

39688

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BAZI AMİNO ASİTLERİN SERYUM (IV) İLE
YÜKSELTGENME KİNETİĞİ VE MEKANİZMASI**

DOKTORA TEZİ

Y. Müh. Seval BAYÜLKEN

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 7 Şubat 1994

Tezin Savunulduğu Tarih : 22 Nisan 1994

Tez Danışmanı : Prof. Dr. A. Sezai SARAÇ

**Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Niyazi BIÇAK
Prof. Dr. Reşat APAK**

NİSAN 1994

**F.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ**

Ö N S Ö Z

Çalışmalarım boyunca bana daima yol gösterici olan ve hiç bir zaman ilgisi ile desteğini esirgemeyen Kimya Bölümü ve Fiziksel Kimya Anabilim Dalı Başkanı Sayın Hocam

Prof.Dr.A. Sezai Saraç'a

polimer - metal kompleksleri ile üçlü komplekslerin sentezinde bana yardımcı olan ve yönlendiren Azerbaycan, Bakü Devlet Üniversitesi Organik Kimya Bölüm Başkanı Sayın Prof.Dr.Mustafaev'e, yardımlarını esirgemeyen İ.T.Ü. Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Organik Kimya ve Fiziksel Kimya Anabilim Dallarındaki tüm arkadaşlarıma en derin TEŞEKKÜRLERİMİ sunarım.

Tez çalışmam sırasında bana yardımcı olan ÇNAEM Kimya bölümü'ndeki değerli arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Ayrıca tezimin hazırlanması esnasında gösterdikleri hoşgörü ve destekten dolayı eşime ve aileme çok teşekkür ederim.

Seval BAYÜLKEN

Ocak 1994

İÇİNDEKİLER

ÖZET	vi
SUMMARY	vii
BÖLÜM 1. GİRİŞ ve AMAÇ	1
BÖLÜM 2. TEORİK BİLGİLER	6
2.1. Seryum İyonlarının Yapıları ve Yükseltgenme Potansiyelleri	6
2.2. Amino Asitler Hakkında Genel Bilgiler	10
2.2.1. Amino Asitlerin Kimyasal Yapıları ve Özellikleri	10
2.2.2. Amino Asitlerin Sınıflandırılması	12
2.2.2.1. Alifatik Amino Asitler	12
2.2.2.2. Siklik Amino Asitler	14
2.3. Morötesi (UV) ve Görünür Bölge Işık Spektroskopisi ...	14
2.4. Kimyasal Kinetik, Reaksiyon Hızı ve Reaksiyon Mertebeleri	16
2.4.1. Reaksiyon Hızı	16
2.4.2. Reaksiyon Mertebeleri	18
2.5. Serbest Radikal Polimerizasyonu	19
BÖLÜM 3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	24
3.1. Kimyasal Maddeler	24
3.2. Kullanılan Aletler	25
3.3. Reaksiyon Stokiyometrilere	26
3.4. Seryum(IV)'ün Nitrik-Perklorik Asit Ortamındaki Davranışı	26
3.4.1. Seryum(IV) Derişim Değişiminin Absorbans Üzerine Etkisi	26
3.4.2. Nitrik Asit ve Perklorik Asit Derişim Değişimlerinin Seryum(IV)'ün Molar Absorptivitesi Üzerindeki Etkisi ...	28
3.4.3. Nitrik-Perklorik Asit Ortamında Seryum(IV) Türlerinin Dağılımının İncelenmesi	30
3.5. Amino Asit Türlerinin Hidrojen İyonu Derişimine Göre Çözeltideki Dağılımı	41
3.5.1. Fenil Alanin Türlerinin $[H^+]$ 'na Göre Dağılımları	41
3.5.2. Aspartik Asit Türlerinin $[H^+]$ 'na Göre Dağılımları	44
3.5.3. Serin Türlerinin $[H^+]$ 'na Göre Dağılımları	45
3.5.4. Metionin Türlerinin $[H^+]$ 'na Göre Dağılımları	48
3.6. Kinetik Çalışmalar ve Verilerin Değerlendirilmesi	48

3.6.1.	L-Fenil Alanin'in Seryum(IV) ile Yükseltgenme Kinetiği ..	48
3.6.1.1.	Sabit Fenil Alanin Derişiminde, Nitrik Asit-Perklorik Asit Çözelti Ortamında, Seryum(IV) Derişimlerinin Hız Sabiti Üzerindeki Etkisi	50
3.6.1.2.	Sabit Seryum(IV) Derişiminde, Çeşitli Nitrik Asit-Perklorik Asit Çözelti Ortamlarında, Değişik L-Fenil Alanin Derişimlerinin Hız Sabiti Üzerindeki Etkisi	51
3.6.1.3.	Nitrik Asit-Perklorik Asit Çözelti Ortamında Sıcaklık Değişiminin Hız Sabitleri Üzerine Etkisi	57
3.6.1.4.	Nitrik Asit- Sodyum Nitrat Çözelti Ortamında Sıcaklık Değişiminin Hız Sabitleri Üzerine Etkisi	57
3.6.1.5.	Aktivasyon Parametrelerinin Hesaplanması	57
3.6.1.6.	L-Fenil Alanin ile Seryum(IV) Yükseltgenme Kinetiğinde Katyonların Reaksiyon Hız Sabitleri Üzerine Etkisi	62
3.6.1.7.	Gümüş Nitrat Katalizör ile L-Fenil Alanin-Seryum(IV) Reaksiyonunun Değişik Sıcaklıklarda Gözlenen Yalancı Birinci Mertebe Hız Sabitleri.....	63
3.6.2.	L-Aspartik Asit ve Seryum(IV) Arasındaki Yükseltgenme Kinetiği	63
3.6.2.1.	Seryum(IV) Derişiminin Hız Sabiti Üzerindeki Etkisi....	64
3.6.2.2.	Sabit Seryum(IV) Derişiminde, Nitrik Asit-Perklorik Asit Çözelti Ortamlarında, Değişik L-Aspartik Asit Derişimlerinin Hız Sabiti Üzerindeki Etkisi.....	65
3.6.2.3.	Nitrik Asit-Perklorik Asit Çözelti Ortamında, L-Aspartik Asit Seryum(IV) Reaksiyonunda, Sıcaklık Değişiminin Hız Sabiti Üzerine Etkisi	67
3.6.2.4.	L-Aspartik Asit-Seryum(IV) Reaksiyonunda Gümüş Katalizörün Etkisi	67
3.6.3.	L-Serin ve Seryum(IV) Arasındaki Yükseltgenme Kinetiği	70
3.6.3.1.	Sabit L-Serin Derişiminde, Nitrik Asit-Perklorik Asit Çözelti Ortamında, Seryum(IV) Derişimlerinin Hız Sabiti Üzerindeki Etkisi	71
3.6.3.2.	Sabit Seryum(IV) Derişiminde, Çeşitli Nitrik Asit-Perklorik Asit Ortamlarında, Değişik L-Serin Derişimlerinin Hız Sabiti Üzerindeki Etkisi.....	71
3.6.3.3.	Nitrik Asit-Perklorik Asit Çözelti Ortamında Sıcaklık Değişiminin Hız Sabiti Üzerindeki Etkisi.....	73
3.6.4.	L-Metionin ile Seryum(IV) Arasındaki Yükseltgenme Kinetiği	73
3.6.4.1.	Sabit Seryum(IV) Derişiminde, Çeşitli Nitrik Asit-Perklorik Asit Ortamlarında, Değişik L-Metionin Derişimlerinin Hız Sabiti Üzerindeki Etkisi.....	73
3.6.4.2.	Nitrik Asit-Perklorik Asit Ortamında Sıcaklık Değişiminin Hız Sabiti Üzerindeki Etkisi	77
3.7.	Preparatif Yükseltgenme	77
3.7.1.	L-Fenil Alanin'in Seryum(IV) Amonyum Nitrat (CAN) ile Yükseltgenmesi	77
3.7.2.	L-Aspartik Asit'in CAN ile Yükseltgenmesi	78

3.7.3.	L-Serin'in CAN ile Yükseltgenmesi	79
3.7.4.	L-Metionin'in CAN ile Yükseltgenmesi	80
3.8.	Akrilamid Polimerizasyonu	81
3.8.1.	Deneylerin Yapılışı	82
3.8.2.	Seryum(IV)-Amino Asit Redoks Sistemi ile Akrilamid Polimerizasyonu	82
3.8.3.	L-Aspartik Asit-CAN Başlatıcılı Akrilamid Polimerizasyonu	83
3.8.4.	L-Fenil Alanin-CAN Başlatıcılı Akrilamid Polimerizasyonu	85
3.8.5.	IR Spektrumu	85
3.9.	Polimer-Metal Kompleksleri	85
3.9.1.	Polimerin Hazırlanması	85
3.9.2.	Polimer-Metal Kompleksleri (PMK)	90
3.9.3.	Polimer-Metal-Protein Kompleksi	93
SONUÇLAR ve TARTIŞMA		96
KAYNAKLAR		100

ÖZGEÇMİŞ

ÖZET

Bu çalışmada, nitrik asit perklorik asit ortamında, seryum(IV) mono ve dinitrato komplekslerinin oluşum denge sabitleri (K_1 ve K_2) ile seryum(IV), seryum mono- ve dinitrato komplekslerinin 400 nm dalga boyu için molar absorptivitesi ϵ_0 , ϵ_1 ve ϵ_2 hesaplanmış ve ilgili türlerin absorptivitesinin aditivitesinden (toplamsallığından) yararlanarak teorik absorptivite değerleri ile deneysel veriler karşılaştırılmıştır.

İyonik şiddet ve hidrojen iyonu derişimi sabit tutularak (1,0 M) nitrik asit - perklorik asit derişimlerinin derişimi ile seryum(IV) türlerinin, ve ayrıca amino asit türlerinin hidrojen iyonu derişimine göre dağılımları incelenmiştir.

Çalışma ortamında seryum(IV) ve amino asit türlerinin dağılımları belirlendikten sonra yükseltgenme kinetiği spektrofotometrik yöntemle araştırılmış ve L-fenil alanin, L-aspartik asit ve L-serin'in seryum(IV) ile reaksiyonlarının yalancı birinci merteye hız bağıntısına uyduğu, L-metionin'in yükseltgenme reaksiyonunun ise 2. mertebeye uyduğu bulunmuştur. Seryum(IV), amino asit, nitrat iyonu ve hidrojen iyonu derişimleri, sıcaklık gibi parametreler deriştilererek hız sabitleri saptanmış ve bu bilgilerin ışığında reaksiyon mekanizması önerilmiştir.

Reaksiyonun radikal mekanizması üzerinden yürüdüğünü kanıtlamak için akrilamid polimerizasyonu gerçekleştirilmiş ve L-fenil alanin ile L-aspartik asit uç gruplu poliakrilamid'in en yüksek verimle elde edilmesi için polimerizasyon şartları deriştilirilmiş.

Ayrıca polimerlerin metallerle kompleks yapma özelliğinden yararlanarak L-aspartik asit uç gruplu poliakrilamid'e uranil ve bakır iyonu bağlanması spektrofotometrik yöntemle izlenmiştir.

Son zamanlarda üçlü polimer-metal-protein komplekslerinin farmakolojik ve immunolojik önemi nedeniyle polimer-bakır kompleksi ile Bovin serum albuminin üçlü kompleksi elde edilmiş ve bu kompleks spektrofotometrik ve viskozimetrik yöntemle incelenmiştir.

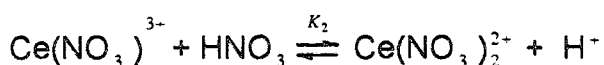
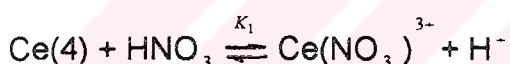
SUMMARY

KINETICS AND REACTION MECHANISM OF THE OXIDATION OF SOME AMINO ACIDS WITH CERIUM(IV)

Oxidative decarboxylation of amino acids is of interest both from a pure chemical standpoint and from the point of view of its bearing a light on the mechanism of amino acid metabolism. Therefore, investigation of amino acids in the context of non enzymatic chemical oxidation processes constitutes a potential area for intensive experimentation.

In this work, cerium(IV), being a strong oxidant, has been utilized for investigating the oxidation kinetics of some amino acids. Knowing the distribution of cerium(IV) species is beneficial for better understanding this type of kinetics. Distribution of cerium(IV) species in aqueous media was studied by measuring the total optical absorbance of Ce(IV) species in differing nitric acid-perchloric acid mixture solutions.

The formation of the nitrate complexes is expressed by the equilibria



where K_1 and K_2 are the equilibrium constants for the formation of mono- and dinitrato- complexes of cerium(IV) and Ce(4) represents all other forms of the metal including the free ion and the hydroxo species.

$$[\text{Ce(4)}] = [\text{Ce}^{4+}] + [\text{Ce(OH)}^{3-}] + [\text{Ce(OH)}_2^{2-}]$$

The total molar absorption coefficient for cerium (ϵ_τ) is defined by the equation

$$\epsilon_\tau = (\epsilon_0 + \epsilon_1 K_1 n + \epsilon_2 K_1 K_2 n^2) / (1 + K_1 n + K_1 K_2 n^2)$$

where $n = [\text{HNO}_3] / [\text{H}^+]$ and ϵ_0 , ϵ_1 and ϵ_2 are the molar absorption coefficients of the Ce(4), mono- and dinitrato- species respectively. The

solutions of the above equation for a set of data yielded the following results with regression coefficients ranging between 0.9992 and 0.9997:

$$\begin{array}{ll} K_1 = 0.520 & \varepsilon_0 = 140 \\ K_2 = 0.650 & \varepsilon_1 = 817 \\ & \varepsilon_2 = 247 \end{array}$$

Using the above results, the relative distribution of Ce(IV) species in HNO_3 - HClO_4 mixture solutions of different concentration was investigated while the ionic strength and hydrogen-ion concentration was maintained at 1.0, i.e. $I=1.0$ and $[\text{H}^+]=1.0$. Taking advantage of the additivity of the individual absorbances of the related species, the expected (theoretical) absorbances of Cerium(IV) at 400 nm wavelength were computed, and these came out to be in accordance with experimental absorbances.

For the hydrogen ion concentrations less than or equal to 1.0 M, relative distribution computations performed on the amino acid species (phenyl alanine, aspartic acid, serine and methionine) showed that the protonated (cationic) forms of amino acids were prevalent in > 99% percentages.

In the chosen medium (HNO_3 - HClO_4 mixture containing 1.0 M H^+ ions), the oxidation kinetics of some amino acids were followed spectrophotometrically. At the wavelength chosen for eliminating spectral interference, i.e. $\lambda = 395$ nm, neither the amino acid nor the oxidation product absorbed light and the only species responsible for light absorption was Ce(IV) species.

The rate of the oxidation reaction of L-phenyl alanine with Ce(IV) was followed by measuring the absorbance at 395 nm due to Ce(IV) species in the excess of amino acid. Under the experimental conditions employed, the reactions obeyed pseudo-first order kinetics laws, and the rate constants (k_{obs}^1) were calculated from the slope of the lines drawn with $\ln(A_t - A_\infty)$ vs. time, where A_t and A_∞ are the instantaneous and final absorbances. It was established that at constant phenyl alanine concentrations and ionic strengths, the rate constants did not vary with the initial Ce(IV) concentrations.

In solutions containing constant Ce(IV) and H^+ ion concentrations and ionic strength ($I=1.0$ M) but different nitrate concentrations, the variation of pseudo-first order rate constants with L-phenyl alanine concentrations was followed in the form of $(1/k_{\text{obs}})$ vs. $(1/[\text{HL}])$ plots.

The values of K_1 , K_2 , K_{α_0} , K_{α_1} , K_{α_2} and k_{j_0} computed from non-linear regression analysis of the curves using the slopes and intercepts, where K_{α_0} , K_{α_1} and K_{α_2} are the complexation equilibrium constants of the Ce(IV) , $\text{Ce(NO}_3)_3^{3+}$ and $\text{Ce(NO}_3)_2^{2+}$ species respectively with the amino acid and k_{j_0} is the decomposition rate constant of the activated complex, i.e. the Ce(IV) species-amino acid complex, are as follows:

$$\begin{array}{lll} K_1 = 0.526 & K_{\alpha_0} = 1.890 & k_{j_0} = 7.30 \times 10^{-4} \\ K_2 = 1.730 & K_{\alpha_1} = 5.220 & \\ & K_{\alpha_2} = 0.274 & \end{array}$$

The value found for K_1 was in accordance with the previously reported value, i.e., the equilibrium constant for the formation of cerium(IV) mono nitrate.

The temperature effect was studied in HNO_3 - HClO_4 solutions, and it was found that at constant $[\text{H}^+]$, the rate constants increased with increasing temperature and decreasing nitrate ion concentration.

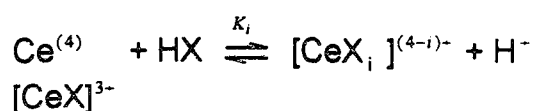
When the total nitrate ion concentration and ionic strength were kept constant in HNO_3 - NaNO_3 solutions of different H^+ ion concentration, the rate constants were found to increase with both acidity, i.e., $[\text{H}^+]$, and temperature. The calculated activation energies (E_a) increased with increasing nitrate concentration. A high concentration of nitrate ion probably slowed down the electron transfer from the organic substrate to cerium by occupying the coordination sites around the metal ion, and this effect was exhibited in an elevated activation energy. Since the $\text{Ce(IV)}\text{-Ce(III)}$ redox couple assumes the highest standard reduction potential in HClO_4 medium where complexation of Ce(IV) is minimal, the oxidizing power of tetravalent cerium is decreased in nitrate media.

When the effect of inert electrolyte cations on the rate constants was investigated, it was established that the rate constants were inversely proportional to the atomic radii of the cations.

Silver(I) nitrate had a catalytic effect on the reaction, and the rate constants increased with temperature.

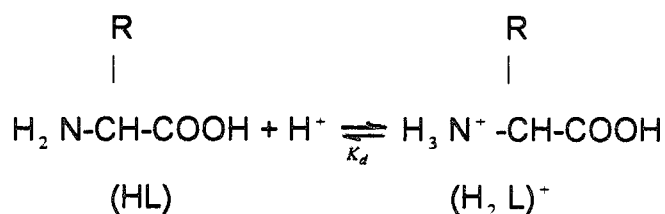
The overall scheme of reaction mechanism was postulated as follows:

(i) Nitric acid complexation:

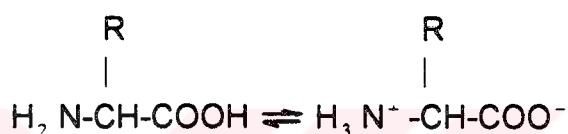


(X = NO₃⁻ and HX = HNO₃)

(ii) Amino acid protonation:



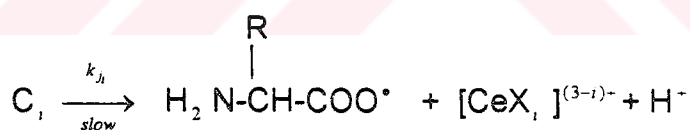
(iii) Zwitter ion formation:



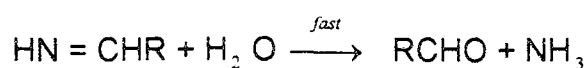
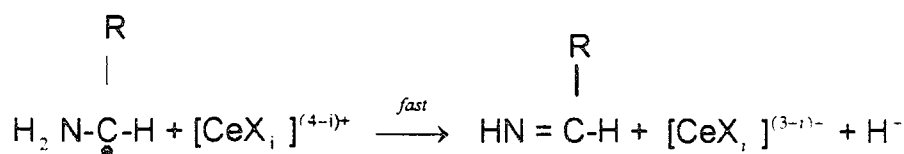
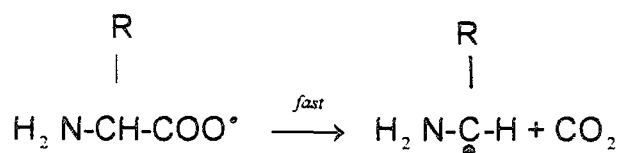
(iv) Activated complex formation between Ce(IV) species and amino acid:



(v) Decomposition of activated complex:



(vi) Fast reaction steps of radical conversion (decarboxylation), double bond formation and hydration:



where $i=0, 1$ or 2 ; K_{α_i} = equilibrium constant for C_i complex formation, and k_{ji} is the rate constant for the decomposition of the activated complex.

The oxidation kinetics of L-aspartic acid with Ce(IV) was studied using a known excess of the amino acid, and it was revealed that pseudo-first order kinetics with respect to Ce(IV) was followed. When the aspartic acid concentration and ionic strength were kept constant, the initial Ce(IV) concentration did not influence the rate constant. In HNO_3 - HClO_4 mixture solutions of constant Ce(IV) concentration, the dependence of the rate constant on L-aspartic acid concentration ($[\text{HL}]$) and on the nitrate ion concentration were studied; the rate constant increased with $[\text{HL}]$ and decreased with $[\text{NO}_3^-]$. Non-linear regression analysis of the $(1/k_{\text{obs}}^i)$ vs. $(1/[\text{HL}])$ curves yielded the following findings by using the slope and intercepts values:

$$\begin{array}{lll} K_1 = 0.589 & K_{\alpha_0} = 0.454 & k_{j_0} = 8.90 \times 10^{-4} \\ K_2 = 0.601 & K_{\alpha_1} = 2.820 & \\ & K_{\alpha_2} = 1.110 & \end{array}$$

Thus these K_1 and K_2 values matched with the previously calculated ones from Ce(IV)- HNO_3 - HClO_4 equilibria.

In nitric acid-perchloric acid media, the temperature effect was studied and activation parameters calculated. The corresponding activation energies (E_a) were found to increase with $[\text{NO}_3^-]$.

As for the catalytic effect of AgNO_3 on the Ce(IV)-L-aspartic acid reaction, the rate constants increased linearly with silver(I) ion concentration. The rate constants were found to increase with $[\text{HL}]$ and decrease with $[\text{NO}_3^-]$. The rate constants again increased with temperature in catalyzed medium, and the activation energies were reduced when compared to those of uncatalyzed media.

In the pseudo-first order oxidation of L-serine with Ce(IV), results similar to those of L-phenyl alanine and L-aspartic acid were obtained, probably indicating that an identical mechanism of Ce(IV) oxidation was applicable to all the amino acids studied.

The concentrations of L-serine were varied for different nitrate media, and regression analysis of $(1/k_{\text{obs}}^i)$ vs. $(1/[\text{HL}])$ using the slope and intercept values yielded the following values:

$$\begin{array}{lll}
 K_1 = 0.560 & K_{\alpha_0} = 7.81 & k_{j_0} = 4.94 \times 10^{-4} \\
 K_2 = 0.561 & K_{\alpha_1} = 16.10 & \\
 & K_{\alpha_2} = 16.60 &
 \end{array}$$

Again these K_1 and K_2 values are in accordance with previously reported ones.

The complexation equilibrium constant of Ce(IV)-HL activated complex was smaller than those obtained with $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ -HL and $\text{Ce}(\text{NO}_3)_2$ -HL for all the amino acids (HL) studied. When the spectrochemical series of ligands in octahedral field are considered:



water is on the far right of nitrate, indicating that aqua-complexes are stronger than the corresponding nitrato-complexes. Thus it should be harder for an amino acid molecule (HL) to displace a water molecule from the coordination sphere of the Ce(IV) ion than a nitrate ion. This may account for the fact that K_{α_1} or K_{α_2} is greater than K_{α_0} .

The Ce(IV) oxidation of L-methionine was a second order reaction. The methionine oxidation was much faster than those of L-phenyl alanine, L-aspartic acid and L-serine. Stoichiometric investigations revealed that the latter three amino acids consumed 2 moles of Ce(IV) while L-methionine consumed 4 moles of Ce(IV) per mole of amino acid.

The reaction products in each case were identified by preparative oxidation. Carbon dioxide was detected by $\text{Ba}(\text{OH})_2$ solution, NH_3 by Nessler reagent, and the corresponding aldehydes by derivatizing with 2,4 - dinitrophenylhydrazine in the form of hydrazone-precipitates. The final oxidation products were identified as phenyl acetaldehyde from L-phenyl alanine, formyl acetic acid from L-aspartic acid, hydroxy acetaldehyde from L-serine and acrolein from methionine.

Polymerization of acrylamide was undertaken for the purpose of proving that Ce(IV) oxidation of the α -amino acids proceeds according to the radical mechanism. α -Amino acid or Ce(IV) alone did not initiate polymerization under experimental conditions, but the free radicals generated from the α -amino acid-Ce(IV) reaction were capable of initiating the polymerization of acrylamide. The optimal polymerization conditions were investigated for maximizing the conversion efficiency of L-phenyl alanine and L-aspartic acid.

Spectrophotometric investigation of the polymer-metal complexes was carried out by the uranyl(VI) and copper(II) complexes of polyacrylamide containing L-aspartic acid terminal groups.

By adding different amounts of protein solutions to polymer-copper complexes, the variation of absorbance at 400nm (A_{400}) with time was followed. The absorbances after 24 hours were plotted against (n_{BSA}/n_p) ratios, i.e., the mole ratio of bovine serum albumin to that of the polymer. The formation water-insoluble complexes increased up to a (n_{BSA}/n_p) ratio of 1.0, beyond which ($n_{BSA}/n_p > 1$) BSA addition causes the system to be water-soluble.

Recently in the field of biopolymers, investigations on the protein-metal-polymer ternary complexes have been intensified. Research has been initiated on the possible utilization of the synthesized ternary complexes of this work as radioprotectors due to the fact that immunological activity of such compounds has been somewhat established in the literature.



BÖLÜM - 1

GİRİŞ VE AMAÇ

Protein moleküllerinin yapı taşlarını α -amino asitler oluşturmaktadır. Bu amino asitlerin deaminasyonunun ve dekarboksilasyonunun incelenmesi hem kimyasal açıdan, hem de amino asit metabolizmasının bilinmesi açısından önemlidir. Serbest amino asitler çeşitli metabolizma reaksiyonlarında yer alırlar. Amino asitlerin özgün metabolizma rolleri arasında polipeptid ve proteinlerin biyosentezi ve nükleotidlerin sentezi sayılabilir. Bundan dolayı amino asitlerin deaminasyon ve dekarboksilasyon mekanizmasını, enzimatik olmayan kimyasal prosesler olarak incelemek, yoğun denemeler için potansiyel bir alan oluşturmaktadır.

Permanganat, kromik asit, kurşun tetraasetat, mangan(III), vanadyum(V), kobalt(III), periyodik asit gibi yükseltgenlerle organik bileşiklerin yükseltgenmeleri [1]'de etraflıca incelenmiştir. Seryum(IV), krom(IV), demir(III), nikel, rutenyum, platin, paladyum gibi metal iyonlarla yükseltgeme çalışmaları yapılmıştır. [2]

Bazı araştırmacılar tarafından amino asitlerin değişik yükseltgenler ile dekarboksilasyon ve deaminasyon kinetiği incelenmiştir. Potasyum permanganat, peroksidisülfat, potasyum periyodat, kloramin-T (N-kloro toluen-p-sülfonamid), N-bromo asetamid, bu amaçla kullanılan yükseltgenler arasında sayılabilirler.

Potasyum permanganat ile glisin, DL-alanin, DL-valin ve DL-lösin amino asitlerinin yükseltgenmesi, sülfürik asit perklorik asit ortamında Verma ve Reddy tarafından araştırılmış ve reaksiyonun hem amino asit hem de potasyum permanganat derişimine göre birinci mertebeden olduğu bulunmuştur. Reaksiyona giren bileşikler arasında ara kompleks olmadığı veya varsa bu kompleksin oluşum hızının çok yavaş olduğu gösterilmektedir. Asit derişiminin artması ile reaksiyon hızı artmaktadır. Bu durum potansiyelin artması ve potasyum permanganat yükseltgen etkisinin kuvvetlenmesi ile açıklanmıştır. Nötral tuz ilavesi ile iyonik kuvvet

değiştirilmiş ve reaksiyon hızı üzerine etkisi incelenerek, hız sabitlerinin logaritması ile iyonik kuvvet arasında lineer bir bağıntı elde edilmiştir [3].

Peroksidisülfat ($K_2S_2O_8$) yükseltgen olarak, gümüş(I) katalizör ile α -alaninin yükseltgenmesinde kullanılmıştır. Peroksidisülfat derişimine göre reaksiyonun birinci mertebeden, alanin derişimine göre ise bağımsızolduğu bulunmuştur. Amonyum nitrat, sodyum nitrat ve potasyum sülfatın negatif tuz etkisi gösterdiği, yani reaksiyonu yavaşlattığı belirtilmiştir [4].

N-bromo asetamid ile α -amino asitlerin perklorik asit ortamında yükseltgenme kinetiği ve mekanizması Mangi ve Kalyan tarafından araştırılmıştır. Reaksiyonlar yalancı birinci mertebe şartlarında ($[amino\ asit] \gg [n-bromo\ asetamid]$) yapılmıştır. Asit derişiminin artması ile, sabit iyonik kuvvette reaksiyon hızının lineer olarak azaldığı gözlenmiştir. Amino asitlerin yükseltgenmesi farklı sıcaklıklarda incelenmiş ve aktivasyon parametreleri hesaplanmıştır [5].

Kloramin-T ile lösin, serin, lisin ve glutaminin yükseltgenme kinetiği hidroklorik asit ortamında Katgeri ve arkadaşları tarafından incelenmiş ve reaksiyonun yükseltgene göre birinci mertebeden, amino aside göre sıfırıncı dereceden olduğu bulunmuştur. Asit derişiminin artması ile reaksiyon hızının lineer olarak arttığı ve hızın ortamın iyonik kuvvetinden bağımsız olduğu gözlenmiştir. Klorür iyonu reaksiyona katalitik etki yapmaktadır [6]. Yükseltgen olarak yine kloramin-T kullanılarak yapılan bir çalışmada, reaksiyonun yükseltgene göre ikinci dereceden, amino aside göre ise birinci dereceden olduğu bulunmuştur [7, 8]. Kloramin-T ile yapılan bir başka çalışmada rutenyum(III) katalizör olarak kullanılmıştır. Katalizör olmadığı zaman reaksiyonun yükseltgene göre ikinci dereceden, amino aside göre birinci dereceden olduğu gözlenmiştir. Katalizör kullanıldığında mertebe amino asit ve rutenyum(III) için fraksiyonel olarak bulunmuştur. Asit derişiminin artması ile reaksiyon hızının lineer olarak azaldığı gözlenmiştir [9].

Heksasiyanoferrat(III), $[Fe(CN)_6]^{3-}$, ile α -amino asitlerin alkali ortamda osmium(VIII) katalizör kullanarak yükseltgenmeleri, Acharya ve arkadaşları tarafından araştırılmış, ve amino asit için reaksiyonun birinci dereceden, yükseltgen için sıfırıncı derceden olduğu bulunmuştur [10]. Benzer bir

çalışmada, yine alkali ortamda, rutenyum(III) ve heksasiyanoferrat(III) katalizör ile α -amino asitlerin yükseltgenmesi incelenmiştir [11].

Peroksidifosfat ($H_3P_2O_8$)⁻ yükseltgen ve rutenyum(III) katalizör ile asidik ortamda amino asitlerin yükseltgenmesi Rao tarafından incelenmiş ve rutenyum(III) ile amino asit arasında 1:1 oranında kompleks meydana geldiği önerilmiştir. Bu kompleks daha sonra yükseltgen ile reaksiyona girerek ürünleri oluşturmaktadır [12].

N-bromosüksinimid yükseltgen ve rutenyum(III) katalizör ile amino asitlerin sulu asetik asit ortamında reaksiyon kinetiği Reddy ve arkadaşları tarafından incelenmiştir. Reaksiyon hızının n-bromosüksinimid derişimine göre, hem katalizörlü hem de katalizörsüz reaksiyonlarda birinci derece, amino asit derişimine göre katalizörsüz birinci derece katalizör ile fraksiyonel olduğu bulunmuştur [13].

Ninhidrin ile aspartik asidin dekarboksilasyon kinetiği ve mekanizması Zhan, Gupta ve Khan tarafından araştırılmış ve pH = 3 - 5 aralığında reaksiyon hızının en yüksek olduğu bulunmuştur. Bu çalışmada ninhidrin ile amino asit arasındaki reaksiyonun hızının, amino asit anyonundaki amino grubunun iyonizasyon sabitinin bir fonksiyonu olduğu önerilmektedir [14].

Organik bileşiklerin seryum(IV) ile değişik ortamlarda yükseltgenmesi bir çok araştırma konusu olmuştur [15-26], fakat amino asitlerin ve polikarboksilik asitlerin yükseltgenmesi ile ilgili pek az çalışma vardır. Bu çalışmalardan bazıları aşağıda verilmektedir.

Amino asitlerin seryum(IV) ile yükseltgenmesi, sülfürik asit ortamında, eser miktarda Ir(III) - Mn(II) karışımı katalizör sistemleri kullanılarak incelenmiştir. Glisinin reaksiyon hızı çok yavaş olduğundan ölçülememiş, glutamik asit için ise reaksiyonun katalizörsüz birinci dereceden, katalizör ile fraksiyonel olduğu bulunmuştur [27]. Yine sülfürik asit ortamında seryum (IV) yükseltgen ve gümüş(I) katalizör ile bazı amino asitlerin yükseltgenme kinetiği, Adınarayana tarafından araştırılmıştır. Bu ortamda etkin olan seryum türünün $Ce(SO_4)_2$ olduğu önerilmiştir [28].

Nitrik asit ortamında glisinin seryum(IV) ile yükseltgenme kinetiği, gümüş(I) katalizör ile incelenmiş ve reaksiyonun birinci mertebeden olduğu

bulunmuştur. Katalizör ve asit derişiminin artması ile reaksiyon hızı lineer olarak artmakta, nötral tuzların ilavesi ile reaksiyon hızı azalmaktadır [29] Nitrik asit ortamındaki diğer bir çalışmada, gümüş(I) katalizör ve yükseltgen seryum(IV) ile L(+) alanin, L(+) valin ve L(+) lösin yükseltgenmesi incelenmiştir Reaksiyon birinci mertebe olarak bulunmuştur. Gümüş ve nitrik asit derişiminin artması ile reaksiyon hızı lineer olarak artmakta, potasyum nitrat derişiminin artması ile reaksiyon hızı azalmaktadır [30].

Yükseltgen seryum(IV) ve mangan(II) katalizör ile glisinin yükseltgenmesi sülfürik asit ortamında araştırılmıştır. Reaksiyon hızı seryum(IV) ve glisin derişimine göre birinci mertebeden bulunmuş ve olası mekanizma katalitik reaksiyon için önerilmiştir [31].

Bütün bu bilgilerin ışığı altında, amino asitlerin dekarboksilasyonunda metalik iyonların önemli bir rol oynamasından ve seryum(IV)'ün kuvvetli bir yükseltgen olmasından dolayı, hazırlanan bu tez çalışmasında da seryum (IV) yükseltgen olarak kullanılmıştır.

Amino asitlerin yükseltgenme reaksiyonlarının incelenmesi canlı mekanizmadaki benzer elektron transfer reaksiyonlarına da ışık tutacağından çok önemlidir.

Bu çalışmanın bir amacı, amino asitlerin seryum(IV) ile yükseltgenme mekanizmalarını açıklamak ve reaksiyon hızlarını tayin etmektir. Bunun için, L-aspartik asit, L-fenil alanin, L-serin ve L-metionin amino asitlerinin seryum(IV) ile yükseltgenme kinetikleri, nitrik asit-perklorik asit ortamında ve değişik şartlarda (değişik ligand derişimi, $[H^+]$ iyonu derişimi, sıcaklık v.b.) incelenecektir. Ayrıca amino asitlerin seryum(IV) ile yükseltgenme kinetiğinin daha iyi açıklanabilmesi için çalışma ortamında seryum(IV) ve amino asit türlerinin dağılımının bilinmesinde fayda vardır.

Bunun yanısıra amino asit-seryum(IV) reaksiyonlarının radikal mekanizması üzerinden yürüdüğünü göstermek için poliakrilamid sentezinin gerçekleşmesi ve suda çözünebilen amino asit uç grubu içeren bu poliakrilamid'e metal (bakır ve uranil iyonu gibi) bağlanarak spektrofotometrik özelliklerinin araştırılması amaçlanmıştır.

