

**T.C.
MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**QUERCETİN(3,3',4',5,7-PENTAHİDROKSİFLAVON)'İN
BAKIR(II) VE ÇİNKO(II) KOMPLEKSLERİN
KARARLILIK SABİTLERİNİN TAYİNİ**

**Emre Tuğrul ERGÜZEL
(Kimya Öğretmeni)
(141100120030287)**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
ANALİTİK KİMYA PROGRAMI**

**DANIŞMAN
Prof. Dr. Hikmet SAVCI**

**2.DANIŞMAN
Doç. Dr. Recep KARADAĞ**

İSTANBUL 2006

ÖNSÖZ

Bu çalışmanın hazırlanmasında ve tüm aşamasında bilimsel bilgi, beceri ve deneyimleri ile her türlü desteği büyük bir özveri ile gösteren ve çok emeği geçen değerli danışmanlarım sayın Prof. Dr. Hikmet SAVCI ve sayın Doç. Dr. Recep KARADAĞ'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bilimsel düşünceleri, üstün bilgileri ve deneyimleri ile bu çalışmamda büyük destek ve yardımlarını gördüğüm sayın Prof. Dr. Emre DÖLEN ve sayın Prof. Dr. Adnan AYDIN'a teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmamın her aşamasında her zaman ilgi, destek, hoşgörü gösteren ve yardımlarını esirgemeyen araştırma görevlisi Çağlar DEMİRBAĞ'a teşekkür ederim.

Bu zaman zarfında Eczacılık Fakültesi Analitik Kimya Bölümündeki tüm hocalarıma yardım ve katkılarından dolayı teşekkür ederim.

Tez çalışmalarım boyunca teşvik edip, desteklerini benden esirgemeyen sevgili babam Doç. Dr. Mehmet Mehdi ERGÜZEL'e ve sevgili annem Nurten ERGÜZEL'e tüm kalbimle teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	SAYFA
ÖNSÖZ.....	I
İÇİNDEKİLER.....	II
ÖZET.....	IV
ABSTRACT.....	V
ŞEKİL LİSTESİ.....	VI
TABLO LİSTESİ	VII
BÖLÜM I. GİRİŞ VE AMAÇ.....	1
I.1. GİRİŞ	1
I.2. AMAÇ	3
BÖLÜM II. GENEL BÖLÜM.....	4
II.1. FLAVONOİDLER.....	4
II.1.1. Flavonoidlerin Genel Yapısı.....	4
II.1.2. Flavonoidlerin Sınıflandırılması.....	6
II.2. QUERCETİN.....	14
II.2.1. Quercetin Bileşiğinin Fiziksel Özellikleri.....	15
II.3. KOORDİNASYON BİLEŞİKLERİNİN OLUŞUMU VE KARARLILIĞI.....	16
II.3.1. Koordinasyon Bileşiklerinin Kararlılığı.....	16
II.3.2. Kararlılık Sabitleri.....	18
II.4. KARARLILIK SABİTLERİNİN TAYİNİNDE KULLANILAN POTANSİYOMETRİK YÖNTEMLER.....	20
II.4.1. Bjerrum Yöntemi.....	20
II.4.2. Calvin-Bjerrum Yöntemi.....	25
II.4.3 Irwing ve Rossotti Yöntemi.....	27
II.5. VERİLEN BİR pH'DA ORTAMDAKİ TÜRLERİN KONSANTRASYONLARININ HESAPLANMASI	33
II.6. KOŞULLU OLUŞUM SABİTLERİ	35

BÖLÜM III. TEZ ÇALIŞMALARI	43
III. 1. ARAŞTIRMA ARAÇLARI VE KİMYASALLARI.....	43
III.1.1. Kullanılan Cihazlar	43
III.1.2. Çalışmada Kullanılan Kimyasal Maddeler	43
III.2. YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	44
III.2.1. Protonlanma Sabitlerinin Tayini.....	44
III.2.2. Quercetinden Türeyen Türlerin Bağlı Bollukları.....	48
III.2.3. Metal Komplekslerinin Kararlılık Sabitlerinin Tayini....	48
III.2.3.1. Çalışma Yöntemi.....	48
III.2.3.2. Zn(II)-Quercetin Kompleksinin İncelenmesi.....	53
III.2.3.3. Cu(II)- Quercetin Kompleksinin İncelenmesi.....	60
BÖLÜM IV. TARTIŞMA VE DEĞERLENDİRME.....	67
KAYNAKLAR.....	69
ÖZGEÇMİŞ	

ÖZET

QUERCETİN (3,3',4',5,7-PENTAHİDROKSİFLAVON)'İN BAKIR(II) VE ÇİNKO(II) KOMPLEKSLERİN KARARLILIK SABİTLERİNİN TAYİNİ

Günümüzde çeşitli bitki çaylarının içerisinde bulunan quercetin; biyokimya, gıda kimyası, boya kimyası, tıp kimyası, boya endüstrisi ve kozmetik alanlarında kullanılmaktadır. Genellikle birçok bitkinin kök, gövde ve çiçeklerinde farklı flavonoidlerle birlikte bulunur.

Bu çalışmada, quercetinin mordan metalleri olarak bilinen bakır(II) ve çinko(II) ile oluşturduğu komplekslerin kararlılık sabitleri Calvin-Bjerrum ve Irving-Rossotti yöntemleri kullanılarak potansiyometrik yoldan tayin edildi. Quercetinin dissosiyasyon sabitleri potansiyometrik yöntemle $\log K_1 = 9,70$, $\log K_2 = 8,35$ olarak bulundu. Yine potansiyometrik olarak Irving-Rossotti metoduyla oluşum sabitleri ise $I = 0.00418$ 'de bakır(II) için $\bar{n} = 0,5$ için $\log K_1 = 13,95$, çinko(II) için $\bar{n} = 0,5$ için $\log K_1 = 7,92$, $\bar{n} = 1,5$ için $\log K_2 = 3,76$ olarak bulundu. Oluşan komplekslerin koşullu oluşum sabitleri hesaplandı ve buradan kompleksleşmenin ortaya çıktığı pH aralıkları bulundu.

Bakır(II) ve çinko(II) komplekslerinin bileşimleri ligand/metal = 2/1 olarak bulundu ve bunların yapıları tartışıldı.

Haziran 2006

Emre Tuğrul ERGÜZEL

ABSTRACT

DETERMINING STABILITY CONSTANTS OF QUERCETIN (3,3',4',5,7-PENTAHYDROXYFLAVON) COMPLEXES WITH ZINC (II) AND COPPER(II) BY POTENTIOMETRIC METHODS

Quercetin which is found in various kinds of herbal tea, is used in biochemistry, food chemistry, medicinal chemistry, dye industry, and cosmetics. It generally occurs with different kinds of flavonoids in roots, stems and blossoms of plants.

In this study, the stability constants of the zinc(II) and copper(II) complexes of quercetin were determined potentiometrically by using Calvin-Bjerrum and Irving Rossotti methods. The evaluated protonation constants of the ligand were found: $\log K_1 = 9,70$ and $\log K_2 = 8,35$. For the metal complexes, logarithms of the stability constants were found by Irving-Rossotti method: for copper complex : $\log K_1 = 13,95$ and for zinc complex: $\log K_1 = 7,92$, $\log K_2 = 3,76$ at $I = 0,00418$. Conditional formation constants for complexes are calculated and pH ranges that complexation occurred are found.

From the results, the components of apigenin/metal complexes are given 2/1 both Zn(II) and Cu(II).

2006 June

Emre Tuğrul ERGÜZEL

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>SAYFA NO</u>
Şekil I.1 Flavonoid grubunun genel yapısı.....	1
Şekil I.2 Quercetin bileşiğinin açık formülü.....	3
Şekil II.1 Quercetin'in etanol çözeltilisindeki IR spektrumu.....	14
Şekil II.2 Mineral Asidin Tek Başına Titrasyonuna İlişkin Eğri.....	29
Şekil II.3 Metal-EDTA Komplekslerinin Koşulu Oluşum Sabitlerinin pH'a Göre Değişimleri.....	38
Şekil III.1 Quercetin ve HClO ₄ 'ün Potansiyometrik Titrasyon Eğrileri.....	47
Şekil III.2 Quercetin'in $\bar{n}_A = f(\text{pH})$ Eğrisi.....	50
Şekil III.3 Çinko (II)- Quercetin Kompleksi İçin Potansiyometrik Titrasyon Eğrisi.....	57
Şekil III.4 Çinko (II)- Quercetin Kompleksi İçin $\bar{n}_L = f(\text{pL})$ Eğrisi.....	59
Şekil III.5 Çinko (II)- Quercetin Kompleksi İçin Koşullu Oluşum Eğrisi.....	59
Şekil III.6 Çinko (II)- Quercetin Kompleksinin Bağlı Bolluk Eğrisi.....	60
Şekil III.7 Bakır (II)-Quercetin Kompleksi İçin Potansiyometrik Titrasyon Eğrisi.....	63
Şekil III.8 Bakır (II)-Quercetin Kompleksi İçin $\bar{n}_L = f(\text{pL})$ Eğrisi.....	65
Şekil III.9 Bakır (II)-Quercetin Kompleksi İçin Koşulu Oluşum Eğrisi.....	65
Şekil III.10 Bakır (II)-Quercetin Kompleksinin Bağlı Bolluk Eğrisi.....	67
Şekil IV.1 Quercetin'in Zn(II) ve Cu(II) ile oluşturduğu kompleksin yapısı.....	65

TABLO LİSTESİ

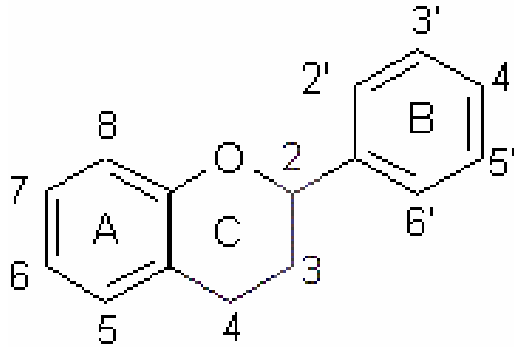
	<u>SAYFA NO</u>
Tablo III.1 Quercetin ve HClO ₄ 'ün Potansiyometrik Titrasyon Değerleri.....	45
Tablo III.2 Quercetin'in pH, \bar{n}_A Değerleri.....	49
Tablo III.3 Zn ²⁺ -Quercetin, Quercetin ve HClO ₄ 'ün Potansiyometrik Titrasyon Değerleri.....	55
Tablo III.4 Zn ²⁺ -Quercetin kompleksinin \bar{n}_L ve pL Değerleri.....	58
Tablo III.5 Cu ²⁺ - Quercetin, Quercetin ve HClO ₄ 'ün Potansiyometrik Titrasyon Değerleri.....	61
Tablo III.6 Cu ²⁺ -Quercetin kompleksinin \bar{n}_L ve pL Değerleri.....	64
Tablo IV.1 Quercetin ve metallerle oluşturduğu komplekslerin oluşum sabitleri.....	66

BÖLÜM I

GİRİŞ VE AMAÇ

I.1. GİRİŞ

Flavonoidler polifenollerin doğal yollardan oluşan en büyük gruplarından biridir. Bir çok bitkide bulunurlar. Antioksidan, antimikrobiyal, antiviral ve antibakteriyel özelliklere sahiptirler [1]. Doğal olarak bitkilerin gövdelerinde, yapraklarında, kabuklarında, köklerinde ve özellikle çiçeklerinde bulunurlar [2-4]. Flavonoidler yeşil bitkilerin çoğunda bulunduğundan, bitki ekstratlarıyla yapılan çalışmaların çoğunda sık sık karşılaşılır. Bu nedenle flavonoidler kimyacı, biyokimyacı, biyolojici ve bitkilerle ilgilenen diğer bilim adamlarının ilgi alanına girer. Flavonoidlerin temelini oluşturan “flavan çekirdeği” (Şekil I.1) dir.



Şekil I.1: Flavonoid grubunun genel yapısı

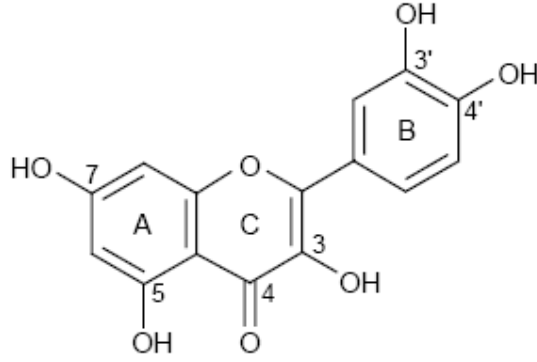
Suda eser miktarda çözülebilen bioflavonoidler sınıfına ait Quercetin (3,3',4',5,7-pentahidroksiflavon) ,yenebilir meyve ve sebzeler dahil bir çok bitkide bulunmaktadır. Kırmızı şarap, greyfurt, soğan, elma, siyah çay, ve az miktarlarda yapraklı yeşil sebzelerde ve fasulyede bulunur. Quercetin bağışıklık hücrelerinde histaminin açığa çıkmasının engellenmesine yardımcı olur. Quercetin sebze ve meyvelerde bulunan bir bitkisel maddedir. En önemli görevi; metabolizmayı hızlandırmaktır. Bu sayede vücudunuzdaki yağları yakıyor ve toksinlerden arınmamızı sağlıyor. Elmalara, soğan, ahududu, yaban mersini, kırmızı yaban mersini, kiraz, brokoli ve lifleri olan yeşillikler iyi birer quercetin kaynağıdır. Quercetin, antioksidan özellikleri olan bir bitki pigmentidir. Bu pigment, kötü kolesterolün okside olmasını önleyebilir ve hücrelerin kansere dönüşmesini geciktirebilir. Ayrıca quercetin adlı madde çok güçlü bir antioksidan olup kolesterolü düşürmekte, kalp hastalıkları ve akciğer kanseri riskini azaltmaktadır. Quercetin'in bir antioksidan madde olduğu ve akciğerleri ve solunum yollarını sigara ve kirli havanın etkilerinden korumaya yardımcı olduğu saptanmıştır.

Quercetin alerji ve astım tedavisi için de genellikle tavsiye edilmektedir. Aynı zamanda Quercetin, vücuttaki hücreleri serbest radikallerin zararlarından da korumaktadır.

Flavonoid tüketiminin artması ile koroner kalp hastalığı görülmesi arasında ters bir ilişki vardır [53]. Japonya'da yürütülen bir çalışmada quercetin alımının artmasıyla plazma total kolesterol ve LDL-kolesterol konsantrasyonlarının azaldığı görülmüştür. Finlandiya'daki bir başka çalışmada ise quercetin'den zengin elma ve soğan tüketimi arttığında koroner mortalite azalmış olarak bulunmuştur[54].

Günümüzde kırmızı şarap, greyfurt, soğan, elma, siyah çay, ve az miktarlarda yapraklı yeşil sebzelerde ve fasulyede çeşitli bitki çaylarının içinde bulunan quercetin flavonoidlerin flavon grubunda olup, biyokimya, gıda kimyası , tıp ve ilaç yapımı alanlarında kullanılmaktadır [5-9]. Genellikle bir çok bitkide farklı flavonoidlerle birlikte bulunur.

Bu çalışmada quercetinin Cu(II) ve Zn(II) iyonları ile vermiş oldukları komplekslerin kararlılık sabitleri Calvin-Bjerrum ve Irwing Rosotti yöntemiyle tayin edilmiştir. Bu çalışmanın konusunu oluşturan quercetinin açık formülü (Şekil I.2)dir.



Şekil I.2: Quercetin bileşiğinin açık formülü

Quercetin bitki çayları olarak bilinen bitkilerin gövdelerinde yapraklarında, elma (*malus domestica*), greyfurt (*citrus paradisi*), soğan (*allium cepa*), ahududu (*rubus idaeus*), yaban mersini (*vaccinium*), kırmızı yaban mersini, kiraz (*prunus avium*), brokoli (*brassica oleracea italica*), fasulye (*phaseolus vulgaris*), ve lifleri olan yeşilliklerde ve saplarında bulunur. Bu bitki çayları eczacılığın değişik alanlarında, gıda kimyasında ve biyokimyada kullanılmaktadır.

I.2. AMAÇ

Toksit ve kanserojen olmayan quercetinini aynı nitelikteki metallere vermiş oldukları komplekslerin kararlılık sabitlerinin tayini amaçlanmıştır. Bu çalışmada quercetin ligandının Cu(II) ve Zn(II) metal iyonları ile oluşturacağı kompleksleşmelerin oluşum sabitleri incelenmiştir.

Quercetin-Zn(II) ve Quercetin-Cu(II) kompleksleri tekstil boyacılığında farklı renkler oluşturmak ve sabit kılmak için kullanılır [6,10]. Çalışmalar dioksan-su çözücü ortamında ve iyonik şiddet $I = 0,00418$ M koşullarında gerçekleştirilmiştir. Söz konusu koşullar altında serbest ligandın asitlik sabitleri ve adı geçen metal iyonları ile oluşturacağı komplekslerin toplam oluşum sabitleri tayin edilmiştir. Çalışmalar potansiyometrik titrasyon yöntemi ile gerçekleştirilmiştir.

BÖLÜM II

GENEL BÖLÜM

II.1. FLAVONOİDLER

Flavonoidler polifenollerin doğal yollardan oluşan en büyük gruplarından biridir. Doğal olarak bitkilerin gövdelerinde, yapraklarında, kabuklarında, çiçeklerinde ve köklerinde bulunurlar. Flavonoidler hemen hemen yeşil bitkilerin tamamında bulunduğundan, bitki ekstraktlarıyla yapılan çalışmaların çoğunda sık sık karşılaşılır. Bu nedenle flavonoidler kimyacı, biyokimyacı, biyolojici ve bitkilerle ilgilenen diğer bilim adamlarının ilgi alanına girer [3].

Flavonoidlerin insan sağlığına bir çok olumlu tesirleri olduğu belirlenmiştir. Antioksidan[11], antiviral [1], antimutagenik [12], iltihap önleyici [13], antikanser[14], kolesterol düşürücü [15], antibakteriyel [16] ve antialerjik [17] özelliklere sahiptirler. Ayrıca kalp-damar hastalıklarını önleyerek kalp krizi riskini azaltıcı yönde tesir eder [18]. Bu etkilerin genellikle flavonoidlerin antioksidan özelliğiyle ilgili olduğu belirlenmiştir.

Flavonoidler doğal boyarmaddelerdir. Kullanımları çok eskilere dayanır. Mısır'da bulunan 4. ve 12. yüzyıldan kalma yün ipek gibi arkeolojik tekstil ürünlerinde flavonoidlere rastlanılmıştır [19]. Tekstil ürünleri geniş yüzey alanlarıyla ve mikropların gelişmesi için gerekli olan nemi absorbe ettiklerinden dolayı mikropların üremesi için uygun ortam olmalarıyla bilinir. Doğal fiberler protein (keratin) ve selüloz vs.

içermelerinden dolayı bakterilerin gelişimi ve çoğalması için gerekli olan nem, oksijen, besin ve sıcaklık gibi temel şartları bulundurlar. Bu bazen istenmeyen koku, dermal (deriyle ilgili) enfeksiyon, ürün bozunması, alerjik tepkiler ve diğer ilgili hastalıklara neden olur [20]. Bu nedenlerden dolayı, tekstil ürünlerinin antimikrobiyal etkilere sahip olacak şekilde geliştirilmesi gereklidir. Şu ana kadar antimikrobiyal özelliklere sahip bazı tekstil materyalleri geliştirilmiştir [21]. Ancak şu ana kadar ki çalışmaların tamamında çevre ve sağlık problemlerine yol açan sentetik ve bozunmayan kimyasal bileşikler kullanılmıştır.

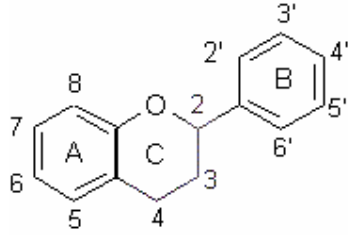
Son zamanlarda kullanımı artan doğal boyaların tıbbi birtakım özellikleri, yapıları ve koruyucu özellikleri son zamanlarda daha da ön plana çıkmaya başlamıştır. Boya ekstrasyonu için kullanılan bitkilerin çoğu antimikrobiyal aktiviteye sahiptir [22]. *Punica granatum* ve diğer çoğu doğal boyanın büyük miktarda tanin içermelerinden dolayı potansiyel antimikrobiyal madde olduğu belirlenmiştir. Bunun yanı sıra bir çok doğal boya içeren bitkilerin antibakteriyel ve antifungal olduğu belirlenmiştir [23-25]. Şu ana kadar yapılan çalışmalar bu tür boyaların *Candida rugosa*, *Staphylococcus aureus* ve diğer ilaçlara karşı dirençli bakterilere etkili olduğunu göstermiştir. Çalışmalar doğal boyaların yalnızca çözelti halinde değil, tekstil üzerine uygulandıktan sonra da antibakteriyel özelliklerini muhafaza ettiklerini göstermiştir [26]. Bu nedenle doğal boya olarak kullanılan flavonoidler battaniye, çarşaf, çocuk giysileri gibi bakteri bulundurmaya uygun tüm tekstil ürünlerine antibakteriyel özellikler katacaktır.

Şu anda 4000'in üzerinde flavonoid türü belirlenmiştir [27]. Ancak son yıllarda flavonoidlerle ilgili yapılan çalışmalara paralel olarak, bilinen flavonoidlerin sayısı da artmaktadır. "The Handbook of Natural Flavonoids" kitabında bilinen 6467 flavonoidin yapısı, formülü, referansları ve biyolojik aktiviteleriyle ilgili bilgiler verilmiştir [28-30]. Bu flavonoidler başlıca üzüm çekirdeğinde (*Vitis vinifera*) bulunan proantocynaidinler, turunçgillerde (*citrus*) bulunan flavanonlar (örneğin naringenin), soğan (*Basaliye allium cepaonionoiqnon*) ve diğer sebzelerde bulunan flavonoller (örneğin quercetin), yeşil çayda (*Camellia sinensis*) bulunan catechinler, yaban mersininde (*Vaccinium myrtillus*) bulunan antocyanosidler ve soya fasülyesinde (*Soja phaseolus vulgaris*) bulunan isoflavonlardır[31]. Flavonoidler bitkilerde genellikle glikozitleri halinde bulunur [32,33].

II.1.1. Flavonoidlerin Genel Yapısı

Bitkilerde, flavonoid aglikonları bir çok yapı formlarında bulunur. Bunların tamamının temel yapısında $C_6-C_3-C_6$ konfigürasyonunda dizilmiş 15 karbon atomu vardır. Bu konfigürasyonda iki aromatik halka, üçüncü bir halka oluşacak ya da oluşmayacak tarzda birbirine üçlü bir karbon birimiyle bağlanmışlardır. Kolaylık olması açısından halkalar A, B ve C olarak adlandırılır. Bu karbon atomlarının her biri bir numaralandırma sistemiyle numaralanır. A ve C halkaları için normal rakamlar kullanılırken, B halkası için “üslü” rakamlar kullanılır.

Aşağıda flavonoidlerin temelini oluşturan bir “flavan çekirdeği” görülmektedir. Tüm flavonoid yapılarına baktığınızda bunu veya bunun bir varyasyonunu görürsünüz.

