



AMİNO ASİT SİSTEİNİN GEÇİŞ METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Cengiz YENİKAYA^{a*}, Aysel GÜLEÇ^b, Halil İLKİMEN^{a*}, Vedat ÇETİN^a,

^aDumlupınar Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 43100, Kütahya
e-mail: yenikaya@mail.dumlupinar.edu.tr, ilkimen@mail.dumlupinar.edu.tr

^bDumlupınar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 43100, Kütahya-TÜRKİYE

Özet

Metal iyonlar; birçok biyolojik önemi olan makro moleküllerin davranışlarının kontrolünde baskın rol oynarlar. Proteinlerin ve peptitlerin yapı taşları olan amino asitlerin metal iyonuyla şelat oluşturmak üzere kompleks verme yatkınlığı oldukça büyüktür. Biyolojik sistemlerde, peptitlerin, proteinlerin ve enzimlerin metal katyonları ile reaksiyonlarının açıklanabilmesi için amino asitlerin metal katyonlarıyla verdiği komplekslerin özelliklerinin bilinmesi gerekir.

Bu çalışmada bir amino asit olan sisteinin geçiş metal kompleksleri sentezlenmiş ve yapıları aydınlatılmaya çalışılmıştır. Sistein ligandının Cu(II), Zn(II), Cd(II), Pb(II) ve V(V) iyonları ile sulu ortamda 2:1 oranında çalışılarak kompleksleri sentezlenmiştir. Bu komplekslerin yapıları FTIR spektrumları, ICP-OES ve element analizleri ile karakterize edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: *Amino asitler, Metal Kompleksleri, Schiff Bazları, Sistein*

1. GİRİŞ

Koordinasyon kimyası, metal iyon veya metal atomu (elektron alıcı-akseptör) ile ligandın (elektron verici-dönör) etkileşmesi sonucu oluşan yeni bileşikler ve bunların yapılarının aydınlatılmasını kapsar. Koordinasyon bileşiklerinde, metal iyonu ile elektron verici grup bağ oluşturmuş durumdadır. Bu şekilde meydana gelen maddeye kompleks yada koordinasyon bileşiği denir. Meydana gelen molekül, şelat bileşiği veya şelat olarak adlandırılır [1, 2, 3].

Ligandların, donör özelliklerinin bağ oluşumunda önemli olması sebebiyle oluşacak koordinasyon bağı, metal ve ligandların özelliklerine bağlı olarak kovalent ve iyonik karaktere sahiptir. Bu sebeple kompleks veya şelat bileşiğinin gösterdiği özellikler, reaksiyona giren metal iyonun elektronik konfigürasyonuna, koordinasyon sayısına ve ligandın taşıdığı aktif grup veya gruplar ile moleküldeki diğer atomların elektron delokalizasyonuna bağlıdır. Bu sebepten dolayı koordinasyon bileşikleri, organik ve anorganik karakterlerin bir bileşimi olarak ortaya çıkarlar.

Proteinlerin ve peptitlerin yapı taşları olan amino asitlerin metal iyonuyla şelat oluşturmak üzere kompleks verme yatkınlığı oldukça büyüktür. Amino asitler, geçiş elementlerinin koordinasyon kimyasında önemli bir yer tutar. Yapılan çalışmalar genelde amino asitlerin şelat etkisi ile ilgili olmuştur. Metal ve proteinler arasındaki etkileşimi anlamak için amino asitlerin geçiş elementleri ile oluşturdukları komplekslerin yapılarını incelemek önemlidir.

Temel amino asitlerde merkez atomu ile bağ oluşturan atomlar azot, kükürt ve oksijendir. Glisin ve alaninde donör atomlar; azot ve oksijendir. Sisteinde donör atomlar; azot, kükürt ve oksijendir. Bu amino asitler tek uçlu ligand olarak davrandıklarında glisin ve alanin donör atomları azot ile metal iyonuna bağlanırlar. Sistein ise kükürt atomu ile bağlanır. Amino asitler kristal halinde dipolar bileşiklerdir. Yani zıt yükler taşırlar (Zwitter iyon). Sulu çözeltide anyonik ve katyonik yapıların dengesi vardır [4].

