



**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**BAKIR(II)-KATALİZLİ C VİTAMİNİ OKSİDATİF
BOZUNUMUNUN KORUYUCU MEYVE ASİTLERİ
VARLIĞINDA KİNETİK İNCELENMESİ**

Tuğba AKBIYIK YAVAŞÇA

**Kimya Anabilim Dalı
Analitik Kimya Programı**

Danışman

Yrd. Doç. Dr. Kubilay GÜÇLÜ

Eylül, 2009

İSTANBUL



**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**BAKIR(II)-KATALİZLİ C VİTAMİNİ OKSİDATİF
BOZUNUMUNUN KORUYUCU MEYVE ASİTLERİ
VARLIĞINDA KİNETİK İNCELENMESİ**

Tuğba AKBIYIK YAVAŞÇA

**Kimya Anabilim Dalı
Analitik Kimya Programı**

Danışman

Yrd. Doç. Dr. Kubilay GÜÇLÜ

Eylül, 2009

İSTANBUL

Bu çalışma 15/10/2009 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı Analitik Kimya programında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi



Yard. Doç. Dr. Kubilay GÜÇLÜ (Danışman)
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Prof. Dr. Reşat APAK
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Prof. Dr. Esmâ TÜTEM
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Prof. Dr. İnci SÖNMEZOĞLU
Yıldız Teknik Üniversitesi
Fen-Edebiyat Fakültesi



Prof. Dr. Hayati FİLİK
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

Bu alışma İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi
Koordinatörlüğünün T-2363 sayılı tez projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Yüksek Lisans öğrenimim sırasında ve tez çalışmalarım boyunca desteğini esirgemeyen çok değerli hocam Prof. Dr. Reşat APAK'a, aynı süre boyunca gösterdiği her türlü destek ve yardımdan dolayı tez danışmanlarım Yrd. Doç. Dr. Kubilay GÜÇLÜ ve emekliliğe ayrılan değerli hocam Prof. Dr. İzzet TOR'a, yardımlarını esirgemeyen Yıldız Teknik Üniversitesi Fizikokimya Anabilim Dalı öğretim üyesi Prof. Dr. İnci SÖNMEZOĞLU ve İstanbul Üniversitesi Analitik Kimya Anabilim Dalı'ndaki tüm hocalarıma ve arkadaşlarıma en içten dileklerle teşekkür ederim.

Tüm hayatım boyunca yanımda olup desteğini benden esirgemeyen sevgili aileme, dostlarıma, çalışmalarım süresince hertürlü laboratuvar imkanı sağlayan Özel Eurolab Gıda ve Laboratuvar Hizmetleri Dış Ticaret A.Ş.'ye teşekkürlerimi sunarım.

Tezimle aynı adı taşıyan T-2363 sayılı projeme maddi destek sağlayan İ.Ü. Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne teşekkür ederim.

EYLÜL, 2009

Tuğba AKBIYIK YAVAŞÇA

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	I
İÇİNDEKİLER	II
ŞEKİL LİSTESİ.....	IV
TABLO LİSTESİ	VI
SEMBOL LİSTESİ	VIII
ÖZET.....	1
SUMMARY	2
1. GİRİŞ	3
2. GENEL KISIMLAR	5
2.1. ASKORBİK ASİT	5
2.1.1. Tarihçesi ve Özellikleri.....	5
2.1.2. Fizikokimyasal Özellikleri	6
2.1.2.1. Fiziksel Özellikleri ve Molekül Yapısı.....	6
2.1.2.2. Kimyasal Özellikleri.....	8
2.1.3 Farmakolojik Etkisi.....	11
2.1.4 Doğadaki Besinlerde C Vitamini Oluşumu ve Kararlılığı.....	13
2.1.5 Antioksidan Özelliği	14
2.2 ORGANİK ASİTLER	18
2.2.1 Sitrik Asit	18
2.2.2 Tartarik Asit	19
2.2.3 Malik Asit	19
2.2.4 Malonik Asit	20
2.2.5 Oksalik Asit	21
2.2.6 Fumarik asit	22
2.3 KOMPLEKS OLUŞUMUNUN İNCELENMESİ.....	23

2.4 BİRİNCİ MERTEBE REAKSİYONLAR.....	24
2.5 ASKORBİK ASİT OKSİDASYONU ÇALIŞMALARI.....	26
2.6 ASKORBİK ASİDİN SPEKTROFOTOMETRİK TAYİN YÖNTEMLERİ	36
3. MALZEME VE YÖNTEM	38
3.1. KULLANILAN CİHAZLAR.....	38
3.2. KİMYASAL MADDELER.....	38
3.2.1. Çözeltilerin Hazırlanması	38
3.3 YÖNTEM	40
3.3.1 Örnek Hazırlanması ve Kinetik Ölçümler	41
4. BULGULAR	42
4.1 KİNETİK ÇALIŞMALAR	42
4.1.1 Teorik Yaklaşım	42
4.1.2 Katalizörsüz ve Bakır(II) İyon Katalizli Oksidasyon	43
4.1.3 Bakır Katalizli Askorbik Asit Oksidasyonunun Reaksiyon Hızı Üzerine pH Etkisi	44
4.1.4 Askorbik Asit Oksidasyonunun Reaksiyon Hızı Üzerine Cu(II) Konsantrasyonu Etkisi	43
4.1.5 Organik Asit Varlığında Cu(II) Katalizli Askorbik Asit Oksidasyonu	44
4.1.6 Bakır Katalizli Askorbik Asit Oksidasyonuna İyonik Kuvvetin Etkisi	44
5. TARTIŞMA VE SONUÇ.....	69
KAYNAKLAR	71
ÖZGEÇMİŞ.....	76
EKLER.....	77
EK-1 BAKIR-ASETAT VE BAKIR-ORGANİK ASİT KOMPLEKSLERİNİN BAĞIL BOLLUKLARI	77
EK-2 CU(II) İYONLARI VARLIĞINDA FARKLI ORGANİK ASİT KONSANTRASYONLARINDA SPESİFİK HIZ SABİTLERİNİN STANDART SAPMA HESAPLARI.....	80

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1: Askorbik asidin molekül yapısı	7
Şekil 2.2: Askorbik asit-dehidroaskorbik asit redoks reaksiyonu.....	9
Şekil 2.3: Birinci merteye bir reaksiyonda konsantrasyon – zaman grafiği	26
Şekil 2.4: [HA Cu(II)] ⁻ kompleks (Ogata, 1968)	32
Şekil 2.5: [HA Cu(II)O ₂] ⁻ kompleks (Ogatta, 1968).....	32
Şekil 2.6: Askorbik asidin metal iyonu katalizli oksidasyonu (Seib ve Tolbert, 1989)..	36
Şekil 3.1: Cu(I)-Nc kelatının kimyasal yapısı	40
Şekil 4.1: Organik asit yokluğunda, farklı Cu(II) miktarları [(A: 0.785, B: 1.57, C: 3.14, D: 4.71, E: 6.28)x10 ⁻⁷ M] varlığında pH 4.5 (I=0.1 M)'da askorbik asit oksidasyonu için elde edilen kinetik veriler.....	61
Şekil 4.2: Sitrik asit (10 ⁻³ M) ve farklı Cu(II) miktarları [(A: 0.785, B: 1.57, C: 3.14, D: 4.71, E: 6.28)x10 ⁻⁷ M] varlığında pH 4.5(I=0.1 M)'da askorbik asit oksidasyonu için elde edilen kinetik veriler.....	61
Şekil 4.3: Oksalik asit (10 ⁻³ M) ve farklı Cu(II) miktarları [(A: 0.785, B: 1.57, C: 3.14, D: 4.71, E: 6.28)x10 ⁻⁷ M] varlığında pH 4.5(I=0.1 M)'da askorbik asit oksidasyonu için elde edilen kinetik veriler.....	62
Şekil 4.4: Malonik asit (10 ⁻³ M) ve farklı Cu(II) miktarları [(A: 0.785, B: 1.57, C: 3.14, D: 4.71, E: 6.28)x10 ⁻⁷ M] varlığında pH 4.5(I=0.1 M)'da askorbik asit oksidasyonu için elde edilen kinetik veriler.....	62
Şekil 4.5: Malik asit (10 ⁻³ M) ve farklı Cu(II) miktarları [(A: 0.785, B: 1.57, C: 3.14, D: 4.71, E: 6.28)x10 ⁻⁷ M] varlığında pH 4.5(I=0.1 M)'da askorbik asit oksidasyonu için elde edilen kinetik veriler.....	63
Şekil 4.6: Tartarik asit (10 ⁻³ M) ve farklı Cu(II) miktarları [(A: 0.785, B: 1.57, C: 3.14, D: 4.71, E: 6.28)x10 ⁻⁷ M] varlığında pH 4.5(I=0.1 M)'da askorbik asit oksidasyonu için elde edilen kinetik veriler.....	63
Şekil 4.7: Fumarik asit (10 ⁻³ M) ve farklı Cu(II) miktarları [(A: 0.785, B: 1.57, C: 3.14, D: 4.71, E: 6.28)x10 ⁻⁷ M] varlığında pH 4.5(I=0.1 M)'da askorbik asit oksidasyonu için elde edilen kinetik veriler.....	64

Şekil 4.8: Asetat tamponlu 10^{-3} M organik asit çözeltilerinde Cu(II) iyonunun askorbik asit oksidasyonu üzerine katalitik etkisi.....	64
Şekil 4.9: Organik asit yokluğunda, farklı Cu (II) miktarları[(A: 0.785, B:1.57, C:3.14, D: 4.71, E: 6.28) $\times 10^{-7}$ M] varlığında pH 3.2'de askorbik asit oksidasyonu için elde edilen kinetik veriler.....	65
Şekil 4.10: Fumarik asit (10^{-3} M) ve farklı Cu (II) miktarları[(A: 0.785, B:1.57, C:3.14, D: 4.71, E: 6.28) $\times 10^{-7}$ M] varlığında pH 3.2'de askorbik asit oksidasyonu için elde edilen kinetik veriler.....	65
Şekil 4.11: Malik asit (10^{-3} M) ve farklı Cu (II) miktarları[(A: 0.785, B:1.57, C:3.14, D: 4.71, E: 6.28) $\times 10^{-7}$ M] varlığında pH 3.2'de askorbik asit oksidasyonu için elde edilen kinetik veriler.....	66
Şekil 4.12: Malonik asit (10^{-3} M) ve farklı Cu (II) miktarları[(A: 0.785, B:1.57, C:3.14, D: 4.71, E: 6.28) $\times 10^{-7}$ M] varlığında pH 3.2'de askorbik asit oksidasyonu için elde edilen kinetik veriler.....	66
Şekil 4.13: Oksalik asit (10^{-3} M) ve farklı Cu (II) miktarları[(A: 0.785, B:1.57, C:3.14, D: 4.71, E: 6.28) $\times 10^{-7}$ M] varlığında pH 3.2'de askorbik asit oksidasyonu için elde edilen kinetik veriler.....	67
Şekil 4.14: Sitrik asit (10^{-3} M) ve farklı Cu (II) miktarları[(A: 0.785, B:1.57, C:3.14, D: 4.71, E: 6.28) $\times 10^{-7}$ M] varlığında pH 3.2'de askorbik asit oksidasyonu için elde edilen kinetik veriler.....	67
Şekil 4.15: Tartarik asit (10^{-3} M) ve farklı Cu (II) miktarları[(A: 0.785, B:1.57, C:3.14, D: 4.71, E: 6.28) $\times 10^{-7}$ M] varlığında pH 3.2'de askorbik asit oksidasyonu için elde edilen kinetik veriler.....	68
Şekil 4.16: Farklı pH değerlerinde askorbik asit oksidasyonu için elde edilen kinetik veriler	68

TABLO LİSTESİ

Tablo 4.1: Organik asit yokluğunda, pH 4.5’da (I=0.1 M) 5.67×10^{-4} M askorbik asit oksidasyonunun verileri	45
Tablo 4.2: 10^{-3} M sitrik asit varlığında, pH 4.5’da (I=0.1 M) 5.67×10^{-4} M askorbik asit oksidasyonunun verileri	46
Tablo 4.3: 10^{-3} M oksalik asit varlığında, pH 4.5’da (I=0.1 M) 5.67×10^{-4} M askorbik asit oksidasyonunun verileri.....	47
Tablo 4.4: 10^{-3} M malonik asit varlığında, pH 4.5’da (I=0.1 M) 5.67×10^{-4} M askorbik asit oksidasyonunun verileri.....	48
Tablo 4.5: 10^{-3} M malik asit varlığında, pH 4.5’da (I=0.1 M) 5.67×10^{-4} M askorbik asit oksidasyonunun verileri	49
Tablo 4.6: 10^{-3} M tartarik asit varlığında, pH 4.5’da (I=0.1 M) 5.67×10^{-4} M askorbik asit oksidasyonunun verileri.....	50
Tablo 4.7: 10^{-3} M fumarik asit varlığında, pH 4.5’da (I=0.1 M) 5.67×10^{-4} M askorbik asit oksidasyonunun verileri.....	51
Tablo 4.8 : Askorbik asidin pH 4.5’ta Cu (II)-organik asit katalizli oksidasyonunun spesifik hız sabitleri (K).....	52
Tablo 4.9: pH 4.5’da askorbik asidin organik asit varlığında Cu(II)-katalizli otooksidasyonunun inhibisyon yüzdeleri, I (%).....	52
Tablo 4.10: pH 4.5 ‘da askorbik asidin organik asit varlığında Cu(II)-katalizli otooksidasyonunun spesifik inhibisyon yüzdeleri (I_s)	52
Tablo 4.11: Organik asit yokluğunda, pH 3.2’de 5.67×10^{-4} M askorbik asit oksidasyonunun verileri	53
Tablo 4.12: 10^{-3} M oksalik asit varlığında, pH 3.2’de 5.67×10^{-4} M askorbik asit oksidasyonunun verileri	54
Tablo 4.13 : 10^{-3} M malik asit varlığında, pH 3.2’de 5.67×10^{-4} M askorbik asit oksidasyonunun verileri	55

Tablo 4.14: 10^{-3} M malonik asit varlığında, pH 3.2'de 5.67×10^{-4} M askorbik asit oksidasyonunun verileri	56
Tablo 4.15: 10^{-3} M fumarik asit varlığında, pH 3.2'de 5.67×10^{-4} M askorbik asit oksidasyonunun verileri	57
Tablo 4.16: 10^{-3} M sitrik asit varlığında, pH 3.2'de 5.67×10^{-4} M askorbik asit oksidasyonunun verileri	58
Tablo 4.17 : 10^{-3} M tartarik asit varlığında, pH 3.2'de 5.67×10^{-4} M askorbik asit oksidasyonunun verileri	59
Tablo 4.18: Farklı pH değerlerinde 5.67×10^{-4} M askorbik asidin oksidasyonunun verileri	60

SEMBOL LİSTESİ

AA, H₂A	: Askorbik asit
CUPRAC	: bakır(II) iyonu indirgeme antioksidan kapasitesi
Cu(II)-Nc	: bakır(II)-neocuproin
2,6-DCPIP	: 2,6-diklorofenol-indofenol
CDTA	: 1,2-sikloheksandiamintetraasetik asit
DHAA	: Dehidroaskorbik asit
PVP	: Poli-4-vinilpiridin
ROT	: Reaktif oksijen türleri
DTPA	: Dietilentriaminpentasetik asit
EDTA	: Etilendiamintetraasetik asit
ESR	: Elektron spin rezonans
GSH	: Glutation
HEDTA	: N-hidroksietiletildiamintetraasetikasit
IR	: Infrared
Nc	: Neocuproin
UV	: Ultraviyole
UV-VIS	: Ultraviyole visible
E₀	: Standart elektrot potansiyeli
k	: Birinci derece reaksiyonun hız sabiti
k_d	: Bakır varlığında ve yokluğunda birinci dereceden hız sabitleri arasındaki fark
K	: Spesifik hız sabiti
pK	: Asit sabiti
I_s	: Spesifik inhibisyon
I(%)	: Yüzde inhibisyon

ÖZET

BAKIR(II)-KATALİZLİ C VİTAMİNİ OKSİDATİF BOZUNUMUNUN KORUYUCU MEYVE ASİTLERİ VARLIĞINDA KİNETİK İNCELENMESİ

C-vitamini (askorbik asid: AA), meyve ve sebzelerde bulunup, suda çözünebilir ve serbest radikalleri doğrudan söndürebilen güçlü bir antioksidandır. Ayrıca çeşitli besin maddelerinde acılaşıma ve ekşimeyi, meyvelerde renk değişimini önler. Doğal kaynaklardan elde edilebildiği gibi kimyasal olarak da sentezlenebilir. İnsanlar C vitaminini üretmediklerinden bunu besinlerden almak zorundadırlar. Bütün taze sebze, meyve ve etler bir miktar C vitamini içerirler. Ancak C vitamini sıcaklığa ve hava oksijenine hassas olduğundan pişirme esnasında ve olumsuz saklama koşullarında hızla bozunur. Cu(II) gibi geçiş metal iyonlarının serbest halde gıdalara geçmesi halinde, AA'in oksidatif parçalanmasını katalizledikleri için bu gıdaların besin kaliteleri olumsuz yönde etkilenir. Bu çalışmada askorbik asit kararlılığının Cu(II) iyonu varlığında nasıl değiştiği ve bu iyonların sitrik, oksalik, tartarik, malik, malonik, fumarik asit gibi koruyucu meyve asitleriyle oluşturduğu metal komplekslerin askorbik asit otooksidasyonunu nasıl etkilediği incelendi. Cu(II)'nin meyve asitleri ile kompleksleşmesi sonucu askorbik asidin katalitik oksidasyondan korunması amaçlandı. Askorbik asidin zamana bağlı değişiminin izlenmesi, İstanbul Üniversitesi Analitik Kimya Anabilim Dalı Laboratuvarlarında geliştirilen ve CUPRAC (bakır(II)-indirgeyici antioksidan kapasite) tayin yönteminde yer alan Cu(II)-2,9-dimetil-1,10-fenantrolin (neokuproin: Nc) reaktifinin kullanıldığı spektrofotometrik tayin yöntemi kullanılarak yapıldı. Çeşitli pH değerlerinde (3.2-4.5) bakır iyonlarının katalizör olarak kullanıldığı oksidasyonun kinetik eşitliği, AA'ya bağlı olarak birinci mertebeden bulundu. Verilen bir pH'daki AA oksidasyon hız sabitleri, sabit bir organik asit düzeyinde Cu(II) konsantrasyonunun artmasıyla arttı. AA otooksidasyonu üzerine organik asit ve bakır(II) konsantrasyonunun etkisi, monohidrojen askorbat ve bakır(II) iyonu-organik asit kelatı arasında üçlü bir geçiş kompleksini içeren bir mekanizma ile açıklanabilir. Cu(II) ve kullanılan organik asitlerinin farklı kombinasyonlarında, organik asit konsantrasyonu arttıkça Cu-katalizli oksidasyon hızı ve tekabül eden spesifik hız sabitleri azaldı. AA'in katalitik otooksidasyonu kararlı Cu(II)-organik asit kompleksleriyle inhibe olduğundan sitrik asit ve Cu(II)'in oluşturduğu komplekste en yüksek koşullu oluşum sabitine rastlanması bu inhibisyonun daha kuvvetli olması sonucunu doğurdu. Sınanan organik meyve asitleri asetat tamponuna göre daha kuvvetli metal kompleksi oluşturma yeteneğine sahip olduklarından AA'i Cu(II) varlığında asetik asitten daha iyi korudukları görüldü. Cu (II)-ligand kompleksinin kararlılığı arttıkça katalitik aktivitesi azalmaktadır. Gıdalarda koruyucu meyve asitlerinin bulunması geçiş metal-katalizli oksidasyonu önleyerek askorbik asit besin değerlerini korumada yardımcı olur.

SUMMARY

KINETIC INVESTIGATION OF COPPER(II)-CATALYZED OXIDATIVE DEGRADATION OF VITAMIN C IN THE PRESENCE OF PROTECTIVE FRUIT ACIDS

Vitamin C (ascorbic acid: AA) is a water-soluble vitamin found in fruits and vegetables, and is a powerful antioxidant capable of quenching free radicals. It also prevents worsening of taste and colour in various foodstuffs and fruits. It can both be derived from natural sources and chemically synthesized. Since humans cannot synthesize vitamin C in their bodies, they have to supply it from nutritional sources. All fresh vegetables, fruits and meat contain certain amounts of vitamin C. Since this vitamin is sensitive to air oxygen and heat, it can be relatively rapidly degraded during unsuitable conditions of cooking and preservation of food. When transition metal ions like Cu(II) are freely incorporated in fruits, their nutritional quality is adversely affected due to transition metal-catalyzed oxidative degradation of AA. In this study, the variation of ascorbic acid stability in the presence of Cu(II) ions was explored, and the effect of Cu(II) complexes formed with protective fruit acids like citric, oxalic, tartaric, malic, malonic and fumaric acids on the autoxidation of AA was investigated. The aim was to protect AA from catalytic oxidation with the help of these fruit acids complexed with Cu(II). The varying concentration of AA as a function of time was followed with the use of Cu(II)-neocuproine (Nc: 2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline) spectrophotometric reagent developed in the Analytical Chemistry Laboratories of Istanbul University and previously used in the CUPRAC (CUPpric Reducing Antioxidant Capacity) assay. The kinetic equation for the Cu(II)-catalyzed oxidation at various pH (3.2-4.5) was found to be first-order with respect to AA concentration. The rate constants of AA oxidation at a given pH increased with Cu(II) concentration for a fixed level of organic acid. The effect of the concentrations of organic acid and Cu(II) on the autoxidation of AA can be interpreted with the plausible formation of a ternary transition complex formed between monohydrogen ascorbate and Cu(II)-organic acid chelate. When different combinations of Cu(II) and organic acids were selected, it was observed that as the organic acid concentration was increased, the Cu(II)-catalyzed autoxidation rate and the corresponding specific rate constants decreased. Since the catalytic oxidation of AA was inhibited in the presence of stable Cu(II)-organic acid complexes, the highest conditional stability constant was encountered in the citric acid complex of Cu(II), resulting in a stronger inhibition with this complex. Since the tested organic fruit acids had a stronger complexation ability for AA than acetate buffer, they were found to better protect AA than acetic acid in the presence of Cu(II). The catalytic activity of Cu(II)-ligand complexes decreases as complex stability increases. The presence of fruit acids in foodstuffs helps to protect nutritional ascorbic acid values by preventing transition metal-catalyzed oxidation reactions.

1. GİRİŞ

C vitamini (askorbik asit) günümüzde en çok bilinen ve tüketilen vitaminlerin başında gelir. Suda çözünen antioksidan bir vitamin olan askorbik asit sıcaklık, hava oksijeni, su ve alkalilere karşı hassas ve dayanıksızdır (Martel, 1982). İnsan ve gelişmiş bütün canlıların hücrelerinde C vitamini bulunur ve hücrelerin çalışması için görev yapar. İnsan vücudu kendiliğinden C vitamini üretmediğinden bu vitaminin dışarıdan gıdalarla alınması çok önemlidir. Askorbik asit birçok yiyeceğin doğal bileşenidir ve gıdalara vitamin desteği ve antioksidan olarak eklenir (Hsieh ve Hsieh, 2000).

Askorbik asit fizyolojik görevlerinin çoğunu güçlü bir antioksidan olarak yerine getirir. Serbest radikalleri de içine alan reaktif oksijen türleri (ROT), biyolojik makromoleküllerin (lipid, protein, DNA vb.) peroksidasyonu yoluyla kanser ve kalp hastalığını da kapsayan pek çok ciddi rahatsızlığın temeli olduğu düşünülen tahrip edici ve son derece reaktif moleküllerdir. Askorbik asidin canlılardaki önemli rolü, çok etkili bir serbest radikal giderici olmasından kaynaklanır.(Bendich, 1986; Larson, 1997)

Doğal ya da askorbik asitçe zenginleştirilmiş ticari içeceklerde, meyve suları ve nektarların antioksidan değerlerini korumak çok önemlidir. Bakır gibi serbest geçiş metal iyonları farklı oksidasyon basamaklarında, tüketicilerde hücre hasarına sebep olan ve içeceklerin besin kalitesini etkileyen hidroksil radikalleri ($\cdot\text{OH}$) üreten Fenton tipi reaksiyonlar verebilir. (Buettner & Jurkiewicz, 1996)



Bu nedenle askorbat hem bir prooksidan olarak hem de antioksidan olarak davranır. Genellikle askorbat düşük konsantrasyonlarında prooksidan, yüksek konsantrasyonlarda ise antioksidan eğilimi gösterir. Bununla birlikte bu konuda kesin kurallar yoktur. Prooksidan davranış, askorbik asidin metal katalizli otoksidasyonu ile bağlantılıdır (Buettner & Jurkiewicz, 1996).

Askorbik asit, uygun bir ligand (L), bakır iyonları ve oksijen varlığında, L-Cu(I)-O₂, Cu(II) türleri ve H₂O₂'e dönüşür. Johnson ve Toledo (1975) 'e göre hidrojen peroksit konsantrasyonu arttıkça askorbik asidin degradasyon hızı artmaktadır. Bu nedenle, bakır kompleksi (Cu-L) askorbik asidin katalitik oksidasyonunda etkilidir (Ueda, 2000). Bakır kelatlayıcı ligandın kelat kararlılık sabiti arttıkça katalitik aktivite azalır.

Cu(II) ve Fe(III) gibi az miktardaki geçiş metal iyonları askorbik asit otoksidasyonunda katalizör olarak görev yapar. Moleküler oksijen ile Cu (II) katalizli AA oksidasyonu, yiyecek ve ilaç endüstrisinde biyokimyasal öneminden dolayı, kapsamlı olarak çalışılmıştır (Khan ve Martell, 1967a; 1967b; Ogata vd., 1968). Askorbik asit, geçiş metal iyonlarının redoks döngüsü için potansiyel bir indirgeyici ajandır ve bu aktivite bazı oksidasyon sistemlerde lipid peroksidasyonunu yönetir (Tribble vd.,1995).

Demir ve bakır tuzlarının askorbattan H₂O₂ ve hidroksil radikallerinin oluşumunu desteklediği iyi bilinir ki bu muhtemelen bu tuzların prooksidan davranışıyla ilgilidir (Bendich, 1986; Niki, 1991). Cu(II)'nin (askorbik asidin otoksidasyonunda) katalitik etkinliği, ligandın doğasına, pH'a ve oluşacak metal kompleksinin koordinasyon geometrisine bağlıdır (Davies, 1992). Koruyucu meyve asidi olan sitrat, oksalat, tartarat gibi ligandlarla Cu(II) kompleksleşmesi katalitik aktiviteyi değiştirmiştir (Khan ve Martel, 1967a;1967b; Şahbaz ve Somer, 1993; İmer vd., 2003; Scarpa vd., 1996; Ohta vd., 2000). Sonuçta çeşitli Cu(II) kompleksleri askorbik asit buzunumunu farklı derecede katalizlemektedir ve zamana karşı izlenecek askorbik asit derişimi, her kompleks varlığında farklı olacaktır.

2. GENEL KISIMLAR

2.1. ASKORBİK ASİT

2.1.1. Tarihçesi ve Özellikleri

Askorbik asit kimyasal olarak tanınmadan önce hastalıkla ilişkisi bilinmekteydi. Askorbik asit yetersizliğine bağlı skorbüt hastalığını, Hipokrates M.Ö. 450 yıllarında diş etlerinin kangreni, diş kaybı ve askerlerinin ayaklarında şiddetli ağrılar gibi belirtilerle tanımlamıştır. Daha sonra İskoçyalı bir doktor olan James Lind 1753'te skorbüte tutulan gemicileri limon suyuyla iyileştirdiğine dair deneme ve gözlemlerini yayınlamıştır (Baysal,1984).

Askorbik asit üzerinde ilk bilimsel araştırmalar 1907'de Holst ve Frolich tarafından yapılan deneylerle başlamış ve daha sonra araştırmalarını sürdüren Holst ve Frolich birçok besin maddelerinin ve bu arada özellikle yeşil sebze ve meyvelerin skorbüt hastalığını önleyici etkileri olduğunu bulmuşlardır (Yıldıoğan, 2006). 1912 yılında C. Funk adlı bir kimyacı skorbüt hastalığının besinlerde bulunan bir faktörün eksikliği sonucu oluştuğu düşüncesini ortaya koymuş ve bu maddeye "antiskorbutik vitamin" adını vermiş ve bundan sonra Drummond 1920'de antiskorbutik vitamin için "Vitamin C" adını kullanmıştır. Zilva ve çalışma arkadaşları (1918–1929), limondaki askorbik asidi izole ederek, bazı fiziksel ve kimyasal özelliklerini saptamışlardır. Zilva bu çalışmaları esnasında 2,6-diklorofenol-indofenolün, (2,6-DCPIP), C vitamini çözeltisi tarafından indirgendini bulmuştur (Othmer,1955).

