

PVC Profil Hamuru Üretiminde Kullanıma Uygun Termal Ve UV Dayanımı Yüksek
Olan Yeni Nesil Stabilizör Ve Katkı Malzemelerinin Araştırılması

İlkan Kavlak

DOKTORA TEZİ

Fizik Anabilim Dalı

Mayıs 2019

Investigation Of New Generation Stabilizers And Additives With High Thermal And UV
Resistance Suitable For Use In PVC Profil Blend Production

İlkan Kavlak

DOCTORAL DISSERTATION

Department of Physics

May 2019

PVC Profil Hamuru Üretiminde Kullanıma Uygun Termal Ve UV Dayanımı Yüksek Olan
Yeni Nesil Stabilizör Ve Katkı Malzemelerinin Araştırılması

İlkan Kavlak

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca
Fizik Anabilim Dalı
Atom ve Molekül Fiziği Bilim Dalında
DOKTORA TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır

Danışman: Prof. Dr. Güneş Süheyla Kürkçüoğlu

Bu Tez Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Rektörlüğü Bilimsel Araştırma Projeleri
Komisyonu tarafından 201719A220 no'lu proje çerçevesinde desteklenmiştir.

Mayıs 2019

ONAY

Fizik Anabilim Dalı Doktora öğrencisi İlkan Kavlak'ın DOKTORA tezi olarak hazırladığı “PVC Profil Hamuru Üretiminde Kullanıma Uygun Olan Termal Ve UV Dayanımı Yüksek Yeni Nesil Stabilizatör Ve Katkı Malzemelerinin Araştırılması” başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek oybirliği ile kabul edilmiştir.

Danışman : Prof. Dr. Güneş Süheyla Kürkçüoğlu

İkinci Danışman : -

Doktora Tez Savunma Jürisi:

Üye : Prof. Dr. Güneş Süheyla Kürkçüoğlu

Üye : Prof. Dr. Mustafa Şenel

Üye : Prof. Dr. Zeki Kartal

Üye : Prof. Dr. İdris Akyüz

Üye : Doç. Dr. Musa Şölener

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun tarih ve
..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Hürriyet ERŞAHAN
Enstitü Müdürü

ETİK BEYAN

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kılavuzuna göre, Prof. Dr. Güneş Süheyla Kürkçüoğlu danışmanlığında hazırlamış olduğum “PVC Profil Hamuru Üretiminde Kullanıma Uygun Termal Ve UV Dayanımı Yüksek Olan Yeni Nesil Stabilizör Ve Katkı Malzemelerinin Araştırılması” başlıklı DOKTORA tezimin özgün bir çalışma olduğunu; tez çalışmamın tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; tezimde verdiğim bilgileri, verileri akademik ve bilimsel etik ilke ve kurallara uygun olarak elde ettiğimi; tez çalışmamda yararlandığım eserlerin tümüne atıf yaptığımı ve kaynak gösterdiğimi ve bilgi, belge ve sonuçları bilimsel etik ilke ve kurallara göre sunduğumu beyan ederim. 20/05/2019

İlkan KAVLAK

İmza

ÖZET

Bu çalışmada, borat, barbiturat ve stereat ligandlarının geçiş metal kompleksleri ile profil hamuru üretiminde kullanıma uygun yeni nesil UV ve termal dayanımı yüksek plastik stabilizör ve plastik katkı maddelerinin elde edilmesi amaçlanmıştır. Komplekslerin yapısal özellikleri element analiz, termik analiz, titreşim (FT-IR, Raman) spektroskopisi, toz-X-ışınları kırınımı (PXRD), tek kristal X-ışınları kırınımı (SC-XRD), X-ışınları floresans spektroskopisi (XRF) ve UV-vis spektroskopisi yöntemleri ile incelenmiştir. Sentezlenen komplekslerin yapısal analizleri sonucunda bileşiklerin moleküler formülleri $\text{Mn}(\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2)_2 \cdot (\text{B}_4\text{O}_7) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1.1), $\text{Cu}(\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2)_2 \cdot (\text{B}_4\text{O}_7) \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1.2), $\text{Mn}(\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2)_2\text{Ni}(\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2)(\text{B}_4\text{O}_7)\text{H}_2\text{O}$ (1.3), $\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (2.1), $\text{Cd}(\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2.2), $\text{Sn}(\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (2.3), $\text{Mn}(\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_3)_2\text{Ni}(\text{B}_4\text{O}_7) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (3.1), $\text{Sn}(\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_3)_2\text{Ni}(\text{B}_4\text{O}_7) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (3.2) ve $\text{Sn}(\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_3)_2\text{Cu}(\text{B}_4\text{O}_7)$ (3.3) olarak belirlenmiştir.

Elde edilen kompleksler, jelleştirme yöntemi ile plastikleştirilmiştir. Yeni nesil termal stabilizörlerden oluşturulmuş olan PVC hamuru ISO 182-2 standardında tanımlanan termostatik analiz yöntemi ile test edilmiştir. Böylece PVC'nin termal bozunumu esnasında açığa çıkan H^+ and Cl^- iyonlarının yeni nesil termal stabilizörler tarafından soğurulma kapasiteleri belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar ile referans hamur olarak kullanılan ticari PVC reçetesinin DHC test sonuçları karşılaştırılmıştır. Ayrıca, PVC'nin termal kararlılığına oksijen donör atomlu ligand moleküllerinin ve metal atomlarının etkisi araştırılmıştır. Komplekslerin termal kararlılıklarının $3.3 > 2.1 > 1.1 > 1.2 > 2.3 > 3.3 > 2.2 > 3.2 > 3.1$ sırası ile arttıkları gözlenmiştir. Elde edilen sonuçlardan PVC hamurundaki mangan atomlarının iyi bir stabilizasyon sağladığı görülmüştür. Bununla beraber, stereat ve borat anyonlarının da iyi termal stabilizör davranış sergiledikleri bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: PVC, termal kararlılık, stabilizör, plastik katkı maddeleri, titreşim spektroskopisi, PXRD, SC-XRD, XRF.

SUMMARY

In this study, it is aimed to obtain new generation stabilizers and plastic additives with high thermal and UV resistance suitable for use in PVC profil blend production using with borate, barbiturate and stereate ligands. The structural properties of the complexes were investigated by elemental, thermal analysis, vibrational (FT-IR and Raman) spectroscopy, Powder-PXRD and single crystal X-ray diffraction (SC-XRD), X-ray fluorescence spectroscopy (XRF) and UV-VIS spectroscopy methods. The synthesized complexes were given in following molecular formula: $\text{Mn}(\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2)_2 \cdot (\text{B}_4\text{O}_7) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1.1), $\text{Cu}(\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{O}_2)_2 \cdot (\text{B}_4\text{O}_7) \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1.2), $\text{Mn}(\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2)_2\text{Ni}(\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2)(\text{B}_4\text{O}_7) \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1.3), $\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_3)_2 \cdot 3(\text{H}_2\text{O})$ (2.1), $\text{Cd}(\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2.2), $\text{Sn}(\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (2.3), $\text{Mn}(\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_3)_2\text{Ni}(\text{B}_4\text{O}_7) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (3.1), $\text{Sn}(\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_3)_2\text{Ni}(\text{B}_4\text{O}_7) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (3.2) ve $\text{Sn}(\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_3)_2\text{Cu}(\text{B}_4\text{O}_7)$ (3.3)

Obtained complexes were plasticated with gelation methods. The absorbing capacity of H^+ and Cl^- ions during the thermal degradation of PVC from new generation plastic blend obtained from the synthesized complexes was determined by dehydrochlorination test methods, which described with ISO 182-2 standard. Obtained results were compared with DHC test results of the standard commercial PVC mold, which is reference blend in this work. The thermal stabilization capacity of the complexes are increased as following: $3.3 > 2.1 > 1.1 > 1.2 > 2.3 > 3.3 > 2.2 > 3.2 > 3.1$ The results are shown that the best stabilization is provided with manganese atoms in the PVC mold. Additionally, stereate and borate anions show in good thermal stabilizer behavior.

Keywords: PVC, thermal stabilization, stabiliser, plastic additives, vibrational spectroscopy, PXRD, SC-XRD, XRF.

TEŞEKKÜR

Doktora Tez çalışmalarımın planlanmasında, araştırılmasında, yürütülmesinde ve oluşturulmasında beni yönlendiren, her türlü olanağı sağlayan, bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım, değerli hocam Sayın Prof. Dr. Güneş Süheyla KÜRKÇÜOĞLU'na teşekkür ederim.

Plastik katkı maddeleri ve stabilizörler hakkında deneysel alt yapı kurulması konusunda benimle bilgi ve tecrübelerini paylaşan çalışma arkadaşım laboratuvar teknisyeni Sayın Hüseyin ÇETİN'e teşekkür ederim.

Çalışmalarımda sentezlediğim komplekslerin XRD, XRF, Raman spektrumlarının elde edilmesindeki desteklerinden dolayı Sayın Araştırma Görevlisi Dr. Özge BAĞLAYAN'a teşekkür ederim.

Kristallografik verilerin toplanmasında, çözümlemesinde ve değerlendirilmesinde katkıda bulunan Sayın Doç. Dr. Onur ŞAHİN'e teşekkür ederim.

Doktora öğrenimim esnasında maddi olanak sağlayan Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyona (Proje No: 201519047) teşekkür ederim.

Tez İzleme Komitesi süreçlerinde, yorumları, fikirleri ve yönlendirmeleri ile bu tez çalışmasına değer katan, zamanını ayıran değerli hocalarım Sayın Prof. Dr. İdris AKYÜZ ve Sayın Doç. Dr. Musa ŞÖLENER'e teşekkür ederim.

Tez çalışmalarım esnasında her zaman yanımda olan, beni cesaretlendiren ve manevi desteklerinden dolayı Eşim Sayın Mehtap Özenen KAVLAK'a teşekkür ederim.

Hayatım boyunca bana sağladığı maddi ve manevi desteklerinin yanı sıra beni cesaretlendirmesi, doktora çalışmalarımı takip etmesi, bana inanması ve teşvik etmesi ile birlikte tüm emeklerinden dolayı Annem Sayın Mücella NİZAM'a teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	vi
SUMMARY	vii
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xviii
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI.....	5
3. MATERYAL VE YÖNTEM	14
3.1. Yeni Nesil Plastik Katkı Maddesi Olarak Önerilen Komplekslerin Sentezi.....	15
3.1.1. I. Grup Metal Komplekslerinin Sentezi.....	16
3.1.2. II. Grup Metal Komplekslerinin Sentezi	18
3.1.3. III. Grup Metal Komplekslerinin Sentezi	19
3.2. PHR Tartım Kuralı	20
3.3. Plastik Üretim Süreci.....	21
3.4. Termostatik Analiz (Dehidroklorizasyon Testi).....	22
3.5. Rietveld Yaklaşımı ve PXRD Toz Kırınım Deseni Analizi.....	24
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	26
4.1. Element Analiz	26

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

4.2. Tek Kristal X-ışınları Difraksiyon Analizi.....	27
4.3. PXRD Analizi.....	29
4.3.1. I. Grup Metal Komplekslerinin PXRD Analizi.....	29
4.3.2. II. Grup Metal Komplekslerinin PXRD Analizi.....	32
4.3.3. III. Grup Metal Komplekslerinin PXRD Analizi	34
4.4. XRF Veri Analizi	37
4.5. Titreşim Spektroskopisi Analizi.....	46
4.5.1. I. Grup Metal Komplekslerinin Titreşim Spektroskopisi Analizi	46
4.5.2. II. Grup Metal Komplekslerinin Titreşim Spektroskopisi Analizi.....	52
4.5.3. III. Grup Metal Komplekslerinin Titreşim Spektroskopisi Analizi.....	56
4.6. Termal Analiz.....	61
4.6.1. I. Grup Metal Komplekslerinin Termal Analiz Sonuçları.....	61
4.6.2. II. Grup metal komplekslerinin Termik Analiz Verileri.....	65
4.6.3. III. Grup Metal Komplekslerinin Termik Analiz Verileri.....	69
4.7. Komplekslerin UV-VIS Spektroskopisi Analizi	73
4.7.1. I. Grup Metal Komplekslerinin UV-VIS spektroskopi analizi.....	73
4.7.2. II. Grup Metal Komplekslerinin UV-VIS Spektroskopi Analizi.....	74
4.7.3. III. Grup Metal Komplekslerinin UV-VIS Spektroskopi Analizi	76
4.8. Termostatik Analiz (Dehidroklorizasyon Testi).....	77

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

5. SONUÇ VE ÖNERİLER	86
KAYNAKLAR DİZİNİ.....	90
EK AÇIKLAMALAR	100
Ek Açıklama A: 1.1 Kompleksinin PXRD desen parametreleri	101
Ek Açıklama-B: 1.2 Kompleksinin PXRD desen parametreleri	103
EK Açıklamalar-C: 1.3 Kompleksinin PXRD desen parametreleri	105
EK Açıklamalar-D: 2.1. Kompleksinin PXRD desen parametreleri.....	109
EK Açıklamalar-E: 2.2 Kompleksinin PXRD desen parametreleri	110
Ek Açıklamalar-F: 2.3'Kompleksinin PXRD desen parametreleri	111
Ek Açıklamalar-G: 3.1 Kompleksinin PXRD desen parametreleri.....	112
Ek Açıklamalar-H: 3.2 Kompleksinin PXRD desen parametreleri.....	113
Ek Açıklamalar-J: 3.3 Kompleksinin PXRD desen parametreleri	115
ÖZGEÇMİŞ	117

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Polivinilklorür molekülünün monomer ve polimer yapıları.....	5
3.1. Jelleştirme yönteminin aşamaları.....	21
3.2. Dehidroklorizasyonu test ünitesi.....	22
3.3. DHC hücresi.....	23
3.4. Dehidroklorizasyon testinde kullanılan spiral (a) ve U tipi (b) test hücreleri ve bağlantı parçaları (c).....	24
4.1. 2.1 kompleksinin kristal yapısı [(i) -x+1/2, -y+3/2, z].....	27
4.2. 2.1 kompleksinin üç boyutlu yapısı.....	29
4.3. I. Grup metal komplekslerinin PXRD deseni	30
4.4. II. Grup metal komplekslerinin PXRD deseni	33
4.5. III. Grup metal komplekslerinin PXRD deseni	35
4.6. 1.1 Kompleksi için elde edilen XRF verilerinin grafiksel gösterimi.....	38
4.7. 1.2 Kompleksi için elde edilen XRF verilerinin grafiksel gösterimi.....	39
4.8. 1.3 Kompleksi için elde edilen XRF verilerinin grafiksel gösterimi.....	40
4.9. 2.1 Kompleksi için elde edilen XRF verilerinin grafiksel gösterimi	41
4.10. 2.2 Kompleksi için elde edilen XRF verilerinin grafiksel gösterimi.....	42
4.11. 2.3 Kompleksi için elde edilen XRF verilerinin grafiksel gösterimi.....	43
4.12. 3.1 Kompleksi için elde edilen XRF verilerinin grafiksel gösterimi ,.....	44
4.13. 3.2 Kompleksi için elde edilen XRF verilerinin grafiksel gösterimi.....	45
4.14. 3.3 Kompleksi için elde edilen XRF verilerinin grafiksel gösterimi ,.....	45

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.15. Sodyum tetraborat ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) (a), Sodyum stereat (b) ve sodyum barbiturat (c) moleküllerinin FT-IR spektrumu.....	...46
4.16. 1.1 Kompleksinin FT-IR (a) ve Raman (b) spektrumu	...47
4.17. 1.2 Kompleksinin FT-IR (a) ve Raman (b) spektrumu	...47
4.18. 1.3 Kompleksinin FT-IR (a) ve Raman (b) spektrumu	...47
4.19. 2.1 Kompleksinin FT-IR (a) ve Raman (b) spektrumu	...53
4.20. 2.2 Kompleksinin FT-IR (a) ve Raman (b) spektrumu.....	...53
4.21. 2.3 Kompleksinin FT-IR (a) ve Raman (b) spektrumu	...53
4.22. 3.1 Kompleksinin FT-IR (a) ve Raman (b) spektrumu	...56
4.23. 3.2 Kompleksinin FT-IR (a) ve Raman (b) spektrumu	...56
4.24. 3.3 Kompleksinin FT-IR (a) ve Raman (b) spektrumu	...57
4.25. 1.1 Kompleksinin termal bozunum eğrileri	...62
4.26. 1.2 Kompleksinin termal bozunum eğrileri	...63
4.27. 1.3 Kompleksinin termal bozunum eğrileri	...64
4.28. 2.1 Kompleksinin termal bozunma eğrileri	...66
4.29. 2.2 Kompleksinin termal bozunma eğrileri	...67
4.30. 2.3 Kompleksinin termal bozunma eğrileri	...68
4.31. 3.1 Kompleksinin termal bozunma eğrileri	...69
4.32. 3.2 Kompleksinin termal bozunma eğrileri	...70
4.33. 3.3 Kompleksinin termal bozunma eğrileri	...71
4.34. I. Grup metal komplekslerinin UV-VIS spektrumları	...73
4.35. II Grup Metal komplekslerinin UV-VIS spektrumları	...75
4.36. III. Grup metal komplekslerinin UV-VIS spektrumları	...76
4.37. Referans olarak hazırlanan plastik haline getirilen bileşiğin DHC eğrisi.....	...78
4.38. Referans bileşik ve $\text{CuCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ katkılı PVC hamuru kullanılarak elde edilmiş plastik malzemelerin dehidroklorizasyon eğrileri.....	...79

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.39. Referans bileşik ile $\text{NiCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ katkılı PVC hamurunun dehidroklorizasyon eğrileri.....	79
4.40. MnCO_3 katkılı olan PVC hamuru ile CoCO_3 katkılı PVC hamurundan elde edilen plastik malzemelerin termostatik kararlılık eğrilerinin karşılaştırılması	79
4.41. $\text{MCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [burada $\text{M} = \text{Mn(II)}, \text{Co(II)}, \text{Cu(II)}, \text{Ni(II)}$] içeren PVC hamurları ile elde edilmiş plastik malzemelerin termostatik kararlılık eğrilerinin karşılaştırılması.....	80
4.42. $\text{MnB}_4\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ katkılı PVC hamurunun termostatik kararlık analizi.....	81
4.43. $\text{NiB}_4\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ katkılı PVC hamurunun termostatik kararlık analizi.....	82
4.44. $\text{CuB}_4\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ katkılı PVC hamurunun termostatik kararlık analizi.....	82
4.45. I. Grup kompleksleri katkılı PVC hamurunun termostatik kararlık analizi.....	83
4.46. II. Grup kompleksleri katkılı PVC hamurunun termostatik kararlık analizi.....	84
4.47. III. Grup kompleksleri katkılı PVC hamurunun termostatik kararlık analizi.....	84

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
1.1 Dolgu maddesi olarak sentezlenen komplekslerin reaksiyon denklemleri, tahmini moleküler yapıları, fiziksel özellikleri ve termal kararlılık sürelerinin gösterimi.....	3
1.2. Elde edilen kompleksler için yapılan test ve analizler.....	4
3.1 Tez çalışmasında kullanılan elektron verici gruplar.....	...16
4.1. Elde edilen komplekslerin deneysel ve teorik %C, %H ve %N oranları.....	26
4.2. 2.1 kompleksinin kristal yapı verileri	27
4.3. 2.1 kompleksinin seçilmiş bağ açıları ve bağ uzunlukları (Å,°).....	28
4.4. 2.1 kompleksinin hidrojen bağ parametreleri (Å, °).....	28
4.5. I. Grup metal kompleksleri için komplekslerin kapalı formülleri, PXRD desen eşleştirilmeleri ve komplekslerdeki ilişkilendirilmiş metal oksit bağlarına karşılık gelen titreşim dalga sayıları (cm ⁻¹).....	31
4.6. II. Grup metal kompleksleri için komplekslerin kapalı formülleri, PXRD desen eşleştirilmeleri ve komplekslerdeki ilişkilendirilmiş metal oksit bağlarına karşılık gelen titreşim dalga sayıları (cm ⁻¹).....	33
4.7. III. Grup metal kompleksleri için komplekslerin kapalı formülleri, PXRD desen eşleştirilmeleri ve komplekslerdeki ilişkilendirilmiş metal oksit bağlarına karşılık gelen titreşim dalga sayıları (cm ⁻¹).....	36
4.8. 1.1 Kompleksi için XRF veri analizi.....	37
4.9. 1.2 Kompleksi için XRF veri analizi.....	39
4.10. 1.3 Kompleksinin XRF veri analizi.....	...40
4.11. 2.1 Kompleksinin XRF veri analizi.....	41
4.12. 2.2 Kompleksinin XRF veri analizi.....	41
4.13. 2.3 Kompleksinin XRF veri analizi.....	42

ÇİZELGELER DİZİNİ (devam)

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
4.14. 3.1 Kompleksinin XRF veri analizi.....	43
4.15. 3.2 Kompleksinin XRF veri analizi.....	44
4.16. 3.3 Kompleksinin XRF veri analizi.....	45
4.17. I. Grup metal komplekslerindeki borat molekülünün titreşim dalgasayıları (cm ⁻¹).....	48
4.18. I. Grup metal komplekslerindeki stearik asitin titreşim dalgasayıları (cm ⁻¹)....	49
4.19. II. Grup metal komplekslerindeki sodyum barbiturat titreşim dalgasayıları (cm ⁻¹).....	54
4.20. III. Grup metal komplekslerindeki borat anyonu titreşim dalgasayıları (cm ⁻¹).....	57
4.21. III. Grup metal komplekslerindeki barbiturat titreşim dalgasayıları (cm ⁻¹)....	59
4.22. 1.1 Kompleksinin bozunma basamakları.....	62
4.23. 1.2 Kompleksinin bozunma basamakları.....	63
4.24. 1.3 Kompleksinin bozunma basamakları.....	65
4.25. 2.1 Kompleksinin bozunma basamakları.....	66
4.26. 2.2 Kompleksinin bozunma basamakları.....	67
4.27. 2.3 Kompleksinin bozunma basamakları.....	68
4.28. 3.1 Kompleksinin bozunma basamakları.....	69
4.29. 3.2 Kompleksinin bozunma basamakları.....	71
4.30. 3.3 Kompleksinin bozunma basamakları.....	72
4.31. I. Grup metal komplekslerinin UV-VIS spektral dalgaboyları (nm) ve geçiş enerjileri (eV).....	74

ÇİZELGELER DİZİNİ (devam)

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
4.32. II. Grup metal komplekslerinin UV-VIS spektral dalgaboyları (nm) ve geçiş enerjileri (eV).....	75
4.33. III. Grup metal komplekslerinin UV-VIS spektral dalgaboyları (nm) ve geçiş enerjileri (eV).....	77

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

ν	Titreşim frekansı
Å	Angström
k	Sertlik Derecesi

Açıklama

Kısaltmalar

PVC	Polivinilklorür
HCl	Hidroklorik asit
FT-IR	Fourier Dönüşümlü Infrared
PXRD	Toz X ışını kırınımı
SC-XRD	Tek kristal X-ışını kırınımı
XRF	X-ışınları floresans
UV-VIS	Mor ötesi ve görünür
DHC	Dehidroklorizasyon
PHR	100 birim plastik başına 1 birim madde
CPE	Klorlanmış polietilen
ISO	Uluslararası standart organizasyonu
ESBO	Epoksilenmiş soya yağı
DEHP	Dietil heksil ftalat
EVA	Etilen vinil asetat
PVC-U	Kauçuk ile sertleştirilmiş PVC

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Yeni nesil plastik katkı maddeleri, polivinil klorür (PVC)'ün termal bozunumu esnasında açığa çıkan hidroklorik asit (HCl) gazı iyonlarını, moleküler yapıları içerisine hapsederek PVC'nin termal bozunma hızını geciktiren veya engelleyen maddelerdir. Bu maddeler (termal stabilizörler ve plastik katkı maddeleri) plastiğin işlenmesi esnasında, üretim prosesine yardımcı malzemeler, darbe koruyucular, renklendiriciler, iç proses katkı maddeleri (şeffaflaştırıcılar, yumuşatıcıları, plastik sertleştiricileri) gibi çeşitli sınıflara ayrılmıştır. Plastiklerin termal kararlılığını arttıran malzemeler plastiğin termal kapasitenin artırılmasından ziyade endüstriyel anlamda da mekanik direncin artırılması, renklendirme, inceltme, darbelere karşı koruma, toplayıcı malzeme, topaklanmanın engellenmesi, parlatma gibi birçok endüstriyel uygulamalarda da farklı amaç ve görevlerde kullanılmaktadır. Günümüzde ticari anlamda en yaygın termal stabilizörlere kalsiyum/çinko tabanlı stabilizörler, stearik asit sabunları, kalsit türevleri örnek olarak gösterilebilir. PVC'nin termal kararlılığını arttırarak plastik malzemelerin kullanım alanlarını genişleteceği düşünülen malzemelerin sentezlenmesi ve yapılarının incelenmesi bu çalışmanın amacını oluşturmaktadır. Bu çalışmada; günümüzde yaygın olarak kullanılan stabilizör malzemelerin termal stabilizasyon karakterlerinin incelenmesinden yola çıkılarak standart olarak kabul edilen ticari PVC plastik hamuru reçetesi ele alınmış ve bu reçetenin termal kararlılığı incelenmiştir. Böylece, plastik katkı maddesi olarak sentezlenen bileşiklerin PVC'nin termal bozunumuna olan etkileri standart plastik hamuru ile karşılaştırarak, yapısal özellikleri detaylı olarak incelenmiştir.

Polivinil klorür kullanılarak oluşturan plastik hamurunun, endüstriyel uygulamalardaki bileşenleri Sertlik derecesi $k = 74$ olan PVC, klorlanmış polietilen (CPE; proses yardımcısı), titanyum dioksit (TiO_2 ; sertleştirici), dolgu maddesi olarak kalsit (CaCO_3) ve termal stabilizörler'den (kalsiyum veya çinko tabanlı ya da kalay organometalik kompleksler) oluşmaktadır.

Bu çalışmada yöntem olarak aşağıdaki hipotezlere cevap aranmıştır.

- i. Plastik hamurunda dolgu maddesi olarak kullanılan kalsitin (CaCO_3) farklı metal grupları ile modifiye edilerek kalsit yerine ikame edilmesi yoluyla elde edilen yeni nesil PVC hamurunun termal kararlılığı artırılabilir mi?
- ii. Farklı metal grupları içeren komplekslerin günümüzde yaygın olarak kullanılan kalsiyum ve çinko tabanlı termal stabilizörler ile ikame edilmesi ile daha kararlı PVC hamuru elde edilebilir mi?

İlk olarak, plastik hamurunda dolgu maddesi olarak kullanılan kalsitin ikame edilebilmesi ve sonuçları tartışılmıştır. Kalsit molekülü (CaCO_3) +1 değerlikli kalsiyum anyonu ve -1 değerlikli CO_3 katyonundan oluşmaktadır. Burada kalsiyum anyonu, ile +2 değerlikli olan Mn(II), Cu(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II), Sn(II) atomları modifiye edilerek metallerin karbonil kompleksleri elde edilmiştir. Elde edilen yeni nesil dolgu maddelerinin reaksiyon denklemleri Çizelge 1.1’de listelenmiştir. Sentezlenen yeni nesil karbonil kompleksleri plastik hamuru reçetesinde dolgu maddesi olarak kullanılarak, plastikleştirme süreci gerçekleştirilmiştir. Plastik haline gelen maddeler ISO EN 182-2 standardında tanımlanan termostatik analiz yöntemi ile test edilmiştir. Elde edilen yeni nesil plastik katkı maddeleri dolgu malzemeleri olarak kullanıldığında PVC’nin termal kararlılığını artırdığı tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlar, kullanılacak metallerin seçimi konusunda yol gösterici olmuştur. Literatür araştırması sonucunda, oksijen donör atomlu stereat $[\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2]^-$, barbiturat $[\text{C}_4\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_3]^-$, palmimat $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COO}]^-$, oleat $[\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_2]^-$ ligandlarının metal komplekslerinin, plastiğin termal kararlılığını arttırıcı özellikleri ile öne çıktığı görülmektedir. Diğer yandan, boraks termal kararlılığı yüksek olan bir malzeme olup, endüstride özellikle cam ve metal sektöründe ısı dengeleyici, stabilizatör madde olarak kullanılmaktadır. Bu sebeple literatür çalışmalarında öne çıkan stereatın ve barbituratın Mn(II), Cu(II), Ni(II), Cd(II) ve Sn(II) atomları ile yapmış oldukları bileşikler ve bu bileşiklerin borat katyonu ile kompleksleştirilmelerinin PVC’nin termal kararlılığına olan etkileri incelenmiştir. Bu sayede literatüre termal kararlılığı daha yüksek olan yeni nesil plastik katkı maddeleri kazandırılmıştır (Kavlak vd., 2019)

Çizelge 1.1. Dolgu maddesi olarak sentezlenen komplekslerin reaksiyon denklemleri, tahmini moleküler yapıları, fiziksel özellikleri ve termal kararlılık sürelerinin gösterimi

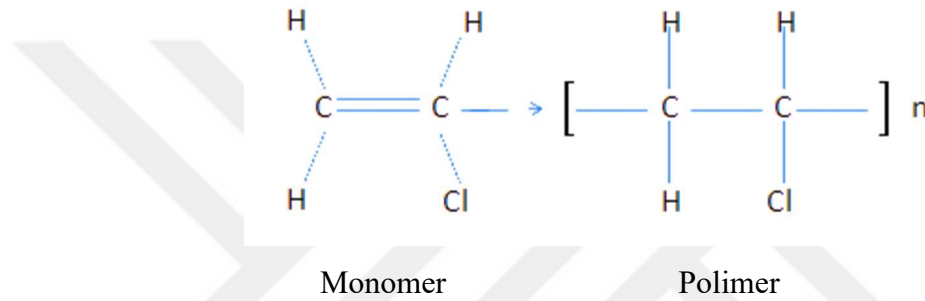
Reaksiyon Denklemi	Elde Edilen Yapı	Deney Ortamı	Deney Sıcaklığı	Reaksiyon Süresi	Renk	Form	Termal Kararlılık Süresi (DHC testi s)	Standart Hamuru Termal Kararlılık Süresi (DHC testi s)
$MnCl_2 + Na_2CO_3 \rightarrow MnCO_3 + NaCl$	$MnCO_3 \cdot nH_2O$	Ortam Şartları	70 °C	8 saat	Kahverengi	Toz	34 dk (2040 s)	24 dk
$CoCl_2 + Na_2CO_3 \rightarrow CoCO_3 + NaCl$	$CoCO_3 \cdot nH_2O$	Ortam Şartları	70 °C	8 saat	Pembe	Toz	33 dk (1980 s)	
$CuCl_2 + Na_2CO_3 \rightarrow CuCO_3 + NaCl$	$CuCO_3 \cdot nH_2O$	Ortam Şartları	70 °C	8 saat	Turkuaz	Toz	37 dk (2220 s)	
$NiCl_2 + Na_2CO_3 \rightarrow NiCO_3 + NaCl$	$NiCO_3 \cdot nH_2O$	Ortam Şartları	70 °C	8 saat	Açık Mavi	Toz	47 dk (2820 s)	
$ZnCl_2 + Na_2CO_3 \rightarrow ZnCO_3 + NaCl$	$ZnCO_3 \cdot nH_2O$	Ortam Şartları	70 °C	8 saat	Beyaz	Toz	21 dk (1260 s)	
$CdCl_2 + Na_2CO_3 \rightarrow CdCO_3 + NaCl$	$CdCO_3 \cdot nH_2O$	Ortam Şartları	70 °C	8 saat	Sarımtırak	Toz	32 dk (1920 s)	

Çizelge 1.2. Elde edilen kompleksler için yapılan test ve analizler

Moleküler Formül	Ligandlar	Element Analiz	Tek Kristal X-Işınlari Kırınımı	XRD	XRF	FT-IR	Raman	Termik Analiz	UV	DHC Testi / Termal Kararlılık Süresi (dakika)
1. GRUP: Stereat (C₁₈H₃₆O₂)⁻ ve Borat (B₄O₇)²⁻ Anyonları İçeren Yeni Nesil Plastik Katkı Malzemeleri										
Mn(C ₁₈ H ₃₆ O ₂) ₂ ·(B ₄ O ₇)·2H ₂ O	Stereat Tetraborat	■	□	■	■	■	■	■	■	■/ 65
Cu(C ₁₈ H ₃₆ O ₂) ₂ ·(B ₄ O ₇) H ₂ O	Stereat Tetraborat	■	□	■	■	■	■	■	■	■/ 57
Mn(C ₁₈ H ₃₆ O ₂) ₂ Ni(C ₁₈ H ₃₆ O ₂)(B ₄ O ₇)·H ₂ O	Stereat Tetraborat	■	□	■	■	■	■	■	■	■/ 90
2. GRUP: Barbiturat (C₄H₄N₂O₃)²⁻ Anyonu İçeren Yeni Nesil Plastik Katkı Malzemeleri										
Cu(C ₄ H ₄ N ₂ O ₃) ₂ ·3H ₂ O	Barbiturat	■	■	■	■	■	■	■	■	■/ 78
Cd(C ₄ H ₄ N ₂ O ₃) ₂ ·2H ₂ O	Barbiturat	■	□	■	■	■	■	■	■	■/ 47
Sn(C ₄ H ₄ N ₂ O ₃) ₃ ·4H ₂ O	Barbiturat	■	□	■	■	■	■	■	■	■/ 54
3. GRUP: Barbiturat (C₄H₄N₂O₃)²⁻ ve Borat (B₄O₇)²⁻ Anyonları İçeren Yeni Nesil Plastik Katkı Malzemeleri										
Mn(C ₄ H ₄ N ₂ O ₃) ₂ Ni(B ₄ O ₇)·4H ₂ O	Barbiturat Tetraborat	■	□	■	■	■	■	■	■	■/ 37
Sn(C ₄ H ₄ N ₂ O ₃) ₂ Ni(B ₄ O ₇)·2H ₂ O	Barbiturat Tetraborat	■	□	■	■	■	■	■	■	■/38
Sn(C ₄ H ₄ N ₂ O ₃) ₂ Cu(B ₄ O ₇)	Barbiturat Tetraborat	■	□	■	■	■	■	■	■	■/49

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Polivinilklorür (PVC) polietilen ve polipropilenden sonra en yaygın kullanılan plastik hammaddesidir. Kolay işlenebilmesi, korozyona karşı dayanıklı olması, yangın ve aleve karşı dayanıklılığı, geri dönüştürülmesi ve maliyet avantajı, hafif olması, kolay tamir edilebilebilmesi, esneklik, şeffaf olması sebebiyle genellikle, inşaat sektöründe, boru ve pencere profillerinde, klasik demir ve ahşap yerine kullanımı tercih edilmektedir. Plastik ham maddesi olarak polivinilklorür (PVC) molekülünün monomer ve polimer yapıları Şekil 2.1’de verilmiştir.



Şekil 2.1. Polivinilklorür molekülünün monomer ve polimer yapıları

Polivinilklorürün kullanım avantajlarının yanısıra bazı dezavantajları da bulunmaktadır. Özellikle, PVC kinetik etkiye uğradığında, yani ısıtıldığında ya da doğrudan UV ışığına maruz bırakıldığında C-H ve C-Cl bağlarında kopmalar meydana gelmektedir. Böylece H^+ ve Cl^- iyonları serbest kalmaktadır. Serbest kalan iyonlar hidroklorik asit (HCl) gazını oluşturmakta ve plastik malzemeyi asidik hale getirmektedir. HCl gazının salınımı ile yaşam alanlarındaki HCl gazı konsantrasyonunun artmasının kanserojen etkisinden dolayı Dünya Sağlık Örgütü tarafından insan sağlığına zararlı olduğu bildirilmiştir.

PVC’nin termal kararlılığının artırılması ile ilgili literatürde birçok çalışma yer almaktadır. Polivinilklorür uygulamalarında yaygın olarak kullanılan stabilizörler ile ilgili literatür çalışmaları genel olarak düşük termal kararlılığa sahip olan PVC’nin termal kararlılığını artırabilme amacına odaklanmış olduğu dikkat çekmektedir. Özellikle öne sürülen bir plastik katkı maddesinin termal stabilizör olarak nitelendirilebilmesi için, ısıtılma işlemi altında veya UV ışınımı altında stabilizörün PVC’nin yükseltgenmesini engelleyebilecek durumda PVC’nin yapısına katılması gereklidir (Fang vd., 2009).

Termal stabilizörler genellikle kurşun tuzları (Kalouskova vd., 2004), tuz karışımları (Arkış vd., 2005) veya geçiş metalleri içeren komplekslerden (Liu vd., 2007) üretilmektedir. Stabilizörler çoğunlukla kısmi olarak PVC ayrışmasından salınan hidroklorik asit (HCl) gazı emiliminde veya kısmen ayrılmış olan kararsız PVC makro moleküllerin kararlı olanlar ile ikame edilmesinde görev almaktadır (Yang vd., 1999). Ancak, kurşun tuzlarının ve organik kalay stabilizatörlerinin PVC'yi stabilize etmek için yüksek verimlilikleri olmasına karşın, zehirli bileşikler olduğundan dolayı uygulamaları sınırlıdır. Öte yandan, geçiş metal kompleksleri olarak sentezlenen stabilizatörlerin (özellikle Ca/Zn stabilizatörleri) düşük verimlilikleri nedeniyle uygulama alanları sınırlıdır (Fang, Song vd., 2009). Literatürde PVC'nin plastik ham maddesi olarak üretilmesi amacıyla yüksek verimliliğe sahip ve toksin olmayan doğal polioller (şeker alkoller), doymuş poliesterler (polietilen naftalin vb.), ester tioller ($C_6H_5C(S)OCH_3$) (González-Ortiz vd., 2006, Starnes, Du vd., 2006) ve interkalat hidrotalsit benzeri malzemelerin (Liu vd., 2007) stabilizör olarak kullanımı konusunda çalışmalar yer almaktadır. Aynı zamanda, kalsiyum çinko tabanlı stabilizatörler sinerjik etkiye sahiptir ve olumlu stabilizasyon sağlamaktadır (Abbâs vd., 1980; Thomas 1993; Balköse vd., 2001; Lin vd., 2006). Ancak bu stabilizörlerde gözlenen “çinko yanması” etkisi uzun süreçte çeşitli dezavantajlara sebep olmaktadır (Fang vd., 2009).

Ayrıca, oksijen donör atomlu pentaeritritol ligandı ($C_5H_{12}O_4$) (Wang vd., 2006) ile sentezlenen kalay organometalik bileşiklerden elde edilen plastik katkı maddelerinin PVC'nin termal stabilizasyonuna etkileri de Klaric ve arkadaşları tarafından incelenmiştir (Vrandečić vd., 2001; Benaniba vd., 2003). Bununla beraber, epoksilenmiş ayçiçeği yağı (Jian-guo 2006), β -diketon grupları (Ikeda vd., 2001), poliol ve türevleri (Miyata vd., 1988), hidrotalkit ve subsitasyonlarının da (Atakul vd., 2005) PVC'nin termal bozunumu esnasında açığa çıkan HCl gazını soğurduğu gözlenmiştir. PVC'nin bozunumu esnasında HCl süpürücü olarak dikkat çeken bir diğer grup ise zeolitlerdir (Liu vd., 2001).

Fang ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada elde edilen organometalik komplekslerden kalsiyum ve çinko atomlu plastik katkı maddeleri ile HCl soğurma kapasitesinin arttırıldığı görülmüştür (Fang vd., 2009). Geçiş metal stabilizörleri uzun vadeli stabilizasyon etkisine sahip olan tris(mono-i-oktilfietat) ($C_{24}H_{38}O_4$) (Liu vd., 2001), stearatlar (St) (Liu vd., 2001), sitratlar (Mohamed vd., 2000) ve malatlar (Mohamed vd.,

2000) tabanlı bileşikler PVC termal stabilizatörleri olarak kullanılmıştır. Ayrıca geçiş metali içeren stearatlar, endüstriyel termal stabilizatörler olan kalsiyum stearat, çinko stearat, butil kalay merkaptitler, fosfit esterler, β -diketonlar ve epoksitlenmiş ayçiçek yağı ile karşılaştırıldığında daha uzun dayanım süresi ve düşük dehidroklorinasyon ile karakterize edilen sert PVC'ye göre daha yüksek kararlılık gösterdiği de tespit edilmiştir (Chuyan 2007).

