

1783

T.C  
MÜHENDİSLİK FAKÜLTESİ  
KİMYA BÖLÜMÜ  
LİTİK KİMYA ANABİLİM DALI

KARMINİK ASİDİN ELEKTRON TRANSFER YETENEĞİ  
VE  
Fe (III), Mn (II) KOMPLEKSLERİNİN KARAKTERİ

(DOKTORA TEZİ)

ESMA TÜTEM

Tez. Yöneticisi : Prof. Dr. FİKRET BAYKUT

T. C.  
Yükseköğretim Kurulu  
Dokümantasyon Merkezi

İSTANBUL - 1985

## TEŐEKKÜR

Bu tezin konusunu saptayarak yönlendiren, ilgi ve desteği ile sonuçlanmasını sağlayan Sayın Prof.Dr. Fikret BAYKUT'a, değerli yardımlarından dolayı Sayın Prof.Dr. Adnan AYDIN'a ve Sayın Dr. Gökhan BAYKUT'a teőekkür ederim.

## ÖZET

Bu çalışmada, karminik asidin  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  ve  $Mn^{2+}$  iyonları ile kompleks oluşturma yeteneği incelendi. pH 4,0' de  $Fe^{2+}$  ve  $Mn^{2+}$  iyonları ile kompleks oluşturmadığı,  $Fe^{3+}$  iyonuyla ise mor renkli, molar bileşimi 1:1 (karminik asid:  $Fe^{3+}$ ) olan bir kompleks oluşturduğu gözlemlerin UV ve görünür alan spektrumlarından saptandı. Karminik asid+  $Fe^{2+}$  karışımına  $O_2$  etkisinin karminik asid -  $Fe^{3+}$  kompleksi oluşumuna yol açtığı sonucu yine spektrofotometrik verilerden elde edildi. Gerek karminik asid ve  $Fe^{2+}$  gözlemlerinden ayrı ayrı sistemlerde  $O_2$  geçirilmesinin gerek karminik asid +  $Fe^{2+}$  sisteminin  $N_2$  atmosferinde uzun süre bekletilmesinin karminik asid -  $Fe^{3+}$  kompleksinin oluşmasına yol açmaması karminik asidin oksidasyon vasıtası değil, otoksidasyon katalizörü olduğunu ispatladı. Yüksek basınçlı cıva buharlı lamba ile aydınlatılan sistemde yapılan denemeler ise karminik asid'in aynı zamanda fotosensitizer olarak rol oynadığını gösterdi.

pH 4,0' de karminik asidin  $Mn^{2+}$  iyonunun  $Mn^{3+}$  a yükseltgenmesini katalizleyemediği sonucu UV ve görünür alan spektrumlarında herhangi bir değişiklik olmamasından çıkarıldı. Karminik asidin pH 7,0 civarında  $Mn^{2+}$  iyonu

ile kompleks oluşturduğu görölerek pH 7,5 'da bu komplekse O<sub>2</sub> etkisi incelendi. Bu etki sonucunda karminik asidin bozunmaya uğradığı görüldü. Işıklı sistemde de aynı etki, beklenildiği şekilde daha hızlı olarak gerçekleşti. Ayrıca bu pH'da kompleksin molar bileşimi ve stabilite sabitini spektrofotometrik olarak saptama çalışması yapıldı. Fakat basit, tek bir kompleks değil daha karmaşık bir yapının oluştuğunu gösteren sonuçlar elde edildi.

## SUMMARY

In this study, the complex forming ability of carminic acid with  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  and  $\text{Mn}^{2+}$  ions was examined. Ultraviolet and visible spectra of these mixtures have shown that carminic acid did not form complexes with  $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{Mn}^{2+}$  but formed a dark violet one with  $\text{Fe}^{3+}$  at pH 4,0. It was observed that the influence of oxygen on (carminic acid +  $\text{Fe}^{2+}$ ) mixture solution resulted in the formation of carminic acid -  $\text{Fe}^{3+}$  complex by the aid of their UV and visible spectra. The oxidation of  $\text{Fe}^{2+}$  ions by oxygen in an aqueous solution of carminic acid proceeds much faster than its oxidation in the absence of carminic acid. On the other hand, in the absence of oxygen no oxidation was observed in the ferrous ion- carminic mixture. Even after a long period of nitrogen flow through a solution containing acid and ferrous ion, not a trace of  $\text{Fe}^{3+}$  could be detected. Thus carminic acid acts in this process as an oxidation catalyst, and not as an oxidant. The experiments carried out by irradiation with a high pressure mercury vapour lamp have shown that carminic acid plays the role of a photosensitizer, too.

At pH 4,0, carminic acid might not catalyze the oxidation of  $\text{Mn}^{2+}$  to  $\text{Mn}^{3+}$  because no spectral change were

observed. Carminic acid formed a complex with  $Mn^{2+}$  at about pH 7,0; therefore it was decided to investigate the influence of oxygen on carminic acid - $Mn^{2+}$  complex at pH 7,5. It was shown that carminic acid was decomposed by this effect. Under the influence of light this decomposition was observed more rapidly as expected. At this pH, the stability constant and the mole ratio of the complex were investigated. But data indicating the coexistence of complex equilibria rather than one simple complex were obtained.

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No:</u>
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	2
2.1. Karminik asid.	2
2.1.1. Karminik asidin kaynağı.	2
2.1.2. Koşnil eldesi.	3
2.1.3. Karminik asid eldesi.	4
2.1.4. Karminik asidin fiziksel, kimyasal özellikleri ve yapısı.	5
2.1.5. Karmin.	8
2.1.6. Karminik asidin analitik kullanımı.	11
2.1.7. Karminik asidin diğer özellikleri ve biyolojik rolü.	14
2.2. Demir.	16
2.3. Mangan.	18
2.4. Koordinasyon bileşikleri.	20
2.5. Elektron transfer reaksiyonları.	22
3. DENEYSEL BÖLÜM	
3.1. Deneylerde kullanılan aletler.	25
3.2. Kimyasal maddeler ve çözeltiler.	28
3.3. Yapılan denemeler.	30

4. SONUÇLAR ve TARTIŞMA	31
4.1. Karminik asid + demir iyonu içeren sulu sistem.	31
4.1.1. Karminik asid + Fe(II) karışımına O <sub>2</sub> etkisi.	31
4.1.2. Karminik asid + Fe(II) karışımından N <sub>2</sub> geçirilmesi.	31
4.1.3. Karminik asid + Fe(III) karışımı.	36
4.1.4. Karminik asid-Fe(III) kompleksinin molar bileşimi.	36
4.1.4.1. Job yöntemi.	36
4.1.4.2. Mol oranı yöntemi.	38
4.1.5. Fe(II) sulu çözeltisine O <sub>2</sub> etkisi.	38
4.1.6. Karminik asid çözeltisine O <sub>2</sub> etkisi.	41
4.1.7. Karminik asid + Fe(II) sulu sistemi için öngörülen reaksiyon mekanizması.	41
4.1.8. Karminik asid + Fe(II) karışımına ışık etkisi.	45
4.1.8.1. Işıklı sistemde karışımdan O <sub>2</sub> geçirilmesi.	45
4.1.8.2. Işıklı sistemde karışımdan N <sub>2</sub> geçirilmesi.	45
4.1.9. Fe(II) sulu çözeltisine ışık ve O <sub>2</sub> etkisi.	49
4.1.10. Karminik asid çözeltisine ışık ve O <sub>2</sub> etkisi.	48
4.1.11. Sisteme ışık etkisinin düşündürdükleri.	51



4.2. Karminik asid + mangan iyonu içeren sulu sistem.	52
4.2.1. Karminik asid + Mn(II) karışımının pH 4,0 civarında incelenmesi.	52
4.2.2. Karminik asid + Mn(II) karışımının pH 7,0' de incelenmesi.	52
4.2.3. Karminik asid + Mn(II) karışımının pH 7,5 ' da incelenmesi.	53
4.2.4. Karminik asid +Mn(II) karışımının kompleksleşme yönünden incelenmesi.	57
4.2.4.1. Karışımına okzalot iyonu etkisi.	59
4.2.4.2. Karminik asid-Mn(II) kompleksinin molar bileşimini saptama çalışmaları.	59
4.2.4.2.1. Job yöntemi.	59
4.2.4.2.2. Mol oranı yöntemi.	62
4.2.4.3. Stabilite sabitinin tayini.	62
4.2.5. Karminik asid+Mn(II) karışımına O <sub>2</sub> etkisi.	66
4.2.6. Karminik asid+Mn(II) karışımından N <sub>2</sub> geçirilmesi.	67
4.2.7. Karminik asid çözeltisine O <sub>2</sub> etkisi.	67
4.2.8. Mn(II) sulu çözeltisine O <sub>2</sub> etkisi.	74
4.2.9. Karminik asid+Mn(II) sulu sisteminde denemelerle elde edilen sonuçların yorumlanması.	74
4.2.10. Karminik asid+Mn(II) karışımına ışık etkisi.	78

4.2.10.1. Işıklı sistemde karışım- dan O <sub>2</sub> geçirilmesi.	78
4.2.10.2. Işıklı sistemde karışım- dan N <sub>2</sub> geçirilmesi.	78
4.2.11. Mn(II) sulu çözeltisine ışık ve O <sub>2</sub> etkisi.	80
4.2.12. Karminik asid çözeltisine ışık ve O <sub>2</sub> etkisi.	80
4.2.13. Sisteme ışık etkisinin düşündürdük- leri.	80
KAYNAKLAR	82

## 1. GİRİŞ

Karminik asid, çok eski çağlardan beri bilinen ve geniş bir kullanım alanına sahip doğal (*Dactylopius coccus* Costa ya da kısaca *koşnil* diye adlandırılan bir böcekten elde edilen) bir maddedir. Başlangıçta sadece boyarmadde olarak anlam taşıyan bu madde üzerindeki çalışmalar, bugün, karminik asidin bir antitümör madde<sup>1</sup> olduğunun saptanmasına kadar gitmiştir. Yapısının kompleks oluşturmaya elverişli olması, ayrıca kinon ve hidrokinon içeren reversibl redoks sistemlerinin elektrokimyada redoks elektrodu olarak kullanım alanı bulması<sup>2</sup> bizi karminik asidin demir ve mangan kompleksleri ile bu sistemlere O<sub>2</sub> etkisinin yol açtığı elektron transfer reaksiyonlarının incelendiği bu çalışmayı yapmaya yöneltmiştir.

Çalışmada kullanılan metal iyonları, demir ve mangan, yaşam için gerekli olduğu kabul edilen onyeddi metal arasında hayatın bilinen her şekli için esas olan yedi metalden ikisidir<sup>3</sup> ve bilindiği gibi her ikisi de transisyon metali olup, oldukça kolay kompleks oluştururlar.

## 2. GENEL BİLGİLER

### 2.1. Karminik Asid

#### 2.1.1. Karminik asidin kaynağı:

Karminik asid, Orta ve Güney Amerika'da yetişen *Opuntia* ve *Nopalea* türü kaktüslerden, özellikle *Nopalea cochinellicifera* üzerinde yaşayan bir böcekten elde edilir. Bilimsel adı *Dactylopius coccus* Costa olan bu böcek *Dactylopiidae* familyasından olup, kısaca *koşnil* ya da *Amerika koşnili* diye adlandırılır.<sup>4,5</sup>

Karminik asidden önceleri *koşnil* adıyla sadece boyarmadde olarak yün ve ipek boyamasında yararlanılmıştır. Bu amaçla kullanılmaya başlanması Meksika'nın keşfine kadar dayanır. Ticari etkenlerin de rol oynaması ile yine benzer yapıya sahip kermesik asidin yerini alarak 1858' de Anilin kırmızısına bu yeri terkedinceye dek üçyüz yıldan uzun süre kırmızı - turuncu boyarmadde olarak tekelini sürdürmüştür. Aslında, boya olarak değerinin çok daha eskilerde bilindiğine dair bir Aztek efsanesi de vardır.

Güney Amerika'nın batı ve güney bölgelerinde iklim şartları *Opuntia* türü kaktüslerin yetişmesine çok uygun

olduğundan, başlangıçta Meksika kaynaklı koşnil kullanılırken daha sonra Peru, en büyük ham koşnil üreticisi olmuştur. Ayrıca bugün Kanarya Adaları'nda da iyi kaliteli koşnil elde edilmektedir. Fakat, bu adalarda yıllık üretim çok düşüktür.

#### 2.1.2. Koşnil eldesi:

Dişi böcekler, 90 - 110 gün arasında yumurtlayabilecek olgunluğa erişirler. En yüksek pigment konsantrasyonuna sahip olduğu bu dönemde toplanan 100.000 civarındaki böcekten 1 kg ham koşnil elde edilebilir. Bu böcekler kaynar suya daldırılarak, veya fırınlarda ya da güneşte kurutulurlar. Güneşte kurutulularak elde edilen boya daha kalitelidir.<sup>4b</sup> Kaliteli bir ham koşnilin karminik asid içeriğinin böceğin kurutulmuş haldeki ağırlığının % 22'sine kadar erişebildiği spektrofotometrik yöntemle saptanmıştır.<sup>5</sup> Karminik asidin büyük kısmı kurutulmuş böceklerden sıcak su ile ekstrakte edilebilir. Toz haline getirilirse saflaştırma işlemleri daha zorlaşsa da verim yükselir. Buna rağmen her iki halde de değişen miktarlarda pigment çözünmeyen kalıntılara bağlı kalır.

Koşnil, esas olarak kalayla mordanlanarak yün, alüminyum ve kalayla mordanlanarak da ipek boyanmasında

kullanılmıştır. Fakat bugün yerini daha önce de bahsedildiği gibi sentetik boyarmaddelere bırakmıştır.

### 2.1.3. Karminik asid eldesi:

1 kg koşnil 30 litre sıcak su ile ekstrakte edildikten sonra bu çözelti 600 ml hacme kadar derişiklendirilir. Soğutulan çözeltiye 400 ml derişik sülfürik asid ilavesiyle çöken karminik asid süzülür. Verim 50 gramdır.<sup>6</sup> Elde edilen karminik asid yeniden alkolden kristallendirilir.

Diğer bir yöntemle, karminik asid kurşun asetat ile sulu koşnil çözeltisinden mor renkli kurşun lakı halinde çöktürülür. Çökelti bir büretten damla damla ilâve edilen teorik miktarda sülfürik asid ile metanol içerisinde çalkalanarak parçalanır ve filtrat vakumda buharlaştırılarak kristallendirilir. Yeniden kristallendirme 1:6,5 (su: metanol) karışımında yapılır. Verim 1 kg kurşun lakı için 100 g karminik asiddir.<sup>7, 4a</sup> Bu yöntemden daha ziyade histolojik amaçlarla kullanılan karminik asid eldesinde halen yararlanılmaktadır.<sup>5</sup>

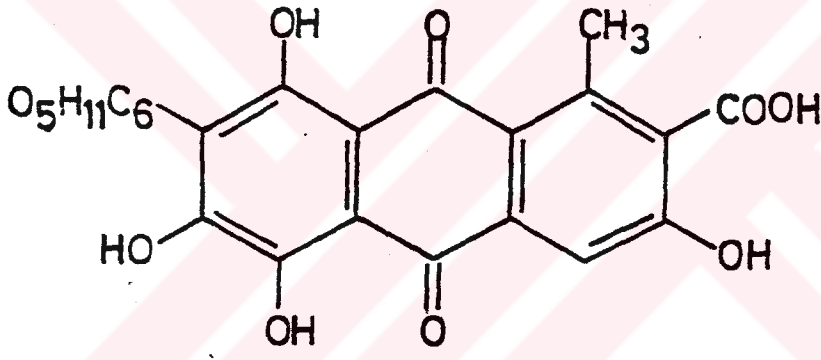
2.1.4. Karminik asidin fiziksel, kimyasal özellikleri ve yapısı:

Karminik asid, metanol - su karışımından kırmızı, monoklinik prizmalar halinde kristallenir. 130 °C 'ın üzerinde bozunarak erir. Suda spesifik çevirmesi  $[\alpha]_{645}^{15} = 51,6^{\circ}$  dir. Sudaki çözünürlüğü 0,13 g/100 cm<sup>3</sup>, piridindeki 3,34 g/100 cm<sup>3</sup> dür. Glikol ve alkalide çözünür. Etanol ve eterdeki çözünürlüğü azdır, benzen, kloroform ve petrol eterinde ise hiç çözünmez.<sup>4a</sup>

Karminik asidin polarografik olarak tayin edilen yarı dalga potansiyeli, doymuş kalomel elektroda karşı, pH 7,0' de -0,735 V dur. Bu potansiyelin pH'a bağımlılığı 61,2 mV/pH birimidir. Polarogramda elde edilen bu tek dalga, kinon halkasının reversibl redüksiyonu nedeniyledir.<sup>8</sup>

Karminik asidin yapısı 19. yüzyılda ve 20.nci yüzyılın başlarında çok sayıda araştırmaya konu olmuştur. 1897' de Liebermann ve Voswinckel<sup>9</sup> karminik asidin potasyum persulfatla oksidasyonundan elde ettikleri ürünlere dayanarak maddenin bir halkasının formülünü aydınlatmalarını ileri sürdüler.

Dimroth ve arkadaşları ise gerek karminik gerek kermesik asid üzerinde yaptıkları çalışmalarla bu maddenin antrakinon halka sistemi içerdiği sonucuna vardılar. Karminik asidin bir halkasını Liebermann ve Voswinckel'in ileri sürdüğü şekilde kabul etmeleri sonucu aşağıdaki yapı formülünü önerdiler.<sup>10</sup> (Şekil 1)



Şekil 1. Dimroth ve arkadaşları tarafından karminik asid için önerilen yapı formülü.

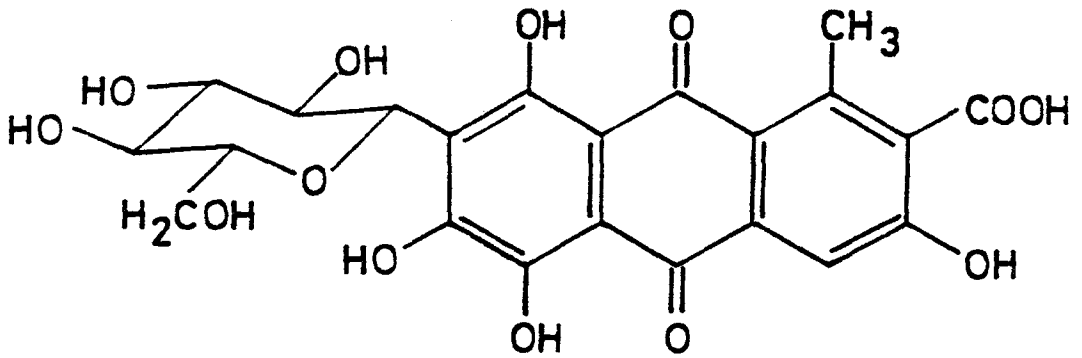
Bu formülde - COOH grubunun yerinin yanlış olduğu, gerçekte 2 numaralı C atomuna bağlı bulunduğu ancak 1964 yılında Overeem ve Van der Kerk tarafından saptandı.<sup>11</sup> Yaklaşık olarak aynı zamanda Bhatia ve Venkataraman karminik asidin NMR spektrumundan da yararlanarak aynı sonuca vardılar.<sup>12</sup>



7 numaralı karbon atomuna bağlı grubun dört tane hidroksil içerdiği çok öncelerde belirlenmesine rağmen,<sup>10</sup> bunun bir glukozil grubu olduğu ve karminik asidin bir glikozid değil de C-glikozil bileşiği olduğu ancak 1959' da Ali ve Haynes tarafından saptanmıştır.<sup>13</sup>

Karminik asidin içerdiği C-glikozil bağının  $\beta$ -konfigürasyonunda olduğunun kesinlik kazanması ise çok daha sonradır.<sup>14</sup>

Böylece karminik asidin sistematik adı 7- $\beta$ -D-glukopiranozil -9,10-dihidro-3,5,6,8 - tetrahidroksi -1-metil-9,10-diokso-2-antrasen karboksilik asid olarak, yapısı da Şekil 2 de görüldüğü gibi kesinlik kazanmıştır.



Şekil 2. Karminik asidin yapı formülü.

### 2.1.5. Karmin:

Daha önce de belirtildiği gibi bugün karminik asidin tekstil boyarmaddesi olarak önemi kalmamıştır. Bunun tersine, gıda sanayiinde sentetik boyaların karsinogen ve mutajen etkileri nedeniyle doğal boyalara yönelmenin <sup>4b,15</sup> bir sonucu olarak karminin önemi artmıştır.

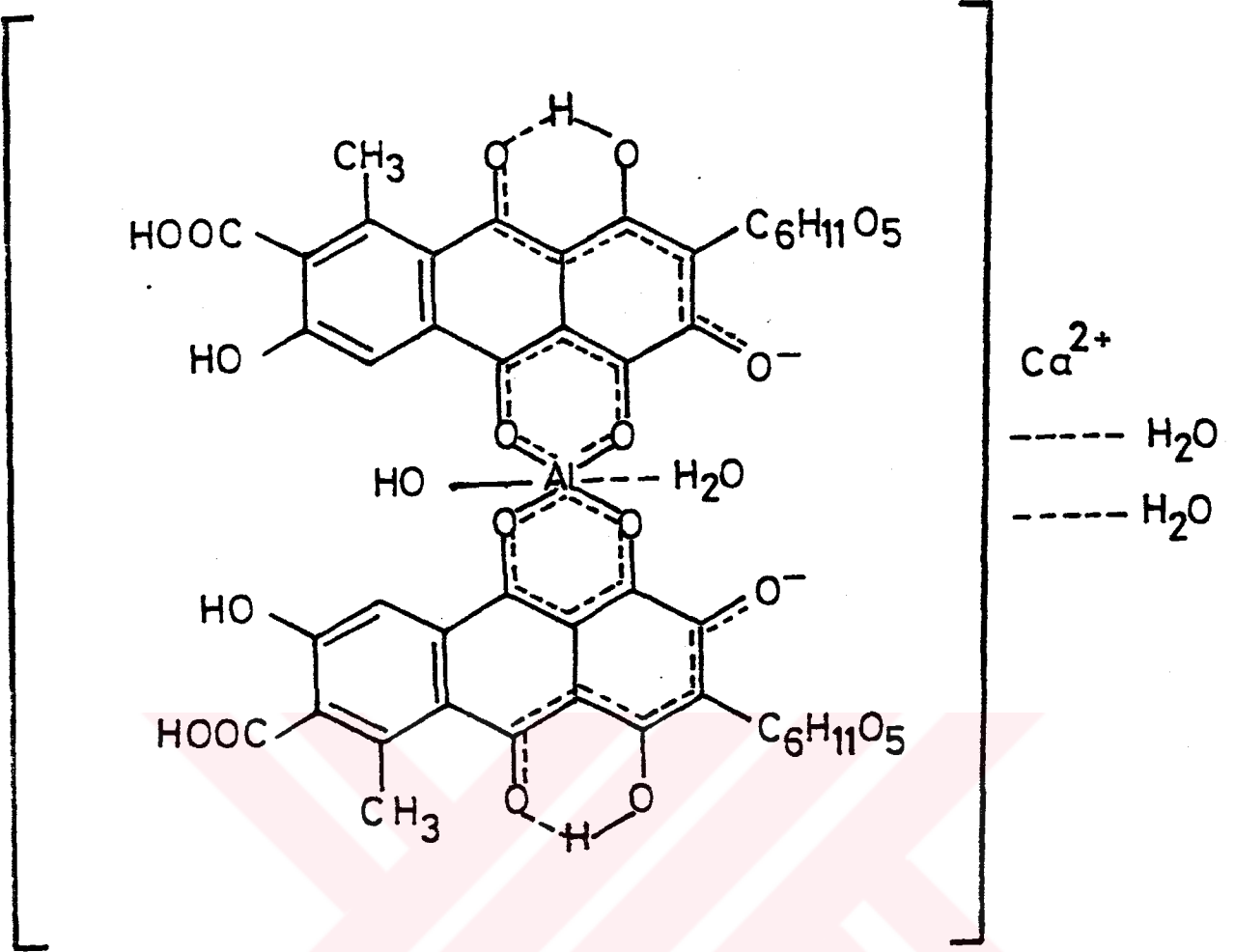
Karminik asidin analitik kullanımının da nedeni olan kompleks yapma özelliğinden yararlanılarak gıda, kozmetik ve ilâç sanayiinde boyarmadde olarak kullanılan karmin elde edilir. Karminik asidin kendi rengi pH 4,0 civarında turuncu ve oldukça zayıftır. Komplekslerine ait maksimum absorpsiyon piki genellikle daha uzun dalga boyuna kayarken aynı zamanda renk şiddetinde de artış görülür.<sup>16</sup>

Karmin elde edilmesine ait pek çok reçete çok eskidir. Ya geniş bir pH aralığında sulu çözücülerde doğrudan doğruya çözünebilir halde ya da pH 7,0' den küçük olduğu zaman çözünmeyen karmin şeklinde elde edilebilir. 90 - 100 °C arasındaki sıcaklıklarda, ham koşnil su ile ekstrakte edildikten sonra bir alüminyum tuzu ile muamele edilir. Tasarlanan son kullanım şekline göre oluşan kompleks ya yüksek konsantrasyonda etanolle çöktürü-

lür ki bu şekilde, çözünen karmin elde edilir veya kalsiyum tuzu ilâvesiyle pH 7,0 ' nin altında çözünmeyen karmin ayrılır.<sup>5</sup>

Gıda sanayiinde kullanılan karminin içermesi gereken karminik asid miktarı ve diğer bazı özellikleri kural-lara bağlanmıştır. Buna göre karmin, en az % 50 karminik asid içermelidir. Ticari karmin örneklerinde total ve asidle ekstrakte edilebilir. Karminik asid miktarını ta-yin etmek için bir ince tabaka kromatografisi yöntemi Marshall ve Horobin tarafından geliştirilmiştir.<sup>17</sup> Bu çalışmada, karminin içerdiği karminik asidin iki ayrı durumda bulunduğu görülmüştür. Bir kısmı 0,02 M hidroklo-rik asid çözeltisiyle on dakika kaynatmak suretiyle ko-laylıkla serbest hale gelirken, karmindeki total karminik asid miktarını tayin etmek için önce 4-5 damla % 1' lik  $NH_4OH$  çözeltisiyle muamele ettikten sonra yukarıda-ki işlemi tekrarlamak gerekir.

Karminin yapısını aydınlatmak için yapılan çalış-malar alizarinin benzer kompleksleri üzerindeki çalışma-lara dayandırılmıştır. 1957'de Harms<sup>18</sup> tarafından öneri-len yapı, karminik asidin formülü doğru olarak saptandıktan sonra Meloan ve arkadaşları<sup>19</sup> tarafından yeniden ele alınarak aşağıdaki gibi düzeltilmiştir (Şekil 3).



Şekil 3. Karmin'in yapı formülü.

Karminin böceğin ekstraksiyonundan kaynaklanan protein türevleri içerdiği ve karminik asidin bir kısmının bu proteine bağlı olduğu bilinmektedir. Çeşitli karmin örneklerinin yüzde azot miktarı saptandığı<sup>17</sup> gibi geniş pH aralığında çözünen ticari karmin örneklerinde amino asit analizi de yapılmıştır.<sup>5</sup>

Karminik asit, karmin ve karmin türevleri biyolojik boyama tekniklerinde geniş kullanım alanına sahiptirler.