Biyopolimer alanında protein-metal-polimer üçlü kompleksleri üzerinde yakın zamanda çalışmalar başlatılmış [32] ve bu çalışmalar devam

etmektedir [33]. İmmunolojik aktiviteye sahip olan bu üçlü polimer komplekslerinin aşı olarak kullanımı yanında, bazı tiplerinin radyoprotektör olarak kullanımı mümkün olabilecektir. Üçlü komplekslerin yukarıda belirtilen güncel önemi nedeniyle elde edilen ikili PE-Metal kompleksine Bovin Serum Albumin ilave edilerek spektrofotometrik incelenmesi çalışmanın bir diğer amacıdır.



BÖLÜM - 2

TEORİK BİLGİLER

2.1- Seryum İyonlarının Yapıları ve Yükseltgenme Potansiyelleri

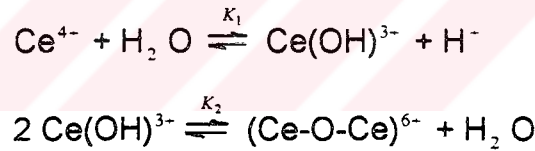
Yükseltgenme (oksidasyon) bir maddenin elektron kaybetmesi, indirgenme (redüksiyon) ise elektron almasıdır. Yükseltgenmeyi gerçekleştiren maddelere yükseltgen (oksidan), indirgenmeyi gerçekleştiren maddelere ise indirgen (redüktan) adı verilmektedir. Bir yükseltgenin yükseltgeme potansiyelinin büyüklüğü onun elektron alma meylinin büyüklüğünü göstermektedir.

Seryum(IV) kuvvetli bir yükseltgeme ajanıdır ve yükseltgeme gücü reaksiyon ortamının kontrolü ile geniş ölçüde değiştirilebilir. Seryum tuzlarının yaygın olan değerlikleri +3 ve +4'dür. Seryum sulu çözeltilerde +4 değerlikli yükseltgeme basamağında dengeli olabilen tek lantanittir. Seryum (IV) tuzları koyu sarı-turuncu rektir ve renksiz seryum(III) tuzlarına indirgenirler. Bu iyonların hibridize olmamış en olası elektronik yapıları $5s^2 5p^6 4d^{10} 4f^1$ ve $5s^2 5p^6 4d^{10}$ olarak verilmiştir [34]. Bu yüzden monomerik halde bulunan seryum(IV) iyonu tek elektron alışverişi ile yükseltgeme yapabilen bir yapıya sahiptir. Diğer yükseltgenlere nazaran avantajı, yan reaksiyonlara yer vermeksizin tek bir ürüne, seryum (III)'e indirgenmesidir. Seryum(IV) katyonu, Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- ve ClO_4^- anyonları ile, bu sıraya göre azalan stabilitede kompleksler oluşturur. Kompleks oluşumu ile seryum(IV)'ün yükseltgeme gücü azalır. Seryum(IV) perklorat, asidik ortamda permanganattan daha kuvvetli bir yükseltgen iken, seryum(IV) klorür, $CeCl_6^{2-}$ kompleksi oluşumundan dolayı daha zayıf bir yükseltgendir.

Seryum(IV)-seryum(III) çiftinin yükseltgenme potansiyeli ligandın durumuna bağlıdır. Birçok anorganik maddenin yanında, organik maddelerin yükseltgenmesinde de kullanılan seryum(IV) metal iyonu, yükseltgenler içinde en kuvvetli yükseltgeme potansiyeline sahip olanlardan birisidir.

Örneğin, bu potansiyel 1N perklorik asitte -1.70 V, nitrik asitte -1.61 V, sülfürik asitte -1.44 V ve hidroklorik asitte -1.28 V değerindedir. Asit normalitesi 1.0 den 8.0'e yükseldiğinde yükseltgeme potansiyeli nitrik asitte -1.56 V, sülfürik asitte -1.42 V'a düşer; perklorik asitte ise -1.87 V'a yükselir. Perklorik asit derişiminin potansiyeli artırıcı etkisi, seryum(IV)'ün hidroliz ürünlerinin oluşumuyla, sülfürik ve nitrik asit derişiminin potansiyeli azaltıcı etkisi ise seryum(IV) iyonlarının sülfat ve nitrat iyonları ile kompleks oluşturmasıyla açıklanır [1].

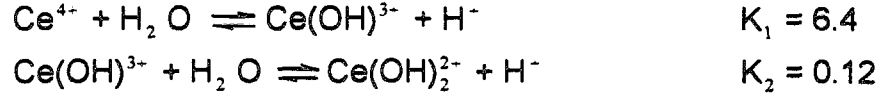
Seryum(IV)- seryum(III) perkloratların yükseltgeme potansiyelini ilk önce Sherill, King ve Spooner incelemiştir [35]. Bu çalışmaya göre perklorik asit ortamında seryum(III) iyonlarının hidrolizi ihmal edilecek kadar az, seryum(IV) iyonlarının ise hidroliz eğilimi oldukça fazladır. Ayrıca seryumun bu ortamda Ce^{4+} , $Ce(OH)^{3+}$, $Ce(OH)_2^{2+}$, $Ce(ClO_4)^{x-}_{4-x}$, $CeOH(ClO_4)^{x-}_{3+x}$ türleri şeklinde bulunduğu önerilmiştir ($x_{max} = 4$). Daha sonra Hardwick ve Robertson tarafından yapılan bir çalışmaya göre [36] seryumun perklorik asit ortamında Ce^{4+} , $Ce(OH)^{3+}$ ve büyük olasılıkla $(Ce-O-Ce)^{6-}$ dimeri şeklinde olduğu önerilmiş ve bu türlerin 395 ila 430 nm arasındaki dalga boylarındaki molar absorptivitesi hesaplanmıştır.



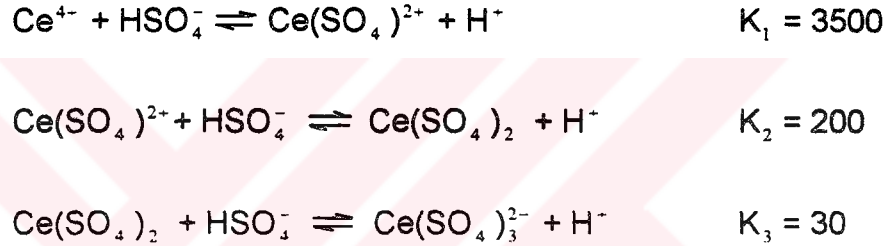
Bu reaksiyonların denge sabitleri $K_1 = 5.2$ ve $K_2 = 16.5$ olarak hesaplanmış ve artan seryum iyonu derişimi ile molar absorptivitesindeki azalmanın dimerizasyondan ileri geldiği açıklanmıştır.

Offner ve Skoog'un çalışmasında [37] ise, yine $HClO_4$ ortamında $[Ce^{4+}] = 1.033 \times 10^{-3}$ ila $10.33 \times 10^{-3} M$ derişimlerinde molar absorptivitede büyük bir azalma gözlenmediği için polimerizasyon (dimerizasyon) olmadığı önerilmektedir. Bu çalışmada spektrofotometrik yöntemle, $25^\circ C$ ve iyonik kuvvet $I = 2.0 M$ için hidroliz sabiti hesaplanmış ve birinci hidroliz basamağının tamamlandığı (yani Ce^{4+} derişiminin diğer iki hidroliz ürünü $Ce(OH)^{3+}$ ve $Ce(OH)_2^{2+}$ yanında ihmal edileceği) varsayılarak ikinci hidroliz basamağı için $K_2 = 0.2$ olduğu bulunmuştur.

Everett ve Skoog [38] tarafından perklorik asit ortamında 290 nm dalga boyunda ve 25° C sıcaklıkta, iyonik kuvvet $I=1.0$ M için spektrofotometrik çalışmalar yapılmış ve aşağıdaki hidroliz sabitleri tayin edilmiştir.



Hardwick ve Robertson, spektrofotometrik yöntemle, sülfürik asit ortamında seryum(IV)'ün $\text{Ce}(\text{SO}_4)^{2+}$, $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ ve $\text{Ce}(\text{SO}_4)_3^{2-}$ türleri halinde bulunduğunu açıklamış ve bu türlerin 395 ila 430 nm dalga boylarında molar absorptivite katsayıları ve 25° C sıcaklıktaki denge sabitlerini hesaplamışlardır [39].



Seryum nitrato kompleksleri ile ilgili literatürde oldukça çelişkili bilgiler bulunmaktadır.

İlk defa 1949 yılında Duke ve Forist seryum(IV)'ün nitrik asit çözeltilerinde nitrat iyonları, hidroksil iyonları ve su molekülleri ile koordinasyona uğradığını göstermişlerdir [40]. Linnenbom ve Wahl nitrik asit konsantrasyonu 2.0 M'ın altında ise seryum nitrato kompleksinin $\text{Ce}(\text{NO}_3)^{3+}$ katyonik türden, 2.0 M'den büyük ise anyonik türden olacağını önermişlerdir [41]. Yost ve diğerleri seryum(IV) - seryum(III) çiftinin nitrik asit çözeltilerinde (0.05 - 2.0 M) elektrot potansiyelinin kararlılığını izah etmek için karışık hidroksit-nitrat komplekslerinin oluştuğunu öngörmüşlerdir [34].

Blaustein ve Gryder ise çalışmalarında 5.5 M HNO_3 'de dimerik seryum (IV) türlerini rapor etmişler ve 30° C'de dimer oluşum sabitini $K_d = 18 \pm 2$ olarak bulmuşlardır. Fakat kompleksin özgün yapısından bahsedilmemiştir [42].

Batyaev ve diğeri potansiyometrik yöntemle sulu nitrat ortamında $[\text{NO}_3^-] < 3.2 \text{ mol/l}$ için $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3^{3-}$ bileşiminde sadece bir kompleks bulunduğunu önermişlerse de dimerleşmeyi de dikkate alarak $[\text{Ce(IV)}] < 0.006 \text{ mol/l}$ için en muhtemel tür $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3^{3-}$, ve $[\text{Ce(IV)}] > 0.006 \text{ mol/l}$ için en muhtemel tür $\text{Ce}_2(\text{NO}_3)_6^{2-}$ dimeri olduğunu öngörmüşlerdir. Ayrıca monomerik ve dimerik kompleks arasındaki denge sabiti 81 olarak bulunmuştur [43].

Krishna ve Tewari seryumun $1 \times 10^{-3} \text{ M}$ ile $5 \times 10^{-3} \text{ M}$ derişimlerinde Lambert-Beer kanununun geçerli olduğunu göstermişlerdir [44]. Amjad ve McAuley benzer bir çalışmada hem perklorat hem de heksanitrat komplekslerini kullanarak seryumun $2,5 \times 10^{-4} \text{ M}$ ile $15 \times 10^{-4} \text{ M}$ derişimlerinde dimer oluşumuna rastlamamışlardır [45].

Srivastava ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada ise $0.5\text{-}1.0 \text{ M}$ nitrik asit ortamında mümkün en baskın seryum (IV) türünün hidrolizlenmiş nitrat katyonik kompleksi $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_2 \text{OH}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ olduğu kabul edilmiştir. Bu seryum(IV) kompleksi dimerizasyon yaparak daha az reaktif dimerik tür oluşturabilmektedir [29]. Ancak diğeri bir çalışmada 3 mol/l nitrat çözeltisinde $[\text{HNO}_3] > 0.5 \text{ M}$ için seryum(IV)'un hidroliz olmadığı, yani $\text{Ce}(\text{OH})^{3-}$ veya karışık hidroksi nitrat komplekslerinin bulunmadığı önerilmiştir [46].

Spektrofotometrik [47] ve ekstraksiyon [48] yöntemleri ile yapılan diğeri iki çalışmada seryum nitrat komplekslerinin nitrat ligandı sayısının 1'den 6'ya kadar olabileceği önerilmiştir. Ekstraksiyon yöntemi ile yapılan çalışmada 2 mol/l nitrat derişiminde dahi $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_5]^-$ kompleksine rastlandığı rapor edilmiş ancak her iki yöntemle tayin edilen kararlılık sabitleri arasında oldukça büyük farklar gözlenmiştir.

Lebedev ve arkadaşları spektrofotometrik yöntemle nitrik asit derişimlerine karşılık seryum(IV)'un 410 nm 'deki absorbans değişimlerini incelemişlerdir [49]. Nitrik asit derişiminin artması ile absorbansın arttığı ve yaklaşık 8 mol/l 'nin üzerindeki derişimlerde sabit bir değeri ulaştığı, ayrıca bu çalışmada seryum türlerinin sayısının iki, birinin $[\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_m]^{4+}$, diğeri ise $[\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_{m-1}\text{NO}_3]^{3+}$ iyonu olduğu önerilmiştir.

Trahanovsky ve arkadaşları nitrat ortamında bazı organik bileşiklerin yükseltgenmesinde reaktif seryum(IV) türleri üzerinde ayrıntılı açıklamada bulunmamaktadırlar [50-54].

2.2- Amino Asitler Hakkında Genel Bilgiler

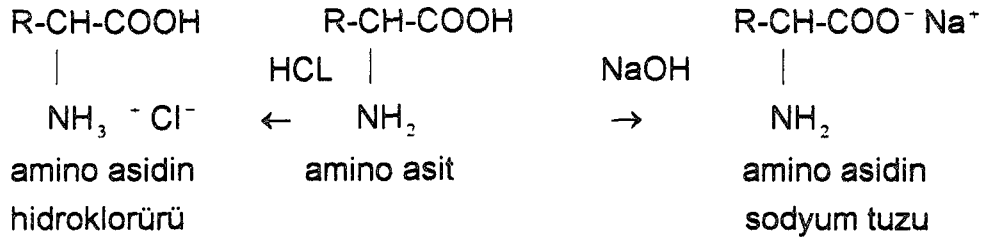
2.2.1- Amino Asitlerin Kimyasal Yapıları ve Özellikleri

Proteinler tüm yaşayan hücrelerin esas elemanı olarak bilinirler. Bu proteinler hidroliz yolu ile amino asitlere parçalanırlar ve canlı organizmalarda da amino asitlerden sentezlenirler. Amino asitlerin önemi proteinlerin yapı taşları olmakla da bitmez; metabolizmada çeşitli biçimlerde değişime uğrayabilirler ve vücuda özel bazı diğer maddeler için çıkış maddelerine dönüşebilirler.

Amino asitlerin, amino grubu ($-NH_2$) ve karboksil grubu ($-COOH$) şeklinde iki karakteristik fonksiyonel grup içerdikleri isimlerinden de anlaşılmaktadır. Protein elemanı olan amino asitlerde, amino grubu karboksil grubuna göre daima α - pozisyonunda bulunur.

Protein moleküllerinin çok büyük ve çeşitli olmalarına karşılık, α -amino asitler bir dereceye kadar basit organik maddelerdir. α -amino asitlerde, karboksil ve amino grubu aynı karbon atomuna bağlıdırlar. Amino grubun karboksil gruba olan uzaklığına göre, β ve γ -amino asitlerin de bulunmasına rağmen, bu türlere doğada az sayıda rastlanmaktadır.

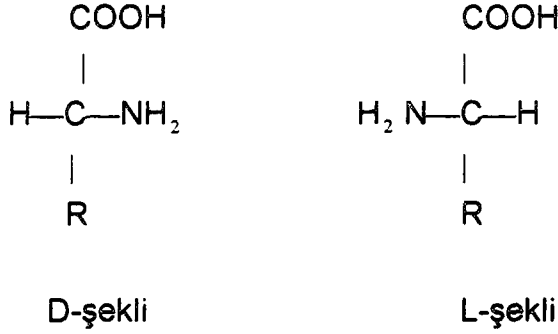
α -amino asitler farklı R grupları taşımaları ile birbirlerinden ayrılırlar ($R-CHNH_2-COOH$). Burada (NH_2) grubu baz ve ($COOH$) grubu asit özelliği gösterir. Bunun sonucu olarak da, amino asitler amfoter bir yapıya sahiptirler, yani hem asidik hem de bazik reaksiyon verirler ve iki cins tuz meydana getirirler. Bir amino asit kuvvetli bazlarla karboksilat tuzuna, kuvvetli asitlerle de alkil amonyum tuzuna dönüşür. Bu durum aşağıdaki reaksiyonlarla gösterilebilir [55]:



Amino asitler, nötral çözeltilerde ve sulp halde, karboksil protonunun azot atomuna göçmesiyle (tautomerlik) oluşan iç tuz (dipolar iyon) halinde bulunurlar. Erime noktalarının yüksek olması ve suda kolay, organik çözücülerde zor çözünmeleri iç tuz yapısından ileri gelmektedir. Asit veya baz ilavesi ile çözünürlük artar. Nötral amino asidin en az çözünür olduğu asitlik derecesinde iç tuz derişimi maksimumdur. Bir amino asidin sudaki çözeltisine asit ilave edilirse, karboksil anyonunun proton bağlaması sonucu, katyon oluşur ve elektrolizde katoda doğru göç eder. Baz ilave edilirse, amonyum katyonunun hidroksil iyonuna proton vermesi sonucu anyon oluşur ve elektrolizde anoda doğru göç eder. İki hal arasında kesin belirlenmiş bir pH değeri bulunur ki, orada amino asidin pratik olarak tümü iç tuz şekline dönüşmüştür. Bunlar elektrik akımında her iki kutup tarafından eşit kuvvetle çekilirler. Bu durumda hiç bir amino asit taşınması olmaz. Her amino asit için karakteristik olan bu pH değeri izoelektrik nokta diye isimlendirilir ve pl ile gösterilir. Bir amino asidin izoelektrik noktası karboksil (-COOH) grubunun ayrışma sabiti (K_1) ile, (-NH₃⁺) grubunun disosiyasyon sabiti (K_2) yardımı ile hesaplanabilir. Örneğin, glisin molekülleri asidik ortamda (pH=2.35) katyon, bazik ortamda (pH= 9.78) anyon ve pH=pl=6.1 değerinde iç tuz halinde bulunur. İzoelektrik nokta pK_1 ve pK_2 değerlerinin aritmetik ortalamasına eşittir. Proteinlerin kandaki ve diğer vücut sıvılarındaki tampon etkisi, amino asitlerin bu amfoter özelliklerinden ileri gelmektedir.

Proteinlerin asidik veya enzimatik hidrolizi sonucu elde edilen amino asitlerin glisin dışında hepsinin optikçe aktif oldukları bulunmuştur. Glisin dışındaki amino asitlerde α karbon atomu asimetriktir, dolayısı ile her amino asit molekülü için 2 enantiomer ve 1 rasem şekli mümkündür. Doğal amino asitlerin yapıları üzerindeki çalışmalar sonunda, bu asitlerin α -karbon atomlarının konfigürasyonunun L(-) gliseraldehidin yapısı ile aynı olduğu saptanmıştır. Gliseraldehid konfigürasyonu örnek alınarak, amino asitlerde optikçe aktif izomerlerin yapıları aşağıdaki şekilde gösterilmektedir [55].

Karboksil grubu yukarıda, alkil grubu aşağıda olmak üzere yazılan formülde amino grubu sağ tarafta ise D konfigürasyonu, sol tarafta ise L konfigürasyonudur. Polarize ışığın titreşim düzlemini sağa çeviren enantiomerler (+), sola çevirenler ise (-) olarak gösterilmektedir.



Proteinlerin yapısına giren amino asitler L şeklinde olanlardır. D-amino asitler doğal olmayan amino asitlerdir ve antibiyotiklerde bulunurlar. Bir-iki istisna dışında vücut yalnız L izomerlerini kullanabilir.

2.2.2- Amino Asitlerin Sınıflandırılması

Amino asitler kimyasal yapılarına, kimyasal özelliklerine ve organizmada sentez edilip edilmediklerine göre sınıflandırılabilirler.

Kimyasal özelliklerine göre amino asitler nötral, asidik ve bazik amino asitler diye 3 sınıfa ayrılırlar. Organizmada sentez edilip edilmediklerine göre ise amino asitleri 2 sınıfa ayırmak mümkündür: endojen (sentez edilebilen) amino asitler ve eksojen (sentez edilemeyen) amino asitler. Amino asitlerin kimyasal yapılarına göre ayrılmaları da alifatik ve siklik amino asit sınıflarını meydana getirirler. Tablo- 2.1'da bazı amino asitlerin pK, pI ve erime noktası değerleri verilmektedir [56, 57].

2.2.2.1- Alifatik Amino Asitler

A) Monoamino, monokarboksilik asitler

Yapılarında bir karboksil ve bir amino grubu bulunan nötral amino asitlerdir. Bu asitlerin sudaki çözeltileri nötral reaksiyon gösterir ve izoelektrik noktaları yaklaşık 6'dır. Bu gruba giren amino asitler glisin

(endojen), alanin (endojen), valin(eksojen), lösin(eksojen), izolösin(eksojen), serin(endojen), treonin(endojen), sistein(endojen), metionin(eksojen)'dir.

TABLO- 2.1 Bazı Amino Asitlerin Ayrışma Sabitleri^a, İzoelektrik Nokta Değerleri (pI) ve Erime Noktaları

Amino Asit	pK ₁	pK ₂	pK ₃	pI	Erime Noktası (° C)
NÖTRAL AMİNO ASİTLER					
Glisin	2.35	9.78		6.1	233
Alanin	2.34	9.87		6.1	297
Serin	2.21	9.15		5.7	228
Sistein ^b	1.96	8.18	10.28	5.1	240
Sistin ^b	1.00	1.70	7.48	5.6	258
Metionin	2.28	9.21		5.8	238
Valin	2.32	9.62		6.0	315
Lösin	2.36	9.60		6.0	295
İzolösin	2.36	9.68		6.0	283
Tirosin	2.20	9.10	10.10	5.7	295
Fenilalanin	2.58	9.24		5.9	283
Triptofan	2.38	9.39		5.9	289
Prolin	2.00	10.60		6.4	206
Hidroksiprolin	1.92	9.73		5.8	203-206
ASİDİK AMİNO ASİTLER					
Glutamik asit	2.19	4.28	9.66	3.2	206
Aspartik asit	2.09	3.87	9.82	3.0	271
BAZİK AMİNO ASİTLER					
Histidin	1.77	6.10	9.18	7.6	277
Lisin	2.18	8.95	10.53	9.7	224
Arginin	2.02	9.04	12.48	10.8	238

^a Ayrışma sabitleri, 25° C için ve negatif logaritmlar (veya pK) şeklinde ifade edilmiştir.

^b Bu değerler 30° C' içindir, Sistin , Sisteinin dimeridir.

B) Diamino, monokarboksilik asitler

İki amino grubuna sahip oldukları için bazik amino asitlerdir. Sudaki çözeltileri bazik olup, izoelektrik noktaları 7'nin üzerindedir. Özellikle hayvansal proteinlerde bulunurlar. Bu gruba ornitinin (endojen), sitrulin (endojen), arginin (endojen) ve lisin (eksojen) amino asitleri dahildir.

C) Monoamino-dikarboksilik asitler

İki karboksil grubu taşıdıkları için asidik amino asitlerdir. Sudaki çözeltileri asidik olup, izoelektrik noktaları 3 civarındadır. Proteinlerin bileşiminde, aspartik asit ve glutamik asit yanında, bu asitlerin mono amidleri olan asparagin ve glutamin de bulunurlar. Bu gruba dahil aspartik asit, glutamin asit, asparagin ve glutamin endojen amino asitlerdir.

2.2.2.2- Siklik Amino Asitler

A) Karboksilik amino asitler

Fenil süstitüe olmuş amino asitlerdir. Bu gruba fenil alanin(eksojen) ve tirozin dahildir.

B) Heterosiklik amino asitler

Triptofan (eksojen), histidin (endojen), prolin (endojen) ve hidroksiprolin (endojen) amino asitleri bu grupta yer almaktadır. Prolin ve hidroksiprolinde, diğer amino asitlerden farklı olarak serbest amino grubu bulunmayıp, imino grubu şeklinde halka içinde bulunur.

2.3- Morötesi (UV) ve Görünür Bölge Işık Spektroskopisi

Işık absorpsiyon yöntemlerinin en yaygın kullanım alanı bulan tekniklerinden biri morötesi (UV) ve görünür bölge spektrofotometrisidir.

Morötesi (UV) ve görünür bölgedeki absorpsiyon, elektronik seviyede bir uyarma meydana getirir; bu elektronik uyarma, σ , π ve n orbitallerindeki elektronların normal enerji seviyelerinden daha yüksek seviyelere çıkmaları ile gerçekleşir.

Lantanitlerde absorpsiyonlar 4f elektronlarının farklı enerji seviyesindeki 4f orbitallerinin birinden ötekine geçmesi ile meydana gelir.

Örnek üzerine düşürülen ışık şiddeti I_0 ve örneğin geçirdiği ışık şiddeti I ise, Lambert-Beer kanununa göre optik yoğunluk ya da absorbans (A) aşağıda verilen ifade ile tanımlanır:

$$A = -\log (I/I_0) \quad (2.1)$$

Örnek ortamında çözünen maddenin derişimi (c) ve ışığın geçtiği optik yol (b) ise,

$$A = a \cdot b \cdot c \quad (2.2)$$

eşitliği yazılabilir. Bu ifadede (a) ile gösterilen terim "ekstinksiyon katsayısı" veya "absorptivite" adı verilen bir sabit olup, çözünenin karakterine, ışığın dalga boyuna ve ortamın karakterine bağlıdır. (c) molar derişim olarak alındığında (a), "molar absorptivite" adını alır ve (ϵ) ile gösterilir.

İdeal çözünen maddeler, Lambert-Beer yasasına uyarlar ve uygulamada spektrofotometrik ölçümler, absorbansların derişimle orantılı olduğu çok seyreltik ($C < 10^{-3}$ M) çözeltilerde yapılır. Derişik çözeltilerde ideal davranışlardan sapmalar gözlenir ve (2.1) eşitliği geçerliliğini yitirir.

Lambert-Beer kanunundan sapmalar, aşağıdaki durumlarda meydana gelirler [58]:

a) Eğer bir çözeltilinde iki tür varsa, çözeltinin ölçülen absorbansı, bu iki türün absorbanslarının toplamına eşit olacaktır.

$$A = \epsilon_1 \cdot c_1 + \epsilon_2 \cdot c_2 \quad (2.3)$$

$$A/c = \epsilon_1 \cdot (c_1 / c) + \epsilon_2 \cdot (c_2 / c) \quad (2.4)$$

(A/c) genel olarak (c)'ye bağlıdır; ancak çözeltinin pH ve iyonik kuvveti sabit tutulursa (A/c) oranı (c)'den bağımsızdır ve Lambert-Beer yasasına uyulur. (A/c) çok açık bir şekilde pH'ya bağlıdır.

b) Çözeltide absorbe eden bir kaç tür varsa, bunların bağıl oranı, toplam derişime ve pH'ya bağlıdır. Örneğin, potasyum kromatın sulu çözeltileri seyreltildiğinde sistem Lambert-Beer yasasından sapar. Çözelti belirgin bir biçimde bazik olursa, pratik olarak tüm krom (VI), CrO_4^{2-} yapısındadır ve Lambert-Beer yasası geçerlidir.

c) Birden fazla kompleks oluşturan sistemlerde, komplekse bağlanan metal fraksiyonu, serbest ligandın derişimine bağlıdır. Mononükleer (tek çekirdekli) komplekslerde serbest ligand derişimi sabit tutulmak koşulu ile bu sistemler Lambert-Beer yasasına uyarlar. Bu amaçla, ligand derişimi, metal derişimine göre çok yüksek tutulur. Ancak polinükleer (çok çekirdekli) kompleksler oluşumu halinde sabit serbest ligand derişiminde bile Lambert-Beer kanunundan önemli sapmalar görülür. Genellikle görünür alan ve UV spektrofotometrik metal tayinlerinde çok düşük metal derişimleri ile çalışıldığından, polinükleer kompleksler oluşmaz.

2.4- Kimyasal Kinetik, Reaksiyon Hızı ve Reaksiyon Mertebeleri

Bazı reaksiyonlar aşırı derecede hızlı ve ölçümü zor, diğerleri ise çok yavaş olup ölçümü hemen hemen olanaksızdır. Bu iki uç sınır arasında, değişik yöntemlerle hızları kolayca saptanabilen çok sayıda kimyasal reaksiyon bulunur.

2.4.1. Reaksiyon Hızı

Belirli bir kimyasal reaksiyonun gerçekleşmesi ve bunun sonucu dengeye ulaşması sırasındaki hızı, derişime (ya da basınca), sıcaklığa ve kullanılan katalizöre bağlıdır [59, 60].

a) Derişim (ya da basınç) etkisi

Herhangi bir kimyasal reaksiyonun hızı, sabit sıcaklıkta reaksiyona giren madde ya da ürünlerin derişimlerinin zamanla değişimi, dC/dt , olarak ifade edilir.

Reaksiyon hızı,



şeklinde verilen örnek reaksiyon için, reaksiyona giren farklı maddeler ve ürünler cinsinden,

$$\text{Hız} = -d[A]/dt = (1/2)(-d[B]/dt) = d[AB_2]/dt \quad (2.6)$$

Reaksiyona giren maddelerin derişimi (1) olduğunda, bu maddenin derişiminin değışme hızına hız sabiti denir ve "k" ile gösterilir. Belli bir reaksiyon için, sabit basınç ve sabit sıcaklıkta, reaksiyon hız sabiti "k" sabittir, ve sıcaklıkla değışmektedir.

b) Sıcaklığın etkisi

1889 yılında Arrhenius özgül reaksiyon hız sabitinin logaritmasının, mutlak sıcaklığın tersi ile orantılı olduğunu saptamıştır; bu ise matematiksel olarak

$$\log k = \log A - (E_a / 2,303.R.T) \quad (2.7)$$

şeklinde ifade edilebilir.

Burada k=reaksiyon hız sabiti,
A= sıcaklıktan bağımsız integrasyon sabiti,
 E_a = Arrhenius aktivasyon enerjisi (cal/mol),
R= molar gaz sabiti (1,987 cal/mol. ° K),
T= sıcaklık (° K)

olarak belirlenmektedir.

c) Kataliz etkisi

Katalizör kimyasal reaksiyonun gerçekleşebilmesi için alternatif bir başka yolun oluşumuna neden olur. Bu alternatif yolla izlenen reaksiyon için aktivasyon enerjisi, katalizörün katılmadığı halde izlenen yol için aktivasyon enerjisinden büyük ya da küçük olabilir. Eğer katalizör kullanımı halinde aktivasyon enerjisi, katalizörsüz duruma göre daha büyükse,

gözlenen hız üzerinde çok az bir etkisi görülse de eklenen madde katalitik bir etkiye sahip değildir. Ancak katalizör eklenmesi halindeki aktivasyon enerjisi, eklenmeden önceki duruma göre daha küçükse, reaksiyon daha hızlı gerçekleşir.

2.4.2- Reaksiyon Mertebeleri

Reaksiyon hızının, derişimin kaçınıcı dereceden kuvveti ile orantılı olduğu, o reaksiyonun derecesini (mertebesini) verecektir. Bir reaksiyonun mertebesi, stokiyometrik denkleme bakarak söylenemez, ancak denel olarak tayin edilebilir. Deneyler sonunda reaksiyon hızının derişimin kaçınıcı kuvveti ile orantılı olduğu saptanır ve bu kuvvet o reaksiyonun mertebesidir denir. Değişik uygun fiziksel yöntemlerin zamanla derişiminin incelenmesiyle kinetik parametreler elde edilebilir. Bu fiziksel yöntemlere örnek olarak iletkenlik, hacim derişikliği, absorbans v.s gösterilebilir.

Absorbans'ın zamanla derişimini inceleyerek elde edilecek 1. ve 2. mertebe hız sabitleri aşğıdaki şekilde gösterebilir. Birinci mertebeden reaksiyon için,

$$k' = \frac{1}{t} \cdot \ln(C_o / C) \quad (2.8)$$

olarak tanımlandığından, absorbans ölçümlerine göre

$$C_o = A_o - A_\infty \quad (2.9)$$

$$C = A_t - A_\infty \quad (2.10)$$

ve hız sabiti

$$k' = \frac{1}{t} \cdot \ln(A_o - A_\infty) / (A_t - A_\infty) \quad (2.11)$$

olacaktır. Burada A_o ve A_∞ sırasıyla $t=0$ ve $t=\infty$ zaman için ölçülen absorbans değerleridir. Birinci mertebe reaksiyonunun hız sabiti k' 'nin birimi (zaman^{-1}) 'dir.

İkinci mertebeden reaksiyon için ise:

$$k'' = \frac{1}{t} \cdot \frac{s}{a - s.b} \cdot \ln \frac{s.b.(a - x)}{a(s.b - x)} \quad (2.12)$$

absorbans ölçümlerinden

$$x = \left[\frac{(A_o - A_t)}{(A_o - A_\infty)} \right] \cdot a \quad (2.13)$$

Bu denklemlerde (a ve b) reaksiyona giren maddelerin başlangıç derişimi, (s) ise kinetik şartlarda 1 mol amino asit ile reaksiyona giren seryum(IV) mol sayısıdır, ve $a = [\text{Ce(IV)}]$, $b = [\text{org.madde}]$ ve $x = t$ zamanında değışen seryum derişimi olmak üzere hız sabiti

$$k'' = \frac{1}{t} \cdot \frac{s}{(a - sb)} \cdot \ln \frac{s.b.(A_t - A_\infty)}{s.b.(A_o - A_\infty) - a(A_o - A_t)} \quad (2.14)$$

şeklini alır.

İkinci mertebe reaksiyonunun hız sabiti k'nın birimi (l/mol . s)'dir.

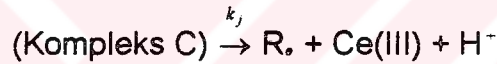
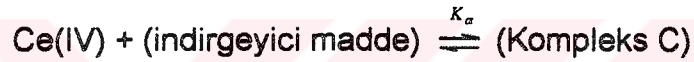
2.5- Serbest Radikal Polimerizasyonu

Serbest radikal polimerizasyonu bir çok başlatıcı ile gerçekleştirilebilmektedir. İyi bir başlatıcı, ısıtıldığı, radyasyona uğradığı veya kimyasal bir tepkimeye girdiği zaman homolitik parçalanmaya uğrayan ve aynı zamanda monomerden daha fazla aktif olan radikaller veren bir bileşiktir. Oluşan radikallerin, monomerle reaksiyona girip aktif merkez verecek kadar bir süre kararlı olması gerekir [61].

Bunlardan en önemlileri peroksitler, azot bileşikleri, radyoaktif ışınlar, fotokimyasal sistemler ve redoks çiftleridir.

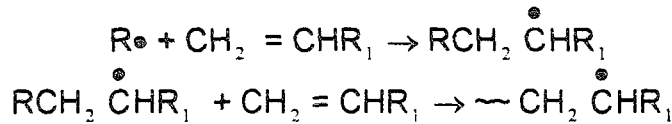
Seryum(IV)-seryum(III) redoks çiftinin oldukça yüksek bir yükseltgeme potansiyeline sahip olması, onun çok hızlı elektron transferi yapabilen, oldukça kuvvetli yükseltgen bir madde olduğunu gösterir. Bu özelliğinden dolayı bu çift serbest radikal polimerizasyonunda başlatıcı olarak kullanılmaktadır.

Vinil polimerizasyonunda, özellikle akrilonitril ve akrilamidin graft kopolimerizasyonunda, seryum(IV) tuzları-indirgeyici madde redoks sistemleri çok iyi bilinen başlatıcılardır. Bu sistemlerle blok kopolimerleri de hazırlanabilmektedir. Redoks sisteminde indirgeyici madde olarak alkoller, aldehydler, ketonlar, aminler, amidler, karboksilli asit ve türevleri, polietilen, glikol, polipropilen glikol ve ketonik reçineler kullanılabilir. Önerilen başlatma mekanizması, indirgeyici maddenin seryum iyonu ile ara kompleks oluşturduğu ve sonra serbest radikale bozunduğu şeklindedir [62].

