

T.C.
MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**DATİSCETİN (2',3,5,7-TETRAHİDROKSİFLAVON)'İN
ALÜMİNYUM (III) VE DEMİR (II) İLE OLUŞTURDUĞU
KOMPLEKSLERİN KARARLILIK SABİTLERİNİN
POTANSİYOMETRİK VE SPEKTROFOTOMETRİK
OLARAK TAYİNİ**

Ahmet ŞAHSUVAROĞLU

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

**DANIŞMAN
Prof. Dr. Recep KARADAĞ**

**2.DANIŞMAN
Prof. Dr. Emre DÖLEN**

İSTANBUL 2010

T.C.
MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**DATİSCETİN (2',3,5,7-TETRAHİDROKSİFLAVON)'İN
ALÜMİNYUM (III) VE DEMİR (II) İLE OLUŞTURDUĞU
KOMPLEKSLERİN KARARLILIK SABİTLERİNİN
POTANSİYOMETRİK VE SPEKTROFOTOMETRİK
OLARAK TAYİNİ**

Ahmet ŞAHSUVAROĞLU
(141520420089001)

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

**DANIŞMAN
Prof. Dr. Recep KARADAĞ**

**2.DANIŞMAN
Prof. Dr. Emre DÖLEN**

İSTANBUL 2010

T.C.
MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KABUL ve ONAY BELGESİ

Ahmet ŞAHSUVAROĞLU'nun "DATİSCETİN(2',3,5,7-TETRAHİDROKSİFLAVON)'İN ALÜMİNYUM (III) VE DEMİR (II) İLE OLUŞTURDUĞU KOMPLEKSLERİN KARARLILIK SABİTLERİNİN POTANSİYOMETRİK VE SPEKTROFOTOMETRİK OLARAK TAYİNİ" başlıklı Lisansüstü tez çalışması, M.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 21.06.2010 tarih ve 2010/12-16 sayılı kararı ile oluşturulan jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı Analitik kimya Programında YÜKSEK LİSANS Tezi olarak Kabul edilmiştir.

- | | | |
|-------------|------------------------------|----------------------|
| 1. Danışman | : Prof. Dr. Recep KARADAĞ | Marmara Üniversitesi |
| 2. Danışman | : Prof. Dr. Emre DÖLEN | Marmara Üniversitesi |
| 1. Üye | : Prof. Dr. Adnan AYDIN | Marmara Üniversitesi |
| 2. Üye | : Doç. Dr. Ece KÖK YETİMOĞLU | Marmara Üniversitesi |
| 3. Üye | : Doç. Dr. Bahattin YALÇIN | Marmara Üniversitesi |



Tezin Savunulduğu Tarih : 16.09.2010

ONAY

M.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nuntarih ve sayılı kararı ile Ahmet Şahsuvaroğlu'nun Kimya Anabilim Dalı Analitik Kimya Programında Y.Lisans (MSc.) derecesi alması onanmıştır.

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü
Prof. Dr. Meral ÜNAL

TEŞEKKÜR

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. Recep KARADAĞ'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

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

Çalışmamın her aşamasında her zaman ilgi, destek, hoşgörü gösteren ve yardımlarını esirgemeyen değerli Arş. Gör. Serap AYAZ'a teşekkür ederim.

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

Tez çalışmalarım boyunca teşvik edip, desteklerini benden esirgemeyen sevgili eşim, oğlum ve kızıma tüm kalbimle teşekkür ederim.

06/2010

Ahmet ŞAHSUVAROĞLU

İÇİNDEKİLER

	SAYFA NO
TEŞEKKÜR.....	i
İÇİNDEKİLER.....	ii
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	v
SEMBOLLER.....	vi
KISALTMALAR.....	vii
ŞEKİLLER.....	viii
TABLolar.....	x
BÖLÜM I.GİRİŞ VE AMAÇ.....	1
I.1. GİRİŞ	1
I.2. AMAÇ	3
BÖLÜM II.GENEL BİLGİLER.....	4
II.1. GENEL BİLGİLER	4
II.1.1. FLAVONOİDLER.....	4
II.1.1.1. Flavonoidlerin Genel Yapısı.....	6
II.1.1.2. Flavonoidlerin Sentezi ve Tanınması	7
II.1.1.3. Flavonoidlerin Sınıflandırılması.....	8
II.1.2. DATİSCETİN	17
II.1.2.1. Datisctin Bileşiğinin Fiziksel Özellikleri.....	17
II.1.3. KOORDİNASYON BİLEŞİKLERİNİN OLUŞUMU VE KARARLILIĞI.....	18
II.1.3.1. Koordinasyon Bileşiklerinin Kararlılığı	18
II.1.3.2. Kararlılık Sabitleri	19
II.1.4. KARARLILIK SABİTLERİNİN TAYİNİNDE KULLANILAN POTANSİYOMETRİK YÖNTEMLER	21
II.1.4.1. Bjerrum Yöntemi.....	21
II.1.4.2. Calvin-Bjerrum Yöntemi.....	26
II.1.4.3. Irwing ve Rossotti Yöntemi.....	27

II.1.5. VERİLEN BİR pH'DA ORTAMDAKİ TÜRLERİN KONSANTRASYONLARININ HESAPLANMASI.....	33
II.1.6. KOŞULLU OLUŞUM SABİTLERİ.....	35
II.1.7. IŞIĞIN ABSORBSİYONU VE SPEKTROSKOPİ.....	38
II.1.7.1. Lambert-Beer Yasası	40
II.1.7.2. Moleküler Absorpsiyon ve Emisyon	41
BÖLÜM III ÇALIŞMALAR.....	43
III.1. ARAŞTIRMA ARAÇLARI VE KİMYASALLAR	43
III.1.1. Kullanılan Cihazlar	43
III.1.2. Çalışmada Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	43
III.2. ÇALIŞMALAR	44
III.2.1. Datisetin'in Protonlanma Sabitinin Tayini	44
III.2.2. Datisetinden Türeyen Türlerin Bağlı Bollukları.....	47
III.2.3. Metal Komplekslerinin Kararlılık Sabitlerinin Tayini	49
III.2.3.1. Çalışma Yöntemi.....	49
III.2.3.2. Fe (II) - Datisetin Kompleksinin İncelenmesi.....	52
III.2.3.3. Alüminyum (III) - Datisetin Kompleksinin İncelenmesi	57
III.2.3.4. Spektrofotometre ile Yapılan Çalışmalar.....	61
BÖLÜM IV. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	63
BÖLÜM V. SON DEĞERLENDİRMELER VE ÖNERİLER	66
KAYNAKLAR	67
ÖZGEÇMİŞ.....	72

ÖZET

DATİSCETİN (2',3,5,7-TETRAHİDROKSİFLAVON)'İN ALÜMİNYUM (III) VE DEMİR (II) İLE OLUŞTURDUĞU KOMPLEKSLERİN KARARLILIK SABİTLERİNİN POTANSİYOMETRİK VE SPEKTROFOTOMETRİK OLARAK TAYİNİ

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

Bu çalışmada datiscetinin doğal boyamacılıkta mordan metalleri olarak bilinen demir (II) ve alimünyum (III) ile oluşturdukları komplekslerin kararlılık sabitleri Calvin-Bjerrum ve Irwing-Rossotti yöntemleri kullanılarak potansiyometrik yoldan tayin edildi. Ayrıca oluşan kompleksler spektrofotometrik yolla da desteklendi. Datiscetin dissosiyasyon sabiti potansiyometrik yöntemle $\log K_1=3,31$ olarak bulundu. Yine potansiyometrik olarak Irwing-Rossoti metoduyla oluşum sabitleri ise $I=0,0043$ 'de demir (II) için $\log K_1= 4,10$, alimünyum (III) için $\log K_1= 4,63$ olarak bulundu. Oluşan komplekslerin koşullu oluşum sabitleri hesaplandı ve buradan kompleksleşmenin ortaya çıktığı pH aralıkları bulundu.

Demir (II) - datiscetin ve Alimünyum (III)-datiscetin çözeltilerinin ayrı ayrı spektrofotometrik ölçümleri alındı ve bu ölçümler sonucunda kompleks oluşumunun gerçekleştiği görüldü.

Demir (II) ve Alimünyum (III) komplekslerinin bileşimleri ligand/metal=1/1 olarak bulundu ve bunların yapıları tartışıldı.

Haziran, 2010

Ahmet ŞAHSUVAROĞLU

ABSTRACT

DETERMINATION OF STABILITY CONSTANTS OF DATISCETIN (2',3, 5, 7 TETRAHYROXYFLAVON) COMPLEXES WITH IRON (II) AND ALUMINIUM (III) BY POTENTIOMETRIC AND SPECTROPHOTOMETRIC METHODS

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

In this study, the stability constants of the iron (II) and aluminium (III) complexes of datiscetin were determined potentiometrically by using Calvin-Bjerrum and Irving Rossotti methods and by spectrophotometric method. $\log K_1=3,31$ were found with the method of the evaluated protonation constants of the ligand. For the metal complexes, logarithms of the stability constants were found by Irving-Rossotti method, for iron (II) complex $\log K_1 = 4.10$ and for aluminium (III) complex $\log K_1= 4.63$ at $I= 0,0043$ conditional formation constants for complex are calculated and pH ranges which complexation occurred are found.

Absorption spectra measurements are recorded for iron (II) - datiscetin and aluminium (III) – datiscetin solutions. As a consequence of this, formation of complexes has been observed.

From the results, the components of datiscetin/metal complexes are given 1/1 both iron (II) and aluminium (III).

June, 2010

Ahmet ŞAHSUVAROĞLU

SEMBOLLER

- K_a** : Toplam asit sabiti
- K** : Toplam oluşum sabiti
- K_c** : Koşullu oluşum sabiti
- K_n** : Son dissasiye alan protonun dissosiyasyon sabiti
- B_i** : Toplam oluşum sabiti
- K_i** : Arabasamak oluşum sabiti
- $\beta_{1,2,3}$: Kararlılık sabitleri
- \bar{n} : Her birmetal iyonu başına bağlı ligandların ortalama sayısı
- T_M** : Toplam metal konsantrasyonu
- T_L** : Toplam ligand konsantrasyonu
- A** : Katılan asit aşınımı
- T_H** : Dissosiyeye olabilen toplam hidrojen (proton)
- [H]** : Serbest proton konsantrasyonu
- Y^o** : Titrasyon için başlangıç hacmi
- E^o** : Mineral asit konsantrasyonu
- T_L^o** : Toplam ligand konsantrasyonu
- f** : Hidrojen iyonunun aynı sıcaklık ve iyonik kuvvetteki ozücü karışımındaki aktiflik katsayısı
- UH^o** : Sıfır iyonik kuvvet için düzeltme
- α_0, α_1 : mel fraksiyonu
- y** : Verilen proton sayısı
- λ : Dalga boyu

KISALTMALAR

EDTA : Etilendiamin tetreasetilen

UV : Ultraviolet

alc : alchel (Alkol)

pH : antilogaritma [H]

mL : mililitre

nm : Nanometre

IUPAC: International Union of Pure and Applied Chemistry

IR : Infared Rezonans

T : Transitans

I : Işık şiddeti

ϵ : Molar sörüm katsayısı

M.Ö : Milattan Önce

ŞEKİLLER

	<u>SAYFA NO</u>
Şekil I. 1 Flavonoid grubunun genel yapısı	1
Şekil I. 2 Datiscetın bileşiminin açık formülü	2
Şekil II.1 Flavon çekirdeği ve numaralandırılışı	7
Şekil II.2 Flavonoid çeşitleri ve genel yapıları	9
Şekil II.3 Antosiyanidin çekirdeği	10
Şekil II.4 Antosiyaninler	10
Şekil II.5 Cyanidin molekülünün yapısı	10
Şekil II.6 Cyanidin'in glikaziti	11
Şekil II.7 Proatosiyanidin (C2) yapısı	12
Şekil II.8 Procyanidin B5'in yapısı	12
Şekil II.9 Flavan-3-ol iskeletidir	13
Şekil II.10 Catechin'in yapısı	13
Şekil II.11 Temel Flavanol iskeleti	14
Şekil II.12 Quercetin molekülü	14
Şekil II.13 Temel flavon İskeleti	14
Şekil II.14 Apigenin molekülü	15
Şekil II.15.a İsoflavon iskeleti	15
Şekil II.15.b Temel flavon iskeleti	15
Şekil II.16 Genistein molekülü	16
Şekil II.17 Daidzein molekülü	16
Şekil II.18 Temel flavanon iskeleti	16
Şekil II.19 Datiscetın'in yapısal formülü	17
Eğri-1: Tek başına mineral asit; Eğri 2: Mineral asit ve Ligand; Eğri 3: Mineral asit, ligand ve metal. Üç eğrinin birbirine göre bağıl konumları ligandın doğasına bağlıdır	29
Şekil II.20 Metal-EDTA komplekslerinin koşullu oluşum sabitlerinin pH'a göre değişimleri	38
Şekil II.21 Elektromanyetik spektrum bölgeleri	39
Şekil III.1 Datiscetın ve HClO ₄ 'ün Potansiyometrik Titrasyon Eğrileri	46

Şekil III.2	Datiscetin'den türeyen türlerin bağıl bollukları.....	47
Şekil III.3	Datiscetin'in $\bar{n}_A = f(\text{pH})$ eğrisi.....	49
Şekil III.4	Demir (II)-Datiscetin kompleksi İçin Potansiyometrik Titrasyon Eğrisi	54
Şekil III.5	Demir (II) - Datiscetin Kompleksi İçin $\bar{n}_L = f(\text{pL})$ Eğrisi.....	55
Şekil III.6	Demir (II) - Datiscetin Kompleksi İçin Koşullu Oluşum Eğrisi	56
Şekil III.7	Demir (II) - Datiscetin Kompleksinin Bağıl Bolluk Eğrisi	56
Şekil III.8	Alimünyum (III)-Datiscetin Kompleksi İçin Potansiyometrik Titrasyon eğrisi.....	59
Şekil III.9	Alimünyum (III) –Datiscetin Kompleksi İçin $\bar{n}_L = f(\text{pL})$ Eğrisi	60
Şekil III.10	Alimünyum (III) - Datiscetin Kompleksi İçin Koşullu Oluşum Eğrisi	61
Şekil III.11	Alimünyum (III) - Datiscetin Kompleksinin Bağıl Bolluk Eğrisi	61
Şekil III.12	Datiscetin, Datiscetin - Demir (II) Kompleksine Ait Spektrum Eğrisi	62
Şekil III.13	Datiscetin, Datiscetin - Alimünyum (III) Kompleksine Ait Spektrum Eğrisi.....	62
Şekil III.14	Datiscetin, Fe (II) ve Al (III) İle Oluşturduğu Kompleksin Yapısı.	66

TABLolar

SAYFA NO

Tablo III.1 Datisçetin ve HClO ₄ ün Potansiyometrik Titrasyon Değerleri.....	45
Tablo III.2 Datisçetin'in pH, \bar{n}_A değerleri.	48
Tablo III.3 Fe ²⁺ ve Al ³⁺ , nın hidroksi komplekslerinin oluşum sabitleri	52
Tablo III.4 Fe ²⁺ -Datisçetin, Datisçetin ve HClO ₄ ün Potansiyometrik Titrasyon Değerleri.	53
Tablo III.5 Fe ²⁺ -Datisçetin kompleksinin \bar{n}_L ve pL Değerleri	55
Tablo III.6 Al ³⁺ -Datisçetin, Datisçetin ve HClO ₄ 'ün Potansiyometrik Titrasyon Değerleri.	58
Tablo III.7 Al ³⁺ -Datisçetin kompleksinin \bar{n}_L ve pL Değerleri.	60
Tablo IV.1 Protonlama ve asit sabiti değerleri	63
Tablo IV.2. Datisçetin'in metallerle oluşturduğu komplekslerin oluşum sabitleri.....	64
Tablo IV.3. Datisçetin'in metallerle koşullu oluşum sabitleri	64
Tablo IV.4. Datisçetin, Fe (II), Al (III) iyonları ve oluşan komplekslerin spektrum sonuçları.	65

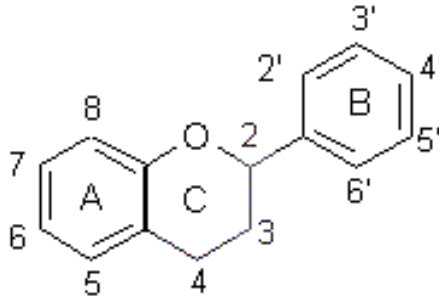
BÖLÜM I

GİRİŞ VE AMAÇ

I.1. GİRİŞ

Flavonoidler bitkiler tarafından sentezlenen düşük molekül ağırlıklı fenolik bileşiklerin bir sınıfını oluşturlar [1]. Bir milyar yıldır bitkiler aleminde var oldukları sanılır [2,3]. Bu sınıf 8000'den daha fazla flavonoid bileşikleri içerir [4]. Flavonoidler çiçekli bitkilere renk veren maddelerdir [5]. Birçok bitkide bulunurlar. Doğal olarak bitkilerin gövdelerinde yapraklarında, kabuklarında, köklerinde ve özellikle çiçeklerinde bulunurlar. Flavonoidler yeşil bitkilerin çoğunda bulunduğundan bitki ekstratlarıyla yapılan çalışmaların çoğunda sık sık karşılaşılr [5].

Flavonoidler doğal boyarmaddelerdir. Boyarmadde olarak kullanılan flavonoidler bitkilerin gövdelerinde, yapraklarında kabuklarında, çiçeklerinde ve köklerinde bulunur. Flavonoidlerin boyarmadde olarak kullanımları çok eskilere dayanır. Mısır'da bulunan 4. ve 12. yüzyıla ait arkeolojik eserlerde flavonoidlere rastlanmıştır [6]. Flavonoidler ve türevlerinin 19.yüzyıla kadar tablolarla pigment ve tekstil ürünlerinde boyarmadde olarak sarı rengin ana kaynaklarından biri olarak kullanıldığı bilinmektedir [7]. Flavonoid grubunun genel yapısı şekil I.1 de verilmiştir.