Zilva çalışmalarını devam ettirirken 1928 yılında "Szent-Györgyi" adlı bir kimyacı askorbik asidi bitki ve hayvanların böbreküstü bezlerinden ayırmış, ancak 1932 yılına kadar devam ettirdiği bu çalışmalar esnasında bu maddenin antiskorbüt vitamin olduğunu anlayamamış ve daha sonra King yayınında bu maddeye heksuronik asit adını vermiştir.

Bundan sonra birçok bağımsız araştırmacı özellikle Tillmans, Vedder, Nelson, Harris ve Von Vragha vitaminin kimliğini saptamışlar ve glikozdan sentezini gerçekleştirmişlerdir (Othmer, 1955).

C vitaminin kimyasal yapısı Hawort ve arkadaşları tarafından 1933'te aydınlatılmıştır, aynı senede Hawort Richest Reichstein tarafından bu vitaminin sentezi yapılarak askorbik asit adı verilmiştir. C vitamini sentezi ve kortizonu buluşları üzerine 1950 yılında kendisine Nobel Tıp ödülü verilmiştir (Ersöz, 2002).

Maymun, kobay ve insan vücutlarında askorbik asit sentezlenemez. Fakat diğer cinsler, örneğin köpek, tavuk ve fare vücutlarında askorbik asit sentezleyebilirler.

Askorbik asit (Vitamin C)'e tarihsel gelişimi sırasında çeşitli isimler verilmiştir (The Merck Index, 1989).

Cevitamik asit

Antiskorbütik vitamin

Heksuronik asit

Skorbü-C

Redoxon

Diğer kimyasal isimleri;

L-askorbik asit

L-3-ketotreohexuronik asit lakton

3-okso-L-gulukofuranolakton (enol şeklinde)

2.1.2. Fizikokimyasal Özellikleri

2.1.2.1. Fiziksel Özellikleri ve Molekül Yapısı

Askorbik asit, çok hafif ve özel bir kokulu ve beyaz bir kimyasal maddedir. Ekşi tatta olup, asit reaksiyonu verir. 189-192°C 'de bozunmaya uğrar ve erir.

Askorbik asit molekülünde C-4 ve C-5’de iki asimetric karbon atomu bulunur. Optikçe aktiftir, polarize ışığı sağa çevirir. L-askorbik asit dışında üç tane daha stereoizomer vardır. Bunlar; D-askorbik asit, D-izoaskorbik asit, L-izoaskorbik asittir. Bu üç izomerin antiskorbutik aktiviteleri yoktur (Yıldıoğan, 2006).

Çevirme açısı;

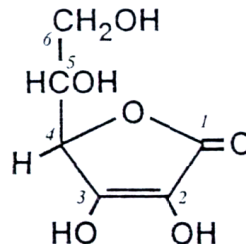
Sulu çözeltileri için $[\alpha]_D^{25} = +20,5^0 - + 21,5^0$ (c=1)

Metanoldeki çözeltileri için $[\alpha]_D^{23} = +48^0$ (c=1) (The Merck Index, 1989)

Sudaki çözünürlüğü oldukça yüksektir. Bir gram askorbik asit 3 mL suda, 30 mL alkolde, 50 mL mutlak alkolde ve 100 mL gliserinde çözünür. Eter, kloroform, benzen, petrol eteri, yağlar ve yağ çözücülerinde çözünmez.

Askorbik asit bir monosakkarit türevi olup yapıca glikoza ve diğer altı karbonlu monosakkaritlere benzer. Kapalı formül $C_6H_8O_6$ şeklinde olup;

- % 40.91 Karbon (C)
- % 4.48 Hidrojen (H)
- % 54.5 Oksijen (O) içerir.



Şekil 2.1: Askorbik asidin molekül yapısı

Şekil 2.1’de molekül yapısı gösterilen L-askorbik asit 5 üyeli heterosiklik halka içinde bir endiol grubu bulunan dibazik asittir. Bu yapı asit-baz davranışı sergiler ve ilk olarak

3. hidroksil grubu iyonlaşır. Askorbik asit, konjüge olmuş karbonil ve endiol sistemi üzerinden π elektronlarının delokalizasyonu ile stabilleşir (Davies, 1992).

Lakton halkası genellikle planar kabul edilir. Askorbik asidin kimyasal ve fiziksel özellikleri bu yapıya bağlıdır. Askorbik asidin oksidasyon ürünü olan dehidroaskorbik asit x-ışını analizi ile dimer olarak belirlenmiştir. Elektrokimyasal incelemeler askorbik asit ve dehidroaskorbik asidin bir redoks çift oluşturduğunu göstermiştir (Packer ve Fuchs, 1997).

2.1.2.2. Kimyasal Özellikleri

L(+) askorbik asit oldukça kuvvetli bir asittir, %1 derişimdeki çözeltisinin pH'ı 2,8, %10'luk çözeltisinin ki yaklaşık 2'dir. Asit niteliği 3. karbondaki enol hidroksilinden ileri gelir.

L(+) askorbik asit karbonat ve bikarbonatlardan karbondioksidi açığa çıkarır, birçok metal katyonları, örneğin sodyum ve kalsiyum iyonları ile nötral, suda çözünen kristalsi monometal tuzları verir ve bu tuzlarda da lakton halkası bozulmamıştır (Keskin,1987).

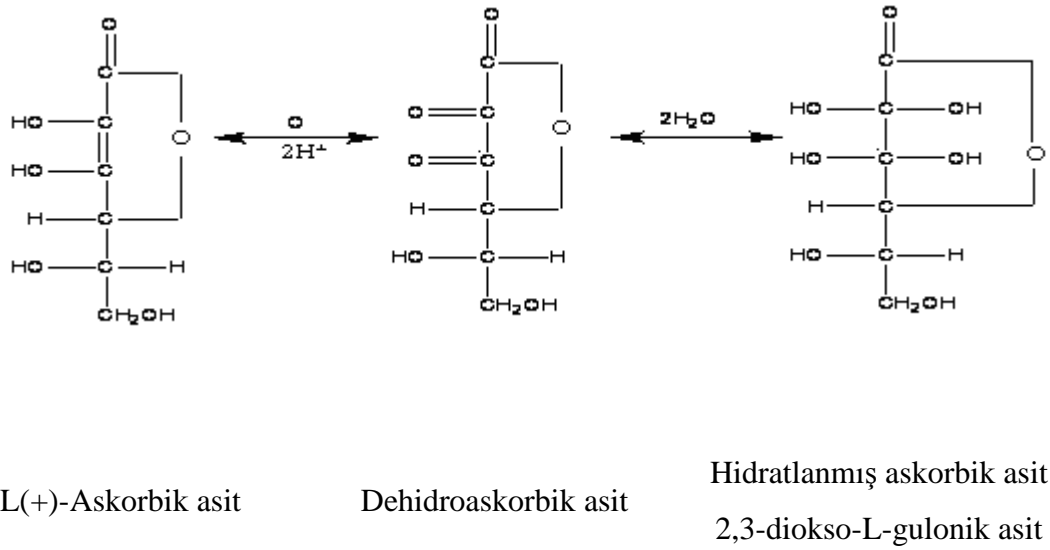
	Kapalı formülü	Molekül ağırlığı
Askorbik asit	$C_6H_8O_6$	176,13 g.mol ⁻¹
Sodyum tuzu	$C_6H_7O_6Na$	198,10 g.mol ⁻¹
Kalsiyum tuzu	$C_{12}H_{14}CaO_{12}.2H_2O$	426,35 g.mol ⁻¹

Sodyum askorbat, $C_6H_7O_6Na$ ve kalsiyum askorbat, $(C_6H_7O_6)_2Ca$, askorbik asit gibi terapitik amaçla kullanılmaktadır. Askorbik asidin diğer önemli bir türevi ise askorbil palmitat, $C_{22}H_{38}O_7$, askorbik asidin 6. karbon atomundaki hidroksil grubunun palmitik asitle esterleşmesi sonucu oluşur. Bu da diğer tuzlarda olduğu gibi askorbik asit yetmezliği durumunda kullanılır (Yıldıoğan, 2006).

Askorbik asit güçlü bir indirgendir ve reversibl olarak dehidroaskorbik aside oksitlenir. Biyolojik sistemlerin yükseltgenme–indirgenme reaksiyonlarında da etkilidir. Askorbik asit ile dehidroaskorbik asidin her ikisi de antiskorbutik aktiviteye ve vitaminin diğer fizyolojik etkilerine de sahiptir. (Seib ve Tolbert, 1989; Packer ve Fuchs, 1997).

Sulu çözeltilerde bulunan askorbik asidin dehidroaskorbik aside oksidasyonu iki elektronlu bir redoks reaksiyonudur. Askorbik asit birinci H^+ iyonunu kaybettiğinde kısmen zayıf asittir, ($pK_1= 4.25$) ve ikinci H^+ iyonunu kaybettiğinde çok zayıf asittir ($pK_2= 11.79$). Askorbat radikalinin UV spektrumu, pH'ı -0.3 ile 11 aralığında ölçüldüğünde bu aralıkta tek ürün olduğu ve bu ürünün çiftleşmemiş elektron yoğunluğunun üç nolu karbonil grubu üzerine yayıldığı belirtilmiştir (Packer ve Fuchs, 1997).

11.2 mg askorbik asit 1.0 mg O_2 ile yükseltgenebilir. Eser miktarda ortamda varolan ağır metaller, askorbik asidin oksidasyonunda katalizör olarak etkili olmaktadır. Askorbik asidin bozunması pH'ya bağlıdır ve maksimum bozunma pH 4 'te gerçekleşir. Aynı zamanda bozunma buzlu ortamda, sulu ortama göre daha fazladır (Ottaway, 1993).



Şekil 2.2: Askorbik asit-dehidroaskorbik asit redoks reaksiyonu

2. ve 3. karbon atomlarındaki endiol grupları oksidasyona uğrar, 2 H atomunu vererek diketo haline dönüşüp dehidroaskorbik aside yükseltgenir ve dehidroaskorbik asit de askorbik aside indirgenir. Buna göre dehidroaskorbik asit ile askorbik asit bir redoks sistemi oluşturur. Dehidroaskorbik asit kolayca askorbik aside çevrildiğinden C vitamini gibi etki eder. Dehidroaskorbik asit alkali çözeltilerde dayanıksız olup lakton halkasının açılmasıyla hidrolize uğrar ve biyolojik olarak etkisiz olan 2,3-diokso-L-gulonik asit oluşur. Vücutta bu tekrar laktona dönüştürülemez, parçalanmasıyla oksalik asit meydana gelir (Yıldıoğan, 2006).

Askorbik asidin oksijenle reaksiyonu katalizör yokken yavaştır ve hızı pH'a bağlıdır. Asidik çözeltilerde yavaş, alkali çözeltilerde daha hızlıdır. Askorbat, sulu çözeltide pH 6.6–9.6 aralığında oksijenle reaksiyona girdiğinde, askorbat radikalinin kararlı hal konsantrasyonu olduğu elektron spin çalışmalarıyla gösterilmiştir. Bazı enzimlerle reaksiyonun inhibe edilmesi bilgilerinden, hidrojen peroksit olduğu belirtilmiştir (Packer ve Fuchs, 1997).

Metal iyonları, askorbik asidin dehidroaskorbik aside veya dehidroaskorbik asidin 2,3-diketogulonik aside ve diğer oksidasyon ürünlerine oksidasyonunu artırır. Burada Cu(II) iyonu çok etkilidir. Askorbik asidin Cu(II) iyonu ile oksidasyonundan oluşan bir ara kompleks spektrofotometrik olarak kanıtlanmıştır. Reaksiyon için askorbik asit, bakır ve oksijen arasında üçlü bir kompleks içeren bir mekanizma önerilmiştir. Askorbik asidin oksidasyon hızı; askorbik aside, moleküler oksijene ve metal iyonuna göre birinci derecedendir. Askorbik asidin geçiş metali ve kompleksleriyle birinci oksidasyon adımı, askorbat radikalini oluşturur. Bu askorbat serbest radikali, diğer metal iyonuyla gerekli stokiyometrik karakteri vermek için reaksiyona girebilir. Oksidasyon esnasında geçiş metal iyonu da hızla kendi kendine indirgenir (Packer ve Fuchs, 1997).

Askorbik asidin enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonu birçok bozunma ürünü oluşmasına sebep olur. Askorbik asidin bozunma hızı; askorbik asit konsantrasyonu, sıcaklık, pH, ışık ve metal iyonları varlığına bağlıdır. Askorbik asidin sulu çözeltisi ısıtıldığı zaman oluşan başlıca ürünler; dehidroaskorbik asit, 2,3-diketogulonik asit, threonic asit ve oksalik asittir (Packer ve Fuchs, 1997).

Askorbik asit, metal iyonları ve metal kompleksler tarafından oksitlenir ve metal iyonları indirgenir (Seib ve Tolbert, 1989). Örneğin; Cu(II), Cu(I)'e; Fe (III), Fe(II)'e indirgenir. Cr(VI) askorbik asitle; Cr(V), Cr(IV) ve karbona dayanan radikal ürünler verir.

Askorbik asit 2- ve 3- hidroksil gruplarının iki oksijen atomları koordinasyonu ile kompleksler oluşturabilir.

Askorbik asit indirgenebilen birçok metal iyonları ile, örneğin Cu(II) ve Fe(III) gibi, kompleksler oluşturur. Metal ve askorbik asit molekülleri arasındaki bağlar, benzer kelat ligandlarıyla karşılaştırıldığında, beklenilenden daha zayıftır (Yıldıoğan, 2006).

AA'nın ultraviyole absorpsiyonu pH ve çözücüye bağlıdır. Kuvvetli asit çözeltide askorbik asit, UV ışıkta yaklaşık 245 nm.'de ($\epsilon = 11000$) absorpsiyon gösterir. Bu değer nötral çözeltide 265 nm'ye ($\epsilon = 17000$) kayar ve pH = 14'te yaklaşık 300 nm'dir (Fung ve Luk, 1985). AA, metanolde 244 nm, etanolde 245 nm'de maksimum absorpsiyon gösterir.

AA'nın IR spektrumunda (KBr disk ile) 3510, 3405, 3306 cm^{-1} alt bandı; 1755, 1670 cm^{-1} 'de C = O; 110,1025 cm^{-1} 'de C – O – C bandları görülür.

AA'nın oksidoredüksiyon potansiyeli; pH = 5 'te $E_0 = 0,127$ voltur (The Merck Index, 1989).

2.1.3 Farmakolojik Etkisi

Besinlerdeki askorbik asit vücuda alındıktan birkaç saat sonra ince bağırsaktan kana emilir. 100 mg ve daha az vitamin alındığında bunun %80-90'ının emildiği belirtilmiştir. Kandaki düzeyi kısa süre içinde artar, kan dolaşımı ile dokulara taşınır ve fazlası idrar ile dışarı atılır. Gereğinden fazla alınan askorbik asidin fazlası monosakkaritlerde olduğu gibi karbondioksit ve suya okside olur (Baysal, 1984).

Askorbik asidin vücutta bazı biyokimyasal işlevleri vardır. Askorbik asidin işlevleri olduğu dışınılen bazı reaksiyonlar aşağıda sıralanmıştır (Ottaway, 1993).

- Hidrojen / elektron transferi – redoks sistemi olarak
- Kollajen sentezinde pirolin ve lizinin hidrosilasyonu
- Karnitin biosentezi
- L-tirosin ve katekolamin oluşumu metabolizması

- İmmünolojik ve antibakteriyel aktivite
- Demir metabolizması, özellikle demir absorpsiyonu
- Prostaglandin sentezinin modifikasyonu
- Histamin birikiminin önlenmesi
- Serbest radikal zararına karşı koruma

Askorbik asidin bağ dokularından olan kollajen sentezinde görev aldığı bulunmuştur. Askorbik asit eksikliğinde, hücreler arasında kollajen iplikçiklerinin kaybolması, kanamalar ve kemik hasarı ile kendini gösteren skorbüt hastalığı görülür. Yaraların iyileşmesi gecikir, hastalıklara karşı direnç kırılır. Anemi gelişebilir. Skorbüt tedavi edilmediği takdirde ölüme kadar gidebilir (Baysal,1984).

Enfeksiyonlar vücut doku ve sıvılarındaki askorbik asit miktarını azaltmaktadır. Enfeksiyonlarda beyaz kan hücrelerinde askorbik asit düzeyi düştüğünde bağışıklığın zayıfladığı sanılmaktadır. Normal askorbik asit gereksiniminin karşılanması ile dokulardaki miktarın yeterli düzeyde tutulabildiği rapor edilmiştir. Şiddetli enfeksiyon ve bakteri zehirlenmelerinde askorbik asit miktarının artırılması gerektiği düşünülmektedir (Pauling, 1971).

Askorbik asidin steroid hormonlarının sentezinde de görev aldığı bildirilmiştir. Askorbik asit yetersizliğinde, adrenalin bezi büyüme göstermektedir. Askorbik asidin epinefrin ile yara ve iltihaplanmaya karşı etkinlik gösteren steroidlerin sentezinde rolü olduğu bildirilmiştir (Baysal, 1984).

Askorbik asit diğer bazı besin öğelerinin vücutta kullanılması için de yardımcıdır. Demir, kalsiyum, B vitaminlerinden tiamin, riboflavin, folik asit, pantotenik asit, A ve E vitaminlerinin vücutta daha elverişli olarak kullanılmasında etkili olduğu rapor edilmiştir. Bunun yanında askorbik asit alımının, bağırsaklarda asitliği arttırarak, B₁₂ vitamininin emilimini azalttığı da bildirilmiştir. Folik asidin, etkin şekli olan, tetrahidrofolik aside dönüşümü askorbik asidin yardımı ile olmaktadır (Baysal, 1984).

2.1.4 Doğadaki Besinlerde C Vitamini Oluşumu ve Kararlılığı

Askorbik asidin ilk olarak yiyecekte kullanılması önce bira için olmuştur, daha sonra ette koruyucu olarak kullanılmıştır. 1950'li yılların sonlarına yaklaşırken ekmek üretimi için kullanılan unlarda, hafif içkilerde ve şaraplarda kullanılmıştır. Ayrıca, özellikle meşrubatlarda antioksidan özelliğinden yararlanarak koruyucu olarak kullanılmıştır (Yıldıoğan, 2006).

Besinlerde L-askorbik asit kolayca dehidro-L-askorbik aside yükseltgenir ve bu iki yapı besinlerde muhtemelen denge halinde bulunur. Taze gıdalarda indirgenmiş hali daha fazladır, fakat pişirme, işleme ve depolama dehidro şeklinin oranını artırır. C vitamini doğada yaygın olarak bulunur. Sebzelerde, meyvelerde ve hayvanların karaciğer ve böbrek gibi organlarında önemli miktarlarda meydana gelir. Sütte ve diğer et çeşitlerinde çok az miktarda bulunur. Bitkiler, L-askorbik asidi karbonhidratlardan hızlı bir şekilde sentezlerler. Bitkilerde C vitamini miktarı, bitkinin cinsine, olgunluğuna, yetiştiği yere, iklime, depolama ve taşıma koşullarına bağlı olarak değişir (Ottaway, 1993).

Askorbik asit yaygın olarak alkolsüz içeceklerde, meyve suyunda, özellikle turunçgil sularında, üretim sırasında meydana gelen kayıpları gidermek için kullanılır.

Yiyecek endüstrisinde kullanılan toplam C vitamininin yaklaşık yarısı sentetik olarak üretilmektedir. Bunun yanında karşılaştırılmayacak kadar küçük olarak vitamin olarak da kullanılır. Yiyeceklerin işlenmesi ya da pişirilmesi sırasında C vitamini kaybı oldukça önemlidir. Sebze ve meyvelerin pişirilmesinden sonra veya sıcak olarak saklanması sırasında da büyük C vitamini kayıpları görülmüştür.

Sebzelerin işlenmesi sırasındaki C vitamini kayıpları uygulanan fiziksel işlemlere, oksijen etkisi altında kalan ürünün yüzey alanına bağlıdır (Yıldıoğan, 2006).

2.1.5 Antioksidan Özelliği

Oksijen, insan vücudunda solunum zinciri içinde süperoksit, singlet oksijen, hidroksil vb. reaktif oksijen türleri (ROT) oluşturmaktadır. Reaktif oksijen birikimi organizmada mevcut olan veya gıdayla alınan antioksidanlarla dengelenmediği takdirde; oluşan ‘oksidatif stres’ koşulları altında kanser, koroner kalp rahatsızlığı, hücrel yıpranma ve yaşlanma, mutajenizm, bağışıklık sistemi hastalıkları ve lipoprotein (LDL) oksidasyonu ile sonuçlanan, DNA ve hücre membranları gibi duyarlı biyolojik yapıların oksidatif hasarına neden olabilen radikalik zincir reaksiyonları meydana gelmektedir(Halliwell, B., Aruoma, O. I., 1991). Antioksidanlar bu serbest radikallerin olumsuz etkilerini önemli ölçüde azaltabilen bileşiklerdir.

Bir kimyasalın indirgenmesi, elektron kazanması anlamına gelir. Yükseltgenme ise elektron kaybı anlamına gelir. Redükten veya redüksiyon aracı elektron verirken, diğer bir reaktanın indirgenmesine neden olur. Oksidan veya oksidasyon aracı da elektron alarak diğer reaktanın yükseltgenmesini sağlar. Yükseltgenme ve indirgenmenin bir arada olduğu kimyasal reaksiyonlara *redoks reaksiyonları* denir. Redoks reaksiyonları, biyolojik oksidasyonların kalbidir. *İndirgen (redükten)* ve *yükseltgen (oksidan)* kimyasal terim olarak kullanılırken, *antioksidan* ve *prooksidan* terimleri biyolojik sistemlerde kullanılmaktadır.

Antioksidanlar, yükseltgenebilen substratlara göre daha düşük konsantrasyonlarda, substratın prooksidanlarla başlatılan oksidasyonunu ciddi derecede engelleyen ya da geciktiren maddelerdir. Prooksidanlar ise lipidler, proteinler ve nükleik asitlerde oksidatif hasara sebep olan ve bunun sonucunda çeşitli patolojik olaylara ve/veya hastalıklara yol açan toksik maddelerdir. Reaktif türler için kullanılan bir terimdir. Antioksidanlar, hücrelere zarar veren bu prooksidanları (reaktif oksijen ve azot türleri, serbest radikaller) etkin bir şekilde indirgeyerek düşük toksisiteli veya toksik olmayan ürünlere dönüştürürler (Cao, G., Prior, R.L., 1999). Bu tehlikeli bileşiklerin varlığı, sağlıklı bir yaşam için antioksidanları önemli kılmaktadır.

Antioksidanlar; vücut hücreleri tarafından üretildikleri gibi, gıdalar yoluyla da alınabilmektedir. Gıdalarda mevcut olan ve insan vücudunu zararlı serbest radikallerden koruyan başlıca doğal antioksidanlar, esas olarak vitaminler (C, E ve A vitaminleri), flavonoidler, karotenoidler ve polifenollerdir. Miller ve diğ. (1997) tarafından yapılan araştırmada meyve ve sebze tüketimi ile belirli kanser ve kalp hastalıklarının oluşumu arasında ters orantılı bir ilişki olduğu saptanmıştır.

Besin bileşenlerinin bir grubu olan vitaminler bekletildikleri zaman kantitatif olarak bozunmaya başlar. Vitamin içeriğindeki azalma aşağıda belirtilen çeşitli faktörlerden etkilenir.

1. Sıcaklık
2. Nem
3. Oksijen
4. Işık
5. pH
6. Oksitleyici ve redükleyici maddeler
7. Metal iyonları ile birlikte bulunması (örneğin demir, bakır)
8. Diğer vitaminlerle birlikteliği
9. Kükürt dioksit gibi diğer besin bileşenleri

Bu faktörlerden ilk dördü en önemlileridir.

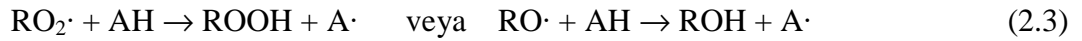
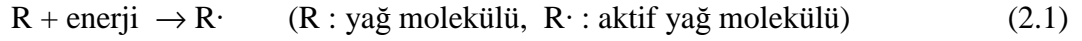
Kayıplar, özellikle ısısız işlemler sırasında oluşabilmektedir. Vitaminlerin bozunmasını etkileyen faktörler ya vitaminlerin doğada oluşumu sırasında, ya da besinlere ilave edilen sentetik kaynaklardan meydana gelmektedir.

Vitaminler, besin maddelerinin üretim, depolama ve hazırlanması sırasında çok sayıda fiziksel ve kimyasal etkenlere maruz kalırlar.

Askorbik asidin özelliklerinden birisi ve en önemlisi de antioksidan olmasıdır. Antioksidan madde aktivasyon enerjisini kabul eder, fakat bu enerjiyi başka moleküllere aktarmazlar. Bu şekilde bir antioksidan molekülünün araya girmesiyle otokside olabilen maddenin birçok molekülleri yükseltgenmekten kurtulurlar, yani yükseltgenme yavaşlamış olur (Yıldıoğan, 2006).

Zincirleme reaksiyon teorisine göre, oksijen ile otokside olabilen madde, oksijenle birleşmekte ve bu şekilde meydana gelen etkinleşmiş peroksit radikal ve molekülleri, enerjilerini maddenin yükseltgenebilen diğer molekülerine aktarmakta ve bu suretle besinlerdeki otoksidasyon devam etmektedir. Antioksidanlar bu zincir reaksiyonunu koparıcı rolü oynarlar. Yani bu bileşikler aktivasyon enerjisini kabul ederler, ancak bu enerjiyi başka moleküllere aktaramazlar. Bu şekilde, bir antioksidan molekülünün araya girmesiyle otokside olabilen maddenin birçok molekülü yükseltgenmekten kurtulur (Keskin, H., Erkmen G., 1987).

Antioksidanların etki mekanizmasını şematik olarak göstermek gerekirse;



(AH : Antioksidan molekülü, A· : antioksidan etkin molekülü)

Antioksidanlar yağların otoksidasyonunu yavaşlatan maddelerdir. Antioksidanların kendileri de genellikle yükseltgenebilen maddeler olup, zincirleme reaksiyonu kopartarak bozunurlar. Onun için antioksidanlar yalnız sınırlı bir zaman için yükseltgenebilen maddeyi bu olaydan koruyabilir ve tüm antioksidan molekülleri kaybolunca madde de hiç antioksidan yokmuş gibi yükseltgenmeye devam eder.

Antioksidanların etki mekanizması hakkında bu zincirleme reaksiyon teorisinden başka “seçimli yükseltgenme” teorisi vardır. Buna göre katılan maddeler, korumak istediği maddeden önce oksijeni tutarak onu bundan koruyabilir.

Askorbik asit ayrıca redoks özelliği olan bir maddedir.



Askorbat indirgen bir reaktif iken onun serbest radikali reaksiyona girmez, askorbik asit ve dehidroaskorbik aside dönüşür.



Askorbik asidin serbest radikallere karşı biyolojik koruma özelliği, radikallerle reaksiyona girmesi ve kendisinin oluşturduğu radikalın kararlı oluşundan kaynaklanmaktadır. Daha önceki çalışmalar göstermiştir ki, askorbat serbest radikali redoks tepkimeleri sonucunda tek üründür. Çalışmalar sonucunda askorbatın iyi bir redüktan olduğu ve onun serbest radikallerinin çok kararlı olduğu ve aynı zamanda toksik olmadığı anlaşılmıştır. Bu özelliği de antioksidan olmasını sağlamıştır (Yıldıoğan, 2006).

2.2 ORGANİK ASİTLER

Organik asitler yapıları karbon iskeletine dayalı asitlerdir. Formik, asetik, propiyonik, bütirik, fumarik, sorbik, sitrik ve malik asit gibi asitler ve bunların tuzları başlıca organik asitlerdir. Doğada saf olarak bitkisel ve hayvansal organizmada bulunabilirler ve ayrıca doğal yollardan elde edilebilirler. Hayvan vücudunda kullanılıp, metabolize olduktan sonra karbondioksit ve suya okside olurlar. Bitkiler ve insanlar, organik asitler adı verilen çeşitli asidik karbon bileşimleri üretir. Bunların çoğu zararsızdır; meyveler ve diğer yiyeceklere tat verir.

2.2.1 Sitrik Asit

Sitrik asit, karboksilik asitlerden, renksiz, kristal yapılu bir organik bileşiktir. Formülü $C_6H_8O_7$ şeklindedir. Sitrik asit doğal bir bileşiktir ve hemen hemen tüm bitkilerde ve birçok hayvanın vücut sıvısında bulunur. Yağların, proteinlerin ve karbonhidratların yükseltgenerek karbondioksit ve suya dönüştüğü fizyolojik süreçlerden geçer.

Sitrik asit, şekerin okside olup karbondioksit ve suya dönüşmesi ve enerji açığa çıkmasında önemli bir rol oynayan sitrik asit döngüsü için vazgeçilmezdir. Bu dönüşüm her canlı hücrede gerçekleşir. Her hücrenin enerjiye ihtiyacı vardır ve bu enerji ATP olarak bilinen bileşenden sağlanır. ATP başlıca sitrik asit döngüsündeki reaksiyonlardan üretilir; bu yüzden sitrik asit döngüsü solunum için zorunludur. Canlı hücreler sitrik asit olmadan işlevlerini gerçekleştiremezler.