Polivinilklorür (PVC) düşük termal kararlılığına rağmen, polimerler arasında çoğunlukla kullanılmaktadır. Bu nedenle, termal stabilizatörlerin PVC bileşiklerinde etkilerinin incelenmesi endüstriyel olarak önem kazanmıştır. Stabilize edilmediğinde, PVC işleme sıcaklıklarında bozunarak HCl üretir. (Lerke, vd., 1983; Bacaloglu vd 1994; Benavides vd., 1995; Benavides vd., 1995; Okieimen vd.,1995; Baltacioğlu vd., 1999; Fisch vd., 1999; Balköse vd., 2001). Hidroklorik asidin ayrışması durumunda malzemede renk değişikliği gözlenir. (Baltacioğlu vd., 1999; Fisch vd.; 1999; Balköse vd., 2001). PVC'nin termal bozulması ise polimer zincirlerinde yer alan eşlenik çift bağları üreten bir işlem sonucunda meydana gelir. Bu işlem fermuar dehidroklorinasyonu (Baltacioğlu vd., 1999; Fisch vd., 1999; Balköse vd., 2001) olarak adlandırılır. Genellikle, 6 veya daha fazla çift bağ (uzun polien) içeren konjüge polien zincirleri oluşturulduğunda görsel olarak fark edilen renk değişimlerinin meydana geldiği kabul edilmektedir (Rogestedt vd., 1993; Benavides vd., 1995; Baltacioğlu vd., 1999; Balköse vd., 2001). Buna ek olarak, Bacaloglu ve Fisch son derece reaktif konjüge polienlerin takip eden ikincil reaksiyonlarda, polimerlerin çapraz bağlanmasına ve/veya bölünmesine izin verdiklerini öne sürmüşlerdir (Baltacioğlu vd., 1999; Fisch vd., 1999; Balköse vd., 2001). Örneğin, Antrasen ($C_{14}H_{10}$), tetrasen ($C_{18}H_{12}$), pentasen ($C_{22}H_{14}$) vb. (Rogestedt vd.,1993) üretmek için daha sonra reaksiyona girebilecek ikincil ürünler olarak benzen ve benzen türevleri oluşturan bozunmuş polimer zincirleri, polimere termal stabilizatörlere eklenir. Genellikle, bu dengeleyicilerin başlıca rollerinin şunlar olduğu kabul edilmektedir: PVC zincirindeki klor atomlarıyla (ör., Allikik klor atomları) reaksiyona girerek, daha fazla HCl gazı salınımını engellemektir (Bacaloglu vd., 1994; Baltacioğlu vd., 1999; Benavides vd., 1995) Ancak termal parçalanma başladıktan sonra, HCl gazı salınımı çok hızlı bir şekilde ilerlemektedir (Baltacioğlu vd., 1999). Bu stabilizatörler uzun polien oluşumunu azaltabildiğinden, erken reçine renk değişikliğini önler, bu bileşikler primer stabilizatörler olarak adlandırılır (Baltacioğlu vd., 1999). Her ne kadar plastik katkı maddeleri, PVC'nin termal bozunumu esnasında üretilen HCl ile reaksiyona girerek termal kararlılığı artırsa da, PVC'nin bozunma sürecini durduramaz

sadece bozunma hızını düşürerek daha uzun bir sürede PVC'nin bozunmasını sağlar (Baltacioğlu vd., 1999, Fisch vd., 1999). İkincil stabilizörler olarak adlandırılan bu bileşikler uzun vadede stabilizasyonu iyileştirebilir ancak kısa vadede renk değişikliğine etkisi olmamaktadır (Manzoor vd., 1996; Benavides vd., 1997; Baltacioğlu vd., 1999; Gönen vd., 2005). İçeriğinde K(I), Ca(I) veya Ba(I) atomları bulunan kuvvetli bazik karboksilatlar çoğunlukla dehidroklorizasyonu engeller (Baltacioğlu vd., 1999). Bununla birlikte, yapısında Zn ve Cd atomları bulunan karboksilatlar, HCl salınımını engellediği gibi klor atomlarıyla reaksiyona girebilir (Lerke vd., 1977, Baltacioğlu vd., 1999). Çinko stearatın ikincil stabilizasyon etkisi sonucunda $ZnCl_2$ üretilir (Lerke vd., 1977; Bacaloglu vd., 1994). Bu durumda imalat esnasında HCl gazı salınımına sebep olmaktadır (Lerke vd., 1977; Bacaloglu vd., 1994) (Benavides vd., 1995, Luther vd., 1996). Bu süreçte oluşan ani dehidroklorizasyon olayında $ZnCl_2$ nin büyük oranda tüketilmesine sebep olur. Tersine, $CaCl_2$ ani dehidroklorizasyonu desteklemez (Owen vd., 1989). Öte yandan, stabilize edici malzemeler olarak kalsiyum stearat ($CaSt_2$) ve çinko stearat ($ZnSt_2$) karışımları kullanıldığında sinerjik bir etkinin meydana gelebileceği gösterilmiştir. Bu etki aktif ve istenmeyen $ZnCl_2$ nin tüketildiğini göstermekte, bu sayede $ZnCl_2$ ve $CaSt_2$ arasında hızlı bir değişime neden olan bir reaksiyona sebep olmaktadır (Owen vd., 1989; Benavides vd., 1995; Benavides vd., 1995; Baltacioğlu vd., 1999). Bu nedenle geliştirilecek plastik katkı maddelerinde başlangıç rengi veya termal kararlılığa bağlı olarak, $CaSt_2$ ve $ZnSt_2$ nin farklı sinerjik karışımları (Benavides vd., 1995; Benavides vd., 1995) kullanılmaktadır. Dahası, kalsiyum ve çinko stearatların birlikte önceden ısıtılması ve daha sonra sıvılaşmamış PVC formülasyonlarına eklenmesi durumunda arttırılmış bir sinerjik etkiyi meydana getirdiği bildirilmiştir (Lerke vd., 1977; Rogestedt vd., 1993; Benavides vd., 1995; Okieimen vd., 1995; Benavides vd., 1997). Böyle bir ek etki, kompleksleşmemiş $ZnSt_2$ den daha fazla klor atomu hapseden anyonik kompleks bir stearatın (Benavides vd., 1995; Okieimen vd., 1995; Benavides vd., 1997; Gönen vd., 2005) oluşması ile açıklanmıştır (Baltacioğlu vd., 1999).

Epoksitlenmiş bileşikler dehidroklorizasyon engelleyici bileşikler olarak bilinmektedir (Luther vd., 1996; Baltacioğlu vd., 1999; Bacaloglu vd., 2001). Literatürde epoksitlenmiş soya yağının (ESBO), plastikleştirilmiş PVC bileşiklerinin termal kararlılığını ve gama radyasyon direncini geliştirdiği ifade eden birçok çalışma bulunmaktadır (Bacaloglu vd., 1994; Benavides vd., 1995; Baltacioğlu vd., 1999, Benavides vd., 1995; Luther vd., 1996; Shang vd., 1998; Liu vd., 2007). Bu nedenle Ortiz ve arkadaşları tarafından

yapılan çalışmada çeşitli oranlarda kalsiyum/çinko stearatlar (ZnSt) kullanılarak dietil heksil filatat (DEHP) ve epoksitlenmiş soya yağı (ESBO) ile plastikleştirilen polivinilklorür bileşiklerinin termal stabilizasyonları incelenmiştir (Hilbert vd., 1999). Yapılmış olan bu çalışmada DEHP veya ESBO konsantrasyonlarını değiştiren iki seri bileşik hazırlanmıştır. Serileri oluşturmak için kullanılacak olan stearik asit türevleri ön ısıtma işlemine tabi tutulmuştur. Isıtılan kompleksler kuru harmanlanmış ve harman pelet haline getirilmiş olup preslenmiştir. Bu işlem sonucunda ısı kararlılık, mekanik karakterizasyon ve görsel renk karşılaştırılmıştır. Karşılaştırma sonrasında, peletler 180°C'ye kadar ısıtılmış ve HCl salınımı ölçülerek, renk değişimi incelenmiştir.

Epoksitlenmiş bitkisel yağların (DEHP) ve epoksilenmiş metal karboksilatların termal stabilizör olarak kullanıldığı birçok araştırma literatürde yer almaktadır (Benaniba vd., 2001; Okieimen 2002; Benaniba, vd., 2003; Egbuchunam vd., 2007; Taghizadeh vd., 2008; Gamage vd., 2009). Karmlamn ve arkadaşları Dietil heksil filetat (DEHP) molekülünün PVC için plastikleştirici olarak geliştirilmesi ile farklı kullanım alanlarının belirlenmesi üzerinde çalışmıştır. Karmlamn ve arkadaşları Epoksitlenmiş soya yağı (ESBO) süspansiyonunun PVC de birincil plastikleştirici olarak test etmişlerdir (Karlamn vd., 2009). Malzemenin farklı geleneksel stabilizatörler ile stabilizasyonu değerlendirilmiştir. ve ESBO (epoksilenmiş soya yağı) tabanlı bir PVC hamuru elde edilmiştir. Sürpriz olarak, stabilizatörlerin ilavesi, PVC-ESBO nun stabilitesini düşürdüğü görülmektedir. Ayrıca kullanılan geleneksel stabilizatörler olan Ca/Zn-stearatın, sarılık indeksinin ve UV-görünür bölge emilimine ilişkin metal karboksilatlarının etkileri değerlendirilmiştir (Karmalm vd., 2009). PVC hamuruna çinko stearat ilavesi ile metal karboksilatlar arasında başlangıç renk değişikliğinde bir azalma (sarılık) gözlenirken, alüminyum stearat ilavesinin, stabilizatör içermeyen PVC-ESBO'ya kıyasla renk değiştirdiği belirlenmiştir. Ayrıca ESBO nun kendisinin de stabilizatör içermeyen PVC hamurundaki stabilizasyon mekanizması araştırılmıştır. Stabilizör içermeyen PVC örneklerinden üretilen ESBO'nun iyon kromatografisi ile yapılan analizleri esnasında numune yaşlandırma testinde, ESBO'nun klor atomlarını hapsettiği belirlenmiştir. Benaniba ve arkadaşları ayçiçek yağını epoksitleyerek karakterize etmiştir. Epoksitlenmiş ayçiçek yağı (ESBO), Zn ve Ca stearatlar ile plastikleştirilmiş ve bu bileşikler polivinilklorür (PVC) için organik termal stabilizör olarak kullanılmıştır (Karmalm vd., 2009). PVC nin termostatik bozunumu, bu üçlü dengeleyici sistemin varlığında 170°C de incelenmiştir. Dehidroklorinasyon oranları potansiyometrik

titrasyon ile ölçülmüş ve renk değişikliği oranları değerlendirilmiştir. Polien dizilerinin oluşumu UV/VIS spektroskopisi ile araştırılmıştır (Karmalm vd., 2009).

Kalsit plastik dünyasında yaygın olarak kullanılan bir dolgu malzemesidir. Kalsit kullanımı, PVC üretiminde çeşitli avantajlara sahip olmasına karşın özellikle kalsitin hammadde hamurundaki oranının artırılmasıyla PVC ürünlerin dayanıklılığının azalması gibi çeşitli dezavantajlara da sebep olmaktadır. Bu yüzden araştırmacılar plastik ham maddesinde kullanılacak olan yanmayan, dumanlanmayı engelleyen, termal geçirgenlik katsayısını azaltabilecek ve en önemlisi kalsit (CaCO_3)'in yerini doldurabilecek veya kalsit ile ortaklaşa kullanılarak fonksiyonel anlamda daha avantajlı olan dolgu malzemelerini araştırmaktadır (Zhu vd., 2003). Bu sebeple Zhu ve arkadaşları, PVC'nin termal bozunumu esnasında açığa çıkan HCl gazını hapsedebilen iki farklı dolgu malzemesi araştırmışlardır. Bunlar Kalsiyum karbonat (CaCO_3) ve lityum karbonattır (Li_2CO_3). Bu dolgu malzemeleri çok etkili HCl emicilerdir ve bunların H^+ ve Cl^- iyonlarını hapsedme kapasitesi, dolgu maddelerinin parçacık boyutu ve yüklenmesinden önemli ölçüde etkilenmektedir. HCl emilimi sayesinde iki dolgu maddesinin sinerjisi termik analiz sonucu tutarlı olduğu belirlenmiştir. Ayrıca yaptıkları çalışmada dolgu maddelerinin, plastikleştirilmiş PVC'nin mekanik özelliklerine ve PVC'nin yükseltgenmesine olan etkileri de araştırılmıştır (Zhu vd., 2003).

Yangına maruz kalan kişilerde duman ve zehirli gaz oluşumu nedeniyle zehirlenme veya boğulma tehlikesi gibi sebeplerden dolayı, polimer malzemelerin yakılması sırasında oluşan dumanın engellenmesi ve zehirli gaz seviyesinin azaltılması amacıyla araştırmacılar tarafından çalışılmaktadır (Zhu vd., 2003). Polivinil klorür (PVC), mekanik ve elektriksel özellikleri ve kolay işlenmesi gibi mükemmel özellikleri nedeniyle çeşitli alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır, ancak yanma sırasında bir miktar toksik duman ve HCl gazı üretmektedir; bu gaz da ciddi hasarlara ve zehirlenmelere sebep olmaktadır (Sen vd., 1991; Zhu vd., 2003). PVC formülasyonlarındaki halojen gazlarının yayılmasını azaltmak için, seçilebilecek iki araç vardır. Bunlardan birincisi formülasyondaki klor içeriğini seyreltmektir. Poliolefin veya etilen vinil asetat kopolimeri (EVA) (Sen vd., 1991) gibi halojensiz reçinelerden oluşan bir harman veya bu içeriğe sahip bir kopolimer kullanılması örnek olarak verilebilir. Diğer bir alternatif ise hidroklorikasit salınımını engelleyen veya onu verimli bir şekilde absorbe edebilen nispeten az miktarda dolgu maddesini malzemeye

karıştırmaktır. Kalsiyum karbonat (CaCO_3), HCl Emilimi yapabilen dolgu maddelerinin biridir ve uzun süredir plastiklerde kullanılmaktadır. Diğer karbonat tabanlı bileşikler de son zamanlarda literatürde yer almaktadır (Briggs, vd., 1997). HCl hapsedebilme yeteneği genellikle dolgu maddelerinin parçacık boyutundan etkilenir ve bu PVC'nin diğer özelliklerini de etkiler. (Zhug vd., 2003) Ayrıca literatürde lityum hidroksit (LiOH) ve lityum karbonat (Li_2CO_3) gibi lityum içeren bileşiklerin HCl emiliminde CaCO_3 den daha etkili olduğu bildirilmiştir (Zhu vd., 2003). Li_2CO_3 , oldukça kararludur ve yüksek sıcaklıklarda kullanılmasını sağlar (Zhu vd., 2003).

Kauçuk ve benzeri malzemelerin plastik hamuru reçetesine katılanması ile plastiğin darbe direncinin artırılması, yüksek darbe dayanımlı polimerler geliştirmek için kullanılan araçlardan biri olarak plastik sektöründe yoğun olarak kullanılmaktadır (Hassan ve Haworth 2006). Bu amaçla kauçukla sertleştirilmiş PVC-U veya yüksek etkili PVC-U geliştirilmiştir. Bu bileşik bina ve mobilya endüstrisinde geniş bir uygulama alanına sahiptir. Doğrama imalatında da sıklıkla kullanılmakta olup darbe modifikatörleri olarak adlandırılmaktadır. Bu bileşikler polimerik kompozitlerin güç ve ısı direncini artırarak, kolay işlenmesini de sağlar (Deanin vd., 1987; Chen vd., 1995; Klarić vd., 2000; Hassan vd., 2006). Sert inorganik nanoparçacıklar, örneğin kalsiyum karbonat, silika, vb. sadece PVC malzemesini sertleştirmekle kalmaz aynı zamanda çekme mukavemetini, elektriksel özelliklerini, ısı direncini ve radyasyon direncini artırırlar (Gong, vd., 2004, Pan vd., 2004; Xie vd., 2004). Bununla birlikte, inorganik nanopartiküller ile PVC matrisi arasındaki ara yüzey etkileşim, bileşiklerin sertleştirilmesinde çok önemli bir rol oynamaktadır. PVC esaslı kompozitlerin mekanik özelliklerini artırmanın etkili bir yolu, matris ile takviye arasındaki etkili ara yüzey etkileşimi geliştirmektir. Pukanszky ve arkadaşları, ara yüzün boyutunun ve etkileşimin gücünün, bileşiklerin nihai gerilme özelliklerini önemli ölçüde etkilediğini önermiştir (Pukanszky 1990).

Polimerlere ve nanokütle dolgularına dayanan nanokompozit geliştirirken, iyi özelliklere ulaşmak cazip bir yaklaşım olmuştur. Montmorillonit olarak isimlendirilen kil tabakalarının (Bowen vd., 1989), kalsiyum karbonat (Usuki vd., 1995; Cho vd., 2001) ve alüminyum oksit (Yano vd., 2001) gibi çeşitli nano ölçekli dolgu maddeleri sentezlenmiştir. Ayrıca sentezlenen bu dolgu maddelerinin tokluk, sertlik ve ısı direnci gibi polimerlerin mekanik ve ısı özelliklerini artırdığı bildirilmiştir. Nanokompozitlerin hazırlanmasında

nanoküre dolguların yüzey modifikasyonunun önemli bir rol oynadığı bilinmektedir. Nano ölçekli dolgu maddeleri dolgu maddesinin toplanmasını azaltmak ve dolgu maddesi ve polimer matrisi arasındaki etkileşimi arttırmak için genellikle organik moleküller ile değiştirilir, böylece dolgu maddesinin polimer matrisinde iyi dağılımı elde edilir. Buna ek olarak, nanokompozitlerin özellikleri dolgu maddesinin en/boy oranına, yüzey alanına ve dolgu maddesi ve polimer matrisi arasındaki etkileşimlere büyük ölçüde bağlıdır. Örneğin, katmanlı silikatlar ve elyaflar, geniş en/boy oranlarına bağlı olarak birçok polimerik matriste iyi takviye etkileri sergilemekle birlikte, yüksek en/boy oranına sahip bu dolgu maddesi tokluğunu sürekli arttırmamaktadır, zira literatürde azalttığına yönelik çalışmalar da bulunmaktadır (Bowen vd., 1989). Buna karşın, küresel mineral nanoparçacıkları oldukça farklıdır. Düşük en-boy oranı, ancak geniş yüzey alanı dolgu ve polimer matrisi arasında güçlü bir ara yüzey etkileşime neden olabilir. Bu parçacıkların kuvvet, modül ve tokluğu büyük oranda arttırabildiği rapor edilmiştir (Yano vd., 2001).

Stearik asit PVC profili üretimde en yaygın kullanılan bileşiktir. Özellikle dolgu maddesi olan kalsitin stearik asit ile kaplanması ile PVC'nin termal kararlılığı arttırılmaktadır. Ayrıca termal stabilizörlerin üretiminde de stearik asit ve türevleri tercih edilmektedir. Stereatların diğer oksijen donör atomlu ligandlar ile zenginleştirilmesi konusunda Liu ve arkadaşları pentaeritrol ($C_5H_{12}O_4$) ve kalsiyum sterat haricindeki termal stabilizatör olarak kalsiyum glutarat, çinko glutart, kalsiyum sebakat, çinko sebakat gibi metal dikarboksilatları araştırılmıştır. Hazırlanan PVC filmlerin termal kararlılığı ısıtılmış peletlerdeki HCl salınımının ölçümü ve renk karşılaştırılması olarak iki farklı yöntemle belirlenmektedir. Bu çalışmanın sonucunda, hem çinko dikarboksilatların hem de kalsiyum dikarboksilatların iyi birer termal kararlılığa sahip oldukları belirlenmiştir (Ureta vd., 2000). Termal kararlılığı arttırması bakımından çinko glutarat (ZnGa), özellikle büyük miktarda pentaeritrol varlığında çinko sebakat (ZnSe) den daha etkilidir. Benzer şekilde, kalsiyum glutarat (CaGa), kalsiyum sebasattan (CaSe) daha etkilidir. Bu çalışmaya göre stabilizasyon etkisi $CaGa > CaSe > ZnGa > ZnSe$ olarak ifade edilebilir. Öte yandan kalsiyum ve çinko tabanlı kompleksten elde edilen termal stabilizatör ve pentaeritrolün çinko kompleksinin termal kararlılığını incelemiştir. Çinko bileşiğinin %20'sinden (Ureta vd., 2000). fazlasının daha iyi stabilizasyon performansı sergilediği tespit edilmiştir

Mohamed ve arkadaşları, geçiş metal sitratlarının, kurşun tuzu stabilizatörlerine göre daha üstün stabilizasyon etkisi sergilediğini belirken, geçiş metal malatlarının stabilizasyon etkisinin organik kalay bileşikleriyle mukayese edilebildiğini göstermiştir (Mohamed vd., 2000). Bunun yanı sıra, geçiş metal stabilizatörlerinin yüksek stabilizasyon kabiliyeti, zincir reaksiyonlarının önlenmesi amacıyla polivinil klorür polimerinin omurga konformasyonunun değiştirilmesi ile PVC'nin termal bozunumunda ortaya çıkan HCl gazı iyonlarını absorbe ettiği belirlenmiştir (Mohamed vd., 2000; Refat, El-Korashy vd., 2008, Li vd., 2011). Bu sebeple, Fang ve arkadaşları kalsiyum stearat Ca/Zn glutarat stabilizatörlerinin polivinilklorür (PVC) üzerindeki stabilizasyon etkisini 180°C sıcaklıkta plastikleştirilmiş ve oda şartlarında analiz etmiştir. Bu sayede LaSt₃ ile Ca/Zn dengeleyicilerinin kombinasyonunun, kalsiyum çinko tabanlı stabilizörler ile karşılaştırıldığında PVC üzerindeki stabilizasyon verimliliğinde belirgin bir iyileşme sağladığı belirlenmiştir (Fang vd., 2009). Bu çalışmanın sonucunda, LaSt₃ gerilme mukavemetinde hafif bir düşüş gözlenmiştir. Ayrıca LaSt₃ ile Ca/Zn dengeleyici kombinasyonunun düşük maliyet ve yüksek verimlilikle karmaşık stabilizatörler geliştirmek için basit bir yol olduğu belirlenmiştir (Fang, Song vd., 2009).

Barbitürik asit ve bazı türevlerinin katı PVC için etkili toksin olmayan organik stabilizatörler olduğunu bildirmiştir (Sabaa vd., 2000; Mohamed vd., 2001; Refat vd., 2008). Burada, barbitürik asit PVC zincirlerindeki klor atomlarıyla yer değiştirirerek termal stabilizasyon verimliliğini sağlamaktadır (Refat vd., 2008, González-Ortiz vd., 2006, Starnes vd., 1996). Böylece, termal stabilizörlerin PVC zincirlerindeki konjüge çift bağların oluşumunu engellenmekte ve polimerin kendiliğinden katalitik dehidroklorikasyonunu sınırlamaktadır.

Literatür araştırmasından elde edilen bilgiler doğrultusunda barbiturat ve boraks içerikli metal komplekslerinin PVC'nin termal stabilizasyonuna etkileri ile ilgili herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır. Barbiturat ve borat içerikli plastik katkı maddelerinin de PVC'nin termal stabilizasyonuna etkileri gözlenmiştir. Bu sayede elde edilen bileşiklerin, PVC'nin termal bozunumu esnasında açığa çıkan HCl gazını hapsettiği belirlenmiştir. Ayrıca Cu(II) atomu içeren komplekslerden elde edilen termal stabilizörlerin PVC'nin kararlılığını daha yüksek seviyede arttırdığı bulunmuştur (Kavlak vd., 2019).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

Komplekslerin sentezinde, donör molekül olarak sodyum karbonat: Na_2CO_3 ; (%99, Detsan), sodyum stearat: $\text{NaC}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$ (%88, Sigma), sodyum barbiturat: $\text{NaC}_4\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_3$ (%97, Merck), sodyum borat dekahidrat: $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (%99,5, Alfa Aesar) kullanılmıştır. Sentezlerde kullanılan metal tuzları olarak ise $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (%99, Fluka) , $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (%99, Alfa Aesar) , CuCl_2 (%99, Merck) , $\text{CdCl}_2 \cdot 2,5 \text{H}_2\text{O}$ (%99, Acros) , $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (%98, Merck) olarak sıralandırılmıştır. Çözücüler sırasıyla metil alkol, etil alkol ve saf sudur.

Plastik hamuru oluştururken Polivinil klorür (K74, Petkim), klorlanmış polietilen (%99 Sundow), titanyum dioksit (%99, Kronos) kullanılmıştır.

- ❖ Komplekslerin element (C, H ve N) analizleri, LECO CHNS-932 Analiz cihazı kullanılarak “Ortadoğu Teknik Üniversitesi, Merkezi Araştırma Laboratuvarında” yapılmıştır.
- ❖ Komplekslerin kızıl ötesi spektrumları Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, “Moleküler Sentezleme ve FT-IR Spektroskopi Araştırma Laboratuvarı”nda bulunan Perkin Elmer 100 FT-IR spektrometresi ile alınmıştır. Spektrumlar ATR (Zayıflatılmış Toplam Yansıma) tekniği ile $4000 - 225 \text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında 4 cm^{-1} çözünürlükte kaydedilmiştir.
- ❖ Komplekslerin Raman spektrumları Eskişehir Teknik Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü, “Atom ve Molekül Fiziği Laboratuvarı”nda, Brucker Senterra Dispersive Raman Mikroskobu ile alınmıştır. Spektrumlar, cihazın çözünürlüğüne ve komplekslerin renklerine bağlı olarak $4000 - 225 \text{ cm}^{-1}$ aralığında 785 nm veya 532 nm dalga boyundaki lazer kaynağı kullanılarak kaydedilmiştir.
- ❖ Tek kristal olarak elde edilen **2.1** kompleksinin yapısı, tek kristal X-ışınları analiz yöntemi ile aydınlatılmıştır. Kompleksin tek kristal X-ışınları analizi, Sinop Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırmalar Uygulama ve Araştırma Merkezi

(SÜBİTAM) X-ışınları kristalografi laboratuvarlarında bulunan Bruker SMART APEX II tek kristal difraktometresi kullanılarak yapılmıştır.

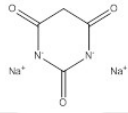
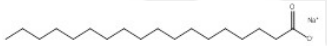
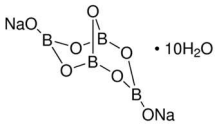
- ❖ Komplekslerin PXRD toz kırınım desenleri Eskişehir Teknik Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümünde bulunan Bruker 8D Advance difraktometresi ile kırınım açısı $2\theta=0-80^\circ$ aralığında gerçekleştirilmiş olup. Elde edilen toz kırınım desenleri Match 3.0 olarak adlandırılan Rietveld hesaplama programı kullanılarak literatür verileri ile eşleştirilmiştir (Carvajal, 1993).
- ❖ Komplekslerin XRF verileri Eskişehir Teknik Üniversitesi Fizik Bölümünde bulunan Rikagu ZSX PRIMUS cihazında analiz edilmiştir. Kullanılan standartlar; Na_2O , SiO_2 , Fe_2O_3 , NiO , MgO , Al_2O_3 , K_2O , CaO , MnO , BaO , CuO , P_2O_5 , CdO , SnO_2 , As_2O_3 .
- ❖ Komplekslerin UV spektrumları Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünde bulunan Perkin Elmer Lambda 750 spektrometresi kullanılarak 1900-190 nm aralığında kaydedilmiştir.
- ❖ Komplekslerin Termal analizleri Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezi (ARUM) bünyesinde bulunan Perkin Elmer STA 8000 ve Perkin Elmer DSC8000 termal analiz cihazları kullanılarak elde edilmiştir. Numunelerin termal analizleri $30-1000^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında 10 K/dk sıcaklık oranı ile hava atmosferinde alınmıştır.
- ❖ Komplekslerin Termostatik analizleri Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünde bulunan DHC test ünitesinde (Daihan Sciencetific yağ banyosu $30-250^\circ\text{C}$; silikon yağı içerisinde) gerçekleştirilmiştir.

3.1. Yeni Nesil Plastik Katkı Maddesi Olarak Önerilen Komplekslerin Sentezi

Literatür araştırmasında, oksijen donör atomlu ligantlar ile elde edilen komplekslerin PVC'nin termal stabilizasyonuna olan etkileri görülmüştür. Bu çalışmalar arasında en dikkat çeken ligandlar barbiturat ve stereat molekülleridir. Bu sebeple, yeni nesil plastik katkı maddesi olarak elde edilmesi planlanan komplekslerin sentezinde oksijen donör atomlu

sodyum barbiturat ($\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_3$), sodyum stereat ($\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2\text{Na}$) ve sodyum tetraboraks dekahidrat ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) ligandları kullanılmıştır. Literatürde önceden elde edilen bulguların geliştirilmesi ile çeşitli homo ya da heteronükleer polimerik komplekslerin sentezlenmesi hedeflenmiştir. Bu çalışmada kullanılan ligandların moleküler formülleri, kullanılan çözücüler ve ligandların çözünürlükleri Çizelge 3.1’de listelenmiştir.

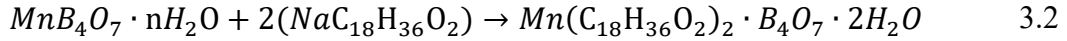
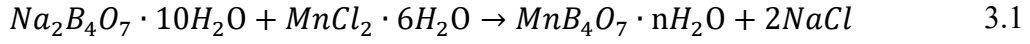
Çizelge 3.1. Kullanılan moleküller ve özellikleri

Moleküler Formül	Kullanılan Elektron Verici Gruplar	Çözücü	Çözünürlük
	Sodyum Barbiturat	Su	75°C 0,2 gr / 10 mL
	Sodyum Stereat	Metil Alkol	65 °C’de 25 mg/mL
	Sodyum Tetraboraks dekahidrat	Su	75 °C’de 66 mg/mL

3.1.1. I. Grup Metal Komplekslerinin Sentezi

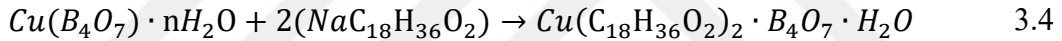
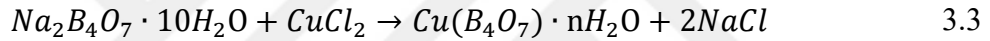
1.1 kompleksinin sentezi

1 mmol (0,202 gr) sodyum tetraborat dekahidrat ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) 75 °C’de 100 mL su içerisinde çözünür. Renksiz haldeki çözeltinin üzerine suda çözünmüş 1 mmol (0,198 gr) $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ damla damla ilave edilerek 1 saat süresince 75 °C’de karıştırılır. 1 saat sonra, kahverengi olarak elde edilen yeni çözeltiye 2 mmol (0,612 gr) 65°C’de 50 mL metil alkol içerisinde çözünmüş olan sodyum stereat damla damla ilave edilerek karışım sıcaklığı 65 C’ye ayarlanır. Karışım 18 saat süresince karıştırılır. İşlem tamamlandığında çökelek halindeki karışım süzülür ve etil alkol ve saf su ile yıkanır. Elde edilen madde kurutulduğunda kahverengi toz halde **1.1** kompleksi elde edilir. Kompleks sentezindeki reaksiyon aşamaları Denklem 3.1 ve Denklem 3.2’de verilmiştir.



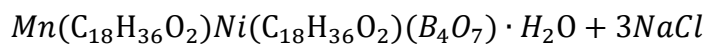
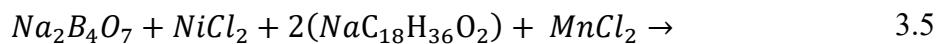
1.2 kompleksinin sentezi

75 °C’de 100 mL saf su içerisinde çözünmüş olan 1 mmol (0,202 gr) sodyum tetraborat dekahidrat ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$) çözeltisine 1 mmol (0,134 gr) susuz $CuCl_2$ damla damla ilave edilerek 1 saat süresince 75 °C’de karıştırılır. Mavi renkli çözeltiye 65°C’de 50 mL metil alkol içerisinde çözünmüş olan 2 mmol (0,612 gr) sodyum stereat damla damla ilave edilerek karışım sıcaklığı 65 C’ye ayarlanır. Karışım 18 saat süresince karışım karıştırılır. Karıştırma işlemi tamamlandığında çökelek halinde bulunan turkuaz renkli bileşik süzülür. Daha sonra, etil alkol ve saf su ile yıkanır. Elde edilen madde kurutulduğunda turkuaz toz halde **1.2** kompleksi elde edilmiştir.



1.3 kompleksinin sentezi

Birinci grup komplekslerin sentezinde diğerlerinden farklı olarak, 75 °C’de 100 mL saf su içerisinde çözünmüş olan 1 mmol (0,202 gr) sodyum tetraborat dekahidrat ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$) ile suda çözünmüş olan 1 mmol (0,238 gr) $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ karıştırılır. Karışıma metil alkol içerisinde çözünmüş olan 1 mmol (0,306 gr) sodyum stereat ilave edilerek elde edilen jel halindeki karışım 1 saat süresince 65 °C’de karıştırılır. Karışıma 1 mmol (0,198 gr) $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ damla damla ilave edilerek kahverengi jel formunda karışım elde edilir. Sonrasında karışıma 65°C’de 50 mL metil alkol içerisinde çözünmüş olan 2 mmol (0,612 gr) sodyum stereat damla damla ilave edilerek karışım sıcaklığı 65 °C’ye ayarlanır ve 18 saat süresince elde edilen karışım karıştırılır. Sonrasında, karışım süzülür ve kurutur. Elde edilen madde kurutulduğunda kahverengi toz halde **1.3** kompleksi elde edilmiştir.

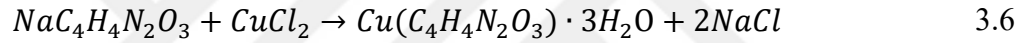


3.1.2. II. Grup Metal Komplekslerinin Sentezi

İkinci grup yeni nesil plastik katkı maddesi olarak sentezlenen barbiturat içeren Cu(II), Cd(II) ve Sn(II) kompleksleridir.

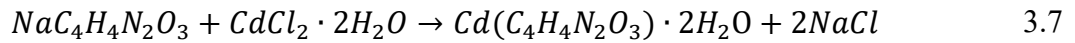
2.1 kompleksinin sentezi

75 °C’de 50 mL saf su içerisinde çözünmüş olan 2 mmol (0,302 gr) sodyum barbiturat çözeltisine saf suda çözünmüş olan 1 mmol (0,134 gr) susuz CuCl₂ metal tuzu damla damla ilave edilir. Zümrüt yeşili renkte olan çözelti 8 saat karıştırılır. Karıştırma işlemi tamamlandıktan sonra çözelti süzülerek, ortam sıcaklığında açık havada bekletilir. Bu süre zarfında zümrüt yeşili renkte kristal elde edilir. Elde edilen kompleks etil alkol ve metil alkol ile yıkanır ve kurutulur. Kompleksin reaksiyonu Denklem 3.6’da verilmiştir.



2.2 kompleksinin sentezi

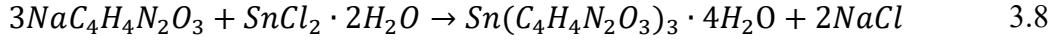
75 °C’de 50 mL saf su içerisinde çözünmüş olan 2 mmol (0,302 gr) Sodyum barbiturat çözeltisine saf suda çözünmüş olan 1 mmol (0,183 gr) CdCl₂·nH₂O damla damla ilave edilir. sarı renkte olan çözelti 8 saat karıştırılır. Karıştırma işlemi tamamlandıktan sonra çözelti süzülerek, ortam sıcaklığında bekletilir. Sonrasında, sarı renkteki bileşik elde edilir. Kompleks, etil alkol ve metil alkol ile yıkanır ve kurutulur. Kompleksin reaksiyonu Denklem 3.7’de verilmiştir.



2.3 kompleksinin sentezi

75 °C’de 50 ml saf su içerisinde çözünmüş olan 2 mmol (0,302 gr) Sodyum barbiturat çözeltisine saf suda çözünmüş olan 1 mmol (0,226 gr) SnCl₂·2H₂O damla damla ilave edilir. Açık turuncu renkte olan çözelti 8 saat karıştırılır. Karıştırma işlemi tamamlandıktan sonra

çözelti süzülerek, oda sıcaklığında bekletilir. Elde edilen maddeler etil alkol, metil alkol ile yıkanır ve kurutulur. Kompleksin reaksiyonu Denklem 3.8’de verilmiştir.

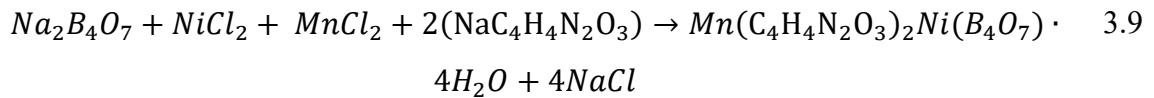


3.1.3. III. Grup Metal Komplekslerinin Sentezi

Barbiturat ve borat içerikli komplekslerin geçiş metal atomları ile yaptıkları heteronükleer komplekslerin sentezi aşağıda verilmiştir.

3.1 *kompleksinin sentezi*

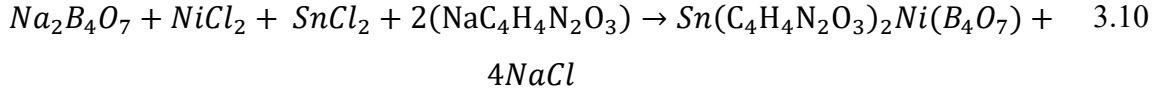
Saf suda çözünmüş olan 1 mmol (0,238 gr) $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ çözeltisine 75 °C’de 50 mL saf suda çözünmüş olan 1 mmol (0,201 gr) sodyum tetraborat dekahidrat damla damla ilave edilir. Açık mavi renkteki çözelti üzerine 1 mmol (0,197 gr) $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ eklenir. Kahverengine dönüşen berrak çözeltiye 75°C’de 50 mL saf su içerisinde çözülmüş olan 2 mmol (0,300 gr) sodyum barbiturat damla damla ilave edilir ve 18 saat boyunca karıştırılır. Reaksiyon sonlandırıldığında elde edilen kompleks dibe çökmüştür. Çökelti etil alkol, metil alkol karışımında yıkandıktan sonra kurutulur. Sonuç olarak **3.1** kompleksi elde edilmiştir. Kompleksin reaksiyonu Denklem 3.9’da verilmiştir.



3.2 *kompleksinin sentezi*

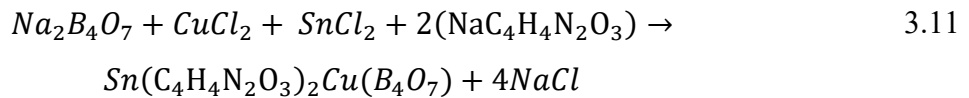
1 mmol saf suda çözünmüş olan (0,238 gr) $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ çözeltisine 75 °C’de 50 mL saf suda çözünmüş olan 1 mmol (0,201 gr) sodyum tetraborat dekahidrat damla damla ilave edilir. Açık mavi renkteki çözelti üzerine 1 mmol (0,226 gr) $SnCl_2 \cdot 4H_2O$ eklenir. Sonrasında, 75°C’de 50 ml saf su içerisinde çözülmüş olan 2 mmol (0,300 gr) sodyum barbiturat damla

damla ilave edilir ve 18 saat boyunca karıştırılır. Reaksiyon sonlandırıldığında elde edilen kompleks dibe çökmüştür. Çökelti etil alkol, metil alkol karışımında yıkandıktan sonra kurutulur. Sonuç olarak **3.2** kompleksi elde edilmiştir. Kompleksin reaksiyonu Denklem 3.10'da verilmiştir.



3.3 kompleksinin sentezi

Saf suda çözünmüş olan 1 mmol (0,134 gr) susuz $CuCl_2$ çözeltisine 75 °C'de 50 mL saf suda çözünmüş olan 1 mmol (0,201 gr) sodyum tetraborat dekahidrat damla damla ilave edilir. Mavi renkteki çözelti üzerine 1 mmol (0,226 gr) $SnCl_2 \cdot 4H_2O$ eklenir. Sonrasında çözeltiye 75°C'de 50 mL saf su içerisinde çözölmüş olan 2 mmol (0,300 gr) sodyum barbiturat damla damla ilave edilir ve 18 saat boyunca karıştırılır. Reaksiyon sonlandırıldığında elde edilen kompleks dibe çökmüştür. Çökelti etil alkol, metil alkol karışımında yıkandıktan sonra kurutulur. Sonuç olarak **3.3** kompleksi elde edilmiştir. Kompleksin reaksiyonu Denklem 3.11'de verilmiştir.



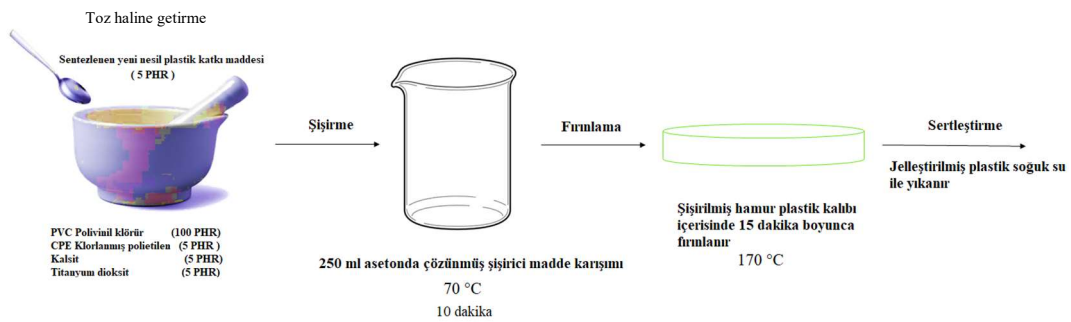
3.2. PHR Tartım Kuralı

Bu tez çalışmasında sentezlenen yeni nesil stabilizatörler ve plastik katkı malzemeleri ile referans bileşiğin birleştirilmesinde aşağıda ifade edilen tartım kuralı kullanılmıştır. Buna göre referans bileşiğinin homojen olarak karıştığı varsayılır ve her 100 gr PVC'nin 10 gr'ı kalsit ($CaCO_3$), 5 gramı kalsiyum ve çinko tabanlı stabilizatör, 5 gram CPE, 5 gram TiO_2 'den oluşmakta olup toplam bileşik ağırlığı 125 gramdır. Dolayısıyla sentezlenen yeni nesil dolgu malzemesinin karışıma katılması esnasında 5 gram dolgu malzemesi tartılırsa karışımda 50 gram PVC bulunmalı yani toplam referans karışımdan 62,5 gram alınmalıdır. Bu sayede yeni karışımda 10 PHR yeni nesil dolgu malzemesi bulunmuştur.

3.3. Plastik Üretim Süreci

Yeni nesil stabilizör ve plastik katkı maddesi olarak önerilen komplekslerden 10 PHR oranında alınarak hazırlanan PVC hamuru jelleştirme yöntemi ile plastikleştirilmiştir. Bu çalışmada öne sürülen jelleştirme yönteminde, PVC ve diğer katkı maddelerini çözmeyen ancak bu maddeleri şişirerek daha yoğun hale gelmesini sağlayan düşük kaynama noktasına sahip şişirici olarak adlandırılan karışım iyice harmanlanmış olan toz formdaki PVC hamuruna ilave edilir ve madde jel haline gelinceye kadar karıştırılır. Jel formdaki plastik hamuru plastik kalıbına dökülürken önceden 170 °C sıcaklığa ayarlanmış olan etüve alınır. 170 °C’de maddedeki şişirici madde yapıdan uzaklaştırılır. Bu sıcaklıkta eriyen plastik şişirici maddenin ortaya çıkardığı boşlukları kapatarak plastik formu sağlamaktadır. 15 dakika sonrasında madde yumuşak plastik fazında etüvden çıkarılır. Yumuşak plastik madde soğuk su içerisine atılarak soğuk şok işlemi yapılır. Bu sayede Jelleştirme yöntemi ile sert plastik madde edilir (Şekil 3.1).

