

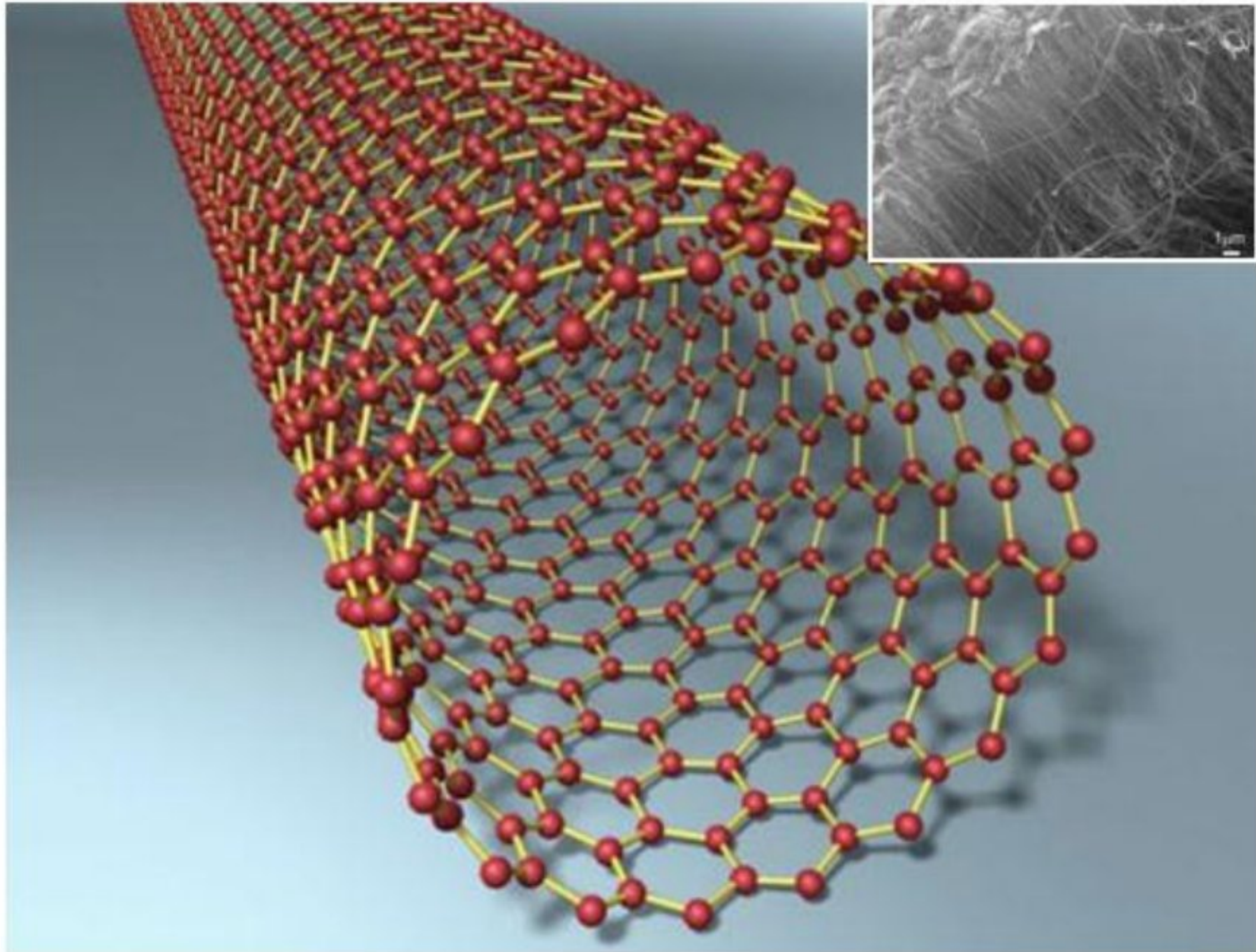
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ

FEN-EDEBİYAT FAKÜLTESİ

KİMYA BÖLÜMÜ

OMÜ Yayınları No: 26

ANORGANİK KİMYA LABORATUVARI



Prof. Dr. Halis ÖLMEZ

Prof. Dr. Hasan İÇBUDAK

Doç. Dr. Turan K. YAZICILAR

Prof. Dr. Hümeysra BATI

Doç. Dr. Ömer ANDAÇ

Doç. Dr. Zerrin HEREN

SAMSUN 2009

ÖNSÖZ

Anorganik Kimya Laboratuvarı, Anorganik Kimya dersinde verilen kuramsal bilgilerin uygulandığı bir laboratuvardır ve kimya öğreniminin ilk yıllarında alınan temel ders ve laboratuvarların, edinilen bilgi, deneyim ve beceri düzeyinin üzerine oturur. Bu Laboratuvar Kitapçığı, ilki 1987 yılında basılan ve zamanla güncelleştirilen “Anorganik Kimya Laboratuvar Notları”nın, anorganik kimya alanındaki gelişmeler (kapakta verilen *nanotüpler* gibi) ışığında gözden geçirilerek hazırlanan son şeklidir. Kitapçığın Birinci Bölümünde, tüm deneylerde kullanılabilecek spektroskopik, manyetik ve termik analiz teknikleri özetlenmiş, İkinci Bölüm baş grup elementlerine, Üçüncü ve Dördüncü Bölümler çift tuzlar ve klatrat bileşiklere, Beşinci - Yedinci Bölümler koordinasyon bileşiklerine, Sekizinci Bölüm giderek önemi artan biyoanorganik kimyaya, Dokuzuncu Bölüm molekül modellemeye ve son iki Bölüm ise ekler ve kaynaklara ayrılmıştır. İlgili bölümlerin başında kısa bilgiler verilmiş ve daha sonra deneylere geçilmiştir. Öğrencilerin, deneylerden önce, verilen bu kuramsal bilgilerle yetinmeyerek diğer kaynaklardan ve özellikle sanal ortamdaki bilgilerden de hazırlanmaları önerilir.

Unutulmamalıdır ki iyi bir kimyager, bilgili olduğu kadar bu bilgilerini laboratuvarda başarı ile uygulayabilen, kabul edilebilir sonuçlara ulaşabilen ve sonuçları bilimsel ölçülerde sunabilen kimyacıdır.

Hazırlıklar sırasında değerli katkılarda bulunan Bölümümüz Anorganik Kimya Anabilim Dalı araştırma görevlilerine teşekkür eder, bu Anorganik Kimya Laboratuvar kitapçığının öğrencilerimize yararlı olmasını diler, meslektaşlarımızın da değerli görüş ve katkılarını bekleriz.

Mart – 2009

Yazarlar

İÇİNDEKİLER

1	Spektroskopik, Manyetik Duyarlık ve Termik Analiz Teknikleri	1
1.1	Spektroskopik Teknikler.....	1
1.1.1	Enerji ve Geçişler.....	2
	Şekil 1. $[\text{Cu}(\text{acs})_2(4\text{-pic})_2]$ kompleksinin IR spektrumu	3
1.1.2	İnfrared (kırmızı ötesi) Spektroskopisi	3
1.1.3	Grup Titreşimleri	4
1.1.4	Koordinasyon Bileşiklerinin Elektronik Spektrumu.....	4
1.1.5	Spektrokimyasal Seri	8
1.2	Manyetik Duyarlık Teknikleri	9
1.2.1	Manyetik Duyarlığın Ölçümü	10
1.3	Termik Analiz (TA)	12
1.3.1	Diferansiyel Termik Analiz (DTA) ve Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)	12
1.3.2	Termogravimetri (TG)	13
2	Baş Grup Elementleri Kimyası	14
2.1	II A Grubu Metal Okzalat Hidratlarının Sentezi ve Termik Analizi	14
2.1.1	Giriş	14
2.1.2	Deneyler	16
2.1.2.1	Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} ve Ba^{2+} okzalatların sentezi	16
	DİKKAT eldiven kullanınız!	16
2.1.2.2	Sentezlenen okzalatların tanımlanması	17
2.2	Bazı Bor Bileşiklerinin Özellikleri ve Hazırlanması.....	18
2.2.1	Giriş	18
2.2.2	Deneyler	19
2.2.2.1	Boraks'dan borik asit eldesi	19
2.2.2.2	Sodyum peroksoborat ve sodyum perborat eldesi	20
2.3	Tetrafloroberilat ve Tetrafloroborat Kompleks Bileşiklerinin Hazırlanması	20
2.3.1	Giriş	20
2.3.2	Deneyler	21
2.3.2.1	Amonyum tetrafloroberilat $(\text{NH}_4)_2[\text{BeF}_4]$ sentezi	21
2.3.2.2	Amonyum tetrafloroborat (NH_4BF_4) sentezi	22
2.4	IVA Grubu Bileşiklerinin Bağlı Kararlılıkları	23

2.4.1	Giriş	23
2.4.2	Deneyler	23
2.4.2.1	Amonyum heksaklorostannat(IV) sentezi	23
2.4.2.2	Amonyum heksakloroplumbat(IV) sentezi	24
2.4.2.3	Sn(IV) ve Pb(IV)'ün kararlılıklarının karşılaştırılması	25
2.4.2.4	Kurşun(II) klorürün geri kazanımı	25
2.4.2.5	Kurşun(II) iyodür sentezi	26
2.4.2.6	Kalay iyodürler	27
2.4.2.7	Kalay(IV) iyodür sentezi, SnI_4	28
2.4.2.8	Kalay(II) iyodür sentezi, SnI_2	28
3	Örgü Enerjisi ve Çift Tuzlar	30
3.1	Örgü Enerjisi	30
3.2	Çift Tuzlar	34
3.2.1	Deneyler	35
3.2.1.1	Amonyum nikel(II) sülfatın hazırlanışı	35
3.2.1.2	Amonyum bakır (II) sülfatın hazırlanışı	36
4	Moleküller arası etkileşimler ve Klatrat Bileşikler	37
4.1	Moleküller Arası Etkileşimler	37
4.1.1	İyon-Dipol Etkileşimi	37
4.1.2	Dipol-Dipol Etkileşimi:	37
4.1.3	İyon-İndüklenmiş Dipol Etkileşimi	37
4.1.4	Dipol-İndüklenmiş Dipol Etkileşimi	38
4.1.5	İndüklenmiş Dipol-İndüklenmiş Dipol Etkileşimi (London Kuvvetleri)	38
4.1.6	Hidrojen Bağı	38
4.2	İnklüzyon ve Klatrat Bileşikler	38
4.2.1	Deneyler	41
4.2.1.1	Kükürt dioksit-kinol klatratının hazırlanması	41
4.2.1.2	Disiyanoaminnikel(II) klatratının hazırlanması	42
5	KOORDİNASYON KİMYASI	44
5.1	Koordinasyon Bileşikleri	44
5.1.1	Koordinasyon Bileşikleri ile ilgili Geliştirilen Bazı Teoriler	45
5.1.1.1	Değerlik bağı teorisi (DBT)	45
5.1.1.2	Kristal alan teorisi (KAT)	45
5.1.1.3	Molekül orbitalleri teorisi (MOT)	45

5.1.2	Koordinasyon Bileşiklerinin Bazı Kullanım Alanları	45
5.1.3	Koordinasyon Bileşiklerinde İzomeri	47
5.1.3.1	Yapısal izomerlik.....	47
5.1.3.2	Stereoizomerlik	48
5.1.4	KAYE ($\Delta = 10 Dq$)'nin Hesaplanması ve Renklilik	51
5.1.5	İyonik Kompleks Bileşiklerin Çözeltilerinin İletkenliğinin Bulunması	52
5.2	Co(II) ve Co(III) İyonlarının Koordinasyon Bileşiklerinin Hazırlanması.....	56
5.2.1	Deneyler	56
5.2.1.1	Karbonatotetraminkobalt(III) nitrat'ın, $[Co(NH_3)_4CO_3]NO_3$, sentezi ve tanınması.	56
5.2.1.2	Kloropentaminkobalt(III) klorür'ün, $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$, sentezi ve tanınması	56
5.3	DMSO-Metal Kompleksleri ve IR İle Bağlanma Şeklinin Belirlenmesi	57
5.3.1	Deneyler	57
5.3.1.1	$CuCl_2 \cdot 2DMSO$ sentezi	57
5.3.1.2	$PdCl_2 \cdot 2DMSO$ sentezi	57
5.3.1.3	$RuCl_2 \cdot 4DMSO$ sentezi	57
5.4	Cr(III) İyonu Kompleksinin Hazırlanması ve Karakterizasyonu	58
5.4.1	Deneyler	58
5.4.1.1	Tris(etilendiamin)krom(III) kompleksinin hazırlanması, Δ_0 ve manyetik momentinin (μ) belirlenmesi	58
5.5	Geometrik İzomeri.....	59
5.5.1	Deneyler	59
5.5.1.1	Trans- ve cis-diklorobis(etilendiamin)kobalt(III) klorür komplekslerinin hazırlanması ve karakterizasyonu	59
5.5.1.2	$SnCl_4(DMF)_2$ ve $SnBr_4(DMF)_2$ komplekslerinin sentezi, cis-trans izomerlerinin ayrılması ve karakterizasyonu.....	60
5.5.1.3	Trans- ve cis-potasyum diokzalatodiakuakromat(III) komplekslerinin hazırlanması ve karakterizasyonu	60
5.6	Optik İzomeri.....	61
5.6.1	Deneyler	61
5.6.1.1	Cis-diklorobis(etilendiamin)krom(III) klorür komplekslerinin hazırlanması ve optik izomerlerinin ayrılması	61
5.6.1.2	Cis-diklorobis(etilendiamin)kobalt(III) klorür'ün optik izomerlerinin ayrılması	62
5.7	Hidrat İzomerlerinin Hazırlanması	63
5.7.1	Deneyler	63
5.7.1.1	Kloropentaakuakrom(III) klorürün hazırlanması:.....	63

5.7.1.2	Hekzaakuakrom(III) klorürün hazırlanması	63
5.8	Bağlanma İzomerleri.....	64
5.8.1	Deneyler	64
5.8.1.1	Nitro- ve nitritopentaaminkobalt(III) klorür'ün sentezleri	64
5.9	Metal-Metal Bağlı Komplekslerin Sentezi ve Manyetik Moment Ölçümü	64
5.9.1	Deneyler	65
5.9.1.1	Rodyum(II) asetat etanolat'ın hazırlanması	65
5.9.1.2	Bakır(II) asetat monohidratın hazırlanması	65
6	KOORDİNASYON BİLEŞİKLERİNİN KARARLILIK SABİTLERİ.....	67
6.1	Giriş	67
6.2	Deneyler	75
7	KOMPLEKS BİLEŞİKLERDE LİGANT/METAL ORANININ JOB'S YÖNTEMİ İLE TAYİNİ	77
7.1	Giriş	77
7.2	Deneyin Yapılışı	80
8	BİYOANORGANİK KİMYA.....	82
8.1	Giriş	82
8.2	Biyopolimerler.....	82
8.3	Metalobiyomoleküller	84
8.3.1	Metaloporfirinler	85
8.3.2	Demirin Biyoanorganik Kimyası	86
8.3.2.1	Hem proteinleri	86
8.3.2.2	Hemsiz Demir Proteinleri	90
8.3.3	Kobaltın Biyoanorganik Kimyası.....	90
8.4	Model Sistemler	91
8.5	Deneyler	93
8.5.1	Metal-Sakkarin Kompleksleri	93
8.5.2	Metal-Glisin Kompleksleri.....	97
8.5.3	Metal-Urasil Kompleksleri	100
9	MOLEKÜL MODELLEME	102
9.1	Giriş	102
9.2	Hesaplamalı Kimya' ya Kısa Bir Bakış	102
9.2.1	Moleküler Mekanik Yöntemleri	103
9.2.2	Ab initio Yöntemleri	103
9.2.3	Yarı Denel (semi-empirik) Yöntemler	103

9.3	Molekül Oluşturulması	104
9.4	Hesaplamalar	109
9.4.1	Geometri Optimizasyonu.....	109
9.4.2	IR Titreşimlerinin Hesaplanması.....	113
9.4.3	Geçiş Enerjilerinin Hesaplanması	115
9.4.4	NMR Kimyasal Kayma Değerlerinin Hesaplanması.....	118
10.	EKLER	121
10.1	Ek 1. Bazı Çözücülerde 2, 3, 4 ve 5 Elektrolit İyonu İçeren Yaklaşık 10^{-3} M Çözeltilerin 25 °C'deki Molar İletkenlik (Λ_M) Aralığı Değerleri ($\text{cm}^2\text{ohm}^{-1}\text{mol}^{-1}$)	121
10.2	Ek 2. Asit ve Bazların Yaklaşık Konsantrasyonları	121
10.3	Ek 3. Bazı Çözücüler ve Özellikleri.....	122
10.4.	Ek 4. Isıtma ve Soğutma Banyoları	123
10.4.1	Soğutma Banyoları.....	123
10.4.2	Isıtma Banyoları ^a	123
10.5	Ek 5. Kurutucu Maddeler	124
10.6	Ek 6. Laboratuvarı Kullanılan Gazların Elde Edilmesi	125
11	KAYNAKLAR.....	127

1 SPEKTROSKOPİK, MANYETİK DUYARLIK VE TERMİK ANALİZ TEKNİKLERİ

1.1 Spektroskopik Teknikler

Spektroskopi, atom ve moleküllerdeki enerji geçişleri ve bu geçişlerin atomik ve moleküler yapıyla ilişkisini inceler. Atom ve moleküller, oda sıcaklığında “temel hal” olarak bilinen en düşük enerjili halde bulunur. Bir atom veya molekül elektromanyetik bir ışınla etkileştiğinde, ışının enerjisi atom veya molekül tarafından soğurulur. Bu durumda atom veya molekül “uyarılmış hal” olarak adlandırılan daha yüksek bir enerjili haldedir. Soğurulan enerji, atom veya molekülün yapısı ve gelen ışının dalga boyu veya frekansı ile değişir. Spektrometre tarafından otomatik olarak kaydedilen ışının dalga boyunun, ışının soğurulan miktarıyla değişimi “soğurma (absorpsiyon) spektrumu” olarak adlandırılır.

Elektromanyetik ışınların çeşitli türleri, dalga boyu ve enerji aralıklarıyla birlikte Tablo 1 de verilmektedir.

Tablo 1. Spektroskopi frekans aralıkları

Bölge	Dalga boyu (m)	Enerji
Gama (γ) ışını	$< 10^{-10}$	$> 10^6$ kJmol ⁻¹
X-ışını	$10^{-8} - 10^{-10}$	$10^4 - 10^6$ kJmol ⁻¹
Mor ötesi (UV)	$4 \times 10^{-7} - 10^{-8}$	$10^3 - 10^4$ kJmol ⁻¹
Görünür (VIS)	$8 \times 10^{-7} - 4 \times 10^{-7}$	$10^2 - 10^3$ kJmol ⁻¹
Kırmızı ötesi (IR)	$10^{-4} - 2,5 \times 10^{-6}$	$1 - 50$ kJmol ⁻¹
Mikro dalga	$10^{-2} - 10^{-4}$	$10 - 100$ Jmol ⁻¹
ESR	10^{-2}	10 Jmol ⁻¹
NMR	10	$0,1$ Jmol ⁻¹

Işıma, dalga boyu (λ) veya frekans (ν , $\tilde{\nu}$) ile tanımlanabilir. Bu iki terim birbiriyle aşağıdaki şekilde ilişkilidir.

$$\nu = c/\lambda; \quad (c = \text{ışık hızı} = 3,00 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}, \nu = \text{frekans, s}^{-1}, \lambda = \text{dalga boyu, m})$$

Burada verilen frekans ve dalga boyu birimleri elektromanyetik ışınların bütün türleri için uygun olmayabilir. Bu durumda diğer uygun birimler kullanılır. En sık kullanılanları mikrometre (μm), nanometre (nm) ve SI birimi olmayan Angström (\AA)’dur. Spektroskopide frekans yerine daha çok dalga sayısı ($\tilde{\nu}$, cm^{-1}) kullanılır. Dalga sayısı, dalga boyu, frekans ve enerji (E) arasındaki ilişki aşağıdaki şekilde verilir:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c}$$

$$E = h\nu \quad (h = \text{Planck sabiti} = 6,626 \times 10^{-34} \text{Js}^{-1}),$$

$$E = h \frac{c}{\lambda} = h c \bar{\nu}$$

1.1.1 Enerji ve Geçişler

Enerjinin miktarı ışının frekansı ile değişir. Yüksek frekanslı ışın düşük frekanslı ışıdan daha büyük miktarda enerji taşır. Elektromanyetik ışıma türleri için enerji sırası şu şekildedir.

Radyo dalgaları < mikrodalga < kırmızı ötesi (IR) < görünür (VIS) < morötesi (UV)

Kimyacılar başlıca moleküllerin IR ve UV-Vis. ışınlarını soğurmasıyla ilgili spektrumlarla ilgilenir. Bir molekül elektronik ($E_{el.}$), titreşim ($E_{tit.}$) ve dönme ($E_{dön.}$) enerjilerine sahiptir ve yaklaşık olarak bir molekülün toplam enerjisi;

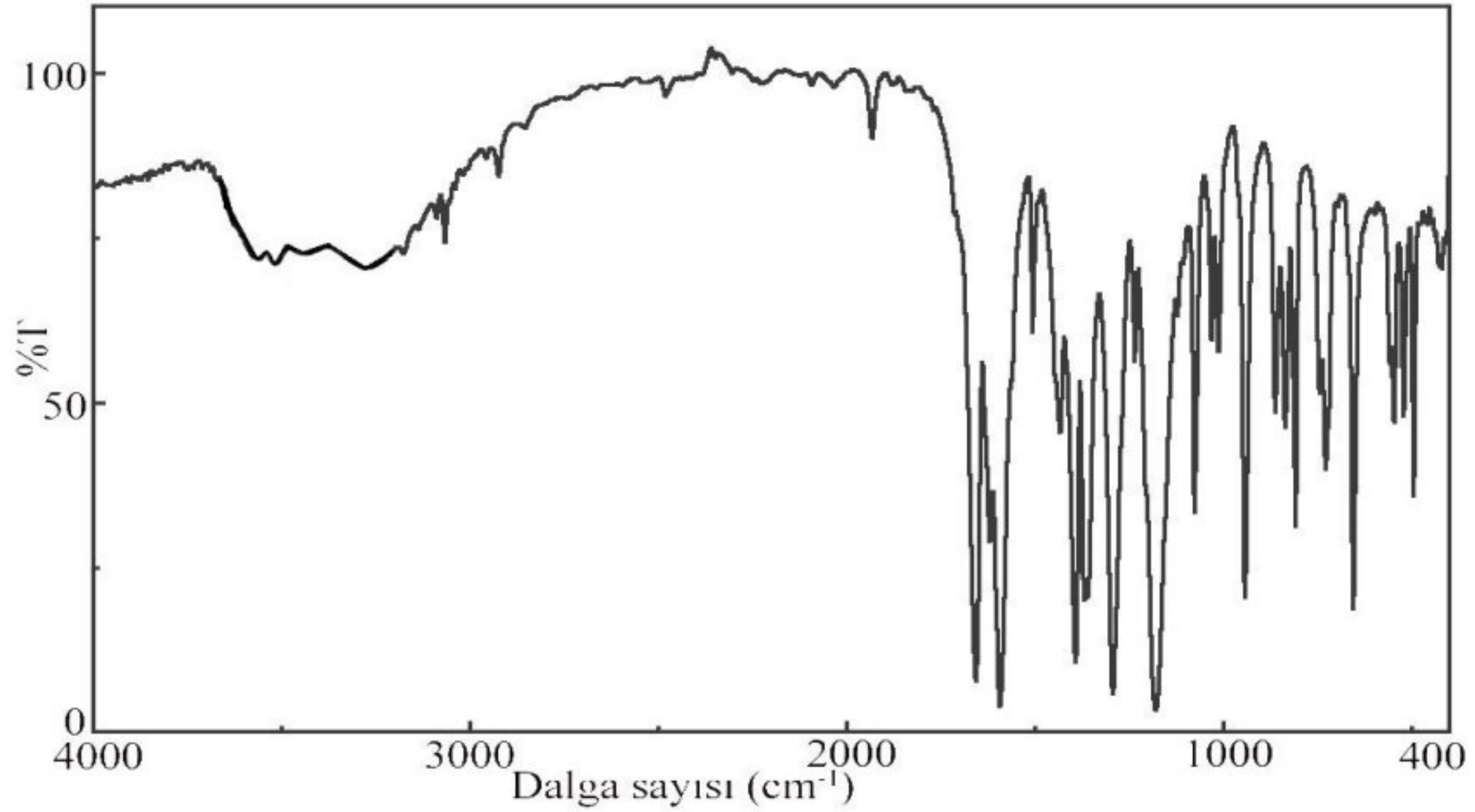
$$E = E_{el.} + E_{tit.} + E_{dön.}$$

şeklinde verilir.

Bir molekülün **dönme enerji seviyeleri** $1-20 \text{ cm}^{-1}$ düzeyinde olup birbirine oldukça yakındır. Bu nedenle enerjinin çok az bir miktarı düşük enerjili halden yüksek enerjili hale geçiş için yeterlidir. Bu tür geçişler uzak IR ve mikrodalga ışınları ile gerçekleştirilebilir. Bir molekülün **titreşim enerji seviyeleri** yaklaşık $100-4000 \text{ cm}^{-1}$ düzeyinde olup birbirlerinden çok daha uzaktır ve bunlar arasındaki bir geçiş daha yüksek miktarda enerji ister. Yaklaşık $664-6000 \text{ cm}^{-1}$ dalga sayılı IR ışınları bu maksat için uygundur. Bu enerji aralığı spektrumun analitik amaçlar için en fazla kullanılan bölümüdür. Titreşim geçişlerine daima dönme geçişleri de eşlik eder. Öyle ki spektrum bir seri çizgiler yerine bantlar halinde ortaya çıkar. Her bir bant, molekülün dönme enerji seviyeleri arasındaki geçişlerin var olduğu bir titreşim geçişini gösterir. Şekil 1, $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ bölgesinde elde edilen tipik bir IR spektrumuna aittir.

Görünür (Vis.) ve morötesi (UV) ışıma, infrared (IR) ışınından daha yüksek enerjilidir ve soğurma spektrumu vermek üzere, bir moleküldeki bağ elektronlarının düşük enerjili bir orbitalden daha yüksek enerjili bir orbitale geçişini sağlar. **Elektronik geçişler** daima titreşim ve dönme geçişlerini de içerir ve bu yüzden çizgi yerine bir bant spektrumu oluşur. Atomların

elektronik spektrumu, titreşim ve dönme geçişlerini içermediğinden çizgi spektrumu şeklinde gözlenir.



Şekil 1. [Cu(acs)₂(4-pic)₂] kompleksinin IR spektrumu

1.1.2 İnfrared (kırmızı ötesi) Spektroskopisi

Titreşen bir molekül veya moleküldeki bir grup eğer dipol momentte bir değişim oluştursa sadece IR ışınlarını soğurur. O₂ ve N₂ gibi aynı iki atomlu moleküller, dipol momentlerinde bir değişim olmadığından IR ışınlarını soğuramazlar. HCl ve CO gibi farklı iki atomlu moleküller, titreşim hareketi bağ eksenı boyunca dipol moment değişimi sağladıklarından karakteristik IR spektrumu verirler. Belli bir grubun soğurma frekansı şu faktörlere bağlıdır:

- Titreşen atomların kütleleri
- Bağın kuvvet sabiti
- Grubun kimyasal çevresi

a ve b faktörleri bir grubun soğurma frekansının belirlenmesinde en önemlileridirler. AB gibi bir molekülün basit harmonik osilatör olarak düşünülmesiyle bu durum açıklanabilir.

$$\Delta E = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

ΔE = İki komşu titreşim enerji düzeyleri arasındaki enerji farkı

k = Gerilme bağ sabiti

μ = İndirgenmiş kütle = $(m_A \times m_B) / (m_A + m_B)$

m = Atom kütlesi

$E = hv$ olduğundan soğurma enerjisi,

$$v = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

şeklinde yazılabilir. Komşu grupların kütle, konjugasyon ve indüktif etkileri gibi diğer faktörler, bir bandın soğurma frekansı için çok daha az önemlidir.

1.1.3 Grup Titreşimleri

Pek çok fonksiyonel grup bulundukları molekülün türünden bağımsız olarak karakteristik bir IR ışını soğurur. Moleküldeki diğer atomlar bir grubun titreşim frekansını çok fazla etkilemez ve bir grubun titreşim frekansındaki değişimi çoğu kez $\pm 150 \text{ cm}^{-1}$ 'den daha büyük değildir. Bu değişim komşu grupların varlığıyla ilişkilidir. Bu özellik, bilinmeyen bileşiklerdeki fonksiyonel grupların tanınmasında sıkça kullanılır ve tipik soğurma frekans tabloları grupların tanınmasını kolaylaştırır. Grupların karakteristik soğurma frekanslarının moleküldeki diğer grupların titreşimlerinden bağımsız olduğu kabul edilir. Fakat bir moleküldeki atomlar benzer kütleye sahipse ve benzer bağ sabitli bağlarla bağlanmışsa molekülün tamamı titreşime katkıda bulunur. Birden fazla grubun eşzamanlı titreşimi "kaplink (titreşim çiftlenmesi)" olarak adlandırılır. Böyle bir kaplink HCN molekülüyle gösterilebilir. Bu moleküldeki soğurma bandı C-H ve C-N titreşimlerinin her ikisini de içerir. Bu yüzden anorganik bileşiklerin spektrumları yorumlanıyorken moleküldeki bu özelliklere dikkat edilmelidir ve Tablo 2'de verilen tipik grup frekansları dikkatle kullanılmalıdır.

1.1.4 Koordinasyon Bileşiklerinin Elektronik Spektrumu

Geçiş elementleri bileşiklerinin karakteristik özelliklerinden biri renkleridir. Gözlenen renkler, elektromanyetik ışımanın görünür (Vis.) bölgesindeki ışınların soğurulmasına bağlıdır. Görünür bölge ışınları d elektronlarının düşük enerjili halden daha yüksek enerjili hale uyarılmasına neden olur. Bunun sonucu elde edilen spektrum "Elektronik Spektrum" olarak

adlandırılır. Unutulmamalıdır ki elektronik geçişler mor ötesi (UV) ışınları tarafından da etkilenebilir. Kullanılan enerji miktarının büyüklüğü nedeniyle titreşim ve dönme hareketleri moleküldeki elektronik geçişlere eşlik eder ve bu yüzden geçiş bir bant spektrumu gözlenir. Genelde bu bantlar IR bantlarından daha yaygın olup molekülün tanınmasında çok az kullanılır.

