

T.C.
TRAKYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BAZI AĞIR METALLERLE
SİKLOHEKZAN KARBOKSİLAT VE ABİETAT
SENTEZİ VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Aylin YILDIZ

DOKTORA TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

I.Danışman : Prof.Dr. Adilhan FEYİZOĞLU

II.Danışman : Yrd.Doç.Dr. Temine ŞABUDAK

EDİRNE – 2007

Doktora Tezi
Trakya Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

ÖZET

Bu çalışmada belli bir metotla NaOH'in hem siklo hekzan karboksilik asit ile hemde abietik asit ile reaksiyonu sonucu sodyum naftenat elde edilmiştir. Daha sonra bu sodyum naftenat ağır metal tuzları ile reaksiyona sokularak metal (Cu^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} ve Zn^{2+}) naftenatlar elde edilmiştir.

Metal naftenat sentezlerinde kullanılan metotlar şunlardır;

- 1) Naftenik asitlerin NaOH ile reaksiyonu
- 2) Sodyum naftenatların ağır metal tuzları ile etkileşimi
- 3) Bakır abietatı elde ederken pH'a göre paylaşma sabiti ve ekstraksiyon yüzdesi ile değişimlerinin bulunması

Bakır naftenatların optimal sentezi, tek basamaklı yerdeğiştirme reaksiyonu ile gerçekleşmiştir. Yapılan çalışmada optimum pH 7 civarında bulunmuştur.

Bu yöntemden faydalanarak Cd, Zn, Cu abietat, Zn, Cd, Cu siklo hekzan monokarboksilat, Cd siklo hekzan dikarboksilat elde edilmiştir. Bu elde edilen bileşiklerin $^1\text{H-NMR}$, IR, ESR ve UV ile yapıları aydınlatılmıştır

Anahtar sözcükler: Karboksilli Asitler, Ekstraksiyon Yüzdesi, Paylaşma Sabiti, Abietik Asit, Metal Naftenat

2007 Yılı

120 Sayfa

PhD Thesis
Trakya University
Graduate School of Natural and Applied Science
Department of Chemistry

ABSTRACT

The synthesis of cycle hexane_carboxylate and abietate with some heavy metals and investigation of their properties

In this study sodium naphthenate had been obtained by using of specific method during reaction of NaOH with both cycle hexane carboxylic acids and abietic acid. After that, metal (Cu^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} and Zn^{2+}) naphthenate had been obtained by a reaction of sodium naphthenate with heavy metal salts.

The using methods in metal naphthenate synthesis are;

- 1) The reaction of naphthenic acids with NaOH
- 2) The interaction of sodium naphthenate with heavy metal salts
- 3) Fixing of variation with sharing constant and extraction percentage according to PH during derivation of cupper abietate

The optimal synthesis of cupper naphthenate had been occurred by a one interchanging reaction. Optimum pH had been found around 7 with this study.

Cd, Zn, Cu abietate, Zn, Cd, Cu cyclohexane monocarboxylate, Cd cyclohexane dicarboxylate had been obtained by using of these methods. The structure of obtained compound had been analyzed with $^1\text{H-NMR}$, IR, ESR ve UV.

Key words: Carboxylic Acids, Sharing Constant, Extraction Percentage, Abietic Acid, Metal Naphthenate

2007 Year

120 Pages

TEŞEKKÜR

Doktora çalışmalarım boyunca çalışmalarımda büyük yardımı olan ve çalışmalarım esnasında karşılaşmış olduğum her türlü sorun ile yakından ilgilenerek çözümlenmesinde yakın ilgi gösteren sayın hocam Prof. Dr. Adilhan FEYİZOĞLU'na, her zaman benimle olan ve desteklerini esirgemeyen Prof. Dr. Hilmi İBAR ve Yrd. Doç. Dr. Temine ŞABUDAK'a teşekkürlerimi sunarım

Çalışmalarımda yardımcı olan ve her zaman destekleyen başta Anorganik Kimya Anabilim Dalı olmak üzere tüm T.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü ve N.K.Ü. Müh. Fakültesi Çevre Müh. Bölümü hocalarıma, araştırma görevlisi arkadaşlarıma teşekkürlerimi sunarım. Akademik kariyer yapmamda en büyük pay sahibi olan ve her türlü desteği veren aileme ve özellikle eşim Mustafa YILDIZ'a ve kızım Zeynep YILDIZ'a bana gösterdikleri hoşgörü anlayış ve desteklerinden dolayı teşekkürü bir borç bilirim.

Ayrıca benim bu noktaya gelmemde büyük pay sahibi olan annem Fatma FIRINCI'ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım

İÇİNDEKİLER

1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER	
2.1. Karboksilli asitler	3
2.1.1. Karboksilli Asitlerin Yapısı	3
2.1.2. Karboksilli Asitlerin Fiziksel Özellikleri	5
2.1.3. Karboksilli Asitlerin Eldesi	7
2.1.4. Karboksilli Asitlerin Bazlarla Tepkimesi	11
2.1.5. Karboksilli Asitlerin Asitliği ve Asitlik Sabiti	13
2.1.6. Karboksilli Asitlerin Spektral Özellikleri	15
2.1.6.1. IR Spektrumu	15
2.1.6.2. Proton NMR Spektrumu	16
2.1.7. Dikarboksilli Asitler	17
2.1.8. Dikarboksilli Asitlerin Reaksiyonları	18
2.2. Karboksilli Asitlerin ve Karboksilatların Sentezi, Özellikleri ve Uygulama Alanlarının İncelenmesi	20
2.2.1. Petrol Asitlerinin Sanayide Elde Edilme Metodları	22
2.2.2. Sentetik Naften Asitlerinin Eldesi	23
2.2.3. Karboksilli Asitlerin Özellikleri ve Uygulama Alanları	25
2.2.4. Karboksilat Sentezinin Çağdaş Durumu ve Ağır Metallerin Alifatik ve Aromatik Asitlerle Tuzlarının Sentez Metodları	26
2.2.5. Karboksilatların Uygulama Alanları	29
2.2.5.1. Yıkayıcı Madde	29
2.2.5.2. Sikkativ ve Boyar Maddeler	29
2.2.5.3. Naftenatların Petrol İşlerinde Kullanımı	31
2.2.5.4. Fungisit, İnsektisit ve Koruyucu Madde Olarak Kullanımı	34
2.2.5.5. Yağlayıcı Malzemeler ile Yağlara ve Yakıtlara Katkı Maddeleri Olarak Kullanımı	34
2.2.5.6. Emülgatör, Deemülgatör ve Korozyona Karşı İnhibitörler	35
2.2.5.7. Karboksilatların Diğer Uygulama Alanları	36

2.3. Terpenler	38
2.3.1. Terpenlerin Sınıflandırılması	39
2.3.2. Diterpenler	40
2.4. Abietik Asit	41
2.5. Bakır	51
2.5.1. Doğada Bulunuşu	51
2.5.2. Biyolojisi	51
2.5.3. Özellikleri	52
2.5.4. Oksidleri	52
2.5.5. Bileşikleri	53
2.6. Çinko	54
2.6.1. Doğada Bulunuşu	54
2.6.2. Biyolojisi	55
2.6.3. Özellikleri	55
2.6.4. Bileşikleri	56
2.7. Kadmiyum	58
2.7.1. Doğada Bulunuşu	58
2.7.2. Özellikleri	59
2.7.3. Bileşikleri	59
2.8. Kobalt	60
2.8.1. Doğada Bulunuşu	60
2.8.2. Özellikleri	60
2.8.3. Biyolojisi	61
2.8.4. Bileşikleri	61
3. MATERYALLER	63
3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler	63
3.2. Kullanılan Cihazlar	64

4.DENEYLER VE SONUÇLAR	65
4.1. Abietat Eldesi	65
4.1.1. Bakır Abietat Eldesi	65
4.1.2. Kadmiyum Abietat Eldesi	66
4.1.3. Çinko Abietat Eldesi	67
4.2. Siklo Hekzan Monokarboksilat Eldesi	67
4.2.1. Bakır Siklo Hekzan Monokarboksilat Eldesi	67
4.2.2. Kadmiyum Siklo Hekzan Monokarboksilat Eldesi	68
4.2.3. Çinko Siklo Hekzan Monokarboksilat Eldesi	68
4.2.4. Kobalt Siklo Hekzan Monokarboksilat Eldesi	69
4.3. Siklo Hekzan Dikarboksilat Eldesi	70
4.3.1. Kadmiyum Siklo Hekzan Dikarboksilat Eldesi	70
5.SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR	71
5.1. Abietat Eldesi	71
5.1.1. Bakır Abietat Eldesi	71
5.1.2. Kadmiyum Abietat Eldesi	81
5.1.3. Çinko Abietat Eldesi	85
5.2. Siklo Hekzan Monokarboksilat Eldesi	89
5.2.1. Bakır Siklo Hekzan Monokarboksilat Eldesi	89
5.2.2. Çinko Siklo Hekzan Monokarboksilat Eldesi	93
5.2.2. Kadmiyum Siklo Hekzan Monokarboksilat Eldesi	97
5.3. Siklo Hekzan Dikarboksilat Eldesi	101
5.3.1. Kadmiyum Siklo Hekzan Dikarboksilat Eldesi	101
5.4. Sonuçlar ve Tartışma	106
6. KAYNAKLAR	108
ÖZGEÇMİŞ	120

TABLolar DİZİNİ

Tablo 2.1. İlk on karboksilli asidin genel adları	4
Tablo 2.2. Bazı karboksilli asitlerin fiziksel özellikleri	6
Tablo 2.3. Karboksilli asitlerin laboratuvar sentezleri	10
Tablo 2.4. Bazı asitlerin iyonlaşma sabitleri	14
Tablo 2.5. Karboksilli asitlerin karakteristik IR soğurmaları	16
Tablo2.6. Çinko Naftenat Deneyinden Alınan Sonuçlar	33
Tablo 5.1. Cu ²⁺ 'nin sulu çözeltiden ekstraksiyonu	73

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1.	Naftenik Asitlerin Eldesi	24
Şekil 2.2.	Karboksilatların Kullanım Alanları	38
Şekil 2.3.	Abietik Asitin Yapısı	41
Şekil 2.4.	Retenin Sentezi	43
Şekil 2.5.	Abietik Asit Sentezi	44
Şekil 2.6.	Abietik Asit Oksidasyonu	46
Şekil 2.7.	Homoretenin Sentezi	47
Şekil 2.8.	Maleik Asit ve Sapietik Asit Birleşimi	49
Şekil 5.1.	Bakır abietatın paylaşma sabitlerinin pH ile değişimi	73
Şekil 5.2.	Bakır abietatın ekstraksiyon yüzdelерinin pH ile değişimi	74
Şekil 5.3.	Bakır abietatın yapısı	74
Şekil 5.4.	Bakır Abietat Bileşiminin IR Sonuçları	75
Şekil 5.5.	Bakır Abietat Bileşiminin NMR Sonuçları	76
Şekil 5.6.	Bakır Abietat Bileşiminin UV Sonucu	77
Şekil 5.7.	Oda Sıcaklığında ve 5K'de Cu Abietat Bileşiminin X-band ESR Spektrumu	78
Şekil . 5.8.	Toz Cu abietat örneğinin absorpsiyon yoğunluğu	81
Şekil . 5.9.	Kadmiyum abietatın yapısı	82
Şekil 5.10.	Kadmiyum Abietat Bileşiminin IR Sonuçları	83
Şekil 5.11.	Kadmiyum Abietat Bileşiminin NMR Sonuçları	84
Şekil 5.12.	Kadmiyum Abietat Bileşiminin ESR analiz sonuçları	85
Şekil . 5.13.	Çinko abietatın yapısı	86
Şekil 5.14.	Çinko Abietat Bileşiminin IR Sonuçları	87
Şekil 5.15.	Çinko Abietat Bileşiminin NMR Sonuçları	88
Şekil 5.16.	Çinko Abietat Bileşiminin ESR analiz sonuçları	89
Şekil 5.17.	Bakır siklo hekzan mono karboksilatın yapısı	90
Şekil 5.18.	Bakır Siklo Hekzan Monokarboksilat bileşiminin IR sonucu	91
Şekil 5.19.	Bakır Siklo Hekzan Monokarboksilat Bileşiminin NMR sonucu	92
Şekil 5.20.	Bakır Siklo Hekzan Monokarboksilat Bileşiminin	93

	ESR analiz sonuçları	
Şekil 5.21.	Çinko Siklo Hekzan Monokarboksilatın yapısı	94
Şekil 5.22.	Çinko Siklo Hekzan Monokarboksilat bileşiğinin IR sonucu	95
Şekil 5.23.	Çinko Siklo Hekzan Monokarboksilat Bileşiğinin NMR sonucu	96
Şekil 5.24.	Çinko Monokarboksilat Bileşiğinin ESR analiz sonuçları	97
Şekil 5.25.	Kadmiyum Siklo Hekzan monokarboksilatın yapısı	98
Şekil 5.26.	Kadmiyum Siklo Hekzan Monokarboksilat bileşiğinin IR sonucu	99
Şekil 5.27.	Kadmiyum Siklo Hekzan Monokarboksilat Bileşiğinin NMR sonucu	100
Şekil 5.28.	Kadmiyum Siklo Hekzan Monokarboksilat Bileşiğinin ESR analiz sonuçları	101
Şekil 5.29.	Kadmiyum Siklo Hekzan dikarboksilatın yapısı	102
Şekil 5.30.	Kadmiyum Siklo Hekzan Dikarboksilat bileşiğinin IR sonucu	103
Şekil 5.31.	Kadmiyum Siklo Hekzan Dikarboksilat Bileşiğinin NMR sonucu	104
Şekil 5.32.	Kadmiyum Siklo Hekzan Dikarboksilat Bileşiğinin ESR analiz sonuçları	105

SEMBOLLER

^1H NMR	^1H Nükleer magnetik rezorans spektroskopisi
Hz	Hertz
Kay.	Kaynak
k.n.	Kaynama Noktası
L	Ligant
M	Metal
e.n.	Erime noktası
cm	Santimetre
I.R.	Infrared Spektroskopisi
ESR	Elektron Spin Rezorans
EPR	Elektron paramagnetik rezorans
m	Multiplet
d	Dublet
δ	Kimyasal kayma
S	Singlet
bs	Broaden singlet
α	Paylaşma Sabitleri
%E	Ekstraksiyon Yüzdesi
mg	Miligram
mL	Mililitre
ppm	Part per million
GHz	Giga Hertz
Br	Broad(Yayvan)

1. GİRİŞ

Literatür incelendiğinde özellikle son yıllarda karboksilatlar hakkında bir çok çalışmanın yapıldığı görülür. Bazı siklohekzan mono ve dikarboksilli asitlerinin geçiş metal karboksilatları biyolojide, ziraatte, tıpta ve diğer alanlarda çok büyük öneme sahiptir. Bu tip anorganik sentezler yeni koordinasyon bileşiklerinin elde edilmesine ve incelenmesine neden olmuştur Bu bileşiklerden çoğu önemli biyokatalizör, inhibitör, sikkativ, statistik özelliklere sahiptir.

Literatürdeki bilgilerin teorik analizi, farklı oksidasyon derecesine sahip bazı metal karboksilatların ve karboksilli asitlerin geniş çapta farklı alanlarda uygulandığında göstermektedir. Aynı zamanda, bu bileşiklerin belli yöntemde sentezi, yapılarının açıklaması, bazı özellikleri ve uygulama alanları deneysel olarak birçok eksikliklere sahiptir.

Bu tezde kullanılan siklo hekzan karboksilli asitler, Orta Asya Cumhuriyetlerindeki , özellikle Azerbeycandaki petrolerin yapısından ayrılarak özellikleri ve bazı kullanım alanları incelenmiştir. Petrol asitleri denildiğinde doğal petrolde bulunan naften hidrokarbonlarının oksijenle etkileşi ile oluşan asitler dikkate alınmaktadır. Bu tip asitler tetra-, penta-, hekza- v.s. halkaya sahiptir ve bu asitlere bir, iki, üç v.s. karboksil grupları (COOH) içeren bileşiklerdir. Bu bileşiklere genel olarak mono-, di-, tri- karboksilli naftenik asitler denilir.

Doğal naftenik asitler içerisinde en önemlilerinden biri de ayçiçeği tortusunda bulunan ve bu tezde kullanılan abietik asittir.

Literatürde sentetik metotlarla elde edilen siklo hekzan mono, dikarboksilli ve abietik asitleri kullanarak geçiş metal naftenatlarının elde edilmesi, özellikleri ve yapılarının açıklanması hakkında geniş çapta bilgi verilmemiştir. Bunun yanısıra bu tezde sentezlenmiş olan bakır abietat bileşiğinin ESR spektrumu hakkında literatürde

(Mehrotra ve Bohra, 1983), (Smith ve Pilbrow, 1974), (Melnik, 1981), (Catterick ve Thornton, 1977) bilgilere rastlamak mümkündür. Yine bu tezde sentezlenmiş olan kadmiyum siklo hekzan mono karboksilatın IR spektrumu hakkında bilgilerde literatürde (Wasuke, 2000) mevcuttur.

Naftenatların sentezi konusunda literatür bilgilerinin azlığından dolayı bu çalışmada , siklo hekzan monokarboksilli asit, siklo hekzan dikarboksilli asit ve abietik asit ile bakır, çinko kobalt ve kadmiyum ağır metallerinin oluşturdukları koordinasyon bileşiklerinin sentezi yapılmış ve yapısı aydınlatılmaya çalışılmıştır. Birçok metotla bu karboksilatların sentezi yapılarak, bu metotlardan en uygunu seçilmiş, reaksiyon mekanizmaları ve elde edilen karboksilatların ve abietatların yapıları IR, NMR, UV ve ESR analiz metotları kullanılarak açıklanmıştır.

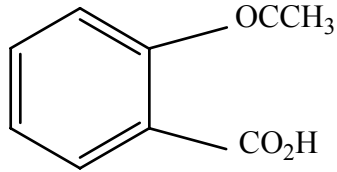
2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Karboksilli asitler

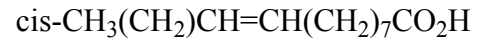
2.1.1. Karboksilli Asitlerin Yapısı

Karboksilli asitler karboksil grubu $-CO_2H$ içeren organik bileşiklerdir. Karboksil grubu bir karbonil grubu ve bir hidroksil grubu taşır. Bu iki grubun ilişkisi, karboksilli asitlere özgü kimyasal etkinliği verir.

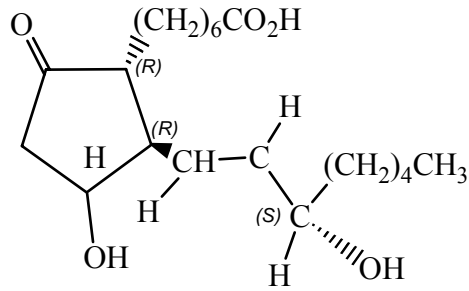
Karboksilli asitler hem biyolojik hem de ticari bakımdan önemlidirler. Aspirin tıpkı oleik asit ve prostaglandinler gibi bir karboksilli asittir.



asetil salisilik asit
(aspirin)



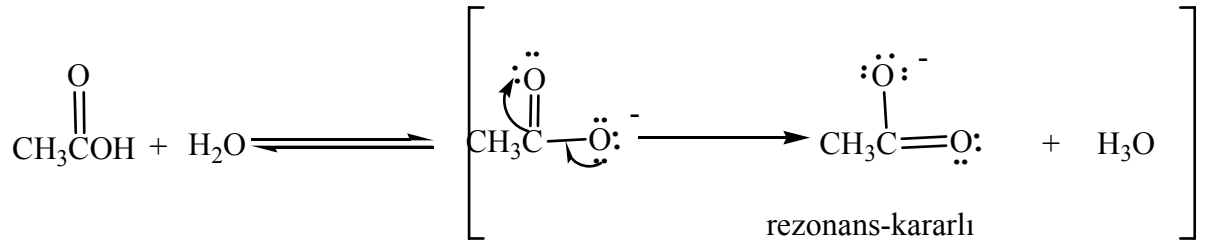
Oleik Asit
(yağların bir bileşeni)



Prostaglandin E₁ (PGE₁)
(Hormon etkinliğini ayarlar)

Karboksil grubu polar olduğundan ve sterik engeli olmadığından, molekülün geriye kalan kısmı tepkimelerini fazla etkilemez. Bu yüzden aspirin, oleik asit ve diğer karboksilli asitlerin karboksil grupları benzer tepkimeler verirler.

Karboksilli asitlerin en önemli kimyasal özelliği asitlikleridir. Bunlar HNO₃ gibi mineral asitlerine (pKa değerleri 1 ya da daha küçüktür) göre zayıf asitlerdir (pKa değerleri 5 dolayındadır). Bununla birlikte karboksilli asitler alkollerden ve fenollerden daha kuvvetli asitlerdir. Çünkü karboksilat iyonları, RCO₂⁻, rezonansla kararlı olur.



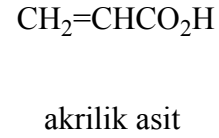
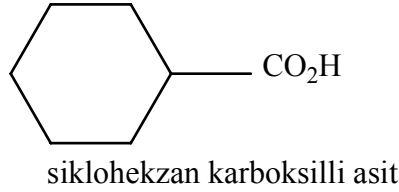
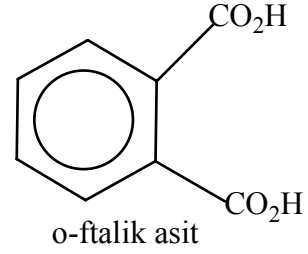
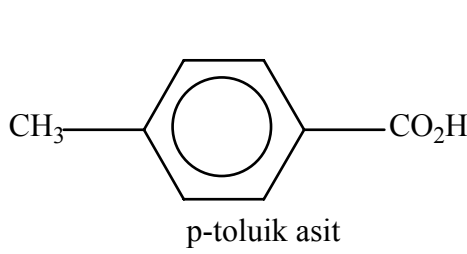
Aşağıda tablo 2.1’de ilk on tane karboksilli asidin genel isimleri verilmiştir.

Karbon Sayısı	Yapısı	Genel Adı	Kaynağı ve Türediği Ad
1	HCO ₂ H	Formik	Karınca
2	CH ₃ CO ₂ H	Asetik	Sirke
3	CH ₃ CH ₂ CO ₂ H	Propiyonik	Süt, tereyağ ve peynir
4	CH ₃ (CH ₂) ₂ CO ₂ H	Butirik	Tereyağ
5	CH ₃ (CH ₂) ₃ CO ₂ H	Valerik	Kediotu kökü
6	CH ₃ (CH ₂) ₄ CO ₂ H	Kaproik	Keçi
7	CH ₃ (CH ₂) ₅ CO ₂ H	Enantik	Enantik
8	CH ₃ (CH ₂) ₆ CO ₂ H	Kaprilik	Keçi
9	CH ₃ (CH ₂) ₇ CO ₂ H	Polargonik	Palergonium roseum da ester halinde
10	CH ₃ (CH ₂) ₈ CO ₂ H	Kaprik	Keçi

Tablo 2.1. İlk on karboksilli asidin genel adları

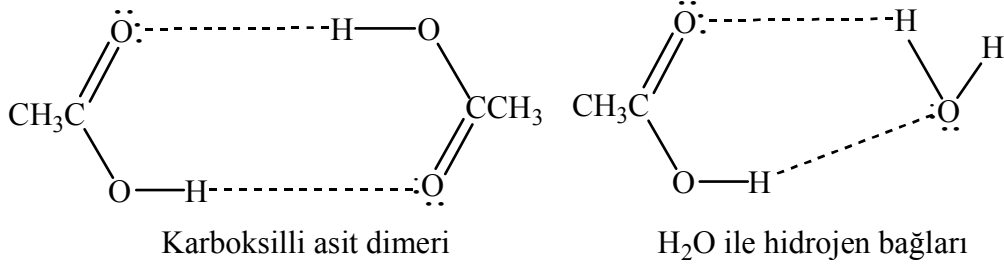
İlk dört karboksilli asidin genel adı IUPAC adından daha çok kullanılır. Formik asit adı formica sözcüğünden gelir. Orta çağlarda simyacılar formik asidi kırmızı karıncaları damıtarak elde ederlerdi. Asetik asit adı Latince acetum “sirke” sözcüğünden türemiştir. Saf asetik aside buzlu asetik asit denir. Buzlu denmesinin nedeni, saf asetik asidin viskoz bir sıvı olması ve oda sıcaklığının altında katılaşıp buz görünüşü almasıdır. Propiyonik asit “ilk yağ” anlamındadır. Bu asit, yağ asitlerinin bazı özelliklerini gösteren ilk karboksilli asittir (en küçük molekül ağırlıklı yağ asidi) ve yağların ilk hidrolizinden elde edilmiştir. Butirik asit kokuşmuş tereyağında bulunur.

Diğer bazı önemli karboksilli asitler şunlardır.



2.1.2. Karboksilli Asitlerin Fiziksel Özellikleri

Karboksil gruplarının yapıları iki hidrojen bağı oluşumu için çok uygundur. Hidrojen bağı yapmış karboksilli asit molekül çiftine karboksilli asit dimeri denir. Karboksilli asitler bu hidrojen bağlarının kuvvetinden (iki hidrojen bağı toplam 10 kcal/mol) dolayı gaz fazında bile, bir dereceye kadar dimer halinde bulunurlar.



Bazı karboksilli asitlerin E.n, K.n ve sudaki çözünürlükleri Tablo2.2.'de gösterilmiştir.

Adı	Yapısı	E.n °C	K.n °C	20°Csudaki çözünürlüğü
Formik	HCO ₂ H	8	100.5	∞
Asetik	CH ₃ CO ₂ H	16.6	118	∞
Propiyonik	CH ₃ CH ₂ CO ₂ H	-22	141	∞
Butirik	CH ₃ (CH ₂) ₂ CO ₂ H	-4.5	165.5	∞
Valerik	CH ₃ (CH ₂) ₃ CO ₂ H	-34	187	3.7g/100mL
Kaproik	CH ₃ (CH ₂) ₄ CO ₂ H	-3	205	1.0g/100mL
Sikloheksan-karboksilli	C ₆ H ₁₁ CO ₂ H	31	233	0.2g/100mL
Benzoik	C ₆ H ₅ CO ₂ H	122	250	0.3g/100mL

Tablo 2.2. Bazı karboksilli asitlerin fiziksel özellikleri

Karboksilli asitlerin fiziksel özelliklerini, belirleyen en büyük etken, molekülleri arasındaki hidrojen bağlarıdır. Örneğin, erime ve kaynama noktalarının göreceli yüksek olması bundan ileri gelir. Küçük moleküllü karboksilli asitler, organik çözücülerde olduğu kadar, suda da çözünürler.

Küçük moleküllü karboksilli asitlerin önemli bir özelliği de (fiziksel değil, fizyolojik) kokulu olmalarıdır. Formik ve asetik asitler keskin ve yakıcı bir kokuya

sahiptirler. Propiyonik asidin keskin kokusu, kokuşmuş tereyağınkine benzerse de kokuşmuş tereyağı kokusu kısmen butirik asitten ileri gelir. Kaproik asit keçi gibi kokar. Valerik asit ise kokuşmuş tereyağı ile keçi teri arasında bir kokuya sahiptir. Köpekler, insanları birbirinden terlerinde bulunan karboksilli asitlerin farklı olmasından yararlanarak ayırd ederler. On ve daha çok karbon içeren asitlerin kokuları, belki de uçuculuklarının azalmasından dolayı azalır.

2.1.3. Karboksilli Asitlerin Eldesi

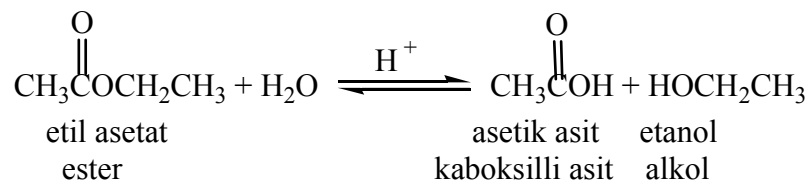
Karboksilli asitlerin eldesi için sayısız yöntemler varsa da, bunları üçe ayırmak olasıdır.

1. Karboksilli asit türevlerinin hidrolizi
2. Yükseltgenme tepkimeleri
3. Grignard tepkimeleri

Bu tepkimeler Tablo 2.3’de kısaca özetlenmiştir.

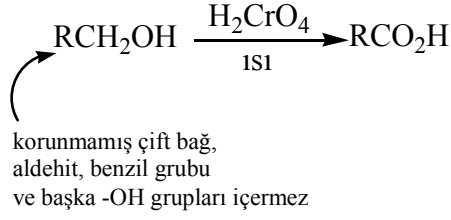
Karboksilli Asit Türevlerinin Hidrolizi

Asit türevlerinin karbonil karbonuna (ya da nitrillerin –CN karbonuna) su ya da OH⁻ iyonunun etkimesiyle meydana gelir. Böyle tepkimelere tipik bir örnek esterlerin karboksilli asitlere ve alkollere hidrolizidir.



Birincil Alkollerin ve Aldehitlerin yükseltgenmesi

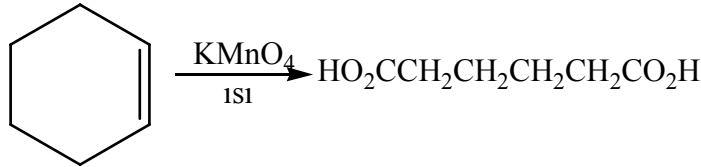
Alkollerin yükseltgenmesi tepkimeleri gerçekleştirilirken molekül içinde aynı yükseltgenle yükseltgenebilecek başka grupların da olup olmadığına dikkat edilmelidir. Böyle gruplar varsa korunmalıdır (alkenler dibromür halinde, aldehitler asetal halinde). Alkollerin karboksilli asitlere yükseltgenmesi sık sık başvurulan bir yoldur. Çünkü alkoller göreceli kolay elde edilebilen bileşiklerdir.



Aldehitler Ag^+ gibi ılıman yükseltgenlerle karboksilli asitlere yükseltgenebilirler ve bu yükseltgenler diğer gruplara etkimezler. Bununla birlikte, aldehitler alkoller kadar kolay bulunmazlar.

Aldehitlerin Yükseltgenmesi

Alkenler güçlü yükseltgenlerle etkinleştirilirse karboksilli asitler oluşur.



sikloheksen

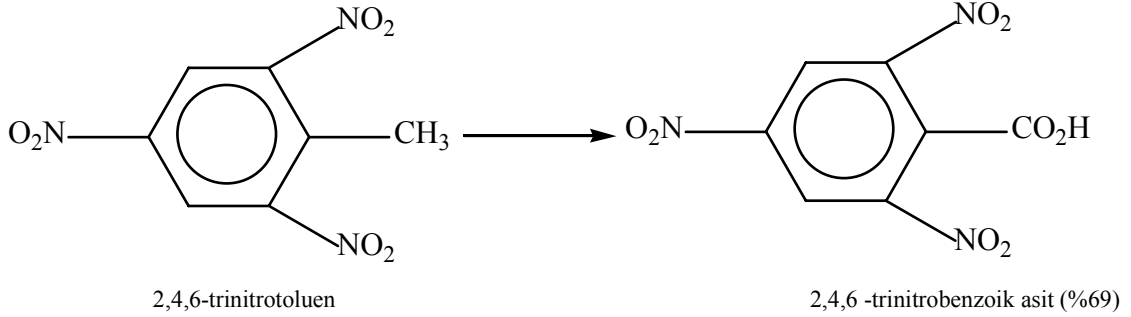
heksandioik asit
(adipik asit)

Tablo 2.3'de karboksilli asitlerin laboratuvar sentez yöntemleri tepkimeleri ile ayrıntılı olarak gösterilmiştir.

Süstitüe Alkilbenzenlerin Yükseltgenmesi

Süstitüe benzoik asitlerin eldesi için iyi bir yoldur. Karboksil grubu m-yönlendirici, alkil grubu o-, p-yönlendiricidir. o- ve p-süstitüe benzoik asitleri elde

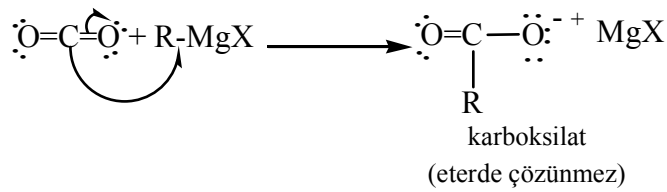
etmek için, alkil benzenlere elektrofilik yerdeğiştirme tepkimeleri uygulanır ve sonra alkil grupları karboksil gruplarına yükseltgenir.



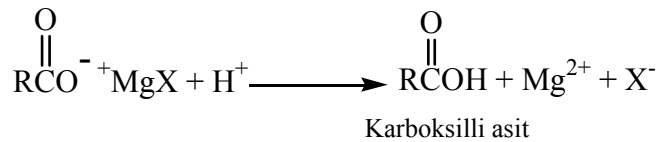
Grignard Tepkimesi

Karboksilli asitlerin eldesinde Grignard bileşiği (1°, 2°, 3°, vinilik, aril) ve karbondioksit (gaz ya da kuru buz) sıklıkla kullanılır. Bu Grignard tepkimesi ketonların ve diğer karbonil bileşiklerinin grignard tepkimesine çok benzer. Grignard bileşiklerinin aldehit ya da keton gibi karbonil bileşiklerine katılmasıyla alkoller oluşur. Benzer şekilde, bu bileşiğin karbon dioksidin karbonil grubuna katılmasıyla karboksilat tuzları, bunların da sulu HCl ile asitlendirilmesinden karboksilli asitler sentezlenebilir.

1. Basamak:



2. Basamak:

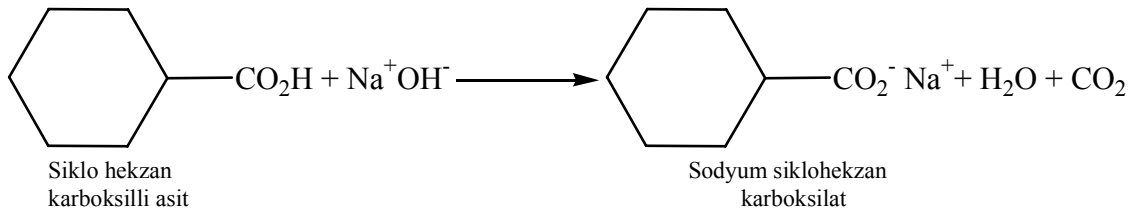
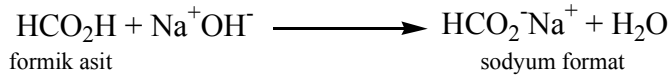


	Tepkime
Hidroliz:^a	
Ester:	$\text{RC}(=\text{O})\text{OR}' + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{H}^+ \text{ veya } \text{OH}^-} \text{RCO}_2\text{H} + \text{HOR}'$
Amit:	$\text{RC}(=\text{O})\text{NR}_2' + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{H}^+ \text{ veya } \text{OH}^-} \text{RCO}_2\text{H} + \text{HNR}_2'$
Anhidrit	$\text{RC}(=\text{O})\text{OCR}' + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{H}^+ \text{ veya } \text{OH}^-} \text{RCO}_2\text{H} + \text{HO}_2\text{CR}'$
Asit halojenür:	$\text{RC}(=\text{O})\text{X} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{H}^+ \text{ veya } \text{OH}^-} \text{RCO}_2\text{H} + \text{X}^-$
Nitril:	$\text{RC}\equiv\text{N} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{H}^+ \text{ veya } \text{OH}^-} \text{RCO}_2\text{H} + \text{NH}_3$
Yükseltgenme:	
1°alkol	$\text{RCH}_2\text{OH} + \text{[O]}^b \longrightarrow \text{RCO}_2\text{H}$
aldehit:	$\text{RCH}(\text{O}) + \text{[O]} \longrightarrow \text{RCO}_2\text{H}$
alken:	$\text{RCH}=\text{CR}_2 + \text{[O]} \longrightarrow \text{RCO}_2\text{H} + \text{R}_2\text{C}=\text{O}$
alkilaren:	$\text{Ar}-\text{R} + \text{[O]} \longrightarrow \text{ArCO}_2\text{H}$
metil keton: ^a	$\text{RC}(\text{O})\text{CH}_3 + \text{X}_2 \xrightarrow{\text{OH}^-} \text{RCO}_2\text{H} + \text{CHX}_3$
Grignard Tepkimesi:	$\text{RX} \xrightarrow[\text{(3) H}_2\text{O, H}^+]{\text{(1) Mg, Eter; (2) CO}_2} \text{RCO}_2\text{H}$
	^a Bazik çözeltide karboksilat elde edilir. Bunun asitlendirilmesi karboksilli asidi verir
	^b Tipik yükseltgenler KMnO_4 ya da H_2CrO_4 çözeltisidir.

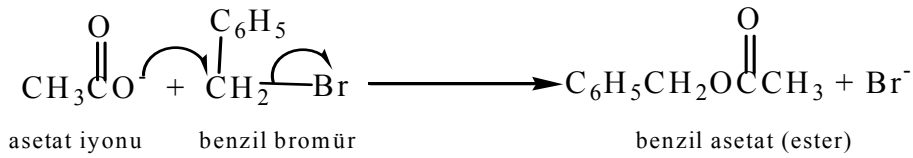
Tablo 2.3. Karboksilli asitlerin laboratuvar sentezleri

2.1.4. Karboksilli Asitlerin Bazlarla Tepkimesi

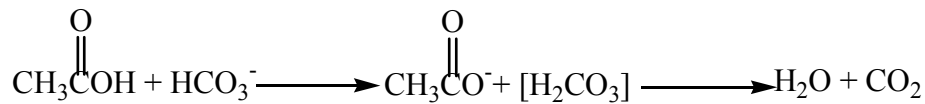
Karboksilli asitler bazlarla tepkimeye girerek tuzları verirler. Organik tuzlar da inorganik tuzların özelliklerini taşırlar. Bunlar tıpkı NaCl ve KNO₃ gibi suda çözünebilirler, kokusuzdurlar ve erime noktaları yüksektir.



