

BAZI AMİNOASİT GÜMÜŞ TUZLARININ SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

*Pınar AYDIN¹, Bora KARAGÜL¹, Şeref KARADENİZ², Halil İbrahim UĞRAŞ¹

¹Kimya Bölümü, Fen Edebiyat Fakültesi, Düzce Üniversitesi, Düzce, TÜRKİYE

²Bilimsel ve Teknolojik Araştırmalar Uygulama ve Araştırma Merkezi, Düzce Üniversitesi, Düzce, TÜRKİYE

*E-Mail: pinar.aydin.54@gmail.com

ÖZET- Aminoasitler fizyolojik olarak birçok hayatı fonksiyonun yerine getirilmesinde önemli rol oynayan proteinlerin yapı taşlarını oluşturmaktadırlar. Son yıllarda yapılan bir çok çalışmada aminoasitlerin bu önemli fizyolojik görevinin yanı sıra bir çok alanda da kullanım sahasının olduğu ortaya çıkarılmıştır. Bu önemli kullanım alanlarından bir tanesi de aminoasitlerin korozyon önleyici etkilerinin belirlenmesine yönelik gerçekleştirilen çalışmalar olmuştur. Gerçekleştirilen çeşitli çalışmalarda doğal aminoasitlerin çeşitli materyaller üzerindeki korozyon inhibitörü etkileri incelendiği gibi bazı aminoasitlerden elde edilen iyonik sıvıların da korozyon inhibitörü özellikleri de yoğun bir şekilde incelenmiştir. Gerçekleştirmiş olduğumuz bu çalışmada çeşitli katyonik merkezli prokesörler ile anyon değişim reaksiyonu vererek iyonik sıvılar elde etmeye aday bazı aminoasit gümüş tuzlarının sentezi gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen bileşiklerin yapıları [Fourier Transform Infrared Spektrofotometresi](#) (FT-IR) ve ihtiva ettikleri gümüş atomu miktarları ise Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer (ICP-MS) Spektrofotometresi ile tayin edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Aminoasit; iyonik sıvı; korozyon; korozyon inhibitörü.

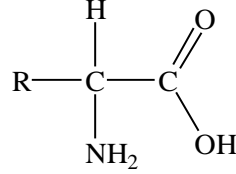
SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF SOME AMINO ACID SILVER SALTS

ABSTRACT- Amino acids compose the building blocks of proteins that play an important role in physiologically fulfilling many vital functions. In addition to their important physiological role, amino acids have a number of uses in many areas have been revealed in many studies in recent years. One of these important areas of use has been studies to determine the corrosion inhibiting effects of amino acids. The corrosion inhibitor properties of ionic liquids obtained from some amino acids have intensely examined in the previously performed various studies, as well as the corrosion inhibitor effects of natural amino acids on various materials. In this work we have conducted, we have synthesized some amino acid silver salts which are candidates to obtain ionic liquids by giving anion exchange reaction with various cationic centered precursors. While the structures of the synthesized compounds were determined by Fourier Transform Infrared Spectrophotometer (FT-IR), the quantities of silver atoms contained were measured by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer (ICP-MS) spectrophotometer

Key Words: Amino acid; ionic liquid; corrosion; corrosion inhibitor.

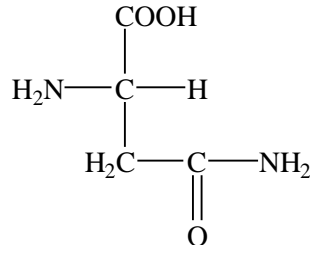
1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Amino asitler proteinlerin temel yapı taşlarıdır. Proteinler, amino asitlerin dehidrate polimerleridir ve her bir amino asit kalıntısı yanındakine özel bir tip kovalent bağla bağlanmaktadır [1]. Aminoasitler yapılarında hem amino grubu (-NH₂) hem de karboksil grubu (-COOH) bulunduran organik bileşiklerdir. Aminoasitlerin büyük bir kısmında amino grubu karboksil grubuna göre -amino konumundadır. Aminoasitlerin yapılarında yer alan R grubu; düz zincirli yada dallanmış alifatik grup, aromatik yada heterosiklik halka veya hidrojen olabilmektedir [2].