Tablo 2. Anorganik iyonların karakteristik IR soğurma bandları

İyon	Dalga sayısı (cm ⁻¹)	Şiddeti
OH ⁻	3600–3250	çk
CO ₃ ²⁻	1450–1410	çk
	880–800	k
CN ve CNO ⁻	2200–2000	o
SCN'deki C-N(a)	2086–2120	k
SCN'deki C-S(a)	696–706	z
SCN'deki C-N(a)	2040–2123	k
SCN'deki C-S(a)	844–863	z
NH ₄ ⁺	3335–3030	çk
NO ₂ ⁻	1400–1300	k
	1250–1230	z
	840–800	z
NO ₃ ⁻	1410–1340	çk
	860–800	o
NO ₂ ⁺	1410–1370	k
NO ⁺	2370–2230	k
NO ⁺ (a)	1940–1630	k
NO ⁻ (a)	1170–1045	k
NO	1850–1790	k
SO ₄ ²⁻	1130–1080	çk
	680–610	çk
HSO ₄ ⁻	1180–1160	çk
	1080–1000	k
	880–840	k

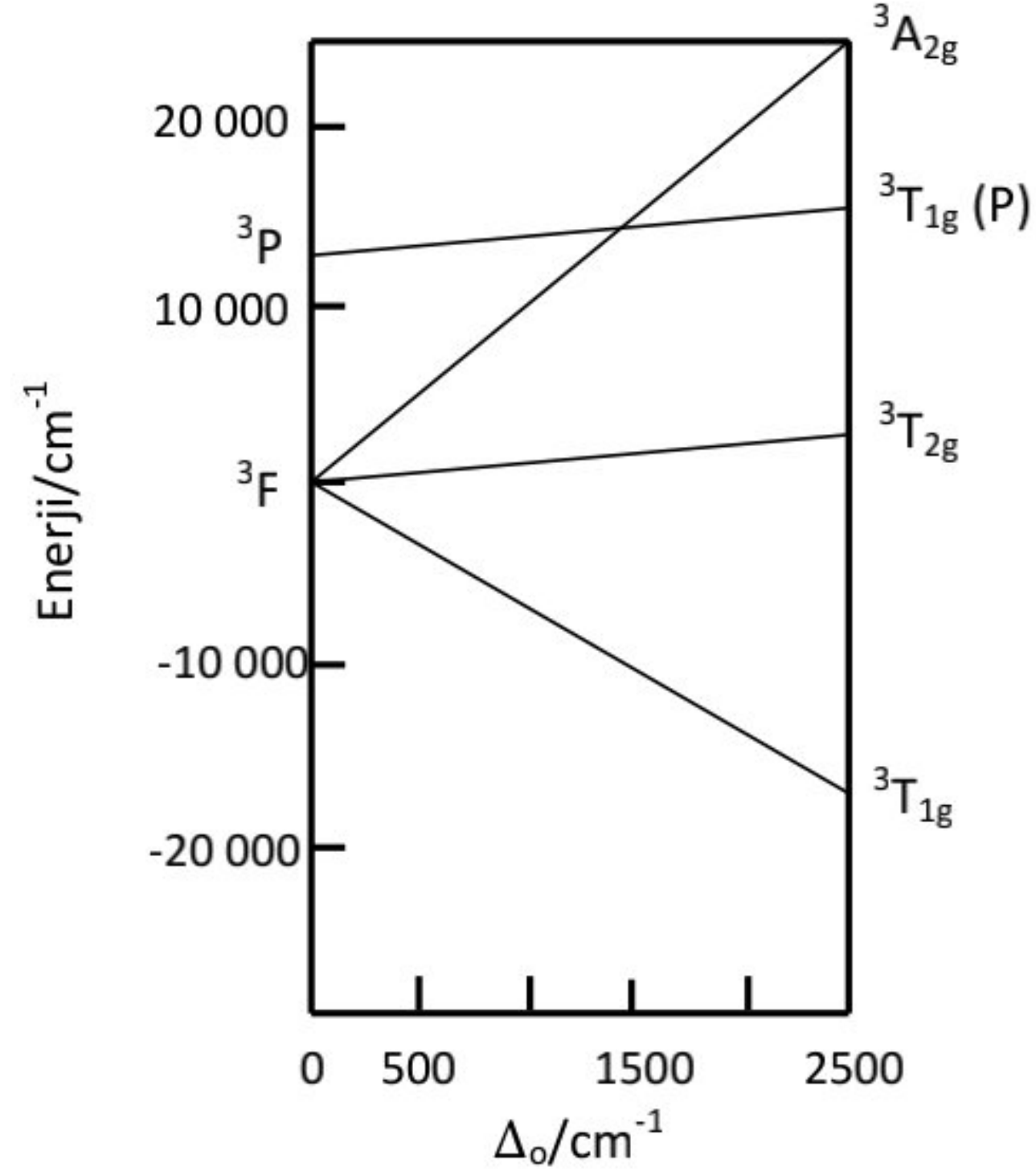
çk: çok keskin, k: keskin, o: orta, z: zayıf, (a): koordinasyon bileşiklerinde

Geçiş metal komplekslerinde bağlanma ile ilgili “Kristal Alan Teorisi (KAT)” kullanılarak bu komplekslerin pek çok fiziksel özellikleri yeterince anlaşılabilir. Öğrenciler ilgili deneylere başlamadan önce bu teoriyle ilgili temel bilgilere sahip olmalıdır. Kristal alan teorisiyle ilgili hesaplamalar için gereken verilerin çoğu geçiş metal

komplekslerinin soğurma spektrumundan elde edilir. Böyle bir spektrumdan hangi verilerin elde edileceğini bilmek bu nedenle önemlidir.

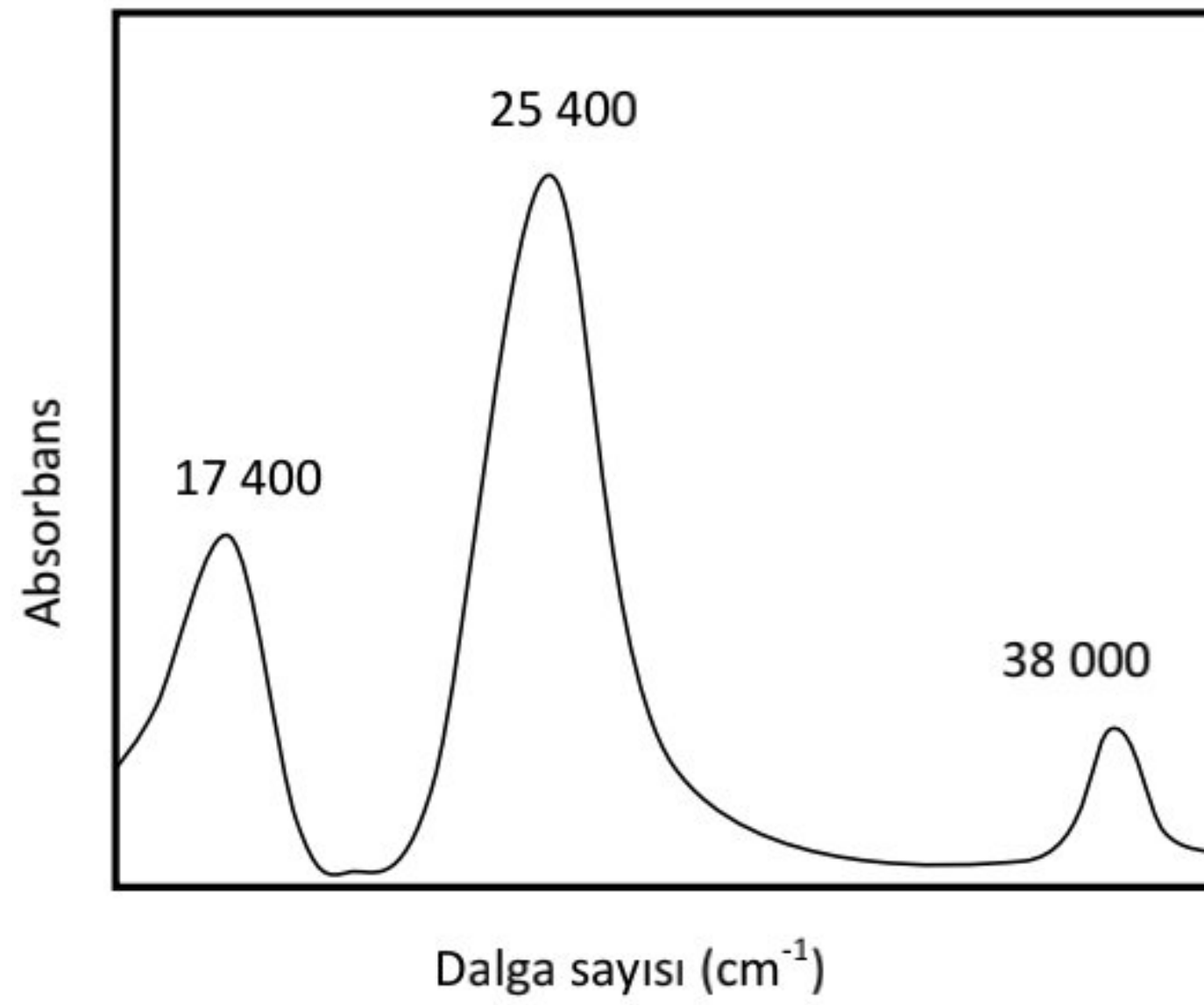
$[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, hekzaaquatitan(III) kompleks iyonunda olduğu gibi, d orbitallerinde bir elektronun bulunduğu en basit durumu inceleyelim. Gözlenen spektrumun kaynağı KAT ile kolaylıkla açıklanabilir. Spektrum $20\,000\text{ cm}^{-1}$ 'de tek bir soğurma bandı olarak ortaya çıkar. Akua ligantları serbest gaz iyonundaki eşenerjili d orbitallerini t_{2g} ve e_g gibi iki farklı enerji düzeyine ayırır ve temel halde elektron daha düşük enerjili t_{2g} takım orbitallerinde bulunur. Uygun enerjiyle bu kompleksin uyarılması, elektronun t_{2g} enerji düzeyinden daha yüksek enerjili e_g enerji düzeyine geçmesiyle sonuçlanır. Bu komplekste d orbitalleri $20\,000\text{ cm}^{-1}$ kadar bir enerjiyle yarılır ve d^1 elektronunun $t_{2g} \rightarrow e_g$ geçişi için görünür bölgedeki $20\,000\text{ cm}^{-1}$ enerjili ışınları soğurulur. Böylece kompleks soğurulmadan kalan ışınların renginde görülür.

d^1 iyonu gibi d^4 , d^6 ve d^9 iyonları komplekslerinde de sadece bir bant gözleendiğinden benzer yorumlar yapılabilir. Ancak d^2 , d^3 , d^7 ve d^8 merkezi atomlu komplekslerin spektrumunda teorik olarak 3 bant gözlenmesi gerektiğinden yorumlar daha karmaşıktır ve bir enerji seviyesi diyagramının kullanımı gerekir. Bir kristal alana yerleştirilen serbest iyonun Russell-Saunders halleri farklı enerjili hallere yarılır. Enerji düzey diyagramı, bu yarılmının kristal alan yarıma enerjisi ($\text{KAYE} = \Delta = 10Dq$) ile ilişkisini verir. KAYE, kompleksdeki ligantların yapısıyla değiştiğine göre, enerji düzey diyagramı, kompleksteki ligantların doğasıyla serbest iyonun Russell-Saunders hallerinin nasıl değiştiğini gösterir. Kristal alan halleri Mulliken sembolleriyle verilir. Mulliken sembolleri ($^3T_{1g}$ gibi) grup teoriden çıkarılır ve belli bir enerji düzeyini etiketlemede kullanılır. Bir d^2 iyonu için enerji düzey diyagramı Şekil 2'de görülmektedir.



Şekil 2. Bir d² iyonu için basitleştirilmiş enerji diyagramı

[V(H₂O)₆]³⁺ gibi tipik bir d² iyonunun spektrumu Şekil 3'te verilmiştir. Bu spektrum 17 200 (ν₁), 25 000 (ν₂) ve 38 000 cm⁻¹ (ν₃)'de soğurma bantları gösterir.



Şekil 3. [V(H₂O)₆]³⁺ iyonun elektronik spektrumu

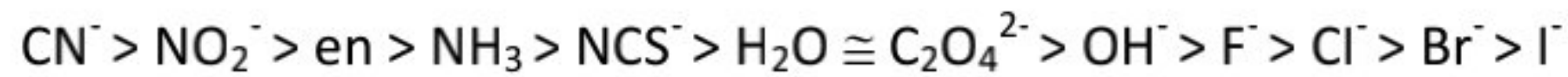
Bu spektrumun yorumu, hangi elektronik geçişlerinin olabileceğini belirten "seçim kurallarıyla" verilir.

Serbest bir atomda, aynı bir enerji düzeyindeki elektronların yeniden düzenlenmesini içeren geçişler yasaktır. Yani “**orbital seçicilik kuralına**” göre, orbital açısal momentum kuantum sayıları arasındaki farkın 1’e eşit olduğu ($\Delta l = \pm 1$) enerji düzeyleri arasındaki geçişler izinli, diğer geçişler yasaktır. Bu sebeple d orbitalleri arasındaki elektron geçişine ($\Delta l = 0$) bağlı olarak hiçbir soğurma gözlenmeyecek demektir. Aynı iyonu içeren bir molekül ise simetri merkezine (i) sahip olmayabilir ve iyonun d ve p orbitalleri belli bir dereceye kadar birbirleriyle karışabilir. Bu durumda elektronik geçiş, saf d orbitalleri arasında gerçekleşemeyeceğinden kısmen izinli olur ve düşük şiddette bir soğurma bandı gözlenir. Molekül simetri merkezine sahip ise d ve p orbitalleri karışmaz. Bununla birlikte moleküller titreşim süresince denge konumundan uzaklaşacağı ve kısa süreli de olsa simetri merkezi ortadan kalkacağı için d ve p orbitalleri yine birbirleriyle kısmen karışabilir ve çok zayıf şiddetli elektronik geçişler gözlenebilir.

“**Spin seçicilik kuralına**” göre ise, spinleri aynı olan enerji düzeyleri ($\Delta S = 0$) arasındaki geçişler izinli, farklı spin çokluğuna ($2S+1$) sahip haller arasındaki geçişler yasaktır. Bundan dolayı d^2 dizilişinde temel hal olan ${}^3T_1(F)$ düzeyinden 3T_2 , 3A_2 ve ${}^3T_1(P)$ uyarılmış hallere olan geçişler izinlidir. Şekil 2'deki enerji diyagramını incelersek, x ekseninde bir A konumu seçildiğinde, geçişlerin büyüklüğü yukarıya doğru çıktığında elde edilen soğurma bandlarının frekanslarıyla ilişkilidir. $\Delta_o = 21\,500\text{ cm}^{-1}$ durumunda $17\,300$, $25\,500$ ve $38\,600\text{ cm}^{-1}$ 'de üç geçiş olması beklenir. Buradan tahmin edilen sonuçlar gerçekte gözlenen soğurma bantlarına çok yakındır.

1.1.5 Spektrokimyasal Seri

Belli bir metal iyonu için d orbitallerinin yarılmasının miktarı metal iyonunu koordine eden ligantların yapısıyla değişir. Çok sayıdaki kompleksin spektrumlarının incelenerek ligantlar, d orbitallerini yarma yeteneklerine göre sıralanabilir. En yaygın ligantlar için bu sıra;



şeklindedir. Bu serinin kullanılmasıyla, verilen bir metal iyonunun farklı ligantlarla yaptığı komplekslerin soğurma bant frekansları göreceli olarak tahmin edilebilir.

Deney: Bu laboratuvar notunda verilen komplekslerin elektronik spektrumları alınarak, yukarıda verilen bilgiler ışığında kristal alan yarıma enerjileri karşılaştırılabilir.

1.2.1 Manyetik Duyarlılığın Ölçümü

Geçiş metal komplekslerinin manyetik duyarlılıklarının tayini için kullanılan bir seri teknik vardır. Bunlar Gouy yöntemi, Faraday yöntemi ve NMR teknikleridir. Bunlardan son ikisi mikroteknikler olarak bilinir ve 50 mg veya daha az örnek ölçüm için yeterlidir. Hafif ve taşınabilir yeni bir manyetik duyarlık terazisi D.F. Evans tarafından geliştirilmiştir. Bu terazi sıvı ve çözeltilerin manyetik ölçümleri için de uygun bir terazidir.

Gouy yönteminde, örnek Şekil 4'de görüldüğü gibi mıknatısın iki kutubu arasına yerleştirilir. Terazi, manyetik alandaki çekme ve itmeye bağlı olarak örneğin kütlesindeki gözlenen değişimi ölçer. Çekim, paramanyetik örnekteki eşleşmemiş elektronların oluşturduğu manyetik alana bağlı olarak gerçekleşirken, diyamanyetik örnekler terazi tarafından itilir. Evans terazisi, Gouy terazisi gibi çalışır. Fakat mıknatısın örnek üzerine uyguladığı kuvveti ölçme yerine, örneğin sabit mıknatısa uyguladığı kuvveti ölçer. Evans terazisi, dengedeki terazinin manyetik alanının örnekle etkileşiminden sonra yine dengede kalması için gerekli olan elektrik akımındaki değişimi ölçer.

Evans yöntemiyle manyetik duyarlık ölçümüyle ilgili eşitlikler ve hesaplamalar aşağıda verilmiştir.

$$X_g = \frac{C_{ter} l(R - R_o)}{10^9 m}$$

X_g : Gram duyarlık

l : Numunenin yüksekliği (cm)

m : Numunenin ağırlığı (g)

R_o : Boş tüp için okunan değer

R : Numune doldurulduktan sonra okunan değer

C_{ter} : Terazinin kalibrasyon sabiti ($C=0,924$)

$$X_M = X_g M_A$$

M_A : Numunenin molekül ağırlığı

X_M : Molar duyarlık

$$\mu = 2,828 \sqrt{X_m T}$$

μ : Manyetik moment (Bohr Manyetonu)

T : Mutlak sıcaklık (K)

Teorik hesaplamalar aşağıda verilen formülle yapılır:

$$\mu_s = \sqrt{n(n+2)} \quad (n: \text{Tek elektron sayısı})$$

Tablo 3. Oktahedral kompleksler için merkez atomları ve manyetik momentler

Metal iyonu	Elektron dizilişi	Tek elektron sayısı	Manyetik moment (BM)
Ti ³⁺	d ¹	1	1,7–1,8
Ti ⁴⁺	d ⁰	0	0
V ³⁺	d ²	2	2,7–2,9
V ⁴⁺	d ¹	1	1,7–1,8
V ⁵⁺	d ⁰	0	0
Cr ²⁺	d ⁴	4 (yüksek spin)	4,8–5,0
Cr ²⁺	d ⁴	2 (düşük spin)	3,0–3,3
Cr ³⁺	d ³	3	3,7–3,9
Mn ²⁺	d ⁵	5 (yüksek spin)	5,7–6,0
Mn ²⁺	d ⁵	1 (düşük spin)	2,0
Mn ³⁺	d ⁴	4 (yüksek spin)	4,8–5,0
Mn ³⁺	d ⁴	2 (düşük spin)	3,0–3,3
Mn ⁴⁺	d ³	3	3,7–3,9
Fe ²⁺	d ⁶	4 (yüksek spin)	4,6–4,7
Fe ²⁺	d ⁶	0 (düşük spin)	0
Fe ³⁺	d ⁵	5 (yüksek spin)	5,7–6,0
Fe ³⁺	d ⁵	1 (düşük spin)	2,2–2,5
Co ²⁺	d ⁷	3 (yüksek spin)	4,3–5,2
Co ²⁺	d ⁷	1 (düşük spin)	2,0–2,7
Co ³⁺	d ⁶	0 (düşük spin)	0
Cu ⁺	d ¹⁰	0	0
Cu ²⁺	d ⁹	1	1,8–2,1

DeneySEL μ değerleri bileşikden bileşiğe az da olsa değişir. Lantanit ve Aktinitlerin manyetik momentleri spin eşitliklerinden (μ_s) hesaplanamaz. Çünkü orbital katkısı ihmal edilemeyecek kadar büyüktür.

Bir kompleksin deneySEL manyetik momenti tayin edilirse eşleşmemiş elektron sayısını ve metalin elektron dizilişini bulmak zor değildir. Böylece moleküldeki bağ ve geometri çıkarılabilir.

yerine yazılıp tekrar düzenlenirse

$$\log[H^+] = -pH - \log \gamma_{\pm} \quad (9)$$

ifadesi elde edilir. Hidroksit iyonu derişimi suyun iyonlaşma sabiti $K_{su}=[OH^-][H^+]$ kullanılarak pH ölçümlerinden hesaplanabilir. (25 °C'de 0,01 M iyonik şiddetteki $K_{su}=1,615 \times 10^{-14}$)

$$\log[OH^-] = pH - pK_{su} + \log \gamma_{\pm} \quad (10)$$

glisin için K_a 'yı belirlemek için 0,1 M KNO_3 içindeki glisin çözeltisi NaOH ile titre edilir. NaOH'ın her ilavesinden sonra çözeltinin pH'ı ölçülür. Bu çözeltilerde

1- Pozitif yüklerin derişimi negatif yüklere eşit olmalıdır. Yani

$$[H^+] + [Na^+] = [OH^-] + [A^-]$$

2- Hazırlanan çözeltideki toplam glisin derişimi (A_{top}) $A_{top} = [HA] + [A^-]$ 'dir

3- Asidin ayrışma sabiti 7 eşitliği ile verilmiştir. Bu ifadenin –logaritması alınıp yukarıdaki ifade ile birleştirilirse glisin için pK_a ($-\log K_a$) ifadesi elde edilir.

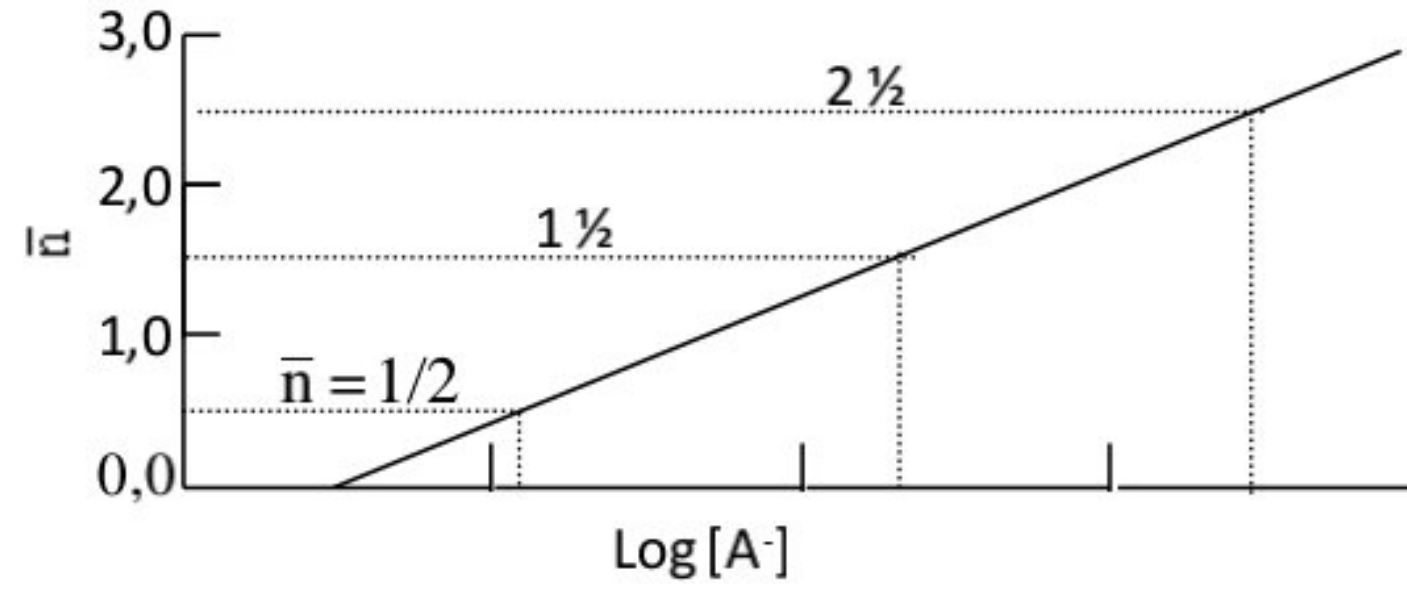
$$pK_a = -\log[H^+] + \log \left\{ \frac{A_{top} - ([Na^+] + [H^+] - [OH^-])}{([Na^+] + [H^+] + [OH^-])} \right\} \quad (11)$$

ifadenin sağ tarafındaki miktarların hepsi hem bilinir hem de (9) ve (10) eşitliklerinden hesaplanarak glisinin K_a 'sı belirlenir.

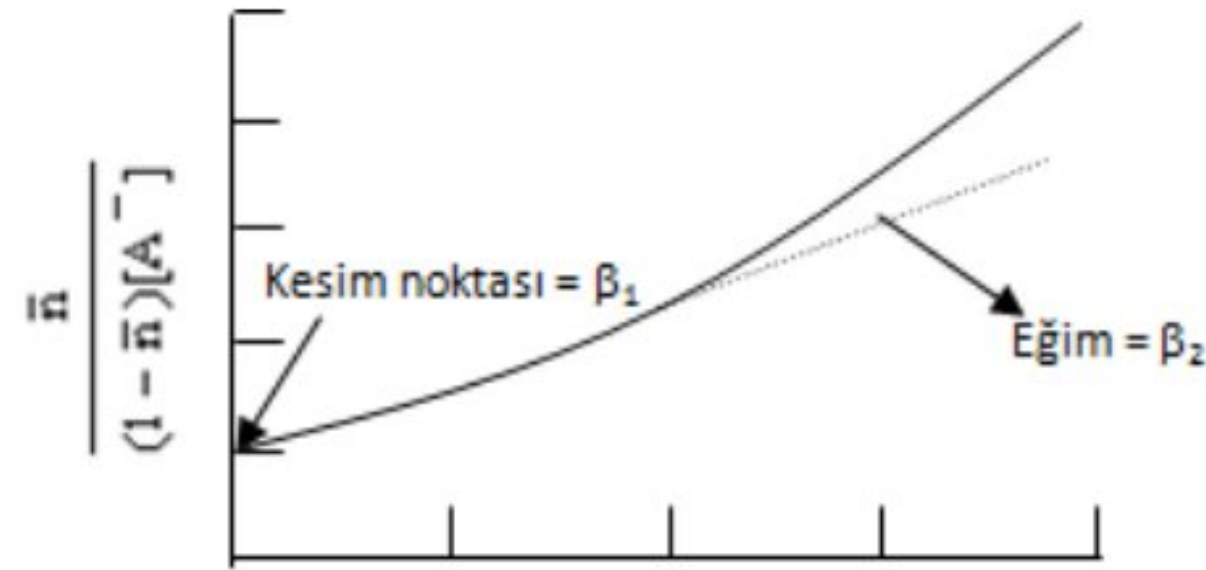
Ni-glisin sisteminde K_1 , K_2 ve K_3 'ü bulmak için, 1 mmol Ni^{2+} ($NiCl_2 \cdot 6H_2O$) ve 1 mmol H^+ (HNO_3) içeren bir çözelti, NaOH ve glisinin nötralleşmesinden elde edilen $NH_2CH_2CO_2^-Na^+$ ile titre edilir. Denge karışımında H^+ , OH^- , Na^+ , A^- , Ni^{2+} , NiA^+ , NiA_2 ve NiA_3^- iyonları bulunur. pH ölçümlerinden ve ilave edilen NaOH, HA, H^+ , ve Ni^{2+} 'nin bilinmesiyle kararlılık sabitinin hesaplanması mümkündür. J. Bjerrum tarafından geliştirilen metoda göre; K' 'nin belirlenmesini kolaylaştırmak için \bar{n} , her metal iyonunun bağlayabileceği ligant moleküllerinin ortalama sayısının bir fonksiyonu olarak alınır.

$$\bar{n} = \frac{\text{Bağlanan } A^- \text{'nin mol sayısı}}{Ni^{2+} \text{'nin toplam mol sayısı}}$$

(4), (5) ve (6) yerine konarak



Şekil 1. Metal iyonunun bağlayabileceği ligantların ortalama sayısının, (\bar{n}), serbest ligant derişimine, $[A^-]$, bağlı olarak değişimi



Şekil 2. β_1 kararlılık sabitinin bulunmasına ilişkin grafik

K_1 , K_2 ve K_3 'ün belirlenmesi için daha kesin bir metot Rosetti ve Rosetti tarafından geliştirilmiştir ve bu deneyde kullanılacaktır. (12) eşitliği β kararlılık sabiti için (17) eşitliğine dönüştürülür.

$$\bar{n} = \frac{\beta_1[A^-] + 2\beta_2[A^-]^2 + 3\beta_3[A^-]^3}{1 + \beta_1[A^-] + \beta_2[A^-]^2 + \beta_3[A^-]^3} \quad (17)$$

$\beta_1 = K_1$, $\beta_2 = K_2 \times K_3$ ve $\beta_3 = K_1 \times K_2 \times K_3$ olup, bu eşitliğin yeniden düzenlenmesiyle,

$$\frac{\bar{n}}{(1 - \bar{n})[A^-]} = \beta_1 + \frac{(2 - \bar{n})[A^-]}{(1 - \bar{n})} \beta_2 + \frac{(3 - \bar{n})}{(1 - \bar{n})} [A^-]^2 \beta_3 \quad (18)$$

eşitliği elde edilir. Şekil 18'deki gibi $\frac{\bar{n}}{(1 - \bar{n})[A^-]}$ 'ya karşı $\frac{(2 - \bar{n})[A^-]}{(1 - \bar{n})}$ grafiği çizilerek β_1 ve β_2

bulunabilir. β_2 'nin daha kolay bulunabilmesi için Şekil 19'daki gibi $\frac{\bar{n} - (1 - \bar{n})[A^-]\beta_1}{(2 - \bar{n})[A^-]^2}$ 'ye karşı

$\frac{(3 - \bar{n})[A^-]}{(2 - \bar{n})}$ grafiği çizilir. Grafiğin ordinat eksenini kestiği nokta β_2 ve eğimi ise β_3 değerini

verir.

8 BİYOANORGANİK KİMYA

8.1 Giriş

Biyorganik kimya, anorganik kimyanın canlı sistemlere uygulanması anlamını taşır ve günümüzde büyük öneme sahiptir. Konu yalnız anorganik kimyanın değil, diğer kimya bilim dallarının da ilgi alanına giren özel alanlardan biridir. Örneğin organometalik kimya, organik kimya ve anorganik kimyayı; biyorganik kimya ise anorganik kimya ve biyokimyayı birbirine bağlar.

8.2 Biyopolimerler

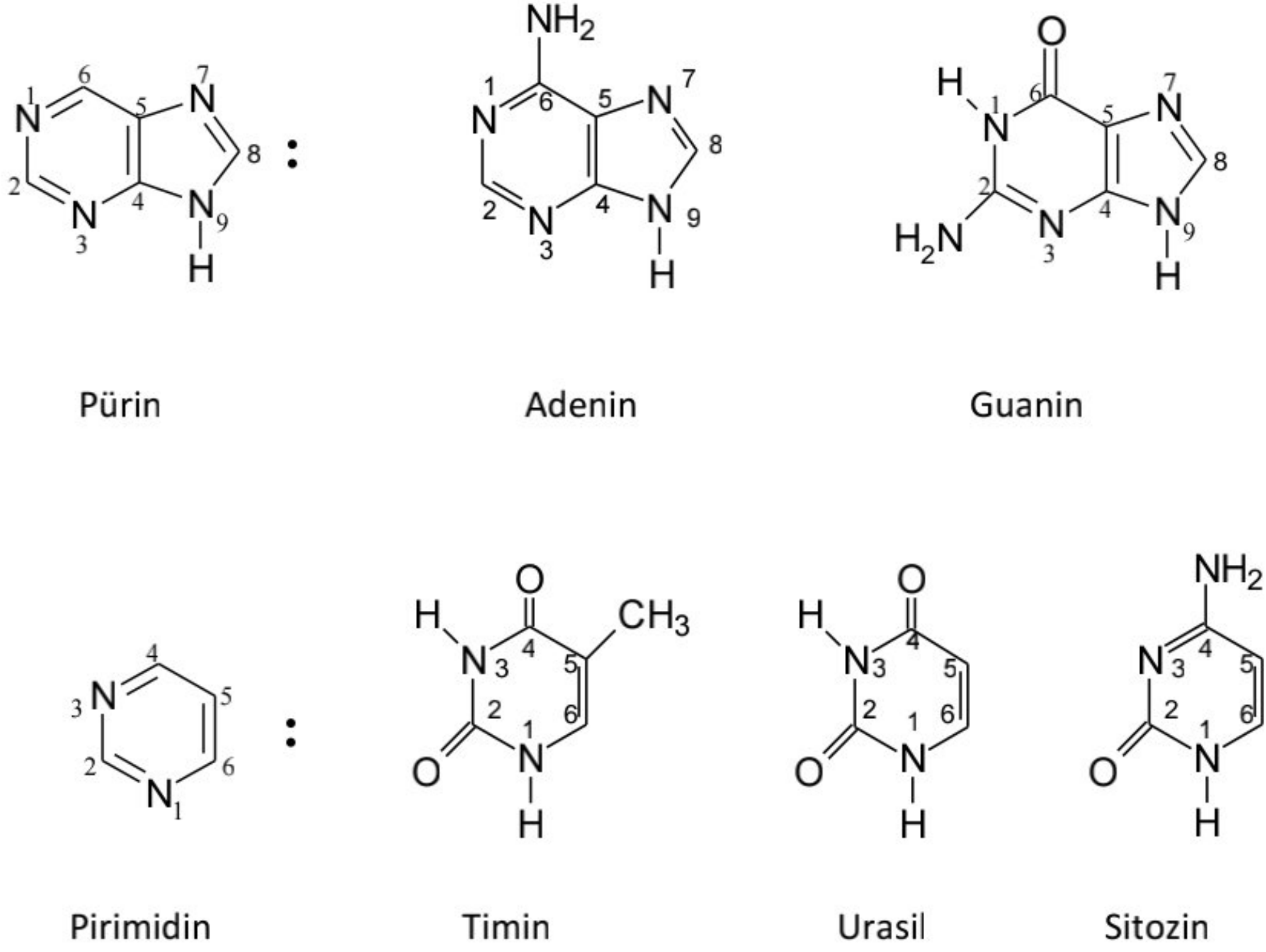
Canlı hayatı için önemi büyük olan biyopolimerler, makromolekül yapısındadırlar ve metal atomlarına koordine olarak biyoligant davranışı gösterirler. Biyometallerle etkileşen iyon ve moleküllere “**biyoligant**” denir. Yaşam için önemli olan makromoleküller, polisakkaritler, polipeptitler ve nükleik asitlerdir.

