

TİROZİN'İN POTASYUM PERMANGANAT ile
YÜKSELTGENMESİ ve MODEL MANGAN
KOMPLEKSLERİNİN ELDE EDİLMESİ

Kimyager Tuna ECE

FBE Kimya Anabilim Dalı Analitik Kimya Programında
Hazırlanan

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Hüsnü CANKURTARAN

Yrd. Doç. Dr. Hüsnü Cankurtaran
10. 8. 2004

İSTANBUL, 2004

Prof. Dr. Sıdıka Sungur
10.08.2004

Prof. Dr. Sedef Atmaca
10.08.2004

İÇİNDEKİLER

Sayfa

SİMGE LİSTESİ.....	iv
KISALTMA LİSTESİ.....	v
ŞEKİL LİSTESİ	vi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	viii
ÖNSÖZ.....	ix
ÖZET.....	x
ABSTRACT	xi
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER.....	3
2.1 Enzimler	3
2.2 Mangan İçeren Oksidoredüktazlar ve Reaksiyonları	3
2.2.1 Katalaz Enzimi	5
2.2.2 Süperoksit Dizmutaz Enzimi (SOD)	6
2.2.3 Oksijen Yapıcı Kompleks.....	7
2.3 Manganın Anorganik Kimyası	10
2.3.1 Mangan (VII) Kimyası	11
2.3.2 Mangan (VI) Kimyası.....	13
2.3.3 Mangan (V) Kimyası.....	14
2.3.4 Mangan (IV) Kimyası.....	14
2.3.5 Mangan (III) Kimyası.....	16
2.3.6 Mangan (II) Kimyası	16
2.4 Mangan Türlerinin Elektronik Spektrumları	17
2.5 Mangan Kompleksleri	20
2.5.1 Manganın Koordinasyon Kimyası.....	20
2.5.2 Model Mangan Kompleksleri.....	21
2.5.2.1 Ftalosiyanın ve Porfirin Kompleksleri	21
2.5.2.2 Schiff Bazı ve İmin Kompleksleri.....	21
2.5.2.3 Oksijen Donör Gruplar	23
2.5.2.4 Amino Asit Kompleksleri.....	24
2.6 Amino Asitler	26
2.6.1 Genel Özellikleri	26
2.6.2 Kimyasal Reaksiyonları.....	29
2.6.3 Metal Kompleksleri	29
2.6.4 Tirozin	31
2.6.4.1 Genel Özellikleri	31

2.6.4.2	Tirozin ve Benzeri Yapıların Yükseltgenmesi	32
2.6.4.3	Tirozinin Metal Kompleksleri	35
2.7	Potansiyometrik ve Spektrofotometrik Yöntemlerle pKa Değerlerinin Saptanması.....	37
3.	DENEYSEL ÇALIŞMALAR	40
3.1	Kimyasal Maddeler ve Çözeltiler	40
3.2	Aletler ve Diğer Gereçler	42
3.3	Materyal ve Metod	42
3.3.1	UV-Görünür Bölge Spektrofotometrisi.....	43
3.3.2	FTIR Spektroskopisi.....	44
3.3.3	NMR Spektroskopisi	44
3.3.4	Elementel ve Gravimetrik Analizler.....	45
3.3.5	İnce Tabaka Kromatografisi	46
3.3.6	CO ₂ Tayini.....	46
3.3.7	NH ₃ Tayini.....	47
4.	SONUÇLAR ve TARTIŞMA	48
4.1	Asitlendirme Öncesi Reaksiyonların İncelenmesi.....	48
4.1.1	Sulu Fazın İncelenmesi.....	48
4.1.2	Katı Fazın İncelenmesi	53
4.2	Asitlendirme Sonrası Reaksiyonların İncelenmesi.....	54
4.2.1	Katı Fazın İncelenmesi	54
4.2.2	Sulu Fazın İncelenmesi.....	71
KAYNAKLAR.....		80
ÖZGEÇMİŞ.....		84

SİMGE LİSTESİ

I	İyonik şiddet
K _a	Asitlik sabiti
pK _a	-log K _a
β	Toplam oluşum sabiti
ΔH	Entalpi değişimi
ΔS	Entropi değişimi



KISALTMA LİSTESİ

Asp	Aspartik asit
DEPT	Distortionless Enhancement by Polarization Transfer
EPR	Electron Paramagnetic Resonance
EXAFS	Extended X-ray Absorption Fine Structure
Glu	Glutamik asit
His	Histidin
MLCT	Metal to Ligand Charge Transfer
Terpy	2,2':6', 2''- terpyridine
XAS	X-ray Absorption Spectroscopy



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 Katalaz enziminde mangan içeren kısım ve genel reaksiyon mekanizması	5
Şekil 2.2 Mangan katalaz enzimi için düşünülen reaksiyon mekanizması	6
Şekil 2.3 SOD enziminde mangan içeren kısım ve genel reaksiyon mekanizması.....	7
Şekil 2.4 Oksijen yapıcı kompleksdeki mangan atomlarının değerlikleri.....	8
Şekil 2.5 Brudvig ve arkadaşlarının oksijen yapıcı kompleks için önerdikleri katalitik çevrim	9
Şekil 2.6 Mangan türlerinin asidik ve bazik çözeltilerdeki elektrot potansiyelleri	11
Şekil 2.7 Mn(III) ve Mn(IV)'ün difosforik asit komplekslerine ait spektrumlar	18
Şekil 2.8 μ -okso köprülü (MnIII/MnIV) dimerik kompleksi.....	22
Şekil 2.9 Model olarak sentezlenen bazı binükleer mangan kompleksleri	26
Şekil 2.10 Bir amino asidin genel yapısı.....	26
Şekil 2.11 Glisin için sulu çözeltideki iyonik dengeler.....	27
Şekil 2.12 Amino asitlerin bazı metal kompleksleri	30
Şekil 2.13 Basit bir dipeptidin Cu(II) iyonu ile pH değişimine bağlı olarak verdiği kompleks	31
Şekil 2.14 Tirozinin molekül yapısı	31
Şekil 2.15 Tirozinin dopa ve dopakinona dönüşme reaksiyonu.....	32
Şekil 2.16 Tirozinin elektrokimyasal yolla yükseltgenmesinde önerilen bir mekanizma.....	33
Şekil 2.17 Tirozinin yükseltgenmesiyle elde edilen ditirozin ve izoditirozin ürünleri	34
Şekil 2.18 Dopaminin oto-oksidasyonu	35
Şekil 2.19 Bir HA asidinin absorpsiyonunun pH ile değişimi	38
Şekil 3.1 KMnO ₄ -tirozin reaksiyonlarında CO ₂ tayini için kullanılan düzenek	46
Şekil 4.1a 1/5 oranında KMnO ₄ -tirozin içeren karışımlarda nötral bölgede elde edilen sulu fazların UV-görünür bölge spektrumu.....	49
Şekil 4.1b 2/5 oranında KMnO ₄ -tirozin içeren karışımlarda nötral bölgede elde edilen sulu fazların UV-görünür bölge spektrumu.....	49
Şekil 4.1c 3/5 oranında KMnO ₄ -tirozin içeren karışımlarda nötral bölgede elde edilen sulu fazların UV-görünür bölge spektrumu.....	50
Şekil 4.2 1/5 oranında KMnO ₄ -tirozin karışımı için potansiyometrik titrasyon eğrisi	51
Şekil 4.3a 1/5 KMnO ₄ -tirozin karışımı için 250 nm'deki pH-absorbans grafiği	51
Şekil 4.3b 1/5 KMnO ₄ -tirozin karışımı için 292 nm'deki pH-absorbans grafiği	52
Şekil 4.3c 1/5 KMnO ₄ -tirozin karışımı için 330 nm'deki pH-absorbans grafiği.....	52
Şekil 4.4a Tirozinin FTIR spektrumu.....	53
Şekil 4.4b Reaksiyonların ilk aşamasında elde edilen ve mangan türlerini de içeren çökeltilerin FTIR spektrumu.....	53
Şekil 4.5 1/5 karışımındaki çökeltiden elde edilen beyaz çökeltinin ¹ H NMR spektrumu.....	55
Şekil 4.6 Tirozinin ¹ H NMR spektrumu	56
Şekil 4.7 1/5 karışımındaki çökeltiden elde edilen beyaz çökeltinin ¹³ C NMR spektrumu.....	57
Şekil 4.8 Tirozinin ¹³ C NMR spektrumu.....	58
Şekil 4.9 2/5 karışımından pH~2,5'da elde edilen çökeltinin ¹ H NMR spektrumu.....	59
Şekil 4.10 3/5 karışımından pH~2,5'da elde edilen çökeltinin ¹ H NMR spektrumu.....	60
Şekil 4.11 Tirozinin yükseltgenmesiyle imin grubunun oluşumu.....	61
Şekil 4.12 1/5 karışımına ait çökeltinin pH 4,60 ve pH 11,85'deki spektrumları	63
Şekil 4.13 2/5 karışımına ait çökeltinin pH 3,40 ve pH 11,70'deki spektrumları	63
Şekil 4.14 3/5 karışımına ait çökeltinin pH 3,40 ve pH 11,90'deki spektrumları	64
Şekil 4.15 Tirozinin UV-görünür bölge spektrumu	64
Şekil 4.16a 1/5, 2/5, 3/5 karışımlarına ait çökeltiler ile tirozinin 250 nm'deki pH-absorbans grafikleri	66
Şekil 4.16b 1/5, 2/5, 3/5 karışımlarına ait çökeltiler ile tirozinin 292 nm'deki pH-absorbans grafikleri	66

Şekil 4.16c 1/5, 2/5, 3/5 karışımlarına ait çöktürmeler ile tirozinin 330 nm'deki pH-absorbans grafikleri	67
Şekil 4.17 Kırmızı-kahverengi ileri yükseltgenme ürünün tahmin edilen yapısı.....	68
Şekil 4.18 Kırmızı-kahverengi ileri yükseltgenme ürününün FTIR spektrumu.....	69
Şekil 4.19 Kırmızı-kahverengi ileri yükseltgenme ürününün potansiyometrik pH titrasyon eğrisi	70
Şekil 4.20 Kırmızı-kahverengi ileri yükseltgenme ürününün pH 1,9 ve pH 12,1'deki spektrumu.....	70
Şekil 4.21 Kırmızı-kahverengi ileri yükseltgenme ürünü için spektrofotometrik pH titrasyon eğrisi.....	71
Şekil 4.22 1/5 karışımına ait süzütünün pH 2,18 ve pH 11,97'deki spektrumları	72
Şekil 4.23 2/5 karışımına ait süzütünün pH 2,27 ve pH 11,80'deki spektrumları	72
Şekil 4.24 3/5 karışımına ait süzütünün pH 2,33 ve pH 11,84'deki spektrumları	73
Şekil 4.25 $4,4 \times 10^{-4}$ M Mn(II) ve $4,4 \times 10^{-4}$ M tirozin içeren çözeltinin pH 9,69-10,97 aralığındaki spektrumu	74
Şekil 4.26a 1/5, 2/5 ve 3/5 oranındaki KMnO_4 -tirozin karışımlarına ait süzüntülerin 250 nm'deki pH-absorbans grafikleri	75
Şekil 4.26b 1/5, 2/5 ve 3/5 oranındaki KMnO_4 -tirozin karışımlarına ait süzüntülerin 292 nm'deki pH-absorbans grafikleri	75
Şekil 4.26c 1/5, 2/5 ve 3/5 oranındaki KMnO_4 -tirozin karışımlarına ait süzüntülerin 330 nm'deki pH-absorbans grafikleri	76
Şekil 4.27 Manganyum iyonlarının, tirozinin dekarboksilasyonu ile oluşan karbon merkezli radikale öngörülen etkileşimi	78
Şekil 4.28a 1/5 mol oranındaki KMnO_4 -tirozin karışımları için tahmin edilen reaksiyonlar ..	79
Şekil 4.28b 2/5 mol oranındaki KMnO_4 -tirozin karışımları için tahmin edilen reaksiyonlar ..	79

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 Enzimlerin katalizledikleri reaksiyonlara göre sınıflandırılması	3
Çizelge 2.2 Mangana içeren enzimler ve proteinler.....	4
Çizelge 2.3 Mangana bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	10
Çizelge 2.4 Potasyum permanganatın asidik çözeltilerdeki bazı uygulamaları	13
Çizelge 2.5 Bazı mangana iyonlarının absorpsiyon maksimumları.....	17
Çizelge 2.6 Laktobiyonik asidin bazı mangana komplekslerine ait maksimumlar.....	18
Çizelge 2.7 Amino asitlerin pK ve pI değerleri.....	28
Çizelge 2.8 Tirozinin bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri	32
Çizelge 2.9 Tirozin izomerlerinin bazı metal kompleksleri için termodinamik bilgiler	36
Çizelge 2.10 Tirozinin bazı lantanidlerle yaptığı komplekslere ait kararlılık sabitleri	37
Çizelge 4.1 1/5, 2/5 ve 3/5 oranındaki $KMnO_4$ -tirozin karışımlarında çökelti miktarları ile çökeltilerdeki mangana miktarı ve yüzdesi.....	48
Çizelge 4.2 Farklı mol oranlarında $KMnO_4$ -tirozin içeren karışımlarda asitlendirme sonrası meydana gelen CO_2 ve çökelti miktarları.....	54
Çizelge 4.3 Tirozinin, asidik ortamda elde edilen 2/5 ve 3/5 karışımlarına ait çökeltilerin ve 1/5 karışımındaki çökeltiden elde edilen beyaz çökeltinin elementel analizi	61
Çizelge 4.4 2/5 ve 3/5 mol oranlarında $KMnO_4$ -tirozin içeren karışımlara ait çökeltilerin spektrofotometrik pH titrasyonlarından elde edilen görünür asitlik sabitleri.....	67
Çizelge 4.5 Farklı mol oranlarında $KMnO_4$ -tirozin içeren karışımlara ait süzüntülerin spektrofotometrik pH titrasyonlarından elde edilen görünür asitlik sabitleri.....	77

ÖNSÖZ

Bilgi ve tecrübeleriyle araştırmalarımnda yol gösteren ve çalışmalarımın her aşamasında emeğini ve desteğini esirgemeyen değerli hocam sayın Yrd. Doç. Dr. Hüsnü Cankurtaran'a, maddi ve manevi daima yanımda olan aileme ve başta Başak Atay olmak üzere tüm sevgili dostlarıma teşekkür ve saygılarımla en içten dileklerle sunarım.



ÖZET

Farklı mol oranlarında KMnO_4 - tirozin karışımlarının reaksiyonları incelenmiş ve reaksiyon ürünleri birçok analitik metod vasıtasıyla karakterize edilmiştir. 1/5, 2/5 ve 3/5 mol oranlarına sahip KMnO_4 -tirozin karışımlarında, tirozinin belirli bir miktarı yükseltgenmemiş ve katı fazda kalarak kolayca izole edilmiştir. Diğer yandan, tirozinin sulu fazda kalan yükseltgenme ürünü/ürünlerinin dekarboksilasyon reaksiyonu sonucu oluşan bir ürün olduğu ve bunun daha ileri derecede molekül içi yükseltgenmeye uğradığı anlaşılmaktadır. Deaminasyon reaksiyonu meydana gelmediğinden, dekarboksilasyon ürünü/ürünlerinin aromatik halka ve/veya alkil zinciri üzerinden dehidrojenasyon ve hidroksilasyona uğradığı görülmektedir. Bunun yanında, kinoid oluşumu da saptanmamıştır.

Bu sonuçlar, tüm reaksiyonlar süresince KMnO_4 'ın tüm indirgenmiş formlarının karbon merkezli radikalik ürünlerle etkileştiğine işaret etmektedir. Reaksiyonların sonlandırıldığı asidik sulu fazda Mn(II) iyonlarının karbon merkezli radikallerle kararlı bir yük transfer kompleksi yaparak etkileştiği öngörülmüştür. Bu tür komplekslerin, mangan enzimlerinin yapısal ve mekanistik açıdan anlaşılmasında önemli olacağına inanılmaktadır.

Anahtar kelimeler: Amino asit, tirozin, KMnO_4 yükseltgemesi, mangan kompleksleri, radikal kompleksleri.

ABSTRACT

The reactions of KMnO_4 -tyrosine mixtures with different mole ratios were investigated and the reaction products were characterized by means of various analytical methods. In the KMnO_4 -tyrosine mixtures with 1/5, 2/5 and 3/5 mole ratios, some amount of the tyrosine was not oxidized and it remained in the solid phase and it was easily isolated. On the other side, it was deduced that the oxidation product/s of tyrosine in the aqueous phase was a product formed via the decarboxylation reaction and it was exposed to further intramolecular oxidation. Since the deamination reaction did not exist, the decarboxylation product/s seemed to be undergone dehydrogenation and hydroxylation through aromatic ring and/or alkyl chain. Besides, no quinoid formation was detected.

These results indicate that, during the whole reactions, the all reduced forms of KMnO_4 interact with the carbon centered radicalic products. It was proposed that Mn(II) ions interact with the carbon centered radicals making a stable charge transfer complex in the acidic aqueous phase where the reactions were ended. This type of complexes are believed to be important to understand the manganese enzymes, structurally and mechanically.

Keywords: Amino acid, tyrosine, KMnO_4 oxidation, manganese complexes, radical complexes.

1. GİRİŞ

Manganın farklı yükseltgenme basamakları birçok biyolojik sistemde önemli roller oynamaktadır. Bunların arasında belki de en önemlisi, yeşil bitkilerde meydana gelen, suyun katalitik bir çevrim sonunda moleküler oksijene yükseltgenmesidir. Atmosferdeki oksijenin hemen hemen tamamı bu şekilde üretilmektedir.

Bununla birlikte fotosistem II içinde suyun oksijene yükseltgenmesini katalizleyen enzimde manganın hangi ligandlarla ne şekilde etkileştiği kesin olarak aydınlatılamamıştır. Bu enzimin yapısının ve reaksiyon mekanizmasının aydınlatılmasıyla, yapay komplekslerle ve fotolitik (güneş enerjisi) olarak sudan hidrojen üretimi için bir yol bulunabileceği ileri sürülmektedir (Baudin-Berglund vd., 1998; Burke, 1999; Magnuson vd.,1999).

Bu çalışma konusu, önümüzdeki yıllar için belirlenen temel ve öncelikli çalışma alanlarından birisidir ve temiz, ucuz ve yenilenebilir enerji kaynakları bulmak açısından son derece önemlidir.

Özellikle bu enzim için ileri sürülen görüşlerden birisi, tetramerik Mn_4 zinciri ile tirozin radikali arasında bir bağ olduğu ve bunun suyun yükseltgenmesinde anahtar bir rol oynadığıdır. Manganın bazı kateşol ve semikinon kompleksleri bu açıdan ele alınarak, suyun fotosentetik olarak yükseltgenmesinde model olarak öngörülmüştür (Lawrence ve Sawyer, 1978). Bu enzimde histidin, glutamik asit ve aspartik asit gibi ligandların da karboksil yada amin gruplarıyla mangan iyonlarına koordine olduğu konusunda bulgular elde edilmiştir (Yachandra vd., 1996; Brudvig vd., 1999). Fakat bugüne kadar bu enzimi yapısal ve mekanistik açıdan temsil edebilecek sentetik kompleksler henüz elde edilememiştir.

Diğer yandan amino asitler yükseltgenmeye karşı dirençsiz olduklarından bu tür komplekslerin eldesi için fazla önemsenmemişlerdir. Oysa amino asitlerin yükseltgenme ürünleri konusundaki belirsizlikler ve enzimdeki muhtemel ligandların amino asitler olması, amino asitlerin yüksek oksidasyon basamaklarındaki mangan bileşikleriyle yükseltgenmesinin veya etkileşiminin daha detaylı bir şekilde incelenmesini gerektirmektedir.

Sıcaklık, pH, konsantrasyon gibi değişkenlere bağlı olarak amino asitlerin mangan bileşikleri ile dekarboksilasyon, dehidrojenasyon, deaminasyon ve hidroliz reaksiyonlarını içeren mekanizmalar, ürünler önerilmekte ve reaksiyonlar sonucu amino asidin yükseltgenmiş formları ve manganın daha düşük yükseltgenme basamakları yanında aldehit, amonyak, CO₂ gibi ürünler açığa çıkmaktadır. Ancak reaksiyon mekanizmaları ve ürünlerin nitel ve nicel tayini konusunda hala bazı belirsizlikler vardır. Amino asitlerin mangan bileşikleriyle yükseltgenmesi reaksiyonlarında manganın yüksek değerlikli basamaklarını kararlı hale getirecek, katalizör özelliğine sahip kararlı bir kompleks oluşumundan söz edilmemiştir.

Bu çalışmada tirozinin KMnO₄ ile yükseltgenmesi değişik koşullarda incelenerek reaksiyon ürünleri tanımlanmış ve mangan türleri ile tirozinin yükseltgenme ürünleri arasında bir etkileşim olup olmadığı aydınlatılmaya çalışılmıştır.



2. GENEL BİLGİLER

2.1 Enzimler

Tüm canlılar yaşamlarını aldıkları besinlerden kimyasal reaksiyonlar sonucu enerji açığa çıkarmak suretiyle sürdürürler. Meydana gelen reaksiyonlar doğrudan yada dolaylı olarak enzimlerle ilgilidir. Enzimler bu reaksiyonları katalizleyen biyomoleküllerdir. Birçok enzim demir, bakır, çinko ve mangan gibi enzimin aktif merkezini oluşturan bir metalik kısım içerir. Kofaktör olarak rol oynayan metal iyonlarının fonksiyonu üç şekilde açıklanmaktadır:

- Metal iyonu birinci derecede kataliz merkezi olabilir.
- Enzimi substratla koordinasyon kompleksi şeklinde bağlayan bir köprü görevi yapabilir.
- Enzimin, katalitik aktivitesini gösterebileceği bir konformasyonda kararlı olmasını sağlayabilir.

Enzimlerin katalizledikleri reaksiyonlara göre sınıflandırılması Çizelge 2.1’de gösterilmiştir.

Çizelge 2.1 Enzimlerin katalizledikleri reaksiyonlara göre sınıflandırılması (Pamuk, 2000)

Enzim	Reaksiyon Tipi	Örnek
Transferazlar	Grup transferi	Alanin amino transferaz
Hidrolazlar	Hidroliz reaksiyonları	Lipaz
Ligazlar	ATP hidrolizi ile bağ oluşması	Sentetazlar
İzomerazlar	İzomerlerin birbirine dönüşme reaksiyonları	Fosfogliseromütaz
Oksido-redüktazlar	İndirgenme-yükseltgenme reaksiyonları	Laktat dehidrogenaz
Liazlar	Çift bağa katılma ve eliminasyonla çift bağ oluşumu	Fumaraz

2.2 Mangan İçeren Oksidoredüktazlar ve Reaksiyonları

Mangan içeren enzimlerin oksidoredüktaz enzim sınıfında yer alması bir rastlantı değil, mangan atomunun çok sayıda yükseltgenme basamağında bulunabilmesinden dolayıdır. Bu özelliği, biyolojik redoks olaylarında yer alması için çok elverişli bir durumdur. Mangan içeren enzimler ve bunların rol oynadığı katalitik reaksiyonlar son yıllarda çok önem kazanmıştır. Mangan içeren bazı enzimler ve proteinler Çizelge 2.2’de gösterilmiştir.

Çizelge 2.2 Mangana içeren enzimler ve proteinler (Williams, 1991)

Protein	Değerlik	Bağlanma Yeri	Fonksiyonu
Konkanavalin A	II	Glu, Asp, Asp, His, H ₂ O	Sakkarid bağlama
Galaktosil transferaz	II		Galaktosil grubu transferi
Arginaz	II	Enzim molekülü başına 4 Mn atomu	Hidroliz (mitokondri)
Glikosilaminaz	II	Aktif bölge yakınındaki S-H grubu	Hidroliz (mitokondri)
Fosfoenolpiruvat karboksikinaz	II	Oksijen vasıtasıyla bağlanır	C-C karboksiliaz
Piruvat karboksilaz	II	Enzim molekülü başına 4 Mn atomu	C-C karboksilleiyici sentetaz
Prolin dipeptidaz	II	O (ve S) ligandları ileri sürülmektedir	C-terminal prolin dipeptidlerin hidrolizi
İzopropilmalat sentaz	II	Aktif bölge yakınındaki S-H grubu	C-C okso-asit liaz
Mn-ribonükleotid redüktaz	II	Muhtemelen N,O ligandları	Ribonükleotid'den 2-hidroksil'in eliminasyonu
Mn-dioksijenaz	II	Düşük simetrik Mn(II) merkezi	Kateşol reaksiyonu
Asit fosfataz	III	Histidin	Ortofosforik monoesterin hidrolizi
Mn-katalaz	III	-	Redoks enzimi; H ₂ O ₂ 'e etki eder (prokaryotlar)
Mn-peroksidaz	II / III	-	Redoks enzimi; lignin'in parçalanması
Mn-süperoksit dizmutaz	III	His, His, Asp, His, H ₂ O	Redoks enzimi; süperoksit radikaline etki eder
MnP ₂ O ₇	III	Oksijen ligandları	SOD enziminde yer alır
Fotosistem II	II / IV	N/O-ligandları	Bitkilerde oksijen üretimi
İmidazol gliserol fosfat dehidrataz	II / ?		Histidin sentezi
Glutamat sentezaz	II	N/O-ligandları	Glutamin sentezi
İzositrat dehidrojenaz	II?		Sitrik asit döngüsü

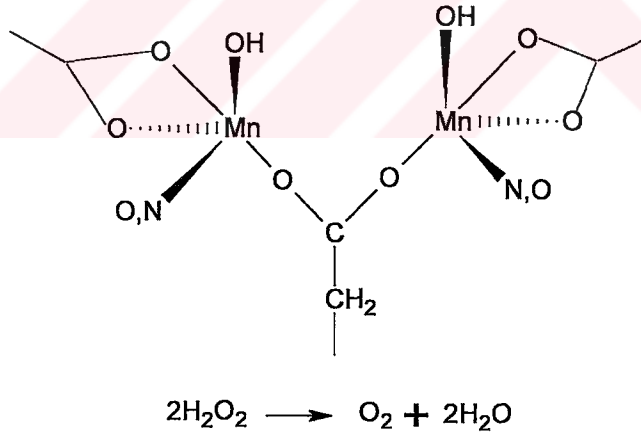
Literatürde bir çok üst düzeyde çalışmanın, mangana enzimlerinin yer aldığı katalitik reaksiyonların mekanizmasının aydınlatılması üzerine yoğunlaştığını görmekteyiz. Bunların en önemlisi, tetramerik mangana zinciri içerdiği düşünülen enzimin yeşil bitkilerde fotosentez yoluyla sudan oksijen açığa çıkarmasıyla ilgili katalitik reaksiyonlardır. Günümüzde bu reaksiyonun mekanizması bir sır olarak kalmıştır. Gerek doğal enzim ve gerekse sentezlenen model komplekslerle bu mekanizma aydınlatılmaya çalışılmaktadır. Ancak bugüne kadar doğal enzimin özelliğine ve aktivitesine sahip sentetik bir kompleks elde edilememiştir. Doğal

enzimin yapısı ise mangan içeren kısım ile protein kısmı birbirinden ayrılamadığı için kesin olarak bilinmemektedir.

Mangan atomu içeren oksidoredüktazlar sınıfı enzimler mangan süperoksit dizmutaz, katalaz, ribonükleotid redüktaz, tiyosülfat oksidaz, mangan peroksidaz ve fotosistem II içindeki oksijen yapıcı komplekstir (Lawrence ve Sawyer, 1978; Maurenen vd., 1990). Bu enzimlerin bazıları bitkisel, bazıları ise hayvansal organizmalarda bulunmakla beraber temel işlevleri birbirine benzer. Özellikle, manganın 2^+ 'dan büyük değerliklerde olduğu enzimler hakkında daha fazla bilgi vermek yararlı olacaktır.

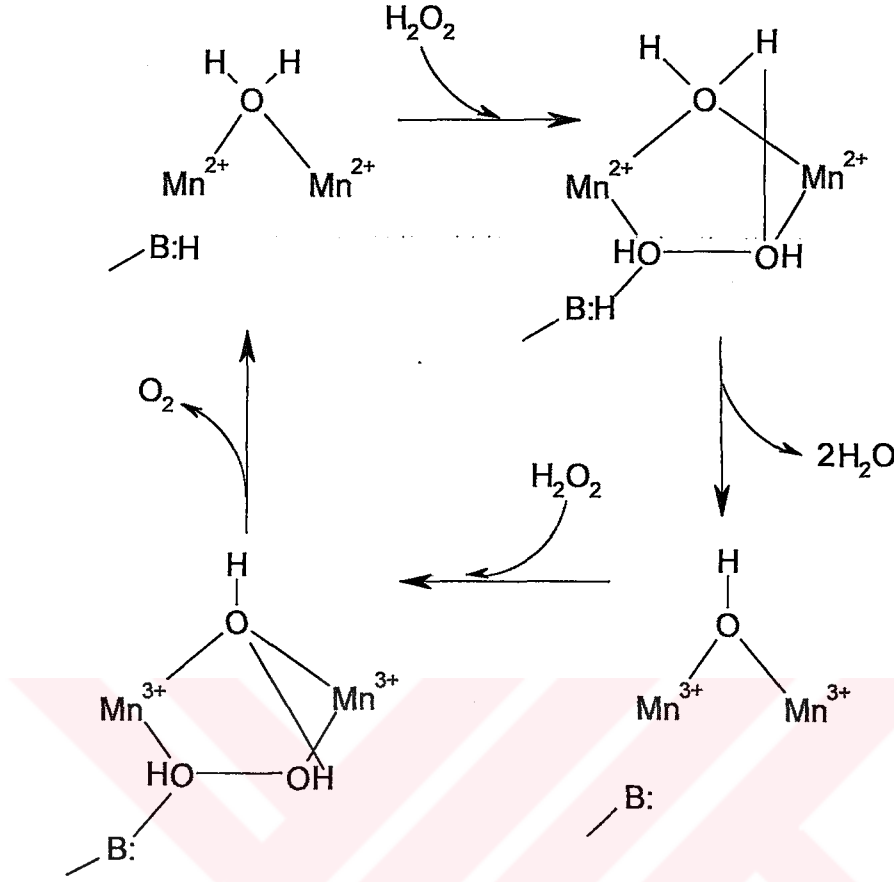
2.2.1 Katalaz Enzimi

Katalaz enzimi aktif bölgesinde iki mangan atomu içerir ve organizmayı hidrojen peroksitin zararlı etkilerinden korur. Katalaz enzimi daha çok bakterilerde bulunur. Katalaz, iki hidrojen peroksit molekülünün iki mol su ve bir mol oksijene dönüşmesini katalizler. Katalitik çevrim, iki adet iki elektronlu indirgenme ve yükseltgenme basamağında tamamlanır. Katalaz enziminde mangan içeren kısım ve genel reaksiyon mekanizması Şekil 2.1' de gösterilmiştir.



Şekil 2.1 Katalaz enziminde mangan içeren kısım ve genel reaksiyon mekanizması

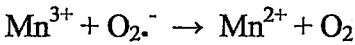
Mangan katalaz enzimi için düşünölen reaksiyon mekanizması (Şekil 2.2) aşığıdaki gibidir:



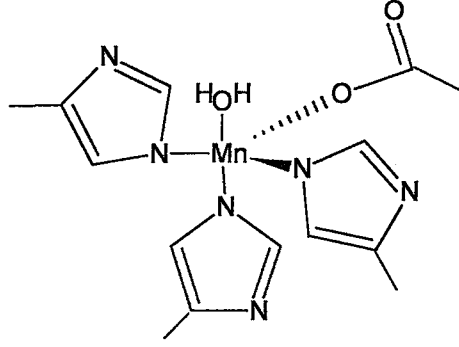
Şekil 2.2 Mangan katalaz enzimi için düşünölen reaksiyon mekanizması

2.2.2 Süperoksit Dizmutaz Enzimi (SOD)

Süperoksit dizmutaz enzimi bakterilerden insan mitokondrisine kadar çok çeşitli organizmalarda bulunur. Cu-Zn içeren SOD enzimi ile Fe içeren SOD enzimi, süperoksit anyon radikalinin disproporsiyonlanmasını iki basamaklı bir mekanizma ile katalizler (2.1). Az miktarda anyon radikali içeren tepkimelerde MnSOD enzimi de aynı mekanizma ile reaksiyon verirken substrat miktarı arttıkça reaksiyon kinetiğı daha karmaşık bir hal alır.



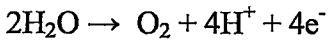
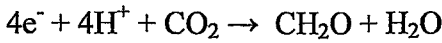
Mangan süperoksit dizmutaz enziminde mangan içeren kısım ve genel reaksiyon mekanizması Şekil 2.3' de gösterilmiştir.



