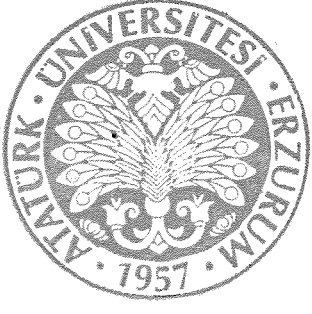




Atatürk Üniversitesi
Fen-Edebiyat Fakültesi
Kimya Bölümü

KİMYA SİMPOZYUMU

1984

TEBLİĞ ÖZETLERİ

23 - 25 MAYIS
ERZURUM

Ö N S Ö Z

1984 Kimya Simpozyumunu bölümümüzce düzenlemiş olmaktan kıvançlıyız.

Bu Simpozyomunun gerçekleşmesinde her türlü destek ve yardımlarını esirgemeyen başta sayın Rektörümüz Prof.Dr.Hurşit Ertuğrul ve sayın Dekanımız Prof.Dr.Ahmet akır'a ayrıca TÜBİTAK'a Roche firması yetkililerine, Üniversitemiz Mediko Sosyal Daire Başkanını sayın Yaşar Günay'a Üniversitemiz matbaası mensuplarına ve bize yardımda bulunan diğerkuruluş ve kişilere teşekkür etmeyi bir borç biliriz.

Simpozyum Tertip Komitesi

İ Ç İ N D E K İ L E R

	<u>Sayfa</u>
ÇAĞRILI TEBLİĞLER	1-9
ANALİTİK KİMYA SEKSİYONU	10-62
ANORGANİK KİMYA SEKSİYONU	63-114
FİZİKOKİMYA SEKSİYONU	115-164
ORGANİK KİMYA SEKSİYONU	165-208

ÇAĞRILI TEBLİĞ

SMYRNIUM TÜRLERİNDEN ELDE EDİLEN FURANOSESKİTERPENLER VE BUNLARIN OKSİDASYON ÜRÜNLERİ

Ayhan Ulubelen, Sevil Öksüz ve Nezhun Gören
İstanbul Üniversitesi, Eczacılık Fakültesi, İstanbul

Smyrnum olusatrum kökleri ile yapılan bir çalışmada istanbulin A ve B adı verilen eremofilan tipi laktonlar izole edildi ve bu bileşiklerin doğada ilk kez bulundukları tesbit edildi. Daha sonra *S. connatum* ve *S. creticum* ile yapılan çalışmalarda benzer yolda yeni bileşikler izole edilerek istanbulin C, D ve E isimleri verildi. *S. olusatrum* meyveleri ile yapılan bir başka çalışmada ise furanogermakren tipi bir bileşik olan glechomafuran izole edildi, bu bileşiğin kolay okside olduğu ve bazı laktonlar oluşturduğu gözlemlendi. Literatür incelendiğinde furanoseskiterpenlerin okside olduklarına dair bulgulara rastlanmaktadır. Elde edilen ve istanbulin ismi verilen eremofilanolitlerin bitkide doğal olarak mı yoksa oksidasyon ürünleri olarak mı bulunduğunu anlamak ve oksidasyon mekanizmasını incelemek amacı ile Türkiyede bulunan *Smyrnum* türleri sistematik bir şekilde araştırılmağa başlandı. Bitkilerin kök ve meyveleri ayrı ayrı ve hızlı ve yavaş çalışma yöntemleri ile işlendi. Bu çalışmalardan eremofilan, germakren ve ödesmen tipi seski terpenler ve seskiterpenlaktonlar elde edildi, oksidasyon mekanizmaları önerildi. Bileşiklerin yapıları spektral yöntemlerle tayin edildi, stereokimyaları ile ilgili bazı çalışmalar yapıldı. Elde edilen bulgular ayrıntılı olarak tartışılacaktır.

ÇAĞRILI TEBLİĞ

YENİ YÖNTEMLERLE KOPOLİMER SENTEZLERİ

Bahattin Baysal

*İstanbul Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat
Fakültesi, Kimya Bölümü, İstanbul*

Blok kopolimerler elastomer ve termoplastik olarak ilginç endüstriyel uygulama alanları bulunan maddelerdir. Son onyılda ODTÜ-Kimya Bölümü ve İTÜ-Kimya Bölümü polimer laboratuvarlarında çeşitli kopolimer sentezleri geliştirilmiştir. Bu çalışmada, bu yöntemlerden üçü, bu kopolimerlerin sentezini destekleyen temel deneysel verilerle birlikte sunulmaktadır.

1. Stiren (S) ve metil metakrilat (MMA) gibi sıvı vinil monomerleri, γ -ışınları ile ışınlandırılan akrilamid (AA) kristalleri ile iki-fazlı bir sistemde kopolimerizasyona uğratıldı(1). Reaksiyona girmeyen monomerler ile homopolimerler ve kopolimer nicel olarak ayrılıp analiz edildi. -78°C de ışınlandırılan AA kristalleri içinde oluşan radikaller tutsak halde bulunurlar. Daha yüksek sıcaklıklarda bu radikaller, AA kristalleri içinde polimerizasyonu başlatır. PAA zincirlerindeki makro-radikaller sonlanmadıkları için amorf PAA fazında gömülü kalırlar(2). Daha yüksek sıcaklıklarda vinil monomerleri ile reaksiyon vererek AB tipi blok kopolimerlerin oluşmasına yol açarlar. Radikal polimerizasyonu ESR-spektroskopisi ile incelendi. Kopolimerler çeşitli yöntemlerle karakterize edildi.

2. İkinci kopolimer sentezi yöntemi, poli(etilen oksit), poli(propilen oksit) ve polibutadien (PEG, PPG ve Poly-bd) gibi yumuşak, kauçuksu özellikler gösteren düşük molekül ağırlıklı prepoli-

merlerin, başlıca camsı özellikler gösteren polistiren (PS) ve poli(metil metakrilat) (PMMA) zincir parçaları ile kimyasal yöntemlerle bağlanmasına dayanır(3-5). PEG/PS, PPG/PS, PPG/PMMA, Polybd/PS polimerlerinin blok kopolimerik karakteri, kopolimer sentezindeki tüm ara maddelerin IR-spektrumlarının incelenmesi ile saptanmıştır(5,6). Blok kopolimerlerin karakterizasyonu için çeşitli yöntemler uygulandı. Modül-sıcaklık eğrilerinin davranışı, çeşitli mekanik özelliklerdeki değişimler ve kopolimer çözeltileri ile yapılan LS-ölçmeleri elde edilen ürünlerin blok kopolimer yapısını belirtmektedir(7-9). Prepolimerlerin her iki ucunun reaksiyona girmesini sağlamak ve blok kopolimerleri yüksek oranlarda elde edebilmek için aşamalı reaksiyon yöntemi geliştirildiği gibi, tüm kopolimer sentezini bir aşamada gerçekleştirebilme yolları da uygulandı. Ara madde olarak polimerik peroksikarbamatların kullanılması ile kopolimerik ürünlerde homopolimerin bulunması önleildi(6,7).

3. Eşdeğer miktarlarda alınan bir diizosiyanat (Hylene-W) ile bir dihidroperoksit (Luperox 2,5-2,5) arasındaki bir reaksiyonla yeni bir polimerizasyon başlatıcısı hazırlanmıştır(5). Kimyasal ve spektroskopik yöntemlerle karakterize edilen bu polimerik-peroksikarbamat, önce stireni polimerleştirmekte kullanıldı. Elde edilen PS zincirleri fazla miktarda peroksi grupları içerdikleri için MMA veya n-butilmetakrilat (nBMA) monomerlerinin polimerleştirilmesinde kullanıldı(10). Bu yöntemle elde edilen kopolimerik ürünlerin ABA ve AB tipi blok kopolimerlerin karışımı oldukları çeşitli kimyasal, fiziksel ve mekanik yöntemlerle kanıtlandı. Kopolimerlerin çözme-çöktürme özelliklerinden yararlanılarak blok kopolimer karakterlerinin belirtilmesi özellikle başarılı bir yöntem sağlar. PS/PMMA kopolimer sisteminde çözücü olarak tetrahidrofuran, çöktü-

rücü olarak ise petrol eteri kullanıldı. Her polimer bileşeninden % 50 içeren bir PS - PMMA karışımı ile PS/PMMA kopolimerinin çöktürülme davranışları büsbütün farklıdır. Çöktürücü/çözücü oranını değiştirerek nicel bir ayırma olanağı bulunmuştur. PS/PnBMA kopolimer sistemi için çözücü olarak THF çöktürücü olarak ise metil alkol kullanıldı.

Referanslar :

1. S. Küçükyavuz & B.M. Baysal, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 16, 2901 (1978).
2. B.M. Baysal, G. Adler, D. Ballantine, P. Colombo, J. Polym. Sci. XLIV, 117 (1960).
3. A. Tobolsky and A. Renbaum, J. Appl. Polym. Sci., 3, 307 (1964).
4. N.Z. Erdy, C.F. Ferraro, and A.V. Tobolsky, A-1, 8, 763 (1970).
5. B.M. Baysal, W.T. Short and A.V. Tobolsky, J. Polym. Sci. A-1, 10, 909 (1972).
6. B.M. Baysal, METU, J. Pure Appl. Sci. 5, 193 (1972).
7. B.M. Baysal, E.H. Orhan and I. Yılğör, J. Polym. Sci., Polym. Symp. 46, 237 (1974).
8. E. Orhan, I. Yılğör, B.M. Baysal, Polymer. 18, 286 (1977).
9. D. Kısakürek and B.M. Baysal, Polymer, 1984 in press.
10. B.M. Baysal and B. Hazer, IUPAC-Macro Symp. on Macromolecules, Proceedings, 2, 485 (1977).

ÇAĞIRILI TEBLİĞ

SUSUZ ORTAM REAKSİYONLARI

Turgut Gündüz

Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi,
Kimya Bölümü Ankara

Su kimyasal reaksiyonlar için iyi bir ortamdır. Ancak tek ortam değildir. Sudan başka ortamlar da vardır. Bu ortamlar bazı bakımlardan sudan daha da kullanışlı ve anlamlıdırlar. Bunlar sıvı amonyak, asetik asit, benzen, aseton, alkoller, kloroform, nitrobenzen, tuz eriyikleri gibi ortamlardır. Su ortamında meydana gelen hidratlara karşılık susuz ortamlarda solvatlar meydana gelir. Solvatlar genellikle iyon çiftleri halinde bulunurlar.

Susuz ortam çözücülerinin sayılarının çokluğu, özelliklerinin çeşitliliği, hem pek çok maddeyi çözme ve üzerinde çalışma hem de değişik şartlarda inceleme imkânı sağlamıştır. Bunun sonucu olarak da su ortamında gerçekleştirilen bir çok reaksiyonun bir de susuz ortamlarda gerçekleştirilmesi imkânları araştırılmış ve su ortamında güçlükle gerçekleştirilen bazı reaksiyonların susuz ortamlarda kolay, kısa zamanda ve daha ucuz olarak gerçekleştirilebileceği gösterilmiştir. Bununla da kalınmamış suyun amfoter karakterli ve dipol olması nedeniyle ortamında incelenemeyen aşağıdaki reaksiyonlar susuz ortamlarda incelenmiş ve madde hakkında çok çeşitli ve yeni bilgiler kazanılmıştır. 1) Alkali ve toprak alkali metalleri sıvı amonyakta çözülmüş metalik çözeltileri yapılmıştır. 2) Bazı poli karboksilli asitlerin ve poli bazların basamklı olarak titrasyonları yapılmıştır. 3) Dar olan pH aralığı genişletilmiş, suya göre geliştirilmiş olan pH skalasının dışında kalan asit ve bazların pK değerleri tesbit edilmiştir. 4) Kuvvetli diye bili-

nen asitlerin kuvvetlilik dereceleri arasındaki farklar ortaya çıkarılmıştır. 5) Çözülemediği için asitlik ve bazlık dereceleri hakkında pek az şey bilinen binlerce maddenin asitlik ve bazlık dereceleri tayin edilmiştir. 6) Berilyum, sodyum gibi metal tuzlarının elektrolizleri yapılmıştır.

Susuz ortam reaksiyonları bilimsel ve pratik yönden bir çok soruyu cevaplandırmış, bir çok da yeni soru ortaya çıkarmış, böylece yeni ve verimli çalışma alanlarının açılmasına neden olmuştur. Her yıl yüzlerce yayın çıkması, "Analytical Chemistry" gibi bir peryodikte iki yılda bir gözden geçirilmesinin (review) yapılması, susuz ortam reaksiyonlarının geleceğinin ümit verici olduğuna inandırıcı bir işarettir.

ÇAĞRILI TEBLİĞ

vic-DİOKSİMLER, SENTEZLERİ, REAKSİYONLARI ve KOMPLEKSLERİ

Özer Bekâroğlu

İstanbul Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat
Fakültesi, Kimya Bölümü, İstanbul

Oksimler amfoter maddeler olup, değişik reaksiyonlar verirler(1). Bundan ötürü kullanılma alanları son birkaç yıl içinde çok genişlemiştir. Bunlardan bazıları şöyle sıralanabilir; ara ve son ürün olarak, Ziraatte, ilâhta, polimerlerde, vuruntu önleyici, anti oksidan, boya sanayiinde, magnetik teyplerde, fotoğrafçılıkta, ateşe dayanıklı maddelerde, biokimya'da v.s.(2).

vic-Dioksimlere literatürde az rastlanır. En çok bilinen, dimetilglioksimdir. Çeşitli geometrik izomerleri mümkün olan bu bileşikler, metal iyonları ile de değişik reaksiyon verirler. Diaminoglioksim'in Co(II) ve Co(III) komplekslerinin X-ışınları, single kristal analizi ilginç yapılar ortaya koymuş(3-5) ve bu alanda yoğun çalışmaların başlamasını sağlamıştır. Diaminoglioksimin yapılan bir seri türevi (NCl tarafından anti-tümör testi için istenmiştir)(6) veya muhtelif heterosiklik(7-12) ve makrosiklik halka sistemleri(13-15) ile Crown eterlere(16) dioksim kondensasyonu ile elde edilen çeşitli vic-Dioksimlerin, yapıları ve reaksiyonları incelendiğinde bazen şaşırtıcı sonuçlar elde edilmiştir.

Tek kademe ile, normal reaksiyonlarla eldesi çok güç veya mümkün olmayan yeni bir halka sistemi, s-tetrazino[1.6-a:4.3-a']dikinoksalin(17) yapılması veya sadece DMSO ile kaynatmakla makrosiklik vic-Dioksim molekülünün bir taraftan indirgenip, diğer taraftan yükseltgenerek, literatürde formülü verilen fakat bugüne kadar yapılması mümkün olmayan konjuge makrosiklik bileşiğin elde

edilmesi(18), keza bazı şartlarda mononükleer Pd(II) kompleksi elde edilen makrosiklik vic-Dioksim kompleksinin, makrosiklik yapıda boşluğuna $UO_2(VI)$ iyonu sokularak aynı molekülde değişik metal iyonu bulunan komplekslerin(19) izolesi örnek olarak gösterilebilir.

Diğer taraftan sentez edilen tetra oksimlerde ilginç yapı ve reaksiyonlar göstermektedirler(20,21).

Polimer metal kompleksler yapılan bu oksimler, uygun seçilen bileşikleriyle polimer organik maddeleri'de vermektedirler. Görüldüğü gibi, çok geniş çalışma olanağı bulunan bu sınıf bileşikler üzerine daha fazla araştırmalar yapmak mümkündür ve gereklidir.

REFERANSLAR

1. J.P.Freeman, Chem. Reviews, 73, 284(1973).
2. Allied Chemical Company, Specialty Oximes.
3. Ö.Bekâroğlu, S.Sarısaban, A.R.Koray und M.L.Ziegler, Z.Naturforschung, 32b, 387(1977).
4. Ö.Bekâroğlu, S.Sarısaban, A.R.Koray, B.Nuber, K.Weidenhammer, J.Weiss and M.L.Ziegler, Acta Cryst., B34, 3591(1978).
5. S.Sarısaban, H.Wyden and Ö.Bekâroğlu, Thermochemica Acta, 25, 349(1978).
6. G.İrez and Ö.Bekâroğlu, Synth. React. Inorg.Met.-Org.Chem., 13, 781(1983).
7. Y.Gök and Ö.Bekâroğlu, ibid, 11, 621(1981).
8. A.Gül and Ö.Bekâroğlu, ibid, 12, 889(1982).
9. S.Serin and Ö.Bekâroğlu, Z.Anorg.Allgem.Chem., 496, 197(1983).
- 10- V.Ahsen and Ö.Bekâroğlu, Synth.React.Inorg.Met.-Org.Chem., Baskıda.
11. N.Tan and Ö.Bekâroğlu, Synth.React.Inorg.Met.-Org.Chem., 13, 667(1983).

12. M.Koçak and Ö.Bekâroğlu, ibid, Baskıda.
13. K.Karadeniz and Ö.Bekâroğlu, ibid, 13 (1983).
14. C.Bank and Ö.Bekâroğlu, ibid, 13 (1983).
15. E.Zöngür and Ö.Bekâroğlu, ibid, baskıda.
16. A.Gül and Ö.Bekâroğlu, J.Chem.Soc.Dalton Trans., 2537(1983).
17. A.Koçak and Ö.Bekâroğlu, J.Heterocyclic Chem., baskıda.
18. C.Bank, K.Trefzer, A.Gül and Ö.Bekâroğlu, J.Chem.Research, baskıda.
19. C.Bank, A.Gül and Ö.Bekâroğlu, yayına hazırlanmakta.
20. A.Koçak and Ö.Bekâroğlu, Synth.React.Inorg.Met.-Org.Chem., baskıda.
21. M.Koçak and Ö.Bekâroğlu, ibid, baskıda.

HİDRÜR OLUŞTURMALI ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROMETRİK YÖNTEMLE İDRARDA As TAYİNİ

O.Yavuz Ataman ve Mehrdad Delzendeh

Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Fen-Edebiyat
Fakültesi, Kimya Bölümü, Ankara

Bu çalışmada, idrarda As tayini için Hidrür Oluşturmalı Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (HOAAS) sisteminin yerel olanaklarla hazırlanması, uygulanması ve performans niteliklerinin saptanması amaçlanmıştır.

Ticarî benzerlerinden çok daha düşük giderlerle kurulmuş olan sistem ile elde edilen gözlenebilme sınırı 0.3 ngAs/mL idrar olarak saptandı. Çalışma grafiği 30 ng/mL'ye kadar doğrusal olarak bulundu.

Kurulan HOAAS sisteminde, 6F HCl ortamdaki örneğe katılan % 4.0 NaBH₄ çözeltisi ile oluşturulan AsH₃(g), N₂ gazıyla taşındığı, mavi renkli hava-C₂H₂ alevinde ısıtılan bir T-kuartz tübünde atomlaştırıldı.

İdrar örneklerinde girişim yapması olası bileşenler ve bunların etkileri saptandı. Ayrıca, standard katma yönteminde seyreltme faktörü değiştirilerek kullanılan örnek parçalanma yönteminin doğruluğu araştırıldı.

ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROFOTOMETRİSİ YARDIMIYLA
KANDA KURŞUN MİKTARI TAYİNİ

F.Ömer Ersoy

İstanbul Üniversitesi Eczacılık Fakültesi,
Farmasötik Toksikoloji Birimi Beyazıt-İstanbul

Bu çalışmada kanda kurşun miktarı tayini için geliştirilen yöntemde, ditizon ile ekstraksiyon, kurşunun alevli atomik absorpsiyon spektrofotometrisi ile miktar tayiniyle kombine edilmiştir. Kanin proteinleri triklorasetik asid ile çöktürüldükten sonra kurşun sulu çözeltiden ditizon yardımıyla çekilmiştir. Kurşun ditizonat kompleksi seyreltik asid etkisiyle bozularak, kurşun miktarı alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresinde tayin edilmiştir. Yöntem gerek normal bireylerin, gerekse meslekleri dolayısıyla kurşuna maruz kalmış kimselerin kan kurşunu seviyelerinin ölçülmesinde kullanılabilecektir.

PLATİN HALKALI ATOMİK ABSORPSİYON ÖLÇÜMLERİNDE KİMYASAL GİRİŞİMLER

Şeref Güçer ve Satılmış Kaya

İnönü Üniversitesi, Fen-Edebiyat
Fakültesi, Kimya Bölümü, Malatya

Atomik soğurma ölçümlerinde, alev düzeneğine platin halka katılması ile yapılan element analizleri: As, Bi, Cd, Hg, Pb, Se, Te, Tl, Zn ve Li, Na, K, Cs, Sr ile Ba olarak saptanmıştır(1).Yön-teminin tayin sınırı elementlere bağlı olarak 10 ile 100 kat arasın- da düşebilmektedir.

Çalışmamızda kimyasal girişime neden olabilecek matriksler, C₂H₂-Hava alevi için platin halkalı ve halkasız olarak karşılaştı- rılmaktadır.

Örnek olarak 213,8 nm'deki 0,5 mg/l PO₄⁻³ aralığında optik yoğunluk değerlerinde düşmeler izlenmiştir.

Ayrıca Bi, Cd, Hg ve Pb'un rezonans çizgilerinde alınan so-ğurma değerlerinde asit etkileri ve diğer olası kimyasal girişim-ler taranarak özetlenecektir.

1. H.Berndt and J.Messerschmidt, Spectrochim. Acta, 36B, 809 (1981).

BAZI YENİ DİAZEPİN TÜREVLERİNİN ELEKTROANALİTİK İNCELENMELERİ

Fatma İnci Şengün

*İstanbul Üniversitesi Eczacılık Fakültesi
Temel Eczacılık Bilimleri Bölümü,
Analitik Kimya Bilim Dalı Beyazıt, İstanbul*

Trankilizan ilaç maddelerinden triazolo-benzodiazepin türevi triazolam, imidazo-benzodiazepin türevi midazolam, oksazino-benzodiazepin türevi ketozolam, tiyenodiazepin türevi klotiyazepam ve benzodiazepin türevi olan kamazepam ve klobazam son senelerde tedavide kullanılmaya başlamışlardır. Bu türevlerin yapılarındaki elektroaktif gruplar elektroanalitik olarak miktar tayinlerine olanak sağlamaktadır. DCP*, CRP** ve DPP*** ile yapılan incelemelerle polarografik redüksiyona ait özellikler saptanarak, redüksiyon mekanizmaları açıklanmış ve bu bileşiklere ait farmasötik şekillerin miktar tayinleri yapılmıştır. CRP ve DPP ile yapılan tayinlerde saptanın s_{rel} değerleri DCP ile yapılan tayinlerden daha iyidir.

* Direct Current Polarography.

** Cathode Ray Polarography.

*** Differential Pulse Polarography.

YARI SENTETİK PENİSİLİNLERDEN BAZILARININ
MİKTAR TAYİNLERİNDE YENİ YÖNTEMLER VE KARŞILAŞTIRILMALARI

Fatma İnci Şengün ve Ahmet Kestek

İstanbul Üniversitesi, Eczacılık Fakültesi,
Temel Eczacılık Bilimleri Bölümü,
Analitik Kimya Bilim Dalı, Beyazıt, İstanbul

Başarılı bir tedavi kullanılan ilaçların etken madde içeriklerinin öngörülen doza uygunluğu ve ilacın organizmaya uygulanmasından sonra ilaca ait farmakokinetik birimlerin saptanması ile sağlanır. Bu nedenle yaygın kullanımı olan yarı sentetik penisilin türevlerinden Oksasilin, Kloksasilin, Dikloksasilin ve Flukloksasilinin saflık kontrollerinde, farmasötik şekillerindeki etken madde miktarının tayininde ve biyolojik ortamdaki (kan, serum, plazma, idrar ve dışkı) tayinlerine olanak sağlayacak yeni bir yöntem geliştirilmiştir. Ellman Belirteci [5,5'-ditiyobis-(2-nitro)-benzoik asid = DTNB] kullanarak geliştirilen spektrofotometrik yöntem aynı bileşikler ve farmasötik şekillerine uygulanmış ve sonuçlar Farmakopelerde (USP XX, BP 1980, Int. Pharm. 1979) verilen iyodometrik titrasyon ve Hg(II)-imidazol yöntemleri sonuçları ile karşılaştırılmıştır.

İMİDAZOLİN : NİKELDİETİLDİTİYOFOSFAT ($\text{Ni}(\text{dtp})_2$)
KATIMÜRÜNLERİ

Türkan Gürkan ve Sedat Tosunoğlu

İstanbul Üniversitesi, Eczacılık Fakültesi,
Analitik Kimya Anabilim Dalı, Beyazıt, İstanbul

İmidazolin bazlarından antazolin, nafazolin, ksilometazolin, oksimetazolin ve tetrahidrozolinin $\text{Ni}(\text{dtp})_2$ ile toluen içinde hazırlanmış katımürünlerinin spektrumları ilk 4 bazda 455, tetrahidrozolinde 460 nm de maksimum absorbands göstermiştir. Bu bazların $\text{Ni}(\text{dtp})_2$ ile 1:1 oranında katımürünü verdiği "devamlı değişkenler" yöntemi ile saptanmıştır.

Katımürünlerinin toluen içinde 455 nm (460 nm) deki molarabsorptivite katsayıları ile denge sabitleri spektrofotometrik ölçmelere dayanan iki grafik yöntem ile hesaplanmış ve sonuçlar birbiri ile kıyaslanmıştır.

Bu amaçla imidazolin bazı konsantrasyonu 0.0015 M olan ve $\text{Ni}(\text{dtp})_2$ konsantrasyonu 1:1 mol oranından başlayıp 1:10 mol oranına kadar yükselen bir seri çözeltinin absorbandsı 455 nm (veya 460 nm) de ölçüldü. $\text{Ni}(\text{dtp})_2$ konsantrasyonu ile absorbands (a) arasında çizilen grafik iki bölümde incelendi. Akseptör (A) + donör (D) $\longrightarrow$ katımürünü (AD) şeklinde olan dengenin tamamen sağ tarafa doğru olduğu ölçmeler molarabsorptivite (ϵ_{AD}) hesabında, üç komponentin de dengede bulunduğu ölçmeler ise denge sabitinin (K) hesaplanmasında kullanıldı.

$$C_A^0 = [A] + [AD] \quad (1); \quad C_D^0 = [D] + [AD] \quad (2)$$

olduğu, ölçülen absorbandsın ise $a = \epsilon_A[A] + \epsilon_D[D] + \epsilon_{\text{AD}}[AD]$ (3) olduğu göz önüne alınarak elde edilen Rose-Drage eşitliğinin

$$1/K = \frac{a - \epsilon_A C_A^O}{\epsilon_{AD} - \epsilon_A} - (C_A^O + C_D^O) + \frac{C_D^O C_A^O}{(a - \epsilon_A C_A^O)} (\epsilon_{AD} - \epsilon_A) \quad (4)$$

grafik çözümü ile herbir imidazolin bazının $Ni(dtp)_2$ ile teşkil ettiği katımürününün K denge sabiti ve ϵ_{AD} molarabsorptivite katsayısı hesaplanmış sırası ile K 3095.1 - 6916.5 l/mol ve ϵ_{AD} 289.3 - 306.0 l/mol cm değerleri arasında bulunmuştur. Burada, verilen $(\epsilon_{AD} - \epsilon_A)$ değerlerine bağlı olarak herbir " C_A^O , C_D^O a" deneme seti için 1/K hesaplanıp, 1/K ile $(\epsilon_{AD} - \epsilon_A)$ arasında çizilen grafiğin kesim noktalarından K ve ϵ_{AD} hesaplanmıştır.

İkinci çözüm şeklinde ise C_A^O ($Ni(dtp)_2$) ile a arasındaki eğrinin, katımürününün maksimum teşekkülünden önce ve sonraki kısımlarının denklemleri (1), (2), (3) no.lu eşitlikler yardımıyla bulunmuş; Çıkartma yöntemi kullanılarak dengedeki katımürünü konsantrasyonu hesaplanmış, bunun yardımı ile diğer komponentlerin de denge konsantrasyonları (1) ve (2) de yerine konarak $K = \frac{[AD]}{[A][D]}$ eşitliğinden denge sabiti bulunmuştur. Bu yöntem ile denge sabitleri 3112.4 - 7406.2 l/mol arasında hesaplanmıştır. Molarabsorptiviteler maksimum katımürünü teşekkülünden sonraki bölümünde alınan ölçmelerden hesaplanmış ve 288.85 - 303.94 l/mol cm arasında bulunmuştur.

İMİDAZOLİN TÜREVİ İLAÇ MADDELERİNİN NİKEL DİETİLDİTİYOFOSFAT, $Ni(dtp)_2$ İLE SPEKTROFOTOMETRİK TAYİNLERİ

Türkan Gürkan ve Sedat Tosunoğlu
İstanbul Üniversitesi, Eczacılık Fakültesi,
Analitik Kimya Bilim Dalı, Beyazıt, İstanbul

İmidazolin grubu taşıyan bileşiklerden; antihistaminik olarak kullanılan antazolin ve nasal dekonjestan olarak kullanılan ksilometazolin, nafazolin, oksimetazolin ve tetrahidrozolin'in farmasötik preparatlarda miktar tayini için yeni bir spektrofotometrik metod geliştirildi.

İmidazolin bazları ile $Ni(dtp)_2$ belirtecinin toluendeki çözeltilerinin verdiği ürünün absorbansı, bazın cinsine göre 455-460 nm'lerde okundu. Çalışmalarda 7 kat belirteç fazlasının, ürünün kantitatif oluşumu için yeterli olduğu saptandı. Çözücünün cinsinin λ_{max} üzerine hiç bir etkisi olmadığı gözlemlendi ancak daha az uçucu olup, su ile karışmadığı için çözücü olarak toluen yakın sonuçlar veren diğer çözücülere tercih edildi.

İmidazolin tuzundan alınan belli bir tartım, distile suda çözüldükten sonra N NaOH ilave edilip açığa çıkartılan imidazolin bazı toluen ile ekstre edildi. Toluene fazı ayrılıp, distile su ile yıkandı ve susuz sodyum sülfat üzerinden kurutulan bu çözeltinin belli bir hacmine, $Ni(dtp)_2$ belirtecinin toluendeki 0.1 M çözeltisinden belli bir hacim ilave edilip, toluen ile uygun hacme tamamlandı. Teşekkül eden rengin absorbansı, toluene karşı, uygun dalga boyunda ölçüldü. Miktar tayini, önceden hazırlanmış ölçü eğrileri yardımı ile yapıldı.

Teşekkül eden sarı renkli ürünün absorbansı 50-600 mcg/ml

aralığında Beer kanununa uymaktadır. Metodun tekrarlanabilirliği her bir imidazolin bileşiği için 6 deneme yapılarak tespit edildi ve değişme katsayısı % 0.58-2.42 arasında bulundu.

Metod; tablet, enjektabl preparat, burun ve göz damlalarında imidazolin tuzları analizine uygulandı. Aynı preparatlar bir defa da farmakopede verilen metodlar (USP XV ve USP XX) ile analizlendi ve her iki metod ile elde edilen sonuçlar t ve F testleri bakımından kıyaslandı.

KALECİK KARASI ÜZÜMLERİNİN ANTOSİYANİN PİGMENTLERİ

F.Köseoğlu ve Ş.Gümüş

Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi,
Kimya Bölümü Analitik Kimya Anabilim Dalı, Ankara

Orta Anadolu'da yetişen Kalecik Karası üzümlerinin kabuklarında bulunan antosiyanin pigmentleri % 0,1 HCl içeren metanol ile ekstrakte edildi. Pigmentler, katyon değiştirici reçine üzerinde adsorpsiyonla saflaştırıldı ve tek tek pigmentler kağıt kromatografisi tekniğiyle ayrıldı. Pigmentlerin saflığı iki boyutlu ince tabaka kromatografisi ile kontrol edildi. Açillenmiş antosiyaninlerin ekstraksiyonu için n-pentanol-asetik asit karışımının, yaygın olarak kullanılan metanol-HCl sisteminden daha iyi olduğu ve bu açillenmiş pigmentlerin, atmosferi modifiye edilmiş tanklarda kağıt kromatografisi ile daha iyi ayrıldığı görüldü.

Pigmentlerin teşhisi, antosiyaninlerin ve hidroliz ürünlerinin (aglikon, şeker ve açıl kısımlarının) kromatografik ve spekt-ral özelliklerinden yararlanılarak yapıldı. İncelenen üzümde bulunan pigmentler, azalan konsantrasyon sırasına göre malvidin-3-monoglukozid, malvidin-3-(p-kumaroyl)-glukozid, petunidin-3-monoglukozid, cyanidin-3-monoglukozid, delfinidin-3-monoglukozid ve pe-onidin-3-monoglukozid idi. Pigment yönünden zengin bir çeşit sayı-labilecek bu üzümde antosiyaninlerin yaklaşık % 70 ini malvidin türevleri oluştırmakta idi. Antosiyaninlerin hepsinin monoglukozid olarak teşhis edilmesi ve herhangi bir diğlukozid pigmentasyonu gözlenmemesi, Kalecik Karası üzümlerinin "*Vitis vinifera*" kültürü olarak sınıflandırılabilceğini göstermektedir.

DİFERANSİYEL PULS POLAROGRAFİSİ İLE PİROLİZİDİN ALKALOİTLERİNİN NİCEL ANALİZLERİ

A.Temizer*, A.N.Onar*, B.Şener**, H.Temizer** ve A.E.Karakaya***

*H.Ü.Eczacılık Fakültesi, Analitik Kimya Anabilim Dalı, Ankara.

**G.Ü.Eczacılık Fakültesi, Farmakognozi Anabilim Dalı, Ankara.

***G.Ü.Eczacılık Fakültesi, Farmasötik Toksikoloji Anabilim Dalı, Ankara.

Diferansiyel puls polarografisi (DPP) organik madde (1) ve ilaç (2) analizlerinde kullanılan en duyar analiz yöntemlerinden biridir.

Daha önce yapılan çalışmalarda vinca alkaloidlerinin DPP yöntemi ile analiz edilebileceği gösterilmişti (3).

Bu çalışmada, Türkiye'de yetişen bazı *Senecio* türlerinden elde edilen Pirolizidin alkaloidlerinin (4), DPP yöntemi ile nicel analizi yapılmıştır. Destek elektrolit karışımı üzerinde yapılan çalışmalar sonunda, 0.05 F Et₄NI ve 0.1 F LiCl karışımının en uygun olduğu ve doymuş kalomel elektroda göre -1.866 voltta vermiş oldukları katalitik indirgenme pikleri yardımıyla 1-30 ppm konsantrasyonları arasında, ekstredeki total alkaloidlerin nicel analizlerinin yapılabilmesi sağlanmıştır. Aşağıdaki tabloda incelenen *Senecio* türlerindeki total alkaloid miktarları görülmektedir.

TOTAL ALKALOİT MİKTARLARI (*Senecionin* Üzerinden)

<i>Senecio aquaticus</i> subsp. <i>erraticus</i>	% 0.07
<i>Senecio vernalis</i>	% 0.12
<i>Senecio sandrasicus</i>	% 0.37

1. Temizer.A, J.Pharm.Belg., 37 (2), 157-160 (1982).
2. Solak.A.O, Temizer.A. J.Electronal. Chem., 151, 101-107 (1983).
3. Temizer.A., Abs.Ist.Intern.Sym. on Drug Analysis,Brussels,509 (1983).
4. Segall,H.J., MOLYNEUX,R.J.: Res.Commun.Chem.Path.Pharm.,19,545(1978).

ULTRASONİK SPEKTROSKOPİ YÖNTEMİ İLE POLİ (2,6-DİMETİL-p-FENİLEN OKSİT) POLİMERLERİNİN İNCELENMESİ

Evman

niversitesi, Fen Fakültesi
Bölümü, Bornova-İzmir

Bu çalışmada hayli yeni bir analiz yöntemi olan Ultrasonik roskopi Yöntemi incelenmiş, Poli(2,6-dimetil-p-fenilen oksit) zincir polimerlerinin toluen içindeki % 1,5-6 gr/lt derişim-zeltilleri ile 20-60°C temperatür aralığında yapılan denemeler lendirilerek yöntemin özellikle polimerlerin analitik kimya-sağlıyabileceği yararlar önerilmiştir.

Bugün en çok uygulanan kimyasal akustik yöntemlerinden biri sonik spektroskopidir. Yöntemin temeli akustik etki ile oluş-an relaksasyon olayıdır. Geniş bir frekans aralığında incele-rtam içinden ses dalgası geçirilir. Her frekansta sesin ortam-ından soğurulmaları bulunur. Frekans-soğurulma spektrumunda ulmanın maksimum gösterdiği bölge relaksasyon bölgesidir. Bu nin karakteristikleri bulunduktan sonra, bunlarla ortam için-olaylar belirlenip kimi sabitler hesaplanabilir.

Bu çalışmada bulunmuş olan sonuçlar şunlardır :

- 3 MHz frekans bölgesinde tek bir relaksasyon olayı gözlemiştir.
- Olay rotasyonel izomerizmden kaynaklanmaktadır.
- Olayın relaksasyon zamanı 10^{-8} saniye mertebesinde ve aktiflenme enerjisi 1.76 Kcal/mol olarak bulunmuştur.
- Eldeki verilere göre izomerler arasındaki enerji farkı 2,4 RT değerinden küçük olmalıdır.
- Relaksasyon genliği ve relaksasyon frekansı ile temperatür ve derişim arasındaki ilişkiler incelenerek yöntemin polimer kimyasına uygulanabilirliği tartışılmıştır.

KÜKÜRT VE SELENYUM MONOKLORÜRLERİ VE BÖLÜNME ÜRÜNLERİNİN KÜTLE SPEKTROMETRİK İNCELENMESİ

Gülseren Özgen, Tamerkan Özgen

Hacettepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi,
Kimya Bölümü, Beytepe, Ankara

Bu çalışmada kükürt monoklorür (S_2Cl_2) kükürt monobromür (S_2Br_2) bileşikleri ve bunların bölünme ürünlerinin kütle spektrometrik incelemeleri yapılmıştır.

Literatürde, kükürt monoklorür ve bölünme ürünleri için sadece iki kütle spektrometrik çalışma bulunmaktadır (1,2). Ayrıca kükürt monoklorür ve monobromürün yalnız iyonlaşma potansiyelini veren foto elektron spektrometresiyle yapılmış bir çalışma bulunabilmiştir (3). Dolayısıyla kükürt monobromürün bölünme ürünleri için bulunan iyonlaşma ve görünüm potansiyelleri değerleri orijinaldir. Ayrıca kükürt monoklorür ve bölünme ürünleri için bulunan iyonlaşma ve görünüm potansiyelleri ve kükürt monobromür için bulunan iyonlaşma potansiyeli değerleri bu konudaki az sayıda verilerin kontrolü bakımından yardımcı olmuştur.

Ölçümler sırasında iki tip kütle spektrometresi (varian MAT CH7 ve AEI MS12 kütle spektrometreleri) kullanılmıştır. Her iki kütle spektrometresi de elektron bombardımanlı iyon kaynaklı ve manyetik alanlı analizörlü tiptedir. CH7 kütle spektrometresinde dedektör olarak faraday kafesi, MS12 kütle spektrometresinde ise elektron çoğaltıcısı bulunmaktaydı. Çalışmalar sırasında her bir maddenin moleküler iyonu ve bölünme ürünleri için iyonlaşma verim eğileri verilerek elde edilmiş, sonra bu veriler kullanılarak iyonlaşma verim eğileri bilgisayarda çizdirilmiştir. Bu eğilerden iyonlaşma ve görünüm

potansiyelleri saptanmıştır. Maddeler çok korozif oldukları gibi çok ta çabuk bozunmaktadırlar. Bu nedenle tüm bölünme iyonları için iyonlaşma verim verileri elde edilememiştir. Bazı iyonlar için de elde edilen ortalama değerlerin standard sapmaları biraz büyüktür.

Çalışmada elde edilen iyonlaşma ve görünüm potansiyelleri ve literatürden elde edilen yardımcı bilgiler yardımıyla bazı bölünme ürünlerinin bağ enerjileri, ayrıca bazı iyonlar için iyonlaşma potansiyelleri hesaplanmıştır.

1. Blais, J.C., and Cottin, M., C.R. Acad. Sc. Paris., Serie C-919, t. 276 (1973).
2. Hartmann, O.R., Lebert, K.H., und Chun, H.U., Zeitschrift Für Physikalische Chemie Neue Folge, 92, pp 311-322, (1974).
3. Colton, J.R. and Rebalais, J.W., J.El. Spec. and Rel. Phen., 3 (1974) pp 345-357.

PERİYODİK SİSTEMİN IV.GRUP ELEMENTLERİ TETRAKLORÜRLERİNİN
KÜTLE SPEKTOMETRİK İNCELENMESİ

Salih Cengiz*, Tamerkan Özgen**

*Cumhuriyet Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü
Sivas

**Hacettepe Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Kimya Bölümü
Beştepe, Ankara

Bu çalışmada CCl_4 , SiCl_4 , GeCl_4 , SnCl_4 ve PbCl_4 moleküllerinin CCl dışında iyonlaşma gerilimleri ve bunlardan oluşan CCl_2^+ , CCl_3^+ , SiCl_2^+ , SiCl_3^+ , SnCl_2^+ , SnCl_3^+ , PbCl_2^+ , PbCl_3^+ , SiCl , GeCl_3^+ , GeCl_2^+ , GeCl^+ , Ge^+ , SnCl_2^+ , SnCl_3^+ , CCl^+ iyonlarının görünüm gerilimleri elektron bombardımanlı iyon kaynağında Elektron enerjisine karşı iyon verimi çizimlerinden kaybolan akım VC (Vanishing Current) ve doğrusal dış değer bulma (Linear Extrapolation-LE) yöntemlerinden yararlanarak saptanmıştır.

MCl_4 ve MCl_3^+ ün iyonlaşma ve görünüm gerilimleri (M=C, Si, Ge, Sn, Pb olmak üzere) daha önceki çalışmalarda elde edilen değerlerle uyum içinde iken MCl_2^+ ve MCl^+ nın görünüm gerilimleri ile LE sonuçları arasında MCl_4 moleküllerinin ısısal bozunmaları nedeniyle bir uyumsuzluk saptanmıştır.

Ancak kaybolan akım yöntemiyle bulunan MCl_2^+ görünüm gerilimi değerlerinin MCl_2 radikali veya moleküllerinin iyonlaşma gerilimi değerleriyle aynı olduğu saptanmıştır.

Simpozyumda Elektron bombardımanı ile iyonlaşma ve görünüm gerilimlerinin kaybolan akım ve LE yöntemleriyle elde edilmesi, iki yöntemin karşılaştırılması elde edilen sonuçların değerlendirilmesi ve diğer ayrıntılar sunulacaktır.

YERLİ KAYNAKLARDAN
BAZIK KROM SÜLFAT ELDE EDİLMESİ

Turgut Gündüz* ve Alâaddin Çukur**

*Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi, Kimya Bölümü Beşevler, Ankara

**Fırat Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Elâzığ

Bu çalışmada, deri endüstrisinin temel maddelerinden biri olan bazik krom sülfat, yerli kaynaklardan yararlanılarak hazırlandı.

Hazırlama üç kademede gerçekleştirildi. Birinci kademede; kromitten, soda-kireç yöntemiyle Na_2CrO_4 hazırlandı. İkinci kademede; hazırlanan Na_2CrO_4 , H_2SO_4 ile reaksiyona sokularak $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ üretildi. Üçüncü kademede ise elde edilen $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, sülfürik asit ve melâs ile reaksiyona sokularak bazik krom sülfat elde edildi.

Kromat, bikromat ve bazik krom sülfatın verimine, safiyetine etki eden çeşitli faktörler ve etkileri ayrı ayrı incelendi. Birinci kademe, % 85-97; ikinci kademe yaklaşık % 95 ve üçüncü kademe ise yaklaşık % 90 verimle gerçekleştirildi.

Hazırlanan ürünün kimyasal analiz sonuçları, literatür verileriyle iyi bir uyum gösterdi.

Bu şekilde hazırlanan bazik krom sülfattan yeterli miktarda nümune "Ağın Dericilik A.Ş." fabrikasına gönderilerek dilağlama özellikleri istendi. Alınan sonuçların çok iyi olduğu ilgililerce bir rapor halinde bildirildi.

KROMİT CEVHERİNİN X-IŞINLARI FLUORESANS YÖNTEMİ İLE ANALİZİ VE KULLANMA YERLERİNİN BELİRLENMESİ

İdris Çakmak* ve Mustafa Özdemir**

*Fırat Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Kimya Bölümü, Elâzığ

**Atatürk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü Erzurum

Kromun ekonomik olarak elde edilmesinde yegane kaynak kromit cevheridir. Kromit cevheri yönünden Türkiye oldukça zengin bir ülkedir. Bu cevher bulunduğu farklı yataklara göre farklı bileşimlerde olabilir. Bileşimindeki bu farklılık cevhere farklı kullanım alanları kazandırır. Kromit cevherinin yararlı bir şekilde kullanılabilmesi için bazı kriterlere göre sınıflandırması yapılmalı ve kullanım alanları buna göre tesbit edilmelidir.

Bu çalışmada, Türkiye'nin sayılı kromit yataklarından olan Elâzığ-Guleman yöresi kromitleri üzerinde bir araştırma yapılarak bu bölgedeki cevherin en uygun kullanım alanı tesbit edilmeye çalışıldı.

Her yataktan eşit aralıklarla beş tane nümune alınarak kırma ve boyut küçültme gibi işlemlerle homojen hale getirildikten sonra dörtleme usulüyle nümune azaltıldı. Takriben 100 mesk'e kadar öğütüldü. Her yatak için bir numunenin yaş metotla analizi yapılarak x-Ray fluoresan spektrometresinde standart olarak kullanıldı. Kalan numuneler, bu standarda göre x-Ray fluoresan spektrometresinde analizlenerek gerçek bileşimler bulundu.

Elde edilen bu analiz sonuçlarına göre, Elâzığ-Guleman yöresinde halen işletilmekte olan Yukarı ayı pınarı, Aşağı ayı pınarı, Y. Lasir ve Ayı damarı ocaklarındaki kromit cevherleri metalurjik; Kef ocağı kromit cevheri kimyasal; Kapın ocağı kromit cevheri ise refrakter alanda kullanılmaya elverişli olduğu sonucuna varıldı.