Polisakkaritler, glukoz ve fruktoz gibi çok sayıda benzer birimin tekrarı ile oluşur. En önemli polisakkaritler glikojen, nişasta ve sellülozdur. Glikojen hayvansal organizmalarda, nişasta ve sellüloz ise bitkilerde oluşur.

Polipeptitler 21 amino asitin birleşmesi ile oluşur, temel yapı taşı α -aminoasittir $[RCH(NH_2)-COOH]$. İki amino asit arasından 1 mol su ayrılması ile “**dipeptit**”, çok sayıda amino asit arasından bir eksik mol sayısında su ayrılması ile de “**polipeptit**” ele geçer. Polipeptitlerde tekrarlanan birim $[-NH-RCH-CO-]$ birimidir. Dizilme düz ise “**ikincil yapı (sekonder yapı)**” ele geçer veya hidrojen bağları aracılığı ile “**sarmal yapı**” da oluşabilir.

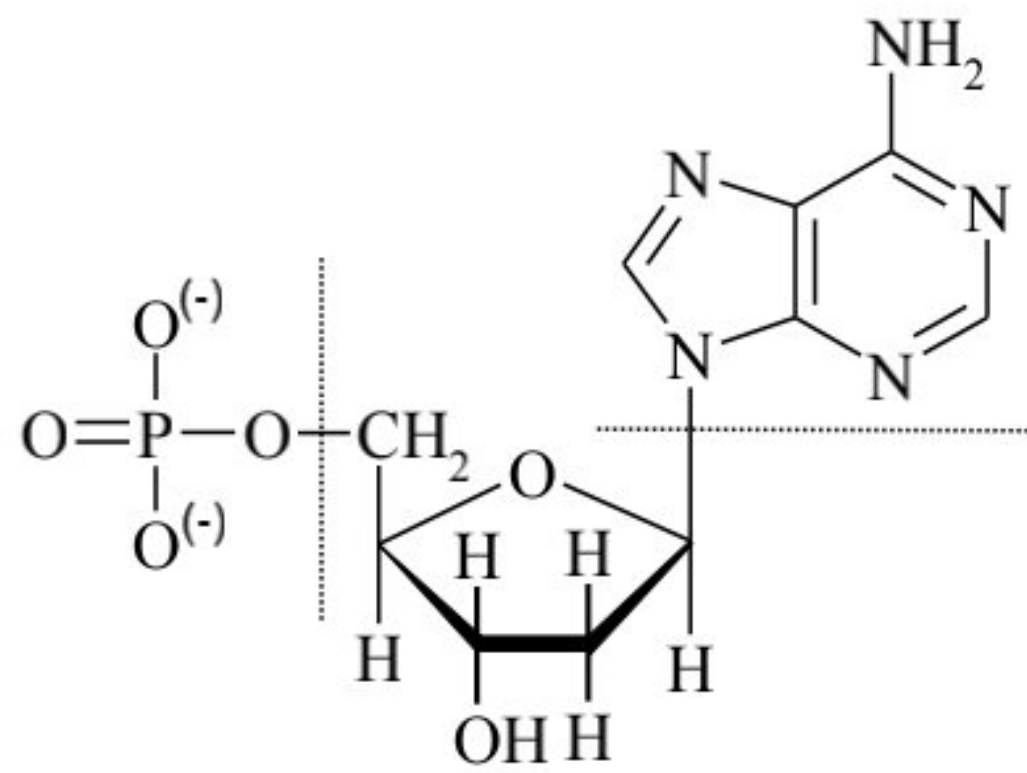
“**Nükleik asitler**”, kalıtsal özelliklerin sonraki kuşaklara bağımsız birimler halinde aktarılmasını sağlayan yapılardır. Nükleik asitler “**nükleotitlerden**” oluşan dev polimerlerdir, yani nükleik asitlerin yapı taşları nükleotitlerdir. Bir nükleik asit, 80-1000000 tane nükleotitin zincir şeklinde bağlanması ile oluşur. Örnek olarak, sarmal zincir yapılı “**RNA (ribonükleik asit)**” ve “**DNA (deoksiribonükleik asit)**” verilebilir. Bir nükleotit, azotlu heterosiklik bir baz (pürin veya pirimidin bazı), bir monosakkarit (riboz veya deoksiriboz) ve bir veya daha fazla fosfat grubundan oluşur. Yapısında riboz bulunan nükleik asitlere RNA, deoksiriboz bulunan nükleik asitlere de DNA denir.

Nükleotitlerde bulunan bazlar, başlıca **pürin** ve **pirimidin bazları** olmak üzere iki sınıfa ayrılır. Pürin bazları adenin ve guanin; pirimidin bazları ise urasil, timin ve sitozin'dir (Şekil 20). Diğer bütün bazlar bunların türevleridir. RNA; adenin, guanin, sitozin ve urasil, DNA ise; adenin, guanin, sitozin ve timin bazlarını içerir.



Şekil 20. Nükleotitlerde bulunan başlıca azotlu bazlar

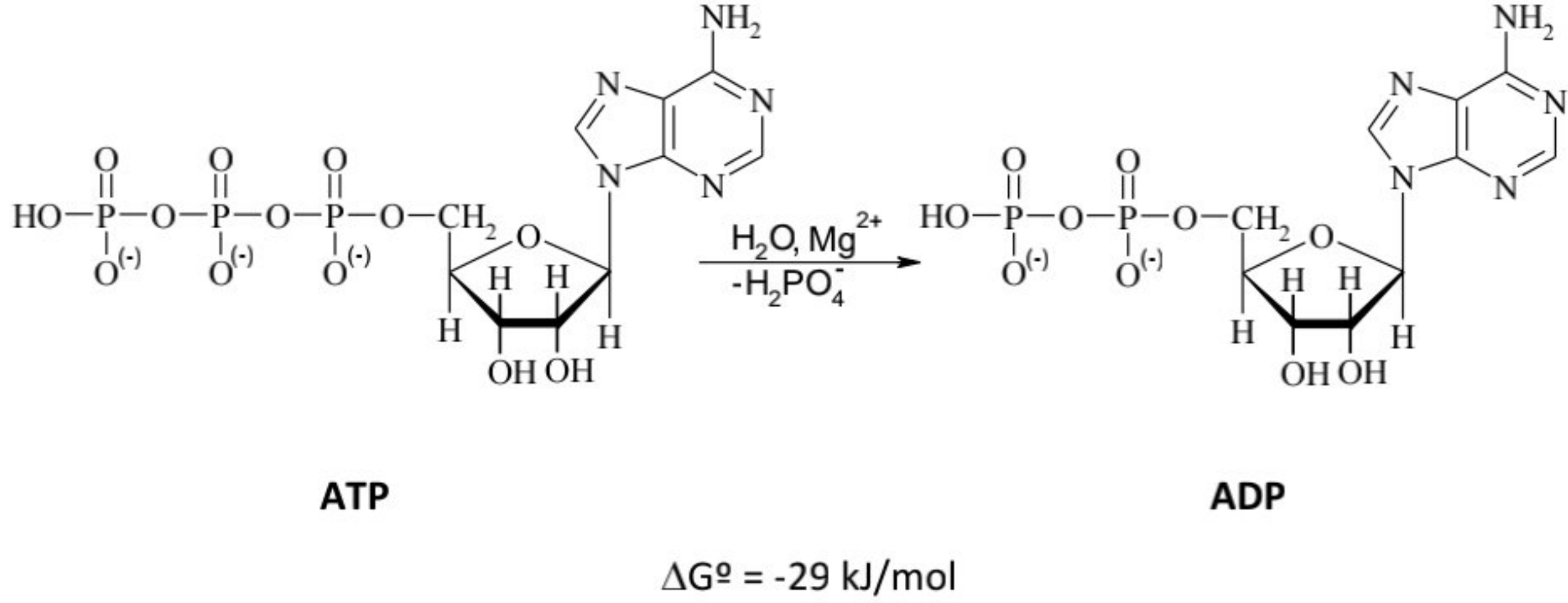
Şekil 21'de bir nükleotitin yapısı verilmiştir:



Şekil 21. Bir nükleotitin yapısı

Nükleotitler ve nükleik asitler metallerle koordinasyon bileşikleri oluştururlar.

Adenosintrifosfat (ATP) da önemli bir nükleotit olup etkin şekli, Mg^{2+} veya Mn^{2+} ile kompleks oluşturur. ATP, endotermik olarak yürüyen biyolojik reaksiyonlar için enerji sağlayarak **adenosindifosfata (ADP)** dönüşür. Bu olay Şekil 22’de verilmiştir.

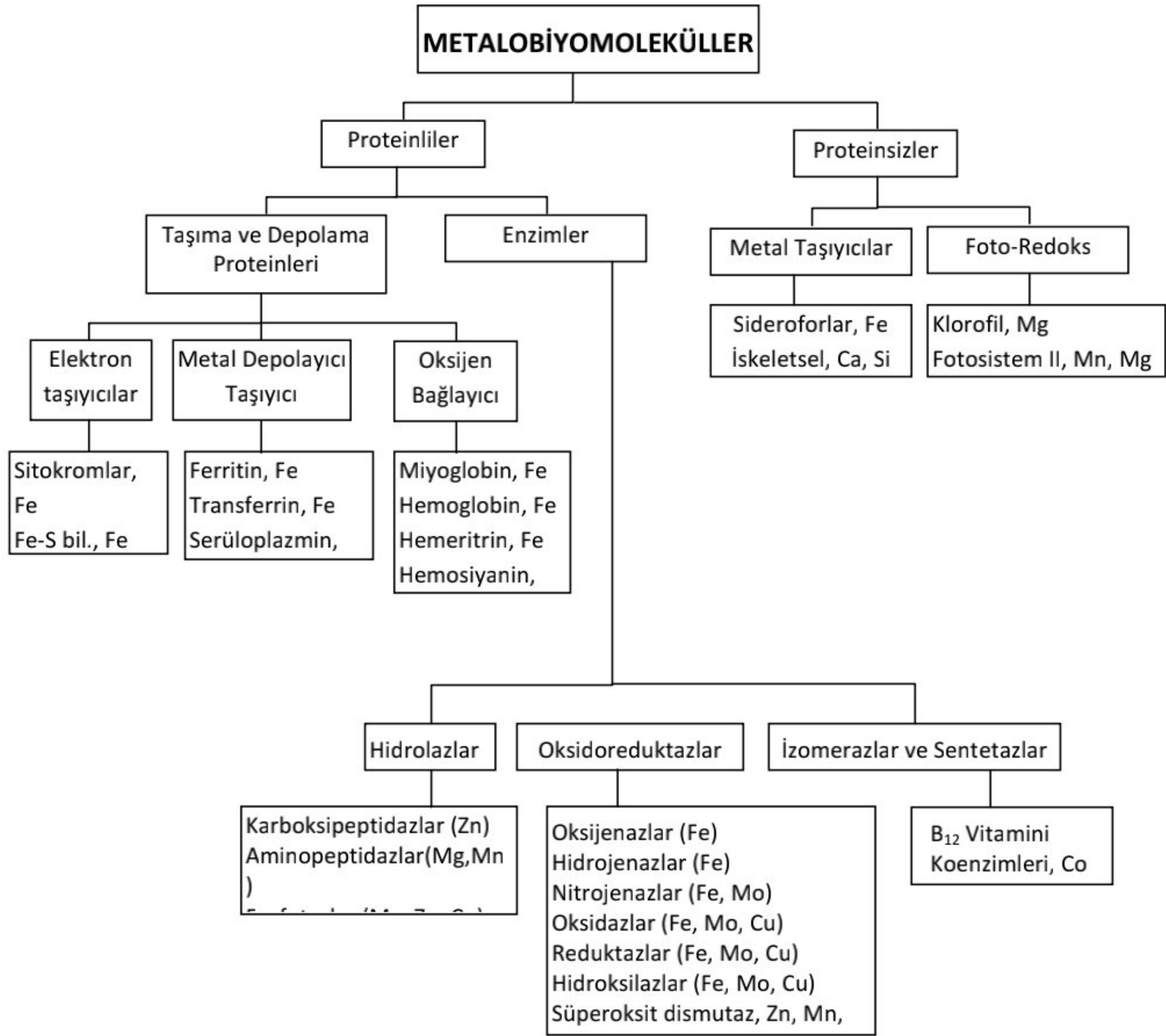


Şekil 22. ATP’nin ADP’ye dönüşümü

Bunlardan başka askorbik asit, riboflavin, nikotinamid, piridoksin, biotin gibi vitaminler ile gliserofosfatlar (lipidler) da biyoligantlardır ve biyokimyasal olaylarda önemli görevler yaparlar.

8.3 Metalobiyomoleküller

Biyokimya sadece organik kimya ile ilişkili bir bilim dalı değildir. Canlılar kimyası kimyasal elementlerin, özellikle metallerin çoğu ile de ilgilidir. Biyometaller adı verilen sodyum, kalsiyum ve demirin önemi uzun yıllardan beri bilinmektedir. Cu, Zn, Mn, Mo ve Co gibi diğer birçok metal de hayat için gereklidir. Metal-biyomolekül bileşikleri anlamına gelen metalobiyomoleküller, bir veya daha çok metalik element içeren doğal ürünlerdir. Metalobiyomoleküllerden daha kapsamlı olarak araştırılanların bir kısmı Şekil 23’de sınıflandırılmıştır. Bu moleküller karmaşık koordinasyon bileşikleridir, metal atomlarının bulunduğu yerler etkindir ve elektron aktarılması, kataliz ve çeşitli moleküllerin bağlanması gibi olaylar bu etkin kısımlarda gerçekleşir. Bu etkin yerler ile sentetik koordinasyon bileşiklerinin benzer kısımlarının karşılaştırılması, biyoanorganik kimyanın ana çalışma alanını oluşturur. Aşağıda, son zamanlarda çalışılan çok sayıda biyoanorganik sistemden sadece bir kaç tanesi açıklanmıştır.



Şekil 23. Biyolojik görevlerine göre metalobiomoleküllerin sınıflandırılması

8.3.1 Metaloporfirinler

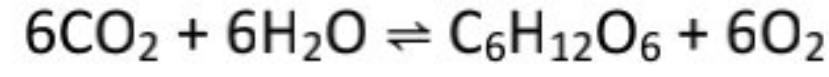
Canlı sistemlerde metal iyonları, “**porfirin**” olarak adlandırılan makrosiklik bir ligant türü ile kompleks oluştururlar, yani bağlanırlar. Porfirinler, **porfin**’in çevresine farklı grupların bağlanması ile oluşan türevlerdir. Porfin molekülü Şekil 24. a’da verilmiştir. Porfirin ligantlarının en önemli metal komplekslerinden ikisi **klorofil** ve **hem**’dir (Şekil 24. b ve c). Bu komplekslerde, porfirinlerin halka içi hidrojenleri metal iyonları ile yer değiştirmiştir.

Klorofil

Birbirine çok benzeyen fakat özdeş olmayan çeşitli klorofil molekülleri vardır. Yeşil bitkiler, Şekil 24. b’nin II, çeşitli su yosunları ise diğer klorofil yapılarını içerirler. Şekil 24. b’de verilen klorofil yapısında ana porfin sistemi iki açıdan değişiktir. Bunlardan biri, IV no’lu pirrol halkasındaki çifte bağlardan birinin trans konumda hidrojenlenmesi, diğeri de bir

siklopentanon halkasının, III no'lu pirrol halkasının kenarına bağlanmış olmasıdır. Bununla birlikte porfin sisteminin ana özellikleri korunmuştur.

Fotosentez karmaşık bir süreçler dizisidir. Başlangıçta güneş enerjisi soğurulur ve sonra bu enerji, su ve karbon dioksitin bağlanarak glukozun üretildiği, aynı anda moleküler oksijenin serbest bırakıldığı ve bazılarının karanlıkta gerçekleştiği bir seri toplam endotermik redoks reaksiyonunda kullanılır:



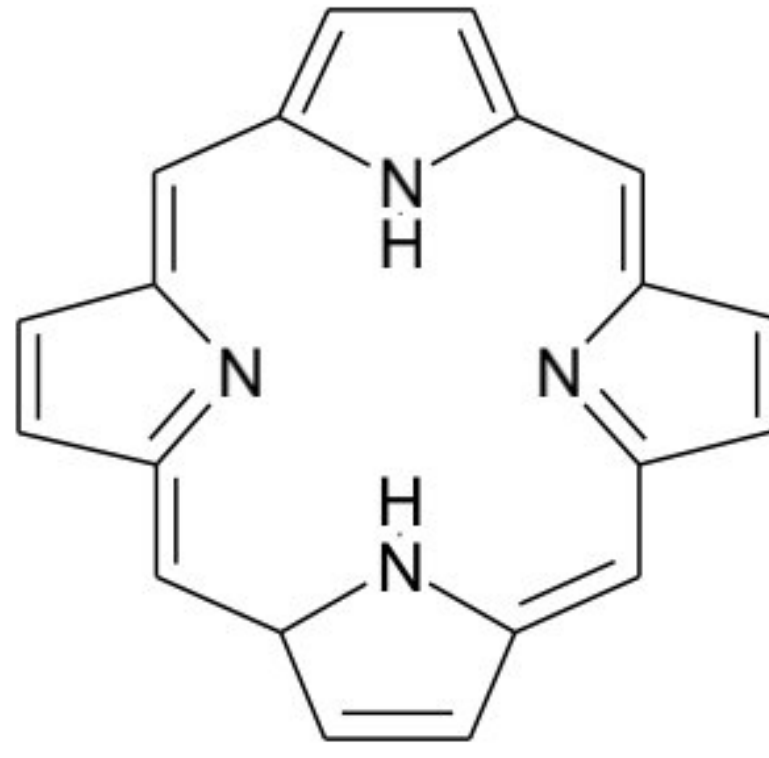
Kloroplast içinde bulunan klorofil molekülünün görevi, görünür spektrumun kırmızı bölgesindeki (yaklaşık 700 nm) fotonları soğurmak ve bu uyarma enerjisini zincirdeki diğer türlere nakletmektir. Işığın soğurulması, esas olarak porfin halkasındaki konjuge polien yapısından kaynaklanır.

8.3.2 Demirin Biyoanorganik Kimyası

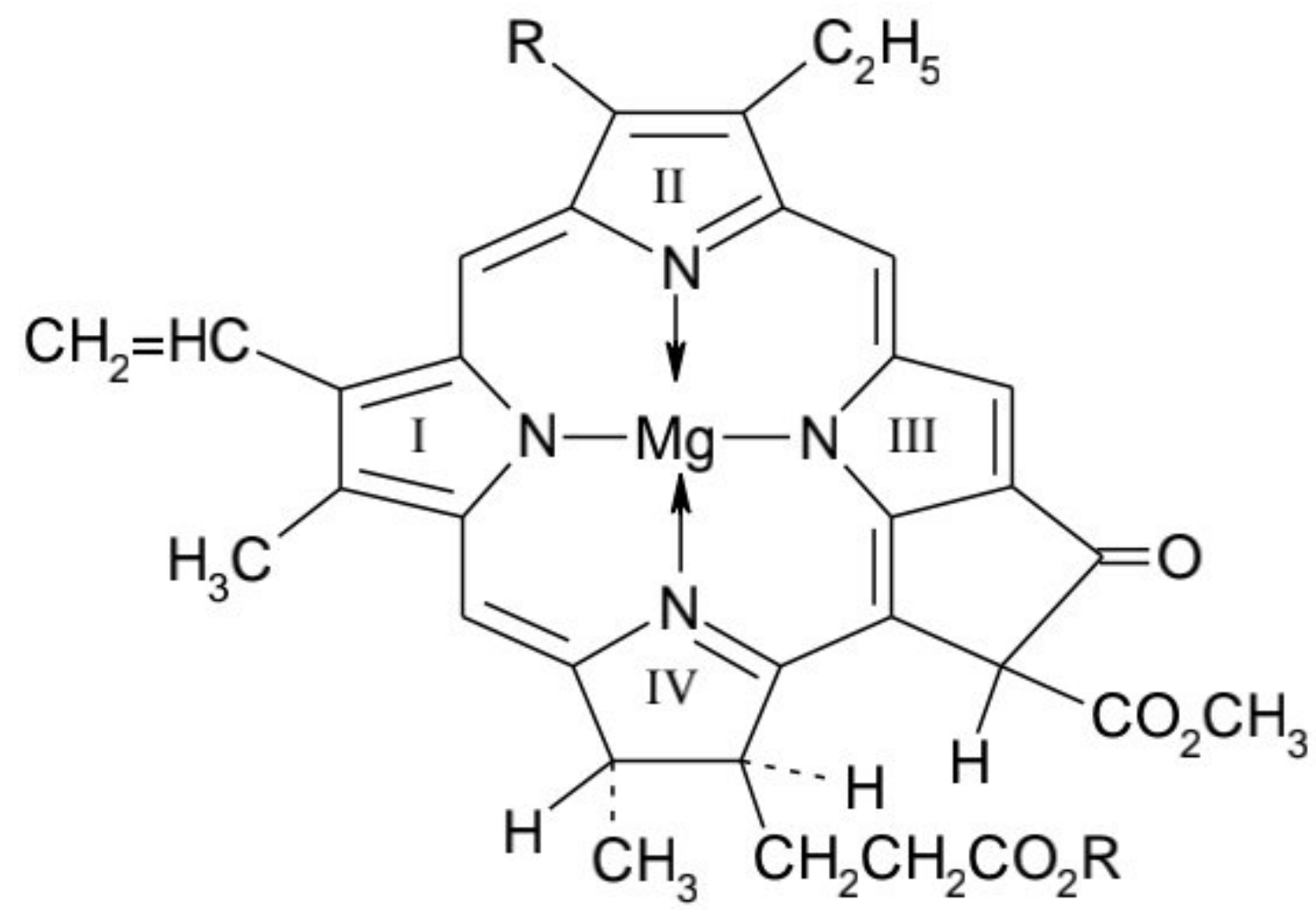
Demir canlı sistemlerde çok yaygın olarak bulunan bir geçiş metalidir. Demir bileşikler çeşitli etkinlikleri ile canlılarda gerçekleşen olaylara katkıda bulunur. Demirli maddelerin iki ana görevi, oksijen taşıma ve elektron aktarımına aracılık etmektir. Ayrıca kimyasal sistemler de demir depolar ve taşır.

8.3.2.1 Hem proteinleri

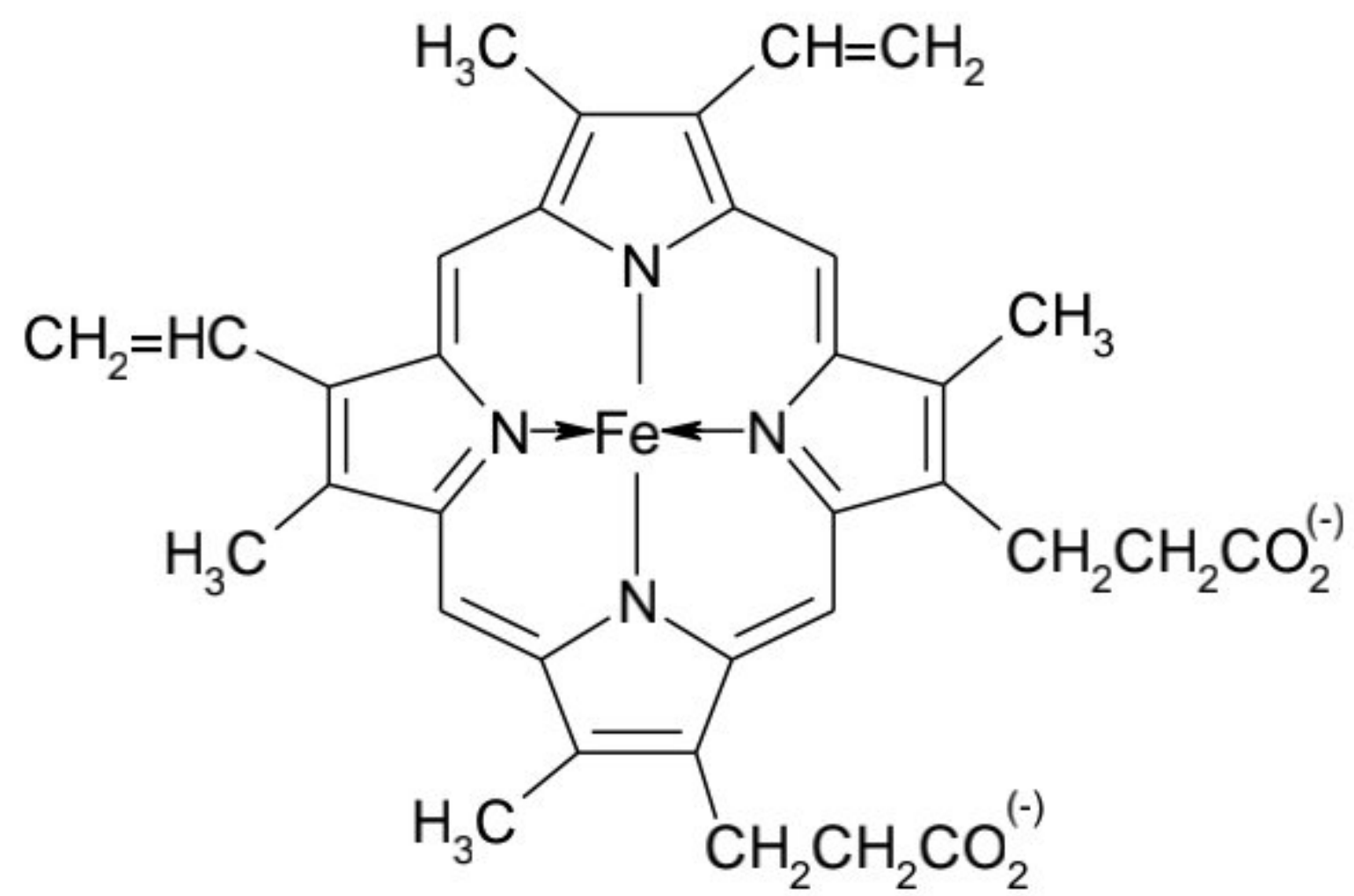
Hem grubu, daima bir protein molekülü ile yakın bir işbirliği içinde görev yapar. Ana hem proteinleri hemoglobinler, miyoglobinler, sitokromlar ile katalaz ve peroksidaz gibi enzimlerdir.



(a)



(b)



(c)

Şekil 24. (a) Porfin molekülü, (b) Bir klorofil molekülü, (c) Hem grubu

Hemoglobin (Hb) ve Miyoglobin (Mb)

Bu hem proteinlerinin her ikisi de birbirleriyle ilişkilidir. Hemoglobinin molekül ağırlığı 64500'dür ve her biri bir hem grubu içeren dört alt birimden oluşur. Miyoglobin, hemoglobinin bir alt birimine çok benzer. Bu alt birimlerden biri Şekil 25'de görülmektedir. Hemoglobinin iki görevi vardır: (1) Moleküler oksijeni demir atomlarına bağlar ve akciğerden kaslara taşır, kaslarda miyoglobin moleküllerine devreder. Miyoglobinler, metabolik olaylar için oksijeni depolar. (2) Hemoglobin bazı amino gruplarını kullanarak karbon dioksidi bağlar ve dokulardan akciğere taşır.

Hemoglobin ve miyoglobinin her ikisinde de hem grubu, bir koordine histidin azot atomu ile proteine bağlanır (Şekil 25, F8). Deoksi hemoglobin türünde, histidin azot atomuna göre karşıt yerde su molekülü, oksijenli türde ise O₂ bağlanmıştır. Fe-O₂ gruplaşma yapısı hala bilinmemektedir. Fakat demirin yükseltgenme basamağındaki değişiklikler, O₂ ve diğer ligantların bağlanması, aşağıda açıklandığı şekilde hemin yapısında önemli değişimlere yol açar.