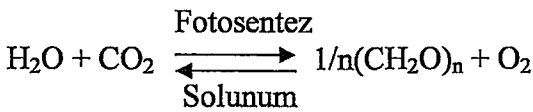
Şekil 2.3 SOD enziminde mangan içeren kısım ve genel reaksiyon mekanizması (Borgstahl vd., 1992)

2.2.3 Oksijen Yapıcı Kompleks

Yeşil bitkilerdeki oksijen yapıcı kompleks, iki su molekülünden 4 proton ve 4 elektronlu bir reaksiyonla bir mol moleküler oksijen oluşturan metaloproteindir. Kompleks, yeşil bitki ve alglerde ışık enerjisinden yararlanarak karbondioksit ve suyun indirgenmesiyle şeker sentezinde rol alır. Bu kompleksin çekirdeği dört mangan atomu içeren bir kısımdan ibarettir. Oksijen yapıcı kompleks indirgenme reaksiyonu için kullanılacak dört elektronu, her bir basamağı bir elektronlu olan dört basamakta yükseltgenerek üretir. Bu yükseltgenme reaksiyonlarının çoğu tetranükleer mangan zinciri üzerinde meydana gelir. Yükseltgenmenin dördüncü basamağında bir mol oksijen açığa çıkar ve oksijen yapıcı kompleks daha düşük bir yükseltgenme basamağına geri döner. Bu katalitik reaksiyon Kok (1970) tarafından $S_0 \rightarrow S_4$ halleri arasında dört adımda meydana gelen bir çevrim ile tanımlanmıştır. Her bir elektron, oksijen yapıcı kompleksin protein kısmındaki redoks aktif tirozin molekülü üzerinden ışık enerjisini absorplayarak yükseltgenmiş klorofil molekülüne aktarılır. Fotosistem II'de gerçekleşen oksijen üretimi ile ilgili genel reaksiyon aşağıdaki gibidir:

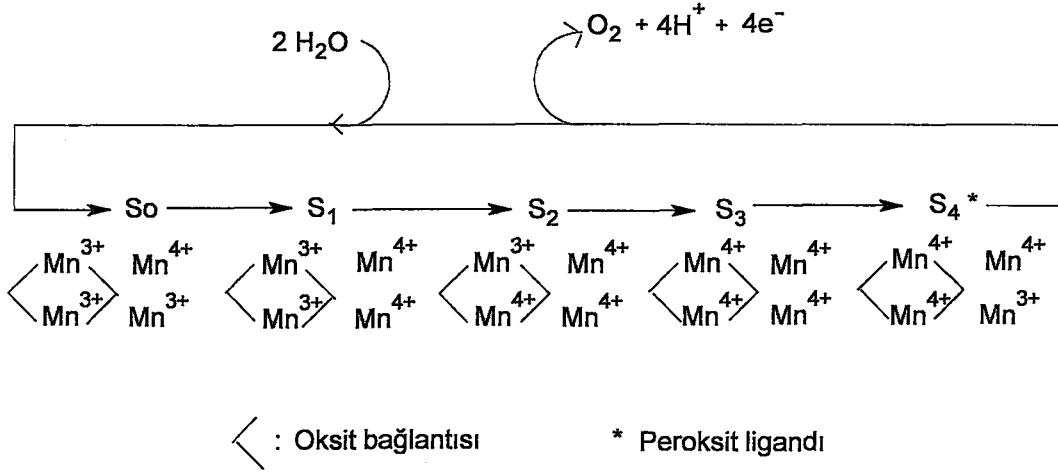


(2.2)



Oksijen yapıcı kompleksdeki mangan atomlarının değerlikleri ile ilgili birçok görüş öne sürülmüştür. Yapılan spektroskopik çalışmalar (EPR, EXAFS), manganın yükseltgenme

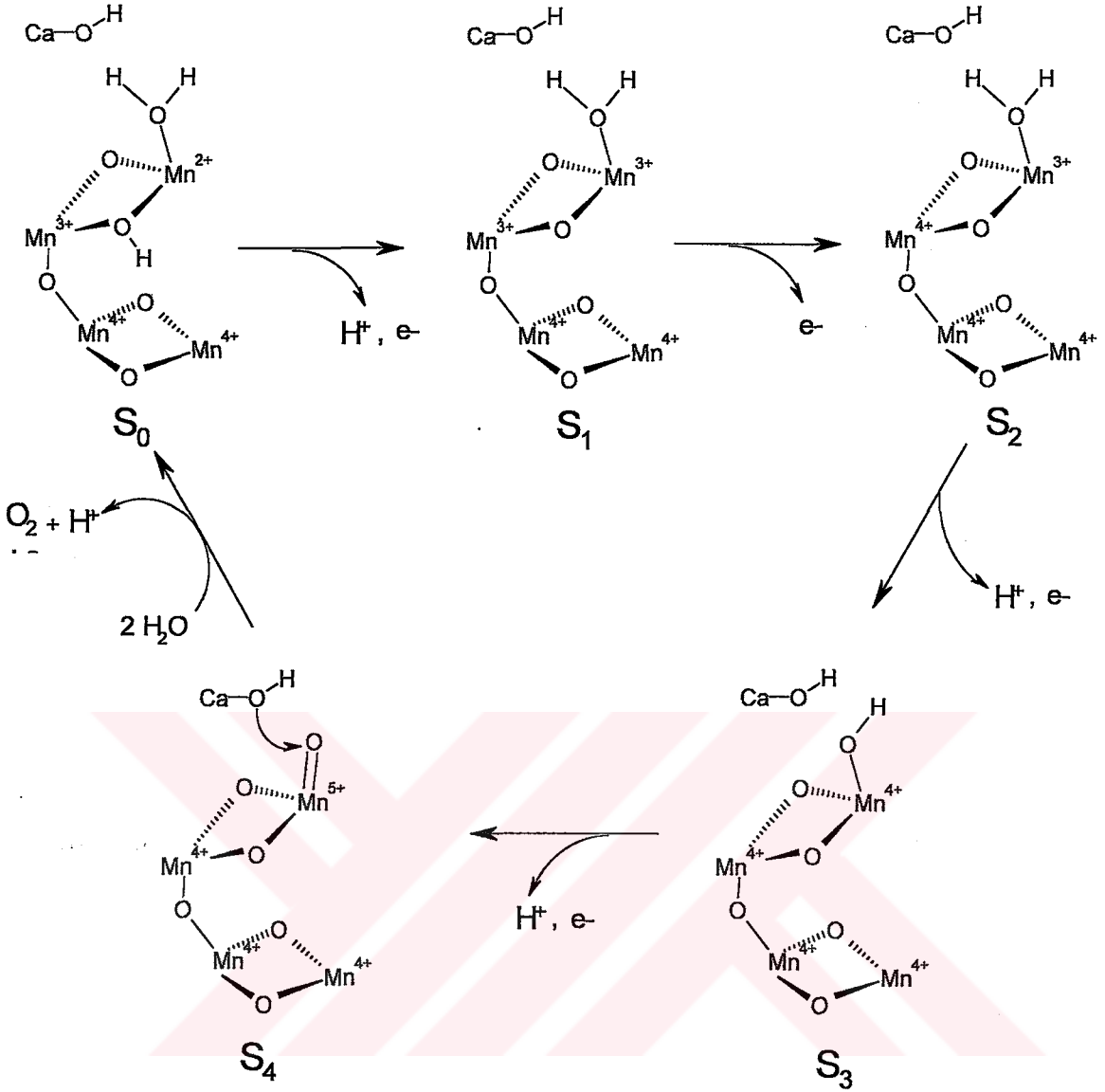
basamaklarının kombinasyonları kullanılarak yorumlanmıştır. Bu konudaki görüşlerden birisi Şekil 2.4’de gösterilmiştir.



Şekil 2.4 Oksijen yapıcı kompleksdeki mangan atomlarının değerlikleri (Kaim vd., 1994)

Dört mangan atomunun köprü atomlarla birbirine bağlı olduğu kompleksler konusunda birçok deneysel ve teorik çalışma yapılmış ve suyun yükseltgenmesi ile ilgili değişik mekanizmalar önerilmiştir. Bu konuda yapılan çalışmalar Ca^{2+} ve Cl^- iyonlarının bu reaksiyonların oluşumu için hayati önem taşıdığını göstermiştir. Örneğin Ca^{2+} ve Cl^- yerine Sr^{2+} ve Br^- iyonları geçtiğinde enzim aktivitesinin azaldığı veya yok olduğu belirtilmektedir.

Bu sistem için en yeni çalışmalardan birisi Brudvig ve arkadaşları (1999) tarafından yapılmıştır. Bu çalışmada okson veya sodyum hipokloritten oksijen açığa çıkmasını katalizleyebilen ve oksijen yapıcı komplekse fonksiyonel olarak benzeyen yeni bir di- μ -okso dimer yapıda mangan kompleksi $([(\text{Terpy})(\text{H}_2\text{O})\text{Mn}(\text{O})_2\text{Mn}(\text{OH})_2(\text{Terpy})](\text{NO}_3)_3)$ geliştirilerek Ca^{2+} ve Cl^- iyonlarını da içine alan yeni bir mekanizma önerilmiştir. Bu model kompleksin tek zayıf tarafı, belirli bir süre sonra kompleksin bozulması ve MnO_4^- ile $\text{Mn}(\text{III})$ 'e dönüşmesidir. Kompleks bu haliyle katalitik aktivite gösterememektedir. Brudvig ve arkadaşlarının oksijen yapıcı kompleks için önerdikleri katalitik çevrim Şekil 2.5’de gösterilmiştir.



Şekil 2.5 Brudvig ve arkadaşlarının (1999) oksijen yapıcı kompleks için önerdikleri katalitik çevrim

Mangan atomlarına bağlı yada katalitik reaksiyonlar sırasında proton transferini düzenleyen ligandların ne olabileceği konusu da araştırılmıştır. Dört mangan atomunun oktahedral yapıda koordinasyona katıldığı kabul edildiğinde mangan atomlarının toplam 24 atomla bağ yapması gerektiği belirtilmiştir. Bu atomların N ve O olduğu ve bunların histidin, tirozin, glutamat ve aspartat gruplarından geldiği konusunda kanıtlar vardır. Ancak fotosistem II, değişik polipeptid zincirleri içeren kompleks bir sistem olduğundan bu ligandların ne olduğu konusu tamamen aydınlatılabilmemiş değildir. Bu ligandlar arasında özellikle tirozinin moleküller arası elektron transferinde rol oynadığına dair bulgular vardır (Baudin-Berglund vd., 1998).

2.3 Manganın Anorganik Kimyası

Periyodik tabloda VIIB grubunun ilk elementi olan mangan $[Ar]3d^54s^2$ elektronik konfigürasyonuna sahiptir. 4s orbitalindeki 2 elektron ve 3d orbitalindeki eşleşmemiş 5 elektron nedeniyle 2+'dan 7+'ya kadar tüm yükseltgenme basamaklarında bulunabilir. Bu nedenle manganın en önemli reaksiyonları yükseltgenme-indirgenme reaksiyonlarıdır. Mangan bileşiklerinin temel kaynağı mangan dioksittir. Mangan dioksit kuru pil, cam ve seramik yapımında kullanılır. Manganın bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 2.3'de gösterilmiştir.

Çizelge 2.3 Manganın bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri*

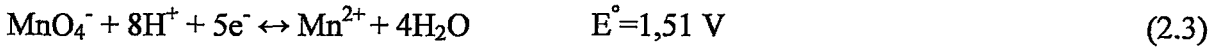
Atom no	25
Atom ağırlığı	54,9380 g/mol
Atomik yarıçap	0,124 nm
İyonik yarıçap	0,080 nm (Mn^{2+})
Yoğunluk	7,43 g/cm ³
Elektronegativite	1,6 (Pauling)
Atomik hacim	7,39 cm ³ /mol
Erime noktası	1245 °C
Kaynama noktası	2150 °C
Buharlaşma ısısı	226 kJ/mol

* Tablodaki bilgiler "Periodic Table" adlı bilgisayar programından alınmıştır.

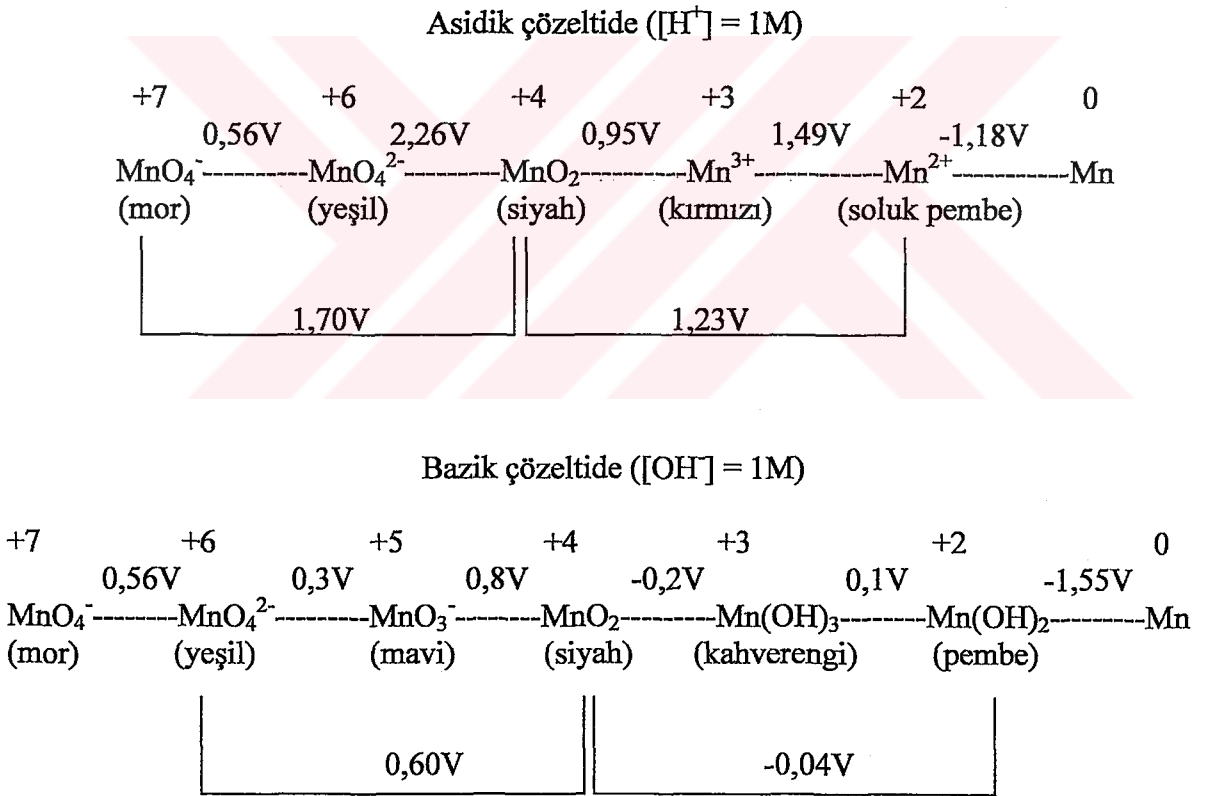
Manganın fotosistem II içindeki reaksiyonlarda önemli roller üstlendiğine daha önce değinilmişti. Mangan sadece bitkilerde değil diğer ilkel ve gelişmiş organizmalarda da önemli roller üstlenmiştir. Örneğin insanın günlük mangan ihtiyacı 2-9 mg arasında olup eksikliği durumunda iskelet ve kıkırdak dokularında gelişim bozukluğuna ve kusurlara, erkeklerde kısırlığa; fazla miktarda alındığında ise bazı psikiyatrik rahatsızlıklara (hafıza, konuşma bozukluğu, halüsinasyon) neden olmaktadır.

2.3.1 Mangan (VII) Kimyası

Manganın 7+ değerlikte olduğu en önemli bileşik potasyum permanganattır. Potasyum permanganat elektroliz sonucunda veya potasyum manganatın klor gazı ile yükseltgenmesi sonucu elde edilir. Potasyum permanganat kuvvetli yükseltgen bir maddedir. Asidik ortamda mor renkli permanganat iyonunun renksiz Mn(II) iyonuna dönüşerek gösterdiği keskin renk değişimi nedeniyle yükseltgenme-indirgenme reaksiyonlarında kullanılır. Permanganat iyonuna ait yarı-reaksiyon aşağıdaki gibidir:



Manganın yükseltgenme basamaklarının asidik ve bazik çözeltilerdeki elektrot potansiyelleri Şekil 2.6'da gösterilmiştir (Petrucci, 1993).

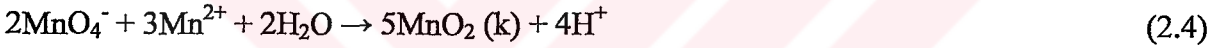


Şekil 2.6 Mangan türlerinin asidik ve bazik çözeltilerdeki elektrot potansiyelleri

Permanganat iyonu için verilen yarı-reaksiyon sadece 0,1 M veya daha yüksek konsantrasyonda asit içeren çözeltilerde meydana gelir. Daha düşük asidik ortamlarda, şartlara bağlı olarak Mn(III), Mn(IV) veya Mn(VI) oluşabilir. Sülfürik asit içindeki permanganat çözeltileri yavaşça bozunduğu için sık sık ayarlama gerektirir. Bunun yanı sıra,

standart permanganat çözeltisinin harcanmasına yol açan klorür iyonunun yavaşça yükseltgenmesini önlemek için özel önlemler alınmadığı sürece, permanganat iyonu hidroklorik asitli çözeltilerde kullanılamaz (Skoog vd., 1996).

Katı fazdaki permanganat tuzları oda sıcaklığında ısısız bozunmaya karşı kararlıdır. Derişik NaOH veya KOH çözeltilerinde permanganat iyonu parlak yeşil renkli manganat iyonuna dönüşür. Permanganatın seyreltik asit çözeltileri nötral çözeltilerine göre daha az kararlıdır. Potasyum permanganat çözeltilerinin faydalı bir özelliği, yukarıda da bahsedildiği gibi pek çok titrasyonda bir indikatör olarak davranmasını sağlayan koyu mor rengidir. 100 mL suda 0,02 M'lık çözeltisinin 0,01-0,02 mL gibi az bir miktarı fark edilebilir bir renk verir. Permanganat çözeltisi çok seyreltikse, difenilamin sülfonik asit veya Fe(II)'nin 1,10-fenantrolin kompleksi daha keskin bir dönüm noktası verir. Permanganat dönüm noktası kalıcı değildir. Çünkü fazla permanganat iyonları dönüm noktasındaki mevcut, bağıl olarak yüksek konsantrasyondaki Mn(II) iyonları ile yavaş bir şekilde reaksiyona girer:



Permanganatın sulu çözeltileri tam olarak kararlı değildir. Çünkü iyon suyu yükseltgeme eğilimindedir:



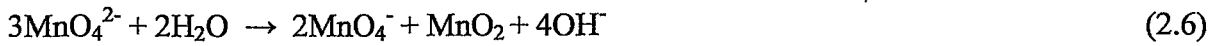
Bu reaksiyonun denge sabiti ürünlerin lehine bir durumu göstermesine rağmen, uygun bir şekilde hazırladığında, permanganat çözeltileri makul ölçüde kararlıdır. Çünkü bozunma reaksiyonu yavaştır. Bu reaksiyonu ışık, ısı, asitler, bazlar, Mn(II) ve mangan dioksit katalizler. Potasyum permanganat çözeltilerini ayarlamak için genellikle sodyum okzalat gibi primer standart maddeler kullanılır. Ce(IV) çözeltileri gibi permanganat çözeltileri de anorganik türlerin volumetrik tayininde sıkça kullanılabildiği gibi yükseltgenbilir fonksiyonel grupları olan organik bileşiklerin tayininde de kullanılırlar. Çizelge 2.4'de potasyum permanganatın asidik çözeltilerdeki bazı uygulamaları gösterilmiştir.

Çizelge 2.4 Potasyum permanganatın asidik çözeltilerdeki bazı uygulamaları
(Skoog vd., 1996)

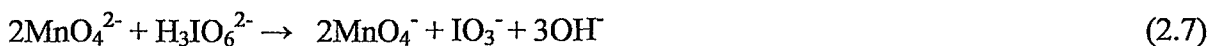
Analit	Yarı-reaksiyon	Özel şartlar
Sn	$\text{Sn}^{2+} \leftrightarrow \text{Sn}^{4+} + 2e^-$	Zn ile ön indirgeme
H_2O_2	$\text{H}_2\text{O}_2 \leftrightarrow \text{O}_2 (\text{g}) + 2\text{H}^+ + 2e^-$	
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} \leftrightarrow \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + e^-$	
V	$\text{VO}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{V}(\text{OH})_4^+ + 2\text{H}^+ + e^-$	Bi amalgamı veya SO_2 ile ön indirgeme
Mo	$\text{Mo}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{MoO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 3e^-$	Jones indirgeni ile ön indirgeme
W	$\text{W}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{WO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 3e^-$	Zn ve Cd ile ön indirgeme
U	$\text{U}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{UO}_2^{2+} + 4\text{H}^+ + 2e^-$	Jones indirgeni ile ön indirgeme
Ti	$\text{Ti}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{TiO}^{2+} + 2\text{H}^+ + 2e^-$	Jones indirgeni ile ön indirgeme
$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \leftrightarrow 2\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^-$	
Mg, Ca,		Az çözünen metal okzalıklar süzölmüş,
Zn, Co,	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \leftrightarrow 2\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^-$	yıkanmış ve asitte çözülmüş; açığa çıkan
Pb, Ag		okzalik asit titre edilmiş
Fe	$\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+} + e^-$	SnCl_2 veya Jones veya Walden indirgeni ile ön indirgeme
HNO_2	$\text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{NO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2e^-$	Reaksiyon süresi 15 dakika; fazla KMnO_4 'le geri titre edilmiş

2.3.2 Mangan (VI) Kimyası

Mn (VI) bazik çözeltide yeşil manganat iyonu, MnO_4^{2-} , olarak bulunur. 1M hidroksit iyonundan daha düşük konsantrasyona sahip bazik çözeltilerde manganat iyonu yavaşça permanganat ve mangan dioksite disproporsiyonlanır:

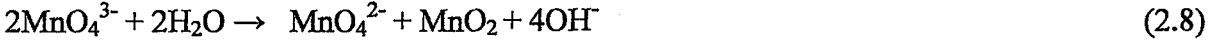


MnO_4^{2-} , bazik ortamda $\text{Mn}(\text{OH})_2$ veya $\text{Mn}(\text{OH})_3$ 'ün yükseltgenmesi ile elde edilir. Manganat ile yükseltgenme permanganat ile yükseltgenmeye göre genellikle daha yavaştır. Bu genellemenin istinası aromatik aldehytlerin yükseltgenmesinde görülür. Bu bileşiklerin manganat ve permanganat ile yükseltgenme hızları aynı pH'da neredeyse aynıdır. Manganat, sodyum bizmutat ve periyodat gibi reaktiflerle permanganata yükseltgenir (Wiberg, 1965).



2.3.3 Mangan (V) Kimyası

Mavi renkli hipomanganat tuzu, K_3MnO_4 , ilk olarak 1946'da Lux tarafından mangan dioksitin KOH ve $NaNO_2$ ile eritilmesiyle elde edilmiştir. Soğuk, derişik alkali içindeki hipomanganat çözeltileri birkaç gün kararlıdır. Ancak yavaşça mangan dioksit olarak çöker. Disproporsiyonlanma 4 N alkali içinde ise birkaç dakika içinde gerçekleşir:



Hipomanganatın yükseltgeme gücü manganat ve permanganatın yükseltgeme gücünden daha azdır. Hipomanganat, hidrojen peroksitin kuvvetli alkali çözeltisindeki permanganat ile yükseltgenmesi reaksiyonunda yan ürün olarak elde edilebilir. Çözeltinin rengi mordan (MnO_4^-) yeşile (MnO_4^{2-}), açık maviye (MnO_4^{3-}), koyu yeşile ($MnO_4^{3-} + MnO_2$) ve kahverengiye (MnO_2) doğru değişir ve bulanıklaşır. Koyu yeşil çözeltinin süzülmesi mangan dioksiti uzaklaştırır ve mavi renkli hipomanganat açığa çıkar (Wiberg, 1965).

2.3.4 Mangan (IV) Kimyası

Kahverengi çözünmeyen bir materyal olan mangan dioksit Mn (IV)'ün normal formudur. Kuvvetli alkali çözeltiler haricinde, mangan dioksit permanganat ile yükseltgenmede son üründür. Mangan dioksit, mavi renkli bir çözelti vermek üzere sülfürik asit ile çözülebilir (Wiberg, 1965).

Mn(IV) güçlü bir yükseltgen olmasına karşın sulu çözelti kimyası iyi bilinmemektedir. Literatürde Mn(IV) bileşikleriyle ilgili çalışmalara bakıldığında Mn(IV) sülfat bileşii üzerine pek çok araştırma yapıldığı görülmektedir. Potasyum permanganat sülfürik asitle reaksiyona sokularak permanganat asidi elde edilmiştir. Permanganat asiti daha sonra oksijen çıkışı ile bozunmuş ve sarı renkli Mn(IV) sülfat çözeltisi meydana gelmiştir. Buradan hareketle Mn(III) ve Mn(IV) sülfatın potasyum permanganatın derişik sülfürik asitteki çözeltisinde ara ürünler olarak meydana geldiği düşünölmüştür (Pastor, 2000).

Mn(III) ve Mn(IV) elde etmek üzere sülfürik asit çözeltisindeki mangan ile çalışılmış ve elektroliz sonunda katı fazda $Mn(SO_4)_2 \cdot H_2SO_4 \cdot 8H_2O$ bileşii elde edilmiştir. Yeteri miktarda Mn(II) sülfat ve potasyum permanganat 7,5 M sülfürik asit içinde çözülen Mn(IV) çözeltisi

hazırlanmıştır. Çözeltideki tüm manganın Mn(IV) sülfata dönüşmesi için hazırlanan karışım 24 saat boyunca 5 °C'de bekletilmiştir (Pastor, 2000).

Mn(IV) sülfatın volumetrik analizde kullanımı, gelişen yeni metodlarla standart çözeltilerinin hazırlanmasından sonra başlamıştır. Fe(II), VO²⁺, As(III), C₂O₄²⁻, I⁻ gibi reaktifler Mn(IV) sülfat ile yükseltgenmiştir (Pastor, 2000).

Sülfürik asit ve hidroklorik asitteki Mn(III) ve Mn(IV) çözeltileri ile As(III), U(IV), Mo(V), Sn(II) ve Ti(III) tayinleri gerçekleştirilmiş, daha sonraki çalışmalarda Mn(IV) sülfat çözeltisi kullanılarak ferroin indikatörlüğünde nitrit, sülfid ve sulu çözeltideki hidrojen peroksit tayinleri, başka bir çalışmada ise 1,0 M sülfürik asit veya hidroklorik asit çözeltisindeki Mn(IV) sülfat yardımıyla hidrokinon tayini yapılmıştır (Pastor, 2000).

Mn(IV) ile bazik ortamdaki çalışmalar Tomicek ve Kalny ile başlamıştır (Pastor, 2000). Mn(II), gliserol yada etilen glikol gibi kompleks yapıcı reaktifler varlığında potasyum heksasiyanoferrat(III) ile Mn(IV)'e yükseltgenmiştir.

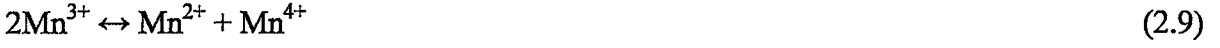
Alfaro ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada (Pastor, 2000), bazik ortamda ve trietanol amin varlığında Mn(II) heksasiyanoferrat(III), hidrojen peroksit yada kurşun dioksit kullanılarak Mn(IV)'e yükseltgenmiştir. Oluşan Mn(IV) kompleksi standart Fe(II) çözeltisi ile potansiyometrik olarak titre edilmiş ve Mn(IV) Mn(II)'ye indirgenmiştir.

Yakın zamanda Zhou ve Mitamura'nın yaptığı bir çalışmada (Pastor, 2000), Mn(IV) iyonlarının difosfat iyonlarıyla kararlı bir kompleks oluşturduğu gözlenmiştir.

Katı mangan dioksit zaman zaman organik kimyadaki sentetik çalışmalarda yükseltgen olarak kullanılmıştır. Bununla birlikte bu reaksiyonların kinetiği ve mekanizması tam olarak bilinmemektedir (Pastor, 2000).

2.3.5 Mangan (III) Kimyası

Üç değerli mangan derişik asit çözeltilisinde kırmızı renkli manganik iyon şeklinde bulunur. Florür veya pirofosfat gibi gruplarla kompleks oluşturarak kararlı hale geçmediği takdirde düşük asidik ortamlarda Mn(II) ve Mn(IV)'e diproporsiyonlanır:



Pirofosfat etkili bir kompleks oluşturucu liganddır. $\text{Mn}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_3^{3-}$ kompleksi nötral çözeltide dahi disproporsinasyona karşı dayanıklıdır. Daha asidik çözeltide ise kompleks iyon protonlanmış formunda bulunur. Mn(III) aşağıdaki yollarla elde edilebilir:

1. Mn (II)'nin yükseltgenmesi ile: Mn (II) Mn (III)'e hem kimyasal hem de elektrolitik yollarla yükseltgenebilir. Yükseltgenmede $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, Ag_2O , Co(III), Ce(IV), Mn(VII) gibi kimyasallar kullanılır.
2. Mn (IV)'ün indirgenmesi ile: Hidrate mangan dioksitin indirgenmesi metodu özellikle Mn(III)'ün poliaminokarboksilat ve okzalat komplekslerinin elde edilmesinde kullanılır. Reaksiyondan sonra etanol gibi uçucu bir kimyasalın kullanılması, indirgenin aşırısının ortamdaki uzaklaştırılmasını kolaylaştırır.
3. Mn (VII)'nin indirgenmesi ile: Mn(VII)'nin uygun koşullarda Mn(II) ve H_2O_2 ile indirgenmesi sonucu Mn(III) kompleksleri meydana gelir (Davies, 1969).

2.3.6 Mangan (II) Kimyası

Asidik çözeltilerde, iyodür veya Fe(II) iyonları gibi oldukça iyi indirgen iyonlar kullanıldığında permanganat ile yükseltgenmenin son ürünü Mn(II) iyonudur. Pek çok organik bileşik asidik çözeltide permanganatı mangan dioksite indirger. İstisna olarak okzalik asit permanganatı Mn(II)'ye indirgeyebilir (Wiberg, 1965). Zayıf asidik ve nötral çözeltilerde Mn(II) iyonu permanganat ile reaksiyona girdiğinde MnO_2 'i meydana getirir:



Eğer reaksiyon Mn(III) iyonlarını kararlı kılan florürün varlığında gerçekleştirilirse yukarıdaki reaksiyonun stokiyometrisi şu şekle dönüşür:



2.4 Mangan Türlerinin Elektronik Spektrumları

Sırasıyla mor, yeşil ve mavi renkte olan permanganat, manganat ve hipomanganat görünür bölgede kuvvetli absorpsiyon yaparlar. Bu iyonlarının absorpsiyon maksimumları Çizelge 2.5’de gösterilmiştir.

Çizelge 2.5 Bazı mangan iyonlarının absorpsiyon maksimumları (Wiberg, 1965)

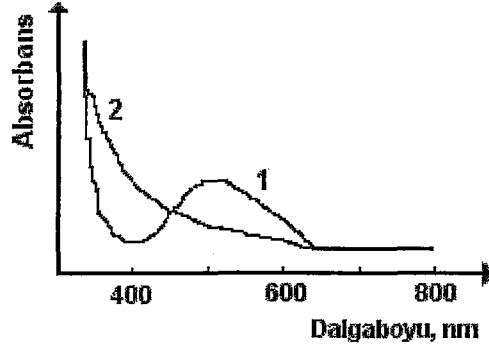
MnO_4^-		MnO_4^{2-}		MnO_4^{3-}	
λ_{maks} (m μ)	$e \times 10^{-3}$	λ_{maks} (m μ)	$e \times 10^{-3}$	λ_{maks} (m μ)	$e \times 10^{-3}$
546	2,38	606	1,71	667	0,90
526	2,40	439	1,38	313	3,90
311	1,80	347	1,83		
		299	1,66		

Manganın farklı yükseltgenme basamaklarında yer aldığı komplekslerle ilgili olarak UV ve görünür bölgede bir çok çalışma yapılmıştır. Metil selülozun (MC) bazik ortamda ($pH \geq 12$) $KMnO_4$ ile yükselttiği bir çalışmada (El-Khatib, 2002) 610 nm’de absorpsiyon yapan yeşil renkli $[MC-MnO_4^{2-}]$ ara kompleksi meydana gelmiştir. Spektrofotometrik olarak takip edilen reaksiyonda ketometil selüloz ve mangan dioksit ana ürünleri oluşmuştur.

3-10 M KOH çözeltisindeki Mn(VI) ve Mn(V) türlerine ait spektral özellikler mandelik asidin Mn(VI) ile yükseltgenmesi reaksiyonunda gözlenmiştir (Lee ve Chen, 1993). Mn(VI)’ya ait karakteristik spektrumda 606 nm’deki maksimum Mn(V)’e ait 670 nm’deki maksimuma dönüşmüştür. Daha düşük bazik ortamlarda Mn(V)’in disproporsiyonlanarak MnO_2 çökeltisini oluşturduğu saptanmıştır.

Bir başka çalışmada (Hill ve Hollander, 1982) bir porfirin kompleksi olan nitrido[tetrakis(p-metoksifenil) porfinato]-Mn(V) bileşiği sentezlenmiş ve tipik metal porfirin spektrumuna uygun olarak 424 nm ve 538 nm’de maksimum absorbanslar elde edilmiştir.

Mn(IV) bazı inorganik iyonlarla kararlı ve çözünür kompleksler vermektedir. Örneğin difosforik asit ile Mn(IV) iyonunun oluşturduğu kompleksin UV-görünür bölge spektrumu Şekil 2.7’de gösterilmiştir.



Şekil 2.7 Mn(III) (1 no'lu spektrum) ve Mn(IV)' ün (2 no'lu spektrum) difosforik asit komplekslerine ait spektrumlar (Pastor, 2000)

Bazı organik bileşiklerin mangan bileşikleriyle yükseltgenmesi reaksiyonlarında da çözünür Mn(IV) kompleksleri oluşmaktadır. Yada bazı Mn(II/III) komplekslerinin yükseltgenmesi ile ve uygun şartların sağlanması koşuluyla kararlı Mn(IV) bileşikleri oluşturulabilmektedir. Örneğin laktobiyonik asidin mangan kompleksleri incelenmiş ve Çizelge 2.6'da gösterilen değerler elde edilmiştir.

Çizelge 2.6 Laktobiyonik asidin bazı mangan komplekslerine ait maksimumlar (Nagy, 1985)

Değerlik	λ_{maks} (nm)	ϵ ($M^{-1}cm^{-1}$)	Renk	NaOH (mol/L)
Mn(II)	-	1299 (250 nm'de)	açık sarı	0,900
Mn(III)	235	1870	kahverengi	0,1
Mn(IV)	288 (500 nm'de omuz)	10880	kırmızı	1,0

Porfirin kompleksleri ile ilgili bir başka çalışmada (Groves ve Stern, 1988) CH_2Cl_2 'deki Mn(III) porfirin kompleksi tetrametilamonyum hidroksit ve m-kloroperoksibenzoik asitle reaksiyona sokulmuş ve kararlı okzoMn(IV) porfirin kompleksi elde edilmiştir ($\lambda_{\text{maks}} = 423, 472$ ve 520 nm).

Freeman ve arkadaşlarının (1981) yaptığı kinetik bir çalışmada 5-metil-2,4(1H,3H)-pirimidindion (timin) bileşiği permanganat iyonu ile yükseltgenmiş ve reaksiyon spektrofotometrik olarak takip edilmiştir. Nötral ortamda gerçekleştirilen reaksiyon sonucunda permanganat iyonuna ait 520 nm'deki maksimum Mn(IV) türlerine ait 420 nm'deki maksimuma dönüşmüştür.

Michalkiewicz ve Malyszko (2000), 1 M potasyum asetat varlığında susuz asetik asit çözeltisindeki Co(III), Mn(III) ve Tl(III) iyonlarının elektronik absorpsiyon spektrumlarını incelemişler ve Mn(III) iyonu için 263 nm'de temel bir pik ve 420 nm'de düşük şiddette başka bir pik elde etmişlerdir.

Wells ve arkadaşları (1968) 10 M HCl çözeltisindeki Mn(III)'ün 550 ve 825 nm'de iki maksimuma ve mangan(III)pirofosfat'ın ise 510 nm'de bir maksimuma sahip olduğunu bildirmişlerdir.

3,70 M HClO₄ çözeltisindeki Mn(III) 210 nm'de bir maksimuma sahiptir ve bu maksimum daha düşük asidik ortamlarda daha uzun dalgalıboylarına kaymaktadır (Wells ve Davies, 1967).

