

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

**NARİNGENİN (4', 5, 7-TRİHİDROKSİ FLAVANON)'İN
ALÜMİNYUM(III) VE DEMİR(II) İLE
OLUŞTURDUKLARI KOMPLEKSLERİN KARARLILIK
SABİTLERİNİN POTANSİYOMETRİK VE
SPEKTROFOTOMETRİK OLARAK TAYİNİ**

Mehmet BAYAR
(Kimya Öğretmeni)
(141100120020003)

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

DANIŞMAN
Prof. Dr. Emre DÖLEN

İSTANBUL 2005

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 danışmanım sayın Prof. Dr. Emre DÖLEN'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

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

Çalışmamın her aşamasında her zaman ilgi, destek, hoşgörü gösteren ve yardımlarını esirgemeyen sevgili hocam Dr. Gülbin ERDOĞAN'a teşekkür ederim.

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

Tez çalışmalarım boyunca teşvik edip, desteğini benden esirgemeyen sevgili eşime ve sabırlarından ötürü çocuklarım Esat Can ve Yakup Emre'ye 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	2
BÖLÜM II. GENEL BÖLÜM.....	3
II.1. FLAVONOİDLER.....	3
II.1.1. Flavonoidlerin Genel Yapısı.....	4
II.1.2. Flavonoidlerin Sınıflandırılması.....	5
II.2. NARİNGENİN.....	13
II.2.1. Naringenin Bileşiğinin Fiziksel Özellikleri.....	13
II.3. KOORDİNASYON BİLEŞİKLERİNİN OLUŞUMU VE KARARLILIĞI.....	15
II.3.1. Koordinasyon Bileşiklerinin Kararlılığı.....	15
II.3.2. Kararlılık Sabitleri.....	16
II.4. KARARLILIK SABİTLERİNİN TAYİNİNDE KULLANILAN POTANSİYOMETRİK YÖNTEMLER.....	18
II.4.1. Bjerrum Yöntemi.....	18
II.4.2. Calvin-Bjerrum Yöntemi.....	23
II.4.3. Irwing ve Rossotti Yöntemi.....	25
II.5. VERİLEN BİR PH'DA ORTAMDAKİ TÜRLERİN KONSANTRASYONLARININ HESAPLANMASI	30
II.6. KOŞULLU OLUŞUM SABİTLERİ	33
II.7. IŞIĞIN ABSORBSİYONU VE SPEKTROSKOPİ.....	36
II.7.1. Lambert-Beer Yasası.....	37

II.7.2. Moleküler Absorpsiyon ve Emisyon.....	39
BÖLÜM III. TEZ ÇALIŞMALARI	41
III. 1. ARAŞTIRMA ARAÇLARI VE KİMYASALLARI.....	41
III.1.1. Kullanılan Cihazlar.....	41
III.1.2. Çalışmada Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	41
III.2. YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	42
III.2.1. Protonlanma Sabitlerinin Tayini.....	42
III.2.2. Naringenin Türeyen Türlerin Bağlı Bollukları.....	45
III.2.3. Metal Komplekslerinin Kararlılık Sabitlerinin Tayini....	45
III.2.3.1. Çalışma Yöntemi.....	45
III.2.3.2. Fe(II)-Naringenin Kompleksinin İncelenmesi.....	50
III.2.3.3. Al(III)-Naringenin Kompleksinin İncelenmesi.....	56
III.2.3.4. Spektrofotometre ile Yapılan Çalışmalar.....	61
BÖLÜM IV. TARTIŞMA VE DEĞERLENDİRME.....	63
KAYNAKLAR.....	66
ÖZGEÇMİŞ	

ÖZET

NARİNGENİN (4', 5, 7-TRİHİDROKSİ FLAVANON)'İN ALÜMİNYUM(III) VE DEMİR(II) İLE OLUŞTURDUKLARI KOMPLEKSLERİN KARARLILIK SABİTLERİNİN POTANSİYOMETRİK VE SPEKTROFOTOMETRİK OLARAK TAYİNİ

Naringenin flavonoidlerin flavanon grubunda olup, biyokimya, gıda kimyası, boya kimyası, tıp ve kozmetik alanlarında kullanılmaktadır. Özellikle turunçgillerde bulunan bu flavonoid, bir çok bitkide glikozitleriyle birlikte bulunur.

Bu çalışmada, naringenin mordan metalleri olarak da bilinen alüminyum(III) ve demir(II) ile oluşturduğu komplekslerin kararlılık sabitleri Calvin-Bjerrum ve Irving-Rossotti yöntemleri kullanılarak potansiyometrik yoldan tayin edildi. Ayrıca oluşan kompleksler spektrofotometrik yolla da desteklendi. Naringenin dissosiyasyon sabitleri potansiyometrik yöntemle $\log K_1 = 10,19$, $\log K_2 = 8,31$, $\log K_3 = 7,06$ olarak bulundu. Yine potansiyometrik olarak Irving-Rossotti metoduyla oluşum sabitleri ise $I = 0,0045$ 'de alüminyum(III) için $\log K_1 = 15,39$, $\log K_2 = 7,12$ ve $\log K_3 = 6,47$ demir(II) için $\log K_1 = 10,11$, $\log K_2 = 6,40$ ve $\log K_3 = 6,47$ olarak bulundu. Oluşan komplekslerin koşullu oluşum sabitleri hesaplandı ve buradan kompleksleşmenin ortaya çıktığı pH aralıkları bulundu.

Alüminyum(III)-naringenin ve demir(II)-naringenin çözeltilerinin ayrı ayrı spektrofotometrik ölçümleri alındı ve bu ölçümler sonucunda kompleks oluşumunun gerçekleştiği görüldü.

Alüminyum(III) ve demir(II) komplekslerinin bileşimleri Ligand/Metal = 3/1 olarak bulundu ve bunların yapıları tartışıldı.

Eylül 2005

Mehmet BAYAR

ABSTRACT

DETERMINING STABILITY CONSTANTS OF NARINGENIN (4', 5, 7-TRIHYDOXY FLAVANONE) COMPLEXES WITH ALUMINIUM(III) AND IRON(II) BY POTENTIOMETRIC AND SPECTROPHOTOMETRIC METHODS

Naringenin which is in flavanone group of flavonoids, is used in biochemistry, food chemistry, medicinal chemistry, dye industry, and cosmetics. It is found as glycosides in many kinds of plants, especially in citrus fruits.

In this study, the stability constants of the aluminium(III) and iron(II) complexes of naringenin were determined potentiometrically by using Calvin-Bjerrum and Irving Rossotti methods and by spectrophotometric way. The evaluated protonation constants of the ligand were found: $\log K_1 = 10,19$ $\log K_2 = 8,31$ and $\log K_3 = 7,06$. For the metal complexes, logarithms of the stability constants were found by Irving-Rossotti method: for aluminium complex: $\log K_1 = 15,39$ $\log K_2 = 7,12$ and $\log K_3 = 6,47$ and for iron complex $\log K_1 = 10,11$ $\log K_2 = 6,40$ and $\log K_3 = 6,47$ at $I = 0,0045$. Conditional formation constants for complexes are calculated and pH ranges that complexation occurred are found.

Absorption spectra measurements are recorded for aluminium(III)-naringenin and iron(II)-naringenin solutions. Formation of complexes have been observed in these.

From the results, the components of naringenin/metal complexes are given 3:1 (naringenin : metal ratio) both Al(III) and Fe(II).

2005 September

Mehmet BAYAR

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>SAYFA NO</u>
Şekil I.1 Flavonoid grubunun genel yapısı.....	1
Şekil I.2 Naringenin bileşiğinin açık formülü.....	2
Şekil II.1 Naringenin etanol çözeltisindeki IR spektrumu.....	14
Şekil II.2 Mineral Asidin Tek Başına Titrasyonuna İlişkin Eğri.....	27
Şekil II.3 Metal-EDTA Komplekslerinin Koşulu Oluşum Sabitlerinin pH'a Göre Değişimleri.....	35
Şekil II.4 Elektromanyetik Spektrum bölgeleri.....	37
Şekil III.1 Naringenin ve HClO ₄ 'ün Potansiyometrik Titrasyon Eğrileri.....	44
Şekil III.2 Naringenin'in $\bar{n}_A = f(\text{pH})$ Eğrisi.....	47
Şekil III.3 Demir (II)- Naringenin Kompleksi İçin Potansiyometrik Titrasyon Eğrisi.....	53
Şekil III.4 Demir (II)- Naringenin Kompleksi İçin $\bar{n}_L = f(\text{pL})$ Eğrisi.....	55
Şekil III.5 Demir (II)- Naringenin Kompleksi İçin Koşullu Oluşum Eğrisi....	55
Şekil III.6 Demir (II)- Naringenin Kompleksinin Bağlı Bolluk Eğrisi.....	56
Şekil III.7 Alüminyum(III)-Naringenin Kompleksi İçin Potansiyometrik Titrasyon Eğrisi.....	58
Şekil III.8 Alüminyum(III)-Naringenin Kompleksi İçin $\bar{n}_L = f(\text{pL})$ Eğrisi....	60
Şekil III.9 Alüminyum(III)-Naringenin Kompleksi İçin Koşulu Oluşum Eğrisi.....	60
Şekil III.10 Alüminyum(III)-Naringenin Kompleksinin Bağlı Bolluk Eğrisi.....	61
Şekil III.11 Naringenin, Alüminyum(III), Alüminyum(III)-Naringenin Kompleksine Ait Spektrum Eğrisi.....	62
Şekil III.12 Naringenin, Demir(II), Demir(II)-Naringenin Kompleksine Ait Spektrum Eğrisi.....	62
Şekil IV.1 Naringenin Al(III) ve Fe(II) ile oluşturduğu kompleksin yapısı...	64

TABLO LİSTESİ

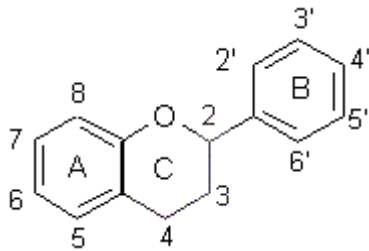
	<u>SAYFA NO</u>
Tablo III.1 Naringenin ve HClO_4 'ün Potansiyometrik Titrasyon Değerleri.....	43
Tablo III.2 Naringenin'in pH, $\bar{n}_A$ Değerleri.....	46
Tablo III.3 Fe^{2+} -Naringenin, Naringenin ve HClO_4 'ün Potansiyometrik Titrasyon Değerleri.....	52
Tablo III.4 Fe^{2+} -Naringenin kompleksinin $\bar{n}_L$ ve pL Değerleri.....	54
Tablo III.5 Al^{3+} - Naringenin, Naringenin ve HClO_4 'ün Potansiyometrik Titrasyon Değerleri.....	57
Tablo III.6 Al^{3+} -Naringenin kompleksinin $\bar{n}_L$ ve pL Değerleri.....	59
Tablo IV.1 Naringenin ve metallerle oluşturduğu komplekslerin oluşum sabitleri.....	65
Tablo IV.2 Naringenin, Al(III), Fe(II) iyonları ve oluşan kompleksin spektrum sonuçları.....	65

BÖLÜM I

GİRİŞ VE AMAÇ

I.1 GİRİŞ

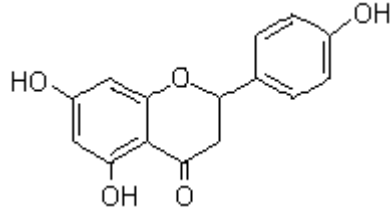
Flavonoidler polifenollerin doğal yollardan oluşan en büyük gruplarından biridir. Bir çok bitkide bulunurlar. Antioksidan, antimikrobiyal, antiviral ve antibakteriyel özelliklere sahiptirler [1]. Doğal olarak bitkilerin gövdelerinde, yapraklarında, kabuklarında, köklerinde ve özellikle çiçeklerinde bulunurlar [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.

Naringenin flavonoidlerin flavanon grubunda olup, biyokimya, gıda kimyası, boya kimyası, tıp ve kozmetik alanlarında kullanılmaktadır [5-9]. Genellikle bir çok bitkide farklı flavonoidlerle birlikte bulunur.

Bu çalışmada doğal boyamacılıkta kullanılan naringenin mordan metalleri olarak bilinen Al(III) ve Fe(II) iyonları ile vermiş oldukları komplekslerin kararlılık sabitleri Calvin-Bjerrum ve Irwing Rosotti yöntemiyle tayin edilmiştir. Oluşan kompleksler spektrofotometrik yolla da desteklenmiştir. Bu çalışmanın konusunu oluşturan naringenin açık formülü (Şekil I.2) dir.



Şekil I.2: Naringenin bileşiğinin açık formülü.

Flavanon bileşiklerinin antioksidan olup geniş kullanım alanları vardır. Naringenin de bir flavanon bileşiği olup doğada bitki çayları olarak bilinen bitkilerin yapraklarında, çiçeklerinde ve saplarında bulunur. Bu bitki çayları eczacılığın değişik alanlarında, gıda kimyasında ve biyokimyada kullanılmaktadır. Naringenin aynı zamanda çeşitli haslıkları (ışık, yıkanma, ter, sürtünme gibi) olan doğal bir sarı boya ekstraktı olarak kullanılmaktadır [6].

I.2 AMAÇ

Toksit ve kanserojen olmayan naringenin aynı nitelikteki metallere vermiş oldukları komplekslerin kararlılık sabitlerinin tayini amaçlanmıştır. Bu çalışmada naringenin ligandının Al(III) ve Fe(II) metal iyonları ile oluşturacağı kompleksleşmelerin oluşum sabitleri incelenmiştir.

Naringenin-Al(III) ve naringenin-Fe(II) kompleksleri tekstil boyacılığında farklı renkler oluşturmak ve sabit kılmak için kullanılır [6,10]. Çalışmalar (V\V) (1\1) oranındaki dioksan-su çözücü ortamında ve iyonik şiddet $I = 0,0045$ 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 başlıca potansiyometrik titrasyon yöntemi ile gerçekleştirilmiş olup, oluşan kompleksler UV-spektrofotometrik yöntemle de desteklenmiştir.

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], antimitotik [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 lifler 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.

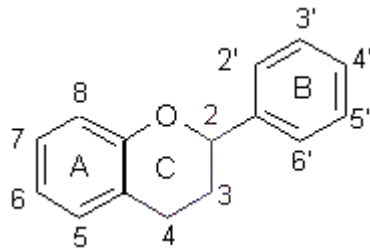
Son zamanlarda kullanımı artan doğal boyaların tıbbi birtakım özellikleri, yapıları ve koruyucu özellikleri son zamanlarda daha da ön plana çıkmaya başlamıştır. Boya ekstrasyonu için kullanılan bitkilerin çoğu antimikrobiyal aktiviteye sahiptir [22]. *Punica granatum* ve diğer çoğu doğal boyanın büyük 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 flavanoidler 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 sayısında artmaktadır. “The Handbook of Natural Flavonoids” kitabında 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 yada 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 bakıldığında bu veya bunun bir varyasyonu görülür.



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 (gölge 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	

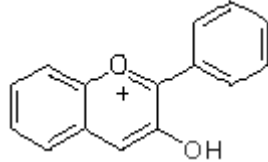
Anthocyanidin ve Anthocyanin

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].