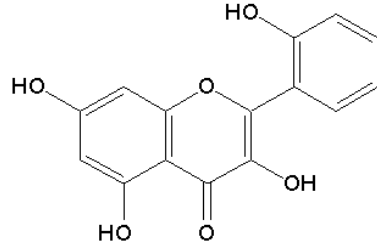
Şekil I.1: Flavonoid grubunun genel yapısı.

Günümüzde bit otu (*inula sp.*), gence (*Datisca cannabina L.*) otu gibi çeşitli bitkilerde bulunan datiscetin flavonoidlerin flavonol grubundan olup özellikle

boyarkimyasında kullanılmaktadır. Bu bitkiler kurutulup öğütülerek mordanlı boyama yöntemiyle boyama işlemi yapılır. Genellikle datiscetin sarı rengin elde edilmesinde kullanılır [8].

1980'lerden sonra doğal boyarmaddeleri günümüzde tekstil boyamacılığının yanı sıra ilaç, kozmetik ve gıdalarının renklendirilmesi gibi değişik alanlarda kullanılmaktadır [6].

Datiscetin flavonoidlerin flavonol grubundadır. Flavonol bileşikleri antioksidandır. Domates, marul, soğan ve bezelyenin belirgin miktarda flavonol içerdiği belirlenmiştir. Ayrıca siyah ve yeşil çayın, kırmızı ve beyaz şarabın flavonol içerdiği saptanmıştır [9]. Datiscetin bileşiğinin açık formülü Şekil I.2'de verilmiştir.



Şekil I.2: Datiscetin (2', 3, 5, 7- tetrohidroksiflavon) bileşiğinin açık formülü.

Bu çalışmada datiscetin'in mordan metalleri olarak bilinen Fe (II) ve Al (III) iyonları ile vermiş olduğu komplekslerin kararlılık sabitleri Calvin-Bjerium ve Irwing Rosatti yöntemiyle tayin edilmiştir. Oluşan kompleksler spektrofotometrik yolla da desteklenmiştir.

I.2. AMAÇ

Bazı bitki, böcek, deniz kabukları ve metal oksitleri kullanılarak boyama ve pigment yapımı tarihin çok eski dönemlerinden beri bilinmektedir. Farklı türde elyafların boyanmasında sentetik boyarmaddelerin sentezinden önce doğadaki kaynaklar kullanılmaktaydı. Doğal boyamacılık M.Ö. 4000 yıllarında Hindistan ve Mezopotamya'da tekstil elyafının boyanması ile başlamıştır [6].

19. yüzyılın son çeyreğinde sentetik boyarmaddelerin sentezine kadar çoğunluğu bitkisel kökenli boyarmaddeler önemini korumuştur [10]. Son yıllarda ülkemizde ve tüm dünyada el sanatlarına duyulan ilgi nedeniyle doğal boyarmaddelerin kullanımı yeniden artmıştır. Sentetik boyarmaddelerin birçoğunun toksit, kanserojen olması ve bu sentetik boyarmaddelerin atıklarının da çevre kirliliğine sebep olması doğal boyarmaddelerin kullanılmasının önemini artırmıştır.

Datiscetinin günümüzde çeşitli bitkilerde bulunan doğal boyarmaddelerden biri olup mordanlı boyama yöntemiyle genellikle sarı rengin eldesinde kullanılır [8].

Bu çalışmada datiscetin Fe (II) ve Al (III) ile vermiş olduğu komplekslerin kararlılık sabitlerinin tayini amaçlanmıştır. Datiscetinin ligandının Fe (II) ve Al (III) metal iyonları ile oluşturacağı komplekslerin oluşum sabitleri incelenmiştir.

Datiscetinin-Fe (II) ve datiscetin-Al (III) komplekslerin tekstil boyacılığında farklı renkler oluşturmak ve sabit kılmak için kullanılır [11]. Çalışmalar % 30 dioksan / su (30 / 70 ; v / v) ortamında iyonik şiddet $I = 0,0043$ 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 desteklenmiştir.

BÖLÜM II

GENEL BİLGİLER

II.1.1. FLAVONOİDLER

Flavonoidler bitkiler tarafından sentezlenen düşük molekül ağırlıklı fenolik bileşiklerin bir sınıfını oluştururlar [1]. Birçok bitkide bulunurlar. Bir milyar yıldır bitkiler aleminde var oldukları sanılır [2,3]. Bu sınıf 8000'den fazla flavonoid bileşikleri içerir [4]. Flavonoidler çiçekli bitkilere renk veren maddelerdir [5].

Flavonoidler insan diyetinin önemli bir bileşenidir, ayrıca tıbbi bitkilerde önemli miktarda bulunmaktadır [7]. Flavonoidlerin insan sağlığı üzerinde önem teşkil eden bileşenlerin en yaygın gruplarında birisidir [5]. Proteinlerin taşıma, dağıtma ile proteinlerin fiziksel ve farmakolojik etkilerinde önemli derecede rol oynarlar. Kan basıncını düşürücü, anti tümör, antikanser [18], iltihap önleyici [19], kolesterol düşürücü, antiviral, şeker hastalığını önleyici damar koruyucu antifungal [14], antioksidan [20,21], antimikrobiyal ve enzim inhibe edici [12, 22] olarak kullanılmaktadır.

Bu etkilerin genellikle flavonoidlerin antioksidan özelliğiyle ilgili olduğu belirlenmiştir [14]. Flavonoidler, antioksidan etkileriyle vücutta üretilen veya dışarıdan gelen serbest radikallerin oksitleyici etkisini düşürücü rol oynarlar. Tüm flavonoidlerin, 3',4' dihidroksi konfigürasyonu ile antioksidan aktiviteye sahip oldukları belirlenmiştir [23].

Flavonoidler birkaç bitkisel olmayan kaynağada sahiptirler. *Satyridae*, *Lycaenidae* ve *Papilionidae* familyalarında ki kelebeklerin kanat ve gövdelerindeki renkleri oluştururlar [24].

Flavonoidler doğal boyarmaddelerdir. Boyarmadde olarak kullanılan flavonoidler bitkilerin gövdelerinde, yapraklarında, kabuklarında, çiçeklerinde ve köklerinde bulunur. Flavonoidlerin boyarmadde olarak kullanımları çok eskilere

dayanır. Mısır'da bulunan 4. ve 12. yüzyıla ait arkeolojik eserlerde flavonoidlere rastlanmıştır [6]. Flavonoidler ve türevlerinin 19.yüzyıla kadar taplolarda pigment ve tekstil ürünlerinde boyarmadde olarak sarı rengin ana kaynaklarından biri olarak kullanıldığı bilinmektedir [7].

Tekstil ürünleri geniş yüzey alanlarıyla ve mikropların gelişmesi için gerekli olan nemi absorbe ettiklerinden dolayı mikropların üremesi için uygun ortam olmalarıyla bilinir. Doğal fiberler protein (keratin) ve selüloz vs. içermelerinden dolayı bakterilerin gelişimi ve çoğalması için gerekli olan nem, oksijen, besin ve sıcaklık gibi temel şartları bulundurlar. Bu bazen istenmeyen koku,, dermal (deriyle ilgili) enfeksiyon, ürün bozunması, alerjik tepkiler ve diğer ilgili hastalıklara neden olur [25]. Bu nedenlerden dolayı, tekstil ürünlerinin antimikrobiyal etkilere sahip olarak şekilde geliştirilmesi gereklidir. Şu ana kadar antimikrobiyal özelliklere sahip bazı tekstil materyalleri geliştirilmiştir [26].

Doğal boyarmaddeler sentetik boyarmaddeler ile karşılaştırıldıklarında genelde çevre kirliliğine yol açmazlar. Bu boyarmaddeler daha az toksit ve daha az alerjeniktirler. Bu avantajlarından dolayı son yılda doğal boyarmaddelerin kullanımı; gıda, farmöstik, kozmetik ve tekstil boyama endüstrisi alanında ivme kazanmıştır.

Son zamanlarda kullanımı artan doğal boyaların tıbbi bir takım özelliklerini, yapıları ve koruyucu özellikleri daha da ön plana çıkmaya başlamıştır. Boya ekstrasyonu için kullanılan bitkilerin çoğu antimikrobiyal aktiviteye sahiptir [28]. Nar (*Punica granatum*) ve diğer çoğu doğal boyanın büyük miktarda tanın içermelerinden dolayı potansiyel antimikrobiyal madde içeren bitkilerin antibakteriyel ve entifungal olduğu belirlenmiştir. 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 uyguladıktan sonrada antibakteriyel özelliklerini muhafaza ettiklerini göstermiştir [29]. Bu nedenle doğal boya olarak kullanılan flavonoidler battaniye, çarşaf, çocuk giysilerini gibi bakteri bulundurmaya uygun tüm tekstil ürünlerine antibakteriyel özellikler katacaktır.

Son yıllarda flavonoidlerle ilgili yapılar çalışmalara paralel olarak bilinen flavonoidlerin sayısı da artmaktadır. "The Handbook of Natural Flavonoids" kitabında bilinen 6467 flavanoid yapısı, formülü, referansları ve biyolojik aktiviteleriyle ilgili bilgiler verilmiştir [30-32]. Bu flavonoidler başlıca üzüm çekirdeğinde (*Vitis vinifera*)

bulunan proontacynaidinler, turunçgillerde (*citrus*) bulunan flavanonlar (örneğin naringenin), soğan (*Basalliye allium*) cepaanignan ve diğer sebzelerde bulunan flavonoller (örneğin quercetin), yeşil çayda (*camellia sinensis*) bulunan catechinler, yaban mersininde (*Vaccinium myrtilus*) bulunan antacyanosidler ve soya fasulyesinde (*soja phasectus vulgaris*) bulunan isoflavonlardır [33].

Ortalama yiyeceklerde flavanoid alımının 26 mf/gün olduğu bilirlenirken predominant flavonoid quercetin olduğu saptanmıştır. Bu flavonoid, çayda % 61, soğanda % 13 ve elmada % 10 olarak saptanmıştır. Bunun yanında Akdeniz kültüründe 10-20 mg/L flavonoid içeren kırmızı şarabın önemli bir kaynak oluşturduğu bilirlenmiştir.

Soya fasulyesi (*Sojahispida L.*), yer fıstığı (*Arachis hypagaea L.*) hardal (*Brassical L.*) Pirinç (*Oryza Sativa L.*) susam (*Sesamum indicum*), zeytin (*olea europea L.*) soğan (*Allium cepal.*) patates (*ipomoea batatas L.*) yulaf (*Avea L.*) gibi sık tüketilen gıdalarda flavonoid içerik göstermiştir [23]. Mevcut bulgular nanenin (*Menta spicata.*) potansiyel biyoaktif flavonoid kaynağı olduğunu göstermiştir [15].

Flavonoidler kozmetikte güneş kremleri ve merhemlerin üretiminde kullanılır. Ayrıca uranyum, zirkonyum ve titan gibi metallerin analizinde flavonoidler kullanılır [17].

Flavonoidler yapılarında 4 pozisyonunda bir karbonil (C=O) ve 5(yada 3) pozisyonunda bir (OH) grubu içerdiğinden metallerle kompleks yapma yeteneklerine sahiptirler [24]. Metal iyonları ile flavonoidlerin etkileşimi biyolojik olarak önemli bir aşamadır [34]. Bu etkileşim flavonoidlerin bazı biyolojik ve antioksidan özelliklerini değiştirebilir [35].

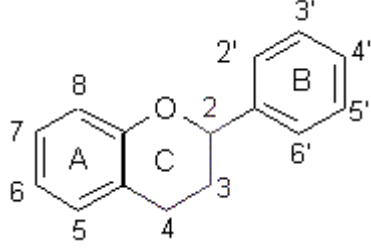
Flavonoidler, glikozidler gibi canlı hücrelerde ortaya çıkarak, sıcak asit ve enzimler ile aglikon ve şekere parçalanabilirler [36].

II.1.1.1. Flavonoidlerin Genel Yapısı

Bitkilerde, flavonoid aglikonları birçok yapı formlarında bulunur. Bunların tamamının temel yapısında C₆-C₃-C₆ konfigürasyonunda dizilmiş 15 karbon atomu vardır. Bu konfigürasyonda iki aromatik halka, üçüncü bir halka oluşacak ya da oluşmayacak tarzda birbirine üçlü bir karbon birimiyle bağlanmışlardır. Kolaylık olması açısından halkalar A, B ve C olarak adlandırılır. Bu karbon atomlarının her biri bir

numaralandırma sistemiyle numaralanır. A ve C halkaları için normal rakamlar kullanılırken, B halkası için “üslü” rakamlar kullanılır.

Şekil II.1’de flavonoidlerin temelini oluşturan bir “flavan çekirdeği” görülmektedir. Tüm flavonoid yapılarına baktığınızda bunu veya bunun bir varyasyonunu görürsünüz.



Şekil II.1: Flavan çekirdeği ve numaralandırılışı.

Bu kimyasal yapı haritasında, her bir açı noktası bir karbon atomunu gösterir. Noktalar arasındaki çizgiler bitişik atomlar arasındaki kimyasal bağları gösterir. ‘A’ ve ‘B’ halkalarının her biri altı karbon atomunun aromatik halka denilen özel bir yapı oluşturacak şekilde bağlanmasından meydana gelmiştir. Her bir noktanın yanındaki sayılar bu yapıdaki “pozisyonlar” olarak adlandırılır. Her bir pozisyonda, fonksiyonel gruplar denilen spesifik küçük atom gruplarının bağlanabileceği bir karbon atomu vardır. A halkası ve B halkası birbirine “üçlü-karbon köprüsü” ile iliştilmiştir (gölgeli alan). Bir oksijen atomu boyunca olan bu eğri köprü ‘C’ halkasını oluşturur [37].

II.1.1.2. Flavonoidlerin Sentezi ve Tanınması

Bitkide flavonoidlerden meydana gelen ilk bileşik halkası açık olan kalkondur. Kalkonlar kendisine tekabül eden kapalı halkalı flavanonlarla denge halinde bulunur. Kalkondan doğrudan doğruya dihidrokalkon, auron ve fenil halkasının kayması sonucu izoflavon meydana gelir. Flavanonun dehidratasyonu ile flavon, kalkonun oksidasyonu ile flavanol meydana gelir. Bu gruba lökoantosiyanidol (flavan-3,4- diol), antosiyanidol ve flavan-3-ol tipindeki kateşol dahil edilmektedir. Flavonoid-O- heterozitlerde bulunan ozlar, genellikle, D-glukoz, D-galaktoz, L-ramnoz, L- arabinoz, O-ksiloz, D-glukuronik asit veya D-galakturonik asitlerdir. O- heterozitlerinin yanında özellikle flavonlarda viteksin ve orientin gibi C-heterozitleri de mevcuttur.

Flavonoidlerin klasik metotlarla tanınması için Wilson-Tauböck renk reaksiyonu veya zirkonyum-sitrik asit reaksiyonu kullanılabilir. Wilson-Tauböck renk reaksiyonunda; 1-2 mg flavonoid birkaç damla asetonla ıslatılır; üzerine küçük bir spatül ucu ile ince toz edilmiş borik asit ve ince toz edilmiş oksalik asit ilave edilir ve kuruluğa kadar uçurulur. Sarı renkli karışım 10 ml eterde çözülür, eterli çözelti 5-hidroksiflavonol ve 5-hidroksiflavonlarla birlikte UV ışığında (365 nm) sarı yeşil floresans gösterir. 5-hidroksiflavonlar ise reaksiyon vermez. Zirkonyum- sitrik asit reaksiyonunda ise; 3-5 mg flavonoid 10 ml metanolde çözülür ve 1 ml metanollü zirkonyum (IV) oksiklorür ($ZrOCl_2$) çözeltisi (% 2; ağırlık/hacim) ilave edildiğinde koyu sarı renkli bir çözelti oluşur. Bunun üzerine % 2 (m/v)'lik metanollü sitrik asit çözeltisi ilave edilip su ile 50 mL'ye tamamlandığında birkaç dakika içinde sarı rengin kaybolması C-3 pozisyonunda OH grubunun olmadığını veya C-3'deki OH grubunun metillenmiş olduğunu ya da heterozit teşkil etmiş bulunduğunu gösterir. Bu yöntemlerin dışında tanınacak flavonoid numunelerine ince tabaka kromatografisi yapılarak çeşitli renk reaksiyonları uygulanabilir [16]. Son yıllarda flavonoidlerin tanınması için HPLC, LC-MS gibi yöntemler hızlı, daha doğru ve kesin sonuçlar verdiklerinden dolayı daha çok kullanılmaktadır [18].

II.1.1.3. Flavonoidlerin Sınıflandırılması

Farklı sınıflardaki flavonoid yapılarının arasında çok küçük farklar vardır. Şekil II.2'de farklı sınıflardaki sekiz flavonoidin temel yapıları gösterilmiştir [38]. Bu sınıfların her birinin yapı dışında da bazı farklılıkları vardır. Her bir sınıfın temel iskeletleri gösterilmiştir [38,39].

Anthocyanidin ve Anthocyanin

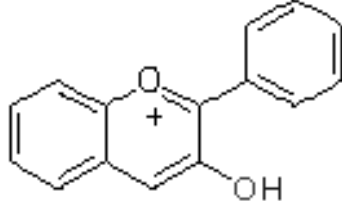
Bu moleküller flavan çekirdeğine çok benzerler. Bir farkı; üzerindeki oksijenin pozitif yüklü olması ve C halkasında ikili bağın olmasıdır. -OH gruplarının, şeker gruplarının ve diğer fonksiyonel grupların sayısına ve pozisyonlarının değişkenliğine göre çok farklı türde anthocyanidin ve anthocyanin vardır. 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 boyarmaddelere sahiptir. Bunların çoğu antioksidandır [38].

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

Şekil II.2: Flavonoid çeşitleri ve genel yapıları.

