

CELAL BAYAR ÜNİVERSİTESİ * FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KOMPLEKS YAPMA KAPASİTELERİ YÜKSEK OLAN YÜZEY AKTİF BAZI PERFLORO
BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÖZGÜL HAKLI**

**T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ**

**Anabilim Dalı : Kimya
Programı : Organik Kimya**

MANİSA, 2001

114206

CELAL BAYAR ÜNİVERSİTESİ * FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KOMPLEKS YAPMA KAPASİTELERİ YÜKSEK OLAN YÜZEY AKTİF BAZI PERFLORO
BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÖZGÜL HAKLI**

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih :

Tezin Savunulduğu Tarih :

Tez Danışmanı : Prof Dr. Şule AYCAN

**Diğer Jüri Üyeleri : Doç. Dr. İnci DURUCASU
Doç. Dr. Serap ALP**

Şule Aycan
İnci Durucasu
Serap Alp

İÇİNDEKİLER

Sayfa No:

ŞEKİL LİSTESİ	I
TABLO LİSTESİ	II
TEŞEKKÜR	IV
ABSTRACT	V
ÖZET	VI
1. GİRİŞ	1
2. FLORLU BİLEŞİKLER ve GENEL ÖZELLİKLERİ	5
2.1. Flor	5
2.2. Bazı Flor Bileşikleri, Reaksiyonları, Elde Edilişleri	6
2.3. Flor Bileşiklerinin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	13
2.4. Florlu Bileşiklerin Kullanım Alanları	21
3. FLORLU YÜZEY AKTİF MADDELER	24
3.1. Anyonik Yüzey Aktif Maddeler (Sürfaktant)	24
3.2. Katyonik Sürfaktanlar	26
3.3. Noniyonik Sürfaktanlar	27
3.4. Amfoterik Sürfaktanlar	28
3.5. Sabunlar	28
4. NORMAL KANIN YAPISI VE HEMOGLOBİN	30
5. FLORO-KARBON BİLEŞİKLERİ	33
5.1. Florlu Bileşiklerin Reaksiyonları	33
5.2. Bazı Floro-Karbon Bileşiklerinin Farmakolojide Kullanımı	37
6. KOMPLEKS YAPILAR	39
6.1. Komplekslerin Stabilite ve Reaktiviteleri	40
6.2. Kompleksin Stabilesini Etkileyen Faktörler	41
6.3. Komplekslerin Stabilite Sabitlerinin Tayini	42
6.3.1. Optik ve Spektroskopik Yöntem	42
6.3.2. Mol Oranı Yöntemi	43
6.3.3. Oksidasyon Potansiyelleri	44
6.3.4. Dağılım Yöntemi	44
6.3.5. Magnetik Susseptibilite	45
6.3.6. Potansiyometrik Yöntem	46
6.3.6.1. Ahrland'ın Potansiyometrik Yöntemi	46
6.3.6.2. Bjerrum'un Potansiyometrik Yöntemi	46
6.3.6.3. Calvin ve Wilson'un Potansiyometrik Yöntemi	46
6.3.7. Polarografik Yöntem	47
6.3.8. Diğer Yöntemler	47
7. UV SPEKTRFOTOMETRESİ HAKKINDA GENEL BİLGİ	48
8. MATERYAL VE YÖNTEM	52
8.1. Maddeler ve Çözücüler	52
8.2. Kullanılan Aletler	52

8.3 Deney Uygulamaları	52
SONUÇ Ve TARTIŞMA	63
KAYNAKLAR	64



ŞEKİL LİSTESİ

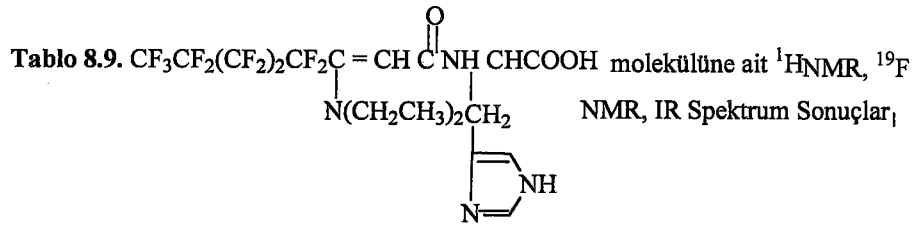
Sayfa No:

Şekil 1.1. Perfloro kimyasallar	1
Şekil 1.2. Etan Serisindeki Florokarbonların Kaynama Noktaları Değişimi	16
Şekil 1.3. Lineer alkil benzen sülfonatin yapısal formülü	25
Şekil 1.4. Alkol eter sülfat yağının yapısal formülü	26
Şekil 1.5. bis- 2- etilhekzilsülfosüksinatın yapısal formülü	26
Şekil 1.6. Alkilbenzildimetil amonyum klorürün yapısal formülü	26
Şekil 1.7. Yağ aminin yapısal formülü : pH< 5 te pseudo-katyonik	27
Şekil 1.8. Cetyl- pridinyum klorürün yapısal formülü	27
Şekil 1.9. Yağ aminin yapısal formülü : pH 7 de noniyonik	27
Şekil 1.10. Triton x 100 un yapısal formülü	28
Şekil 1.11. N-2-hidroetil-N-karboksimetil yağ asiti amidoetilamin sodyum tuzunun yapısal formülü	28
Şekil 1.12. Sabunun yapısal formülü	28
Şekil 1.13. Mol Oranı Yönteminde Elde Edilen Grafik	44
Şekil 1.14. Absorbsiyon Spektrumu	51
Şekil 3.1. Histidin.2HCl ile CrCl ₃ .6H ₂ O arasındaki komplekse ilişkin 227 nm deki konsantrasyon-Absorbsiyon grafiği	62

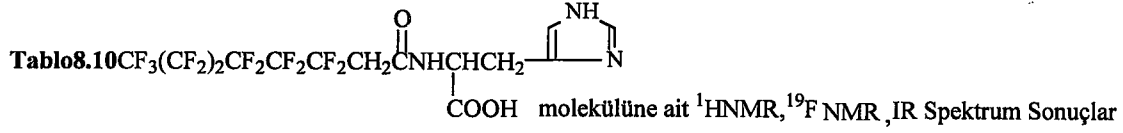
TABLO LİSTESİ

Sayfa No:

Tablo 1.1. C-X Moleküllerinin Bağ Enerjileri	6
Tablo 1.2. Halex Reaksiyonları İçin Kullanılan Dipolar Aprotik Çözücüler	8
Tablo 1.3. Çeşitli Farklı Bileşiklerin Yoğunlukları	13
Tablo 1.4. Dipol Momentler	14
Tablo 1.5. Bazı Florokarbon Bileşiklerinin Kaynama Noktaları	14
Tablo 1.6. Klor Atomunun Flor Atomuyla Yer Değiştirmesi Sonucu Gözlenen Kaynama Noktası Değişimleri	15
Tablo 1.7. Etan Serisindeki Bazı Florokarbon Bileşikleri Arasındaki Fark	15
Tablo 1.8. Bazı Florokarbonların Donma Noktaları	16
Tablo 1.9. Bazı Hidrokarbon ve Florokarbonların fiziksel özellikleri	20
Tablo 1.10. Oksijen, azot, karbondioksit, argon ve hidrojenin kan, su,	20
Tablo 1.11. Bazı florogazlar ve florlu tabakalar hidro ve florokarbon bileşiklerindeki çözünürlükleri	23
Tablo 1.12. Sürfaktantların sınıflandırılması	25
Tablo 1.13. En yaygın Yüzey Aktif Maddelerin Sudaki Çözünürlük Değerleri	29
Tablo 1.14. Bazı metal iyonlarının koordinasyon sayıları	39
Tablo 8.1. $CF_3CF_2(CF_2)_2CF_2CF_2CH_2COOH$ bileşiğine ait 1H NMR, ^{19}F NMR, IR Spektrum Sonuçları	53
Tablo 8.2. $CF_3CF_2(CF_2)_5CF_2CH_2COOH$ bileşiğine ait 1H NMR, ^{19}F NMR, IR Spektrum Sonuçları	53
Tablo 8.3. $CF_3CF_2(CF_2)_7CF_2CH_2COOH$ bileşiğine ait 1H NMR, ^{19}F NMR, IR Spektrum Sonuçları	53
Tablo 8.4. $CF_3(CF_2)_4CF=CHCOOH$ bileşiğine ait 1H NMR, ^{19}F NMR, IR Spektrum Sonuçları	54
Tablo 8.5. $CF_3CF_2(CF_2)_6CF_2CF=CHCOOH$ bileşiğine ait 1H NMR, ^{19}F NMR, IR Spektrum Sonuçları	54
Tablo 8.6. $CF_3CF_2(CF_2)_2CF_2CF=CHCOOCH_2CH_3$ bileşiğine ait 1H NMR, ^{19}F NMR, IR Spektrum Sonuçları	55
Tablo 8.7. $CF_3(CF_2)_4CN(C_2H_5)_2=CHCOOCH_2CH_3$ bileşiğine ait 1H NMR, ^{19}F NMR, IR Spektrum Sonuçları	56
Tablo 8.8. $CF_3CF_2(CF_2)_2CF_2C=CHCOOH$ molekülüne ait 1H NMR, ^{19}F NMR, IR Spektrum Sonuçları $N(CH_2CH_3)_2$	57



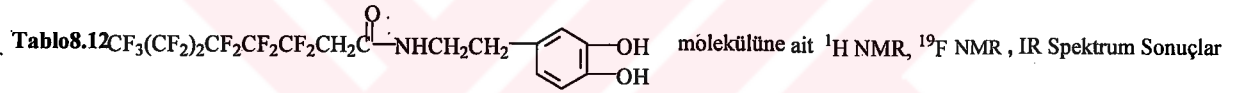
58



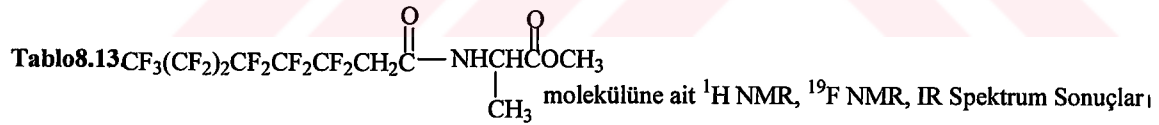
59



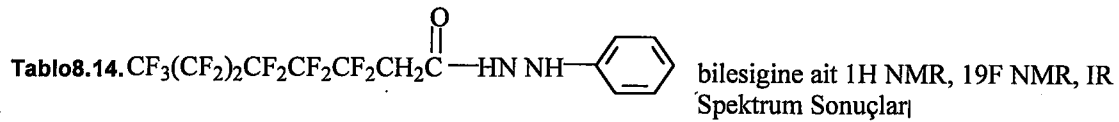
60



60



61



61

TEŞEKKÜR

Mesleğin değerine olan inancını, çalışmalarında başarıya ulaşarak gösteren, bunu da elde ettiği saygınlıkla kanıtlayan; sorumluluğumuz kadar, işimize bağlılığımızı, sözlerimizle ve davranışlarımızla göstermemizde ışık tutan; benim de zamanımı, çabamı, imkanlarımı bu yolda harcamamda maddi, manevi desteklerini hiç esirgmeden, meslektaş yakınlığı, sıcaklığını ve dostluğunu gösteren; değerli hocam ve tez danışmanım sayın **Prof. Dr. Şule AYCAN'** a öncelikle teşekkür etmek isterim.

Her daim 'yanımdadır' diyebildiğim; bölümümüz öğretim elemanlarından, Canan KARAPIRE ile Ümmühan SÜNER'e; tez çalışmalarım sırasında kimyasal madde temin ettiği gibi, sonuçların alınmasında da yardımcı olarak bana yol gösteren ve araştırmalarda yardımcı olan; Dr.M.Sabih ÖZER'e; Yine bölümümüz öğretim elemanlarından Dr.Kadriye ERTEKİN'e, sentezlenen florlu asitlerin, pKa sabitlerinin tayininde bilgisini esirgemediği için; ayrıca tez yazımında bana yardımcı olan, Yüksek Lisans öğrencisi, arkadaşım Hasan SEZER ile Arş.Gör. Seda ÇINAR'a teşekkürü borç biliyorum.

Annem, babam ve kardeşlerim, kısacası ailem; sizlerin de hakkını ödemem elbette mümkün değil. Gösterdiğiniz özveriden dolayı, her birinize ayrıca teşekkürler.

Her ne kadar bir kimyacı olmasa da, bana moral desteği olduğu için **Doç.Dr.Nihat AYCAN** hocama ve ev arkadaşım Dr. Halime OĞURLU'ya teşekkür ederim.

Bu çalışma, CBÜ. Araştırma Fon Saymanlığınca, 2000 - 6 Proje no ile desteklenmiştir.

Özgül HAKLI

ABSTRACT

In this work; some perfluorochemical compounds has been obtained by coupling reactions. There are a lot of medical application field that structures of this compounds were explained whit various spectroscopic methods.

Fluorinated compounds, including alkanes, alkenes, aromatics, amines and cyclic, heterocyclic fluorochemicals, are studied as solvents of oxygen. This property has suggested utility of fluorinated solvents as oxygen carriers in artificial blood. It should be noted that the solubility of oxygen in fluorocarbons is more as large as that observed in the hydrocarbons or in water. Perfluorochemicals have been used to transport oxygen in biological system.

Perfluorinated compounds can be linked via an amide bond to produce peptide analogues, which could be surfactive and complexing properties.



ÖZET

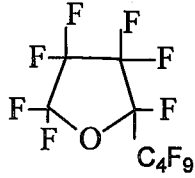
Bu çalışmada; kenetlenme reaksiyonuyla bazı perflorokimyasal bileşikler elde edilmiştir. Birçok tıbbi uygulama alanı olan bu bileşiklerin yapıları çeşitli spektroskopik yöntemlerle aydınlatılmıştır.

Alkanlar, alkenler, aromatikler, aminler, halkalı ve heterohalkalı florokimyasalları içeren florlanmış bileşikler oksijen çözücüsü olarak kullanılır. Bu özellik yapay kan için oksijen taşıyıcısı olarak florlanmış çözücülerin yararlı olacağını göstermiştir. Florokarbonlarda oksijenin çözünürlüğünün, sudaki veya hidrokarbonlardaki oksijenin çözünürlüğünden çok daha fazla olduğuna dikkat edilmelidir. Perflorokimyasallar, biyolojik sistemlerde oksijen taşıyıcısı olarak kullanılmıştır.

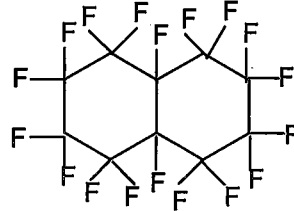


1. GİRİŞ

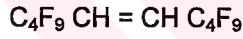
Hidrojen atomlarının, flor atomlarıyla yer değiştirerek oluşturduğu yapılar florokimyasal bileşikler olarak bilinmektedir [Şekil 1.1].



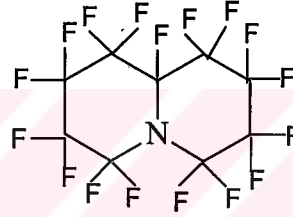
(a)



(b)



(c)



(d)

- F-bütül tetrahidrofuran
- Perfloro dekalin
- Bis (F-bütül)-etilen
- FHQ

Şekil 1.1. Perfloro kimyasallar

Isıya ve kimyasal reaktiflere karşı oldukça dayanıklı olan perflorokarbon bileşiklerinde karbon-flor arasındaki bağlar çok kuvvetlidir [1]. C—F bağlarının sağlamlığı (yaklaşık olarak $116 \text{ kkal mol}^{-1}$) ve elektron yönünde zenginliklerinden dolayı bu bileşikler biyolojik ve kimyasal açıdan inert özellik gösterirler ve suda çözünmezler [2].

Biyolojik sistemlerde oksijen taşıyıcısı olarak kullanılan ilk perflorokimyasal olan F-bütül tetrahidrofuran, anhidrit hidrojen florür içerisinde bütül-tetrahidrofuranın hidroliziyle elde edilmiştir. Perflorodekalin ve F-tripropilamin, ticari kan substituentlerin

perflorokimyasal komponentleridir. Perflorodekalin, CoF_3 ile naftalinin florlanmasıyla hazırlanır. Bis-(F-bütül)-etilan tamamen florlanmış bir bileşik değildir. Ama saf halde elde edilir ve özellikleri perflorokimyasalların özelliklerine benzer [1].

Benzer yapıdaki hidrojenlenmiş bileşiklerle karşılaştırıldıkların da, florokarbon bileşikleri daha düşük yüzey gerilimine, kinematik vizkoziteye ve daha yüksek yoğunluklara [2] ve yüksek kaynama noktasına sahiptir [3].

Perfloro karbon sıvıları, solunum gazlarını ve diğer gazları çözebilir. Örneğin; perflorokarbon bileşiklerinde oksijenin çözünürlüğü 100 mL de 40-60 mL gazdır [4].

Perflorokimyasallar, biyolojik sistemlerde oksijen taşıyıcısı olarak kullanılırlar. Bu durumda, sıvı faz sudan oluştuğundan dolayı, apolar perflorokimyasallar ikinci bir faz oluştururlar. Su fazına, perflorokimyasallardan oksijenin geçişi için, büyük bir ara yüzey gerekmektedir. Normal olarak perflorokimyasallar, damlalar halinde sulu faza yayılır. Karışım içindeki oksijenin çözünürlüğü, iki fazdaki oksijenin çözünürlüğünün toplamıdır. Perflorokimyasallarda 25 °C ve 1 atm. basınç altındaki oksijenin çözünürlüğü 15 ve 25mM arasındadır. Karışımın oksijen içeriği sıvı ile dengede olan gaz fazındaki oksijenin kısmi basıncına da bağlıdır.

Perfloranmış bileşiklerin emülsiyonları yapay kan olarak önerilmiştir. Birkaç farklı, florlanmış bileşiklerin incelenmesi sonucu, diğer bileşiklerle az oranda karıştığı belirlenmesi bir takım problemleri de ortaya çıkarmıştır. Ortaya çıkan problemlerden bir tanesi, emülsiyon için uygun surfaktanın seçimi olmuştur. Her ne kadar fosfotidiletanolamin kullanılsa da, polipropilenglikol ve polietilenin kopolimeri olan pluronik F-68 en çok başarılı sonuç veren surfaktan olmuştur. Emülsiyonlar toksik değildirler ve organizma için tehlike oluşturmazlar. Biyolojik sistemlerde kullanılan perfloranmış bileşiklerin toksik özellik göstermediklerini Clark fare deneyiyle göstermiştir. Deneyde; fare, oksijenle doyurulmuş florokarbon çözeltisi içerisine daldırıldığında farenin saatlerce ihtiyacı olan oksijeni bu çözeltiden aldığını göstermiştir [1].

Taşıyıcıya kimyasal olarak bağlı olmayan oksijen, dokular için hazırdır. Hemoglobininle kıyaslandığında çok daha fazla ekstraksiyon hızlarına sahiptirler.

Perfloranmış bileşikler solunumla, deri yoluyla elimine edilirler. Eliminasyon hızı, vücut sıcaklığında bileşiğin buhar basıncıyla doğru orantılıdır.

Perfloranmış hidrokarbonlar, çok kararlıdır ve metabolizma tarafından zor modifiye edilirler. Freon olarak bilinen halojenlenmiş hidrokarbonların farklı türleri, atmosferin ozon tabakası ile etkileşim halindedir. Bu, atmosferden uv-ışınlarının yansımalarını ozon tabakasının azalttığı gerçeğine dayanır.

Perfloranmış hidrokarbonlar ve hemoglobin, farklı şekillerde olmak üzere, oksijen ve karbonmonoksit taşır. Doğal kanda olduğu gibi tamamen bir çözünme olmasa da perflorokarbonlarda farklı gazlar çözünür. Ama şu söylenebilir ki, biyoteknolojide perfloranmış hidrokarbonların kullanımı hala başlangıç aşamasındadır [1].

Oksijenin çözünürlüğü GLC, volumetrik, monometrik yöntemler kullanılarak parakor eşitliği ile hesaplanabilir [5].

$$\delta = (pd)^4 / M$$

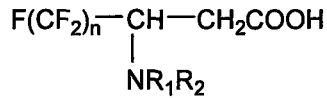
$$\log L = -(0,025) \delta$$

δ = Yüzey gerilimi
 p = Parakor
 d = Yoğunluk
 M = Moleküler ağırlık
 L = O₂ çözünürlüğü

Ayrıca bu tür maddelerin sıcaklığa, çözücülere, kimyasallara ve radyasyona karşı göstermiş olduğu direnç ve dayanıklılığı, elektrik izolasyonunda ve biyolojik parçalanmalara dayanıklılığından dolayı birçok teknolojik alanda kullanılmasına imkan vermektedir. Bu alanlar arasında

- Uzay
- Askeri
- Nükleer enerji
- Kaplama
- Elektronik alanlar şeklinde sıralanabilir [6].

Surfaktan olarak perfloroalkillenmiş peptidlerin sentezi üzerinde çalışılmıştır. Bunun için β – alaninin 2-perfloroalkillenmiş analoglarının hazırlanması için yeni bir metot geliştirilmiştir. Bilinmektedir ki; organoflor bileşikleri, flor atomunun kimyasal ve biyolojiksel özelliklerinden dolayı sentetik ve tıbbi kimyada büyük ilgi görmektedir. Florokarbonların oksijeni çözme kapasitesi yüksektir. Ama hidrohobik özelliğinden dolayı sulu biyolojiksel ortamda kullanılması için emülsiyon oluşturmalıdır. Bu nedenle perfloranmış surfaktanların hazırlanması gerçekleştirilmiştir. Yapı ise aşağıdaki gibidir[7].



R_1 veya / ve $\text{R}_2 = \text{H} (\text{CH}_2)_n, \text{F} (\text{CF}_2)_n, \text{H} \quad n = 5 \text{ veya } 7$

Perfloranmış bileşiklerin sentezi ve bunların biyolojik uygulamaları üzerinde birçok çalışma yapılmıştır. Örneğin ; Ketimin ile florlanmış imidaoil klorürlerin reaksiyonu sonucu, florlanmış 1,3-diiminler oluşmuştur [8]. Sıvı SO₂ içerisinde kükürt trioksit ile 1-perfloroalkil-2-iyodoalkanların reaksiyonu ve sonrasında su ile hidrolizlenerek 1-perfloroalkil-2-hidroksialkanlar elde edilmiştir [9]. Antipirin-4-diazonyum floroborat, % 16.7 verimle 1-(4' -nitrofenil)-3- metil-3-pirazolin-5-on dan çıkılarak beş basamakta sentezlenmiştir [10]. 3-perfloroalkil -3-floropop-2-enoat ile sodyum azit veya aminlerin reaksiyonu ve devamında hidrojenasyon ile çok iyi verimle perfloranmış 2-alanin analogları elde edilmiştir [11].



