eşdeğer iletkenlik değişimi	
Şekil 5.13.	DL-Triptofan+ L-Fenilalanin+Cu üçlü sistemine ait	54
	konsantrasyona bağlı olarak öziletkenlik değişimi	
Şekil 5.14.	DL-Triptofan+ L-Fenilalanin+Cu üçlü sistemine ait	54
	konsantrasyona bağlı olarak öziletkenlik değişimi	
Şekil 5.15.	DL-Triptofan UV-visible spektrumu	56
Şekil 5.16.	L-Fenilalanin UV-visible spektrumu	56
Şekil 5.17.	DL-Triptofan + L-Fenilalanin ikili sisteminin	56
	UV-visible spektrumu	
Şekil 5.18.	DL-Triptofan + Ni(II) ikili sisteminin	56
	UV-visible spektrumu	

Şekil 5.19.	DL-Triptofan + Co(II) ikili sisteminin	57
	UV-visible spektrumu	
Şekil 5.20.	DL-Triptofan + Cu(II) ikli sisteminin	57
	UV-visible spektrumu	
Şekil 5.21.	L-Fenilalanin + Cu(II) ikili sisteminin	57
	UV-visible spektrumu	
Şekil 5.22.	DL-Triptofan + L-Fenilalanin + Cu(II) üçlü sisteminin	57
	UV-visible spektrumu	
Şekil 5.23.	DL-Triptofan IR spektrumu	58
Şekil 5.24.	L-Fenilalanin IR spektrumu	59
Şekil 5.25.	DL-Triptofan + Ni(II) ikli sisteminin IR spektrumu	59
Şekil 5.26.	DL-Triptofan + Co(II) ikli sisteminin IR spektrumu	60
Şekil 5.27.	L-Fenilalanin+Cu(II) ikli sisteminin IR spektrumu	60
Şekil 5.28.	DL-Triptofan +L-Fenilalanin+Cu(II) üçlü sisteminin	61
	IR spektrumu	
Şekil 5.29.	DL-Triptofan + Ni(II) ikili sisteminin TGA / DTA grafiği	62
Şekil 5.30.	DL-Triptofan + Co(II) ikili sisteminin TGA / DTA grafiği	63
Şekil 5.31.	L-Fenilalanin+Cu(II) ikili sisteminin TGA / DTA grafiği	64
Şekil 5.32.	DL-Triptofan + Ni(II) ikili sisteminin Raman spektrumu	65
Şekil 5.33.	DL-Triptofan + Co(II) ikili sisteminin Raman spektrumu	65
Şekil 5.34.	DL-Triptofan + Ni(II) ikili sisteminin XRD grafiği	70
Şekil 5.35.	DL-Triptofan + Co(II) ikili sisteminin XRD grafiği	70
Şekil 5.36.	DL- Triptofan + L-Fenilalanin+ Cu(II) üçlü sisteminin	70
	XRD grafiği	

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo No	Tablonun Adı	Sayfa
Tablo 4.1.	pH=7 'de DL-Triptofan ve L-Fenilalaninin Ni (II),	25
	$Co(II)$ ve Cu (II) ile vermiş oldukları dalga boyu (λ)	
	değerleri ve renkleri	
Tablo 4.2.	DL-Triptofan + Ni(II) ikili sisteminin pH'a bağlı olarak	26
	renk değişimleri ve absorbans (A) değerleri	
Tablo 4.3.	DL-Triptofan + Co(II) ikili sisteminin pH'a bağlı olarak	27
	renk değişimleri ve absorbans (A) değerler	
Tablo 4.4.	DL-Triptofan + Cu(II) ikili sisteminin pH'a bağlı olarak	28
	renk değişimleri ve absorbans (A) değerleri	
Tablo 4.5.	L-Fenilalanin + Cu(II) ikili sisteminin pH'a bağlı olarak	29
	renk değişimleri ve absorbans (A) değerleri	
Tablo 4.6.	DL-Triptofan + L-Fenilalanin + Cu(II) üçlü sisteminin	30
	pH'a bağlı olarak renk değişimleri ve absorbans (A)	
	değerleri	
Tablo 4.7.	DL-Triptofan + Ni (II) ikili sisteminin zamana bağlı	31
	olarak absorbans değerleri (A)	
Tablo 4.8.	DL-Triptofan + Co (II) ikili sisteminin zamana bağlı	32
	olarak absorbans değerleri (A)	
Tablo 4.9.	DL-Triptofan + Cu (II) ikili sisteminin zamana bağlı	33
	olarak absorbans değerleri (A)	
Tablo 4.10.	L-Fenilalanin + Cu (II) ikili sisteminin zamana bağlı	34
	zamana bağlı olarak absorbans değerleri (A)	
Tablo 4.11.	DL-Triptofan + L-Fenilalanin + Cu (II) üçlü sisteminin	35
	zamana bağlı olarak absorbans değerleri (A)	
Tablo 4.12.	DL-Triptofan + Ni(II) ikili sisteminin konsantrasyona	36
	bağlı olarak absorbans (A) değişimleri	
Tablo 4.13.	DL-Triptofan +Co(II) ikili sisteminin konsantrasyona	37
	bağlı olarak absorbans (A) değişimleri	

Tablo 4.14.	DL-Triptofan + Cu(II) ikili sisteminin konsantrasyona	38
	bağlı olarak absorbans (A) değişimleri	
Tablo 4.15.	L-Fenilalanin + Cu(II) ikili sisteminin konsantrasyona	39
	bağlı olarak absorbans (A) değişimleri	
Tablo 4.16.	DL-Triptofan + L-Fenilalanin + Cu(II) üçlü	40
	sisteminin konsantrasyona bağlı olarak absorbans (A)	
	değişimleri	
Tablo 4.17.	DL-Triptofan + Ni (II) ikili sisteminin mol kesirlerine	41
	karşı okunan absorbans değerleri (A)	
Tablo 4.18.	DL-Triptofan + Co (II) ikili sisteminin mol kesirlerine	42
	karşı okunan absorbans değerleri (A)	
Tablo 4.19.	DL-Triptofan + Cu (II) ikili sisteminin mol kesirlerine	44
	karşı okunan absorbans değerleri (A)	
Tablo 4.20.	L-Fenilalaninn + Cu (II) ikili sisteminin mol kesirlerine	45
	karşı okunan absorbans değerleri (A)	
Tablo 4.21.	DL-Triptofan + L-Fenilalaninn + Cu (II) üçlü sisteminin	46
	mol kesrine karşı okunan absorbans değerleri (A)	
Tablo 5.1.	Elde Edilen Ürünlerin Fiziksel Özellikleri	48
Tablo 5.2.	DL-Triptofan + Ni(II) ikili sistemine ait konsantrasyona	50
	bağlı olarak öziletkenlik değerleri	
Tablo 5.3.	DL-Triptofan + Ni(II) ikili sistemine ait konsantrasyona	50
	bağlı olarak eşdeğer iletkenlik değerleri	
Tablo 5.4.	DL-Triptofan + Co(II) ikili sistemine ait konsantrasyona	51
	bağlı olarak öziletkenlik değerleri	
Tablo 5.5.	DL-Triptofan + Co(II) ikili sistemine ait konsantrasyona	51
	bağlı olarak eşdeğer iletkenlik değerleri	
Tablo 5.6.	DL-Triptofan + Cu(II) ikili sistemine ait konsantrasyona	52
	bağlı olarak öziletkenlik değerleri	
Tablo 5.7.	DL-Triptofan + Cu(II) ikili sistemine ait konsantrasyona	52
	bağlı olarak eşdeğer iletkenlik değerleri	
Tablo 5.8.	L-Fenilalanin + Cu(II) ikili sistemine ait konsantrasyona	53
	bağlı olarak öziletkenlik değerleri	

XVII

L-Fenilalanin + Cu(II) ikili sistemine ait konsantrasyona	53
bağlı olarak eşdeğer iletkenlik değerleri	
DL-Triptofan+ L-Fenilalanin+Cu(II) üçlü sistemine ait	54
konsantrasyona bağlı olarak öziletkenlik değerleri	
DL-Triptofan+ L-Fenilalanin+Cu(II) üçlü sistemine ait	54
konsantrasyona bağlı olarak eşdeğer iletkenlik değerleri	
DL-Triptofan +Ni(II) ikili sisteminin XRD analiz değerleri	67
DL-Triptofan +Co(II) ikili sisteminin XRD analiz değerleri	68
DL-Triptofan+L-Fenilalanin+Cu(II) üçlü sisteminin XRD	69
analiz değerleri	
	L-Fenilalanin + Cu(II) ikili sistemine ait konsantrasyona bağlı olarak eşdeğer iletkenlik değerleri DL-Triptofan+ L-Fenilalanin+Cu(II) üçlü sistemine ait konsantrasyona bağlı olarak öziletkenlik değerleri DL-Triptofan+ L-Fenilalanin+Cu(II) üçlü sistemine ait konsantrasyona bağlı olarak eşdeğer iletkenlik değerleri DL-Triptofan +Ni(II) ikili sisteminin XRD analiz değerleri DL-Triptofan +Co(II) ikili sisteminin XRD analiz değerleri DL-Triptofan+L-Fenilalanin+Cu(II) üçlü sisteminin XRD analiz değerleri

1. GİRİŞ

Bitkisel ve özellikle hayvansal yapıları oluşturan hücrelerin büyük bir bölümü proteinlerden oluştuğundan bu bileşiklere proteinler (Yunanca, proteios = en önemli) adı verilmiştir. Proteinler asit ve alkalilerle veya enzimlerle hidroliz edilirse amino asitlere parçalanır. Amino asitler renksiz maddeler olup genel olarak su, etanol, gibi polar çözücülerde çözünürler, fakat hekzan veya eter gibi polar olmayan çözücülerde çözünmezler.

Amino asitlerin metaller için uygun dönorlere sahip olmasından dolayı günümüze kadar sayısız amino asit metal kompleksleri çalışılmıştır ve bu metal komplekslerin yapıları incelenmiştir. Amino asitler bakır, mangan, kobalt gibi geçiş metallerinin iyonlarıyla kompleks bileşikleri verirler. Örneğin; Cu⁺² iyonu lösinle suda çözünmeyen, glisinle suda çözünen bir kompleks meydana getirir. Bu amino asitlerin metal komplekslerinin yapıları uygun spektroskopik, kalorimetrik, elektrokimyasal ve X-Ray kristal analiz yöntemleri ile açıklanmıştır.

Bu çalışmada proteinlerde bulunan 20 amino asitten aromatik halka içeren triptofan ve fenilalanin aminoasitlerinin, B grubu geçiş metallerinden kobalt, nikel ve bakır ile vermiş oldukları reaksiyonların kinetiği spektrofotometrik olarak incelenmiştir. Reaksiyon sonucunda oluşan ürünlerin yapıları, fiziksel ve kimyasal yöntemlerle aydınlatılmaya çalışılmıştır.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Amino Asitlerin Yapısı Ve Özellikleri

Amino asitler, yapılarında amino -NH2 ve karboksilik asit -COOH gruplarını içeren moleküller olup canlılarda çok değişik fonksiyonlara sahiptirler. Genelde onları monomerleri sadece proteinlerin olarak bilinirler fakat doğada bulunan 300 amino asidin 20 tanesi proteinlerde valnızca bulunur. Amino asitler reaksiyonlarına göre asidik, nötral ve bazik amino asitler olmak üzere üç sınıfa ayrılırlar (Ün, 1984). Asidik amino asitlerde iki tane -COOH grubu vardır. Bunların sudaki çözeltileri asidik reaksiyon gösterir ve izoelektrik noktaları pH=3 dolayındadır. Nötral amino asitler, sudaki çözeltileri nötral reaksiyon gösteren amino asitlerdir ve izoelektrik noktaları pH=6 dolayındadır. Bazik amino asitler ise birden fazla amino grubu içerirler. Bunların saf sudaki çözeltileri baziktir. En önemli amino asitler, amino karboksilli asitler ve özellikle -NH2 grubunu a- yerinde içerenlerdir. α - amino asitlerdeki α -karbon atomu asimetriktir ve dolayısıyla bu bilesiklerin D- ve L- konfigürasyonları vardır (Martin ve Granner, 1985). Sentetik olarak elde edilen α-amino asitler rasemiktirler proteinlerin hidrolizinden ise daima bunların L- konfigürasyonları ele geçer. Doğada bulunan amino asitlerin hemen hepsi αamino asitlerdir. Bunların yanında azda olsa β - amino asitlere de rastlanmaktadır. Genel olarak bütün canlıların hücre proteinlerinde bulunan amino asitler L-amino asitleridir. Glisin dışındaki bütün amino asitler asimetrik karbon atomu içeririler. 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 (Tekma ve Örer, 1987). αkarbonuna -H, -NH₂, -COOH ve bir de -R grubu bağlıdır ve bu karbon R grubunun -H olduğu glisin dışında diğer tüm amino asitlerde, dört farklı grubun bağlı olduğu bir stereojenik merkezdir (Sekil 2.1.). Bu yüzden bu α -amino asitler kiraldir.



Şekil 2.1. Amino asitlerin genel gösterimi

Genel olarak amino asitleri yan gruplarına göre; polar asidik amino asitler: aspartik asit ve glutamik asit, polar bazik aminoasitler: Lizin, Arginin, Histidin (Şekil 2.2), apolar amino asitler: Glisin, Alanin, Valin, Lösin, İzolösin, Fenilalanin, Triptofan, Metiyonin, Prolin (Şekil 2.3), polar yüksüz amino asitler: Serin, Treonin, Tirozin, Asparagin, Sistein, Glutamin olarak sınıflandırılırlar (Şekil 2.4).



Şekil 2.2. Polar asidik ve bazik amino asitlerin yapıları



Şekil 2.3. Apolar amino asitlerin yapıları



Şekil 2.4. Polar yüksüz amino asitlerin yapıları

Amino asitlerin amfoterik yani hem asit hem baz gibi davranması, sahip olduğu amin (bazik) ve karboksilik asit gruplarından dolayı kolayca anlaşılabilir. Ortamın pH ına göre değişen bir denge ile amino asitler iyonik yapıda bulunurlar. Bağlı bulunan R gruplarının etkisini düşünmezsek ki (bu etki asidik ya da bazik grup içerenler için oldukça belirleyici bir etkidir) amino asitler nötral pH'a yakın pH değerlerinde, çift iyon (*zwitterion*) halinde bulunur. Yani, amino grubu karboksilik asitin asidik hidrojeni alıp, artı yüklü halde iken karboksilik asit grubu da hidrojenini verdiği için eksi halde bulunur. Bu bir denge tepkimesi olup, amino asitin amin grubunun bazlığına ve karboksilik asitin asitlik kuvvetine doğrudan bağlıdır. Asidik ortamda amino asitlerin amin grubu proton alarak artı yüklü halde bulunur. Tam tersi olarak da bazik ortamda karboksilik asit grubu eksi yüklü olarak bulunur. Ama herhangi bir pH değerinde bu yüklü haldeki amino asit türlerinin tamamı az ya da çok bulunur. Her amino asitin öyle bir pH degeri vardır ki, mevcut amino asit türlerinin (protonlanmış, protonunu kaybetmiş, protonu asitten amine geçmis vs.) toplam yükü sıfırdır. İşte amino asitlerin net yükünün sıfır oldugu bu pH değerine de izoelektronik nokta denir ve pI ile gösterilir.

2.1.1. Amino Asitlerin Fiziksel Özellikleri

- Amino Asitlerin Çözünürlükleri : Amino asitler genellikle suda, seyreltik asit ve bazlarda çözünürler. Buna karşılık etil alkol ve diğer organik çözücülerde çözünmezler.
- Amino Asitlerin Optik Aktiviteleri : Glisin amino asidinin dışındaki diğer bütün amino asitlerin karbon atomları asimetriktir ve bu nedenle optikçe aktiftir.
- Amino Asitlerin İyonlaşmaları: Amino asitler amfoterik özellik gösteren maddelerdir. Yani asidik ortamda baz, bazik ortamda asit gibi davranırlar.
- İzoelektrik nokta: İzoelektrik noktada iyonlaşmış bulunan pozitif ve negatif durumlar denge halindedir. Bir elektrik akımı uygulandığında amino asit grupları ne pozitif nede negatif kutba göç eder. Proteinler amino asitlerin bu

özelliğinden dolayı elektroforezle kolayca birbirinden ayrılır ve miktarları ölçülebilir.

2.1.2. Amino Asitlerin Kimyasal Özellikleri

- Bir amino asidin –COOH grubu ile başka amino asidin –NH₂ grubu birleşerek ve aralarından su molekülü çıkararak peptid bağı yaparlar.
- Aminoasitler susuz HCl karşısında etil ve metil alkolle ester yaparlar.
- Amino asit esterleri alkolik yada anhidröz amonyakla muamele edilirse aminoasitlerin amidleri alde edilir.
- Amino asitlerin amin grupları bir solüsyon içerisinde metil iyodür veya dimetilsülfat ile muamele edilirse, kolaylıkla metilleşebilirler.
- Prolin ve hidroksi prolin dışındaki amino asitler nitröz asitlerle reaksiyona girerek azot açığa çıkmasını sağlarlar. Amino asitlerin bu özeliğinden yararlanılarak protein miktar tayini yapılır.
- Aminoasitlerin formaldehit ile muamelesiyle aminoasit miktarı tayin edilebilir.

2.1.3. Amino Asitlerin Eldesi

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

Proteinler amid karakterli bileşikler olduklarından bunların hidrolizinden amino asitler meydana gelir. Proteinlerin hidrolizi, "proteolitik enzimler" yardımıyla veya asitler ve alkalilerle kaynatmakla yapılabilir. Proteinler çok sayıda amino asidi yan yana içerdiklerinden hidroliz sonucu ele geçen bu asitleri kristallendirme ile veya bozunarak erimeleri nedeniyle de, fraksiyonlu destilasyon ile ayırmak hemen hemen olanaksızdır. Fakat amino asitler karışımı esterleştirilirse, oluşan esterleri fraksiyonlu destilasyon ile ayırmak olanağı vardır. Bu yöntem, 1901'de ünlü kimyacı E.Fischer tarafından bulunmuştur. Her bir esterin hidrolizinden saf amino asitler elde edilebilir.

Amino asitler ve yapılarındaki amino asitler bulunan proteinler belirli kimyasal maddelerle renkli reaksiyon veririler. Bu reaksiyonlardan faydalanılarak amino asitlerin ve proteinlerin kantitatif tayinleri yapılır.

Amino asitlerin varlıklarının ortaya çıkarılmasında yararlanılan başlıca renk reaksiyonlarından bir bölümü fenilalanın ve triptofan gibi halkalı amino asitlerin tanınmasında kullanılan "Ksantoprotein reaksiyonu", fenol kapsayan amino asitler için kullanılan "Millon reaksiyonu" yapılarında triptofan bulunan analizi için yararlanılan "Hopkins Cole testi" arginin saptanması ile ilgili "Sakaguchi testi" ve genellikle yaygın bir kullanılma alanı bulunan "Biüret reaksiyonu" ile "Ninhidrin reaksiyonu" oluştururlar (Bingöl, 1983).

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 bulunduklarından elektrolizde anyon olanlar anoda ve katyon olanlar da katota göçerler. Bu iki grubun değişik pH larda yeniden elektroliz edilmesiyle amino asitler ayrı ayrı elde edilebilirler.

 α -amino asitlerin sentetik olarak elde edilmeleri için başvurulan yöntemlerden biri α -halojeno asitlerin amonyak ile reaksiyonudur. α -halojeno asitlerin aşırı miktarda amonyak ile reaksiyonunda α -amino asit oluşursa da bunu aynı zamanda oluşan amonyum tuzundan ayırmak oldukça güçtür. Bunun için şöyle bir yöntem uygulanır. Reaksiyon karışımına taze çöktürülmüş Cu(OH)₂ ilave edilir ve karışım kaynatılarak amonyak fazlası 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 potasyumfitalamid ile verdikleri Gabriel reksiyonundanda elde edilebilirler.