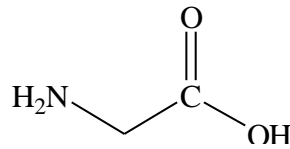
Şekil 1. Aminoasitlerin genel formülü.

İlk keşfedilen aminoasit 1806 yılında kuşkonmaz adlı bitkiden izole edilen asparajin aminoasididir.



Şekil 2. Asparajin'in genel formülü.

Aminoasitlerin özelliklerinin incelenmesi ile ilgili çalışmalar ilk aminoasitin sentezlenmesinden sonra giderek artan bir ivme kazanmıştır. Sentezlenen ilk aminoasit ise glisin olup Braconnot tarafından 1820 yılında, bir proteinin hidrolizinden izole edilmiştir [3].



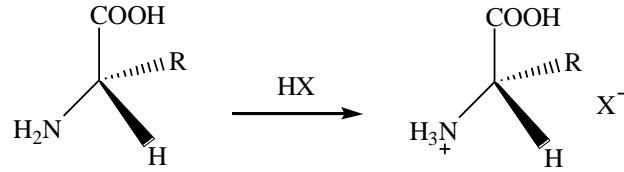
Şekil 3. Glisin'in genel formülü.

Glisin dışındaki aminoasitlerin yapılarında asimetric karbon atomu bulunduğundan, optikçe aktif bileşikler olup polarize ışığı sağa yada sola çevirebilirler. Aminoasitler D- veya L-formunda olup, canlı organizmalarda bulunan aminoasitler L konfigürasyonuna sahiptirler [4].

Aminoasitlerin çeşitli aldehitlerle ile reaksiyona girerek Schiff bazları oluşturulabilmektedir. Aromatik bir aldehit olan salisilaldehit, aminoasit-Schiff bazı ile ilgili çalışmalara temel teşkil etmiştir [11].

Canlı metabolizmasında önemli bir yeri olan deaminasyon, transaminasyon, dekarboksilasyon ve rasemleme olayları Schiff bazları üzerinden yürürken, bu Schiff bazları, piridoksal-5-fosfat aromatik aldehiti ile aminoasitlerden oluşmuştur. piridoksal-5-fosfat, B6 vitaminin aktif koenzim hali olup, B6 eksikliğinde ise protein metabolizmasında bozukluklar yaşanmaktadır [12, 13].

Doğal α -aminoasitler ve α -aminoasitlerin ester tuzlarının kuvvetli asitler ile su içerisinde gerçekleştirilen tepkimesi sonucunda kiral merkez içeren iyonik sıvılar elde edilebilmektedir. İyonik sıvılar kimyasal reaksiyonlarda birçok organik ve anorganik bileşikler çözöbilmekte, katalizör olarak defalarca kullanılabilmekte, reaksiyon ortamından kolaylıkla atık bırakmadan uzaklaştırılabilmektedirler. Bu özellikler iyonik sıvıları diğer klasik çözücülere göre üstün kılmakta ve çevre açısından tercih edilmelerine neden olmaktadır. Bu özelliklerinden dolayı iyonik sıvılar, "yeşil kimya" olarak da adlandırılırlar [14].



X: Cl, NO₃, BF₄, PF₆

Şekil 6. Aminoasitlerden kiral iyonik sıvı sentezi.

Aminoasitlerin literatürdeki bir diğer çalışma alanı da korozyon önleyici inhibitör olarak kullanımı olmuştur. Yapılan çalışmalarda bazı doğal aminoasitlerin metal yüzeyinde adsorplanarak metaller üzerinde meydana gelen korozyon oluşumunu önleyici yönde etki gösterdikleri ortaya konmuştur[15, 16].