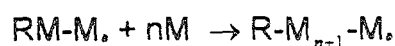
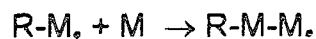
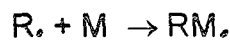


Kompleks oluşum sabiti (K_a) ve bozunma hız sabiti (k_j), kullanılan indirgeyici maddenin cinsi ile çok değişmektedir.

Radikal başlatıcı, bir monomerle reaksiyona girerek bir aktif zincir oluşturur ve bu zincir aktivitesini yeterli bir süre koruyarak bir polimer zincirinin oluşmasını sağlar.

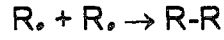


Birincil radikal, uyarılmamış monomer molekülünün bağ çiftine etki ederek onu başlangıç monomerleri ile karşılıklı etki yapmaya yetenekli yeni bir radikal haline getirir (zincir propagasyonu).



Açığa çıkan makroradikal aşağıdaki yollarla kendisini aktif olmayan bir yapıya çevirir (sonlanma).

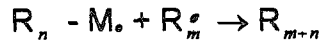
a) Birincil radikallerin yeniden birleşmesi



b) Makro radikallerin birleşmesi



c) Makro radikallerin birincil radikallerle birleşmesi



d) Zincir transfer reaksiyonları

e) Safsızlıklarla sonlanma

Akrilamid polimerlerinin suda çözünmesi, bu maddelere ayrı bir önem kazandırmıştır. Bu gün, akrilamid polimerleri dolgu maddesi olarak bir çok sanayi kolunda, tekstil endüstrisi, film yapımı, atık suların temizlenmesi gibi pek çok alanda kullanılmaktadırlar.

Böylesine geniş kullanım alanı bulan ve polimerizasyonu kolay olan bu madde ve türevleri üzerine araştırmalar son yıllarda çok artmıştır.

[62] numaralı çalışmada, yine Ce(IV)-EDTA redoks başlatıcı sistemi kullanılarak, akrilamidin sulu ortamda polimerizasyonu sonucu poliakrilamid eldesi incelenmiştir. Ce(IV), EDTA ve akrilamid derişimleri ile sıcaklığın polimerizasyon verimine etkileri araştırılmış ve reaksiyon hızının Ce(IV) derişimine birinci dereceden bağımlılık gösterdiği bulunmuştur. Ce(IV)-EDTA şelat komplekslerinin kompleks oluşum sabiti K_c ve bozunma sabiti k_d sırası ile $1,67 \cdot 10^4$ ve $3,77 \cdot 10^{-3}$ dür. Başlangıç monomer derişiminin $[M]_0 = 0,2$ mol/l olarak alındığı denemelerde polimerizasyon hızının monomer ve EDTA derişimine bağımlılığı ikinci dereceden bulunmuş ve polimerizasyonun reaksiyon kinetiği ve mekanizması önerilmiştir.

Saraç ve arkadaşları tarafından, Ce(IV)-EDTA redoks başlatıcı sistemi kullanılarak kimyasal yöntemle ve Ce(IV)'ün elektrolitik olarak yeniden kazanımı ile akrilamid polimerizasyonu gerçekleştirilmiştir [63]

Diğer bir çalışmada akrilamid polimerizasyonu, başlatıcı olarak poliaminokarboksilik asit-Ce(IV) redoks sistemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir [64]. Güçlü şelat özellikleri olan EDTA, DTPA, EGTA ve NTA gibi poliaminokarboksilik asit ile Ce(IV) redoks sistemini başlatıcı olarak kullanarak, akrilamidin polimerizasyonu çeşitli asit (H_2SO_4) ve seryum derişimlerinde ve zamanlarda incelenmiştir. Reaksiyon hızının DTPA>EDTA>NTA>EGTA sırası ile azaldığı görülmüştür.

Elektroliz yolu ile yapılan bir akrilamid polimerizasyonunda Ce(IV)-malonik asit ve sitrik asit redoks sistemleri başlatıcı olarak kullanılmıştır [65] Polimerizasyon esnasında oluşan Ce(III), elektroliz yardımı ile devamlı olarak Ce(IV)'e dönüşmektedir. Bu amaçla grafit, gümüş, krom, nikel, kurşun ve paslanmaz çelik elektrodlar kullanılmış ve en yüksek verim paslanmaz çelik elektrod ile elde edilmiştir.

Amino asit varlığında, seryum(IV) sülfat başlatıcı kullanarak akrilamidin radikal polimerizasyonu [66]'de incelenmiş ve en yüksek verime 70° C sıcaklıkta ve sülfürik asit derişimi 0,16 mol/l olduğunda erişilmiştir.

Akrilamidin selüloz üzerine graft kopolimerizasyonunun bulunması üzerine, akrilamidin seryum(IV) ile başlatılan serbest radikal homopolimerizasyonu önem kazanmıştır. Bu konu [67]'de etraflıca incelenmiş polimerizasyon mekanizması önerilmiştir.

Şartlara göre serbest radikaller varlığında, akrilamidin oldukça hızlı ve değişik molekül ağırlıklı polimerler verdiği görülmektedir.

Son zamanlarda immünolojide büyük önemi olan polimer-metal-protein üçlü kompleksleri sentez edilmekte [68] ve bu amaçla akrilamid polimerleri de kullanılmaktadır. [69]da akrilamid-hidroksi asit polimeri ile bakır ve siğır serum albümini üçlü polielektrolit kompleksi incelenmiş, yapısal modeli önerilmiş ve bu konunun sentetik polimer antigen ve aşı yapılmasındaki önemi vurgulanmıştır.

Mustafaev ve arkadaşları, çeşitli sentetik polielektrolitlerin geçiş metalleri ile (metal iyonlarının çok düşük derişimlerinde, $[Me^{n+}]/[PE] \ll 1$) suda çözünen polimer metal komplekslerini sentez etmişler ve oluşma mekanizmasını incelemişlerdir. Metalik iyonların makromoleküller arasında rastgele dağılmadığını, yani birkaç makromolekülün tüm iyonları bağladığını, diğerlerinin ise serbest kaldığını önermişlerdir. Bu polimer metal komplekslerinin biyolojik aktiviteye sahip olmalarından dolayı önemleri daha da artmaktadır. Bu kompleksler, doğal polimerlerin yapısının aydınlatılması ve spesifik etkinliğini belirtmek için makromoleküler model olarak kullanılabilirler, [70, 71].

Bu çalışmaları takiben, geçiş metal iyonları varlığında (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , v.b. gibi), polielektrolitlerin nötral su ortamında, proteinler ile kompleks oluşturması incelenmiş ve bu üçlü polimer-metal-protein komplekslerinin yüksek immünolojik seviyeler oluşturduğu bulunmuştur, [72, 73]. Bu araştırmalarda kullanılan polimerler karbon zincirli olup zayıf bağlar içerirler ve fizyolojik şartlarda parçalanmaktadırlar. Nötral su ortamında üçlü kompleksin oluşması için polimer olarak poliakrilamid (PAA), polivinilimidazol (PVI), poliakrilik asit, vinil piridin, vinil pirolidon v.b., protein olarak ise siğır serum albumin, ovalbumin v.b.den yararlanılmaktadır. Bu komplekslerin immünolojik etkinliğinden dolayı aşı olarak kullanımı yanında, bazı tiplerinin radyoprotektör olarak kullanımı mümkün olabilecektir. Bu konuda araştırmalar devam edecektir.

BÖLÜM- 3

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1 Kimyasal Maddeler

Kinetik ölçümlerde seryum (IV) amonyum nitrat (CAN), Merck (p.a.); L-aspartik asit, Fluka (puriss); L-fenil alanin, Fluka (puriss); L-serin, Merck (p.a.); L-metionin, Merck (p.a.); nitrik asit (%65), Merck (p.a.) ve perklorik asit (% 70-72), Merck (p.a.) kullanılmıştır.

Katalizör etkisini incelemek için gümüş nitrat, Merck (p.a.), katyonların reaksiyon hızı üzerindeki etkisini incelemek için lityum klorür, Merck (p.a.); amonyum nitrat, Merck (p.a.); sodyum nitrat, Merck (p.a.) ve potasyum nitrat, Merck (p.a.)'den yararlanılmıştır.

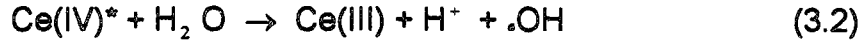
Preparatif yükseltgeme çalışmalarında, yukarıda bahsedilen amino asitler ve seryum amonyum nitrat dışında, ürünlerin tanımlanması için 2,4 dinitrofenil hidrazin, Fluka (puriss), baryum hidroksit, Fluka (puriss p.a.) (barit suyu hazırlamak için [74]) ve civa (II) iyodür, Merck (extra pure), potasyum iyodür, Merck (p.a.) sodyum hidroksit Merck (p.a.) (Nessler reaktifii [75] hazırlamak için) kullanılmıştır.

Reaksiyon karışımında ara serbest radikallerin oluşumunu göstermek için polimerizasyon çalışmaları yapılmıştır. Bu amaçla akrilamid, Fluka (puriss); seryum amonyum nitrat, BDH (p.a.); L-aspartik asit, Fluka (puriss); L-fenil alanin, Sigma (p.a.); L-serin, Sigma (p.a.); L-metionin, Merck (p.a.) kullanılmıştır.

Çözeltilerin hazırlanması

Seryum (IV)'ün nitrat asit veya perklorik asit ile asitlendirilmesi durumunda, karanlıkta saklanan amonyum sülfatoserat veya heksanitratoserat çözeltisinin ayarı 15-30 günlük bir süre içinde % 0.3-0.7 oranında azalmaktadır. Bozunma ışık tarafından hızlanmakta olup, nitrik

veya perklorik asit içindeki 0.1 M seryum (IV) çözeltisinin gün ışığında günde 1/5000 oranında bozunduğu denemelerle saptanmıştır [76]. Bu nedenle böyle çözeltiler renkli şişelerde ve karanlıkta saklanmalıdır. Özellikle perklorik asit ile asitlendirilmiş çözeltiler ışığa karşı çok duyarlıdır. Bu çözeltilerde ışık etkisi ile aktif seryum (IV) iyonları oluşur ve bu iyonlar su ile reaksiyona girerek $\cdot\text{OH}$ radikallerini meydana getirirler.



oluşan $\cdot\text{OH}$ radikalleri ise



reaksiyonları uyarınca oksijen veya hidrojen peroksit verirler.

Bu nedenle standart seryum (IV) stok çözeltileri buzdolabında $5^\circ - 6^\circ \text{C}$ sıcaklıkta ve karanlıkta saklanmıştır. Ölçüm için gerekli çözeltiler, stok çözeltiden çift distile su ile seyreltilerek hazırlanmıştır.

0.1 M seryum amonyum nitrat 1M nitrik asit içinde çözülerek stok çözelti hazırlanmıştır. Seryum(IV), N-fenil antranilik asit indikatörü ile demir(II) amonyum sülfata (Mohr tuzu, $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), Merck (p.a.) karşı redoks titrasyonu ile ayarlanmıştır, [77]. Asit konsantrasyonu ise metil oranj indikatörü ile standart sodyum hidroksit çözeltisine karşı titre edilerek tayin edilmiştir.

3.2 Kullanılan Aletler

Kinetik ölçümlerde Shimadzu UV-160A UV-Vis Recording spektrofotometresi ile Cps-240A termoelektriksel sıcaklık kontrollü hücre ve Heto firmasına ait termostat düzeneği kullanılmıştır. Absorbans ölçümleri için Cary-14 Spektrofotometresinden de yararlanılmıştır.

Viskozimetre (Oswald), polimerlerin molekül ağırlığı tayinlerinde; mikro prosesörlü pH -metre(WTW-537) ve Gallenkamp magnetik karıştırıcıları ise polimer-metal-protein komplekslerin hazırlanmasında kullanılmıştır.

FT-IR spektrofotometresi (Jasko 5300) ile polimer ve amino asitlerin FT-IR spektrumları alınmış, preparatif olarak hazırlanan ürünlerin tanımlanmasında ise erime noktası tayini, elementer analiz ve XRF(enerji dağılımlı) yöntemlerinden yararlanılmıştır.

3.3. Reaksiyon Stokiyometrilere

Reaksiyon kinetiğinin araştırıldığı koşullar altında, $[Ce(IV)] \gg [amino\ asit]$ olduğunda seryum (IV) değişik oranlarda amino asit ile karıştırılarak, spektrofotometrik ve titrimetrik yöntemlerle seryum (IV) derişiminin değışimi incelenmiştir.

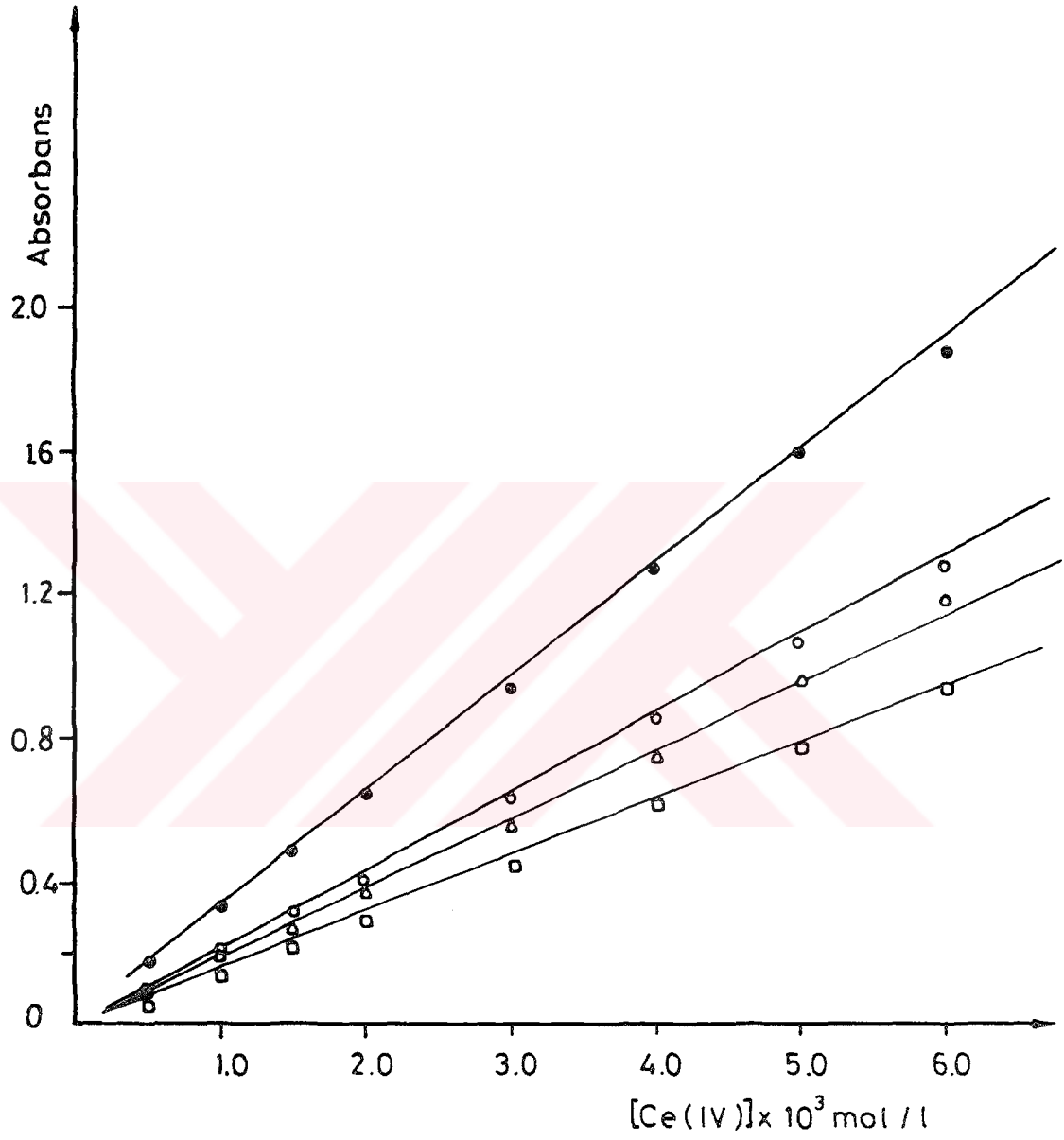
Seryum(IV) ile L-aspartik asit, L-fenilalanin ve L-serin reaksiyonları için 1 mol amino aside karşı 2 mol seryum (IV) tüketildiği; seryum (IV) ile L- metionin reaksiyonu için ise 1 mol amino aside karşı 4 mol seryum (IV) tüketildiği hesaplanmıştır.

3.4 Seryum(IV)'ün Nitrik-Perklorik Asit Ortamındaki Davranışı

İlk aşamada, belirli bir seryum(IV) derişim aralığında ve nitrik asit-perklorik asit ortamında Lambert-Beer yasasının geçerliliği araştırılmış, daha sonra da nitrik asit-perklorik asit derişimlerinin seryum(IV)'ün molar absorptivitesi ve absorbansı üzerine etkisi incelenmiştir.

3.4.1 Seryum(IV) Derişim Değişiminin Absorbans Üzerine Etkisi

Sabit iyonik kuvvette ($I=1.0$), 25° sıcaklıkta, 400 nm dalga boyunda değişik nitrik asit-perklorik asit ortamlarında farklı derişimlerdeki seryum(IV) çözeltilerinin absorbansı ölçülmüş ve Tablo-3.1 ile Şekil-3.1'de gösterilmiştir. Değerlerin incelenmesi sonucunda artan seryum(IV) derişimi ile absorbans değerlerinin lineer olarak arttığı, yani Lambert-Beer yasasının



Şekil- 3.1 : Sabit iyonik kuvvette ($I=1,0$), Seryum (IV) derişimine karşılık absorbens değerleri

□ 1M [HClO₄]

Δ 0,1M [HNO₃]-0,9M [HClO₄]

° 0,2M [HNO₃]-0,8M [HClO₄]

• 0,8M [HNO₃]-0,2M [HClO₄] ortamlarında

geçerli olduğu anlaşılmıştır; Lambert-Beer kanunundan sapmalara yol açan hidroliz ve polimerizasyon reaksiyonları söz konusu değildir.

Tablo 3.1: Sabit İyonik Kuvvette ($I=1.0$ M), Farklı Derişimlerdeki Seryum (IV) Çözeltilerinin Absorbans Değerleri^a

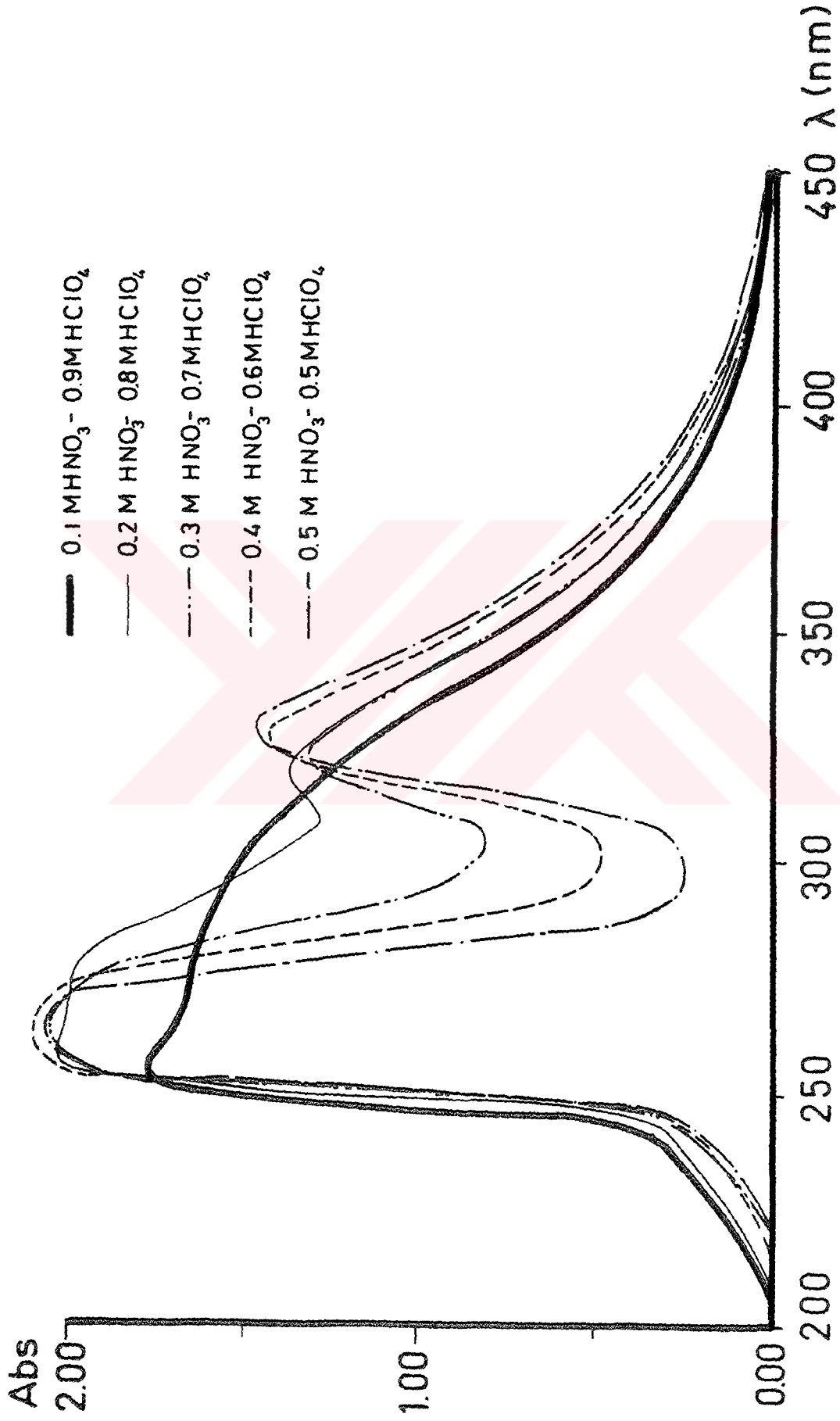
[Ce(IV)]x10 ³ , M	Absorbans			
	1M HClO ₄ —	0.1M HNO ₃ 0.9M HClO ₄	0.2M HNO ₃ 0.8M HClO ₄	0.8M HNO ₃ 0.2M HClO ₄
0.5	0.072	0.061	0.089	0.169
1.0	0.143	0.180	0.203	0.324
1.5	0.219	0.261	0.308	0.481
2.0	0.292	0.358	0.409	0.638
3.0	0.453	0.548	0.640	0.941
4.0	0.609	0.742	0.858	1.262
5.0	0.762	0.943	1.075	1.592
6.0	0.923	1.186	1.295	1.869
Kor. kat.	0.999	0.999	0.999	0.999
kayım	-0.012	-0.038	-0.021	-0.013
eğim= ϵ_T	0.155	0.199	0.219	0.312

^a [Ce(IV)] (seryum(IV) amonyum nitrat); $\lambda = 400$ nm; $t = 25^\circ$ C

3.4.2. Nitrik Asit ve Perklorik Asit Derişim Değişimlerinin Seryum(IV)'ün Molar Absorptivitesi Üzerindeki Etkisi

Kinetik çalışmalarda nitrik asit-perklorik asit ortamı kullanılacağından sabit iyonik kuvvette ($I=1.0$ M), 1 mol/l derişimindeki asit çözeltileri incelenmiştir.

Sabit seryum (IV) derişiminde ($[Ce(IV)] = 1.10^{-3}$ M), 25° C sıcaklıkta, nitrik-perklorik asit çözelti derişimlerinin değişmesinin seryumun absorpsiyon spektrumlarına olan etkisi incelenmiş ve Şekil-3.2 elde edilmiştir. Görüldüğü gibi toplam asit normalitesi $[H^+] = 1.0$ M olan karışımlarda artan nitrik asit derişimiyle seryum absorbansı artmakta ve maksimum absorbans daha büyük dalga boylarına (319 nm'den 330 nm'ye) doğru kaymaktadır.



Şekil-3.2: Değişik nitrik asit - perklorik asit derişimlerinde elde edilen seryum(IV) absorpsiyon spektrumları

Nitrik asit ve perklorik asit derişimlerinin değişmesiyle seryum (IV)'ün molar absorptivitesinin nasıl değiştiğini göstermek için 390-430 nm dalga boyu aralęında bir seri deneme yapılmıştır. Sabit iyonik kuvvette (I=1,0), 400 nm dalga boyunda elde edilen molar absorptivite Tablo-3.2'de ve şekil-3.3'de gösterilmektedir.

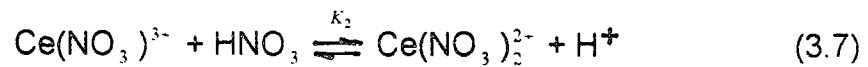
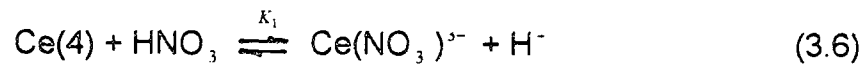
Tablo- 3.2: Sabit İyonik Kuvvette (I=1.0, M) Nitrik Asit-Perklorik Asit Derişimlerinin Değişmesi ile Elde Edilen Absorbans ve Molar Absorptivite Değerleri ^a

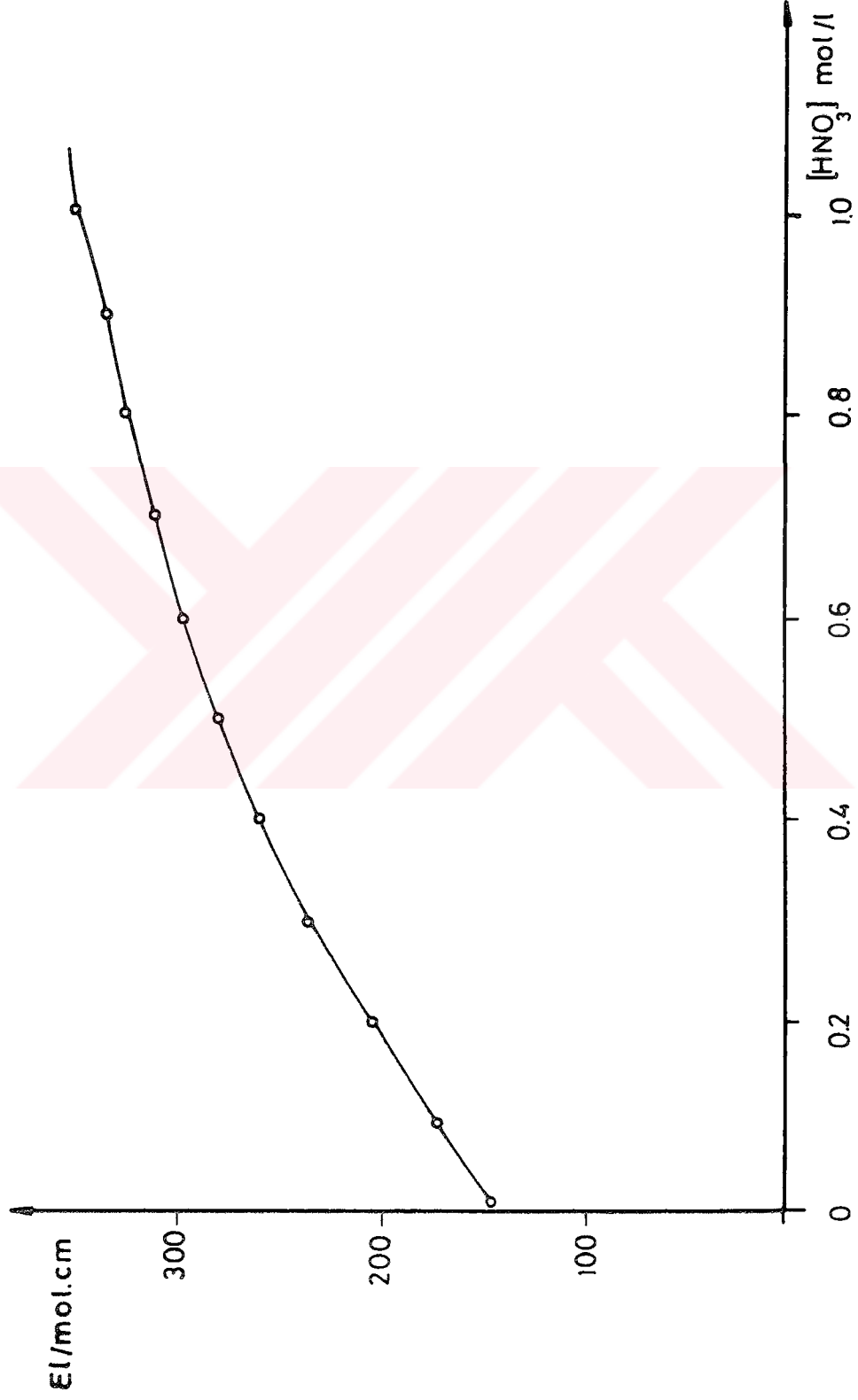
[HNO ₃], M	[HClO ₄], M	Absorbans	ε, [l/mol.cm]
0.02	0.98	0.146	146
0.10	0.90	0.172	172
0.20	0.80	0.202	202
0.30	0.70	0.235	235
0.40	0.60	0.258	258
0.50	0.50	0.278	278
0.60	0.40	0.297	297
0.70	0.30	0.311	311
0.80	0.20	0.326	326
0.90	0.10	0.336	336
1.00	0.00	0.352	352

^a λ=400 nm; [Ce(IV)]=CAN=1x10⁻³ M; λ=400 nm; t° =25° C

Tablo ve şekilden görüldüğü gibi artan nitrik asit derişimi ile seryumun absorbansı ve molar absorptivitesi artmaktadır. Bu durum seryum nitrato komplekslerinin oluşumuna bağlanabilir.

3.4.3. Nitrik-Perklorik Asit Ortamında Seryum(IV) Türlerinin Dağılımının İncelenmesi .

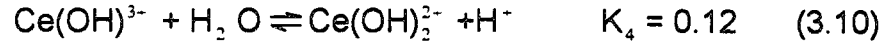
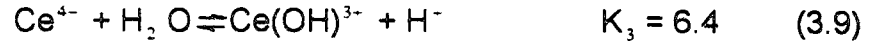




Şekil- 3.3: Değişik nitrik asit-perklorik asit derişimlerinde ($l=1.0 \text{ M}$), $\lambda=400 \text{ nm}$ 'de seryum(IV) molar absorptiveleri

Ce(4) ile serbest Ce^{4+} iyonu ve hidroks kompleksleri gösterilmektedir.

$$C_T = [Ce(4)] = [Ce^{4+}] + [Ce(OH)^{3+}] + [Ce(OH)_2^{2+}] \quad (3.8)$$



K_3 ve K_4 değerleri $25^\circ C$ ve iyonik kuvvet $I=1.0$ için bulunan değerlerdir [38].

$$[Ce(IV)]_T = [Ce(4)] + [Ce(NO_3)^{3+}] + [Ce(NO_3)_2^{2+}] \quad (3.11)$$

$$= [Ce(4)] \{ 1 + K_1 \cdot [HNO_3] / [H^+] + K_1 \cdot K_2 [HNO_3]^2 / [H^+]^2 \} \quad (3.12)$$

veya, $\frac{[HNO_3]}{[H^+]} = n$ olmak üzere,

$$[Ce(IV)]_T = [Ce(4)] (1 + K_1 n + K_1 K_2 n^2) \quad (3.13)$$

yazılabilir.

$$A_T = \epsilon_o [Ce(4)] + \epsilon_1 [Ce(NO_3)^{3+}] + \epsilon_2 [Ce(NO_3)_2^{2+}] \quad (3.14)$$

$$A_T = [Ce(4)] \{ \epsilon_o + \epsilon_1 K_1 n + \epsilon_2 K_1 K_2 n^2 \} \quad (3.15)$$

$$A_T = \epsilon_T [Ce(IV)]_T \quad (3.16)$$

$$\epsilon_T = A_T / [Ce(IV)]_T \quad (3.17)$$

$$\epsilon_T = (\epsilon_o + \epsilon_1 K_1 n + \epsilon_2 K_1 K_2 n^2) / (1 + K_1 n + K_1 K_2 n^2) \quad (3.18)$$

Hidroksö Ce(4) türlerinin ortalama molar absorptivitesini (ϵ_o) bulabilmek için HClO_4 - NaClO_4 ortamında çalışmalar yapılmış Tablo- 3.3 ve Everett-Skoog'un çalışmasından yararlanılmıştır, [38]. Bu çalışmada, $[\text{Ce}^{4+}]$, $[\text{Ce}(\text{OH})]^{3+}$ ve $[\text{Ce}(\text{OH})_2]^{2+}$ türlerinin molar absorptiveleri ϵ_o , ϵ_1 ve ϵ_2 'nin değerlerinin bulunması için

$$A.[\text{H}^+]^2 + A[\text{H}^+].K_3 + AK_3.K_4 = \epsilon_o.C_T.[\text{H}^+]^2 + \epsilon_1.C_T.[\text{H}^+].K_3 + \epsilon_2.C_T.K_3.K_4 \quad (3.19)$$

denklemini kullanılmıştır. Burada, A absorptans değeri, $[\text{H}^+]$ perklorik asidin molar derişimi, C_T toplam seryum (IV)'ün molar derişimi olarak belirlenmiştir. 25° C sıcaklıkta, iyonik kuvvet $I=1.0$ M için 290 nm dalga boyunda Everett ve Skoog tarafından bulunan değerler ile bu çalışmada aynı şartlarda 290 ve 400 nm için bulunan değerler Tablo- 3.4'de verilmektedir. Bu çalışmadaki değerlerin bulunması için (3.19) formülü kullanılmış ve absorptans değerleri için Tablo- 3.3'den yararlanılarak, uygun bir bilgisayar programı ile molar absorptivite değerleri elde edilmiştir.

Tablo- 3.3: Sabit İyonik Kuvvette ($I=1.0$ M), Perklorik Asit-Sodyum Perklorat Derişimlerinin Değişmesi ile Ölçülen Absorptanslar^a

$[\text{HClO}_4]$, M	$[\text{NaClO}_4]$, M	Abs., ($\lambda=290$ nm)	Abs., ($\lambda=400$ nm)
0.1	0.9	0.960	0.089
0.2	0.8	1.160	0.112
0.3	0.7	1.270	0.124
0.4	0.6	1.341	0.131
0.5	0.5	1.393	0.134
0.6	0.4	1.433	0.137
0.7	0.3	1.465	0.138
0.8	0.2	1.492	0.139
0.9	0.1	1.515	0.140
1.0	0.0	1.536	0.141

^a $[\text{Ce}(\text{IV})] = 1.10^{-3}$ M; $t = 25^\circ \text{C}$

Tablo- 3.4 : Hidrokso Türlerinin Molar Absorptivite

ϵ	Everett-Skoog $\lambda = 290 \text{ nm}$	Bu çalışmanın $\lambda = 290 \text{ nm}$	sonuçları $\lambda = 400 \text{ nm}$
ϵ_o	2280(± 25)	2278	66
ϵ_1	1550(± 6)	1549	166
ϵ_2	451(± 14)	442	25

Bu çalışmada kullanılan bilgisayar programı ile korelasyon katsayıları $\lambda = 290 \text{ nm}$ için 0.9998, $\lambda = 400 \text{ nm}$ için ise 0.9996 olarak bulunmuştur.

Tablo- 3.4'den görüldüğü gibi $\lambda = 290 \text{ nm}$ 'de Everett-Skoog ve bu çalışmanın sonuçları uyum halindedir. Bu nedenle, tabloda görülen $\lambda = 400 \text{ nm}$ 'nin molar absorptivite değerleri, hidrokso türlerinin toplam molar absorptivite katsayısı ϵ_o hesabında kullanılabilecektir.

Hidrojen iyonu derişimine göre seryum hidrokso türlerinin dağılımı Hanna ve arkadaşlarının bir çalışmasında [78] verilmektedir. Bu çalışmaya göre, $[H^+] = 1.0 \text{ M}$ 'de, ilgili türlerin % dağılımları için

$$\% \text{Ce}^{4+} = 12.24$$

$$\% \text{Ce(OH)}^{3+} = 78.36$$

$$\% \text{Ce(OH)}_2^{2+} = 9.40$$

değerleri bulunmuştur.