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

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

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

2.1.4. Amino Asitlerin Metal Kompleksleri

Amino asitlerin metal kompleksleri hakkında sayısız çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalarda değişik spektroskopik (Temel vd., 2006), kalorimetrik (El-Gahami vd., 2004), elektrokimyasal (Çakır vd., 2001) ve X-ray (Menek vd., 2001) difraksiyon metodları kullanılmıştır

Amino asitlerin metal komplekslerinin kimyasında peptidlerin metal kompleksleri geniş bir yer tutar (Pettit, 1984). Koordinasyona, peptid zincirindeki dönor atomlarının sayısı ve konfigürasyonları önemli ölçüde etki etmektedir. L-Met-Gly peptid zincirindeki amino ve tioeter grupları reaksiyona girerek iki dişli [Pt(L-Met-Gly)Cl₂] kompleksini oluşturmaktadır (Shi, 1999). [Pt(L-ProGly)(DMSO)Cl] kompleksinde iki azot donörü ile iki dişli ligand içeren bir yapı oluşturmuştur (Shi, 1999). K[Pt(Gly-β-Ala)Cl] kompleksi –NH₂, -N, -COO grupları ile beş ve altı üyeli şelatlar oluştururken (Watabe, 2000), [Pt(Gly-L-His)Cl] kompleksinde üç azot atomu koordinasyona girmektedir (Shi, 1999).

Çinkonun L-Alanin ile yaptığı ikili komplekste ([Zn(L-Ala)₂) X-ray kristal analiz sonucunda Zn(II) iyonunun beşli koordinasyona girdiği saptanmıştır (Wen vd., 2000). Başka bir çalışmada ZnCl₂ ve L-tert-Lösinin sulu çözeltilerinin reaksiyonundan tek dişli [Zn(L-tert-Leu)₂]Cl₂ kompleksi sentezlenmiştir (Hoffmüller vd., 1999).

Amino asitlerin metal komplekslerinin –OH, -COOH, -CONH₂ gibi yan grupların koordinasyona etkisi kristal yapıları ve bağlanma modelleri incelenmiştir. Örneğin, [Cu(L-thr)₂].H₂O kompleksinde –OH grubunun moleküller arası hidrojen bağlarının oluşumunda görev aldığı saptanmıştır (Rizzi vd., 2000).

Doğal amino asitlerin stereospesifik özelliklerinin tanınması için birkaç kiral Co(III) kompleksi hazırlanmıştır. Bunların farklı iki izomere sahip oktahedral kompleksleri elde edilmiştir (Chin vd., 1999). Başka bir çalışmada, farklı metaloenzimlerin aktif bölgeleri için çok sayıda dinükleer metal kompleksleri hazırlanmıştır. Amino asit serilerinin Fe(III) köprülü 3'lü komplekslerinin redoks özellikleri ve sentezleri tartışılmıştır. Bu tarz komplekslerin genel formülünün [Fe₂(μ -O)(μ -aminoasit)(tpa)](CIO₄)₄ olduğu saptanmıştır (Umakoshi vd., 1999).

Amino asit schiff bazlı Cu(II), Ni(II), Zn(II), Pb(II), Sn(IV), V(IV) metal iyonlarını içeren sayısız kompleksler sentezlenmiştir. Yeni sentezlenen bileşiklerin farklı biyolojik aktiviteler gösterdiği saptanmıştır. Schiff bazlı Cu(II) metal kompleksi, salisilaldehit ile L-Serin aminositinin reaksiyonundan elde edilmiş ve yapısı X-Ray kristal metodu ile açıklanmıştır. Elde edilen yapı tayini sonuçlarından kompleksin polimerik bir yapıda olduğu ve serin aminoasitinin hidroksilik oksijeni ve karboksilat grubu ile diğer bölgedeki iki su molekülünün zigzag zincir yapısını oluşturduğu görülmüştür (Raso vd., 1999).

Elde edilen komplekslerin magnetik özelliklerini açıklamak için, bazı üç dişli schiff bazlarının amino asit serilerinden ve bunların metal komplekslerinden yararlanılmıştır. 2-amino benzoik asit, 4-amino bütirik asit, D,L-3-amino bütirik asit ve β -Alanin ile 2-imidazol veya 2-piridin karboksaldehitin reaksiyonundan schiff bazlı ligantlar elde edilmiştir. Bu ligandların Cu(II) iyonu ile elde edilen komplekslerin helikal bir yapıda olduğu ve dört tane Cu(II) iyonlu halkalı bir yapı oluşturduğu gözlenmiştir. Yapılan ölçümler sonucu bütün komplekslerin ferromagnetik özellik gösterdiği saptanmıştır (Colacio vd., 2000).

2.2. FENİLALANİN

2.2.1. Genel Bilgiler



Sistematik adı 2-amino-3-fenil propanoik asittir. Kısaca Phe veya F olarak gösterilir. Kimyasal formülü C₉H₁₁NO₂ olup, molekül ağırlığı 165.19 g mol⁻¹ dir. Erime noktası 283 °C' dir. Yoğunluğu 1.29 g cm ^{-3'} dir. İzoelektrik noktası pH 5.5 ve pK_a 'sı 2.20 ve 9.09'dur.

Bütün yaşam formlarının proteinlerinde bulunur. Fenilalanin, vücutta üretilen çeşitli proteinlerin yapı taşı olan bir temel amino asittir. Bilindiği gibi temel amino asitler vücutta üretilmezler ve dışardan gıda veya ek gıdalarla alınmaları gerekir. Fenilalanin, aynı zamanda ultraviyole ışınları emme özelliği gösteren en yaygın aromatik amino asittir. Beslenme açısından zaruri bir alfa-aminoasittir. İnsanların psikolojik aktivitesi için de önemlidir. Fenilalanin doğada enantiomerik (moleküllerin aynada yansıması olan optik izomeri) iki formda bulunabilir. D- ve L-fenilalanin. Yan zinciri bir benzil grubundan oluşmaktadır. Bu aminoasittin fenilalanın olarak adlandırılmasının nedeni, kimyasal yapısının, alanındeki hidrojenlerden birisinin fenil grubuyla değiştirilmesiyle oluşturulmasıdır. Buna ek olarak protein sentezinde fenilalanın, tirozinin öncüsüdür. Fenilalanın tirozine çevrilmesindeki enzim fenilalanın hidroksilaz enzimidir (Şekil 2.5.).



Şekil 2.5. Fenilalanin' in fenilhidroksilaz enzimi ile tirozine dönüşümü

İnsanlarda bu enzimin eksikliğinde fenilketonüri görülür. Fenilketonüri nadir olarak görülen ve genetiksel yolla geçen bir hastalıktır. Fenilalanın olarak adlandırılan bir aminoasit, organizmamızda bunu metabolize eden fenilalanın hidroksilaz adlı enzimin eksikliğinden dolayı vücudumuzda özellikle merkezi sinir sisteminde birikerek ciddi mental gelişim bozuklukluklarına yol açabilir. Fenil grubundan ötürü, fenilalanın aromatik bir bileşiktir. Oda sıcaklığında beyaz ve toz şeklinde bir fiziksel hali vardır.

2.2.2. Fenilalaninin Metal Kompleksleri

Doğal aminoasitlerden biri olan fenilalanın, salisilaldehit ve türevlerinden oluşan koordine schiff bazlar içerir. Bu schiff bazlar, su gibi basit bir ligand, bipiridin ya da piridin olabilir. Birkaç durumda rasemik aminoasitlerin bileşenlerinin çözünürlüğünün, bunları içeren tekli enantiyomerden farklı olduğu göze çarpmaktadır.

Fenilalanın, triptofan ve tirozinin aromatik yan zincirlerinin, biyolojik sistemlerdeki sodyum ve potasyum için kuvvetli dönor olabildiği yapılan çalışmalarla kanıtlanmıştır (De Wall ve Ryzhov, 1999).

Cu(II)-p-metilfenilalanın, fenil ve Pd(II)-p-metilfenilalanın üçlü komplekslerindeki alifatik-aromatik CH-п etkileşimleri, farklı spektroskopik ve X-ray metodlarıyla incelendiğinde koordine olmuş o-metilfenilalanın ve fenil ligandları arasında etkileşimin olmadığı saptanmıştır.

Birçok durumda teorik hesaplamalar, glisin, alanin, serin, fenilalanin, triptofan gibi çeşitli aminoasitlerin gaz fazında alkaliler ile yakınlığı kanıtlanmaya çalışılmıştır (De Wall vd.,1999). Bu çalışmalarda elektrosprey iyonizasyonu ve matrix destekli lazer desabsorbsiyon spektroskopisi kullanılmıştır.

Argininin yan zincirindeki guanidinium grubu özel non-kovalent etkileşimlerde çok önemli bir fonksiyona sahiptir. Bu problemi daha ayrıntılı çalışmak için Cu(II)-L-Arginin ve Cu(II)-L-Lizin için spektroskopik ve potansiyometrik ölçümler, 0,1M guanidinium tuzu, klorid tuzu gibi kullanılır. Bu etkinin daha iyi anlaşılması için fenilalanın içeren üçlü komplekslerlede çalışılmıştır. Pt(II)fenilalanın-L-arginin için NMR sonuçlarında karlılıkları arasında farklılıkların olduğu görülmüştür (Khalil vd., 2000).

İçinde fenilalanın amino asidinin de bulunduğu, Mn⁺², Co⁺², Ni⁺², Ca⁺², Mg⁺², Zn⁺² kompleksleri ile beraber aminodifosfanatların bir serisi ile çalışmalarda potansiyometrik ve farklı spektroskopik metodlar kullanılmıştır (Kurzak ve Matczak, 2000).

Ayrıca yapılan son çalışmalarda L-fenilalanin kiral quadridentat türevleri sentezlenmiştir (Gharib vd., 2000).

2.3.TRİPTOFAN

2.3.1. Genel Bilgiler



Sistematik adı (*S*)-2-Amino-3-(1H-indol-3-yl)-propiyonik asittir. Kısaca Trp ve W olarak gösterilir. Kimyasal formülü $C_{11}H_{12}N_2O_2$ olup, molekül ağırlığı 204.225 g mol⁻¹'dir. Erime noktası 289 °C, yoğunluğu 1.34 g cm⁻³, tür. İzoelektrik noktası pH 5.89 ve pK_a'sı 2.38 ve 9.34'tür.

Triptofan proteinleri oluşturan 20 amino asitten biridir. Nonpolar bir aminoasittir. İndol halkası içerir. Esansiyel bir aminoasittir. Glukojenik ve ketojenik aminoasittir. Pruvat ve Asetil KoA üzerinden yıkılır. Yapısında bulunan indol halkası çeşitli bileşiklerin yapısına katılır. Bunlar seratonin ve melatonindir. Karaciğerde triptofan yıkımı ile nikotinik asit sentezlenir.

Bitkiler ve mikroorganizmalar şikimik asit ve antranilik asitten triptofanı sentezleyebilirler. Sonraki adımda fosforibosilprofosfat ile yoğunlaşır riboz halkasının açılmasından sonraki aşamada indirgenmeyi izleyen dekarboksilasyon ile indol-3-gliserinfosfat'ın indole dönüşmesi ile sonuç ürün elde edilir. Son adımda indol ve serinin katalizi sonucu triptofan elde edilir (Şekil 2.6).



Şekil 2.6. Antranilik asitten triptofan eldesi

Triptofan amino asidinin triptofan hidroliz enzimiyle reaksiyonu sonucu 5hidroksitriptofan oluşur. Sonraki adımda aromatik bir L-aminoasit ile dekarboksilasyonundan ise sonuç ürün seratonin meydana gelir (Şekil 2.7.).



Şekil 2.7. Triptofandan seratonin eldesi

2.3.2. Triptofanın Metal Kompleksleri

Triptofan amino asidinin yan zincirlerinin biyolojik sistemlerdeki sodyum ve potasyum için kuvvetli dönor olabildiği yapılan çalışmalarda elde edilen bir sonuç olmuştur (De Wall ve Ryzhov, 1999).

Birçok durumda teorik hesaplamalar, glisin, alanin, serin, fenilalanin, triptofan gibi çeşitli aminoasitlerin gaz fazında alkaliler ile yakınlığı elektrosprey iyonizasyonu ve matrix destekli lazer desabsorbsiyon spektroskopisi kullanılarak kanıtlanmaya çalışılmıştır (De Wall vd., 1999).

Başka bir çalışmada, triptofanın Cu(II) komplekslerine aminoasit bağlamanın enantiyo seçiciliğinin çok etkili olduğu, yan zincirlerinin büyüklüğü ve karakteri ile gözlenmiştir (Van Hoof vd., 2000).

Triptofan gibi bazı doğal aminoasit ve türevlerinin birkaç metal kompleksinin antibakteriyel ve antitümör etkileri son zamanlarda keşfedilmiştir. Ayrıca bazı yeni platinyum(II) ve palladyum(II) kompleksleri (Offiong vd, 2000), lantanit (Kong vd., 2000), altın (Sandow vd., 2000) ve bakır (Jung ve Rodrigez, 2000) komplekslerinin ayrıca biyolojik aktivitesi bulunmuştur.

2.4. Işığın Absorbsiyonu Ve Spektroskopi

Çeşitli dalga boylarında ışık demeti, şeffaf bir ortamdan geçirilirse, içinden bazı dalga boylarının kaybolduğu görülür. Buna " ışığın absorblanması " denir.

Absorbsiyonla, ışık enerjisi maddenin iyon, atom veya moleküllerine aktarılır. Işık enerjisini absorblamış olan iyon veya moleküller, uyarılmış hale geçerler. Çözünebilen bir maddenin analizi ve kantitatif tayini maddenin ışığı absorblama yeteneği ile yapılabilir. Işığın dalga boyu ve absorblanma yeteneği arasında çizilen eğriler maddenin "maddenin absorbsiyon spektrumlarını" verir. Bir maddenin temel haliyle uyarılmış halleri arasındaki enerji farkları başka bir maddeninkinden farklı olduğundan her maddenin kendine özgü bir absorbsiyon spektrumu vardır.

Bütün frekansları kapsayan elekteromanyetik ışıma dizisine "elektromanyetik spektrum" adı verilir. Elektromanyetik spektrum (Şekil 2.8)'de gösterildiği gibi freakanslara göre çeşitli bölgelere ayrılır. Gözümüz bu spektrumu çok dar bir alanına karşı duyarlıdır ve bu bölgeye görünür bölge denir.



Şekil 2.8. Elektromanyetik spektrum bölgeleri

Elektromanyetik spektrumlardaki ışınların madde ile etkileşiminin incelenmesine "spektroskopi" denir. Spektroskopi ile çok bileşenli karışımların kimyasal analizi çok kısa sürede en az hata ile yapılabilir. Işık absorbsiyonuyla madde miktarı arasındaki ilişki kurularak, kantitatif analiz yapılmasına ise " spektrofotometri " denir.

UV ve görünür alan spektroskopisi " elektrik absorbsiyon spektroskopisi " olarak da bilinir. Kimya ve klinik laboratuvarlarında hemen hemen bütün diğer tekniklerden fazla kullanım alanı bulan bir kantitatif analiz örneği (spektrofotometri) olarak sıklıkla uygulanır.

2.4.1. Lambert-Beer Yasası

Işıma enerjisinin bir madde tarafından absorblanması ilk kez Lambert (1760) tarafından maddeye giren ve maddeden çıkan ışımanın şiddetleri arasındaki ilişkinin araştırılmasıyla başlamış daha sonra benzer araştırmalar Beer (1852) tarafından çözeltiler için yapılarak ışığın bir madde içinden geçişine ilişkin Lambert-Beer Yasası ortaya konulmuştur.

Lambert'e göre, bir çözeltiden geçen monokromatik bir ışın demetinin şiddeti, çözeltinin derinliğiyle logaritmik üstel veya geometrik olarak azalır. Bu gerçek logaritmik olarak ;

$$I = I_0 . 10^{-al}$$

şeklinde gösterilir. I₀ gelen ışın demetinin şiddeti, a çözeltiden geçen ışın demetinin dalga boyuna bağlı bir sabit, l çözeltinin kalınlığıdır.

Beer'e göre aynı derinlikteki bir çözeltiden geçen ve çözelti tarafından absorblanan monokromatik bir ışın demetinin şiddeti çözeltinin konsantrasyonuyla logaritmik, üstel veya geometrik olarak azalır, bu gerçek;

$$I = I_0 . e^{-aC}$$

ile verilir. a = b / 2,303 = ε olduğuna göre yukarıda açıklanan iki bağıntı birleştirilecek olursa ;

$$I = I_0 . 10^{\varepsilon l C}$$

şeklinde verilir. Bu kanuna Lambert -Beer kanunu denir. Buna göre eşitlikte;

I₀ = Gelen ışın demetinin şiddeti I = Çözeltiden çıkan ışın demetinin şiddeti ε = Molar sönüm katsayısı (mol⁻¹. dm³. cm⁻¹) l = Işın demetinin içinden geçtiği çözelti kalınlığı (cm) c = Çözelti konsantrasyonu (Molarite)

eşitlğin – logaritması alınırsa; $\log I_0 / I = A = \varepsilon . l. c$ şeklinde bağıntı ortaya çıkar.

Çözeltilerin ışık geçirgenliği (T: transmitans), çözeltiden çıkan ve çözeltiye giren ışık şiddetlerinin birbirine oranıdır (I / I_0); bu oranın 100 ile çarpılması ise yüzde transmitans (% T) olarak tanımlanır.

Sabit dalga boyunda, derişimleri bilinen bir dizi standart çözelti ile bu dalga boyunda A değerleri ölçülür. A değerleri ile çözeltilerin derişimleri arasında çizilen bu grafikten bir doğru elde edilir. Bu doğruya kalibrasyon doğrusu veye çalışma doğrusu adı verilir. Işık yolu 1 cm olduğunda, bu doğrunun eğimi o maddenin molar sönüm katsayısına (ϵ) eşittir. Sönüm katsayısı çözeltinin derişim türü, ışığın yolu ve madde üzerinde gönderilen dalga boyu ile ilişkilidir.

Spektrofotometrik miktar tayinlerinde genellikle analit konsantrasyonunun absorbans ile orantılı olduğu Beer yasasına uygunluk aralığında çalışır. Uygulamada spektrofotometrik ölçümler, absorbansların konsantrasyonlarla orantılı olduğu çok seyreltik ($c \le 1.10^{-3} \text{ mol } .dm^{-3}$) çözeltilerde yapılır. Derişik çözeltilerde ideal davranıştan sapmalar görülür ve A = $\varepsilon . l. c$ bağıntısı geçerliliğini yitirir.

2.5. Diferansiyel Yöntem

Reaksiyon hızlarını konsantrasyon zaman eğrilerinin eğimlerinden giderek tayin edilmesine dayanan diferansiyel yöntem 1884 yılında Van't HOFF tarafından önerilmiştir. Bir reaksiyonun hızı, reaksiyona giren bileşenin konsantrasyonuna göre,

$$V = k.[A]^n$$

biçiminde yazılabilir. Burada V= reaksiyon hızı, $k = h_{12}$ sabiti, n = A'ya göre reaksiyonun derecesidir. Bu eşitliğin her iki yanının logaritmasının alınması ile,

$$\log v = \log k + n \log [A]$$
elde edilir. Apsise log A ve ordinata log v değerleri konularakçizilen doğrunun eğimi, göz önüne alınan reaksiyon bileşenin n mertebesini ve doğrunun ordinat eksenini kestiği noktada log k değerini verir (Şekil 2.9).



Şekil 2.9. Diferansiyel Yöntem

Reaksiyon ürünü renkli ise ve oluşum dengesi uygun bir süre içinde kuruluyorsa, reaksiyonun gidişi fotometrik olarak izlenebilir. Bu durumda, çözeltinin absorbsiyonu oluşan ürünün konsantrasyonu ile orantılı olarak artar ve reaksiyon hızı;

$$V = dA / dt$$

olur. Buna göre belirli bir dalga boyu için absorbsiyonun zamanla değişimini gösteren A = f(t) eğrisine çizilen teğetin eğimi;

$$tg\alpha = V = d A / d t$$
 olur.

Teğet çizilmesinde iki farklı yol izlenebilir. Birinci yöntemde çeşitli başlangıç konsantrasyonları için başlangıç hızları ölçülür. Bu durumda elde edilen eğrilere, başlangıç noktalarından teğetler çizilerek bunların eğimleri alınıp $V_0 = f$ (log C) doğrusunun eğimi olan n reaksiyon mertbesini verir. Başlangıç hızlarının alınması, reaksiyon ürünlerinin girişim yapmasını önler. Bu yolla elde edilen mertebe Letort tarafından konsantrasyona göre mertbe veya gerçek mertebe olarak adlandırılıp nc ile gösterilir (Şekil 2.10).