2. MATERYAL VE METOT(MATERIAL AND METHOD)

2.1. Materyal (Material)

2.1.1. Kullanılan Cihazlar

Gerçekleştirmiş olduğumuz bu çalışmada IR ölçümleri Agilent Cary 630 FTIR cihazı ile gerçekleştirildi. Gümüş amino asit tuzlarının eldesi, Agilent 7700 serisi ICP-MS cihazı ile teyit edildi. Çözücü uzaklaştırma sistemi için Heidolp marka rotary buharlaştırıcı kullanıldı. Senetezlenen maddelerin erime noktası Stuart SMP40 marka erime noktası tayin cihazı ile yapıldı. Analitik TLC'ler silika jel tabakasıyla (SiO₂, Merck 60 F₂₅₄) kaplanmış alüminyum plakalar kullanarak yapıldı.

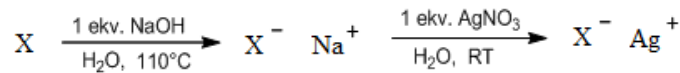
2.1.2. Kullanılan Kimyasal

Çalışmamızın sentez basamakları sırasında kullanılan kimyasal malzemelerin tümü analitik saflıkta olup ticari olarak Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir.

2.2. Metot(Method)

2.2.1. Aminoasitlerin Gümüş Tuzlarının Sentezi İçin Genel Prosedür

0.02 aminoasit alınarak saf suda çözüldü ve suda çözünmüş olan NaOH (0.02 mol), aminoasit çözeltisi üzerine yavaş yavaş eklendi ve karıştırıldı. Reaksiyon ortamının sıcaklığı 110 °C'ye ayarlanarak reaksiyon ince tabaka kromatografisi (İTK) ile takip edildi. Reaksiyon tamamlandıktan sonra çözücü evaporatör yardımı ile uzaklaştırıldı ve ham ürün DCM, MeOH veya EtOH ile yıkama işlemi yapılarak saflaştırıldı. Elde edilen sodyum aminoasit tuzu saf suda çözüldü ve suda çözünmüş olan AgNO₃ (0.0225 mol) çözeltisi, aminoasit çözeltisi üzerine damla damla eklendi. Reaksiyon karanlık ortamda ve oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı üzerinde şiddetli bir şekilde karıştırıldı. Reaksiyon ince tabaka kromatografisi (İTK) ile takip edildi. Reaksiyon tamamlandıktan sonra çözücü evaporatör yardımı ile uzaklaştırılarak gümüş aminoasit tuzu elde edildi.



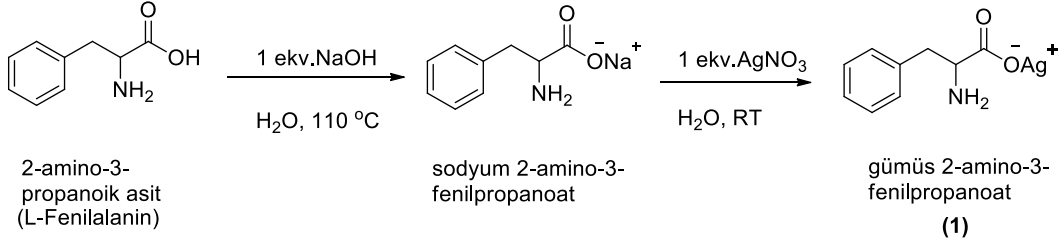
X: L-Fenilalanin, L-Alanin, L-Valin, L-Lösin, L-Glutamin

Şekil 7. Aminoasit gümüş tuzlarının genel sentez şeması.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA(FINDINGS and DISCUSSION)