Sitrik asit, gıda endüstrisinde en yaygın pH kontrol ajanıdır. Askorbik asit (C vitamini, E300) gibi antioksidanların çalışmasını güçlendirir ve meyvelerin renginin kahverengiye dönmesini engeller; aynı zamanda bira ve reçel üretiminde pH düşürücü olarak da kullanılmaktadır. Sitrik asit şekerin kristalleşmesini engellemek için şekerleri ve şekerlemeleri stabilize eder. (food-info.net)

Sitrik asitin pH değeri 3.5'tur. Triprotik bir asittir ve pK_a değerleri yaklaşık olarak 3, 4 ve 5 dir.

2.2.2 Tartarik Asit

Tartarik asit, bitkilerde yaygın olarak bulunan kristal yapılı, renksiz organik asittir. Başta gıda sanayi olmak üzere çeşitli sanayi dallarında kullanılan bu asit, şarabın mayalanması esnasında potasyum bitartarak ve potasyumun yan ürünü olarak elde edilir. Tartarik asidi bu karışımdan ilk olarak Carl Wilhem Scheele ayırmıştır. Şarap üretiminde ortaya çıkan atıklar potasyum hidroksitle nötralleştirilir. Çöken kalsiyum tartarın sülfürik asitle işlenmesiyle de tartarik asit oluşur. Tartarik asit çoğunlukla gazozlarda kullanılır, bunun yanında jelatinli tatlılarda da kullanılır. (Rehber Ansiklopedisi)

Tartarik asitler suda çözünebilen dikarboksili asitlerdir. Kimyasal formülü $C_4H_6O_6$ şeklindedir. Tartarik asit iki tane benzer asimetric karbonu bulunan organik bir asittir. Tartarik asidin dört izomerik şekli vardır: Polarize ışığı sağa çeviren d-tartarik asit; polarize ışığı sola çeviren L-tartarak asit; L ve D tartarik asitlerin eşit miktardaki karışımı olan ve optikçe aktif olmayan rasem şekil (DL-tartarik asit) ve molekülün iç yapısından dolayı optikçe aktif olmayan mezo-tartarik asit (Jackson, 2004).

2.2.3 Malik Asit

Malik asit ham meyve sularından elde edilen, kimyaca adı hidroksi süksinik asit olan beyaz kristal katıdır. Malik asit endüstride maleik asitten ve bromosüksinik asitten elde edilir.

Malik aside elma asidi de denir. Malik asitte asimetric karbon atomu olduğundan, optikçe aktiftir. D (+) malik asit L (-) malik asit şeklinde iki izomeri vardır. L (-) malik asit, ham elmada, beктаşi üzümünde ve birçok meyvede bulunur. Kristal yapıya sahip olup havadan nem çekerek çözünür. Erime noktası 100-101°C'dir. Polarize ışığı çevirmesi, çözeltilisindeki konsantrasyonuna bağlı olarak değişir.L (-) malik asitten Walden çevirmesi ile elde edilir.D (+) malik asit sebzelerde hiç bulunmaz. DL malik asit 130°C'de erir. (Rehber Ansiklopedisi)

Açık formülü: $\text{HO}_2\text{CCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CO}_2\text{H}$ şeklinde olup, tabii olarak elma, üzüm, kirazda bulunur. Bu asidin tuzları da birçok bitkilerde vardır. Mesela, tütün yapraklarında kalsiyum, ravenşte potasyum tuzu halindedir. Elma asidinin polarize ışığı sağa ve sola çeviren şekilleri vardır. Elma asidi ince iğneler şeklinde kristalleşir. Suda ve alkolde çözünür. Hidrojen iyodürle, süksinik asite indirgenir. Isıtıldığında su kaybederek fumarik veya maleik asite dönüşür. Walden çevrilmesi olarak bilinen kimyasal olay ilk olarak P.Walden tarafından elma asidinde keşfedilmiştir.

Elma asidi, sentetik yoldan fumarik asite su katmakla, monobromsüksinik asiti gümüş hidroksitle indirgemekle, asparagin asidini nitroz asitle etkileştirmekle elde edilebilir.

Antioksidanlar ile birlikte kullanılması durumunda sinerjik etki göstererek antioksidanların etkisini artırır. Mayhoş ekşimsi tadıyla şekerlemelerde, meyve aromalı içeceklerde, tatlılarda, meyve pürelerinde, reçellerde kullanılmaktadır.

2.2.4 Malonik Asit

Malonik asit şekerpancarının içerisinde olan, fakat diğer sebzelerde nadiren bulunan bir dikarboksilli asittir. Formülü $\text{HOOC-CH}_2\text{-COOH}$ olup, ilk defa malik asidin oksitlenmesinden elde edilmiştir(wikipedia.org).

Potasyumkloroasetat'ın potasyumsiyaniür ile ısıtılmasından, ara ürün olarak potasyumsiyanoasetat elde edilir. Bu ara ürününün HCl çözeltisi ile reaksiyonundan, malonik asit % 85 verimle elde edilir.

Malonik asit kristal yapıya sahip olup, 135.6°C 'de erir. Erime noktasının üstündeki sıcaklıkta yavaşça ısıtıldığı zaman asetik asit ve karbondioksit bozunur. Malonik asit fosforpentoksit ile 150°C 'de ısıtılırsa, çok zehirli ve pis kokulu karbonsüoksit (C_3O_2) elde edilir.

Malonik asit, suda, eter ve alkolde iyi çözünür. Malonik asidin etil esteri olan ve malonik ester olarak bilinen dietil malonat, malonik asitten daha önemlidir. Bu ester, genellikle kloroasetik asitten elde edilen siyanoasetik asidin mutlak alkoldeki

çözültüsinden hidrojen klorür geçirmekle elde edilir. Bu malonik ester güzel kokulu bir sıvı olup, 199°C'de kaynar. Malonik ester aktif (-CH₂) grubuna sahiptir. Buradaki bir hidrojen ile sodyum (Na) yer değiştirir ve sadiomalonik ester meydana gelir. Bu bileşik de alkil halojeni ile reaksiyona girerek alkil malonik esteri meydana gelir. Bu basamaklardan geçilerek çeşitli maddeler elde edilir ki, bunlardan barbitürik ve dietil barbitürik asit önemlidir. Yine yukardaki basamaklardan geçilerek ve üre ile reaksiyona sokularak fenobarbital ilacı elde edilir. (Rehber Ansiklopedisi)

2.2.5 Oksalik Asit

Oksalik asit bitki kökenli en tanınmış organik asitlerden biridir. Kimyasal formülü (COOH)₂'dir. Tabiatta; sodyum tuzu halinde kuzukulağı bitkisinde, kalsiyum tuzu olarak ravent bitkisinde ve birçok başka bitkinin hücre özsuyunda bulunur. Patolojik durumlarda (hastalık halinde) mesane ve böbrektaşı (oksalat taşı) meydana gelmesine sebebiyet verebilecek şekilde, kalsiyum oksalat olarak idrarda küçük miktarlarda bulunur. Daha yüksek miktardaki mevcudiyeti, kalsiyum metabolizmasını bozucu olarak zehirleyici olur. (Rehber Ansiklopedisi)

Oksalik asit, sulu çözültülerden, erime noktası 101.5°C olan renksiz, prizmatik, dihidrat (iki sulu)kristaller verecek şekilde kristallenir. Özellikle karbontetraklorür beraberliğinde, ısıtma ile susuz kristaller (erime noktası 189.5°C) elde edilir. Oksalik asit, su ve alkolde hızla, eterde ise yavaşça çözünür.

Birçok bitkisel kaynaktan içerik olarak bu organik asit bulunur. Bunlar arasında kuzukulağı, domates ve ıspanağı saymak mümkündür. Asit olması ortamdaki mevcut bir iyonla tuz oluşturmasını beraberinde getirir. Vücuda ya da biyolojik canlı sisteme girmiş oksalit asit bu iyonlarla tuz oluşturur (wikipedia.org).

2.2.6 Fumarik asit

Fumarik asit doymamış dikarboksilli asitlerin en önemlilerinden biridir. Kimyaca adı etilendikarboksilli asittir. Maleik asit fumarik asitin izomeridir. Molekül formülü $C_4H_4O_4$ 'tür. Fumarik asit trans şekline sahiptir. Fumarik asit şahtere otunda, muhtelif mantarlarda ve ciğer otunda bulunur. Fumarik asit suda veya alkolde çözünmüş piridin ile bromosüksinik asidin $210^\circ C$ 'de kaynatılmasından elde edilebilir. Fumarik asit aynı zamanda, Maleik asidin $150^\circ C$ 'de yalnız başına veya hidroklorik veya hidrobromik asit ile ısıtılmasından elde edilir. Ticari olarak ise şekerin fermantasyonundan elde edilen fumarik asit, küçük prizmalar ve iğnecikler şeklinde kristallere sahip olup, özellikle soğuk suda çözümez. $200^\circ C$ civarında bir sıcaklık aralığında sublime olur, kısmen de maleik anhidrit ve suya dönüşür. Fumarik asit ile asetil klorür $100^\circ C$ 'de ısıtılırsa, yine maleik asit elde edilir. Fumarik asit reçine yapımında kullanılır.

Meyve sularında kullanılan fumarik asit, diğer tüm asitliği düzenleyicilerden daha fazla birim başına ekşilik sağladığından, maliyeti azaltmaktadır. Diğer asitliği düzenleyicilere göre daha büyük tamponlama kapasitesine sahip olan fumarik asit; pH 3.0 olan ürünlerde pH'ın stabilize edilmesine yardımcı olmak kaydıyla renk ve aromayı da stabilize etmektedir. Elma sularında (pH 3.2-3.4), Na-benzoatla birlikte kullanılması bakteriosit etki yaratmaktadır (food-info.net).

2.3 KOMPLEKS OLUŞUMUNUN İNCELENMESİ

Farklı organik asit konsantrasyonlarındaki Cu(II)-organik asit sistemlerinde, serbest Cu(II) konsantrasyonu aşağıdaki hesaplamalara göre ihmal edilebilir. Burada oksalat ligandı Cu(II) ile stabil bir kompleks oluşturmaktadır. (Bakır-asetat ve bakır-organik asit komplekslerinin oluşum yüzdeleri EK-1 'de verilmiştir).

$$\text{Oksalat için: } \text{Log } \beta_1 = 6.7, \text{ Log } \beta_2 = 10.3 \quad (2.11)$$

$$[M]_t = [M] + [ML] + [ML_2] + \dots + [ML_n] \quad (2.12)$$

$$[L]_t = [L] + [ML] + 2 [ML_2] + 3 [ML_3] + \dots \quad (2.13)$$

$$[M]_t = [M] + \beta_1 [M] [L] + \beta_2 [M] [L]^2 \quad (2.14)$$

$$[M]_t = [M] \{ 1 + \beta_1 [L] + \beta_2 [L]^2 \} \quad (2.15)$$

$$\frac{1}{1 + \beta_1 [L] + \beta_2 [L]^2} = \frac{[M]}{[M]_t}, \quad \text{L Oksalat } (10^{-3} \text{ M}), \text{ M=Cu}^{2+} (6.28 \times 10^{-7} \text{ M}) \quad (2.16)$$

[OA]: oksalik asit konsantrasyonu

$$\alpha_{Cu^{2+}} = \frac{[Cu^{2+}]}{[Cu]_t} = \frac{1}{1 + \beta_1 [OA] + \beta_2 [OA]^2} = \frac{1}{1 + 10^{6.7} [0,001] + 10^{10.3} [0,001]^2} \quad (2.17)$$

$$\alpha_{Cu^{2+}} = \frac{[Cu^{2+}]}{6,28 \times 10^{-7}} = \frac{1}{0,24965 \times 10^5} \quad (2.18)$$

$$[Cu]_t = 6.28 \times 10^{-7} \text{ M}, [OA]_t = 0.001 \text{ M} \quad (2.19)$$

$$[OA]_t = [OA] + [CuOA] + [Cu OA_2] + \dots \quad (2.20)$$

$$\alpha_{Cu^{2+}} = 4.01 \times 10^{-5} \quad (2.21)$$

$$[Cu^{2+}] = \alpha_{Cu^{2+}} [Cu]_t = 4.01 \times 10^{-5} \times 6.28 \times 10^{-7} = 2.52 \times 10^{-11} \text{ M} \quad (2.22)$$

$$[Cu]_t \leq \frac{1}{100}[OA] \quad (2.23)$$

$$\text{Asetat için: } \text{Log } \beta_1 = 2.16, \text{ Log } \beta_2 = 3.20 \quad (2.24)$$

$$[Cu]_t = 6.28 \times 10^{-7} \text{ M}, \quad [As]_t = 0.0015 \text{ M} \quad (2.25)$$

$$\alpha_{Cu^{2+}} = \frac{[Cu^{2+}]}{[Cu]_t} = \frac{[Cu^{2+}]}{6.28 \times 10^{-7}} = \frac{1}{1 + 10^{2.16}(0.0015) + 10^{3.20}(0.0015)^2} = \frac{1}{1.22} \quad (2.26)$$

$$\alpha_{Cu^{2+}} = 0.8197 \quad (2.27)$$

$$[Cu^{2+}] = \alpha_{Cu^{2+}} [Cu]_t = 6.28 \times 10^{-7} \times 0.8197 = 5.148 \times 10^{-7} \text{ M} \quad (2.28)$$

2.4 BİRİNCİ MERTEBE REAKSIYONLAR

$$A \rightarrow \text{Bir veya birkaç ürün} \quad (2.29)$$

Tek moleküllü olan bu reaksiyonun herhangi bir t anındaki hızı, A'nın bu andaki konsantrasyonu ile orantılıdır. Birinci mertebeden bir reaksiyonun hız sabiti, k, başlangıç konsantrasyonu A_0 ve herhangi bir t anındaki konsantrasyonu da A ile gösterirsek birinci mertebe reaksiyon hızı aşağıdaki gibi yazılır:

$$\text{Reaksiyon Hızı} = -d[A]/dt = k.[A] \quad (2.30)$$

Düzenlenip integre edilirse;

$$\int d[A]/[A] = \int -k.dt \quad (2.31)$$

$$\ln [A] = -k.t + \text{sabit} \quad (2.32)$$

$t=0$ iken $[A] = [A]_0$ olduğundan $\text{sabit} = \ln [A]_0$ olur ve

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{[A]_0}{[A]} = \frac{2.303}{t} \log \frac{[A]_0}{[A]} \quad (2.33)$$

$$\log [A] = \log [A]_0 - \frac{k.t}{2.303} \quad (2.34)$$

Doğrunun eğimi $-k / 2.303$ değerini, $t=0$ 'a karşılık olan ordinat da $\log [A]_0$ verir. Buna göre bir doğrunun elde edilmesi reaksiyonun birinci mertebeden olduğunun bir kanıtıdır ve eğimden hız sabiti bulunur.

k'nın birimi

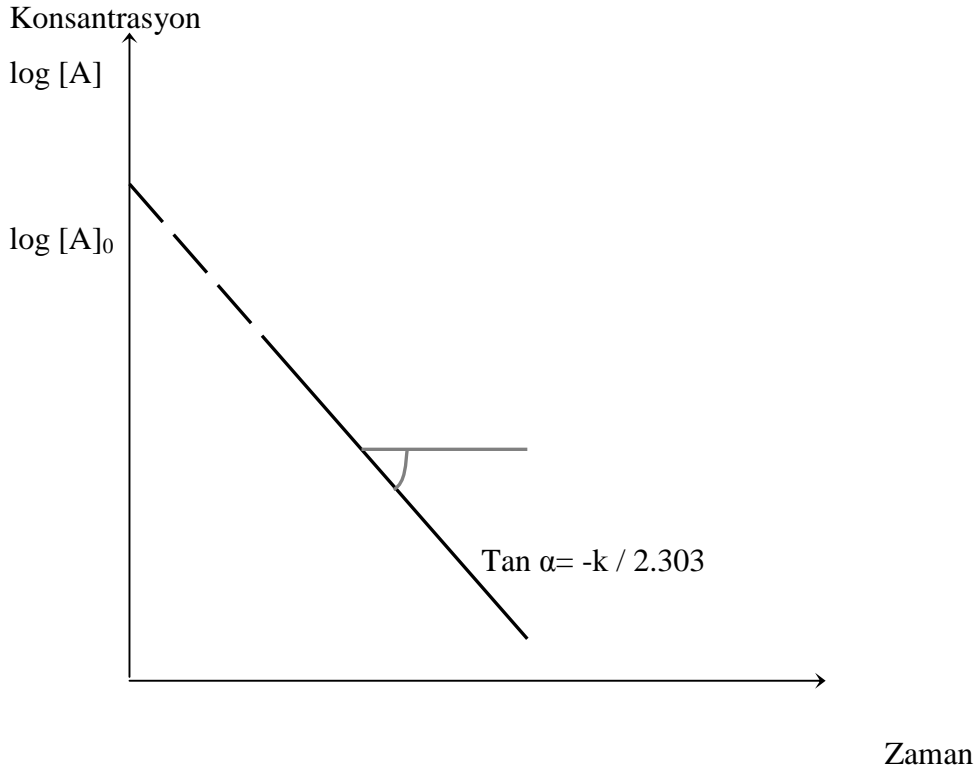
(2.34)'de birimler yerine yazılırsa;

$$\text{mol.L}^{-1}/\text{zaman} = k.(\text{mol.L}^{-1})$$

$$k = (\text{mol.L}^{-1})/\text{zaman}(\text{mol.L}^{-1})$$

$$k = 1/\text{zaman} = \text{zaman}^{-1}$$

k sabitinin nümerik değeri kütle ve konsantrasyona bağlı olmayıp sadece zaman birimini fonksiyonudur.



Şekil 2.3: Birinci mertebeli bir reaksiyonda konsantrasyon – zaman grafiği

2.5 ASKORBİK ASİT OKSİDASYONU ÇALIŞMALARI

Fe(III) ve askorbik asidin etkileşimi saf suda, saf metanolde ve bu solventlerin karışımlarında pH'nin fonksiyonu olarak çalışılmıştır. Mössbauer verilerine göre, Fe(III) suda düşük pH'da Fe(II)'ye indirgenmiştir. Reaksiyonu izlemek için durdurulmuş akış spektrofometresi (stopped flow spectrophotometry) kullanılmıştır ve düşük pH değerlerinde demirin mavi ara ürünlerinin oluştuğu gözlenmiştir. Sulu çözeltilerde demir ve askorbat arasındaki reaksiyonunun kompleksleşme miktarı bulunmuştur. Demir(III) ve askorbat arasındaki kompleksleşme sabiti verilmiştir (Silver ve Wilson, 1986).

Canlı olmayan sistemlerde askorbik asit oksidasyonundan korumak ve rejeneratör askorbik asit içinde dehidroaskorbik asit ile reaksiyonunu sağlamak için askorbik asit ve dehidroaskorbik asit ile GSH (glutathion) 'nin etkileşimi çalışılmıştır. 37°C'de bekletilen

ve tamponlanmış (pH 7.4) 1.0 mM askorbik asit çözeltisi oksijen varlığında hızlı bir askorbik asit kaybına uğramıştır. Bu çözeltiliye ilave edilen GSH, askorbik asit oksidasyonunu azaltmıştır. Askorbik asit otoksidasyonuna karşı maksimum koruma 0.1 mM GSH ile sağlanmıştır. Askorbik asit otoksidasyon hızını 0.01 mM bakır iyonları hızlandırmıştır. Diğer deneylerde de çizilen GSH standart eğrileri baz alınarak GSH'nin bakır iyonlarıyla kompleksleşmesinde çözeltildeki azalan GSH miktarları bulunmuştur. Bu sonuçlara göre GSH'nin inhibitör etkisi askorbik asit otoksidasyonunda katalizör olarak görev yapan Cu iyonları ile GSH'nin kompleks oluşturmasından kaynaklanmıştır. 37°C'de askorbik asit otoksidasyonunda 10 mM'a kadar GSH ilavesi yapılırsa askorbik asidin rejenerasyonun yürümediği gözlenmiştir. Dehidroaskorbik asidin hızlı hidrolizi yüzünden, AA oksidasyonu ile oluşan dehidroaskorbik asit ile GSH arasındaki direkt reaksiyon saptanamamıştır. Şartlar değiştirilirse (düşük sıcaklık gibi), dehidroaskorbik asidin kararlılığı artmış ve askorbik asidi oluşturmak üzere GSH ile dehidroaskorbik arasındaki direkt reaksiyon bulunmuştur (Winkler, 1987).

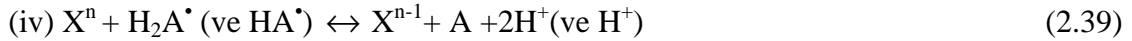
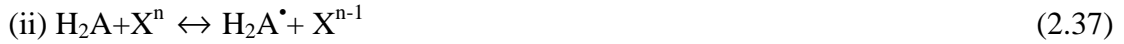
Askorbik asidin (AA) moleküler oksijen ile Cu^{2+} 'nın polinükleer kompleksi poli-4-vinilpiridin (PVP) katalizli oksidasyon mekanizması çalışılmıştır. AA'nın Cu(II) PVP ile reaksiyonunda yarılanma süresi anaerobik koşullarda $[\text{Cu}^{2+}]$ 'den bağımsızdır. pH 3.5'da

$$t_{0.5}(\text{dak})=0.8+5 \times 10^{-4} [\text{AA}] \quad (2.35)$$

Bakır-askorbat ara ürünü oluşmuştur ($K_c \approx 10^4 \text{ M}^{-1}$). Askorbik asit serbest radikalleri, ESR tekniğiyle kombine edilmiş olan akış tekniğiyle saptanmıştır. Radikallerin küçük kararlı hal konsantrasyonlarında, makromolekül kompleks içinde bozunduğu görülmüştür. PVPCu(II)AH⁻ üçlü kompleks dissosiyasyonu için hız sabiti $\approx 0.4 \text{ dak}^{-1}$ bulunmuştur. Cu(I)PVP ile oksijen arasındaki reaksiyon sonucu makromolekül dışında O_2^- oluşmadığı görülmüştür. Bu reaksiyonun hız sabiti $(1.3 \pm 0.15) \times 10^2 \text{ M}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Katalitik reaksiyonun siklik mekanizmasında bakır iyonlarının redoks durumlarında değişme olduğu görülmüştür. pH 3.5' toplam bakır iyonları Cu(I)PVP kompleksi şeklinde bulunmaktadır. Bu koşullarda AA oksidasyon hızı, O_2 ile Cu(I)PVP reaksiyon hızı ile sınırlanmıştır. pH 4.5' da tüm reaksiyon hızı Cu(II)PVP ile AH⁻'nin etkileşim hızıyla kontrol edilmiştir (Skurlatov vd., 1979).

Askorbik asidin dehidroaskorbik aside hidrojen peroksit ile etilendiamintetraasetoruthenat(III) katalizli oksidasyon kinetiği, pH 1.50–2.50 aralığında 30 °C’de iyonik şiddet 0.1 M (KNO₃)’da çalışılmıştır. Reaksiyon, Ru(III)-EDTA ve askorbik asit konsantrasyonuna bağlı olarak birinci mertebeden ve hidrojen iyon konsantrasyonunun tersine bağlı olarak birinci mertebeden olduğu ve bu pH aralığında hidrojen peroksit konsantrasyonundan bağımsız olduğu bulunmuştur. Askorbat anyonunun katalizör ile kinetik bir ara ürün oluştuğu bir mekanizma önerilmiştir (Khan ve Shukla, 1987).

L-askorbik asidin tris(oksalato)kobaltat(III), [Co(C₂O₄)₃]³⁻ ve tris -(1,10-fenantrolin)demir(III) [Fe(phen)₃]³⁺ ile oksidasyon kinetiği sulu çözeltide değişik koşullarda incelenmiştir. pH 0.3–4.7 aralığında reaksiyon mekanizması deneysel sonuçlarla uyum göstermiştir:



X= tris(oksalato)kobaltat(III) ve tris -(1,10-fenantrolin)demir(III) n= 3- ve 3+ ; H₂A ve HA⁻ askorbat anyonunun protonlanmış türleridir. Hız sabitleri k₁ ve k₂, asit dissosiyasyon sabiti K_a 25 °C’de 0.1–1, mol dm⁻³ iyonik şiddette saptanmıştır. Sonuçlar, dış elektron transfer reaksiyonu için, Marcus teorisine göre tartışılmıştır. H₂A[•] ve H₂A türlerinin molekül orbital enerjileri ve H₂A⁺ ve H₂A ile HA[•] ve HA⁻ arasındaki toplam elektronik farklar CNDO/2 MO kullanılarak hesaplanmış ve Marcus teorisinin kinetik verilere uygulanmasıyla hesaplanan redoks potansiyellerinin karşılaştırması yapılmıştır (Kimura vd., 1982).

Demir ve bakır katalizli askorbat oksidasyonuna oksidan, pH ve ligandların etkisi incelenmiştir. pH katalizör-substrat kompleks oluşumuna etki ederken, oksidan bu kompleksin bozunmasında rol oynamıştır. Bakır iyonu katalizör, ligandlar inhibitör olarak kullanılmıştır. Diğer yandan demir iyon katalizörleri ile nötral pH’de

aminopolikarboksilik ligandlar için, daha stabil demir kompleksleri oluşmuştur. Ligand veya pH değişimleri, aktivitelevlerinin (örneğin peroksidaz aktivite ile yarışan katalaz aktivitesi) değişimine neden olmuştur. Üçlü bir kompleks (katalizör-substrat-oksidan) oluşmuştur (Skov ve Vonderschmitt,1975).

Askorbik asidin Cu(II) ve Fe(III) iyon katalizli ve katalizsiz oksidasyon kinetiği 25 ve 0.4 °C' de ölçülmüştür. pH 2- 5.55 aralığında askorbik asidin sadece monoionik türleri mevcuttur ve bu türler moleküler oksijen ile reaksiyona girmiştir. Askorbat anyonunun kendiliğinden oksidasyonunda moleküler oksijenin direkt yer alacağı bir mekanizma önerilmiştir. Demir ve bakır iyon katalizli oksidasyon hızı moleküler oksijen konsantrasyonuna bağlı olarak birinci mertebeden bulunmuştur. İyon katalizli oksidasyon için metal-askorbat kompleksine bağlanan moleküler oksijen içeren bir reaksiyon yolu önerilmiştir. Askorbat anyonunun oksidasyonuna bakır iyonunun katalitik aktivitesinin demir iyonunkinden daha fazla olduğu bulunmuştur. Nötral türlerin oksidasyonunda demir iyonlarının bakır iyonlarından daha iyi bir katalizör olduğu bulunmuştur. Askorbik asidin monoionik ve nötral türleri üzerine bu iki metal iyonunun katalitik aktivitesindeki farklılık, askorbik asidin iki türü ile kompleks oluşturmadaki farkı göz önüne alınarak açıklanmıştır (Khan ve Martell, 1967a).

Bakır ve demir kelat bileşiklerinin katalizör olarak kullanılarak askorbik asit oksidasyon kinetiği 25 ve 0.4 °C' de ölçülmüştür. 2.25–3.45 pH aralığında metal kelat bileşiklerinin hidrolizlenmiş ve polimerik biçimlerinin katalitik katkısının önemsiz olduğu bulunmuştur. Bakır kelatlarının katalitik aktivitesinin iminodiasetobakır(II)>2-hidroksi etiliminodiasetobakır(II) > etilendiamintetraasetobakır(II), demir kelatların aktivitesinin ise 2-hidroksietiliminodiasetodemir(III)>nitriloasetodemir(III)>2-hidroksietilendiamintriasetodemir(III)>sikloheksandiamintetraasetoferrat(III)>dietilentr iamin-pentaasetoferrat(III) şeklinde azaldığı bulunmuştur. Bakır ve demir kelatlarının katalitik aktivitesi oksijen konsantrasyonundan bağımsızdır. Metal-kelat bileşiklerinin stabilitesi ile onların katalitik aktiviteleri arasında lineer bir ilişki bulunmuştur. Reaksiyon enerjileri temel alınarak değişik metal-kelat bileşiklerinin reaktiviteleri arasındaki farklar açıklanmıştır (Khan ve Martell,1967b).