Şekil 2.10. (a) Grafiğinde çeşitli başlangıç konsantrasyonları için konsantrasyonun zamana karşı değişimi verilmiş ve başlangıç hızları ölçülmüştür. (b) Grafiğinde başlangıç hızlarının logaritmalarının, karşılık olan başlangıç konsantrasyonlarının logaritmalarına karşı değişimi verilmiştir.

İkinci yöntemde tek bir konsantrasyon zaman eğrisi gözönüne alınıp bunun çeşitli zamanlardaki veya konsantrasyonlardaki eğimleri alınır. Elde edilen değerler yardımı ile log V = f (log C) doğrusu çizilir. Bu doğrunun eğiminden elde edilen mertebe Letort tarafından zamana göre mertebe olarak adlandırılıp nt ile gösterilmiştir (Şekil 2.11).



Şekil 2.11. (a) Grafiğinde, tek bir konsantrasyon – zaman grafiğinde çeşitli konsantrasyonlar için eğimler alınmış ve (b) Grafiğinde hızın konsantrasyona karşı değişiminin logaritmik eğrisi çizilmiştir.

İki yöntem ile bulunan mertebeler, her zaman birbirine eşit değildir. Örneğin asetaldehitin termal bozunması Letort terefindan nc=3/2 ve nt=2 olarak bulunmuştur. Burada zamana göre olan mertebenin konsantrasyona göre olan mertebeden daha büyük olması reaksiyon ürünlerinden birinin inhibitör olarak etkilediğini göstermektedir.

3. MATERYALLER

3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

L-Fenilalanin	Aldirch
DL-Triptofan	Aldirch
Bakır(II)perklorat	Aldrich
Kobalt(II)perklorat	Aldrich
Nikel(II)perklorat	Aldrich
Sodyumhidroksit	Merck
Perklorikasit	Merck

3.2. Kullanılan Cihazlar

Isıtıcılı Manyetik Karıştırıcı : Chittern Scientiffic, dört kademeli sıcaklık, on kademeli hız ayarlı.

pH Metre : Jenway 3010 pH meter.

Ceketli Isitici : Electrothermal marka maksimum 450 ⁰C' lik termostatli isitici.

Terazi : Gec Avery virgülden sonra dört haneli maksimum 330 gramlık hassas terazi.

Erime Noktası Tayin Cihazı : Gallenkamp marka erime noktası tayin cihazı. Binoküler Mikroskop : Olympus SZH marka, fotoğraf makinası adapte olabilen mikroskop.

İletkenlik : Metrohm 712 CC =1.0 platin elektrotlu cihaz.

Elementel Analiz: LECO, CHNS-932 elementel analiz cihazı.

UV-Visible : Shimadzu UV 160 A, Pharmacia (VIS) spektrofotometre.

IR : Shimadzu IR-470 KBr tablet, ATI Unicam Mattson 1000 Fourier Transform IR Spektrofotometresi

Atomik Absorbsiyon Spektrofotometresi : UNICAM 929 atomik absorbsiyon spektrofotometresi.

Termogravimetrik Analiz : Setarom Labsys TGA/DTA cihazı.

Raman Spektrofotometre : Konfokal Raman Spektrofotometresi.

X-Işınları Difraksiyonu Analizi : Shimadzu XRD-6000 X-Işınları Difraksiyon Cihazı.

4. DENEYLER VE SONUÇLAR

4.1. SENTEZ REAKSİYONLARI

4.1.1. DL-Triptofanın Ni(ClO₄)₂.6H₂O ile reaksiyonu

0.102 g (0.5 mmol) DL-triptofan amino asidinin 5 ml sudaki çözeltisine 0.183 g (0.5 mmol) Ni(ClO₄)₂.6H₂O nun 5 ml sudaki çözeltisi ilave edilip pH=7 ye ayarlanarak geri soğutucu altında iki saat ısıtıldı. Sıcak olarak süzüldü. Elde edilen süzüntü ağzı açık olarak kristallenmeye bırakıldı. Renksiz kristaller elde edildi (Verim : % 82). e.n (0 C) =264,6 İletkenlik (µS/cm): 1027 IR(v_{max} /cm⁻¹, KBr tablet): 3408 v(NH), 3056, 2512, 2112, 1916, 1843, 1801, 1664 (C=C), 1574 (COOH), 1485, 1450 (CH₂), 1411, 1357 (C=N), 1341, 1315, 1251, 1232, 1165, 1097, 1008, 864, 742, 659, 515 Raman (cm⁻¹): 3042, 2917, 1728, 1604, 1446, 1379, 1001 Atomik Absorbsiyon (mg/ml): Ni metali ölçülemedi UV-visible (nm): 511

4.1.2. DL-Triptofanın Co(ClO₄)₂.6H₂O ile reaksiyonu

0.102 g (0.5 mmol) DL-triptofan amino asidinin 5 ml sudaki çözeltisine 0.183 g (0.5 mmol) Co(ClO₄)₂.6H₂O nun 5 ml sudaki çözeltisi ilave edilip pH=7 ye ayarlanarak geri soğutucu altında iki saat ısıtıldı. Sıcak olarak süzüldü. Elde edilen süzüntü ağzı açık olarak kristallenmeye bırakıldı. Renksiz kristaller elde edildi (Verim : % 83). e.n (0 C) =264,4 İletkenlik (µS/cm): 1089 IR(ν_{max} /cm⁻¹, KBr tablet): 3424 ν (NH), 3072, 2858, 2736, 2464, 2112, 1913, 1878, 1836, 1769 (COOH), 1676 (C=C),1584, 1481, 1446 (CH₂), 1408, 1353 (C-N), 1251,

1235,1164, 1142, 1094, 992, 966, 867, 745, 579

Raman (cm⁻¹): 3047, 2900, 1900, 1554, 1451, 1358, 1010

Atomik Absorbsiyon (mg/ml): Co metali ölçülemedi

UV-visible (nm): 486

4.1.3. DL-Triptofanın Cu(ClO₄)₂.6H₂O ile reaksiyonu

0.102 g (0.5 mmol) DL-triptofan amino asidinin 5 ml sudaki çözeltisi ile 0.185 g (0.5 mmol) Cu(ClO₄)₂.6H₂O nun 5 ml sudaki çözeltisi ilave edilip pH=7 ye ayarlanarak geri soğutucu altında iki saat ısıtıldı. Sıcak olarak süzüldü. Elde edilen süzüntü ağzı açık olarak kristallenmeye bırakıldı.

Net kristal elde edilemedi.

İletkenlik (µS/cm): 845

UV-visible (nm): 664

4.1.4. L-Fenilalaninin Cu(ClO₄)₂.6H₂O ile reaksiyonu

0.0825 g (0.5 mmol) L-Fenilalanin amino asidinin 5 ml sudaki çözeltisine, 0.185 g (0.5 mmol) Cu(ClO₄)₂.6H₂O nun 5 ml sudaki çözeltisi ilave edilip pH=7 ye ayarlanarak geri soğutucu altında iki saat ısıtıldı. Sıcak olarak süzüldü. Elde edilen süzüntü ağzı açık olarak kristallenmeye bırakıldı. Mavi renkli kristaller elde edildi (Verim : % 85). e.n (⁰C) = 243,9

İletkenlik (µS/cm): 702

IR(*v*_{max}/cm⁻¹, KBr tablet): 3440 *v*(NH), 3360 *v*(NH), 3264, 3024, 2960, 2352, 1936 (COOH), 1622 (C=C), 1491 (CH₂), 1449, 1392 (C-N),1328, 1254, 1235, 1139, 1110 (C-O), 1078, 1014, 908, 841, 832, 784, 755, 691

Raman (cm⁻¹): Pik alınamadı.

Atomik Absorbsiyon (mg/ml): 27,5 mg/ml Cu

UV-visible (nm): 672

4.1.5. DL-Triptofan ve L-Fenilalaninin Cu(ClO₄)₂.6H₂O ile reaksiyonu

0.102 g (0.5 mmol) DL-triptofan amino asidinin 5 ml sudaki çözeltisi ile 0.0825 g (0.5 mmol) L-Fenilalanin amino asidinin 5 ml sudaki çözeltisine, 0.185 g (0.5 mmol) Cu(ClO₄)₂.6H₂O nun 5 ml sudaki çözeltisi ilave edilip pH=7 ye ayarlanarak geri

 $e.n(^{0}C) = 221.8$

İletkenlik (µS/cm): 706

IR(*v*_{max}/cm⁻¹, KBr tablet): 3400 *v*(NH), 3344 *v*(NH), 3280, 3040, 2960, 2400,1616 (C=C), 1564, 1494, 1452(CH₂), 1401, 1318 (C-N), 1257, 1228, 1120, 1110 (C-O), 1078, 1017, 912, 825, 787, 700, 694, 668, 630

Raman (cm⁻¹): Pik alınamadı.

Atomik Absorbsiyon (mg/ml):16,50 mg/ml Cu

UV-visible (nm): 641

4.2. SPEKTROFOTOMETRİK VE DİFERANSİYEL YÖNTEMLER

4.2.1. Çalışılan Dalga Boyunun Saptanması

Reaksiyonların izlenmesinde kullanılacak dalga boyları ve ortamın pH'ının saptanması amacıyla 0.1M NaOH ve 0.1M HClO₄ kullanılarak pH=1'den pH=10'a kadar eşit konsantrasyonlarda (0.01M), ortama metal katılmadan DL-Triptofan, L-Fenilalanin ve DL-Triptofan + L-Fenilalanin sulu çözeltileri hazırlanarak spektrumları alındı. Bu renksiz çözeltiler görünür bölgede (400-800 nm arası) bir absorbsiyon bantı vermediler. Daha sonra yine pH=1'den pH=10'a kadar, eşit konsantrasyonlarda (0.01M), DL-Triptofanın, Ni (II), Co (II), Cu (II), L-Fenilalaninin Ni (II), Co (II), Cu (II) ve DL-Triptofan + L-Fenilalanin Ni (II), Co (II), Cu (II) içeren 1:1 oranında çeşitli çözeltileri hazırlandı ve spektrumları alındı. Bu çözeltilerin çeşitli pH' larda verdikleri dalga boyları (λ) değerlerine göre çalışıldı ve çalışma ortamı olarak pH=7 seçildi.

Aminoasit + Metal	λ (nm)	Renk
DL-Triptofan + Ni (II)	511	Yeşil
DL-Triptofan + Co (II)	486	Pembe
DL-Triptofan + Cu (II)	664	Mavi
L-Fenilalanin + Ni (II)	655	Yeşil
L-Fenilalanin + Co (II)	510	Pembe
L-Fenilalanin + Cu (II)	672	Mavi
DL-Triptofan + L- Fenilalanin + Ni (II)	624	Yeşil
DL-Triptofan + L- Fenilalanin + Co (II)	504	Pembe
DL-Triptofan + L- Fenilalanin + Cu (II)	641	Mavi

(Tablo 4.1.) de pH=7'de DL-Triptofan ve L-Fenilalaninin Ni (II), Co (II) ve Cu(II) ile vermiş oldukları dalga boyu (λ) değerleri gösterilmiştir.

Tablo 4.1. pH=7 'de DL-Triptofan ve L-Fenilalaninin Ni (II), Co (II) ve Cu (II) ile vermiş oldukları dalga boyu (λ) değerleri ve renkleri

4.2.2. DL-Triptofan + Ni (II) İkili Sistemlerinin pH'a Bağlı Olarak Absorbans (A) Değişimlerinin İncelenmesi

Reaksiyon oluşumunun ortamın pH'a bağlılığını incelemek amacıyla eşit konsantrasyonlarda (0.01M) DL-Triptofan + Ni(II) içeren pH=1'den pH=10'a kadar bir dizi çözelti hazırlandı. $\lambda = 511$ nm dalga boyunda absorbans değerleri (A) okundu ve renk değişimleri gözlendi (Tablo 4.2.). Bu sisteme ait pH'a bağlı olarak absorbans değişimleri grafiğe geçirildi (Şekil 4.1.).

рН	A (λ=511 nm)	Renk
1	0.031	Açık Yeşil
2	0.042	Açık Yeşil
3	0.054	Açık Yeşil
4	0.066	Açık Yeşil
5	0.072	Turkuaz
6	0.079	Turkuaz
7	0.083	Çok Açık Yeşil
8	0.086	Çok Açık Yeşil
9	0.085	Çok Açık Yeşil
10	0.085	Çok Açık Yeşil

Tablo 4.2. DL-Triptofan + Ni(II) ikili sisteminin pH'a bağlı olarak renk değişimleri ve absorbans (A) değerleri



Şekil 4.1. DL-Triptofan + Ni(II) ikili sisteminin pH'a bağlı olarak absorbans (A) değerlerinin grafiği

4.2.3. DL-Triptofan + Co (II) İkili Sistemlerinin pH'a Bağlı Olarak Absorbans (A) Değişimlerinin İncelenmesi

Reaksiyon oluşumunun ortamın pH'a bağlılığını incelemek amacıyla eşit konsantrasyonlarda (0.01M) DL-Triptofan + Co (II) içeren pH=1'den pH=10'a kadar bir dizi çözelti hazırlandı. λ = 486 nm dalga boyunda absorbans değerleri (A) okundu ve renk değişimleri gözlendi (Tablo 4.3.) Bu sisteme ait pH'a bağlı olarak absorbans değişimleri grafiğe geçirildi (Şekil 4.2.).

рН	A (λ=486 nm)	Renk
1	0.101	Açık Pembe
2	0.115	Açık Pembe
3	0.129	Açık Pembe
4	0.135	Açık Pembe
5	0.138	Açık Pembe
6	0.140	Açık Pembe
7	0.141	Açık Pembe
8	0.143	Açık Pembe
9	0.144	Şeffaf
10	0.144	Şeffaf

Tablo 4.3. DL-Triptofan + Co(II) ikili sisteminin pH'a bağlı olarak renk değişimleri ve absorbans (A) değerleri



Şekil 4.2. DL-Triptofan + Co(II) ikili sisteminin pH'a bağlı olarak absorbans (A) değerlerinin grafiği

4.2.4. DL-Triptofan + Cu (II) İkili Sistemlerinin pH'a Bağlı Olarak Absorbans (A) Değişimlerinin İncelenmesi

Reaksiyon oluşumunun ortamın pH'a bağlılığını incelemek amacıyla eşit konsantrasyonlarda (0.01M) DL-Triptofan + Cu (II) içeren pH=1'den pH=10'a kadar bir dizi çözelti hazırlandı. λ = 664 nm dalga boyunda absorbans değerleri (A) okundu ve renk değişimleri gözlendi (Tablo 4.4.). Bu sisteme ait pH'a bağlı olarak absorbans değişimleri grafiğe geçirildi (Şekil 4.3.).

pН	A (λ=664 nm)	Renk
1	0.050	Açık Mavi
2	0.068	Mavi
3	0.109	Koyu Mavi
4	0.145	Koyu Mavi
5	0.190	Koyu Mavi
6	0.291	Koyu Mavi
7	0.385	Koyu Mavi
8	0.420	Koyu Mavi
9	0.466	Koyu Mavi
10	0.486	Koyu Mavi

Tablo 4.4. DL-Triptofan + Cu(II) ikili sisteminin pH'a bağlı olarak renk değişimleri ve absorbans (A) değerleri



Şekil 4.3.DL-Triptofan + Cu(II) ikili sisteminin pH'a bağlı olarak absorbans (A) değerlerinin grafiği

4.2.5. L-Fenilalanin + Cu (II) İkili Sistemlerinin pH'a Bağlı Olarak Absorbans (A) Değişimlerinin İncelenmesi

Reaksiyon oluşumunun ortamın pH'a bağlılığını incelemek amacıyla eşit konsantrasyonlarda (0.01M) L-Fenilalanin + Cu (II) içeren pH=1'den pH=10'a kadar bir dizi çözelti hazırlandı. $\lambda = 672$ nm dalga boyunda absorbans değerleri (A) okundu ve renk değişimleri gözlendi (Tablo 4.5.). Bu sisteme ait pH'a bağlı olarak absorbans değişimleri grafiğe geçirildi (Şekil 4.4.).

рН	A (λ=672nm)	Renk
1	0.055	Koyu Mavi
2	0.072	Koyu Mavi
3	0.082	Açık Mavi
4	0.093	Açık Mavi
5	0.108	Açık Mavi
6	0.125	Açık Mavi
7	0.132	Açık Mavi
8	0.138	Açık Mavi
9	0.144	Şeffaf
10	0.146	Şeffaf

Tablo 4.5. L-Fenilalanin + Cu(II) ikili sisteminin pH'a bağlı olarak renk değişimleri ve absorbans (A) değerleri



Şekil 4.4. L-Fenilalanin + Cu(II) ikili sisteminin pH'a bağlı olarak absorbans (A) değerlerinin grafiği

4.2.6. DL-Triptofan + L-Fenilalanin + Cu (II) Üçlü Sistemlerinin pH'a Bağlı Olarak Absorbans (A) Değişimlerinin İncelenmesi

Reaksiyon oluşumunun ortamın pH'a bağlılığını incelemek amacıyla eşit konsantrasyonlarda (0.01M) DL-Triptofan + L-Fenilalanin + Cu (II) içeren pH=1'den pH=10'a kadar bir dizi çözelti hazırlandı. $\lambda = 641$ nm dalga boyunda absorbans değerleri (A) okundu ve renk değişimleri gözlendi (Tablo 4.6.). Bu sisteme ait pH'a bağlı olarak absorbans değişimleri grafiğe geçirildi (Şekil 4.5.).

pН	A (λ=641 nm)	Renk
1	0.072	Koyu Mavi
2	0.109	Koyu Mavi
3	0.163	Koyu Mavi
4	0.237	Koyu Mavi
5	0.363	Açık Mavi
6	0.443	Açık Mavi
7	0.510	Açık Mavi
8	0.540	Şeffaf
9	0.579	Şeffaf
10	0.598	Şeffaf





Şekil 4.5. DL-Triptofan + L-Fenilalanin + Cu(II) üçlü sisteminin pH'a bağlı olarak absorbans (A) değerlerinin grafiği

4.2.7. DL-Triptofan + Ni(II) İkili Sisteminin Zamana Bağlı Olarak Absorbans (A) Değişimlerinin İncelenmesi

Reaksiyon oluşumunun zamana bağlılığını incelemek amacıyla eşit konsantrasyonlarda (0.01M) ve pH=7'de DL-Triptofan + Ni(II) içeren çözelti hazırlandı. $\lambda = 511$ nm dalga boyunda 5 dk. aralıklarla absorbans değerleri (A) okundu (Tablo 4.7.). Sonuçlar absorbansa karşı zamana bağlı olarak grafiğe geçirildi.(Şekil 4.6)

t (dk.)	A (λ=511 nm)
0	0.110
5	0.114
10	0.117
15	0.121
20	0.124
25	0.130
30	0.135
35	0.140
40	0.144
45	0.147
50	0.148

Tablo 4.7. DL-Triptofan + Ni (II) ikili sisteminin zamana bağlı olarak absorbans değerleri (A)



Şekil 4.6. DL-Triptofan + Ni (II) ikili sisteminin zamana bağlı olarak absorbans değerleri (A) grafiği

4.2.8. DL-Triptofan + Co(II) İkili Sisteminin Zamana Bağlı Olarak Absorbans (A) Değişimlerinin İncelenmesi

Reaksiyon oluşumunun zamana bağlılığını incelemek amacıyla eşit konsantrasyonlarda (0.01M) ve pH=7'de DL-Triptofan + Co (II) içeren çözeltiler hazırlandı. λ = 486 nm dalga boyunda 5 dk. aralıklarla absorbans değerleri (A) okundu (Tablo 4.8.). Sonuçlar absorbansa karşı zamana bağlı olarak grafiğe geçirildi (Şekil 4.7).

t (dk.)	A (λ=486 nm)
0	0.120
5	0.128
10	0.135
15	0.149
20	0.161
25	0.179
30	0.190
35	0.202
40	0.207
45	0.210
50	0.210

Tablo 4.8. DL-Triptofan + Co (II) ikili sisteminin zamana bağlı olarak absorbans değerleri (A)