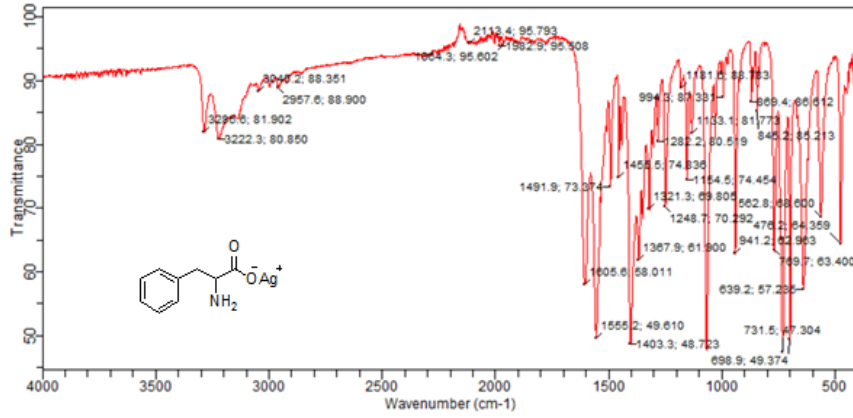
3.1. Sentezlenen Aminoasit Gümüş Tuzlarının Deneysel Verileri

3.1.1. Gümüş 2-amino-3-fenilpropanoat (1)'in sentezi



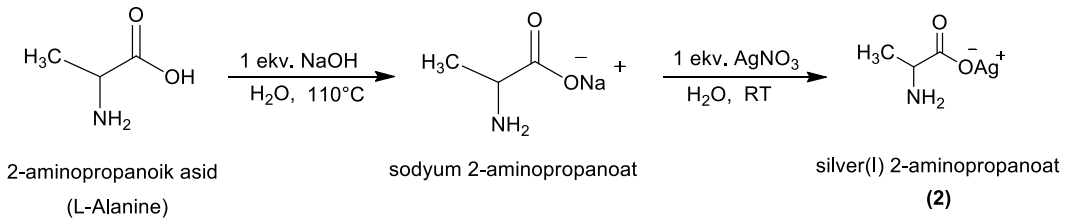
Şekil 8. L-Fenilalanin gümüş tuzu (1)'nin sentez şeması

- **ICP-MS:** Ag; 190.9 mg/g, kütlece % 19.1, 0.0001 M HNO₃, 60 °C
- **Erime noktası:** 273-275 °C
- **Verim:** %67
- **IR (cm⁻¹):** 3286.6, 2957.6, 1555.2, 1491.9, 1367.9, 1248.7



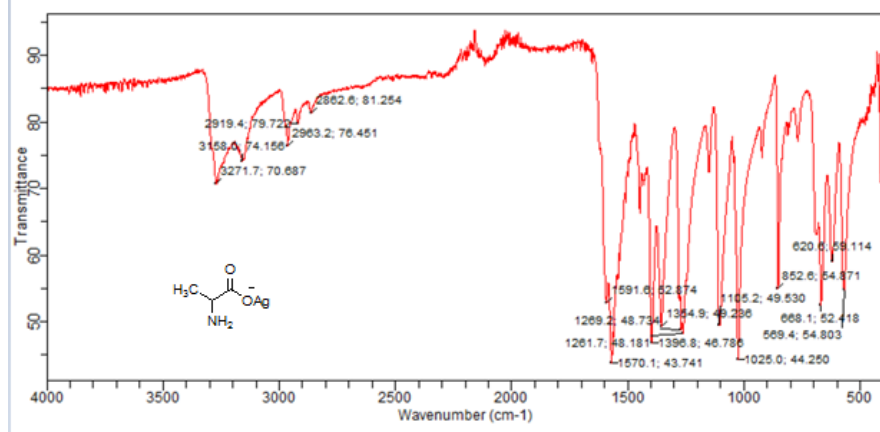
Şekil 9. L-Fenilalanin gümüş tuzu (1)'nin IR spektrumu