Bu değerler ve $a_i = c_i / c_T$ (" i " türünün, yani serbest Ce^{4+} iyonu ve hidrokso - türlerinin molar oranları) yardımı ile ve,

$$\epsilon_o = \epsilon_o' \cdot a_{\text{Ce}^{4+}} + \epsilon_1' \cdot a_{\text{Ce(OH)}^{3+}} + \epsilon_2' \cdot a_{\text{Ce(OH)}_2^{2+}} \quad (3.20)$$

formülü yardımı ile 400 nm dalga boyunda hidrokso türlerinin ortalama molar absorptivitesi hesaplanabilir. Bu hesapların sonucu,

$$\epsilon_o = 140.5 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$$

şeklinde bulunmuştur.

Çalışmanın bundan sonraki bölümünde $[\text{HNO}_3] = 1.10^{-3} \text{ M}$ ve $[\text{HClO}_4] = 0.999 \text{ M}$ çözelti ortamında, $I = 1.0 \text{ M}$ için, değişik $[\text{Ce(IV)}]_T$ derişimlerinde absorbens ölçümleri yapılmış ve sonuçlar Tablo- 3.5'de verilmektedir.

Tablo 3-5: Sabit İyonik Kuvvette ($I=1,0$), $[\text{HNO}_3]=1.10^{-3}\text{M}$ - $[\text{HClO}_4]=0.999 \text{ M}$ Çözelti Ortamında seryum(IV) Derişimine Karşılık Absorbanslar

$[\text{Ce(IV)}]_T \times 10^3 \text{ M}$	Abs. ($\lambda=400 \text{ nm}$)
0.5	0.070
1.0	0.141
1.5	0.211
2.0	0.282
2.5	0.352
3.0	0.423
3.5	0.493
4.0	0.564
4.5	0.634
5.0	0.705
6.0	0.846
7.0	0.987
8.0	1.128

Bu çalışma ortamı şartlarında ($[\text{HNO}_3] \ll [\text{HClO}_4]$), sadece Ce(4) ve $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3^{3+}$ türlerinin bulunduğu kabul edilebilir. Bu kabulün ışığı altında K denge sabitini veren varsayım

$$K_1 = ([\text{Ce}(\text{NO}_3)_3^{3+}] \cdot [\text{H}^+]) / ([\text{Ce(4)}] \cdot [\text{HNO}_3])$$

veya

$$= C_4 [\text{H}^+] / \{(C_T - C_1)(n_T - C_1)\} \quad (3.21)$$

şeklinde belirlenebilir. Bu formüllerde,

$$C_o = [Ce(4)]; C_1 = [Ce(NO_3)_3]^{3+}; C_T = C_o + C_1; n_T = [HNO_3]_T$$

olarak tanımlanmaktadır. 3.21 formülünden C_1 elde edildiğinde,

$$C_1 = (1/2) \{ [C_T + n_T + ([H^+]/K_1)] - ([C_T + n_T + ([H^+]/K_1)]^2 - 4C_T n_T)^{1/2} \} \quad (3.22)$$

ifadesi bulunur. Absorbans değerlerini veren ifade

$$Abs = \sum_{i=0}^n \epsilon_i C_i = \epsilon_o C_o + \epsilon_1 C_1 = \epsilon_o (C_T - C_1) + \epsilon_1 C_1 \quad (3.23)$$

şeklinde olduğundan, C_1 değeri bu formülde yerine konduğunda,

$$Abs = \epsilon_o C_T + (1/2)(\epsilon_1 - \epsilon_o) \{ [C_T + n_T + ([H^+]/K_1)] - ([C_T + n_T + ([H^+]/K_1)]^2 - 4C_T n_T)^{1/2} \} \quad (3.24)$$

ifadesi elde edilir. $n_T = 1.10^{-3} M$ ve $[H^+] = 1,0 M$ değerleri bilindiğine göre, daha önce hesaplanmış olan $\epsilon_o = 140,5 \text{ l/mol.cm}$ değeri yerine konularak ve Tablo- 3.5'deki C_T ve absorbans değerleri veri olarak kullanılarak, uygun bir bilgisayar programı yardımı ile yukarıdaki denklem çözülür ve,

$\epsilon_1 = 817.4$
$K_1 = 0.52$

değerleri bulunur. Bu çözümün korelasyon katsayısı 0.9992 olarak bulunmuştur.

$[HNO_3] \leq 0.5 M$ için aynı kabul yapılırsa, yani sadece $[Ce(4)]$ ve $[Ce(NO_3)_3]^{3+}$ türlerinin bulunduğu kabul edilirse,

$$\epsilon_T = (\epsilon_o + \epsilon_1 K_1 n)/(1 + K_1 n) \quad (3.25)$$

yazılabilir.

Tablo-3.2'deki $[HNO_3] \leq 0.5 M$ için elde edilen ϵ_T toplam molar absorptivitelere yararlanarak ve $\epsilon_o = 140.5 \text{ l/mol.cm}$ değeri yerine

konularak (3.25) denklemini bilgisayar programı ile çözümlendiğinde ϵ_1 ve K_1 için aynı sonuçlar bulunmuştur.

Tablo-3.2'deki $[\text{HNO}_3] \leq 1,0 \text{ M}$ için tüm molar absorptivite ve daha önce hesaplanan ϵ_0 , ϵ_1 , ve K_1 değerleri kullanılarak, bilgisayar programı yardımı ile 3.18 denklemini çözümlenmiş ve,

$$\epsilon_2 = 247$$

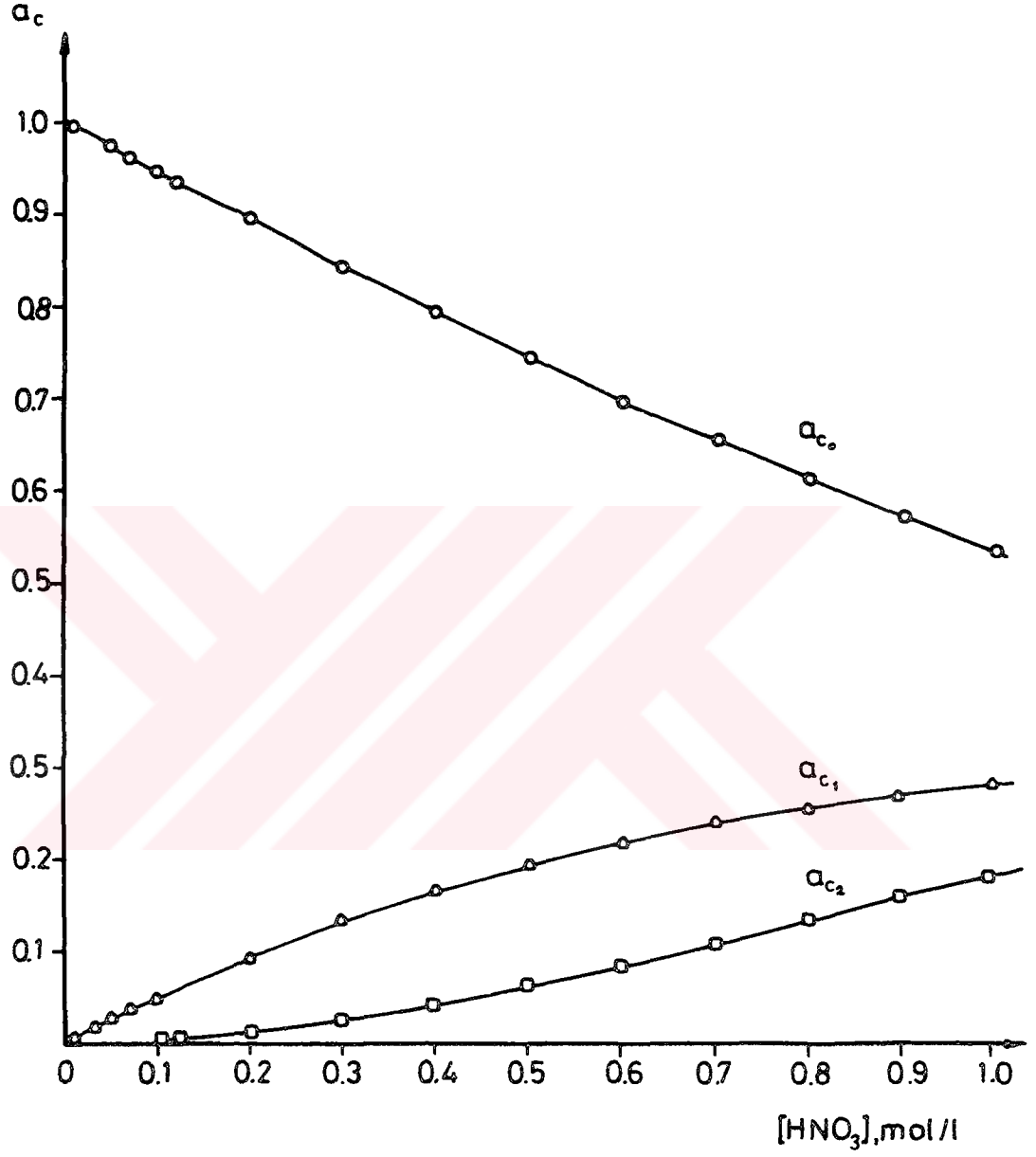
$$K_2 = 0.65$$

değerleri elde edilmiştir. Bu işlemin korelasyon katsayısı 0.9997'dir.

Sabit iyonik kuvvette ($I = 1.0 \text{ M}$), nitrik asit-perklorik asit derişimlerinin değişimine göre seryum türlerinin dağılımı da hesaplanmış olup, sonuçlar Tablo-3.6'da, bu dağılımın grafiksel gösterimi ise Şekil-3.4'de verilmektedir.

Tablo- 3.6: Sabit iyonik kuvvette ($I=1.0 \text{ M}$) ($\text{HNO}_3 - \text{HClO}_4$) Çözelti Derişimlerinin Değişimi ile Seryum Türlerinin Dağılımı

$[\text{HNO}_3], \text{M}$	a_{c_0}	a_{c_1}	a_{c_2}
0.01	0.9948	0.0052	0.0000
0.02	0.9846	0.0103	0.0001
0.03	0.9891	0.0154	0.0003
0.04	0.9843	0.0204	0.0005
0.05	0.9739	0.0253	0.0008
0.06	0.9686	0.0302	0.0012
0.07	0.9633	0.0351	0.0016
0.08	0.9581	0.0399	0.0021
0.10	0.9475	0.0493	0.0032
0.12	0.9370	0.0585	0.0046
0.20	0.8948	0.0931	0.0121
0.30	0.8429	0.1315	0.0256
0.40	0.7923	0.1648	0.0428
0.50	0.7438	0.1934	0.0628
0.60	0.6975	0.2176	0.0849
0.70	0.6538	0.2380	0.1083
0.80	0.6126	0.2549	0.1325
0.90	0.5741	0.2687	0.1572
1.00	0.5382	0.2799	0.1819



Şekil- 3.4: Seryum (IV) türlerinin dağılımı

a_{c_0} - $[\text{Ce(4)}]$ hidrokso türlerinin mol kesri,

a_{c_1} - $[\text{Ce(NO}_3\text{)}]^{3-}$ mononitrat türünün mol kesri,

a_{c_2} - $[\text{Ce(NO}_3\text{)}_2]^{2-}$ dinitrat türünün mol kesri

Bu tabloda verilen

$$a_{c_o} = c_o / c_T = ([Ce^{4+}] + [Ce(OH)^{3+}] + [Ce(OH)_2^{2+}]) / ([Ce(IV)_T]) \quad (3.26)$$

$$a_{c_1} = c_1 / c_T = [Ce(NO_3)^{3+}] / [Ce(IV)_T] \quad (3.27)$$

$$a_{c_2} = c_2 / c_T = [Ce(NO_3)_2^{2+}] / [Ce(IV)_T] \quad (3.28)$$

değerleri, türlere tekabül eden mol kesirleridir. Bunların toplamı

$$a_{c_o} + a_{c_1} + a_{c_2} = 1 \quad (3.29)$$

veya, toplam seryum derişimi

$$c_T = c_o + c_1 + c_2 \quad (3.30)$$

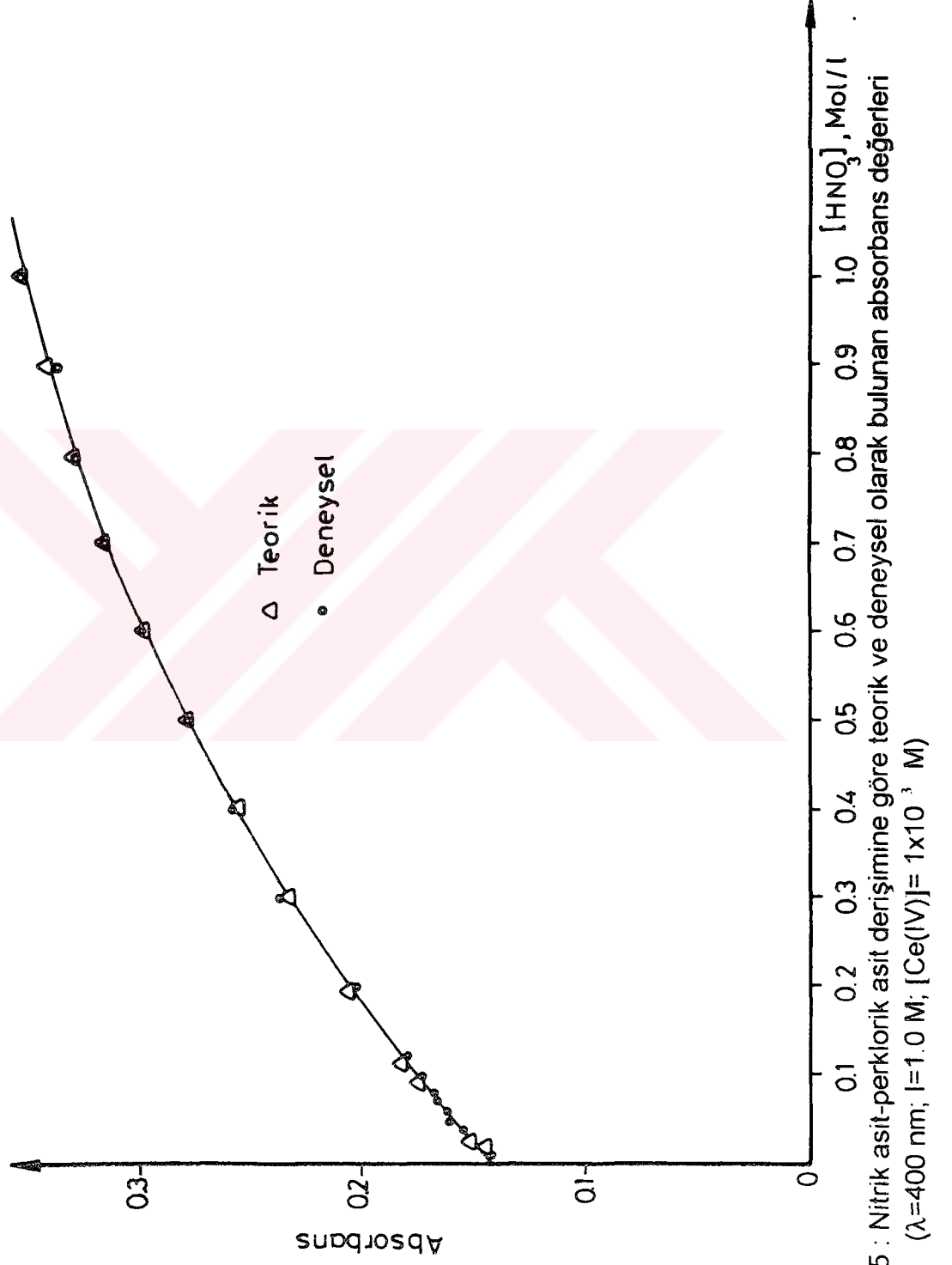
şeklinde ifade edilebilir. Bu tür dağılım hesaplamaları,

$$c_T / c_o = 1 + K_1 \cdot n + K_1 \cdot K_2 \cdot n^2 \quad (3.31)$$

$$c_1 / c_o = K_1 \cdot n \quad (3.32)$$

$$c_2 / c_o = K_1 \cdot K_2 \cdot n^2 \quad (3.33)$$

denklemlerinden yararlanarak yapılmıştır. Daha önce hesaplanmış olan absorptivite değerleri ϵ_o , ϵ_1 ve ϵ_2 'den yararlanarak ve Tablo-3.6'de verilen seryum (IV) türlerinin dağılımlarını kullanarak, absorbans değerleri hesaplanmış ve deneysel sonuçlarla karşılaştırılmıştır, (Tablo-3.7 ve Şekil 3.5). Bu Tablo ve Şekil'den görüldüğü gibi, teorik hesaplamalar sonucu elde edilen değerler deney sonuçları ile tam uyum göstermektedir.



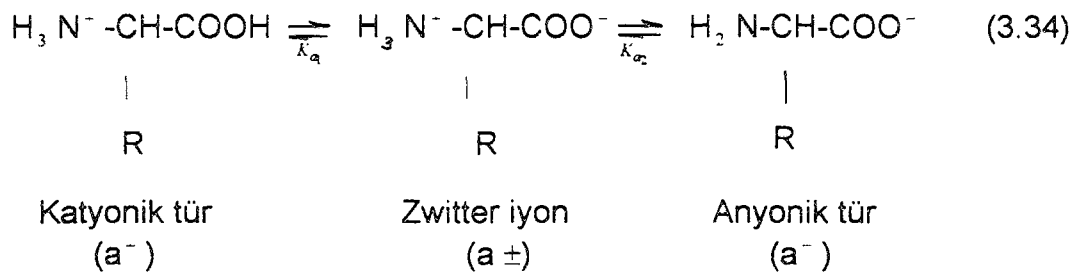
Tablo- 3.7: Değişik HNO_3 - HClO_4 Derişimlerinde, $\lambda=400$ nm için, Seryum(IV) Absorbans Değerlerinin Karşılaştırılması

$[\text{HNO}_3]$, M	$[\text{HClO}_4]$, M	Abs, (hesap)	Abs, (deney)
0.01	0.99	0.144	0.142
0.02	0.98	0.147	0.146
0.03	0.97	0.151	---
0.04	0.96	0.154	0.154
0.05	0.95	0.158	0.159
0.06	0.94	0.161	0.162
0.07	0.93	0.164	0.165
0.08	0.92	0.168	0.167
0.09	0.91	0.171	---
0.10	0.90	0.174	0.172
0.12	0.88	0.181	0.179
0.20	0.80	0.204	0.202
0.30	0.70	0.232	0.235
0.40	0.60	0.257	0.258
0.50	0.50	0.278	0.278
0.60	0.40	0.297	0.297
0.70	0.30	0.313	0.311
0.80	0.20	0.327	0.326
0.90	0.10	0.339	0.336
1.00	0.00	0.349	0.352

3.5. Amino Asit Türlerinin Hidrojen İyonu Derişimine Göre Çözeltideki Dağılımı

3.5.1 Fenil Alanin Türlerinin $[\text{H}^+]$ 'na Göre Dağılımları

Fenil alanin iki asitlik sabitine sahip bir amino asittir. Buna göre bu amino asidin dissosiyasyonu,



şeklinde olur. Burada a_T , toplam derişim, (analitik derişim) olmak üzere,

$$a_T = a^+ + a_{\pm} + a^- \quad (3.35)$$

eşitliğı geçerlidir. Bu türlerin dağılım oranları aşağıda verilen eşitlikler yardımı ile hesaplanmıştır [58].

$$\alpha_{a^+} = a^+ / a_T = [H^+]^2 / f([H^+]) \quad (3.36)$$

$$\alpha_{a_{\pm}} = a_{\pm} / a_T = K_{a_1} [H^+] / f([H^+]) \quad (3.37)$$

$$\alpha_{a^-} = a^- / a_T = K_{a_1} K_{a_2} / f([H^+]) \quad (3.38)$$

Bu eşitliklerde,

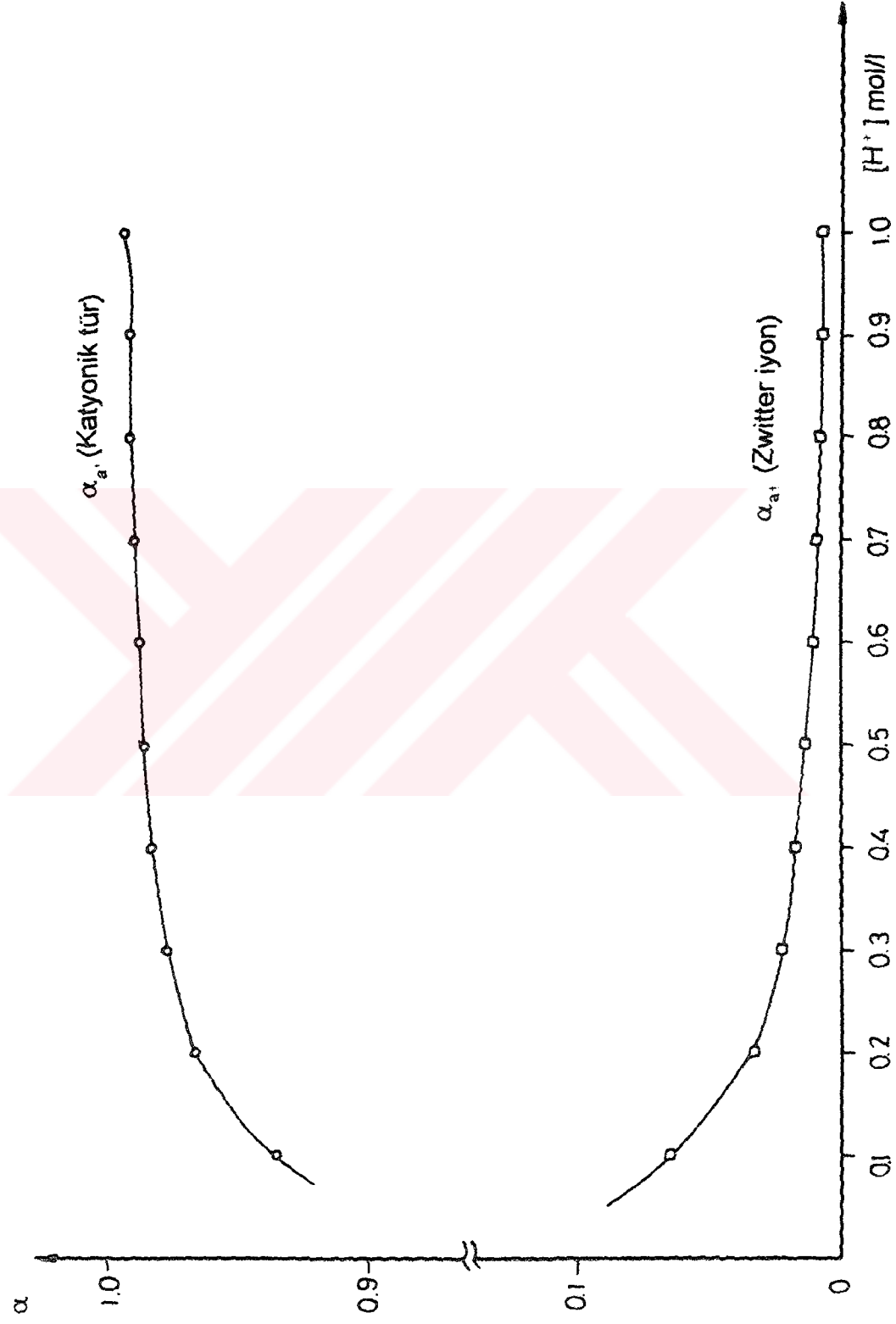
$$f([H^+]) = [H^+]^2 + K_{a_1} [H^+] + K_{a_1} K_{a_2} \quad (3.39)$$

olarak tarif edilmektedir. Dağılım oranlarının hesabında kullanılan büyüklükler, iyonik kuvvet $I=1,0$ ve $t=25^\circ \text{C}$ için aşağıda verilmektedir [79].

$$pK_{a_1} = 2.16 \quad K_{a_1} = 6.92 \cdot 10^{-3}$$

$$pK_{a_2} = 9.15 \quad K_{a_2} = 7.08 \cdot 10^{-10}$$

Bu denklemlerden yararlanarak hesaplanmış olan fenil alanin türlerinin $[H^+]$ 'ne göre dağılımları Tablo-3.8 ve Şekil- 3.6'da verilmektedir.



Şekil- 3.6 : Fenil alanin türlerinin $[H^+]$ 'ne göre dağılımları

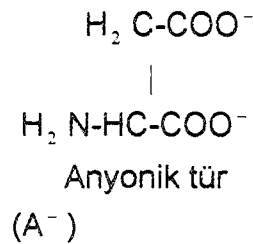
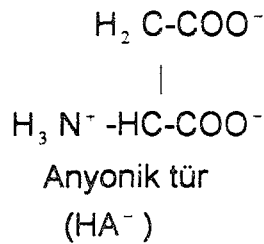
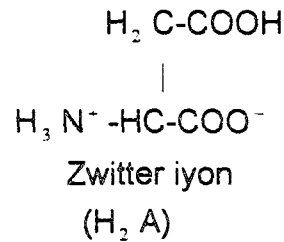
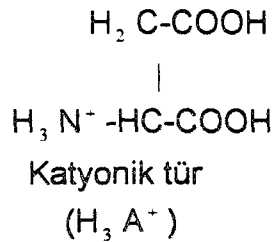
Tablo- 3.8 : Fenil Alanin Türlerinin $[H^+]$ 'e Göre Dağılımı

$[H^+]$	$H_3 N^+ -CH-COOH$ R	$H_3 N^+ -CH-COO^-$ R	$H_2 N-CH-COO^-$ R
0.1	0.9353	0.0647	4.58×10^{-10}
0.2	0.9666	0.0334	1.18×10^{-10}
0.3	0.9775	0.0225	5.32×10^{-11}
0.4	0.9830	0.0170	3.01×10^{-11}
0.5	0.9863	0.0137	1.93×10^{-11}
0.6	0.9886	0.0114	1.35×10^{-11}
0.7	0.9902	0.0098	9.90×10^{-12}
0.8	0.9914	0.0086	7.59×10^{-12}
0.9	0.9924	0.0076	6.00×10^{-12}
1.0	0.9931	0.0069	4.87×10^{-12}

3.5.2 Aspartik Asit Türlerinin $[H^+]$ 'na Göre Dağılımları

Aspartik asit dissosiyasyonunda 4'tür oluşabilmektedir ve toplam türlerin derişimi a_T için aşağıdaki eşitlik yazılabilir.

$$\alpha_T = [H_3 A^+] + [H_2 A] + [HA^-] + [A^-] \quad (3.40)$$



Türlerin dağılım oranları için aşağıdaki eşitlikler geçerlidir.

$$\alpha_{H_3 A^+} = [H_3 A^+] / a_T = [H^+]^3 / f([H^+]) \quad (3.41)$$

$$\alpha_{H_2A} = [H_2A]/a_T = [H^+]^2 K_{a_1} / f([H^+]) \quad (3.42)$$

$$\alpha_{HA^-} = [HA^-]/a_T = [H^+] K_{a_1} K_{a_2} / f([H^+]) \quad (3.43)$$

$$\alpha_{A^{2-}} = [A^{2-}]/a_T = K_{a_1} K_{a_2} K_{a_3} / f([H^+]) \quad (3.44)$$

Bu eşitliklerde,

$$f([H^+]) = [H^+]^3 + K_{a_1}[H^+]^2 + K_{a_1}K_{a_2}[H^+] + K_{a_1}K_{a_2}K_{a_3} \quad (3.45)$$

olarak tarif edilmektedir.

Dağılım oranlarının hesabı için [79]'dan alınan değerler aşağıda verilmektedir.

$$pK_{a_1}(\alpha\text{-COOH}) = 2.1 \quad K_{a_1} = 7.94 \times 10^{-3}$$

$$pK_{a_2}(\gamma\text{-COOH}) = 3.86 \quad K_{a_2} = 1.38 \times 10^{-4}$$

$$pK_{a_3}(\alpha\text{-amino}) = 9.82 \quad K_{a_3} = 1.51 \times 10^{-10}$$

Aspartik asit türlerinin $[H^+]$ 'ne göre olan dağılımları hesaplanmış ve Tablo- 3.9'da gösterilmiştir.

3.5.3 Serin Türlerinin $[H^+]$ 'na Göre Dağılımları

Serin, fenil alanin de olduğu gibi iki asitlik sabitine sahiptir ve denklem 3.34'e göre dissosiyasyon olmaktadır. Türlerin dağılımı 3.36, 3.37 ve 3.38 eşitliklerine göre hesaplanmış ve Tablo- 3.10'da verilmiştir. Dağılım oranlarının hesabında aşağıdaki değerler kullanılmıştır [56].

$$pK_{a_1} = 2.21 \quad K_{a_1} = 6.17 \times 10^{-3}$$

$$pK_{a_2} = 9.15 \quad K_{a_2} = 7.08 \times 10^{-10}$$

Tablo- 3.9 : Aspartik Asit Türlerinin $[H^+]$ 'e Göre Dağılımı

$[H^+]$	$\begin{array}{c} CH_2-COOH \\ \\ H_3N^+-CH-COOH \end{array}$	$\begin{array}{c} CH_2-COOH \\ \\ H_3N^+-CH-COO \end{array}$	$\begin{array}{c} CH_2-COO \\ \\ H_3N^+-CH-COO \end{array}$	$\begin{array}{c} CH_2-COO \\ \\ H_2N-CH-COO \end{array}$
0.1	0.9263	0.0736	1.02×10^{-4}	1.54×10^{-19}
0.2	0.9618	0.0382	2.64×10^{-5}	1.99×10^{-14}
0.3	0.9742	0.0258	1.19×10^{-5}	5.98×10^{-15}
0.4	0.9805	0.0195	6.72×10^{-6}	2.54×10^{-15}
0.5	0.9844	0.0156	4.32×10^{-6}	1.31×10^{-15}
0.6	0.9869	0.0131	3.01×10^{-6}	7.57×10^{-16}
0.7	0.9888	0.0112	2.21×10^{-6}	4.78×10^{-16}
0.8	0.9902	0.0098	1.70×10^{-6}	3.21×10^{-16}
0.9	0.9913	0.0087	1.34×10^{-6}	2.25×10^{-16}
1.0	0.9921	0.0079	1.09×10^{-6}	1.65×10^{-16}

Tablo- 3.10 : Serin Türlerinin [H⁺]’ne Göre Dağılımı

[H ⁺]	H ₃ N ⁺ -CH-COOH	H ₃ N ⁺ -CH-COO ⁻	H ₂ N-CH-COO ⁻
	 R	 R	 R
0.1	0.9414	0.1162	4.11x10 ⁻¹⁰
0.2	0.9701	0.0299	1.06x10 ⁻¹⁰
0.3	0.9799	0.0269	4.75x10 ⁻¹¹
0.4	0.9848	0.0152	2.68x10 ⁻¹¹
0.5	0.9878	0.0122	1.72x10 ⁻¹¹
0.6	0.9898	0.0102	1.20x10 ⁻¹¹
0.7	0.9913	0.0087	8.82x10 ⁻¹²
0.8	0.9924	0.0076	6.76x10 ⁻¹²
0.9	0.9932	0.0068	5.35x10 ⁻¹²
1.0	0.9938	0.0061	4.33x10 ⁻¹²

3.5.4 Metionin Türlerinin $[H^+]$ 'na Göre Dağılımları

Metionin denklem 3.34'e göre dissosiyasyon olmaktadır; türlerin dağılımı 3.36, 3.37 ve 3.38 eşitliklerine göre hesaplanmış ve Tablo- 3.11'de verilmiştir. Bu hesaplar için kullanılan değerler aşağıda verilmektedir [56].

$$\begin{aligned} pK_{a_1} &= 2.28 & K_{a_1} &= 5.25 \times 10^{-3} \\ pK_{a_2} &= 9.21 & K_{a_2} &= 6.17 \times 10^{-10} \end{aligned}$$

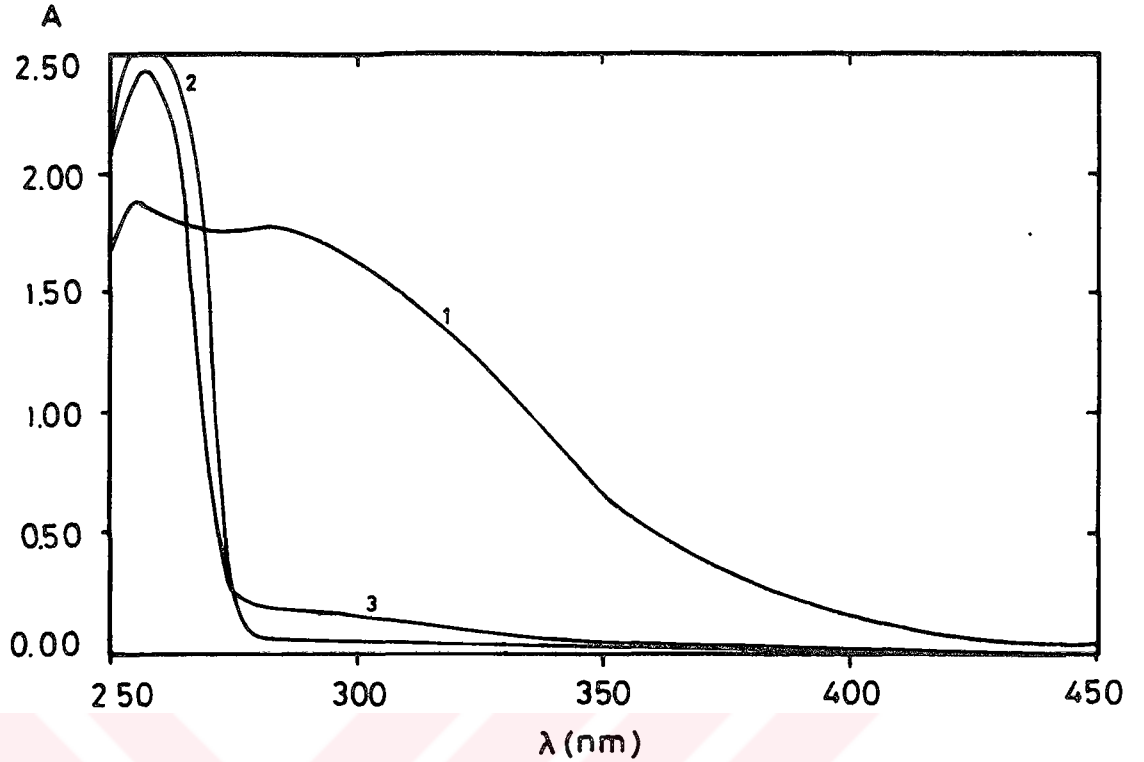
Tablo- 3.11 : L-Metionin Türlerinin $[H^+]$ 'ne Göre Dağılımı

$[H^+]$	$H_3 N^+-CH-COOH$	$H_3 N^+-CH-COO^-$	$H_2 N-CH-COO^-$
	$\begin{array}{c} \\ R \end{array}$	$\begin{array}{c} \\ R \end{array}$	$\begin{array}{c} \\ R \end{array}$
0.1	0.9501	0.0499	3.06×10^{-10}
0.2	0.9744	0.0256	7.88×10^{-11}
0.3	0.9828	0.0172	3.53×10^{-11}
0.4	0.9870	0.0130	2.00×10^{-11}
0.5	0.9896	0.0104	1.28×10^{-11}
0.6	0.9913	0.0087	8.91×10^{-12}
0.7	0.9926	0.0074	6.56×10^{-12}
0.8	0.9935	0.0065	5.02×10^{-12}
0.9	0.9942	0.0058	3.97×10^{-12}
1.0	0.9948	0.0052	3.22×10^{-12}

3.6. Kinetik Çalışmalar ve Verilerin Değerlendirilmesi

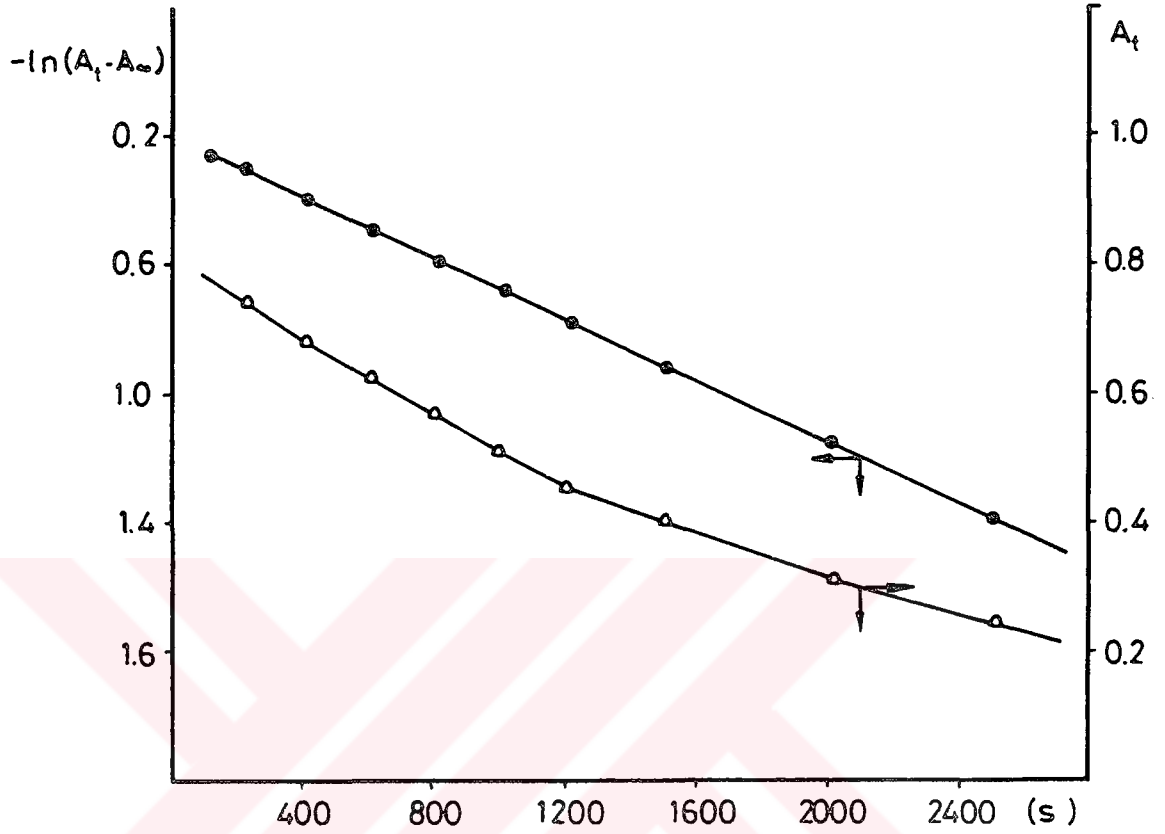
3.6.1. L-Fenil Alaninin Seryum(IV) ile Yükseltgenme Kinetiği

Seryum(IV), L-Fenil alanin ve reaksiyon sonundaki karışım çözeltisinin UV-Vis spektrumlarından, kinetik ölçümlerin yapıldığı dalga boyunda ($\lambda = 395 \text{ nm}$) spektral girişim olmadığı görülmüştür (Şekil- 3.7)



Şekil- 3.7 ; 0.1 M HNO₃ - 0.9 M HClO₄ ortamındaki UV-Vis spektrumları
1- [Ce(IV)]= 1 x 10⁻³ M ; 2- [L-F.A.] = 1 x 10⁻¹ M; 3- reak. karışımı

Reaksiyon hızı, ortamda aşırı amino asit kullanımı ile (≈20-50 kat) seryum (IV) absorbansının $\lambda = 395$ nm'de ölçümü ile izlenmiştir. Seryum(IV) ve amino asit çözeltileri reaksiyonun gerçekleşeceği sıcaklıktaki su banyosunda bekletilerek istenilen sıcaklığa gelmeleri sağlanmıştır. Termoelektriksel sıcaklık kontrollü, 1 cm kalınlığındaki kuartz hücre içine belirli derişimde amino asit çözeltisi (1.5 ml) ve seryum(IV) çözeltisi (1.5 ml) enjekte edilerek karıştırılmıştır. Spektrofotometrenin kinetik modunda zamana karşı seryum (IV) absorbans değerleri ölçülmüş ve kullanılan deney şartlarında reaksiyon hızlarının birinci mertebe hız bağıntısına uydu ğu gözlenerek hız sabitleri (2.11) denklemine göre en küçük kareler yöntemi ile hesaplanmıştır. $\ln (A_t - A_\infty)$ ile zaman arasında çizilen grafik bir doğru olup, k' değeri bu doğrunun eğiminden bulunmuştur, (Şekil- 3.8). Yüksek korelasyon, reaksiyonun seryum(IV)'e göre birinci mertebeden olduğunu göstermektedir. Hız sabiti k_1 , 3 deneysel değerin ortalaması olup $\pm$ % 1 hata ile belirlenmiştir. Kinetik ölçümler, hidrojen ve nitrat iyonu, amino asit ve seryum (IV) derişimleri ile sıcaklık değıştirilerek gerçekleştirilmiştir.