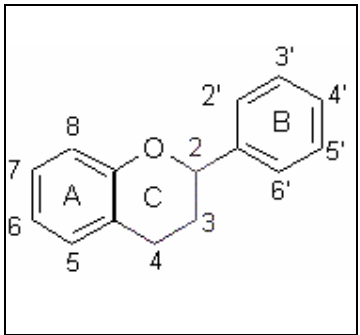
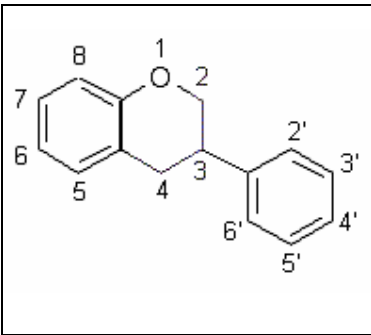
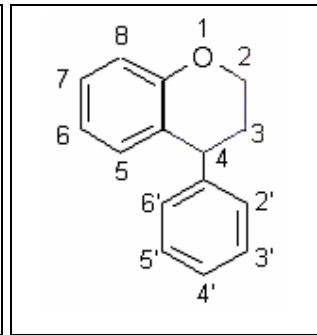
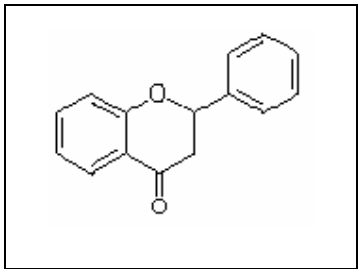
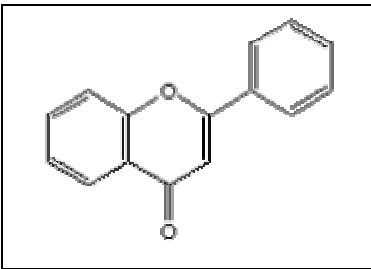
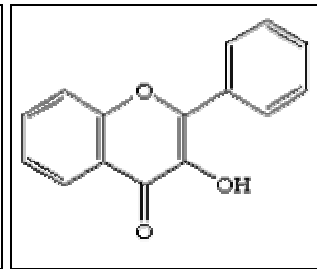
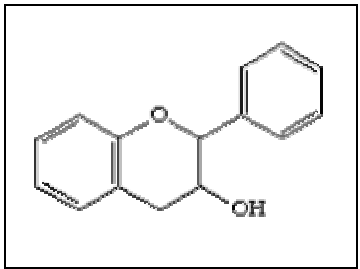
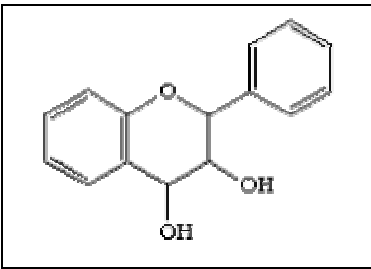
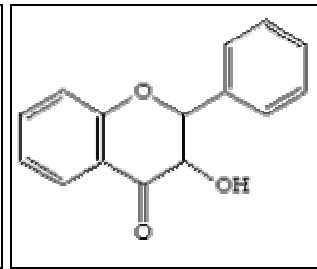
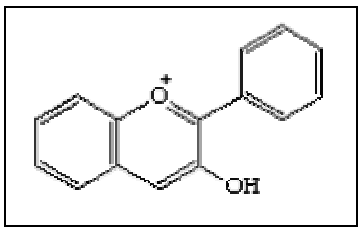
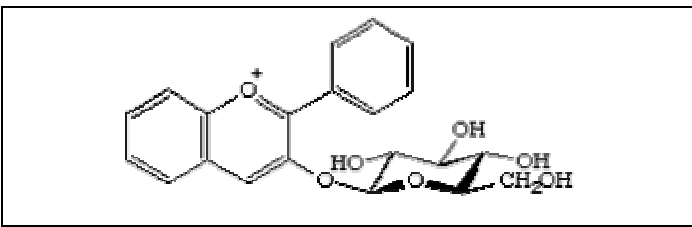


Bu kimyasal yapı haritasında, her bir açığı bir karbon atomunu gösterir. Noktalar arasındaki çizgiler bitişik atomlar arasındaki kimyasal bağları gösterir. ‘A’ ve ‘B’ halkalarının her biri altı karbon atomunun aromatik halka denilen özel bir yapı oluşturacak şekilde bağlanmasından meydana gelmiştir. Her bir noktanın yanındaki sayılar bu yapıdaki “pozisyonlar” olarak adlandırılır. Her bir pozisyonda, fonksiyonel gruplar denilen spesifik küçük atom gruplarının bağlanabileceği bir karbon atomu vardır. A halkası ve B halkası birbirine “üçlü-karbon köprüsü” ile iliştilmiştir (gölgeli alan). Bir oksijen atomu boyunca olan bu eğri köprü ‘C’ halkasını oluşturur [3].

II.1.2. Flavonoidlerin Sınıflandırılması

Farklı sınıflardaki flavonoid yapılarının arasında çok küçük farklar vardır. Aşağıda farklı sınıflardaki sekiz flavonoidin temel yapıları gösterilmiştir [34]. Bu

sınıfların her birinin yapı dışında da bazı farklılıkları vardır. Her bir sınıfın temel iskeletleri gösterilmiştir.

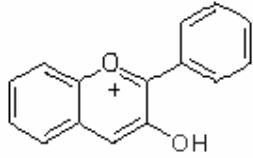
		
flavan	isoflavan	neoflavan
		
flavanon	flavon	flavonol
		
flavan-3-ol	flavan-3,4-diol	dihydroflavonol
		
anthocyanidin	Anthocyanin	

Anthocyanidin ve Anthocyanin

Bu moleküller flavan çekirdeğine çok benzerler. Bir farkı; üzerindeki oksijenin pozitif yüklü olması ve C halkasında ikili bağın olmasıdır. –OH gruplarının, şeker gruplarının ve diğer fonksiyonel grupların sayısına ve pozisyonlarının değişkenliğine göre çok farklı türde anthocyanidin ve anthocyanin vardır. Bunların bazıları başka flavonoid moleküllerinin de bağlı olması nedeniyle oldukça komplike yapıya sahiptirler. Flavonoidlerin bu sınıfı; bazı bitkilere koyu kırmızı, mavi ve mor renk veren pigmentlere sahiptir. Bunların çoğu antioksidandır [34].

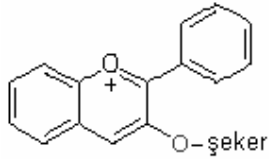
Anthocyanidin ([aglikon](#))

Bu türde bağlanmış bir şeker yoktur. Ancak C halkasında –OH grubu vardır. Bir çok anthocyanidin hem 'A' hem de 'B' halkalarında –OH grupları vardır [34].

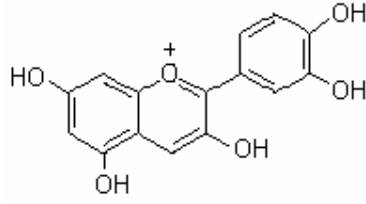


Anthocyanin ([glikozit](#))

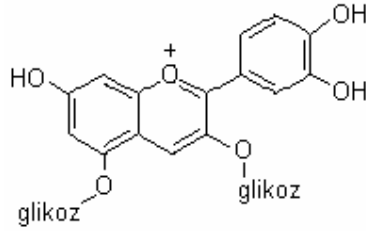
Bu iskelette C halkasındaki –OH grubu bir (veya daha fazla) şeker molekülüyle yer değiştirmiştir. Bazı anthocyaninler, diğer C halkalarına da şeker grupları bağlanmış haldedir.



Cyanidin olarak bilinen özel bir tür anthocyanidin aglikonudur.. Temel anthocyanidin iskeletine ek olarak 5, 7, 4' ve 5' pozisyonlarına bağlı dört tane daha –OH grubu vardır. *Cyanidin*; Üzüm (*Vitis vinifera*) , Yaban mersini (*Vaccinium myrtillus*), Çay üzümü (*Vaccinium*), Siyah kiraz (*Prunus serotina*), kakao tozu (*cocoa*) ve diğer bir çok tıbbi bitki ve gıda maddelerinde bulunur.



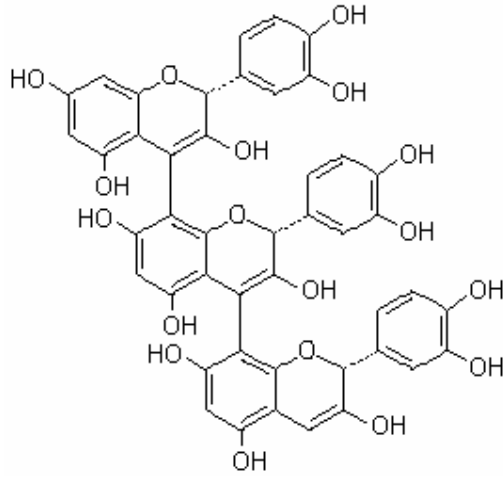
Aşağıdaki molekül *Cyanin* olarak bilinen cyanidin'in glikozitidir. *Cyanidin* molekülünden farkı 3 ve 5 pozisyonlarında –OH grupları yerine glikoz moleküllerinin olmasıdır. Mürver ağacı (*Sambucus nigra*) ve cyanidin içeren bitkilerin çoğunda bulunur [34].



Proanthocyanidin

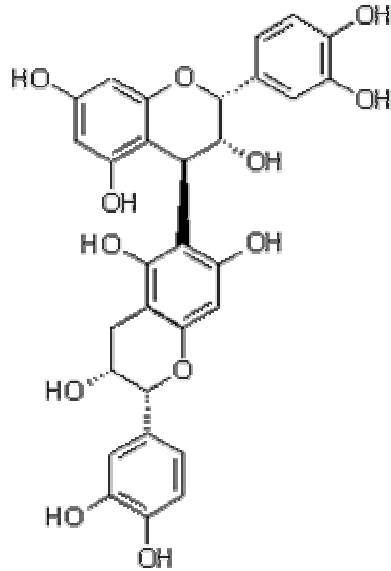
Önemli antioksidanlardan olan bu grup flavanoller olarak bilinen çoklu anthocyanidin-benzer moleküllerden oluşan polimerleri içerir. Bunlar proanthocyanidinler olarak adlandırılırlar, çünkü, eğer asitle parçalanırlarsa, proanthocyanidinler *Cyanidin* gibi anthocyanidinler verirler. İki ile on arasında veya daha fazla altbirim içeren Proanthocyanidin polimerler tanımlanmıştır. Oligomeric proanthocyanidinler (OPCs) suda çözünür ve kısa zincirli polimerlerdir. Proanthocyanidinlerden bazen “condensed tanin” olarak bahsedilir. Kırmızı şarap çoğu kompleks proanthocyanidinleri (üzüm zarı ve çekirdeklerinden ekstrat edilen) içerir. Bunlar yaban mersini (*Vaccinium myrtillus*), böğürtlen (*Rubus fruticosus*), çilek (*Fragaria recsa*), mürver ağacı (*Sambucus nigra*) ve diğer kırmızı/mavi/mor renkli bitkilerde de bulunur.

Aşağıdaki molekül birbirine bağlı üç alt birimden meydana gelen bir proanthocyanidin'dir. Gölge alan bir alt birimi gösterir ki bu *Catechin* olarak bilinen bir flavanoldur. Bu proanthocyanidin, *Procyanidin C2* olarak adlandırılır



Aşağıdaki molekül bir *Procyanidin B5* dir. *Procyanidin C2* 'nin yapısıyla karşılaştırıldığında yanlardan bağlanmış iki alt birim içerdiği görülür.

Daha kompleks olan proanthocyanidin'lerin bazıları her iki yandan bağlanmış alt birimler içerir. Bazı fitokimyacılar daha büyük ve kompleks maddelerin de olduğunu ifade etmektedir. Örneğin yıllanmış kırmızı şarapta elliden fazla bu türde bağlı alt birimler vardır [34].

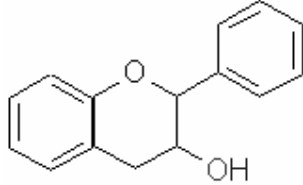


Flavanol

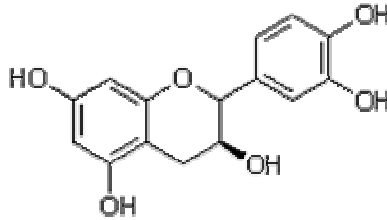
Flavan-3-ol bileşiği temel flavan iskeletine 3 pozisyonunda -OH grubunun bağlanmasıyla meydana gelmiştir. Flavan-3-ol'ler proanthocyanidin'lerin alt

birimleridir. Bunların yapıları anthocyanidin'lere çok benzer ancak oksijen atomunda pozitif yük yoktur ve C halkasında çift bağ yoktur.

Bu bir temel flavan-3-ol iskeletidir. C halkasında 3 pozisyonuna –OH grubu bağlanmış olan bir flavan çekirdeğidir.



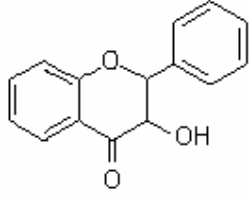
Aşağıdaki molekül çoğu bitkide bulunan yaygın bir flavan-3-ol olup *Catechin* olarak bilinir. Yeşil çayda (*Camellia sinensis*), Kakao tozunda (*cocoa*), Kırmızı şarapta, Yaban mersininde (*Vaccinium myrtillus*), Mayıs çiçeğinde (*Leonurus cardiaca*) ve diğer bitkilerde bulunur. Üstte verilen *Procyanidin C2* gibi proanthocyanidin polimerlerin yaygın bir altbirimidir. *Catechin*' den tek farkı –OH grubunun uzaysal oryantasyonudur [34].



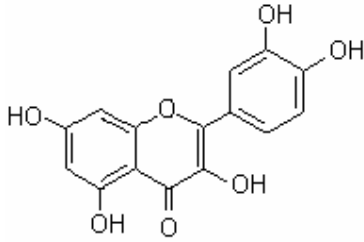
Flavonol

Flavonollerin molekül yapısında pozisyon 4'te çift bağlı-oksijen atomu vardır. Ancak flavanol'lere benzer şekilde pozisyon 3'te –OH grupları içerdiklerinden dolayı isminde hala "-ol" eki vardır. Fakat yapılarında çift bağlı-oksijen atomu içermeleri onları "flavones" grubuna da benzetmelerini sağlamaktadır.

Bu şekil pozisyon 3'te –OH grubu olan ve pozisyon 4'te =O olan temel bir flavonol iskeletidir. Flavanol'lerden farkı C halkasında 2 ve 3 nolu karbonlar arasında ikili bağın olmasıdır.



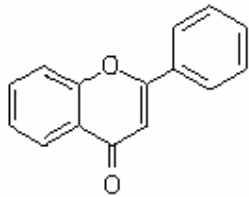
Bu molekül *Quercetin* olarak bilinen yaygın bir flavonol'dür. Diyet ürünlerinde, bir çok bitki ve gıda maddesinde en çok bulunan flavonoldür. Soğan (*Basaliye allium cepaonionoignon*) özellikle *Quercetin*'ce çok zengindir. Antioksidan etkileri kanıtlanmıştır [34].



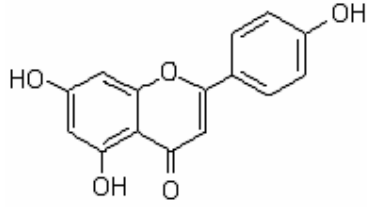
Flavon

Flavon'lar flavonol'lere benzerler. Yalnızca "-ol" ekleri yoktur. Yani ana halkada pozisyon 3'te -OH grubu yoktur.

Aşağıdaki molekül pozisyon 4'te =O ve 2 ve 3 no'lu karbonlarda ikili bağ içeren temel bir flavon iskeletidir.

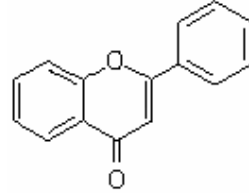
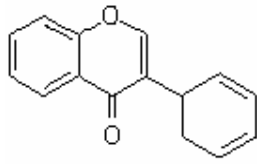


Apigenin, olarak bilinen bir flavon, 5, 7 ve 4' pozisyonlara -OH grubu eklenmiştir. Çoğu tıbbi bitkide ve kereviz (*Fructus opii graveolentis*) gibi yiyeceklerde bulunan yaygın bir flavonoid'tir. Diğer bir flavon ise tatlı kırmızı biberde (*Fructus copsisii*) bulunan luteolin'dir [34].



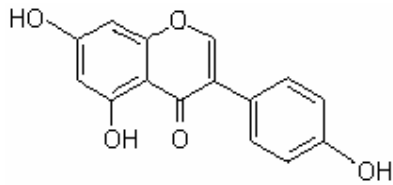
Isoflavon

Isoflavon'ler (isoflavonoidler olarak da bilinmektedir.) flavon'lere çok benzerler. Tek farkları B halkasının C halkasında pozisyon 2'ye bağlanmış olmasıdır.

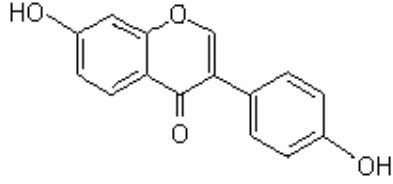


Sol taraftaki şekil B halkasının merkez halkadaki pozisyon 2'ye bağlandığı temel flavon iskeletidir. Sağdaki şekil ise bir isoflavon iskeletidir. Görüldüğü gibi bir flavon iskeletiyle tamamıyla aynıdır fakat B halkası pozisyon 3'e bağlanmıştır.

Aşağıdaki molekül *Genistein* olarak bilinen isoflavon'dur. Kırmızı yoncada (*Trifolium pratense*), kaba yonca (*Medicago sativa*), soya ve diğer baklagillerde (*Leguminosae*) bulunur. Temel isoflavon iskeletine ek olarak 5, 7 ve 4' pozisyonlarına –OH grupları bağlanmıştır. *Genistein* göğüs, prostat ve kalın bağırsak kanserlerine karşı koruyucudur.



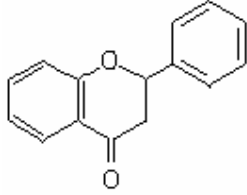
Bu isoflavon, *Daidzein* olarak bilinir ve *Genistein'* e çok benzer. Tek farkı, pozisyon 5'te –OH grubunun eksikliğidir. *Genistein* 'in bulunduğu bitki türlerinde bulunur ve aynı etkileri gösterir. Bu isoflavon'ların her ikisi de iltihap önleyici, kalp-koruyucu ve hafif antioksidan aktivitelere sahiptir [34].



Flavanon

Bir flavon yapısından 2 ve 3 nolu karbonlardan ikili bağları kaldırdığımızda bir flavanon elde edersiniz. Yani flavanonlarda 2 ve 3 nolu karbonlar arasında tıpkı temel flavan çekirdek yapısında olduğu gibi tekli bağ vardır.

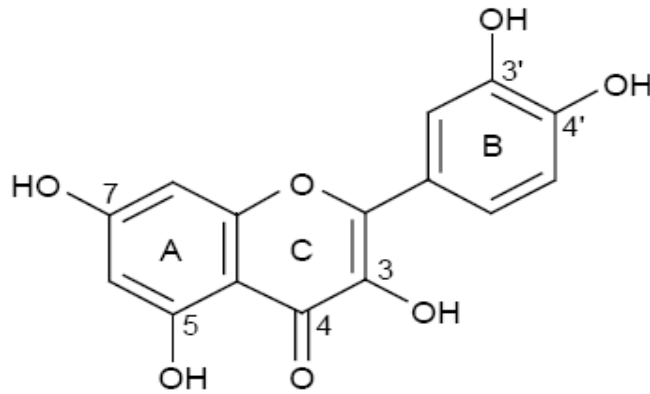
Temel flavanon iskeletinin =O grubunu alması, onu bir "-on" yapmaktadır. Çoğu flavanon'lar turunçgillerde glycoside olarak ; örneğin, hesperitin (aglikon) ve hesperidin (glikozit) olarak naringeninle birlikte bulunmaktadır [35].



II.2. QUERCETİN

Quercetin, (3,3',4',5,7-pentahidroksflavon) olarak adlandırılır. Flavonoidlerin flavon grubundadır. Yapısında 3,3',4' ve 5,7 pozisyonlarında -OH grubu bağlıdır .

Yapısal formülü aşağıdaki gibidir.



Quercetin, biyokimya, gıda kimyası ve boya kimyası alanlarında kullanılmaktadır. Genellikle bir çok bitkide farklı flavonoidlerle birlikte bulunur [5,6,36].

II.2.1. Quercetin Bileşiminin Fiziksel Özellikleri

Formülü	:	$C_{15}H_{10}O_7$
Molekül Ağırlığı	:	302,24 g/mol
İçeriği	:	% 65,19 C, % 3,34 H ve % 37,06 O
Saflığı	:	$\geq 95\%$
Erime noktası	:	314 °C
uv maksimum	:	258, 375 nm (etanol)
Görünümü	:	Hardal sarısı renkte katı toz
Çözünürlüğü	:	Alkolde çözünür. Suda hemen hemen hiç çözünmez. Asetik asit çözeltisinde yoğun sarı renk vererek çözünür.
Saklama Koşulları	:	Güneş ışığından koruyarak +4 °C'de saklanmalıdır [37].

Flavon bileşiklerin antioksidan potansiyellere sahip oldukları bilinir ve geniş bir kullanım alanları vardır [11,18,38,39]. Quercetin bir flavon bileşiği olup doğada bitki çayları olarak bilinen bitkilerin yapraklarında, çiçeklerinde ve saplarında bulunur [3,4]. Bu bitki çayları eczacılığın değişik alanlarında [40,41], gıda kimyasında [5] ve biyokimyada [36] kullanılmaktadır. Quercetin aynı zamanda doğal bir sarı boya ekstraktı olarak kullanılmaktadır ki, bu ekstraktın haslıkları (ışık, yıkanma, ter, sürtünme, aşınma) yüksektir [6]. Yine tekstil elyafının sarı renklerinin yapılan analizlerinde Quercetin ya yalnız yada başka boyar maddelerle birlikte bulunur. Quercetin (3,3',4',5,7-pentahidroksiflavon), yenebilir meyve ve sebzeler dahil bir çok bitkide bulunmaktadır. Kırmızı şarap, greyfurt, soğan, elma, siyah çay, ve az miktarlarda yapraklı yeşil sebzelerde ve fasulyede bulunur. Quercetin bağışıklık hücrelerinde histaminin açığa çıkmasının engellenmesine yardımcı olur. Quercetin sebze ve meyvelerde bulunan bir bitkisel maddedir. En önemli görevi; metabolizmayı hızlandırmaktır. Bu sayede vücudunuzdaki yağları yakıyor ve toksinlerden arınmamızı sağlıyor. Elmalar, soğan, ahududu, yaban mersini, kırmızı yaban mersini, kiraz, brokoli

ve lifleri olan yeşillikler iyi birer quercetin kaynağıdır. Quercetin, antioksidan özellikleri olan bir bitki pigmentidir. Bu pigment, kötü kolesterolün okside olmasını önleyebilir ve hücrelerin kansere dönüşmesini geciktirebilir. Ayrıca quercetin adlı madde çok güçlü bir antioksidan olup kolesterolü düşürmekte, kalp hastalıkları ve akciğer kanseri riskini azaltmaktadır. Quercetin'in bir antioksidan madde olduğu ve akciğerleri ve solunum yollarını sigara ve kirli havanın etkilerinden korumaya yardımcı olduğu saptanmıştır.

Quercetin alerji ve astım tedavisi için de genellikle tavsiye edilmektedir. Aynı zamanda Quercetin, vücuttaki hücreleri serbest radikallerin zararlarından da korumaktadır.

Flavonoid tüketiminin artması ile koroner kalp hastalığı görülmesi arasında ters bir ilişki vardır [53]. Japonya'da yürütülen bir çalışmada quercetin alımının artmasıyla plazma total kolesterol ve LDL-kolesterol konsantrasyonlarının azaldığı görülmüştür. Finlandiya'daki bir başka çalışmada ise quercetin'den zengin elma ve soğan tüketimi arttığında koroner mortalite azalmış olarak bulunmuştur[54].