3.1.2. Gümüş(I) 2-aminopropanoat (2)'nin sentezi

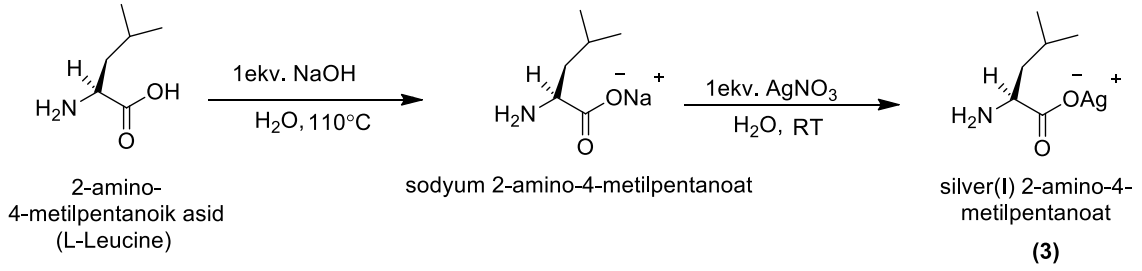


Şekil 10. L-Alanin gümüş tuzu (2)'nin sentez şeması

- **ICP-MS:** Ag; 215.4 mg/g, kütlece % 21.5, 0.0001 M HNO₃, 60 °C.
- **Erime noktası:** 268-270 °C
- **Verim:** %68
- **IR (cm⁻¹):** 3271.7, 3158.0, 2963.2, 1570.1, 1396.8, 1269.2

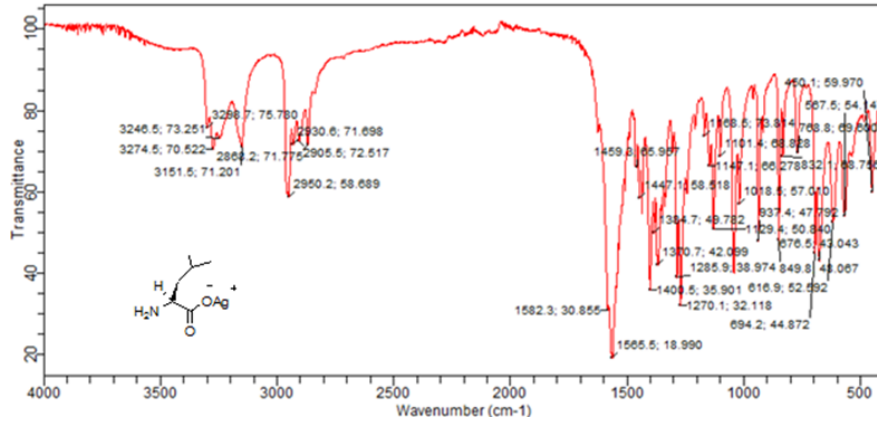


3.1.3. Gümüş(I) 2-amino-4-metilpentanoat (3)'nin sentezi



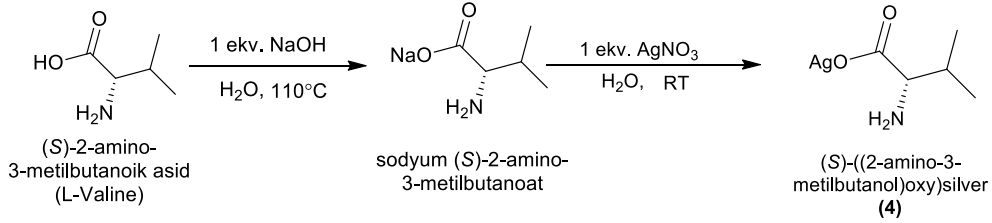
Şekil 12. L-Lösin gümüş tuzu (3)'nin sentez şeması

- **ICP-MS:** Ag; 227.5 mg/g, kütlece % 22.8, 0.0001 M HNO₃, 60 °C.
- **Erime noktası:** 300-302 °C
- **Verim:** %67
- **IR (cm⁻¹):** 3274.5, 3151.5, 2950.2, 1565.5, 1400.5, 1270.1