Antosiyonidler (aglikon)

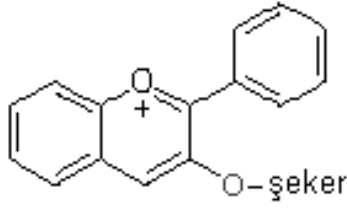
Bu türde bağlanmış bir şeker yoktur. Ancak C halkasında –OH grubu vardır. Birçok anthocyanidin hem ‘A’ hem de ‘B’ halkalarında –OH grupları vardır [38]. (Şekil II.3)



Şekil II.3: Antosiyonidin çekirdeği.

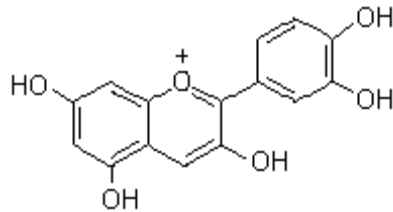
Antosiyoninler (glikozit)

Bu iskelette C halkasındaki –OH grubu bir (veya daha fazla) şeker molekülüyle yer değiştirmiştir. Bazı anthocyaninler, diğer C halkalarına da şeker grupları bağlanmış halde dir. (Şekil II.4)



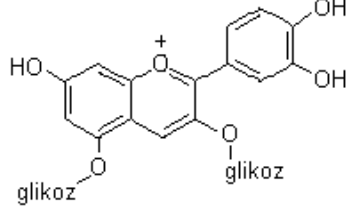
Şekil II.4: Antosiyoninler.

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. (Şekil II.5) *Cyanidin*; Üzüm (*Vitis vinifera*) , Yaban mersini (*Vaccinium myrtillus*), Çay üzümü (*Vaccinium*), Siyah kiraz (*Prunus serotina*), kakao tozu (*cocoa*) ve diğer birçok tıbbi bitki ve gıda maddelerinde bulunur.



Şekil II.5: Cyanidin molekülünün yapısı.

Şekil II.6 daki molekül *Cyanidin* 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 [38].

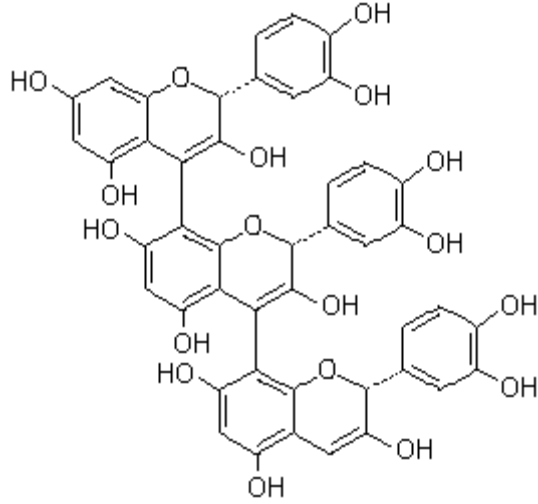


Şekil II.6: Cyanidin'in glikaziti.

Proantosiyanidinler

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

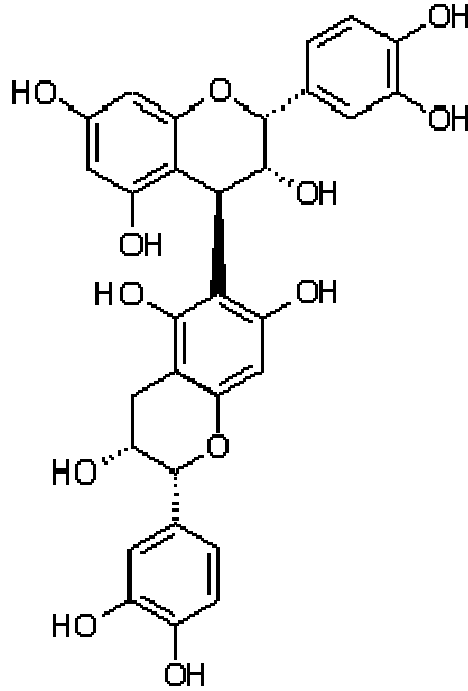
Şekil (II.7)'deki molekül birbirine bağlı üç alt birimden meydana gelen bir proanthocyanidin'dir. Gölge alan bir alt birimi gösterir ki bu Catechin olarak bilinen bir flavanoldür. Bu proanthocyanidin, *Procyanidin C2* olarak adlandırılır.



Şekil II.7: Proantosiyanidin (C2) yapısı.

Şekil II.8’de bir *procyanidin B5* dir. *procyanidin C2* ‘nin yapısıyla karşılaştırıldığında yanlardan bağlanmış iki alt birim içerdiği görülür.

Daha kompleks olan proanthocyanidin’lerin bazıları her iki yandan bağlanmış alt birimler içerir. Bazı fitokimyacılar daha büyük ve kompleks maddelerin de olduğunu ifade etmektedir. Örneğin yıllanmış kırmızı şarapta elliden fazla bu türde bağlı alt birimler vardır [38].

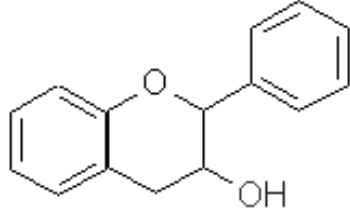


Şekil II.8: Procyanidin B5’in yapısı.

Flavanol

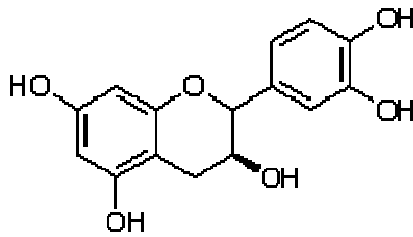
Flavan-3-ol bileşiği temel flavan iskeletine 3 pozisyonundan –OH grubunun bağlanmasıyla meydana gelmiştir. Flavan-3-ol'ler proanthocyanidin'lerin alt birimleridir. Bunların yapıları anthocyanidin'lere çok benzer ancak oksijen atomunda pozitif yük yoktur ve C halkasında çift bağ yoktur.

Şekil II.9'da görülen temel flavan-3-ol iskeletidir. C halkasında 3 pozisyonuna –OH grubu bağlanmış olan bir flavan çekirdeğidir.



Şekil II.9: Flavan-3-ol iskeletidir.

Şekil II.10 daki molekül çoğu bitkilerde 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 [38].



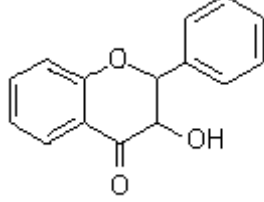
Şekil II.10: Catechin'in yapısı.

Flanonol

Flanonollerin molekül yapısında pozisyon 4'te çift bağlı-oksijen atomu vardır. Ancak flavanol'lere benzer şekilde pozisyon 3'te –OH grupları içerdiklerinden dolayı

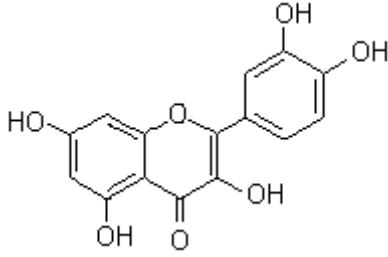
isminde hala "-ol" eki vardır. Fakat yapılarında çift bağlı-oksijen atomu içermeleri onları "flavones" grubuna da benzetmelerini sağlamaktadır.

Şekil II.11'de pozisyon 3'te –OH grubu olan ve pozisyon 4'te =O olan temel bir flavanol iskeletidir. Flavanol'lerden farkı C halkasında 2 ve 3 nolu karbonlar arasında ikili bağın olmasıdır.



Şekil II.11: Temel Flavanol iskeleti.

Şekil II.12 *Quercetin* olarak bilinen yaygın bir flavonoldür. Diyet ürünlerinde, birçok bitki ve gıda maddesinde en çok bulunan flavonoldür. Soğan (*Basaliye allium cepaonionoiqnon*) özellikle *Quercetin*ce çok zengindir. Antioksidan etkileri kanıtlanmıştır [38].

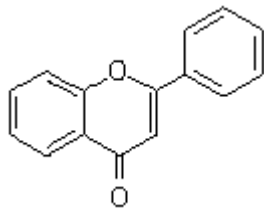


Şekil II.12: Quercetin molekülü.

Flavon

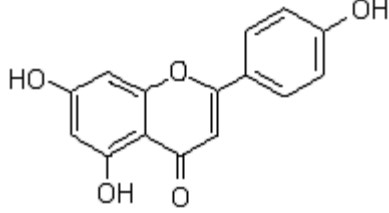
Flavon'lar flavanol'lere benzerler. Yalnızca "-ol" ekleri yoktur. Yani ana halkada pozisyon 3'te –OH grubu yoktur.

Şekil II.13'deki molekül pozisyon 4'te =O ve 2 ve 3 no'lu karbonlarda ikili bağ içeren temel bir flavon iskeletidir.



Şekil II.13: Temel flavon İskeleti.

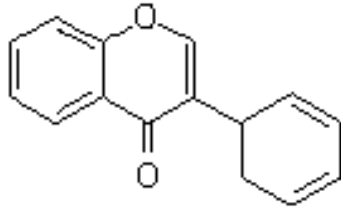
Apigenin olarak bilinen bir flavon, 5, 7 ve 4' pozisyonlara -OH grubu eklenmiştir. (Şekil II.14) Çoğu tıbbi bitkide ve kereviz (*Fructus opii graveolentis*) gibi yiyeceklerde bulunan yaygın bir flavonoidtir. Diğer bir flavon ise tatlı kırmızıbiberde (*Fructus copsisii*) bulunan luteolindir [38].



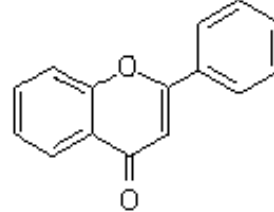
Şekil II.14: Apigenin molekülü.

Isoflavon

Isoflavonlar (isoflavonoidler olarak da bilinmektedir.) flavonlere çok benzerler. Tek farkları B halkasının C halkasında pozisyon 2'ye bağlanmış olmasıdır.



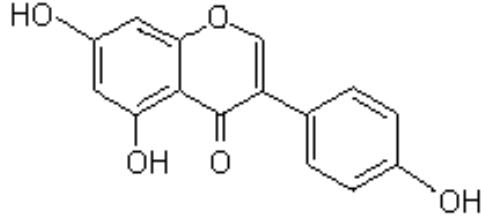
Şekil II.15.a: İsaflavon iskeleti.



Şekil II.15.b: Temel flavon iskeleti.

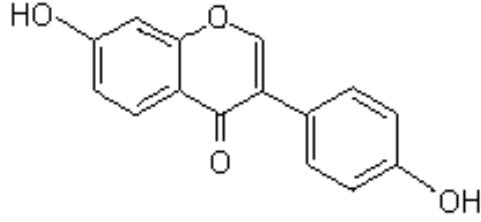
Şekil II.15.b'deki Şekil B halkasının merkez halkadaki pozisyon 2 ye bağlandığı temel flavon iskeletidir. Şekil II.15.a'da ise bir isoflavon iskeletidir. Görüldüğü gibi bir flavon iskeletiyle tamamıyla aynıdır fakat B halkası pozisyon 3 e bağlanmıştır.

Şekil II.16 *Genistein* olarak bilinen isoflavondur. 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. En çok boyacı katırtınağı olan (*Genista tinctoria* L.) bitkisinde bulunur.



Şekil II.16: Genistein molekülü.

Şekil II.17'deki isoflavon, *daidzein* olarak bilinir ve *Genistein* e çok benzer. Tek farkı, pozisyon 5'te -OH grubunun eksikliğidir. *Genistein*in bulunduğu bitki türlerinde bulunur ve aynı etkileri gösterir. Bu isoflavon'ların her ikisi de iltihap önleyici, kalp-koruyucu ve hafif antioksidan aktivitelere sahiptir [38].

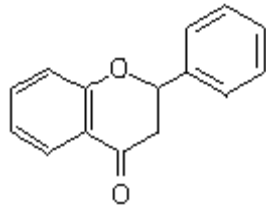


Şekil II.17: Daidzein molekülü.

Flavanon

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

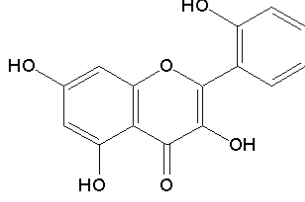
Temel flavanon iskeletinin =O grubunu alması, onu bir "-on" yapmaktadır. (Şekil II.18) Çoğu flavanonlar turunçgillerde glycoside olarak; örneğin, hesperitin (aglikon) ve hesperidin (glikozit) olarak naringeninle birlikte bulunmaktadır.



Şekil II.18: Temel flavanon iskeleti.

II.1.2. DATİSCETİN

Datiscetin (3,5,7-Trihidroksi-2-(2-hidroksipenil)-4H-1-benzopyran-4-one; 2',3,5,7-tetrahidroksiflavin; 2' hidroksicrysidenolon) olarak da adlandırılır. Flavonoidlerin flavonol grubundadır. Yapısında 3, 5, 7 ve 2' pozisyonlarında –OH grubu bağlıdır. (Şekil II.19)



Şekil II.19: Datiscetin yapısı formülü.

Datiscetin, gıda kimyası ve boya kimyası alanlarında kullanılmaktadır. Genellikle bitkilerde farklı flavonoidlerle birlikte bulunur [8].

II.1.2.1. Datiscetin Bileşiminin Fiziksel Özellikleri

Formülü	: C ₁₅ H ₁₀ O ₆
Molekül Ağırlığı	: 286,23 g/mol
İçeriği	: % 62,94 C, % 3,52 H ve % 33,54 O
Safılığı	: ≥ 95 %
Erime noktası	: 345-350 °C
uv maksimum	: 264, 00 nm (% 96 alc)
Görünümü	: Sarı renkte katı kristaller
Çözünürlüğü	: Sıcak etanolde, eterde, diğer organik çözücülerde çözünür. Suda hemen hemen hiç çözünmez. Alkali çözeltilerde sarı renk vererek çözünür [42].

Flavonol bileşiklerin antioksidan potansiyellere sahip oldukları bilinir ve geniş bir kullanım alanları vardır [21,40,41]. Datiscetin bir flavonol bileşiği olup sarı renk elde edilmesinde kullanılır [7].

Datiscetin; Halk arasında andoz otu olarak bilinen bit otu (*Inula sp.*) ve gene halk arasında kazdağı otu olarak bilinen gence (*Datisca cannabina* L.) otunda bulunan

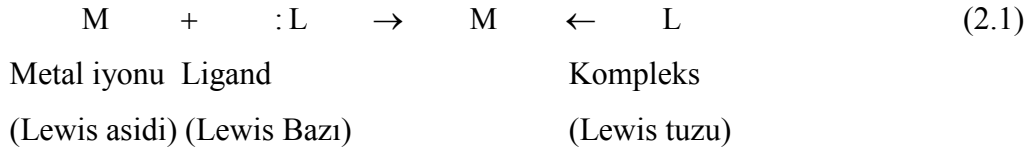
boyarmaddelerden biridir. Bu bitkiler kurutulup öğütülerek mordanlı boyama yöntemiyle boyama işlemi yapılır. Genellikle yünlerin sarı renge boyanmasında kullanılır [8].

II.1.3. KOORDİNASYON BİLEŞİKLERİNİN OLUŞUMU VE KARARLILIĞI

II.1.3.1. 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 [43, 44]. 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

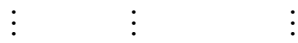
halkasının sayısı, kelat halkalarının büyüklüğü, donör atomun cinsi, sterik etkiler ve rezonanstır. Bunların arasında kararlılık üzerine en etkili olan ligandın bazikliğidir. Bir protona karşı büyük ilgisi olan bir ligand metal iyonlarına karşı da aynı davranışı gösterir. Genellikle oluşum sabitleri ile ligandın bazlığı doğrusal bir uygunluk içindedir. Ligandların baziklik kuvveti ile metal komplekslerinin kararlılıkları arasındaki ilişki benzer bir seri ligand için;

$$\log K = ApK_a + B \quad (2.2)$$

biçimindedir [45]. 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 olan protonun dissosiyasyon sabiti olmak üzere pK_n in $\log K$ ya karşı grafiği çizildiğinde genellikle bir doğru elde edilir.

II.1.3.2. Kararlılık Sabitleri

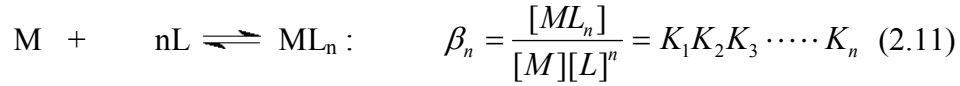
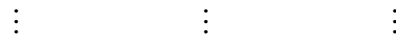
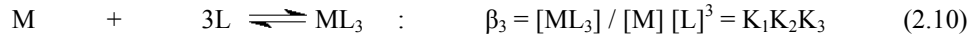
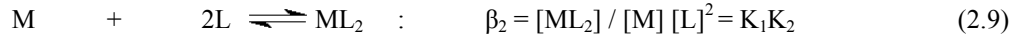
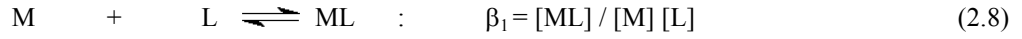
Koordinasyon bileşiklerinin oluşumu ve dissosiyasyonu sırasında poliprotik asitlerde olduğu gibi birbirini izleyen dengeler vardır. M, koordinasyon sayısı n olan merkez metal iyonu, L de monodentat bir ligand olmak üzere; kompleks oluşumu ile ilgili basamakları ve her bir basamağın denge sabitini aşağıdaki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

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

Buna göre metal kompleksi için toplam kararlılık sabiti;

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

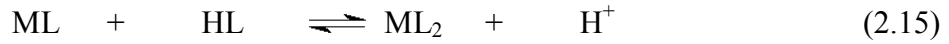
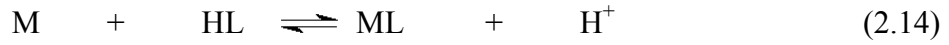
olur. Buradaki adı geçen sabitler aktivitelere göre belirtilmiş olduklarından gerçek veya termodinamik sabitlerdir. Konsantrasyonlara göre belirlenen görünür sabitlerden bunlara geçebilmek için aktivite katsayılarını göz önüne almak gereklidir. Kararlılık sabitlerinin belirlenmesi ile ilgili ölçümler ancak sulu çözeltilerde veya su içeren karışık çözeltilerde yapılabilir. Seyreltik çözeltilerde 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 verdiği için görünür kararlılık sabitlerinin hesaplanması ile yetinilir.