Moleküler oksijen varlığında ve yokluğunda askorbik asidin vanadil iyonlarıyla oksidasyon kinetiği 25 ve 0,4 °C’de ölçülmüştür. Vanadil iyonu hidroliz dengesi verileri iyonik şiddet 0.10 M (KNO₃) için bildirilmiştir. 1.75–2.85 pH aralığında % 99’dan fazla metal iyonunun hidroliz olmadığı bulunmuştur. Moleküler oksijen olmadan vanadil iyonu oksidan olduğu zaman, askorbik asit oksidasyonu hidrojen iyon konsantrasyonuna bağlı olarak birinci mertebededir.

$$\text{Hız} = k[\text{H}_2\text{A}][\text{VO}^{2+}][\text{H}^+] \quad (2.40)$$

eşitliği geçerlidir. Moleküler oksijen varlığında vanadil iyon katalizli askorbik asit konsantrasyonu birinci mertebededir, hidrojen iyonu ve oksijen konsantrasyonuna bağlıdır.

$$\text{Hız} = k[\text{H}_2\text{A}][\text{VO}^{2+}][\text{H}^+][\text{O}_2] \quad (2.41)$$

eşitliği geçerlidir. Vanadil iyonunun aktivitesinin, demir ve bakır iyonunkinden az olduğu bulunmuştur. Moleküler oksijen varlığında ve yokluğunda vanadil iyon katalizli askorbik asit oksidasyon mekanizması önerilmiştir (Khan ve Martell, 1968a).

Uranil iyon katalizli askorbik asit oksidasyonu 25 ve 40 °C’de gerçekleştirilmiştir. Potansiyometrik titrasyon verilerinden yararlanarak askorbik asidin 40° C ve 0.10 M (KNO₃) için dissosiyasyon sabitleri 2.69×10^{-4} ve 1.05×10^{-12} , D₂O’da 25 °C’de ve 0.10 M (KNO₃) için dissosiyasyon sabitleri 2.7×10^{-5} ve 6.00×10^{-13} olarak bulunmuştur. Uranil iyon katalizli askorbik asit oksidasyonu birinci mertebededir ve substrat, katalizör, moleküler oksijen, hidrojen, döteryum iyon konsantrasyonlarına bağlı ve hız eşitliği,

$$k[\text{H}_2\text{A}][\text{UO}_2^{2+}][\text{H}^+][\text{O}_2] \quad (2.42)$$

şeklindedir. Uranil iyonu katalizör olarak vanadil iyonundan daha az aktiftir. Uranil iyon katalizli oksidasyon için aktivasyon parametreleri bildirilmiştir ve vanadil iyon katalizli ve katalizsiz askorbik asit oksidasyonunda bulunan sonuçlarla karşılaştırılma yapılmıştır. Uranil iyon katalizli reaksiyon için uygun bir mekanizma önerilmiştir (Khan ve Martell, 1969).

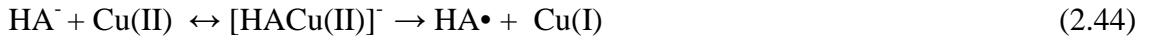
Askorbik asidin oksidasyon kinetiği 25 ve 0.4 °C' de dietilentriaminpentasetikasit (DTPA), 1,2sikloheksandiamintetraasetikasit (CDTA), etilendiamintetraasetikasit (EDTA) ve N-hidroksi etilendiamintetraasetikasit (HEDTA) Fe(III) kelatlarıyla incelenmiştir. 1.8–3.45 pH aralığında hızların azalma sırası, Fe(III)-HEDTA >Fe(III)-EDTA >Fe(III)-CDTA>Fe(III)-DTPA şeklindedir. Oksidasyon hızlarının ve oksidasyon reaksiyonunun aktivasyon parametreleri farklılığı tartışılmıştır (Khan ve Martell,1968b).

L-askorbik asidin bakır tuzu katalizli otoksidasyon kinetiği tamponsuz sulu çözeltilerde 35 °C'de çalışılmıştır. Katalitik yetenekleri $\text{CuCl}_2 > \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \approx \text{CuSO}_4$ sırasındadır. İyonik kuvvet dikkate alınmamıştır. pH, bakır iyon konsantrasyonu ve oksijenin kısmi basıncının değişik sıcaklıklarda reaksiyon hızına olan etkileri bir mekanizmayla verilmiştir. Reaksiyon mekanizması askorbat radikali oluşumu için iki yol önerilmiştir.

Bunlar;



Yavaş

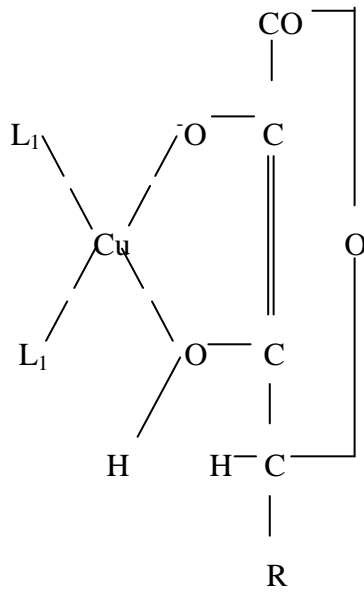


Yavaş

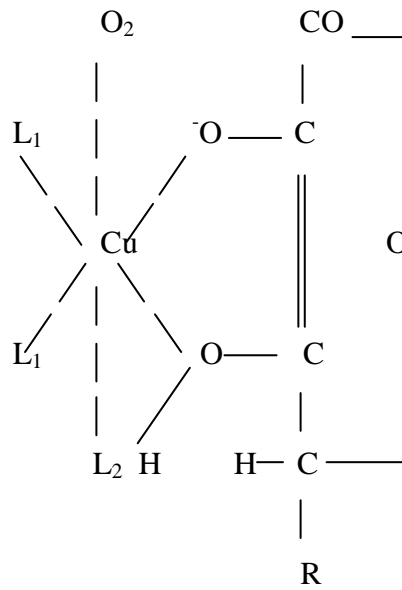


Son ürün dehidroaskorbik asit, $\text{HA}\cdot$ ve $\text{A}\cdot^-$ oluşabilir. Hidrojen peroksit askorbik asitle reaksiyon verir, ayrıca dehidroaskorbik asit verir (Ogata vd., 1967).

(HA^-) elektronunu Cu(II) iyonuna vermekte ve şu muhtemel komplekslerin oluştuğunu önermiştir (Ogata, 1968).



Şekil 2.4: $[HA Cu(II)]^-$ kompleks (Ogata, 1968)



Şekil 2.5: $[HA Cu(II)O_2]^-$ kompleks (Ogatta, 1968)

Sulu çözeltide L-askorbik asidin 2,6-diklorofenolindofenol ile oksidasyon kinetiği çalışılmıştır. Reaksiyon hızı, hidrojen askorbat iyonunun iyonlaşmamış L-askorbik asitten az reaktif olduğu için, pH'nin artmasıyla azalmıştır. İki türün oksidasyon hız sabitleri değerlendirilmiştir ve reaksiyon için uygun bir mekanizma önerilmiştir (Rao vd., 1987).

Glutationun (GSH) L-askorbik asidin(AA) bakır katalizli otoksidasyonunu inhibe ettiği biliniyordu, bu çalışmada AA'nın GSH'nin bakır katalizli otoksidasyonunu engellediği bulunmuştur. Otoksidasyonun karşılıklı inhibasyonu için mekanizma açıklanırken kinetik olarak bu fenomenler incelenmiştir. GSH, Cu²⁺ ile 1:1 kelat oluşturur ve bu suretle AA otoksidasyonunu önler. AA'nın bakır katalizli otoksidasyonu ile hidroksil radikalının oluşumu üzerine GSH etkisi incelenmiştir ve hidroksil radikal oluşumu GSH ile doza bağlı olarak gecikmiştir. Çünkü patolojik koşullarda redoks aktif bakır iyonları ince dokularda serbest kalmıştır. Bakır iyonları, AA ve GSH canlıda beraber bulunabilir; bu durumda GSH, AA otoksidasyonu ile oluşan hidroksil radikallerine inhibitör etkisi yapmıştır (Ohta vd., 2000).

Peroksodifosfat ve askorbik asit arasındaki reaksiyon asetat tamponuyla reaktifler varlığında, esas olarak Cu²⁺ ve Fe³⁺ eser metal iyon safsızlıklarıyla katalizlenir. Bakır(II)'nin katalitik aktifliği demir(III)'den 10 kat daha fazladır ve aktivitesi öyle spesifik ve hassastır ki karışık bir sistemde Cu²⁺ safsızlık miktarı katalizsiz reaksiyonların başlangıç hızlarından hesaplanabilir. Cu(II) varlığında ve olmadan reaksiyonun karakteristiği aynıdır. Cu katalizli reaksiyon için hız denklemi;

$$\frac{-d[H_2A]}{dt} = \frac{[H_2A]_T [Cu^{II}] (k_1 [H^+] + k_2 K_d^1 + k_3 K_d^2 / [H^+])}{(K_d^1 + [H^+])} \quad (2.46)$$

Burada K_d¹ ve K_d² askorbik asidin dissosiyasyon sabiti ve k₁, k₂, k₃ Cu^{II} + H₂A + HA⁻, Cu^{II} ve A²⁻ için hız sabitleridir. k₁, k₂, k₃ değerleri 35°C'de ve I=1.0 mol⁻¹dm³s⁻¹ 27±2, (1.24±0.10)×10³ ve (1.1±0.08)×10¹⁰ mol⁻¹dm³s⁻¹ (Mishra vd., 1990).

Nitrat iyonları varlığında pH 2.0–3.5 aralığında çözünmüş oksijen ile bakır katalizli askorbik asit oksidasyonunun kinetik ve mekanizması tekrar incelenmiştir. Oksijen olmadan hız eşitliği;

$$-d[O_2]/dt=k' [Cu^{2+}][HL^-][O_2] \quad (2.47)$$

L^{2-} askorbat anyon, bu temel ve termodinamik bulgularla bakır-askorbat dimerlerinin reaktif türler olduğu bir zincir mekanizması önerilmiştir. Bu mekanizma temel elektron reaksiyonları gibi oksijene iki elektron transfer etmiş ve böylece bakır(II) ara ürünleri oluşumunu içermiştir. (Jameson ve Blackburn, 1976).

Cu(II) iyon katalizli ve katalizsiz askorbik asit oksidasyon kinetiği moleküler oksijenle, sitrik asit ve iyonları varlığında 25 °C'de çalışılmıştır. 2.5–6.0 pH aralığında bakır iyon katalizli oksidasyonunun askorbik aside bağlı olarak birinci mertebeden olduğu bulunmuştur. pH ve bakır iyon konsantrasyonunun reaksiyon hızı üzerine etkisi monoaskorbat iyon ve Cu(II)-sitrat kelat arasında bir geçiş kompleksini içeren mekanizma ileri sürmüştür. Katalitik yeterlilik $Cu(II) > H_3C_iCu^+ > H_2C_iCu > C_iCu^{-2}$ şeklinde azalmıştır. Ayrıca reaksiyon esnasında hidrojen peroksit saptanmıştır (Şahbaz ve Somer, 1993).

Klorür iyonlarının çözünmüş oksijen ile bakır katalizli AA oksidasyonunun kinetik ve mekanizması üzerine etkisi, 2.0-3.5 pH aralığında ve klorür konsantrasyonunun 0.2 mol dm^{-3} 'e çıktığı konsantrasyonlarda çalışılmıştır. Tüm aralıkta hız eşitliği,

$$-d[O_2]/dt=k.[O_2] \quad (2.48)$$

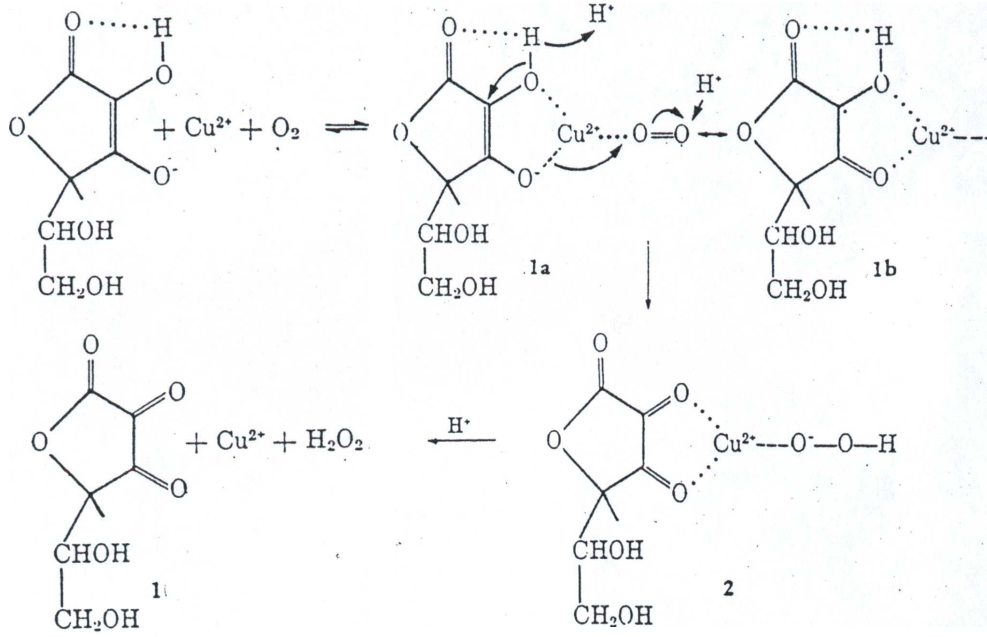
Toplam askorbat, toplam bakır ve hidrojen iyon konsantrasyonu sabit olduğu durumda genel bir bağıntı elde edilmiştir.

$$k = \frac{A + B[Cl^-]}{C + D[Cl^-] + E[Cl^-]^2} \quad (2.49)$$

A ve B'yi sabitlemek için saf nitratlı ortamda A ve E sabitleri veriler kullanılarak hesaplanmıştır ve bütün sabitlerin pH, toplam bakır ve askorbat konsantrasyonuna bağlı olduğu bulunmuştur (Jameson ve Blackburn, 1982).

Askorbik asidin Cu(II) iyonu katalizli oksidasyonunda tamponların rolü incelenmiştir. Çeşitli tamponlarda reaksiyon hızlarındaki farklılıkların Cu(II) iyonu ile değişik tampon tuzları arasındaki kompleks yeteneğinin farklı olmasından ileri geldiğini belirtmişlerdir. Asetat tamponunda spesifik hız sabitlerinin pH 3.2 – 6.0 arasında pH ile ne şekilde arttığını göstermişlerdir (İmer vd, 2003).

Askorbik asidin metal iyonu katalizli otoksidasyonu için askorbat – metal iyonu – dioksijen ara üçlü kompleksinin oluşumu için Şekil 2.6'de gösterilen mekanizmayı önermişlerdir. Bu incelemede ara dioksijen kompleksinde metal iyonu ile dioksijen arasındaki bağlanma çok zayıf olduğundan 1a ve 1b'deki rezonans şekli ile gösterilebileceği belirtilmiştir. Hız tayin eden elektron aktarma basamağı “2” ile gösterilmiştir. Bu Cu(II) kompleksi zayıfça koordine edilmiş dehidroaskorbik asit ve çok kuvvetli koordine edilmiş hidroperoksit içermektedir. Bu kompleks, serbest metal iyonu, hidrojen peroksit ve oksidasyon ürününe hızlı olarak ayrılır (Seib ve Tolbert, 1989).



Şekil 2.6: Askorbik asidin metal iyonu katalizli oksidasyonu (Seib ve Tolbert, 1989)

2.6 ASKORBİK ASİDİN SPEKTROFOTOMETRİK TAYİN YÖNTEMLERİ

Askorbik asidin (AA) dehidroaskorbik aside oksidasyonu bir Cu(II)-2,9 dimetil-1,10 fenantrolin(Nc) reaktifi ile amonyum asetatlı ortamda pH 7’de yapılmış ve oluşan bis(Nc)-bakır(I) kelatının absorpsiyonu 450 nm’de ölçülmüştür. Bu kelat hemen oluşmuş ve AA için görünür molar absorptivite $1.60 \times 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ olarak bulunmuştur. 8.0×10^{-6} ve 8.0×10^{-5} M konsantrasyon aralığında Beer kanununa uyum sağlamıştır. 90µg AA için relatif standart sapma %3 olarak hesaplanmıştır. Cu(II)-Nc reaktifi aynı tayin için Fe(III) 1,10 fenentrolin reaktifinden daha yavaştır ve bu nedenle daha seçici bir oksidandır. Sitrat, okzalit ve tartarat gibi zayıf redüktanlar içeren meyve suları için önerilen metot avantajlıdır. Geliştirilen metot C vitamini içeren ticari meyve suları, ilaç ve kırmızı şarapta uygulanmıştır. Analizden önce şaraptaki meta-bisülfid pH 3’de bir anyon değiştiriciyle uzaklaştırılmış ve şarapta AA tayini için değişik ekstraktif-spektrofotometrik analizler geliştirilmiştir, böylece şarap antosiyaninleri ve

polifenollerinin girişimleri engellenmiştir. Güvenilir bir metot olduğunu kanıtlamak için sonuçlar HPLC ile karşılaştırılmıştır (Güçlü vd, 2005).

UV spektrofotometre kullanarak alkolsüz içki, meyve suları ve likörlerde askorbik asiti saptamak için bir background düzeltmesi metodu geliştirilmiştir. Örnek blank, bakır(II) ile asidin katalitik oksidasyonu ile oluşturulmuştur. Bakır(II)den gelen absorpsiyonu düzeltmek için oksidasyondan sonra EDTA eklenmiş ve standart çözelti, oda sıcaklığında askorbik asit oksidasyonunu katalizlemeyen, bakır(II)-EDTA kompleksleri ile aynı konsantrasyondadır. Gerçek örneklerde askorbik asit oksidasyonu 50 °C’de gerçekleştirilmiştir, çünkü çalışma sırasında örnekte bulunan sitrik asit bakır(II) katalizli askorbik asit oksidasyonunu yavaşlatmıştır. Absorbans ölçümleri 267 nm’de ve pH 6’da gerçekleştirilmiştir. 0–20 µg mL⁻¹ askorbik asit kalibrasyon grafiği lineerdi. Önerilen metot seçicidir ve içindeki birçok bileşeni alkolsüz içecekler, meyve suları ve likörlerde girişim yapmaz (Lau vd, 1986).

Alkolsüz içkilerde ve meyve sularında askorbik asidi saptamak için enstrümental metot olarak en çok spektrofotometre kullanılır. UV spektrofotometre hızlı ve basit bir metot olmasına rağmen matris girişimi background absorpsiyonu düzeltilerek çözülebilen bir problem olarak gösterilmiştir. Termal bozulma, katalitik dönüşme, UV ışık bozulması ve baz davranışları gibi background düzelmesi metotları incelenmiş ve değerlendirilmiştir. Baz davranışı metodu ticari içkilerde karşılaşılan konsantrasyonlar için en iyisidir. Bu nedenle çalışma parametreleri uygun hale getirilmiş ve analiz üzerine etkisi tartışılmıştır (Fung ve Luk, 1985).

İlaçlarda askorbik asiti saptamak için basit, hızlı ve kesin bir direkt ultraviyole spektrofotometrik yöntem geliştirilmiştir. Örnek blank oda sıcaklığında asidin bakır(II) katalizli oksidasyonu ile oluşmuştur. Absorbans ölçümleri 267 nm’de ve pH 6’ da yapılmıştır. Metot seçicidir ve genel olarak askorbik asit tabletleri ve multivitamin hazırlamada içinde bulunan diğer maddelerle girişim yapmamıştır. Metot askorbik asidi; C vitamini tabletleri, multivitamin hazırlamada, kalsiyum tabletlerinde saptamak için kullanılmıştır (Lau vd, 1987).

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. KULLANILAN CİHAZLAR

Kimyasal maddelerin tartılmasında PRECISA XB 220 A (0.0001 g) marka analitik terazi, çözeltilerin pH'sının belirlenmesinde SELECTRA pH 2001 pH-metre, PERKİN ELMER LAMBDA 25 UV-VIS model UV-görünür alan spektrofotometresi ve ölçüm yapmak için HELMA marka 10 mm ışık yollu bir çift kuartz küvet, Termostat Sistem, Hava Pompası, Kronometre, Yazıcı HP DESKJET 3650 kullanıldı.

3.2. KİMYASAL MADDELER

Kullanılan kimyasal maddeler; Askorbik asit, Fumarik asit, Sitrik asit, Malik asit, Malonik asit, Tartarik asit, Oksalik asit, Neocuproin, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Sodyum asetat, $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, Etil alkol (Bu kimyasal maddeler analitik saflıkta Sigma Aldrich firmasının ürünüdür), Asetik asit, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, KNO_3 (Bu kimyasal maddeler analitik saflıkta E.Merck Darmstadt firmasının ürünüdür). Standart Tampon Çözeltiler (pH 4.00 ve pH 7.00) E.Merck Darmstadt firmasının ürünüdür

3.2.1. Çözeltilerin Hazırlanması

- Askorbik Asit Stok çözeltisi ($1000\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$; $5.67 \times 10^{-3} \text{ M}$)

Askorbik asitten 100 mg tartılıp 100 mL hacimli balon jodede destile su ile çözülüp, gerekli hacme tamamlanır. Bu çözeltinin 1 mL'si 1 ppm'e karşılık gelmektedir. Askorbik asit stok çözeltisi her gün taze hazırlanarak ışıktan korunmuştur.

Denemelerde çözelti konsantrasyonu; bu ana stok çözeltisinden 10 mL alınıp, seyreltilerek $5.67 \times 10^{-4} \text{ M}$ olarak çalışılmıştır.

- Bakır Sülfat Stok Çözeltisi (1 mL=1 ppm Cu^{2+} ; 1.57×10^{-4} M)

0.3929 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ tuzundan tartılıp 100 mL hacimli balon jodede suda çözülmüştür. Denemelerde Cu^{2+} konsantrasyonu bu çözeltiden gerekli seyreltmeler yapılarak 0.785×10^{-7} - 6.28×10^{-7} M olarak çalışılmıştır.

- Bakır(II)Klorür Stok Çözeltisi (10^{-2} M)

0.4262 g CuCl_2 tuzundan tartılıp 250 mL hacimli balon jodede suda çözülmüştür.

- Neocuproin Stok Çözeltisi ($7.5 \cdot 10^{-3}$ M)

0.078 g neocuproin reaktifinden tartılıp 50 mL hacimli balon jodede % 96'lık etanolde çözülmüştür. Bakır(II)-neocuproin stok çözeltisi her gün taze hazırlanarak ışıktan korunmuştur.

- Amonyum Asetat Stok Çözeltisi (1 M)

3.854 g $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ tuzundan tartılıp 50 mL hacimli balon jodede suda çözülmüştür.

- Oksalik Asit Stok Çözeltisi (10^{-2} M)

0.0901 g Oksalik asit tartılıp 100 mL hacimli balon jodede suda çözülmüştür.

- Tartarik Asit Stok Çözeltisi (10^{-2} M)

0.1501 g Tartarik asit tartılıp 100 mL hacimli balon jodede suda çözülmüştür.

- Sitrik Asit Stok Çözeltisi (10^{-2} M)

0,1921 g Sitrik asit tartılıp 100 mL hacimli balon jodede suda çözülmüştür.

- Malik Asit Stok Çözeltisi (10^{-2} M)

0.1341 g Malik asit tartılıp 100 mL hacimli balon jodede suda çözülmüştür.

- Malonik Asit Stok Çözeltisi (10^{-2} M)

0.1041 g Malonik asit tartılıp 100 mL hacimli balon jodede suda çözülmüştür.

- Fumarik Asit Stok Çözeltisi (10^{-2} M)

0,1161 g Fumarik asit tartılıp 100 mL hacimli balon jodede suda çözülmüştür.

- Tampon Çözelti(0.01 M Asetat Tamponu (pH =3,2–4,5)

Aşağıdaki tamponlar kullanılmıştır:

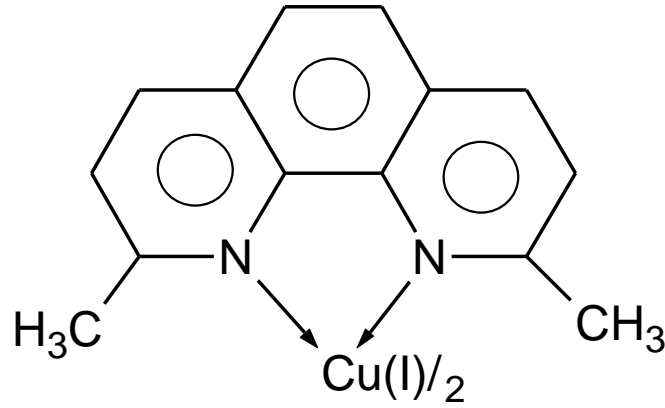
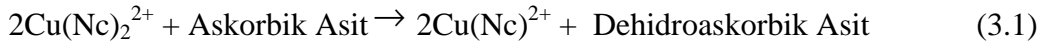
pH 3.2; Litresinde 0.0262 g sodyum asetat ve 0.555 mL glasiyal asetik asit

pH 4.5; Litresinde 0.3173 g sodyum asetat ve 0.3516 mL glasiyal asetik asit

3.3 YÖNTEM

Kimyasal maddeler analitik saflıkta Sigma Aldrich ve E.Merck Darmstadt firmasının ürünleridir. L- askorbik asit saflaştırılmadan ve Cu(II) – Nc reaktifi AA tayini için kullanıldı. Katalizör olarak meyve asitleri, bakır sülfat ve pH'si 3.2, 4.5 olan tampon çözeltiler kullanıldı. Asetat tamponları (0,01 M) HSIEH'e göre hazırlandı (Hsieh ve Haris, 1993). Bütün çözeltiler hazırlanırken ve seyreltilirken deiyonize destile su kullanıldı.

Spektrofotometrik askorbik asit tayin yöntemi; AA'nın bir Cu(II)-2,9 dimetil-1,10 fenantrolin(neocuproin Nc) reaktifi ile pH 7 de amonyum asetatlı ortamda dehidroaskorbik aside oksidasyonuna dayanır, oluşan bis(Nc)-bakır(I) kelatının (Şekil 3.1) absorbensı 450 nm'de ölçülür (Güçlü vd., 2005).



Şekil 3.1: Cu(I)-Nc kelatının kimyasal yapısı

Bu yöntemde kromojen bir oksidasyon aracı olan Cu(II)-neocuproin reaktifi, indirgen özellik gösteren askorbik asidi dehidroaskorbik aside yükseltgeyerek renkli bir kelat olan ve 450 nm'de ışığı absorblayan Cu(I)-neocuproin kompleksine indirgenmektedir (neocuproin: 2,9-dimetil-1,10-fenantrolin).

3.3.1 Örnek Hazırlanması ve Kinetik Ölçümler

Cu(II)-Nc reaktifi ile kinetik AA tayini yapmak için; deney tüpleri içerisine sırasıyla 10^{-2} M'lık CuCl_2 'den 1 mL, 7.5×10^{-3} M Nc çözeltisinden 1 mL, 1 M amonyum asetat çözeltisinden 1 mL konuldu ve tüplerin ağzıları kapatılarak ölçümler için hazır hale getirildi.

pH 3.2'de yapılan çalışmalar için, 100 mL'lik balonjoje içerisine 0.0015 M tampon, çalışılacak konsantrasyonu (0.785×10^{-7} - 6.28×10^{-7} M) elde edecek şekilde 1.57×10^{-5} M'lık stok bakır sülfat çözeltisi, çalışılacak konsantrasyonu 10^{-3} M elde edecek şekilde, 10^{-2} M'lık organik asit çözeltisi ilave edildi. pH 4.5'da yapılan çalışmalar için, 100 mL'lik balonjoje içerisine aktivite katsayılarını sabit tutmak için 0.1 M KNO_3 , 0.0015 M tampon, çalışılacak konsantrasyonu (0.785×10^{-7} - 6.28×10^{-7} M) elde edecek şekilde, 1.57×10^{-5} M'lık stok bakır sülfat çözeltisi, çalışılacak konsantrasyonu 10^{-3} M elde edecek şekilde, 10^{-2} M'lık organik asit çözeltisi ilave edildi. Sonra karışımlara hızla 5.67×10^{-4} M askorbik asit ilave edildikten sonra kronometreye basıldı ve örnek çözeltinin pH'ı ölçüldü. Başlangıçta reaksiyon karışımından 0.6 mL alınıp Cu(II)-Nc li karışımı bulunan tüpe kondu ve üzerine 1.4 mL su ilave edildi, tüp iyice karıştırıldı ve 2 dakika kompleks oluşumu için bekletildi. Küvetler çözeltiyle yıkandıktan sonra 450 nm'de askorbik asit içermeyen blanke karşı absorbans okundu. Örnek çözelti, erlenmayere alındı. Reaksiyon süresince çözeltiden hava oksijeni (60 L/saat) geçirildi. Belli zaman aralıklarında, yaklaşık 5-10 dakika, reaksiyon karışımından örnekler alınarak absorbansı okundu. İzlenen her reaksiyon periyodu sonunda çalışma çözeltisinin pH değerleri yeniden ölçülerek kontrol edildi, pH'ın değişmediği gözlemlendi. Tüm deneyler üç kez tekrarlandı ve sonuçlar ortalama olarak verildi.

4. BULGULAR

4.1 KİNETİK ÇALIŞMALAR

4.1.1 Teorik Yaklaşım

Askorbik asidin pK_a değerleri 4.1 ve 11.79' dur(Weast, 1982). pH 3.2 ve pH 4.5' da askorbik asidin başlıca türleri disosiyasyon olmamış (H_2A) ve monoanyonik HA^- şekilleridir. Katalizör olarak bakır sülfat çözeltisi kullanılmıştır. Askorbik asidin disosiyasyon olmamış türü (H_2A) oksijenle doyurulduğunda bakır katalizli oksidasyonu birinci derece kinetiği izler (Khan ve Martell,1967a, b; Ogatta vb, 1968).