Şekil 4.7. DL-Triptofan + Co (II) ikili sisteminin zamana bağlı olarak absorbans değerleri (A) grafiği

4.2.9. DL-Triptofan + Cu (II) İkili Sisteminin Zamana Bağlı Olarak Absorbans (A) Değişimlerinin İncelenmesi

Reaksiyon oluşumunun zamana bağlılığını incelemek amacıyla eşit konsantrasyonlarda (0.01M) ve pH=7'de DL-Triptofan + Cu (II) içeren çözeltiler hazırlandı. λ = 664 nm dalga boyunda 5 dk. aralıklarla absorbans değerleri (A) okundu (Tablo 4.9.). Sonuçlar absorbansa karşı zamana bağlı olarak grafiğe geçirildi (Şekil 4.8.).

t (dk.)	A (λ=664 nm)
0	0.077
5	0.080
10	0.086
15	0.102
20	0.120
25	0.131
30	0.140
35	0.145
40	0.147
45	0.149
50	0.150

Tablo 4.9. DL-Triptofan + Cu (II) ikili sisteminin zamana bağlı olarak absorbans değerleri (A)



Şekil 4.8. DL-Triptofan + Cu (II) ikili sisteminin zamana bağlı olarak absorbans değerleri (A) grafiği

4.2.10. L-Fenilalanin + Cu (II) İkili Sisteminin Zamana Bağlı Olarak Absorbans (A) Değişimlerinin İncelenmesi

Reaksiyon oluşumunun zamana bağlılığını incelemek amacıyla eşit konsantrasyonlarda (0.01M) ve pH=7'de L-Fenilalanin + Cu (II) içeren çözeltiler hazırlandı. $\lambda = 672$ nm dalga boyunda 5 dk. aralıklarla absorbans değerleri (A) okundu (Tablo 4.10.). Sonuçlar absorbansa karşı zamana bağlı olarak grafiğe geçirildi (Şekil 4.9.).

t (dk.)	A (λ=672 nm)
0	0.087
5	0.095
10	0.100
15	0.110
20	0.120
25	0.125
30	0.128
35	0.131
40	0.135
45	0.137
50	0.139

Tablo 4.10. L-Fenilalanin + Cu (II) ikili sisteminin zamana bağlı olarak absorbans değerleri (A)



Şekil 4.9. L-Fenilalanin + Cu (II) ikili sisteminin zamana bağlı olarak absorbans değerleri (A) grafiği

4.2.11. DL-Triptofan + L-Fenilalanin + Cu (II) Üçlü Sisteminin Zamana Bağlı Olarak Absorbans (A) Değişimlerinin İncelenmesi

Reaksiyon oluşumunun zamana bağlılığını incelemek amacıyla eşit konsantrasyonlarda (0.01 M) ve pH=7'de DL-Triptofan + L-Fenilalanin + Cu (II) içeren çözeltiler hazırlandı. λ =641 nm dalga boyunda 5 dk. aralıklarla absorbans değerleri (A) okundu (Tablo 4.11). Sonuçlar absorbansa karşı zamana bağlı olarak grafiğe geçirildi (Şekil 4.10.).

t (dk.)	A (λ=641 nm)
0	0.150
5	0.165
10	0.179
15	0.201
20	0.220
25	0.245
30	0.255
35	0.262
40	0.267
45	0.270
50	0.272

Tablo 4.11. DL-Triptofan + L-Fenilalanin + Cu (II) üçlü sisteminin zamana bağlı olarak absorbans değerleri (A)



Şekil 4.10. DL-Triptofan + L-Fenilalanin + Cu (II) üçlü sisteminin zamana bağlı olarak absorbans değerleri (A) grafiği

4.2.12. DL-Triptofan + Ni(II) İkili Sisteminin Konsantrasyona Bağlı Olarak Absorbans (A) Değişimlerinin İncelenmesi

Reaksiyon oluşumunun konsantrasyona bağlılığını incelemek amacıyla çeşitli konsantrasyonlarda ve pH = 7' de DL-Triptofan + Ni(II) içeren çözeltiler hazırlandı ve $\lambda = 511$ nm dalga boyuunda absorbans değerleri (A) okundu (Tablo 4.12.). Sonuçlar absorbansa karşı konsantrasyona bağlı olarak grafiğe geçirildi (Şekil 4.11.).

Konsantrasyon	A (λ=511 nm)
(M)	
0.01	0.002
0.02	0.019
0.03	0.031
0.04	0.039
0.05	0.052
0.1	0.058

Tablo 4.12. DL-Triptofan + Ni(II) ikili sisteminin konsantrasyona bağlı olarak absorbans (A) değişimleri



Şekil 4.11. DL-Triptofan + Ni(II) ikili sisteminin konsantrasyona bağlı olarak absorbans (A) değişimleri grafiği

4.2.13. DL-Triptofan + Co(II) İkili Sisteminin Konsantrasyona Bağlı Olarak Absorbans (A) Değişimlerinin İncelenmesi

Reaksiyon oluşumunun konsantrasyona bağlılığını incelemek amacıyla çeşitli konsantrasyonlarda ve pH = 7' de DL-Triptofan + Co(II) içeren çözeltiler hazırlandı ve λ = 486 nm dalga boyunda absorbans değerleri (A) okundu (Tablo 4.13). Sonuçlar absorbansa karşı konsantrasyona bağlı olarak grafiğe geçirildi (Şekil 4.12.).

Konsantrasyon	A (λ=486 nm)
(M)	
0.01	0.006
0.02	0.009
0.03	0.024
0.04	0.032
0.05	0.045
0.1	0.053

Tablo 4.13. DL-Triptofan +Co(II) ikili sisteminin konsantrasyona bağlı olarak absorbans (A) değişimleri



Şekil 4.12. DL-Triptofan + Co(II) ikili sisteminin konsantrasyona bağlı olarak absorbans (A) değişimleri grafiği

4.2.14. DL-Triptofan + Cu(II) İkili Sisteminin Konsantrasyona Bağlı Olarak Absorbans (A) Değişimlerinin İncelenmesi

Reaksiyon oluşumunun konsantrasyona bağlılığını incelemek amacıyla çeşitli konsantrasyonlarda ve pH= 7' de DL-Triptofan + Cu(II) içeren çözeltiler hazırlandı ve $\lambda = 664$ nm dalga boyunda absorbans değerleri (A) okundu (Tablo 4.14.). Sonuçlar absorbansa karşı konsantrasyona bağlı olarak grafiğe geçirildi (Şekil 4.13.).

Konsantrasyon	A (λ=664 nm)
(M)	
0.01	0.017
0.02	0.021
0.03	0.041
0.04	0.055
0.05	0.071
0.1	0.079

Tablo 4.14. DL-Triptofan + Cu(II) ikili sisteminin konsantrasyona bağlı olarak absorbans (A) değişimleri



Şekil 4.13. DL-Triptofan + Cu(II) ikili sisteminin konsantrasyona bağlı olarak absorbans (A) değişimlerinin grafiği

4.2.15. L-Fenilalanin + Cu(II) İkili Sisteminin Konsantrasyona Bağlı Olarak Absorbans (A) Değişimlerinin İncelenmesi

Reaksiyon oluşumunun konsantrasyona bağlılığını incelemek amacıyla çeşitli konsantrasyonlarda ve pH=7' de L-Fenilalanin + Cu(II) içeren çözeltiler hazırlandı ve $\lambda = 672$ nm dalga boyuunda absorbans değerleri (A) okundu (Tablo 4.15.). Sonuçlar absorbansa karşı konsantrasyona bağlı olarak grafiğe geçirildi (Şekil 4.14.).

Konsantrasyon	A (λ=672 nm)				
(M)					
0.01	0.032				
0.02	0.057				
0.03	0.080				
0.04	0.101				
0.05	0.121				
0.1	0.135				

Tablo 4.15. L-Fenilalanin + Cu(II) ikili sisteminin konsantrasyona bağlı olarak absorbans (A) değişimleri



Şekil 4.14. L-Fenilalanin + Cu(II) ikili sisteminin konsantrasyona bağlı olarak absorbans (A) değişimlerinin grafiği

4.2.16. DL-Triptofan + L-Fenilalanin + Cu (II) Üçlü Sisteminin Konsantrasyona Bağlı Olarak Absorbans (A) Değişimlerinin İncelenmesi

Reaksiyon oluşumunun konsantrasyona bağlılığını incelemek amacıyla çeşitli konsantrasyonlarda ve pH= 7' de DL-Triptofan + L-Fenilalanin + Cu (II) içeren çözeltiler hazırlandı ve λ = 641 nm dalga boyuunda absorbans değerleri (A) okundu (Tablo 4.16.. Sonuçlar absorbansa karşı konsantrasyona bağlı olarak grafiğe geçirildi (Şekil 4.15.).

Konsantrasyon	A (λ=641 nm)
(M)	
0.01	0.026
0.02	0.051
0.03	0.086
0.04	0.110
0.05	0.135
0.1	0.146

Tablo 4.16. DL-Triptofan + L-Fenilalanin + Cu(II) üçlü sisteminin konsantrasyona bağlı olarak absorbans (A) değişimleri



Şekil 4.15. DL-Triptofan + L-Fenilalanin + Cu(II) üçlü sisteminin konsantrasyona bağlı olarak absorbans (A) değişimlerinin grafiği

4.2.17. DL-Triptofan + Ni (II) İkili Sisteminin Birbiri İle Reaksiyona Girebilecek Mol Oranlarının Belirlenmesi

DL-Triptofan ile Ni (II) iyonunun hangi mol oranında birbiri ile reaksiyona girdiğini bulabilmek için job yöntemi kullanıldı.

0.01 M Ni (II) çözeltisinden sırasıyla 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 ml üzerleri 0.01 M DL-Triptofan çözeltisi ile toplam hacim 10 ml olacak şekilde tamamlandı. Hazırlanan bu çözeltilerin $\lambda = 511$ nm' de absorbansları okundu (Tablo 4.17). Okunan absorbans değerleri mol kesrine karşı grafiğe geçirildi (Şekil 4.16).

C_M/C_M+C_L	A (λ=511 nm)
0.0	0.000
0.1	0.093
0.2	0.126
0.3	0.138
0.4	0.151
0.5	0.161
0.6	0. 155
0.7	0.145
0.8	0.140
0.9	0.134
1.0	0.000

Tablo 4.17.DL-Triptofan + Ni (II) ikili sisteminin mol kesirlerine karşı okunan absorbans değerleri (A)



Şekil 4.16. DL-Triptofan + Ni (II) ikili sisteminin mol kesirlerine karşı absorbans değerleri (A) grafiği

4.2.18. DL-Triptofan + Co (II) İkili Sisteminin Birbiri İle Reaksiyona Girebilecek Mol Oranlarının Belirlenmesi

DL-Triptofan ile Co (II) iyonunun hangi mol oranında birbiri ile reaksiyona girdiğini bulabilmek için job yöntemi kullanıldı.

0.01 M Co (II) çözeltisinden sırasıyla 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 ml üzerleri 0.01 M DL-Triptofan çözeltisi ile toplam hacim 10 ml olacak şekilde tamamlandı. Hazırlanan bu çözeltilerin $\lambda = 486$ nm' de absorbansları okundu (Tablo 4.18.). Okunan absorbans değerleri mol kesrine karşı grafiğe geçirildi (Şekil 4.17.).

C _M /C _M +C _L	A (λ=486 nm)
0.0	0.000
0.1	0.078
0.2	0.125
0.3	0.152
0.4	0.190
0.5	0.200
0.6	0. 196
0.7	0.185
0.8	0.166
0.9	0.137
1.0	0.000

Tablo 4.18. DL-Triptofan+Co (II) ikili sisteminin mol kesirlerine karşı okunan absorbans değerleri (A)



Şekil 4.17. DL-Triptofan + Co (II) ikili sistemini mol kesirlerine karşı okunan absorbans değerleri (A) grafiği

4.2.19. DL-Triptofan + Cu (II) İkili Sisteminin Birbiri İle Reaksiyona Girebilecek Mol Oranlarının Belirlenmesi

DL-Triptofan ile Cu (II) iyonunun hangi mol oranında birbiri ile reaksiyona girdiğini bulabilmek için job yöntemi kullanıldı.

0.01 M Cu (II) çözeltisinden sırasıyla 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 ml üzerleri 0.01 M DL-Triptofan çözeltisi ile toplam hacim 10 ml olacak şekilde tamamlandı. Hazırlanan bu çözeltilerin $\lambda = 664$ nm' de absorbansları okundu (Tablo 4.19.). Okunan absorbans değerleri mol kesrine karşı grafiğe geçirildi (Şekil 4.18.).

C_M/C_M+C_L	A (λ=664 nm)
0.0	0.000
0.1	0.090
0.2	0.120
0.3	0.139
0.4	0.152
0.5	0.165
0.6	0. 175
0.7	0.142
0.8	0.118
0.9	0.071
1.0	0.000

Tablo 4.19. DL-Triptofan+Cu (II) ikili sisteminin mol kesirlerine karşı okunan absorbans değerleri (A)



Şekil 4.18. DL-Triptofan + Cu (II) ikili sisteminin mol kesirlerine karşı okunan absorbans değerleri (A) grafiği

4.2.20. L-Fenilalanin + Cu (II) İkili Sisteminin Birbiri İle Reaksiyona Girebilecek Mol Oranlarının Belirlenmesi

L-Fenilalanin ile Cu (II) iyonunun hangi mol oranında birbiri ile reaksiyona girdiğini bulabilmek için job yöntemi kullanıldı.

0.01 M Cu (II) çözeltisinden sırasıyla 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 ml üzerleri 0.01 M L-Fenilalanın çözeltisi ile toplam hacim 10 ml olacak şekilde tamamlandı. Hazırlanan bu çözeltilerin $\lambda = 672$ nm' de absorbansları okundu (Tablo 4.20). Okunan absorbans değerleri mol kesrine karşı grafiğe geçirildi (Şekil 4.19.).

C _M /C _M +C _L	A (λ=672 nm)
0.0	0.000
0.1	0.126
0.2	0.178
0.3	0.286
0.4	0.412
0.5	0.446
0.6	0. 434
0.7	0.394
0.8	0.312
0.9	0.217
1.0	0.000

Tablo 4.20. L-Fenilalaninn + Cu (II) ikili sisteminin mol kesirlerine karşı okunan absorbans değerleri



Şekil 4.19. L-Fenilalanını + Cu (II) ikili sisteminin mol kesirlerine karşı okunan absorbans değerleri (A) grafiği

4.2.21. DL-Triptofan + L-Fenilalanin + Cu (II) Üçlü Sisteminin Birbiri İle Reaksiyona Girebilecek Mol Oranlarının Belirlenmesi

Cu (II) iyonu ile DL-Triptofan ve L-Fenilalaninin hangi mol oranlarında birbiri ile reaksiyona girdiğini bulabilmek için farklı konsantrasyonlarda daha önceki denemelerde kullanılan 0.01M konsantrasyonu içine alacak şekilde (0.0025 M; 0.005 M; 0.01 M; 0.02 M; 0.03 M; 0.04 M) bir dizi Cu(II) çözeltileri hazırlandı. DL-Triptofan + L-Fenilalanin konsantrasyonu 0.2M olacak şekilde sabit tutuldu. 25ml 0.0025 M Cu (II) ile 25ml 0.02 M DL-Triptofan ve L-Fenilalanin karıştırılarak pH=7'de $\lambda = 641$ nm'de absorbans değerleri okundu. Diğer konsantrasyonlardaki Cu(II) içinde aynı işlemler tekrar edildi. Alınan spektrumlardan $\lambda = 641$ nm'deki absorbans değerleri (Tablo 4.21.) mol oranları (M/L) arasında grafiğe geçildi (Şekil 4.20.).

C_M/C_M+C_L	A (λ=641 nm)
0.125	0.279
0.25	0.382
0.5	0.687
1	0.721
1.5	0.702
2	0.689

Tablo 4.21. DL-Triptofan + L-Fenilalanin + Cu (II) üçlü sisteminin mol kesrine karşı okunan absorbans değerleri (A)



Şekil 4.20. DL-Triptofan + L-Fenilalaninn + Cu (II) üçlü sisteminin mol kesrine karşı okunan absorbans değerleri (A) grafiği

5. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR

5.1. Sentez Reaksiyonları Deney Sonuçlarının Spektral Metodlarla Değerlendirilmesi

Sentez reaksiyonlarında çalışma ortamı olarak pH= 7 seçilmiştir. Ortam bazik olduğunda NaOH ile metal tuzları kendi aralarında reaksiyona girerek metal hidroksitleri oluştururlar ve verimi düşürürler. Reaksiyonlar reflux (geri akış) metodu ile belli sıcaklıklarda, belli stokiyometrik oranlarda amino asitler (DL-Triptofan, L-Fenilalanin) ve metal kloratlar (Ni(II), Co(II) ve Cu(II) kloratlar) kullanılarak gerçekleştirildi. Çözücü olarak su kullanıldı.

Net kristaller, DL-Triptofan + Ni(II) (renksiz), DL-Triptofan + Co(II) (renksiz), L-Fenilalanin + Cu(II) (mavi) ve DL-Triptofan + L-Fenilalanin + Cu(II) (mavi) reaksiyonlarından elde edildi.

5.1.1. Elde Edilen Komplekslerin Fotoğrafları

DL-Triptofan + Ni(II) (Şekil 5.1), DL-Triptofan + Co(II) (Şekil 5.2), L-Fenilalanin + Cu(II) (Şekil 5.3) ve DL-Triptofan + L-Fenilalanin + Cu(II) (Şekil 5.4) sistemlerine ait ürünler Olympus SZH marka fotoğraf makineli mikroskopta fotoğraflandırıldı.



Şekil 5.1. DL-Triptofan +Ni(II)



Şekil 5.2. DL-Triptofan +Co(II)



Şekil 5.3. L-Fenilalanin +Cu(II)



Şekil 5.4.DL-Triptofan+Fenilalanin +Cu(II)

5.1.2.Fiziksel Özelliklerin Değerlendirilmesi

Sentez reaksiyonlarından elde edilen ürünlerin fiziksel özellikleri (Tablo 5.1) de verilmiştir.

Kompleksler	Verim %	e.n °C	İletkenlik μS/cm	Çözünürlük	Elementel Analiz %	С	Н	Ν
DL-Triptofan				Hiç bir	Teorik	64,70	5,88	13,72
+	82	264,6	1027	çözücüde				
Ni(II)				çözünmüyor	Bulunan	63,88	6,04	14,07
DL-Triptofan				Hiç bir	Teorik	64,70	5,88	13,72
+	83	264,4	1089	çözücüde				
Co (II)				çözünmüyor	Bulunan	64,22	6,04	14,04
L-Fenilalanin				Bütün	Teorik	47,26	4,81	6,12
+ Cu(II)	95	242.0	702	organik				
	85	243,9	702	çözücülerde	Bulunan	50,62	5,35	7,22
				çözünüyor				
DL-Triptofan				Bütün	Teorik	55,49	5,31	9,71
+				organik				
L-Fenilalanin	88	221,8	706	çözücülerde	Bulunan	53,61	5,20	7,15
+ Cu(II)				çözünüyor				

Tablo 5.1. Elde edilen ürünlerin fiziksel özellikleri

Elde edilen ürünlerin erime noktalarına baktığımızda ikili ve üçlü sistemlerde elde edilen bileşiklerin erime noktaları, tek başına DL-Triptofan (e.n = 295° C) ve tek başına L-Fenilalaninin (e.n = 283° C) erime noktalarından farklıdır. Bu durum elde edilen, özellikle renksiz bileşiklerin başlangıç maddeleri (DL-Triptofan yada L-Fenilalanin) olmadıklarını göstermektedir.

İletkenlik ölçümleri konsantrasyona bağlı olarak yapılmıştır. Buna göre değişik konsantrasyonlarda öziletkenlik (L) ve eşdeğer iletkenlik (A) değerleri ve grafikleri DL-Triptofan +Ni(II) ikili sistemi için (Tablo 5.2., Şekil 5.5.), (Tablo 5.3., Şekil 5.6.), DL-Triptofan + Co(II) ikili sistemi için (Tablo 5.4., Şekil 5.7.), (Tablo 5.5., Şekil 5.8.), DL-Triptofan + Cu(II) ikili sistemi için (Tablo 5.6., Şekil 5.9), (Tablo 5.7., Şekil 5.10.), L-Fenilalanin + Cu(II) ikili sistemi için (Tablo 5.8., Şekil 5.11.), (Tablo 5.9., Şekil 5.12.), ve DL-Triptofan + Fenilalanin + Cu(II) üçlü sistemi için (Tablo 5.10., Şekil 5.13.) ve (Tablo 5.11., Şekil 5.14.)'de gösterilmiştir.