Amino asit-metal katyonu komplekslerinin oluşumu; metal katyonu ile amino asidin anyonik formunun basamaklı olarak reaksiyona girmesi ile gerçekleşir. Bu basamaklarının her birinin denge sabitleri (kararlılık sabitleri), komplekslerin kararlılığının bir ölçüsüdür. Amino asit komplekslerinin kararlılık sabitleri tayin edilebilirse, biyolojik sistemlerdeki protein ve enzimlerle ilgili pek çok olayın daha iyi anlaşılması mümkün olacaktır. Bu sebeple literatürde amino asit komplekslerinin kararlılığı ile ilgili birçok çalışmanın yapıldığı dikkati çekmektedir. Metal kompleks ve şelat bileşiklerinin sentezi için çok çeşitli yöntemler mevcuttur. Ancak seçilen yöntem ve teknik, büyük ölçüde elde edilmesi istenen bileşiğe bağlıdır [5].

Bu çalışmada amino asitlerden sisteinin bazı geçiş metal katyonlarıyla verdiği kompleksler elde edilmiş ve bu komplekslerin yapıları FTIR spektrumları, ICP-OES ve element analizleri ile incelenmiştir.

2. DENEYSEL ÇALIŞMA

2.1 Materyal

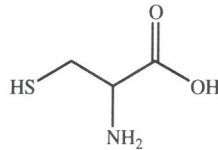
2.1.1 Kullanılan kimyasal maddeler ve cihazlar

Bu çalışmada kullanılan kimyasal maddeler Merck firmasından temin edilmiştir. Cihazlar ise; Element analizleri LECO CHNS 932 elemet analiz cihazı, FTIR spektrumları Mattson-1000 FTIR spektrofotometresi ile KBr ve nujol kullanılarak $4000-400\text{ cm}^{-1}$ aralığında, bileşiklerdeki metal oranları, ICP-OES Perkin ELMER 4300 cihazı ile, bileşiklerin erime noktaları, Stuart Scientific Melting Point SMP3 cihazı ile belirlenmiştir.

2.2 Yöntem

2.2.1 Ligand

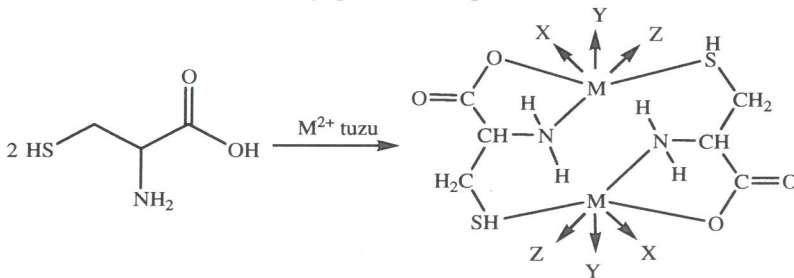
Bu çalışmada ligand olarak saflığı %99 olan L-Sistein ($\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2\text{S}$) kullanılmıştır (en: $220\text{ }^\circ\text{C}$).



Şekil 1. Sistein (Cys) Ligandı (2-Amino-3-merkapto-propanoik asit)

2.2.2 Metal Komplekslerin Sentezi

Cys ligandından 2 mmol alınarak 10 mL saf suda çözüldü. Daha sonra üzerine 1 mmol metal (II) tuzu bileşiğinden ilave edildi. Meydana gelen çözelti ısıtıcı üzerinde karıştırılarak ısıtıldı. Çökme tamamlandıktan sonra, kristallendirme işlemi yapılarak kompleks ürün elde edildi.



[M= Cu^{2+} için; X= OH^- , Y= -, Z= -], [M= Zn^{2+} için; X= Ac^- , Y= -, Z= -]
[M= Cd^{2+} için; X= H_2O , Y= Ac^- , Z= H_2O], [M= Pb^{2+} için; X= OH^- , Y= -, Z= -]

Şekil 2. Metal Kompleksleri

3. SONUÇLAR

Bu tez çalışması sırasında sentezlenen maddelerin bazı fiziksel özellikleri, elementel analiz sonuçları, FTIR bandları çizelgeler halinde sırasıyla verilmiştir.