II.1.4. KARARLILIK SABİTLERİNİN TAYİNİNDE KULLANILAN POTANSİYOMETRİK YÖNTEMLER

II.1.4.1. 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 [46]. 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,

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

$$\bar{n} = \frac{\text{Kompleksleşen ligand}}{T_M} \quad (2.19)$$

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

olarak yazılabilir. Burada:

T_L = Ortamda bulunan ligand türlerinin toplam konsantrasyonu

T_M = Ortamda bulunan bütün metal türlerinin toplam konsantrasyonu

L = Serbest ligand konsantrasyonudur.

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

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

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

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

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

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,

$$\bar{n} = \frac{\beta_1[L] + 2\beta_2[L]^2 + \dots + N\beta_n[L]^n}{1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \dots + \beta_n[L]^n} \quad (2.24)$$

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

biçiminde de yazılabilir.

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

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

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

Bu durum aşağıdaki gibi açıklanabilir.

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

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

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

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

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

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 eşitir. 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,

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

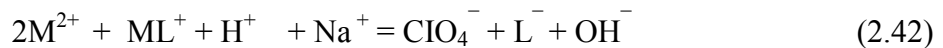
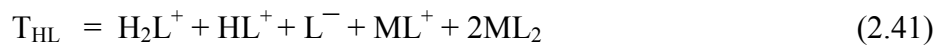
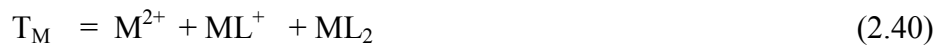
yazılabilir.

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

II.1.4.2. Calvin-Bjerrum Yöntemi

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

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



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,

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

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

olarak elde edilir. Burada,

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

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

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

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

II.1.4.3. Irving ve Rossotti Yöntemi

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

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

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

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 kompleksinininkine benzer biçimde,

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

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

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

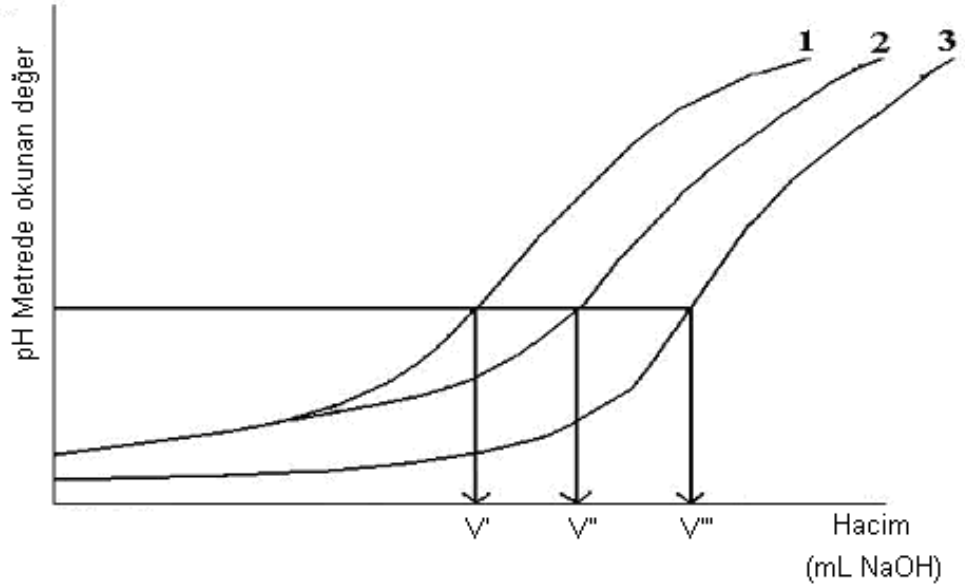
olur ve buradan

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

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

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

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



Şekil II.19: Eğri-1: Tek başına mineral asit; Eğri 2: Mineral asit ve Ligand; Eğri 3: Mineral asit, ligand ve metal. Üç eğrinin birbirine göre bağıl konumları ligandın doğasına bağlıdır.

1) Değerler, metal varken veya yokken mineral asit ve ligand için tek bir pH titrasyon eğrisinden alındığında, asidin çok olması durumunda Na ve $[OH]$ ihmal edilebilir ve burada $E \gg T_L$ olduğundan $[H] \approx E$ elde edilir. Hesaplanan $T_H - [H]$ değeri

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

[H] daki küçük hatalara büyük oranda bağımlıdır. Aşağıdaki yöntem bu güçlüğün büyük oranda üstesinden gelir. Mineral asidin tek başına titrasyonuna ilişkin;

Eğri-1 üzerindeki noktalar,

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

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

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

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

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

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.

1) Diğer bir güçlük (2.52) denkleminde ligand-proton kararlılık sabitlerinin hesaplanmasında ortaya çıkar. Bu sabitlerden j değerini elde edebilmek için en az j tane birbirinden farklı \bar{n}_A değeri bilinmelidir [49]. Bunların bilinmesi her durumda karşılık olan [H] değerlerinin bilinmesini gerektirir. Sulu çözeltilerde, pH-metre p{H} değeri bilinen tampon çözeltiler kullanılarak ayarlandığından,

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

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

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

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

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

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

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

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

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

yazılabilir. PH-metrede okunan değer B ve bu çözeltinin iyonik kuvveti (2.57) dekinin aynı ise 2 eğrisi üzerindeki aynı B ordinatına sahip bir nokta için

$$[H]'' = [H]''', [OH]'' = [OH]''' ve \bar{n}_A'' = \bar{n}_A''' olur. Böylece,$$

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

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

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

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

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

(2.59)-(2.66) veya (2.59a)-(2.66a) denklemleri kullanılarak yapılan hesaplamalarda 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,

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

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

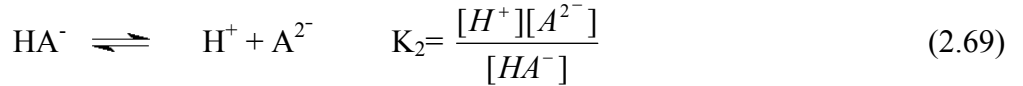
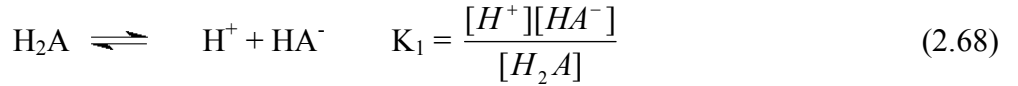
elde edilir. Böylece (2.54) denklemi aynı olarak kalmakla birlikte (i) [H] yerine 1/antilog B değerleri geçmiş, (ii) pratik toplam kararlılık sabitleri $p_{\beta_j}H$ (daha önce ligand-proton kompleksleri için elde edilmiş) stokiyometrik $C_{\beta_j}H$ sabitleri yerine kullanılmıştır.

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

II.1.5. 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 bağıl konsantrasyonlarının bulunması, bir tamponunun iyonik kuvvetinin değişimi veya kompleks oluşturan bir reaktifin çözeltideki çeşitli türlerinin bağıl konsantrasyonlarının hesaplanması 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,

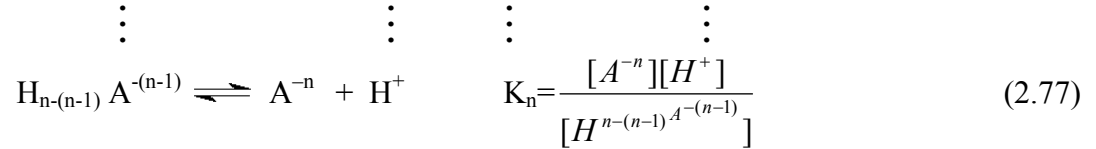
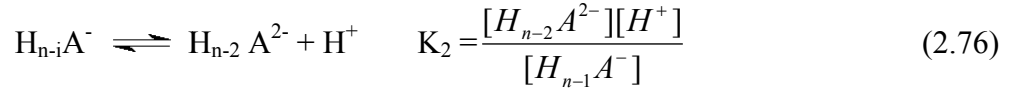
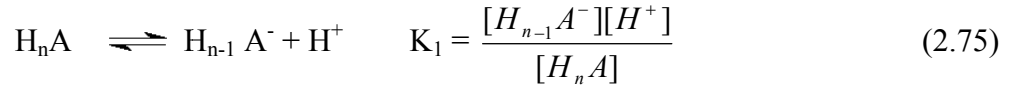
$$\alpha_1 = \frac{[HA^-]}{[C_T]} = \frac{K_1[H^+]}{[H^+]^2 + K_1[H^+] + K_1K_2} \quad (2.73)$$

[A²⁻] 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 K₁, K₂, ..., 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.1.6. KOŞULLU OLUŞUM SABİTLERİ

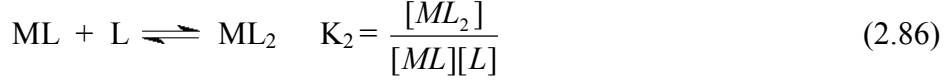
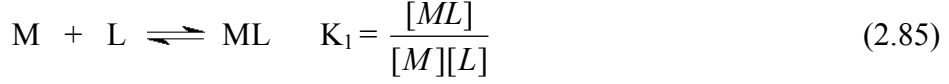
Bir kompleksleşme reaksiyonunda, çözeltilde ligandan farklı olarak, metal iyonu ile kompleks oluşturabilecek bir başka iyonun veya maddenin varlığı durumunda, metal-ligand kompleksinin oluşum sabiti reaksiyon hakkında yeterli fikir vermeyebilir. Ringbom'un işaret ettiği gibi çözeltildeki her türün konsantrasyonunun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

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

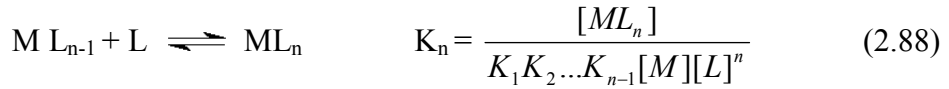
Ligandın, metal iyonu ile koordinasyona girmemiş tüm türlerinin toplam konsantrasyonu $[L']$ olsun;

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

Kompleksleşme reaksiyonunun denge sabiti genel olarak;



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



veya ara basamak 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 [52].

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

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

(2.92) bağıntısı aşağıdaki biçimde yazılabilir.

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

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

(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.

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

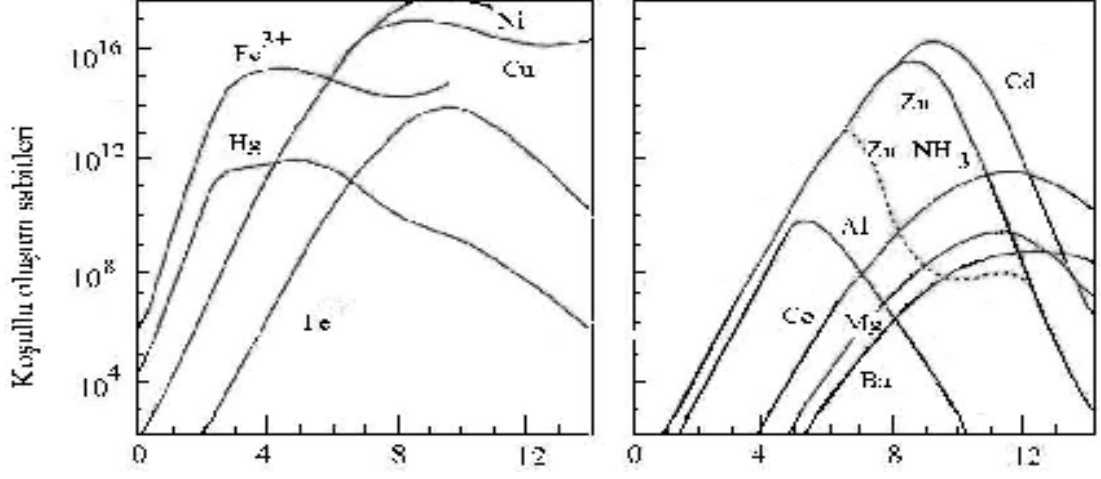
ve (2.92) deki K (2.98) de yerine konursa.

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

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.3) de görülmektedir:



Şekil II.20: Metal-EDTA komplekslerinin koşullu oluşum sabitlerinin pH'a göre değişimleri.

II.1.7. IŞIĞIN ABSORBSİYONU VE SPEKTROSKOPİ

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

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

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

UV ve görünür alan spektroskopisi, “elektrik absorpsiyon spektroskopisi” olarak da bilinir; kimya ve klinik laboratuvarlarında hemen hemen bütün diğer tekniklerden

fazla kullanım alanı bulan bir kantitatif analiz tekniği (spektrofotometri) olarak sıklıkla uygulanır [56].

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

Enerji (kcal/mol)	Dalga Boyu (cm)	Işıma Türü	Spektroskopi Türü	Geçiş Türü
$9,4 \cdot 10^7$	$3 \cdot 10^{-11}$	GAMA IŞIMASI	gama ışınması emisyonu	nükleer
$9,4 \cdot 10^5$	$3 \cdot 10^{-9}$		X ışınması absorpsiyonu emisyonu	elektronik (iç kabuk)
$9,4 \cdot 10^3$	$3 \cdot 10^{-7}$	UV	UV absorpsiyonu	elektronik (dış kabuk)
$9,4 \cdot 10^1$	$3 \cdot 10^{-5}$	GÖRÜNÜR	UV Gör. abs. emisyon floresans	
$9,4 \cdot 10^{-1}$	$3 \cdot 10^{-3}$	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.21: Elektromanyetik spektrum bölgeleri.

II.1.7.1. Lambert-Beer Yasası

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

eşitliğin logaritması alınrsa;

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

şeklindeki bağıntı ortaya çıkar.

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

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

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

II.1.7.2. Moleküler Absorpsiyon ve Emisyon

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

Moleküler spektrum, elektronik düzeyler arasındaki geçişlere ek olarak dönme ve titreşim enerji düzeyleri arasındaki geçişleri içerir. Moleküllerdeki elektronik enerji düzeyleri gibi titreşim ve dönme enerji düzeyleri de ancak belirli değerlerde olabilir, yani kuantlaşmıştır ve her bir enerji türü değişik kuantum sayıları ile belirlenir. Molekülün toplam enerjisi,

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

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

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

BÖLÜM III

ÇALIŞMALAR

III.1. ARAŞTIRMA ARAÇLARI VE KİMYASALLARI

III.1.1. Kullanılan Cihazlar

- 1) GLF-2004 distile su cihazı
- 2) Shimadzu UV-1601 Spektrofotometre
- 3) WTW Inolap pH Level 3 otomatik büret
- 4) WTW Sentix elektrot
- 5) WTW Inolap terminal 3 pH metre
- 6) Shimadzu AX200 max 200g, d = 0,1 mg dijital terazi
- 7) Epson LX-300 printer

III.1.2. Çalışmada Kullanılan Kimyasal Maddeler

Datisctin ve diğer bütün reaktifler MERCK firmasının analitik saflıktaki kimyasallarıdır ve daima taze çözeltiler kullanılmıştır. Ligand suda çözünmediğinden dolayı, ligand çözeltisi dioksanda hazırlanmıştır. Dioksan-su karışımında H⁺ iyonlarının davranışı sulu çözeltilerdekiyle tamamen aynıdır [59].

Kimyasalın adı	Mol kütlesi (g/mol)	Üretici firma
1) HClO ₄ (% 70-72, 1,67 g/mL)	100,46	Merck
2) 0,0100 N titrisol NaOH	40,00	Merck
3) NaClO ₄	140,46	Merck
4) 1,4-Dioksan	88,10	Merck
5) Fe(NH ₄) ₂ (SO ₄) ₂ . 6H ₂ O	392,14	Merck
6) Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	375,13	Merck
7) Datisctin	286,23	Carl Roth

III.2. ÇALIŞMALAR

III.2.1. Datisctin'in Protonlanma Sabitinin Tayini

a) Önce 5,00 mL 0,01 N HClO₄ çözeltisine 5,00 mL 0,01 N NaClO₄ çözeltisi eklendi. Daha sonra 7,50 mL dioksan ve 7,50 mL su eklenerek toplam hacim 25,00 mL ye tamamlandı. % 30 dioksan / su (30 / 70 ; v / v) içeren bu karışım 0,01 N NaOH çözeltisiyle potansiyometrik olarak titre edildi.