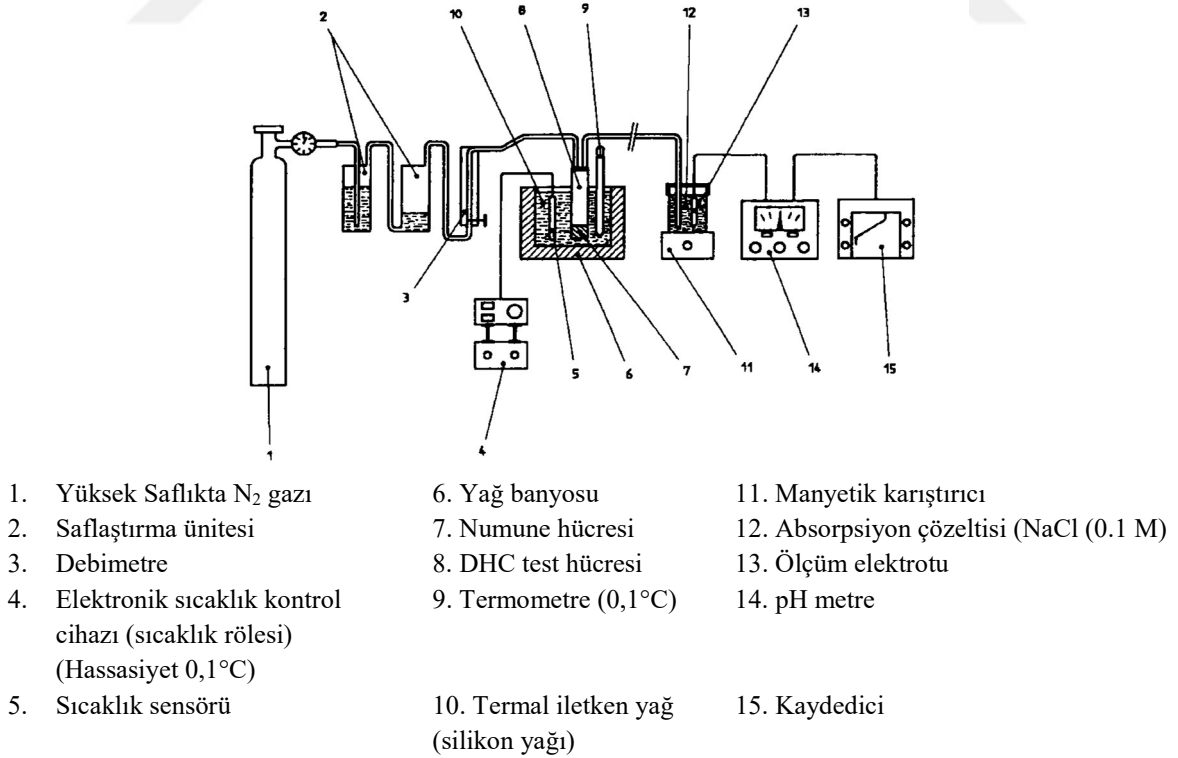
Plastik haline getirilen yeni hamurlardan alınan örnekler (ağırlığı: 2 gr ve yüzey alanı: 2 cm² levha halinde) ISO 182-2 standartında belirtilen dehidroklorizasyon testine tabi tutulmuştur. Çalışmanın sonucunda ise yeni nesil katkı malzemelerinin PVC’nin termal kararlılığına olan etkileri araştırılmıştır.



Şekil 3.1. Jelleştirme yönteminin aşamaları

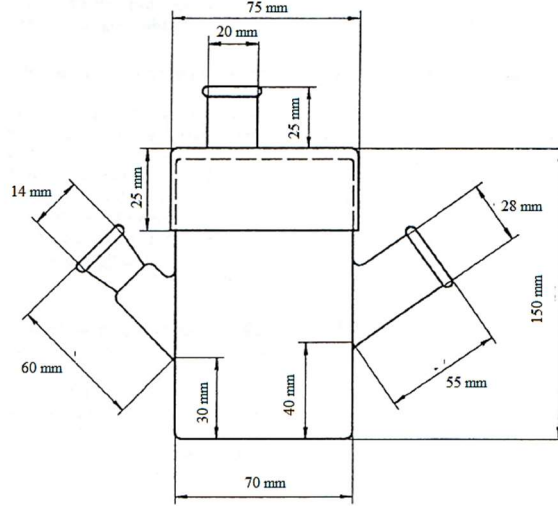
3.4. Termostatik Analiz (Dehidroklorizasyon Testi)

Vinil klorür homopolimer ve kopolimer tabanlı ürünlerin termal kararlılıklarının belirlenmesi ve ısıl işlem sonrasında PVC'nin yükseltgenmesinden kaynaklanan hidrojen klorür ve diğer asidik bileşenlerin salınım eğilimlerinin belirlenmesi amacı ISO 182-2 standardı oluşturulmuştur. Bu standart endüstride PVC bileşiklerinin üretimi sırasında ürün kalitesinin belirlenmesinde bir araç olarak kullanılmaktadır. Ayrıca endüstriyel ARGE projelerinde ürünlerin karakterizasyonunda ısıl dengeleyici sistemlerin etkinliğinin araştırılmasında kullanılmaktadır. ISO 182-2 standardı sadece plastikleştirilmiş malzemelerde uygulanabilir. Toz formdaki malzemeler veya sadece stabilizör malzemelerin etkinliğinin belirlenmesinde kullanılamaz. ISO 182-2 standartında belirlenen kararlılık süresi, belirli bir PVC tabanlı plastik malzemenin, standart tarafından belirlenen yüksek sıcaklık (200 °C) ortamında, standartta tanımlanmış olan başlangıç pH değeri (6.00) ve test sonlandırma pH değeri (3,80) aralığında meydana gelen değişiklik süresinde ölçülen zaman ve termal kararlılık davranışdır. Dehidroklorizasyon test düzeneği Şekil 3.2'de verilmiştir.



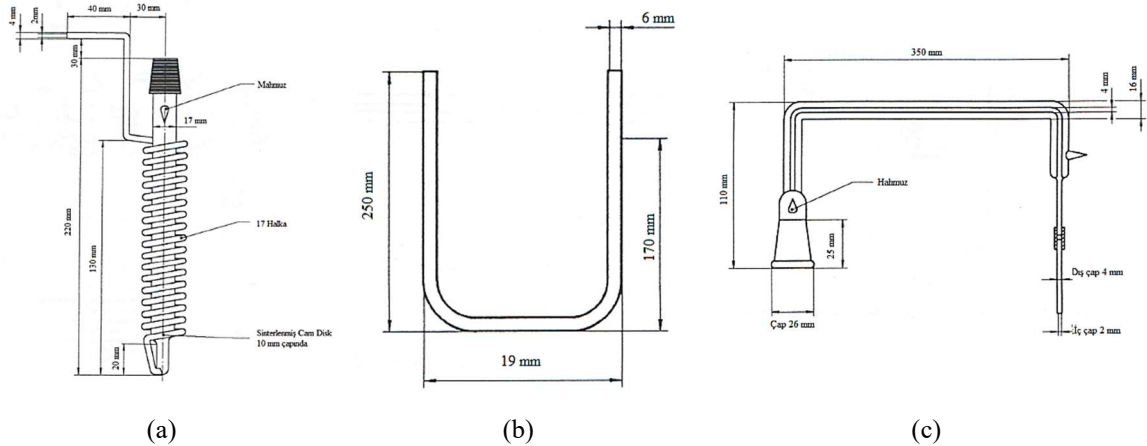
Şekil 3.2. Dehidroklorizasyonu test ünitesi

Dehidroklorizasyon testi olarak adlandırılan bu test DHC hücresi olarak ifade edilen ve içerisinde Şekil 3.3'te verilen içerisinde 0,1 mol/L NaCl (180 ml) çözeltisi olan bir kapta gerçekleştirilmektedir.



Şekil 3.3. DHC test hücresi

Numunenin ısıtılması esnasında ortaya çıkan H^+ ve Cl^- iyonlarının numune kabından test kabına iletilmesi amacıyla şartlandırıcı gaz olarak yüksek saflıkta N_2 gazı kullanılır. Gaz akış hızı debimetre ile ayarlanmaktadır ($120 \text{ cm}^3/\text{dk}$). DHC hücresini başlangıç pH değerine (6,00) ayarlamak amacıyla, pH dengeleyici olarak 0,1 mol/L NaOH çözeltisi ve 0,1 mol/L HCl çözeltisi kullanılır. Test için kullanılacak olan plastik malzeme, spiral yada U tipi test hücrelerine doldurulur (Şekil 3.4) (Hücrelerin standart ölçüleri şekil üzerinde tarif edilmiştir).



Şekil 3.4. Dehidroklorizasyon testinde kullanılan spiral (a) ve U tipi (b) test hücreleri ve bağlantı parçaları (c)

Eğer test esnasında spiral DHC hücresi kullanılacak ise bağlantı borusuna hücre sabitlenmelidir. Test sırasında kullanılacak borular termal genleşmeye izin vermeyecek olan silikon ve kauçuk hortumlar ile tüplere bağlanmalıdır. Test esnasında kullanılacak olan yağ banyosu en az 10 L kapasiteli, 170-210 °C sıcaklık aralığında çalışabilen sıcaklık kontrollü ve termostatlı olmalıdır. Test hücrelerindeki numunenin tamamının yağ banyosuna daldırıldığından emin olunmalıdır. Numune tüpünün her iki ucu termal genleşmeye sebep olmayacak şekilde (yağ ile temas etmeyecek şekilde) kauçuk veya silikon hortumla birleştirilmelidir. Eğer termal genleşme olursa ortaya çıkan HCl gazı yağa salınacaktır böylece hatalı test sonuçları ortaya çıkacaktır. piral numune tüpünün ya da U tipi numune tüpünün DHC test tüpüne bağlantısı özel bir cam aparat ile gerçekleştirilir (Şekil 3.4).

Numune hazırlama aşamasında, jelleştirme yönetim ile plastik haline getirilmiş olan malzeme 2 cm²'lik parçalara ayrılarak test hücresinin içerisine yerleştirilir. DHC ünitesine gaz iletim hortumları ile bağlanan test hücresine gelen N₂ gaz akışı, debimetre ile ayarlanır (120 cm³ ± 4 cm³/dk). İçerisinde 23°C'de 180 ml 0,1 M NaCl çözeltisi bulunan DHC test hücresindeki pH metre elektrotunun başlangıç pH değeri 0,1 M NaOH veya 0,1 M HCl çözeltileri kullanılarak 6,00 ayarlanır. Çözeltinin pH değeri kararlı hale geldikten sonra numune tüpü yağ banyosuna batırılarak kronometre çalıştırılır. Her beş dakikada bir kez DHC tüpündeki pH değeri kaydedilerek termostatik analiz verileri listelenir. DHC tüpündeki pH değeri 3,80 değerine ulaşıncaya test sonlandırılır ve test başka bir numune ile üç kez tekrarlanır. Her beş dakikada elde edilen sonuçların ortalaması alınarak numune için termostatik kararlılık grafiği elde edilir.

Kullanılan bir stabilizör malzemenin termal kararlılığını ölçmek için önceden çalışılmış olan standart hamurun termostatik kararlılık grafiği ile çalışılan numuneden elde edilen termostatik kararlılık grafiği karşılaştırılır. Stabilizörün termal kararlılığa olan etkisi hakkında bu karşılaştırma sonucu ile çıkarım sağlanabilir.

3.5. Rietveld Yaklaşımı ve PXRD Toz Kırınım Deseni Analizi

Tek kristal X ışınları difraksiyonu ile bir maddenin moleküler yapısı hakkında detaylı bilgiye ulaşılmaktadır. Ancak birçok maddenin tek kristal formunu elde etmek mümkün değildir. Rietveld ve arkadaşları 1969 yılında Rietveld yaklaşımı ile difraksiyon

tekniklerinde önemli adımlar atmıştır (Rietveld, 1969). Rietveld yaklaşımı, ince tortulu yapılar, killer, içerikli yapılar, yarı kristal malzemelerin bilgisayar programı kullanılarak analiz edilmesine olanak sağlamaktadır (Rietveld, 1969). Bu yaklaşımı ile hazırlanan ilk program monokromatik toz difraksiyon analizi için 1969 yılında Rietveld tarafında yazılmıştır (Rietveld, 1969). 1970'lerde çok sayıda X-ışını verisi için kullanışlı hale gelmiştir. Bir çok kompleks veya basit madde için Rietveld yaklaşımı ile gerçekleştirilen analizler literatürde bulunmaktadır (Post ve Bish 1989, West 1998, Iyengar, Phadnis vd., 2001, Lyons, Ryan vd., 2002, Meneghini, Dalconi vd., 2003, Simon, François vd, 2003, Ghosh, Seshadri vd, 2004, Katou, Vitry vd., 2004, Guilmeau, Chateigner vd, 2005, Andrić, Dramićanin vd, 2008, Kawano, Haneda vd, 2008, Ufer, Stanjek vd, 2008, Gomis, Sans vd, 2012, Kumar, Kumar vd, 2013). Bu yaklaşım ile komplekslerin manyetik özellikleri de incelenebilmektedir (Rodríguez-Carvajal, 2003). Carvajal tarafından kullanımı kolay bir ara yüze sahip olan Match 3.0 Rietveld analiz programı ile kolay hızlı yapı ve özellik çözülmesi gerçekleştirilebilir (Rodríguez-Carvajal, 1993).

Match 3.0 Analiz programı internet tabanlı bir veri kütüphanesi arayüzüdür. Kompleksin PXRD deseni ve parametre değerlerine göre (kırınım açısı 2θ ve genlik) önceden veri girişi yapılmış olan atomların Rietveld dönüşüm formülasyonunu tanımlar. Bu sayede, önceden seçilmiş olan atomların kırınım parametreleri ile literatürde yer alan eşleştirilmiş yapıların ASTM kartlarını kullanarak bir ilişkilendirme sağlar. Her parametresel eşleştirmeyi, eşleştirme oranı ile ilişkilendirilerek, kompleksin yapısı hakkında bilgi verir (Rodríguez-Carvajal, 1993). Literatürde barbiturat, stereat ve borat komplekslerinin Rietveld analizi ile PXRD toz kırınım desenleri incelenen birçok çalışma bulunmaktadır (Huang, Ren vd, 2009, Grzyb, Węclawiak vd, 2013, Nagai, Ushio vd, 2014, Hu, Li vd, 2017, Deepthi, Basavaraj vd, 2018, Golovnev, Molokeev vd, 2018, Golovnev, Molokeev vd., 2018, Golovnev, Molokeev vd, 2018).

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

PVC profil hamuru üretiminde kullanıma uygun yeni nesil stabilizör ve plastik katkı maddelerinin üretilmesinde kullanılan oksijen dörör atomlu barbiturat, borat veya stereat ligandlarının Cu(II), Ni(II), Cd(II) veya Sn(II) atomları kullanılarak sentezlenen komplekslerin yapı ve özellikleri element analiz, termal analiz, titreşim spektroskopisi (FT-IR ve Raman), X-ışınları spektroskopisi (XRD difraktometresi, tek kristal kırınım difraktometresi ve X-ışınları floresans spektroskopisi) ile aydınlatılmıştır.

4.1. Element Analiz

Elde edilen kompleksler içeriklerine göre üç gruba ayrılmış ve komplekslerin kapalı formülleri, moleküler ağırlıkları, teorik ve deneysel element analiz sonuçları, Çizelge 4.1’de verilmiştir.

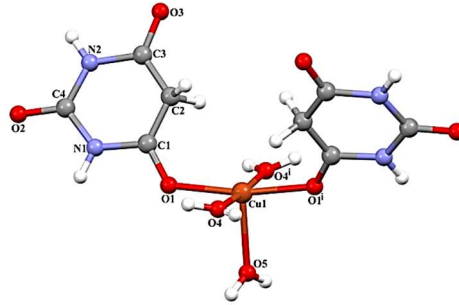
Çizelge 4.1. Elde edilen komplekslerin deneysel ve teorik %C, %H ve %N oranları

Kod	Kapalı Formül	M _A (g/mol)		% C	% H	% N
1.1	Mn(C ₁₈ H ₃₆ O ₂) ₂ ·(B ₄ O ₇)·2H ₂ O	815,50	Deneysel	54,8	9,22	-
			Teorik	54,38	9,13	-
1.2	Cu(C ₁₈ H ₃₆ O ₂) ₂ ·(B ₄ O ₇)·H ₂ O	805,49	Deneysel	55,73	9,35	-
			Teorik	53,80	9,03	-
1.3	Mn(C ₁₈ H ₃₆ O ₂) ₂ Ni(C ₁₈ H ₃₆ O ₂)·(B ₄ O ₇)·H ₂ O	1139,70	Deneysel	49,56	8,03	0,49
			Teorik	48,74	8,71	1,05
2.1	Cu(C ₄ H ₄ N ₂ O ₃) ₂ ·3H ₂ O	363,07	Deneysel	25,62	4,02	25,41
			Teorik	25,71	3,78	25,50
2.2	Cd(C ₄ H ₄ N ₂ O ₃) ₂ ·2H ₂ O	414,03	Deneysel	21,50	3,24	13,37
			Teorik	21,91	3,22	12,77
2.3	Sn(C ₄ H ₄ N ₂ O ₃) ₃ ·4H ₂ O	558,10	Deneysel	27,27	3,67	17,62
			Teorik	27,33	3,44	15,94
3.1	Mn(C ₄ H ₄ N ₂ O ₃) ₂ Ni(B ₄ O ₇)·4H ₂ O	605,02	Deneysel	10,26	3,33	3,27
			Teorik	9,38	2,52	4,38
3.2	Sn(C ₄ H ₄ N ₂ O ₃) ₂ Ni(B ₄ O ₇)·2H ₂ O	669,99	Deneysel	6,8	3,10	5,0
			Teorik	7,9	2,15	4,6
3.3	Sn(C ₄ H ₄ N ₂ O ₃) ₂ Cu(B ₄ O ₇)	1113,43	Deneysel	16,03	2,38	9,40
			Teorik	16,29	2,73	8,44

Çizelge 4.1’de verilen komplekslerin birim formülleri kullanılarak hesaplanan %C, %N ve %H oranları ile elde edilen sonuçlar arasında %1 civarında sapma olduğu belirlenmiştir.

4.2. Tek Kristal X-ışınları Difraksiyon Analizi

Yeni nesil plastik katkı maddesi olarak öne sürülen **2.1** kompleksi yeşil renkli tek kristal olarak elde edilmiştir. Kompleksin kristal yapısı Şekil 4.1-4.2’de verilmiştir.



Şekil 4.1. **2.1** kompleksinin kristal yapısı [(i) $-x+1/2, -y+3/2, z$]

Kompleksin kristal verileri Çizelge 4.2’de listelenmiştir. Cu(II) iyonları içeren **2.1** kompleksinin asimetrik bir yapıda olduğu iki adet barbiturat ligandı ve 3 adet su moleküllerinin yarı koordineli olduğu belirlenmiştir.

Çizelge 4.2. **2.1** kompleksinin kristal yapı verileri

Moleküler Formül	C ₈ H ₁₄ CuN ₄ O ₉
Moleküler Ağırlık	373,77
Kristal Sistem	Ortorombik
Uzay grubu	Fdd2
<i>a</i> (Å)	11,6953 (11)
<i>b</i> (Å)	30,147 (4)
<i>c</i> (Å)	7,1777 (11)
<i>V</i> (Å ³)	2530,7 (5)
<i>Z</i>	8
<i>D_c</i> (g cm ⁻³)	1,962
<i>μ</i> (mm ⁻¹)	1,79
<i>θ</i> (°)	3,4-27,5
Ölçülen Yansıma	18222
Bağımsız Yansıma	1447
<i>R_{int}</i>	0,068
<i>S</i>	1,20
<i>R1/wR2</i>	0,052 / 0,086
<i>Δρ_{maks.}/Δρ_{min}</i> (eÅ ⁻³)	1,04 / -0,56

Kompleksin bazı seçilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları Çizelge 4.3 ve Çizelge 4.4'te verilmiştir.

Çizelge 4.3. 2.1 kompleksinin seçilmiş bağ açıları ve bağ uzunlukları (Å, °)

Cu1-O4	1,927(4)	Cu1-O1	1,973(4)
Cu1-O5	2,148(7)		
O4-Cu1-O4 ⁱ	175,4(5)	O4-Cu1-O1 ⁱ	93,09(19)
O4-Cu1-O1	86,48(18)	O1 ⁱ -Cu1-O1	169,1(3)
O4-Cu1-O5	92,3(3)	O1-Cu1-O5	95,43(16)

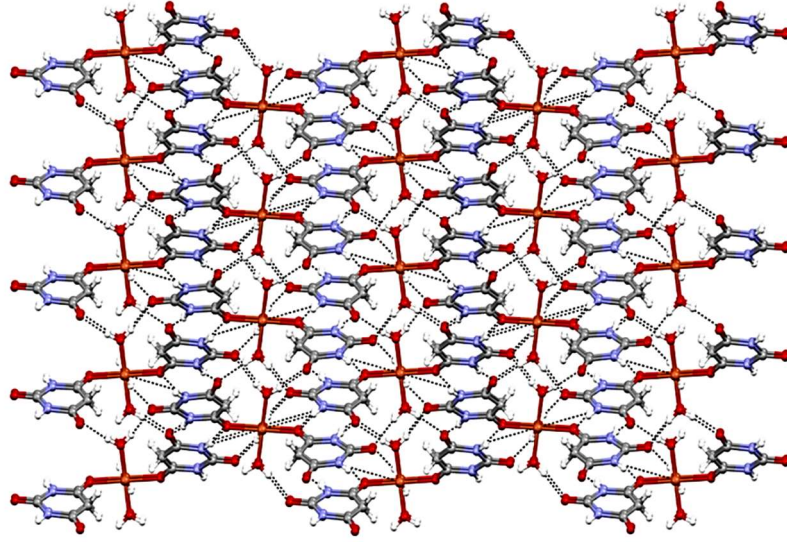
Simetri kodu : (i) -x+1/2, -y+3/2, z.

Çizelge 4.4. 2.1 kompleksinin hidrojen bağ parametreleri (Å, °)

D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
C2-H2C...O4 ⁱ	0,97	2,47	3,193 (9)	131
N1-H1...O3 ⁱⁱ	0,86	1,87	2,719 (6)	168
N2-H2A...O1 ⁱⁱⁱ	0,86	2,30	3,137 (7)	165
O4-H4A...O3 ^{iv}	0,82 (3)	1,82 (3)	2,639 (6)	171
O4-H4B...O2 ^v	0,80 (3)	1,91 (3)	2,704 (6)	173
O5-H5...O2 ^{vi}	0,82 (3)	1,95 (4)	2,749 (5)	164

Simetri kodları: (i) -x+1/2, -y+3/2, z; (ii) x-1/4, -y+5/4, z+3/4; (iii) x+1/4, -y+5/4, z-3/4; (iv) x-1/2, y, z+1/2; (v) -x+1/4, y+1/4, z+1/4; (vi) -x+3/4, y+1/4, z+3/4.

Cu(II) iyonu merkezde yer almaktadır ve barbiturat molekülünden gelen iki oksijen atomuyla [Cu1-O1 = 1,973(4) Å] ve su molekülünden gelen üç oksijen atomuyla koordinelidir [Cu1-O4 = 1,927(4) Å ve Cu1-O5 = 2,148(7) Å]. Böylece piramidal koordinasyon geometrisi kurulmuştur. Addison tanımlamasına göre, Cu1 atomu için τ değeri 0,10 (ideal karesel piramit yapı için $\tau = 0$, ideal bir trigonal çift piramit yapı için $\tau = 1$) olarak belirlenmiştir (Adisson vd., 1984). O-H...O, N-H...O ve C-H...O hidrojen bağları kombinasyonu Çizelge 4.2'de verilmiş olup, hidrojen bağ etkileşimleri üç boyutlu yapının oluşmasında önemli rol oynamaktadır (Şekil 4.2) .



Şekil 4.2. 2.1 kompleksinin üç boyutlu yapısı

4.3. PXRD Analizi

Komplekslerin PXRD desenleri, yeni nesil plastik katkı maddesi olarak öne sürülen komplekslerdeki metal atomlarının varlığının belirlenmesi konusunda faydalı bilgiler sağlamıştır. Komplekslerden elde edilen kırınım desenleri, kırınım parametreleri (2θ ve genlik) ile eşleştirme yapabilen Match 3.0 Rietveld analiz programı kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Carvajal, 1993). Ayrıca, programın eşleştirme sağladığı moleküler yapılardan elde edilen titreşim spektroskopik veriler ile komplekslerin titreşim spektrumları karşılaştırılarak, bu çalışmada elde edilen titreşim spektroskopik veriler ile eşleştirme sağlanmıştır.

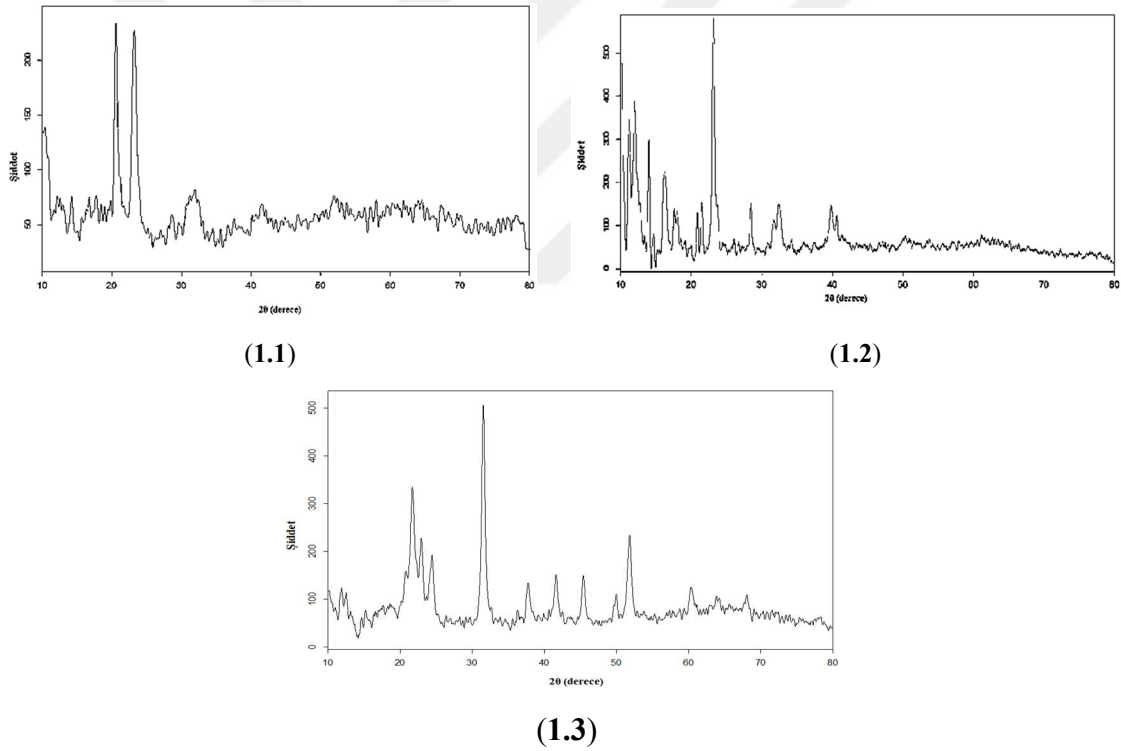
4.3.1. I. Grup Metal Komplekslerinin PXRD Analizi

I. Grup metal kompleksleri, stereat ve borat tabanlı geçiş metal kompleksleridir. Kompleksler sodyum stereat ($\text{NaC}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$) ve sodyum borat ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) ligandları ile oluşturulmuştur. **1.1** kompleksi, Mn(II) atomu, **1.2** kompleksi için Cu(II) atomu ve **1.3** kompleksinde ise Mn(II) ve Ni(II) atomlarını içermektedir.

Toz formda edilen komplekslerin PXRD desenlerine ait olan ham datalar Match 3.0 programına girilmiştir. Her bir kompleks için Match 3.0 programında açılan kırınım

desenlerine **1.1** kompleksi için Mn(II) metal atomu, **1.2** kompleksi için Cu(II) metal atomu ve **1.3** kompleksi için ise Mn(II) ve Ni(II) metal atomları tanımlanır ve komplekslerde kullanılan ligandların kapalı formülleri sisteme girilir. Rietveld analizi oda şartlarında, katı halde madde için başlatılır. Böylece, komplekslerin kırınım parameteleri ile sisteme veri girişi yapılan kapalı formüller ve atomların önceden literatürde elde edilmiş olan verilerine göre ilişkilendirmeyi sağlar (Carvajal, 1993).

I. Grup kompleksleri için PXRD desenleri Şekil 4.3'te verilmiştir. Ayrıca Match 3.0 programı ile gerçekleştirilen ilişkilendirme sonucunda, eşleştirilen yapıların titreşim spektroskopik verileri ile komplekslerin titreşim spektroskopik verileri Çizelge 4.5'te listelenmiştir.



Şekil 4.3. I. Grup metal komplekslerinin PXRD deseni

Komplekslerin PXRD desenlerinin Match 3.0 programı ile eşleştirilmesi yoluyla gerçekleştirilen analize göre;

1.1 kompleksinin PXRD deseni %47,5 olasılık ile monoklinik birim hücre ($a = 11,8843 \text{ Å}$, $b = 10,6026 \text{ Å}$, $c = 12,2111 \text{ Å}$ $\beta = 106,790^\circ$) parametrelerine sahip sodyum

tetraborat dekahidrat (**A**) molekülünün toz deseni ile eşleştiği belirlenmiştir (Gainsford vd, 2008). Kompleksin PXRD deseni %30,5 olasılıkla monoklinik birim hücrelerine sahip ($a = 14,1257 \text{ \AA}$, $b = 6,8799 \text{ \AA}$, $c = 14,3121 \text{ \AA}$, $\beta = 105,07^\circ$) olan $\text{C}_{10}\text{Mn}_2\text{O}_{10}$ yapısı ile eşleştiği görülmüştür (**B**) (Louis vd., 1967). Ayrıca **1.1** için PXRD deseni %22 olasılıkla ortorombik birim hücrelerine ($a = 9,4118 \text{ \AA}$, $b = 9,4177 \text{ \AA}$, $c = 9,4233 \text{ \AA}$) sahip Mn_2O_3 (**C**) ile uyumlu olduğu tespit edilmiştir (Norrestam vd, 1967) (EK-1).

Çizelge 4.5. I. Grup metal kompleksleri için komplekslerin kapalı formülleri, PXRD desen eşleştirilmeleri ve komplekslerdeki ilişkilendirilmiş metal oksit bağlarına karşılık gelen titreşim dalga sayıları (cm^{-1})

Kapalı Formül	PXRD desen ile eşleşen yapılar	Titreşim Spektroskopisi (Metal Oksit Bağları)		
$\text{Mn}(\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2)_2 \cdot (\text{B}_4\text{O}_7) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	^a $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ^b $\text{C}_{10}\text{Mn}_2\text{O}_{10}$ ^c Mn_2O_3	İşaretlemeler	Dalgasayısı (cm^{-1})	
			^d IR	IR Raman
		$\beta\text{-MnO}_2$	618	611 619
		$\beta\text{-MnO}_2$	545	- 520
$\text{Cu}(\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2)_2 \cdot (\text{B}_4\text{O}_7) \cdot \text{H}_2\text{O}$	^e $\text{Cu}(\text{CNB}_4\text{O}_7)_4$ ^a $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	İşaretlemeler	Dalgasayısı (cm^{-1})	
			IR	IR Raman
		^e $\nu(\text{Cu-O})$	470	- 487
		^f $\nu(\text{Cu-O})$	440	438 -
$\text{Mn}(\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2)_2\text{Ni}(\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2)(\text{B}_4\text{O}_7) \cdot \text{H}_2\text{O}$	^g $\text{C}_{10}\text{Mn}_2\text{O}_{10}$ ^a $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ^h Mn_2O_3	İşaretlemeler	Dalgasayısı (cm^{-1})	
			^d IR	IR Raman
		$\beta\text{-MnO}_2$	618	716 w 722 vw
		$\beta\text{-MnO}_2$	545	611 w 619 vw
		$\beta\text{-MnO}_2$	387	- 383 br
		İşaretlemeler	Dalgasayısı (cm^{-1})	
			$\text{Ni}(\text{OH})_2$ ^{j,k,l,m}	IR Raman
		$\nu(\text{Ni-O-H})$	526	515 568
		$\nu(\text{Ni-O})$	455	458 484
		$\nu(\text{Ni-O-H})$	310	- 320

^a(Gainsford vd., 2008); ^b (Louis vd., 1967) ^c (Norrestam vd.,1967); ^d(Julien vd., 2004)) ^e (Chufen vd., 1999) ^f (Chufen vd., 1997) ^j (Houd vd., 1990), ^k(Jeevanden vd., 2001), ^l(Johnsion vd., 1990), ^m(Kober vd., 1967)

1.2 Kompleksin PXRD deseni %58,2 oranla kübik birim hücrelerine ($a = 5,4314 \text{ \AA}$) sahip olan bakır tetraşyanoborat (**A**) ile eşleştiği belirlenmiştir. Bu sonuca göre borat $(\text{B}_4\text{O}_7)^{2-}$ anyonunun oksijen ucundan Cu(II) atomuna bağlandığı görülmektedir (Torsten vd., 2005) (EK-2). Element analiz sonuçlarından elde edilen yapıda da Cu(II) atomu ile oksijen atomunun koordine olduğu tahmin edilmektedir. Ayrıca kompleksin PXRD deseni %41,8

oranla monoklinik birim hücre sine ($a = 11,8900 \text{ \AA}$, $b = 10,7400 \text{ \AA}$, $c = 12,1900 \text{ \AA}$, $\beta = 106,580^\circ$) sahip olan sodyum borat hidrat bileşiği ile eşleşmiştir (Tullot vd., 1947). Böylece element analiz sonuçlarına göre öne sürülen formüldeki borat anyonunun varlığı PXRD deseni ile elde desteklenmiştir.

1.3 kompleksinin PXRD deseni %78 olasılık ile Mn-O bağları içerdiği (A) belirlenmiştir (Agron vd., 1967). Kompleksin yapısında %9,2 olasılıkla sodyum tetraborat (B) XRD desenine rastlanmıştır (Gainsford vd., 2008). Ayrıca %6,9 olasılıkla Mn-N-Ni (C) bağları (Fruchart vd., 1971) ve %5,9 olasılıkla O-Mn-C (D) bağları içeren yapılara uyumluluk tespit edilmiştir (Wyckoff vd., 1963) (EK-3).

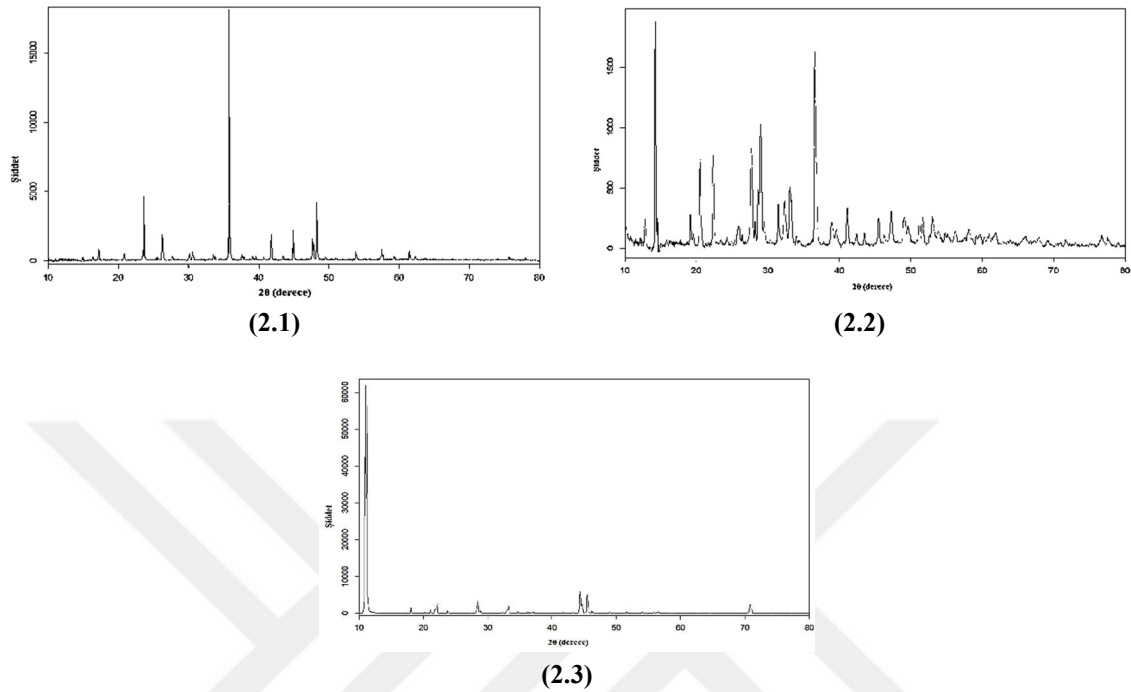
4.3.2. II. Grup Metal Komplekslerinin PXRD Analizi

II. Grup metal kompleksleri, barbiturat tabanlı metal kompleksleridir. Kompleksler ligand molekül olarak sodyum barbiturat ($\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_3$) ile oluşturulmuştur. **2.1** kompleksi, Cu(II) atomu, **2.2** kompleksi Cd(II) atomu ve **2.3** kompleksinde ise Sn(II) atomu içermektedir. II. Grup komplekslerinin PXRD desenlerine ait olan dataları Match 3.0 programına atmosfer şartlarında, katı fazda analiz edilmiştir. Kompleksler sırasıyla Cu(II), Cd(II) ve Sn(II) atomları seçilerek ve sodyum barbiturat molekülünün kapalı formülü sisteme giriş yapılarak ilişkilendirme sağlanmıştır.

II. Grup kompleksleri için PXRD desenleri Şekil 4.4’de verilmiştir. Ayrıca Match 3.0 programı ile gerçekleştirilen ilişkilendirme sonucunda, eşleştirilen yapıların titreşim spektroskopik verileri ile komplekslerin titreşim spektroskopik verileri Çizelge 4.6’de listelenmiştir.

2.1 kompleksinin PXRD deseni ile Cu-O bağları içeren (A) yapılar ile %93,4 oranında eşleşme tespit edilmiştir (Wyckoff vd., 1963). Bu durumda kompleksin Cu(II) atomuna barbiturat molekülünün oksijen atomundan bağlandığı öngörülebilir. Aynı zamanda Cu-O-H bağlarının varlığı da XRD deseninden açıklanabilir. Benzer şekilde C-Cu-N bağı ile (B) %4,6 oranında eşleşme bulunmaktadır (Hibble vd, 2002). Barbiturat ligantına oksijen atomu karbonil bağı ile bağlı olup bu bağ sırasıyla C ve N atomları ile sıralıdır.

Dolayısıyla bu yapı içerisinde C-Cu-N bağı da bulunabilir. Dolayısıyla element analiz sonuçları ile öne sürülen moleküler formül PXRD deseni ile desteklenmektedir (EK-4).



Şekil 4.4. II. Grup metal komplekslerinin PXRD deseni

Çizelge 4.6. II. Grup metal kompleksleri için komplekslerin kapalı formülleri, PXRD desen eşleştirilmeleri ve komplekslerdeki ilişkilendirilmiş metal oksit bağlarına karşılık gelen titreşim dalga sayıları (cm^{-1})

Kapalı Formül	PXRD desen ile eşleşen yapılar	Titreşim Spektroskopisi (Metal Oksit Bağları)		
$\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	^a CuO_2 ^b CCuN	İşaretlemeler	Dalgasayısı (cm^{-1})	
			IR	Raman
		^e $\nu(\text{Cu-O})$	470	477
		^f $\nu(\text{Cu-O})$	440	442
$\text{Cd}(\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	^c H_2O ^d Cd-O=C	İşaretlemeler	Dalgasayısı (cm^{-1})	
			IR	Raman
		^g $\nu(\text{Cd-O})$	533	539
$\text{Sn}(\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	^h $\text{Cl}_{16}\text{O}_{36}\text{Sn}_6$ ⁱ O-Sn-O-Sn	İşaretlemeler	Dalgasayısı (cm^{-1})	
			IR	Raman
		^j $\nu(\text{Sn-O})$	384	395

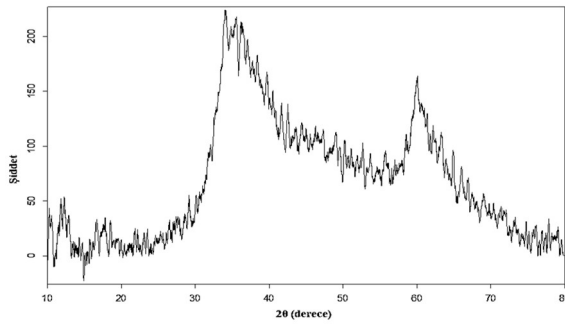
^a (Wyckoff, 1963); ^b (Hibble vd, 2002), ^c (Kamb vd, 1967); ^d (Cromer vd, 1983) ^e (Chufen vd, 1999) ^e (Chufen vd, 1997) ^g (Semerci vd, 2013) ^h (Belin vd, 1980) ⁱ (Moore vd, 1941), ^j (Kawasaki vd, 1967),

2.2 kompleksinin PXRD deseni monoklinik birim hücresine ($a=9,2200 \text{ \AA}$, $b=7,5400 \text{ \AA}$, $c=10,3500 \text{ \AA}$, $\beta=109,200^\circ$) sahip olan su molekülünün kırınım deseni ile eşleşme tespit edilmiştir (A) (Kamb vd., 1967). Kompleksin PXRD desenine göre moleküler yapıda C=O bulunmaktadır (Cromer vd., 1983). Kompleksin PXRD desenindeki bu eşleşme barbiturat ligandın bulunan C=O bağları ile açıklanabilir. Ayrıca, kompleksin PXRD deseninde Cd-O bağları bulunduğu açıklanmaktadır (EK-5).