Günümüzde kırmızı şarap, greyfurt, soğan, elma, siyah çay, ve az miktarlarda yapraklı yeşil sebzelerde ve fasulyede çeşitli bitki çaylarının içinde bulunan quercetin flavonoidlerin flavon grubunda olup, biyokimya, gıda kimyası , tıp ve ilaç yapımı alanlarında kullanılmaktadır [5-9]. Genellikle bir çok bitkide farklı flavonoidlerle birlikte bulunur.

II.3. KOORDİNASYON BİLEŞİKLERİNİN OLUŞUMU VE KARARLILIĞI

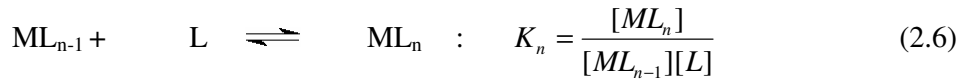
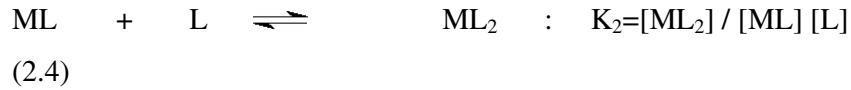
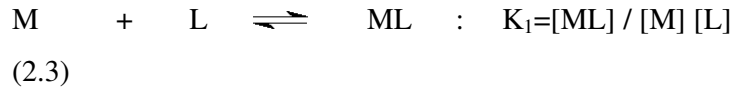
II.3.1. Koordinasyon Bileşiklerinin Kararlılığı

Koordinasyon bileşiklerinin kararlı oluşları, ortamın pH değerine ve metal iyonun büyüklüğüne bağlıdır. Metal iyonlarının elektrofil (elektron almaya müsait), ligand iyonlarının ise nükleofil (elektron vermeye müsait) olması nedeni ile nükleofil atomlar protona bağlı olunca, elektron verebilme özelliği zayıflar.

oluşum sabiti olmak üzere pK_a nın $\log K$ ya karşı veya K_n son dissosiyasyon sabiti olmak üzere pK_n in $\log K$ ya karşı grafiği çizildiğinde genellikle bir doğru elde edilir.

II.3.2. Kararlılık Sabitleri

Koordinasyon bileşiklerinin oluşumu ve dissosiyasyonu sırasında poliprotik asitlerde olduğu gibi birbirini izleyen dengeler vardır. M, koordinasyon sayısı n olan merkez metal iyonu, L de monodentat bir ligand olmak üzere; kompleks oluşumu ile ilgili basamakları ve her bir basamağın denge sabitini aşağıdaki biçimde gösterilebilir:



Burada her bir basamağı belirleyen $K_1, K_2, K_3, \dots, K_n$ denge sabitlerine ara basamak oluşum veya kararlılık sabitleri adı verilir. Buna göre ML_n kompleksi için stokiyometrik kararlılık sabiti;

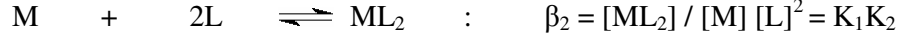
$${}^c K_n = \frac{[ML_n]}{[ML_{n-1}][L]}$$

(2.7)

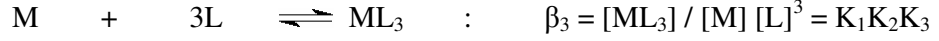
olur. Kompleks oluşumundaki denge ilişkileri başka bir biçimde de gösterilebilir:



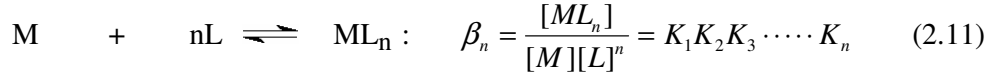
(2.8)



(2.9)



(2.10)



Burada kompleks oluşumunun basamaklarını belirleyen $\beta_1, \beta_2, \beta_3, \dots, \beta_n$ denge sabitlerine **toplam oluşum sabitleri** veya **kararlılık sabitleri** adı verilir. Bazı durumlarda dengesinin konumunun bir biçimde belirtilmesi daha kullanışlıdır. Toplam oluşum sabiti β_i ile ara basamak oluşum sabiti K_i arasındaki ilişki aşağıdaki genel bağıntı ile verilir:

$$B_k = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot \dots \quad K_k = \prod_{i=1}^{i=k} K_i$$

(2.12)

Buna göre metal kompleksi için toplam kararlılık sabiti;

$${}^c\beta_n = {}^cK_1 \cdot {}^cK_2 \cdot {}^cK_3 \cdot \dots \cdot {}^cK_n$$

(2.13)

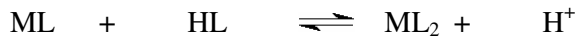
olur. Buradaki adı geçen sabitler aktivitelere göre belirtilmiş olduklarından gerçek veya termodinamik sabitlerdir. Konsantrasyonlara göre belirlenen görünür sabitlerden bunlara geçebilmek için aktivite katsayılarını göz önüne almak gereklidir. Kararlılık

sabitlerinin belirlenmesi ile ilgili ölçümler ancak sulu çözeltilerde veya su içeren karışık çözeltilerde yapılabilir. Seyreltik çözeltilerde aktiviteler yerine konsantrasyonlar alınabilirse de ideal durumda sapma 0,001 M çözeltilerde bile oldukça büyüktür. Bu hataları önlemek için, KNO₃, KClO₄ gibi kompleks oluşturmeyen tuzlar yardımı ile iyonik kuvvet sabit tutulur. Böylece aktivite katsayılarının gerçek değeri bilinmemekle birlikte sabit kabul edilebilir. Bu yolla iyonik kuvveti sabit tutulan çözeltilerden görünür kararlılık sabitleri tayin edilebilir. Buradan, aktivite katsayılarının bire eşit olduğu sonsuz seyreltiklikteki kararlılık sabitleri ekstrapolasyonla bulunabilir. Genellikle aynı deneme koşullarında elde edilen görünür kararlılık sabitlerinin karşılaştırılması benzer sistemlerin bağıl kararlılıkları hakkında yeterli bilgi verdiği için görünür kararlılık sabitlerinin hesaplanması ile yetinilir.

II.4. KARARLILIK SABİTLERİNİN TAYİNİNDE KULLANILAN POTANSİYOMETRİK YÖNTEMLER

II.4.1. Bjerrum Yöntemi

Kelat oluşumu, bir veya daha fazla sayıdaki zayıf asit protonunun ayrılması veya baz konsantrasyonundaki bir azalma ile birlikte yürür. Kelat yapıcı maddelerin asit biçimleri ile metal iyonlarının kelat oluşturması sonucunda ortamdaki hidrojen iyonu konsantrasyonu artar, yani pH azalır. Metallerin belirli bir kelat yapıcı ile birleşme eğiliminin fazlalığı pH daki düşmenin büyüklüğüyle elele gider.

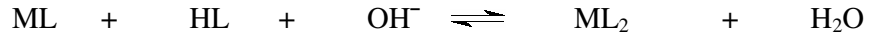
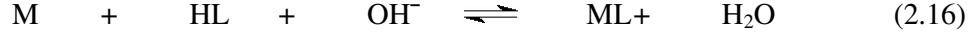


(2.15)

Ortamın pH değişimi gözlenerek kelatlaşma veya kompleksleşme çabuk ve basit bir yöntemle belirlenebilir. Aynı zamanda bu yöntemle belirlenebilir. Aynı zamanda bu yöntemle bir kelat yapıcı ile birleşen çok sayıda metalin bağıl kompleksleşme eğilimleri

saptanabildiği gibi sulu çözeltilerde nicel ölçümler yapılabilir ve kararlılık sabitleri de tayin edilebilir.

Uygulamada metal iyonu ve ligand karışımları bir bazla potansiyometrik olarak titre edilerek reaksiyonun gidişi izlenir:



(2.17)

Harcanan baz miktarı oluşan kelat miktarıyla eşdeğerdedir. Titrasyon çoğu kez bir çökelti oluşmasıyla sona erer. Buna karşılık hidrofilyk grup içeren kelatların oluşumunda çökelti ortaya çıkmaz ve böyle durumlarda karışımın titrasyon eğrisinin ligandın titrasyon eğrisine göre alçalması kelatlaşma için en doyurucu nitel ve nicel sonuçları verir.

Kararlılık sabitlerinin potansiyometrik yöntemle tayini ilk kez BJERRUM tarafından ortaya atılmıştır [46]. BJERRUM herhangi bir durumda çözeltide bulunan her bir metal iyonu başına bağılı donör grupların (ligandların) ortalama sayısını (\bar{n}) ile göstermiştir. Buna göre (\bar{n}) oluşum derecesi,

$$\bar{n} = \frac{\text{Kompleksleşen Ligandın Toplam Konsantrasyonu}}{\text{Toplam metal konsantrasyonu}} \quad (2.18)$$

$$\bar{n} = \frac{\text{Kompleksleşen ligand}}{T_M}$$

(2.19)

$$\bar{n} = \frac{T_L - [\text{serbest ligand}]}{T_M} = \frac{T_L - [L]}{T_M} \quad (2.20)$$

olarak yazılabilir. Burada:

T_L = Ortamda bulunan ligand türlerinin toplam konsantrasyonu

T_M = Ortamda bulunan bütün metal türlerinin toplam konsantrasyonu

L = Serbest ligand konsantrasyonudur.

Serbest ligand konsantrasyonu başlangıçtaki toplam ligand konsantrasyonundan kompleksleşen ligand konsantrasyonu çıkartılarak doğrudan bulunabilir. Çözeltide bulunan iyon türlerinin tümünü göz önüne alarak,

$$\bar{n} = \frac{[ML] + 2[ML_2] + \dots + N[ML_N]}{[M] + [ML] + [ML_2] + \dots + [ML_N]} = \frac{\sum_{n=1}^{n=N} n[ML_n]}{M + \sum_{n=1}^{n=N} [ML_n]} \quad (2.21)$$

yazılabilir. Burada N metalin koordinasyon sayısı ve n ara basamak sayısıdır. Bu formüldeki ML, ML₂ değerleri yerine ara basamak kararlılık sabiti ifadelerinden bulunan değerler konulursa,

$$\bar{n} = \frac{K_2[L] + 2K_1K_2[L]^2 + \dots + NK_1K_2 \dots K_n[L]^N}{1 + K_1[L] + K_1K_2[L]^2 + \dots + K_1K_2 \dots K_n[L]^n} \quad (2.22)$$

$$\bar{n} = \frac{\sum_{n=1}^{n=N} nK_n[L]^n}{1 + \sum K_n[L]^n}$$

(2.23)

denklemini ele geçer. Bu denklem BJERRUM tarafından **oluşum fonksiyonu** olarak adlandırılmıştır. Böylece oluşum sabitlerinin tayini, N tane denklemin çözümüne indirgenir. Uygulamada bu çözüm grafik yoldan yapılır. Oluşum fonksiyonu, toplam kararlılık sabitleri kullanılarak,

$$\bar{n} = \frac{\beta_1[L] + 2\beta_2[L]^2 + \dots + N\beta_n[L]^n}{1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \dots + \beta_n[L]^n}$$

(2.24)

$$\bar{n} = \frac{\sum_{n=1}^{n=N} n\beta_n[L]^n}{[M] + \sum_{n=1}^{n=N} \beta_n[L]^n}$$

biçiminde de yazılabilir.

Bir sistemin kararlılık sabitlerinin grafiksel yoldan bulunması için uygulamada $pL = \log(1/L) = -\log [L]$ alınarak $\bar{n} = f(pL)$ grafiği çizilir. Bu grafiğe **oluşum eğrisi** adı verilir. Oluşum eğrisinin çiziminden sonra sabitlerin bulunması için iki yol izlenebilir:

- 1) $\bar{n} = n - 1/2$ olduğu noktada ortamdaki ML_{n-1} ve ML_n türlerinin miktarlarının eşit olduğu olgusuna dayanılarak bütün yarın \bar{n} değerleri için ligand konsantrasyonunun tersi alınır:

$$k_n = \left(\frac{1}{L}\right)\bar{n} = n - \frac{1}{2} \quad \text{veya} \quad k_n = (pL)\bar{n} = n - \frac{1}{2}$$

(2.25)

Bu durum aşağıdaki gibi açıklanabilir.

Bağlı olan bir grubun ayrılma eğilimi, halen bağlı bulunan grupların sayısı olan n ile doğru orantılı, yeni bir grubun bağlanma eğilimi ise doldurulmamış yerlerin $(N - n)$ sayısı ile orantılıdır. Böylece, birbirini izleyen iki sabit arasındaki oran,

$$\frac{k_n}{k_{n+1}} = \left(\frac{n+1}{n}\right) \cdot \left(\frac{N-n+1}{N-n}\right)$$

(2.26)

şeklinde gösterilebilir. Başka bir deyimle, birbirini izleyen iki oluşum sabiti arasındaki oran halen bağlı bulunan grupların bağlı sayısı $n / (n + 1)$ ile ters ve doldurulmamış yerlerin bağlı sayısı olan $(N - n + 1) / (N - n)$ ile doğru orantılıdır.

BJERRUM ardışık iki oluşum sabiti arasındaki oranın ifadesine x yayılma faktörünü (spreading factor) sokmuştur:

$$\frac{k_n}{k_{n+1}} = \frac{(n+1)(N-n+1)}{n(N-n)} \cdot x^2$$

(2.27)

Yayıma faktörünün bire eşit olduğu durumda ardışık oluşum sabitleri arasındaki oran istatistik koşullarca önceden belirlenene tam uyar. Yayıma faktörü birden büyük olduğu zaman oluşum sabitleri arasında daha büyük bir fark vardır. $N=2$ olduğu basit durumda,

$$k_1 / k_2 = 4 x^2$$

(2.28)

olur. K = toplam fonksiyonun denge sabiti olmak üzere ortalama sabit,

$$k = (k_1 \cdot k_2)^{1/2} = K^{1/2}$$

(2.29)

$$k_1 = 2 x k$$

(2.30)

$$k_2 = k / 2x$$

(2.31)

olur. k_1 ve k_2 nin bu değerleri $N = 2$ alınarak genel oluşum fonksiyonundan (Formül – 2.22) yerine konulursa,

$$\bar{n} = \frac{2xk(L) + 2k^2(L)^2}{1 + 2xk(L) + k^2(L)^2}$$

(2.32)

elde edilir. $\bar{n} = 1$ için

$$k = 1 / (L)$$

(2.33)

olur. BJERRUM bunun genel durumda N in herhangi bir değeri için geçerli olduğunu göstermiştir. Böylece “**ortalama sabit**” veya toplam sabit K nın N inci dereceden kökü,

oluşma derecesi $n/N = 0,5$ olduğunda serbest ligand konsantrasyonunun tersine eşittir. Uygulamada yayılma faktörü x 'e önem vermeden \bar{n} 'in $\log 1/L$ veya pH ye karşı grafiği çizilir ve $\log K$ değerleri grafikten doğrudan okunur.

$\bar{n} = 1/2$ için (Formül 2.22) ile (Formül 2.26) den

$$k_1(L) + \frac{3[k_1(L)]^2}{4x^2} = 1$$

(2.34)

bulunur ve x , $k_1(L)$ ye oranla çok büyük olduğundan ikinci terim ihmal edilerek,

$$k_1 = 1/(L)$$

(2.35)

elde edilir $\bar{n} = 3/2$ durumunda ise (Formül 2.31) ve (Formül 2.32) den,

$$k_2(L) - \frac{3}{4x^2[k_2(L)]} = 1$$

(2.36)

ve gene x 'in büyük değerleri için,

$$k_2 = 1 / (L) \tag{2.37}$$

bulunur. Böylece, k_1 ve k_2 ile (L) arasındaki ilişki x 'in değerlerine bağlıdır ve yalnız x 'in çok büyük olduğu durumlarda çözüm basittir. (Formül 2.35 ve 2.37). Bu koşullar altında k_1 ve k_2 , k durumunda olduğu gibi \bar{n} nin $1/(L)$ veya pL ye karşı çizilen eğrisinden grafik yolla tayin edilebilir.

Genel olarak,

$$k_n = \left(\frac{1}{(L)} \right) \bar{n} = n - \frac{1}{2} \quad (2.38)$$

yazılabilir.

Çeşitli araştırmacılar tarafından bu yöntem geliştirilerek ve değiştirilerek uygulanmıştır. CALVIN ve WILSON suda çözünmeyen veya az çözünen kelat yapıcılar durumunda % 50 dioksan içeren sulu çözeltilerde cam elektrotla ölçüm yapmışlardır. Daha sonra böyle ortamlardaki ölçümlerin en fazla 0,3 pH birimi hata ile olabileceği gösterilmiştir [47].

II.4.2. Calvin-Bjerrum Yöntemi

Komplekslerin kararlılık sabitlerinin potansiyometrik yoldan tayinine ilişkin BJERRUM yöntemi CALVIN ve WILSON tarafından değişik bir biçimde uygulanmıştır. BJERRUM yöntemi ligandın asit biçiminin veya tuzunun bir kez tek başına bir kez de metal iyonu varlığında standart baz çözelti ile titrasyonu üzerine temellenir. Elde edilen titrasyon eğrileri yardımıyla n ve pL değerleri hesaplanır. Ligandın veya tuzunun yeterli kuvvette asit olmaması veya tuzunun elde edilememesi gibi durumlarda yöntem başarısızlığa uğrar. Buna karşılık CALVIN ve WILSON titrasyonlardan önce ortama belirli ve bilinen miktarda standart asit çözeltisi katılması yöntemini getirmişlerdir [47]. Bu yöntem % 50 dioksan içeren ortamlarda 3-n-propilsal isilaldehid, trifluoroasetilaseton ve 2-hidroksi-1-naftaldehid'in bakır(II) komplekslerinin kararlılık sabitlerinin tayinine uygulamışlardır.

CALVIN-BJERRUM yöntemi olarak adlandırılan bu yöntem FREISER ve çalışma arkadaşları tarafından birden fazla asidik veya bazik grup içeren kelat yapıcılara uygulanabilecek biçimde geliştirilerek genelleştirilmiştir [48]. Örneğin 8-hidroksikinolin gibi zayıf bir asit grubuna ek olarak bir bazik grup içeren maddeler durumunda protonlanmış azotun asit sabiti K_{NH} ve fenol grubunun asit sabiti de K_{OH} alınarak aşağıdaki bağıntılar yazılabilir.



$$T_M = M^{2+} + ML^+ + ML_2 \quad (2.40)$$

$$T_{HL} = H_2L^+ + HL^+ + L^- + ML^+ + 2ML_2 \quad (2.41)$$

$$2M^{2+} + ML^+ + H^+ + Na^+ = ClO_4^- + L^- + OH^- \quad (2.42)$$

$$ClO_4^- = A + 2T_M \quad (2.43)$$

Burada T_M = toplam metal konsantrasyonu T_{HL} = toplam ligand konsantrasyonu; A = katılan asit aşırısıdır. Denklemlerdeki ClO_4^- iyonu asidin perklorat asidi olarak katılmasında ve metallerin perklorat tuzlarının kullanılmasından kaynaklanmaktadır. Bu bağıntılardan metal iyonuna bağlı ortalama ligand sayısını veren \bar{n} ve serbest ligand konsantrasyonu,

$$\bar{n} = \frac{1}{T_M} \left[T_{HL} - S \left(\frac{K_{NH} + H^+}{K_{NH} + 2H^+} \right) \right] \quad (2.44)$$

$$L^- = \frac{S \cdot K_{NH} \cdot K_{OH}}{H^+ (K_{NH} + 2H^+)} \quad (2.45)$$

olarak elde edilir. Burada,

$$S = T_{HL} + A - Na^+ + OH^- + H^+ \quad (2.46)$$

dır. Bu hesaplamalar herhangi bir değişikliğe gerek olmaksızın üç değerlikli metal iyonları için de uygulanabilir. 8-hidroksikinolin-sülfonik asit gibi bir zayıf ve bir kuvvetli asit grubu yanında bir bazik grup içeren maddeler için aynı denklemler,

$$S = 2T_{HL} + A - Na^+ + OH^- - H^+ \quad (2.47)$$

alınarak uygulanabilir. Ara basamak kararlılık sabitleri olan K_1 ve K_2 , $\bar{n} = f(pL)$ grafiğinden $\bar{n} = 1/2$ ve $\bar{n} = 3/2$ değerleri için elde edilir. FREISER ve çalışma arkadaşları bu yöntemi kullanarak % 50 dioksan içeren ortamlarda 8-hidroksikinolinin çeşitli metallerle oluşturduğu komplekslerin kararlılık sabitlerini tayin etmişlerdir. Tayinlerdeki olası hata kaynağının bazı metal iyonlarının hidrolizlenmesi olduğu belirtilmektedir.

II.4.3. Irwing ve Rossotti Yöntemi

IRWING ve ROSSOTTI metal komplekslerinin stabilite tayini yöntemini daha da geliştirmişlerdir [49]. Proton ligand kompleksi için oluşum derecesi,

$$\bar{n}_A = \frac{\text{LigandaBağlıToplamProtonKonsantrasyonu}}{\text{SerbestLigandKonsantrasyonu}}$$

(2.48)

$$\bar{n}_A = \frac{T_H - [H]}{T_L - \bar{n} T_M}$$

(2.49)

yazılabilir. Burada T_H = disosiyasyon olabilen toplam hidrojen (proton) konsantrasyonu ve $[H]$ = Serbest proton konsantrasyonudur.

Bu bağıntıdan,

$$\text{Serbest ligand konsantrasyonu} = T_L - \bar{n} T_M = \frac{T_H - [H]}{\bar{n}_A} \quad (2.50)$$

Olarak bulunur. Bu değer (2.20) da yerine konularak metal-ligand kompleksinin oluşum derecesi için,

$$\bar{n} = \frac{T_L - \frac{T_H - [H]}{\bar{n}_A}}{T_M}$$

(2.51)

bağıntısı elde edilir. Proton-ligand kompleksinin oluşum derecesi için metal-ligand kompleksininkine benzer biçimde,

$$\bar{n}_A = \frac{\sum_{j=1}^{j=J} J[LH_j]}{\sum_{j=0}^{j=J} [LH_j]} = \frac{\sum_j C_{\beta_j} H_{[H]}^j}{\sum C_{\beta_j} H_{[H]}^j}$$

(2.52)

yazılabilir. Bunların sonucu olarak metale bağlı olmayan ligand konsantrasyonu, Serbest ligand konsantrasyonu = $T_L - \bar{n} T_M$

$$= [L] \sum_{j=0}^{j=J} C_{\beta_j} H_{[H]}^j ; (\beta_0 = 1) \quad (2.53)$$

olur ve buradan

$$pL = \log \frac{\sum_{j=0}^{j=J} C_{\beta_j} H_{[H]}^j}{T_L - \bar{n} T_M}$$

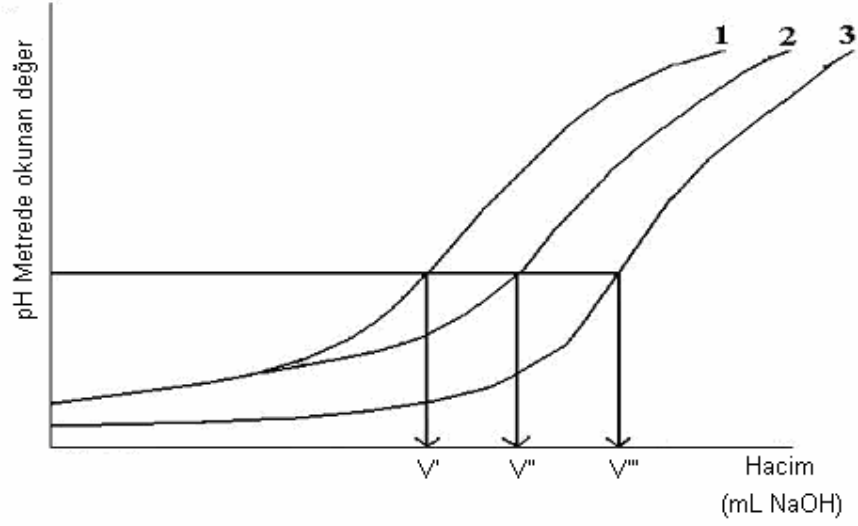
(2.54)

T_H değerini genel olarak ele alalım. Toplam konsantrasyonu T_L olan ve HyL biçiminde disosiyasyon olabilir hidrojen taşıyan yeterli miktarda liganda E konsantrasyonunda mineral asit katılırsa disosiyasyon olabilen proton konsantrasyonu $E + yTL$ olur*. Ortama Na^+ sodyum iyonu konsantrasyonu verecek kadar alkali olarak $NaOH$ katıldığında toplam asitlik,

* Amonyak veya etilendiamin gibi ligandlar için $y=0$; glisin, oksin, asetilaseton veya salisilaldehid gibi ligandlar için $y = 1$; oksalik asit veya EDTA disodyum tuzu gibi ligandlar için de $y = 2$ 'dir.

$$TH = E + yT_L - Na + [OH] \quad (2.55)$$

olur. Hidrolizden kaynaklanan son terim genellikle ötekilerin yanında ihmal edilebilir. \bar{n}_A , \bar{n} ve pL değerlerinin (2.49), (2.51) ve (2.54) denklemlerinden hesaplanması için [H] değerinin duyarlı olarak bilinmesi gereklidir. Burada iki güçlük ortaya çıkar.