2. FLORLU BİLEŞİKLER ve GENEL ÖZELLİKLERİ

2.1. Flor

İlk olarak 1886 yılında Fransız kimyacı Hennr Moissan tarafından, platin elektrodlar ile platin kapta 0 °C nin daha aşağısındaki sıcaklıklarda KF.12HF ün elektroliziyle elde edilen flor, yeşilimtrak sarı renkte ve 1.695 gcm⁻³ yoğunluğunda bir gazdır. -188 °C de sıvılaştıran ve -219.6 °C donan flor, hidrojene olan şiddetli ilgisi nedeniyle yeni bir kaynak usulüne esas oluşturduğu gibi soğutma sistemlerinde kullanılan freonların ve diğer bazı önemli florlu organik türevlerinin üretiminde işe yaramasından dolayı son senelerde gittikçe artan isteklere neden olmuştur. Flor, elektronegatifliği en fazla element olup bilinen en kuvvetli yükseltgenlerden biridir. Halojenlerin elektronegatiflikleri F>Cl>Br>I sırasına göre azalır. Halojenlerin yükseltgemesi de aynı sıraya göre azalmaktadır.

Florür iyonun hidrasyonunda, elektron ilgisindeki farkı dengeleyecek miktardan daha fazla enerji açığa çıkar, bu nedenle sulu çözeltide flor en kolay indirgen halojendir ve dolayısıyla en kuvvetli yükseltgendir. F-F bağının düşük olan enerjisi (oluşum sırasında absorplanan enerji) ile florun, diğer ametallerinin çoğu ile oluşturduğu kısa ve kuvvetli bağların küçük ve yük yoğunluğunun büyük olması nedeniyle, kristal florürlerin örgü enerjileri yüksektir [12].

Halojenlerin bağlı yükseltgenme yeteneği, yer değiştirme tepkimelerinde gözlenebilir. Öyle ki flor; klor, brom ve iyodu tuzlarından uzaklaştırarak bunların yerine geçebilir.

Florürlerin sudaki çözünürlüğü; klorürlerin, bromürlerin ve iyodürlerinkinden oldukça farklıdır. Lityumun, IIA grubu metallerinin ve lantanidlerin florürleri suda çok az çözündükleri halde, bu metallerin diğer halojenürleri oldukça çok çözünenler [13].

Flor elementi doğada CaF₂(Florspar), Na₃AlF₆(Kriyolit), Ca₃(PO₄)₂Ca(F,Cl)₂ (Florapalit) kararlı bileşikleri şeklinde bulunur [12]. Flor, erimiş florürlerin elektrolizi ile elde edilir. Çoğunlukla kullanılan elektrolit KF.2-3 HF dir. En reaktif element olan flor; O₂, He, Ne ve Kr dan başka diğer tüm elementlerle doğrudan birleşir [14].

Flor, organik ve inorganik maddelerle reaksiyon verir ve doğada bu bileşimde bulunur. Son derece elektronegatif olması nedeniyle süstitüsyon veya indirgenme yoluyla hazırlanmaz. Elektroliz işe sadece üretim yöntemleri açısından uygundur.

Günümüzde flor gazı, 50 veya daha fazla karbon anot ve çelik katot kullanılarak potasyum florürün mol başına, 2 mol hidrojen florürün elektroliziyle üretilmektedir. Çalışma sıcaklığı 100 °C dir ve üretimi gerçekleştiren fabrikalar yılda 2,7 tondan daha fazla üretim yapmaktadırlar.

Elementel flor, elektrik ve elektronik cihazlarda gaz yalıtkanı olarak kullanılan (SF₆) kükürthekzaflorürün üretiminde de kullanılmaktadır. Flor ve klortriflorür, oksijendiflorür gibi

bazı türevleri, roket yakıt oksitleyicileri olarak oldukça yüksek potansiyele sahiptir ve perfloropropan gibi florokarbon bileşikleri, transformatör için gaz yalıtıcıları olarak kullanılırlar [16].

2.2. Bazı Flor Bileşikleri, Reaksiyonları, Elde Edilişleri

Flor bileşikleri, furen ve freon bileşikleri olarak kullanım alanı bulmuştur. Bu bileşiklerin yanmama ve zehirsiz olma özellikleri dikkat çekici olup, günümüze kadar kullanımı devam eden maddelerden olmuştur. Daha sonraları bu bileşiklerin polimerleri üzerinde çalışılmış ve bunlar endüstride kullanılmaya başlanılmıştır. İlk polimerler tetrafloroetilen ve hekzafloropropilendir. Endüstride fazla kullanılmayan bir hidrokarbonun florlu türevlerine dönüştürülmesi suretiyle kullanım alanı genişletilmiştir. Florun inertlik özelliği ayrıca önem kazandırmıştır. Florun elektronegatifliğinin de yüksek olması nedeniyle organik bir bileşiğin asitliğini arttırmaktadır. Bir kimyasal reaksiyonda flor, hidrojenle kolaylıkla yer değiştirebilir. Bağ enerjileri Tablo 1.1 de verilmiştir [17].

Tablo1.1. C-X Moleküllerinin Bağ Enerjileri [14].

Bağ (molekül)	Enerji (kcal/ mol)
C-H (CH ₄)	98.8
C-F (CF ₄)	116
C-Cl (CCl ₄)	78.5
C-C (C ₂ H ₆)	83.0

(FCIC) Floroklorokarbür bileşiği bilinenin aksine ozon tabakasına zarar vermez. Yangın söndürücülerde kullanılan maddelerin bromotriflorokarbür bileşiği vardır. Elde edilen en aktif florlu bileşikler FEP (floranmış etilen propilen kopolimeri), PTFE (politetrafloroetilen) dir. Genel anlamda florlamak adına kullanılan madde UF₆ dır ve bunun süblimleşmesi 60 °C de gerçekleşir [14].

Florun en önemli uygulama alanı, organik türevlerin üretimidir. Akla ilk gelen, soğutma tesislerinde kullanılan çeşitli freonlardır. Freon I (diflorodiklorometan CF₂CCl₂) -29.8 °C de kaynar ve 7.6 atmosfer basınç altında yaklaşık 30 °C de sıvılaşır. Bu bileşik ayrıca ses hızını aşan süratler için, uçak maketleri denemelerinde de işe yaramaktadır.

Freon II (Florortriklorometan FCCl₃), -3 °C de kaynar. Tetrafloroetilen CF₂CF₂ -76°C de sıvılaşan bir gazdır. Bu bileşik uygun bir katalizör eşliğinde ve basınç altında polimerizasyona uğrar ve 2.1-2.3 gcm⁻³ yoğunluğunda, 300 °C ye kadar dayanan ve kimyasal maddelerden etkilenmeyen teflon adındaki ürünü verir ve termoplastik malzeme imaline yarar.

Florün diğer önemli türevleri, hidrojen florür, kalsiyum florür ve kriyolittir. Kalsiyum florür, metalurjide (çelik ve alüminyum fabrikalarında) florür asiti üretiminde, camcılık,.....v.s kullanılır.

Gronland'da çok geniş yataklar halinde bulunan kriyolit ($3\text{NaF}\cdot\text{AlF}_3$), alüminyum endüstrisinde olduğu kadar ince toz halinde, böceklere karşı da başarı ile kullanılabilir [18].

Çoğu organik madde yanıcıdır ve flor atmosferine girdiğinde patlar. Karbon, flor ile birleşerek karbontetraflorü oluşturur. Bunun yanı sıra C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_8 bileşikleri oluşmaktadır [12 -15]. Hidrokarbonlar, azot ile seyreltik flor yardımıyla bakır üzerinden florlanabilir. Organik polihalojenürlerde, halojen atomları yer değiştirme reaksiyonu verirler. Aromatik polihalojenürler sübstitüsyon kadar katılma reaksiyonlarını da gerçekleştirirler.

Sıvı veya çözülmüş parafinler ve halojenlenmiş türevlerinin florlanması üzerine çalışılmış ama çok fazla başarı sağlanamamıştır. Bunun yanında, sıvı yüzeyinde veya inert çözücüde oluşan florun aktivitesiyle başarılı sonuçlar elde edilmiştir. Yağ asitlerinin florlanması α ve β pozisyonlarında gerçekleşir. α pozisyonundaki hidrojen atomları, komşu karboksil gurup vasıtasıyla korunur [17].

Hidrojen florür, 1771 yılında Scheele tarafından keşfedildi. Elementel florün 1886 yılında hazırlanmasına karşılık organik florür bileşiklerinin sistematik incelenmesi 1900 yılına kadar başlamamıştır. Florun, organik bileşik kimyasındaki diğer önemli bir uygulaması metanın, etanın florlanmış türevlerinin soğutucularda kullanılıyor olmasıdır. Bu keşif, florokarbon bileşiklerinin özellikleri ve hazırlanmaları konusunda yeni araştırmalarının derinleşmesine neden olmuştur. 1940 lı yıllarda , perfloro türevlerinin öneminin farkına varıldı. Bunların sentezi ve üretimi için birkaç yöntem geliştirildi. (Elementel flor ile katalitik ve katalitik olmayan florlama ve yüksek valanslı metal florürleri vasıtasıyla florlama)

1938 yılında, R. J. Plunkett, aDu Pant kimyacısı yeni soğutucu reaktiflerin sentezi için amaçlanan bir programda ara ürün olarak tetrafloroetilen (TFE) kullanıyorlardı. Yaklaşık olarak 45 kg TFE , $\text{CF}_2\text{ClCF}_2\text{Cl} + \text{Zn} \rightarrow \text{CF}_2=\text{CF}_2$ (K.N = -76°C) reaksiyonu gereğince yapılmıştır. Daha sonrasında, birkaç düzine küçük çelik silindir içerisinde korunmuştur. Bu çelik zincirlerin bir tanesinin vanasının açılmasına rağmen gaz yayılmamış ve beyaz tozlar oluşmuştur. Bu toz TFE nin homopolimeri olarak aydınlatılmıştır. Belli koşullar altında bu yapı şiddetli bir şekilde $\text{C} + \text{CF}_4$ e ayrışmaktadır.

Flor kimyasının gelişmesine yönelik diğer önemli katkı unsuru, anhidrit hidrojen florür içerisinde organik bileşiklerin elektroliziyle elektrokimyasal florlamanın gelişimidir. Bu yöntemle hazırlanan perflorokarboksilik asitler perflorlanmış Grignard reaktiflerinden hazırlanabilen perfloroalkilhaloijenür ve perfloroalkenlerin sentezi için çok yönlü bir ara üründür.

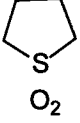
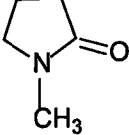
Organoflor bileşiklerinin bazı özellikleri, florun elektronegatifliğinden kaynaklanmaktadır. Florlanmış bileşiklerin bir çok kimyasal ve fiziksel özellikleri , diğer halojenlenmiş bileşiklerin özelliklerinden farklıdır.

Floropolimerler, özellikle polivinil florür (PVDF) reçineleri 35 yıllık bir tarihe sahiptir. PVDF boya endüstrisinde kullanılır [17].

Alkali metal florürleri aromatik alanda florlama için iyi bir kaynaktır (Alkali-toprak alkali florürleri için uygun değildir). Reaktivite sırası $CsF > PbF > KF > NaF >> LiF$ şeklindedir. Çok reaktif olan sezyum florür, hem ekonomik hem de edilebilirlik anlamda endüstri alanında kullanım için uygun değildir.

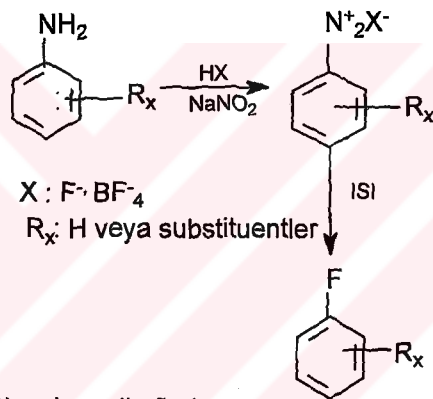
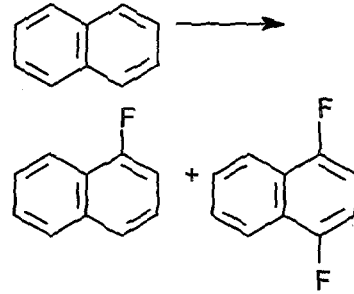
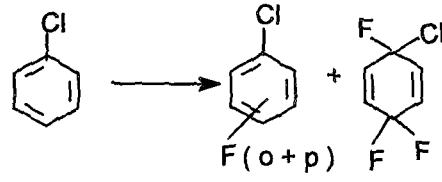
Aromatik reaksiyonları eriyik içerisinde gerçekleşebilir. Ama, bu durum hem substratların hem de ürünlerin termal ayrışmasına neden olmaktadır. Hem polar organik florürlerin hem de organik substratların çözünmesini sağlayacak birkaç çözücü bilinmektedir [Tablo1.2.]. Ayrıca reaksiyon kuru aprotik ortamda gerçekleştirildiğinden bu, çözücü seçimini sınırlandırmaktadır. Dipolar aprotik sistemlerin gelişimi ile bu problemin üstesinden gelinmiştir.

Tablo1.2. Halex Reaksiyonları İçin Kullanılan Dipolar Aprotik Çözücüler

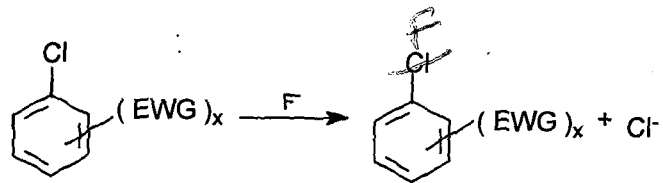
Ad	Yapı	K.N (°C)	Dipol Doment (D)
Asetonitril	CH_3CN	82	4.10
Benzonitril	C_6H_5CN	188	4.37
N,N Dimetil formamid (DMF)	$HCON(CH_3)_2$	152	3.90
N,N Dimetil asetamid (DMAc)	$CH_3CON(CH_3)_2$	166	3.72
Dimetil sülfon	$(CH_3)_2SO_2$	238	4.26
Tetrahidrotiofen-1-1- dioxid (Sülfolan)		185	4.71
N-Metil-2-prolidinon		202	4.08

Binlerce organoflor bileşik türevleri vardır. Tri- veya tetraalkil florür içeren CH_3CN deki substrat çözümleri, Pt anodlar ile tek bölmeli hücrelerde elektrolizlenir.

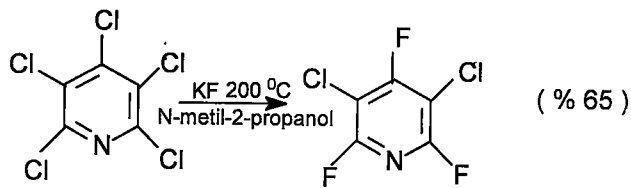
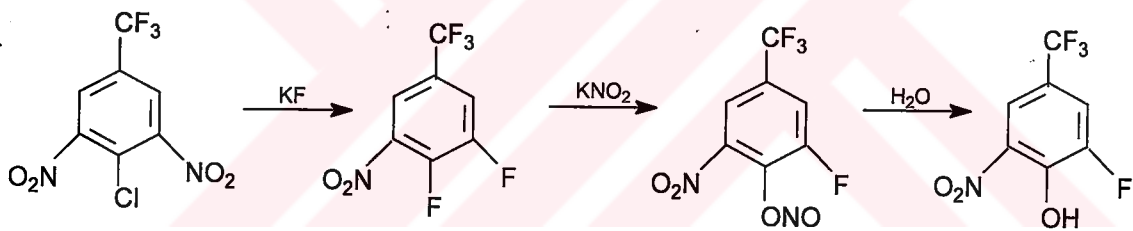
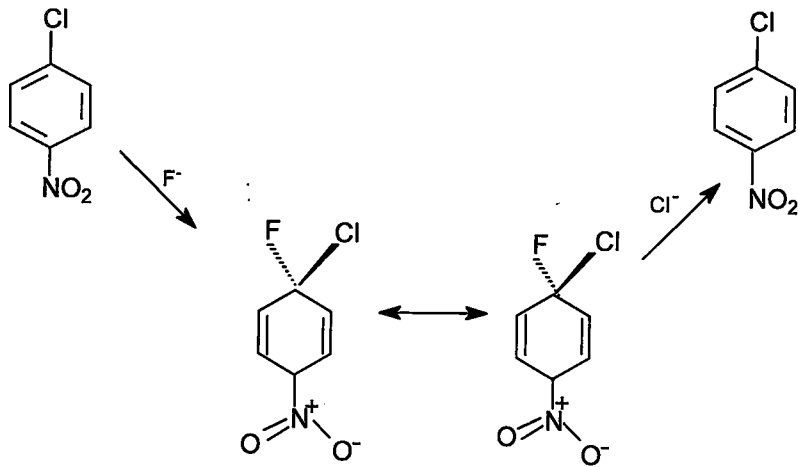
$(C_2H_5)_3N \cdot 3HF$ veya $(C_2H_5)_4N^+F^-$

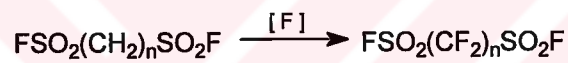
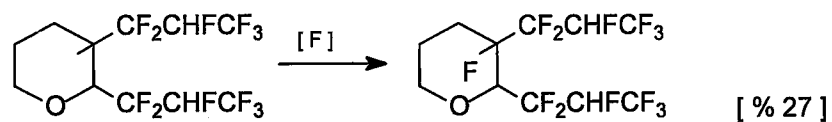
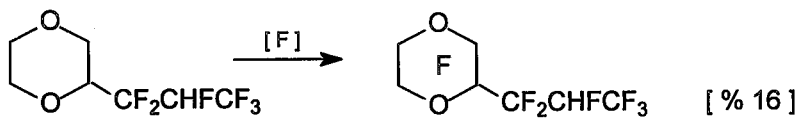
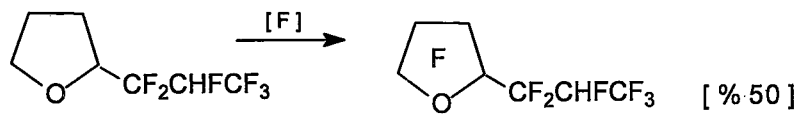


Diazolama ile florlama



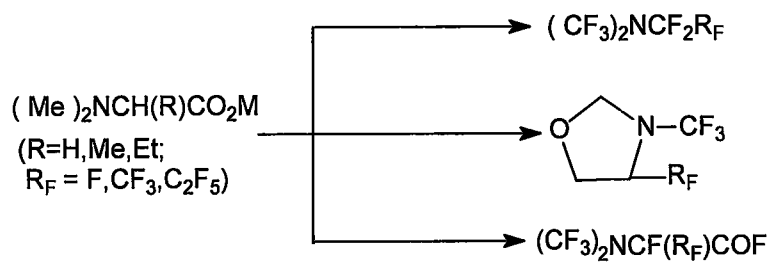
$(EWG)_x$: Elektron çekici grup veya gruplar

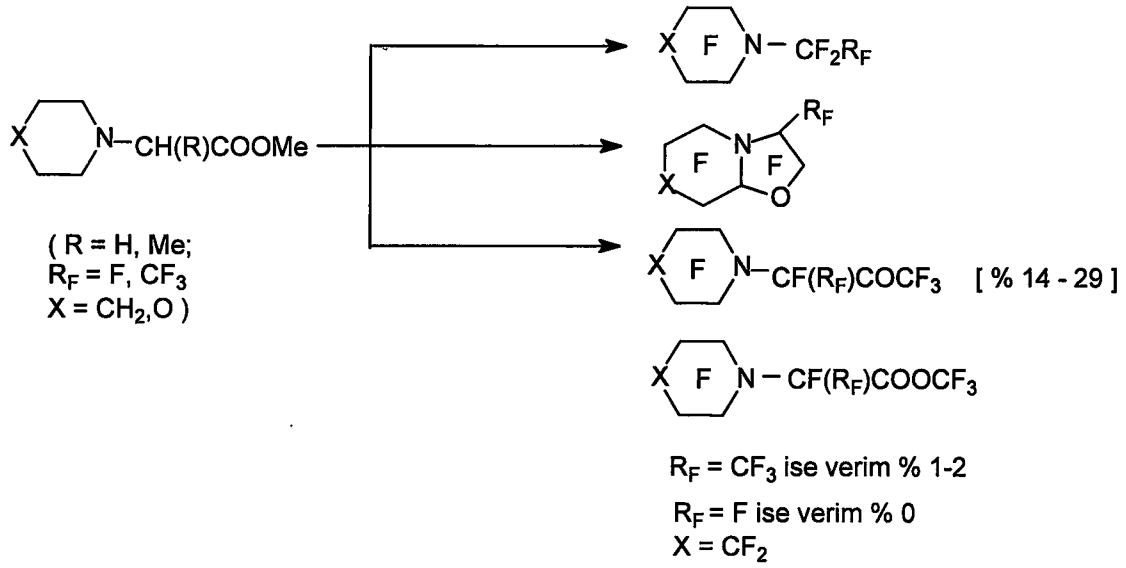




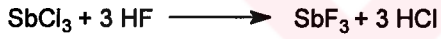
n : 3 iken verim % 34

n : 4 iken verim % 4.28

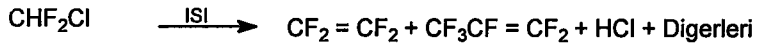


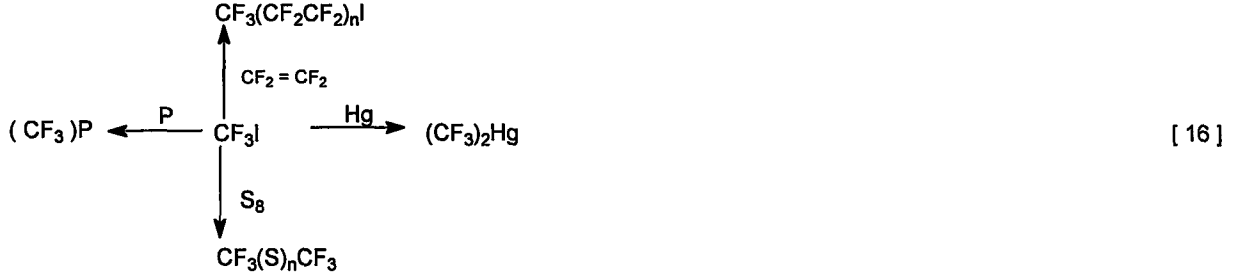


Sb bağları, HF kullanılarak Sb — F bağlarına dönüştürülür [18] .