SUSUZ ORTAMLARDA ELEKTROT TEPKİMELERİNİN FAZ DUYARLI ALTERNATİF
AKIM POLAROGRAFİSİ YÖNTEMİ İLE İNCELENMESİ

Gökçe Özyörük, Attila Yıldız

Hacettepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi,
Kimya Bölümü, Ankara

Bu çalışmada 9-aldehitantrasen, 9-siyanoantrasen, 9,10-di-aldehitantrasen ve 9,10-dinitroantrasen bileşiklerinin susuz asetonitril çözücüsünde damlayan cıva elektrodu üzerindeki elektroindirgenme davranışları faz duyarlı alternatif akım polarografisi yöntemiyle incelendi.

Alternatif akım polarografisi yöntemi ile yapılan deneylerde faz duyarlı detektör kullanılarak çeşitli frekanslarda (ω) ve her bileşiğin $E_{1/2}$ gerilim değerinde toplam alternatif akım değeri ve bu alternatif akımla sisteme uygulanan alternatif gerilim arasındaki faz açısı ölçüldü. Aynı işlemler sadece destek elektrolit içeren çözelti için de yapıldı. Deneyler arasında çözeltinin direnci kompanse edilerek alternatif gerilim değerinde olabilecek azalma (i.R düşmesi) önleildi. Bu deneysel verilere, vektör analizi uygulandı ve faradayik alternatif akım (i_f) ve bu akımla sisteme uygulanan alternatif gerilim arasındaki faz açısı (ϕ_2) bulundu. Elektrot tepkimelerinin mekanizmasını araştırmak için i_f ve $\cot \phi_f$ değerlerinin $\omega^{1/2}$ ile değişimi incelendi.

Çalışılan bileşiklere ait i_f değerlerinin $\omega^{1/2}$ ile 40-300 Hz arasında doğrusal değiştiği, 300 Hz den sonra bu doğrusal ilişkiden giderek artan pozitif sapmalar olduğu gözlemlendi. Faradayik akımdaki bu sapmanın çözelti tepkimesi yanında adsorbsiyon tepkimesinin beraberce yürümesinden dolayı olduğu şeklinde yorumlandı.

9-siyanoantrasen ve 9-aldehit-antrasen bileşikleri için elektrot tepkimesine eşlik eden dimerleşme türü art tepkimelerinin alternatif akım polarografisi koşullarında yürümediği 9,10-dialdehit-antrasen bileşiği için ise elektrot tepkimesine eşlik eden dismutasyon türü çözelti tepkimesinin alternatif akım polarografisi koşullarında da yürüdüğü gözlemlendi.

9-SİYANOANTRASEN VE 9-FENİLANTRASENİN ELEKTROYÜKSELTGENMESİ

Haluk Özyörük, Attila Yıldız

Hacettepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi,
Kimya Bölümü, Ankara

9-siyanoantrasen ve 9-fenilantrasenin Pt elektrotta ve tetrabutylamonyum perklorat destek elektroliti içeren benzonitril çözücüsündeki elektroyükseltgenme davranışları gerilim kontrollü koulometri, dönüşümlü voltametri ve elektron spin rezonans spektroskopisi yöntemleriyle incelendi. Deneyler azot atmosferinde, oksijen ve sudan arıtılmış ortamda yapıldı.

İncelenen antrasen türevlerinin elektroyükseltgenmeleri sonunda oluşan protonun derişimi spektroskopik olarak saptandı. Bu amaçla akridin oranj indikatörü kullanıldı. Daha sonra yapılan birinci katodik elektrolizle, bir önceki anodik elektrolizde oluşan proton moleküler hidrojene indirgendi. Bu katodik elektroliz bitiminde, spektroskopik olarak yapılan proton ölçümüyle de proton derişimindeki azalma izlendi. Çözeltideki proton katodik elektrolizle bu şekilde tüketildikten sonra, daha negatif gerilimlerde ikinci bir katodik elektroliz yapıldı.

9-siyanoantrasen için yapılan ikinci katodik elektroliz sonunda oluşan paramanyetik ürünün, antrakininonun Pt elektrotta ve aynı elektrokimyasal ortamdaki elektroindirgenme ürünü olan, ant-rasemikinin radikali ile benzer dönüşümlü voltametrik ve elektron spin rezonans davranışı gösterdiği bulundu. Bu şekilde 9-siyanoantraseninin elektroyükseltgenme ürününün antrakininon olduğu kanıtlandı.

9-fenilantraseninin elektroyükseltgenmesi de benzer şekilde

incelendi. Elektroyükseltgenme ürününün radikalini oluşturmak amacıyla yapılan katodik elektrolizde elde edilen kulometrik değerin çok düşük olması ve bu elektroliz sonunda yapılan dönüşümlü voltametik incelemede antrasemikinon radikaline karşı gelen piklerin gözlenmemesi, 9-fenilantrasenin elektroyükseltgenmesi sonunda ant-rakinon oluşmadığını gösterdi. Bu durumda, eldeki kulometrik ve spektroskopik bulgulara dayanarak elektroyükseltgenme ürününün 9-hidroksi-9-fenilantron olması gerektiği önerildi.

BAKLOFENİN SPEKTROFOTOMETRİK YÖNTEM İLE MİKTAR TAYİNİ VE BU YÖNTEMİN TABLETLERE UYGULANMASI

Lale Ersoy

*İstanbul Üniversitesi, Eczacılık Fakültesi,
Analitik Kimya Bilim Dalı, Beyazıt, İstanbul*

γ -aminobutirik asidin sentetik bir türevi olan baklofen [$=$ (p-klorofenil)- γ -aminobutirik asid], özellikle son yıllarda spastisite tedavisinde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bu ilaç maddesi oldukça yakın zamanda tedavide kullanılmaya başlandığından, miktar tayini için henüz fazla sayıda araştırma yapılmamıştır. Vücut sıvılarında gaz kromatografik ve gaz-mass fragmentografik yöntemler ile miktar tayini bazı araştırmacılar tarafından bildirilmiştir.

2.4.6-trinitrobenzensülfonik asid (TNBS), amin grubu içeren maddeler ile sarı renkli türevler vermektedir. Bu çalışmada baklofenin miktar tayininde TNBS belirtecinden yararlanıldı. Reaksiyon oda sıcaklığında pH:11 de 30 dakika sürede tamamlanmaktadır. Standard baklofen çözeltilerinden hazırlanan ölçü eğrisi 2-14 $\mu\text{g/ml}$ arasındaki konsantrasyonda doğrusaldır. Reaksiyon ortamında 30 dak. süre ile dayanıklı kalan, sarı renkli türev, 358 nm de maksimum absorbens göstermektedir. Reaksiyon ortamı asidlendirildikten sonra ürünün organik çözücü ile ekstre edilmesi halinde ise türev, en az bir hafta dayanıklı kalmaktadır.

Bu yöntem tabletlerde baklofen tayinine uygulandı. Elde edilen sonuçlar, ninhidrin yöntemi ile çalışılarak elde edilen sonuçlar ile t ve F testi yönünden kıyaslandı.

PROKAINAMİD HİDROKLORÜRÜN METOL-BİKROMAT BELİRTECİ İLE
SPEKTROFOTOMETRİK MİKTAR TAYİNİ VE YÖNTEMİN FARMASÖTİK
PREPARATLARA UYGULANMASI

Sezen İslimyeli

İstanbul Üniversitesi, Eczacılık Fakültesi, Analitik Kimya Bilim Dalı, Beyazıt, İstanbul

Prokainamid hidroklorür, 4-amino-N-[2-(dietilamino)etil] benzamid monohidroklorür, kalpteki aritmilerin önlenmesinde ve tedavisinde kullanılan bir ilaç maddesidir. Literatürde prokainamid hidroklorürün spektrofotometrik miktar tayinini içeren yöntemlerin çoğu ya Bratton-Marshall belirteciyle diazotlama-kenetleme reaksiyonuna ya da vanilin, p-dimetilaminosinnamaldehyd gibi belirteçlerle schiff bazı oluşmasına dayanmaktadır.

Metol (p-N-metilaminofenol sülfat)-bikromat belirteci asitli ortamda, primer aromatik aminlerle renkli ürün vermektedir. Bu çalışmada geliştirilen yöntem, metol'ün potasyum bikromat ile pH 3 de prokainamid hidroklorür eşliğinde oksidasyonuna dayanmaktadır. Reaksiyon oda sıcaklığında, bikromat: metol mol oranı 5.5 olduğunda ve 15 dakika içerisinde kantitatif olarak tamamlanmaktadır. Oksidasyon ürünü 528 nm de maksimum absorbans göstermekte ve oluşan renk 90 dakika süreyle stabil olmaktadır. Absorbans, 0.03-50 µg/ml prokainamid hidroklorür konsantrasyon alanında doğrusaldır. En yüksek hassaslık 5-30 µg/ml konsantrasyon alanında elde edilmiştir. Elde edilen doğrunun denklemi, $A = 0.02676 C - 0.001$, $r = 0.9999$ olarak hesaplanmıştır ($n = 6$). Yöntemin prezisyonunu ifade eden değişme katsayısı, 20 µg/ml konsantrasyon için % 0.537 olarak bulunmuştur ($n = 6$).

Geliştirilen yöntem, prokainamid hidroklorürün tablet, kapsül ve injekeabl çözeltiilerde miktar tayinine uygulanmıştır. Farmasötik preparatlar ayrıca Farmakope yöntemleri ve DACA yöntemiyle analiz edilerek elde edilen sonuçlar, t ve F testleri yönünden kıyaslanmıştır.

BAZI FOSFAZEN TÜREVLERİNİN KONDÜKTOMETRİK TİTRASYONLARI

Neclâ Gündüz, Turgut Gündüz, Mürşide Tüzün, Esma Kılıç
Ankara Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Ankara

Susuz ortamlarda asit-baz titrasyonları kondüktometrik olarak da yapılabilir. Bu tip titrasyonlarda potansiyometrik titrasyonlarda olduğu gibi genellikle muntazam titrasyon eğrileri elde edilemez. Bunun çeşitli nedenleri vardır ve şöyledir: 1) Titre edilen maddenin pKa değeri, 2) İyonların hareketliliği, 3) Çözücünün dielektrik sabiti, 4) Sıcaklık, 5) Konsantrasyon.

Sunulan bu çalışmada tarafımızdan potansiyometrik titrasyonları yapılan çeşitli fosfazen türevlerinin bir de kondüktometrik titrasyonları yapıldı ve titrasyon eğrilerinin şekline, fosfazenlerin nitrobenzen içinde bulunan pKa değerlerinin etkin olduğu kadar, çözücünün dielektrik sabitinin de etkin olduğu tesbit edildi. Dielektrik sabiti büyük olan nitrobenzen içinde titrasyon eğrilerinin bir kısmı sandalya şeklindeki, dielektrik sabiti ortama benzen ilâve edilerek düşürülen nitrobenzen-benzen karışımında N-şekline dönüştürülmüş ve böylece daha keskin dönüm noktaları bulunmuştur.

Titrasyon eğrileri N-şekline dönüştürülen fosfazenlerin K_{a1}/K_{a2} değerlerinin 10^5 den daha büyük olduğu bulunmuştur. Potansiyometrik olarak çift dönüm noktası veren bütün fosfazenlerin, kondüktometrik titrasyon eğrileri N-şekline dönüştürülebildiği halde, tek dönüm noktası gösteren fosfazenlerin büyük bir çoğunluğu bu şartlarda kondüktometrik titrasyonla N-şekline dönüştürülemediği görülmüştür.

Bu çalışmada, titre edici olarak HClO_4 çözeltisi, çözücü olarak da nitrobenzen, nitrobenzen-benzen karışımı kullanılmıştır.

Titre edilen ve dönüm noktaları iyi tesbit edilen başlıca fosfazenler şunlardır: $\text{N}_3\text{P}_3(\text{NMe}_2)_6$, $\text{N}_3\text{P}_3(\text{NEt}_2)_6$, $\text{N}_3\text{P}_3(\text{NC}_4\text{H}_8)_6$, $\text{N}_4\text{P}_4(\text{NMe}_2)_8$, $\text{N}_3\text{P}_3[\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{O}][\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}]_4$, $\text{N}_3\text{P}_3[\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{O}][\text{C}_4\text{H}_8\text{N}]_4$, $\text{N}_3\text{P}_3[\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{O}][\text{C}_4\text{H}_8\text{NO}]_4$ ve $(\text{N}_3\text{P}_3\text{Ph}_5)_2\text{O}$.

SUSUZ ORTAMDA ÇEŞİTLİ SCHIFF BAZLARININ
POTANSİYOMETRİK TİTRASYONLARI VE pKa DEĞERLERİNİN
HESAPLANMASI

Turgut Gündüz, Esmâ Kılıç

Ankara Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Ankara

Suda çözünmedikleri için asit ve baz özellikleri hakkında fazla bir şey bilinemeyen birçok madde, susuz ortamlarda çözülüp titre edilerek bu özellikleri hakkında çeşitli bilgiler elde edilebilir.

Bu çalışmada, çeşitli Schiff bazları susuz ortamlarda çözülmüş ve potansiyometri metoduyla hem asit, hem de baz olarak titrasyonları yapılmıştır. Schiff bazları genel olarak $R-CH=N-R$ şeklinde gösterilen maddelerdir. [R: fenil, 1-naftil, 2-naftil, benzil, 1-naftilmetil, 2-hidroksifenil, 2-hidrosinaftil, 2-hidroksibenzil, 2-hidroksinaftil metil]. Bunların baz olarak titrasyonunda çözücü olarak nitrobenzen, titre edici olarak da nitrobenzende hazırlanmış susuz $HClO_4$ çözeltisi, asit olarak titrasyonunda ise çözücü olarak piridin, titre edici olarak da susuz 2-propanolde hazırlanmış tetrabutylamonyum hidroksit çözeltisi kullanılmıştır. Dihidroksi Schiff bazları bir de nitrometanda titre edilmişlerdir.

Nitrobenzen ve piridindeki pKa ve yarınötralizasyon potansiyelleri (y.n.p.) tesbit edilmiştir. Bulunan bu değerlere Schiff bazlarındaki çeşitli grupların etkisi araştırılmıştır. Amin komponenti aromatik olduğunda aynı aminin çeşitli aldehitlerle verdiği Schiff bazlarının nitrobenzendeki pKa ları değişmemekle birlikte, piridinde bulunan pKa değerleri büyük ölçüde değişmektedir. Amin alifatik veya aromatik olduğunda, aynı aldehitte verdiği Schiff bazlarının piridin ve nitrobenzendeki pKa değerleri farklılıklar göstermektedir. Dihidroksi Schiff bazlarının nitrometan ve nitrobenzende bulunan pKa değerleri aynıdır.

BAZI SEFALOSPORİN TÜREVLERİNİN ELEKTROANALİTİK İNCELENMELERİ

Fatma İnci Şengün* ve Buket Aksu**

*İstanbul Üniversitesi, Eczacılık Fakültesi, Temel Eczacılık Bilimleri Bölümü, Analitik Kimya Bilim Dalı, Beyazıt, İstanbul

**Nobel İlaç Sanayii ve Ticaret A.Ş. İstanbul

Voltammetrik tayinlerden yararlanarak geliştirilen kimyasal analiz yöntemleri ile ilgili çalışmalar son yıllarda oldukça önem kazanmıştır. Özellikle yapılarında polarografik aktif gruplar içeren maddelerin kimyasal bir değişikliğe uğratılmaksızın tam molekül üzerinden yapılan miktar tayinleri in vitro ve in vivo uygulamalarda çok yararlı olmaktadır.

Sefalosporin grubu antibiyotikler yapılarında C_3 sübstituenti olarak $-CH_2-R'$ ve R' olarak; katodik redüksiyonda yapıdaki elektron çiftini alarak uzaklaşan elektronegatif bir grup içerdiklerinde bu redüksiyon basamağından yararlanarak miktar tayinleri yapılabilmektedir. Ayrıca yapıdaki diğer sübstituentlerin polarografik aktif olmaları oluşan redüksiyon basamağı sayısını arttırmaktadır. Katod ışınları ve diferansiyel puls polarografisi kullanılarak geliştirilen yöntemle seftizoksim, sefooperazon, sefamandol, sefamandol nafat, sefasetril ve sefalotinin elektroanalitik özellikleri incelenmiş ve farmasötik şekillerinde miktar tayinleri yapılmıştır. Uniformluk testi çerçevesinde saptanan s_{rel} değerleri % 1 den küçüktür.

SEFALOSPORİN GRUBU ANTİBİYOTİKLERDEN BAZILARININ
MİKTAR TAYİNLERİNDE YENİ YÖNTEMLER VE KARŞILAŞTIRILMALARI

Fatma İnci Şengün ve Köksal Ulaş
İstanbul Üniversitesi, Eczacılık Fakültesi, Temel Eczacılık
Bilimleri Bölümü Analitik Kimya Bilim Dalı, Beyazıt, İstanbul

14 sefalosporin türevinin analitik incelenmelerinde Hg(II)-imidazol (imidazol 1), Hg(II)-imidazol-EDTA(imidazol 2) ve Ni(II)-hidroksilamin belirteçleri kullanılmış ve bu sefalosporinlerin spektrofotometrik miktar tayinleri için reaksiyon koşulları saptanmıştır. Seftriakson için geliştirilen Hg(II)-imidazol (imidazol 1) belirteciyle bütün sefalosporinlerin reaksiyon vermediği saptanarak, diğer sefalosporinlerin miktar tayinleri Hg(II)-imidazol-EDTA(imidazol 2) belirteci ile yapılmıştır. Gerek Hg(II)-imidazol(imidazol 1) belirteci gerekse Hg(II)-imidazol-EDTA(imidazol 2) belirtecinin sefalosporinlerin miktar tayinlerinde kullanılabilmesi için belirteçdeki imidazol ve Hg(II) konsantrasyonunun, pH'nın, Hg(II)-imidazol-EDTA(imidazol 2) belirtecinde EDTA:HgCl₂ oranının, reaksiyon esnasındaki ısı derecesinin ve ısıtma sürelerinin reaksiyona etkisi araştırılarak gerekli koşullar saptanmıştır. Ni(II)-hidroksilamin yöntemiyle sefalosporinlerin spektrofotometrik miktar tayinlerinde ise, Ni(II)-hidroksilamin belirteciyle hidroksamik asit oluşması ve oluşan hidroksamik asitten Fe(III) iyonu ile ferri hidroksamat meydana gelmesi için sefalosporinlerin Ni(II)-hidroksilamin ve ferri amonyum sülfat belirteçleriyle olan reaksiyon süreleri saptanarak, bu yöntem Hg(II)-imidazol(imidazol 1) ve Hg(II)-imidazol-EDTA(imidazol 2) yöntemleriyle miktar tayini yapılan sefalosporinler için mukayese yöntemi olarak kullanılmıştır. USP XX'deki kolorimetrik hidroksilamin ve iyodometrik

titrasyon yöntemleri sefaloridin, sefalekssin ve sefazolinin toplam 12 farmasötik şeklinin yukarıda adı geçen yöntemlerle miktar tayinleri için karşılaştırma yöntemi olarak kullanılmıştır. İncelenen diğer sefalosporinlere ait 23 adet farmasötik şeklin imidazol(1) ve imidazol(2) yöntemleriyle yapılan miktar tayinlerinde saptanan sonuçlar, Ni(II)-hidroksilamin yöntemiyle saptanan sonuçlarla karşılaştırılarak istatistiksel değerlendirmeler yapılmıştır.

GAZ-SIVI KROMATOĞRAFİSİNDE CAM KAPİLER KOLON HAZIRLAMA TEKNİĞİ VE YAĞ ASİDLERİ ANALİZİNDE KULLANILMASI

Mahir Çolakoğlu, Yaşar Hışıl

Ege Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi,
Gıda Mühendisliği Bölümü, Bornova, İzmir

Halen Türkiye'de Gaz Kromatografik analizlerde hemen tamamen dolgulu (packed) kolonlar kullanılmaktadır. Halbuki son yıllarda ileri ülkelerde Gaz Kromatografisinde cam kapiler kolonların kullanımı yaygınlaşmıştır. Cam kapiler kolonlar yüksek ayırma gücüne sahip olduklarından kompleks karışımların analizinde başarıyla uygulanmaktadır.

Kolonların ayırma gücünü gösteren Teorik Plaka Sayısı, dolgulu kolonlarda 1000-4000 arasında iken, kapiler kolonlarda bu rakam 15000-150000 arasında değişmektedir.

Bu yüksek ayırma gücüne sahip kolonların ülkemizde de kullanılmasını yerleştirmek amacıyla bu çalışma yapılmıştır.

İyi bir cam kapiler kolon, yüksek ayırma gücüne ve yüksek sıcaklıkta sabit (stationary) faz stabilitesine sahip olmalıdır. Ayrıca cam yüzeyinin minimum düzeyde adsorpsiyon yapması gerekir. Aksi takdirde, piklerde kuyruk (tailing) görülür.

Kapiler kolonun iç yüzeyi üzerinde sabit faz filminin etkili olabilmesi için, sabit fazın yüzeye iyice yapışması gerekir. Bunun sağlanması için şu yollara başvurulmalıdır:

- a. Sabit faza bir sürfektan ilavesi;
- b. Bazı asid veya bazlarla (HCl, HF, NaOH vs) iç yüzeyin pürüzlendirilmesi,

- c. İ yüzeyin HMDS ve TMCS gibi sililasyon maddeleriyle kimyasal modifikasyonu; böylece apolar sabit fazlar yüzeye iyice yapışabilir ve adsorptif hidroksil grupları bloke edilir.
- d. Kapiler iç yüzeyinin bir katı fazla fiziksel (veya kimyasal) olarak kaplanması.

Bu çalışmada, Kapiler Çekme Aleti ile 0.10-0.50 mm iç çaplı ve 10-50 m uzunluğunda kapiler kolonun çekilmesi, kapiler iç yüzeyinin çeşitli kimyasal maddelerle pürüzlendirilmesi, sabit fazla kaplanması, şartlandırılması, Gaz Kromatografisinde çalışma parametreleri konularında yapılan işlemler açıklanmakta; hazırlanan kolonlardan elde edilen ve zeytinyağı, ayçiçek yağı, pamuk yağı, soya yağı, yerfıstığı yağı, fındık yağı, haşhaş yağı, domates çekirdeğı yağı, kayısı çekirdeğı yağına ait yağ asitleri kromatogramları verilmektedir.

GAZ SIVI KROMATOĞRAFİSİ VE ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROMETRİSİ İLE İDRARDA Hg TÜRLEMESİ

Sezer Aygün, O.Yavuz Ataman ve M.Akif Seçkin

Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi,
Kimya Bölümü, Ankara

Bu çalışmada, önemli bir çevre kirletici olan inorganik ve organik cıva bileşiklerinin türlemesi ve nicel tayinler için bir analitik yöntem geliştirilmesi amaçlandı. Pekçok değişik ortamda olduğu gibi, biyolojik örneklerde de Hg tayini AAS-soğuk buhar tekniği kullanılarak yapılabilmektedir. İnorganik cıvadan çok daha zehirli olan metil-, etil- ve fenil cıva gibi organik Hg bileşiklerinin türlenmesi ve nicel tayinleri ise GLC ile yapılabilir. Bu çalışmada Uthe'nin balık örneklerine uyguladığı özütleme yöntemi, idrar örneklerine uygulandı ve GLC cihazında elektron tutucu detektör (ECD) kullanılarak organik cıva bileşiklerinin türlenmesi yapıldı. Toplam cıva miktarı AAS-soğuk buhar tekniği ile bulundu.

Gözlenebilme sınırları, CH_3HgCl , $\text{C}_2\text{H}_5\text{HgCl}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{HgCl}$ ve toplam Hg için sırasıyla 3.1, 1.6, 14 ve 1.1 ng/mL idrar olarak saptandı.

GLC çalışmalarında KI'nın kolon performansına etkileri, günlük kalibrasyon çizgilerinin özütlenmiş örneklerden ve birden fazla nokta ile çizilmesinin duyarlı ve doğru analitik sonuçlar için gerekliliği gösterildi.

Uygulama olarak bir Ag-Hg amalgam dolgu laboratuvarında çalışan teknisyen ve hekimlerden alınan 44 idrar örneğinde toplam Hg, seçilen 15 örnekte de organik cıva türlemesi ve nicel tayinler yapıldı.

KÜTLE SPEKTROMETRİK VERİLERDEN İYONLAŞMA POTANSİYEL DEĞERLERİNİN ELDESİ

Bekir Salih, Tamerkan Özgen

Hacettepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi,
Kimya Bölümü, Beytepe, Ankara

İyonlaşma potansiyeli (I.P) ve görünüm potansiyeli (Apperance potential) (A.P) atom ve moleküllerin kimyasal niteliği, yapısı ve oluşma entalpileri gibi termokimyasal özellikleriyle doğrudan ilişkilidir. Bu değerlerin doğrudan veya termokimyasal hesaplarda kullanılmasıyla bazı temel konuların açıklanması mümkün olmaktadır.

Bunlar arasında

1- Bağ enerjilerinin bulunması.

2- Görünüm potansiyeli kullanılarak muhtemel bir moleküler yapının aydınlatılması.

3- Oluşma ısılarının hesaplanmasıyla iki mümkün reaksiyondan doğrusunun seçilmesi.

4- Proton ilgilerinin saptanması

5- Bağlı serbest radikal dayanıklılıklarının saptanması

Kütle spektrometrik verilerden I.P ve A.P değerlerinin eldesi iyonlaşma verim eğrileri (ionization efficiency curves) yardımıyla sağlanır. İyonlaşma verim eğrileri belli bir m/e kütesine karşılık olan iyonun oluşturduğu akımın kütle spektrometresinde iyonlaşmayı oluşturan elektron enerjisinin bir fonksiyonu olarak çizilen eğrilerdir. Bu eğrilerin çeşitli şekillerde çizilip değerlendirilmesi için yöntemler önerilmiştir. Bu yöntemler arasında lineer extrapolasyon yöntemi (ST 8) kaybolan akım (Venissing current) yöntemi yarı logaritmik (Semi-logarithmic) çizim yöntemi

(ST 60) ekstrapole edilen voltaj farkları (extrapolated voltage difference) yöntemi (ST 10) sayılabilir. Ancak bu yöntemlerin hepsinde aynı kütle spektrometrik veriler kullanıldığından ve iyonlaşmanın başladığı ilk elektron enerjisi değerlerinde deneysel ve aletsel güçlükler nedeniyle saçılmalar olduğundan eşik değerinin bulunmasında zorluklar ortaya çıkmaktadır.

Bu araştırmada deneysel verilerde ortaya çıkan uyumsuzlukların giderilmesi ve eğrinin ideal şeklinin bulunarak doğru ve kesin eşik değerinin saptanmasına çalışılmıştır. Bunun için bilgisayar yardımıyla çeşitli matematiksel eşikliklerin eğri şekline uydurulması denenmiştir. Tebliğ takdimi sırasında denenен eğri denklemleri bunların eğri şekillerine ne kadar uyduğu ve uyum katsayıları açıklanacak ve sonuç olarak en iyi uyum gösteren denklemlerin yorumu ile bulunan eşik değerleri açıklanacaktır.

MALODİNİTRİL (1,1-DİSİYANOETİLEN) TÜREVLERİNİN SUSUZ ORTAMDA ELEKTROİNDİRGENME DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ

Mecit Sertel*, Attila Yıldız*, Helmüt Baugaertel**

*Hacettepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi,
Kimya Bölümü, Beytepe, Ankara

** Freie Universitaet, Berlin, Almanya

Malodinitril türevlerinin $[XYC = C(CN)_2]$, Pt ve Hg elektrotlarındaki elektroindirgenme davranışları susuz asetonitril içinde diferansiyel puls polarografisi, sabit gerilimde elektroliz, doğru akım polarografisi, dönen disk elektrot ve dönüşümlü voltametri yöntemleri ile incelendi.

Dönüşümlü voltametri sonuçlarına göre 9-Fluorenonmalodinitril iki tersinir, benzofenonmalodinitril bir tersinir bir tersinmez indirgenme pikine sahipken, asetofenon ve benzaldehitmalodinitril türevleri sadece bir tersinmez indirgenme piki vermektedirler.

Doğru akım voltametrisi ölçüm sonuçlarına göre 9-Fluorenonmalodinitril iki indirgenme dalgası verirken, diğer malodinitril türevlerinde ikinci indirgenme dalgası çok küçük olarak gözlenmekte, ancak proton eklenmesiyle bu dalgaların boyu I. indirgenme dalgalarının boyuna eşit olmaktadır.

Gerilim kontrollü elektroliz sonuçlarına göre 9-Fluorenonmalodinitril dışında, benzaldehitmalodinitril türevlerinde radikalanyon-radikalanyon ($R^{\cdot-}-R^{\cdot-}$), asetofenonmalodinitril türevlerinde radikalanyon-başlangıç maddesi ($R^{\cdot-}-R$), benzofenonmalodinitril de ise dianyon-başlangıç maddesi ($R^{\cdot-}-R$) birleşmesi sonucu dimerleşme olmakta, bu dimerler elektroyükseltgenme ile başlangıç maddesine

(R), elektroyükseltgenme yapılmadığında ise siyanür kopması sonucu 1-siyanoetilen türevine $[XYC = CH(CN)]$ dönüşmektedir. Ayrıca aseton- ve benzaldehitmalodinitril türevlerinin dimerleri proton alarak siklohidrodimer yapıya erişebilmektedirler.

9-Fluorenon- ve benzofenonmalodinitrilin radikal anyonları ortamdaki protonun varlığından etkilenmemekte ve disproporsiyonasyon tepkimesi vermekte, dianyonları ise protonla tepkime vererek hem etilenik çift başın doyurulmasına ve hem de siyanür kopması sonucu 1-siyanoetilen türevinin oluşmasına neden olmaktadır.

Diğer malodinitril türevlerinde disproporsiyonasyon olayı gözlenmezken, radikal anyon protonlanarak protonlanmış radikale (RH°) dönüşmekte, bu da radikal anyon tarafından indirgenerek protonlanmış radikal anyona ($RH^{\cdot}$) dönüşmektedir. Dianyonun protonlanmasıyla da oluşan protonlanmış radikal anyondan siyanür kopması ile 1-siyanoetilen türevi oluşurken, etilenik çift başın doyurulması gözlenmemektedir.

BENZONİTRİL TÜREVLERİNİN SUSUZ ORTAMDA ELEKTROİNDİRGENME DAVRANIŞLARI

Mecit Sertel*, Attila Yıldız*, Helmut Baumgaertel**

*Hacettepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi,
Kimya Bölümü, Beytepe, Ankara

**Freie Universitaet, Berlin, Almanya

Beş değişik elektrokimyasal yöntemle benzonitril türevlerinin (Benzonitril; 1,2-; 1,3-; 1,4- disiyanobenzen ve 1,3,5-trisiyanobenzen) susuz asetonitril içinde elektroindirgenme mekanizmaları incelendi.

Dönüşümlü voltametri ölçüm sonuçlarına göre benzonitril bir tersinir, 1,2- ve 1,4-Disiyanobenzen iki tersinir pik verirken, 1,3- disiyanobenzen bir tersinmez, 1,3,5-trisiyanobenzen ise iki tersinmez pik vermektedir. Tersinir pikler protonlu ortamda da tersinirliğini korumaktadır.

Gerilim kontrollü elektroliz sonuçlarına göre 1,3-disiyanobenzende radikal-radikal ($R^{\cdot-} - R^{\cdot-}$) birleşmesi sonucu dimerleşme gözlenirken, 1,3,5-trisiyanobenzende dimerleşme hem radikal-radikal ($R^{\cdot-} - R^{\cdot-}$) birleşmesi ve hem de dianyon-başlangıç maddesi ($R^{2-} - R$) ile birleşmesi sonucu oluşmaktadır. Dimerlerin elektroyükseltgenmesiyle başlangıç maddesi geri elde edilirken, elektroyükseltgenme yapılmadığında dimerlerden siyanür kopması sonucu yapılarına uygun kararlı siyano grubu içeren difenil bileşiği oluşmaktadır. Diğer benzonitril türevlerinde dimerleşme olayı gözlenmemektedir.

Bütün benzonitril türevlerinin radikal anyonları ($R^{\cdot-}$) protonla tepkime vererek protonlanmış radikale (RH^0) dönüşmekte, bu ise radikal anyon tarafından indirgenerek başlangıç maddesi (R) ile

protonlanmış radikal anyona ($RH^{\cdot-}$) dönüşmektedir. Yapısına ikinci elektronu alarak dianyonu (R^{2-}) oluşturabilen benzonitril türevlerinde, dianyonun protonlanması ile de protonlanmış radikalanyon ($RH^{\cdot-}$) oluşmaktadır. Kararlı aromatik yapıya erişebilmek için bu her iki yoldan oluşabilen protonlanmış radikal anyondan ($RH^{\cdot-}$) bir siyanür kopmaktadır.

Başlangıç maddesinin (R) elektrot tepkimesi sonucu tekrar oluşması, gerilim kontrollü elektrolizde mol başına aktarılan elektron sayılarının beklenilenden büyük çıkmasına neden olmaktadır.

İNSAN BESLENMESİNDE KARARLI İZOTOP İZLEYİCİSİ OLARAK KULLANILMAK ÜZERE ÇİNKONUN RADYOKİMYASAL NÖTRON AKTİVASYON ANALİZİ

İnci Gökmen

Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Fen-Edebiyat
Fakültesi, Kimya Bölümü, Ankara

Kararlı izotoplar insanları radyasyon etkisinde bırakmadıkları için, özellikle 18 yaşın altındaki çocuklarda ve hamile kadınlarda, eser element beslenmesi çalışmalarında kullanılabilirler. Fakat öncelikle yetişkinlerde bu yöntemin çalıştığının görülmesi gerektir. Bunun için kararlı izotop ve radyoaktif izotop ayırımı anda dört yetişkine verildi. Bilinen aralıklarla kan, idrar ve gaita örnekleri toplandı, vücut ve ciğer-kalça sayımları alındı.

Çinko izotoplarını gözlemek için ışınlama öncesi ve sonrası kimyasal ayırım teknikleri geliştirildi. Örnekler Chelex ayırımı ile Na, K, ve Br gibi elementlerden temizlendi. Daha sonra örnekleri içeren Chelex kolonlar reaktörde ışınlandı. Işınlama sonrası Mn ve Cu'nda temizlenmesi gerekti. Örneklerde başta verilen izleyiciden ne kadarı olduğu bulundu. Dört örnek türünde (idrar, gaita, plazma, kırmızı hücreler) radyoaktif ve kararlı izotop miktarlarının zamana göre değişimleri karşılaştırıldığında iki yöntemin birbirine uyduğu görüldü. İki yöntemi kullanarak elde edilen Zn absorplama miktarları da deneyin hata sınırları içinde birbirlerine yakın bulundu.

TÜRK SUCUKLARINDA NİTRAT, NİTRİT KATKI MADDELERİNİN VE BUNLARIN OLUŞTURDUĞU NİTROZAMİNLERİN TAYINI

Bekir Batı* ve Mustafa Özdemir**

*Fırat Üniversitesi, Veteriner Fakültesi Elâzığ

**Atatürk Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi,
Kimya Bölümü, Erzurum

İnsan sağlığı açısından önem taşıması sebebiyle, sucuklara katılmakta olan nitrat ve nitrit düzeyleri ve bunların etkileri önem kazanmıştır. Bunun için 7 farklı sucuk örneği alınarak nitrat nitrit ve bu maddelerin oluşturabileceği N-nitrozaminler bakımından analizlenmiştir. Nitrat ve nitrit tayini için Spektrofotometrik yöntem uçucu N-nitrozaminlerin belirlenmesi için de yarı-kantitatif ince tabaka kromatografisi yöntemi kullanılmıştır. Sucuk örneklerinde nitrat düzeyleri 13.20-771.12 ppm arasında, nitrit miktarları da 0.97-43.24 ppm arasında bulunmuştur. Et ürünlerinde en çok saptanabilen uçucu N-nitrozaminler olan N-NDMA, N-NDEA, N-NPYR ve NPİP, sucuk örneklerinden 65°C'de elde edilen ekstraktlarında belirlenebilir düzeyin altında bulunmuştur. Sucuk örneklerinin pişirme sıcaklığında elde edilen ekstraktlarında ise, 6 örnekte 5-40 ppb arasında N-NDMA, 5-10 ppb N-NDEA, N-NPYR ve NPİP saptanmıştır. Bir örnekte ise N-nitrozaminler saptanamamıştır.

Bulunan nitrat ve nitrit değerleri, et ürünlerine katılmasına izin verilen 500 ppm nitrat ve 200 ppm nitrit düzeyleri ile karşılaştırıldığında, nitrit değerlerinin bütün sucuk örneklerinde normal sınırlar içinde olduğu, nitrat değerlerinin 6 örnekte normal sınırlar içinde olduğu, bir örnekte ise katılmasına izin verilen düzeyin üstünde olduğu görülmüştür. Sucuk örneklerinin içerdikleri uçucu N-nitrozaminlerin ABD'de zararsız olarak kabul edilen 10 ppb düzeyinin altında olduğu, ancak yüksek sıcaklıklarda 30-40 ppb düzeylerinde uçucu N-nitrozaminlerin olduğu saptanmıştır.

GLIKOZİLLENMİŞ HEMOGLOBİNİN (HbA_{1c}, GHb) KOLORİMETRİK TAYİNİ

Ebubekir Bakan*, E. Edip Keha**, Teksin Eryılmaz***, Nuri Bakan*

*Atatürk Üniversitesi, Tıp Fakültesi Biyokimya
Anabilim Dalı, Erzurum

**Atatürk Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi,
Kimya Bölümü, Erzurum

***Atatürk Üniversitesi, Tıp Fakültesi, Göz Hastalıkları
Bölümü, Erzurum

Glikozillenmiş hemoglobin (GHb), hemoglobinin (Hb) glukoz bağlamış şeklidir. Bu bağlanma glukoz ile Hb arasında bimoleküler bir kondensasyon sonucu gerçekleşir. Dönüşümsüz olan bu reaksiyonda glukoz, Hb nin beta zincirinin birinci amino asiti olan valinin -NH₂ ucuna nonenzimatik olarak bağlanır. HbA_{1c} de denilen GHb nin glukoz kısmı, zayıf asitli bir ortamda (0.5 M okzalik asit) otoklavda (124°C ve 124 kPa) 60 dakika inkübe etmek suretiyle 5-hidroksimetilfurfurala (HMF) dönüştürüldü. Meydana gelen HMF tiyobarbutirik asitle renklendirilerek (37°C da 30 dakika) 443 nm'de spektrofotometrede okundu.

Sonuçlar µmol HMF/gr Hb (HMF indeksi) olarak ifade edildi. Metodun işlediğini göstermek için, 10 sağlıklı ve 10 diyabetli hasta eritrositlerinde GHb tayin edildi. Kontrol grubu ve hastalar için bulduğumuz 1,45 ± 0,59 ve 6,23 ± 1,87 HMF'i değerleri toplam Hb nin kontrol grubunda % 4.9 (±1,9) nun ve hastalarda ise % 19.9 (±6) nun glikozillendiğini göstermektedir. Aradaki fark istatistikî açıdan önemlidir (P < 0,001). Her iki grup için HMF'i - açlık kan glukozu ve HMF'i - kan Hb konsantrasyonları karşılaştırıldı. Diyabetli hastalarda bu korelasyonların istatistikî açıdan önemli olduğu bulundu (r=0,9 ve r=0,5). Bu da GHb oluşumunun öncelikle kan glukozu konsantrasyonuna bağlı olduğunu göstermektedir.

KLİNİK KİMYA LABORATUVARLARINDA
UYGULANAN YENİ BİR METOD
RADIOİMMUNOASSAY (RIA)

M.Münip Yeğin, Abdalbaki Ağbaş

Atatürk Üniversitesi, Tıp Fakültesi,
Biyokimya Anabilim Dalı Erzurum

Nükleer Tıbbın en yaygın uygulama alanı bulan dalı hiç şüphesiz Radioimmunoassay (RIA) dir. 1960 yılında başlayan konu ile ilgili çalışmalar 1977 yılında Nobel TIP ödülü ile noktalanmış ve giderek zaman periyodu içinde bu teknik ve kullanılan cihaz, alet ve diğer ekipmanlar büyük bir gelişme kaydetmişlerdir. Bunun sonucu olarak da RIA metodu klinik kimya laboratuvarlarının sıkça kullanıldığı üstün ve güvenilir bir teknik haline gelmiştir.

Son on sene içerisinde peptid hormonların etkilerini hedef hücre membranındaki belirli hormona özel reseptör yerine bağlanarak gösterdikleri apaçık bir hale geldiği deneysel olarak ispatlanınca reseptör 'assay'ler günün konusu haline gelmiştir.

Vücut sıvılarında sirküle eden ve çeşitli hücrelerde bulunan hormon ve mediatörlerin konsantrasyonları oldukça düşüktür (nanogram ve pikogram hatta femtogram arasında değişmektedir). Böylesine çok küçük miktarları kantitatif olarak tayin etmek oldukça güç bir iştir ve analitik kimyanın ekstraksiyon metodları bu konuda yetersiz kalmaktadır. Analitik ekstraksiyon metodları terkedilmemekle beraber esas kantitatif tayinler spesifik reseptörler aracılığı ile yapılmakta ve bu metodlara genelde immunoassaylar denilmektedir. Immunoassaylar radyoizotop ölçümünün hassasiyetiyle birleşerek RIA metodu geliştirilmiştir ve bu sayede çok küçük miktarlardaki biyoorganik bileşikler büyük bir hassasiyetle tayin edilmektedir.

Bu metod, analitik kimya ve immünolojik tekniklerin birleştirilmesi neticesinde kurulmuştur. Bu iki metodun azami hassasiyet ve verimlilikle kullanılması deneyden yüksek hassasiyet, yüksek doğruluk ve verimlilikle netice almamızı sağlayacaktır.

RIA yöntemi hem kantitatif hem de kalitatif tetkiklerde kullanılmaktadır. Başlangıçta sadece doğal olarak antiijen özelliğine sahip bir kaç peptid hormon için kullanıldı fakat bu gün bir çok değişik maddenin ölçümünde (proteinler, peptidler, steroidler, çeşitli ilaçlar, vitaminler ve değişik tipte bir çok maddeler), geniş çapta kullanılmaktadır.

STERÖİD MOLEKÜLLERİNİN DÜŞÜK ENERJİLİ ELEKTRONLAR

KARŞISINDAKİ DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ

S.Cengiz, F.Yalçın

Cumhuriyet Üniversitesi Fen-Edebiyat
Fakültesi, Kimya Bölümü, Sivas

Bu çalışmada düşük Karbon atomlarından değişik substitüent-leri olan steroid moleküllerinin moleküler iyonların ve önemli parça iyonların iyonlaşma verim eğrileri MAT 112 kütle spektrometrisi yardımıyla elde edildi. Önemli parça iyonların seçimi biyolojik aktif uç olarak bilinen C-3(-OH), C-3(=O), C-6(-CH₃), C-11(-OH), C-16(-CH₃), C-17(=O), C-17(-OH), C-21(-CH₂OH) uçlardaki substituentlerin kopması ile oluşan iyonlar olarak ve Δ^4 çift bağının C-3(=O) ile konjugasyonunda göz önüne alınarak yapıldı.

Önemli parça iyonlar Dehidro-epi-androsteron, andorsten (5)- diol (3 β - 17 β). Androstadiendion, Dehidroandrosteron, Andres-teron, 5-Androstandion(3,17), Kolik asit, pregnendiol, Progesteron, Östradiol, Estron, Östriol, Cortisol, Hidrocortisol, 11-deoksi kortikosteron, testosteron, Aetiokolanol, Digitonin ve karşılaştırma maddesi olarak alınan kolesterol'un 70 eV'de alınan spektrumları değerlendirilerek elde edildi.

İyonlaşma eşiğinin 1 ve 2 eV üstündeki davranışlar incelendi ve eşik değeri ile 20 eV arasında iyon bolluğuna karşı enerji değerlerinden iyonlaşma verim eğrileri çizildi.

İyonların iyonlaşma ve görünüm gerilimleri ile uçların aktiviteleri arasındaki ilişkiler incelendi. Aynı zamanda bazı parça iyonlardan radikal iyonlaşma gerilimleri elde edildi.

Simpozyumda bu çalışmalar hakkındaki ayrıntılı bilgiler ve sonuçlar sunulup tartışılacaktır.

SEFALOTİN, SEFASETRİL, SEFAMANDOL, SEFAMANDOL NAFAT,
SEFOPERAZON VE SEFTİZOKSİM İLE İN VİTRO ANALİTİK İNCELEMELER

Fatma İnci Şengün ve İnci Fedai

İstanbul Üniversitesi, Eczacılık Fakültesi, Temel Eczacılık
Bilimleri Bölümü, Analitik Kimya Bilim Dalı, Beyazıt, İstanbul

Tedavide kullanılan sefalosporin türevlerinden sefalotin sodyum, sefasetril sodyum, sefamandol lityum, sefamandol nafat, sefoperazon sodyum ve seftizoksım sodyum'un Ellman Belirteci [5,5'-ditiyobis-(2-nitro)-benzoik asid:DTNB] kullanılarak yapılan spektrofotometrik miktar tayinine Hg(II)-imidazol yöntemi ve Ni(II)-hidroksilamin yöntemlerine ait reaksiyon koşulları saptanarak ölçü eğrileri çizilmiştir. Ellman belirteci ile yapılan çalışmalarda uygun degradasyon ortamının, süresinin tayinleri yapı-
lup, DTNB'nin dayanıklı olduğu pH, DTNB/Sefalosporin mol oranları saptanmış, reaksiyon ürününün dayanıklılığı incelenmiş ve ölçme-
lerin yapıldığı dalga boyu saptanmıştır. Yine seftizoksım hariç diğer sefalosporinler için Hg(II)-imidazol yöntemi ile optimum ko-
şulların saptanmasında, belirteçteki imidazol ve Hg(II) konsantrasyonunun, pH'nın, reaksiyon temperaturünün ve ısıtma süreleri-
nin reaksiyona etkisi araştırılmıştır. Ni(II)-hidroksilamin yöntemiyle sefalosporinlerin miktar tayinlerinde ise uygun dalga boyu ve sefalosporinlerin Ni(II)-hidroksilamin ve ferri amonyum sülfat belirteciyle olan reaksiyon süreleri saptanmıştır. Her üç yöntem sefalotin sodyum, sefasetril sodyum, sefamandol lityum, sefamandol nafat ve sefoperazon sodyuma ait toplam 9 farmasötik şekle uygulanmıştır. USP XX'de ilgili sefalosporin türevleri için öngörülen kolorimetrik hidroksilamin ve iyodometrik titrasyon yöntemleri ile geliştirilen Ellman belirtecini kullanan yöntemin sonuçlarının

presizyonları yönünden karşılaştırılmasında saptanan F değerleri anlamlıdır. Aynı yöntemin USP XX'ye göre elektroanalitik yöntemle Hg(II)-imidazol yöntemi ve Ni(II)-hidroksilamin yöntemiyle karşılaştırılmasında uygulanan F ve t testlerinde ise anlamlı farklar gözlenmemiştir.