Şekil II.2 : Eğri-1 : Tek başına mineral asit; Eğri 2 : Mineral asit ve Ligand; Eğri 3 : Mineral asit, ligand ve metal. Üç eğrinin birbirine göre bağıl konumları ligandın doğasına bağlıdır.

1) Değerler, metal varken veya yokken mineral asit ve ligand için tek bir pH titrasyon eğrisinden alındığında, asidin çok olması durumunda Na ve [OH] ihmal edilebilir ve burada $E \gg T_L$ olduğundan $[H] \approx E$ elde edilir. Hesaplanan $T_H - [H]$ değeri [H] daki küçük hatalara büyük oranda bağımlıdır. Aşağıdaki yöntem bu güçlüğü büyük oranda üstesinden gelir. Mineral asidin tek başına titrasyonuna ilişkin;

Eğri-1 üzerindeki noktalar,

$$[H]' = E' + [OH]' + Na' \quad (2.56)$$

bağıntısıyla verilir. Mineral asit ve ligand karışımının titrasyonuna ilişkin Eğri-2 üzerindeki noktalar (2.49) denkleminde bulunan,

$$[H]'' = E'' + [OH]'' - Na'' + yT_L'' - \bar{n}_A T_L'' \quad (2.57)$$

bağıntısı ile belirlidir. Her iki çözelti için pH-metrede okunan değer (B ordinatı) aynı olduğundan $\{H\}' = \{H\}''$ ve $\{OH\}' = \{OH\}''$ dir. Ver aynı iyonik kuvvetteki çözeltiler için $\{H\}' = \{H\}''$ ve $\{OH\}' = \{OH\}''$ alınabilir. Bu durumda,

$$\bar{n}_A'' = \frac{(E'' - E') - (Na'' - Na') + yT_L''}{T_L''} \quad (2.58)$$

olur. Her iki titrasyon için başlangıç hacmi V^0 , mineral asit konsantrasyonu E^0 ve toplam ligand konsantrasyonu T_L^0 aynıysa ve Na' ile Na'' noktalarına ulaşmak için N konsantrasyonunda v' ve v'' hacimlerinde alkali katılmışsa; $E' = v''N / (V^0 + v'')$; $T_L' = V^0 T_L^0 / (V^0 + v')$ ve $T_L'' = V^0 T_L^0 / (V^0 + v'')$ olacağından (2.58) bağıntısından,

$$\bar{n}_A = \left\{ yT_L^0 + \frac{(v' - v'')(N + E^0)}{(V^0 + v')} \right\} / T_L^0 \quad (2.59)$$

ve $N \gg E^0$ ve $V^0 \gg v'$ olması durumunda da,

$$\bar{n}_A = \left\{ yT_L^0 + \frac{(v' - v'')N}{V^0} \right\} / T_L^0 \quad (2.59a)$$

bağıntısı elde edilir. \bar{n}_A değerleri (2.59) veya (2.59a) bağıntılarından kolaylıkla hesaplanır.

2) Diğer bir güçlük (2.52) denkleminde ligand-proton kararlılık sabitlerinin

hesaplanmasında ortaya çıkar. Bu sabitlerden j değerini elde edebilmek için en az j tane birbirinden farklı \bar{n}_A değeri bilinmelidir [49]. Bunların bilinmesi her durumda karşılık olan [H] değerlerinin bilinmesini gerektirir. Sulu çözeltilerde, pH-metre p{H} değeri bilinen tampon çözeltiler kullanılarak ayarlandığından,

$$-\log \{H\} = p \{H\} = B \quad (2.60)$$

dir. Burada B = pH-metrede okunan değerdir. VAN UTTERT ve HAAS daha genel bir bağıntı vermişlerdir [50].

$$-\log (H) = B + \log (f) + \log U_H^0 \quad (2.61)$$

Burada f= hidrojen iyonunun aynı sıcaklık ve iyonik kuvvetteki çözücü karışımındaki aktiflik katsayısı ve U_H^0 = sıfır iyonik kuvvet için düzeltmedir. Bu ağıntı su ve su-dioksan karışımları için eşit oranda geçerlidir; saf etanol için de kullanılabilir [51]. Su için $U_H^0 = 1$ ve birim aktiflik katsayısında (H)=1/antilog B dir. Genel durumda 1/antilog B = [H]f U_H^0 değerleri (2.52) deki daha güç belirlenebilen [H] değerleri yerine konulursa proton ligand kararlılık sabitlerinin değeri pK_j^H ile gösterilen **pratik sabitler**'e dönüşür. Pratik sabitler stokiyometrik sabitlerle,

$$C_{K_j^H} = f U_H^0 pK_j^H \quad (2.62)$$

$$C_{\beta_j^H} = (f U_H^0)^j pK_j^H \quad (2.63)$$

Bağıntılarıyla ilişkilidir. $\log f U_H^0$ değeri bilinen hidrojen iyonu konsatrasyonlarındaki çözeltiler kullanılarak p[H] nın B'ye karşı değişim doğrusundan grafiksel olarak bulunur ve pratik sabitlerinin stokiyometrik sabitlere dönüştürülmesinde kullanılır.

Mineral asit, ligand ve metal iyonu karışımının titrasyonunu gösteren 3 eğrisi üzerindeki herhangi bir nokta için

$$[H]''' = E'' - yT_L'' - [OH]''' - Na''' - N_A''' - n_A''' T_L''' - n_A''' n''' T_M''' \quad (2.64)$$

yazılabilir. PH-metrede okunan değer B ve bu çözeltinin iyonik kuvveti (2.57) dekinin aynı ise 2 eğrisi üzerindeki aynı B ordinatına sahip bir nokta için $[H]''' = [H]'''$, $[OH]''' = [OH]'''$ ve $\bar{n}_A'' = \bar{n}_A'''$ olur. Böylece,

$$\bar{n} = (E'' - E''') + (T_L'' + T_L''')(y - \bar{n}) - (na'' - Na''')/\bar{n}_A'' T_M''' \quad (2.65)$$

olur. Başlangıç hacimleri V^0 , asit' konsantrasyonları E^0 , her iki çözeltideki ligand konsantrasyonu birbirine eşit olup T_L^0 ise ve Na'' ve Na''' noktalarına ulaşmak için konsantrasyonu N olan alkaliden v'' ve v''' hacimlerinde katılmışsa,

$$\bar{n}''' = (v''' - v'')N + E^0 + T_L^0(y - \bar{n}_A)/(V^0 + v'')\bar{n}_A'' T_M \quad (2.66)$$

elde edilir. $N \gg E^0$ ve $V^0 \gg v''$ olması durumunda (2.66) bağıntısı aşağıdaki biçimi alır.

$$\bar{n}''' = (v''' - v'')N / V^0 \bar{n}_A'' T_M \quad (2.66a)$$

(2.59)-(2.66) veya (2.59a)-(2.66a) denklemleri kullanılarak yapılan hesaplamalarda önemseneyecek oranda büyük metre okuması B yardımıyla (2.59) denkleminde bulunabilir ve \bar{n} bir fark yoktur. \bar{n}_A değerleri her bir pH- değerleri de karşılık olan hidrojen iyonu aktivitesi veya konsantrasyonu kesin olarak bilinmeksizin pH-metre okumalarından doğrudan hesaplanabilir.(2.54) denkleminde pL nin hesaplanması $[H]$ nin bilinmesini gerektirir fakat basit bir dönüşümle,

$$pL = \log \left\{ \sum_{j=0}^{j=J} \frac{C_{\beta_j} H}{(fU_H^0)^j} ([H] fU_H^0) / (T_L - \bar{n} T_M) \right\} \quad (2.67)$$

$$= \log \left\{ \sum_{j=0}^{j=J} p_{\beta_j} H (1/\text{antilog } B)^j / T_L - \bar{n} T_M \right\} \quad (2.54a)$$

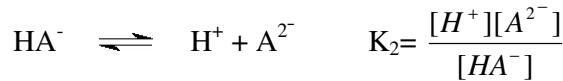
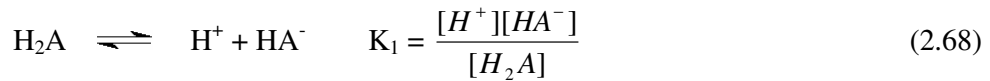
elde edilir. Böylece (2.54) denklemi aynı olarak kalmakla birlikte (i) [H] yerine 1/antilog B değerleri geçmiş, (ii) pratik toplam kararlılık sabitleri $p_{\beta_j} H$ (daha önce ligand-proton kompleksleri için elde edilmiş) stokiyometrik $C_{\beta_j} H$ sabitleri yerine kullanılmıştır.

\bar{n} ve bunlara karşılık olan pL değerleri elde edildikten sonra metal-ligand sistemi için oluşum eğrisi çizilip ${}^c K_n$ değerleri çeşitli yöntemlerle hesaplanabilir.

II.5. VERİLEN BİR pH'DA ORTAMDAKİ TÜRLERİN KONSANTRASYONLARININ HESAPLANMASI

Pek çok durumda, $[H^+]$ veya ana türün konsantrasyonunun hesaplanması tam gerçeği yansıtmayabilir. Bir asit-baz indikatörünün iki biçiminin bağlı konsantrasyonlarının bulunması, bir tamponunun iyonik kuvvetinin değişimi veya kompleks oluşturan bir reaktifin çözültideki çeşitli türlerinin bağlı konsantrasyonlarının hesaplanmaları gerekebilir.

Bir diprotik asit durumunda çözültideki dengeler;



(2.69)

dir. Ortamda bulunan türler H_2A , HA^- , A^{2-} ve bunların mol fraksiyonları α_0 , α_1 , α_2 olsun. Asidin toplam konsantrasyonu,

$$C_T = [H_2A] + [HA^-] + [A^{2-}] \quad (2.70)$$

dur. $[HA^-]$ ve $[A^{2-}]$ (2.71) ve (2.72) den hesaplanarak (2.73) de yerine konursa,

$$C_T = [H_2A] + \frac{K_1[H_2A]}{[H^+]} + \frac{K_1K_2[H_2A]}{[H^+]^2} \quad (2.71)$$

olur. Bu durumda $[H_2A]$ nin mol fraksiyonu,

$$\alpha_0 = \frac{[H_2A]}{C_T} = \frac{[H^+]^2}{[H^+]^2 + K_1[H^+] + K_1K_2} \quad (2.72)$$

$[HA^-]$ nin mol fraksiyonu,

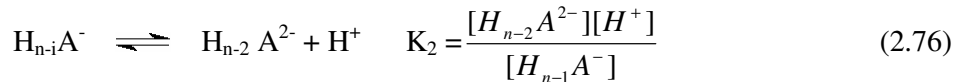
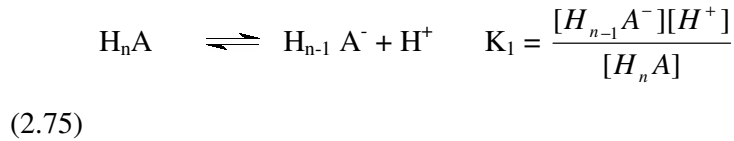
$$\alpha_1 = \frac{[HA^-]}{C_T} = \frac{K_1[H^+]}{[H^+]^2 + K_1[H^+] + K_1K_2} \quad (2.73)$$

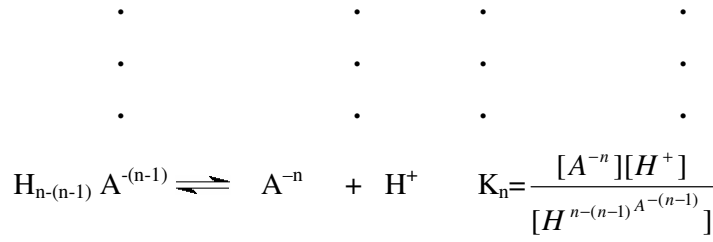
$[A^{2-}]$ nin mol fraksiyonu,

$$\alpha_2 = \frac{[A^{2-}]}{C_T} = \frac{K_1K_2}{[H^+]^2 + K_1[H^+] + K_1K_2} \quad (2.74)$$

olur.

Bir poliprotik asit durumunda ise,





(2.77)

dir. H_nA asidinin toplam konsantrasyonu ortamdaki türlerin konsantrasyonları toplamıdır :

$$C_T = [H_nA] + [H_{n-1}A^-] + \dots + [HA^{-n+1}] + [A^{-n}]$$

(2.78)

Her bir türü K_1, K_2, \dots, K_n (2.75; 2.76; 2.77) cinsinden yazarsak (2.72) formülündeki payda,

$$[H^+]^n + K_1 [H^+]^{n-1} + K_1 K_2 [H^+]^{n-2} + \dots + K_1 K_2 \dots K_n$$

(2.79)

biçimi alır.

O halde, $[H_nA]$ nın mol fraksiyonu,

$$\alpha_0 = \frac{[H_nA]}{C_T} = \frac{[H^+]^n}{[H^+]^n + K_1 [H^+]^{n-1} + K_1 K_2 [H^+]^{n-2} + \dots + K_1 K_2 \dots K_n}$$

(2.79)

$[H_{n-1}A^-]$ nın mol fraksiyonu,

$$\alpha_1 = \frac{[H_{n-1}A^-]}{C_T} = \frac{K_1 [H^+]^{n-1}}{[H^+]^n + K_1 [H^+]^{n-1} + K_1 K_2 [H^+]^{n-2} + \dots + K_1 K_2 \dots K_n}$$

(2.80)

$[H_{n-2}A^{2-}]$ nın mol fraksiyonu,

$$\alpha_2 = \frac{[H_{n-2}A^{2-}]}{C_T} = \frac{K_1 K_2 [H^+]^{n-2}}{[H^+]^n + K_1 [H^+]^{n-1} + K_1 K_2 [H^+]^{n-2} + \dots + K_1 K_2 \dots K_n}$$

(2.81)

ve $[A^{-n}]$ nın mol fraksiyonu,

$$\alpha_n = \frac{[A^{-n}]}{C_T} = \frac{K_1 K_2 \dots K_n}{[H^+]^n + K_1 [H^+]^{n-1} + K_1 K_2 [H^+]^{n-2} + \dots + K_1 K_2 \dots K_n} \quad (2.82)$$

olarak bulunur.

Her bir tür için $\alpha=f(\text{pH})$ grafiği çizilerek, belirli bir pH değerinde türlerin bağıl bolluklarını izlemek mümkün olur.

II.6. KOŞULLU OLUŞUM SABİTLERİ

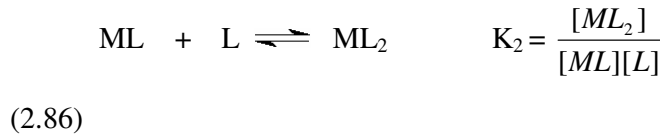
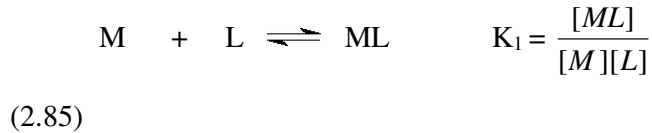
Bir kompleksleşme reaksiyonunda, çözeltilde ligandan farklı olarak, metal iyonu ile kompleks oluşturabilecek bir başka iyonun veya maddenin varlığı durumunda, metal-ligand kompleksinin oluşum sabiti reaksiyon hakkında yeterli fikir vermeyebilir. Ringbom'un işaret ettiği gibi çözeltildeki her türün konsantrasyonunun ve bu türlerin reaksiyonun tamamlanmasındaki etkisinin bilinmesi gereklidir.

Böyle bir yan reaksiyonun olduğu durumda hesaplamalar basitçe şu şekilde yapılır.

Ligandın, metal iyonu ile koordinasyona girmemiş tüm türlerinin toplam konsantrasyonu $[L']$ olsun;

$$[L'] = [H_n L] + [H_{n-1} L] + \dots + [HL^{-n+1}] + [L^{-n}] \quad (2.84)$$

Kompleksleşme reaksiyonunun denge sabiti genel olarak;



$$= \frac{[ML_2]}{K_1[ML][L]^2} \quad (2.87)$$

$$M L_{n-1} + L \rightleftharpoons ML_n \quad K_n = \frac{[ML_n]}{K_1 K_2 \dots K_{n-1} [M][L]^n} \quad (2.88)$$

veya arabasamak oluşum sabitleri (K_1, K_2, \dots, K_n) yerine,

$$K_1 \cdot K_2 \dots K_{n-1} \cdot K_n = K \quad (2.89)$$

alınarak,

$$K = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n} \quad (2.90)$$

bulunur.

Belirli bir pH değerinde kompleksleşmemiş serbest ligandın konsantrasyonu $[L]$, mol fraksiyonu α_L ile $[L']$ den bulunur.

$$[L] = \alpha_L \cdot [L'] \quad (2.91)$$

Öte yandan ligandla kompleks oluşturanın dışındaki gerek serbest halde, gerekse ortamdaki diğer kompleks yapıcı iyon veya maddelerle (Y) kompleks yapan metal iyonlarının toplam konsantrasyonu $[M']$ olsun:

$$[M'] = [M] + [MY] + [MY_2] + \dots + [MY_n] \quad (2.92)$$

O halde, ligand için $[L']$, metal için $[M']$ belirli koşullardaki gerçek değerleri göstermektedir. Bu durumda oluşum sabiti K yerine,

$$K' = \frac{[ML_n]}{[M'][L']^n} \quad (2.93)$$

yazılır. Buna **koşullu oluşum sabiti** adı verilir [52].

Belirli bir pH değerindeki kompleksleşmemiş serbest metal konsantrasyonu, mol fraksiyonu α_M ile $[M']$ den bulunabilir.

$$[M] = \alpha_M [M'] \quad (2.94)$$

(2.92) bağıntısı aşağıdaki biçimde yazılabilir.

$$[M'] = [M] + K_1 [M][Y] + K_1.K_2 [M][Y]^2 + \dots + K_1.K_2.K_n [M][Y]^n \quad (2.95)$$

$$[M'] = [M] \{ + K_1 [Y] + K_1.K_2 [Y]^2 + \dots + K_1.K_2.K_n [Y]^n \} \quad (2.96)$$

(2.94) den $\alpha_M = \frac{[M]}{[M']}$ yazılır.

$[M']$ nün (2.93) daki değeri burada yerine konursa.

$$\alpha_M = \frac{1}{1 + K_1[Y] + K_1.K_2[Y]^2 + \dots + K_1.K_2.K_n[Y]^n} \quad (2.97)$$

bulunur.

Buna göre koşullu oluşum sabiti K' (2.93) formülünde.

$$K' = \frac{[ML_n]}{[M] \cdot [L]^n} = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n} \cdot \alpha_M \cdot \alpha_L^n \quad (2.98)$$

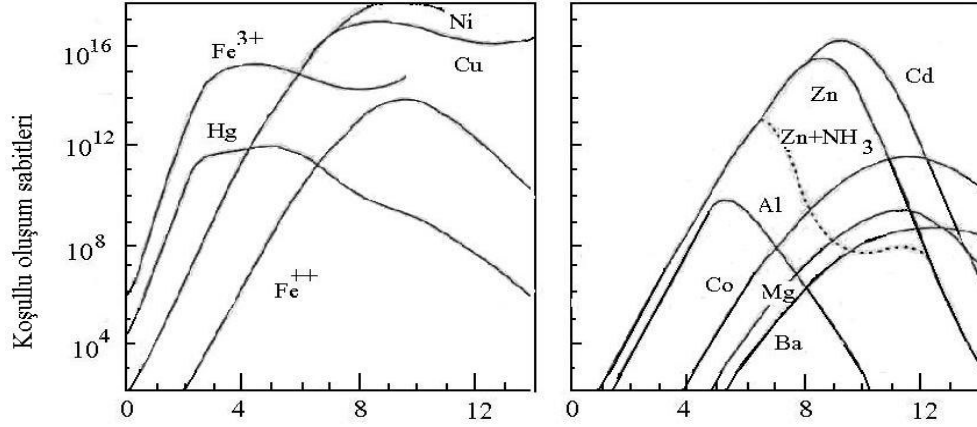
ve (2.92) deki K (2.98) de yerine konursa.

$$K' = K \cdot \alpha_M \cdot \alpha_L^n \quad (2.99)$$

olarak bulunur.

Koşullu oluşum sabitleri, oluşum sabitlerinden daha küçüktür veya belirli bir koşulda maksimum olarak oluşum sabitine eşit olabilir. Örneğin yardımcı kompleks

yapıcı ligandın $[OH^-]$ ve gerçek ligandın E.D.T.A olduğu durumdaki çeşitli metalleri koşullu oluşum sabitlerinin pH la değişimi (Şekil II.3) de görülmektedir:



Şekil II.3 : Metal-EDTA komplekslerinin koşullu oluşum sabitlerinin pH'a göre değişimleri.

II.7. IŞIĞIN ABSORBSİYONU VE SPEKTROSKOPİ

Çeşitli dalga boylarında ışık demeti, şeffaf bir ortamdan geçirilirse, içinden bazı dalga boylarının kaybolduğu görülür. Buna “ışığın absorblanması” denir [53].

Absorbsiyonla, ışık enerjisi maddenin iyon, atom veya moleküllerine aktarılır. Işık enerjisini absorblamış olan iyon veya moleküller, uyarılmış hale geçerler. Çözünebilen bir maddenin analizi ve kantitatif tayini maddenin ışığı absorblama yeteneği ile yapılabilir. Işığın dalga boyu ve absorblanma yeteneği arasında çizilen eğriler maddenin “absorbsiyon spektrumlarını” verir. Bir maddenin temel haliyle uyarılmış halleri arasındaki enerji farkları başka bir maddeninkinden farklı olduğundan, her maddenin kendine özgü bir absorbsiyon spektrumu vardır[54].

Elektromanyetik spektrumlardaki ışınların madde ile etkileşiminin incelenmesine “spektroskopi” denir. Spektroskopi ile çok bileşenli karışımların kimyasal analizi çok kısa sürede en az hata ile yapılabilir [55]. Işık absorbsiyonuyla madde miktarı arasındaki ilişki kurularak, kantitatif analiz yapılmasına ise “spektrofotometri” denir.