Hemoglobin basit bir oksijen depolayıcısı değildir, aktif ve karmaşık bir moleküler makinedir. Hemoglobinin bu özelliği, Hb'in oksijen ilgisi, miyoglobinin oksijen ilgisi ile karşılaştırılarak anlaşılabilir. Mb için aşağıdaki basit denge yazılırsa,



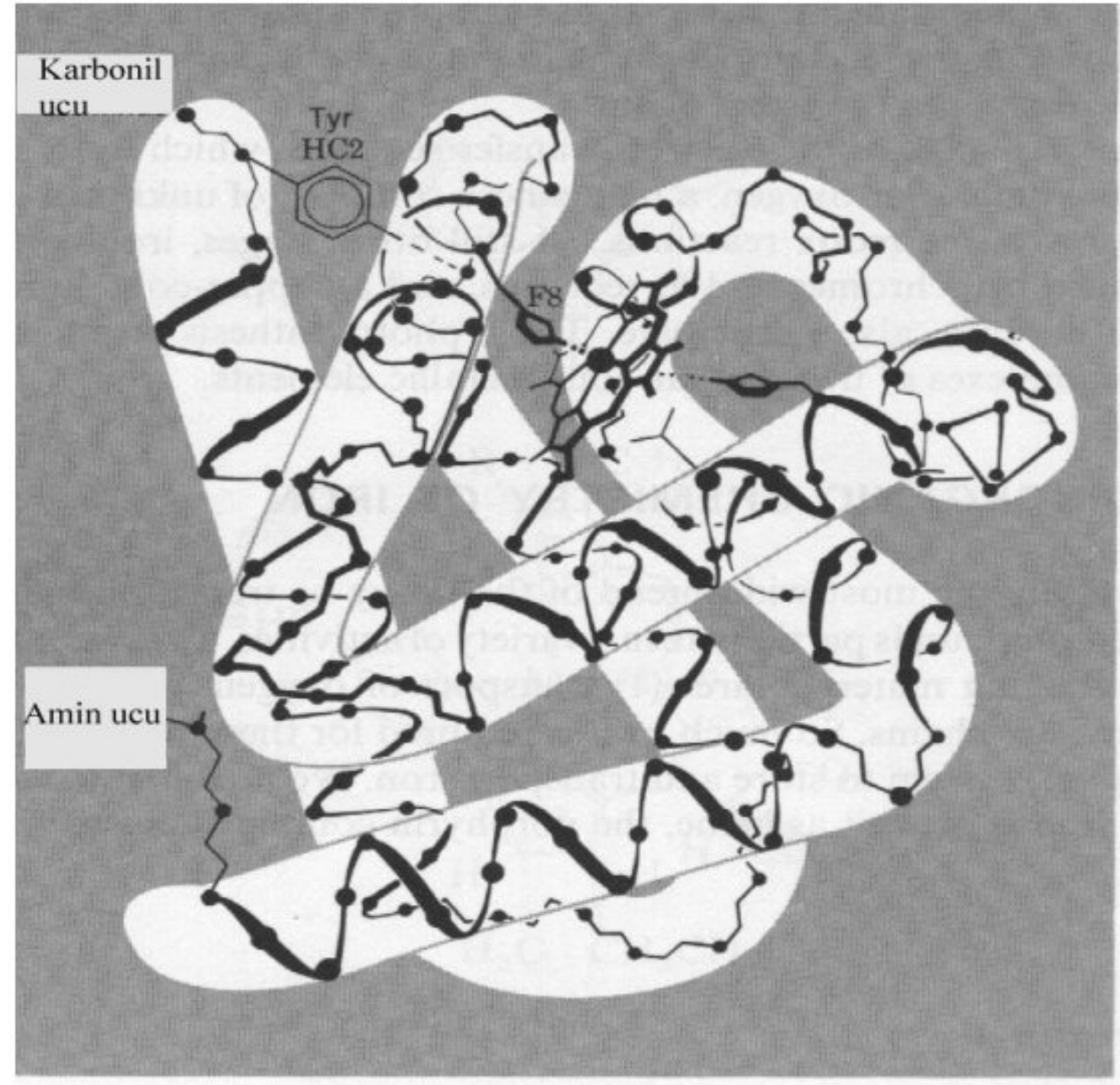
elde edilir. f, oksijen taşıyan Mb moleküllerinin kesri ve P, oksijenin kısmi denge basıncı ise,

$$K = \frac{f}{(1-f)P} \quad \text{ve} \quad f = \frac{KP}{1+KP}$$

eşitlikleri yazılabilir. Bu eşitlik, Şekil 26'de Mb için verilen hiperbolik eğrinin eşitliğidir. Hemoglobin ise, dört alt birimi ile aşağıda verilen daha karmaşık davranışa sahiptir:

$$f = \frac{KP^n}{1+KP^n} ; \quad n \approx 2,8$$

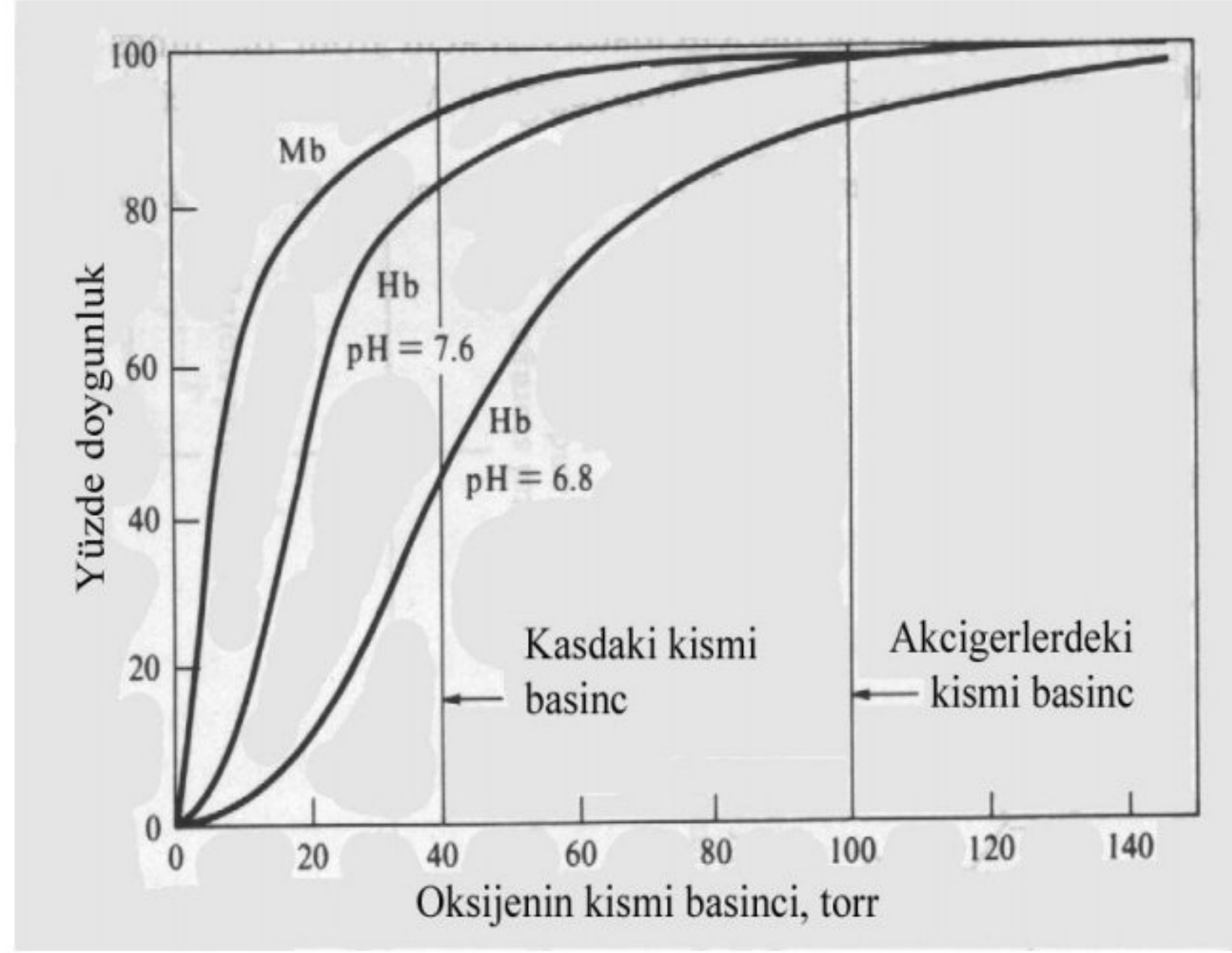
n'in tam değeri pH'a bağlıdır. Bu değer birden büyük olmasının sebebi, O₂'in bir hem grubuna bağlanmasının, gelecek O₂'in bağlanma sabitini artırmasıdır. Hb'in oksijen bağlama eğrisi S şekillidir (Şekil 26).



Şekil 25. Hemoglobinin dört alt biriminden birinin şematik gösterimi

Devamlı siyah şerit peptit zincirini ve zincir üzerindeki noktalar da α -karbon atomlarını gösterir. Hem grubu sağ üst kısımdadır ve merkezindeki büyük siyah nokta demiri temsil eder. Koordine histidin zinciri F8 ile işaretlenmiştir (F sarmalının 8. kısmı).

Şekil 26'e göre, yüksek O_2 basınçlarında Hb'in O_2 bağlama yeteneği Mb'inki kadar yüksektir. Bu nedenle, O_2 'in kısmi basıncı yüksek olan akciğerlerde O_2 Hb'e bağlanır ve oluşan oksihemoglobin (HbO_2) kan dolaşımı ile dokulara taşınır. Ancak düşük basınçlarda Mb'in O_2 bağlama yeteneği daha yüksek olduğundan, O_2 'in kısmi basıncının daha düşük olduğu kaslarda Hb'in O_2 'i Mb'e geçer, MbO_2 oluşur, oksihemoglobin de deoksihemoglobine(Hb) dönüşür. Kaslarda O_2 harcanarak CO_2 olduğundan pH düşer ve Hb, Mb'e bağlanmak üzere daha çok O_2 'i serbest bırakır. CO_2 de Hb'e bağlanarak akciğerlere taşınır ve olaylar tekrarlanır. CO, PF_3 ve CN^- gibi bazı maddelerin zehirli olmalarının sebebi, bu molekül ve iyonların Hb'in demir atomuna O_2 'den daha kuvvetli bağlanmaları ve daha kararlı kompleksler oluşturmalarıdır. Örnek olarak Hb-CO kompleksi Hb- O_2 kompleksinden yaklaşık 300 kat daha karardır.



Şekil 26. Miyoglobin (Mb) ile hemoglobinin (Hb) oksijen bağlama eğrileri ve Hb'inkinin pH'a bağımlılığı

Sitokromlar

Sitokromlar bitki ve hayvanların her ikisinde de bulunan hem proteinleridir. Elektron taşıyıcı görev yaparlar. Daha indirgen maddelerden elektron alır ve daha yükseltgen maddelere taşırlar. Sitokromlarda hem demiri, bir porfirin halka düzlemindeki imidazol halkasının azot atomu ile de koordine olmuştur. Karşıt tarafta da metionin'in bir koordine kükürt atomu bulunmaktadır. Zıt yönlerde (5. ve 6. konumlar) koordine olmuş bu azot ve kükürt atomları sitokromların oksijen taşıma yeteneklerini ortadan kaldırır.

8.3.2.2 Hemsiz Demir Proteinleri

Bu proteinler bağlı demir atomu içerdikleri halde porfirinleri ihtiva etmezler. Dört yüzlü yapıda bulunan demir atomları, kükürt atomlarıyla bağlanmıştır. Bu proteinlerin tümü elektron taşıma serilerine katılırlar. **Rubredoksinler** ve **ferrodoksinler** örnek olarak verilebilir.

8.3.3 Kobaltın Biyoanorganik Kimyası

B₁₂ Vitamini

Kobaltın en iyi bilinen biyolojik fonksiyonu, B₁₂ vitamini ile ilişkili koenzimlerdeki görevidir. X ligantı ihmal edilirse **kobalamin** adını alır. Ana yapısı Şekil 27'de verilmiştir. Dört ana bileşenden oluşmuştur:

1. Bir kobalt atomu,

2. Çeşitli grupları taşıyan ve korrin halkası olarak adlandırılan bir makrosiklik ligant. Şekil 26'da korrin halkası koyu siyah çizgilerle gösterilmiştir. Bu halka porfin halkasına benzerse de çeşitli yönlerden farklıdır. Özellikle bir çift pirrol halkası arasında köprü görevi yapan metin grubu ($=CH-$) bulunmamaktadır.

3. Bir fosfat grubu, bir şeker ve kobalt atomuna koordine olan bir organik bazdan oluşan karmaşık bir organik bileşen.

4. Kobalt atomuna koordine olabilen altıncı bir ligant, X. Bu ligantın cinsi farklı olabilir ve kobalt atomu 1+ yükseltgenme basamağına indirgendiğinde bağlanamaz.

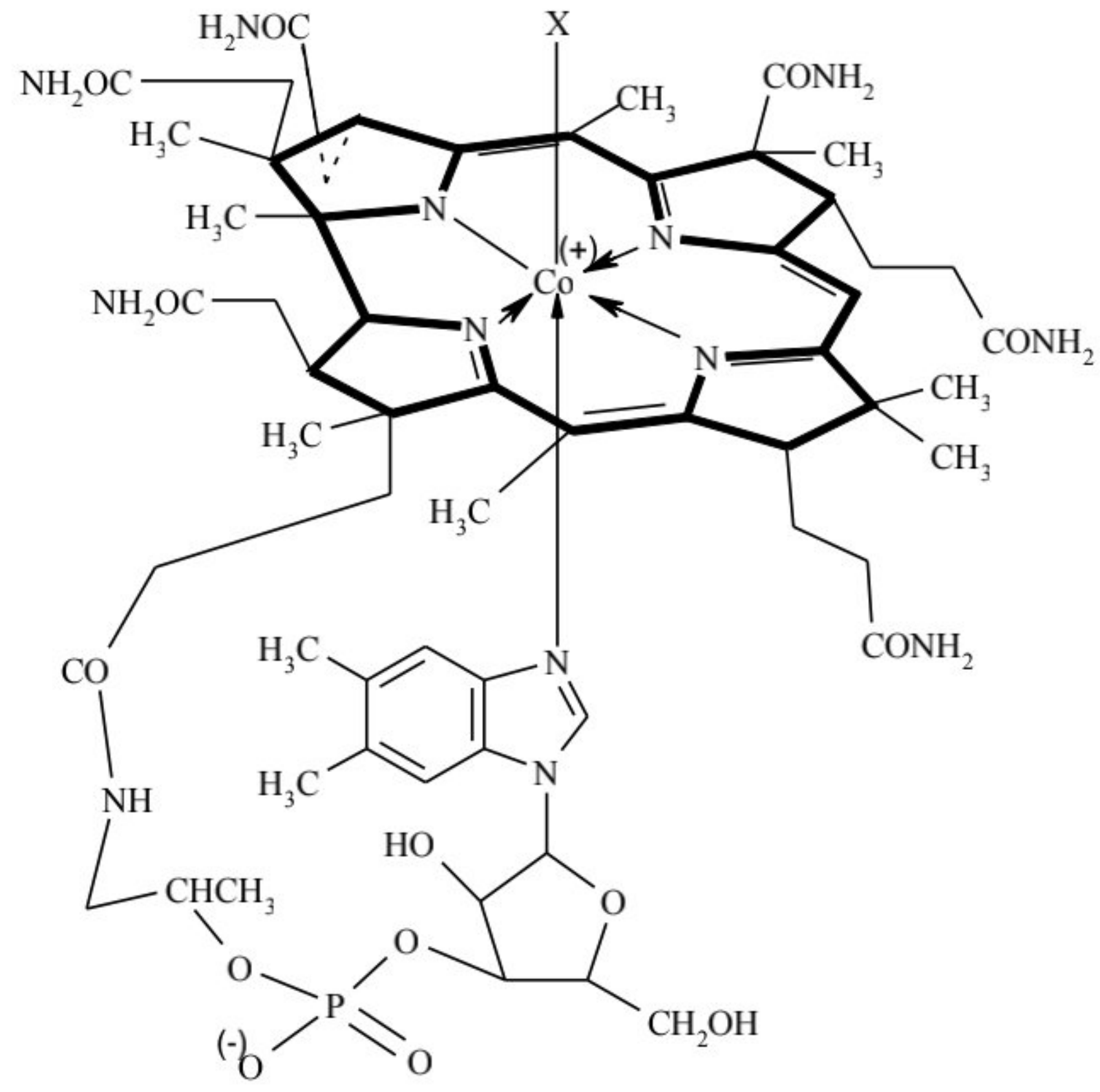
B₁₂ vitamini **siyanokobalamin** olarak adlandırılır. Kobalt, 3+ yükseltgenme basamağındadır ve X ligantı CN⁻ ligantıdır. Vitaminin aktif şekillerinde bu ligant bulunmaz. Biyolojik sistemlerde X ligantı daha çok H₂O veya bir şekerin $-CH_2$ grubudur. Bu vitamin özellikle mikroorganizmalar tarafından sentez edilir. Bitkilerde genellikle bulunmaz, hayvanlarda karaciğerde depo edilir. Yetmezliğinde kansızlık görülür.

8.4 Model Sistemler

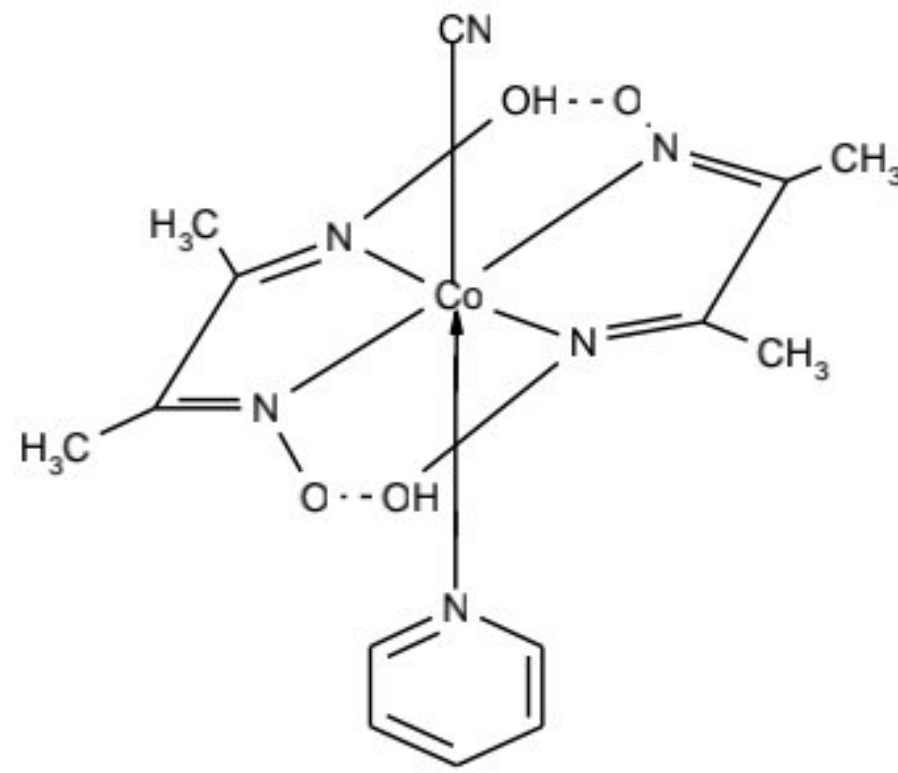
Canlı sistemler daima karmaşıktır ve çalışılması zordur. Kimyacılar daha basit kimyasal sistemlerle çalışabilir ve sonuçları yorumlayabilir. Bu yüzden, biyosistemin ana özelliklerini taşıyan, fakat çalışmalar için daha uygun olan basit model sistemler geliştirilmesi konusunda daima bir arzu vardır. Biyoanorganik kimyada basit model sistemlerin oluşturulması giderek yaygınlaşmaktadır.

Kobalamin Modelleri

Bis(dimetilglioksimato)kobalt kompleksleriyle, kobalamin kobaltının birçok kimyasal reaksiyonunun taklit edilebileceği konusundaki ilk çalışmalar 1964 yılında yayımlanmaya başlamıştır. Bu model kobalt komplekslerine bir örnek Şekil 28'de verilmiştir. Bu modelle siyanokobalaminin yakın benzerliği açıktır. Kobalaminlere benzer olarak bu dimetilglioksimato komplekslerine kısaca **kobaloksimler** adı verilir. Sulu ortamda kobaloksimlerdeki Co(II), Co(I)'e indirgenebilir. Co(I) kompleksleri, birçok açılardan B₁₂ vitaminleri gibi davranırlar ve B₁₂ vitamini koenzimlerinin anlaşılmasına katkıda bulunurlar



Şekil 27. Kobalaminin yapısı

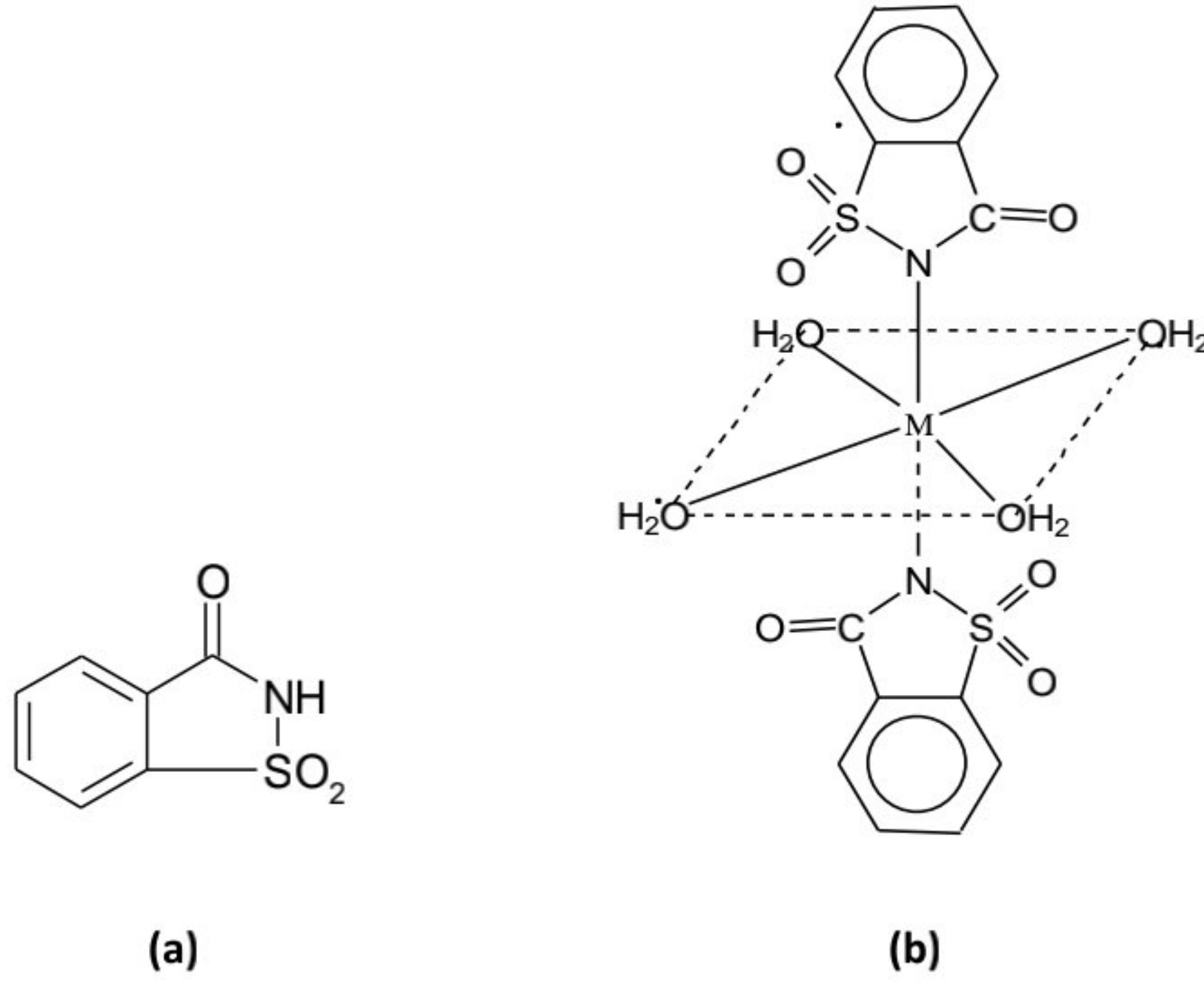


Şekil 28. Siyanokobalamin (B12 vitamini) için bir model bileşik olarak bis(dimetilglioksimato)kobalt kompleksi (bir kobaloksim)

8.5 Deneyler

8.5.1 Metal-Sakkarin Kompleksleri

Sakkarin (Şekil 29-a) ve aspartam gibi sentetik tatlandırıcılar, karbon hidrat şekerlerine ilişkin diyetle kalori miktarını azaltmak amacıyla kullanılmak üzere yıllar önce geliştirilmiştir. 1879'da keşfedilen sakkarin, farelerde mesane kanseri yaptığı anlaşıncaya kadar yapay tatlandırıcı olarak yoğun bir şekilde kullanılmıştır. 1957'den beri sakkarinin insan metabolizması üzerine etkisini incelemek için yoğun çalışmalar yapılmaktadır.

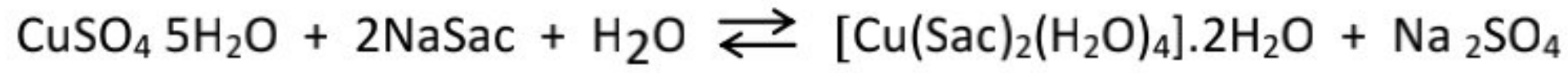


Şekil 29. (a) Sakkarin, (b) Sakkarin kompleksi

Sakkarinin çözünürlüğü az olduğundan tatlandırıcı olarak genellikle sodyum veya kalsiyum tuzu kullanılır. Sakkarin sindirilmez ve yiyecek değeri taşımaz. Sakkarinin kullanımı son bir kaç yıl içinde hızla azalmışsa da meşrubatlarda kullanımı devam etmektedir. İnsan sağlığı için ciddi bir tehdit olup olmadığı ise halen tartışmalıdır.

Bu deneyde basitçe, insan metabolizmasında rol oynayan sakkarin-Co (II) ve Cu (II) komplekslerinin (Şekil 29-b) sentezi gerçekleştirilecektir. Fe (II), Ni (II) ve Zn (II) gibi diğer metal kompleksleri de benzer şekilde hazırlanabilir.

Cu(II) kullanılarak, metal-sakkarin komplekslerinin hazırlanmasına ilişkin genel reaksiyon aşağıdaki gibi yazılabilir:



Sac(o-sülfobenzoimido)=[NSO₃H₄C₇]⁻'dir. Deneyde sakkarinin çözünür sodyum tuzları kullanılır. Sakkarindeki azotun p orbitalinde bulunan ortaklaşmamışelektron çiftinin metale verilmesi güç olduğundan, sakkarin doğrudan metal sakkarinatların hazırlanmasında kullanılmaz. Sakkarin tuzunda ise azotun ikinci ortaklaşmamışelektron çifti koordinasyon için oldukça uygundur ve kolaylıkla metal sakkarinatlar oluşur.

Kimyasal veriler:

Bileşik	MA(g/mol)	Miktar(mg)	mmol	EN (°C)
NaNSO ₃ H ₄ C ₇ ·H ₂ O	205,17	100	0,49	
CuSO ₄ ·5H ₂ O	249,65	52	0,21	
CoCl ₂ ·6H ₂ O	237,93	48	0,20	86

a. Tetraaqua-bis(o-sülfobenzoimido)bakır(II)'nin hazırlanışı

10 ml behere 52 mg (0,2 mmol) bakır(II) sülfat pentahidrat, 100 mg (0,49 mmol) sodyum sakkarinat hidrat ve 6 mL su ilave edilir. Bu karışım bir manyetik karıştırıcıda tamamen çözününceye kadar karıştırılır. Çözünmeyi hızlandırmak için hafifçe ısıtılır. Sonra bu açık mavi çözelti, sıcaklığı yaklaşık 140 °C olan bir kum banyosuna yerleştirilir ve çözeltinin hacmi ~ 2,5- 3 mL kalıncaya kadar karıştırılır. Bu işlemi hızlandırmak için çözeltinin yüzeyine azot akımı verilir. Beher kum banyosundan uzaklaştırılarak yavaşça oda sıcaklığına kadar soğutulur. Bu esnada açık mavi kristaller oluşur. Buz banyosunda 30 dak. süre ile soğutulur ve oluşan kristaller süzülerek 1 mL buzlu su ile yıkanır. Kristaller süzgeç kâğıdında kurutulur. Daha ileri kurutma desikatörde yapılır.

Ürünün Tanınması

1. KBr ile disk yapılarak kompleksin IR spektrumu alınır. Görünür bölge spektrumları, kompleksler DMF'de çözülerek kaydedilir. Literatür verileri aşağıya çıkarılmıştır:

Kompleks	$\lambda_{\text{mak}}(\text{nm})$
$[\text{Co}(\text{C}_7\text{H}_4\text{SO}_3\text{N})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	525; 280
$[\text{Cu}(\text{C}_7\text{H}_4\text{SO}_3\text{N})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	784; 355

2. Ürünün 25–450 °C arasında TGA eğrisi alınır. Dehidrasyon ve oksit oluşumu bu sıcaklık aralığının üstünde gerçekleşir.

b. Tetraaqua-bis(o-sülfobenzoimido)kobalt(II)'nin hazırlanışı

Bu kompleks, bakır(II) kompleksinin hazırlanması için (a)'da verilen yöntemle hazırlanır. 48 mg (0,2 mmol) kobalt(II) klorür heksahidrat ve 100 mg (0,49 mmol) sodyum sakkarinat hidrat 6 mL suda çözülür. Ürün yukarıda verildiği şekilde tanımlanır.

Sorular:

1. Sakkarinin tatlandırıcı bir madde olarak önceleri yoğun bir şekilde kullanılmasına karşın sonradan yasaklanmasının sebebi nedir?
2. Tatlandırıcı olarak önerilen formos şekerleri niçin kalori alımına sebep olmaz ve günlük kullanımda bulunmaz?
3. Biyoanorganik kimyada çok önemli bir rolü olan çinkonun enzimatik reaksiyonlarındaki katalitik etkisini açıklayınız.
4. Ticari kullanımda olan aspartamın yapısını ve ticari adını bulunuz.

c. Geçiş metalleri ile karışık ligantlı sakkarin komplekslerinin sentezi

$[\text{M}(\text{Sac})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ tipinde elde edilen geçiş metalleri $[\text{M} = \text{Mn(II)}, \text{Co(II)}, \text{Ni(II)}, \text{Cu(II)}, \text{Zn(II)}, \text{Cd(II)}]$ -sakkarin komplekslerinden çıkılarak, karışık ligantlı sakkarin kompleksleri (Şekil 30) de sentezlenebilmektedir. Bu amaçla, koordinasyon küresi içinde bulunan aqua ligantıyla yer değiştirebilecek daha kuvvetli ligantlar [etilendiamin (en), 1–10 fenantrolin (phen) gibi], spektrokimyasal seri dikkate alınarak seçilmelidir.

Deneyin yapılışı

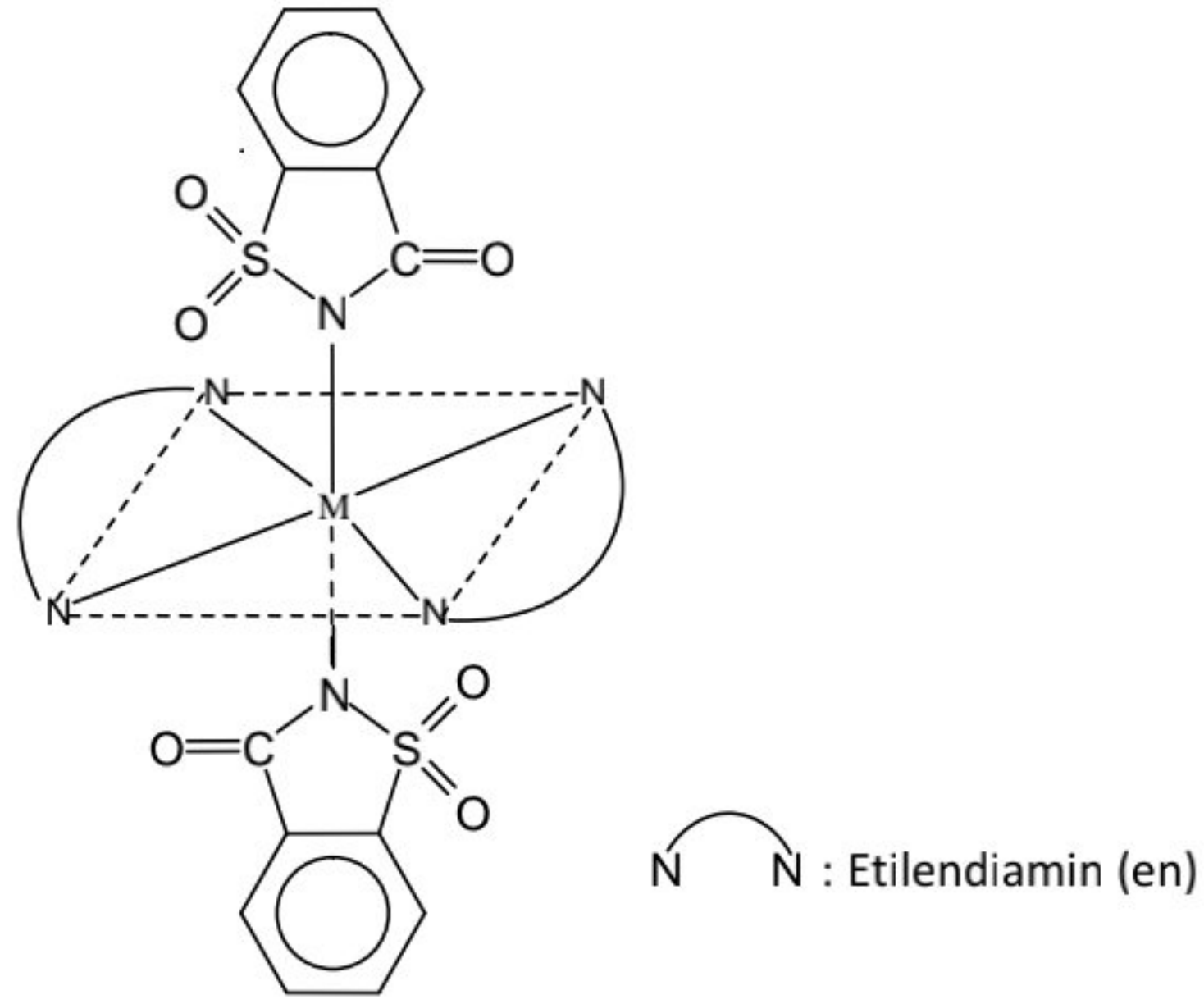
Karışık ligantlı sakkarin kompleksleri aşağıda verilen her iki yolla da sentezlenebilir:

a. 100 mL'lik bir behere 1,0 mmol $[M(\text{Sac})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve 25 ml su ilave edilir. Bu karışım bir manyetik karıştırıcıda 80–90 °C'de tamamen çözününceye kadar karıştırılır. Kullanılacak ikinci ligant pridin gibi tek dişli ise 1:4 mmol, etilendiamin gibi çift dişli ise 1:2 mmol oranında alınarak bu çözeltiye yavaş yavaş ilave edilir. Elde edilen çözelti 40–50 °C'deki kum banyosuna yerleştirilir ve çözeltinin hacmi ~ 10–15 mL kalıncaya kadar karıştırılır. Bu işlemi hızlandırmak için çözeltinin yüzeyine azot akımı verilir. Beher kum banyosundan alınır ve yavaşça oda sıcaklığına kadar soğutulur. Bu esnada kristaller oluşur. Buz banyosunda 30 dak. soğutulur ve oluşan kristaller süzülerek 1 mL buzlu su ile yıkanır. Kristaller süzgeç kâğıdında kurutulur. Daha ileri kurutma desikatörde yapılır.

b. 100 mL'lik bir behere 0,5 g (2 mmol) bakır(II) sülfat pentahidrat, 1,02 g (5 mmol) sodyum sakkarinat hidrat ve 25 ml su ilave edilir. Bu karışım bir manyetik karıştırıcıda tamamen çözününceye kadar karıştırılır. Çözünmeyi hızlandırmak için hafifçe ısıtılır. Üzerine 0,24 g (4 mmol) etilendiamin (en) ilave edilir. Sonra bu mavi çözelti ~40 °C'deki kum banyosuna yerleştirilir ve çözeltinin hacmi ~ 10 mL kalıncaya kadar karıştırılır. Bu işlemi hızlandırmak için çözeltinin yüzeyine azot akımı verilebilir. Beher kum banyosundan uzaklaştırılarak yavaşça oda sıcaklığına kadar soğutulur. Bu esnada kristaller oluşur. Buz banyosunda 30 dak. soğutulur ve oluşan kristaller süzülerek 1 mL buzlu su ile yıkanır. Kristaller süzgeç kâğıdında kurutulur. Daha ileri kurutma desikatörde yapılır.