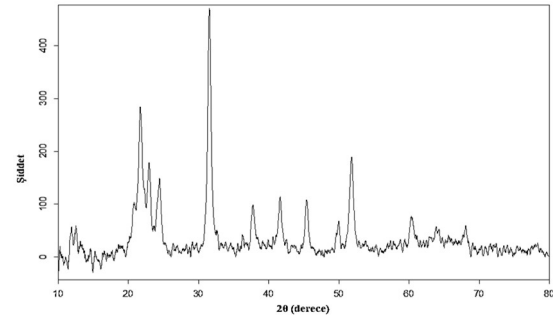
2.3 kompleksinin PXRD deseni Belin ve arkadaşları tarafından yayınlanan ortorombik birim hücresine ($a=10,2510 \text{ \AA}$, $b=16,4290 \text{ \AA}$, $c=24,6590 \text{ \AA}$) sahip $\text{Cl}_{16}\text{O}_{36}\text{Sn}_6$ (A) molekülü eşleşmiştir (Belin vd., 1980). Bu durum komplekste Sn-O bağlarının varlığını göstermektedir. Ayrıca kompleksin PXRD deseninde, Moore ve arkadaşları tarafından yayınlanan tetragonal birim hücre yapısında ($a=3,7960 \text{ \AA}$, $c=4,8160 \text{ \AA}$) O-Sn-O-Sn yapısına ait kırınım desenleriyle eşleşme saptanmıştır (Moore vd., 1941). Diğer yandan, kompleksin PXRD desenine göre moleküler yapıda C=O bulunmaktadır (Cromer vd., 1983). Bu eşleşme barbiturat ligandında bulunan C=O bağları ile açıklanabilir. Kompleksin PXRD deseninde Sn-O bağları bulunduğu açıklanmaktadır (EK-6).

4.3.3. III. Grup Metal Komplekslerinin PXRD Analizi

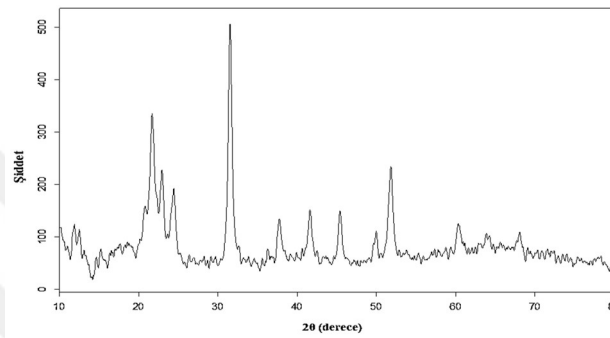
III. Grup metal kompleksleri, barbiturat ve borat tabanlı geçiş metal kompleksleridir. Kompleksler sodyum barbiturat ($\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_3$) ve sodyum borat dekahidrat ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) ile oluşturulmuştur. **3.1** kompleksi, Mn(II) ve Ni(II) atomlarını, **3.2** kompleksi Sn(II) ve Ni(II) atomlarını ve **3.3** kompleksi ise Sn(II) ve Cu(II) atomlarını içermektedir. III. Grup komplekslerinin PXRD desenlerine ait olan dataları Match 3.0 programına atmosfer şartlarında, katı fazda analiz edilmiştir. Kompleksler sırasıyla Mn(II) ve Ni(II), Sn(II) ve Ni(II) ve Sn(II) ve Cu(II) atomları seçilerek ve sodyum barbiturat ve sodyum tetraborat dekahidrat molekülünün kapalı formülü sisteme giriş yapılarak ilişkilendirme sağlanmıştır. III. Grup kompleksleri için PXRD desenleri Şekil 4.5’de verilmiştir. Ayrıca Match 3.0 programı ile gerçekleştirilen ilişkilendirme sonucunda, eşleştirilen yapıların titreşim spektroskopik verileri ile komplekslerin titreşim spektroskopik verileri Çizelge 4.7’de listelenmiştir.



(3.1)



(3.2)



(3.3)

Şekil 4.5. III. Grup metal komplekslerinin PXRD deseni

3.1 kompleksinin element analiz sonuçlarına göre Ni(II) atomu çift dişli bir ligant olarak davranan borat anyonunun oksijen atomu ile koordine olmuştur. Ni(II) atomunun su molekülü ile kare düzlemsel yapıyı sağladığı düşünülmektedir. Borat anyonunun köprü olarak bağlandığı düşünülen komplekste diğer oksijen atomundan Mn(II) atomuna bağlandığı tahmin edilmektedir. Mn(II) atomu barbitürat atomunun oksijen atomları ile koordine olmakta ve su molekülü ile çevrelendiği önerilmiştir. Kompleksin PXRD deseninin monoklinik birim hücrelerine ($a = 11,8843 \text{ Å}$, $b = 10,6026 \text{ Å}$, $c = 12,2111 \text{ Å}$, $\beta = 106,790^\circ$) sahip sodyum tetraborat (A) kırınım deseni ile eşleştiği belirlenmiştir (Gainsford vd., 2008). $\text{Mn}(\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_3)_2\text{Ni}(\text{B}_4\text{O}_7) \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$ kompleksi için $2\theta = 39,24^\circ$, $2\theta = 45,48^\circ$, $2\theta = 50,36^\circ$ ve $2\theta = 61,02^\circ$, $2\theta = 61,56^\circ$ ve $2\theta = 78,86^\circ$ kırınım açılarının Ni-O (B) bağları ile eşleştiği tespit edilmiştir (Tarascon vd., 1999). Elde edilen kompleksin kırınım deseni incelendiğinde $2\theta = 38,43^\circ$, $2\theta = 69,78^\circ$ ve $2\theta = 69,95^\circ$ kırınım açılarında H_2O (D) kırınım deseni elde edilmiştir (Kamb vd., 1964). Ayrıca elde edilen kompleksin kırınım deseninde $2\theta = 27,83^\circ$ ve $27,86^\circ$ kırınım açılarında Mn-O bağı tespit edilmiştir (C) (EK-8).

Çizelge 4.7. III. Grup metal kompleksleri için komplekslerin kapalı formülleri, PXRD desen eşleştirilmeleri ve komplekslerdeki ilişkilendirilmiş metal oksit bağlarına karşılık gelen titreşim dalga sayıları (cm^{-1})

Element analiz önerilen yapı	PXRD toz kırınım deseni ile eşleşen yapılar	Titreşim Spektroskopisi (Metal Oksit Bağları)			
$\text{Mn}(\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_3)_2\text{Ni}(\text{B}_4\text{O}_7) \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$	^a $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ^b Ni-O ^c H_2O ^d Mn-O	İşaretlemeler	Dalgasayısı (cm^{-1})		
		^e IR	IR	Raman	
		$\beta\text{-MnO}_2$	618	-	655
		$\beta\text{-MnO}_2$	545	587	581
		$\beta\text{-MnO}_2$	387	399	413
		İşaretlemeler	$\text{Ni}(\text{OH})_2$ e,f,g,h	IR	Raman
		$\nu(\text{Ni-O-H})$	526	537	-
		$\nu(\text{Ni-O})$	455	460	479
		$\nu(\text{Ni-O-H})$	310	-	318
$\text{Sn}(\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_3)_2\text{Ni}(\text{B}_4\text{O}_7) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	^a $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ^b Ni-O ^c H_2O ^d Sn-O	İşaretlemeler	Dalgasayısı (cm^{-1})		
		IR	IR	Raman	
		ⁱ $\nu(\text{Sn-O})$	384	380	377
		İşaretlemeler	$\text{Ni}(\text{OH})_2$ e,f,g,h	IR	Raman
		$\nu(\text{Ni-O-H})$	526	516	517
		$\nu(\text{Ni-O})$	455	468	468
		$\nu(\text{Ni-O-H})$	310	316	-
$\text{Sn}(\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_3)_2\text{Cu}(\text{B}_4\text{O}_7)$	^a $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ^c H_2O ^d Sn-O	İşaretlemeler	Dalgasayısı (cm^{-1})		
		IR	IR	Raman	
		ⁱ $\nu(\text{Sn-O})$	384	400	412
		İşaretlemeler	$\text{Ni}(\text{OH})_2$ e,f,g,h	IR	Raman
		$\nu(\text{Ni-O-H})$	526	516	517
		$\nu(\text{Ni-O})$	455	468	468
		$\nu(\text{Ni-O-H})$	310	316	-
$\text{Sn}(\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_3)_2\text{Cu}(\text{B}_4\text{O}_7)$	^a $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ^c H_2O ^d Sn-O	İşaretlemeler	Dalgasayısı (cm^{-1})		
		IR	IR	Raman	
		ⁱ $\nu(\text{Sn-O})$	384	400	412
		$\nu(\text{Cu-O})$	470	480	481
		$\nu(\text{Cu-O})$	440	447	444

^a(Gainsford vd,2008); ^b(Tarascon vd, 1999); ^c (Kamb vd, 1964), ^e (Julien vd , 2004), ^d (Donaldson vd, 1961),ⁱ(Kavasaki vd, 1967), ^e (Houd vd, 1990), ^f(Jeevanden vd, 2001), ^g(Johnsion vd, 1990), ^h(Kober vd, 1967)
ⁱ (Chufen vd, 1999) ^j (Chufen vd, 1997)

3.2 kompleksinin Ni(II) atomu çift dişli ligand olan üç adet borat anyonunun (B_4O_7)⁻ oksijen atomlarından koordine olmuş ve su molekülü ile koordinasyon tamamlanmıştır. Borat anyonun köprü anyonunun oksijen ucundan Sn(II) atomu ile koordine olmaktadır. Sn(II) atomu barbitürat ve borat atomu ile çevrelendiği önerilmiştir. Ayrıca komplekste

yapıya katılmayan su molekülleri de bulunmaktadır. Kompleksin PXRD desenine göre $2\theta = 12,59^\circ$, $2\theta = 22,50^\circ$, $2\theta = 24,58^\circ$, $2\theta = 25,87^\circ$, $2\theta = 36,67^\circ$ ile $53,06^\circ$ arasında ve $2\theta = 59,80^\circ$ ile $2\theta = 66,10^\circ$ açı değerleri arasında borat anyonunun (B) PXRD deseni elde edilmiştir (Gainsford vd., 2008). Kompleksin PXRD deseninin $2\theta = 22,50^\circ$, $2\theta = 26,16^\circ$, $2\theta = 29,12^\circ$, $2\theta = 32,43^\circ$, $2\theta = 55,63^\circ$, $2\theta = 59,32^\circ$, $2\theta = 62,53^\circ$ açı değerlerinde su molekülü için kırınım deseni elde edilmiştir (A) (Kamb vd., 1960). Kompleksin PXRD deseninde Sn-O bağı bulunmaktadır (C) (Donaldson vd., 1961). $\text{Sn}(\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_3)_2\text{Ni}(\text{B}_4\text{O}_7) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksi için Sn-O bağına karşılık gelen kırınım deseni $2\theta = 23,45^\circ$, $2\theta = 31,60^\circ$, $2\theta = 32,43^\circ$, $2\theta = 34,13^\circ$, $2\theta = 45,63^\circ$, $2\theta = 47,37^\circ$, $2\theta = 49,10^\circ$, $2\theta = 55,41^\circ$, $2\theta = 59,32^\circ$, $2\theta = 59,94^\circ$, $2\theta = 62,14^\circ$ arası $2\theta = 66,10^\circ$ ve $2\theta = 77,10^\circ$ kırınım değerlerinde gözlenmiştir (EK-8).

3.3 kompleksi Cu(II) atomları borat anyonları $(\text{B}_4\text{O}_7)^{2-}$ ile oksijen atomlarından koordine olduğu düşünülmektedir. Borat anyonunu köprüleyen diğer oksijen atomundan ise Sn(II) atomuna koordine olduğu ve Sn(II) atomunun etrafında barbitürat anyonun oksijen atomlarından koordine olduğu ve koordinasyonun su molekülleri ile tamamlandığı tahmin edilmektedir. Kompleksin element analiz sonuçları ile öne sürülen kapalı formül, PXRD deseni ile desteklenmiştir (EK-9).

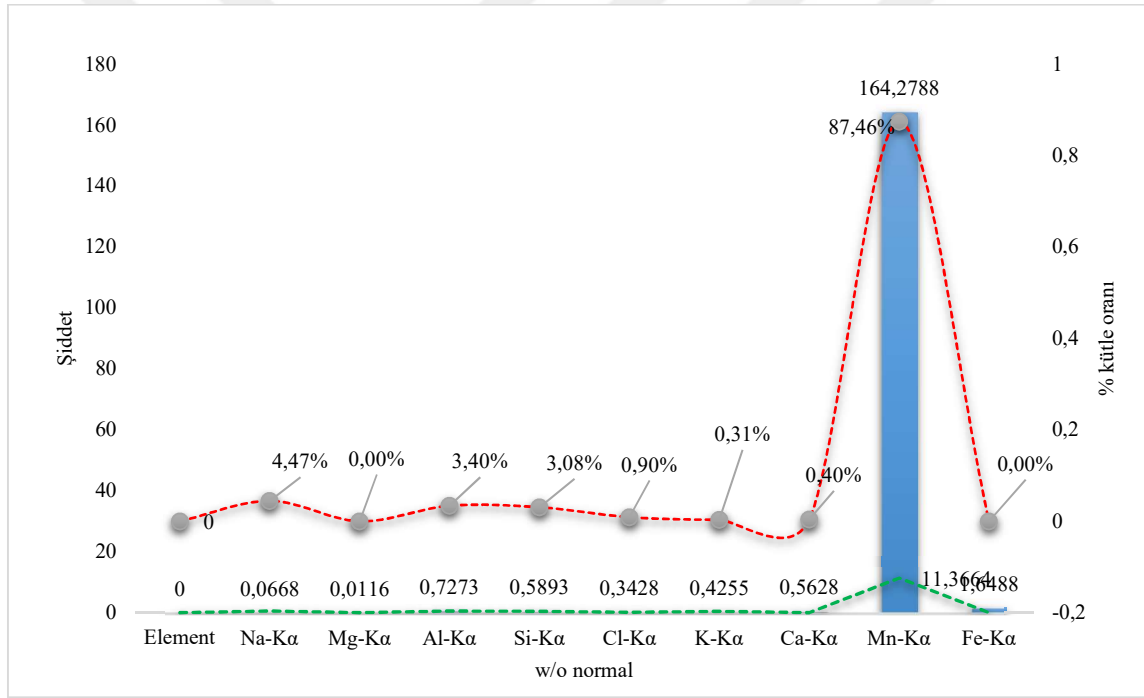
4.4. XRF Veri Analizi

Komplekslerin XRF verileri şiddet, kütle oranı ve w/o oranı esas alınarak incelenmiştir. XRF veri analizi sonuçları Çizelge 4.8-Çizelge 4.16'da verilmiş olup, Şekil 4.6- Şekil 4.14'de grafiksel olarak karşılaştırılmıştır.

Çizelge 4.8. 1.1 kompleksinin XRF veri analizi

Element	Bileşik	Şiddet	w/o normal	Kütle Oranı (%)	Kaynak Limit
Na-K α	Na ₂ O	0,0668	0,5809	4,47	1,06331
Mg-K α	MgO	0,0116	0,0332	0,00	0,50853
Al-K α	Al ₂ O ₃	0,7273	0,4938	3,40	0,43233
Si-K α	SiO ₂	0,5893	0,3993	3,08	0,15375
Cl-K α	Cl	0,3428	0,1167	0,90	0,17878
K-K α	K ₂ O	0,4255	0,397	0,31	0,08122
Ca-K α	CaO	0,5628	0,0518	0,40	0,11842
Mn-K α	MnO	164,2788	11,3664	87,46	0,14380
Fe-K α	Fe ₂ O ₃	1,6488	0	0,00	0,15810

1.1 kompleksinin XRF verilerinde Mn-K α karakteristik tabakası olduğu olduğu % 87,46 ihtimal ile bulunmaktadır. Yapıda belirlenen Na-K α (%4,47) sodyum oksitlerin kompleksin oluşumu esnasında Na₂B₄O₇.10H₂O ya da NaC₁₈H₃₆O₂ den geldiği düşünülmektedir. Eser miktarda belirlenen Cl iyonu ise MnCl₂ metal tuzunun kompleks oluşumu esnasında Mn⁺² ve 2Cl⁻ iyonlarına dönüşmesi ve bu sırada sodyum borat ve sodyum stereattan gelen N⁺ iyonları ile reaksiyona göre tuz çözeltisi olarak oluşmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Yapıda eser miktarda alüminyum ve silisyum oksit gözlenmiştir. Görülen diğer metal oksitlerin metal tuzunun safsızlığından kaynaklandığı söylenebilir. **1.2** Kompleksi için elde edilen XRF analizinin grafiksel karşılaştırması Şekil 4.6’da verilmiştir.



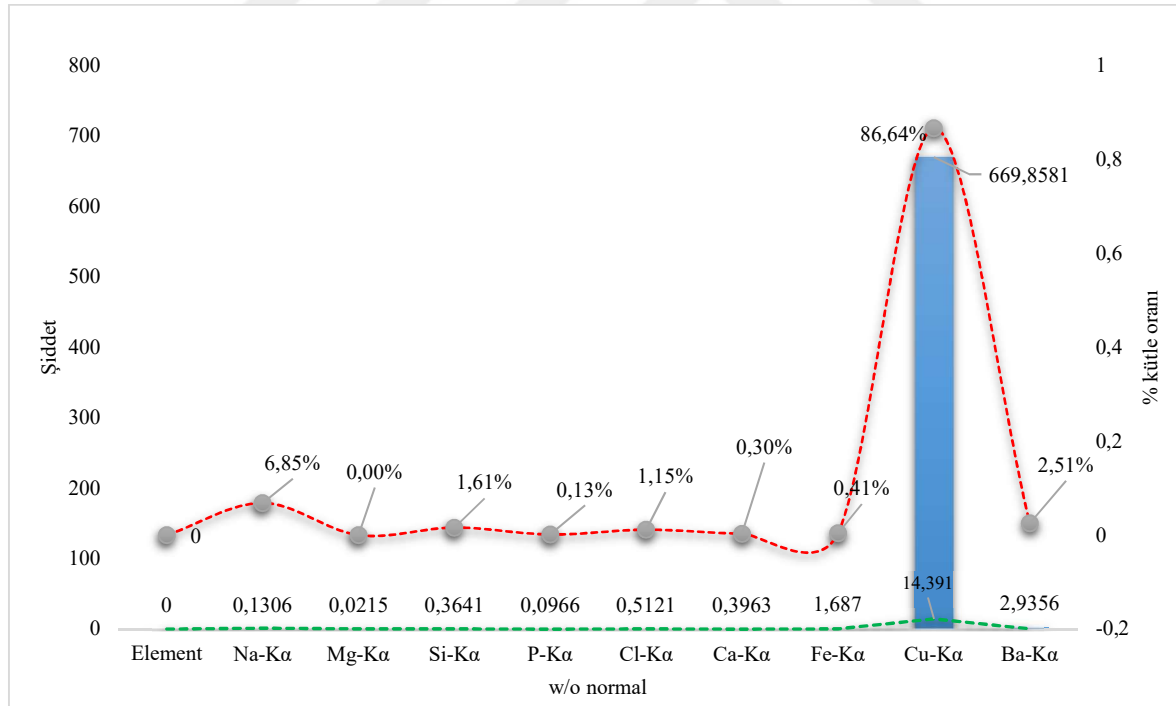
Şekil 4.6. 1.1 Kompleksi için elde edilen XRF verilerinin grafiksel gösterimi

1.2 kompleksinin XRF verileri Çizelge 4.9’da listelenmiştir. Kompleksin XRF verilerinde Cu-K α karakteristik tabakası olduğu %86,64 ihtimal ile bulunmaktadır. Yapıda belirlenen Na-K α (%6,85) sodyum oksitlerin kompleksin oluşumu esnasında Na₂B₄O₇.10H₂O ya da NaC₁₈H₃₆O₂’den geldiği düşünülmektedir. Eser miktarda belirlenen Cl⁻ katyonu ise CuCl₂ metal tuzunun kompleks oluşumu esnasında Cu⁺² ve 2Cl⁻ iyonlarına ayrışması ve bu sırada sodyum borat ve sodyum stereattan gelen N⁺ iyonları ile reaksiyona göre tuz çözeltisi olarak oluşmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Yapıda eser

miktarda demir, silisyum, fosfat ve baryum oksit gözlenmiştir. Görülen diğer metal oksitlerin metal tuzunun safsızlığından kaynaklandığı söylenebilir. $\text{Cu}(\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{O}_2)_2 \cdot (\text{B}_4\text{O}_7) \cdot \text{H}_2\text{O}$ Kompleksi için elde edilen XRF analizinin grafiksel karşılaştırması Şekil 4.7’de verilmiştir.

Çizelge 4.9. 1.2 kompleksinin XRF Verileri

Element	Bileşik	Şiddet	w/o normal	Kütle Oranı (%)	Kaynak Limit
Na-K _α	Na ₂ O	0,1306	1,1371	6,85	1,15612
Mg-K _α	MgO	0,0215	0,067	0,00	0,45415
Si-K _α	SiO ₂	0,3641	0,2681	1,61	0,08242
P-K _α	P ₂ O ₅	0,0966	0,0223	0,13	0,05603
Cl-K _α	Cl	0,5121	0,1915	1,15	0,14900
Ca-K _α	CaO	0,3963	0,0492	0,30	0,09397
Fe-K _α	Fe ₂ O ₃	1,687	0,0679	0,41	0,07434
Cu-K _α	CuO	669,8581	14,391	86,64	0,76100
Ba-K _α	BaO	2,9356	0,4167	2,51	0,92850



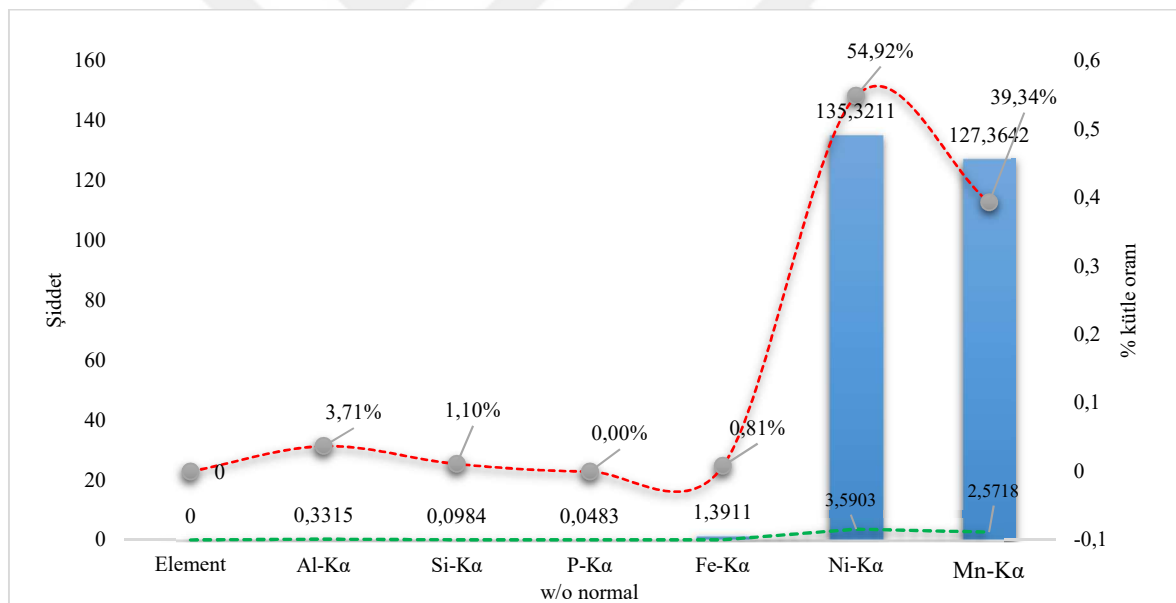
Şekil 4.7. 1.2 kompleksi için elde edilen XRF verilerinin grafiksel gösterimi

1.3 kompleksin XRF verileri Çizelge 4.10’da listelenmiştir.

Çizelge 4.10. 1.3 kompleksinin XRF veri analizi

Element	Bileşik	Şiddet	w/o normal	Kütle Oranı (%)	Kaynak Limit
Al-K _α	Al ₂ O ₃	0,3315	0,2426	3,71	0,00720
Si-K _α	SiO ₂	0,0984	0,0721	1,10	0,00366
P-K _α	P ₂ O ₅	0,0483	0,0075	0,00	0,00117
Fe-K _α	Fe ₂ O ₃	1,3911	0,0528	0,81	0,00189
Ni-K _α	NiO	135,3211	3,5903	54,92	0,00203
Mn-K _α	MnO	127,3642	2,5718	39,34	0,00214

Kompleksin XRF verilerinde Mn-K_α (%39,34) ve Ni-K_α (%54,92) karakteristik bandlarının olduğu tespit edilmiştir. Yapıda belirlenen demir, potasyum, silisyum ve alüminyum karakteristik bandlarının metal ve ligandların safsızlıklarından kaynaklandığı düşünülmektedir. 1.3 kompleksi için elde edilen XRF analizinin grafiksel karşılaştırması Şekil 4.8’de verilmiştir.



Şekil 4.8. 1.3 kompleksi için elde edilen XRF verilerinin grafiksel gösterimi

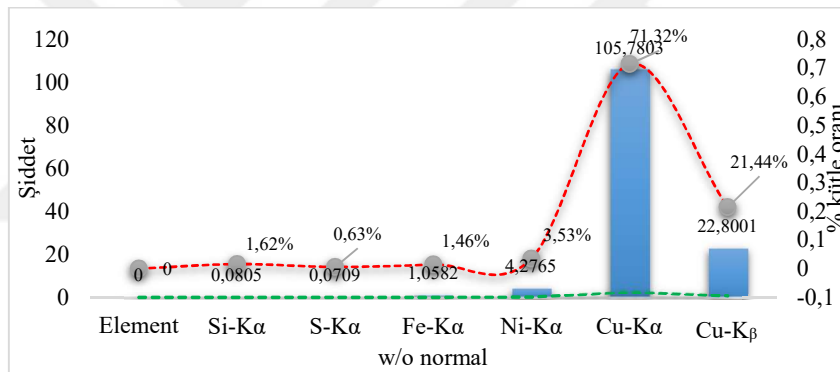
I. grup bileşiklerinde XRF veri analizleri toz halde elde edilen komplekslerin metal iyonlarının varlığının tespit edilebilmesi amacı ile gerçekleştirilmiştir. Bu grupta incelenen tüm komplekslerin XRD, titreşim spektroskopisi ve termal analiz yöntemlerinde belirlenen metal varlığı XRF veri analizi ile desteklenmiştir.

2.1 kompleksinin toz XRF verileri Çizelge 4.11’de listelenmiştir.

Çizelge 4. 11. 2.1 kompleksinin XRF veri analizi

Element	Bileşik	Şiddet	w/o normal	Kütle Oranı (%)	Kaynak Limit
Si-K _α	SiO ₂	0,0805	0,0587	1,62	0,00680
S-K _α	SO ₃	0,0709	0,0228	0,63	0,00475
Fe-K _α	Fe ₂ O ₃	1,0582	0,0527	1,46	0,00421
Ni-K _α	NiO	4,2765	0,1277	3,53	0,00385
Cu-K _α	CuO	105,7803	2,5804	71,32	0,00383
Cu-K _β	CdO	22,8001	0,7755	21,44	0,01799

Kompleksin XRF verilerinde Cu-K_α (%71,32) karakteristik bandı tespit edilmiştir. Aynı zamanda Cd-K_α (%21,44), Ni-K_α, Fe-K_α, Si-K_α tespit edilmiştir. Diğer metal karakteristiktik bandlarının tespitinin safsızlık kaynaklı olduğu düşünülmektedir. 2.1 kompleksi için elde edilen XRF analizinin grafiksel karşılaştırması Şekil 4.9’da verilmiştir.



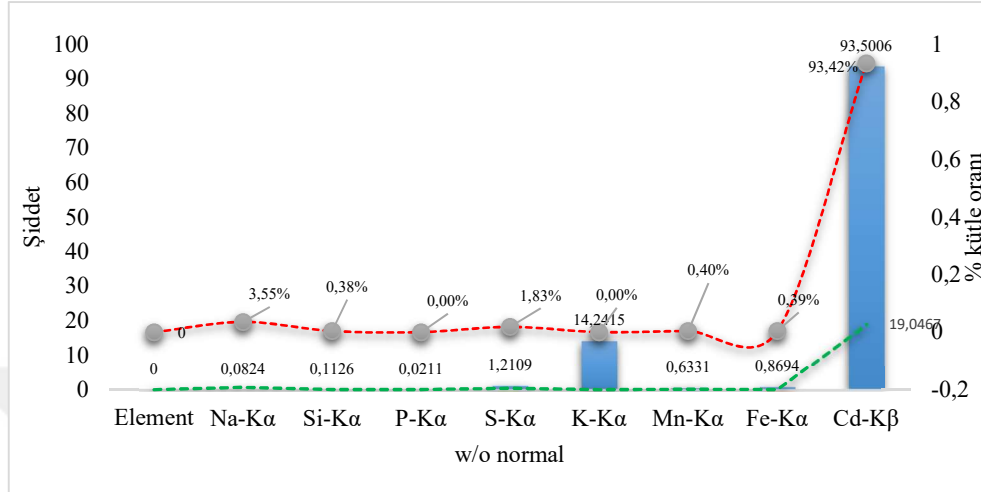
Şekil 4.9. 2.1 kompleksi için elde edilen XRF verilerinin grafiksel gösterimi

2.2 kompleksinin XRF verileri Çizelge 4.12’de listelenmiştir. Kompleksin XRF verilerinde Cd-K_β (%93,42) karakteristik bandı tespit edilmiştir. Ayrıca eser miktarda demir, mangan, potasyum, silisyum ve fosfat oksitler tespit edilmiştir.

Çizelge 4.12. 2.2 kompleksinin XRF veri analizi

Element	Bileşik	Şiddet	w/o normal	Kütle Oranı (%)	Kaynak Limit
Na-K _α	Na ₂ O	0,0824	0,7232	3,55	0,78925
Si-K _α	SiO ₂	0,1126	0,0781	0,38	0,10749
P-K _α	P ₂ O ₅	0,0211	0,0046	0,00	0,05091
S-K _α	SO ₃	1,2109	0,3721	1,83	0,08879
K-K _α	K ₂ O	14,2415	0	0,00	0,29377
Mn-K _α	MnO	0,6331	0,0825	0,40	0,15605
Fe-K _α	Fe ₂ O ₃	0,8694	0,08	0,39	0,13991
Cd-K _β	CdO	93,5006	19,0467	93,42	1,74728

Gözlenen Na-K α ve K-K α karakteristik bandının sentez esnasında arta kalan tuz iyonlarından kaynaklandığı söylenebilir. 2.2 kompleksi için elde edilen XRF analizinin grafiksel karşılaştırması Şekil 4.10'da verilmiştir



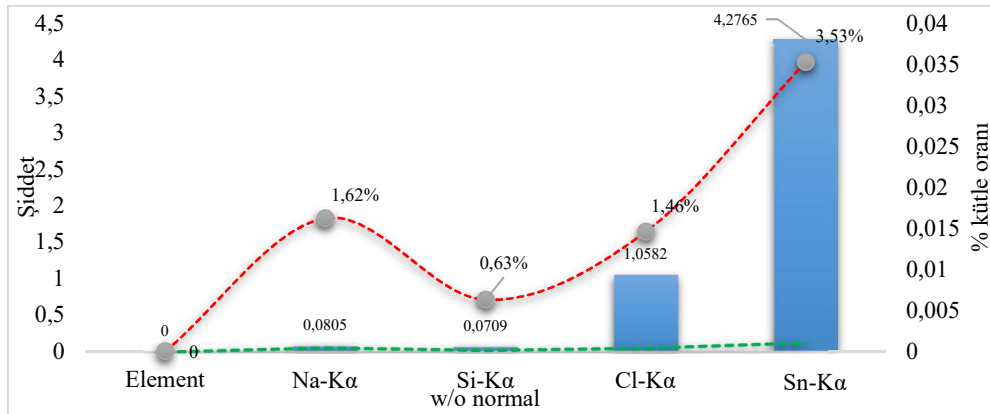
Şekil 4.10. 2.2 kompleksi için elde edilen XRF verilerinin grafiksel gösterimi

2.3 kompleksinin XRF verileri Çizelge 4.13'de listelenmiştir. Kompleksin XRF verilerinde kalay oksit karakteristik bandı tespit edilmiştir. Elde edilen Na-K α ve Cl-K α karakteristik bandları ligand ve metal tuzlarından ve sodyum barbiturattan çözünen Na⁺ ve Cl⁻ iyonlarından kaynaklanmaktadır.

Çizelge 4.13. 2.3 kompleksinin XRF veri analizi

Element	Bileşik	Şiddet	w/o normal	Kütle Oranı (%)	Kaynak Limit
Na-K α	Na ₂ O	0,0805	0,0587	1,62	0,02100
Si-K α	SiO ₂	0,0709	0,0228	0,63	0,00221
Cl-K α	Cl	1,0582	0,0527	1,46	0,00362
Sn-K α	SnO	4,2765	0,1277	3,53	0,21057

2.3 kompleksi için elde edilen XRF analizinin grafiksel karşılaştırması Şekil 4.11'de verilmiştir



Şekil 4.11. 2.3 Kompleksi için elde edilen XRF verilerinin grafiksel gösterimi

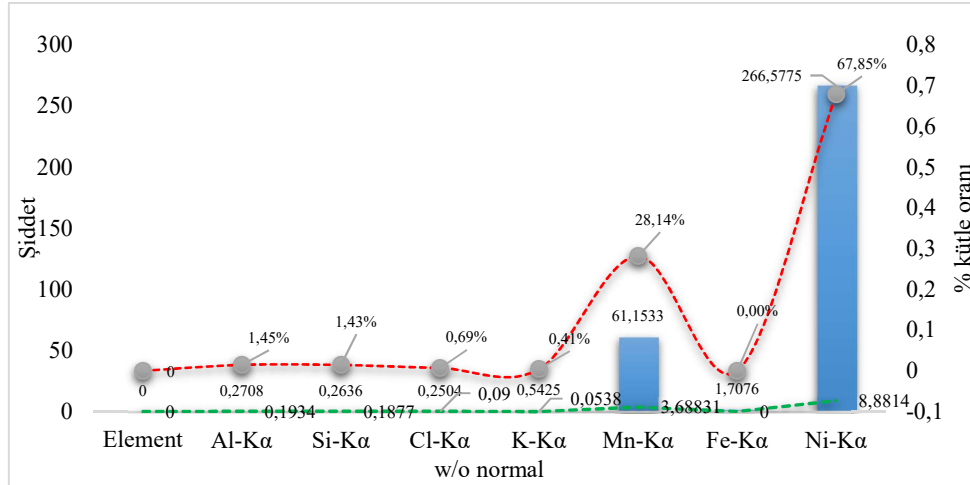
II. grup komplekslerinde titreşim spektroskopisi, XRD deseni, tek kristal X-ışınları difraksiyon analizi ve termik analiz yöntemlerinden elde edilen veriler ile öne sürülen metal oranı varlığı XRF tekniği ile desteklenmiştir.

3.1 Kompleksinin XRF verileri Çizelge 4.14’de listelenmiştir.

Çizelge 4.14. 3.1 kompleksinin XRF veri analizi

Element	Bileşik	Şiddet	w/o normal	Kütle Oranı (%)	Kaynak Limit
Al-K _α	Al ₂ O ₃	0,2708	0,1934	1,45	0,30053
Si-K _α	SiO ₂	0,2636	0,1877	1,43	0,15089
Cl-K _α	Cl	0,2504	0,09	0,69	0,17992
K-K _α	K ₂ O	0,5425	0,0538	0,41	0,09079
Mn-K _α	MnO	61,1533	3,68831	28,14	0,12303
Fe-K _α	Fe ₂ O ₃	1,7076	0	0,00	0,01799
Ni-K _α	NiO	266,5775	8,8814	67,85	0,13051

3.1 Kompleksi için Mn-K_α (%28,14) ve Ni-K_α (%67,85) karakteristik bandlarının varlığı tespit edilmiştir. Eser miktarda tespit edilen silisyum, demir karakteristik bandları kullanılan ligand ve metallerin safsızlığından kaynaklandığı düşünülmektedir. Sodyum ve klor karakteristik bandlarının varlığı ise reaksiyon esnasında meydana gelen tuz oluşumu ile açıklanabilir. **3.1** Kompleksi için elde edilen XRF analizinin grafiksel karşılaştırması Şekil 4.12’de verilmiştir



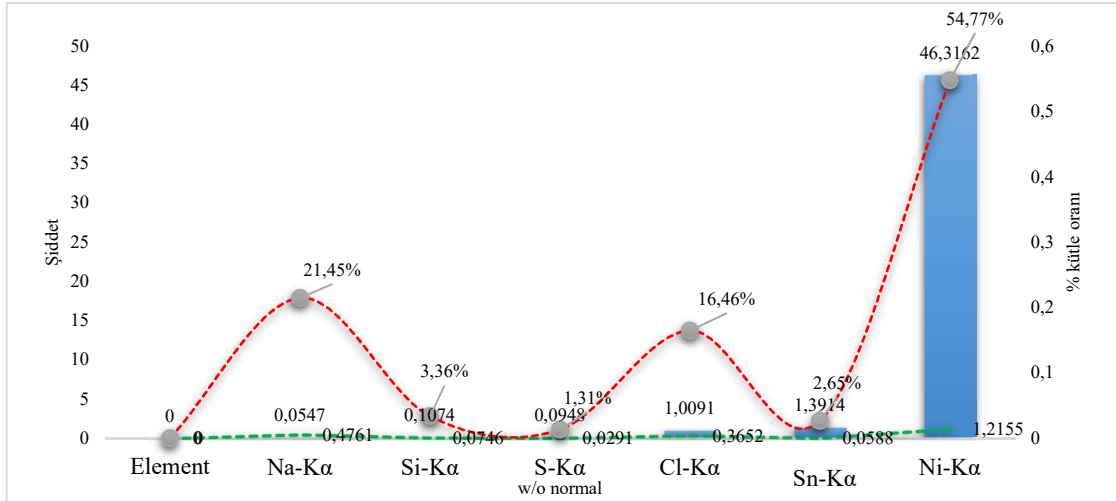
Şekil 4.12. 3.1 Kompleksi için elde edilen XRF verilerinin grafiksel gösterimi

3.2 Kompleksin XRF verileri Çizelge 4.15’de listelenmiştir.

3.2 Kompleksi için Ni-Kα (%54,77) olarak belirlenirken kalay oksit için herhangi bir karakteristik band tespit edilememiştir. Eser miktarda bulunan demir, silisyum karakteristik bandlarının reaksiyonlarda kullanılan metal tuzunun safsızlığından kaynaklı olduğu düşünülmektedir. Yapıda gözlenen sodyum ve klor karakteristik bandlarının varlığı ise reaksiyon esnasındaki tuz oluşumu ile açıklanabilir. 3.2 kompleksi için elde edilen XRF analizinin grafiksel karşılaştırması Şekil 4.13’de verilmiştir

Çizelge 4.15. 3.2 Kompleksinin XRF veri analizi

Element	Bileşik	Şiddet	w/o normal	Kütle Oranı (%)	Kaynak Limit
Na-Kα	Na ₂ O	0,0547	0,4761	21,45	7,42886
Si-Kα	SiO ₂	0,1074	0,0746	3,36	0,91882
S-Kα	SO ₃	0,0948	0,0291	1,31	0,70710
Cl-Kα	Cl	1,0091	0,3652	16,46	1,17822
Sn-Kα	SnO ₂	1,3914	0,0588	2,65	0,61480
Ni-Kα	NiO	46,3162	1,2155	54,77	0,54915



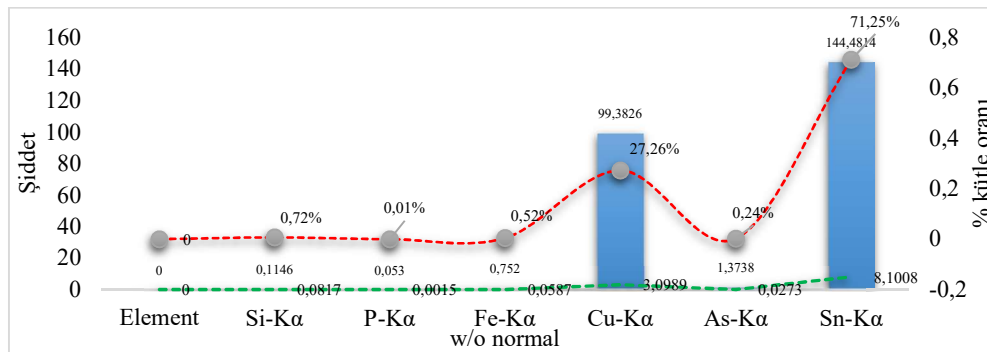
Şekil 4.13. 3.2 Kompleksi için elde edilen XRF verilerinin grafiksel gösterimi

3.3 Kompleksinin XRF verileri Çizelge 4.16’de listelenmiştir.

Çizelge 4.16. 3.3 kompleksinin XRF veri analizi

Element	Bileşik	Şiddet	w/o normal	Kütle Oranı (%)	Kaynak Limit
Si-Kα	SiO ₂	0,1146	0,0817	0,72	0,19464
P-Kα	P ₂ O ₅	0,053	0,0015	0,01	0,01260
Fe-Kα	Fe ₂ O ₃	0,752	0,0587	0,52	0,21694
Cu-Kα	CuO	99,3826	3,0989	27,26	0,15124
As-Kα	As ₂ O ₃	1,3738	0,0273	0,24	0,15163
Sn-Kα	SnO ₂	144,4814	8,1008	71,25	0,89481

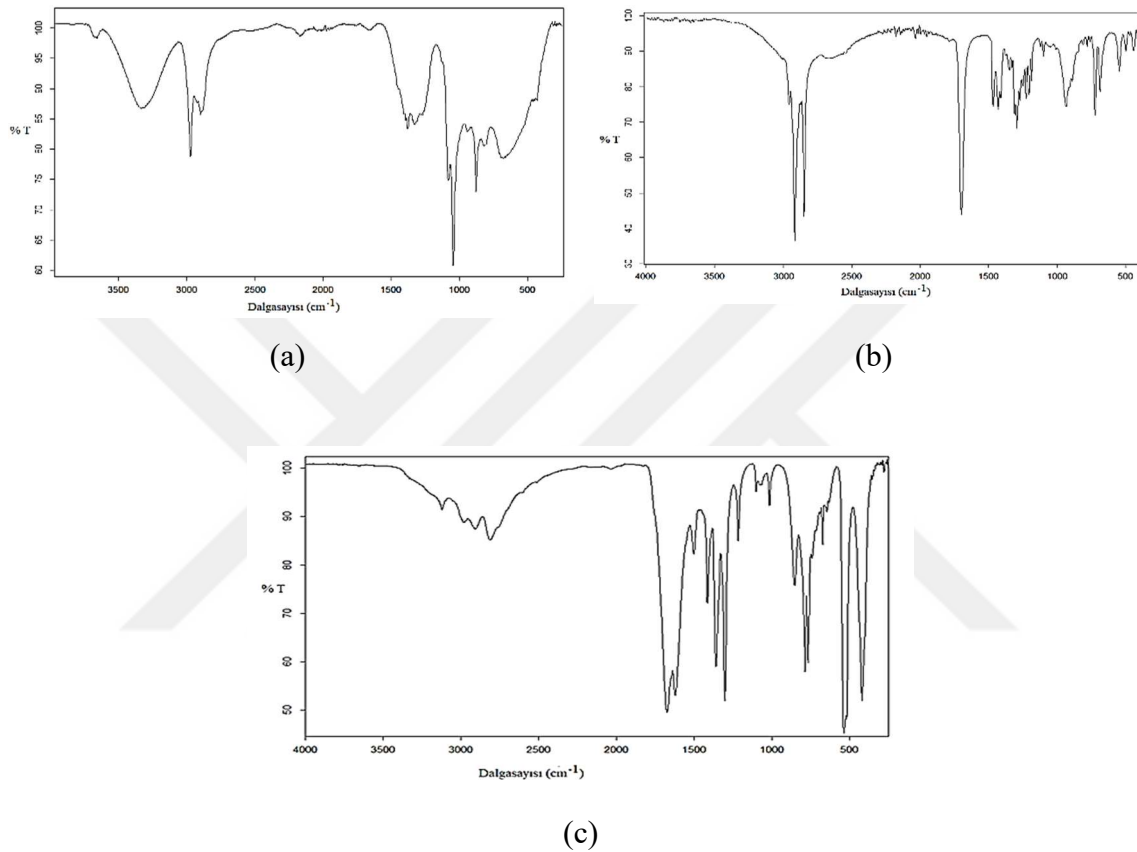
3.3 kompleksi için Cu-Kα (%27,26) ve Sn-Kα (%71,25) karakteristik bandlar tespit edilmiştir. Yapıda belirlenen demir, arsenik ve fosfat karakteristik bandlarının kullanılan metal tuzlarının safsızlığından kaynaklandığı düşünülmektedir. 3.3 kompleksi için elde edilen XRF analizinin grafiksel karşılaştırması Şekil 4.14’de verilmiştir



Şekil 4.14. 3.3 Kompleksi için elde edilen XRF verilerinin grafiksel gösterimi

4.5. Titreşim Spektroskopisi Analizi

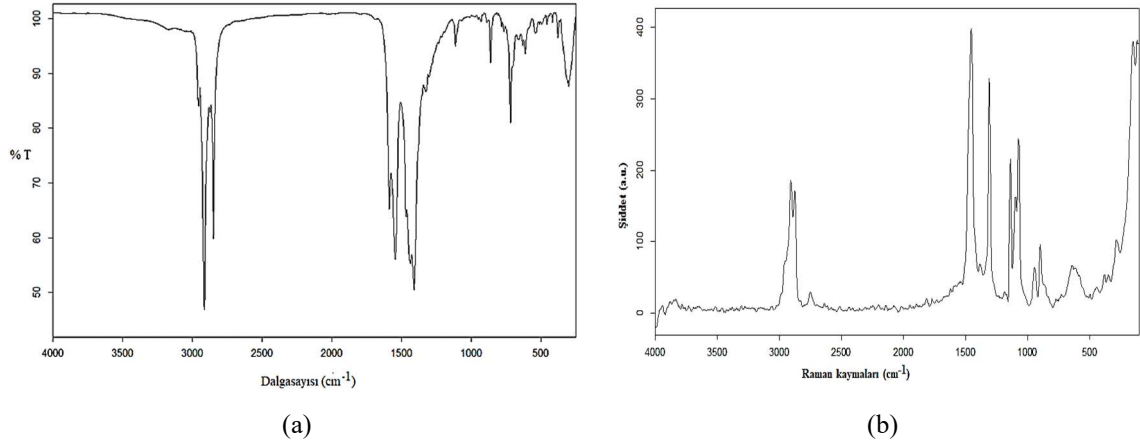
Termal ve UV dayanımı yüksek yeni nesil plastik katkı maddeleri sodyum stereat, sodyum barbiturat ve sodyum borat dekahidrat ligandlarının metal(II) kompleksleridir. Komplekslerde kullanılan ligandların FT-IR spektrumları Şekil 4.14'te verilmiştir.