UV ve görünür alan spektroskopisi, “elektrik absorbsiyon spektroskopisi” olarak da bilinir; kimya ve klinik laboratuvarlarında hemen hemen bütün diğer tekniklerden fazla kullanım alanı bulan bir kantitatif analiz tekniği (spektrofotometri) olarak sıklıkla uygulanır [56].

Elektromanyetik spektrum, çok geniş bir dalga boyu veya enerji aralığını kapsar (Şekil II.4). Her bir spektrum bölgesinde kullanılan yöntem isimleri ile her bölgede ışımının absorpsiyonu veya emisyonundan sorumlu moleküler veya atomik geçişler belirtilmiştir.

Enerji (kcal/mol)	Dalga Boyu (cm)	Işıma Türü	Spektroskopi Türü	Geçiş Türü
$9,4 \cdot 10^7$	$3 \cdot 10^{-11}$	GAMA IŞIMASI	↑ gama ışınması emisyonu	↑ nükleer
$9,4 \cdot 10^5$	$3 \cdot 10^{-9}$		↓ X ışınması absorpsiyonu	↓ elektronik (iç kabuk)
$9,4 \cdot 10^3$	$3 \cdot 10^{-7}$	UV	↑ UV absorpsiyonu	↑ elektronik (dış kabuk)
$9,4 \cdot 10^1$	$3 \cdot 10^{-5}$	GÖRÜNÜR	↑ UV abs. Gör. emisyon floresans	↑ elektronik (dış kabuk)
$9,4 \cdot 10^{-1}$	$3 \cdot 10^{-3}$	IR	↑ IR absorpsiyonu raman	↑ moleküler titreşim
$9,4 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-1}$	MİKRO DALGA	↑ mikrodalga absorpsiyonu	↑ moleküler dönme
$9,4 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^1$	RADYO	↑ elektron paramanyetik rezonans	↑ elektron spini
$9,4 \cdot 10^{-7}$	$3 \cdot 10^3$		↑ nük.man. rezonans	↑ çekirdek spini

Şekil II.4: Elektromanyetik spektrum bölgeleri.

II.7.1. Lambert-Beer Yasası

Işıma enerjisinin bir madde tarafından absorblanması ilk kez Lambert (1760) tarafından maddeye giren ve maddeden çıkan ışımının şiddetleri arasındaki ilişkinin araştırılmasıyla başlamış daha sonra benzer araştırmalar Beer (1852) tarafından çözeltiler için yapılarak ışığın bir madde içinden geçişine ilişkin Lambert-Beer yasası ortaya konulmuştur [57].

Lambert'e göre, bir çözeltiden geçen monokromatik bir ışın demetinin şiddeti, çözeltilinin derinliğiyle logaritmik üstel veya geometrik olarak azalır. Bu gerçek logaritmik olarak [58];

$$I = I_0 \cdot 10^{-al} \quad (2.100)$$

şeklinde gösterilir. I_0 gelen ışın demetinin şiddeti, a çözeltiden geçen ışın demetinin dalga boyuna bağlı bir sabit, l çözeltilinin kalınlığıdır.

Beer'e göre aynı derinlikteki bir çözeltiden geçen ve çözelti tarafından absorblanan monokromatik bir ışın demetinin şiddeti çözeltilinin konsantrasyonu ile logaritmik, üstel veya geometrik olarak azalır, bu gerçek;

$$I = I_0 \cdot e^{-Ac} \quad (2.101)$$

ile verilir. $a = b / 2,303 = \epsilon$ olduğuna göre yukarıda açıklanan iki bağıntı birleştirilecek olursa;

$$I = I_0 \cdot 10^{\epsilon/C} \quad (2.102)$$

şeklinde verilir. Bu kanuna Lambert- Beer kanunu denir. Buna göre eşitlikte;

- I_0 : Gelen ışın demetinin şiddeti
 I : Çözültiden çıkan ışın demetinin şiddeti
 ϵ : Molar sönüm katsayısı ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{cm}^{-1}$)
 l : Işın demetinin içinden geçtiği çözülti kalınlığı (cm)
 c : Çözülti konsantrasyonu (Molarite)

eşitliğin logaritması alınrsa;

$$\log I_0 / I = A = \epsilon \cdot l \cdot c$$

(2.103)

şeklindeki bağıntı ortaya çıkar.

Çözültinin ışık geçirgenliği (T:transmitans), çözültiden çıkan ve çözültiye giren ışık şiddetlerinin birbirine oranıdır (I / I_0); bu oranın 100 ile çarpılması ise yüzde transmitans (% T) olarak tanımlanır.

Sabit dalga boyunda, derişimleri bilinen bir dizi standart çözülti ile bu dalga boyunda A değerleri ölçölür. A değerleri ile çözültilerin derişimleri arasında çizilen bu grafikten bir doğru elde edilir. Bu doğruya kalibrasyon doğrusu veya çalışma doğrusu adı verilir ve ışık yolu 1 cm olduğunda bu doğrunun eğimi o maddenin molar sönüm katsayısına (ϵ) eşittir. Sönüm katsayısı çözültinin derişim türü, ışığın yolu ve madde üzerinde gönderilen dalga boyu ile ilişkilidir.

Spektrofotometrik miktar tayinlerinde genellikle analitik konsantrasyonunun absorbans ile doğru orantılı olduğu Beer yasasına uygunluk aralığında çalışır. Uygulamada spektrofotometrik ölçümler, absorbansların konsantrasyonlarıyla orantılı olduğu çok seyreltik ($c \leq 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) çözültelerde yapılır. Derişik çözültelerde ideal davranıştan sapmalar görülür ve $A = \epsilon / c$ bağıntısı geçerliliğini yitirir [56].

II.7.2. Moleküler Absorpsiyon ve Emisyon

Moleküller, atomlarda olduğu gibi uygun enerjideki fotonlarla etkileştiklerinde bu fotonları absorplayarak uyarılmış hale geçerler. Uyarılmış moleküller bu kararsız durumdan fazla enerjilerini yayarak kurtulurlar ve böylece moleküler emisyon olayı gözlenir.

Moleküler spektrum, elektronik düzeyler arasındaki geçişlere ek olarak dönme ve titreşim enerji düzeyleri arasındaki geçişleri içerir. Moleküllerdeki elektronik enerji

düzeyleri gibi titreşim ve dönme enerji düzeyleri de ancak belirli değerlerde olabilir, yani kuantlaşmıştır ve her bir enerji türü değişik kuantum sayıları ile belirlenir. Molekülün toplam enerjisi,

$$E_T = E_{\text{elektronik}} + E_{\text{dönme}} \quad (2.104)$$

eşitliği ile belirlenir. Bir UV veya görünür bölge fotonunun absorplanması sonucu molekülün elektronik enerjisi ile beraber dönme ve titreşim enerjileri de değişebilir. Bu nedenle moleküllerin absorpsiyon spektrumları, atomik absorpsiyon hatları gibi keskin olmayıp spektruma geniş bantlar hakimdir. Dönme olayı 10^{-10} sn, titreşim hareketi ise 10^{-12} sn kadar bir sürede tamamlanırken, elektronun bir orbitalden başka bir orbitale geçişi yaklaşık 10^{-15} sn' de gerçekleşir. Bu nedenle elektronik geçişlere göre öteki tür hareketler çok yavaş kalır ve elektronun alt enerji düzeyinden üst enerji düzeyine ışık absorpsiyonu ile geçişi sırasında atomlar arası uzaklık değişmez. Bu ilke **Franck-Condon** ilkesi olarak bilinir.

Atomların birbirine yeterince yaklaşması sonucu moleküller oluşurken, enerjileri birbirine eşit veya yakın olan benzer atomik orbitallerin örtüşmesi ile moleküler orbitaller ortaya çıkar. Moleküldeki elektronlarda bu moleküler orbitallere Hund kurallarına göre yerleşir. Diatomik bir molekülde, her bir atoma ait bir çift orbitalden bir çift moleküler orbital oluşur. Bunlardan birisi, enerjisi atom orbitallerinin enerjisinden daha az olan, dolayısıyla molekülü oluşturduğu atomlardan daha kararlı kılan **moleküler bağ orbitali**, diğeri ise enerjisi atomik orbitallerden daha fazla olan **moleküler karşı bağ orbitali**'dir. Moleküler orbitaller δ ve π sembolleri ile gösterilir ve karşı bağ orbitalini belirtirken sembollerin üzerine bir yıldız konur. s orbitalinin başa bir s orbitali ile örtüşmesinden δ ve δ^* moleküler orbitalleri oluşur. İki p_x orbitalinin örtüşmesi ile de başka bir çift δ ve δ^* orbitali oluşurken, p_y ve p_z orbitallerinin kendi türleri ile örtüşmesi sonucu π ve π^* sembolleri ile gösterilen moleküler orbitaller ortaya çıkar. Moleküllerde ayrıca bağlanmaya katılmayan serbest elektronların yerleştiği orbitallere n orbitalleri adı verilir. n orbitali bağ orbitali olmadığı için enerjisi bağ orbitallerinin enerjisinden büyüktür ve buna ait bir karşı bağ orbitali yoktur [54].

BÖLÜM III

TEZ ÇALIŞMALARI

III. 1. ARAŞTIRMA ARAÇLARI VE KİMYASALLARI

III. 1. 1. Kullanılan Cihazlar

- 1) GLF-2004 distile su cihazı
- 2) TIM 800 Titration Manager Radiometer
- 3) ABU901 otomatik büret
- 4) HI 1131B Kombinasyon pH elektrot
- 5) Shimadzu AX200 max 200g, d = 0,1 mg dijital terazi
- 6) Epson LX-300 printer

III.1.2. Çalışmada Kullanılan Kimyasal Maddeler

Quercetin CARL ROTH, diğer bütün reaktifler MERCK firmasının analitik saflıktaki kimyasallarıdır ve daima taze çözeltiler kullanılmıştır. Ligand suda çözünmediğinden dolayı çözeltiler dioksan-distile su karışımıyla hazırlanmıştır. Dioksan-su karışımında H^+ iyonlarının davranışı sulu çözeltilerdekiyle tamamen aynıdır [59].

Kimyasalın adı	Mol kütlesi (g/mol)	Üretici firma
1) $HClO_4$ (%70-72, 1,67 g/mL)	100,46	Merck

2) 0,0100 N titrisol NaOH	40,00	Merck
3) NaClO ₄	140,46	Merck
4) 1,4-Dioksan	88,10	Merck
5) Zn(NO ₃) ₂	297,68	Merck
6) Cu(NO ₃) ₂	241,60	Merck
7) Quercetin	338,27	Carl Roth

III.2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

III.2.1. Protonlanma Sabitlerinin Tayini

a) Önce 2,5 mL 0,1 N HClO₄ çözeltisine 2,5 mL 1 M NaClO₄ çözeltisi eklendi. Daha sonra 12,5 mL dioksan 7,5 mL destile su eklenerek toplam hacim 25,0 mL ye tamamlandı. Bu karışım 0,01 N NaOH çözeltisiyle potansiyometrik olarak titre edildi.

Daha sonra taze hazırlanmış 12.10⁻³ M quercetin çözeltisinden 5,0 mL alındı. Üzerine 2,5 mL 0,1 N HClO₄ çözeltisi ile 2,5 mL 1 N NaClO₄ çözeltisi eklendi. Daha sonra 7,5 mL dioksan, 7,5 mL su karışımı eklenerek toplam hacim 25,0 mL ye tamamlandı. Bu karışım 0,01 N NaOH çözeltisiyle potansiyometrik olarak titre edildi. Titrasyonun sonuçları (Tablo III.1) ve (Şekil III.1) de verilmiştir.

b) Ligandın protonlanma sabitlerinin bulunması için IRWING ve ROSOTTI tarafından verilen yöntem (Bölüm II.4.3.) gereği HClO₄ ile quercetin+HClO₄ içeren çözeltilerin titrasyon eğrilerinden (Şekil III.1) ortalama \bar{n}_A değerleri hesaplandı. Hesaplama için,

$$\bar{n}_A = y + [(V_1 - V_2)(N + E^0)] / [(V^0 + V_1) T^0_L] \quad (3.1)$$

formülü kullanıldı. Bu denklemde;

$$\begin{aligned} V^0 & : \text{Başlangıç hacmi} & = & 25,0 \text{ mL} \\ N & : \text{Bazın normalitesi} & = & 0,01 \text{ N} \\ T^0_L & : \text{Ligandın konsantrasyonu} & = & 12.10^{-3} \text{ M} \\ E^0 & : \text{HClO}_4 \text{ konsantrasyonu} & = & 0,109 \text{ N} \end{aligned}$$

y : Verilen proton sayısı = 2

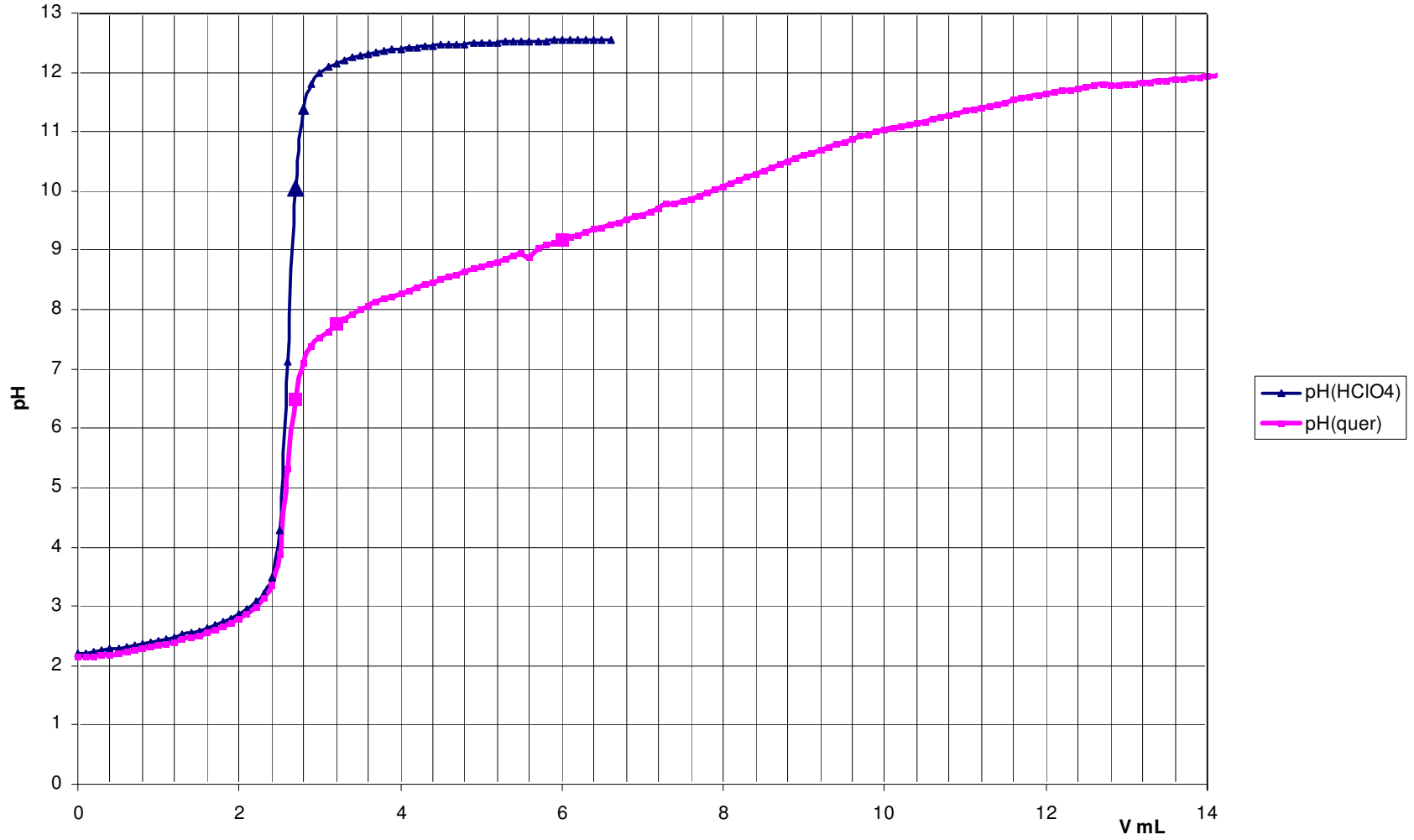
dır.

Tablo III.1: Quercetin ve HClO₄ ün potansiyometrik titrasyon değerleri (I = 0,00418).

0,01 N NaOH mL	pH		0,01 N NaOH mL	pH	
	HClO ₄	Quercetin		HClO ₄	Quercetin
0	2,209	2,148	3,1	12,086	7,637
0,1	2,216	2,146	3,2	12,151	7,75
0,2	2,234	2,153	3,3	12,207	7,841
0,3	2,253	2,168	3,4	12,251	7,922
0,4	2,275	2,187	3,5	12,288	7,997
0,5	2,295	2,21	3,6	12,317	8,065
0,6	2,322	2,234	3,7	12,34	8,122
0,7	2,344	2,256	3,8	12,362	8,177
0,8	2,367	2,283	3,9	12,377	8,224
0,9	2,393	2,309	4	12,394	8,275
1	2,42	2,336	4,1	12,409	8,324
1,1	2,45	2,365	4,2	12,421	8,371
1,2	2,484	2,398	4,3	12,434	8,418
1,3	2,516	2,434	4,4	12,446	8,46
1,4	2,554	2,466	4,5	12,456	8,507
1,5	2,592	2,504	4,6	12,466	8,551
1,6	2,634	2,548	4,7	12,473	8,596
1,7	2,684	2,597	4,8	12,48	8,641
1,8	2,74	2,654	4,9	12,488	8,683
1,9	2,804	2,716	5	12,495	8,727
2	2,883	2,79	5,1	12,5	8,768
2,1	2,962	2,873	5,2	12,505	8,811
2,2	3,072	2,979	5,3	12,512	8,854
2,3	3,216	3,128	5,4	12,515	8,901
2,4	3,486	3,362	5,5	12,52	8,946
2,5	4,271	3,875	5,6	12,524	8,89
2,6	7,135	5,322	5,7	12,527	9,036
2,7	10,052	6,492	5,8	12,534	9,081
2,8	11,366	7,108	5,9	12,536	9,121
2,9	11,813	7,39	6	12,539	9,17
3	11,996	7,519	6,1	12,541	9,214

0,01 N NaOH mL	pH	
	HClO ₄	Quercetin
6,1	12,541	9,214
6,2	12,544	9,261
6,3	12,546	9,305
6,4	12,547	9,348
6,5	12,551	9,386
6,6	12,553	9,432
6,7		9,474
6,8		9,514
6,9		9,561
7		9,608
7,1		9,649
7,2		9,691
7,3		9,771
7,4		9,777
7,5		9,826
7,6		9,871
7,7		9,921
7,8		9,969
7,9		10,019
8		10,074
8,1		10,118
8,2		10,172
8,3		10,231
8,4		10,286
8,5		10,34
8,6		10,394
8,7		10,443
8,8		10,495
8,9		10,55
9		10,603
9,1		10,641

0,01 N NaOH mL	pH	
	HClO ₄	Quercetin
9,2		10,695
9,3		10,744
9,4		10,791
9,5		10,833
9,6		10,878
9,7		10,914
9,8		10,957
9,9		10,993
10		11,028
10,1		11,062
10,2		11,083
10,3		11,114
10,4		11,144
10,5		11,178
10,6		11,211
10,7		11,245
10,8		11,279
10,9		11,307
11		11,343
11,1		11,376
11,2		11,408
11,3		11,437
11,4		11,471
11,5		11,496
11,6		11,526
11,7		11,553
11,8		11,58
11,9		11,61
12		11,636
12,1		11,663
12,2		11,686



Şekil III.I : Quercetin ve HClO4'ün Potansiyometrik Titrasyon Eğrileri

(Şekil III.1) den okunan V_1 ve V_2 hacimleri yardımı ile çeşitli pH değerlerine karşılık gelen \bar{n}_A değerleri hesaplandı. Elde edilen değerler yardımı ile $\bar{n}_A = f(\text{pH})$ grafiği çizildi. Sonuçlar (Tablo III.2) ve (Şekil III.2) de verilmiştir. $\bar{n}_A = f(\text{pH})$ grafiğinden $\bar{n}_A = 0,5$ ve $\bar{n}_A = 1,5$ değerlerine karşılık gelen $\log K$ değerleri alınmıştır.

Bu değerler;

$$\bar{n}_A = 0,5 \text{ için: } \log K_1 = 9,70 \quad ; \quad K_1 = 5,02 \cdot 10^9$$

$$\bar{n}_A = 1,5 \text{ için: } \log K_2 = 8,35 \quad ; \quad K_2 = 2,24 \cdot 10^8$$

III.2.2. Quercetinden Türeyen Türlerin Bağlı Bollukları

Quercetinden türeyen çeşitli türlerin bağlı bolluklarının pH a bağlı olarak değişimleri (2.80), (2.83) formülleri kullanılarak bilgisayarla hesaplandı. Formülde quercetin için $n = 1$; $\text{pKa}_1 = 8,35$ ve $\text{pKa}_2 = 9,70$ olarak alınıp, $\text{pH} = 0 - 14$ arasında 0,2 birim aralıklarla hesaplama yapıldı (Şekil III.6 ve Şekil III.10).

III.2.3. Metal Komplekslerinin Kararlılık Sabitlerinin Tayini

III.2.3.1. Çalışma Yöntemi

a) Quercetinin Cu(II) ve Zn(II) ile oluşturduğu komplekslerin kararlılık sabitlerinin tayini için aşağıdaki çözeltiler hazırlandı.

Çinko için $12 \cdot 10^{-3}$ M quercetinden 5,0 mL alındı, üzerine 2,5 mL 0,1 M HClO_4 , 2,5 mL 1 M NaClO_4 , 2,5 mL $6,0 \cdot 10^{-3}$ M Zn(II) çözeltisi ve 7,5 mL dioksan ve 5 mL destile su eklenerek son hacim 25,0 mL ye tamamlandı.