Mn(III) iyonunun CyDTA (trans-1,2-diaminosikloheksantetraasetik asit) ligandı ve yaptığı kompleks pH 2-7 aralığında 510 nm'de geniş bir pik vermektedir (Hamm ve Suwyn, 1967). pH 7-9 aralığında ise kompleksin rengi koyu kırmızıdan sarıya doğru değişmiştir ve sarı renkli kompleks yaklaşık pH 11'e kadar kararlıdır. pH değişimi ile 510 nm'deki maksimum 448 nm'ye kaymıştır. Sarı renkli kompleks asit eklenmesiyle hızla kırmızıya dönüşmüş ve 510 nm'deki pik tekrar meydana gelmiştir.

Nagy ve arkadaşları (1986) Mn(II), karışık değerli Mn(II/III), Mn(III) ve Mn(IV)'ün sakkaroz komplekslerini bazik ortamda incelemişler ve elektronik spektrumlarıyla ilgili olarak şu sonuçları elde etmişlerdir: Mn(II) kompleksi herhangi bir karakteristik maksimum göstermezken, karışık değerli Mn(II/III) kompleksi 490 nm'de maksimum vermektedir. Mn(III) sakkaroz komplekslerinin spektrumunda 280 nm'de şiddetli bir pik ve yaklaşık 500 nm civarında bir omuz görülmektedir. Mn(IV) sakkaroz kompleksi de Mn(III) kompleksine benzer bir spektruma sahiptir.

Hoffman ve arkadaşları (1976) toluen çözeltisindeki mezo-tetrafenilporfirin mangan(II) kompleksinin elektronik spektrumunu incelemişler ve 612, 574, 533 ve 442 nm'de maksimumlar elde etmişlerdir.

2.5 Mangan Kompleksleri

2.5.1 Manganın Koordinasyon Kimyası

Özellikle geçiş metallerinin aynı türden ligandlarla yaptıkları kompleks bileşiklere bakıldığında, meydana gelen komplekslerin kararlılığı metal iyonunun yükü, iyon yarıçapı, elektron ilgisi, elektron düzeni gibi özelliklerine bağlı olarak değişmektedir. Örneğin yükü daha pozitif, yarıçapı daha küçük olan iyonlar genellikle daha kuvvetli kompleksler oluşturmaktadırlar. Bu bakımdan Mn(II) kompleksleri, 2+ değerlikli geçiş elementleri arasında en zayıf komplekslerdendir (Williams ve Frausto da Silva, 1991).

Mn(II) iyonu $[Ar]3d^5$ elektronik konfigürasyonuna sahiptir ve bu yarı dolu d orbitalleri iyonun küresel polarize iyon olarak davranmasını sağlar. Bu haliyle ligand alan kararlılık enerjisine sahip değildir. Bu nedenle kompleks yapılarının magnezyum ve kalsiyumun yaptığı kompleksler arasında yer alması beklenir. Bu genellikle doğrudur; Mn(II) kompleksleri altılı koordinasyon gösterir ve oktahedraldir. Bununla birlikte bazı düzensiz yedili koordinasyon kompleksleri de bulunmaktadır (örneğin EDTA ile verdiği kompleks). Biyolojik sistemlerdeki Mn(II) konsantrasyonu yaklaşık 10^{-8} M civarında yada daha azdır. Mn(II) ve Mg(II)'nin oksijen donör içeren basit ligandlara (örneğin polifosfatlara) bağlanma kuvveti hemen hemen aynı iken Ca(II) ligandlara daha zayıf olarak bağlanır (Williams ve Frausto da Silva, 1991).

Mn(III) iyonu $[Ar]3d^4$ elektronik konfigürasyonundadır. Kompleksleri genel olarak tetragonal simetride olup dört kısa ve iki uzun bağa sahiptir ve bu bakımdan Cu(II) komplekslerine benzemektedir. Mn(III) iyonu kompleksleri genel olarak Mn(II) komplekslerinden daha karardır. Mn(III) iyonu küçük iyon yarıçapı nedeniyle RO^- ve F^- gibi ligandları tercih eder. Hem büyük olduğu ve hem de Mn(III) tarafından daha kolay yükseltgendiğinden RS^- tipinde kompleksleri yoktur. Mn(III) iyonu güçlü bir yükseltgendir ve kompleks yapıcı ligandların olmaması durumunda Mn(II) ve MnO_2 'ye disproporsiyonlanır. Mn(IV) gibi Mn(III) de ligandlara koordine olsa dahi güçlü yükseltgen olması nedeniyle ligandın yavaş yavaş okside olması sonucu bozunur. Bu nedenle manganın 2+'dan daha yüksek değerlikte olduğu kompleksler, yükseltgenmeye karşı dirençli ligandlarla elde edilebilmektedir (Williams ve Frausto da Silva, 1991).

Mn(IV) $[Ar]3d^3$ elektronik konfigürasyonuna sahiptir ve bu yönüyle Cr(III) iyonuna benzer. Bu nedenle oktahedral koordinasyona sahip olması beklenir. Ancak polarize etme gücü çok yüksek olan Mn(IV) iyonları oksijen dianyonu suda birbirine daha yakın konumda bulunma eğilimindedir. Meydana gelen MnO^{2+} oksokatyonu bozulmuş oktahedron yapısındadır. Mn(II), Mn(III) ve Mn(IV) okso ve hidrokso köprüleriyle bağlanarak karışık değerlikli zincirler yapabilmektedir (Williams ve Frausto da Silva, 1991).

2.5.2 Model Mangan Kompleksleri

Tek çekirdekli mangan içeren enzimlerden tetramerik yapıda mangan atomu içeren enzimlere kadar, mangan atomlarının 2+, 3+, 4+ ve hatta 5+ değerlikte olduğu enzimleri yapısal ve mekanistik olarak temsil edecek model bileşiklerin elde edilmesi özellikle son yıllarda büyük önem kazanmıştır. Bir ve iki mangan atomu içeren katalaz ve mangan peroksidaz gibi enzimler için durum daha kolay görünmektedir. Zira bugüne kadar birçok mono ve binükleer mangan kompleksi sentezlenmiştir. Fotosistem II içinde oksijen açığa çıkmasını katalizleyen mangan kompleksi için durum çok daha karmaşıktır.

2.5.2.1 Ftalosiyanın ve Porfirin Kompleksleri

Ftalosiyanın (FS) ve porfirin kompleksleri diğer geçiş elementlerinde olduğu gibi mangan kompleksleri için de araştırılmaktadır. Mn(II)-ftalosiyanın komplekslerinin piridinli çözeltide tersinir olarak moleküler oksijen bağladığı bulunmuştur. X-ışınları kristalografisi ile yapılan çalışmalar sonucu oksijen bağlanmış komplekslerin μ -okso-bis (ftalosiyanın mangan (III)) yapısında olduğu anlaşılmıştır (Lawrence ve Sawyer, 1978).

Moleküler oksijenin tersinir olarak bağlanması Mn(II)-tetrafenilporfirin (TFP) komplekslerinde de görülmüştür. Fakat bu reaksiyon toluen içinde ve -78°C den daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşmektedir. Bu kompleks için $Mn(IV)(TFP)(O_2^{2-})$, $Mn(III)(TFP)(O_2^-)$ ve $Mn(II)(TFP)(O_2)$ şeklinde üç yapı önerilmiş, moleküler orbital hesaplamalar sonucunda $Mn(II)(TFP)(O_2)$ yapısının en olası yapı olduğu sonucuna varılmıştır (Lawrence ve Sawyer, 1978).

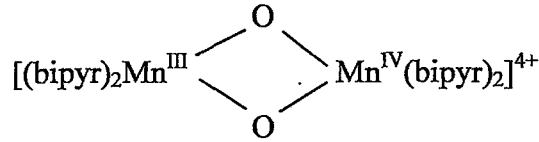
2.5.2.2 Schiff Bazı ve İmin Kompleksleri

Schiff bazları da mangan kompleksleri için oldukça fazla incelenen ligandlardır. Kitajima ve arkadaşları (1991) $Mn(Cl)(3,5-(Pr_2pz)(HB(3,5-iPr_2pz)_3))$ (1) ve $[Mn(HB(3,5-iPr_2pz)_3)]_2(OH)_2$ (2) yapısında ilk dimerik Mn(II)-Mn(II) komplekslerini sentezlemişler, (2) yapısının μ -

hidrokso köprülü bir kompleks olduğunu ve bunun yükseltgenmesiyle μ -okso köprülü Mn(III)-Mn(III) kompleksinin oluştuğunu bildirmişlerdir. [HB(3,5-iPr₂pz)₃ : Hidrotris(3,5-diizopropil-1-pirazolil borat ; 3,5-iPr₂pz: 3,5-diizopropilpirazol ; Phen: 1,10-fenantrolin] Manchenda ve arkadaşları da (1992) [(Phen)₂Mn(III)(O)₂Mn(IV)(Phen)₂(ClO₄) yapısında Mn(III)-Mn(IV) dimerik kompleksini sentezlemişler ve bunu okso köprülerin ikisinin de tersinir olarak protonlanabildiği ilk Mn(III)-Mn(IV) kompleksleri olarak rapor etmişlerdir (Lawrence ve Sawyer, 1978).

N,N'-etilenbis(salisilaldimin) ve türevleri nispeten kararlı, tetradentat koordinasyon geometrisine sahip N₂O₂ donör gruplu ligandlardır. Mn(II) hava oksijeni ile organik çözücülerde hızla yükseltgenir ve kahverengi çözünmeyen bir ürün verir. Magnetik susseptibilite ölçümleri bunun bir okso köprülü dimer olduğunu göstermiştir. Fakat daha sonraki çalışmalar, yükseltgenme sonucu Mn(III) ve Mn(IV) merkezli birden fazla ürünün oluştuğunu göstermiştir (Lawrence ve Sawyer, 1978).

Kloroform veya metanol çözeltilerindeki Mn(III) Schiff bazı komplekslerinin hava ile yükseltgenmesi sonucu Mn(III/IV) değerlikli di- μ -okso köprülü dimerik türleri meydana gelmektedir. Mn(II)-(bipyr)₃²⁺ kompleksinin persülfat ile yükseltgenmesi di- μ -okso Mn(III/IV) kompleksini vermektedir. Şekil 2.8'de μ -okso köprülü (MnIII/MnIV) dimerik kompleksi gösterilmiştir.



Şekil 2.8 μ -okso köprülü (MnIII/MnIV) dimerik kompleksi (Lawrence ve Sawyer, 1978)

Süperoksit (O₂⁻) iyonunun aprotik çözücülerde disproporsiyonlanması, bis(8-kinolinato) Mn(II) kompleksi [Mn(II)(8-Q)₂.2H₂O] tarafından katalizlenmektedir. Mg(II) ve Zn(II) komplekslerinin ise katalitik etkileri yoktur. Bu bakımdan süperoksit iyonunun Mn(II)(8-Q)₂ kompleksi tarafından O₂ ve hidrojen peroksit disproporsiyonlanması muhtemelen SOD enzimlerindeki mekanizmaya benzer bir şekilde olmaktadır. Mn(II)(8-Q)₂ kompleksi %50 metanol/su karışımında hava oksijeni ile yükseltgendiğinde μ -okso köprülü Mn(III) kompleksi meydana gelmektedir. Bu sonuçlar mangan süperoksit dizmutaz enziminde oksin

tipi ligandların manganın çevresindeki ligandlar için iyi bir model olduğunu göstermektedir (Lawrence ve Sawyer, 1978).

2.5.2.3 Oksijen Donör Gruplar

Oksijen donör ligandlar arasında polikarboksilli asitler, alifatik ve aromatik polihidroksi bileşikleri mangan kimyasında oldukça fazla incelenmişlerdir. Polikarboksilli asit kompleksleri Mn(III) ve Mn(IV)'ün yükseltgeme gücü nedeniyle hızla bozunmaktadırlar.

Asada ve arkadaşları (Lawrence ve Sawyer, 1978) Mn(II)pirofosfat ($H_2P_2O_7^{2-}$) kompleksinin (O_2^-) tarafından Mn(III) kompleksine yükseltgendiğini, bu kompleksin daha sonra H_2O_2 ile reaksiyonu sonucu O_2 açığa çıkardığını, fakat bunun (O_2^-)'i yükseltgemediğini göstermiştir. Daha sonra Bielski ve Chan yaptıkları bir çalışmada (Lawrence ve Sawyer, 1978), Mn(II)'nin (O_2^-) ile reaksiyonunda (O_2^-) iyonunun absorpsiyon maksimumununun 245 nm'den 270 nm'ye kaymasına (kırmızıya kayma) neden olan bir geçiş kompleksinin oluştuğunu, fakat UV bölgedeki molar absorptivitenin artması ve 420 nm'de bir absorpsiyon maksimumunun ortaya çıkması ile bu geçiş kompleksinin hızla Mn(III) türüne dönüştüğünü bildirmişlerdir.

Polihidroksi bileşikleriyle yapılan çalışmalar, bu ligandların alkali ortamda kararlı Mn(III) ve Mn(IV) kompleksleri oluşturduğunu ve bu komplekslerin çözünür türler olduğunu göstermiştir. Bu komplekslerin kuvvetli Lewis asidi olan metal iyonlarıyla ligandların oksoanyonları arasındaki kuvvetli asit - kuvvetli baz etkileşimi ile meydana geldiği söylenmektedir (Lawrence ve Sawyer, 1978).

RCHOHOR' formundaki ligandlar beşli halka oluşumu nedeniyle komplekslerin kararlı olmasını sağlamaktadır. Mn(III) ve Mn(IV)'ün sorbitol, glukarat ve glukonat iyonları ile yaptıkları komplekslerin kararlılıkları, kompleks oluşumunda ligandların diokso fonksiyonel grubunun yer aldığını, karboksilat grubunun ise yer almadığını göstermiştir. Organik fonksiyonel diokso gruplarının bu şekilde çelat oluşturması, mangan atomuna hidroksil grubunun bağlanmasını sağlamakta, bu da çözünür kompleksler oluşmasına yardımcı olmaktadır (Lawrence ve Sawyer, 1978).

Mn(II) glukonat kompleksi alkali ortamda stokiyometrik miktarda potasyum ferrisiyanürle Mn(III) ve Mn(IV) komplekslerine yükseltgenmiştir. Oksijen atmosferinde Mn(II) glukonat dimer kompleksi hızla Mn(III) dimerine yükseltgenmiş, O₂ ile ileri yükseltgenmesi daha yavaş bir reaksiyonla Mn(IV) kompleksini vermiştir. Bu kompleks muhtemelen peroksite köprülü bir kompleks halindedir. Bu reaksiyon daha az bir alkali çözeltide Mn(II) kompleksi ve moleküler oksijen vererek ters yönde ilerlemektedir. Mn(III) polihidroksi kompleksleri de daha yavaş olmakla birlikte O₂ ile yükseltgenebilmekte ve pH'nın düşürülmesiyle reaksiyon tersine döndürülebilmektedir (Lawrence ve Sawyer, 1978).

Aromatik polihidroksi ligandlar (kateşoller) alkali ortamda kararlı Mn(II) ve Mn(III) kompleksleri oluşturmaktadır. Bu ligandlar glukonatlardan daha kolay yükseltgendiğinden Mn(IV) kompleksleri oluşmaz. Bu tür ligandların yükseltgenmeleri sonucu tris(kateşolato)Mn(III) kompleksinden daha kararlı olan tris(semikinon)Mn(III) kompleksi meydana gelir (Lawrence ve Sawyer, 1978).

Tris(3,5-di-tert-bütilkateşolato)Mn(III) kompleksi aprotik ortamda (dimetil sülfoksit (DMSO), dimetilformamid ve asetonitril) elde edilmiş; ligandlardan birinin semikinon haline yükseltgenmesiyle (O₂ yada Fe(CN)₆³⁻ ile) elde edilen ürün tersinir olarak moleküler oksijen bağlamıştır. Bu sistem kinoidal bir radikal içerdiğinden ilginç olmaktadır. Zira fotosistem II içinde suyun yükseltgenmesi için model olarak değerlendirilebilir (Lawrence ve Sawyer, 1978).

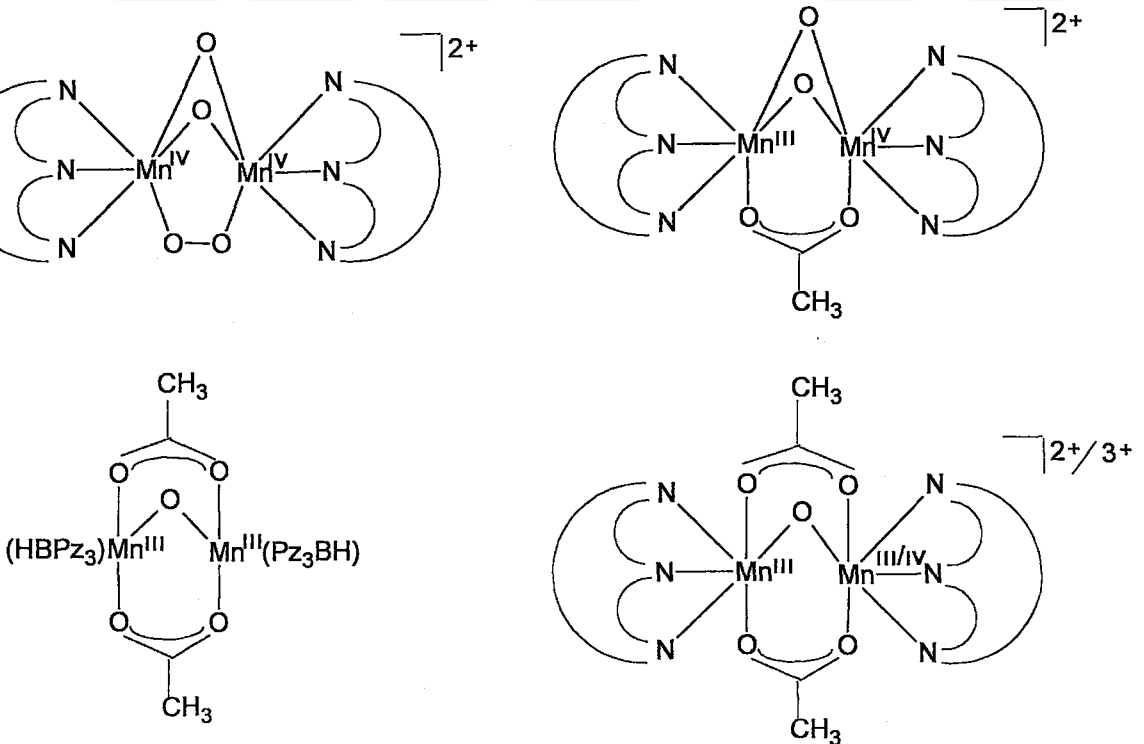
2.5.2.4 Amino Asit Kompleksleri

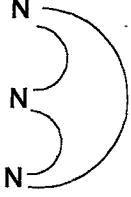
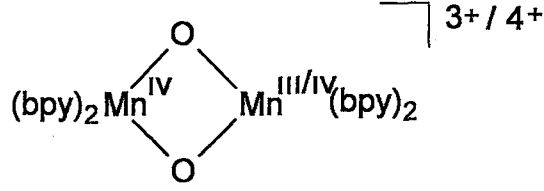
Mn(II) iyonu amino asitlerle nispeten zayıf kompleksler oluşturur. Bu komplekslerin incelenmesini zorlaştıran neden; nötral amino asitlerin ligand:Mn oranı 2:1 olan yüksüz ve çoğu çözücüde çözünmeyen kompleksler oluşturmasıdır. Örneğin Mn(II)'nin L-sistein ve dipeptid kompleksleri incelendiğinde bunların yükseltgenme ürünleri, manganın yükseltgenme basamağının ve stokiyometrisinin aydınlatılamaması nedeniyle tanımlanamamıştır. Yeşil renkli Mn(II)(L-sistein)₂ kompleksi metanol çözeltisinde hava oksijeni ile yükseltgendiğinde Mn(III) kompleksi olduğu tahmin edilen kırmızı-menekşe renginde bir komplekse dönüşmektedir. Kırmızı-menekşe renkli bu ürün, beyaz bir çökelti vererek hızla bozunmaktadır. Bunun (Sis)Mn(II)(Sis-S-S-Sis)Mn(II)(Sis) yapısında disülfür köprülü bir kompleks olabileceği düşünülmüştür. Diğer merkaptamin ve

merkaptokarboksilatlarla yapılan spektrofotometrik incelemeler Mn(III)'ün muhtemelen sülfür gruplarıyla koordine olduğuna işaret etmektedir. Spektrumun 600-700 nm bölgesinde görülen kuvvetli absorpsiyon bandları ($\epsilon = 10^3 - 10^4$) Mn(III)-S yük transfer bandları şeklinde yorumlanmıştır (Lawrence ve Sawyer, 1978).

Mn(II)(his)₂ kompleksi katalaz reaksiyonundaki gibi hidrojen peroksitin bozunmasını katalizlemektedir. Bu reaksiyon Mn(II)(Phen)₂ katalizli reaksiyon gibi muhtemelen HO₂ ve HO₂ radikallerinin rol oynadığı bir radikal zincir mekanizması şeklinde yürümektedir. Bu reaksiyonda, bir Mn(I) ara ürünü öngörülmesine rağmen benzer Mn(II) ve H₂O₂ sistemlerinin redoks potansiyelleri göz önüne alındığında Mn(III)(his)₂ ara ürününün oluşmasının daha olası bir durum olduğu belirtilmektedir (Lawrence ve Sawyer, 1978).

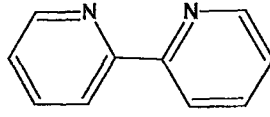
Bu örneklerin dışında, mangan içeren enzimlerin aktif merkezini temsil etmek üzere birçok binükleer yada polinükleer Mn^{II-IV} kompleksleri sentezlenmiştir. Protein çevresini temsil etmek üzere karboksilat, okso yada hidrokso grupları gibi oksijen donör ligandlar ve azot donör ligandları kullanılmıştır. Sentezlenen model kompleksler EPR ve XAS gibi yöntemlerle karakterize edilmişlerdir. Şekil 2.9'da model olarak sentezlenen bazı binükleer mangan kompleksleri gösterilmiştir.





= 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazasiklononan

bpy = 2,2'-bipiridin :



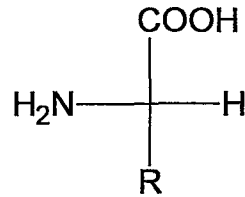
PzBH⁻ = tris(pirazolil)borat

Şekil 2.9 Model olarak sentezlenen bazı binükleer mangan kompleksleri (Kaim vd., 1994)

2.6 Amino Asitler

2.6.1 Genel Özellikleri

Amino asitler bitki, hayvan ve mikroorganizma gibi çeşitli canlı türlerindeki proteinlerin yapı taşlarıdır. Tabiatta 300 dolayında amino asit bulunmaktadır. Ancak bunlardan 20 tanesi proteinlerin yapısına girer ve miktar olarak diğerlerinden daha fazladır. Bir α-amino asidin genel yapısı Şekil 2.10'da gösterilmiştir.



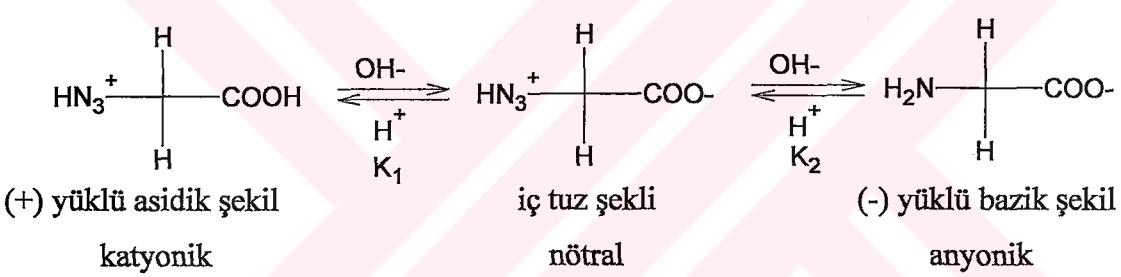
Şekil 2.10 Bir amino asidin genel yapısı

Buradaki R grubu değiştiğinde farklı amino asitler türer. Dolayısıyla bunların özellikleri R grubuna bağlı olarak değişir.

Proteinlerin UV bölgedeki ışık absorpsiyonu, yapılarında bulunan aromatik amino asitlerden ileri gelir. 275-285 nm civarındaki bu absorpsiyondan faydalanarak proteinlerin miktar tayini yapılabilir. Proteinlerin yapısında bulunan amino asitler yan zincirlerine göre sınıflandırılırlar. Ancak bu sınıflandırma değişik şekillerde yapılabilir (Pamuk, 2000).

Amino asitlerde α -C atomu etrafındaki bağlanma tetrahedral bir yapı gösterir. α -C atomuna dört farklı grup bağlandığı için (glisin hariç) amino asitler optikçe aktiftir. Proteinlerin yapısında daima L-amino asitler bulunur (Pamuk, 2000).

Amino asitler hem proton verebilen, hem de proton alabilen bileşikler olduğundan amfoter karakter gösterirler. En basit amino asit olan glisin için sulu çözeltideki iyonik dengeler Şekil 2.11'de gösterilmiştir.



Şekil 2.11 Glisin için sulu çözeltideki iyonik dengeler (Pamuk, 2000)

Katyonik ve anyonik şekiller yüklü, iç tuz şekli ise molekül içinde yüklü kısımlar bulunmakla birlikte dışa karşı nötraldir. Çözeltinin pH'sına bağlı olarak dengeler kayar ve üç şekilden biri hakim olur. Hangi şeklin hakim olacağını asit veya amino grubunun dissosiyasyon sabiti ve çözeltinin pH'sı belirler. Düşük pH'larda bütün iyonik gruplar proton bağlamış olduğundan katyonik şekil (R^+) bulunur. pH arttıkça iç tuz, (R^\pm), hakim olmaya başlar. Nihayet daha yüksek pH'larda protonlar verilir ve bazik şekil (R^-) hakim olur (Pamuk, 2000).

Erime noktalarının yüksek ($\sim 300^\circ\text{C}$) ve su ve diğer polar çözücülerde çözünürlüklerinin fazla olması, bunların iç tuz şeklinde bulduklarını kanıtlamaktadır. Yüklü karboksil ve amino grubu sayısının eşit olduğu pH değerine izoelektrik nokta (pI) denir. Bu pH'da molekül net bir yük taşımadığı için bir elektrik alanda hareket etmez. İzoelektrik noktanın üstündeki

pH'larda katyonik gruplar H^+ verirler ve molekül net yük taşır. Elektrik alanda (+) kutba doğru hareket eder. İzoelektrik noktadan daha düşük pH'larda ise molekül (+) yükle yüklenir ve (-) kutba doğru hareket eder (Pamuk, 2000).

Amino asitler hem COO^- hem de NH_3^+ grubuna sahip olduklarından tampon özelliği gösterirler. Tampon kapasitesi pK_1 ve pK_2 civarındaki pH'larda maksimumdur. İzoelektrik noktada ise tampon değildirler. Proteinlerin yapısında bulunan amino asitlerin pK ve izoelektrik nokta değerleri Çizelge 2.7'de gösterilmiştir. Aminoasitlerin ve proteinlerin izoelektrik noktalarındaki çözünürlükleri minimumdur. Çünkü net bir yük taşımazlar.

Çizelge 2.7 Amino asitlerin pK ve pI değerleri (Pamuk, 2000)

Adı	pK_1	pK_2	pK_3	pI
Glisin (Gly, G)	2,34	9,60		5,97
Alanin (Ala, A)	2,34	9,69		6,00
Valin (Val, V)	2,32	9,62		5,96
Lözin (Leu, L)	2,36	9,60		6,02
İzolözin (Ile, I)	2,36	9,60		6,02
Metiyonin (Met, M)	2,28	9,60		5,74
Prolin (Pro, P)	1,99	10,60		6,30
Fenilalanin (Phe, F)	1,83	9,13		5,48
Triptofan (Trp, W)	2,83	9,39		5,89
Serin (Ser, S)	2,21	9,15		5,68
Treonin (Thr, T)	2,09	9,10		5,60
Asparagin (Asn, N)	2,02	8,80		5,41
Glutamin (Gln, Q)	2,17	9,13		5,65
Sistein (Cys, C)	1,96	10,28	8,18	5,07
Tirozin (Tyr, Y)	2,20	9,74	10,07	5,66
Aspartik asit (Asp, D)	1,88	9,60	3,65	2,77
Glutamik asit (Glu, E)	2,19	9,67	4,25	3,22
Lizin (Lys, K)	2,18	8,95	10,53	9,74
Arginin (Arg, R)	2,17	9,04	12,48	10,76
Histidin (His, H)	1,82	9,17	6,00	7,59

2.6.2 Kimyasal Reaksiyonları

Amino asitler karboksil ve amin gruplarının bütün genel reaksiyonlarını verirler. Bu reaksiyonların bir kısmı biyokimyasal açıdan önem taşır (Pamuk, 2000).

1. Esterleşme Reaksiyonu:

Asit katalizörlüğünde esterleşme reaksiyonu verirler. Esterler serbest amino asitlerden daha uçucudur. Buna dayanarak esterlerine çevrilen amino asitler GC veya destilasyonla ayrılabilirler.

2. Amidleşme reaksiyonu:

Amino asitler aminler ve amonyak ile amidleşme reaksiyonu verirler.

3. Schiff bazı oluşması:

Aldehitlerle reaksiyona girerek Schiff bazlarını oluştururlar.

4. Ninhidrinle reaksiyonu:

Serbest α -amino grubu içeren bütün amino asitler ve peptidler ninhidrinle ısıtılınca menekşe renkli bir bileşik verirler. Bu reaksiyon amino asitlerin tanınmasında ve miktar tayininde kullanılır. Menekşe renkli kompleks 570 nm'de absorpsiyon yapar.

5. Formaldehitte reaksiyonu:

Amino asit çözeltisi fazla miktarda formaldehitte muamele edilirse, serbest amino grubu formaldehitte etkileşerek metilol türevini verir. Ayrıca açığa çıkan proton bazlarla titre edilerek amino asidin miktar tayini yapılabilir.

6. Nitrolama reaksiyonu:

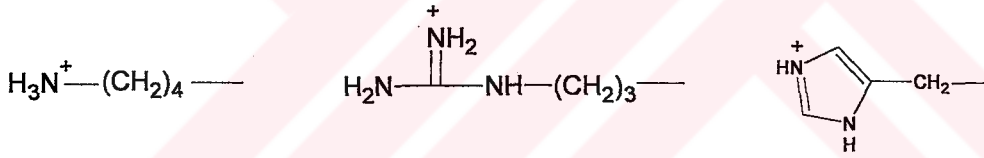
Aromatik yan zinciri olan amino asitler nitrik asitle nitrolanarak sarı bir renk verirler. Bu madde NaOH ile portakal rengine döner.

2.6.3 Metal Kompleksleri

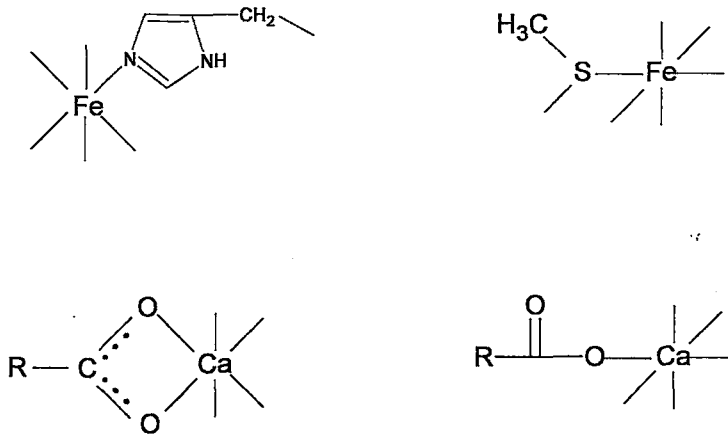
Amino asitler amino grubu veya karboksil grubu üzerinden metal iyonuna koordine olabildikleri gibi her iki grup üzerinden de koordinasyon yapabilirler. Yüksek pK değerlerine sahip olmasına karşın terminal amino gruplarının metal bağlama yeteneği yüksektir. Amino grubu güçlü elektron donör karaktere ve karboksil grubu ile kıyaslandığında güçlü ligand-alan

etkisine sahiptir. Katı fazdaki Ag(I) ve Pt(II) kompleksleri ile çözeltilerdeki Cr(III), Co(III), Ir(II), Pt(II) ve Rh(III) kompleksleri var olmasına karşın amino grubundaki N atomu üzerinden gerçekleşen tek dişli (monodentate) koordinasyonlar çok yaygın değildir. Zayıf ligand-alan etkisine sahip karboksil oksijeni üzerinden gerçekleşen tek dişli koordinasyonlar düşük pH'da hazırlanmış kristal yapıları kompleksler incelenerek tanımlanmıştır. Bu tür protonlanmış komplekslerdeki koordinasyon, karboksil grubuna ait tek yada her iki oksijen atomu üzerinden gerçekleşir ve kompleksler daima pH'sı 3 ile 5 arasında değişen çözeltilerde meydana gelir. Fakat bu tür yapıların saptanması zordur, çünkü genellikle az miktarda ürünler olarak meydana gelirler. Bununla birlikte daha sık rastlanılan bağlanma modeli ise donör N ve O atomları üzerinden gerçekleşen ve α -amino asitler için termodinamik olarak kararlı beşli halka oluşumu ile sonuçlanan çift dişli (bidentate) çelat oluşumudur (Burger, 1990).

Amino ve karboksil gruplarının yanı sıra yan zincirde ortaklanmamış elektron çifti taşıyan atomlar varsa, bunlar da metallerle koordine kovalent bağ yaparlar. Örneğin histidindeki N, metiyonindeki S ve karboksil gruplarındaki oksijenler aşağıdaki örneklerde görüldüğü gibi metallerle bağ verebilirler (Şekil 2.12).