C(M)	L(s/cm) x 10 ⁻⁶	3000 - 2800 -						
0.01	1027	2600 - 2400 -				•		
0.02	1440	× 2000 -						
0.03	1870	5 1800 - (s) 1600 - 1400						
0.04	2300	1200 -						
0.05	2720	800	1	2	3	4	5	6
		_					C(M) x	10-2

Tablo 5.2. DL-Triptofan +Ni(II) ikili sistemine ait konsantrasyona bağlı olarak öziletkenlik değerleri

Şekil 5.5. DL-Triptofan +Ni(II) ikili sistemine ait konsantrasyona bağlı olarak öziletkenlik değişimi

6

С	Λ(eşdeğer iletkenlik)	
0.01	102.7	-
0.02	72	:
0.03	62	•
0.04	57.5	
0.05	54.4	



Tablo 5.3. DL-Triptofan +Ni(II) ikili sistemine ait konsantrasyona bağlı olarak eşdeğer iletkenlik değerleri

Şekil 5.6. DL-Triptofan +Ni(II) ikili sistemine ait konsantrasyona bağlı olarak eşdeğer iletkenlik değişimi



Tablo 5.4. DL-Triptofan +Co(II) ikili sistemine ait konsantrasyona bağlı olarak öziletkenlik değerleri

Şekil 5.7. DL-Triptofan +Co(II) ikili sistemine ait konsantrasyona bağlı olarak öziletkenlik değişimi

С	Λ(eşdeğer iletkenlik)
0.01	178.9
0.02	110.2
0.03	87.8
0.04	76.6
0.05	69.7

A(eşdeğer iletkenlik)





Şekil 5.8. DL-Triptofan +Co(II) ikili sistemine ait konsantrasyona bağlı olarak eşdeğer iletkenlik değişimi



C(M) x 10⁻²

Tablo 5.6. DL-Triptofan +Cu(II) ikili sistemine ait konsantrasyona bağlı olarak öziletkenlik değerleri

Şekil 5.9. DL-Triptofan +Cu(II) ikili sistemine ait konsantrasyona bağlı olarak öziletkenlik değişimi

С	Λ(eşdeğer iletkenlik)
0.01	84.5
0.02	63.1
0.03	56.4
0.04	53
0.05	50.8





Şekil 5.10. DL-Triptofan +Cu(II) ikili sistemine ait konsantrasyona bağlı olarak eşdeğer iletkenlik değişimi



Tablo 5.8. L-Fenilalanin+Cu(II) ikili sistemine ait konsantrasyona bağlı olarak öziletkenlik değerleri

Şekil 5.11. L-Fenilalanin +Cu(II) ikili sistemine ait konsantrasyona bağlı olarak öziletkenlik değişimi

С	Λ(eşdeğer iletkenlik)
0.01	58.6
0.02	31.7
0.03	23.8
0.04	19.6
0.05	17.1



Tablo 5.9. L-Fenilalanin+Cu(II) ikili sistemine ait konsantrasyona bağlı olarak eşdeğer iletkenlik değerleri

Şekil 5.12. L-Fenilalanin +Cu(II) ikili sistemine ait konsantrasyona bağlı olarak eşdeğer iletkenlik değişimi



Tablo 5.10. DL-Triptofan+L-Fenilalanin +Cu(II) üçlü sistemine ait konsantrasyona bağlı olarak öziletkenlik değerleri

Şekil 5.13. DL-Triptofan+L-Fenilalanin+ Cu(II) üçlü sistemine ait konsantrasyona bağlı olarak öziletkenlik değişimi





Şekil 5.14. DL-Triptofan+L-Fenilalanin+ Cu(II) üçlü sistemine ait konsantrasyona bağlı olarak eşdeğer iletkenlik değerleri

Grafiklerden elde edilen sonuçlara göre, DL-Triptofanın Ni(II) (Şekil 5.5., Şekil 5.6.), Co(II) (Şekil 5.7., Şekil 5.8.) ve Cu(II) (Şekil 5.9., Şekil 5.10.) metalleri ile vermiş oldukları ikili sistemlerde öziletkenlik, konsantrasyona bağlı olarak gittikçe artmakta, eşdeğer iletkenlik değerleri ise azalmaktadır. En büyük iletkenlik değeri Co(II) metalleri değerleri takip etmektedir. İletkenlik değerlerindeki bu sapma olmadan artma yada azalma, ortamda sisteme ait iyonların varlığını göstermektedir.

DL-Triptofan+Cu(II) ikili sistemi (Şekil 5.11., Şekil 5.12.) ve DL-Triptofan+L-Fenilalanin+Cu(II) (Şekil 5.13., Şekil 5.14.) üçlü sisteminin konsantrasyona bağlı olarak iletkenlik ve eşdeğer iletkenlik değerlerini incelediğimizde L-Fenilalanin+Cu(II) ikili sisteminde oluşan kompleksin iletkenliği düşürdüğü, ortamda DL-Triptofanın olması halinde kompleks oluşumunun yavaşladığı ve iletkenlik değişimini engellediği görülmektedir. Son iki sistemde öziletkenlikle artma, eşdeğer iletkenlikteki azalma ise ortamda kompleks iyon varlığını söyleyebilir.

Elementel analiz sonuçlarından görüldüğü gibi hesaplanan değerler ile bulunan değerler uyum halindedir. Bu sonuçlara göre komplekslerin metal-ligand oranı 1:1' dir. Amino asitlerin fonksiyonel gruplarından koordinasyona katılarak 4 dişli ligand olarak davrandıkları varsayılmaktadır.
5.1.3. UV-Visible Spektrumlarının Değerlendirilmesi

DL-Triptofan (Şekil 5.15.), L-Fenilalanin (Şekil 5.16.), DL-Triptofan + L-Fenilalanin (Şekil 5.17.), DL-Triptofan + Ni(II) (Şekil 5.18.), DL-Triptofan + Co(II) (Şekil 5.19.), DL-Triptofan + Cu(II) (Şekil 5.20.), L-Fenilalanin+Cu(II) (Şekil 5.21.), DL-Triptofan + L-Fenilalanin + Cu(II) (Şekil 5.22.) sistemlerine ait UV-visible spektrumları gösterilmiştir.



Sekil 5.15. DL-Triptofan UV spektrumu

Şekil 5.16. L-Fenilalanin UV spektrumu



Şekil 5.17.DL-Triptofan+L-Fenilalanin ikili sisteminin UV spektrumu



Şekil 5.18 DL-Triptofan + Ni(II) ikili sisteminin UV spektrumu



ikili sisteminin UV spektrumu

Cu(II) üçlü sisteminin UV spektrumu

UV-visible spektrumlarında gözlenen sonuçlara göre su çözücüsü içinde DL-Triptofanın 302 nm'de gözlenen π-π^{*} geçişlerinin (Şekil 5.15.), elde edilen komplekslerde (Şekil 5.18., Şekil 5.19. ve Şekil 5.20.) 300 nm civarında olacak şekilde kaydıkları gözlenmiştir. Kompleks oluşumundan sonra beklenen d-d geçişleri ise DL-Triptofan + Ni(II) (Şekil 5.18.) ikili sistemi için 511 nm'de, DL-Triptofan + Co(II) (Şekil 5.19.) ikili sistemi için 486 nm'de, DL-Triptofan + Cu(II) (Şekil 5.20.) ikili sistemi için 664 nm' de gözlenmektedir.

L-Fenilalaninin 289.5 nm'de gözlenen π - π ^{*} geçişlerinin (Şekil 5.16.) elde edilen komplekste (Şekil 5.21.) olacak şekide kaydığı, kompleks oluşumundan sonra beklenen d-d geçişleri ise 672 nm'de gözlenmektedir. DL-Triptofan + L-Fenilalanin sisteminin 300 nm'de gözlenen π - π ^{*} geçişleri (Şekil 5.17.) elde edilen komplekste (Şekil 5.22.) 299 nm olacak şekilde kaydığı, kompleks oluşumundan sonra beklenen d-d geçişleri ise 641 nm'de gözlenmektedir.

5.1.4. IR Spektrumlarının Değerlendirilmesi

DL-Triptofan (Şekil 5.23.), L-Fenilalanin (Şekil 5.24.), DL-Triptofan + Ni(II) (Şekil 5.25.), DL-Triptofan + Co(II) (Şekil 5.26.) , L-Fenilalanin+Cu(II) (Şekil 5.27.) ve DL-Triptofan+L-Fenilalanin+Cu(II) (Şekil 5.28.) sistemlerine ait IR spektrumları gösterilmiştir.



Şekil 5.23. DL-Triptofanın IR spektrumu

DL-Triptofanın IR spektrumu incelendiğinde v(NH) bağ gerilimini gösteren karakteristik pik 3408 cm⁻¹ de gözlenmiştir. Bu pikin tek pik olması sekonder amin grubu olduğunu gösterir. 1334 cm⁻¹ de (C-N) piki görülmektedir. 1667 cm⁻¹ de saptanan (C=C) piki triptofanın aromatik halkasındaki bağları ifade etmektedir. 1756 cm⁻¹ de bulunan triptofanın –COOH grubundaki (C=O) piki de görülmüştür. Aynı zamanda triptofanın beşli halkasında bulunan (C-N) gerilimi 1110 cm⁻¹ de görülmektedir (Şekil 5.13). Ayrıca 2848, 2496, 2064, 1920, 1881, 1840, 1603, 1574, 1488, 1315, 1251, 1142, 985, 860, 745, 668 cm⁻¹ de tripofana ait diğer pikler de gözlenmiştir.



Şekil 5.24. L-Fenilalaninin IR spektrumu

L-Fenilalaninin IR spektrumu incelendiğinde fenilalanin amino asidinin $-NH_2$ grubundaki v(NH) gerilimi 3496 cm⁻¹ de görülmektedir. Bu amino asidin karboksilik grubuna ait (C=O) piki 1763 cm⁻¹ de gözlenmiştir. Asimetrik karbondaki (C-N) piki ise 1020 cm⁻¹ de görülmüştür (Şekil 5.24.). Ayrıca 2160, 1881, 1561, 1401, 1315, 1228, 1152, 1078, 992, 956, 851, 771, 752, 710 cm⁻¹ de fenilalanine ait pikler arasındadır.



Şekil 5.25. DL-Triptofan + Ni(II) ikili sisteminin IR spektrumu

DL-Triptofan + Ni(II) ikili sisteminin IR spektrumunda 3408 cm⁻¹ de $v(NH_2)$ piki görülmektedir. DL-Triptofanın yapısındaki fenil halkasınındaki (C=C) piki yaklaşık olarak aynı değerde 1661 cm⁻¹ de gözlenmiştir. 1334 cm⁻¹ deki (C-N) piki 1357 cm⁻¹ de görülmüştür. -CH₂ pikleri 1450 cm⁻¹ de görülmüştür. 1574 cm⁻¹ de (COOH) grubunun (C=O) piki gözlemlenmiştir (Şekil 5.25.). Bu piktede kayma sözkonusudur. Ayrıca 2512, 2112, 1916, 1843, 1574, 1485, 1411, 1315, 1251, 1232, 1165, 1097, 1008, 864, 742, 659, 515 cm⁻¹ deki pikler bu yapının diğer pikleridir



Şekil 5.26. DL-Triptofan + Co(II) ikili sisteminin IR spektrumu

DL-Triptofan + Co(II) ikili sisteminin IR spektrumunda DL-Triptofana göre elde edilen bu yapının IR spektrumu değerleri karşılaştırıldığında 3408 cm⁻¹ deki v(NH) gerilmesinin 3424 cm⁻¹ pik değerlerine kaydığı görülmüştür. Aynı zamanda DL-Triptofanın 1756 cm⁻¹ deki (COOH) pikinin, bu yapıda 1769 cm⁻¹ pik değerine kaydığı görülmüştür. 1334 cm⁻¹ deki (C-N) pikinin de1353 cm⁻¹ e kaydığı gözlenmiştir (Şekil 5.26.). Bu değerlerle burada farklı bir yapının oluşmuş olabileceği görülmektedir.



Şekil 5.27. L-Fenilalanin + Cu(II) ikili sisteminin IR spektrumu

L-Fenilalanin+Cu(II) ikili sisteminin IR spektrumu IR spektrumu incelendiğinde (Şekil 5.27.) L-fenilalanine ait olan 3496 cm⁻¹ deki v(NH₂) pik değerinin bu yapıda 3440 cm⁻¹ pik değerine kaydığı ve ikili pikin primer amini temsil ettiği görülmektedir. Bu bulguda koordinasyonun -NH₂ atomlarından olabileceğini düşündürmektedir. Aynı zamanda 1763 cm⁻¹ deki (COOH) pik değerinin bu yapıda 1936 cm⁻¹ pik değerine kaydığı görülmüştür. Bu bulguda bağlanmanın –COOH grubundanda olabileceğini akla getirmektedir. L-fenilalaninin IR spektrumunda bulunan 1027 cm⁻¹ deki (C-O) pikinin 1110 cm⁻¹ pik değerine kaydığı da görülmüştür.



Şekil 5.28. DL-Triptofan + L-Fenilalanin+ Cu(II) üçlü sisteminin IR spektrumu

DL-Triptofan +L-Fenilalanin+ Cu(II) üçlü sisteminin IR spektrumunda 3408 cm⁻¹ ve 3344 cm⁻¹ deki ikili $v(NH_2)$ pikleri yapıda primer amin olduğunu göstermektedir. 1616 cm⁻¹ de keskin bir (C=C) piki görülmektedir. Bu değer başlangıç maddeleri olan bu iki amino asidin değerlerine baktığımızda bir kayma sözkonusudur. 1334 cm⁻¹ ve 1392 cm⁻¹ deki (C-N) pikinin 1318 cm⁻¹ pik değerine kaydığı görülmüştür. 1110 cm⁻¹ de (C-O) piki gözlenmiştir (Şekil 5.28.). Bu sonuçlara bakarak burada farklı bir yapının oluştuğu söylenebilir. Ayrıca 2960, 2400, 1564, 1494, 1401, 1257, 1228, 1120, 1072, 1017, 912, 825, 787, 694, 668, 630 cm⁻¹ de bu yapıya ait diğer piklerdir.

5.1.5. Atomik Absorbsiyon Spektrumlarının Değerlendirilmesi

UNICAM 929 atomik absorbsiyon spektrofotometresi kullanılarak DL-Triptofan + Ni(II), DL-Triptofan + Co(II), L-Fenilalanin+Cu(II), DL-Triptofan+L-Fenilalanin + Cu(II) sistemlerinin içermiş oldukları metal miktarları belirlenmeye çalışıldı. İlk iki sistemde metal bulunamaz iken L-Fenilalanin+Cu(II) ikili sisteminde 27,5 mg/ml bakır metali, DL-Triptofan+L-Fenilalanin+Cu(II) üçlü sisteminde ise 16,50 mg/ml bakır metali saptandı.

5.1.6. Termogravimetrik Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Setaram Labsys TGA/DTA cihazı kullanılarak DL-Triptofan + Ni(II) (Şekil 5.29.), DL-Triptofan + Co(II) (Şekil 5.30.), L-Fenilalanin+Cu(II) (Şekil 5.31.) sistemlerinin termogravimetrik analizleri yapılabilirken DL-Triptofan+L-Fenilalanin+Cu(II) üçlü sisteminin termogravimetrik analizi yapılamadı.



Şekil 5.29. DL-Triptofan + Ni(II) ikili sisteminin TGA / DTA grafiği

Termogravimetrik analiz sonuçlarına göre, DL-Triptofan + Ni(II) ikili sisteminin TGA / DTA grafiğinde (Şekil 5.29.) TGA eğrisinde 250-300 ^oC arasında yaklaşık % 28, 300-400 ^oC arasında yaklaşık %36, 400 ^oC 'den sonra ise yaklaşık %20 lik bir kütle kaybı oluşmuştur. Bu kütle kayıplarının nedeni, numune içindeki uçucu bileşenlerin uzaklaşması olarak yorumlanabilir. Bunu destekleyen diğer bir kanıt ise DTA eğrisinin endotermik yönde değişimidir. Bu sıcaklıktan sonra ekzotermik bir reaksiyon gözlenmemiştir.



Şekil 5.30. DL-Triptofan + Co(II) ikili sisteminin TGA / DTA grafiği

DL-Triptofan + Co(II) ikili sisteminin TGA / DTA grafiğinde ise (Şekil 5.30.) TGA eğrisinde 250-300 0 C arasında yaklaşık % 26, 300-400 0 C arasında yaklaşık %38, 400 0 C 'den sonra ise yaklaşık yine %20 lik bir kütle kaybı olmaktadır. Bir önceki sistemin DTA eğrisinde olduğu gibi bu sisteminde DTA eğrisinde endotermik yönde bir değişme olurken 400 0 C sıcaklıktan sonra ekzotermik bir reaksiyon gözlenmemiştir.



Şekil 5.31. L-Fenilalanin+Cu(II) ikili sisteminin TGA / DTA grafiği

L-Fenilalanin+Cu(II) ikli sisteminin sisteminin TGA / DTA grafiğine (Şekil 5.31.) baktığımızda ise TGA eğrisinde 220-250 $^{\circ}$ C arasında yaklaşık % 28, 250-500 $^{\circ}$ C arasında yaklaşık %31, 500 $^{\circ}$ C 'den sonra %10 luk bir kütle kaybı görülmektedir. Bu kütle kayıplarının nedeni yine numune içindeki uçucu bileşenlerin uzaklaşması olarak yorulanabilir. DTA eğrisinin endotermik yönde değişimi de bunu kanıtlamaktadır. 300-600 $^{\circ}$ C arasında gözlenen ekzotermik reaksiyon varlığı yapıda kalan metalin oksidi haline dönüşebileceği şeklinde yorumlanabilir.

5.1.7. Raman Spektrum Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Konfokal Raman Spektrofotometresi kullanılarak DL-Triptofan + Ni(II) (Şekil 5.32.), DL-Triptofan + Co(II) (Şekil 5.33.) raman spektrumları alınabilirken DL-Triptofan + L-Fenilalanin+ Cu(II) üçlü sisteminin raman spektrumu alınamadı.



Şekil 5.32. DL-Triptofan + Ni(II) ikili sisteminin Raman spektrumu

Raman spektrumu sonuçlarına göre, DL-Triptofan + Ni(II) ikili sisteminde 3042 cm⁻¹ deki pik X-H gerilmesini (X= C, N, O), 2917 cm⁻¹ deki pik sp³ CH varlığını 1728 cm⁻¹ ve 1604 cm⁻¹ deki pikler C=X gerilmesini (X= C, N, O), kuvvetli karbonil absorbansını, aromatik halka varlığını, 1446 cm⁻¹, 1379 cm⁻¹ve 1001 cm⁻¹ deki pikler ise C-X gerilmesini (X= C, N, O) göstermektedir.



Şekil 5.33. DL-Triptofan + Co (II) ikili sisteminin Raman spektrumu

DL-Triptofan + Co(II) ikili sisteminde 3047 cm⁻¹ deki pik X-H gerilmesini (X= C, N, O), 2900 cm⁻¹ deki pik sp³ CH varlığını 1900 cm⁻¹ ve 1554 cm⁻¹ deki pikler C=X gerilmesini (X= C, N, O), kuvvetli karbonil absorbansını, aromatik halka varlığını, 1451 cm⁻¹, 1358 cm⁻¹ ve 1010 cm⁻¹ deki pikler ise C-X gerilmesini (X= C, N, O) göstermektedir.

5.1.8. XRD Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Shimadzu XRD-6000 X-ışınları Difraksiyon cihazı kullanılarak DL-Triptofan + Ni(II) (Tablo 5.12., Şekil 5.34.), DL-Triptofan + Co(II) (Tablo 5.13., Şekil 5.35.) ve DL- Triptofan + L-Fenilalanin+ Cu(II) (Tablo 5.14., Şekil 5.36.) sistemlerinin XRD analizleri yapıldı.