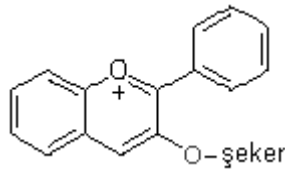
Anthocyanidin (aglikon)

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

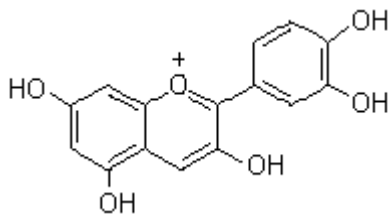


Anthocyanin (glikozit)

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

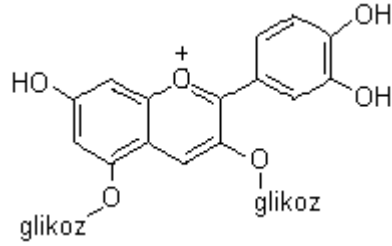


Cyanidin olarak bilinen özel bir tür anthocyanidin aglikonudur.. Temel anthocyanidin iskeletine ek olarak 5, 7, 4' ve 5' pozisyonlarına bağlı dört tane daha –OH grubu vardır. *Cyanidin*; Üzüm (*Vitis vinifera*) , Yaban mersini (*Vaccinium myrtillus*) , Çay üzümü (*Vaccinium*), Siyah kiraz (*Prunus serotina*),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

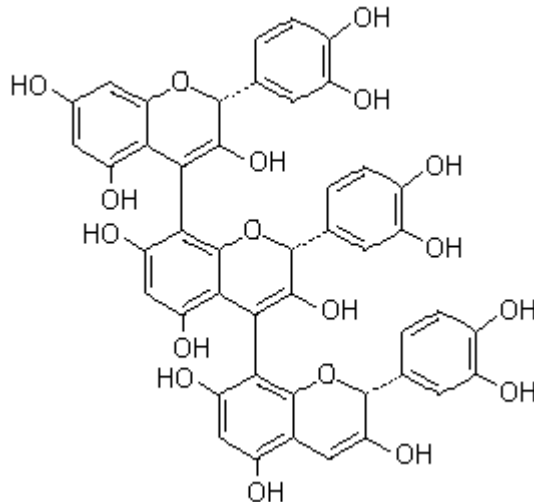
moleküllerinin olmasıdır. Mürver ağacı (*Sambucus nigra*) ve cyanidin içeren bitkilerin çoğunda bulunur [34].



Proanthocyanidin

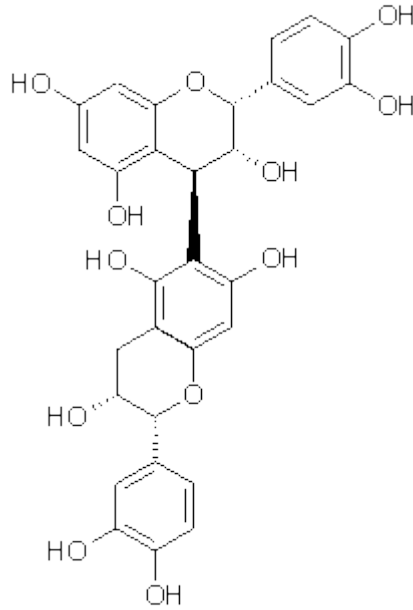
Önemli antioksidantlardan olan bu grup flavanoller olarak bilinen çoklu anthocyanidin-benzer moleküllerden oluşan polimerleri içerir. Bunlar proanthocyanidinler olarak adlandırılırlar, çünkü, eğer asitle parçalanırlarsa, proanthocyanidinler *Cyanidin* gibi anthocyanidinler verirler. İki ile on arasında 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 ve mor renkli bitkilerde de bulunur.

Aşağıdaki molekül birbirine bağlı üç altbirimden meydana gelen bir proanthocyanidin’dir. Gölge alan bir altbirimi 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 altbirim içerdiği görülür.

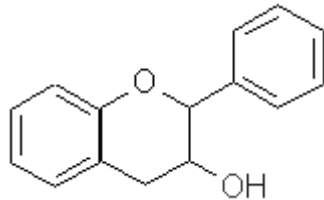
Daha kompleks olan proanthocyanidin'lerin bazıları her iki yandan bağlanmış altbirimler içerir. Bazı fitokimyacılar daha büyük ve kompleks maddelerin de olduğunu ifade etmektedir. Örneğin yıllanmış kırmızı şarapta elliden fazla bu türde bağlı altbirimler vardır [34].



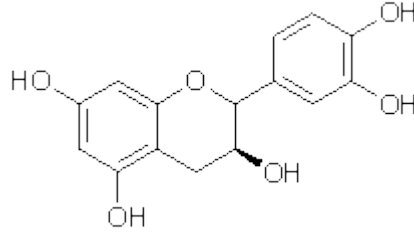
Flavanol

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



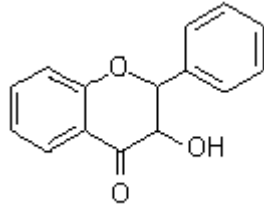
Aşağıdaki molekül çoğu bitkide bulunan yaygın bir flavan-3-ol olup *Catechin* olarak bilinir. Yeşil çayda (*Camellia sinensis*) , Kakao tozunda (*cocoa*), Kırmızı şarapta, Yaban mersininde (*Vaccinium myrtillus*), Mayıs çiçeğinde (*Leonurus cardiaca*) ve diğer bitkilerde bulunur. Üstte verilen *Procyanidin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



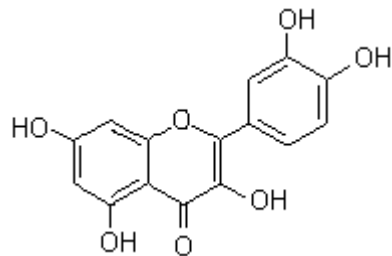
Flavonol

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.



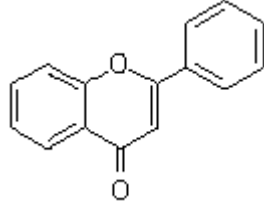
Bu molekül *Quercetin* olarak bilinen yaygın bir flavonol'dür. Diyet ürünlerinde, bir çok bitki ve gıda maddesinde en çok bulunan flavonoldür. Soğan (*Basaliye allium cepaonionoiqnon*) özellikle *Quercetin*'ce çok zengindir. Antioksidan etkileri kanıtlanmıştır [34].



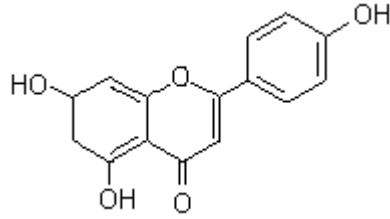
Flavon

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.

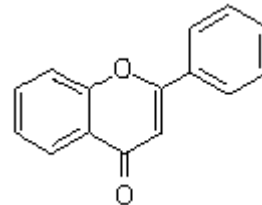
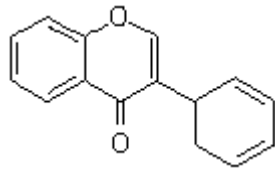


Apigenin, olarak bilinen bir flavon. 5, 7 ve 4' pozisyonlara -OH grubu eklenmiştir. Çoğu tıbbi bitkide ve kereviz (*Fructus opii graveolentis*) gibi yiyeceklerde bulunan yaygın bir flavonoid'tir. Diğer bir flavon ise tatlı kırmızı biberde (*Fructus copsisii*) bulunan luteolin'dir [34].



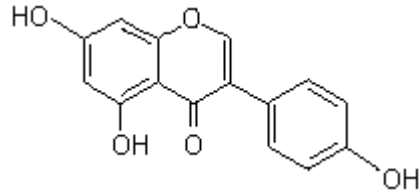
Isoflavon

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

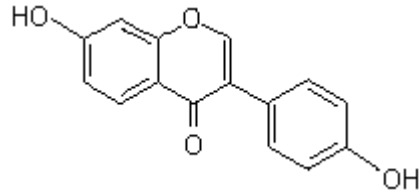


Sol taraftaki şekil B halkasının merkez halkadaki pozisyon 2'ye bağlandığı temel flavon iskeletidir. Sağdaki şekil ise bir isoflavon iskeletidir. Görüldüğü gibi bir flavon iskeletiyle tamamıyla aynıdır fakat B halkası pozisyon 3'e bağlanmıştır.

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.



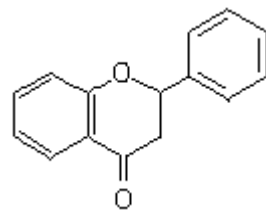
Bu isoflavon, *Daidzein* olarak bilinir ve *Genistein*' e çok benzer. Tek farkı, pozisyon 5'te –OH grubunun eksikliğidir. *Genistein* 'in bulunduğu bitki türlerinde bulunur ve aynı etkileri gösterir. Bu isoflavon'lerin her ikisi de iltihap önleyici, kalp-koruyucu ve hafif antioksidan aktivitelere sahiptir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



Flavanon

Bir flavon yapısından 2 ve 3 nolu karbonlardan ikili bağlar kaldırıldığında bir flavanon elde edilir. 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'ler turunçgillerde glikozit olarak; örneğin, hesperitin (aglikon) ve hesperidin (glikozit) olarak naringeninle birlikte bulunmaktadır [35].



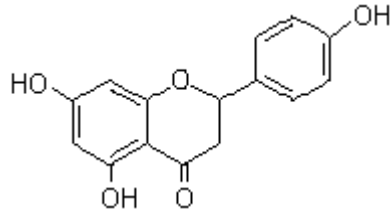
II.2 NARİNGENİN

Naringenin 4', 5, 7-trihidroksi flavanon veya 2,3-dihidro-5,7-dihidroksi-2-(4-hidroksifenil)-4H-1-benzopyran-4-one olarak da adlandırılır. Flavonoidlerin flavanon grubundadır. Yapısında 5, 7 ve 4' pozisyonlarında –OH grubu bağlıdır. Çalışmalar bu maddenin antioksidan [11], anti alerjik, iltihap önleyici [13], anti bakteriyel ve anti-kanser [16] etkilerinin olduğunu göstermektedir

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

II.2.1 Naringenin Bileşiğinin Fiziksel Özellikleri

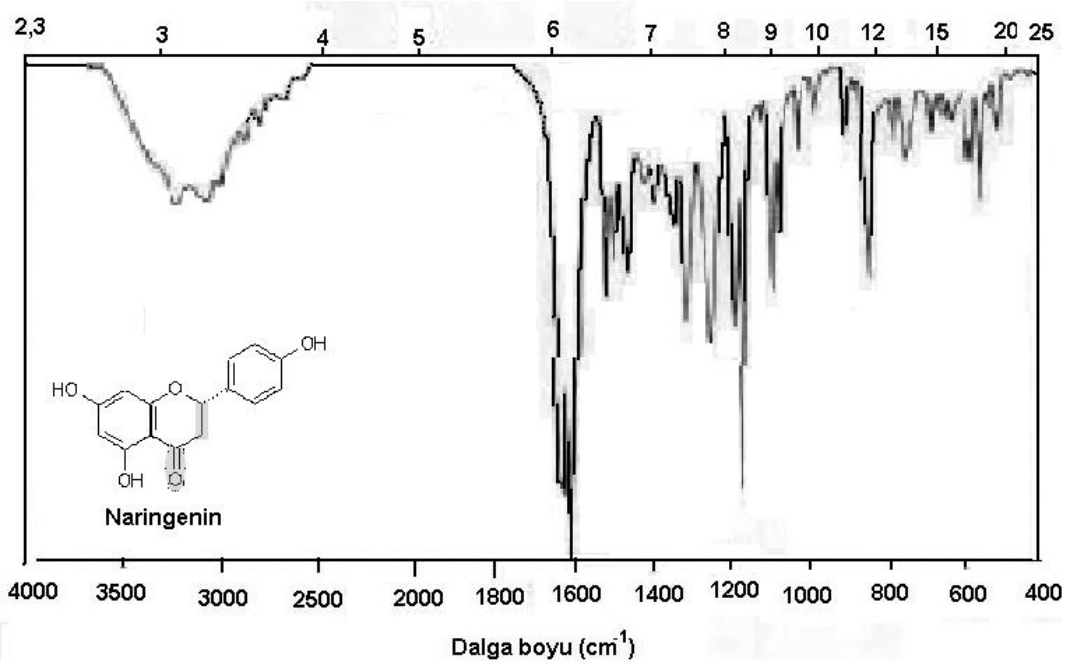
Formülü	:	$C_{15}H_{12}O_5$
Molekül Ağırlığı	:	272,25 g
İçeriği	:	% 66,17 C, % 4,44 H ve % 29,38 O
Saflığı	:	$\geq 95\%$
Erime noktası	:	251 °C
uv maksimum	:	226, 292 nm
Görünümü	:	Sarımtırak toz
Çözünürlüğü	:	Alkol, eter ve benzende çözünür. Suda hemen hemen hiç çözünmez.
Saklama Koşulları	:	Güneş ışığından koruyarak +20 °C'de [37].



Naringenin antimikrobiyal özellikleriyle bilinen bal arılarının hazırladığı propolisin ana maddelerinden biridir [38]. Yapısında 3 tane hidroksil olması, daha az hidroksil içeren diğer flavonoidlere göre antioksidan özelliğinin daha kuvvetli olmasını sağlar.

Naringenin bir flavanon bileşiği olup doğada bitki çayları olarak bilinen bitkilerin gövdelerinde, yapraklarında, çiçeklerinde, saplarında ve başta greyfurt olmak üzere tüm turunçgillerde bulunur [39]. Bu bitki çayları eczacılığın değişik alanlarında, gıda kimyasında ve biyokimyada kullanılmaktadır. Naringenin aynı zamanda doğal bir sarı boya ekstraktı olarak kullanılmaktadır ki, bu ekstraktın haslıkları (ışık, yıkanma, ter, sürtünme, aşınma) yüksektir [6]. Naringenin'e ait IR spektrumu (Şekil II.1) de verilmiştir [40].

Naringenin son yıllarda tıp alanında da kullanılmaya başlamıştır. Fareler üzerinde yapılan çalışmalarda mide yaralarında naringenin koruyucu etkisinin olduğu belirlenmiştir [41]. Ayrıca epidemiojik çalışmalar turunçgil meyvelerinin yada turunçgil meyve sularının tüketiminin iskemi felci ve akciğer kanserini önleyici etkisi olduğu saptanmıştır [42,43]. Yapılan çalışmalar naringenin ve türevlerinin yüksek kolesterolle beslenen farelerde, kolesterol biyosentezini ve kolesterol esterifikasyonu azaltarak yüksek kolesterolü önlediğini göstermektedir [44].



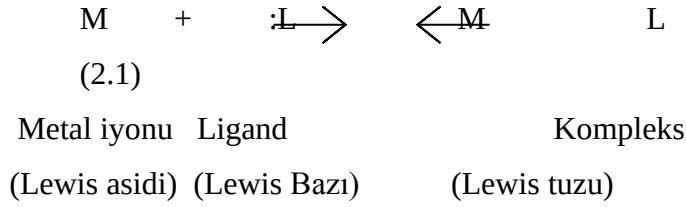
Şekil II. 1 : Naringenin etanoldaki çözeltisinin IR spektrumu.

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.

Koordinasyon bileşikleri Lewis asit-baz reaksiyonları sonucunda oluştuğundan birer Lewis asidi olan bütün metal iyonlarının koordinasyon bileşiği verme eğilimi vardır:



Genellikle bütün molekül ve iyonlar en az bir serbest elektron çifti içerdiklerinden metal iyonları ile kompleks oluşturma eğilimindedirler. Genellikle metal komplekslerinin kararlılığı metal ve ligandın doğasına bağlıdır. Kararlılığı metal iyonu açısından etkileyen etkenler, metal iyonunun çapı, yükü, iyonlaşma gerilimi, kristal alan stabilizasyon enerjisi ve datif π bağlarının oluşumudur. Bu nedenle alkali metal iyonları kompleksleşme eğilimi en az, geçiş elementleri ise en fazla olan iyonlardır.