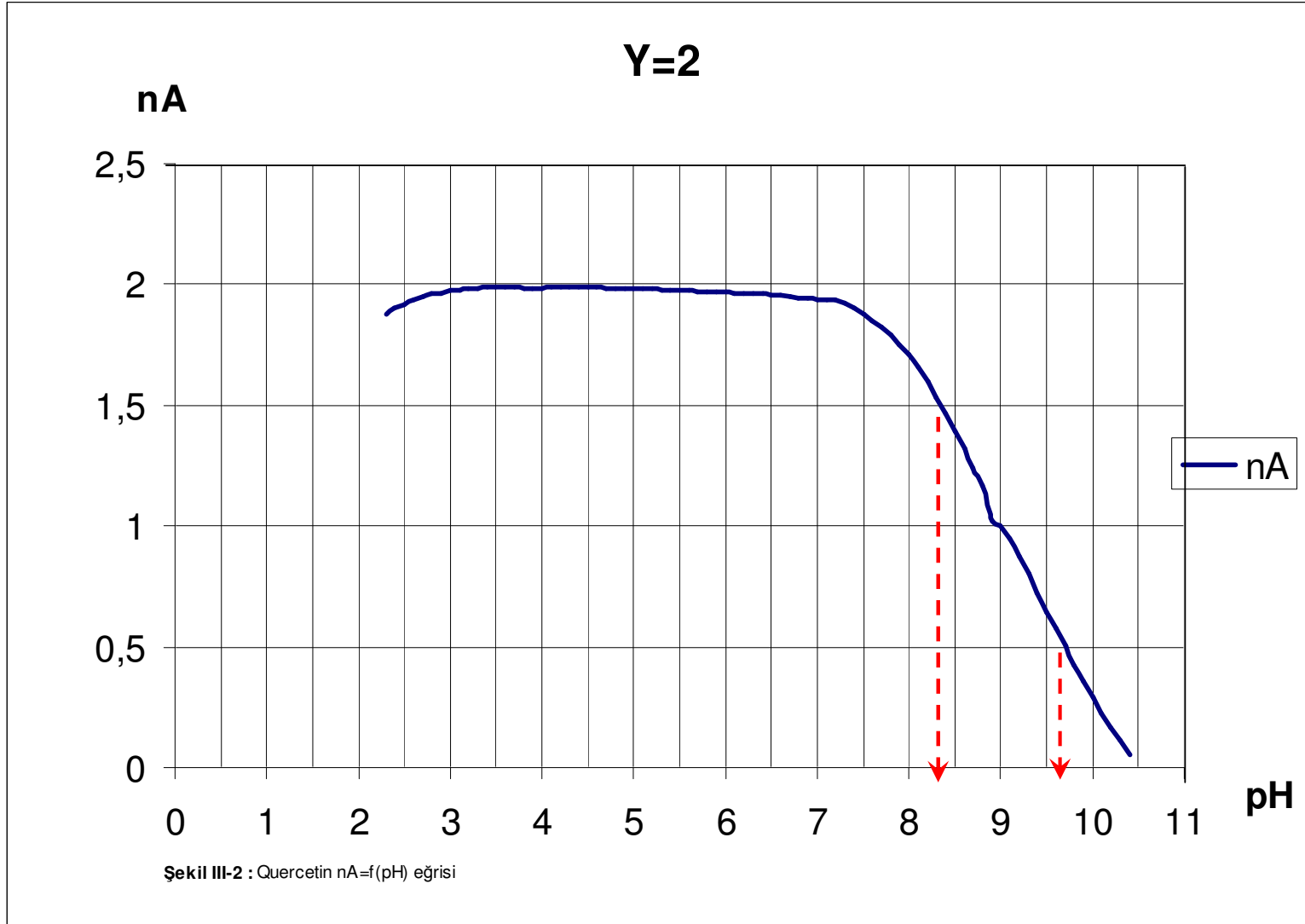
Bakır için $12 \cdot 10^{-3}$ M quercetinden 5,0 mL alındı, üzerine 2,5 mL 0,1 M HClO_4 , 2,5 mL 1 M NaClO_4 , 2,5 mL $6,0 \cdot 10^{-3}$ M Zn(II) çözeltisi ve 7,5 mL dioksan ve 5 mL destile su eklenerek son hacim 25,0 mL ye tamamlandı.

Hazırlanan bu çözeltiler standart 0,01 N NaOH çözeltisiyle potansiyometrik olarak titre edildi.

Tablo III.2: Quercetinin pH, \bar{n}_A değerleri

pH	V ₁	V ₂	\bar{n}_A
2,3	0,519	0,865	1,875
2,4	0,926	1,206	1,901
2,5	1,250	1,489	1,916
2,6	1,519	1,705	1,936
2,7	1,729	1,874	1,950
2,8	1,894	2,012	1,960
2,9	2,022	2,125	1,965
3	2,135	2,214	1,973
3,1	2,219	2,281	1,979
3,2	2,289	2,331	1,986
3,3	2,331	2,374	1,986
3,4	2,368	2,407	1,987
3,5	2,402	2,427	1,992
3,6	2,415	2,446	1,989
3,7	2,427	2,466	1,987
3,8	2,440	2,485	1,985
3,9	2,453	2,502	1,984
4	2,465	2,509	1,986
4,1	2,478	2,516	1,988
4,2	2,491	2,522	1,989
4,3	2,501	2,529	1,991
4,4	2,505	2,536	1,989
4,5	2,508	2,543	1,988
4,6	2,511	2,550	1,987
4,7	2,515	2,557	1,986
4,8	2,518	2,564	1,985
4,9	2,522	2,571	1,984
5	2,525	2,578	1,983
5,1	2,529	2,585	1,981
5,2	2,532	2,592	1,980
5,3	2,536	2,598	1,979
5,4	2,539	2,607	1,978
5,5	2,543	2,615	1,976
5,6	2,546	2,624	1,974
5,7	2,550	2,632	1,973
5,8	2,553	2,641	1,971
5,9	2,557	2,649	1,969
6	2,560	2,658	1,968
6,1	2,564	2,666	1,966
6,2	2,567	2,675	1,964
6,3	2,571	2,684	1,962

pH	V ₁	V ₂	\bar{n}_A
6,4	2,574	2,692	1,961
6,5	2,578	2,701	1,959
6,6	2,581	2,718	1,955
6,7	2,585	2,734	1,950
6,8	2,588	2,750	1,946
6,9	2,592	2,766	1,942
7	2,595	2,782	1,938
7,1	2,599	2,799	1,934
7,2	2,602	2,797	1,935
7,3	2,606	2,833	1,925
7,4	2,609	2,908	1,901
7,5	2,613	2,985	1,876
7,6	2,616	3,069	1,850
7,7	2,619	3,156	1,822
7,8	2,623	3,255	1,790
7,9	2,626	3,373	1,752
8	2,630	3,504	1,710
8,1	2,633	3,661	1,659
8,2	2,637	3,849	1,597
8,3	2,640	4,051	1,532
8,4	2,643	4,262	1,463
8,5	2,647	4,485	1,390
8,6	2,650	4,709	1,317
8,7	2,654	4,939	1,242
8,8	2,657	5,174	1,165
8,9	2,661	5,607	1,023
9	2,664	5,675	1,001
9,1	2,667	5,848	0,945
9,2	2,671	6,068	0,874
9,3	2,674	6,289	0,802
9,4	2,678	6,530	0,723
9,5	2,681	6,765	0,646
9,6	2,685	6,983	0,575
9,7	2,688	7,211	0,501
9,8	2,691	7,447	0,424
9,9	2,695	7,658	0,356
10	2,698	7,862	0,290
10,1	2,704	8,059	0,226
10,2	2,711	8,247	0,167
10,3	2,719	8,426	0,111
10,4	2,726	8,612	0,052



2-59 formülü kullanılarak n_A - pH grafiği çizildi.
$$\bar{n}_A = \left\{ yT_L^0 + \frac{(v' - v'')(N + E^0)}{(V^0 + v')} \right\} / T_L^0$$

b) Kararlılık sabitlerinin hesaplanması için daha önce bulunmuş \bar{n}_A değerleri yardımıyla (Tablo III.2) \bar{n}_L değerleri, bulunan \bar{n}_L yardımıyla da bunlara karşılık gelen pL değerleri hesaplandı. \bar{n}_L değerlerinin hesaplanmasında,

$$\bar{n}_L = [(V_3 - V_2)(N + E^0 + T^0_L(y - \bar{n}_A))] / (V^0 + V_2) \cdot \bar{n}_A T^0_M \quad (3.2)$$

formülü kullanıldı. Bu formülde;

V^0	: Başlangıç hacmi	= 25,0 mL
N	: Bazın normalitesi	= 0,01 N
T^0_L	: Ligand konsantrasyonu	= $12 \cdot 10^{-3}$ M
E^0	: $HClO_4$ konsantrasyonu	= 0,109 N
y	: Verilen proton sayısı	= 2
T^0_M	: Metal konsantrasyonu	
	Zn(II)	= $6 \cdot 10^{-3}$ M
	Cu(II)	= $6 \cdot 10^{-3}$ M

dır.

pL değerlerinin hesaplanmasında ise;

$$pL = \log(1 + \beta_1[H^+] + \beta_2[H^+]^2) / (T^0_L - \bar{n}_L T^0_M) \quad (3.3)$$

formülü kullanıldı. Burada;

$$\beta_1 = K_1 = 5,02 \cdot 10^9$$

$$\beta_2 = K_1 \cdot K_2 = 5,02 \cdot 10^9 \cdot 2,24 \cdot 10^8 = 1,12 \cdot 10^{18}$$

olarak alınmıştır.

Her bir metal için hesaplanan \bar{n}_L ve pL değerleri yardımıyla $\bar{n}_L = f(pL)$ grafiği çizildi. $\bar{n}_L = 0,5$ değerlerine karşılık gelen pL değerlerinden kompleksin logK kararlılık sabiti bulundu.

c) Koşullu oluşum sabitleri pH a bağlı olarak hesaplandı. Kompleksin toplam kararlılık sabiti;

$$K = \frac{[ML_3]}{[M][L]^3} = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3$$

(3.4)

dir. Koşullu oluşum sabiti ise;

$$K' = \frac{[ML_3]}{[M'] [L]^3}$$

(3.5)

dir. Burada [M'] komplekse giren dışındaki serbest veya ortamdaki farklı ligandla kompleksleşen toplam metal konsantrasyonudur. Buna göre;

$$\alpha_M = \frac{[M]}{[M']}$$

(3.6)

dir. Öte yandan [L'] ligandın her türünün toplam konsantrasyonudur. (Şekil 3.6 ve Şekil III.10)'da quercetin'in değişik pH lardaki farklı türlerinin bağlı bollukları verilmiştir. Kompleks oluşturan tür, α_1 mol kesriyle belirlenen tür olduğuna göre,

$$\alpha_1 = \frac{[L]}{[L']}$$

(3.7)

olur. Bu değerleri (3.5) te yerine koyarsak,

$$K' = \frac{[ML_3]}{[M][L]^3} \alpha_M \cdot \alpha_3^3$$

(3.8)

olarak bulunur.

$$K = \frac{[ML_3]}{[M][L]^3} = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3$$

olduğu için,

$$K' = K_1.K_2.K_3. \alpha_M. \alpha_3^3 \quad (3.9)$$

olur.

Ortamdaki yüksek pH larda quercetin kompleksinin oluşumunu etkileyen quercetinden farklı ligand olarak yalnız OH^- bulunduğundan metallerin hidroksi kompleksi oluşturması göz önüne alındı. Bu nedenle α_M in hesaplanmasında metallerin hidroksi kompleksleri oluşum sabitleri kullanıldı.

$$\alpha_M = \frac{1}{1 + \beta_1[OH^-] + \beta_2[OH^-]^2 + \beta_3[OH^-]^3} \quad (3.10)$$

$\bar{n}_L = f(pL)$ grafiğinden bulunan K değeri, α_M ve (Şekil III.6 ve Şekil III.10) deki α_3 değerleri yardımıyla (3.9), (3.10) formüllerinden koşullu oluşum sabitleri hesaplandı.

Çinko(II)-quercetin kompleksi için;

$$\text{Log}\beta_1 = 3,76$$

$$\text{Log}\beta_2 = 7,92$$

Bakır(II)-quercetin kompleksi için;

$$\text{Log}\beta_1 = 13,95$$

olarak bulunmuştur.

III.2.3.2. Zn(II) - Quercetin Kompleksinin İncelenmesi

Hazırlanan titrasyon karışımı (Bölüm III.1.2.) potansiyometrik olarak titre edildi. Potansiyometrik titrasyon sonuçları (Tablo III.3) de ve potansiyometrik titrasyon eğrileri (Şekil III.3) de verilmiştir.

Potansiyometrik titrasyon eğrisi (Şekil III.3) incelendiğinde ligand ve ligand + metal eğrilerinin belirgin biçimde ayrıldıkları, yani kompleksleşmenin ortaya çıktığı gözlenmektedir.

Potansiyometrik titrasyon eğrilerinden (3.2) ve (3.3) formülleri kullanılarak \bar{n} ve pL değerleri hesaplandı. Sonuçlar (Tablo III.4) de verilmiştir. Bulunan değerler yardımı ile $\bar{n}_L = f(pL)$ grafiği çizildi (Şekil III. 4).

Buradan çinko(II)-quercetin kompleksinin oluşum sabitleri;

$$\bar{n} = 0,5 \text{ için } \log K_1 = 7,92 ; K_1 = 8,32 \cdot 10^{+7}$$

$$\bar{n} = 1,5 \text{ için } \log K_2 = 3,76 ; K_2 = 5,75 \cdot 10^{+3}$$

olarak doğrudan bulunmuştur.

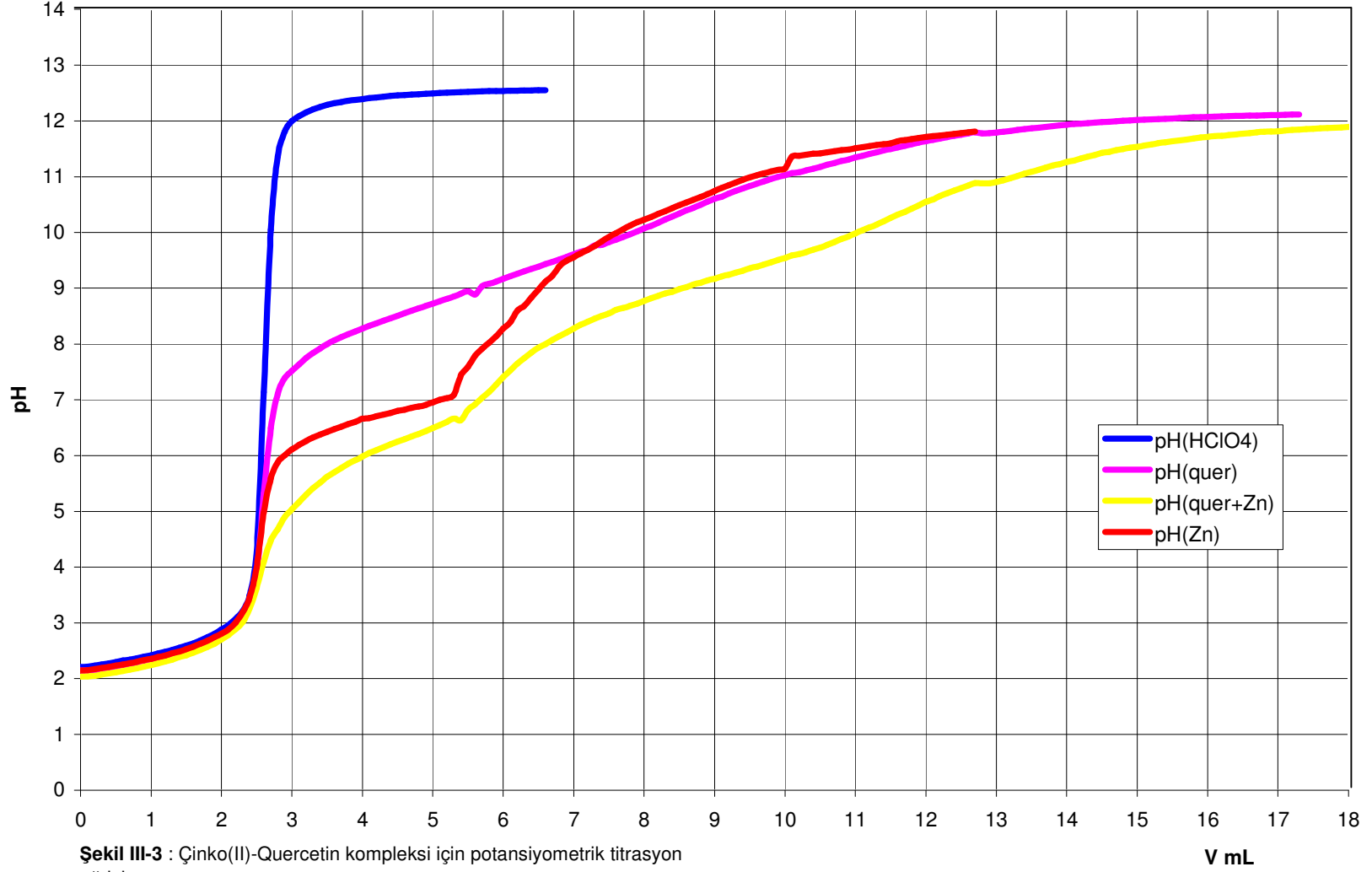
Bulunan bu oluşum sabitleri yardımı ile koşullu oluşum sabitinin pH a bağlı olarak değişimi (3.9) formülü kullanılarak hesaplandı ve grafiği çizildi.

(Şekil III.5) incelendiğinde koşullu oluşum sabitinin pH = 8,5-10 aralığında $\log K_c = 8,65 ; K' = 4,46 \cdot 10^8$ de maksimum değere ulaştığı görülmektedir.

Tablo III.3: Çinko(II)-Quercetin, Quercetin ve HClO₄ ün potansiyometrik titrasyon değerleri (I = 0,00418).

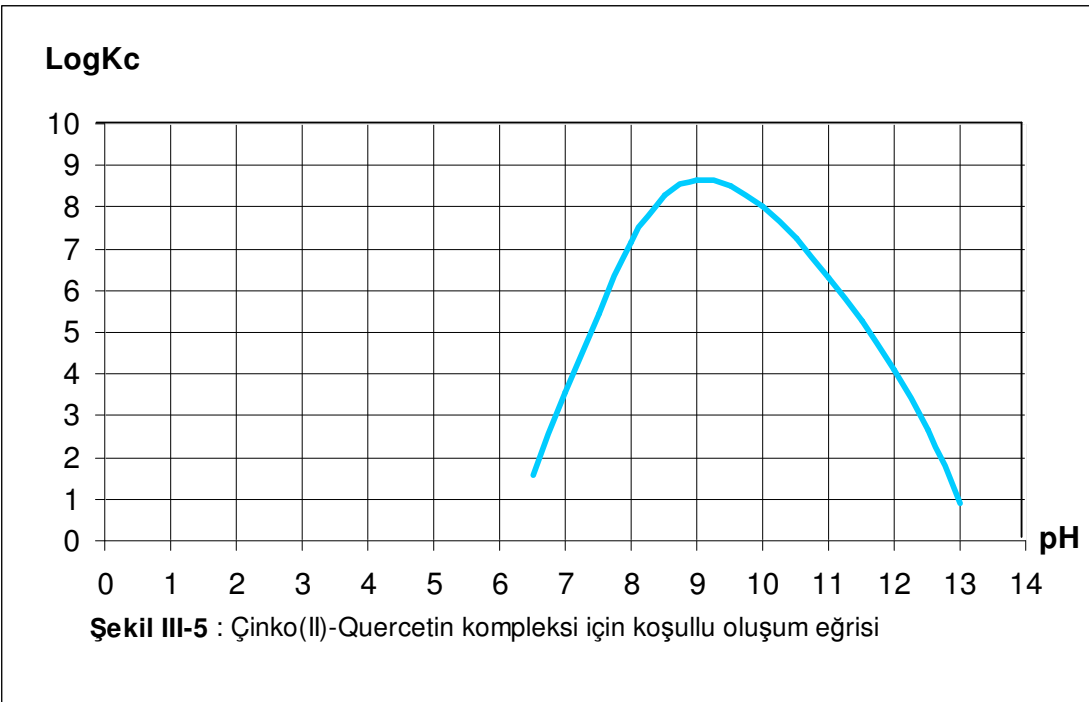
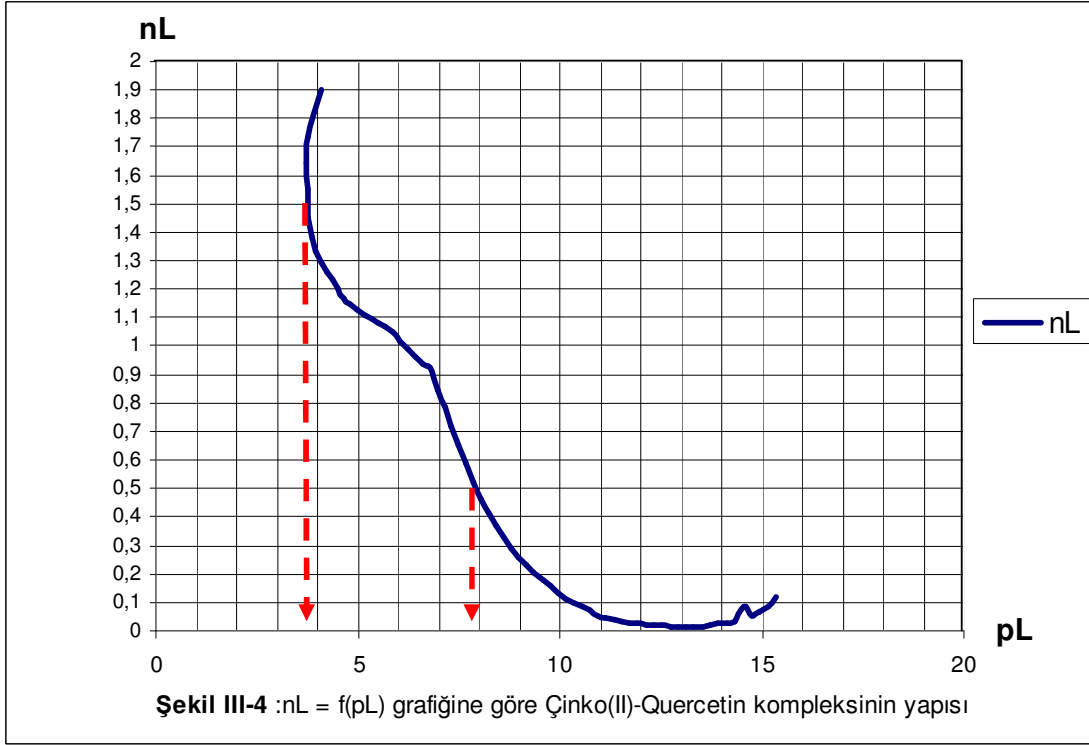
0,01 N NaOH mL	pH				0,01 N NaOH mL	pH			
	HClO ₄	Quercetin	Zn ²⁺	Zn ²⁺ Quercetin		HClO ₄	Quercetin	Zn ²⁺	Zn ²⁺ Quercetin
0	2,209	2,148	2,147	2,036	3,1	12,086	7,637	6,19	5,167
0,1	2,216	2,146	2,152	2,041	3,2	12,151	7,75	6,261	5,296
0,2	2,234	2,153	2,17	2,054	3,3	12,207	7,841	6,322	5,413
0,3	2,253	2,168	2,192	2,076	3,4	12,251	7,922	6,377	5,517
0,4	2,275	2,187	2,211	2,094	3,5	12,288	7,997	6,424	5,62
0,5	2,295	2,21	2,234	2,116	3,6	12,317	8,065	6,473	5,695
0,6	2,322	2,234	2,256	2,14	3,7	12,34	8,122	6,519	5,774
0,7	2,344	2,256	2,281	2,162	3,8	12,362	8,177	6,562	5,857
0,8	2,367	2,283	2,303	2,187	3,9	12,377	8,224	6,604	5,914
0,9	2,393	2,309	2,332	2,217	4	12,394	8,275	6,66	5,982
1	2,42	2,336	2,357	2,241	4,1	12,409	8,324	6,675	6,045
1,1	2,45	2,365	2,388	2,273	4,2	12,421	8,371	6,704	6,098
1,2	2,484	2,398	2,416	2,308	4,3	12,434	8,418	6,736	6,153
1,3	2,516	2,434	2,455	2,344	4,4	12,446	8,46	6,764	6,199
1,4	2,554	2,466	2,487	2,387	4,5	12,456	8,507	6,798	6,249
1,5	2,592	2,504	2,529	2,419	4,6	12,466	8,551	6,823	6,295
1,6	2,634	2,548	2,574	2,467	4,7	12,473	8,596	6,854	6,342
1,7	2,684	2,597	2,628	2,514	4,8	12,48	8,641	6,879	6,389
1,8	2,74	2,654	2,68	2,568	4,9	12,488	8,683	6,911	6,443
1,9	2,804	2,716	2,746	2,63	5	12,495	8,727	6,955	6,493
2	2,883	2,79	2,805	2,707	5,1	12,5	8,768	6,999	6,547
2,1	2,962	2,873	2,882	2,785	5,2	12,505	8,811	7,032	6,603
2,2	3,072	2,979	3,005	2,887	5,3	12,512	8,854	7,091	6,663
2,3	3,216	3,128	3,192	3,014	5,4	12,515	8,901	7,434	6,632
2,4	3,486	3,362	3,453	3,253	5,5	12,52	8,946	7,589	6,818
2,5	4,271	3,875	3,993	3,626	5,6	12,524	8,89	7,788	6,919
2,6	7,135	5,322	4,983	4,098	5,7	12,527	9,036	7,915	7,035
2,7	10,052	6,492	5,594	4,482	5,8	12,534	9,081	8,021	7,141
2,8	11,366	7,108	5,879	4,68	5,9	12,536	9,121	8,139	7,271
2,9	11,813	7,39	6,008	4,901	6	12,539	9,17	8,277	7,407
3	11,996	7,519	6,109	5,034	6,1	12,541	9,214	8,393	7,527