XRD analiz sonuçlarına göre, DL-Triptofan + Ni(II) ikili sisteminde 858.2, 974.8, ve 493.6 2θ değerlerine karşılık gelen üç adet şiddetli pik, DL-Triptofan + Co(II) ikili sisteminde 1173.1, 1261.4 ve 680.4 2θ değerlerine karşılık gelen üç adet şiddetli pik, DL- Triptofan + L-Fenilalanin+ Cu(II) üçlü sisteminde ise 1642.9, 772.5 ve 765.6 2θ değerlerine karşılık gelen üç adet şiddetli pik görülmektedir. Buna göre ikili sistemlerdeki atomik absorbsiyon spektrumu ile metal varlığı tespit edilemediğinden DL-Triptofan moleküllerinin kendi içinde metal iyonları varlığında oksidatif bağlanma ürünü vermiş olabileceği tahmin edilmektedir. Üçlü sistemde ise atomik absorbsiyon ile bakır metalinin varlığı tespit edildiğinden üç adet şiddetli pikin varlığı amino asitlerin, azot atomlarına bağlı elektronlarını bakır atomunun boş d orbitallerine vermiş olabileceği şeklinde yorumlanabilir.

Imp/s	20	Imp/s	20	Imp/s	20	Imp/s	20
3.00	340.7	12.20	529.3	21.60	302.9	30.80	240.0
3.20	498.2	12.40	520.2	21.80	288.7	31.00	223.4
3.40	546.4	12.60	533.3	22.00	280.0	31.20	236.4
3.60	584.2	12.80	519.8	22.20	268.8	31.40	224.7
3.80	606.1	13.00	542.1	22.40	299.2	31.60	223.6
4.00	636.7	13.20	529.0	22.60	279.6	31.80	216.2
4.20	677.2	13.40	523.0	22.80	279.3	32.00	214.3
4.40	685.5	13.60	527.7	23.00	278.5	32.20	224.2
4.60	807.9	13.80	509.3	23.20	363.7	32.40	211.6
4.80	858.2	14.00	556.7	23.40	271.9	32.60	211.2
5.00	658.6	14.20	974.8	23.60	261.0	32.80	195.4
5.20	662.9	14.40	499.3	23.80	285.4	33.00	203.4
5.40	650.2	14.60	508.5	24.00	284.8	33.20	196.3
5.60	653.7	14.80	502.2	24.20	325.5	33.40	205.9
5.80	619.4	15.00	486.4	24.40	354.7	33.60	207.0
6.00	594.6	15.20	472.3	24.60	265.6	33.80	218.5
6.20	593.3	15.40	468.3	24.80	263.3	34.00	209.9
6.40	566.6	15.60	467.7	25.00	258.9	34.20	193.7
6.60	542.8	15.80	447.6	25.20	250.3	34.40	191.6
6.80	539.2	16.00	443.5	25.40	261.6	34.60	184.4
7.00	526.8	16.20	429.8	25.60	246.2	34.80	185.9
7.20	506.3	16.40	442.6	25.80	248.7	35.00	186.1
7.40	501.6	16.60	418.2	26.00	241.4	35.20	186.6
7.60	491.5	16.80	418.2	26.20	257.9	35.40	184.8
7.80	475.9	17.00	407.0	26.40	263.9	35.60	189.2
8.00	495.8	17.20	412.0	26.60	268.5	35.80	173.2
8.20	482.5	17.40	395.3	26.80	260.1	36.00	178.0
8.40	469.2	17.60	396.7	27.00	250.1	36.20	165.6
8.60	466.8	17.80	386.2	27.20	231.2	36.40	170.4
8.80	483.4	18.00	392.2	27.40	262.8	36.60	174.1
9.00	462.3	18.20	385.5	27.60	249.8	36.80	178.2
9.20	437.6	18.40	359.3	27.80	249.7	37.00	167.5
9.40	499.6	18.60	372.2	28.00	248.8	37.20	173.0
9.60	460.3	18.80	383.3	28.20	240.6	37.40	165.8
9.80	456.3	19.00	493.6	28.40	240.1	37.60	161.8
10.00	483.8	19.20	385.0	28.60	243.7	37.80	1/8.5
10.20	4/5./	19.40	342.5	28.80	239.5	38.00	101.9
10.40	439.3	19.00	226.5	29.00	239.0	28.40	1/4./
10.00	480.7	20.00	320.5	29.20	220.7	38.60	107.4
11.00	481.0	20.00	309.8	29.60	230.6	38.80	162.5
11.00	471.6	20.20	302.8	29.80	230.0	39.00	159.2
11.20	508.6	20.10	310.7	30.00	240.6	39.20	150.8
11.60	481.2	21.00	311.7	30.20	230.9	39.40	161.1
11.80	488.9	21.00	281.6	30.40	236.7	39.60	151.4
12.00	497.5	21.40	311.4	30.60	220.3	39.80	162.7

Tablo 5.12.DL-Triptofan+Ni(II) ikili sisteminin XRD analizi

Imp/s	20	Imp/s	20	Imp/s	20	Imp/s	20
3.00	290.3	12.20	504.5	21.40	316.8	32.00	202.8
3.20	547.1	12.40	516.4	21.60	293.0	32.20	192.9
3.40	554.8	12.60	527.0	21.80	307.6	32.40	210.4
3.60	618.1	12.80	536.5	22.00	278.0	32.60	199.5
3.80	650.1	13.00	529.9	22.20	275.1	32.80	217.3
4.00	660.1	13.20	541.7	22.40	279.1	33.00	221.0
4.20	708.2	13.40	519.6	22.60	271.4	33.20	200.8
4.40	746.4	13.60	496.7	22.80	262.4	33.60	250.0
4.60	943.9	13.80	515.7	23.00	272.9	33.60	250.0
4.80	1173.1	14.00	588.6	23.20	357.3	33.80	263.2
5.00	725.6	14.20	1261.4	23.40	282.8	32.80	214.9
5.20	705.3	14.40	548.5	23.60	273.6	34.00	189.4
5.40	691.7	14.60	517.5	23.80	331.2	34.20	189.3
5.60	677.0	14.80	514.6	24.00	317.4	34.40	205.4
5.80	652.1	15.00	497.8	24.20	435.7	34.60	187.9
6.00	645.0	15.20	480.8	24.40	284.3	35.00	193.6
6.20	622.9	15.40	482.1	24.60	249.5	35.20	182.5
6.40	598.1	15.60	470.5	24.80	264.4	35.40	178.5
6.60	592.5	15.80	450.9	25.00	234.5	35.60	190.1
6.80	566.0	16.00	441.5	25.20	255.3	35.80	174.0
7.00	571.2	16.20	444.7	25.40	255.3	36.00	169.8
7.20	534.4	16.40	429.3	25.60	240.1	36.20	162.1
7.40	521.8	16.60	424.7	25.80	245.6	36.40	164.1
7.60	515.3	16.80	407.8	26.00	239.9	36.60	185.4
7.80	516.5	17.00	421.4	26.20	236.3	36.80	183.8
8.00	496.0	17.20	400.7	26.40	271.2	37.00	173.9
8.20	481.5	17.40	394.2	26.60	322.3	37.20	174.9
8.40	495.3	17.60	407.6	26.80	244.0	37.40	164.9
8.60	501.4	17.80	390.8	27.00	235.5	37.60	168.6
8.80	468.6	18.00	418.7	27.20	254.6	37.80	169.8
9.00	499.0	18.20	420.2	27.40	265.2	38.00	168.5
9.20	481.4	18.40	366.8	27.60	306.4	38.20	157.1
9.40	541.6	18.60	357.7	27.80	251.9	38.40	163.1
9.60	469.2	18.80	394.8 680.4	28.00	240.5	38.60	164.6
10.00	457.4	19.00	401.2	28.20	251.2	39.00	169.9
10.20	459.0	19.40	364.5	28.60	238.4	39.20	152.4
10.40	460.1	19.60	374.5	28.80	251.9	39.40	156.0
10.60	485.5	19.80	327.6	29.00	231.3	39.60	152.3
10.80	492.6	20.00	340.3	29.20	230.6	39.80	163.5
11.00	484.4	20.20	312.3	30.60	224.0	40.00	152.1
11.20	484.4	20.40	312.5	31.00	220.9		1
11.40	479.9	20.60	302.6	31.20	231.0	ĺ	
11.60	471.1	20.80	376.3	31.40	226.2]	
11.80	509.2	21.00	301.1	31.60	225.2	ļ	
12.00	531.1	21.20	287.2	30.80	215.3	J	