SEFALOSPORİN GRUBU ANTİBİYOTİKLERDEN BAZILARININ İN VİVO ANALİTİK İNCELENMELERİ

Fatma İnci Şengün ve İnci Fedai

İstanbul Üniversitesi, Eczacılık Fakültesi, Temel Eczacılık Bilimleri Bölümü, Analitik Kimya Bilim Dalı, Beyazıt, İstanbul

Günümüzde antibiyotik araştırmalarında özellikle nefrotoksik olmayan i.m. ve i.v. uygulanabilen, geniş etki spektrumuna sahip olan sefalosporinlerin geliştirilmesi amaçlanmaktadır. Sefoperazon ve seftizoksim gibi, bu amaçla hazırlanıp tedaviye sunulmuş sefalosporinlerin yanında sefalotin, sefasetril, sefamandol lityum ve sefamandol nafat antibakteriyel olarak çeşitli hastalıkların tedavisinde kullanılmaktadır. Bu bileşiklere ait farmakokinetik birimlerin saptanması için biyolojik ortamda (serum ve idrar) tayinlerine olanak sağlayan spektrofotometrik bir yöntem Ellman belirteci [5,5'-ditiyobis-(2-nitro)-benzoik asid = DTNB] kullanarak geliştirilmiştir. Plazma ve idrardaki proteinlerin çöktürülmesinden sonra Ellman belirteci kullanarak yapılan tayinlerde sefalosporinlerin biyolojik ortamdan geri kazanılma yüzdeleri 1-30 mcg/ml sefalosporin konsantrasyonlarında % 91.13 ile % 104.53 arasında saptanmıştır. Sefoperazonun i.m. uygulandığı objenin idrarında 0-24 h aralığında uygulanan dozun % 17.36'sı bulunmuştur.

NÖTROFİLLERİN EKSTRASELLÜLER GLUKOZ KULLANIMI

Ebubekir Bakan

**Atatürk Üniversitesi, Tıp Fakültesi,
Biyokimya Anabilim Dalı, Erzurum**

Sağlam şahısların kanından izole edilen nötrofillerin glu-

koz kullanımı 3 saat süreyle bir saat aralıklarla tesbit edildi.

Bu, glukoz ihtiva eden özel bir deney ortamında (Krebs-Ringer Bikarbonat çözeltisi) belirtilen zaman aralıklarında glukoz tayin etmek suretiyle yapıldı. Ayrıca nötrofil içi alkalen fosfataz aktivitesi tayin edilerek bu enzimin, glukozun hücre zarından geçişinde bir fonksiyonu olup olmadığı araştırıldı.

Nötrofiller deney ortamındaki glukozu birinci saatte kullanmakta, ancak ikinci ve üçüncü saatlerde sırasıyla % 6.8 ve % 10.4 nisbetinde kullanmaktadırlar. Aynı nötrofillerin hücre içi alkalen fosfataz enzimi seviyeleri glukoz kullanım sonuçları ile karşılaştırıldıklarında önemli bir korelasyon bulunamadı ($r = 0.02$ P 0.05).

Elde edilen bu sonuçlar enzim aktivitesi seviyeleri ile hücre membranından geçen glukoz miktarı arasında bir ilişkinin olmadığını gösteriyor.

SİVAS YÖRESİ (ORTA ANADOLU) İÇME SUYU KAYNAKLARININ
FLUORÜR DERİŞİMLERİ BAKIMINDAN TARANMASI

S.Cengiz, F.Yalçın

Cumhuriyet Üniversitesi, Fen-Edebiyat
Fakültesi, Kimya Bölümü, Sivas

Fluorür yeryüzünde genellikle alkali ve toprak alkali tuzları şeklinde bulunan bir elementtir. Fluorasetat ve fluorlu karbon gibi organik bileşikleri durumunda da bulunur. Deniz suyunda 0,8-1,4 ppm düzeyinde bulunur. Sulara ve denize volkanik bölgelerden karışır.

Doğal su kaynakları içlerinden geçtikleri tabakaların yapılarına bağlı olarak 1 ppm dolaylarında fluorür iyonu içerirler. Dünya sağlık örgütünün (WHO) öngördüğü Fluorür gereksinimi 1-2 mg/gün dür. Gebelerde ve gelişme çağındaki gereksinim ise bu düzeyin 4-5 katıdır. Düşük düzeyde bulunan suların fluorosis olarak bilinen diş ve kemik hastalıklarının önlenmesi bakımından önerilmektedir. Bu temel bilgiler gözönüne alınarak Sivas yöresinin 200 den fazla su kaynağı merkezinin ion seçimli elektrod kullanılarak Fluorür derişim düzeyleri saptanmış ve genelde (WHO) nün öngördüğü düzeylerinden 5-10 kat düşük saptanmıştır.

Simpozyumda; yöntem ve yöntemin duyarlılığı, saptanan derişimler ve değerlendirilmesi, doğal su kaynaklarında Fluorür derişimi düzeylerinin Türkiye boyutunda saptanması çalışmalarının önemi ve ayrıntıları sunularak tartışılacaktır.

SIĞIR APOKARBONİK ANHİDRAZ ENZİMİNİN REAKTİVASYONU İLE
 Zn^{+2} nin KANTİTATİF TAYİNİ

Ö.İrfan Küfrevioğlu, E.Edip Keha

Atatürk Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi,
Kimya Bölümü, Erzurum

Apokarbonik anhidraz (apo CA) enzimi, aktif formunun ihtiva ettiği Zn^{+2} iyonunun uzaklaştırılmasıyla elde edilir. Bu çalışmada, önce siğir eritrositlerinden karbonik anhidraz (BCA) afinite kromatografisi vasıtasıyla saflaştırıldı. Daha sonra enzim, kuvvetli bir Zn^{+2} çelatlayıcısı olan piridin 2,6-dikarboksilik asit (PDA) çözeltisi içinde iki saat süreyle diyaliz edilerek BCA'deki Zn^{+2} nin yaklaşık % 90'ı uzaklaştırıldı. Enzim çözeltisi yine afinite kolonundan geçirilerek % 100 oranında apoenzim elde edildi. Farklı konsantrasyonlarda Zn^{+2} ihtiva eden çözeltilere apo BCA'nın katılması sonucu, Zn^{+2} konsantrasyonuyla doğru orantılı olarak enzimin tekrar aktivite kazandığı gözlemlendi. Aktivite enzimin p-nitrofenil asetatı hidrolizleme hızının kolorimetrik olarak ölçülmesiyle tayin edildi. Böylece çok düşük konsantrasyonlarda (10^{-8} M civarında) Zn^{+2} nin bu yolla kantitatif tayininin yapılabileceği sonucuna varıldı.

İNCE TABAKA, GAZ VE SIVI KROMATOĞRAFİLERİNİN KARŞILAŞTIRMALI ÖZELLİKLERİ

Ergin Duygu

*Nel Nükleer Elektronik A.Ş. Uygulama ve Eğitim Laboratuvarı
ve Teknik Dökümantasyon Birimi, Demirtepe/Ankara*

Bugün en yaygın kullanım alanına sahip olan kromatografi teknikleri olan İTK, GK ve SK teknikleri, kullanılan aygıt ve araç-gereç düzeniyle bağıntılı olarak örnek hazırlık ve alt yapı gereksinimleri, ayırıcılığı ve nitel, nicel analiz, değerlendirme özellikleri farklılık göstermektedir.

Özel bir analiz programı yapılırken, elde edilecek sonuçların başarısı açısından her üç tekniğin genel üstünlük ve sınırlarını bilmek ve değerlendirme sonucunda seçilen tekniğin aranan duyarlılıkta, gereken özelliklerde sonuç verebilmesi için alınması gereken aygıt düzenleme, metod ve uygulama teknikleri seçiminin doğru yapılması gereği açıktır.

Bu çalışmada bu çerçevede içinde her üç tekniğin özellikleri kuramsal açıdan ve uygulama açısından incelenmiştir.

SIVI KROMATOĞRAFİSİ VE UYGULAMA ALANLARI

Ergin Duygu

*Nel Nükleer Elektronik A.Ş. Uygulama ve Eğitim Laboratuvarı
ve Teknik Dökümantasyon Birimi, Demirtepe/Ankara*

Sıvı kromatografisi İnce Tabaka Kromatografisi ve benzeri yüzey kromatografik ayırım tekniklerinin yanında Jel Filtrasyon kromatografisi gibi kolon kromatografik tekniklerin kuramsal temellerini Gaz Kromatografisine benzer bir enstrumantasyon mantığı içinde kullanan bir teknik olarak gittikçe artan bir uygulama alanı sağlamaktadır.

Sıvı kromatografisinde çözücü bileşim programı ile çok değişik ayırım sonuçları sağlanabildiğinden az sayıda kolonla değişik uygulamalar yapılabilmektedir.

Jel geçirgenlik kromatografisi, iyon değişim kromatografisi gibi değişik kromatografik ayırım güçlerinden yararlanan tekniklerle metal iyonlarından polimerlere kadar çok farklı maddeler ayrılabilir.

Ayrılan komponentlerin bozulmadan izlenebilmesi spektroskopik çalışmaların yapılmasına olanak sağlamakta, biyokimya mühendisliğinde önemli yeri olan enzimatik çalışmalara uygun bir izlemeye izin vermektedir.

Kolon sonrası tepkime birimleri, değişik spektroskopik programlanır izleyicilerin kullanılabilmesi üstünlükleri karışık analitik sorunların çözümünü sağlamaktadır. Bu çalışmada bu özellikler çerçevesinde SK'in kuramsal temelleri ve değişik uygulama teknikleri ile varılabilecek sonuçlar açısından irdelenmesi yapılmıştır. Ayrıca genel uygulama alanlarına değinilmiştir.

(1H)-KİNOKSALİN [15-CROWN-5]-2-ON-OKSİM SENTEZİ VE Co(II), Ni(II)
İLE REAKSİYONLARI

Ahmet Gül, Ali İhsan Okur, Özer Bekâroğlu

İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen-Edebiyat
Fakültesi, Kimya Bölümü, Maslak, İstanbul

o-Fenilendiamin ve anti-kloroglioksimden çıkılarak elde edilen 2(1H)-kinoksalinon oksimin, Co(II) ve Ni(II) gibi bazı geçiş metallerinin template (yönlendirme) etkisi ile simetrik tetrazin bileşiklerine (s-tetrazino [1,6-a; 4,3-a'] dikinoksalin) dönüştüğü ilginç reaksiyonları, başka aromatik o-diamin bileşiklerine uygulamak ve bu reaksiyonu genelleştirmek amaçlanmıştır.

Alkali metalleri ile kararlı kompleksler oluşturan taç eter grupları, aynı zamanda bağlı bulundukları moleküllerin çeşitli çözücülerde çözünürlüklerini de artırdıklarından aromatik diamin bileşiği olarak 3,4-diaminobenzo [15-crown-5] seçilmiştir. Bu amaçla benzo [15-crown-5]'in mono nitro türevi elde edilmiş, bunun amine indirgenip asetik anhidritle asetilenmesinden sonra, ikinci nitro gurubu o-mevkiine sokulmuştur. Derişik HCl'de hidrolizleyerek asetil gurubunu uzaklaştırıp, % 100 lük hidrazinhidratla % 10 Pd(C) katalizörlüğünde diamin kademesine indirgenme sağlanmıştır. Bu bileşik izole edilmeyip hemen etanolde anti-kloroglioksim ile oda temperaturünde reaksiyona sokularak parlak sarı renkte (1H)-Kinoksalin -[15-crown-5]-2-on-oksim(KH) elde edilmiştir.

KH'ın etanoldeki çözeltisine $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ çözeltisi ilâve edilip, su banyosunda ısıtıldığında renk zamanla bordoya dönmüş ve organik bir madde ayrılmıştır. $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ kullanıldığında renk daha koyulaşmış, bordo renkteki organik maddenin yanında siyah bir nikel kompleksi de çökmüştür.

Bu çalışmada izole edilen maddelerin yapıları elementel analiz ve çeşitli spektroskopik yöntemlerle incelenmiştir.

FENİLGLOKSİLİK ASİD-1,4-DİHİDRAZİNOFTALAZİNDİİLDİMİDRAZON VE Ni(II), Co(II) KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ

Ali İhsan Okur

İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Maslak, İstanbul

İki tane hidrazin grubu ihtiva eden 1,4-dihidrazinoftalazin'in β -rezorsilaldehitte verdiği hidrazon'un önemli ölçüde antitümör etkisi gösterdiği, 5-klorosalisilaldehitte verdiği hidrazonun ise kuvvetli bir antifungusit etkiye sahip olduğu literatürde belirtilmektedir.

Konunun bu yönden de ilgi çekici olabileceği düşüncesi ile 1,4-dihidrazinoftalazinin fenilglioksilasidi-metil esteri ile reaksiyonundan yeni bir dihidrazon türevi elde edilmiş ve bu maddenin sabunlaştırılmasıyla karboksil grupları serbest hale geçirilmiştir. Ligand olarak bu maddenin geçiş metal iyonlarıyla ya binükleer, ya da koordinasyon polimeri tipinde kompleksler oluşturacağı beklenmesine rağmen Ni(II) ve Co(II) iyonlarıyla iki molekül arasından iki mol su eliminasyonu ile makrosiklik yapının planar geometrideki kompleksleri elde edilmiştir.

Elde edilen bu maddelerin yapıları; elementel analiz, u.v.-visible, IR, ^1H -n.m.r. ve kütle spektrometrisi yöntemleri yardımıyla aydınlatılmıştır.

Birbiriyle reaksiyon vermeye yatkın iki fonksiyonel grup ihtiva eden moleküllerde böyle bir eliminasyon reaksiyonun polimerleşmesi ile ve polimer ürün yanında eser miktarda makrosiklik bileşiklerin meydana gelmesi beklenir. Ancak metal iyonlarının yönlendirmesi sonucu (metal template) belirtilen bileşikler elde edil-

miştir. Metal iyonlarıyla y6nlendirmenin mekanizması ve teorik esasları hen6z tam olarak 66z6me kavuşmamış olmakla beraber, bu metod son yıllarda 6rneği daha 6ok Crown-eter sınıfı bileşiklerin sentezinde g6r6len ve nisbeten basit fonksiyonel gruplar ihtiva eden organik maddelerin makrosiklizasyonuna başarıyla uygulanabilmektedir.

Bu 6alışma metal iyonları y6nlendirmesi ile komplike makrosiklik bileşiklerin teşekk6l6ne bir 6rnek teşkil etmektedir.

SULU ORTAMDA KARARLI URANYUM VE NEPTÜNYUM İYONLARI VE BUNLARIN
AYNI GRUBUN d ve 4f GEÇİŞ ELEMENTLERİNDEN FARKLI
DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ

Hüsamettin Akçay

Ege Üniversitesi Rektörlüğü

Nükleer Bilimler Enstitüsü, Bornova, İzmir

5f geçiş elementlerinin (aktinitler) sulu ortamdaki davranışları çoğu kez lantanitlere (4f geçiş elementleri) ve d geçiş elementlerine benzetilerek açıklanır. Oysa 5f geçiş elementlerinin özellikle kararlı bulunduğu +5, +6 ve +7 yükseltgenme basamakları 4f geçiş elementleri için yeterince açıklanamamıştır. Yarıçapı küçük ve yükü aşırı olan bu iyonlar çözücüyle kolayca tepkimeye girebilirler.

Bu çalışmada U(V), U(VI), Np(V) ve Np(VII) iyonlarının sulu çözeltideki yapıları incelenerek aynı grubun d ve 4f geçiş elementlerinden farklı davranışları belirlendi. Denel sonuçlardan U(V) in, neptünyumdan başlayan ve 5f elementlerine özgü muhtemelen doğrusal, UO_2^+ iyonu halinde bulunabileceği belirlendi. Öte yandan sulu çözeltide d ve 5f iyonlarının 7 valanslı iyonları arasında önemli farklılıklar bulunduğu saptandı.

YERİNDE URANYUM EKSTRAKSİYONU YÖNTEMİ

İhsan Çataltaş ve Hasan Can Okutan

İngilizce literatürde "In-Situ Processes", "In-Situ Leaching", "Solution Mining" terimleri altında kullanılan "Yerinde Ekstraksiyon Yöntemleri", düşük tenörlü veya bulundukları yer dolayısıyla ulaşılamayan ve bu nedenlerle de klasik madencilik yöntemlerinin (açık ve galeri madenciliği) uygulanamadığı madenlerin değerlendirilmesinde kullanılması ekonomik ve çevresel açıdan cazip olan proseslerdir. Proses, yeraltında ve yeryüzünde olmak üzere iki ayrı bölgede gerçekleşmektedir. Değerlendirilecek maden rezervinin bulunduğu yerde uygun şekilde, en az iki tane olmak üzere, yüzeyden yatağa kuyular açılır. Bu kuyulardan biri besleme diğeri üretim kuyusudur. Değerlendirilmesi istenen madene en uygun çözücü (lixiviant) besleme kuyusundan maden yatağına beslenir, çözücü yatak içinde besleme kuyusundan üretim kuyusuna doğru hareket eder bu esnada kazanılması istenen madde çözücüde çözünür. Çözeltili üretim kuyusundan yeryüzü tesislerine pompalanır ve bu tesislerde çeşitli işlemlerden geçirilerek sonuç ürün elde edilir. Proses esnasında maden yatağının kendisi reaktör görevi görmektedir.

Prosesin başarıyla uygulanabilmesi için gerekli jeoloji, hidroloji, mineraloji testleri yapılarak, maden yatağının durumu iyi öğrenilmelidir. Yöntemin uygulanabilmesi şartlarının en başında maden yatağının yeterli geçirgenliğe sahip olması gelir. Besleme ve üretim kuyularının yerleşimi ve en uygun çözücünün seçimi de başlıca faktörlerdir.

Ekstraksiyon işlemi asidik veya alkali çözücüler kullanarak

NÖTROFİLLERİN EKSTRASELLÜLER GLUKOZ KULLANIMI

Ebubekir Bakan

Atatürk Üniversitesi, Tıp Fakültesi,
Biyokimya Anabilim Dalı, Erzurum

Sağlam şahısların kanından izole edilen nötrofillerin glukoz kullanımı 3 saat süreyle bir saat aralıklarla tesbit edildi.

Bu, glukoz ihtiva eden özel bir deney ortamında (Krebs-Ringer Bikarbonat çözeltisi) belirtilen zaman aralıklarında glukoz tayin etmek suretiyle yapıldı. Ayrıca nötrofil içi alkalen fosfataz aktivitesi tayin edilerek bu enzimin, glukozun hücre zarından geçişinde bir fonksiyonu olup olmadığı araştırıldı.

Nötrofiller deney ortamındaki glukozu birinci saatte kullanmakta, ancak ikinci ve üçüncü saatlerde sırasıyla % 6.8 ve % 10.4 nisbetinde kullanmaktadırlar. Aynı nötrofillerin hücre içi alkalen fosfataz enzimi seviyeleri glukoz kullanım sonuçları ile karşılaştırıldıklarında önemli bir korelasyon bulunamadı ($r = 0.02$ $P > 0.05$).

Elde edilen bu sonuçlar enzim aktivitesi seviyeleri ile hücre membranından geçen glukoz miktarı arasında bir ilişkinin olmadığını gösteriyor.

SİVAS YÖRESİ (ORTA ANADOLU) İÇME SUYU KAYNAKLARININ FLUORÜR DERİŞİMLERİ BAKIMINDAN TARANMASI

S.Cengiz, F.Yalçın

Cumhuriyet Üniversitesi, Fen-Edebiyat
Fakültesi, Kimya Bölümü, Sivas

Fluorür yeryüzünde genellikle alkali ve toprak alkali tuzları şeklinde bulunan bir elementtir. Fluorasetat ve fluorlu karbon gibi organik bileşikleri durumunda da bulunur. Deniz suyunda 0,8-1,4 ppm düzeyinde bulunur. Sulara ve denize volkanik bölgelerden karışır.

Doğal su kaynakları içlerinden geçtikleri tabakaların yapılarına bağlı olarak 1 ppm dolaylarında fluorür iyonu içerirler. Dünya sağlık örgütünün (WHO) öngördüğü Fluorür gereksinimi 1-2 mg/gün dür. Gebelerde ve gelişme çağındaki gereksinim ise bu düzeyin 4-5 katıdır. Düşük düzeyde bulunan suların fluorosis olarak bilinen diş ve kemik hastalıklarının önlenmesi bakımından önerilmektedir. Bu temel bilgiler gözönüne alınarak Sivas yöresinin 200 den fazla su kaynağı merkezinin ion seçimli elektrod kullanılarak Fluorür derişim düzeyleri saptanmış ve genelde (WHO) nün öngördüğü düzeylerinden 5-10 kat düşük saptanmıştır.

Simpozyumda; yöntem ve yöntemin duyarlılığı, saptanan derişimler ve değerlendirilmesi, doğal su kaynaklarında Fluorür derişimi düzeylerinin Türkiye boyutunda saptanması çalışmalarının önemi ve ayrıntıları sunularak tartışılacaktır.

SIĞIR APOKARBONİK ANHİDRAZ ENZİMİNİN REAKTİVASYONU İLE
 Zn^{+2} nin KANTİTATİF TAYİNİ

Ö.İrfan Küfrevioğlu, E.Edip Keha

Atatürk Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Erzurum

Apokarbonik anhidraz (apo CA) enzimi, aktif formunun ihtiva ettiği Zn^{+2} iyonunun uzaklaştırılmasıyla elde edilir. Bu çalışmada, önce siğır eritrositlerinden karbonik anhidraz (BCA) afinite kromatografisi vasıtasıyla saflaştırıldı. Daha sonra enzim, kuvvetli bir Zn^{+2} çelatlayıcısı olan piridin 2,6-dikarboksilik asit (PDA) çözeltisi içinde iki saat süreyle diyaliz edilerek BCA'deki Zn^{+2} nin yaklaşık % 90'ı uzaklaştırıldı. Enzim çözeltisi yine afinite kolonundan geçirilerek % 100 oranında apoenzim elde edildi. Farklı konsantrasyonlarda Zn^{+2} ihtiva eden çözeltilere apo BCA'nın katılması sonucu, Zn^{+2} konsantrasyonuyla doğru orantılı olarak enzimin tekrar aktivite kazandığı gözlemlendi. Aktivite enzimin p-nitrofenil asetatı hidrolizleme hızının kolorimetrik olarak ölçülmesiyle tayin edildi. Böylece çok düşük konsantrasyonlarda (10^{-8} M civarında) Zn^{+2} nin bu yolla kantitatif tayininin yapılabileceği sonucuna varıldı.

İNCE TABAKA, GAZ VE SIVI KROMATOĞRAFİLERİNİN KARŞILAŞTIRMALI ÖZELLİKLERİ

Ergin Duygu

*Nel Nükleer Elektronik A.Ş. Uygulama ve Eğitim Laboratuvarı
ve Teknik Dökümantasyon Birimi, Demirtepe/Ankara*

Bugün en yaygın kullanım alanına sahip olan kromatografi teknikleri olan İTK, GK ve SK teknikleri, kullanılan aygıt ve araç-gereç düzeniyle bağıntılı olarak örnek hazırlık ve alt yapı gereksinimleri, ayırım gücü ve nitel, nicel analiz, değerlendirme özellikleri farklılık göstermektedir.

Özel bir analiz programı yapılırken, elde edilecek sonuçların başarısı açısından her üç tekniğin genel üstünlük ve sınırlarını bilmek ve değerlendirme sonucunda seçilen tekniğin aranan duyarlılıkta, gereken özelliklerde sonuç verebilmesi için alınması gereken aygıt düzenleme, metod ve uygulama teknikleri seçiminin doğru yapılması gereği açıktır.

Bu çalışmada bu çerçevede içinde her üç tekniğin özellikleri kuramsal açıdan ve uygulama açısından incelenmiştir.

SIVI KROMATOĞRAFİSİ VE UYGULAMA ALANLARI

Ergin Duygu

*Nel Nükleer Elektronik A.Ş. Uygulama ve Eğitim Laboratuvarı
ve Teknik Dökümantasyon Birimi, Demirtepe/Ankara*

Sıvı kromatografisi İnce Tabaka Kromatografisi ve benzeri yüzey kromatografik ayırım tekniklerinin yanında Jel Filtrasyon kromatografisi gibi kolon kromatografik tekniklerin kuramsal temellerini Gaz Kromatografisine benzer bir enstrumantasyon mantığı içinde kullanan bir teknik olarak gittikçe artan bir uygulama alanı sağlamaktadır.

Sıvı kromatografisinde çözücü bileşim programı ile çok değişik ayırım sonuçları sağlanabildiğinden az sayıda kolonla değişik uygulamalar yapılabilmektedir.

Jel geçirgenlik kromatografisi, iyon değişim kromatografisi gibi değişik kromatografik ayırım güçlerinden yararlanan tekniklerle metal iyonlarından polimerlere kadar çok farklı maddeler ayrılabilir.

Ayrılan komponentlerin bozulmadan izlenebilmesi spektroskopik çalışmaların yapılmasına olanak sağlamakta, biyokimya mühendisliğinde önemli yeri olan enzimatik çalışmalara uygun bir izlemeye izin vermektedir.

Kolon sonrası tepkime birimleri, değişik spektroskopik programlanır izleyicilerin kullanılabilmesi üstünlükleri karışık analitik sorunların çözümünü sağlamaktadır. Bu çalışmada bu özellikler çerçevesinde SK'in kuramsal temelleri ve değişik uygulama teknikleri ile varılabilecek sonuçlar açısından irdelenmesi yapılmıştır. Ayrıca genel uygulama alanlarına değinilmiştir.

(1H)-KİNOKSALİN [15-CROWN-5]-2-ON-OKSİM SENTEZİ VE Co(II), Ni(II)
İLE REAKSİYONLARI

Ahmet Gül, Ali İhsan Okur, Özer Bekâroğlu

İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen-Edebiyat
Fakültesi, Kimya Bölümü, Maslak, İstanbul

o-Fenilendiamin ve anti-kloroglioksimden çıkılarak elde edilen 2(1H)-kinoksalinon oksimin, Co(II) ve Ni(II) gibi bazı geçiş metallerinin template (yönlendirme) etkisi ile simetrik tetrazin bileşiklerine (s-tetrazino [1,6-a; 4,3-a'] dikinoksalin) dönüştüğü ilginç reaksiyonları, başka aromatik o-diamin bileşiklerine uygulamak ve bu reaksiyonu genelleştirmek amaçlanmıştır.

Alkali metalleri ile kararlı kompleksler oluşturan taç eter grupları, aynı zamanda bağlı bulundukları moleküllerin çeşitli çözücülerde çözünürlüklerini de artırdıklarından aromatik diamin bileşiği olarak 3,4-diaminobenzo [15-crown-5] seçilmiştir. Bu amaçla benzo [15-crown-5]'in mono nitro türevi elde edilmiş, bunun amine indirgenip asetik anhidritle asetilenmesinden sonra, ikinci nitro gurubu o-mevkiine sokulmuştur. Derişik HCl'de hidrolizleyerek asetil gurubunu uzaklaştırıp, % 100 lük hidrazinhidratla % 10 Pd(C) katalizörlüğünde diamin kademesine indirgenme sağlanmıştır. Bu bileşik izole edilmeyip hemen etanolde anti-kloroglioksim ile oda temperaturünde reaksiyona sokularak parlak sarı renkte (1H)-Kinoksalin -[15-crown-5]-2-on-oksim(KH) elde edilmiştir.

KH'ın etanoldeki çözeltisine $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ çözeltisi ilâve edilip, su banyosunda ısıtıldığında renk zamanla bordoya dönmüş ve organik bir madde ayrılmıştır. $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ kullanıldığında renk daha koyulaşmış, bordo renkteki organik maddenin yanında siyah bir nikel kompleksi de çökmüştür.

Bu çalışmada izole edilen maddelerin yapıları elementel analiz ve çeşitli spektroskopik yöntemlerle incelenmiştir.

FENİLGİOKSİLİK ASİD-1,4-DİHİDRAZİNOFTALAZİNDİİLDİMİDRAZON (VE) Ni(II), Co(II) KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ

Ali İhsan Okur

*İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen-Edebiyat
Fakültesi, Kimya Bölümü, Maslak, İstanbul*

İki tane hidrazin grubu ihtiva eden 1,4-dihidrazinoftalazin'in β -rezorsilaldehit ile verdiği hidrazon'un önemli ölçüde antitümör etkisi gösterdiği, 5-klorosalisilaldehit ile verdiği hidrazonun ise kuvvetli bir antifungusit etkiye sahip olduğu literatürde belirtilmektedir.

Konunun bu yönden de ilgi çekici olabileceği düşüncesi ile 1,4-dihidrazinoftalazinin fenilgliksilasidi-metil esteri ile reaksiyonundan yeni bir dihidrazon türevi elde edilmiş ve bu maddenin sabunlaştırılmasıyla karboksil grupları serbest hale geçirilmiştir. Ligand olarak bu maddenin geçiş metal iyonlarıyla ya binükleer, ya da koordinasyon polimeri tipinde kompleksler oluşturacağı beklenmesine rağmen Ni(II) ve Co(II) iyonlarıyla iki molekül arasından iki mol su eliminasyonu ile makrosiklik yapının planar geometrideki kompleksleri elde edilmiştir.

Elde edilen bu maddelerin yapıları; elementel analiz, u.v.-visible, IR, ^1H -n.m.r. ve kütle spektrometrisi yöntemleri yardımıyla aydınlatılmıştır.

Birbiriyle reaksiyon vermeye yatkın iki fonksiyonel grup ihtiva eden moleküllerde böyle bir eliminasyon reaksiyonun polimerleşmesi ile ve polimer ürün yanında eser miktarda makrosiklik bileşiklerin meydana gelmesi beklenir. Ancak metal iyonlarının yönlendirmesi sonucu (metal template) belirtilen bileşikler elde edil-

miştir. Metal iyonlarıyla yönlendirmenin mekanizması ve teorik esasları henüz tam olarak çözüme kavuşmamış olmakla beraber, bu metod son yıllarda örneği daha çok Crown-eter sınıfı bileşiklerin sentezinde görülen ve nisbeten basit fonksiyonel gruplar ihtiva eden organik maddelerin makrosiklizasyonuna başarıyla uygulanabilmektedir.

Bu çalışma metal iyonları yönlendirmesi ile komplike makrosiklik bileşiklerin teşekkülüne bir örnek teşkil etmektedir.

SULU ORTAMDA KARARLI URANYUM VE NEPTÜNYUM İYONLARI VE BUNLARIN AYNI GRUBUN d VE 4f GEÇİŞ ELEMENTLERİNDEN FARKLI DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ

Hüsamettin Akçay

Ege Üniversitesi Rektörlüğü

Nükleer Bilimler Enstitüsü, Bornova, İzmir

5f geçiş elementlerinin (aktinitler) sulu ortamdaki davranışları çoğu kez lantanitlere (4f geçiş elementleri) ve d geçiş elementlerine benzetilerek açıklanır. Oysa 5f geçiş elementlerinin özellikle kararlı bulunduğu +5, +6 ve +7 yükseltgenme basamakları 4f geçiş elementleri için yeterince açıklanamamıştır. Yarıçapı küçük ve yükü aşırı olan bu iyonlar çözücüyle kolayca tepki vermeye girebilirler.

Bu çalışmada U(V), U(VI), Np(V) ve Np(VII) iyonlarının sulu çözeltideki yapıları incelenerek aynı grubun d ve 4f geçiş elementlerinden farklı davranışları belirlendi. Denel sonuçlardan U(V) in, neptünyumdan başlayan ve 5f elementlerine özgü muhtemelen doğrusal, UO_2^+ iyonu halinde bulunabileceği belirlendi. Öte yandan sulu çözeltide d ve 5f iyonlarının 7 valanslı iyonları arasında önemli farklılıklar bulunduğu saptandı.

YERİNDE URANYUM EKSTRAKSİYONU YÖNTEMİ

İhsan Çataltaş ve Hasan Can Okutan

İngilizce literatürde "In-Situ Processes", "In-Situ Leaching", "Solution Mining" terimleri altında kullanılan "Yerinde Ekstraksiyon Yöntemleri", düşük tenörlü veya bulundukları yer dolayısıyla ulaşılamıyan ve bu nedenlerle de klasik madencilik yöntemlerinin (açık ve galeri madenciliği) uygulanamadığı madenlerin değerlendirilmesinde kullanılması ekonomik ve çevresel açıdan cazip olan proseslerdir. Proses, yeraltında ve yeryüzünde olmak üzere iki ayrı bölgede gerçekleşmektedir. Değerlendirilecek maden rezervinin bulunduğu yerde uygun şekilde, en az iki tane olmak üzere, yüzeyden yatağa kuyular açılır. Bu kuyulardan biri besleme diğeri üretim kuyusudur. Değerlendirilmesi istenen madene en uygun çözücü (lixiviant) besleme kuyusundan maden yatağına beslenir, çözücü yatak içinde besleme kuyusundan üretim kuyusuna doğru hareket eder bu esnada kazanılması istenen madde çözücüde çözünür. Çözeltili üretim kuyusundan yeryüzü tesislerine pompalanır ve bu tesislerde çeşitli işlemlerden geçirilerek sonuç ürün elde edilir. Proses esnasında maden yatağının kendisi reaktör görevi görmektedir.

Prosesin başarıyla uygulanabilmesi için gerekli jeolojî, hidrolojî, mineralojî testleri yapılarak, maden yatağının durumu iyi öğrenilmelidir. Yöntemin uygulanabilmesi şartlarının en başında maden yatağının yeterli geçirgenliğe sahip olması gelir. Besleme ve üretim kuyularının yerleşimi ve en uygun çözücünün seçimi de başlıca faktörlerdir.

Ekstraksiyon işlemi asidik veya alkali çözücüler kullanarak

gerçekleştirilir, sadece +6 değerlikli uranyum çözünürlüğe sahip olduğundan, +4 değerlikli uranyum +6 değerliğe yükseltgemek için sisteme oksitleyici ilavesi gerekir. Asidik çözücüler daha yüksek verime sahip olmasına karşın, yerinde değerlendirme yöntemi için bir seri olumsuz etkilere sahiptir. Mineralin yapısında yüksek oranda CaCO_3 oluşu, H_2SO_4 tüketimini artırır. Ayrıca ortamdaki Ca^{++} , CaSO_4 şeklinde çökeceğinden yatak formasyonunda tıkanmalara sebep olur. Diğer bir olumsuz etkide, killerden ileri gelmektedir, bunlarda tıkanma problemi yaratarak yatağın permeabilitesini düşürür. Ayrıca alkali ile ekstraksiyonda elde edilen çözeltinin saflığı, doğrudan çöktürme kolaylığı, ekstraksiyon için kullanılan çözeltinin korozif olmayışı ve çözeltinin geri döndürülerek tekrar kullanılabilmesi gibi nedenlerden dolayı in-situ uranyum ekstraksiyonunda karbonat çözeltileriyle ekstraksiyon işlemi tercih edilir.

H_2O_2 'in diğer oksitleyicilerden daha iyi özelliklere ve kolay kullanıma sahip olması, in-situ proseslerde tercih nedenidir. Ancak H_2O_2 'in kısa zamanda su ve oksijene bozunması çeşitli açılardan sakınca teşkil etmektedir. Yaptığımız çalışmalarda uranyum madeninden uranyum ekstraksiyonu işleminde oksitleyici olarak kullanılan H_2O_2 'nin bozunma hızına ve uranyum çözünürlüğüne pH ve kelat etkileri araştırılmış, hidrojen peroksitin karbonat çözeltisinde stabilitesi arttırılmış ve uranyum çözünürlüğü mekanizması aydınlatılmıştır.

Türkiye uranyum rezervlerinin yerinde ekstraksiyon yöntemiyle değerlendirilmesi üzerine araştırmalar bölümümüzde devam etmektedir. Bu güne kadar yapılan denemelerde Aydın-Küçükçandar bölgesine ait iki ayrı uranyum numunesi ile çalışılmış. Yerinde değerlendirme prosesi şartlarında çeşitli asit ve alkali çözücü sistemlerle farklı oksitleyiciler denenmiş, ekstraksiyon verimine etkileri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar karbonat sistemlerinin asit sistemlerinin yerine kullanılabileceğini ve H_2O_2 'nin iyi bir oksitleyici olduğunu göstermiştir.

PİRİT KÜLLERİNDEN HİDROTHERMAL YIĞIŞTIRMA VE DOĞRUDAN İNDİRGEME YÖNTEMİ İLE DEMİR ÜRETİMİNİN ARAŞTIRILMASI

İlker Kayadeniz ve M.Sinan Taner

İstanbul Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, İstanbul

Bu çalışmada, Küre pirit külleri, Karabük kok kömürü, Amasra maden kömürü ve CaO kullanılarak hazırlanan biriketler otoklavda su buharı basıncı altında yığıştırılmış ve daha sonra aynı otoklava amonyak çözeltisi gönderilerek biriketlerdeki Cu, Co ve S gibi safsızlıklar özütlenmiştir. Bu işlemlerin yapısında çeşitli oranlarda kömür içeren biriketlerin mekanik özellikleri üzerine olan etkileri incelendikten sonra, bu biriketlerin elektrikle ısıtılan bir tüp fırında ve değişik bileşimdeki indirgen gaz atmosferindeki indirgenebilme yetenekleri incelenmiştir.

AMONYAK PRİMER ETİL AMİN, SEKONDER ETİL AMİNİN BAKIRIN
KOROZYONUNA VE Cu_2O FILİMLERİNE ETKİSİ

Gözen Bereket

Anadolu Üniversitesi, Fen-Edebiyat
Fakültesi, Kimya Bölümü, Eskişehir

Değişik derişimlerde NH_3 içeren 1 N NaOH içerisinde -545 mV ile -380 mV potansiyel aralığında bakır elektrotla potansiyel süpürme yöntemiyle yapılan çalışmada $\text{Cu}(\text{OH})_2^{1-n}$ den oluşan ikinci Cu_2O filminin oluşmadığı, düşük süpürme hızlarında ise amonyağın birinci Cu_2O filmini çözdüğü bulunmuştur.

Primer etil amin ise yüzeyde kısmen adsorbe olmasına rağmen ikinci filmin oluşmasını önlediği düşük süpürme hızlarında birinci filmi de çözdüğü gözlenmiştir.

Dietil amin Temkin adsorbsiyon izotermine uyacak şekilde adsorbe olarak elektrot yüzeyini daha fazla korozyondan koruduğu ancak oluşan Cu_2O filimlerinin 1 N NaOH li ortamlarinkinden daha ince olduğu bulunmuştur.

UÇUCU KÜLLÜ ÇİMENTONUN HİDRASYON REAKSİYONLARINA POLİMER KATKILARIN ETKİSİ

Halis Ölmez

Karadeniz Üniversitesi, Fen-Edebiyat
Fakültesi, Kimya Bölümü, Trabzon

Bu çalışmada, çeşitli polimer katkıların; ağırlıkça % 30 oranında uçucu kül içeren portland çimentosu hamurunun hidrasyon özelliklerine olan etkileri araştırılarak uçucu küllü çimentonun düşük ilk dayanımlar ve dayanım gelişmesi gibi niteliklerinin geliştirilmesi ile, önemli bir endüstriyel yan ürün olan uçucu külün, daha yüksek oranda ekonomik ve kaliteli çimento üretiminde tüketilmesi amaçlandı.

Bu maksatla 3 cins suda çözünen polimer (poliakril amid, sodyum karboksimetil sellüloz, polimetakrilik asid amonyum tuzu) ve polivinil asetat emülsiyonu, çeşitli konsantrasyonlarda uçucu küllü çimento hamuruna karıştırılarak hidrasyon derecesi ve toplam gözeneklilik gibi fizikokimyasal değişkenleri belirlendi, en uygun polimer cinsi ile polimer/katı oranı ve üretilen polimer katkılı uçucu küllü çimentoların uygulama alanları tartışıldı. Önerilerde bulunuldu.

PİRİNÇ KABUKLARININ DEĞERLENDİRİLMESİ

Sevgi Tanın, İsmet Gürgey

İstanbul Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, İstanbul

Türkiye'deki piring kabukları % 21 dolayında kül içermektedir. Külün %96'sı SiO_2 'dir.

Piring kabuklarının I-R incelemesi, SiO_2 'in temel olarak şekilsiz (amorfl) durumunda bulunduğunu göstermiştir. Bu şekilsiz silikat yapısının, x-Işın kırınım spektrumlarına göre, yükselen sıcaklıklarda, süreye bağılı olarak kristallenme eğilimi vardır. Isıtma ile oluşan silikat yapısı -kristoballit özelliklerini taşımaktadır.

Piring kabuklarının aktif karbon olarak değerlendirilmesinde ZnCl_2 ile etkinleştirme en iyi sonuç vermiştir. Piring kabukları % 100'lük ZnCl_2 çözeltisi ile 24 saat ıslatıldıktan sonra 750°C da 1 saat karbonlaştırılmıştır.

Aktif ürünün yüzey alanı adsorpsiyon isotermlerinden BET denkleminde göre hesapla ve "Yüksek hız Yüzey Alanı Çözümleyi" ile doğrudan ölçülerek araştırılmıştır. Yüzey alan için 773 ve $762.8 \text{ m}^2/\text{g}$. değerleri bulunmuştur.

Aktif ürün üzerinde metilen mavisinin tutulması BET denkleminde uygun bir gelişme göstermektedir. Adsorpsiyon ısısı 6300-6600 kal/mol dolayındadır.

Aktif ürün üzerinde % 42-43 oranında benzen tutulmaktadır. Benzenin tutulması benzen - su buhar karışımında seçimli bir şekilde -benzen lehine- olmaktadır.

BAZI HALKALI DİLAKTAMLARIN SENTEZİ VE TOPRAK ALKALİ KATYONLARI İLK KOMPLEKSLERİ

Necla Gündüz ve Zeynel Kılıç

Ankara Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü
Anorganik Kimya Anabilim Dalı, Ankara

Büyük molekülü halkalı polieter-dilaktam "Coronand" tipi nötral ligantlar; organik çözücülerde metal tuzlarını kompleksleştirerek çözmeleri, bu tuzların anyonlarının nükleofilik gücünü artırmaları ve katyonların membranlardan taşınmasında model bileşikler olarak kullanılabilmeleri bakımından önemlidir. Bundan dolayı bu tip çok heteroatomlu yeni ligantlar {5,6,7} sentezlenip, alkali ve toprak alkali katyonları ile kompleksleşmeleri incelendi.

3,6-Dioksaoktan-1,8-dioikasıit diklorür {1} ile 2,2'-diaminobifenil {2}; 1,4-bis(2'-aminofenil)-1,4-dioksabütan {3} ve 1,7-bis(2'-aminofenil)-1,4,7-trioksaheptan {4}'ın ayrı ayrı kuru benzen içinde 20°C'de etkileştirilmesinden sırası ile; 2,3,4,5-DB-1,6-diaza-7,14-diketo-14C4 {5}; 2,3,14,15-DB-4,13-diaza-5,12-diketo-18C6 {6} ve 2,3,14,15-DB-4,13-diaza-5,12-diketo-21C7 {7} halkalı diaktamlar elde edildi.* Bu ligantların tümünün $Ba(ClO_4)_2 \cdot 3H_2O$

* {5}, {6} ve {7} ligantlarının adları Pedersen sistemine göre verilmiştir. IUPAC ve Fan adlandırma sisteminde sıra ile şu şekilde verilebilir: 2,11-diaza-5,8-dioksatrisiklo {16,4,0,0^{12,17}} eikosa-1(22),12,14,16,18,20-hekzaen-3,10-dion; "2,9-diokso-1,10-diaza-4,7-dioksa {10} (2,2') bifenilofan", 2,11-diaza-5,8,18,21-tetraoksatrisiklo {20,4,0,0^{12,17}} hekzakosa-1(22), 12,14,16,22,24-hekzaen-3,10-dion; "2,9-diokso-1,10-diaza-4,7,17,20-tetraoksa {10} (1,2) benzeno {4} (1,2) benzenofan"; 2,11-diaza-5,8,18,21,24-pentaoksatrisiklo {23,4,0,0^{12,17}} nonakosa-1(29),12,14,16,27-hekzaen-3,10-dion; "2,9-diokso-1,10-diaza-4,7,17,20,23-pentaoksa {10} (1,2) benzeno {7} (1,2) benzenofan".

ile asetonitrilde metal-ligant oranı 1:2 olan kompleksler verdiği, ayrıca ligant {6}'-nın $Mg(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ ile 1:3 oranında kompleks oluşturduğu bulundu.

Halkalı ligantların yapısı spektroskopik yöntemler (UV-Visible, IR ve 1H NMR) element analizi ve molekül ağırlığı tayini ile aydınlatıldı. Komplekslerin UV-visible ve IR spektrumları alındı. Element analizleri ve bazı fiziksel özellikleri (çözünürlük, en) belirlendi.

PERLİTİN DEHİDROLANMA KİNETİĞİ

İsmet Gürgey

İstanbul Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, İstanbul

Kimyasal tepkimelerin kinetiğinin araştırılmasında tutulan yol genel olarak değişmez sıcaklıklarda yapılan denemelere dayanmaktadır. Ancak isothermal denemeler yoluyla girişilen kinetik araştırmalarında bazı sorunlar ortaya çıkmaktadır. Bu yüzden bu çalışmada FREEMAN ve CARROL tarafından ortaya konan ve ANDERSON ve

FREEMAN tarafından düzenlenen kinetik çözümülemesi termogravimetrik çalışmaya uygulanmıştır. Ancak bu uygulama bazı sıcaklık alanlarında doyurucu sonuçlar vermediğinden COATS ve REDFERN yöntemi uygulamasına gidilmiştir.