Reaksiyon hızı şöyle ifade edilir;

$$\frac{d[H_2A]}{dt} = -k[H_2A] \quad (4.1)$$

Burada;

$[H_2A]$ = Askorbik asit konsantrasyonu($mol.L^{-1}$)

t = Reaksiyon süresi(dak.)

k= Birinci dereceden hız sabiti(dak^{-1})

Askorbik asidin UV ışını absorpladığı dalga boylarında yapılan absorbans ölçümlerinden Log. Absorbansın zamana karşı çizilen grafiği bir doğru verdiğinden;

Eğim; $-k/2.303$ ' e eşittir.

$$A = \epsilon \cdot l \cdot c \quad (4.2)$$

Eşitliğinden, elde edilen absorbans değerlerinden ortamda kalan askorbik asit miktarının konsantrasyonu bulunur. $\log C_{AA}$ nın zamana karşı grafiği doğrusal bir eğim verir.

4.1.2 Katalizörsüz ve Bakır(II) İyon Katalizli Oksidasyon

Askorbik asidin (5.67×10^{-4} M) katalizör olmadan ve Cu(II) iyon katalizli oksidasyonu oda sıcaklığında ($0, 0.785, 1.57, 3.14, 4.71, 6.28$) $\times 10^{-7}$ M bakır iyonları varlığında gerçekleştirildi ve neocuproin belirteci kullanılarak spektroskopik AA tayini yapıldı. Reaksiyonlar pH 3.2 ve pH 4.5 ($I=0.1$ M) ' da asetat tamponlu, asetat tamponlu organik asit(10^{-3} M oksalik, sitrik, tartarik, malik, malonik, fumarik asit) çözeltileri varlığında ve organik asit olmadan bir saate yakın bir süre izlendi. Birinci derece hız sabitleri lineer regrasyon analizi ile bulundu. Ortamdaki bakır iyonlarının konsantrasyonunun artmasıyla oksidasyon hızı ve spesifik hız sabitlerinin (K) arttığı gözlemlendi. İyonik şiddet $I=0.1$ M olacak şekilde pH 4.5'da, organik asit varlığında ve yokluğunda askorbik asit oksidasyonu ile ilgili $\log C_{AA}$ ' ya karşı zaman(dak.) eğrilerinin kinetik verileri tablo 4.1- 4.7 ve şekil 4.1- 4.7 de verilmiştir. Ortama KNO_3 ilave edilmeksizin çalışılan pH 3.2'de organik asit varlığında ve yokluğunda askorbik asit oksidasyonu ile ilgili $\log C_{AA}$ ' ya karşı zaman(dak.) eğrilerinin kinetik verileri Tablo 4.11- 4.17 ve Şekil 4.9- 4.15'de verilmiştir. AA' in katalitik oksidasyonu kararlı Cu(II)-organik asit kompleksleriyle inhibe olduğu görülmüş ve pH 4.5'da sitrik asidin inhibisyon yüzdesinin daha yüksek olduğu bulunmuştur.

4.1.3 Askorbik Asit Oksidasyonunun Reaksiyon Hızı Üzerine Cu(II) Konsantrasyonu Etkisi

Bakır (II) iyonları varlığında bakır katalizli askorbik asit oksidasyonunun reaksiyon hızı Cu(II) konsantrasyonu arttıkça arttı. Cu(II) iyonları varlığında ve yokluğunda birinci mertebeden hız sabitleri arasındaki fark hız karakteristiği olarak alındı (k_d). Asetat tamponlu ve organik asit varlığında asetat tamponlu çözeltilerde, pH 4.5'da toplam Cu(II) konsantrasyonuna göre hız sabitleri (k_d) değişimleri şekil 4.8'de verildi. k_d ve Cu(II) konsantrasyonu arasında çizilen grafikten lineer regrasyon analiziyle spesifik hız sabitleri, K, bulundu (Tablo 4.8). Asetat tamponlu organik asit çözeltilerinde Cu(II) iyon katalizli askorbik asit oksidasyonunun spesifik hız sabitleri, K, pH 4.5'de asetat tamponlu olana göre daha düşük bulunmuştur (Tablo 4.8).

4.1.4 Organik Asit Varlığında Cu(II) Katalizli Askorbik Asit Oksidasyonu

Tablo 4.8’da belirtilen pH 4.5’da Cu(II) organik asit katalizli reaksiyonlar için spesifik hız reaksiyonları, şekil 4.8’deki doğruların eğiminden bulundu. Ortama organik asit ilavesiyle spesifik hız sabitinde (K) bir düşüş gözlemlendi.

4.1.5 Bakır Katalizli Askorbik Asit Oksidasyonuna İyonik Kuvvetin Etkisi

Bakır (II) katalizli askorbik asit (5.67×10^{-4} M) oksidasyonu pH 4.5’da iyonik şiddet $I=0.1$ M olacak şekilde incelendi, 100 mL’lik balonjoje içerisine 0.1 M KNO_3 , 0.0015 M tampon, 1.57×10^{-7} M’lık stok bakır sülfat çözeltisi, 10^{-3} M’lık organik asit çözeltisi ve 5.67×10^{-4} M askorbik asit ilave edildi. Sonuçlar iyonik kuvvetin kararlılığı arttırdığını gösterdi. Organik asitlerin AA’in Cu katalizli oksidasyonunu engelleyici etkileri, yani I_s spesifik inhibisyonları hesaplandı, I_s ve $I(\%)$ değerleri Tablo 4.9 ve 4.10’da verildi.

4.1.6 Bakır Katalizli Askorbik Asit Oksidasyonunun Reaksiyon Hızı Üzerine pH Etkisi

Bakır katalizli askorbik asit oksidasyonunun reaksiyon hızı organik asit varlığında ve yokluğunda pH’ın 3.2’den 4.5’a yükselmesiyle arttı (Tablo 4.18). Ortamdaki Cu(II) konsantrasyonu arttıkça ve pH yükseldikçe monohidrojen askorbat (HA^-) miktarının artmasından dolayı reaksiyon hızı arttı. Organik asit varlığında da asetat tamponlu çözeltilerde pH artışıyla reaksiyon hızının arttığı gözlemlendi (Şekil 4.16).

Tablo 4.1: Organik asit yokluğunda, pH 4.5’da (I=0.1 M) 5.67×10^{-4} M askorbik asit oksidasyonunun verileri

[organik asit] (M)	[Cu ²⁺] (M)	t _{zaman} (dak.)	Abs	log C _{AA}	k (dak ⁻¹)	r ²
0	0,785x10 ⁻⁷	1	0,7955	-4,30	43,07x10 ⁻³	0,986
		5	0,5913	-4,43		
		10	0,4752	-4,53		
		16	0,4011	-4,60		
		20	0,3286	-4,69		
		27	0,2434	-4,82		
	1,57x10 ⁻⁷	1	0,7701	-4,32	52,74x10 ⁻³	0,988
		5	0,5432	-4,47		
		10	0,4173	-4,58		
		15	0,3355	-4,68		
		21	0,2481	-4,81		
		25	0,2067	-4,89		
	3,14x10 ⁻⁷	1	0,8052	-4,30	69,78x10 ⁻³	0,987
		5	0,4983	-4,51		
		10	0,3915	-4,61		
		15	0,2666	-4,78		
		20	0,2058	-4,89		
		24	0,1463	-5,04		
	4,71x10 ⁻⁷	1	0,7744	-4,32	91,20x10 ⁻³	0,992
		5	0,4605	-4,54		
		9	0,3124	-4,71		
		15	0,1987	-4,91		
		21	0,1242	-5,11		
		25	0,0766	-5,32		
6,28x10 ⁻⁷	1	0,7604	-4,32	106,17x10 ⁻³	0,979	
	5	0,3426	-4,67			
	10	0,2251	-4,85			
	15	0,1547	-5,01			
	18	0,1096	-5,16			
	23	0,0611	-5,42			

Tablo 4.2: 10^{-3} M sitrik asit varlığında, pH 4,5’da (I=0.1 M) 5.67×10^{-4} M askorbik asit oksidasyonunun verileri

[sitrik asit] (M)	[Cu ²⁺] (M)	t _{zaman} (dak.)	Abs	log C _{AA}	k (dak ⁻¹)	r ²
10^{-3}	$0,785 \times 10^{-7}$	1	0,8462	-4,28	$12,44 \times 10^{-3}$	0,974
		10	0,7234	-4,34		
		20	0,6839	-4,37		
		25	0,6382	-4,40		
		30	0,5747	-4,44		
		35	0,5464	-4,47		
	$1,57 \times 10^{-7}$	1	0,8466	-4,28	$14,97 \times 10^{-3}$	0,982
		10	0,6974	-4,36		
		20	0,6502	-4,39		
		25	0,5939	-4,43		
		30	0,5313	-4,48		
		40	0,4611	-4,54		
	$3,14 \times 10^{-7}$	1	0,8252	-4,29	$17,05 \times 10^{-3}$	0,994
		10	0,6909	-4,36		
		21	0,6012	-4,43		
		26	0,5464	-4,47		
		30	0,4955	-4,51		
		40	0,4211	-4,58		
	$4,71 \times 10^{-7}$	1	0,7764	-4,31	$20,96 \times 10^{-3}$	0,991
		10	0,6766	-4,37		
		20	0,5621	-4,45		
		24	0,4963	-4,51		
		30	0,4264	-4,57		
		41	0,3427	-4,67		
$6,28 \times 10^{-7}$	1	0,7956	-4,30	$26,48 \times 10^{-3}$	0,994	
	11	0,6444	-4,39			
	20	0,5009	-4,50			
	25	0,4216	-4,58			
	30	0,3654	-4,64			
	38	0,3099	-4,71			

Tablo 4.3: 10^{-3} M oksalik asit varlığında, pH 4.5'da (I=0.1 M) 5.67×10^{-4} M askorbik asit oksidasyonunun verileri

[oksalik asit] (M)	[Cu ²⁺] (M)	t _{zaman} (dak.)	Abs	log C _{AA}	k (dak ⁻¹)	r ²
10^{-3}	$0,785 \times 10^{-7}$	1	0,8652	-4,27	$14,74 \times 10^{-3}$	0,996
		10	0,7321	-4,34		
		19	0,6544	-4,39		
		25	0,5987	-4,43		
		30	0,5521	-4,46		
		41	0,4785	-4,52		
	$1,57 \times 10^{-7}$	1	0,8874	-4,26	$19,11 \times 10^{-3}$	0,957
		10	0,6629	-4,38		
		20	0,5436	-4,47		
		25	0,5079	-4,50		
		30	0,4633	-4,54		
		40	0,4185	-4,58		
	$3,14 \times 10^{-7}$	1	0,8052	-4,30	$23,95 \times 10^{-3}$	0,992
		10	0,6255	-4,41		
		20	0,5084	-4,50		
		25	0,4263	-4,57		
		30	0,3844	-4,62		
		38	0,3372	-4,68		
	$4,71 \times 10^{-7}$	1	0,8108	-4,30	$28,32 \times 10^{-3}$	0,995
		10	0,5798	-4,44		
		22	0,4417	-4,56		
		26	0,3822	-4,62		
		30	0,3394	-4,67		
		41	0,2561	-4,80		
$6,28 \times 10^{-7}$	1	0,7652	-4,32	$32,93 \times 10^{-3}$	0,994	
	11	0,5231	-4,49			
	20	0,4155	-4,59			
	25	0,3427	-4,67			
	30	0,2766	-4,76			
	38	0,2288	-4,84			

Tablo 4.4: 10^{-3} M malonik asit varlığında, pH 4.5’da (I=0.1 M) 5.67×10^{-4} M askorbik asit oksidasyonunun verileri

[malonik asit] (M)	[Cu ²⁺] (M)	t _{zaman} (dak.)	Abs	log C _{AA}	k (dak ⁻¹)	r ²
10^{-3}	$0,785 \times 10^{-7}$	1	0,8502	-4,27	$16,35 \times 10^{-3}$	0,990
		10	0,7025	-4,36		
		20	0,6132	-4,42		
		25	0,5782	-4,44		
		30	0,5033	-4,50		
		41	0,4391	-4,56		
	$1,57 \times 10^{-7}$	1	0,7968	-4,30	$21,42 \times 10^{-3}$	0,998
		10	0,6433	-4,40		
		20	0,5128	-4,49		
		25	0,4755	-4,53		
		30	0,4234	-4,58		
		40	0,3444	-4,67		
	$3,14 \times 10^{-7}$	1	0,8155	-4,29	$28,10 \times 10^{-3}$	0,993
		10	0,5984	-4,43		
		20	0,4866	-4,52		
		25	0,3913	-4,61		
		30	0,3464	-4,66		
		40	0,2719	-4,77		
	$4,71 \times 10^{-7}$	1	0,7699	-4,32	$33,16 \times 10^{-3}$	0,991
		10	0,5541	-4,46		
		18	0,4582	-4,54		
		25	0,3379	-4,68		
		30	0,2755	-4,76		
		37	0,2418	-4,82		
$6,28 \times 10^{-7}$	1	0,7823	-4,31	$37,31 \times 10^{-3}$	0,990	
	10	0,4871	-4,52			
	20	0,3566	-4,65			
	30	0,2336	-4,84			
	35	0,2044	-4,89			
	42	0,1685	-4,98			

Tablo 4.5: 10^{-3} M malik asit varlığında, pH 4.5’da (I=0.1 M) 5.67×10^{-4} M askorbik asit oksidasyonunun verileri

[malik asit] (M)	[Cu ²⁺] (M)	t _{zaman} (dak.)	Abs	log C _{AA}	k (dak ⁻¹)	r ²
10 ⁻³	0,785x10 ⁻⁷	1	0,8122	-4,29	14,97x10 ⁻³	0,994
		10	0,6855	-4,37		
		20	0,6024	-4,42		
		25	0,5712	-4,45		
		30	0,5121	-4,49		
		40	0,4468	-4,55		
	1,57x10 ⁻⁷	1	0,8054	-4,30	20,73x10 ⁻³	0,997
		10	0,6692	-4,38		
		20	0,5224	-4,49		
		25	0,4887	-4,52		
		30	0,4396	-4,56		
		40	0,3577	-4,65		
	3,14x10 ⁻⁷	1	0,7865	-4,31	27,18x10 ⁻³	0,985
		10	0,6183	-4,41		
		20	0,4413	-4,56		
		25	0,3846	-4,62		
		30	0,3351	-4,68		
		40	0,2862	-4,75		
	4,71x10 ⁻⁷	1	0,8025	-4,30	34,08x10 ⁻³	0,998
		10	0,5742	-4,45		
		20	0,4015	-4,60		
		25	0,3488	-4,66		
		30	0,2901	-4,74		
		35	0,2533	-4,80		
6,28x10 ⁻⁷	1	0,7958	-4,30	39,15x10 ⁻³	0,995	
	10	0,5123	-4,49			
	20	0,3505	-4,66			
	30	0,2414	-4,82			
	35	0,2144	-4,87			
	41	0,1555	-5,01			

Tablo 4.6: 10^{-3} M tartarik asit varlığında, pH 4.5’da (I=0.1 M) 5.67×10^{-4} M askorbik asit oksidasyonunun verileri

[tartarik asit] (M)	[Cu ²⁺] (M)	t _{zaman} (dak.)	Abs	log C _{AA}	k (dak ⁻¹)	r ²
10 ⁻³	0,785x10 ⁻⁷	1	0,7752	-4,31	19,11x10 ⁻³	0,991
		10	0,6251	-4,41		
		20	0,5332	-4,48		
		25	0,5022	-4,50		
		30	0,4423	-4,56		
		35	0,3925	-4,61		
	1,57x10 ⁻⁷	1	0,7964	-4,30	24,87x10 ⁻³	0,985
		10	0,5762	-4,44		
		17	0,4823	-4,52		
		25	0,4138	-4,59		
		32	0,3569	-4,65		
		36	0,3214	-4,70		
	3,14x10 ⁻⁷	1	0,7799	-4,31	32,93x10 ⁻³	0,987
		8	0,5516	-4,46		
		20	0,4025	-4,60		
		25	0,3541	-4,65		
		30	0,2982	-4,73		
		35	0,2347	-4,83		
	4,71x10 ⁻⁷	1	0,7716	-4,32	45,60x10 ⁻³	0,994
		10	0,4753	-4,53		
		15	0,3611	-4,65		
		20	0,3086	-4,71		
		25	0,2451	-4,81		
		35	0,1595	-5,00		
6,28x10 ⁻⁷	1	0,7801	-4,31	55,04x10 ⁻³	0,988	
	10	0,4188	-4,58			
	15	0,3047	-4,72			
	20	0,2563	-4,80			
	25	0,1938	-4,92			
	30	0,1541	-5,02			

Tablo 4.7: 10^{-3} M fumarik asit varlığında, pH 4.5’da (I=0.1 M) 5.67×10^{-4} M askorbik asit oksidasyonunun verileri

[fumarik asit] (M)	[Cu ²⁺] (M)	t _{zaman} (dak.)	Abs	log C _{AA}	k (dak ⁻¹)	r ²
10 ⁻³	0,785x10 ⁻⁷	1	0,7859	-4,31	22,34x10 ⁻³	0,998
		9	0,6361	-4,40		
		20	0,5017	-4,50		
		24	0,4666	-4,54		
		30	0,4047	-4,60		
		34	0,3711	-4,63		
	1,57x10 ⁻⁷	1	0,7765	-4,31	27,41x10 ⁻³	0,990
		10	0,5614	-4,45		
		19	0,432	-4,57		
		25	0,3753	-4,63		
		31	0,3321	-4,68		
		35	0,2985	-4,73		
	3,14x10 ⁻⁷	1	0,7951	-4,30	40,07x10 ⁻³	0,992
		10	0,5073	-4,50		
		20	0,3799	-4,62		
		25	0,2902	-4,74		
		30	0,2533	-4,80		
		36	0,1847	-4,94		
	4,71x10 ⁻⁷	1	0,7639	-4,32	52,97x10 ⁻³	0,999
		10	0,4576	-4,54		
		15	0,3614	-4,65		
		20	0,2883	-4,74		
		25	0,2113	-4,88		
		35	0,1245	-5,11		
6,28x10 ⁻⁷	1	0,7581	-4,32	65,87x10 ⁻³	0,995	
	10	0,4019	-4,60			
	15	0,3222	-4,70			
	18	0,2455	-4,81			
	24	0,1743	-4,96			
	28	0,1231	-5,11			

Tablo 4.8 : Askorbik asidin pH 4.5'ta Cu (II)-organik asit katalizli oksidasyonunun spesifik hız sabitleri (K)

	[Organik Asit](mM)	$K \pm S_k$ ($M^{-1}.dak.^{-1}$)
Sitrik Asit	1	$(2.42 \pm 0.16) \times 10^4$ ($r^2=0.9827$)
Oksalik Asit		$(3.19 \pm 0.14) \times 10^4$ ($r^2=0.9922$)
Malonik Asit		$(3.74 \pm 0.23) \times 10^4$ ($r^2=0.9848$)
Malik Asit		$(4.32 \pm 0.20) \times 10^4$ ($r^2=0.9913$)
Tartarik Asit		$(6.56 \pm 0.17) \times 10^4$ ($r^2=0.9972$)
Fumarik Asit		$(7.99 \pm 0.09) \times 10^4$ ($r^2=0.9995$)
pH=4.5 Cu(II) (organik asitsiz) K ($M^{-1}.dak^{-1}$)= $(11.64 \pm 0,25) \times 10^4$ ($r^2=0,9982$)		
S_k = K değerinin standart sapması, r^2 = regresyon katsayısı		

Tablo 4.9: pH 4.5'da askorbik asidin organik asit varlığında Cu(II)-katalizli otooksidasyonunun inhibisyon yüzdeleri, I (%)

	[Organik Asit](mM)	I(%)
Sitrik Asit	1	79,2
Oksalik Asit		72,6
Malonik Asit		67,9
Malik Asit		62,9
Tartarik Asit		43,6
Fumarik Asit		31,4

Tablo 4.10: pH 4.5 'da askorbik asidin organik asit varlığında Cu(II)-katalizli otooksidasyonunun spesifik inhibisyon yüzdeleri (I_s)

	[Organik Asit](mM)	I_s
Sitrik Asit	1	7.92×10^4
Oksalik Asit		7.26×10^4
Malonik Asit		$6,79 \times 10^4$
Malik Asit		$6,29 \times 10^4$
Tartarik Asit		$4,36 \times 10^4$
Fumarik Asit		$3,14 \times 10^4$

Tablo 4.11: Organik asit yokluğunda, pH 3.2'de 5.67×10^{-4} M askorbik asit oksidasyonunun verileri

[organik asit] (M)	[Cu ²⁺] (M)	t _{zaman} (dak.)	Abs	log C _{AA}	k (dak ⁻¹)	r ²
0	0.785x10 ⁻⁷	1	0.6932	-4.36	46.98x10 ⁻³	0.986
		10	0.5475	-4.47		
		20	0.2917	-4.74		
		30	0.1694	-4.98		
		40	0.1055	-5.18		
		50	0.0814	-5.29		
	1.57x10 ⁻⁷	1	0.8578	-4.27	70.47x10 ⁻³	0.998
		10	0.411	-4.59		
		20	0.2105	-4.88		
		25	0.1441	-5.05		
		30	0.1077	-5.17		
		35	0.0766	-5.32		
	3.14x10 ⁻⁷	1	0.6519	-4.39	97.65x10 ⁻³	0.97
		10	0.1938	-4.92		
		15	0.1217	-5.12		
		20	0.0883	-5.26		
		25	0.0612	-5.42		
	4.71x10 ⁻⁷	1	0.6385	-4.4	118.14x10 ⁻³	0.99
		5	0.3399	-4.67		
		10	0.1792	-4.95		
		15	0.1068	-5.18		
		20	0.067	-5.38		
	6.28x10 ⁻⁷	1	0.635	-4.4	171.11x10 ⁻³	0.958
		5	0.195	-4.91		
10		0.0746	-5.33			
15		0.0488	-5.52			
18		0.0301	-5.73			

Tablo 4.12: 10^{-3} M oksalik asit varlığında, pH 3.2'de 5.67×10^{-4} M askorbik asit oksidasyonunun verileri

[oksalik asit] (M)	[Cu ²⁺] (M)	t _{zaman} (dak.)	Abs	log C _{AA}	k (dak ⁻¹)	r ²
10 ⁻³	0.785x10 ⁻⁷	1	0.9201	-4.24	7.14x10 ⁻³	0.991
		10	0.8636	-4.27		
		15	0.8198	-4.29		
		20	0.7889	-4.31		
		25	0.7682	-4.32		
		30	0.7515	-4.33		
		38	0.702	-4.36		
	1.57x10 ⁻⁷	1	0.8878	-4.26	10.59x10 ⁻³	0.996
		10	0.8122	-4.29		
		15	0.7764	-4.31		
		20	0.7312	-4.31		
		25	0.6801	-4.37		
		30	0.6611	-4.38		
		40	0.5919	-4.43		
	3.14x10 ⁻⁷	1	0.7823	-4.31	16.12x10 ⁻³	0.994
		10	0.7044	-4.36		
		15	0.6472	-4.39		
		20	0.5988	-4.43		
		25	0.5497	-4.46		
		30	0.5061	-4.50		
		40	0.4212	-4.58		
	4.71x10 ⁻⁷	1	0.8541	-4.27	21.65x10 ⁻³	0.993
		10	0.671	-4.38		
		15	0.6134	-4.42		
		20	0.5376	-4.47		
		25	0.4785	-4.52		
		30	0.4396	-4.56		
		40	0.3674	-4.64		
6.28x10 ⁻⁷	1	0.8244	-4.29	25.1x10 ⁻³	0.994	
	10	0.6274	-4.41			
	15	0.5737	-4.45			
	20	0.4893	-4.51			
	25	0.4482	-4.55			
	30	0.3941	-4.61			

Tablo 4.13 : 10^{-3} M malik asit varlığında, pH 3.2'de 5.67×10^{-4} M askorbik asit oksidasyonunun verileri

[malik asit] (M)	[Cu ²⁺] (M)	t _{zaman} (dak.)	Abs	log C _{AA}	k (dak ⁻¹)	r ²
10^{-3}	0.785×10^{-7}	1	0.7113	-4.35	7.83×10^{-3}	0.915
		10	0.6229	-4.41		
		21	0.6077	-4.42		
		30	0.5868	-4.44		
		39	0.5106	-4.5		
	1.57×10^{-7}	1	0.7611	-4.32	32.24×10^{-3}	0.999
		10	0.5842	-4.44		
		20	0.4594	-4.54		
		25	0.3573	-4.65		
		30	0.3016	-4.72		
		35	0.2542	-4.8		
	3.14×10^{-7}	1	0.7334	-4.34	39.15×10^{-3}	0.991
		11	0.5406	-4.47		
		20	0.3601	-4.65		
		25	0.3205	-4.7		
		30	0.2488	-4.81		
		35	0.1923	-4.92		
	4.71×10^{-7}	1	0.7301	-4.34	64.25×10^{-3}	0.972
		10	0.4423	-4.56		
		20	0.2616	-4.79		
		25	0.2042	-4.89		
		30	0.1266	-5.1		
		35	0.0724	-5.34		
	6.28×10^{-7}	1	0.7477	-4.33	84.98×10^{-3}	0.996
11		0.3701	-4.64			
20		0.1726	-4.97			
30		0.0757	-5.32			
35		0.0439	-5.56			
40		0.0271	-5.77			

Tablo 4.14: 10^{-3} M malonik asit varlığında, pH 3.2’de 5.67×10^{-4} M askorbik asit oksidasyonunun verileri

[malonik asit] (M)	[Cu ²⁺] (M)	t _{zaman} (dak.)	Abs	log C _{AA}	k (dak ⁻¹)	r ²
10^{-3}	0.785×10^{-7}	1	0.8261	-4.29	15.2×10^{-3}	1.000
		10	0.7216	-4.35		
		20	0.6132	-4.42		
		30	0.5276	-4.48		
		40	0.4588	-4.54		
		50	0.3941	-4.61		
	1.57×10^{-7}	1	0.8795	-4.26	21.65×10^{-3}	0.996
		10	0.6874	-4.37		
		20	0.5466	-4.47		
		30	0.4652	-4.54		
		40	0.3612	-4.65		
		50	0.2977	-4.73		
	3.14×10^{-7}	1	0.8012	-4.30	30.86×10^{-3}	0.989
		10	0.5913	-4.43		
		20	0.4596	-4.54		
		30	0.3631	-4.64		
		40	0.2478	-4.81		
		45	0.195	-4.91		
	4.71×10^{-7}	1	0.7901	-4.31	39.38×10^{-3}	0.994
		10	0.5123	-4.49		
		20	0.3465	-4.66		
		30	0.2614	-4.79		
		40	0.15344	-5.02		
		45	0.1384	-5.06		
6.28×10^{-7}	1	0.7269	-4.34	52.28×10^{-3}	0.995	
	10	0.4611	-4.54			
	20	0.2574	-4.79			
	30	0.1484	-5.03			
	40	0.1041	-5.19			
	44	0.0723	-5.34			

Tablo 4.15: 10^{-3} M fumarik asit varlığında, pH 3.2’de 5.67×10^{-4} M askorbik asit oksidasyonunun verileri

[fumarik asit] (M)	[Cu ²⁺] (M)	t _{zaman} (dak.)	Abs	log C _{AA}	k (dak ⁻¹)	r ²
10^{-3}	0.785×10^{-7}	1	0.8184	-4.29	11.75×10^{-3}	0.985
		10	0.7079	-4.35		
		20	0.6473	-4.39		
		30	0.5929	-4.43		
		40	0.5233	-4.49		
		45	0.4682	-4.53		
	1.57×10^{-7}	1	0.8643	-4.27	15.89×10^{-3}	0.962
		10	0.6395	-4.4		
		22	0.5984	-4.43		
		31	0.4928	-4.51		
		40	0.4497	-4.55		
		46	0.3931	-4.61		
	3.14×10^{-7}	1	0.8061	-4.3	21.19×10^{-3}	0.988
		9	0.6081	-4.42		
		20	0.5133	-4.49		
		30	0.4294	-4.57		
		41	0.3244	-4.69		
		44	0.3129	-4.71		
	4.71×10^{-7}	1	0.7734	-4.32	28.56×10^{-3}	0.996
		10	0.5761	-4.44		
		20	0.4652	-4.54		
		31	0.3201	-4.7		
		40	0.2634	-4.78		
		45	0.2133	-4.88		
6.28×10^{-7}	1	0.7333	-4.34	33.16×10^{-3}	0.984	
	10	0.5014	-4.5			
	20	0.4286	-4.57			
	30	0.2748	-4.77			
	39	0.2011	-4.9			