Çeşitli ligandlarla yapılan çalışmalar sonucu iki değerlikli geçiş metal iyonlarının komplekslerinin kararlılığının ligandın türüne bağlı olmasının $Pd > Cu > Ni > Pb > Co > Zn > Cd > Fe > Mn$ sırasını izlediği saptanmıştır [45,46]. Çok sayıda araştırma bu sonucu destekleyen sonuçlar vermiştir. Ayrıca geçiş elementi dizilerinde birinciden ikinciye, ikinciden üçüncüye geçişte kararlılıkla artar. Kararlılığı ligand açısından etkileyen etkenler ise ligandın bazikliği, ligand başına düşen metal kelat halkasının sayısı, kelat halkalarının büyüklüğü, donör atomun cinsi, sterik etkiler ve rezonanstır. Bunların arasında kararlılık üzerine en etkili olan ligandın bazikliğidir. Bir protona karşı büyük ilgisi olan bir ligand metal iyonlarına karşı da aynı davranışı gösterir. Genellikle oluşum sabitleri ile ligandın bazlığı

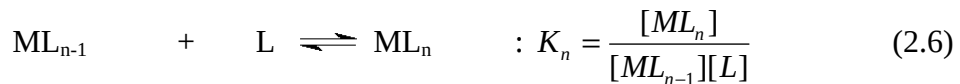
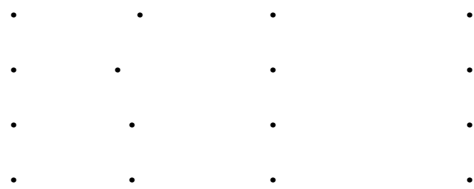
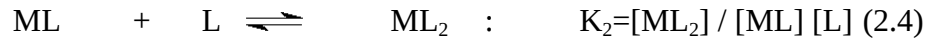
doğrusal bir uygunluk içindedir. Ligandların baziklik kuvveti ile metal komplekslerinin kararlılıkları arasındaki ilişki benzer bir seri ligand için;

$$\log K = A pK_a + B \quad (2.2)$$

biçimindedir [47]. Buradaki A ve B sabitleri ligand ve metale bağlı olmayıp, kompleks bağlarının özelliklerine bağlıdır ve bunun bir ölçüsüdür. K_a toplam asit sabiti, K toplam 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

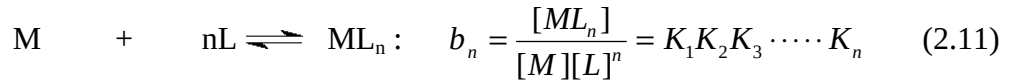
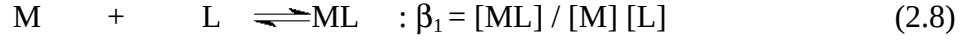
Koordinasyon bileşiklerinin oluşumu ve dissosiyasyonu sırasında poliprotik asitlerde olduğu gibi birbirini izleyen dengeler vardır. M, koordinasyon sayısı n olan merkez metal iyonu, L de monodentat bir ligand olmak üzere; kompleks oluşumu ile ilgili basamakları ve her bir basamağın denge sabitini aşağıdaki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

$${}^c K_n = \frac{[ML_n]}{[ML_{n-1}][L]} \quad (2.7)$$

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



Burada komplek 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:

$$B_k = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdots K_k \quad K_k = \prod_{i=1}^{i=k} K_i \quad (2.12)$$

Buna göre metal kompleksi için toplam kararlılık sabiti;

$${}^c \beta_n = {}^c K_1 \cdot {}^c K_2 \cdot {}^c K_3 \cdots {}^c K_n \quad (2.13)$$

olur. Buradaki adı geçen sabitler aktivitelere göre elirtilmiş 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 aktivite yerine konsantrasyonlar alınabilirse de ideal durumda sapma 0,001 M çözeltilerde bile

oldukça büyüktür. Bu hataları önlemek için, KNO_3 , KClO_4 gibi kompleks oluşturmayan 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 verdiğiinden görünür kararlılık sabitlerinin hesaplanması ile yetinilir.

II.4 KARARLILIK SABİTLERİNİN TAYİNİNDE KULLANILAN POTANSİYOMETRİK YÖNTEMLER

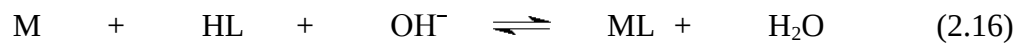
II.4.1 Bjerrum Yöntemi

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.



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:



Harcanan baz miktarı oluşan kelat miktarıyla eşdeğerdedir. Titrasyon çoğu kez bir çökelti oluşmasıyla sona erer. Buna karşılık hidrofil 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 [48]. BJERRUM herhangi bir durumda çözeltide bulunan her bir metal iyonu başına bağlı donör grupların (ligandların) ortalama sayısını ($\bar{n}$) ile göstermiştir. Buna göre ($\bar{n}$) oluşum derecesi,

$$\bar{n} = \frac{\text{Kompleksle}^{\circ}\text{enLigand ınToplamKonsantrasyonu}}{\text{Toplam metal konsantrasyonu}} \quad (2.18)$$

$$\bar{n} = \frac{\text{Kompleksle}^{\circ}\text{enLigand}}{T_M} \quad (2.19)$$

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

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 arabasamak sayısıdır. Bu formüldeki ML, ML_2 değerleri yerine arabasamak kararlılık sabiti ifadelerinden bulunan değerler konulursa,

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

$$\bar{n} = \frac{\sum_{n=1}^{n=N} nK_n[L]^n}{1 + \sum_{n=1}^{n=N} K_n[L]^n} \quad (2.23)$$

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,

$$\bar{n} = \frac{b_1[L] + 2b_2[L]^2 + \dots + Nb_n[L]^n}{1 + b_1[L] + b_2[L]^2 + \dots + b_n[L]^n} \quad (2.24)$$

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

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:

$$k_n = \left(\frac{1}{L} \right) \bar{n} = n - \frac{1}{2} \quad \text{veya} \quad k_n = (pL) \bar{n} = n - \frac{1}{2} \quad (2.25)$$

Bu durum aşağıdaki gibi açıklanabilir.

Bağılı olan bir grubun ayrılma eğilimi, halen bağılı 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,

$$\frac{k_n}{k_n + 1} = \left(\frac{n+1}{n} \right) \cdot \left(\frac{N-n+1}{N-n} \right) \quad (2.26)$$

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

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

$$\frac{k_n}{k_n + 1} = \frac{(n+1)(N-n+1)}{n(N-n)} \cdot x^2 \quad (2.27)$$

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

$$k_1 / k_2 = 4 x^2 \quad (2.28)$$

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

$$k = (k_1 \cdot k_2)^{1/2} = K^{1/2} \quad (2.29)$$

$$k_1 = 2 x k \quad (2.30)$$

$$k_2 = k / 2x \quad (2.31)$$

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

$$\bar{n} = \frac{2xk(L) + 2k^2(L)^2}{1 + 2xk(L) + k^2(L)^2} \quad (2.32)$$

elde edilir. $\bar{n} = 1$ için

$$k = 1 / (L) \quad (2.33)$$

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

$$k_1(L) + \frac{3[k_1(L)]^2}{4x^2} = 1 \quad (2.34)$$

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

$$k_1 = 1/(L) \quad (2.35)$$

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

$$k_2(L) - \frac{3}{4x^2[k_2(L)]} = 1 \quad (2.36)$$

ve gene x 'in büyük değerleri için,

$$k_2 = 1 / (L) \quad (2.37)$$

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 [49].

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 [49]. 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 [50]. 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. Arabasamak 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 [51]. Proton ligand kompleksi için oluşum derecesi,

$$\bar{n}_A = \frac{\text{LigandaBağlıToplam ProtonKonsantrasyonu}}{\text{SerbestLigandKonsantrasyonu}} \quad (2.48)$$

$$\bar{n}_A = \frac{T_H - [H]}{T_L - \bar{n}.T_M} \quad (2.49)$$

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,

$$\bar{n} = \frac{T_L - \frac{T_H - [H]}{\bar{n}_A}}{T_M} \quad (2.51)$$

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

$$\bar{n}_A = \frac{\sum_{j=1}^{j=J} J[LH_j]}{\sum_{j=0}^{j=J} [LH_j]} = \frac{\sum_j C_{b_j} H_{[H]}^j}{\sum C_{b_j} H_{[H]}^j} \quad (2.52)$$

yazılabilir. Bunların sonucu olarak metale bağlı olmayan ligand konsantrasyonu,

$$\text{Serbest ligand konsantrasyonu} = T_L - \bar{n} T_M = [L] \sum_{j=0}^{j=J} C_{b_j} H_{[H]}^j ; (\beta_0 = 1) \quad (2.53)$$

olur ve buradan

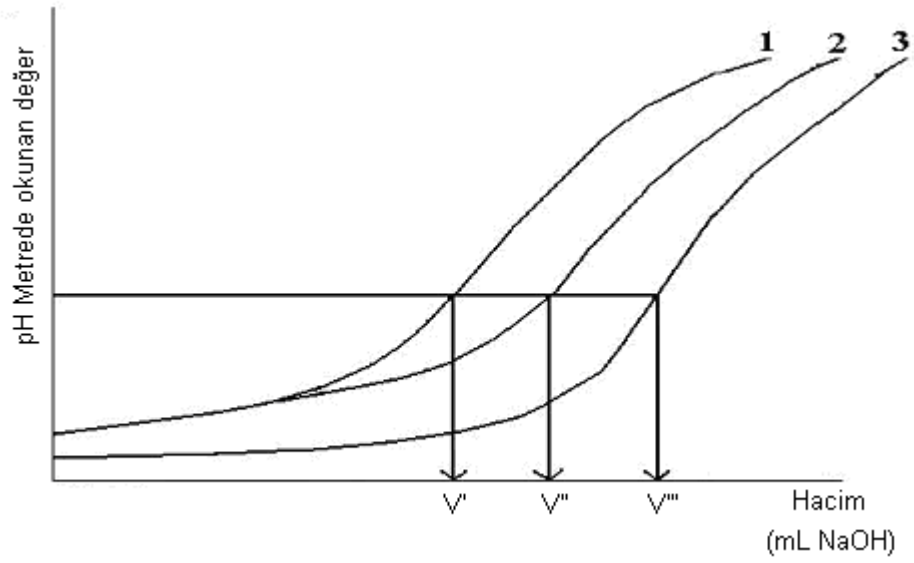
$$pL = \log \frac{\sum_{j=0}^{j=J} C_{b_j} H_{[H]}^j}{T_L - \bar{n} T_M} \quad (2.54)$$

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 proton konsantrasyonu $E + yTL$ olur*. Ortama Na^+ sodyum iyonu konsantrasyonu verecek kadar alkali olarak $NaOH$ katıldığında toplam asitlik,

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

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.

* 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 $y = 2$ 'dir.



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 bağlı 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,

$$[H]'' = E'' + [OH]'' - Na'' + yT_L'' - n_A T_L'' \quad (2.57)$$

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

$$n_A'' = \frac{(E'' - E') - (Na - N_a') + yT_L''}{T_L''} \quad (2.58)$$

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 [51]. 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 UITTERT ve HAAS daha genel bir bağıntı vermişlerdir [52].

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

Burada f= hidrojen iyonunun aynı sıcaklık ve iyonik kuvvetteki çözücü karışımındaki aktiflik katsayısı ve U_H^0 = sıfır iyonik kuvvet için düzeltmedir. Bu bağıntı su ve su-dioksan karışımları için eşit oranda geçerlidir; saf etanol için de kullanılabilir [53]. Su için $U_H^0 = 1$ ve birim aktiflik katsayısında $(H)=1/\text{antilog } B$ dir. Genel durumda $1/\text{antilog } B = [H]f U_H^0$ 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,

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

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

Bağıntılarıyla ilişkilidir. $\log f U_H^0$ değeri bilinen hidrojen iyonu konsantrasyonlarındaki 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

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

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 önemsenecek 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,

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

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

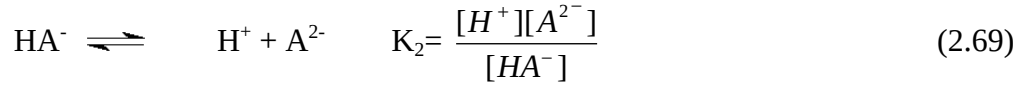
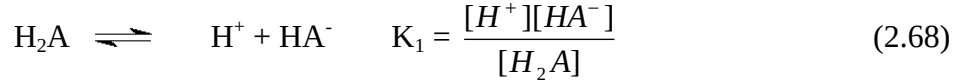
elde edilir. Böylece (2.54) denklemi aynı olarak kalmakla birlikte (i) $[H]$ yerine $1/anti \log B$ değerleri geçmiş, (ii) pratik toplam kararlılık sabitleri $p_{b_j} H$ (daha önce ligand-proton kompleksleri için elde edilmiş) stokiyometrik $C_{b_j} H$ sabitleri yerine kullanılmıştır.

$\bar{n}$ 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 çözeltideki çeşitli türlerinin bağlı konsantrasyonlarının hesaplanmaları gerekebilir.

Bir diprotik asit durumunda çözeltideki dengeler;



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 $[H_2A]$ nın mol fraksiyonu,

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

$[HA^-]$ nın mol fraksiyonu,

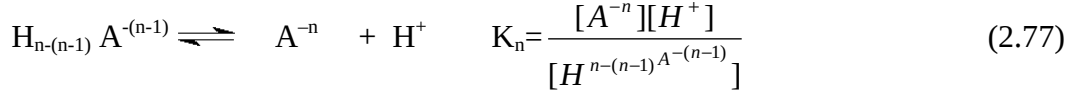
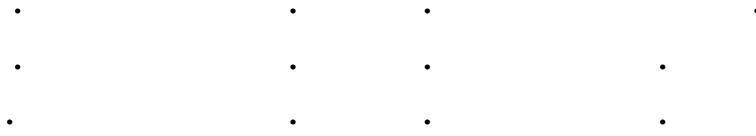
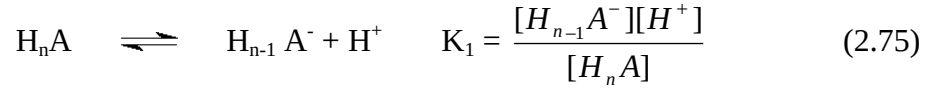
$$\alpha_1 = \frac{[H_2A]}{C_T} = \frac{K_1[H^+]}{[H^+]^2 + K_1[H^+] + K_1K_2} \quad (2.73)$$

$[A^{2-}]$ nın 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,



dir. H_nA asidinin toplam konsantrasyonu ortamdaki türlerin konsantrasyonları toplamıdır :

$$C_T = [H_nA] + [H_{n-1}A^-] + \dots + [HA^{-(n+1)}] + [A^{-n}] \quad (2.78)$$

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

$$[H^+]^n + K_1[H^+]^{n-1} + K_1K_2[H^+]^{n-2} + \dots + K_1K_2\dots K_n \quad (2.79)$$

biçimi alır.