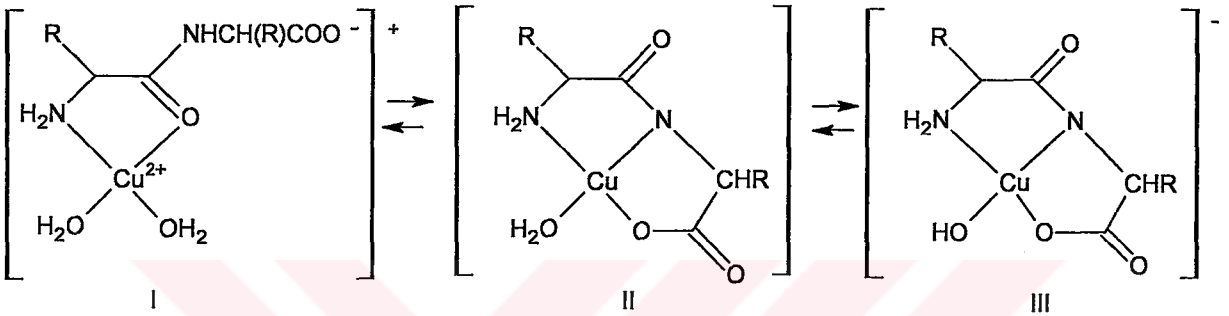


Lizindeki ϵ -amino grubu Arginindeki guanidinyum grubu Histidindeki imidazolyum grubu



Şekil 2.12 Amino asitlerin bazı metal kompleksleri (Pamuk, 2000)

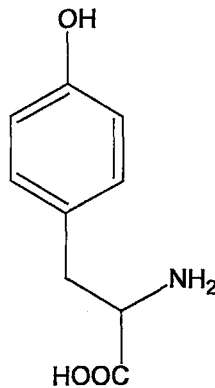
Bir amino asidin amin grubu ikinci bir amino asidin karboksil grubuyla reaksiyona girince bir molekül su ayrılır ve bir dipeptid oluşur. Dipeptidlerin metal komplekslerinde de yukarıda anlatılan benzer durumlar söz konusudur (Şekil 2.13). Örneğin basit bir peptidin (HA) Cu(II) iyonu ile koordinasyonu ele alındığında, düşük pH'larda $[CuA]^+$ kompleksinin oluştuğu ve dipeptidin çift dişli bir ligand olarak davrandığı görülür(I). pH yaklaşık 5 civarında amid protonu iyonize olur ve $[Cu(H_1A)]$ yapısı meydana gelir (II). $pH > 9$ durumunda ise su molekülü monohidroksi-kompleks vermek üzere iyonlaşır ve $[Cu(H_2A)]$ yapısı meydana gelir (III).



Şekil 2.13 Basit bir dipeptidin Cu(II) iyonu ile pH değişimine bağlı olarak verdiği kompleks (Hefford ve Pettit, 1981)

2.6.4 Tirozin

2.6.4.1 Genel Özellikleri



[(s)-2-amino-3-(4-hidroksifenil)propiyonik asit]

Şekil 2.14 Tirozinin molekül yapısı

Çizelge 2.8 Tirozinin bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri*

Molekül ağırlığı	181,19 g/mol
Molekül formülü	C ₉ H ₁₁ NO ₃
Elementel analizi	C (%59,66), H (%6,12), N (%7,73), O (%26,49)
Molar hacmi	135,8± 3,0 cm ³
Kırılma indisi	1,614± 0,02
Yüzey gerilimi	65,7± 3,0 din/cm
Yoğunluğu	1,333± 0,06 g/cm ³
pK sabitleri	2,20 9,74 10,07
Sudaki çözünürlüğü	45 mg/100 ml (25 °C)
UV-spektrumu	λ _{maks} : 223 nm (ε=8200); λ _{maks} : 274,5 nm (ε=1340) 0,1 M HCl'de

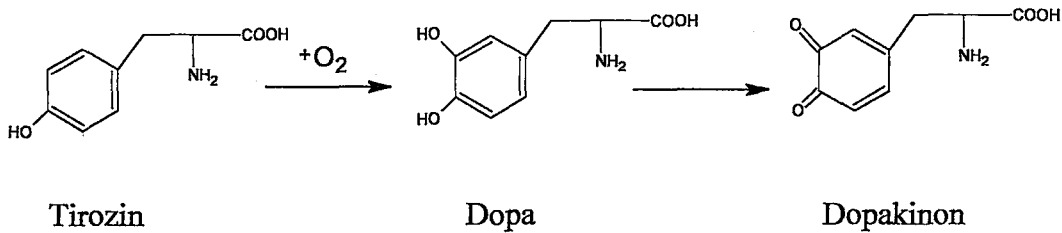
*Tablo bilgileri "Chem Sketch" adlı molekül çizim programından ve Fluka kataloğunda verilen literatür bilgilerinden alınmıştır.

2.6.4.2 Tirozin ve Benzeri Yapıların Yükseltgenmesi

Polar yan zincire sahip amino asitler sınıfına giren tirozin (Şekil 2.14) tiroit hormonları, melanin pigmentleri, kateşolaminler gibi bir çok önemli biyolojik maddenin sentezinde çıkış maddesidir. Tirozin aynı zamanda fotosistem II içindeki oksijen yapıcı kompleks de dahil olmak üzere birçok biyokimyasal reaksiyonda yer aldığından, tirozinin yükseltgenme reaksiyonları ile ilgili pek çok araştırma yapılmıştır.

Enzimatik Yükseltgenme:

Tirozin türevlerinin dekarboksilasyonu sonucu dopamin gibi yine biyolojik öneme sahip bileşikler oluşur. Tirozinaz enziminin katalizörlüğünde tirozin; 3,4-dihidroksifenilalanin (dopa) vermek üzere hidroksillenir. Dopa Parkinson hastalığının tedavisinde kullanılan bir ilaçtır. Dopa kendisi de tirozinaz enzimi tarafından dopakinona oksitlenir (Pamuk, 2000). Dopa ve dopakinonun oksitlenme ürünleri sonuçta polimerik melanin bileşiklerine (Şekil 2.15) dönüşür. Cilt rengi melanin miktarına bağlı olarak değişir.



Şekil 2.15 Tirozinin dopa ve dopakinona dönüşme reaksiyonu (Pamuk, 2000)

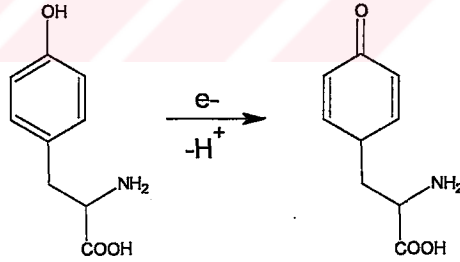
Elektrokimyasal Yükseltgenme:

Ogura ve arkadaşlarının (1999) yaptığı bir çalışmada tirozin bazik ortamda (pH:13) elektrokimyasal olarak yükseltgenmiş ve reaksiyon FTIR ile takip edilmiştir. Öncelikle dekarboksilasyon ürünü olarak CO₂ (2343 cm⁻¹ de gözlenen keskin pik), reaksiyon sonunda ise fenol, amonyak ve formik asit ana ürünler olarak elde edilmiştir.

Nishiyama ve arkadaşları (1994) elektrokimyasal metodla tirozinin fenolik oksidasyonunu gerçekleştirmişler; ditirozin ve izoditirozin gibi yükseltgenme ürünlerini elde etmişlerdir.

McDonald ve arkadaşları (1997) tirozini fosfat tamponundaki (pH:7) platin elektrotta elektrokimyasal olarak yükseltmişler ve elektroliz çözeltisinde meydana gelen sarı renklemeyi tirozinin fenolik halkasından sikloheksadienon oluşumu olarak yorumlamışlardır.

Majid ve arkadaşları (2002) tirozini nötral ortamda elektrokimyasal yolla yükseltmişler ve reaksiyonu aşağıdaki (Şekil 2.16) şekilde açıklamışlardır:



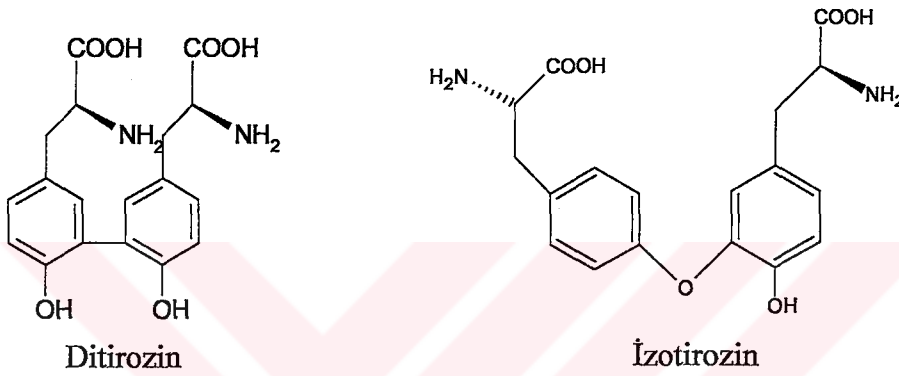
Şekil 2.16 Tirozinin elektrokimyasal yolla yükseltgenmesinde önerilen bir mekanizma (Majid vd., 2002)

Elektrokatalitik Yükseltgenme:

Wen ve arkadaşları (2001) tirozinin TEMPO (2,2,6,6-tetrametilpiperidinil-1-oksi) katalizörlüğünde elektrokatalitik olarak yükseltgenmesini incelemişler ve tirozinin fenoksi radikali, dopamin ve dopakinon üzerinden polimerik melanin bileşiklerine dönüştüğünü bildirmişlerdir.

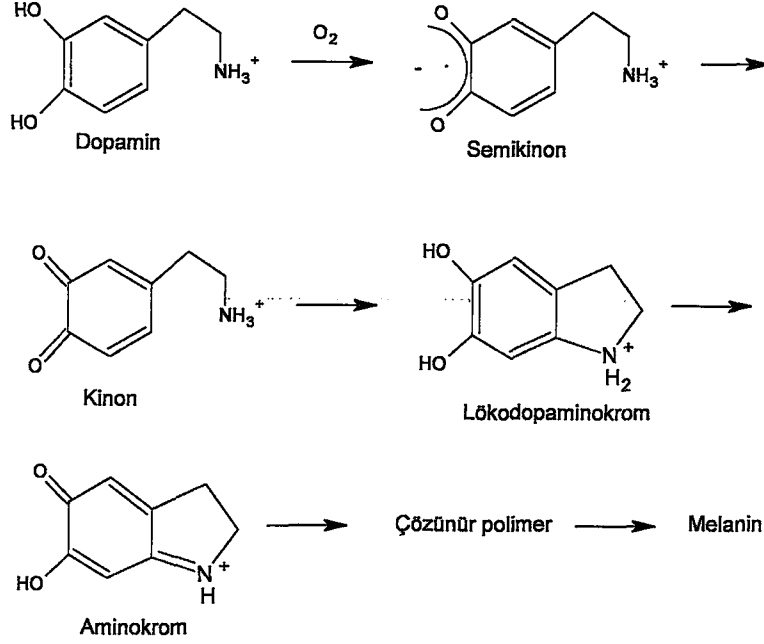
Metal Katalizli Yükseltgenme:

Ali ve arkadaşlarının (2004) yaptığı çalışmada ise bazı dezavantajlarından dolayı tirozin yerine tirozine model olabilecek N-asetil tirozin etil ester (ATEE) kullanılmıştır. Reaksiyon ürünleri 3,4-dihidroksifenilalanin (dopa), dopamin, dopaminkinon, ditirozin, izoditirozin (Şekil 2.17) ve dihidroksi indol olarak rapor edilmiştir. Ürünler arasında ditirozin ve izoditirozinin en kararlı ürünler olduğu görülmüştür. Metal katalizli olarak gerçekleştirilen reaksiyonda katalizör olarak Cu(II) kullanıldığında (pH:7,4) ATEE dimerleşme gösterirken Cu(I) varlığında dimerleşme gerçekleşmemiştir.



Şekil 2.17 Tirozinin yükseltgenmesiyle elde edilen ditirozin ve izoditirozin ürünleri (Ali vd., 2004)

Barreto ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada (2001) dopamin ve L-dopa MnO_2 ile reaksiyona sokulmuştur. Reaksiyon başlangıcında, 280 nm'de dopamin yada L-dopaya ait karakteristik bir band gözlenmiştir. Daha sonra ise 466 ve 473 nm'lerde sırasıyla aminokrom ve dopakrom oluşumunu gösteren bandlar izlenmiştir. Reaksiyon, siyah renkli ve çözünmeyen bir madde olan melanin oluşumu ile tamamlanmıştır (Şekil 2.18). L-dopa reaksiyonunda da aynı özellikler gözlenmiştir.



Şekil 2.18 Dopaminin oto-oksidasyonu (Barreto vd., 2001)

Dopamin ve MnO_2 arasındaki reaksiyon $Na_2S_2O_3$ varlığında ise farklı bir mekanizma ile gerçekleşmiş ve melanin oluşumu gözlenmemiştir. Başlangıçta 280 nm'de karakteristik dopamin bandı görülmüş, reaksiyonun ilerleyen aşamalarında bu band kaybolmuş ve 312 nm'de bir band gözlenmiştir. 597 nm'de ise küçük bir band izlenmiştir. $Na_2S_2O_3$ varlığında L-dopa ile MnO_2 arasındaki reaksiyonun, dopaminin yükseltgenmesine benzer bir reaksiyonla gerçekleştiği görülmüştür. Başlangıçta 280 nm'de L-dopa'ya ait karakteristik band gözlenmiş, birkaç dakika sonra ise 280 nm'deki bu band kaybolmuş ve 330 nm'de bir band meydana gelmiştir. 569 nm'deki omuz ve 600 nm'deki bandların bir mangan kompleksi oluşumunu gösterdiği bildirilmiştir.

2.6.4.3 Tirozinin Metal Kompleksleri

Aromatik amino asitlerden olan tirozin iki asidik grubunun yanı sıra yan zincirinde bir de fenolik hidroksi grubu içermektedir. Fenolik hidroksi grubu, gerek tirozinde ve gerekse meta tirozinde metal iyonlarıyla doğrudan koordinasyonda tercih edilmeyen bir konumdadır. Tirozinin $Mn(II)$, $Fe(II)$, $Fe(III)$, $Ni(II)$, $Cu(II)$, $Zn(II)$, $Cd(II)$, $Pb(II)$ ve $Hg(II)$ gibi birçok metalle yaptığı komplekslerin termodinamik bilgileri, spektral özellikleri ve kinetik sonuçları, fenilalanin için elde edilen sonuçlarla önemli ölçüde benzerlikler göstermektedir (Burger,

1990). Tirozin izomerlerinin bazı metal kompleksleri için termodinamik bilgiler Çizelge 2.9'da gösterilmiştir.

Çizelge 2.9 Tirozin izomerlerinin bazı metal kompleksleri için termodinamik bilgiler (Kiss ve Gergely, 1984)

Türler	Mn (II)			Cu (II)			Zn (II)		
	log β	ΔH	ΔS	log β	ΔH	ΔS	log β	ΔH	ΔS
o-tirozin									
[MHA] ⁺	13,47	-26	170	18,58	-43,8	208	14,59	-32,2	178
[MA]	-	-	-	-	-	-	6,49	2	131
[MH ₂ A ₂]	-	-	-	36,27	-98,2	364	29,99	-64,2	358
[MHA ₂] ⁻	17,8	-29	243	27,16	-75,3	267	21,33	-21	337
[MA ₂] ²⁻	7,7	-5	130	17,19	-50,5	159	11,78	12	266
m-tirozin									
[MHA] ⁺	12,72	-26	156	17,71	-45,6	186	14,10	-30,7	167
[MA]	-	-	-	-	-	-	5,76	7	135
[MH ₂ A ₂]	24,6	-51	300	34,53	-95,9	339	28,11	-64,6	321
[MHA ₂] ⁻	15,7	-28	206	25,32	-73,7	237	19,11	-35	248
[MA ₂] ²⁻	5,6	13	151	15,42	-47,5	136	9,75	3	224
tirozin									
[MHA] ⁺	13,08	-24	170	17,79	-44,5	191	14,22	-31,4	167
[MA]	-	-	-	-	-	-	6,08	6	136
[MH ₂ A ₂]	25,7	-48	331	34,64	-97,7	335	28,15	-67,0	314
[MHA ₂] ⁻	16,8	-25	237	25,32	-74,4	235	19,26	-36	248
[MA ₂] ²⁻	6,7	15	178	15,26	-50,0	124	9,97	4	204

I = 0,2 M KCl (25 °C), $\Delta H \pm 0,5-1,0 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta S \pm 1-4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

Tirozinin geçiş metalleri ile yaptığı komplekslerin yanı sıra lantanid grubundan bazı elementlerle yaptığı kompleksler de incelenmiştir. Farklı iyonik şiddetlerdeki kararlılık sabitleri Çizelge 2.10'da gösterilmiştir.

Çizelge 2.10 Tirozinin bazı lantanidlerle yaptığı komplekslere ait kararlılık sabitleri, 35°C (Sandhu, 1976)

Katyon	Sabit	I = 0,1	I = 0,2	I = 0,3
Gd(III)	log K ₁	4,92	4,84	4,77
	log K ₂	4,43	4,38	4,32
	log β ₂	9,35	9,22	9,09
Dy(III)	log K ₁	5,04	4,96	4,88
	log K ₂	4,57	4,51	4,45
	log β ₂	9,61	9,47	9,33
Er(III)	log K ₁	5,15	5,07	4,99
	log K ₂	4,80	4,75	4,70
	log β ₂	9,95	9,82	9,69
Yb(III)	log K ₁	5,35	5,27	5,19
	log K ₂	5,00	4,94	4,88
	log β ₂	10,35	10,21	10,07

Metal iyonu ile aromatik halka ve/veya hidrofobik aromatik halka arasındaki muhtemel etkileşimlerin yanı sıra katı fazda fenolik hidroksi grubu ile koordine haldeki su molekülü arasında bir hidrojen bağı oluşumu düşünülmüştür. Stereoseçiciliğe bağlı olarak elde edilen bulgular ışığında Cu(II)-L/D-tirozin sistemi için benzer zayıf etkileşimlerin çözelti fazında da mevcut olduğu kabul edilmiştir (Burger, 1990).

Bununla birlikte fenolik oksijen, bazı peptid komplekslerinde Cu(II) iyonuna doğrudan koordine olmakta ve birçok metaloproteinde metal-bağlama bölgesi olarak davranmaktadır. Yüksek pH'larda koordine olmayan fenolik hidroksi grubunda deprotonasyon meydana gelir. Deprotonasyon sırasında herhangi bir spektral değişimin gözlenmemesi çift dişli (bidentate) bağlanma formuna işaret etmektedir. Tirozin ve meta tirozinin aksine orto tirozindeki fenolik hidroksi grubu metal iyonu ile koordinasyonda tercih edilen bir konumdur. Yüksek pH'larda deprotonasyonla birlikte gözlenen spektral değişimler fenolat oksijeninin koordinasyonda doğrudan yer aldığı göstermektedir (Burger, 1990).

2.7 Potansiyometrik ve Spektrofotometrik Yöntemlerle pKa Değerlerinin Saptanması

Potansiyometrik ve spektrofotometrik yöntemle pKa değerlerinin saptanması ile ilgili çok değişik yöntemler bulunmaktadır (Reilley ve Sawyer, 1961; Albert, 1984). Birden fazla asidik-bazik grup taşıyan bir bileşik için çok sayıda iyonlaşma dengesi söz konusudur ve çoğu zaman bunların ayrı ayrı belirlenmesi zor olmaktadır.

Basit olarak bir HA asidinin iyonlaşma dengesi aşağıdaki gibidir:



Bu reaksiyonun denge sabiti

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad (2.13)$$

eşitliği ile verilir.

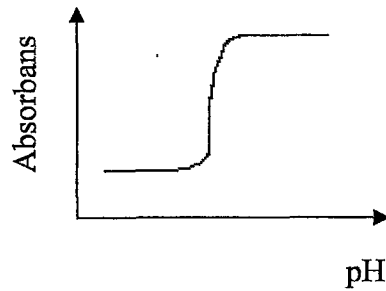
Hidrojen iyonu derişimi,

$$[\text{H}^+] = K_a \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]} \quad (2.14)$$

ile ifade edilebilir.

Potansiyometrik pH titrasyonlarında, ilave edilen baz yada asit hacmine karşı gelen pH değerleri grafiğe geçirilir. Buradan eğrilerin dönüm noktaları belirlenerek yarı nötralleşme noktalarına karşı gelen pH değerleri hesaplanır. Bu pH değerleri pKa değerlerine karşılık gelmektedir.

Spektrofotometrik olarak pKa değerlerinin saptanması için izobestik noktanın dışında absorbansın pH ile değişiminin büyük olduğu bir dalga boyunda ölçülen absorbanslar grafiğe geçirilir ve Şekil 2.19'daki gibi "S" şeklinde eğriler elde edilir.



Şekil 2.19 Bir HA asidinin absorbansının pH ile değişimi

Absorbansın pH ile değişmediği düzlükler % 100 asidik ve % 100 bazik formlara karşılık gelmektedir. Asidik ve bazik formların eşit olduğu, eğrinin orta noktasındaki pH değeri (2.14) eşitliğine göre pK_a değerini vermektedir.



3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1 Kimyasal Maddeler ve Çözeltiler

Tirozin (Merck), KMnO_4 (Horasan Kimya), NaOH (Riedel-de Haën), NH_3 (Merck), H_2SO_4 (Merck), HCl (Merck), Na_2CO_3 (Merck), Na_2SO_4 (Merck), $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck), $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck), $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Merck), $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Horasan Kimya), H_2O_2 (Merck), silikajel G/UV254 (Macherey, Nagel & Co.), CH_3OH , Nessler reaktifi, asetonitril, dioksan, glasiyel asetik asit, azot gazı (Habaş), distile su.

0,0022 M tirozin çözeltisinin hazırlanması:

0,040 g tirozin tartıldı ve bir miktar suyla çözüldü. Balonjojeye aktarılan çözeltinin hacmi suyla 100 mL'ye tamamlandı.

0,1 N KMnO_4 çözeltisinin hazırlanması ve ayarlanması:

Yaklaşık 3,16 g KMnO_4 az miktarda suyla çözüldü ve hacmi suyla 1 L'ye tamamlandı. Bir gün bekletilen çözelti kısa bir süre kaynama sıcaklığına kadar ısıtıldı ve soğuyuncaya kadar beklendi. Cam süzme krozesinden süzüldü ve koyu renkli bir şişede saklandı. KMnO_4 konsantrasyonunu ayarlamak için okzalik asit çözeltisi ile titre edildi. Titrasyon sonucu konsantrasyon 0,0978 N olarak bulundu.

1 N HCl çözeltisinin hazırlanması ve ayarlanması:

%37'lik HCl çözeltisinden 82,9 mL HCl bir balonjojeye alındı ve hacmi suyla 1 litreye tamamlandı. Asit konsantrasyonunu ayarlamak için 130°C 'de kurutulmuş 0,5214 g saf Na_2CO_3 tartıldı ve bir miktar suyla çözülüp fenolftalein ve metil oranj indikatörlüğünde 0.1 N HCl çözeltisi ile titre edildi. Titrasyon sonucu konsantrasyon 0,9838 N olarak bulundu.

1 N NaOH çözeltisinin hazırlanması ve ayarlanması:

40 g NaOH tartıldı ve bir miktar suyla çözüldü. Balonjojeye aktarılan çözeltinin hacmi suyla 1 litreye tamamlandı. Baz konsantrasyonunu ayarlamak için çözeltiden alınan 10 mL'lik bir kısım standart HCl çözeltisi ile titre edildi. Titrasyon sonucu konsantrasyon 0,9641 N olarak bulundu.

1 N H₂SO₄ çözeltisinin hazırlanması ve ayarlanması:

Derişik H₂SO₄'ten (%95-98'lik) 27,8 ml bir balonjojeye alındı ve hacmi suyla 1 litreye tamamlandı. Asit konsantrasyonunu ayarlamak için 130°C'de kurutulmuş 1 g saf Na₂CO₃ tartıldı ve bir miktar suyla çözölüp ve H₂SO₄ çözeltisi ile titre edildi. Titrasyon sonucu konsantrasyon 1,009 N olarak bulundu.

2 M Na₂SO₄ çözeltisinin hazırlanması:

14,2 g Na₂SO₄ tartıldı ve bir miktar suyla çözölüdü. Balonjojeye aktarılan çözeltinin hacmi suyla 50 mL'ye tamamlandı.

0,0256 M AlCl₃ çözeltisinin hazırlanması:

0,1545 g AlCl₃.6H₂O tartıldı ve bir miktar suyla çözölüdü. Balonjojeye aktarılan çözeltinin hacmi suyla 25 mL'ye tamamlandı. Kalitatif amaçlarla kullanıldığından kalibre edilmeden kullanılmıştır.

0,0256 M FeCl₃ çözeltisinin hazırlanması:

0,1729 g FeCl₃.6H₂O tartıldı ve bir miktar suyla çözölüdü. Balonjojeye aktarılan çözeltinin hacmi suyla 25 mL'ye tamamlandı. Kalitatif amaçlarla kullanıldığından kalibre edilmeden kullanılmıştır.

0,0256 M MnSO₄ çözeltisinin hazırlanması:

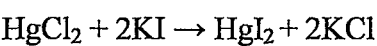
0,4326 g MnSO₄.H₂O tartıldı ve bir miktar suyla çözölüdü. Balonjojeye aktarılan çözeltinin hacmi suyla 100 mL'ye tamamlandı.

0,0097 M Cu(NO₃)₂ çözeltisinin hazırlanması:

0,2342 g Cu(NO₃)₂.3H₂O tartıldı ve bir miktar suyla çözölüdü. Balonjojeye aktarılan çözeltinin hacmi suyla 100 mL'ye tamamlandı.

Nessler belirtecinin hazırlanması:

6 g HgCl₂ ile 7,4 g KI'nın 50 mL suda çözeltileri hazırlanıp karıştırıldı.



(3.1)

Reaksiyon sonunda sulu faz atıldı ve dibe çöken HgI_2 üç kez suyla yıkanarak Cl^- iyonlarından uzaklaştırıldı. Çökelti üzerine 5,0 g KI ve biraz su eklenerek HgI_2 'nin kompleks vererek çözünmesi sağlandı.



Çözeltiye 20 g NaOH ve biraz su eklenerek 100 mL'ye tamamlandı ve koyu renkli bir şişede saklandı.

3.2 Aletler ve Diğer Gereçler

ATI Unicam UV2 marka UV-Vis spektrofotometre

Beckman marka 1 cm ışık yollu kuvarz küvet

Mattson 1000 marka FTIR spektrometre

Schott Gerate CG 818 dijital pH-metre, pH-metrenin kalibrasyonunda kullanılan tampon çözeltiler: pH 4,01 (Potasyum hidrojen ftalat, 25°C, Merck); pH 7,00 (Potasyum dihidrojen fosfat / di-Sodyum hidrojen fosfat, 25°C, Merck)

Metrohm marka 9100 Herisau kombine cam elektrot

Chiltren Hotplate H 531 magnetik karıştırıcı

Nüve NF 615 santrifüj cihazı

Gec Avery VA304 hassas terazi

Philip Harris etüv (20-240°C)

Schott Duran ve Robu-Glas marka süzgeç kroze, por.3, 4

NMR analizleri ve elementel analizler TÜBİTAK Ankara Test ve Analiz Laboratuvarlarında yaptırılmıştır (Bruker Avance DPX-400, 400 MHz High Performance Digital FT-NMR spektrometre; LECO CHNS-932 Elementel analiz cihazı).

İnce tabaka kromatografisi çalışmalarında 6,5x16 cm ebatında cam plakalar ve solvent tankı olarak da büyük silindirik bir kavanoz kullanılmıştır.

3.3 Materyal ve Metod

Bu çalışmada $KMnO_4$ - tirozin oranı 1/5, 2/5 ve 3/5 olacak şekilde hazırlanan karışımlar azot atmosferinde reaksiyona sokulmuştur. Bunun için reaksiyon kabına konulan 50 mL suyla karıştırılan 0,008 mol (1,4480 g) tirozin üzerine bir ayırma hunisi içinde bulunan $KMnO_4$ ($KMnO_4$ -tirozin oranı 1/5, 2/5 ve 3/5 için sırasıyla 0,0016 mol (0,2528 g), 0,0032 mol (0,5056 g), 0,0048 mol (0,7584 g)) su ile birlikte sürüklenerek reaksiyona sokulmuş, katı ve

çözelti fazındaki ürünler reaksiyonların değişik aşamalarında birçok analitik yöntemle tayin edilmiştir.

Potasyum permanganatın yükseltgen olarak kullanıldığı reaksiyonlarda, asidik koşullarda Mn(II), nötral ve bazik ortamlarda Mn(IV) basamağına kadar indirgendiği bilinmektedir. Kuvvetli kompleks yapıcı bileşikler varlığında diğer ara yükseltgenme basamakları da elde edilebilmektedir. Bu çalışmada, reaksiyonun belirli aşamalarında çözeltinin pH'sı değiştirilerek manganın değişik yükseltgenme basamaklarının elde edilmesi ve pH'nın tirozinin yükseltgenmesi üzerindeki etkisinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Ayrıca tirozin miktarı sabit tutularak $KMnO_4$ miktarları değiştirilmiş ve reaksiyonların stokiyometrisi belirlenmeye çalışılmıştır.

Reaksiyonlar sonucu katı ve sulu fazdaki ürünler ayrılarak gravimetrik, potansiyometrik, UV-görünür bölge spektrofotometrisi, FTIR, NMR, elementel analiz yöntemleriyle analiz edilmiştir. Reaksiyonlar sırasındaki spektral değişimler UV-görünür bölge spektrofotometrisi ile izlenmiştir.

3.3.1 UV-Görünür Bölge Spektrofotometrisi

$KMnO_4$ ve tirozin, çalışılan tüm mol oranlarında hızlı bir reaksiyon vermektedir. Tirozinin sudaki çözünürlüğü çok küçük olduğundan heterojen reaksiyon koşulları söz konusudur. Hızlı ölçüm yapabilecek imkanlar olmadığından reaksiyonun bu aşaması spektrofotometrik olarak incelenememiştir.

Reaksiyonların bu aşamasından sonra karışımların asitlendirilmesiyle de hızlı bir reaksiyon olmakta, katı fazdaki mangan türünün çözünerek çözeltiliye geçtiği gözlenmektedir. Katı ve sulu faz ayrılarak herbiri spektrofotometrik olarak incelenmiştir. Katı ve sulu faz spektrofotometrik pH titrasyonlarıyla da incelenmiş, belli dalgaboylarındaki absorbans değerlerinin pH ile değişiminden yararlanılarak ortamdaki türlerin görünür pKa değerleri belirlenmiştir. Bunun yanı sıra türleri karakterize etmek amacıyla bölüm 2.7'deki gibi bu fazların bazı metal iyonlarıyla reaksiyonları da spektrofotometrik olarak izlenmiştir. Gerek tirozin gerekse reaksiyon ürünleri birden fazla asidik-bazik grup taşımaktadır. Dolayısıyla çok sayıda iyonlaşma dengesi söz konusudur ve bunların ayrı ayrı belirlenmesi güçtür.

3.3.2 FTIR Spektroskopisi

Reaksiyonun değişik aşamalarında elde edilen katı fazlar süzülerek ayrılmış, suyla yıkama ve kurutma işlemlerinden sonra KBr diskleri halinde spektrumları kaydedilmiştir. Reaksiyonların ilk aşamasında elde edilen ve muhtemelen Mn(IV) basamağında mangan türü içeren çökeltilelerle çalışılırken, ölçümler mümkün olduğunca hızlı bir şekilde yapılarak KBr ile olası bir reaksiyon önlenmeye çalışılmıştır. Bu çökeltiler büyük oranda, şiddetli absorpsiyon bandlarına sahip tirozin yada tirozin türevleri içeren bileşikler içerdiğinden elde edilen spektrumlar tirozinin sahip olduğu FTIR spektrumları ile hemen hemen aynı olmaktadır. Bu nedenle KBr ile bir etkileşim olup olmadığı anlaşılamamaktadır. Ayrıca spektrumun yaklaşık olarak $400-700\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde mangan türüne ait olan bazı pikler gözlenmesine rağmen bu bölge daha ayrıntılı olarak çalışılmamıştır.

Sulu faz, suyla karışan ve karışmayan bir çok organik çözücüyle muamele edilmesine rağmen herhangi bir organik ürün ekstrakte edilememiştir. Bu nedenle inorganik tuzlar içeren sulu fazın doğrudan FTIR spektrumları alınamamıştır. Daha önce hazırlanan KBr diskleri üzerine birkaç damla çözelti damlatıldıktan sonra kurutulan KBr disklerinin spektrumları alınmıştır. Ancak, inorganik tuzlardan kaynaklanan şiddetli pikler nedeniyle bu çalışmalardan organik yapı hakkında bilgi edinilememiştir.

Asidik ortamda elde edilen çözeltilerin ayrılmasından sonra çözeltide zamanla meydana gelen çökeltiler veya çözeltinin bazik hale getirilmesiyle oluşan çökeltiler ise incelenmiştir. Çökeltilerin farklı iyonik formlarını incelemek üzere HCl ve NaOH ile muamele edilmiş, kurutulan çökeltilerin FTIR spektrumları alınmıştır.

3.3.3 NMR Spektroskopisi

Elde edilen çökeltilerin döteryumlanmış mineral asitlerde spektrumlarının alınması düşünülmüş, fakat bu çözücüler bulunamadığından çökeltilerin NaOH çözeltisi ilavesiyle suda çözünür formları hazırlanarak suyu buharlaştırılmış ve D_2O içindeki ^1H NMR spektrumları kaydedilmiştir. Bu şekilde aromatik halka ve alkil zincirindeki protonlar gözlenebilmiştir. Fenol ve karboksil grubuna ait protonlar ise gözlenememiştir.

^{13}C NMR spektrumları da çökeltilerin sodyum formları hazırlanarak D_2O içinde kaydedilmiştir. Bu spektrumlardan aromatik, alifatik ve karboksilik asit gruplarının karbon atomlarına ait pikler elde edilmiştir.

Alkil zinciri üzerindeki metilen, $-\text{CH}_2$, grubunda yükseltgenme sonucu $-\text{CH}$ grubu oluşup oluşmadığını tayin etmek için DEPT 135 tekniğinden yararlanılmıştır. Bu teknikte CH_3 ve CH karbonları için spektrumda pozitif yönde pikler elde edilirken CH_2 grubu negatif yönde pik vermektedir.

3.3.4 Elementel ve Gravimetrik Analizler

Reaksiyonların sonunda, asidik ortamda elde edilen çökeltilerin C,H ve N yüzdeleri elementel analizleri yapılarak tayin edilmiştir. Elde edilen çökeltiler süzülüp suyla birkaç kez yıkanarak tartılmış ve elementel analizi yapılmıştır. Diğer analiz yöntemleri ile elde edilen sonuçlarla birlikte oluşan ürünlerin miktarları hesaplanarak reaksiyonların stokiyometrisi bulunmaya çalışılmıştır. Reaksiyonların diğer aşamalarında da elde edilen sonuçlar, reaksiyonların stokiyometrisinin bulunması amacıyla değerlendirilmiştir.