Bu uygulamalardan sonra perlitin dehidrolanmasının üç aşamada geliştiği gösterilmiştir. Türkiye'nin Eskişehir(E) ve İzmir(I) yörelerinden alınan örnekler üzerinde yapılan çalışmalar sonunda,

Sıcaklık Alanı °C	Tepkime Mertebesi	Aktivasyon Enerjisi kal/mol
----------------------	-------------------	--------------------------------

90 - 220	0	4940
----------	---	------

(E) 180 - 520	2	10466
-----------------	---	-------

580 - 800	2	38138
-----------	---	-------

90 - 200	0	1141
----------	---	------

(İ) 205 - 545	2	11372
-----------------	---	-------

705 - 865	2	56155
-----------	---	-------

bulunmuştur.

PERLİTİN GENLEŞME İŞLERGESİ ÜZERİNE BAZI YENİ YAKLAŞIMLAR

İsmet Gürgey

İstanbul Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, İstanbul

Doğal olarak şekilsiz olan perlit, Eskişehir ve İzmir yörelerinden alınan örneklerde az da olsa, kristallenmiş mineraller içermektedir. Bu durum Eligan-Buluk perlitlerinde de % 40-50 oranında kristal evresi bulunmasıyla bir paralellik göstermektedir. Belli bir dereceye kadar ısıtma şekilsiz evreyi kristallenmeye itmektedir.

Perlit genleşmesi yapılırken yumuşama noktasına yakın bir sıcaklıkta ısıtmanın gerekli olduğu vurgulanır. Isıtmalı mikroskopla alınan gözlemler yumuşama noktasından önce sinterlenme sıcaklığının dikkate alınması gerektiğini göstermiştir.

Genleşme sırasında sıcaklığın doğrudan ölçülerek izlenmesi perlitin içerdiği gevşek bağlı suyun 85-90°C gibi çok düşük sıcaklıkta çıktığını göstermiştir. Bu su perlitin genleşmesinde rol oynamaktadır: Bir ön ısıtma ile niceliği azaltıldığında perlitin ısınma hızı artmakta, buna karşın ürünün yığın yoğunluğu artmaktadır.

Perlitin sıcaklığının doğrudan ölçülmesi perlitin genleşmesinde "dönüşül (kritik)" bir sıcaklığın rolünü ortaya koymuştur. (E) perlit için 840°C, (İ) perlit için 880°C olarak belirlenen bu sıcaklığın altında ve üstündeki sıcaklıklarda geliştirilmiş perlitin yığın yoğunlukları daha büyük değerlerde bulunmuştur. Bu bulgu ısıtmalı mikroskopta saptanan gözlemlerle uyumludur.

İ - R incelemesi genleşme olayından sonra perlitin su içerebileceğini göstermiştir.

Genleşme ürününün tanecik büyüklüğü dağılımının çözülmesi genleşmenin yalnız bir şime ya da yalnız patlama şeklinde değil, büyük olasılıkla yapıya bağlı olarak şime ya da patlama şeklinde gelişebileceğini ortaya çıkarmıştır.

KALSIYUM ALJİNATA TUTUKLANMIŞ MİKROORGANİZMALARLA YAPILAN ENDÜSTRİYEL ÜRETİMDE JEL KARARLILIĞI

Hanife Büyükgüngör**, Ülkü Kurnaz**, Arif Çağlar*

*Fırat Üniversitesi, Elâzığ

**Hacettepe Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü,
Beytepe, Ankara

Sürekli düzeneklerle çalışma, sistem denetimini kolaylaştırma gibi avantajları olan tutuklama yöntemleri genellikle enzimler için geliştirilmişti. Ancak son yıllarda tutuklanmış mikroorganizmalar konusuna da bilimsel ve endüstriyel ilgi oldukça artmıştır. Tutuklanmış mikroorganizmalar biyokatalitik tepkimelerde, teknik ve klinik analizlerde, tıp ve hücre biyolojisinde kullanılmaktadır.

Bu araştırmada, melastan etil alkol ve laktik asit üretimini sağlayan *Saccharomyces cerevisiae* ve *Lactobacillus delbrueckii* mikroorganizmaları ile çalışılmıştır. Mikroorganizmalar kalsiyum aljinat jeline tutuklanmıştır. Kalsiyum aljinat jeli sodyum aljinnattan iyon değişimi esasına göre oluşturularak, mikroorganizmalar jel içine hapsedilmektedir. Kalsiyum aljinat jeli tepkime ortamındaki bazı anyon ve katyonların (K^+ , Na^+ , $SO_4^{=}$, $PO_4^{=}$) etkisiyle bozunabildiği için çeşitli ortam bileşimlerinin jele etkisi incelenmiştir. Mikroorganizma faaliyetlerini sürdürecektir minimum tuz miktarıyla çalışıldığında jelin uzun süre kullanılabileceği belirlenmiştir. Ayrıca jelin kararlılığını arttırmak amacıyla (jelatin + glutaraldehit) ve (polietilenimin + glutaraldehit) muameleleride yapılmıştır.

Jel yapısını en az etkileyen tepkime ortamları ile yapılan çalışmalarda; jel içinde üreyen mikroorganizma ve jel dışına sızan mikroorganizma miktarları belirlenmiştir. Bu değerlerin toplam ka-

talizleyici mikroorganizma miktarı yanında ihmal edilebileceği görülmüştür. Kalsiyum aljinat jeline tutuklanmış mikroorganizmaların işletme kararlılığı yanında depolama kararlılığı da araştırılmıştır. Tutuklandıktan sonra $+4^{\circ}\text{C}$ de farklı sürelerle bekletilen mikroorganizmaların tekrar kullanılmaları durumundaki üretkenlik değerleri incelenmiştir. Uzun süre (4-6 ay) $+4^{\circ}\text{C}$ de bekletilmiş tutuklanmış mikroorganizmaların bile aktivitelerini yeniden kazandıkları gözlenmiştir.

SKANDİYUM (III) VE İTRİUM (III) İYONLARININ SULU ÇÖZELTİDE KARIŞIK LİGAND KOMPLEKSLERİ

Ulviye Özer

Erciyes Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi,
Kimya Bölümü, Kayseri

Koordinasyon sayısı altından büyük olan metal iyonlarının koordinasyon sayılarının belirlenmesinde iki farklı ligand ihtiva eden karışık ligand komplekslerinin oluşum reaksiyonlarından yararlanılabilir. Karışık metal komplekslerinin incelenmesinde incelenen yol M^{n+} iyonunun M_nA birinci ligandı ile oluşturduğu sağlam MA^{n-m} metal kompleksine ikinci bir B^{y+} ligandının bağlanma ilgisinin ölçülmesidir.

Se(III) ve Y(III)'ün kimyası ve bilhassa koordinasyon kimyası ile çok az ilgilenmiştir. Lantanit(III) iyonlarına çok benzeyen bu iyonların koordinasyon sayılarının iddia edildiği gibi altından büyük olup olmadığını belirlemek için 1968'de tarafımdan başlatılan çalışmayı takip eden ve değişik araştırmacıların 1983 yılı sonuna kadar gerçekleştirdiği çalışmalarda birinci ligand olarak etilendiaminetetreasetik asit(EDTA), N-hidroksietilendiamintriaseetik asit(HEDTA), nitrilotriasetik asit(NTA) ve sikloheksan-1,2-diaminotetraasetik asit(ODTA) seçilmiştir. İkinci ligandlar ise genellikle en az iki verici atomu olan ligandlar olup sırasıyla: Prokatekol(PYC), pirofallool(PYG), gallik asit(GA), 3,5-dinitrosalisilik asit(DNSA), 2,3-dihidroksinaftalen-6-sulfonik asit(sodyum tuzu) (DHNSA), 8-hidroksikinolin-5-sulfonik asit(OSA), 8-hidroksi-7-iodokinolin-5-sulfonik asit(IOSA), nitroso-R-salt(NRS), 5-sulfosalisilik asit(SSA), 8-hidroksikinolin(OX), asetilaseton(acac) benzoilaseton(Bzac), protocatecaldehyde (PCAD), kojic asit(KA), fluerür(F),

ketekol 3,5-disulfonik asit(TIRON), kromotropik asit(CA), 1.8-hidroksi-3.6-naftalen disulfonik asit(di-SNADNS), glutamin(Glut), glisin(Gly), asparagin(Asp), tripolifosfat(TPP), adenosintrifosfat(ATP). Potansiyometrik titrasyon eğrilerinde düşük PH bölgesinde sadece MA kompleksinin oluştuğunu; karışık ligand kompleksinin ise daha yüksek PH bölgesinde oluştuğu görülmektedir. Karışık ligand komplekslerinin ise M(III)-ikinci ligand komplekslerinin dayanıklılık sabitlerinden daha düşük olduğu yapılan hesaplar sonunda belirlenmiştir.

DEMİR(III) KLORÜR VE SU SİSTEMİNİN PROPİLEN OKSİTİN STEREOREGÜLER POLİMERLEŞMESİNDEKİ KATALİZÖR ETKİNLİĞİ

Kemal Alyürük* ve Nureddin Çolak**

*Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Fen-Edebiyat
Fakültesi, Kimya Bölümü, Ankara

**Dicle Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi,
Kimya Bölümü, Diyarbakır

Propilen oksit aksidik ya da bazik ortamda uygun koşullarda ancak amorf küçük molekül ağırlıklı polimerler vererek polimerleştiği halde; demir (III) klorür ile su ve organometalik birleşikler ile su sistemlerinde türeyen katalizörler ile yüksek molekül ağırlıklı, stereoregüler, kristallenebilir polimerler vermektedir. Propilen oksidin stereoregüler polimerleşmesi önce demir (III) klorür sistemi ile gerçekleştirildiği halde, bir kaç başlangıç türündeki araştırmadan sonra, araştırmacılar bu sistem ile yinelenebilir sonuçlar elde edemedikleri için organometalik bileşik ile su sistemleri üzerinde çalışmaya başladılar. Ancak organometalik bileşikler su ile ayrılması, tanınması güç, kararsız hidrolizatlar verdiği için bu tür katalizörlerle de, yinelenebilir polimerleşmeler yapmak ve bunların polimerleşme tepkimelerindeki etkinliklerini açıklamak mümkün olmamıştır. Demir (III) klorür ve sudan türetilen katalizörlerin, organometalik orjinli katalizörlere oranla daha kararlı ve etkin oldukları düşüncesi ile bu araştırmada yine demir (III) klorür sistemi incelenmiştir. Önceki araştırmalarda yinelenemez sonuçların, bu araştırmalarda çevreden bulaşan safsızlıklara karşı açık denel yöntemler seçilmesi nedeni ile olduğu varsayılarak, bu araştırma mükemmel yakın kapalı denel yöntemler seçilerek gerçekleştirilmiştir. Sonuç olarak, bu sistemle yinelenebilir

sonuçlar elde edildiği bulunmuş, demir (III) klorür su ve propilen oksit arasında katalizör etkinliği doğuran tepkimelerin bir bölümü ve oluşan polimerlerin tanımlanması ile katalizör etkinliğin bağlı olduğu koşullar açıklanmıştır.

TRİKARBONİL-TRİMETİLFOSFİL- η^4 -SİKLOOKTATETRAEN-WOLFRAM(O)
KOMPLEKSİNİN SENTEZİ VE STEREOKİMYASAL İNCELENMESİ

Saim Özkâr, Ahmet Erdoğan

Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Kimya Bölümü, Ankara

Siklooktatetraen (COT) geçiş metallerine bir, iki veya üç dişli ligand olarak bağlanabilmektedir. 6B Grubu metalleriyle yaptığı komplekslerde üç çift bağ üzerinden bağlanmayı yeğlemektedir. Ancak uygun koşullarda molibden ve wolframa tetrahapto ligand olarak da bağlanmaktadır. Trimetilfosfit gibi bir donör ligandın komplekste bulunmasının siklooktatetraenin koordinasyonuna etkisini araştırmak üzere pentakarboniltrimetilfosfit -wolfram(o) kompleksi siklooktatetraen ile 258 K'de fotokimyasal tepkimeye sokuldu. Tepkime sonucu elde edilen ürünün $W(CO)_3[P(OCH_3)_3](\eta^4-COT)$ formülündeki kompleks olduğu bulundu. IR ve NMR spektrumları kompleksin çözeltide meridyonal ve fasiyal izomerler şeklinde bulunduğunu gösterdi. Oda sıcaklığındaki çözelti % 67 fac ve % 33 mer izomer içeren bir denge karışımı içermektedir. Denge bileşimi sıcaklıkla değişmemektedir. İzomerler sabit molekül yapısına sahip olup birbirlerine dönüşmemektedirler.

BENZİNDEKİ KURŞUNUN POLAROĞRAFI İLE KANTİTATİF OLARAK TAYİNİ

A. Bahattin Soydan, Özer Bekâroğlu
İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen-Edebiyat
Fakültesi, Kimya Bölümü, Maslak, İstanbul

Bu çalışmanın amacı: Türkiye'de üretilen normal ve süper benzindeki kurşun tetraetil polarografi ile kantitatif olarak tayin edilmesidir. Ayrıca kurşun tetraetil oktan sayısına etkisinin incelenmesidir.

Bu amaç için, İstanbul'daki değişik benzin istasyonlarından farklı şirketlere ait normal ve süper benzin örnekleri alınarak içindeki kurşun tetraetil miktarı tayin edildi. Bu tayinde, bizim hazırladığımız içinde belirli miktarlarda kurşun tetraetil içeren benzin standart olarak kullanıldı.

Bu hesaplamalar sonucunda, kurşun tetraetil miktarının azlığına bağlı olarak, ülkemizde üretilen benzinin oktan sayısının diğer ülkelere göre düşük olduğu sonucuna varılmıştır.

Vuruntuyu önlemek ve oktan sayısını yükseltmek için, benzine kurşun tetraetil (TEL) ilâvesi birçok ülkede yasaklanmıştır.

Sözkonusu ülkeler oktanı yükseltmek için petrolün rafinasyonunda termik ve katalitik kraking ve Reforming kraking yöntemlerini geliştirmişlerdir (Ülkemizde bu yöntemle benzinin oktan sayısının yükseltilmesi yapılmamaktadır). Bu şekilde çevre kirlenmesinin ve insan sağlığına olan zararlı etkilerini ortadan kaldırmışlardır.

Diğer ülkelerde kurşun tetraetil kullanılmadığı halde, bizim ülkemizde halen kullanılır olması (ithal edilerek), insan sağlığı çevre kirlenmesi ve ülke ekonomisi yönünden olumsuz yönde etkilemektedir.

MİNERAL BİLEŞENLERİN ASFALTİT ÇÖZÜNÜRLÜĞÜNE ETKİSİ

A.Sezai Saraç, Ali Önen, H.İbrahim Özdemir

İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Maslak, İstanbul

Bitümlü maddeler bulundukları yörenin jeolojik yapısına bağlı olarak çeşitli anorganik bileşenler içerirler. Asfaltitlerdeki organik yapıcılarının fiziksel ve kimyasal özelliklerinin araştırılabilmesi, anorganik maddelerin yapıdan uzaklaştırılması ile gerçekleştirilebilir, ayrıca bu bileşenlerin sıvılaştırma hidrojenasyon ve elektroliz çalışmalarına etkileri ancak giderildiklerinde anlaşılabilir.

Bu çalışmada asfaltit örneğindeki mineral bileşenlerden karbonat ve sülfatlar hidroklorik asit, silis ve silikatlar hidroflüorik-hidroklorik asit karışımı ile pirit içeriği çinko tozu-hidroklorik asit karışımı kullanılarak giderildi. Orijinal ve mineral bileşenleri giderilmiş asfaltit örneği değişik çözücülerde ekstraksiyona (soxhlet) tabi tutularak mineral bileşenleri giderme çalışmalarının çözünme verimine etkisi incelendi ve ısı değer tayinleri yapıldı.

ETİLENDİAMİN-LİCL SİSTEMİ KULLANILARAK ASFALTİTLERİN KATODİK İNDİRGENMESİ

A.Sezai Saraç ve Ali Ünün

*İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen-Edebiyat
Fakültesi, Kimya Bölümü, Maslak, İstanbul*

Etilendiamin (EDA) çözücüsü ve lityumklorür destek elektrolitinin kullanıldığı elektrokimyasal reaksiyonlarda indirgenme olayı elektronun katotdan substrata doğrudan transferi yerine, önce elektronun lityum katyonuna transferi daha sonra substratın solvataz lityum metali tarafından indirgenmesi ile gerçekleşir.

Bu çalışmada mineral maddesi giderilmiş süspansiyon halindeki asfaltit örneği, azot atmosferinde ve susuz EDA-LiCl sisteminde alüminyum katot ve grafit anot kullanılarak elektroliz edilmiş, indirgeme koşullarına değişik parametrelerin etkisi araştırılarak elde edilen ürünler fraksiyonlarına ayrılmıştır.

GÜNEYDOĞU ANADOLU ASFALTİTLERİNİN DÜŞÜK SICAKLIK PİROLİZLERİ

A.Rezzan Doğru

Hacettepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi,
Kimya Bölümü, Beytepe, Ankara

Dünya petrol fiyatlarının giderek arttığı günümüzde, katı fosil yakıtların değerlendirilmesi önem kazanmıştır. Petrole benzer kimyasal yapıya sahip olması nedeniyle, Güneydoğu Anadolu asfaltitlerinin değerlendirilmesini amaçlayan bir araştırma yapılmıştır. Piroliz yönteminin uygulandığı bu çalışmada, elde edilen sıvı ve katı ürünlerin kimyasal yapıları incelenmiştir.

Araştırmada elde edilen bilgilere göre, asfaltitlerin gerek organik gerekse anorganik kesimleri önemli olabilecek derecede değerli ürünler içermektedir. Organik kesim temelde parafinik yapıya sahip olup, az miktarda aromatik bileşen içermektedir. Anorganik kesim ise % 30-40 oranında olup, nikel, vanadyum ve molibden gibi eser elementlerden ekonomik değerlerinin üzerinde içermektedir. Yapılan piroliz deneylerinden Harbol bölgesi örneklerinde % 25,4 , Şırnak bölgesi örneklerinde % 17,8 sıvı ürün elde edilmiştir. Bu bileşen özellikle C_8-C_{30} n-alkanlarca zengin olup, az miktarda aromatiklik içermektedir. Katı ürünler ise sırasıyla % 22,7 ve % 26,4 oranlarında olup, gerek aromatik bileşenlerce, gerekse anorganik bileşenlerce zenginleşmiştir.

Bu verilere dayanılarak asfaltitler için uygun değerlendirme yöntemleri önerilebilecektir.

AKIŞKAN YANMA VE TÜRK LİNYİTLERİNE UYGULANMASI

Tüley Eskikaya

İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen-Edebiyat
Fakültesi, Kimya Bölümü, Ayazağa Kampüsü,
Y.Levent, İstanbul

Klasik birincil enerji kaynaklarının sonlu olduğu ve bir gün mutlaka tükeneyeceği gerçeği, bir yandan az ısı içerikli olduğu veya ekonomik olmadığı gerekçesi ile bugüne kadar önemsenmeyen düşük kaliteli yakıtlardan yararlanma yollarının araştırılmasına, bir yandan da daha yüksek yanma verimlerinin elde edilebileceği yeni yanma tekniklerinin aranmasına yol açmıştır. Bu gereksinimler sonucu olarak akışkan yatağın, yanma teknolojisine uygulanması, kömür yanma teknolojisinde pulverize yanma tekniğinden sonra en büyük aşama olmuştur. Akışkan sistemin teknik potansiyelinin her boyuttaki yanma tesisine de uygun olması bu teknolojinin son senelerde dünya çapında ilgi çekmesini sağlamıştır.

Konu Türkiye açısından da büyük önem taşımaktadır. Türkiye'nin enerji ihtiyacını karşılamada hidroelektrik varlığın dışında, petrol ve doğal gaz rezervlerinin çok az olduğu, mevcut taş kömürünün kullanılmasının metalurjik alanlara sınırlandırıldığı gözönüne alınırsa gerek ısınma ve gerekse enerji üretimi yükünün en büyük ağırlığı linyit üzerinde toplanmaktadır. Bu nedenle Türk Linyitlerine de akışkan yanma teknolojisinin uygulanmasından elde edilecek sonuçların değerlendirilmesi faydalı olacaktır. Bu uygulama için Beypazarı linyitleri seçilmiş ve tebliğ'de Beypazarı linyitlerinin akışkan yatakta yanma özellikleri incelenmiştir. Yanma deneyleri 0.15 m çapında bir model akışkan yatakta gerçekleştirilmiştir. Yanma sırasında akışkan yatak içerisindeki sıcaklık de-

ğışimleri incelenmiş, yatak, yatak külü, uçucu kül ve baca gazlarının endüstriyel, elementel ve diğer kimyasal analizleri yapılarak sonuçlar yanma karakteristikleri ve verimi yönünden değerlendirilmiştir.

Beypazarı linyitleri akışkan yatakta çok iyi bir yanma göstermiş olup bu tekniğe göre kurulacak santrallerde yakıt olarak kullanılabileceği kanısına varılmıştır.

KÖMÜRÜN SÜPERKRİTİK GAZ EKSTRAKSİYONU YÖNTEMİ İLE ÇÖZÜNÜRLEŞTİRİLMESİ

Bayram Demirci

Atatürk Üniversitesi, Fen-Edebiyat
Fakültesi, Kimya Bölümü Erzurum

Bu çalışmanın amacı, kömürün yapısını aydınlatmaya ve kömürden kimyasal hammadde ve sıvı yakıt kaynağı olarak yararlanabilmeye yöneliktir.

Tunçbilek linyiti, dioksanın çözücü olarak kullanıldığı süperkritik Gaz Ekstraksiyonu (SGE) sisteminde değişik sürelerde ve değişik basınçlarda ekstraksiyona tabi tutularak ekstrakt veriminin değişimi incelenmiş, verimin süreye ve basınca bağlı olarak değiştiği gözlenmiştir.

Sıvı faz olarak alınan ekstrakt, çözücülerle muamele edilerek n-pentanda çözünen, n-pentanda çözünmeyip benzende çözünen, n-pentan ve benzende çözünmeyen olarak üç fraksiyona ayrılmış, bu fraksiyonlar da kolon kromatografisi ile ve kimyasal ayırma yöntemiyle alt fraksiyonlarına ayrılmıştır.

Elde edilen herbir alt fraksiyonun içerdiği bileşiklerden, Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometresi (GC-MS) birleşik sistemiyle tanımlanmaları yapılabilenler incelenerek linyitlerin yapısı ve özellikleri aydınlatılmaya çalışılmıştır.

ALKALİ VE TOPRAK ALKALİ MATRİKSLERDEKİ ESER ELEMENTLERİN AKTİF KARBON İLE ZENGİNLEŞTİRİLMESİ

L.Elçi, M.Doğan

Hacettepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi,
Kimya Bölümü, Beytepe, Ankara

Atomik absorpsiyon spektroskopisi ile eser elementlerin tayininde, matriksin girişim yapması ve içerdiği eser element derişimi AAS'nin tayin kapasitesinin altında olması durumunda güçlük çıktığı bilinen bir gerçektir. Eser elementleri matriksden kurtarmak ve tayin kapasitesini arttırmak amacıyla zenginleştirme yöntemleri uygulanır.

Alkali ve toprak alkali matrikslerdeki eser elementleri matriksden kurtarmak ve zenginleştirmek amacıyla ağır metal şelatlarının aktif karbon yüzeyinde adsorplanmalarından yararlanılmıştır. Alevsiz AAS tekniklerinde ve D.C. arkda eser elementlerin tayininde esas olacak çalışmamızda, geri kazanma verimleri için analizler alevli AAS ile yapılmıştır. Ligant olarak aktif karbondaki adsorpsiyonda başlıca etken olan çoklu π -elektron sistemine sahip 8-hidroksikinolin, ditizon, difenilkarbazit, antranilik asit ve dietil-o,o-ditiyofosforik asidin amonyum tuzu seçilmiştir. NaCl, CaCl₂ ve MgCl₂ matrikslerindeki Pb, Cd, Cu, Co ve Zn elementleri analiz edilmiştir. Bu elementlerin 1-2 µg/ml. lik çözeltileri belirli pH a tamponlanmış ve ligant ilavesiyle metal şelatları oluşturulmuştur. Şelat içeren çözeltiler aktif karbon filitreden süzülürken metal şelatları adsorplanmış, alkali ve toprak alkali metaller aşağıya geçmiştir. Aktif karbondaki şelatlardan metaller, der. HNO₃ yardımıyla 5-10 ml. lik çözeltilere alınmış ve alevli AAS ile tayin edilmiştir.

Uygulanan zenginleştirme yöntemiyle ligant ve elemente bağlı olarak maksimum geri kazanma verimleri % 85-95 arasında bulunmuştur. Kesinlik % 1-6 arasında değişmektedir.

DİBENZO-[b,1]-2,3-BİS(HİDROKSİİMİNO)-1,4,7,11-TETRAAZA-2,3,8,9,
10-PENTAHİDROSİKLOTRİDESİN SENTEZİ VE KOMLEKS FORMASYONLARI

Cengiz Bank*, Özer Bekâroğlu**

*Uludağ Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Bursa

**İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya Bölümü, Maslak, İstanbul

Vic-dioksimler geçiş metalleri ile verdikleri komplekslerin ilginç yapıları yanı sıra bazı biyolojik aktiviteleri yönünden de incelenmektedir. Bu çalışmaların bir devamı olarak makrosiklik yapıda vic-dioksim gurubu taşıyan yeni bir ligandın sentezi gerçekleştirilerek geçiş metalleri ile reaksiyonları incelenmiştir.

1,3-Bis(orto-nitrofenilamino)propan'ın indirgenmesi ile elde edilen 1,3-bis(orto-aminofenilamino)propan'ın anti-diklorogliksim ile reaksiyonunda % 80 verimle dibenzo-[b,1]-2,3-bis(hidroksiimino)-1,4,7,11-tetraaza-2,3,8,9,10-pentahidrosiklotridenin elde edilmiş, yapısı elementel analiz ve diğer spektroskopik metodlarla aydınlatılmıştır.

Oksim gurubları yanında dört tane aza gurubundan ötürü düzensel yapıda olan makrosiklik halka, kompleks oluşumu esnasında reaksiyon şartlarına göre bu aza ve oksim gurublarının tamamından veya yalnız oksim gurubları üzerinden reaksiyonlar verebilmektedir. Ni(II), Cu(II), Co(II), Pb(II), UO_2 (VI) ile metal ligand oranı 3:2 olan trinükleer kompleksler izole edildiği gibi Pd(II) ile pH=2 de mononükleer kompleksi de yapılmıştır. Bu kompleks DMF de çözülüp uranil asetat ile muamele edildiğinde makrosiklik halkaya UO_2 (VI) girerek oksim azotları üzerinden Pd ile kompleks yapan, makrosiklik halkada UO_2 (VI) ihtiva eden değişik bir kompleks de elde edilmektedir.

Bu komplekslerin yapıları elementel analiz ve spektroskopik metodlarla incelenmiş, daha önce sentezi gerçekleştirilen di-benzo-[b,k]-2,3-bis(hidroksiimino)-1,4,7,10-tetraaza-2,3,8,9-tetrahidrosiklododecine ve kompleksleri ile gerek yapı, gerekse reaksiyon ve şelat teşkili karşılaştırılmıştır.

DİBENZO[f,o]-2,3-BİS(HİDROKSİMİNO)-1,4-DİAZA-8,11,14-TRİOKSA-2,
3,9,10,12,13-HEKSAHİDROSİKLOHEPADESİN SENTEZİ VE KOMPLEKS

FORMASYONU

A.Enis Zöngür, Özer Bekâroğlu

İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen-Edebiyat
Fakültesi, Kimya Bölümü, Maslak, İstanbul

Farklı koordinasyon bileşikleri oluşturan makrosiklik bileşikler ve vic-dioksimler üzerinde ayrı ayrı çalışmalar yapılmış olmasına karşılık, bu iki donör özelliği bir arada içeren bileşiklerle ilgili çalışmalar çok az sayıdadır. Poliheteroatom olarak oksijen içeren taç eterler alkali metalleri ile kararlı kompleksler oluştururlar. Poli-aza-makrosiklik ligandların geçiş metalleri ile kompleks oluşturma eğilimi de bilinmektedir. Hem oksa-, hem de aza- grupları taşıyan makrosiklik bileşikler ise, her iki metal iyonu ile bazan kompleks oluşturmakta, bazan da kompleksleri izole etmek mümkün olmamaktadır. Burada molekülün sterik yapısı önemli rol oynar.

Bu çalışmada dietilenglikol ve salisil aldehitten başlayarak, çok kademeli reaksiyonlar sonucunda yeni bir diamin bileşiği olan dietilenglikol-O,O'-bis(2-benzilamin)dihidroklörür elde edilmiş ve yapısı, elementel analiz, kütle, ^1H -n.m.r. i.r. ve u.v.-görünür bölge spektral verilerine göre belirlenmiştir. vic-Dioksim gruplarının anti-formunda olduğu i.r. de 3220 cm^{-1} de çıkan $\nu(\text{O-H})$ bandı ve ^1H -n.m.r. spektrumunda 10.3 ppm de görülen tek bir geniş singlet vasıtası ile doğrulanmıştır.

vic-Dioksim, iyon yarıçapları 0.70 Å° civarında olan Cu(II) , Ni(II) ve Co(II) ile metal-ligand oranı 1:2 olan kompleksler vermekte iyon yarıçapları 0.80 Å° olan Pd(II) ve $\text{UO}_2(\text{VI})$ ile trinük-

leer kompleksleri izole etmek mümkün olmaktadır. Bu durumda aromatik halkaya komşu metilen gruplarının boşluk çapını ve molekülün sterik yapısını etkilemesi sonucunda, uygun büyüklükte olan iyonlarla makrosiklik yapının kompleks oluşturmalarını mümkün kıldığı söylenebilir. İzole edilen mono-nükleer Cu(II), Ni(II), Co(II) ve trinükleer Pd(II), UO₂(VI) komplekslerinin yapısı spektroskopik ve magnetik ölçümlerden aydınlatılmaya çalışılmıştır.

NARMAN HAVZASI (ERZURUM) MİYÖSEN YAŞLI İNCE-TANELİ SEDİMANTER KAYAÇLARINDA KİL MİNERALLERİ-PROVENANS İLİŞKİSİ

M. Salih Bayraktutan

Atatürk Üniversitesi, Fen-Edebiyat
Fakültesi, Erzurum

Narman havzasında Orta-Üst Miyosen devirleri boyunca kapalı bir göl ortamı etkin olmuş ve Miyosen sonunda iki alüvyal yelpaze tarafından taşınmış kırıntılı malzeme gölü tamamen doldurmuştur. Kırıntılı sedimentler kayaç parçaları, feldispat, kuvars, mafik mineraller, mika ve kil minerallerinden oluşmaktadır. Çimento madesi olarak oluşum sırasıyla demir-oksit, kalsit, kil ve silis bulunur. Amaçsal seçim yöntemiyle alınmış 25 örnekte, petrografik mikroskop ile birlikte XRD, IR, DTA, SEM ve TEM yöntemleri de kullanılarak, sedimentlerin mineral bileşimi, kaynak kayaç türleri, provenans özellikleri ve paleoekolojik koşulları belirlenmiştir.

Detrital killeri olarak montmorillonit ve kaolinit egemendir. Ayrıca basen içinde oluşmuş, çok az veya hiç taşınmamış otijenik kil mineralleri de izlenmiştir. Otijenik kaolinit kitapçıkları 1,0-1,5 mikron çapında ve 0,8 mikron kalınlığındadır. Çok sayıda pulcuklardan oluşmuştur. Organik madde miktarı çok düşük olan detrital kaolinitler kuvars ve hematit safsızlıkları içerir. Sedimentler mineralojik olgunlaşmadan uzaktır. Mineral bileşimlerinden kumtaşlarının feldispatik litarenit ve litik arenit, kilce zengin malzemenin de kalsit-hematitik kil çimentolu feldispatlı montmorillonit-kaolinit çamurtaşı olduğu belirlenmiştir. Ağır mineraller ve özellikle kil minerallerinin tür ve dağılımları, kırıntılı malzemenin volkanik ve kısmen de magmatik kayalardan kaynaklandığını göstermiştir. Kaynak alanda sıcak ve kurak bir iklim, havza kenar-

larında da yükseltgen ortam koşulları etkin olmuştur. Havza merkezinde kırmızı rengin etkinliğini kaybetmesi, otijenik piritin oluşumu, bu kesimlerde kimyasal ayrışmanın çok ileri ölçülere varmadığını, Al-silikatlardan türemiş alkalilerin boğatalamasının tamamlanmamış olduğunu ve killi malzemenin bir kısmının çökelme ortamında yeniden oluştuğunu göstermektedir. Havza merkezinde indirgenme koşulları egemen olmuştur. Kaolinit başlıca kaynak kayaçlarından andezit, trakit, latit ve piroklastiklerin feldispatlarından, camsı hamur ve küllü malzemesinden bozunma ürünüdür. Feldispatlarda bazı killeşmeler, otijenik hematit, kil ve seyrek de olsa kloritin oluşması ve korunmuş olması, tabakaların derin gömülmediklerini ve çökelim sonrası tektonik etkenlerin önemli olmadıklarını göstermektedir.

SOĞAN ETERİK YAĞLARININ TEKNOLOJİK ÖZELLİKLERİ

H. Ayşe Aksoy

İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya Metalurji ve Enerji Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, İstanbul

Soğanın (*Allium Cepa* L.) en önemli ürünü uçucu-kükürtlü bileşiklerden meydana gelen eterik yağdır. Eterik yağ, soğanın cinsine ve yetiştirildiği bölgeye bağlı olarak farklı kompozisyonlarda elde edilebilir.

Bu incelemede, Türkiye'de Marmara bölgesinde yetiştirilen soğanlardan kondansasyonla geri beslemeli subuharı destilasyonu prosesi ile eterik yağlar üretilmiş ve elde edilen eterik yağlar gaz-kromatografi yöntemi ile analiz edilerek kompozisyonları karşılaştırılmıştır.

Hasattan sonra bekletilen soğanlarda, üretilen eterik yağların miktarları ve eterik yağ karakterize eden dipropildisülfür % sinde önemli derecede artış gözlenmiştir.

Doğrandıktan sonra bekletilen soğanlarda yapılan uygulamalar, bekletme süresinin de eterik yağ miktar ve kompozisyonunu etkilediğini göstermiştir. Soğanlar doğrandıktan sonra $7 + 2^{\circ}\text{C}$ de 24 ve 45 saat bekletilerek incelemeler yapılmış ve bekletme süresinde, eterik yağ miktarı ile doymamış disülfür ve doymuş trisülfür miktarlarında artma, oksijenli bileşik miktarında ise azalma görülmüştür.

Laboratuarda ve sanayide üretilen eterik yağlar Fransa'da üretilen eterik yağ ile aynı şartlarda analiz edilmiş ve sonuç olarak Türkiye'de yetiştirilen soğanlardan üretilen eterik yağların; literatürde incelenen eterik yağlarla aynı di ve trisülfür bileşiklerini içerdiği, bu bileşiklerin miktarlarının soğanın cinsine ve işlendiği zamana bağlı olarak değiştiği gözlenmiştir.

Fe^{57} KATKILANMIŞ BaTiO_3 NÜMUNESİNİN VAKUMDA SÜREKLE YAKILDIKTAN SONRA MÖSSBAUER SPEKTROMETRESİNDE İNCELENMESİ

Hasan Erdoğan

Atatürk Üniversitesi, Kâzım Karabekir
Eğitim Fakültesi, Fizik Bölümü, Erzurum

Bu çalışmada kaynak olarak kullanılan Fe^{57} katkılanmış BaTiO_3 tek kristalinde Mössbauer spektrometresi ile Fe^{2+} ve Fe^{3+} dönüşümü ve nümunenin değerlik durumuna bağlı olarak da renk değiştirme özelliği incelendi. Soğurucu olarak 310 paslanmaz çelik kullanıldı.

Hazırlanan nümune önce havada, daha sonra vakumda 900°C çeşitli sürelerde ısıtıldı. Havada ısıtılan nümune demir iyonları +3 değerlikte olup oksitlenmeden dolayı kristalin rengi sarıdır. Aynı nümune uzun süre vakumda ısıtıldığında, Fe^{3+} iyonlarının tamamı Fe^{2+} iyonlarına dönüşmüş ve indirgenen kristalin rengi siyah olmuştur. Böylece elde edilen spektrumdaki dört pikin tamamının Fe^{2+} iyonlarına ait olduğu görülmüştür.

Sonuç olarak, bu çalışmada elde edilen deneysel neticelerin incelenmesi, Fe^{57} geçiş metalinin iyonik durumlarındaki değişmelerle ilgili çalışmalarda, Mössbauer olayının etkin bir araç olarak kullanılabileceğini ortaya koymuştur. Ayrıca bu olan eser halde Fe^{57} içeren BaTiO_3 kristalindeki renk değişim süreçlerinin açıklanmasında da büyük bir önem taşımaktadır. Renk değişiminin, kristal içindeki geçiş metalinin iyonik durumuna bağlı olduğu, önceki çalışmalarla da ortaya konduğu gibi, teyit edilmiştir.

PLATİN(II) VE PALLADYUM(II) İYONLARININ KÜKÜRTTEN SELENYUMDAN VE
TELLÜRDEN BAĞLANAN LİGANDLARLA YAPMIŞ OLDUKLARI BAZI DÜZLEMSEL
KOMPLEKSLERİNİN ELEKTRON SOĞURMA VE MANYETİK DAİRESEL DİKROİZM
SPEKTRUMLARI

Hüseyin İşçi

Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Kimya Bölümü, Ankara

Elektron yapısı d^8 olan Rh(I), Ir(I), Pd(II), Pt(II) ve Au(III) iyonları, çeşitli ligandlarla düzlem-kare yapıda kompleksler meydana getirirler. Bu komplekslerin elektron soğurma spektrumları, elektron yapılarının saptanması, metal-ligand bağlarının daha iyi anlaşılabilmesi ve bu kompleksleri içeren önemli reaksiyonların mekanizmalarının açıklanması için temel teşkil etmeleri bakımından, bu güne kadar çok sayıda araştırmalara konu olmuştur. Bu çalışmada, şimdiye kadar laboratuvarımızda sürdürmekte olduğumuz bu alandaki araştırmalarımızın bir devamı olarak, $Pt(Me_2S)_2X_2$ ($X = Cl, Br, I$); $Pt(Me_2Se)_2Cl_2$, $Pt(Me_2Te)_2Cl_2$; $[PtL_3Cl][PF_6]$ ($L = Me_2S, Me_2Se$) $Pt(Et_2S)_2Cl_2$, $Pd(Me_2S)_2Cl_2$, $[Pd(Me_2S)_3Cl][PF_6]$, $[M(DTO)_2][PF_6]_2$ ($M = Pt(II), Pd(II)$; $DTO = C_2H_5-S-C_2H_4-S-C_2H_5$) kompleksleri hazırlanmış, görünen ve morötesi bölgelerinde elektron soğurma ve Manyetik Dairesel Dikroizm spektrumları ölçülmüştür. Gözlenen bandların komplekste mevcut hangi enerji düzeyleri arasındaki elektron geçişlerinden kaynaklandıkları, önceki ilgili çalışmalarımızın sonuçları da dikkate alınarak, tartışılmış ve önerilerde bulunulmuştur.

$Pd(PR_3)_2 X_2$ ($X=Cl, Br, I$) KOMPLEKSLERİNİN
ELEKTRON SOĞURMA SPEKTRUMLARI

Aydın Özkan ve Hüseyin İşçi

Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Kimya Bölümü, Ankara

Genellikle homojen katalizör olarak kullanılan geçiş elementlerinin oluşturduğu komplekslerde en azından bir π -alıcı ligand bulunmaktadır. Bu komplekslerin katalizör özelliği göstermeleri metal-ligand bağının niteliği ile açıklanmaktadır. Araştırmalara göre metal ile CO , CN^- , diene gibi π -alıcı ligandlar arasındaki bağlar hem σ - ve hem de π -özelliği taşımaktadır. Bu tip ligandların metallerle yaptıkları bağlarda bağa-karşı π^* orbitallerini kullandıkları bilinmektedir. Aynı şekilde fosforun da bağ oluşturmada, π^* orbitalleri ile aynı simetrideki, 3d atom orbitallerini kullandığı önerisi getirilmiş ancak 3d orbitallerinin bu bağları oluşturmadaki katkısı yeteri kadar deneysel veri ile desteklenememiştir.

Son zamanlarda düzlem-kare komplekslerdeki metal ile π -alıcı ligand bağlarının açıklanmasını amaçlayan çok sayıda deneysel ve kuramsal çalışmalar yapılmıştır. Üzerinde en çok çalışılan kompleks d^8 metallerinin siyanür ligandlarıyla yapmış oldukları komplekslerdir. Ancak $Pd(CN)_4^{2-}$ kompleksinin soğurma ve Manyetik Dairesel Dikroizm (MCD) spektrumlarının belirsizliği ve son zamanlarda elde ettiğimiz PdP_4^{2+} ve $trans-Pd(PBu_3)_2(CN)_2$ spektrumlarındaki bantların Ni^{2+} ve Pt^{2+} benzerlerindeki bantlara göre beklenen sırayı izlememesi ve daha yüksek enerji bölgesine kaymaları paladyumun oluşturduğu komplekslere olan ilginizi artırmıştır.

Bu çalışmada paladyum-fosfor bağı niteliğinin spektroskopik

olarak incelenmesi amacıyla trans-Pd(P(C₄H₉)₃)₂X₂ (X = Cl, Br, I) kompleksleri hazırlanmış ve asetonitil içerisinde görünen ve mor üstü bölgelerindeki elektron soğurma ve MCD spektrumları oda sıcaklığında ölçülmüştür. Soğurma ve MCD spektrumlarında gözlenen bantların kompleksteki hangi molekül orbitaller arasındaki elektron geçişlerinden kaynaklandıkları ve sonuçta paladyum-fosfor bağının niteliği hakkında öneriler getirilmiştir.

TERÜĞİT MINERALİNDEN BORİK ASİD VE BORAKS ÜRETİM ÇALIŞMALARI

Hüseyin Gülensoy* ve Ali Osman Aydın**

*İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, İstanbul

**İstanbul Teknik Üniversitesi, Sakarya Mühendislik
Fakültesi, Adapazarı

Emet çevresindeki bor cevheri ocaklarında rastlanan ve arsenikli bir bor minerali olan terüğitin ($4\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 6\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$) borik asid ve boraks üretimi üzerindeki etkileri incelenmiştir.

Borik asid çalışmaları, sülfürik asid ve hidroklorik asid kullanılmak suretiyle iki metodla yapılmıştır. Boraks üretim çalışmaları ise, mineral Na_2CO_3 ve NaHCO_3 ile beraberce sıvı fazda ve sadece Na_2CO_3 ile katı fazda reaksiyona sokulmak suretiyle yürütülmüştür. Sıvı fazda yapılan çalışmalar sonunda elde edilen ürünlerde ve diğer fazlarda As_2O_5 tayinleri yapılarak sözkonusu komponentin fazlara dağılımı tesbit edilmiştir. Katı fazda yürütülen çalışmalarda, mineraldeki B_2O_3 miktarının ne kadarının çözeltiliye ekstrakte edilebildiği analizle bulunmuş ve temperatüre bağılı olarak katı faz reaksiyon verimleri hesaplanmıştır.

Çalışmalar, mineraldeki As_2O_5 komponentinin en fazla % 1'inin bu mineralden üretilen borik asid ve boraksa geçebildiğini göstermektedir. Saf terügit mineralinden üretilen borik asid ve boraksda, As_2O_5 safsızlığının en fazla sırasıyla % 0,072 ve % 0,287 oranlarında olduğu analizler ile tesbit edilmiştir. Ayrıca katı fazda yapılan çalışmalar, terügit mineralinden $450-500^\circ\text{C}$ lerde % 94 lük bir verimle boraks oluşturulabileceğini göstermiştir.

TERÜGİT MINERALİNİN TERMAL ÖZELLİKLERİ VE ÇÖZÜNÜRLÜĞÜNÜN İNCELENMESİ

Ali Osman Aydın* ve Hüseyin Gülensoy**

*İstanbul Teknik Üniversitesi, Sakarya
Mühendislik Fakültesi, Adapazarı

**İstanbul Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, İstanbul

Bu çalışmada, Kütahya-Emet çevresindeki bor cevheri yataklarında rastlanan terügit mineralinin ($4\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 6\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{OH}_2\text{O}$) statik ve dinamik metod ile kalsinasyonu, diferansiyel termik analizi, suda, disodyum EDTA, amonyak ve sodyum hidroksit çözeltilerindeki çözünürlükleri etraflıca araştırılmış bulunmaktadır.

Terügit mineralinin statik ve dinamik metodlarla yapılan dehidratasyonu sonunda, $200-300^\circ\text{C}$ de 5 mol kristal sulu bir ara ürünün teşekkül ettiği tesbit edilmiştir. Bu stabil ara ürünün mevcudiyeti orijinal ve kalsine ürünler ile yürütülen bütün çözünürlük çalışmalarıyla da kesinlik kazanmıştır.

Mineralin sudaki çözünürlüğü kalsinasyon ve çözücü temperaturu ile doğru orantılıdır. Fakat, hiç bir zaman tam bir çözünme söz konusu değildir. Disodyum EDTA çözeltisinde ise, gerek orijinal numune gerekse kalsine ürünler için çözünme tamdır. Bundan faydalanılarak da, böyle minerallerde doğrudan As_2O_5 ve geri titrasyon ile CaO ve MgO tayinleri kolaylıkla yapılabilir.

Yükselen kalsinasyon sıcaklığına bağlı olarak kristal yapı zayıflamaktadır. Dolayısıyla, gene dehidratasyonun ve çözücü konsantrasyonu ile sıcaklığının mineralin kalevilerdeki çözünürlüğü üzerindeki tesiri müsbettir.