Hem C_2F_4 hem de C_3F_6 floropolimerler için önemli monomerlerdir. Diğer florokimyasallar modern teknoloji kullanım adına geniş spektruma sahiptirler.





2.3. Flor Bileşiklerinin Fiziksel Ve Kimyasal Özellikleri

Genelde florür, diğer halojenürlerin yaptığı gibi aynı şekilde viskozite, kırılma indisi ve yoğunluk gibi fiziksel özellikleri etkiler. Aynı zamanda erime ve kaynama noktası üzerinde de son derece etkilidir.

Yoğunluk: Flor ile hidrojenin yer değiştirilmesi sonucu yoğunluk artar. [Tablo1.2.]

Viskozite: Deneysel veriler Swartz tarafından elde edilmiş ve tartılmıştır. Endüstriyel amaçlı kullanılan florürlerin viskoziteleri de kaydedilmiştir [21].

Tablo 1.3. Çeşitli Bileşiklerin Yoğunlukları [21].

	d(g/cm ³)
C ₆ H ₁₄	0.660
C ₄ H ₉ CHFCH ₃	0.792
C ₄ H ₉ CF ₂ CH ₃	0.902
C ₆ H ₆	0.871
C ₆ H ₅ F	1.022
m- C ₆ H ₄ F ₂	1.153
C ₆ H ₅ C ₆ H ₅	1.156
p- C ₆ H ₅ C ₆ H ₄ F	1.247
p-p'- C ₆ H ₄ FC ₆ H ₄ F	1.336
C ₆ H ₅ CH ₃	0.886
C ₆ H ₅ CH ₂ F	1.028
C ₆ H ₅ CHF ₂	1.136
C ₆ H ₅ CF ₃	1.188

Dielektrik Sabitleri ve Dipol Moment : Dipol momente ilişkin veriler tablo 1.4. deki gibidir.

Tablo 1.4. Dipol Momentler [21].

CF ₄	0.0
CF ₃ Cl	0.47
CF ₂ Cl ₂	0.55
CFCl ₃	0.53
CCl ₂ F ₂ CClF ₂	0.0
CH ₃ CF ₃	2.27
CH ₃ CClF ₂	2.13
CF ₃ CF ₂ Cl	0.14
CF ₃ CH ₂ Cl	1.64

Kırılma ve Yayılma : Bu özellikler hidrojenli bileşikler ve florlu türevleri karşılaştırılarak incelenmiştir. Florun artan kırınımı, hidrojenin kırınımından çok farklı değildir.

Parakor (Molekül Sabit Değeri) : Aromatik maddeler üzerinde yapılan ilk ölçümler florun artan parakoru için 25.0 atomik değerini vermiştir. Hidrojenlenmiş bileşikler ile uygun florlanmış bileşiklerin parakor değerleri deneysel olarak kıyaslanmıştır. CF₃ gruplarında 8.4, aromatik bileşiklerde 9.3, alifatik bileşiklerde 10.5 değerleri elde edilmiştir. Eğer hidrojen için 15.8 değeri kabul edilirse, flor değeri CF₃ grubunda 24.2, aromatik bileşiklerde 25.1 ve de alifatik bileşikler de 26.3 tür.

Kaynama Noktası : Tablo 1.4. de klor ve florun sübtitüsyon ürünlerine ilişkin kaynama noktaları listelenmiştir.

Tablo 1.5. Bazı Florokarbon Bileşiklerinin Kaynama Noktaları [21].

	K.N		K.N
CCl ₄	76	CH ₂ ClF	-9
CHCl ₃	61	CH ₃ F	-78
CH ₂ Cl ₂	40	CCl ₂ F ₂	-29
CH ₃ Cl	-24	CHClF ₂	-41
CCl ₃ F	25	CH ₂ F ₂	-52
CHCl ₂ F	9	CClF ₃	-81
CHCF ₃	-83	CH ₄	-128

Bu metan serilerinde flor atomuyla klor atomunun sübtitüsyonuyla kaynama noktası düşer [Tablo 1.6].

Termodinamik özellikler : Florlanmış soğutucuların termodinamik özellikleri Buffington ve Benning tarafından özetlenmiştir

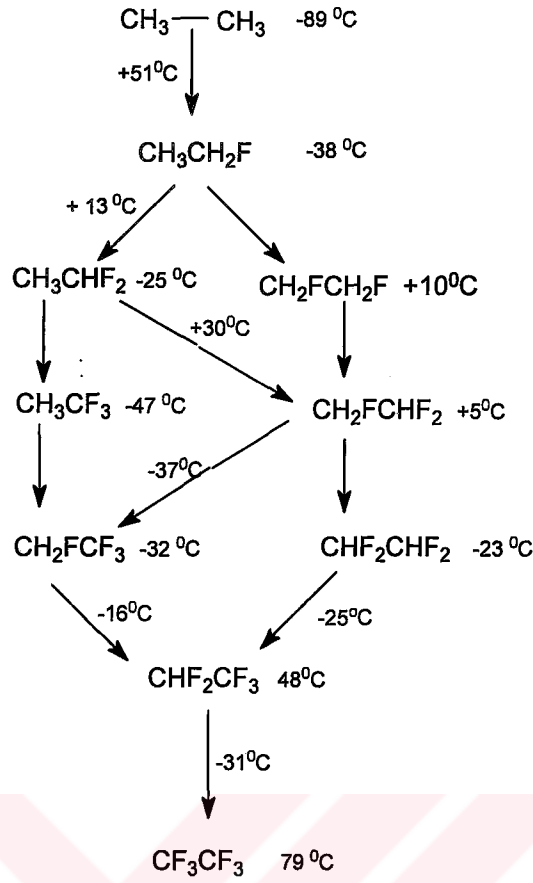
Tablo 1.6. Klor Atomunun Flor Atomuyla Yer Değişirmesi Sonucu Gözlenen Kaynama Noktası Değişimleri [21].

	K.N		K.N
CH ₄	-161	CH ₄	-161
CH ₃ Cl	-24	CH ₃ F	-78
CH ₂ Cl ₂	40	CH ₂ F ₂	-52
CHCl ₃	61	CHF ₃	-83
CCl ₄	76	CF ₄	-128

Flor süstitüsüyonuyla kaynama noktası düşer. Aynı genel şartlar etan serisi içinde yapılı [Şekil 1.2., Tablo 1.6.].

Tablo 1.7. Etan Serisindeki Bazı Florokarbon Bileşikleri Arasındaki Fark [21].

CH ₂ F ₂	-52 ^o
CH ₃ CHF ₂	-25 ^o
C ₂ H ₅ CHF ₂	+6 ^o
C ₆ H ₁₃ CHF ₂	120 ^o C
CH ₃ CF ₂ CH ₃	0 ^o C
CH ₃ CF ₂ C ₂ H ₅	31 ^o
CH ₃ CF ₂ C ₃ H ₇	60 ^o



Şekil 1.2. Etan Serisindeki Florokarbonların Kaynama Noktaları Değişimi

Donma Noktası: Halojenlenmiş bileşikler yumuşak kristaller verir. Kolaylıkla kristallendirilirler ve erime noktalarının yüksek olması da şaşırtıcıdır. Örneğin CH₃CF₂CCl₃ 52° erir, CCl₃CF₂CCl₃ ise -5° de erir [46-48].

Uç kısmında flor atomu taşıyan molekülün erime noktası, ortasında veya birkaç karbon atomunda flor taşıyan yapı ile izomerlerinin erime noktasından çok daha yüksektir. Flor atomunun yapısı arttıkça bu etki artar [Tablo 1.7.].

Tablo 1.8. Bazı Florokarbonların Donma Noktaları.

Diflorür	°C
CCl ₃ CCl ₂ CClF ₂	+50
CCl ₂ FCCl ₂ CCl ₂ F	+30
CCl ₃ CF ₂ CCl ₃	5

Triflorür	°C
CCl ₃ CCl ₂ CF ₃	109
CCl ₂ FCCl ₂ CClF ₂	-5
CCl ₃ CClFCClF ₂	-18
CCl ₂ FCF ₂ CCl ₃	-85

Tetraflorürler	°C
CCl ₂ FCCl ₂ CF ₃	+41
CClFCCl ₂ CClF ₂	-42
CCl ₂ FCClFCClF ₂	-58
CCl ₂ FCF ₂ CCl ₂ F	-96

KİMYASAL VERİLER

Flor çok reaktif bir elementtir. Güçlü yükseltgendir. UF_6 , SF_6 eldesi için kullanılır. Florlanmış materyaller antibiyotik, pestisid ve polimerler de kullanılır. CaF_2 gibi bazı flor tuzları alüminyum üretiminde AlF_3 ve metalurjide kullanılır.

Yarıçap/ pm : F 133; Atomik 70.9

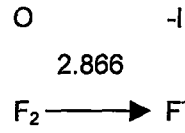
Kovalent 58

Vander Waals 135

Elektronegatiflik: 3.98 (Pauling); 4.10; 10.41 e.v (Mutlak)

Etkin çekirdek yükü: 5.20 (slater); 5.10 (elementi)

Standart indirgenme potansiyelleri E^0/V :



Oksidasyon halleri: F [Ne], $F^-_{(aq)}$, HF, KHF_2 , CaF_2 bir çok tuzları ve diğer elementlerin türevleri $F^0 s^2 p^5 F_2$

Kovalent Bağlar : Bağ	r/pm	E/ $kJmol^{-1}$
F-O	147	190
F-N	137	272
F-F	142	159

FİZİKSEL VERİLER

Erime noktası / K : 53.53

Kaynama noktası/ K : 85.01

Kritiksel sıcaklık/ K : 144.3

Kritiksel basınç/ kPa : 5573

Termodinamik özellikler.

<u>Hal</u>	<u>$\Delta_f H^\circ / \text{kJmol}^{-1}$</u>	<u>$\Delta_f G^\circ / \text{kJmol}^{-1}$</u>	<u>$S^\circ / \text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$</u>	<u>$c_p / \text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$</u>
Gaz (F ₂)	0	0	202.78	31.30
Gaz (atomlar)	78.99	61.91	158.754	22.744

Molar hacim /cm³ : 18.05 [85k]

Termal iletkenlik / $\text{wm}^{-1}\text{K}^{-1}$: 0.0279 [300k]
0.248 [273]

NÜKLEER VERİLER

İzotop sayısı : 7

İzotop kütle düzeni : +7 → 23

Anahtar izotoplar :

<u>Atomik kütle</u>	<u>Doğada (%) bulunuşu</u>	<u>Nükleer Spin</u>	<u>Nükleer mag. Mom.</u>	<u>Kullanım</u>
¹⁹ F 18.998	100	1/2+	+2.628867	NMR

NMR [Referans : CFCl₃] : ¹⁹F

Bağıl seçicilik [¹H : 1.00] : 0.83

Nükleer moment / m² : —

Frekans [¹H : 100 Hz ; 2.3488 T] MHz : 94.077

ELEKTRON KABUĞU VERİLERİ

\bar{e} Konfigürasyon : [He] 2s² 2p⁵

Term sembolü : ²p_{3/2}

\bar{e} Affinitesi (M → M) kJmol^{-1} : 328

İyonlaşma enerjileri / kJmol^{-1} :

1. M → M⁺ 1681
2. M⁺ → M²⁺ 3374
3. M²⁺ → M³⁺ 6050
4. M³⁺ → M⁴⁺ 8408
5. M⁴⁺ → M⁵⁺ 11023
6. M⁵⁺ → M⁶⁺ 15164
7. M⁶⁺ → M⁷⁺ 17867
8. M⁷⁺ → M⁸⁺ 92036

bağlanma enerjileri / eV

K 1s 696.7

Atomik spektrumda temel çizgiler

[dalga boyu / nm]

685.603 (I)

690.248 (I)

703.747 (I)

712.789 (I)

775.470 (I)

KRİSTAL VERİLER

Kristal yapı

K-F₂ mono clinic (a: 550, b: 328, c: 728, α : 102.17°) c²/m

α -F₂ kübik (a: 667), Pm3n

T ($\alpha \rightarrow \beta$) : 45.6 K

X-ışını difraksiyonu : Kütle absorpsiyon katsayıları

(M/P) / cm² g⁻¹ : CuK_a 16.4 M₀K_a 1.80

JEOLJİK VERİLER

<u>Mineral</u>	<u>Formül</u>	<u>Yoğunluk</u>	<u>Sertlik</u>	<u>Kristal görünüşü</u>
Apatit	Ca ₅ (PO ₄) ₃ (F,OH)	3	5	Farklı renklerde
Kriyolit	K-Na ₃ AlF ₆	2.97	2.5	Yağimsı
Florit	CaF ₂	3.180	4	Mavi-Yeşil

Apatit, hidroksiapatit veya floroapatit olarak; floritte florespor olarak ta bilinir.

Cevher: Florit

Dünya üretimi/ton : 2400

Deniz suyu/ ppm :1.3

Atlantik yüzeyi : 1.0 . 10⁻⁴

(flor gazı, F₂), 4.7.10⁶

Pasifik yüzey: 1.0 .10⁻⁴

Florit maden kaynakları : Kanada, USA, Rusya, Meksika, İtalya.

Numune : Reaktif ve tehlikeli olmasından dolayı saf gaz olarak satışı uygun değildir.

Florlu bileşikler monoflorür ve poliflorürler olmak üzere iki sınıfta incelenebilir. Kararsız olan monoflorürler, molekülden HF çıkmasıyla olefinleri, polimerleri oluştururlar. Son derece kararlı olan poliflorürler inert özellik göstermektedirler. CH₃CHF₂ bir poliflorür bileşiğidir ve son derece kararlıdır. CH₂FCH₂F çift monoflorür olarak düzenlenir ve hidrojen florür kaybetmesi olasıdır. CClF₂CCl₂F bileşiği de poliflorürdür. CClF₂ grubu,

CCl₂F grubundan daha inert özellik gösterir. Örneğin; AlCl₃ ile muamele edilerek, CCl₃CCl₃ oluşmadan önce CCl₃CClF₂ oluşur [22].

Florokarbon bileşikleri daha yüksek viskoziteye, daha düşük yüzey gerilimine ve düşük kaynama noktasına sahiptirler [Tablo1.9.]. Aynı zamanda bu bileşikler içerisinde gazların çözünürlüğü fazladır [Tablo 1.10.].

Tablo 1.9. Bazı Hidrokarbon ve Florokarbonların fiziksel özellikleri [2,3].

Bileşik	M _A	[S _o] ^b	E ^c	n ^d	p ^e	3
n-C ₆ H ₁₄	86.18	7.60	68.7	0.298	0.655	17.9
n-C ₆ H ₁₄	338.04	4.94	58	0.66	1.672	12
n-C ₆ H ₁₆	100.20	6.78	98.4	0.397	0.679	19.8
n-C ₆ H ₁₆	388.05	4.43	83	0.9	1.719	12.7
n-C ₆ H ₆	78.11	11.2	80.1	0.6.03	0.874	28.2
n-C ₆ F ₆	186.06	8.65	80.3	0.9	1.607	22.6

b : 25 °C de saf bileşiğin molaritesi

c : Normal kaynama noktası (°C)

d : Viskozite

e : 25 °C deki yoğunluk

δ : Yüzey gerilimi (25 °C deki, dyn cm⁻¹)

Tablo 1.10. Oksijen, azot, karbondioksit, argon ve hidrojenin kan, su, hidro ve florokarbon bileşiklerindeki çözünürlükleri [2,3].

ÇÖZÜCÜ	O ₂	N ₂	CO ₂	Ar	H ₂
Kan	0.0082	0.00066	0.030	0.0014	0.00078
H ₂ O	0.0013	0.119	0.0890	0.0184	0.00508
n-C ₇ H ₁₆	0.0160	0.0100	0.101	0.0258	0.0068
n-C ₇ F ₁₆	0.0268				
n-C ₇ F ₁₈	0.0232				
(CF ₃ CF ₂) ₂ (CF) ₂ (CF ₃) ₂	0.0148				
n-C ₆ H ₆	0.010	0.0055	0.120	0.0108	0.0032
n-C ₆ F ₆	0.0217	0.0160	0.197	0.0214	
n-C ₆ H ₁₁ CH ₃	0.0124	0.0074	0.0731	0.143	
n-C ₆ F ₁₁ CF ₃	0.0233	0.0166		0.0229	
(C ₄ F ₉)N	0.0167	0.0098	0.0546	0.0172	
(C ₄ F ₉)CF(CF ₂) ₃	0.0213	0.0136	0.0785		

Perflorokarbon (PFC) bileşikleri biyolojik sistemlerde organik oksijen taşıyıcısı olarak kullanılmaktadır. PFC bileşikleri hem kararlı hem de kuvvetli karbon-flor bağlarının varlığından dolayı kimyasal anlamda inert özellik gösterirler.

2.4. Florlu Bileşiklerin Kullanım Alanları

Florlu yüzey aktif maddelerin sentezi ilk kez Almanya'da gerçekleştirilmiştir. II.Dünya savaşından sonra kalan artık maddelerin toplanması amacı ile sentezler yapılmıştır. Bu başlangıcın günümüze kadar uzanan periyodunda görüyoruz ki florlu yüzey aktif maddeler hayatımızın her aşamasında yer almaktadır. Florlu bileşikler; petrol endüstrisinde, polimerlerde, plastiklerde, şampuanlarda, deterjanlarda, yapıştırıcılarda, mürekkep endüstrisinde, dişçilikte, pillerde, akülerde, araba sanayiinde, cam endüstrisinde [23], silikat, fosfat ve boratın daha da berraklaşması için kullanılır [24].

Florlu bileşiklerin yapay kan olarak kullanımı üzerinde çalışmalar günümüzde devam etmektedir. Yapay kan fikri daha 14.yy ın başlarında New York Medikal Journal dergisinde defalarca başlık konusu olmuştur. 1878 yılında hayvan kanı-hayvan sütü karışım birçok hasta üzerinde denenmiştir. Ancak o dönemde Rh faktörü bilinmediğinden dolayı başarı sağlanamamıştır.

1901 yılında Lansteiner kan gruplarını açığa çıkardı. Rh faktörü ilerki çalışmalarda netliğe kavuştu. Günümüzde yapay kan eldesi üzerine birçok araştırmacı çalışmaktadır.

Niçin yapay kan eldesi bu kadar önem arz ediyor diye düşünülduğünde, insan kanının bolluğuna rağmen çok sayıda bulaşıcı hastalığın oluşu, buna ilk nedendir. Dolayısıyla bilimsel çalışmalar bu konuda devam edecek ve ilerlemeler tüm dünya tarafından merakla beklenecektir. Kanın içindeki genetik hastalıkların hala netleşmemesi h.i.v (Humaine Immundeficiency Virus) virüsünün ortaya çıkışı bu konunun önemini daha da arttırmaktadır. İnsanlar kendilerine verilen kanın % 0 risk taşımasını ister. Bu da yapay kanla sağlanacaktır. Yapay kan oluşumunu sağlayan florlu bileşiklerin bir önemi de bu moleküllerden elde edilen çözeltilerin uzun süre korunabilir olmasıdır [25]. Günümüzde, elde edilen birçok kimyasal ürün bu konuda ticarileşmiştir. 30 senelik bir çalışma ürünü olan bu bileşiklerin çoğu Japon patentli olup hemen hepsi floro-karbon bileşiği içermektedir. PFC, Flusal-43, FC-43-flusal-DA, FDA gibi bu bileşiklerin tümünün ortak özelliği, iyi miktarda oksijen taşıma özelliğine sahip olmalarıdır. Bunlar deneysel olarak kanıtlanmıştır [26]. Bu konuda yapılan kimyasal sentezlerin iki amacı vardır. Birincisi hemoglobine yapısal benzerlik, ikincisi ise emülsiyon ortamında oksijeni taşıyanabilecek özelliğe sahip olmasıdır.

Birçok biyolojiksel uygulamada florlanmış organik bileşikler kullanılır. Bu alandaki kimyasal araştırmalarla çok sayıda yayınlar yapılmıştır [27-29]. Bu sınıfta olan surfaktantlar akışkan halde solunum gazlarının taşınmasını sağlar. Bununla birlikte bu çözeltiler tarafından taşınan yüksek konsantrasyondaki oksijen toksik türevlerinin (peroksitler, serbest radikaller) oluşumuna yol açabilir [30]. Bu toksik türevlerinin miktarı organizmanın doğal savunma mekanizmasının karşı koyamayacağı düzeydedir [31].

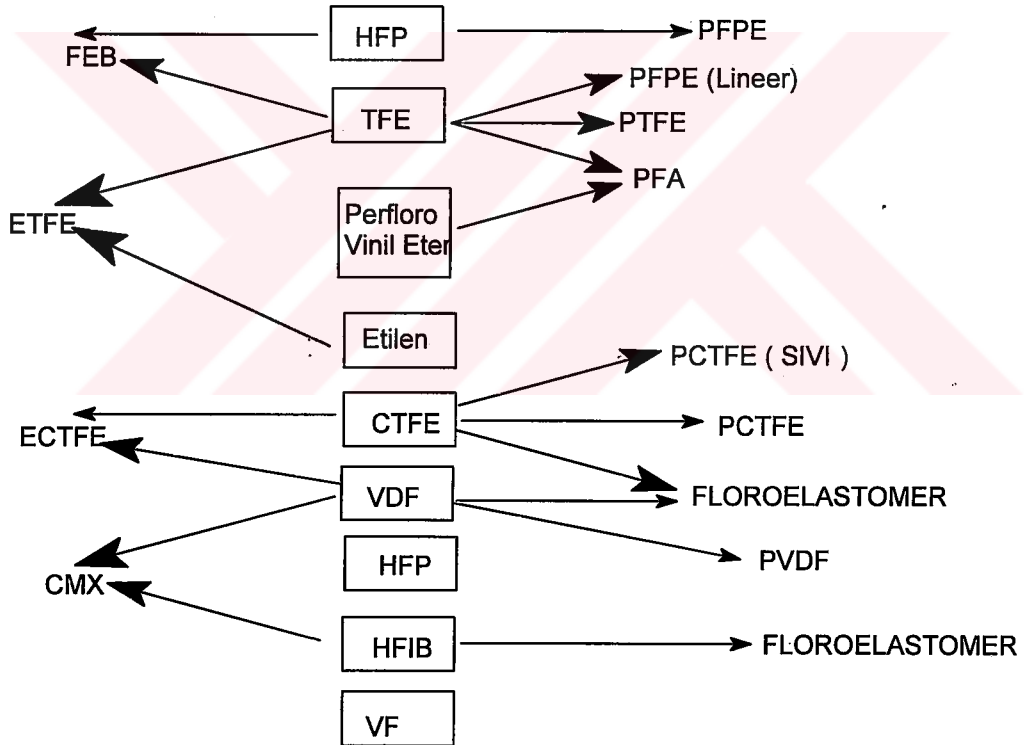
Antioksidatif özellikler ve surfaktan özelliği gösteren perfloranmış hidrohobik zincirlere sahip moleküller sentezlenerek bu zorluk giderilmeye çalışılmıştır. Lipo-oligopeptid yapılar yüzey aktifler [32].