Reaksiyonların sonlandırıldığı asidik koşullarda, ortamdaki manganın tümü çözeltide kalmaktadır. Reaksiyonların ilk aşamasında, asit ilavesine başlanmadan önce ise manganın bir kısmı çökeltilerde kalırken bir kısmı çözeltide bulunmaktadır. Bu durumda çözeltideki yada çökeltilerdeki mangan miktarı Volhard-Wolf metodu (Baykut vd., 1987) ile tayin edilmiştir. Bunun için çözeltiden veya çökeltilerden belli bir miktar alınarak önce bek alevinde, daha sonra H_2SO_4 ve H_2O_2 ilavesiyle kuruluğa kadar kızdırılmıştır. Kızdırma işlemine beyaz yada hafif pembe renk kalıncaya kadar devam edilmiştir. Gerektiğinde bir miktar daha H_2SO_4 ve H_2O_2 ilavesiyle manganın $2+$ değerlikli hali elde edilmiştir. Soğuduktan sonra su ile çözülen kalıntı balonjojede belli bir hacme tamamlanmıştır. Buradan alınan belirli bir kısma 2-3 spatül ZnO eklenerek ısıtılmış ve standart $0,0978 \text{ N KMnO}_4$ ile titre edilmiştir. Mangan miktarı aşağıdaki formülle bulunmuştur:

$$m_{\text{Mn}} = S \times N \times \frac{55}{2} \times \frac{3}{5} \quad (3.3)$$

S : KMnO_4 sarfiyatı , m_{Mn} : Mangan miktarı (mg), N : KMnO_4 'ın normalitesi

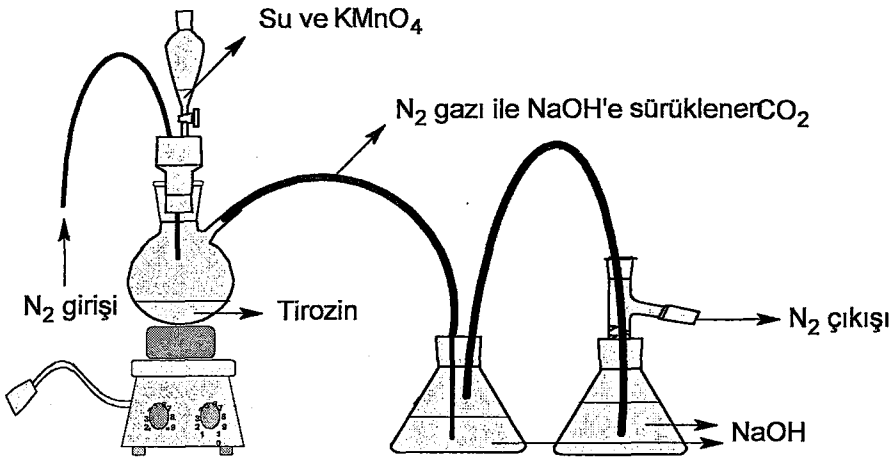
3.3.5 İnce Tabaka Kromatografisi

Katı ve sulu fazdaki ürünlerin ayrılarak tanımlanması amacıyla ince tabaka kromatografisi yöntemi ile çalışmalar yapılmıştır. Bunun için elde edilen çökeltiler uygun bir çözücüde çözülerek silikajel kaplı plakalara ekilmiş ve literatürdeki bazı çalışmalardan faydalanarak (Sharma vd., 1998) hazırlanmış değişik solvent karışımlarında (glasiyel asetik asit, metanol, su (0,5:50:50); metanol, amonyak, su (100:0,5:5); kloroform, metanol, su (80:30:5)) incelenmiştir. Sulu fazlar ise doğrudan plakalar üzerine tatbik edilerek inceleme yapılmıştır.

Sulu faz ile yapılan çalışmalar sonucunda çalışılan solvent karışımlarında durucu faz üzerinde alıkonulan herhangi bir ürün tespit edilememiş, maddeler çözücünün ilerlediği sınıra kadar sürüklenmiştir. Lekeler UV ışık altında belirlenmiştir. Dolayısıyla sulu fazdaki ürünlerin ters faz kromatografik koşullarda ayrılacakları düşünülmüş ancak bu tür bir çalışma yapmak mümkün olmamıştır.

3.3.6 CO₂ Tayini

Reaksiyonlarda açığa çıkan CO₂ miktarı Şekil 3.1’de gösterilen düzencele nicel olarak tayin edilmiştir. Bunun için oluşan CO₂, azot gazı ile sürüklenerek standart 0,9641 N NaOH çözeltisinden geçirilmiş ve baz çözeltisinin aşırısı standart HCl çözeltisi ile titre edilmiştir. Ayrı bir denemede belirli bir miktar saf Na₂CO₃ asitlendirilerek açığa çıkan karbondioksit NaOH çözeltisinden geçirilmiş ve yöntemin güvenilirliği test edilmiştir. Bu amaçla yapılan bir çalışmada 0,5075 g Na₂CO₃’tan açığa çıkan CO₂ %9,6 hata ile tayin edilebilmiştir.



Şekil 3.1 KMnO₄-tirozin reaksiyonlarında CO₂ tayini için kullanılan düzenek

3.3.7 NH₃ Tayini

Deaminasyon sonucu oluşması muhtemel olan amonyak (veya tuzları) Nessler belirteci vasıtasıyla nitel olarak kontrol edilmiştir (Baykut, 1981). Ortamda mangan iyonlarının bulunması bazik ortamda çökelmeye neden olduğundan bu tayinlerde zorluklarla karşılaşmıştır. Örneklerin destilasyonu ile NH₃ gazının açığa çıkarılması ise ürünlerin termal olarak bozulması olasılığı nedeniyle denenmemiştir. Çözeltilerde kuvvetli bazik ortamda mangandan ileri gelen gri renkli çökelmeler gözlenmiştir. NH₃ varlığını kanıtlayan kırmızı-kahverenkli kompleksin oluşmaması reaksiyon ürünü olarak NH₃ oluşmadığını göstermektedir. Çözeltilerdeki mangan miktarıyla eşdeğer miktarda mangan ve tirozin içeren sentetik karışımlar üzerine değişik miktarlarda NH₃ ilave edildiğinde kırmızı-turuncu kompleks oluşumunun gözlenmesi, KMnO₄ ve tirozin arasındaki reaksiyonlarda NH₃ oluşmadığını göstermektedir.



4. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

4.1 Asitlendirme Öncesi Reaksiyonların İncelenmesi

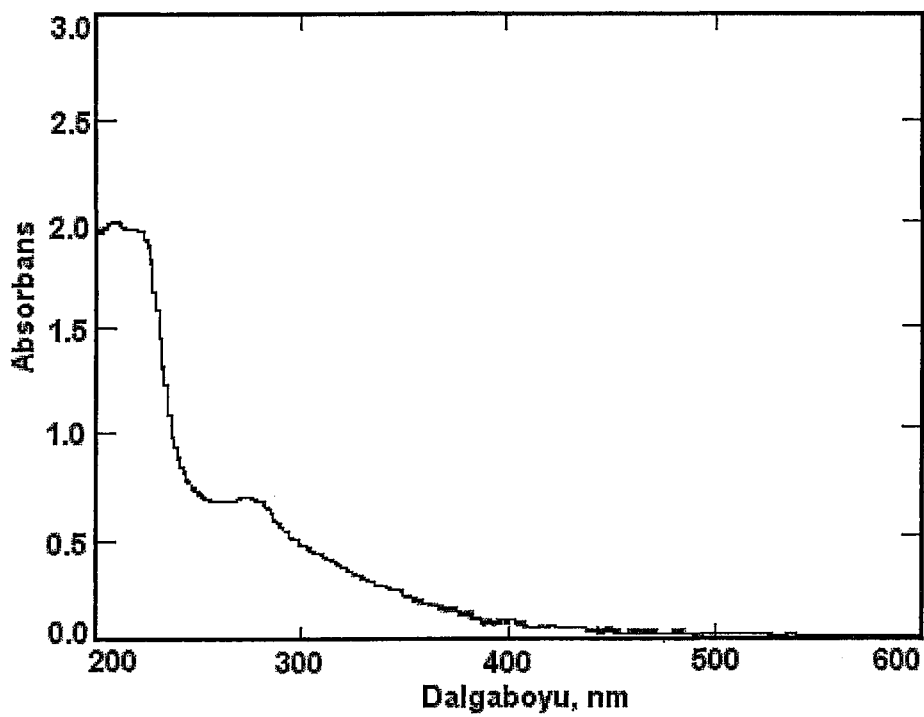
Bütün KMnO_4 -tirozin karışımlarında hızlı bir reaksiyon sonucu KMnO_4 indirgenmekte, kahverenkli hacimli çökeltinin üzerinde 1/5 karışımlarında daha sarı renkli olmak üzere sarı-turuncu çözelti elde edilmektedir. Karışımın başlangıç pH değeri 6,5-7,0 olarak ölçülmüş, reaksiyon sonrası pH 9 civarına yükselmiştir. pH'daki bu değişimin, potansiyometrik pH titrasyonları ve CO_2 ölçümleriyle de tespit edilen karbonat türlerinin oluşumundan ileri geldiği anlaşılmaktadır. Tirozin pH 9 civarında çözünmeye başladığından (Guenther, 1991) sulu çözeltilerde kalmasını önlemek için karışımların pH'sı seyreltik H_2SO_4 çözeltisiyle 7 civarına getirilmiştir. Elde edilen çökelti miktarı ile katı ve sulu fazda kalan mangan miktarları Çizelge 4.1'de gösterilmiştir. Bütün KMnO_4 -tirozin karışımlarında, ortamdaki manganın yaklaşık olarak %90'ı bu pH koşullarında çökeltide kalmaktadır.

Çizelge 4.1 1/5, 2/5 ve 3/5 oranındaki KMnO_4 -tirozin karışımlarında çökelti miktarları ile çökeltilerdeki mangan miktarı ve yüzdesi

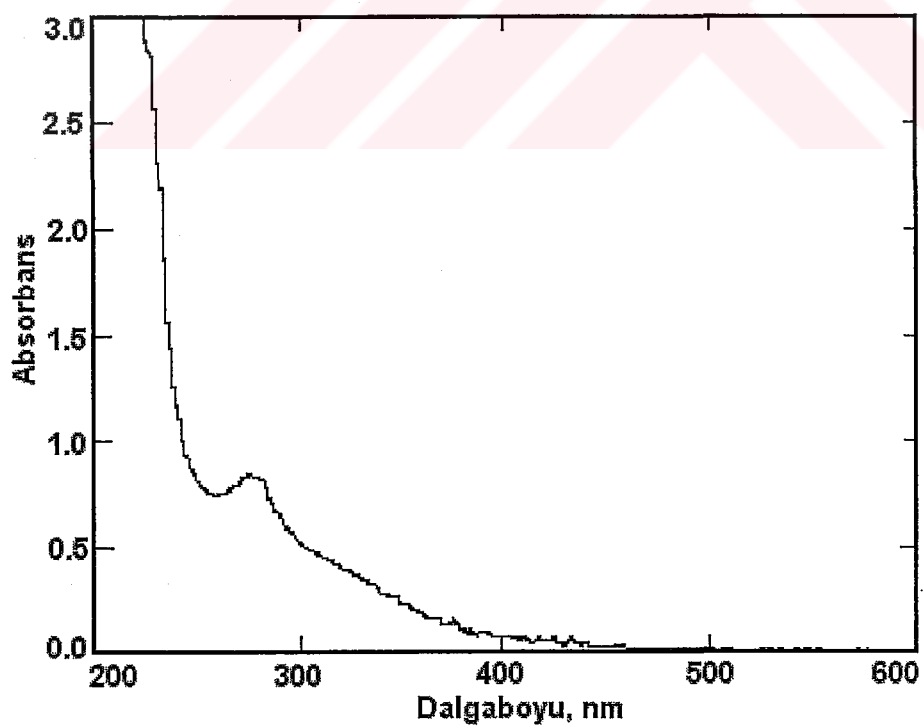
KMnO ₄ / Tirozin miktarı mol / mol ; g / g	Çökelti miktarı (g)	Çökeltideki mangan miktarı (mol)	Çökeltideki Mn (g)
			$\frac{\text{Çökeltideki Mn (g)}}{\text{Karışımdaki Mn (g)}} \times 100$
1/5 (0,0016 / 0,0080) ; (0,2528 / 1,4480)	1,4473	0,00139	87
2/5 (0,0032 / 0,0080) ; (0,5056 / 1,4480)	1,6372	0,00295	92
3/5 (0,0048 / 0,0080) ; (0,7584 / 1,4480)	1,8093	0,00449	93

4.1.1 Sulu Fazın İncelenmesi

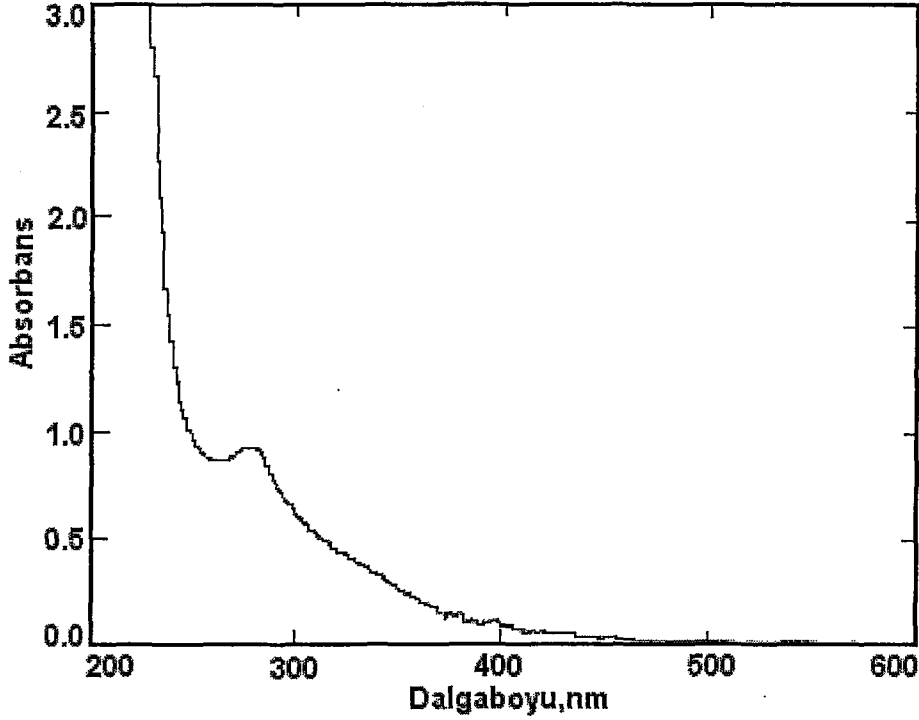
Bu koşullarda katı ve sulu fazlar süzülerek ayrılmış ve sulu fazın UV-görünür bölge spektrumları kaydedilmiştir (Şekil 4.1.a.b.c). Bütün reaksiyonlar için reaksiyonun bu aşamasında elde edilen çözeltiler benzer spektral özellikler göstermektedir. Absorbans değerlerindeki farkların, ortamdaki mangan miktarından yada tirozinin suda çözünür yükseltgenme ürünlerinin miktarındaki farktan kaynaklandığı söylenebilir.



(a)



(b)

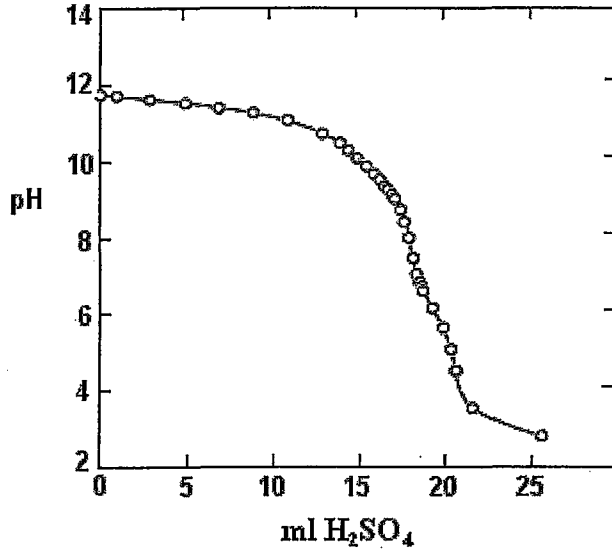


(c)

Şekil 4.1 (a) 1/5, (b) 2/5, (c) 3/5 oranında KMnO_4 -tirozin içeren karışımlarda nötral bölgede elde edilen sulu fazların UV-görünür bölge spektrumları, $I=0,15$ (Na_2SO_4)

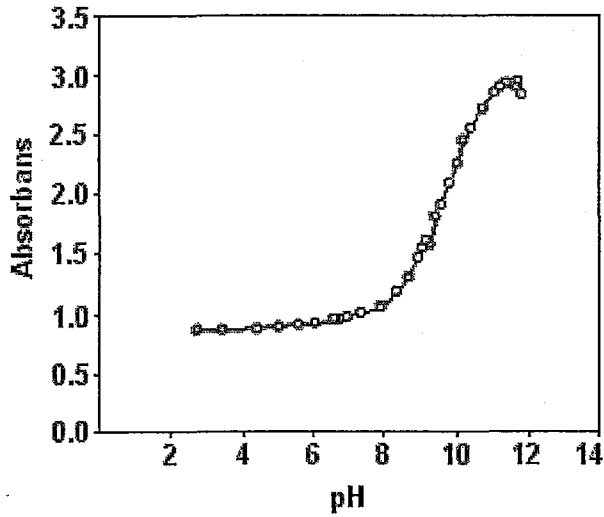
Bu spektrumlardan reaksiyonun bu aşamasında tirozinin fenolik grubunun yükseltgenmesi yada L-dopa oluşumunu takiben kinon tipi yükseltgenme ürünlerinin oluşmadığı sonucu çıkarılabilir. Zira, kinon grubunun 400 nm civarında şiddetli absorpsiyon bandına sahip olduğu bilinmektedir (Sugumaran, 2000).

Bu çözeltilerdeki reaksiyon ürünleri hakkında daha fazla bilgi sahibi olmak amacıyla çözeltilerin potansiyometrik ve spektrofotometrik pH titrasyonları yapılmıştır. Potansiyometrik titrasyonlarda, dekarboksilasyon reaksiyonu sonucu oluşan karbonat türlerine de karşılık gelen dönüm noktaları (Şekil 4.2) elde edilmektedir.

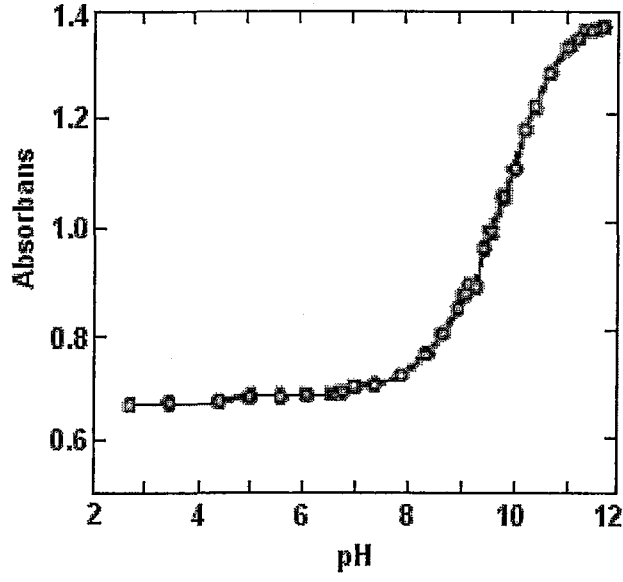


Şekil 4.2 1/5 oranında KMnO₄-tirozin karışımı için potansiyometrik titrasyon eğrisi
I=0,15 (Na₂SO₄)

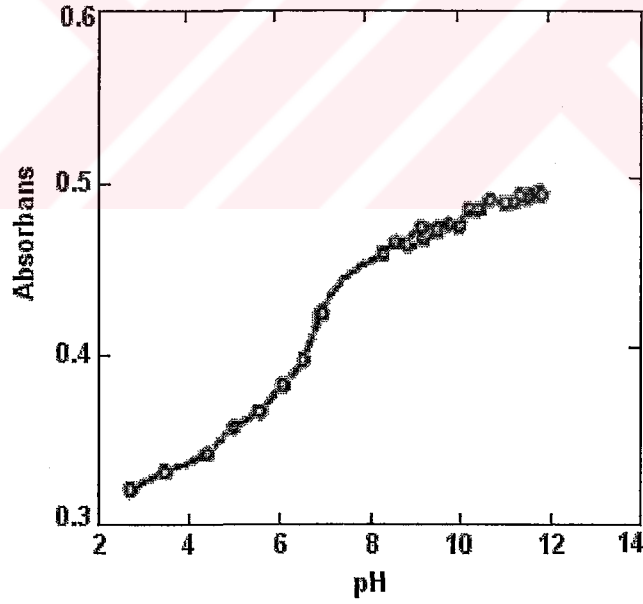
Süzüntüler asidik ortamda, 200 nm'nin üzerinde ve 276 nm'de maksimum absorpsiyona sahipken, bazik ortamda 292 nm'de maksimum absorpsiyon göstermektedir. Bu fenolik bileşiklerin karakteristik özelliğidir (Skoog vd., 1992). Spektrofotometrik pH titrasyonlarında görüldüğü gibi 250, 292 ve 330 nm'deki absorbans değerleri pH'ya karşı grafiğe geçirildiğinde, ortamdaki türlerin değişik iyonik formları arasındaki bu geçişleri gösteren dönüm noktaları gözlenmektedir (Şekil 4.3.a.b.c). Bu eğrilerin 1. türev eğrileri çizilerek elde edilen maksimumlara karşı gelen pKa değerleri saptanmıştır.



(a)



(b)



(c)

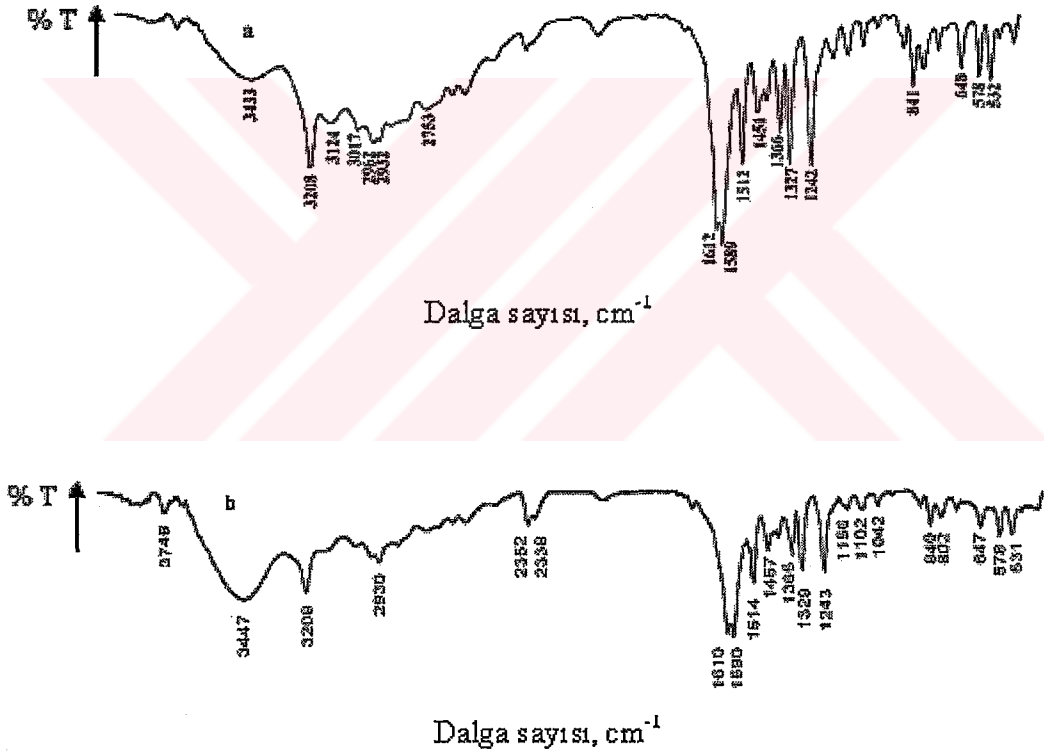
Şekil 4.3 1/5 KMnO_4 -tirozin karışımı için (a) 250 nm, (b) 292 nm, (c) 330 nm için pH-absorbans grafikleri, $I=0,15$ (Na_2SO_4)

1/5 karışımı için bu grafiklerden pH 10,1 ve 9,3'de fenolik -OH ve amin gruplarının pKa değerlerine karşılık gelen belirgin dönüm noktaları elde edilmektedir. pH 6,88'de elde edilen ve 330 nm'deki pH-ABS grafiğinden daha belirgin bir şekilde gözlenebilen dönüm noktasının

imin ($\text{HC}=\text{N}$) grubuna karşı geldiği tahmin edilmektedir (Szpoganicz vd., 2002). Süzüntüdeki türlerin miktarı konusunda kesin bir bilgi elde edilememesine rağmen Şekil 4.1’de görülen spektrumlardan, bütün karışımlarda süzüntüdeki ürünlerin benzer olduğu sonucu çıkartılabilir.

4.1.2 Katı Fazın İncelenmesi

Reaksiyonların bu aşamasında elde edilen çöktellerin FTIR spektrumları çöktelerde tirozin bulunduğunu göstermektedir. Fakat bunun miktarı ortamda mangan türünün de olması nedeniyle tayin edilememiştir. Çökelti derişik H_2SO_4 ile asitlendirilmiş ortamda H_2O_2 ile reaksiyona sokulduğunda muhtemelen mangan dioksit olan kısım oksijen çıkışıyla çözünmektedir ve beyaz çökelti elde edilmektedir. Bütün bu çökteller tirozin ile aynı FTIR spektrumunu vermektedir (Şekil 4.4.a.b).



Şekil 4.4 (a) Tirozinin FTIR spektrumu (b) Reaksiyonların ilk aşamasında elde edilen ve mangan türlerini de içeren çöktellerin FTIR spektrumu

Çöktideki manganın yükseltgenme basamağı çok belli olmamasına rağmen çöktideki gri renkli kısmın kuvvetli asidik ortamda H_2O_2 ile indirgenerek çözünmesi reaksiyonun bu aşamasında permanganatın Mn(IV) basamağına indirgenliğini göstermektedir. Çizelge 4.1’den de görüldüğü gibi ortamdaki manganın büyük bir kısmı (\sim % 90) çöktide

bulunmaktadır. Ayrıca elde edilen çökeltilerin FTIR spektrumlarından kinon tipi ürünlerin var olmadığı anlaşılmaktadır.

4.2 Asitlendirme Sonrası Reaksiyonların İncelenmesi

Reaksiyonların bu aşamasında elde edilen karışımlar, katı ve sulu fazlar birbirinden ayrılmadan pH yaklaşık 2,5 oluncaya kadar H_2SO_4 ile asitlendirilmiş ve oluşan karbondioksit miktarı (Çizelge 4.2) bölüm 3.3.6'da anlatılan metodla tayin edilmiştir. $KMnO_4$ miktarı artırıldığında elde edilen çökelti miktarı azalmaktadır. 3/5 karışımında elde edilen çökelti miktarının azalması suda çözünür dekarboksilasyon ürünlerinin daha fazla meydana geldiğine işaret etse de 3/5 karışımlarında tayin edilen CO_2 miktarı bunu doğrulamamıştır.

Çizelge 4.2 Farklı mol oranlarında $KMnO_4$ - tirozin içeren karışımlarda asitlendirme sonrası meydana gelen CO_2 ve çökelti miktarları

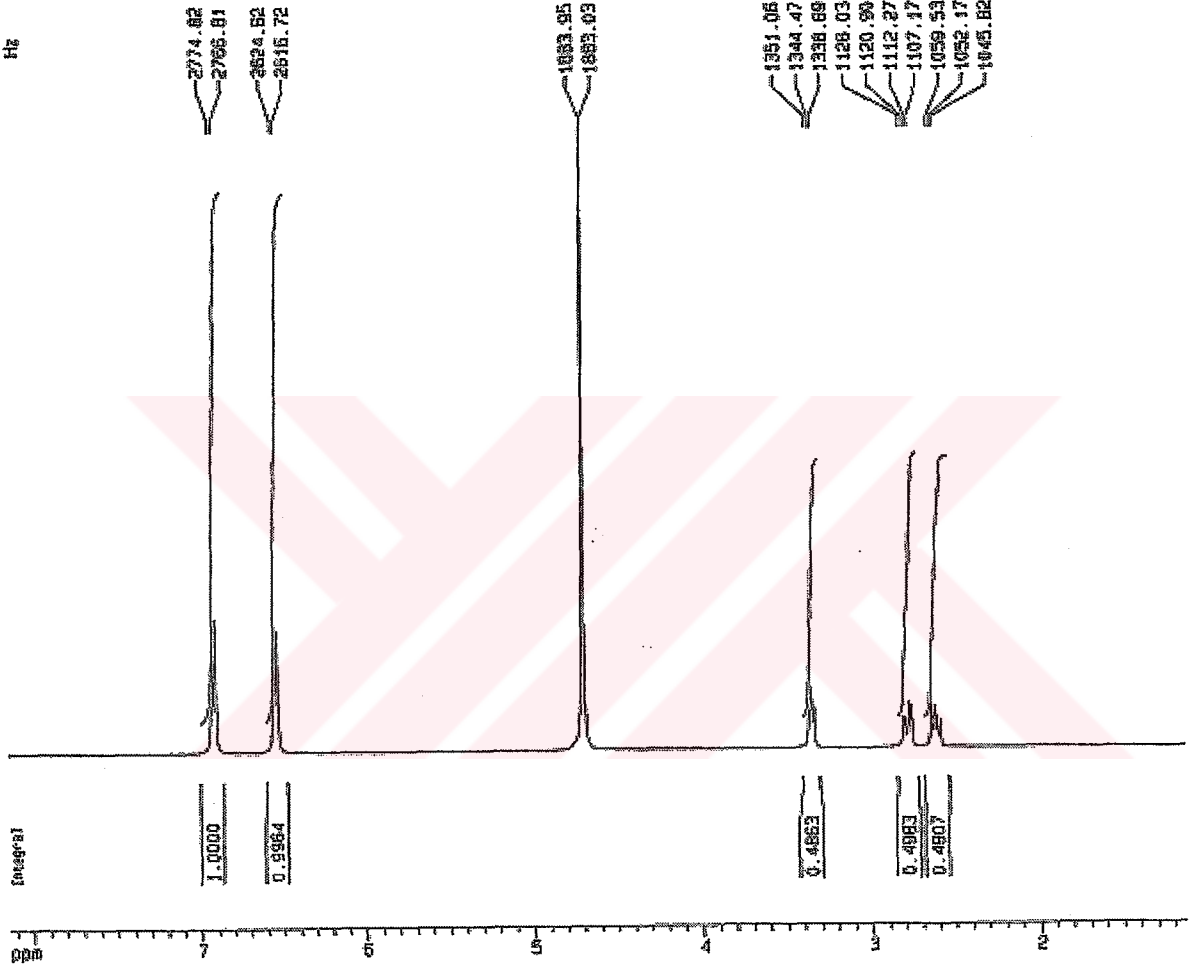
$KMnO_4$ -Tirozin oranı	Çökelti miktarı (g)	CO_2 miktarı (mol)
1/5	1,15-1,17	0,00160
2/5	1,02-1,04	0,00262
3/5	0,81-0,86	0,00206

Reaksiyonların sonlandırıldığı bu pH koşullarında ortamdaki manganın tamamı sulu fazda kalmaktadır. Bu şartlarda elde edilen katı ve sulu fazlar incelenerek reaksiyon ürünleri aydınlatılmaya çalışılmıştır.

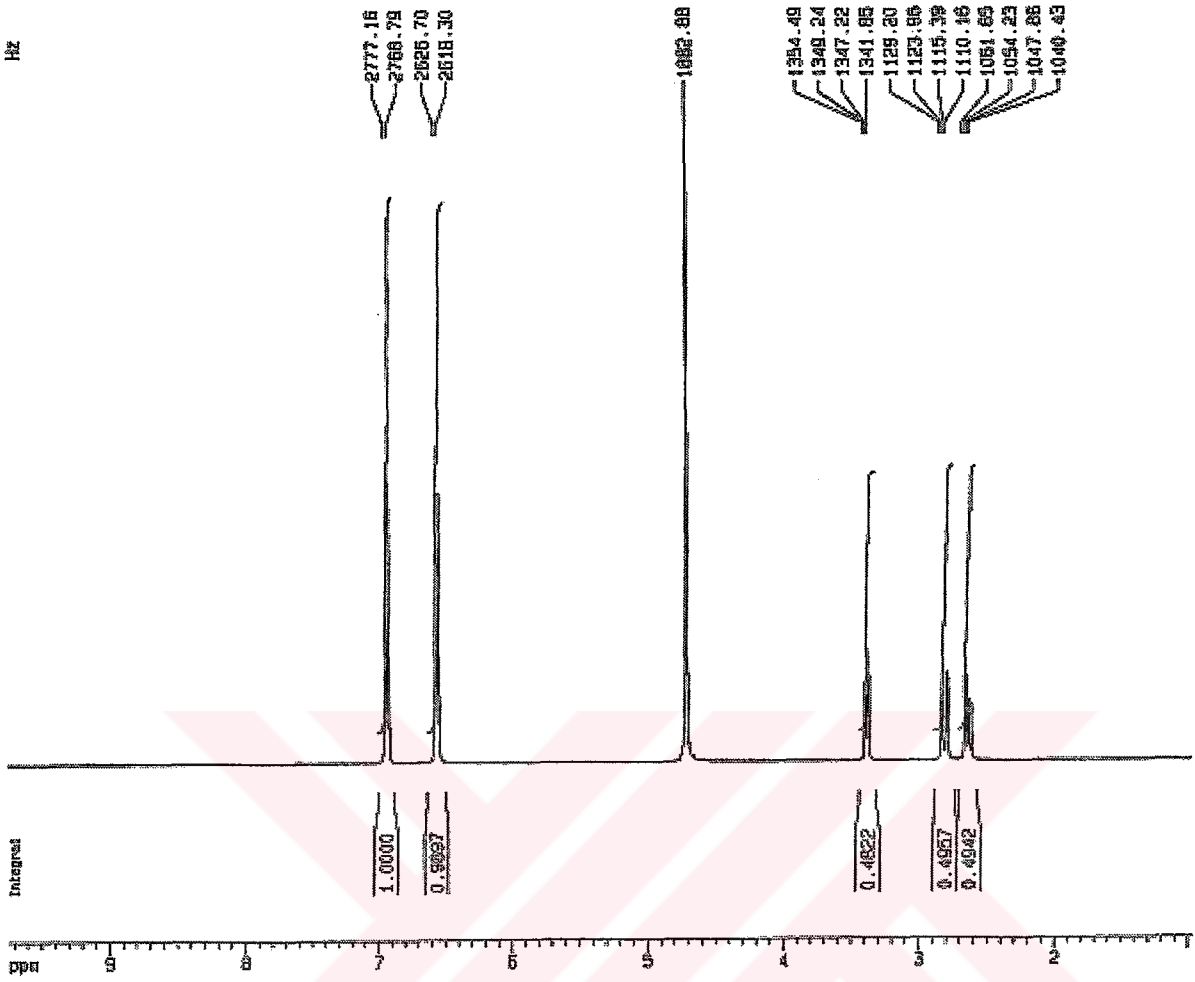
4.2.1 Katı Fazın İncelenmesi

Katı fazlar süzülerek ayrılmış, suyla yıkanarak $110^\circ C$ 'de kurutulmuştur. Bütün $KMnO_4$ -tirozin karışımları için elde edilen çökeltiler tirozin ile aynı FTIR spektrumuna sahiptir. Çökeltilerin ve tirozinin $Cu(II)$ /ligand oranı $\frac{1}{2}$ oranındaki çözeltilerinin UV-görünür bölge spektrumları da aynıdır ve literatürde (Kiss ve Gergely, 1984) verilen değerlere uygun olarak 611-613 nm'de maksimum absorpsiyona sahiptirler. Ancak çökeltiler az miktarda ileri yükseltgenme ürünleri içermektedir. Bu kırmızı-kahverengi ileri yükseltgenme ürünleri pH 8,0-8,5 civarında çözülerek ayrılmakta ve beyaz renkli çökeltiler elde edilmektedir. 2/5 ve 3/5 oranındaki $KMnO_4$ -tirozin karışımlarında bu kırmızı-kahverengi ürünün ayrılması zorlaşmaktadır.