ASHBYA GOSSYPİİ İLE ÇEŞİTLİ ORTAMLARDA RİBOFLAVİN ÜRETİMİ

M.Tijen Özbaş ve Tülin Kutsal

Hacettepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi,
Kimya Mühendisliği Bölümü, Beytepe, Ankara

Ashbya gossypii belirli karbohidratlardan riboflavin (B2 vitamini) sentezleyebilen bir mikroorganizmadır. Bu araştırmada Ashbya gossypii kullanılarak çeşitli besin ortamları ile sabit sıcaklık ve karıştırma hızında çalışmalar yapılmış; pH, sıcaklık, substrat türü ve substrat bileşiminin riboflavin üretimi üzerindeki etkileri incelenmiştir.

En yüksek riboflavin üretimi pH=6.5-7.0 de gözlenmiştir. Besin ortamında ana substrat kaynağı olarak kullanılan glukoz derişimleri azaltılarak, bu ortamlara değişik miktarlarda gliserin ve çiçek yağı eklenmiştir. En yüksek riboflavin üretimi, substrat olarak (12,5 g/l gliserin + 7.5 g/l glukoz) ve (10 g/l çiçek yağı + 10 g/l glukoz) kullanılan çalışmalarda elde edilmiştir. Besin ortamına bir lipidin eklenmesi riboflavin üretimini önemli ölçüde arttırmaktadır. Ayrıca en yüksek riboflavin üretiminin 30°C da olduğu da gözlenmiştir.

Substrat olarak peynir altı suyu tozu ile de çalışılmıştır. 30 g/l peynir altı suyu tozu en yüksek riboflavin üretimini vermektedir. Sabit derişimde peynir altı suyu tozu içeren besin ortamlarına çiçek yağı eklenmesiyle riboflavin miktarında artış olmaktadır.

Riboflavin üretiminin arttırılabilmesi için metionin ile de çalışmalar yapılmıştır.

Lactobacillus delbrückii İLE D-GLUKOZ VE SAKKAROZDAN
LAKTİK ASİT ÜRETİMİ

Zümriye Aksu* , Tülin Kutsal* , Arif Çağlar**

*Hacettepe Üniversitesi, Kimya Mühendisliği
Bölümü, Beytepe, Ankara

**Fırat Üniversitesi, Elâzığ

Lactobacillus delbrückii, glukoz ve glukozu indirgenebilen karbohidratları içeren atık ve tahıllardan laktik asit üretebilen, homofermentatif ve mikroaerofilik bir mikroorganizmadır.

Bu araştırmada *L. delbrückii* kullanılarak glukoz ve sakkarozun laktik asite dönüştürülmesi kesikli düzende çalışan karıştırmalı tepkime kabında incelenmiştir. 20 g/l D-glukoz ve sakkaroz içeren fermentasyon ortamlarında en uygun pH = 6.2, sıcaklık = 40-45°C arası, karıştırma hızı 400 rpm bulunmuştur. pH kontrolsüz yapılan çalışmalarda ise en yüksek ürün üretim hızlarına 100 g/l başlangıç substrat derişiminde ulaşılmıştır.

Deneyisel sonuçların değerlendirilmesinde Monod Modeli kullanılarak Monod sabitleri ve maksimum özgül üreme hızları bulunmuştur. Bu değerler glukozlu ve sakkarozlu besin ortamları için sırasıyla $K_s = 10,5$ g glukoz/l, $\mu_m = 0,150$ sa⁻¹ ve $K_s = 14,0$ g sakkaroz/l, $\mu_m = 0,125$ sa⁻¹ dir.

L. delbrückii D-glukozu sakkarozu göre daha hızlı kullanabilmektedir. Sakkarozla üretime başlandığında mikroorganizma önce sakkarozu monosakkaridlerine dönüştürmekte, daha sonra laktik asit üretimi yapmaktadır. Bu nedenle hammadde olarak melas kullanıldığında sakkarozun önce enzimatik olarak glukoz ve fruktoza dönüştürülmesi düşünülmüştür. Bu amaçla invert şeker ile çalışmalar yapılmıştır. Sonuçlar, glukozlu ortamda erişilen maksimum asit oluşum ve özgül üreme hızlarına ve ürün verimine oldukça yakındır.

KİMYASAL PROSES ENDÜSTRİLERİ VE TÜRKİYE'DEKİ GELİŞİMİ

İhsan Çataltaş

*İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya-Metalurji
Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Maslak, İstanbul*

"Kimyasal Proses Endüstrileri" deyimiyle, binlerce maddelik geniş bir alanı kapsayan bir sanayii dalı belirtilmektedir. Kimyasal Proses Endüstrileri tarafından üretilen malların büyük bir kısmı, ara malı niteliği taşımakta ve kısmen kendi sektörü içerisinde, kısmen de diğer sektörlerle girdi olmaktadır. Bunlar içerisinde sabun, deterjan, boya, vernik, kibrit, her türlü ilaç, mürekkep ve kozmatikler gibi doğrudan tüketime giren maddelerin 60.000'in üstünde olduğu seylenebilir. Kimya Sanayii, Kimyasal Proses Endüstrileri içerisinde, oldukça önemli bir yeri işgal eder. Uluslararası Standard Sanayii Tasnifi'nde kimya sanayii için çeşitli bölüm, grup ve alt yayınlar belirtilmiştir. Kimya Sanayii, Birinci ve İkinci Plan Dönemlerinde gübre ve petrokimya sanayiilerini de içine almakta iken, bu iki sanayiinin gösterdiği hızlı gelişme, Üçüncü Plan Döneminde bu sanayiilerin ayrı incelenmelerini gerekli göstermiştir. Yurdumuzda doğuşu ve gelişimi çok yeni olan kimya sanayii, son yıllarda çok hızlı bir gelişme göstererek, imalat sanayiğinde gerek yatırım gerekse üretim yönünden, önemli bir yer tutan bir konu haline gelmiştir. Çok geniş kapsamı olan, üstelik yeni teknik gelişmelerle günden güne sınırları genişleyen kimya sanayii, Kalkınma Planlarında, Sanayii ve Teknoloji Bakanlığı yayınlarında aşağıdaki şekilde bir gruplamaya sokulur.

- I. Organik ve İnorganik Temel Kimyasal Maddeler
- II. Organik boyar maddeler
- III. Sentetik ve sun'i elyaf ve iplikler

IV. Boyalar, vernikler ve sınaî yağlar

V. İlaçlar (tıbbi, veteriner, tarım)

VI. Sabun ve deterjanlar

VII. Diğer kimyasal maddeler.

Yurdumuzda Kimyasal Proses Endüstrilerinin doğuşu ve gelişimi çok yenidir. Cumhuriyet döneminden önce bazı günlük ihtiyaç maddeleri ilkel usullerle çalışan bazı imalathanelerde üretilmiştir. Kimyasal Proses Endüstrilerinin gerçek anlamda kuruluşu, Türkiye Cumhuriyeti ile başlar ve bu nedenle, aşağıdaki şekilde bir inceleme daha gerçekçi olur.

1. Cumhuriyet Öncesi (1923'e kadar) Dönem

2. Cumhuriyet (1923-1984) Dönemi

a) Birinci aşama (1923-1930)

b) İkinci aşama (1930-1946)

c) Üçüncü aşama (1946-1960)

d) Dördüncü aşama (1960-1984)

- Birinci Beş Yıllık Kalkınma Planı (1962-1966)

- İkinci Beş Yıllık Kalkınma Planı (1967-1972)

- Üçüncü Beş Yıllık Kalkınma Planı (1973-1977)

- Dördüncü Beş Yıllık Kalkınma Planı (1978-1982)

ÜLKEMİZDE YERLİ KAYNAKLARDAN SENTETİK KRIYOLİT ÜRETİMİ

NASIL OLMALIDIR

Neclâ Gündüz* ve Mehmet Kaya**

*Ankara Üniversitesi, Fen Fakültesi,
Kimya Bölümü, Beşevler, Ankara

**Fırat Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi,
Kimya Bölümü, Elâzığ

Kriyolit, alüminyum sanayii başta olmak üzere birçok sanayi dallarının temel girdilerinden birini teşkil etmektedir. Doğal kriyolit yatakları artan ihtiyacı karşılayamadığı için bugün birçok ülke sentetik kriyolit üretimine yönelmiştir.

Memleketimizde kriyolitın doğal kaynağı olmadığı gibi sentetik üretimi de yapılmamaktadır. Bu nedenle kriyolit ihtiyacı ithal yoluyla karşılanmaktadır. Bu araştırmada, ülkemiz şartları gözönünde tutularak yerli kaynaklardan sentetik kriyolit üretiminin nasıl olması gerektiğine işaret edilerek, ülkemiz şartlarına uygun olarak geliştirilen yöntemin üstünlükleri ve elde edilen sonuçların literatüre uygunluğu üzerinde duruldu.

MANGAN CEVHERLERİNDEN KİMYASAL YOLLA KURU PİL SAFLIĞINDA MANGANDİOKSİT ELDESİ

A. Nursen İpekoğlu

İstanbul Üniversitesi, Kimya-Metalurji Fakültesi,
Kimya Mühendisliği Bölümü, Termodinamik ve Temel
İşlemler Anabilim Dalı, Maslak, İstanbul

Son 25 yılda elektrik ve elektronik endüstrilerindeki gelişime bağlı olarak, günlük yaşamın bir parçası haline gelmiş olan kuru piller, katot olarak 20-25 g mangandioksit içerirler. Kuru pillerde katot olarak kullanılan mangandioksitleri üç sınıfta toplamak mümkündür.

1. Ufalamadan başka bir işleme tabi tutulmaksızın kullanılabilen cevherler,
2. Basit kimyasal veya fiziksel yöntemler ile aktifleştirilmiş cevherler,
3. Düşük tenörlü doğal mangan cevherlerinden kimyasal olarak hazırlanmış "Yapay OKSİTLER", örneğin; su ile karıştırılarak çamur haline getirilmiş mangan cevheri üzerinden azot dioksit gazı geçirilecek olursa, cevherdeki mangandioksit;

$MnO_2 + 2NO_2 \rightleftharpoons Mn(NO_3)_2$ tersinir reaksiyonuna göre çözeltiye geçer. Bu çözeltinin sıcaklığı belirli bir değere yükseltildiğinde, bu kez mangan nitrat bozunarak, mangandioksit ve azot oksit meydana gelir. Böylece de cevherdeki mangandioksit saf olarak ele geçer.

Türkiye'nin bilinen toplam mangan rezervi, Mn içeriği olarak 7×10^5 tonu görünür olmak üzere 8×10^6 ton kadardır. Geçmiş 25 yıllık dönemde Türkiye cevher dışsatıcısı olmuş, fakat 1972'den

itibaren pil endüstrisi için gerekli iyi kalite cevheri Batı Avrupa ve Yunanistandan satın almıştır. Mangan cevheri ve ürünleri konusunda, son yıllarda dışalım değerleri dışsatım değerleri yanında çok yüksek kaldığından dış ticaret dengesi Türkiye zararına büyümektedir. Bu nedenle cevherlerimizi değerlendirebilmek amacıyla, cevherlerden elde edilebilecek mangan nitrat çözeltisinin püskürtmeli kulede bozundurulularak kimyasal mangandioksit (KMD) eldesinin ümit verici olduğu düşünülmektedir.

DIHYDROXI DİBENZO[18-CROWN-6]'NİN SENTEZİ, BENZEN DİAZONYUM TUZU İLE KENETLENMESİ ve KOMPLEKSLERİNİN İNCELENMESİ

N. Bıçak, Ö. Bekâroğlu

*İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen-Edebiyat
Fakültesi, Kimya Bölümü, Maslak, İstanbul*

Crown eterler olarak bilinen siklik oligoeterlerin Kimyası konusunda 1960'dan bu yana çok sayıda araştırma yapılmış ve halen yapılmaktadır. Esas olarak makrosiklik polieter yapısındaki bu bileşiklerin en enteresan özelliği halka büyüklüğüne uygun çaptaki alkali ve toprak alkali metal iyonlarıyla kompleks oluşturmalarıdır. Bu komplekslerin organik solventlerde çözünabilmeleri söz konusu metal iyonlarının selektif (seçimli) olarak ayrılmalarına imkân vermektedir.

Benzen halkası veya halkaları ihtiva eden crown eterlerdeki bu halkalara değişik sübtitüentlerin sokulması ile elde edilen çeşitli türevler ile yeni çalışmalar yapılmaktadır.

Bu çalışmada crown eterlerin ilk sentezlenen üyesi olan dibenzo[18-crown-6]'dan elde edilen cis diamino dibenzo[18-Crown-6]'nın verdiği tetraazonyum tuzu uygun şekilde bozundurularak moleküldeki benzen halkalarına birer OH grubu sokulmuştur.

Buradaki tetraazonyum bileşiği, yapıdaki benzen halkalarının substitusyona olan aktivitelerinin büyük oluşu nedeniyle, normal diazonyum tuzu parçalama yöntemleriyle polimerik kenetlenme ürünlerini vermektedir. Elde edilen tetraazonyum bileşiği % 45 lik kaynar H_2SO_4 içine damlatılarak % 30 verimle cis-dihidroksi dibenzo[18-crown-6] elde edilebilmiştir. Bu reaksiyonun crown eterle kombine benzen halkasına OH grubu sokulması için şimdiye kadar li-

teratürde bilinen ve daha zor bir işlem olan Beayer-Willard metoduna iyi bir alternatif teşkil edeceği söylenebilir.

Burada elde edilen fenolik bileşik benzen diazonyum tuzu ile reaksiyona girerek OH grublarına göre orta pozisyonunda diazo kenetlenmesi sonucu 3,3'-dihidroksi 4,4'-bis fenil azo dibenzo [18-crown-6] bileşiğini vermiştir. Bu bileşiğin Cu(II), Ni(II), Co(II) ve UO_2^{2+} iyonları ile verdiği polimerik kompleksler izole edilmiş ve incelenmiştir.

1,3-DİFENİL-4,5-BİS(HİDROKSİİMİNO) İMİDAZOLİDİN SENTEZİ VE TRANZİSYON METALLERİYLE REAKSİYONLARI

Vefa Ahsen*, Özer Bekâroğlu**

*Uludağ Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Bursa

**İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi,
Kimya Bölümü, Maslak, İstanbul

Diğer kullanım alanları dışında antitümör etkileri de incelenmekte olan vic-dioksimlerle, terapötik etkilerden ötürü kullanım alanı bulan imidazolidin türevleri üzerine ayrı ayrı bazı çalışmalar mevcuttur.

Çalışmalarımızda sekonder bir amin olan N,N'-difenilmetan-diamin ile anti dikloroglioksimin kondensasyonundan heterosiklik imidazolidinin vic-dioksim türevi elde edilmiştir. 1,3-difenil-4,5-bis(hidroksiimino)imidazolidin (LH₂) nin yapısı elementel analiz ve ¹H-n.m.r., mas, i.r., u.v. gibi spektroskopik yöntemlerle aydınlatılmıştır. ¹H-n.m.r. spektrumunda nispeten zayıf alana (10,7 ppm) kaymış olan oksimin OH protonlarına ait geniş bir singlet, 6,9-7,5 ppm aralığında benzene ait bir multipllet ve 5,3 ppm de de CH₂ ye ait bir singlet gözlenmiştir. LH₂'nin i.r. spektrumunda sırasıyla $\nu(\text{C}=\text{N})$, $\nu(\text{N}-\text{O})$ ve $\nu(\text{OH})$ 'a ait 1675, 960 ve 3180 cm⁻¹ de gözlenen absorpsiyonlar oksim gurupları için karakteristik değerler olup ayrıca 3340 ve 2800-2600 cm⁻¹ de çıkan bandlar halkada ki N atomları ile oksim protonları arasında bir H köprüsünün (OH...N) mevcudiyetini göstermektedirler. Anti-formundaki ligandın bu H.köprülerinin yapıya kazandırdığı kararlılıktan ötürü amphi-formuna dönüşümü mümkün olamamaktadır.

LH₂'nin Ni(II), Co(II), Cu(II), Pd(II) ve UO₂(VI) iyonlarıyla, metal/ligand oranı 1:2 olan muhtelif geometrideki komplekslerin yapıları elementel analiz, spektroskopik ve manyetik değerlerinden aydınlatılmaya çalışılmıştır.

İŞINLANDIRMA SONRASI KATI-HAL POLİMERLEŞMELERİNDE CANLANDIRMA*

Seval Küçükyavuz

Ortadoğu Teknik Üniversitesi,
Kimya Bölümü, Ankara

İyonlaştırıcı ışınlar etkisinde pek çok monomerin katı halde polimerleşebildikleri ve polimerleşmenin ışınlandırma sonrası da devam ettiği uzun süredir bilinmektedir. Kaynak içi polimerleşmelerde (monomerin kristal yapısına bağlı olmakla birlikte) % 100 dönüşüme ulaşabilmektedir. Işınlandırma sonrası polimerleşmede ise ışınlama dozu ve polimerleştirme sıcaklığına bağlı olarak bir sınır dönüşüme ulaşılabilir. Ancak, pek çok katı-hal polimerleşme sisteminde etkin bir sonlanma basamağının olmadığı da bilinmektedir. Sistemde gömülü halde kalan makroradikaller daha yüksek bir sıcaklıkta polimerleşmenin yeniden canlandırılması (reanimasyon) elverişlidir.

Bu çalışmada, Co(60) - γ ışınları ile -196°C 'de ışınlandırılmış akrilamid, N-vinilkarbazol ve asenaftilen'in erime noktaları altındaki çeşitli sıcaklıklarda ışınlama sonrası polimerleşmeleri incelenmiştir. Dönüşüm-zaman eğrileri elde edilmiş ve sınır dönüşümleri belirlenmiştir. Canlandırma deneylerinde sınır dönüşümdeki değişmelerle birlikte polimerlerin viskosite-ortalama molekül ağırlıkları ve molekül ağırlığı dağılımlarındaki değişmeler de incelenmiştir. Canlandırma deneyleri sonuçları ile bu konuda öne sürülen "Koni Modeli" tartışılmıştır.

*Bu çalışma kısmen TBTA-K-TUMKA ünitesince desteklenmiştir.

ELEKTROKİMYASAL POLİMERLEŞME

Ural Akbulut, L.Toppare

Orta Doğu Teknik Üniversitesi,
Kimya Bölümü, Ankara

Çift bağılı veya halkasal monomerler elektrokimyasal olarak polimerleşebilmektedir. Polimerleşme anot üzerinde ve anolit içerisinde oluştuğunda katyonik veya radikalik mekanizma takip etmektedir. Katot yüzeyi ve çevresinde ise anyonik mekanizma ile polimerler oluştuğu bilinmektedir.

Elektron aktarımının doğrudan doğruya monomer ve elektrot arasında olması mümkündür. Bu çalışmada doğrudan elektron aktarım mekanizmasının gerçekleştirilebilmesi için elektrolizler sabit gerilimde yapılmıştır. Elektrolizin yapılacağı gerilimler dönüşümlü voltametre yöntemi ile saptanmıştır.

Teorik olarak hesaplanan HOMO ve LUMO enerjileri ile deneysel olarak ölçülen tepe gerilimleri arasındaki bağıntıları belirleyen denklemler elde edilmiştir. Bu denklemler yardımı ile tepe gerilimleri ölçülemeyen bazı monomerlerin polimerleşme gerilimlerinin saptanabileceği gösterilmiştir.

DEĞİŞİK İZOTERMAL TERMOGRAVİMETRİK ANALİZ YÖNTEMLERİNİN KARŞILAŞTIRILMASI

Satılmış Basan*, Olgun Güven**

*Cumhuriyet Üniversitesi, Fen-Edebiyat
Fakültesi, Kimya Bölümü, Sivas

**Hacettepe Üniversitesi, Mühendislik
Fakültesi, Kimya Bölümü, Beytepe, Ankara

Poli(Vinil Klorür) (PVC) ve Poli(Vinil Asetat) (PVAC)'tın izotermal termogramları kullanılarak değişik izotermal termogravimetrik (İTG) analiz yöntemleri karşılaştırılmıştır. Dinamik azot atmosferinde deneysel olarak elde edilen İTG eğrileri değerlendirilerek PVC ve PVAC'tın izotermal bozunma tepkimeleri için aktivasyon enerji, tepkime derecesi ve frekans faktörleri hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlarla avantaj ve dezavantajlar irdelenmiştir.

KAPLANMIŞ GRAFİT FIRINLARDA ATOMLAŞMA MEKANİZMALARININ İNCELENMESİ

Ömer Genç, Sema Bektaş

Hacettepe Üniversitesi, Kimya Bölümü, Ankara

Atomik absorpsiyon spektroskopisi yönteminde atomlaştırıcı olarak grafit fırınların kullanımı alev olara üstünlükleri nedeniyle büyük bir hızla yaygınlaşmaktadır. Fakat grafitin gözenekli yapısı, atomlaşma öncesi ve atomlaşma basamaklarında diffüzyon ile madde kaybına neden olmakta, ayrıca karbür oluşturan elementlerin analizinde tam olmayan atomlaşma, ışık saçılması gibi sorunlar çıkarmaktadır.

Fırın yüzeyini pirolitik karbonla kaplamanın birçok element için duyarlılığın artmasına neden olduğu artık çok iyi bilinmektedir. Bu çalışmada grafit fırının yüksek-sıcaklık karbürleri oluşturan bileşiklerle kaplanmasına çalışılmış ve metal-karbürün koruyucu tabakasının örnekle grafitin etkileşmesini engellemesi sonucu daha duyarlı sonuçların alınabileceği gösterilmiştir. Ayrıca daha önce kaplanmamış fırınlar için geliştirilen atomlaşma mekanizmalarının kaplanmış grafit fırınlarda ne ölçüde değiştiği araştırılmıştır.

Kaplama için Na_2MoO_4 ve Na_2WO_4 tuzlarının çözeltileri kullanılmıştır. İncelenen elementlerden Ni ve Co için atomlaşma mekanizmasının kaplanmamış grafit fırınlarda bulunan mekanizmadan tamamen farklı bir yol izlediği, Mn ve Cu için ise değişmediği gözlenmiştir. Ayrıca kaplamanın grafit fırınların faydalı ömür süresini uzattığı ve incelenen tüm elementler için duyarlılığı arttırdığı sonuçlarına varılmıştır.

KAPLANMIŞ GRAFİT FIRINLARDA ATOMLAŞMA MEKANİZMALARININ İNCELENMESİ

Ömer Genç, Sema Bektaş

Hacettepe Üniversitesi, Kimya Bölümü, Ankara

Atomik absorpsiyon spektroskopisi yönteminde atomlaştırıcı olarak grafit fırınların kullanımı alevde olan üstünlükleri nedeniyle büyük bir hızla yaygınlaşmaktadır. Fakat grafitin gözenekli yapısı, atomlaşma öncesi ve atomlaşma basamaklarında diffüzyon ile madde kaybına neden olmakta, ayrıca karbür oluşturan elementlerin analizinde tam olmayan atomlaşma, ışık saçılması gibi sorunlar çıkarmaktadır.

Fırın yüzeyini pirolitik karbonla kaplamanın birçok element için duyarlılığın artmasına neden olduğu artık çok iyi bilinmektedir. Bu çalışmada grafit fırının yüksek-sıcaklık karbürleri oluşturan bileşiklerle kaplanmasına çalışılmış ve metal-karbürün koruyucu tabakasının örnekle grafitin etkileşmesini engellemesi sonucu daha duyarlı sonuçların alınabileceği gösterilmiştir. Ayrıca daha önce kaplanmamış fırınlar için geliştirilen atomlaşma mekanizmalarının kaplanmış grafit fırınlarda ne ölçüde değiştiği araştırılmıştır.

Kaplama için Na_2MoO_4 ve Na_2WO_4 tuzlarının çözeltileri kullanılmıştır. İncelenen elementlerden Ni ve Co için atomlaşma mekanizmasının kaplanmamış grafit fırınlarda bulunan mekanizmadan tamamen farklı bir yol izlediği, Mn ve Cu için ise değişmediği gözlenmiştir. Ayrıca kaplamanın grafit fırınların faydalı ömür süresini uzattığı ve incelenen tüm elementler için duyarlılığı arttırdığı sonuçlarına varılmıştır.

OKSİJENATÖRLER I: KABARCIKLI OKSİJENATÖRLERDE GAZ-SIVI KÜTLE TRANSFERİ

Erhan Pişkin, Kevser Pişkin, Çetin Çakmaklı, Mehmet Mutlu,
Menemşe Kiremitçi, Erhan Marlalı, Serpil Soylu
Hacettepe Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Beytepe, Ankara

Bu çalışmanın amacı, tıpta suni akciğer olarak kanın oksijenlendirilmesinde kullanılan kabarcıklı oksijenatörlerin optimum dizaynıdır. Sunulan bu tebliğde çalışmaların ilk bölümünü oluşturan gaz-sıvı kütle transferi ile ilgili sonuçlar rapor edilmektedir. Deneylerde paslanmaz çelikten yaptırılmış ısıtma kangalları ve gaz dağıtıcı yerleştirilmiş silindirik (iç çapı: 7 cm, boy 27 cm) kabarcıklandırma kolonları, gaz transferi için kullanılmıştır. Gaz faz O_2 , N_2 ve CO_2 karışımından oluşmaktadır. Sıvı faz tamponlanmış, şartlandırılmış sulu çözeltidir. Deneyler $37^\circ C$ sabit sıcaklıkta yapılmıştır. Sıvı ve gaz faz akış hızları sırasıyla 200-2000 ml/dak ve 0.5-5 l/dak aralığında değiştirilmiştir. O_2 ve CO_2 gradientlerinin O_2 ve CO_2 transfer hızına etkilerinin araştırılması için gaz tarafında O_2 kısmi basıncı 0-700 mmHg aralığında, su tarafında CO_2 kısmi basıncı 0-60 mmHg aralığında değiştirilmiştir. Ayrıca, gaz dağıtımı, sıvının kolona verilmesi ve sıvının kolonda alıkonma süreleri gibi parametrelerin kolon performansına etkileri araştırılmıştır. Yapılan çalışmalarda, özellikle kolonda kabarcıklanmayı ve sıvının kolonda alıkonma süresini kontrol eden sıvı ve gaz akış hızlarının arttırılmasıyla kütle transferinin belli bir değere kadar arttırılabileceği, fakat belli bir değerin üzerinde bu etkinin çok azaldığı ve ortadan kalktığı gözlenmiştir. Ayrıca, şartlandırılmış sulu çözelti kullanıldığında, çıkış O_2 doygunluğunun oksijen gradienti ile arttığı saptanmıştır.

OKSİJENATÖRLER II: MEMBRANLI OKSİJENATÖRLERDE GAZ-GAZ VE GAZ-SIVI KÜTLE TRANSFERİ

Erhan Pişkin, Kevser Pişkin, Çetin Çakmaklı, Vuran Evren, Meh
Mehmet Mutlu, Menemşe Kiremitçi, Serpil Soylu, Erhan Marlalı
Hacettepe Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Beytepe, Ankara

Son yıllarda geliştirilen membran oksijenatörler, kanın oksijenlendirilmesi ve fazla karbon dioksitin uzaklaştırılması için kullanılmaktadır. Bu oksijenatörlerde genellikle silikon ve poröz teflon membranları bulunmaktadır. Grubumuzca yapılan çalışmalarda, piyasaya yeni sunulan poröz polipropilen (Celgard^R) kullanılan levhalı ve hollow fiber tipte membran oksijenatörlerin geliştirilmesi ve üretimi amaçlanmıştır. Sunulan bu tebliğ, levhalı oksijenatörlerin dizaynı ile ilgili çalışmaların ilk bölümü olan gaz-gaz ve gaz-sıvı kütle transferi ile ilgili sonuçları kapsamaktadır. Deneylerde pleksiglastan yapılmış çapraz akımlı çalışan, 15x28 cm boyutlarında iki membran ve kuvvetlendirici elekleri içeren levhalı oksijenatörler kullanılmıştır. Bu sistemde membranların arasındaki bölümden % 100 lük CO₂ gazı veya şartlandırılmış sulu çözelti geçirilmekte, membranların diğer yüzünden ise kapalı bir dolaşım devresinde sabit basınçta O₂ gazı dolaştırılmaktadır. O₂ dolaşım devresine seçimli olarak CO₂ adsorpsiyonu kolonu da takılabilmektedir. Gaz transfer hızları, kapalı devrede servospirometre ile ölçülen basınç değişikliği ve açık devrede, giriş ve çıkıştan alınan gaz ve sıvı örneklerde ölçülen O₂ ve CO₂ konsantrasyonlarından hesaplanmıştır. Deneyler 37°C de yapılmıştır. Gaz ve sıvı akış hızları sırasıyla 0.5-5 l/dak ve 200-2000 ml/dak aralığında, O₂ ve CO₂ gradientleri de 0-700 mmHg aralığında değiştirilmiştir. Sonuçta kütle transferini kontrol eden basamakların membran ve sıvı faz film dirençleri olduğu, özellikle gaz tarafı basıncı ve sıvı faz akış hızının değiştirilmesiyle, sıvı faz filminin inceltirilip kütle transferinin önemli ölçüde hızlandırıldığı saptanmıştır.

PEROKSİKARBAMATLARIN HAZIRLANMASI, KARAKTERİZASYONU VE ISISAL BOZUNMA REAKSİYONLARININ KİNETİĞİ

Hüseyin Yıldırım*, Bahattin Baysal**

*İstanbul Teknik Üniversitesi, Sakarya Mühendisliği
Fakültesi, Adapazarı

**İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, İstanbul

Bu çalışmada, kimyasal yapıları değişik peroksikarbamat örnekleri hazırlandı.

1) Alifatik bir dihidroperoksit (Luperox 2,5-2,5) ile alifatik diizosiyanatlar (Hylene W, HWS, TMDI) eşdeğer oranlarda, katalizör yardımıyla uygun koşullar altında reaksiyona sokularak zincir uzamasının sağlanması ile polimerik peroksikarbamatlar yapıldı.

2) Alifatik dihidroperoksit, alifatik diizosiyanatların aşırısı ile uygun koşullarda reaksiyona sokularak dimerik peroksikarbamatlar elde edildi.

3) İki ucundan hidroksil grupları ile sonlanmış düşük molekül ağırlıklı glikoller (poli(etilen oksit), poli(propilen oksit)), alifatik bir diizosiyanatın (2,2,4-Trimetil-hekzametilen, TMDI) aşırısı ile yüksek sıcaklıkta reaksiyona sokuldu. İki ucu izosiyanatla örtülmüş polimerik diizosiyanatlar elde edildi. Bu polimerik diizosiyanatlar alifatik bi dihidroperoksit (Luperox 2,5-2,5) ile eşdeğer veya farklı miktarlarda bir katalizör yardımıyla, uygun koşullarda reaksiyona uğratıldı. Bu yöntemle prepolymer içeren peroksikarbamatlar sentez edildi.

Dihidroperoksit, diizosiyanat ve prepolimerler arasındaki reaksiyon aşamaları IR-spektrumlarındaki değişmelerle izlendi. Peroksikarbamatlar kimyasal olarak karakterize edildi ve molekül

ağırlıkları belirlendi.

Peroksikarbamatların ısısal bozunma reaksiyonlarının kine-
tiği uygun çözücüler içinde (dioksan, toluen) 80, 90, 100°C sıcak
lıklarda incelendi. Bozunma reaksiyonları çeşitli başlangıç kon-
santrasyonları ile tekrarlandığında birinci mertebe hız yasasının
değişmediği görüldü. Birinci mertebeden reaksiyonlar için verilen
 $\ln(C_0/C) = kt$ çizimlerinden 80, 90, 100°C sıcaklıklardaki reaksiyo-
n hız sabitlerinin (k) değerleri hesaplandı. Bozunma reaksiyonları
için, Arrhenius bağıntısından yararlanılarak aktivasyon enerjile-
ri (E_a) ve frekans faktörleri (A) hesaplandı.

1-METİL XANTHİNE'in ENZİMATİK YÜKSELTGENMESİNİN HİSTAMİN, MoO_3 ve KCN İLE AKTİVASYON KİNETİĞİNİN İNCELENMESİ

Salih Yıldız

Selçuk Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi,
Kimya Bölümü, Konya

Bu çalışmada xanthine oxidase enziminin substratlarından olan 1-metil xanthine ve adeninin enzimatik olarak yükseltgenmeleri önce oksijen analizlerle incelendi. Bu yöntemle pH 7,4 olan 0,05 M fosfat tamponunda 37°C da 1-metil xanthine için $K_s = 6,30 \times 10^{-5}$ M ve adenin için, $K_s = 2,4623 \times 10^{-4}$ M bulundu.

1-Metil xanthine'in enzimle olan reaksiyonu pH ları 7,4 olan 0,05 M fosfat tamponu ve 0,1 M tris tampon kullanılarak spektrofotometre ile kinetik olarak incelendi. Çalışmada aktivatörsüz ve değişik aktivatörlerle denemeler yapıldı. Aktivatörsüz durumda fosfat tamponunda $K_s = 3,9630 \times 10^{-5}$ M ve tris tamponda $K_s = 3,7200 \times 10^{-5}$ M bulundu.

Aktivatör olarak histamin kullanıldığı durumda; histaminin her iki tamponda da reaksiyondan önce substratla inkübe edildiği zaman enzimle inkübe edildiği duruma göre daha fazla aktivasyon meydana getirdiği gözlemlendi. Ayrıca fosfat tamponunun tris tampona göre daha iyi bir aktivasyon ortamı olduğu saptandı.

MoO_3 in aktivatör olarak kullanıldığı durumda tris tamponunda esas olmayan aktivasyona uyan sonuçlar elde edildi. Aktivasyon sabiti $K_A = 6,0267 \times 10^{-6}$ olarak hesaplandı. Tris tamponda yapılan denemelerde MoO_3 in reaksiyondan önce substrat ya da enzimle inkübe edilmesinin aktivasyonu etkilemediği, fosfat tamponu kullanıldığı zaman substratla inkübasyonun reaksiyonu biraz daha fazla aktive ettiği saptandı.

CN^- ile yapılan denemelerde enzimle inkübasyon durumunda tam inhibisyon saptandı. $5 \times 10^{-6} \text{ M}$ CN^- ile yapılan bu denemeler substrat ile inkübe edilerek tekrarlandığı zaman tam rekabet etmeyen inhibisyon bağıntılarına uyan sonuçlar elde edildi. İnhibisyon sabiti K_I fosfat tamponunda yapılan denemeler için $1,3672 \times 10^{-4}$ ve tris tamponunda yapılan denemeler için $2,2897 \cdot 10^{-5}$ olarak bulundu. 10^{-6} M CN^- ile yapılan denemelerde reaksiyonun aktivite edildiği saptandı.

SAMANIN ASİDİK HİDROLİZİ REAKSİYONUNA AİT KİNETİK ÇALIŞMA

Nuran Deveci, A.İhsan Çataltaş

İstanbul Üniversitesi, Kimya-Metalurji Fakültesi,
Kimya Mühendisliği Bölümü, Maslak, İstanbul

Doğada pekçok canlının yapısında bulunan sellüloz, yeryüzünün en bol bulunan maddelerindendir. Doğada akla ilk gelen sellüloz kaynağı ormanlar olmakla birlikte, ormanların yetişmesi için uzun yıllar gerektiği hususu göz önüne alınınca yıllık bitkiler diye adlandırılan tarım ürünleri en ekonomik sellüloz kaynağı olarak ön plana çıkarlar.

Yeryüzünde toplam özümlenen karbondioksit miktarının yılda 3.3×10^{14} kg olduğu tahmin edilmiştir. Bunun % 6'sı sellüloza dönüşmektedir. Bu veriler, doğada fotosentezle yaklaşık olarak 2.0×10^{13} kg/yıl sellülozun oluştuğunu göstermektedir. Yurdumuzda yetişen yıllık bitkilerin değerlendirilebilir artık miktarları için tam bir değer söylenememektedir. Marmara ve Doğu Anadolu bölgesi hariç olmak üzere tüm Türkiye için 1.17×10^7 ton/yıl değerinde değerlendirilebilir durumda yıllık bitki artığının olduğu tahmin edilmektedir. Tahmini de olsa bu değerlere göre, en ekonomik sellüloz kaynağı olarak kabul edilen yıllık bitki artıklarının yurdumuz koşullarında büyük bir potansiyeli mevcuttur. Bu husus göz önüne alınarak değerlendirilebilir sellülozik artık madde olan samanın, içerdiği sellülozun asidik hidrolizi reaksiyonunun kinetiğinin incelenmesi çalışmamızın amacını teşkil etmiştir. Deneylerimizde kullandığımız samanın muhtemel şeker içeriği (potential sugar content) % 20.02 bulunmuştur. Hidroliz reaksiyonunda derişik asidin şiddetli aşındırıcı etkisinden dolayı seyreltik sülfat asi-

di katalizatör olarak kullanılmıştır. Hidroliz reaksiyonu basınca dayanıklı reaksiyon tüplerinde, sıvı/katı = 15 değerinde, 170°C, 180°C ve 190°C sıcaklık ve % 0.5, 1.0 ve 1.5 (ağırlık % si) asid derişimi değerlerinde gerçekleştirilmiştir. Hidroliz işlemi sonun da, kalıntının muhtemel şeker içeriği tayin edilmiş ve bu değerde meydana gelen değişime göre, hidroliz reaksiyonunun birinci mer- tebeden olduğu bulunmuştur. İnce tabaka kromatografisi ile analiz- lenen hidrolizatın ana bileşiminin glukoz olması sebebiyle aynı şartlarda glukozun parçalanma reaksiyonu gerçekleştirilmiş ve par- çalanma reaksiyonununda birinci mertebeden olduğu bulunmuştur.

Hidroliz ve parçalanma reaksiyonlarının birinci mertebeden olmaları sebebiyle tüm hidroliz reaksiyonunun birinci mertebeden ardışık reaksiyon mekanizmasına uygunluk gösterdiği saptanmıştır.

BENZEN-İYOD ÇÖZELTİLERİNİN X-IŞINLARI İLE IŞINLANMASI VE AUGER AKTİVASYONU

Meral Eral*, Turan Ünak**

*Ege Üniversitesi, Nükleer Bilim Enstitüsü, Bornova, İzmir

**Ege Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Bölümü,
Bornova, İzmir

Bu çalışmada, değişik konsantrasyonlu benzen-iyod çözeltileri, yarımmonokromatik (quasimonochromatic) x-ışınları ile 25 saat, 50 saat ve 75 saat sürelerle ışınlanmışlardır. Bu ışınlamalar sonucunda, çözeltiler iyod konsantrasyonuna ve ışınlama sürelerine bağımlı olarak 10,21 Krad ile 74,31 Krad arasında değişen radyasyon dozları almışlardır.

Işınlamalar antikatod olarak Cr ihtiva eden bir x-ışınları jeneratörü ile yapılmış ve kullanılan x-ışınlarının enerjileri 4,6 KeV ile 8,0 KeV arasında sınırlandırılmıştır. Bu enerji aralığı içinde, Cr'un 5,412 KeV enerjili K_{α} ışınları, en büyük bulunma oranına sahip ışınları oluşturmaktadır. Bu enerjideki x-ışınları da, iyod atomlarının L tabakasındaki elektronlarını koparmak için gerekli olan 5,188 KeV'lik enerjinin sağlanması bakımından, son derece elverişlidir.

Işınlanan çözeltiler, daha sonra FID dedektörü ihtiva eden bir gaz kromatografı ile analiz edilmişlerdir. Sonuçta, yalnızca iyodobenzen oluştuğu gözlenmiştir.

Işınlamalarda kullanılan ve etkin enerjisi 5,412 KeV olan x-ışınları, herşeyden önce, iyod atomlarının L elektron tabakalarında fotoelektrik olay oluşumu ile soğurulmuşlardır. Bu fotoelektrik olay sonucunda iyod atomlarında meydana gelen Auger olayı da, iyod atomlarının kimyasal bir reaktivite kazanmalarına neden ol-

maktadır. Auger olayı meydana gelen bir atomdan, bir anda dışarıya çok sayıda enerjik elektronlar salınmakta ve atom bir anda çok yüksek değerlere (örneğin iyod için 19'a) ulaşabilen pozitif yükler kazanabilmektedir. İşte bu enerjik Auger elektronlarının radyolitik etkisi ve iyod atomlarının kazandığı pozitif yüklerin nötralizasyonu sırasında ortaya çıkan olaylar nedeniyle, bu işinlemler sonucunda benzen moleküllerinden fenil radikalleri, dolayısıyla iyodobenzen oluşumu ortaya çıkmıştır.

Yalnızca iyodobenzenin gözlenmiş olması, aromatik halkanın parçalanmadığını ortaya koymaktadır. Zaten, aromatik halkanın ancak zorlayıcı radyolitik etkilerle parçalanabildiği ve bunun içinde, oldukça yüksek radyasyon dozlarına ihtiyaç bulunduğu, ayrıca bilinmektedir.

Bu arada, gözeltilere Auger olayı oluşturulmadan daha yüksek radyasyon dozları da verilmiştir. Buna rağmen iyodobenzen oluşumunun gözlenememiş oluşu, yukarıdaki koşullarda gözlenmiş olan iyodobenzenin yalnızca, iyod atomlarının Auger aktivasyonu ile kazandığı kimyasal reaktivitenin belirgin bir sonucu olduğunu açıkça ortaya koymuştur.

ULEKSİT'İN KARBON DİOKSİT'Lİ SULARDAKİ ÇÖZÜNÜRLÜĞÜ VE ÇÖZÜNME KİNETİĞİNİN İNCELENMESİ

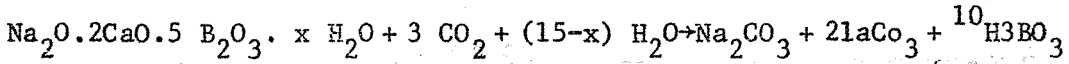
M.Muhtar Kocakerim*, Mahir Alkan*, Sabri Çolak**

*Atatürk Üniversitesi, Kâzım Karabekir Eğitim
Fakültesi, Kimya Bölümü, Erzurum

**Atatürk Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi,
Kimya Bölümü, Erzurum

Bu araştırmada, Eskişehir-Kırka'dan temin edilen saf uleksit örneği, sulu ortamda karbon dioksit gazı ile reaksiyona sokulmuştur. Çalışmalarda; tane iriliği, reaksiyon sıcaklığı, zaman, kalınlaşma sıcaklığı ve karbon dioksit debisi parametre olarak seçilmiştir. Denemelerde katı/sıvı oranı 1/100 olarak alınmıştır. Karıştırma hızı sabit tutulmuştur.

Üleksit ile karbon dioksit arasında sulu ortamdaki reaksiyon



şeklindedir.

Reaksiyonlar sonunda, çözeltiye geçen CaO ve B₂O₃ miktarları tesbit edilmiş, bulunan değerler kullanılarak reaksiyonun kinetiği incelenmiştir.

KOLEMANİT'İN KARBON DİOKSİT'Lİ SULARDAKİ ÇÖZÜNÜRLÜĞÜ VE ÇÖZÜNME KİNETİĞİNİN İNCELENMESİ

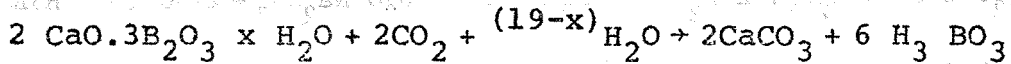
M.Muhtar Kocakerim*, Mahir Alkan*, Sabri Çolak**

*Atatürk Üniversitesi, Kâzım Karabekir Eğitim Fakültesi, Kimya Bölümü, Erzurum

**Atatürk Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Erzurum

Bu araştırmada, Kütahya-Emet'ten temin edilen saf kolemanit örneği, sulu ortamda karbon dioksit gazı ile reaksiyona sokulmuştur. Çalışmalarda; zaman, kalsinasyon sıcaklığı, reaksiyon sıcaklığı ve karbon dioksit debisi parametre olarak seçilmiştir. Denemelerde katı/sıvı oranı 1/100 olarak alınmıştır. Karıştırma hızı sabit tutulmuştur.

Kolemanit ile karbon dioksit arasında sulu ortamdaki reaksiyon şu şekildedir:



Reaksiyonlar sonunda, çözeltiye geçen CaO ve B₂O₃ miktarları tesbit edilmiş, bulunan değerler kullanılarak reaksiyonun kinetiği incelenmiştir.

ZURICH VE CONSTANCE GÖLLERİNDEKİ SEDİMENTLERİN Pb-210, Cs-137 VE Be-7 YARDIMIYLA YAŞ TAYİNİ

Hasan N. Erten

Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Kimya Bölümü, Ankara

Doğal Pb-210 ile radyoaktif döküntüde bulunan Cs-137 ve kozmik ışınlardan oluşan Be-7 izotopları kullanılarak Zurich ve Constance gölleri sedimentlerinin yaş tayini yapılmıştır. Zurich Gölünden alınan iki ayrı sediment örneğinde Pb-210 yöntemiyle 0.29 cm.S^{-1} ve 0.34 cm.S^{-1} Sedimentasyon hızları bulunmuştur. Aynı örneklerde Cs-137 yöntemi de 0.35 cm.S^{-1} değerini vermiştir. Yıllık katman sayımından ise 0.36 cm.S^{-1} lik bir hız elde edilmiştir. Sediment örneklerinin 6 cm'lik üst kısmında Pb-210 aktivitesinin sabit olduğu gözlenmiştir. Bu sabitliğin, literatürde genellikle en üst tabakadaki sedimentlerin biyolojik olarak veya örnek alınmasında fiziksel olarak karışmasından ileri geldiği öne sürülmektedir. Bizim çalışmalarımızda ise gerek Cs-137 dağılımında gözlenen maksimum gerekse muntazam yıllık katmanların bulunuşu, sözü edilen açıklamayı desteklememektedir.

Constance Gölünde ise Sedimentasyon hızı Pb-210 yöntemi ile $0.123 \text{ g.cm.S}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Cs-137 ölçümleri de $0.091 \text{ g.cm.S}^{-1}$ hızını vermiştir. Sediment örneklerinde Zurich Gölü örneklerindeki gibi sabit bir aktivite bölgesi gözlenmemiştir. Sediment tuzakları kullanılarak suyun içindeki taneciklerin toplanmasından bulunan sedimentasyon hızı yukarıda verilen değerlere uymaktadır. Sediment taneciklerinin su içinde kalış süreleri 17 ile 64 gün arasında hesaplanmıştır. Be-7 yardımı ile yapılan ölçümlerde ise bu süre 2 ile 7 gün olarak bulunmuştur.