 Tablo 5.13.DL-Triptofan+Co(II) ikli sisteminin XRD analizi

Imps 20 Imps 20 Imps 20 Imps 20 Imps 20 300 385.9 112.00 601.6 21.40 304.3 30.80 198.2 3.40 667.3 12.60 587.2 21.80 282.5 31.00 198.8 3.60 697.7 12.80 587.2 21.80 282.5 31.00 198.8 3.60 747.8 13.00 581.8 22.00 291.1 31.40 194.8 4.00 781.0 13.20 559.2 22.40 280.0 31.60 194.7 4.40 811.8 13.40 576.6 22.80 33.03 32.00 195.5 5.00 987.9 14.20 506.0 23.40 264.4 32.60 182.0 5.00 987.9 14.40 57.1 23.60 261.6 32.80 191.5 5.00 766.9 15.00 476.0 24.40 252.6 33.60 192.7 <th>Imm/a</th> <th>20</th> <th>Imm/a</th> <th>20</th> <th>Imm/a</th> <th>20</th> <th>Imm/a</th> <th>20</th>	Imm/a	20	Imm/a	20	Imm/a	20	Imm/a	20
3.00 5.00 12.40 60.38 21.60 34.03 30.00 198.2 3.40 667.3 12.60 587.2 21.80 282.5 31.00 198.2 3.60 699.7 12.80 587.2 22.00 297.3 31.20 199.9 3.80 747.8 13.00 581.8 22.00 291.1 31.40 199.5 4.00 781.0 13.20 559.2 22.40 280.0 31.60 194.8 4.00 814.4 13.60 567.6 22.80 330.3 32.00 296.6 4.80 84.4 13.80 584.9 23.00 375.5 32.20 198.0 5.00 98.79 14.20 530.6 23.40 264.4 32.60 191.1 5.40 766.9 15.00 485.3 24.00 286.5 33.20 184.7 5.60 765.0 15.20 476.0 24.40 252.6 33.60 192.7 5.60<	1 mp/s	20	11110/8	20	21.40	20	1111p/s	20
5.4.9 66.7.3 12.60 587.2 21.80 262.5 31.00 198.8 3.60 699.7 12.80 592.8 22.00 297.3 31.20 199.9 3.80 747.8 13.00 558.8 22.20 291.1 31.40 189.5 4.00 810.4 13.40 578.8 22.60 281.5 31.80 204.7 4.40 811.8 13.60 576.6 22.80 33.0.3 32.00 206.6 4.60 844.4 13.80 549.0 23.00 357.5 32.20 198.9 4.80 862.8 14.40 527.1 23.60 26.6 33.00 192.7 5.00 766.9 14.80 518.5 24.00 284.5 33.40 182.0 5.00 766.9 15.00 476.0 24.40 252.6 33.60 199.3 6.00 767.5 15.20 476.0 24.40 253.5 33.20 184.1 6	3.00	602.6	12.20	603.8	21.40	304.3	30.80	198.2
5.40 699.7 12.80 592.8 22.00 297.3 31.20 199.9 3.80 747.8 13.00 581.8 22.00 297.3 31.60 194.8 4.00 781.0 13.20 559.2 22.40 289.0 31.60 194.8 4.20 810.4 13.40 578.8 22.40 289.0 31.60 194.8 4.40 811.8 13.60 567.6 22.80 330.3 32.00 206.6 4.60 844.4 13.80 549.0 23.00 357.5 32.20 198.0 4.80 862.8 14.00 532.1 23.40 261.6 32.80 191.1 5.40 768.0 14.40 518.5 24.00 235.5 33.20 184.7 5.60 768.0 14.80 541.0 24.40 225.6 33.60 199.3 6.20 692.3 15.40 481.9 24.60 231.5 33.80 184.1 6.4	3.40	667.3	12.40	587.2	21.80	282.5	31.00	198.8
5.00 747.8 13.00 581.8 22.0 211.1 31.40 185 4.00 781.0 13.20 559.2 22.40 289.0 31.60 194.8 4.20 810.4 13.40 578.8 22.60 281.5 31.80 204.7 4.40 811.8 13.60 567.6 22.80 330.3 32.00 206.6 4.60 844.4 13.80 549.0 23.00 357.5 32.20 198.0 5.00 1642.9 14.40 550.6 23.40 261.6 32.80 191.1 5.40 82.42 14.60 506.0 23.80 262.6 33.40 173.6 6.00 765.5 15.20 476.0 24.40 252.6 33.60 184.7 5.80 766.9 15.60 478.1 24.60 23.5 33.80 184.1 6.40 666.1 15.60 478.1 24.80 237.0 34.40 178.5 7.00 </td <td>3.60</td> <td>699.7</td> <td>12.00</td> <td>592.8</td> <td>22.00</td> <td>202.3</td> <td>31.00</td> <td>199.9</td>	3.60	699.7	12.00	592.8	22.00	202.3	31.00	199.9
3.00 781.0 13.20 559.2 22.40 289.0 31.60 194.8 4.20 810.4 13.40 578.8 22.60 281.5 31.80 204.7 4.40 811.8 13.60 567.6 22.80 330.3 32.00 206.6 4.60 844.4 13.80 549.0 23.00 357.5 32.20 198.0 4.80 862.8 14.00 552.2 23.20 275.4 32.40 182.0 5.00 987.9 14.40 527.1 23.60 26.6 33.00 192.7 5.40 824.2 14.60 566.0 28.8 23.20 184.7 5.80 766.9 15.00 485.3 24.20 254.5 33.40 173.6 6.00 767.5 15.20 474.0 252.6 33.60 199.3 6.20 692.3 15.40 481.9 24.40 243.2 23.60 184.1 6.40 666.1 15.60<	3.80	747.8	13.00	592.0	22.00	291.1	31.20	189.5
4.20 810.4 13.40 578.8 22.60 281.5 31.80 204.7 4.40 811.8 13.60 567.6 22.80 330.3 32.00 206.6 4.60 844.4 13.80 549.0 23.00 357.5 32.20 198.0 4.80 862.8 14.00 558.2 23.20 275.4 32.40 191.5 5.00 987.9 14.20 53.60 23.40 261.6 32.80 191.1 5.40 824.2 14.60 506.0 23.80 262.6 33.40 173.6 6.00 765.7 15.20 476.0 24.40 252.6 33.60 184.7 5.80 766.9 15.00 478.1 24.60 23.5 33.80 184.1 6.40 666.1 15.60 478.1 24.80 237.0 34.40 178.5 7.00 631.8 16.20 448.4 25.40 250.2 34.40 178.5 7.40	4.00	781.0	13.20	559.2	22.40	289.0	31.60	194.8
4.40 811.8 13.60 567.6 22.80 330.3 32.00 206.6 4.60 844.4 13.80 549.0 23.00 357.5 32.20 198.0 4.80 862.8 14.00 558.2 23.20 275.4 32.40 191.5 5.00 1642.9 14.40 527.1 23.60 261.6 32.80 191.1 5.40 824.2 14.40 527.1 23.60 261.6 33.60 192.7 5.60 768.0 14.80 518.5 24.00 258.5 33.20 184.7 5.80 766.9 15.00 476.0 24.40 252.6 33.60 199.3 6.20 662.1 15.60 478.1 24.80 237.0 34.00 164.0 6.40 666.1 15.60 478.1 24.80 237.0 34.40 178.5 7.00 631.8 16.20 473.2 25.00 237.1 34.40 178.5 7.	4.20	810.4	13.40	578.8	22.60	281.5	31.80	204.7
4.60 844.4 13.80 549.0 23.00 357.5 32.20 198.0 4.80 862.8 14.00 558.2 23.20 275.4 32.40 191.5 5.00 987.9 14.20 530.6 23.40 264.4 32.60 182.0 5.20 1642.9 14.40 527.1 23.60 261.6 32.80 191.1 5.40 768.0 14.80 518.5 24.00 258.5 33.40 173.6 6.00 767.5 15.20 476.0 24.40 252.6 33.60 199.3 6.20 692.3 15.40 481.9 24.60 243.5 33.40 184.1 6.40 666.1 15.60 478.1 24.80 237.0 34.40 178.5 7.00 631.8 16.20 448.4 25.60 230.1 34.80 170.2 7.40 612.1 16.60 432.6 26.80 232.3 35.60 161.9 7.	4.40	811.8	13.60	567.6	22.80	330.3	32.00	206.6
4.80 862.8 14.00 558.2 23.20 275.4 32.40 191.5 5.00 987.9 14.20 530.6 23.40 264.4 32.60 182.0 5.00 1642.9 14.40 537.6 23.60 261.6 32.80 192.7 5.60 768.0 14.80 518.5 24.00 258.5 33.20 184.7 5.80 766.9 15.00 485.3 24.20 254.5 33.60 199.3 6.20 692.3 15.40 481.9 24.60 243.5 33.80 184.1 6.40 666.1 15.60 478.1 24.80 237.0 34.40 178.5 7.00 631.8 16.20 765.6 25.20 237.4 34.40 178.5 7.20 634.9 16.40 407.4 25.60 230.1 34.80 170.2 7.40 612.1 16.60 432.6 25.80 229.9 35.00 180.0 7.	4.60	844.4	13.80	549.0	23.00	357.5	32.20	198.0
5.00 987.9 14.20 530.6 23.40 264.4 32.60 182.0 5.20 1642.9 14.40 527.1 23.60 261.6 32.80 191.1 5.40 824.2 14.60 518.5 24.00 258.5 33.20 184.7 5.80 766.9 15.00 485.3 24.20 254.5 33.40 173.6 6.00 767.5 15.20 476.0 244.0 252.6 33.80 184.1 6.40 666.1 15.60 478.1 24.80 237.0 34.00 164.0 6.60 684.1 15.80 530.1 25.00 237.4 34.40 178.5 7.00 631.8 16.00 765.6 25.20 237.4 34.40 178.5 7.00 631.8 16.00 475.6 25.20 237.4 34.40 176.2 7.40 612.1 16.60 432.6 26.00 233.2 35.00 180.0 7.	4.80	862.8	14.00	558.2	23.20	275.4	32.40	191.5
5.20 164.2.9 14.40 527.1 23.60 261.6 32.80 191.1 5.40 824.2 14.60 506.0 23.80 262.6 33.00 192.7 5.60 768.0 14.80 518.5 24.00 258.5 33.20 184.7 5.80 766.9 15.00 485.3 24.20 254.5 33.40 173.6 6.00 767.5 15.20 476.0 24.40 252.6 33.60 199.3 6.40 666.1 15.60 478.1 24.80 237.0 34.00 164.0 6.60 684.1 15.80 530.1 25.00 248.1 34.20 176.6 6.80 640.9 16.00 707.6 25.00 231.4 34.40 178.5 7.00 631.8 16.20 448.4 25.40 230.1 34.80 170.2 7.40 612.1 16.60 426.6 26.00 233.2 35.00 180.0 7	5.00	987.9	14.20	530.6	23.40	264.4	32.60	182.0
5.40 8242 14.60 5060 23.80 262.6 33.00 192.7 5.60 768.0 14.80 518.5 24.00 258.5 33.40 184.7 5.80 766.9 15.00 485.3 24.20 254.5 33.40 193.3 6.00 767.5 15.20 476.0 24.40 252.6 33.60 199.3 6.20 692.3 15.40 481.9 24.60 243.5 33.80 184.1 6.40 666.1 15.60 478.1 24.80 237.0 34.00 164.0 6.60 684.1 15.80 530.1 25.00 248.1 34.20 176.6 6.80 640.9 16.00 765.6 25.20 237.4 34.40 178.5 7.00 631.8 16.20 448.4 25.40 230.2 35.00 180.0 7.60 589.7 16.80 426.6 26.00 233.2 35.60 165.7 8.00<	5.20	1642.9	14.40	527.1	23.60	261.6	32.80	191.1
5.60 768.0 14.80 518.5 24.00 288.5 33.20 184.7 5.80 766.9 15.00 485.3 24.20 254.5 33.40 173.6 6.00 767.5 15.20 476.0 24.40 252.6 33.60 184.1 6.40 666.1 15.60 478.1 24.80 237.0 34.00 164.0 6.60 684.1 15.80 530.1 25.00 237.4 34.40 178.5 7.00 631.8 16.20 448.4 25.40 250.2 34.60 164.5 7.20 634.9 16.60 432.6 25.80 229.9 35.00 180.0 7.60 589.7 16.80 426.6 26.00 233.2 35.40 161.9 8.00 578.7 17.40 423.1 26.60 233.4 36.60 162.7 8.40 568.6 17.60 409.2 2.80 220.5 36.00 166.7 8.40	5.40	824.2	14.60	506.0	23.80	262.6	33.00	192.7
5.80 766.9 15.00 485.3 24.20 254.5 33.40 173.6 6.00 767.5 15.20 476.0 24.40 252.6 33.60 199.3 6.40 666.1 15.60 478.1 24.80 237.0 34.00 164.0 6.60 684.1 15.80 530.1 25.00 248.1 34.20 176.6 6.80 640.9 16.00 765.6 25.20 237.4 34.40 178.5 7.00 631.8 16.20 448.4 25.40 250.2 34.60 164.5 7.20 634.9 16.40 407.4 25.60 230.1 34.80 170.2 7.60 589.7 16.80 426.6 26.00 233.2 35.00 180.0 7.60 589.7 17.20 403.5 26.40 228.3 35.60 162.7 8.00 578.7 17.40 423.1 26.60 220.5 36.00 166.7 8.0	5.60	768.0	14.80	518.5	24.00	258.5	33.20	184.7
6.00 767.5 15.20 476.0 24.40 252.6 33.60 199.3 620 692.3 15.40 481.9 24.60 243.5 33.80 184.1 6.40 666.1 15.60 478.1 24.80 237.0 34.00 164.0 6.60 684.1 15.80 530.1 25.00 248.1 34.20 176.6 6.80 640.9 16.00 765.6 25.20 237.4 34.40 178.5 7.00 631.8 16.20 448.4 25.40 250.2 35.00 180.0 7.40 612.1 16.60 432.6 25.80 229.9 35.00 180.0 7.60 589.7 16.80 426.6 26.00 233.2 35.20 171.1 7.80 698.1 17.00 423.1 26.60 224.9 35.80 165.4 8.40 568.6 17.60 409.2 26.80 220.5 36.00 166.7 8.40	5.80	766.9	15.00	485.3	24.20	254.5	33.40	173.6
6.20 692.3 15.40 481.9 24.60 243.5 33.80 184.1 6.40 666.1 15.60 478.1 24.80 237.0 34.00 164.0 6.60 684.1 15.80 530.1 25.00 248.1 34.20 176.6 6.80 640.9 16.00 765.6 25.20 237.4 34.40 178.5 7.00 631.8 16.20 448.4 25.60 230.1 34.80 170.2 7.40 612.1 16.60 432.6 25.80 229.9 35.00 180.0 7.60 589.7 16.80 426.6 26.00 233.2 35.40 161.9 8.00 578.7 17.40 423.2 26.20 232.3 35.60 165.4 8.40 568.6 17.60 409.2 26.80 220.5 36.00 166.7 8.40 566.2 18.00 384.7 27.20 221.2 36.40 172.4 9.0	6.00	767.5	15.20	476.0	24.40	252.6	33.60	199.3
6.40 666.1 15.60 478.1 24.80 237.0 34.00 164.0 6.60 684.1 15.80 530.1 25.00 237.4 34.40 178.5 7.00 631.8 16.20 448.4 25.40 250.2 34.60 164.5 7.20 634.9 16.40 407.4 25.60 230.1 34.80 170.2 7.40 612.1 16.60 432.6 25.80 239.9 35.00 180.0 7.60 589.7 16.80 426.6 26.00 233.2 35.20 171.1 7.80 608.1 17.00 423.2 26.20 232.3 35.60 165.4 8.40 568.6 17.60 409.2 26.80 220.9 35.80 165.4 8.40 561.7 18.00 384.7 27.20 212.0 36.60 155.8 9.00 566.2 18.20 356.2 27.40 233.4 36.60 155.8 9.2	6.20	692.3	15.40	481.9	24.60	243.5	33.80	184.1
6.60 684.1 15.80 530.1 25.00 248.1 34.20 176.6 6.80 640.9 16.00 765.6 25.20 237.4 34.40 178.5 7.00 631.8 16.20 448.4 25.40 250.2 34.60 164.5 7.20 634.9 16.40 407.4 25.60 230.1 34.80 170.2 7.40 612.1 16.60 432.6 25.80 229.9 35.00 180.0 7.60 589.7 16.80 426.6 26.00 232.3 35.40 161.9 8.00 578.7 17.20 403.5 26.40 228.3 35.60 162.7 8.20 598.7 17.40 423.1 26.60 224.9 35.80 165.4 8.40 568.6 17.60 409.2 26.80 220.5 36.00 167.7 8.40 561.7 18.00 384.7 27.20 221.2 36.40 172.4 9.0	6.40	666.1	15.60	478.1	24.80	237.0	34.00	164.0
6.80 64.9 16.00 765.6 25.20 237.4 34.40 178.5 7.00 631.8 16.20 448.4 25.40 250.2 34.60 164.5 7.20 634.9 16.40 407.4 25.60 230.1 34.80 170.2 7.40 612.1 16.60 432.6 25.80 229.9 35.00 180.0 7.60 589.7 16.80 426.6 26.00 233.2 35.40 161.9 8.00 578.7 17.20 403.5 26.40 228.3 35.60 162.7 8.20 598.7 17.40 423.1 26.60 224.9 35.80 165.4 8.40 568.6 17.60 409.2 26.80 220.5 36.00 166.7 8.60 581.7 18.00 384.7 27.20 221.2 36.40 172.4 9.00 566.2 18.20 356.2 27.40 233.4 36.60 155.8 9.20	6.60	684.1	15.80	530.1	25.00	248.1	34.20	176.6
7.00 631.8 16.20 448.4 25.40 250.2 34.60 164.5 7.20 634.9 16.40 407.4 25.60 230.1 34.80 170.2 7.40 612.1 16.60 432.6 25.80 229.9 35.00 180.0 7.60 589.7 16.80 426.6 26.00 233.2 35.40 161.9 8.00 578.7 17.20 403.5 26.40 228.3 35.60 162.7 8.20 598.7 17.40 423.1 26.60 224.9 35.80 165.4 8.40 568.6 17.60 409.2 26.80 220.5 36.00 166.7 8.60 581.7 18.00 384.7 27.20 212.0 36.40 172.4 9.00 566.2 18.20 356.2 27.40 233.4 36.60 155.8 9.20 590.9 18.40 375.9 27.60 211.8 36.60 164.7 8.6	6.80	640.9	16.00	765.6	25.20	237.4	34.40	178.5
7.20 634.9 16.40 407.4 25.60 230.1 34.80 170.2 7.40 612.1 16.60 432.6 25.80 229.9 35.00 180.0 7.60 589.7 16.80 426.6 26.00 233.2 35.20 171.1 7.80 608.1 17.00 423.2 26.20 232.3 35.40 161.9 8.00 578.7 17.20 403.5 26.40 228.3 35.60 162.7 8.40 586.6 17.60 409.2 26.80 220.5 36.00 166.7 8.40 561.7 18.00 384.7 27.20 221.2 36.40 172.4 9.00 566.2 18.20 356.2 27.40 23.3 36.60 155.8 9.20 590.9 18.40 375.9 27.60 221.8 36.60 174.7 9.40 575.6 18.60 396.2 27.80 219.1 37.00 164.7 8.60	7.00	631.8	16.20	448.4	25.40	250.2	34.60	164.5
7.40 612.1 16.60 432.6 25.80 229.9 35.00 180.0 7.60 589.7 16.80 426.6 26.00 233.2 35.20 171.1 7.80 608.1 17.00 423.2 26.20 232.3 35.40 161.9 8.00 578.7 17.20 403.5 26.40 228.3 35.60 162.7 8.20 598.7 17.40 423.1 26.60 224.9 35.80 165.4 8.40 568.6 17.60 409.2 26.80 220.5 36.00 167.6 8.80 561.7 18.00 384.7 27.20 221.2 36.40 172.4 9.00 566.2 18.20 356.2 27.40 233.4 36.60 155.8 9.20 590.9 18.40 375.9 27.60 211.8 36.80 174.7 9.40 575.6 18.60 396.2 27.80 219.1 37.00 164.7 8.8	7.20	634.9	16.40	407.4	25.60	230.1	34.80	170.2
7.60 589.7 16.80 426.6 26.00 233.2 35.20 17.1 7.80 608.1 17.00 423.2 26.20 232.3 35.40 161.9 8.00 578.7 17.20 403.5 26.40 228.3 35.60 162.7 8.40 568.6 17.40 423.1 26.60 224.9 35.80 165.4 8.40 568.6 17.60 409.2 26.80 220.5 36.00 166.7 8.60 583.5 17.80 405.9 27.00 212.0 36.40 172.4 9.00 566.2 18.20 356.2 27.40 233.4 36.60 155.8 9.20 590.9 18.40 375.9 27.60 21.8 36.80 174.7 8.60 583.5 17.80 405.9 27.00 212.0 36.20 167.6 8.80 561.7 18.60 394.7 27.20 221.2 36.40 172.4 9.60<	7.40	612.1	16.60	432.6	25.80	229.9	35.00	180.0
7.80 608.1 17.00 423.2 26.20 232.3 35.40 161.9 8.00 578.7 17.20 403.5 26.40 228.3 35.60 162.7 8.20 598.7 17.40 423.1 26.60 224.9 35.80 165.4 8.40 568.6 17.60 409.2 26.80 220.5 36.00 166.7 8.60 583.5 17.80 405.9 27.00 212.0 36.20 167.6 8.80 561.7 18.00 384.7 27.20 221.2 36.40 172.4 9.00 566.2 18.20 356.2 27.40 233.4 36.60 155.8 9.20 590.9 18.40 375.9 27.60 211.0 37.00 164.7 8.60 583.5 17.80 405.9 27.00 212.0 36.40 172.4 9.60 551.6 18.80 391.3 28.00 218.3 37.20 158.0 9.8	7.60	589.7	16.80	426.6	26.00	233.2	35.20	171.1
8.00 5/8.7 17.20 403.5 26.40 228.3 35.60 162.7 8.20 598.7 17.40 423.1 26.60 224.9 35.80 165.4 8.40 568.6 17.60 409.2 26.80 220.5 36.00 166.7 8.60 583.5 17.80 405.9 27.00 212.0 36.40 172.4 9.00 566.2 18.20 356.2 27.40 233.4 36.60 155.8 9.20 590.9 18.40 375.9 27.60 211.8 36.80 174.7 9.40 575.6 18.60 396.2 27.80 219.1 37.00 164.7 8.60 583.5 17.80 405.9 27.00 212.0 36.40 172.4 9.60 551.6 18.80 391.3 28.00 218.3 37.20 158.0 9.80 584.9 19.00 369.9 28.20 217.9 37.40 155.7 10.	7.80	608.1	17.00	423.2	26.20	232.3	35.40	161.9
8.20 598.7 17.40 423.1 26.80 224.9 35.80 165.4 8.40 568.6 17.60 409.2 26.80 220.5 36.00 166.7 8.60 583.5 17.80 405.9 27.00 212.0 36.20 167.6 8.80 561.7 18.00 384.7 27.20 221.2 36.40 172.4 9.00 566.2 18.20 356.2 27.40 233.4 36.60 155.8 9.20 590.9 18.40 375.9 27.60 221.8 36.80 174.7 9.40 575.6 18.60 396.2 27.80 219.1 37.00 164.7 8.60 583.5 17.80 405.9 27.00 212.0 36.40 172.4 9.60 551.6 18.80 391.3 28.00 218.3 37.20 158.0 9.80 584.9 19.00 369.9 28.20 217.9 37.40 155.7 10.	8.00	5/8.7	17.20	403.5	26.40	228.3	35.60	162.7
8.40 568.6 17.60 409.2 26.80 220.5 36.00 166.7 8.60 583.5 17.80 405.9 27.00 212.0 36.20 167.6 8.80 561.7 18.00 384.7 27.20 221.2 36.40 172.4 9.00 566.2 18.20 356.2 27.40 233.4 36.60 155.8 9.20 590.9 18.40 375.9 27.60 221.8 36.80 174.7 9.40 575.6 18.60 396.2 27.80 219.1 37.00 164.7 8.60 583.5 17.80 405.9 27.00 212.0 36.20 167.6 8.80 561.7 18.00 384.7 27.20 221.2 36.40 172.4 9.60 551.6 18.80 391.3 28.00 218.3 37.20 158.0 9.80 584.9 19.00 369.9 28.20 217.9 37.40 155.7 10.	8.20	598.7	17.40	423.1	26.60	224.9	35.80	165.4
8.60 583.5 17.80 405.9 27.00 212.0 36.20 167.8 8.80 561.7 18.00 384.7 27.20 221.2 36.40 172.4 9.00 566.2 18.20 356.2 27.40 233.4 36.60 155.8 9.20 590.9 18.40 375.9 27.60 221.8 36.80 174.7 9.40 575.6 18.60 396.2 27.80 219.1 37.00 164.7 8.60 583.5 17.80 405.9 27.00 212.0 36.40 172.4 9.60 551.6 18.80 391.3 28.00 218.3 37.20 158.0 9.80 584.9 19.00 369.9 28.20 217.9 37.40 155.7 10.00 588.7 19.20 370.8 28.40 221.6 37.60 153.3 10.20 580.0 19.40 387.6 28.60 249.6 37.80 167.0 1	8.40	568.6	17.60	409.2	26.80	220.5	36.00	166./
3.60 1301.7 13.00 1364.7 27.20 221.2 30.40 112.4 9.00 566.2 18.20 356.2 27.40 233.4 36.60 155.8 9.20 590.9 18.40 375.9 27.60 221.8 36.80 174.7 9.40 575.6 18.60 396.2 27.80 219.1 37.00 164.7 8.60 583.5 17.80 405.9 27.00 212.0 36.20 167.6 8.80 561.7 18.00 384.7 27.20 221.2 36.40 172.4 9.60 551.6 18.80 391.3 28.00 218.3 37.20 158.0 9.80 584.9 19.00 369.9 28.20 217.9 37.40 155.7 10.00 588.7 19.20 370.8 28.40 221.6 37.80 167.0 10.40 613.1 19.60 358.0 28.80 206.4 38.00 164.1 10.60 772.5 19.80 350.1 29.00 216.5 38.20 158.	8.00	561.7	17.80	403.9	27.00	212.0	36.20	107.0
9.00 50.2 14.0 50.2 21.40 25.4 50.00 15.3 9.20 590.9 18.40 375.9 27.60 221.8 36.80 174.7 9.40 575.6 18.60 396.2 27.80 219.1 37.00 164.7 8.60 583.5 17.80 405.9 27.00 212.0 36.20 167.6 8.80 561.7 18.00 384.7 27.20 221.2 36.40 172.4 9.60 551.6 18.80 391.3 28.00 218.3 37.20 158.0 9.80 584.9 19.00 369.9 28.20 217.9 37.40 155.7 10.00 588.7 19.20 370.8 28.40 221.6 37.60 153.3 10.20 580.0 19.40 387.6 28.60 249.6 37.80 167.0 10.40 613.1 19.60 358.0 28.80 206.4 38.00 164.1 10.60	9.00	566.2	18.00	356.2	27.20	221.2	36.60	172.4
9.20590.918.40575.927.60221.836.80174.79.40575.618.60396.227.80219.137.00164.78.60583.517.80405.927.00212.036.20167.68.80561.718.00384.727.20221.236.40172.49.60551.618.80391.328.00218.337.20158.09.80584.919.00369.928.20217.937.40155.710.00588.719.20370.828.60249.637.80167.010.40613.119.60358.028.80206.438.00164.110.60772.519.80350.129.00216.538.20158.610.80579.720.00378.329.20202.338.40158.211.00598.820.20342.429.40213.238.60143.911.20593.720.40344.729.60211.538.80142.211.40585.020.60314.729.80210.239.00160.311.60593.620.80311.130.00204.439.20159.411.80597.521.00294.830.20201.039.40168.712.00612.221.20308.030.40202.439.60141.212.00612.221.20308.030.40202.439.8015	9.00	500.2	18.40	275.0	27.40	233.4	26.80	174.7
9.40575.618.60396.227.80219.137.00164.78.60583.517.80405.927.00212.036.20167.68.80561.718.00384.727.20221.236.40172.49.60551.618.80391.328.00218.337.20158.09.80584.919.00369.928.20217.937.40155.710.00588.719.20370.828.40221.637.60153.310.20580.019.40387.628.60249.637.80167.010.40613.119.60358.028.80206.438.00164.110.60772.519.80350.129.00216.538.20158.610.80579.720.00378.329.20202.338.40158.211.00598.820.20342.429.40213.238.60143.911.20593.720.40314.729.60211.538.80142.211.40585.020.60314.729.80210.239.00160.311.60593.620.80311.130.00204.439.20159.411.80597.521.00294.830.20201.039.40168.712.00612.221.20308.030.40202.439.60141.214.014.114.014.114.214.214.2 <td< td=""><td>9.20</td><td>590.9</td><td>18.40</td><td>373.9</td><td>27.60</td><td>221.8</td><td>36.80</td><td>1/4./</td></td<>	9.20	590.9	18.40	373.9	27.60	221.8	36.80	1/4./
8.60 583.5 17.80 405.9 27.00 212.0 36.20 167.6 8.80 561.7 18.00 384.7 27.20 221.2 36.40 172.4 9.60 551.6 18.80 391.3 28.00 218.3 37.20 158.0 9.80 584.9 19.00 369.9 28.20 217.9 37.40 155.7 10.00 588.7 19.20 370.8 28.40 221.6 37.60 153.3 10.20 580.0 19.40 387.6 28.60 249.6 37.80 167.0 10.40 613.1 19.60 358.0 28.80 206.4 38.00 164.1 10.60 772.5 19.80 350.1 29.00 216.5 38.20 158.6 10.80 579.7 20.00 378.3 29.20 202.3 38.40 158.2 11.00 598.8 20.20 342.4 29.40 213.2 38.60 143.9 <	9.40	5/5.6	18.60	396.2	27.80	219.1	37.00	164./
8.80 561.7 18.00 384.7 27.20 221.2 36.40 172.4 9.60 551.6 18.80 391.3 28.00 218.3 37.20 158.0 9.80 584.9 19.00 369.9 28.20 217.9 37.40 155.7 10.00 588.7 19.20 370.8 28.40 221.6 37.60 153.3 10.20 580.0 19.40 387.6 28.60 249.6 37.80 167.0 10.40 613.1 19.60 358.0 28.80 206.4 38.00 164.1 10.60 772.5 19.80 350.1 29.00 216.5 38.20 158.2 11.00 598.8 20.20 342.4 29.40 213.2 38.60 143.9 11.20 593.7 20.40 344.7 29.60 211.5 38.80 142.2 11.40 585.0 20.60 314.7 29.80 210.2 39.00 160.3 11.40 593.6 20.80 311.1 30.00 204.4 39.20 1	8.60	583.5	17.80	405.9	27.00	212.0	36.20	167.6
9.60551.618.80391.328.00218.337.20158.09.80584.919.00369.928.20217.937.40155.710.00588.719.20370.828.40221.637.60153.310.20580.019.40387.628.60249.637.80167.010.40613.119.60358.028.80206.438.00164.110.60772.519.80350.129.00216.538.20158.610.80579.720.00378.329.20202.338.40158.211.00598.820.20342.429.40213.238.60143.911.20593.720.40314.729.60211.538.80142.211.40585.020.60311.130.00204.439.20159.411.80597.521.00294.830.20201.039.40168.712.00612.221.20308.030.40202.439.60141.212.00612.221.20308.030.40202.439.80151.439.80151.439.80151.4	8.80	561.7	18.00	384.7	27.20	221.2	36.40	1/2.4
9.80 584.9 19.00 369.9 28.20 217.9 37.40 155.7 10.00 588.7 19.20 370.8 28.40 221.6 37.60 153.3 10.20 580.0 19.40 387.6 28.60 249.6 37.80 167.0 10.40 613.1 19.60 358.0 28.80 206.4 38.00 164.1 10.60 772.5 19.80 350.1 29.00 216.5 38.20 158.6 10.80 579.7 20.00 378.3 29.20 202.3 38.40 158.2 11.00 598.8 20.20 342.4 29.40 213.2 38.60 143.9 11.20 593.7 20.40 314.7 29.60 211.5 38.80 142.2 11.40 585.0 20.60 314.7 29.80 210.2 39.00 160.3 11.60 593.6 20.80 311.1 30.00 204.4 39.20 159.4 11.80 597.5 21.00 294.8 30.20 201.0 39.40 <td< td=""><td>9.60</td><td>551.6</td><td>18.80</td><td>391.3</td><td>28.00</td><td>218.3</td><td>37.20</td><td>158.0</td></td<>	9.60	551.6	18.80	391.3	28.00	218.3	37.20	158.0
10.00 588.7 19.20 370.8 28.40 221.6 37.60 153.3 10.20 580.0 19.40 387.6 28.60 249.6 37.80 167.0 10.40 613.1 19.60 358.0 28.80 206.4 38.00 164.1 10.60 772.5 19.80 350.1 29.00 216.5 38.20 158.6 10.80 579.7 20.00 378.3 29.20 202.3 38.40 158.2 11.00 598.8 20.20 342.4 29.40 213.2 38.60 143.9 11.20 593.7 20.40 314.7 29.80 210.2 39.00 160.3 11.40 585.0 20.60 314.7 29.80 210.2 39.00 160.3 11.40 593.6 20.80 311.1 30.00 204.4 39.20 159.4 11.80 597.5 21.00 294.8 30.20 201.0 39.40 168.7 12.00 612.2 21.20 308.0 30.40 202.4 39.60 <t< td=""><td>9.80</td><td>584.9</td><td>19.00</td><td>369.9</td><td>28.20</td><td>217.9</td><td>37.40</td><td>155.7</td></t<>	9.80	584.9	19.00	369.9	28.20	217.9	37.40	155.7
10.20580.019.40387.628.60249.637.80167.010.40613.119.60358.028.80206.438.00164.110.60772.519.80350.129.00216.538.20158.610.80579.720.00378.329.20202.338.40158.211.00598.820.20342.429.40213.238.60143.911.20593.720.40344.729.60211.538.80142.211.40585.020.60314.729.80210.239.00160.311.60593.620.80311.130.00204.439.20159.411.80597.521.00294.830.20201.039.40168.712.00612.221.20308.030.40202.439.80141.214.214.214.214.214.214.214.214.2059.414.214.214.214.214.8597.521.00294.830.20201.039.40168.712.00612.221.20308.030.40202.439.80151.414.214.214.214.214.214.214.214.214.214.214.214.214.214.214.314.314.214.214.214.214.215.414.214.214.214.214.214.2 <td>10.00</td> <td>588.7</td> <td>19.20</td> <td>370.8</td> <td>28.40</td> <td>221.6</td> <td>37.60</td> <td>153.3</td>	10.00	588.7	19.20	370.8	28.40	221.6	37.60	153.3
10.40613.119.60358.028.80206.438.00164.110.60772.519.80350.129.00216.538.20158.610.80579.720.00378.329.20202.338.40158.211.00598.820.20342.429.40213.238.60143.911.20593.720.40344.729.60211.538.80142.211.40585.020.60314.729.80210.239.00160.311.60593.620.80311.130.00204.439.20159.411.80597.521.00294.830.20201.039.40168.712.00612.221.20308.030.40202.439.60141.214.214.214.214.214.214.214.214.214.214.214.214.214.214.314.314.214.314.214.214.414.214.214.214.214.214.314.214.214.214.214.215.414.214.214.214.214.214.414.214.214.214.214.215.414.214.214.214.214.214.414.214.214.214.214.214.414.214.214.214.214.215.414.214.214.214.2 </td <td>10.20</td> <td>580.0</td> <td>19.40</td> <td>387.6</td> <td>28.60</td> <td>249.6</td> <td>37.80</td> <td>167.0</td>	10.20	580.0	19.40	387.6	28.60	249.6	37.80	167.0
10.60 772.5 19.80 350.1 29.00 216.5 38.20 158.6 10.80 579.7 20.00 378.3 29.20 202.3 38.40 158.2 11.00 598.8 20.20 342.4 29.40 213.2 38.60 143.9 11.20 593.7 20.40 344.7 29.60 211.5 38.80 142.2 11.40 585.0 20.60 314.7 29.80 210.2 39.00 160.3 11.60 593.6 20.80 311.1 30.00 204.4 39.20 159.4 11.80 597.5 21.00 294.8 30.20 201.0 39.40 168.7 12.00 612.2 21.20 308.0 30.40 202.4 39.60 141.2 12.00 612.2 21.20 308.0 30.40 202.4 39.80 151.4 40.00 140.2 140.2 140.2 140.2 140.2 140.2	10.40	613.1	19.60	358.0	28.80	206.4	38.00	164.1
10.80 579.7 20.00 378.3 29.20 202.3 38.40 158.2 11.00 598.8 20.20 342.4 29.40 213.2 38.60 143.9 11.20 593.7 20.40 344.7 29.60 211.5 38.80 142.2 11.40 585.0 20.60 314.7 29.80 210.2 39.00 160.3 11.60 593.6 20.80 311.1 30.00 204.4 39.20 159.4 11.80 597.5 21.00 294.8 30.20 201.0 39.40 168.7 12.00 612.2 21.20 308.0 30.40 202.4 39.60 141.2 12.00 612.2 21.20 308.0 30.40 202.4 39.60 141.2 12.00 612.2 21.20 308.0 30.40 202.4 39.60 141.2 14.0 140.00 140.2 140.00 140.2 140.2 140.2 140.2 140.2	10.60	772.5	19.80	350.1	29.00	216.5	38.20	158.6
11.00 598.8 20.20 342.4 29.40 213.2 38.60 143.9 11.20 593.7 20.40 344.7 29.60 211.5 38.80 142.2 11.40 585.0 20.60 314.7 29.80 210.2 39.00 160.3 11.60 593.6 20.80 311.1 30.00 204.4 39.20 159.4 11.80 597.5 21.00 294.8 30.20 201.0 39.40 168.7 12.00 612.2 21.20 308.0 30.40 202.4 39.60 141.2 39.80 151.4	10.80	579.7	20.00	378.3	29.20	202.3	38.40	158.2
11.20 593.7 20.40 344.7 29.60 211.5 38.80 142.2 11.40 585.0 20.60 314.7 29.80 210.2 39.00 160.3 11.60 593.6 20.80 311.1 30.00 204.4 39.20 159.4 11.80 597.5 21.00 294.8 30.20 201.0 39.40 168.7 12.00 612.2 21.20 308.0 30.40 202.4 39.60 141.2 39.80 151.4 40.00 140.2	11.00	598.8	20.20	342.4	29.40	213.2	38.60	143.9
11.40 585.0 20.60 314.7 29.80 210.2 39.00 160.3 11.60 593.6 20.80 311.1 30.00 204.4 39.20 159.4 11.80 597.5 21.00 294.8 30.20 201.0 39.40 168.7 12.00 612.2 21.20 308.0 30.40 202.4 39.60 141.2 12.00 612.2 21.20 308.0 30.40 202.4 39.80 151.4 12.00 612.2 21.20 308.0 30.40 202.4 39.80 151.4	11.20	593.7	20.40	344.7	29.60	211.5	38.80	142.2
11.60 593.6 20.80 311.1 30.00 204.4 39.20 159.4 11.80 597.5 21.00 294.8 30.20 201.0 39.40 168.7 12.00 612.2 21.20 308.0 30.40 202.4 39.60 141.2 12.00 612.2 21.20 308.0 30.40 202.4 39.80 151.4 12.00 612.2 21.20 308.0 30.40 202.4 39.80 141.2 12.00 612.2 21.20 308.0 30.40 202.4 39.80 151.4 12.00 612.2 14.0 140.00 140.2 140.2	11.40	585.0	20.60	314 7	29.80	210.2	39.00	160.3
11.00 55.0 20.00 51.1 50.00 204.4 59.20 139.4 11.80 597.5 21.00 294.8 30.20 201.0 39.40 168.7 12.00 612.2 21.20 308.0 30.40 202.4 39.60 141.2 11.00 612.2 21.20 308.0 30.40 202.4 39.80 151.4 11.00 11.0 11.0 11.0 140.2 140.2	11.60	593.6	20.80	311.1	30.00	204.4	39.20	159.4
11.80 597.5 21.00 294.8 30.20 201.0 39.40 168.7 12.00 612.2 21.20 308.0 30.40 202.4 39.60 141.2 39.80 151.4 40.00 140.2	11.00	507.5	20.00	204.9	30.00	201.0	20.40	160.7
12.00 612.2 21.20 308.0 30.40 202.4 39.60 141.2 Image: Constraint of the state of the s	11.60	397.3	21.00	294.8	30.20	201.0	39.40	100./
39.80 151.4 40.00 140.2	12.00	612.2	21.20	308.0	30.40	202.4	39.60	141.2
40.00 140.2							39.80	151.4
							40.00	140.2