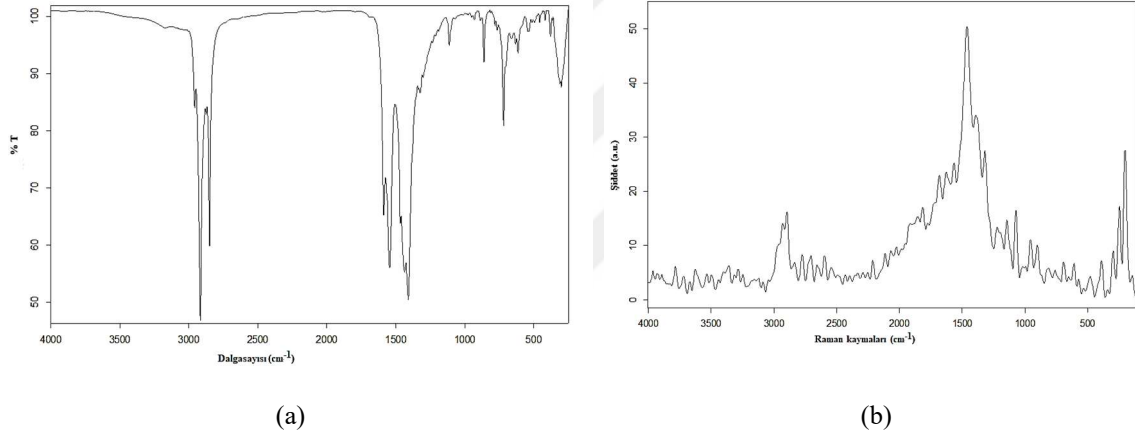
Şekil 4.15. Sodyum tetraborat ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) (a), Sodyum stereat (b) ve sodyum barbiturat (c) moleküllerinin FT-IR spektrumu

4.5.1. I. Grup Metal Komplekslerinin Titreşim Spektroskopisi Analizi

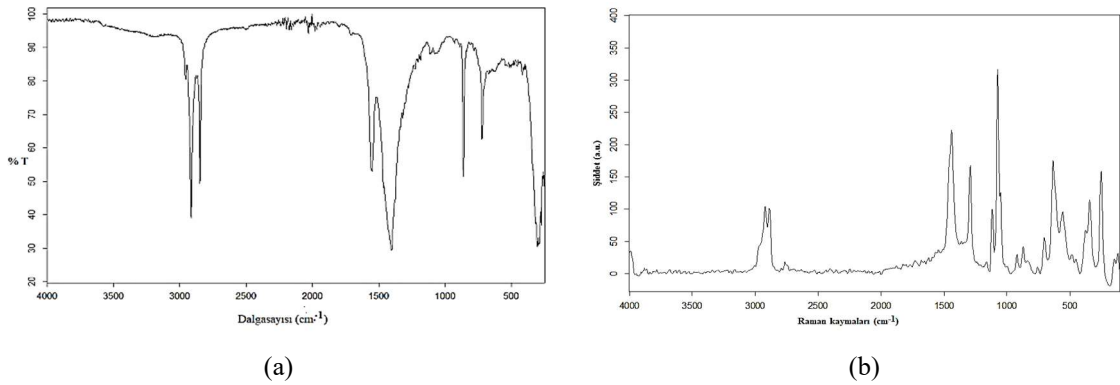
I. Grup metal kompleksleri sodyum stereat ve sodyum borat ligandları ile oluşturulmuştur. I. Grup komplekslerinin titreşim (FT-IR ve Raman) dalgasayıları, literatürden elde edilen stearik asit, $\text{Mn}(\text{B}_4\text{O}_7)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve sodyum borat bileşiklerinin titreşim dalga sayıları ve karşılık gelen karakteristik titreşim dalga işaretlemeleri ile karşılaştırılmıştır (Goel vd., 2013; Lee vd., 1998; Hostetler vd., 1996; Snyder vd., 1967; Snyder vd., 1982; Allara vd., 1985; Rabolt vd., 1983; Snyder vd., 1963). I. Grup komplekslerinin FT-IR ve Raman spektrumları Şekil 4-16 – Şekil 4.18'de verilmiştir.



Şekil 4.16. 1.1 kompleksinin FT-IR (a) ve Raman (b) spektrumu



Şekil 4.17. 1.2 kompleksinin FT-IR (a) ve Raman (b) spektrumu



Şekil 4.18. 1.3 kompleksinin FT-IR (a) ve Raman (b) spektrumu

I. Grup kompleksleri stereat ve borat ligandları ile oluşturulmuştur. Komplekslerdeki borat anyonu karakteristik titreşim dalgasayıları Çizelge 4.17’de, stereat anyonu karakteristik titreşim dalgasayıları ise Çizelge 4.18’de verilmiştir.

Çizelge 4. 17. I. Grup metal komplekslerindeki borat molekülünün titreşim dalgasayıları (cm^{-1})

İşaretlemler ^{*a}	Sodyum Borat	Mn(B ₄ O ₇) ₂ ·2H ₂ O	(1.1)		(1.2)		(1.3)	
	FT-IR	FT-IR	FT-IR	Raman	FT-IR	Raman	FT-IR	Raman
$\nu(\text{OH})$	3405 g	-	-	-	-	3490 çiz	3401 g	-
$\delta(\text{HOH})$	1652 o	-	1686 g	-	1698 g	1637 o	1610 z	1629 z
$\nu(\text{B-O})$ BO ₃ ’ten gelen	1432 k	1456 o	1435 k	1437 o	1438 g	1469 çok	1465 çiz	1438 k
$\nu(\text{B-O})$ BO ₃ ’ten gelen	1344 o	1405 o	1409 k	-	1416 çiz	-	1414 z	-
$\nu(\text{B-O})$ BO ₃ ’ten gelen	1258 z	1298 z	1320 z	1310 o	1322 g	1315 k	1308 çiz	1308 o
$\nu_{\text{as}}(\text{B-O})$ BO ₄ ’ten gelen	1130 z	1159 çiz	1299 z	1304 o	1302 çiz	1305 k	1300 çiz	1293 o
$\nu_{\text{as}}(\text{B-O})$ BO ₄ ’ten gelen	1076 o	1087 z	1142 z	1132 o	1143 çiz	1135 o	1176 çiz	1151 çiz
$\nu_{\text{as}}(\text{B-O})$ BO ₄ ’ten gelen	1076 o	1087 z	1086 z	1085 z	1097 çiz	1069 o	1109 çiz	1116 o
$\nu(\text{B-O})$ BO ₄ ’ten gelen	944 o	979 z	1006 çiz	-	-	1021 z	980 çiz	916 çiz
$\nu(\text{B-O})$ BO ₄ ’ten gelen	826 k	862 o	861 w	-	861 o	873 om	875 o	873 çiz
$\delta(\text{B-O})$ BO ₃ ’ten gelen	710 z	-	718 s	716 çiz	718 o	716 om	719 z	717 çiz
			708 om		703 om		711 z	
$\delta(\text{O-B-O})$	500 z	529 z	510 çiz	-	532 çiz	575 z	542 z	638 k
						524 çiz	533 z,	551 o
$\delta(\text{O-B-O})$	454 o	482 z	489 çiz	-	493 çiz	485 o	492 z	477 z
							487 z	

* Kısaltmalar kullanılmıştır ν : gerilme; δ : düzlem içi açı bükülmesi, δ_{w} : sallanma, δ_{tw} : burulma, δ_{sc} : makaslama titreşimi, π : düzlemdışı açık bükülmesi, s: simetrik, as: asimetrik, k: kuvvetli, o: orta; z: zayıf; om: omuz; çiz: çok, g:geniş

^a(Goel vd., 2013)

Sodyum borat ligandı oksijen donör atomlu bir ligandır. B₂O₄·10H₂O kapalı formülüne sahip ligandın karakteristik moleküler bağları yani koordinasyona olanak sağlayacak olan moleküler bağlar BO₃ molekül bağları ve BO₄ molekül bağları bağlarıdır. I. Grup komplekslerinde geçiş metalleri ile yapılan koordinasyonun söz konusu bağlar tarafından yapılacağı düşünülmektedir. Bu bağlara karşılık gelen titreşim dalgasayılarının ise yüksek frekans bölgesine kayması gerektiği öngörülmektedir.

Çizelge 4.18. I. Grup metal komplekslerindeki stearik asitin titreşim dalgasayıları (cm⁻¹)

İşaretlemeler *, a,b,c,d,e,f,g	Stearik asit	(1.1)		(1.2)		(1.3)	
		FT-IR	Raman	FT-IR	Raman	FT-IR	Raman
$\nu_{as}(CH_3)$	2964	-	2933 om	3171 çiz	3157 çiz	3024 çiz	-
$\nu_{as}(CH_3)$	2954	2956 z	-	2957 o	2953 om	3005 z	2977 om
$\nu_s(CH_3)$	2937	-	-	-	2926 o	2956 çiz	-
$\nu_{as}(CH_2)$	2918	2915 çk	-	2916 çk	-	2917 z	2926 o
$\nu_s(CH_3)$	2870	2875 o	2882 z	2873 o	2894 k	2849 o	2895 o
$\nu_s(CH_2)$	2850	2849 çk	2848 z	2850 çk	2828 o	2857 o	-
$\nu(C=O)$	1697	1689 z	-	-	1676 o	1727 om	1726 çiz
$\nu_{as}(COO^-)$	1518	1587 çk	-	1587 çiz	-	1539 z	1544 çiz
$\delta_{sc}(CH_2)$	1471	1544 çk	-	1561 om	1566 o	1487 om	1508 çiz
$\delta_{sc}(CH_2)$	1470	1467 o	-	-	-	1471 z	1500 çiz
$\delta_{sc}(CH_2)$	1464	-	-	-	-	1467 çiz	-
$\delta_{sc}(CH_2)$	1458	-	-	-	-	-	-
$\delta(C=O)+\delta(O-H)$	1437	1440 om	-	1442 çiz	-	1449 çiz	-
$\delta(C=O)+\delta(O-H)$	1431	1434 çiz	-	1436 çiz	-	1435 om	-
$\delta_w(COO^-)$	1419	1417 om	-	1420 o	-	1424 om	-
$\delta_{sc}(CH_2)$	1416	-	-	-	-	-	-
$\delta_w(CH_2)$	1369	1384 om	-	1376 om	-	1400 çiz	1394 om
$\delta_w(CH_2)$	1357	1377 om	-	-	1386 k	1381 om	-
$\delta_w(CH_2)+\delta_{tw}(CH_2)$	1350	-	-	-	-	1366 çiz	-
$\delta_w(CH_2)$	1348	1352 çiz	-	1353 çiz	-	1337 çiz	-
$\delta_w(CH_2)+\delta_{tw}(CH_2)+\delta_r(CH_2)$	1333	1335 çiz	-	1335 çiz	-	1330 çiz	-
$\delta_w(CH_2)+\delta_{tw}(CH_2)+\delta_r(CH_2)$	1318	1321 z	-	-	1315 l	-	-
$\delta_w(CH_2)+\delta_{tw}(CH_2)+\delta_r(CH_2)$	1300	1303 çiz	-	-	-	-	-
$\delta_w(CH_2)+\delta_{tw}(CH_2)+\delta_r(CH_2)$	1281	1289 om	-	-	1292 om	-	-
$\delta_w(CH_2)+\delta_{tw}(CH_2)+\delta_r(CH_2)$	1263	1277 çiz	-	-	1272 om	1273 çiz	-
$\delta_w(CH_2)+\delta_{tw}(CH_2)+\delta_r(CH_2)$	1244	1257 çiz	-	1258 çiz	-	1257 çiz	-
$\delta_w(CH_2)+\delta_{tw}(CH_2)+\delta_r(CH_2)$	1225	1233 çiz	-	1235 çiz	1225 z	1250 çiz	-
$\delta_w(CH_2)+\delta_{tw}(CH_2)+\delta_r(CH_2)$	1206	1213 z	-	1210 g	1219 o	1202 çiz	-
$\delta_w(CH_2)+\delta_{tw}(CH_2)+\delta_r(CH_2)$	1187	1191 çiz	-	1190 om	1194 om	1196 çiz	-
$\delta_w(CH_2)+\delta_{tw}(CH_2)+\delta_r(CH_2)$	1150	1168 om	-	-	-	1155 çiz	1151 z

* Kısaltmalar kullanılmıştır ν : gerilme; δ : düzlem içi açı bükülmesi, δ_w : sallanma, δ_{tw} : burulma, δ_{sc} : makaslama titreşimi, π : düzlem dışı açı bükülmesi, s: simetrik, as: asimetrik, k: kuvvetli, o: orta; z: zayıf; om: omuz; ç: çok, g: geniş

^a(Lee vd.,1998), ^b(Hostetler vd., 1996), ^c(Snyder 1967), ^d(Snyder vd., 1982), ^e(Allara vd.,1985), ^f(Rabolt vd., 1983)^g, (Snyder vd., 1963)

Literatürde Serbest sodyum borat ligandının BO₃'ten gelen $\nu(B-O)$ gerilme titreşim bandının 1432 cm⁻¹, 1344 cm⁻¹, 1258 cm⁻¹ dalgasayılarında belirlenmiştir (Goel vd., 2013). Benzer şekilde, Literatürde yer alan Mn(B₂O₄)·2H₂O.kompleksindeki $\nu(B-O)$ gerilme

titreşim bandı, 1456 cm^{-1} , 1405 cm^{-1} , 1298 cm^{-1} dalgasayılarında tespit edilmiştir (Goel vd., 2013). I. Grup kompleksleri incelendiğinde ise, $\nu(\text{B-O})$ gerilme titreşim bandı için infrared ve Raman titreşim dalgasayıları, kompleksleri için **1.1** kompleksi için 1435 cm^{-1} (1437 cm^{-1}), **1.2** kompleksi için 1438 cm^{-1} (1469 cm^{-1}), 1465 cm^{-1} ve **1.3** kompleksi (1438 cm^{-1}), 1409 cm^{-1} , 1416 cm^{-1} , 1414 cm^{-1} dalgasayılarında elde edilmiştir (Raman titreşim bandları parantez içinde verilmiştir). Literatürde 1258 cm^{-1} dalgasayısında tespit edilen $\nu(\text{B-O})$ gerilme titreşim bandı komplekslerde ikiye ayrıldığı tespit edilmiştir. Bu titreşim bandı, **1.1** kompleksi için 1320 cm^{-1} ; 1299 cm^{-1} (1310 cm^{-1} ve 1304 cm^{-1}), **1.2** kompleksi için 1322 cm^{-1} , 1302 cm^{-1} (1315 cm^{-1} ve 1305 cm^{-1}), ve **1.3** kompleksi için 1308 cm^{-1} , 1300 cm^{-1} (1308 cm^{-1} ve 1293 cm^{-1}) dalgasayılarında gözlenmiştir.

Sodyum borat ligandındaki $\text{B-O}=\text{O-B}$ moleküler bağlarından gelen $\nu(\text{B-O})$ gerilme titreşim bandı 1130 cm^{-1} 826 cm^{-1} dalgasayıları arasında geldiği belirlenmiştir (Goel vd., 2013). Bu titreşim bandı $\text{Mn}(\text{B}_4\text{O}_7)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinde 1159 cm^{-1} - 862 cm^{-1} dalgasayıları arasında belirlenmiştir (Goel vd., 2013). Komplekslerdeki $\nu(\text{B-O})$ gerilme titreşim bandı sırasıyla **1.1** kompleksi için 1142 cm^{-1} - 861 cm^{-1} (1132 cm^{-1} - 1085 cm^{-1}), **1.2** kompleksi için 1143 cm^{-1} - 861 cm^{-1} (1135 cm^{-1} - 873 cm^{-1}), ve **1.3** kompleksi için 1176 cm^{-1} - 875 cm^{-1} (1151 cm^{-1} - 873 cm^{-1}) dalgasayısı aralığında gözlenmiştir. BO_3 hem de BO_4 moleküler bağlarından gelen $\nu(\text{B-O})$ gerilme titreşim dalgasayılarının literatürde gözleendiği gibi **1.1**, **1.2** ve **1.3** komplekslerinde yüksek frekans bölgesine kaydığı belirlenmiştir.

Yüksek frekans bölgesine kayma gözlenen bir diğer karakteristik titreşim bandı ise BO_3 'ten gelen O-B-O moleküler bandının $\delta(\text{B-O})$ düzlem içi bükülme titreşim bandıdır. Serbest ligandta $\delta(\text{B-O})$ düzlem içi bükülme titreşim bandı 710 cm^{-1} 'de gözlenirken, **1.1**, **1.2** ve **1.3** kompleksinde titreşim bandının ikiye yarıldığı tespit edilmiştir. $\delta(\text{B-O})$ düzlem içi bükülme titreşim bandı **1.1** kompleksinde 718 cm^{-1} ve 708 cm^{-1} (716 cm^{-1}), **1.2** kompleksinde 718 cm^{-1} ve 703 cm^{-1} (716 cm^{-1}) ve **1.3** kompleksinde 719 cm^{-1} ve 711 cm^{-1} (717 cm^{-1}) gözlenmiştir (Raman bandları parantez içinde verilmiştir).

Sodyum strereat karbonil grubu içeren ve uzun bir C-H zinciri içeren aquafobik yağ esteridir. Suda hiç çözünmeyen bu ligand etil alkol v metil alkol ile de düşük oranda çözünbilmektedir. Uzun zincir omurgasını tamamlayan oksijen atomu ve karbonil grubu

üzerindeki oksijen atomu üzerinde koordinasyon sağlaması beklenmektedir. Stearik asit ise sodyum stearatın hidrojenize edilmesi ile elde edilmektedir. **1.1**, **1.2** ve **1.3** komplekslerindeki stearat anyonlarının karakteristik titreşim bandları literatürde yer alan stearik asitin karakteristik titreşim dalgasayıları ile karşılaştırılmıştır (Lee vd.,1998; Hostetler vd., 1996; Snyder vd., 1967; Snyder vd., 1982; Allara vd., 1985; Rabolt vd., 1983; Snyder vd.,1963).

Stearik asit ligandında $\nu(\text{C=O})$ ve $\nu(\text{COO}^-)$ gerilme titreşim bandları sırasıyla 1697 cm^{-1} ve 1518 cm^{-1} dalgasayılarında tespit edilmiştir (Hostetler vd., 1996). Bu titreşim bandları **1.1**, **1.2** ve **1.3** komplekslerinde sırasıyla 1587 cm^{-1} ve 1544 cm^{-1} , 1587 cm^{-1} ve 1561 cm^{-1} (1566 cm^{-1}) ve 1539 cm^{-1} ve 1487 cm^{-1} (1544 cm^{-1} ve 1508 cm^{-1}) dalgasayılarında gözlenmiştir (Raman titreşim bandları parantez içinde yazılmıştır). Stearik asitteki $\delta(\text{C=O})$ ve $\delta(\text{O-H})$ düzlem içi bükülme titreşim bandı ise 1437 cm^{-1} - 1419 cm^{-1} dalgasayısı aralığında belirlenmiştir (Snyder vd., 1967; Snyder vd., 1982; Allara vd., 1985; Rabolt vd., 1983; Snyder vd.,1963). Bu titreşim bandı **1.1**, **1.2** ve **1.3** komplekslerinde ise sırasıyla 1437 cm^{-1} - 1419 cm^{-1} , (1440 cm^{-1} - 1417 cm^{-1}), (1442 cm^{-1} - 1420 cm^{-1}) ve 1449 cm^{-1} - 1424 cm^{-1} dalgasayısı aralığında gözlenmiştir (Raman bandları parantez içinde verilmiştir).

Komplekslerdeki stearik asit karakteristik $\nu(\text{C=O})$ gerilme $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ gerilme titreşim bandları ile $\delta(\text{C=O})$, $\delta(\text{O-H})$ ve $\delta_{\text{w}}(\text{COO}^-)$ düzlem içi bükülme titreşim bandlarına karşılık gelen titreşim dalgasayılarının serbest stearik asit ligandına göre yüksek frekans bölgesine kaydığı tespit edilmiştir.

I. Grup komplekslerinde **1.1** kompleksi Mn(II), **1.2** kompleksi Cu(II) ve **1.3** kompleksi ise Mn(II) ve Ni(II) atomlarını içermektedir. Çizelge 4.5'te **1.1** kompleksinin PXRD deseni Mn_2O_3 yapısı ile ilişkilendirilmiştir. Bu ilişkilendirmede $\beta\text{-MnO}_2$ (Mn-O ve Mn-O) bağlarının titreşim bandları sırasıyla 618 cm^{-1} , 545 cm^{-1} ve 387 cm^{-1} dalgasayılarında olduğu literatürde yer almaktadır (Norrestam vd.,1967). **1.1** kompleksinde bu titreşim bandı 611 cm^{-1} (619 cm^{-1} , 520 cm^{-1} ve 383 cm^{-1}) dalgasayılarında gözlenmiştir (Raman bandları parantez içinde yazılmıştır)

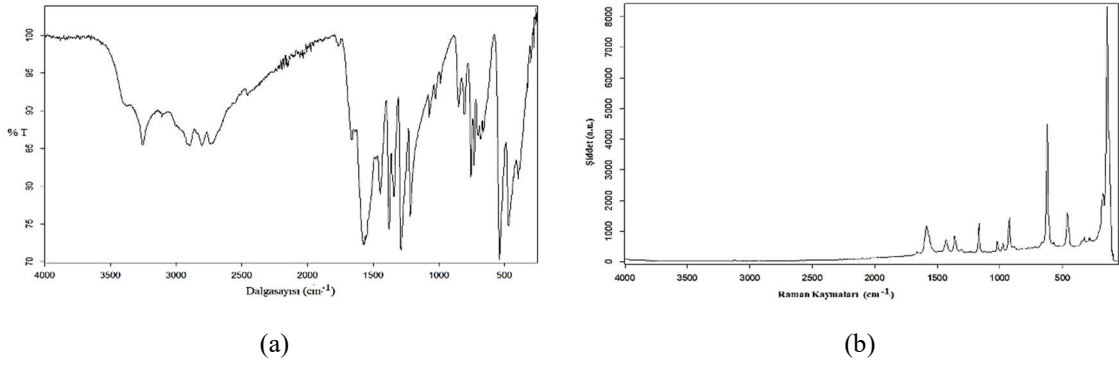
1.2 kompleksinin PXRD deseni $\text{Cu}(\text{CNB}_4\text{O}_7)_4$ bileşiğinin PXRD deseni ile eşleştirilmiştir. Eşleştirilen komplekste $\nu(\text{Cu-O})$ gerilme titreşim bandı 470 cm^{-1} ve 440 cm^{-1} de belirlenmiştir (Chufen vd., 1999; Chufen vd., 1997). **1.2** kompleksinde ise $\nu(\text{Cu-O})$ gerilme titreşim bandı 438 cm^{-1} (487 cm^{-1}) dalgasayılarında gözlenmiştir (Raman bandı parantez içinde yazılmıştır).

1.3 kompleksinin PXRD deseni $\text{C}_{10}\text{Mn}_2\text{O}_{10}$, Mn_2O_3 ve MnO_3NNi bileşiklerinin PXRD desenleri ile eşleştirilmiştir. Eşleştirilen bileşiklerinden gelen $\nu(\text{Ni-O})$ gerilme titreşim bandı ve $\nu(\text{Ni-O-H})$ gerilme titreşim bandları sırasıyla 526 cm^{-1} , 455 cm^{-1} ve 310 cm^{-1} dalgasayılarında belirlenmiştir (Houd vd., 1990; Jeevanden vd., 2001; Johnsion vd., 1990; Kober vd., 1967). **1.3** kompleksinde bu titreşim bandları sırasıyla 515 cm^{-1} , 458 cm^{-1} ve (568 cm^{-1} , 484 cm^{-1} ve 320 cm^{-1}) dalgasayılarında tespit edilmiştir (Raman bandları parantez içinde verilmiştir).

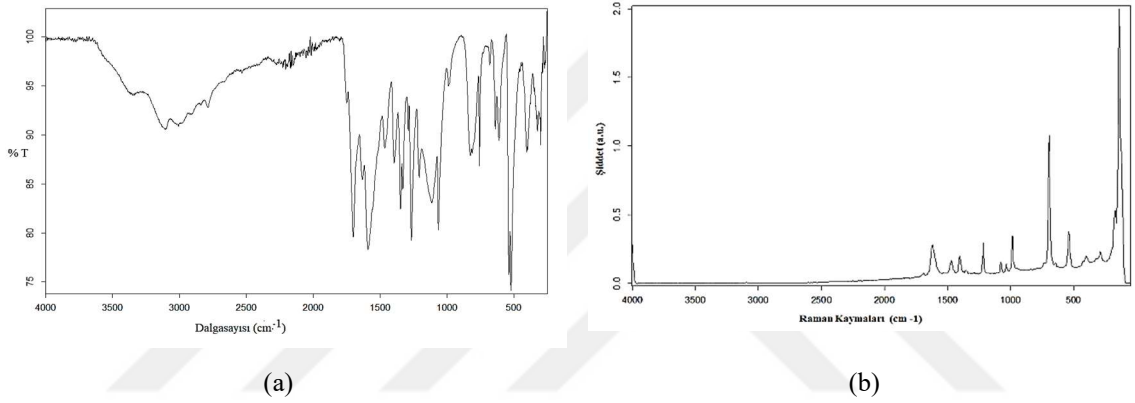
1.1, **1.2** ve **1.3** komplekslerinde metal oksit bağları komplekslerin hem infrared hem de Raman spektrumlarında gözlenmiştir. I. grup komplekslerini oluşturan sodyum stereat ve sodyum borat ligandları oksijen donörlü ligandlardır. Metal atomları ile koordinasyonu sağlayan oksijen atomlarını içeren karakteristik titreşim bandlarının komplekslerde serbest liganda göre yüksek frekans bölgesine kaydığı gözlenmiştir. Bu durum ise metal oksit bağlarının ligandların oksijen atomları sayesinde oluştuğunu göstermektedir.

4.5.2. II. Grup Metal Komplekslerinin Titreşim Spektroskopisi Analizi

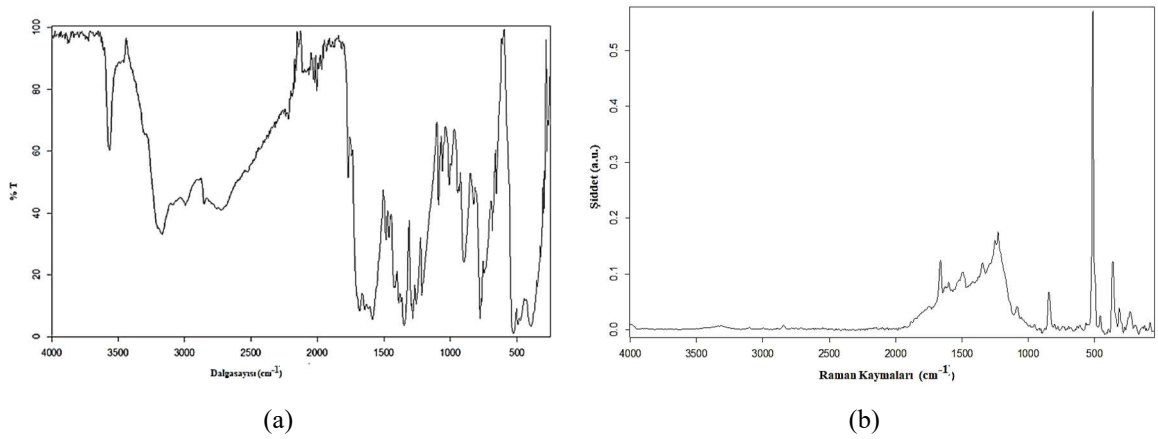
II. Grup metal kompleksleri sodyum barbiturat ligandının Cu(II) , Cd(II) ve Sn(II) metal atomlarından elde edilen kompleksleridir. II. Grup metal komplekslerinin titreşim (FT-IR ve Raman) dalgasayıları, literatürden elde edilen sodyum barbiturat ligandının titreşim dalga sayıları ve karşılık gelen karakteristik titreşim dalga işaretlemeleri ile karşılaştırılmıştır (Garcia vd., 2010) II. Grup komplekslerinin FT-IR ve Raman spektrumları Şekil 4.19- Şekil 4.21’de verilmiştir.



Şekil 4.19. 2.1 kompleksinin FT-IR (a) ve Raman (b) spektrumu



Şekil 4.20. 2.2 kompleksinin FT-IR (a) ve Raman (b) spektrumu



Şekil 4.21. 2.3 kompleksinin FT-IR (a) ve Raman (b) spektrumu

II. Grup metal komplekslerdeki barbiturat anyonuna ait karakteristik titreşim dalgasayıları Çizelge 4.19’da listelenmiştir.

Çizelge 4.19. II. Grup metal komplekslerindeki sodyum barbiturat titreşim dalgasayıları (cm^{-1})

İşaretlemler ^{*a}	Sodyum Barbiturat FT-IR	2.1		2.2		2.3	
		FT-IR	Raman	FT-IR	Raman	FT-IR	Raman
$\nu(\text{NH})$	3123 o	3255 o	3120 çiz	3107 g	3111 om	3199 om	3182 çiz
						3164 g	3105 çiz
$\nu(\text{CH})$	2912 o	2900 o	3014 çiz	3007 o	3093 çiz	3091 o	2992 çiz
	2816 o	2805 o	-	2788 o	2995 çiz	2980 om	2946 çiz
		2743 o	2797 çiz		2786 çiz	2849 o	2840 o
$\nu(\text{C=O})$	1674 çek	1763 o	1721 çiz	1748 o	1705 om	1766 o	1776 o
						1744 o	1744 o
$\nu(\text{C=O})$	1622 çek	1662 o	1663 o	1632 o	1648 om	1680 z	1663 çek
							1600 o
$\nu_{\text{halka}}+\delta(\text{CH})$	1502 çek	1599 çek	1588 k	1590 çek	1537 çiz	1554 çiz	1539 z
						1483 o	1502 z
$\nu(\text{CN})$	1414 k	1447 çek	1431 o	1465 çek	1470 o	1461 o	1450 z
						1454 om	1417 om
$\delta(\text{NH})$	1360 çek	1381 çek	1361 k	1395 çek	1404 o	1389 z	1379 z
$\nu_{\text{halka}}+\delta(\text{CH})$	1302 çek	1343 çek	1330 z	1347 çek	1371 çiz	1347 g	1344 o
$\nu(\text{CN})$	1217 k	1289 k	1310 o	1290 k	1290 z	1295 o	1293 om
							1250 çek
$\delta(\text{CH})$	1102 z	1219 k	1216 çiz	1208 k	1216 k	1282 o	1227 çek
							1213 om
$\nu_{\text{halka}}+\delta(\text{CH})$	1016 çiz	1119 k	1165 k	1114 çek	1132 çiz	1126 om	1139 om
							1086 o
$\nu_{\text{halka}}+\delta(\text{CH})$	1069 o	1075 o	1079 z	1065 çek	1076 o	1089 o	1052 z
ν_{halka}	854 k	990 o	978 k	989 o	986 o	1007 o	1018 z
						991 o	987 z
$\delta(\text{CH})$	788 k	851 o	859 çiz	826 k	-	824 z	844 o
				811 çek		808 z	802 çiz
		757 k	771 çiz			777 çiz	777 çiz
$\delta_{\text{halka}}+\nu_{\text{halka}}$	769 çek	735 k	718 çiz	758 çek	-	764 k	-
Halka genişleme	675 k	704 k	706 çiz	728 çiz	-	733 om	743 çiz
$\delta(\text{CO})$	648 çek	684 çek	-	681 çek	692 o	684 k	698 çiz
δ_{halka}	537 çek	666 çek	622 o	639 çek	644 çiz	653 o	634 çek
$\delta(\text{CO})$	502 çek	540 çek	571 z	539 çek	539 o	528 g	515 çek
δ_{halka}	421 çek	472 çek	462 o	523 çek		492 g	498 om

* Kısaltmalar kullanılmıştır ν : gerilme; δ : düzlem içi açı bükülmesi, δ_w : sallanma, δ_{tw} : burulma, δ_{sc} : makaslama titreşimi, π : düzlemsiz açı bükülmesi, s: simetrik, as: asimetrik, k: kuvvetli, o: orta; z: zayıf; om: omuz; çiz: çizik, g:geniş

^a(Garcia vd.,2010)

Tek kristal olarak elde edilen **2.1** kompleksinde koordinasyonun barbiturat anyonundaki oksijen atomları üzerinden gerçekleştiği görülmektedir (Şekil 4.1). **2.2** ve **2.3**

komplekslerinde de koordinasyonun oksijen atomu üzerinden gerçekleştiği düşünülmektedir. Serbest sodyum barbiturat ligandında $\nu(\text{C=O})$ gerilme titreşim bandı 1674 cm^{-1} ile 1622 cm^{-1} dalgasayısı aralığında belirlenmiştir (Garcia vd.,2010). Bu titreşim bandı **2.1** kompleksi için 1763 cm^{-1} ve 1662 cm^{-1} (1721 cm^{-1} ve 1663 cm^{-1}) dalgasayılarında, **2.2** kompleksi için 1748 cm^{-1} ve 1632 cm^{-1} (1705 cm^{-1} ve 1648 cm^{-1}) dalgasayılarında ve **2.3** kompleksi için 1766 cm^{-1} - 1680 cm^{-1} ($1776 -1600 \text{ cm}^{-1}$) dalgasayısı aralığında gözlenmiştir (Raman bandları parantez içinde verilmiştir). II. Grup komplekslerinde $\nu(\text{C=O})$ gerilme titreşim bandının yüksek frekans bölgesine kaydığı belirlenmiştir. Benzer şekilde, Literatürde $\delta(\text{CO})$ düzlem içi bükülme titreşim bandı sodyum barbiturat ligandında 648 cm^{-1} ve 502 cm^{-1} dalgasayısı değerlerinde elde edilmiştir (Garcia vd.,2010). Bu titreşim bandı **2.1** kompleksi için 684 cm^{-1} ve 540 cm^{-1} (571 cm^{-1}) dalgasayılarında, **2.2** kompleksi için 681 cm^{-1} ve 539 cm^{-1} (692 cm^{-1} ve 539 cm^{-1}) dalgasayılarında ve **2.3** kompleksi için 684 cm^{-1} ve 528 cm^{-1} (698 cm^{-1} ve 515 cm^{-1}) dalgasayılarında gözlenmiştir (Raman bandları parantez içinde verilmiştir).

II. Grup komplekslerinde hem $\nu(\text{C=O})$ gerilme titreşim bandının hem de $\delta(\text{CO})$ düzlem içi bükülme titreşim bandının sodyum barbiturat ligandına göre yüksek frekans bölgesine kaydığı belirlenmiştir.