Karboksilat iyonu zayıf bir baz olup nükleofil olarak etkileyebilir. Örneğin esterler, alkil halojenürler ve karboksilatlardan elde edilebilirler

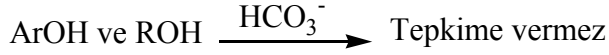
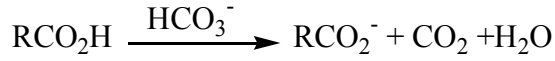


Karboksilli asitler, karbonik asitten daha kuvvetli olduklarından, NaOH gibi güçlü bazlarla olduğu kadar sodyum bikarbonatla da asit-baz tepkimesi verirler.

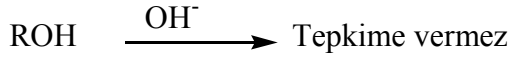
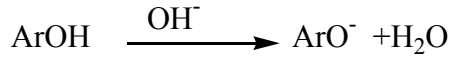
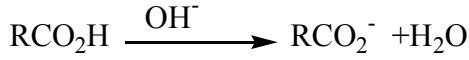


Oysa fenoller NaOH gibi daha güçlü bazla, alkoller ise NaNH₂ gibi çok daha güçlü bir asit-baz tepkimesi verebilirler.

NaHCO₃ ile;



NaOH ile;



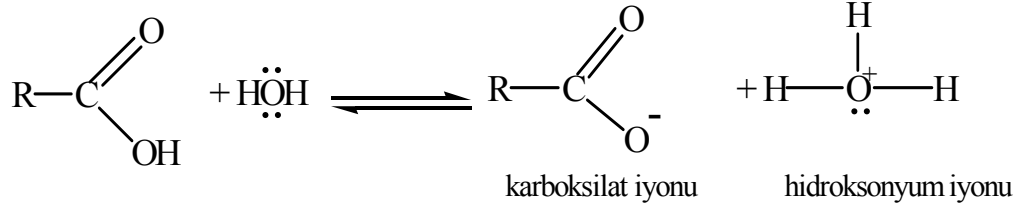
Fenol ve karboksilli asitlerin NaOH ve NaHCO₃'a karşı olan bu farklı etkinlikleri, bu bileşikleri sınıflandırma ve ayırmanın temelini oluşturur. Eğer suda çözünmeyen bir bileşik NaOH çözeltisinde çözüldüğü halde NaHCO₃ çözeltisinde çözünmüyorsa, fenol olma olasılığı çok yüksektir. Diğer yandan, bu bileşik hem NaOH, hem de NaHCO₃ çözeltisinde çözünüyorsa, büyük bir ihtimalle bu bileşik karboksilli asittir.

Karboksilli asitler, suda çözünmeyen organik bileşikler karışımından, sodyum bikarbonat çözeltisi yardımı ile ayrılabilirler. Asitler, bikarbonat çözeltisinde, suda çözünebilir sodyum tuzlarını verirler ve suda çözünmeyen diğer organik bileşiklerden ayrılırlar. Sulu faz asitlendirildiği zaman saf karboksilli asit elde edilir.

Ancak karboksilli asitlerin bikarbonat çözeltisi ile ayrılmaları belli sınırlar içinde geçerlidir. Eğer karboksilli asidin hidrokarbon kısmı çok uzunsa, bileşik NaHCO₃ çözeltisinde ve hatta NaOH çözeltisinde bile çözünmeyebilir. Ayrıca, nitrofenoller gibi bazı fenoller karboksilli asitler kadar güçlü asitlerdir ve NaOH'de çözüldükleri gibi NaHCO₃ çözeltisinde de çözünebilirler.

2.1.5. Karboksilli Asitlerin Asitliği ve Asitlik Sabitleri

Karboksilli asitler suda iyonlařarak karboksilat anyonu ve hidroksonyum iyonu verirler (Uyar, 1998)



Bu ifade için asitlik sabiti K_a :

$$K_a = \frac{[\text{RCO}_2^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{RCO}_2\text{H}]}$$

Tablo 2.4’de bazı karboksilli asitlerin asitlik sabitleri verilmiştir.

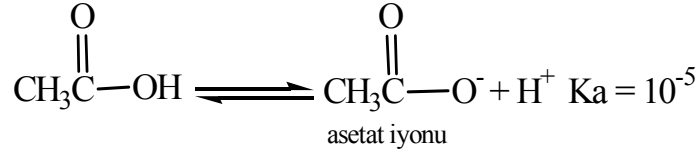
Adı	Formülü	Ka	pKa
Formik	HCOOH	2.1×10^{-4}	3.68
Asetik	CH ₃ COOH	1.8×10^{-5}	4.74
Propanoik	CH ₃ CH ₂ COOH	1.4×10^{-5}	4.85
Butanoik	CH ₃ CH ₂ CH ₂ COOH	1.6×10^{-5}	4.80
Klorasetik	ClCH ₂ COOH	1.5×10^{-3}	2.82
Diklorasetik	Cl ₂ CHCOOH	5.0×10^{-2}	1.30
Triklorasetik	Cl ₃ CCOOH	2.0×10^{-1}	0.70
2-klor butanoik	CH ₃ CH ₂ CHClCOOH	1.4×10^{-3}	2.85
3-klor butanoik	CH ₃ CHClCH ₂ COOH	8.9×10^{-5}	4.05
Benzoik asit	C ₆ H ₅ COOH	6.6×10^{-5}	4.18
o-klorbenzoik	o- Cl-C ₆ H ₄ COOH	12.5×10^{-4}	2.90
m-klorbenzoik	m- Cl-C ₆ H ₄ COOH	1.6×10^{-4}	3.80
p-klorbenzoik	p- Cl-C ₆ H ₄ COOH	1.0×10^{-4}	4.00
p-nitrobenzoik	p- NO ₂ -C ₆ H ₄ COOH	4.0×10^{-4}	3.40
fenol	C ₆ H ₅ OH	1.0×10^{-10}	10.00
etanol	CH ₃ CH ₂ OH	1.0×10^{-16}	16.00
Su	HOH	1.8×10^{-16}	15.74

Tablo 2.4. Bazı asitlerin iyonlaşma sabitleri

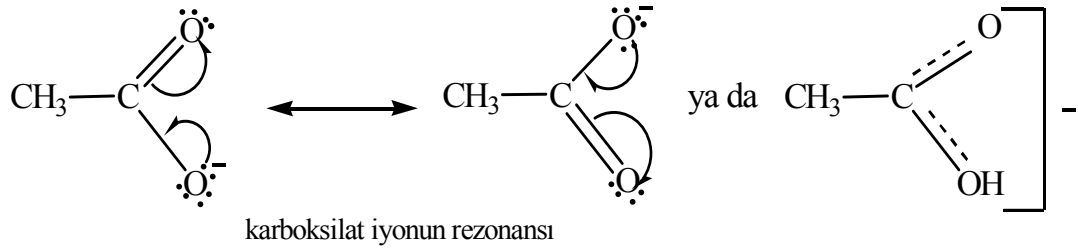
Karboksilat İyonunda Rezonans

Karboksilli asitler alkoller ve fenollerden daha kuvvetli bir asittir. Çünkü asitlikte hidroksil grubundan bir H⁺ iyonunun kolay ayrılmasının yanında oluşan anyondaki yükün delokolize olmasında önemlidir.

Tablo 2.5’de asetik asidin etanolden 10¹¹ kez daha kuvvetli bir asit olduğu görülür.



Etoksit iyonunda yük tek bir oksijen atomu üzerinde lokalize olmuştur. Asetat iyonunda ise, negatif yük rezoransla delokalize olmaktadır.



Negatif yük iki oksijen atomu üzerinde eşit dağılmıştır. Yani negatif yükün sanki yarısı bir oksijene diğer yarısı da diğer oksijene ait gibidir. Bu durum asetat iyonunu etoksit iyonuna göre kararlı kılar. Sonuç olarak asetik asitten etanole göre, daha fazla H^+ oluşur ve bu da asetik asidin etanolden daha kuvvetli bir asit olduğunu gösterir (Uyar T., 1998).

2.1.6. Karboksilli Asitlerin Spektral Özellikleri

2.1.6.1. IR Spektrumu

Karboksilli asitler gerek saf halde gerekse 0.01M derişik çözeltilerinde monomer şeklinde değil dimer şeklinde bulunurlar. Bu yüzden bunların IR spektrumları dimerlerinin spektrumlarıdır. OH gerilme soğurması hidrojen bağlarından dolayı çok

geniş ve şiddetlidir. Soğurma 3300cm^{-1} ($3.0\ \mu\text{m}$)’den başlar ve alifatik karbon-hidrojen soğurma bölgesine kadar uzanır. Karboksilli asitlerdeki OH bandının bu denli geniş olması, diğer OH bandlarını ve NH bandlarını örttüğü gibi, alifatik ve aromatik CH bandlarını da örter.

Karbonil soğurması $1700-1725\text{cm}^{-1}$ ($5.8-5.88\ \mu\text{m}$) dolayında ve orta şiddette gözlenir. Konjugasyon varsa, bu soğurma düşük frekanslara ($1680-1700\ \text{cm}^{-1}$) kayar.

Soğurma Bölgesi		
Titreşim tipi	cm^{-1}	μm
O- gerilme	2860-3300	3.0-3.5
C= gerilme	1700-1725	5.8-5.88
C- gerilme	1210-1330	7.5-8.26
O- gerilme	1330-1440	6.94-7.71
O- bükülme (dimer)	~ 9.25	~ 10.8

Tablo 2.5. Karboksilli asitlerin karakteristik IR soğurmaları

Karboksilli asitlerin IR spektrumunda parmak izi bölgesi C-O gerilme ve OH bükülme bantlarını içerir. OH’ın diğer bir bükülme titreşimi dimere ait olup, $925\ \text{cm}^{-1}$ ($10.8\ \mu\text{m}$) dolayında geniş bir bant olarak gözlenir.

2.1.6.2. Proton NMR Spektrumu

Karboksilli asitlerin asidik protonları uzak düşük alanda (δ 10-13) bir singlet verirler.

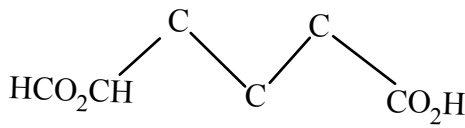
Alfa protonları C=O grubu tarafından çok az etkilenirler ve kısmen pozitifleşmiş karbonil karbonunun indüktif etkisi nedeniyle, göreceli düşük alana (δ 2.2 dolayına)

kayarlar. Karboksil protonu, komşu protonlar taşımadığından, bir yarımla vermez (Fesenden & Fesenden, 1992).

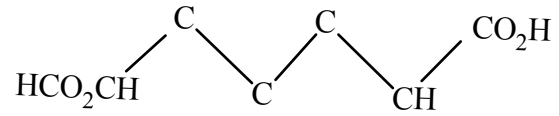
2.1.7. Dikarboksilli Asitler

$C_nH_{2n}(CO_2H)_2$ genel formülünde olan dikarboksilli asitler iki karboksil grubu içerirler. Ortak özellikleri asidiktirler, suda çözünenler asidik reaksiyon verirler. Karboksil grubunun birbirine göre durumu, molekülün fiziksel ve kimyasal özelliklerini etkiler. Dikarboksilli asitler, monokarboksilli asitlerin bilinen kimyasal davranışlarını gösterirler. Bir veya iki karboksil grubunda türevler oluştururlar ve α -karbon atomlarında halojenlendirilebilirler.

Polimerik yapıdaki çift karbon sayılı zincire sahip asitler, bir düzlem içinde bulunurlar. Fakat tek karbon sayılı zincire sahip asitlere, aynı düzlem içindeki uygun komşu zincirindeki karboksil gruplarını kuvvetlendirmek için bükülmüşlerdir. Metilen gruplarını zigzag yapıda düzenlenmesi dikarboksilli asitlerdeki karboksil gruplarının farklı açılarda yer almasına neden olur.



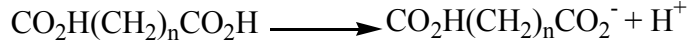
Tek Üyeliler



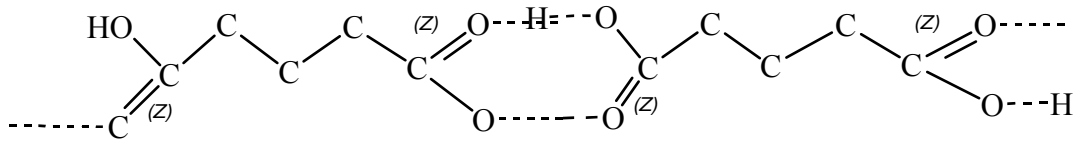
Çift Üyeliler

Böylece tek karbon sayılı asitler, düşük erime noktasına ve yüksek enerjiye sahiptirler. Dikarboksilli asitler katıdır ve suda aynı sayıda karbon içeren monokarboksilli asitlerden daha çok çözünürler. Sıranın düşük üyeleri suda çözünüp organik çözücülerdeki çözünürlükleri azdır ve sırada ilerledikçe çözünürlük azalır.

Bir karboksil grubunun indüktif etkisi diğer karboksil grubunun asitlik kuvvetini artırır. Karboksil grupları birbirine yakın olduğunda asitlik kuvveti başlangıçtaki dissosiasyon ile ölçülür. Birinci asitlik sabiti büyük ikincisi küçüktür. Karboksil grupları birbirinden uzaklaştıkça birinci asitlik sabiti küçülür.



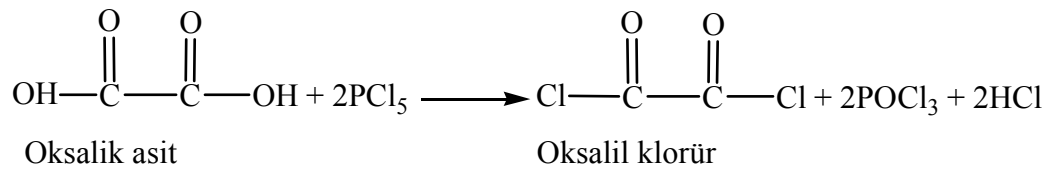
Monokarboksilli asitlerde, karboksil gruplarının hidrojen bağları ile bağlanmasıyla dimer molekül oluşumunda olduğu gibi, dikarboksilli asitlerde de iki uçtaki karboksil gruplarının hidrojen bağları ile birleşmesiyle polimer karakter gösteren bir yapı oluşur (Fesenden & Fesenden, 1992).



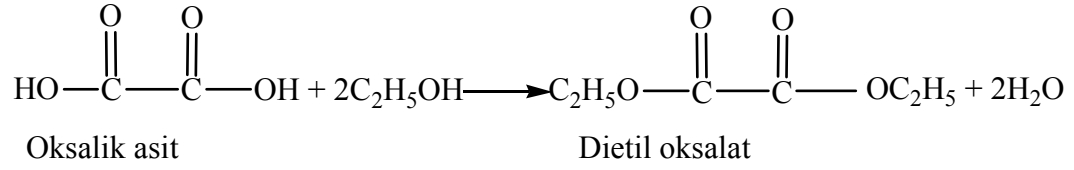
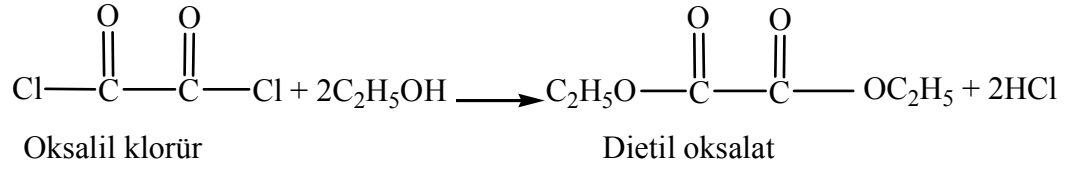
2.1.8. Dikarboksilli Asitlerin Reaksiyonları

Dikarboksilli asitler genellikle monokarboksilli asitlerin verdikleri bütün reaksiyonları verirler.

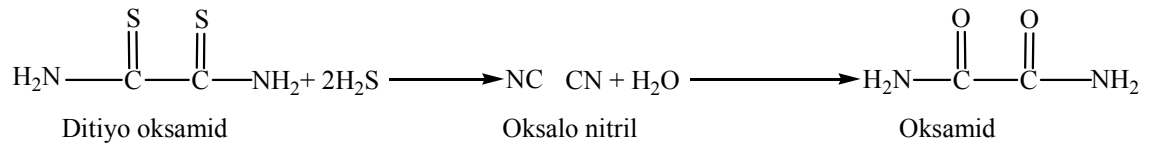
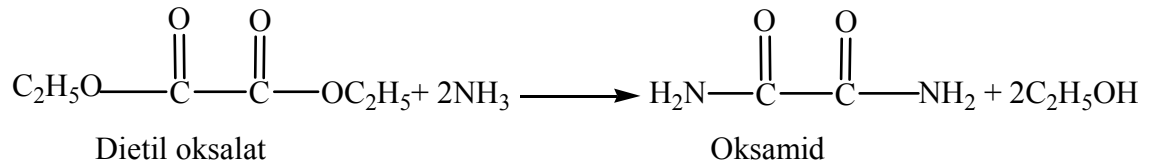
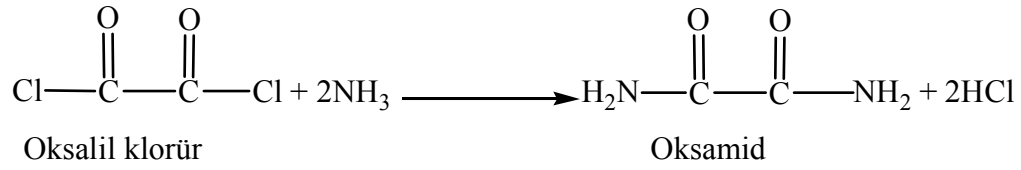
1. Asit halojenürlerin eldesi



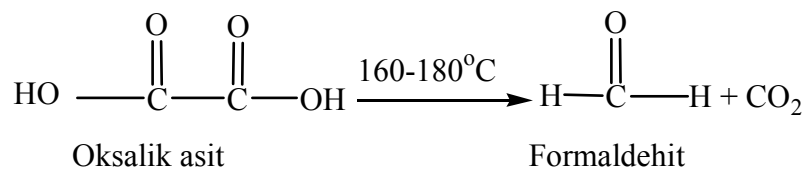
2. Esterlerin Eldesi

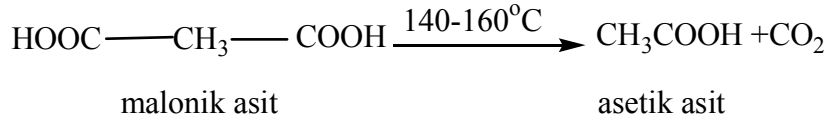


3. Amidlerin Eldesi

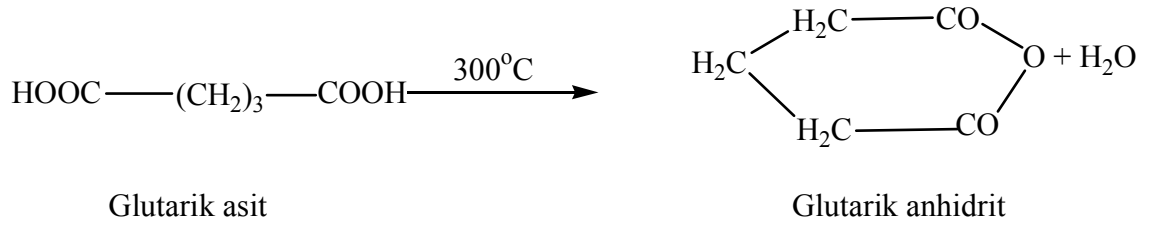
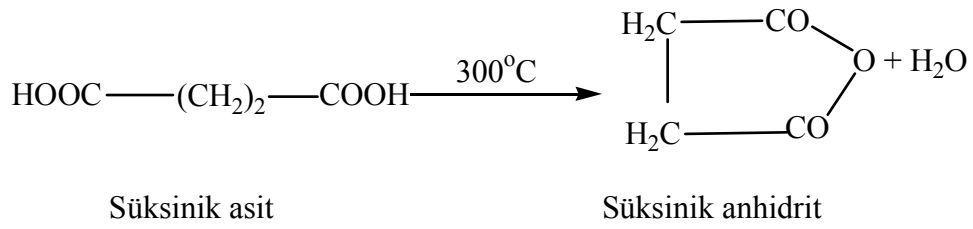


4. Dikarboksilli Asitlerin Termolizi





5. Anhidritlerin Eldesi



2.2. Karboksilli Asitlerin ve Karboksilatların Sentezi, Özellikleri ve Uygulama Alanlarının İncelenmesi

Literatür incelendiğinde özellikle son yıllarda karboksilatlar hakkında bir çok çalışmanın yapıldığı görülür. Bazı sikloheksan mono ve dikarboksilli asitlerinin geçiş metal karboksilatları biyolojide, ziraatte, tıpta ve diğer alanlarda çok büyük öneme sahiptir. Bu tip anorganik sentezler yeni koordinasyon bileşiklerinin elde edilmesine ve incelenmesine neden olmuştur (Feyizoğlu, 2002).

Literatürdeki bilgilerin teorik analizi, farklı oksidasyon derecesine sahip bazı metal karboksilatların ve karboksilli asitlerin geniş çapta farklı alanlarda

uygulandığında göstermektedir. Aynı zamanda, bu bileşiklerin belli yöntemde sentezi ve uygulama alanları deneysel olarak eksikliklere sahiptir.

1874 yılında Alman bilim adamı Eyhler (Eyhler, 1974) Bakünün Surakan ilçesi petrolünden genel formülü $C_nH_{2n}O_2$ olan on iki farklı asit elde etmiştir. Aynı zamanda Gell ve Medinger (Gell ve Medinger, 1874) Romen petrolünü tahlil ederek ona farklı formül ($C_nH_{2n-2}O_2$) vererek karboksilli asitler elde etmişlerdir. Bu formül, sonraları dünya çapında kabul edilmiştir. Bu organik asitler Gürviç, Goldberg tarafından geniş şekilde araştırılmıştır (Gurviç, 1940), (Goldberg, 1932), (Robak, 1948), (Aşumov, 1965), (Kuliyev, 1965)

Kuzey Kafkasya, Orta Asya ve Ukrayna petrollerinde ise naften asitleri miktarı daha düşüktür. Türkmenistan petrolünde bu asitlerin miktarları yaklaşık %0.2-1.5 arasında değişmektedir (Niyazov, 1969), (Niyazov, 1963). Ukrayna'nın Borislav ilçesinde petrolde %1'e kadar naften asidi vardır. Doğu ilçelerinde ise bu miktar daha da azalmaktadır. California petrolünde %3 Romanya petrolünde %2.4, diğer Amerikan petrollerinde %0.1 civarında bulunmaktadır. Orta Doğu petrolünde %0.001 civarındadır (9.93, 94). Son yıllarda Bakü petrollerinden yılda 16.5 bin ton, Krasnodar diyarı petrolünden 730 ton, Uzakdoğu petrolünden 920 ton naften asidi alınmaktadır. Böylece naften asitlerinin dünyada yıllık elde miktarı 19.5 bin tondur.

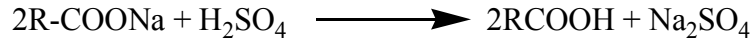
Naften asitlerinin eldesi için esas hammadde petrolün kerosin gazyağı fraksiyonudur. Yağ fraksiyonunda daha fazla naften asidi bulunmaktadır (%60'dan fazladır). Sanayide naften asitleri daha çok kerosin-gazyağı ve hafif fraksiyonlarından elde edilir.

Naften asitlerine olan talep gittikçe artmaktadır. Petrolden elde edilen bu asitler ise ihtiyacı karşılayamamaktadır. Bundan dolayı yeni efektif sentez metodları hakkında geniş çapta araştırmalar yapılmaktadır.

2.2.1. Petrol Asitlerinin Sanayide Elde Edilme Metodları

Doğal naften asitlerinin eldesi prosesi dizel destilatların devamlı olarak baz çözeltileri ile karşılıklı etkisine dayanmaktadır. Bu proses iki veya üç kez baz çözeltisi kullanılarak tekrar edilmektedir. Bunun için dizel yakıt 100-115 °C'ye kadar ısıtılır ve baz çözeltisiyle (hammaddeye göre baz çözeltisi %30-35 arasında olur) muamele edilir. Sonra hammadde baz çözeltisi içerisinde geçirilir. Bunun için ilk önce hammadde işlenmiş baz çözeltisi ile etkileştirilir. Yeni hazırlanmış %20'lik baz çözeltisi ile etkide olur. Böylece elde edilen naften asitleri daha efektif ayrılır. Baz çözeltisi ile karıştırılmış üründen ayrılan naften asitleri işlenmemiş baz çözeltisinden geçirilerek daha temiz halde elde edilir. Bazlı atık yeniden proseste kullanılabilir. Bazlı atıklardan özellikle sodyum naftenatlarından sabun üretiminde ve serbest naftenik asit eldesinde yararlanılır. Sodyum naftenatlar sülfürik asitle parçalanarak organik çözücüler iştirakiyle serbest naften asitlerine çevrilirler.

Naften asitlerinin sodyum tuzları sülfürik asitle aşağıdaki reaksiyonla parçalanır.



Sodyum sülfat sulu çözeltide kalır. Naften asitleri ise organik çözücülerle alınır. Bu alanda bazı bilim adamlarının çalışmaları, naften asitlerinin verimini daha da arttırmıştır. Doğal naften asitleri ve tuzları onlara olan talebi karşılayamamaktadır. Bununla ilgili olarak son yıllardaki bilimsel araştırmalar bu yöne kaymıştır.

2.2.2. Sentetik Naften Asitlerinin Eldesi

Basit halde siklopropan, siklobütan, siklopentan ve sikloheksan asitlerinin elde edilmesi için birçok metot mevcuttur. Naften asitleri farklı metotlarla sentez edilir (Örneğin $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH(CH_3)COOH$). Karbon asitlerinin ($(CH_3)_2CHCOOH$) 1,7-Oktadien serbest radikalının katılımı ile meydana gelir (İngiliz Patenti, 1973).

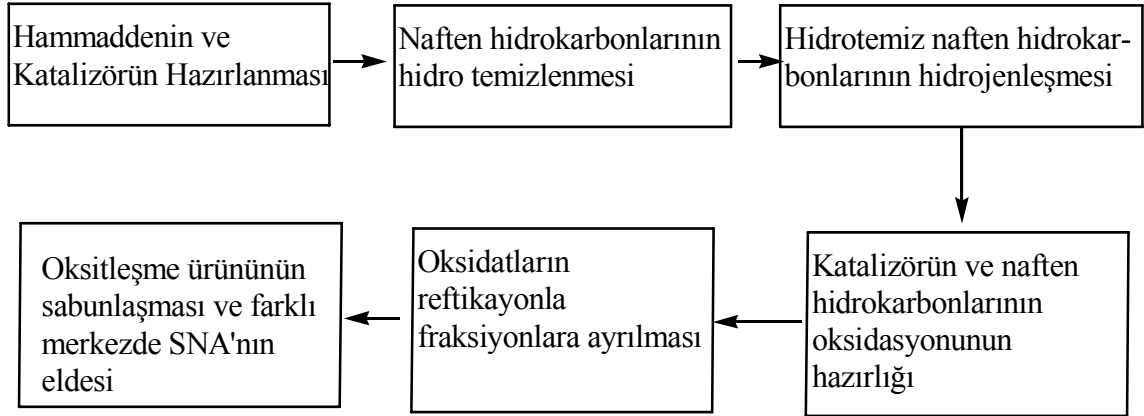
Uygun naften asitler bisiklo (2,2,2)-okta-5-en-2, 3-dikarbon asidinin anhidriti %70'lik nitrik asitle 70-75°C sıcaklığında amonyum vanadat veya amonyum molibdatın oksidasyonu ile elde edilir.

1,4-sikloheksan karboksilli asidin eldesi metodu için patent alınmıştır. Burada tereftal asidinin sulu çözeltisi alkali veya toprak alkali metallere 220-350°C'de katalizör üzerinde hidritleştirildikten sonra, asitleştirilerek siklo heksan-1,4-asidi elde edilmiştir. 6-metil-3-sikloheksan-1,2,3-trikarbon asitinin sentezi de literatürde verilmiştir (AS, Patent, 1973). 3,5-on-2-heptadienilmalein anhidridi 50°C sıcaklığa kadar ısıtılır ve meydana gelen 6-metil-3-asetil-4-tetrahidroftal anhidriti NaOCl ile 15-40°C sıcaklıkta oksitleştirilir (AS, Patent, 1980), (Zeynelov, 1983).

Literatürde alkilaril sikloheksan karboksilli asidi ve onun karışık eterinin sentezi hakkında da bilgi verilmiştir. Bu asit uygun nitrillerin, asedik ve sülfürik asitlerin sulu çözeltilerinin hidrolizinden elde edilir (ısıtma 2 saat kadardır). Sonra toluen metanol veya etanol ile esterleştirilir. HCl katılımı ile uygun metil ve etil eteri elde edilir. Bunların tümü ancak laboratuvar şartlarında yapılır (Mektiyev ve Maseyev, 1971).

Son yıllarda hidrokarbonların katalitik metot kullanılarak, hava oksijeni ile oksitleştirilmesinden naften asitlerinin eldesi büyük önem kazanmıştır. Burada hammadde olarak temizlenmiş veya temizlenmemiş petrol fraksiyonları kullanılmıştır. Böyle tekniksel karşımlar Rus ve Azerbaycan bilim adamları tarafından sentez edilip açıklanmıştır. (Petrov, vd, 1933), (Varlamov, 1937), (Siskovski, 1954), (Çernojukov ve Kreyva, 1955), (Zeynalov, 1959), (Zeynalov, 1967). Daha sonraları (Bondarest, 1961) sikloparafin hidrokarbonlarının oksidasyonundanda naftenik asitlerinin elde edilmesi mümkün olmuştur. Ayrıca literatürde (Bodan, vd, 1969), (Zeynelov ve Ahundov, 1983), (Zeynelov ve Ahundov, 1982), (Obuhova ve Baseyeva, 1979) karboksilleşme reaksiyonlarına dayanarak naften asitlerinin sentezi belirtilmektedir. 120-370°C'de petrolden ayrılan naften izoparfin hidrokarbonlarını oksitleştirmekle de sentetik naften asitleri (SNA) elde edilmiştir.

Azerbaycan bilim adamlarından B.K. Zeynelov, A.A. Ahundov transformatör yağlarından ayrılan naften hidrokarbonlarını oksitleştirerek sentetik naften asitleri elde etmişlerdir. Böylece petrolden ayrılan naften içeren hidrokarbon karışımlarının oksitleşme kinetikleri ve mekanizmaları incelenerek naften asitlerinin elde şeması aşağıdaki şekilde gösterilmiştir.



Şekil 2.1. Naftenik Asitlerin Eldesi

Bu alanda çalışan bilim adamları tarafından (Wolfgang, 1963), (Ahundov, 1970), (Ahundov ve Zeynelov, 1972), (Ahundov ve Zeynelov, 1970), (Zeynelov, 1971) naften asitlerinin elde edilmesine etki eden parametreler incelenmiş bunlar sıcaklık, hava akım hızı, katalizör, konsantrasyon ve zaman olarak belirlenmiştir. Sentetik naften asitleri için program düzenlenerek yılda 25 ton SNA sentezi kararlaştırılmıştır. Böylece tüm metotlar içerisinde SNA'nın daha perspektif ve efektif sentez metodu, petrokarbonhidrojenlerinin havanın oksijeni ile oksitleştirilmesi metodudur. Son yıllarda SNA'nın yıllık sentezinin yılda 40-50bin ton arası olduğu saptanmıştır. Çünkü sentetik naften asitlerine ve onun tuzlarına talep hızla artmaktadır.

2.2.3. Karboksilli Asitlerin Özellikleri ve Uygulama Alanları

Petrolden elde edilen karboksilli asitler fiziksel ve kimyasal özellikleri ile birbirinden ayrılırlar. Düşük moleküllü asitlerin vizkozitesi düşüktür. Kolay buharlaşan sıvılardır ve keskin kokuya sahiptirler. Yüksek moleküllü asitler ise yüksek vizkoziteye

sahip kısmen katı halde ve az kokuya sahiptirler. Düşük moleküllü asitlerin bazıları yüksek moleküllü asitlere oranla büyük yoğunluğa sahiptir. Bu kanuna uygunluk Azerbaycan petrolünde daha fazladır. Düşük molekülden yüksek moleküle gittikçe optikçe aktiflik artmaktadır.

Karboksilli asitler tüm petrol ürünlerinde ve bazı organik çözücülerde (alkolde, benzolde, kloroformda, sülfirik eter vs) iyi çözünür. Molekül kütleleri arttıkça suda çözünürlükleri de azalır (Goldberg, 1932). Donma sıcaklıkları çok düşüktür. Hatta bazı asitlerin $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ kadardır (Naftali, 1934). Temiz naften asitleri doymuş bileşikler gibidir. Asitlik dereceleri düşük molekülden yüksek moleküle gittikçe azalır. Petrolden elde edilmiş karboksilli asitlerin ve onların bazı bileşiklerinin uygulama alanları literatürde verilmiştir (Niyazov, 1969), (Romanov ve Niyazov, 1962). Karboksilli asitlerin ve naften alkollerin etilen oksitle kondenzasyonundan elde edilen ürünün, iyonlaşma olmayan yeni yıkayıcı madde olduğu belirlenmiştir. Geniş uygulama alanına sahiptir. Böylece naften asitlerinin aminlerinin de önemli olduğu belirlenmiştir (Wolfgowg, 1970).

Karboksilli asitler serbest halde ve diğer bileşikler şeklinde fungusit, insekdisit ve çürümeye karşı efektif madde olarak kullanılmaktadır. Bu uygulama alanları hakkında bilgiler literatürde (Sergiyenko, 1964), (Wolfgowg, 1970), (Kuliyev, 1965), (Obuhova ve Baseyeva, 1979) verilmiştir. Naften asitlerin eter ve ketonları yağlarda katkı maddeleri olarak kullanılmaktadır (Kuliyev, 1965). Düşük ve yüksek sıcaklıkta kararlı yağlayıcı malzemeler olarak da naften asitlerinin pentanitritleri ve nitritleri tekstil malzemelerini yağlamak amacıyla kullanılmaktadır (Zeynalov, 1967). Naften asitleri deemülgatör olarak (Robak, 1948), (Aliyeva, 1961), hayvancılıkta (Habibov, 1962), (Mozgox, 1964), (Bayvarovskaya, 1963) ve ziraatte de stimulatör olarak kullanılabilir (Hüseynov, 1961), (Şahizade, 1963). Farklı aminlerle naften asitlerinin nötral çözeltilerinden inhibitör olarak (Kazımov, 1968) yararlanılmaktadır. Naften asitleri metallerin ekstraksiyonunda ve ayrılmasında da kullanılmaktadır (Aleksperov, 1964), (Fleteher, 1964).

Naften asitlerinden nadir ve nadir toprak elementlerinin flotasyonundan da faydalanılmaktadır (Iyusizov, 1972), (Baykenov, 1972). Naften asitlerinin amil, heksil ve heptil eterleri plastifikatör olarak kullanılmaktadır (Mehdiyev, 1966). Bu amaç için brom ve klor tutan naften asitler ve onun sikloheksil eterleri daha önemlidir (Abdullayev, 1967), (Wolfgowg, 1970), (Kuliyev, 1965). Naften asitlerden pigmentlerin eldesinde de faydalanılır.

Literatürde (İsmailov ve Mehtiyev, 1966) naften asitlerinin klorür anhidritleri ile farklı alkollerin karşılıklı etkisinden karışık eterlerin sentezi açıklanmaktadır. Bunlardan plastifikatör olarak faydalanılır. Böylece literatür araştırmalarından naften asitleri ve onların bileşiklerinin çağdaş petrol kimyasının temel ürünleri olarak gösterildiği anlaşılmaktadır. Bunların içerisinde naften asitlerinin tuzları, naftenatlar (karboksilatlar) daha özel bir yer almaktadır.

2.2.4. Karboksilat Sentezinin Çağdaş Durumu ve Ağır Metallerin Alifatik ve Aromatik Asitlerle Tuzlarının Sentez Metodları

Literatür bilgilerini araştırmadan önce naften asidi tuzlarının sentezinin genel durumunu incelemek daha yararlı olur. Alifatik, aromatik ve oksiaromatik asitlerinin krom tuzunun elde edilmesi metodunda basit veya karışım karbon asitleri NaOH ile nötrleştirilir ve kromun anorganik tuzu ilave edilir. Burada dispergatör ve çözücü olarak N-butilbenzol ile izooktanolün karışımı kullanılır (Patent (A.S.), 1982). Dialkil-β-amin propiyon asidinin kurşun tuzunun sentezi patentleştirilmiştir (İngiliz patenti, 1977). Doymamış sülfon asitlerini magnezyum hidroksitle ve magnezyum oksitle etkisinden (asidin fazlaca katılımında, 110-180°C sıcaklıkta) magnezyum tuzunun da eldesi patentleştirilmiştir (ABD, Patent, 1981).