Kompleksin tanınması ve sorular:

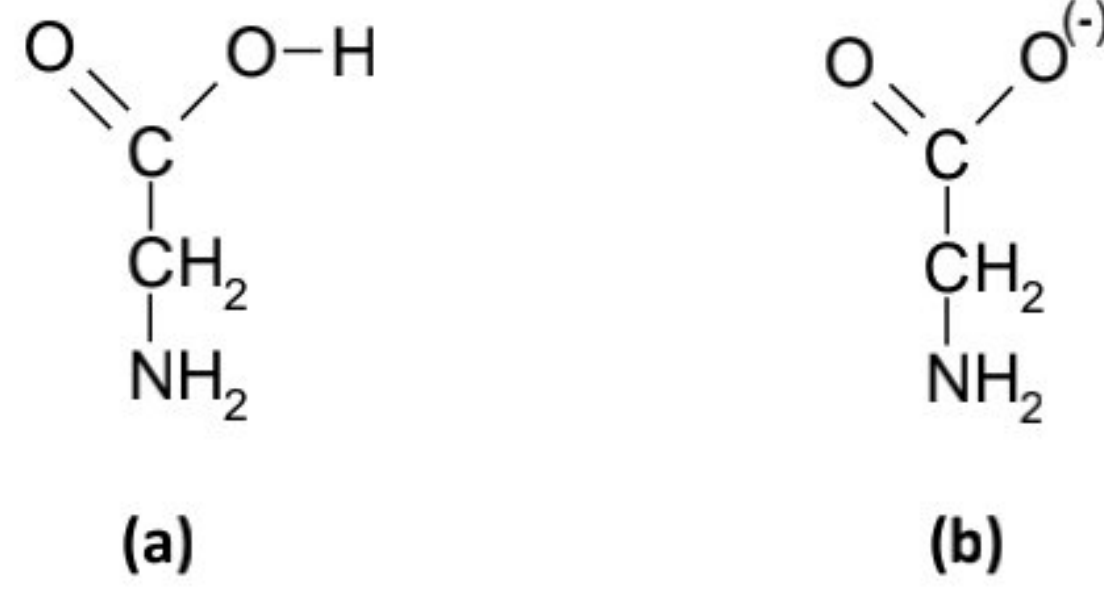
1. IR spektrumu (KBr ile disk yapılarak) alınarak karakteristik titreşimler belirlenir.
2. UV spektrumlarından d-d geçişlerine ait dalga boyları belirlenerek sakkarin kompleksi ile karşılaştırılır.
3. TA eğrilerinden komplekslere ait bozunma basamakları belirlenir.
4. Manyetik momentler ile komplekslere ait eşleşmemiş elektron sayıları hesaplanır.
5. Ligant değişimiyle (aynı geometri) bir geçiş metali kompleksinin renginin nasıl değişeceğini örneklerle açıklayınız.
6. Hangi tür ligantlarla ligant değişimi yapılabilir?



Şekil 30. Karışık ligantlı(en'li) metal-sakkarin kompleksi

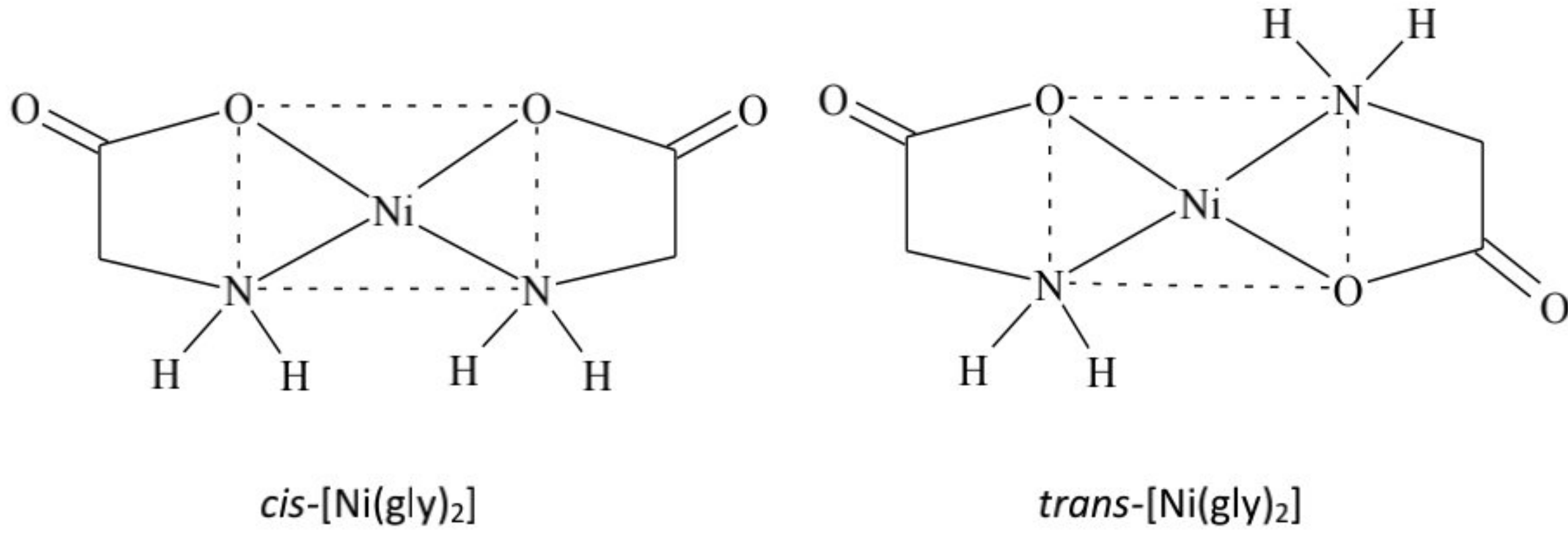
8.5.2 Metal-Glisin Kompleksleri

Asetilasetona ailesine benzer bir amino asit olan glisin, anyon (gly) oluşturarak çok sayıda kompleks meydana getirebilir. Şekil 31'de glisin ve anyonu verilmiştir.



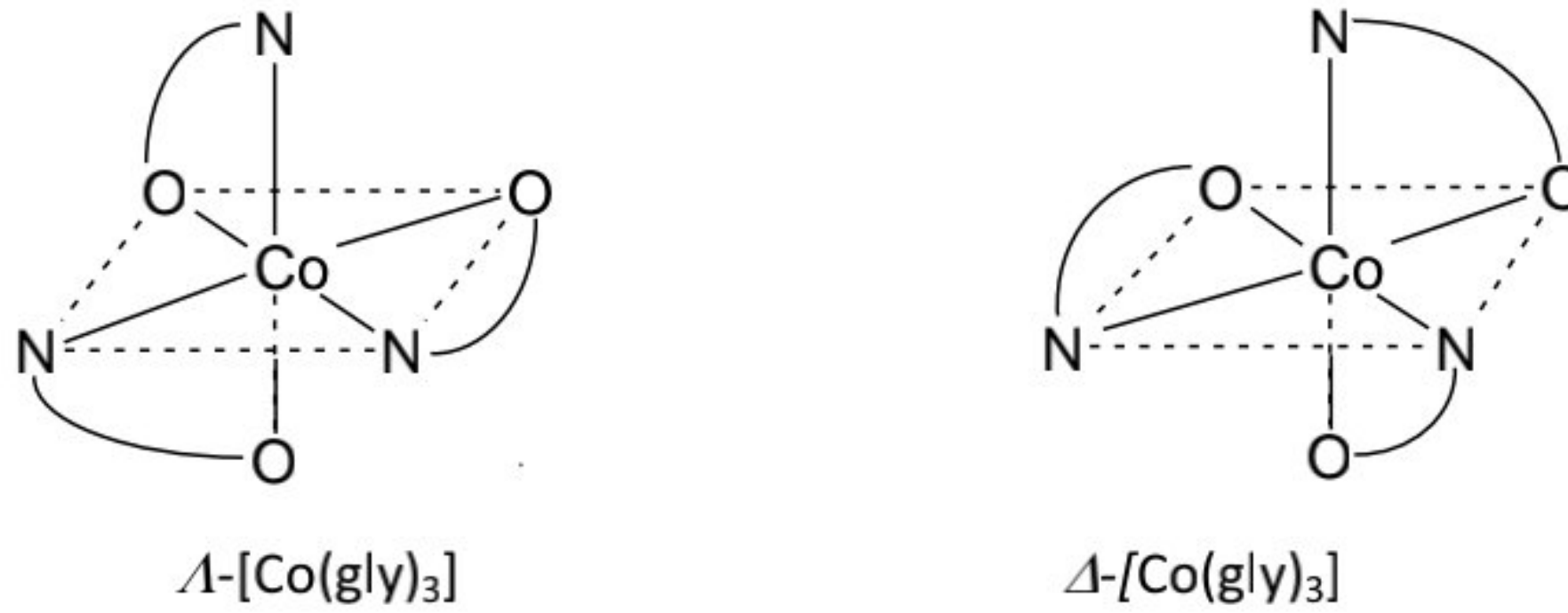
Şekil 31. (a) Glisin, **(b)** Glisin anyonu(glisinat, gly)

Glisin anyonu simetrik olmadığından, ligantların bağıl yerleşimine bağlı olarak çeşitli izomerler ele geçer. Glisin ligantı, M(II) metal iyonları (Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} gibi) ile metal-ligant oranı 1:2 olan kompleks verir. Bu tür komplekslerde geometrik (*cis-trans*) izomeri görülür (Şekil 32).



Şekil 32. Nikel-glisin kompleksinde geometrik izomeri

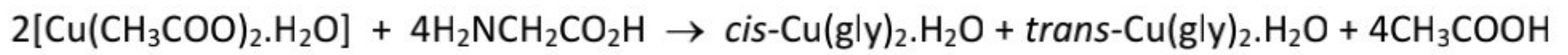
M(III) metal iyonlarıyla da (Cr^{3+} , Co^{3+} gibi) metal-ligant oranı 1:3 olan kompleksler meydana getirir. Metal-ligant oranı 1:3 olan bu oktahedral komplekslerde Δ (delta) ve Λ (lamda) optik izomerler gözlenir (Şekil 33).



Şekil 33. Kobalt-glisin kompleksinde optik izomeri

Bu bölümde *cis*- ve *trans*- bakır glisinatlar hazırlanacaktır.

Bakır(II) asetat monohidrat ve glisinin doğrudan reaksiyonuyla *cis*- ve *trans*-izomerlerin dengedeki bir karışımı oluşur.



Cis izomeri *trans* izomerinden daha hızlı çöker, denge kayar ve böylece sadece *cis* izomeri oluşur. Kinetik olarak *cis* izomeri, termodinamik olarak da *trans* izomeri daha kararlıdır. *Cis* izomeri 180 °C'de 15 dak. bekletilirse *trans* izomerine dönüştürülebilir.

a. *Cis*-bis(glisinato)bakır(II) monohidrat kompleksinin hazırlanması

Kimyasal veriler:

Bileşik	MA (g/mol)	Miktar (mg)	mmol	EN(°C)
Cu(CH ₃ COO) ₂ .H ₂ O	199,65	100	0,5	
Glisin	75,07	75	1,0	245 (bozunur)

Deneyin yapılışı:

10 mL'lik bir beherde 100 mg (0,5 mmol) bakır(II) asetat monohidrat 1,5 mL sıcak saf suda çözülerek üzerine 1 mL % 95'lik sıcak alkol ilave edilir. Beher bir manyetik karıştırıcıya yerleştirilerek karışımın sıcaklığı 70 °C'de korunur. Daha sonra bu karışıma 1 mL sıcak saf suda çözülmüş 75 mg (1 mmol) glisin eklenir. Karışımın miktarına bağlı olarak 70 °C'de karıştırılmaya devam edilir. Karışım oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra 10 dak. buz banyosunda bekletilir. Oluşan kristaller süzülür, 100 µL soğuk etanolle yıkanır ve süzgeç kâğıdı arasında kurutulur. Diğer metal-glisin kompleksleri de benzer yolla hazırlanabilir.

b. *Trans*-bis(glisinato)bakır(II) kompleksinin hazırlanması

(a)'da elde edilen *cis* izomerin ~35 mg'ı bir test tüpüne konur ve manyetik karıştırıcı üzerinde bulunan alüminyum blokta karıştırarak 15 dak. süre ile 220 °C'de ısıtılır. Tüp uzaklaştırılarak oda sıcaklığına kadar soğutulur. Sonuçta *cis* izomer *trans* izomere dönüştürülmüş olur.

Ürünlerin tanınması

1. *Cis* ve *trans* izomerlerin IR spektrumları alınarak karakteristik titreşimler belirlenir. Cu-N titreşimleri 450–500 cm⁻¹ ve Cu-O titreşimleri 250–350 cm⁻¹'de gerçekleşir.
2. Ürünlerin termogravimetri (TG) ve diferansiyel termik analiz (DTA) eğrileri alınarak *cis*, *trans* dönüşümüne ilişkin sıcaklık kolaylıkla gözlemlenebilir.

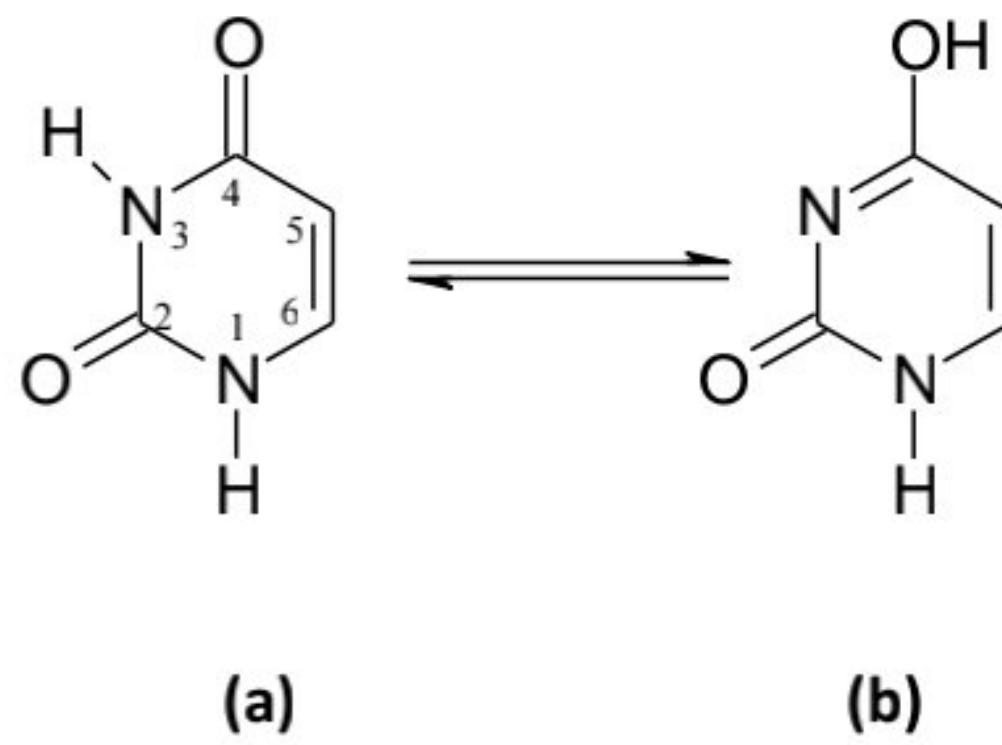
Sorular:

1. *Cis*-bis(glisinato)bakır(II) kompleksinin açık yapısını gösteriniz. Bu kompleks sentezinde çıkış maddesi olarak niçin bakır asetat kullanılır? Açıklayınız.
2. % 95 verimle 0,12 g glisin kullanarak kaç gram bis(glisinato)bakır(II) monohidrat sentezlenebilir? Hesaplayınız.
3. 2+ ve 3+ yüklü metal iyonlarının oluşturacağı komplekslerin geometrileri hakkında bilgi veriniz.

4. Niçin özellikle parmak izi bölgesinde ($800\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$) trans bileşiğin IR spektrumu *cis* bileşikten daha basittir?

8.5.3 Metal-Urasil Kompleksleri

Serbest pürin ve pirimidin bazları (Şekil 20) suda iyi çözünmezler ve pH'a bağlı olarak keto-enol tautomerisi gösterirler. Pürin ve pirimidinler ayrıca laktam ve laktim şeklinde de bulunabilirler. Fakat guanin ve timin daha çok laktam şeklindedir. Urasil, pH=7'de laktim şeklinde bulunur (Şekil 34).



Şekil 34. Urasilin (a) laktam, (b) laktim şekli

Urasil, iğne kristaller şeklinde kristallenir ve $338\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de erir. Sıcak suda, NH_4OH ve diğer alkali çözücülerde çözünmesine rağmen alkol ve eterde çözünmez. Urasilde bulunan 1 ve 3 numaralı hidrojenler oynak hidrojenlerdir ve şartlara bağlı olarak azot ve oksijen atomuna bağlanabilirler. UV ve IR çalışmalarıyla urasilin daha kararlı diketo şeklinde olduğu belirlenmiştir. Sulu çözeltide diketo tautomerinin kararlı olması, halka azotlarının proton içermesinden kaynaklanır. Buna bağlı olarak urasilin metallerle oksijen atomu üzerinden koordine olabileceği belirtilmektedir.

Pirimidin, pürin ve nükleotitlerin metal komplekslerinin çoğu biyokimyasal sistemlerde önemli roller oynarlar.

a. Diklorodiaquaurasilnikel(II) monohidrat polimerik kompleksinin hazırlanması

Kompleksler, metal-ligant oranı 1:1 mol alınarak hazırlanır. 0,001 mol metal asetat (veya metal klorür) ve 0,001 mol ince toz haline getirilmiş urasil karıştırılır. Üzerine 50 mL etil asetat ilave edilir. Karışım geri soğutucu altında $100\text{--}150\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklık aralığında iki saat süreyle karıştırılarak kaynatılır. Kompleks oluşumuyla renk değişimi gözlenir. Kompleks oluşumu

tamamlanınca karışım oda sıcaklığına kadar soğutularak vakumda süzülür. Oluşan kristaller iki defa 5 mL' lik etilasetat ile yıkanarak kurutulur ve analizleri yapılmak üzere desikatörde saklanır.

Kompleksin tanınması:

1. Komplekslerin manyetik momentleri ile eşleşmemiş elektron sayıları hesaplanır.
2. IR spektrumu (KBr ile disk yapılarak) alınarak karakteristik titreşimler belirlenir.

9 MOLEKÜL MODELLEME

(Gaussian 03W Paket Programı Kullanılarak Elektronik Yapının Çıkarılması)

9.1 Giriş

Kuantum teorisinin geliştirilmesinden hemen sonra, kuantum mekanik kanunları atom ve moleküllere uygulanmaya başlanmıştır. Prensip olarak, kuantum teorisi ile bir molekülün bütün kimyasal özellikleri hesaplanabilir. Aslında bir bileşiğin yapısı ve kimyası denel yöntemlerle belirlenebilir, ancak hesaplama yolu ile öngörünün yapılabilmesi çok yararlıdır ve pek çok uygulama alanı bulmuştur. Örneğin farmakolojide yeni ilaçların geliştirilmesinde bu tür öngörüler yaygın olarak kullanılmaktadır. Kimyacılar bilgisayar kullanarak sentezden önce ilaçların yapıları hakkında ön bilgiye sahip olurlar, ilaçta istenen özellikleri belirlerler, sonra bu özelliklere uygun sentezleri gerçekleştirirler. Bu da para ve zaman kaybını önler.

Molekül Modelleme yazılımları, kimyacılar için çok yardımcıdır. Bu programlar vasıtasıyla moleküller bilgisayar ekranında döndürerek değişik açılardan görülebilir, geometrileri ve izomerik yapıları belirlenebilir, enerjileri tayin edilebilir, IR, UV, NMR spektrumları çizilebilir, MO enerji şemaları elde edilebilir.

Bu deneyde, Gaussian 03W paket programı kullanılarak moleküllerin üç boyutlu (3D) şekli oluşturulacak, geometri optimizasyonu ile moleküllerin geometrisi ve enerjisi belirlenecek, moleküllerin bağ açıları, bağ uzunlukları, dipol momentleri, teorik IR, UV ve NMR frekansları hesaplanacaktır. Ayrıca moleküllerin MO şemaları elde edilecek, Dolu En Yüksek Enerjili (DEYMO = HOMO) ve Boş En Düşük Enerjili (BEDMO = LUMO) Molekül Orbitallerinin şekli belirlenecektir.

9.2 Hesaplamalı Kimya'ya Kısa Bir Bakış

Teorik Kimya, kimyayı matematiksel yöntemlerle tanımlar. Kimyasal yapıları ve tepkimeleri temel fizik kanunlarına dayanarak açıklamaya çalışır. **Hesaplamalı kimya** ise teorik kimyacılar tarafından geliştirilmiş matematiksel yöntemleri uygular ve elde edilen sonuçları yorumlar, böylece deneysel kimya ile teorik kimya arasında bir köprü kurar. Hesaplamalı kimya ile sadece kararlı molekülleri değil, aynı zamanda kısa-ömürlü, kararsız ara ürünler ve geçiş hallerini de çalışmak mümkün olur. Bu şekilde, gözlem yolu ile elde edilmesi mümkün olmayan moleküller ve tepkimeler hakkında bilgi sahibi olunabilir. Bu

hesaplamalar ile elde edilen nitel veya nicel sonuçlar, kimyacıların çok faydalı öngörülerde bulunmasını sağlar.

Deneysel çalışmaları desteklemek ya da deneysel çalışma yapmadan elde edilecek sonuçları önceden tahmin edebilmek amacıyla hesaplamalı yöntemleri kullanacak olan araştırmacılar için üç farklı seçenek vardır: Moleküler Mekanik Yöntemi (MM), *Ab initio* Yöntemi ve Yarı-Denel (semiampirik) Yöntem.

9.2.1 Moleküler Mekanik Yöntemleri

Bu yöntem bir kimyasal sistemde atomlar arasındaki etkileşimleri klasik mekanik kuralları ile tanımlar. AMBER, CHARM ve HYPERCHEM, moleküler mekanik programlarından bazılarıdır. Bu yöntem oldukça hızlıdır ve temel haldeki sistemin enerjisini tam olarak hesaplayabilirler. Enzimler gibi büyük yapıli sistemler için bile tepkime ısısı ve konformasyon kararlılıkları gibi nicelikler hesaplanabilir. Ancak, bu yöntemle elektronik yapıya bağıli olan özellikler elde edilemez.

9.2.2 *Ab initio* Yöntemleri

Kuantum mekaniğine dayanır, bu yöntemler ile molekül yapısı ve buna bağıli özellikler hesaplanabilir; bir tepkime mekanizması tam olarak modellenenebilir. Hesaplama süresi moleküler mekanik yöntemlere göre binlerce kere daha fazladır. GAUSSIAN, GAMESS HYPERCHEM, CACHE v.s. *ab initio* yöntemlerinin kullanıldığı bazı paket programlardır.

Ab initio latince “başlangıçtan itibaren” anlamına gelir. Bu yöntem MM ve yarı denel yöntemlerden farklıdır, deneysel parametre kullanmaz. *Ab initio* hesaplamalarında iki farklı matematiksel yaklaşım kullanılır; Hartree-Fock Self Consistent Field (HF-SCF) ve Density Functional Theory (DFT). HF modelinde, elektron-elektron etkileşimleri için ortalama bir potansiyel temel alınır. Bu yaklaşım, molekül frekanslarının hesaplanması ve molekül geometrisinin tayini için uygundur. DFT modelinde, molekül dalga fonksiyonları yerine, elektron ihtimaliyet yoğunluğu (ρ) hesaplanır, molekül özelliklerinin tayininde çok daha doğru sonuçlar verir.

9.2.3 Yarı Denel (semi-empirik) Yöntemler

ab initio ve MM yöntemleri arasında yer alır ve kuantum mekaniğini kullanır. Bu yöntemlerde, molekül özelliklerin deneysel değerlere yakın sonuçlar vereceğı parametreler mevcuttur. Schrödinger eşitliğinin yaklaşık çözümünü elde etmek için o sisteme uygun parametrelerin kullanılması gerekir. Etkileşim entegralleri için yaklaşık fonksiyonların

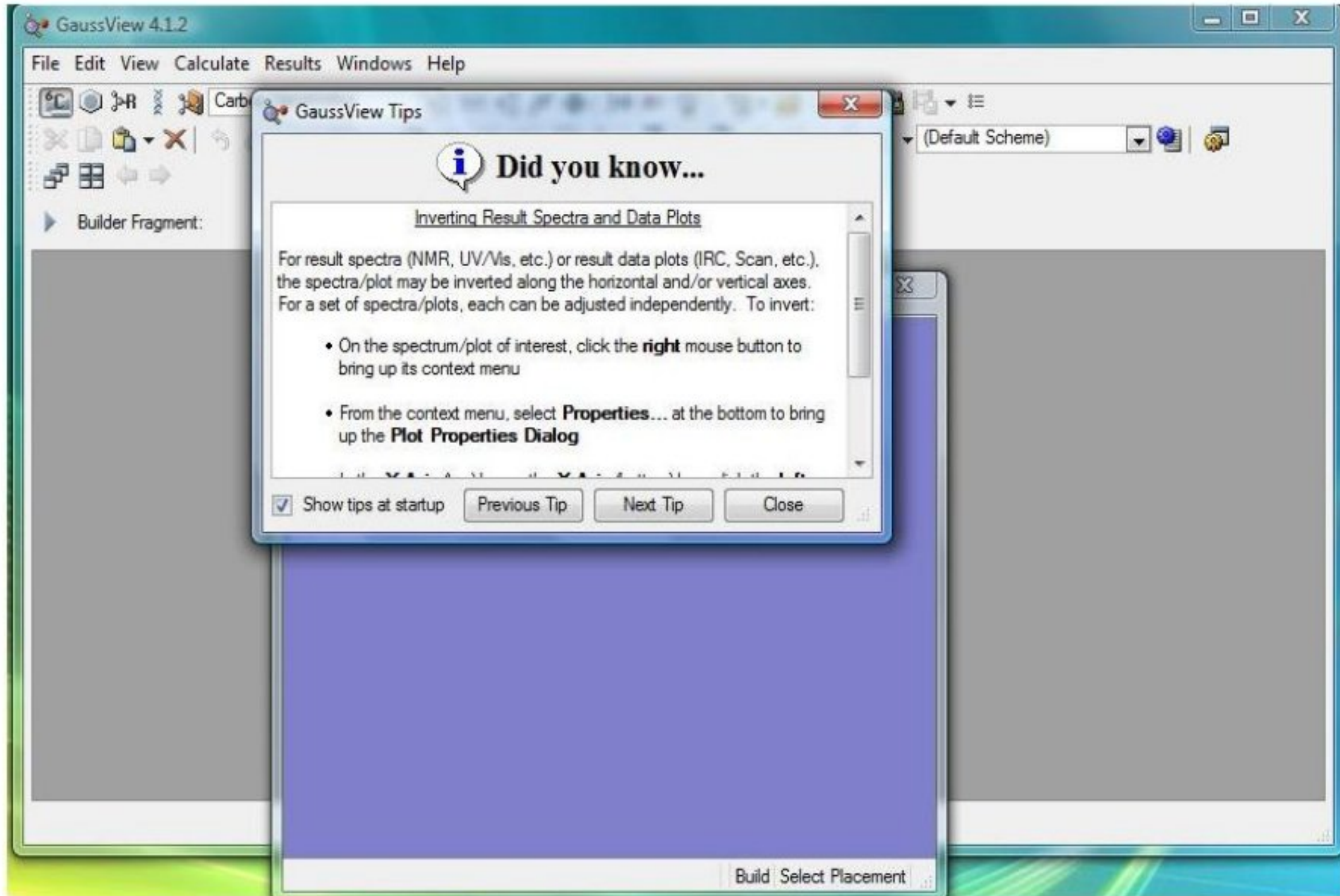
kullanılmasıyla hesaplama süresi *ab initio* yöntemlerinden çok daha kısadır. Yarı denel bazı yöntemler şunlardır: CNDO, INDO, MINDO, ZINDO, AM1(Austin Model), PM3 (Parametric Method). Bu yöntemleri yapısında bulunduran paket programlarından bazıları MOPAC, AMPAC, HYPERCHEM vs. dir.

9.3 Molekül Oluşturulması

Gaussian ile yapılan hesaplamaları daha çabuk ve pratik hale getirmek için **Gaussview 4.1** grafiksel arayüz programı kullanılır. Termokimyasal çalışmalar, izomer dönüşümleri, geçiş halleri vs. gibi spesifik çalışmalar için ekstra kodlama işlemleri yapılmalıdır.

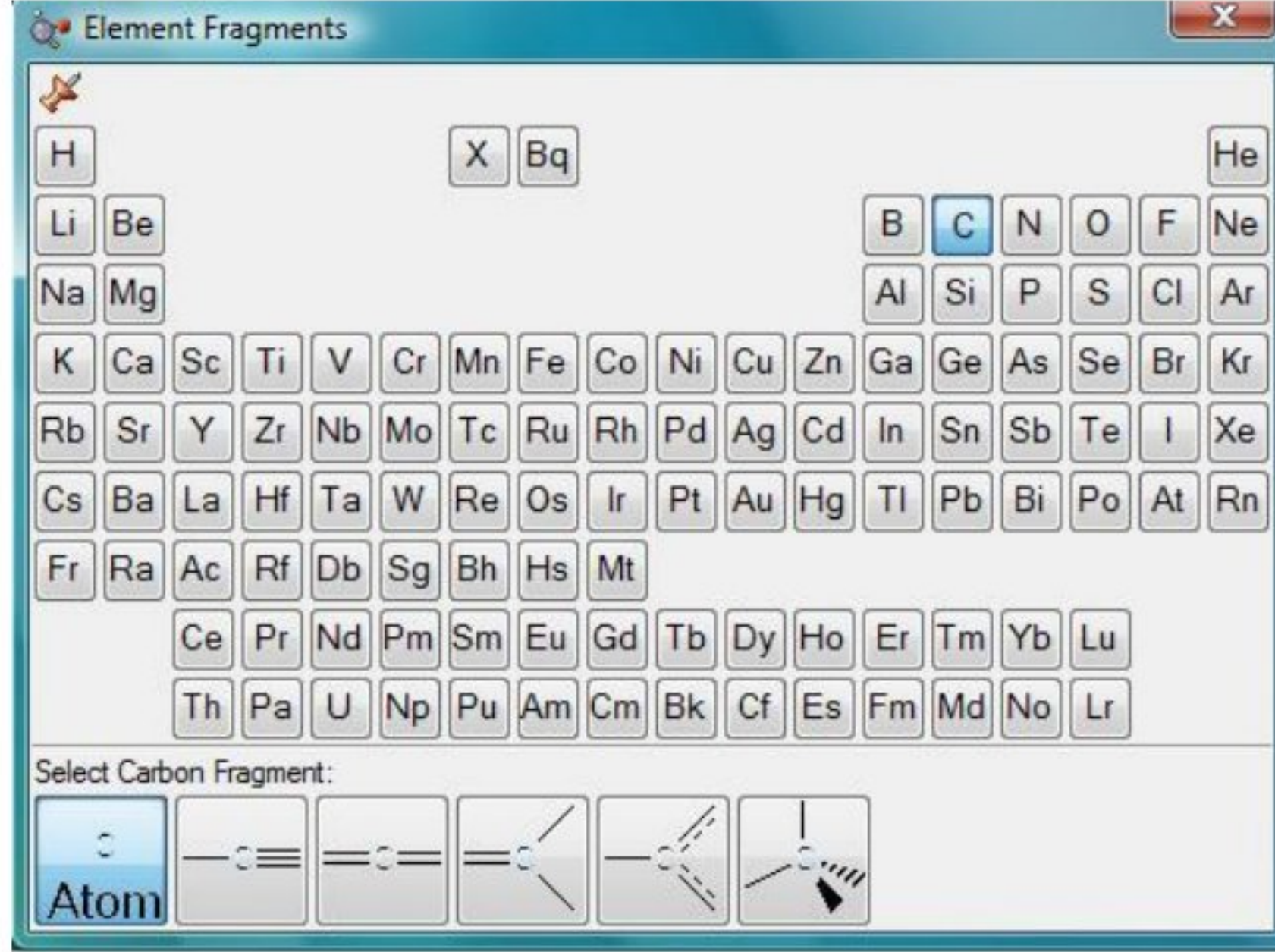
Hesaplamalara başlamadan önce işlemleri kolaylaştırmak açısından masaüstüne herhangi bir isimde çalışma klasörü oluşturulur. Oluşturulan girdi dosyaları ve elde edilen çıktı dosyaları bu klasöre kaydedilir.