 $\label{eq:constraint} \textbf{Tablo 5.14.} \ \texttt{DL-} \ \texttt{Triptofan} + \texttt{L-Fenilalanin+} \ \texttt{Cu(II)} \ \texttt{ikili sisteminin} \ \texttt{XRD} \ \texttt{analizi}$



Şekil 5.34. DL-Triptofan + Ni(II) ikili sisteminin XRD grafiği



Şekil 5.35. DL-Triptofan + Co(II) ikli sisteminin XRD grafiği



Şekil 5.36. DL-Triptofan + L-Fenilalanin +Cu(II) üçlü sisteminin XRD grafiği

5.2. Deney Sonuçlarının Kinetik Metodla Değerlendirilmesi

DL-Triptofanın Ni(II) iyonu (Şekil 4.1.), Co(II) iyonu (Şekil 4.2.), ve Cu(II) iyonu (Şekil 4.3.) ile reaksiyonlarında absorbans pH=6' ya kadar artarken, pH=6' dan sonra sabit kalmaktadır. DL-Triptofanın Ni(II), Co(II) ve Cu(II) iyonları ile reaksiyonları pH>6 bölgesinde tam olarak ortaya çıkmaktadır. İlk iki reaksiyonda renk açılırken üçüncü reaksiyonda renk koyulaşmaktadır.

Cu(II) iyonunun L-Fenilalanin (Şekil 4.4.) ve DL-Triptofanın+ L-Fenilalanin karışımı (Şekil 4.5.) ile reaksiyonlarında absorbans pH=7' ye kadar artartmakta, pH=7' den sonra sabit kalmaktadır. Her iki deneyde de reaksiyon pH>7 bölgesinde tam olarak ortaya çıkmaktadır ve renk her iki reaksiyonda pH arttıkça açılmıştır.

Reaksiyonlardaki renk değişimleri amino asitlerin metal iyonları varlığında ya oksidatif bağlanma ürünü verdikleri ya da metal iyonu ile bir kompleks oluşturma eğilimleri şeklinde açıklanabilir.

pH=7'de reaksiyonların tamamlanma süreleri incelendiğinde DL-Triptofanın Ni(II) (Şekil 4.6.), Co(II) (Şekil 4.7.) ve Cu(II) (Şekil 4.8.) ile reaksiyonlarında absorbansın 30 dakika sonra sabit kaldığı, Cu(II) iyonunun L-Fenilalanın (Şekil 4.9.) ve DL-Triptofan + L-Fenilalanın karışımı (Şekil 4.10.) ile reaksiyonlarında absorbansların 25 dakikadan sonra sabit kaldığı görülmektedir. Yani absorbanslar bu süreler içinde tamamlanmaktadır.

Absorbansların konsantrasyon ile değişim grafikleri incelendiğinde bütün şekillerde (Şekil 4.11., Şekil 4.12., Şekil 4.13., Şekil 4.14., Şekil 4.15.) gittikçe artan daha sonra da sabit kalan bir eğrinin elde edilmesi reaksiyonların ürün lehine gerçekleştiklerini göstermektedir.

DL-Triptofanın Ni(II) (Şekil 4.15.), Co(II) (Şekil 4.16.) ve Cu(II) (Şekil 4.17.) iyonları ile reaksiyonlarında mol oranlarının belirlenmesinde job eğrisine göre λ =511

nm'de [1 Ni / 1 DL-Triptofan] = 0.5, λ =486 nm'de [1 Co / 1 DL-Triptofan] = 0.5 ve λ =664 nm'de [1 Cu / 1 DL-Triptofan] = 0.5 olarak bulunmuştur.

L-Fenilalaninin Cu(II) (Şekil 4.18.) iyonu ile reaksiyonunda mol oranı yine job eğrisine göre λ = 672 nm'de [1 Cu / 1 L-Fenilalanin] = 0.5 olarak bulunmuştur. Bu oranlar bize aminler ile metal iyonlarının 1/1 oranında reaksiyona girdiğini göstermektedir.

DL-Triptofan + L-Fenilalanin + Cu(II) üçlü sisteminin mol oranlarının belirlenmesinde (Şekil 4.19.) absorbans eğrisinin λ =641 nm'de [1 Cu / 1 DL-Triptofan + 1 L-Fenilalanin] = 0.5 noktasından sonra sabit kaldığı görülmektedir. Buna göre, 1 mol Cu(II) iyonu ile 1mol DL-Triptofan ve 1mol L-Fenilalanin reaksiyona girmektedir.

Spektral ve kinetik metodlardan alınan sonuçlara göre aromatik halkaya sahip amino asitler (DL-Triptofan ve L-Fenilalanin) ile metal iyonları (Ni(II), Co(II), Cu(II)) tek başlarına reaksiyona girdiklerinde, DL-Triptofan Ni(II), Co(II) ve Cu(II) iyonları ile arasında bir redoks reaksiyonu ortaya çıkmaktadır. DL-Triptofan ile metal iyonu reaksiyona girdiğinde metalin yardımıyla bir kenetlenme reaksiyonu meydana gelmekte, metal iyonları da elementel hale indirgenmektedir.

L-Fenilalaninin Cu(II) iyonu ile ve DL-Triptofan + L-Fenilalaninin Cu(II) iyonu ile reaksiyonlarından ise bir koordinasyon ortaya çıkmakta ve Cu(II) metal iyonu ile bu amino asitler arasında bir kompleks oluştuğu gözlenmektedir.

Spektral ve diferansiyel analiz sonuçlarına göre olası reaksiyonlar;



DL-Triptofan + Ni⁺² ikili sistemi için ;

DL-Triptofan + Co⁺² ikili sistemi için ;





DL-Triptofan + L-Fenilalanin + Cu⁺² üçlü sistemi için ;





6. KAYNAKLAR

BİÇER E., ÇAKIR S., 2001, Synthesis and Voltametric Studies of Mixed Metal-Ligand Cu(II) Complexes of Amino A cids" Transition Metal Chemistry", 89,95.

BİNGÖL G., 1983, Biyokimya, 158.

CHIN J., LEE S.S., LEE K.J., PARK S., KIM D.H., 1999, Nature, 401, 254.

COLACIO E., GHAZI M., KIVEKAS R., MORENO J.M., 2000, Inorg. Chem., 39, 2882.

DE WALL S.L., BARBOUR L.J., GOKEL G.W., 1999, "Phe and Trp be strong donors for Na⁺ and K⁺ in biologicial systems " J.Am. Chem. Soc., 121, 8405.

EL-GAHAMI M.A., KHAFAGY Z.A., 2004, Journal of Inorganic and Organometalic Polymers, 117,129.

GHARIB F., MOLLAİE M., 1999, J. Chem. Eng. Data, 44, 77.

JUNG K.,RISTORI S., MARTINI G., 2000, "Biologically active of cupper complexs of amino acids" Spectrochimica Acta, A.,56, 341.

KHALIL M.M., ATTIA A.E., 2000, "NMR results of Pt (II)-Phe complexes" J. Chem. Eng. Data, 2, 4870.

KONG D., CHEN Q., XIE Y., ZHOU X., 2000, "Biologically active of lanthanide complexes of amino acids " Zhongguo Yaowu Huaxue Zazhi, 10, 13.

KURZAK B., KAMECKA A., KURZAK K., JEZIERSKA J., KAFARSKIP., 2000, " Mn⁺², Co⁺², Ni⁺², Ca⁺², Mg⁺², Zn⁺² complexes formed with amino diphosphonates " Polyhedron",19, 2083. HOFFMÜLLER W., POLBORN K., BECK W., 1999, Naturforsch, 54b, 734.

MARTIN D.W., GRANNER D.K., 1985, 13 th. Edition Herpers Review of Biochemistry, Lange Medical Publications 14, 21.

MATCZAK-JON E., KURZAK B., KAMECKA A., SAWKA-DOBROWOLSKA W., KAFARSKİ P., 1999, " Mn⁺², Co⁺², Ni⁺², Ca⁺², Mg⁺², Zn⁺² complexes formed with amino diphosphonates " J. Chem. Soc. Dalton Trans.,3627.

MENEK N., TOPÇU S., UÇAR M., 2001, Voltametric and Spectrophotometric studies of 2-(5-bromo-2-pyridylazo) Analitical Letters, 1733, 1740.

OFFIONG O.E., NFOR E., AYI A.A., MARTELLI S., 2000, "Biologically active of platinium and palladium complexs of amino acids" Trans. Met. Chem.", 25, 369.

PETTIT L.D., 1984, Critical survey of formation constants of complexes of histidine, phenylalanine, tyrosine, L-dopa and tryptophan, 242, 292.

RASO G.A., FIOL J.J., LOPEZ-ZAFRA A., CABRERO A., MATA I., MOLÍNS, 1999, Polyhedron, 18, 871.

REDDY P.R., REDDY A.M., 2000, Synthesis and characterization of mixed ligand complexes of bio-metals with pyrimidine nucleoside amino acids, 593, 600.

RIZZI A.C., PIRO O.E., CASTELLANO E.E., NASCIMENTO O.R., BRONDÍNO C.D.,2000, Inorg.Chim..Acta, 305,19.

RODRIGEZ-FERNANDEZ E., GARCIA E., HERMOSA M.R., JIMENEZ-SANCHEZ A., MAR SANCHEZ M., MONTE E., CRİADO J.J., 1999, "Biologically active of cupper complexs of amino acids" J. Inorg. Biochem., 75, 181.

RYZHOV V., DUNBAR R.C., 1999, "Phe and Trp be strong donors for Na⁺ and K⁺ in biologicial systems " J.Am. Chem. Soc. 121, 2259.

SANDOW M., MAY B.L., EASTON C.J., LİNCOLN S.F., 2000, "Biologically active of gold complexs of amino acids" Aust. J. Chem., 53, 149.

SHİ D., HAMBLEY T.W., FREEMAN H.C., 1999, J. Inorg. Biochem., 73, 173.

TEMEL H., ZİYADANOĞULLARI B., 2006, Synthesis, spectral studies and determination of stability constants and thermodynamic parameters for some aromatic diamine transition-metal complexes "Russian Journal of Coordination Chemistry", 282, 286.

UMAKOSHI K., TSURUMA Y., OH C.E., TAKASAWA A., YASUKAWA H., SASAKİ Y., 1999, Bull. Chem. Soc. Japan, 72, 433.

ÜN R., 1984, Organik Kimya İstanbul (II).Basım, 330.

VAN HOOF N., RUSSEL N.R., MCNAMARA M., DARCY R., 2000, "Enantioselective complexation of amino acids by chiral selector complexes "J. Incl. Phenom. Macr. Chem., 36, 179.

WATABE M., KAI M., HAYASHI M., KAMIYAMA K., OKADA H., TAKAYAMA T., 2000, J. Inorg. Biochem., 81, 49.

WEN D., LIU Y., QU S., 2000, Huaqiao Daxue Xuebao, Ziran Kexueban, 21, 84.

7. ÖZGEÇMİŞ

Adı – Soyadı: Selin BİLCENDoğum Yeri: KırklareliDoğum Yılı: 1981Medeni Hali: Bekar

Eğitim ve Akademik Durumu

Lise :1995-1999, Atatürk Süper Lisesi, Kırklareli

Lisans :2000-2005, Trakya Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi,Kimya Bölümü, Edirne

Yabancı Dil : İngilizce