Bu sonuç KMnO_4 oranının artırılmasıyla, alifatik ve aromatik yapıda daha ileri yükseltgenmeler sonucu siklik yapıda, daha büyük ve az çözünür moleküler yapıların meydana gelmesi şeklinde yorumlanmıştır. 1/5 karışımlarında elde edilen bu beyaz çökeltinin ^1H NMR spektrumu kaydedilmiştir (Şekil 4.5). Spektrumlar tirozinin ^1H NMR spektrumuyla aynıdır (Şekil 4.6).

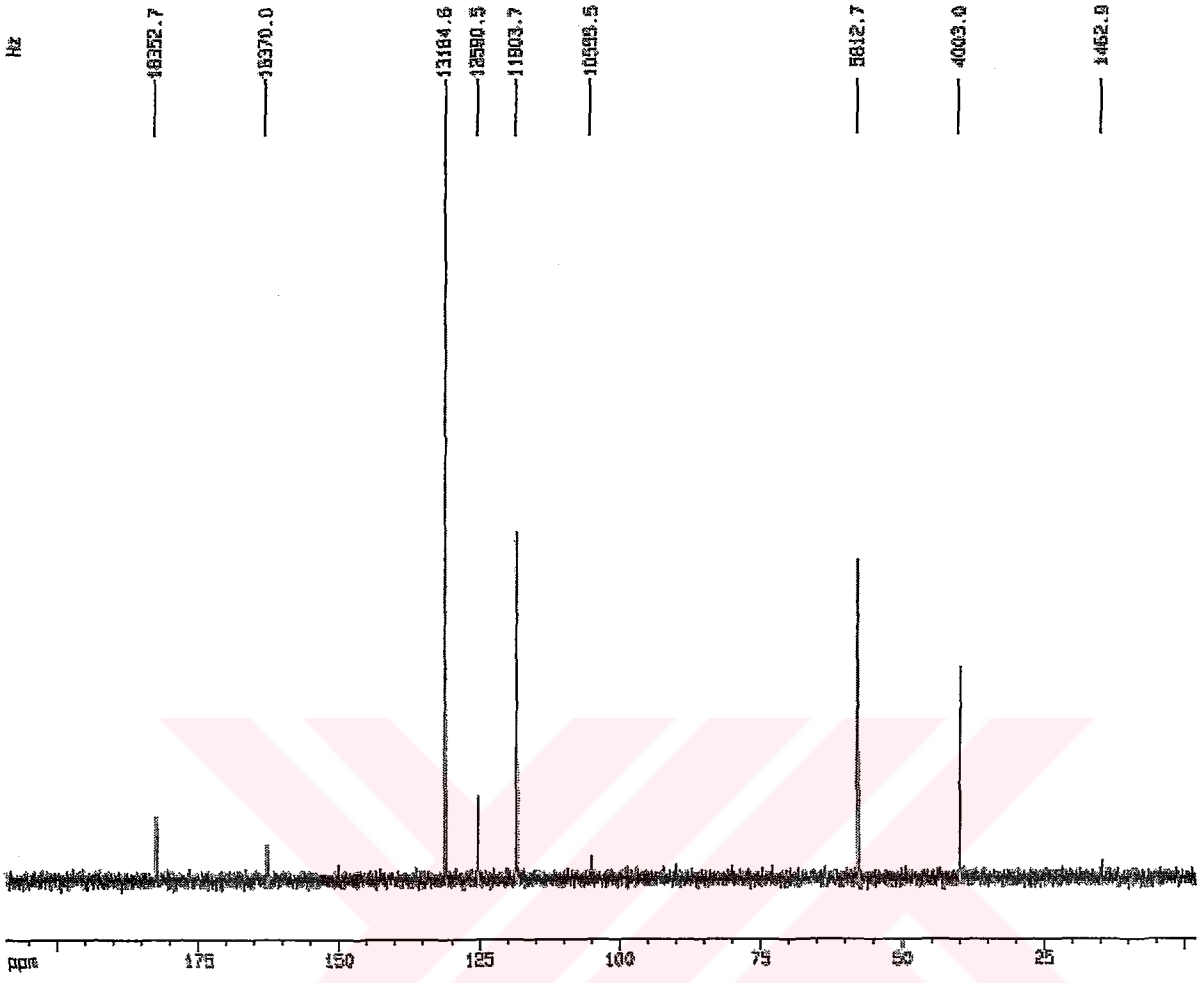


Şekil 4.5 1/5 karışımındaki çökeltiden elde edilen beyaz çökeltinin ^1H NMR spektrumu

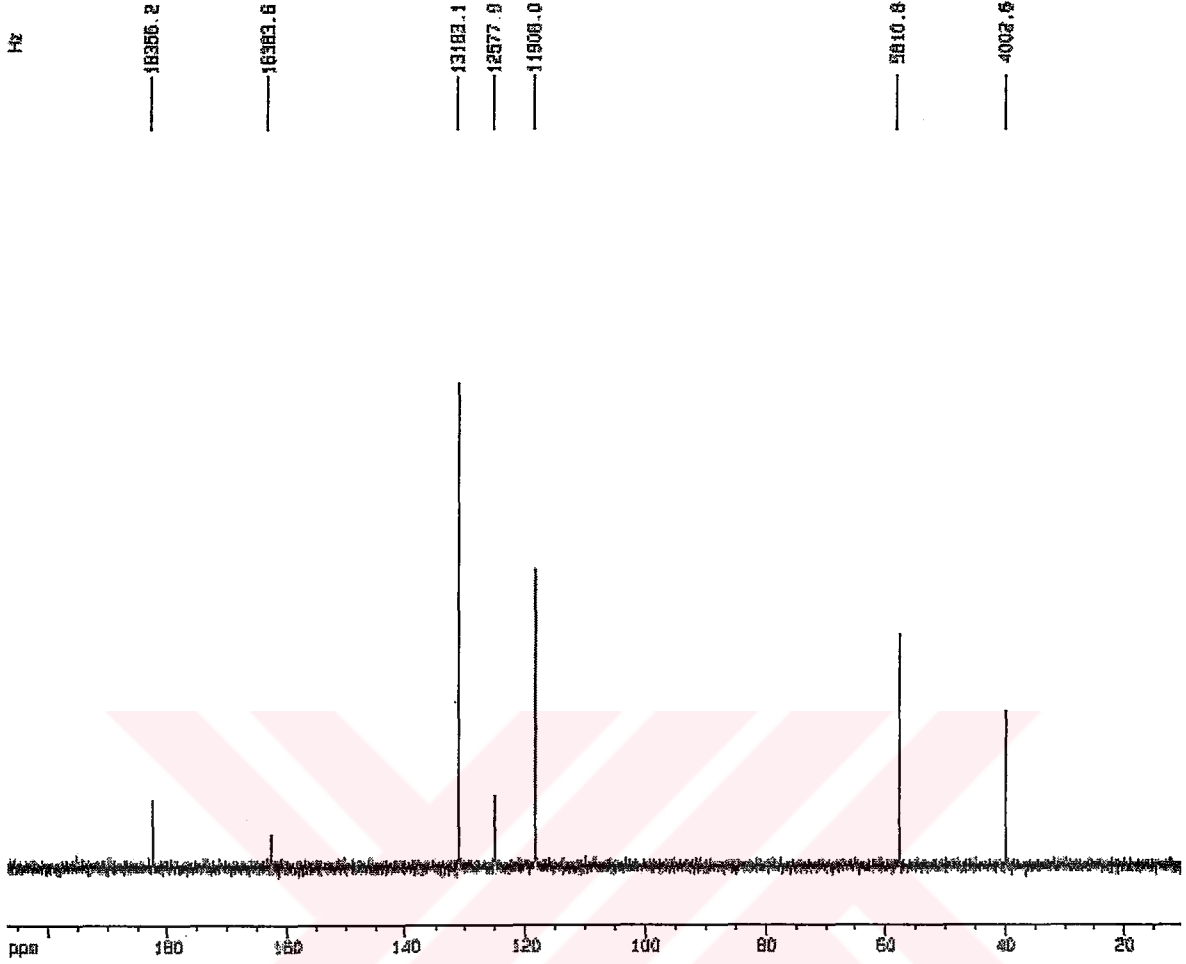


Şekil 4.6 Tirozinin ^1H NMR spektrumu

^{13}C NMR spektrumları da (Şekil 4.7) tirozinin ^{13}C NMR spektrumu ile aynıdır (Şekil 4.8).

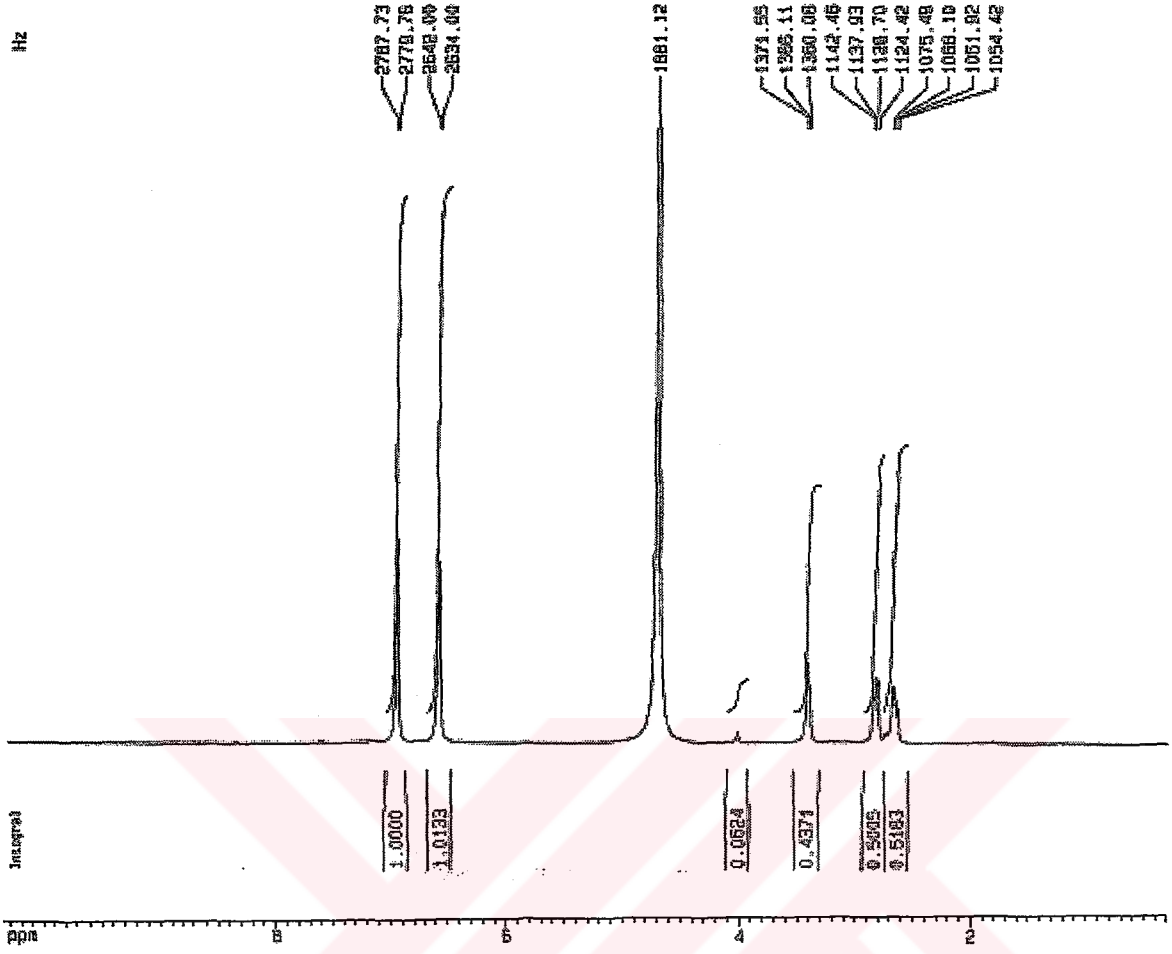


Şekil 4.7 1/5 karışımındaki çökeltiden elde edilen beyaz çökeltinin ^{13}C NMR spektrumu

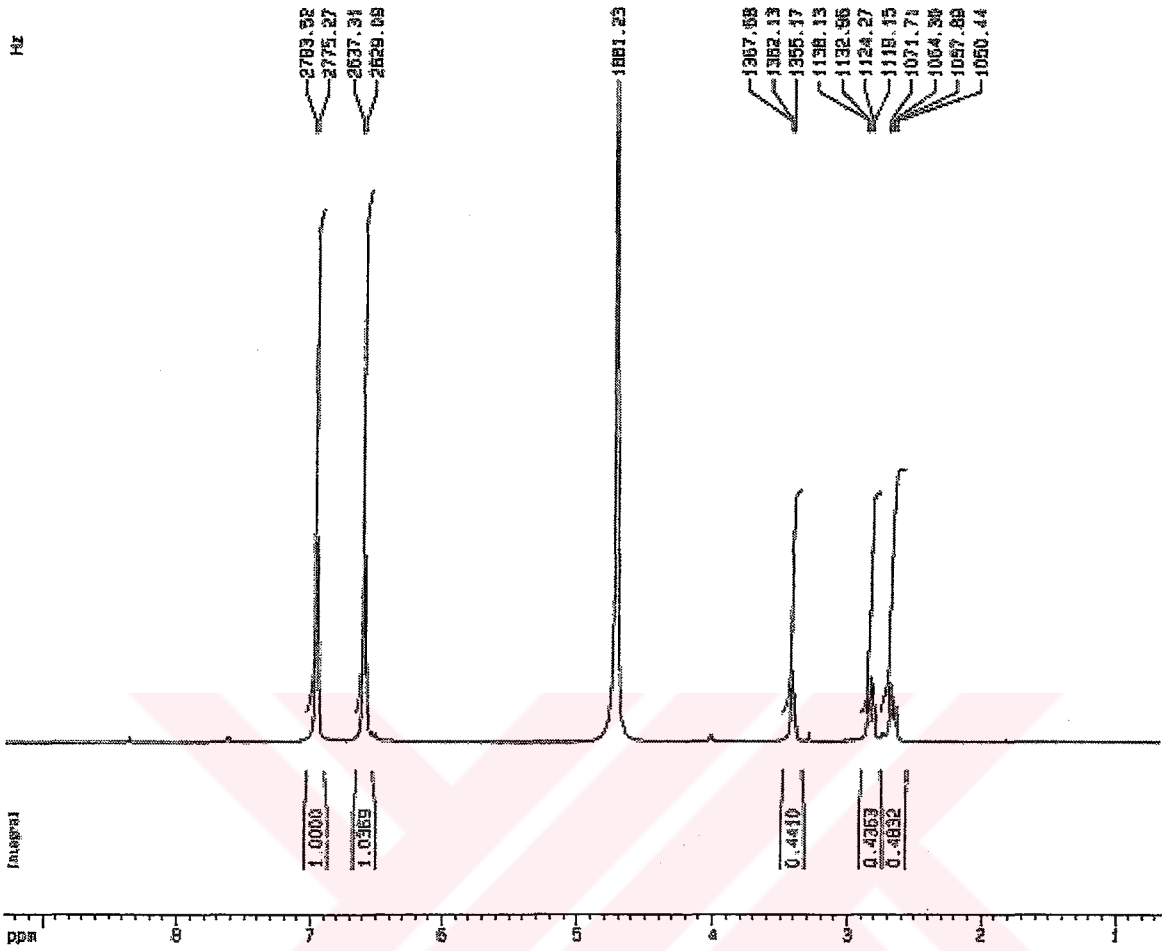


Şekil 4.8 Tirozinin ^{13}C NMR spektrumu

Kırmızı-kahverengi ürünü de içeren çökeltilerin ^1H NMR spektrumunda ise 4,02 ppm'de küçük bir pik ortaya çıkmaktadır. Diğer yandan 2/5 karışımlarında 3,42 ppm'de gözlenen $-\text{CH}$ protonları sayısında bir azalma görülmektedir (Şekil 4.9). Bu durum dekarboksilasyon reaksiyonunu takiben meydana gelen bir miktar $\text{HC}=\text{N}$ grubu içeren yükseltgenme ürününün, yükseltgenmeden kalan tirozin ile birlikte çöktüğünü göstermektedir. 3/5 karışımlarında elde edilen çökeltilerin ^1H NMR spektrumlarında ise (Şekil 4.10) bu değişimlerin yanında 2,82 ppm'de gözlenen $-\text{CH}_2$ protonları sayısında bir azalma görülmektedir. Bu gözlemler özellikle 3/5 oranındaki KMnO_4 -tirozin karışımlarında dekarboksilasyon reaksiyonunu takiben $-\text{CH}_2$ grubunun da bir derecede yükseltgenmeye uğradığını göstermektedir. Ancak, piklerin bağlı şiddeti dikkate alındığında, çökeltilerde bulunan bu tür yükseltgenme ürünlerinin miktarının küçük olduğu anlaşılmaktadır.



Şekil 4.9 2/5 karışımından pH~2,5'da elde edilen çökteltinin ^1H NMR spektrumu



Şekil 4.10 3/5 karışımından pH~2,5’ da elde edilen çökeltilerin ¹H NMR spektrumu

Bütün KMnO₄-tirozin karışımlarında asidik ortamda elde edilen çökeltilerin elementel analizleri yapılmamıştır. 2/5 ve 3/5 oranında KMnO₄-tirozin içeren karışımlarda elde edilen çökeltilerin elementel analizleri yapılarak permanganat miktarının fazla olduğu durumlarda ileri yükseltgenme reaksiyonlarının derecesi anlaşılmaya çalışılmıştır. Kırmızı-kahverengi ürün ayrıldıktan sonra elde edilen beyaz çökeltilerin elementel analizlerinin yapılması düşünülmüştür. Ancak yukarıda belirtildiği gibi 1/5 karışımlarından beyaz çökelti daha saf olarak izole edilebilmiş ve elementel analizi yapılabilmektedir. Sonuçlar Çizelge 4.3’de gösterilmiştir.

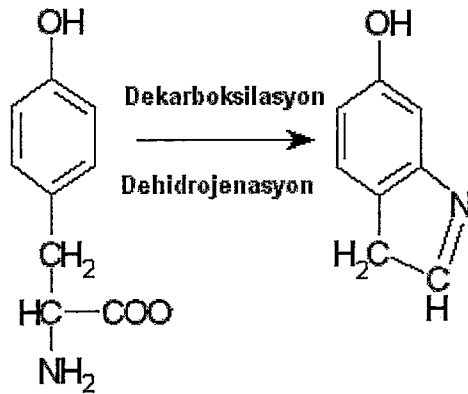
Çizelge 4.3 Tirozinin, asidik ortamda elde edilen 2/5 ve 3/5 karışımlarına ait çöktürlerin ve 1/5 karışımındaki çöktürden elde edilen beyaz çöktürün elementel analizi

KMnO ₄ -tirozin mol oranı	Elde edildiği pH değeri	Elementel analiz sonuçları (%)		
		C	H	N
Tirozin*		59,66	6,12	7,73
1/5	8,4	63,22	6,23	8,10
2/5	2,3	57,95	5,38	7,47
3/5	2,3	58,58	6,34	7,55

* : Hesaplanan bileşimler

Çizelge 4.3 ve Çizelge 2.8'den görüldüğü gibi çöktürlerin elementel bileşimi birbirine çok yakındır.

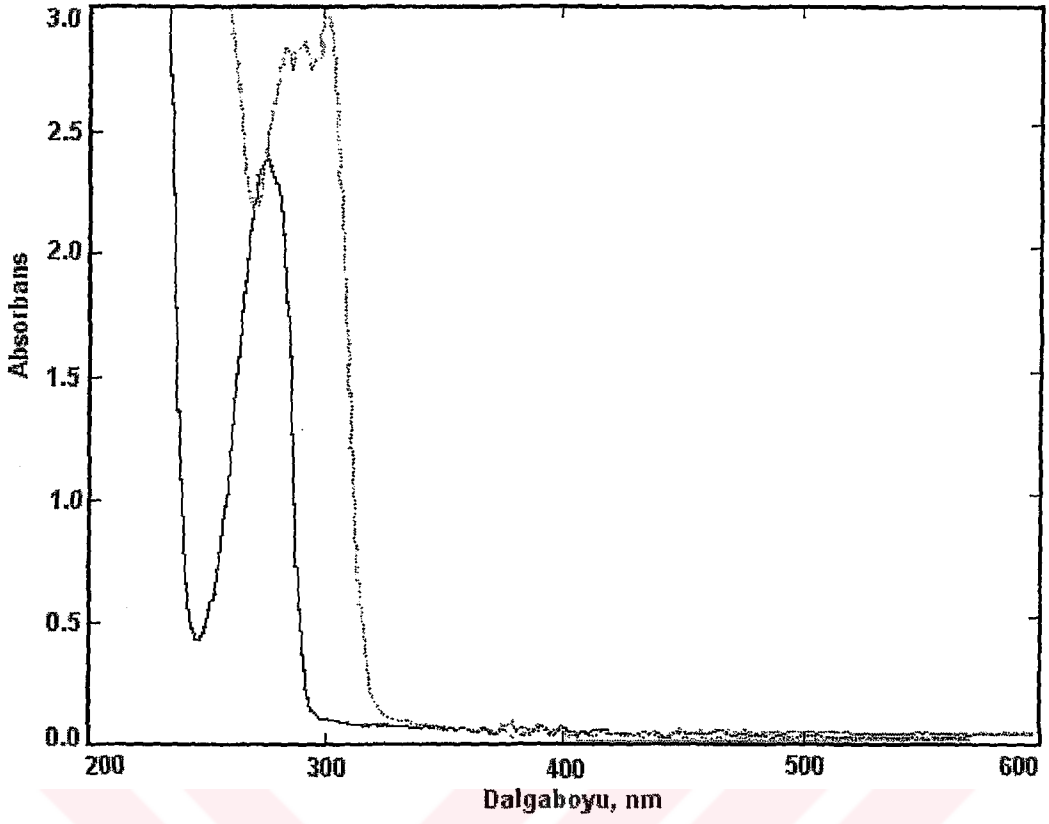
Kırmızı-kahverengi ürün içeren çöktürlerin karbon içeriği tirozine göre daha düşük olmaktadır. Bunun nedeni dekarboksilasyon reaksiyonunu takiben meydana gelen melanin tipindeki yükseltgenme ürününün çöktürde bulunmasıdır. Melanin tipindeki bileşiklerin pH<3 olduğunda çöktükleri bilinmektedir. Şekil 4.11'de oluşumu gösterilen bu tip bir bileşiğin ortamda bulunan sülfat türleriyle tuzu halinde çöktüğü öngörülmüştür. Alifatik ve aromatik halkada daha ileri yükseltgenmeler sonucu çok halkalı-polifenolik ürünler meydana gelebilir.



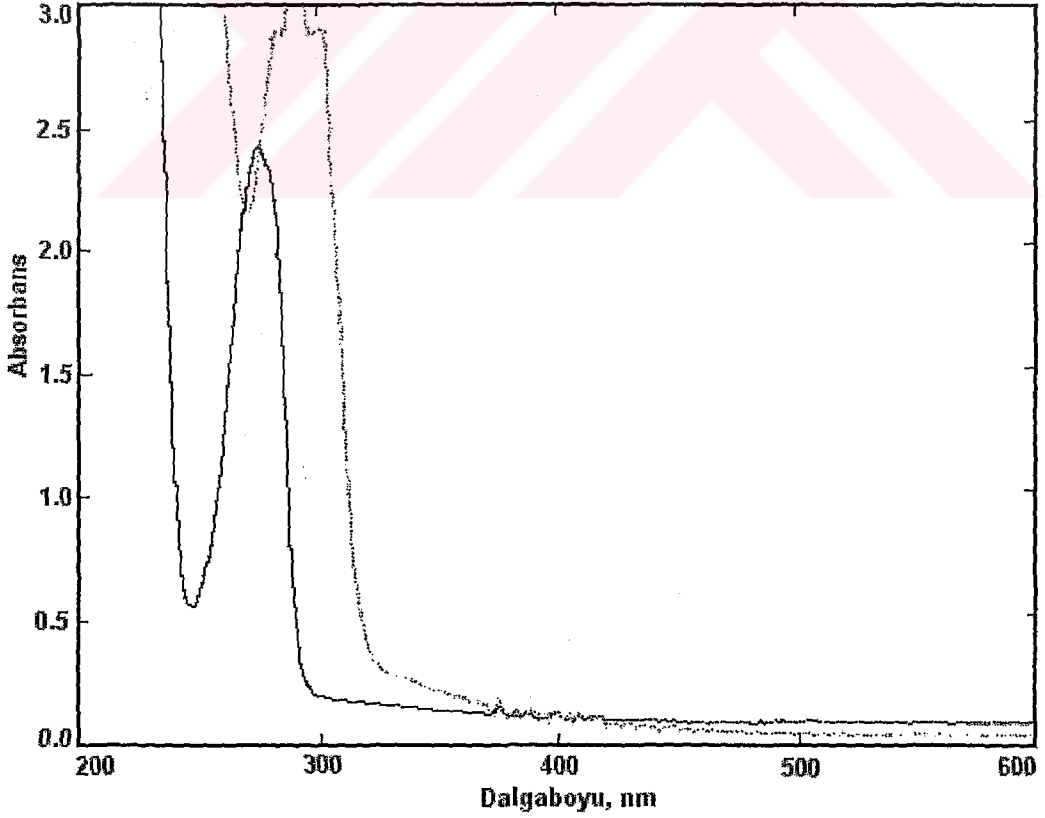
Şekil 4.11 Tirozinin yükseltgenmesiyle imin grubunun oluşumu

Özellikleri daha sonra verilecek olan bu ileri yükseltgenme ürününün karbon içeriği, elementel analiz sonucu %52 olarak bulunmuştur. Dolayısıyla asidik ortamda elde edilen çökeltilerin elementel bileşimlerinin tirozinden farklı olması bu ileri yükseltgenme ürünlerine bağlanabilir. Diğer yandan, 1/5 mol oranına sahip KMnO_4 tirozin karışımlarında, kırmızı-kahverengi ürünün baz çözeltisi ilavesiyle çözülmesinden sonra elde edilen beyaz çökeltinin, özellikle karbon içeriği tirozinden daha yüksek bulunmuştur (bkz. Çizelge 4.3). Bu da, baz çözeltisiyle yıkama sonucu ileri yükseltgenme ürününün tam olarak uzaklaştırılmamasına bağlanmıştır. Muhtemelen bu ürün, bazik $\text{CH}=\text{N}$ grubu ile tirozinin zayıf asidik fenol grubuyla etkileşmekte ve çökeltide kalmaktadır. Yukarıda da 2/5 ve 3/5 KMnO_4 -tirozin karışımlarında bu ürünün ayrılmasının zor olduğu belirtilmişti. Nitekim, ^1H NMR spektrumunda (Şekil 4.5), aromatik halka ve alifatik $-\text{CH}_2$ ve $-\text{CH}$ protonlarının bağlı şiddetlerinin aynı kaldığı görülmeye rağmen, ^{13}C NMR spektrumunda 182.4 ppm'de ortaya çıkan karboksilik asit grubu karbon atomuna ait pikin bağlı şiddeti, tirozinin spektrumuyla karşılaştırıldığında, azalmaktadır. ^{13}C NMR spektrumları kantitatif açıdan çok aydınlatıcı olmamasına rağmen, bağlı şiddetteki bu azalma çökeltilerde bu tür bir ürünün varlığına işaret etmektedir.

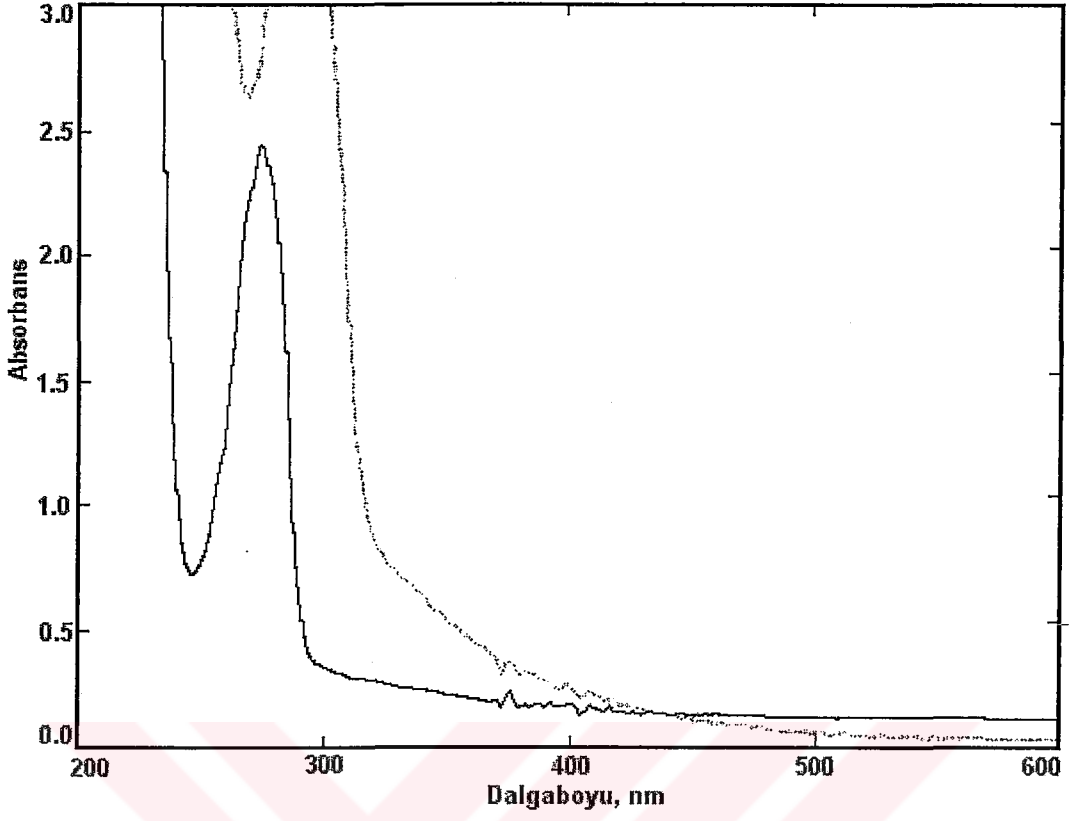
Reaksiyonların sonlandırıldığı asidik ortamda elde edilen bu çökeltilerin potansiyometrik ve spektrofotometrik pH titrasyonları yapılarak bileşimleri aydınlatılmaya çalışılmıştır. Bu bileşikler zayıf asidik gruplar içerdiğinden potansiyometrik pH titrasyonlarında belirgin dönüm noktaları elde edilememiştir. Ancak, spektrofotometrik pH titrasyonlarıyla pKa değerlerine karşı gelen belirgin dönüm noktaları saptanmıştır. Şekil 4.12, 4.13, ve 4.14'de pH 2,3-2,5'de elde edilen çökeltilerin asidik ve bazik bölgedeki birer spektrumu gösterilmektedir. Asidik formu için 274 nm'de maksimum absorpsiyon gözlenirken bazik formu için bu değer 292 nm'ye kaymaktadır. Benzer şekilde 200 nm'nin üzerindeki şiddetli pik bazik ortamda daha uzun dalga boyuna kaymaktadır. Spektral özellikleri tirozin ile (Şekil 4.15) benzerlik göstermektedir.