- Masaüstünde Gaussview 4.1 simgesine çift tıklanarak gaussview çalıştırılır. **Gaussview Tips** penceresinin alt çubuğundaki **show tips at startup** yazısının işareti kaldırılır ve pencere kapatılır. Öndeki eflatun renkli pencere çizim alanı (Build Select Fragment), arkadaki pencere ise Gaussview ana penceresidir.



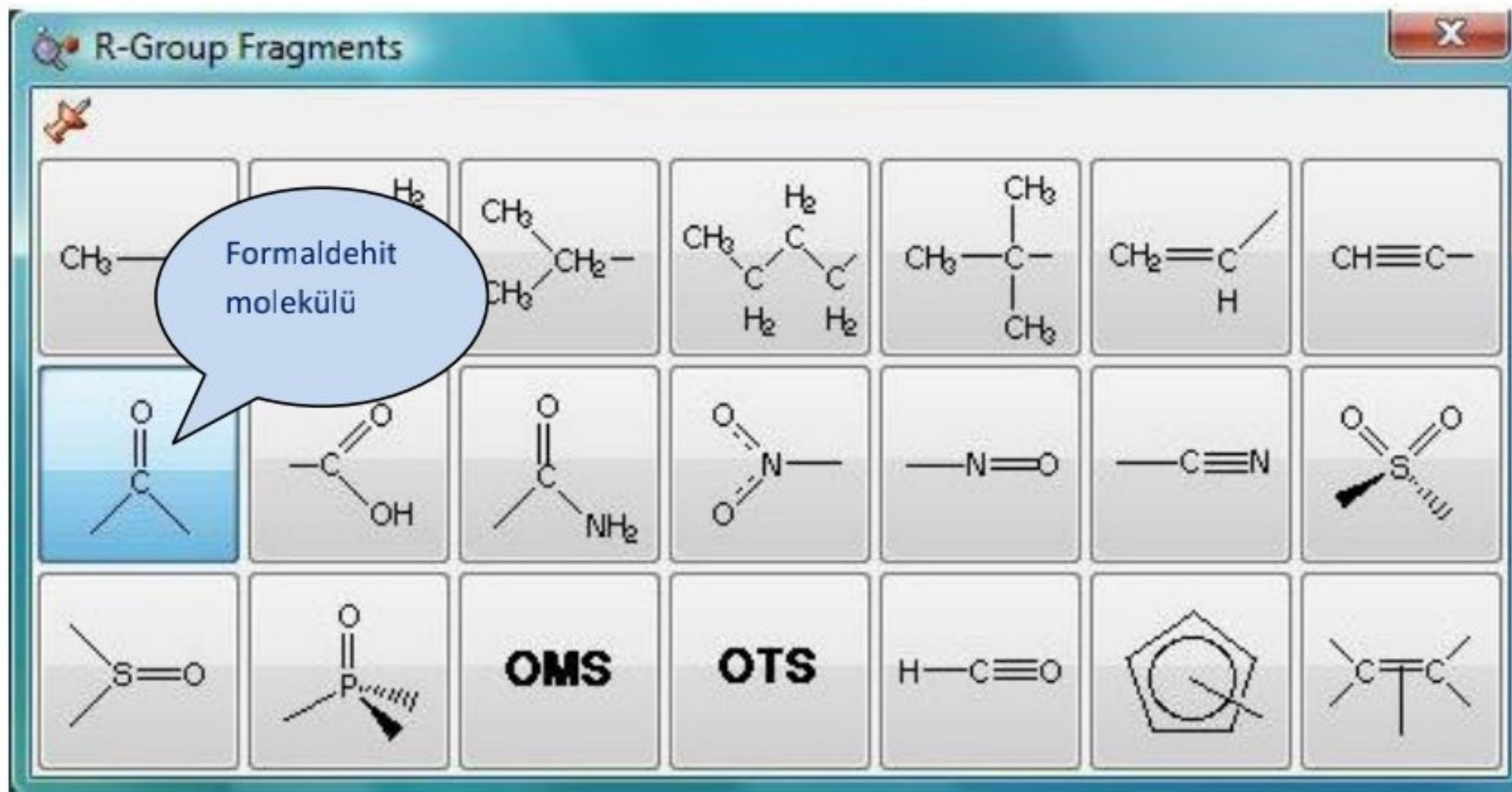
Şekil 35. Gaussview açılışında çıkan ekran

- Ana pencerede sol üst köşede yer alan **Element Fragments** araç düğmesine çift tıklanır (araç düğmelerinin hangi işlevi yaptığını görmek için farenin imleci ilgili düğmenin üzerine getirildiğinde altta görev çubuğunda o düğmenin işlevini gösteren bir yazı çıkar). Açılan **Element Fragments** penceresinde element olarak karbon seçilir ve alttaki **Select Carbon Fragment** bölümünde “C Atom” düğmesi tıklanır.

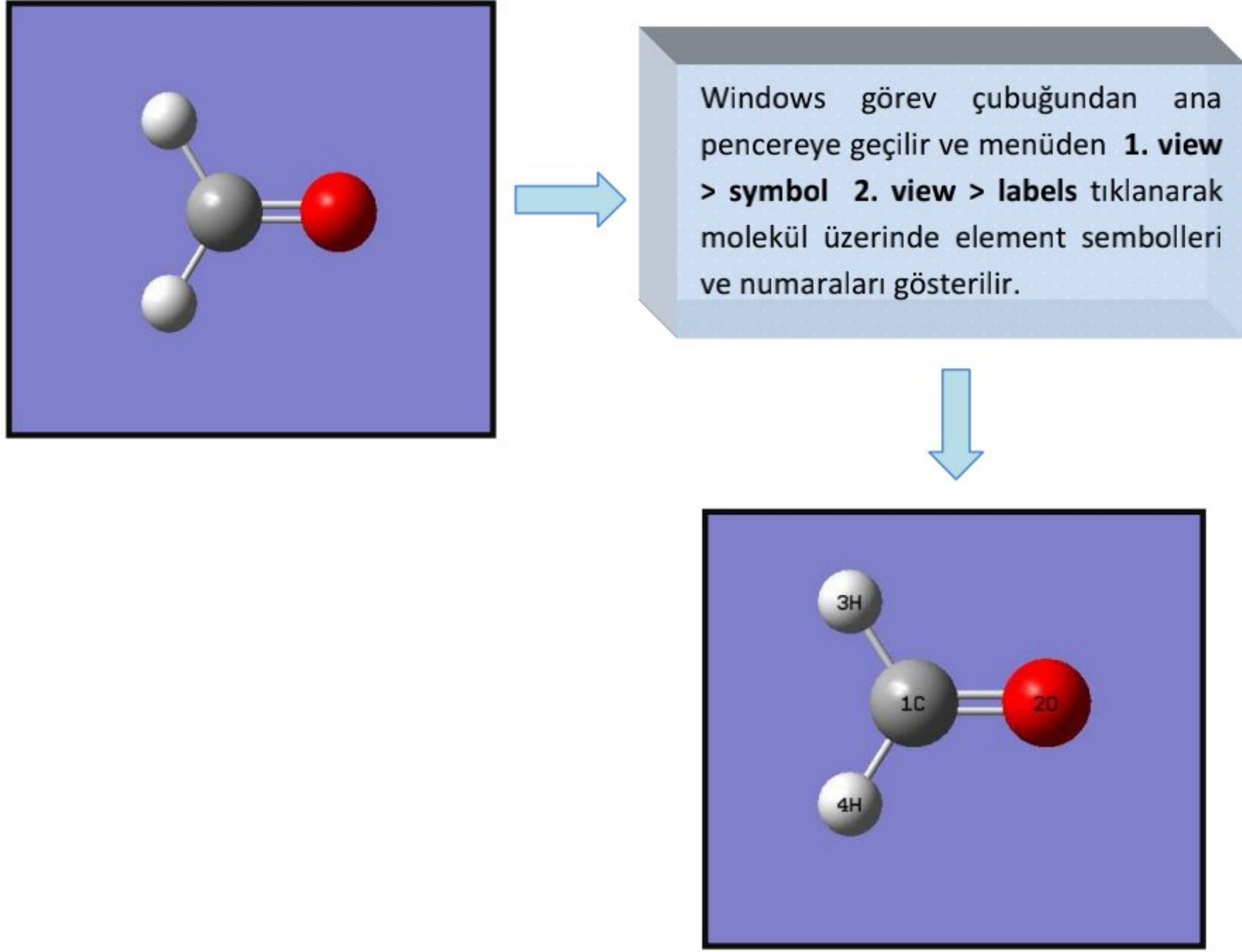


Şekil 36. Element Fragments penceresi

- Yine sol üstte yer alan **R-Group Fragments** araç düğmesi çift tıklanır. Açılan pencerede “formyl” grubu düğmesi tıklanır ve daha sonra çizim alanına tıklandığında formaldehit molekülü çizim alanına eklenmiş olur. Çizim alanının “ekranı kapla” düğmesine basılarak ekran büyütülür.

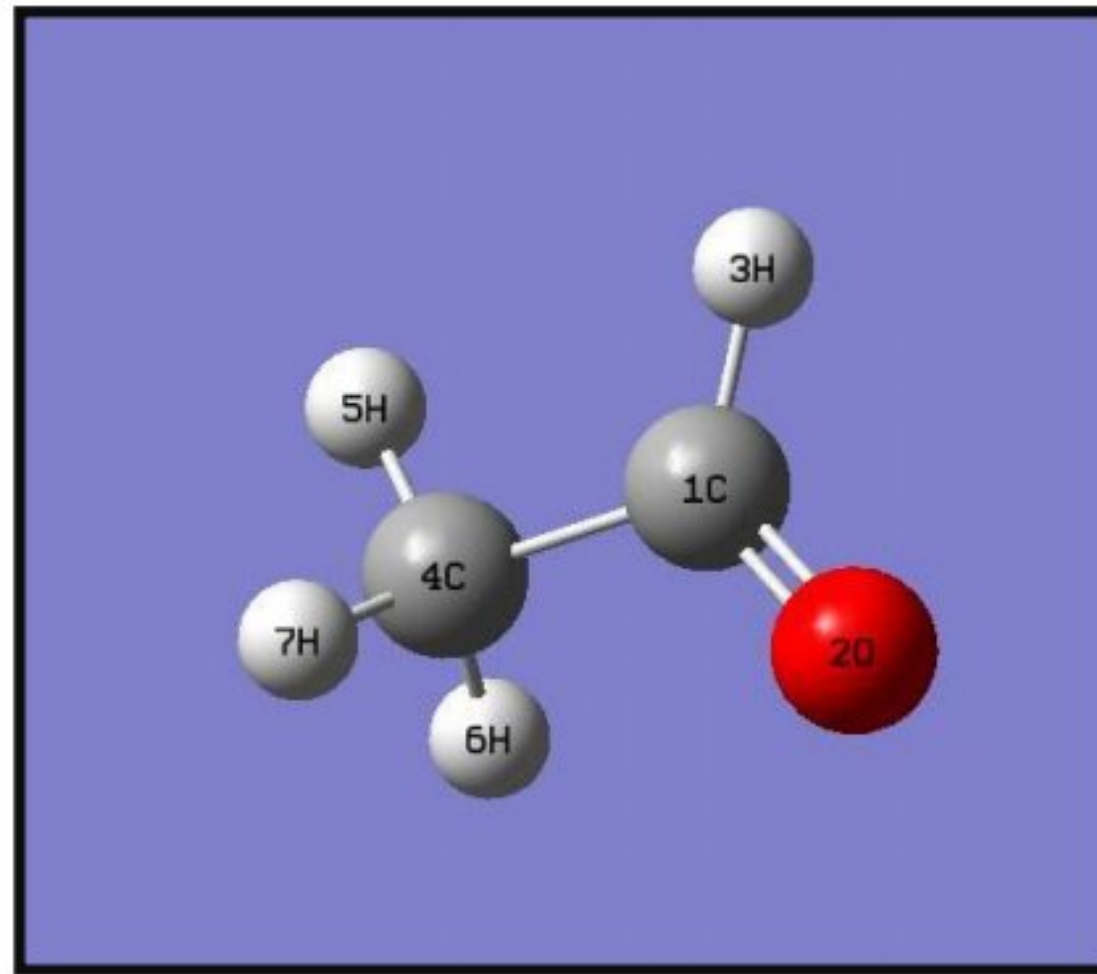


Şekil 37. R-group Fragments penceresi



Şekil 38. Çizim alanına molekülün eklenmesi ve sembollerin yerleştirilmesi

- Tekrar **Element Fragments** penceresi açılır ve bu sefer fragment olarak “Carbon Tetrahedral” seçilir.
- Çizim alanına gelinerek molekül üzerinde herhangi bir hidrojen üzerine tıklanır ve böylece o hidrojen atomu ile tetrahedral karbon yer değiştirmiş olur. Bu aşamada çalışma molekülümüz hazırlanmış oldu.



Şekil 39. Asetaldehit molekülü

Molekülü ya da herhangi bir atomu silmek için araçlar menüsünden **Delete Molecule** ya da **Delete Atom** düğmeleri kullanılabilir. Ana penceredeki araç düğmeleri kullanılarak istenilen yapıyı oluşturmak mümkündür. Molekülü döndürme işlemi fare ya da yön tuşları ile yapılabilir. Taşıma işlemi; yuvarlama tuşuna basarak, sağ-sol klik aynı anda kullanarak ya da **Alt + Üst Karakter** tuş kombinasyonu ile beraber fare ile tutarak çeşitli şekillerde yapılabilir. İstenilirse yeniden çizim alanı oluşturmak için **File > New > Create Molecule Group** tıklanır.

Bu esnada hesaplama işlemi için girdi (input) dosyası oluşturulmuş oldu. Girdi dosyaları *.gjf (gaussian job file) uzantılı dosyalardır. Hesaplama işlemi başlatıldığında ilgili molekülle ilgili tüm bilgilerin yer aldığı *.chk (checkpoint) uzantılı ikinci bir dosya program tarafından otomatik olarak kaydedilir. Hesaplama işlemi bittiğinde ise özet olarak sonuçları gösteren *.log ya da *.out uzantılı çıktı (output) dosyası diğer dosyaların yer aldığı klasöre program tarafından kaydedilir.

Dosyaların uzantılarını görebilmek için;

Windows XP kullanılıyorsa; **Bilgisayarım > Araçlar > Klasör Seçenekleri > Görünüm > Bilinen dosya türleri için uzantıları gizle** seçeneğinin işareti kaldırılır.

Windows Vista kullanılıyorsa; **Bilgisayarım > Düzenle > Klasör ve Arama Seçenekleri > Görünüm > bilinen dosya türleri için uzantıları gizle** seçeneğinin işareti kaldırılır.

Gaussian ile çalışırken uzantıların gösterilmiş olması zorunludur. Çünkü oluşturulan dosyalar aynı isimli, ancak farklı uzantılı olacaktır. Örneğin bu çalışmada geometri optimizasyonu işlemi için girdi dosyası çalışma klasörü içerisine **Asetaldehit_opt.gjf** olarak kaydedildiğinde, checkpoint dosyası **Asetaldehit_opt.chk** ve çıktı dosyası **Asetaldehit_opt.log** olarak aynı klasör içerisine program tarafından kaydedilir.

Dosyaların içeriği görüntülenmek istenirse üzerine sağ tıklanarak özellikler menüsünden not defteri ile açılabilir. Girdi dosyasının içeriğinde, ilk satırda checkpoint dosyasının adı ve kaydedileceği klasör, ikinci satırda hesaplama işlemi için seçilen yöntemi

belirten komut kısmı (**route section**) , dördüncü satırda hesaplama işleminin adı, (üçüncü satır (blank line) boş bırakılmıştır) yer alır. Şayet ad belirtilmemişse başlık gerekli anlamına gelen **Title Card Required** ifadesi yer alır. Bu kısmın adlandırılması tercihe kalmıştır. Beşinci satır yine boştur. Altıncı satırda ise ilgili molekülün yükü ve spin çokluğu yer alır. Yedinci satırdan itibaren molekülün kordinatları yer alır ve istenirse ekstra komutlar eklenebilir. Yani gjf dosyasının içeriği genel olarak 5 bölümden oluşur. Bunlar sırasıyla:

1) Checkpoint dosyasının adı ve kaydedildiği klasörün yolunu gösteren *sistem kaynağı bölümü* (Bu kısma ayrıca kullanılacak hafıza miktarı işlemci sayısı gibi sistemle ilgili parametreler tercihli olarak girilebilir)

2) Hesaplama yönteminin türünün yer aldığı komut Bölümü (bir veya birkaç satırdan oluşabilir)

3) Başlık satırı bölümü

4) Yük ve spin çokluğu bölümü

5) Bağ açıları ve uzunlukları gibi geometrik parametrelerin ve molekül kordinatlarının yer aldığı **molecule specification** bölümü (bu kısımda koordinatlar isteğe bağlı olarak Kartezyen koordinatlar ya da *Z-matrisleri* şeklinde girilebilir)

Normalde girdi dosyası bu şekilde text formatında oluşturulur ve programa hesaplama için gönderilir. Ancak bu yöntem genellikle karmaşık çalışmalarda kompleks bileşiklerin optimizasyonu, geçiş halleri, izomer ve konformasyon dönüşümleri, termokimyasal hesaplamalar vs.. gibi hesaplamalar için Gaussview ile girilmesi mümkün olmayan ve ilgili çalışma için gerekli olan extra parametrelerin ve komutların ilştirilmesinde kullanılır. (Daha ayrıntılı bilgi için http://www.gaussian.com/g_ur/g03mantop.htm adresine bakılabilir) Ayrıca çalışılan sistemin büyüklüğüne ve kompleksliğine göre hesaplamaların tamamlanması günler ve hatta haftalar alabilmektedir. Bu yüzden bu çalışmada örnek olarak basit bir molekül olan asetaldehitin geometri optimizasyonu yapılarak bağ açıları, uzunlukları, toplam enerjisi bulunacak ve bu optimize yapıdan yola çıkarak IR, UV ve NMR frekansları hesaplanacaktır.

Not: Bu çalışmada asetaldehit molekülü ile ilgili Optimizasyon, IR ve NMR hesaplamalarında molekülün varsayılan fiziksel hali gaz fazıdır. İstenirse calculation (hesaplama) penceresinde Solvation sekmesinde herhangi bir yöntem ve çözücü seçilerek çözelti fazında hesaplama yapılabilir. UV hesaplaması çözelti ortamında PCM (Polarizable Continuum Model) metodu kulalnılarak yapılacaktır.

9.4 Hesaplamalar

Çalışmaya başlamadan önce ilk iş olarak masaüstünde dosyaların kaydedilmesi için herhangi isimde bir çalışma klasörü oluşturulmalıdır. Yazılım İngilizce formatta hazırlanmış olduğu için klasörün adında Türkçe karakterler bulunmamalıdır (örneğin “çalışma” değil “calisma” şeklinde isimlendirilmelidir).

9.4.1 Geometri Optimizasyonu

Yukarıda anlatıldığı şekilde molekül oluşturulduktan sonra sırasıyla aşağıdaki işlemler uygulanır.

- **Calculate > Gaussian Calculation Setup** tıklanır.
- Açılan pencerede **Job Type** olarak **Optimization** seçilir.
- **Method** sekmesine geçilir ve Yöntem;

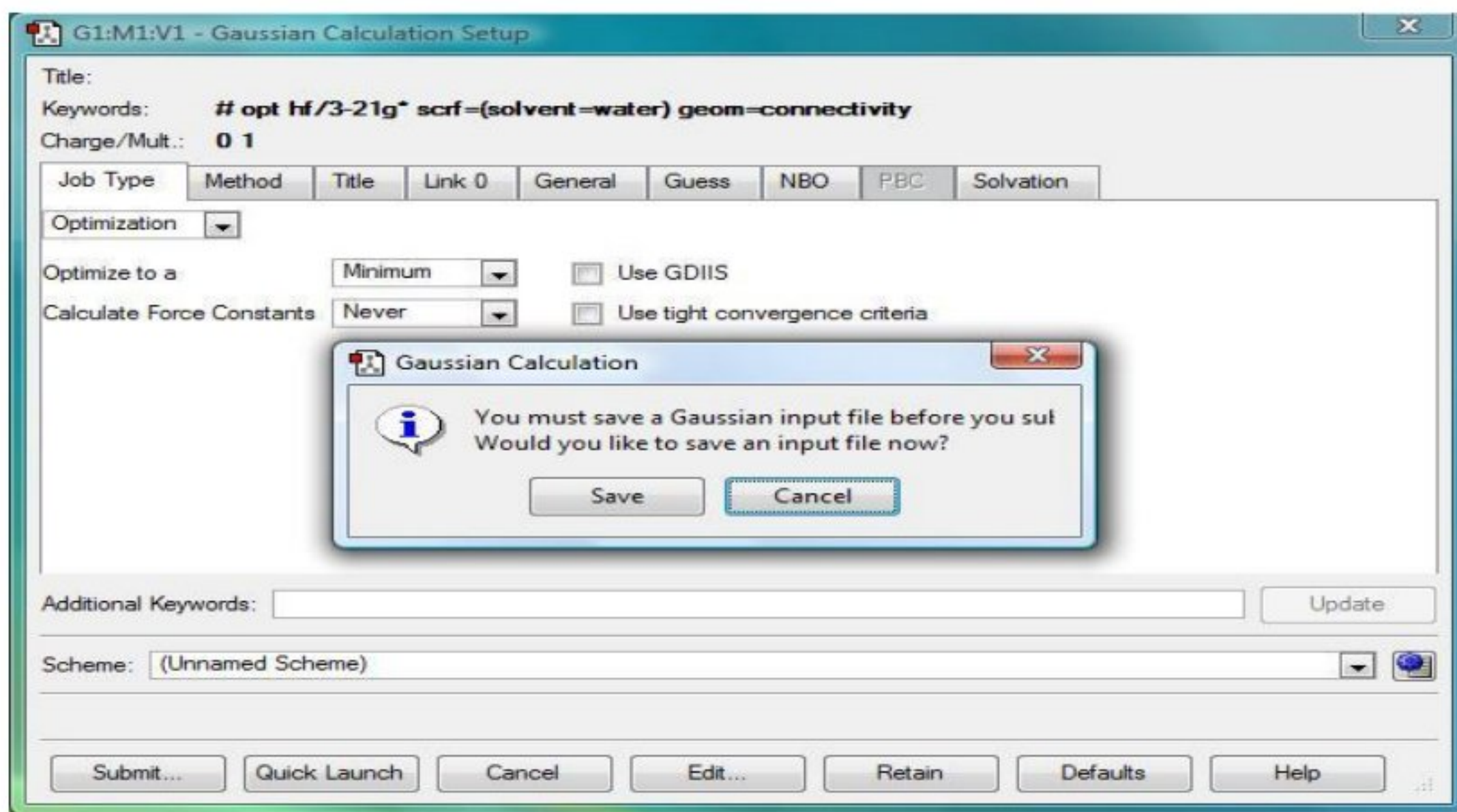
Ground State ↔ Hartree-Fock ↔ Restricted

Basis Set = 3-21G*

Charge (yük) = 0 Spin = 1 (singlet) olarak ayarlanır.

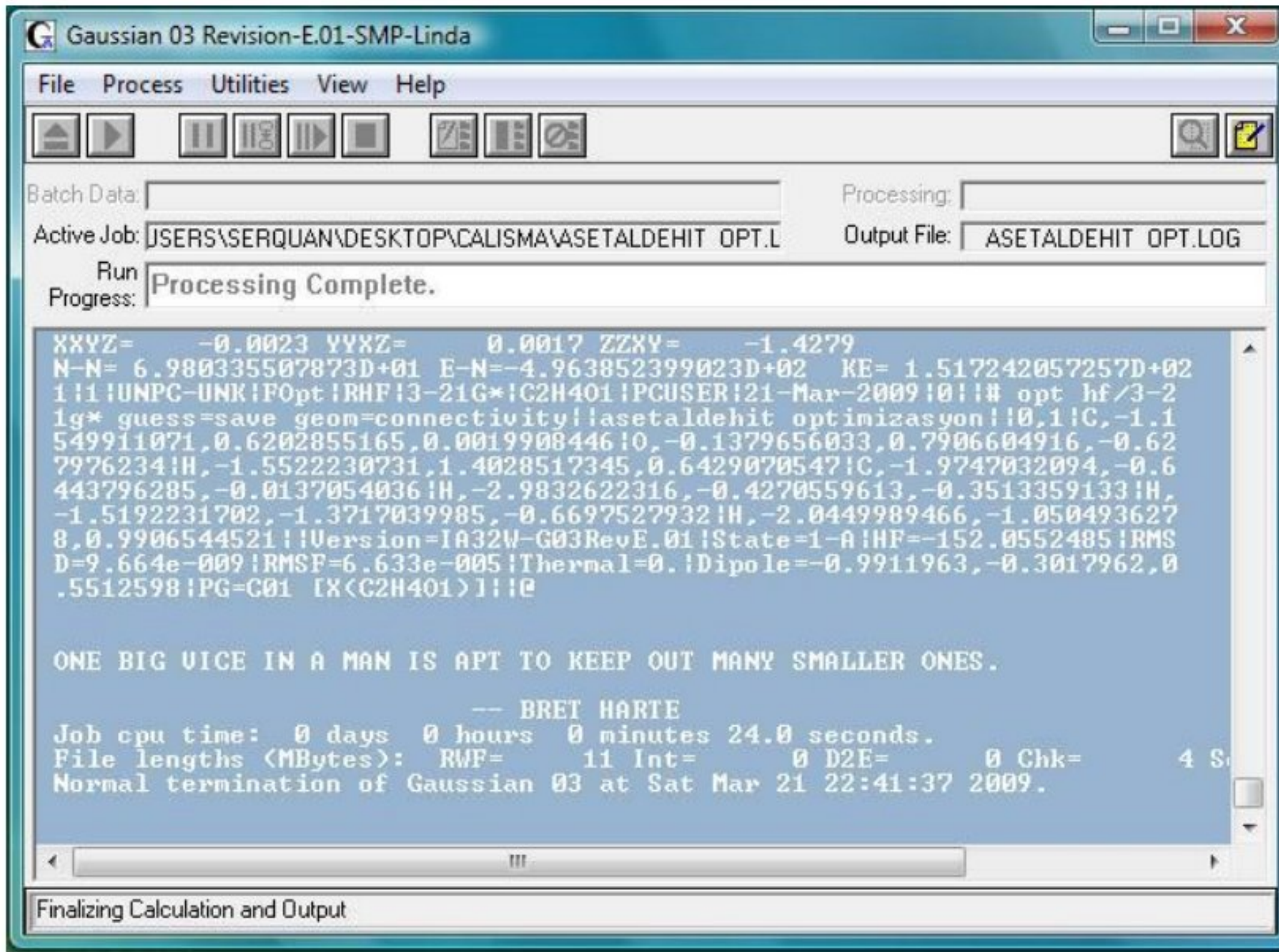
*Not: Asetaldehit molekülü kapalı kabuk (tam dolu) elektron yapısına sahip olduğu için kapalı anlamına gelen **Restricted** seçeneği seçilmiştir. Bazı katyonlar, anyonlar ve radikaller gibi açık kabuk (tam dolu olmayan) elektron yapı sistemler için **Unrestricted** seçeneği işaretlenmeli, doğru yük ve spin çokluğu değerleri girilmelidir. Bizim molekülümüz nötral olduğu için **yük = 0** ve **spin çokluğu da 1 (singlet)** olarak girilmiştir.*

- **Title** sekmesine geçilir ve başlık olarak “Asetaldehit Optimizasyon” yazılır.
- **Guess** sekmesinde **Save orbitals to checkpoint** seçeneği işaretlenir (Molekül orbitallerinin hesaplanması için bu seçenek işaretlenir).



Şekil 40. Gaussian Hesaplama Penceresi

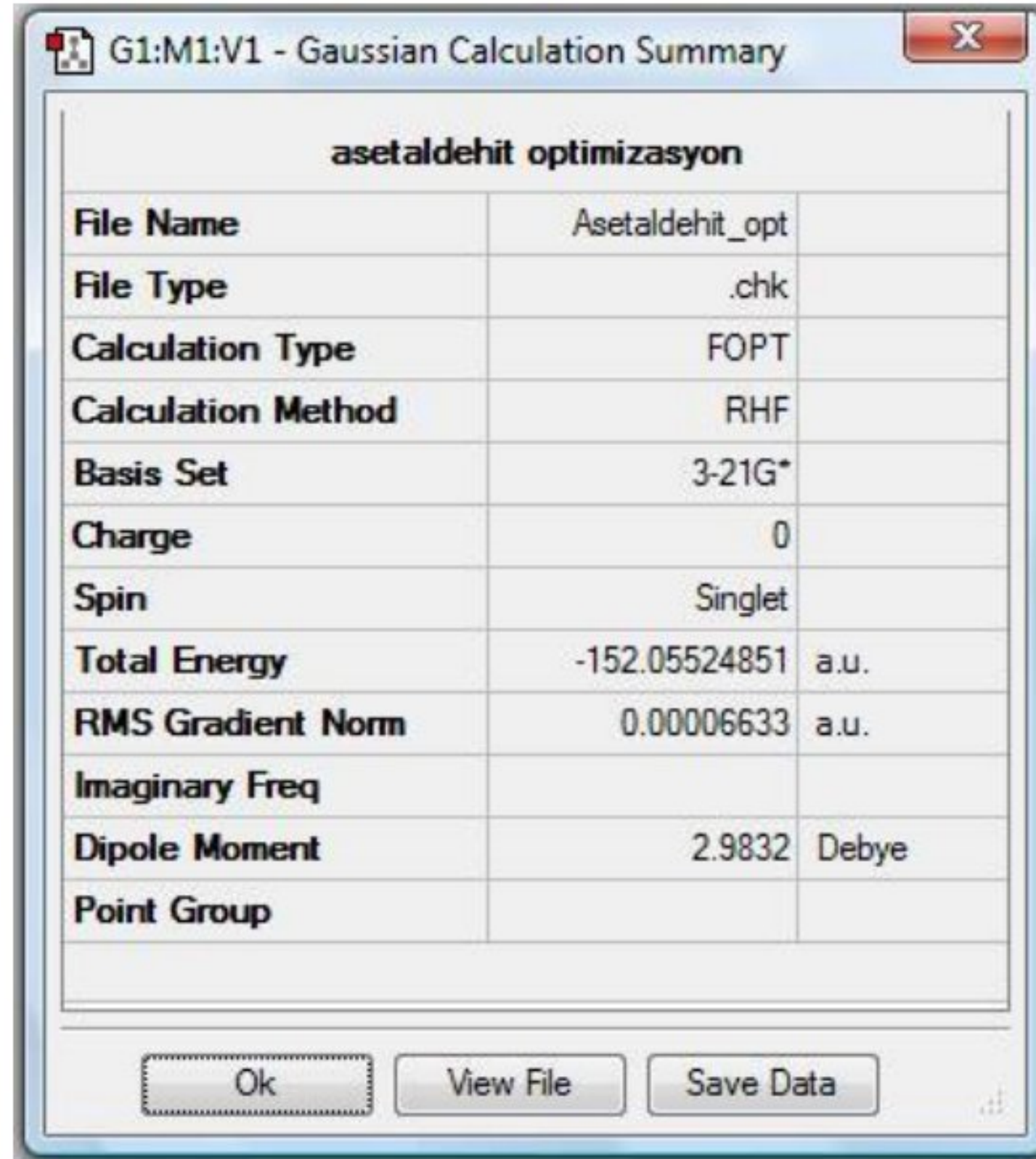
- **Submit (gönder)** düğmesine tıklandığında Gaussian' a hesaplamayı yapmak üzere girdi dosyasının gönderilmesi için komut verilmiş olur. Çıkan uyarı penceresi girdi dosyasının öncelikle kayıt edilmesi gerektiğini belirtmektedir.
- **Save (kaydet)** tıklanır ve açılan pencerede dosya adına **Asetaldehit_opt** yazılır. Dosya türü olarak *.gjf seçilir ve masaüstündeki "calisma" klasörüne kaydedilir.
- Çıkan pencerede **Submit the following file to Gaussian** ekranında **OK'** e tıklanır. ve program kendiliğinden açılarak hesaplama işlemine başlar.
- Hesaplama bittiğinde **Evet** tıklanarak Gaussian kapatılır. Çıkan pencerede **Cancel** tıklanır.