Daha sonra taze hazırlanmış 2.10⁻³ M datiscetin çözeltisinden 2,00 mL alındı. Üzerine 5,00 mL 0,01 N HClO₄ çözeltisi ile 5,00 mL 0,01 N NaClO₄ çözeltisi eklendi. Titrasyon ortamı %30 dioksan / su (30 / 70 ; v / v) olacak şekilde gerekli miktarlarda dioksan ve su eklenerek toplam hacim 25,00 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 datiscetin + HClO₄ içeren çözeltilerin titrasyon eğrilerinden (Şekil III.1) ortalama \bar{n}_A değerleri hesaplandı. Hesaplama için,

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

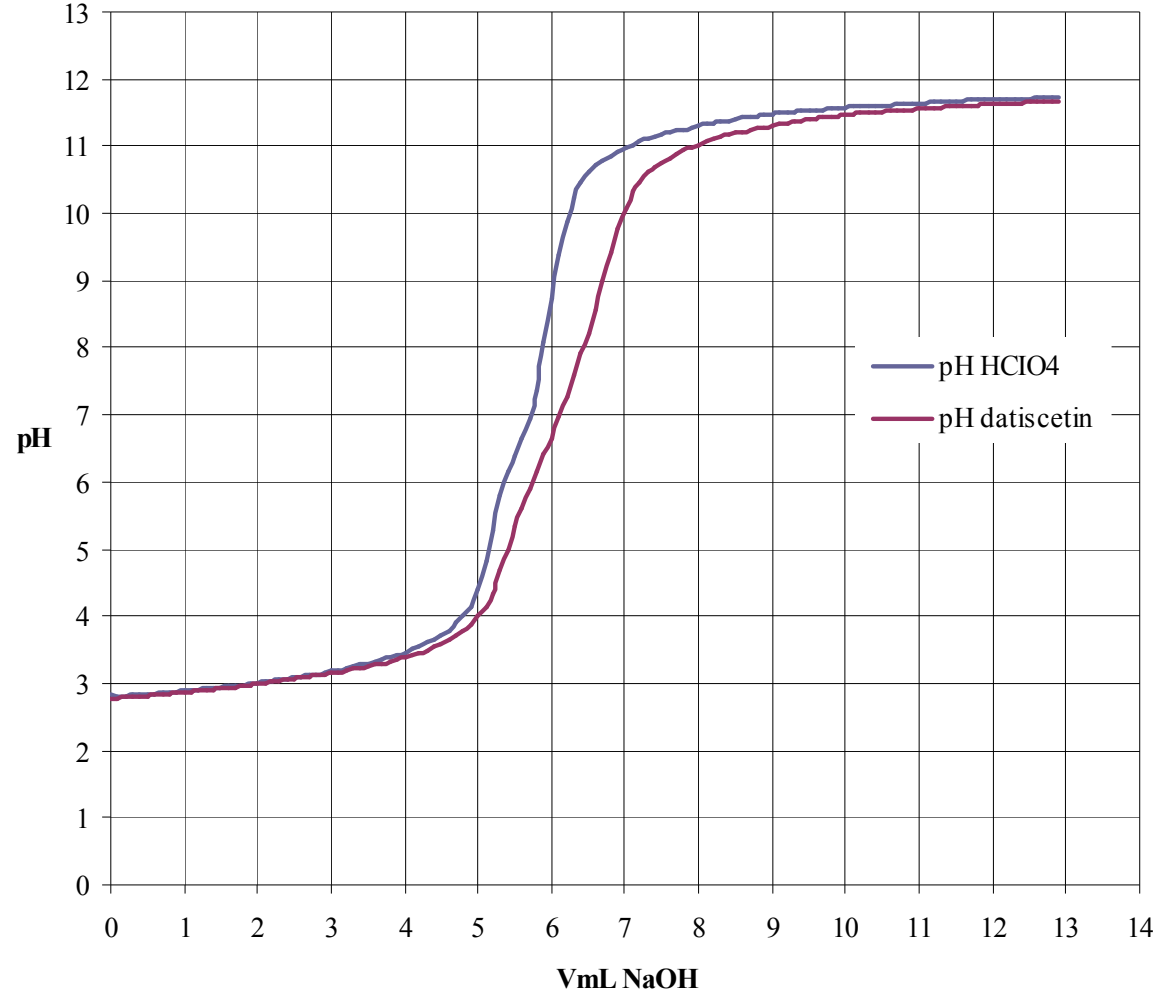
formülü kullanıldı. Bu denklemde;

V ⁰	: Başlangıç hacmi	= 25,0 mL	
N	: Bazın normalitesi	= 0,01 N	
T ⁰ _L	: Ligandın konsantrasyonu	= 1,6.10 ⁻⁴ M	
E ⁰	: HClO ₄ konsantrasyonu	= 0,0023 N	
y	: Verilen proton sayısı	= 1	dir.

Tablo III.1: Datissetin ve HClO₄ ün Potansiyometrik Titrasyon Değerleri.

0,01 N NaOH mL	pH	
	HClO ₄	Datissetin
0,0	2,82	2,78
0,2	2,82	2,79
0,4	2,83	2,81
0,6	2,85	2,83
0,8	2,87	2,85
1,0	2,89	2,87
1,2	2,91	2,89
1,4	2,93	2,91
1,6	2,96	2,94
1,8	2,98	2,96
2,0	3,01	2,99
2,2	3,04	3,02
2,4	3,07	3,05
2,6	3,10	3,08
2,8	3,14	3,11
3,0	3,18	3,15
3,2	3,23	3,19
3,4	3,28	3,24
3,6	3,33	3,28
3,8	3,40	3,33
4,0	3,47	3,39
4,2	3,55	3,46
4,4	3,66	3,55
4,6	3,79	3,66
4,8	4,00	3,79
5,0	4,41	3,99
5,2	5,29	4,35
5,4	6,16	4,99
5,6	6,63	5,60
5,8	7,37	6,16
6,0	8,74	6,64

0,01 N NaOH mL	pH	
	HClO ₄	Datissetin
6,2	9,88	7,27
6,4	10,47	7,91
6,6	10,72	8,58
6,8	10,86	9,43
7,0	10,97	10,08
7,2	11,07	10,47
7,4	11,14	10,69
7,6	11,20	10,83
7,8	11,26	10,94
8,0	11,31	11,03
8,2	11,35	11,11
8,4	11,39	11,17
8,6	11,42	11,22
8,8	11,44	11,27
9,0	11,47	11,30
9,2	11,50	11,34
9,4	11,52	11,38
9,6	11,54	11,41
9,8	11,56	11,44
10,0	11,58	11,46
10,2	11,59	11,49
10,4	11,60	11,51
10,6	11,61	11,52
10,8	11,62	11,54
11,0	11,64	11,56
11,2	11,65	11,57
11,4	11,66	11,59
11,6	11,67	11,60
11,8	11,68	11,61
12,0	11,69	11,62
12,2	11,70	11,64



Şekil III.1: Datiscetin 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 \bar{n}_A değerleri yardımıyla pH'ın bir fonksiyonu olarak [$\bar{n}_A = f(\text{pH})$] grafiği çizildi. Sonuçlar (Tablo III.2) ve (Şekil III.3) de verilmiştir.

$\bar{n}_A = f(\text{pH})$ grafiğinden $\bar{n}_A = 0,5$ değerlerine karşılık gelen $\log K$ değeri okundu.

Bu değer;

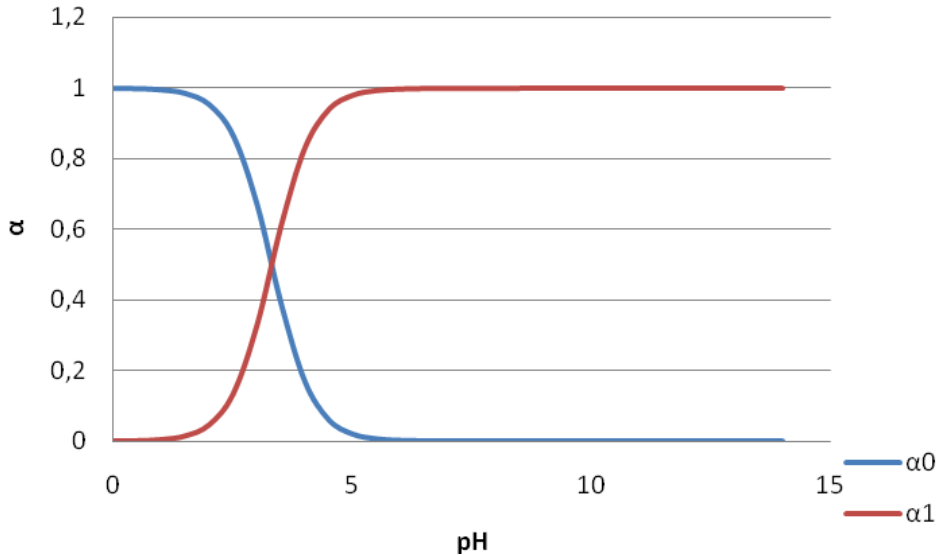
$$\bar{n}_A = 0,5 \quad \text{için} \quad \log K_1 = 3,31 \quad ; \quad K_1 = 2,04 \cdot 10^3$$

Datisetin'in asit sabiti ise;

$$\log K_1 = \text{pKa}_1 = 3,31 \quad ; \quad K_a = 4,90 \cdot 10^{-4}$$

III.2.2. Datisetinden Türeyen Türlerin Bağlı Bollukları

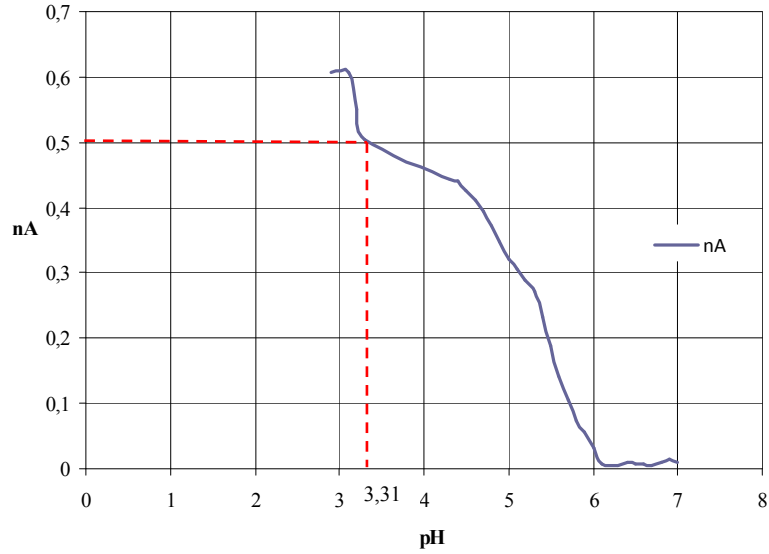
Datisetinden türeyen çeşitli türlerin bağlı bolluklarının pH a bağlı olarak değişimleri (2.80), (2.83) formülleri kullanılarak bilgisayarla hesaplandı. Formülde datisetin için $n=1$; $\text{pKa}_1 = 3,31$ olarak alınıp, $\text{pH} = 0 - 14$ arasında 0,5 birim aralıklarla hesaplama yapıldı (Şekil III.2)



Şekil III.2: Datisetinden türeyen türlerin bağlı bollukları.

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

pH	V ₁	V ₂	\bar{n}_A
2,9	1,13	1,26	0,61
3,1	2,58	2,72	0,61
3,2	3,08	3,24	0,55
3,3	3,49	3,67	0,51
4,3	4,96	5,18	0,44
4,4	5,00	5,22	0,44
4,5	5,02	5,25	0,43
4,6	5,05	5,28	0,41
4,7	5,07	5,31	0,39
4,8	5,09	5,34	0,37
4,9	5,12	5,37	0,35
5,0	5,14	5,40	0,32
5,1	5,16	5,43	0,31
5,2	5,18	5,46	0,29
5,3	5,20	5,49	0,27
5,4	5,22	5,52	0,23
5,5	5,24	5,56	0,19
5,6	5,26	5,60	0,14
5,7	5,28	5,63	0,11
5,8	5,30	5,67	0,07
5,9	5,33	5,70	0,06
6,0	5,36	5,74	0,03
6,1	5,38	5,78	0,01
6,3	5,46	5,86	0,00
6,4	5,51	5,90	0,01
6,5	5,55	5,94	0,01
6,6	5,59	5,98	0,01
6,7	5,62	6,02	0,01
6,8	5,65	6,05	0,01
6,9	5,68	6,08	0,02
7,0	5,71	6,11	0,01



Şekil III.3: Datisetin'in $\bar{n}_A = f(\text{pH})$ eğrisi.

III.2.3. Metal Komplekslerinin Kararlılık Sabitlerinin Tayini

III.2.3.1. Çalışma Yöntemi

a) Datisetin'in Fe (II) ve Al (III) metalleriyle ile oluşturduğu komplekslerin kararlılık sabitlerinin tayini için;

Demir - Datisetin kompleksi için: $2 \cdot 10^{-3}$ M datisetin çözeltisinden 2,00 mL alındı, üzerine 5,00 mL 0,01 M HClO_4 , 5,00 mL 0,01 M NaClO_4 , 1,00 mL $4 \cdot 10^{-3}$ M Fe (II) çözeltisi ve titrasyon ortamı % 30 dioksan / su (30 / 70 ; v / v) olacak şekilde dioksan ve su eklenerek son hacim 25,00 mL ye tamamlandı.

Alüminyum–Datisetin kompleksi için: $2 \cdot 10^{-3}$ M datisetin çözeltisinden 2,00 mL alındı, üzerine 5,00 mL 0,01 M HClO_4 , 5,00 mL 0,01 M NaClO_4 , 1,00 mL $4 \cdot 10^{-3}$ M Al(III) çözeltisi ve titrasyon ortamı % 30 dioksan / su (30 / 70 ; v / v) olacak şekilde dioksan ve su eklenerek son hacim 25,00 mL ye tamamlandı.

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	= 25,00 mL
N	: Bazın normalitesi	= 0,0100 N
T^0_L	: Ligand konsantrasyonu	= $1,6 \cdot 10^{-4}$ M
E^0	: $HClO_4$ konsantrasyonu	= 0,0023 N
Y	: Verilen proton sayısı	= 1
T^0_M	: Metal konsantrasyonu	
	Fe(II)	= $1,6 \cdot 10^{-4}$ M
	Al(III)	= $1,6 \cdot 10^{-4}$ M

dır.

pL değerlerinin hesaplanmasında ise;

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

formülü kullanıldı. Burada;

$$\beta_1 = K_1 = 2,04 \cdot 10^3$$

olarak alınmıştır.

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

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

$$K = \frac{[ML]}{[M][L]} = K \quad (3.4)$$

dir. Koşullu oluşum sabiti ise;

$$K' = [ML] / [M'] [L'] \quad (3.5)$$

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

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

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

$$\alpha_1 = \frac{[L]}{[L']} \quad (3.7)$$

olur. Bu değerleri (3.5) te yerine koyarsak,

$$K' = ([ML] / [M] [L]) . \alpha_M . \alpha_1 \quad (3.8)$$

olarak bulunur.

$$K = [ML] / [M] [L]$$

olduğu için,

$$K' = K . \alpha_M . \alpha_1 \quad (3.9)$$

olur.

Ortamdaki yüksek pH larda datiscetin kompleksinin oluşumunu etkileyen datiscetinden farklı ligand olarak yalnız OH^- bulunduğundan metallerin hidroksi kompleksi oluşturması göz önüne alındı. Bu nedenle α_M in hesaplanmasında metallerin hidroksi komplekslerinin oluşum sabitleri kullanıldı.(tabloIII.3)

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

$\bar{n}_L = f(pL)$ grafiğinden bulunan K değeri, α_M ve (Şekil III.2) deki α_3 değerleri yardımıyla (3.9), (3.10) formüllerinden koşullu oluşum sabitleri hesaplandı.

Tablo III.3: Fe²⁺ ve Al³⁺'nın hidroksi komplekslerinin oluşum sabitleri.

Metal	Log β_1	Log β_2	Log β_3	Log β_4
Fe ²⁺	5,56	9,77	9,67	8,56
Al ³⁺	9,04	-	-	33,00

III.2.3.2. Fe(II) - Datisctin Kompleksinin İncelenmesi

Hazırlanan titrasyon karışımı (Bölüm III.1.2.) potansiyometrik olarak titre edildi. Potansiyometrik titrasyon sonuçları (Tablo III.4) de ve potansiyometrik titrasyon eğrileri (Şekil III.4) de verilmiştir.

Potansiyometrik titrasyon eğrisi (Şekil III.4) 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}_L ve pL değerler hesaplandı. Sonuçlar (Tablo III.5) de verilmiştir. Bulunan değerler yardımı ile $\bar{n}_L = f(pL)$ grafiği çizildi (Şekil III. 5).

Buradan Fe (II) - datiscetin kompleksinin kararlılık sabiti;

$$\bar{n}_L = 0,5 \quad \text{için} \quad \text{Log}K = 4,10 \quad K_1 = 1,26.10^4$$

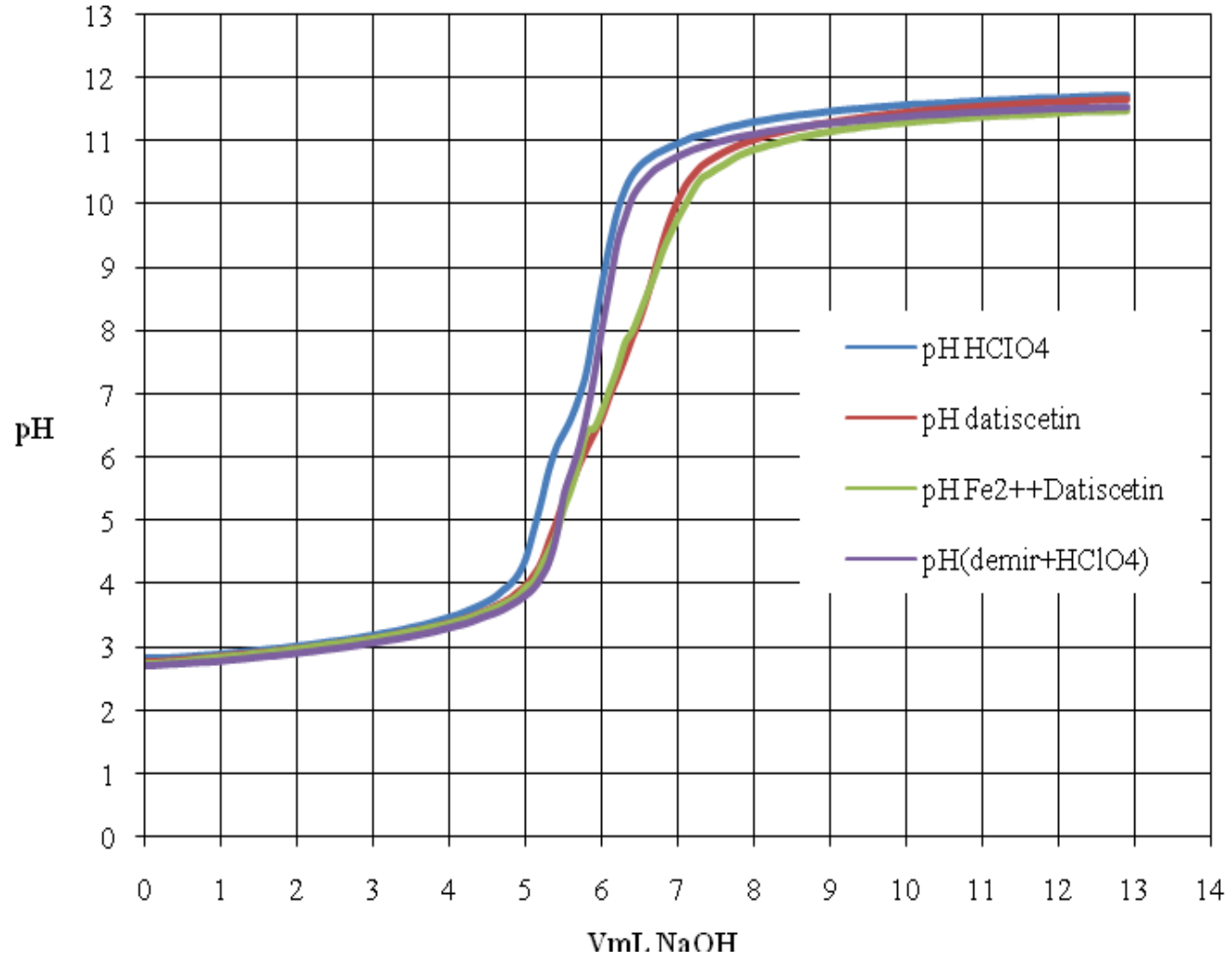
olarak doğrudan bulunmuştur.