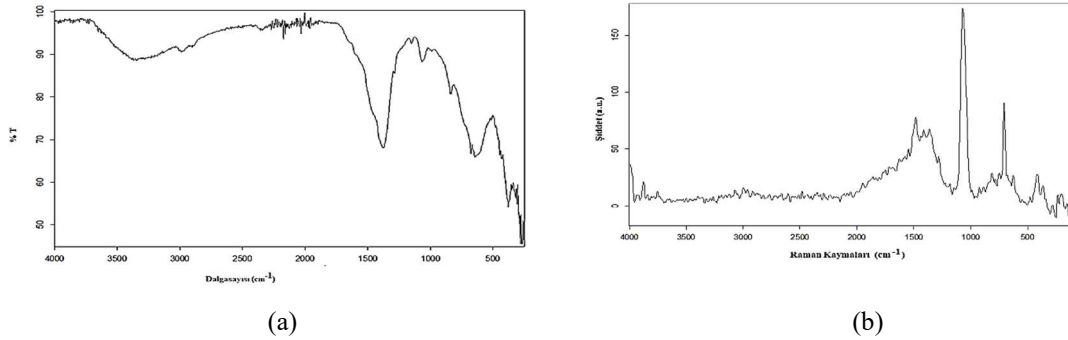
Çizelge 4.6’da **2.1** kompleksinin PXRD deseni Match 3.0 Rietveld analiz CuO_2 ve CCUN bileşikleri ile ilişkilendirilmiştir. Bu ilişkilendirme sonucunda elde edilen bileşiklerin titreşim spektroskopik verilerinde $\nu(\text{Cu-O})$ gerilme titreşim bandı 470 cm^{-1} ve 440 cm^{-1} dalgasayılarında belirlenmiştir (Chufen vd., 1999; Chufen vd., 1997). **2.1** kompleksi için $\nu(\text{Cu-O})$ gerilme titreşim bandı 482 cm^{-1} ve 457 cm^{-1} (477 cm^{-1} ve 442 cm^{-1}) dalgasayılarında gözlenmiştir (Raman bandları parantez içinde verilmiştir). Bu durum, **2.1** kompleksinde bakır oksit bağlarının olduğunu göstermektedir. **2.2** kompleksinin PXRD deseni ise Cd-O=C yapısı ile eşleştirilmiştir (Cromer vd.,1983). Bu ilişkilendirmeye göre $\nu(\text{Cd-O})$ gerilme titreşim bandı 533 cm^{-1} dalgasayısında belirlenmiştir (Semerci vd,2013). **2.2** kompleksi için $\nu(\text{Cd-O})$ gerilme titreşim bandı 543 cm^{-1} ve (539 cm^{-1}) dalgasayılarında gözlenmiştir (Raman bandı parantez içinde yazılmıştır. Böylece komplekste kadmiyum oksit bağının bulunduğu belirlenmiştir. **2.3** kompleksinin PXRD deseni ise O-Sn-O-Sn yapısı ile eşleştirilmiştir (Moore vd., 1941). Literatürden $\nu(\text{Sn-O})$ gerilme titreşim bandı 384 cm^{-1}

dalgasayısı olarak elde edilmiştir (Kawasaki vd.,1967). **2.3** kompleksinde bu titreşim bandı 390 cm^{-1} (395 cm^{-1}) olarak gözlenmiştir (Raman bandı parantez içinde yazılmıştır).

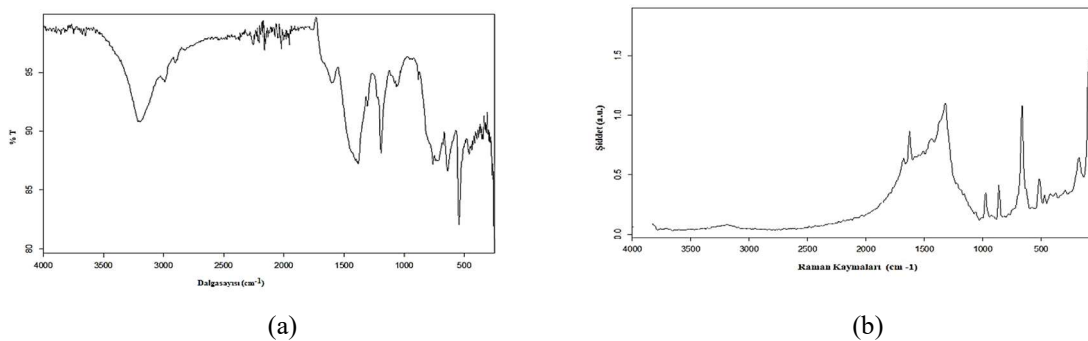
II. Grup komplekslerinin PXRD desen eşleştirmelerinde elde edilen sonuçlar komplekslerde metal oksit bağlarının olduğunu göstermektedir. Ayrıca komplekslerdeki barbiturat anyonuna ait karbonil grubu gerilme ve düzlem içi bükülme titreşim dalgasayılarının serbest liganda göre yüksek olarak gözlenmesi, metal atomları ile olan koordinasyonun oksijen atomları vasıtası ile gerçekleştiğini göstermektedir

4.5.3. III. Grup Metal Komplekslerinin Titreşim Spektroskopisi Analizi

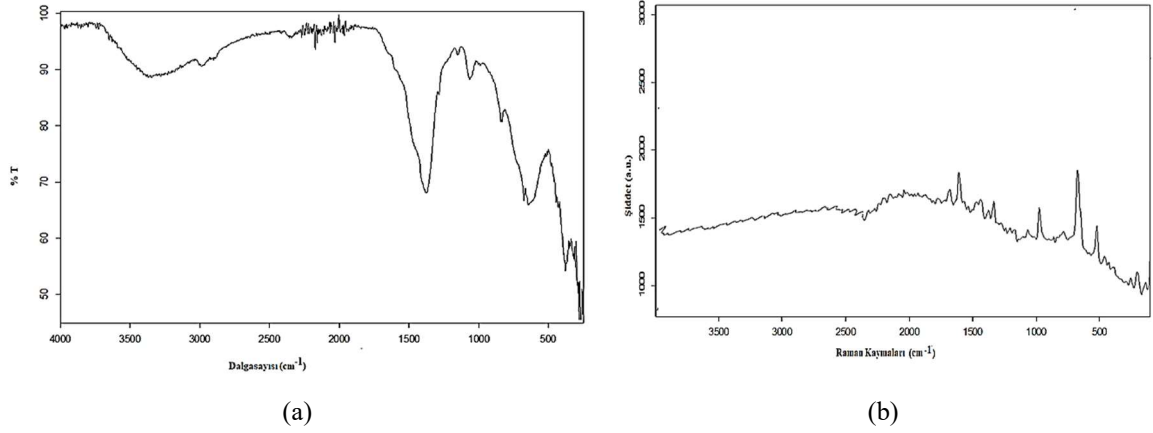
III. Grup metal kompleksleri sodyum barbiturat ve sodyum borat dekahidrat ligandlarından oluşmaktadır. III. Grup metal komplekslerinin titreşim (FT-IR ve Raman) dalgasayıları, literatürden elde edilen sodyum barbiturat, sodyum borat dekadirat ve $\text{Mn}(\text{B}_4\text{O}_7)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bileşiklerinin titreşim dalga sayıları ve karşılık gelen karakteristik titreşim dalga işaretlemeleri ile karşılaştırılmıştır (Garcia vd., 2010; Goel vd., 2013). III. Grup komplekslerinin FT-IR ve Raman spektrumları Şekil 4.22-Şekil 4.24'de verilmiştir.



Şekil 4.22. 3.1 kompleksinin FT-IR (a) ve Raman (b) spektrumu



Şekil 4.23. 3.2 kompleksinin FT-IR (a) ve Raman (b) spektrumu



Şekil 4.24. 3.3 kompleksinin FT-IR (a) ve Raman (b) spektrumu

III. Grup komplekslerinde sodyum borat karakteristik titreşim bandları Çizelge 4.20’de listelenmiştir.

Çizelge 4.20. III. Grup metal komplekslerindeki borat anyonu titreşim dalgasayıları (cm⁻¹)

İşaretleme ^a	Sodyum Borat	Mn(B ₄ O ₇) ₂ ·2H ₂ O	(3.1)		(3.2)		(3.3)	
	FT-IR	FT-IR	FT-IR	Raman	FT-IR	Raman	FT-IR	Raman
ν(OH)	3405 g	-	3445 g	3446 çiz	3445 om	-	3462 çiz	-
δ(HOH)	1652 o	-	1654 om	1684 om	1604 g	1627 om	1661 om 1647 o	1689 k
ν(B-O) BO ₃ ’ten gelen	1432 k	1456 o	1449 om	1441 çiz	1433 om	1437 çiz	1477 o 1437 o	1477 çiz 1445 çiz
ν(B-O) BO ₃ ’ten gelen	1344 o	1405 o	1407 om	1409 o	1405 z	-	1395 o	1386 z
ν(B-O) BO ₃ ’ten gelen	1258 z	1298 z	1288 z	1278 o	1284 o	1264 z	1285 o	1282 z
ν _{as} (B-O) BO ₄ ’ten gelen	1130 z	1159 çiz	1136 z	1147 çiz	1192 k	1158 z	1189 z	1172 x
ν _{as} (B-O) BO ₄ ’ten gelen	1076 o	1087 z	-	1070 çık	1065 çiz	1058 çiz	1074 çiz	1074 z
ν _s (B-O) BO ₄ ’ten gelen	944 o	979 z	-	988 çiz	950 çiz	977 o	987 çiz	982 o
ν _s (B-O) BO ₄ ’ten gelen	826 k	862 o	842 o	-	882 çiz	862 o	858 o	878 z
δ(B-O) BO ₃ ’ten gelen	710 z	-	-	-	715 g	750 çiz	757 k	748 x
δ(O-B-O)	500 z	529 z	-	-	544 om	517 o	545 k	540 k
δ(O-B-O)	454 o	482 z	460 z	-	487 z	468 o	480 z	481 çiz

* Kısaltmalar kullanılmıştır ν: gerilme; δ: düzlem içi açı bükülmesi, δ_w: sallanma, δ_{tw}: burulma, δ_{sc}: makaslama titreşimi, π: düzlemdışı açı bükülmesi, s: simetrik, as: asimetrik, k: kuvvetli, o: orta; z: zayıf; om: omuz; çiz: çok, g:geniş ^a(Goel vd.,2013)

III. Grup komplekslerinin borat anyonuna oksijen atomu üzerinden bağlandığı düşünülmektedir. Sodyum barbiturat ligandındaki BO_3 moleküler bağından gelen $\nu(\text{B-O})$ gerilme titreşim bandı, serbest ligandta $1432\text{-}1258\text{ cm}^{-1}$ dalgasayısı aralığında belirlenmiştir. $\text{Mn}(\text{B}_4\text{O}_7)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinde ise bu titreşim bandının $1456\text{ cm}^{-1} - 1298\text{ cm}^{-1}$ dalgasayısı olduğu literatürden elde edilmiştir (Goel vd.,2013). Komplekslerde ise bu titreşim bandı **3.1** kompleksi için $1449\text{ cm}^{-1}\text{-}1136\text{ cm}^{-1}$ ($1441\text{ cm}^{-1}\text{-}1278\text{ cm}^{-1}$) dalga sayısı aralığında, **3.2** kompleksi için $1433\text{ cm}^{-1}\text{-}1284\text{ cm}^{-1}$ ($1437\text{ cm}^{-1} - 1264\text{ cm}^{-1}$) dalga sayısı aralığında ve **3.3** kompleksi için $1477\text{ cm}^{-1}\text{-}1285\text{ cm}^{-1}$ ($1477\text{ cm}^{-1}\text{-}1282\text{ cm}^{-1}$) dalga sayısı aralığında gözlenmiştir (Raman bandları parantez içerisinde verilmiştir). **3.3** kompleksinde diğer III. grup komplekslerinde farklı olarak BO_3 'ten gelen $\nu(\text{B-O})$ gerilme titreşim bandının ikiye yarıldığı tespit edilmiştir. Sodyum barbiturat ligandının BO_4 'ten gelen asimetrik ve simetrik gerilme titreşimleri $1130\text{ cm}^{-1} - 846\text{ cm}^{-1}$ dalgasayıları arasında tespit edilmiştir (Goel vd.,2013). $\text{Mn}(\text{B}_4\text{O}_7)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinde bu titreşim bandları $1159\text{ cm}^{-1}\text{-}826\text{ cm}^{-1}$ dalgasayıları arasında geldiği belirlenmiştir (Goel vd.,2013). Komplekslerde BO_4 'den gelen asimetrik ve simetrik $\nu_s(\text{B-O})$ gerilme titreşimleri **1.1** kompleksi için $1136\text{ cm}^{-1} - 842\text{ cm}^{-1}$ ($1147\text{ cm}^{-1}\text{-}988\text{ cm}^{-1}$) dalgasayıları arasında, **1.2** kompleksi için $1192\text{ cm}^{-1}\text{-}882\text{ cm}^{-1}$ dalgasayıları aralığında ($1158\text{ cm}^{-1}\text{-}862\text{ cm}^{-1}$) dalgasayıları arasında, **1.3** kompleksi için $1189\text{ cm}^{-1}\text{-}858\text{ cm}^{-1}$ ($1172\text{ cm}^{-1} - 878\text{ cm}^{-1}$) dalgasayıları arasında gözlenmiştir (Raman bandları parantez içinde verilmiştir). $\delta(\text{B-O})$ düzlem içi bükülme titreşim bandı ve $\delta(\text{O-B-O})$ düzlem içi bükülme bandı sodyum borat ligandında $710\text{ cm}^{-1}\text{-}454\text{ cm}^{-1}$ dalgasayıları aralığında, $\text{Mn}(\text{B}_4\text{O}_7)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinde ise $529\text{ cm}^{-1}\text{-}482\text{ cm}^{-1}$ aralığında belirlenmiştir. **3.1** kompleksinde $\delta(\text{B-O})$ düzlem için bükülme titreşim bandı gözlenmez iken, $\delta(\text{O-B-O})$ düzlem içi bükülme bandı 460 cm^{-1} aralığında gözlenmiştir. **3.2** kompleksinde $\delta(\text{B-O})$ düzlem içi bükülme titreşim bandı ve $\delta(\text{O-B-O})$ düzlem içi bükülme bandları $715\text{ cm}^{-1}\text{-}487\text{ cm}^{-1}$ ($750\text{ cm}^{-1}\text{-}468\text{ cm}^{-1}$) dalgasayısı aralığında **3.3** kompleksinde ise $757\text{ cm}^{-1}\text{-}480\text{ cm}^{-1}$ ($748\text{ cm}^{-1}\text{-}481\text{ cm}^{-1}$) dalgasayısı aralığında elde edilmiştir (Raman bandları parantez içinde verilmiştir).

Komplekslerdeki $\nu(\text{B-O})$ gerilme titreşim bandı, $\delta(\text{B-O})$ düzlem içi bükülme bandı ve $\delta(\text{O-B-O})$ düzlem içi bükülme bandlarının literatürden elde edilen sodyum barbiturat ligandı dalgasayılarına göre daha yüksek frekans bölgesine kaydığı gözlenmiştir. Bu sebeple, metal

atomları ile oluşturulan koordinasyona borat anyonundaki oksijen atomunun katıldığı söylenebilir.

Diğer taraftan, III. grup komplekslerinde komplekslerdeki metallerin barbiturat anyonuna barbiturat ligandı üzerindeki karbonil grubu üzerinden bağlandığı düşünülmektedir. Bu sebeple, komplekslerdeki sodyum barbituratın karakteristik titreşim dalgasayıları ile literatürden elde edilen sodyum barbiturat ligandının titreşim dalgasayıları ve onlara karşılık gelen titreşim işaretleri ile Çizelge 4.21’de listelenmiştir (Garcia vd., 2010).

Çizelge 4.21. III. Grup metal komplekslerdeki barbiturat titreşim dalgasayıları (cm⁻¹)

İşaretlemler ^a	Sodyum Barbiturat	3.1		3.2		3.3	
	IR	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman
vNH	3123 o	3339 çiz 3225 çiz	3373 çiz 3215 çiz	3357 om 3215 çiz	3345 g	3393 g	-
vCH	2912 o 2816 o	3009 g 2983 g 2903 z	3049 çiz 2993 çiz 2957 çiz	3097 om 3074 k 2990 z	3063 çiz 3051 om 2980 z	3003 z 2920 z 2809 z	2977 çiz -
vC=O	1674 çiz	1686 om	-	1695 om	-	1695 o	-
vC=O	1622 çiz	1627 om	1627 z	1650 om	-	1639 om	1610 o
vhalka+δCH	1502 çiz	1598 om	1579 z	1597 om	1589 g	1598 om	1569 z
vCN	1414 k	1412 om	1483 o	1394 z	1393 om	1413 z	-
δNH	1360 çiz	1374 o	1340 om	1382 g	-	1376 z	-
vhalka+δCH	1302 çiz	1370 g	1313 om	1334 om	1364 çiz	1350 z	1345 z
vCN	1217 k	1288 z	1178 çiz	1305 o	1319 çiz	1226 o	1245 z
δCH	1102 z	-	1147 çiz	1114 om	1117 om	1132 z	1107 z
vhalka+δCH	1069 o	1057 o	1070 çiz	1086 om	-	1055 çiz	-
vhalka+δCH	1016 z	-	-	1026 z	1043 om	1027 z	-
vhalka	854 k	-	884 çiz	902 çiz	928 çiz	947 g	-
δCH	788 k	831 z	845 çiz	762 z	-	829 z	801 z
δhalka+vhalka	769 çiz	733 om	707 k	738 çiz	-	731 o	-
Halka genişleme	675 k	678 z	677 çiz	673 z	-	674 z	691 k
δCO	648 çiz	624 g	625 o	646 om	664 k	658 z	667 om
δhalka	537 çiz	-	549 o	635 o	-	-	-
δCO	502 çiz	504 z	526 o	616 om	629 o	628 g	600 z
δhalka	421 çiz	446 z	440 om	450 çiz	421 çiz	447 z	444 z

*Kısaltmalar kullanılmıştır: v: gerilme; δ: düzlem içi açı bükülmesi, δ_w: sallanma, δ_{tw}: burulma, δ_{sc}: makaslama titreşimi, π: düzlemdışı açı bükülmesi, s: simetrik, as: asimetrik, k: kuvvetli, o: orta; z: zayıf; om: omuz; çiz: çiz, g: geniş (Garcia vd., 2010)

III. Grup metal komplekslerinde metal atomları ile gerçekleştirilen koordinasyonun barbiturat anyonundaki oksijen atomları üzerinden sağlanması beklenmektedir. Literatürdeki sodyum barbiturat ligandının $\nu\text{C}=\text{O}$ gerilme titreşim bandı 1674 cm^{-1} ve 1622 cm^{-1} dalgasayılarında geldiği tespit edilmiştir (Garcia vd., 2010). **3.1** kompleksi için bu titreşim bandı 1686 cm^{-1} ve 1627 cm^{-1} dalgasayılarında (1627 cm^{-1}), **3.2** kompleksi için 1695 cm^{-1} ve 1650 cm^{-1} dalgasayılarında **3.3** kompleksi için ise 1639 cm^{-1} ve 1598 cm^{-1} dalgasayılarında (1610 cm^{-1} ve 1569 cm^{-1}) dalgasayılarında elde edilmiştir (Raman bandları parantez içinde verilmiştir). δCO düzlemiçi bükülme titreşim bandı sodyum barbiturat ligandında 502 cm^{-1} ve 502 cm^{-1} dalgasayılarında tespit edilmiştir. **3.1** kompleksinde bu titreşim bandı 624 cm^{-1} ve 526 cm^{-1} (625 cm^{-1} ve 526 cm^{-1}) dalgasayılarında, **3.2** kompleksinde 646 cm^{-1} ve 616 cm^{-1} (664 cm^{-1} ve 629 cm^{-1}) dalgasayılarında ve **3.3** kompleksinde ise 658 cm^{-1} ve 628 cm^{-1} (667 cm^{-1} ve 600 cm^{-1}) dalgasayılarında elde edilmiştir (Raman bandları parantez içinde verilmiştir).

Komplekslerde gözlenen $\nu\text{C}=\text{O}$ gerilme titreşim bandı ve δCO düzlemiçi bükülme titreşim bandlarının sodyum barbiturat ligandında tespit edilen $\nu\text{C}=\text{O}$ gerilme titreşim bandı ve δCO düzlemiçi bükülme titreşim dalgasayılarına göre yüksek frekans bölgesine kaydığı belirlenmiştir. Bu sebeple, metal atomları ile gerçekleştirilen koordinasyonun barbiturat ligandındaki oksijen atomları vasıtasıyla sağlandığı söylenebilir.

Çizelge 4.7’de III. grup metal komplekslerinin PXRD desenleri ile ilişkilendirilen bileşikler ve içerdiği moleküler bağlar verilmiştir. Burada **3.1** kompleksi Ni-O ve Mn-O yapıları ile ilişkilendirilmiştir (Tarascon vd., 1999; Donaldson vd., 1961). Komplekslerin ilişkilendirildiği yapılardaki titreşim analizlerine göre $\nu(\text{Mn-O})$ gerilme titreşim bandı 618 cm^{-1} , 545 cm^{-1} ve 387 cm^{-1} dalgasayılarında tespit edilirken (Julien vd , 2004), **3.1** kompleksinde 587 cm^{-1} ve 399 cm^{-1} (655 cm^{-1} , 581 cm^{-1} ve 413 cm^{-1}) dalgasayılarında gözlenmiştir. **3.2** kompleksi Ni-O ve Sn-O moleküler bağları ile eşleştirilmiştir (Tarascon vd, 1999, Donaldson vd., 1961). Literatürde $\nu(\text{Sn-O})$ gerilme titreşim bandı 384 cm^{-1} dalgasayılarında elde edilirken (Kawasaki vd., 1967), **3.2** kompleksinde 400 cm^{-1} ve 412 cm^{-1} dalgasayılarında gözlenmiştir. Ayrıca, literatürde $\nu(\text{Ni-O-H})$ gerilme titreşim bandları 526 cm^{-1} ve 310 cm^{-1} dalgasayılarında tespit edilirken (Houd vd., 1990; Jeevanden vd., 2001; Johnson vd., 1990), **3.2** kompleksinde 516 cm^{-1} ve 316 cm^{-1} (517 cm^{-1}) dalgasayılarında

gözlenmiştir (Raman bandı parantez içinde verilmiştir). Literatürde $\nu(\text{Ni-O})$ gerilme titreşim bandı 455 cm^{-1} dalgasayısında elde edilmiştir (Houd vd., 1990; Jeevanden vd., 2001; Johnson vd., 1990), **3.2** kompleksinde ise bu titreşim bandı 668 cm^{-1} (668 cm^{-1}) gözlenmiştir. **3.3** kompleksi Sn-O ve Cu-O yapıları ile eşleştirilmiştir. İlişkilendirilen yapıdaki $\nu(\text{Sn-O})$ gerilme titreşim bandı 384 cm^{-1} dalgasayısında olduğu literatürde yer almaktadır (Kavasaki vd., 1967). **3.3** kompleksinde ise bu titreşim bandı 400 cm^{-1} (412 cm^{-1}) dalgasayısında belirlenmiştir. Ayrıca literatürde $\nu(\text{Cu-O})$ gerilme titreşim bandı 470 cm^{-1} ve 440 cm^{-1} dalgasayılarında verilmiştir (Chufen vd., 1999; Chufen vd., 1997). Bu titreşim bandları **3.3** kompleksinde 480 cm^{-1} ve 447 cm^{-1} (481 cm^{-1} ve 444 cm^{-1}) dalga sayılarında gözlenmiştir (Raman bandları parantez içinde yazılmıştır).

III. Grup komplekslerinde metal oksit bağlarının varlığı tespit edilmiştir. Buna göre metaller ile koordinasyon, ligand moleküllerin oksijen atomları sayesinde gerçekleştirilmektedir.

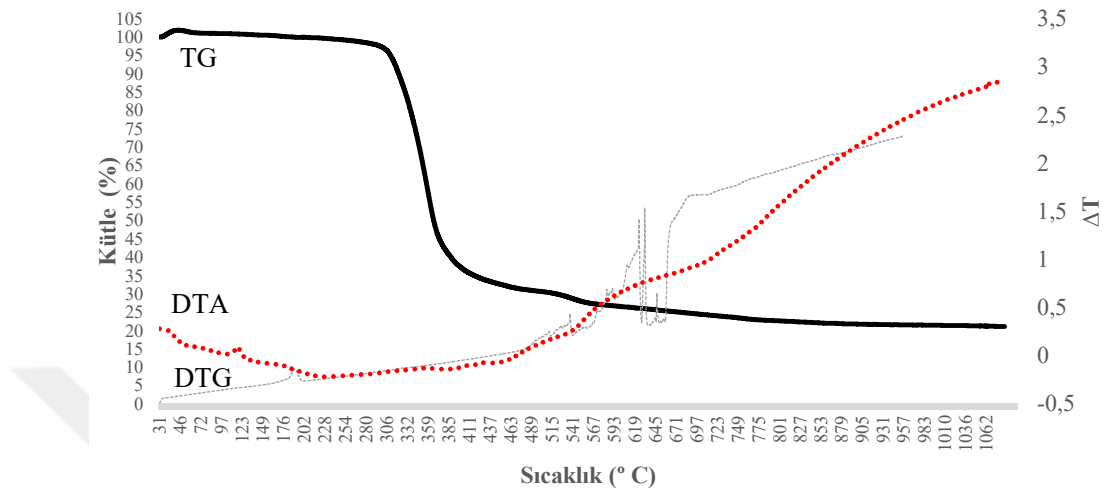
4.6. Termal Analiz

PVC tabanlı plastik malzemeler yüksek sıcaklıklarda işlerak akışkan hale getirilmektedir. Bu sebeple, plastik reçesinde yer alan proses katkı maddelerinin, termal stabilizörlerin diğer katkı maddelerin $200 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye ulaşan sıcaklarda bozunmaması, yükseltgenmemesi ya da yapıdan uzaklaşmaları gereklidir. Bu sebeple, sentezlenen kompleksler, 300°C sıcaklık değerlerine ulaşan sıcaklıklarda termal kararlı olabilecek olan ligandlar tercih edilmiştir.

4.6.1. I. Grup Metal Komplekslerinin Termal Analiz Sonuçları

I. Grup metal kompleksleri stereat ve borat anyonları içeren Mn(II), Cu(II) ve Ni(II) metal kompleksleridir. **1.1** kompleksinde Mn(II) atomu stereat ligandından gelen $(\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2)^-$ anyonu ve borat ligandından gelen $(\text{B}_4\text{O}_7)^-$ anyonu ile koordine olmuştur. Kompleks ise su molekülleri ile çevrelenmiştir. Bu sebeple **1.1** kompleksinin termal anlamda kararlılık gösterdiği evrede su molekülünün ısı etkisi ile yapıdan uzaklaşması, yüksek sıcaklık değerlerinde ise önce stereat anyonun sonra ise borat anyonun yapıdan uzaklaşması, test sonucunda ise MnO_2 ve B_2O_3 metal oksitlerinin geriye kalması beklenmektedir. **1.1** kompleksinin termik analiz eğrileri Şekil 4.25'de

verilmiştir. Kompleksin termal bozunmasına ilişkin termoanalitik veriler ise Çizelge 4.22’de listelenmiştir.



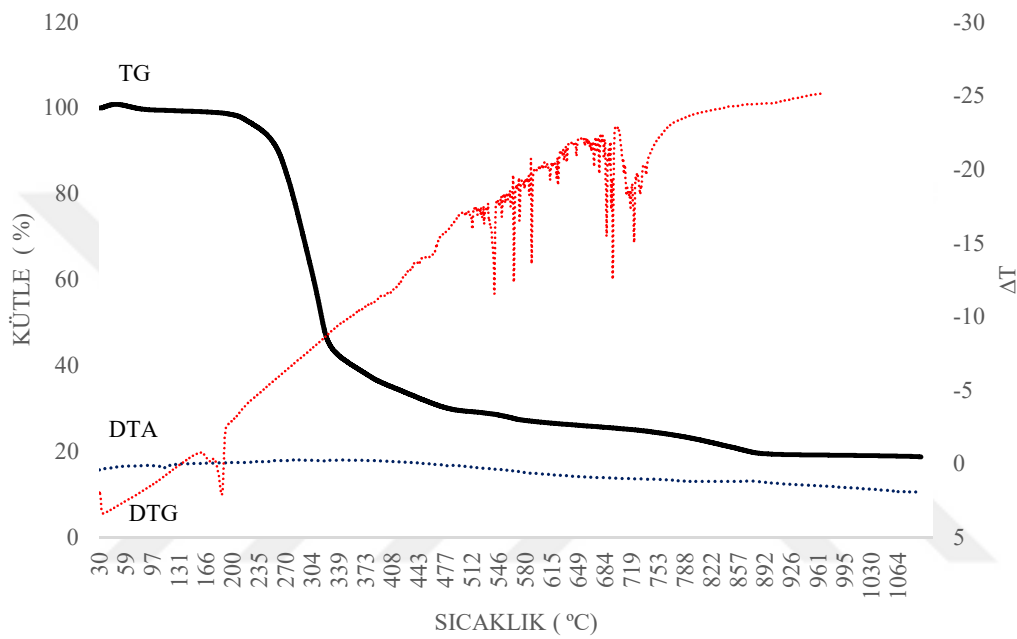
Şekil 4.25. 1.1 kompleksinin termal bozunum eğrileri

Çizelge 4.22 . 1.1 kompleksinin bozunma basamakları

Sıcaklık Aralığı	Moleküller Formül	Ayrılan Bileşen	Moleküler Kütle (MA)	Ayrılan Madde (MA)	Gözlenen Bozunma Oranı (%)	Hesaplanan Bozunma Oranı (%)
30-120 °C	$\text{Mn}(\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2)_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$2\text{H}_2\text{O}$	815,50	36,02	% 4,5	% 4,51
120-411 °C	$\text{Mn}(\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2)_2\text{B}_4\text{O}_7$	$(\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2)_2$	779,13	568,54	% 68,54	% 69,71
411-567 °C	$\text{Mn} \cdot \text{B}_4\text{O}_7$	B_2O_4	210,94	86	% 10,20	% 10,54
567-1059 °C	-	$\text{MnO} + \text{B}_2\text{O}_3$	199,50	-	% 24	% 24,46

1.1 kompleksinin termal bozunum eğrilerine göre 306 °C’ye kadar kararlı yapı göstermektedir (Şekil 4.25) Kompleks 30-1059 °C aralığında 3 aşamada bozunmuştur. 30-120 °C sıcaklık aralığında toplam kütlenin %4,5’ine karşılık gelen 2 mol H_2O molekülünün yapıdan ayrıldığı görülmektedir. 120-411 °C aralığında kompleksten 2 mol stearik asit uzaklaşmıştır. 411-567 °C de aralığında boraks B_2O_4 ile B_2O_3 olarak iki farklı forma ayrılmıştır. B_2O_4 yapıdan ayrılırken B_2O_3 herhangi bir değişikliğe uğramadan kalmıştır. 567-1059 °C aralığında tekrar bozunum tekrar stabil hale gelmiştir ve toplam kütlenin %21’ine karşılık gelen MnO ve B_2O_3 maddeleri geriye kalmıştır.

1.2 Kompleksi stereat ve borat anyonlarının Cu(II) metal kompleksidir. Kompleksin terma kararlılık göstereceği 0-300 °C’de kompleks yapısını çevreleyen su moleküllerinin yapıdan uzaklaşması, ikinci ve üçüncü bozunma aşamalarında ise sırasıyla stereat ve borat anyonlarının yapıdan uzaklaşması beklenmektedir. **1.2** Kompleksinin termal bozunum eğrileri Şekil 4.26’da verilmiş olup, termoanalitik bozunma verileri ise Çizelge 4.23’te listelenmiştir.



Şekil 4.26. 1.2 kompleksinin termal bozunum eğrileri

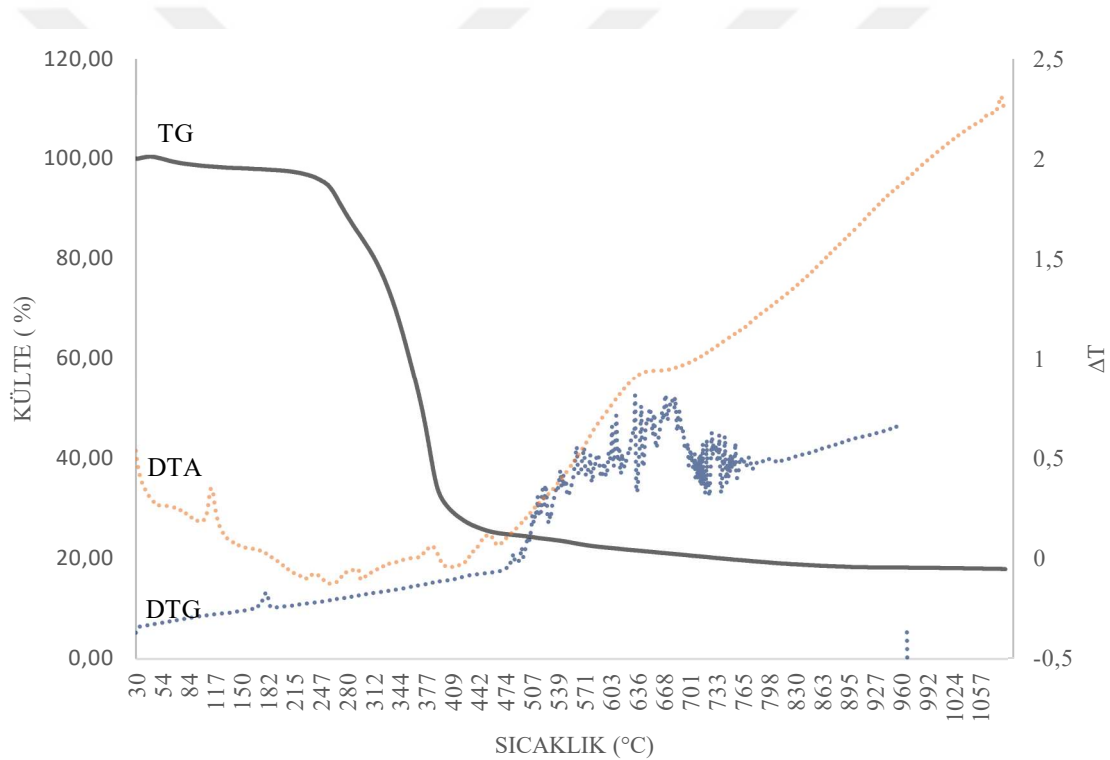
Çizelge 4.23. 1.2 kompleksinin bozunma basamakları

Sıcaklık Aralığı	Moleküler Formül	Ayrılan Bileşen	Moleküler Kütle (MA)	Ayrılan Madde (MA)	Gözlenen Bozunma Oranı (%)	Hesaplanan Bozunma Oranı (%)
30-120 °C	$\text{Cu}(\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2)_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	H_2O	805,49	18,01	% 2	% 2,23
120-411 °C	$\text{Cu}(\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2)_2\text{B}_4\text{O}_7$	$(\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2)_2$	787,48	568,54	% 68	% 70
411-567 °C	$\text{Cu} \cdot \text{B}_4\text{O}_7$	B_2O_4	218,79	86	% 9,90	% 10,67
567-1059 °C	-	$\text{CuO} + \text{B}_2\text{O}_3$	199,50	-	% 19	% 18,51

1.2 Kompleksin 212 °C sıcaklığına kadar stabil olduğu ve bu sıcaklık aralığında toplam kütlenin %2,23’üne karşılık gelen 1 mol H_2O molekülünün yapıdan ayrıldığı görülmektedir. 212-419 °C sıcaklığı aralığında yapıdan **1.2** kompleksin %70’ini oluşturan 2 mol stearik asit uzaklaşmıştır. 419-852 °C sıcaklığı aralığında boraks B_2O_4 ile B_2O_3 olarak

iki farklı forma ayrılmış olup, bu sıcaklık aralığında yapıdan B_2O_4 ayrılmıştır. 852-1068 °C sıcaklığı aralığında ise geriye başlangıç kütesinin %19'unu oluşturan CuO ve B_2O_3 kaldığı belirlenmiştir.

1.3 kompleksinde $Mn(II)$ atomlarının stereat ligandları oksijen atomları ile koordine olduğu $Ni(II)$ atomu ile de borat ligandına koordine olduğu ve su molekülü ile çevrelendiği düşünülmektedir. Bu sebeple kompleksin kararlılık gösterdiği evrelerde su moleküllerinin yapıdan uzaklaşması bozunma aşamalarında ise önce stereat sonra borat anyonlarının yapıdan uzaklaşması beklenmektedir. **1.3** Kompleksinin termal bozunum eğrileri Şekil 4.27'de verilmiştir ve termostatik bozunma aşamaları Çizelge 4.24'de listelenmiştir.



Şekil 4.27. 1.3 kompleksinin termal bozunum eğrileri

1.3 Kompleksi 30-1055 °C sıcaklığı aralığında 3 aşamada bozunmuştur. **1.3** kompleksi 254 °C sıcaklığına kadar stabil olduğu ancak 112 °C'de yapısında bulunan toplam kütesinin %1,55'ine karşılık gelen 1 mol su moleküller yapıdan ayrıldığı belirlenmiştir. 112-396 °C sıcaklığı aralığında kompleksin % 70'ini oluşturan 2 mol stearik asit kompleksten ayrılmıştır. 396-741°C sıcaklığı aralığında boraks B_2O_4 ile B_2O_3 olarak iki farklı forma ayrılmış olup, bu sıcaklık aralığında yapıdan kalan yapıda %7,43 oranında olan B_2O_4

ayrılmıştır. 852-1068 °C sıcaklığı aralığında ise geriye başlangıç kütlesinin %17,91'ini oluşturan NiO ve MnO ve B₂O₃ kaldığı belirlenmiştir.

Çizelge 4.24. 1.3 kompleksinin bozunma basamakları

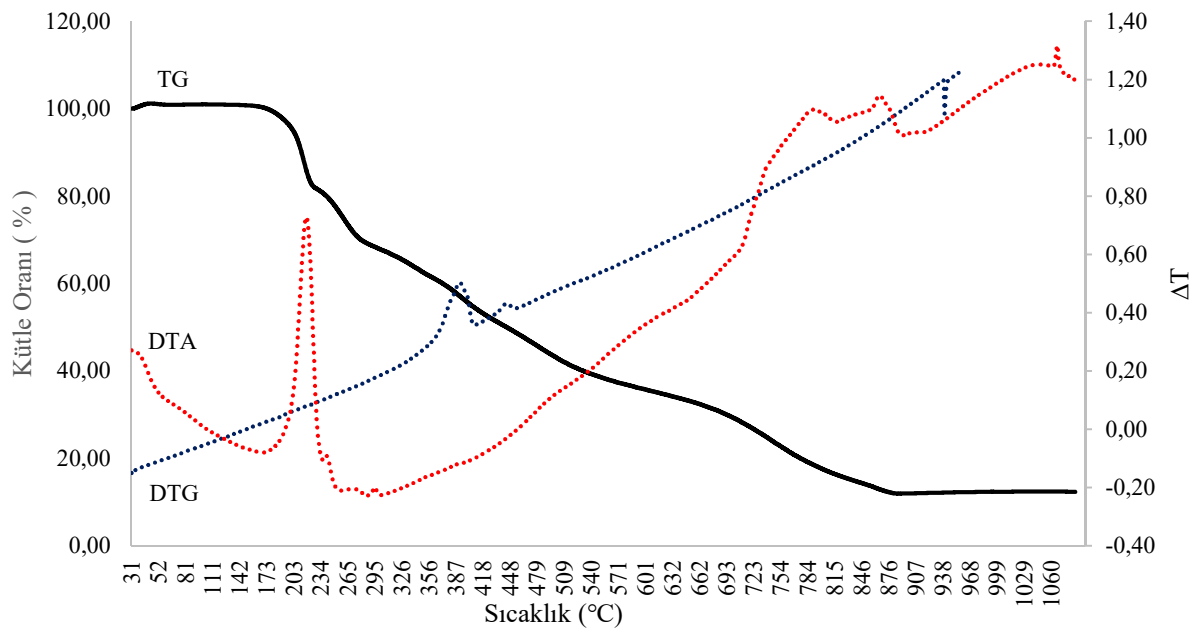
Sıcaklık Aralığı	Moleküler Formül	Ayrılan Bileşen	Moleküler Kütle (MA)	Ayrılan Madde (MA)	Gözlenen Bozunma Oranı (%)	Hesaplanan Bozunma Oranı (%)
30-112 °C	Mn(C ₁₈ H ₃₆ O ₂) ₂ Ni(C ₁₈ H ₃₆ O ₂)(B ₄ O ₇)(H ₂ O)	H ₂ O	1139,70	18,02	1,56	1,55
112-396°C	Mn(C ₁₈ H ₃₆ O ₂) ₂ Ni(C ₁₈ H ₃₆ O ₂)(B ₄ O ₇)	(C ₁₈ H ₃₆ O ₂) ₃	1121,69	852,81	74,15	76,02
396-741°C	Mn(B ₄ O ₇) Ni	B ₂ O ₄	268,88	85,62	9,77	7,43
741-1071°C	-	MnO+NiO+B ₂ O ₃	214,87	-	17,91	18,64

I. Grup metal komplekslerinin 300 °C sıcaklık değerlerine kadar kararlılık gösterdiği belirlenmiştir. Komplekslerin termooanalitik verileri ve yapıdan ayrılan bileşikler, komplekslerinin element analiz sonuçları ile önerilen kapalı formülleri ile desteklediği belirlenmiştir. Ayrıca I. Grup metal komplekslerinin yapılarında metal atomlarının varlığı da termal analiz sonuçları ile desteklenmiştir.

4.6.2. II. Grup metal komplekslerinin Termik Analiz Verileri

II. grup metal kompleksleri Cu(II), Cd(II) ve Sn(II) atomlarının barbiturat kompleksleridir. Komplekslerde tercih edilen barbiturat ligandı 200 °C civarı sıcaklarda termal kararlılık gösteren bir ligandır. Bu sebeple komplekslerdeki su moleküllerinin termal kararlılık esnasında yapıdan uzaklaşması beklenmektedir. 2.1 kompleksinin termik analiz eğrileri Şekil 4.28'de verilmiştir ve termooanalitik bozunma basamakları Çizelge 4.24'te listelenmiştir.

2.1 Kompleksinin 219 °C sıcaklığına kadar kararlı olduğu görülmektedir. Kompleks üç aşamada bozulmaktadır. 30-202 °C sıcaklık aralığında kompleksten 2 mol su molekülünün ayrıldığı belirlenmiştir. Kompleksten 202-803 °C sıcaklığı aralığında barbiturat molekülü tamamen uzaklaşmış olup, 803-1066 °C sıcaklığı aralığında termal bozunum tekrar kararlı hale gelmiştir. Bu aralıkta geriye sadece bakır oksit kalmıştır.