Florlu bileşikler, Escherichia coli bakterisinin gelişimini engeller. İnsan Epidermoid Karsinoma (HE₂), fare tümörlerine ve farelere karşı aktiviteye sahiptir [33-36]. Bununla birlikte biyolojik açıdan önem taşıyan fluoro bileşikler sentezlenmiş, terapötik reaktifler ve de potansiyel enzim inhibitörleri olarak incelenmiştir [37].

Drs.C.A. Spenati ve H.W.Stark Weather bilinen politetrafluoroetilen polimerinin radyasyona, adezyona, kimyasallara, çözücülere ve sıcaklıklara karşı dayanıklılıkları üzerine çalışmışlardır.

Biyolojik bozunmaya karşı dayanıklılık, elektriksel yalıtım, dayanıklılık gibi özellikler elektroniklerde, yağlamada, nükleer enerjide, askeri alanda kullanıma yol açmıştır. Mikrodalga fırınlarında, optik fiberlerde, internette, PC de uydu haberleşmede, telefonlarda kullanılan polimerlerden bir tanesi PTFE (Politetrafluoroetilen)dir.

HAM MADDELER



Dr. John Scheirs tarafından yazılan '*Modern Floro Polimerler*' kitabında Perfloropolimerler ve monomerler için kısaltmalar sonundaki sözlük bölümünde verilmiştir

İstekler arttıkça teknolojiye ilerlemeyi gerektirmektedir. Bu bileşiklerin

- Mikroelektronikler
- Biomedikaller
- Sıvı kristal gösterimi
- Tekstilde,kağıtta
- Optiksel fiberlerde
- Organik, anorganik sistemlerde kullanım alanları vardır.

Tablo 1.11. Bazı florogazlar ve florlu tabakalar [6].

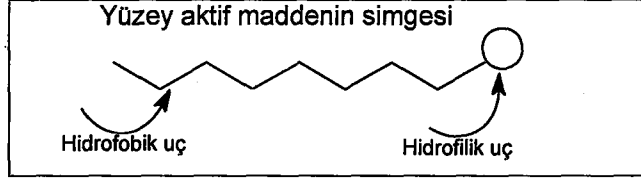
FLOROGAZLAR		
Tungsten hekzaflorür	Poli Tetrafloro Etilen	Florlanmış Hidrokarbonlar
Florokarbon gazlar	Florlanmış Karbon	Florlanmış Tri-alkoksi hidroksilanlar
Ksenon diflorür	Floro Siyanat Esterleri	Perflorosiklobütan
NF ₃	Florlanmış Parasiklopan	Florlanmış Poliimidler
Argon Florür	Poli Florlanmış Naftalin	Florlanmış Silikadioksidler
Kripton Florür	Florlanmış Polieterler	Pentaflorostiren

Kalsiyum Florür (CaF₂) 130nm ve 10mm arasında radyasyon geçirir ve kamera camlarında, mikroskoplarda aynı zamanda günümüzde IR uygulamalarında kullanılır.

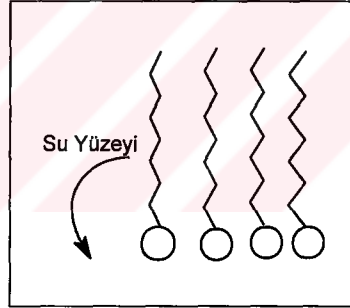
CHClBr-CF₃ son yıllarda anestezi olarak tıp alanında kullanılmaya başlamıştır. CF₂=CF₂ nin polimerleşmesiyle yapılan teflon yüksek molekül ağırlıklı florokarbon bileşiktir. Polihalojenürlerin yaygın ticari uygulama alanı vardır. Soğutucu reaktif olarak kullanılmaları önemlerini arttırmaktadır. Bunun dışında boyalarda kullanılır. Molekülde florun varlığı oksidasyona karşı dayanıklılığı artırır ve renk açılmasını engeller. Monoflorürler petrol arıtımında ve de hidrokarbon sentezinde kullanılmaktadır.

3. FLORLU YÜZEY AKTİF MADDELER

Yüzey aktif maddeler suyun yüzey gerilimini düşürürler. Herhangi bir yüzey aktif maddenin molekülü, bir hidrofobik uç (bir yada daha çok hidrokarbon zinciri) ve bir hidrofilik uç (çoğu kez iyonik ama her zaman değil) taşır. Yüzey aktif maddenin etkin olabilmesi için molekülün hidrokarbon kısmı 12 veya daha fazla karbon taşımalıdır.



Yüzey aktif maddeler, hidrofilik grubun niteliğine göre anyonik katyonik ve nötral diye sınıflandırılabilirler. Suyun yüzey gerilimini, su yüzeyindeki hidrojen bağlarını kırarak düşürürler. Bu kırılma, yüzey aktif madde moleküllerinin hidrofilik başlarının su yüzeyine, hidrofobik kuyruklarının su yüzeyinin uzağına yönelmesiyle sağlanır.

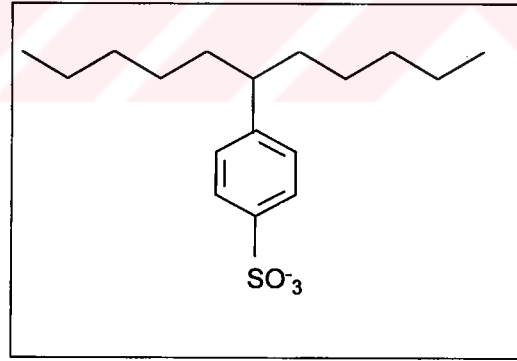


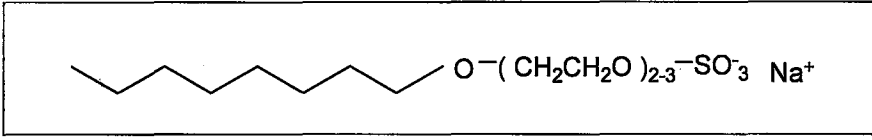
3.1. Anyonik Yüzey Aktif Maddeler (Surfaktant)

Anyonları yüzey aktif özelliğine sahip olan ve sulu çözeltilerde iyonları oluşturan maddelerdir. Bu grup içerisinde hem doğal hem de sentetik yüzey aktif maddeler vardır. Suda çözünürlük, yüksek temizleme etkisi gibi teknik uygulamalar için mükemmel özelliklere sahiptirler.

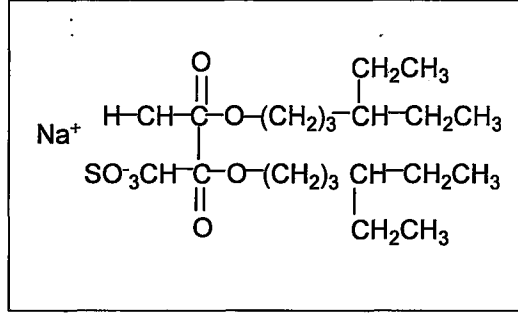
Tablo 1.12. Sürfaktantların sınıflandırılması

Surfaktant Türü	Sembol	Örnek
Anyonik Surfaktant		$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{O}^-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})-\text{SO}_3^- \text{Na}^+$
Katyonik Surfaktant		
Noniyonik Surfaktant		$\text{CH}_3^-(\text{CH}_2)_8\text{-Cyclohexane-O-(CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_n\text{-H}$
Amfoterik Surfaktant		$\text{R}-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_3\text{-COO}^-$ R = Kokoil yağ asiti
Sabun Surfaktant		$\text{CH}_3^-(\text{CH}_2)_{10-16}\text{-COO}^- \text{Na}^+$

**Şekil 1.3. Lineer alkil benzen sülfonatin yapısal formülü**



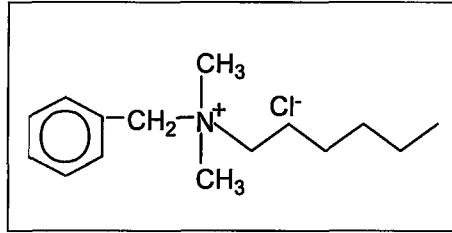
Şekil 1.4. Alkol eter sülfat yağının yapısal formülü



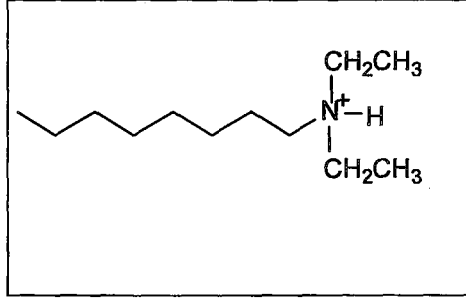
Şekil 1.5. bis- 2- etilheksilsülfosüksinatın yapısal formülü

3.2. Katyonik Surfaktanlar

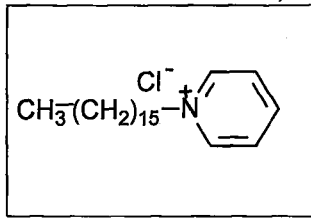
Katyonları, yüzey aktif özelliğine sahip olan ve sulu çözeltide iyonları oluşturan maddelerdir. Katyonik surfaktanların en önemli özelliği, negatif yüklü yüzeylerde birikmesidir. Bu özellik katyonik surfaktanların kullanımı için ana nedendir.



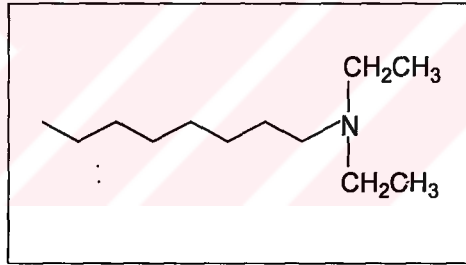
Şekil 1.6. Alkilbenzildimetil amonyum klorürün yapısal formülü



Şekil 1.7. Yağ aminin yapısal formülü : pH < 5 te pseudo-katyonik



Şekil 1.8. Cetyl- pirdinyum klorürün yapısal formülü

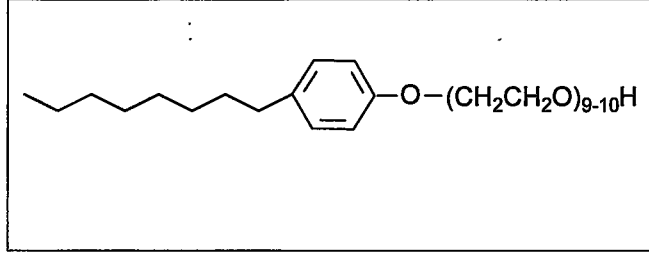


Şekil 1.9. Yağ aminin yapısal formülü : pH 7 de noniyonik

3.3. Noniyonik Surfaktanlar

Sulu çözeltilerde iyonlara ayrışmaksızın yüzey aktif özelliklere sahip olan maddelerdir. Bu grup polietilen glikol gibi maddeleride içerir ki hidrasyondan sonra yüzey aktif özellik gösterirler.

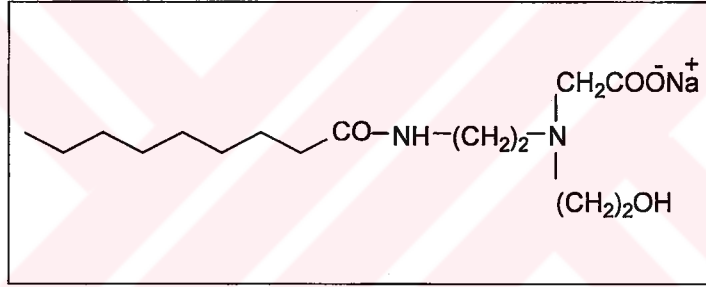
Hidrofilik ve olefilik özellikler, moleküldeki POE birimlerinin değişmesiyle etkindir. Moleküldeki POE birimlerinin sayısı arttıkça, sudaki çözünürlükte artar. Bu, poliglikol zincirinin hidrasyonundan kaynaklanmaktadır.



Şekil 1.10. Triton x 100 un yapısal formülü

3.4. Amfoterik Surfaktanlar

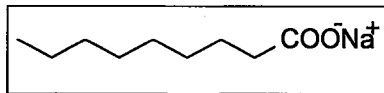
Bu surfaktanlar, pH a bağlı olarak anyonik veya katyonik olarak reaksiyon verebilirler. Tek molekülde katyonik grup kadar anyonik grupta içerir. Amfolitler, tek bir molekülde hem katyonik hem de hidrofilik grupları içeren bileşiklerdir. Bunlar, sulu çözeltide iyonize olabilirler.



Şekil 1.11. N-2-hidroetil-N-karboksimetil yağ asiti amidoetilamin sodyum tuzunun yapısal formülü

3.5. Sabunlar

Sabunlar, yağ asitlerinin tuzlarıdır. Sabunlar, aynı zamanda anyonik surfaktanlardır.



Şekil 1.12. Sabunun yapısal formülü

Flor grubu içeren yapılar yüzey aktif madde olarak sınıflandırılmaktadır. Yalnız florlu grupların oluşturduğu yüzey aktif maddeler florsuz yüzey aktif maddelere göre daha az sayıda karbon içermektedir. Florlu bileşikler tarafından oluşturulan yüzey aktif maddeler 3-10 karbon sayısına sahiptirler. Bu bileşiklerle elde edilen köpük yangın söndürmelerde kullanılır.

Tablo 1.12. En yaygın Yüzey Aktif Maddelerin Sudaki Çözünürlük Değerleri [14].

ÜRÜN	γ (MLN/M)
Saf Su	72
Su+Hidrokarbon Yüzey Aktif Madde	25-35
Su+Florlu Yüzey Aktif Madde	15-20

4. NORMAL KANIN YAPISI VE HEMOGLOBİN

Kan, plazma adı verilen bir sıvı ortamda süspansiyon halinde bulunan şekilli elemanlardan ibarettir. Plazma, normal insanda kan hacminin %55-56'sını ve vücut ağırlığının %4-4.5 ini oluşturur ve pıhtılaşmaz hale dönüştürülen kanın santrifüjü ile elde edilir. Kan bir tüpe alınır. Kendi haline bırakılır ise bir müddet sonra pıhtılaşır daha sonra pıhtı büzülür. Ve kan serumu ayrılır.

Kan serumunda, plazmadan farklı olarak fibrinojen ve bazı pıhtılaşma faktörleri yoktur. Kan serumunun %90 kadarı sudur. İçinde çeşitli organik moleküller (proteinler,şekerler,yağlar), elektrolitler, hormonlar ve enzimler bulunur. Kanın şekilli elemanları ise eritrosit, lökosit ve trombositlerden ibarettir. Çevre kanında bulunan kan hücrelerinin yaşam süreleri sınırlıdır [39].

Kanda taşınan O₂ miktarını belirgin bir biçimde artırır. 1 g hemoglobin 1.34 mL O₂ ile birleşir, normal koşullarda 1dl kanda 12-15g hemoglobin bulunur. Arteriyel kanın 1dL sinde yaklaşık 20mL O₂ taşınır; bunun %98 i hemoglobine bağlanmış olarak %2 si plazmada çözülmüş olarak bulunur [40].

Hemoglobin, her polipeptid alt birimi bir hidrofobik cep içinde tek bir hem grubu taşır. Hem demiri, porfirin halkasına bağlıdır ve aynı zamanda globilin zincirinde bir histidin bakiyesine bağlanmak suretiyle bağlanmıştır; hidrofobik çevresi demiri oksijen varlığında dahi oksitlenmekten korur. Oksijen, her bir hem grubuna demir atomu sayesinde bağlanır. Hemoglobin molekülünün, tetramerik yapısı oksijen bağlanması ile şu şekilde değişikliğe uğrar; globin zincirleri arasındaki karşılıklı etkileşimler dört hem grubundan oksijenin birinin peşisıra ayrılma düzenini değiştirirler, böylece oksijen ayrılma eğrisinin sigmoidal şekli yaratılmış olur. Bu etkileşimler akciğerde oksijen alımını ve dokularda salınımı kolaylaştırır, bu iki bölgedeki oksijen basınçları arasında kalan aralıkta eğrinin en dik kısmı yer alır. Normalde é ve & zincirlerinin yapımı dengelenmiştir, sadece tiplerden biri hafifce fazla üretilmiş olabilir. Fazla yapılan globin zincirleri eritrosit zarında kümeleşme eğilimindedir. Ve böylece eritrosit ömrünün kısalmasına neden olur.

Eritrositlerin arter oksijen basıncından (PO₂ 100mmHg) doku oksijen basıncına(PO₂ 40mmHg) taşınması sırasında hemoglobin oksijen stünasyonu %100 den %75 e iner. Fakat oksijen sağlama kapasitesi çok daha yüksektir. Dokulara oksijen verilmesi bir glikoliz ara ürünü olan 2,0 difosfo gliserik asit (2,3,DGF) molekülünün hemoglobine bağlanmasıyla kamçılanır; asit pH ve CO₂ bağlanmasında dokularda oksijen salınımına yardımcıdır. Globin peptid zincirindeki yapısal değişiklikler veya hem molekülündeki değişikliklerde hemoglobinin oksijene ilgisini etkileyebilir [41].

Anaerobik yaşamdan aerobik yaşama geçiş, zengin bir enerji deposu açığa çıkardığından dolayı evrim içinde büyük bir basamaktı. Örneğin glikozdan oksijenin varlığında, onun yokluğunda 18 katı daha fazla enerji açığa çıkarılır. Omurgalılar, hücrelerine yeterli ve devamlı miktarda oksijen akımı sağlanması için başlıca iki mekanizma geliştirmişlerdir. Birincisi, hücrelere etkin bir şekilde oksijen veren bir kan

dolaşım sistemidir. Dolaşım sisteminin eksikliğinde yaşama sağlamak için daha büyük boyutta oksijen akımı olmayacağından dolayı, aerobik organizmanın büyüklüğü yalnızca 1 mm olacaktır. İkinci mekanizma oksijenin suda düşük çözünürlüğünün verdiği zorlamayı yenmek için oksijen taşıyan moleküllerin devreye girmesidir.

Miyogloblin, omurgalılarda oksijen taşıyan bir proteindir. Kırmızı kas hücresinin oksijen deposudur. Kas içinde bulunan miyogloblin, yedek oksijen malzemesi olarak işe yarar. Kas içinde oksijenin hareketini kolaylaştırır. Ekzersis gibi oksijene ihtiyaç duyulduğu anda oksijen, kas mitokondrisinde ATP sentezinde kullanılmak üzere miyogloblin tarafından serbest bırakılır. Miyogloblin, molekül ağırlığı 17000 olan tek bir polipeptit zincirine sahiptir. 153 aminoasitten meydana gelir.

Miyogloblinin oksijen bağlama kapasitesi 'hem grubu' adı verilen bir nonpolipeptit biriminin varlığına bağlıdır. Ayrıca hem grubu miyoglobline farklandırıcı rengini verir.

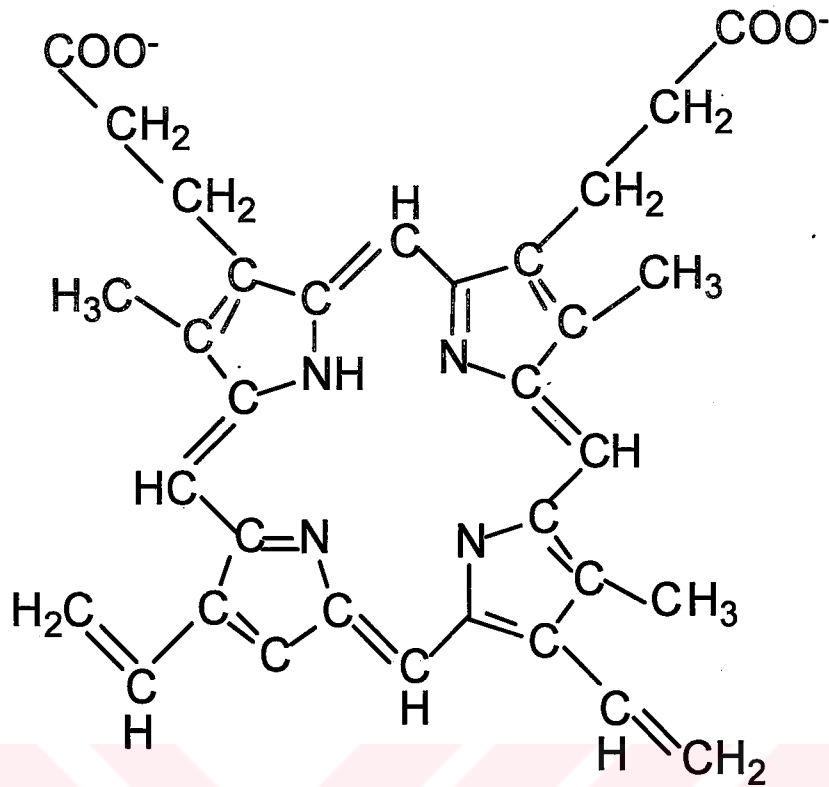
Hem, bir organik kısım ve bir Fe atomundan meydana gelir. Organik kısım, 4 Piro grubunun α metilen köprüleri ile birbirlerine bağlanması ile oluşan düzlemsel bir tetra pirol halkasıdır. Bu halkaya 'protoporfirin' adı verilir. α karbonları, hem gibi spesifik bir tetrapirölün karakteristik substituentlerini taşır. Tetrapiröl halkasına 4 metil, 2 vinil ve 2 propiyonat yan zincirleri bağlanır. Bu substituentler 15 farklı şekilde dizilebilir. Bu izomerlerden sadece, 'protoporfirin IX' olarak adlandırılan bir tanesi, biyolojik sistemlerde mevcuttur. Substituentler, M, V, M, V, M, Pr, Pr, M sırasında düzenlenmişlerdir.

Hem içinde Fe atomu, 6 tane bağ oluşturabilir. Bu bağlardan 4 tanesi, hem düzleminin içinde olup, protoporfirin halkasının merkezinde 4 azota bağlanır. 5. ve 6. Koordinasyon pozisyonları olarak isimlendirilen ilave iki bağ oluşturabilirler.