Çinko akrilat ise (Patent FRG No:1196178, 1960), %50-99.5'lik akrilik asit ile, %0.01-0.5'lik konsantrasyonda polimerleştirme inhibitörü olan hidrokinon katılımında

ZnO'in sulu süspansiyonu ile 30-60 dakika 50-120°C sıcaklıktaki reaksiyonundan elde edilmiştir. Bu tuz, %20-40'luk çözeltiden %50 su miktarını 0.15-0.3 atmosfer basınçta ayrılmıştır. Kalıntı suyu azeotrop şeklinde çözücülerin yardımı ile 140-180°C'de buharlaştırılmıştır. Alman literatüründe (Srivastava, 1962) toz halinde metallerin (Ni, Co) 50-200°C sıcaklıkta su ve organik çözücü katılımında karbon asitleri ile karşılıklı etkisinden elde edilmiştir. Titan karboksilatı ise $TiBr_4$ 'ün organik asitlerle kullanılan asidin erime noktasından yüksek sıcaklıkta ısıtılmasıyla elde edilmektedir.,

Ağır metal karboksilatlarının eldesi ise, 0-100°C sıcaklıkta, onların oksitleri ile karbon asitlerinin karşılıklı etkisinden elde edilir. Oksitler üzerinde meydana gelen bileşikler (tuzlar) mekaniksel olarak ayrılırlar (ABD, Patent (A.S.) No:76966, 1981). Kobalt metali yağ asitlerinin kalıntısı ortamında sulu hidrojen peroksit veya asal çözücü katılımında 45°C'de yağ asitleri ile karşılıklı reaksiyonunda tuz elde edilmesi metodu da patentleştirilmiştir (İngiliz, Patent No:1361284, 1975). Diğer metodla yağ asitlerinin H_2O_2 'de ve sudaki çözeltisini toz halinde Co metalinin stasyonel tabakasından geçirmekle de tuz elde edilmesi mümkün olmuştur (Japon sipariş , No:53-73511, Tosihiko, 1978).

Fransız patentlerinde (Fransız sipariş No:249773, Laforguim, 1980) ise, asetil salisil asidinin 300mL suda $NaHCO_3$ çözeltisi üzerine $ZnSO_4$ çözeltisi ilave etmekle çinko salisilat elde edilmesi incelenmiştir.

Krom anhidridin alkan asitleri (C_2-C_6) katılımı ile alkanların (C_1-C_6) 60°C'den yüksek sıcaklıkta indirgenmesinden alkan asitlerinin brom tuzu elde edilmiştir (İngiliz Patenti No:1533061, 1978), (CRR Patent No:811338, 1980). 2-etilhekzan asidinin kobalt tuzu sentez edilmiştir. Burada ilk önce 2-etil hekzan asidi %14-16'luk KOH çözeltisi ile 60-90 dakika 70-75°C'de nötralleştikten sonra %14'lük kobalt nitrat çözeltisi ilave edilerek 60°C'd 30 dakika karıştırılır. Metakril asidinin çinko tuzunun ise çinkonun katı-sulu süspansiyon çözeltisine ($ZnO, ZnCO_3$) amonyum hidroksidin ilavesinden sonra metakril asidi ilave edilerek elde edilir (Japon sipariş No:57-135034, 1982). Böylece metal karboksilatlarının sentezi esas olarak karboksil grupundaki protonun (-COOH) metal atomları ile yer değiştirmesine dayanmaktadır. Metal (siklik)

karboksilat meydana gelerek $-\text{COOH}$ grubunun farklı koordinasyonu yapılmaktadır. Karşılıklı etkinin mekanizmasına dayanarak karbon aitlerinin metallere yapacakları karboksilatların sentezinin optimal şartlarını belirtmek mümkündür. Sanayide kalsiyum naftenatı sodyum naftenata sönmüş kireçle reaksiyonundan elde edilir. Sonuçta kreme benzer "Solidol" denen kütle oluşur (Goldberg, 1932).

Krom karboksilatın elde edilme metodu da bilinmektedir (AS, Patent, SSSR No:698978, 1979). Burada destile edilmiş naften asitleri ile baz çözeltisi 3 saat 80°C 'de reaksiyona girdikten sonra, 6-8 saat $90-100^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta saklanır. Sonra yerdeğiştirme reaksiyonuna dayanarak krom karboksilat elde edilir. $65-70^{\circ}\text{C}$ 'de alkali metal naftenatı çözeltisine stokiyometrik miktarda krom nitrat veya sülfat çözeltisi katılır. Krom naftenat çözeltisi süzülür, sıcak suyla yıkanır, $40-45^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta, 5-10 mmHg basıncında kurutulur.

$\text{R-COO}(\text{CH}_2)\text{SO}_3\text{Na}$ genel formülüne uygun sodyum-2-sülfoetilnaftenat elde edilmiştir. Mısır petrolünden ayrılmış fraksiyonun KMnO_4 katalizörlüğünde $260-300^{\circ}\text{C}$ 'de oksidasyonundan naften asitleri elde edilip, sonra onun klorürleri daha sonra da sodyum-2-sülfoetil naftenat elde edilmiştir (El Sukkary, 1984).

Bir valansli bakır bazik karbonatın $80-100^{\circ}\text{C}$ 'de, %2-10 su katılımı ile naftenik asitlerle etkisinden bakır naftenat elde edilmiştir (A.S. Patent.SSSR, No:717034, 1980). Literatürde petrolden ayrılan naften asitlerinin ve sentetik naften asitleri kullanılarak elde edilmiş karboksilatlara ait çalışmalar yetersizdir. Bu naftenatların yapıları ve özellikleri de gerekli biçimde incelenmemiştir. Bu da onların uygulama alanlarını yetersiz kılarak sanayide sentez metodlarının az olmasına sebep olmuştur. Bütün belli olan sentez metodları sadece laboratuvar çapında yapılmıştır. Onların sentezi de teknoloji olmadığından büyük sanayi üretimine yetiştirilmesi mümkün olmamıştır. Bu alanda çalışmaların bütün hızıyla hem laboratuvar, hem de sanayi çapında geliştirilmesi büyük önem taşımaktadır.

2.2.5. Karboksilatların Uygulama Alanları

2.2.5.1. Yıkayıcı Madde:

Naften asitlerinin sodyum tuzundan sabun hazırlanmasından çok geniş olarak faydalanılmaktadır (Namyotkin, 1964). Sodyum naftenatın ucuz ve kaliteli iyi yıkayıcı ve antiseptik özelliğe sahip sabun çeşitleri hazırlanmaktadır. Bu bakımdan da sodyum naftenat bitki ve hayvan yağlarının masrafını azaltmış olur.

2.2.5.2.Sikkativ ve Boyar Maddeler:

Naften asitleri ağır metallerle meydana getirdiği karboksilatlar sanayide lak ve boya maddeleri hazırlanmasında önemli rol oynamaktadır (Sergiyenko, 1967), (Wolfgowg, 1970), (Robak, 1948), (AS, Patent, SSSR No:296795, 1971). Kurşun, çinko ve kalsiyum tuzlarından (Sergiyenko, 1964), (Niyazov, 1969) boya hazırlanmasında daha çok yararlanır. Bu karboksilatların belli boyalara katkısı, boyanın daha kolay yayılması ve püskürtülmesini sağlamasıdır. Alüminyum naftenatların çözeltisinden ağaç ve metal satırlarında örtü olarak faydalanılır (Sergiyenko, 1964). Bakır, krom ve nikel naftenatların yeşil olmasından dolayı ziraatte kullanılır (Wolfgowg, 1970). Literatürde (Zeynelov ve Nuriyev, 1981), (Zeynelov ve Aleskerova, 1983), (Zeynelov ve Alekserova, 1983), (AS, Patent, SSSR No:914547, 1980) sentetik naften asitleri (SNA) kullanılarak sentez edilmiş karboksilatların lak-boya sanayinde kullanılması hakkında bilgi verilmiştir.

Naftenatlar boya sanayisinde sikkativ (kurutucu) olarak geniş şekilde kullanılmaktadır. Kurşun, çinko, kalsiyum naftenatlardan boyar madde hazırlanmasında, katkı maddesi olarak farklı boyar maddelerin hazırlanmasında, onların

püskürtülmesinde önemle faydalanılmaktadır. Naftenatlar serbest halde de kullanılmaktadır. Örneğin alimünyum naftenat çözeltisi ağaç ve metallerin üzerini örtmekte kullanılır. Bakır, krom ve nikel naftenatlardan koyu yeşil renklerinden dolayı yeşil boyar maddesi olarak faydalanılır.

Literatürde (Sergiyenko, 1964), (Robak, 1948), (Niyazov, 1969) sentetik naftenik asitlerden de sikkativ madde hazırlanmasında faydalandığı gösterilmektedir. Petrol fraksiyonlarından da sikkativler elde edilmesi mümkündür.

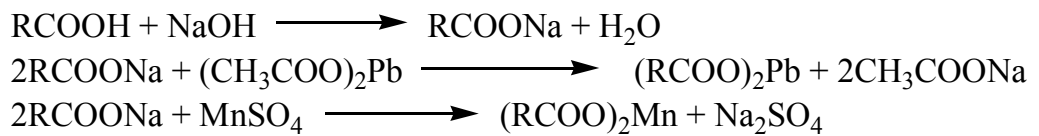
Doğal petrol asitleri yerine sikkativ sanayisinde sentetik naften asitlerinden de faydalanılmıştır. Örnek olarak, aşağıdaki sabitlere sahip sentetik naften asidi gösterilebilir.

Mol kütle~233, Optik aktiflik $n_d^{20} \sim 14681$, Yoğunluk $d_4^{20} \sim 0,9631$,

Asitlik sayısı (mgKOH 1g aside) ~ 240, İyot sayısı (mg I₂ 1gmadde) ~ 4,5

Ayrılmayan kütle % ~ 0,5, Molekülde C atomlarının ort. Sayısı ~ 14-15

Sikkativler naftenik asitlerle çöktürülerek elde edilmektedir. Önceleri sentetik naftenik asitler %20'lik bazla 80°C'da, 2saat nötralleştirildikten sonra 85°C'a kadar ısıtılmış asidin ksilolda çözeltisine karıştırılmakla kurşun asetatın %20'lik çözeltisini (kurşun sikkativin oluşması için) veya mangan naftenatın %20'lik çözeltisini (mangan sikkativ için) ilave edilir. Bu şekilde kurşun ve mangan sikkativlerinin elde edilme prosesi aşağıdaki reaksiyonlar üzere oluşur:



Bu bileşiklerin katalitik aktiflikleri araştırılırken sentetik naftenik asitlerden de faydalanılarak elde edilen sikkativlerinde yüksek özelliğe sahip olduğu belirtilmiştir. Sentetik naftenik asitlerden faydalanılarak kurşun mangan sikkativlerinin karışımı da elde edilmiştir. Kobalt, kurşun, çinko ve diğer aktif metallere sikkativ karışımları

denenmiş ve iyi sonuçlar vermiştir. Doğal petrolden destilasyon yolu ile elde edilmiş naftenik asitler sentetik yöntemle elde edilen naftenik asitlerle kıyaslanmıştır. Sentetik asitlerle elde edilen sikkativlerin daha şeffaf ve stabil oldukları belirtilmiştir.

Bu amaçla bu yöntemle ortalama 70 kadar sikkativ madde elde edilmiş ve özellikleri açıklanmıştır. Bunlar alkil katranlarının oksidasyon polimerizasyonunda çok iyi katalizör rolü oynamaktadır. Farklı renklere sahip boyar maddelerin elde edilmesinde efektif özellik gösterirler.

Yapılan deneyler sonucunda pratik olarak kabalt ve mangan dietilsikloheksan karbon asitinden elde edilmiş sikkativlerin daha önemli olduğu görülmüştür. Bununla beraber kurşun, çinko, bakır, molibden ve wolfram metallerinin sikkativleri de iyi etki göstermektedir.

Gösterilen sikkativler standart konsantrasyonlarda (%0.8-4.5) yüksek katalitik aktiflik göstererek uzun süre saklandığında değişmezler.

2.2.5.3. Naftenatların Petrol İşlerinde Kullanımı

Petrol işlemlerinde, katalitik krekning proseslerindeki üretimde ağır ve kalıntı ürünler dikkat çekmektedir. Bunların yapısında Fe, Ni, Cu, V metallerinin olduğu görülmüştür. Bu metallerin ortamda bulunması kullanılan katalizörleri dezaktivasyona uğratar. Böyle durumlarda da katalitik krekning zamanı ürün verimi azalır, katalizörün çalışma süresi kısılır ve kok ayrılması çoğalır.

Bunları ortadan kaldırmak için, yani bu metallerin zehirleyici etkilerini azaltmak için bazı yöntemler gösterilmektedir. Bunlar; ham maddenin demetalizasyon etmek, ham maddeye passivatör ilave etmek ve özel katalizörlerden faydalanmaktır.

Örnek olarak kreking prosesinde faydalanılan alimünosilikat katalizörleri yerine alimünyum oksidle katkı maddesi olarak demir naftenat karışımı bu yetersizliği önleyebilmektedir ve aktifliğini yükselterek verimi arttırır.

Katalizörün dezaktivasyona karşı dayanıklılığı ortama %0.1 demir naftenat ilave edildiğinde yükselir. Bu dezaktivasyon eden ferromagnetik spinellerde bulunan metaller önceden ortama ilave edilen demir naftenatla bağ oluşturarak dezaktivasyon etkisini azalttığını gösterir.

Ağır metal naftenatları yağlayıcı materyaller sanayisinde geniş öneme sahiplerdir. Bu bileşikler yağlayıcı malzemelerde katkı maddesi olarak sürtünmeleri önlemekte daha etkindir. Bunun için daha çok kalsiyum, alimünyum ve çinko önem taşımaktadır.

Mangan, çinko ve molibden naftenatlar antikorozyon yağlayıcı ve yağlara katkı maddeleri gibi de aktif etki göstermektedirler.

Daha iyi yıkayıcı özellikleri ve stabil oldukları için Ba, Zn, Al, Ni ve diğerleri yağların yağlayıcı özelliklerini güçlendirerek ve çökmesini engelleyerek motora olan etkisini azaltır ve motorun normal çalışmasını sağlar. Bunun için baryum naftenat daha önemlidir. Bazı ağır metallerin naftenatları yüksek basınçta çalışan yağlarda kullanılmaktadır. Bunun için Pb, Zn ve Sn oldukça çok önem taşımaktadır. Alimünyum naftenat ise kalsiyum taşıyan yağlara katkı maddesi olarak kullanılmaktadır.

Naftenatlar farklı amaçlar için kullanılan yağlarda da katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Fe, Co ve Mn naftenatlar yakıtlara ilave edildiğinde yağların tabakalaşmasını ve çökelti oluşumunu önler, kok çökeltisini düşürür, yakıtın yanma sıcaklığına dayanarak motorun parçalarında oluşacak kok çökeltilerini önler. Krom naftenattan ise, yakıtın uzun süre stabil saklanması sağlayan antistatik katkı maddesi olarak faydalanılır.

Amerika Birleşik Devletlerinin Schell firmasının ürettiği ASA-3 markalı maddeden de antistatik katkı maddesi olarak kullanılmaktadır.

Eski Sovyetler Birliğinde ham petrolden destile edilmiş naftenik asitlerden elde edilen krom naftenattan antistatik katkı maddesi olarak önemle faydalanılmaktaydı.

Literatürde (Hell ve Medinger, 1974) CMO 18H dizeline yakıtta çinko naftenat (doğal ve sentetik naftenik asitlerden elde edilmiş) ilave edilerek yanma kamerasında alevi gözlemişlerdir. Yapılan deneyler aşağıda gösterilmiştir.

Naftenik Asitler	Petrolden Alınan	Sentetik
İlave edilen (gr)	500	500
Asitlik Sayısı(KOH, 1g)	250	232
KOH miktarı(g)	137	127
ZnSO ₄ miktarı (g)	179	163

Tablo2.6. Çinko Naftenat Deneyinden Alınan Sonuçlar (Hell ve Medinger, 1974)

Yanma kamerasında sentetik çinko naftenatın iştirakinde daha yüksek efekt alındığı gözlenmiştir. Burada sarı renkle görülen gamma lekeler sayesinde daha net analiz edildiği görülmektedir

Yağlayıcı çözelti olarak emülgatör gibi alkali metallerin (özellikle Na, K) naftenatları daha çok önem taşımaktadır. Bu durumlarda alkali naftenatlar sülfonatlarla birlikte kullanılmaktadır.

Kalsiyum naftenattan deemülgatör olarak sulu petrolü susuzlaştırmakda kullanırlar. Sodyum ve farklı aminlerle nötrleştirilmiş naftenik asit çözeltilerinin inhibitör olarak kullanılmasının da önemli olduğu belirtilmiştir.

2.2.5.4 Fungusit, İsektisit ve Koruyucu Madde Olarak Kullanımı

Bakır karboksilatın fungusitler ve insektisitler olarak kullanımı literatürde (Sergiyenko, 1964), (Wolfgowg, 1970), (Kuliyev, 1965) geniş şekilde verilmiştir. Ağaç ve tekstil malzemelerini nemden, bakterilerden ve zararlı etkilerden koruyarak daha kararlı olmalarını sağlarlar. Literatürde (-VNİİSPT, Petrol, 1976) naften asidi tuzlarının mikroorganizmaların aktif bakteri korozyon etkisine karşı kullanıldığına rastlanılmıştır. Naftenatlardan (Sinitsia, 1984), (Japon patenti No:61-7365, 1986) farklı iklimatik ortamlarda korozyona karşı mücadelede de kullanılması önem taşımaktadır. Bazı hallerde yüksek mineralli maddelere sahip doğal suların ve deniz sularının korozyon aktifliğini düşürmek için naftenik asitlerin tuzları katılır (Sigankov, 1975), (Kugan, 1970), (Rubin, 1983).

2.2.5.5 Yağlayıcı Malzemeler ile Yağlara ve Yakıtlara Katkı Maddeleri Olarak Kullanımı

Ağır metal naftenatlarından sanayide yağlayıcı ve konsistant yağlayıcıların komponentleri olarak kullanılır. Bunun için; kalsiyum, alüminyum ve çinko naftenatlarından daha fazla faydalanılmaktadır (Sergiyenko, 1964). Korozyona karşı ve yağlara katkı maddesi olarak mangan, çinko ve molibden naftenatları önem taşımaktadır.

Yüksek yıkayıcı dispersleşme özelliğinden va daha kararlı olduklarından dolayı baryum, çinko, alüminyum, nikel naftenatlarından faydalanılarak yağların yağlama özelliğini arttırmaktadır. Yağ içerisindeki çamura benzer çökeltileri engellemekte ve motorun normal karakterini muhafaza etmekte kullanılmaktadır (Kuliyev, 1960), (Sanin ve Namyotkin, 1946). Bunlar arasında baryum naftenat en avantajlı olanıdır.

Ağır metallerden kurşun, çinko ve kalay naftenatlar yüksek basınçta çalışan yağlarda daha etkili kullanılır (Sergiyenko, 1964). Alüminyum naftenat ise, kompleks şekilde kalsiyum yağlayıcılarında katkı maddesi olarak kullanılmaktadır (Nakoneçnaya, 1973). Demir, kobalt ve mangan naftenatları yakıt maddelerinin tabakalaşmasını ve onda meydana gelecek çökeltiyi engeller. Motorun ve diğer parçaların üzerinde meydana gelen siyah örtüyü temizler (Abdullayev, 1967), (Robak, 1948). Sentetik naften asidin krom tuzundan antiseptik katkı maddesi olarak faydalanılır. Literatürde destile olmuş petrol esaslı naften asitlerinin krom tuzları büyük önem taşımaktadır. Amerika Birleşik devletleri'nde antiseptik olarak kullanılan sanayi adı ASA_3 olan madde Shell tarafından üretilmektedir (AS, Patent, No. 447919, SSSR, 1986).

2.2.5.6 Emülgatör, Deemülgatör ve Korozyona Karşı İnhibitörler

Yağlayıcı sıvı emülgatör olarak kullanılan alkali metallerin naftenatları daha önemli şekilde kullanılır (Sergiyenko, 1964). Bunun için alkali metal naftenatları sülfonatlarla karışım halinde kullanılmaktadır (Efendiyev ve Alekperov, 1965). Kalsiyum naftenatlarından sulu petrolde deemülgatör olarak faydalanılır (Gostoptekizdat, 1961). Bu tuzların inhibitör gibi kullanılması da literatürde belirtilmiştir (Kazımov, 1968). Özellikle sodyum naftenatlardan ve naftenik asitlerin farklı aminlerle meydana getirdiği nötral çözeltilerinden daha çok faydalanılır.

R.A. Libshtain (Lipstain, 1964) tarafından magnezyum naftenatın gaz türbin düzeneğinde vanadyumun koozyonundan korunması için daha iyi emülgatör olduğunu göstermiştir.

2.2.5.7 Karboksilatların Diğer Uygulama Alanları

Amonyum naftenattan plastik maddelerin uzatılması ve kararlılığının arttırılmasında faydalanılmaktadır (Sergiyenko, 1964). Kurşun, krom, kobalt ve mangan naftenatlardan ise oksitleşme ve polimerleştirme proseslerinde faydalanılmaktadır (Zeynelov, 1959), (Petrov, 1933), (Sikovskiy, 1954), (Rjerskaya, 1962). Alüminyum polinaftenatlar hidrolik sıvının yapısına katılmaktadır (Sergiyenko, 1964). Bu amaç için bazı naftenatların alkoldeki çözeltileri kullanılır. Krom naftenat yapıştırma özelliğini arttırmak için bazı yapıştırıcılarda katkı maddesi olarak kullanılmaktadır (Sergiyenko, 1964), (Wolfgowg, 1970), (Zeynalov, 1967). Alüminyum naftenat polibütadienlerin özelliklerini sağlamlaştırır. Yani, polimerin eldesinde boyar maddenin eşit olarak paylaşılmasını temin eder.

Baryum naftenatlardan antikorozyon kompozisyonlar elde etmekte, karbon ve dizel yakıtların, boyaların ve matbaa boyalarının üretiminde polivinilklorür (PVC) için stabilizatör beton gibi yol malzemelerinin, yakıtların, yağlayıcı maddelerin üretiminde kullanılır. PVC kompozisyon analizinde çinko, magnezyum, nikel, kurşun, alüminyum ve titan naftenatların prosese dahil edilmesi, PVC bantlarının kalitesinin yükselmesine neden olur (89).

Mangan ve sodyum naftenatlarının bitkilerin boyalarını arttırmada stimülatör olarak kullanılması hakkında literatür bilgileri vardır (Volkanovskaya, 1983), (AS, Patent, No. 447919, 1986).

Naftenatlar boyaları susuzlaştırmakta stabilizatör olarak tekstil malzemelerinin, kağıdın, bantların selüloz malzemelerinin ve yol malzemelerinin katkı maddesi olarak kullanılmaktadır (Lower Edger, 1986).

Çinko naftenat, derileri mikroplardan ve metalleri korozyondan korunmasında, boyar maddelere ve polimerlere katkı maddesi olarak, yakıtlarda ve tekstil malzemelerini nemden korumada kullanılır. Sodyum naftenat kanın arteriyal basıncına

ve hayvanların deri kapilerinin iletkenliğine etki gösterdiği hakkında da literatürde bilgi vardır (Baratova, 1982).

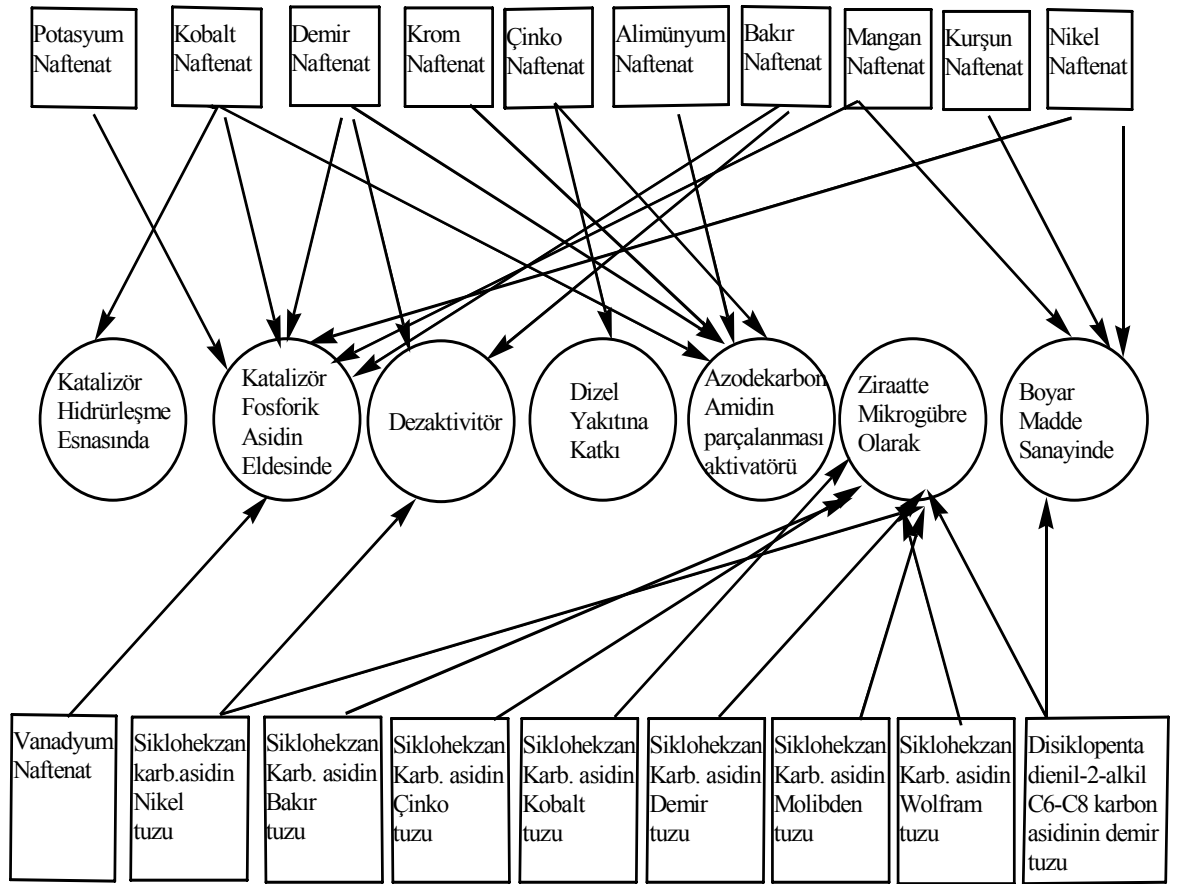
Transmission yağlayıcılarının yapısında %8 kuşun naftenatın olması gereklidir (SSR Patent No:88453, 1987). Kobalt naftenat polimer-beton karışımında katkı komponenti olarak kullanılır. Kobalt ve krom naftenatlar çimento, katalizör, antistatik, sikkativ madde olarak deri-boya sanayinde kullanılır.

Bütün bunları özetlersek, naften asitler ve özellikle onların tuzları (naftenatlar), özel yapılarından dolayı kompleks halinde büyük öneme sahiptirler. Fakat bu karboksilatların sentezi ve uygulama alanlarının incelenmesi hakkında maalesef sistematik olarak yeterli çalışma yapılmamıştır (AS, Patent, No. 1033429, 1982), (İskenderov ve Alekperova, 1989), (Abdullayev, 1990).

Bu alanda bilimsel çalışmalar yapılması ve onların kompleks şeklinde uygulama alanlarının incelenmesi büyük önem taşımaktadır.

Karboksilatlar, sanayinin farklı alanlarında önemli bir yer teşkil etmektedir. Bunlar da ekonomik açıdan çok pahalıdır. Bütün bunları dikkate alarak gelecekte hem petrolden hem de sentetik yolla naften asitlerinin üretilmesini ve onları kullanarak ağır metallerin (özellikle geçiş metallerinin) karboksilatlarını sentez ederek daha yeni uygulama alanları ortaya çıkarmak alanında deneysel çalışmaları arttırmak boşunadır.

Karboksilli asitlerin tuzlarının kullanım alanlarını kısaca aşağıdaki şekil ile gösterebiliriz.



Şekil 2.2. Karboksilatların Kullanım Alanları

2.3. Terpenler

İnsanlar geçmişten bugüne, bitkilerden organik bileşikler elde etmektedirler. Belirli bir bitki malzemesi yavaşça ısıtıldığında ya da buhar damıtmasına tabi tutulduğunda, uçucu yağlar olarak bilinen kokulu bileşiklerin bir karışımı elde edilir. Bu bileşikler çeşitli yerlerde, özellikle ilaç ve parfüm yapımlarında kullanılırlar. (Solomons, 2002).

Organik kimya bilminin gelişmesi ile kimyacılar bu karışımları bileşenlerine ayırdılar ve bu bileşenlerin molekül formüllerini, daha sonrada onların yapı formüllerini tayin ettiler. Bugün bile bu doğal ürünlerin yapı tayini, bu konu ile ilgilenen kimyacılar

için büyük çabalar gerektiren çok önemli problemler olarak ortada durmaktadır. Bu alandaki araştırmalar bize, bitkilerin kendi kendilerine bu bileşikleri hangi yolları takip ederek sentezledikleri hakkında önemli bilgiler vermektedir.

Terpenler, bitkilerin, özellikle çiçek ve meyvalarında bulunan kokulu bileşiklerdir. Molekül formülleri izoprenin katları olan bu bileşikler, izoprene benzer anlamına gelen terpenoid veya izopreneoid olarak adlandırılır. Hemen hemen bütün terpenoidlerin ısı etkisiyle bozularak izoprene bölünmeleri nedeni ile bu bileşiklerin izopren moleküllerinin birleşmesiyle oluştuğu kabul edilmektedir.(Özeriş, 1987)

Uçucu yağlar bitkilerin kokulu bileşenleri olup, diğer bitki bileşenlerinden su buharı damıtılmasıyla ayrılırlar. Su buharı ile uçan bu karışımlara, tohumlardan elde edilen diğer yağlardan ayırabilmek için “uçucu yağ” veya “temel yağ” denir. Bu yağlar bazen aromatik bileşikler de içermekle beraber çoğu kez alisiklik hidrokarbonlardan ve bunlardan türeyen alkollerden, eterlerden vb. ibarettir. İçerdikleri hidrokarbonlar arasında $C_{10}H_{16}$ formülüne sahip olanlar özellikle bol miktarlarda bulunmaktadır. Oksijen içerenler de $C_{10}H_{16}O$, $C_{10}H_{18}O$ vb. bileşimleri şeklindedirler.

Bu bileşiklere terpenler adı verilmiştir ve oksijen içeren terpenlere de genel olarak “kamforlar” denir. İzopren iskelet sistemi içeren terpenlere izoprenler de denilmektedir. Bu bileşiklerin ortak özelliği, daima beşin tam katı sayıda karbon atomu içermeleridir. Bunlarla ilgisi olan 10 karbonlu fakat açık zincirli hidrokarbonlar da kendilerinden türeyen başka bileşiklerle beraber, terpenler sınıfına sokulurlar.

2.3.1. Terpenlerin Sınıflandırılması

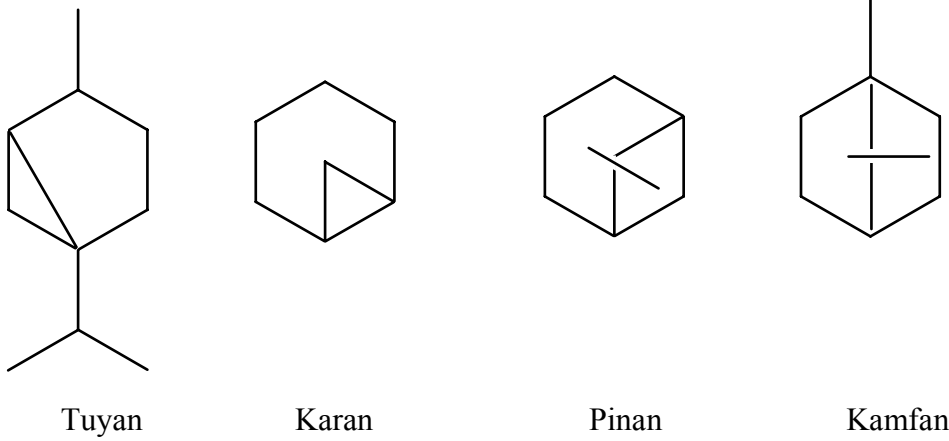
Çeşitli terpen moleküllerinde karbon atomu sayısı, 10, 15, 20, 30, 40 vb. olabilir ve terpenler izopren biriminin sayısına göre sınıflandırılırlar.

Monoterpenler:	İki izopren birimi	(10 karbon)
Seksiterpenler:	Üç izopren birimi	(15 karbon)
Diterpenler:	Dört izopren birimi	(20 karbon)
Triterpenler:	Altı izopren birimi	(30 karbon)
Tetraterpenler:	Sekiz izopren birimi	(40 karbon)

Her grupta terpen hidrokarbonları yanında onların oksijen türevleri olan terpen alkoller, eterler, aldehitler, ketonlar ve karboksilli asitler de bulunur. Terpenlerin alkol ve aldehit türevleri uçucu yağlarda bulunurlar. Terpenlerin bitkilerden su buharı destilasyonu veya ekstraksiyonla elde edilirler. Su buharı destilasyonu ile elde edilen uçucu yağlarda başlıca mono ve seksiterpenler bulunur. Eskiden beri parfümeride kullanılan uçucu yağların en tanınmışları karanfil, gül, lavanta çiçeği, ökaliptüs, nane, kafuru, sandal ağacı ve sedir ağacı yağlarıdır. Di ve triterpenler su buharı ile uçucu değildir, bitki ve ağaçların sakız ve reçinelerinden ekstraksiyonla elde edilirler. Tetraterpenler, karotinoidler adıyla tanılan bileşikler oluştururlar. En önemli politerpen kauçuktur (Özeri, 1987).

2.3.2. Diterpenler

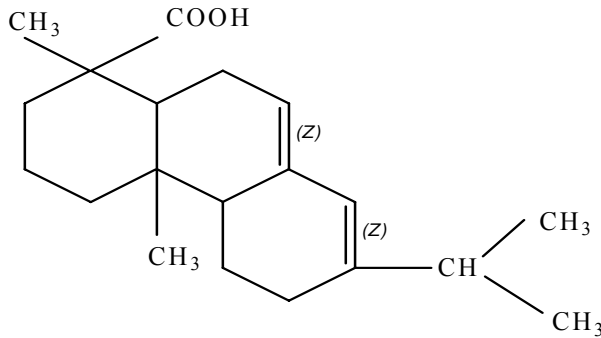
Moleküllerinde iki halka vardır ve bu bileşikler p-mentan'dan türerler. p-mentandaki bir karbon atomunun ve çoğunlukla 8 numaralı karbon atomunun, halkanın bir köşesine bağlanmasından meydana gelen hidrokarbonlardır. Bu hidrokarbonlar yedi tanedirler ve hepside bilinir. Bunlardan en önemli dördü tujan, karan, pinan ve kamfan'dır.



Bunlardan da en önemlileri pinan türevleridir. Çam reçinelerinin su buharı destilasyonunda, su buharı ile destillenen kısım terpenin yağdır ki, pinan sınıfı için en önemli kaynaktır. Destilasyondan geriye kalan ise bir reçine olan kolofandır ve büyük kısmını abietik asit oluşturur.