Tablo 4.16: 10^{-3} M sitrik asit varlığında, pH 3.2'de 5.67×10^{-4} M askorbik asit oksidasyonunun verileri

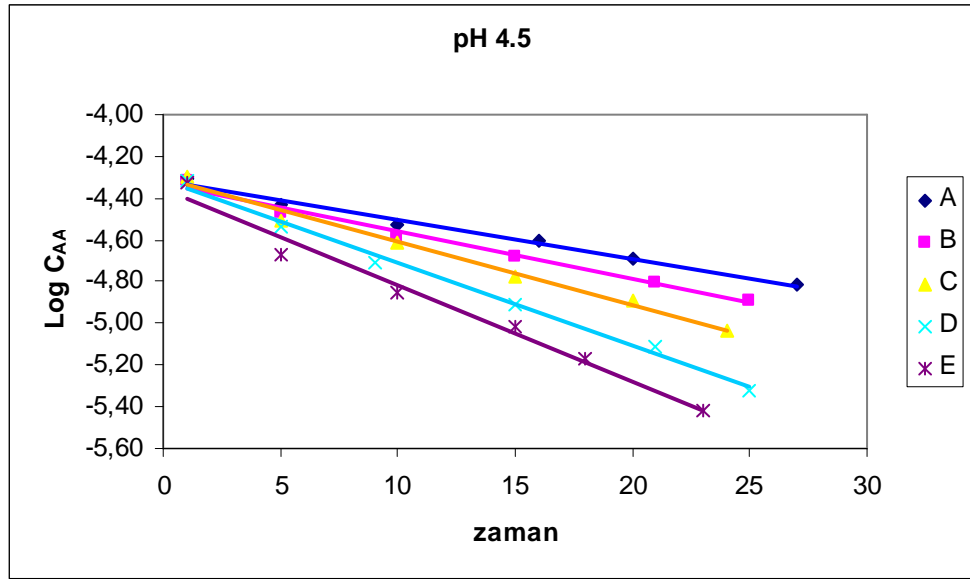
[sitrik asit] (M)	[Cu ²⁺] (M)	t _{zaman} (dak.)	Abs	log C _{AA}	k (dak ⁻¹)	r ²
10^{-3}	0.785×10^{-7}	1	0.6928	-4.36	6.91×10^{-3}	0.994
		10	0.6635	-4.38		
		20	0.6111	-4.42		
		30	0.5816	-4.44		
		38	0.5419	-4.47		
		45	0.5184	-4.49		
	1.57×10^{-7}	1	0.6731	-4.38	10.59×10^{-3}	0.946
		10	0.6251	-4.41		
		20	0.5872	-4.44		
		25	0.5337	-4.48		
		30	0.4876	-4.52		
	3.14×10^{-7}	1	0.6567	-4.39	26.71×10^{-3}	0.968
		10	0.5767	-4.44		
		15	0.4522	-4.55		
		20	0.4085	-4.59		
		25	0.3701	-4.64		
		28	0.3199	-4.70		
	4.71×10^{-7}	1	0.6927	-4.36	42.84×10^{-3}	0.998
		5	0.5926	-4.43		
		10	0.4877	-4.52		
		15	0.3748	-4.63		
		18	0.3351	-4.68		
		25	0.2556	-4.80		
	6.28×10^{-7}	1	0.6403	-4.40	60.8×10^{-3}	0.981
5		0.5021	-4.50			
10		0.4024	-4.60			
15		0.3098	-4.71			
20		0.1854	-4.94			
25		0.1564	-5.01			

Tablo 4.17 : 10^{-3} M tartarik asit varlığında, pH 3.2’de 5.67×10^{-4} M askorbik asit oksidasyonunun verileri

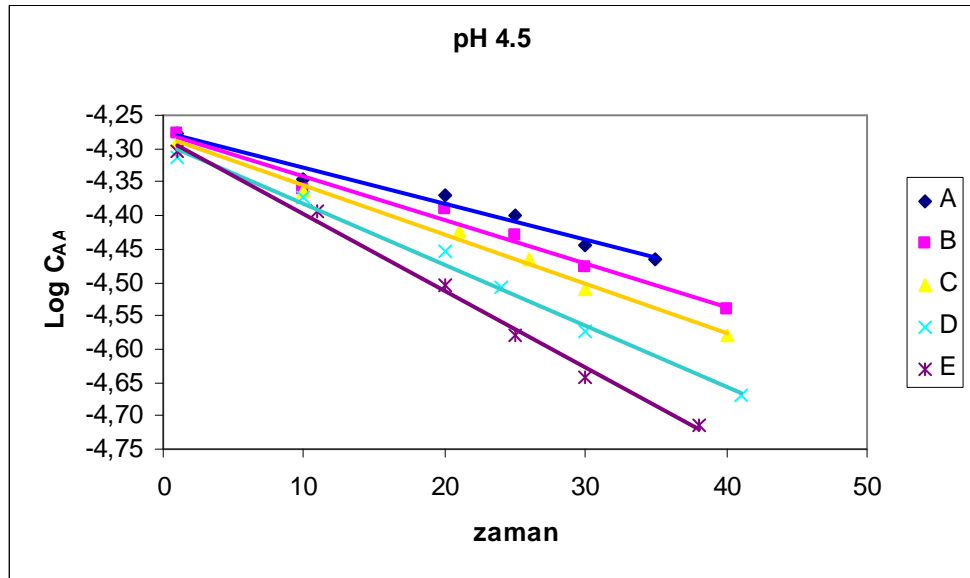
[tartarik asit] (M)	[Cu ²⁺] (M)	t _{zaman} (dak.)	Abs	log C _{AA}	k (dak ⁻¹)	r ²
10^{-3}	0.785×10^{-7}	1	0.7442	-4.33	9.44×10^{-3}	0.991
		10	0.6861	-4.37		
		20	0.6243	-4.41		
		30	0.5763	-4.44		
		40	0.5306	-4.48		
		50	0.4601	-4.54		
	1.57×10^{-7}	1	0.7124	-4.35	13.82×10^{-3}	0.984
		10	0.6611	-4.38		
		20	0.5973	-4.43		
		30	0.5027	-4.50		
		40	0.4182	-4.58		
		50	0.3723	-4.63		
	3.14×10^{-7}	1	0.6882	-4.37	17.27×10^{-3}	0.986
		10	0.6106	-4.42		
		20	0.5493	-4.46		
		30	0.4301	-4.57		
		40	0.3516	-4.66		
		50	0.3082	-4.72		
	4.71×10^{-7}	1	0.6991	-4.36	31.55×10^{-3}	0.983
		10	0.5117	-4.50		
		20	0.4003	-4.60		
		30	0.3255	-4.69		
		40	0.2014	-4.90		
		45	0.1666	-4.98		
6.28×10^{-7}	1	0.6704	-4.38	54.12×10^{-3}	0.999	
	10	0.4078	-4.59			
	20	0.2254	-4.85			
	30	0.1339	-5.08			
	40	0.0811	-5.30			
	45	0.0615	-5.42			

Tablo 4.18: Farklı pH değerlerinde 5.67×10^{-4} M askorbik asidin oksidasyonunun verileri

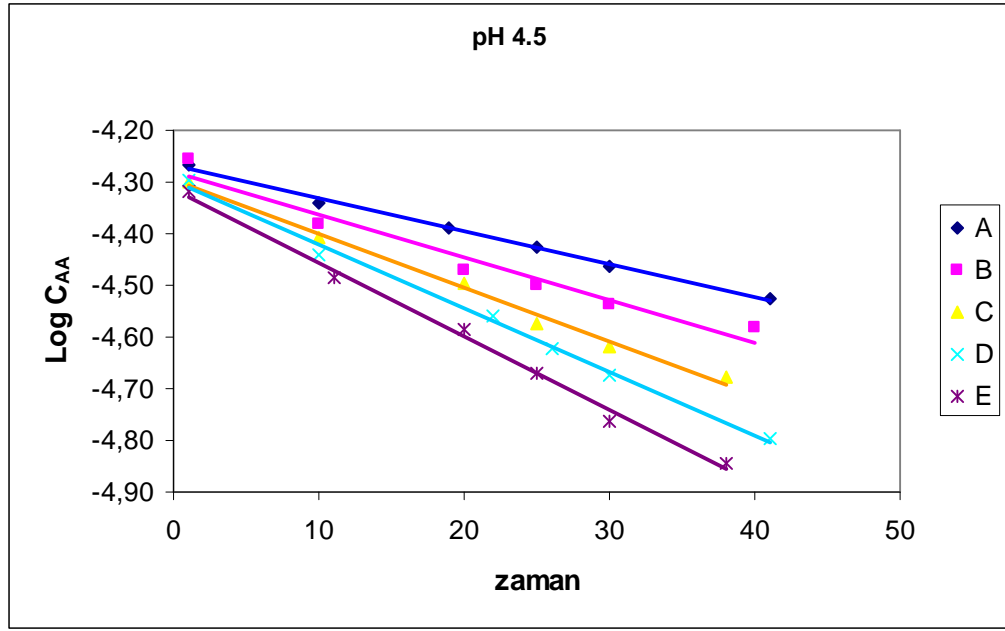
	t_{zaman} (dak.)	Abs	$\log C_{AA}$	k (dak ⁻¹)	r^2
pH 3.2	1	0.7988	-4.30	2.99×10^{-3}	0.989
	10	0.7834	-4.31		
	15	0.7699	-4.32		
	20	0.7601	-4.32		
	25	0.7403	-4.33		
	30	0.7333	-4.34		
	40	0.7131	-4.35		
pH 4.5	1	0.8069	-4.30	5.07×10^{-3}	0.987
	10	0.7796	-4.31		
	15	0.7512	-4.33		
	20	0.7411	-4.33		
	25	0.7198	-4.35		
	30	0.6917	-4.36		
	40	0.6704	-4.37		



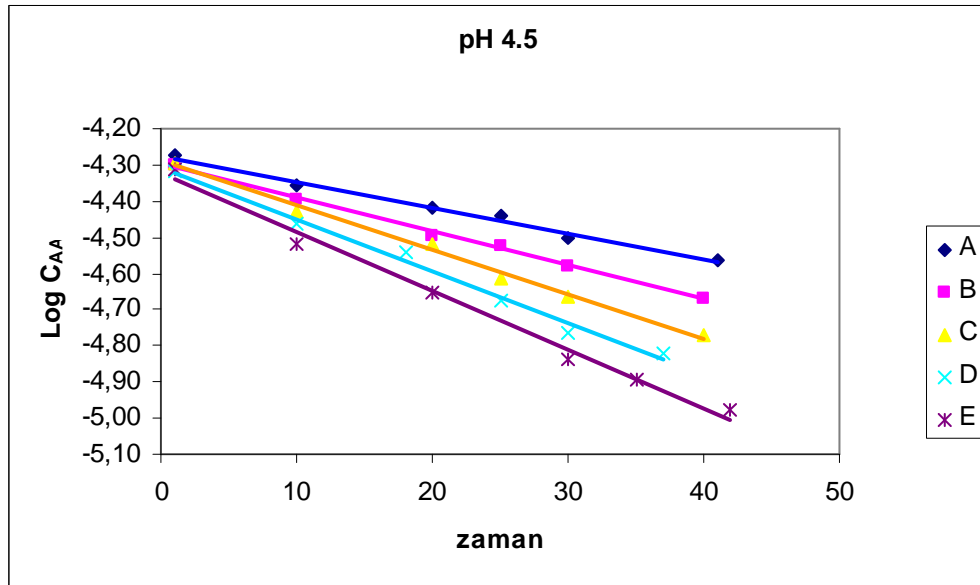
Şekil 4.1: Organik asit yokluğunda, farklı Cu(II) miktarları [(A: 0.785, B: 1.57, C: 3.14, D: 4.71, E: 6.28) $\times 10^{-7}$ M] varlığında pH 4.5 (I=0.1 M)'da askorbik asit oksidasyonu için elde edilen kinetik veriler



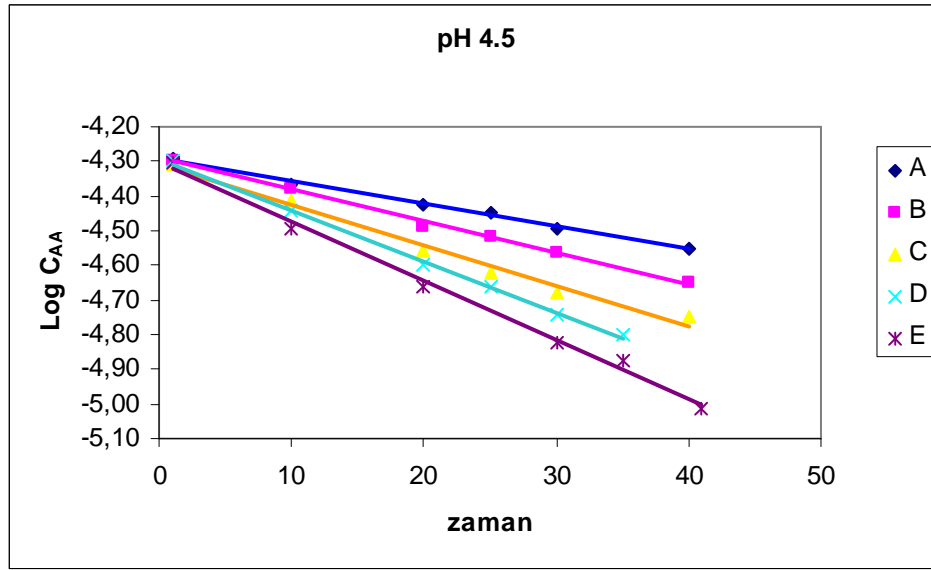
Şekil 4.2: Sitrik asit (10^{-3} M) ve farklı Cu(II) miktarları [(A: 0.785, B: 1.57, C: 3.14, D: 4.71, E: 6.28) $\times 10^{-7}$ M] varlığında pH 4.5 (I=0.1 M)'da askorbik asit oksidasyonu için elde edilen kinetik veriler



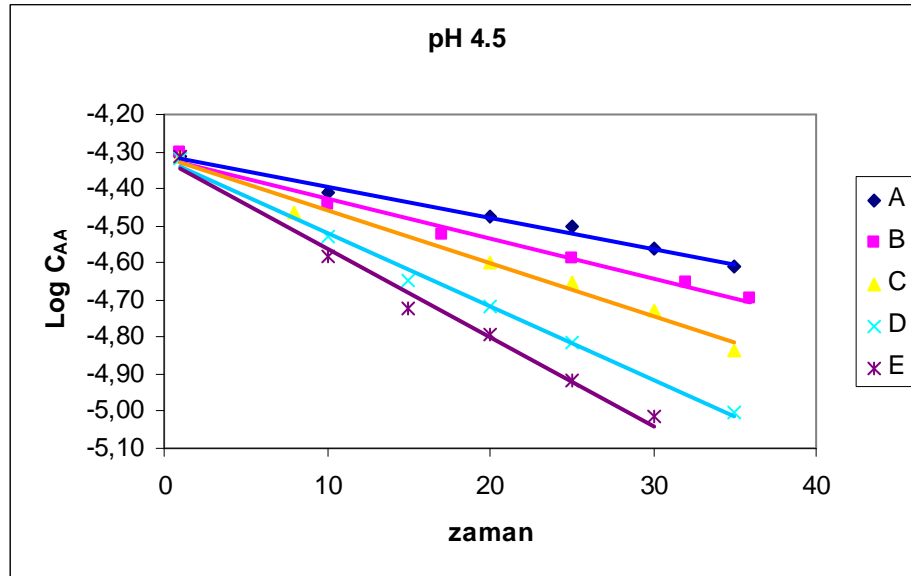
Şekil 4.3: Oksalik asit (10^{-3} M) ve farklı Cu(II) miktarları [(A: 0.785, B: 1.57, C: 3.14, D: 4.71, E: 6.28) $\times 10^{-7}$ M] varlığında pH 4.5(I=0.1 M)'da askorbik asit oksidasyonu için elde edilen kinetik veriler



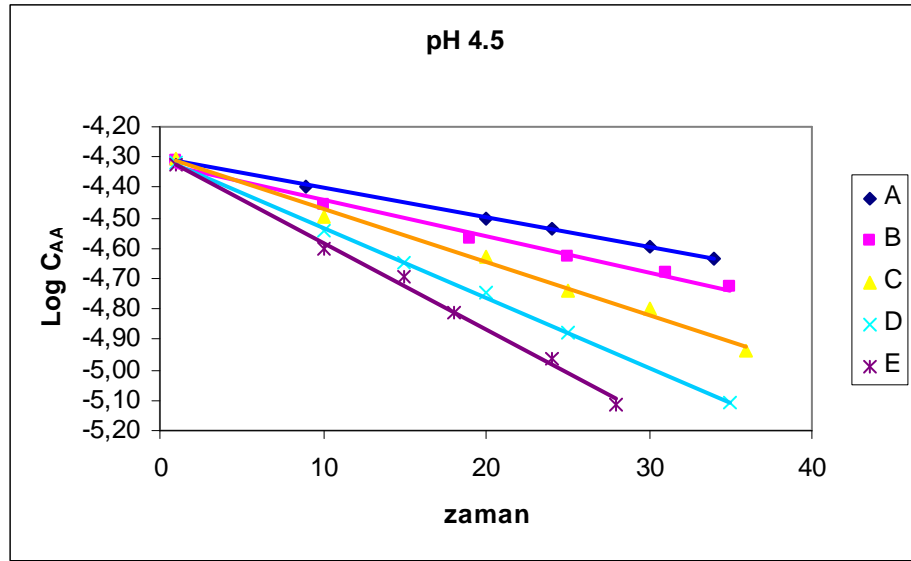
Şekil 4.4: Malonik asit (10^{-3} M) ve farklı Cu(II) miktarları [(A: 0.785, B: 1.57, C: 3.14, D: 4.71, E: 6.28) $\times 10^{-7}$ M] varlığında pH 4.5(I=0.1 M)'da askorbik asit oksidasyonu için elde edilen kinetik veriler



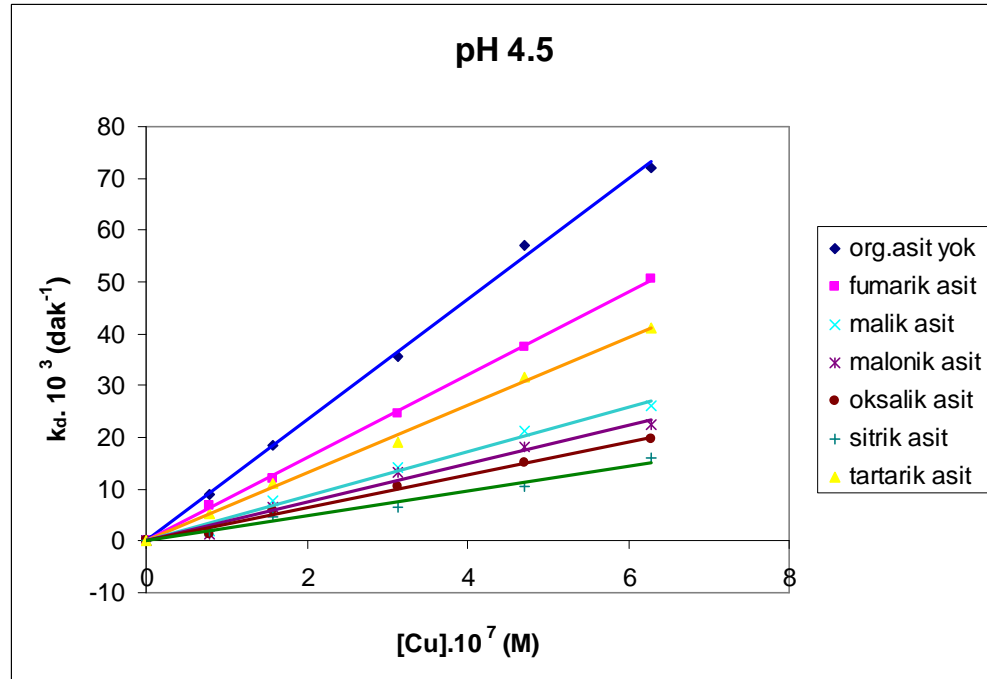
Şekil 4.5: Malik asit (10^{-3} M) ve farklı Cu(II) miktarları [(A: 0.785, B: 1.57, C: 3.14, D: 4.71, E: 6.28×10^{-7} M) varlığında pH 4.5(I=0.1 M)'da askorbik asit oksidasyonu için elde edilen kinetik veriler



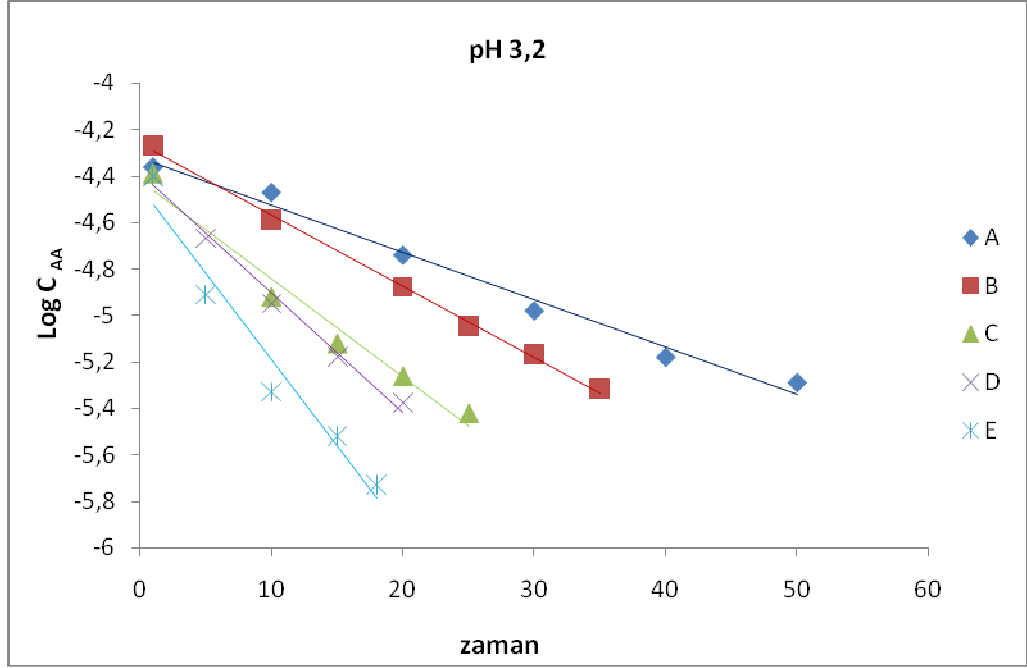
Şekil 4.6: Tartarik asit (10^{-3} M) ve farklı Cu(II) miktarları [(A: 0.785, B: 1.57, C: 3.14, D: 4.71, E: 6.28×10^{-7} M) varlığında pH 4.5(I=0.1 M)'da askorbik asit oksidasyonu için elde edilen kinetik veriler



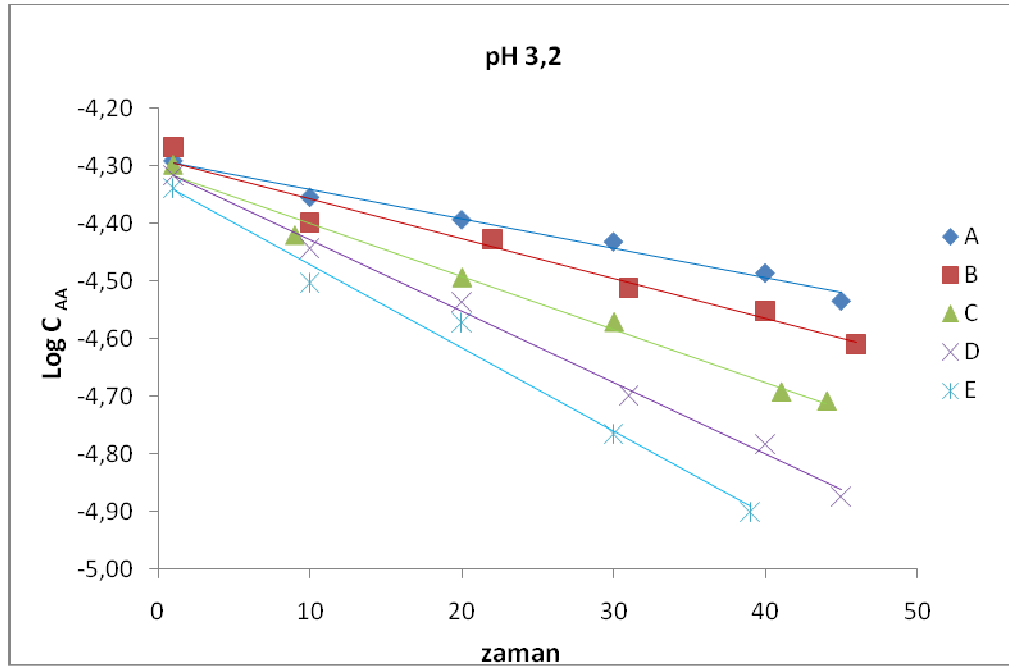
Şekil 4.7: Fumarik asit (10^{-3} M) ve farklı Cu(II) miktarları [(A: 0.785, B: 1.57, C: 3.14, D: 4.71, E: 6.28) $\times 10^{-7}$ M] varlığında pH 4.5 ($I=0.1$ M)'da askorbik asit oksidasyonu için elde edilen kinetik veriler



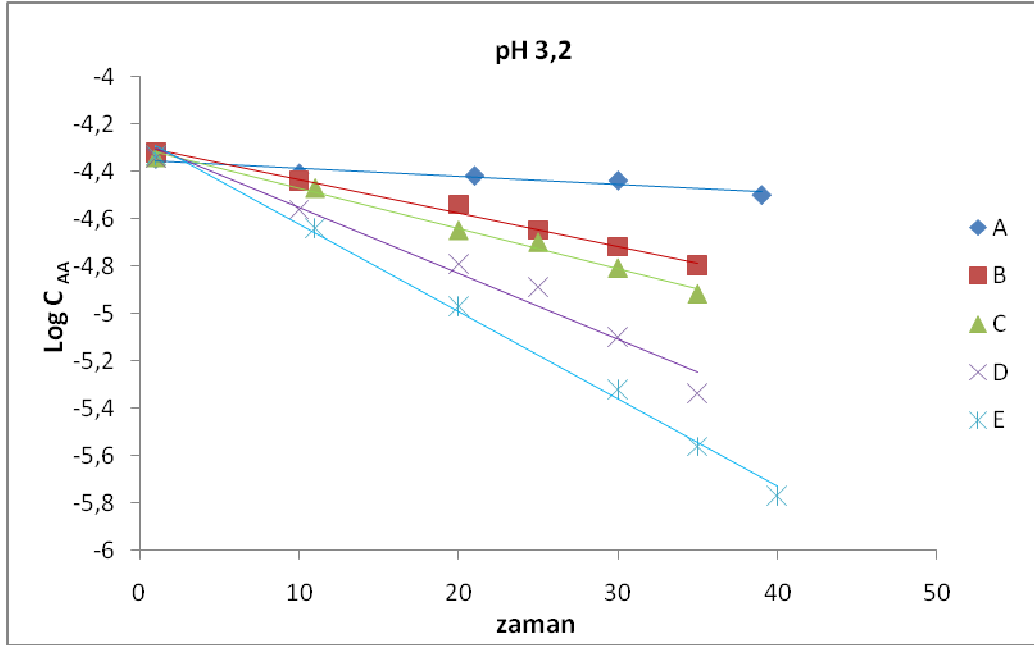
Şekil 4.8: Asetat tamponlu 10^{-3} M organik asit çözeltilerinde Cu(II) iyonunun askorbik asit oksidasyonu üzerine katalitik etkisi



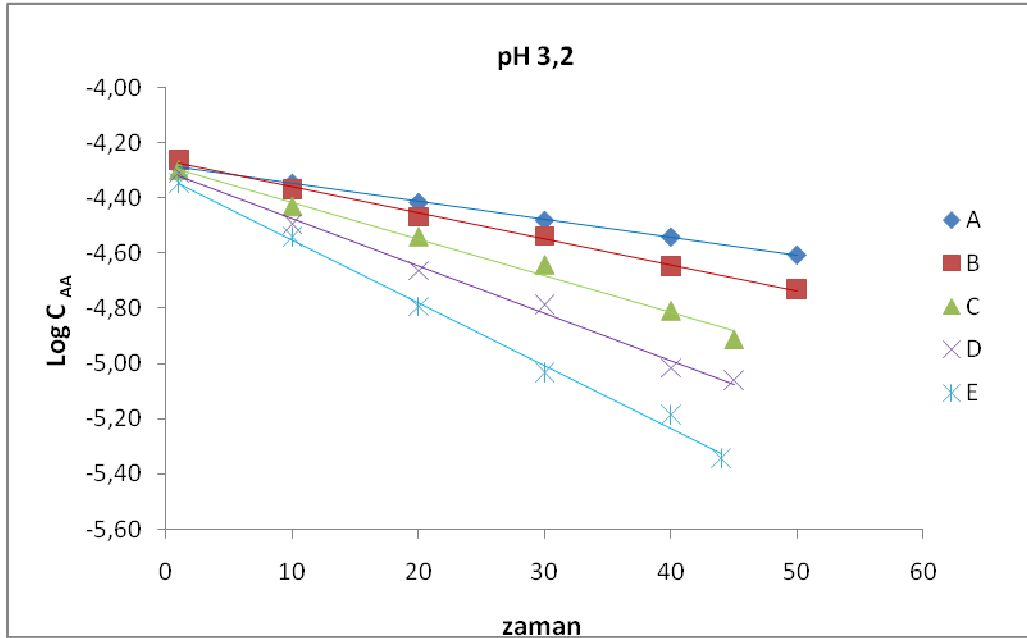
Şekil 4.9: Organik asit yokluğunda, farklı Cu (II) miktarları[(A: 0.785, B:1.57, C:3.14, D: 4.71, E: 6.28) $\times 10^{-7}$ M] varlığında pH 3.2'de askorbik asit oksidasyonu için elde edilen kinetik veriler