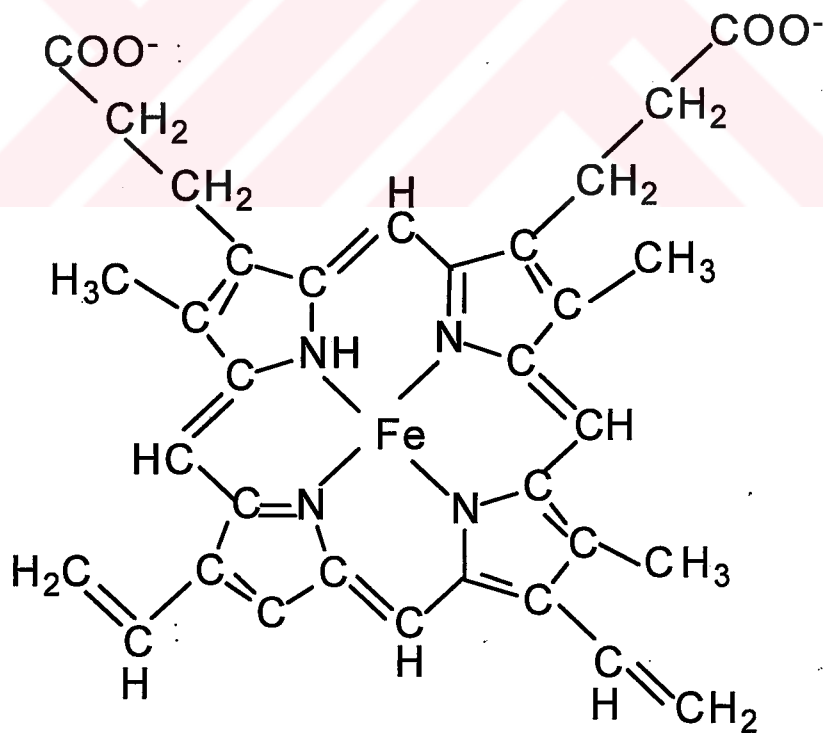
Hem içinde Fe atomunun ferro yada ferri oksidasyon basamaklarının da olmasına göre miyogloblinin uygun gelen şekilleri sırasıyla, ferromiyogloblin ve ferrimiyogloblin olarak isimlendirilir. Yalnızca +2 oksidasyon basamağındaki oksijen Fe^{2+} yi içeren ferromiyogloblin, oksijen bağlayabilir.

Hem grubu, miyogloblin molekülünde bir boşluk içinde bulunur. Hemin polar propiyonat yan zincirleri, molekülün yüzeyindedir. Fizyolojik pH da bu karboksilatlar iyonize durumdadır.

Hemin iki histidin dışında nonpolar kalıntılarla çevrelenen kalan kısmı, molekülün içindedir. Hemin Fe atomu, F8 olarak isimlendirilen bir histidin yan zincirinin N atomuna doğrudan bağlanmıştır [42].



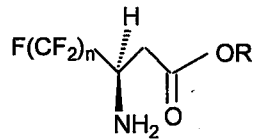
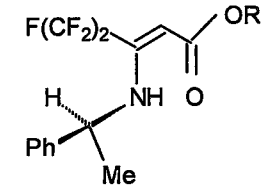
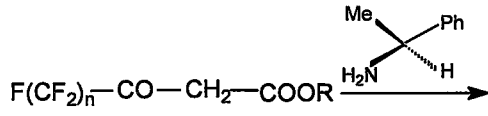
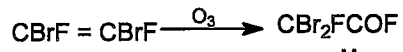
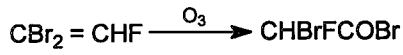
Protoporphirin IX [42-45].



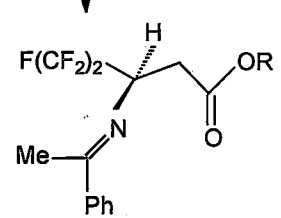
Hem (Fe-Protoporphirin IX) [42-45].

5. FLORO-KARBON BİLEŞİKLERİ

5.1. Bazı Florlu Bileşiklerin Reaksiyonları

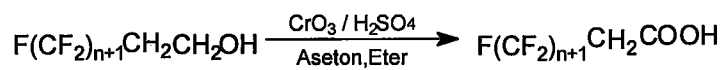
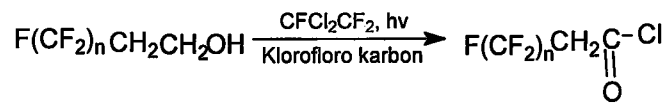
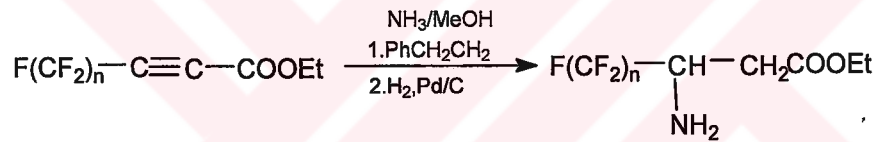


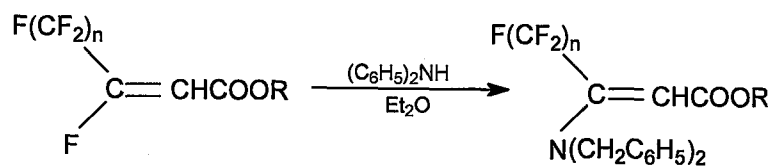
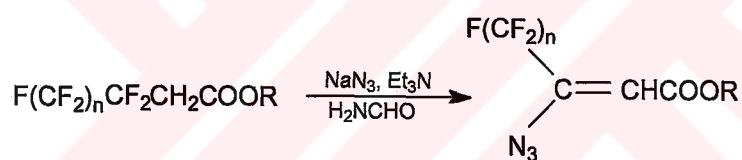
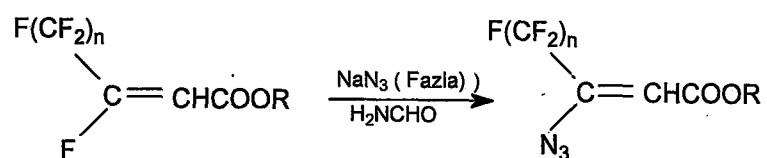
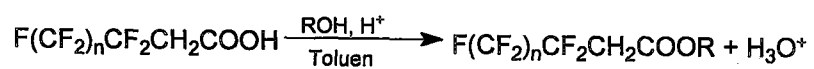
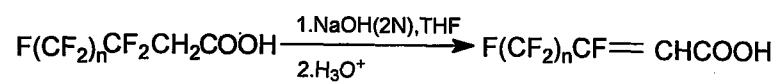
Hidroliz

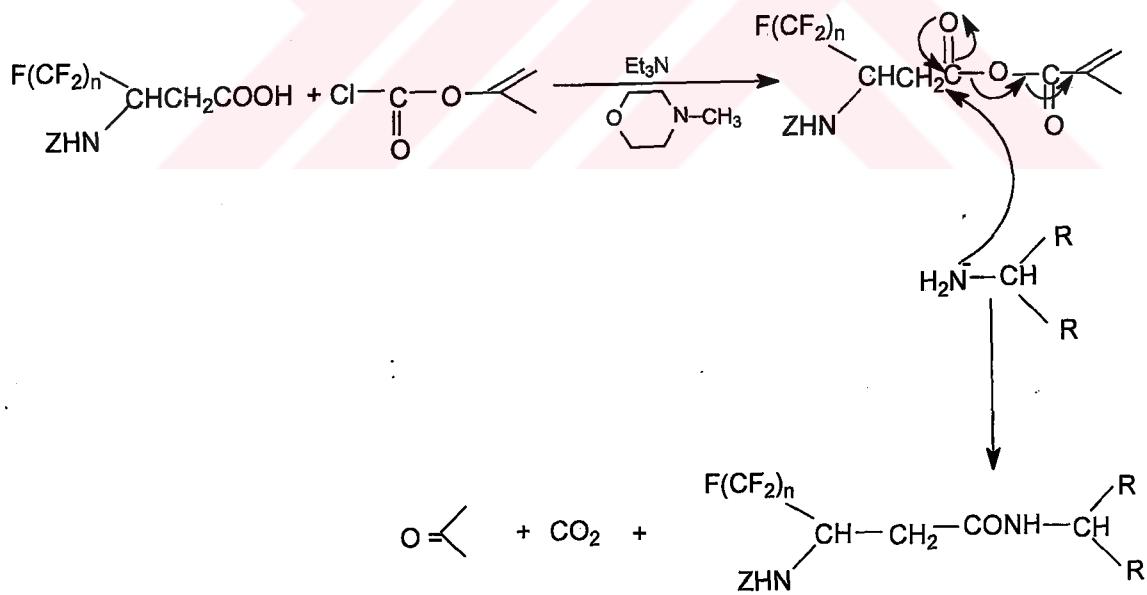
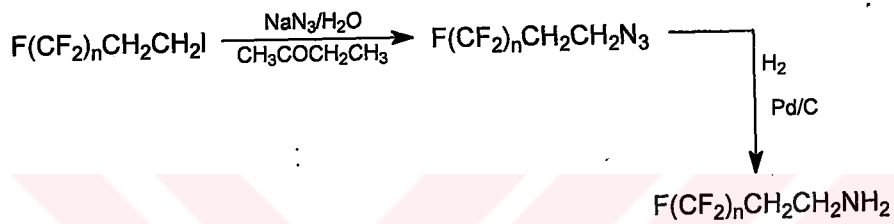
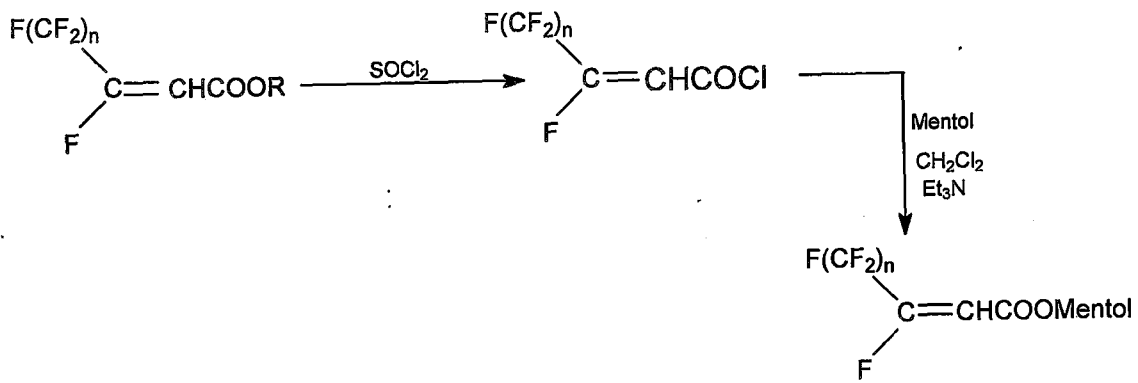


Baz

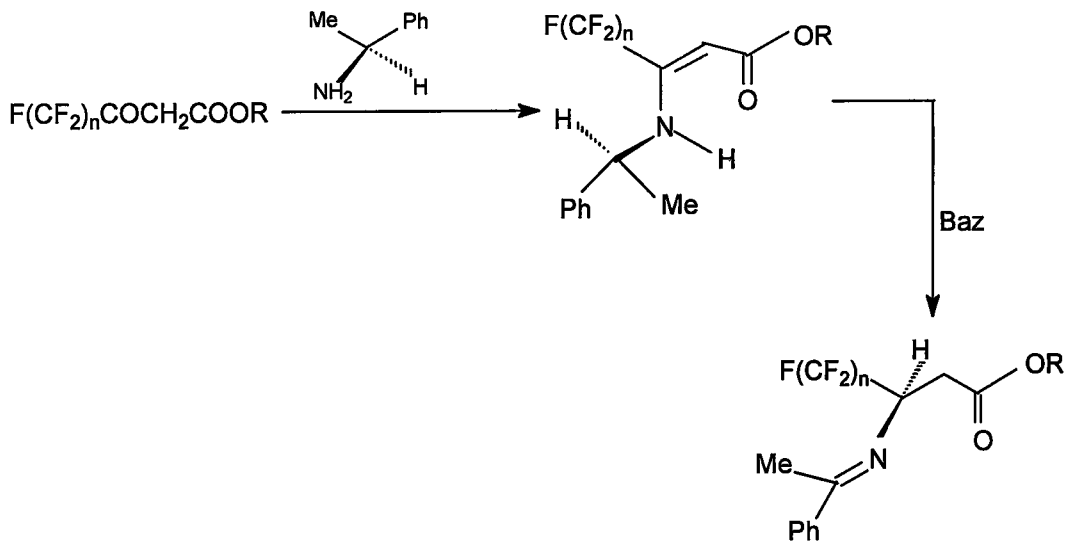
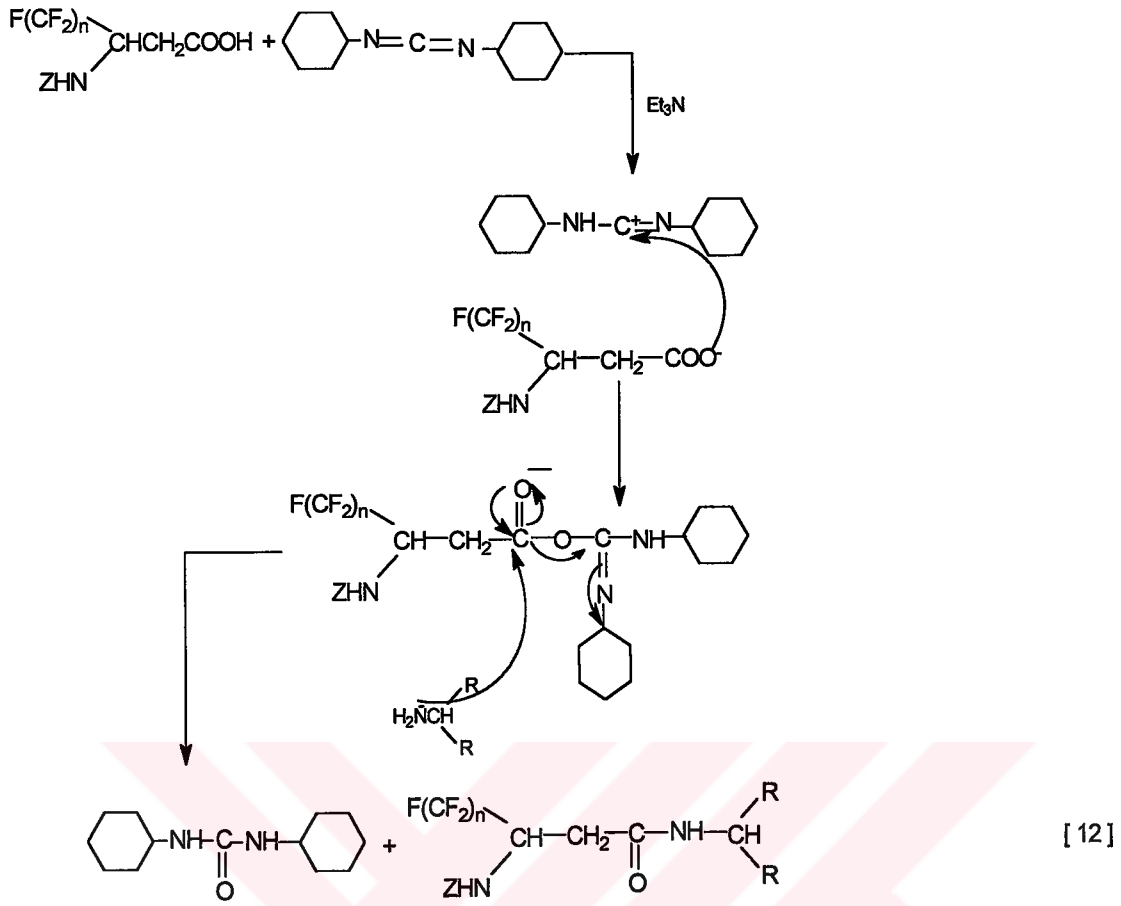
[77]

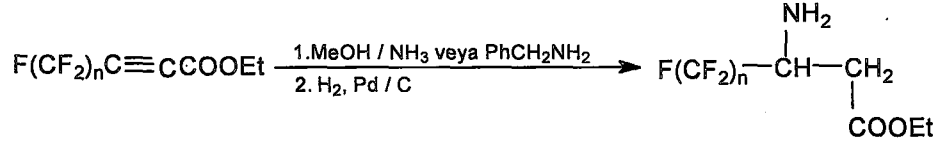






Z : C₆H₅CH₂OC = O





5.2. Floro-Karbon Bileşiklerinin Farmakolojide Kullanımı

Çok yakın tarihlerde yapılan araştırmalar, florlu ve hidrojenli karışık türevlerin emülsiyon ortamda kararlı hale getirilerek uzun süre bu kararlılıklarını koruyabilme özelliklerine sahip olduklarını gösterdi.

Gözün retina tabakası için kullanılan emülsiyonlar yerine florlu ve hidrojenli bileşikler karışımı kullanılmış ve daha iyi sonuçlar elde edilmiştir. Bu bileşik şu anda Fluorinic F(68) ticari ismi ile satılmaktadır. Bu emülsiyon ameliyat öncesi, ameliyat edilecek dokuya enjekte edilir ve kısa bir süre sonra bu bölgenin sertleşmesi söz konusu olmakta dolayısıyla ameliyat kolaylaşmaktadır. Bu bileşiklerin tamamen saydam oluşları, yüksek bir yoğunluğa sahip olmaları, net bir kırılma indisi ile yüzey aktif özellik göstermelerinin bu işlevi yaptığı tahmin edilmektedir. Hidrojenli bileşiklerin tek başına bu özellikleri sağlayamaması, hidro-floro bileşiklerin bu alanlara girmesine neden olmuştur. Daha öncedende perflorodekalin bileşiği bu amaçlar için denenmiş ve bazı önemli sonuçlar kaydedilmiştir.

Sonuç olarak bu hastalıklardan dolayı yatan ve ameliyat olan kişilerin 15 gün gibi kısa bir sürede iyileştikleri gözlenmiştir. Bu özellik, florlu bileşiklerin dokulara yeterli miktarda oksijen taşımaya başlanmıştır. Böylece, merkezde florlu olefin karışımları sentezleyen laboratuvarlar kurulmuştur.

1994 yılında florokarbon bileşiklerinin tıp alanında kullanımında yaşanan bu olay, hafızalarda sürekli olarak canlı kalmış ve bu sahada yeni bir ufuk açmış oldu. Premature doğmuş bir bebek yüksek konsantrasyonlu florokarbon çözeltilisinden ibaret bir kimyasal sıvı soluyor ve normal davranış gösteriyor [46]. Bebeğin akciğer kapasitesine göre, bir aygıt sürekli kontrolü sağlamak ve bebek normal havadaki oksijeni soluyabilecek düzeye geldiğinde işlem bitmektedir. Kısaca; oksijen deposu, hava yerine florokarbon çözeltilisi almaktadır. Hazırlanan bu kimyasal çözeltilinin aynı zamanda karbondioksit tutma özelliği bu işleme ayrıca hassasiyetlik kazandırmıştır. Dolayısıyla daha önce premature bebeklerin küvezlerinde kullanılan birçok maddenin yerini şimdi sadece florokarbon bileşikleri almıştır. Hiçbir toksik özellik göstermemeleri ve işlevlerinin uzun süre devam etmesi tercih sebeplerinden olmuştur. Yapay akciğerin hastalara nakli esnasında uzun süre aynı işlem yapılmaktadır.

Bu çalışmalar esnasında bazı problemlerin yaşanabileceği tıbbi klinik araştırmacıları tarafından dile getirilmiştir. Bazı sorunlar üzerine tartışmalar yapılmıştır. Bu sorunlardan bir tanesi şudur; özellikle bebeklerin akciğerlerine gönderilen florokarbon çözeltileri beyindeki oksijeni dengeleme açısından yeterli olup olmadığı idi. Çünkü prematüre doğan bebeklerin

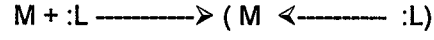
büyük bir kısmında zeka geriliği problemi o ana kadar çözülmemiş bir klinik vaka idi. Bebek beyinleri yeterince oksijen almadıklarından gelişimlerini tamamlayamıyorlardı.

Çözülmüş oksijenin iç toplardamarlarda kolaylıkla alındığı yapılan araştırmalarla kanıtlanmış bulunmaktadır. Dolayısıyla bebeklerin beyin kısmında herhangi bir olumsuz sonucun olma ihtimalide kalkmış oldu. Nihayet günümüzde bu amaçla kullanılan en yaygın sentetik madde, florokarbon bileşğidir [47].



6. KOMPLEKS YAPILAR

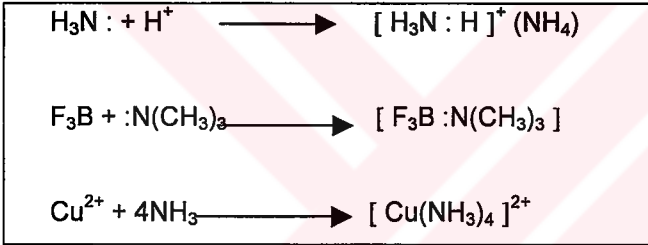
Metal kompleksleri, metal atomlarının veya iyonlarının "ligand" denilen elektron çifti verici moleküllerle yaptığı bileşiklerdir. Metal kompleksleri 1938'de Lewis tarafından incelenmiş ve bir asit-baz nötralleşmesinin ürünü olduğu anlaşılmıştır.



Burada metal atomu veya iyonu elektron çifti aldığı için (akseptör) bir Lewis asidi, L ligand elektron-çifti verdiği için (dönör) bir Lewis bazı ve oluşan ML kompleksinde bir Lewis tuzu durumundadır.

Lewis'e göre asit-baz nötralleşmeleriyle ortaya çıkan tuzlarda yani komplekslerde elektron-çiftleri bazdan aside doğru geçerek ortaklaşır ve bu bağlara koordinatif kovalent yada datif bağ denilir.

Örneğin:



Bu örneklerde oluşan tuzlar kompleks bileşiklerdir. Kompleksler daha geniş anlamda bir metal atomunun (iyonunun) buna koordinatif kovalent bağlarla bağlı belli sayıda molekül veya iyonlar (ligandlar) tarafından, belli bir geometrik düzene uygun biçimde sarılmasıyla oluşurlar. Merkezi metal atomu çevresindeki ligand moleküllerinin sayısı, metalin koordinasyon sayısıdır. 2'den 12'ye kadar koordinasyon sayıları görülürse de en sık rastlanan sayı 6'dır. Çeşitli metal iyonları için en bilinen koordinasyon sayıları aşağıdaki Tablo 1.14' de verilmiştir.