2.4. Abietik Asit

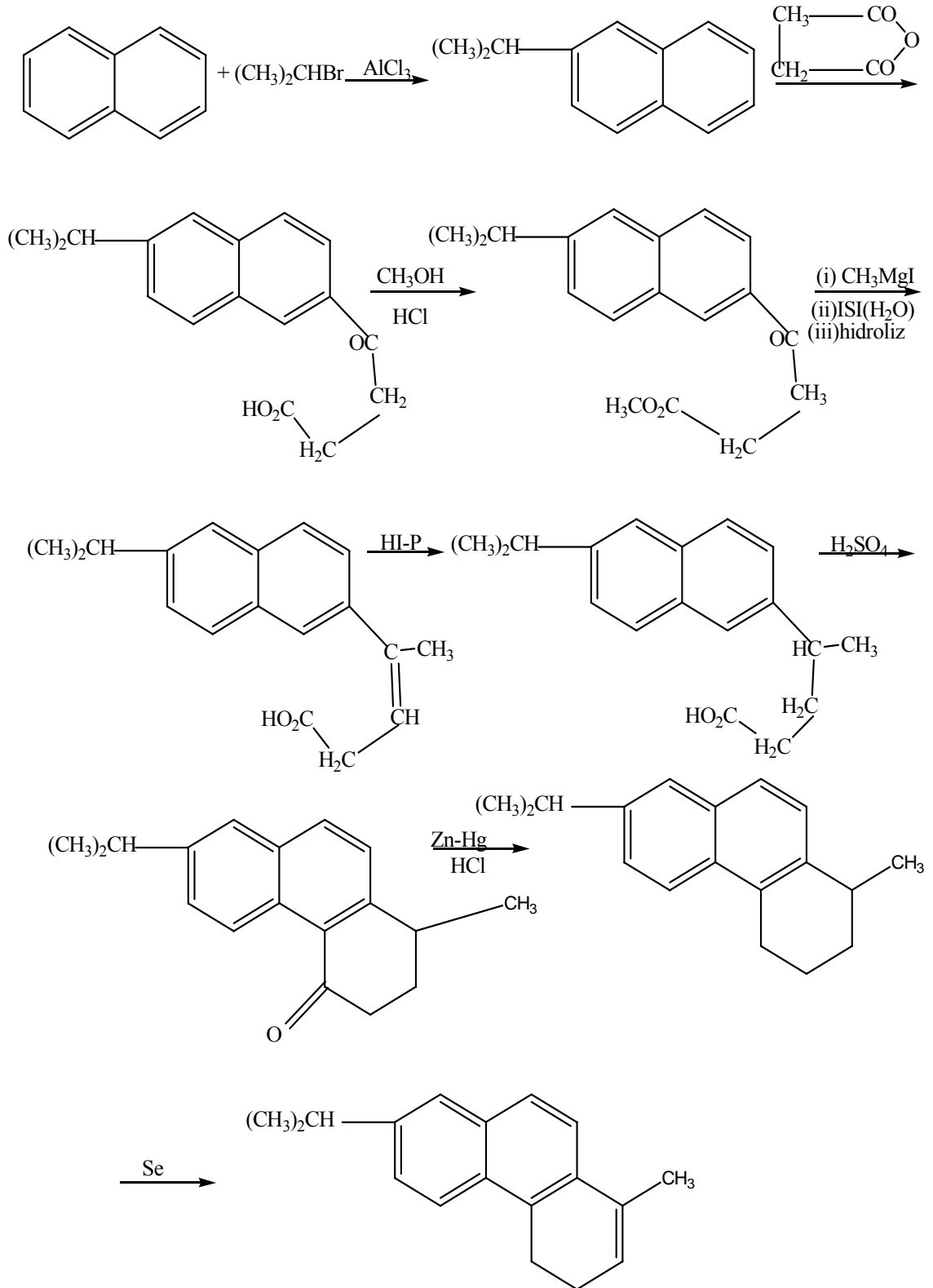
Abietik asit üç halkalı bir diterpendir. Uçucu olmayan kalıntı termentinlerindedir. Reçine ve diterpenlerden çıkarılan bir miktar reçine asidi bilinmektedir, abietik asit bu asitler içerisinde en kullanışlı olanıdır. Sylciv asit olarak da adlandırılmaktadır. Çam reçinelerinden elde edilmesi ve suda çözünmemesi itibariyle doğal bir asittir (Özeriş, 1987). Abietik asit içerisinde 4 izopren yapı içermektedir ($C_{20}H_{30}O_2$).



Şekil 2.3. Abietik Asitin Yapısı

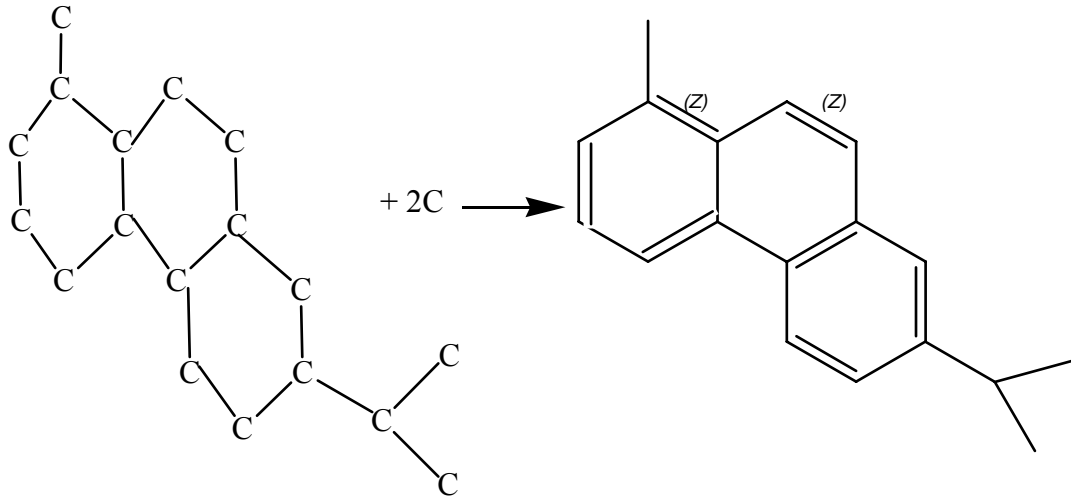
Abietik asitteki genel reaksiyonlar monokarboksilik asidin varlığını göstermektedir. Abietik asidin kükürt ile dehidrojenasyonu reteni ($C_{18}H_{18}$, metilizopropil fenantren) vermektedir.

Selenyum ve aşındırılmış organik kömürle dehidrejenasyonu ise daha iyi kalitede reten ürünü elde edilmektedir (Diels et al. 1927). Alkol, eter, kloroform, benzen, aseton ve karbondisülfid içinde çözünmektedir. Retenin ($C_{18}H_{18}$) E.N.99°Cdir. 1-metil-7-izopropilfenontrenden retenin sentezi Şekil 2.3'de gösterildiği gibidir.



Şekil 2.4. Retenin Sentezi

Bundan sonra karbon iskeletinin abietik asidin yapısı olduğunu farkedebiliriz. Bu;



Şekil 2.5. Abietik Asit Sentezi

Görüldüğü gibi sülfür dehidrejenerasyonu karboksil grupları ve açılal metil grupları ile elimine edilebilir. Bu nedenle iki karbon atomu kaybedilerek, orjinal karboksil grupları (abietik asit) ve bir açılal metil grup oluşabilir.

Abietik asit çok zor esterleştirilir, abietik asidin bir karboksil grubu içermesi üçüncü derece karbon atomuna bir karboksil grubunun bağlanması ile açıklanabilir. Buna dayanarak abietik asidin sülfürik asitle konsantrasyonunda karbonmoksit gazı açığa çıkarılmakta ve bu reaksiyonun karakterizasyonu bir karboksil grubuna 3. dereceden bir karbonun bağlanması ile sağlanır. Abietik asidin katalitik hidrojenasyonu, tetrahydroabietik asidi vermektedir.

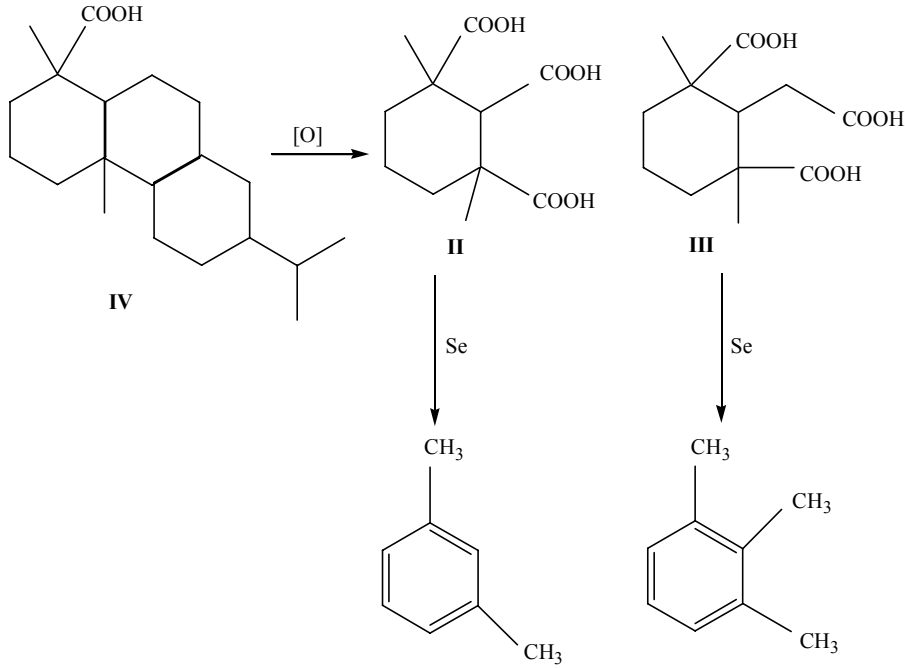
Diterpenoid reçinelerin kaynağını çoğunlukla çam ağaçları ve tropikal çiçekli bitkiler oluşturmaktadır. Reçine içindeki diterpenoid asitlerin baskın olmasını abiyatın diterpenoid asitlerin oksidasyonları belirlemektedir. Bu asitler dehidroabietik formundan oksitlenmişlerdir. Bu oksidasyon prosesleri üzerine yapılan çalışmalarda, diterpenoid asitlerdeki kimyasal bileşimlerin ve moleküler değişimlerin oksidasyon ve polimerizasyon işlemleri sonucunda meydana geldiği belirlenmiştir (Solomons, 2002).

Abietik asidin kaynağını oluşturan reçineler çimento yapıştırıcılığında, vernik yapımında, lehim materyallerinin preparatlarında kullanılmaktadır (http://www.totalskincare.com/library/totalskincare_a_acedic-acid.html). Abietik asit birleştirici maddeler sınıfındandır (Çetin, 2000). Aynı zamanda aromatik kimyasallar içeren reçineler bakteri ve böcekleri öldürür. Aynı kimyasallar soluk borusuna zarar vererek kronik solunum yetmezliklerine ve astıma neden olabilir. Çam ağaçlarında bulunan öncelikli tahriş edici madde abietik asittir. Abietik asidin kendisi (saf hali) alerjen olan havanın oksidasyonuna uğramış abietik asit formuna göre daha az zararlıdır. İnsan vücudunda deri tabakasını, mukoza zarına tahriş edici özelliğe de sahiptir

(www.homestore.com/Homegarden/HomeImprovement/Safety/Holiday/Christmas/Dd-tree.asp).

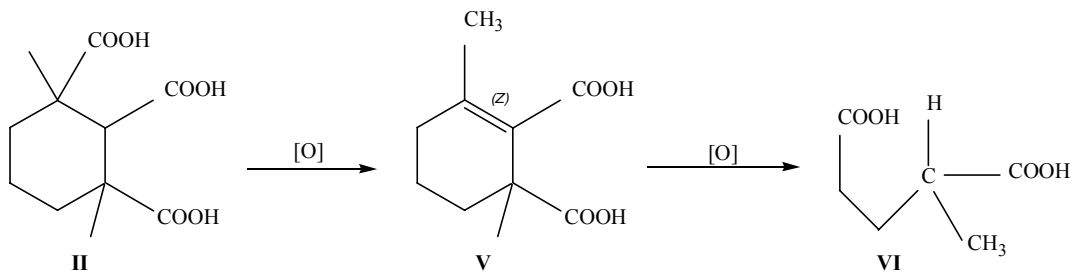
Abietik asidin potasyum permanganat ile oksidasyonundan iki karboksilik asit oluşur ($C_{11}H_{16}O_6$ (II) ve $C_{12}H_{18}O_6$ (III)). Selenyum ile dehidrejenasyon yapılırsa II bileşiğinden m- ksilen III bileşiğinden hemimelliten (1, 2, 3-trimetil benzen) oluşur. Her iki durumda da üç karbonluk bir kayıp vardır. Eğer bunların bu üç karboksil grubu olduğunu farkederseniz, iki metil grubu (II ve III bileşiğindeki) meta konumunda olmalıdır. Ayrıca II ve III'ün her ikisinde abietik asit içinde metil gruplarını doğal olarak içerdiği için, II ve III asitleri abietik asidin A halkasını içermelidir. Bu nedenle abietik asidin sülfür dehidrejenasyonunda 12 pozisyondan elimine olabileceği için, bir açılabilir metil grubunun pozisyon 12'de olduğu ileri sürülür.

Vocke, asit II'nin konsantre sülfürik asit ile ısıtıldığında yavaş yavaş karbonmonoksit'e dönüştüğünü ileri sürmüştür. Bu durum iki karboksil grubu içeren asit II bileşiğinin tersiyer karbon atomlarına saldırdığını gösterir. Bu durum abietik asit içerisindeki II bileşiğinin bir karboksil grubunun varsayılmasıyla ve her iki durumda da bu karboksil grubunun tersiyer karbon atomuna saldırması ile açıklanabilir. Abietik asitin oksidasyonu aşağıdaki gibi formüllendirilebilir.



Şekil 2.6. Abietik Asit Oksidasyonu

IV konumu abietik asidin karbon iskeleti kabul edilebilir. Vocke II bileşiğini oksidatif parçalanmaya maruz bırakarak ileri oksidasyonda da α -metil glutarik asit veren bir dikarboksilli asit elde etmiştir. Vocke yukarıdaki reaksiyon ile II bileşiğinin bu yapıyı verdiğini göstermiştir. V bileşiğinin yapısının öne sürülmesi sonuçların açıklanması için en iyi yoldur.

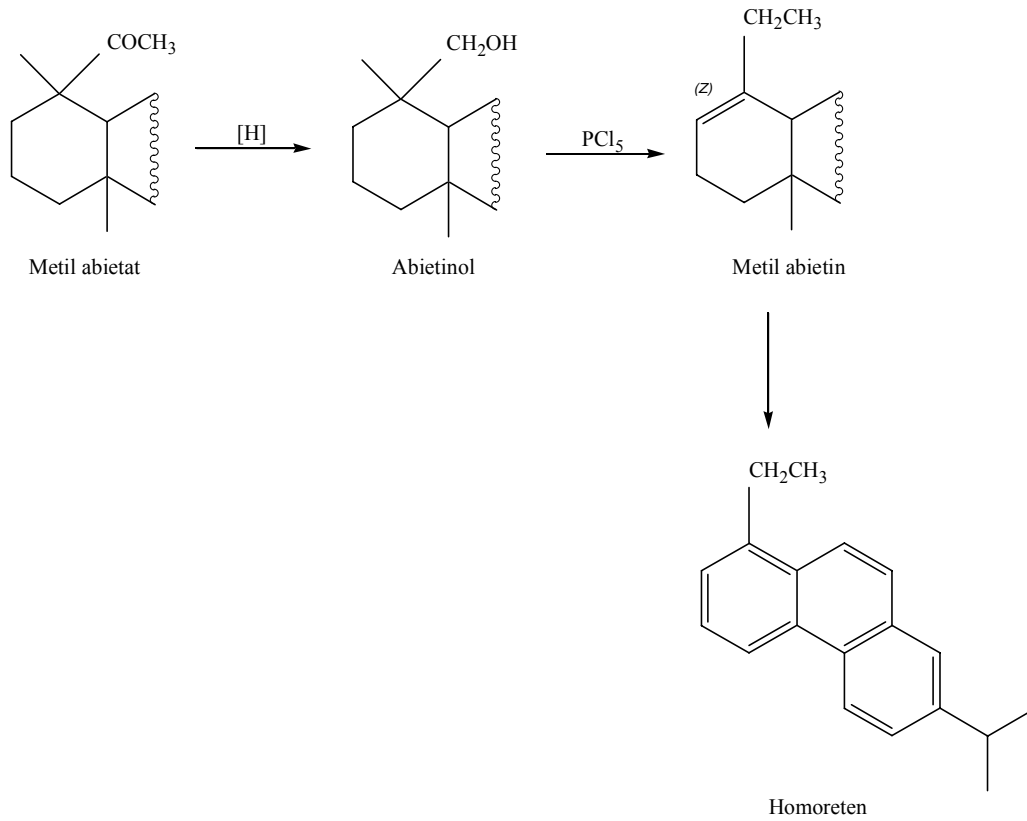


Vocke tarafından önerilen V nolu yapının varlığı sentez yoluyla da doğrulanmıştır.

I nolu abietik asitteki karboksil grubunun pozisyonu 1922 yılında Ruzicka tarafından doğrulanmıştır. Metil abietat ($C_{19}H_{29}CO_2CH_3$), sodyum ve etanol ile indirgenildiğinde ve fosfor pentaklorür ile muamele edildiğinde bir molekül su

kaybederek metil abietine dönüşen abietinol ($C_{19}H_{29}CH_2OH$) verir. Homoreten, retenden bir fazla CH_2 grubu içerir ve alkali potasyum ferrisiyanür oksidasyonu ile de elde edilmiştir. Bu sonuçlar ancak homoretenin abietik asitte bir etil grubuna sahip olduğu (retendeki metil grubu yerine) varsayılarak açıklanabilir. Homoreten 1-etil-7-izopril fenantrendir.

Bu sentez yolu ile de kanıtlanmıştır (Howarth, 1932; reten sentezinde metil magnezyum iyodür yerine etil magnezyum kullanmıştır). Homoretende etil grubunun bulunması abietinolun dehidrasyon sırasında bir Wagner-Meerwein düzenlemesine maruz kaldığı kabul edilerek açıklanabilir. Böylece;

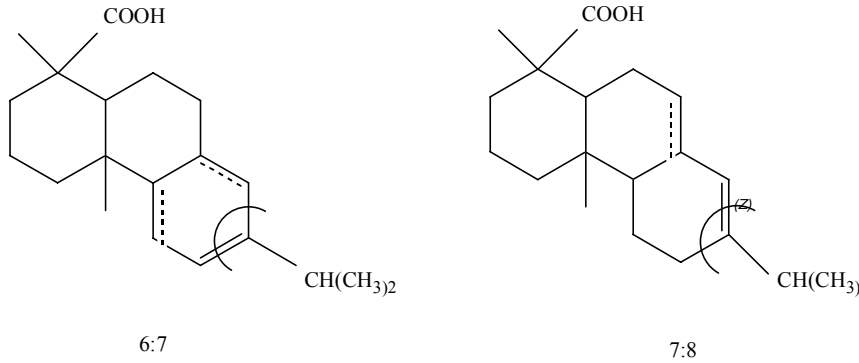


Şekil 2.7. Homoretenin Sentezi

Uzun süreden beri abietik asidin iki çifte bağa sahip olduğuna işaret edilmekteydi. Abietik asidin $100^\circ C$ 'nin üstündeki sıcaklarda maleik anhidrit ile bir katılma ürünü verdiği anlaşıldıktan sonra iki çift bağın konjuge olduğu kabul edilmiştir. Daha sonraları levopimarik asidinde oda sıcaklığında aynı ürünü verdiği görülmüştür.

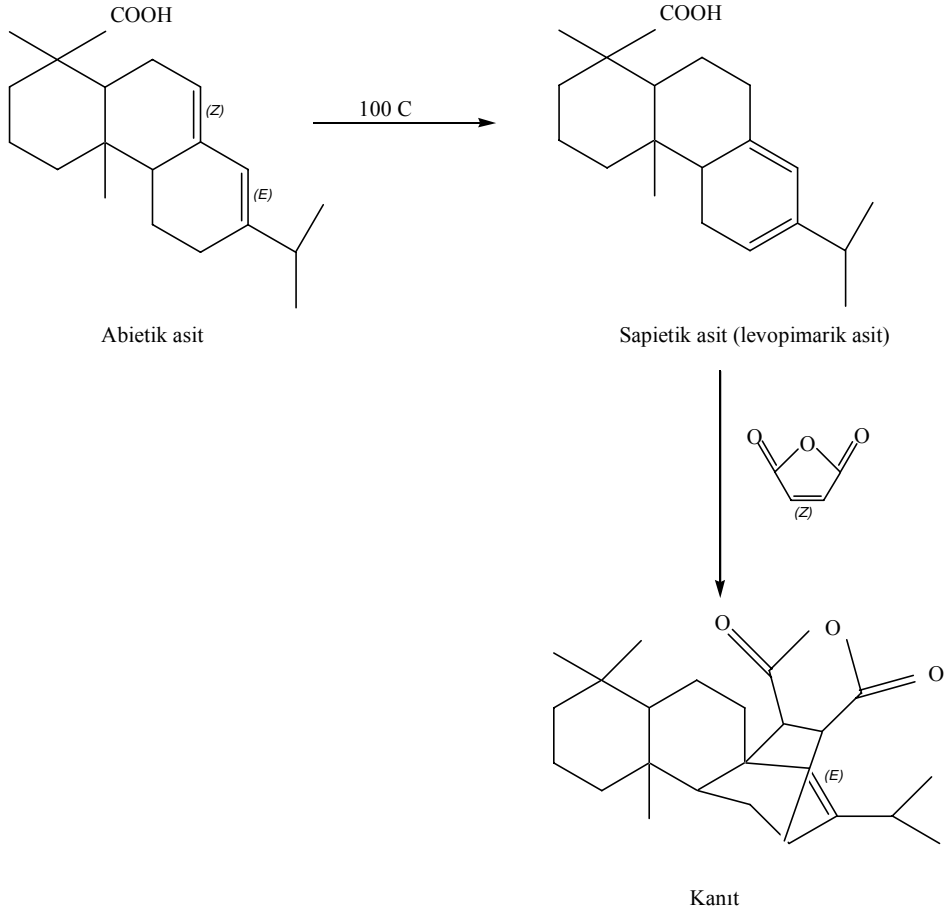
Bu abietik asitin 100°C'nin üzerinde levopimarik asitle izomerleştiğini gösterir. Bu yüzden aynı ürünü verir. Dolayısıyla bu reaksiyon abietik asidin konjugasyonu için bir kanıt olarak kabul edilemez. Bununla beraber abietik asit ultraviyole bölgede 238 nm'de maksimumu verir. Bu iki çift bağın konjuge olduğunu gösterir.

Abietik asidin potasyum permanganat ile oksidasyonu diğer ürünlerle birlikte izobutirik asit verir. Bu durumda C halkasında ve 6:7 ya da 7:8 pozisyonunda bir çift bağ olduğu ileri sürülür. Eğer bu çift bağ 6:7 pozisyonunda ise onunla konjuge olan diğer çift bağ aynı halkada (5:13 ya da 8:14), eğer 7:8 pozisyonunda ise diğer çift bağ aynı C halkasında olabileceği gibi B halkasında da olabilir.



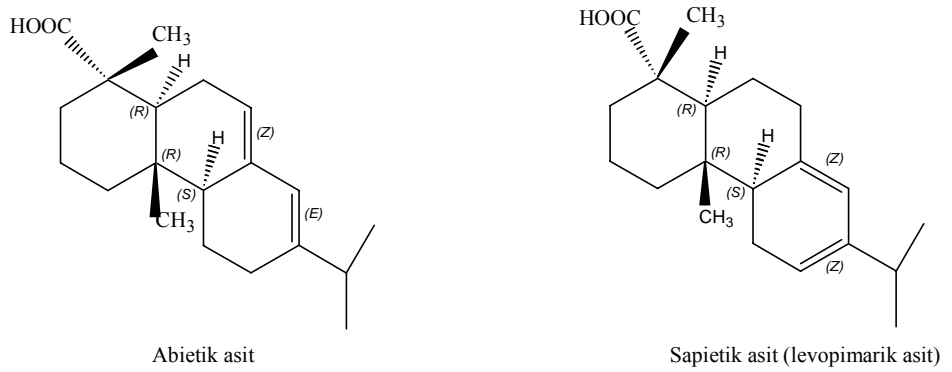
Görmüş olduğumuz gibi, bu iki çift bağ ayrı halkalardadır. Pozisyonları için 7:8 ve 14:9 uygundur. Bu pozisyonlar için daha iyi bir kanıt, asit II ve III bileşimini veren A halkasının değişmeden kaldığı B ve C halkalarının açıldığı öne sürülür. Abietik asidin oksidasyonu sadece C ve B halkalarında çift bağ varsa kolaylıkla açıklanabilir Ruzicka'nın (1938-1941) abietik asit üzerinde oksidatif çalışmaları ile 7:8 ve 14:9 pozisyonları kesin olarak doğrulanır.

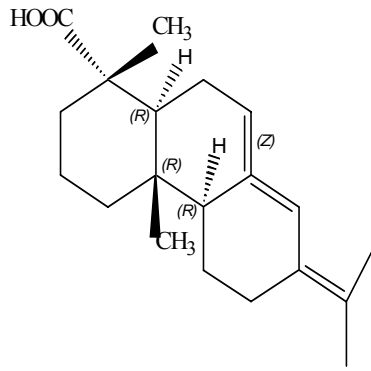
Buradaki diğer önemli nokta, abietik asidin levopimarik aside çevrilmesidir. Başlangıçta, sonrakinin (+) pimarik asidin enantiomorfuna inanıldığı için (-) pimarik asit ya da levopimarik asit olarak isimlendirilir. Şu anda dekstropimarik asidin yapısal izomeri olduğu biliniyor ve böylece levopimarik asidin herhangi bir karışıklıktan kurtulmak için sapietik asit olarak isimlendirilmesi önerildi. Aşağıda denklem maleik asit ile abietik asidin birleşim ürününü gösterir.



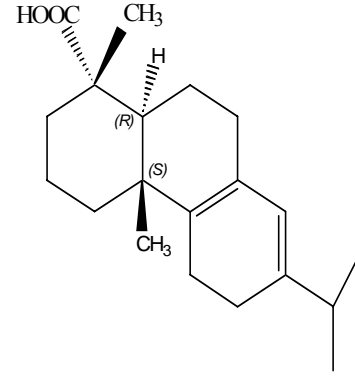
Şekil 2.8. Maleik Asit ve Sapietik Asit Birleşimi

Pinus palustris reçinesinden altı reçine asidi izole edildi. Formülleri konfigürasyonları ile birlikte aşağıdaki gibidir.

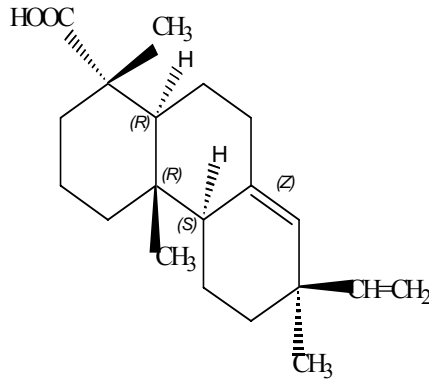




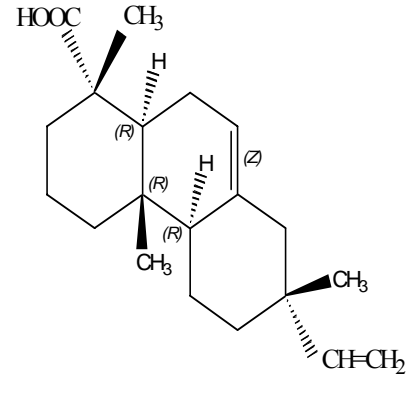
Neoabiyetik asit



Palustrik asit



Pimarik asit



İsopimarik asit

Abietik asit izole edilen başlıca ürün olmasına rağmen sadece küçük bir bileşendir. Geniş ölçüde neobiyetik, sapietik ve palustrik asitlerin izomerasyonu tarafından fomüllendirilir. Bu form temel resin asidi olarak kabul edilir. Bu asitlerin izolasyonu, çözümü oldukça zor bir problemdir.

Abietik asit suda çözülmez. Organik çözücülerde iyi çözülmemektedir. Bu bakımdan abietik asidin Na tuzu, organik ve sulu çözeltilerin karşılıklı etkileşiminden elde edilir.

2.5. BAKIR

Atom ağırlığı: 63.54

Yoğunluğu: 8.92

Erime Noktası: 1088°C

Kaynama Noktası: 2360°C

Değerlikleri: +1, +2

İzotopları: 63 (%68); 66(%32)

2.5.1. Doğada Bulunuşu

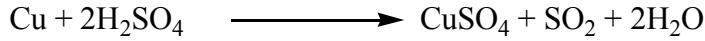
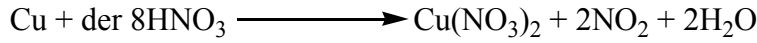
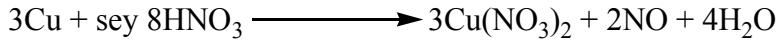
Bakır insanların bildiği en eski metal olup doğada maden yataklarından Kalkoprit CuFeS_2 ve Malachit $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$ halinde ve bazen de element olarak bulunur (Breusch ve Ulusoy, 1984).

2.5.2. Biyolojisi

Eser miktarda bakır tuzları bütün organlarda bulunur. İnsan kanında litrede 0.8mg Cu^{+2} iyonları vardır. İdrarda da aynı miktarda Cu^{+2} iyonları bulunur. Mollüskler grubuna ait hayvanlardan bazılarının kanının boyasını mavi renkli bir cisim olan hemosiyanin teşkil eder. Bir bakır-hemin enzimi de patateslerden elde edilmiştir. Bakır tuzları (2 grama kadar, fazlası kusturucudur) insanlar için hemen hemen hiç zehirli değildir; bazı bakteriler ve yosunlar eser miktarda bulunan bakıra karşı bile hassastırlar.

2.5.3. Özellikleri

Açık kırmızı renkli görel olarak yumuşak, tel ve levha haline kolayca gelebilen ve gümüşten sonra elektriği en iyi ileten metaldir. Özgül ağırlığı 8.92g/cm^3 , erime noktası 1088°C ve kaynama noktası 2360°C dir. Havada oldukça yavaş ve yüzeysel olarak Cu_2O 'e yükseltgenir. CO_2 etkisi ile bazik karbonat verir. Bakır, gerilim sırasındaki konumundan anlaşılacağı gibi yalnız yükseltgen asitlerde (HNO_3 v.b) ve derişik sülfat asidinde çözünür.



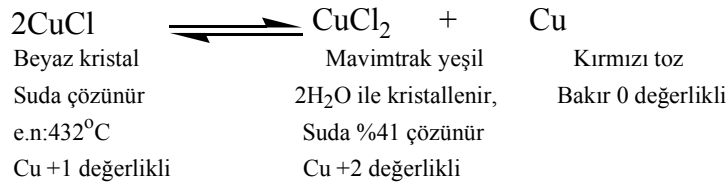
Bakırın +1 ve +2 oksidasyon sayılı olanları yanında +3 oksidasyon sayılı bileşikleri de elde edilmiştir. Cu_2O_3 , Na_3CuF_6 gibi.

2.5.4. Oksidleri

Bakır katyon olarak +1 ve +2 değerliklidir. Bu metalin +1 değerlikli oksidi Cu_2O , kırmızı renkli bakır I oksid (kupro oksid) bakır I tuzları çözeltisinin alkali hidroksitleriyle kaynatılmasıyla elde edilir. Erime noktası 1235°C olan ve suda çözünmeyen bu oksidin nemli havada oksidasyonu ile bakır II hidroksit yani kupri hidroksit $\text{Cu}(\text{OH})_2$ meydana gelir. Bu da ısıtıldığı takdirde suda çözünmeyen ve erime noktası 1148°C olan siyah renkli bakır II okside yani, kupri oksit CuO 'e dönüşür.

2.5.5. Bileşikleri

Bir değerlikli Cu^+ 'nin tuzları (kupro tuzları) renksizdir. Bu bileşikler gümüş elementinin tuzları gibi suda az çözünürler. Cu^+ 'nin tuzlarına örnek olarak $425\text{ }^\circ\text{C}$ 'de eriyen ve suda yaklaşık %0.5 kadar çözünen CuCl ile CuBr ve CuCN gösterilebilir. Sulu çözeltide veya süspansiyonda +1 değerlikli Cu tuzları belirli bir dengeye kadar bozunurlar.



Bu takdirde +2 değerlikli kupri iyonunun mavi renkli olan tuzlarının sudaki çözeltisi ile 0 değerlikli metalik bakır meydana gelir. Bu denge her iki taraftan da oluşabilir, yani bakır ile bakır II klorür muamele edildiği takdirde belirli bir dengeye kadar CuCl meydana gelir. Cu Cl dayanıklıdır ve klorür asitinde $\text{H}[\text{CuCl}_2]$ kompleks tuzunu vererek çözünür, bu çözelti CO gazını absorbe ettiğinden gaz analizinde kullanılmaktadır.

Bakırın kupri tuzları daha dayanıklıdır. Bunların en önemlisi mavi renkli kristaller şeklinde bulunan bakır sülfat (göztaşı) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 'dur. Bu tuz bakırın H_2SO_4 ile kaynatılmasıyla elde edilir. Tarımda özellikle bağcılıkta kullanılır. Bakır sülfat $250\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye ısıtıldığı takdirde kristal suyunu kaybederek beyaz CuSO_4 'e dönüşür. Kristal suyu içeren bakır sülfatın renkli oluşu $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ iyonundan ileri gelir. Kupri iyonu kompleks iyon teşkil etmeye yatkındır. Suda çözünmeyen $\text{Cu}(\text{OH})_2$ amonyak ile muamele edilirse koyu mavi renkli bir çözelti meydana gelir. Bu takdirde $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]$ bileşiği meydana gelir; bu çözeltiye Schweitzer belirteci denir. Bu belirteç sellülozu çözdüğünden yapay ipek yapılmasında kullanılır.

$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mavimtrak yeşil renklidir ve $630\text{ }^\circ\text{C}$ de erir; bakır II nitrat ise mavi renklidir.

$2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ bazik bakır karbonat nemli havada uzun müddet kalan bakır levhalar üzerinde yeşil renkli ve suda çözünmeyen bir tabaka halinde oluşur (patina). Bu bileşik yapay olarak da elde edilir ve dayanıklı yeşil bir boya olarak kullanılır. Bunun bozunması ancak 200°C 'den sonradır. Bazik bakır arsenitleri ve asetatları karışımı Schweinfurt yeşili adıyla kullanılan bir boyadır.

Analitik olarak Cu^{+2} iyonları H_2S ile, suda çözünmeyen ve siyah renkli olan CuS şeklinde veya potasyum ferrosiyanür, potasyum hekza siyano ferrat (II) ile kahve renkli bir bileşik olan $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ halinde çöktürülür. Bakır tuzlarının amonyak ile verdikleri koyu mavi renk reaksiyonu da çok hassastır.

2.6. ÇİNKO

Atom ağırlığı: 65.37

Yoğunluğu: 7.13

Erime Noktası: 419.4°C

Kaynama Noktası: 906°C

Değerlikleri: +2

İzotopları: 64 (%50.9); 66(%27.3), 67(%3.9), 68(%17.4), 70(%0.5)

2.6.1. Doğada Bulunuşu

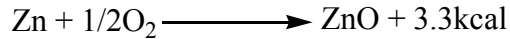
Çinko doğada çinko blendi ZnS , çinko spatı yani kalamın ZnCO_3 ve ZnO şeklinde bulunurlar. Çinkonun maden filizlerinde çoğunlukla Cu , Ag ve Cd bileşikleri de bulunur (Breusch ve Ulusoy, 1984).

2.6.2. Biyolojisi

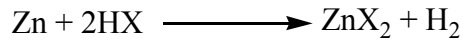
Çinkonun biyolojik bir rolünün olması olanağı vardır: fakat henüz kanıtlanmış değildir. İnsulin denilen hormon ancak çinko tuzu halinde kristallendirilebilir. ZnO yaraları iyileştirici madde olarak toz veya merhem halinde kullanılır. Çinko tuzları az zehirlidir.

2.6.3. Özellikleri

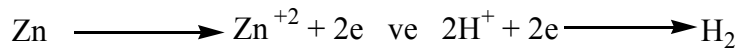
Çinko mavi-beyaz özgül ağırlığı 7.13g/cm^3 , erime noktası 419.4°C ve kaynama noktası 906°C olan bir metaldir. Çinko buharları tek atomludur. Havada ince koruyucu bir oksid veya bazik karbonat tabakası ile kaplanarak geri kalan kütle korozyona karşı korunur. Oda sıcaklığında çinko kırılkan olup, 100°C 'de tel ve levha durumuna getirilebilir. Çinko havada kaynama noktasına kadar ısıtıldığı zaman ışık yayarak yanabilir.



Gerilim sırasındaki yerine uygun olmak üzere ($E_0 = -0.76$) asitlerde hidrojen ayrışarak çözünür:

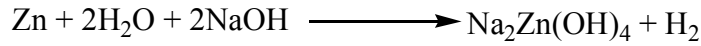


Çok saf çinko asitlerde bu reaksiyonu vermez. Anormal görünen bu durumun nedeni ;

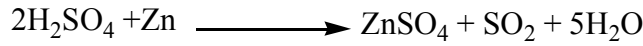


reaksiyonlarının çinko yüzeyinde birlikte yürümesinin güç olmasıdır. Fakat bir platin çubukla asit içinde bulunan saf çinkoya dokunulursa elektron akışı platine doğru olur ve bu elektronlar çözeltideki H^+ ve Pt yüzeyinde birleşerek H_2 oluştururlar ve Zn^{+2} iyonları Zn yüzeyinden çözeltiliye geçerler. Çinko çok saf olmazsa platinin görevi bu safsızlıklar tarafından yapılır. Bu çözünme, çözeltiliye biraz $CuSO_4$ çözeltisi katıp Zn üzerinde biraz metalik bakır ayırtmakla da hızlandırılabilir. Bu olayın teknikte büyük önemi vardır. Bölgesel piller adı verilen yabancı maddeler metallerin dış etkiler altında aşınmasına ve bozunmasına neden olurlar

Çinko, suda yüzeyinde koruyucu hidroksit oluşturduğundan çözünmez. Fakat bazlarda çinkat vererek çözünür.



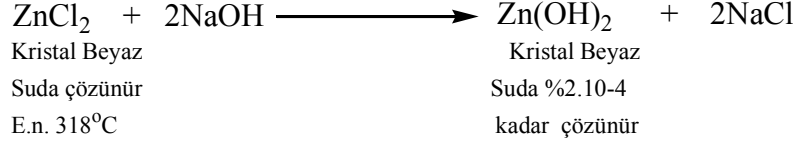
Çinko nitrat asidinde artan konsantrasyona bağlı olarak NH_3 , N_2O_2 , NO ve NO_2 gibi ürünler oluşturmak üzere çözünür. Derişik sülfat asidinde ise SO_2 çıkışı olur.



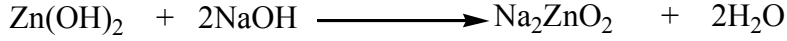
Çinko bileşikleri arasında en önemlileri ZnO , $ZnSO_4$, $ZnCl_2$ 'dir.