Şekil- 3.8 : Fenil alanin ile seryum(IV) arasındaki birinci merteye kinetiği ve absorbans - zaman grafiği

3.6.1.1. Sabit Fenil Alanin Derişiminde, Nitrik Asit-Perklorik Asit Çözelti Ortamında, Seryum(IV) Derişimlerinin Hız Sabiti Üzerindeki Etkisi

L-Fenil alaninin yükseltgenme kinetiği, sabit iyonik kuvvette ($I = 1.0 \text{ M}$), nitrik asit-perklorik asit ortamında seryum(IV) derişimlerinin değişimine göre incelenmiş ve elde edilen hız sabitleri Tablo- 3.12'de verilmiştir. Görüldüğü gibi başlangıç seryum(IV) derişimlerinin hız sabiti üzerinde bir etkisi yoktur.

Tablo- 3.12: Sabit iyonik kuvvette ($I = 1.0$ M), değişik seryum(IV) derişimlerinde gözlenen yalancı birinci mertebe hız sabitleri: ^a

$[Ce(IV)]_0 \times 10^3, M$	$k' \times 10^4, s^{-1}$
1.0	4.42
2.0	4.40
3.0	4.41
4.0	4.35

^a $[0.2$ M HNO_3 - 0.8 M $HClO_4$], $[L-FA]_0 = 0.3$ M, $t = 35^\circ C$

3.6.1.2. Sabit Seryum(IV) Derişiminde, Çeşitli Nitrik Asit-Perklorik Asit Çözelti Ortamlarında Değişik L-Fenil Alanin Derişimlerinin Hız Sabiti Üzerindeki Etkisi

L-Fenil alaninin yükseltgenme kinetiği, sabit seryum(IV) derişiminde ve sabit iyonik kuvvette ($I = 1.0$ M), çeşitli nitrik asit-perklorik asit çözelti ortamlarında incelenmiş ve sonuçlar Tablo- 3.13'de verilmiştir. Bu tablodan görüldüğü gibi, reaksiyon hız sabitleri artan nitrik asit derişimi ile azalmaktadır.

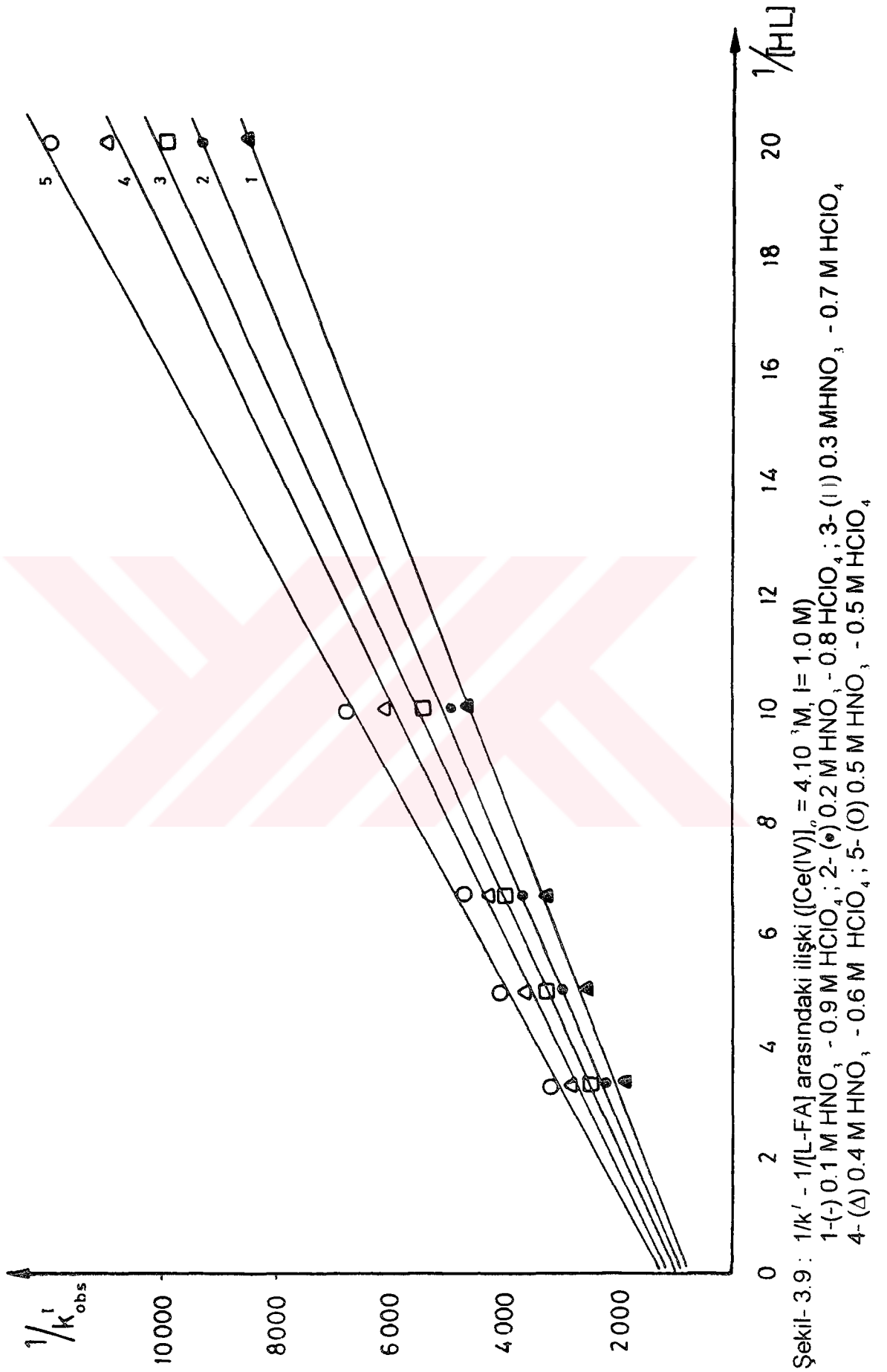
Sabit asit derişimi ve sabit iyonik kuvvette $1/k'$ 'a karşı $1/[HL]$ çizimleri pozitif kayım gösteren doğrular vermiştir, (Şekil- 3.9). Bu durum ise organik madde ile reaktif seryum(IV) türleri arasında bir ara kompleks olduğunu göstermektedir [80]. Olası reaksiyon mekanizması Şema'da verilmiştir.

Reaksiyon karışımındaki ara serbest radikallerin oluşumu ise akrilamid polimerizasyonu ile kanıtlanmıştır.

Tablo- 3.13 : L-Fenil alanin-seryum(IV) reaksiyonunda değişik L-Fenil alanin derişimleri için gözlenen Yalancı Birinci Mertebe Hız sabitleri^a ve $1/k'$ 'ya karşılık $1/[HL]$ doğrularından elde edilen Eğim ve Kayım değerleri

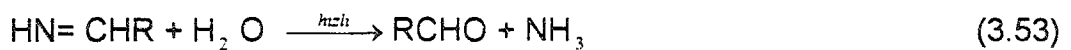
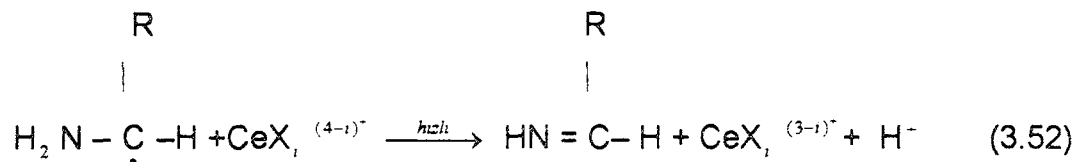
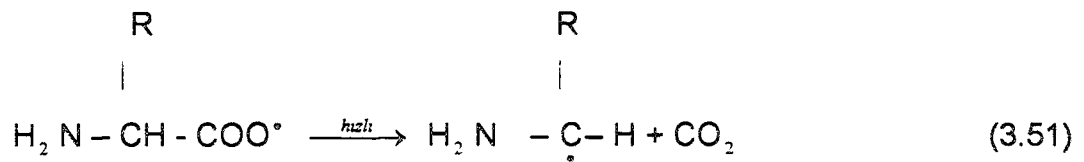
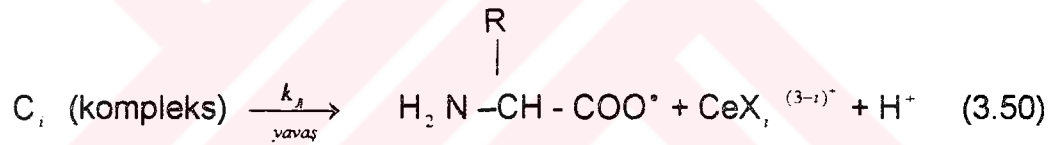
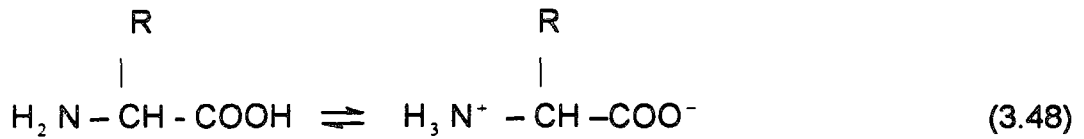
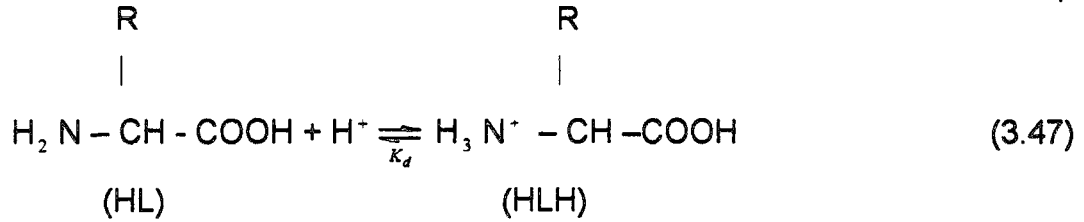
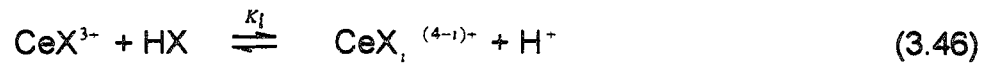
[L-FA] ₀ M	$k' \times 10^4, s^{-1}$					
	0.1M [HNO ₃]	0.2 M [HNO ₃]	0.3 M [HNO ₃]	0.4 M [HNO ₃]	0.5 M [HNO ₃]	
0.05	1.19	1.08	1.00	0.93	0.83	
0.10	2.17	2.01	1.82	1.69	1.51	
0.15	3.00	2.75	2.51	2.31	2.08	
0.20	3.71	3.35	3.09	2.83	2.56	
0.25	4.33	3.90	3.59	3.28	2.97	
0.30	4.86	4.35	4.03	3.67	3.33	
Eğim	380.80	417.47	451.06	481.35	542.73	
Kayım	791.38	877.11	979.98	1119.96	1193.47	
Korelasyon katsayısı	(0.9996-0.9999)					

^a $[Ce(IV)]_0 = 4 \times 10^{-3} M$; $\lambda = 395 \text{ nm}$; $t = 35^\circ C$; $I = 1.0 M$



ŞEMA

Ce(4)



Bu denklemlerde $i = 0, 1, 2$; $HX = [HNO_3]$; $X = [NO_3^-]$; K_a = kompleks oluşumu için denge sabiti; k_{j_i} = kompleksin bozunum hız sabiti olarak tanımlanmıştır.

Denklem (3.50)'nin hız belirleyici adım olarak göz önüne alınması ile hız ifadeleri aşağıdaki şekilde yazılabilir.

$$\begin{aligned} -d [Ce(IV)]_T / dt &= k^1 [Ce(IV)]_T = 2 \sum k_{j_i} [C_i] = \\ &= 2 \sum k_{j_i} K_{a_i} [CeX_i^{(4-i)^+}] [HL] \end{aligned} \quad (3.54)$$

Burada $[HL] = \alpha$ -amino asit derişimidir. Bu denklemin düzenlenmesi ile k^1 ifadesi,

$$k^1 = 2 \{ k_{j_0} K_{a_0} [Ce^{4+}] + k_{j_1} K_{a_1} [Ce(NO_3)^{3+}] + k_{j_2} K_{a_2} [Ce(NO_3)_2^{2+}] \} \frac{[HL]}{[Ce(IV)]} \quad (3.55)$$

şeklini alır. Burada,

$$[Ce(IV)]_T = \sum_i [CeX_i^{(4-i)^+}] + \sum_i [C_i] \quad (i = 0, 1, 2) \quad (3.56)$$

olarak tanımlanmıştır.

$n = [HNO_3] / [H^+]$ olmak üzere, seryum(IV)'ün nitrato kompleksleri için ayrı ayrı denge ifadelerini kullanarak ve (3.56) denklemi göz önünde bulundurularak, hız sabiti için,

$$k^1 = \frac{2(k_{j_0} \cdot K_{a_0} + k_{j_1} \cdot K_{a_1} \cdot K_1 \cdot n + k_{j_2} \cdot K_{a_2} \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot n^2) \cdot [HL]}{(1 + K_1 \cdot n + K_1 \cdot K_2 \cdot n^2) + (K_{a_0} + K_{a_1} \cdot K_1 \cdot n + K_{a_2} \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot n^2) \cdot [HL]} \quad (3.57)$$

ifadesi elde edilir. Bu ifadenin $1/k^1$ halinde düzenlenmesi ile ve paydadaki $(k_{j_1} K_{a_1} \cdot K_1 \cdot n)$ ve $(k_{j_2} \cdot K_{a_2} \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot n^2)$ terimleri diğer terimlerle karşılaştırılarak ihmal edilirse,

$$\frac{1}{k'} = \frac{1+K_1n+K_1K_2n^2}{2k_{j_0} \cdot K_{\alpha_0}} \cdot \frac{1}{[HL]} + \frac{K_{\alpha_0} + K_{\alpha_1}K_1n + K_{\alpha_2}K_1K_2n^2}{2k_{j_0} \cdot K_{\alpha_0}} \quad (3.58)$$

eşitliği bulunur. $1/k'$ ve $1/[HL]$ arasındaki grafik doğru şeklinde olup eğim ve kayım değerleri,

$$\text{Eğim} = \frac{1}{2k_{j_0} \cdot K_{\alpha_0}} + \frac{K_1}{2k_{j_0} \cdot K_{\alpha_0}} \cdot n + \frac{K_1K_2}{2k_{j_0} \cdot K_{\alpha_0}} \cdot n^2 \quad (3.59)$$

$$\text{Kayım} = \frac{K_{\alpha_0}}{2k_{j_0} \cdot K_{\alpha_0}} + \frac{K_{\alpha_1}K_1}{2k_{j_0} \cdot K_{\alpha_0}} \cdot n + \frac{K_{\alpha_2}K_1K_2}{2k_{j_0} \cdot K_{\alpha_0}} \cdot n^2 \quad (3.60)$$

denklemleri ile gösterilebilir. Tablo-3.13'deki her "n" değeri için bulunan eğim ve kayım değerleri kullanılarak doğrusal olmayan bu denklem takımı regresyon bilgisayar programı ile çözümlenmiş ve yüksek korelasyon katsayısına sahip aşağıdaki denklemler bulunmuştur.

$$\text{Eğim} = 361.42 + 190.06 \cdot n + 329.46 \cdot n^2 \quad (3.61)$$

$$\text{Kayım} = 684.61 + 992.75 \cdot n + 90.46 \cdot n^2 \quad (3.62)$$

Bu denklemlerdeki katsayıların oranlanması ile (3.59) ve (3.60) denklemindeki değerler elde edilmiş ve Tablo- 3.14'de verilmiştir.

Tablo- 3.14 : Fenil alanin için bulunan denge sabitleri ve hız sabiti

$[CeX_i]^{(4-i)^+}$ kompleks oluşum denge sabiti	$[Ce(IV)-HL]$ kompleks oluşum denge sabiti	kompleksün bozunum hız sabiti
$K_1 = 0.526$	$K_{\alpha_0} = 1.89$	$k_{j_0} = 7.30 \cdot 10^{-4}$
$K_2 = 1.733$	$K_{\alpha_1} = 5.22$	
	$K_{\alpha_2} = 0.27$	

3.6.1.3. Nitrik Asit-Perklorik Asit Çözelti Ortamında Sıcaklık Değişiminin Hız Sabitleri Üzerine Etkisi

L-Fenil alaninin seryum(IV) ile yükseltgenme kinetiği farklı HNO_3 - HClO_4 çözelti karışımlarında, farklı sıcaklıklarda ve sabit iyonik kuvvette incelenmiştir. Sonuçlar Tablo- 3.15' de verilmektedir. Tablodan görüldüğü gibi sıcaklığın ve perklorik asit derişiminin artması (nitrik asit derişiminin azalması) ile reaksiyon hız sabitleri artmaktadır.

3.6.1.4. Nitrik Asit-Sodyum Nitrat Çözelti Ortamında Sıcaklık Değişiminin Hız Sabitleri Üzerine Etkisi

Nitrik asit-perklorik asit çözelti ortamında, toplam hidrojen iyonu derişimi sabit tutularak, sabit iyonik kuvvette nitrat ligandı derişimi değiştirilmiştir.

Nitrik asit-sodyum nitrat çözelti ortamında ise, toplam nitrat iyonu derişimi sabit tutularak, sabit iyonik kuvvette, hidrojen iyonu derişiminin reaksiyon hızı üzerine etkisi incelenmiştir.

Değişik sıcaklıklarda gözlenen yalancı birinci mertebe hız sabitleri Tablo- 3.16' da verilmektedir. Bu tablodan görüldüğü gibi, sabit nitrat derişiminde, asiditenin ve sıcaklığın artması ile reaksiyon hız sabitleri artmaktadır.

3.6.1.5. Aktivasyon Parametrelerinin Hesaplanması

L-fenil alaninin seryum(IV) ile yükseltgenme reaksiyonu için aktivasyon enerjisi, entalpisi ve entropisi belirli bir sıcaklık aralığında HNO_3 - HClO_4 ve HNO_3 - NaNO_3 çözelti ortamları için hesaplanmıştır.

$$\log k = \log A - E_a / (2.303 R T)$$

Tablo-3.15 : Nitrik asit-perklorik asit çözelti ortamlarında, L-Fenil alanin Seryum(IV) reaksiyonu için değişik sıcaklıklarda gözlenen hız sabitleri a

[HNO ₃], M	-	[HClO ₄], M	25° C	30° C	k' x 10 ⁴ , s ⁻¹		35° C	40° C	45° C
0.90		0.10	0.50	1.15			2.66	6.56	13.33
0.70		0.30	0.64	1.36			2.52	7.43	19.05
0.50		0.50	0.75	1.67			3.33	7.80	21.05
0.10		0.90	1.13	2.22			4.23	7.92	23.31
-		1.00	1.75	3.09			4.30	10.88	27.79

a [Ce(IV)]₀ = 4x10⁻³ M, [L-FA]₀ = 0.3 M, λ = 395 nm, I = 1.0 M

Tablo- 3.16 : Nitrik asit- sodyum nitrat çözelti ortamlarında L-Fenil alanin-Seryum(IV) reaksiyonu için değişik sıcaklıklarda gözlenen hız sabitleri a

[HNO ₃], M	-	[NaNO ₃], M	25° C	30° C	k' x 10 ⁴ , s ⁻¹ 35° C	40° C	45° C
0.90		0.10	0.62	1.44	3.20	7.24	15.54
0.80		0.20	0.61	1.37	2.98	6.36	13.23
0.70		0.30	0.61	1.36	2.90	6.15	12.59
0.60		0.40	0.61	1.30	2.70	5.58	11.08
0.50		0.50	0.60	1.26	2.58	5.13	10.11

a [Ce(IV)]₀ = 4x10⁻³ M, [L-FA]₀ = 0.3 M, λ = 395 nm, I = 1.0 M

şeklinde olan Arrhenius denkleminde hareketle, $\log k$ ile $1/T$ arasında çizilen grafiklerden, eğim ($-E_a/2.303 R$) ve kayım ($\log A$) değerleri bulunmuş ve buradan da E_a hesaplanmıştır. L-fenil alanin-seryum(IV) reaksiyonunun HNO_3 - HClO_4 ve HNO_3 - NaNO_3 çözelti ortamındaki aktivasyon parametreleri Tablo- 3.17' de verilmektedir.

Aktivasyon enerjileri (E_a) gözönüne alındığında, hidrojen iyonu derişimlerinin ve nitrat iyonu derişimlerinin artışına göre bir artma gözlenmektedir. Nitrat derişimlerinin yüksek olduğu ortamlarda, büyük bir olasılıkla seryum(IV) metal iyonunun koordinasyon konumlarına nitrat ligandının daha fazla bağlanması sonucu, metal iyonu ile organik madde arasında elektron alış verişini yavaşlatıcı bir durum ortaya çıkmaktadır. bunun sonucu olarak aktivasyon enerjilerinde bir artış meydana gelmektedir. Ce(IV) - Ce(III) çiftinin standart potansiyelinin en yüksek değerini HClO_4 'li ortamda aldığı bilindiğinden seryum(IV)'ün yükseltgen etkisini en fazla HClO_4 çözeltilerde bulunması doğaldır. HNO_3 - NaNO_3 ortamında ise sistem sadece $[\text{H}^+]$ etkisinde değil, burada Na^+ 'da etkilidir.

$$\Delta H^\# = E_a - RT \quad (3.63)$$

denklemleri ile ifade edilir, [81]. Bu denklemde $T= 308^\circ\text{C}$ K ve $R= 8.3143$ jul/K.mol olarak alınmış ve hesaplanan entalpi değerleri Tablo- 3.17'de verilmiştir.

Entropi değeri ise

$$k_r = \left(\frac{k \cdot e}{h} \cdot T \cdot e^{\Delta S^\# / R} \right) \cdot e^{-E_a / RT} = A \cdot e^{-E_a / RT} \quad (3.64)$$

denkleminde hareketle,

$$\Delta S^\# = R [\ln A - \ln (k \cdot e \cdot T / h)] \quad (3.65)$$

olarak elde edilmiştir. Burda $k= 1.38066 \times 10^{-23}$ [jul/° K], (Boltzmann sabiti), $h= 6.6261 \times 10^{-34}$ [jul.s], (Planck sabiti) $T= 308^\circ$ K olarak alınmış ve,

Tablo- 3.17 : L-Fenil alanin-Seryum(IV) Reaksiyonu için Aktivasyon Parametreleri ^a

[HNO ₃], M	[HClO ₄], M	[NaNO ₃], M	Ea(kj/mol)	log A	ΔH^* (kj/mol)	ΔS^* (j/mol.° K)	ΔG^* (kj/mol)
0.90	0.10	-	131.00	18.65	128.44	103.60	96.53
0.70	0.30	-	126.53	18.14	123.97	93.84	95.07
0.50	0.50	-	120.34	17.01	117.78	72.20	95.54
0.10	0.90	-	100.63	13.69	98.07	8.63	95.41
-	1.00	-	99.00	13.61	96.74	7.10	94.55
0.9	-	0.10	127.01	18.05	124.45	92.12	96.08
0.8	-	0.20	121.22	17.03	118.66	72.58	96.30
0.7	-	0.30	119.12	16.66	116.56	65.50	96.38
0.6	-	0.40	114.37	15.83	111.81	49.61	96.53
0.5	-	0.50	110.90	15.22	108.34	37.93	96.66

^a [Ce(IV)]₀ = 4x10⁻³ M, [L-FA]₀ = 0,3 M, λ = 395 nm, I = 1.0 M

$$\Delta S^\# = 8.3143 (\ln A - 30.49) \quad (3.66)$$

denklemini elde edilmiştir. Sonuçlar Tablo- 3.17' de verilmiştir.

Serbest enerji

$$\Delta G^\# = \Delta H^\# - \Delta S^\# \cdot T \quad (3.67)$$

denklemini yardımı ile hesaplanmıştır. (Tablo- 3.17).

Sabit iyonik kuvvette, nitrat iyonu derişiminin sabit tutulduğu, ancak $[H^+]$ değiştirildiği halde reaksiyonun aktivasyon serbest enerjisinde ($\Delta G^\#$) bir değişim gözlenmemektedir (Tablo- 3.17). Bu ise hız saptayan adımla ilgili olup, seryum(IV) - amino asit kompleks oluşum denge reaksiyonu sırasında hidrojen iyonunun açığa çıkmamasından ileri gelmekte, dolayısıyla reaksiyon dengesinin diğer yöne yönelmesi söz konusu değil ve $\Delta G^\#$ değişmemektedir.

3.6.1.6. L-Fenil Alanin ile Seryum(IV), Yükseltgenme Kinetiğinde Katyonların Reaksiyon Hız Sabitleri Üzerine Etkisi

İyonik kuvvet sabit tutularak ($I = 1.0 \text{ M}$), $0.8 \text{ M } [HNO_3]$ ve $0.2 \text{ M } [\text{katyon}]$ içeren ortamında L-fenil alanin ve seryum(IV) reaksiyon hız sabitleri ölçülmüş, sonuçlar Tablo- 3.18'de verilmiştir.

Tablo- 3.18 : L-Fenil alanin-seryum(IV) reaksiyonunda katyonların hız sabitleri üzerindeki etkisi ^a

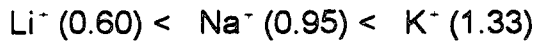
Katyon (tuz)	$[Ag^+]$ ($AgNO_3$)	$[Li^+]$ ($LiCl$)	$[NH_4^+]$ (NH_4NO_3)	$[Na^+]$ ($NaNO_3$)	$[K^+]$ (KNO_3)
$k' \cdot 10^4$ (s^{-1})	85.46	9.50	2.39	2.30	1.69

$$[L-FA]_0 = 2 \times 10^{-1} \text{ M}; [Ce(IV)]_0 = 4 \times 10^{-3} \text{ M}; I = 1.0 \text{ M}; \lambda = 395 \text{ nm}$$

Bu tablodan görüldüğü gibi hız sabitleri,



sırasına göre azalmaktadırlar. Burada, gümüş(I) iyonunun katalitik etkisi kompleks oluşturma eğilimi ile açıklanabilir. İnert tuz katyonlarının A° cinsinden iyonik yarı çapları mukayese edildiğinde ise



hız sabitlerinin tersine bir artma olduğu görülmektedir.

3.6.1.7. Gümüş Nitrat Katalizör ile L-Fenil Alanin-Seryum(IV) Reaksiyonunun Değişik Sıcaklıklarda Gözlenen Yalancı Birinci Mertebe Hız Sabitleri

0.5 M HNO₃ - 0.5 M HClO₄ ortamında değişik sıcaklıklarda L-Fenil alanin-seryum(IV) reaksiyonu, AgNO₃ katalizörlüğünde incelenmiş ve elde edilen yalancı birinci mertebe hız sabitleri Tablo-3.19'da verilmiştir. 1/T'ye karşılık log k' grafiği çizildiğinde,

$$\text{Eğim} = -E_a / (2.303 R) = -3653.08 \quad \text{ve} \quad \text{kayım} = \log A = 9.18$$

değerleri bulunmuş, buradan da E_a = 69.95 kJ/mol olarak hesaplanarak, ΔH = 67.47 kJ/mol, ΔS = -77.73 J/mol.° K, ΔG = 91.41 kJ/mol değerleri elde edilmiştir.

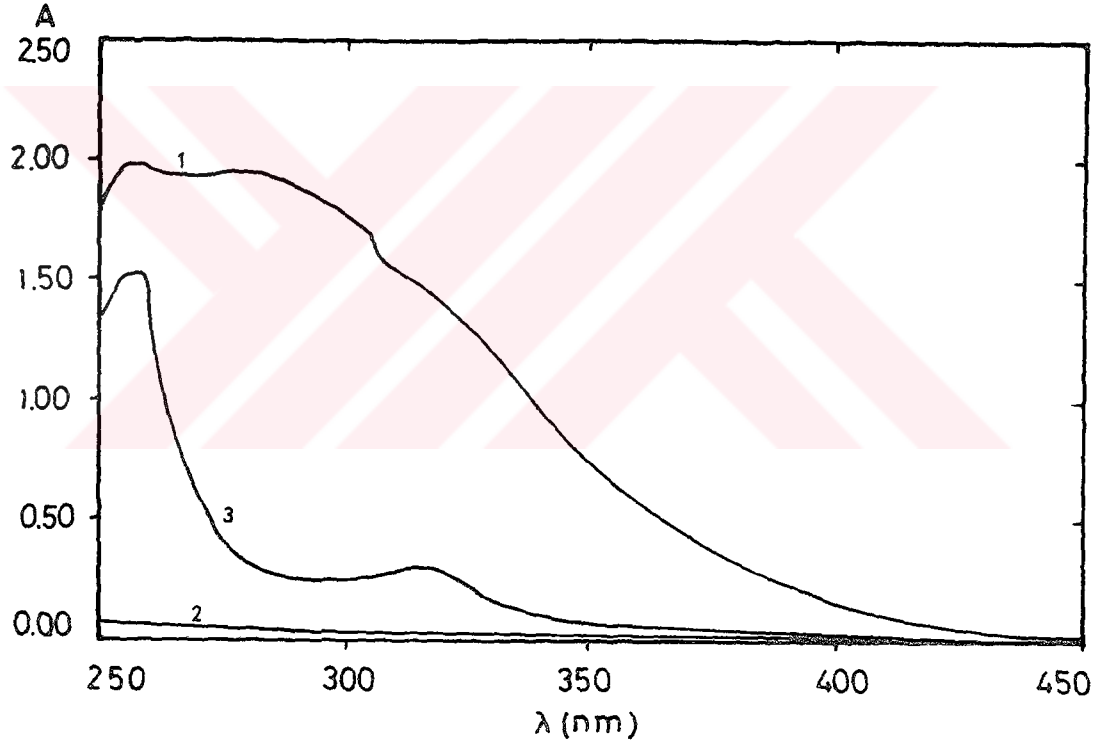
3.6.2. L-Aspartik Asit ve Seryum(IV) Arasındaki Yükseltgenme Kinetiği

Seryum(IV), L-aspartik asit ve reaksiyon karışımı çözeltilerinin UV-Vis spektrumlarından, kinetik ölçümlerin yapıldığı dalga boyunda (λ = 395 nm) spektral girişim olmadığı görülmüştür, (Şekil-3.10).

Tablo- 3.19 ; AgNO_3 katalizör ile, L-fenil alanin - seryum(IV) reaksiyonunun değişik sıcaklıklarda gözlenen hız sabitleri ^a

$T, ^\circ \text{K}$	$k', 10^4, \text{s}^{-1}$
298	8.34
303	13.31
308	20.95
313	32.30
318	49.26

$a[\text{Ce(IV)}]_0 = 4 \times 10^{-3} \text{ M}$; $[\text{L-FA}]_0 = 3 \times 10^{-1} \text{ M}$; $[\text{AgNO}_3] = 2 \times 10^{-2} \text{ M}$;
0.5 M HNO_3 - 0.5 M HClO_4



Şekil- 3.10; 0.1 M HNO_3 - 0.9 M HClO_4 ortamında UV-Vis spektrumları
1- $[\text{Ce(IV)}]_0 = 1.10^{-3} \text{ M}$; 2- $[\text{L-asp. asit}] = 1.10^{-1} \text{ M}$;
3- Reaksiyon karışımı

3.6.2.1. Seryum(IV) Derişiminin Hız Sabiti Üzerindeki Etkisi

Sabit iyonik kuvvet ($I = 1.0 \text{ M}$) ve sabit L-aspartik asit derişiminde, seryum(IV) derişiminin hız sabiti üzerindeki etkisi incelenmiş ve Tablo- 3.20

elde edilmiştir. Tablo'dan görüldüğü gibi başlangıç seryum(IV) derişiminin reaksiyon hızı üzerinde etkisi yoktur.