O halde, $[H_nA]$ nın mol fraksiyonu,

$$\alpha_0 = \frac{[H_n A]}{C_T} = \frac{[H^+]^n}{[H^+]^n + K_1[H^+]^{n-1} + K_1K_2[H^+]^{n-2} + \dots + K_1K_2\dots K_n} \quad (2.79)$$

$[H_{n-1} A^-]$ nin mol fraksiyonu,

$$\alpha_1 = \frac{[H_{n-1} A^-]}{C_T} = \frac{K_1[H^+]^{n-1}}{[H^+]^n + K_1[H^+]^{n-1} + K_1K_2[H^+]^{n-2} + \dots + K_1K_2\dots K_n} \quad (2.80)$$

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

$$\alpha_2 = \frac{[H_{n-2} A^{2-}]}{C_T} = \frac{K_1K_2[H^+]^{n-2}}{[H^+]^n + K_1[H^+]^{n-1} + K_1K_2[H^+]^{n-2} + \dots + K_1K_2\dots K_n} \quad (2.81)$$

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

$$\alpha_n = \frac{[A^{n-}]}{C_T} = \frac{K_1K_2\dots K_n}{[H^+]^n + K_1[H^+]^{n-1} + K_1K_2[H^+]^{n-2} + \dots + K_1K_2\dots K_n} \quad (2.82)$$

olarak bulunur.

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

II.6 KOŞULLU OLUŞUM SABİTLERİ

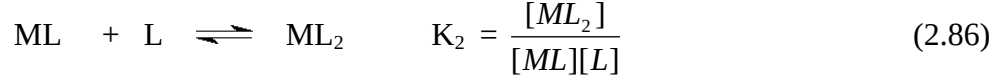
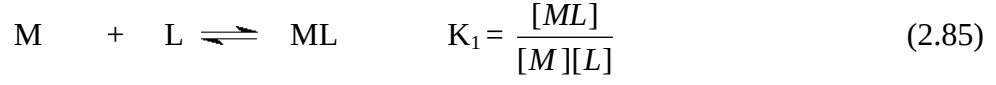
Bir kompleksleşme reaksiyonunda, çözeltide liganddan farklı olarak, metal iyonu ile kompleks oluşturabilecek bir başka iyonun veya maddenin varlığı durumunda, metal-ligand kompleksinin oluşum sabiti reaksiyon hakkında yeterli fikir vermeyebilir. Ringbom'un işaret ettiği gibi çözeltideki her türün konsantrasyonunun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

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

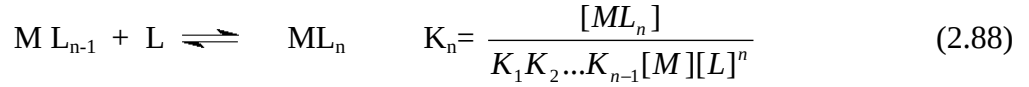
Ligandın, metal iyonu ile koordinasyona girmemiş tüm türlerinin toplam konsantrasyonu $[L']$ olsun;

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

Kompleksleşme reaksiyonunun denge sabiti genel olarak;



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



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

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

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 [54].

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.

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

$$[M'] = [M] \{1 + K_1 [Y] + K_1.K_2 [Y]^2 + \dots + K_1.K_2 \dots K_n [Y]^n\} \quad (2.96)$$

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

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

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

bulunur.

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

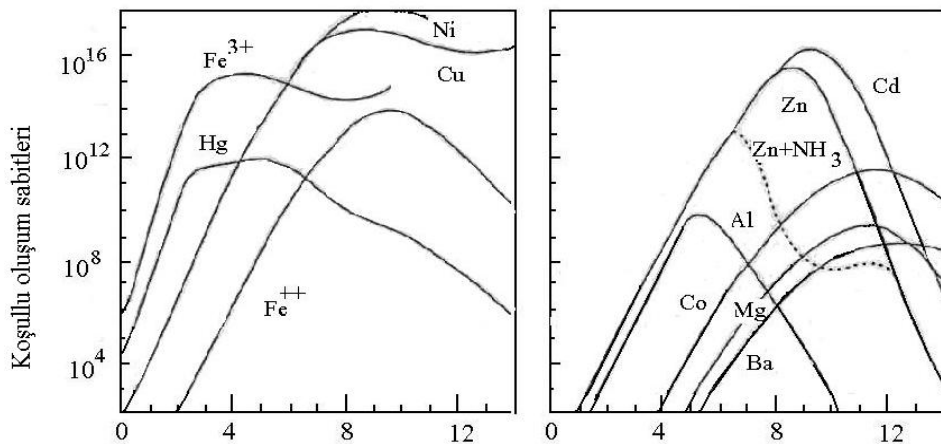
$$K' = \frac{[ML_n]}{[M] \cdot [L]^n} = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n} \cdot \alpha_M \cdot \alpha_L^n \quad (2.98)$$

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.2) 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 [55].

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 [56].

Elektromanyetik spektrumlardaki ışınların madde ile etkileşiminin incelenmesine “spektroskopi” denir. Spektroskopi ile çok bileşenli karışımların kimyasal analizi çok kısa sürede en az hata ile yapılabilir [57]. 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 [58].

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 absorbsiyonu 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 ışıması emisiyonu	↑ nükleer
$9,4 \cdot 10^5$	$3 \cdot 10^{-9}$		↓ X ışıması absorbsiyonu emisiyonu	↓ elektronik (iç kabuk)
$9,4 \cdot 10^3$	$3 \cdot 10^{-7}$	UV	↑ UV absorbsiyonu	↓
$9,4 \cdot 10^1$	$3 \cdot 10^{-5}$	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 [59].

Lambert'e göre, bir çözeltiliden geçen monokromatik bir ışın demetinin şiddeti, çözeltinin derinliğiyle logaritmik üstel veya geometrik olarak azalır. Bu gerçek logaritmik olarak [60];

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

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

Beer'e göre aynı derinlikteki bir çözeltiliden geçen ve çözelti tarafından absorblanan monokromatik bir ışın demetinin şiddeti çözeltinin konsantrasyonuyla 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 : Çözeltiliden çıkan ışın demetinin şiddeti

ϵ : Molar sönüm katsayısı ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{cm}^{-1}$)

l : Işın demetinin içinden geçtiği çözelti kalınlığı (cm)

c : Çözelti konsantrasyonu (Molarite)

eşitliğin logaritması alınırsa;

$$\log I_0 / I = A = \epsilon \cdot l \cdot c \quad (2.103)$$

şeklindeki bağıntı ortaya çıkar.

Çözeltinin ışık geçirgenliği (T:transmitans), çözeltiden çıkan ve çözeltiye 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 çözelti ile bu dalga boyunda A değerleri ölçülür. A değerleri ile çözeltilerin 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 çözeltinin 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 ($c \leq 1.10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$) çözeltilerde yapılır. Derişik çözeltilerde ideal davranıştan sapmalar görülür ve $A = \epsilon / c$ bağıntısı geçerliliğini yitirir [58].

II.7.2 Moleküler Absorpsiyon ve Emisyon

Moleküller, atomlarda olduğu gibi uygun enerjideki fotonlarla etkileştiklerinde bu fotonları absorblayarak 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,

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

eşitliği ile belirlenir. Bir UV veya görünür bölge fotonunun absoplanması 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 d ve p sembolleri ile gösterilir ve karşı bağ orbitalini belirtirken sembollerin üzerine bir yıldız konur. s orbitalinin başa bir s orbitali ile örtüşmesinden d ve d^* moleküler orbitalleri oluşur. İki p_x orbitalinin örtüşmesi ile de başka bir çift d ve d^* orbitali oluşurken, p_y ve p_z orbitallerinin kendi türleri ile örtüşmesi sonucu p ve p^* 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 [56].

BÖLÜM III

TEZ ÇALIŞMALARI

III.1 ARAŞTIRMA ARAÇLARI VE KİMYASALLARI

III.1.1 Kullanılan Cihazlar

- 1) GLF-2004 distile su cihazı
- 2) Shimadzu UV-1600PC Recording Spectrophotometer
- 3) TIM 800 Titration Manager Radiometer
- 4) ABU901 otomatik büret
- 5) HI 1131B Kombinasyon pH elektrot
- 6) Shimadzu AX200 max 200g, d = 0,1 mg dijital terazi
- 7) Epson LX-300 printer

III.1.2 Çalışmada Kullanılan Kimyasal Maddeler

Fe(II) iyonlarını içeren bileşik CARL ERBA, naringenin CARL ROTH, diğer bütün reaktifler MERCK firmasının analitik saflıktaki kimyasallarıdır ve daima taze çözeltiler kullanılmıştır. Ligand olarak kullanılan naringenin bileşiği suda iyi çözünmediğinden, çözeltiler (V/V); (1/1) dioksan-distile su karışımıyla hazırlanmıştır. H^+ iyonlarının dioksan-su karışımındaki davranışı, sulu çözeltilerdekiyle tamamen aynıdır [61].

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) Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	375,13	Merck
6) Fe(NH ₄) ₂ (SO ₄) ₂ . 6H ₂ O	392,14	Carl Erba
7) Naringenin	272,26	Carl Roth

III.2 YAPILAN ÇALIŞMALAR

III.2.1 Protonlanma Sabitlerinin Tayini

a) Önce 5,0 mL 0,01 N HClO₄ çözeltisine 5,0 mL 0,01 N NaClO₄ çözeltisi eklendi. Daha sonra 15,0 mL dioksan-su karışımı eklenerek toplam hacim 25,0 mL'ye tamamlandı. Bu karışım 0,01 N NaOH çözeltisiyle potansiyometrik olarak titre edildi.

Daha sonra taze hazırlanmış 4,0.10⁻⁴ M naringenin çözeltisinden 1,0 mL alındı. Üzerine 5,0 mL 0,01 N HClO₄ çözeltisi ile 5,0 mL 0,01 N NaClO₄ çözeltisi eklendi. Daha sonra 14,0 mL dioksan-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 naringenin+HClO₄ içeren çözeltilerin titrasyon eğrilerinden (Şekil III.1) ortalama $\bar{n}_A$ değerleri hesaplandı. Hesaplama için,

$$\bar{n}_A = y + [(V_1 - V_2)(N + E_o)] / [(V_o + V_1) T_{oL}]$$

(3.1)

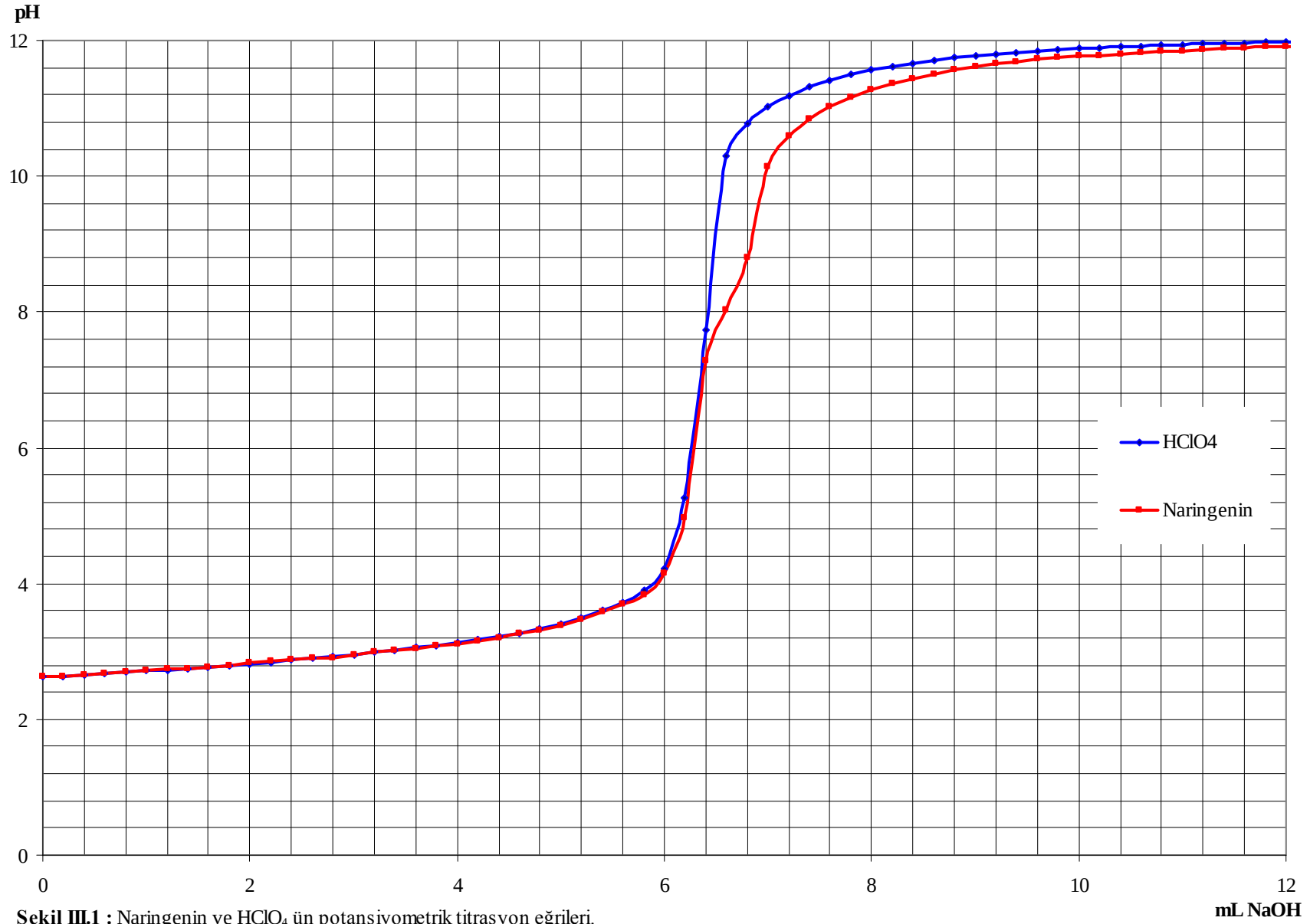
formülü kullanıldı. Bu denklemde;

V _o	: Başlangıç hacmi	= 25,0 mL
N	: Bazın normalitesi	= 0,01 N
T _{oL}	: Ligandın konsantrasyonu	= 4,0.10 ⁻⁴ M
E _o	: HClO ₄ konsantrasyonu	= 0,00254 N
y	: Verilen proton sayısı	= 1

dir.

Tablo III.1 : Naringenin ve HClO₄ 'ün potansiyometrik titrasyon değerleri (I = 0,0045).

0,01 N NaOH mL	pH		0,01 N NaOH mL	pH	
	HClO ₄	Naringenin		HClO ₄	Naringenin
0,0	2,62	2,63	6,2	5,26	4,96
0,2	2,63	2,64	6,4	7,73	7,29
0,4	2,65	2,66	6,6	10,31	8,04
0,6	2,67	2,67	6,8	10,77	8,81
0,8	2,69	2,69	7,0	11,02	10,13
1,0	2,71	2,71	7,2	11,18	10,59
1,2	2,73	2,73	7,4	11,31	10,84
1,4	2,75	2,76	7,6	11,42	11,03
1,6	2,78	2,78	7,8	11,50	11,17
1,8	2,80	2,80	8,0	11,57	11,28
2,0	2,82	2,83	8,2	11,62	11,36
2,2	2,85	2,85	8,4	11,67	11,44
2,4	2,87	2,88	8,6	11,71	11,50
2,6	2,90	2,90	8,8	11,75	11,56
2,8	2,93	2,91	9,0	11,78	11,61
3,0	2,96	2,94	9,2	11,81	11,65
3,2	2,99	2,99	9,4	11,83	11,69
3,4	3,02	3,01	9,6	11,85	11,72
3,6	3,05	3,04	9,8	11,87	11,75
3,8	3,09	3,08	10,0	11,89	11,77
4,0	3,13	3,12	10,2	11,89	11,78
4,2	3,18	3,16	10,4	11,90	11,80
4,4	3,22	3,21	10,6	11,91	11,82
4,6	3,28	3,26	10,8	11,93	11,84
4,8	3,34	3,32	11,0	11,94	11,85
5,0	3,40	3,39	11,2	11,95	11,87
5,2	3,50	3,47	11,4	11,95	11,88
5,4	3,60	3,58	11,6	11,96	11,89
5,6	3,73	3,70	11,8	11,97	11,90
5,8	3,91	3,84	12,0	11,98	11,91
6,0	4,21	4,15	12,2	11,98	11,92



Şekil III.1 : Naringenin 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 $\bar{n}_A = 0,5$; $\bar{n}_A = 1,5$ ve $\bar{n}_A = 2,5$ değerlerine karşılık gelen $\log K$ değerleri alınmıştır.