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

(Şekil III.6) incelendiğinde koşullu oluşum sabitinin pH = 4,0 - 8,0 aralığında $\log K_c = 4,09$; $K' = 1,23.10^4$ de maksimum değere ulaştığı görülmektedir.

Tablo III.4: Demir (II) - datiscetin, datiscetin ve HClO₄' ün potansiyometrik titrasyon değerleri (I = 0,0043).

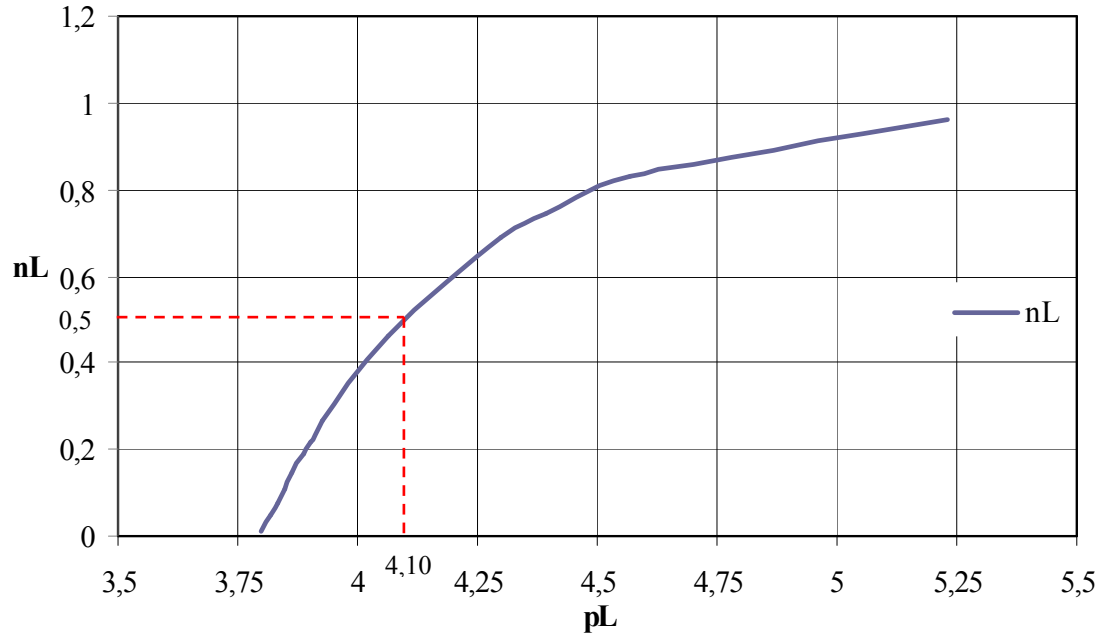
0,01 N NaOH mL	pH				0,01 N NaOH mL	pH			
	HClO ₄	Datiscetin	Fe ²⁺	Fe ²⁺ Datiscetin		HClO ₄	Datiscetin	Fe ²⁺	Fe ²⁺ Dtiscetin
0,0	2,82	2,78	2,72	2,75	6,2	9,88	7,27	9,40	7,42
0,2	2,82	2,79	2,74	2,76	6,4	10,47	7,91	10,13	8,01
0,4	2,83	2,81	2,75	2,78	6,6	10,72	8,58	10,45	8,62
0,6	2,85	2,83	2,77	2,81	6,8	10,86	9,43	10,65	9,29
0,8	2,87	2,85	2,78	2,84	7,0	10,97	10,08	10,77	9,81
1,0	2,89	2,87	2,80	2,86	7,2	11,07	10,47	10,88	10,24
1,2	2,91	2,89	2,82	2,87	7,4	11,14	10,69	10,96	10,49
1,4	2,93	2,91	2,85	2,91	7,6	11,20	10,83	11,02	10,64
1,6	2,96	2,94	2,87	2,93	7,8	11,26	10,94	11,08	10,79
1,8	2,98	2,96	2,90	2,96	8,0	11,31	11,03	11,12	10,88
2,0	3,01	2,99	2,92	2,99	8,2	11,35	11,11	11,17	10,95
2,2	3,04	3,02	2,95	3,02	8,4	11,39	11,17	11,21	11,02
2,4	3,07	3,05	2,98	3,05	8,6	11,42	11,22	11,24	11,08
2,6	3,10	3,08	3,01	3,08	8,8	11,44	11,27	11,28	11,13
2,8	3,14	3,11	3,05	3,12	9,0	11,47	11,30	11,30	11,16
3,0	3,18	3,15	3,09	3,15	9,2	11,50	11,34	11,32	11,21
3,2	3,23	3,19	3,13	3,19	9,4	11,52	11,38	11,35	11,24
3,4	3,28	3,24	3,17	3,24	9,6	11,54	11,41	11,37	11,26
3,6	3,33	3,28	3,22	3,28	9,8	11,56	11,44	11,39	11,29
3,8	3,40	3,33	3,26	3,34	10,0	11,58	11,46	11,41	11,31
4,0	3,47	3,39	3,33	3,39	10,2	11,59	11,49	11,43	11,33
4,2	3,55	3,46	3,39	3,45	10,4	11,60	11,51	11,44	11,35
4,4	3,66	3,55	3,47	3,54	10,6	11,61	11,52	11,45	11,36
4,6	3,79	3,66	3,56	3,64	10,8	11,62	11,54	11,47	11,38
4,8	4,00	3,79	3,68	3,75	11,0	11,64	11,56	11,48	11,40
5,0	4,41	3,99	3,84	3,96	11,2	11,65	11,57	11,49	11,41
5,2	5,29	4,35	4,12	4,29	11,4	11,66	11,59	11,50	11,42
5,4	6,16	4,99	4,77	4,81	11,6	11,67	11,60	11,51	11,43
5,6	6,63	5,60	5,81	5,54	11,8	11,68	11,61	11,52	11,44
5,8	7,37	6,16	6,70	6,42	12,0	11,69	11,62	11,53	11,46
6,0	8,74	6,64	8,06	6,75	12,2	11,70	11,64	11,53	11,48



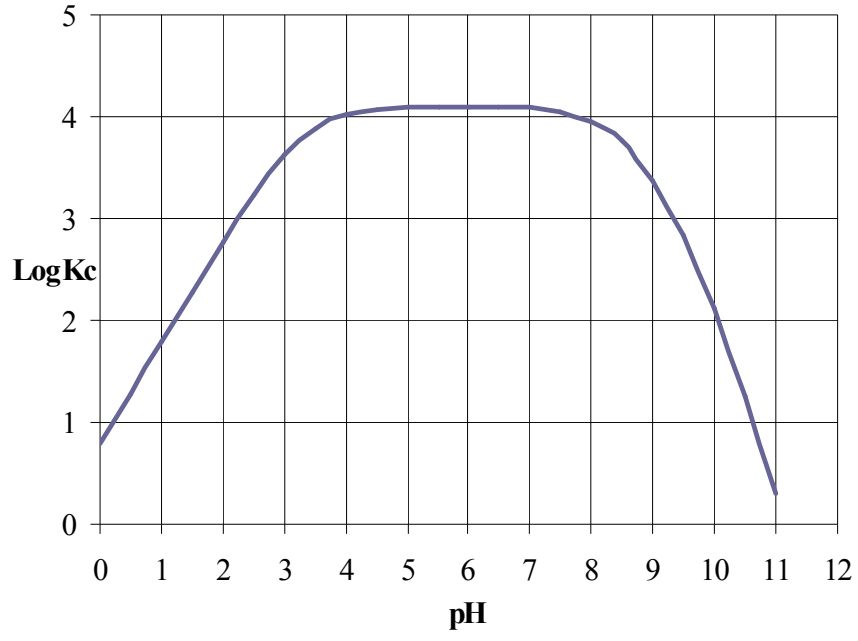
Şekil III.4: Demir (II)-datisetin kompleksi için potansiyometrik titrasyon eğrisi.

Tablo III.5: Demir(II)-datisetin kompleksinin \bar{n}_L ve pL değerleri.

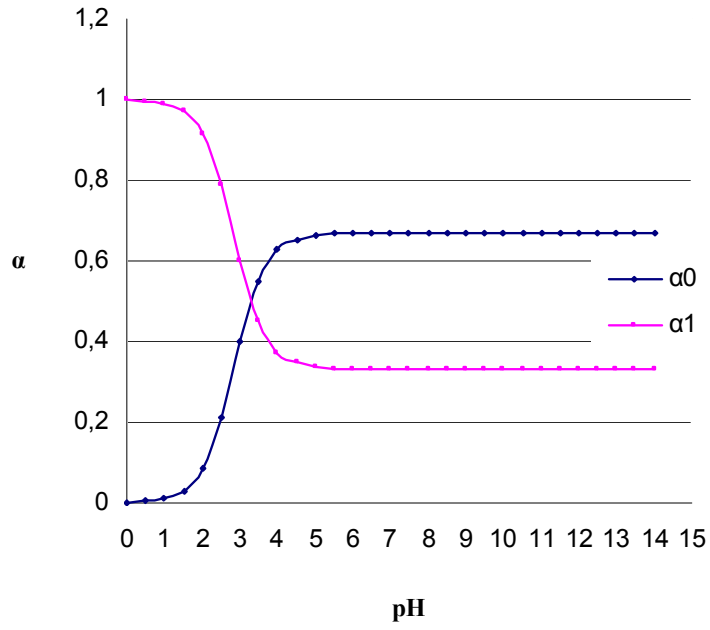
pH	V ₃	\bar{n}_L	pL
7,50	6,22	0,96	5,23
7,60	6,25	0,83	4,57
7,70	6,27	0,75	4,39
7,80	6,30	0,69	4,30
7,90	6,34	0,46	4,06
8,00	6,39	0,26	3,93
8,10	6,43	0,22	3,90
8,20	6,46	0,19	3,89
8,30	6,50	0,14	3,86
8,40	6,53	0,11	3,85
8,50	6,56	0,08	3,83
8,60	6,59	0,05	3,82
8,70	6,63	0,01	3,80



Şekil III.5: Demir (II) - datisetin kompleksi için $\bar{n}_L = f(pL)$ eğrisi.



Şekil III.6: Fe (II) - Datisetin kompleksi için koşullu oluşum eğrisi.



Şekil III.7: Fe (II) - datisetin kompleksinin pH a bağlı bağıl bolluk eğrisi.

III.2.3.3. Alüminyum(III) - Datiscetin Kompleksinin İncelenmesi

Hazırlanan titrasyon karışımı (Bölüm III.1.2.) potansiyometrik olarak titre edildi. Potansiyometrik titrasyon sonuçları (Tablo III.6) de ve potansiyometrik titrasyon eğrileri (Şekil III.7) de verilmiştir.

Potansiyometrik titrasyon eğrisi (Şekil III.8) 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}_L ve pL değerleri hesaplandı. Sonuçlar (Tablo III.7) da verilmiştir. Bulunan değerler yardımı ile $\bar{n}_L = f(pL)$ grafiği çizildi (Şekil III. 9).

Buradan Alüminyum (III) - datiscetin kompleksinin kararlılık sabiti;

$$\bar{n}_L = 0,5 \quad \text{için} \quad \text{LogK} = 4,63 \quad K_1 = 4,26.10^4$$

olarak doğrudan bulunmuştur.

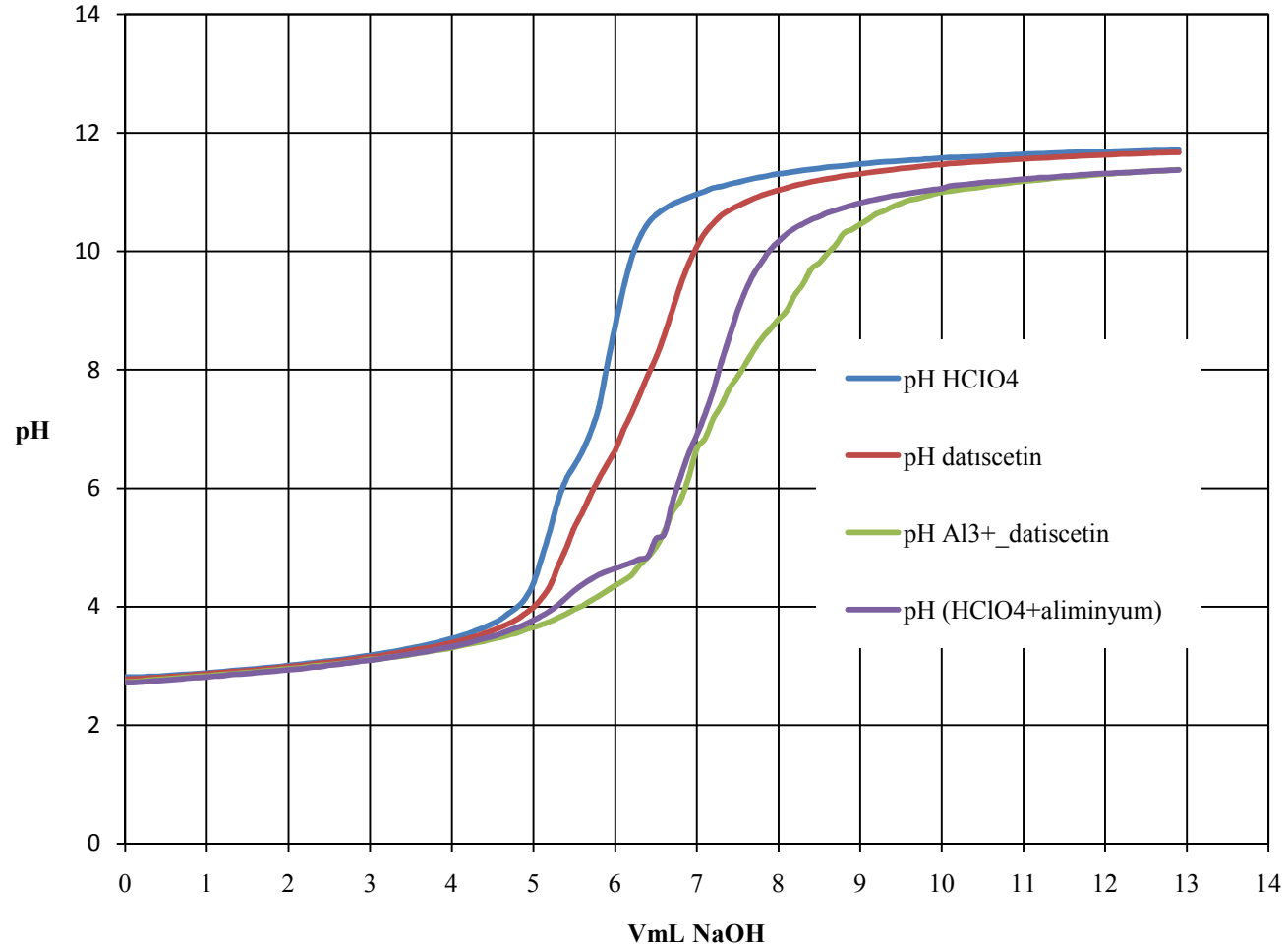
Bulunan bu kararlılık sabiti yardımı ile koşullu oluşum sabitinin pH'a bağlı olarak değişimi (3.9) formülü kullanılarak hesaplandı ve grafiği çizildi.

(Şekil III.10) incelendiğinde koşullu oluşum sabitinin pH = 3,0 - 5,0 aralığında $\log K_c = 4,50$; $K' = 3,16.10^4$ de maksimum değere ulaştığı görülmektedir.

Tablo III.6: Al³⁺ - datisctetin, datisctetin ve HClO₄ 'ün potansiyometrik titrasyon değerleri (I =0,0043).