RADYOAKTİF ARTIKLARIN DEĞİŞİK TOPRAK FRAKSİYONLARI TARAFINDAN TUTULMASI*

Ş.Aksoyoğlu, H.Göktürk ve H.N.Erten

Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Kimya Bölümü, Ankara

Radyoaktif artıkların yer altına gömülmesi giderek yaygınlaşmaktadır. Bu artıkların yeraltı su kaynaklarına ulaşabilmesi, başlıca sorun olmaktadır. Yeraltı sularının artık radyoizotopları taşıyabilmesi birçok faktöre bağlıdır. Bunlar arasında yeraltı suyunun kimyasal yapısı, akış hızı, toprağın iyon tutma özelliği ve sıcaklık başlıca faktörlerdir. Bu bakımdan radyoaktif artıkların toprak fraksiyonları tarafından tutulabilmesinin incelenmesi çok önem kazanmaktadır.

Bu çalışmada, Türkiye'nin çeşitli yörelerinden alınmış altı ayrı kil örneğinin eser miktarlarda Cs-katyonu tutma özelliği incelenmektedir. ^{137}Cs izotopu uzun ömrü nedeniyle zararlı olabilecek artıkların başında gelmektedir.

Kil örnekleri Andreasen pipet yardımı ile değişik tanecik büyüklüğündeki fraksiyonlara ayrılmaktadır. 100 mg kadar kil örneği 10 mL Cs'lu su ile plastik şişeler içinde belirli sürelerle çalkalanmakta ve katı ile sıvı fazları santrifüj yöntemi ile ayrılmaktadır. Çalkalanmadan önce ve sonra sıvı fazdan alınan 5 mL lik örneklerde Cs-konsantrasyonu, ^{137}Cs izleyicisinin Ge(Li) dedektöründe sayılması ile saptanmaktadır. Cs-konsantrasyonu değerlerinden dağılım kat sayısı, R_d , hesaplanmaktadır. Elde edilen veriler kullanılarak, kil fraksiyonlarının eser miktardaki katyonları tutma özelliğinin bir iyon değiştirmemi yoksa bir yüzey adsorbanma olayımı olduğu incelenmektedir.

* Bu çalışma Türkiye Atom Enerjisi Kurumu tarafından desteklenmektedir.

MCSCF YÖNTEMİ İLE REAKSİYON MEKANİZMALARI DIAZOMETANIN PARÇALANMASI

Ersin Yurtsever

Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Kimya Bölümü, Ankara

Günümüzde maddenin yapısındaki değişiklikleri inceleyebilecek çeşitli yöntemlere bir yenisi, kuantum kimyasal hesaplar yapan bilgisayar programları eklenmiştir. Bu programlar özuyumlu alan (SCF) yöntemini esas almakta olup, kapalı kabuk sistemlerde tatmin edici bir şekilde çalışmaktadır. Bununla beraber ayrı karakterde molekülleri içeren bir reaksiyonun, SCF yöntemi ile reaksiyon koordinatı boyunca incelenmesi yanlış sonuçlar verebilir. Ayrı karakterde moleküllerden anlaşılan ise orbitallerinde ayrı sayıda elektron içeren sistemlerdir. H_2 molekülünün iki H atomuna ayrışması veya etilende çift bağ etrafında dönme olayları iki basit örnek olarak verilebilir. MCSCF yöntemi ise bu ayrı karakterdeki sistemlerin orbitallerini aynı anda optimize etmek esasına dayandığı için, kullanıcının önyargısından bağımsız olarak reaksiyonun gelişmesini takip edebilir.

Bu çalışmada MCSCF denklemleri 2 ayrı yöntemle çözülmektedir. Enerjiyi minimize eden veya Lagrange çarpanları matrisini simetrikleştiren bu yöntemlerin arka arkaya kullanılması ile enerjide iyi bir yakınsaklaşma görülmektedir.

Diazometanın, N_2 ve singlet metilene ayrışması bir çift bağ kırılmasını içermekte olduğu için SCF ile devamlı bir şekilde hesaplanamaz. Başlangıçta dolu olan bazı orbitaller, son ürünlerde boşalmaktadır. Diğer MCSCF çalışmalarında farklı olarak bu problemde yerel (localized) orbitaller kullanılmıştır. Böylece kimyasal bağ kavramları, araştırmacının molekülün belirli bir bölümündeki değişimleri, örneğin $C=N$ bağı, ayırıp incelemesi sağlanmaktadır.

TİTREŞİM POTANSİYELLERİNİN BAZ AÇILIMI YÖNTEMİ İLE ÇÖZÜLMESİ

E.Yurtsever ve M.Pehlivan

Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Kimya Bölümü, Ankara

Born-Oppenheimer yaklaştırmasi ile moleküllerdeki elektronların ve çekirdeklerin hareketi birbirinden ayrılmaktadır. Eğer elektronların yarattığı potansiyel de biliniyorsa, çekirdeklerin titreşiminden doğan titreşim fonksiyonları ve enerjileri hesaplanabilir. Böylelikle küçük moleküllerde değişik elektronik ve titreşim seviyeleri arasındaki geçişler ve bunun sonucu olarak ortaya çıkabilecek reaksiyonlar incelenebilir.

İki atomlu moleküllerde, potansiyeller parametrik olarak Morse, Fues gibi fonksiyonlarla yazılır veya duyarlı kuantum kimyasal yöntemlerle hazırlanan tablolar halinde ifade edilirler. Her iki durumda da, tek boyuta indirgenebilen Schrodinger denklemi numerik olarak veya baz açılımı ile istenilen duyarlılıkta çözülmektedir. Bununla beraber çok atomlu moleküllere geçildiği zaman pratik sorunlar belirmektedir.

Bu çalışma üç-atomlu moleküllerde titreşim hareketini çözebilecek bir yöntemin hazırlıklarını içermektedir. Tek boyutlu olayda kullanılan baz fonksiyonlarının sayısı az olursa ve çözüm için gerekli matrislerin kurulması kolay ise, baz açılımı ile iki veya üç boyutlu problemi de çözmek olasıdır. Laguerre polinomlarını içeren bir bazla yapılan hesaplar bu yolda ümit vermektedir. Gram-Schmidt ile dikleştirilmiş olan fonksiyonlarla kinetik ve potansiyel matrisleri analitik olarak yazılabilmekte, çeşitli özellikleri dolayısı ile köşegenleştirmeleri de kolay olmaktadır.

Oldukça sık bir Morse potansiyeli ve H_2 molekülünün çift minimumlu bir seviyesi ile bu yöntem denenmiş ve çeşitli parametrelerin en iyileştirilmesi ile en pratik çözüm aranmıştır.

EVRENDE Li, Be, B SENTEZLENMESİ

Ali Gökmen

Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Kimya Bölümü, Ankara

Tabiatta bulunan elementler nükleer etkileşimlerle sentezlenmektedir. Elementlerin sentezlenmesinde üç kaynak sayılabilir. (1) Evrenin başlangıcı olan Büyük Patlama (Big Bang); (2) Yıldızlardaki sentezlenme; (3) Yıldızların sonu olan Supernova patlaması ile sentezlenme. Birinci grupta Büyük Patlama ile hidrojen ve helyum gibi en küçük elementler oluşmuştur.

Elementlerin büyük kısmı (carbon-uranyum) yıldızlarda sentezlenmektedir. Li, Be ve B gibi hafif elementler ise sıcaklıkla kolay bozundukları için yıldızlarda oluşmamaktadır. Halbuki kozmik ışınlarda Li, Be ve B'a rastlanmaktadır.

Supernova patlaması ile uzaya atılan çok yüksek enerjili parçacıklar (p, α) galaksiler arası boşluktaki gaz ile (α , C, N, O, etc.) yaptığı etkileşimler sonucu Li, Be ve B oluşabilmektedir. Kainatta gözlenen Li, Be ve B'u oluşturduğu öne sürülen nükleer etkileşimler yapılan deneylerle sınanmıştır. Bu deneylerde amaç p ve α -parçacıklarının C, N ve O ile yaptığı etkileşimlerin tesir kesitlerini parçacık enerjisinin bir fonksiyonu olarak ölçmektir.

p + CNO etkileşimlerinin tesir kesitleri geniş bir enerji aralığında (10 MeV/u-1GeV/u) daha önce ölçülmüştü. α +CNO etkileşimlerinin tesir kesitleri ise tesir kesitlerinin maksimum olduğu enerjilerde eksikti. Bu enerji bölgesi Maryland Üniversitesi (ABD) Cyclotronunda yaptığımız deneylerle belirlenmiştir. Deneysel bulguları kullanarak yapılan hesaplamalar Kainattaki ^6Be , ^7Be , ^6Li , ^{10}B izotoplarının bolluklarını yaklaşık olarak belirlemiştir. Ancak ^7Li 'nin bolluğu hesaplamalarla kainattaki bolluğunun altında bulunmuştur. Bu yöntemin düşük olarak belirlediği ^7Li 'nin sentezlenmesi için en olası kaynağın büyük patlama olduğu öne sürülmüştür.

YAĞLI TOHUMLARDAN YAĞIN, FARKLI BİR "ÇÖZÜCÜ EKSTRAKSİYONU YÖNTEMİ" İLE ÇIKARILMASI

Nezih Şatıroğlu, Emir Gülbaran, A.İhsan Çataltaş

İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya Metalurji Fakültesi,
Kimya Mühendisliği Bölümü, Maslak, İstanbul

Teknolojide yüksek yağ içeren (% 25 ve daha fazla) yağlı tohumlara uygulanan çözücü ekstraksiyonu ile yağ alma işlemi, "Ön Presleme-Çözücü Ekstraksiyon" yöntemi ile yapılmaktadır. Bu yöntemde temizlenmiş yağlı tohumun tabi tutulduğu işlemler; kırma-öğütme, gerekiyorsa kabuk giderme, pişirme, presleme, pres pastasını şartlandırma, levhalama ve uygun bir çözücü ile ekstrakte etmeden ibarettir.

Pilot ölçüde gerçekleştirilen bu çalışmada, yüksek yağ içeren yağlı tohumlardan keten tohumu kullanıldı. Keten tohumunun yağı, klasik yöntemlerden farklı olarak, GÜLBARAN, E. tarafından geliştirilen, "Doğrudan Çözücü Ekstraksiyon" yöntemi ve ekstraktör kullanılarak elde edildi. Uygulanan bu yöntemde, diğer yöntemlerden farklı olarak ön Presleme ve Isıl İşlemler olarak bilinen pişirme-şartlandırma kademeleri kaldırılmıştır. Temizlenmiş keten tohumu uygun koşullarda silindirli değirmende kırılıp öğütüldükten sonra doğrudan doğruya çözücü ekstraksiyonuna tabi tutulur. Kullanılan ekstraktör ise, çapraz akımla çalışan band tipi bir ekstraktördür. Bu ekstraktörde, diğer süzdürmeli ekstraktörlerin aksine çözücü, hammadde yatağından bir kez geçirilmekte ve misella, yağ ekstrakte etmek için tekrar yatak üzerine damlatılmamaktadır. Bu tarzda çalışmak suretiyle, yağlı tohum tanecikleri sürekli olarak saf çözücü ile temas etmektedir. Çözücü ve çözünen fazlar arasın-

daki konsantrasyon farkı, ekstraksiyon süresince her an en yüksek değerde tutularak, bu iki faz arasındaki diffüzyon hızı veya diğer bir deyimle ekstraksiyon hızı arttırılmış olmaktadır.

Çalışmanın sonunda, ön presleme ve ısıtma işlemi uygulanmadan da keten tohumundan keten yağının yüksek verimle alınabileceği belirlenmiştir.

GEÇİRİMLİ JEL KROMATOĞRAFİSİNDE (GPC) EVRENSEL KALİBRASYON YÖNTEMLERİNİN POLİ(ETİLEN GLİKOL)'e UYGULANMASI

Olgun Güven

Hacettepe Üniversitesi, Kimya Bölümü,
Beytepe, Ankara

Geçirimli Jel Kromatografisi (GPC), polimerlerin molekül ağırlıklarının ve dağılımlarının bulunmasında en çok kullanılan yöntem haline gelmiştir. Standart polimer örneklerinin teminindeki güçlüklerden ötürü bu yöntemde birincil bir kalibrasyon yapmak oldukça güçtür. Bu nedenle çeşitli ikincil kalibrasyon yöntemleri geliştirilmiştir. Bu çalışmada çok dar molekül ağırlığı dağılımına sahip poli(etilen glikol) örnekleri ile birincil ve ikincil kalibrasyon eğrileri oluşturularak yöntemlerin bir karşılaştırması yapılmıştır. Ptitsyn-Eisner hidrodinamik hacim yaklaşımına göre oluşturulan ikincil kalibrasyon eğrisinin Flory-Fox-Simha yaklaşımına kıyasla daha doğru sonuçlar verdiği bulunmuştur.

KUHN-MARK-HOUWINK-SAKURADA SABİTLERİNDEKİ BELİRSİZLİKLERİN
JEL GEÇİRGENLİĞİ KROMATOĞRAFİSİNDEKİ NİCEL DEĞERLENDİRMELERE
ETKİSİ

Veli Deniz*, Olgun Güven**

*Ondokuzmayıs Üniversitesi, Fen-Edebiyat
Fakültesi, Kimya Bölümü, Samsun

**Hacettepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi,
Kimya Bölümü, Beytepe, Ankara

Jel Geçirgenliği Kromatografisi (GPC) ile makromoleküllerin molekül büyüklüklerinin saptanmasında Evrensel Ayarlama (Universal Calibration) Yöntemi yaygın olarak kullanılmaktadır(1). Evrensel ayar eğrisi belli bir kolon sistemi ve belli çalışma koşulları için kurulduğu takdirde, polimerin ortalama molekül kütleleri ve heterojenlik indeksi polimerin GRC koşullarındaki Kuhn-Mark-Houwink-Sakurada (KMHS) sabitleri kullanılarak Weiss ve Cohn-Ginsberg yöntemi-ne göre hesaplanır(2). Literatürde GPC kolonlarının ayarlanmasında kullanılan ve aynı firma tarafından üretilen polistiren standartlar için verilen KMHS sabitlerinin bile birbirini tutmadığı görülmektedir. Bu nedenle herhangi bir polimerin KMHS sabitlerinin saptanmasında bazı belirsizliklerin olabileceği anlaşılmaktadır.

Bu çalışmada, KMHS sabitlerindeki belirsizliklerin belli bir ayar eğrisi için nicel değerlendirmelere etkisi incelenmiştir. Bir bilgisayar programı hazırlanarak, ayar eğrisinin düşük ve yüksek molekül kütlesi bölgesine karşı gelen bir dizi kromatogram için KMHS sabitlerindeki artı ve eksi sapmaların, örneklerin sayıca ve ağırlıkça ortalama molekül kütlelerine ve heterojenlik indeksine etkileri hesaplanmıştır. KMHS üsteli a 'daki belirsizliklerin K' 'ya göre daha çok hataya neden olduğu ve hata oranının ayar eğrisinin yüksek molekül kütlesi bölgesine gittikçe arttığı bulunmuştur. Sonuç

olarak, nicel değerlendirmeler için kullanılacak KMHS sabitlerinin seğiminde çok dikkatli olunması gerekmektedir.

KAYNAKLAR

1. H.Benoit ve ark., J.Chim.Phys., 63, 1507 (1966);
J.Polym. Sci., Part B, 5, 753 (1967).
2. A.R.Weiss, E.Cohn-Ginsberg, J.Polym.Sci., Part B, 7, 379 (1969).

SU CAMINDAN NEM ÇEKİCİ SİLİKAJEL ÜRETİMİ

Devrim Balköse

Ege Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi,
Kimya Mühendisliği Bölümü, İzmir

Nem Çekici olarak silikajelin geniş bir uygulama alanı vardır. Silikajel statik veya dinamik olarak gaz kurutma işlemlerinde kullanılmaktadır. Bu çalışmada nem çekici olarak dinamik koşullarda kullanılacak bir silikajelin yapımı amaçlanmıştır. Fernelins'un⁽¹⁾ su camı ve sülfürik asitten kısmi kurutma yöntemi kullanılarak silikajel elde edilmiştir. % 14,12 Na₂O ve % 25,16 SiO₂ içeren $d = 1,51 \text{ g/cm}^3$ olan sodyum silikat çözeltisinden 6N H₂SO₄ ile silikajel üretimi ile ilgili optimum çalışma koşulları araştırılmıştır. 40 ml su camı, 40 ml H₂O ve 100 ml H₂SO₄ ün karıştırılması ile elde edilen karışımın 1 saat 80°C da bekletilmesi ile sert bir jel elde edilmiştir. Elde edilen jelin 60°C da % 50 neme kadar kurutulması incelenmiştir. Kurumanın çok uzun zaman alması nedeni ile örneğin kütlesinin zamanla değişimi ölçülerek; örnekten buharlaşan su miktarının zamanın karekökü ile orantılı olduğu; kurumanın ise sabit kuruma periyodunda olduğu gözlenmiştir. Jelin % 225 nemden % 89 neme kadar kuruması 153 saat olmuştur. Jel sülfatından arınmaya kadar su ile yıkanıp 100°C da kurutulmuştur.

Denemenin aynı koşullarda 6 kere tekrarı ile nem çekme kapasitesi % 40 ile % 75,2 arasında; yüzey alanı 479-770 g/cm²; bağlı suyu 5,74 ile 9,71 arasında değiştiği ürünler elde edilmiştir.

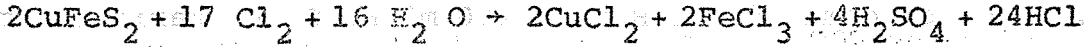
SULU ORTAMDA KALKOPİRİTİN Cl_2 GAZI İLE ÇÖZÜNÜRLEŞTİRİLMESİ VE ÇÖZÜNME KİNETİĞİNİN İNCELENMESİ

Sabri Çolak*, M.Muhtar Kocakerim**, Mahir Alkan**

*Atatürk Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi,
Kimya Bölümü, Erzurum

**Atatürk Üniversitesi, Kâzım Karabekir Eğitim
Fakültesi, Kimya Bölümü, Erzurum

Bu çalışmada, % 14,32 Cu, % 36,36 Fe ve % 42,43 S ihtiva eden kalkopirit örneği, Sulu ortamda klor gazı ile çözündürülmüştür. Yapılan denemelerde karıştırma hızı sabit tutulmuştur. Sulu ortamda, kalkopirit ile Cl_2 gazı arasında meydana gelen net reaksiyon,



şeklinde olduğu tesbit edilmiş ve reaksiyonda bol miktarda asit oluşmasının reaksiyon ürünlerinin özellikle Fe^{+3} ün, çözeltiye geçmesine sebep olduğu gözlenmiştir. Denemelerde katı/sıvı oranı 1/50 olarak alınmıştır. Çalışmalarda, sıcaklık, zaman, tane iriliği ve gaz debisi parametre olarak incelenmiş olup, elde edilen deneysel sonuçlardan, kalkopiritin klor gazı ile çözünürleştirilmesi kinetiği incelenmiştir.-

İNERT BİR ÇÖZÜCÜ ORTAMINDA KALKOPİRİTİN KLOR GAZI İLE REAKSİYONUN İNCELENMESİ

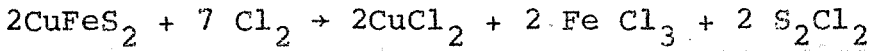
M. Muhtar Kocakerim*, Sabri Çolak**, Mahir Alkan*

*Atatürk Üniversitesi, Kâzım Karabekir Eğitim
Fakültesi, Kimya Bölümü, Erzurum

**Atatürk Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi,
Kimya Bölümü, Erzurum

Bu araştırmada % 14,32 bakır, % 36,36 demir ve % 42,43 kü-
kürt ihtiva eden bir kalkopirit örneği; inert çözücü olarak kar-
bontetraklorür kullanılarak klor gazı ile yükseltgenmiştir. Çalış-
malarda tane iriliği, reaksiyon sıcaklığı, zaman ve klor debisi
parametre olarak seçilmiştir. Denemeler sabit bir karıştırma hı-
zı ile yapılmıştır.

İnert bir çözücü ortamında kalkopiritle klor arasındaki re-
aksiyonun



şeklinde olduğu tesbit edilmiştir.

Reaksiyonlarda kalkopirit/karbontetraklorür oranı 1/50 ola-
rak seçilmiştir. Reaksiyonun katı ürünleri inert çözücünden süzüle-
rek ayrılmış; bakiye çözücü ve S_2Cl_2 uzaklaştırılmış; bilâhare ka-
tı kısımlar 0,1 NHCl ile çözülerek alınmıştır. Çözeltiye alınan
kısımlarda Cu^{2+} ve Fe^{3+} miktarları tesbit edilmiş, bulunan deney-
sel değerler reaksiyonun kinetiğinin incelenmesinde kullanılmış-
tır.

TAMPONLANMIŞ SULU ÇÖZELTİLERDEN AMONYAK DESORPSİYONU

Vural Evren ve Erhan Pişkin

Hacettepe Üniversitesi, Kimya Mühendisliği
Bölümü, Beytepe, Ankara

Bu araştırmada, üre içeren tamponlanmış çözeltilerden ürenin uzaklaştırılması incelenmektedir. Çalışmalarda, üre önce üreaz ile hidroliz edilmekte, reaksiyon sonucu ortaya çıkan amonyak, dolgu kolonlarda, hava ile izaklaştırılmaktadır.

Deneylerde 5,2 cm iç çapında ve dolgu yüksekliği 20,8-52 cm arasında değişen raschig kalkası (D L 0,8 cm) dolgulu kolonlar kullanılmış, test çözeltisi akış hızı 100-500 ml/dak, hava akış hızı 10-40 lt/dak, başlangıç üre derişimi 100-1500 mg/lt, sıcaklık 20-40°C aralıklarında değiştirilerek bu parametrelerin sistem performansına etkileri belirlenmiştir.

Araştırmada varılan sonuçlar şöyle sıralanabilir;

1. Çalışılan test çözeltisi akış hızı aralığında, akış hızının sistem performansına etkisi çok azdır.
2. Hava akış hızı 4 kat arttırıldığında, toplam amonyum uzaklaştırılma hızı yaklaşık % 100'e varan artış göstermektedir.
3. Başlangıç üre derişimi 15 kat arttırıldığında, uzaklaştırılan toplam amonyum miktarı 11 kat artmaktadır.
4. Sıcaklık 20°C den 40°C ye yükseltildiğinde, uzaklaştırılan toplam amonyum miktarı yaklaşık % 40 artmaktadır.
5. Dolgu yüksekliği 20,8 cm den 52 cm ye yükseltildiğinde uzaklaştırılan toplam amonyum miktarı yaklaşık % 30 artmaktadır.

SELÜLOZİK DİALİZ ZARLARI ÜRETİM YÖNTEMLERİ VE İN-VİTRO PERFORMANSLARI

Mehmet Mutlu, Erhan Pişkin

Hacettepe Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Ankara

Hemodializ için uygun olacağı düşünülen selülozik karakterli dializ zarları, çözelti döküm (solvent casting) yöntemi ile üretilmiş olup, fiziksel ve/veya kimyasal gözeneklendirme, zar hazırlama çözeltisine formamid katarak ve/veya üretilen zar KOH çözeltisi ile deasetillenerek gerçekleştirilmiştir.

Zarların kütle aktarım performanslarının bulunması için izleyici olarak kreatinin kullanıldığı sürekli sistem deneyleri yapılmış, temizleme hızı ve geçirgenlik değerleri elde edilmiştir. Zarların kanla etkileşmesinin incelenmesi için in-vitro sürekli kan çalışmaları yapılmıştır. Bununla ilgili olarak sürekli düzende zarla temas eden kan hücresel elemanları kaybı araştırılmıştır. Ayrıca SEM (Scanning Electron Microscope) fotoğrafları ile çıplak ve kanla kesikli düzende temas etmiş zar yüzey yapıları araştırılmıştır. Araştırma kapsamında hazırlanan dializ zarlarının mekanik özelliklerinin saptanması için, gerilme-esneme eğrilerini verecek testler yapılmıştır. Tüm deneyler Cuprophane, EX 25 - HD zar kullanılarak tekrarlanmıştır.

Deneylerde zarların temizleme hızlarının ve geçirgenliklerinin, formamid katkısı ile gerçekleştirilen fiziksel ve/veya KOH çözeltisi ile kimyasal gözeneklendirilmesi sonucu önemli ölçüde arttığı saptanmıştır. Kan ile yapılan deneylerde, şekilli kan hücreleri kaybının müsaade edilebilir sınırlar içinde kaldığı gözlenmiştir. SEM fotoğrafları zar yüzeyinde önemli bir fibrin birikimi

olmadığını göstermiştir. Bu çalışmada üretilen izotropik karakterdeki zarların mekanik özellikleri uluslararası standartlara uygun olup, kopma gerilimleri $224-359 \text{ kg/cm}^2$, kopma anındaki uzamalar % 2.4-6.92, Young modülleri $12604-22916 \text{ kg/cm}^2$ aralıklarında bulunmuştur.

SULU ORTAMLARDA KOMPLEKS OLUŞUMU VE AKSEPTÖR-DONÖR BAĞININ TERMODİNAMİK ÖZELLİKLERE YANSIMASI

Efraim Avşar ve F.Bedia Erim

İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen-Edebiyat
Fakültesi, Kimya Bölümü, Maslak, İstanbul

Sulu ortamlarda ardışık kompleks oluşumu incelenirken hem denge ve hem de kalorimetrik ölçümlerin yapılması, bu gibi tepkimelerin termodinamik fonksiyonlarının saptanmasını sağlamakla kalmaz, aynı zamanda akseptör-donör interaksiyonu hakkında çok önemli bilgileri de verir. Genellikle, akseptör ve donörler koordinasyon seçimliliğine göre sert ve yumuşak olmak üzere iki sınıfa ayrılırlar. Böyle bir sınıflandırma, her şeyden önce, eldeki deney verileri sistematize eder. Bu sınıflandırmada akseptör-donör bağının yapısı, termodinamik özelliklere açıkça yansıyan, farklılıklar gösterir. Oluşan bağın özelliği, kullanılan çözücüye çok bağlı olması yanında akseptörün O,N,S,Se gibi farklı donör atomları üzerinden bağlanması durumunda ardışık basamaklar için ölçülen ΔG , ΔH ve ΔS değerlerine ilginç bir biçimde yansır.

Sulu ortamlarda sert akseptörler ile sert donörler arasındaki interaksiyon, en azından birinci basamak için, kural olarak endotermiktir. Bu durumda kompleks oluşumu, büyük değerde pozitif bir entropi değişimi ile el ele yürür. İnteraksiyon başlıca elektostatik özelliktedir. Öte taraftan, yumuşak-yumuşak interaksiyonlar öncelikle kovalent karakterde olup durum sert-sert etkileşmesinin aşağı yukarı tersidir. Yumuşak-yumuşak interaksiyonlarda sürücü kuvvet, negatif ΔH değeridir. Sert-sert interaksiyonlarda ise sürücü kuvvet pozitif ΔS büyüklüğüdür.

YAPAY FOSFAT GÜBRELERİNDEKİ RADYOAKTİVİTE VE BUNUN TÜTÜN - SİGARA YOLUYLA İNSAN VÜCUDUNA TAŞINMASI

Perihan Ünak, Turan Ünak

Ege Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi,
Kimya Bölümü, Bornova, İzmir

Doğadaki fosfat mineralleri oldukça önemli miktarda (50-150 ppm U_3O_8) uranyum ihtiva etmektedir. Fosfat minerallerinin ihtiva ettiği bu uranyum ve türevleri, bu minerallerden üretilen fosforik aside geçmektedir. Oldukça önemli sayılabilecek miktardaki bu uranyum, fosforik asitten ayrılabilen ve bu şekilde yan ürün olarak uranyum bile elde edilebilmektedir. Çeşitli ülkelerde bu şekilde uranyum elde edebilen tesisler bulunmaktadır. Buna rağmen fosforik asit üretimi yapan birçok tesiste uranyum ayırma işlemi yapılmadığından, bu uranyum fosforik asit içinde kalmaktadır.

Bilindiği gibi, tarımsal alanda kullanılan yapay fosfat gübreleri fosforik asitten yapılmaktadır. Bu şekilde, fosforik asit içindeki uranyum ve türevleri yapay fosfat gübrelerine geçmekte, oradan tarlalara ve yetişen bitkilere, dolayısıyla da insan vücuduna kadar ulaşabilmektedir.

Son yıllarda yapılan çeşitli çalışmalarda, çeşitli radyoaktif maddelerin, özellikle de polonyum-210 radyoaktif maddesinin, yapay fosfat gübrelerinden tütüne, orandan da sigara ve dumanı yoluyla insan vücuduna kadar geçebildiği ve bu radyoaktif maddelerin vücutta kanserojen etkileri olduğu açıkça kanıtlanmıştır. Üstelik sigaranın karsinogenik etkisinin, büyük ölçüde bu radyoaktif maddelerden kaynaklandığı da ileri sürülmektedir.

İşte bu çalışmada, Türkiye piyasasında kullanılan yapay fosfat gübrelerinin, fosfatlı ve fosfatsız gübrelerle yetiştirilen

tütünlerin ve bazı sigara tütünleri ile küllerinin radyoaktivite-
leri incelenmiştir.

Sonuç olarak, Türkiye piyasasında kullanılan yapay fosfat
gübrelerinin de belirgin bir radyoaktivite gösterdiği, tütün bit-
kisinin gerek yapay fosfat gübreleri, gerekse diğer yollarla top-
rağına karışmış bulunan uranyum ve türevlerini kolayca bünyesine
alabildiği ve yine Türkiye piyasasındaki bazı sigara tütünlerinin,
uranyum ve türevleri cinsinden olması muhtemel, az da olsa bir mik-
tar radyoaktivite içerdiği ve bu radyoaktivitenin yaklaşık % 30
ile % 60 kadarının sigara dumanına geçtiği, dolayısıyla onun da
bir kısmının insan vücuduna geçebileceği saptanmış bulunmaktadır.

ASETON-KARBONDİSÜLFÜR SİSTEMİNİN YÜKSEK BASINÇTA FAZ DAVRANIŞLARI

O.Bozdağ* ve J.A.Lamb**

*Karadeniz Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi
Kimya Bölümü, Trabzon

**University of Surrey, Department of Chemical
Engineering Guildford/England

Aseton-karbondisülfür sisteminin -12 ve -14°C de 3500 bara kadar çeşitli yüksek basınçlarda, faz davranışları analitik yöntemle incelendi. Geliştirilen analitik yöntemde, kalın duvarlı bir otoklav içerisinde bulunan bir piston-silindir düzeneğinin alt ve üst tabanına, iç ve dış çapları sıra ile 0.005 ve 0.015 cm olan iki çelik kapileri yerleştirildi. Sistemden örnekler almaya olanak sağlayan bu kapilerilerin diğer uçları, birer yüksek basınç vanası ile kapatıldı.

Deney düzeneği içerisine, istenen şartlarda iki faz oluşuracak oranda Aseton-Karbondisülfür karışımı konuldu. Sistem istenen sıcaklık ve basınca getirildikten sonra, kimyasal dengeye erişmesini çabuklaştırmak için karıştırıldı. Karıştırma düzeneği içerisinde bulunan bir keramik topun, sürekli olarak bir uçtan diğerine, yuvarlanması sağlanarak yapıldı. Denge konumundaki sistemden örnekler çekildi. Çekilen örnekler gaz kromatografisi ile analiz edilerek bağlantı doğruları saptandı. Çeşitli sıcaklık ve basınçta elde edilen bağlantı doğruları yardımı ile (P,T,X) çözünürlük yüzeyi belirlendi.

Düzenek içerisine çeşitli oranlarda aseton-karbondisülfür karışımı konarak, deneyin yinelenmesi ile aynı bağlantı doğruları elde edildi. Bu nedenle, söz konusu sistemde -2°C ve 6000 bar civarında, Winnick ve Powers¹ tarafından optik yöntemle gözlenebildiği ileri sürülen, iki maksimum ve bunların arasında yer alan bir minimum çözelti kritik basınç noktasının varlığını kanıtlayan, bir bulgu analitik yöntemle elde edilemedi.

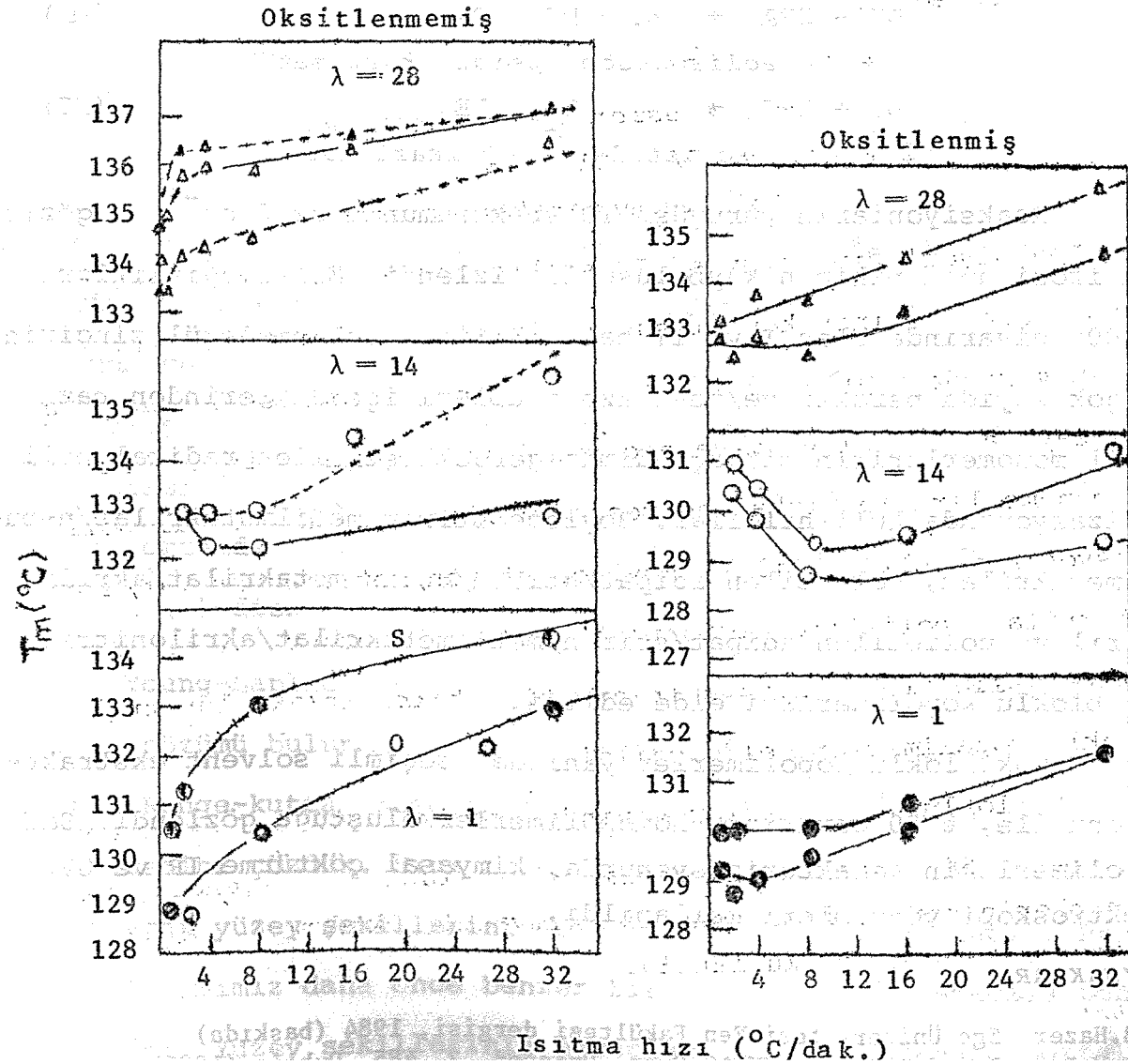
1. Winnick, J. and Powers J.E., A.I.Ch.E.J. 12, 466, (1966)

ÇEKİLMİŞ POLİETİLENİN TERMAL DAVRANIŞI

A.Akar ve Ö.Zaim

İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen-Edebiyat
Fakültesi, Kimya Bölümü, Ayazağa Kampüsü, Y.Levent, İstanbul

Bu çalışmada, değişik oranlarda çekilmiş polietilenin, farklı ısıtma hızlarında DSC de elde edilen eğrilerindeki değişimler incelenmiş ve HNO_3 ile oksitlemenin etkisi çalışılmıştır. Çekme oranı arttıkça, polietilenin davranışı, oksitlenme öncesi ve sonrası, aşağıdaki şekilde değişmektedir.

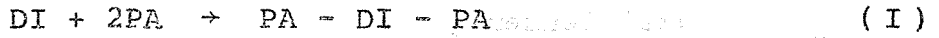


POLİMERİK BAŞLATICILARLA ÇOK BLOKLU KOPOLİMERLER

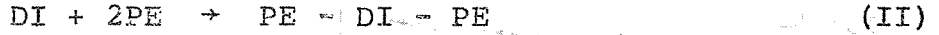
Baki Hazer

Karadeniz Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi,
Kimya Bölümü, Trabzon

2,5-dimetil 2,5-dihidroperoksi hekzan ile bis(4-izosiyanato sikloheksil) metan'dan elde edilen diizosiyanat uçlu peroksikarbamat (DI); AIBN den elde edilen poliazoester (PA) ile ve polietilen adipat (PE) ile ayrı ayrı reaksiyona sokularak poliazoester peroksikarbamat (I) ve polietilen peroksikarbamat (II) polimerik başlatıcıları elde edildi;



Poliazoester peroksikarbamat



Polietilenperoksikarbamat

Reaksiyonların yürüyüşü IR spektrumunda 2250 cm^{-1} de gözlenen izosiyanat pikinin kayboluşu ile izlendi. Molar ağırlıkları ≈ 3000 civarında olan I ve II başlatıcıları makromolekül zincirinde çok sayıda peroksi ve/veya azo grupları içerdiklerinden bazı vinil monomerlerinin birkaç adımda gerçekleştirilen radikal polimerizasyonunda kullanıldılar. Böylece stiren/metilmetakrilat/n-butilmetakrilat, polietilen adipat/stiren/metil metakrilat/akrilonitril ve polietilen adipat/stiren/metilmetakrilat/akrilonitril çok bloklu kopolimerleri elde edildi.

Çok bloklu kopolimerler yanında, seçimli solvent ekstraksiyonu ile, % 50 civarında homopolimerler oluştuğu gözlemlendi. Saf kopolimerlerin karakterizasyonunda; kimyasal çöktürme IR ve UV spektroskopisi yöntemleri kullanıldı.

KAYNAKLAR

1. B.Hazer, Ege Üniversitesi Fen Fakültesi dergisi, 1984 (baskıda)
2. B.M.Baysal and B.Hazer, IUPAC Symp. Proceed. 2, 485, Dublin (1977).
3. C.Oppenheimer and W.Heitz, Die Angew. Chem. 98, 167 (1981).

KÜRELER ARASI SIVI KÖPRÜLERİN DENGİ KONUMLARI VE KAPİLER ÇEKİME ETKİLERİ

Erdal Bayramlı, A.Abou-Obeid

Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Kimya Bölümü, Ankara

İki katı arasında az miktar bir sıvıdan oluşan 3 veya 4 fazlı sistemlere sıvı köprüler denilir. Eğer katı maddelerin geometrisi iki paralel düzlem, iki küre veya iki silindir gibi eksensimetrik ise sıvı köprülerde eksensimetrik bir yapıda olurlar. Sıvı köprü hacmine ve sıvı-katı arası temas açısına bağlı denge konumunun ve kapiler çekimin hesaplanmasında Young-Laplace kapilerite denklemi kullanılır.

Sıvı köprüler delikli yapılan içine sıvının emilmesinde, kapiler kondensasyonda, toz teknolojisinde (ıslak parçacıkların kurutulması), matbaacılıkta (mürekkebin kağıta transferi), toprak özelliklerinin incelenmesinde, üçüncül metodlar tabir edilen petrol çıkarımında ve bunlar gibi birçok konuda önem taşır. Son yıllarda yapılan çalışmalar arasında Boucher(1) ve Fortes'in(2) paralel düzlemler arası sıvı köprü özelliklerini, Bishop ve Rigole'nin(3) yerçekimsiz ortamda küreler arası teorik çalışmalarını, Andreas ve Herranz'ın(4) diskler arası deneysel çalışmasını sayabiliriz.

Young-Laplace denkleminin bazı basit geometriler dışında analitik çözümü bulunmaktadır. Çalışmamızda yerçekimi faktörünü de içererek Runge-kutta numerik metoduyla değişken sınır koşullarında Y-L denklemini çözdük. Sıvı hacmine, temas açısına ve küre çapına bağlı olarak yüzey şekillerini ve kapiler çekimi hesapladık. Probleme yaklaşımımız daha önce benzer bir konuda ki çalışmamıza benzerdir(5). Yüzey şekillerinin hesaplanmasında başlangıç noktaları olarak Huh ve Scriven'in tablolarından yararlandık(6).

Teorik hesapların deneysel kanıtlanmasında kullandığımız sistem hassas çaplı poliamid kürecikler ve silikon yağından oluşmaktadır. Bu sistemdeki temas açısının sıfır olduğunu daha önce kanıtlamıştık(5). Sabit olarak tutulan üst kürecik Cahn elektro-terazinin bir kolundan sarkan ince metal tele iliştirilmiş ve ikinci küreciğin hareketi hidrolik bir sehpa ile sağlanmıştır. Küreler arası sıvı köprü bir enjektörle oluşturulmuş ve küre-küre uzaklığına bağlı olarak kapiler çekim ölçülmüştür. Tensiogram dediğimiz deneysel bulgulardan teorik sonuçları irdelememiz mümkün olmaktadır.

Genel olarak sonuçlar şöyle özetlenebilir. Farklı çaplı küreler arası çekim kuvveti çap farkıyla birlikte artmaktadır. En büyük çekim bir düzlem (sonsuz çap) ve bir küre arası olmaktadır. Sıvı köprü hacmine bağımlı olarak kapiler çekim bir maksimum göstermekte (önce artmakta sonra azalmakta), benzer olarak, küreler arası maksimum uzaklık önce sıvı hacmiyle birlikte artmakta, sonra sabit bir değere ulaşmaktadır.

KAYNAKLAR

1. Boucher, E.A., Evans, M.J.B. ve McGarry, J. Colloid and Interface Sci. 89, 154 (1982).
2. Fortes, M.A., J. Colloid and Interface Sci. 88, 338 (1982).
3. Bisscop, F.R.E., ve Rigole, W.J.L., J. Colloid and Interface Sci. 88, 117 (1982).
4. Andress, A.S. ve Herranz, I.M., J. Colloid and Interface Sci. (yayınlanacak).
5. Bayramlı, E., Huh, C. ve Mason, S.G., Can. J. of Chem. 56, 818 (1978).
6. Huh, C. ve Scriven, L.E., J. Colloid and Interface Sci. 30, 323 (1969).

N-BUTİL METAKRİLAT İYONOMERLERİNİN SEYRELTİK ÇÖZELTİ DAVRANIŞLARI

Leyla Aras*, J.Niezette**, J.Vanderschueren**

*Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Kimya Bölümü, Ankara

**University of Liege, Belgium

İyonomer çözeltilerinin viskoziteleri çözücünün polaritesi-ne, katyonun tabiatına ve çözeltinin konsantrasyonuna bağlıdır.

Bu çalışmada n-butil metakrilat-metakrilik-asit kopolimer-lerinin nötürleştirilmeleri ile elde edilen K ve Li iyonomerlerinin viskometrik davranışları incelendi. Viskosite ölçümleri yüksek (di-metilformamid DMF) ve düşük (tetra hidro furan THF, toluen) dielek-trik sabitli çözücüler içinde yapıldı.

İyon konsantrasyonu yüksek olan iyonomerlerin çözünürlükle-ri çok az olduğu için ölçümler daha çok düşük iyon içerikli örnek-ler ile yapıldı. Viskosite ölçümlerinin yapıldığı çözeltilerin kon-santrasyonları yaklaşık ($< 0.7 \text{ g dl}^{-1}$) idi.

Polar olmıyan çözücülerde (THF ve toluen gibi) konsantre iyonomer çözeltileri yüksek viztosite gösterdiler. Hatta iyonik grupların zincirler arası birleşmelere neden olup jel meydana ge-tirdikleri de görülmüştür.

Ölçümler ortamın dielektrik sabitine göre iki şekilde değe-rlendirilmiştir.

DMF ($\epsilon = 36$) içindeki η_{sp}/C (konsantrasyon) değerleri düşük polimer konsantrasyonlarında polielektrolit şişmesi göstermektedir. Tuz gruplarının ayrışması (dissosiasyonu) polimer zincirlerinin çö-zülmesine neden olup nötürleşme derecesi ile artmaktadır. DMF için-de asit kopolimerlerinin davranışları da incelenmiş ve tartışılmıştır.

Düşük dielektrik sabitli toluen ($\epsilon = 2.4$) ve THF ($\epsilon = 7.4$) içindeki ölçümler katı hal davranışlarına benzemektedir. Her iki çözücüde viskosite, iyonik grup sayısı arttıkça düşmektedir. B da zincirde iyonik veya asit grupları var ise makromoleküler koi büzüştüğünü göstermektedir.

iyonomerlerin viskometrik davranışlarını sıcaklığın etki altında da inceledik. 10° ile 80°C aralığındaki ölçümler K ve Li iyonmerleri için önemli bir değişiklik göstermedi.

TOLUİK ASİTLERİN FLUORESANS ÖZELLİKLERİNİN pH İLE DEĞİŞMESİNİN İNCELENMESİ

Aysel Temizer ve Şule Ünerdem

Ege Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi
Kimya Bölümü, Bornova, İzmir

O- ve p-Toluik asitlerin fluoresans özelliklerinin pH'ye bağlı olarak değişmesi incelendi.