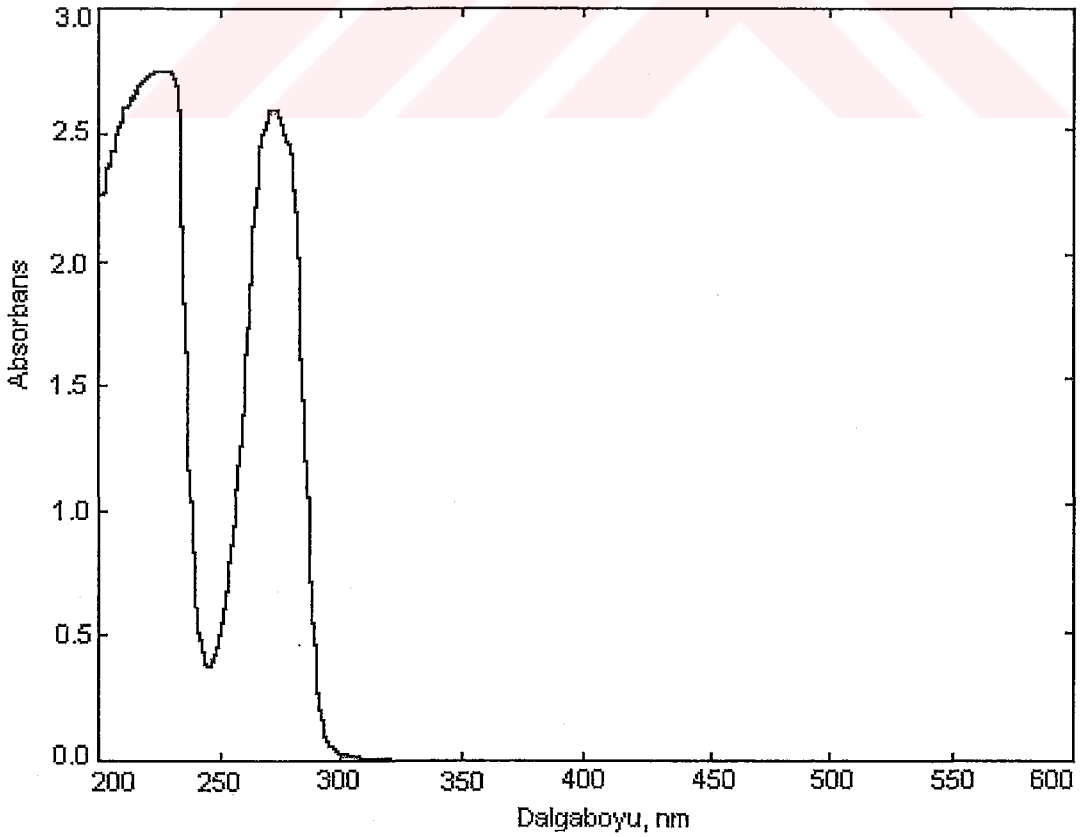
Şekil 4.12 1/5 karışımına ait çökeltinin (—): pH 4,60 ve (----): pH 11,85'deki spektrumları, $I=0,15$ (Na_2SO_4)



Şekil 4.13 2/5 karışımına ait çökeltinin (—): pH 3,40 ve (----) pH 11,70'deki spektrumları $I=0,15$ (Na_2SO_4)



Şekil 4.14 3/5 karışımına ait çökeltinin (—): pH 3,40 ve (-----) pH 11,90'daki spektrumları
I=0,15 (Na₂SO₄)

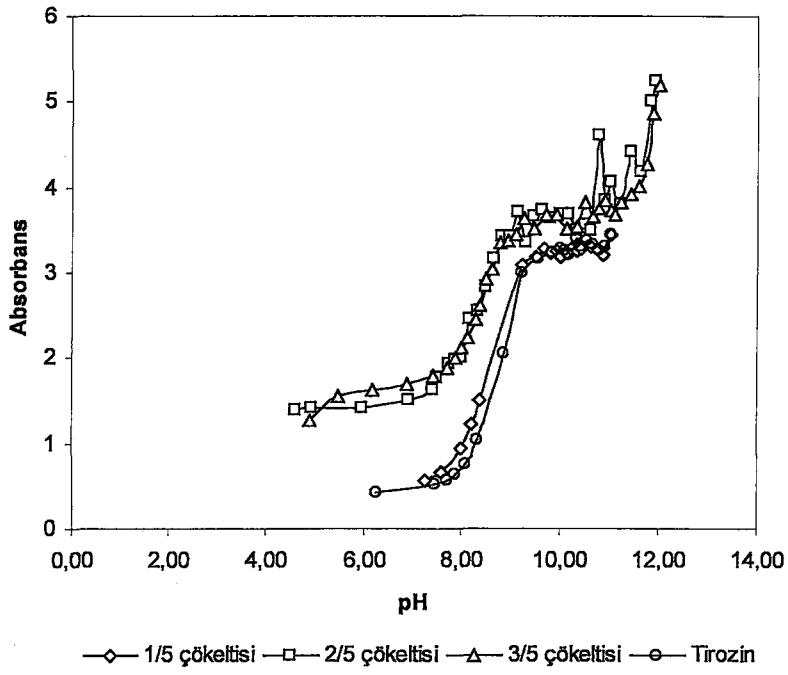


Şekil 4.15 Tirozinin UV-görünür bölge spektrumu, I=0,15 (Na₂SO₄)

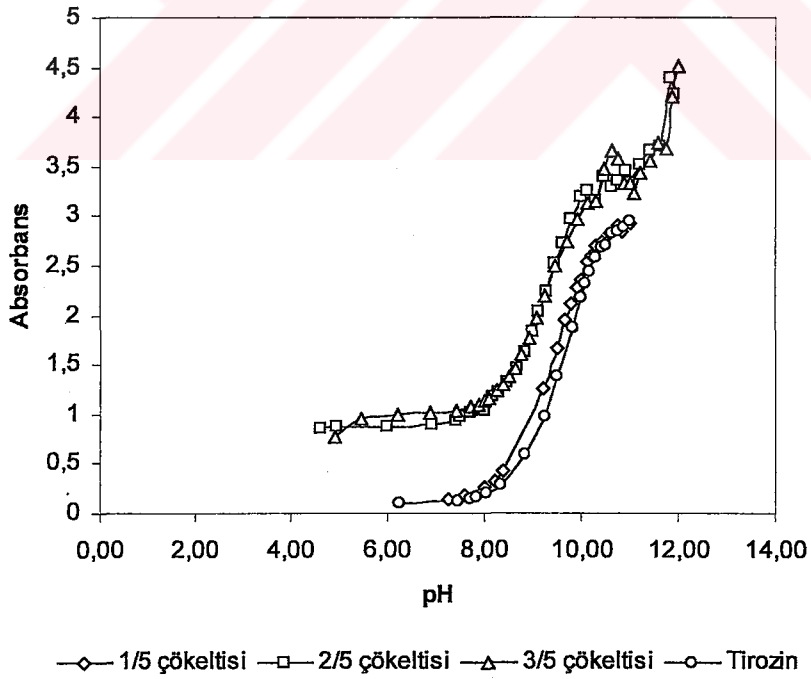
Farklı dalgalarda absorpsiyon değerleri pH'ya karşı grafiğe geçirildiğinde, pKa değerlerine karşı gelen dönüm noktaları elde edilmiştir. Ancak bölüm 3.3.1'de belirtildiği gibi, miktarları kesin olarak saptanamayan birden fazla ürünün çok sayıda iyonlaşma dengesi aynı pH bölgelerinde çakıştığından elde edilen sabitlere makro pKa değerleri olarak bakmamak gerekir. Elde edilen dönüm noktalarının sayısı ve bunlara karşı gelen pH değerleri, ortamdaki türler için yukarıdaki sonuçları destekler niteliktedir.

Şekil 4.16.a,b ve c'de 1/5, 2/5, 3/5 KMnO₄- tirozin karışımlarından elde edilen çökeltiler ve tirozinden pH 2,3-2,5'te elde edilen çökeltilerin farklı dalgalarda absorpsiyonlarının pH ile değişimi gösterilmektedir. Çizelge 4.4'de ise bu eğrilerin 1. türev eğrilerinden elde edilen maksimumlara karşı gelen pKa değerleri verilmektedir. KMnO₄ ile reaksiyon sonucu elde edilen çökeltiler, tirozin ile benzer pH-absorpsiyon değişimleri göstermesine rağmen, şekillerden de görüldüğü gibi absorpsiyon değerleri arasında 2/5 ve 3/5 KMnO₄-tirozin karışımlarında önemli bir fark ortaya çıkmaktadır. Bu farkın, çökeltideki miktarı çok az olmasına rağmen semikinon radikali içeren ileri yükseltgenme ürününden ileri geldiği düşünülmüştür. Semikinon bileşiklerinin 300 nm civarında şiddetli absorpsiyon yaptıkları iyi bilinmektedir (Napolitano vd., 1999).

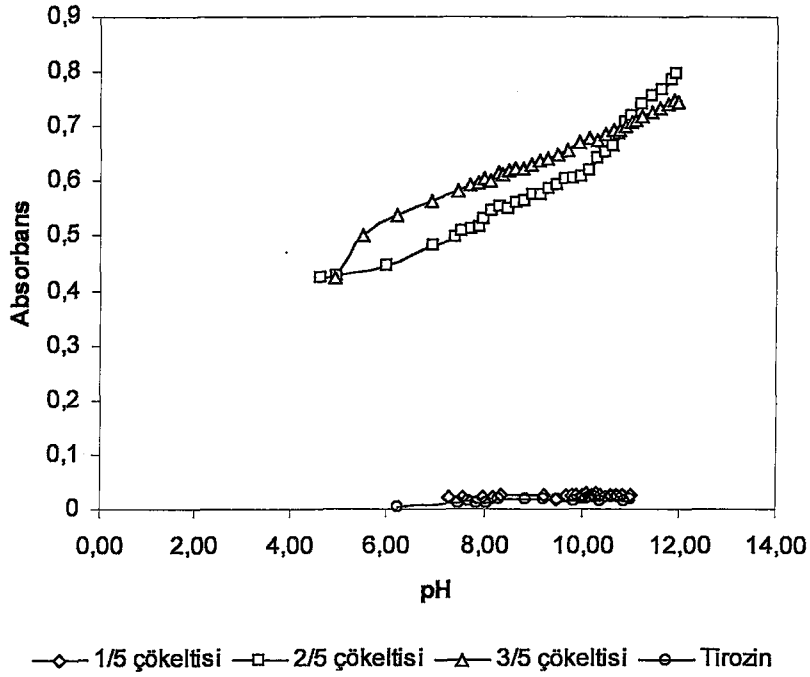
Şekil 4.16. a ve b'de pH ~11'den sonra absorpsiyon değerinde bir artış olmaktadır. Bu artışın, kuvvetli bazik ortamda semikinon yapısının dönüşümü ile başka fenolik -OH gruplarını oluşturması ve iyonlaşmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Tirozin ve çökeltiler için asidik bölgedeki absorpsiyon değerleri arasındaki fark bazik bölgede azalmaktadır. Semikinon radikalleri kateşolik gruplardan daha şiddetli absorpsiyona sahip olduklarından bu gözlemler böyle bir dönüşümün olduğunu kanıtlamaktadır. Dolayısıyla pH~ 11 ve yukarıdaki dönüm noktalarından elde edilen pKa değerlerine, çökeltilere değil bunların bozunma ürünlerine ait olarak bakmak gerekir. 1/5 KMnO₄-tirozin karışımlarında ise bu fark gözlenmemekte ve elde edilen pKa değerleri tirozin için elde edilen sabitlere yakın olmaktadır.



(a)



(b)



(c)

Şekil 4.16 1/5, 2/5, 3/5 karışımlarına ait çökeltiler ile tirozinin (a) 250 nm, (b) 292 nm (c) 330 nm'deki pH-absorbans grafikleri, $I=0,15$ (Na_2SO_4)

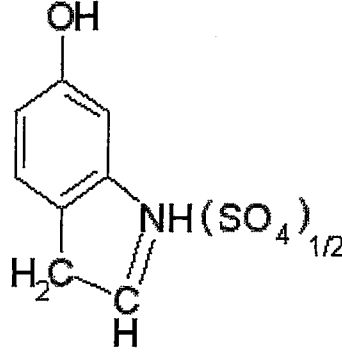
Çizelge 4.4 2/5 ve 3/5 mol oranlarında KMnO_4 -tirozin içeren karışımlara ait çökeltilerin spektrofotometrik pH titrasyonlarından elde edilen görünür pKa değerleri

2/5 Karışımı											
λ (nm)											
250	7,46	8,07*	8,56	9,05	9,38	9,89	10,39	10,70*	10,95*	11,31*	11,74*
292	7,17	8,07	9,05*	9,38*	9,72*	10,39*	10,84	11,10	11,74*		
330	6,45	7,46*	7,93*	8,56	8,90	9,21	9,56	10,23*	10,84*	11,74	
3/5 Karışımı											
λ (nm)											
250	8,17	8,43*	8,69*	9,18	9,59	10,39	10,71	11,15*	11,82*		
292	9,18*	10,39*	10,95	11,15*	11,49	11,82*					
330	7,56	7,93*	8,17	8,55	9,01	9,37	9,81	10,39	10,95*	11,15*	11,82

* : Absorbans değişiminin daha büyük olduğu dönüm noktalarına karşı gelen pKa değerlerini göstermektedir.

Asidik ortamda elde edilen çökeltilerin ayrılmasından sonra, çözeltilerin bekletilmesiyle de kırmızı-kahverengi çökelmeler meydana gelmiştir. Ancak, bu çökeltilerin miktarı 3/5 KMnO_4 -tirozin karışımlarında süzüntü haftalarca bekletilse dahi 0,02 gramı aşmamaktadır. Bu çökeltilerin bir miktar tirozin de içerdiği ince tabaka kromatografisi ile saptanmıştır. Kırmızı-kahverengi kısım plakada hiç sürüklenmezken çözücünün ilerlediği sınırdaki UV ışık

altında lekeler gözlenmiştir. 2/5 KMnO_4 -tirozin karışımından elde edilen böyle bir çökeltinin elementel analizi sonucu %52 C, %4,75 H ve %6,84 N içerdiği saptanmıştır. Bu elementel bileşim, Şekil 4.11'de oluşumu gösterilen imin gruplu yükseltgenme ürününün Şekil 4.17'de gösterilen formu için hesaplanan elementel bileşimle uygunluk içindedir.

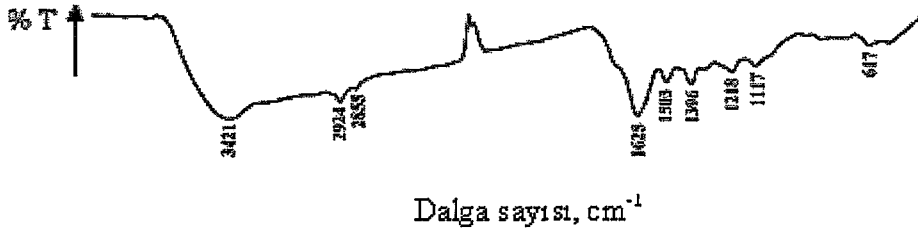


Hesaplanan Bileşim

$$\% \text{ C} = 52,7 \quad \% \text{ H} = 4,4 \quad \% \text{ N} = 7,69$$

Şekil 4.17 Kırmızı-kahverengi ileri yükseltgenme ürünün tahmin edilen yapısı

Bu çökeltinin suda çözünür Na formunun ^1H ve ^{13}C NMR spektrumlarında hiçbir pik gözlenmemiştir. Bunun nedeni ise, yeterince bazik olan ortamda seyreltik çözeltisi halinde çözünebilen bileşiğin, NMR analizi için uygun derişik bir çözeltisinin hazırlanamamasına bağlanmıştır. FTIR spektrumu (Şekil 4.18) literatürde verilen değişik tipteki melanin bileşikleriyle benzerlik göstermektedir (Bridelli vd., 1999; Sava vd., 2001; Bilinska, 2001). 1625 cm^{-1} 'deki pik aromatik $\text{C}=\text{C}$ ve $\text{CH}=\text{N}$ gerilme titreşimlerine karşı gelmektedir. 3421 cm^{-1} 'deki geniş band fenolik bir yapıyı, tirozinde 3200 cm^{-1} civarında gözlenen keskin pikin görülmemesi serbest NH_2 grubunun olmadığını göstermektedir. Ayrıca, 3000 cm^{-1} 'deki C-H gerilme titreşimlerinin şiddetinin azalması, beklendiği gibi yükseltgenme sonucu yapıdaki hidrojen atomları sayısının azalmasına bağlanabilir. Tirozinin spektrumunda görülmeyen 1117 cm^{-1} ve 617 cm^{-1} 'deki piklerin ise sülfat iyonundan ileri geldiği düşünülmüştür (Nakamoto, 1997). Bu çökeltinin potansiyometrik ve spektrofotometrik titrasyonlarıyla, yapıları ve yukarıda belirtilen semikinon varlığı konusunda ilginç sonuçlar elde edilmiştir.

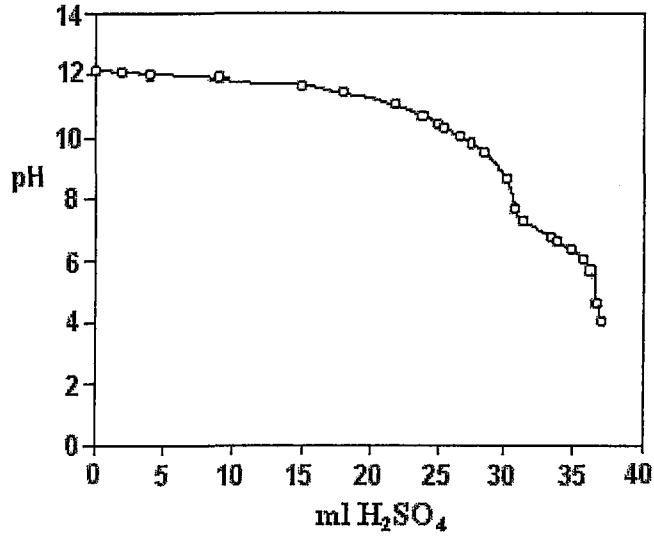


Şekil 4.18 Kırmızı-kahverengi ileri yükseltgenme ürününün FTIR spektrumu

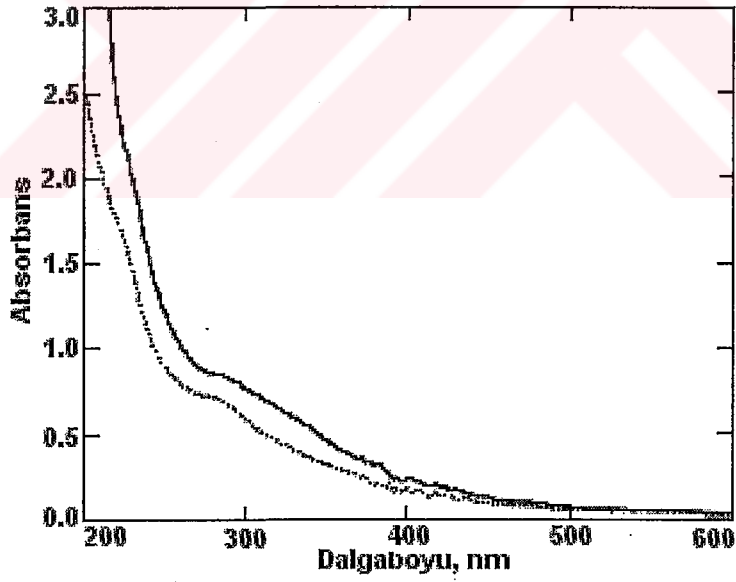
Şekil 4.19’da NaOH çözeltisiyle çözülerek hazırlanan çözeltinin standart H₂SO₄ çözeltisiyle titrasyon eğrisi verilmektedir. Titrasyon eğrisinde pH 10 ve 6 civarında görülen tampon bölgeler fenolik –OH ve CH=N gruplarına karşı gelebileceği gibi, ortamda safsızlık olarak bulunabilecek karbonat türlerinin nötralleşmesine de karşı gelebilir. Bu nedenle kantitatif bir sonuç elde etmek güçtür.

Şekil 4.20’de ise, 2/5 KMnO₄-tirozin karışımından elde edilen böyle bir çökeltilinin, çok seyreltik olarak (3,9 mg/100 mL) hazırlanan çözeltisinin asidik ve bazik ortamdaki birer UV-görünür bölge spektrumu gösterilmektedir. Spektrumlar, literatürdeki değişik melanin bileşiklerinin spektrumlarıyla çok benzerdir (Pezzella vd., 1997). Gözlenen absorbands değerleri, tirozin ve asidik ortamda elde edilen çökeltilerin yaklaşık 10 kat derişik çözeltilerinde elde edilen absorbands değerleriyle aynı düzeyde olmasına rağmen 250, 292 ve 330 nm’deki absorbands değerlerinin pH ile beklendiği ölçüde değişmediği görülmüştür. Buna karşın, uygun bir dalgaboyu olarak 212 nm seçilerek absorbands değerlerinin pH ile değişimi incelendiğinde pH 6,66, 9,9, 10,54 ve 11,76’da pKa değerlerine karşı gelen dönüm noktaları elde edilmiştir (Şekil 4.21). Bu sonuç, ürünün semikinon radikalleri içermesi şeklinde değerlendirilmiştir. Zira, benzer bileşiklerden elde edilen semikinon radikallerinin 300 nm civarında şiddetli absorpsiyon yaptıkları bilinmektedir (Napolitano vd., 1999).

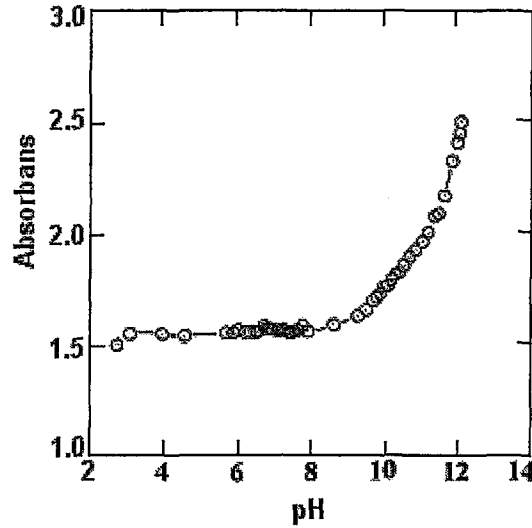
Semikinon radikalleri spektrumun bu bölgesinde çok daha şiddetli absorpsiyon yaptıkları için ve fenol yada imin gruplarının iyonlaşmalarına karşı gelen absorbands değişimleri seyreltik çözeltide çok küçük olduğundan absorbands değerlerinin pH ile değişimi gözlenememektedir. Bu sonuçlar, kırmızı-kahverengi ileri yükseltgenme ürününün polihidroksi ve imin grupları içeren melanin tipinde polimerik bir bileşik olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.19 Kırmızı-kahverengi ileri yükseltgenme ürününün potansiyometrik pH titrasyon eğrisi, I=0,15 (Na₂SO₄)



Şekil 4.20 Kırmızı-kahverengi ileri yükseltgenme ürününün (...): pH 1,9, (___): pH 12,1'deki spektrumu. c: 3,9 mg/100 mL, I=0,15 (Na₂SO₄)

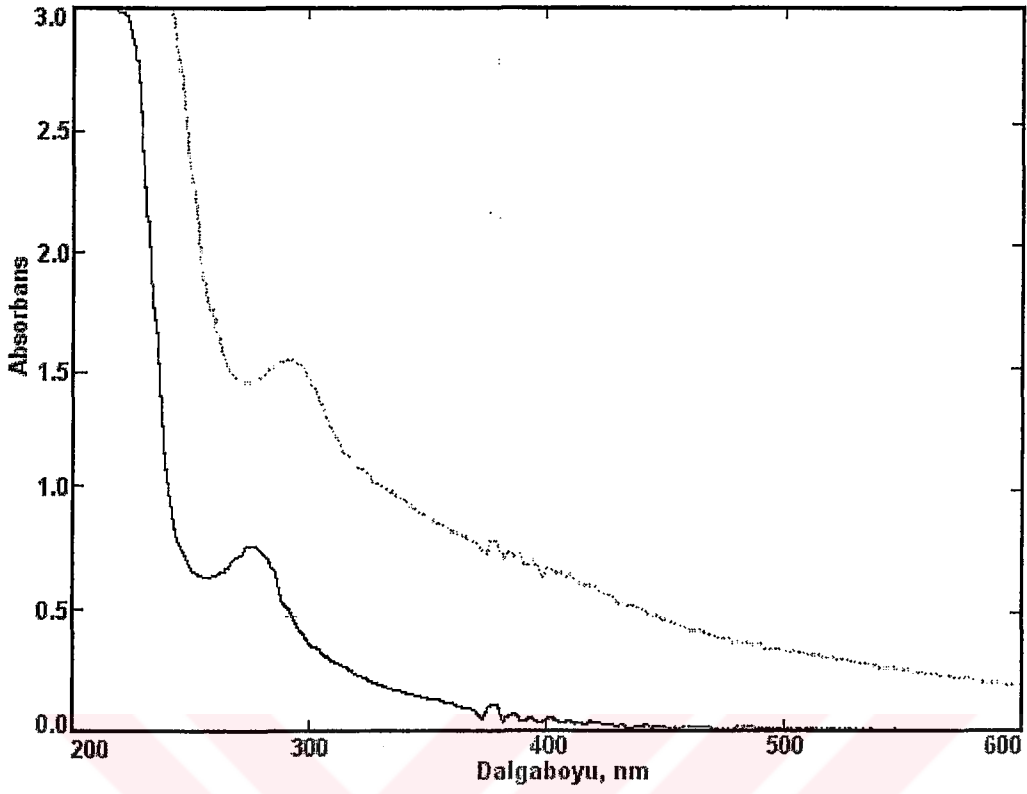


Şekil 4.21 Kırmızı-kahverengi ileri yükseltgenme ürünü için spektrofotometrik pH titrasyon eğrisi, $I=0,15$ (Na_2SO_4)

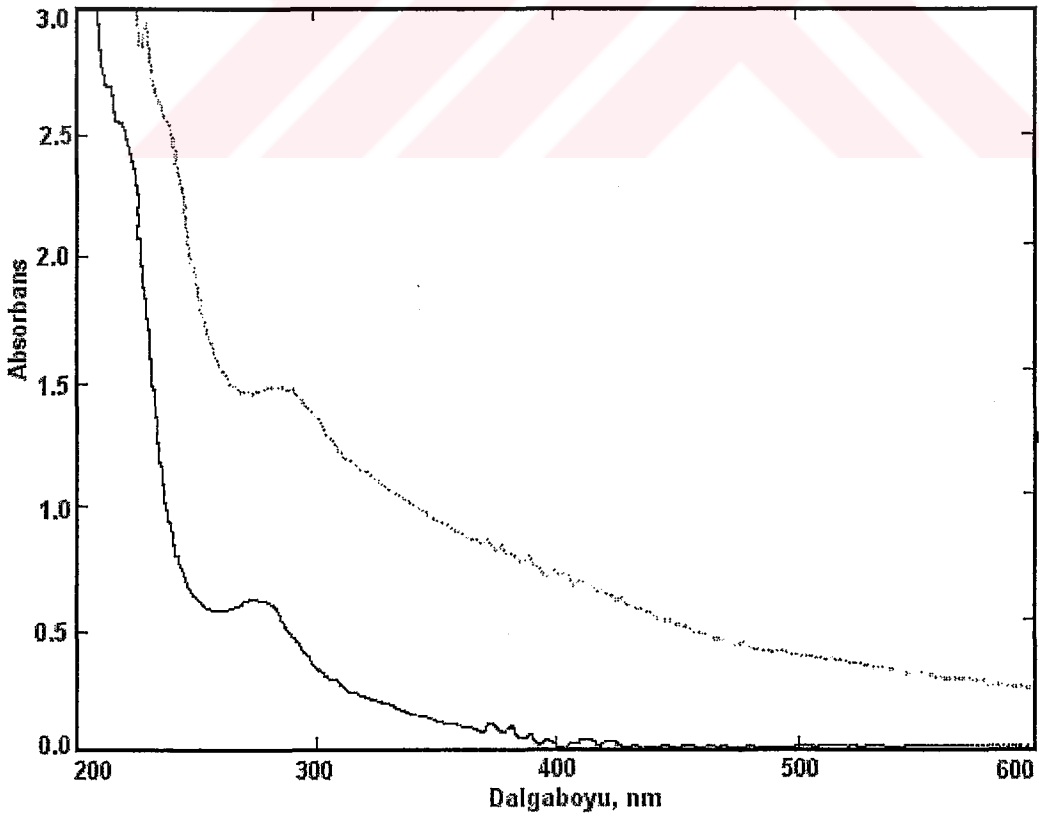
4.2.2 Sulu Fazın İncelenmesi

Buraya kadar verilen sonuçlar, asidik ortamda sonlandırılan reaksiyonlarda elde edilen çökeltilerin hemen hemen tamamının reaksiyona girmeden kalan tirozin olduğunu göstermektedir. Bu çökeltilerin miktarının saptanması ve karakterizasyonu, CO_2 ve NH_3 tayini, reaksiyonların stokiyometrisinin ve daha önemlisi sulu fazda kalan türlerin neler olabileceğinin anlaşılması açısından önemlidir. Sulu fazdaki ürünler izole edilemediğinden, yukarıda verilen tüm yöntemlerle çalışmak ve yapılarını kesin olarak aydınlatmak mümkün olmamıştır. Bölüm 3.3.7'de belirtildiği gibi, reaksiyonlar sonucu NH_3 oluşmadığı saptanmıştır. Bu durumda, tirozinin sulu fazda kalan yükseltgenme ürünü/ürünlerinin, dekarboksilasyona uğrayan tirozin moleküllerinin aromatik ve alkil zinciri üzerinden daha ileri derecede yükseltgenmelere uğraması ile oluşan ürünler olduğu anlaşılmaktadır.

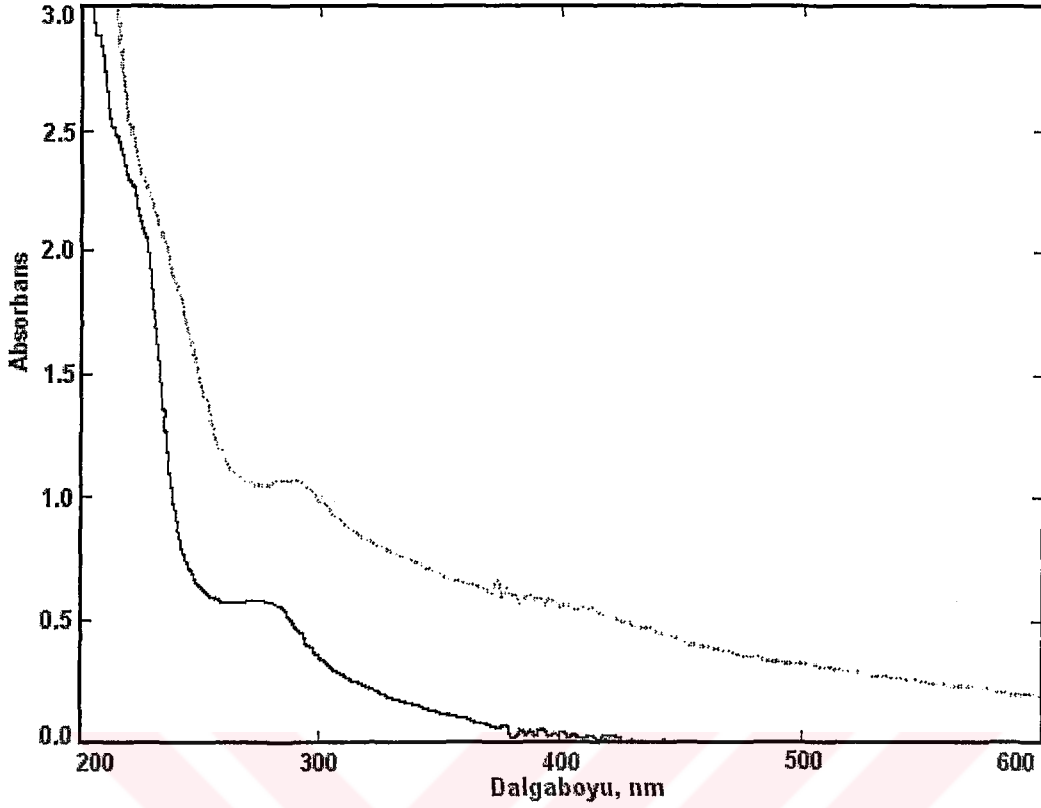
Bu süzüntülerin UV-görünür bölge spektrumları ve spektral özelliklerinin pH ile değişimi incelenerek yapıları aydınlatılmaya çalışılmıştır. Şekil 4.22, 4.23 ve 4.24'de 1/5, 2/5 ve 3/5 oranındaki KMnO_4 -tirozin karışımlarında, reaksiyonların sonlandırıldığı asidik ortamda elde edilen sulu fazların asidik ve bazik bölgedeki birer spektrumu görülmektedir.