Karmin, bu alanda boya olarak ilk defa muhtemelen 1849 da Goeppert ve Cohn tarafından kullanılmıştır.<sup>17</sup> Aseto-karmin ve demir-asetokarmin<sup>20,21</sup> kromozom boyası olarak kullanılırken Best's karmin selektif glikojen boyasıdır. Bu karmin türevlerinin hazırlanmasında ticari karminin içerdiği asidle ekstrakte edilebilen karminik asidin rol oynadığı, dolayısıyla bu boyaların gerçekte karminik asid-metal kompleksleri olduğu saptanmıştır. Buna rağmen, karmin kullanımının az da olsa pratik avantajları olduğu kabul edilmektedir.<sup>17</sup>

#### 2.1.6. Karminik asidin analitik kullanımı:

Kompleks oluşturma özelliğinden yararlanılarak karminik asidden pek çok elementin spektrofotometrik ve spektrofluorimetrik kantitatif tayin yöntemlerinde yararlanılmaktadır. Özellikle bor için çok kullanılan bir reaktiftir. Bu nedenle karminik asid-bor kompleksi ve spektrofotometrik bor miktar tayininin optimum şartları üzerinde çok sayıda çalışma yayınlanmıştır.<sup>22</sup>

*Bor* - karminik asid kompleksi oluşumu çok duyarlı bir reaksiyon olduğundan pek çok organik ve anorganik maddelerde derişik sülfürik asidli ortamda bor miktarının,

özellikle spektrofotometrik tayini için kullanılır. Bu kompleksin oluşumunda zaman, sülfürik asid ve hidroklorik asid miktarları ile su miktarının önemli rolü vardır. Optimum şartları ve uygun dalga boyunu tesbit etme konusunda çok sayıda çalışma yapılmıştır. Bunlarda genellikle kabul edilen optimum su miktarı % 5, HCl miktarı ise % 1-3 (% 38 HCl) dir. Kullanılan karminik asid konsantrasyonu % 0,025 olup iki saatlik bekleme süresi sonunda literatüre göre değişen 610 - 630 nm arasındaki bir dalga boyunda okuma yapılır.<sup>22 c</sup>

Nitrat ve nitrit iyonlarının olumsuz etkisini gidermek için kullanılan hidroklorik asid, fazla miktarda nitrat içeren örneklerde yeterli olmaz. Böyle durumlarda ortama HCl yerine 0,1 ml derişik hidrazin ilâvesi sorunu çözer.<sup>22 d</sup>

Bor'un trimetil borat halinde distile edildikten ya da metanol/ diizopropil eterle ekstraksiyon suretiyle ayrıldıktan sonra tayin edilmesi de tavsiye edilen yöntemlerdir.<sup>22 e</sup>

*Germanyum*'un da derişik sülfürik asidli ortamda bor - karminik asid kompleksine benzer bir kompleks oluşturduğu gözlenerek bu kompleksin yapısı ve stabilite sabiti saptanmıştır.<sup>22 b</sup>

*Molibden'* in pH 5,2' de, *tungsten'*in ise pH 4,6' da karminik asitle oluşturdukları komplekslerden yararlanarak spektrofluorimetrik miktar tayinleri yapılabilir.<sup>23a</sup>

Ayrıca molibden miktarının spektrofotometrik olarak tayin edilmesi de mümkündür. Oluşturulan 12 - molibdofosforik asiddeki molibden'in tayini ile dolaylı olarak buna eki-  
valan ortofosfat miktarı da tayin edilebilir.<sup>23b</sup>

*Demir* miktarı pH 6,8 - 7,2 arasında oluşturulan karminik asid - demir kompleksinin 585 nm' deki absorbansının otuz dakika sonunda okunarak standart eğriye uygulanması ile tayin edilir.<sup>24</sup>

*Kurşun* ve *Bakır* miktar tayinleri için pH 6-7 civarında özel süzgeç kağıtları üzerinde reflektans spektrometrisine dayanan bir yöntem geliştirilmiştir. Bu tür yöntemlerle az miktarda madde tayinleri özellikle çevre analizlerinde yararlı olabilir.<sup>25, 26</sup>

Ayrıca karminik asidin *titan*, *zirkonyum*, *toryum*, *galyum*, *indiyum*, *uranyum*, *lantan*, *gadolinyum*, *itterbiyum*, *lutesyum* ile oluşturduğu kompleksler hakkında da yayınlanmış çeşitli çalışmalar vardır.

2.1.7. Karminik asidin diğer özellikleri ve biyolojik rolü:

Karminik asidin tümör büyümesini önleyici bir madde olduğu Jensen sıçanları üzerinde yapılan denemelerle saptanmıştır. Transplantasyondan 7-10 gün sonra 1 cm çaplı tümörler taşıyan bu hayvanlara laktik asid içeren koşnil zeltisi tümör içine enjekte edilmek suretiyle verildiğinde, hayvanların % 68' inde tümör büyümesinin derhal durduğu görülmüştür. Burada laktik asidin rolü, anabolik ve asidik etkisi nedeniyle koşnilin hücre içine girmesini sağlaması olarak verilmektedir. 2-3 hafta içinde bu tümörlerin deriden atıldığı gözlenmiş, metastaz olayı görülmemiştir. Tedavinin başarılı olduğu hayvanlara yeniden Jensen tümörleri transplantasyonunda tümörün etrafında kalın bir kapsül oluşması ve yine elektron mikroskopu ile yapılan incelemelerde elde edilen sonuçlar tedavinin aynı zamanda antijenik bir etkisi olduğunu da göstermiştir. Ascites tümörlerinde de % 71 oranında iyileşme görülmüş, Walker tümörlerinde ise başarı sağlanamamıştır.<sup>1</sup>

Tümör büyümesini inhibe edici etki göstermesi ve yapısının nükleik asidlerle reaksiyona girmeyi tercih eden *shikonin* ve *antrasiklin* türevi antitümör maddelere



benzerliği nedeniyle karminik asid ve türevlerinin DNA ile reaksiyonları incelenerek etki mekanizması araştırılmıştır. DNA' ya bağlanmadığı, fakat yavaş olarak DNA' nın yarılmasına yolağtığı, karminik asidi reaksiyon ortamında indirgemenin bu reaksiyonu hızlandırdığı, önceden kinon halkası indirgenerek kullanıldığında ise reaksiyonun daha da hızlı yürüdüğü görülmüştür. Reaksiyon için oksijene gereksinim duyulması ve süperoksid dismutaz, katalaz enzimleri ile izopropil alkol, sodyum benzoat gibi serbest radikallerle reaksiyona giren maddelerin inhibe edici etkilerine dayanarak bu reaksiyonun ara kademelerinde karminik asidin indirgenmiş (hidrokinon) halinin yeniden oksidasyonu ile  $O_2^-$ ,  $H_2O_2$ , ve  $OH\cdot$  oluştuğu gösterilmiştir.<sup>8</sup> Bir böceğin böyle büyük miktarda boyar maddeyi niçin bulundurduğu ve bunu nasıl sentez ettiği de ilginç bir konu olarak yorum ve incelemelere açıktır. Diğer bazı böceklerden benzokinon ve naftakinon türevlerinin korunma amacı ile salgılanması göz önünde tutularak yapılan denemelerde bir antrakinon türevi olan bu maddenin de hayvanın karıncalara karşı korunmasına yaradığı sonucu çıkarılmıştır. Fakat karminik asidin *Laetilia coccidivora* adlı, larva halindeyken koşnilin de dahil olduğu türden kk böceklerle beslenen bir pervaneye karşı koruyucu rolü

olmadığı görülmüştür. Karminik asidin caydırıcılığından etkilenmeyen bu hayvanın besin olarak yararlandığı koşnili kendini yine karıncalara karşı koruma amacıyla da kullanıldığı gözlenmiştir.<sup>27</sup>

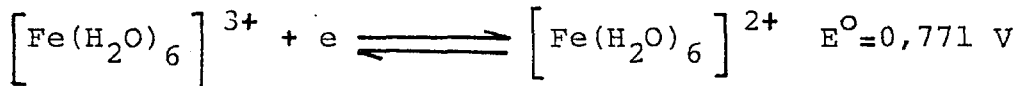
Ayrıca bu kırmızı boyarmaddenin hangi hücre ve dokularda daha yoğun, hangilerinde daha az yoğun olduğu *in vivo* olarak incelenmiştir. Görevi, gelişen yumurtayı beslemek olan yardımcı hücrelerin (nurse cells) renksiz olan salgılarının yumurta bölümüne geçerken parlak kırmızıya dönmeleri, böcekte boyanın ilk sentez edildiği yerin burası olduğunu düşündürmüştür. Böceğin büyümesi sırasında kırmızı rengini koruması, boyarmadde sentezinin devam etmesi gerektiği sonucuna götürmüştür.<sup>15</sup>

## 2.2. Demir:<sup>28,29,3</sup>

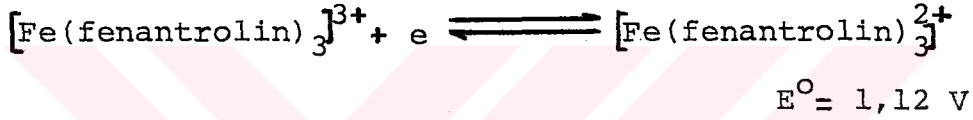
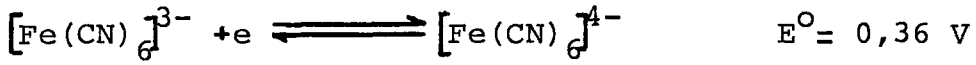
Demirin, en olağan ve aynı zamanda en önemli değerlikleri  $2 + (d^6)$  ve  $3 + (d^5)$  oksidasyon basamaklarıdır.

Demir (II), sulu çözeltide kompleks oluşturan diğer maddeler bulunmadığı takdirde uçuk mavi - yeşil heksaakua iyonu,  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ , şeklindedir.

$\text{Fe}^{3+} - \text{Fe}^{2+}$  çiftinin potansiyeli 0,771 V' dur.



Demir (II) iyonu çok sayıda kompleks oluşturur..  
 Bu kompleksler demir (III) komplekslerine oksidlenebilir.  
 Kompleks yapan ligandların, demir iyonunun oksidasyon basamaklarının rölatif stabiliteleri üzerine yaptığı etki  $Fe^{2+}$ - $Fe^{3+}$  sulu sistemlerinde belirgin olarak görülür.



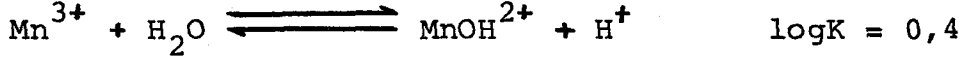
Sulu çözeltide  $Fe(III)$  iyonunun en belirgin özelliklerinden biri kolayca hidroliz olmasıdır. Hidroliz ancak çok kuvvetli asidik (yani pH'ı 0 civarında olan) çözeltide önlenir.

$Fe(III)$ 'ün fosfat iyonları, polifosfatlar, gliserol ve şekerler gibi poliollere yani oksijen içeren ligandlara karşı büyük affinitesi vardır.

Demir, yaşayan sistemde pek çok fonksiyon görür. Oksijen ve elektron taşınmasından sorumlu moleküllerin aktif merkezlerinde bulunur. Çeşitli fonksiyonlar göstermesinin yanında ayrıca bakterilerden insan organizmasına kadar tüm yaşam şekillerinde rol oynar.

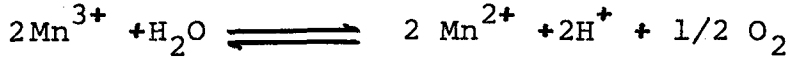


$Mn^{3+}$  iyonu asidik çözeltide stabildir, aksi takdirde çok kolaylıkla hidrolizlenebilir:



Uygun şartlar altında  $Mn^{3+} - Mn^{2+}$  çifti reversiblidir ve 3M  $LiClO_4$ ' da  $E^0 = 1,559$  V' dur.

$Mn^{3+}$  iyonu suyu oksijen çıkararak yavaşca oksidler.

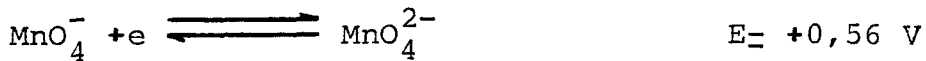


Bu iyon sulu çözeltide  $C_2O_4^{2-}$ ,  $SO_4^{2-}$  ve  $EDTA^{4-}$  gibi kompleks yapıcı anyonlarla stabilize edilebilir. Fakat en stabilleri olan  $[Mn EDTA (H_2O)]^-$  dahi ligandın yavaşca okside olması nedeniyle bozunur.

Mangan (IV) sulu çözeltide  $Mn^{4+}$  katyonu halinde bulunmaz, bunun yerine oksidleyici olarak davranır.

$Mn^{4+}$  kompleksleri de sulu ortamda tek - elektron oksidasyonlarında kullanılır.

Mangan (V) sulu çözeltide sülfite aşırısı ile permanganatın indirgenmesiyle elde edilen ve hipomanganat olarak isimlendirilen  $MnO_4^{3-}$  halinde bulunur.



Mangan (VI) sadece koyu yeşil manganat iyonu  $\text{MnO}_4^{2-}$  halinde bulunur. Ancak çok bazik çözeltilerde stabildir.

Mangan (VII)'nin en iyi bilinen şekli  $\text{MnO}_4^-$  iyonu ve bunun tuzlarıdır.  $\text{MnO}_4^-$  iyonu yerine göre hem asidik, hem bazik ortamda oksidan olarak kullanılabilir.

Mangan da demir gibi elektron transfer reaksiyonlarını içeren birçok biyolojik sistemde esas olan bir metaldir. Bu biyolojik sistemlerin en önemlileri bitkilerde fotosentez olayının geçtiği sistemler ile süperoksit dismutaz'ın bakterilerden elde edilen şeklidir.

#### 2.4. Koordinasyon Bileşikleri (Metal Kompleksleri)<sup>32</sup>

Bir metal, metal iyonu veya diğer bir Lewis asidi ile buna koordinasyon bağları ile bağlı bulunan, elektron çifti verebilen (Lewis bazı olan), bir veya birkaç molekülden (ligandan) oluşan bu bileşikler, kimya ve kimyasal teknoloji açısından çok önemlidir. Ticari olarak ligandlar sıklıkla metal yada metal iyonlarının özelliklerini iyileştirmek için kullanılırlar (elektrolitik piring kaplama banyolarında olduğu gibi). Ligandların farklı metal iyonları ile etkileşimleri farklı olduğundan bu özellikten yararlanılarak çok sayıda kalitatif ve kantitatif analiz metodu geliştirilmiştir. Bazı ligandlar da biyolojik

dokulardan metal iyonlarının selektif olarak ekstraksiyonu için kullanılır (EDTA ' nın Pb zehirlenmelerinde kullanılması gibi). Bunun tersine bazen de metal iyonlarının ticari önemi olan organik maddelerin özelliklerini koordinasyon yoluyla değiştirmesinden yararlanılır (azo boyar maddelerinin dayanıklılığını arttırmak veya renk değişikliği sağlamak veya her iki durum da amaçlanarak metallendirilmesi gibi). Ayrıca ısıya dayanıklı polimerik koordinasyon bileşikleri, vurutuyu önleyici benzin katkı maddeleri, kanser tedavisinde kullanılan platin kompleksleri de koordinasyon bileşiklerinin geniş kullanım alanına birkaç örnektir.

Koordinasyon bileşikleri organik ve biokimyasal reaksiyonların büyük bir bölümünde katalizör veya ara ürün olarak rol oynarlar. Hemoglobin, miyogloblin ve sitokromlar gibi demir - hem tipi çelatlar yüksek organizmaların tümünde esastır.

Fotosentez, kanın oksijen taşınması, bazı enzimlerin etkileri, membranlardan iyon transferi ve kas kasılması çelatlaşmayı içeren yaşam olaylarıdır.

Yapay kan çalışmaları açısından da önem taşıyan dioksijen kompleksleri üzerinde çok sayıda çalışma yapılmaktadır.<sup>33</sup>

Fotosentez olayında  $Mn^{2+}$  iyonunun rolü bilindiğinden bu konudaki çalışmalar gerek mangan komplekslerinin moleküler oksijeni reversibl olarak bağlaması<sup>34</sup> gerek fotosistem II (suyun moleküler oksijene yükseltgenmesi) modeli<sup>35</sup> üzerinde yürütülmektedir.

## 2.5. Elektron Transfer Reaksiyonları:

Pek çok kimyasal ve biokimyasal reaksiyon elektron transferine dayanır. Redoks reaksiyonları, elektrokimyasal reaksiyonlar, otoksidasyon, polimerizasyon reaksiyonlarının bir kısmı, gerek polimerizasyon gerek otoksidasyon reaksiyonlarında kullanılan katalizörlerin veya bu reaksiyonları önleyici maddelerin etki mekanizmalarını gösteren reaksiyonlar elektron transferi yoluyla oluşur.

Kimyasal ve biokimyasal redoks reaksiyonlarının çoğu moleküler oksijenin  $O_2^-$ ,  $\cdot HO_2$  gibi ara ürünleri üzerinden yürür. Esas halde (ground state) oksijen içeren birçok reaksiyon süperoksit radikali yolu ile tek elektron transferini içeren basamaklarla oluşur. Enzimatik ve enzimatik olmayan bazı reaksiyonlarda  $O_2^-$  'nin rolü ve önemi saptanmıştır.

İndirgenmiş biokimyasal sistemlerde (indirgenmiş flavinler,  $Fe^{2+}$  sitokromlar, NADH, löko boyalar gibi) oksijenle yeniden oksidlenme mekanizmasının bazı durumlarda  $O_2^-$

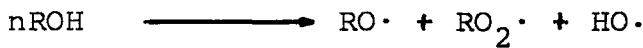


radikalleriyle ilerlediği gösterilmiş veya ileri sürülmüştür.<sup>36</sup>

Canlı organizmanın içerdiği elektron transfer reaksiyonlarının önemli bir bölümünü solunum zincirinde görebiliriz (Şekil 4). Bu zincirde herhangi bir bozulmanın ya da kopmanın hücreyi anaerobik yıkılma mekanizmalarını kullanmaya zorlaması sonucu laktik asid oluşumunun arttığı ve bunun da DNA, RNA ve bunların nükleotidleri üzerine etkisinin kanser oluşumunda önemli rol oynadığı ileri sürülmektedir.<sup>38</sup>

Yüksek olmayan sıcaklıklarda hava oksijeni ile yükseltgenme (otoksidasyon) reaksiyonları, homojen çözeltilerdeki pek çok organik madde için serbest radikal zincir mekanizması ile yürür. Basitleştirilmiş bir şema aşağıdaki denklemlerle verilebilir.<sup>39</sup>

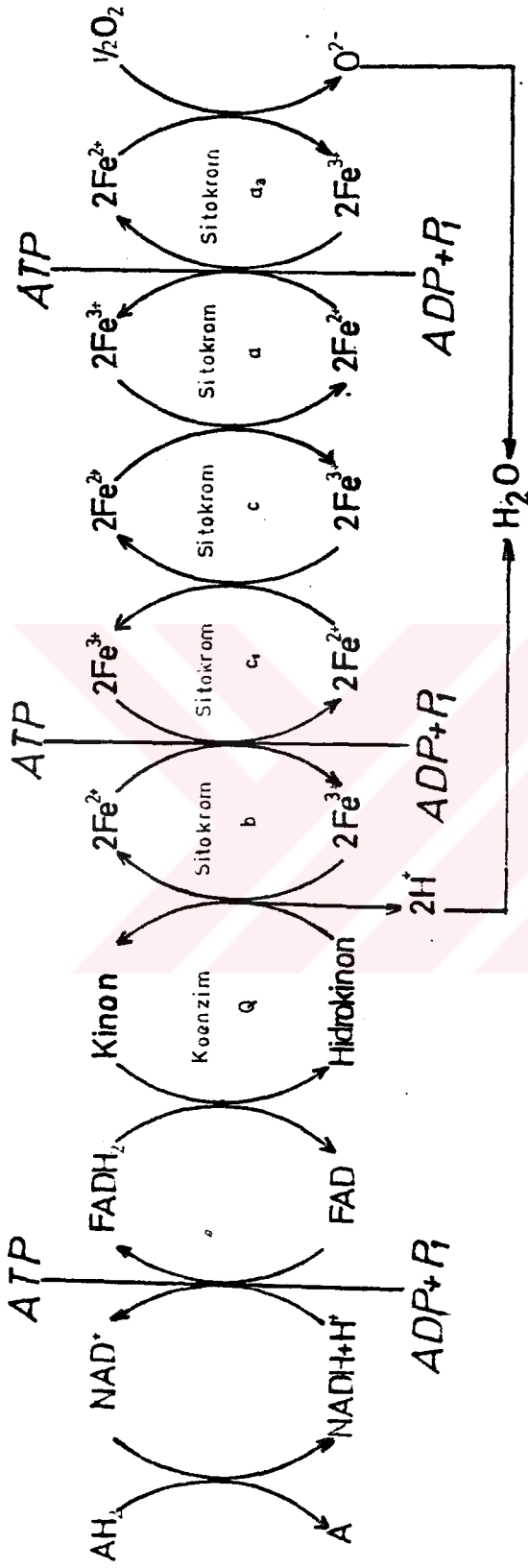
Başlama:  $\longrightarrow$  R· veya ROO· radikallerinin oluşumu



İlerleme:  $RO_2\cdot + R-H \longrightarrow RO_2H + R\cdot$



Bitme:  $\left. \begin{array}{l} 2R\cdot \\ RO_2\cdot + R\cdot \\ 2RO_2\cdot \end{array} \right\}$  stabil (radikal olmayan) ürünler



Şekil 4<sup>37</sup>. Solunum zincirinde hidrojen, elektron taşınması ve oksidatif fosforilasyon.

Polimerizasyon reaksiyonlarının önemli bir bölümünün bu şekilde yürüdüğü bilinmektedir.

Membranların incelenmesi açısından lesitin fosfatidilkolin gibi biyolojik moleküllerin otoksidasyonu üzerinde de çalışmalar yapılmaktadır.<sup>40</sup>

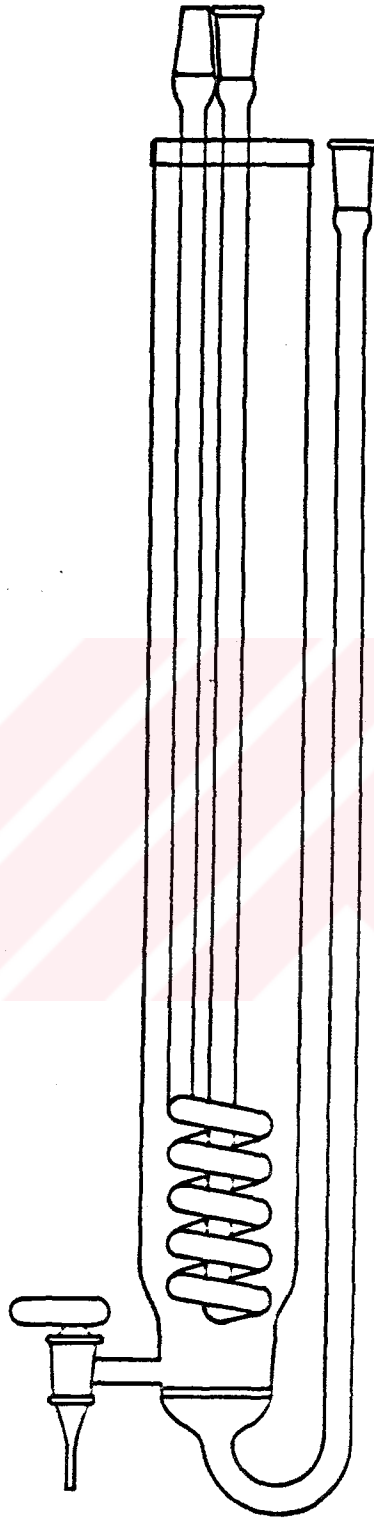
### 3. DENEYSEL BÖLÜM

#### 3.1. Deneylerde Kullanılan Aletler:

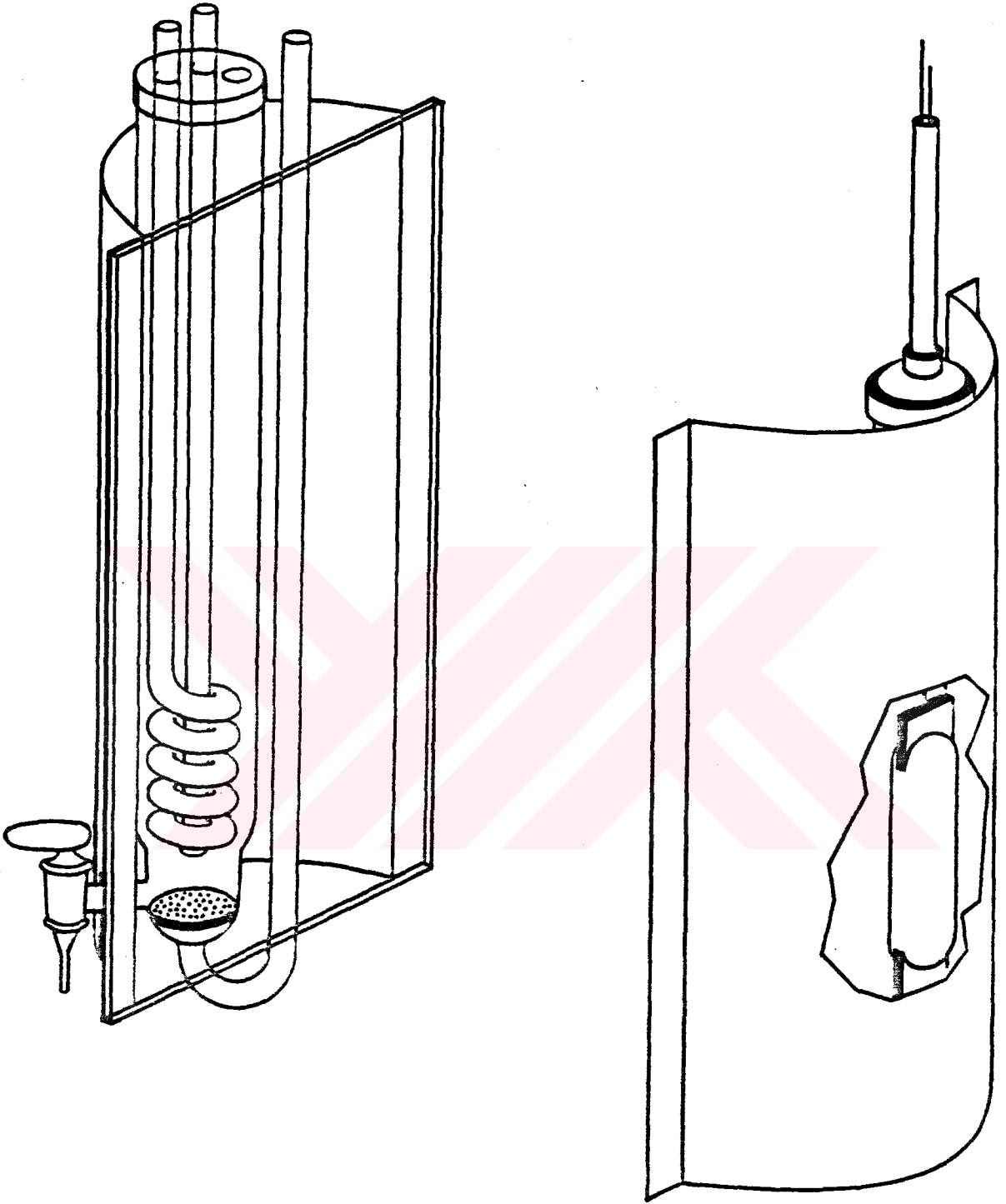
Çözeltilerin pH'larının ölçülmesinde ve ayarlanmasında Metrohm E -512 pH metre kullanıldı.