Tablo- 3.20 Seryum(IV) derişimlerinin reaksiyon hız sabiti üzerine etkisi ^a

$[\text{Ce(IV)}]_0 \cdot 10^3, \text{ M}$	$k' \cdot 10^4, \text{ s}^{-1}$
2.00	2.02
3.00	2.00
4.00	2.00
5.00	2.01

$a[\text{HClO}_4] = 1.0 \text{ M}$; $t = 25^\circ \text{ C}$; $[\text{L-asp, asit}]_0 = 0.25 \text{ M}$; M ; $\lambda = 395 \text{ nm}$

3.6.2.2. Sabit Seryum(IV) Derişiminde Nitrik Asit Çözelti Ortamlarında Değişik L-Aspartik Asit Derişimlerinin Hız Sabiti Üzerindeki Etkisi

L-aspartik asidin yükseltgenme kinetiği sabit seryum(IV) derişimi ve sabit iyonik kuvvete ($I = 1.0 \text{ M}$) HNO_3 - HClO_4 ortamında incelenmiş ve Tablo- 3.21 elde edilmiştir. Bu tablodan görüldüğü gibi L-aspartik asit derişiminin artması ile reaksiyon hız sabitleri artmakta, nitrat iyonu derişiminin artması ile azalmaktadır. (3.59) ve (3.60) denklemleri ve Tablo- 3.21'deki $1/k'$ ile $1/HL$ arasındaki doğruların eğim ve kayım değerlerinden yararlanılarak Tablo- 3.22'deki sonuçlar elde edilmiştir.

Tablo- 3.22 Aspartik asit için bulunan denge ve hız sabitleri

$[\text{CeX}_i]^{(4-i)+}$ kompleks oluşum denge sabiti	$[\text{Ce(IV)-HL}]$ kompleks oluşum denge sabiti	Kompleks bozunum hız sabiti
$K_1 = 0.59$	$K_{a_0} = 0.45$	$k_{j_0} = 8.90 \cdot 10^{-4}$
$K_2 = 0.60$	$K_{a_1} = 2.82$	
	$K_{a_2} = 1.11$	

Tablo - 3.21: L-Aspartik asit-Seryum(IV) reaksiyonunda değişik L-Aspartik asit derişimleri için gözlenen Yalancı Birinci Mertebe hız sabitler: ^a ve $1/k'$ ya karışılık $1/[HL]$ doğrularından elde edilen Eğim ve Kayım değerleri

[L-Asp. Asit] ₀ , M	0,1 M [HNO ₃] 0,9 M [HClO ₄]	k' x 10 ⁴ , s ⁻¹			
		0,2 M [HNO ₃] 0,8 M [HClO ₄]	0,3 M [HNO ₃] 0,7 M [HClO ₄]	0,4 M [HNO ₃] 0,6 M [HClO ₄]	0,5 M [HNO ₃] 0,5 M [HClO ₄]
0.10	0.72	0.67	0.62	0.57	0.53
0.15	1.04	0.97	0.89	0.83	0.76
0.20	1.36	1.25	1.15	1.06	0.96
0.25	1.66	1.50	1.39	1.27	1.17
0.30	1.97	1.78	1.62	1.47	1.33
0.40	2.46	2.23	2.02	1.83	1.65
Eğim	1317.57	1391.01	1493.90	1606.54	1705.76
Kayım	753.17	1031.18	1220.12	1426.96	1730.01
Korelasyon katsayısı	(0.9997 - 0.9999)				

^a [Ce(IV)]₀ = 4x10⁻³ M, λ = 395 nm, t = 35° C, l = 1.0 M

3.6.2.3. Nitrik Asit-Perklorik Asit Çözelti Ortamında, L-Aspartik Asit-Seryum(IV) Reaksiyonunda, Sıcaklık Değişiminin Hız Sabiti Üzerine Etkisi

L-aspartik asidin seryum(IV) ile yükseltgenme kinetiği farklı HNO_3 - HClO_4 çözelti karışımlarında, farklı sıcaklıklarda ve sabit iyonik kuvvette incelenmiştir. Bulunan yalancı birinci mertebe hız sabitlerinden yararlanarak aktivasyon parametreleri hesaplanmış ve Tablo- 3.23'de gösterilmiştir.

Aktivasyon enerjilerinin, nitrat iyonu değişiminin artışına göre arttığı gözlenmektedir. Nitrat değişiminin yüksek olması, metal iyonu ile organik madde arasındaki elektron alış verişini yavaşlattığından, beklenen bir durumdur.

Entalpi $T = 308^\circ \text{K}$ için hesaplanmış olup, Tablo'daki değerlerden görüldüğü gibi, $[\text{NO}_3^-]$ artması ile entalpi değerleri artmaktadır. Aynı şekilde entropi değerlerinde de artış gözlenmektedir.

3.6.2.4. L-Aspartik Asit-Seryum(IV) Reaksiyonunda Gümüş Katalizörün Etkisi

a) Sabit iyonik kuvvet ($I = 1.0 \text{ M}$), sabit seryum(IV) ve L-aspartik asit değişimlerinde, 0.5 M HNO_3 - 0.5 M HClO_4 ortamında $[\text{AgNO}_3]$ değişiminin etkisi incelenmiş ve elde edilen yalancı birinci mertebe hız sabitleri Tablo- 3.24' de verilmiştir.

Tablo- 3.24: AgNO_3 değişiminin hız sabiti üzerindeki etkisi ^a

$[\text{AgNO}_3]_0 \cdot 10^3, \text{ M}$	$k_{obs}^I \cdot 10^4, \text{ s}^{-1}$
2.00	29.64
5.00	38.07
10.00	51.97
20.00	79.67
30.00	106.56

^a $[\text{Ce(IV)}]_0 = 4 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; $[\text{L-aspartik asit}]_0 = 3 \cdot 10^{-1} \text{ M}$; $T = 35^\circ \text{C}$
 $\lambda = 395 \text{ nm}$; 0.5 M HNO_3 - 0.5 M HClO_4

Tablo - 3.23 : Nitrik asit-perklorik asit ortamında L-Aspartik asit- Seryum(IV) reaksiyonu için Aktivasyon Parametreleri ^a

[HNO ₃], M	[HClO ₄], M	Ea(kj/mol)	ln A	ΔH [*] (kj/mol)	ΔS [*] (j/mol. ° K)	ΔG [*] (kj/mol)
0.00	1.00	37.57	7.27	35.01	-193.06	94.47
0.10	0.90	44.17	8.70	41.61	-181.17	97.41
0.30	0.70	56.08	3.60	53.52	-140.43	96.77
0.50	0.50	67.01	17.30	64.45	-109.66	98.22
0.70	0.30	78.92	21.31	76.36	-76.32	99.87
1.00	0.00	96.04	27.26	93.48	-26.85	101.75

^a [Ce(IV)]₀ = 4x10⁻³ M, [L-Asp. asit]₀ = 0.3 M, λ = 395 nm, I = 1.0 M

b) Sabit iyonik kuvvet ve seryum(IV) derişiminde, HNO_3 - HClO_4 çözelti ortamında değişik L-aspartik asit ve nitrat iyonu derişimlerinin hız sabiti ürezindeki etkileri, gümüş katalizör varlığında incelenmiş ve sonuçlar Tablo- 3.25'de verilmiştir.

Tablo- 3.25 : L-aspartik asit ve nitrat iyonu derişimlerinin hız sabiti üzerindeki etkisi, ($I = 1.0 \text{ M}$)^a

[L-aspartik asit], M	$k' \cdot 10^4, \text{s}^{-1}$		
	0.1 M HNO_3	0.3 M HNO_3	0.5 M HNO_3
0.10	20.10	16.11	13.85
0.15	28.77	22.50	18.88
0.20	36.69	28.33	23.07
0.25	44.01	33.01	26.60
0.30	50.61	37.40	29.64

$a[\text{Ce(IV)}]_0 = 4.10^{-3} \text{ M}$; $[\text{AgNO}_3] = 2.10^{-3} \text{ M}$; $t=35^\circ \text{ C}$; $\lambda = 395 \text{ nm}$

Bu Tablo'dan görüldüğü gibi, nitrat iyonu artması ile hız azalmakta, amino asit artması ile ise artmaktadır.

c) Sabit iyonik kuvvet ve seryum(IV) derişiminde, HNO_3 - HClO_4 çözelti ortamında, L-aspartik asit-seryum(IV) reaksiyon hızına sıcaklık parametresinin etkisi de incelenmiş ve elde edilen yalancı birinci mertebe hız sabitleri Tablo- 3.26'de verilmiştir.

Tablo- 3.26 : AgNO_3 katalizör varlığında, sıcaklığın hız sabiti üzerindeki etkisi ^a

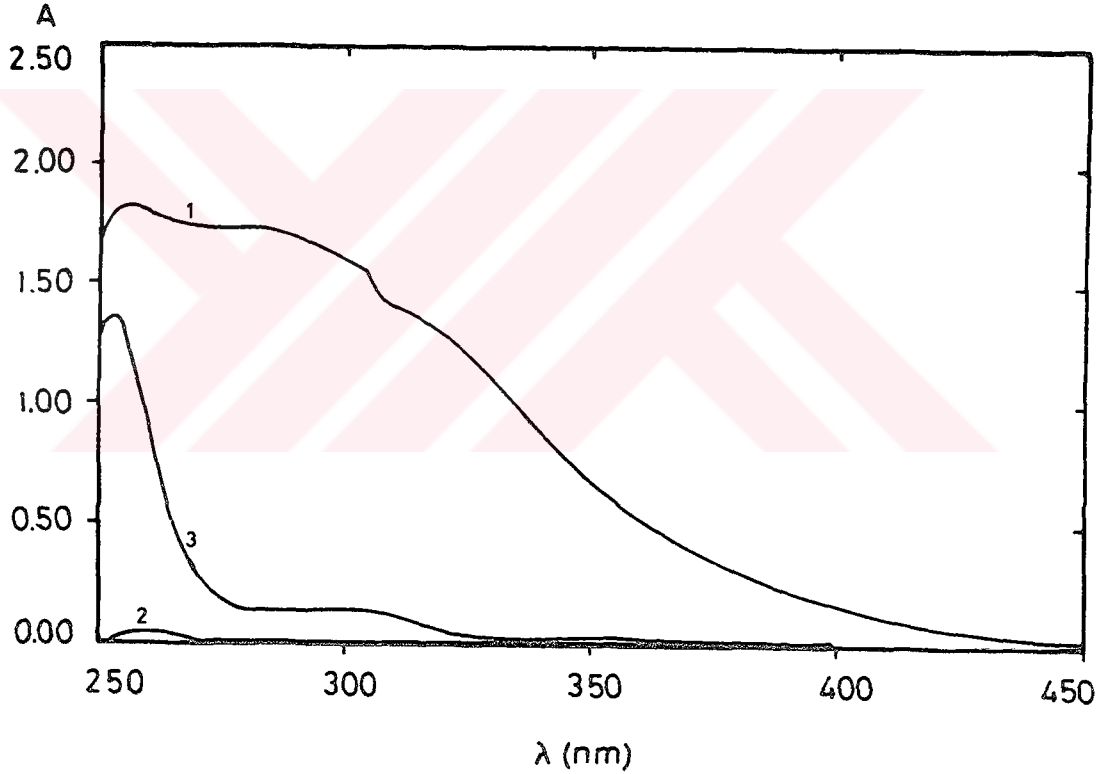
$T, ^\circ \text{K}$	$k' \cdot 10^4, \text{s}^{-1}$
298	36.58
308	79.67
313	109.69
318	154.56

$a[\text{Ce(IV)}]_0 = 4.10^{-3} \text{ M}$; $[\text{AgNO}_3] = 2.10^{-2} \text{ M}$; $[\text{L-aspartik asit}]_0 = 3.10^{-1} \text{ M}$;
0.5 M HNO_3 - 0.5 M HClO_4

Tablo'daki hız sabiti değerlerinden yararlanarak ($\ln k'$) - ($1/T$) grafiği çizilmiş ve eğimden aktivasyon enerjisi $E_a = 56.64$ kJ/mol ve $\ln A = 17.26$ olarak bulunmuştur. $\Delta H^\ddagger = 54.08$ kJ/mol, $\Delta S^\ddagger = -109.99$ J/mol. °K ve $\Delta G^\ddagger = 87.96$ kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

3.6.3. L-Serin ve Seryum(IV) Arasındaki Yükseltgenme Kinetiği

Seryum(IV), L-serin ve reaksiyon karışımı çözeltilerinin UV-Vis spektrumları Şekil- 3.11'de verilmiştir. Ölçülen dalga boyunda spektrumların girişim yapmadıkları görülmektedir.



Şekil- 3.11 : 0.1 M HNO₃ - 0.9 M HClO₄ ortamındaki UV-Vis spektrumları :
1- [Ce(IV)] = 1 x 10⁻³ M; 2- [L-serin] = 1 x 10⁻¹ M; 3- reak. karışımı

3.6.3.1. Sabit L-Serin Derişiminde, Nitrik Asit-Perklorik Asit Çözelti Ortamında, Seryum(IV) Derişimlerinin Hız Sabiti Üzerindeki Etkisi

L-serinin yükseltgenme kinetiğı, sabit iyonik kuvvet ($I = 1.0 \text{ M}$) ve sabit asit derişiminde, seryum(IV) derişimlerinin değışimine göre incelenmiş ve elde edilen hız sabitleri Tablo- 3.27'de verilmiştir.

Tablodan görüldüğü gibi, başlangıç seryum(IV) derişiminin değışmesinin hız sabitleri üzerinde bir etkisi yoktur, yani hız sabitleri değışmemektedirler.

Tablo- 3.27 : Değışik seryum(IV) derişimlerinde gözlenen yalancı birinci mertebe hız sabitleri ^a

$[\text{Ce(IV)}]_0 \times 10^3, \text{ M}$	$k' \cdot 10^4, \text{ s}^{-1}$
1.0	1.89
2.0	1.88
3.0	1.86
4.0	1.83

^a $0.5 \text{ M HNO}_3 - 0.5 \text{ M HClO}_4$; $[\text{L-serin}] = 5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$; $\lambda = 350 \text{ nm}$; $t = 30^\circ \text{ C}$

3.6.3.2. Sabit Seryum(IV) Derişiminde, Çeşitli $\text{HNO}_3 - \text{HClO}_4$ ortamlarında, Değışik L-Serin Derişimlerinin Hız Sabiti Üzerindeki Etkisi

Tablo- 3.28'de birinci (yalancı) mertebe hız sabitleri ve $1/k'$ 'a karşı $1/[\text{HL}]$ doğrularından elde edilen eğim ve kayım değıerleri verilmektedir.

(3.59) ve (3.60) denklemlerinden ve Tablo- 3.28'deki her $n = (\text{HNO}_3 / \text{H}^+)$ için elde edilen eğim ve kayım değıerlerinden yararlanılarak çözüme gidildiğinde,

$$\text{Eğim} = 129.67 + 72.67 \cdot n + 40.78 \cdot n^2 \quad (3.68)$$

$$\text{Kayım} = 1013.01 + 1168.06 \cdot n + 676.43 \cdot n^2 \quad (3.69)$$

Tablo- 3.28 : L-Serin-seryum(IV) reaksiyonunda değişik L-serin derişimleri için gözlenen Yalancı Birinci Mertebe hız sabitleri a ve $1/k'$ ya karşılık $1/[HL]$ doğrularından elde edilen Eğim ve Kayım değerleri

[L-Serin], M	0.1 M [HNO ₃] 0.9 M [HClO ₄]	$k' \times 10^4, s^{-1}$			
		0.2 M [HNO ₃] 0.8 M [HClO ₄]	0.3 M [HNO ₃] 0.7 M [HClO ₄]	0.4 M [HNO ₃] 0.6 M [HClO ₄]	0.5 M [HNO ₃] 0.5 M [HClO ₄]
0.025	1.50	1.41	1.31	1.22	1.13
0.050	2.64	2.39	2.20	2.04	1.89
0.100	3.86	3.67	3.34	3.10	2.83
0.200	5.52	5.03	4.50	4.18	3.77
0.250	5.93	5.40	4.84	4.51	4.03
Eğim	137.49	145.70	154.66	166.04	175.89
Kayım	1136.26	1266.20	1448.69	1563.44	177.60
Korelasyon Katsayısı	(0.9994-0.9999)				

a [Ce(IV)]₀ = 1×10^{-3} M, $\lambda = 350$ nm, $t = 30^\circ$ C, $I = 1.0$ M

fonksiyonları bulunmuştur. Bu fonksiyonlardaki katsayılardan ise denge ve hız sabitleri hesaplanmıştır. (Tablo- 3.29)

Tablo- 3.29 : L-serin için bulunan denge ve hız sabitleri

$[\text{CeX}_i]^{(4-i)+}$ komp. oluşum denge sabiti	$[\text{Ce(IV)-HL}]$ komp. oluşum denge sabiti	Kompleks bozunum hız sabit
$K_1 = 0.560$	$K_{a_0} = 7.81$	$k_{j_0} = 4.90.10^{-4}$
$K_2 = 0.561$	$K_{a_1} = 16.08$	
	$K_{a_2} = 16.58$	

3.6.3.3. Nitrik Asit-Perklorik Asit Çözelti Ortamında Sıcaklık Değişiminin Hız Sabiti Üzerindeki Etkisi

Sabit iyonik kuvvet ve sabit asit derişiminde L-serin ile seryum(IV) arasındaki reaksiyonda sıcaklığın hız sabitleri üzerindeki etkisi incelenmiş ve elde edilen sonuçlar Tablo-3.30 ile gösterilmiştir. 1M $[\text{HClO}_4]$ için $E_a = 92.96$ (kj/mol), $\log A = 12.65$; 0.1 M $[\text{HNO}_3]$ - 0.9 M $[\text{HClO}_4]$ için $E_a = 100.09$ (kj/mol), $\log A = 13.67$ ve 0.5 $[\text{HNO}_3]$ - 0.5 $[\text{HClO}_4]$ için $E_a = 111.77$ (kj/mol), $\log A = 15.54$ hesaplanmıştır.

3.6.4. L-Metionin ile Seryum(IV) Arasındaki Yükseltgenme Kinetiği

Seryum(IV), L-metionin ve reaksiyon karışımının UV-Vis spektrumları Şekil- 3.12'de verilmektedir. Ölçülen dalga boyunda spektrumların girişim yapmadıkları gözlenmektedir.

3.6.4.1. Sabit Seryum(IV) Derişiminde, Çeşitli HNO_3 - HClO_4 Ortamlarında, Değişik L-Metionin Derişimlerinin Hız Sabiti Üzerindeki Etkisi

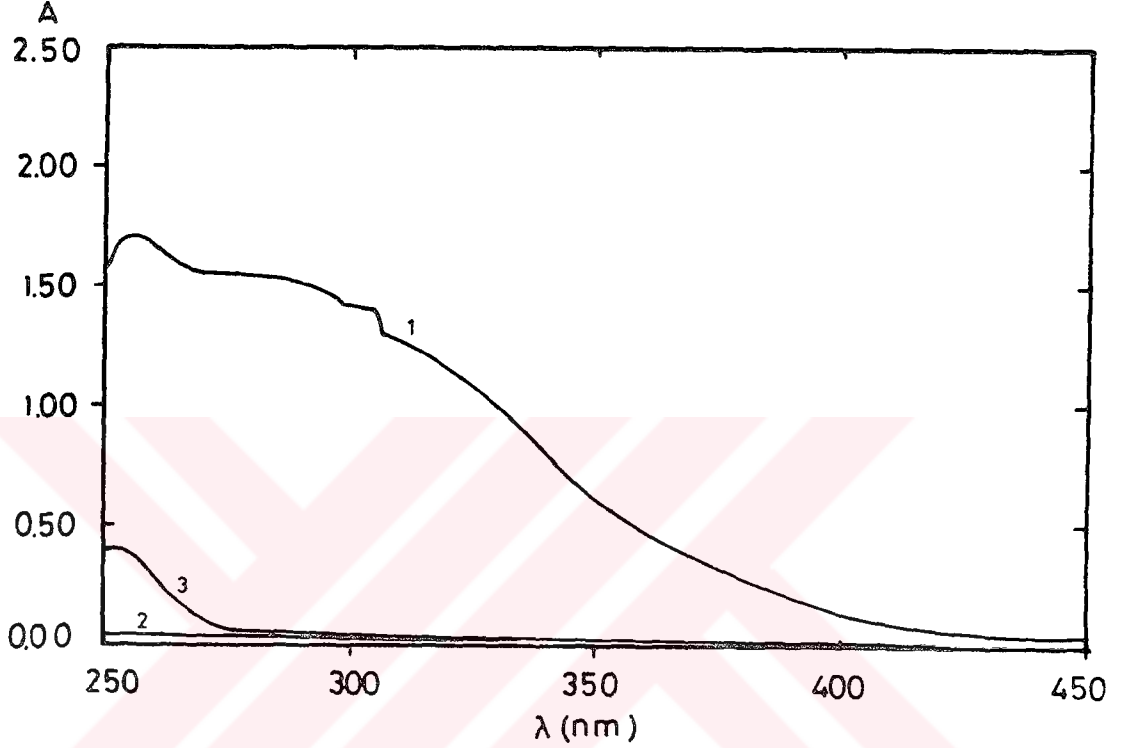
L-metioninin seryum(IV) ile yükseltgenme reaksiyonu 2. mertebe hız bağıntısına uyduğu gözlenmiş ve (2.14) denkleminde göre hız sabitleri

Tablo- 3.30 : Nitrik asit- Perklorik asit ortamında, L-Serin-Seryum(IV) reaksiyonu için değişik sıcaklıklarda gözlenen hız sabitleri a

[HNO ₃], M	[HClO ₄], M	k' x 10 ⁴ , s ⁻¹		
		25° C	30° C	35° C
-	1.00	2.30	4.26	7.78
0.10	0.90	1.35	2.64	5.02
0.50	0.50	0.90	1.89	3.89
Korelasyon katsayısı (0.9994 - 0.9999)				

a [Ce(IV)]_o = 1x10⁻³ M, [L-Serin]_o = 5x10⁻² M, λ= 350 nm, I= 1.0 M

hesaplanmıştır. Bu denklemde $S=2$ olduğu zaman en yüksek korelasyon katsayısı elde edilmiştir. Preparatif yükseltgeme sonuçlarından (XRF spekturumundan) görüldüğü gibi L-metionin'in seryum(IV) ile yükseltgenmesinde diğer sözü edilen amino asitlerin seryum(IV) ile oluşturduğu oluşum ve bozunma hız adımlarına ek olarak metioninin -SCH₃ grubu nedeniyle seryum(IV)'e daha fazla elektron transferi yaparak akrolein ve CH₃SH oluşumuna kadar ilerleyen reaksiyon adımları söz konusudur.



Şekil- 3.12 : 0.1 M HNO₃ - 0.9 M HClO₄ ortamında UV-Vis spektrumları
1- [Ce(IV)]= 1 x 10⁻³ M; 2- [L-metionin]= 4 x10⁻³ M; 3- Reak. karışımı

L-metionin ve nitrat iyonu değişimlerine göre hız sabitleri hesaplanmış ve Tablo- 3.31'de verilmiştir.

L-metionin'in seryum(IV) ile yükseltgenme reaksiyonu, diğer incelenen amino asitlere göre hızlı olması ve kullanılan derişimler nedeniyle 1/k¹ - 1/[HL] değerlendirmelerini yapmak için yeterli duyarlıkta sonuçlar vermemiştir. Bundan dolayı diğer amino asitlerde gerçekleştirilen 1/k¹ - 1/[HL] değerlendirmeleri yapılamamıştır.

Tablo- 3.31: L- Metionin-seryum(IV) reaksiyonunda değişik L-Metionin derişimleri için gözlenen 2.mertebe hız sabitleri ^a

[L-Metionin], M x 10 ³	k ^a , [l . mol ⁻¹ . s ⁻¹]				
	0.1 M [HNO ₃]	0.2 M [HNO ₃]	0.3 M [HNO ₃]	0.5 M [HNO ₃]	1 M [HNO ₃]
1.0	35.46	33.35	31.35	28.34	25.57
2.0	42.35	40.50	38.92	35.60	32.55
3.0	45.20	43.65	41.88	39.05	35.81
4.0	46.81	45.40	44.05	40.56	37.70
5.0	47.87	46.52	45.41	42.11	38.93

^a [Ce(IV)]₀ = 1 x10⁻³ M, λ=350 nm, t= 25° C, l= 1.0 M

3.6.4.2. Nitrik Asit-Perklorik Asit Ortamında Sıcaklık Değişiminin Hız Sabiti Üzerindeki Etkisi

L-metioninin seryum(IV) ile yükseltgenme kinetiği farklı HNO_3 - HClO_4 çözelti karışımlarında, farklı sıcaklıklarda, (sabit iyonik kuvvet ve sabit seryum(IV) derişiminde) incelenmiştir. Sonuçlar Tablo- 3.32'de verilmektedir.

Tablo- 3.32 :Nitrik asit-perklorik asit ortamlarında L-metionin-seryum(IV) reaksiyonu için değişik sıcaklıklarda gözlenen hız sabitleri ^a

		$k^a, \text{l. mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$					
$[\text{HNO}_3],$ M	$[\text{HClO}_4],$ M	10° C	15° C	20° C	25° C	log A	Ea(kj/mol)
0.10	0.90	18.65	25.81	35.30	47.87	9.41	44.08
0.50	0.50	15.87	22.55	30.50	42.11	9.56	45.30
1.00	-	14.15	20.20	28.00	38.93	9.85	47.17

^a $[\text{Ce(IV)}]_0 = 1 \times 10^{-3} \text{ M}$, $[\text{L-Metionin}]_0 = 5 \times 10^{-3} \text{ M}$, $\lambda = 350 \text{ nm}$, $t = 25^\circ \text{ C}$, $I = 1.0$

3.7. Preparatif Yükseltgenme

3.7.1. L-Fenil Alaninin Seryum(IV) Amonyum Nitrat (CAN) ile Yükseltgenmesi

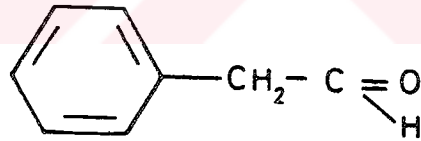
Kinetik araştırmaların yapıldığı ortam şartlarında (35° C sıcaklık ve $[\text{H}^+] = 1.0$) 0.05 mol L-fenil alanin ve 0.01 mol CAN 100 ml asit karışımında ($0.5 \text{ M } \text{HNO}_3$ - $0.5 \text{ M } \text{HClO}_4$) çözünmüş ve reaksiyonun oluşması için bir gece bekletilmiştir. Amino asidin yükseltgenmesi sonucu oluşan ürünlerin aldehid, karbon dioksit ve amonyak olduğu görülmüştür. Karbon dioksit barit suyu (74) ile, amonyak ise Nessler reaktifi ile (75) tanımlanmıştır. Aldehidi daha kararlı bir bileşik halinde dönüştürmek için sulu reaksiyon çözeltisine taze hazırlanmış 2.4 - dinitrofenil hidrazin (0.4 g 2.4-dinitrofenil hidrazin, 2ml derişik sülfürik asit ile karıştırılıp, 3 ml su damla damla eklenmiş ve sıcak

çözeltiye 10 ml %95 etanol katılmıştır) ilave edilmiş ve hidrazon şeklinde çöktürülmüştür. Filtre edilerek kurutulan ve etanolden tekrar kriztalize edilen ürünün erime noktası tayin edilmiş ve 191° C olarak bulunmuştur.

Elde edilen hidrazonun Regensburg Üniversitesi, Doğal Bilimler Fakültesi, Kimya ve Farmasötik Analitik Merkezinde yapılan elementel analizinin sonuçları ve teorik olarak bileşimi aşağıda verilmektedir :

Element	Analiz sonuçları (%)	Teorik bileşim (%)
N	19.02	18.70
O	20.07	21.30
H	4.18	4.00
C	56.73	56.00

[82]'de fenil aset aldehyd 2.4-dinitrofenil hidrazonu için erime noktası 189-190° C olarak verildiğinden, bu bilgi ve elementel analiz sonuçlarına dayanarak elde edilen ürünün fenil aset aldehyd (α toluik aldehyd) olduğu söylenebilir.

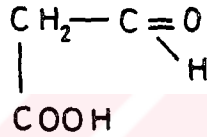


3.7.2. L-Aspartik Asitin CAN ile Yükseltgenmesi

L-fenil alanin için uygulanan yöntem izlenmiştir. Ürünün erime noktası 152° C olarak bulunmuştur. Elementel analiz sonuçları aşağıda verildiği gibidir.

Element	Analiz sonuçları (%)	Teorik bileşim (%)
N	21.45	20.90
O	35.93	35.82
H	3.01	2.98
C	39.61	40.30

Chemical Abstract'da formil asetik asitin (malonal aldehil asitin) 2.4- dinitrofenil hidrazonu için verilen erime noktası 150° C olduğundan, bulunan erime noktası ile benzeştir. Bu bilgi ve elementel analiz sonuçları ürünün formil asetik asit olduğunu göstermektedir.

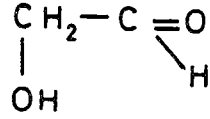


3.7.3. L-Serinin CAN ile Yükseltgenmesi

Yukarıda bahsedilen yöntem uygulanmıştır. Aldehidin 2.4-dinitro fenil hidrazonu hazırlanmış ve erime noktası 157° C olarak bulunmuştur. Elementel analiz sonuçları aşağıda verilmektedir.

Element	Analiz sonuçları (%)	Teorik bileşim (%)
N	23.02	23.33
O	33.45	33.33
H	3.53	3.33
C	40.00	40.01

Literatürde [82], verilen erime noktası değeri (155-156° C) ve elementel analiz sonuçları ürünün hidroksi aset aldehid (glikol aldehid) olduğunu doğrulamaktadır.

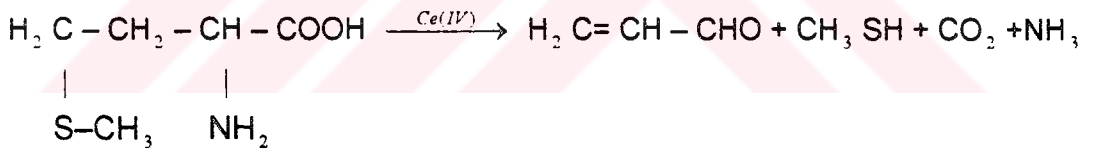


Hidroksi aset aldehyd (glikol aldehyd)

3.7.4. L-Metioninin CAN ile Yükseltgenmesi

Oda sıcaklığında 0.01 L-Metionin, 0.04 mol CAN ile 100 ml asit karışımında (0.5 M HNO₃ - 0.5 M HClO₄) çözünmüş ve reaksiyonun tamamlanması için 6-7 saat karanlıkta bekletilmiştir. Oluşan aldehyd yine 2.4-dinitro fenil hidrazin ile hidrazon şeklinde çöktürülmüş, etanolden tekrar kristallendirilmiş ve kurutulduktan sonra erime noktası 170° C olarak tayin edilmiştir.

Beilstein'da [83] akrolein 2.4-dinitrofenil hidrazonu için erime noktası değeri 166-167° C olarak verilmektedir.

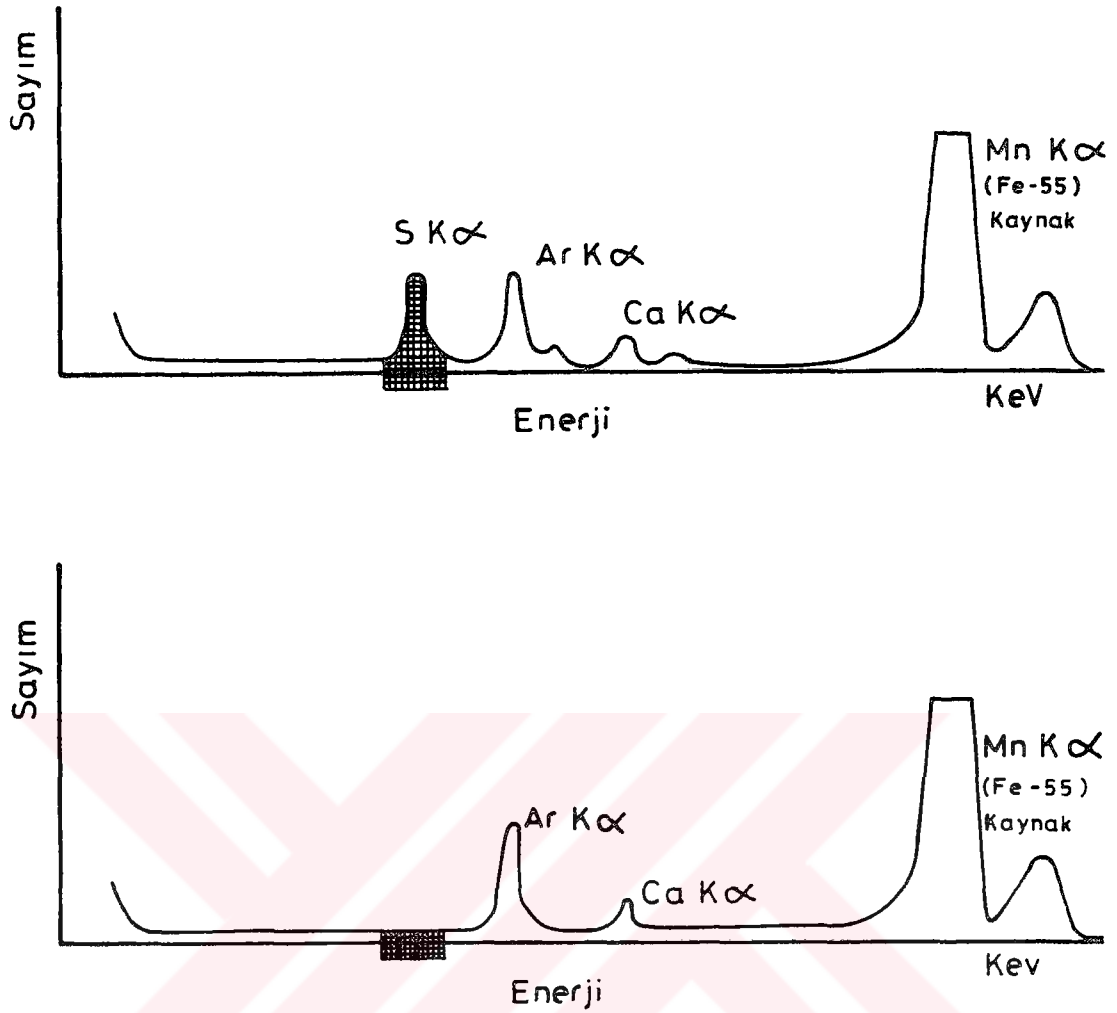


metionin

akrolein

Amonyak gazı Nessler reaktifine, CO₂ barit suyuna gönderilerek, CH₃SH ise kokusundan tanımlanmıştır.

Metioninin ve ürün hidrazonunun XRF spektrumları Şekil- 3.13'de verilmektedir. Buradan görüldüğü gibi hidrazonda kükürt piki bulunmamaktadır. Bu bulgular aldehydin akrolein olduğunu doğrulamaktadır.