Tablo 1.14. Bazı metal iyonlarının koordinasyon sayıları

Cu^{2+}	2	4	Co^{2+}	4	-6	Al^{3+}	4	-6
Ag^+	2		Ni^{2+}	4	-6	Sc^{3+}	6	
Au^+	2	-4	Cu^{2+}	4	-6	Cr^{3+}	6	
Ca^{2+}	6		Zn^{2+}	4		Fe^{3+}	6	
Fe^{2+}	6		Au^{3+}	4		Co^{3+}	6	

Bir kompleks iyonun yükü kompleksi oluşturan iyonların yüklerinin cebirsel toplamına eşittir. Yüksüz ligandlarla oluşan komplekslerde ise merkezi metal iyonunun yükü sabittir ve değişmez. Birden fazla türden ligandla oluşan komplekslerde ise yük, kompleks yapısında yer alan bütün türlerin yüklerinin toplamına eşittir.

Komplekslerin yapısını aydınlatmak için Değerlik Bağı (Valens Bağı, VB) kuramı ve Kristal Alan (Ligand Alan, CFT-LFT) kuramından yararlanır.

6.1. Komplekslerin Stabilité ve Reaktiviteleri

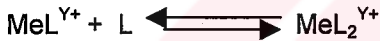
Bugün henüz kompleksin yapısı ile stabilite ve reaktivitesi arasındaki ilişki sadece kalitatif boyutlarda kurulabilmiştir. Bu kompleksin stabilitesi, oluşumundaki denge sabiti ile belirlenir.



Bu tür bir reaksiyon kademeli yürür ve her kademe için bir k_1, k_2, \dots sabitleri vardır. Esas stabilite sabiti her sabitin çarpımına eşittir.



$$k_1 = \frac{[\text{MeL}^{Y+}]}{[\text{Me}^{Y+}][L]}$$



$$k_2 = \frac{[\text{MeL}_2^{Y+}]}{[\text{MeL}^{Y+}][L]}$$

⋮

⋮

⋮

⋮



$$k_n = \frac{[\text{MeL}_n^{Y+}]}{[\text{MeL}_{n-1}^{Y+}][L]}$$

$$K = \frac{[MeL_n^{Y+}]}{[Me^{Y+}] \cdot [L]^n} = k_1, k_2, \dots, k_n$$

Kompleks oluşumu kademeli olduğundan çözeltideki ana ürünlerde tam koordine olmamış MeL^{Y+} , MeL_2^{Y+} ,, MeL_{n-1}^{Y+} gibi iyonlarda bulunur. Bu ürünlerin konsantrasyonu metal iyonuna ve ligandın konsantrasyonuna ve her reaksiyonun denge sabitine göre değişir. Genelde sabitlerin değeri gittikçe küçülür. Metal iyonu içeren bir çözeltiye ligand eklenirse önce MeL^{Y+} kompleksi oluşur. Artan ligand konsantrasyonu ile MeL_2^{Y+} , MeL_3^{Y+} ve diğer kompleks konsantrasyonu artar. Bir önceki kompleks konsantrasyonu ise azalır. Eğer yeterli ligand konsantrasyonu sağlanırsa tamamen koordine olmuş MeL_n^{Y+} bulunur.

Denge sabitlerinin sürekli azalmasının nedenleri ise, artan bağlı ligand sayısı ile sterik tepkinin azalması, yüklü ligandlarda ki Coulomb itmesi ve statik faktörlerdir.

Statik faktör, merkez atomuna bağlı ligand sayısı arttıkça ligandların merkez atomu ile uygun bölgeden çarpışma olasılığının azalmasıdır.

Stabilizasyon sabiti, kompleksin serbest enerjisi ile metal iyonu ve ligandların serbest enerjisi arasındaki farkın bir ölçüsüdür. Bu fark ne kadar çok ise kompleks de o derece sağlam olur.

Kompleks denge reaksiyonları genellikle sulu ortamda incelenir. Bu durumda aqua kompleksinde su yerine başka ligandların geçmesi söz konusudur. Genel olarak metal iyonları pozitif yüklü olduklarından, negatif yüklü ligandları, pozitif yüklü ve nötral ligandlara tercih ettikleri kabul edilir. Bu arada başka faktörlerde söz konusudur.

6.2. Kompleksin Stabilitesini Etkileyen Faktörler

1. Merkez atomunun artan yük yoğunluğu ile stabilite artmalıdır. Bu durum flora ve hidrokso komplekslerinde görülür.
2. Kompleksin stabilitesini merkez iyonun kristal alan stabilizasyon enerjisi (CFSE) etkiler.

d- elektronları oktahedral modelde, enerjisi düşük triplet t_{2g} ile enerjisi yüksek dublet e_g 'ye ayrılır. t_{2g} 'nin elektron alması merkez atomunu 4 Dq kadar stabilize ederken, e_g 'nin 1 elektron alması 6 Dq kadar kararsızlaştırır. Absorbsiyon spektrumu ile her bir metal iyonunun CFSE değeri saptanabilir.

3. Merkez atomunun yükü ve büyüklüğü stabiliteyi etkilediği gibi oksidasyon basamağını da etkiler.
4. Küçük çaplı, negatif ligandlar stabil kompleks yaparlar (F^- gibi). Nötral ligandlarla büyüklüğün yanında dipol momentin polarize yeteneği de etkendir.

5. Bir ligand, kompleks oluşumuna en az bir elektron çifti ile katıldığından bazik karakteri fazla ligandların metalle yaptığı kompleks o derece stabildir. Kuvvetli bazik ligandlar, kristal alan yarılmasını arttırdıkları için kararlı kompleks verirler.
6. I A, II A metalleri, I. Geçiş metalleri, Aktinid ve Lantanidler orta, hatta kuvvetli Lewis asididirler ve kuvvetli bazları tercih ederler. Cu, Zn, Sn ve Pb gibi metaller daha zayıf Lewis asidi oldukları için daha zayıf bazlarla (S^{2-} , CN^- ... gibi), stabil kompleks yaparlar. Bu kompleks de bağ daha çok kovalent karakter gösterir.

6.3. Komplekslerin Stabilité Sabitlerinin Tayini

Stabilité sabitini saptamak için kullanılan yöntemlerin esası, miktarı belli bir seri kompleks oluşturacak çeşitli oranlarda bileşenleri içeren çözeltilerin hazırlanmasına dayanır. Bileşenlerden biri ya da ürünler, doğrudan ya da dolaylı yoldan bir analitik yöntemle izlenir. Genelde metal iyonu konsantrasyonu sabit tutulup ligand konsantrasyonu geniş aralıklar içinde değiştirilir. Stabilité sabitlerini analitik konsantrasyondan bağımsız olarak hesaplamak için, tüm çözeltilerde ki iyonik kuvvet eşit olmalıdır. Bu nedenle çoğunlukla kompleks yapıcı maddelerin konsantrasyonları 10^{-2} M'a eşit ya da daha düşük olmalı ve inert elektrolitin 0.1 M'a eşit ya da büyük olan konsantrasyonu sabit iyonik kuvveti sağlamalıdır.

En uygun analitik yöntemler, çözeltideki dengeyi bozmayan ve düşük konsantrasyonların seçici olarak titizlikle saptandığı yöntemlerdir.

Bu yöntemlerden kısaca bahsedilirse,

6.3.1. Optik ve Spektroskopik Yöntem

Görünür ve ultraviyole alandaki absorpsiyonlar, çözeltideki dengelerin incelenmesinde kullanılabilir.



Reaksiyonundaki gibi, L ve Me^{Y+} içeren bir reaksiyon çözeltisinin absorpsiyonu

$$A = b \{ [Me^{Y+}]_0 \sum_n \sum_n K [L]^n + \sum_L [L] \}$$

şeklinde yazılır.

Burada

- A : Absorbans (ektinksiyon),
 [Me^{Y+}] : Serbest metal konsantrasyonu,
 [L] : Serbest ligand konsantrasyonu,
 Σ_n : MeL^{Y+} nin ektinksiyon katsayısı,
 Σ_L : L' nin molar absorptivitesi,
 K : MeL^{Y+} 'nin toplam stabilite sabiti,
 B : Küvet kalınlığı (cm).

6.3.2. Mol Oranı Yöntemi

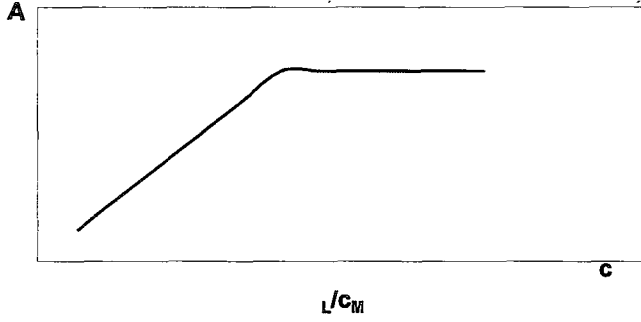
Bu yöntemde ligand konsantrasyonunun değiştirildiği ve metal iyonu derişiminin sabit tutulduğu bir seri çözelti hazırlanır. Bu çözeltilerin her biri ile ışığı sadece kompleksin absorblayacağı dalga boyundaki absorbansı ölçülür. Bu değerler c_L/c_M oranına karşılık grafiğe geçirilir ve şekil-1 de görülen grafik elde edilir.

Eğer seçici ışık absorbansına sahip sadece bir kararlı kompleks oluştuysa, absorbans mol kesrine, yaklaşık lineer bir artış gösterir ve sabit kalır. Eğer farklı konsantrasyonlarda alınan ligand ise, iki teğetin kesişme noktasının apsisi, kompleksteki ligand sayısını verir. Düz çizgilerin ve eğri üzerindeki noktaların koordinatlarından stabilite sabiti hesaplanabilir.

En basit durumda, MeL^{Y+} şeklinde sadece bir kompleks oluşursa, kompleksin aynı apsiadaki ekstrapolasyonla bulunan için A_x ve gerçek absorbans için A alınırsa,

$$K = \frac{(A/A_x) c_x}{[c_M - (A/A_x) c_x] \cdot [c_L - (A/A_x) c_x]}$$

eşitliği yazılabilir.



Şekil 1.13. Mol Oranı Yönteminde Elde Edilen Grafik

6.3.3. Oksidasyon Potansiyelleri

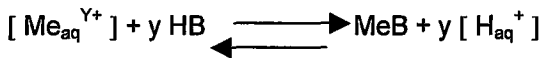
Kompleks veya metal şelat çözeltisi ile dengede bulunan bir metal elektrodun oluşturduğu pilin elektromotor kuvveti ölçülerek stabilite sabitleri bulunur. Potansiyelden serbest haldeki metal iyonları konsantrasyonu saptanarak, kabul edilen bileşimdeki komplekslerin dissosiasyon sabitleri hesaplanır. Fakat aynı anda çözeltideki iyonların aktivite katsayıları, sıcaklık ve çözeltinin pH'ı sabit tutulmalı şelat teşkil edenin hidrolizi dikkate alınmalıdır. Aksi takdirde sabit değerlere ulaşılamaz.

Standart elektrot potansiyeli E^0 olan bir reaksiyonda, E^0 ile denge veya stabilite sabiti arasında,

$$E^0 = \frac{RT}{nF} \ln K \quad \text{bağıntısı kullanarak stabilite sabiti hesaplanır.}$$

6.3.4. Dağılım Yöntemi

Sulu çözeltide oluşan kompleksler serisinden biri, su ile karışmayan bir çözücü içine kısmen alınabilirse, bu iki karışmayan çözücü arasındaki dağılım, stabilite sabitinin tayininde kullanılabilir. Bu yöntemle tuz, eklenen madde ya da oluşan komplekslerin dağılımını ölçmek mümkündür. Dağılım, sabit bir pH değerinde ve verilen metal ile bir iç tuz oluşturan HB reaktifinin yeterli miktarda aşırısı kullanılarak incelenir.



işleminin denge sabiti,

$$K = \frac{[MeB_4][H^+]_{aq}^n}{[Me^{Y+}]_{aq}[HB]^Y} \text{ yazılır.}$$

6.3.5. Magnetik Susseptibilite

Spesifik molar susseptibilitesi X_s olan, çeşitli S_1 maddelerini içeren bir çözeltinin ölçülen spesifik magnetik susseptibilitesi genel olarak,

$$X = \sum_i X_s [S] \text{ formülü verilir.}$$

Buna göre, sabit bir çözelti konsantrasyonunda M ve B nin seyreltik bir çözeltisi için,

$$\Delta X = X - X^0 = X_B b + \sum_0^n X_n [MB_n]$$

yazılır. Burada,

X^0 : Saf çözücünün spesifik susseptibilitesi,

X : Çözeltinin spesifik susseptibilitesi,

X_B : B'nin spesifik molar susseptibilitesi,

X_n : $[MB_n]$ 'nin spesifik molar susseptibilitesi,

b : Serbest halde B konsantrasyonu.

X_B ve X_n değerleri, ortamın bileşimindeki küçük değişmelere bağlı olmadığından, prensip olarak $X(b)$ ya da $X(M, B)$ fonksiyonlarından stabilite sabiti bulunabilir. Ancak kompleks oluşumu, ölçülebilir bir magnetik susseptibilite değişimi ile birlikte yürümelidir.

Bu yöntem, kompleks formasyonu sonucunda yüksek spin elektronları sayısında ve dolayısıyla X_n değerinde değişim olan paramagnetik maddelere uygulanır. Ayrıca polinükleer komplekslerin incelenmesinde de kullanılabilir.

6.3.6. Potansiyometrik Yöntem

Bu yöntem, hidrojen ve metal iyonları aktivitelerinin potansiyometrik ölçümüne dayanır. Kompleks ve şelat oluşturucular aynı zamanda asit veya baz olduklarından bir çözeltinin pH değeri kompleks formasyonu ile değişir. Bu yolla yapılan tayinlerde incelenen sistemin

özelliğine uygun yöntem kullanılır. Hem ligandın hem de metal iyonlarının aşırısı kullanılarak yapılan titrasyon ve tayinler vardır. Metal iyonlarının aşırısının kullanımı stabilite sabitlerinin hesaplanmasını kolaylaştırır. Bu sabitlerin tayini, asidin dissosiasyon sabitleri kullanılarak yapılır.

6.3.6.1. Ahriand'ın Potansiyometrik Yöntemi

Bu yöntemde, metal iyonunun hidrolizlenmediği pH larda ligand asidinin yüksek tamponlama gücüne sahip bir çözeltisi hazırlanır. Bu çözeltinin uygun kısımları metal tuzu çözeltileri ile titre edilerek oluşan pH değişimleri bir pH elektrodu yardımıyla ölçülür.

6.3.6.2. Bjerrum'un Potansiyometrik Yöntemi

Bjerrum'un uyguladığı yöntemde, aşırı amonyum nitrat içeren çözeltilerden kompleksleşme için gereken NH_3 kuvvetli bir baz ilavesi ile oluşturulur. Herhangi bir çözelti için,

$$[\text{NH}_3] = K_{\text{NH}_4^+} \left(\frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{H}^+]} \right)$$

ifadesi geçerli olup $k_{\text{NH}_4^+}$ amonyum iyonunun asidik dissosiasyon sabitidir. Deney koşullarında toplam amonyum konsantrasyonu sabitleştirilir ve toplam amonyak konsantrasyonu pH dan bulunabilir.

$$k_n = \frac{[\text{MeL}_n]}{[\text{MeL}_{n-1}] \cdot [\text{L}]}$$

$$K = k_1 \cdot k_2 \cdot k_3 \dots k_n$$

k_n : Basamak stabilite sabiti

K : Toplam stabilite sabiti.

6.3.6.3. Calvin ve Wilson'un Potansiyometrik Yöntemi

Yöntem esasen Bjerrum yönteminin bir uyarlamasıdır. Bakır (2+) iyonu, şelat yapıcı ligand asidi ve bazın bilinen miktarlarını içeren çözeltilerin hidrojen iyonu konsantrasyonları bir pH-metre ile ölçülür.

Şelat yapıcı ligandın asidik dissosiasyon sabiti bilindiğinde titrasyon eğrilerinden ilgili kompleks stabilite sabitleri bulunur.

6.3.7. Polarografik Yöntem

Polarografik yöntemler metal komplekslerin incelenmesinde kullanılır. Bu yöntem, kompleks yapıcı ajan varlığında metal iyonunun yarı dalga potansiyelindeki kaymaya dayanır ve sadece reversibl sistemlere uygulanır.

Kompleksleşmiş bir metal iyonu, aşağıdaki iki modelin birine uygun şekilde indirgenir ya da yükseltgenir.

1. Kompleks iyon, katottan bir ya da daha fazla elektron alabilir ve civa ile amalgam oluşturan metalik şekle dönüşür. Sonuçta ligand molekülleri serbest kalır.
2. Kompleks iyon, indikatör elektroda bir ya da daha fazla vererek ya da alarak başka bir oksidasyon basamağına geçer. İyon çözeltide kalır.

$$S = f_{Me} [Me] \cdot f_L [L]^c$$

f_{Me} ve f_L : Aktivite katsayıları

6.3.8. Diğer Yöntemler

Stabilite sabitlerinin tayininde kullanılan diğer yöntemler şunlardır:

Donma Noktası Azalması (Kriyoskopi)

Stabilite sabitini tayininde az kullanılan bir yöntemdir. Saf çözücü ve çözeltinin donma noktaları farkından stabilite sabiti bulunur. Hızlı hidroliz olan kompleksler ya da zayıf asitlerin konjuge bazı olan ligandlar durumunda yöntem uygun değildir.

Kaynama Noktası Artması (Ebülyaskopi)

Saf çözücü ve uçucu olmayan katı madde içeren seyreltik bir çözeltinin kaynama noktası farkından stabilite sabiti bulunabilir.

Buhar Basıncı Ölçülmesi

Bir çözücü veya katı bir maddenin kısmi basıncı, aktiviteleri ile orantılı olduğundan, ideal kanunlarından ileri gelen sapmalar düzeltilmek koşuluyla, bir çözeltinin toplam basıncı, çözeltiyi oluşturan bileşenlerin aktivitelerinin bir ölçüsüdür. Bu nedenle, bir çözeltinin buhar basıncı veya maddelerden birinin kısmi basıncı ölçülerek sıvı fazdaki dengeler hakkında bilgi edinilebilir.

7. UV SPEKTRFOTOMETRESİ HAKKINDA GENEL BİLGİ

Monokromatik ve I_0 şiddetindeki bir ışın demeti, b cm. kalınlığında, homojen ve saydam bir madde tabakasına gönderilsin. Bu ışın demetinin bir kısmı yansımaya uğrar, bir kısmı tabakadan geçer, bir kısmı da absorblanır.

$$I_0 = I_a + I_t + I_r$$

I_0 : Gelen ışın şiddeti,

I_a : Absorblanan ışının şiddeti,

I_t : Geçen ışının şiddeti,

I_r : Yansıyan ışının şiddeti.

Pratikte örnek çözeltisi aynı çözücü ile hazırlanmış deneme çözeltisine karşı ölçüldüğünde I_r ihmal edilir.

$$I_0 = I_a + I_t$$

Örnek kabını terkeden ve kaba giren ışık şiddetleri arasındaki orana geçirgenlik (transmünans) adı verilir ve T ile gösterilir.

$$T = \frac{I_t}{I_0}$$

Maddenin o dalga boyundaki ışımayı absorblaması Lambert-Beer yasası denilen eşitlikle ifade edilir. Buna göre; monokromatik bir ışın demeti b cm. kalınlığındaki örnek çözeltisine, dik açı ile yollandığında ışın şiddetindeki azalma,

1. Geçen ışının I_0 şiddeti,
2. Absorplayan maddenin c konsantrasyonu,
3. Çözelti tabakasının b kalınlığı ile orantılıdır.

$$I = I_0 \cdot e^{-k \cdot b \cdot c} \quad \left(a = \frac{k}{2.303} \right)$$

$$I / I_0 = 10^{-a \cdot b \cdot c} = T$$

$$\log (I / I_0) = -a.b.c$$

$$\log (I_0 / I) = a.b.c = A$$

Aile T arasındaki ilişki $A = -\log T$ şeklindedir. Burada,

a : Absorptivite (absorpsiyon katsayısı, sönüm). Moleküler yapıya ve ışının dalga boyuna bağlı bir sabittir. (L/g.cm)

b : Örnek kabın kalınlığı (cm).

c : Madde konsantrasyonu (g/L).

A : Absorbans (Optik yoğunluk).

Absorptivitenin absorplayan maddenin molekül ağırlığı ile çarpımı molar absorptiviteyi verir ve Σ ile gösterilir.

$$\Sigma = M . a (L / \text{mol.cm})$$

Bu durumda Lambert-Beer eşitliği,

$$A = \Sigma . b . c \text{ halini alır. c'nin birimi de (mol / L) olur.}$$

Bir spektrofotometrik yöntemin hassasiyeti Σ' nun büyüklüğüne bağlıdır. Genellikle $\Sigma \geq 10^4$ durumda şiddetli bir absorpsiyon var demektir. Miktar tayinlerinde Σ değerleri dikkate alınmalıdır. Bu ise yüksek geçiş olasılığına bağlıdır.

$$\Sigma = 0.87 . 10^{20} . P . A$$

A : Hedef alanı

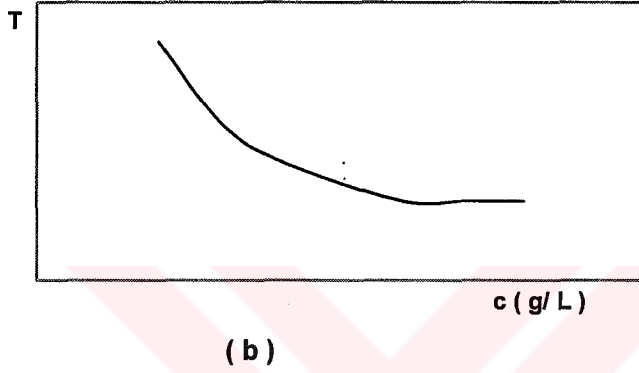
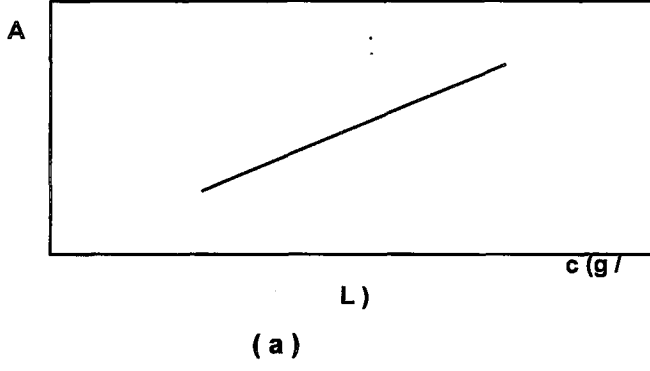
P : Geçiş olasılığı

$$\Sigma = 10^4 - 10^5 \text{ ise } P = 0.1 - 1$$

$$\Sigma = 10^3 - 10^4 \text{ ise } P = 0.01 - 0.1$$

$$\Sigma < 10^3 \text{ ise } P \leq 0.01 \text{ Yasaklanmış geçiş.}$$

A ile c arasındaki doğrusal orantıdan analitik uygulamalarda yararlanır. (Şekil 2.)