Şekil 41. Gaussian çalışma ekranı

- Calisma klasörü içersinde **Asetaldehit_opt.chk** dosyası çift tıklanarak Gaussview ile açılır. **Results > Summary** tıklandığında hesaplama işleminin özetini veren küçük bir tablo açılır. Burada molekülün toplam enerjisi ve dipol momentleri yer alır. Nokta grubu hesaplamada istenmediği için **Point Group** kısmı boştur.
- Enerji ifadesi **Hartree (a.u)** olarak verilmiştir. **Hartree** enerjisi, **Douglas Hartree** tarafından *temel haldeki hidrojen atomunun elektriksel potansiyel enerjisinin mutlak değeri* olarak tanımlanır. Joule ve eV değeri olarak karşılığı aşağıda verilmiştir.

1 Hartree ya da 1 a.u (atomik birim) = 2625,5 KJ/mol = 27,212 eV

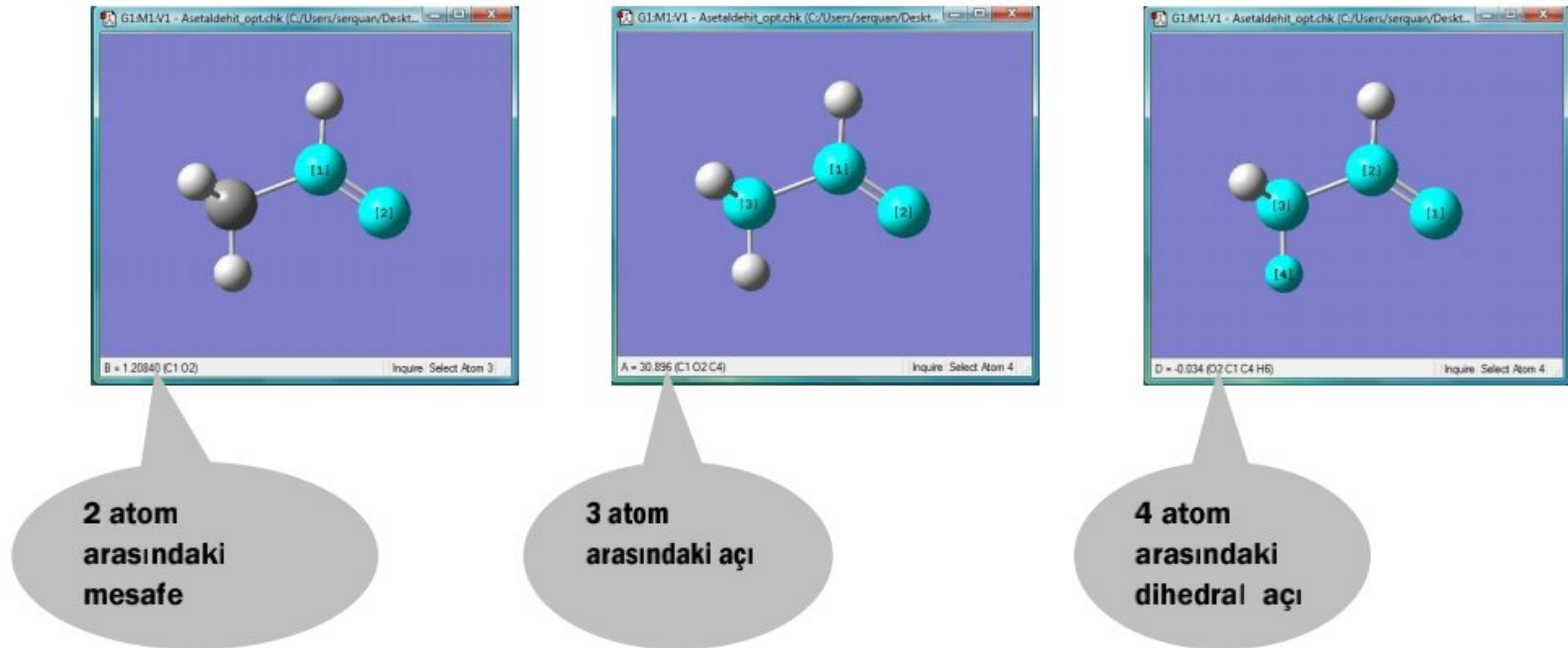


asetaldehit optimizasyon		
File Name	Asetaldehit_opt	
File Type	.chk	
Calculation Type	FOPT	
Calculation Method	RHF	
Basis Set	3-21G*	
Charge	0	
Spin	Singlet	
Total Energy	-152.05524851	a.u.
RMS Gradient Norm	0.00006633	a.u.
Imaginary Freq		
Dipole Moment	2.9832	Debye
Point Group		

Ok View File Save Data

Şekil 42. Optimizasyon özeti

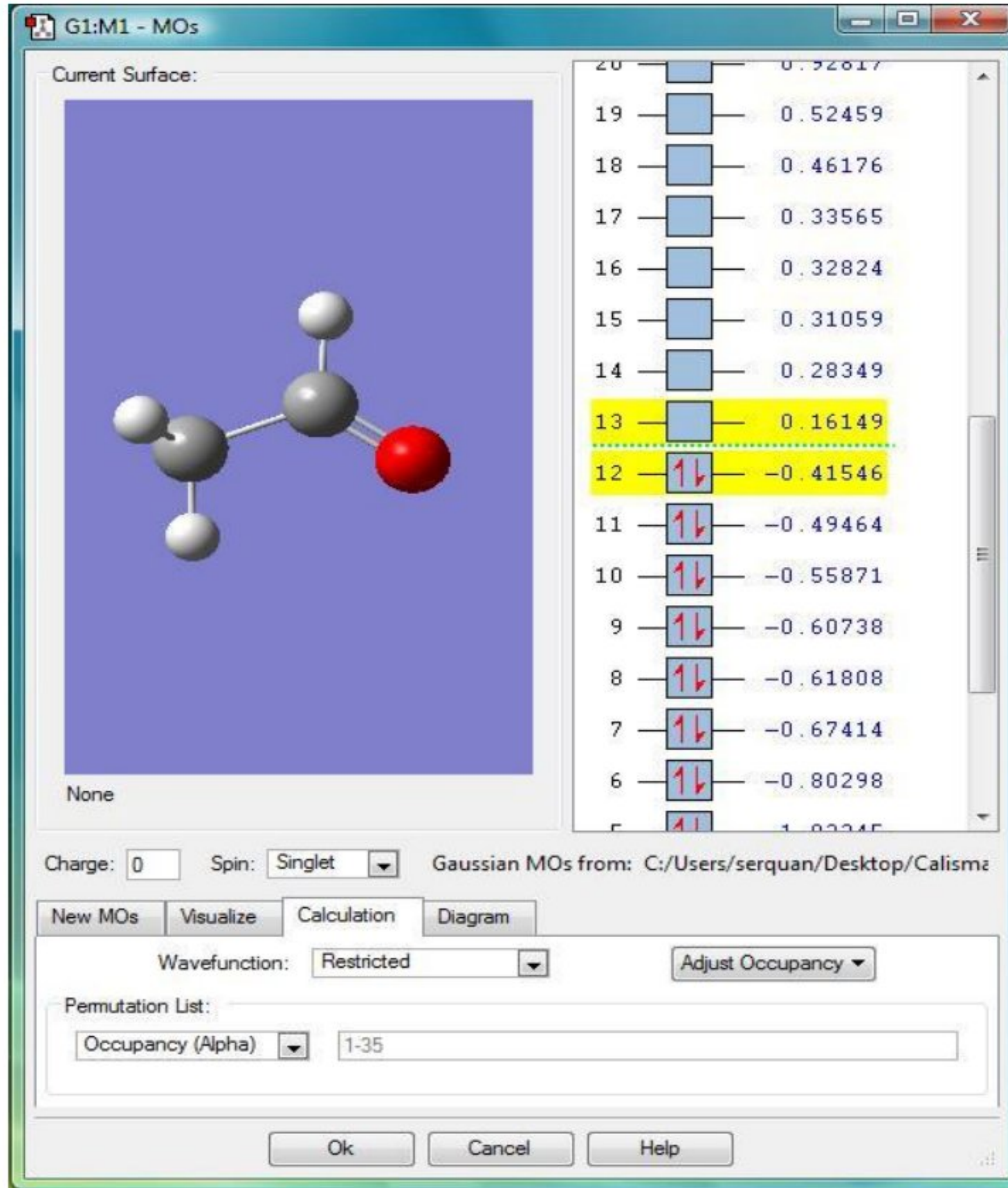
- Araç çubuklarında **Inquire** düğmesine tıklanır. Fare ile herhangi iki atom seçilir. Bu esnada görev çubuğunda yeşil renk ile seçili bu iki atom arasındaki mesafe verilir. Üçüncü bir atom seçilirse bu üç atom arasındaki açı, 4 atom seçilirse bu sefer atomların oluşturduğu düzlemler arasındaki açı (dihedral açı) verilir.



Şekil 43. Seçili atomlar arasındaki bağlar ve açılar

DEYMO ve BEDMO'nun şekillerini ve molekül orbital şemasını göstermek için sırasıyla aşağıdaki işlemler uygulanır.

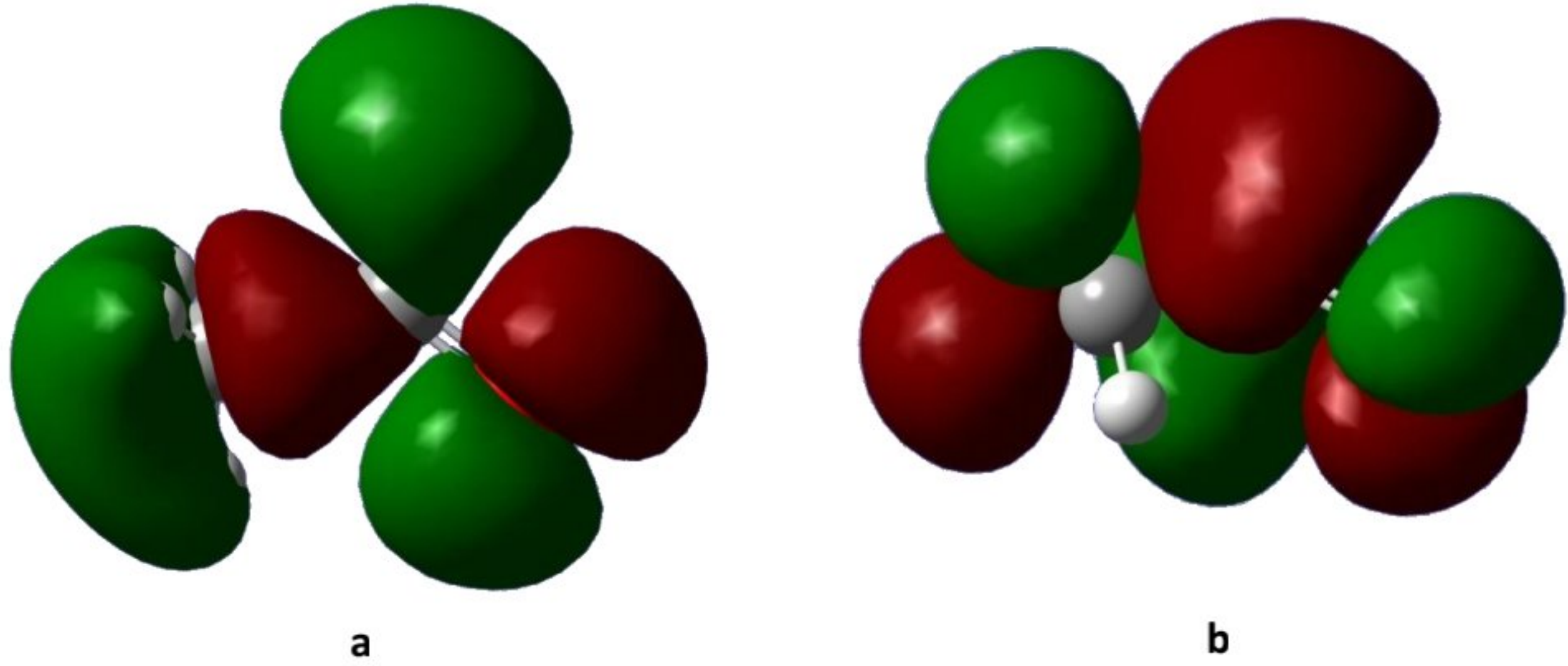
- **Edit > MOs...** ya da araç çubuklarından direk olarak **MO Editor** düğmesi tıklanır.



Şekil 44. Molekül orbital diyagramı

Sarı renkle işaretli olan orbitallerden 12 nolu orbital Dolu En Yüksek Enerjili Molekül Orbitali (DEYMO), 13 nolu orbital ise Boş En Düşük Enerjili Molekül Orbitalini (BEDMO) göstermektedir. Orbitallerin sağındaki rakamlar Hartree cinsinden enerji değerleridir.

Visualize sekmesine geçilir. **Add Type** olarak HOMO,LUMO seçilir ve **Update'** e basılır. Birkaç saniye beklendiğinde molekül orbitalin şekli gösterilir. Diyagramda orbital yanında bulunan kırmızı kutucuk şu anda o orbitalin (HOMO) gösterildiğini belirtmektedir. Diğer kutucuğa işaretlenirse diğer orbital (LUMO) görüntülenir. Bu şekilde **Add List** kısmına istenen numaralar yazılarak o orbitaller gösterilebilir.



Şekil 45. Asetaldehitin molekül orbitalleri (a: DEYMO, b: BEDMO)

- Tekrar ana menüden **Results > Charge Distribution** tıklandığında yük dağılımını gösteren bir pencere açılır. Burada görüldüğü gibi kırmızı renk negatif, yeşil renk pozitif yük yoğunluğunu işaret eder.

Diyagrama bakıldığında DEYMO orbitalinin enerjisi Bari merkezine göre 0,41546 a.u kadar düşük, BEDMO orbitalinin enerjisi 0,16149 a.u kadar yüksektir.

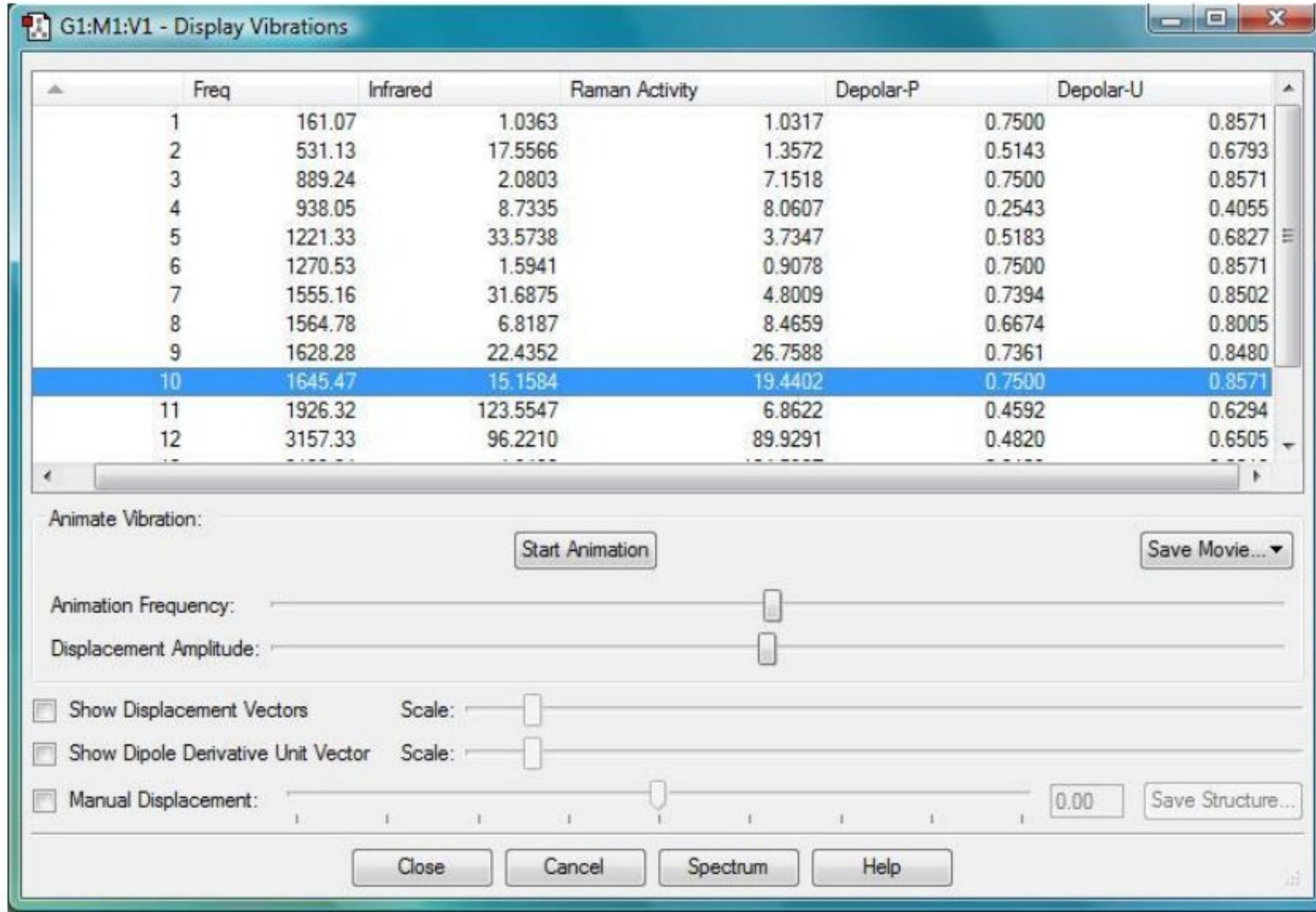
Diagram sekmesine geçip **Export Picture** tıklayarak diyagram resim dosyası olarak kaydedilebilir.

9.4.2 IR Titreşimlerinin Hesaplanması

Temel Setlerin (Basis Sets) kullanılmasının bir sonucu olarak, frekans hesaplamaları molekülün potansiyel enerji yüzeyinde **Stationary Points** (Durağan Noktalar) dediğimiz enerjinin minimum olduğu bölgelerde geçerlidir. Bu yüzden frekans hesaplamaları optimize geometrilerden çıkılarak yapılmalıdır. Bu nedenle, bu hesaplamaları yapmak için öncelikle aynı yöntemi kullanarak geometri optimizasyonu yapılmalıdır. Bununla birlikte yukarıda asetaldehit molekülü için geometri optimizasyonu yapılmıştır. Şimdi bu optimize yapıdan çıkarak aynı yöntemle (aynı teori seviyesinde ve aynı temel setler kullanılarak) asetaldehitin IR frekans değerleri teorik olarak bulunacaktır. Bunun için aşağıdaki adımlar izlenir.

- Masaüstünde Calisma Klasörü içersindeki **Asetaldehit_opt.log** ya da **Asetaldehit_opt.chk** dosyası açılır.
- Optimizasyon işleminde yapılanlar takip edilir. Sadece **Job Type** olarak **Freq.** seçilir. Diğer seçenekler aynıdır.

- **Submit** tıklandığında bu sefer dosya **Asetaldehit_freq.gjf** olarak **calisma** klasörü içersine kaydedilir.
- Hesaplama işlemi bittiğinde **Asetaldehit_freq.chk** dosyası açılır.
- **Results > Vibrations** tıklanır.



	Freq	Infrared	Raman Activity	Depolar-P	Depolar-U
1	161.07	1.0363	1.0317	0.7500	0.8571
2	531.13	17.5566	1.3572	0.5143	0.6793
3	889.24	2.0803	7.1518	0.7500	0.8571
4	938.05	8.7335	8.0607	0.2543	0.4055
5	1221.33	33.5738	3.7347	0.5183	0.6827
6	1270.53	1.5941	0.9078	0.7500	0.8571
7	1555.16	31.6875	4.8009	0.7394	0.8502
8	1564.78	6.8187	8.4659	0.6674	0.8005
9	1628.28	22.4352	26.7588	0.7361	0.8480
10	1645.47	15.1584	19.4402	0.7500	0.8571
11	1926.32	123.5547	6.8622	0.4592	0.6294
12	3157.33	96.2210	89.9291	0.4820	0.6505

Below the table, there are controls for animating the vibration: 'Animate Vibration' section with 'Start Animation' and 'Save Movie...' buttons. 'Animation Frequency' and 'Displacement Amplitude' sliders. Checkboxes for 'Show Displacement Vectors', 'Show Dipole Derivative Unit Vector', and 'Manual Displacement' with corresponding 'Scale' sliders. A 'Save Structure...' button is also present. At the bottom are 'Close', 'Cancel', 'Spectrum', and 'Help' buttons.

Şekil 46. Frekans değerleri tablosu

İlgili frekans değeri seçilip **Start Animation** düğmesine basıldığında o titreşim animasyonla gösterilir. Ancak bunun için bilgisayarınızda *Quick Time Player* yazılımının yüklü olması gerekmektedir. **Save Movie** düğmesine basılarak animasyon film dosyası olarak kaydedilebilir. **Spectrum** düğmesine basıldığında teorik spektrumu görmek mümkündür.

Frekans değerlerinin uyumsuz çıkmasının sebebi elektron korelasyonunun önemsenmemesinden dolayı yöntemden kaynaklanan sistematik hatalardan ileri gelir ve gerçek (deneysel) değerden yaklaşık % 10-12 lik bir sapmaya neden olur. Bununla birlikte Hartree-Fock seviyesinde hesaplanan frekansları 0,8929 gibi bir empirik faktörle ölçeklemek mümkündür. Bu faktörün kullanımıyla elde edilen değerlerin çok sayıda molekül üzerindeki deneysel sonuçlarla uyum içersinde olduğu gösterilmiştir.

Hartree-Fock' dan başka diğer yöntemlerle elde edilen frekansları da ölçeklemek mümkündür. **Tablo 9** birkaç önemli hesaplama tipi için bulunan ölçekleme faktörlerini göstermektedir.

Tablo 9. Çeşitli yöntemler için ölçekleme faktörleri

Yöntem	Ölçekleme Faktörü
HF/3-21G	0,9085
HF/6-31G(d)	0,8929
MP2(full)/6-31G(d)	0,9427
MP2(FC)/6-31G(d)	0,9434
SVWN/6-31G(d)	0,9833
BLYP/6-31G(d)	0,994
B3LYP/6-31G(d)	0,9613

Tablodan görüldüğü gibi kullanılan yöntemin seviyesi arttıkça ölçekleme faktörleri 1 e yaklaşmakta, yani hesaplanan değerlerin doğruluğu artmaktadır. Örneğin Bauschlicher ve Partridge B3LYP/6-311+G(3df,2p) teori seviyesi için ölçekleme faktörünü 0,989 olarak hesaplamışlardır. Bu değer kabaca 1'e eşit kabul edilebilir büyüklüktedir ve deneysel Frekans değerleri ile örtüşmektedir.

Hesaplama ile elde edilen titreşim değerleri karmaşık yapıli moleküllerin deneysel spektrumlarında karakterize edilemeyen frekansların belirlenmesinde oldukça yararlıdır. Çünkü hesaplama sonucu elde edilen çıktı dosyasında titreşimlerin koordinatları XYZ Kartezyen koordinatlar cinsinden verilmektedir. Yüksek teori seviyesinde yapılan hesaplama sonucu elde edilen değerler uygun ölçekleme ile gerçek değerlere oldukça yaklaşır ve deneysel değerlerle mukayese edilerek deneysel titreşim frekansının türü belirlenebilir.

9.4.3 Geçiş Enerjilerinin Hesaplanması

Titreşim enerjilerinde olduğu gibi geçiş enerjilerinin hesaplanmasında optimize yapıdan yola çıkmak şart değildir. Ancak sonuçların doğruluğunun yüksek olması için optimize yapıdan çıkmakta fayda vardır.

Bu noktaya kadar yapılan hesaplamalar molekülümüzün temel hali için gerçekleştirilmiştir. Uyarılmış hal ise, daha yüksek enerjili elektronik moleküler sistem olarak basitçe tanımlanabilir. Bu hal, örneğin moleküler sistem UV-Görünür bölgedeki bir radyasyonla etkileşime maruz kaldığında kısa süreli olarak meydana gelir.

Bu bölümde Asetaldehit molekülü için ilk 3 birli (singlet) uyarılmış halin enerjisi hesaplanacak, bundan faydalanarak geçiş enerjileri bulunacak ve orbitaller arası geçişler gösterilecektir.

Yine calisma klasörü içersindeki **Asetaldehit_opt.log** dosyası çift tıklanarak Gaussview ile açılır. Burada görüntülenen geometri IR hesabında olduğu gibi optimize geometridir. Aşağıdaki adımlar sırayla izlenir:

- Optimizasyon işleminde kullanılan yöntem burada da kullanılır. Ancak **Job Type** olarak **Energy, Method** kısmında da **Ground State** (Temel Hal) değil **CIS** komutu seçilir. Birli haller arasındaki geçişlerle ilgilenildiğinden **States = Singlet Only** seçilir. İlk üç uyarılmış halin enerjisi istendiğinden **Solve for more states** seçeneği işaretlenir ve **N = 3** yazılır.
- **Title** sekmesine geçilir ve başlık olarak “Asetaldehit uyarılmış hal” yazılır.
- Asetaldehit için geçiş enerjileri çözelti fazında hesaplanacağından **Solvation** sekmesine geçilir ve **Model = CPCM , Solvent (Çözücü) = Water** seçilir.
- **Submit** tıklanır ve gjf dosyasının adı **Asetaldehit_CIS.gjf** olarak girilip kaydedilir. **OK** tıklandığında hesaplama işlemi başlamış olur.
- Hesaplama işlemi bittiğinde **Asetaldehit_CIS.log** dosyası çift tıklanarak açılır.
- **Results > View File** tıklanır ve dosya text belgesi olarak görüntülenmiş olur.
- Text ekranında iken klavyeden **Ctrl + F** tıklanır. Açılan **Bul** penceresine **Excitation energies (uyarılma enerjileri)** yazılır ve **Enter** tuşuna basılır.
- Dosya içersinde *Excitation energies and oscillator strenghts* başlıklı bölüm bulunmuş olur.

```
Excitation energies and oscillator strenghts:

Excited State  1:  Singlet-A      4.8259 eV  256.91 nm  f=0.0000
   12 -> 13      0.68814
This state for optimization and/or second-order correction.
Copying the excited state density for this state as the 1-particle
RhoCI density.

Excited State  2:  Singlet-A      9.8507 eV  125.86 nm  f=0.0001
   7 -> 13      -0.29229
   8 -> 13       0.50766
  10 -> 13       0.37331

Excited State  3:  Singlet-A     10.4680 eV  118.44 nm  f=0.3612
   9 -> 13       0.12157
  11 -> 13       0.65459
  12 -> 18      -0.11439
DoAtom=TTTTTTT
```

Şekil 47. Asetaldehit_CIS.log dosyası (text olarak açılmış) içersinde yer alan uyarılma enerjilerine ait bilgiler

Şekilde görüldüğü gibi birinci uyarılmış birli halin enerjisi 4,8259 eV ve dalga boyu 256,91 nm'dir. İkinci ve üçüncü uyarılmış hallerin enerjisi ve dalga boyu da ayrıca görülmektedir.

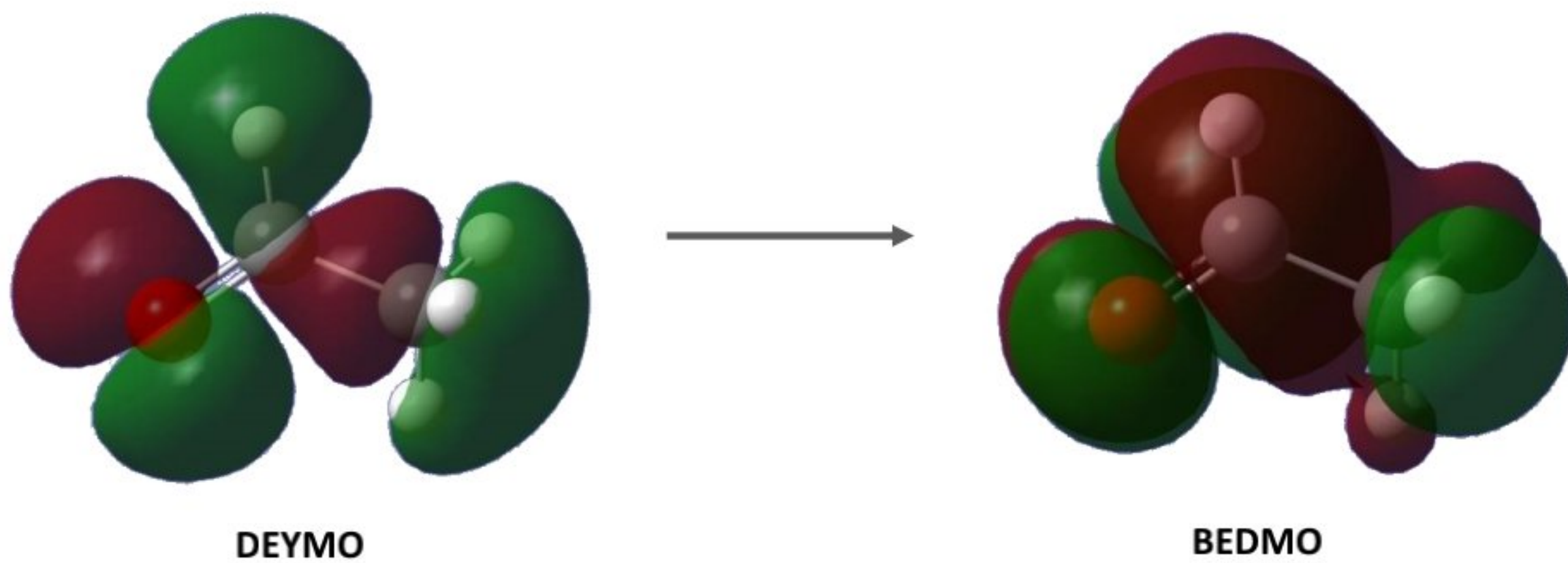
Üçlü (triplet) hallere olan geçişler spin yasaklı geçişler olduğundan bu çalışma için dikkate alınmamıştır.

Ayrıca rakamlarla, ilgili geçişlerin hangi molekül orbitalleri arasında olduğu da gösterilmektedir.

Birinci geçiş 12 ile 13 no'lu, yani DEYMO ve BEDMO arasındaki geçiştir. Aynı zamanda bu molekül için en düşük enerjili geçiştir. Daha önceki bilgilerimizden faydalananarak bu geçişin $n \longrightarrow \pi^*$ geçişine ait olduğu söylenebilir. İkinci geçiş (Excited State 2) $\pi \longrightarrow \pi^*$ ve üçüncü geçiş (Excited State 3) ise $\sigma \longrightarrow \pi^*$ geçişidir.

Birinci geçişin enerjisi 4,8259 eV = 0,1773 Hartree dir.