Şekil- 3.13 : Metionin ve reaksiyon ürünü hidrazonunun XRF spektrumları (Enerji Dağılımlı X-ışını spektrometresi, ORTEC, CAMBERRA detektör)

3.8. Akrilamid Polimerizasyonu

Seryum(IV) ile α -amino asit arasındaki reaksiyonların radikal mekanizması üzerinden gerçekleşip gerçekleşmediğini araştırmak için bir seri deney yapılmıştır. Amino asit ve seryum(IV) örnekleri, akrilamid monomer çözeltisi ile karıştırılmış ve 2 saat sonunda bir polimerizasyon oluşmadığı görülmüştür. Buradan da, sadece seryum(IV) veya amino asidin polimerizasyonu başlatmak için yeterli olmadığı anlaşılmaktadır. Akrilamid monomeri ve α -amino asit çözeltileri karıştırılıp, damla damla seryum(IV) çözeltisi ilave edildiğinde polimerizasyon gerçekleştirilmiştir. Böylece,

polimerizasyonu başlatan radikallerin, seryum(IV) iyonu ile amino asit arasındaki reaksiyon sonucu oluştukları kanıtlanmıştır.

Nitrik asit ortamında L-fenil alanin ve L-aspartik asit için değişik polimerizasyon şartlarında denemeler yapılmış ve % dönüşüm hesaplanmıştır. Bu çalışmalar için H_2SO_4 ortamında yapılan çalışmalardan yararlanılmıştır, [66]. % dönüşüm ise aşağıdaki formül yardımı ile hesaplanmıştır.

$$\% \text{ dönüşüm} = m_p / m_T \quad (3.70)$$

m_p = reaksiyon sonunda elde edilen polimerin ağırlığı

m_T = reaksiyona giren maddelerin ağırlığı

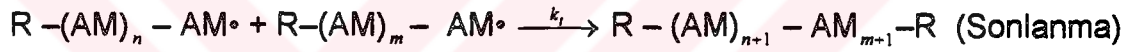
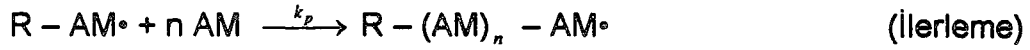
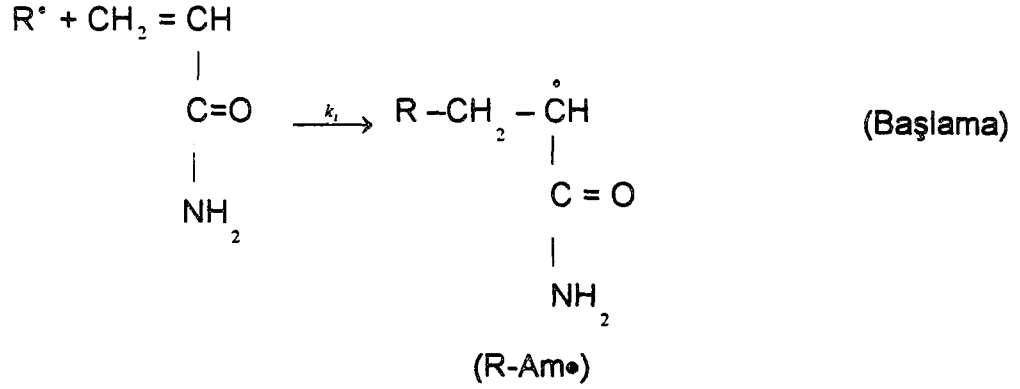
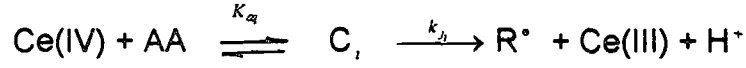
3.8.1. Deneylerin Yapılışı

Üç boyunlu ve 100 ml hacmindeki bir balon içine belirli derişimde α -amino asit ve akrilamidin sudaki çözeltisi konmuş ve damla damla belirli derişimde HNO_3 içeren seryum(IV) çözeltisi ilave edilmiştir; karışımının toplam hacmi 50 ml' dir. Reaksiyon çözeltisi sürekli karıştırılmış ve sıcaklık kontrol edilmiştir; su banyosunun sıcaklığı sabit tutulmuştur ($\pm 2^\circ C$).

Belirli bir polimerizasyon süresinden sonra balon su banyosundan alınarak soğumaya bırakılmıştır. Soğuyan çözelti, toplam hacminin 5 katı fazla hacimde aseton içine damla damla ilave edilerek karıştırılmış ve polimer çöktürülmüştür. Çöken polimer süzülerek alınmış, aseton ile yıkanmış, oda sıcaklığında kurutulmuş ve tartılmıştır.

3.8.2. Seryum(IV)-Amino Asit Redoks Sistemi ile Akrilamid Polimerizasyon Mekanizması

Seryum(IV) ve amino asit reaksiyonu sonucu oluşan radikal ve akrilamid polimerizasyon mekanizması büyük bir olasılıkla aşağıdaki gibi gösterilebilir.



3.8.3. L-Aspartik Asit- CAN Başlatıcılı Akrilamid Polimerizasyonu

Seryum amonyum nitrat, nitrik asit derişimleri, sıcaklık ve soğuma süresi gibi parametreler değiştirilerek polimerizasyon verimi incelenmiş ve sonuçlar Tablo- 3.33'de gösterilmiştir. Tablo'dan da görüldüğü gibi en yüksek % Dönüşüm, [CAN]= 0.02 M, [HNO₃]= 0.08 M, polimerizasyon sıcaklığının 70° C olduğu polimerizasyon şartlarında elde edilmiştir. Soğuma süresi 1-16 saat aralığında değiştirildiğinde % dönüşüm'ün değişmediği görülmüş, bunun için 1 saat soğuma süresinin yeterli olabileceği kanısına varılmıştır. L-aspartik asit ve D-aspartik asit ile aynı polimerizasyon şartlarında hemen hemen aynı % dönüşüm elde edilmiştir.

Tablo -3. 33 : L-Aspartik asit- seryum(IV) amonyum nitrat başlatıcılı akrilamid polimerizasyonu

[L-Asp asit], M	[AA m], M	[CAN], M	[HNO ₃], M	Polim. sıcaklığı (° C)	Polim. süresi, (saat)	Soğuma süresi (saat)	% Dönüşüm
0.0335	0.7034	0.0050	0.0676	70	1.5	1	54.510
		0.0100					59.900
		0.0150					71.460
		0.0200					81.470
0.0335	0.7034	0.0100	0.0420	70	1.5	1	56.920
			0.0680				59.900
			0.0800				62.080
			0.0900				57.220
			0.1000				35.170
			0.1448				31.190
			0.2000				16.640
0.0335	0.7034	0.0100	0.1448	50	1.5	1	polim. olmadı
				60			8.270
				70			31.190
0.0335	0.7034	0.0200	0.0676	70	1.5	1	81.470
						3	81.400
						16	81.500
L-Asp. asit	0.7034	0.0100	0.1000	70	1.5	1	35.170
D-Asp. asit							32.770

3.8.4. L-Fenil Alanin- CAN Başlatıcılı Akrilamid Polimerizasyonu

L-fenil alanin, akrilamid, CAN derişimleri değiştirilerek en yüksek % dönüşüm [L-FA]= 0.10 M, [AAM]= 0.60 M, [CAN]= 0.02 M derişimlerinde elde edilmiştir (Tablo- 3.34).

3.8.5. IR Spektrumları

α -amino asitlerin KBr ile tabletleri, amino asit uç gruplu poliakrilamid'lerin ise ince filmleri hazırlanmış ve IR spektrumları alınmıştır. L-fenil alanin uç gruplu poliakrilamid'in en önemli pikleri; aromatik C=C $\sim 1600\text{cm}^{-1}$, aromatik C-H $\sim 3000\text{cm}^{-1}$, alifatik amin C-N 1120 cm^{-1} primer amid ve amin'in karbonil absorpsiyonu C=O 1650 cm^{-1} , karboksilik asit O-H grubu 3200 cm^{-1} (Şekil 3.14); L-aspartik asit uç gruplu poliakrilamid için alifatik amin C-N 1130 cm^{-1} , primer amid ve aminin karbonil absorpsiyonu C=O 1650 cm^{-1} , karboksilik asit OH grubu $2950, 3400\text{ cm}^{-1}$ (Şekil- 3.15) L-metionin uç gruplu poliakrilamid için primer amid ve amin C=O 1650 cm^{-1} , karboksilik asit O-H grubu $2950, 3200\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$ (Şekil- 3.16)

3.9. Polimer Metal Kompleksleri

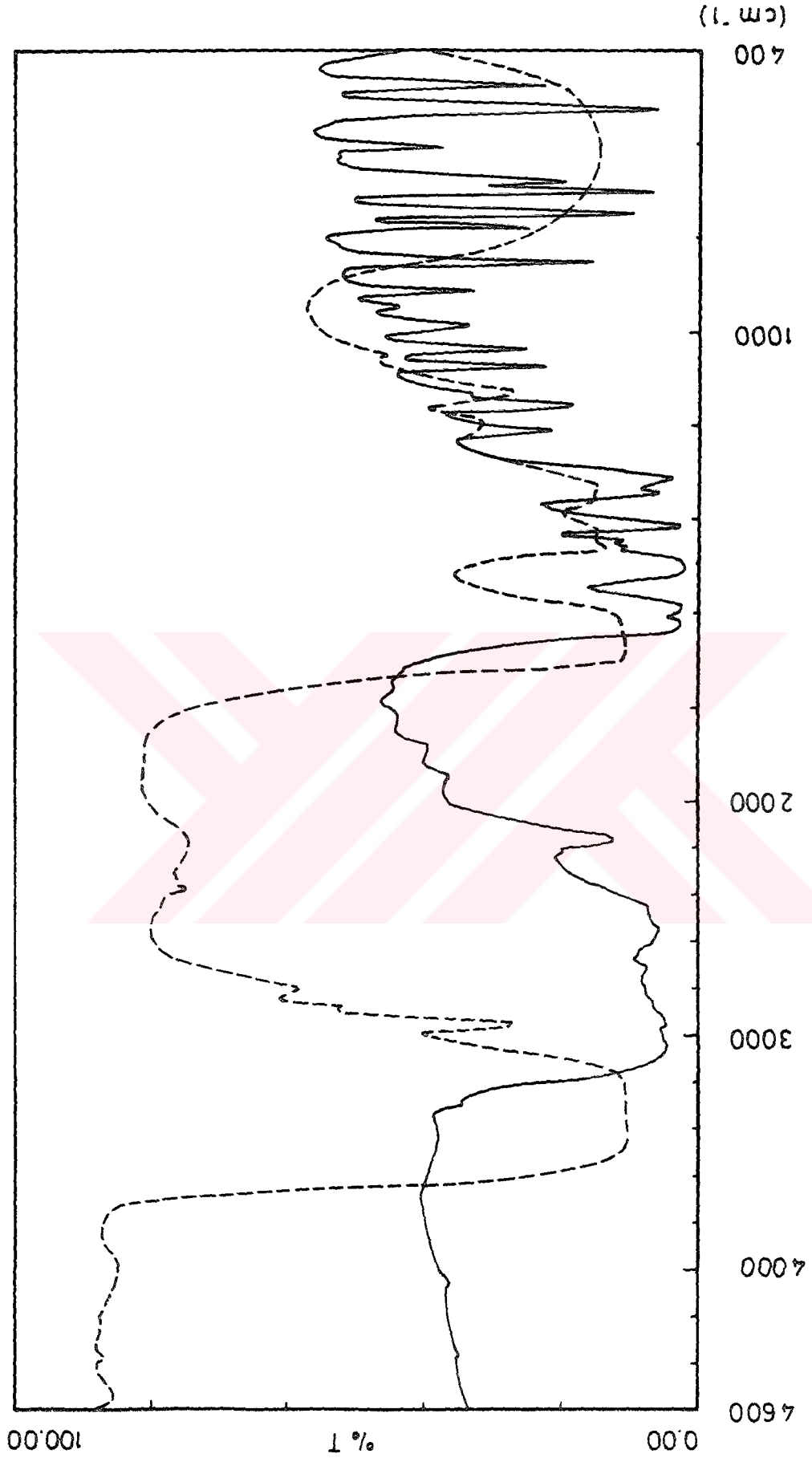
3.9.1. Polimerin Hazırlanması

Bölüm 3.8.1'de anlatıldığı gibi, L-aspartik asit/seryum(IV) redoks başlatıcı sistemi ile poliakril amid sentez edilmiştir.

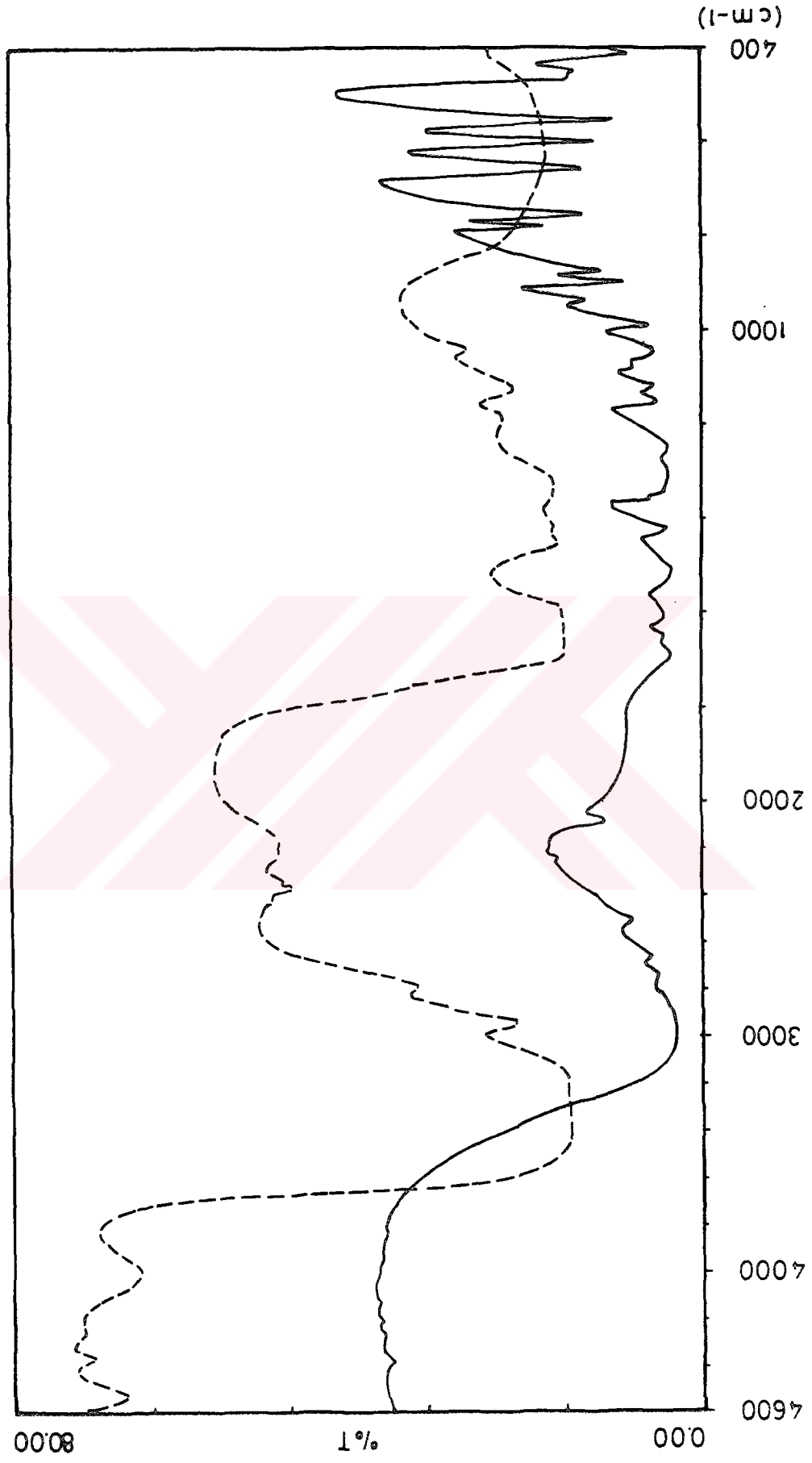
Polimerin molekül ağırlığı Oswald viskozimetresi yardımı ile tayin edilmiştir. Bunun için önce çözücünün (saf su, 10 ml) akma süresi, daha sonra değişik derişimlerdeki polimer çözeltilerinin, (10 ml) akma süreleri belirlenmiştir.

Tablo- 3.34 : L-Fenil alanin- seryum(IV) amonyum nitrat başlatıcılı akrilamid polimerizasyonu

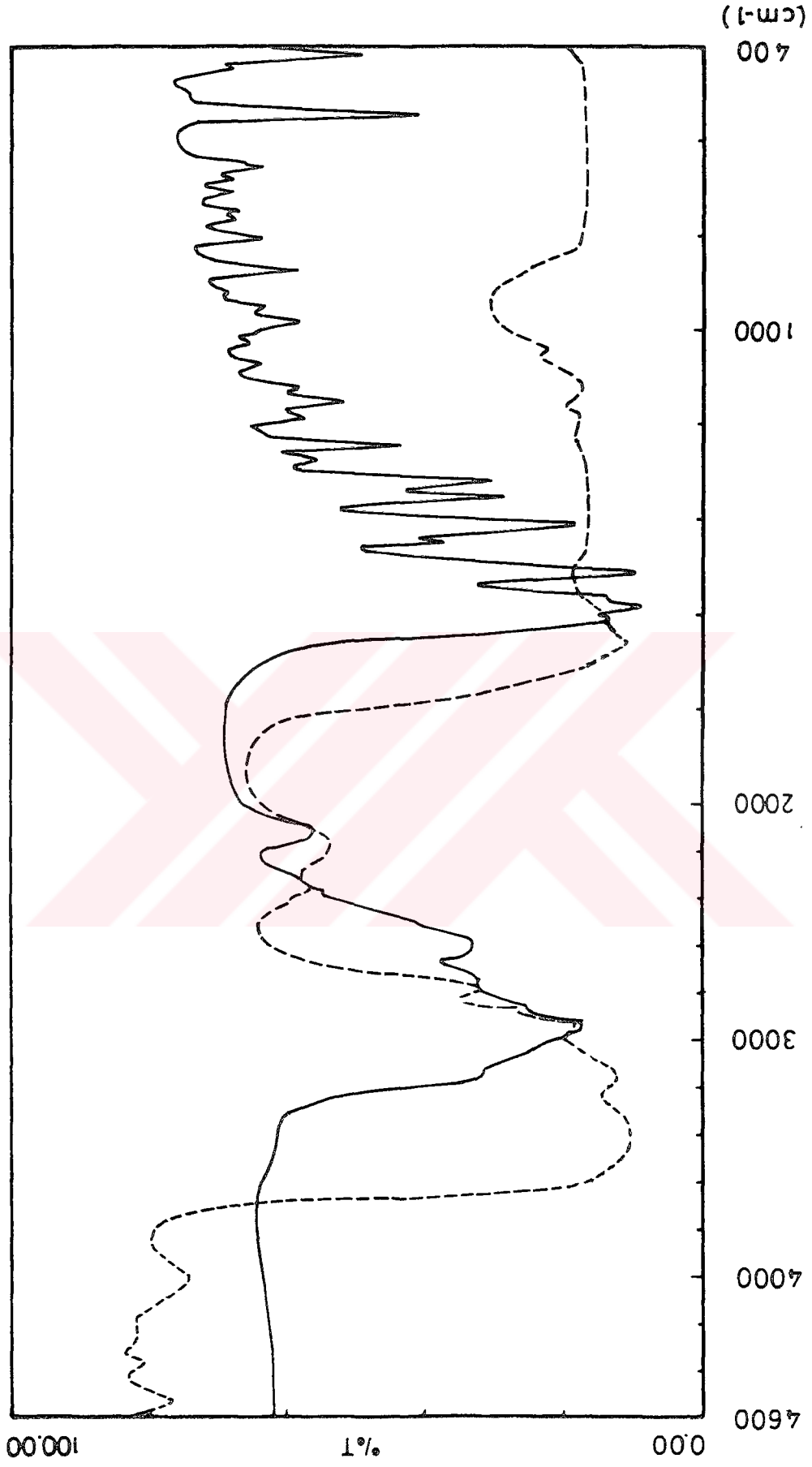
[L-Fenil Ala.], M	[AA m], M	[CAN], M	[HNO ₃], M	Polim. sıcaklığı (° C)	Polim. süresi, (saat)	Soğuma süresi (saat)	% Dönüşüm
0.030	0.600	0.020	0.080	55	1	1	3.140
0.050							15.980
0.100							79.820
0.150							60.790
0.200							19.170
0.100	0.100	0.020	0.080	55	1	1	3.300
	0.400						13.130
	0.500						51.250
	0.600						79.820
	0.700						17.290
0.100	0.600	0.010	0.080	55	1	1	33.330
		0.015					60.750
		0.020					79.820
		0.050					76.400
		0.100					55.380



Şekil-3.14 : L-Fenil alanin (-) ve polimerinin (...) FT-IR spektrumları



Şekil- 3.15 : L-Aspartik asit (-) ve polimerinin (...) FT-IR spektrumları



Şekil- 3.16 : L-Metionin (-) ve polimerinin (...) FT-IR spektrumları

η_{sp} ve η_r sırası ile özgül ve bağıl viskoziteleri; t_p ve t_o polimer ve çözücünün akış süreleri; C, 100 ml çözücünde çözünen polimer miktarı (g) olmak üzere,

$$\frac{\eta_{sp}}{C} = \frac{\eta_r - 1}{C} = \frac{(t_p - t_o) / t_o}{C}$$

formülü kullanılarak η_{sp}/C değerleri hesaplanmış ve (η_{sp}/C) -C grafiğinin kayımından intrinsik viskozite (η) bulunmuştur. Mark-Houwink denkleminde intrinsik viskozitenin yerine konulması ile polimerin molekül ağırlığı hesaplanmıştır.

$$[\eta] = K \cdot \bar{M}_n^\alpha$$

şeklinde verilen denklemin katsayıları, 30° C için $K = 6.8 \times 10^{-4}$ ve $\alpha = 0.66$ olarak verilmektedir, [84].

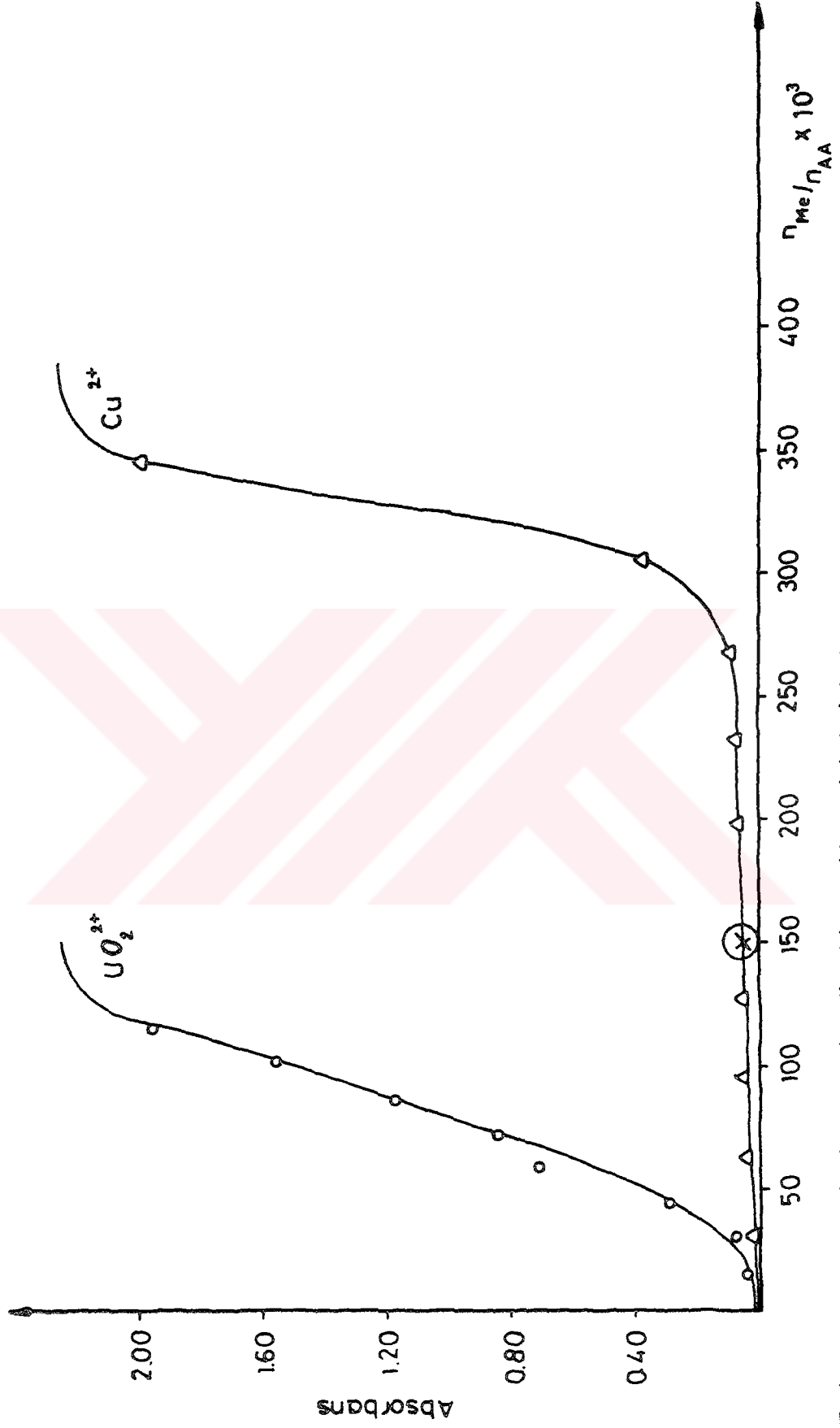
Yapılan hesaplar sonucu polimerin molekül ağırlığı

$$\bar{M}_n = 30\,960$$

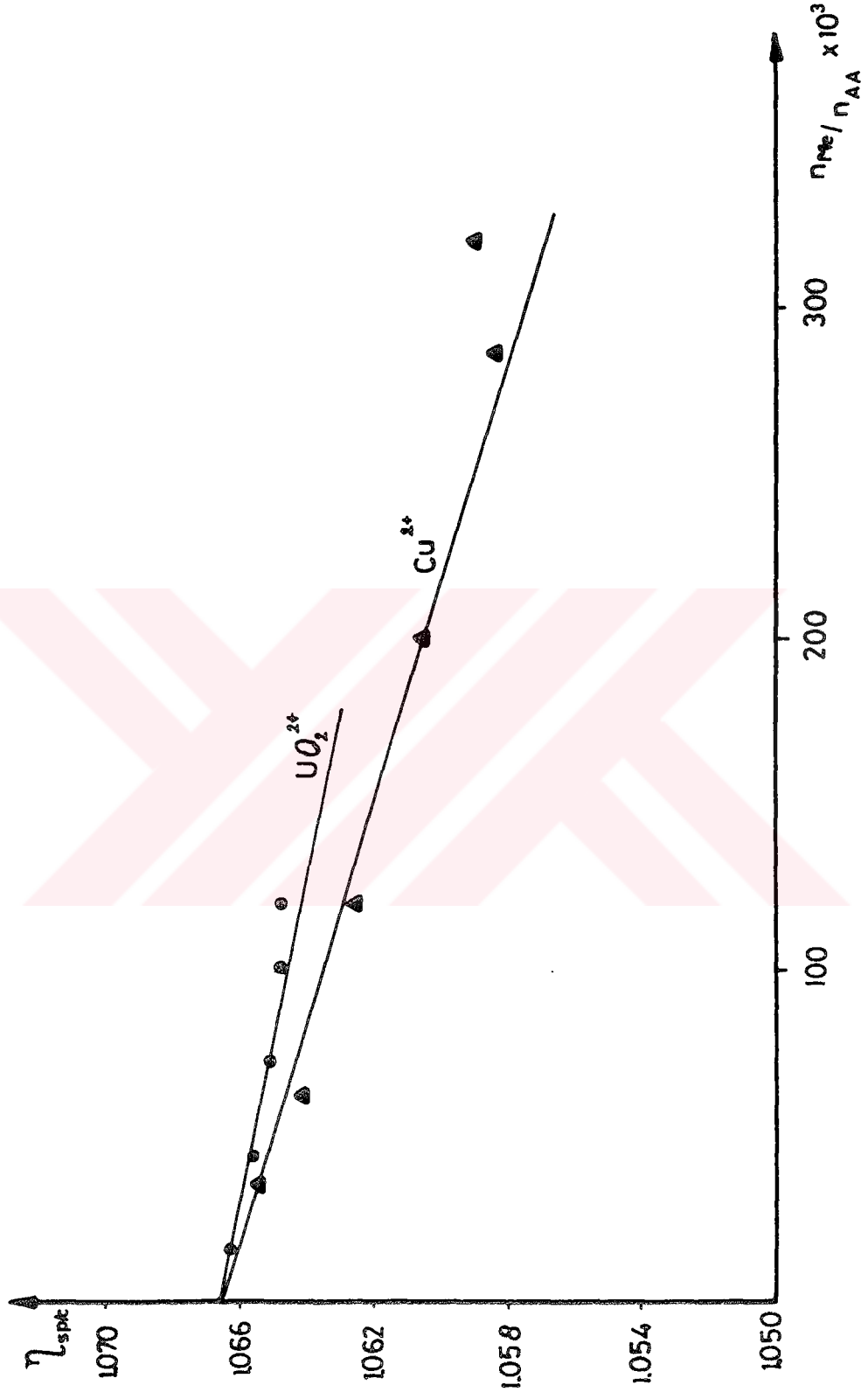
olarak bulunmuştur.

3.9.2. Polimer-Metal Kompleksleri (PMK)

L- Aspartik asit uç grubu içeren poliakrilamid'den 0.2912 g alınmış ve 100 ml saf suda çözülerek pH= 7'ye ayarlanmıştır. Bu çözeltiden 20 ml'lik miktarlar alınarak üzerlerine % 5'lik $UO_2(CH_3COO)_2$ veya % 2.5 'luk $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ çözeltisinden ilave edilerek absorbans değerleri 428 nm'de ölçülmüştür. n_{Me}/n_{AA} ve absorbans grafiği Şekil- 3.17'de, n_{Me}/n_{AA} ve η_{sp}/C grafiği ise Şekil- 3.18'de gösterilmiştir. Burada n_{Me} - metal mol sayısı, n_{AA} - akrilamid mol sayısı, η_{sp}/C -viskozitedir. Şekil- 3.17'de görüldüğü gibi metal iyonu ilavesi ile başlangıçta suda çözünen polimer metal kompleksleri oluşmakta, metal derişiminin artmasıyla kolloidal partiküller oluşmaya başlar



Şekil- 3.17 : L-aspartik uç grubu içeren poliakrilamid-metal komplekslerinin (n_{Me}/n_{AA})'na karşılık absorptans değişimleri



Şekil- 3.18 : Polimer-metal kompleksleri için ($\eta_{re}/\eta_{AA} - \eta_{sp} / c$) ilişkisi

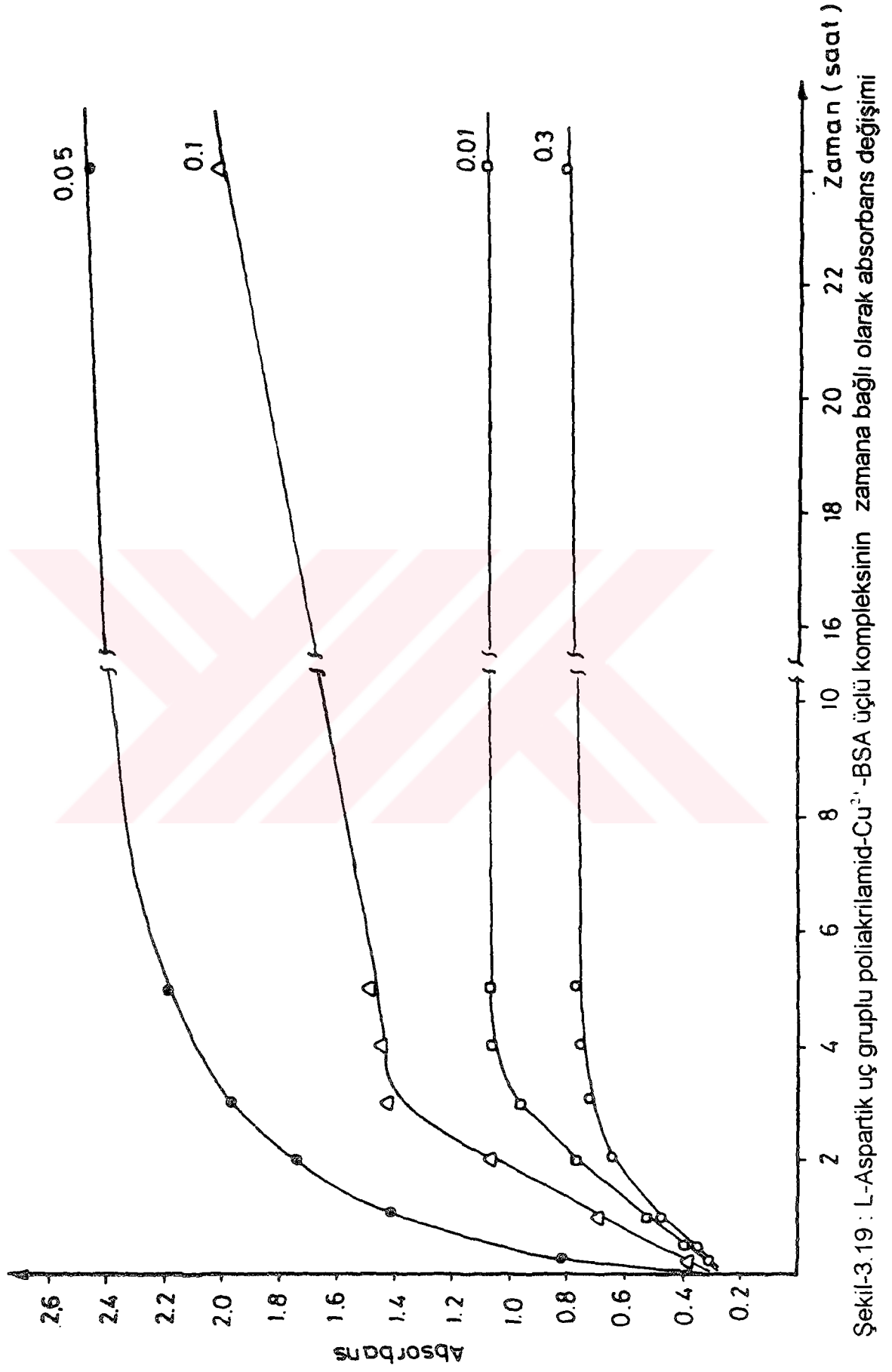
ve absorbands hızla artmaktadır. Her metal ilavesinden sonra çözeltinin pH, NaOH çözeltisi yardımıyla pH= 7'e ayarlanmıştır. Poliakrilamid-Uranil kompleksleride, poliakrilamid-bakır komplekslerine göre daha düşük n_{Me}/n_{AA} oranlarında kolloidal partiküller oluşmuştur.

Uranil asetatın sudaki çözeltisi pH>4'den sonra çökmeye başlamakta, halbuki uranil asetatın poliakrilamid çözeltisine ilave edilmesi halinde pH= 7'de her hangi bir çökme gözlenmemekte ($n_u/n_{AA} < 0.1$), ancak metal derişimi daha da arttırılırsa kolloidal partiküller oluşmaya başlamaktadır.