Gaz geçirme denemeleri Şekil 5'de görülen özel Pyrex kolonda yapıldı. 44 ml/dakika olan gaz geçirme hızı, gazın kolona gönderilmeden önce bir cıvalı manometreden geçirilmesi suretiyle kontrol edildi. Temperatur ayarı kolona yerleştirilen, çözeltiliye giren alt kısmı helezon şeklinde olan boru sisteminden 25 °C ' da su sirkülasyonu ile yapıldı.

Fotokimyasal denemeler parabolik reflektör sisteminin bir tarafına gaz geçirme kolonunu diğer tarafına da Edison 400 HQL yüksek basınçlı cıva buharlı lambayı Şekil 6 da görüldüğü gibi yerleştirerek elde edilen düzenekte yapıldı. 20.000 lümen ışık akısına sahip cıva lam-



Şekil 5. Pyrex gaz geçirme kolonu.



Şekil 6- Işık ve O<sub>2</sub> etkisinin birlikte incelendiği parabolik reflektör sistemi.

bası, dışındaki beyaz renkli koruyucu kılıf çıkarıldıktan sonra ve kolondan 27 cm uzaklığa yerleştirilerek kullanıldı. Pyrex'in ışık geçirgenliği 280 nm'den başladığından gaz geçirme kolonunun ön kısmına 6 mm kalınlığında, 320 nm'den daha küçük dalga boylu ışınları geçirmeyen ve görünür alanda ışık geçirgenliği % 88 civarında olan bir cam filtreye yerleştirildi.

Spektrofotometrik ölçümlerde Hitachi Model 220 A UV - Visible spektrofotometre ve 1cm'lik şişe boyunlu kuvartz küvetler kullanıldı.

### 3.2. Kimyasal Maddeler ve Çözeltiler:

Karminik asid ( $Fe^{2+}$  ve  $Fe^{3+}$  katyonlarıyla olan denemelerde Fluka,  $Mn^{2+}$  içeren denemelerde Merck, pro-analysi)

Amonyum demir (II) sülfat heksahidrat (Merck, cryst.extra pure)

Demir (III) klorür heksahidrat (Merck, cryst.pure)

Mangan sülfat monohidrat (Merck, cryst.pure)

$O_2$  gazı (Habaş)

$N_2$  gazı (Habaş)- İçerdiği oksijenin tutulması için pirogallol çözeltisi ve susuz kalsiyum klorürden geçirilerek kullanıldı.

Sodyum hidroksid, sülfürik asid, hidroklorik asid (Merck, extra pure)

Karminik asid çözeltisi,  $2,5 \cdot 10^{-4}$  M konsantrasyonda  $N_2$  geçirilerek kaynatılmış sıcak distile suda hazırlandı.

$(NH_4)_2 Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  çözeltisi  $2,5 \cdot 10^{-4}$  M karminik asid çözeltisinde 1:1, 1:2 ve 1:5 (karminik asid:demir(II)) oranlarına karşılık gelecek şekilde veya distile suda,  $2,5 \cdot 10^{-3}$  M konsantrasyonda hazırlandı.

$FeCl_3 \cdot 6H_2O$  yine karminik asid çözeltisinde çözüldü. Job ve mol oranı denemeleri sırasında ise distile suda hazırlandı.

$MnSO_4 \cdot H_2O$  pH'ı 7,5'a ayarlanmış olan karminik asid çözeltisinde 1:1, 1:2, 1:3, 1:4, 1:5, 1:10 (karminik asid:Mn(II)) oranlarına karşılık gelecek şekilde çözüldü. Ayrıca distile suda  $2,5 \cdot 10^{-4}$  M ve  $1,25 \cdot 10^{-3}$  M konsantrasyonlarda hazırlandı.

Bütün bu çözeltiler deneylerden önce taze olarak hazırlandılar.

NaOH,  $H_2SO_4$  ve HCl çözeltileri ise pH ayarlamaları sırasında kullanılmak üzere önceden veya deney sırasında derişik çözeltilerden seyretildiler.

### 3.3. Yapılan Denemeler:

1:1,1:2 ve 1:5 (karminik asid:demir(II)) oranlarına karşılık gelen çözeltilerin herbirinin 200 ml'sinden, etrafı alüminyum kâğıtla kaplanmak suretiyle ışıktan korunan gaz geçirme kolonunda 44 ml/dakika hızla altı saat boyunca  $O_2$  geçirildi. Belirli periyodlarla (15', 30', 60', 90', 120', 240', 360') kolonun alt kısmındaki musluktan kükürtlere alınan örneklerin spektrumları hem distile suya hem de başlangıç çözeltilisine karşı çizildi. Başlangıç çözeltilisi deney süresince  $N_2$  geçirilerek kapatılmış balonjojede ve karanlıkta bekletildi. Gerek örneği, gerek referansı içeren kükürtler  $N_2$  geçirilerek kapatıldı.

Işık etkisi Şekil 6'daki sistemde çözeltiliyi bir saat süreyle aydınlatmak suretiyle incelendi.

Mangan(II) katyonu kullanılan denemeler için  $N_2$  geçirilerek hazırlanan karminik asid çözeltilisinin pH'ı 7,5'a NaOH çözeltilisi (gerektiğinde  $H_2SO_4$ ' de) kullanılarak ayarlandı. Bu çözeltilide  $MnSO_4 \cdot H_2O$  1:1,1:2,1:3,1:4,1:5 ve 1:10 (karminik asid:Mn(II)) oranlarına karşılık gelecek şekilde çözüldü. Bu çözeltilerin de herbirinin 200 ml' sinden Şekil 5' deki sistemde iki saat süreyle  $O_2$  geçirildi. Spektrum alınırken sadece referans kükürtünden  $N_2$  geçirildi.

Işık etkisi de demir (II) içeren çözeltilerde olduğu gibi incelendi.



## 4. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

### 4.1. Karminik asid + demir iyonu içeren sulu sistem \*

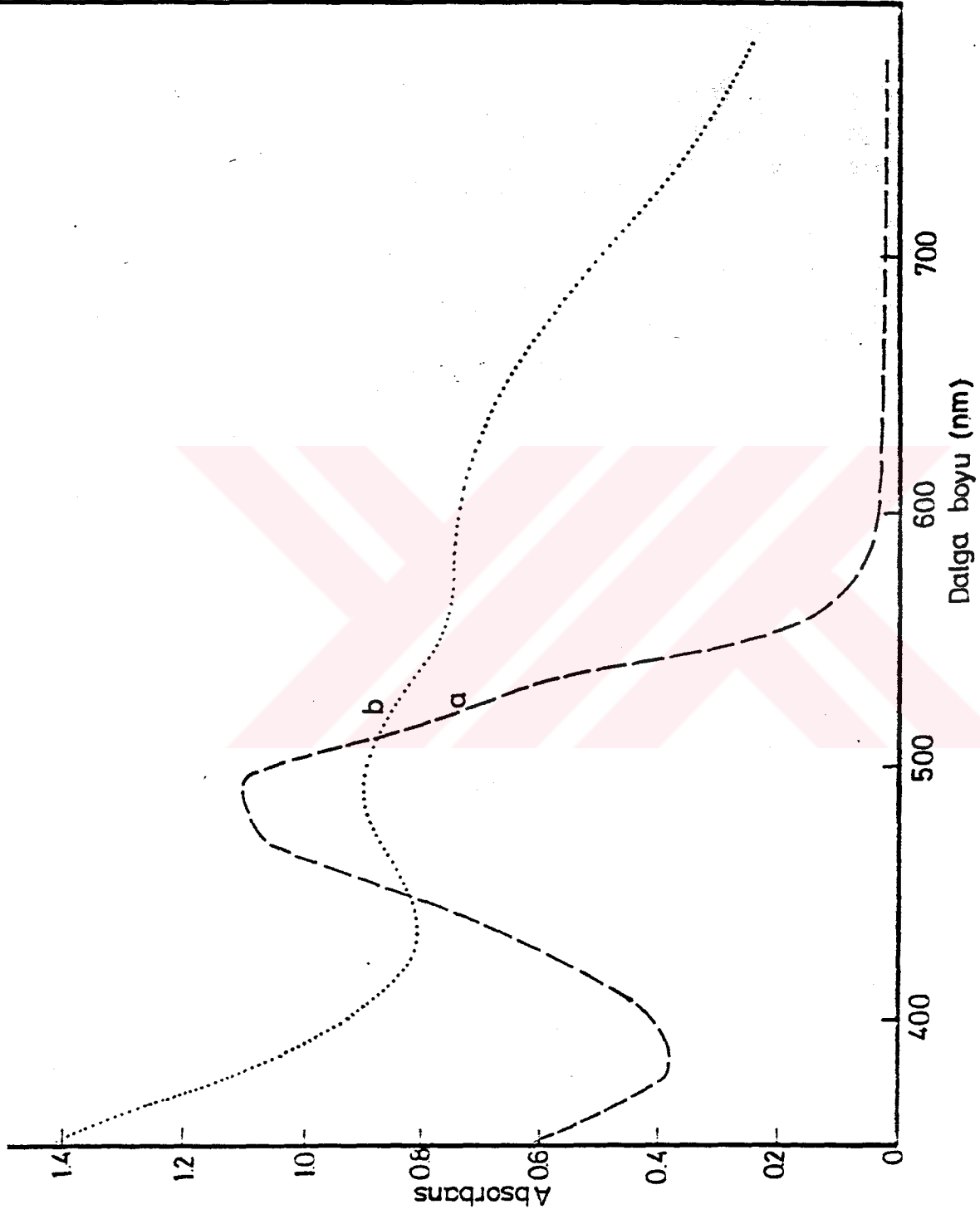
#### 4.1.1. Karminik asid + demir(II) karışımına O<sub>2</sub> etkisi

2,5.10<sup>-4</sup> M karminik asid çözeltisi turuncu renklidir. pH'ı 4,0 olan bu çözeltinin spektrumu Şekil 7(a)'da görülmektedir. (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O, karminik asid çözeltisinde N<sub>2</sub> geçirilerek çözüldüğünde çözeltinin gerek pH'ında gerekse spektrumunda belirgin bir değişiklik oluşmamaktadır. Bu da karminik asidin bu pH' da Fe(II) iyonu ile kompleks oluşturmadığı sonucunu ortaya çıkarmaktadır. Oysa karminik asid +demir(II) karışımından O<sub>2</sub> geçirildiğinde spektrumda gaz geçirme zamanına bağlı olarak tedrici bir değişim gözlenmektedir. Şekil 8 ve 9, 1:1 (karminik asid:Fe(II)) oranındaki karışımdan O<sub>2</sub> geçirilmesi sırasında 60 , 120 , 240 dakikalık periyodlarla alınan örneklerin, sırasıyla distile suya ve N<sub>2</sub> geçirilerek bekletilen başlangıç çözeltisine karşı spektrumlarını göstermektedir. Bu spektrumlardan, O<sub>2</sub> geçirilmesi sırasında görünür alandaki en büyük değişikliğin 580 nm civarındaki absorpsiyon artışı olduğu anlaşılmaktadır. Bu artış 1:2 ve 1:5 (karminik asid: Fe(II) ) oranlarında da benzer şekilde gözlenmektedir (Şekil 10). Bu şekilde ayrıca karminik asid: Fe(II) oranının azalması ile reaksiyon hızının arttığı da görülmektedir.

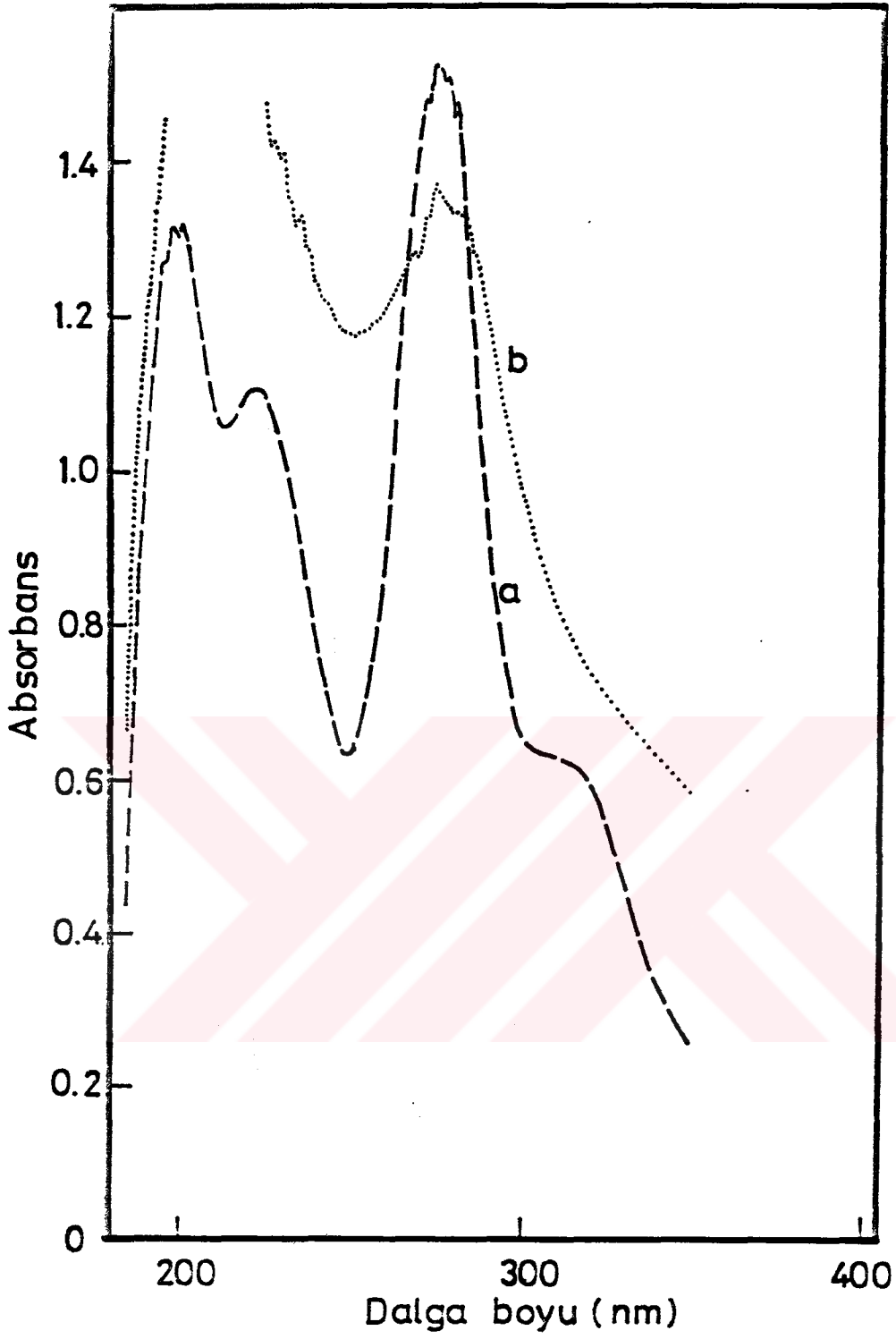
#### 4.1.2. Karminik asid +Fe(II) karışımından N<sub>2</sub> geçirilmesi

Bu karışımın 200 ml' sinden 2 saat süreyle Şekil 5'de-

\* G.Baykut, E.Tütem, F.Baykut, Chim. Acta Turc., 11(1983) 133.

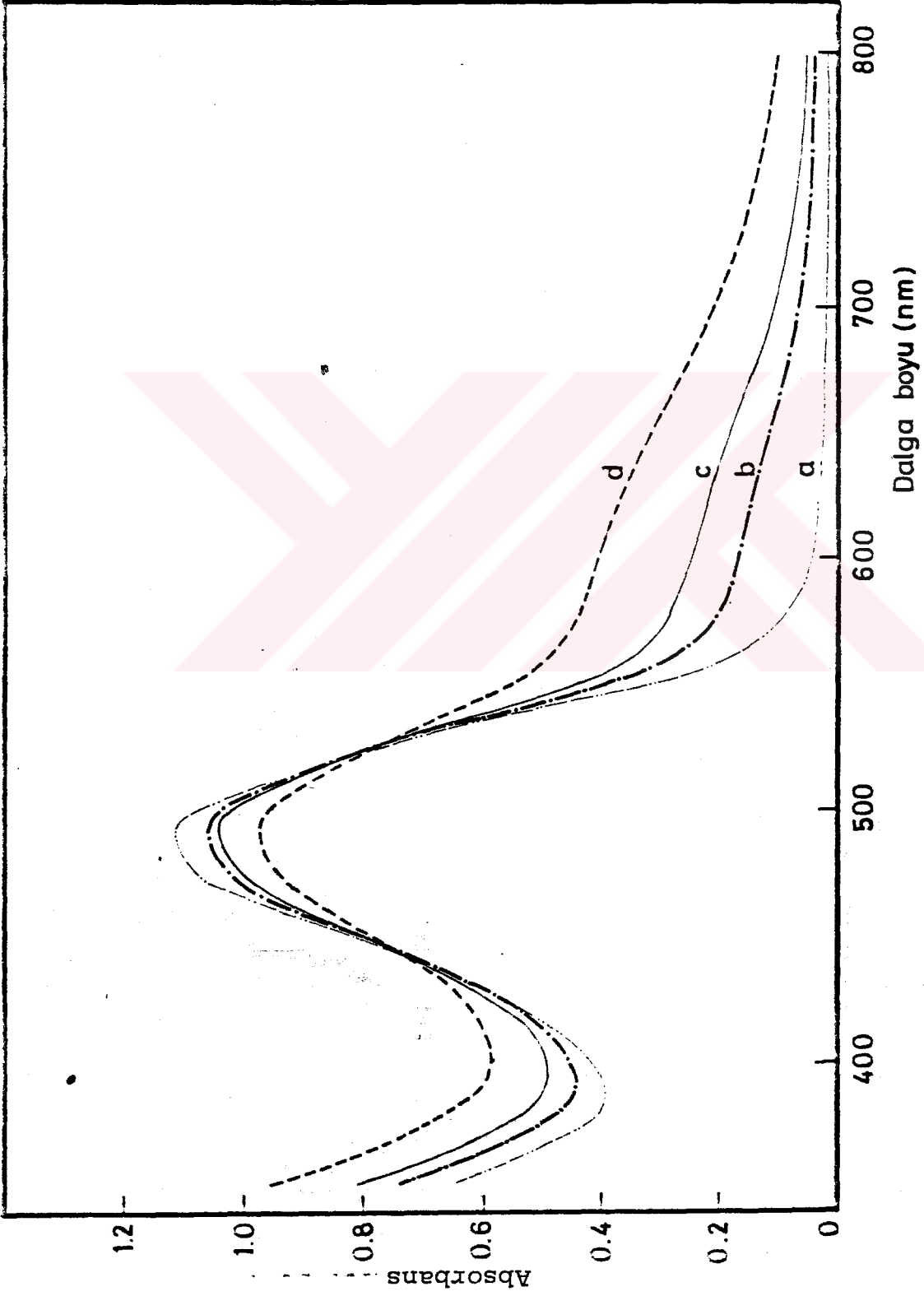


Şekil 7. (a) Karminik asid, (b) Karminik asid-Fe(III) kompleksine ait görünür alan spektrumları. Ref: Distile su.



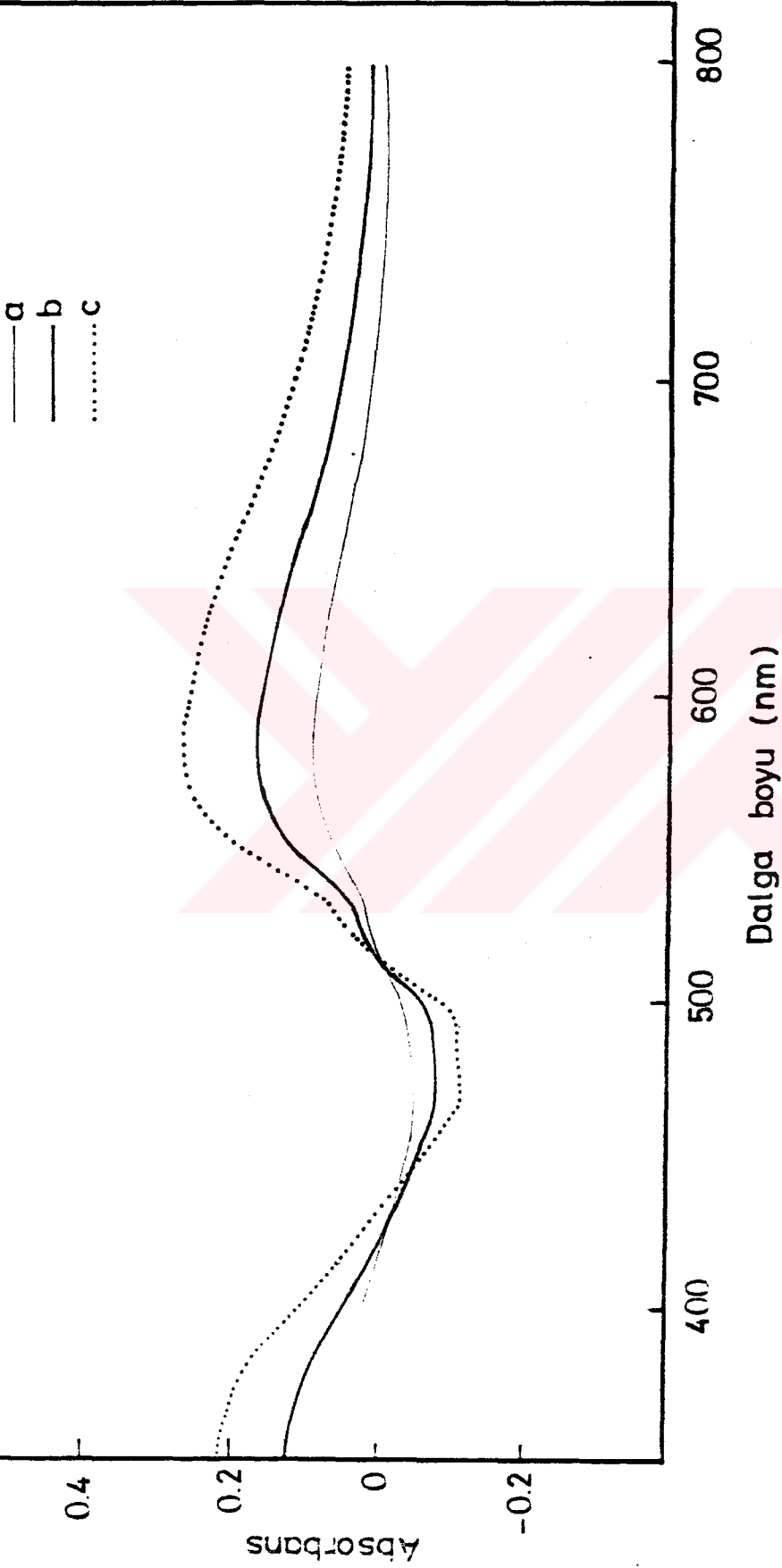
Şekil 7. (a) Karminik asid, (b) Karminik asid-Fe(III) kompleksine ait UV spektrumları.

Referans: Distile su.



Şekil 8. (a) Başlangıç çözeltisi, (b) 1 saat, (c) 2 saat, (d) 4 saat O<sub>2</sub> geçirilmiş örneklerin spektrumları.

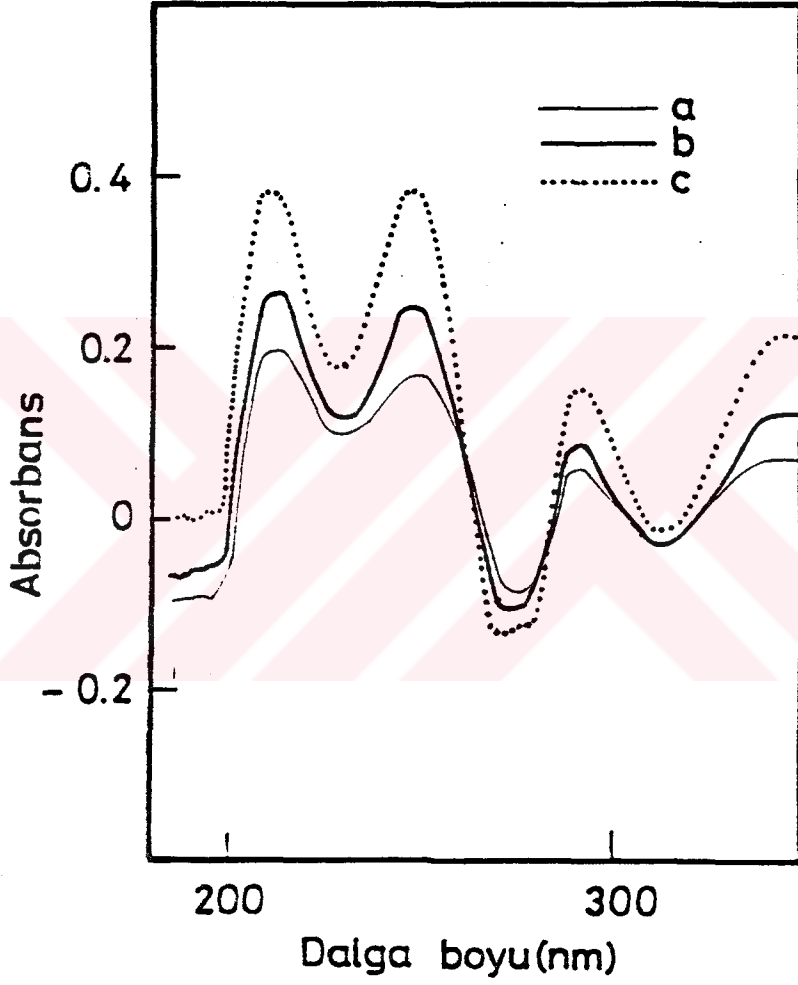
Referans: Distille su.



Şekil 9. 1:1 (karminik asid + Fe (II) ) karışımına O<sub>2</sub> etkisi;

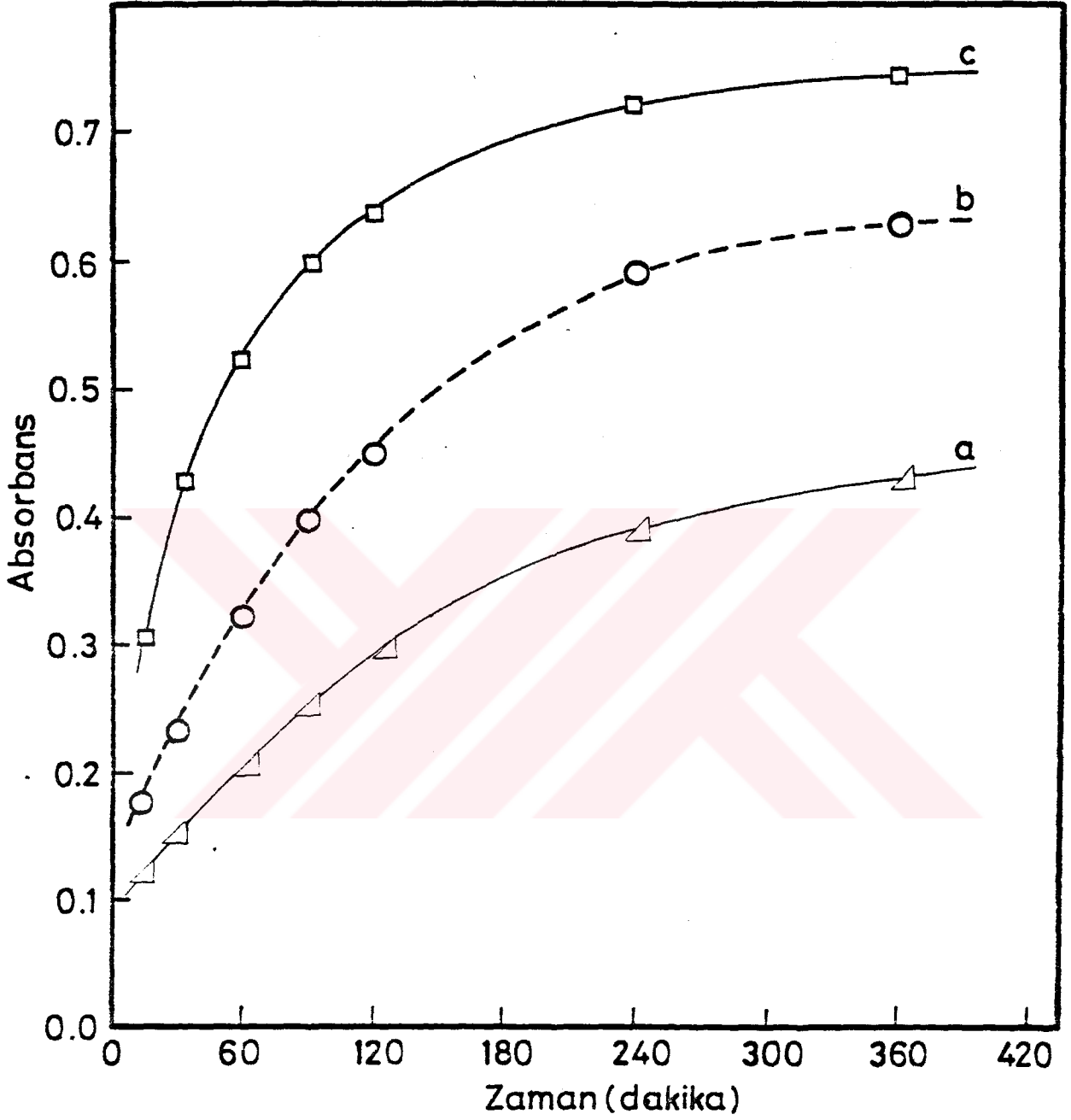
a) 1 saat, (b) 2 saat, (c) 4 saat O<sub>2</sub> geçirilmiş örneklerin görünür alan spektrumları.

Referans: N<sub>2</sub> geçirilerek bekletilen başlangıç çözeltisi.



Şekil 9. 1:1 (karminik asid + Fe(II)) karışımına O<sub>2</sub> etkisi; (a) 1 saat, (b) 2 saat, (c) 4 saat O<sub>2</sub> geçirilmiş örneklerin UV spektrumları.

Referans: N<sub>2</sub> geçirilerek bekletilen başlangıç çözeltisi.



Şekil 10. (a) 1:1, (b) 1:2, (c) 1:5 (karminik asid: Fe(II)) oranındaki karışımlarda  $O_2$  etkisinin 580 nm'de yolaçtığı absorpsiyon artışları.

ki sistemde 44 ml/dakika hızla  $N_2$  geçirildiğinde spektrumda belirgin bir değişiklik görülmedi.

#### 4.1.3. Karminik asid + Fe (III) karışımı

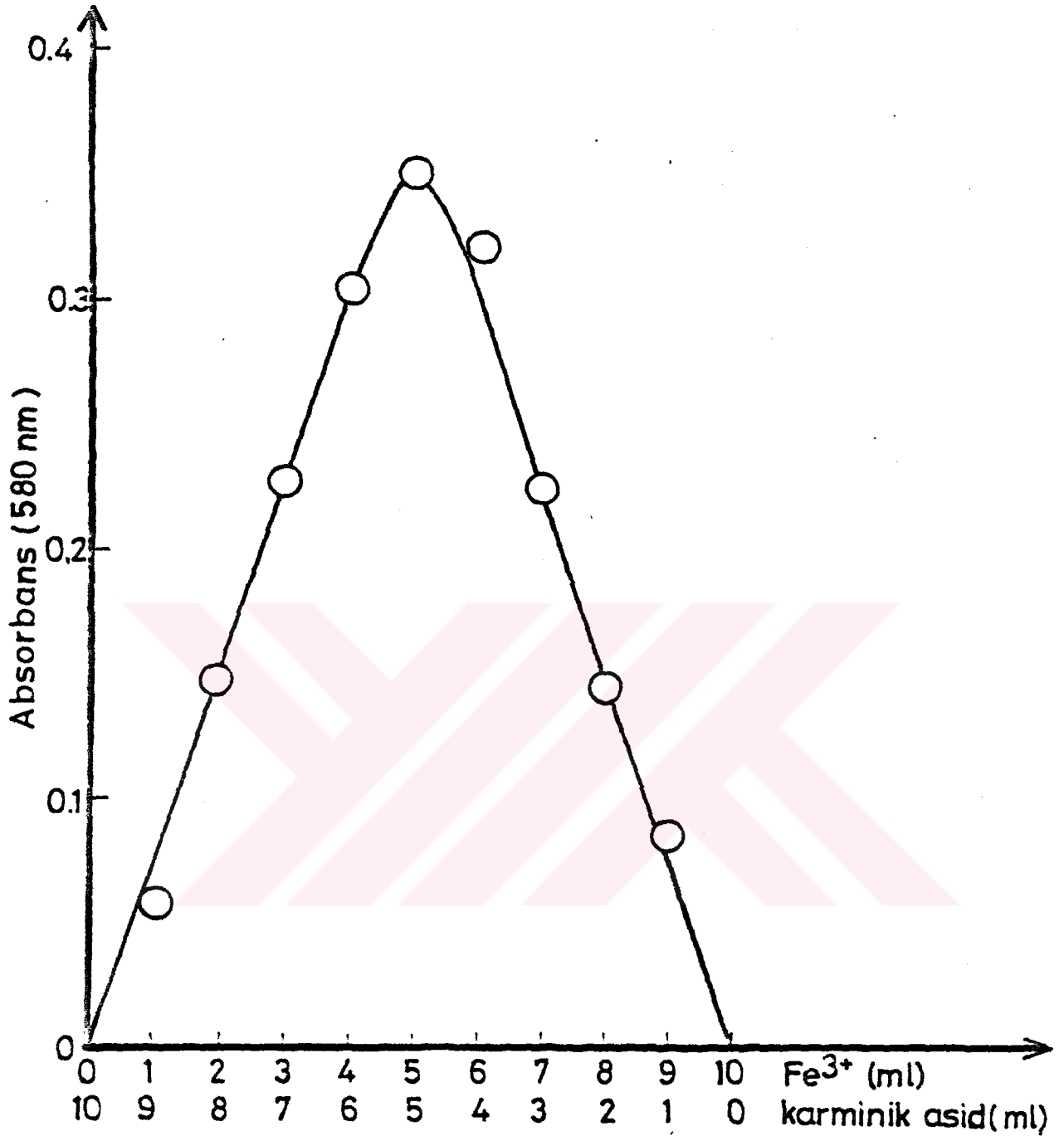
$2,5 \cdot 10^{-4}$  M karminik asid çözeltisinde 1:1 oranına karşılık olacak şekilde  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  çözülmesiyle elde edilen çözeltinin spektrumu Şekil 7 (b)' de görülmektedir. Bu spektrum karminik asid + Fe(II) karışımından  $O_2$  geçirilmesiyle elde edilen spektrumla aynı karakterdedir. Bu durum karminik asid çözeltisinde çözünen Fe (II) iyonunun çözeltiden geçirilen  $O_2$  ile yükseltgendiği, oluşan Fe(III) iyonunun da karminik asid ile kompleks oluşturduğu sonucuna götürmektedir.

#### 4.1.4. Karminik asid-Fe(III) kompleksinin molar bileşimi

##### 4.1.4.1. Job yöntemi<sup>41-43</sup>

Aynı konsantrasyonda ( $2,5 \cdot 10^{-4}$  M) karminik asid ve  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  çözeltileri distile suda hazırlandı. Fe(III) tuzları bu konsantrasyona denk gelen pH' da (2,0 civarı) çok kolay hidrolizlendiğinden çözelti kullanılacağı anda hazırlanıp hiç bekletilmedi. 580 nm' de referanslara (aynı oranda seyreltilen karminik asid çözeltilerine) karşı okunan absorbanlarla grafik çizildiğinde (Şekil 11) kompleksin molar bileşiminin 1:1 (karminik asid:Fe<sup>3+</sup>) olduğu sonucuna varıldı.





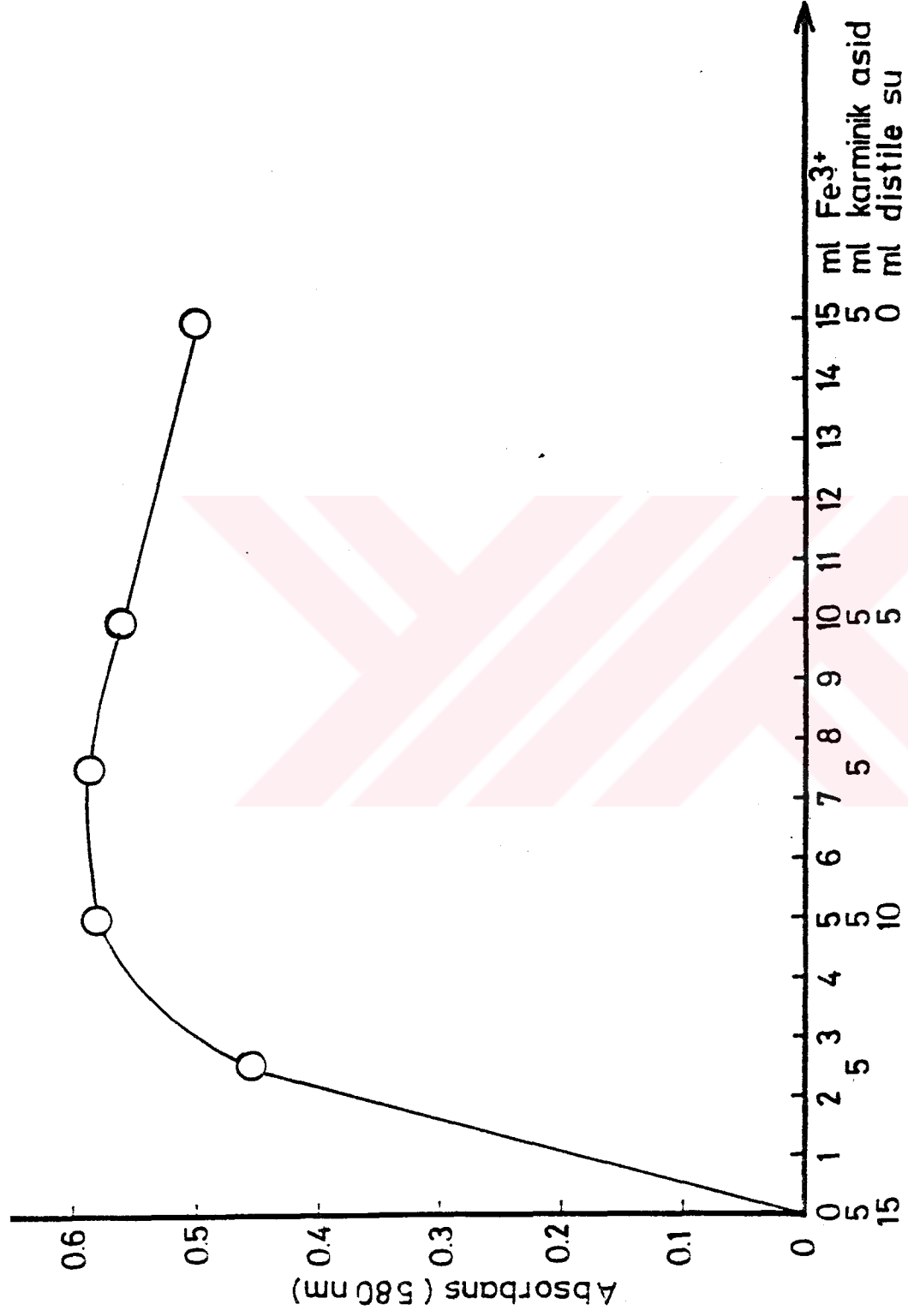
Şekil 11. Job yöntemine göre çizilen grafik.

#### 4.1.4.2. Mol oranı yöntemi<sup>44,45</sup>

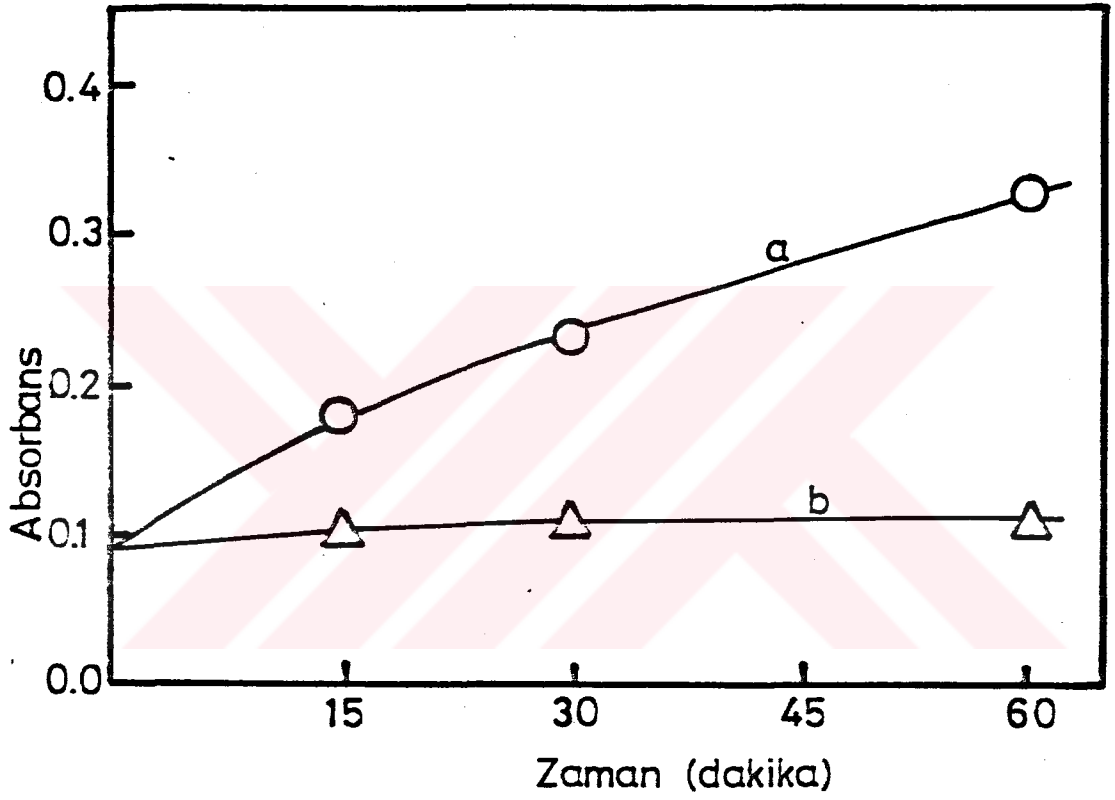
$7,5 \cdot 10^{-4}$  M karminik asid ve  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  çözeltileri distile suda (Fe(III), hidroliz nedeniyle kullanılmadan hemen önce olmak şartıyla) hazırlandı. Sabit karminik asid miktarına karşı basit sayılarla değişen oranlara uygun Fe(III) çözeltisi ilave edildi. Tüm çözeltilerin miktarları distile suyla aynı hacme tamamlandı. pH'ları da aynı değere (4,0) ayarlanan bu çözeltilerin referansa karşı 580 nm'de okunan absorbands değerleri grafik halinde gösterildiğinde molar bileşimin Job yöntemi ile bulunan değere uygunluğu görüldü (Şekil 12).

#### 4.1.5. Fe(II) sulu çözeltisine $\text{O}_2$ etkisi

Demir (II), pH'ı 4,0 olan sulu çözeltiden  $\text{O}_2$  geçirilmesiyle demir (III)'e karminik asid içeren ortamdakine göre çok daha yavaş olarak oksidlenebilir. Bu,  $2,5 \cdot 10^{-3}$  M  $(\text{NH}_4)_2 \text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  çözeltisinin 200 ml'sinden Şekil 5' deki sistemde  $\text{O}_2$  geçirerek belli periyodlarla alınan örneklerin birer ml'sini 10 ml  $2,5 \cdot 10^{-4}$  M karminik asid çözeltisine ilâve ettikten sonra bu karışımların spektrumlarını çizerek gösterildi. Şekil 13 bu şekilde 580 nm'de elde



Şekil 12. Mol oranı yöntemine göre çizilen grafik.



Şekil 13. Başlangıçtan itibaren karminik asid içeren sistem (a) ile  $O_2$  geçirildikten sonra karminik asid ilâve edilen sistem (b) arasındaki reaksiyon hız farkını gösteren grafik.

edilen absorbands artışı ile karminik asid içeren çözeltideki reaksiyon hızlarını karşılaştırmaktadır. (a) ile gösterilen eğrideki artışın belirgin şekilde fazlalığı karminik asid varlığının Fe(II)' nin oksidasyonunu kuvvetle hızlandırdığı sonucunu vermektedir.

#### 4.1.6. Karminik asid çözeltisine O<sub>2</sub> etkisi

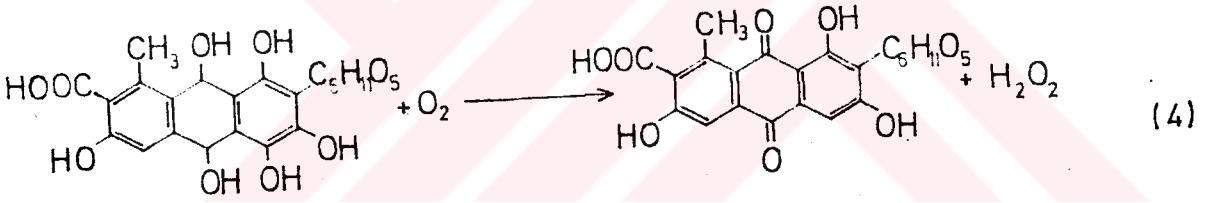
Karminik asid çözeltisinin 200 ml'sinden Şekil 5' deki sistemde aynı peryodlarla O<sub>2</sub> geçirilerek alınan örneğin 10 ml' sine 1 ml Fe(II) çözeltisi ilâvesi de yine 580 nm' deki absorbandsda sadece çok zayıf bir artışa neden olmaktadır.

#### 4.1.7. Karminik asid+Fe(II) sulu sistemi için öngörülen reaksiyon mekanizması

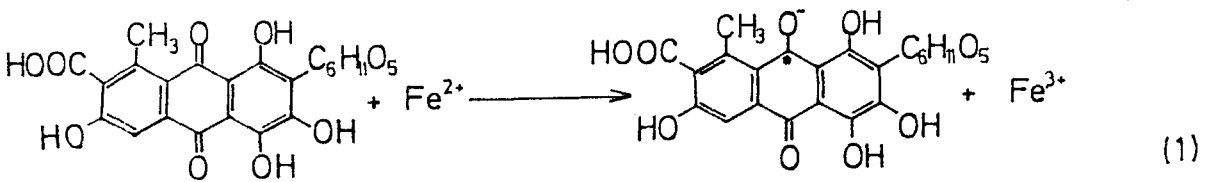
Gerek karminik asid gerek Fe(II) çözeltilerinin ayrı ayrı değil bir arada buldukları durumda oksijen'e elektron transferinin çok daha kolaylıkla gerçekleştiği yapılan denemelerle saptanmış oldu. Ayrıca karminik asid + Fe(II) karışımı N<sub>2</sub> atmosferinde aynı süreyle tutulduğunda spektrumda Fe<sup>2+</sup> iyonunun oksidasyonunu gösterecek belirgin bir değişiklik görülmemektedir. Bu da karminik asidin

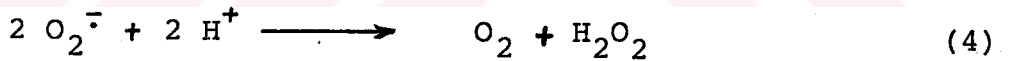
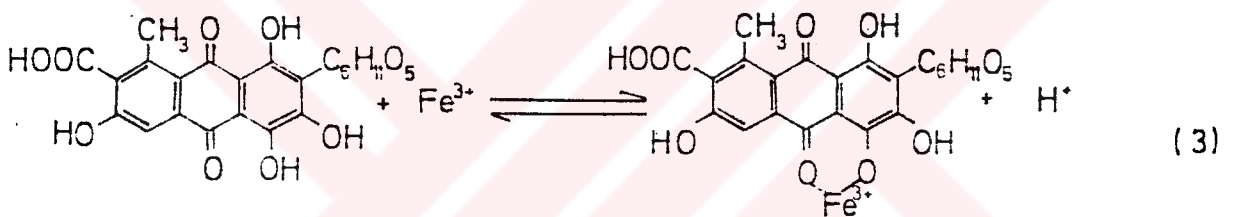
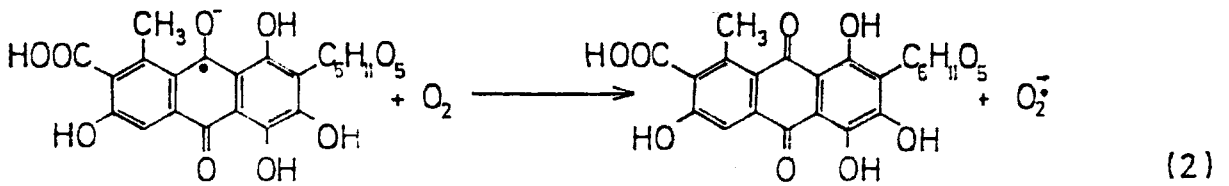


Dihidroksi antrasen'in ve 2 - etilantrahidrokinon'un havada kolayca oksidlenebildiği<sup>46</sup> gözönünde bulundurularak  $O_2$ ' in (2) reaksiyonunda oluşan hidrokinon yapısını tekrar kinonoid yapıya dönüştürmekte kullanıldığı önerilebilir.



Ya da semikinonun (2) reaksiyonu ile hidrokinon ve kinona disproporsiyonlanmadığı düşünülürse karminik asid+ Fe(II) sulu sisteminde oluşan reaksiyonların aşağıda görüldüğü şekilde yürümesi muhtemeldir.





Gerek semikinonun hidrokinon ve kinona disproporsiyonlanması gerek moleküler oksijenle reaksiyona girmesi fotokimyasal oksidasyonlarda da rastlanılan durumlardır.<sup>47</sup>



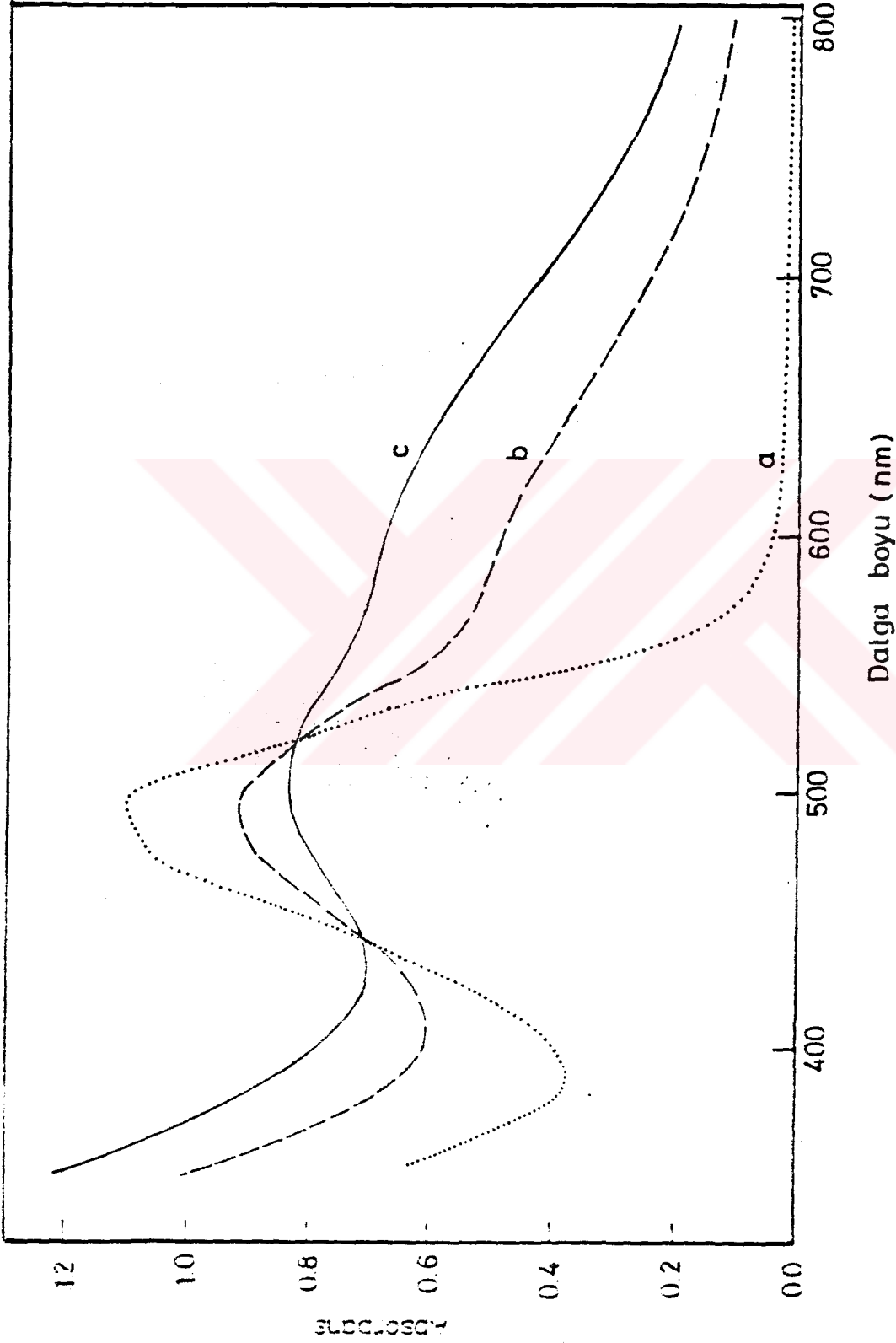
#### 4.1.8. Karminik asid+demir(II) karışımına ışık etkisi

##### 4.1.8.1. Işıklı sistemde karışımından O<sub>2</sub> geçirilmesi

Yüksek basınçlı cıva buharlı lamba Şekil 6'daki sistemde pyrex gaz geçirme kolonundan 27 cm uzaklığa yerleştirildi. Sayfa 28'de de bahsedildiği gibi bir cam filtre kullanılarak 320 nm' den daha kısa dalga boylu ışınların etkisi engellendi. 1:1 (karminik asid: Fe(II)) oranındaki karışımından O<sub>2</sub> geçirilmesi bu kez ışık etkisinde bir saat süreyle yapıldı. 15,30, 60 dakikalık periyodlarla alınan örneklerin spektrumları çizildi(Şekil 14). Bu sonuçlar karanlıkta O<sub>2</sub> geçirildiğinde elde edilenlerle karşılaştırıldığında reaksiyon hızında çok büyük bir fark olduğu görüldü (Şekil 15).

##### 4.1.8.2. Işıklı sistemde karışımından azot geçirilmesi

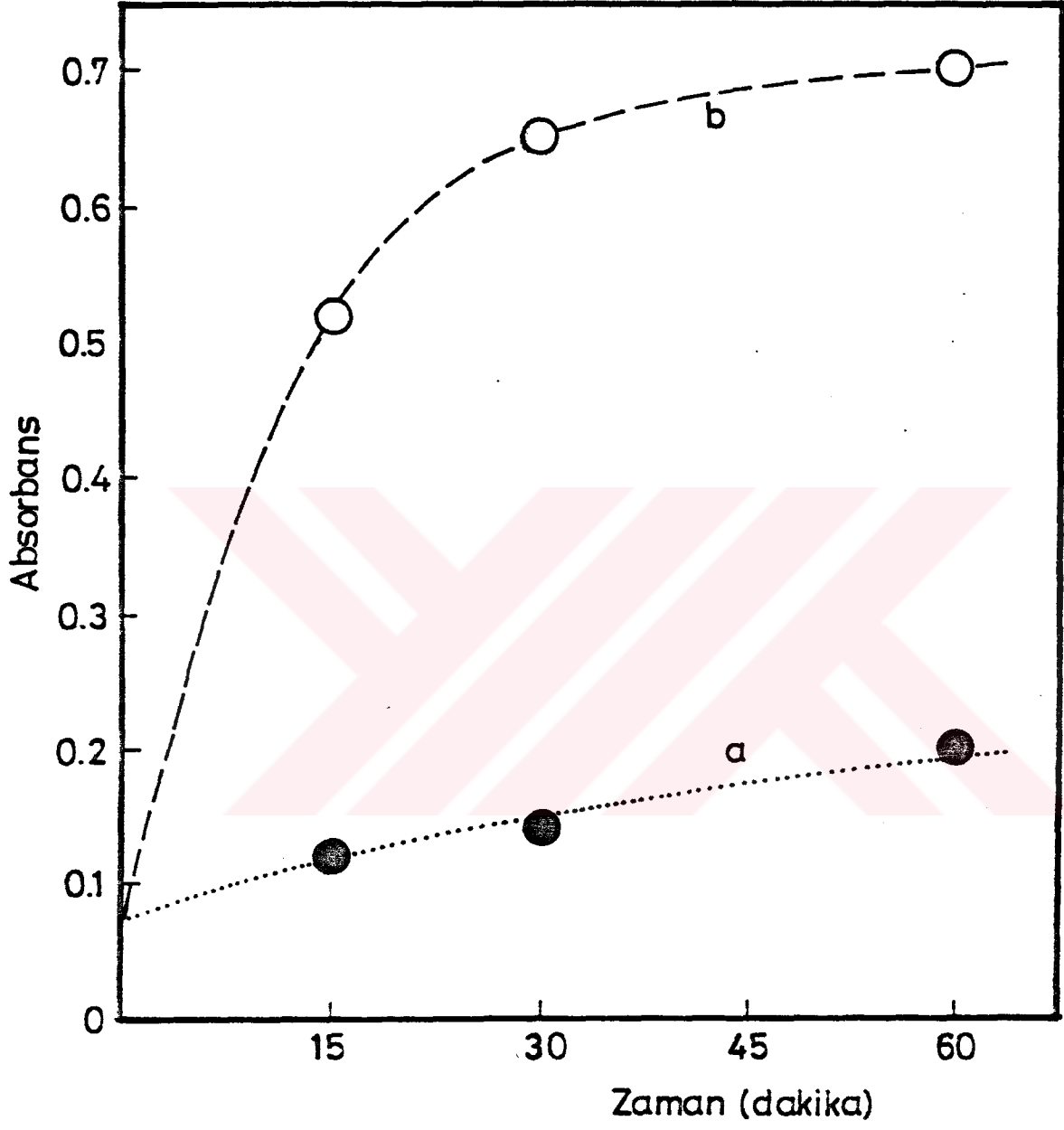
Aynı süreyle karışımından N<sub>2</sub> geçirildiğinde karanlıkta yapılan denemelerde de görüldüğü gibi Fe (III) iyonu oluşumuna rastlanmadı. Şekil 16'da ışıklı sistemde 1 saat süreyle O<sub>2</sub> ve N<sub>2</sub> geçirilmiş karışımların spektrumları verilmiştir.



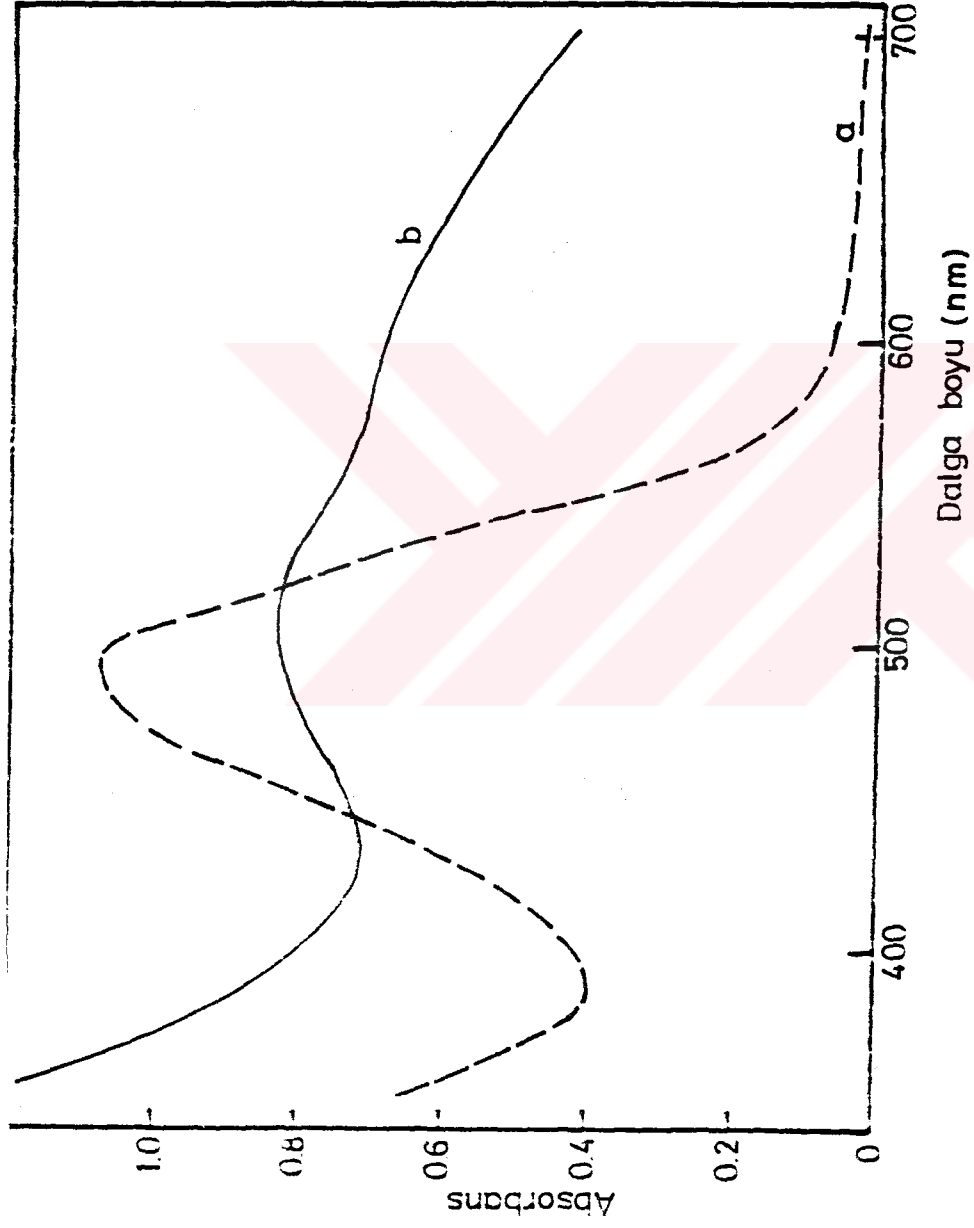
Şekil 14. Cıva lambası ile aydınlatılan sistemde (a) başlangıç çözeltisinin (b) 15',

(c) 60' O<sub>2</sub> geçirilmiş örneklerin spektrumları.

Referans: Distile su.



Şekil 15. (a) Karanlıkta, (b) ışık etkisinde 580 nm' deki absorbansların karşılaştırılması.



Şekil 16. Işıklı sistemde 1 saat süreyle (a) N<sub>2</sub> ve (b) O<sub>2</sub> geçirilen karminik asid+ Fe(II) karışımlarına ait spektrumlar.

#### 4.1.9. Fe(II) sulu çözeltilisine ışık ve O<sub>2</sub> etkisi

Karminik asid içermeyen sulu çözeltide Fe(II) iyonunun ışık etkisi altında da oksijenle belirgin bir reaksiyon vermediği ışıksız ortamda denendiği şekilde görüldü.

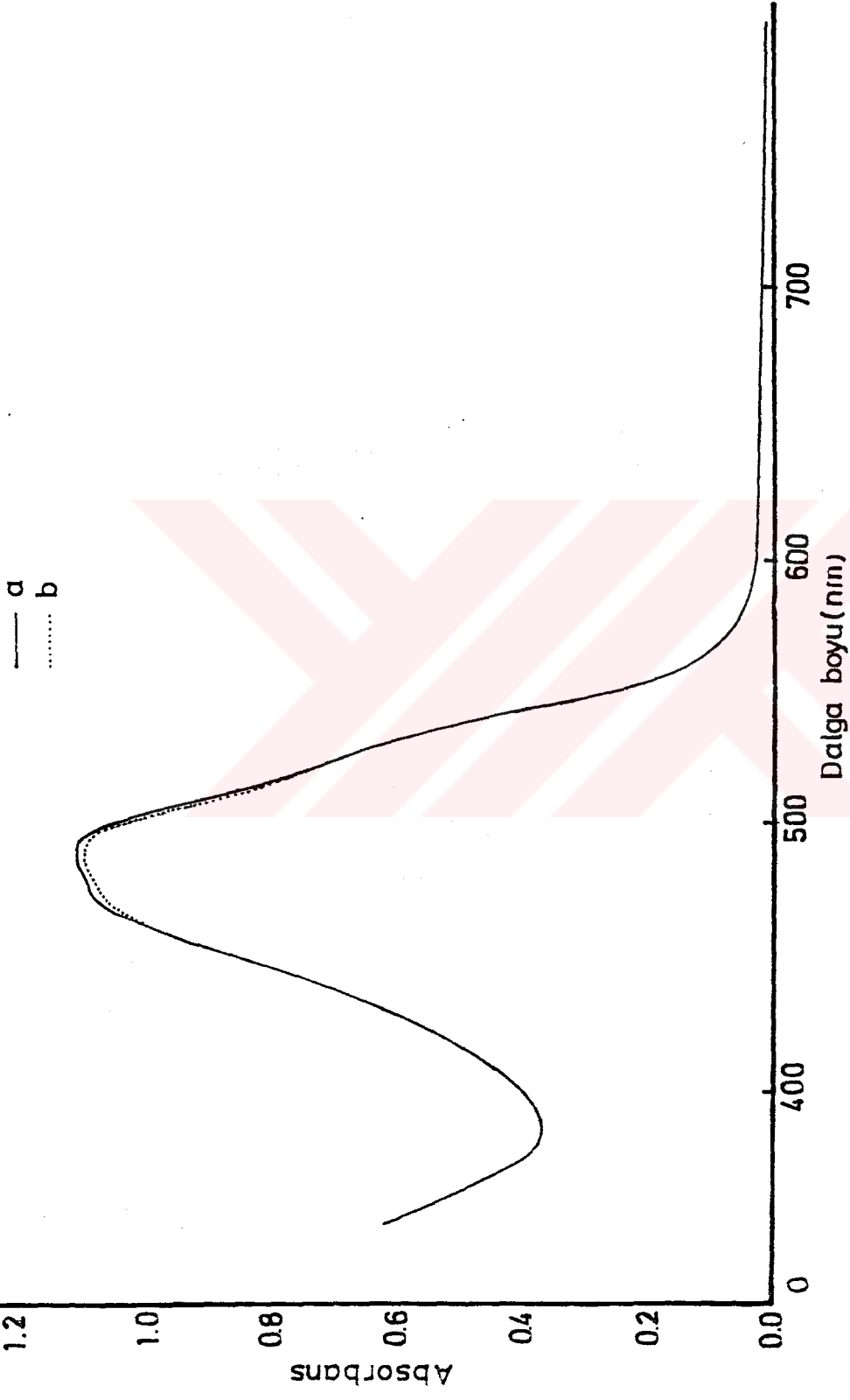
Zaten ışık etkisiyle Fe<sup>2+</sup> ve su arasında bir yük transferi oluşması da



şeklindeki reaksiyonun  $\lambda_{\text{maksimum}}$ 'u 285 nm' de olduğu<sup>48</sup> ve kullandığımız cam filtre nedeniyle 320 nm' den daha kısa dalga boylu ışınların sisteme girmesi mümkün olmadığı için beklenmiyordu.

#### 4.1.10. Karminik asid çözeltilisine ışık ve O<sub>2</sub> etkisi

Işık geçirilen karminik asid çözeltilisinin bir saatin sonunda önemsenecek derecede bozunmadığı karışımda olduğu gibi aynı periyodlarla çözeltilinin spektrumu alınarak gözlemlendi (Şekil 17). Işık etkisinde de karminik asidden tek başına O<sub>2</sub> geçirilmesinin 580 nm'deki absorbandsa sadece çok zayıf bir artışa yol açtığı görüldü.



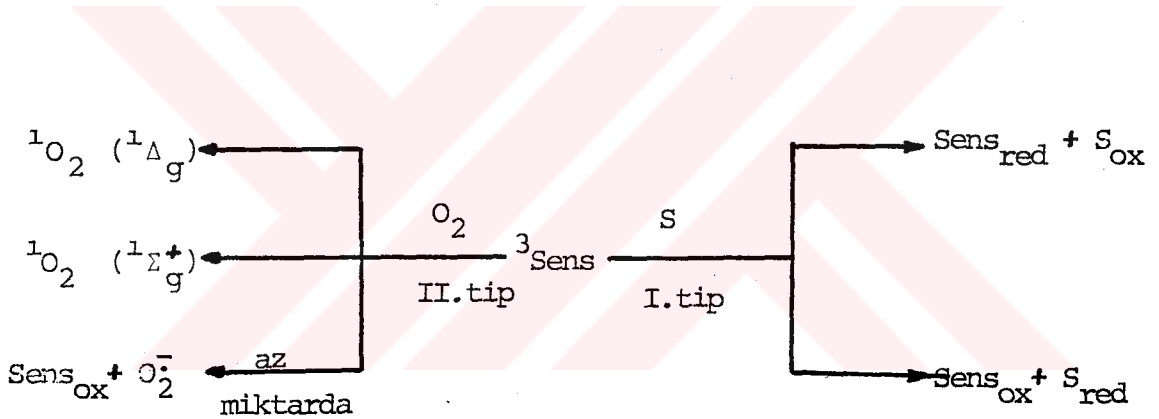
Şekil 17. Işıklı sistemde  $O_2$  geçirilen karminik asid çözeltisinin (a) başlangıç,

(b) 1 saat  $O_2$  geçtikten sonra elde edilen spektrumları.

Referans: Distile su.

#### 4.1.11. Sisteme ışık etkisinin düşündürdükleri

Yüksek basınçlı cıva buharlı lamba ile yapılan denemeler karminik asid varlığında Fe(II) iyonundan oksijene elektron transferinin ışık tarafından katalizlendiğini göstermiştir. Antrakınonun triplet sensitizer olduğu ve bu sensitizerlerin iki tip fotooksidasyon reaksiyonunu katalizlediği bilinmektedir.<sup>47,49</sup>



I. tip olarak adlandırılan sınıfa ait reaksiyonların sayfa 41' de karminik asid + Fe<sup>2+</sup> sistemine O<sub>2</sub> etkisinin mekanizması için önerdiğimiz reaksiyonlara uygunluğu karminik asidin Fe<sup>2+</sup> substratı için aynı zamanda uygun bir sensitizer olduğunu göstermektedir.

#### 4.2. Karminik asid + mangan iyonu içeren sulu sistem

##### 4.2.1. Karminik asid + Mn (II) karışımının pH 4,0 civarında incelenmesi

$MnSO_4 \cdot H_2O$  pH'ı 4,0 olan  $2,5 \cdot 10^{-4}$  M karminik asid çözeltilisinde 1:1 oranında çözüldüğünde spektrumda hiçbir değişiklik görülmedi. Bu sistemden  $O_2$  geçirilmesi de herhangi bir değişikliğe yol açmadı. 2.3 ' de bahsedilmiş olan Mn(II) iyonunun özellikleri ve  $Mn^{2+} - Mn^{3+}$  çiftinin redoks potansiyelinin yüksek olmasının<sup>30,31</sup> bu sonuca yol açtığı düşünüldü.

##### 4.2.2. Karminik asid + Mn(II) karışımının pH 7,0' de incelenmesi

$N_2$  geçirilerek kaynatılmış sıcak distile suda hazırlanan  $2,5 \cdot 10^{-4}$  M karminik asid çözeltilisinin pH'ı oda temperaturüne soğutulduktan sonra seyreltik NaOH ilavesiyle 7,0' e ayarlandı. 1:1 oranına karşılık olacak şekilde  $MnSO_4 \cdot H_2O$  çözüldükten sonra pH'ı yeniden 7,0 'e ayarlanan karışımın spektrumu distile suya ve pH'ı 7,0 olan karminik asid çözeltilisine karşı çizildi. Bu karışıma  $O_2$  etkisi daha önce karminik asid + Fe(II) sis-

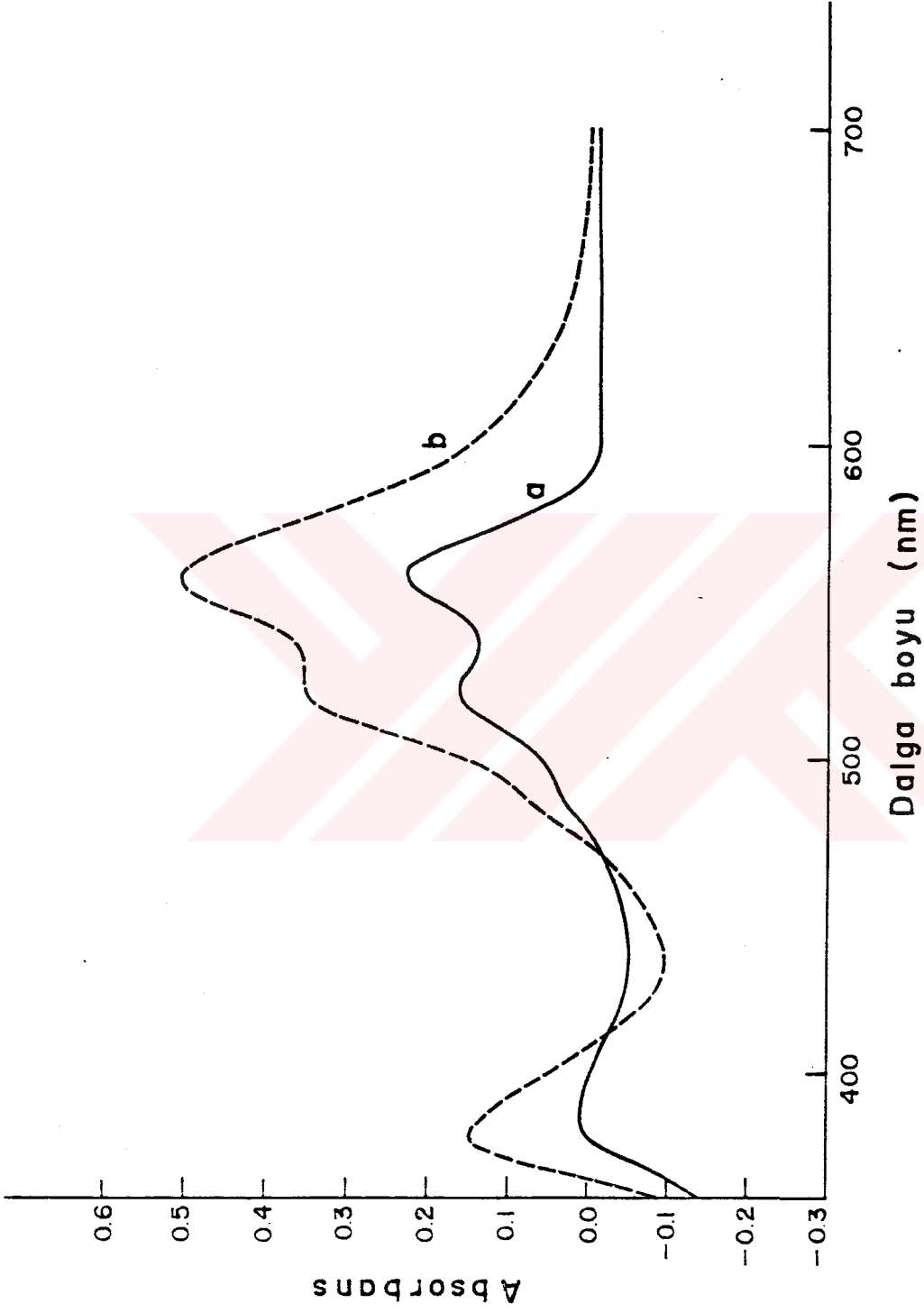


teminde olduğu gibi incelendi.  $O_2$  etkisinin spektrumun maksimumlarında çok az miktarda absorpsiyon düşüşüne yol açtığı görüldü.

#### 4.2.3. Karminik asid + Mn(II) karışımının pH 7,5' da incelenmesi

pH'ı 7,5'a ayarlanan karminik asid çözeltisinde  $MnSO_4 \cdot H_2O$  çözüldükten sonra düşmüş olan pH yeniden 7,5'a getirildi. Bu pH'da elde edilen spektrum pH 7,0' de elde edilenle aynı karakterde fakat daha yüksek absorpsiyona sahiptir (Şekil 18). Ayrıca  $O_2$  etkisi de daha belirgin olduğundan çalışma pH'ı olarak 7,5 seçilmiştir.

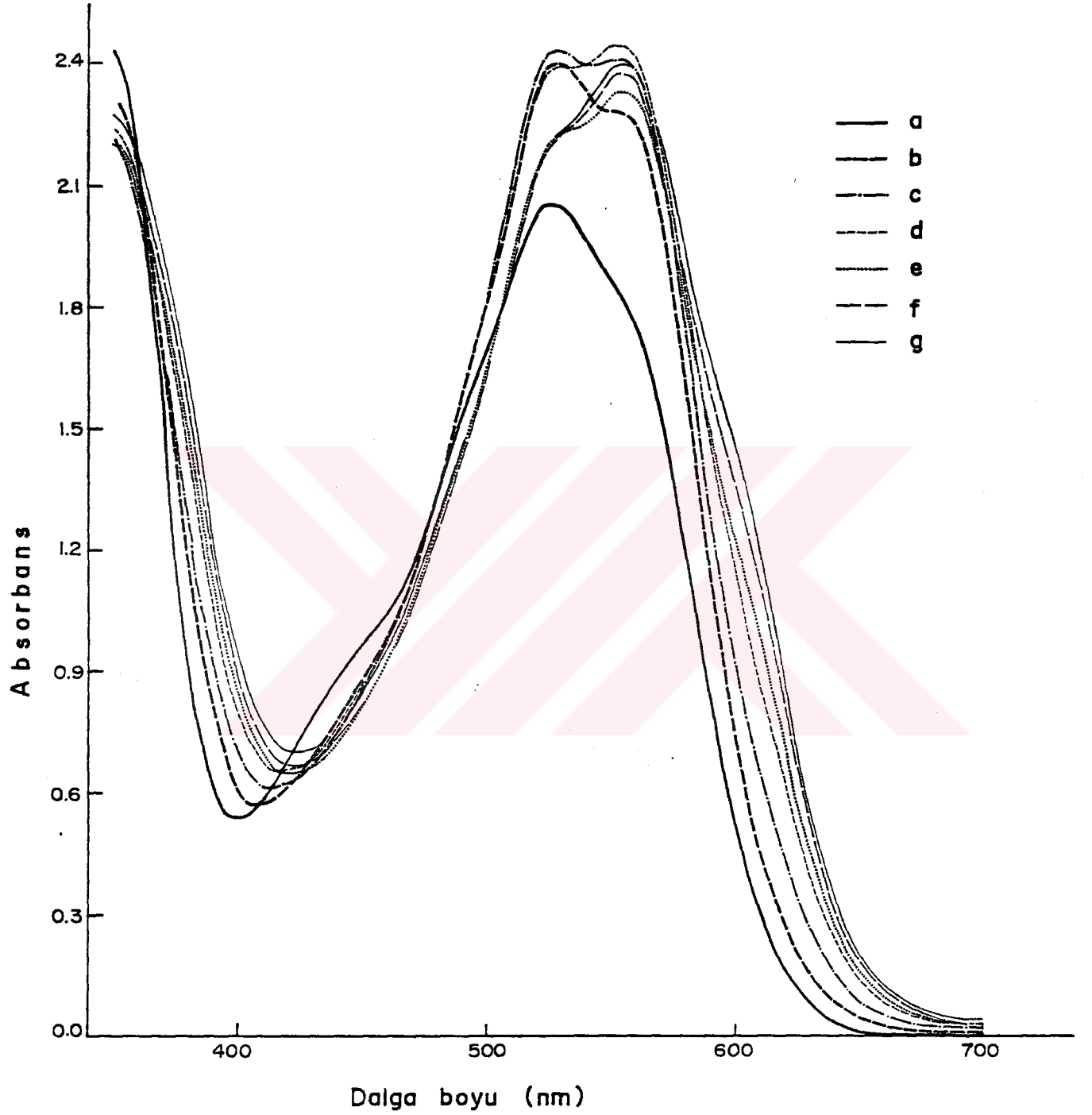
pH'ı 7,5 olan karminik asid çözeltisinde 1:1,1:2,1:3,1:4, 1:5,1:10 (karminik asid:  $Mn^{2+}$ ) oranlarına karşılık gelecek şekilde  $MnSO_4 \cdot H_2O$  çözüldüğünde elde edilen karışımların görünür alan spektrumları Şekil 19 ve 20'de görülmektedir. Karminik asid referansına karşı çizilen spektrumlarda karminik asid: $Mn^{2+}$  oranı küçüldükçe 520 nm civarındaki omuzun kaybolduğu, buna karşılık 560 nm civarındaki pike ilâveten 600 - 605 nm civarında yeni bir omuz oluşup, daha düşük oranlarda (1:5' den itibaren) ise 602 nm'deki pikin belirginleşip 560 nm' deki pikin ise



Şekil 18. 1:1 karminik asid:  $Mn^{2+}$  karışımına ait absorpsiyon spektrumları.

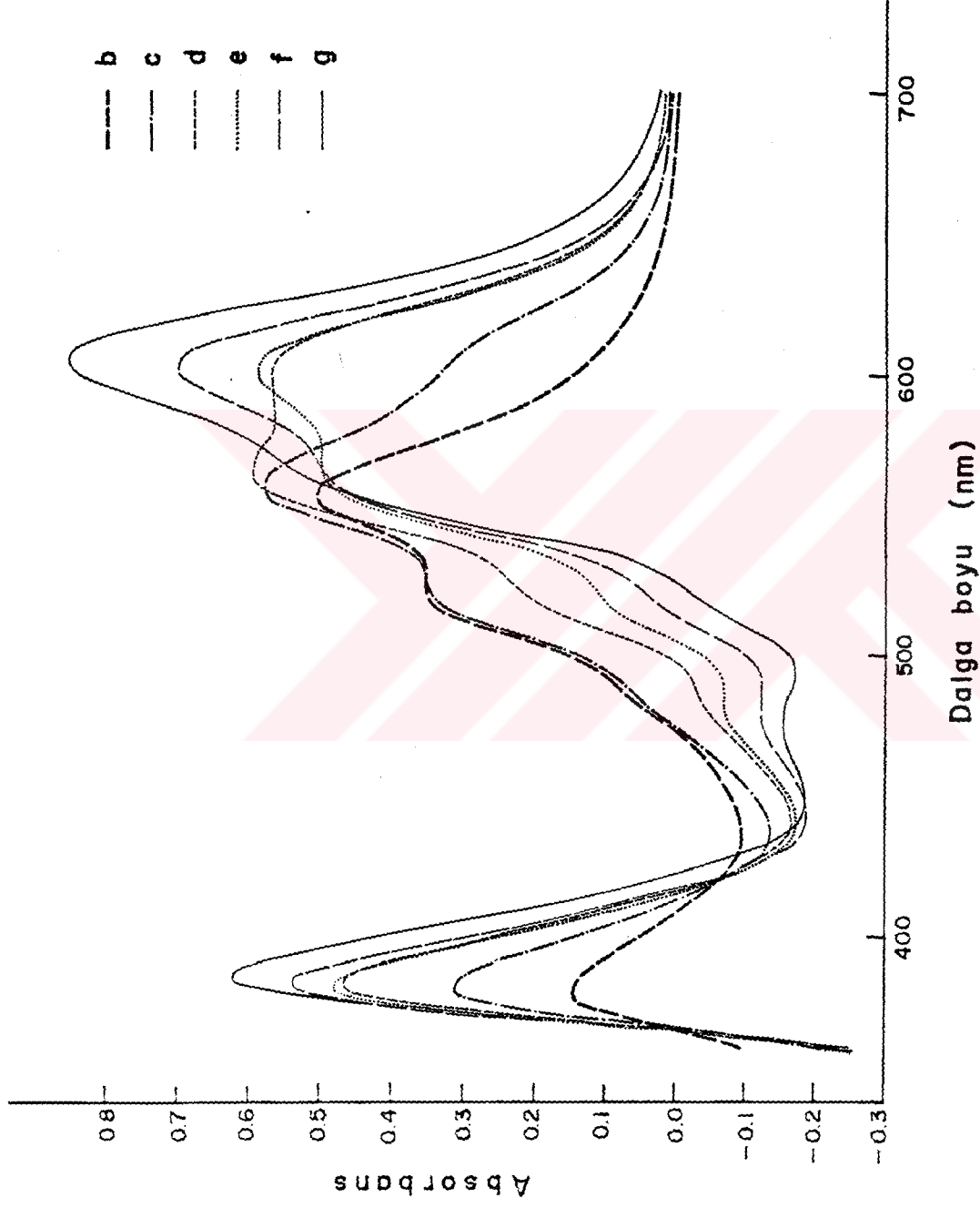
(a) pH 7,0' de , (b) pH 7,5' da

Referans: Sırasıyla pH 7,0 ve 7,5 karminik asid çözeltileri.



Şekil 19. (b) 1:1, (c) 1:2, (d) 1:3, (e) 1:4, (f) 1:5, (g) 1:10 (karminik asid:  $Mn^{2+}$ ) karışımlarının ve (a) karminik asidin absorpsiyon spektrumları.

Referans: Distile su.



Şekil 20. (b) 1:1, (c) 1:2, (d) 1:3, (e) 1:4, (f) 1:5, (g) 1:10

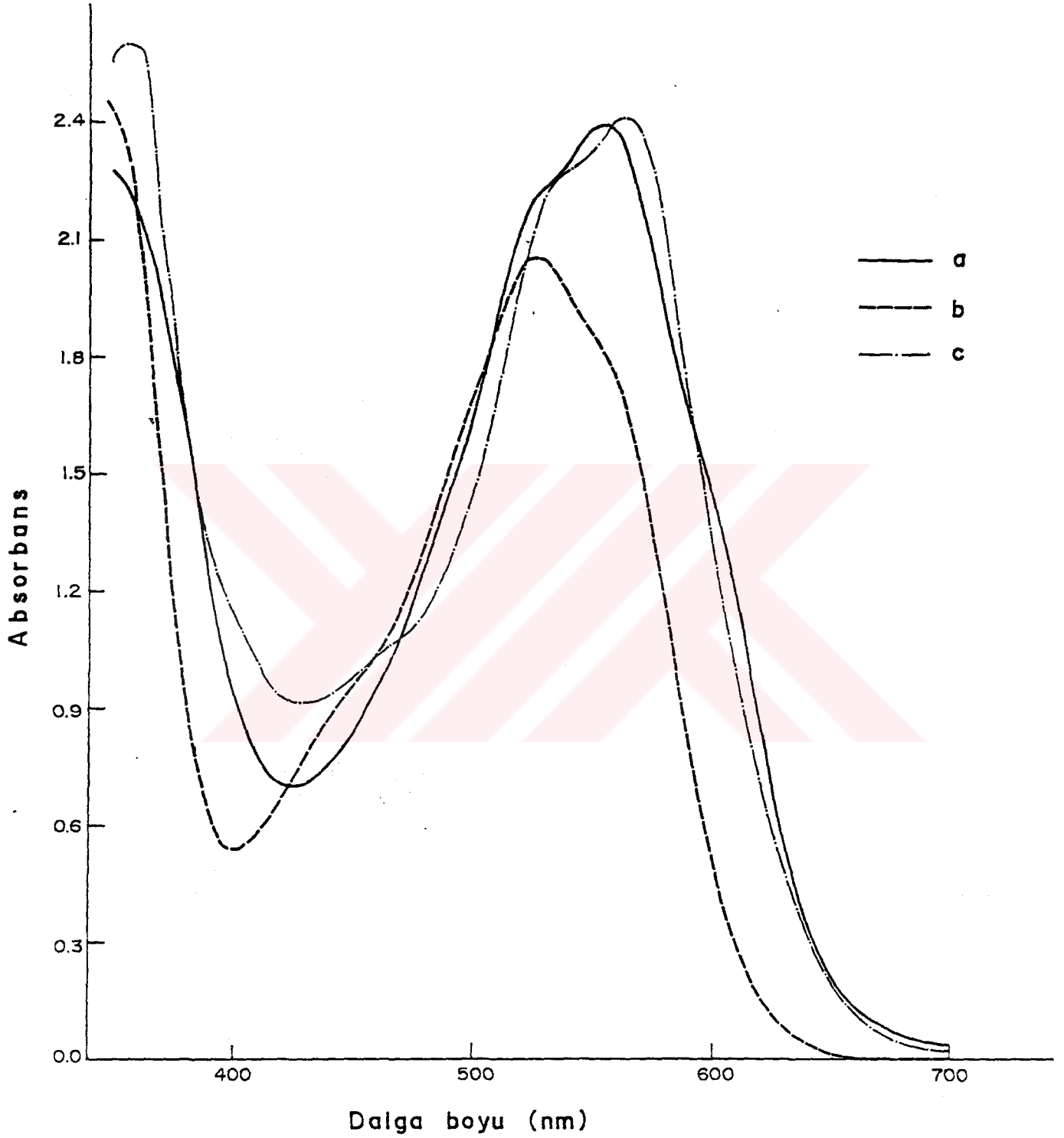
(karmınık asid:  $Mn^{2+}$ ) karışımının absorpsiyon spekturumları.

Referans: Karmınık asid çözeltilisi.

omuza dönüşüp kaybolmaya meylettiği görülmektedir. Bu durum distile suya karşı çizilen spektrumlarda ise yüksek oranlarda, karminik asidin de maksimumunun bulunduğu 526 - 530 nm civarındaki absorpsiyonun yanında 556 - 558 nm civarında omuz şeklinde beliren absorpsiyon artışının düşük oranlara doğru gittikçe belirginleşip sonunda bunun pike, 530 nm civarındaki pikin ise omuza dönüşmesi şeklinde görülmektedir. Karminik asid:  $Mn^{2+}$  oranı azaldıkça distile suya karşı çizilen spektrumlarda 600 nm civarında absorpsiyon artışı göze çarpmaktadır.

#### 4.2.4. Karminik asid + Mn(II) karışımının kompleksleşme yönünden incelenmesi

Karminik asidin spekturumu pH' a bağlı olarak değişmektedir. 1:10 (karminik asid: $Mn^{2+}$ ) karışımına ait spektrumun, pH 7,5 ve 10 karminik asid spektrumları ile karşılaştırılması Şekil 21' de görülmektedir. Bu spektrumlar arasındaki farklılık karminik asidin  $Mn^{2+}$  iyonu ile zayıf da olsa kompleks oluşturduğunu göstermektedir.



Şekil 21. (a) 1:10 (karminik asid: $Mn^{2+}$ ) karışımı,  
 (b) pH 7,5 karminik asid, (c) pH 10 karminik  
 asid, spektrumları.  
 Referans: Distile su.

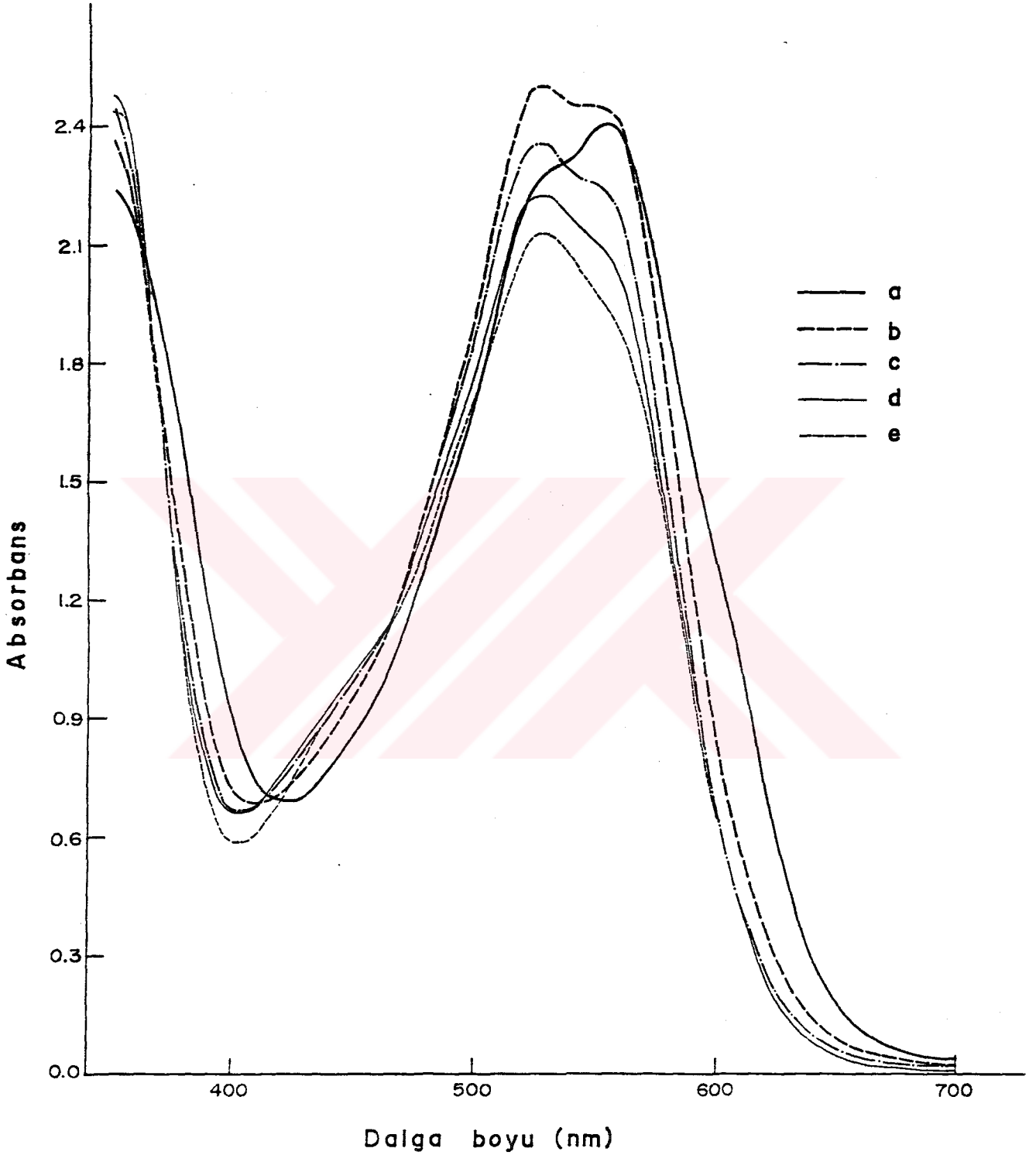
#### 4.2.4.1. Karışıma okzalot iyonu etkisi

1:5 (karminik asid:  $Mn^{2+}$ ) karışımına gittikçe artan miktarlarda  $Na_2C_2O_4$  ilâvesiyle karışımın spektrumunun karminik asidin spektrumuna doğru değiştii görülmektedir (Şekil 22). Bu durum karminik asid -  $Mn^{2+}$  iyonu etkileşmesinin irreversibl bir olay değil, reversibl bir kompleksleşme olduğunu göstermektedir.

#### 4.2.4.2. Karminik asid- $Mn(II)$ kompleksinin molar bileşimini saptama çalışmaları

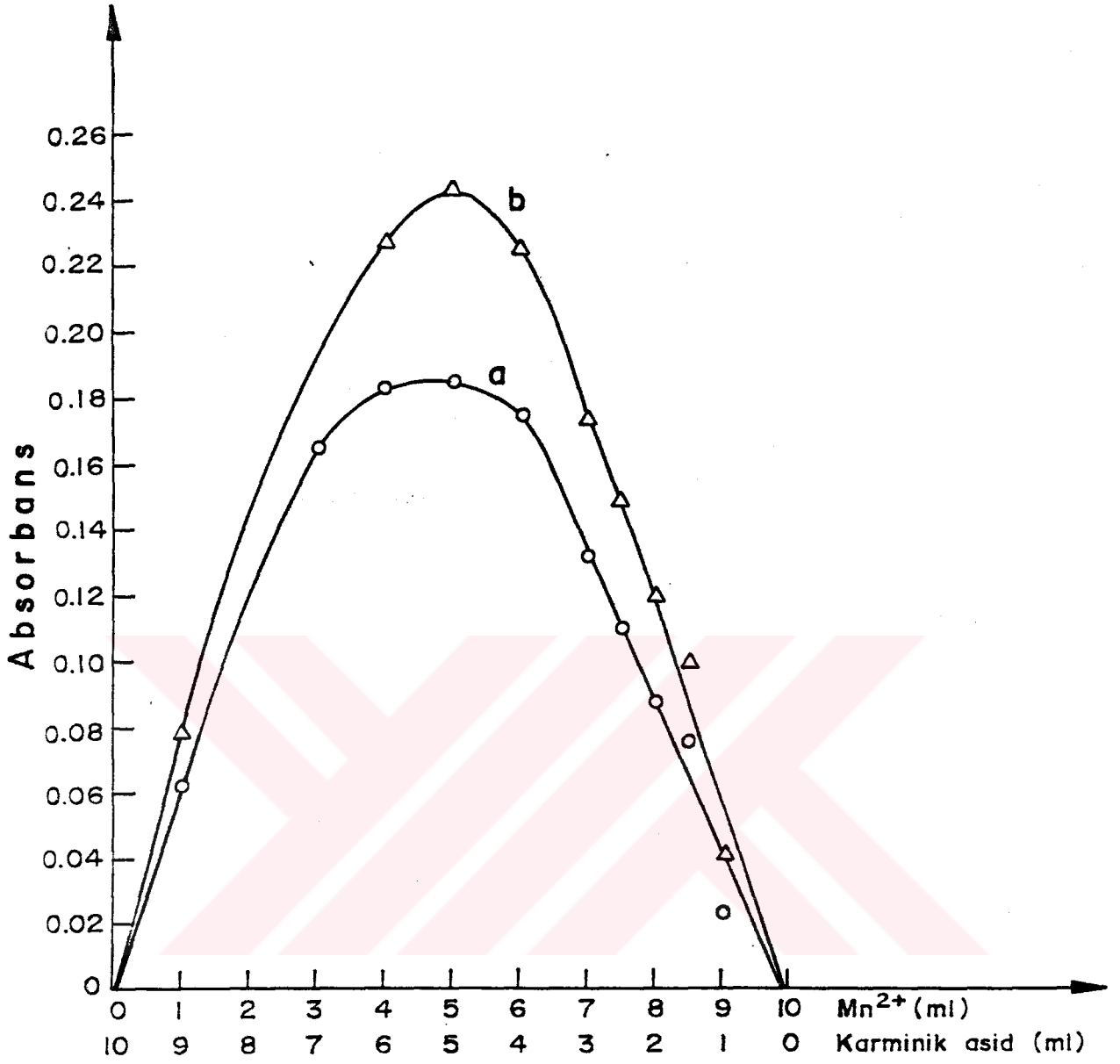
##### 4.2.4.2.1. Job Yöntemi

Eşit konsantrasyonlarda ( $2,5 \cdot 10^{-4}$  M) karminik asid ve  $MnSO_4 \cdot H_2O$  çözeltileri distile suda hazırlandı. Karışımların absorbanları referanslara (aynı oranda seyreltilen karminik asid çözeltilerine) karşı üç ayrı dalga boyunda (526, 556 ve 605 nm) okundu. Bütün bu çözelti ve karışımların hazırlanması sırasında  $O_2$  etkisini önlemek için  $N_2$  geçirildi. 526 ve 556 nm' de okunan absorbanlarla çizilen grafikler Şekil 23' de gösterilmiştir. 605 nm'deki değerler ise seyrelme etkisiyle sıfır civarında olduğundan kullanılamamıştır.



Şekil 22. 1:5 (karminek asid: $Mn^{2+}$ ) karışımına  $Na_2C_2O_4$  etkisi;  
 (a) 1:5:0, (b) 1:5:10, (c) 1:5:20, (d) 1:5:40  
 (karminek asid: $Mn^{2+}$ : $C_2O_4^{2-}$ ) karışımları ve (e) karminek asid çözeltisine ait spektrumlar. Ref.:Distile su.





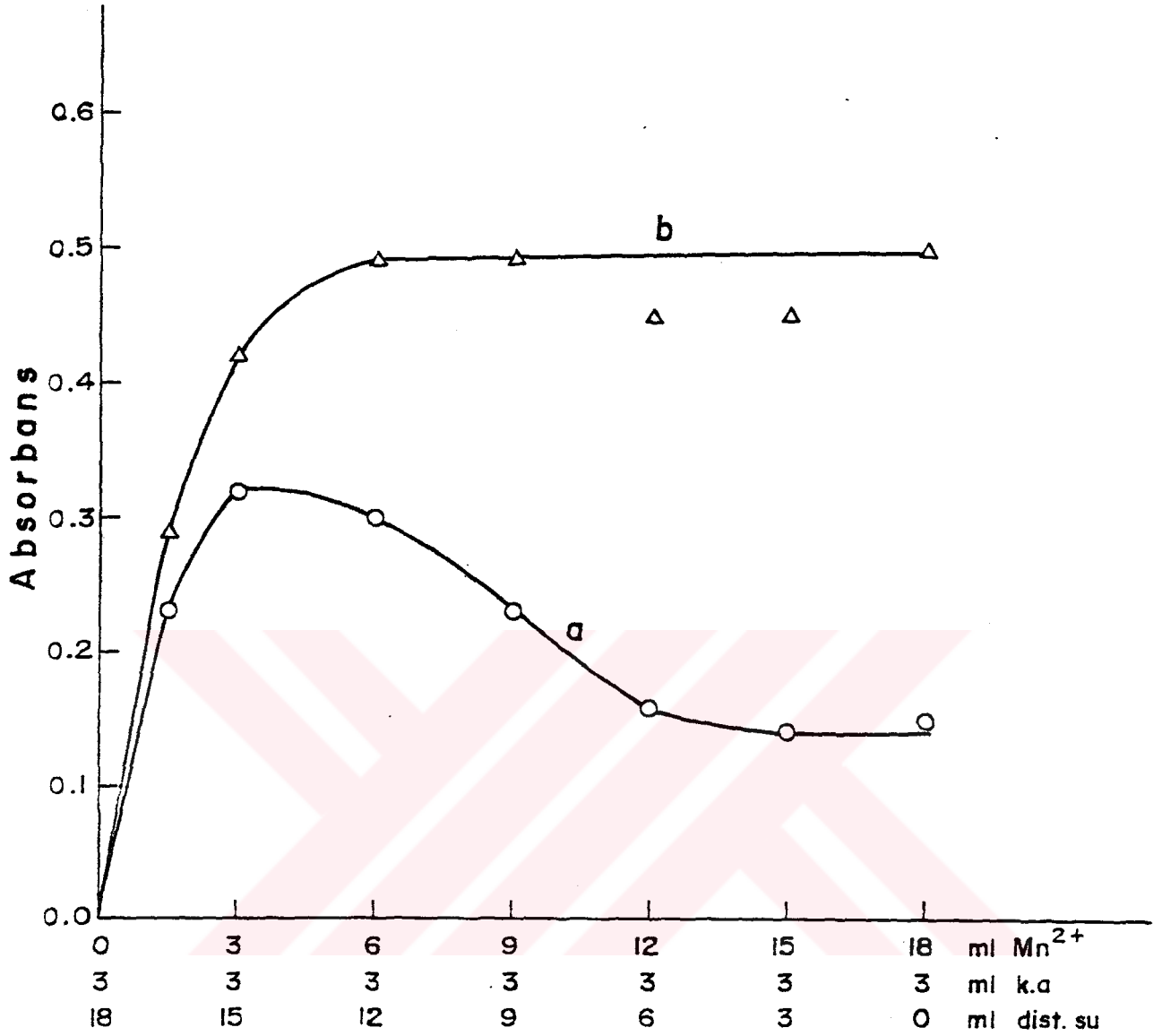
Şekil 23. Job yöntemine göre (a) 526 nm'de,  
(b) 556 nm' de çizilen grafikler.

#### 4.2.4.2.2. Mol Oranı yöntemi

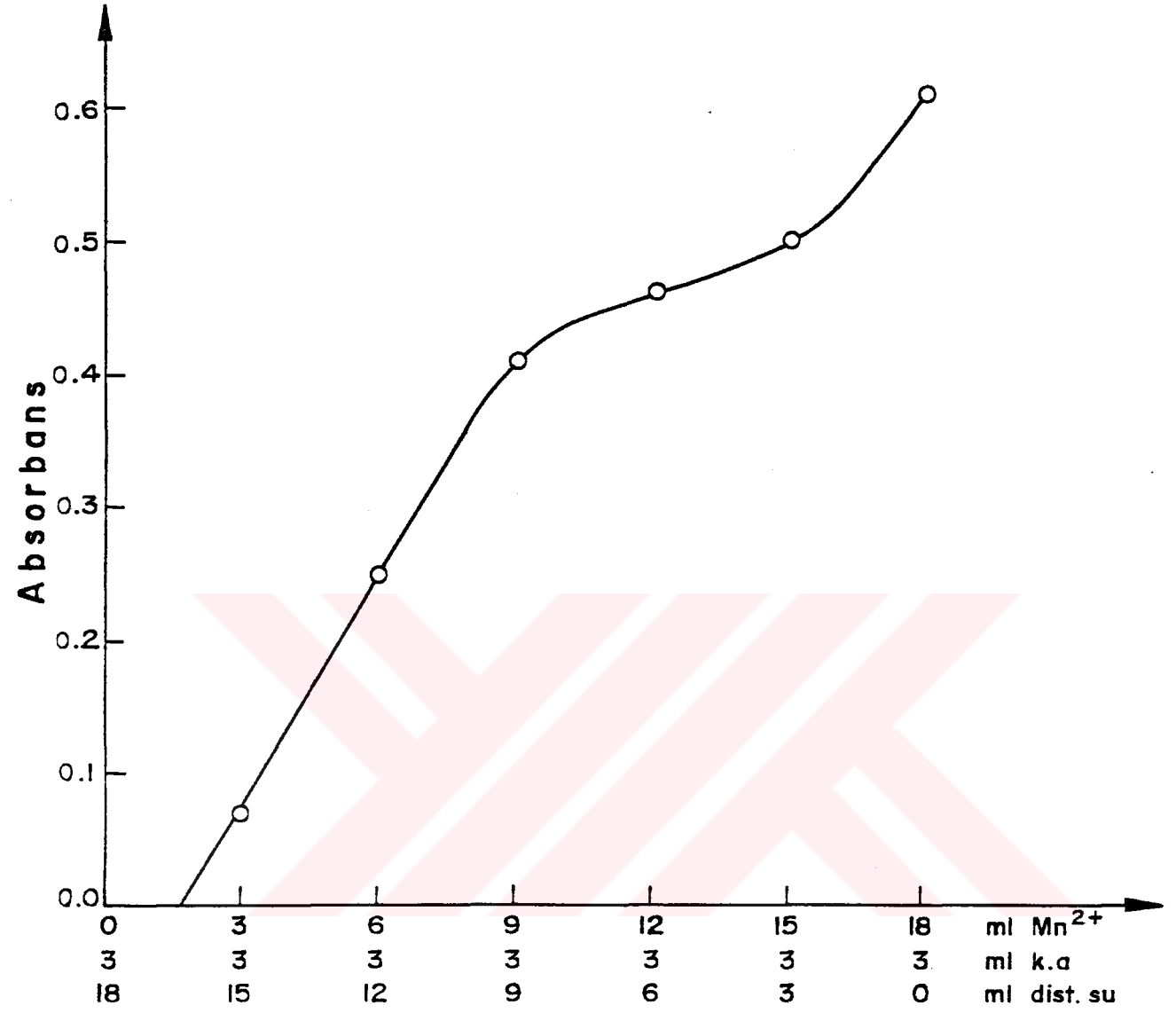
1,75  $\cdot 10^{-3}$  M konsantrasyonda hazırlanan karminik asid ve  $Mn^{2+}$  çözeltileri kullanıldı. Sabit karminik asid miktarına karşı basit sayılarla değişen oranlara uygun  $Mn^{2+}$  çözeltisi ilâve edildi. Tüm çözeltilerin miktarları distile suyla aynı hacme tamamlandı. pH'ları da aynı değere (7,5) ayarlanan ve daima  $N_2$  atmosferinde çalışılan bu çözeltilerin referansa karşı üç ayrı dalga boyunda okunan absorbanları grafik halinde Şekil 24,25'de gösterildi. Her ne kadar 23 ve 24(a) numaralı şekiller kompleksin molar bileşiminin 1:1 olduğunu gösteriyorsa da karminik asid: $Mn^{2+}$  oranının azalan değerlerinde çizilen spektrumlarda (Şekil 19,20) görülen değişimler ve 25 numaralı şekil basit, tek bir kompleks değil de daha karmaşık bir oluşumu düşündürmektedir.

#### 4.2.4.3. Stabilite sabitinin tayini<sup>50</sup>

1:5 (Karminik asid:  $Mn^{2+}$ ) oranında hazırlanan ve pH'ı 7,5'a ayarlanan karışım iki ve dört kez seyreltildi. pH kontrolü yapıldıktan sonra herbirinin absorbanı referansa karşı ve üç ayrı dalga boyunda okundu.



Şekil 24. Mol oranı yöntemine göre (a) 526 nm' de,  
(b) 556 nm' de çizilen grafikler.



Şekil 25. Mol oranı yöntemine göre 605 nm' de çizilen grafik.

$$\frac{(A_1 - A_n)}{A_1} = \sqrt{K/C_1} (\sqrt{n}-1)$$
 formülünde bilinen değerler yerlerine konularak K disosiyasyon sabiti, dolayısıyla  $1/K$  stabilite sabiti hesaplandı.

$$\lambda = 526 \text{ nm}$$

$n = 0$	$A_1 = 0,133$
$n = 4$	$A_4 = 0,123$

$$K = 0,0141 \times 10^{-4} \quad 1/K = 7,1 \times 10^5$$

$$\lambda = 556 \text{ nm}$$

$n = 0$	$A_1 = 0,453$
$n = 2$	$A_2 = 0,317$

$$K = 1,31 \times 10^{-4} \quad 1/K = 7,6 \times 10^3$$

$n = 4$	$A_4 = 0,171$
---------	---------------

$$K = 9,6 \times 10^{-5} \quad 1/K = 1,03 \times 10^4$$

$n = 6$	$A_6 = 0,017$
---------	---------------

$$K = 1,1 \times 10^{-4} \quad 1/K = 9,07 \times 10^3$$

$$\lambda = 605 \text{ nm}$$

$n = 0$	$A_1 = 0,521$
---------	---------------

$n = 2$	$A_2 = 0,112$
---------	---------------

$$K = 9 \times 10^{-4}$$

$$1/K = 1,1 \times 10^3$$

$$n = 4$$

$$A_4 = - 0,02$$

$$K = 2,5 \times 10^{-4}$$

$$1/K = 3,96 \times 10^3$$

Aynı çözeltiliye ait absorbanlardan yararlanılarak yapılan hesaplamalarda sadece 556 nm' de elde edilen değerler birbirini tutmaktadır.

#### 4.2.5. Karminik asid + Mn(II) karışımına O<sub>2</sub> etkisi

1:1,1:2,1:3,1:4,1:5 ve 1:10 (karminik asid : Mn<sup>2+</sup>) oranındaki karışımların herbirininin 200 ml'sinden Şekil 5' deki sistemde alüminyum kağıtla sarılı olarak, karanlıkta iki saat süreyle O<sub>2</sub> geçirildi. Belli periyotlarla alınan örneklerin spektrumları çizildiğinde karminik asid : Mn<sup>2+</sup> oranına bağlı olarak değiştiği sayfa 53' de belirtilmiş olan 526 ve 556 nm'deki piklerde (distile suya karşı çizilen spektrumlarda) 526 nm'de daha fazla olmak üzere absorpsiyon düşüşü görüldü. Yine kompleks oluşumu sırasında karminik asid referansına göre çizilen spektrumlarda azalan oranlarda belirginleşen 602 nm'deki pikte de düzenli olmayan bir değişim oldu. 1:5 oranındaki karışımdan O<sub>2</sub> geçirilmesi sırasında oluşan değişimler distile suya ve karminik asid

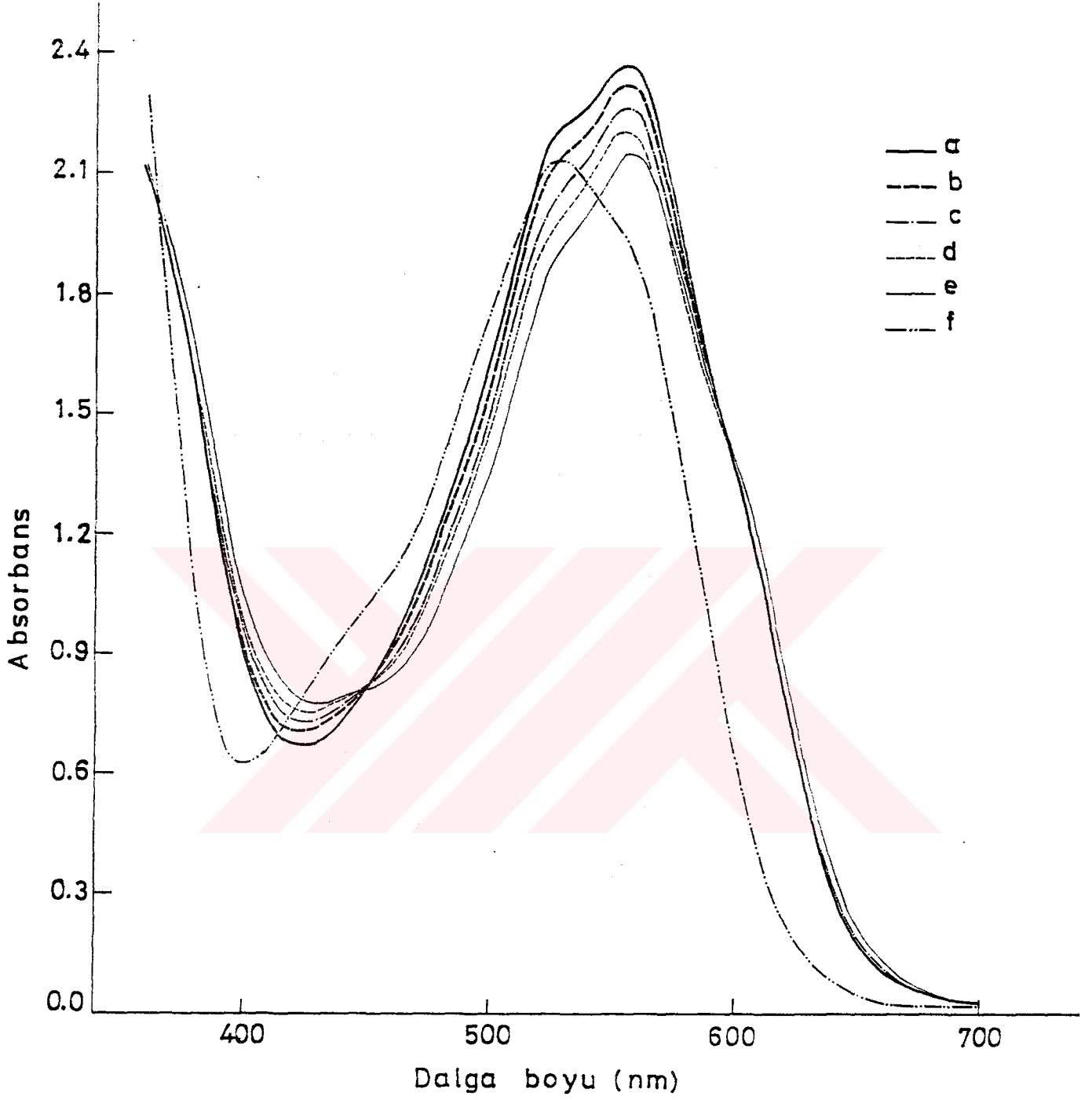
referansına karşı çizilen spektrumlarda Şekil 26 ve 27 de görülmektedir. 526 ve 556 nm'deki bu değişimler karminik asid :  $Mn^{2+}$  oranlarına karşı çizilen grafiklerle de gösterilmiştir (Şekil 28).

#### 4.2.6. Karminik asid + Mn(II) karışımından $N_2$ geçirilmesi

1:5 oranındaki karışımdan iki saat süreyle  $N_2$  geçirilerek aynı peryodlarla alınan örneklerin spektrumları Şekil 29 ve 30 'da görülmektedir. 1:2 oranındaki karışımda da denendiğinde daha zayıf olmakla beraber görülen odur ki 526 nm'de hafif bir düşüş (% 3,1), buna karşılık 556 nm'de hafif bir yükselme (% 2,7) olurken 602 nm civarında ise kuvvetli bir absorsiyon artışı olmaktadır.

#### 4.2.7. Karminik asid çözeltisine $O_2$ etkisi

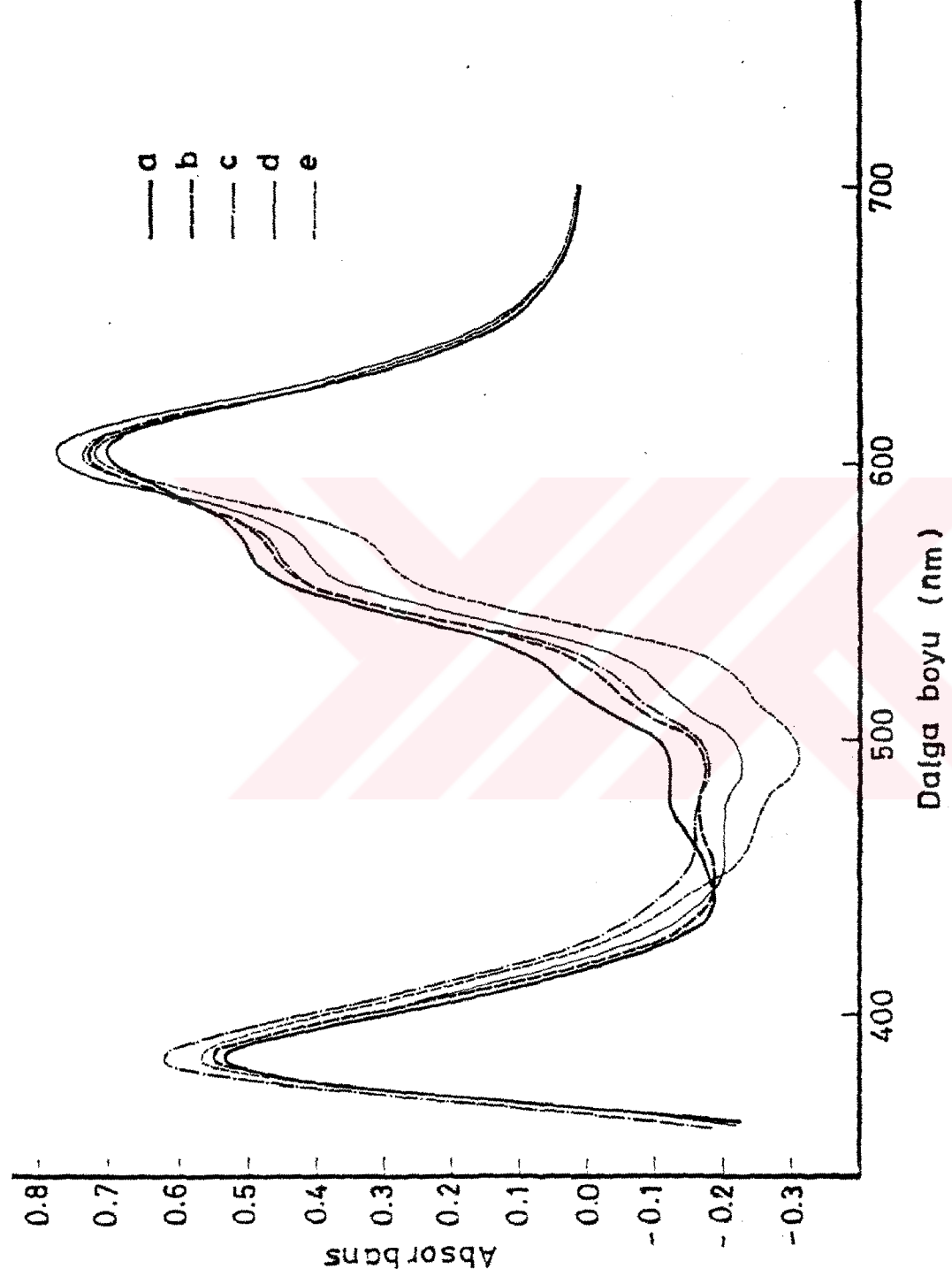
200 ml pH'ı 7,5 olan  $2,5 \cdot 10^{-4}$  M karminik asid çözeltisinden aynı şartlarla  $O_2$  geçirildiğinde karminik asidin maksimumunda (526 nm) absorpsiyon düşüşü görüldü (% 5, 36). Fakat karışıma ait değerlerle karşılaştırıldığında karminik asidin tek başına da  $O_2$  den etkilendiğini gösteren bu durumun daha yavaş olduğu görülmektedir (Şekil 31). Bu şekilde  $O_2$  geçirilmiş karminik asid çözeltisinin 10 ml'sine 1 ml  $1,25 \cdot 10^{-2}$  M  $Mn^{2+}$  çözeltisi ilâve edildiğinde (1:5 karminik asid:  $Mn^{2+}$  oranına karşılık



Şekil 26. 1:5 (karminik asid:Mn<sup>2+</sup>) karışımına O<sub>2</sub> etkisi;  
 (a) başlangıç çözeltisinin, (b) 30', (c) 60', (d) 90',  
 (e) 120' O<sub>2</sub> geçirilmiş örneklerin spektrumları.  
 (f) karminik asidin spektrumu.

Referans: Distile su.



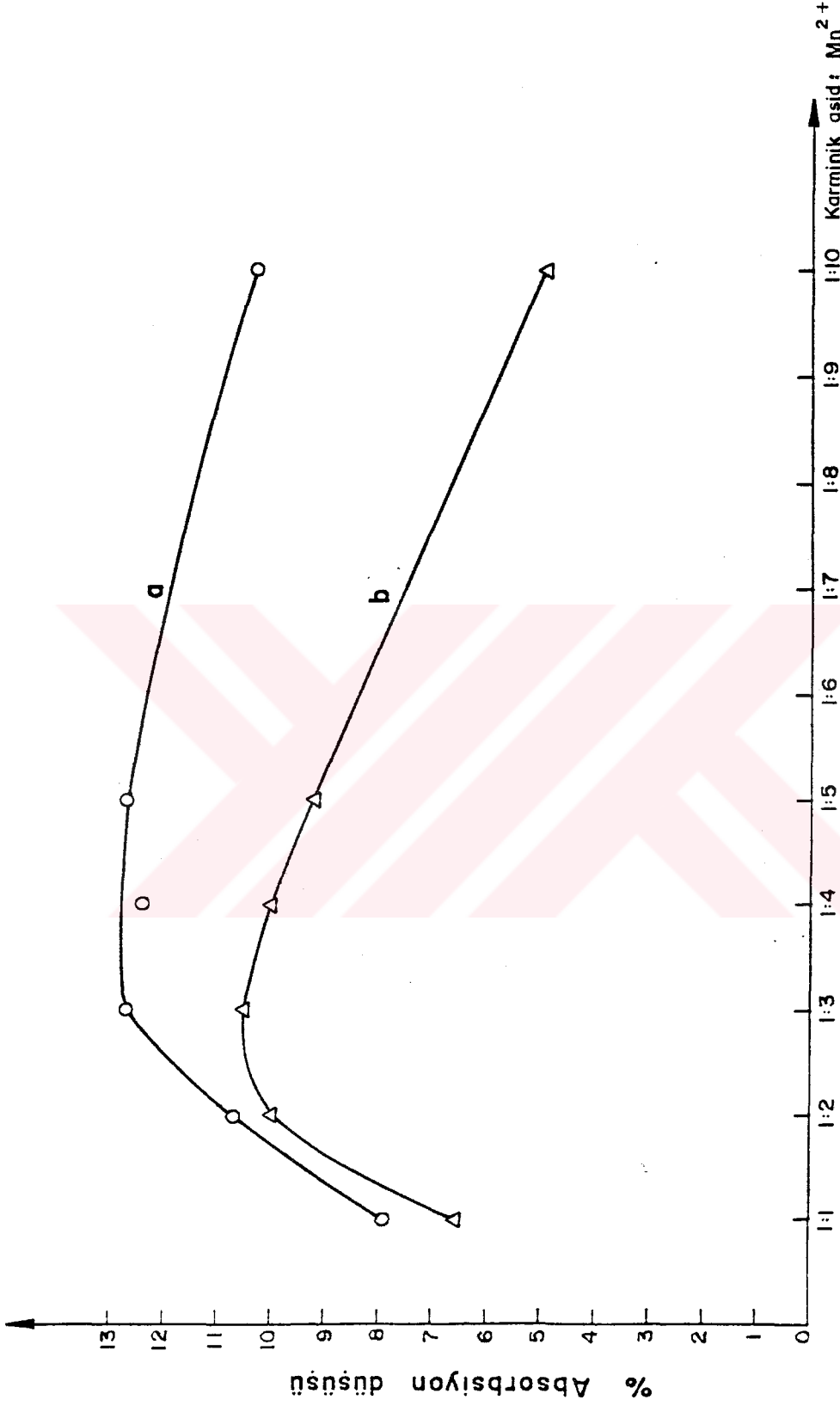


Şekil 27. 1:5 (kamınik asid: Mn<sup>2+</sup>) karışımına O<sub>2</sub> etkisi;

(a) başlangıç çözeltisinin, (b) 30', (c) 60', (d) 90', (e) 120'

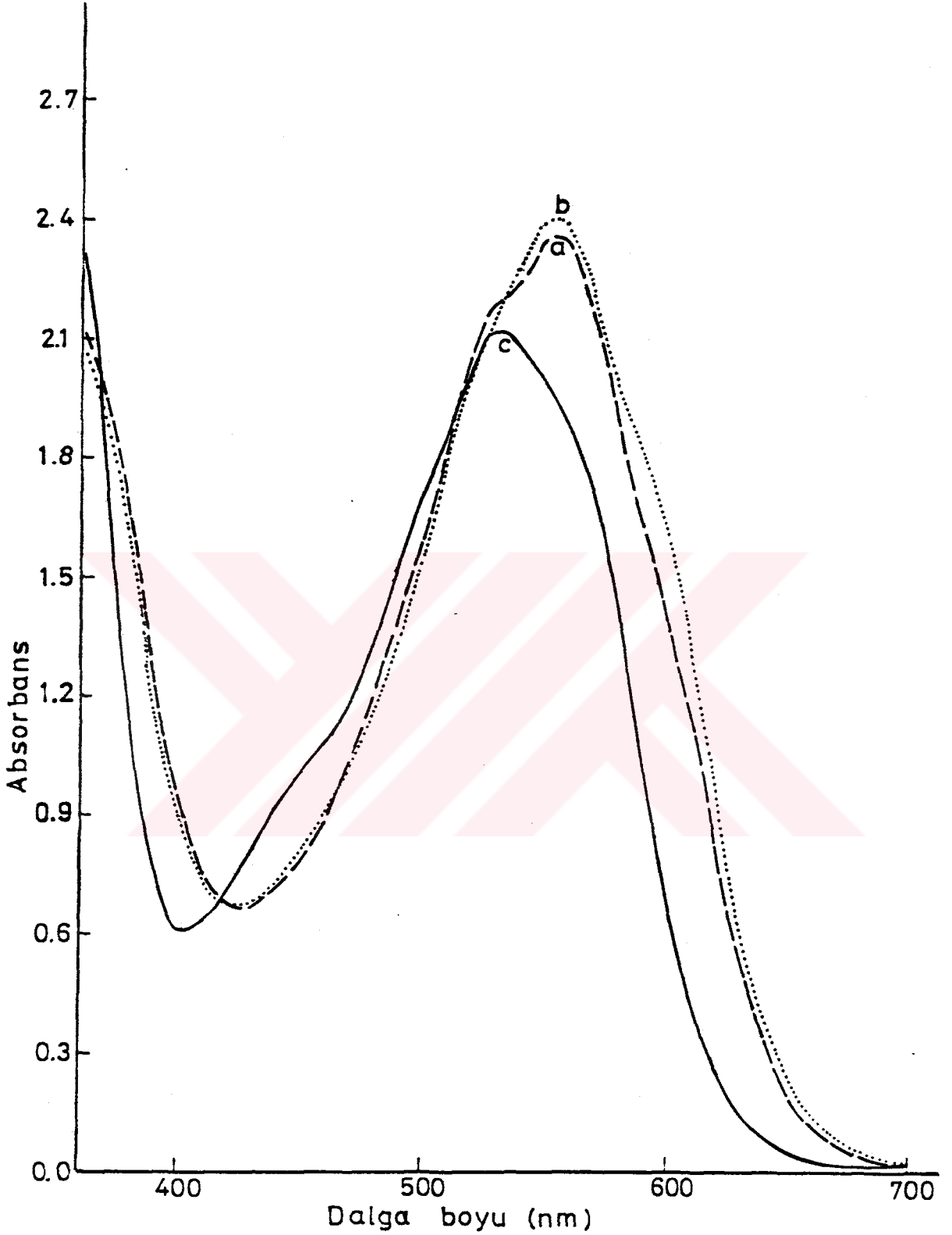
O<sub>2</sub> geçirilmiş örneklerin spektrumları.

Referans: Kamınik asid.

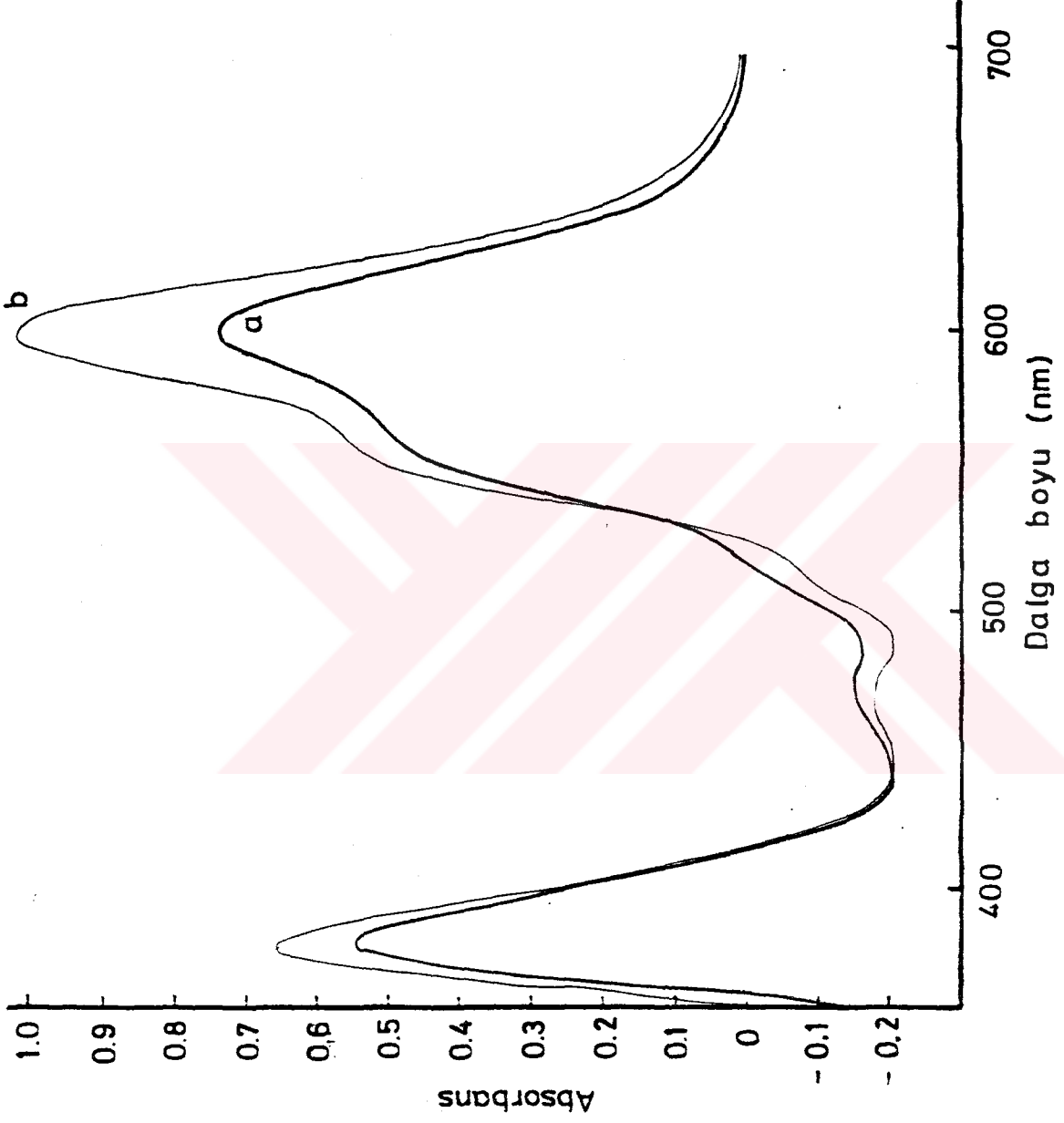


Şekil 28. Karmınik asid: $Mn^{2+}$  oranına bağılı olarak (a) 526, (b) 556 nm' de

$O_2$  etkisiyle oluşan % absorpsiyon düşüşleri.



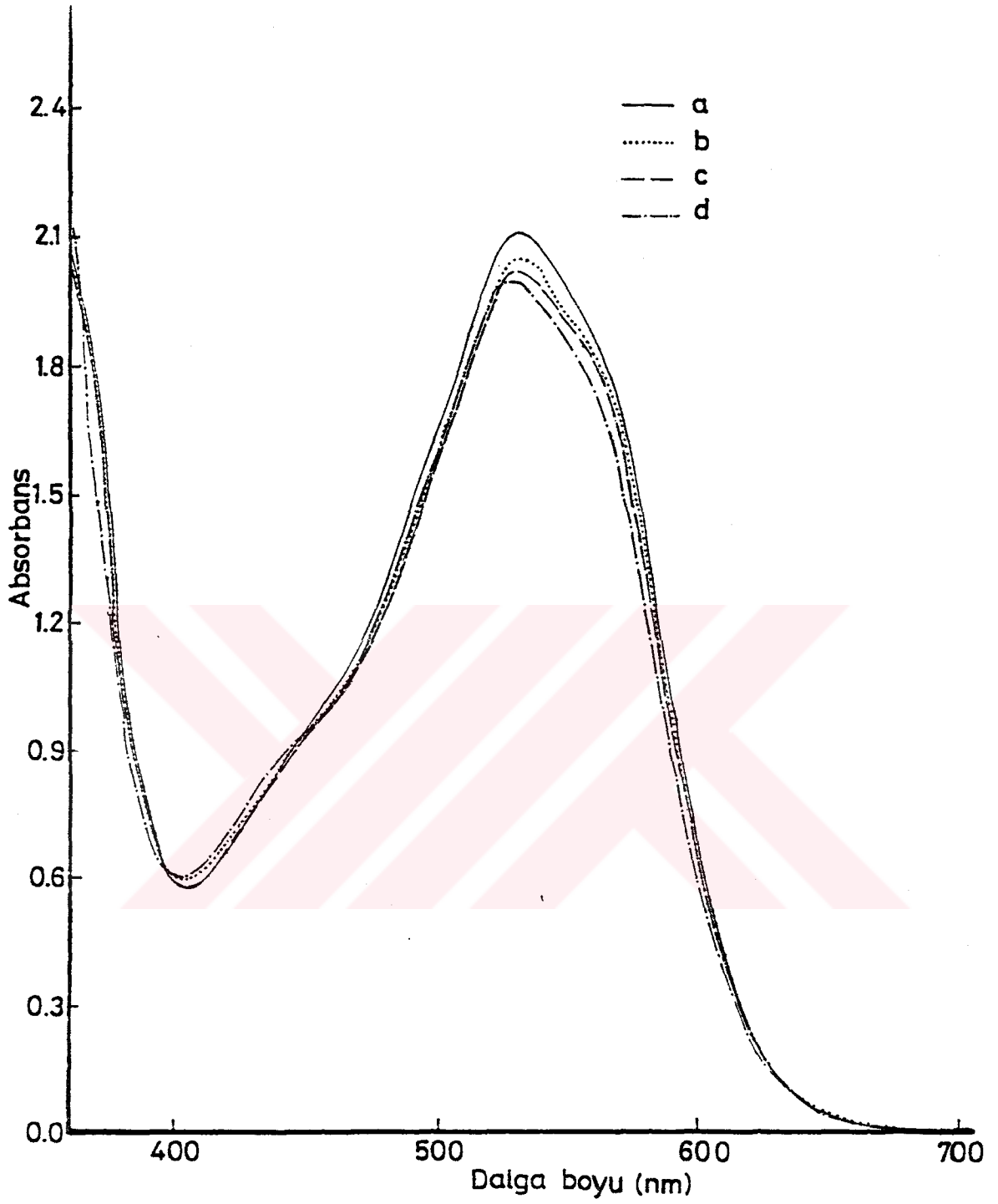
Şekil 29. 1:5 (karminik asid:  $Mn^{2+}$ ) karışımının (a) başlanğıçta, (b) 2 saat  $N_2$  geçirildikten sonra alınan spektrumları, (c) karminik asidin spektrumu. Referans: Distile su.



Şekil 30. 1:5 (karminik asid:  $Mn^{2+}$ ) karışımının (a) başlangıçta, (b) 2 saat

$N_2$  geçirildikten sonra alınan spektrumları.

Referans: Karminik asid çözeltisi.



Şekil 31: Karminik asid çözeltisine  $O_2$  etkisi;  
(a) başlangıç çözeltisinin, (b) 60', (c) 90',  
(d) 120'  $O_2$  geçirilmiş örneklerin spektrumları.  
Referans: Distile su.

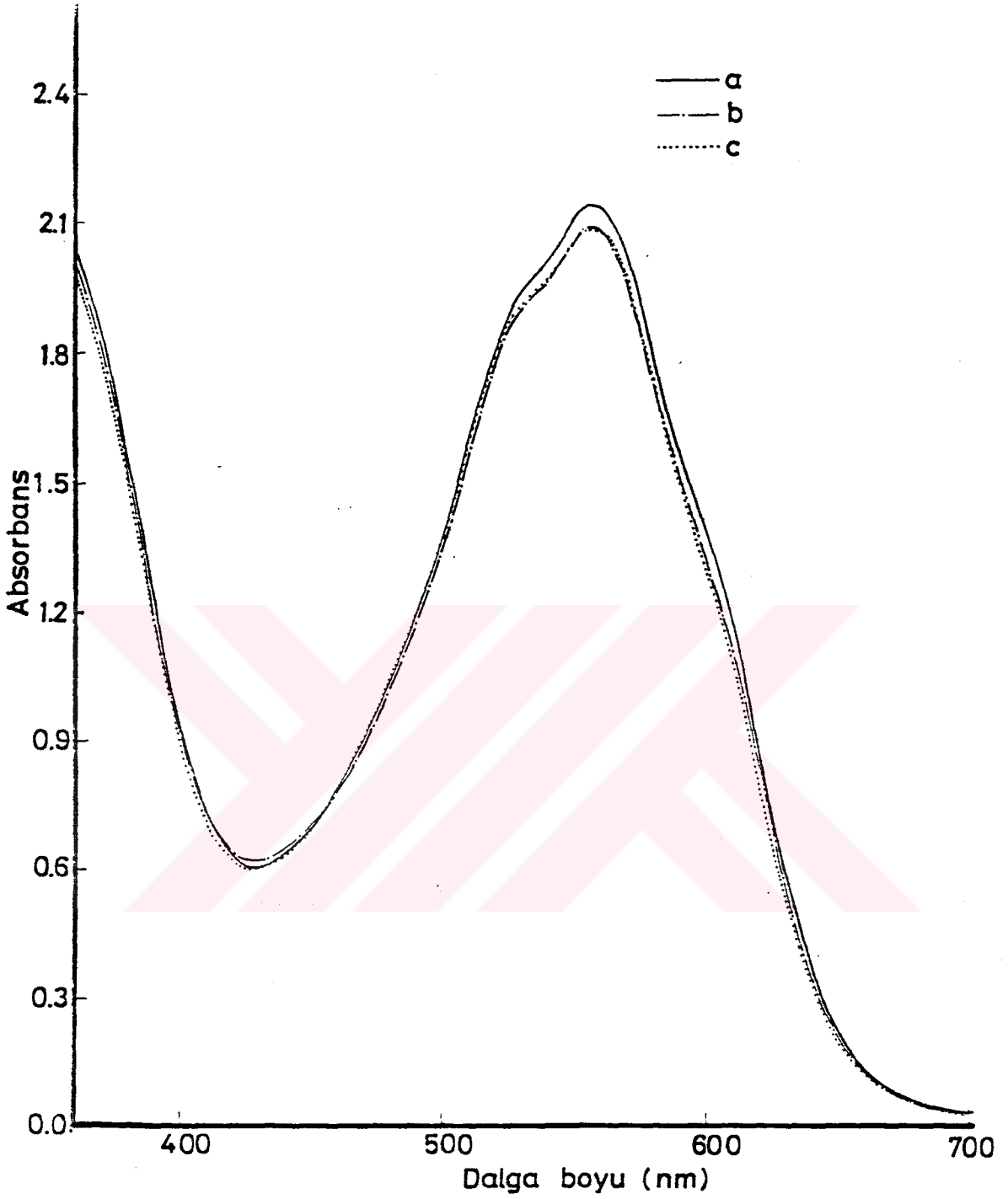
gelecek şekilde) ortamda çözülmüş bulunan oksijenin de yine karışıma ait absorpsiyonlarda karışımdan  $O_2$  geçirildiği durumdakine göre daha zayıf olmakla birlikte düşüşe yol açtığı görülmüştür (Şekil 32).

#### 4.2.8. Mn(II) sulu çözeltisine $O_2$ etkisi

$N_2$  geçirilerek kaynatılmış distile suda hazırlanan  $1,25 \cdot 10^{-2}$  M  $Mn^{2+}$  çözeltisinin pH'ı 7,5 a ayarlandıktan sonra 200 ml' sinden  $O_2$  geçirilmesi gerek çözeltinin kendi spektrumunda gerek 1 ml'sinin 10 ml karminik asid çözeltisine ilâvesiyle elde edilen karışımın spektrumunda göze çarpan bir değişikliğe yol açmadı.

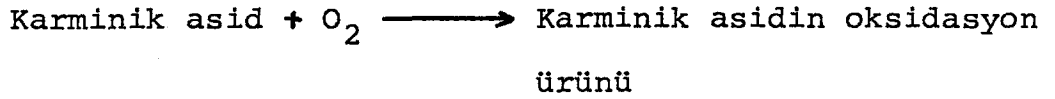
#### 4.2.9. Karminik asid + Mangan(II) sulu sisteminde denemelerle elde edilen sonuçların yorumlanması

Karminik asid + Fe (II) sistemindeki durumdan farklı olarak pH 7,5' da karminik asid oksijen etkisiyle bir miktar bozunmaktadır. p-hidroksiantrakınon yapısındaki purpurin, kinizarin ve alizarin gibi maddelerin alkali ortamda hava ile kolaylıkla oksidlendikleri bilindiğinden<sup>51</sup> hafif alkali karminik asid çözeltisindeki bu yavaş bozunma beklenen bir durumdur. Çok uzun sürede oluşan açık sarı



Şekil 32. Karminik asid çözeltisine  $O_2$  etkisi;  
 (a) başlangıç çözeltisinin, (b) 60', (c) 120'  $O_2$   
 geçirilmiş örneklerin 10 ml'sine 1 ml  $Mn^{2+}$  ilâ-  
 vesiyile elde edilen çözeltilerin spektrumları.  
 Referans: Distile su.

renkli ürünün\* yapısı aydınlatılmadığından reaksiyon denklemi şöyle verilebilir:

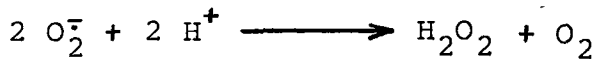
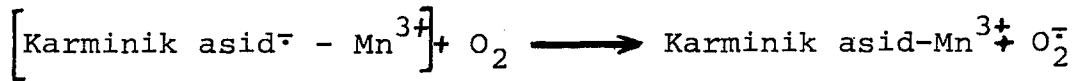


Diğer taraftan karışımdan N<sub>2</sub> geçirilmesi sırasında spektrumunda görülen zayıf değişimler özellikle 526 nm' deki absorpsiyon düşüşü, sistemde yavaş da olsa bir iç düzenlenmeyi ve oksidasyonu düşündürmektedir.



Bu radikalik yapının çözeltideki diğer kompleks veya karminik asid molekülleri ile indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonlarına girmesi muhtemeldir.

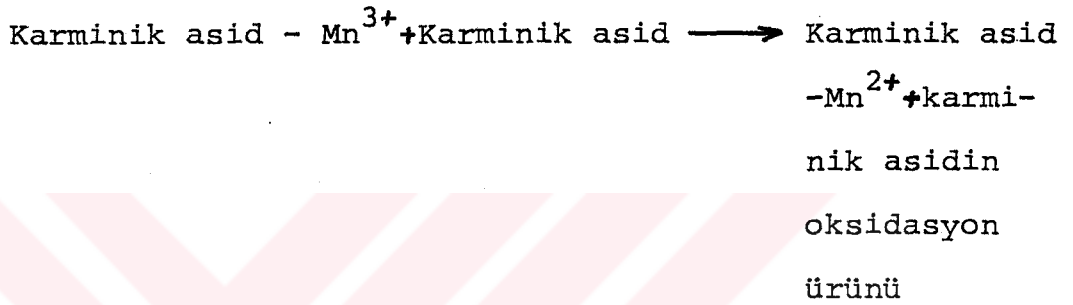
Karışımdan oksijen geçirilmesi durumunda ise yine bu iç düzenlenme meydana geldikten sonra O<sub>2</sub> etkisiyle karminik asid - Mn<sup>3+</sup> kompleksi oluşabilir.



\*Bu ürünün karminik asidin alkali ortamda H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile oksidasyonundan elde edilen ürünle<sup>12</sup> aynı olması olasıdır.



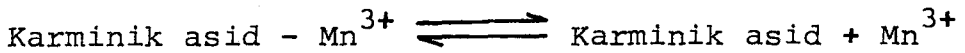
Mn(III) komplekslerinin en stabillerinden olan  $[\text{MnEDTA}(\text{H}_2\text{O})]^-$  bile ligandın yavaş olarak yükseltgenmesi nedeniyle bozunabildiğine göre<sup>31</sup> karminik asid -  $\text{Mn}^{3+}$  kompleksinde de karminik asidin absorpsiyon spektrumlarıyla izlenen oksidasyonu olağandır.



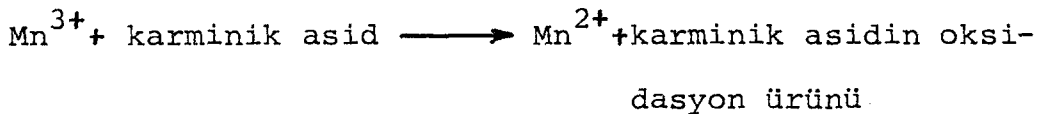
Karminik asidin oksidasyonu



şeklindeki kompleks oluşum dengesini sola kaydırıp bozunma olayını devam ettirir. Bu bozunma oluşan karminik asid- $\text{Mn}^{3+}$  kompleksinin dissosiyasyonu ile



ortama geçen  $\text{Mn}^{3+}$  iyonunun bir kısmının karminik asidi yükseltmesi nedeniyle de olabilir.



Her iki durumda da bozunmanın çözeltideki  $Mn^{2+}$  konsantrasyonunu arttırması, aynı zamanda Şekil 28 deki grafikte azalan karminik asid:  $Mn^{2+}$  oranlarında elde edilen % absorpsiyon düşüşlerinin küçük olmasını da izah eder.

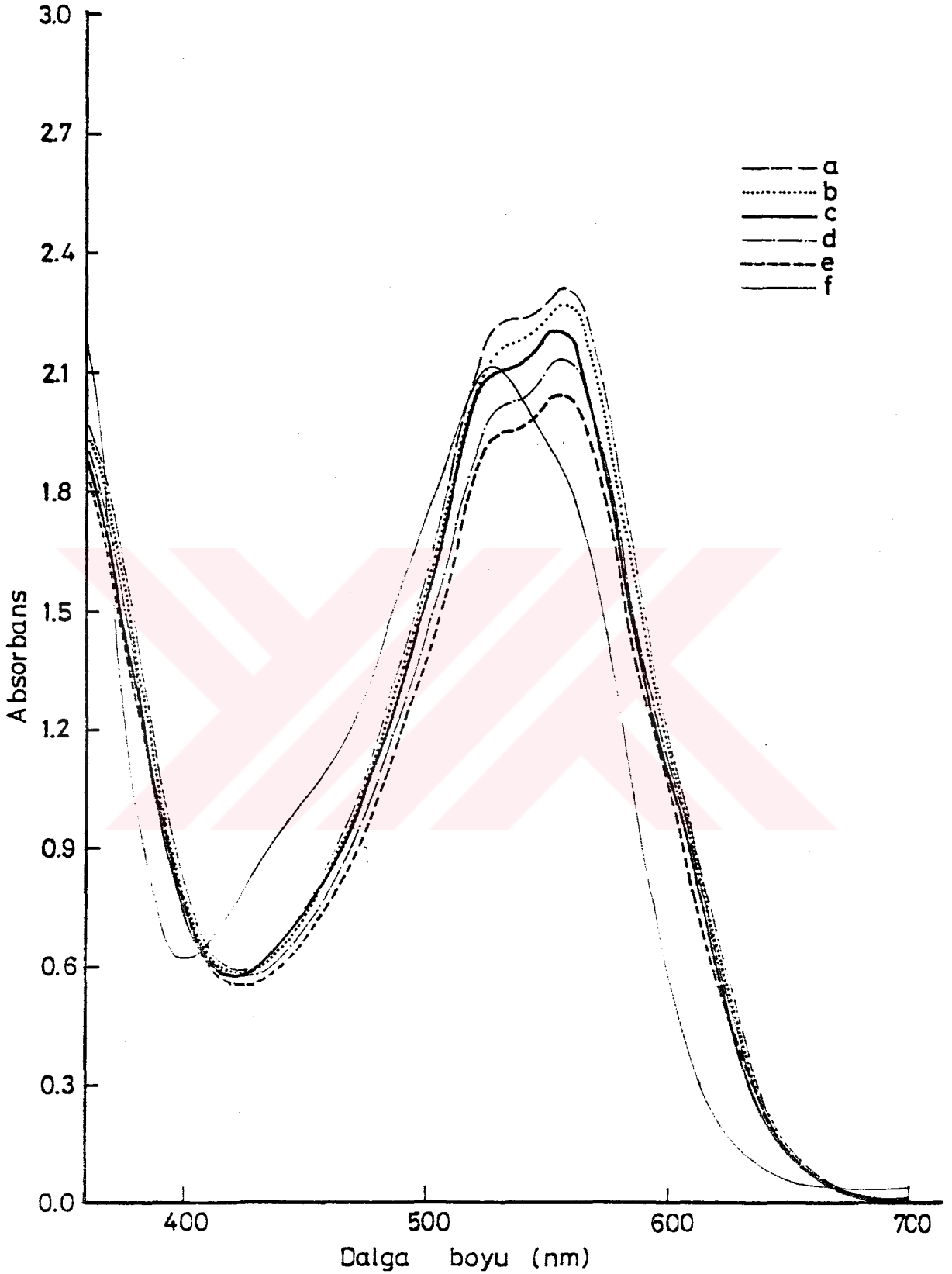
#### 4.2.10. Karminik asid + Mn(II) karışımına ışık etkisi

##### 4.2.10.1. Işıklı sistemde karışımdan $O_2$ geçirilmesi

1:5 (karminik asid : Mn(II)) karışımına ışık ve  $O_2$  etkisi Şekil 6' daki sistemde daha önce karminik asid+ Fe(II) karışımında olduğu gibi bir saat süreyle incelendi (Şekil 33). Bu sonuçlar karanlıkta  $O_2$  geçirildiğinde elde edilenle karşılaştırıldığında reaksiyonun daha hızlı yürüdüğü görüldü. Işıksız sistemde 526 nm' deki absorpsiyon düşüşü 1 saatin sonunda % 6,7 iken ışık etkisinde % 11,4'dür. Aynı şekilde 556 nm' de de karanlıkta absorpsiyon düşüşü % 4,4 iken ışık etkisinde % 11,6' dır.

##### 4.2.10.2. Işıklı sistemde karışımdan $N_2$ geçirilmesi

Karanlıkta yapılan denemelerde olduğu gibi ışıklı sistemde de 526 nm' de hafif bir absorpsiyon düşüşü, 556 nm' de hemen hemen değişmezlik, 602 nm' de ise absorpsiyon artışı görülmüştür.



Şekil 33. Işıklı sistemde 1:5 (karminik asid:  $Mn^{2+}$ ) karışımına  $O_2$  etkisi;  
 (a) başlangıç çözeltisinin, (b) 15', (c) 30',  
 (d) 45', (e) 60'  $O_2$  geçirilmiş örneklerin ve  
 (f) karminik asidin spektrumları.

#### 4.2.11. Mn (II) sulu çözeltisine ışık ve O<sub>2</sub> etkisi

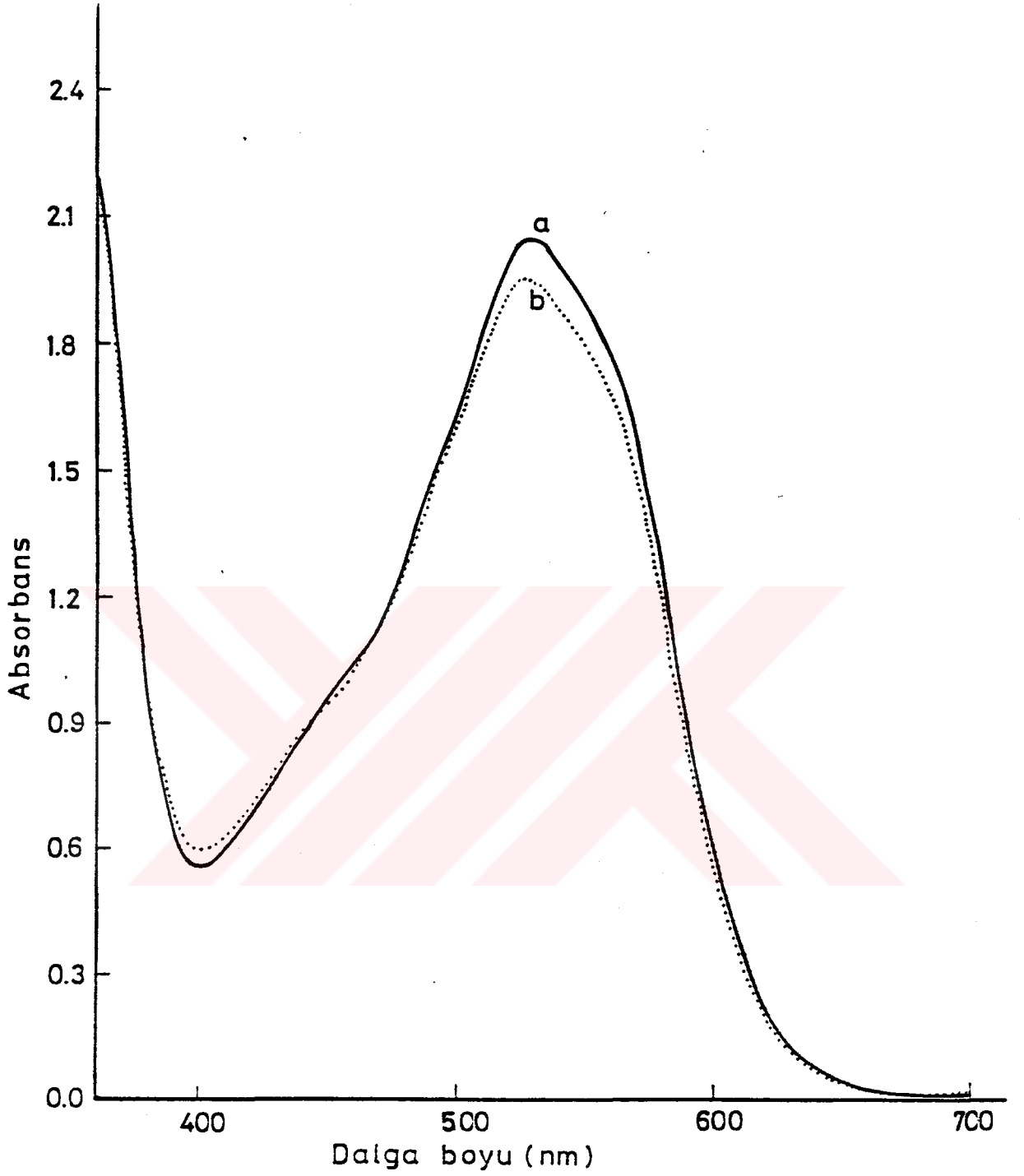
Karminik asid içermeyen sulu çözeltide Mn(II) iyonunun ışık etkisi altında da oksijenle belirgin bir reaksiyon vermediği ışıksız ortamda denendiği şekilde görüldü.

#### 4.2.12. Karminik asid çözeltisine ışık ve O<sub>2</sub> etkisi

Işıksız sistemde de görüldüğü gibi karminik asidin O<sub>2</sub> etkisiyle bir miktar bozunduğu (Şekil 34) fakat bunun karışımdaki bozunmanın yanında zayıf kaldığı gözlemlendi. Bu durumda 526 nm' deki absorpsiyon düşüşü % 5,0, 556 nm' de ise % 7,4 'dür.

#### 4.2.13. Sisteme ışık etkisinin düşündürdükleri

Karminik asid + Fe(II) sistemine nazaran bu sistemde elde edilen değerlerin ışıksız ortamda yapılan deneylerle elde edilenlerden farkının daha az olması karminik asidin Mn<sup>2+</sup> - Mn<sup>3+</sup> sistemi için fazla etkin bir sensitizer olmadığını gösterdi.



Şekil 34. Işıklı sistemde karminik asid çözeltisine  $O_2$  etkisi;  
(a) başlangıç çözeltisinin, (b) 1 saat  $O_2$  geçirilmiş örneğin spektrumları.  
Referans: Distile su.

## KAYNAKLAR

1. N.Mihail, C.Craciun, Naturwiss., 57 (1970) 500.
2. a) R.Brdicka, Grundlagen der Physikalischen Chemie,  
VEB Deutsch Verlag der Wissenschaften, Berlin, (1972) 737.  
b) A. Streitwieser, Jr and C.H.Heathcock, Introduction to Organic Chemistry, Mac Millan (1976) 1028.
3. F.A.Cotton, G.Wilkinson, Advanced Inorganic Chemistry,  
4<sup>th</sup> Ed.J.Wiley and Sons, (1980) 1310.
- 4.a) Ullmanns Encyclopedie der Technischen Chemie, Springer,  
11 (1976) 109.  
b) Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, J.Wiley  
and Sons N. Y., 8 (1979) 354.
5. A.G. Lloyd, Food Chem., 5 (1980) 91.
6. O. Dimroth, B. Kerkovius, G. Weuringh, L. Holch, Ann., 399 (1913)1.
7. E.Schunck, L.Marchlewski, Ber., 27 (1894) 2979.
8. J.W. Lown, H-H.Chen, S-K.Sim, J.A.Plambeck, Bioorg. Chem., 8(1979) 17.
9. C.Liebermann, H.Voswinckel, Ber., 30 (1897) 688.
10. O.Dimroth, H.Kammerer, Ber., 53 B (1920) 471.
11. J.C.Overeem, G.J.M.Van der Kerk, Recueil, 83(1964) 1023.
12. S.B.Bhatia, K.Venkataraman, Indian J.Chem., 3 ( 1965) 92.
13. M.A.Ali, L.J. Haynes , J.Chem. Soc., (1959) 1033.
14. A.Fiecchi, M.Anastasia, G.Galli., P.Gariboldi, J.Org.Chem.,  
46 (1981) 1511.

15. F.L.C. Baranyovits, Endeavour, 2 (1978) 85.
16. T.C.Jain, J.Ind.Chem.Soc., 37(1960) 727.
17. P.N.Marshall, R.W. Horobin, Stain Tech., 49 (1974) 19.
18. H. Harms, Naturwiss., 44(1957) 327.
19. S.N. Meloan, L.S.Valentine, H.Puchtler, Histochemie,  
27 (1971) 87.
20. F.C.C. Hansen, Z.Wiss. Mikrosk., 22(1905) 45.
21. J.Belling, Amer. Naturalist, 55 (1921) 573.
22. a) J.T.Hatcher, L.V.Wilcox, Anal.Chem., 22(1950) 567.  
b) R.S.Brown, Anal.Chim.Acta, 50 (1970) 157.  
c) Z.Samsoni, A,Szeleczky,M., Microchim.Acta, 1(1980) 445.  
d) H.J.Rosenfeld,A.R.Selmer-Olsen,Analyst, 104(1979) 983.  
e) Merck, Organic Reagents for Trace Analysis (1977) 65.
23. a) G.F.Kirkbright, T.S.West, C.Woodward, Talanta,13(1966) 1637.  
b) A.Lee,D.F.Boltz, Microchem.J.,17 (1972) 380.
24. J.C.S. da Camara Filho, P.C.de Oliveira Andrade, Cad.Omega,  
2 (1978) 71.
25. R.Reisfeld, S.Levi,E.Greenberg, W.J.Levine, Anal.Chim.Acta,  
76 (1975) 477.
26. R.Reisfeld, S.Levi,E.Greenberg, W.J.Levine, Anal.Chim.Acta,  
79(1975) 326.
27. T.Eisner, S.Nowicki,M.Goetz, J.Meinwald, Science, 208(1980) 1039.
28. Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, J.Wiley and  
Sons N.Y., 13(1981) 764.

29. F.A.Cotton, G.Wilkinson, Advanced Inorganic Chemistry, 4<sup>th</sup> Ed., J. Wiley and Sons, (1980) 749.
30. Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, J.Wiley and Sons N.Y., 14 (1981) 844.
31. F.A. Cotton, G.Wilkinson, Advanced Inorganic Chemistry, 4<sup>th</sup> Ed., J.Wiley and Sons, (1980) 736.
32. Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, J. Wiley and Sons N.Y., 6 (1979) 784.
33. a) J.E. Baldwin, J.Huff, J.Am.Chem.Soc., 95 (1973) 5757.  
b) D.L.Anderson, C.J.Weschler, F.Basolo, J.Am.Chem.Soc., 96 (1974) 5599.  
c) J.Almog, J.E.Baldwin, J.Huff, J.Am.Chem.Soc., 97 (1975) 227.
34. a) C.J.Weschler, B.M.Hoffman, F.Basolo, J.Am.Chem.Soc., 97 (1975) 5278 .  
b) B.M.Hoffman, T.Szymanski, T.G.Brown, F.Basolo, J.Am.Chem.Soc., 100 (1978) 7253.  
c) K.D.Magers, C.G.Smith, D.T.Sawyer, J.Am.Chem.Soc., 100 (1978) 989.  
d. K.D.Magers, C.G.Smith, D.T.Sawyer, Inorg Chem., 19 (1980) 492.
35. a) I.A.Duncan, A.Harriman, G.Porter, J.Chem.Soc.Faraday II, 76 (1980) 1415.  
b) A.Harriman, G.Porter, J.Chem.Soc.Faraday II, 76 (1980) 1429.  
c) N.Carnieri, A.Harriman, G.Porter, J.Chem.Soc.Dalton Trans., (1982) 931.  
d) N.Carnieri, A.Harriman, G.Porter, J.Chem.Soc. Dalton Trans., (1982) 1231.



36. P.S.Rao, E.Hayon, J.Phys.Chem., 79(1975) 397.
37. Ş.Tekinan, N.Öner, Genel Biokimya, İ.Ü.Yayınları, İstanbul, (1981)35.
38. G.Baykut, D.Baykut, F.Baykut, Chim.Acta Turc., 11(1983) 159.
39. Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, J.Wiley and Sons N.Y., 3(1978) 128.
40. L.R.C. Barclay, K.U.Ingold, J.Am.Chem.Soc., 103(1981) 6478.
41. P.Job, Compt.rend., 180 (1925) 928.
42. L.I.Katzin, E.L.Gebert, J.Am.Chem.Soc., 72(1950) 5455.
43. K.O. Watkins, M.M.Jones, J.Inorg.Nucl.Chem., 24(1962) 809, 1235.
44. A.E.Harvey, D.L.Manning, J.Am.Chem.Soc., 72(1950) 4488.
45. A.S. Meyer, G.H.Ayres, J.Am.Chem.Soc., 79 (1957) 49.
46. Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, J.Wiley and Sons N.Y., 2(1978) 702, 708.
47. C.S.Foote, Science, 162 (1968) 963.
48. R.P.Wayne, Photochemistry, Butterworths, London, (1970) 81.
49. Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 8(1979) 406.
50. A.K.Babko, Zavodskaya Lab., 13(1947) 9, C.A.41 (1947) 7175 b.
51. Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 2(1978) 734.