(a) $A = f(c)$, (b) $T = f(c)$ Değişimleri

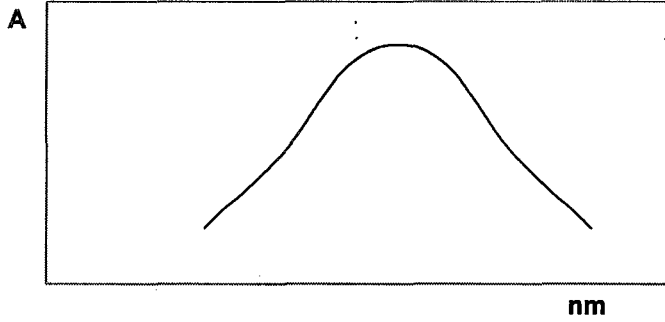
Lambert-Beer yasası, aralarında etkileşme olmamak koşuluyla birden fazla madde içeren çözeltilere de uygulanabilir. Çözeltinin toplam absorbansı, tek tek maddelerin absorbanslarının toplamına eşittir.

$$A = A_1 + A_2 + \dots = \Sigma_1 \cdot b \cdot c_1 + \Sigma_2 \cdot b \cdot c_2 + \dots$$

Lambert-Beer yasasının geçerli olabilmesi için, uygulanan ışığın monokromatik yani tek dalga boylu olması, absorpsiyon olayının örneğin her yerinde eşit miktarda olması (homojen) ayrıca birden fazla bileşenin ışığı absorplaması halinde her bir bileşenin diğerlerinin absorpsiyonunu etkilememesi gerekir. Bu koşullarda A ile c arasındaki ilişki doğrusaldır. Genellikle c değerinin 0.01 M dan küçük olduğu durumlarda bu doğrusallık sağlanır. Daha derişik çözeltilerde moleküller arası etkileşmeler önem kazanır ve bu etkileşmeler doğrusallığı bozar.

Bir maddenin absorbansının dalga boyuna karşı değişimini gösteren eğrilere absorpsiyon spektrumu denir [Şekil 1.5]. Bunun için istenen maddenin uygun çözücünde

çözeltisi hazırlanır. Farklı dalga boyundaki absorbands değerleri aynı koşullardaki deneme çözeltisine karşı ölçülür. Ölçülen absorbands değerleri ordinata, dalga boyları apsise yerleştirilip absorbands spektrumu çizilir



Şekil 1.14. Absorbsiyon Spektrumu.

Polarografi

Polarografi çalışma elektrodu olarak civa-damla elektrodu (DME) nun kullanıldığı bir elektrokimyasal yöntemdir. Başka bir deyişle polarografi, polarlanabilen elektrodlarla çizilen akım-gerilim eğrilerini inceleme yöntemidir.

Polarografik yöntemler, 1922 de Çekoslavakya' nın Prag kentinde J. Heyrousky tarafından geliştirilmiştir. DME, iç çapı 0.05- 0.10 mm. Olan bir cam kapiler içerir. Bu kapiler bir civa rezervuarına bağlıdır. Eski cihazlarda civa rezervuarının yüksekliği değiştirilerek civa damlanın büyüklüğü değiştirilebilirdi. Modern cihazlarda ise damlanın büyüklüğü ve düşme hızı elektronik sistemlerle sağlanır.

Civa-damla elektrod genellikle katod olarak görev yapar. Anod olarak ise bir referans elektrod kullanılır. Polarografide kullanılan referans elektrodlar, doymuş kalomel elektro (SCE, saturated calomel electrode), Ag / AgCl elektrod, geniş yüzeyli civadır.

Polarografi hücresinde bulunan çözeltinin oluşturduğu direnci azaltmak için bir yardımcı elektroda ihtiyaç vardır. Bu elektrod platin tel ya da camsı karbon elektrod olabilir. Böylece polarografide çalışmalardan üç elektrod kullanılmış olur [56-66].

8. DENEYSEL BÖLÜM

8.1. Maddeler ve Çözücüler

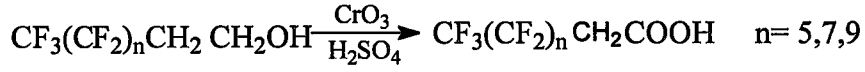
Kullanılan maddeler ve çözücüler; Aseton (Carlo Erba), Dietil eter (Riedel), Etil asetat (Riedel), Dopamin.HCl (Fluka), Histidin.2HCl (Fluka), Bakır Sülfat (Merck), Tetrahidrofuran (Merck), Sülfürik Asit (Merck), Kromtrioksit (Merck), Disikloheksilkarboimid, Sodyum Hidroksit (Merck), Dioksan (Merck), Metil Alkol (Merck), Fenil Hidrazin (Merck), Toluen (Merck), Etil Alkol Hidroklorik Asit (Merck), Trietil Amin (Merck), Dietil Amin (Riedel), L-Alanin Metil Ester (Fluka), L-Fenil Alanin Metil Ester (Fluka), $CF_3(CF)_nCH_2OH$ ($n = 5,7,9$)

8.2. Kullanılan Aletler

Kullanılan alet UV-Jasco 530 Spektrofotometresidir. Elde edilen sentez ürünlerinin 1H NMR , ^{19}F NMR, IR ölçümleri Henri Poincare, Nancy (Fransa) üniversitesinde yapılmıştır. IR Spektrumları sıvı maddelerin NaCl tabletlerin yüzeyine sürülmesiyle, katı maddelerin ise KBr kristalleriyle pelet hale getirilmesiyle alındı. NMR Spektrumları 1H ve ^{19}F Bruker AM 250 ve 400 mHz cihazında alındı. Kimyasal kayma değerleri ppm cinsinden bulundu. Bütün örneklerde TMS (Tetrametilsilan) referans olarak belirlendi. Genelde kullanılan döteryumlanmış çözücüler; CD_3COCD_3 , CD_3OD , $CDCl_3$ ve D_2O dur. Saflandırma işleminde kullanılan ince tabaka Merck-Kieselgel 60 F254 kalitesindedir.

8.3. Deney Uygulamaları

7g $CF_3(CF)_nCH_2OH$ ($n=5,7$) bileşiğinden alındı, aseton:dietil eter (75 : 25) karışımında seyreltildi. Belirli zaman aralıklarında yükseltgeyici reaktif olarak 25 mL Jones reaktifi (5g CrO_3 - 8 mL H_2SO_4 -25mL H_2O) ilave edildi. Bu ilaveler renk açılması oldukça yapıldı. Renk değişmemesi durumunda Jones reaktifi ilavesine son verildi. Karışım oda sıcaklığında bir buçuk saat karıştırıldı. Bu sürenin sonunda 25 mL dietil eter eklenerek fazlar ayrıldı. Üstteki faz alındı. Alttaki hamurumsu kısım dietil eter ile üç kez ekstrakte edildi. Üstte olan organik faz su ile yıkanarak Na_2SO_4 yardımıyla kurutuldu. Organik çözücü döner buharlaştırıcıda uçurulduktan sonra kalan kısım n-hekzan ile kristallendirildi. Elde edilen katı fazdaki asitin etil asetat:eter (4:1) çözücü sisteminde ince tabakasına bakıldı. 6, 8, 10 karbonlu perfloroasitlerin yapılarının aydınlatılması için 1H NMR, ^{19}F NMR, IR spektrumları alınarak yorumlandı.



Tablo 8.1. $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_2)_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ bileşiğine ait ^1H NMR, ^{19}F NMR, IR Spektrum Sonuçları

$\alpha \quad \beta \quad \gamma \quad \delta \quad \varepsilon \quad a \quad b$							
$\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_2)_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ (e.n : 50 °C)							
	a	b	α	β	γ	δ	ε
^1H NMR	3.57	11.0	-	-	-	-	-
^{19}F NMR	-	-	-77.09	-122.13	-118.83	-117.75	-107.89
IR	CF (1100-1300), C=O (1728), OH (3000-3400)						

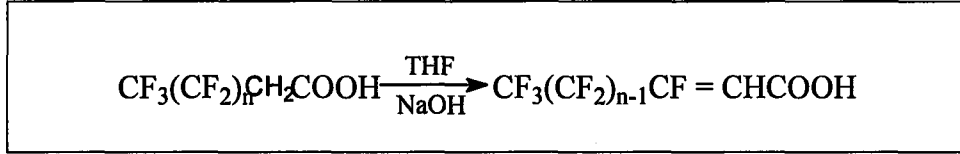
Tablo 8.2. $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ bileşiğine ait ^1H NMR, ^{19}F NMR, IR Spektrum Sonuçları

$\alpha \quad \beta \quad \gamma \quad \delta \quad a \quad b$						
$\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ (e.n : 78 °C)						
	a	B	α	β	γ	Δ
^1H NMR	3.57	11.0	-	-	-	-
^{19}F NMR	-	-	-76.94	-122.05	-118.01	-107.79
IR	CF (1100-1300), C=O (1728), OH (3000-3400)					

Tablo 8.3. $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_2)_7\text{CF}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ bileşiğine ait ^1H NMR, ^{19}F NMR, IR Spektrum Sonuçları

$\alpha \quad \beta \quad \gamma \quad \delta \quad a \quad b$						
$\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_2)_7\text{CF}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ (e.n : 120 °C)						
	A	B	α	β	γ	Δ
^1H NMR	3.57	11.0	-	-	-	-
^{19}F NMR	-	-	-77.048	-122.09	-118.09	-107.99
IR	CF (1100-1300), C=O (1728), OH (3000-3400)					

Elde edilen asit 50 mL THF içerisinde çözüldü. Üzerine 3 eşdeğer NaOH çözeltisi eklenerek oda sıcaklığında 2,5 saat karıştırıldı. 75 mL eter ile üç kez ekstraksiyon işlemi yapıldı. Fazlar ayrıldı. Organik faz iki kez 50 mL su ile ekstrakte edildi. Fazlar ayrıldı. Sulu faz 2 N HCl ile pH 2 olana kadar asitlendirildi. Fazlar ayrıldı. İki kez 50 mL eterle ekstrakte edildi. Organik faz Na_2SO_4 ile kurutuldu. Çözücü buharlaştırıldı. N-hekzanda kristallendirildi. Beyaz kristaller elde edildi.



$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_4\text{CF}=\text{CHCOOH}$ bileşiğinin ^1H NMR, ^{19}F NMR, IR Spektrumları alınarak yapılar aydınlatılmıştır.

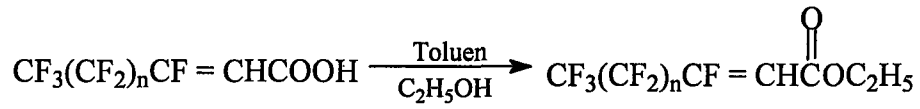
Tablo 8.4. $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_4\text{CF}=\text{CHCOOH}$ bileşiğine ait ^1H NMR, ^{19}F NMR, IR Spektrum Sonuçları

	$\alpha \quad \beta \quad \gamma \quad \delta \quad \epsilon \quad \theta \quad a \quad b$ $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}=\text{CHCOOH}$							
	a	b	α	β	γ	δ	ϵ	θ
^1H NMR	6.02	11.0	-	-	-	-	-	-
^{19}F NMR	-	-	-77.07	-122.10	-119.61	-117.22	-114.42	-108.23
IR	C-F (1100-1300), C=C (1650), C=O (1738), OH (3000-3400)							

Tablo 8.5. $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_2)_6\text{CF}_2\text{CF}=\text{CHCOOH}$ bileşiğine ait ^1H NMR, ^{19}F NMR, IR Spektrum Sonuçları

	$\alpha \quad \beta \quad \gamma \quad \delta \quad \epsilon \quad a \quad b$ $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_2)_6\text{CF}_2\text{CF}=\text{CHCOOH}$ (e.n : 129 °C)						
	a	b	α	β	γ	δ	ϵ
^1H NMR	6.01	11.0	-	-	-	-	-
^{19}F NMR	-	-	-77.05	-122.09	-118.13	-117.20	-114.40
IR	CF (1100-1300), C=O (1650), OH (3000-3400)						

Doymamış asit üzerine 75 mL toluen ve 10 mL etil alkol eklendi. 20 saat geri soğutma işlemi yapıldı. Bu süre sonunda reaksiyon durduruldu. Toluene döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Kalan yağimsı maddenin üzerine 50 mL etil asetat eklendi. Çözelti 1 N HCl ile daha sonrada NaCO₃ ile yıkandı. NaCl ile nötrleştirildi. Organik faz kurutulurak çözücü uzaklaştırıldı.

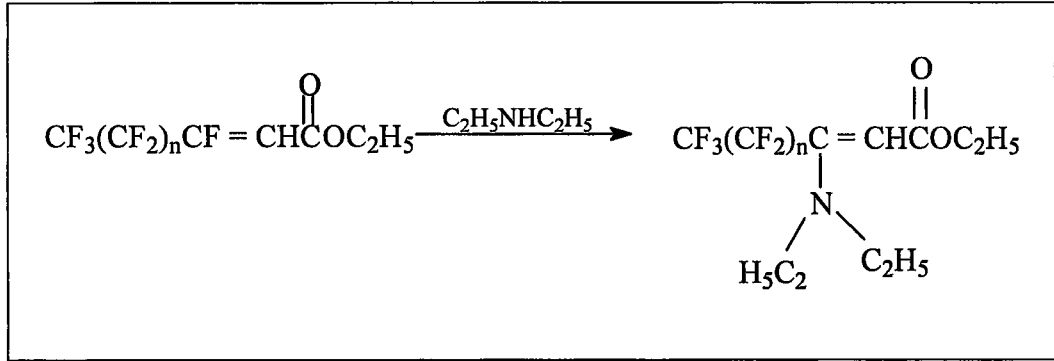


CF₃CF₂(CF₂)₂CF₂CF=CHCOOCH₂CH₃ bileşiğinin ¹H NMR, ¹⁹F NMR, IR spektrumları alınarak yapı aydınlatılmıştır.

Tablo 8.6. CF₃CF₂(CF₂)₂CF₂CF=CHCOOCH₂CH₃ bileşiğine ait ¹H NMR, ¹⁹F NMR, IR Spektrum Sonuçları

	α	β	γ	δ	ε	a	b	c
	CF ₃ CF ₂ (CF ₂) ₂ CF ₂ CF=CHCOOCH ₂ CH ₃							
	a	B	c	α	β	γ	δ	ε
¹ H NMR	1.33	4.29	6.02	-	-	-	-	-
¹⁹ F NMR	-	-	-	-81.39	-126.77	-123.35	119.34	-108.22
IR	C-F (1100-1300), C=C (1650), C=O (1738)							

Ester, 50 mL anhidrit eterde çözüldü. Üzerine 2,5 eşdeğer, 25 mL eterde çözülmüş amin eklendi. 16 saat geri soğutma yapıldı. Sıcaklık dietil eterin kaynama sıcaklığına göre ayarlandı. Döner buharlaştırıcıda çözücü uzaklaştırıldı.

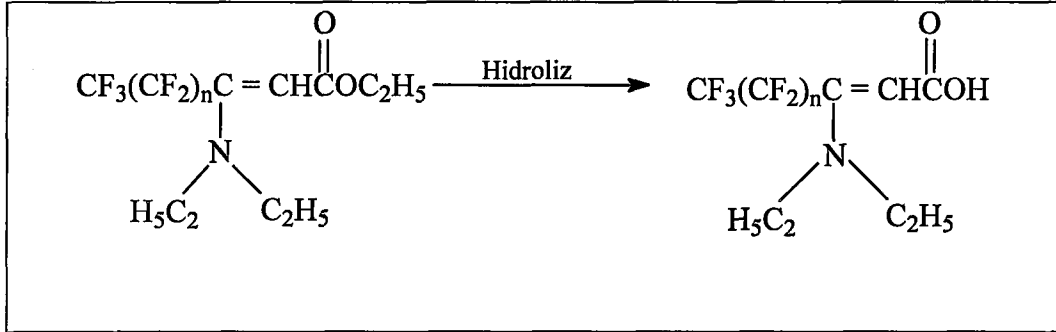


$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_4\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2=\text{CHCOOCH}_2\text{CH}_3$ bileşiğinin ^1H NMR, ^{19}F NMR, IR spektrumları alınarak yapılar tayin edilmiştir.

Tablo 8.7. $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_4\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2=\text{CHCOOCH}_2\text{CH}_3$ bileşiğine ait ^1H NMR, ^{19}F NMR, IR Spektrum Sonuçları

	α	β	γ	δ	d	e	c	b	a
	$\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_2)_2\text{CF}_2\text{CN}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2=\text{CHCOOCH}_2\text{CH}_3$								
	α	β	γ	δ	a	b	c	d	e
$^1\text{HNMR}$	-	-	-	-	1.32	4.18	5.09		
$^{19}\text{FNMR}$	-81.29	-126.72	-123.185	-119.29	-	-	-	-	-
IR	C-F(1100-1300), C=O (1680), C=C (1640), CH (3100-3400)								

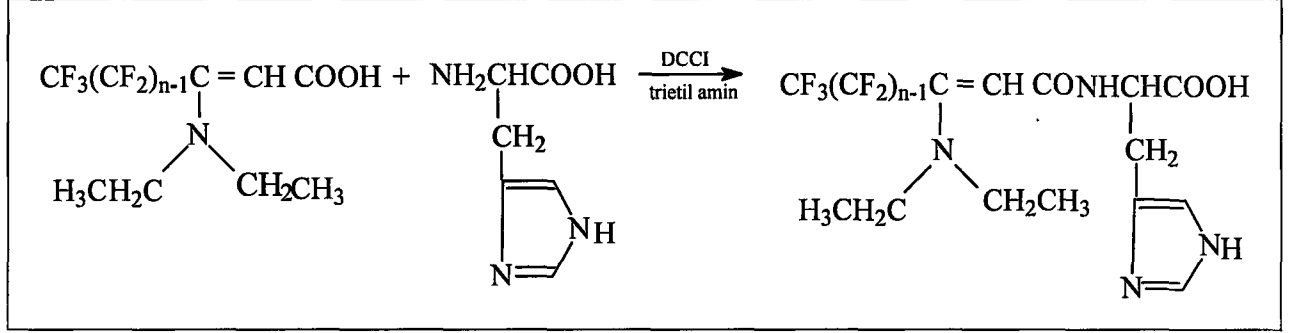
Aminli bileşik 20 mL dioksan içerisinde çözüldü. Üzerine 1 N NaOH çözeltisi eklenerek oda sıcaklığında 5 saat karıştırıldı. Oluşan iki faz üzerine 20 mL etil asetat eklendi. Fazlar ayrıldı. Organik çözücü uzaklaştırıldı. Geriye kalan kısım asittir.



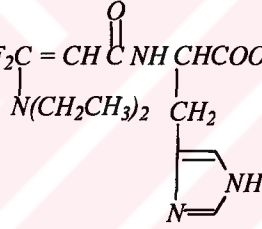
Tablo 8.8. $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_2)_2\text{CF}_2\text{C}=\text{CHCOOH}$ molekülüne ait ^1H NMR, ^{19}F NMR, IR Spektrum Sonuçları

	α	α'	$\&$	*	a	b	c	d
	$ \begin{array}{c} \alpha \quad \alpha' \quad \& \quad * \quad a \quad b \\ \text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_2)_2\text{CF}_2\text{C}=\text{CHCOOH} \\ \quad c \quad d \\ \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2 \end{array} $							
^1H NMR	-	-	-	-	5.90	11.0	1.22	0.80
^{19}F NMR	-81.29	-126.72	-123.185	-119.29	-	-	-	-
IR	C-F(1100-1300), C=O (1680), C=C (1640), CH (3310-3220)							

Hidroliz ürünü metil alkol içerisinde çözüldü. 1 eşdeğer Histidin.2HCl ve bununla beraber 2 eşdeğer trietil amin eklendi. (Histidin.2HCl ve tri etilamin metil alkol içerisinde çözülmüş olacaktır) Ortamda iyice çözünürlük sağlandıktan sonra 1 eşdeğer disikloheksilkarboimid (DCCI) eklendi. 16 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Çökelekler süzüldü.

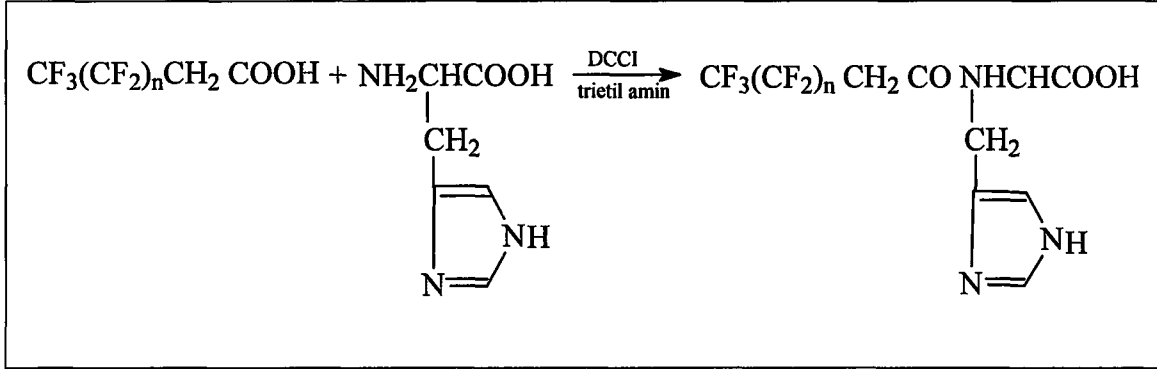


Tablo8.9 $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_2)_2\text{CF}_2\text{C}=\text{CHC}(=\text{O})\text{NHCHCOOH}$ molekülüne ait ^1H NMR, ^{19}F NMR, IR Spektrum Sonuçları



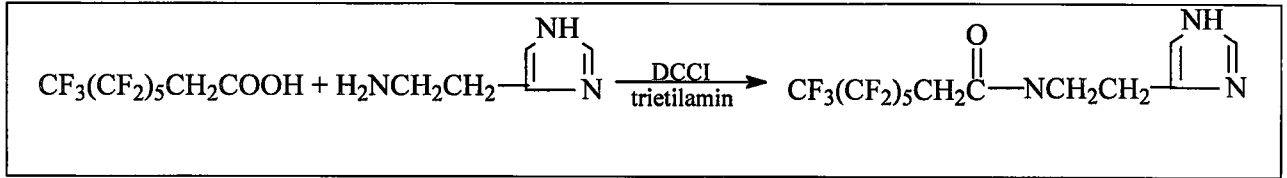
$\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_2)_2\text{CF}_2\text{C}=\text{CHCONHCHCH}_2\text{imidazol}$ f g e N(CH ₂ CH ₃) ₂ COOH												
	α	β	γ	δ	a	b	c	d	e	F	g	h
^1H NMR	-	-	-	-	5.82	8.8	3.81	5.2	11.6	1.22	0.8	7.40
^{19}F NMR	-81.29	-126.72	-123.185	-119.29	-	-	-	-	-	-	-	-
IR	C-F(1100-1300), C=O (1680), C=C (1640), CH (3310-3220)											

Coupling (Kenetleme) reaksiyonu sonucu peptit başları elde edilmektedir. Bu şekilde elde ettişimiz ürünlerin reaksiyonları ve olası yapıları aşaşıdaki gibidir.