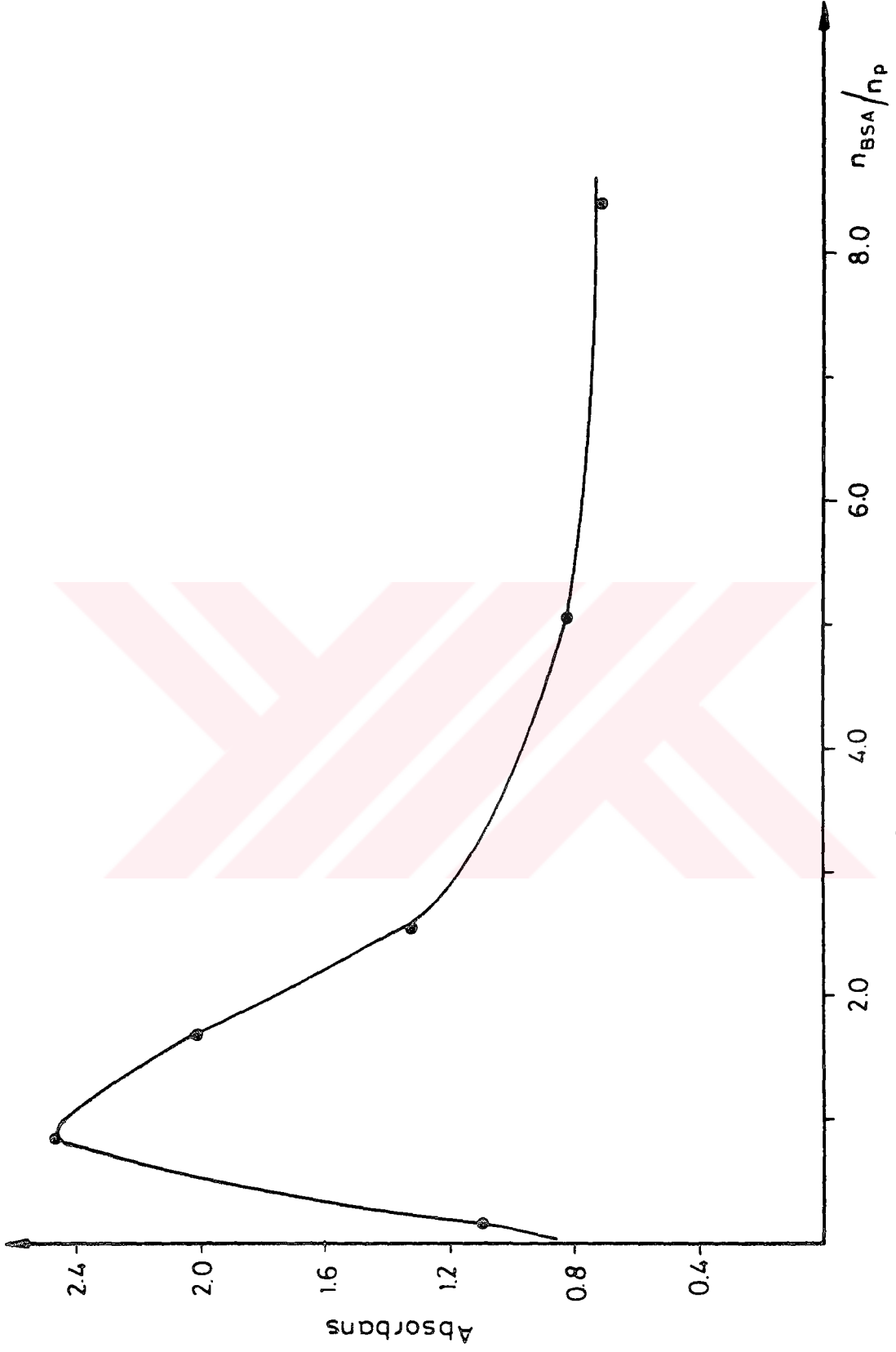
Bakır sülfat için de durum benzerdir. Bakır sülfatın kendisi suda çözündürölüp, pH= 7'e NaOH ilavesi ile ayarlandığında çökmekte, halbuki poliakrilamid çözeltisinde $n_{cu}/n_{AA} < 0.3$ kadar her hangi bir bulanıklık görölmemektedir. Bu durum suda çözünen polimer - metal komplekslerinin oluşumunu doğrulamaktadır.

3.9.3. Polimer-Metal-Protein Kompleksi

Polimer-bakır kompleksi $n_{cu}/n_{AA} = 0.15$ olacak şekilde hazırlanmış, bu çözeltiden 10'ar ml alınarak çeşitli derişimlerde bovin serum albumini ilave edilmiş ve manyetik karıştırıcı ile sürekli karıştırılarak değişik zamanlarda 400 nm dalga boyundaki absorbands değerleri ölçölümüştür. (Şekil- 3.19) İkili kompleksten farklı olarak üçlü kompleksin oluşumu zamana bağılı olarak değıştiğı gözlenmiştir. 24 saat sonra ölçölülen absorbands değerleri ile protein polimer mol oranı (η_{BSA}/n_p) arasında çizilen grafiğın bir maksimumdan geçtiğı gözlenmektedir. (Şekil- 3.20). Protein-polimer mol oranlarının küçük değerlerinde kolloidal partikülleri oluşmaya başlamakta ve (η_{BSA}/n_p) $\cong 1.0$ civarında absorbands maksimuma ulaşmaktadır. Burada suda çözünmeyen kolloidal partiküller maksimum seviyededir. Protein miktarı arttırıldığında suda çözünmeyen partiküllerin sayısı azalmakta ve çözelti beraklaşmaktadır. Polikompleksin çözünölrlüğü onun yapısına bağılıdır. Polimerin bir molekülüne daha fazla protein molekülleri bağılandığı zaman çözünölrlük artmaktadır.



Şekil-3.19 : L-Aspartik uç gruplu poliakrilamid-Cu²⁺-BSA üçlü kompleksinin zamana bağlı olarak absorbanı değişimi



Şekil- 3.20 : L-Aspartik asit uç gruplu poliakrilamid + Cu^{2+} + BSA üçlü komplekslerinin 24 saat sonra

$\lambda = 400$ nm'de ölçülen absorbanları ile n_{BSA} / n_p arasındaki ilişki

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

- Çeşitli nitrik asit-perklorik asit karışımlarında hidrojen iyonları molaritesi sabit tutulduğunda ($[H^+] = 1.0 \text{ M}$) seryum iyonu için hidroliz ve polimerizasyon reaksiyonlarının söz konusu olmadığı Beer kanununa göre absorbans-derişim ilişkisinin korelasyon katsayılarının çok yüksek olmasından (0.999) anlaşılmaktadır, (Tablo-3.1 ve Şekil-3.1).

- Şekil-3.2'de sabit $[H^+] = 1.0 \text{ M}$ 'de değişik nitrik asit-perklorik asit karışımlarında seryum(IV) absorpsiyon spektrumları gösterilmekte ve nitrat iyonu derişiminin artmasıyla absorbansın arttığı ve maksimum absorbansın daha büyük dalga boylarına doğru (319 nm'den 330 nm'ye) kaydığı görülmektedir. Bu absorbans artışı seryum nitrato komplekslerinin oluşumuna bağlanabilir. Perklorik asit-sodyum perklorat sisteminde ise iyonik kuvvet sabit tutulmuş, hidrojen iyonu derişimi değiştirilmiştir. Buradaki absorbans artışı, muhtemelen seryum(IV)'ün mono- ve dihidroksi türlerinin yerlerini aq.-kompleksleri halinde Ce^{4+} iyonuna terketmesine bağlanabilir.

- 400 nm dalga boyundaki seryum(IV) nitrato komplekslerinin molar absorptivite ($\epsilon_0, \epsilon_1, \epsilon_2$) ve seryum mono ve dinitrato komplekslerinin oluşum denge sabitleri (K_1 ve K_2) hesaplanmıştır. Bu değerler $\epsilon_0 = 140$; $\epsilon_1 = 817$; $\epsilon_2 = 247 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$; $K_1 = 0.52$ ve $K_2 = 0.65$ olarak bulunmuştur.

- Nitrik asit-perklorik asit derişimlerinin derişimi ile, $[H^+] = 1.0 \text{ M}$ sabit tutularak, seryum(IV) türlerinin dağılım mol kesirleri hesaplanmış (Tablo-3.6) ve grafiksel olarak Şekil-3.4'de gösterilmiştir. İlgili türlerin absorbanslarının toplamsallığından yararlanarak 400 nm için teorik olarak absorbans değeri hesaplanmış ve deneysel verilerle tam uyum halinde olduğu görülmüştür (Tablo-3.7).

- Amino asit türlerinin $[H^+] \leq 1.0 \text{ M}$ için dağılımları hesaplanmış ve 1.0 M hidrojen iyonu derişiminde fenil alanin, aspartik asit, serin ve metioninin %99 oranından daha fazla miktarda katyonik yapıda olduğu saptanmıştır.

- α -Amino asit, seryum(IV) ve reaksiyon karışımının UV-Vis spektrumlarından (şekil- 3.7, -3.10, -3.11, 3.12), kinetik ölçümlerin yapıldığı dalga boyunda spektral girişim olmadığı yani 395 nm dalga boyunda yalnızca seryum (IV) türlerinin ışığı absorblamakta olduğu ve gerek amino asit, gerekse yükseltgenme ürünlerinden gelen bir absorbans olmadığı gözlenmiştir.

- L-fenil alanin, L-aspartik asit ve L-serin'in seryum(IV) ile yükseltgenme reaksiyonlarının hızı, amino asidin bilinen aşırısı kullanılarak 395 nm dalga boyunda spektrofotometrik olarak incelenmiştir. Çalışılan deney şartlarında reaksiyon hızlarının yalancı birinci mertebe hız bağıntısına uyduğu görülmüş ve hız sabitleri (k^I), $\ln(A_t - A_\infty)$ ile zaman arasında çizilen doğrunun eğiminden bulunmuştur.

- Sabit amino asit derişiminde ve iyonik kuvvette ($I=1.0$ M), başlangıç seryum (IV) derişimlerinin hız sabiti üzerinde etkisi olmadığı gözlenmiştir.

- Sabit seryum(IV) ve $[H^+] = 1.0$ M derişimlerinde değişik $[NO_3^-]$ ortamlarında amino asit derişimleri değiştirilerek hız sabitleri k^I tayin edilmiştir. $1/k^I$ 'e karşılık $1/[HL]$ grafikleri çizilmiş ve bu doğruların eğim ve kayım değerlerinden yararlanılarak nonlineer regresyon yöntemiyle ilgili denklem çözüldüğünde K_{α_0} , K_{α_1} , K_{α_2} (sırasıyla Ce^{4+} , $Ce(NO_3)_3^{3+}$ ve $Ce(NO_3)_2^{2+}$ türlerinin amino asit ile kompleks oluşum sabitleri), k_p (bu kompleksin bozunma hız sabiti) ve K_1 , K_2 (seryum(IV) nitrat komplekslerinin oluşum sabitleri) elde edilmiştir. Her üç amino asit için kinetik ölçümlerle bulunan K_1 ve K_2 sabitleri uyum halindedir. K_{α_0} , K_{α_1} ve K_{α_2} sabitleri incelendiğinde K_{α_0} (Ce^{4+} -HL aktifleşmiş kompleksinin oluşum denge sabiti)'nin, K_{α_2} ve K_{α_3} ($Ce(NO_3)_3^{3+}$ - ve $Ce(NO_3)_2^{2+}$ -HL aktifleşmiş komplekslerinin oluşum denge sabitleri)'ne göre daha küçük olması, suyun (H_2O), nitrat iyonuna nazaran oktaedral alanda daha kuvvetli kompleks oluşturucu ligand olmasına bağlanabilir. Ligandların spektrokimyasal ölçümlerle elde edilen sıralamaya göre [85], $\{NO_3^- < \text{Halojenürler} < OH^- < H_2O < NH_3 < CN^-\}$ nitrat, suyun solunda yer alan daha zayıf bir liganddır. Dolayısıyla amino asit molekülü seryum(IV) ile kompleks oluştururken Ce^{4+} iyonunun oktaedral koordinasyon küresinden bir H_2O molekülünü koparması, bir NO_3^- iyonunu koparmasından daha güçtür. Bu yüzden ortamda Ce^{4+} daha fazla bulunmasına rağmen,

$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3^{3+}$ ve $\text{Ce}(\text{NO}_3)_2^{2+}$ türlerinden Ce(IV) -amino asit kelatı oluşum verimleri, aq.- Ce(IV) kompleksleriyle gözlenen dönüşüm veriminden daha yüksektir.

- Nitrik asit-perklorik asit ortamında sıcaklığın hız sabitleri üzerindeki etkisi incelenmiş ve sabit hidrojen iyonu derişiminde, nitrat iyonu derişiminin azalması ile ve sıcaklığın artması ile hız sabitlerinin arttığı saptanmıştır.

- Nitrik asit-sodyum nitrat ortamında ise nitrat iyonu derişimi sabit tutularak, sabit iyonik kuvvette, $[\text{H}^+]$ değiştirilerek değişik sıcaklıklarda hız sabitleri ölçülmüş ve gerek asidite, gerekse sıcaklığın artması ile hız sabitlerinin arttığı görülmüştür.

- Aktivasyon enerjileri (E_a) nitrat iyonu derişimi ile artmaktadır. Nitrat derişimlerinin yüksek olduğu ortamlarda, büyük olasılıkla seryum(IV) metal iyonunun koordinasyon konumlarına nitrat ligandının daha fazla bağlanması sonucu, metal iyonu ile organik madde arasında elektron alış verişini yavaşlatıcı bir durum ortaya çıkmaktadır. Bunun sonucu olarak aktivasyon enerjilerinde bir artış meydana gelmektedir.

- İnert elektrolit katyonlarının hız sabitleri üzerindeki etkisi incelendiğinde, iyonların yarı çapları ile ters orantılı olarak hız sabitlerinin arttığı saptanmıştır.

- Gümüş nitrat'ın reaksiyona katalitik etki yaptığı ve gerek Ag(I) derişiminin artmasıyla ve gerekse sıcaklıkla hız sabitlerinin arttığı görülmüştür.

- L-Fenil alanin, L-aspartik asit ve L-serin için benzer sonuçlar alındığından yükseltgenme reaksiyonunun aynı mekanizma üzerinden yürüdüğü tahmin edilebilir.

- L-metionin'in seryum(IV) ile yükseltgenme reaksiyonu 2. mertebededir. Bu reaksiyonun diğer incelenen amino asit reaksiyonlarına göre daha hızlı olması ve kullanılan derişimlerin birbirine yakın olması, $1/k - 1/[\text{HL}]$ değerlendirmesini duyarlılıkla yapmaya olanak vermemiştir. L- metionin'in yükseltgenmesinde diğer amino asitlerin seryum(IV) ile verdiği kompleks oluşum ve bozunma hız adımlarına ek

olarak, metioninin ($-S-CH_3$) grubu nedeniyle seryum(IV)'e daha fazla sayıda elektron transferi yapması ve akrolein ile CH_3SH oluşumuna kadar ilerleyen reaksiyon adımları söz konusudur. Stokiyometrik incelemeler L-fenil alanin, L-aspartik asit ve L-serin'in mol başına 2 mol seryum(IV), L-metionin'in ise 4 mol seryum(IV) tükettiğini göstermiştir.

Preparatif yükseltgenme sonucu oluşan ürünler tanımlanmıştır. Karbondioksit barit suyu, amonyak Nessler reaktifi ile, karşı gelen aldehidler ise 2,4 dinitrofenil hidrazon şeklinde çöktürülerek tanımlanmıştır. L-Fenil alaninden - fenil aset aldehyd, L-aspartik asitten - formil asetik asit, L-serin'den- hidroksi aset aldehyd ve L-metionin'den - akrolein oluştuğu kanıtlanmıştır.

- α -Amino asit ve seryum(IV) arasındaki reaksiyonun radikal mekanizması üzerinden yürüdüğü akrilamid polimerizasyonundan anlaşılmıştır.

- L-Aspartik asit uç grubu içeren poliakrilamidin uranil ve bakır iyonları ile oluşturduğu polimer-metal kompleksi(PMK) spektrofotometrik ve viskozimetrik yöntemler kullanılarak incelenmiştir.

pH= 7'de UO_2^{2+} ve Cu^{2+} iyonları çöktüğü halde, bu iyonlar poliakrilamid'in sudaki çözeltisine pH=7'de ilave edildiğinde çökme olmamaktadır. Bu durum PMK oluştuğunu doğrulamaktadır.

- PMK'ne protein (Bovin serum albumin) ilave edildiğinde ikili kompleksin aksine, bu üçlü kompleksin oluşumunun zamana bağlı olarak değiştiği görülmüştür.

Polimer metal çözeltilerine farklı miktarda protein içeren çözeltiler ilave edildiğinde, üçlü karışımdaki protein miktarı artarken suda çözünmeyen kompleks oluşumunun arttığı ($n_{BSA} / n_p \leq 1$), bir maksimum değere ulaştığı ($n_{BSA} / n_p = 1$) ve protein miktarı daha da arttığında ($n_{BSA} / n_p \geq 1$) suda çözünen komplekslerin meydana geldiği, 400 nm'deki spektrofotometrik ölçümler sonucu bulunmuştur.

KAYNAKLAR

- [1] WIBERG K.B. (edited by), Oxidation in Organic Chemistry. Academic Press, New York ,(1965).
- [2] ZABICKY J. (edited by), The Chemistry of the Carbonyl Group. Interscience Publishers (John Wiley and Sons). London, (1970).
- [3] VERMA R. S., REDDY M. J. and SHASTRY V. R., Kinetic Study of Homogeneous Acid-catalysed Oxidation of Certain Amino-acids by Potassium Permanganate in Moderately Concentrated Acidic Media. J. of Chem. Soc. Perkin II, pp. 469-473, (1976).
- [4] CHANDRA G. and SHRIVASTAVA S. N., Kinetics and Mechanism of the Silver (I) Ion Catalysed Oxidation of α -Alanine by Peroxydisulphate. J. Inorg. Nucl. Chem. Vol.34, pp.197-204, (1972).
- [5] MANGI LAL BISHNOI and KALYAN, Kinetics and Mechanism of the Oxidation of α -Amino-acids by N-Bromoacetamide. Tetrahedron, Vol. 41, No: 24, pp 6047-6054, (1985).
- [6] KATGERI S. N., MAHADEVAPPA D.S., NAIDU H. M. K., Kinetics of α -Amino-acids by Sodium N-Chloro-4-Methyl Benzene Sulphonamide in Hydrochloric Acid Medium. Bulletin de la Societe Chimique de France, No: 9-10, 1-381-386, (1979).
- [7] GOWDA B. T. and MAHADEVAPPA D. S., Chloraminometric Reactions: Kinetics and Mechanism of Oxidations of Amino acids by Sodium N-Chlorotoluene-p-Sulfonamide in Acid and Alkaline Media. J. of Chem. Soc. Perkin Trans II, pp 323-334, (1983).
- [8] RAMACHANDRAN M. S., VIVEKANANDAM T. S., NITHYANANDHAN R., Kinetics of Oxidation of Amino-acids by Chloramine-T. J. Chem Soc. Perkin Trans. II, pp 1507-1511, (1985).
- [9] GOWDA B. T., RAMACHANDRA P., Kinetics and Mechanism of Ru(III)-catalysed oxidation of Amino-acids by N-Chloro-N-Sodio-Toluene-p-Sulphonamide in Acidic Media. Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.) Vol.102, No: 1, pp 7-17, (1990).

- [10] ACHARYA R. C., SARAN N. K., RAO S. R., DAS M. N., Kinetics and Mechanism of Os(VIII)-Catalysed Hexacyanoferrate(III) Oxidation of α Amino Acids in Alkaline Medium. Intern. Jour. of Chemical Kinetics, Vol. 14, pp 143-151, (1982).
- [11] SAXENA N. NARAYAN H., BEHARI K., KRISHNA B., Ru(III) Catalysed Oxidation of Amino-acids by Hexacyano-ferrate(III) in Alkaline Medium. Nat. Acad. Sci. Letters, Vol. 3, No: 4, pp 115-117, (1980).
- [12] RAO M. A., Kinetics and Mechanism of Ru(III)-Catalysed Oxidation of Amino-acids by Peroxodiphosphate in Acid Medium. Indian Journal of Chemistry, Vol. 26A, pp 417-419, (1987).
- [13] REDDY P.G., KISTAYYA T., KHAN J.A., KANDLIKAR S., Ru(III) Catalysed Oxidation of Aminoacids by N-Bromosuccinimide in Aqueous Acetic Acid: A Kinetic Study. Z. Phys. Chemie, 269, pp 1253-1259, (1988).
- [14] ZHAN Z., GUPTA D., KHAN A. A., Kinetics and Mechanism of Decarboxylation of Aspartic Acid with Ninhydrin. Int. Jour. of Chemical Kinetics, Vol. 24, pp 481-487, (1992).
- [15] McAULEY A., BRUBAKER, JUN C. H., The Ceric Ion Oxidation of Mandelic Acid and α -Hydroxybutiric Acid. J. of Chem. Soc. (A), pp 960-962, (1966).
- [16] HANNA S. B., HESSLEY R., WEBB W. H., CARROLL W. R., A Comparative Kinetic Study of the Oxidation of NTA, EDTA, CDTA and DPTA with Cerium(IV) in Sulfuric Acid Media. Z. Anal. Chem., 255, pp 30-32, (1971).
- [17] HANNA S. B., ATTIGA S. A., CARROLL W. R., WEBB W. H., A Kinetic Study of the Oxidation of EDTA, CDTA, DPTA, and NTA with Cerium(IV) in Perchloric Acid Media. Z. Anal. Chem., 260, pp 371-372, (1972).
- [18] HANNA S. B., SARAC A. S., Metal-Ion Oxidative Decarboxylations. Reaction of Benzoic Acid with Cerium(IV) in Acidic Perchlorate and Sulfate Media. J. Org. Chem., Vol. 42, No: 12, pp 2063-2068, (1977).

- [19] SARAC A., GÖCMEN A., Kinetics of the Cerium(IV) Oxidation of Malonic Acid in $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-HClO}_4$ Media. *Revue Roumaine de Chimie*, 33, pp 555-563, (1988).
- [20] GÖCMEN A., SARAC A. S., Kinetics of Oxidation of Citric Acid by Cerium(IV) in $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-HClO}_4$ Medium. *Bulletin of the Technical University of Istanbul*, Vol. 40, No: 3, pp 577-585, (1987).
- [21] SARAC A. S., GÖCMEN A., Kinetics of Ce(IV) Oxidation of ortho- and meta-methoxymandelic acids in sulfuric-perchloric acid media. *Indian Journal of Chemistry*, Vol. 28A, pp 602-605, (1989).
- [22] GÖCMEN A., SARAC A. S., Kinetics and Mechanism of the Cerium(IV) Oxidation of Methoxy Substituted Mandelic Acids in $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-NaClO}_4\text{-HClO}_4$ Media. *Acta Chimica Hungarica* 127(3), pp 451-457, (1990).
- [23] SARAC A. S., Kinetics of Ce(IV) Oxidation of α -Keto Acids in Sulfuric-Perchloric Acid Media. *Inter. Jour. of Chemical Kinetics*, Vol. 17, pp 1333-1345, (1985).
- [24] AMJAD Z, McAULEY A., Metal-ion Oxidations in Solution. Part XI. Malic Acid with Cerium(IV) in Perchlorate Media. *J. Chem. Soc. Dalton*, pp 2521-2526, (1974).
- [25] CALVARUSO G., CAVASINO F. P., SBRIZIOLO C., Kinetics of the Redox Reactions between Ceric Sulfate and Lactic and Atrolactic Acids in the Medium $\text{HClO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-NaClO}_4$. *Inter. Jour. of Chemical Kinetics*, Vol.16, pp 1201-1211, (1984).
- [26] HANNA S. B. and FENTON J. T., Kinetics and mechanism of the cerium(IV) oxidation of α -hydroxycycloalkanecarboxylic acids and cyclic alcohols in acidic perchlorate media. *Inter. Jour. of Chemical Kinetics*, Vol. 15, pp 925-940, (1983).
- [27] SARMA Y. R., SAIPRAKASH P. K., Kinetics of Ir(III) and [Ir(III)-Mn(II)] Catalysed Oxidative Decarboxylation and Deamination of Glycine, Glutamic Acid and Serine by Ce(IV) in Sulphuric Acid Medium. *Indian Journal of Chemistry*, Vol. 19A, pp 1175-1178, (1980).

- [28] ADINARAYANA M., SETHURAM B., RAO T. N., Kinetics of Oxidation of Some Amino Acids by Ce^{4+} in H_2SO_4 Medium in the Presence and Absence of Ag^+ . J. Indian Chem. Soc., Vol.LIII, pp 877-880, (1976).
- [29] SRIVASTAVA V. K., SRIVASTAVA K. K., SRIVASTAVA M. N., SAXENA B. B.L., Kinetics and Mechanism of Silver(I) Catalysed Cerium(IV) Oxidation of Glycine in Nitric Acid Medium. Indian J. of Chem., Vol.19A, pp 1011-1013, (1980).
- [30] PRAKASH A., DWIVEDI P., SRIVASTAVA M. N., SAXENA B. B. L., Kinetics and Mechanism of Silver(I) Catalysed Cerium(IV) Oxidation of L(+)-Alanine, L(+)-Valine and L(+)-Leucine in Nitric Acid Medium. Indian J. of Chem., Vol. 26A, pp 960-961, (1987).
- [31] KHANDIA B.L., VAIDYA V.K., AMETA S.C., Kinetics of Oxidation of Glycine by Cerium(IV) in the Presence of Mn(II) ions. Z. Phys. Chemie, 269-4, pp 813-816, (1988).
- [32] PETROV R., MUSTAFAEV M.I., NORIMOV A., Physico-chemical criteria for the construction of artificial immunomodulators and immunogens on the basis of polyelectrolyte complexes. Soviet Medical Reviews. Section D, Immunology Reviews, Vo.4, Part 3, pp 1-113, Harwood Academic Publishers GmbH, (1992).
- [33] ÖZEROĞLU C., Poliakrilamid-Cu-protein üçlü komplekslerinin oluşumu ve fizikokimyasal özellikleri. Doktora tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, (1994).
- [34] YOST D.M., RUSSELL H.Jr. and GARNER C.S., The Rare Earth Elements and their Compounds. p.5. John Wiley, New York, (1947).
- [35] SHERILL M.S., KING C.B. and SPOONER R.C., The Oxidation Potential of Cerous-Ceric Perchlorates. Journal of the American Chemical Society, Vol. 65, pp 170-179, (1943).
- [36] HARDWICK T.C. and ROBERTSON E., Ionic Species in Ceric Perchlorate Solutions. Canadian Journal of Chemistry, Vol. 29, pp 818-827, (1951).

- [37] OFFNER H.G. and SKOOG D.A., Hydrolysis Constant of Quadrivalent Cerium from Spectrometric Measurements; Anal. Chem. Vol. 38, No.11, pp 1520-1521, (1966).
- [38] EVERETT K.G., SKOOG D.A., Analytical Chemistry, Vol. 43, No.12, p. 1541, (1971).
- [39] HARDWICK T.J., ROBERTSON E., Association of Ceric Ions with Sulphate (A Spectral Study); Canadian Journal of Chemistry, Vol. 29, pp 828-837, (1951).
- [40] DUKE F.R., FORIST A.A., The Theory and Kinetics of Specific Oxidation. The Cerate-2, 3-Butanediol Reaction in Nitric Acid Solution. J. of the Am. Chem. Soc. Vol. 71, pp 2790-2792, (1949).
- [41] LINNENBOM V.J., WAHL A.C., J.Am.Chem.Soc. 71, 2589, (1949).
- [42] BLAUSTEIN B.D., GRyder J.W., An Investigation of the Species Existing in Nitric Acid Solutions Containing Cerium(III) and Cerium(IV). Jour. Am. Chem. Soc. 79, pp 540-547, (1957).
- [43] BATYAEV I.M., PALCEVSKIY V.V., ZAHAREVSKIY M.S., STRIJEV E.F., Fiziko-Khimicheskie Svoystva Rastvorov. Leningrad Gos. Univ. pp 148-156, (1964)
- [44] KRISHNA B., TEWARI K.C., Kinetics and Mechanism of Oxidation of Mandelic, DL-Malic, and Lactic Acid by Ceric Sulphate. J. Chem. Soc., pp 3097-3100, (1961).
- [45] AMJAD Z., McAULEY A., Metal-Ion Oxidations in Solution. Part 17. The Kinetics and Mechanism of the Oxidation of Malonic Acid by Cerium(IV) in Perchloric Acid Media. Jour. of Chem. Soc. Dalton, pp 304-308, (1977).
- [46] DANESI P. R., Acta Chem. Scand, 21, 143, (1967).

- [47] LEVIN V.I., KORPUSOV G.V., MANKO N.M., PATRUSEVA E.N., PROHOROVA N.P., PLATNOV G.F., Atomnaya Energiya. 15, 138, (1963).
- [48] SMELOV V.S., VERESCAGIN Y.I., J. Neorgan. Khimii, Vol. 9, 2775, (1964).
- [49] LEBEDEV I.A., MYASOEDEV B.F., FRENKEL V.Y., J. Neorganicheskoy Khimi, Vol. 18, No. 12, pp 3224-3228, (1973).
- [50] TRAHANOVSKY W.S., CRAMER J., BRIXIUS D.W., J. Am. Chem. Soc., Vol.96, p 1077, (1974).
- [51] YOUNG L.B., TRAHANOVSKY W.S., J. Am. Chem. Soc., Vol. 91, p 5060, (1969).
- [52] TRAHANOVSKY W.S., FLASH P.J., SMITH L.W., J. Am. Chem. Soc., Vol. 91, 5068, (1969).
- [53] NAVE P.M., TRAHANOVSKY W.S., J. Am. Chem. Soc., Vol. 93, 4536, (1971).
- [54] TRAHANOVSKY W.S., McAULEY D.B., J. Org. Chem., Vol. 38, 1497, (1973).
- [55] KESKİN H., Gıda Kimyası. İ.U. Yayınları, Sayı 1980, (1975).
- [56] WEST E.S., TODD W.R., MASON H.S., VAN BRUGGEN J.T., Textbook of Biochemistry. 4. Edition, MacMillan Company, New York, pp 271, (1968).
- [57] KARLSON P., Tıp ve Fen Bilimciler için Biyokimya. Sermet Matbaası, (1988).
- [58] BAYKUT F., APAK R., TOR İ., Analitik Kimyada Kavramlar ve Problemler. İ.Ü.Yayınları, No. 3411, (1987).

- [59] SARAÇ A.S., GÜVENÇOĞLU A., SOYDAN A.B., Kimyasal Reaksiyonlarda Denge. Kipaş Dağıtımçılık, (1986).
- [60] SARAÇ A.S., GÜVENÇOĞLU A., SOYDAN A.B., Modern Genel Kimya ve Çözümlü Problemleri. Murat Matbaacılık, (1983).
- [61] FLORY P.J., Principles of Polymer Chemistry, Cornell University press, Ithaca, New York, (1953).
- [62] HSU W-C, KUO J-F, CHEN C-Y, Aqueous Polimerization of Acrylamide Initiated by Cerium(IV)-Edhylenediamine Tetraacetic Acid Redox System. J. of Polymer Sc: Part A: Polymer Chemistry. Vol. 30, pp 2459-2466, (1992).
- [63] SARAÇ A.S., ERBİL C., SOYDAN A.B., Polimerization of Acrylamide Initiated with Electrogenerated Cerium(IV) in the Presence of EDTA. J. of Appl. Polymer Sc. Vol. 44, pp 877-881, (1991).
- [64] ERBİL C., CİN C., SOYDAN A.B., SARAÇ A.S., Polyaminocarboxylic Acids-Ce(IV) Redox Systems as an Initiator in Acrylamide Polimerization. Journal of Applied Polymer Sc. Vol. 47, pp 1643-1648, (1993).
- [65] SARAÇ A.S., BAŞAK H., SOYDAN A.B., AKAR A., Polymerization of Acrylamide by Electrolytically Generated Ce(IV)-Organic Acid Redox Systems. Die Angewandte Makromolekulare Chemie. Vol. 198, pp 191-198, (1992).
- [66] ERBİL C., SOYDAN A.B., AROĞUZ A.Z., SARAÇ A.S., The Free-Radical Polymerization of Acrylamide Initiated with Ceric Sulfate in the Presence of Amino Acids. Die Angewandte Makromolekulare Chemie. No. 3693, (1993) (in press)
- [67] TAKAHASHI T., HORI Y., SATO I., Coordinated Radical Polymerization of Acrylamide by Ceric Ammonium Nitrate. Jour. of Polymer Sc.: Part A-1, Vol.6, pp 2091-2102, (1968).
- [68] MUSTAFAEV M.I., NORIMOV A.SH., Polymer-metal Complexes of Protein Antigens - New Highly Effective Immunogens. Biomedical Sc., Vol.1, pp 274-278, (1990).

- [69] MUSTAFAEV M.I., SARAÇ A.S., NAMAZOVA N.M., SAFAROV R., Soluble Ternary Polyelectrolyte Complexes with Proteins and Copper in Aqueous Media. II. Türkiye - Azerbaycan Polimer Sempozyumu, Ankara, (1992).
- [70] KABANOV V.A., ZEZIN A.B., MUSTAFAEV M.I., KASAIKIN V.A., Soluble Interpolymeric Complexes of Polyamines and Polyammonium Salts. Polymeric Amines and Ammonium Salts, pp 173-192, Ghent, (1979).
- [71] MUSTAFAEV M.I., MANKO V.M., SKOLOVA E.A., GADZHIEV R.I., The Role of two Types of the Supramolecular Structure of Polyelectrolyte Complexes in their Immunomodulating Activity. Immunologiya (Immunology), Vol. 6, pp 48-51, (1990).
- [72] MUSTAFAEV M.I., KABANOV V.A., A Water Soluble Ternary Poly-4-vinyl-Pyridine-Bovine Serum Albumine Cu^{2+} Complex. Vysokomolekulyarniye Soyedineniya (High Molecular Weight Compounds), Vol. 23A, pp 2271-2275, (1981).
- [73] MUSTAFAEV M.I., Studies of the Reactions Between Polyelectrolytes and Proteins by Sedimentation Measurements. Analytical Ultracentrifuge in Chemistry and Biology. Dushanbe, Dönish, pp 62-85, (1987).
- [74] FEIGL F., Spot Tests in Organic Analysis. Elsevier Publ. Company, Amsterdam, p.195, (1966).
- [75] CLESCERI L.S., GREENBERG A.E., TRUSSEL R.R., Standart Methods for the Examination of Water and Waste Water. American Public Health Association, (1989).
- [76] DÖLEN E., Analitik Kimya, Volümetrik Yöntemler. Marmara Üniversitesi Yayın No. 455, (1988).
- [77] VOGEL A.I., Quantitative Inorganic Analysis. 3. Ed., Longman, Londra, p.319, (1961).
- [78] HANNA ET ALL, Kinetics and Possible Mechanisms of the Ce(IV) Oxidation of EDTA, CDTA, DTPA and NTA in Perchloric Acid Media. Z. Naturforsch. 30b, p. 532, (1975).

- [79] KARTUM G., VOGEL W., ANDRUSSOW K., Dissoziationskonstanten organischer sauren in Wasseriger Lösung. Int. Union of Pure and Applied Chemistry, (1961).
- [80] ARDON M., Oxidation of Ethanol by Ceric Perchlorate. J. Chem.Soc., pp-1811-1815, (1957)
- [81] FROST A.A., PEARSON R.G., Kinetics and Mechanism. John Wiley and Sons, 2. Edition, (1961)
- [82] Dictionary of Organic Compounds. 4th Edition. Eyre and Spottiswoode Publishers Ltd., (1965).
- [83] BEILSTEIN H. 4. Auflage, Band XV, s. 438, (1974).
- [84] BILLMEYER F.W., A text book of Polymer Science, Toppab Company Ltd., Tokyo, (1962).
- [85] HESLOP R.B., JONES K., Inorganic Chemistry, Elsevier, Amsterdam, p 151, (1976).

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

Ö Z G E Ç M İ Ş

1954 yılında Bulgaristan'da doğdu. İlk ve orta tahsilini, Karlıova, Filibe'de tamamladı. Nisan 1972 yılında ailesi ile birlikte Türkiye'ye göç etti. 1972 - 1977 yılları arasında İstanbul Üniversitesi Kimya Fakültesi'nde yüksek öğrenime devam etti ve 1977 yılında Kimya Yüksek Mühendisi olarak mezun oldu.

Mayıs - Ekim 1978 tarihleri arasında İTÜ Sınai Kimya Kürsü'sünde çalıştı, Ekim 1978 tarihinden itibaren ise Çekmece Nükleer Araştırma ve Eğitim Merkezi, Kimya Bölümünde çalışmaktadır.