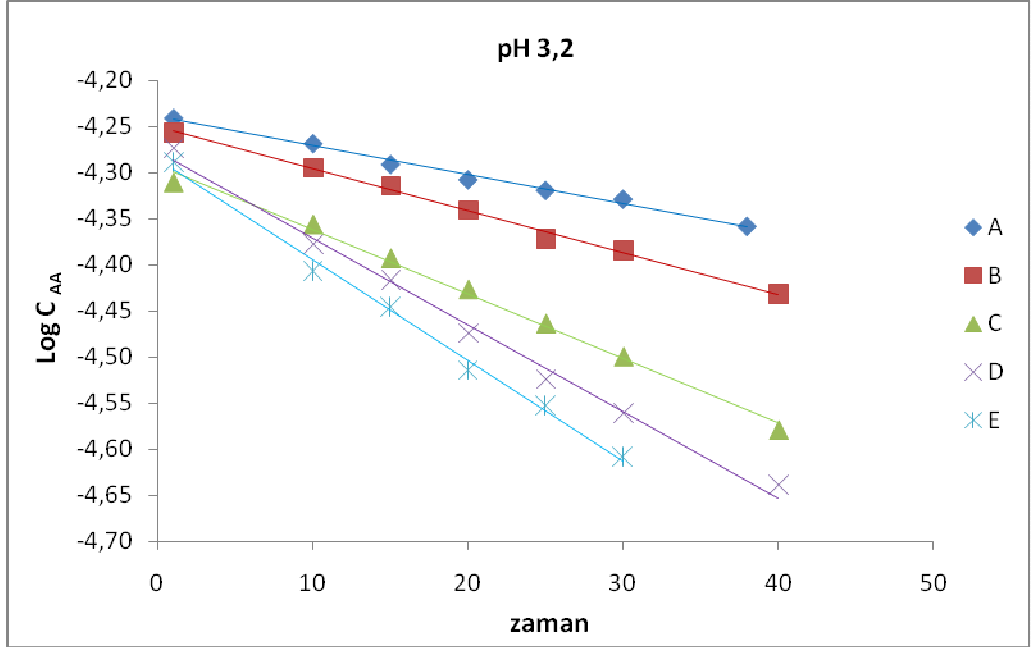
Şekil 4.10: Fumarik asit (10^{-3} M) ve farklı Cu (II) miktarları[(A: 0.785, B:1.57, C:3.14, D: 4.71, E: 6.28) $\times 10^{-7}$ M] varlığında pH 3.2'de askorbik asit oksidasyonu için elde edilen kinetik veriler



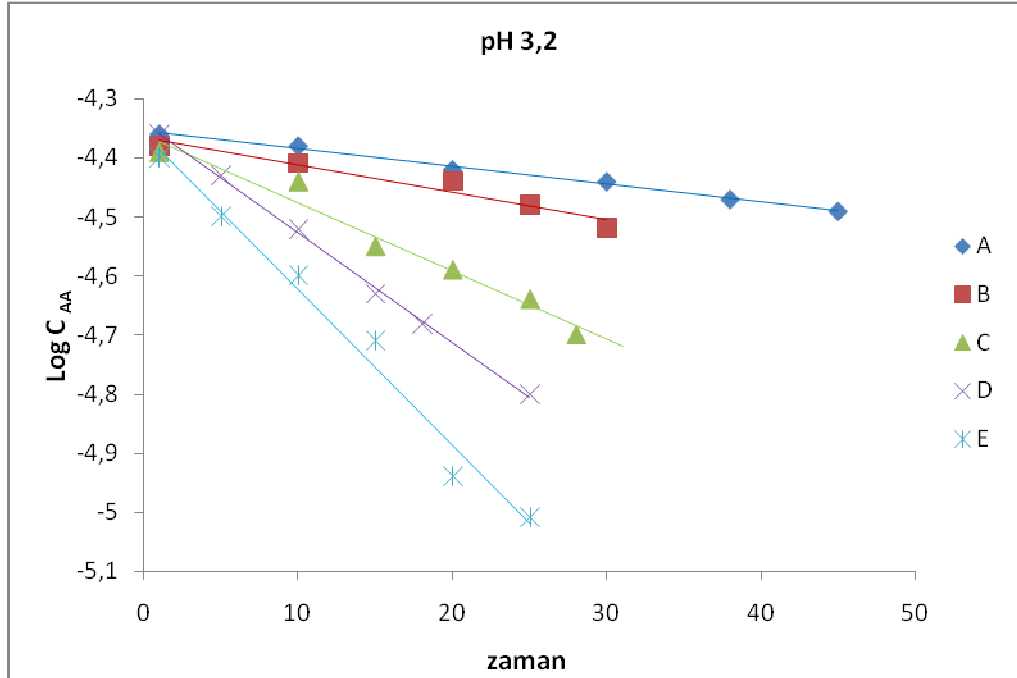
Şekil 4.11: Malik asit (10^{-3} M) ve farklı Cu (II) miktarları[(A: 0.785, B:1.57, C:3.14, D: 4.71, E: 6.28) $\times 10^{-7}$ M] varlığında pH 3.2'de askorbik asit oksidasyonu için elde edilen kinetik veriler



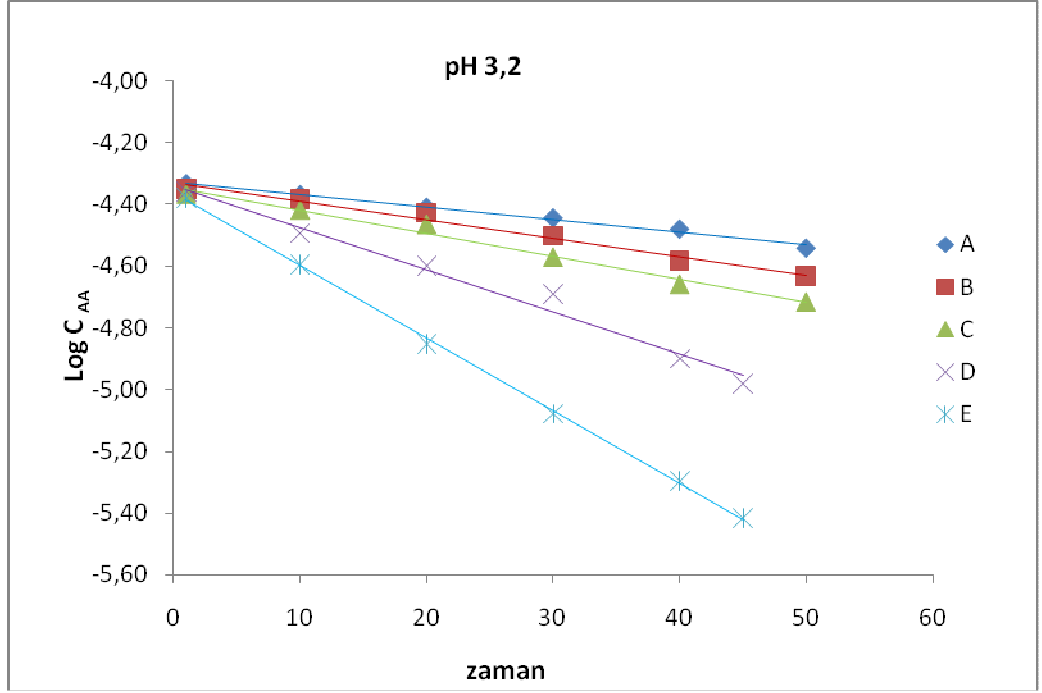
Şekil 4.12: Malonik asit (10^{-3} M) ve farklı Cu (II) miktarları[(A: 0.785, B:1.57, C:3.14, D: 4.71, E: 6.28) $\times 10^{-7}$ M] varlığında pH 3.2'de askorbik asit oksidasyonu için elde edilen kinetik veriler



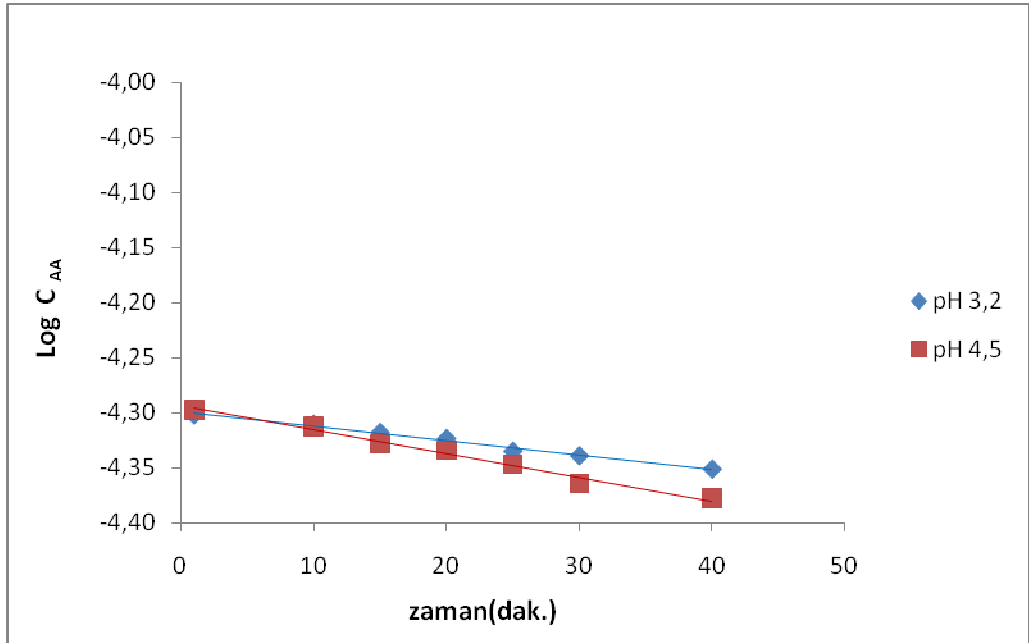
Şekil 4.13: Oksalik asit (10^{-3} M) ve farklı Cu (II) miktarları[(A: 0.785, B:1.57, C:3.14, D: 4.71, E: 6.28) $\times 10^{-7}$ M] varlığında pH 3.2'de askorbik asit oksidasyonu için elde edilen kinetik veriler



Şekil 4.14: Sitrik asit (10^{-3} M) ve farklı Cu (II) miktarları[(A: 0.785, B:1.57, C:3.14, D: 4.71, E: 6.28) $\times 10^{-7}$ M] varlığında pH 3.2'de askorbik asit oksidasyonu için elde edilen kinetik veriler



Şekil 4.15: Tartarik asit (10^{-3} M) ve farklı Cu (II) miktarları [(A: 0.785, B:1.57, C:3.14, D: 4.71, E: 6.28) $\times 10^{-7}$ M] varlığında pH 3.2’de askorbik asit oksidasyonu için elde edilen kinetik veriler



Şekil 4.16: Farklı pH değerlerinde askorbik asit oksidasyonu için elde edilen kinetik veriler

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Çeşitli pH değerlerinde (3.2-4.5) bakır iyonlarının katalizör olarak kullanıldığı oksidasyonun kinetik eşitliği, AA'ya bağlı olarak birinci mertebeden bulundu. Verilen bir pH'daki AA oksidasyon hız sabitleri, sabit bir organik asit düzeyinde Cu(II) konsantrasyonunun artmasıyla arttı. Kinetik işlemlerde aktivite katsayısını sabit tutmak amacıyla iyonik şiddet, $I=0.1$ M olacak şekilde KNO_3 ilave edilen pH 4.5'deki çalışmaların daha kararlı olduğu görüldü. AA otooksidasyonu üzerine organik asit ve bakır(II) konsantrasyonunun etkisi, monohidrojen askorbat ve metal iyonu-organik asit kelatı arasında üçlü bir geçiş kompleksini içeren bir mekanizma ile açıklanabilir. Khan ve Martell, AA oksidasyonunda bakır kelatlarının stabilitesinin, onların katalitik aktivitesiyle doğrusal ilişkili olduğunu ifade etmiştir (Khan ve Martell, 1967a). Yani metal katalizli oksidasyonun yavaş basamağında HA-Cu(II)-L üçlü kompleksinin dissosiyasyonu ve Cu(II)L'nin stabilitesi artarken CuL'nin, HA^- (hidrojen askorbat) ile bir ligand karışımı oluşturma meyili azalır.

Organik asitlerin AA'ın Cu katalizli oksidasyonunu engelleyici etkileri, yani I_s spesifik inhibisyonları, pH 4.5'da sitrik>oksalik>malonik>malik>tartarik>fumarik asit olarak bulunmuştur. Yüzde inhibisyon, I (%), şöyle tanımlanır.

$$I (\%) = 100 (K_{Cu(yalnız)} - K_{(kompleks)}) / K_{Cu(yalnız)}$$

Örneğin, 1.0×10^{-3} M sitrik asit için pH 4.5'da, $K_{Cu(yalnız)} = 11.64 \times 10^4$ olarak; $I (\%) = 79.2$ hesaplanmıştır (Tablo 4.9).

Spesifik inhibisyon (I_s) 'birim organik asit konsantrasyonu başına ortalama inhibisyon yüzdesi' olarak tanımlanır (IMER, 2008), yani; $I_s = I (\%) / C_{H_2L}$ (Tablo 4.10).

Sonuç olarak, AA'in katalitik otooksidasyonunun kararlı Cu – organik asit komplekslerle inhibe edildiği gösterilmiştir. Bu nedenle organik asitler gıdalarda vitamin C nin stabilitesini arttırmada önemli bir rol üstlenirler. AA'in katalitik otooksidasyonu kararlı Cu(II)-organik asit kompleksleriyle inhibe olduğundan sitrik asit ve Cu(II)'in oluşturduğu komplekste en yüksek koşullu oluşum sabitine rastlanması bu inhibisyonun daha kuvvetli olması sonucunu doğurdu.

Organik asitler, asetat tamponuna göre daha kuvvetli metal kompleksasyon yeteneğine sahip olduklarından, denemelerde asetat tamponu kullanılmasının sorun yaratmadığı görüldü. Cu (II)-ligand kompleksinin kararlılığı arttıkça katalitik aktivitesi azalmaktadır. Gıdalarda koruyucu meyve asitlerinin bulunması metal katalizli oksidasyonu önleyerek askorbik asit değerlerini korumada yardımcı olur.

KAYNAKLAR

- APAK, R., GÜÇLÜ, K., ÖZYÜREK, M., KARADEMİR, S.E., 2004, A Novel Total Antioxidant Capacity Index for Dietary Polyphenols, Vitamins C and E, Using Their Cupric ion reducing capability in the presence of neocuproine: CUPRAC method, *J. Agric. Food Chem.*, 52: 7970-7981.
- APAK, R., GÜÇLÜ, K., ÖZYÜREK, M., KARADEMİR, S.E. ve ALTUN, M., 2005, Total Antioxidant Capacity Assay of Human Serum Using Copper(II)- Neocuproine as Chromogenic Oxidant: The CUPRAC Method, *Free Radical Res.*, 39:949-961.
- BAYSAL, A., 1984, *Beslenme*, Hacettepe Üniversitesi Yayını, A/13, Ankara.
- BENDICH, L., MACHLIN, J., SCANDURRA, O., BURTON, G.W. and WAYNER, D.D.M., 1986, The antioxidant role of vitamin C. *Advances in Free Radical Biology & Medicine* 2: 419-444
- BUETTNER, G.R. and JURKIEWIEZ, B.A., 1996, Catalytic Metals, Ascorbate and Free Radicals: Combinations to Avoid. *Radiat.Res.*145, 532-541
- CAO, G., PRIOR, R.L., 1999, In vivo antioxidant capacity: comparison of different analytical methods, *Free Radical Biology & Medicine*, 27, 1173-1181.
- DAVIES, M.B., 1992, Reactions of L- Ascorbic Acid with Transition Metal Complexes, *Polyhedron*, 11: 285-321.
- DEAN, R.T., HUNT, J.V., GRANT, A.J., YAMAMOTO, Y., NIKI, E., 1991, Free radical damage to proteins: The influence of the relative localization of radical generation, antioxidants, and target proteins. *Free Radical Biology and Medicine* 11: 161-168
- ERDİK, E., 1993, *Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler*, Gazi Büro Kitabevi, Ankara.
- ERSÖZ, N., 2002, *Askorbik Asidin Metal İyonu Katalizli ve Çeşitli Ortamlarda Oksidasyon Kinetiğinin İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü.
- FUNG, Y-S., LUK, S-F., 1985, Determination of Ascorbic Acid in Soft Drinks and Fruit Juices.Part 1. Background Correction for Direct Ultraviolet Spectrophotometry, *Analyst*, 110: 201-204.
- GÜÇLÜ, K., SÖZGEN, K., TÜTEM, E., ÖZYÜREK, M. and APAK, R., 2005, Spectrophotometric Determination of Ascorbic Acid Using Copper(II)- Neocuproine Reagent in Beverages and Pharmaceuticals, *Talanta*, 65 :1226-1232.

- HALLIWELL, B., ARUOMA, O. I., 1991, DNA damage by oxygen-derived species: its mechanisms and measurement in mammalian systems, *FEBS Lett*, 281, 9-19.
- HAREL, S., 1994, Oxidation of Ascorbic Acid and Metal Ions as Effected by NaCl., *J. Agric. Food Chem.*, 42:2402-2406.
- HSIEH, Y.H.P. ve HARIS, N.D., 1993, Effect of Sucrose on Oxygen Uptake of Ascorbic Acid in a Closed Aqueous System, *J. Agric. Food Chem.*, 41: 259-262.
- HSIEH, Y.,-H.P., HSIEH, Y.P., 2000, Kinetics of Fe(III) Reduction by Ascorbic Acid in Aqueous Solutions, *J. Agric. Food Chem.*, 48:1569-1573.
- IMER, F., SÖNMEZOĞLU, I.C. and KOZCAZ, M., 2003, The Role of Buffers on the Kinetics of L- Ascorbic Acid Oxidation Catalyzed by Copper (II), *Ital. J. Food Sci.*, 15: 521-529.
- IMER, F., SÖNMEZOĞLU, I., ALDEMİR, E., KILIÇ, H., APAK, R., 2008, The Protective Effect of Amino Acids on the Copper(II)-Catalyzed Autoxidation of Ascorbic Acid, *J. Food and Drug Analysis* 16:6
- JACKSON, W., G., McKEON, A., J., CORTEZ, S., 2004, Alfred Werner's Inorganic Counterparts of Racemic and Mesomeric Tartaric Acid: A Milestone Revisited *Inorg. Chem.* 43 (20): 6249-6254.
- JAMESON, R.F., BLACKBURN, N.J., 1976, Role of Copper Dimers and the Participation of Copper(II) in the Copper Catalysed Autoxidation of Ascorbic Acid. Part II. Kinetics and Mechanism in 0,100 mol dm⁻³ Potassium Nitrate, *Chem. Soc. Dalton Trans*, 534-540.
- JAMESON, R.F., BLACKBURN, N.J., 1982, The Copper-Catalysed Oxidation of Ascorbic Acid by Dioxygen. Part 4. The Effect of Chloride Ions on the Kinetics and Mechanism, *Chem. Soc. Dalton Trans*, 9-13.
- JOHNSON, R.L., TOLEDO, R.T., 1975, Storage stability of 55° Brix orange juice concentrate aseptically packaged in plastic and glass containers. *J. Food Sci.* 40:433-435
- KESKİN, H., ERKMEN G., 1987, *Besin Kimyası*, Güryay Matbaacılık, Beşinci basım, İstanbul.
- KHAN, M.M.T., MARTELL, A.E., 1967a, Metal Ion and Metal Chelate Catalyzed Oxidation of Ascorbic Acid by Molecular Oxygen. I. Cupric and Ferric Ion Catalyzed Oxidation, *J. Am. Chem. Soc.*, 89: 4176-4185.
- KHAN, M.M.T., MARTELL, A.E., 1967b, Metal Ion and Metal Chelate Catalyzed Oxidation of Ascorbic Acid by Molecular Oxygen. II. Cupric and Ferric Chelate Catalyzed oxidation, *J. Am. Chem. Soc.*, 89: 7104-7111.

KHAN, M.M.T., MARTELL, A.E., 1968a, Metal Ion and Metal Chelate Catalyzed Oxidation of Ascorbic Acid by Molecular Oxygen. III. Vanadyl Ion Catalyzed Oxidation, *J. Am. Chem. Soc.*, 90: 6011–6017.

KHAN, M.M.T., MARTELL, A.E., 1968b, The kinetics of the Reaction of Iron(III) Chelates of Aminopolycarboxylic Acids with Ascorbic Acid, *J. Am. Chem. Soc.*, 90: 3386–3389.

KHAN, M.M.T., SHUKLA, R.S., 1987, Ru(III)-EDTA Catalyzed Oxidation of Ascorbic Acid by Hydrogen Peroxide in Aqueous Solution, *Journal of Molecular Catalysis*, 39(2):139-146.

LARSON, R.A., 1988, The antioxidants of higher plants. *Phytochemistry* 27(4):969-978.

LARSON, R.A., 1997, *Naturally Occuring Antioxidants*, Boca Raton, Lewis Publishers

LAU, O.W., LUK S.F., WONG K.S., 1986, Background Correction Method for the Determination of Ascorbic Acid in Soft Drinks, Fruit Juices and Cordials Using Direct Ultraviolet Spectrophotometry, *Analyst*, 111:665-670.

MARTELL, A.E., 1982, Chelates of ascorbic acid .Ch. 7. In “Ascorbic Acid: Its Chemistry and Metabolism and Uses”, Seib P.A. and Tolbert B. M. (Ed.). *Advances in Chemistry Series 200*. Am. Chem. Soc. Publishing, Washington, DC., 153.

MARTINEZ, P., ZULUAGA, J., SIEIRO, C., 1984, Kinetic Study of the Oxidation of L-Ascorbic Acid by Cupric Ions in Acidic Media, *Z.phys. Chemie, Leipzig*, 265: 1225–1235.

MISHRA, D.K., DHAS, T.P.E., SHARMA, P.D., BHARGAVA, A.P., GUPTA, Y.K., 1990, Role of Trace Metal Ions. Kinetics and Mechanism of the Copper(II)-Catalysed Oxidation of Ascorbic Acid with Peroxodiphosphate in Acetate Buffers, *Chem. Soc. Dalton Trans*, 1265–1270.

MILLER, N.J., RICE-EVANS C.A., 1997, The relative contributions of ascorbic acid and phenolic antioxidants to the total antioxidant activity of orange and apple fruit juices and blackcurrant drink, *Food Chem.* 60: 331-337.

NIKI, E., NOGUCHI, N., TSUCHIHASHI, H., GOTOH, N., Interaction Among Vitamin C, Vitamin E, and β -carotene, *Am. J. Clin. Nutr.*, 62:1322S-1326S.

OGATA, Y., KOSUGI, Y., MORIMOTO, T., 1968, Kinetics of the Cupric Salt-catalyzed Autoxidation of L- Ascorbic Acid in Aqueous Solutions, *Tetrahedron*, 24: 4057-4066.

OHTA, Y., SHIRAISHI, N., NISHIKAWA, T., Nishikimi. M., 2000, Copper- catalyzed Autoxidations of GSH and L – ascorbic acid: Mutual Inhibition of the Respective Oxidations by Their Coexistence, *Biochim. Biophys. Acta*, 1474:378–382.

OTHMER, K.D.F., 1955, *Encyclopedia of Chemical Technology*, Edited by Raymond, E., Int- New York, Vol.2, 151.

OTTOWAY, P.B., 1993, *The Technology of Vitamins in Food*, Hardnolls Ltd., Glasgow.

PACKER, L., FUCHS, J., 1997, *Vitamin C in Health and Disease*, Marcel Dekker, Inc., New York.

PAULING, L., 1971, *Vitamin and Common Cold*, W.H. Freeman and Co., San Fransisco.

RAO, T.S., KALE, N.R., DALVI, S.P., 1987, Kinetics and Mechanism of the Reaction of L-ascorbic Acid by 2,6-dichlorophenol-indophenol in Aqueous Solution, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 34:179-184.

RICE-EVANS, C.,A., MILLER, N. J., PAGANGA, G., 1997, Antioxidant properties of phenolic compounds, *Trends in Plant Science*, 2, 152-159.

Rehber ansiklopedisi, <http://www.turkcebilgi.com/ansiklopedi>

SCARPA, M., VIANELLO, F., SIGNOR, L., ZENNARO, L., RIGO, A., 1996, Ascorbate Oxidation Catalyzed by bis (histidine) Copper (II), *Inorg. Chem.*, 35: 5201-5206.

SEIB, P.A., TOLBERT, B.N., 1989, Ascorbic Acid: Chemistry, Metabolism and Uses, *Advances in Chemistry Series 200*, American Chemical: Washington D.C.

SILVER, J., WILSON, M., 1988, Studies of the Reactions of Iron (II) Ascorbate Mixtures With Molecular Oxygen in Solution, *Inorganica Chimica Acta*, 152(4):227-231.

SKOV, K.A., VONDERSCHMITT, D.J., 1975, Kinetics of Iron and Copper Catalysis of Ascorbate Oxidation, *Bioinorganic Chemistry*, 4(3):199-213.

SKURLATOV, YU.I., KOVNER, V.Ya., TRAVIN, S.O., KIRSH, Yu.E., PURMAL, A.P., KABANOV, V.A., 1979, The Mechanizm of Ascorbic Acid by Cu(II)- poly-4-vinylpyridine Complexes, *European Polymer Journal*, 15(8):811-815.

ŞAHBAZ, F., SOMER, G., 1993, The Effect of Citrate Anions on the Kinetics of Cupric Ion-catalysed Oxidation of Ascorbic Acid, *Food Chem.*, 47: 345- 349.

The Merck Index, 1989, (11th Ed.), Merck and Co., Inc. Rahway, New York.

TRIBBLE, D.L., THIEL, P.M., VAN DER BERG, J.J.M., KRAUSS, R.M., 1995, Differing α -Tocopherol Oxidative Lability and Ascorbic Acid Sparing Effects in Buoyant and Dense LDL, *Arterisclerosis, Thrombosis and Vascular Biology*, 15: 2025-2031.

TSUDA, T., WATANABLE, M., OHSHIMA, K., NORINIBU, S., CHOI, S.W., KAWAKISHI, S., OSAWA, T., 1994, Antioxidative activity of the anthocyanin pigments cyanidin 3-o- β -D-glucoside and cyanidin. *J. Agric. Food Chem.* 42:2407-2410.

UEDA, J., HANAOKI, A., HATANO, K., NAKAJIMA, T., 2000, Autoxidation of Ascorbic Acid Catalyzed by the Copper(II) Bound to L-Histidine Oligopeptides, (His)Gly and Acetyl-(His)Gly (i=9,19,29). Relationship between Catalytic Activity and Coordination Mode. *Chem. Pharm. Bull.* 48(7) 908-913

VELİOĞLU, Y.S., MAZZA, G., GAO, L., OOMAH, B.D., 1998, Antioxidant activity and total phenolic in selected fruits, vegetables and grain products. *J. Agric. Food Chem.* 46: 4113-4117.

Wageningen University, The Netherlands, <http://www.food-info.net/tr/qa/qa-fi13.htm>

WANG, H., CAO, G., PRIOR, R.L., 1996, Total antioxidant capacity of fruits. *J. Agric. Food Chem.* 44:701-705.

WINKLER, B.S., 1987, In Vitro Oxidation of Ascorbic Acid and Its Prevention by GSH, *Biochimica Et Biophysica Acta*, 925(3): 258-264.

www.wikipedia.org

ÖZGEÇMİŞ

25.07.1983 İstanbul doğumluyum. İlköğrenimimi Kartaltepe İlköğretim ve Muhittin Üstündağ İlköğretim okullarında, lise öğrenimimi Kemal Hasoğlu Lisesi'nde tamamladım. 2001 yılında Öğrenci Seçme ve Yerleştirme Merkezi tarafından düzenlenen üniversite giriş sınavı sonucunda İ.Ü. Mühendislik Fakültesi Kimya Bölümü'ne girmeye hak kazandım. 2004 yılı yaz döneminde BAYER İlaç Fabrikaları A.Ş.'de zorunlu stajımı yaptım. 4 senelik üniversite öğrenimimi tamamlayıp 2005 yılında mezun oldum ve bu tarihten beri Özel Eurolab Gıda ve Laboratuvar Hizmetleri Dış Ticaret A.Ş.'de Laboratuvar Sorumlusu olarak çalışmaktayım. 2006 yılında İ.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Analitik Kimya Programı'nda yüksek lisans öğrenimime başladım.