Bu değerler;

$$\bar{n}_A = 0,5 \text{ için : } \log K_1 = 10,19 \quad ; \quad K_1 = 1,55 \cdot 10^{10}$$

$$\bar{n}_A = 1,5 \text{ için : } \log K_2 = 8,31 \quad ; \quad K_2 = 2,04 \cdot 10^8$$

$$\bar{n}_A = 2,5 \text{ için : } \log K_3 = 7,06 \quad ; \quad K_3 = 1,15 \cdot 10^7$$

III.2.2 Naringeninden Türeyen Türlerin Bağlı Bollukları

Naringeninden türeyen çeşitli türlerin bağlı bolluklarının pH'a bağlı olarak değişimleri (2,80), (2,83) formülleri kullanılarak bilgisayarla hesaplandı. Formülde naringenin için $n = 1$; $\text{pK}_{a1} = 7,06$; $\text{pK}_{a2} = 8,31$ ve $\text{pK}_{a3} = 10,19$ 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

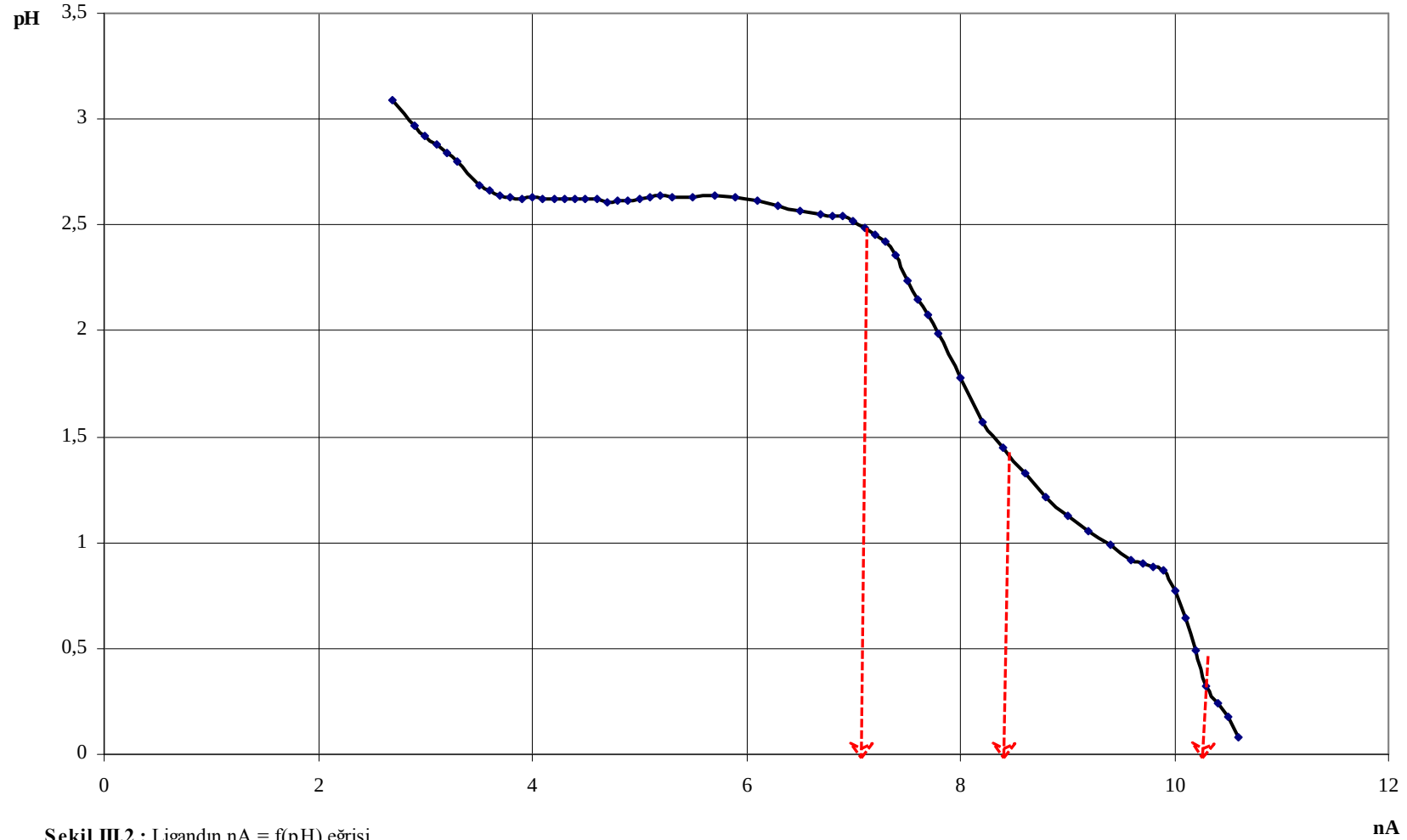
a) Naringenin Al(III) ve Fe(II) ile oluşturduğu komplekslerin kararlılık sabitlerinin tayini için aşağıdaki çözeltiler hazırlandı.

Alüminyum için $4,0 \cdot 10^{-3}$ M naringeninden 3,0 mL alındı, üzerine 5,0 mL 0,01 M HClO_4 , 5,0 mL 0,01 M NaClO_4 , 1,0 mL $4,0 \cdot 10^{-3}$ M Al(III) çözeltisi ve 11,0 mL dioksan-su karışımı eklenerek son hacim 25,0 mL'ye tamamlandı.

Demir için $4,0 \cdot 10^{-3}$ M naringeninden 3,0 mL alındı, üzerine 5,0 mL 0,01 M HClO_4 , 5,0 mL 0,01 M NaClO_4 , 1,0 mL $4,0 \cdot 10^{-3}$ M Fe(II) çözeltisi ve 11,0 mL dioksan-su karışımı eklenerek son hacim 25,0 mL'ye tamamlandı.

Tablo III.2 : Naringen'in pH, $\bar{n}_A$ değerleri.

pH	V ₁	V ₂	$\bar{n}_A$
2,7	0,89	0,20	3,09
2,8	1,82	1,14	2,97
2,9	2,62	1,93	2,97
3,0	3,28	2,59	2,92
3,1	3,84	3,15	2,88
3,2	4,30	3,62	2,84
3,3	4,68	4,00	2,80
3,4	4,99	4,30	2,81
3,5	5,21	4,56	2,69
3,6	5,40	4,76	2,66
3,7	5,56	4,92	2,64
3,8	5,69	5,05	2,63
3,9	5,79	5,14	2,65
4,0	5,87	5,21	2,68
4,1	5,94	5,29	2,65
4,2	5,99	5,33	2,67
4,3	6,03	5,38	2,64
4,4	6,06	5,41	2,63
4,5	6,09	5,44	2,65
4,6	6,11	5,46	2,63
4,7	6,12	5,49	2,60
4,8	6,14	5,50	2,59
4,9	6,15	5,51	2,61
5,0	6,17	5,52	2,62
5,1	6,18	5,53	2,63
5,2	6,19	5,54	2,65
5,3	6,20	5,54	2,65
5,5	6,22	5,56	2,64
5,7	6,23	5,58	2,64
5,9	6,24	5,59	2,63
6,1	6,26	5,61	2,61
6,3	6,27	5,63	2,59
6,5	6,28	5,65	2,57
6,7	6,29	5,68	2,55
6,8	6,30	5,69	2,54
6,9	6,31	5,70	2,54
7,0	6,32	5,72	2,52
7,1	6,33	5,74	2,49
7,2	6,34	5,76	2,45
7,3	6,35	5,79	2,42
7,4	6,36	5,82	2,36
7,5	6,38	5,88	2,23
7,6	6,39	5,93	2,15
7,7	6,40	5,97	2,07
7,8	6,40	6,01	1,99
8,0	6,41	6,10	1,78
8,2	6,42	6,20	1,57
8,4	6,44	6,26	1,45
8,6	6,45	6,31	1,33
8,8	6,46	6,37	1,22
9,0	6,47	6,40	1,17
9,2	6,48	6,46	1,06
9,4	6,49	6,49	0,99
9,6	6,50	6,53	0,92
9,7	6,51	6,55	0,90
9,8	6,53	6,57	0,88
9,9	6,54	6,59	0,87
10,0	6,56	6,65	0,78
10,1	6,57	6,71	0,64
10,2	6,58	6,79	0,49
10,3	6,60	6,87	0,33
10,4	6,63	6,94	0,24
10,5	6,67	7,00	0,18
10,6	6,71	7,08	0,08



Şekil III.2 : Ligandın $nA = f(pH)$ eğrisi.

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

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	= $4,0 \cdot 10^{-4}$ M
E^0	: $HClO_4$ konsantrasyonu	= 0,00254 N
y	: Verilen proton sayısı	= 1
T^0_M	: Metal konsantrasyonu	
	Al(III)	= $4,0 \cdot 10^{-4}$ M
	Fe(II)	= $4,0 \cdot 10^{-4}$ M

dır.

pL değerlerinin hesaplanmasında ise;

$$pL = \log(1 + \beta_1[H^+] + \beta_2[H^+]^2 + \beta_3[H^+]^3) / (T^0_L - \bar{n}_L T^0_M) \quad (3.3)$$

formülü kullanıldı. Burada;

$$\beta_1 = K_1 = 1,55 \cdot 10^{10}$$

$$\beta_2 = K_1 \cdot K_2 = 1,55 \cdot 10^{10} \cdot 2,04 \cdot 10^8 = 3,16 \cdot 10^{18}$$

$$\beta_3 = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 = 1,55 \cdot 10^{10} \cdot 2,04 \cdot 10^8 \cdot 1,15 \cdot 10^7 = 3,64 \cdot 10^{25}$$

olarak alınmıştır.

Her bir metal için hesaplanan $\bar{n}_L$ ve pL değerleri yardımıyla $\bar{n}_L = f(pL)$ grafiği çizildi. $\bar{n}_L = 0,5$, $\bar{n}_L = 1,5$ ve $\bar{n}_L = 2,5$ değerlerine karşılık gelen pL değerlerinden kompleksin $\log K_1$, $\log K_2$ ve $\log K_3$ kararlılık sabitleri doğrudan bulundu.

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

$$K = \frac{[ML_3]}{[M][L]^3} = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \quad (3.4)$$

dir. Koşullu oluşum sabiti ise;

$$K' = \frac{[ML_3]}{[M'] [L']^3} \quad (3.5)$$

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

$$a_M = \frac{[M]}{[M']} \quad (3.6)$$

dir. Öte yandan [L'] ligandın her türünün toplam konsantrasyonudur. (Şekil III.6 ve Şekil III.10) da naringenin'in değişik pH'lardaki farklı türlerinin bağlı bollukları verilmiştir. Kompleks oluşturan tür, α_1 mol kesriyle belirlenen tür olduğuna göre,

$$a_1 = \frac{[L]}{[L']} \quad (3.7)$$

olur. Bu değerleri (3.5) te yerine koyarsak,

$$K' = \frac{[ML_3]}{[M][L]^3} a_M \cdot a_3^3 \quad (3.8)$$

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 naringenin kompleksinin oluşumunu etkileyen naringenin'den farklı ligand olarak yalnız OH⁻ bulunduğundan metallerin hidroksi kompleksi oluşturması gözönüne alındı. Bu nedenle α_M 'in hesaplanmasında metallerin hidroksi kompleksleri oluşum sabitleri kullanıldı.

$$\alpha_M = \frac{1}{1 + b_1[OH^-] + b_2[OH^-]^2 + b_3[OH^-]^3} \quad (3.10)$$

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

Naringenin-Fe(II) kompleksi için;

$$\text{Log}\beta_1 = 6,11$$

$$\text{Log}\beta_2 = 6,40$$

$$\text{Log}\beta_3 = 10,11$$

Naringenin-Al(III) kompleksi için;

$$\text{Log}\beta_1 = 6,47$$

$$\text{Log}\beta_2 = 7,12$$

$$\text{Log}\beta_3 = 15,39$$

olarak bulunmuştur.

III.2.3.2 Fe(II)-Naringenin 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 Naringenin-Fe(II) kompleksinin oluşum sabitleri;

$$\bar{n} = 0,5 \text{ için } \log K_1 = 10,11 \quad ; \quad K_1 = 7,76.10^{-11}$$

$$\bar{n} = 1,5 \text{ için } \log K_2 = 6,40 \quad ; \quad K_2 = 3,98.10^{-7}$$

$$\bar{n} = 2,5 \text{ için } \log K_3 = 6,11 \quad ; \quad K_3 = 7,76.10^{-7}$$

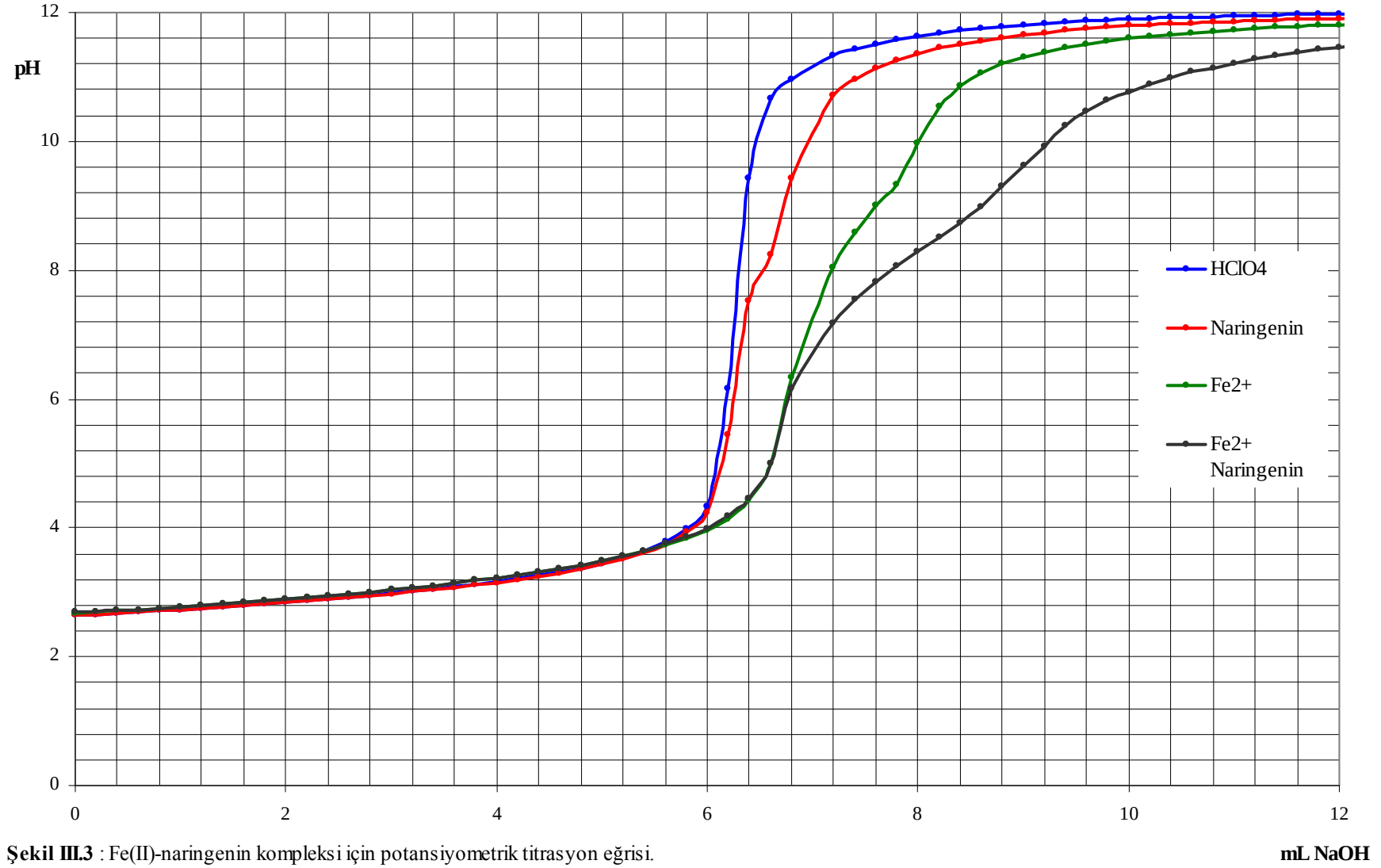
olarak doğrudan bulunmuştur.