2.6.4. Bileşikleri

Çinko iyon halinde daima iki değerliklidir. $2000^\circ C$ 'de eriyen suda çözünmeyen ve beyaz renkli bir cisim olan çinkonun oksidi ZnO , çinko tozunun havada yakılmasıyla veya çinko hidroksit $Zn(OH)_2$ 'in kuru kuruya kızdırılmasıyla elde edilir. Beyaz renkli bir madde olan $Zn(OH)_2$ çinko tuzlarına hidroksitlerin etkisiyle meydana gelir.



Çinko hidroksit çökeltisi NaOH'ın fazlasında zinkatları meydana getirerek çözünür. Zn(OH)_2 amfoter bir hidroksittir.



Çinko Korür

ZnCl_2 susuzken 313°C'de eriyen renksiz ve fazla nem kapıcı bir maddedir. Bundan dolayı organik kimyada kondensasyon reaksiyonlarında su çekici madde olarak kullanılır. Bu tuzun sudaki çözeltisi hafif asit reaksiyonu gösterir. Çünkü bu tuzun bazı olan Zn(OH)_2 'in gayet zayıf olmasına karşılık bununla birleşerek bu tuzu meydana getiren HCl kuvvetli bir asittir.

Çinko Sülfat

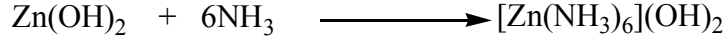
$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ renksiz bir madde olup çinkonun suda çözünen bir tuzu olarak çok kullanılır.

Çinko Sülfür

ZnS renksiz bir madde olup suda çözünmez, bunun yoğunluğu 4.06, basınç altındaki erime noktası ise 2800°C'dir. Çinko sülfür baryum sülfatla beraber, bir yağ süspansiyonu halinde beyaz yağlı boya olarak kullanılır.

Eser miktarda ağır metal sülfürlerini ihtiva eden ZnS , kalsiyum sülfür gibi ışığa tutulduktan sonra karanlıkta ışık verme özelliğine sahiptir.

Çiinko tuzları NH_3 ile kompleks bileşikler yaparlar. Örneğin $\text{Zn}(\text{OH})_2$ amonyakla heksamın çinko hidroksit meydana getirerek çözünür, heksamın çinko kompleks katyonu diğer anyonlarla tuzlar oluşturabilir.



Analitik olarak çinko $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ çözeltisiyle beyaz renkli çinko sülfür şeklinde çöktürülür.

2.7. KADMIYUM

Atom ağırlığı: 112.40

Yoğunluğu: 8.64

Erime Noktası: 321°C

Kaynama Noktası: 767°C

Değerlikleri: +2

İzotopları: 106 (%1.5); 108 (%1), 110 (%12.8), 111 (%13.0), 112 (%24.2), 113 (%12.3), 114 (+28.0), 116 (%7.3)

2.7.1. Doğada Bulunuşu

Kadmiyum doğada bütün çinko metali filizlerinde yaklaşık %0.5 kadar bulunur. Bu element yüz yıldan fazla bir zamandan beri bilinmektedir. Kadmiyumun şimdiye kadar biyolojik bir rolü saptanmamıştır. Kadmiyum tuzları az zehirlidir (Breusch ve Ulusoy, 1984).

2.7.2. Özellikleri

Kadmiyum metali çinko gibi oksidinin yani, CdO'in kömür ile indirgenmesiyle elde edilir. Kadmiyum teknikte ham çinkonun destilasyonunda ilk fraksiyon olarak destile olur, çünkü kaynama noktası çinkonunkinden daha düşüktür. (Cd: (k.n): 767°C, Zn: (k.n): 906°C) Bu metal gümüş gibi beyaz renklidir ve elektriksel gerilim sırasında çinkonun sağında bulunur. Kadmiyum da çinko gibi, demir levhaları paslanmaktan koruyan iyi bir metaldir. Kadmiyum dişlerin doldurulmasında kullanılan malgamaların ve düşük sıcaklıklarda eriyen alaşımların, örneğin Wood metalinin elde edilmesinde kullanılır.

2.7.3. Bileşikleri

Kahverenkli bir toz olan kadmiyum oksid (CdO) beyaz bir madde olan Cd(OH)₂'in ısıtılmasıyla elde edilir. Kadmiyum hidroksit ise kadmiyum tuzlarının alkali hidroksitleriyle muamelesinde meydana gelir. Cd(OH)₂ alkali hidroksitin fazlasında çözünmez; yani bu hidroksit, Zn(OH)₂'nin aksine olarak amfoter değildir. Fakat Zn(OH)₂ gibi bu hidroksit de [Cd(NH₃)₆](OH)₂ kompleksini meydana getirerek çözünür.

Kadmiyum Sülfat

3CdSO₄.8H₂O suda çözünen renksiz kristaller oluşturur. Susuz olarak 568°C'de eriyen kadmiyum klorür CdCl₂.2H₂O renksiz bir tuzdur. Sarı renkli amorf ve suda çözünmeyen bir toz olan kadmiyum sülfür CdS gayet dayanıklı sarı boya olarak yağlı boya yapmakta kullanılır.

Analitik olarak kadmiyum tuzları, çözeltilerinden H₂S ile sarı renkli CdS şeklinde çöktürülür.

2.8. KOBALT

Atom ağırlığı: 58.93

Yoğunluğu: 8.8

Erime Noktası: 1495°C

Kaynama Noktası: 3185°C

Değerlikleri: +2, +3

İzotopları: Yoktur , 59 (%100) saf element

2.8.1. Doğada Bulunuşu

Kobalt daha önceden bilinmekte olan kobalt madeni filizlerinden ilk defa 1735 yılında elde edilmiştir. Bu metal doğada nikel madeni filizleriyle karışık olarak kobalt arseno sülfür CoAsS ve kobalt arsenür CoAs_2 şeklinde bulunur. Kobalt yeryüzünde az bulunur, meteorlarda ve dünyanın çekirdeğinde daha fazla bulunması muhtemeldir (Breusch ve Ulusoy, 1984).

2.8.2. Özellikleri

Şimdiye kadar teknikteki kullanılışı çok az olan kobalt metali, filizlerinin oldukça karışık olan kimyasal işlemler sonucu kobalt oksit Co_2O_3 haline getirilmesinden sonra bunun kömürle indirgenmesiyle elde edilir. Kobalt metali çelik gibi esmer ve parlaktır, yüzeyde pasiflendirilebilir; bu takdirde seyreltik asitlere dayanıklı olur.

2.8.3. Biyolojisi

Kobalt antianemik karaciğer faktörü olan B₁₂ vitamininin (Cobalamin) bileşimine iştirak eder. Besin maddelerinde Co⁺² eksikliğinde kandaki alyuvarların yeniden oluşumu meydana gelmez. Yeni Zelanda'da evcil hayvanlar arasında görülen ve toprakta hiç Co bulunmamasından ileri gelen bir hastalık Co tuzlarıyla tedavi edilebilmiştir.

2.8.4. Bileşikleri

Kobalt tuzlarının bazıları +2 bazıları +3 değerlidir, bu tuzlar suda ancak kompleks tuz oluşturmak suretiyle dayanıklı olurlar.

Kobalt Oksit

CoO suda çözünmeyen açık pembe ile kirli yeşil arasında bir tozdur ve kobaltın bütün hidroksit ve karbonatların kızdırılmasıyla meydana gelir. Bu oksidin hidroksidi Co(OH)₂ pembe renkli suda çözünmeyen bir madde olup kobalt tuzlarının havasız bir yerde bazlarla muamelesinde meydana gelir, havada kısmen kahverenkli Co(OH)₃'e yükseltgenir. Bu hidroksit asitlerle +3 değerlikli kobaltın değil +2 değerlikli kobaltın tuzlarını meydana getirir.

Co(NO₃)₃'ün kuru kuruya ısıtılmasıyla önce siyah renkli Co₂O₃ ve Co₃O₄ meydana gelir, bu da daha sonra CoO'ya dönüşür.

CoO ve ZnO karışımlarının beraberce eritilmesiyle Rinman yeşili, CoO ve Al₂O₃'ün beraberce eritilmesiyle elde edilen Thenard mavisi denilen boyalarla mavi kobalt silikatları CoO.SiO₂ smalt adıyla ateşe dayanıklı boya olarak porselen ve benzerlerinin boyanmasında kullanılır.

Kobaltın en önemli tuzları suda oldukça fazla çözünen pembe renkli $\text{Co}(\text{NO}_3)_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ile $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{CoCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ dur. Bunların kristal suyu sıcaklığın artmasıyla azalır. Bundan dolayı değişik sıcaklıklarda farklı kristal suyu içeren hidratlar kristallenir.

+3 değerlikli kobalt birçok kompleks tuzlar oluşturur. Bunlarda kobaltın koordinasyon sayısı demirde olduğu gibi 6'dır. Kompleks tuzların özellikleri ilk defa Werner tarafından kobaltın kompleks tuzları yardımıyla sistematik olarak incelenmiştir.

$\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_3)_6]$ analitik kimyada potasyum iyonlarının belirteci olarak kullanılan sarı renkli ve suda %20'den fazla çözünen bir maddedir. Bu madde potasyum iyonları ile sarı renkli ve suda ancak %0.08 kadar çözünen $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ meydana getirir.

Analitik olarak kobalt hidroksidi şeklinde çöktürülür. Kobalt iyonları NH_4SCN ile mavi renkli ve amil alkolde çözünen kompleks bir tuz meydana getirirler.

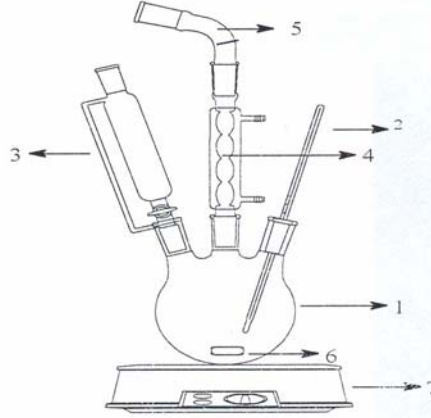
3 MATERYALLER

3.1.Kullanılan Kimyasal Maddeler

Kloroform	(MERCK)
Hekzan	(MERCK)
Dietil eter	(MERCK)
Karbontetraklorür	(MERCK)
Metanol	Teknik
Etanol	Teknik
Hidroklorik asit	(MERCK)
Nitrik asit	(MERCK)
Sülfirik asit	(MERCK)
Amonyak	(MERCK)
DCl_3	(MERCK)
KBr	(MERCK)
Abietik asit	(MERCK)
Sikloheksan monokarboksilli asit	(MERCK)
Sikloheksan dikarboksilli asit	(MERCK)
NaOH	(MERCK)
KOH	(MERCK)
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	(MERCK)
$CdBr_2 \cdot 4H_2O$	(MERCK)
$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	(MERCK)
$CoCl_2 \cdot 6H_2O$	(MERCK)

3.2. Kullanılan Cihazlar

Tüm deneyler, EMA0250/CEB marka magnetik karıştırıcı ısıtıcı kullanılarak aşağıdaki düzenek ile gerçekleştirilmiştir.



Naftenatların Ekstraksiyon Düzenegi

- 1 – Üç boyunlu balon
- 2 – Termometre
- 3 – Damlatma hunisi
- 4 – Geri soğutucu
- 5 – CaCl₂ tüpü
- 6 – Balık
- 7 – Manyetik Karıştırıcı

Elde edilen maddelerin yapı analizlerinde IR spektrumları Shimatsu IR-470 Infrared Spectrofotometrede KBr tablet kullanılarak çekilmiştir. ¹H NMR spektrumları Varian marka 300MHz , ESR spektrumları Bruker X band EMX-Model Electron Spin Rezorans Spektrometresi (Mikrodalga frekansı: 9.78GHz, Mikrodalga gücü: 20mW, Modülasyon genişliği: 10Gauss, Modülasyon frekansı: 100Hz) kullanılarak toz haline getirilen maddeler üzerinde gerçekleştirildi. ESR parametrelerinin farklı parçaları (tensor g ve hiperfin yarı tensor A) uygun bir model ile deneysel veriler bilgisayarla analiz edilerek karar verildi. Jenway 3010 pH Meter marka pH Metre kullanılmıştır

4.DENEYLER VE SONUÇLAR

4.1. Abietat Eldesi

4.1.1. Bakır Abietat Eldesi

Burada üç boyunlu balonun bir tarafına termometre, diğer tarafına geri soğutucu ve üçüncü boyuna ise damlatma hunisi yerleştirildi. Balonun içerisine 3.02g (0.01 mol) abietik asidin %10'luk eterdeki çözeltisi ve damlatma hunisine 0.4g (0.01 mol) NaOH'ın %10'luk sulu çözeltisi konuldu. Manyetik karıştırıcı çalıştırılarak sıcaklık 40-45°C'ye getirildi ve damlatma hunisi açıldı 60 dakika NaOH damlatılarak karıştırıldı. Ortamın pH değeri kontrol edilerek 7-8 arasına getirildi. Daha sonra bu karışıma 2.5 g (0.01 mol) CuSO₄5H₂O'in %10'luk sulu çözeltisi katıldı. Manyetik karıştırıcı çalıştırılarak ısıtıcı ve damlatma hunisi açıldı ve 1 saat oda sıcaklığında karıştırılarak 24 saat bekletildi. Oluşan çözelti bir ekstraksiyon balonuna alındı. Organik faz ve sıvı faz ayrıldı. Organik fazdaki çözücü uzaklaştırıldı ve sonuçta 2.78 g (%83.4 verim) suda çözünmeyen organik çözücülerde çözünebilir bakır abietat ayrıldı. Elde edilen bakır abietatın yapısını aydınlatmak için UV, ESR, NMR ve IR analizleri yapıldı.

Bakır abietat elde ederken uygun pH saptanması reaksiyon verimi açısından önemlidir. Bunun için pH'ın su ve organik fazlardaki paylaşma sabitlerine (α) ve ekstraksiyon yüzdelerine (%E) etkisi incelenir. Ekstraksiyon yüzdesi aşağıdaki formül ile hesaplanabilir.

$$\%E = \frac{\alpha}{\alpha + V_{su} / V_{org}} \cdot 100 \quad ; \quad \alpha = \frac{C_{org}}{C_{su}}$$

Burada %E = Ekstraksiyon yüzdesi, V_{org} = Organik fazın hacmi (mL), V_{su} = Su fazın hacmi (mL), α = Paylaşma sabiti, C_{org} = Organik fazdaki Cu^{2+} konsantrasyonu (mg/mL), C_{su} = Su fazdaki Cu^{2+} konsantrasyonu

Bakır abietat elde etmeden önce uygun pH saptanması için pH'ı su ve organik fazlardaki paylaşma sabitleri (α) ve ekstraksiyon yüzdeleri (%E) incelendi. Burada 3.02g abietik asidin %10'luk eterdeki çözeltisi hazırlandı. Daha sonra NaOH çözeltisi ve 1mg/mL Cu^{2+} içeren $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ çözeltisi ilave edildi. 1 saat oda sıcaklığında karıştırılarak 24 saat bekletildi. Her bir pH (3, 4, 5, 6, 7, 7.5, 8, 8.5, 9) için aynı deney tekrar edilerek yeni numuneler hazırlandı. Her pH değeri için organik ve su fazına geçen Cu^{2+} iyonları atomik absorpsiyon cihazında okundu. Paylaşma sabitleri (α) ve ekstraksiyon yüzdeleri (%E) hesaplandı. Bu değerlere dayanarak en uygun pH'ın 7.5-8.5 arasında olduğu belirlendi.

4.1.2. Kadmiyum Abietat Eldesi

Üç boyunlu bir balona termometre, geri soğutucu ve damlatma hunisi yerleştirildi. Balonun içerisine 3.02g (0.01 mol) abietik asidin %10'luk eterdeki çözeltisi ve damlatma hunisine 0.4g (0.01 mol) NaOH'ın %10'luk sulu çözeltisi konuldu. Manyetik karıştırıcı çalıştırılarak sıcaklık 40-45°C'ye getirildi ve damlatma hunisi açılarak 60 dakika NaOH damlatılarak karıştırıldı. Ortamın pH değeri kontrol edilerek 7-8 arasına getirildi. Daha sonra bu karışıma 3.44 g (0.01 mol) $CdBr_2 \cdot 4H_2O$ 'in %10'luk sulu çözeltisi katıldı. Manyetik karıştırıcı çalıştırılarak ısıtıcı ve damlatma hunisi açıldı ve 1 saat oda sıcaklığında karıştırılarak 24 saat bekletildi. Oluşan çözelti bir ekstraksiyon balonuna alındı. Organik faz ve sıvı faz ayrıldı. Organik fazdaki çözücü uzaklaştırıldı ve sonuçta 3.07 g (%86.02 verim) suda çözünmeyen organik çözücülerde çözünebilir kadmiyum abietat ayrıldı. Elde edilen kadmiyum abietatın yapısını aydınlatmak için ESR, NMR ve IR analizleri yapıldı.

4.1.3. Çinko Abietat Eldesi

Termometre, geri soğutucu ve damlatma hunisinin yerleştirildiği üç boyunlu bir balonun içerisine 3.02g (0.01 mol) abietik asidin %10'luk eterdeki çözeltisi konuldu. Damlatma hunisine 0.4g (0.01 mol) NaOH'ın %10'luk sulu çözeltisi ilave edildikten sonra, manyetik karıştırıcı çalıştırılarak sıcaklık 40-45°C'ye getirildi ve damlatma hunisi açılıp, 60 dakika NaOH damlatılarak karıştırıldı. Ortamın pH değeri kontrol edilerek 7-8 arasına getirildi. Daha sonra bu karışıma 2.87 g (0.01 mol) $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ 'in %10'luk sulu çözeltisi katıldı. Manyetik karıştırıcı çalıştırılarak ısıtıcı ve damlatma hunisi açıldı ve 1 saat oda sıcaklığında karıştırılarak 24 saat bekletildi. Oluşan çözelti bir ekstraksiyon balonuna alındı. Organik faz ve sıvı faz ayrıldı. Organik fazdaki çözücü uzaklaştırıldı ve sonuçta 2.67 g (%80.04 verim) suda çözünmeyen organik çözücülerde çözünebilen çinko abietat ayrıldı. Elde edilen çinko abietatın yapısını aydınlatmak için ESR, NMR ve IR analizleri yapıldı.

4.2. Siklo Hekzan Monokarboksilat Eldesi

4.2.1. Bakır Siklo Hekzan Monokarboksilat Eldesi

Üç boyunlu balonun bir tarafına termometre, diğer tarafına geri soğutucu ve üçüncü boyuna ise damlatma hunisi yerleştirildi. Balonun içerisine 12.8g (0.1 mol) siklo hekzan monokarboksilli asidin %10'luk kloroformdaki çözeltisi ve damlatma hunisine 4g (0.1 mol) NaOH'ın %10'luk sulu çözeltisi konuldu. Manyetik karıştırıcı çalıştırılarak sıcaklık 40-45°C'ye getirildi ve damlatma hunisi açıldı 60 dakika NaOH damlatılarak karıştırıldı. Ortamın pH değeri kontrol edilerek 7-8 arasına getirildi. Daha sonra bu karışıma 24.95 g (0.1 mol) $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 'in %10'luk sulu çözeltisi katıldı. Manyetik karıştırıcı çalıştırılarak ısıtıcı ve damlatma hunisi açıldı ve 1 saat oda sıcaklığında

karıştırılarak 24 saat bekletildi. Oluşan çözelti bir ekstraksiyon balonuna alındı. Organik faz ve sıvı faz ayrıldı. Organik fazdaki çözücü uzaklaştırıldı ve sonuçta 13.82 g (%87.03 verim) suda çözünmeyip organik çözücülerde çözünebilir bakır siklo hekzan monokarboksilat ayrıldı. Elde edilen bakır siklo hekzan monokarboksilatın yapısını aydınlatmak için ESR, UV ve IR analizleri yapıldı.

4.2.2. Kadmiyum Siklo Hekzan Monokarboksilat Eldesi

Üç boyunlu balonun bir tarafına termometre, diğer tarafına geri soğutucu ve üçüncü boyuna ise damlatma hunisi yerleştirildi. Balonun içerisine 12.8g (0.1 mol) siklo hekzan monokarboksilli asidin %10'luk kloroformdaki çözeltisi ve damlatma hunisine 4g (0.1 mol) NaOH'ın %10'luk sulu çözeltisi konuldu. Manyetik karıştırıcı çalıştırılarak sıcaklık 40-45°C'ye getirildi ve damlatma hunisi açıldı 60 dakika NaOH damlatılarak karıştırıldı. Ortamın pH değeri kontrol edilerek 7-8 arasına getirildi. Daha sonra bu karışıma 34.4 g (0.1 mol) $\text{CdBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 'in %10'luk sulu çözeltisi katıldı. Manyetik karıştırıcı çalıştırılarak ısıtıcı ve damlatma hunisi açıldı ve 1 saat oda sıcaklığında karıştırılarak 24 saat bekletildi. Oluşan çözelti bir ekstraksiyon balonuna alındı. Organik faz ve sıvı faz ayrıldı. Organik fazdaki çözücü uzaklaştırıldı ve sonuçta 14.45 g (%78.9 verim) suda çözünmeyip organik çözücülerde çözünebilir kadmiyum siklo hekzan monokarboksilat ayrıldı. Elde edilen kadmiyum siklo hekzan monokarboksilatın yapısını aydınlatmak için ESR, NMR ve IR analizleri yapıldı.

4.2.3. Çinko Siklo Hekzan Monokarboksilat Eldesi

Üç boyunlu balonun bir tarafına termometre, diğer tarafına geri soğutucu ve üçüncü boyuna ise damlatma hunisi yerleştirildi. Balonun içerisine 12.8g (0.1 mol) siklo

hekzan monokarboksilli asidin %10'luk kloroformdaki çözeltisi ve damlatma hunisine 4g (0.1 mol) NaOH'ın %10'luk sulu çözeltisi konuldu. Manyetik karıştırıcı çalıştırılarak sıcaklık 40-45°C'ye getirildi ve damlatma hunisi açıldı 60 dakika NaOH damlatılarak karıştırıldı. Ortamın pH değeri kontrol edilerek 7-8 arasına getirildi. Daha sonra bu karışıma 28.7 g (0.1 mol) ZnSO₄·7H₂O'in %10'luk sulu çözeltisi katıldı. Manyetik karıştırıcı çalıştırılarak ısıtıcı ve damlatma hunisi açıldı ve 1 saat oda sıcaklığında karıştırılarak 24 saat bekletildi. Oluşan çözelti bir ekstraksiyon balonuna alındı. Organik faz ve sıvı faz ayrıldı. Organik fazdaki çözücü uzaklaştırıldı ve sonuçta 13.8 g (%86.4 verim) suda çözünmeyen organik çözücülerde çözünebilir çinko siklo hekzan monokarboksilat ayrıldı. Elde edilen çinko siklo hekzan monokarboksilatın yapısını aydınlatmak için ESR, NMR ve IR analizleri yapıldı.

4.2.4. Kobalt Siklo Hekzan Monokarboksilat Eldesi

Üç boyunlu balonun bir tarafına termometre, diğer tarafına geri soğutucu ve üçüncü boyuna ise damlatma hunisi yerleştirildi. Balonun içerisine 12.8g (0.1 mol) siklo hekzan monokarboksilli asidin %10'luk kloroformdaki çözeltisi ve damlatma hunisine 4g (0.1 mol) NaOH'ın %10'luk sulu çözeltisi konuldu. Manyetik karıştırıcı çalıştırılarak sıcaklık 40-45°C'ye getirildi ve damlatma hunisi açıldı 60 dakika NaOH damlatılarak karıştırıldı. Ortamın pH değeri kontrol edilerek 7-8 arasına getirildi. Daha sonra bu karışıma 23.69 g (0.1 mol) CoCl₂·6H₂O'in %10'luk sulu çözeltisi katıldı. Manyetik karıştırıcı çalıştırılarak ısıtıcı ve damlatma hunisi açıldı ve 1 saat oda sıcaklığında karıştırılarak 24 saat bekletildi. Oluşan çözelti bir ekstraksiyon balonuna alındı. Organik faz ve sıvı faz ayrıldı. Organik fazdaki çözücü uzaklaştırıldı ve sonuçta 10.2 g (%65.4 verim) suda çözünmeyen organik çözücülerde çözünebilir çinko siklo hekzan monokarboksilat ayrıldı. Elde edilen kobalt siklo hekzan monokarboksilatın yapısını aydınlatmak için ESR, NMR ve IR analizleri yapıldı.

4.3. Siklo Hekzan Dikarboksilat Eldesi

4.3.1. Kadmiyum Siklo Hekzan Dikarboksilat Eldesi

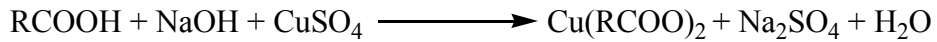
Üç boyunlu balonun bir tarafına termometre, diğer tarafına geri soğutucu ve üçüncü boyuna ise damlatma hunisi yerleştirildi. Balonun içerisine 1.72g (0.01 mol) siklo hekzan dikarboksilli asidin %10'luk kloroformdaki çözeltisi ve damlatma hunisine 0.4g (0.01 mol) NaOH'ın %10'luk sulu çözeltisi konuldu. Manyetik karıştırıcı çalıştırılarak sıcaklık 40-45°C'ye getirildi ve damlatma hunisi açıldı 60 dakika NaOH damlatılarak karıştırıldı. Ortamın pH değeri kontrol edilerek 7-8 arasına getirildi. Daha sonra bu karışıma 3.44 g (0.01 mol) $\text{CdBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 'in %10'luk sulu çözeltisi katıldı. Manyetik karıştırıcı çalıştırılarak ısıtıcı ve damlatma hunisi açıldı ve 1 saat oda sıcaklığında karıştırılarak 24 saat bekletildi. Oluşan çözelti bir ekstraksiyon balonuna alındı. Organik faz ve sıvı faz ayrıldı. Organik fazdaki çözücü uzaklaştırıldı ve sonuçta 1.71 g (%75.8 verim) suda çözünmeyip organik çözücülerde çözünebilen kadmiyum siklo hekzan dikarboksilat ayrıldı. Elde edilen kadmiyum siklo hekzan dikarboksilatın yapısını aydınlatmak için ESR, NMR ve IR analizleri yapıldı.

5.SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR

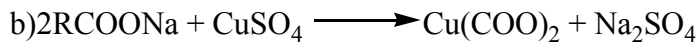
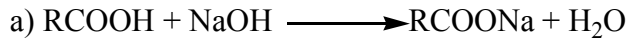
5.1. Abietat Eldesi

5.1.1. Bakır Abietat Eldesi

Bakır abietat, bakır siklo hekzan monokarboksilat ve bakır siklo hekzan dikarboksilat deneyinde sentez reaksiyonunun aşağıdaki gibi yürüdüğü düşünülmektedir. Bu reaksiyonun gerçekleşebilmesi için ilk olarak abietik asit organik çözücünde çözüldü ve sodyum hidroksit ilave edilerek (pH 7'de reaksiyona sokularak) asitlerin sodyum tuzları oluşturuldu. Bakır abietat ise asitlerin sodyum tuzları oluşturulduktan sonra üzerine bakır sülfat eklenerek elde edildi. Bu reaksiyonlarda pH 7 olduğunda karboksil anyonu ve tuz katyonları su içinde tamamen dissosiyeye olurlar, ortam bazik olduğunda ise NaOH ile metal sülfatlar kendi aralarında reaksiyona girerek metal hidroksitleri oluştururlar ve verimi düşürürler.



Bu reaksiyon iki kademeli olarak gerçekleştirilmektedir.



Ortamdaki en optimal disasiasyon için gerekli olan pH değerinin bulunması amacıyla abietik asidin bakır karboksilatının ekstraksiyon yüzdelerinin ve paylaşma sabitlerinin pH ile ilgili değişimler hesaplandı ve grafikler çizildi. Bu değer ve grafikler Tablo 5.1, Şekil 5.1 ve Şekil 5.2'de gösterilmiştir.

Bakır abietat elde ederken uygun pH saptanması verimi açısından önemlidir. Bunun için pH'ın su ve organik fazlardaki paylaşma sabitlerine (α) ve ekstraksiyon yüzdelere (%E) etkisi saptandı. Optimal pH değerinde yapılan deneylerde en yüksek verimle ürün elde edilir. Grafikte de görüldüğü gibi özellikle pH 7.5-8.5 aralığında pH değerinde en fazla ayrışma meydana gelmiştir.

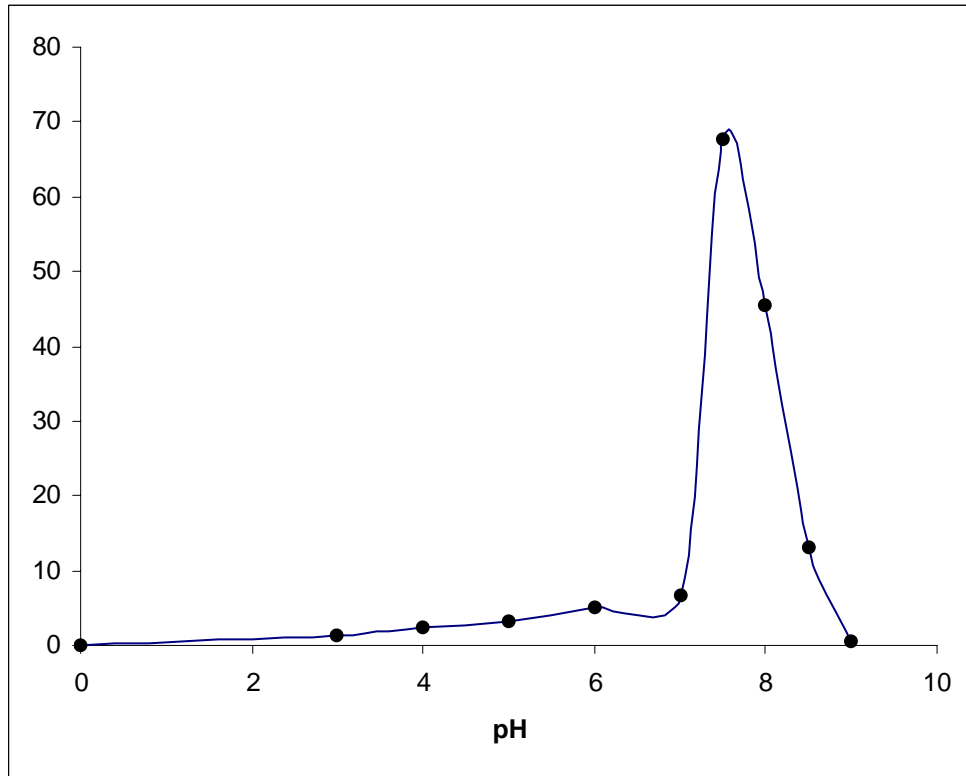
Yapılan bu deneylerin sonucunda pH'ın 7.5'da su fazındaki Cu^{2+} iyonlarının çoğunun organik faza geçtiği saptandı. Bu pH'daki ekstraksiyon yüzdesi %98.5 oldu. pH 7.5'dan sonra su fazından organik faza geçiş dolayısıyla ekstraksiyon yüzdesi azaldı. pH~7.5 olduğu zaman sodyum abietat, karboksil anyonlarına ve sodyum iyonlarına tamamen dissosiyeye olurlar. Ortam bazik olduğunda ise NaOH ile CuSO_4 kendi aralarında reaksiyona girip $\text{Cu}(\text{OH})_2$ oluşturarak verimi düşürürler.

Bakır abietat elde edilirken uygun pH saptanması reaksiyon verimi açısından önemlidir. Bunun için pH'ın su ve organik fazlardaki paylaşma sabitlerine (α) ve ekstraksiyon yüzdelere (%E) etkisi saptandı. Optimal pH değerinde yapılan deneylerde en yüksek verimle ürün elde edilir. Tablo 5.1'de görüldüğü gibi özellikle 7.5-8.5 pH değeri sınırında en fazla ayrışma meydana gelmiştir.

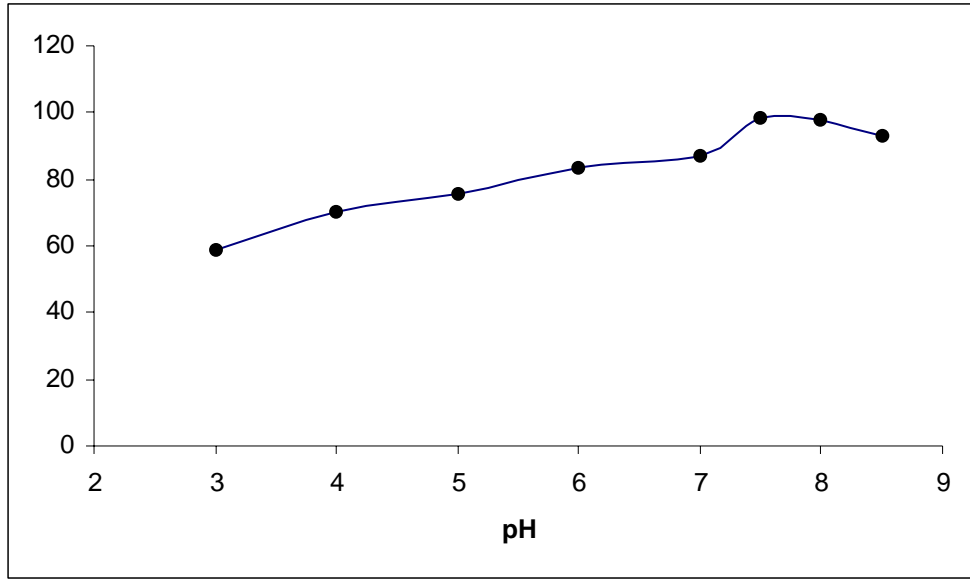
Ekstraksiyon deney sonuçları Tablo 5.1 de, bu sonuçlara ait bakır abietatın paylaşma sabitlerinin ve ekstraksiyon yüzdelere pH ile ilgili değişimlerini veren grafikler ise Şekil 5.1 ve Şekil 5.2 'de gösterilmektedir.

0.1N NaOH hacmi (mL)	Abietik asidin hacmi (mL)	1mg/mL Cu ²⁺ olan CuSO ₄ hacmi (mL)	pH	Ekstraksiyon sonunda Cu ²⁺ Miktarı		α	%E
				Su faz (mg/mL)	Org.faz (mg/mL)		
5	10	10	3	0.144	0.206	1.43	58.8
5	10	10	4	0.288	0.686	2.38	70.4
5	10	10	5	0.230	0.719	3.13	75.8
5	10	10	6	0.170	0.860	5.06	83.5
5	10	10	7	0.120	0.806	6.72	87.0
5	10	10	7.5	0.013	0.880	67.69	98.5
5	10	10	8	0.019	0.862	45.37	97.8
5	10	10	8.5	0.063	0.830	13.17	92.9
5	10	10	9	0.725	0.320	0.441	30.6

Tablo 5.1. Cu²⁺'nin sulu çözeltiden ekstraksiyonu

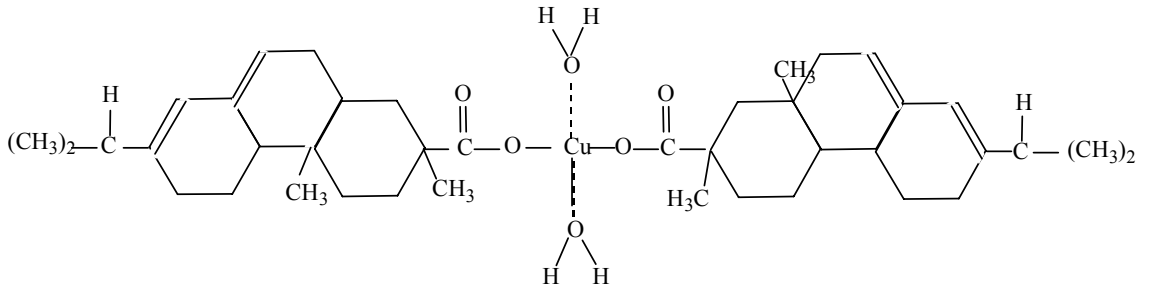


Şekil 5.1. Bakır Abietatın paylaşma sabitlerinin pH ile değişimi



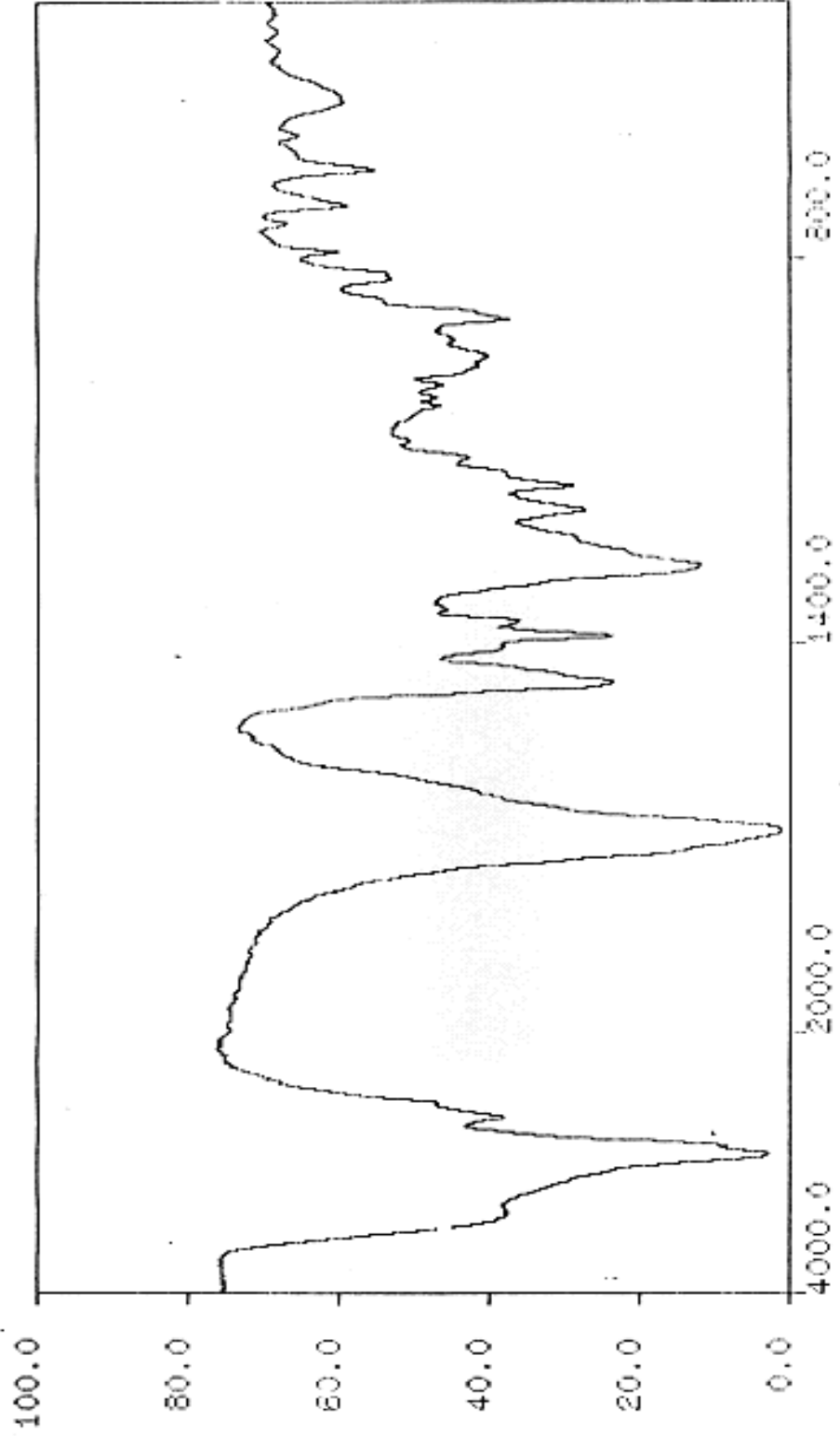
Şekil 5.2. Bakır Abietatın ekstraksiyon yüzdelерinin pH ile değışimi

Bu reaksiyon üzere gerçekteştirilen sentez sonucunda elde edilen bakır abietat bileşinin yapısı aşağıdaki şekildedir.