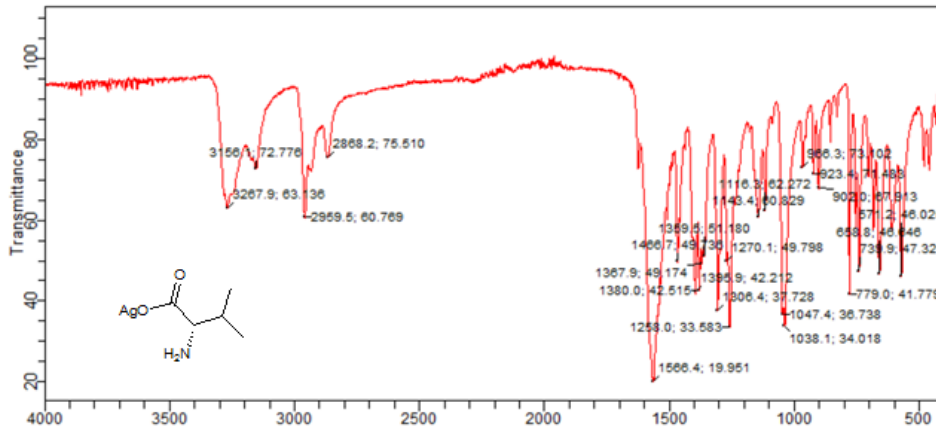
Şekil 12. L-Lösin gümüş tuzu 7c'nin IR spektrumu

3.1.4. (S)-((2-amino-3-metilbutanol)oxy)Gümüş (4)'nin sentezi



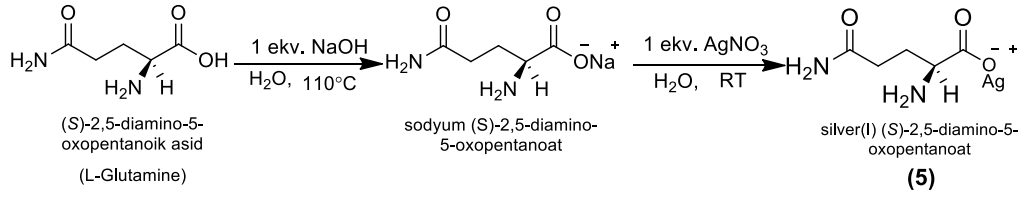
Şekil 13. L-Valin gümüş tuzu (4)'nin sentez şeması

- **ICP-MS:** Ag; 300.0 mg/g, kütlece % 30.0, 0.0001 M HNO₃, 60 °C.
- **Erime noktası:** 220-223 °C
- **Verim:** %67
- **IR (cm⁻¹):** 3267.9, 2959.5, 1566.4, 1258.0, 1038.1, 1079.0



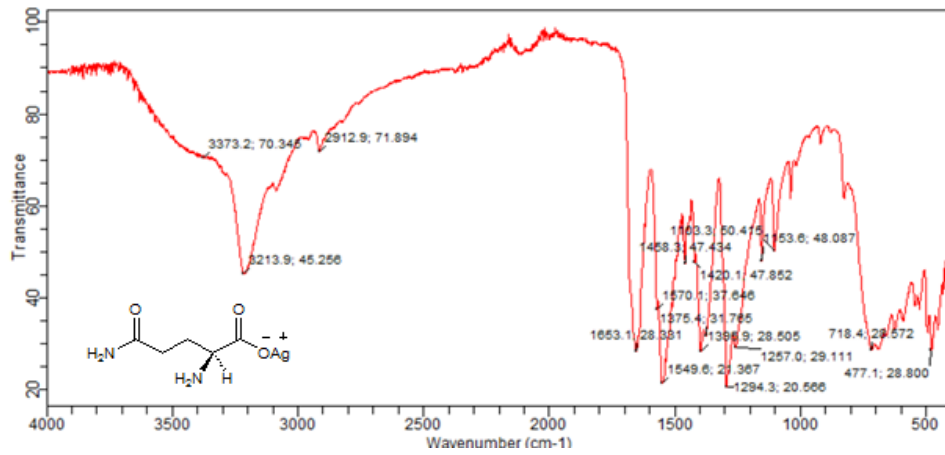
Şekil 14. L-Valin gümüş tuzu (4)'nin IR spektrumu