0,01 N NaOH mL	pH			
	HClO ₄	datisctetin	Al ³⁺	Al ³⁺ Datisctetin
0,0	2,82	2,78	2,72	2,73
0,2	2,82	2,79	2,73	2,75
0,4	2,83	2,81	2,75	2,77
0,6	2,85	2,83	2,77	2,79
0,8	2,87	2,85	2,80	2,81
1,0	2,89	2,87	2,82	2,83
1,2	2,91	2,89	2,84	2,86
1,4	2,93	2,91	2,87	2,88
1,6	2,96	2,94	2,89	2,90
1,8	2,98	2,96	2,91	2,92
2,0	3,01	2,99	2,94	2,95
2,2	3,04	3,02	2,96	2,98
2,4	3,07	3,05	2,99	3,01
2,6	3,10	3,08	3,03	3,03
2,8	3,14	3,11	3,06	3,07
3,0	3,18	3,15	3,10	3,11
3,2	3,23	3,19	3,14	3,14
3,4	3,28	3,24	3,18	3,17
3,6	3,33	3,28	3,22	3,22
3,8	3,40	3,33	3,28	3,26
4,0	3,47	3,39	3,33	3,31
4,2	3,55	3,46	3,39	3,36
4,4	3,66	3,55	3,47	3,42
4,6	3,79	3,66	3,54	3,48
4,8	4,00	3,79	3,65	3,56
5,0	4,41	3,99	3,77	3,65
5,2	5,29	4,35	3,93	3,75
5,4	6,16	4,99	4,15	3,88
5,6	6,63	5,60	4,38	4,02
5,8	7,37	6,16	4,54	4,18
6,0	8,74	6,64	4,65	4,35

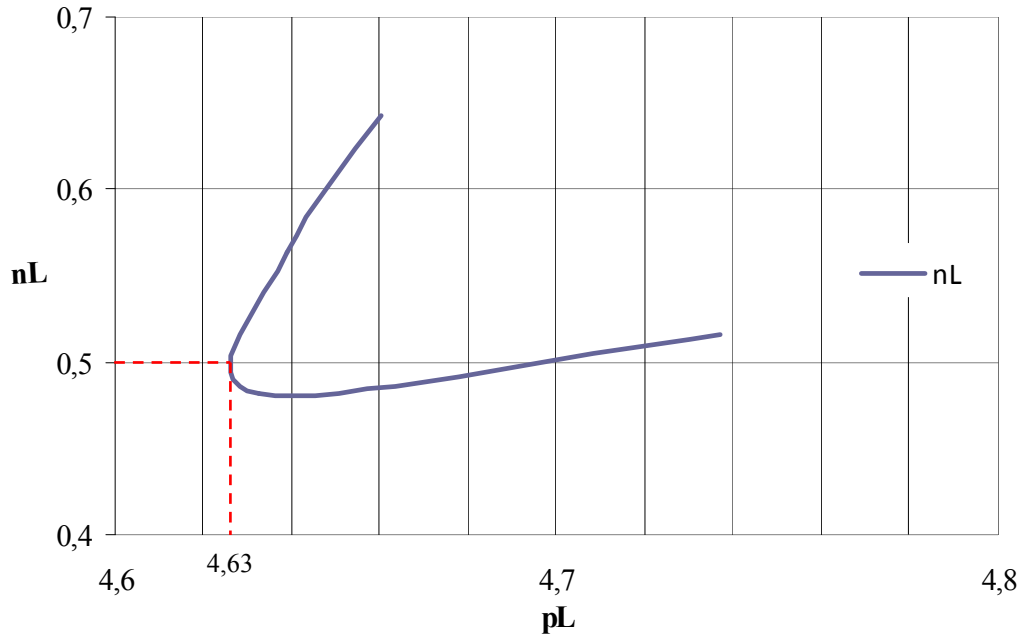
0,01 N NaOH mL	pH			
	HClO ₄	Datisctetin	Al ³⁺	Al ³⁺ Datisctetin
6,2	9,88	7,27	4,75	4,53
6,4	10,47	7,91	4,85	4,84
6,6	10,72	8,58	5,22	5,26
6,8	10,86	9,43	6,19	5,80
7,0	10,97	10,08	6,90	6,67
7,2	11,07	10,47	7,65	7,17
7,4	11,14	10,69	8,57	7,69
7,6	11,20	10,83	9,35	8,11
7,8	11,26	10,94	9,83	8,53
8,0	11,31	11,03	10,17	8,85
8,2	11,35	11,11	10,39	9,26
8,4	11,39	11,17	10,54	9,70
8,6	11,42	11,22	10,65	9,96
8,8	11,44	11,27	10,74	10,30
9,0	11,47	11,30	10,82	10,45
9,2	11,50	11,34	10,88	10,63
9,4	11,52	11,38	10,94	10,75
9,6	11,54	11,41	10,98	10,86
9,8	11,56	11,44	11,02	10,92
10,0	11,58	11,46	11,06	10,99
10,2	11,59	11,49	11,12	11,03
10,4	11,60	11,51	11,14	11,07
10,6	11,61	11,52	11,17	11,12
10,8	11,62	11,54	11,19	11,15
11,0	11,64	11,56	11,22	11,18
11,2	11,65	11,57	11,24	11,21
11,4	11,66	11,59	11,26	11,24
11,6	11,67	11,60	11,28	11,26
11,8	11,68	11,61	11,30	11,28
12,0	11,69	11,62	11,31	11,30
12,2	11,70	11,64	11,33	11,32



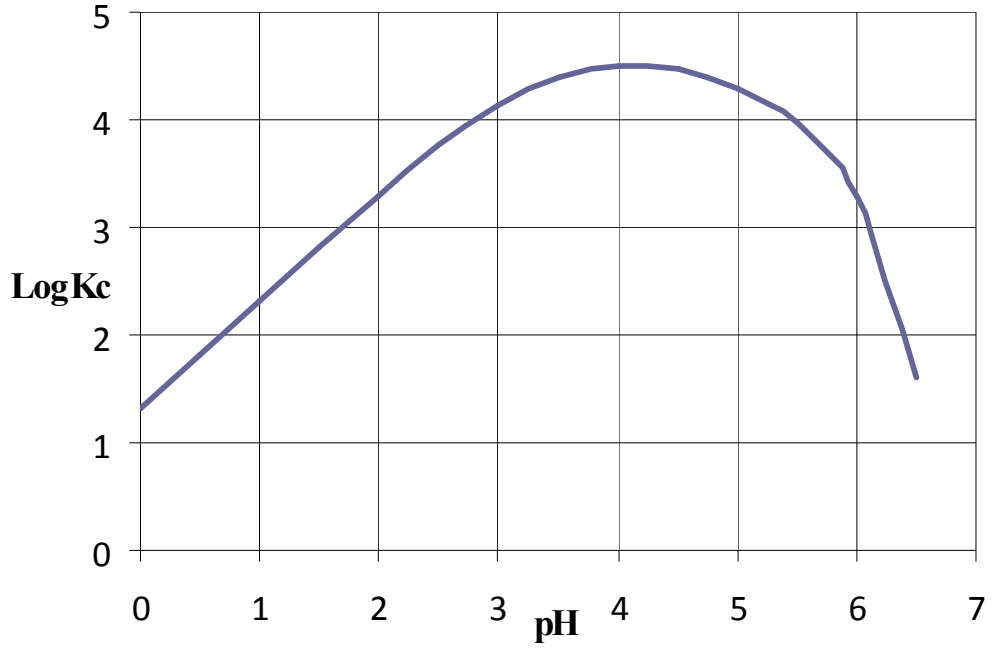
Şekil III.8: Alimünyum (III) - datisctin kompleksi için potansiyometrik titrasyon eğrisi.

Tablo III.7: Al^{3+} - Datisetin kompleksinin \bar{n}_L ve pL değerleri.

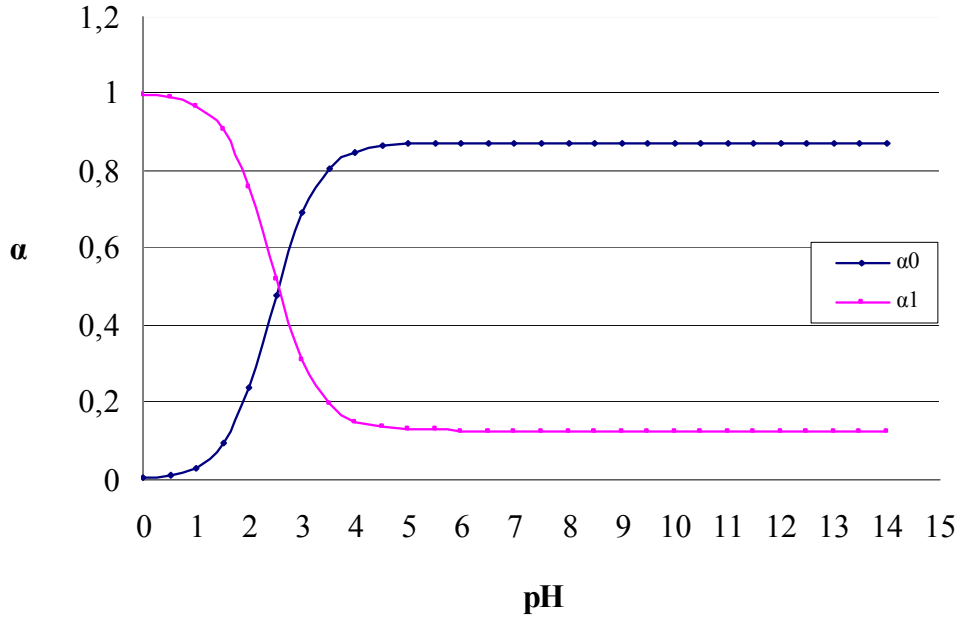
pH	V_3	\bar{n}_L	pL
2,8	0,66	0,52	4,74
2,9	1,59	0,48	4,63
3	2,33	0,56	4,64
3,1	2,96	0,64	4,66
3,2	3,53	0,85	4,98



Şekil III.9: Alimünyum (III) – datisetin kompleksi için $\bar{n}_L = f(\text{pL})$ eğrisi.



Şekil III.10: Alüminyum (III) - datiscetin kompleksi için koşullu oluşum eğrisi.

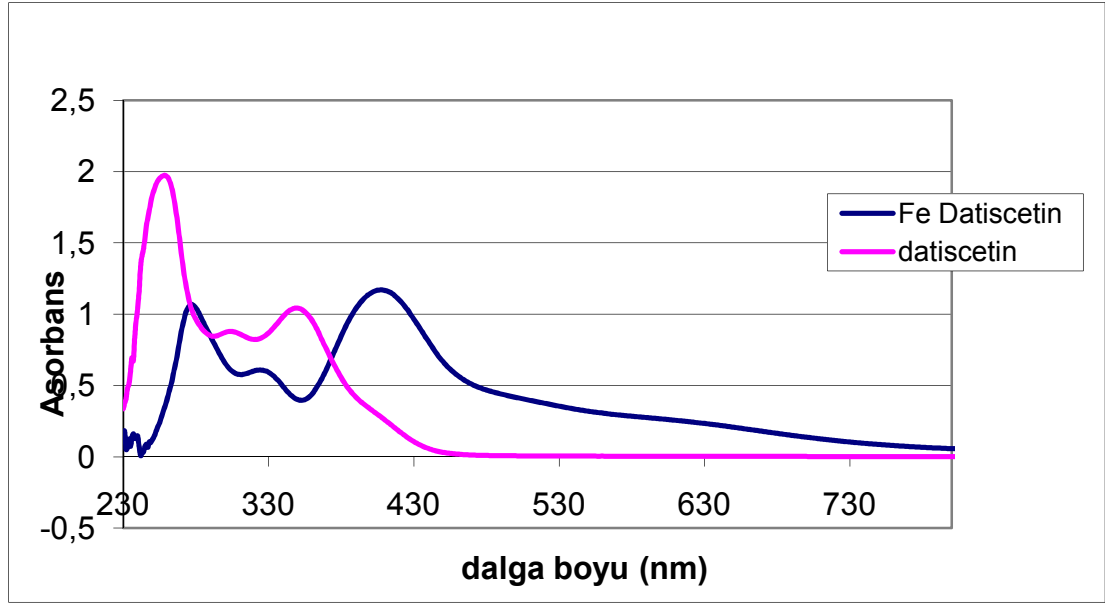


Şekil III.11: Alüminyum (III) - datiscetin kompleksinin bağlı bolluk eğrisi.

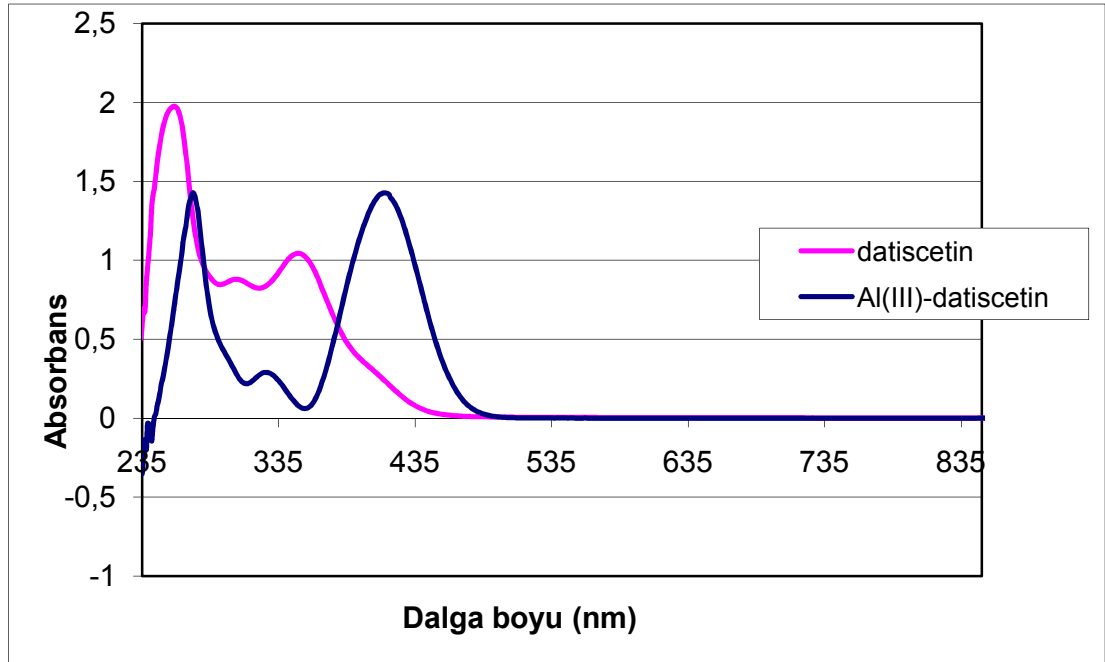
III.2.3.4. Spektrofotometre ile Yapılan Çalışmalar

Spektrofotometrik çalışmada, potansiyometrik titrasyonda kullanılan % 30 dioksan / su (30/70; v / v) ortamında spektrumlar alınmıştır. % 30 dioksan / su (30/70; v / v) çözeltisi temel (base) alınarak % 30 dioksan / su (30/70; v / v) ortamındaki 1.10^{-4} M datiscetin çözeltisinin spektrumu alındı.

Daha sonra daticetin alüminyum (III) metali ile oluşturduğu kompleksin % 30 dioksan / su (30 / 70 ; v / v) ortamındaki spektrumu için; $1,6 \cdot 10^{-4}$ M daticetin ve $1,6 \cdot 10^{-4}$ M alüminyum (III) karışım çözeltisi aynı konsantrasyondaki ve ortamdaki daticetin çözeltisine karşı ölçümü alındı. Benzer işlem demir (II) metali içinde yapıldı. Bu spektrumlar ve daticetin spektrumu incelendiğinde kompleks oluşumunun gerçekleştiği görüldü (Şekil III.12 ve Şekil III.13).



Şekil III.12: Daticetin, daticetin - demir (II) kompleksine ait spektrum eğrisi



Şekil III.13: Daticetin, daticetin - alimünyum (III) kompleksine ait spektrum eğrisi

BÖLÜM IV

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Alüminyum (III) ve Demir (II) tuzları flavonoid içeren doğal boyarmaddelerde mordan olarak kullanılır. Bu çalışmada ligand olarak kullanılan datiscetin alüminyum (III) ve demir (II) metalleriyle yaptığı komplekslerin kararlılık sabitleri tayin edildi. Çalışmalar % 30 dioksan / su (30 / 70 ; v / v) ortamında gerek protonlanma sabitlerinin tayininde gerekse metal komplekslerinin incelenmesinde NaClO₄ kullanılarak ortamın iyonik kuvveti I= 0,0043 de sabit tutuldu.

Çalışmada öncelikle, ligandın protonlanma sabiti ile buna bağlı olarak asit sabiti Calvin-Bjerrum ve Irving-rossotti yöntemleri kullanılarak hesaplandı. Protonlanma sabiti ile buna bağlı olarak asit sabiti Tablo IV. 1’de verilmiştir.

Tablo IV.1: Protonlama ve asit sabiti değerleri

Protonlanma sabiti	$\log K_1 = 3,31$	$K_1 = 2,04.10^3$
Asit sabiti	$pK_a = 3,31$	$K_a = 4,90.10^{-4}$

Bulunan asit sabiti yardımıyla liganttan türeyen türlerin bağıl bolluklarının ortamın p Hına bağlı olarak değişimi hesaplanarak grafiği çizildi(Şekil III.2).

Datiscenin metal komplekslerinin kararlılık sabitlerinin tayini içinde Calvin-Bjerrum ve Irving-rossotti yöntemleri kullanıldı. Metal içeren karışımlar potansiyometrik olarak titre edildi (Şekil III.4).

Potansiyometrik titrasyon eğrilerinden yararlanılarak hesaplanan nL değerleri ile nL= f(pL) grafikleri çizildi (Şekil III.5 – III.9).

Potansiyometrik titrasyon eğrileri incelendiğinde (datiscenin + HClO₄) titrasyon eğrisi ile (datiscetin + HClO₄ + metal) titrasyon eğrileri arasında belirgin bir biçimde ayrılmanın olduğu yani bir kompleksleşmenin ortaya çıktığını göstermektedir. Kompleksler için çizilen nL = f(pL) oluşum eğrilerinden bulunan oluşum sabitleri Tablo IV.2 de topluca verilmiştir.

Tablo IV.2: Datisctetin'in metallerle oluşturduğu komplekslerin oluşum sabitleri.

	LogK₁	K
Dastiscetin – alüminyum (III) kompleksi	4,63	4,26.10 ⁴
Datisctetin – demir (II) kompleksi	4,10	1,26.10 ⁴

Oluşan komplekslerin koşullu oluşum sabitleri pH a bağlı olarak hesaplanarak bunların pH a karşı değişimlerinin grafikleri çizildi. (Şekil III.6 – III.10) koşullu oluşum sabitlerinin hesaplanması sırasında ortamda bulunan datiscetin ile yarışan tek ligandın OH⁻ olduğu varsayıldı.

Analitik uygulamalarda sistemdeki farklı ligandların kompleks oluşumunda etkili olduğu bilinmektedir. Bunun için koşullu oluşum sabitleri tanımlaması yapılmıştır. Koşullu oluşum sabitleri ligand ve metallerin mol fraksiyonlarından (α) hesaplanabilmektedir.