Şekil 5.3. Bakır abietatın yapısı

Bakır abietat bileşinin IR spektrumuna (Şekil 5.4) bakıldığında 1740cm^{-1} de karbonil piki gözlenmiştir. 1605cm^{-1} ve 3075cm^{-1} de konjuge alken, 1380 ve 1362cm^{-1} de izopropil grubu tespit edilmiştir. 1420 ve 1550cm^{-1} de karboksilli asit tuzu piki gözlenirken, 2985cm^{-1} de ise yapıdaki alifatik grupların ($-\text{CH}$, $-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$) pikleri gözlenmiştir.



Şekil 5.4. Bakır Abietat Bileşiğinin IR Sonuçları

Bakır abietat Bileşiğinin NMR sonucu Şekil 5.5'den görülmektedir. Buna göre

5.8ppm H_a (singlet)

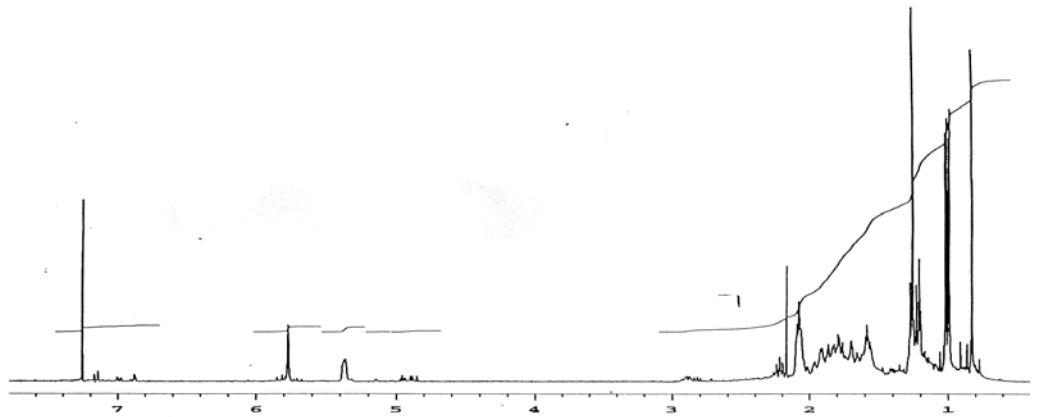
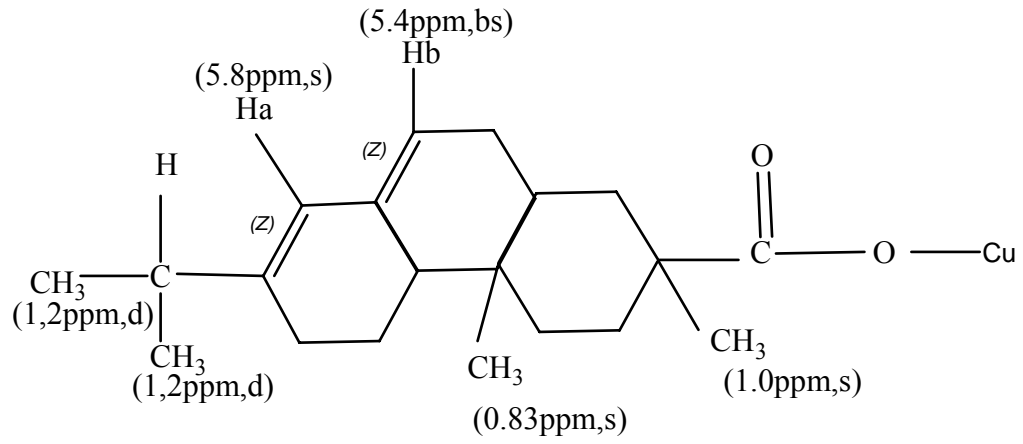
5.4ppm H_b (broaden singlet)

0.83ppm -CH₃ (singlet)

1.2 ppm -CH(CH₃) (dublet, J: 6Hz)

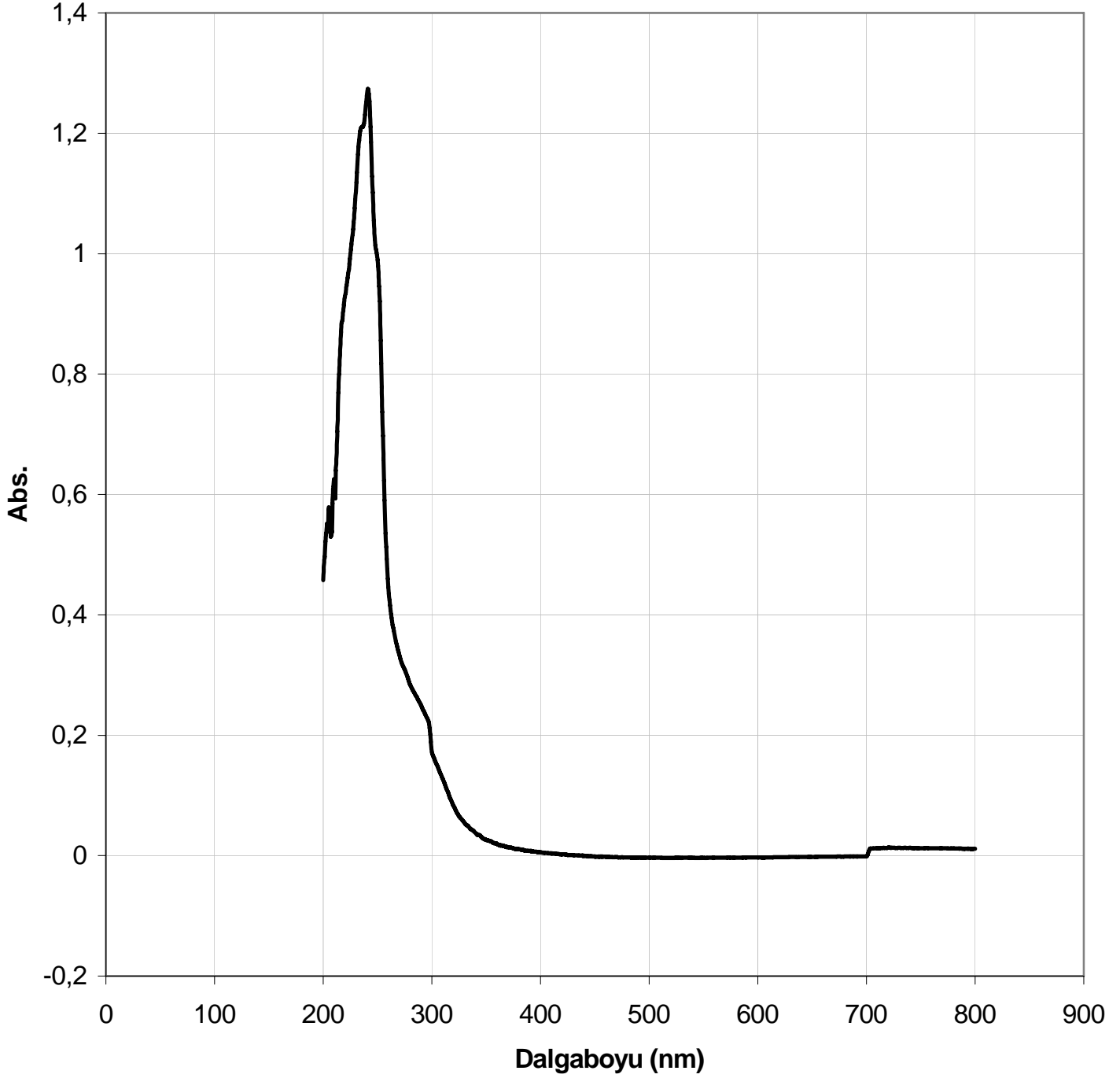
1.0 ppm -CH₃ (singlet)

1.0-2.1 ppm alifatik -CH₁, -CH₂ (multiplet) (Erdil, 1998)



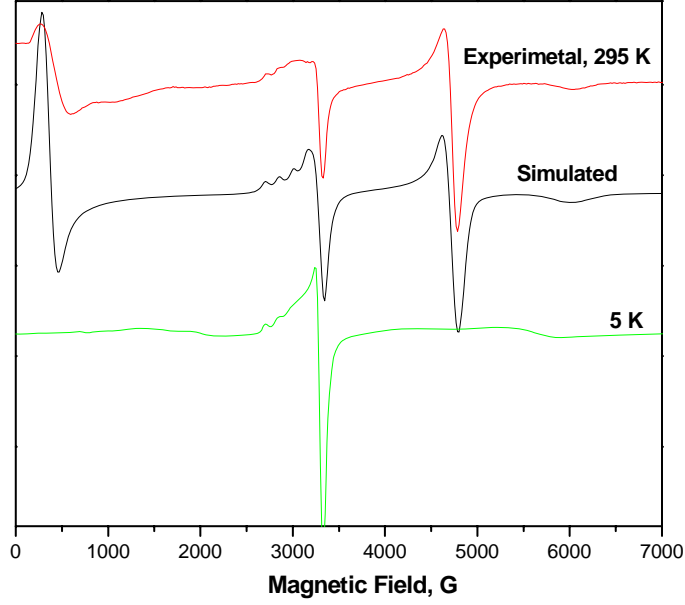
Şekil 5.5. Bakır Abietat Bileşiğinin NMR Sonuçları

Bakır abietat bileşiminin yapılan UV sonucu da Şekil 5.6'dan görülmektedir



Şekil 5.6. Bakır Abietat Bileşiminin UV Sonucu

Bakır abietat bileşiğinin ESR sonuçları ve açıklaması aşağıda gösterildiği gibidir.



Şekil 5.7. Oda Sıcaklığında ve 5K'de Cu Abietat Bileşiğinin X-band ESR Spektrumu

Bu çalışmalarda ESR deneyleri Bruker X band EMX-Model Elektron Spin Rezorans Spektrometresi kullanılarak toz haline getirilmiş Cu abietat bileşiğinde gerçekleştirildi. Bu spektrometrenin parametreleri aşağıdaki şekilde ayarlanmıştır: mikrodalga frekansı: 9.78 GHz, mikrodalga gücü: 20 mW, modülasyon genişliği: 10 Gauss ve modülasyon frekansı: 100 Hz. ESR parametreleri (tensor g ve aşırı ince yarı tensor A) aşağıda açıklanan uygun bir model kullanılarak deneysel verilerin analizi bilgisayar yardımı ile belirlenmiştir.

Şekil 5.7'de 295 ve 5 K'de kaydedilmiş deneysel spektrumu gösterir. Bu şekilden görüldüğü gibi, oda sıcaklığında alınan spektrum 3 kuvvetli pik ve 600 mT'de geniş ve zayıf piklerden meydana gelir. Gerçekten 325 mT'de görülen pik çözülmemiş küçük pikleri içerir. Bununla birlikte ESR spektrumun özellikleri düşük sıcaklıkta 325 mT civarındaki alandaki absorpsiyonlar 4'den 1 gruba ESR geçişlerinin sayısını

azaldığı için tamamen değişir. İlave olarak 150 ve 560 mT'deki geniş pikler 5K'daki boşluk pikleridir.

Çiftleşmemiş Cu^{2+} iyonları ($S=1/2$, $I=3/2$) normal olarak single kristal örneği ile ilgili olarak dış magnetik alanın yön özelliği için 4 hiperfine yapısı piklerine yarılmış olan bir tane elektronik geçiş ($m_s = +1/2 \leftrightarrow -1/2$ durumları arasında) beklenir. Eğer örnek anizotropik ise, o zaman dış alan yönleri gibi rezorans alan değişimleri kristal yapılarla ilgili olarak değişir (Soibinet, Dechamps, 2004). Bu yüzden kristal örneğin gücü deneysel alan ile ilgili olarak açısal olarak dağılmış her bir kristalitten gelen spektrumun süper durumları gözlenir. Böylece spektrum sonucu multi-komponent yapı için verilebilir.

Değişme miktarları anizotropi parametreleri ile sınırlandırılacaktır. Bu durumda temel piklerin yarılmaları beklenmedik şekilde anizotropik g-faktör ile ilgili olmayarak çok yüksek görülür. Böylece oda sıcaklığında ilave etkilerde görülebilir.

Oda sıcaklığında deneysel spektrum binüklear bakır bileşiğinin triplete bağlanmış olabilir. Binüklear bakır kompleksler için çok benzer ESR spektrumu literatürde bulunabilir (Mehrotra ve Bohra, 1983), (Smith ve Pilbrow, 1974), (Melnik, 1981), (Catterick ve Thornton, 1977). 325 mT'deki rezorans çizgisi benzer sistemlerde bulunabilen mononüklear kirliliklerden meydana çıktığı gösterildi (Haris ve Sobhanadri, 1985), (Sapina, vd, 1994).

Oda sıcaklığındaki spektrum Zeeman ve hyperfine etkileşimlerine ilave olarak ince yapı terimi kullanılarak analiz edildi. Böylece Cu(II)-Cu (II) çiftleşmesini tanımlayan Hamiltonian aşağıda gösterildiği gibi yazılabilir (Bertini ve Russell, 1979).

$$H = \beta_e (g_{xx} H_x S_x + g_{yy} H_y S_y + g_{zz} H_z S_z) + (A_{zz} I_z S_z + A_{yy} I_y S_y + A_{xx} I_x S_x) + D \left\{ S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right\}$$

Burada ilk parantez Zeeman Hamiltonian, ikinci parantez elektronik spin S ve nükleer spin I arasındaki hyperfine etkileşimi ve üçüncü parantez Hamiltonian simetrik

sıfır alan yarılmasıdır. Buradaki D sıfır alan yarılması parametresidir. Kalan semboller alışılalmış anlamları ile kullanılırlar.

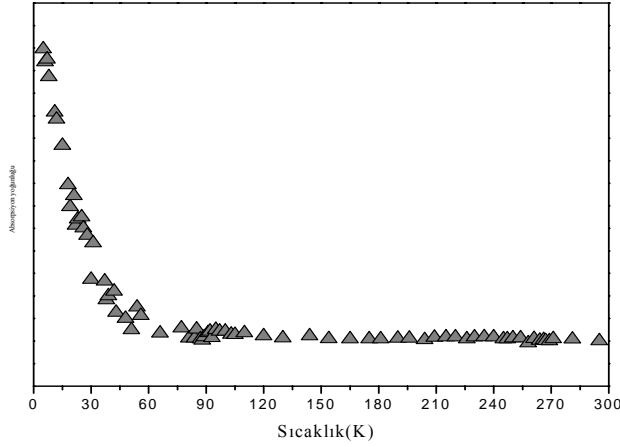
Spektrumun mononükleer kısmında gözlenilen ESR parametreleri $g_{\perp}=2.35$, $g_{\parallel}=2.065$ ($g_{xx}=g_{yy}$) ve $A_{\perp}=150$, $A_{\parallel}=17$ Gauss ($A_{xx}=A_{yy}$) olarak spektrumun temsili ile belirtildi. Temsil edilen spektrum deneysel olarak aynı şekilde verildi (Bkz. Şekil 1). Burada g tensor prensip değerleri bu şekilde Cu²⁺ bileşiklerini önceki çalışmaları ile karşılaştırılabilir (Golcuk vd, 2004), (Yerli vd, 2003), (Bouhsina, 2004), (Humar, 2004).

Spektrum bilgisayar analizlerinden çiftlenmiş Cu (II)-Cu(II) çiftlerinin değış tokuşu için parametreleri $g_{\perp}=2.65$, $g_{\parallel}=2.07$ ve $D=0.427$ cm⁻¹ elde edilir. Değişen çiftleşme parametreleri oda sıcaklığı kadar yüksek sıcaklıkta bile ESR spektrum veren ve bir triplet (S=1) yapmak için 2 elektron çiftleşecek kadar büyük olması gerekir. Singlet-triplet enerji boşluğu $r=2.5$ Angstrom farzedilerek yaklaşık 310 cm⁻¹ olarak aşağıdaki ifadeden hesaplanır.

$$D = \frac{-J}{8} \left[\frac{1}{4} (g_{\parallel} - 2)^2 - (g_{\perp} - 2)^2 \right] - \left[g_{\parallel}^2 + \frac{g_{\perp}^2}{2} \right] \frac{\beta^2}{r^3}$$

Şekil 5.7'de gösterilen düşük sıcaklık deneysel spektrumunda sadece mononükleer Cu²⁺ geçişleri gözlenebilir. Düşük sıcaklıkta temel durum singlettir (Chikate, 2005).

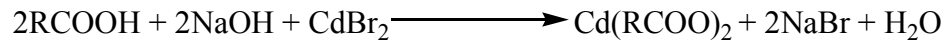
Farklı sıcaklıktaki spektrum absorpsiyon şiddeti Şekil 5.8'de gösterilmiştir.



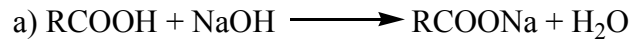
Şekil . 5.8. Toz Cu abietat örneğinin absorpsiyon yoğunluğu

5.1.2. Kadmiyum Abietat Eldesi

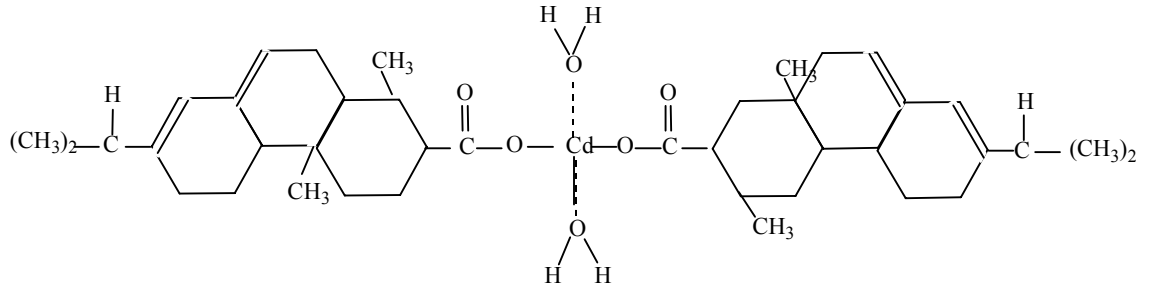
Kadmiyum abietat, kadmiyum siklo hekzan monokarboksilat ve kadmiyum siklo hekzan dikarboksilat deneyinde sentez reaksiyonunun aşağıdaki gibi yürüdüğü düşünülmektedir.



Bu reaksiyon iki kademeli olarak gerçekleştirilmektedir.

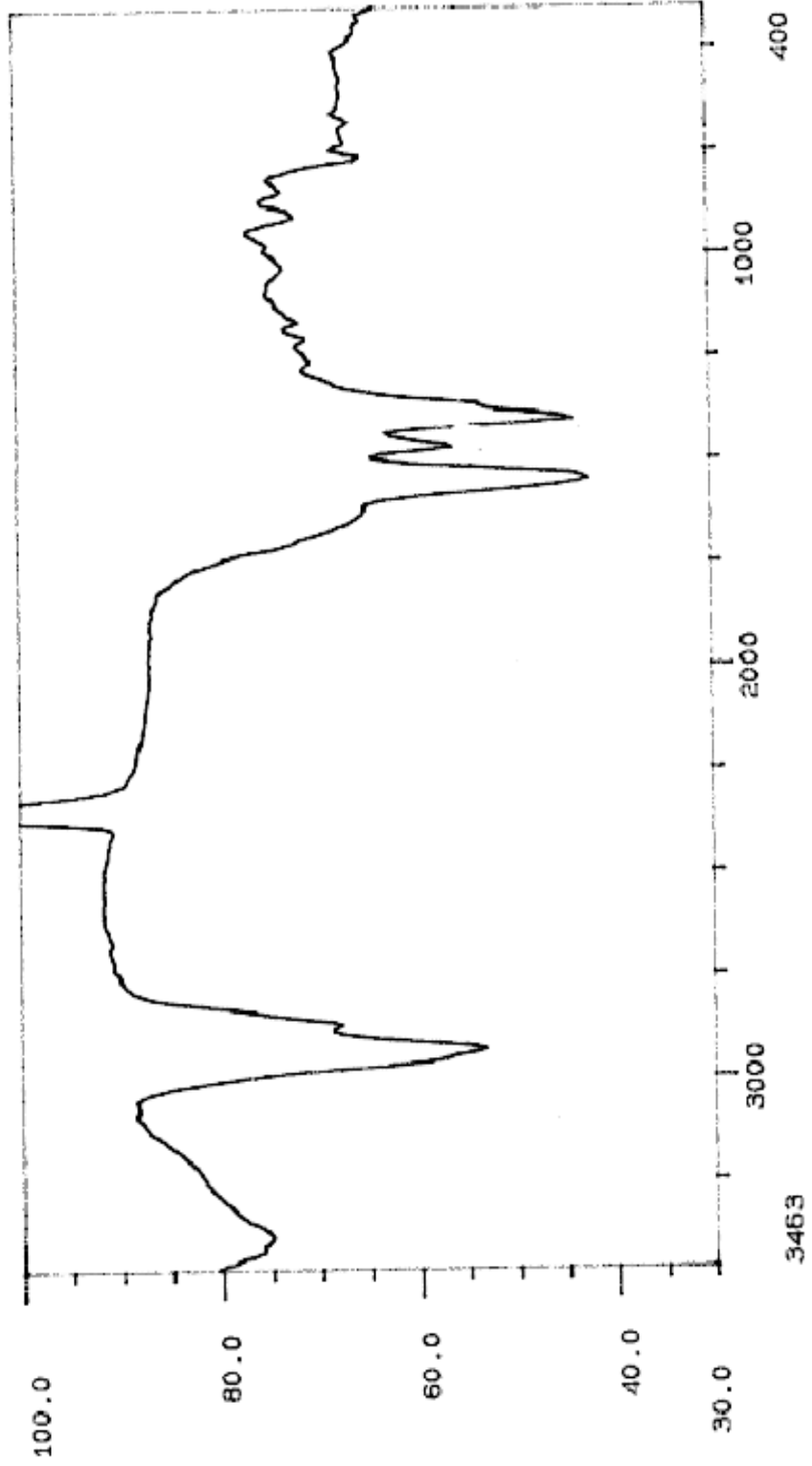


Bu reaksiyon üzere gerçekleştirilen sentez sonucunda elde edilen kadmiyum abietat bileşiğinin yapısı aşağıdaki şekildedir.



Şekil . 5.9. Kadmiyum abietatın yapısı

Kadmiyum abietat bileşiğinin IR spektrumuna (Şekil 5.10) bakıldığında 1399 ve 1551cm^{-1} de karboksilli asit tuzunu (COO) ait pik gözlenmiştir (Mori and Takamizawa, 2000). 2876 ve 2941cm^{-1} de görülen pikler ise alifatik alkan ($-\text{CH}$, $-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$) bağlarının varlığını göstermektedir



Şekil 5.10. Kadmiyum Abietat Bileşiğinin IR Sonuçları

Kadmiyum Abietat Bileşiminin NMR sonucu Şekil 5.11'den görülmektedir. Buna göre

5.75ppm H_a (singlet)

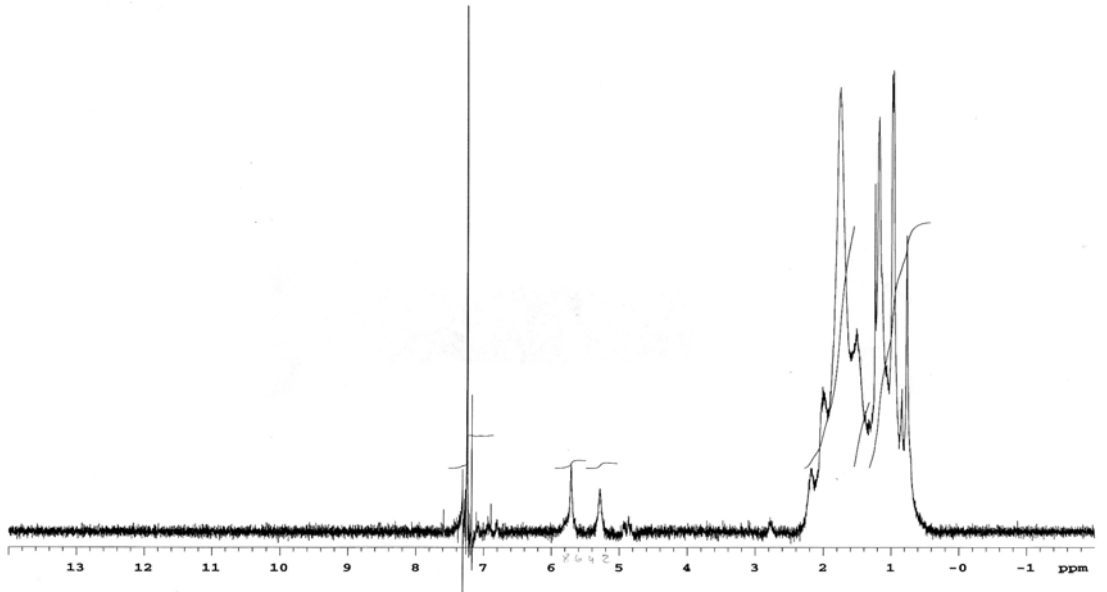
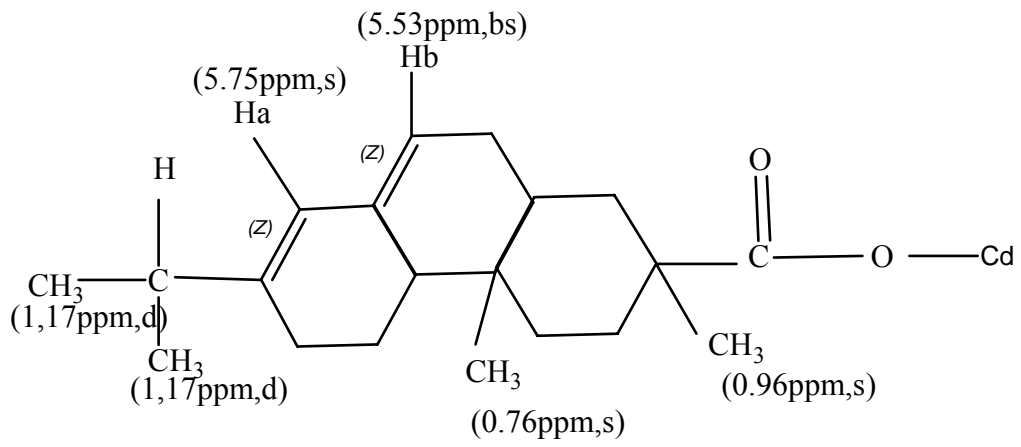
5.53ppm H_b (broaden singlet,)

0.96 ppm -CH₃ (singlet) (Erdil, 1998).

0.76ppm -CH₃ (singlet)

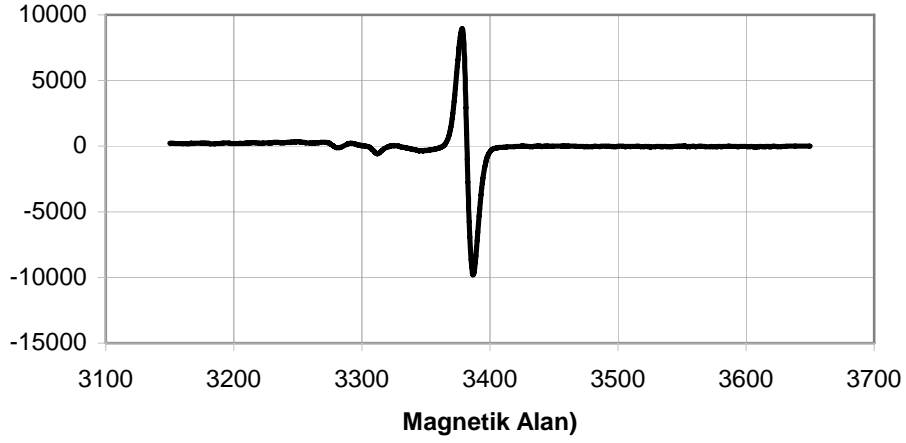
1.17 ppm -CH(CH₃) (dublet, J:6.5Hz)

0.98-2.18 ppm alifatik -CH, -CH₂ (multiplet)



Şekil 5.11. Kadmiyum Abietat Bileşiminin NMR Sonuçları

Kadmiyum Abietat Bileşiğinin ESR analiz sonucuda aşağıda (Şekil 5.12) gösterilmektedir.

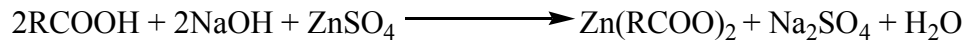


Şekil 5.12. Kadmiyum Abietat Bileşiğinin ESR analiz sonuçları

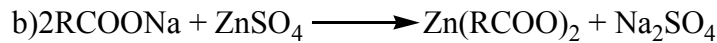
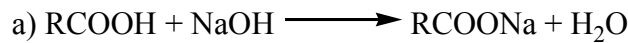
Bu ESR analiz sonucuna göre elde edilen bileşikte serbest radikaller olduğu gözlenmektedir.

5.1.3. Çinko Abietat Eldesi

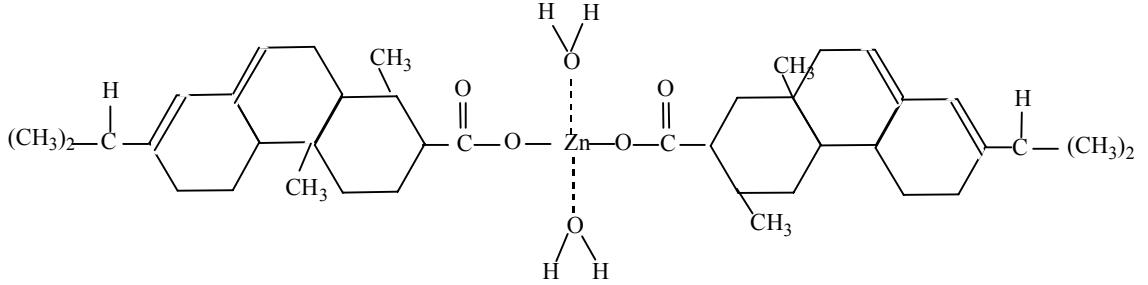
Çinko Abietat, çinko siklo hekzan monokarboksilat ve çinko siklo hekzan dikarboksilat deneyinde sentez reaksiyonunun aşağıdaki gibi yürüdüğü düşünülmektedir.



Bu reaksiyon iki kademeli olarak gerçekleştirilmektedir.

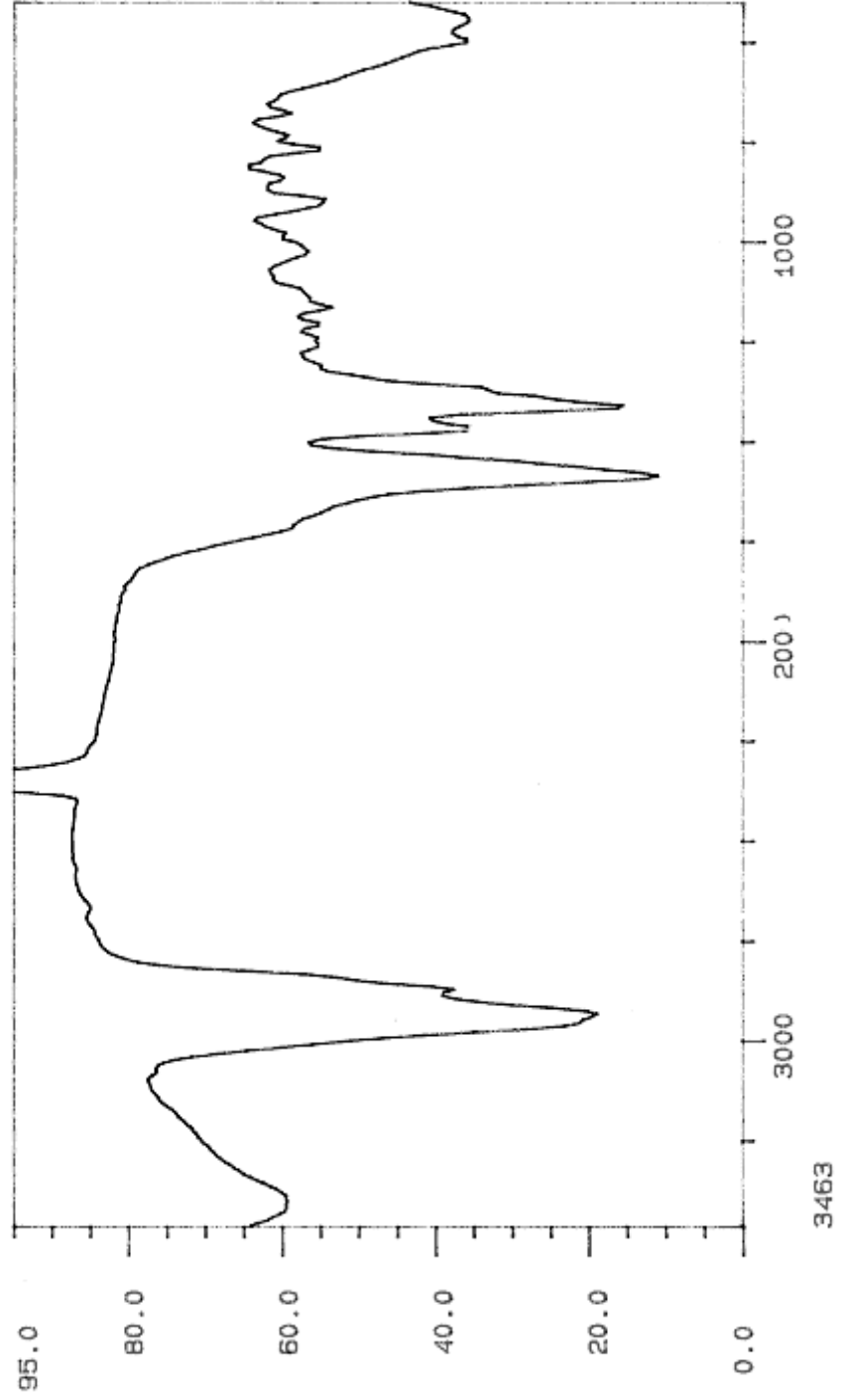


Bu reaksiyon sonucunda elde edilen çinko Abietat bileşiğinin yapısı aşağıdaki şekildedir.



Şekil . 5.13. Çinko abietatın yapısı

Çinko Abietat bileşiğinin Şekil 5.14 ile gösterilen IR spektrumuna bakıldığında 1399 ve 1573cm^{-1} de karboksilli asit tuzuna (COO) ait pik (Mori and Takamizawa, 2000) ve 2876 ve 2941cm^{-1} de ise alifatik alkan ($-\text{CH}$, $-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$) grubuna ait pikler gözlenmiştir.