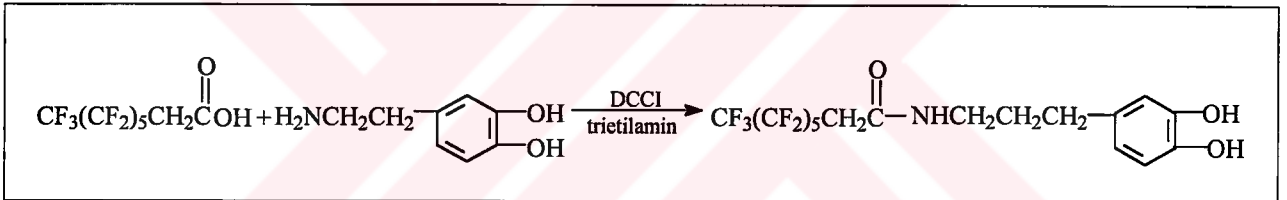
Tablo 8.10 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CONHCH}(\text{CH}_2\text{-imidazol})\text{COOH}$ molekülüne ait ^1H NMR, ^{19}F NMR, IR Spektrum Sonuçlar

	α	β	γ	δ	ϵ	a	c	d	h	
	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CONHCH}(\text{CH}_2\text{-imidazol})\text{COOH}$									
	$\begin{array}{c} \\ \text{b} \\ \text{COOH} \end{array}$									
	α	β	γ	δ	ϵ	a	b	c	d	h
^1H NMR	-	-	-	-	-	2.5	10.25	3.55	2.75	7.6
^{19}F NMR	-81.29	-126.72	-123.185	-119.29	-108.22	-	-	-	-	-
IR	C-F(1100-1300), C=O (1680), C=C (1640), CH (3310-3220)									



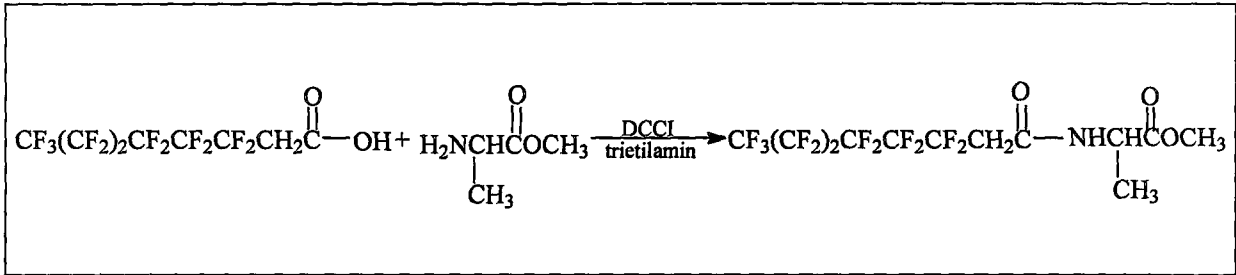
Tablo8.11 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{-NCH}_2\text{CH}_2\text{-imidazole}$ molekülüne ait $^1\text{H NMR}$, $^{19}\text{F NMR}$, IR Spektrum Sonuçları

	α	β	γ	δ	ϵ	a	b	c	d
	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CONHCH}_2\text{CH}_2\text{-imidazole}$								
$^1\text{HNMR}$	-	-	-	-	-	2.5	2.92	2.80	7.6
$^{19}\text{FNMR}$	-81.29	-126.72	-123.185	-119.29	-108.22	-	-	-	-
IR	C-F(1100-1300), C=O (1680), C=C (1640), CH (3310-3220)								



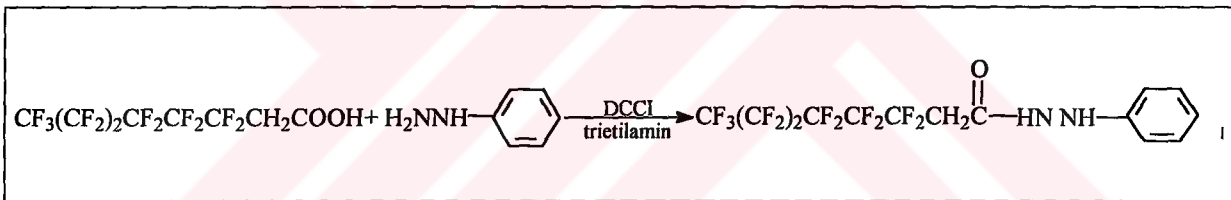
Tablo8.12 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{-NHCH}_2\text{CH}_2\text{-catechol}$ molekülüne ait $^1\text{H NMR}$, $^{19}\text{F NMR}$, IR Spektrum Sonuçları

	α	α'	$\&$	x	y	d	a	b	c	D
	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{-NHCH}_2\text{CH}_2\text{-catechol}$									
$^1\text{HNMR}$	-	-	-	-	-	-	2.92	2.78	7.23	2.50
$^{19}\text{FNMR}$	-81.29	-126.72	-123.185	-119.29	-108.22	-	-	-	-	-
IR	C-F(1100-1300), C=O (1680), C=C (1640), CH (3310-3220)									



Tablo 8.13. $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{NHCH}(\text{CH}_3)\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_3$ molekülüne ait ^1H NMR, ^{19}F NMR, IR Spektrum Sonuçları

	α	β	γ	δ	ϵ	a	b	c	d
	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CONHCH}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$								
^1H NMR	-	-	-	-	-	2.4	3.86	1.22	3.65
^{19}F NMR	-81.29	-126.72	-123.185	-119.29	-108.22	-	-	-	-
IR	C-F(1100-1300), C=O (1680), C=C (1640), CH (3310-3220)								



Tablo 8.14. $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{HN NH}-\text{C}_6\text{H}_5$ bileşiğine ait ^1H NMR, ^{19}F NMR, IR Spektrum Sonuçları

	α	q	x	y	α'	a	b	c	
	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{HN NH}-\text{C}_6\text{H}_5$								
^1H NMR	-	-	-	-	-	2.5	6.05	7.20	
^{19}F NMR	-81.29	-126.72	-123.185	-119.29	-108.22	-	-	-	
IR	C-F(1100-1300), C=O (1680), C=C (1640), CH (3310-3220)								

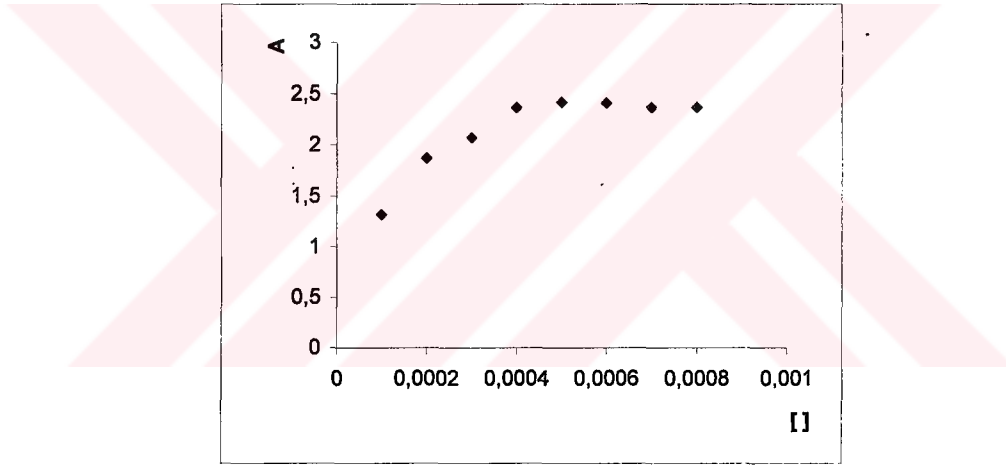
Kompleks Hazırlanması

Histidin.2HCl bileşiğinin 8.10^{-4} – 64.10^{-4} M arasında çözeltileri hazırlandı. Aynı şekilde $CoCl_3.6H_2O$, $CuSO_4.5H_2O$, çözeltilerinde 8.10^{-4} M konsantrasyonuna sahip çözeltileri hazırlandı. Her iki çözelti için de uygun çözücü metil alkoldür. Daha sonra Histidin.2HCl – $CrCl_3.6H_2O$ ($CuSO_4.5H_2O$) karıştırıldı.

10 mL 16.10^{-4} M Histidin.2HCl – 10 mL 8.10^{-4} M $CrCl_3.6H_2O$

10 mL 24.10^{-4} M Histidin.2HCl – 10 mL 8.10^{-4} M $CrCl_3.6H_2O$

Önce dalga boyu taraması yapıldı. Krom ile komplekslerinde en uygun dalga boyunun 227 nm olduğu görüldü. 227 nm de farklı konsantrasyonlardaki absorpsiyon değerleri bulundu. Buna göre konsantrasyon-absorpsiyon grafiği çizildi.



Şekil.3.1. Histidin.2HCl ile $CrCl_3.6H_2O$ arasındaki komplekse ilişkin 227 nm deki konsantrasyon-Absorpsiyon grafiği (uygun çözücü CH_3OH)

SONUÇ ve TARTIŞMA

Yapılan sentezlerde, elde edilen ürünlerin çıkış maddesi perfloroalkol bileşiğidir. İlk aşamada perfloroalkol bileşiği Jones reaktifi ile karboksilli asite yükseltgenmiş, karboksilli asit bileşiklerinden histidin, histamin, dopamin, L-alanin metil esteri gibi bileşikler kullanılarak peptid bağı oluşturulmuştur.

2-perfloroalkil- 2-ketoesterlerden 2-floroalkil- 2-aminoasid sentezi gerçekleştirildi [Soloshonok ve ark.,1993]. Bu bileşikler, benzilamin ile muamele edildikten sonra uygun enaminleri vermektedir. 2-perfloroalkil - 2-aminoasitlerinden shiff bazları elde edilmektedir. Aynı şekilde, son zamanlarda 2-keto karboksilik asit türevlerinin transaminasyonundan saf 2-alaninleri hazırlamak için bir metot geliştirilmiştir.

Cen ve ark., alkol çözeltisinde amonyak veya aminler ile floroalkinlerin reaksiyonların sonucu florlanmış enaminlerin sentezini gerçekleştirmiştir. Flor içeren enaminler hidrojenlenerek floroalkil-β alanin oluşturulmuştur.

Primer ve sekonder aminlerle florun sübtütüsüyonu sonucu imin bileşikleri olmaksızın enaminler oluşur. Bu reaksiyon metilen klorür veya (Et₂O veya THF) eterde geri soğutma yapılarak gerçekleştirilmiştir [Froissand ve ark.,1981].

Aynı zamanda elde edilen bu bileşiklerden bazılarının mol oranı yöntemiyle Cu²⁺, Cr³⁺ komplekslerinin stabiliteyi üzerine çalışma yapılmıştır.

Bu çalışmanın içeriğini, kimi perfloro bileşiklerinin sentezi oluşturmaktadır. Aktifleştirici grup olarak disikloheksilkarboimid kullanılarak asitlerden ve amino grubu içeren bileşiklerden trietilamin ortamında peptid bağları oluşturulmuştur. Sentezlenen bileşiklerin IR, ¹H NMR, ¹⁹F NMR ile yapıları aydınlatılmıştır. Yıllardır bu bileşiklerin biyoteknolojide yapay kan olarak kullanılabilirliği üzerinde çalışmalar yapılmış ve günümüzde de bu çalışmalar devam etmektedir. Bizim ilgilendiğimiz, bu bileşiklerin sadece kimyasal yönü olmuştur.

Florlu alkol bileşiklerinden Jones reaktifi ile %100 verimle asit türevleri oluşturulmaktadır. İkinci aşamada NaOH bazı ile doymamış asit bileşiği , sonrasında % 85 verimle de ester türevi elde edilmektedir. Çift bağa komşu karbona, azetür gibi gruplar bağlanır, sonrasında amin grubu içeren yapılarla peptid bağları oluşturmak için yapının hidrolizlenmesi gerekir. Bu şekilde peptid bağı oluşturulur. Peptid bağı oluştururken aktifleştirici grup olarak disikloheksilkarboimid (DCCI) kullanılır ancak disikloheksilkarboimid yerine Benzotriazoliloxitridimetilamino fosfonyum (BOP) kullanılır. DCCI kullanılması durumunda reaksiyon sonucu üre oluşur ve ürenin saflaştırılması zordur. BOP kullanılması halinde oluşan tuzlar suda çözünür.

KAYNAKLAR

1. Mattiasson, B., Adlerareutz, P.; 'Perfluorochemicals in Biotechnonology', TIBTECH, 5, 250-254, 1987.
2. Riess, G.; 'Highly Fluorinated Systems For Oxygen Transport, Diagnosis And Drug Delivery', Physicochemical And Engineering Aspects, 84, 33-48, 1994.
3. Hamza, A.M., Serratrice, G.; 'Solute-Solvent Interactions In Perfluorocarbon Solutions Of Oxygen. An NMR Study.' J. Am. Chem. Soc., 103, 3733-3738, 1981.
4. King, A.T., Mulligan, B.J.; 'Perfluorochemicals And Cell Culture', Biotechnonology, 7, 1037-1042, 1989.
5. Wesseler, E.P., Iltis, R.; 'The Solubility Of Oxygen In Highly Fluorinated Liquids', Journal Of Fluorine Chemistry, 9, 137-146, 1997.
6. Stead, G., Johns, K.; 'Fluoroproducts-The Extremophiles', Journal Of Fluorine Chemistry, 104, 5-18, 2000.
7. Özer, M.S., Selce, C.; 'An Improved Synthesis of 2-perfluoroalkylated analogues of 2-Alanine', synthetic Communications, 28(13), 2429-2441; 1998.
8. Fustero, S., Torre, G.; 'New Strategies for the Synthesis of Fluorinated Vinylogous Amidines and 2-Enamino Ketones', J. Org. Chemistry, 64, 5551-5556, 1999.
9. Mares, F., Oxenrider, B.C.; 'Synthesis of 1-Perfluoroalkyl-2-hydroxyalkanes', Journal Of Fluorine Chemistry, 8, 373-378, 1976.
10. Abd-Alla, M., Atta, F.M.; 'Effect of Nitrous Acid on Antipyrine. II. Synthesis of Fluoro-Organic Derivatives', J. Chem. Tech. Biotechnonology, 43, 91-94, 1988.
11. Özer, M.S., Selce, C.; 'Synthesis of Perfluoroalkylated 2-Alanine and Some Peptide Derivatives; an acces to Original Surfactants', Amino Acids, 16, 381-389, 1999.
12. Terem, H.A.; "Anorganik Sinai Kimya", Dördüncü baskı, Fatih Yayınevi, İstanbul, 1997.
13. Mortimer, C.E.; "Modern Üniversite Kimyası", Üçüncü baskı, Çağlayan Basımevi, İstanbul-1993.
14. Özer, M.S.; "3-Perfluoroalkyl-2-alanines Lipo-Perfluoroalkylpeptidoamines molecules amphiphiles complexantes", Doktora tezi, Fransa, 1999.
15. Gaus, P.I., Wilkinson, G., Cotton, F.A.; "Basic Inorganic chemistry", Third Edition, 1995.
16. Townshend, A.; "Encyclopedia of Analytical Science", Volum 3, Academic press-1995.
17. Moissan, Compt. rend., 110, 276(1890).
18. H.H. Hyman and J.J. Ktz, in "Non-Aqueous Solvent Systems", ed. T.C. Waddington, Academic Press, New York, 1965.
19. J.J. Hartman and J.M. Miller, Adv. Inorg. Ghem. Radiochem., 1978, 21, 147.
20. "Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry: Baron", 8th. edn., Springer, Berlin, 1988, 3rd Suppl., Vol. 3, p. 301.
21. Benning and Markwood, Refrig. Eng., 37, 243(1939).
22. Henne and Newman, J. Am. Chem. Soc., 60, 1967(1938).

23. Walksleman, C., Lantz, A.; "Organofluorine Chemistry" Edited by Sanks, Smart and Tatlow, Plenum Press, New York and London, 339-372, 1994.
24. Lucas, J.; "Fluoride glasses", Current Opinon in Solid State materials Science, 405, 1997.
25. Cagnand, J.P.; Transfusion sanguine Francaise, Fe'd, Francaise des Donneurs de Sang Bénéuoles, Martining-lury, 1-12
26. Naito, R., Vokoyama, K.; "Perfluorochemical blood sulositutes, FC-43, Flusolo-DA 20% ve 35%", The Green Cross Corpanation, Osaka, Japan, Technical Information, 5-7, 1981.
27. I. Ojima, JR. Mc. Carthy, J. T. Welch; "Biomedical Frantiers of Fluorine Chemistry", Eds ACS Books, American Chemical Society Washington, DC, 1996.
28. I. T. Welch, S. Eswanakchinan; "Fluorine in Bioorganic Chemistry", Eds Jhon Wiley, New York, 1991.
29. V. P. Kukhar, V. A. Soloshanok; "Fluorine in Bioorganic Chemistry", Eds Jhon Wiley, New York, 1991.
30. J. A. Imlay, S. Linn; Sciences, 240(1988), PP1302-1305.
31. A. D. Bolland, K. C. Lowe; Biotechonology Letters. "lu(1989), PP 265-268.
32. F. Hamdoune, C. Selue, L. Mansuy, M. Allouch, J. Chem. Res., s1(1992), pp22-23, (M)pp401-426.
33. Sueinhjornsson, A. VanderVerf, C. A.; "Some Fluorine containing isoters sülf drugs", J. Am. Chem. Soc., 73(1951) 869-870.
34. Schmelkes, F. C. Rubin, M., Substitited p-aminobenzoik acids, J. Am. Chem. Soc., 66(1944)1631-2.
35. Mitchell, H. K. . Niemann, C.; "The Competitive Inhibition on the metabolism of -aminoacids by their halogenated analogs", J. Am. Soc., 69(1947)1232-3.
36. Bennett, E. L. Niemann, C.; "The Preparation and resolution of the three isomeric nüklear substituted monofluoro DL-Phenylalanines", J. Am. Chem. Soc., 72(1950)1800.
37. Montgomery, J. A. Hewson, K.; "Synthesis of potential anticancer agents. X. 2Fluoroadenosin", J. Am. Chem. Soc., 79.(1957)4559-60.
38. J. Scheirs; "Modern Fluoropolymers", plenum Press, New York-1999.
39. Bullock, J., Boyle, J.; "Fizyoloji", Saray Tıp Kitapevi, 2. Baskı, İzmir-1994.
40. Tuzcu, M.; "Cecil Essentials of Medicine", 4. Baskı, Talat Matbaası, Ekim-1995.
41. Meinert, H., Knablich, A.; "Biomat Artif Cell and Immob Biotech", 21, 583, 1993.
42. Stryer, L. ; Biochemistry, 2. baskı, 1981.
43. Kaim, W., Schwederski, B.; Bioinorganic Chemistry : inorganic Elements in the Chemistry of Life, 90, 1994.
44. Johnston, J.; Chemistry, Man and Society, Fourt edition, 247, 1982.
45. Hay, R. W.; Bio-Inorganic Chemistry, First Edition, 103, 1984.
46. C. B. S.; Source Video: CBSNews, 20 Juin 1994.
47. Hirschl, R. B.; Source Video: Univ. Michigon, School of Medicine, 1994.
48. Jackson, J. C., Standaert, T. A., Truog, W. E., Hadson. W. A.; "Blood Subtituties and Relatid Products", The Fluorocarbon Approach., 22, 1121-1132, 1994.

49. Bekarođlu, Ö.; "Kordinasyon Kimyası", İstanbul Üniversitesi Yayınları, İstanbul-1972.
50. Paksoy, Ş.; "Kordinasyon Kimyası", Yıldız Üniversitesi Yayınları, İstanbul-1992.
51. Aycan, Ş.; "Polorografik ve Voltametrik Teknikler", Yıldız Üniversitesi Yayınları, İstanbul-1994.
52. Gülen, E., Çelik, B.; "Altın-Civa Pasta Elektrodu işe Uygulamalar", Bitirme tezi, Y.T.Ü., Fen-Edb.Fak., İstanbul-1995.
53. Inczedy, J.; "Analytical Applications of Complex Equilibria, Jhon Willeyand Sons Inc., London-1976.
54. Bauer, H., Christian, G.D., Orelly, J.E.; "Instrumental Analysis", Allyn and Bacon Inc., USA-1978.
55. Braun, R.D.; "Introduction to Instrumental Analysis", Mc.Graw-Hill Book Company. USA-1987.
56. Gündüz, T.; "Instrumental Analiz", Ankara Üniversitesi, Fen.Fak. Yayınları, Ankara-1988.
57. Harris, D.C.; "Quantitative Chemical Analysis", W.H.Freeman and Company, New-York.
58. Skoog, D.A., Leory, J.J.; "Princible of Instrumental Analysis" Saunder College Publishing, USA-1992.
59. Willand, H., Merritt, L., Dean, I.A., Settle, F.; "Instrumental Methods of Analysis", Van Nostnand Company, USA-1981.
60. Yıldız, A., Genç, Ö.; "Instrumental Analiz", Hacettepe Üniversitesi Yayınları, A-64, Ankara-1993.
61. Brainina, Kh.Z.; "Stripping Volyammetry in Chemical Analysis", Jhon Wiley and Sons Inc., Jerusalem-1974.
62. Geissler, M.; "Polorographische Analyse", Verbg Chemie, Basel-1981.
63. Heyrousky, J., Kuta, J.; "Principles of Polorography", Academic Press Inc., Czechoslovakio-1996.
64. Kapoor, R.C., Aggarwal, B.S.; "Principles of polorography", Jhon Wiley and Sons Inc., Delhi-1991.
65. Meltes, L.; "Polorographic Techniques", Jhon Wiley and Sons Inc New York-1965.
66. Zuman, P., Perrin, C.L.; "Organic Polorography", Interscience Publishers, Jhon Wiley and Sons, USA-1967.