Çizelge 1. Sentezlenen bileşiklerin bazı fiziksel özellikleri (*Dekompoze noktası)

Bileşik	Kapalı Formülü	Mol Kütlesi	Renk	% Verim	Erime Noktası
$\text{Cu}_2(\text{Cys})_2(\text{OH})_2$	$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_6\text{S}_2\text{Cu}_2$	401,41	Koyu Gri	47.1	270*
$\text{Zn}_2(\text{Cys})_2(\text{Ac})_2$	$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_8\text{S}_2\text{Zn}_2$	491,19	Beyaz	43	275*
$\text{Cd}_2(\text{Cys})_2(\text{Ac})_2(\text{H}_2\text{O})_4$	$\text{C}_{10}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_{12}\text{S}_2\text{Cd}_2$	657,29	Beyaz	60.33	240*
$\text{Pb}_2(\text{Cys})_2(\text{OH})_2$	$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_6\text{S}_2\text{Pb}_2$	688.72	Beyaz	54,3	320*
$(\text{VO})_2(\text{Cys})(\text{OH})_3$	$\text{C}_3\text{H}_9\text{NO}_7\text{SV}_2$	305.05	Koyu Yeşil	57	340*

Çizelge 2. Sentezlenen bileşiklerin elementel analiz sonuçları

Bileşik	Kapalı Formülü	% Deneysel (% Teorik)				
		C	H	N	S	M
$\text{Cu}_2(\text{Cys})_2(\text{OH})_2$	$\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_6\text{S}_2\text{Cu}_2$	18.31 (17.95)	2.82 (3.52)	6.88 (6.98)	14.81 (15.98)	32.40 (31.66)
$\text{Zn}_2(\text{Cys})_2(\text{Ac})_2$	$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_8\text{S}_2\text{Zn}_2$	23.95 (24.45)	3.53 (4.10)	6.07 (5.70)	14.77 (13.06)	27.32 (26.63)
$\text{Cd}_2(\text{Cys})_2(\text{Ac})_2(\text{H}_2\text{O})_4$	$\text{C}_{10}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_{12}\text{S}_2\text{Cd}_2$	17.92 (18.27)	3.75 (4.29)	5.08 (4.26)	10.02 (9.76)	35.36 (34.20)
$\text{Pb}_2(\text{Cys})_2(\text{OH})_2$	$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_6\text{S}_2\text{Pb}_2$	12.86 (10.46)	1.85 (2.05)	4.79 (4.07)	10.45 (9.31)	60.42 (60.17)
$(\text{VO})_2(\text{Cys})(\text{OH})_3$	$\text{C}_3\text{H}_9\text{NO}_7\text{SV}_2$	11.32 (11.80)	2.59 (2.95)	4.27 (4.59)	9.41 (10.49)	34.34 (33.40)

Çizelge 3. Sentezlenen bileşiklerin FTIR bandları (cm^{-1}) (KBr)

Bileşik	$\nu(\text{-NH}_2)$	$\nu(\text{COOH})$	$\nu(\text{C=O})$	$\nu(\text{C-N})$	$\nu(\text{NH}_2)$ eğilme
(Cys)	3137 (s)	2950 (br)	1586 (s)	-	1400 (s)
$\text{Cu}_2(\text{Cys})_2(\text{OH})_2$	3400 (br)	3200 (br)	1586 (m)	-	1390 (w)
$\text{Zn}_2(\text{Cys})_2(\text{Ac})_2$	3400 (sh)	3250 (br)	1600 (s)	-	1420 (s)
$\text{Cd}_2(\text{Cys})_2(\text{Ac})_2(\text{H}_2\text{O})_4$	2950 (sh)	3150 (br)	1569 (s)	-	1396 (s)
$\text{Pb}_2(\text{Cys})_2(\text{OH})_2$	3345 (s)	3125 (br)	1586 (s)	-	1400 (s)
$(\text{VO})_2(\text{Cys})(\text{OH})_3$	3450 (br)	3000 (br)	1600 (s)	-	1450 (s)

(s) güçlü şiddette, (m) orta şiddette, (w) zayıf şiddette, (sh) omuz şeklinde, (br) yayvan

4. TARTIŞMA

Bu çalışmada bir amino asit olan sisteinin geçiş metal kompleksleri sentezlenmiş ve yapıları aydınlatılmaya çalışılmıştır. Sistein ligandının Cu(II), Zn(II), Cd(II), V(V) ve Pb(II) iyonları ile sulu ortamda 2:1 oranında çalışılarak kompleksleri sentezlenmiştir. Bu komplekslerin yapıları FTIR spektrumları, ICP-OES ve element analizleri ile karakterize edilmiştir.