8.2 M, 7M, 5M ve 2M 'lık HClO_4 çözeltileri ile pH değeri 0.5 ile 12.5 arasında olan tampon çözeltilerde o- ve p-toluik asitlerin soğurma ve fluoresans spektrumları alındı.

o-Toluik asidin $n \rightarrow \pi^*$ geçişine ilişkin soğurma bandının maksimumu $\text{pH} \leq 3.84$ olan çözeltilerde 280 nm dalga boyunda, $\text{pH} \geq 4.46$ olan çözeltilerde 272 nm dalga boyunda gözlemlendi. Bu iki pH değerinin arasında 280 nm ve 272 nm dalga boyundaki bantların girişim yaptığı görüldü. p-Toluik asitte ise $n \rightarrow \pi^*$ geçişine ilişkin soğurma bandı $\text{pH} \leq 3.97$ olan çözeltilerde 280 nm dalga boyu dolayında pH değeri daha yüksek olan çözeltilerde ise 275 nm dalga boyu dolayında gözlemlendi.

Fluoresans spektrumları 3×10^{-4} M o-toluik asit çözeltileri 270 nm dalga boyundaki monokromatik ışık ile, p-toluik asit çözeltileri ise 275 nm dalga boyundaki monokromatik ışık ile uyarılarak elde edildi. o-Toluik asit $\text{pH} > 5.5$ olan çözeltilerde fluoresans ışınması göstermedi. $\text{pH} < 5.5$ olan çözeltilerde ise 354 nm dalga boyunda bir fluoresans bandı gözlemlendi. 7M ve 5M HClO_4 içeren o-toluik asit çözeltilerinde bu fluoresans bandının 420 nm dalga boyuna kaydığı görüldü. p-Toluik asit $\text{pH} > 5.5$ olan çözeltilerde fluoresans ışınması göstermedi. $\text{pH} < 5.5$ olan çözeltilerde 326 nm dalga boyunda

bir fluoresans bandı gözlemlendi. 2M HClO_4 içeren ve $\text{pH} = 0.59$ olan p-toluik asit çözeltilerinde fluoresans bandının 384 nm dalga boyuna kaydığı görüldü.

Toluik asitlerin fluoresans bandlarında ortaya çıkan fakat aynı çözeltilerde soğurma bandlarında gözlenmeyen kaymalar, bu asitlerin uyarılmış haldeki asitlik sabitlerinin temel hal asitlik sabitlerinden farklı olması ile açıklandı.

METİL METAKRİLATIN SIVI FAZDA PLAZMA BAŞLANGIÇLI POLİMERİZASYONU

Günay Demirel ve Güneri Akovalı

Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Kimya Bölümü, Ankara

Plazma başlangıçlı polimerizasyon son yılların en ilginç ve kudretli tekniklerinden biri olarak çeşitli vinil monomerlerin sıvı fazda polimerleştirilmesinde başarı ile kullanılmaktadır.

Bu çalışmada metil metakrilatın sıvı fazda plazma başlangıçlı polimerizasyonu incelenmiş, basınç, elektriksel boşalım süresi, polimerizasyon sonrası zaman ve sıcaklığın, dönüşüm, molekül ağırlığı ve polimerizasyon hızı üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Yüksek hassasiyetli NMR spektroskopisi ile plazma başlangıçlı PMMA'nın mikrotaktisitesi belirlenmiş, ışık saçılım deneylerinden ise polimerin molekül ağırlığı ve dağılımı ile bazı çözelti ve yapı özellikleri hakkında bilgi edinmek mümkün olmuştur.

Plazma başlangıçlı polimerizasyon sonucu elde edilen PMMA'nın diğer metodlarla elde edilen polimerlere oranla çok daha yüksek molekül ağırlığına sahip olduğu gözlenmiştir. Başlangıç hızından elde edilen aktivasyon enerjisi 9.8 kcal/mol olarak hesaplanmıştır. Polimerizasyonun suyun varlığında devamı, kullanılan hidrokinone inhibitörünün zincirdeki ilerlemeyi durdurması ve mikrotaktisite sonuçları plazma başlangıçlı polimerizasyon mekanizmasının serbest radikalik olma ihtimalini kuvvetle desteklemektedir.

AKRILAMİDİN KATI VE SIVI FAZLARDA PLAZMA BAŞLATICILI POLİMERİZASYONU

Bilge Orhan ve Güneri Akovalı

Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Fen Fakültesi
Kimya Bölümü ve TUMKA Arş. Ünitesi-Ankara

Plazma, çok sayıda vinil monomerinin polimerizasyon ve ko-polimerizasyonunu başlatmak için kullanılan ve son sıralarda büyük ilgi çeken yeni bir polimerleştirme yöntemidir. Bu yöntemde elektriksel boşalma ile elde edilen düşük basınç-düşük sıcaklık plazması kullanılmaktadır. Asıl plazma ve aktif maddelerin gaz fazında oluştuğu ve bunların monomer içerisine diffüzenmesi ile ilerleme ve sonlanma reaksiyonlarının oluştuğu varsayılmaktadır. Ancak, bu varsayım kesin olarak ispatlanmamış ve bunu kuvvetlendirici bir takım çalışmalar da henüz yapılmamıştır.

Bu çalışmada akrilamidin katı ve sıvı fazda plazma başlatıcılı polimerizasyonu incelenmiş, suyun ve diğer bazı reaksiyon parametrelerinin (uygulanan vakum, reaksiyon sonrası bekleme süresi ve sıcaklığı) polimerizasyona olan etkileri araştırılmıştır. Molekül ağırlıkları viskozite ölçümleri ile bulunmuş, IR spektroskopisi ve X-ışınları kırılımı ise elde edilen polimerlerin karakterizasyon çalışmaları için kullanılmıştır.

Sıvı fazda, plazma başlatıcılı polimerizasyonun aktiflenme enerjisi 6.84 kcal/mole. olarak bulunmuştur. Sulu ortamda polimerizasyonun devam etmesi makenismanın büyük bir ihtimalle iyonik olmadığını göstermektedir.

İMMOBİLİZE AKTİF KARBONUN HAZIRLANMASI VE İN-VİTRO PERFORMANSININ SAPTANMASI

Menemşe Kiremitçi, Erhan Pişkin

*Hacettepe Üniversitesi, Kimya Mühendisliği
Bölümü, Beytepe, Ankara*

Bu çalışmanın amacı toz aktif karbonun polimer jellerde immobilizasyonu için yöntem geliştirilmesi ve elde edilen partiküllerin hemoperfüzyon sistemlerinde kullanılma olanağının araştırılmasıdır. Aktif karbon içeren polimer partiküllerin elde edilmesi için, önce, hidroksietilmetakrilat (HEMA), polietilenglikol (PEG) ve toz aktif karbondan (AK) oluşan karışım sıvı azot ile soğutulmuş petrol eteri içerisine damlatılmıştır. Oluşan küresel partiküllere ^{60}Co γ -kaynağında radyasyon verilerek HEMA'nın polimerleşmesi sağlanmıştır. Daha sonra, polimer jel partiküller su ile yıkanarak petrol eteri uzaklaştırılmış ve jeller, oda sıcaklığında, su ile şişirilmiştir. Değişik oranlarda HEMA, PEG ve AK kullanılarak ve değişik miktarlarda radyasyon uygulanarak hazırlanmış immobilize karbon sistemlerinin, sürekli ve kesikli düzende adsorpsiyon özellikleri araştırılmıştır. Test maddesi olarak kreatinin kullanılmıştır. Hazırlanan aktif karbon-polimer jel sistemlerinin biyokompatibilitesinin belirlenmesi için in-vitro kan çalışmaları yapılmış ve kanın hücresel eleman kaybı ölçülmüştür. Ayrıca, partiküllerin yüzey ve gözenek yapıları scanning elektron mikroskopu (SEM) fotoğraflarıyla incelenmiştir. Yapılan çalışmalarda, toz aktif karbon içeren polimer jel partiküllerin adsorpsiyon hız ve kapasitesinin, granular aktif karbona göre daha iyi olduğu ve yüksek biyokompatibilite gösterdikleri saptanmıştır.

POLİMER JEL PARTİKÜLLER İÇERİSİNDE ÜREAZ İMMOBİLİZASYONU

Emin Arca, Erhan Pişkin

Hacettepe Üniversitesi, Kimya Mühendisliği,
Bölümü, Beytepe, Ankara

Bu çalışmada polimer jel partiküllerinden oluşan yeni bir enzim tutuklama sistemi geliştirilmesi amaçlanmıştır. Başlangıç maddesi olarak Metilmetoakrilat (MMA), Akrilik Asit (AA) ve Poli-etilenglikol (PEG1000) dan oluşan bir karışım kullanılmıştır. Örnek enzim olarak üreaz seçilmiştir. Polimer jel partikülleri üreaz içeren karışımların süper soğutulmuş petrol eteri içerisine damlatılması ile elde edilmiştir. Polimerleştirme ve çapraz bağlama ise radyasyonu ile sağlanmıştır. Hazırlama işleminin son basamağında çapraz bağlanmayan PEG molekülleri suda çözünerek uzaklaştırılmış ve böylece gözenekli bu jel yapısına ulaşılmıştır.

Değişik karışım oranlarında ve değişik doz sürelerinde çalışılarak hazırlanan tutuklanmış enzim sistemlerinin performansları, serbest üreaz ile karşılaştırmalı olarak, incelenmiştir. Bu amaçla, sistemlerin aktiviteleri, enzim sızdırmaları, enzim tutuklama kapasiteleri ve iki farklı sıcaklıkta (4°C ve 20°C) kararlılıkları bulunmuştur.

Sonuç olarak, başlangıç maddeleri oranı MMA = 40/AA = 40/PEG = 20, olan karışımla, 2.25 M.Rad. ışınlayarak hazırlanan sistemin, aktivite ve sızdırma yönünden en uygun sistem olduğu kanısına varılmıştır.

SAKKAROZUN İNVERTAZ ENZİMİYLE HİDROLİZİNDE ÜRÜN İNHİBİSYONU VE İNVERTAZ'IN DEAKTİVASYONU

Nursabah E.Başçı , Serdar S.Çelebi

Hacettepe Üniversitesi, Kimya Mühendisliği
Bölümü, Ankara

Ekmek mayası (Baker's yeast) kökenli invertaz enzimi ile sakkarozun hidrolizi tepkimesi karıştırmalı kapta kesikli düzende incelenmiştir. Invertaz aktivitesine işletme koşullarının etkileri araştırılmış ve $\text{pH} = 4.5$, $T = 55^{\circ}\text{C}$ ve $[S]_0$ (Sakkaroz başlangıç derişimi) = 0.44 M değerlerinde enzimin maksimum aktivite gösterdiği saptanmıştır. Çalışılan koşullarda hidroliz tepkimesi için Michaelis-Menten kinetiği geçerli olmaktadır. Invertaz için Michaelis sabiti $K_M = 0.185 \text{ M}$ (sakkaroz) olarak bulunmuştur.

Hidroliz sırasında çalışılan sıcaklığa (55°C) ve diğer işletme koşullarına ($\text{pH} = 4.5$, Karıştırma hızı = 300 rpm) bağlı olarak invertaz hızla deaktive olmakta, örneğin 30 dk'da başlangıç aktivitesinin yaklaşık % 70' ni kaybetmektedir. Ancak bu aktivite düşüşünde ürün inhibisyonunun (D-Fruktoz'un) ve sakkaroz derişiminin azalmasının da etkileri olduğu gözlenmiştir. Bu etkiler de gözönüne alınarak sadece işletme koşullarından ileri gelen deaktivas-yonun saptanmasına çalışılmıştır.

POLİVİNİLKLORÜRÜN METAL-ASETATLARLA REAKSİYONU

Reşat Benzer

Fırat Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi,
Kimya Bölümü, Elâzığ

Bu çalışmada, 60°C, 45°C ve 25°C sıcaklıklarda, polar olmayan çözücünde krown eteri ile çözünürleştirilen metal asetatların, Polivinilklorürün (P.V.C.) içerdiği klorlarla modifikasyonu yapıldı. Belirtilen sıcaklıklardaki süstitüsyon reaksiyonlarında, P.V.C. nin içerdiği klorların sadece asetatla yer değiştirenler dikkate alınarak yapılan dönüşüm hesaplamalarında, sırasıyla yüzde 5,31 ; 4,30 ; 3,28 maksimum veriler elde edildi.

Süstitüsyon reaksiyonunun aktivasyon enerjisi; aynı sürede fakat farklı sıcaklıklarda (60°C, 45°C, 25°C) yapılan reaksiyonlar için bulunan yüzde dönüşümlerin logaritmalarının, çalışma sıcaklıklarının tersine karşı çizilen grafiğinden faydalanarak $E_a = 2649$ kal/mol olarak bulundu.

Viskozite deneyleri ile, çalışmada kullandığımız P.V.C. için molekül ağırlığı viskozite ortalaması ($\bar{M}_v$) 57125 olarak saptandı. 25°C da 77,5 saat, 45°C da 77,5 saat ve 60°C da 81.5 saat asetatla muameleye tutulmuş P.V.C. örneklerinin, molekül ağırlığı viskozite ortalamaları sırasıyla, $\bar{M}_v(25^\circ\text{C}) = 54984$, $\bar{M}_v(45^\circ\text{C}) = 51809$ ve $\bar{M}_v(60^\circ\text{C}) = 48677$ bulundu. Bu değerlerden de görüldüğü gibi, çalışma sıcaklığı yükseldikçe molekül ağırlığında bir miktar düşme olmaktadır. Buda polimer zinciri üzerinde azda olsa, sıcaklığa bağımlı olarak artan bir termal degradasyonun olduğunu göstermektedir.

Değişik sıcaklıklar ve zaman aralıklarında hazırlanan polimer örneklerinin infrared spektrumları çekildi. Bu spektrumlar üzerinde, 1740 cm^{-1} dalga sayısındaki asetat grubuna özgü, karakteristik pik görüldü. Bu ise P.V.C. nin bünyesine asetat girdiğini göstermektedir.

ALLİL NİKEL KARBONİL KOMPLEKSLERİNİN KURAMSAL İNCELENMESİ

Nurettin Balcıoğlu

Hacettepe Üniversitesi, Kimya Bölümü, Ankara

Allil-geçişmetal kompleksleri, C-C- bağı oluşturan bir çok katalitik tepkimede aktif ara ürün olarak gözlenmektedir. Bu çalışmada bu tür bileşiklerin en basit örneği olan bis- -allil ve bis- allil komplekslerinin yapısı ve bu bileşiklerin karbonmonoksitle tepkimesiyle hekza-1,5-dien ve hepta-1,6-dien-4 on oluşumu yarı-ampirik kuramsal yöntemlerle (EHM) incelenmiştir.

İZOPRENİN PALLADYUM(II) KATALİZÖRLÜĞÜNDE DOĞRUSAL DİMERLEŞMESİ

Mustafa Sarıkaya*, Nurettin Balcıoğlu**

*Cumhuriyet Üniversitesi, Kimya Bölümü, Sivas

**Hacettepe Üniversitesi, Kimya Bölümü, Ankara

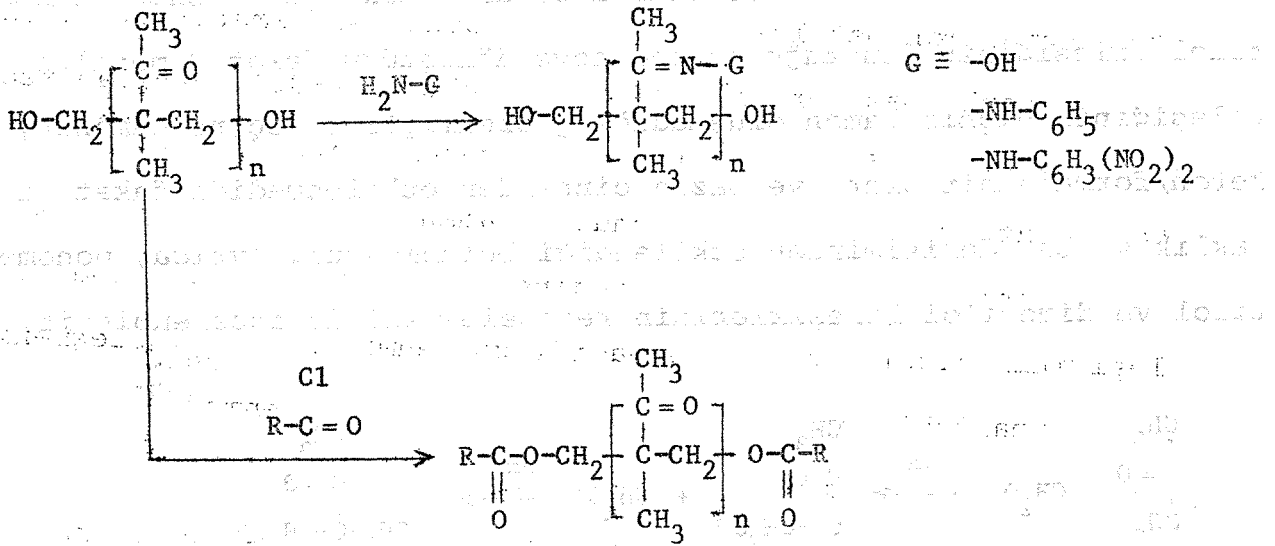
Izopren palladyum(II) kompleksleri $(Pd(II)Acac_2 \cdot L_2, L = PR_3, P(OR)_3)$. eşliğinde katalitik olarak doğrusal dimerleri yanında çözücü moleküllerininin (CH_2OH) katılmasıyla telomerlere dönüşmektedir. Ürün oluşumu fazla seçimlilik göstermez, baş-baş, kuyruk-kuyruk ve baş-kuyruk kenetlenme ürünleri birlikte oluşmaktadır. Ancak bu tür tepkimelerde ürün dağılımınının kompleksteki diğer ligandın sterik ve elektronik etkisiyle yönlendirilebileceği bilinmektedir. Bu çalışmada değişik özellikte bir dizi ligand ($L = PR_3, PR^1R_2, P(OR)_3, P(OR)_2OR$ gibi) kullanarak doğal terpenlere ilişkisi yönünden önemi olan baş-kuyruk kenetlenme ürününün yüzdesinin artırılmasına çalışılmıştır.

ETİL METİL KETON-FORMALDEHİT REÇİNELERİNİN REAKSİYONLARI

A.Akar, A.C.Aydoğan, D.Altay

İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi,
Kimya Bölümü, Ayazağa Kampüsü, Y.Levent, İstanbul

Etil metil keton/formaldehit reçinelerinin yapısında bulunan keton ve metilol grupları, ketonların ve alkollerin verdiği reaksiyonları verebilir. Bunun için reçine, asetil klorür, benzoil klorür, hidroksil amin, ve 2,4-dinitrofenil hidrazin ile reaksiyonları çalışılmış ve reçinenin bu türevlerinin yapıları, i.r. spektroskopisi ile incelenmiş ve fiziksel özellikleri saptanmıştır.

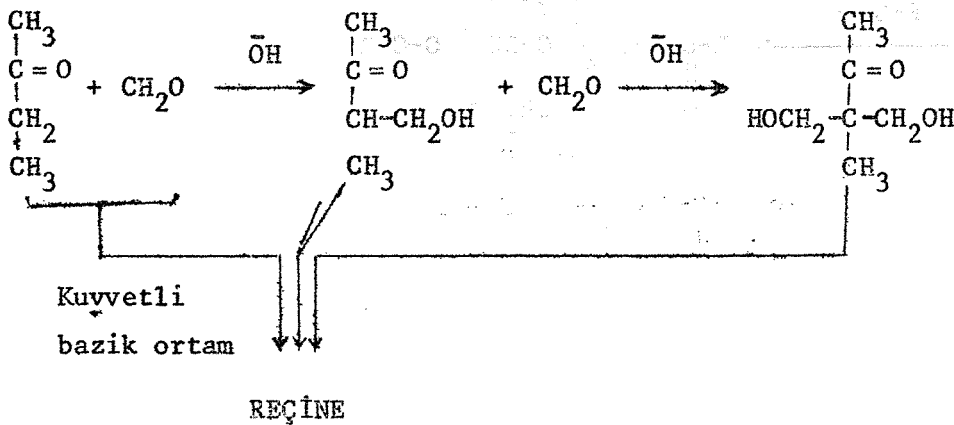


ETİL METİL KETON-FORMALDEHİT REÇİNESİNİN OLUŞUMU

A.Akar, C.Aydoğan, D.Altay

*İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi
Kimya Bölümü, Ayazağa Kampüsü, Y.Levent, İstanbul*

Kuvvetli bazik ortamda, etil metil keton ile formaldehit, aldol kondenzasyonu ile başlayan bir reçineleşme reaksiyonuna girer. Düşük baz derişimlerinde (PH: 10-12), keton/formaldehit oranı 2:1 olduğu zaman monometilol, 1:2 olduğu zaman ise dimetilol bileşiğini verir. Yeterli baz derişimlerinde, sıcakta (80-90°) yapılan reçineleşme reaksiyonunda, ilk anlardan itibaren alınan örnekler ince tabaka kromatografisi ile incelendiği zaman, reaksiyonda önce monometilol bileşiğinin oluştuğu ve reçineye dönüştüğü fakat dimetilol bileşiğinin hiçbir zaman oluşmadığı gözlenmiştir. Reçineleşmenin, keton/formaldehit oranı ve bazın cinsinden etkilenmediği fakat sıcaklık ve baz derişiminden etkilendiği bulunmuştur. Ayrıca, monometilol ve dimetilol bileşiklerinin reçineleşmesi de incelenmiştir.



NMR SPEKTROSKOPİSİNİN KİRAL ASSOSYASYON KOMPLEKSLERİNE UYGULANMASI

Sıddık İçli

Orta Doğu Teknik Üniversitesi Kimya Bölümü, Ankara

Elektron Donor-Akseptor (EDA) kompleksleşmesi literatürde sayısız inceleme ve uygulamalara tâbi olmuştur¹. Son yıllarda $\pi-\pi$ EDA kompleksleşmesinin NMR spektroskopi yöntemi ile incelenmesi ilginç sonuçlar çıkarmıştır². Özellikle kiral aromatik ve/veya heteroaromatik bileşikler ile çalışmalar, kompleksleşmenin yapısının tayininde yararlı olduğu gibi, diğer metodların yanıldığı temel bir olayıda, kompleksleşmenin dimer yapıda olduğu varsayımı, ortaya çıkarabilmıştır³. Organik ve spektroskopik çalışmalarda çok önemli bir konu olan çözücü-çözülen etkileşmelerinde bu tür çalışmalar ışık tutabilmektedir.

1. R.Foster, "Organic Charge Transfer Complexes", Academic Press, London (1969).
2. A.Mannschreck, P.Rosa, H.Brockmann, Jr., and T.Kemmer, Angew.C Chem. Int. Ed. Engl. 17, 940 (1978).
3. Sıddık İçli, Thomas Burgemeister, and Albrecht Mannschreck, M. Zander, Org. Magnetic Resonance. 20(3), 145 (1982).

1,3- ve 1,5- DİKARBONİL BİLEŞİKLERİNİN YAPIMI

Eyüp Akgün

TÜBİTAK Temel Bilimler Araştırma Enstitüsü, Gebze

1,3- Dikarbonil bileşiklerinin sentezi için bazı yöntemler mevcuttur. Ancak uygulamaları verimsiz ve zordur. Örneğin bunların en önemlilerinden biri olan metalenolat yolu, düşük istihisallerle gerçekleşebilmektedir. Bunun en büyük sebebini de metalenolaten, ortamda oluşan 1,3- dikarbonil bileşiği ile reaksiyona girmesi teşkil etmektedir. Bundan dolayıda, hidrazonlardan ve enaminlerden yararlanılmak istenmiştir. Deney zorlukları ve dramatik hidrolize şartları yüzünden, bu yolların uygulaması da kısıtlı kalmıştır. Mevcut olan yöntemlere kıyasla, tarafımızdan geliştirilen bir metodla, sililenol eterlerin orthoesterlerle reaksiyonu sonucu, 1,3- ve 1,5- dikarbonil bileşiklerinin yapımı % 70-100 gibi istihisallerle gerçekleştirilmiştir. Ek olarak ta enaminlerin orthoesterlerle reaksiyonları incelenmiş, orthoesterlerin elektrofilik reaktiviteleri belirlenmiştir.

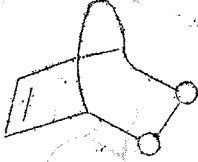
DOYMAMIŞ BISIKLIK ENDOPEROKSİTLERİN SENTEZİ VE PEROKSİTLERİN KİMYASAL TRANSFORMASYONLARI

Metin Balcı

Atatürk Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi,
Kimya Bölümü, Erzurum

Bisiklik endoperoksitler çeşitli yöntemlerle sentezlenebilir. Ancak, bunların en gelişmiş olanı ve en çok uygulama sahası olanı, Singlet Oksijen molekülünün siklik diene (2 + 4)-Diels-Alder katılmasıdır.

Bu yöntemle doymamış bisiklik endoperoksitler elde edilir.



Doymamış Bisiklik Endoperoksit

Bu peroksitler çeşitli reaktiflerle indirgenerek doymuş ve doymamış cis-dioller oluştururlar. Diimin indirgenmesi doymuş bisiklik endoperoksitleri meydana getirir. Bisiklik endoperoksitler ısı ile syn-bisepoksitlere dönüşürlür. Syn-bisepoksitlerin yanı sıra bazı sistemlerde düzenlenme ürünü olarak epoksiketonlar meydana gelir.

Singlet oksijen (2 + 4) Diels-Alder Katılması yanında elektron yoğunluğu fazla olan olefinlere (2 + 2) katılarak, dioksetanları meydana getirir. Dioksetanlar yüksek enerjili moleküller olup ısı ile karbonil gruplarına parçalanırken, bünyesindeki fazla enerjiyi ışın olarak dışarı verirler (Chemiluminesence).

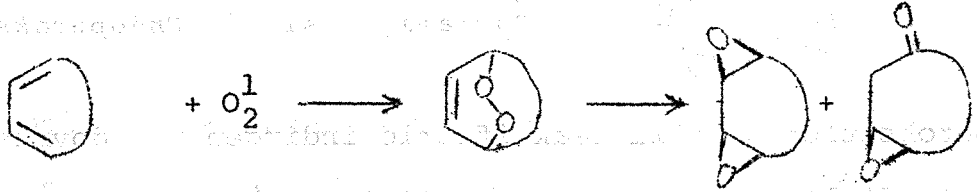
BİSİKLIK ENDOPEROKSİTLERİN Co-TPP KATALİZÖRLÜĞÜNDE YENİDEN DÜZENLENMELERİ VE REAKSİYON MEKANİZMASI

Yaşar Sütbeyaz, Metin Balcı

Atatürk Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi,
Kimya Bölümü, Erzurum

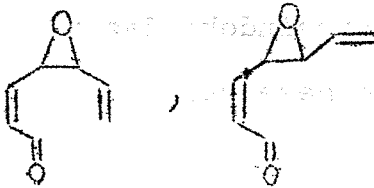
Bu çalışmada gerilimli bisiklik endoperoksitlerin Co-TPP katalizöründe yeniden düzenlenmeleri ve oluşan ürünlerin reaksiyon mekanizması aydınlatıldı.

Singlet Oksijenin (2 + 4) Diels-Alder katılma reaksiyonu sonucu oluşan endoperoksitler ısıtılınca yeniden düzenlenirler ve düzenlenme sonucu ana ürün olarak oluşan diepoksit yanında epoksi ketonlarda yan ürün olarak oluşurlar.



Gerilimli siklik moleküllerde bu reaksiyon için yüksek sıcaklığa ihtiyaç vardır ve oluşan diepoksit verimi çok azdır. Normal şartlarda az epoksit veren gerilimli endoperoksitlerle $0^\circ C$ 'da Co-TPP ile düzenlenme yapıldığında verimin oldukça yüksek olduğu gözlemlendi.

1,4,Sikloheptatrien endoperoksidin ısı ile düzenlenmesi sonucu diepoksit ve epoksiketon oluştuğu halde Co-TPP düzenlenmesi sonucu diepoksit yanında yan ürün olarak oluşan epoksi aldehit-



rin yapıları kimyasal ve spektroskopik yöntemlerle belirlendi ve reaksiyonun mekanizması aydınlatıldı.

POLİSİKLIK HETEROAROMATİK MADDELERİN YENİ BİR YÖNTEMLE SENTEZİ

Orhan Bilgiç

Anadolu Üniversitesi, Fen-Edebiyat
Fakültesi, Kimya Bölümü, Eskişehir

Kinon-metid ara-ürünü üzerinden Kinon-metid öncülerinin

anilinli ortamda pirolizinden, polisiklik heteroaromatik madde oluşturmak istenmiştir. Kinon-metid öncüleri olarak, pirano-kinolon, pirano-piridon, nafto-piran ve fenantro-piran alınıp, anilinli ortamda pirolizleri incelenmiştir. Ayrıca kinolon, piridon, fenol, 2-naftol ve 9-fenantrol Mannich bazlarının anilinli ortamda pirolizleri sonunda, polisiklik heteroaromatik maddeler sentezlenmiştir.

Sentezlenen polisiklik heteroaromatik maddelerin oluştuğu spektroskopik yöntemler ve kimyasal analizlerle saptanmıştır.

2-ALKİLBENZİMİDAZOL TÜREVLERİNİN NİTROLANMA KİNETİKLERİNİN İNCELENMESİ VE HAMMETT İLİŞKİLERİ

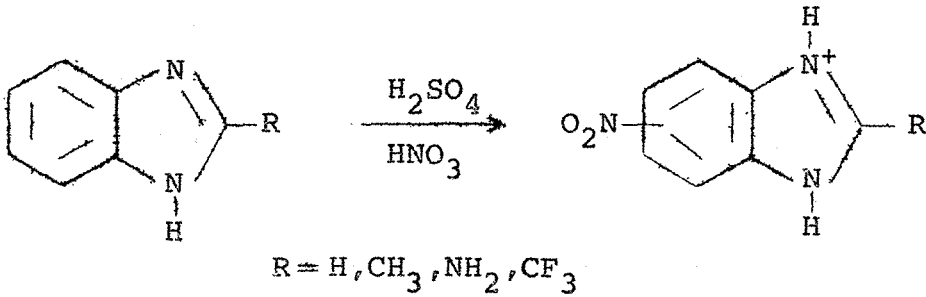
Cemil Öğretir*, Şeref Demirayak**

*Anadolu Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi,
Kimya Bölümü, Eskişehir

**Anadolu Üniversitesi, Eczacılık Fakültesi, Eskişehir

Bu çalışmada biyolojik aktiflikleri bilinen bazı 2-alkilbenzimidazol türevlerinin kinetik nitrolanmaları spektroskopik olarak incelenmiş ve bilinen kriterlerin uygulanması ile incelenen türevlerin protonlanmış molekül üzerinden nitrolandıkları saptanmıştır.

Kinetik veriler benzimidazol çekirdeğine elektron-veren grupların nitrolanma hızını arttırdığını ve elektron-çeken grupların ise hızı azalttığını göstermiştir. Hammett eşitliğinin uygulanması ile çok iyi bir korelasyon elde edilmiştir.

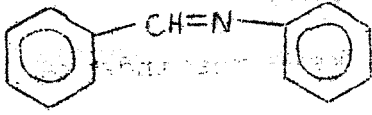


H-KELATLARI II.

İ. Tezcan, A.C. Aydoğan, S. Balkan

İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen-Edebiyat
Fakültesi, Kimya Bölümü, Ayazağa Kampüsü
Y. Levent, İstanbul

Bu çalışmada 2- 2'-mono ve di-hidroksi benzalanilin bileşiklerinden a) 5-, 5'-tri ve tetrahidroksi türevleri ile b) 5- 5'-mono ve dinitro türevleri hazırlanmıştır.

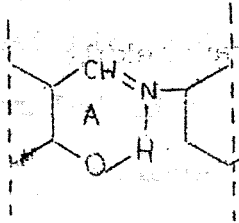


Bileşiklerin 2,2'-yerlerinde oluşan intramoleküler-hidrojen köprülerine, 5,5'-yerindeki elektron donörü OH ve akseptörü

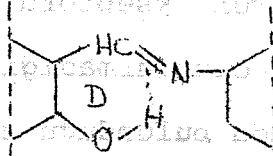
NO_2 substitüentlerinin mezomer ve tautomer etkileri ir spektroskopisi ile incelenmiştir.

1. 5,5'-türevlerinin hepsinde 2,2'-yerlerindeki OH gruplarının intramoleküler-hidrojen köprüleri ile bağlı bulundukları $2000-3300 \text{ cm}^{-1}$ aralığındaki bantlarla anlaşılmıştır.

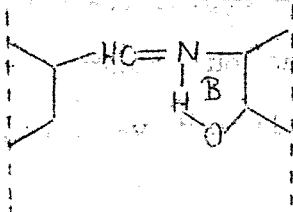
2. Benzaldehit halkasının 2-yerindeki OH grubu, azometin grubunun azot atomundaki serbest elektron çifti ile (A) tipinde 6-üyelili quasi-aromatik kelat halkası verdiği 2,4,5,7,14,15,16 bileşiklerinde bulunmuştur.



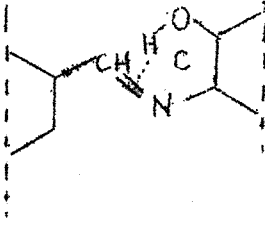
3. Yine 2-yerindeki OH bu defa aldimin grubunun π -sistemi ile 5-üyelili (D) kelat halkasını 8,10,12,13 bileşiklerinde vermiştir.



4. Anilin halkasının 2'-yerindeki OH grubu, aldi-grubunun azot atomunun serbest elektron çifti ile 5-üyelili (B) kelat halkasını 3,6,8,11,12 bileşiklerinde oluşturmuştur.



5. 2'-OH grubu aldiminin π -sistemi ile 5-üyeli (C) tipi kelat halkasını 4,7,13(2),14,15,16'da vermiştir.



6. Dihidroksi bileşiklerinde, birbirine göre para durumunda olan 2,5- ve 2',5'-dihidroksi grupları arasında benzoid-kinoid denge tespit edilmiştir.

7. Trihidroksi bileşiklerinden, 2,2',5-trihidroksi örneğinde keto-enamin tautomerisi ve NH absorpsiyonu bulunmamıştır. Fakat, 2',5',5-trihidroksi maddesinde keto-enamin tautomerisi ve NH absorpsiyonu derin bantları ile tanınmıştır.

8. Nitro türevlerinde 5-nitro örneğinde keto-enamin tautomerisi görülmemiş, fakat 5'-Nitro örneğinde değinilen denge ve NH frekansları ile ortaya çıkmıştır.

Bu gözlemlerden, a) elektron donörü OH ve elektron akseptörü NO_2 gruplarının öncelikle, 2,2'-yerinde oluşan intramoleküler hidrojen köprülerini etkilemedikleri, b) aynı halkada para durumdaki ikinci bir OH grubunun beklendiği gibi benzoid-kinoid denge meydana getirdiği, fakat bu dengenin hidrojen kelatı halkalarını bozmadığı, c) yine bu denge sonucu hasil olan keto-enamin tautomerisinin ve NH absorpsiyonlarının benzilik halkada zayıf fakat anilin halkasında derin bantlar verdiği, d) elektron akseptörü NO_2 grubunun benzilik halkada keto-enamin tautomerisi oluşturmadığı ve NH frekansları vermediği fakat anilin halkasında bulunduğu zaman keto-enamin tautomerisinin derin NH bantları ile ortaya çıktığı anlaşılmıştır.

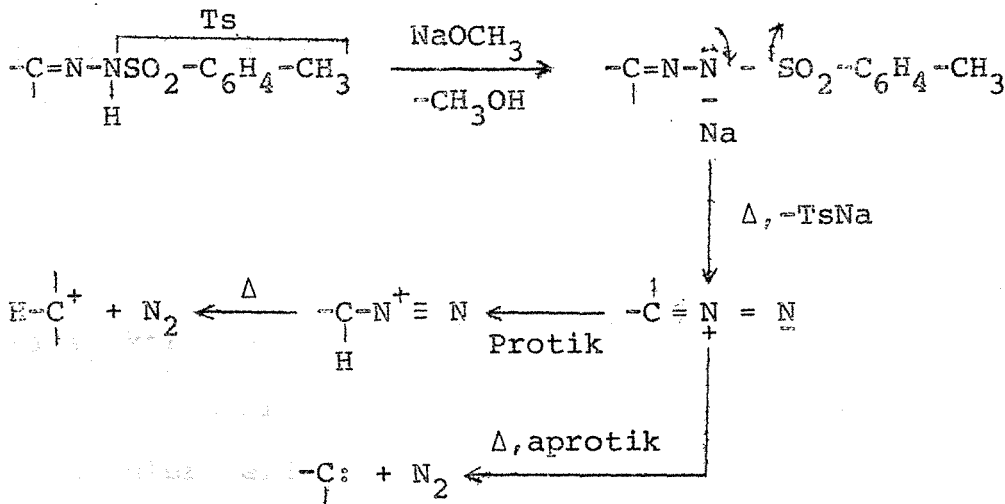
TOSİLİDRAZON BİLEŞİKLERİNİN AYRIŞTIRMA REAKSİYONLARI

O.Galioğlu, A.C.Aydoğan

İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi,
Kimya Bölümü, Ayazağa Kampüsü, Y.Levent, İstanbul

Bazı ketonların tosilihidrazon türevlerinin değişik çözücülerde ve farklı bazik ortamlarda termik olarak ayrıştırılması incelenmiştir. Bu reaksiyonlar "Bamford-Stevens Reaksiyonları" olarak isimlendirilir.

1,3-Sikloheksandion mono tosilihidrazon kuvvetli bazik aprotik ve zayıf bazik protik ortamda ayrıştırıldığında ana ürün 2-Sikloheksen-1-on'dur. 1,4-Sikloheksandion mono tosilihidrazon ise kuvvetli bazik aprotik ortamda ana ürün olarak 3-Sikloheksen-1-on verirken, zayıf bazik protik ortamda ana ürün olarak bisiklo(3.1.0.)heksan-2-on vermiştir. Fenil siklopropil ketonun tosilihidrazonundan ise kuvvetli bazik aprotik ortamda 1-fenil siklobuten, kuvvetli bazik protik ortamda 2-fenil bisiklo(1.1.0.)-butan ana ürün olarak ele geçmiştir.



YÜKSEK MOLEKÜLLÜ YAĞ ASİTLERİNİN EPOKSİ TÜREVLERİNİN HYPOGLAYSEMİK AKTİFLİKLERİ

Okan Tarhan

Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Kimya Bölümü, Ankara

Randle'nin ortaya attığı bir hipoteze göre Glukoz ve serbest yağ asiti metabolizme dengesinde, yağ asitlerinin oksidasyonunun glukogenolisis'i kısıtladığı dolayısıyla glukoz miktarını yükselttiği iddia edilmektedir. Eğer bu hipotez doğru ise, yağ asidi oksidasyonunu önleyen maddelerin glukogenolisis'i artırıcı, glukoz miktarını azaltıcı, yeni hypoglaysemik etkinliği olmalıdır. Bazı epoksitlerin yağ asit oksidasyonunu önlediği bilinmektedir. Bu çalışmada yüksek moleküllü yağ asitlerinin epoksi türevleri sentez edilerek hypoglaysemik aktiflikleri sistematik olarak incelenmiştir.

Ayrıca bu maddelerin kiral sentezleri gerçekleştirilmiştir.

SİKLOHEPTATRIEN (SHT) NORKARADIEN DENGESİ

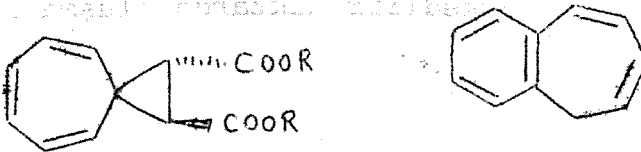
Basri Atasoy, Metin Balcı

Atatürk Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi,
Kimya Bölümü, Erzurum

SHT, Valans izomeri Norkaradien ile dinamik bir denge halindedir. C-7'deki elektron sağlayıcı gruplar dengeyi SHT'e kaydırırken elektron çekici gruplar Norkaradiene kaydırır.

Şimdiye kadar bu konuda yapılan çalışmalarda Singlet Oksijenin (1O_2) ve 4-fenil-1,2,3,4-triazolin -3,5-dion(PTAD) un SHT ve dengedeki Norkaradiene Siklo katılma reaksiyonları incelenmiş ve O_2 nin SHT ve Norkaradiene katıldığı gözlenirken, C-7'deki Sübstituentlerin elektronik yapısına bakmaksızın PTAD'nin daima dengedeki Norkaradiene katıldığı gözlenmiştir. Norkaradien katılma ürününün Homo-Diels-Alder Katılması ile oluşabileceği gözden uzak tutulmuştur.

Bu konuya açıklık getirmek maksadıyla Spiro (2,6) nonatrienin ve benzosikloheptatrienin (1O_2) ve PTAD ile siklo katılma reaksiyonları incelendi.



Fotooksijenasyondan elde edilen SHT-endoperoksitlerin yapısı spektroskopik verilerle ve kimyasal transformasyonlarla belirlendi. PTAD ile reaksiyonundan ilk defa olarak izomerik SHT katılma ürünleri elde edildi.

Bu verilerden PTAD nin SHT sistemine katılabileceği ve spiro (2,6) nonatrienin ve benzosikloheptatrienin valans izomeri ile dengede olmadığı sonucuna varıldı.

$\alpha,2,6$ -TRİKLORTOLUEN, $\alpha,2,4$ -TRİKLORTOLUEN, $\alpha,3,4$ -TRİKLORTOLUENLER İLE NÜKLEOFİLİK SÜBSTİTÜSYON REAKSİYONLARI
VE ÜRÜNLERİNİN SPEKTROSKOPİK İNCELENMELERİ

Sıddık İçli*, Adile Balta**

*Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Fen-Edebiyat
Fakültesi, Kimya Bölümü, Ankara

**Fırat Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi,
Kimya Bölümü, Elâzığ

Bu çalışmada, $\alpha,2,6$ -, $\alpha,2,4$ -, $\alpha,3,4$ -triklortoluenlerin nükleofilik sübstitüsyon reaksiyonları yapıldı. Ürünler spektroskopik yöntemlerle teşhis edildi. Nükleofil olarak metoksit (CH_3O^-) ve etoksit ($\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$) anyonları kullanıldı. Reaksiyonlar çözelti olarak kullanılan alkolün kaynama sıcaklığında ve normal atmosfer basıncında 48-50 saat devam etti.

Oluşan ürün karışımı bir dizi ekstraksiyon işlemleri ile inorganik maddelerden ayrıldı. Organik madde karışımını saf bileşiklere ayırmak için incetabaka kromatografisi kullanıldı.

Saflaştırılan ürünlerin I.R. ve N.M.R. spektrumları alındı ve teşhisleri yapıldı. Sonuçta benzil eterlerin yüksek verimde oluştuğu ve aromatik eterlerin farkedilir miktarda oluşmadığı görüldü.

KETONİK YAPI İÇEREN BAZI POLİMERLERİN FENOL İLE KONDENZASYONU

Ahmet Akar

*İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü,
Ayazağa Kampüsü, Y.Levent, İstanbul*

Ketonik yapı içeren poli(metil vinil keton), metil vinil keton-stiren kopolimerleri, asetillenmiş polistiren, keton-formaldehit reçineleri ve kısmen oksitlenmiş polietilenin asitli ortamda fenol ile kondenzasyonu incelenmiştir. Poli metil vinil keton ve kopolimeri molekül içi aldol kondenzasyonuna girerek fenol ile reaksiyon vermediği, asetillenmiş polistiren ve kısmen oksitlenmiş polietilenin kolayca kondenzasyona girerek bisfenol yapısını verdiği, keton-formaldehit reçinelerinin ise, içerdikleri metilol grupları üzerinden kondenzasyona girdiği bulunmuştur.

DIASETON ALKOLDEN SIVI FAZDA SU ÇIKARILMASINDA
SUSUZ METAL SÜLFAT KATALİZÖRLERİNİN KULLANILMASI

Refik Özkan

Atatürk Üniversitesi, Fen-Edebiyat
Fakültesi, Kimya Bölümü, Erzurum

Bu çalışmada diaseton alkol (4-metil-4-pentanol-2-on) den sıvı fazda su çıkarma (dehidrasyon) tepkimesinde, susuz metal sülfatların heterojen katalizör olarak kullanılabilirlikleri incelenmiştir. Bu amaçla CuSO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, CdSO_4 , CoSO_4 , ZnSO_4 , NiSO_4 , MnSO_4 , $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{FeSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, MgSO_4 , BaSO_4 , Na_2SO_4 ve K_2SO_4 katalizör olarak denenmiştir.

Diaseton alkol ve susuz metal sülfat, çözücüsüz olarak tepkimeye sokulmuş, elde edilen ürünler atmosfer basıncında damıtılarak ortamdaki uzaklaştırılmış ve ürün toplama kabında toplanmıştır. Belirli zaman aralıklarında toplanan ürün miktarları kaydedilmiştir.

Tepkime ürünlerinin içerdikleri bileşikler GC, IR ve NMR yöntemleriyle belirlenmiştir. Bu belirlemeler sonucunda diaseton alkolden su çıkarma ürünlerinin başlıca olarak Saytzeff kuralına göre oluşmuş bir alken olan mesitil oksit (4-metil-3-penten-2-on) bileşiğini içerdiği anlaşılmıştır.

Tepkimelerin hız, basamak (merteye) ve mekanizmaları irdelenerek kullanılan katalizörlerin bu tepkimelerde heterojen katalizör olarak etkide bulunup bulunmadıkları araştırılmıştır.

Sonuç olarak diaseton alkolden su çıkarmada susuz bakır(II) sülfat ve susuz kobalt(II) sülfatın heterojen katalizör olarak etkili olduğu anlaşılmıştır. Bu sonuç başka alkoller kullanılarak yapılan tepkimelerle de doğrulanmıştır.

FLUOREN-9-OL-9-FENİL, FLUOREN-9-OL-9-(m-TOLİL),
FLUOREN-9-OL-9-(2,4-KSİLİL), FLUOREN-9-OL-9-(o-ANİSİL)
BİLEŞİKLERİNİN SENTEZLERİ VE NMR SPEKTROMETRESİNDE İNCELENMELERİ

Sıddık İçli*, Hayri Balta**

*Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Fen-Edebiyat
Fakültesi, Kimya Bölümü, Ankara

*Fırat Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi,
Kimya Bölümü, Elâzığ

Fluoren sisteminin 9-yöresinde orto türevli aril grupları bulunduğunda aril-fluoren karbon-karbon bağı çevresinde engelli dönme olayının izlendiği literatürde son yıllardaki çalışmalarda bilinmektedir. Bu nedenle önemli olan bu bileşikler NMR spektroskopi yöntemi ile incelenmek amacıyla sentezlendi.