Burada akla şu soru gelebilir. 12 ve 13 nolu orbitaller arasındaki enerji farkı ilk optimizasyon hesabından $0,16149 + 0,41546 = 0,57695$ Hartree olmalıdır ve ikinci hesaptan tamamen farklıdır. Ancak unutulmaması gereken, buradaki hesaplamanın çözelti fazında yapılmış olduğudur. Ayrıca CalcFC, CalcAll ve Tight gibi optimize edilmesiyle elde edilen bir sonuçtur. Gerçekte optimizasyon işlemi **Global minimum** olarak adlandırılan gerçek en düşük enerjili noktayı bulana kadar programa tekrarlamalı olarak yaptırılır. Bu ise oldukça zaman alıcıdır ve bu çalışmada dahil edilmemiştir.



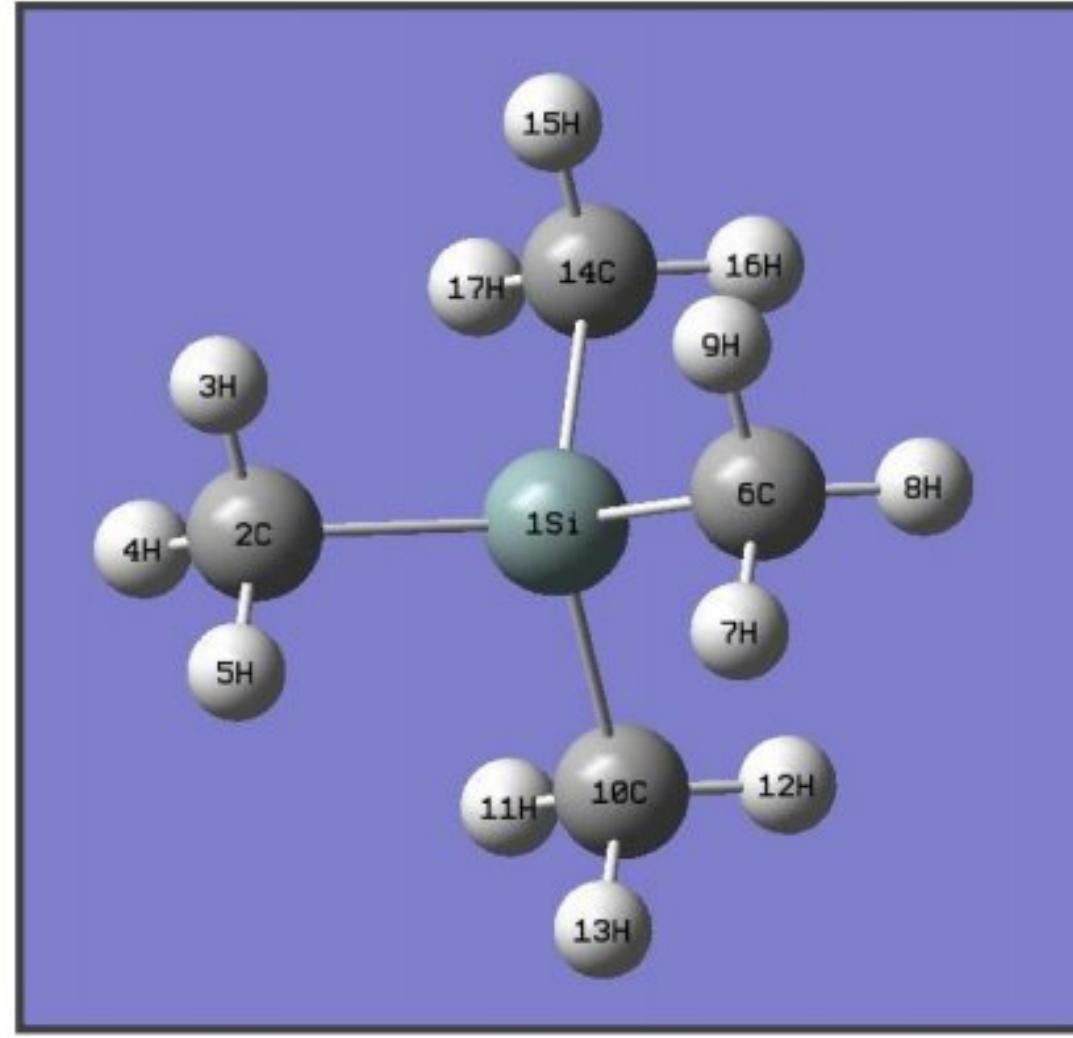
Şekil 48. DEYMO ve BEDMO orbitalleri arasında meydana gelen $n \longrightarrow \pi^*$ geçişi

İlk optimize yapıya göre enerjilerin farklı olmasından dolayı orbitallerin (özellikle BEDMO) şekli de farklıdır.

Deneysel değerlerle uyuşan sonuçlar elde etmek için Daha yüksek teoride çalışılmalıdır. Ardışık olarak enerji hesabı ve optimizasyon hesabı yapılmalı, son iki hesaplamada elde edilen enerji değerleri arasındaki fark 10^{-8} den daha küçük oluncaya kadar, yani pratik olarak iki değer aynı oluncaya kadar işleme devam edilmelidir. Final (global minimum) yapıyı elde ettikten sonra diğer hesaplamalarda bu yapıdan çıkılarak yapılmalıdır.

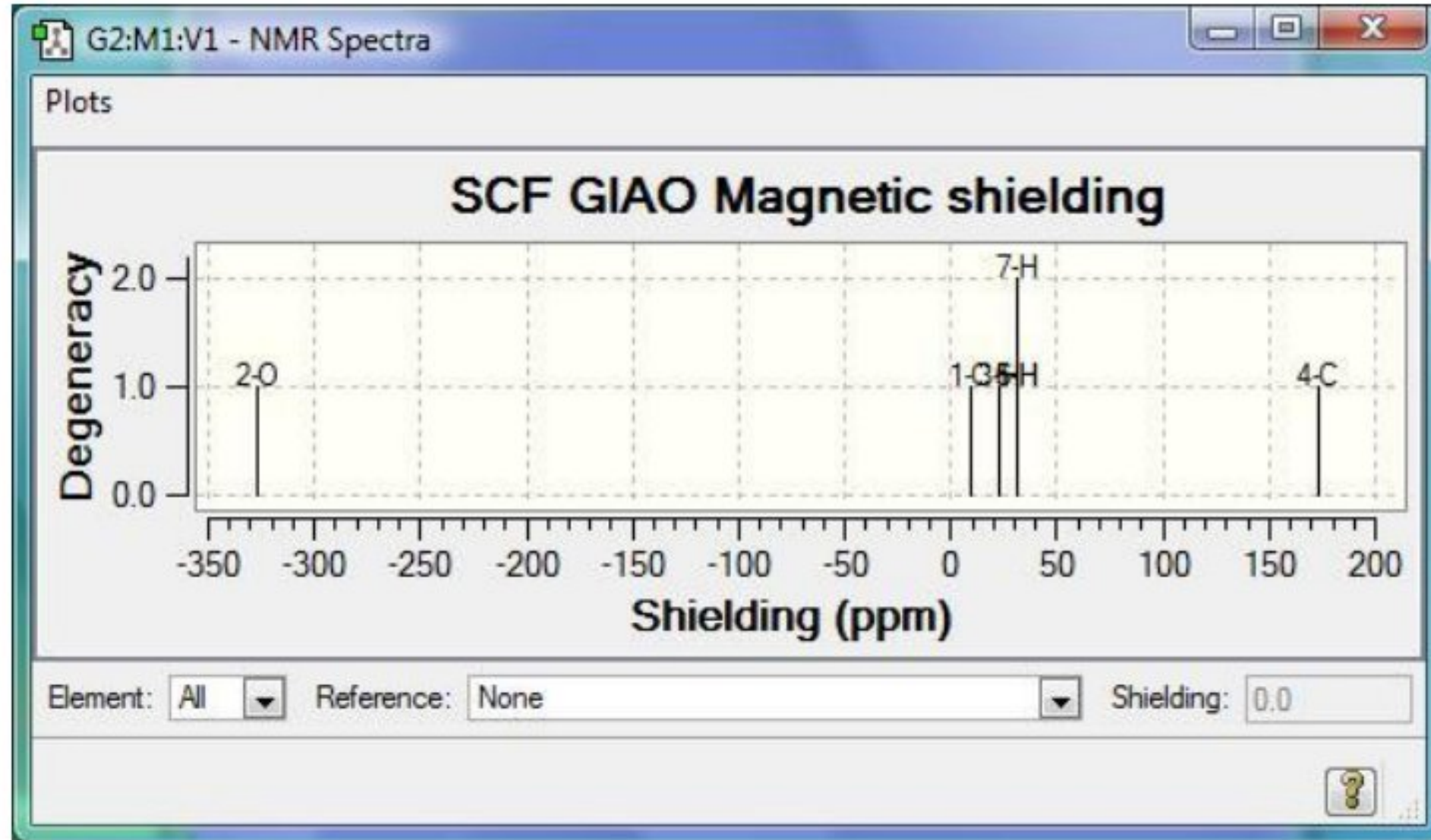
9.4.4 NMR Kimyasal Kayma Değerlerinin Hesaplanması

Bu yöntem ile herhangi bir element için NMR değerleri ve manyetik duyarlık hesaplanabilmektedir. NMR izotropik kimyasal kayma değerlerinin doğru olarak hesaplanabilmesi için önceki hesaplamalarda kullanılan yöntemlerden daha yüksek seviyede çalışılması gerekir. Hesaplama için diğerlerinde olduğu gibi yine optimize yapıdan yola çıkılır. Bağıl kimyasal kaymanın bulunabilmesi için tetrametilsilan (TMS) için de aynı işlemler yapılır ve aradaki fark alınmalıdır. Ancak Gaussview içersinde Referans madde (TMS) için HF/6-31G(d) ve B3LYP/6-311G(2d,p) yöntemleri kullanılarak hesaplanmış kimyasal kayma değerleri mevcuttur. Bu yüzden ayrıca hesaplama yapmaya gerek yoktur.



şekil 49. TMS molekülü

- Hesaplama işlemi bittikten sonra **Asetaldehit_NMR.log** dosyası açılır.
- **Results > NMR** tıklanır.



Şekil 50. Asetaldehit molekülünün NMR spektrumu

- **Element** kısmında **H** seçilir
- **Reference** kısmında **TMS HF/6-31G(d)** seçilir.
- İmleç ile sinyaller üzerine tıklanarak altta **shift (kayma)** değerleri okunur.
- Aynı işlemler **Element** bölümünde diğer elementler için de yapılabilir.

Sorular:

Yukarıda anlatılanlardan faydalanarak Aşağıdaki moleküllerin geometri optimizasyonlarını yapıp, toplam enerji, dipol moment, molekül orbital diyagramı, IR, UV, NMR spektrumlarını, bağ açıları ve bağ uzunluklarını hesaplayınız.

1. Metanol
2. Fosfin
3. Diboran
4. Asetaldehit
5. Kloroform
6. Hidrojen siyanür
7. Formaldehit
8. Asetilen
9. Etilen
10. Asetonitril
11. Aseton
12. Metan
13. Azot dioksit
14. Nitrat anyonu
15. Hidrojen sülfür
16. Bortriflorür

17. Karbonat anyonu
18. Etan
19. Hidrojen florür
20. Hidrojen klorür
21. Berilyum hidrür
22. Karbon dioksit
23. Amonyak
24. Azot triflorür
25. Karbon monoksit
26. Fosfor pentaklorür
27. Su
28. Kükürt dioksit
29. Lityum hidrür
30. Dimetil eter
31. Kükürt trioksit
32. Diazot oksit
33. Fosfor triklorür
34. Hidrojen peroksit
35. Metilamin
36. Silisyum dioksit
37. Karbon disülfür
38. Tiyosiyanat anyonu
39. İzotiyosiyanat anyonu
40. Siyanat anyonu
41. Fulminat anyonu
42. İzosiyanat anyonu
43. Etilendiamin
44. Fosfor pentahidrür
45. Hipokloröz asit
46. Sülfürik asit
47. Nitrozil katyonu
48. Etilendiamin
49. Siklopentadienil katyonu
50. Benzoik asit
51. Anilin
52. Etil asetat
53. Cis-maleik asit
54. Trans-maleik asit
55. Nitrobenzen
56. Mellitik asit
57. Nikotinik asit
58. Asetik anhidrit

10. EKLER

10.1 Ek 1. Bazı Çözücülerde 2, 3, 4 ve 5 Elektrolit İyonu İçeren Yaklaşık 10^{-3} M Çözeltilerin 25 °C'deki Molar İletkenlik (Λ_M) Aralığı Değerleri ($\text{cm}^2\text{ohm}^{-1}\text{mol}^{-1}$)

Çözücü	Dielektrik Sabiti, ϵ	Elektrolit Tipleri			
		1:1	2:1	3:1	4:1
Su	78,4	118–131	235–273	408–435	~560
Nitrometan	35,9	75–95	150–180	220–260	290–330
Nitrobenzen	34,8	20–30	50–60	70–82	90–100
Aseton	20,7	100–140	160–200		
Asetonitril	36,2	120–160	220–300	340–420	
Dimetilformamit	36,7	65–90	130–170	200–240	
Metanol	32,6	80–115	160–220		
Etanol	24,3	35–45	70–90		

10.2 Ek 2. Asit ve Bazların Yaklaşık Konsantrasyonları

Asit veya baz	% Ağırlık	Molarite
Asetik asit (saf)	99,8	17,4
Amonyak (sulu)	29	14,8
Hidroklorik asit	37	12,0
Nitrik asit	70	15,9
Perklorik asit	70	11,7
Fosforik asit	85	14,7
Sülfürik asit	96	18

10.3 Ek 3. Bazı Çözücüler ve Özellikleri

İsim	Formül	KN (°C)	EN (°C)	Dielektrik Sabiti(a), ε
Asetik asit	CH ₃ COOH	118	16,6	6,2
Aseton	(CH ₃) ₂ CO	56,2	-95,4	20,7
Asetonitril	CH ₃ CN	81,6	-45,7	36,2
Amonyak	NH ₃	-33,4	-77,7	27 (-60)
Benzen	C ₆ H ₆	80,1	5,5	2,3 (20)
Karbon sülfür	CS ₂	46,2	-111,5	2,6
Karbon tetraklorür	CCl ₄	76,5	-23	2,2
Klorobenzen	C ₆ H ₅ Cl	132	-46	5,6
Kloroform	CHCl ₃	61,7	-63,5	4,7
Sikloheksan	C ₆ H ₁₂	80,7	6,5	2,0
Cis-Dekalin		196	-43	2,2 (20)
Trans-Dekalin		187	-30	2,2 (20)
1,2-Dikloroetan	ClH ₂ CCH ₂ Cl	83,5	-35	10,4
o-Diklorobenzen	C ₆ H ₄ Cl ₂	180	-17	9,9
Diklorometan	CH ₂ Cl ₂	40	-95	8,9
Dietileter	(C ₂ H ₅) ₂ O	34,5	-116	4,3 (20)
Diglim	(CH ₃ OCH ₂ C	160		
Dimetilformamit	HCON(CH ₃)	152	-61	36,7
Dimetilsülfoksit	(CH ₃) ₂ SO	189	18,4	49
Diazot tetraoksit	N ₂ O ₄	21,3	-12,3	2,4 (18)
1,4-Dioksan	O(CH ₂ CH ₂) ₂	102	11,8	2,2
Etanol	C ₂ H ₅ OH	78,3	-114	24,3
Etil asetat	CH ₃ CO ₂ C ₂ H	77,1	-83,6	6,0
Formamit	HCONH ₂	193	2,6	110
Glim	CH ₃ O(CH ₂) ₂	83	-58	
Hekzametilfosforamit	[(CH ₃) ₂ N] ₃ P	233	7,2	30 (20)
n-Hekzan	CH ₃ (CH ₂) ₄ C	69	-95	1,9 (20)
Hidrojen siyanür	HCN	26	-14	115 (20)
Hidrojen florür	HF	19,5	-89,4	84 (0)
Metanol	CH ₃ OH	64,5	-97,5	32,6
Nitrik asit	HNO ₃	82,6	-41,6	
Nitrobenzen	C ₆ H ₅ NO ₂	211	5,8	35 (30)
Nitrometan	CH ₃ NO ₂	101	-28,5	38,6
n-Pentan	CH ₃ (CH ₂) ₃ C	36,1	-130	1,8
Fosforik asit	H ₃ PO ₄	213	42,4	
Piridin	C ₅ H ₅ N	116	-42	12,3
Kükürt dioksit	SO ₂	-10,1	-75,5	15,4 (0)
Sülfürik asit	H ₂ SO ₄	~305	10,4	101
1,1,2,2-Tetrakloroetan	Cl ₂ HCCHCl ₂	146	-36	8,2 (20)
Tetrakloroetilen	Cl ₂ C=CCl ₂	121	-19	2,5
Tetrahidrofuran	(CH ₂) ₄ O	66	-65	7,3
Tiyonil klorür	SOCl ₂	80	-105	9,2 (20)
Toluen	C ₆ H ₅ CH ₃	111	-95	2,4
Su	H ₂ O	100,0	0	78,5

^a Dielektrik sabitleri için parantez içinde belirtilmeyen sıcaklıklar 25 °C'dir.

10.4. Ek 4. Isıtma ve Soğutma Banyoları

10.4.1 Soğutma Banyoları

a. Kuru buz (katı CO₂) - Organik Çözücü Banyoları ^a

Çözücü	Banyo Sıcaklığı (°C)
Karbon tetraklorür	-23
Asetonitril	-42
Sikloheksanol	-46
Kloroform	-61
Aseton	-78

^aÇözücü üzerinde bir miktar kuru buz kalana kadar küçük parçalar halinde katı CO₂ eklenmelidir. Değişik konsantrasyonlardaki CaCl₂-H₂O çözeltilerine katı CO₂ eklenerek de -50 °C'den 0 °C'ye kadar kullanışlı banyolar hazırlanabilir.

b. Sıvı Azot-Organik Çözücü Banyoları ^a

Çözücü	Banyo Sıcaklığı (°C)
Karbon tetraklorür	-23
Klorobenzen	-45
Kloroform	-63
Etil asetat	-84
Toluen	-95
Metanol	-98
Karbon sülfür	-112
Etil alkol	-116
n-Pentan	-131
İzopentan	-160

^aSıvı azot, organik çözücü içeren bir dewar kabına yavaşça dökülürken kabın aniden soğuyup kırılmasını önlemek için sürekli karıştırılmalıdır.

10.4.2 Isıtma Banyoları^a

Kullanılan Madde	EN (°C)	KN (°C)
Su	0	100
Mineral yağ ^b	-	-
Silikon yağları ^c	-	-
Dibutil ftalat	-	340
%40 NaNO ₂ + %7 NaNO ₃ + %53 KNO ₃ ^d	142	-
%51,3 KNO ₃ + %48,7 NaNO ₃ ^d	219	-

^aIsıtmalar dışardan bir güç uygulanarak (örneğin elektrikli ısıtıcılarla) yapılmaktadır.

^bYaklaşık 180°C'ye kadar uygundur.

^cPahalı ancak kararlılığı yüksektir. 30-280 °C arası fraksiyonları elde edilebilir.

^dYaklaşık 180°C'ye kadar uygundur.

10.5 Ek 5. Kurutucu Maddeler

Madde	Özellik
Al_2O_3 veya SiO_2	Kurutma kapasitesi yüksek ve hızlıdır. Çözücüler ve gazlar için uygundur. Yüksek sıcaklıkta vakum altında tekrar kullanılabilir. Denge su buharı basıncı $\sim 10^{-3}$ mmHg'dır.
BaO veya CaO	Yavaş fakat etkili olup $\text{Ba}(\text{OH})_2$ veya $\text{Ca}(\text{OH})_2$ oluştururlar. Bazlara duyarlı çözücülerle kullanılamazlar. BaO ve CaO üzerindeki su buhar basınçları sırasıyla 7×10^{-4} ve 3×10^{-3} mmHg'dır.
CaCl_2	Çok hızlı fakat az etkilidir. Su buharı basıncı 0,2 mmHg'dır.
CaH_2	H_2 ve $\text{Ca}(\text{OH})_2$ oluşturur. Oldukça etkilidir ($< 10^{-5}$ mmHg su buhar basıncı). Halojenli veya aldehytler gibi aktif grublu çözücülerle kullanılmaz. Yavaş fakat LiAlH_4 kadar etkilidir.
CaSO_4	Kapasitesi düşük olmasına rağmen etkisi hızlıdır. Üzerindeki denge buhar basıncı 5×10^{-3} mmHg. Geri dönüştürülebilir.
H_2SO_4 (derişik)	Hızlı ve kapasitesi yüksektir. Su buhar basıncı 3×10^{-3} mmHg'dır. Bazik bileşiklerle kullanılamaz.
KOH	Kurutma kapasitesi yüksek ve hızlıdır. Su buhar basıncı 2×10^{-3} mmHg'dır. Özellikle aminler için uygundur.
LiAlH_4	H_2 , LiOH ve $\text{Al}(\text{OH})_3$ oluşturur. Çeşitli organik fonksiyonel gruplarla reaksiyon verdiğinden sadece inert çözücülerle kullanılabilir. Çok etkilidir.
MgSO_4	Kapasitesi iyi ve hızlıdır. İyi bir genel kurutucudur.
Moleküler elekler (Tip 3A ve 4A)	Hızlı ve kapasitesi yüksektir. Çok etkili olup (su buhar basıncı 1×10^{-3} mmHg) vakumda 350 °C'de geri dönüştürülebilir.
Na	H_2 ve NaOH oluşturur. Sadece inert çözücülerle kullanılabilir. Halojenli organik çözücülerle patlayıcıdır.
Na_2SO_4	Kapasitesi yüksek olmasına rağmen etkinliği düşüktür. Ön kurutucu olarak kullanılabilir. 150°C'de geri dönüştürülebilir.
P_4O_{10}	Suyla fosforik asit oluşturur. Hızlı ve çok etkilidir (su buhar basıncı 2×10^{-5} mmHg).

10.6 Ek 6. Laboratuvar da Kullanılan Gazların Elde Edilmesi



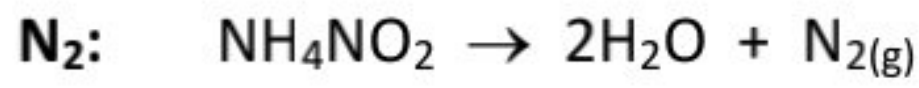
(6N HCl ve arseniksiz Zn kullanılır.)



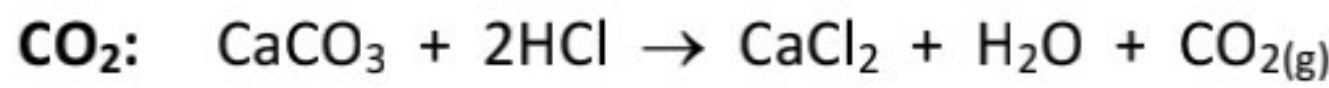
(Alüminyum tozu veya parçaları ile KOH çözeltisi (1/3) kullanılır. Dikkat: şiddetli köpürme!)



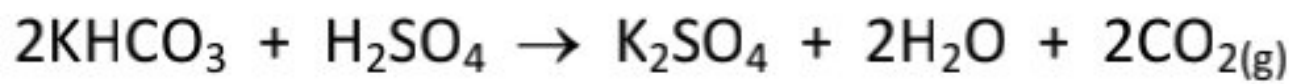
(KClO₃ ve MnO₂ iyi kurutulmalıdır (10:1). Isıtmayla oluşan Mn₃O₄ katalizör görevi görür. Gaz çıkışı sıcaklık yardımıyla iyi ayarlanmalıdır)



(Gaz çıkışı oluncaya kadar derişik (NH₄)₂SO₄ ve NaNO₂ çözeltileri karışımı dikkatle ısıtılmalıdır. Bundan sonra gaz çıkışı ısıtmaya gerek olmadan devam eder. Gazın içinde NO ve NH₃ gibi safsızlıklar vardır.)

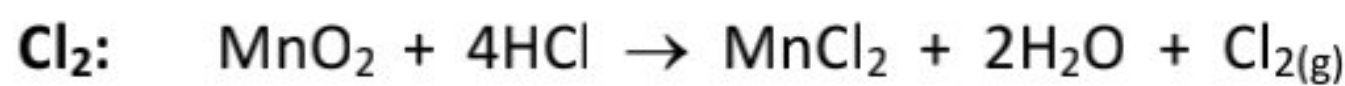


(Ceviz büyüklüğünde mermer parçalarına 6N HCl etki ettirilir.)

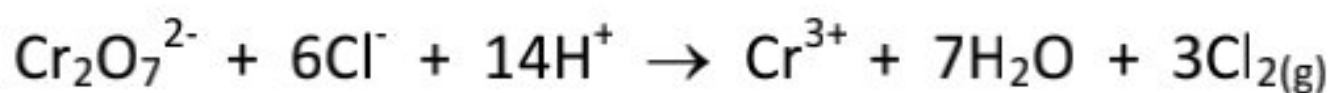


(Doymuş KHCO₃ çözeltisine % 50'lik H₂SO₄ etki ettirilir.)

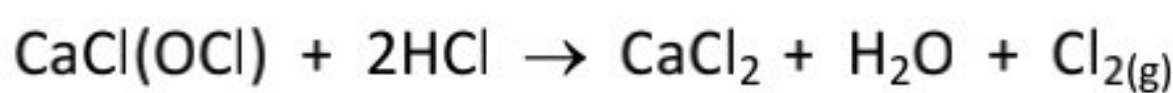
Aşağıdaki gazların elde edilişi çok iyi çeken ocaklarda yapılmalıdır.



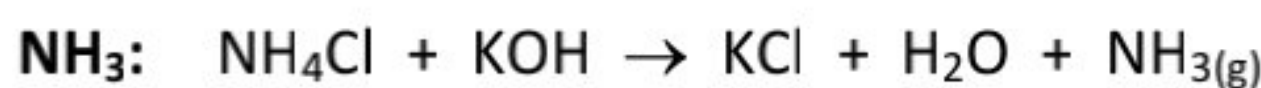
(Çöktürülmüş MnO₂.x H₂O'ya derişik HCl etki ettirilir ve klor çıkışı sıcaklık ile ayarlanır.)



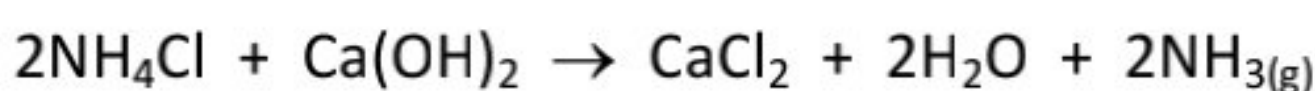
(4N HCl kullanılır ve klor çıkışı sıcaklık ile ayarlanır.)



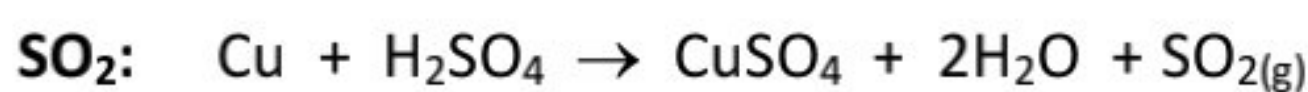
(Kireç kaymağı 7N HCl ile muamele edilir, çıkan gaz CO₂ içerir.)



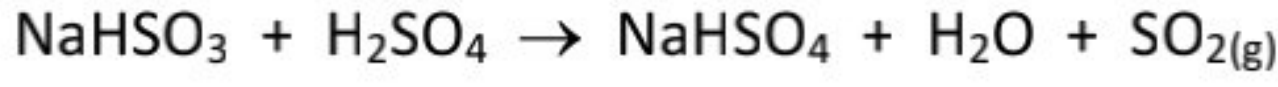
(%60'lık KOH ile yeterli derecede ısıtılır.)



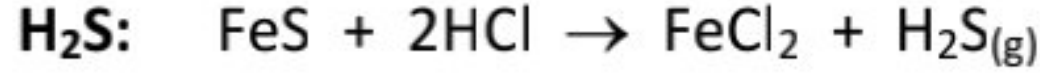
(Sönmüş kireç ve NH₄Cl karışımı ısıtılır.)



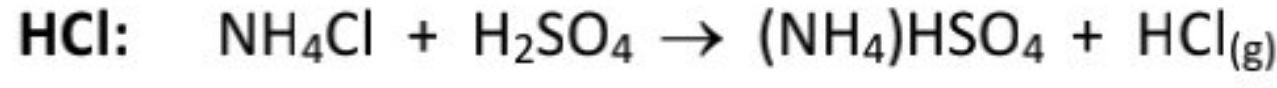
(Derişik H_2SO_4 kendi ağırlığının üç katı Cu ile ısıtılır ve bazen biraz Hg katılır.)



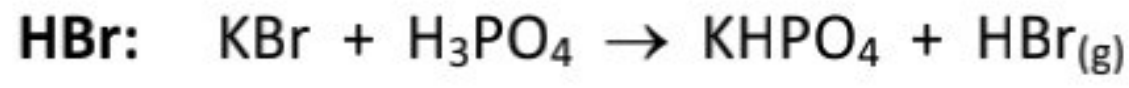
(Derişik NaHSO_3 çözeltisine % 50'lik H_2SO_4 damlatılır.)



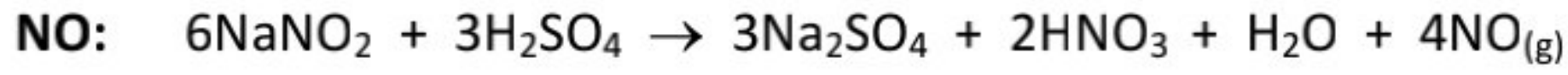
(Parçalar halindeki FeS üzerine 5N HCl etki ettirilir. Çıkan gaz H_2S ihtiva eder.)



(% 50'lik H_2SO_4 kullanılır ve çalkalanmaz, çünkü köpürme olur.)



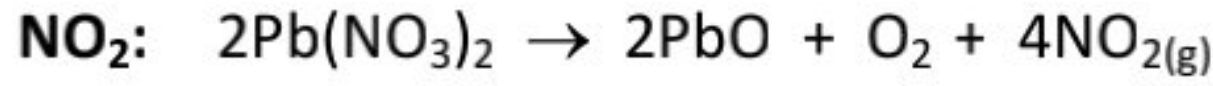
(Şurup kıvamında H_3PO_4 , KBr üzerine damlatılır ve hafifçe ısıtılır.)



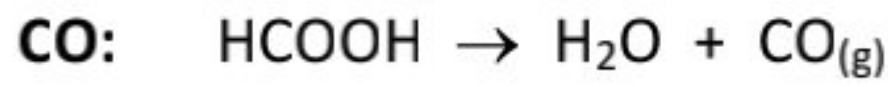
(Seyreltik H_2SO_4 kullanılır.)



(Doymuş $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ve KNO_2 çözeltisi karışımına seyreltik asetik asit damlatılır)



(İyi kurutulmuş $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ dikkatle ısıtılır.)



(Derişik formik asit üzerine derişik sülfürik asit veya derişik H_3PO_4 70–80 °C'de damlatılır.)



(Okzalik asit dihidrat ile derişik sülfürik asit karışımı (1/5) CO_2 gazı çıkmaya başlayıncaya kadar dikkatlice ısıtılır. Çıkan gaz karışımı % 50'lik KOH çözeltisinden geçirilir. CO_2 absorplanır, CO ise geçer.)

11 KAYNAKLAR

1. **H. Ölmez, V. T. Yılmaz**, Anorganik Kimya, Temel Kavramlar, **4. baskı, Marmara Yayın ve Dağıtım Ltd. Şti., Bursa, 2008. B. Çetinkaya**,
2. Kavramlarla Anorganik Kimya, **İnönü Ün. FEF Yay., Malatya, 1993.**
3. **Z. Szafran, R. M. Pike, M. M. Singh**, Microscale Inorganic Chemistry, A Comprehensive Laboratory Experience, **John Wiley and Sons, Inc., USA, 1991.**
4. **G. Pass and H. Sutcliffe**, Practical Inorganic Chemistry; preparations, reactions and instrumental methods, **2nd Ed. Chapman and Hall, USA, 1998.**
5. **R. J. Angelici**, Synthesis and Technique in Inorganic Chemistry, **2nd Ed. W.B. Saunders Company, USA, 1977.**
6. **James B. Foresman, Aileen Frisch**, Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods, **Second Edition. USA, 1996.**
7. <http://www.nscs.ac.uk/GaussianWorkshop2007/> **Imperial College London 19-21 September 2007**
8. <http://www.cenapad.unicamp.br/parque/manuais/Gaussian/g94.htm> **Gaussian98 Technical Information**