Şekil 5.14. Çinko Abietat Bileşiğinin IR Sonuçları

Şekil 5.15’de Çinko abietat Bileşiğinin NMR sonucu görülmektedir. Buna göre

5.75 ppm H_a (singlet)

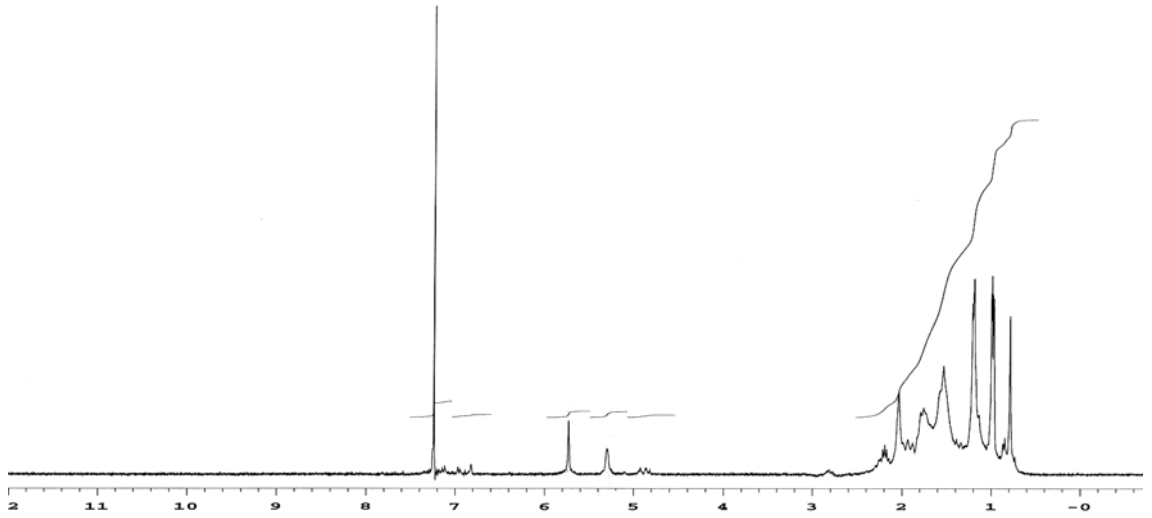
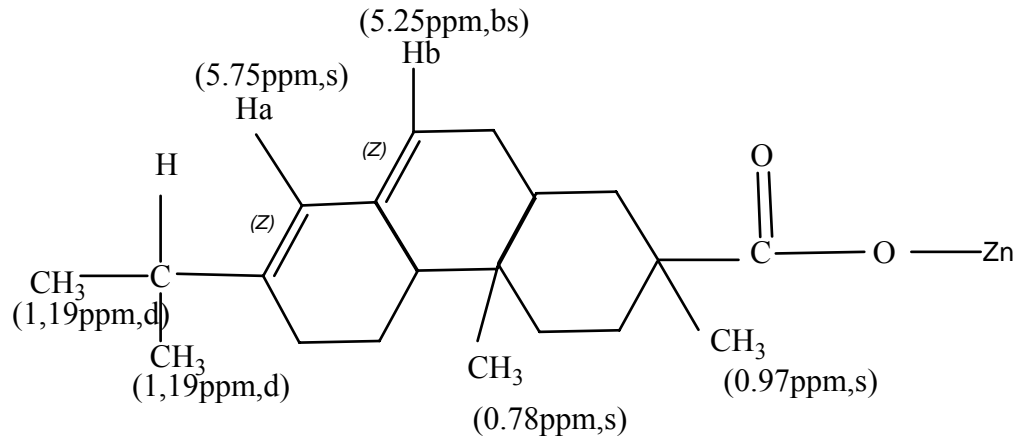
5.25 ppm H_b (broaden singlet)

0.97 ppm -CH₃ (singlet) (Erdil, 1998).

0.78ppm -CH₃ (singlet)

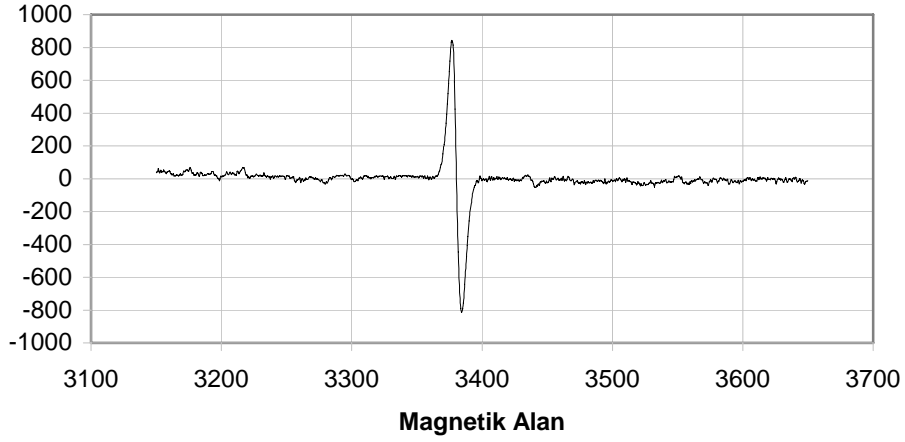
1.19 ppm CH(CH₃) (dublet, J:6.3Hz)

0.98-2.21 ppm alifatik -CH, -CH₂ (multiplet)



Şekil 5.15. ÇinkoAbietat Bileşiğinin NMR Sonuçları

Çinko abietat Bileşiğinin ESR analiz sonucuda aşağıda (Şekil 5.16) gösterilmektedir.



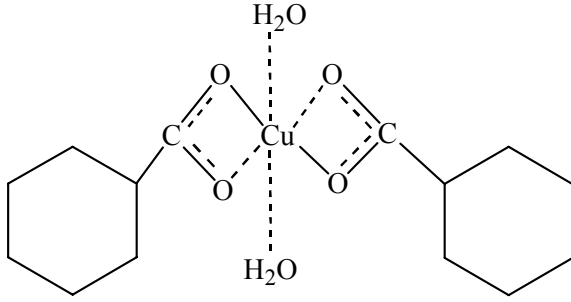
Şekil 5.16. Çinko Abietat Bileşiğinin ESR analiz sonuçları

Çinko abietat bileşiğinin ESR analiz sonucuna göre elde edilen bileşikte serbest radikaller bulunmaktadır.

5.2. Siklo Hekzan Monokarboksilat Eldesi

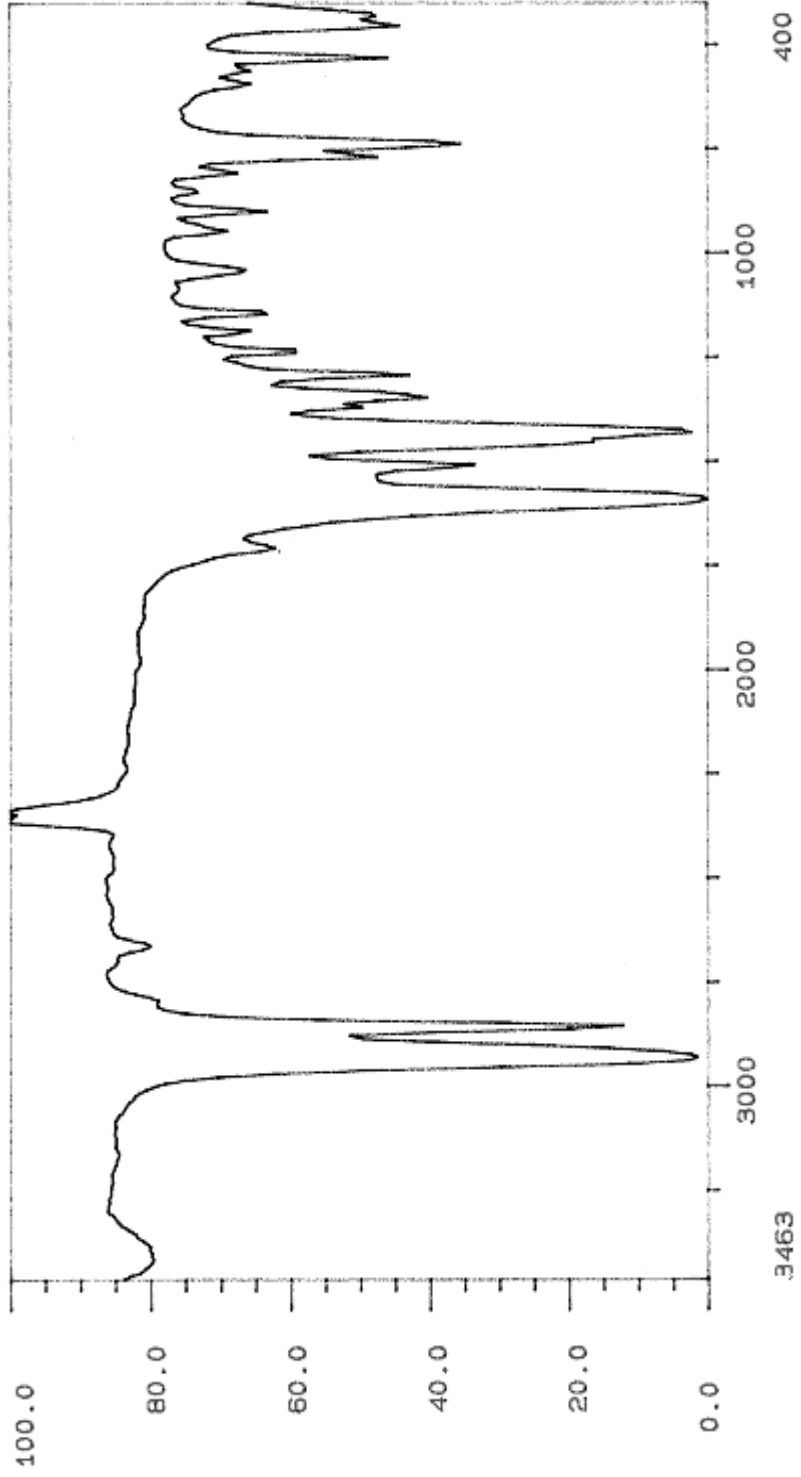
5.2.1. Bakır Siklo Hekzan Monokarboksilat Eldesi

Reaksiyon yürüyüşü aynı bakır Abietat eldesinde gösterildiği gibidir. Bu reaksiyon sonucunda elde edilecek olan bakır siklo hekzan monokarboksilatın yapısı aşağıda gösterildiği gibidir.



Şekil 5.17. Bakır siklo hekzan monokarboksilatın yapısı

Bakır siklo hekzan monokarboksilat bileşiğinin Şekil 5.18 ile gösterilen IR spektrumuna bakıldığında 1421 ve 1594 cm^{-1} de karboksil asit tuzu, 1725 cm^{-1} de karbonil piki ve 2941 , 2876 cm^{-1} de ise alifatik alkan ($-\text{CH}$, $-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$) grupları tespit edilmiştir.

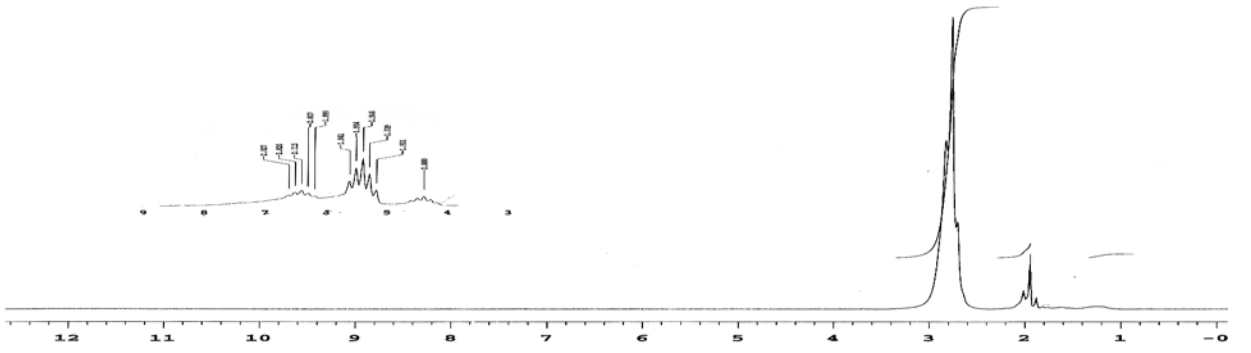
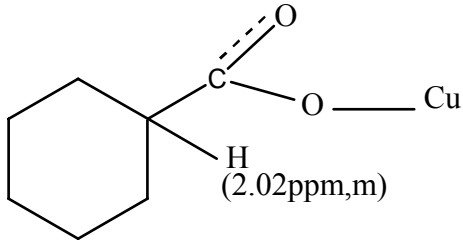


Şekil 5.18. Bakır Siklo Hekzan Monokarboksilat bileşiğinin IR sonucu

Şekil 5.19'da Bakır siklo hekzan monokarboksilat bileşiğinin NMR sonucu görülmektedir. Buna göre

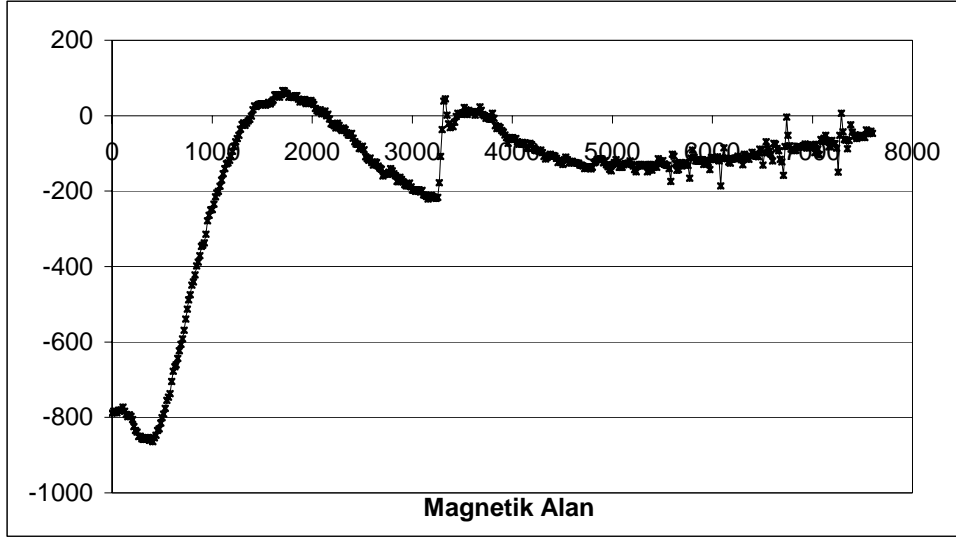
1.88-1.96 ppm siklohekzan halkasının metilen protonları (multiplet, m)

2.02 ppm siklohekzan halkasının metin protonu (multiplet, m)



Şekil 5.19 Bakır Siklo Hekzan Monokarboksilat Bileşiğinin NMR sonucu

Bakır siklo hekzan monokarboksilat bileşiminin ESR analiz sonucuda aşağıda (Şekil 5.20) gösterilmektedir.

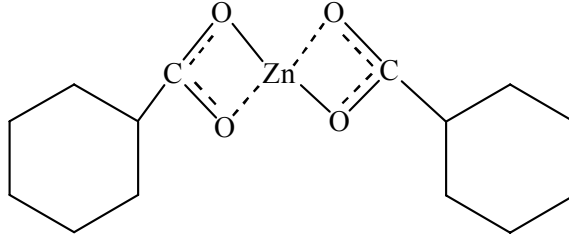


Şekil 5.20 Bakır Siklo Hekzan Monokarboksilat Bileşiminin ESR analiz sonuçları

Bakır siklo hekzan monokarboksilat bileşiminin ESR analiz sonucuna göre elde edilen bileşikte serbest radikaller bulunmaktadır.

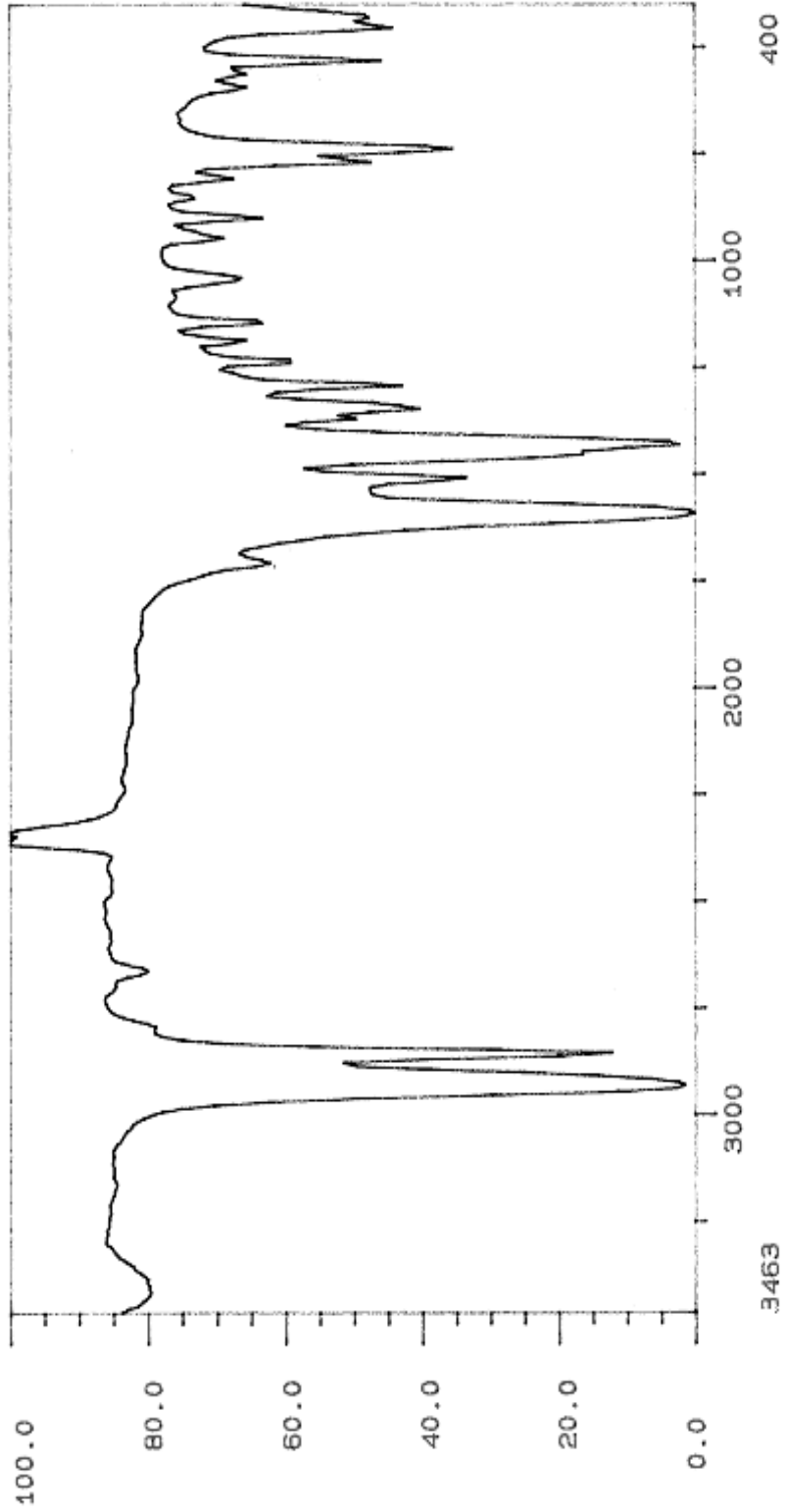
5.2.2. Çinko Siklo Hekzan Monokarboksilat Eldesi

Reaksiyon yürüyüşü, çinko Abietat eldesinde gösterildiği gibi önce monokarboksilli asidin sodyum hidroksit ile reaksiyona sokularak asidin sodyum tuzu, daha sonra çinkonun uygun tuzu ile reaksiyona sokularak çinko siklo hekzan monokarboksilat elde edilmesi şeklinde meydana gelir. Bu reaksiyon ile elde edilecek çinko siklo hekzan monokarboksilatın yapısı aşağıda gösterildiği gibidir.



Şekil 5.21. Çinko siklo hekzan monokarboksilatın yapısı

Çinko siklo hekzan monokarboksilat bileşiğinin Şekil 5.22 ile gösterilen IR spektrumuna bakıldığında 1434 ve 1549cm^{-1} deki pik karboksilli asit tuzunu gösterirken, 1710 cm^{-1} de ester karbonili, ve 2952 ve 2870 cm^{-1} de ise alifatik karbonlar ($-\text{CH}$, $-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$) gözlenmiştir.

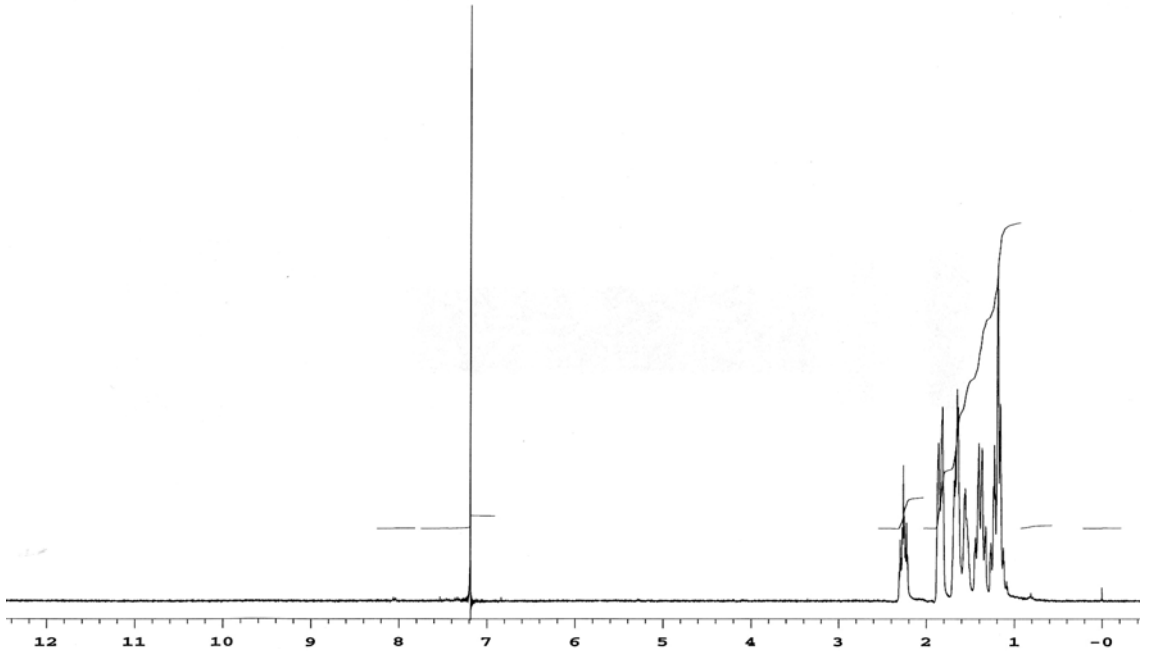
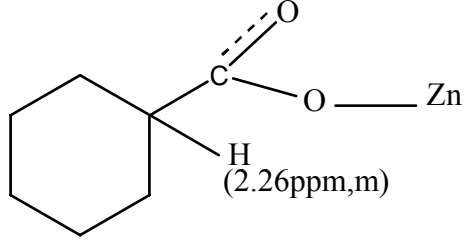


Şekil 5.22. Çinko Siklo Hekzan Monokarboksilat bileşiğinin IR sonucu

Şekil 5.23'de Çinko siklo hekzan monokarboksilat Bileşiğinin NMR sonucu görülmektedir. Buna göre

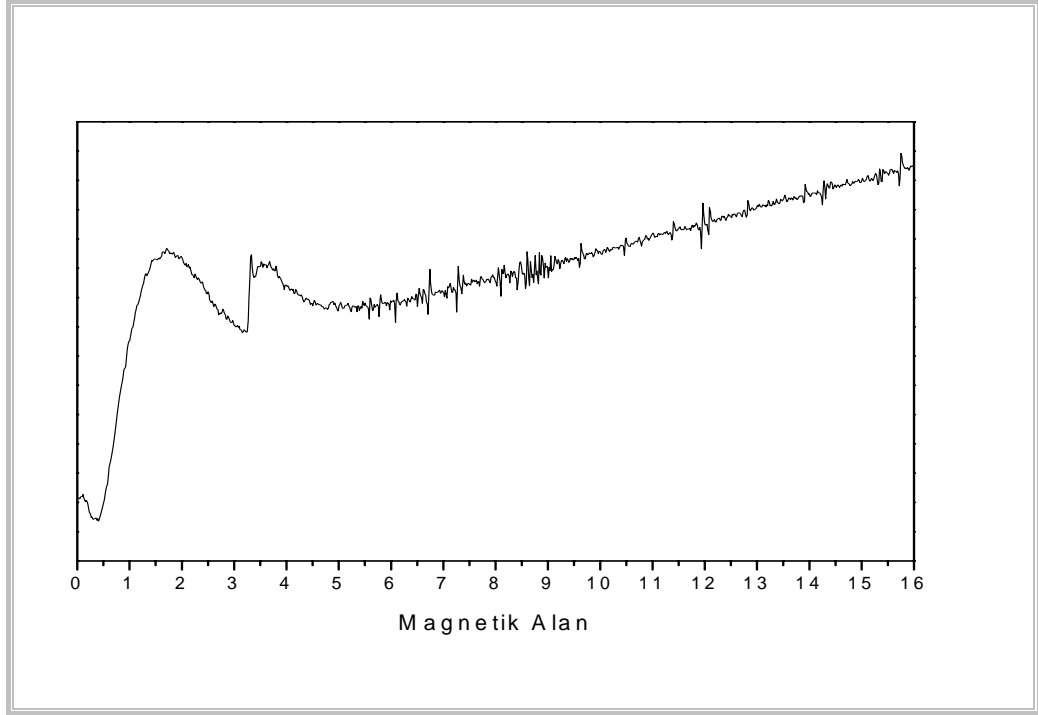
1.12-1.86 ppm arasında siklohekzan halkasına ait metilen protonları (multiplet, m)

2.26 ppm siklo hekzan halkasının protonu (multiplet, m)



Şekil 5.23. Çinko Siklo Hekzan Monokarboksilat Bileşiğinin NMR sonucu

Çinko siklo hekzan monokarboksilat bileşiğinin ESR analiz sonucuda aşağıda (Şekil 5.24) gösterilmektedir.

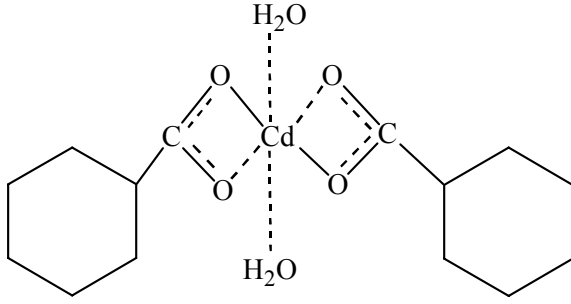


Şekil 5.24. Çinko Siklo Hekzan Monokarboksilat Bileşiğinin ESR analiz sonuçları

Çinko siklo hekzan monokarboksilat bileşiğinin ESR analiz sonucuna göre elde edilen bileşikte serbest radikaller bulunmaktadır.

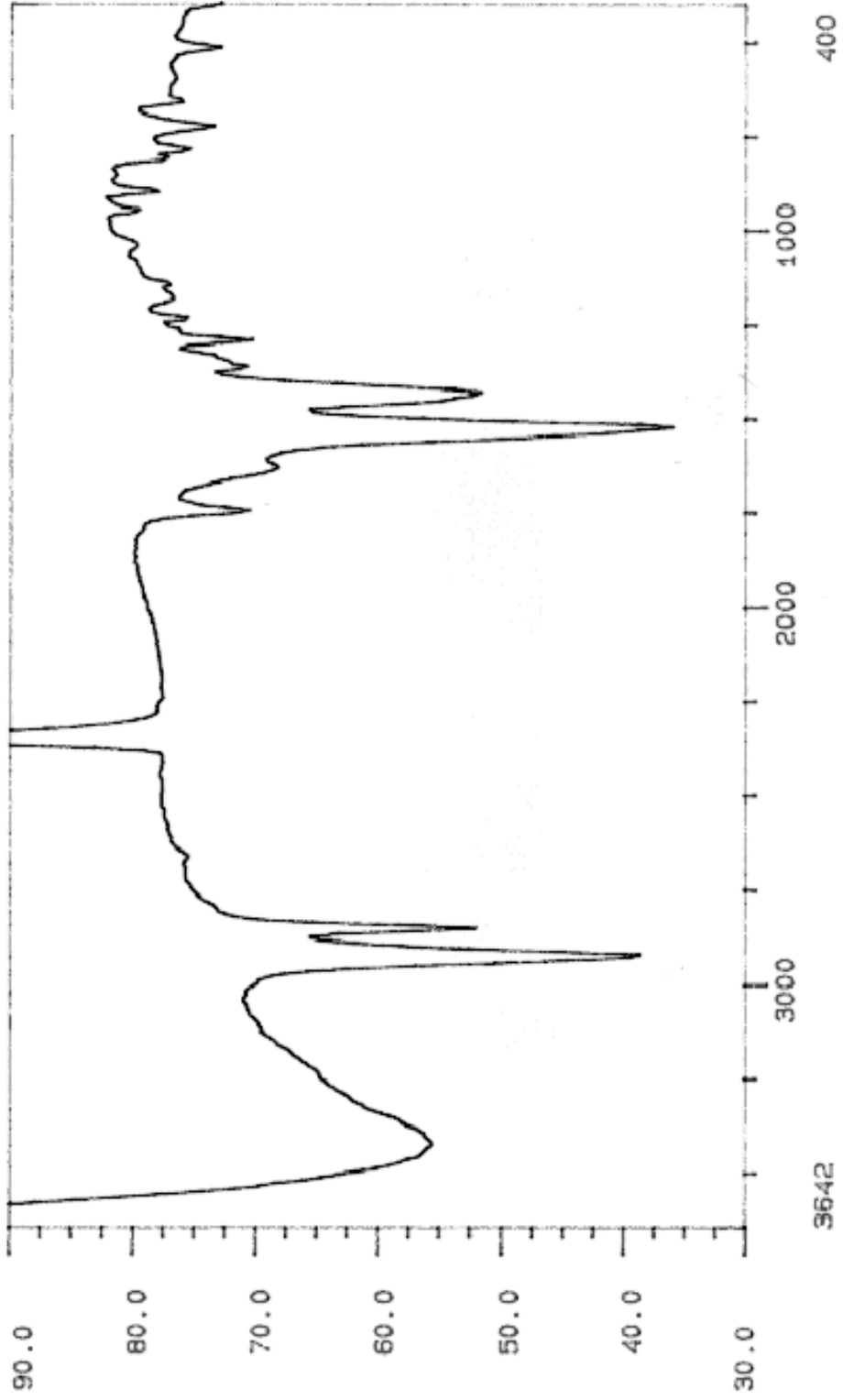
5.2.2. Kadmiyum Siklo Hekzan Monokarboksilat Eldesi

Reaksiyon yürüyüşü, kadmiyum Abietat eldesinde gösterildiği gibi önce monokarboksilli asidin sodyum hidroksit ile reaksiyona sokularak asidin sodyum tuzu, daha sonra kadmiyumun uygun tuzu ile reaksiyona sokularak kadmiyum siklo hekzan monokarboksilat elde edilmesi şeklinde meydana gelir. Bu reaksiyon ile elde edilecek kadmiyum siklo hekzan monokarboksilatın yapısı aşağıda gösterildiği gibidir.



Şekil 5.25. Kadmiyum siklo hekzan monokarboksilatın yapısı

Kadmiyum siklo hekzan monokarboksilat bileşiğinin Şekil 5.26 ile gösterilen IR spektrumuna bakıldığında 1434 ve 1549cm^{-1} deki pikler karboksilli asit tuzundan kaynaklanmıştır (Wasuke, 2000). Ayrıca 1756 cm^{-1} de karbonil karbonu, 2952 ve 2875 cm^{-1} de ise alifatik karbonlar ($-\text{CH}$, $-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$) gözlenmiştir.

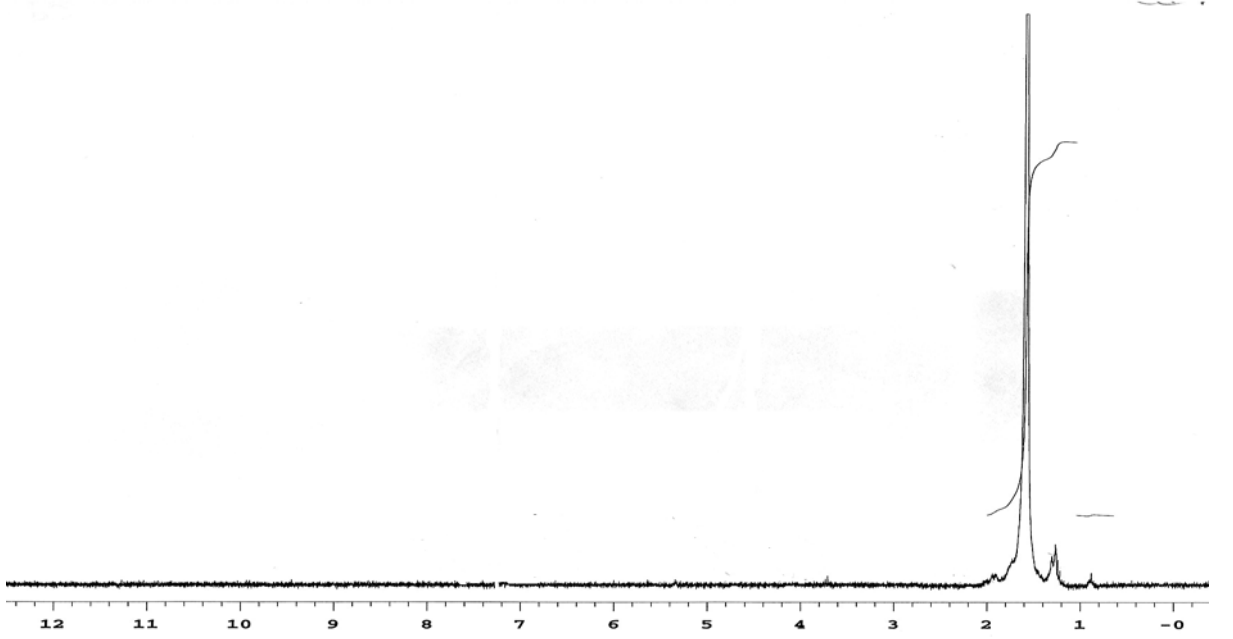
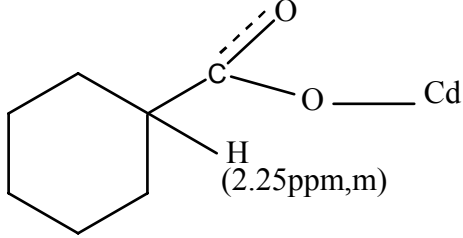


Şekil 5.26. Kadmiyum Siklo Hekzan Monokarboksilat bileşiğinin IR sonucu

Şekil 5.27'de Kadmiyum siklo hekzan monokarboksilat bileşiğinin NMR sonucu görülmektedir. Buna göre

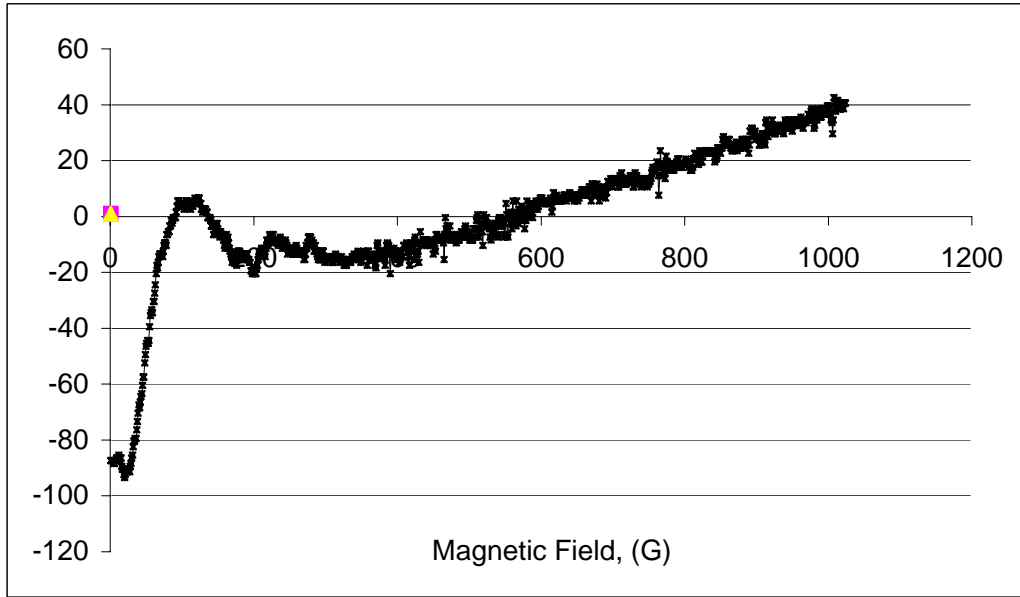
1.24-1.70 ppm arasında siklohekzan halkasındaki metilen protonları (multiplet, m)

2.25 ppm siklohekzan halkasındaki metin protonu (multiplet,m)



Şekil 5.27. Kadmiyum Siklo Hekzan Monokarboksilat Bileşiğinin NMR sonucu

Kadmiyum siklo hekzan monokarboksilat Bileşiminin ESR analiz sonucuda aşağıda (Şekil 5.28) gösterilmektedir.