Fenil grubu üzerinde sübstitüentler içeren 9-aril-fluoren-9-ol bileşikleri, fluorenon ve uygun aril-lityum reaktifleri kullanılarak kuru eter içinde, azot atmosferinde sentezlendi. Sentez sonucunda oluşan ham ürün benzen ile ortamdan alınarak petrol eterinden kristallendirildi.

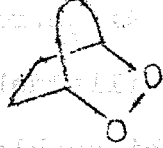
Sentezleri yapılan bileşiklerin I.R. ve N.M.R. spektrometrelerinde spektrumları alındı. Aril-9-fluorenil karbon-karbon bağı etrafında, oda sıcaklığında, engelli dönme izomerleri izlenemedi. Bu sonuç, aril-fluorenil izomerlerinin yarı ömürlerinin NMR taban limitinin altında olduğunu gösterdi.

DOYMUŞ BİSİKLIK ENDOPEROKSİTLERİN CoTPP İLE REAKSİYONLARI

Nihat Akbulut, Metin Balcı

Atatürk Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi,
Kimya Bölümü, Erzurum

Bu çalışmada doymuş bisiklik endoperoksitlerin, kobalt-meso-tetrafenil porfin ile kloroformda 60°C da peroksit bağının katalitik olarak parçalanması incelenerek, reaksiyon mekanizması tartışıldı.



2,3-dioxabisiklo (2.2.1) heptan, 7,8-dioxabisiklo (4.2.1) nonan, 2,3 dioxabisiklo (2.2.2) oktan, 6,7-dioxabisiklo (3.2.2) nonan sistemlerinin CoTPP ile düzenlenmeleri sonucu oluşan, epok-sialdehit, dialdehit, diol, ketol gibi ürünler kolon kromatografi- siyle saflaştırılarak, yapıları spektroskopik yöntemlerle (NMR, IR) tayin edildi. Ayrıca bu ürünler literatür verilerine göre sentez- lenerek bazı ürünlerin spektroskopik özellikleri, ayırmış olduğumuz ürünlerin spektroskopik verileri ile karşılaştırılarak yapıları kesin olarak belirlendi.

SEDİR (CEDRUS LIBANOTICA) YAĞININ ASİDİK KISMINDAN

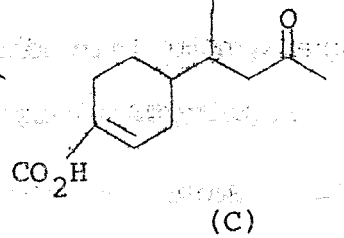
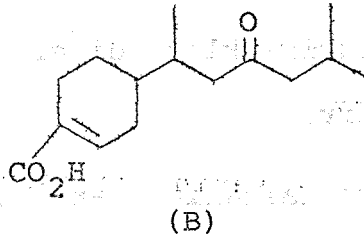
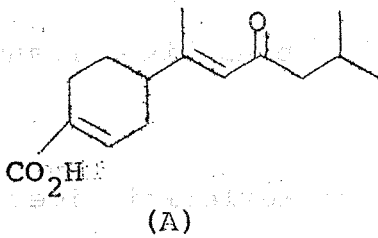
ELDE EDİLEN YENİ TERPENİK ASİTLER

Müseyin Avcıbaşı

Ege Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi,
Gıda Mühendisliği Bölümü, Bornova, İzmir

Sedir odunu testere talasının petrol eteri ekstraktı sırasıyla NaHCO_3 ve Na_2CO_3 çözeltileriyle ekstrakte edilerek iki ayrı asit fraksiyonu elde edildi. Sonra bu fraksiyonlar usulüne uygun şekilde silikajel kolonlarından geçirilerek birçok elüent toplandı. İnce tabaka kromatografisi ve gaz kromatografisi (asitler metillendikten sonra) kombinasyonu sonucu her iki asit fraksiyonundan altı tane terpenik asit izole edildi.

NaHCO_3 ekstraktından metil esterleri şeklinde izole edilen üç yeni terpenik asidin spektrumlarının (UV, IR, NMR ve MS) dikkatli bir şekilde analizi sonucu bunların aşağıdaki yapılara sahip oldukları sonucuna varıldı.



Diğer taraftan aynı yöntemlerle Na_2CO_3 ekstraktından izole edilen üç reçine asidinin fiziksel karakteristikleri (e.n., GLC, IR, NMR ve MS) bilinen reçine asitlerinininkiyle karşılaştırılarak bunların abietik asit, dehidroabietik asit ve izopimarik asit oldukları anlaşıldı.

p-SİKLOPROPİLTOLUEN TÜREVLERİNİN BAZI MODEL BİLEŞİKLERLE BAZİK ORTAMDA DEPROTOMASYON HIZLARININ KARŞILAŞTIRILMASI

Bekir Peynircioğlu

Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Kimya Bölümü, Ankara

Pozitif yüklü bir karbon atomuna bağlı bir üçlü halkanın, elverişli konformasyona sahip olduğunda, sistemi kararlı duruma getirdiği bir çok kuramsal ve deneysel çalışmalarla saptanmıştır. Üçlü halkanın negatif yüklü karbonlarla etkilişimi hakkında ise pek az sayıda çalışma vardır; siklopropil gruplarının eksi yük merkezlerine göre olan konformasyonunun etkisini inceleyen deneysel bir çalışmaya ise bugüne kadar rastlanmamıştır.

Bu çalışmada p-siklopropiltoluen ve 2-siklopropilmezitilenin siklopropil grubuna göre para konumundaki benzilik hidrojenlerinin baz katalizli H-D değiş tokuş hızları NMR spektroskopisi ile izlenmiş ve bu hızlar uygun model bileşiklerinkiler ile karşılaştırılarak bu deprotonasyon sırasında oluşan p-siklopropilbenzilik karbanyonlarının kararlılıkları diğer p-alkilbenzilik karbanyonlarla karşılaştırılmıştır.

Sonuçlar, üçlü halkanın, karbanyon merkezlerini diğer alkil gruplarına nazaran daha fazla kararlı duruma getirdiği ve bu etkileşmenin siklopropil grubunun karbanyon merkezine göre olan konformasyonundan bağımsız olduğu yönündedir.

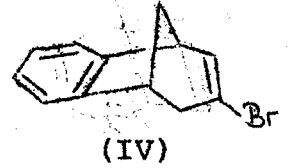
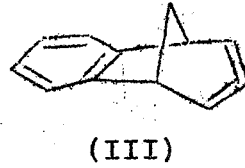
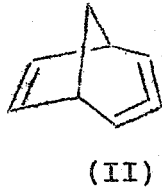
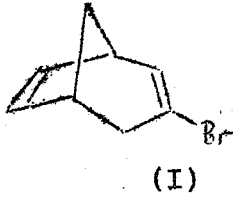
BİSİKLIK ALLENLER: 6,7-BENZOBİSİKLO (3.2.1) OKTA -2.3-DİENİN
SENTEZİ VE YAKALANMASI

Mansur Harmandar*, Metin Balcı**

*Atatürk Üniversitesi, Kâzım Karabekir
Eğitim Fakültesi, Kimya Bölümü, Erzurum

**Atatürk Üniversitesi, Fen-Edebiyat
Fakültesi, Kimya Bölümü, Erzurum

Siklik allenler gibi yüksek gerilimli moleküllerin sentezi ve izolesi geçen 20 yılın yoğun bir çalışma alanı olmuştur. Bu çalışmalardan birinde 3-brom-bisiklo [3.2.1] okta-2,6-dien'in (I) bazik dehidrobrominasyon ile gerilimli bir allen(II), bisiklo [3.2.1] okta-2,3-dien, 1,3-difenilbenzo [c] furan (DBI) ile yakalanmış ve verdiği ürünler incelenmiştir.



(II) Molekülünde 6,7 çift bağının homo konjugatif bir etki oluşturup oluşturmadığının araştırılması amacıyla 3-brom-6,7-benzobisiklo [3.2.1] okta-2-en (IV) sentezlendi ve DBI varlığında potasyum tert-butoksitle dehidrasyona sokuldu. Reaksiyondan kolon kromatografisi ile beş ayrı ürün elde edildi.

Yapı tayinleri spektral veriler ve çift rezonans deneyleri ile yapıldı. Ürünlerin incelenmesinden dört siklokatılmanın olduğu görüldü.

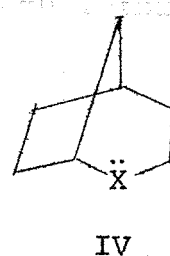
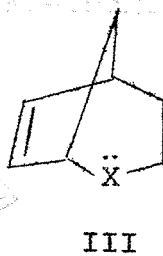
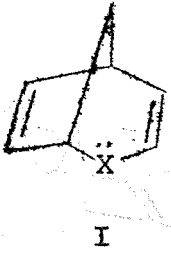
Bu deneyler sonucu allen (III) ün oluştuğu kanıtlandığı gibi (II) den farklı bir davranış gösterdiği de belirlendi.

2-HETEROBİSİKLO (3.2.1) OKTA-3,6-DİENLERDE
KONJUGATİF VE HOMOKONJUGATİF ETKİLER

Sevim Bilgiç

Anadolu Üniversitesi, Fen-Edebiyat
Fakültesi, Kimya Bölümü, Eskişehir

Teorik olarak enteresan olan 2-heterobisiklo (3.2.1) okta-3,6-dienler (I); dihidro türevleri (II ve III) ve tetrahidro türevleri (IV) sentezlenmiş ve ^1H -nmr, ^{13}C -nmr ve fotoelektron spektrum verileri ile diende (I) konjugatif ve homokonjugatif etkilerin olduğu, beklenen bishomoaromatik etkileşimin olmadığı anlaşılmıştır.



(X = O, S, NH, NR, NCO₂Me, NSO₂Ph)

BAZI CENTAUREA TÜRLERİNDEN ELDE EDİLEN SESKİTERPEN LAKTONLARIN YAPI TAYİNLERİ

Sevil Öksüz, Hatice Ayyıldız
İstanbul Üniversitesi, Eczacılık Fakültesi, İstanbul

Bitkisel kaynaklı doğal bileşiklerin elde edilmelerini ve yapı tayinlerini içeren bir araştırma programı çerçevesinde Türkiye'de yaygın bulunan *Centaurea* türleri (Compositae) seskiterpen laktonları bakımından incelenmektedir.

Daha önce yapılan bir çalışmada *Centaurea kotschy* bitkisi-nden dört seskiterpen lakton elde edilmiş, yapıları spektroskopik yöntemlerle aydınlatılmış ve bileşiklerden birinin yeni bir yapı olduğu açıklanmıştır.

Bu çalışmada *Centaurea coronopifolia* bitkisi incelenmiştir. Toplam yedi seskiterpen lakton isole edilmiş ve şimdiye kadar bu bileşiklerden dördünün yapısı aydınlatılmış ve ikisinin yeni bileşikler olduğu anlaşılmıştır. Diğer bileşiklerin yapıları üzerinde çalışmalar devam etmektedir. Yapıları, uv, ir, ^1H nmr ve ms spektroskopik yöntemlerinden yararlanılarak aydınlatılan bileşiklerin hepsinin seskiterpen laktonların en geniş sınıflarından biri olan Germakranolid iskeletine sahip oldukları ve lakton fonksiyonuna komşu halka dışı metilen grubu (α -metilen- γ -lakton) taşıdıkları saptanmıştır. Bu grubu taşıyan bileşiklerin sitotoksik aktivite gösterdikleri literatürde kayıtlıdır.

Elde edilen bileşiklerin spektroskopik yöntemlerle yapı tayinleri tartışılarak açıklanacaktır.

ORGANİK PETROL KİMYASI

Sıddık İçli

Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Kimya Bölümü, Ankara

Doğal petrol'ün organik bileşiminin incelenmesi, petrolün yörelere göre oluşumundaki farklılığı ortaya çıkardığı gibi, biyodegradasyon olayına ışık tutabilmesi ve jeolojik verilerle birlikte doğal petrol kaynaklarının bulunabilmesine katkısı nedeni ile önem taşımaktadır. (1) Organik kimyasal inceleme, seri fraksiyonlama, kolon kromatografisi ile ayırmalar, kapiler gaz kromatografisi ve spektroskopik tanımlamaları içermektedir. (2) Parafin, naften, olefin, aromatik ve asfalten gruplarının ayrı ayrı incelenmesi petrolü bulunduğu yöreye göre karakterize edebilmektedir. Proton NMR çalışmaları bir çok fonksiyonel protonların tanımlanabilmesini sağladığı gibi, Speight'in (3) uyguladığı NMR metodu ile analitik verilerde elde edilebilmektedir.

1. R.L.Martin, J.C., Winters, J.A.Williams, "Composition of Crude Oils by G.C.: Geological Significance of Hydrocarbons" 6th World Pet.Cong., Frankfurt (1963).
2. L.Petrakis, D.M.Sewel, W.F.Benusa, "Petroleum in the Marine Environment", Adv. in Chem Series, 185: 23(1980).
3. J.G.Speight, "The Chemistry and Technology of Petroleum" New-York, M.Dekker Co., (1980).

ALKALİ ERİYİĞİNİN LİNYİTLERLE ETKİLEŞTİRİLMESİ

Mustafa Yılmaz*, Nurettin Balcıoğlu**

*Selçuk Üniversitesi, Fen-Edebiyat
Fakültesi, Kimya Bölümü, Konya

**Hacettepe Üniversitesi, Mühendislik
Fakültesi, Kimya Bölümü, Ankara

Bu çalışmada farklı yörelerden alınmış linyitler (Tunçbilek, Seyitömer, Elbistan-Afşin, Ilgın), katı sodyum hidroksidin değişik oranlarıyla, 315-400°C arasındaki sıcaklıklarda, farklı sürelerde etkileştirilerek piridinde tamamen tetrahidrofuranda (THF) ise, önemli oranda çözünür duruma getirilmiştir.

30 dakika sürede yapılan deneylerde sıcaklığın artmasıyla linyitlerin piridin ve THF gibi çözücülerde çözünürlüğü, 315-375°C arasında artarken, daha yukarı sıcaklıklarda bir azalma gözlenmektedir.

315°C'de yapılan deneylerde, reaksiyon süresinin ve NaOH/Linyit oranının artmasıyla, sözü edilen çözücülerde çözünürlüklerinin arttığı görüldü.

Deneylerde oluşan ürünlerin THF'de çözünen kesimlerinin ortalama molekül ağırlığının 400-850 arasında olduğu bulundu. En düşük molekül ağırlığı, oksijen oranı en fazla olan (28,8 %), Ilgın linyitinin etkileşmesinden oluşmaktadır. Ayrıca, bu linyitten oluşan ürünlerin THF'de en fazla çözüldüğü görüldü.

Bu tepkimeler sonunda oluşan ürünlerin metillendirilmesiyle benzendeki çözünürlükleri arttırılmış ve benzen özütlerinin yumuşama noktasının, linyitlerin türüne ve deney koşullarına göre 130-185°C arasında olduğu bulundu.

Bu işlem sırasında çözünürlüğün artmasının yanında, linyitlerin içerdiği kükürt ve külü oluşturan inorganik bileşenlerin de deney koşuluna ve linyitin türüne göre yaklaşık sırasıyla, 65-75 %, 70-90 % arasında azaldığı görüldü. Bu azalma reaksiyon süresinin, NaOH'in miktarının ve sıcaklığın artmasıyla, arttığı gözlemlendi.

PARLAK(Bright) WAX'IN KLORLANMASI VE ÜRÜNLERİN DEĞERLENDİRİLMESİ

Saim Özkâr*, Adile Balta**

*Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Fen-Edebiyat
Fakültesi, Kimya Bölümü, Ankara

**Fırat Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi
Kimya Bölümü, Elâzığ

Bu çalışmada, İzmir Aliağa petrol rafinerisinde yan ürün olarak üretilen parlak(bright) wax klor gazı ile reaksiyona sokularak değişik yüzdelerde ve özelliklerde klorlu parafinler elde edildi. Klorlama reaksiyonları erimiş parafin wax içinden klor gazı geçirilerek yapıldı.

Reaksiyonlar 70°C , 80°C , 90°C , 100°C ve 110°C lerde tekrarlandı. Mümkün olan en iyi özellikte ve en yüksek klor yüzdeli ürün elde edilmeye çalışıldı. Ayrıca klor debisi değiştirilerek reaksiyonlar tekrarlandı, optimum sıcaklık ve klor debisi belirlendi. Sıcaklık ve klor debisi değişiminin reaksiyon süresini, ürünlerin klor yüzdelerini ve özelliklerini nasıl değiştirdiği incelendi. Deneyler sonunda karıştırmanın da reaksiyon süresini ve ürünlerin özelliklerini doğrudan etkilediği görüldü. Ayrıca reaksiyonlar sonunda elde edilen klorlu parafinlerin özelliklerinin kullanılan parafin waxın türüne de bağlı olduğu görüldü.

Elde edilen klorlu parafinlerin klor yüzdeleri, viskoziteleri ve yoğunlukları tayin edildi. Viskozite ve yoğunluğun klor yüzdesi ile değişimi grafiğe geçirilerek eğrilerin denklemleri bulundu.

TAŞ-KÖMÜRÜ KATRANININ YIKAMA YAĞI FRAKSİYONUNDAN KİNOLİN ELDE EDİLMESİ

Saim Özkâr*, Hayri Balta**

*Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Fen-Edebiyat
Fakültesi, Kimya Bölümü, Ankara

**Fırat Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi,
Kimya Bölümü, Elâzığ

Karabük Demir Çelik Fabrikalarında koklaştırma sırasında yan ürün olarak elde edilen katranın yıkama yağı fraksiyonundan laboratuvar düzeyinde kinolin üretimi için bir yöntem geliştirildi.

Geliştirilen yöntemde, önce yıkama yağı fraksiyonunun % 25 lik H_2SO_4 ile ekstraksiyonundan bazik bileşenler kazanıldı. Bazik bileşenler karışımı fraksiyonlu destilasyon yapılarak dört fraksiyona ayrıldı:

1- $232^{\circ}C$ ye kadar geçen fraksiyon

2- $232-242^{\circ}C$ fraksiyonu

3- $242-248^{\circ}C$ fraksiyonu

4- $248-260^{\circ}C$ fraksiyonu

Her bir fraksiyona tartarik asidin sulu çözeltisi eklenerek ilk üç fraksiyondaki kinolin, suda çözünmeyen kinolin asit tartaratu halinde çöktürüldü. Dördüncü fraksiyonun kinolin içermediği görüldü. Çöktürülen kinolin asit tartaratu, sıcak sulu çözeltisinden kristallendirildi. Sonra % 25 lik NaOH çözeltisiyle ayrıştırılarak % 94.8 saflıkta kinolin elde edildi.

Proseste, belirli aşamalarda numuneler alınarak gaz-kromatografisinde iç standart yöntemi ile kinolin içerikleri saptandı. Böylece her aşamada kinolin kaybı hesaplanarak verimin artırılmasına çalışıldı. Yıkama yağı fraksiyonu için % 98 lik bir verime ulaşıldı.

GELİŞTİRİLMİŞ BİR YÖNTEMLE ŞARAP TAŞLARINDAN TARTARİK ASİT ÜRETİMİ

Mithat Yüksel, Mehmet Sağlam, Ümran Yüksel

Ege Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Bornova, İzmir

Bu çalışmada, şarap taşlarından tartarik asit üretimini sağlayan ve iki basamakta uygulanabilen hızlı bir yöntem geliştirilmiştir.

Yöntemin birinci basamağında; şarap taşları ne tür ve hangi kalitede olursa olsun, önce belirli konsantrasyondaki NaOH veya Na_2CO_3 çözeltisi ile reaksiyona sokulmaktadır. Bu işlemde şarap taşlarındaki potasyum hidrojen tartarat, $\text{pH} = 6-6,5$ aralığında tartarak halinde çözeltiye geçmektedir.

Sonra bu çözeltideki tartaratlar, süzülerek çözünmeyen safsızlıklardan kurtarılmakta ve H_2SO_4 veya HCl ile $\text{pH} \sim 3,4$ de potasyum hidrojen tartarat halinde yeniden çöktürülüp santrifüjlendikten sonra yıkanarak kurutulmaktadır.

İkinci basamakta ise; elde edilen potasyum hidrojen tartarat, asetonlu ortamda hesaplı miktar derişik H_2SO_4 ile reaksiyona sokularak tartarik aside dönüştürölmektedir. Burada asetonunda çözünmüş halde bulunan tartarik asit, bir süzme işlemi ile çözünmeyen inorganik tuzlardan kurtarılmaktadır. Süzöntüdeki tartarik asit ise, asetonun destilasyonu sonucunda ele geçirilmektedir.

Bu yönteme göre elde edilen tartarik asidin, potasyum hidrojen tartarata göre verimi % 99,73 , başlangıçtaki şarap taşına göre ise % 92,35 olup saflık derecesi minimal % 99,95 dir.

Bu yöntemde tartarik asit, şarap taşlarının fabrikaya girişinden 5-6 gün sonra elde edilebilmektedir. Bu süre şarap taşlarından kalsiyum tartarat çöktürölmesi ilkesine dayanan ve halen uygulanan diğer yöntemlerde 30 gündür. Ayrıca diğer yöntemlerde zorunlu olan kavurma ile tekrarlanan buharlaştırma ve kristallendirme işlemlerine bu yöntemde gerek duyulmamaktadır.

2-, 3- ve 4-HİDROKSİBENZOİK ASİTLERDEN BAZI
ALKİL 2-, 3- ve 4-ALKOKSİBENZOATLARIN SENTEZİ

İnci Durucasu, Hüseyin Çaldemir

Atatürk Üniversitesi, Fen-Edebiyat
Fakültesi, Kimya Bölümü, Erzurum

Bu çalışmada, önce 2-, 3- ve 4-hidroksibenzoik asitlerin tetradesil hekzadesil ve oktadesil esterleri, ksilenli ortamda p-toluen-sulfonik asit katalizör olarak kullanılarak, azeotropik destilasyon yöntemine göre sentez edilmiştir. Daha sonra sentez edilen bu esterlerin asetonlu ortamda, K_2CO_3 baz olarak kullanılarak Williamson yöntemine göre O-metil ve O-etil türevleri elde edilmiştir. Elde edilen alkil 2-, 3- ve 4-alkoksibenzoatlar kristallendirme, kolon ve ince tabaka kromatografisiyle saflaştırılmıştır. Saf bileşiklerin IR ve NMR spektrumları alınmış ve elementel analizleri yapılmıştır. Alınan spektrumlar ve elementel analiz sonuçlarıyla bileşiklerin yapılarının doğruluğu kanıtlanmıştır. Daha sonra bu bileşiklerin bazı fiziksel özellikleri incelenmiştir.

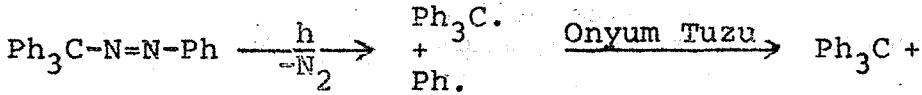
FENİL AZOTRİFENİLMETAN VE TÜREVLERİNİN FOTOKİMYASAL KATYONİK
POLİMERLEŞMEDE KULLANIMI VE SONLANDIRICI ETKİSİ

Baki Hazer*, Yusuf Yağcı**

*Karadeniz Üniversitesi, Fen-Edebiyat
Fakültesi, Kimya Bölümü, Trabzon

**İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen-Edebiyat
Fakültesi, Kimya Bölümü, Ayazağa Kampüsü, Y.Levent, İstanbul

Fenilazotritrifenilmetan uygun dalga boylarında sulfonyum ve iyodonyum tuzları varlığında, aydınlatılırsa karşı gelen karbokatyonların oluşumuna olanak sağlar.



Bu çalışmada trifenil grubundaki fenillerden birine CH_3 ve OH substitüsyonu sağlanarak, bu bileşiklerin karbokatyon oluşturmada ve fotokimyasal polimerleşme de etkinlikleri karşılaştırılmıştır. Iyodonyum tuzu kullanıldığında aktive edilmiş polimerleşmede OH grubu bileşiğin en az etkin olduğu gözlenmiştir. Sulfonyum tuzu başlatıcı olarak kullanıldığında ise radikal kaynakları ve benzo-fenon gibi foto uyarıcılarla tetrahidrofuranın polimerleşmesi sağlanamadı.

Sulfonyum tuzunun 300 nm üzerinde de kuyruk absorpsiyonuna sahip oluşuyla, bu tuzun yüksek dalga boyların da da, aktifleyici olmaksızın etkili bir başlatıcı olarak kullanılabileceği gözlemlendi.

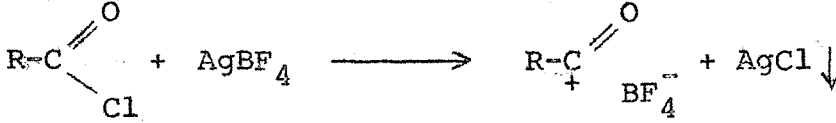
Fenilazotritrifenilmetan türevlerinin, doğrudan polimerleşmede ya da aktiflenmiş polimerleşmede yüksek konsantrasyonlarda sonlandırıcı etkiye sahip olduğu gözlemlendi. Bu etki OH substitüe fenilazotritrifenilmetan'da diğer iki azo bileşiğine kıyasla daha fazladır.

AKTİF UÇLU POLİTETRAHİDROFURAN SENTEZİ VE GRAFT KOPOLİMERLEŞMESİ

Y.Yağcı, A.C.Aydoğan, M.H.Acar

İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi,
Kimya Bölümü, Ayazağa Kampüsü, Y.Levent, İstanbul

Açıl klorür grupları ile düşük nükleofilik karşıt iyonlu gümüş tuzları reaksiyona sokulduğunda, aktif merkezler oluşur.



Bu aktif merkezler, alkil vinil eter ve THF gibi monomerler varlığında oluşturulursa başarılı bir polimerleşmeyi başlatırlar.

Bu çalışmada açıl klorür olarak akriloil klorür, gümüş tuzu olarak AgBF_4 alınarak tetrahidrofuran'ın katyonik polimerleşmesi gerçekleştirilmiştir. Bu yolla politetrahidrofuran'ın ucuna aktif akriloil grubu sokulmuştur. Bu tür polimerlerin sentezinde, havanın nemi ile kullanılan maddelerin hava ile temas süresi olumsuz bir etkindir. Polimer içinde giderilemeyen gümüş safsızlıkları yüzünden, aktif uçlu politetrahidrofuran'ın zincir büyümesi yerine degradasyon gözlenmiştir. Polimer üzerine değişik miktarlarda açıl klorür grubu elde etmek üzere poli akriloil klorür, stiren ve metilmetakrilat ile akriloil klorürün kopolimerleri sentez edildi. Polimer zincirindeki açıl klorür grubunun sıklığı çapraz bağlı polimerlerin oluşumuna yol açtı. Bu, polimerleşme mekanizmasının aktif ucun monomere katılmasıyla yürüdüğünün bir belirtisidir.

TRIBENZO (12) ANNULEN VE TETRABENZO (16) ANNULENİN ELEKTRONİK YAPISININ İNCELENMESİ

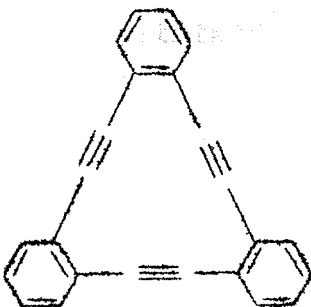
Metin Balcı

Atatürk Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi,
Kimya Bölümü, Erzurum

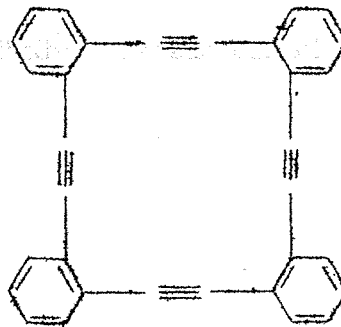
Bu çalışmada tribenzo (12) Annulen ve tetrabenzo (16) Annulen'in elektronik yapıları Q-yöntemi, ^1H - ve ^{13}C -NMR spektroskopisi ile incelendi.

Benzo (12) annulenlerde yapılan PPP-SCF (Pople-Pariser-Parr, Self Consistent Field) Hesapları artan benzen halkası sayısı ile beklenildiği gibi antiaromatikliğin azaldığını göstermektedir. Tribenzo (12) annulen için saptanan kuramsal ve deneysel Q-değerleri bu molekülün "antiaromatik" olduğunu kesinlikle ortaya koymak için yeterli olmadı. Bu nedenle ^1H - ve ^{13}C -NMR spektrumlarında ki kimyasal kayma değerleri incelenerek bu bileşikte antiaromatikliğin tamamen ortadan kaybolmadığı belirlendi. Ayrıca α -proton ve karbonlarının rezonanslarının daha düşük alanda olduğu, protonlar için ^{13}C -uydu spektrumları ile karbonlar için "gated decoupled" spektrumlarında parmak izi yöntemiyle (finger print method) belirlenerek benzen halkasının üçlü bağlara yük taşıdığı saptandı.

Tetrabenzo (16) annulenin elektronik yapısının, o-dietinilbenzen yapısında olduğu ve molekülün antiaromatik olmadığı sonucuna varıldı.



Tribenzo (12) Annulen



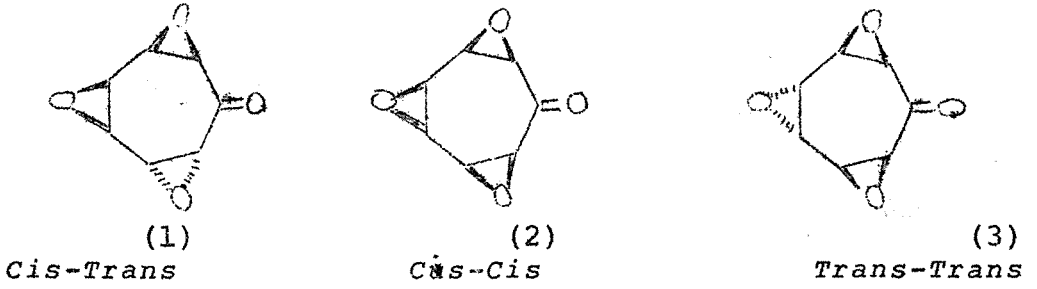
Tetrabenzo (16) Annulen

TROPONTRİSEPOKSİTLERİN YENİ BİR YÖNTEMLE SENTEZİ

Yaşar Sütbeyaz, Metin Balcı

Atatürk Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi,
Kimya Bölümü, Erzurum

Bu çalışmada aşağıdaki tropontris epoksitlerden (1) ve (2) nin sentezi stereospesifik olarak basit bir yöntemle gerçekleştirildi ve (3) ün sentezi üzerinde çalışmalar devam etmektedir.



Önce tropon endoperoksit Co-TPP ile düzenlenerek tropon-diepoksit elde edildi. Sonra tropondiepoksit 0°C'de Triton B + t-BuOOH ile THF'de reaksiyona sokularak % 95 verimle (1) izomeri % 3 verimle (2) izomeri elde edildi.

Troponendoperoksit PPh_3 ile troponmonoepoksite dönüştürüldü ve Singlet oksijen ile troponepoksiendoperoksit elde edildi. Buda Co-TPP ile düzenlenerek (1) izomeri stereospesifik olarak elde edildi.

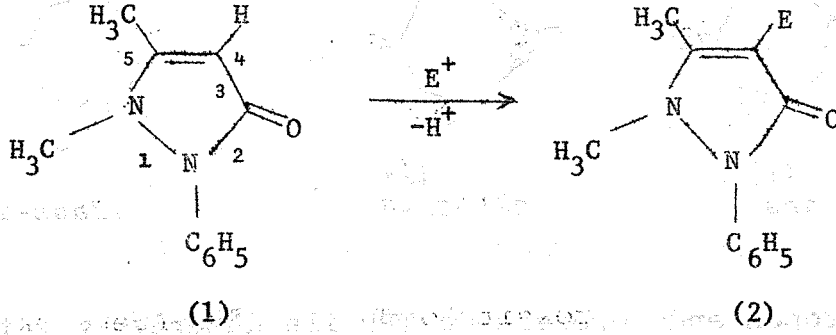
Tropondiepoksit $NaBH_4$ ile indirgenerek iki alkol izomeri elde edildi. Elde edilen alkoller Triton B + t-BuOOH ile (2) izomerinin yüksek bir verimle elde edilmesi, yine alkollerin $OV(acac)_2$ + t-BuOOH ile benzende reaksiyona sokularak (1) ve (2) izomerlerin başka bir yöntemle elde edilmesi üzerine çalışmalar sürdürülmektedir.

ACABA PHENAZON BİR 6 π -AROMATIMIDIR ?

Eyüp Akgün

TÜBİTAK Temel Bilimler Araştırma Enstitüsü, Gebze

Phenazon 1 asidik ortamda C-4-pozisyonunda elektrofillerle reaksiyona girip, C-4-pozisyonunda substitüsyonlanmış phenazon derivatları 2'yi vermektedir.



^1H - ve ^{13}C -NMR-Spektroskopisi yardımıyla, phenazonon'un asidik ortamda önce bir 6 π -aromatına dönüşüşü, sonra bu ara ürünün elektrofillerle reaksiyona girişi tesbit edilmiştir.

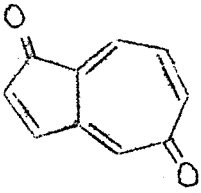
AZULEN KİNONLARIN SENTEZLENMESİ ÜZERİNE YAPILAN ÇALIŞMALAR

Nihat Akbulut, Metin Balcı

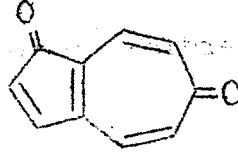
Atatürk Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi,
Kimya Bölümü, Erzurum

Kinonlar; Önemli biyolojik moleküller ve doğal ürünlerin yapısında bulunması ve redoks kimyası bakımından büyük önem taşıması nedeniyle, kimyada enteresan bileşik sınıfı oluşturmurlar. Bilinen kinonlar, ilaç endüstrisinde, boya sanayinde kullanılmaktadır. Son yıllarda daha önemli olarak antibiyotik ve tümör yok edici olarak kullanılmaktadır.

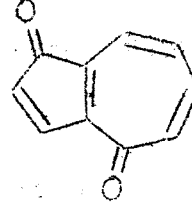
Bugün benzokinonlar veya polibenzoik aromatik hidrokarbonların kinonları bilinmektedir. Benzoid olmayan aromatlarda en eski bilineni azulen olmasına rağmen kinonları bilinmemektedir.



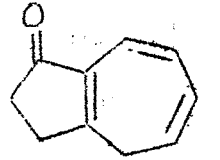
(1)



(2)



(3)



(4)

Yukarıdaki izah edilen öneminden dolayı bu çalışma yapılmaktadır.

3-Fenil propenonil klorürden çıkarak 3,4-dihidro-1-azulenon (4) sentezlendi. Moleküle ikinci oksijen grubunun takılması için (4) fotooksijenasyonla endoperoksit'e dönüştürüldü. Peroksitin yanı sıra 3 ayrı ürün daha izole edildi. Yapılan spektroskopik yöntemlerle belirlendi. Ürünlerin oluşum mekanizmaları tartışıldı. İzole edilen endoperoksit'in termoliz, baz katalize düzenlenme ve redüksiyon reaksiyonları incelendi.

NORBORNADİENİN GEÇİŞ METAL KATALİZÖRLERİYLE POLİMERLEŞTİRİLMESİ

Nazan Kasap, Nurettin Balcıoğlu

Hacettepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi,
Kimya Bölümü, Beytepe, Ankara

Bu çalışmada bisiklo [2.2.1] hepta-2,5-dien (norbornadien) molekülü organometal bileşikleriyle aktiflenerek polimerleştirilmiştir. Bu amaçla MoCl_5 ve $\text{MoCl}_5\text{-C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$ katalizör sistemleri kullanarak polimerleşme tepkimesi gerçekleştirilmiş ve tepkimenin yürüyüşüne çözücü, sıcaklık, zaman ve katalizör bileşiminin etkisi araştırılmıştır. Oluşan polimerin yapısı fiziksel ve spektral özelliklerine dayanarak belirlenmiş, radikalik, katyonik, anyonik ve metatez koşullarında elde edilen polimerlerinki ile karşılaştırılmıştır.

Elde edilen polimerin radikalik, katyonik ve anyonik yoldan elde edilenlere benzerlik gösterdiği ve polinortrisiklen yapısında olduğu saptanmıştır.

Kaynaklarda katyonik polimerleşmenin hidrokarbon çözücülerde gerçekleşmediği belirtilirken, bu çalışmada koşulların ayarlanmasıyla % 100'e varan dönüşüm sağlanmıştır.

Norbornadienin anyonik polimerleşmesine kaynaklarda rastlanmamıştır. Bu çalışmada, anyonik koşullarda n-bütil lityum katalizörlüğünde % 33'lük bir verimle polimerleşme gerçekleştirilmiştir.

KUYRUK YAĞLARININ YAĞ ASİDİ BİLEŞENLERİNİN VE BAZI KARAKTERİSTİKLERİNİN İNCELENMESİ

Ü.Oyman, K.Günaydın

İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi,
Kimya Bölümü, Ayazağa Kampüsü, Y.Levent, İstanbul

Bu çalışmada Türkiye'nin iki ayrı bölgesinde (Trakya ve Orta Anadolu) temin edilen dört farklı cins koyunun kuyruk yağlarının yağ asidi bileşenlerinin miktarları ve bazı karakteristikleri tayin edilmiştir. Karakteristikliklerinin tayini AOCS standart metodlarına göre yapılmıştır.

Yağ asidi bileşenlerinin tayininde gaz-likit kromatografi yöntemi kullanılmıştır. Karbon sayısı C_{10} - C_{18} arasında olan 12 tane doymuş ve doymamış yağ asidi tespit edilmiş olup, bunların yüzde miktarları 0,1-56,43 arasında değişmektedir.

Çalışmanın amacı kuyruk yağlarının margarin sanayii için ne dereceye kadar faydalı olabileceğini saptamak ve bölgelerin besleme olanaklarının yağ asidi bileşenleri üzerinde etkisini incelemektir.

Elde edilen sonuçlar incelenen kuyruk yağlarının oleik asit bakımından oldukça zengin olduğunu göstermiştir. Bu durum gerektiği hallerde kuyruk yağlarının margarin sanayiinde kullanılmasına olanak sağlasa da, bileşenler içinde dallanmış isomerlerin bulunması biyolojik bakımdan bir engel teşkil edebilir.

Sonuçların bölgelere ve hayvan cinslerine göre farklılık göstermesi yağ asitlerinin bu faktörlere göre bir değerlendirmeye tabi tutulamıyacağını göstermiştir.

BAZI STEIRACTINIA, WEDELIA VE ASPILIA TÜRLERİNDEN ELDE EDİLEN
YENİ BİR GRUP SESKİTERPEN LAKTONLAR: STEIRACTINOLID'LER

Ferdinand Bohlmann**, Jasmin Jakupovic**, Nezhun Gören*
Angelica Schuster**, Joachim Pickardt**, Robert M.King*** ve
Harold Robinson***

*İstanbul Üniversitesi, Eczacılık Fakültesi,
Genel Kimya Birimi, Beyazıt, İstanbul

**Institut für Organische Chemie, Technische Universität
Berlin, Strasse des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

***Smithsonian Institution, Dept. of Botany, Stop No. 166,
Washington, D.C. 20560 U.S.A.

Steractinia mollis ve *Aspilia pluserita*'dan bilinen madde-
lerin yanısıra birkaç yeni seskiterpen lakton izole edildi. Bunla-
rın ^1H NMR spektrumları eudesmanolidlerin ^1H NMR spektrumlarına
çok benzemekle birlikte gösterdikleri bazı karakteristik sinyaller-
le eudesmanolidlerden ayrılmaktadırlar. ^1H NMR çalışmaları, kimya-
sal reaksiyonlarla yapılan örnek bileşikler ve X-ray analizi ile
bu laktonların yapıları ve konfigürasyonları açıklığa kavuşturul-
du. *Wedelia* türlerinden daha önce elde edilmiş olan benzer yapıda-
ki laktonların konfigürasyonlarının hatalı olduğu bu çalışma sonu-
cu anlaşıldı ve düzeltilmeleri gerektiği yayında belirtildi. Bu
yeni seskiterpen lakton grubu *Steiractinolide* olarak adlandırıldı.

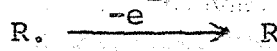
Aspilia parvifolia üzerinde yeniden yapılan araştırmalarda
8 tane daha *steiractinolide* elde edildi ve mutlak konfigürasyon
Horeau metodu ile tayin edildi.

4-VİNİLSİKLOHEKSANDİOKSİTİN KATYONİK POLİMERLEŞMESİ

Y.Yağcı, A.Cevdet Aydoğan, G.Hızal

İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi,
Kimya Bölümü, Ayazağa Kampüsü, Y.Levent, İstanbul

Radikal-Onyum tuzu ikili sisteminin katyonik polimerleşme tepkimelerinde başlatıcı olarak kullanımı grubumuzdaki sürekli araştırmalardandır. Bu sistemde elektron verici radikaller, onyum tuzları yardımı ile karşı gelen katyona yükseltgenir ve polimerleşmeyi başlatır.



Bu çalışmada iki epoksi grubu içeren ve endüstriyel önemi olan 4-Vinilsikloheksendioksit'in aynı ikili sistemde polimerleşmesi incelenmiş ve mekanizma ayrıntılı olarak açıklanmaya çalışılmıştır.

Elde edilen sonuçlara göre, en etkin radikal kaynağının benzoil peroksit olduğu, katyonik tuz etkinliğinin ise süstitüsyon ile azaldığı gözlemlendi. Sülfonyum tuzunun ise, fenilazotrifenilmetan (PAT) yardımı ile aktiflenmediği ortaya konuldu.

İyodonyum tuzu, PAT ikili sistemde artan tepkime süresi ile polimerleşmenin arttığı gözlemlendi. Aynı ikili sistemde iyodonyum tuzu konsantrasyonunun PAT konsantrasyonuna göre daha etkili olduğu deneylerle ortaya kondu. Polimerleşme sürecinde önce monomerin halkaya bağlı epoksi grubunun açıldığı ve çapraz bağlı polimerin Vinil epoksi grubunun açılması ile oluşturduğu çözünürlük ve spektroskopik yöntemler ile saptandı. Bu tür çapraz bağlı polimerin, radyasyon ve elektrokimyasal metodların aksine, polimerleşmenin başladığı andan itibaren oluştuğu gözlemlendi.

YEMEKLİK YAĞ RAFİNASYONU ATIKLARININ TEK HÜCRE PROTEİNİ ÜRETİMİNDE DEĞERLENDİRİLMESİ

Azmi Telefoncu

Ege Üniversitesi, Fen Fakültesi, Biyokimya
Anabilim Dalı, Bornova, İzmir

Ayçiçeği ve kolza yağı rafinasyonu atık maddelerinden olan lesitin çamuru tek hücre proteini (SCP) üretiminde uygun fiyatlı substrat olarak kullanılabilir. Bu yağ rafinasyonlarının lesitin çamurları saf *Saccharomycopsis lipolytica* ve *Candida utilis* ile ve ayrıca bu ikisinden oluşan karışık kültür ile mayalandırıldı.

Önce, Warburg aygıtında yapılan denemelerle optimal büyüme koşulları belirlendi. Daha sonra % 4 oranında lesitin çamuru içeren, tamponlanmış besi ortamındaki büyüme eğrileri çizildi. Bunun için; hücre sayısının, kuru madde miktarının, azot miktarının ve lipid miktarının fermentasyon zamanına bağımlı değişimi tesbit edildi.

KONSERVE KANIN OKSİJEN TAŞIMA YETENEĞİNİN ZAMANA BAĞIMLI DEĞİŞİMİ

Azmi Telefoncu, Ülker Soner

Ege Üniversitesi, Fen Fakültesi, Biyokimya
Anabilim Dalı, Bornova, İzmir

Glikolizin ara metabolitlerinden biri olan 2,3-bisfosfoglisarat eritrositlerde oldukça yüksek konsantrasyonda (4-5 mmol/l) bulunmakta olup O_2 -transportunun regulasyonunda çok önemli bir fizyolojik fonksiyona sahiptir. Hemoglobinin oksijene karşı affinite-sini azaltır. Bu sayede hemoglobine bağlı oksijenin büyük kısmının dokularda bırakılması sağlanmış olur.

Konserve kanın oksijen taşıma yeteneğinin zamana bağımlı de-ğişimini incelemek üzere sağlıklı kişilerden taze kan alınıp hepa-rinize edildi ve 20 gün süresince kanın 2,3-bisfosfoglisarat düze-yindeki düşüş izlendi.

Ayrıca bazı karaciğer hastalıklarının (siroz ve viral hepa-tit) kanın oksijen taşıma yeteneğine etkisi araştırıldı ve bu hasta-lıkların seyri sırasında kanın 2,3-bisfosfoglisarat düzeyinin nor-mal sınırlar içinde kaldığı tesbit edildi.

ESKİŞEHİR İSPİRTO FABRİKASINDA ALKOL DAMITMA
ARTIĞI OLARAK ELDE EDİLEN FÜZEL YAĞININ
KARAKTERİZASYONU

İtir Sayın, Mete Sunay

TÜBİTAK Marmara Araştırma Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Araştırma Bölümü, Gebze

Füzel yağı fabrikasından geldiği şekliyle fraksiyonlu damıtma işleminden geçirilmiş ve 85-145°C arası fraksiyonların gaz kromatografik incelemeleri yapılarak, C₃, C₄, C₅ alifatik alkolleri tanımlanmış ve bileşimdeki C₅ alifatik alkol miktarının oldukça yüksek olduğu belirlenmiştir.

Füzel yağındaki su miktarı % 10 kadar olduğundan, Na₂SO₄ ile nem tutulduktan sonra, yeniden damıtma işlemi yapılarak suyun azeotropik damıtmaya etkisi görülmeye çalışılmıştır.

Füzel yağında damıtılamayan, % 5 kadar geride kalan ürünün tanımlanması için, İngiltere, Birmingham, Aston Üniversitesinde çekilen gaz kromatografik kütle spektroskopisi sonuçları irdelenmiştir.