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 = 7-11,5 aralığında $\log K_c = 7,41$; $K' = 2,57.10^7$ de maksimum değere ulaştığı görülmektedir.

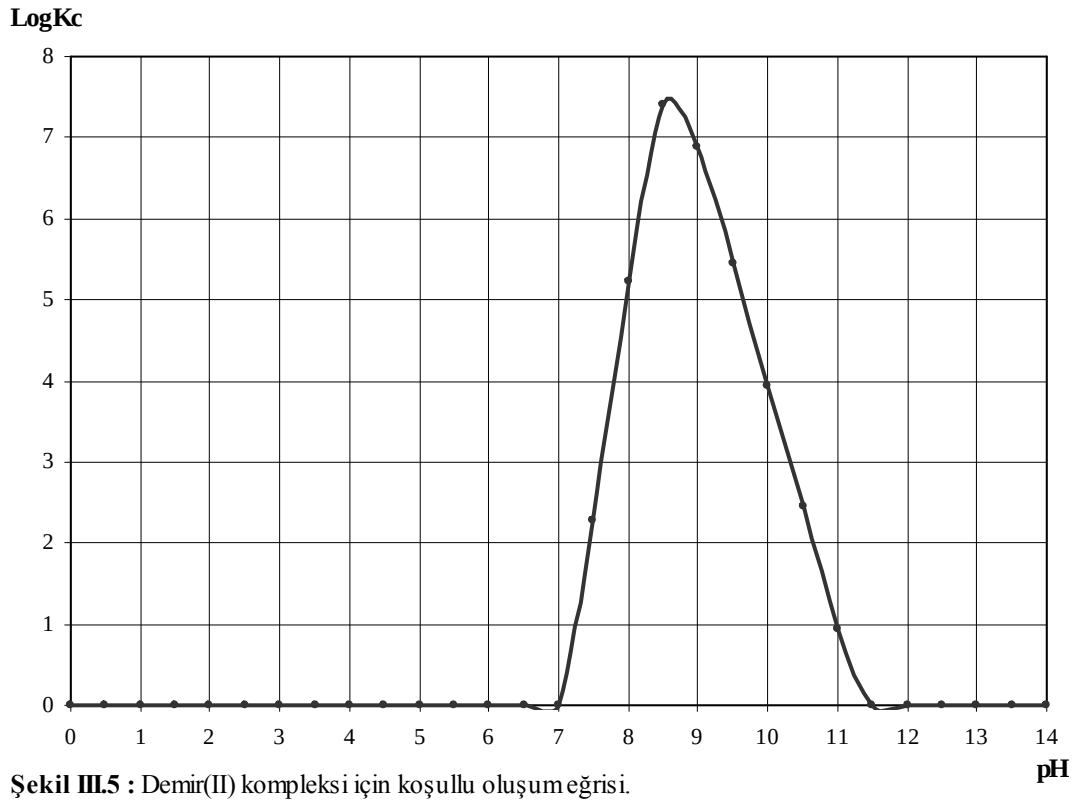
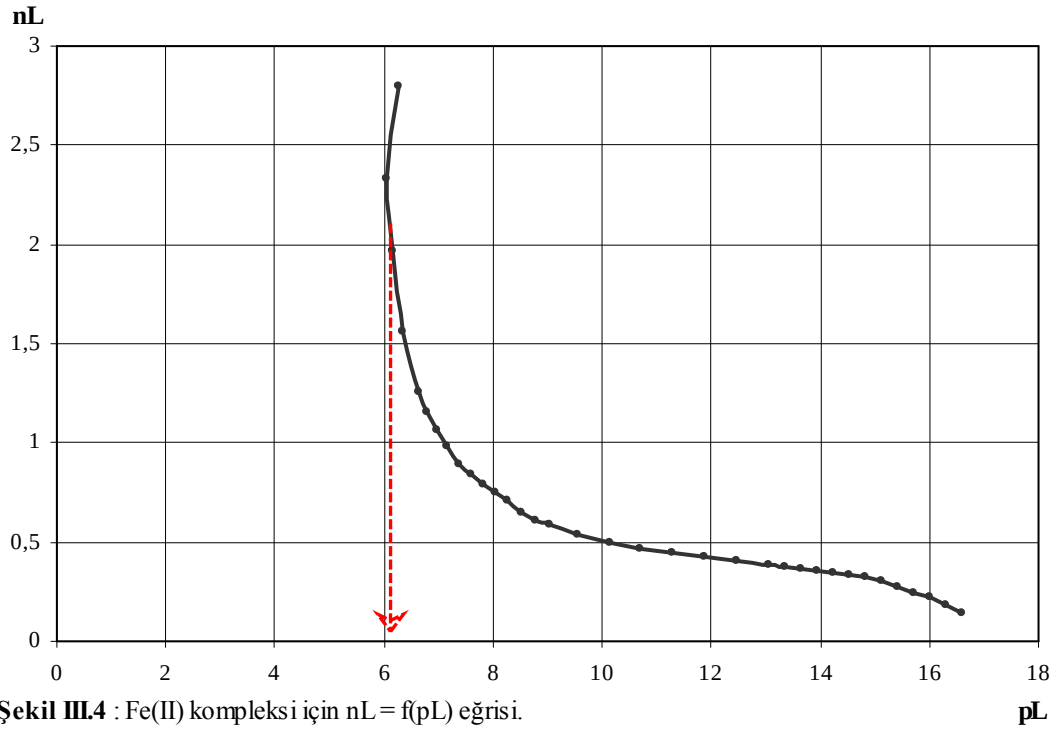
Tablo III.3 : Fe²⁺-Naringenin, Naringenin ve HClO₄ 'ün potansiyometrik titrasyon değerleri (I = 0,0045).

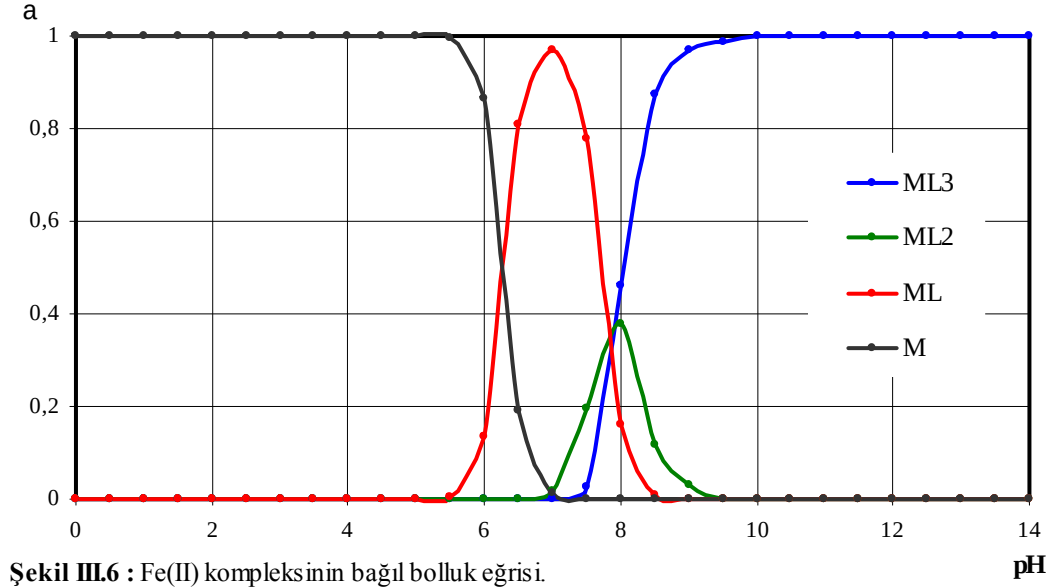
0,01 N NaOH mL	pH				0,01 N NaOH mL	pH			
	HClO ₄	Naringenin	Fe ²⁺	Fe ²⁺ Naringenin		HClO ₄	Naringenin	Fe ²⁺	Fe ²⁺ Naringenin
0,0	2,65	2,65	2,68	2,69	6,2	6,16	5,43	4,13	4,17
0,2	2,66	2,66	2,69	2,70	6,4	9,44	7,52	4,43	4,45
0,4	2,68	2,67	2,71	2,72	6,6	10,66	8,24	5,00	5,01
0,6	2,70	2,69	2,73	2,73	6,8	10,96	9,44	6,33	6,17
0,8	2,71	2,71	2,75	2,75	7,0	11,17	10,42	6,96	6,83
1,0	2,73	2,73	2,78	2,77	7,2	11,32	10,72	8,04	7,18
1,2	2,76	2,75	2,80	2,79	7,4	11,43	10,96	8,60	7,54
1,4	2,78	2,77	2,82	2,82	7,6	11,52	11,13	9,00	7,83
1,6	2,80	2,80	2,84	2,84	7,8	11,59	11,26	9,32	8,06
1,8	2,82	2,82	2,87	2,87	8,0	11,64	11,36	9,97	8,28
2,0	2,84	2,84	2,89	2,89	8,2	11,69	11,45	10,54	8,51
2,2	2,87	2,87	2,92	2,92	8,4	11,72	11,51	10,86	8,73
2,4	2,90	2,89	2,95	2,94	8,6	11,76	11,57	11,06	8,98
2,6	2,92	2,92	2,97	2,97	8,8	11,79	11,61	11,20	9,30
2,8	2,95	2,95	3,00	3,00	9,0	11,81	11,65	11,31	9,63
3,0	2,98	2,98	3,04	3,03	9,2	11,83	11,69	11,38	9,93
3,2	3,01	3,01	3,07	3,07	9,4	11,85	11,72	11,45	10,23
3,4	3,05	3,04	3,10	3,10	9,6	11,87	11,75	11,51	10,47
3,6	3,08	3,08	3,14	3,14	9,8	11,89	11,77	11,56	10,64
3,8	3,12	3,12	3,18	3,18	10,0	11,90	11,79	11,60	10,77
4,0	3,16	3,15	3,22	3,22	10,2	11,91	11,81	11,63	10,88
4,2	3,21	3,20	3,27	3,27	10,4	11,92	11,82	11,66	10,99
4,4	3,26	3,24	3,32	3,32	10,6	11,93	11,84	11,69	11,08
4,6	3,31	3,30	3,37	3,37	10,8	11,94	11,85	11,71	11,15
4,8	3,37	3,36	3,43	3,43	11,0	11,94	11,86	11,73	11,22
5,0	3,44	3,43	3,49	3,49	11,2	11,95	11,87	11,75	11,28
5,2	3,54	3,51	3,56	3,56	11,4	11,96	11,88	11,77	11,33
5,4	3,64	3,61	3,64	3,64	11,6	11,96	11,89	11,79	11,38
5,6	3,78	3,73	3,73	3,75	11,8	11,97	11,90	11,80	11,43
5,8	3,98	3,94	3,84	3,86	12,0	11,98	11,91	11,81	11,47
6,0	4,34	4,24	3,96	3,99	12,2	11,98	11,92	11,83	11,50



Tablo III.4. Fe²⁺-Naringenin kompleksinin $\bar{n}_L$ ve pL değerleri.

pH	V ₃	$\bar{n}_L$	pL
4,1	6,12	0,14	16,60
4,2	6,22	0,18	16,31
4,3	6,30	0,22	16,01
4,4	6,37	0,24	15,72
4,5	6,43	0,28	15,42
4,6	6,48	0,31	15,13
4,7	6,51	0,33	14,83
4,8	6,54	0,34	14,53
4,9	6,57	0,35	14,23
5,0	6,60	0,36	13,94
5,1	6,62	0,36	13,64
5,2	6,63	0,37	13,34
5,3	6,65	0,38	13,05
5,5	6,68	0,40	12,45
5,7	6,72	0,42	11,86
5,9	6,75	0,44	11,28
6,1	6,79	0,47	10,70
6,3	6,83	0,50	10,13
6,5	6,88	0,54	9,57
6,7	6,95	0,58	9,03
6,8	6,99	0,61	8,77
6,9	7,05	0,65	8,52
7,0	7,11	0,70	8,28
7,1	7,16	0,75	8,04
7,2	7,21	0,79	7,81
7,3	7,26	0,84	7,58
7,4	7,31	0,89	7,37
7,5	7,37	0,98	7,17
7,6	7,44	1,07	6,98
7,7	7,50	1,15	6,80
7,8	7,58	1,26	6,63
8,0	7,74	1,56	6,34
8,2	7,92	1,96	6,15
8,4	8,10	2,34	6,03
8,6	8,28	2,80	6,27





Şekil III.6 : Fe(II) kompleksinin bağıl bolluk eğrisi.