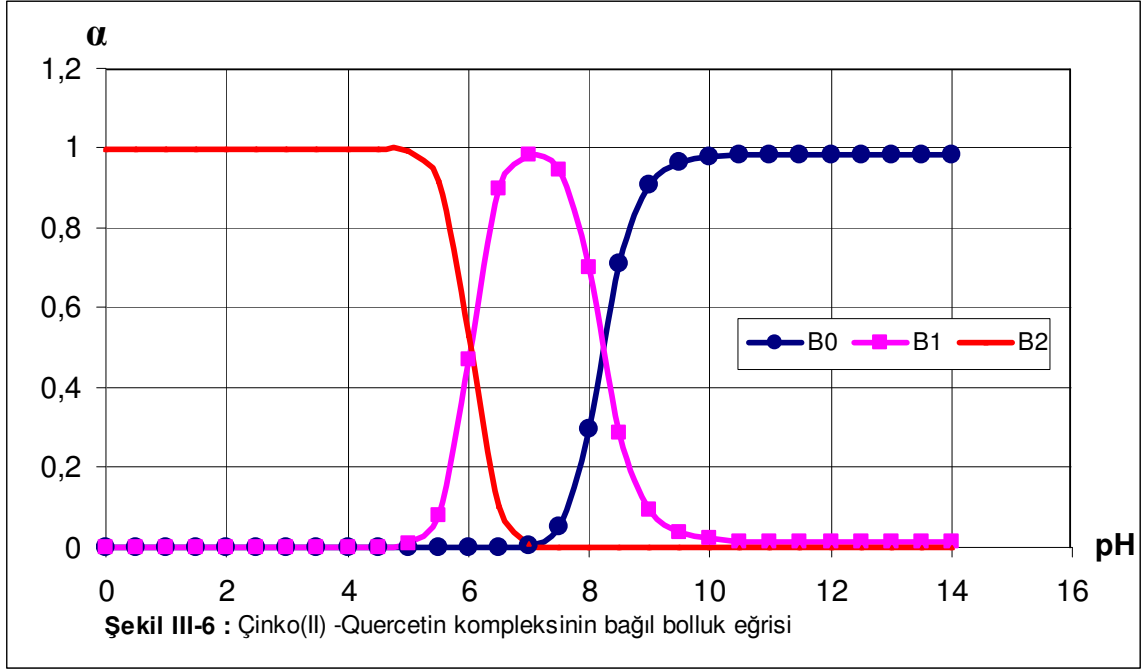
0,01 N NaOH mL	pH				0,01 N NaOH mL	pH			
	HClO ₄	Quercetin	Zn ²⁺	Zn ²⁺ Quercetin		HClO ₄	Quercetin	Zn ²⁺	Zn ²⁺ Quercetin
6,2	12,544	9,261	8,597	7,648	9,3		10,744	10,897	9,279
6,3	12,546	9,305	8,685	7,746	9,4		10,791	10,944	9,313
6,4	12,547	9,348	8,836	7,847	9,5		10,833	10,988	9,355
6,5	12,551	9,386	8,976	7,933	9,6		10,878	11,027	9,387
6,6	12,553	9,432	9,119	7,998	9,7		10,914	11,06	9,424
6,7		9,474	9,225	8,074	9,8		10,957	11,094	9,465
6,8		9,514	9,398	8,146	9,9		10,993	11,124	9,505
6,9		9,561	9,491	8,207	10		11,028	11,15	9,544
7		9,608	9,556	8,276	10,1		11,062	11,357	9,587
7,1		9,649	9,625	8,342	10,2		11,083	11,375	9,614
7,2		9,691	9,689	8,396	10,3		11,114	11,396	9,646
7,3		9,771	9,762	8,457	10,4		11,144	11,412	9,691
7,4		9,777	9,842	8,509	10,5		11,178	11,419	9,73
7,5		9,826	9,921	8,548	10,6		11,211	11,439	9,777
7,6		9,871	9,985	8,61	10,7		11,245	11,456	9,829
7,7		9,921	10,053	8,644	10,8		11,279	11,476	9,883
7,8		9,969	10,122	8,682	10,9		11,307	11,486	9,93
7,9		10,019	10,181	8,724	11		11,343	11,507	9,984
8		10,074	10,229	8,772	11,1		11,376	11,53	10,04
8,1		10,118	10,278	8,822	11,2		11,408	11,55	10,092
8,2		10,172	10,33	8,864	11,3		11,437	11,567	10,143
8,3		10,231	10,383	8,908	11,4		11,471	11,582	10,202
8,4		10,286	10,438	8,938	11,5		11,496	11,599	10,259
8,5		10,34	10,489	8,982	11,6		11,526	11,635	10,32
8,6		10,394	10,536	9,022	11,7		11,553	11,656	10,369
8,7		10,443	10,584	9,065	11,8		11,58	11,677	10,429
8,8		10,495	10,635	9,098	11,9		11,61	11,693	10,487
8,9		10,55	10,687	9,137	12		11,636	11,71	10,549
9		10,603	10,746	9,169	12,1		11,663	11,725	10,589
9,1		10,641	10,799	9,21	12,2		11,686	11,739	10,655
9,2		10,695	10,847	9,244	12,3		11,707	11,99	10,702



Tablo III.4: Çinko(II)-quercetin kompleksinin \bar{n}_L ve pL değerleri.

pH	V ₃	\bar{n}_L	pL
2,3	1,177	0,120	15,348
2,4	1,441	0,088	15,140
2,5	1,670	0,066	14,935
2,6	1,852	0,052	14,732
2,7	2,115	0,085	14,540
2,8	2,115	0,036	14,329
2,9	2,210	0,029	14,127
3,0	2,289	0,026	13,926
3,1	2,336	0,019	13,725
3,2	2,378	0,016	13,524
3,3	2,413	0,013	13,324
3,4	2,439	0,011	13,123
3,5	2,466	0,013	12,924
3,6	2,493	0,016	12,724
3,7	2,516	0,017	12,524
3,8	2,537	0,017	12,325
3,9	2,558	0,019	12,125
4,0	2,579	0,024	11,926
4,1	2,601	0,029	11,727
4,2	2,627	0,035	11,529
4,3	2,653	0,041	11,330
4,4	2,679	0,048	11,131
4,5	2,709	0,056	10,933
4,6	2,760	0,070	10,736
4,7	2,809	0,085	10,540
4,8	2,854	0,098	10,343
4,9	2,900	0,110	10,146
5,0	2,974	0,133	9,951
5,1	3,050	0,156	9,756
5,2	3,126	0,180	9,562
5,3	3,203	0,204	9,368
5,4	3,289	0,230	9,174
5,5	3,384	0,259	8,982
5,6	3,481	0,289	8,789
5,7	3,606	0,329	8,600
5,8	3,731	0,368	8,411
5,9	3,875	0,415	8,223
6,0	4,029	0,464	8,038
6,1	4,204	0,521	7,854
6,2	4,402	0,585	7,675
6,3	4,611	0,654	7,497
6,4	4,820	0,722	7,321
6,5	5,013	0,785	7,144
6,6	5,195	0,843	6,967
6,7	5,437	0,922	6,800
6,8	5,490	0,937	6,609
6,9	5,581	0,964	6,423
7,0	5,670	0,991	6,239
7,1	5,761	1,019	6,057
7,2	5,845	1,047	5,876
7,3	5,921	1,067	5,693
7,4	5,995	1,079	5,510
7,5	6,078	1,095	5,330
7,6	6,160	1,111	5,152
7,7	6,253	1,130	4,980
7,8	6,353	1,150	4,813
7,9	6,462	1,171	4,651
8,0	6,603	1,204	4,500
8,1	6,736	1,231	4,353
8,2	6,889	1,263	4,215
8,3	7,036	1,294	4,083
8,4	7,207	1,336	3,966
8,5	7,383	1,384	3,861
8,6	7,584	1,449	3,779
8,7	7,843	1,552	3,746
8,8	8,056	1,641	3,726





III.2.3.3. Bakır(II) - Quercetin Kompleksinin İncelenmesi

Hazırlanan titrasyon karışımı (Bölüm III.1.2.) potansiyometrik olarak titre edildi. Potansiyometrik titrasyon sonuçları (Tablo III.5) de ve potansiyometrik titrasyon eğrileri (Şekil III.7) de verilmiştir.

Potansiyometrik titrasyon eğrisi (Şekil III.7) incelendiğinde ligand ve ligand + metal eğrilerinin belirgin biçimde ayrıldıkları, yani kompleksleşmenin ortaya çıktığı gözlenmektedir.

Potansiyometrik titrasyon eğrilerinden (3.2) ve (3.3) formülleri kullanılarak \bar{n} ve pL değerleri hesaplandı. Sonuçlar (Tablo III.6) da verilmiştir. Bulunan değerler yardımı ile $\bar{n}_L = f(pL)$ grafiği çizildi (Şekil III. 8).

Buradan bakır(II)-quercetin kompleksinin oluşum sabitleri;

$$\bar{n} = 0,5 \text{ için } \log K_1 = 13,95 ; \quad K_1 = 8,91 \cdot 10^{13}$$

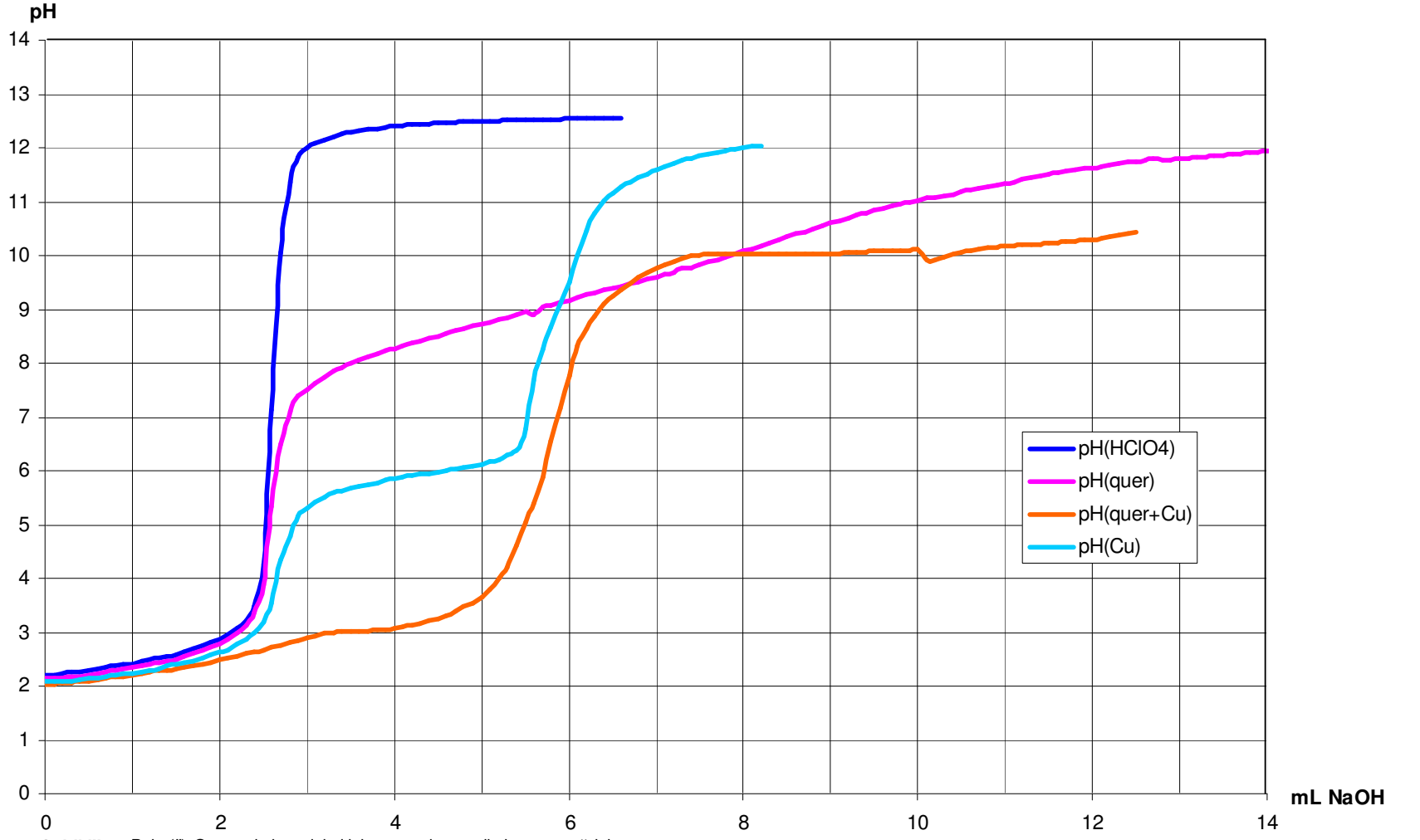
olarak doğrudan bulunmuştur.

(Şekil III.9) incelendiğinde koşullu oluşum sabitinin pH = 8-10 aralığında $\text{Log} K_c = 9,97$; $K' = 9,33 \cdot 10^9$ de maksimum değere ulaştığı görülmektedir.

Tablo III.5: Cu²⁺-Quercetin, Quercetin ve HClO₄ 'ün potansiyometrik titrasyon değerleri (I = 0,00418).

0,01 N NaOH mL	pH				0,01 N NaOH mL	pH			
	HClO ₄	Quercetin	Cu ²⁺	Cu ²⁺ Quercetin		HClO ₄	Quercetin	Cu ²⁺	Cu ²⁺ Quercetin
0	2,209	2,148	2,079	2,036	3,1	12,086	7,637	5,433	2,933
0,1	2,216	2,146	2,078	2,037	3,2	12,151	7,75	5,52	2,977
0,2	2,234	2,153	2,086	2,047	3,3	12,207	7,841	5,582	2,997
0,3	2,253	2,168	2,099	2,062	3,4	12,251	7,922	5,634	3,011
0,4	2,275	2,187	2,118	2,079	3,5	12,288	7,997	5,676	3,011
0,5	2,295	2,21	2,135	2,098	3,6	12,317	8,065	5,717	3,011
0,6	2,322	2,234	2,153	2,121	3,7	12,34	8,122	5,752	3,014
0,7	2,344	2,256	2,177	2,141	3,8	12,362	8,177	5,782	3,031
0,8	2,367	2,283	2,195	2,165	3,9	12,377	8,224	5,813	3,049
0,9	2,393	2,309	2,22	2,187	4	12,394	8,275	5,846	3,071
1	2,42	2,336	2,244	2,207	4,1	12,409	8,324	5,873	3,101
1,1	2,45	2,365	2,273	2,230	4,2	12,421	8,371	5,902	3,133
1,2	2,484	2,398	2,298	2,254	4,3	12,434	8,418	5,929	3,167
1,3	2,516	2,434	2,331	2,281	4,4	12,446	8,46	5,956	3,203
1,4	2,554	2,466	2,367	2,303	4,5	12,456	8,507	5,981	3,259
1,5	2,592	2,504	2,4	2,331	4,6	12,466	8,551	5,999	3,311
1,6	2,634	2,548	2,442	2,357	4,7	12,473	8,596	6,026	3,388
1,7	2,684	2,597	2,478	2,387	4,8	12,48	8,641	6,053	3,464
1,8	2,74	2,654	2,518	2,417	4,9	12,488	8,683	6,083	3,546
1,9	2,804	2,716	2,575	2,447	5	12,495	8,727	6,117	3,659
2	2,883	2,79	2,636	2,486	5,1	12,5	8,768	6,161	3,792
2,1	2,962	2,873	2,675	2,520	5,2	12,505	8,811	6,215	3,988
2,2	3,072	2,979	2,772	2,558	5,3	12,512	8,854	6,285	4,197
2,3	3,216	3,128	2,861	2,595	5,4	12,515	8,901	6,363	4,595
2,4	3,486	3,362	2,996	2,634	5,5	12,52	8,946	6,788	5,052
2,5	4,271	3,875	3,198	2,673	5,6	12,524	8,89	7,671	5,395
2,6	7,135	5,322	3,531	2,716	5,7	12,527	9,036	8,256	5,894
2,7	10,052	6,492	4,341	2,765	5,8	12,534	9,081	8,665	6,560
2,8	11,366	7,108	4,778	2,805	5,9	12,536	9,121	9,092	7,150
2,9	11,813	7,39	5,157	2,849	6	12,539	9,17	9,518	7,762
3	11,996	7,519	5,306	2,893	6,1	12,541	9,214	10,008	8,306

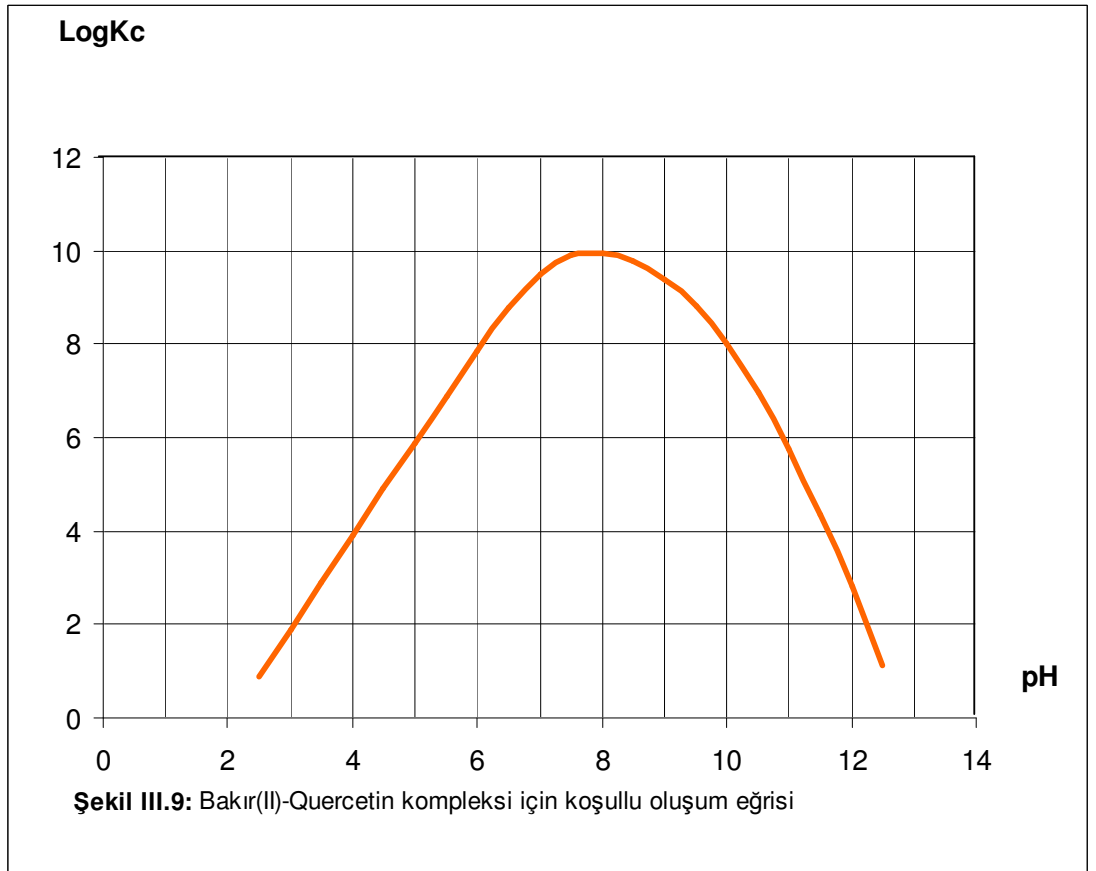
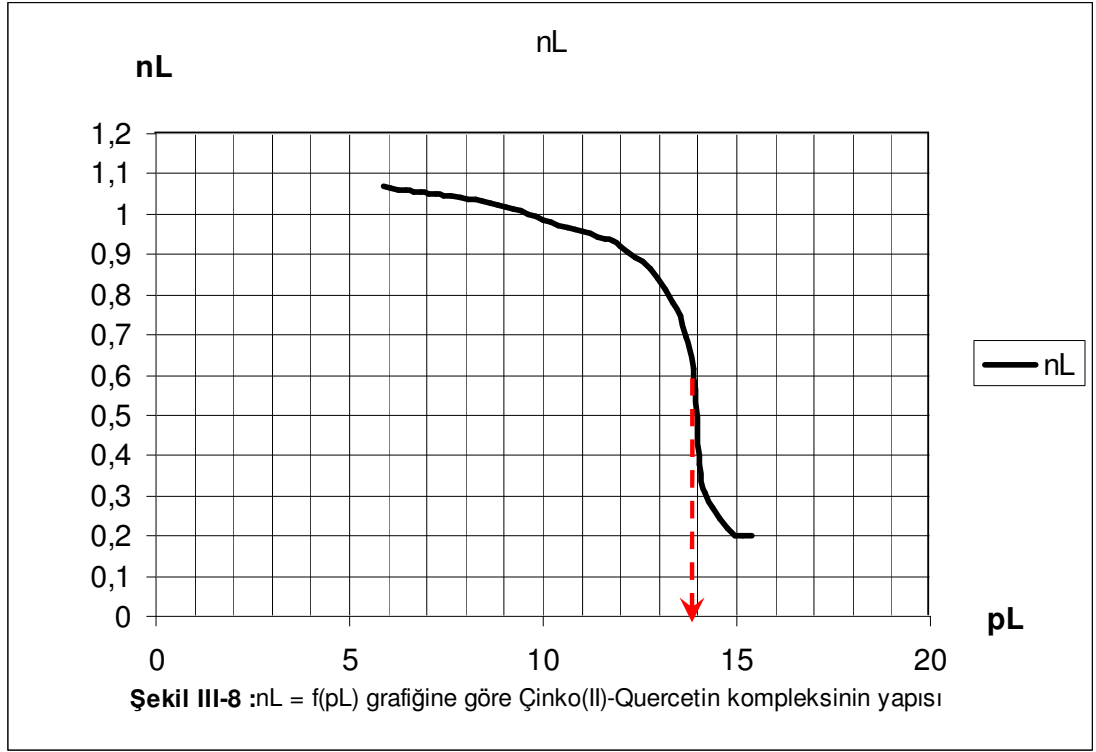
0,01 N NaOH mL	pH				0,01 N NaOH mL	pH			
	HClO ₄	Quercetin	Cu ²⁺	Cu ²⁺ Quercetin		HClO ₄	Quercetin	Cu ²⁺	Cu ²⁺ Quercetin
6,2	12,544	9,261	10,472	8,631	9,3		10,744		10,061
6,3	12,546	9,305	10,794	8,868	9,4		10,791		10,070
6,4	12,547	9,348	11,016	9,091	9,5		10,833		10,075
6,5	12,551	9,386	11,152	9,246	9,6		10,878		10,080
6,6	12,553	9,432	11,266	9,364	9,7		10,914		10,078
6,7		9,474	11,361	9,480	9,8		10,957		10,091
6,8		9,514	11,445	9,589	9,9		10,993		10,099
6,9		9,561	11,517	9,692	10		11,028		10,105
7		9,608	11,589	9,766	10,1		11,062		9,913
7,1		9,649	11,658	9,823	10,2		11,083		9,918
7,2		9,691	11,714	9,895	10,3		11,114		9,960
7,3		9,771	11,764	9,942	10,4		11,144		10,020
7,4		9,777	11,808	9,987	10,5		11,178		10,050
7,5		9,826	11,845	10,003	10,6		11,211		10,094
7,6		9,871	11,88	10,023	10,7		11,245		10,117
7,7		9,921	11,911	10,036	10,8		11,279		10,138
7,8		9,969	11,939	10,041	10,9		11,307		10,156
7,9		10,019	11,966	10,033	11		11,343		10,173
8		10,074	11,993	10,036	11,1		11,376		10,183
8,1		10,118	12,017	10,036	11,2		11,408		10,198
8,2		10,172	12,039	10,026	11,3		11,437		10,203
8,3		10,231		10,026	11,4		11,471		10,215
8,4		10,286		10,019	11,5		11,496		10,228
8,5		10,34		10,021	11,6		11,526		10,242
8,6		10,394		10,028	11,7		11,553		10,250
8,7		10,443		10,024	11,8		11,58		10,264
8,8		10,495		10,033	11,9		11,61		10,282
8,9		10,55		10,028	12		11,636		10,291
9		10,603		10,038	12,1		11,663		10,311
9,1		10,641		10,043	12,2		11,686		10,339
9,2		10,695		10,051	12,3		11,707		10,061