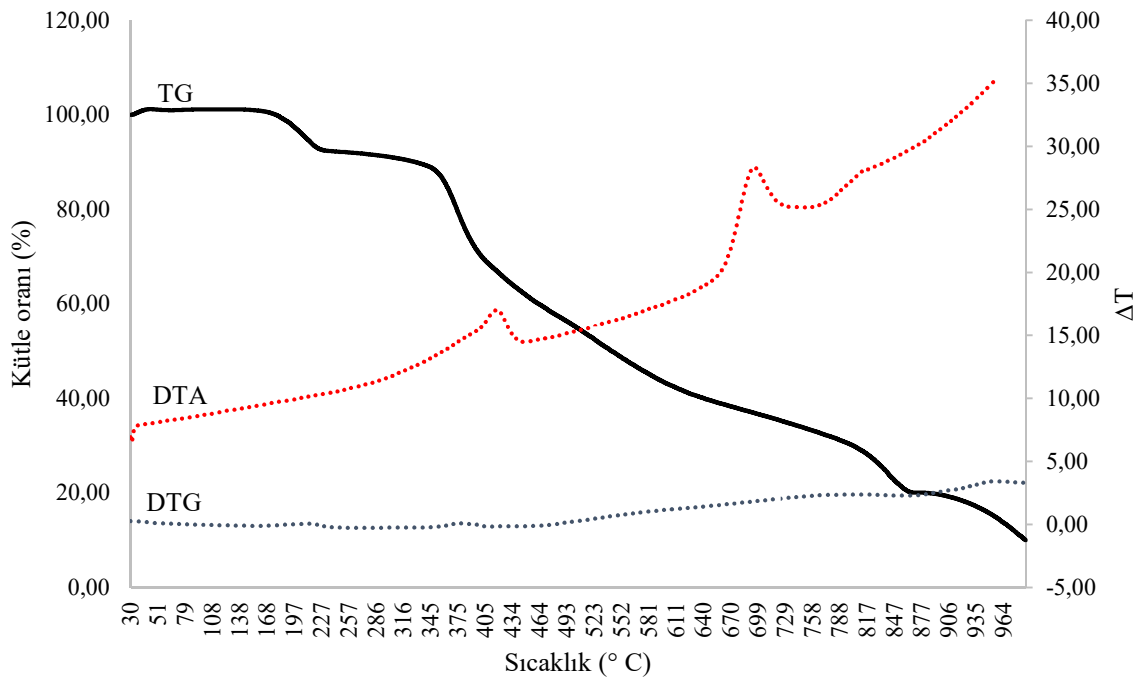
Şekil 4.28. 2.1 kompleksinin termal bozunma eğrileri

Çizelge 4.25. 2.1 kompleksinin bozunma basamakları

Sıcaklık Aralığı	Moleküler Formül	Ayrılan Bileşen	Moleküler Kütle (MA)	Ayrılan Madde (MA)	Gözlenen Bozunma Oranı (%)	Hesaplanan Bozunma Oranı (%)
30-112 °C	$\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_3)_2 \cdot 3(\text{H}_2\text{O})$	$3\text{H}_2\text{O}$	363,07	54,35	10,36	9,23
112-803 °C	$\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_3)_2$	$2(\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_3)$	327,11	264,11	79,14	80,12
803-1066 °C	-	CuO	122,92	-	21,04	21

2.2 Metal kompleksinin kompleksinin termal bozunum eğrileri Şekil 4.29’da verilmiştir. Kompleksin termal bozunumuna ilişkin termoanalitik veriler ise Çizelge 4.26’da listelenmiştir.

2.2 Metal kompleksi 30-229 °C sıcaklığı aralığında termal olarak kararlı olup bu aşamada sadece su molekülleri yapıdan ayrılmıştır. 229-850 °C sıcaklığı aralığında ekzotermik bir reaksiyon ile barbiturat molekülü yapıdan ayrılmıştır. Kompleks 850-1066 °C sıcaklığı aralığında termal olarak kararlı hale gelmiştir. Termal bozunma sonrasında geriye kadmiyum oksit kalmıştır.

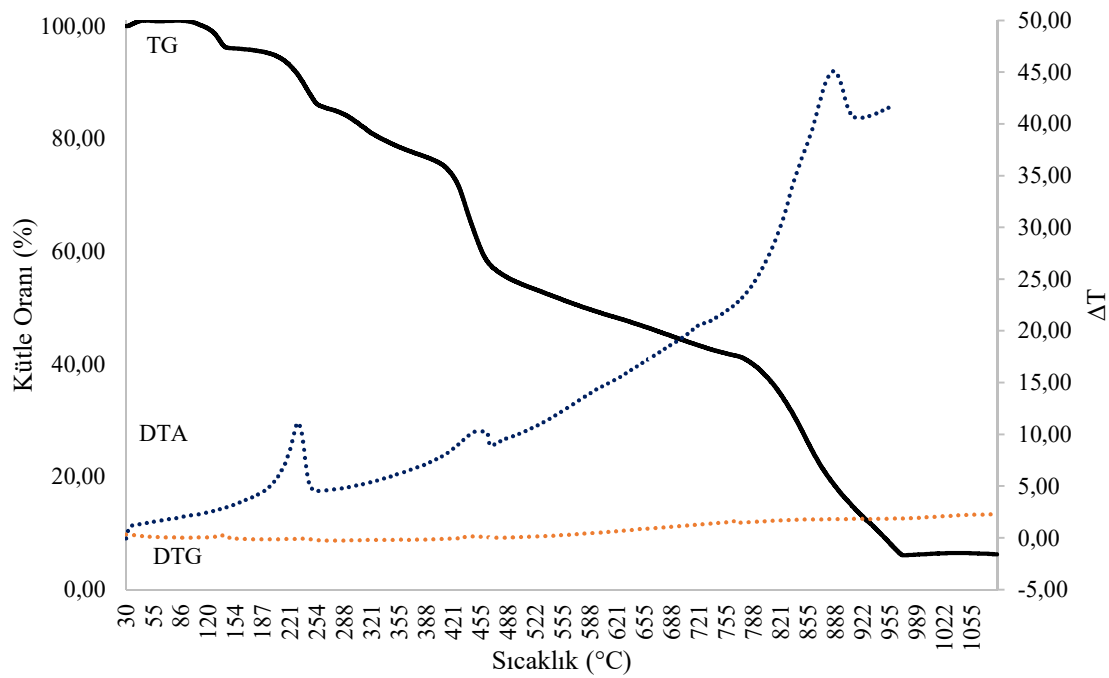


Şekil 4.29. 2.2 kompleksinin termal bozunma eğrileri

Çizelge 4.26. 2.2 kompleksinin bozunma basamakları

Sıcaklık Aralığı	Moleküler Formül	Ayrılan Bileşen	Moleküler Kütle (MA)	Ayrılan Madde (MA)	Gözlenen Bozunma Oranı (%)	Hesaplanan Bozunma Oranı (%)
30-110°C	$\text{Cd}(\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_3)_2 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$	$2\text{H}_2\text{O}$	414,03	36,02	7,63	8,70
110-850 °C	$\text{Cd}(\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_3)_2$	$2(\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_3)$	378,01	264,11	71,86	72,77
850-1066 °C	-	CdO	173,42	-	30,40	31

2.3 Metal kompleksinin termal bozunma eğrileri Şekil 4.30 'da verilmiştir. Kompleksin termal bozunumuna ilişkin termoanalitik verileri ise Çizelge 4.27'de listelenmiştir. Kompleks 5 aşamada bozunmuş olup 112 °C sıcaklığına kadar kararlı olduğu görülmektedir. Kompleksin ilk iki bozunma aşamasında iki farklı sıcaklık aralığında su molekülü serbest kalmıştır. Barbiturat molekülü ise 263-423 °C sıcaklığı aralığında ve 423-778 °C sıcaklığı aralıklarında serbest kalmıştır. Kompleks 778-1066 °C sıcaklığı aralığında termal olarak kararlı olan kompleksten geriye kalay oksit kaldığı belirlenmiştir.



Şekil 4.30. 2.3 kompleksinin termal bozunma eğrileri

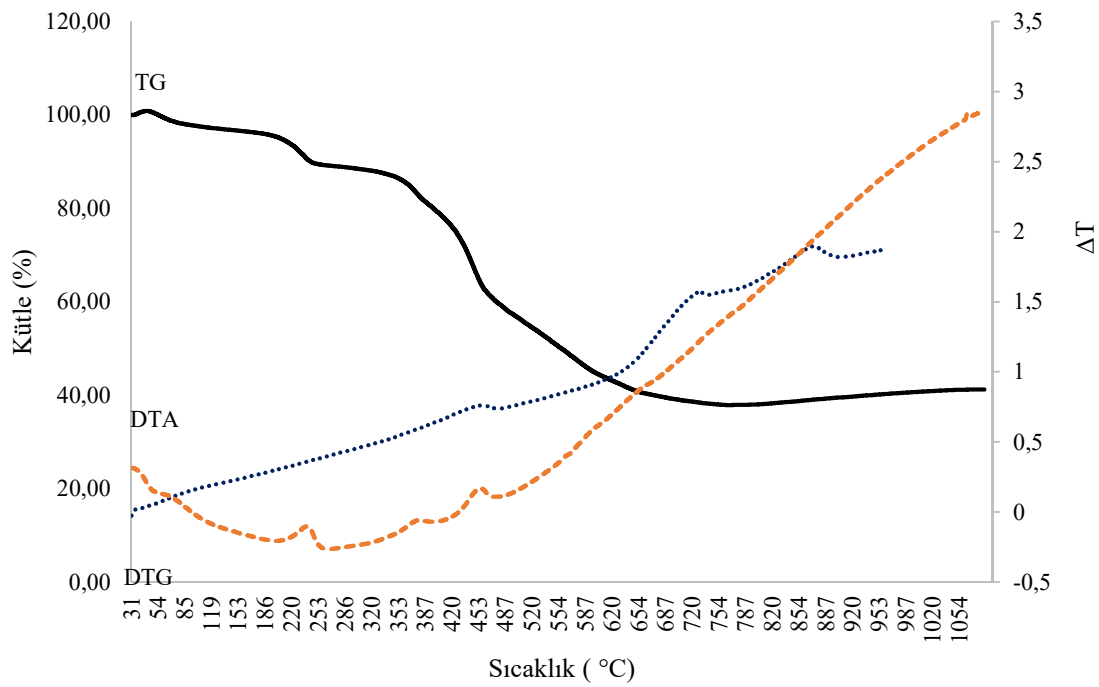
Çizelge 4.27. 2.3 kompleksinin bozunma basamakları

Sıcaklık Aralığı	Moleküler Formül	Ayrılan Bileşen	Moleküler Kütle (MA)	Ayrılan Madde (MA)	Gözlenen Bozunma Oranı (%)	Hesaplanan Bozunma Oranı (%)
30-112 °C	$\text{Sn}(\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_3)_3 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$	$2\text{H}_2\text{O}$	588,10	36,03	6,13	6,12
112-263 °C	$\text{Sn}(\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_3)_3 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$	$2\text{H}_2\text{O}$	552,08	36,03	6,83	6,52
263-423 °C	$\text{Sn}(\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_3)_3$	$(\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_3)$	515,06	132,12	25,16	25,62
423-778 °C	$\text{Sn}(\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_3)_2$	$(\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_3)$	384,01	264,11	54,15	59,43
778-1066 °C	$\text{Sn}(\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_3)$	SnO_2	135,9	-	23,92	22,00

II. Grup metal kompleksleri, 200 °C sıcaklık değerlerine kadar termal olarak kararlı olarak kalmaktadır. Bu durum termostatik analiz testlerinde PVC'nin termal bozunumunu geciktiren bir yapı olduğunu da göstermektedir. Ayrıca komplekslerin termoanalitik bozunma aşamalarında elde edilen verilen, komplekslerin element analiz sonuçlarında önerilen kapalı formülleri desteklemektedir. Ayrıca komplekslerin termal bozunumu sonrasında kalan metal oksit miktarları, komplekslerindeki metal varlığını termik analiz ile desteklemektedir.

4.6.3. III. Grup Metal Komplekslerinin Termik Analiz Verileri

III. Grup metal kompleksleri Mn(II), Sn(II), Cu(II) ve Ni(II) metallerinin barbiturat ve borat kompleksleridir. Termal kararlılığı yüksek olan borat ve barbiturat ligandları sayesinde komplekslerin plastik oluşumu sayesinde bozunmasından, yapıdan ayrılmadan kalması sağlanmıştır. **3.1** kompleksinin termik analiz eğrileri Şekil 4.31’de verilmiştir ve kompleksin termoanalitik bozunma basamakları Çizelge 4.28’de listelenmiştir.



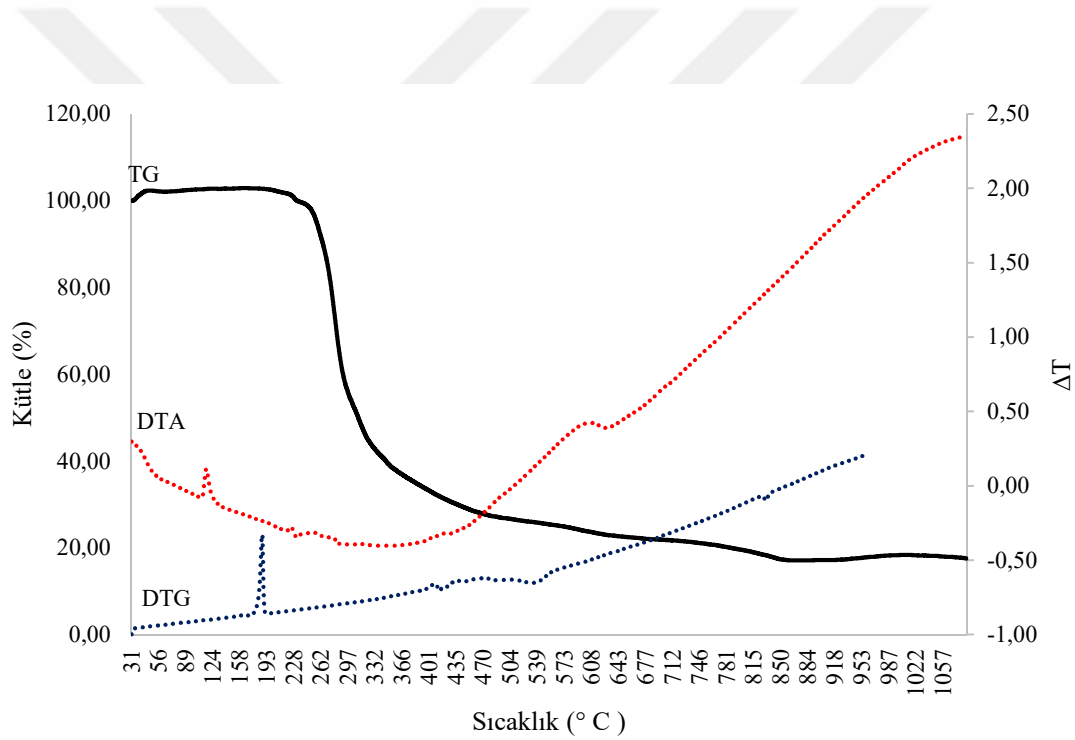
Şekil 4.31. 3.1 kompleksinin termal bozunma eğrileri

Çizelge 4.28. 3.1 kompleksinin bozunma basamakları

Sıcaklık Aralığı	Moleküler Formül	Ayrılan Bileşen	Moleküler kütle (MA)	Ayrılan Madde (MA)	Gözlenen Bozunma Oranı (%)	Hesaplanan Bozunma Oranı (%)
30-104 °C	$\text{Mn}(\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_3)_2\text{Ni}(\text{B}_4\text{O}_7) \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$	H_2O	605,02	18,02	3,10	3,26
104-117 °C	$\text{Mn}(\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_3)_2\text{Ni}(\text{B}_4\text{O}_7) \cdot 3(\text{H}_2\text{O})$	$3\text{H}_2\text{O}$	587,01	54,05	8,12	8,14
117-563 °C	$\text{Mn}(\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_3)_2\text{Ni}(\text{B}_4\text{O}_7) \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$	$(\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_3)_2$	532,98	264,24	44,00	43,85
563-812 °C	$\text{Mn}(\text{B}_4\text{O}_7) \text{Ni}$	B_2O_3	268,88	85,62	12,25	13,85
812-1068 °C	-	$\text{MnO} + \text{NiO} + \text{B}_2\text{O}_3$	215,25	-	36,00	35,53

3.1 kompleksi 207 °C sıcaklığına kadar termal olarak kararlı olduğu gözlenmektedir. Kompleksin Bu sıcaklık değerleri arasında iki farklı bozunma basamağında 4 mol su molekülü serbest kalmıştır. 207-563 °C sıcaklık aralığında yapıdan barbiturat molekülü uzaklaşmıştır. Geriye, Mn-Ni-Borat kalmıştır. Termal kararlılığı çok yüksek olan borat anyonu 563-812 °C aralığında B_2O_4 ve B_2O_3 formlarına ayrılmış olup bu sıcaklık değerinde B_2O_4 yapıdan uzaklaşmıştır. Kompleks 812-1068 °C sıcaklığı aralığında tekrar termal olarak kararlı hale gelmiştir. Geriye MnO, NiO ve B_2O_3 kaldığı belirlenmiştir.

3.2 Kompleksin termal bozunum eğrileri Şekil 4.32’de verilmiş olup, termal bozunuma ilişkin termoanalitik verileri Çizelge 4.27’de listelenmiştir.



Şekil 4.32. 3.2 kompleksinin termal bozunma eğrileri

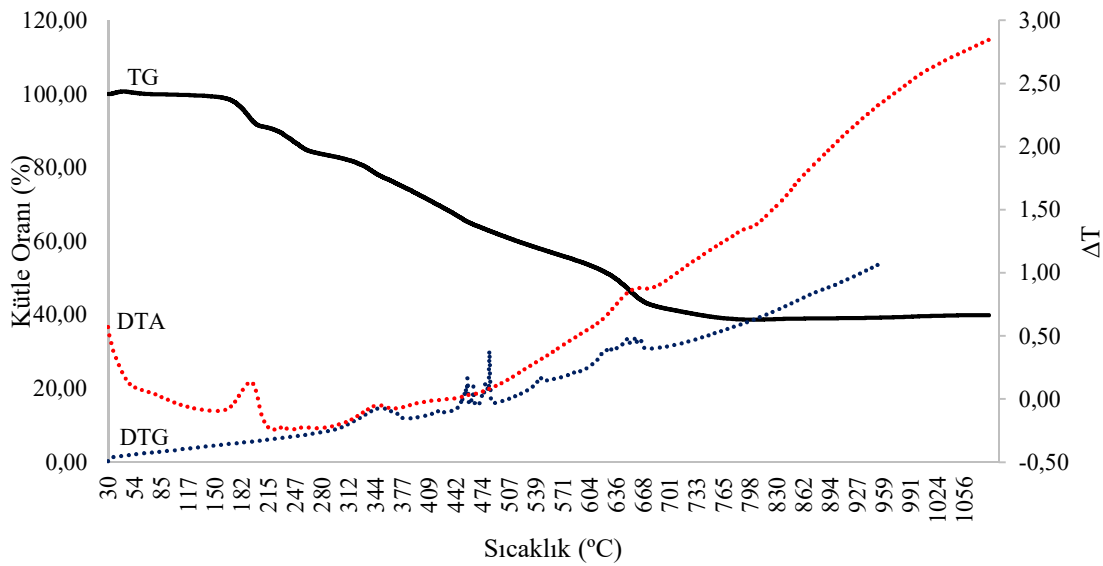
3.2 Kompleksi 241 °C sıcaklığına kadar termal olarak kararlıdır. Kompleks termal olarak üç aşamada bozunmaktadır. Termal kararlı olduğu sıcaklık değerine kadar (gözlenen %3,46 teorik %5,37) oranında su molekülü yapıdan uzaklaşmıştır. 102-312 °C sıcaklığı aralığında yapıdan barbiturat anyonu uzaklaşmıştır (deneysel %42,95 teorik %44,19). Geriye borat anyonu içeren kalay ve nikel kompleksi kalmıştır. Kompleks 312-526 °C sıcaklığı aralığında tekrar bozunmuş olup B_4O_7 , B_2O_4 ve B_2O_3 yapılarına ayrılmıştır. B_2O_4 yapısı bu sıcaklık aralığında yapıdan ayrılmış olup 526-1068 °C sıcaklığı aralığında tekrar

termal olarak kararlı hale geçmiştir. Bu aralıkta kalan maddeler SnO, NiO ve B₂O₃ kaldığı belirlenmiştir

Çizelge 4.29. 3.2 kompleksinin bozunma basamakları

Sıcaklık Aralığı	Moleküler Formül	Ayrılan Bileşen	Moleküler Kütle (MA)	Ayrılan Madde (MA)	Gözlenen Bozunma Oranı (%)	Hesaplanan Bozunma Oranı (%)
30-102 °C	Sn(C ₄ H ₄ N ₂ O ₃) ₂ Ni(B ₄ O ₇) · 2H ₂ O	2H ₂ O	669,99	36,02	4,46	5,37
102-312 °C	Sn(C ₄ H ₄ N ₂ O ₃) ₂ Ni(B ₄ O ₇)	2(C ₄ H ₄ N ₂ O ₃)	597,55	264,11	42,95	44,19
312-526 °C	Sn (B ₄ O ₇)Ni	B ₂ O ₄	333,84	85,62	29,95	31,31
526-1068 °C	-	SnO+NiO+ B ₂ O ₃	209,49	-	29,12	31,31

3.3 kompleksinin termal bozunma eğrileri Şekil 4.33’de, kompleksin termal bozunumuna ilişkin termoanalitik veriler ise Çizelge 4.28’de verilmiştir. Kompleksin 198 °C sıcaklığına kadar termal olarak kararlı olduğu belirlenmiştir. Kompleks 3 aşamada bozulmuştur. Barbiturat anyonları yapıdan iki farklı bozunma aşamasında uzaklaşmıştır. Bunlardan birincisi 30- 361 °C sıcaklığı aralığında (deneysel %21,73, teorik %21,90) ikincisi ise 361-635 °C sıcaklık aralığında (deneysel %27,10, teorik %28,60) olduğu belirlenmiştir (Çizelge 4.30)



Şekil 4.33. 3.3 kompleksinin termal bozunma eğrileri

635-813 °C sıcaklık aralığında yapıda borat içerikli kalay ve bakır kompleksleri kalmıştır. Bu sıcaklık aralığında B_4O_7 , B_2O_4 ve B_2O_3 yapılarına ayrılmış olup, B_2O_4 yapıdan uzaklaşmıştır. 813-1068 °C sıcaklık aralığında termal bozunum eğrilerinin kararlı olduğu belirlenmiş olup, kompleksin termal bozunumu sonrasında katı fazda SnO, CuO ve B_2O_3 kaldığı tespit edilmiştir.

Çizelge 4.30. 3.3 kompleksinin bozunma basamakları

Sıcaklık Aralığı	Moleküler Formül	Ayrılan Bileşen	Moleküler Kütle (MA)	Ayrılan Madde (MA)	Gözlenen Bozunma Oranı (%)	Hesaplanan Bozunma Oranı (%)
30-361 °C	$Sn(C_4H_4N_2O_3)_2Cu(B_4O_7)$	$(C_4H_4N_2O_3)$	602,95	132,05	21,73	21,90
361-635 °C	$Sn(C_4H_4N_2O_3)Cu(B_4O_7)$	$2(C_4H_4N_2O_3)$	470,90	132,05	27,10	28,60
635-813°C	$Sn(B_4O_7)Cu$	B_2O_4	338,84	85,67	24,04	25,34
813-1068 °C	-	$SnO+CuO+B_2O_3$	283,88	-	42,90	43,30

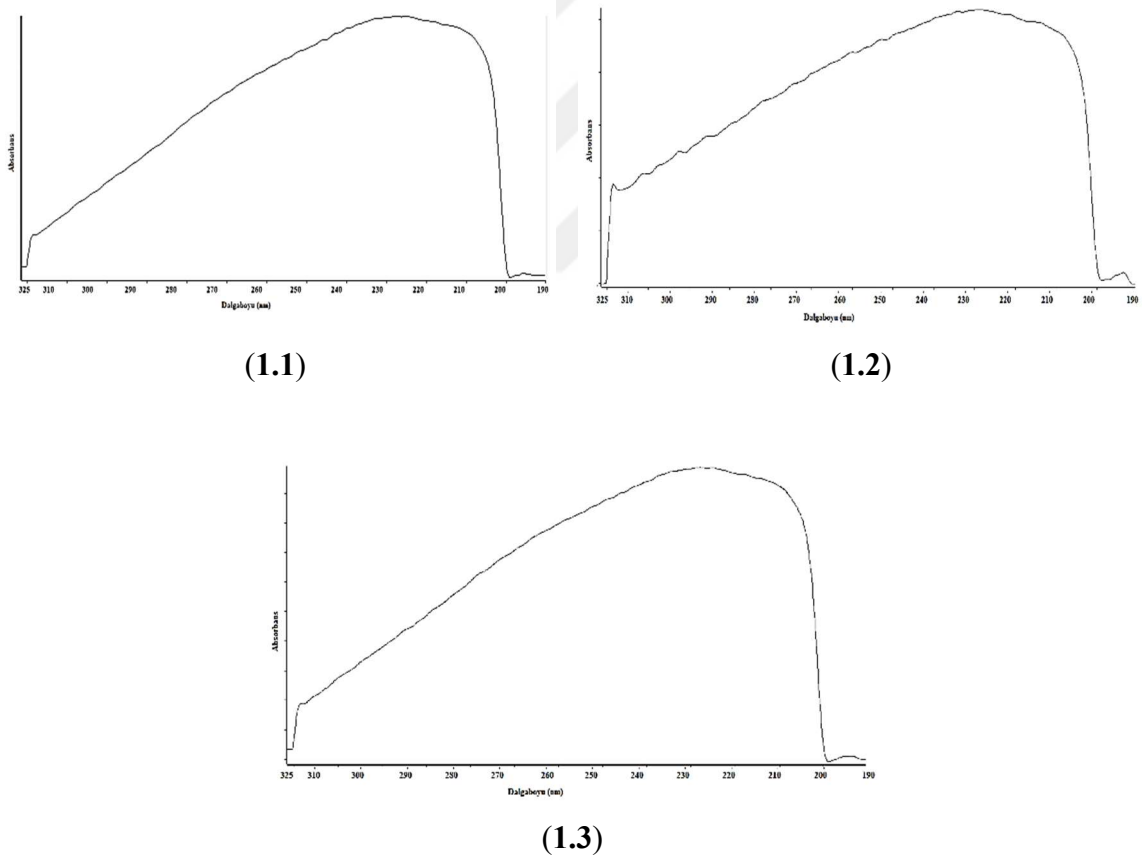
Bu çalışmada yeni nesil plastik katkı maddesi olarak sentezlenen, bakır, nikel, kalay, kadmiyum ve mangan atomlarının stereat, borat ve barbiturat içerikli kompleksleri için gerçekleştirilen termostatik analiz sonuçlarına göre, elde edilen komplekslerin termal kararlılıklarının yüksek olduğu öne sürülmüştür. Termik analiz verilerine göre de sentezlenen komplekslerin 260 °C'nin üzerindeki sıcaklıklara kadar termal kararlılığa sahip olduğu gözlenmiştir. Kullanılan bu iki yöntemden elde edilen veriler ışığında, stereat, borat ve barbiturat içerikli metal komplekslerin PVC'nin termal bozunumu esnasında ortaya çıkan HCl gazının emdiği ve termostatik analiz gerçekleşme sıcaklığı olan 200 °C'de sıcaklığında uzun süre HCl gazının, komplekslerin moleküler yapılarının içine hapsettiği (süpürdüğü) öne sürülebilmektedir. Bu komplekslerin termik analiz sonuçları ile bu komplekslerin termostatik analiz ortam şartlarında bozunmadan kalacağını böylece PVC'nin termal bozunumu esnasında ortaya çıkan hidroklorik asit gazının uzun süre absorbe edilecek olup, bu sayede PVC'nin termal bozunumunu geciktireceği öne sürülmüştür.

4.7. Komplekslerin UV-VIS Spektroskopisi Analizi

Plastik katkı maddesi olarak öne sürülen Stereat, barbiturat ve borat ligandlarının metal komplekslerinin UV-VIS spektrumları kaydedilmiş ve elektronik geçiş enerjileri (eV), UV spektral geçiş enerji dalgaboyları (nm) listelenerek komplekslerin geçiş enerjileri birbirleri ile karşılaştırılmıştır.

4.7.1. I. Grup Metal Komplekslerinin UV-VIS spektroskopi analizi

I. Grup metal kompleksleri Mn(II), Cu(II) ve Ni(II) metallerinin stereat ve borat kompleksleridir. I. Grup komplekslerinin UV-VIS spektrumları Şekil 4.34’de verilmiştir.



Şekil 4.34. I. Grup metal komplekslerinin UV-VIS spektrumları

1.1 ve 1.3 komplekslerinin ilk geçiş enerjileri orta şiddetli olarak 319 nm dalga boyu değerinde belirlenmiş olup, bu geçiş enerjisi 3,89 eV olduğu tespit edilmiştir. Kompleksler

için en şiddetli uyarılma enerjileri **1.1** ve **1.3** kompleksleri için 225 nm dalgaboyunda , **1.2** kompleksi için ise 230 nm dalgaboyunda olduğu gözlenmiştir. En şiddetli uyarılma enerjisi **1.1** ve **1.3** kompleksleri için ise 5,51 eV enerjisinde ve **1.2** kompleksi için ise 5,39 eV enerjisinde olduğu tespit edilmiştir. I. Grup komplekslerin UV-VIS spektral dalgaboyları ve elektronik geçiş enerjileri Çizelge 4.31’de listelenmiştir.

Çizelge 4.31. I. Grup metal komplekslerinin UV-VIS spektral dalgaboyları (nm) ve geçiş enerjileri (eV)

1.1		1.2		1.3	
Dalgaboyu (nm)	Enerji (eV)	Dalgaboyu (nm)	Enerji (eV)	Dalgaboyu (nm)	Enerji (eV)
319 o	3,89 eV	319 k	3,89eV	319 k	3,89eV
225 çk	5,51 eV	230 çk, g	5,39 eV	225 çk	5,51 eV
198 çz	6,26 eV	198 çz	6,26 eV	198 çz	6,26 eV
195 z	6,36 eV	196 z	6,33 eV	196 çz	6,33 eV
192 çz	6,43 eV	193 çz	6,46 eV	193 çz	6,46 eV

*Kısaltmalar kullanılmıştır, k: kuvvetli, o: orta; z: zayıf; om: omuz; ç: çok, g:geniş

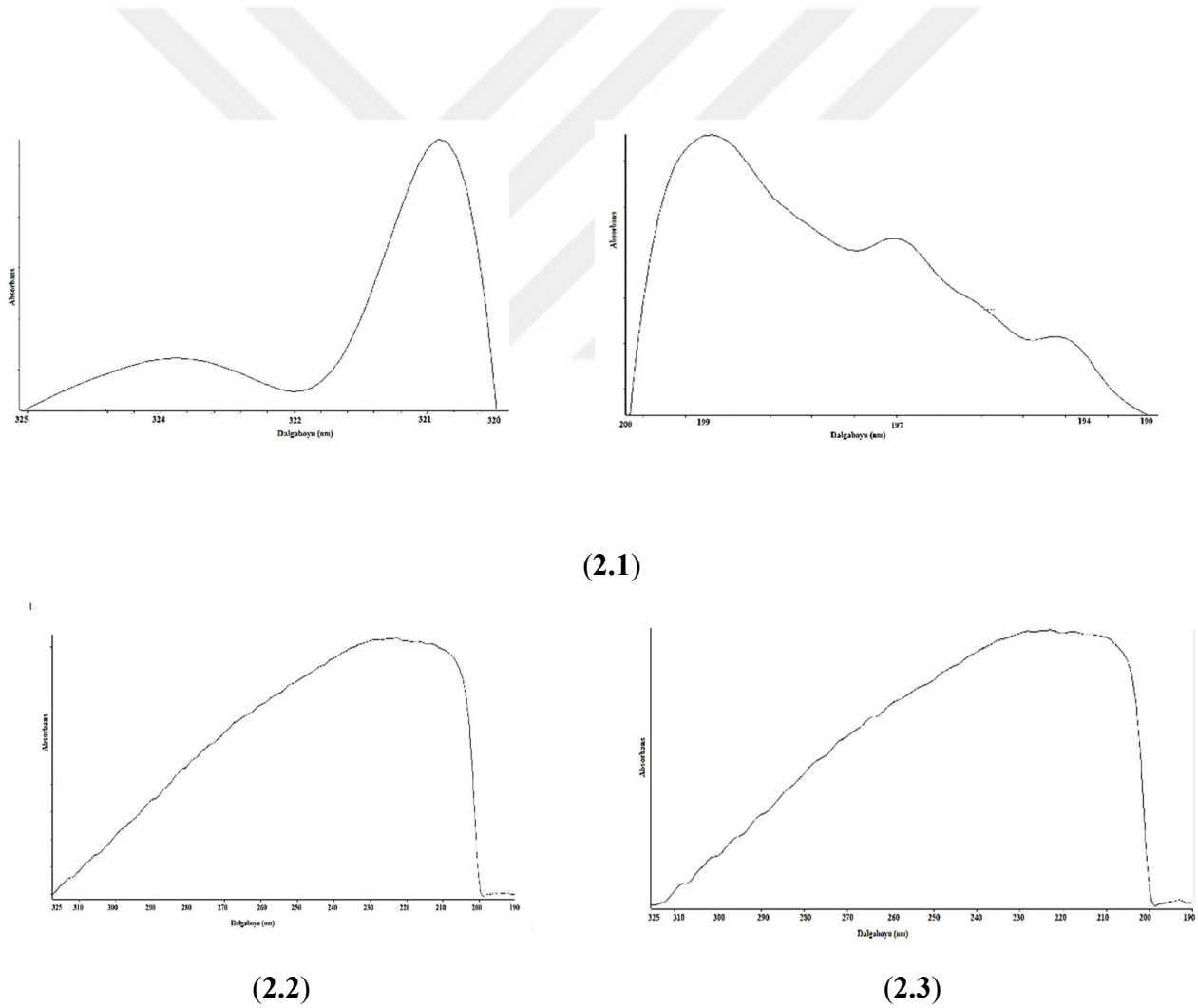
4.7.2. II. Grup Metal Komplekslerinin UV-VIS Spektroskopi Analizi

II. Grup metal kompleksleri barbiturat ligandının Cu(II), Cd(II) ve Sn(II) metal kompleksleridir. Komplekslerin UV-VIS spektrumları Şekil 4.35’de verilmiştir. Komplekslerin UV-VIS spektral dalgaboyları (nm) ve elektronik geçiş enerjileri Çizelge 4.32’de listelenmiştir.

Çizelge 4.32. II. Grup metal komplekslerinin UV-VIS spektral dalgaboyları (nm) ve geçiş enerjileri (eV)

2.1		2.2		2.3	
Dalgaboyu (nm)	Enerji (eV)	Dalgaboyu (nm)	Enerji (eV)	Dalgaboyu (nm)	Enerji (eV)
323 k	3,84 eV	-	-	-	-
321 çk	3,86 eV	-	-	-	-
-	-	223 çk	5,56 eV	223 çk	5,56 eV
199 çk	6,24 eV	198 çz	6,26 eV	217 çk	5,71 eV
197 k	6,29 eV	195 çz	6,36 eV	-	-
194 o	6,39 eV	193 çz	6,43 eV	-	-
				193 çz	6,43 eV

*Kısaltmalar kullanılmıştır, k: kuvvetli, o: orta; z: zayıf; om: omuz; ç: çok, g:geniş

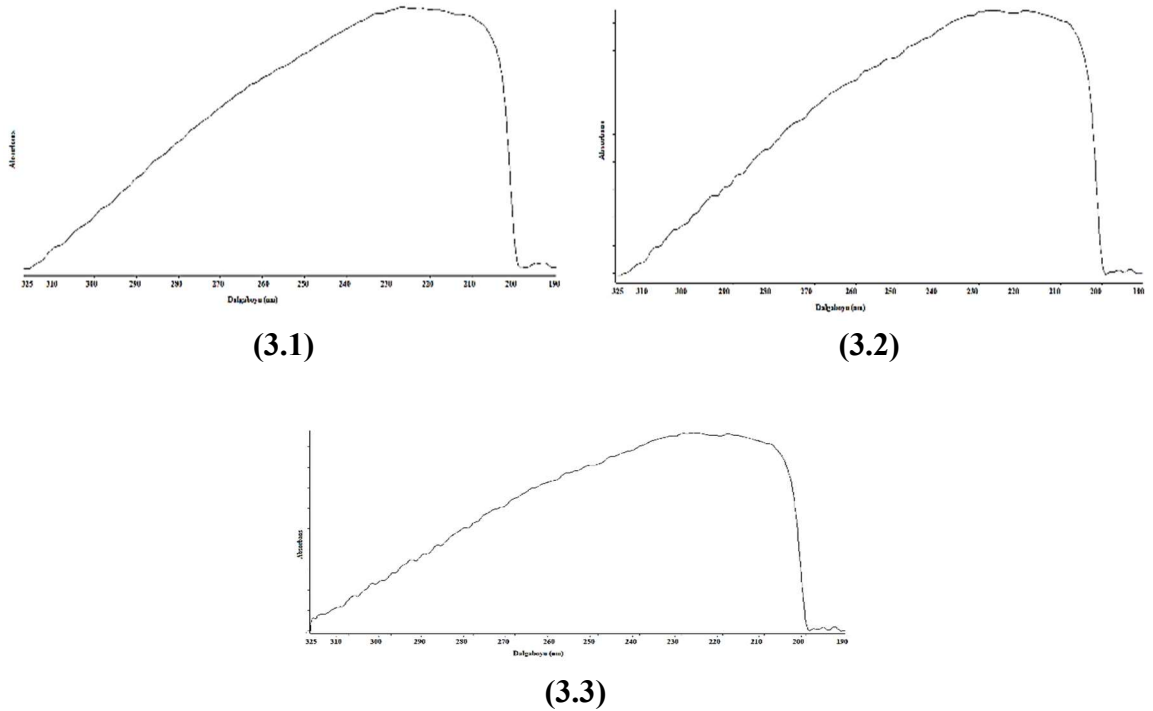


Şekil 4.35. II. Grup Metal komplekslerinin UV-VIS spektrumları

2.2 ve **2.3** kompleksleri 200-190 nm dalgaboyu aralığında zayıf ve yayvan bir uyarılma piki verirken **2.1** kompleksi 199 nm, 197 nm ve 194 nm dalgaboylarında şiddetli ve orta şiddetli olarak üç mor ötesi spektral piki vermiştir. Ayrıca, **2.1** kompleksi 223 nm ve 221 nm dalgaboylarında şiddetli ve çok şiddetli ikiye ayrılmış UV spektral pik olarak gözlenmiştir. Bu UV-VİS spektral dalgaboylarına karşılık gelen geçiş enerjileri ise 3,84 eV ve 3,86 eV enerji değerlerinde olduğu tespit edilmiştir. **2.2** kompleksinde ilk geçiş 223 nm dalgaboyunda çok şiddetli UV spektral pik olarak 5.56 eV enerjisinde gözlenirken, **2.3** kompleksi için geçiş değerleri 223 nm ve 217 nm dalga boylarında 5,56 eV ve 5,71 eV enerjilerinde gözlenmiştir.

4.7.3. III. Grup Metal Komplekslerinin UV-VIS Spektroskopi Analizi

III. Grup metal kompleksleri barbiturat ve borat ligandlarının Mn(II), Cu(II), Ni (II) ve Sn(II) metal kompleksleridir. Komplekslerin UV-VIS spektrumları Şekil 4.36'da verilmiştir ve komplekslerin UV-VIS spektral dalgaboylarına karşılık gelen elektronik geçiş enerjileri ise Çizelge 4.33'de listelenmiştir.



Şekil 4.36. III. Grup metal komplekslerinin UV-VIS spektrumları

Çizelge 4.33. III. Grup metal komplekslerinin UV-VIS spektral dalgalıyları (nm) ve geçiş enerjileri (eV)

3.1		3.2		3.3	
Dalgalıylu (nm)	Enerji (eV)	Dalgalıylu (nm)	Enerji (eV)	Dalgalıylu (nm)	Enerji (eV)
228 k	5,44 eV	229 k	5,42 eV	229 k	5,42 eV
214 k	5,79 eV	220 k	5,63 eV	218 k	5,69 eV
		212 k	5,85 eV	208 k	5,96 eV
197 z	6,29 eV	197 o	6,29 eV	198 z	6,26 eV
195 z	6,36 eV	195 z	6,36 eV	196 z	6,33 eV
193 z	6,43 eV	192 o	6,46 eV	193 z	6,43 eV

*Kısaltmalar kullanılmıştır, k: kuvvetli, o: orta; z: zayıf; om: omuz; : Çok, g:geniş

3.1 kompleksi için ilk geçiş enerjisi 214 ve 228 nm dalga boylarında 5,79 eV ve 5,44 eV geçiş enerjilerinde ikiye ayrılmış bir yayvan pik olarak gözlenirken, **3.2** kompleksinde ilk geçiş enerjisi 212nm, 220 nm, 229 nm dalga boylarında 5,85 eV, 5,63 eV, 5,49 eV geçiş enerjilerinde e ayrılmış yayvan şiddetli bir pik olarak gözlenmiştir. Benzer olarak bu geçiş enerjisi **3.3** kompleksi ise 208 nm, 218 nm ve 229 nm dalga boylarında 5,96 eV, 5,63 eV, 5,42 eV geçiş enerjilerinde e ayrılmış yayvan ve şiddetli bir UV spektral pik olarak gözlenmiştir.

4.8. Termostatik Analiz (Dehidroklorizasyon Testi)

Bu çalışmada elde edilen stereat, borat ve barbiturat ligandlarının metal kompleksleri yeni nesil plastik katkı maddeleri olarak adlandırılmaktadır. Bu maddelerin termostatik analiz sonuçları bu çalışmada referans olarak ticari PVC hamurunun test sonuçları ile karşılaştırılmaktadır. Referans olarak kullanılan PVC reçetesinin içeriği aşağaki gibi verilmiştir: 100 PHR PVC, 10 PHR Kalsit, 5 PHR Titanyum dioksit, 5 PHR klorlanmış polietilen ve 5 PHR Ca/Zn stabilizör. Referans hamur jelleştirme yöntemi ile plastik hale getirilmiştir ve termostatik analiz (DHC testi) sonuçları elde edilmiştir. Referans bileşiğin termostatik kararlılık eğilimi şekil 4.37’de verilmiştir.