III.2.3.3 Al(III)-Naringenin 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 Naringenin-Al(III) kompleksinin oluşum sabitleri;

$$\bar{n} = 0,5 \text{ için } \log K_1 = 15,39 ; \quad K_1 = 4,07 \cdot 10^{-16}$$

$$\bar{n} = 1,5 \text{ için } \log K_2 = 7,12 ; \quad K_2 = 7,59 \cdot 10^{-8}$$

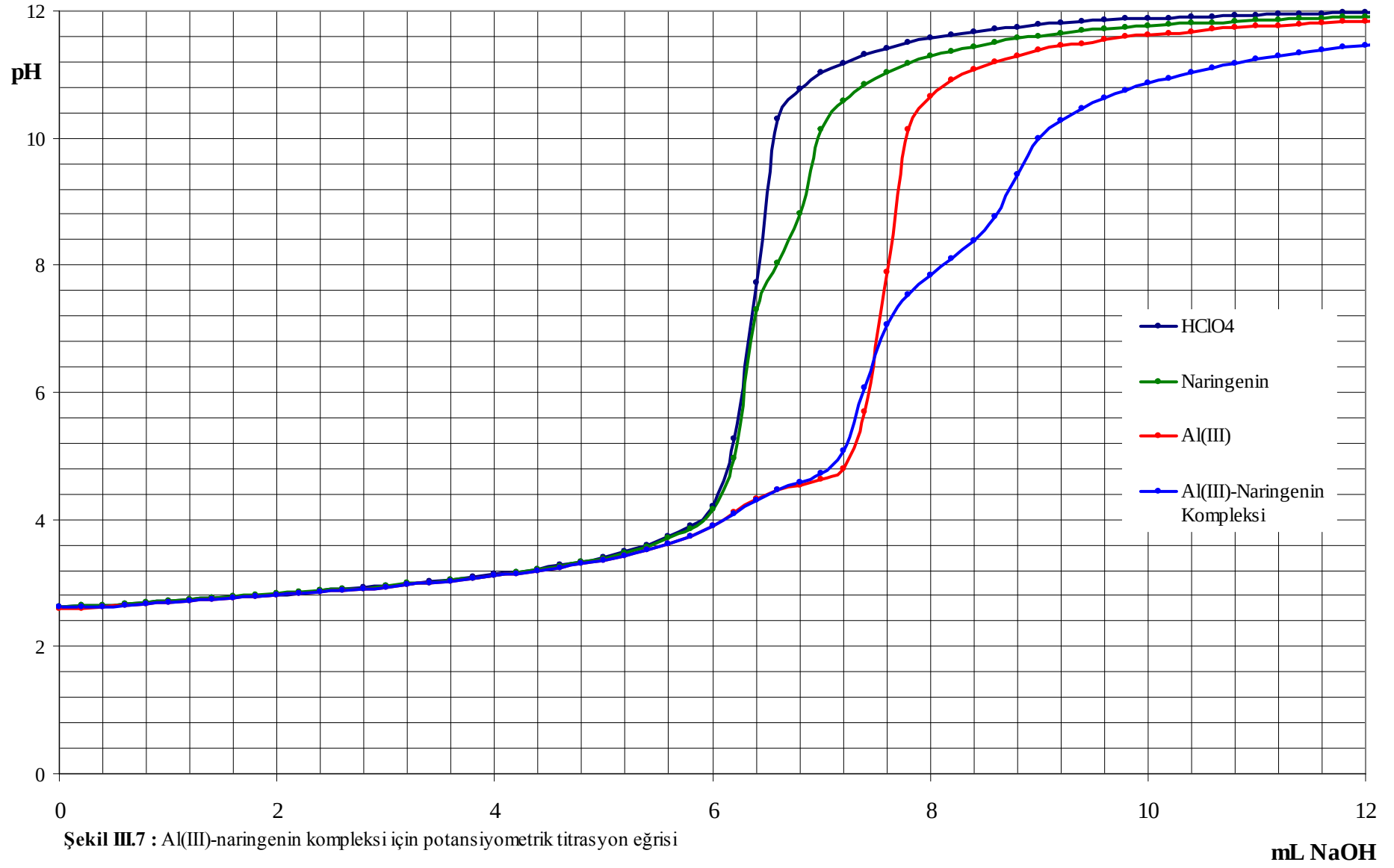
$$\bar{n} = 2,5 \text{ için } \log K_3 = 6,47 ; \quad K_3 = 3,39 \cdot 10^{-7}$$

olarak doğrudan bulunmuştur.

(Şekil III.9) incelendiğinde koşullu oluşum sabitinin $pH = 8-9$ aralığında $\log K_c = 16,94$ $K' = 8,71 \cdot 10^{16}$ da maksimum değere ulaştığı görülmektedir.

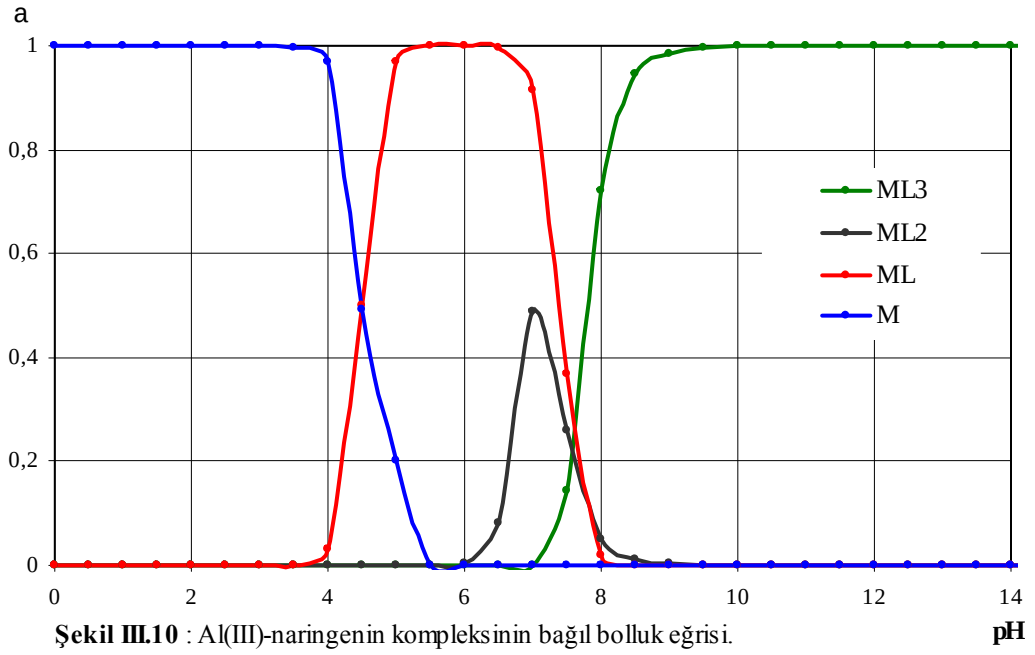
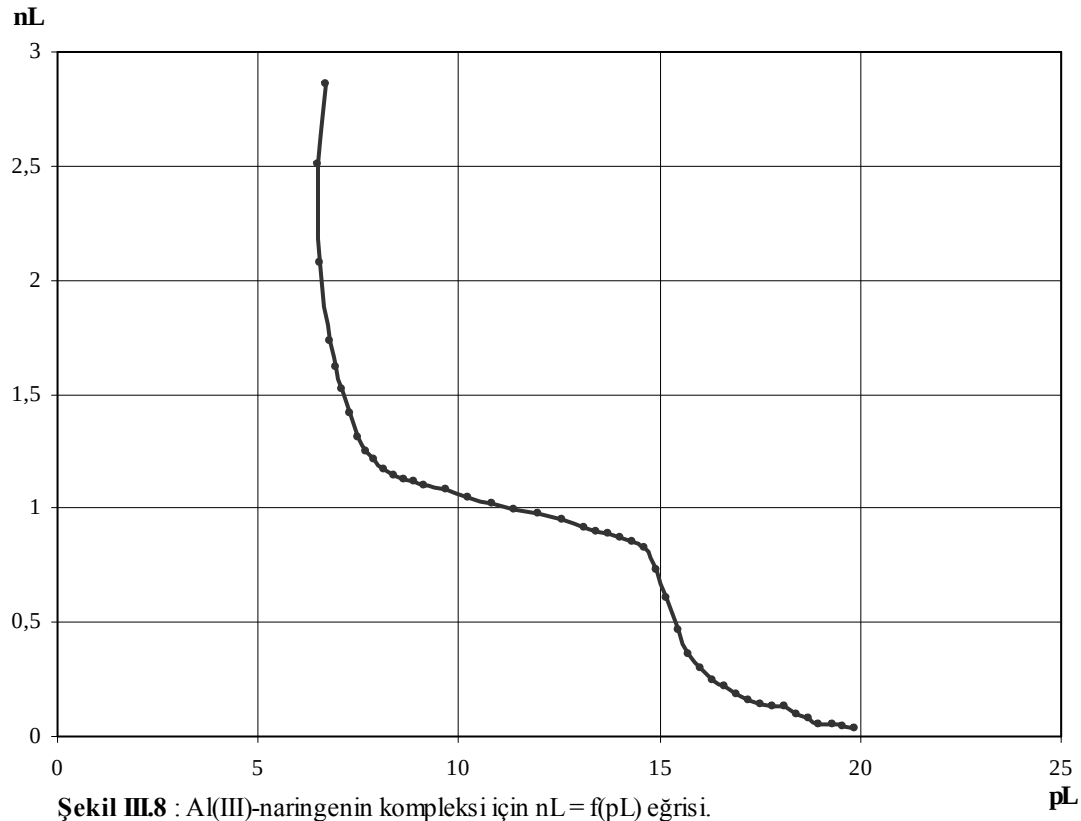
Tablo III. 5: Al^{3+} -Naringenin, Naringenin ve HClO_4 'ün potansiyometrik titrasyon değerleri (I = 0,0045).

0,01 N NaOH mL	pH				0,01 N NaOH mL	pH			
	HClO_4	Naringenin	Al^{3+}	Al^{3+} Naringenin		HClO_4	Naringenin	Al^{3+}	Al^{3+} Naringenin
0,0	2,62	2,63	2,61	2,62	6,2	5,26	4,96	4,11	4,09
0,2	2,63	2,64	2,61	2,62	6,4	7,73	7,29	4,33	4,31
0,4	2,65	2,66	2,63	2,63	6,6	10,31	8,04	4,47	4,47
0,6	2,67	2,67	2,65	2,65	6,8	10,77	8,81	4,53	4,59
0,8	2,69	2,69	2,67	2,67	7,0	11,02	10,13	4,62	4,73
1,0	2,71	2,71	2,69	2,69	7,2	11,18	10,59	4,79	5,08
1,2	2,73	2,73	2,71	2,71	7,4	11,31	10,84	5,68	6,06
1,4	2,75	2,76	2,73	2,74	7,6	11,42	11,03	7,90	7,07
1,6	2,78	2,78	2,75	2,76	7,8	11,50	11,17	10,15	7,53
1,8	2,80	2,80	2,78	2,78	8,0	11,57	11,28	10,65	7,83
2,0	2,82	2,83	2,80	2,80	8,2	11,62	11,36	10,91	8,10
2,2	2,85	2,85	2,83	2,83	8,4	11,67	11,44	11,08	8,38
2,4	2,87	2,88	2,85	2,85	8,6	11,71	11,50	11,21	8,76
2,6	2,90	2,90	2,88	2,88	8,8	11,75	11,56	11,29	9,42
2,8	2,93	2,91	2,91	2,91	9,0	11,78	11,61	11,38	9,98
3,0	2,96	2,94	2,93	2,94	9,2	11,81	11,65	11,45	10,28
3,2	2,99	2,99	2,97	2,97	9,4	11,83	11,69	11,49	10,46
3,4	3,02	3,01	3,00	3,00	9,6	11,85	11,72	11,55	10,62
3,6	3,05	3,04	3,03	3,04	9,8	11,87	11,75	11,60	10,76
3,8	3,09	3,08	3,07	3,07	10,0	11,89	11,77	11,63	10,86
4,0	3,13	3,12	3,11	3,11	10,2	11,89	11,78	11,65	10,94
4,2	3,18	3,16	3,15	3,15	10,4	11,90	11,80	11,68	11,02
4,4	3,22	3,21	3,19	3,19	10,6	11,91	11,82	11,71	11,10
4,6	3,28	3,26	3,25	3,24	10,8	11,93	11,84	11,73	11,17
4,8	3,34	3,32	3,30	3,30	11,0	11,94	11,85	11,75	11,24
5,0	3,40	3,39	3,36	3,36	11,2	11,95	11,87	11,77	11,29
5,2	3,50	3,47	3,43	3,43	11,4	11,95	11,88	11,79	11,34
5,4	3,60	3,58	3,51	3,52	11,6	11,96	11,89	11,81	11,39
5,6	3,73	3,70	3,61	3,61	11,8	11,97	11,90	11,82	11,43
5,8	3,91	3,84	3,73	3,73	12,0	11,98	11,91	11,84	11,47
6,0	4,21	4,15	3,91	3,89	12,2	11,98	11,92	11,85	11,50



Tablo III.6: Al³⁺-naringenin kompleksinin $\bar{n}_L$ ve pL değerleri.

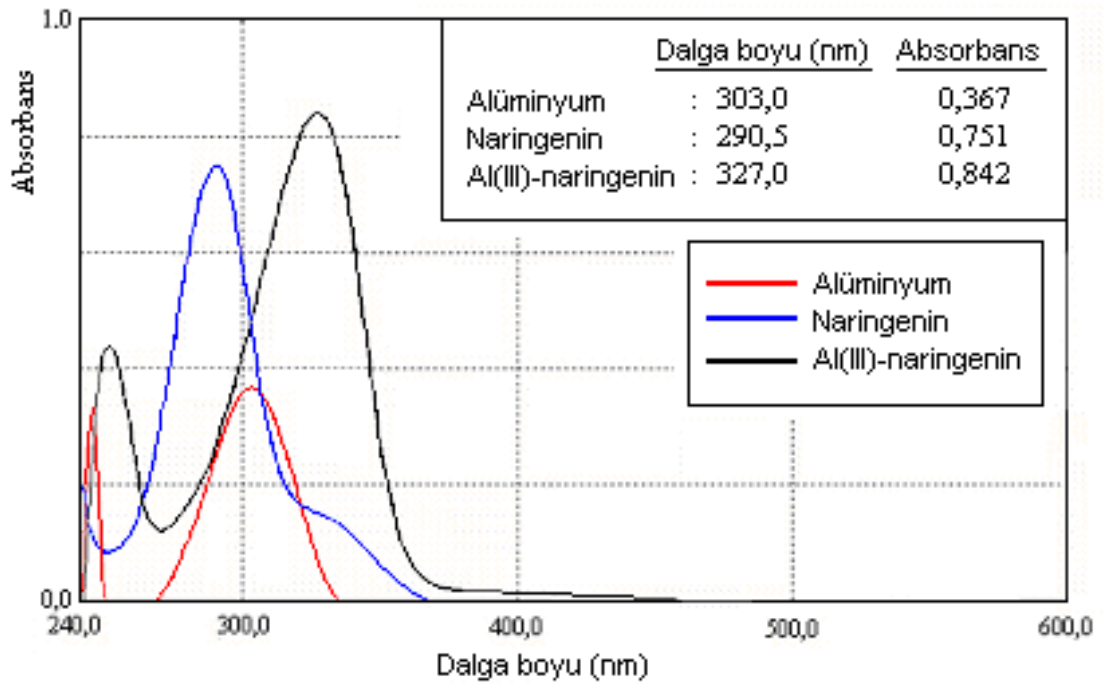
pH	V ₃	$\bar{n}_L$	pL
2,7	1,07	0,19	20,81
2,8	1,97	0,16	20,50
2,9	2,74	0,14	20,20
3,0	3,40	0,04	19,88
3,1	3,96	0,05	19,59
3,2	4,43	0,06	19,29
3,3	4,80	0,06	18,99
3,4	5,13	0,08	18,69
3,5	5,36	0,09	18,39
3,6	5,59	0,13	18,10
3,7	5,75	0,13	17,80
3,8	5,89	0,14	17,50
3,9	6,01	0,16	17,20
4,0	6,12	0,18	16,91
4,1	6,21	0,22	16,61
4,2	6,30	0,25	16,32
4,3	6,39	0,30	16,03
4,4	6,50	0,36	15,74
4,5	6,64	0,47	15,45
4,6	6,81	0,61	15,18
4,7	6,96	0,73	14,90
4,8	7,08	0,82	14,62
4,9	7,13	0,85	14,33
5,0	7,17	0,87	14,03
5,1	7,20	0,89	13,74
5,2	7,23	0,90	13,44
5,3	7,25	0,92	13,14
5,5	7,30	0,95	12,56
5,7	7,34	0,97	11,97
5,9	7,37	1,00	11,38
6,1	7,41	1,02	10,81
6,3	7,44	1,05	10,24
6,5	7,47	1,08	9,68
6,7	7,51	1,10	9,14
6,8	7,53	1,11	8,88
6,9	7,56	1,12	8,62
7,0	7,58	1,14	8,37
7,1	7,61	1,17	8,13
7,2	7,65	1,21	7,90
7,3	7,69	1,25	7,68
7,4	7,73	1,31	7,47
7,5	7,79	1,42	7,28
7,6	7,85	1,52	7,10
7,7	7,91	1,62	6,92
7,8	7,98	1,74	6,77
8,0	8,13	2,08	6,54
8,2	8,28	2,50	6,47
8,4	8,41	2,86	6,70