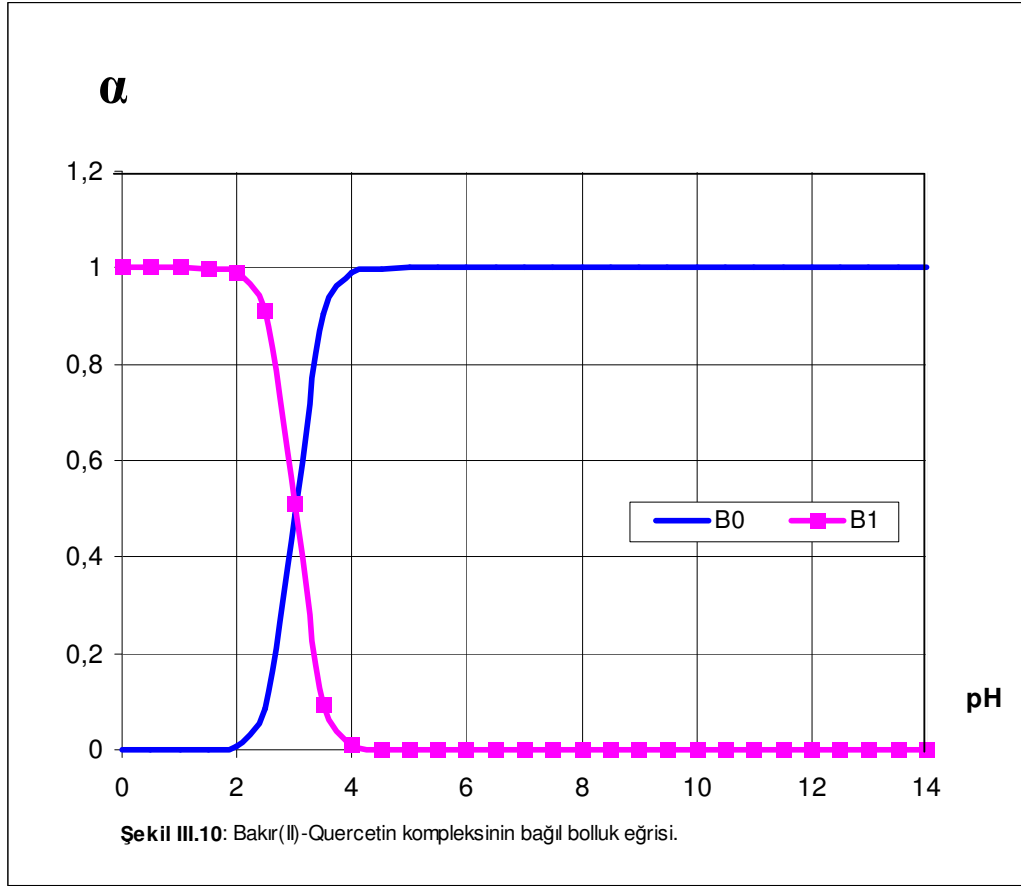


Şekil III-7 : Bakır(II)-Quercetin kompleksi için potansiyometrik titrasyon eğrisi

Tablo III.6: Cu²⁺ - Quercetin kompleksinin \bar{n}_L ve pL değerleri.

pH	V ₃	\bar{n}_L	pL
2,3	1,386	0,200	15,369
2,4	1,743	0,200	15,168
2,5	2,041	0,201	14,968
2,6	2,313	0,217	14,772
2,7	2,563	0,242	14,578
2,8	2,788	0,270	14,384
2,9	3,018	0,308	14,194
3	3,321	0,380	14,013
3,1	4,097	0,618	13,882
3,2	4,392	0,698	13,707
3,3	4,579	0,746	13,524
3,4	4,716	0,779	13,335
3,5	4,844	0,813	13,147
3,6	4,948	0,842	12,958
3,7	5,031	0,864	12,766
3,8	5,104	0,882	12,574
3,9	5,155	0,894	12,378
4	5,206	0,908	12,184
4,1	5,254	0,920	11,988
4,2	5,301	0,932	11,793
4,3	5,326	0,937	11,596
4,4	5,351	0,944	11,398
4,5	5,376	0,950	11,201
4,6	5,401	0,957	11,004
4,7	5,423	0,962	10,806
4,8	5,445	0,968	10,608
4,9	5,467	0,973	10,411
5	5,489	0,979	10,213
5,1	5,514	0,985	10,016
5,2	5,543	0,993	9,819
5,3	5,572	1,001	9,623
5,4	5,601	1,009	9,426
5,5	5,621	1,013	9,228
5,6	5,641	1,018	9,031
5,7	5,661	1,023	8,833
5,8	5,681	1,027	8,635
5,9	5,701	1,032	8,438
6	5,716	1,035	8,239
6,1	5,731	1,038	8,041
6,2	5,746	1,041	7,843
6,3	5,761	1,044	7,646
6,4	5,776	1,047	7,448
6,5	5,791	1,049	7,251
6,6	5,807	1,051	7,053
6,7	5,824	1,054	6,857
6,8	5,841	1,056	6,661
6,9	5,858	1,059	6,465
7	5,875	1,061	6,271
7,1	5,892	1,064	6,077
7,2	5,908	1,069	5,886
7,3	5,925	1,068	5,694
7,4	5,941	1,061	5,501
7,5	5,957	1,053	5,310
7,6	5,974	1,044	5,121
7,7	5,990	1,034	4,935
7,8	6,007	1,021	4,752
7,9	6,025	1,006	4,572
8	6,044	0,987	4,395
8,1	6,062	0,961	4,222
8,2	6,081	0,928	4,051
8,3	6,099	0,888	3,885
8,4	6,129	0,847	3,726
8,5	6,160	0,800	3,571
8,6	6,190	0,747	3,423
8,7	6,229	0,690	3,280
8,8	6,271	0,625	3,142
8,9	6,314	0,459	2,983
9	6,359	0,453	2,878
9,1	6,406	0,392	2,765
9,2	6,470	0,305	2,652
9,3	6,546	0,213	2,545
9,4	6,631	0,092	2,440





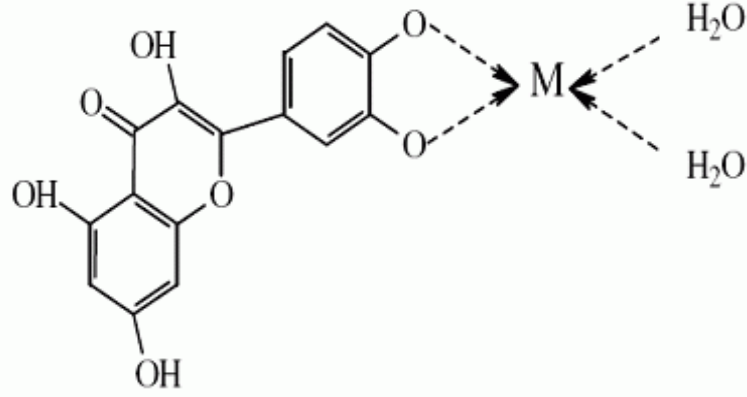
BÖLÜM IV

TARTIŞMA VE DEĞERLENDİRME

Çinko(II) ve bakır (II) tuzları flavonoid içeren doğal boyar maddelerde mordan olarak kullanılır. Bu çalışmada, quercetin protonlanma sabitleri Irwing-Rosotti metoduyla potansiyometrik olarak belirlendi. Koşullu oluşum sabitleri hesaplandı ve bu sabitlerin çiftli sistemlerin oluşum sabitleriyle uyumlu oldukları bulundu. Gerek protonlanma sabitlerinin tayininde, gerekse metal komplekslerinin incelenmesinde NaClO_4 kullanılarak ortamın iyonik şiddeti $I = 0,00418$ de sabit tutuldu. Bu hesaplamada, ligandın pK değerleri ve ligandın bu metallerle oluşturduğu komplekslerin oluşum sabitleri veri olarak kullanıldı. Komplekslerin oluşum sabitleri, çinko(II) ve bakır(II) kompleksleri için çizilen $n_L=f(pL)$ eğrilerinden bulundu. Koşullu oluşum sabitleri kompleksin “ β değerlerine” eşittir. Bu çalışmada, metal - quercetin komplekslerinin oluşum sabitleri hesaplanan β koşullu oluşum sabitleriyle aynı değerde bulundu. Çalışmada çinko(II) ve bakır(II) iyonlarının davranışları da incelendi. Titrasyon sonuçlarından quercetin - metal komplekslerinin 2/1 (Zn(II) ve Cu(II) için quercetin/metal oranı) oranında olduğu sonucu çıkarılır. Quercetin protonlanma sabitleri ile bunlara bağlı olarak asit sabitleri (Tablo IV.1) de verilmiştir.

Quercetin metal kompleksi oluşturması sırasında, metale en fazla asidik olan OH^- grubundan yani en kolay H^+ iyonunu verdiği halkadan bağlanır. 3',4'no lu karbon atomunun bağlı olduğu benzen halkası grubu daha asidik olduğundan dolayı, bağlanma bu karbon atomuna bağlı hidroksi grubunda gerçekleşir.

Ayrıca, her ne kadar iki tane asitlik sabiti bulunuyorsa da, ya da üç tane protona sahip olsa da, üç ayrı noktadan bağlanma sonucunda uygun halka oluşamayacağından dolayı, tek OH^- grubu üstünden bağlanma gerçekleşir. Buna göre çizilen quercetin-metal komplekslerinin yapısı (Şekil IV.1) de verilmiştir.



Şekil IV.1: Quercetin'in Zn(II) ve Cu(II) ile oluşturduğu kompleksin yapısı.

Quercetin'in çinko(II) ve bakır(II) ile oluşturduğu komplekslerin kararlılık sabitleri Calvin-Bjerrum yöntemi kullanılarak potansiyometrik yoldan tayin edildi. Çinko(II) ve bakır(II) içeren karışımlar potansiyometrik olarak titre edildi. Titrasyon eğrileri (Şekil III.3 ve Şekil III.7) incelendiğinde (quercetin+HClO₄) eğrisi ile (quercetin+HClO₄+metal) eğrisinin birbirinden belirgin biçimde ayrıldığını, yani kuvvetli bir kompleksleşmenin ortaya çıktığını göstermektedir. Potansiyometrik titrasyon eğrilerinden yararlanılarak $n_L=f(pL)$ eğrileri çizildi (Şekil III.4 ve Şekil III.8). Çinko(II) ve bakır(II) komplekslerine ilişkin olarak çizilen $n_L=f(pL)$ oluşum eğrilerinden (Şekil III.4 ve Şekil III.8) komplekslerin ara basamak oluşum sabitleri bulundu. Bulunan oluşum sabitleri (Tablo IV.1) de verilmiştir.

Tablo IV.1 : Quercetin ve metallerle oluşturduğu komplekslerin oluşum sabitleri.

	logK₁	logK₂
Quercetin	9,70	8,35
Quercetin-çinko(II) kompleksi	7,92	3,76
Quercetin -bakır(II) kompleksi	13,95	

Oluşan komplekslerin koşullu oluşum sabitleri pH a bağlı olarak hesaplanarak bunların pH a karşı değişimlerinin eğrileri çizildi (Şekil III.5 ve Şekil III.9).

KAYNAKLAR

- [1] Pikulski, M.; Brodbelt, J.S., “Differentiation of Flavonoid Glycoside Isomers by Using Metal Complexation and Electrospray Ionization Mass Spectrometry”, Department of Chemistry and Biochemistry; Austin, Texas, USA, (2003).
- [2] Cook, N.C., and Saman, S.,” Flavonoids - Chemistry, Metabolism, Cardioprotective Effects, and Dietary Sources”, *J. Nutr. Biochem.* 7:66-76 (1996).
- [3] Markham, K.R.: “Techniques of Flavonoid Identification, Academic Pres”, London, (1982).
- [4] Karadag, R. and Dölen, E.,” *Tr. J. Of Chemistry*”, 21, 126 (1997).
- [5] Miller, E. and Schreirer, P., *Food Chem.*, 17, 143 (1985).
- [6] Karadag, R. and Böhmer, H., “Dyes in History and Archaeology”, 16, (2001), 106
- [7] Wiseman,H., Dietary Influences on Membrane Function: “Importance in Protection Against Oxidative Damage and Disease”, *J. Nutr Biochem* 7 (1996), 2–15.
- [8] Hollman, P.C.; Hertog, M.G.; Katan, M.B., “Role of Dietary Flavonoids in Protection Against Cancer and Coronary Heart Disease”, *Biochem Soc Trans* 24 (1996) 785–789.
- [9] Hodek, P.;Trefil, P., Stiborova, M., “Flavonoids-Potent and Versatile Biologically Active Compounds Interacting with Cytochromes P450”, *Chemico-Biological Interactions* 139 1 (2002) 1–21.
- [10] Van Uitert, G.F., Ferneliu C., *J. Am. Chem. Soc.*, 75, 3682 (1953).
- [11] Miura, J.; Watanabe, M.; Sano, T., Tomita, T.; Osawa, Y., Hara and I. Tomita. *Biol. Pharm. Bull.* 18 (1995) 1.
- [12] Yamada, J.; Tomita,Y., *Biosci. Biotech. Biochem.* 58 (1994) 2197.
- [13] Shivji, G.M.; Zielinska, E.; Kondo, S.; Mukhtar, H.; Sander, D.N., *J. Invest. Dermatol.* 106 (1996) 787.
- [14] Han, C., *Cancer Lett.* 114 (1997) 153.

- [15] Santos, K.F.R. Oliveira, T.T. Nagem, T.J. Pinto, A.S.; Oliveria, M.G.A.: “Hypolipidaemic Effects of Naringenin, Rutin, Nicotinic Acid and Their Associations”, *Pharmacological Research, Volume 40, Issue 6*, (1999) 493-496.
- [16] Hamiltonmiller, J.M.T., *Antimicrob. Agent Chemother.* 39 (1995) 2375.
- [17] Matsuo, N.; Yamada, K.; Yamashita, K.; Shoji, K.; Mori, M.; Sugano, M., *In Vitro Cell Dev. Biol.* 32 (1996) 340.
- [18] Karadag, R., “*Chemical Analysis*”, vol. 48 number 6 (2003) 931-937.
- [19] Orska-Gawry Jowita; Surowiec Izabella; Kehl Jerzy; Rejniak Hana; Urbaniak-Walczak Katarzyna; Trojanowicz Marek, “Identification of Natural Dyes in Archeological Coptic Textiles by Liquid Chromatography with Diode Array Detection”, *Journal of Chromatography A Volume 989, Issue 2* (2003) 239-248.
- [20] Thiry, M.C., Small Game Hunting: “Antimicrobials Take the Field”, *AATCC Rev*, (2001) 11–17.
- [21] Sarkar, R.K.; De, P.; Chauhan, P.D., “Bacteria-Resist Finishes on Textiles”, *Man Made Textiles India*, (2001) 460–467.
- [22] Hussein, S.A.M.; Barakat, H.H.; Merfort, I.; Nawwar, M.A.M., “Tannins from the Leaves of *Punica Granatum*”, *Photochemistry*, 45 (1997) 819–823.
- [23] Gerson, H., “Fungi toxicity of 1,4-naphthoquinones to *Candida albicans* and *Trichophyton mentagrophytes*”, *Can J Microbiol*, 21 (1975) 197–205.
- [24] Schuerch, A.R.; Wehrli, W., “ β -Lapachone, an Inhibitor of Oncornavirus Reverse Transcriptase and ukaryotic DNA Polymerase—Inhibitory Effect”, Thiol Dependence and Specificity, *Eur J Biochem* 84 (1978) 197–205.
- [25] Wagner, H.; Kreher, B.; Lotter, H.; Hamburger, M.O.; Cordell, G.A.,: “Structure Determination of New Isomeric Naphthol[2,3,-b] furan-4,9-diones from *Tabebuia Avellanadae* by the Selective INEPT Technique”, *Helv Chim Acta*, 72 (1989) 659–667.
- [26] Singh R.; Jain A.; Panwar S.; Gupta D.; Khare S.K., “Antimicrobial Activity of some Natural Dyes”, *Dyes and Pigments, Volume 66, Issue 2* (2005) 99-102.
- [27] Dijk C. V.; Arnold, J.M.; Driessen K. R., “The Uncoupling Efficiency and Affinity of Flavonoids for Vesicles”, *Biochemical Pharmacology*, Volume 60, Issue 11 (2000) 1593-1600.

- [28] Harborne, J.B., “Recent Advances in Chemical Ecology”, *Natural Product Reports*, 16 (1999) 509-523.
- [29] Harborne, J.B., “The Comparative Biochemistry of Phytoalexin Induction in Plants”, *Biochemical Systematics and Ecology* 27 (1999) 335-368.
- [30] Harborne, J.B.; Williams C.A., “Advances in Flavonoid Research”, (1992), *Phytochemistry*, 55 (2000) 481-504.
- [31] Hakkinen Sari,: “Flavonols and Phenolic Acids in Berries and Berry Products”, Kupoio University Publications D. Medical Sciences (2000).
- [32] Price, K.R.; Casuscelli, F.; Colquhoun, I.J.; Rhodes, M.J., “Composition and Content of Flavonol Glycosides in Broccoli Florets (*Brassica Olearacea*) and their Fate During Cooking”, *J. Sci Food Agric*, 77 (1998) 468–472.
- [33] Price, K.R.; Colquhoun, I.J.; Barnes, K.A.; Rhodes, M.J., “Composition and Content of Flavonol Glycosides in Green Beans and Their Fate During Processing”, *J. Agric Food Chem*, 46 (1998) 4898–4903.
- [34] Pannala, A.S.; Rice-Evans, C. In: “*Flavonoids and Other Polyphenols (Methods in Enzymology Vol. 335)*”; Packer, L. Ed. Academic Press, San Diego, (2001) 266-72.
- [35] Liu, R.H.: “Potential Synergy of Phytochemicals in Cancer Prevention: Mechanism of Action”, *J. Nutr*, 134 (2004), 3479S–3485S.
- [36] Dean, F.M., *Tetrahedron Lett*, 4153 (1966).
- [37] “The Merck Index”, Thirteenth Edition, Merck & Co Inc., White House Station, New Jersey, 737 (2001) 123.
- [38] Martini N. D., Katerere D. R. P., Eloff J. N. “Biological activity of five antibacterial flavonoids from *Combretum erythrophyllum* (Combretaceae)”, [*Journal of Ethnopharmacology* Volume 93, Issues 2-3](#) , (2004), 207-212
- [39] Yang .; Arai K.; Kusu F., *Analytical Sciences*, (2001) 987-989
- [40] Garcia-Closas, R.; Agudo A.; Gonzalez, C.A.; Riboli E., *Nutr. Cancer*, 32, 154 (1998).
- [41] Knekt, P.; Jarvien, R.; Reunanen, A., *Br. Med. J.*, 312, 478 (1996)
- [42] Scheweppe, *Handbuch de Naturfarbstoffe*, Landsberg/Lech, (1993), 320, 346, 705
- [43] Mellor, D.P.; Maley, L.E.: “Stability Constants of Internal Complexes Nature”, *Chem.Abst.*, 41 (1947) 4393.

- [44] Mellor, D.P.; Maley, L.E.: "Order to Stability of Metal Complexes Nature", Chem. Abst., 42 (1942) 4809.
- [45] Jones , J.G.; Poole, J.B.; Tomkinson, J.C.; William, R.J.P.: "The Realitionsip Between Proton Dissociation Constants and The Stability Constants of Complexes From pH Titration Curves İn Mixed Solvents", *J. Chem. Soc.*,3 (1953-1954) 3397-3405, 2904-2910.
- [46] Bjerrum, J.: "*Metal Amine Formation in Aqueous Solution*", P. Haase and Son, Copenhagen (1941).
- [47] Calvin, M.; Wilson, K.N.: "Stability of Chelate Compounds", *J. Am. Chem. Soc.*, 67 (1945) 2003-2007.
- [48] Freiser, H.; Charles,R.G.; Johnstone,W.D., *J. Am. Chem. Soc.*, 74 (1952) 1383-1385.
- [49] Irwing, H.M.; Rossoti, H.S.: "The Calculation of Farmation Curves of Metal Complexes From pH Titration Curves İN Mixed Solvents", *J. Chem. Soc.*, 3 (1953-1954) 3397-3405, 2904-2910.
- [50] Van Uitert, G.F.; Fernellius, C.: "Studies on coordination Compounds VIII. Some Factors Concerning The Effect of The Terminal Groups on The Chelating Abilities of β Diketones", *J. Am. Chem. Soc.*, 75 (1953) 3682-3684.
- [51] Van Uitert, G.; Haas, C.: *J. Am. Chem. Soc.*, 75 (1953) 451-455.
- [52] Laitinen, H.A.; Haris, W.E.: "Chemical Analysis", 2nd ed McGrawHill, Tokyo, (1975).
- [53] Hertog MG, Feskens EJ, Hollman PC, Katan MB, Kromhout D. Dietary antioxidant flavonoids and risk of coronary heart disease: the Zutphen Elderly Study. *Lancet* 1993; 342: 1007-1011
- [54] Knekt P, Jarvinen R, Reunanen A, Maatela J. Flavonoid intake and coronary mortality in Finland: a cohort study. *Br Med J* 1996; 312: 478-481.
- [55] Sarıkaya, Y., Fizikokimya, Gazi Büro Kitabevi, 992-994.
- [56] Yıldız, A.; Genç, Ö.: "Enstrümental Analiz" H.Ü. Yayınları, A-64,Ankara (1993).
- [57] Apak, R., "Modern Analiz Yöntemleri Okulu, TMMOB Kimya Mühendisleri Odası, İstanbul Şubesi yayınları, İstanbul (1992) 10-12.
- [58] Dölen, E., "Aletli Analiz Yöntemleri Spektroskopi Okulu", TMMOB Kimya Mühendisleri Odası, İstanbul Şubesi Yayınları, İstanbul 1 (1989) 4-13.

- [59] Gündüz, T.: “*Enstrümental Analiz*”, Bilge Yayıncılık, Ankara (1993) 200-21.
- [60] Fujita, Y.; Mori, I.; Matsuo, T., “*Analytical Sciences*, 15 (1999) 1009.
- [61] Erdogan G., Karadag R., Quercetin (3,3',4',5,7-Pentahydroxyflavone) Complexes with Calcium(II) and Magnesium(II), its Potentiometric and Spectrophotometric Studies, *An Int. J. For Rapid Communication of Reviews in Analytical Chemistry*, Volume 24, No 1 (2005) 9-23.