Sistein ligandının Cu(II), Zn(II), Cd(II), Pb(II) ve V(V) komplekslerinin deneysel olarak bulunan elementel analiz sonuçları ile hesaplanan teorik değerler çizelge 2’de verilmiştir. Deneysel olarak bulunan değerler ile teorik değerlerin birbirine yakın olması önerilen yapıların doğru olabileceğini göstermektedir. Elementel analiz sonuçlarına göre Zn, Pb, Cu ve Cd kompleksleri için L / M oranı 2:2, V-ligand kompleksi için ise L / M oranı 2:1 olarak bulunmuştur.

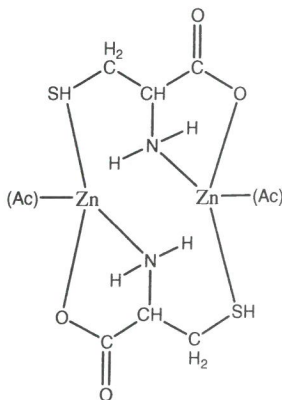
Sisteinin ve sentezlenen bileşiklerin IR değerleri çizelge 3’de verilmiştir. Sistein ligandının ve komplekslerinin IR spektrumunda, şekil 3, 4 ve 5’teki yapıyı destekleyen titreşim bandları mevcuttur. 3137 cm^{-1} deki band NH_2 grubunu göstermektedir. Ayrıca 1400 cm^{-1} de NH_2 eğilmesi gözlenmektedir. 2500 cm^{-1} ve 3750 cm^{-1} arasındaki geniş band yapıdaki COOH grubundan kaynaklanmaktadır. 1586 cm^{-1} de gözlenen keskin pik C=O titreşiminden kaynaklanmaktadır.

Cu(II), Zn(II), Cd(II), Pb(II) ve V(V) komplekslerine ait IR spektrumları incelendiğinde sisteinde 3137 cm^{-1} de meydana gelen NH_2 bandının kayması NH_2 grubundan metale koordinasyonu gösterir. Komplekslerde COOH grubunun liganda göre farklı dalga sayılarına kayarak geniş bir band oluşturması asit grubunun oksijenlerinden metale koordinasyon sağlandığını ortaya koymaktadır. Bu bandın Cd kompleksinde geniş olması yapıda bulunan H_2O ya ait piklerden kaynaklanmaktadır. 1400 cm^{-1} bulunan NH_2 bandının yayılması N atomu ile metal atomunun koordine olduğunu göstermektedir. Ligandın tiyol grubu ile metal atomuna bağlanıp bağlanmadığı spektrumun 4000–400 cm^{-1} aralığında alınması ve S-H bağının 400 cm^{-1} dalga boyunun altında pik vermesi nedeni ile belirlenememiştir. Ancak bu bileşikler ve benzerlerinde amino asidin tiyol grubu ile de metale bağlandığı çeşitli araştırmacılar tarafından belirtilmiştir [6].

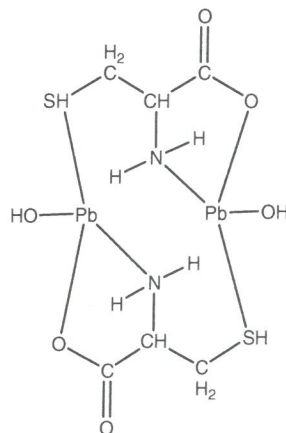
Metal kompleksleri üzerine yapılan tartışmalar sonucunda ve IR, ICP-OES ve elementel analiz sonuçları ile bu bileşiklerin yapılarının Şekil 3, 4, 5, 6 ve 7’deki gibi olduğu sonucuna varılmıştır.

İleriki çalışmalarda Cd(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), V(V) ve Pb(II) kompleksleri üzerine $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, termogravimetrik analiz (TGA), NMR, X-Ray çalışmaları ile olası yapıların daha da kesinleştirilmesi mümkün olacaktır.