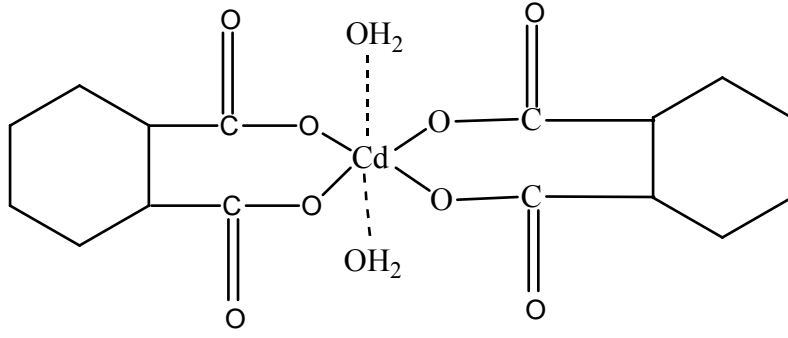
Şekil 5.28. Kadmiyum Siklo Hekzan Monokarboksilat Bileşiminin ESR analiz sonuçları

Kadmiyum Siklo Hekzan Monokarboksilat bileşiminin ESR analiz sonucuna göre elde edilen bileşikte serbest radikaller bulunmaktadır.

5.3. Siklo Hekzan Dikarboksilat Eldesi

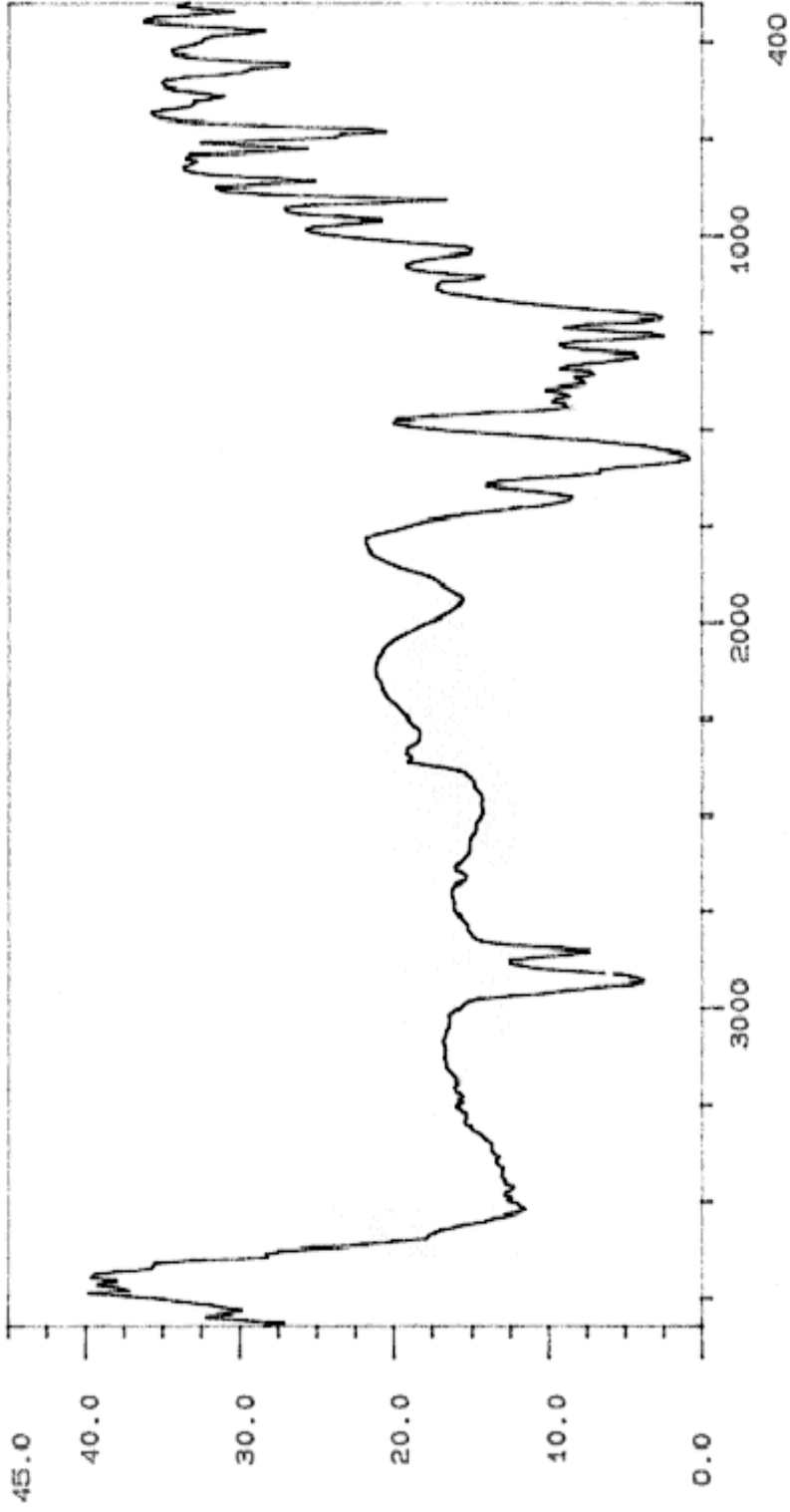
5.2.2. Kadmiyum Siklo Hekzan Dikarboksilat Eldesi

Reaksiyon yürüyüşü, kadmiyum Abietat eldesinde gösterildiği gibi önce dikarboksilli asidin sodyum hidroksit ile reaksiyona sokularak asidin sodyum tuzu, daha sonra kadmiyumun uygun tuzu ile reaksiyona sokularak kadmiyum siklo hekzan dikarboksilat elde edilmesi şeklinde meydana gelir. Bu reaksiyon ile elde edilecek kadmiyum siklo hekzan dikarboksilatın yapısı aşağıda gösterildiği gibidir.



Şekil 5.29. Kadmiyum siklo hekzan dikarboksilatın yapısı

Kadmiyum siklo hekzan dikarboksilat bileşiğinin Şekil 5.30 ile gösterilen IR spektrumuna bakıldığında 1430 ve 1574 cm^{-1} de karboksilli asit tuzu, 1681 cm^{-1} de karbonil karbonu ve 2947 cm^{-1} ile 2847 cm^{-1} de alifatik karbonlar ($-\text{CH}$, $-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$) tespit edilmiştir.

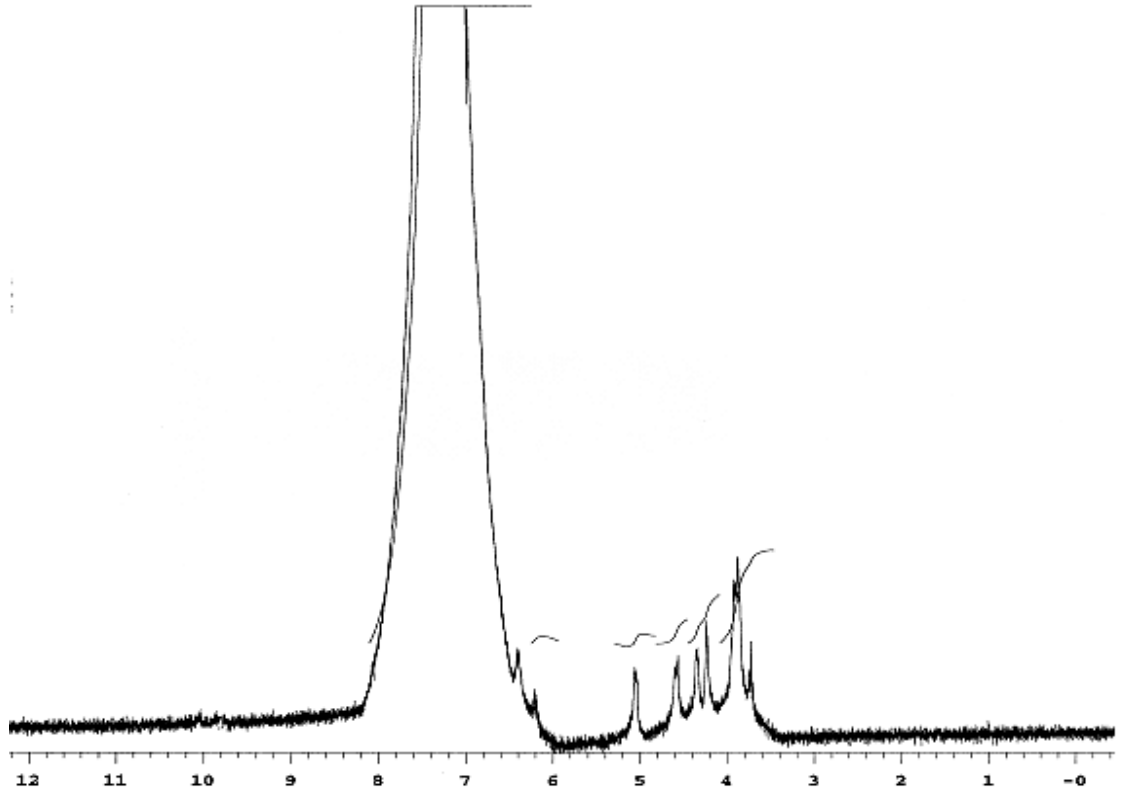
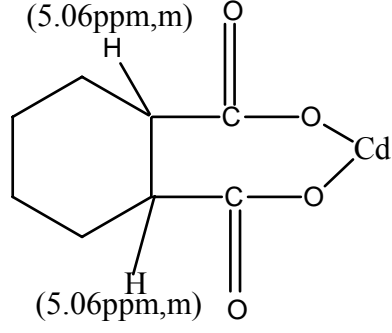


Şekil 5.30. Kadmiyum Siklo Hekzan Dikarboksilat bileşiğinin IR sonucu

Şekil 5.31'de Kadmiyum siklo hekzan dikarboksilat Bileşiğinin NMR sonucu görülmektedir. Buna göre

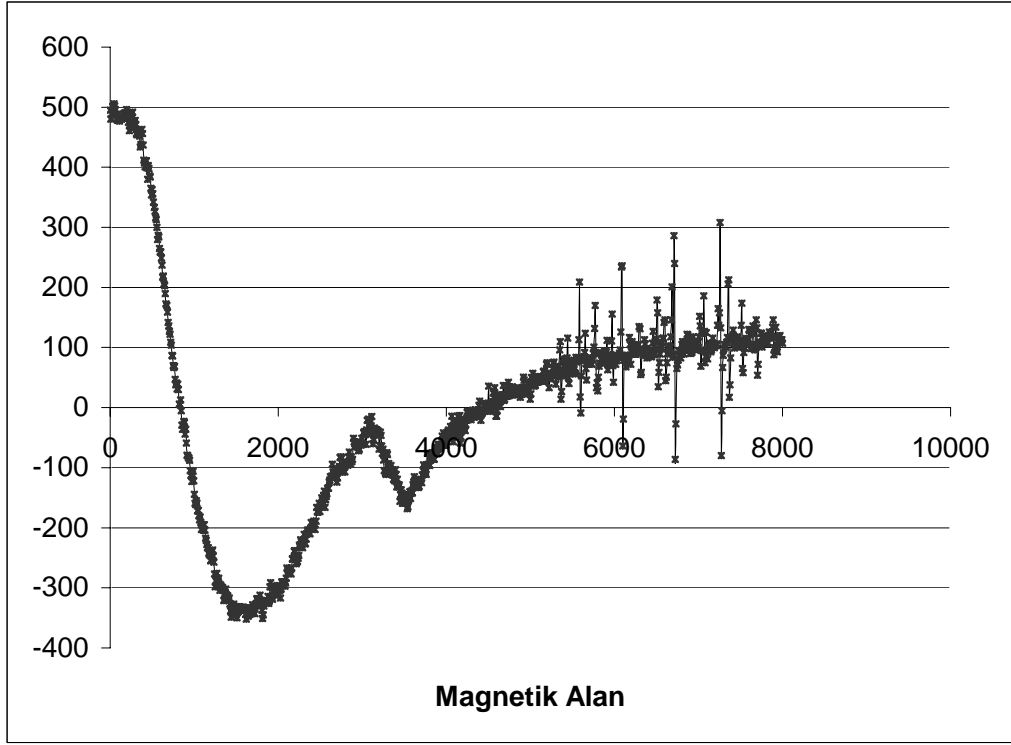
3.71-4.56 ppm arasında siklohekzan halkasındaki metilen protonları (multiplet, m)

5.06 ppm siklohekzan halkasındaki metin protonları (multiplet, m)



Şekil 5.31. Kadmiyum Siklo Hekzan Dikarboksilat Bileşiğinin NMR sonucu

Kadmiyum Siklo Hekzan Dikarboksilat Bileşiğinin ESR analiz sonucuda aşağıda (şekil 5.32) gösterilmektedir.



şekil 5.32. Kadmiyum Siklo Hekzan Dikarboksilat Bileşiğinin ESR analiz sonuçları

Kadmiyum Siklo Hekzan Dikarboksilat bileşiğinin ESR analiz sonucuna göre elde edilen bileşikte serbest radikaller bulunmaktadır.

Elde edilen bakır, çinko, kobalt, kadmiyum abietatlar, siklo hekzan mono karboksilatlar ve siklo hekzan dikarboksilatlar suda çözülmey, ancak organik çözücülerde (aseton, eter, kloroform, benzen, vb) iyi çözülmey. Bu özelliğinden faydalanarak su fazından organik faza geçişi yapılmıştır.

5.4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Literatürde gösterilen metal karboksilatlar hakkında yeterince geniş bilgi bulunmamaktadır. Bu bakımdan bu çalışmada, siklo hekzan monokarboksilik asid, siklohekzan dikarboksilik asid ve abietik asidin sodyum ve bazı ağır metaller (bakır, çinko, kobalt ve kadmiyum) ile verdiği koordinasyon bileşiklerinin sentezi yapılmış ve yapıları bazı spektroskopik metodlarla aydınlatılmaya çalışılmıştır.

İlk olarak sodyum naftenatların eldesi için siklo hekzan mono karboksilli asit, siklo hekzan dikarboksilli asit ve abietik asit organik çözücülerde çözündü ve sodyum hidroksit ilave edilerek sodyum naftenatlar elde edildi. Daha sonra sodyum naftenatlar ile ağır metallerin tuzları ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{CdBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \cdot \text{H}_2\text{O}$) reaksiyona sokularak uygun koordinasyon bileşikleri elde edilmiştir.

Gösterilen ağır metallerin (Cu, Zn, Cd, Co) karboksilatların elde edilmesi için, deneyler sırasında aşağıdaki metotlar kullanılmıştır:

1. İki basamaklı yerdeğiştirme reaksiyonu; Burada asitler ilk önce NaOH ile reaksiyona sokularak sodyum naftenat elde edilmiş, daha sonra elde edilen bu sodyum naftenat gösterilen metallerin tuzları ile reaksiyona sokulmuştur.
2. 1mg/mL ağır metal (Cu^{+2}) iyonu içeren tuzlarının ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) ile NaOH iştirakinde abietik asidin reaksiyonu. Burada elde edilen bakır abietatın paylaşma sabiti ve ekstraksiyon yüzdelerinin pH ile değişiminin tespiti incelenmiş ve pH = 6.5-7.5 arasında Cu^{+2} 'nin su fazından organik faza bu pH'tan sonra geçişi azalmıştır.

Bu durum naftenik asitlerde aynı olduğu tespit edildiğinden grafikler diğeri için gösterilmemiştir.

Bu metotla elde edilen karboksilatların ve abietatların yapıları ^1H NMR, IR, UV ve ESR spektrumları ile açıklanmıştır.

Gösterilen fiziksel metodlardan faydalanarak sentez edilmiş bakır, çinko, kadmiyum, kobalt karboksilatların yapıları daha ayrıntılı olarak incelenmiştir. İlk defa bu koordinasyon bileşiklerinin ESR özellikleri ve magnetik alanda davranışları incelenmiştir. ESR metodu ile magnetik alanda bu karboksilatların yapıları incelendiğinde, bu bileşiklerin yapılarında serbest radikallerin bulunduğu tespit edilmiştir. Bu veriler çekirdeğe bağlanan ligand ve grupların yapısı hakkında bize bilgi vermektedir.

Sonuç olarak sentez edilen ve özellikleri incelenen ağır metal karboksilatları hakkında elde edilen sonuçların Anorganik Kimya bilimine katkı sağlayacağı ve gelecek çalışmalarda da faydalı olacağı düşünülmektedir.

6. KAYNAKLAR

ABDULLAYEV A.M., 1967, “Nikel, Mangan ve Bakır naftenatların sentezi ve araştırılması”, 1.Doktora aday tezi., Bakü

ABDULLAYEV A.M., 1990, “Geçiş metal naftenatlarının sentezi, fizikokimyasal özellikleri ve uygulama alanları”, İlimler doktora tezi, Taşkent

ALEKPEROV R.A., HEYBATOVA S.S., 1964, “Galyum ve alimünyumun ekstraksiyonla ayrılması”, 6, 123

ALEKSANDROV V.N., 1980, “1-2 siklogeksandiasedik asitin sıvı fazda transdekalinle oksidasyonundan monodekalin eterinin eldesi reaksiyonunun tetkiki ve incelenmesi. Doktora aday aissertasyonu, Bakü, 13

ALİYEVA Z.M., 1961, “Kuşuluktta petrol boy maddesinin (PBM) kullanılması” Veterinariya. İzd. XXXVIII, 10, 71

AHUNDOV A.A., 1970, “Naftenik asitlerin petrol naften konsantratının oksidasyonundan elde edilmesi”, Aurb Kim Dergisi., 4, 107

AHUNDOV A.A., ZEYNELOV B.K., 1972, “Naften konsantratından naftenik asitlerin elde edilmesinin optimal rejimi”, Azerbaycan Petrol Ziraatı., 8, 5, 33, 35

AHUNDOV A.A., ZEYNELOV B.K., 1970, “Petrol fraksiyonlarından naften konsantratlarının oksidasyonundan naftenik asitlerin eldesinde katalizör seçilmesi”, Azerbaycan Kimya Dergisi, 5, 53

ALİOSMAN M.S., KOPİLOV B.A., ABDULLAYEV A.M., 1982, “Fosforik asidin eldesi” AS, Patent, 1033429, SSSR,

ASCHAN O., 1980, "Bericht", 23, 867, 24, 2410

AŞUMOV H.H., 1965, "Azerbaycan Petrolleri", Azerbaycan, SSR, izd., Kimya

ATOMURA S., 1986, Japon patenti "Örtüklerin yapılması ve ayrılması kompozisyonu"
No:59-128773, RJH, 22Y137M

BARATOVA S.A., 1982, "Naftenik asitlerin sodyum tuzunun arterial tansiyonu, aksırmaya ve canlı hayvan deri kapiler damarına etkisi". Alma ata hayvanveteriner enstitüsü, 1492, 31

BAYKENOV H.İ., 1972, "Necip ve nadir metallerin naftenik asitlerle ekstraksiyonu "Hidrometalurji proseslerin kimyası ve teknolojisi", AN, Kazak SSR, XVIII

BAYVAROVSKAYA Y.V., 1963, "Perm ilçesi petrollerinden petrol boy maddesinin elde edilmesi", Petrol tetkiki ve petrokimyas: 7, 8-9

BELLAS M., 1975, "Kobalt tuzunun elde edilmesi", İngiliz, Patent No:1361284, Sipariş. 09.03.1974., No:905001

BERTINI I., RUSSELL S. 1979, "Drago ESR and NMR of Paramagnetic Species in Biological and Related System, Proceeding of the Nato Advanced Study Institute held at Acquafredda di Maratea, Italy, June 3-15

BREUSCH F.L., ULUSOY E., 1984, "Genel ve anorganik Kimya, İstanbul Üniversitesi yayınları", İstanbul. 294-298, 306-310, 351-353

BODAN J.N., KOÇMAR O.S., MASKEYER A.K., 1969, "Karbohidratların kompresörsüz devamlı oksidasyonu", Petrol tetkiki ve petrokimya., 5, 43

BOGATIREV P.M., HELSEVA M.S., 1971, AS, Patent, SSSR No:296795

CATTERICK J., THORNTON P., 1977, Inorg Chem. Radiochem. 20, 291-363

BONDAREST L.P., 1961, "Petrol ve gaz tekniğinde yenilikler, 18.

BROMBERG A.V.,1980, "Bakır (II) naftenatın elde edilmesi metodu", S. Patent.SSSR, No:717034,Sipariş. 03.07.1978., No:2669138

ÇERNOJUKOV N.İ., KREYA S.E.,1955, "Munerak yağların oksidasyonu-M.: Gostoptehizdat.

ÇETİN S., ALMA H., BAŞTÜRK A., 2000 "Yeni kompozitler amacıyla doğal lignoselülozik lifler ile sentetik polimerler arasında uyum sağlayan birleştirici maddeler ve metotlar", Fen Mühendislik Dergisi, Kahramanmaraş, 3, 2, 1-15

CHİKATE R., PADHYE S., 2005, "Transition metal guinone-thiosemicarbazone complexes 2: Magnetism, ESR and redoks behavior of iron (II), iron (III), cobalt (II) and copper (II) complexes of 2-thiosemicarbazido-1,4-naphthoquinone", Elsevier, 24, 1689-1700

EFENDİYEV N.H., ALEKPEROV R.A., 1965, "Naftenik asitlerle uranyumun sulu çözeltiden ekstraksiyonu", AKD., 2, 110-113

ERDİL E., 1998, "Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler", Ankara Üniversitesi, Fen fakültesi, Gazi Kitapevi

EYHLER H., 1974, "Doğayı Tetkik Eden Kamu Kurumu Bülteni", Moskova, 46, 274

FESENDEN R.J., FESENDEN J.S., 1992, "Organik Kimya", 485-488, 662-677

FEYİZOĞLU (ABDULLAYEV) A., TÜRKYILMAZ M., ALTUN Ö., 2002, "Karboksilli asitlerin ve karboksilatların sentezi, özellikleri ve uygulama alanları", T.Ü. Bilimsel Araştırma Dergisi, 3, 1.

FİTZMAURİEE C., 1978, “Alkan asitlerinden krom tuzunun eldesi”, İngiliz Patenti No:1533061, Sipariş. 13.02.1976., No:5812/76

FLETEHER A.W., FLETT D.S.I., 1964, Appl Chem, Londra, 44, , 250

FOROŞ E., “Büyük mekaniksel yükler için transmisyon yağlayıcılar”, 1987, SSR Patent No:88453,RJH, 13P281P

GOLCUK K., ALTUN A., GUNER S., KUMRU M., AKTAS B., 2004, Spectrochimica Acta Part A 60, 303-309

GOLDBERG D.O., 1932, “Naftenik asitler, elde edilmesi ve uygulanması”, Bakü: Azneftizdat

GOSTOPTEKİZDAT M., 1961, “Sethi aktif maddelerin petrol sanayinde kullanımı”2, 18

GOTTFİED R., 1981, , “Organik asitlerin ağır metal tuzlarının eldesi metodu”, ABD, Patent (A.S.) No:76966, Sipariş. 07.08.1969., No:905001

GURVİÇ V.L., 1940,“Petrolün Tetkikinin İlanı Esasları”,111. 372

HABİBOV T., 1962, “Hayvan boylarının artmasına NBM'nin etkisi” Azerbaycan ziraatı, 11, 29

HARIS S. P., SOBHANADRI J, 1985, Inorg Chim. Acta 108 , 147-153

HELL C., MEDİNGER E., 1974, Ber Dtsch. Chem Yes., 7, 1216

HOBL E., 1960, “Karbon asitlerinin tuzları veya çözeltilrinin elde edilmesi” Patent FRG No:1196178, Sipariş. 03.12.1960

HUMAR ET AL M., 2004, International Biodeterioration & Biodegradation 53, 25-32

HÜSEYİNOV C.M., 1961, “Petrol kaynaklı yeni çeşit gübrelerin kullanılması”

İSKENDEROV S.R., ALEKPEROVA O.M., ABDULLAYEV A.M., “Bis-eudometilenoktamin karbon asitleri esasında elde edilen sikkativler”, 1989, Lak boya materyalleri, 1, 93

İSMAİLOV A.O., MEHTİYEV S.D.,1966, “Naftenik asitlerin mono- ve çok atomlu alkol ve fenollerle yaptığı karışık eterler”, Yükseköğretim Haberleri., Neft ve Gaz., 1, 59-62

İVANOV S., 1982, ,“Karbon asitlerinin krom tuzlarının elde edilmesi metodu” Patent (A.S.) No:29770 NRB,Sipariş. 28.11.1989., No:45708

JOHN J., 1977, “Digonik asitlerin kurşun tuzu.”, İngiliz patenti, No:1461250, Sipariş. 17.10.1957.

KARPUZCU M., 1994 ”Çevre Kirlenmesi Kontrolü”, İstanbul, 9-67

KAZIMOV A.M., 1968, “Naftenik asitler esasında sentez edilmiş inhibitörler”, APK. 1, 34-35

KLİTGAARD K., GASBOL F., WEİHE H., 2006, “Angular variation of linewidths in single-crystal ESR spectra”, 63, 836-839

KUGAN B.İ., 1970, “Stronsiyum sanayinde keskin yükseliş. Nadir elementler, hammadde ve ekonomik.”,36

KULİYEV A.M., 1965, “Naftenik Asitler”, M.: İzd. Kimya

KULİYEV A.M., 1960, “Naftenik asitlerinin tuzları esasında çok fonksiyonelli katkı maddelerin eldesi ve yağlayıcılarda kullanılması” Azerpetrolneşr, 121

LAFORGUİM S:A, 1980, , “Asetil salisil asitinin yeni ürünü, onun eldesi ve onun esasında farmoseptik maddelerin elde edilmesi”, Fransız sipariş No:249773,:Sipariş. 25.06.1979., No:7916258

LİPSTAYN R.A., 1964, “Petrolde vanadyum korozyonunun önlenmesi için katkı maddelerinin eldesi”, Teploenerjetika, 9, 19

LOWER EDGER S., 1986,“Naftenik asitlerin metal sabunları”. Pilm and Resin Tecnology, RJH, 24Y290, 18

LOWER EDGER S., 1987, “Naftenik asitlerin metal taşıyan sabunları”. Pilm and Resin Tecnology, RJH, 10Y237,10

LYUSİZOV N.K., 1972, “Nadir toprak elementlerinin ve toryumun ftenik asitlerle ekstraksiyonu”, Kazak SSR, AN, Kimya metalurji insitutumun dergisi., “Hidrometalurji proseslerin teknoloji ve kimyası”, XVII, 18

MARKEVİA A., 1973, “6-metil-3-siklohekzen-1,2,3-trikarbon asidinin eldesi metodu”, AS, Patent, SSSR sipariş 10.02.1970

MEHDİYEV S.D., PİŞNAMOVZADE B.F.,1966, ”Naftenik asitlerin monoklikol eterlerinin sentezi” Azerbaycan Kimya dergisi, 6, 42-45

MEHROTRA R. C., BOHRA R., 1983, “Metal Carboxylates”, Academic Press , London, 17

MEKTİYEV C.D., MASEYEV M.R., 1971, “Alkilaromatik siklohekzan karbon asidinin ve onun karışık eterinin sentezi”, Azerbaycan Kimya Dergisi, 3-4, 90-94

MELNİK M., 1981, Coord. Chem. Rev., 36 ,1-44

MORİ W, TAKAMİZAWA S., 2000, “Microporous Materials of Metal Carboxylates”, Journal of Solid State Chemistry, 152, 120-129

MOZGOX İ.V., 1964, “Hayvancılıkta farmakoloji stimülatörler”, İzd. “Kolos”, 61-75

NAFTALİ M., 1934, “Naftenik asitlerin kimyası, teknolojisi ve analizi”, ONTİ

NAKONEÇNAYA M.V., 1973, “Petrolün tetkiki ve petrokimya”, Respublic dergisi, 10. Burakılış, 25-28

NAMYOTKİN S.S., 1964, “Petrol Kimyası M” Kimya, 304-327

NBM ZİRAATTE, 1966, “Petrol gübreleri ve stimültörler”, Bakü.: İzd. AN Azerbaycan, SSR

NBM ZİRAATTE, 1971, “Ziraatte NBM kullanımı ve araştırılması”, III: sovyetler Birliğı Konferansı, Bakü.

NİYAZOV A.N., 1969, “Naftenik Asitler”, Ashabad İzd.,38

NİYAZOV A.N., 1963, “Türmenistan petrolerinin ve naftenik asitlerin araştırılması, bu aitler sayesinde yeni ürünlerin sentezi”, Doktora tezi, Ashabad

OBUHOVA T.A., BASEYEVA N.N., 1979, “C₉-C₁₀ alkilaromatik karbohidrojenlerinin moleküler oksijenle sıvı fazda katalitik oksitleşmesi/ Organik bileşiklerin sıvı fazda oksidasyonu, IV. Konferans, I. Bölüm, 9

ÖZERİŞ S., 1987, “Temel Organik Kimya”, İst. Üni. Müh. Fak., Kimya Bölümü, İstanbul, 356-362

PAROTA A., 1980, “2-etilhekzan asiti esasında kobalt tuzunun elde edilmesi ve onun polieter katranı eldesinde hızlandırıcı gibi kullanımı” CRR Patent No:811338,Sipariş. 04.12.1980

PETROV D.S., DANİLOVİÇ A.İ., KARBİNOVİÇ A.V., 1933, “Petrol ve mineral yağların oksidasyonu ve elde edilen ürünlerin tekniksel uygulama alanları”, Goskimizdat

PETROV G.S., 1933, “Petrol ve mineral yağların oksitlaşma metodlarının gelişimi ve elde edilen ürünlerin faydalanılması”, Goskimizdat, 48

RJERSKAYA F.R., 1962, “Petrol ve gaz tekniğinde yenilikler”, Petrol emeli ve petrokimya., 4, 15

ROBAK B.M., 1948, “Naftenik asitler”, Gostoptehizdat

ROMANOV N.M., NİYAZOV A.N., 1962, “Etilen oksitle naftenik asitlerin ve naftenik alkollerin kondenzasyonu”, Türkmenistan SSR, Haberler.,2. 5, 34

RUBİN N., 1983, “Sanayi atık sularının kimyası (İngiliz çevirmesi)”, 359

SAAD B., BUGLYO P., 2004, Inorganica Chimica Acta 357, 305-310

SADIKZADE S.İ., CALİLOV R.A.,1966, “Bir esaslı asidin serbest radikallerinin 1-vinil-siklohekzan-3-en birleştirilmesi”, JOK., 2., 1205- 1208.

SADIKZADE S.İ., CALİLOV R.A., 1966, Azerbaycan, SSR., 22,7, 13

SANİN P.İ., NAMİYOTKİN N.S., 1946, “Yağlayıcılar için katkı maddeleri”, Gostoptokizdat, 107

SAPINA F., BURGOS M., ESCRIVA E., FOLGADO J.V., GOMEZ-ROMEIO P., 1994, Inorg. Chim. Acta 216, 185-190.

SARJU S., 1962, "Organik asitlerin tuzları" İnan Chem. Soe., 18

SERGIYENKO S.R., 1964, "Yüksek moleküllü Bileşikler", Kimya, 304-327

SİGANKOV A.P., 1975, "Tekniği progres ve çevre kimyası", Kimya, 195

SİKOVSKİY B.K., 1954, "Kerosin fraksiyonunun oksidasyonundan sentetik asitlerin eldesi", Gostoptekizdat. L., 44

SİNİTSİA V.V., 1984, "Yabancı ülkelerde plastik yağlar", Kimya, 11

SİSKOVSKİ B.K., 1954, "Kerosin fraksiyonunda oksidasyonundan sentetik asitlerin eldesi", -L.: Gostoptekizdat.

SMITH T.D., PILBROW J. R., 1974, Coord. Chem. Rew 13 , 173-278 and references therein.

SOİBNET M., DECHAMPS I., 2004, "X-Ray crystal structure, ESR and potentiometric studies of copper (II) complexes with (2-pyridylmethyl, 3-pyridlmethyl amine ligand), Elsevier, 7, 405-409

SOLOMONS G., CRAIG FRYHLE, 2002, "Organik Kimya", 1152-1153

SUKKARY E., HANG J., 1984, "Naftenik asitlerden anyon setki aktif maddelerin eldesi" İnd. Chem., 12, No: 2, 23

ŞAHİZADE M.H., 1963, "Petrol boy maddesinin (PBM) üretim teknolojisi", Petrol tetkiki ve petrokimya, 11, 24-27

ŞENKER M.A., 1986, “Petrol boy maddesinin eldesi metodu” AS, Patent, No. 447919, SSSR No.16

TOMİNAGA İ., 1982, “Medakril asitinden çinko tuzunun elde edilmesi metodu”, Japon sipariş No:57-135034Sipariş. 23.02.1981., No:56-25812

TOSİHİKO A., 1978, , “Yağ asitinin kobalt tuzunun eldesi”, Japon sipariş , No:53-73511, Sipariş. 09.12.1976., No: 51-148143

UYAR T., 1998, “Organik Kimya”, Ankara, 294-300

VARLAMOV V.S., 1937, “Petrol karbohidrojenlerinin oksidasyon ürünleri”, -L-M.: Gidotekistilizdat.

VOLKANOVSKAYA G.A., 1983, “Naftenik asit tuzları saklayan doymuş polidivinilklorür kompozisyonu”. Deri ve bant malzemeleri teknolojisi, 198, 21-22

WASUKE M., SATOSHİ T., 2000, “Microporous materials of Metal Carboxylates”, 152, 120-129

WOLFGOWG K., 1970, “Seifert, richart M. Tacter. Identification of polycyclic Naphtenic, mono and Pioromatic Crude Oil Carbocyclic asids and chem”,2, 180-189

WOLFGANG K., 1963, ”Seifert Preparative Thin-Layer Kromotography and High Resolution Mass Spektrometry of Grude Oil Carboxylic Acids And Chem, 5, 786-795

YERLİ Y., KÖKSAL F., KARADAG A., 2003, Solid State Science 5, 1319-1323

ZEYNALOV B.K., 1967, “Yağ ve naftenik aasitlerin karbohidrojenlerin direkt oksidasyonu ile sentezi”, Bakü, İzd. AN Azerbaycan, SSR.,80-170

ZEYNALOV B.K., 1959, "Parafin destilatların oksidasyonunun kinetiği ve mekanizması ve oksidasyon ürünlerinin kullanımı, Bakü: İzd. AN Azerbaycan, SSR,

ZEYNALOV B.K., "Yağ ve naften asitlerinin karbohidrojenlerin direkt oksidasyonundan sentezi ve kullanımı. Bakü: İzd. AN Azerbaycan, SSR, (1967).

ZEYNELOV B.K., 1971, "250-350°C'de elde edilmiş naften fraksiyonlarının oksidasyonunda kullanılan organik katkı maddelerin kinetiği", Azerbaycan Kimya Dergisi., 3, 31, 34

ZEYNELOV B.K., 1959, "Parafin destilatların oksidasyonunun kinetiği ve mekanizması ile elde edilen ürünlerin kullanım alanları", Bakü, Azerbaycan, 36

ZEYNELOV B.K., AHUNDOV A.A.,1983, "Naftenik asitlerin elde edilmesi metotları", A.S., No: 992510, SSSR

ZEYNELOV B.K., AHUNDOV A.A., 1982, "Naftenik asitlerin eldesi metotları", A.S., No: 952837, SSSR, B.1., No:5

ZEYNELOV B.K., ALEKSEROVA O.S., 1983, "Dihidrosikloheksan karbon asitleri sikkativlerin esası gibi", Patent, SSSR, No. 353705/04

ZEYNELOV B.K., İSMAYİLOV İ.İ., SARIYEVA S.A., 1980, "Alkilfenil sikloheksan karbon asitleri sikkativ gibi", AS, Patent, SSSR No:914547

ZEYNELOV B.K., NURİYEV L.G.,1981, "Sentetik naftenik asitleri esasında yeni sikkativlerin eldesi", Azerbaycan Petrol Ziraatı, 11, 67-76

ZEYNALOV B.K., VELİYOV T.A., ABOSOV V.M., 1979, "Krom naftenatın elde edilmesi metodu", AS, Patent, SSSR No:698978

İnternet Kaynaklar

1. [http:// www.amolf.nl /research/biomacromolecular/molart/Diterp.html](http://www.amolf.nl/research/biomacromolecular/molart/Diterp.html)

2. <http://www.homestore.com/Homegarden/HomeImprovement/Safety/Holiday/Christmas/Dd dtree.asp>

3. [http:// www. totalskincare.com/library/totalskincare_a_acedic_acid.html](http://www.totalskincare.com/library/totalskincare_a_acedic_acid.html)

2. [http:// www. healty.net/asp/templates/book.asp](http://www.healty.net/asp/templates/book.asp)

ÖZGEÇMİŞ

Adı-Soyadı :Aylin YILDIZ

Doğum Yeri :Konya

Doğum Yılı :1978

Medeni Hali :Evli

Eğitim ve Akademik Durumu:

Lise :1992 Behçet Kemal Çağlar Lisesi, İstanbul

Lisans :1994 Trakya Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Edirne

Yüksek Lisans :2000 Trakya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Anorganik Kimya Anabilim Dalı, Edirne
(Tezin Adı: Kömür Külünde Bulunan Ağır Metallerin Tayini, Naftenik Asitlerle Reaksiyonu ve Kullanım Alanlarının İncelenmesi)

Doktora :2002 Bazı ağır metallerle siklo hekzan karboksilat ve abietat sentezi ve özelliklerinin incelenmesi

Yabancı Dil :İngilizce

İş Tecrübesi :2000, T.Ü. Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, Anorganik Kimya Anabilim Dalı, Araştırma Görevlisi