EKLER

EK-1 BAKIR-ASETAT VE BAKIR-ORGANİK ASİT KOMPLEKSLERİNİN BAĞIL BOLLUKLARI

Cu-asetat kompleksi için hesaplamalar

$$\alpha = 0.819$$

[Cu] _t	Serbest Cu ²⁺	Kompleksleşen Miktar	% Kompleks
0.785 x10 ⁻⁷	0.63 x10 ⁻⁸	0.14 x10 ⁻⁷	18.10
1.570 x10 ⁻⁷	1.28 x10 ⁻⁷	0.29 x10 ⁻⁷	18.47
3.140 x10 ⁻⁷	2.57 x10 ⁻⁷	0.57 x10 ⁻⁷	18.15
4.710 x10 ⁻⁷	3.86 x10 ⁻⁷	0.85 x10 ⁻⁷	18.05
6.280 x10 ⁻⁷	5.15 x10 ⁻⁷	1.13 x10 ⁻⁷	18.00

Cu-oksalat kompleksi için hesaplamalar

$$10^{-3} \text{ M oksalik asit, } \alpha = 4.01 \times 10^{-5}$$

[Cu] _t	Serbest Cu ²⁺	Kompleksleşen Miktar	% Kompleks
0.785 x10 ⁻⁷	3.15 x10 ⁻¹²	0.785 x10 ⁻⁷	100
1.570 x10 ⁻⁷	6.29 x10 ⁻¹²	1.57 x10 ⁻⁷	100
3.140 x10 ⁻⁷	1.26 x10 ⁻¹¹	3.14 x10 ⁻⁷	100
4.710 x10 ⁻⁷	1.89 x10 ⁻¹¹	4.71 x10 ⁻⁷	100
6.280 x10 ⁻⁷	2.52 x10 ⁻¹¹	6.28 x10 ⁻⁷	100

Cu-tartarat kompleksi için hesaplamalar

$$10^{-3} \text{ M tartarik asit, } \alpha = 0.368$$

[Cu] _t	Serbest Cu ²⁺	Kompleksleşen Miktar	% Kompleks
0.785 x10 ⁻⁷	2.89 x10 ⁻⁸	0.50 x10 ⁻⁷	63.18
1.570 x10 ⁻⁷	0.58 x10 ⁻⁷	0.99 x10 ⁻⁷	63.06
3.140 x10 ⁻⁷	1.16 x10 ⁻⁷	1.98 x10 ⁻⁷	63.06
4.710 x10 ⁻⁷	1.73 x10 ⁻⁷	2.98 x10 ⁻⁷	63.27
6.280 x10 ⁻⁷	2.31 x10 ⁻⁷	3.97 x10 ⁻⁷	63.22

Cu-sitrat kompleksi için hesaplamalar**10⁻³ M sitrik asit, $\alpha = 7 \times 10^{-9}$**

[Cu] _t	Serbest Cu ²⁺	Kompleksleşen Miktar	% Kompleks
0.785 x10 ⁻⁷	5.50 x10 ⁻¹⁶	0.785 x10 ⁻⁷	100
1.570 x10 ⁻⁷	1.10 x10 ⁻¹⁵	1.57 x10 ⁻⁷	100
3.140 x10 ⁻⁷	2.19 x10 ⁻¹⁵	3.14 x10 ⁻⁷	100
4.710 x10 ⁻⁷	3.29 x10 ⁻¹⁵	4.71 x10 ⁻⁷	100
6.280 x10 ⁻⁷	4.39 x10 ⁻¹⁵	6.28 x10 ⁻⁷	100

Cu-malat kompleksi için hesaplamalar**10⁻³ M malik asit, $\alpha = 0.201$**

[Cu] _t	Serbest Cu ²⁺	Kompleksleşen Miktar	% Kompleks
0.785 x10 ⁻⁷	0.16 x10 ⁻⁷	0.63 x10 ⁻⁷	79.62
1.570 x10 ⁻⁷	0.32 x10 ⁻⁷	1.25 x10 ⁻⁷	79.62
3.140 x10 ⁻⁷	0.63 x10 ⁻⁷	2.51 x10 ⁻⁷	79.94
4.710 x10 ⁻⁷	0.95 x10 ⁻⁷	3.76 x10 ⁻⁷	79.83
6.280 x10 ⁻⁷	1.26 x10 ⁻⁷	5.02 x10 ⁻⁷	79.94

Cu-malonat kompleksi için hesaplamalar**10⁻³ M malonik asit, $\alpha = 0.01$**

[Cu] _t	Serbest Cu ²⁺	Kompleksleşen Miktar	% Kompleks
0.785 x10 ⁻⁷	7.85 x10 ⁻¹⁰	0.78 x10 ⁻⁷	99
1.570 x10 ⁻⁷	1.57 x10 ⁻⁹	1.55 x10 ⁻⁷	99
3.140 x10 ⁻⁷	3.14 x10 ⁻⁹	3.11 x10 ⁻⁷	99
4.710 x10 ⁻⁷	4.71 x10 ⁻⁹	4.66 x10 ⁻⁷	99
6.280 x10 ⁻⁷	6.28 x10 ⁻⁹	6.22 x10 ⁻⁷	99

Cu-fumarat kompleksi için hesaplamalar**10⁻³ M fumarik asit, $\alpha = 0.756$**

[Cu]_t	Serbest Cu²⁺	Kompleksleşen Miktar	% Kompleks
0.785 x10 ⁻⁷	5.93 x10 ⁻⁸	0.19 x10 ⁻⁷	24.46
1.570 x10 ⁻⁷	1.19 x10 ⁻⁷	0.38 x10 ⁻⁷	24.2
3.140 x10 ⁻⁷	2.37 x10 ⁻⁷	0.77 x10 ⁻⁷	24.52
4.710 x10 ⁻⁷	3.56 x10 ⁻⁷	1.15 x10 ⁻⁷	24.42
6.280 x10 ⁻⁷	4.75 x10 ⁻⁷	1.53 x10 ⁻⁷	24.36

EK-2 CU(II) İYONLARI VARLIĞINDA FARKLI ORGANİK ASİT KONSANTRASYONLARINDA SPESİFİK HIZ SABİTLERİNİN STANDART SAPMA HESAPLARI

pH 4.5 Organik Asit Yok

A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P	Q	R	S	T
0	0	0,0001	11,64	0	0,0001	-0,0001	1E-08	7,089872	4	1,772468	1,3313407	0	16,485	2,7475	-2,7475	7,5487563	29,27069	5,4102394	0,246078
0,785	8,867	0,0001	11,64	9,1374	9,1375	-0,2705	0,0731703	7,089872	4	1,772468	1,3313407	0,785	16,485	2,7475	-1,9625	3,8514063	29,27069	5,4102394	0,246078
1,57	18,537	0,0001	11,64	18,2748	18,2749	0,2621	0,0686964	7,089872	4	1,772468	1,3313407	1,57	16,485	2,7475	-1,1775	1,3865063	29,27069	5,4102394	0,246078
3,14	35,577	0,0001	11,64	36,5496	36,5497	-0,9727	0,9461453	7,089872	4	1,772468	1,3313407	3,14	16,485	2,7475	0,3925	0,1540563	29,27069	5,4102394	0,246078
4,71	56,997	0,0001	11,64	54,8244	54,8245	2,1725	4,7197562	7,089872	4	1,772468	1,3313407	4,71	16,485	2,7475	1,9625	3,8514063	29,27069	5,4102394	0,246078
6,28	71,967	0,0001	11,64	73,0992	73,0993	-1,1323	1,2821033	7,089872	4	1,772468	1,3313407	6,28	16,485	2,7475	3,5325	12,478556	29,27069	5,4102394	0,246078

pH 4.5 10^{-3} M Sitrik Asit

A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P	Q	R	S	T
0	0	6E-05	2,42	0	0,00006	-6E-05	3,6E-09	3,014964	4	0,753741	0,8681826	0	16,485	2,7475	-2,7475	7,5487563	29,27069	5,4102394	0,1604703
0,785	2,027	6E-05	2,42	1,8997	1,89976	0,12724	0,01619	3,014964	4	0,753741	0,8681826	0,785	16,485	2,7475	-1,9625	3,8514063	29,27069	5,4102394	0,1604703
1,57	4,557	6E-05	2,42	3,7994	3,79946	0,75754	0,5738669	3,014964	4	0,753741	0,8681826	1,57	16,485	2,7475	-1,1775	1,3865063	29,27069	5,4102394	0,1604703
3,14	6,627	6E-05	2,42	7,5988	7,59886	-0,9719	0,9445119	3,014964	4	0,753741	0,8681826	3,14	16,485	2,7475	0,3925	0,1540563	29,27069	5,4102394	0,1604703
4,71	10,547	6E-05	2,42	11,3982	11,3983	-0,8513	0,7246436	3,014964	4	0,753741	0,8681826	4,71	16,485	2,7475	1,9625	3,8514063	29,27069	5,4102394	0,1604703
6,28	16,067	6E-05	2,42	15,1976	15,1977	0,86934	0,755752	3,014964	4	0,753741	0,8681826	6,28	16,485	2,7475	3,5325	12,478556	29,27069	5,4102394	0,1604703

pH 4.5 10^{-3} M Oksalik Asit

A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P	Q	R	S	T
0	0	-2E-04	3,19	0	-0,0002	0,0002	4E-08	2,33879	4	0,584698	0,7646552	0	16,485	2,7475	-2,7475	7,5487563	29,27069	5,4102394	0,1413348
0,785	1,444	-2E-04	3,19	2,50415	2,50395	-1,06	1,123494	2,33879	4	0,584698	0,7646552	0,785	16,485	2,7475	-1,9625	3,8514063	29,27069	5,4102394	0,1413348
1,57	5,814	-2E-04	3,19	5,0083	5,0081	0,8059	0,6494748	2,33879	4	0,584698	0,7646552	1,57	16,485	2,7475	-1,1775	1,3865063	29,27069	5,4102394	0,1413348
3,14	10,654	-2E-04	3,19	10,0166	10,0164	0,6376	0,4065338	2,33879	4	0,584698	0,7646552	3,14	16,485	2,7475	0,3925	0,1540563	29,27069	5,4102394	0,1413348
4,71	15,034	-2E-04	3,19	15,0249	15,0247	0,0093	8,649E-05	2,33879	4	0,584698	0,7646552	4,71	16,485	2,7475	1,9625	3,8514063	29,27069	5,4102394	0,1413348
6,28	19,634	-2E-04	3,19	20,0332	20,033	-0,399	0,159201	2,33879	4	0,584698	0,7646552	6,28	16,485	2,7475	3,5325	12,478556	29,27069	5,4102394	0,1413348

pH 4.5 10^{-3} M Malonik Asit

A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P	Q	R	S	T
0	0	-9E-05	3,74	0	-9E-05	0,00009	8,1E-09	6,318991	4	1,579748	1,2568802	0	16,485	2,7475	-2,7475	7,5487563	29,27069	5,4102394	0,2323151
0,785	1,426	-9E-05	3,74	2,9359	2,93581	-1,5098	2,2795262	6,318991	4	1,579748	1,2568802	0,785	16,485	2,7475	-1,9625	3,8514063	29,27069	5,4102394	0,2323151
1,57	6,496	-9E-05	3,74	5,8718	5,87171	0,62429	0,389738	6,318991	4	1,579748	1,2568802	1,57	16,485	2,7475	-1,1775	1,3865063	29,27069	5,4102394	0,2323151
3,14	13,176	-9E-05	3,74	11,7436	11,7435	1,43249	2,0520276	6,318991	4	1,579748	1,2568802	3,14	16,485	2,7475	0,3925	0,1540563	29,27069	5,4102394	0,2323151
4,71	18,236	-9E-05	3,74	17,6154	17,6153	0,62069	0,3852561	6,318991	4	1,579748	1,2568802	4,71	16,485	2,7475	1,9625	3,8514063	29,27069	5,4102394	0,2323151
6,28	22,386	-9E-05	3,74	23,4872	23,4871	-1,1011	1,2124432	6,318991	4	1,579748	1,2568802	6,28	16,485	2,7475	3,5325	12,478556	29,27069	5,4102394	0,2323151

pH 4.5 10^{-3} M Malik Asit

A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P	Q	R	S	T
0	0	4E-05	4,32	0	0,00004	-4E-05	1,6E-09	4,790951	4	1,197738	1,0944121	0	16,485	2,7475	-2,7475	7,5487563	29,27069	5,4102394	0,2022853
0,785	1,983	4E-05	4,32	3,3912	3,39124	-1,4082	1,9831399	4,790951	4	1,197738	1,0944121	0,785	16,485	2,7475	-1,9625	3,8514063	29,27069	5,4102394	0,2022853
1,57	7,743	4E-05	4,32	6,7824	6,78244	0,96056	0,9226755	4,790951	4	1,197738	1,0944121	1,57	16,485	2,7475	-1,1775	1,3865063	29,27069	5,4102394	0,2022853
3,14	14,193	4E-05	4,32	13,5648	13,5648	0,62816	0,394585	4,790951	4	1,197738	1,0944121	3,14	16,485	2,7475	0,3925	0,1540563	29,27069	5,4102394	0,2022853
4,71	21,093	4E-05	4,32	20,3472	20,3472	0,74576	0,556158	4,790951	4	1,197738	1,0944121	4,71	16,485	2,7475	1,9625	3,8514063	29,27069	5,4102394	0,2022853
6,28	26,163	4E-05	4,32	27,1296	27,1296	-0,9666	0,9343929	4,790951	4	1,197738	1,0944121	6,28	16,485	2,7475	3,5325	12,478556	29,27069	5,4102394	0,2022853

pH 4.5 10^{-3} M Tartarik Asit

A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P	Q	R	S	T
0	0	-4E-05	6,56	0	-4E-05	0,00004	1,6E-09	3,560218	4	0,890055	0,943427	0	16,485	2,7475	-2,7475	7,5487563	29,27069	5,4102394	0,1743781
0,785	5,212	-4E-05	6,56	5,1496	5,14956	0,06244	0,0038988	3,560218	4	0,890055	0,943427	0,785	16,485	2,7475	-1,9625	3,8514063	29,27069	5,4102394	0,1743781
1,57	10,972	-4E-05	6,56	10,2992	10,2992	0,67284	0,4527137	3,560218	4	0,890055	0,943427	1,57	16,485	2,7475	-1,1775	1,3865063	29,27069	5,4102394	0,1743781
3,14	19,032	-4E-05	6,56	20,5984	20,5984	-1,5664	2,4534836	3,560218	4	0,890055	0,943427	3,14	16,485	2,7475	0,3925	0,1540563	29,27069	5,4102394	0,1743781
4,71	31,702	-4E-05	6,56	30,8976	30,8976	0,80444	0,6471237	3,560218	4	0,890055	0,943427	4,71	16,485	2,7475	1,9625	3,8514063	29,27069	5,4102394	0,1743781
6,28	41,142	-4E-05	6,56	41,1968	41,1968	-0,0548	0,0029987	3,560218	4	0,890055	0,943427	6,28	16,485	2,7475	3,5325	12,478556	29,27069	5,4102394	0,1743781

pH 4.5 10^{-3} M Fumarik Asit

A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P	Q	R	S	T
0	0	0,0002	7,99	0	0,0002	-0,0002	4E-08	0,99705	4	0,249263	0,499262	0	16,485	2,7475	-2,7475	7,5487563	29,27069	5,4102394	0,0922809
0,785	6,967	0,0002	7,99	6,27215	6,27235	0,69465	0,4825386	0,99705	4	0,249263	0,499262	0,785	16,485	2,7475	-1,9625	3,8514063	29,27069	5,4102394	0,0922809
1,57	12,037	0,0002	7,99	12,5443	12,5445	-0,5075	0,2575563	0,99705	4	0,249263	0,499262	1,57	16,485	2,7475	-1,1775	1,3865063	29,27069	5,4102394	0,0922809
3,14	24,697	0,0002	7,99	25,0886	25,0888	-0,3918	0,1535072	0,99705	4	0,249263	0,499262	3,14	16,485	2,7475	0,3925	0,1540563	29,27069	5,4102394	0,0922809
4,71	37,597	0,0002	7,99	37,6329	37,6331	-0,0361	0,0013032	0,99705	4	0,249263	0,499262	4,71	16,485	2,7475	1,9625	3,8514063	29,27069	5,4102394	0,0922809
6,28	50,497	0,0002	7,99	50,1772	50,1774	0,3196	0,1021442	0,99705	4	0,249263	0,499262	6,28	16,485	2,7475	3,5325	12,478556	29,27069	5,4102394	0,0922809

pH 3,2 Organik Asit Yok

A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P	Q	R	S	T
0	0	-0,0002	20,894	0	-0,0002	0,0002	4E-08	247,04294	4	61,760734	7,8587998	0	16,485	2,7475	-2,7475	7,5487563	29,2707	5,4102394	1,452579
0,785	14,996	-0,0002	20,894	16,4018	16,40159	-1,40559	1,9756832	247,04294	4	61,760734	7,8587998	0,785	16,485	2,7475	-1,9625	3,8514063	29,2707	5,4102394	1,452579
1,57	38,486	-0,0002	20,894	32,8036	32,80338	5,68262	32,29217	247,04294	4	61,760734	7,8587998	1,57	16,485	2,7475	-1,1775	1,3865063	29,2707	5,4102394	1,452579
3,14	65,666	-0,0002	20,894	65,6072	65,60696	0,05904	0,0034857	247,04294	4	61,760734	7,8587998	3,14	16,485	2,7475	0,3925	0,1540563	29,2707	5,4102394	1,452579
4,71	86,156	-0,0002	20,894	98,4107	98,41054	-12,2545	150,17375	247,04294	4	61,760734	7,8587998	4,71	16,485	2,7475	1,9625	3,8514063	29,2707	5,4102394	1,452579
6,28	139,126	-0,0002	20,894	131,214	131,2141	7,91188	62,597845	247,04294	4	61,760734	7,8587998	6,28	16,485	2,7475	3,5325	12,478556	29,2707	5,4102394	1,452579

pH 3,2 10^{-3} M Sitrik Asit

A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P	Q	R	S	T
0	0	0,00003	9,9969	0	0,00003	-0,00003	9E-10	13,3392	4	3,3348	1,8261435	0	16,485	2,7475	-2,7475	7,5487563	29,2707	5,4102394	0,337535
0,785	10,2998	0,00003	9,9969	7,84757	7,847597	2,4522	6,013302	13,3392	4	3,3348	1,8261435	0,785	16,485	2,7475	-1,9625	3,8514063	29,2707	5,4102394	0,337535
1,57	13,9798	0,00003	9,9969	15,6951	15,69516	-1,71536	2,9424702	13,3392	4	3,3348	1,8261435	1,57	16,485	2,7475	-1,1775	1,3865063	29,2707	5,4102394	0,337535
3,14	30,0998	0,00003	9,9969	31,3903	31,3903	-1,2905	1,6653799	13,3392	4	3,3348	1,8261435	3,14	16,485	2,7475	0,3925	0,1540563	29,2707	5,4102394	0,337535
4,71	46,2298	0,00003	9,9969	47,0854	47,08543	-0,85563	0,732101	13,3392	4	3,3348	1,8261435	4,71	16,485	2,7475	1,9625	3,8514063	29,2707	5,4102394	0,337535
6,28	64,1898	0,00003	9,9969	62,7805	62,78056	1,40924	1,9859517	13,3392	4	3,3348	1,8261435	6,28	16,485	2,7475	3,5325	12,478556	29,2707	5,4102394	0,337535

pH 3,2 10^{-3} M Oksalik Asit

A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P	Q	R	S	T
0	0	8E-06	3,3005	0	0,000008	-8E-06	6,4E-11	2,271856	4	0,567964	0,7536339	0	16,485	2,7475	-2,7475	7,5487563	29,2707	5,4102394	0,139298
0,785	1,9016	8E-06	3,3005	2,59089	2,590901	-0,6893	0,4751352	2,271856	4	0,567964	0,7536339	0,785	16,485	2,7475	-1,9625	3,8514063	29,2707	5,4102394	0,139298
1,57	5,3516	8E-06	3,3005	5,18179	5,181793	0,16981	0,0288344	2,271856	4	0,567964	0,7536339	1,57	16,485	2,7475	-1,1775	1,3865063	29,2707	5,4102394	0,139298
3,14	10,8816	8E-06	3,3005	10,3636	10,36358	0,51802	0,2683468	2,271856	4	0,567964	0,7536339	3,14	16,485	2,7475	0,3925	0,1540563	29,2707	5,4102394	0,139298
4,71	16,4116	8E-06	3,3005	15,5454	15,54536	0,86624	0,7503665	2,271856	4	0,567964	0,7536339	4,71	16,485	2,7475	1,9625	3,8514063	29,2707	5,4102394	0,139298
6,28	19,8616	8E-06	3,3005	20,7271	20,72715	-0,86555	0,7491733	2,271856	4	0,567964	0,7536339	6,28	16,485	2,7475	3,5325	12,478556	29,2707	5,4102394	0,139298

pH 3,2 10⁻³ M Tartarik Asit

A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P	Q	R	S	T
0	0	0,00001	7,7047	0	0,00001	-0,00001	1E-10	117,6117	4	29,402925	5,4224464	0	16,485	2,7475	-2,7475	7,5487563	29,2707	5,4102394	1,002256
0,785	9,6023	0,00001	7,7047	6,04819	6,0482	3,5541	12,63163	117,6117	4	29,402925	5,4224464	0,785	16,485	2,7475	-1,9625	3,8514063	29,2707	5,4102394	1,002256
1,57	13,9823	0,00001	7,7047	12,0964	12,09639	1,88591	3,5566603	117,6117	4	29,402925	5,4224464	1,57	16,485	2,7475	-1,1775	1,3865063	29,2707	5,4102394	1,002256
3,14	17,4323	0,00001	7,7047	24,1928	24,19277	-6,76047	45,703928	117,6117	4	29,402925	5,4224464	3,14	16,485	2,7475	0,3925	0,1540563	29,2707	5,4102394	1,002256
4,71	31,7123	0,00001	7,7047	36,2891	36,28915	-4,57685	20,947528	117,6117	4	29,402925	5,4224464	4,71	16,485	2,7475	1,9625	3,8514063	29,2707	5,4102394	1,002256

pH 3,2 10⁻³ M Malik Asit

A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P	Q	R	S	T
0	0	-6E-06	13,001	0	-0,000006	6E-06	3,6E-11	128,6382	4	32,15955	5,6709391	0	16,485	2,7475	-2,7475	7,5487563	29,2707	5,4102394	1,048186
0,785	5,0056	-6E-06	13,001	10,2058	10,20578	-5,20018	27,041862	128,6382	4	32,15955	5,6709391	0,785	16,485	2,7475	-1,9625	3,8514063	29,2707	5,4102394	1,048186
1,57	29,4156	-6E-06	13,001	20,4116	20,41156	9,00404	81,072664	128,6382	4	32,15955	5,6709391	1,57	16,485	2,7475	-1,1775	1,3865063	29,2707	5,4102394	1,048186
3,14	36,3256	-6E-06	13,001	40,8231	40,82313	-4,49753	20,227812	128,6382	4	32,15955	5,6709391	3,14	16,485	2,7475	0,3925	0,1540563	29,2707	5,4102394	1,048186
4,71	61,4256	-6E-06	13,001	61,2347	61,2347	0,1909	0,0364413	128,6382	4	32,15955	5,6709391	4,71	16,485	2,7475	1,9625	3,8514063	29,2707	5,4102394	1,048186
6,28	82,1556	-6E-06	13,001	81,6463	81,64627	0,50933	0,259413	128,6382	4	32,15955	5,6709391	6,28	16,485	2,7475	3,5325	12,478556	29,2707	5,4102394	1,048186

pH 3,2 10^{-3} M Malonik Asit

A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P	Q	R	S	T
0	0	0,0002	6,4901	0	0,0002	-0,0002	4E-08	4,971397	4	1,2428493	1,1148315	0	16,485	2,7475	-2,7475	7,5487563	29,2707	5,4102394	0,20606
0,785	4,724	0,0002	6,4901	5,09473	5,094929	-0,37093	0,137588	4,971397	4	1,2428493	1,1148315	0,785	16,485	2,7475	-1,9625	3,8514063	29,2707	5,4102394	0,20606
1,57	11,174	0,0002	6,4901	10,1895	10,18966	0,98434	0,9689311	4,971397	4	1,2428493	1,1148315	1,57	16,485	2,7475	-1,1775	1,3865063	29,2707	5,4102394	0,20606
3,14	20,384	0,0002	6,4901	20,3789	20,37911	0,00489	2,387E-05	4,971397	4	1,2428493	1,1148315	3,14	16,485	2,7475	0,3925	0,1540563	29,2707	5,4102394	0,20606
4,71	28,904	0,0002	6,4901	30,5684	30,56857	-1,66457	2,7707966	4,971397	4	1,2428493	1,1148315	4,71	16,485	2,7475	1,9625	3,8514063	29,2707	5,4102394	0,20606
6,28	41,804	0,0002	6,4901	40,7578	40,75803	1,04597	1,0940574	4,971397	4	1,2428493	1,1148315	6,28	16,485	2,7475	3,5325	12,478556	29,2707	5,4102394	0,20606

pH 3,2 10^{-3} M Fumarik Asit

A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P	Q	R	S	T
0	0	0,00002	3,9079	0	0,00002	-0,00002	4E-10	1,899144	4	0,474786	0,6890472	0	16,485	2,7475	-2,7475	7,5487563	29,2707	5,4102394	0,12736
0,785	2,5243	0,00002	3,9079	3,0677	3,067722	-0,54342	0,2953069	1,899144	4	0,474786	0,6890472	0,785	16,485	2,7475	-1,9625	3,8514063	29,2707	5,4102394	0,12736
1,57	6,6643	0,00002	3,9079	6,1354	6,135423	0,52888	0,2797109	1,899144	4	0,474786	0,6890472	1,57	16,485	2,7475	-1,1775	1,3865063	29,2707	5,4102394	0,12736
3,14	11,9643	0,00002	3,9079	12,2708	12,27083	-0,30653	0,0939582	1,899144	4	0,474786	0,6890472	3,14	16,485	2,7475	0,3925	0,1540563	29,2707	5,4102394	0,12736
4,71	19,3343	0,00002	3,9079	18,4062	18,40623	0,92807	0,8613158	1,899144	4	0,474786	0,6890472	4,71	16,485	2,7475	1,9625	3,8514063	29,2707	5,4102394	0,12736
6,28	23,9343	0,00002	3,9079	24,5416	24,54163	-0,60733	0,3688522	1,899144	4	0,474786	0,6890472	6,28	16,485	2,7475	3,5325	12,478556	29,2707	5,4102394	0,12736

$$y = bx + a$$

$$A = [\text{Cu}^{2+}]$$

$$B = k_d$$

$$C = a$$

$$D = b$$

$$E = b \cdot [\text{Cu}^{2+}]$$

$$F = a + b \cdot [\text{Cu}^{2+}]$$

$$G = k_d - (a + b \cdot [\text{Cu}^{2+}])$$

$$H = [k_d - (a + b \cdot [\text{Cu}^{2+}])]^2$$

$$I = \sum [k_d - (a + b \cdot [\text{Cu}^{2+}])]^2$$

$$J = n-2 \text{ (n= \u00e7al\u0131\u015fulan fakl\u0131 Cu}^{2+} \text{ konsantrasyonlar\u0131 say\u0131s\u0131)}$$

$$K = \sum [k_d - (a + b \cdot [\text{Cu}^{2+}])]^2 / n-2$$

$$L = [\sum [k_d - (a + b \cdot [\text{Cu}^{2+}])]^2 / n-2]^{1/2}$$

$$M = [\text{Cu}^{2+}]$$

$$N = \sum [\text{Cu}^{2+}]$$

$$O = (\sum [\text{Cu}^{2+}]) / n$$

$$P = [\text{Cu}^{2+}] - (\sum [\text{Cu}^{2+}]) / n$$

$$Q = [[\text{Cu}^{2+}] - (\sum [\text{Cu}^{2+}]) / n]^2$$

$$R = \sum [[\text{Cu}^{2+}] - (\sum [\text{Cu}^{2+}]) / n]^2$$

$$S = [\sum [[\text{Cu}^{2+}] - (\sum [\text{Cu}^{2+}]) / n]^2]^{1/2}$$

$$T = [\sum [k_d - (a + b \cdot [\text{Cu}^{2+}])]^2 / n-2]^{1/2} - [\sum [[\text{Cu}^{2+}] - (\sum [\text{Cu}^{2+}]) / n]^2]^{1/2} = S_k$$