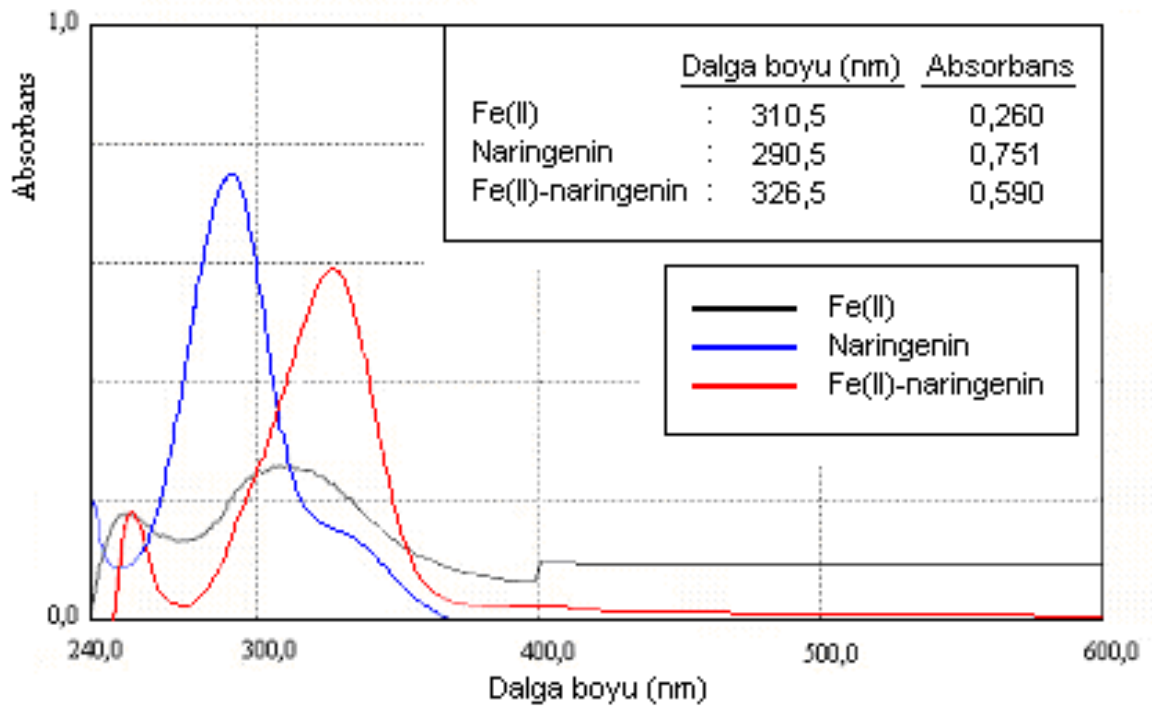
III.2.3.4 Spektrofotometre ile Yapılan Çalışmalar

Spektrofotometrik çalışmada, potansiyometrik titrasyonda kullanılan HClO_4 + NaClO_4 + dioksan + H_2O karışımı temel (base) olarak alınmıştır. Bu karışıma naringenin çözeltisi eklenerek spektrofotometrik ölçümü yapıldı.

Daha sonra ligand içeren karışıma alüminyum(III) + NaOH çözeltileri ve demir(II) + NaOH çözeltileri ayrı ayrı eklenerek ölçümler alındı (Şekil III.11 ve Şekil III.12). Benzer işlem demir(II) ve alüminyum(III) çözeltileri için ayrı ayrı yapılarak, kompleks oluşumunun gerçekleştiği görüldü.



Şekil III.11: Naringenin Al(III) ve Al(III)-naringenin kompleksine ait spektrum.



Şekil III.12: Naringenin, Fe(II) ve Fe(II)-naringenin kompleksine ait spektrum.

BÖLÜM IV

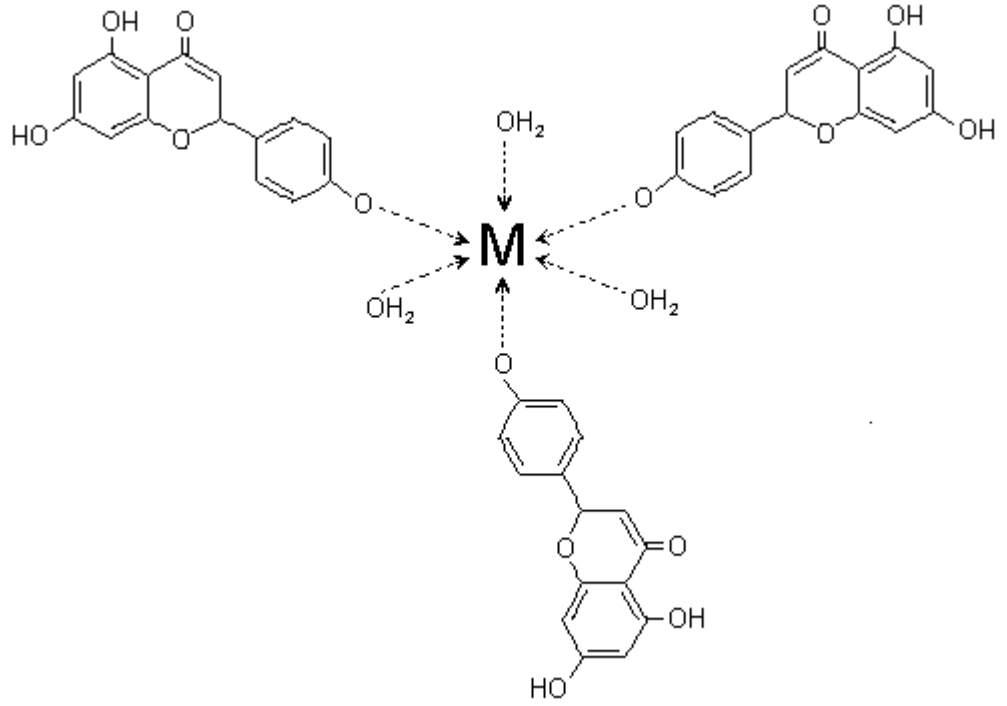
TARTIŞMA VE DEĞERLENDİRME

Alüminyum(III) ve demir (II) tuzları flavonoid içeren doğal boyalarda mordan olarak kullanılır. Bu çalışmada, naringenin protonlanma sabitleri Irwing-Rosotti metoduyla potansiyometrik olarak belirlendi. Koşullu oluşum sabitleri

hesaplandı ve bu sabitlerin komplekslerin oluşum sabitleriyle uyumlu oldukları bulundu. Gerek protonlanma sabitlerinin tayininde, gerekse metal komplekslerinin incelenmesinde NaClO_4 kullanılarak ortamın iyonik şiddeti $I = 0,0045$ de sabit tutuldu. Bu hesaplamada, ligandın pK değerleri ve ligandın bu metallerle oluşturduğu komplekslerin oluşum sabitleri veri olarak kullanıldı. Komplekslerin oluşum sabitleri, demir(II) ve alüminyum(III) kompleksleri için çizilen $n_L=f(pL)$ eğrilerinden bulundu. Koşullu oluşum sabitleri kompleksin “ β değerlerine” eşittir. Bu çalışmada, metal-naringenin komplekslerinin oluşum sabitleri hesaplanan β koşullu oluşum sabitleriyle aynı değerde bulundu. Çalışmada demir(II) ve alüminyum(III) iyonlarının davranışları da incelendi. Titrasyon sonuçlarından Fe(II) ve Al(III) komplekslerinin her ikisi içinde naringenin/metal oranının 3/1 olduğu saptanmıştır. Naringenin protonlanma sabitleri ile bunlara bağlı olarak asit sabitleri (Tablo IV.1) de verilmiştir

Naringenin metal kompleksi oluşturma sırasında, metale en fazla asidik olan OH^- grubundan yani en kolay H^+ iyonunu verdiği halkadan bağlanır. Yapısındaki benzen halkasında bulunan OH^- grubu daha asidik olduğundan dolayı, bağlanma 4' nolu karbona bağlı hidroksi grubundan gerçekleşir.

Ayrıca, her ne kadar üç tane asitlik sabiti bulunuyorsa da, yani üç tane proton veriyorsa da, üç ayrı noktadan bağlanma sonucunda uygun halka oluşamayacağından dolayı, tek OH^- grubu üstünden bağlanma gerçekleşir. Buna göre çizilen naringenin-metal komplekslerinin yapısı Şekil IV.1 de verilmiştir.



Şekil IV.1: Naringenin Al(III) ve Fe(II) ile oluşturduğu kompleksin yapısı

Naringenin demir(II) ve alüminyum(III) ile oluşturduğu komplekslerin kararlılık sabitleri Calvin-Bjerrum yöntemi kullanılarak potansiyometrik yoldan tayin edildi. Demir(II) ve alüminyum(III) içeren karışımlar potansiyometrik olarak titre edildi. Titrasyon eğrileri (Şekil III.3 ve Şekil III.7) incelendiğinde (L+HClO₄) eğrisi ile (L+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). Demir(II) ve alüminyum(III) 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 : Naringenin ve metallerle oluşturduğu komplekslerin oluşum sabitleri

	$\log K_1$	$\log K_2$	$\log K_3$
Naringenin	10,19	8,31	7,06
Demir(II)-naringenin kompleksi	10,11	6,40	6,11
Alüminyum(III)-naringenin kompleksi	15,39	7,12	6,47

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

Demir(II) ve naringenin etkileşiminin spektrofotometrik yöntemle incelenmesi sonucunda Fe(II) iyonları, naringenin ve Fe(II)-naringenin kompleksi sırasıyla 310,5, 290,5 ve 326,5 nm dalga boylarında maksimum değer göstermektedir. (Şekil III.12). Benzer sonuçlar Al(III)-naringenin kompleksinde de gözlemlendi. Al(III) iyonları naringenin ve Al(III)-naringenin kompleksi sırasıyla 303,0 290,5 ve 327,0 nm dalga boylarında maksimum değer göstermektedir(Şekil III.11). Naringenin ve oluşturduğu metal komplekslerinin spektrum sonuçları Tablo IV.2 de verilmiştir.

Tablo IV.2 : Naringenin, Al(III), Fe(II) iyonları ve oluşan komplekslerin spektrum sonuçları.

	Dalga boyu (nm)	Absorbans
Naringenin	290,5	0,751
Demir(II)	310,5	0,260
Demir(II)-naringenin kompleksi	326,5	0,590
Alüminyum(III)	303,0	0,367
Alüminyum(III)-naringenin kompleksi	327,0	0,842

(Şekil III.11 ve Şekil III.12) den, hazırlanan çözeltilere naringenin eklendiğinde reaksiyon sonucu ortamda metal iyonunun ve naringenin tükendiği ve yeni bir kompleksin oluştuğu sonucuna varılmıştır.

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 : (1996).66-76
- [3] Markham, K.R.: “*Techniques of Flavanoid Identification*”, Academic Pres, London, (1982).
- [4] Karadag, R. and Dölen, E.,” Tr. J. Of Chemistry”, 21, (1997).126
- [5] Miller, E. and Schreirer, P., *Food Chem.*, 17, (1985).143
- [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, (1953).3682
- [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] Jowita O-G; Surowiec I.;Kehl J.; Rejniak H.; Urbaniak-Walczak K.; Trojanowicz M., “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-napthoquinones 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 S., "Flavonols and Phenolic Acids in Berries and Berry Products", Kupoio University Publications D. *Medical Sciences* (2000).
- [32] Price, K.R.; Casascelli, 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 (2001), 6451.
- [38] Uzel, A.; Sorkun, K.; Oncag, O.; Cogulu, D.; Gencay, M.; Salih, B., "Chemical Compositions and Antimicrobial Activities of Four Different Anatolian Propolis Samples", *Microbiological Research* 160, 2 (2005) 189-195.
- [39] Liu, Y.L.; Ho, D.K.; Cassady, J.M.; Cook, V.M.; Baird, W.M., "Isolation of Potential Cancer Chemopreventive Agents from *Eriodictyon Californicum*. *Journal of Natural Products* 55, 3 (1992) 357–363.
- [40] Schweppe, *Handbuch de Naturfarbstoffe*, Landsberg/Lech, (1993), 338, 719
- [41] Motilva, V.; Alarcon de la Lastra, C.; Martin, M.J., "Ulcer-Protecting Effects of Naringenin on Gastric Lesions Induced by Ethanol in Rat: Role of

Endogenous Prostaglandins”, *Journal of Pharmacy and Pharmacology*, 46 (1994) (2) 91–94.

- [42] Le Marchand, L.; Wilkens, L.R.; Hankin, J.H.; Kolonel, L.N.; Lyu, L.C., “Independent and Joint Effects of Family History and Lifestyle on Colorectal Cancer Risk: Implications for Prevention”, *Cancer Epidemiology, Biomarkers and Prevention* 8 (1999) (1) 45–51.
- [43] Le Marchand; Murphy, S.P.; Hankin, J.H.; Wilkens, L.R.; Kolonel, L.N., “Intake of Flavonoids and Lung Cancer”, *Journal of National. Cancer Institute* 92 (2000) (2) 154–160.
- [44] Lee Sangku; Lee Chul-Ho; Moon Surk-Sik; Kim Eungsoo, Kim Chul-Tae; Kim Bang-Hyun; Bok Song-Hae, Jeong Tae-Sook, “ Naringenin Derivatives as Anti-Atherogenic Agents”, *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, Volume 13, Issue 22 (2003) 3901-3903.
- [45] Mellor, D.P.; Maley, L.E.: “Stability Constants of Internal Complexes Nature”, *Chem.Abst.*, 41 (1947) 4393.
- [46] Mellor, D.P.; Maley, L.E.: “Order to Stability of Metal Complexes Nature”, *Chem. Abst.*, 42 (1942) 4809.
- [47] Jones , J.G.; Poole, J.B.; Tomkinson, J.C.; William, R.J.P.: “The Realitionship Between Proton Dissociation Constants and The Stability Constants of Complexes From pH Titration Curves In Mixed Solvents”, *J. Chem. Soc.*,3 (1953-1954) 3397-3405, 2904-2910.
- [48] Bjerrum, J.: “*Metal Amine Formation in Aqueous Solution*”, P. Haase and Son, Copenhagen (1941).
- [49] Calvin, M.; Wilson, K.N.: “Stability of Chelate Compounds”, *J. Am. Chem. Soc.*, 67 (1945) 2003-2007.
- [50] Freiser, H.; Charles, R.G.; Johnstone,W.D., *J. Am. Chem. Soc.*, 74 (1952) 1383-1385.
- [51] Irwing, H.M.; Rossoti, H.S.: “The Calculation of Farmation Curves of Metal Complexes From pH Titration Curves IN Mixed Solvents”, *J. Chem. Soc.*, 3 (1953-1954) 3397-3405, 2904-2910.

- [52] 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 *b* Diketones, *J. Am. Chem. Soc.*, 75 (1953) 3682-3684.
- [53] Van Uitert, G.; Haas, C.: *J. Am. Chem. Soc.*, 75 (1953) 451-455.
- [54] Laitinen, H.A.; Haris, W.E.: "Chemical Analysis", 2nd ed McGrawHill, Tokyo, (1975).
- [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 International Journal For Rapid Communication of Reviews in Analytical Chemistry*, Volume 24, No 1 (2005) 9-23.