Şekil 4.22 1/5 karışımına ait süzüntünün (—): pH 2,18 ve (-----): pH 11,97'deki spektrumları, $I=0,15$ (Na_2SO_4)



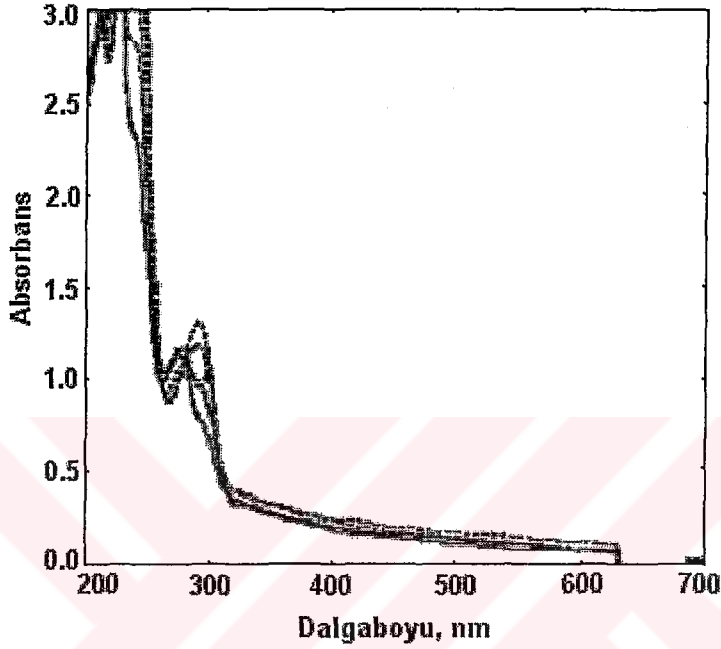
Şekil 4.23 2/5 karışımına ait süzüntünün (—): pH 2,27 ve (-----): pH 11,80'deki spektrumları, $I=0,15$ (Na_2SO_4)



Şekil 4.24 3/5 karışımına ait süzüntünün (—): pH 2,33 ve (---): pH 11,84'deki spektrumları, $I=0,15$ (Na_2SO_4)

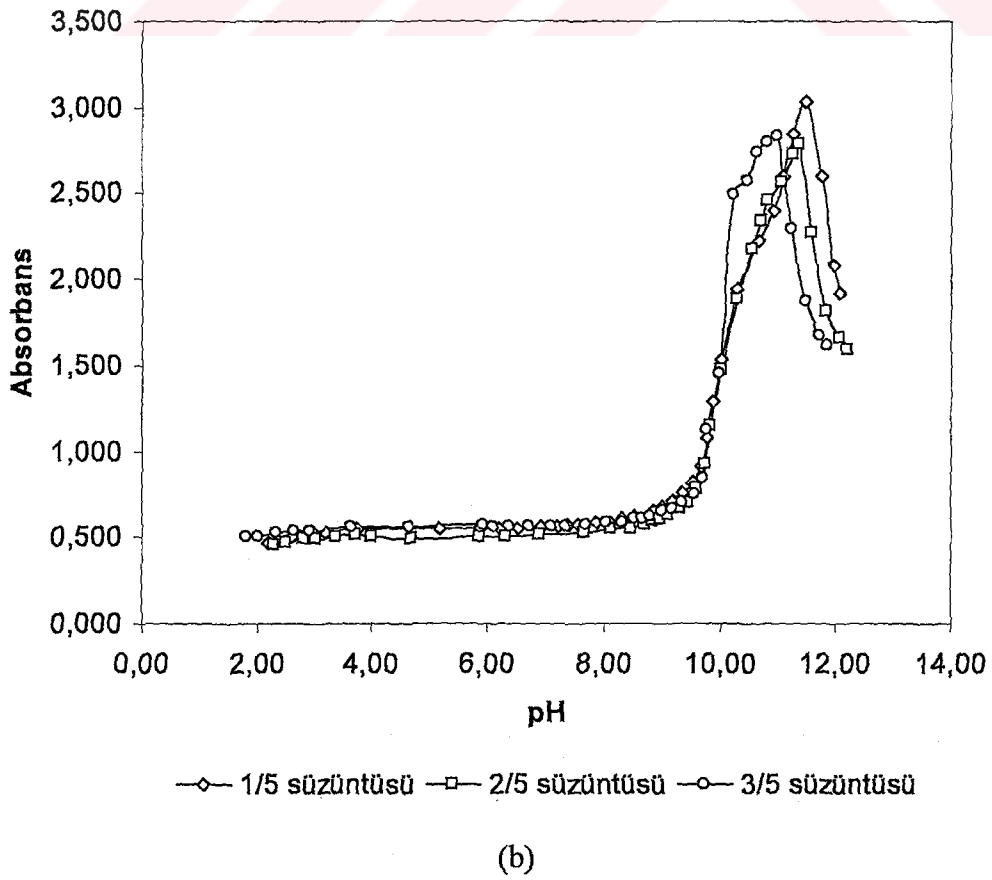
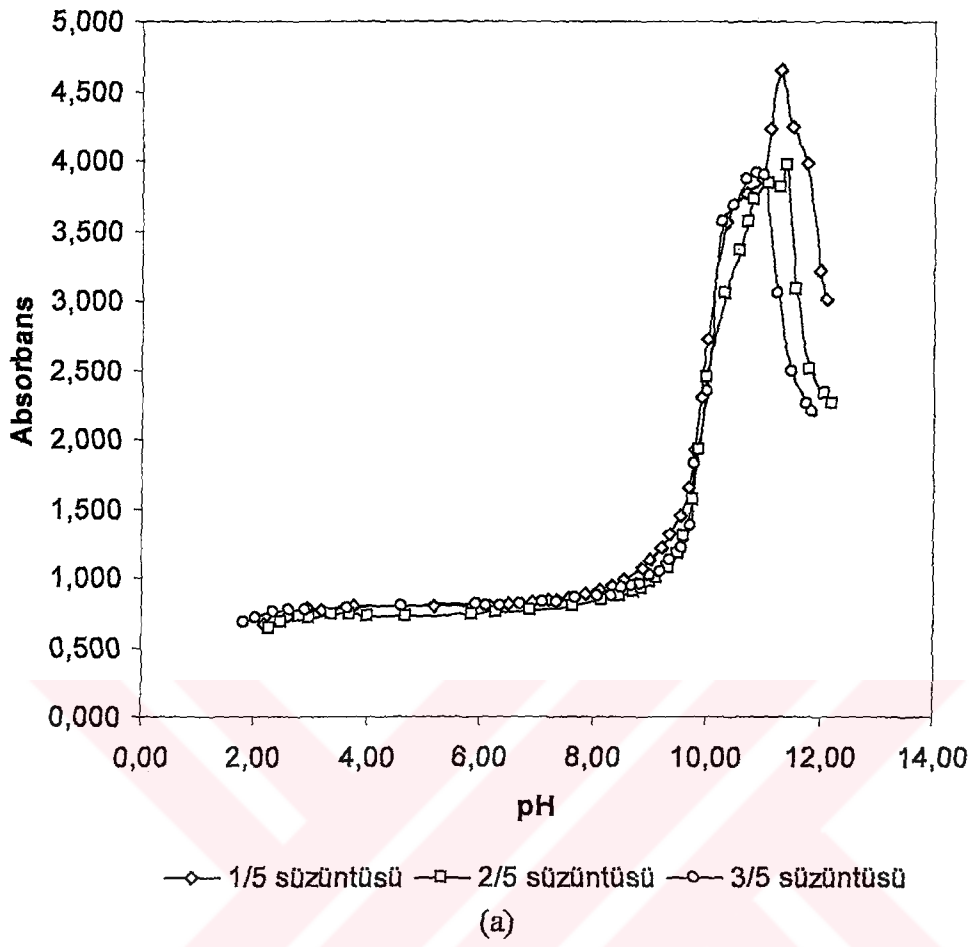
Sulu fazlardaki mangan miktarları her bir karışım için farklı olduğundan, spektrumlar alınırken aynı miktarda mangan içeren çözeltiler hazırlanmıştır. Bu çözeltiler, 1/5, 2/5 ve 3/5 KMnO_4 - tirozin karışımlarından elde edilen sulu fazlardan gerekli hacimlerinin seyreltilmesiyle mangan derişimleri $6,4 \times 10^{-4}$ M olacak şekilde hazırlanmıştır. Çizelge 4.2'de miktarları verilen çökeltiler tirozin olarak kabul edilerek miktarları hesaplanmış ve bundan yararlanılarak sulu fazdaki yükseltgenme ürünlerinin ne kadar tirozine eşdeğer olduğu saptanmıştır. Buna göre 1/5, 2/5 ve 3/5 oranında KMnO_4 -tirozin karışımlarına ait süzüntülerde sırasıyla 0,0016, 0,0023 ve 0,0032 mol tirozine eşdeğer yükseltgenme ürünü olması gerektiği hesaplanmıştır. Mangan derişimleri $6,4 \times 10^{-4}$ M olarak hazırlanan çözeltilerde bu yükseltgenme ürünlerinin başlangıç derişimi sırasıyla $6,4 \times 10^{-4}$, $4,6 \times 10^{-4}$ ve $4,2 \times 10^{-4}$ M olmaktadır. Titrasyonlar sırasındaki hacim değişimleri dikkate alınarak hesaplanan düzeltilmiş absorbans değerleri, tirozine eşdeğer yükseltgenme ürünü derişimleri azalmasına rağmen artmaktadır. Bu da KMnO_4 oranı daha yüksek olan karışımlarda daha fazla fenolik gruba sahip yükseltgenme ürünlerinin oluştuğuna işaret etmektedir. Zira, örneğin; kateşollerin fenollere oranla daha şiddetli absorpsiyon yaptıkları bilinmektedir (Silverstein vd., 1981).

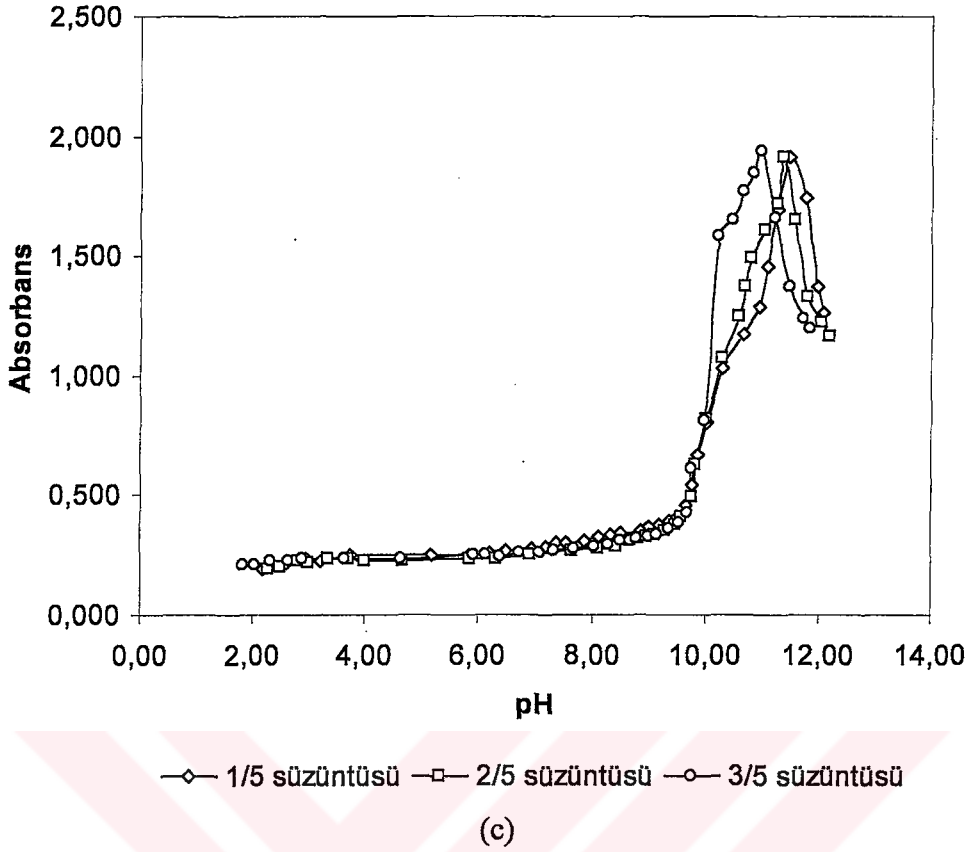
Bu çözeltilerin spektrumları, $4,4 \times 10^{-4}$ M Mn(II) ve $4,4 \times 10^{-4}$ M tirozin içeren çözeltinin spektrumlarıyla (Şekil 4.25) kıyaslanarak polifenolik bir yapının varlığı desteklenmek istenmiştir. Ancak, tirozinin yükseltgenmesi ile NH_2 grubunun değişime uğraması ve bu değişimin absorbands değerleri üzerindeki etkisinin belli olmaması nedeniyle böyle bir yorum yapılamamıştır.



Şekil 4.25 $4,4 \times 10^{-4}$ M Mn(II) ve $4,4 \times 10^{-4}$ M tirozin içeren çözeltinin pH 9,69-10,97 aralığındaki spektrumu, $I=0,15$ (Na_2SO_4)

Gözlenen spektral özellikler tirozin ve benzeri bileşiklerin spektral özellikleri ile benzerdir. Örneğin, asidik ortamda 274-276 nm'de gözlenen maksimum absorpsiyon bazik ortamda 292 nm civarında ortaya çıkmaktadır. Bu durum fenolik bileşiklerin genel karakteristiğidir. Farklı dalgaboylarındaki absorbands değerlerinin pH ile değişimi incelendiğinde, tirozin ve benzeri bileşiklere benzer şekilde, pKa değerlerine karşılık gelen dönüm noktaları elde edilmiştir. Ancak, fenolik grupların iyonlaşmasına karşı gelen pH değerlerinde ($\text{pH} > 10$) mangan hidroksit türlerinin çökmesi nedeniyle fenolik -OH gruplarının sayısının belirlenmesi zorlaşmaktadır. Şekil 4.26.a,b ve c'de 250, 292 ve 330 nm'deki absorbands değerlerinin pH ile değişimi gösterilmektedir.





Şekil 4.26 1/5, 2/5 ve 3/5 oranındaki KMnO_4 -tirozin karışımlarına ait süzüntülerin (a) 250 nm, (b) 292 nm, (c) 330 nm'deki pH-absorbans grafikleri, $I=0,15$ (Na_2SO_4)

Tirozin ve asidik ortamda elde edilen çökeltiler için, özellikle 250 nm'deki pH-absorbans ilişkisi amin grubunun iyonlaşmasını açık bir şekilde gösterirken, sulu fazlar için aynı dalgaboyundaki absorbans değerlerinin pH ile değişimi çok küçük olmaktadır. Bu sonuç, sulu fazdaki ürünlerin amin grubu içermediğini göstermektedir. Reaksiyon ürünü olarak NH_3 da saptanmadığından, bu durumda amin grubunun dehidrojenasyon reaksiyonu ile başka bir yapıya dönüştüğü anlaşılmaktadır. Çizelge 4.5'de çökelmenin başlamasına kadar olan pH aralığında elde edilen pKa değerleri verilmektedir. Bu sabitler polifenolik yapıların varlığını doğrulamaktadır. Ancak mangan hidroksitlerin çökmesi, olası hidrokso komplekslerinin oluşması ve fenol gruplarının iyonlaşma dengelerinin aynı pH bölgesinde gerçekleşmesi nedeniyle bu sabitlerin hangi dengeyi temsil ettiği açık değildir. Spektrumlardan da görüldüğü gibi 400 nm civarında bir absorpsiyon gözlenmemesi kinoid grupların oluşmadığını göstermektedir. Absorbans değerlerinin benzer derişimdeki Mn(II)-tirozin karışımıyla aynı düzeyde olması semikinon yapısının da varolmadığını göstermektedir.

Çizelge 4.5 Farklı mol oranlarında KMnO_4 -tirozin içeren karışımlara ait süzüntülerin spektrofotometrik pH titrasyonlarından elde edilen görünür pKa değerleri

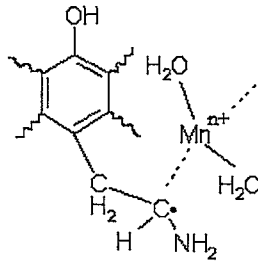
1/5 Karışımı									
λ (nm)									
250	6,72	8,93*	9,94*	11,18*					
292	6,35	7,29	8,22	9,94*	11,18*				
330	6,35	7,29	7,99	8,93*	9,94*	11,18*			
2/5 Karışımı									
λ (nm)									
250	9,79*	10,64*	11,31*						
292	7,89	8,77	9,05	9,79*	10,64*	11,15			
330	6,60	7,89	8,58	9,05	9,79*	10,76*	11,31*		
3/5 Karışımı									
λ (nm)									
250	5,28	6,55	7,87	8,41*	8,91*	9,74*	10,11*	10,56	
292	7,51	8,41	8,91	9,74*	10,11*	10,56			
330	6,55	7,51	8,41	8,75	9,74*	10,11*	10,56	10,90	

* : Absorbans değişiminin daha büyük olduğu dönüm noktalarına karşı gelen pKa değerlerini göstermektedir.

Bir başka çalışmada, bu süzüntülerden $\text{pH} > 10$ 'da çöken mangan miktarları tayin edilmiştir. 1/5, 2/5 ve 3/5 oranındaki KMnO_4 -tirozin karışımları için çözeltideki manganın sırasıyla %49, %46 ve %46'sının çöktüğü saptanmıştır. Dolayısıyla, ortamdaki manganın yaklaşık yarısı suda çözünür kompleksi halinde kalmaktadır. Mn(II) iyonlarının kateşolaminler gibi amino polifenollerle reaksiyon vermediği bilinmektedir (Barreto vd., 1999). Spektrumlardan da görüldüğü gibi, mangan iyonlarının fenolik gruplara koordine olduğuna dair spektral bir değişim de yoktur. Maksimum absorbansların pH ile değişimi serbest fenol gruplarının iyonlaşmalarına benzemektedir.

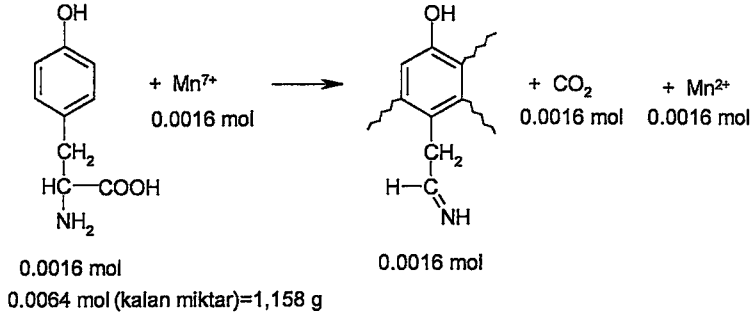
Bu sonuçlar, çökmeden kalan Mn(II) iyonlarının farklı bir koordinasyon yaptıklarına işaret etmektedir. Mangan iyonlarının, dekarboksilasyon ve dehidrojenasyon reaksiyonları sonucu oluşan karbon merkezli radikalik gruplarla koordine halde olduğu ve yüksek oksidasyon basamaklarında iken aromatik ve alkil zincirinde daha ileri derecede molekül içi dehidrojenasyon ve hidroksilasyona neden olduğu tahmin edilmektedir. Literatürde, dopamin ve L-dopa'dan elde edilen Mn(II) -semikinon MLCT tipi komplekslerinin benzer spektral özellikler gösterdiği belirtilmiştir (Barreto vd., 2001). Ancak, bu tip kompleksler çok şiddetli absorpsiyon yapmakta ve reaksiyonlar melanin oluşumuna kadar ilerlemektedir. Benzer şekilde, tirozin ve benzer bileşiklerin kimyasal, elektrokimyasal, enzimatik, vb. yöntemlerle yükseltgenmesinde, kantitatif oranlarda melanin bileşikleri, kinonlar, p-hidroksibenzaldehit ve

amonyak gibi ürünlerin oluştuğu saptanmıştır. Yükseltgenme fenol oluşumuna kadar devam edebilmektedir. Bu çalışmamızda KMnO_4 gibi kuvvetli ve yükseltgen eşdeğeri büyük bir yükseltgen kullanmamıza rağmen bu tür ürünler oluşmamıştır. Sulu fazların, Mn(II) iyonlarının fenol yada amin gruplarına koordine olamayacağı asidik koşullarda ve atmosferik oksijenle kolaylıkla yükseltgenebileceği bazik ortamlarda dahi, elektronik absorpsiyon spektrumlarında farklı ürünlerin oluştuğunu gösteren bir değişim olmamaktadır. Ayrıca, sulu fazların asidik ve bazik ortamlarda H_2O_2 çözeltilisinin aşırıyla muamele edilmesiyle de bu tür değişimler gözlenmemektedir. Oysa tirozin grubunun Cu(II) katalizörlüğünde H_2O_2 ile ve yüksek pH değerlerinde kinoid yapılar yükseltgendiği bilinmektedir (Ali vd., 2004). Bu sonuçlar, geniş bir pH aralığında kararlı olan yük transfer komplekslerinin varlığına işaret etmektedir. Literatürdeki benzer çalışmalardan farklı olarak, çalışılan bütün KMnO_4 -tirozin karışımlarında ortamdaki manganın mol miktarı tirozinden daha küçüktür. Bu durumda, dekarboksilasyon reaksiyonu ile oluşan karbon merkezli radikalik ürün ortamdaki mangan iyonlarını koordine etmekte ve fenolik gruplar koordinasyon merkezine uzak olduğundan yükseltgenememektedir. Bu ardışık reaksiyonlar sonucu melanin tipinde siklik bir yapının oluşmaması, dekarboksilasyon reaksiyonu ile oluştuğu düşünülen karbon merkezli radikalik mangan iyonlarıyla kararlı hale getirildiğini göstermektedir (Şekil 4.27). Böyle bir koordinasyonun, amin grubunun dehidrojenasyon ve molekül içi bir dönüşümle aromatik halkaya katılarak siklik bir yapı oluşturmalarını önlediğini düşünmekteyiz.

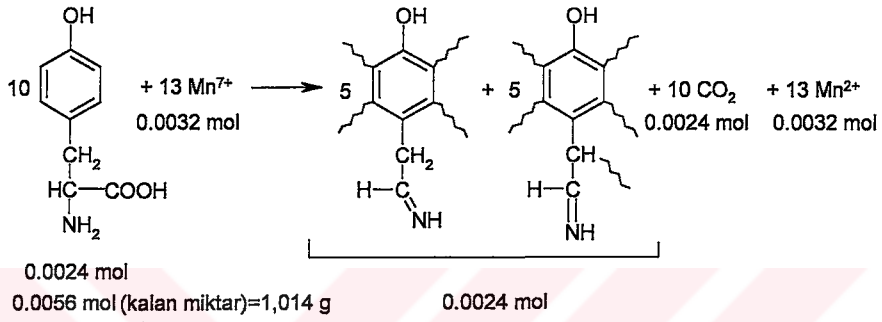


Şekil 4.27 Mangan iyonlarının, tirozinin dekarboksilasyonu ile oluşan karbon merkezli radikalle öngörülen etkileşimi

Katı fazda yükseltgenmeden kalan tirozin miktarı ve CO_2 ölçümleriyle dekarboksilasyonun derecesi tahmin edilmesine rağmen, sulu çözeltide kalan ürünler tam olarak aydınlatılmadığından, reaksiyonların stokiyometrisi ve mekanizması kesin bir şekilde elde edilememektedir. Şekil 4.28'de 1/5 ve 2/5 KMnO_4 -tirozin karışımları için tahmin edilen reaksiyonlar gösterilmektedir.



(a)



(b)

~~~~~ : Karbon merkezli radikal yada -OH grubunu göstermektedir

Şekil 4.28 (a) 1/5 ve (b) 2/5 mol oranındaki  $KMnO_4$ -tirozin karışımları için tahmin edilen reaksiyonlar

Reaksiyona girmeden kalan tirozin ve açığa çıkan  $CO_2$  miktarları, manganın 2+ basamağına kadar indirgenmesi gibi sonuçlar yukarıdaki reaksiyonlarda gösterildiği gibi belli miktardaki tirozin molekülünün ileri derecede yükseltgenmeye uğradığını kanıtlamaktadır. 3/5  $KMnO_4$ -tirozin karışımlarında ise çökelti miktarları ve ölçülen  $CO_2$  miktarlarına göre bu şekilde bir stokiyometri elde edilememektedir. Fenolik yükseltgenme ürünlerinin bir kısmının karboksilik asit türevlerine dönüştüğü tahmin edilmektedir.

Sonuç olarak, tirozinin  $KMnO_4$  gibi kuvvetli bir yükseltgen varlığında farklı bir mekanizmayla yükselttiği ve literatürde belirtilenlerden farklı ürünlerin oluştuğu anlaşılmaktadır. Sulu fazda kararlı olan ve izole edilemeyen türlerin karbon merkezli radikaller ve  $Mn(II)$  iyonlarının yük transferi şeklinde etkileşimi ile meydana gelen kompleksler olduğu ve bu komplekslerin mangan enzimlerinin yapısal ve mekanistik özelliklerinin daha iyi anlaşılması bakımından farklı bir bakış açısı getireceği düşünülmektedir.

## KAYNAKLAR

- Albert, A. ve Serjeant, E.P., (1984), *The Determination of Ionization Constants*, Chapman and Hall, New York.
- Ali, F.E., Barnham, K.J., Barrow, C.J. ve Separavic, F., (2004), "Metal Catalyzed Oxidation of Tyrosine Residues by Different Oxidation Systems of Copper/Hydrogen Peroxide", *Journal of Inorganic Biochemistry*, 98: 173-184.
- Barreto, W.J., Ponzoni, S. ve Sassi, P., (1999), "A Raman and UV-Vis Study of Catecholamines Oxidized with Mn(III)", *Spectrochimica Acta Part A*, 55: 65-72.
- Barreto, W.J., Barreto, S.R.G., Santos, M.A., Schimidt, R., Paschoal, F.M.M., Mangrich, A.S., deOliveira, L.F.C., (2001), "Interruption of The MnO<sub>2</sub> Oxidative Process on Dopamine and L-dopa by The Action of S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>", *Journal of Inorganic Biochemistry*, 84: 89-96.
- Baudin-Berglund, H., Sun, L., Davidov, R., Sundahl, M., Akermark, B., Almgren, M. ve Hammarström, L., (1998), "Intramolecular Electron Transfer from Manganese (II) Coordinatively Linked to a Photogenerated Ru(III)-Polypyridine Complex: A Kinetic Analysis", *J.Phys.Chem.A.*, 102: 2512-2519.
- Baykut, F., (1981), *Anorganik Kimya Uygulaması (Kalitatif Analiz)*, İstanbul Üniversitesi Yayınları, İstanbul.
- Baykut, F., Apak, R. ve Tor, İ., (1987), *Analitik Kimyada Kavramlar ve Problemler*, İstanbul Üniversitesi Yayınları, İstanbul.
- Bilinska, B., (2001), "On The Structure of Human Hair Melanins From An Infrared Spectroscopy Analysis of Their Interactions with Cu<sup>2+</sup> Ions", *Spectrochimica Acta Part A*, 57: 2525-2533.
- Borgstahl, G.E.O., Parge, H.E., Hickey, M.J., Beyer, W.F., Hallewell, R.A. ve Tainer, J.A., (1992), "The Structure of Human Mitochondrial Manganese Superoxide Dismutase Reveals a Novel Tetrameric Interface of Two 4Helix Bundles", *Cell*, 71: 107-118.
- Bridelli, M.G., Tampellini, L. ve Zecca, L., (1999), "The Structure of Neuromelanin and Its Iron Binding Site Studied by Infrared Spectroscopy", *FEBS Letters*, 45: 18-22
- Brudvig, G.W., Limburg, J. ve Szalai, V.A., (1999), "A Mechanistic and Structural Model for The Formation and Reactivity of a Mn<sup>V</sup>=O Species in Photosynthetic Water Oxidation", *J.Chem.Soc., Dalton Trans*, 1353-1361.
- Burger, K., (1990), *Biocoordination Chemistry: Coordination Equilibria in Biologically Active Systems*, Ellis Harwood Limited, England.
- Burke, M., (1999), *New Scientist*, 27-30.
- Davies, G., (1969), "Some Aspects of The Chemistry of Manganese (III) in Aqueous Solution", *Coord. Chem. Rev.*, 4: 199-224.

El-Khatib, R.M., (2002), "Spectrophotometric Detection of Methyl Cellulose-Manganate (VI) Intermediate Complex in The Oxidation of Methyl Cellulose by Alkaline Permanganate", *Carbohydrate Polymers*, 47: 377-385.

Freeman, F., Fuselier, C.O., Armstead, C.R., Dalton, C.E., Davidson, P.A., Karchesfski, E.M., Krochman, D.E., Johnson, M.N. ve Jones, N.K., (1981), "Permanganate Ion Oxidations, Soluble Manganese (IV) Species in The Oxidation of 2,4 (1H,3H)-Pyrimidinediones (Uracils)", *J.Am.Chem.Soc.*, 103: 1154-1159.

Groves, J.T. ve Stern, M.K., (1988), "Synthesis, Characterization and Reactivity of Oxomanganese (IV) Porphyrin Complexes", *J.Am.Chem.Soc.*, 110: 8628-8638.

Guenther, W.B., (1991), *Unified Equilibrium Calculations*, John Wiley, Canada.

Hamm, R.E. ve Suwyn, M.N., (1967); "Preparation and Characterization of some Aminopolycarboxylate Complexes of Manganese (III)", *Inorganic Chemistry*, 6: 139-142.

Hefford, R.J.W. ve Pettit, L.D., (1981), "Potentiometric and Spectrophotometric Study of The Co-ordination Compounds Formed Between Copper (II) and Dipeptides Containing Tyrosine", *J.Chem.Soc., Dalton Trans.*, 1331-1335.

Hill, C.L. ve Hollander, F.J., (1982), "Structural Characterization of a Complex of Manganese (V): Nitrido [tetrakis(p-methoxyphenyl) porphinato]-manganese(V)", *J.Am.Chem.Soc.*, 104: 7318-7319.

Hoffman, B.M., Weschler, C.J. ve Basolo, F., (1976), "The Dioxygen Adduct of meso-Tetraphenyl Porphyrinmanganese (II), A Synthetic Oxygen Carrier", *J.Am.Chem.Soc.*, 98: 5473-5482.

Kaim, W. ve Schwederski, B., (1994), *Bioinorganic Chemistry: Inorganic Elements in The Chemistry of Life*, Wiley, England.

Kiss, T. ve Gergely, A., (1984), "Complex-forming Properties of Tyrosine Isomers with Transition Metal Ions", *J.Chem.Soc.Dalton Trans.*, 1951-1957.

Kitajima, N., Singh, U.P., Amagai, H., Osawa, M. ve Moro-oka, Y., (1991), "Oxidative Conversion of a  $Mn(\mu-OH)_2Mn$  to a  $Mn(\mu-O)_2Mn$  Moiety. Synthesis and Molecular Structures of a ( $\mu$ -Hydroxo) dimanganese (II,II) and ( $\mu$ -Oxo) dimanganese (III,III) Complex with a Hindered  $N_3$  Ligand", *J.Am.Chem.Soc.*, 113: 7757-7758.

Kok, B., Forbush, B. ve McGloin, M., (1970), *Photobiol*, 11: 457-467.

Lawrence, G.D. ve Sawyer, D.T., (1978), "The Chemistry of Biological Manganese", *Coord. Chem. Rev.*, 27: 173-193.

Lee, D.G. ve Chen, T., (1993), "Reduction of Manganate (VI) by Mandelic Acid and its Significance to Development of a General Mechanism for Oxidation of Organic Compounds by High-Valent Transition Metal Oxides", *J.Am.Chem.Soc.*, 115: 11231-11236.

MacDonald, S.M. ve Roscoe, S.G., (1997), "Electrochemical Oxidation Reactions of Tyrosine, Tryptophan and Related Dipeptides", *Electrochimica Acta*, 42: 1189-1200.

Magnuson, A., Frapart, Y., Abrahamsson, M., Akermark, B., Sun, L., Girerd, J.J., Hammarström, L. ve Styring, S., (1999), *J.Am.Chem.Soc.*, 121: 89-96.

Majid, S., El Rhazi, M., Amine, A. ve Brett, C.M.A., (2002), "An Amperometric Method for The Determination of Trace Mercury (II) by Formation of Complexes with L-tyrosine", *Analytica Chimica Acta*, 464: 123-133.

Manchanda, R., Thorp, H.H., Brudvig, G.W. ve Crabtree, R.H., (1992), "An Unusual Example of Multiple Proton-Coupled Electron Transfers in a High Valent Oxomanganese Dimer,  $[(\text{Phen})_2\text{Mn}^{\text{III}}(\text{O})_2\text{Mn}^{\text{IV}}(\text{Phen})_2] (\text{ClO}_4)_3$  (Phen:1,10-Phenanthroline)", *Inorg. Chem.*, 31: 4040-4041.

Maurenen, J., Kendric, T., Plishka, J. ve Robinson, D., (1990), *Metals in Biological Systems*.

Michalkiewicz, S. ve Malyszko, J., (2000), "Study on The Stability of Co(III), Mn(III) and Tl(III) Ions in Acetic Acid Solutions", *Analytica Chimica Acta*, 403: 333-337.

Nagy, L., Horvath, I. ve Burger, K., (1985), "The Electrochemical Investigation of The Manganese Complex of Lactobionic Acid", *Inorganica Chimica Acta*, 107: 179-185.

Nagy, L., Gajda, T. ve Burger, K., (1986), "Saccharose Complexes of Manganese in Different Oxidation States", *Inorganica Chimica Acta*, 123: 35-40.

Nakamoto, K., (1997), *Infrared and Raman Spectra of Inorganic Coordination Compounds, Part B*, Wiley-Interscience Publication, Canada.

Napolitano, A., Di Donato, P., Prota, G. ve Land, E.J., (1999), "Transient Quinonimines and 1,4-Benzothiazines of Pheomelanogenesis: New Pulse Radiolytic and Spectrophotometric Evidence", *Free Radical Biology & Medicine*, 27: 521-528.

Nishiyama, S., Kim, M.H. ve Yamamura, S., (1994), "Synthesis of Isodityrosine, Dityrosine and Related Compounds of Tyrosine and Phenylglycine Derivatives Using an Electrochemical Method", *Tetrahedron Letters*, 35: 8397-8400.

Ogura, K., Kobayashi, M., Nakayama, M. ve Miho, Y., (1999), "In-situ FTIR Studies on The Electrochemical Oxidation of Histidin and Tyrosine", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 463: 218-223.

Pamuk, F., (2000), *Biyokimya*, Gazi Kitabevi, Ankara.

Pastor, J.J. ve Pastor, F.T., (2000), "The Role of Manganese (IV) Compounds as Oxidants - A Review", *Talanta*, 52: 959-970.

Petrucci, R. ve Harwood, W., (1993), *General Chemistry*, Macmillan Publishing Company, New York.

Pezzella, A., d'Ischia, M., Napolitano, A., Palumbo, A. ve Prota, G., (1997), "An Integrated Approach to the Structure of Sepia Melanin. Evidence for a High Proportion of Degraded 5,6-Dihydroxyindole-2-Carboxylic Acid Units in The Pigment Backbone", *Tetrahedron*, 53: 8281-8286.

Reilley, C.N. ve Sawyer, D.T., (1961), *Experiments for Instrumental Methods*, McGraw-Hill Book Company, New York.

Sandhu, R.S., (1976), "Thermodynamic Stability Constants of Gadolinium(III), Dysprosium(III), Erbium(III) and Ytterbium(III) Complexes with Tyrosine", *Thermochemica Acta*, 17: 270-272.

Sava, V.M., Yang, S.M., Hong, M.Y., Yang, P.C. ve Huang, G.S., (2001), "Isolation and Characterization of Melanic Pigments Derived From Tea and Tea Polyphenols", *Food Chemistry*, 73: 177-184.

Sharma, O.M., Bhat, T.K. ve Singh, B., (1998), "Thin-Layer Chromatography of Gallic Acid Methyl Gallate, Pyrogallol, Phloroglucinol, Catechol, Resorcinol, Hydroquinone, Catechin, Epicatechin, Cinnamic Acid, p-Coumaric Acid, Ferulic Acid and Tannic Acid", *Journal of Chromatography A*, 822: 166-171.

Silverstein, R.M., Bassler, G.C. ve Morrill, T.C., (1981), *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, John Wiley, Canada.

Skoog, D.A., Holler, F.J. ve Nieman, T.A., (1992), *Principles of Instrumental Analysis*, Saunders College Publishing, U.S.A.

Skoog, D.A., West, D.M. ve Holler, F.J., (1996), *Fundamentals of Analytical Chemistry*, Saunders College Publishing, U.S.A.

Sugumaran, M., (2000), "Oxidation Chemistry of 1,2-Dehydro-N-acetyldopamines: Direct Evidence for The Formation of 1,2-Dehydro-N-acetyldopamin Quinone", *Arch. Biochem. Biophys.*, 378: 404-410.

Szpoganicz, B., Gidanian, S., Kong, P. ve Farmer, P., (2002), "Metal Binding by Melanins: Studies of Colloidal Dihydroxyindole-melanin, and Its Complexation by Cu(II) and Zn(II) Ions", *Journal of Inorganic Biochemistry*, 89: 45-53.

Wells, C.F. ve Davies, G., (1967), "A Spectrophotometric Investigation of The Aquamanganese(III) Ion in Perchlorate Media", *J.Chem.Soc. (A)*, 1858-1861.

Wells, C.F., Mays, D. ve Barnes, C., (1968), "The Spectra of Manganic Ion in Perchlorate Media Containing Complexing Ligands", *J.Inorg.Nucl.Chem.*, 30:1341-1344.

Wen, X., Jia, Y., Yang, L. ve Liu, Z., (2001), "Electrocatalytic Oxidation of L-tyrosine by a Nitroxide", *Talanta*, 53: 1031-1036.

Wiberg, K., (1965), *Oxidation in Organic Chemistry*, Academic Press, New York.

Williams, R.J.P. ve Frausto da Silva, J.J.R., (1991), *The Biological Chemistry of The Elements*, Oxford University Press, New York.

Yachandra, V.K., Sauer, K. ve Klein, M.P., (1996), "Manganese Cluster in Photosynthesis: Where Plants Oxidize Water to Dioxygen", *Chem.Rev.*, 96: 2927-2950.

**ÖZGEÇMİŞ**

Doğum Tarihi 10.08.1977

Doğum Yeri İstanbul

Lise 1991-1994 Kabataş Erkek Lisesi

Lisans 1995-2002 Hacettepe Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü

Yüksek Lisans 2002-2004 Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı, Analitik Kimya Programı