3.1.5. Gümüş(I) (S)-2,5-diamino-5-oxopentanoat (5)'nin sentezi



Şekil 15. L-Glutamin gümüş tuzu (5)'nin sentez şeması

- **ICP-MS:** Ag; 320.8 mg/g, kütlece % 32.1, 0.0001 M HNO₃, 60 °C.
- **Erime noktası:** 178-180 °C
- **Verim:** % 70
- **IR (cm⁻¹):** 3213.9, 2912.9, 1653.1, 1549.6, 1294.3, 1153.6



Şekil 15.L-Glutamin gümüş tuzu (5)'nin IR spektrumu

4. SONUÇ ve TARTIŞMA(CONCLUSION and DISCUSSION)

Aminoasitler yapılarında hem amino grubu (-NH₂) hem de karboksil grubu (-COOH) bulunduran organik bileşiklerdir. Bu nedenle aminoasit sentezi ve karakterizasyonu çalışmalarında öncelikli olarak bu iki guruba ait verileri saptamak gerçekleştirilmiş olan sentezin kabul edilebilirliği açısından son derece önem arz etmektedir.

Sentezi gerçekleştirilen bileşiklerin FT-IR spektroskopisi sonuçlarına bakıldığında, (1) numaralı bileşik için 3286.6-3222.3 cm⁻¹'de saptanan pik amino grubunu ve 15525.2 cm⁻¹'de saptanan pik karbonil grubunu, (2) numaralı bileşik için 3271.7-3158.0 cm⁻¹'de saptanan pik amino grubunu ve 1570.0 cm⁻¹'de saptanan pik karbonil grubunu, (3) numaralı bileşik için 3245.5-3274.7 cm⁻¹'de saptanan pik amino grubunu ve 1565.5 cm⁻¹'de saptanan pik karbonil grubunu, (4) numaralı bileşik için 3267.9-3158.7 cm⁻¹'de saptanan pik amino grubunu ve 1566.4 cm⁻¹'de saptanan pik karbonil grubunu, (5) numaralı bileşik için 3213.9 cm⁻¹'de saptanan pik amino grubunu ve 1653.1 cm⁻¹'de saptanan pik karbonil grubunu, ibare etmektedir. Bu veriler de bize sentez

çalışmalarımızın olumlu bir şekilde gerçekleştirildiğini gösteren en önemli olgulardan bir tanesi olarak karşımıza çıkmaktadır.

Sentezi gerçekleştirilen bileşiklerde karboksilik asit tuzu oluşumu söz konusu olduğu için teorik olarak FT-IR spektrumunda karbonil grubuna ait frekansın daha düşük değerlere düşmesi beklenmektedir. Deneysel verilere bakıldığında sentezlenen tüm bileşiklerdeki karbonil grubu frekansının belirli oranlarda düşüş gösterdiği görülmektedir. Bu olgu ise bize sentezlerimizin başarılı bir şekilde gerçekleştirildiğinin bir diğer göstergesidir.

Sentez çalışmalarımızın başarılı bir şekilde gerçekleştirildiğinin bir diğer göstergesi de ICP-MS sonuçları olmuştur. Sentezi gerçekleştirilen bileşiklerin ICP-MS sonuçlarına bakıldığında tüm bileşiklerde belirli oranlarda gümüş iyonunun varlığı saptanmıştır.

TEŞEKKÜR(ACKNOWLEDGEMENT): Bu çalışma TÜBİTAK tarafından 114M933 nolu TÜBİTAK Araştırma projesi olarak desteklenmiş olan "*BAZI YENİ KATYONİK BOR İÇEREN İYONİK SIVILARIN SENTEZİ VE UYGULAMA ALANLARININ BELİRLENMESİ*" başlıklı projenin bir kısmını teşkil etmektedir. Bu nedenle Türkiye Bilimsel Araştırma Kurumu'na ve Mühendislik Araştırma Grubu personellerine vermiş oldukları destekten dolayı teşekkür ederiz. Ayrıca bu proje Düzce Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi laboratuvarlarında gerçekleştirildiğinden, ilgili birimlere verdikleri alt yapı desteğinden dolayı teşekkür ederiz.