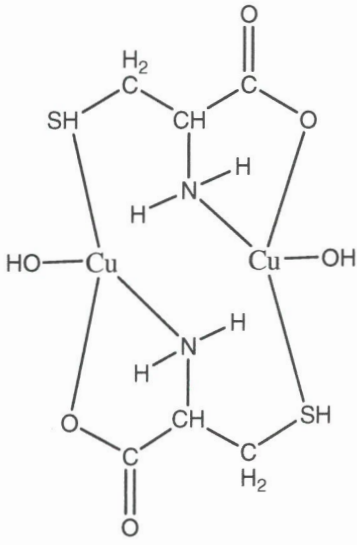
Bu sentezlenen sisteinin metal komplekslerinin kullanım alanlarının ve özellikle biyolojik aktivitelerinin araştırılması yönünde çalışmalar yapılabilir. Sisteinden sentezlenecek Schiff bazlarının metal kompleksleri hazırlanabilir ve birden fazla amino asit kullanılarak daha komplike ürünler elde edilebilir.



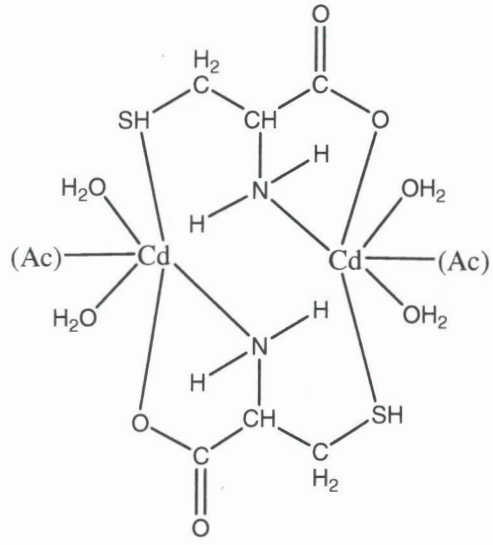
Şekil 3. $\text{Zn}_2(\text{Cys})_2(\text{Ac})_2$ kompleksi



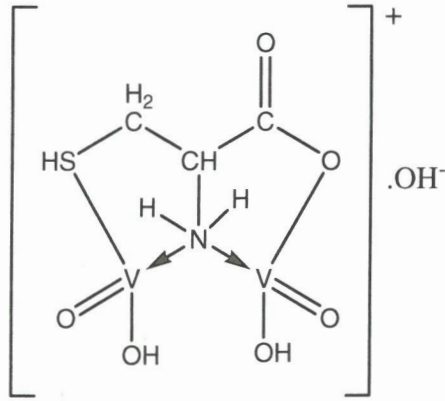
Şekil 4. $\text{Pb}_2(\text{Cys})_2(\text{OH})_2$ kompleksi



Şekil 5. $\text{Cu}_2(\text{Cys})_2(\text{OH})_2$ kompleksi



Şekil 6. $\text{Cd}_2(\text{Cys})_2(\text{Ac})_2(\text{H}_2\text{O})_4$ kompleksi



Şekil 7. $(\text{VO})_2(\text{Cys})(\text{OH})_3$ kompleksi

5. KAYNAKLAR

- [1] Gillard, R. D., Irving, H. M., Parkins, R. M., Payne, N. C. and Pettit, L. D., 1966, "The isomers of complexes of α -amino acids with copper(II)", J. Chem. Soc., (A), 1159-1164.
- [2] Kroll, H., 1952, "Manganous complexes of several amino acids, J. Amer. Chem. Soc., 74, 2034.
- [3] Norman, C.L. I. and Doody, E., 1954, "Copper(II) and zinc(II) complexes of some amino acids and glycylglycine, J. Amer. Chem. Soc., 76, 221.
- [4] Dekkar, Mercal., 1979, Metal Ions in Biological Systems, Pergamon pres N.Y., 9, 189p.
- [5] Smith, P.A.S., 1966, The chemistry of open-chain organic nitrogen compounds Benjamin, vol.II, Second Edition, New York, 29-68.
- [6] Stillman M.J., 1995, Metallothioneins, Coordination Chemistry Reviews, Vol. 144, 461-511p