Bu çalışmada sistemde bulunan ligandlar ve metaller göz önüne alınarak koşullu oluşum sabitleri hesaplanmış ve koşullu oluşum sabitlerinin komplekslerin oluşum sabiti ile uyum içerisinde olduğu gözlenmiştir.

Burada datiscetin'in pK değeri, metallerle oluşturduğu komplekslerin oluşum sabitleri veri olarak kullanılmakta ve koşullu oluşum sabiti hesaplanabilmektedir. Koşullu oluşum sabitleri Tablo IV.3'de verilmiştir.

Tablo IV.3: Datisctetin'in metallerle koşullu oluşum sabitleri.

	logK_c
Dastiscetin – alüminyum (III) kompleksi	4,50
Datisctetin – demir (II) kompleksi	4,09

Koşullu oluşum sabiti kompleksin “ β değerlerine” karşılık gelmektedir. Bu çalışmada, datiscetin – metal komplekslerinin oluşum sabitleri hesaplanan β koşullu oluşum sabitlerine yakın değerde bulundu. Deneysel sonuçla hesaplanan koşullu oluşum sabitleri arasındaki az miktardaki sapmaların ortamda ikinci bir ligand olarak bulunan OH⁻ iyonundan kaynaklandığı düşünülmektedir.

Karışık sistemde ortamda bulunan türlerin bağlı bolluklarının pH a karşı değişimlerinin grafikleri çizilmiştir (şekil III.7 – III.11).

Grafikler incelendiğinde hesaplanan koşullu oluşum sabitlerinin maksimum olduğu pH bölgesinin kompleksin bulunduğu pH bölgesi ile çakıştığı gözlenmektedir. Fakat kompleksler için denge ortamında bir miktar ikinci tür komplekslerin ve ligandın var olduğu görülmektedir. Metal – OH⁻ kompleksinin stabilitesi ile daticetin – metal kompleksinin stabilitesi birbirine çok yakın olduğu için daticetin ortamda bulunan ikinci ligand olan OH⁻ etkisi ile hiçbir zaman tam bir kompleksleşme sağlayamamakta karışım kompleksler oluşmaktadır. Koşullu oluşum grafiklerinden de OH⁻ komplekslerinin en başta oluştuğu görülmektedir.

Daticetin metal kompleksi oluşturması sırasında, metale en fazla asidik olan OH⁻ grubundan yani en kolay H⁺ iyonu verdiği halkadan bağlanır. Fenolik yapıya sahip benzen halkası daha asidik olduğundan bağlanma bu hidroksi grubunda gerçekleşir. Titrasyon sonuçlarından daticetin – metal komplekslerinin 1/1 oranında olduğu sonucu çıkarılır.

Demir (II) ve daticetin etkileşiminin spektrofotometrik yöntemle incelenmesi sonucunda, daticetin ve Fe (II) - daticetin kompleksi sırasıyla 259-349-, 277-407 dalga boylarında maksimum değer göstermektedir. Daticetin ve daticetin - Al (III) kompleksi sırasıyla 259-349, 272-412 dalga boylarında maksimum değer göstermektedir. (Şekil III.12- III.13) Spektrumlar incelendiğinde yeni bir kompleksin oluştuğu gözlemlendi.

Tablo IV.4: Daticetin, Fe (II) , Al (III) iyonları ve oluşan komplekslerin spektrum sonuçları.

	λ_1	λ_2
Daticetin	259	349
Fe (II) - daticetin	277	407
Al (III) - atiscetin	272	412

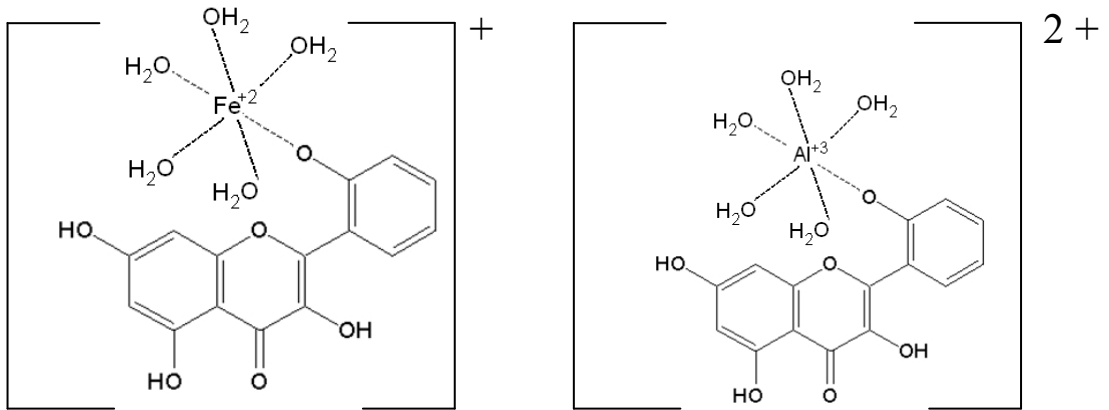
BÖLÜM V

SON DEĞERLENDİRMELER ve ÖNERİLER

Bu çalışmada ligand olarak kullanılan datiscetin alüminyum (III) ve demir (II) metalleriyle yaptığı komplekslerin kararlılık sabitleri tayin edildi.

Grafikler incelendiğinde hesaplanan koşullu oluşum sabitlerinin maksimum olduğu pH bölgesinin kompleksin bulunduğu pH bölgesi ile çakıştığı gözlenmektedir. Fakat kompleksler için denge ortamında bir miktar ikinci tür komplekslerin ve ligandın var olduğu görülmektedir. Metal – OH⁻ kompleksinin stabilitesi ile datiscetin – metal kompleksinin stabilitesi birbirine çok yakın olduğu için datiscetin ortamda bulunan ikinci ligand olan OH⁻ etkisi ile hiçbir zaman tam bir kompleksleşme sağlayamamakta karışım kompleksler oluşmaktadır. Koşullu oluşum grafiklerinden de OH⁻ komplekslerinin en başta oluştuğu görülmektedir.

Datiscetin metal kompleksi oluşturması sırasında, metale en fazla asidik olan OH⁻ grubundan yani en kolay H⁺ iyonu verdiği halkadan bağlanır. Fenolik yapıya sahip benzen halkası daha asidik olduğundan bağlanma bu hidroksi grubunda gerçekleşir. Titrasyon sonuçlarından datiscetin – metal komplekslerinin 1/1 oranında olduğu sonucu çıkarılır.



Şekil III.14: Datiscetin, Fe (II) ve Al (III) ile Oluşturduğu Kompleksin Yapısı.

KAYNAKLAR

- [1] Jaakola, L.: *-Flavonoid Biosynthesis in Bilberry (Vaccinium Myrtillus L.)*, Academic Dissertation, the Faculty of Science, University of Oulu, Finland, (2003) 14. <http://herkules.oulu.fi/isbn9514271599/isbn9514271599.pdf> (28.08.2007).
- [2] Middleton, E.; Kandaswami, C.; Theoharides, T.C.:” The Effects of Plant *Flavonoids on Mammalian Cells: Implications for Inflammation, Heart Disease, and Cancer*”, *Pharmacological Reviews*, 52, U.S.A. (2000) 676.
- [3] Ren, W.; Qiau, Z.; Wang, H.; Zhu, L.; Zhang L.: *-Flavonoids: Promising Anticancer Agents*, *Medicinal Research Reviews*, China, Vol.23, No.4 (2003) 519.
- [4] Rice - Evans, C.A.; Packer, L.: *“Flavonoids in Health and Disease Second Edition Revised and Expanded “*, Marcel Dekker, Inc., New York, U.S.A, (2003) 43.
- [5] Kumar, J.K.; Sinha, A.K.: *Resurgence of Natural Colourants: A Holistic View*, *Natural Product Letters*, 18 (2004) 59-84.
- [6] Karadağ, R.: *Doğal Boyamacılık, Geleneksel El Sanatları ve Mağazalar İşletme Müdürlüğü Yayınları*, Ankara, Türkiye, (2007) 8, 9, 14, 34, 35, 66, 70, 94, 112, 113, 115, 117, 118.
- [7] McNab, H.; Ferreira, E.S.B.; Hulme, A.N.; Quye, A.: “Negative ion ESI–MS analysis of natural yellow dye flavonoids-An isotopic labelling study”, *International Journal of Mass Spectrometry*, (2008) 1-9.
- [8] Karadağ, R.; “Doğal boyamacılık” *Kültür ve Turizm Bakanlığı Yayınları*, Ankara (2007) 27-51.
- [9] Alan, C., Jennifer, B., Azlına, A.A., Amanda, S., Helena, S.B., Gareth, A.E., Micheal, E.L.; *Biological Research* V.33 n.2 Santiago (2000)
- [10] Enez, N.: *"Doğal Boyamacılık"*, Marmara Üniversitesi Yayın No:449, Güzel Sanatlar Fakültesi Yayın No: 1, İstanbul, Türkiye, (1987) 1, 38, 67.
- [11] Karadağ, R. and Böhmer, H., “Dyes in History and Archaeology”, 16, (2001), 106.
- [12] 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).

- [13] Erdogan G., Karadag R., Quercetin (3,3',4',5,7-Pentahydroxyflavone) Complexes with Calcium(II) and Magnesium(II), its Potentiometric and Spectrophotometric Studies, *An Int. J. For Rapid Communication of Reviews in Analytical Chemistry*, Volume 24, No 1 (2005) 9-23
- [14] Nulty, MJ; Nair, J; Ballerreddy, E.; Keskar, K.; Tharat A.; Cvankshow, D.; Alisan,C.; Halloway, G.; Khan G.D.; Wright E.; "Isolation of flavonoids from the heartwood and resin of *Prunus avium* and some preliminary biological investigations" *Phytochemistry* 70 (2009) 2040-2046b)
- [15] Liza, M.S.; Abdulrahman R.; Mandona, B.; Jinap, S.; Rahmat, A.; Zaidul, I.S.M.; Hamid, A.; "Supercritical carbon dioxide extraction of bioactive flavonoid from *Strabalanthes crispus* (Pecah Kaca)" *European Journal of Scientific Research* vol.33 No.4 (2009) 677-690.
- [16] Sakar,M.K.;Tanker,M.:“Fotokimyasal Analizler”,Ankara Üniv.Eczacılık Fakültesi Yayınları No:67,Ankara,Türkiye, (1991) 60-63
- [17] Coleta, M; Campos, M.G.; Cotrim, M.D.; Lima, T.C.M.; T C M. Lima, Cunha, A.P.: "Assessment of luteolin (3,4,5,7-tetrahydroxyflavone) neuropharmacological activity" *Behavioural Brain Research*, 189 (2008) 75–82.
- [18] Jiang-Lan Yuan, J.L.; Liu, H.; Kang, X.; Zhong, L; Zou, G.L.: "Characteristics of the isomeric flavonoids apigenin and genistein binding to hemoglobin by spectroscopic methods", *Journal of Molecular Structure, Wuhan, China*, (2008) 1, 2.
- [19] Shivji, G.M.; Zielinska, E.; Kondo, S.; Mukhtar, H.; Sander, D.N., *J. Invest. Dermatol.* 106 (1996) 787.
- [20] Forgacs, E.; Cserhati, T.: *-Thin-Layer Chromatography of Natural Pigments: New Advances* ", *J.Liq.Chrom. & Rel.Technol.*, 25 (2002) 1521-1541.
- [21] Karadag, R., "Chemical Analysis", vol. 48 number 6 (2003) 931-937.
- [22] Hurst, W.J.: *Methods of Analysis for Functional Foods and Nutraceuticals* ", CRC Press., U.S.A, (2002).
- [23] Fu, Y.J.; Liu, W.; Zu, Y.G.; Tong, M.H.; Li, S.M.; Yan, M.M.; Efferth, T.; Luo, H.: "Enzyme assisted extraction of luteolin and apigenin from pigeonpea [*Cajanus cajan* (L.) Millsp.] leaves", *Food Chemistry*, 111 (2008) 508–512.
- [24] Watson, R.R.; Preedy, V.R.: *-Nutrition and Heart Disease Causation and Prevention*, CRC Press., U.S.A (2004).

- [25] Thiry, M.C., Small Game Hunting: “Antimicrobials Take the Field”, *AATCC Rev*, (2001) 11–17.
- [26] Sarkar, R.K.; De, P.; Chauhan, P.D., “Bacteria-Resist Finishes on Textiles”, *Man Made Textiles India*, (2001) 460–467.
- [27] Ali, S.; Nisar, N.; Hussain, T.: *-Dyeing Properties of Natural Dyes Extracted from Eucalyptus*, *TJTI*, 98 (2007) 559.
- [28] 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.
- [29] 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.
- [30] Harborne, J.B., “Recent Advances in Chemical Ecology”, *Natural Product Reports*, 16 (1999) 509-523.
- [31] Harborne, J.B., “The Comparative Biochemistry of Phytoalexin Induction in Plants”, *Biochemical Systematics and Ecology* 27 (1999) 335-368.
- [32] Harborne, J.B.; Williams C.A., “Advances in Flavonoid Research”, (1992), *Phytochemistry*, 55 (2000) 481-504.
- [33] Hakkinen Sari,: “Flavonols and Phenolic Acids in Berries and Berry Products”, Kupoio University Publications D. Medical Sciences (2000).
- [34] Hajji, H.E.; Nkhili, E.; Tomao, V.; Dangles, O.: —Interactions of Quercetin with Iron and Copper Ions: Complexation and Autoxidation, *Free Radical Research*, 40(3), March, (2006) 303-320.
- [35] De Souza, R.F.V.; De Giovanni, W. F.: *-Synthesis, Spectra and Electrochemical Properties of Al(III) and Zn(II) Complexes with Flavonoids*, *Spectrochimica Acta Part A* 61 (2005) 1985-1990.
- [36] Burak, M.; Çimen, Y.: *-Flavonoids and their Antioxidant Properties*, *T Klin J Med Sci*, 19 (1999) 297.
- [37] Markham, K.R.: “Techniques of Flavonoid Identification, Academic Press”, London, (1982).
- [38] 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.
- [39] Pannala, A.S.; Rice-Evans, C. In: “*Flavonoids and Other Polyphenols (Methods in Enzymology Vol. 335)*”; Packer, L. Ed. Academic Press, San Diego, ABD (2001) 266-72.

- [40] Martini N. D., Katerere D. R. P., Eloff J. N. "Biological activity of five antibacterial flavonoids from *Combretum erythrophyllum* (Combretaceae)", *Journal of Ethnopharmacology* Volume 93, Issues 2-3, (2004), 207-212
- [41] Yang .; Arai K.; Kusu F., *Analytical Sciences*, (2001) 987-989.
- [42] "The Merck Index", Thirteenth Edition, Merck & Co Inc., White House Station, New Jersey, 737 (2001) 370.
- [43] Mellor, D.P.; Maley, L.E.: "Stability Constants of Internal Complexes Nature", *Chem. Abst.*, 41 (1947) 4393.
- [44] Mellor, D.P.; Maley, L.E.: "Order to Stability of Metal Complexes Nature", *Chem. Abst.*, 42 (1942) 4809.
- [45] Jones, J.G.; Poole, J.B.; Tomkinson, J.C.; William, R.J.P.: "The Realitionsip Between Proton Dissociation Constants and The Stability Constants of Complexes From pH Titration Curves İn Mixed Solvents", *J. Chem. Soc.*,3 (1953-1954) 3397-3405, 2904-2910.
- [46] Bjerrum, J.: "*Metal Amine Formation in Aqueous Solution*", P. Haase and Son, Copenhagen (1941).
- [47] Calvin, M.; Wilson, K.N.: "Stability of Chelate Compounds", *J. Am. Chem. Soc.*, 67 (1945) 2003-2007.
- [48] Freiser, H.; Charles, R.G.; Johnstone, W.D., *J. Am. Chem. Soc.*, 74 (1952) 1383-1385.
- [49] Irwing, H.M.; Rossoti, H.S.: "The Calculation of Farmation Curves of Metal Complexes From pH Titration Curves İN Mixed Solvents", *J. Chem. Soc.*, 3 (1953-1954) 3397-3405, 2904-2910.
- [50] Van Uitert, G.F.; Fernellius, C.: "Studies on coordination Compounds VIII. Some Factors Concerning The Effect of The Terminal Groups on The Chelating Abilities of β Diketones", *J. Am. Chem. Soc.*, 75 (1953) 3682-3684.
- [51] Van Uitert, G.; Haas, C.: *J. Am. Chem. Soc.*, 75 (1953) 451-455.
- [52] Laitinen, H.A.; Haris, W.E.: "Chemical Analysis", 2nd ed McGraw Hill, Tokyo, (1975).
- [53] Sarıkaya, Y., Fizikokimya, Gazi Büro Kitabevi, Ankara (1993) 992-994.
- [54] Yıldız, A.; Genç, Ö.: "Enstrümental Analiz" H.Ü. Yayınları, A-64, Ankara (1993).

- [55] Apak, R.,”Modern Analiz Yöntemleri Okulu, TMMOB Kimya Mühendisleri Odası, İstanbul Şubesi yayınları, İstanbul (1992) 10-12.
- [56] Dölen, E., “Aletli Analiz Yöntemleri Spektroskopi Okulu”, TMMOB Kimya Mühendisleri Odası, İstanbul Şubesi Yayınları, İstanbul 1 (1989) 4-13.
- [57] Gündüz, T.: “*Enstrümental Analiz*”, Bilge Yayıncılık, Ankara (1993) 200-21.
- [58] Fujita, Y.; Mori, I.; Matsuo, T., “*Analytical Sciences*, 15 (1999) 1009.

ÖZGEÇMİŞ

1979 yılında istanbul'da doğdum. 1996-2001 yılları arasında Marmara Üniversitesi Kimya Öğretmenliği Bölümünde lisans öğrenimini tamamladım. 2005 yılında Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Analitik Kimya Programında yüksek lisansa başladım. 2002 yılından itibaren Milli Eğitim Bakanlığı'na bağlı okullarda öğretmen olarak görev yapmaktayım. Evliyim, bir oğlum ve bir kızım var.