5. KAYNAKLAR (REFERENCES)

- [1] Nelson, D.L., Cox, M.M., (2005). Lehninger Biyokimyanın Temelleri. *Palme Yayıncılık*, Ankara, 116, 118 s.
- [2] Kong, D.; Zhang, X.; Zhu, Q.; Xie, Y.; Xie, Y.; Zhou, X., (1998). Synthesis, characterization and antitumor activities of amino acid Schiff bases and their lanthanide complexes, *I. Zhongguo Yaowu Huaxue Zazhi*, 8: 245–249.
- [3] Şakıyan, İ., (1997). Mangan (III)'ün Bazı Amino Asitlerle Komplekslerinin Hazırlanması ve Yapılarının Aydınlatılması. Doktora Tezi, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara.
- [4] Sarı N., (1999). Bazı Heterosiklik Aldehitler ile Aminoasitlerden Yeni Schiff Bazlarının ve Cu(II), Ni(II) komplekslerinin Sentezlenmesi ve Yapılarının Aydınlatılması. Doktora Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara.
- [5] Pişkin, N., (2011). Yüksek Lisan Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara.
- [6] Khade, B.C., Deore, P.M., Arbad, B.R., (2010). Mixed-ligand complex formation of copper (II) with some aminoacids and Drug Dapsone. *International Journal of ChemTech Research*, 2(2), 1036-1041.
- [7] Köse, D.A., (2001). Bakır (II), Nikel (II), Kobalt (II) ve Çinko (II) Asetilsalisilatların Nikotinamid ve Dietilnikotinamid Komplekslerin Sentezi ve

- Yapılarının İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, *Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kars.
- [8] Choudhary, A., Sharma, R., Magar, M., (2011). Synthesis, characterization and antimicrobial activity of mixed ligand complexes of Co (II) and Cu (II) with N,O/S donor ligands and amino acids. *International Journal of Pharmacy and Pharmacology*, 1(6), 172-187.
- [9] D.A., Toprak, E., Kaşarcı, A., Avcı, E., Alp-Avcı, G., Şahin, O., Büyükgüngör, O., (2013). Synthesis, spectral, thermal studies of Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II)-glycinato complexes and investigation of their biological properties. Crystal Structure of $[Cu(\mu\text{-gly})_2(H_2O)]_n$. *Synthesis and Reactivity in Inorganic Chemistry*, Metal and Nano-Metal Chemistry.
- [10] Stanila, A., Nagy, Cs., Marcu, A., Cozma, D., Rusu, D., David, L., (2009). Spectroscopic investigations of new metallic complexes with leucine as ligand. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 267, 419-421.
- [11] Ikawa, M., Snell, E.E., (1954). Benzene Analogs of Pyridoxal. The Reactions of 4-Nitrosalicylaldehyde with Amino Acid. *J. Am. Chem Soc.*, 76:653-655.
- [12] Patil, A.R., Donde, K.J., Raut, S.S., Patil, V.R., Lokhande, R.S., (2012). Synthesis, characterization and biological activity of mixed ligand Co(II) complexes of schiff base 2-amino-4-nitrophenol-n-salicylidene with some amino acids. *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, 4(2), 1413-1425.
- [13] Bao, W., Wang, Z., Li, Y. J. (2003). Synthesis of Chiral Ionic Liquids from Natural Amino Acids. *Org. Chem.*, 68, 591– 593.
- [14] Tao, G., He, L., Liu, W., Xu, L., Xiong, W., Wang,T., (2006). Preparation, characterization and application of amino acid-based green ionic liquids. *Green Chemistry*, 8, 639–646.
- [15] İnal. G., (2013). Asit Çözeltisi İçinde Alüminyumun Korozyonunun Aminoasitlerle Kontrolü. Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara.
- [16] Topal, E., (2007). Bazı Aminoasitlerin Sulu Çözeltelerde Paslanmaz Çeliğin Korozyonu Üzerine İnhibitör Etkilerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara.