

FLAVANOİDLERİN POLAROGRAFİK TAYİNİ (II)

POLAROGRAPHIC DETERMINATION OF FLAVANOIDS (II)

Gülay YILDIRIM* – A. Rıza ÖZKAYA** – Musa ŞAHİN**

SUMMARY

In this work, polarographic reduction of the water-soluble flavanoids in the flower of the plant, *Helichrysum graveolens*, which is grown in Bursa, Uludağ Hotels Region, has been investigated on the Dropping Mercury Electrode (DME) in aqueous 30 % ethyl alcohol. A single irreversible wave was observed in the pH range 2.90–10.11. Logarithmic analysis of the waves has been made and kinetic parameters (αn and $k_{f,h}^{\circ}$) have been calculated by Kern's and Koutecky's methods. Based on the kinetic parameters, mechanism of the reduction process was proposed depending on pH.

ÖZET

Bu çalışmada Bursa–Uludağ, Oteller yöresinde yetişen ve *Helichrysum graveolens* olarak bilinen bitkinin çiçek kısmındaki suda çözünebilir flavanoidlerin Civa Damla Elektrodu (CDE) üzerindeki polarografik redüksiyonu incelendi. Çalışmalar süresince sıcaklık 25 ± 1 °C'de sabit tutuldu. 2.90 – 10.11 pH aralığında tek bir irreversible dalga gözlemlendi. Elde edilen akım–voltaj eğrilerinin logaritmik analizleri yapıldıktan sonra kinetik parametreler (αn ve $k_{f,h}^{\circ}$) hesaplandı. Kinetik parametrelerden faydalanmak suretiyle pH'ye bağlı olarak redüksiyon mekanizmaları önerildi.

GİRİŞ

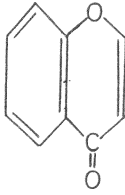
Daha önceki çalışmamızda (1), Bursa–Uludağ Oteller yöresinde yetişen ve *Helichrysum graveolens* olarak bilinen bitkinin çiçek kısmındaki suda çözünebilir flavanoidlerin toplam miktarı polarografi yöntemiyle tayin edilmiş ve kantitatif tayin için en uygun pH aralığının 1.8 – 2.2 olduğu bulunmuştu.

* Profilo Özel Anadolu Lisesi, Kağıthane / İSTANBUL.

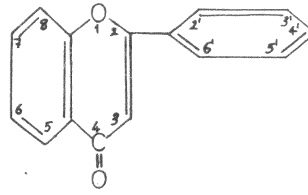
** Marmara Üniversitesi Atatürk Eğitim Fakültesi, Kimya Anabilim Dalı, Fikirtepe / İSTANBUL.

Bu çalışmada ise, özellikle elektrod kinetiği ve ve elektrod reaksiyon mekanizması üzerinde durularak flavanoidlerin polarografik redüksiyonu pH'ye bağlı olarak incelendi. Sözkonusu bitkide, Luteolin, Quercetin, Apigenin, Fisetin ve Kaamferol bulunduğu saptandı.

Flavanoidler Benzo - γ - piron (Kromon) türevleri olup bitkilerde geniş ölçüde dağılmış bir grup bileşiklerdir (2, 3, 4). Bu grupta yer alan bileşiklerin genel maddesi, 2-Fenil Kromon olan flavondur (Şekil-1).



Kromon



Flavon

Şekil - 1 : Flavanoidlerin genel yapısı.

Flavonda numaralarla gösterilen yerlere değişik grupların gelmesiyle, değişik adlarla belirtilen flavanoid bileşikleri oluşur. Bu bileşiklerin başlıcaları; Naringenin, Luteolin, Apigenin, Kaamferol, Quercetin, 5-7-dihidroksi-3-8-dimetoksi flavon, 3-5-dihidroksi-6-7-8-trimetoksi flavon ve 3-5-7-trihidroksi-6-8-dimetoksi flavondur. Bu bileşiklerde keto grubunun bulunması, polarografi yöntemiyle incelenmelerini sağlamıştır. Literatürde flavanoidlerin polarografik tayiniyle ilgili birtakım çalışmalar yer almakla birlikte, sözkonusu bileşiklerin elektrod reaksiyon kinetikleriyle ilgili çalışmalar yok denebilecek kadar azdır (5-9).

Genellikle bitkinin yaprak, çiçek ve tomurcuklarında bulunan flavanoidlerin bitkiyi parazitlere karşı koruduğu bilinmekte ve bitkinin büyümesinde rol aldığı tahmin edilmektedir (10). Birçok flavanoidin bazı mikroorganizmalara karşı antibiyotik etkide olduğu ve kanserli hücreler üzerinde de birtakım etkileri olduğu bulunmuştur (3).

DENEYSEL BÖLÜM

Yapılan ön denemeler sonucunda *H. graveolens* bitkisinden elde edilebilen toplam flavanoid miktarının büyük bir kısmının suya geçtiği tespit edildi. Buna dayanarak bitkinin çiçek kısmından 0.400 gram tartıldı ve üzerine 100 ml saf su ilave edildi. Kendi halinde 24 saat bekletildikten sonra süzüldü. Elde edilen çözeltiden 20 ml elektroliz kabına alındı, üzerine taşıyıcı elektrolit olarak 1 ml 1M KNO₃ (Merck) ilave edildi ve çözeltiden 15 dakika süreyle saflaştırılmış azot gazı geçirildikten sonra akım-voltaj eğrisi (polarogram) çizildi. Polarogramlar 2.90 – 10.11 aralığında olmak üzere değişik pH'lerde alındı. Bunların çiziminde Metrohm E-261 model polarograf ve referans elektrod olarak Doymuş Kalomel Elektrod kullanıldı. Çalışmalar süresince sıcaklık 25 ± 1 °C'de sabit tutuldu. Kullanılan civa damla elektrodunun (çalışma elektrodu) kapiler karakteristikleri ; $m = 2.55 \text{ mg s}^{-1}$, $t = 3.55 \text{ s}$, $m^{2/3} t^{1/6} = 2.19 \text{ mg}^{2/3} \text{ s}^{-1/2}$ ($h = 39.2 \text{ cm}$) olarak tespit edildi.

Elektrod reaksiyonunda yer alan toplam elektron sayısı (n) kulometrik yöntem ile bulundu (11). Yarım dalga potansiyelleri ($E_{1/2}$) ve αn parametreleri Koutecky yöntemiyle aşağıdaki eşitliğe dayanarak grafik metotla hesaplandı (12, 13).

$$E = E_{1/2} + \frac{0.05915}{\alpha n} \log \frac{I_d - I}{I}$$

Elektrod reaksiyonunun hız sabiti değerleri ($k_{f,h}^\circ$) ; αn parametrelerinden faydalanmak suretiyle

$$E_{1/2} = \frac{0.05915}{\alpha n} \log \frac{I_d - I}{I}$$

eşitliğini kullanarak hesaplandı. Hız tayin eden basamakta yer alan hidrojen iyonlarının sayısını (p) saptamak için $E_{1/2} = f(\text{pH})$ diyagramları çizildi ve

$$\frac{\partial E_{1/2}}{\partial \text{pH}} = - (0.05915 / \alpha n) p$$

eşitliğine dayanarak sözkonusu diyagramların eğimlerinden p hesaplandı. αn ve p değerleri gözönüne alınıp pH'ye bağlı olarak flavanoidlerin polarografik redüksiyonuna ait mekanizmalar önerildi (14, 15).

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

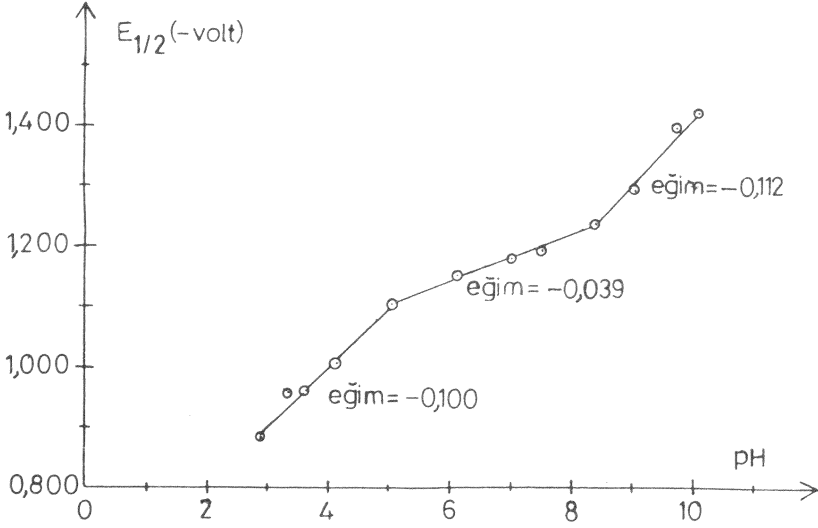
Kulometrik çalışmalardan elde edilen veriler değerlendirildiğinde (11) elektrod reaksiyonunda yer alan toplam elektron sayısının $\text{pH} = 2.90 - 5.08$ ve $\text{pH} = 8.41 - 10.11$ aralıkları için "2", $\text{pH} = 5.08 - 8.41$ aralığında ise "1" olduğu sonucuna varıldı.

Değişik pH 'lerde çizilen polarogramlar için, deneysel bölümde anlatıldığı şekilde hesaplanan $E_{1/2}$, eğim, αn , ve $k_{f,h}^{\circ}$ parametreleri Çizelge - 1'de gösterildi. Sözkonusu çizelgede yer alan tüm eğim değerlerinin $0.05915/n$ 'den farklı olması, flavanoidlerin Civa Damla Elektrodu üzerindeki redüksiyonunun çalışılan pH aralığında irreversibil olduğunu göstermektedir. Aynı çizelgede elektrokimyasal reaksiyonun hızını ifade eden $k_{f,h}^{\circ}$ değerlerinin çok küçük olduğu görülmektedir. Bu durum da reaksiyonun tamamen irreversibil olarak gerçekleştiğini göstermektedir.

Çizelge - 1 : *H. graveolens* bitkisindeki toplam flavanoidin %30 etil alkol içeren sulu ortamdaki redüksiyonuna ait kinetik parametreler

pH	$I_d (\mu\text{A})$	$E_{1/2} (-\text{volt})$	Eğim(-volt)	αn	$k_{f,h}^{\circ} (\text{cm/s})$
2.90	0.450	0.883	0.0595	0.9941	1.76×10^{-14}
3.37	0.540	0.955	0.0675	0.8763	3.89×10^{-14}
3.64	0.620	0.959	0.0753	0.7855	5.50×10^{-13}
4.15	0.690	1.039	0.0936	0.6319	7.77×10^{-12}
5.08	0.560	1.103	0.1036	0.5709	1.12×10^{-11}
6.13	0.550	1.150	0.0809	0.7312	1.04×10^{-14}
7.03	0.540	1.177	0.0816	0.7249	6.02×10^{-15}
7.52	0.530	1.190	0.0786	0.7525	1.42×10^{-15}
8.41	0.460	1.236	0.0708	0.8354	1.16×10^{-17}
9.04	0.315	1.290	0.0531	1.1139	1.19×10^{-23}
9.74	0.325	1.395	0.0606	0.9761	7.22×10^{-23}
10.11	0.290	1.416	0.0553	1.0696	3.70×10^{-25}

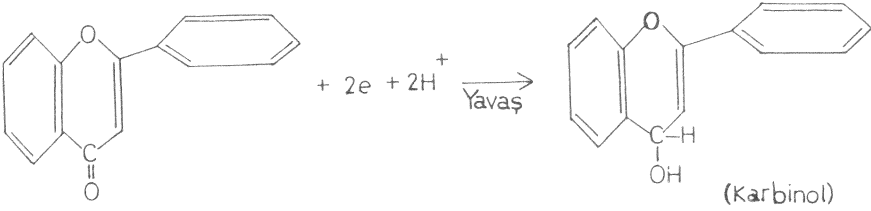
Elde edilen yarım dalga potansiyellerinin pH ile değişimi Grafik 1'de görüldüğü gibidir. $\text{pH} = 2.90 - 5.08$ ve $\text{pH} = 8.41 - 10.11$ aralıklarında yarım dalga potansiyeli ($E_{1/2}$) belirgin bir şekilde değişirken, bu değişim $\text{pH} = 5.08 - 5.41$ aralığında nispeten daha azdır.



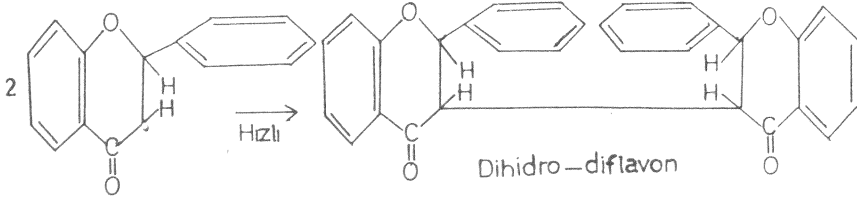
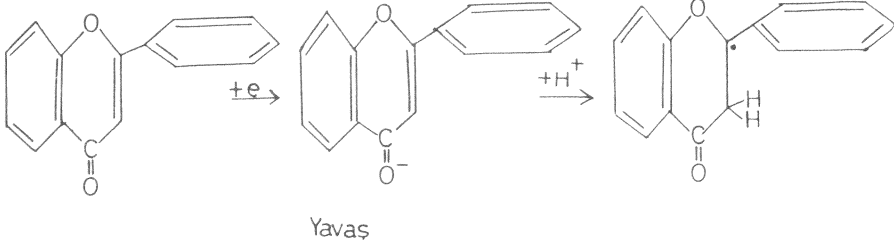
Grafik - 1 : Yarıml dalga potansiyeli, $E_{1/2}$ 'nin pH ile değışimi.

Grafik-1'den elde edilen eğim değeri, Çizelge - 1 'de yer alan α ve eğim değeriyle birlikte değerlendirildiğinde flavanoidlerin Civa Damla Elektrodu üzerindeki redüksiyonu için aşağıdaki mekanizmalar önerilebilir.

pH = 2.90 – 5.08 ve pH = 8.41 – 10.11



pH = 5.08 – 8.41



REFERANSLAR

1. Yıldırım, G., Özkaya, A.R., Şahin, M. : *M. Ü. Fen Bil. Dergisi*, **7**, (1990) Baskıda.
2. Meriçli, A.H., Çubukçu, B., Dortuñ, T. : *Fitoterapia*, **2**, 112 – 115 (1984).
3. Tanker, M., Tanker, N. : *Farmakognozi*, **1**, 180 – 215 (1987).
4. Toker, G., Şener, B. : *J. Fac. Pharm. Gazi*, **4** (2), 131 – 134 (1987).
5. Bannejee, R.N., Dahiya, P.H. : *Electrochim. Acta*, **23**, 1 – 3 (1977).
6. Temizer, A. : *Arc. Pharm. (Weinheim)*, **322**, 79 – 81 (1989).
7. Wang, N. : *Huaxue Shijie*, **30** (3), 112 – 114 (1989).
8. Bail, X. : *Ya Owue Fenxi Zazhi*, **8** (4), 223 – 225 (1988).
9. Lixin, X. : *Acta Pharm. Sin.*, **22** (3), 208 – 211 (1987).
10. Tanker, N. : *M.Ü. Ecz. Dergisi*, **2** (2), 169 – 183 (1986).
11. Meites, L. : *Polarographic Techniques*. Interscience, New York, 1965, s. 240.
12. Koutecky, J. : *Collect. Czechoslaw. Chem. Communs.*, **18**, 597 (1953).
13. Koutecky, J. : *J. Czechoslaw. Chem. Communs. Engl. Edn.*, **21**, 836 (1956).
14. Özkaya, A.R. : *Doktora Tezi*, M.Ü. Fen Bil. Enstitüsü, 1990.
15. Strassner, J.E., Delahay, P. : *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 6232 (1952).

(Received April 30, 1992)