Referans bileşiğin dehidroklorizasyon termal kararlılık süresi 22 dakika olarak belirlenmiştir.



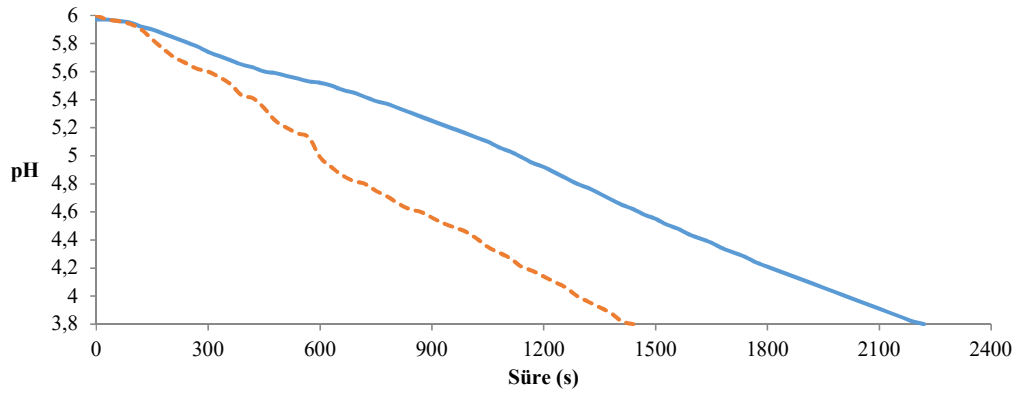
Şekil 4.37. Referans olarak hazırlanan plastik haline getirilen bileşiğin DHC eğrisi

Tez kapsamında gerçekleştirilen tüm testlerde elde edilen termostatik kararlılık eğrileri referans hamur ile karşılaştırılarak analiz edilmiştir.

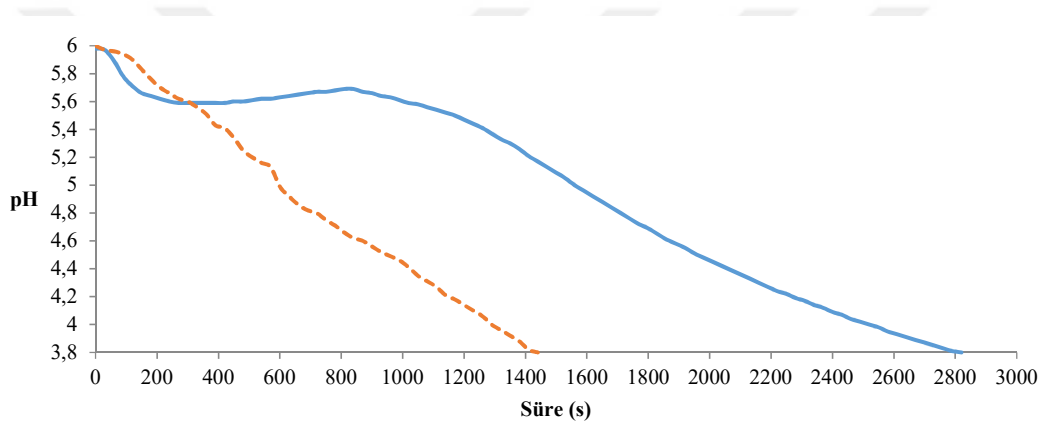
Yapılan çalışmalarda aşağıdaki iki hipoteze cevap aranmıştır.

1. Dolgu maddesi olarak kullanılan kalsit (kalsiyum karbonat) geçiş metalleri ile modifiye edilir ve modifiye edilmiş yeni nesil dolgu maddesi PVC hamurunda kullanımının PVC'nin termal bozunumuna etkileri nasıl olacaktır ?
2. Endüstriyel uygulamalarda kullanılan Ca(I)/Zn(II) stabilizör maddeler ile metal(II) organik komplekslerin yer değiştirmesi ile elde edilen plastik hamurunun termostatik davranışı nasıl olacaktır?

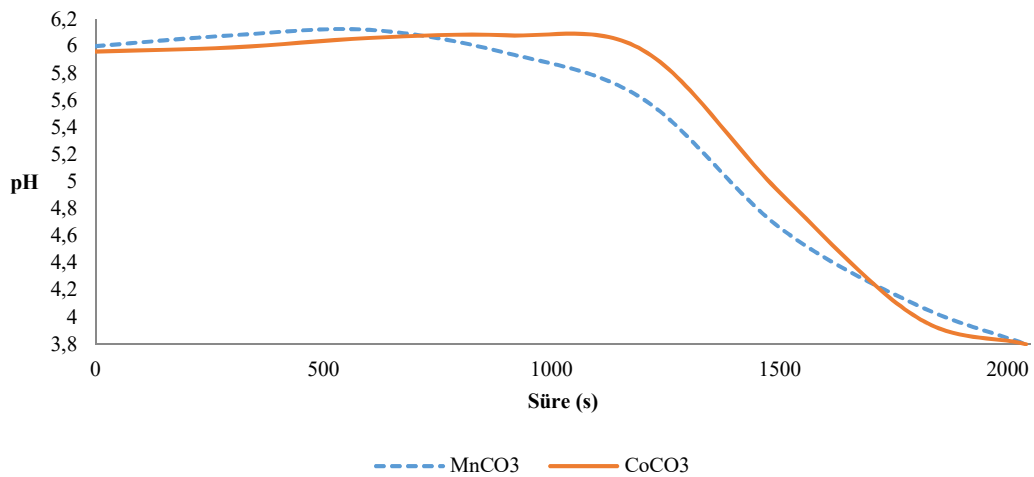
Bu sebeple öncelikli olarak $M(II)CO_3$ maddeleri sentezlenmiştir. Elde edilen maddeler ile hazırlanan yeni nesil PVC plastik hamuru (100 PHR PVC, 10 PHR $M(II)CO_3$, 5 PHR CPE, 5 PHR TiO_2 ve 5 PHR Ca(I) / Zn(II) stabilizör) jelleştirme yöntemi ile plastik haline getirilmiş ve elde edilen plastik maddeler DHC testine tabi tutulmuştur. Sonrasında yeni nesil plastik hamurunun DHC sonuçları referans hamurunda elde edilen plastik malzemenin DHC sonuçları ile karşılaştırılmıştır. Bu karşılaştırmadan Şekil 4.38-Şekil 4.41'de verilen termal kararlılık eğrileri elde edilmiştir.



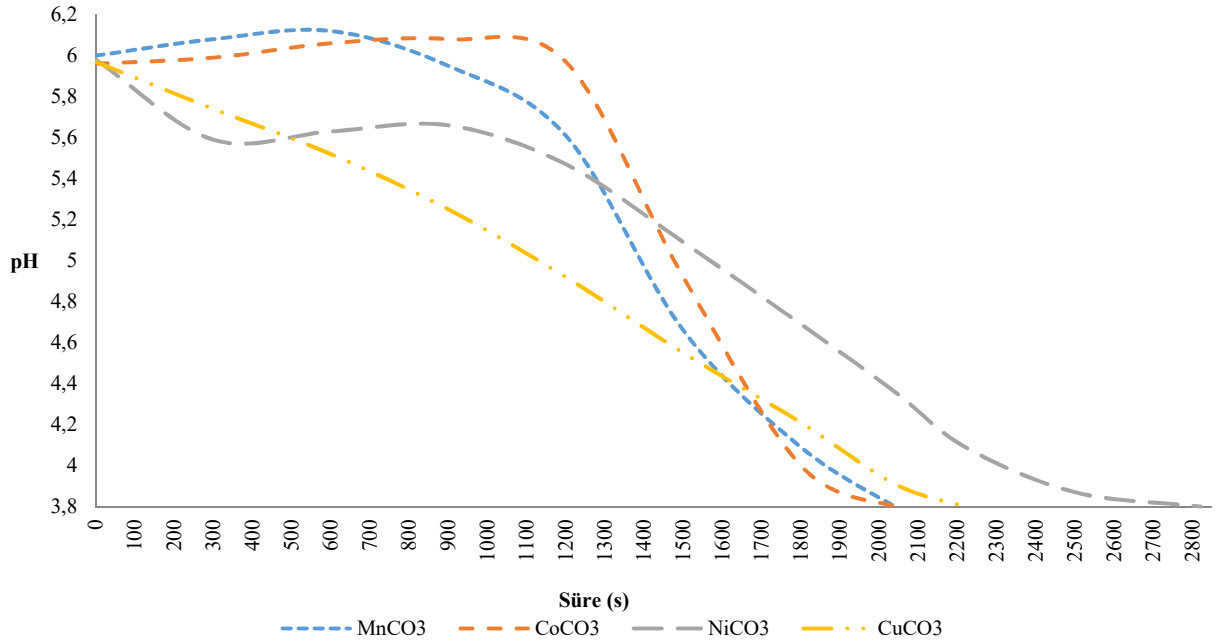
Şekil 4.38. Referans bileşik ve $\text{CuCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ katkılı PVC hamuru kullanılarak elde edilmiş plastik malzemelerin dehidroklorizasyon eğrileri.



Şekil 4.39. Referans bileşik ile $\text{NiCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ katkılı PVC hamurunun dehidroklorizasyon eğrileri.



Şekil 40. MnCO_3 katkılı olan PVC hamuru ile CoCO_3 katkılı PVC hamurundan elde edilen plastik malzemelerin termostatik kararlılık eğrilerinin karşılaştırılması

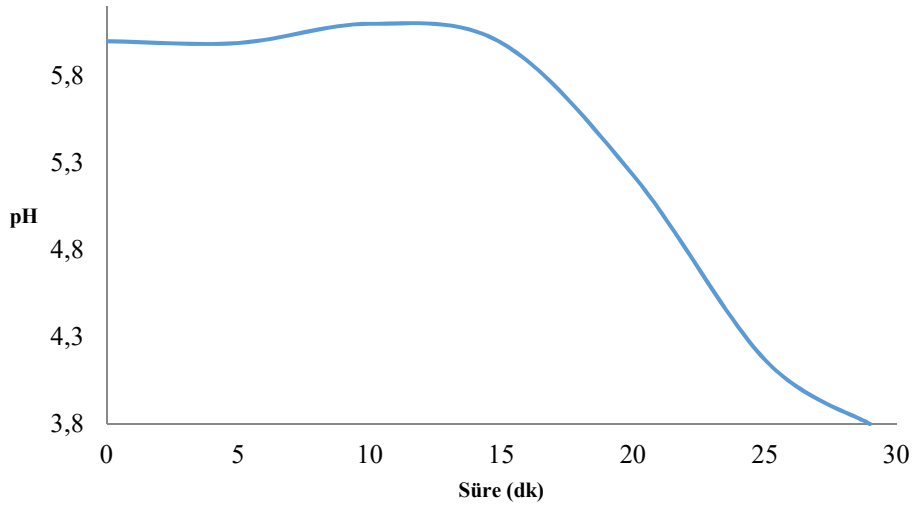


Şekil 4.41. $MCO_3 \cdot nH_2O$ (burada $M = Mn(II), Co(II), Cu(II), Ni(II)$) içeren PVC hamurları ile elde edilmiş plastik malzemelerin termostatik kararlılık eğrilerinin karşılaştırılması

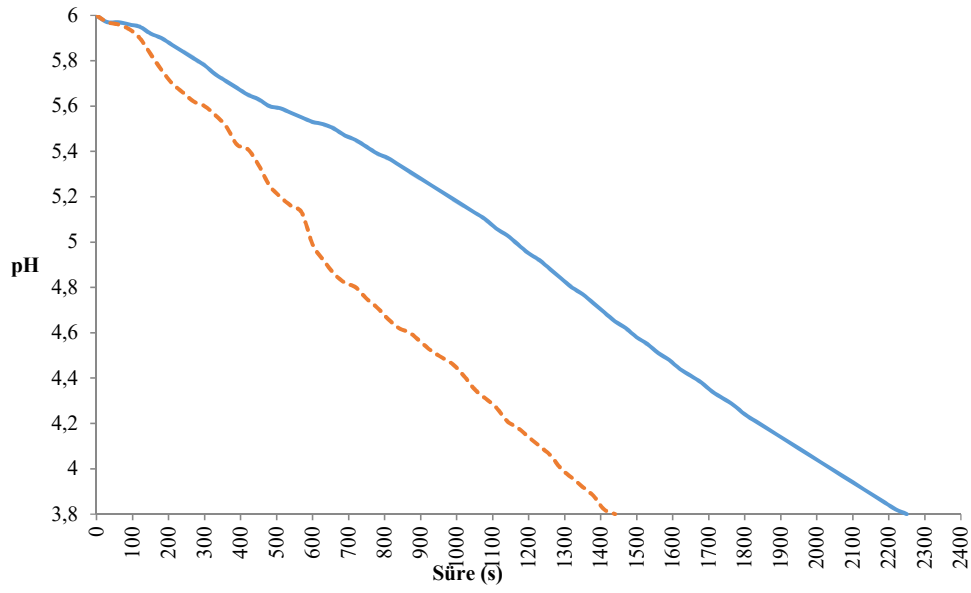
Termostatik kararlılık eğrileri incelendiğinde bakır karbonat grubundan elde edilmiş dolgu maddesi içeren plastik hamurunun, standart hamura göre daha yavaş termal bozunuma uğradığı görülmektedir. Yani ortaya çıkan H^+ ve Cl^- iyonları bakır karbonat bileşiği tarafından 800 s (15 dk) kadar daha çok hapsedilmektedir. Ancak elde edilen karbonat kompleksinin termal kararlılık davranışı standart hamur ile aynı olduğu tespit edilmiştir. $NiCO_3 \cdot nH_2O$ kompleksinde ise termal etkiye dayanımın daha kuvvetli olduğu tespit edilmiştir. Bu testte PVC'nin termal bozunmasında ortaya çıkan H^+ ve Cl^- iyonları kobalt karbonat yapısında 1400 s kadar tutunmuşlardır. $Mn(II)$ ve $Co(II)$ atomları içeren karbonat komplekslerinde ise termal kararlılık süresinin oldukça yüksek olduğu tespit edilmiştir. Ancak PVC'nin yükseltgenmesi sırasında ortaya çıkan HCl gazını nikel karbonat yapısına göre daha kısa süre hapsedebilmişlerdir. Dolgu maddesi olarak düşünülen metal karbonat çalışmalarında termal kararlılık eğiliminin $Ni(II) > Cu(II) > Mn(II) > Co(II)$ sıralamasında olduğu tespit edilmiştir. Yapılan bu çalışma stabilizör madde olarak çalışmalarını gerçekleştirecek olan komplekslerin sentezinde metal atomlarının seçiminde önem taşımaktadır. Böylece elde edilecek olan yeni komplekslerin termal kararlılık davranışlarında daha etkin yani uzun süre termal kararlılık gösterebilecek olan ve aynı

zamanda da H^+ ve Cl^- iyonlarını standart hamura göre daha uzun süre hapsedebilecek komplekslerin sentezlenmesine karar verilmiştir.

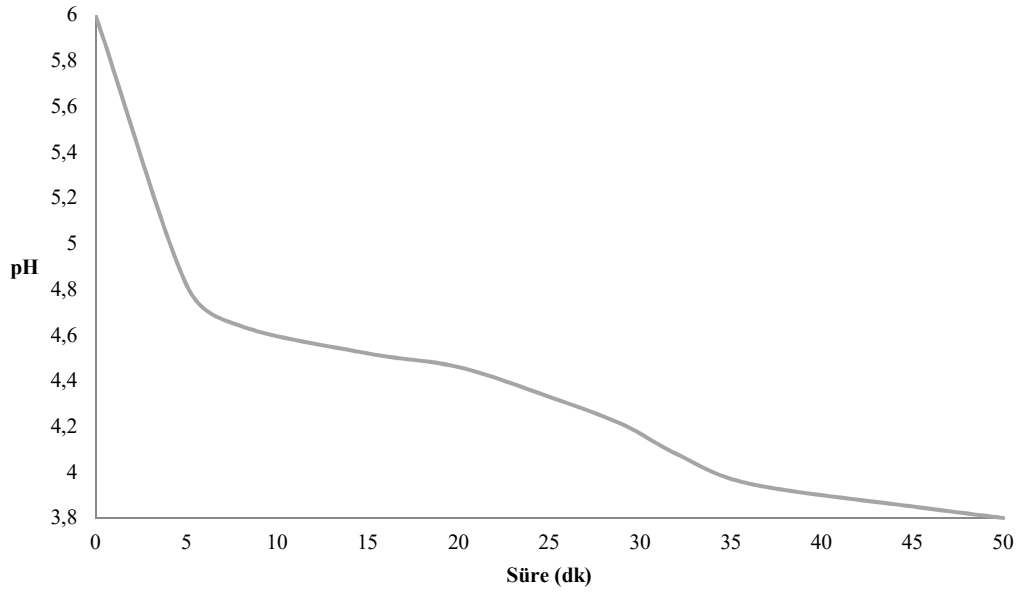
Termal ve UV dayanımı yüksek olan yeni nesil stabilizör katkı maddelerinin sentezlenmesi aşamasında elektron verici ligand seçiminde literatürde yer alan çalışmalar incelenmiştir. Literatürde yer alan çalışmaların stereat, barbiturat, oleat, palmimat gibi gruplarda yoğunlaştığı tespit edilmiştir. Bu çalışmada ise stereat ve barbiturat komplekslerine ağırlık verilmiştir. Aynı zamanda boraksın cam ve metal endüstrisinde ısı dengeleyici olarak kullanıldığı bilinmektedir. Bu sebeple boraks içerikli bir yapının termostatik davranışları incelenmiştir. Sodyum borat $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ kullanılarak $M(II)B_4O_7 \cdot 10H_2O$ [burada $M = Mn(II), Ni(II), Cu(II)$] sentezlenmiştir. Sentezlenen metal borat içerikli yapıların termostatik kararlılık eğrileri Şekil 4.42-Şekil 4.44’de verilmiştir.



Şekil 4.42. $MnB_4O_7 \cdot nH_2O$ katkılı PVC hamurunun termostatik kararlılık analizi



Şekil 4.43. $\text{NiB}_4\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ katkılı PVC hamurunun termostatik kararlık analizi

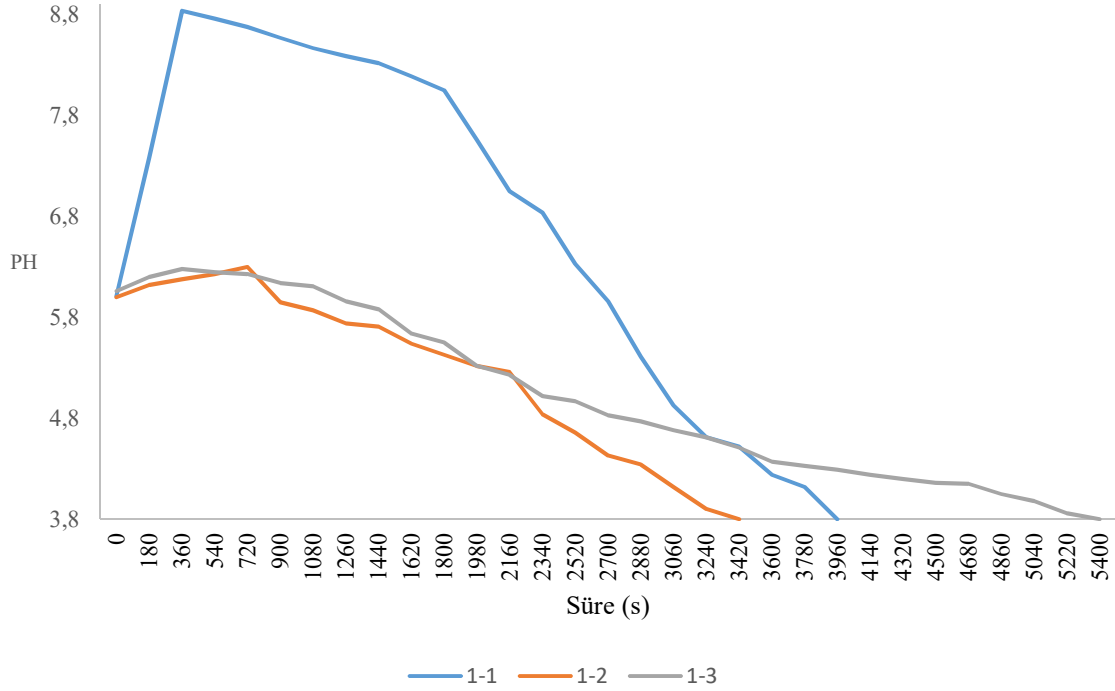


Şekil 4.44. $\text{CuB}_4\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ katkılı PVC hamurunun termostatik kararlık analizi

Borat içerikli komplekslerin termostatik kararlılık eğrileri incelendiğinde bu bileşikler, karbonat içerikli bileşiklere göre daha uzun süre termal kararlılık gözlenmiştir. Elde edilen plastik katkı maddeleri PVC'nin yükseltgenmesi esnasında ortaya çıkan H^+ ve Cl^- iyonlarını karbonat bileşiklerine göre daha uzun süre hapsedmekte olup, Mn(II) içerikli bileşikler termal anlamda daha kararlı iken Ni(II) ve Cu(II) içerikler ise daha uzun süre HCl

gazını gazını hapsedebilmektedir. Bu sebeple bu çalışmada karbonat içerikli bileşikler ile çalışma yapmak yerine borat içerikli bileşiklerin kullanılması tercih edilmiştir.

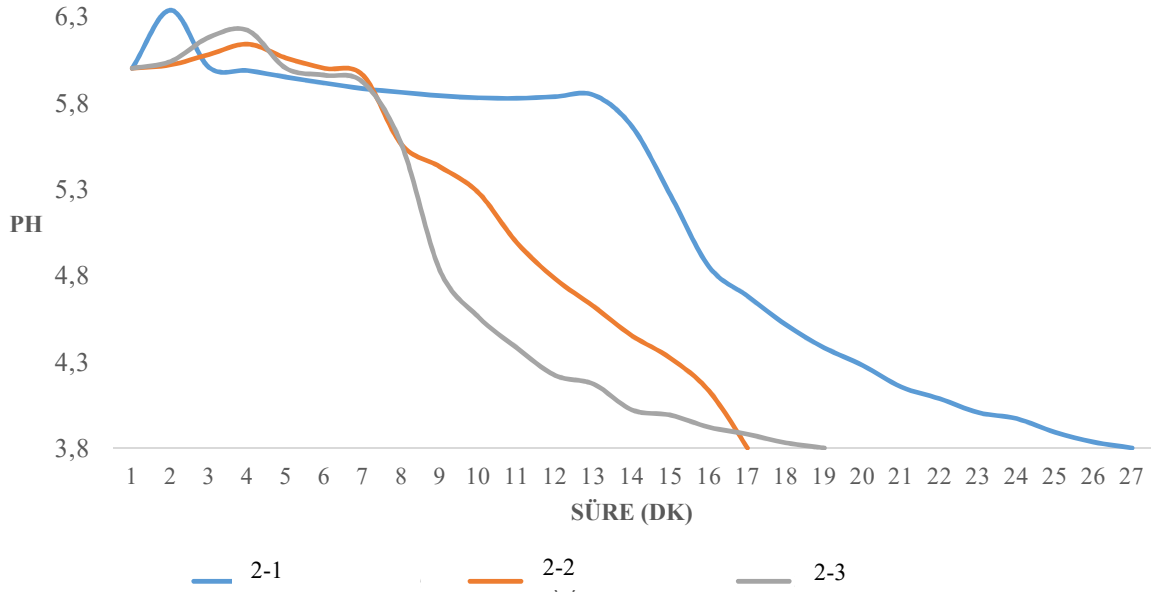
Yeni nesil plastik katkı maddesi olarak sentezlenen komplekslerin termostatik kararlılık eğrileri Şekil 4.45-Şekil 4.47’de verilmiştir.



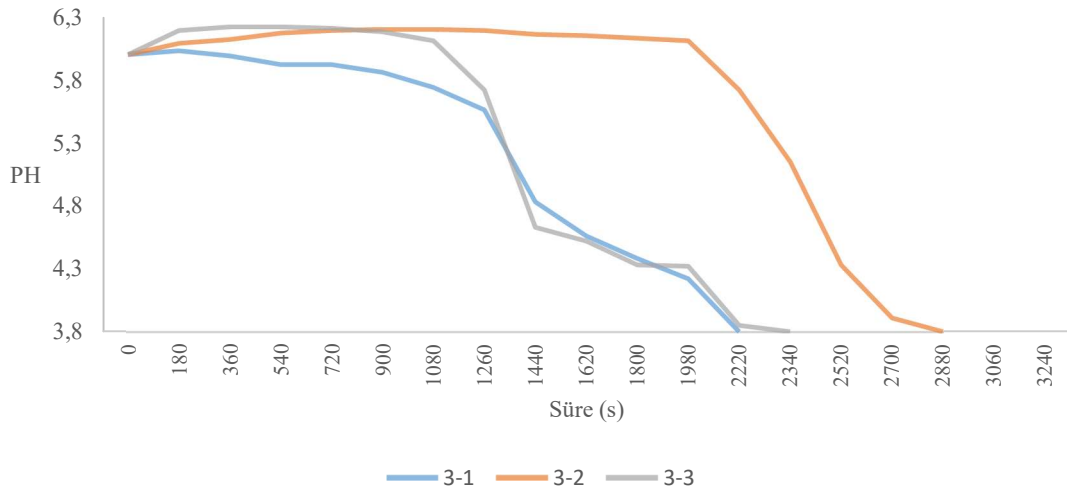
Şekil 4.45. I. Grup kompleksleri katkılı PVC hamurunun termostatik kararlılık analizi

Stereat ve borat içerikli heteronükleer komplekslerinden **1.1** kompleksi 65 dk, **1.2** kompleksi 57 dk ve **1.3** kompleksi ise 90 dk süresince plastik hamurunun içerisindeki PVC'nin termal olarak yükseltgenmesi sonucu ortaya çıkan H^+ ve Cl^- iyonlarını hapsediği görülmektedir. Sodyum stereat ve türevleri termal kararlılığı yüksek bir yapıya sahip olup endüstride yangın söndürücü, asit absorbans madde olarak kullanılmaktadır. Bu yüzden bu çalışmada sodyum stereat hem asidik ortamlarda göstermiş olduğu direnç hem de termal kararlılık seviyesi dikkate alınarak tercih edilmiştir. Çalışmada ısı alan stereatın pH değerinde ani yükselme meydana gelmekte ve bu sayede PVC'nin termal bozunumuyla asidik hale gelen yapı hızla absorbe edilmektedir. Termal dayanım yüksek olması ile I. grup kompleksi içeren PVC hamurları standart hamura oranla iki ile üç kat arasında H^+ ve Cl^- iyonları absorbe etmiştir. Bu sonuçlar dikkate alındığında termal ve UV dayanımı yüksek

olan bir plastik katkı maddesinin temel yapıtaşlarından birisi olabileceği önerilmektedir. Ayrıca Mn(II) içeren komplekslerin termal olarak daha kararlı olduğu Cu(II) içeren kompleksin ise uzun süreli olarak HCl absorbansı olarak davrandığı belirlenmiştir.



Şekil 4.46. II. Grup kompleksleri katkılı PVC hamurunun termostatik kararlık analizi



Şekil 4.47. III. Grup kompleksleri katkılı PVC hamurunun termostatik kararlık analizi

III. Grup komplekslerinden 3.3 kompleksinde uzun süreli olarak asit absorbanası olarak davrandığı gözlenmektedir. Ayrıca 3.2 ve 3.3 komplekslerinin standart hamura göre termal kararlılığının iki kat daha fazla olduğu gözlenmektedir. II. Grupta yer alan Cd(II) ve Sn(II) içeren komplekslerin 8 dk boyunca termal kararlılık gösterdiği, Cu(II) içeren kompleksin ise 14 dk boyunca termal kararlılık özelliği sergilediği gözlenmektedir. Barbiturat kompleksleri genel olarak iyi bir termal kararlılık eğilimine sahip olduğu belirlenmiştir. Bu sebeple termal kararlılığın daha da artırılması amacıyla boraks içerikli barbiturat kompleksleri sentezlenmiştir.

Borat ve barbiturat içerikli heteronükleer komplekslerde ise termal kararlılık eğilimi standart hamura göre oldukça yüksektir. Mn(II) içeren kompleks 37 dk süresince termal olarak stabil kalırken, Sn(II) içeren kompleks 38 dk süresince termal kararlılık sağlamaktadır. Bu durumda Sn(II) atomu merkezli kompleksin, Mn(II) atomu merkezli komplekse oranla termal olarak daha kararlı olduğu tespit edilmiştir. Öte yandan **3.2** ve **3.3** kompleksleri $\text{Sn}(\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_3)_2$ yapısından oluşmaktadır. Bu iki kompleksten birisinde $\text{Ni}(\text{B}_4\text{O}_7)$, diğeri ise $\text{Cu}(\text{B}_4\text{O}_7)$ içermektedir. Cu(II) atomu içeren kompleksin 49 dk süresince Ni(II) atomu içeren kompleksi ise 38 dk süresince termal olarak kararlı olduğu görülmektedir. Şekil 4.65’de $\text{Ni}(\text{B}_4\text{O}_7) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ içeren PVC hamurunun termostatik kararlılık eğilimi, Şekil 4.66’da ise $\text{Cu}(\text{B}_4\text{O}_7) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ içeren PVC hamurunun termostatik kararlılık eğilimi verilmiştir. Şekil 4.65 ve Şekil 4.66’da verilen termal kararlılık grafiklerine göre; Ni (II) atomu içeren kompleks Cu(II) içeren komplekse oranla daha uzun süre HCl gazını hapsedmiş olduğu görülmektedir. Ancak, Şekil 4.69’da gözlenen termal kararlılık grafiğinde Cu(II) içeren barbiturat kompleksinin Ni(II) içeren barbiturat kompleksine oranla daha kararlı olduğu tespit edilmiştir. Yani barbiturat ve borat anyonları ile kompleksleşme anında Ni(II) atomları PVC’nin termal kararlılığını Cu(II) atomuna göre daha çok arttırmaktadır.

Elde edilen sonuçlara göre barbiturat içerikli homo ya da heteronükleer polimerik komplekslerin PVC’nin termal bozunumu esnasında ortaya çıkan H^+ ve Cl^- iyonlarını hapsedme yeteneğine sahip olduğu Cu(II) atomlarının bu yeteneği geliştirdiği Sn(II) merkezli komplekslerin ise Mn(II) merkezli komplekslere oranla daha kararlı olduğu belirlenmiştir.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında, termal ve UV dayanımı yüksek yeni nesil plastik katkı maddesi olarak öne sürülen borat, stereat ve barbiturat içerikli kompleksler sentezlenmiştir. Sentez öncesinde amaçlanan özellikleri sağlayacak olan ve plastik hamur reçetesinin hangi parametrelerinin değiştirileceği ve bu değişikliklerin hangi metal atomları veya hangi elektron verici gruplarla gerçekleştirileceğine dair ön hazırlık, dolgu maddesi olarak sentezlenen karbonil grubu komplekslerin dehidroklorizasyon testi sonuçlarına göre gerçekleştirilmiştir.

Dehidroklorizasyon testi ISO EN 182-2 standardı doğrultusunda gerçekleştirilmiş olup, PVC tabanlı plastik hamurunun plastikleştirme süreci için tez çalışmasında jelleştirme yöntemi olarak adlandırılan yöntem geliştirilmiştir. Bu sayede ekstrüderde plastik oluşturmak yerine kimyasal şişirici olarak adlandırılan aseton bazlı PVC ve diğer maddeleri çözmeyen ancak fırınlama sürecinde yapıdan uzaklaşacak özellik gösteren böylece laboratuvar şartları altında plastik üretimine olanak sağlayan yöntem öne sürülmüştür. Bu sayede sert plastik malzemelerin elde edilmesi sağlanmıştır. Bu sebeple bu tez çalışmasında yeni bir üretim yöntemi geliştirilmiş ve önerilmiştir.

Metal atomlarının tespiti konusunda öncelikli olarak plastik dolgu maddesi olarak kullanılan kalsitin (kalsiyum karbonat) yerini alabilecek metal karbonatların sentezi gerçekleştirilmiş ve PVC hamurunda yer alan kalsit yerine elde edilen yeni dolgu maddelerinin kullanımı ile elde edilen yeni hamur plastikleştirilmiştir. Plastik malzeme dehidroklorizasyon testine tabi tutularak standart PVC tabanlı plastik hamurunun termostatik kararlılığı ile karşılaştırılmıştır. Test sonuçlarına göre Mn(II), Ni(II), Cu(II) atomlarının PVC'nin termal bozunumunda ortaya çıkan H^+ ve Cl^- iyonlarını hapsediği ve böylece PVC'nin termal kararlılığına etkide bulunduğu tespit edilmiştir.

Cam ve metal endüstrisinde sıklıkla ısı dengeleyici olarak boraks içerikli sodyum borat molekülünün dolgu maddesi olarak kullanılıp kullanılamayacağı araştırılmış ve sodyum boratın Mn(II), Ni(II) ve Cu(II) atomları ile yapmış olduğu komplekslerin PVC'nin termal kararlılığına etkisi incelenmiştir. Borat anyonu içeren metal komplekslerin PVC'nin

yükseltgenmesi esnasında ortaya çıkan H^+ ve Cl^- iyonlarını karbonat grubuna göre daha uzun süre hapsedtiği belirlenmiş olup, boratın termal stabilizör özellik gösterdiği keşfedilmiştir.

Plastik katkı maddeler üzerine literatürde yapılan araştırmalarda termal stabilizör olarak oksijen donörlü stereat, barbiturat, palmimat, oleat grupları üzerine çalışmaların yoğunlaştığından dolayı bu çalışmada oksijen donörlü stereat ve barbiturat içerikli yapıların sentezlenmesi ve yapısal özelliklerinin araştırılması üzerine çalışılmıştır. Oksijen donörlü stereat anyonu ile borat içerikli heteronükleer polimerik kompleksler sentezlenmiş ve bu yapıların termal kararlılığının yüksek olduğu belirlenmiştir. Ayrıca Mn(II) atomu içeren yapıların diğer atomlara göre uzun süre termal olarak kararlı kaldığı ancak Ni(II) ve Cu(II) atomu içeren yapıların ise diğer atom gruplarını içeren yapılara oranla daha uzun süre H^+ ve Cl^- iyonları hapsedtiği belirlenmiştir. Bu sebeple plastik katkı maddesi olarak önerilen yapılarda Mn (II) ve Ni(II) atom merkezli yapıların ya da Mn(II) ve Cu(II) içerikli yapıların termal kararlılık konusunda olumlu etkileri sağlayacağı fark edilmiştir.

Barbiturat içerikli kompleksleri içeren yapılarında benzer olarak termal kararlılıklarının yüksek olduğu belirlenmiştir. Cu(II) iyonları içeren barbiturat içerikli PVC hamuru ise termal etki altında diğer atomları içeren hamurlara oranla daha uzun süre H^+ ve Cl^- iyonlarının hapsedildiği belirlenmiştir.

Barbiturat ve borat içerikli komplekslerde ise Ni(B₄O₇) yapısına sahip olan **3.1** ve **3.3** komplekslerinde Sn(II) içeren yapının Mn(II) içeren yapıya oranla daha uzun süre termal kararlı olduğu belirlenirken Sn(C₄H₄N₂O₃)₂ içeren **3.2** ve **3.3** komplekslerinde ise Cu(B₄O₇) formunun termal kararlılığa katkısının Ni(B₄O₇) formuna oranla daha yüksek olduğu belirlenmiştir.

Komplekslerin moleküler formülleri, yapısal ve elektronik özellikleri, termal kararlılıkları sırasıyla element analiz, tek kristal X-ışınları difraktometresi, XRD difraktometresi, titreşim (FT-IR ve Raman) spektroskopisi, UV ve görünür alan spektrometresi ve termik analiz teknikleri ile gerçekleştirilmiştir.

Komplekslerin tahmini moleküler formüllerinden gelen (%C, %H ve % N) oranları ile deneysel olarak ölçülen (%C, %H ve %N) oranları arasında %1 kadar sapma

belirlenmiştir. Yapısal formüller element analiz sonuçlarına göre elde edilmiş ve termik analiz ile desteklenmiştir.

2.1 kompleksi tek kristal olarak elde edilmiştir. Tüm komplekslerin XRD toz kırınım deseni Rietveld yaklaşımı ile analiz edilmiştir. Buradaki amaç nitel olarak yapısal parametrelerde metal varlığının desteklenmesidir. Bu konuda elde edilen verilerde tespit edilen metal bağları, titreşim (FT-IR ve Raman) spektroskopisinde $400-250\text{ cm}^{-1}$ arasında metal-titreşim dalgasayıları ile karşılaştırılarak komplekslerdeki metal iyonlarının varlığında emin olunmuştur.

Komplekslerdeki metal oranları analizi XRF tekniği ile gerçekleştirilmiştir. Elde edilen veriler, diğer yapısal analiz tekniklerinden (titreşim spektroskopisi, tek kristal X-ışınları difraktometresi, XRD toz kırınım deseni ve termik analiz) elde edilen verileri desteklediği görülmüştür.

Komplekslerin UV ve görünür alan spektrumları kaydedilmiş ve elektronik geçiş enerjileri ve dalga boyları belirlenmiştir.

Termal analiz yöntemleri ile komplekslerin bozunum mekanizmaları hakkında bilgiye ulaşılmış olup element analiz sonuçlarında elde edilen moleküler formül termik analiz ile desteklenmiştir. Ayrıca Termostatik analizde komplekslerin termostatik kararlılık eğrileri ile komplekslerin termal kararlılıkları karşılaştırılmış ve termal kararlılığı yüksek olan kompleksleri içeren PVC hamurundan elde edilen plastik malzemelerin daha uzun süre H^+ ve Cl^- iyonları hapsediği belirlenmiştir. Termik analiz sonuçlarına göre termostatik analiz verilerinde de görüldüğü üzere stereat kompleksleri barbiturat komplekslerinden daha kararlı olduğu belirlenmiştir.

Sonuç olarak tüm analiz teknikleri ışığında, bu tez çalışmasında elde edilen komplekslerin yeni nesil plastik hamurunda kullanımının uygun olduğu belirlenmiştir.

Bu çalışmada elde edilen yeni nesil plastik katkı maddeleri geliştirilerek, elde edilecek olan plastik maddelerinin mekanik gerilme ve darbe mukavemetleri incelenmesi ve bu sayede önerilecek olan yeni nesil plastik reçetelerine daha farklı moleküler gruplar ilave

edilererek plastik malzemeler için yeni uygulama alanları açılabilir. Bununla beraber üniversite- sanayi işbirliği projeleri oluşturulabilir.



KAYNAKLAR DİZİNİ

- Abbâs, K. B., ve Sörvik E. M., 1980. Heat stabilizers for poly (vinyl chloride). I. Synergistic systems based on calcium/zinc stearate, *Journal of Vinyl Technology*, 2(2): 87-94.
- Altomare, A., Burla, M. C., Camalli, M., Cascarano, G. L., Giacobazzo, C., Guagliardi, A., ve Spagna, R., 1999. SIR97: a new tool for crystal structure determination and refinement, *Journal of Applied Crystallography*, 32(1), 115-119.
- Andrić, Ž., Dramićanin, M. D., Mitrić, M., Jokačić, V., Bessiere, A., ve Viana, B. (2008). Polymer complex solution synthesis of $(Y_xGd_{1-x})_2O_3$: Eu^{3+} nanopowders. *Optical Materials*, 30(7), 1023-1027.
- Arkiş, E. ve Balköse D. 2005. Thermal stabilisation of poly (vinyl chloride) by organotin compounds, *Polymer Degradation and Stability*, 88(1): 46-51.
- Atakul, S., Balköse, D., Ülkü, S., 2005. "Synergistic effect of metal soaps and natural zeolite on poly (vinyl chloride) thermal stability, *Journal of Vinyl and Additive Technology*, 11(2): 47-56.
- Bacaloglu, R., ve Fisch M., 1994. Degradation and stabilization of poly (vinyl chloride). I. Kinetics of the thermal degradation of poly (vinyl chloride), *Polymer Degradation and Stability*, 45(3): 301-313.
- Bacaloglu R., ve Stewen U., 2001. Study of PVC degradation using a fast computer scanning procedure. *Journal of Vinyl and Additive Technology*, 7(3): 149-155.
- Balkose, D., Gokcel, H.I., Goktepe, S.E., 2001. Synergism of Ca/Zn soaps in poly (vinyl chloride) thermal stability, *European polymer journal*, 37(6): 1191-1197.
- Baltacioğlu, H., ve Balköse D. M., 1999. Effect of zinc stearate and/or epoxidized soybean oil on gelation and thermal stability of PVC-DOP plastigels, *Journal of applied polymer science*, 74(10): 2488-2498.
- Benaniba, M.T., Belhanenche-Bensemra, N., ve Gelbard G., 2001. Stabilizing effect of epoxidized sunflower oil on the thermal degradation of poly (vinyl chloride), *Polymer Degradation and Stability*, 74(3): 501-505.
- Benaniba, M. T., Belhaneche-Bensemra, N., ve Gelbard, G. (2003). Stabilization of PVC by epoxidized sunflower oil in the presence of zinc and calcium stearates, *Polymer Degradation and Stability*, 82(2): 245-249.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Benavides, R., Edge, M., ve Allen, N. S., 1995. The mode of action of metal stearate stabilisers in poly (vinyl chloride): II. Influence of pre-heating on induction times and carbonyl formation, *Polymer Degradation and Stability*, 49(1): 205-211.
- Benavides, R., Edge, M., Allen, N. S., ve Shah, M., 1997. The mode of action of metal stearate stabilisers in poly (vinyl chloride)—IV. The application of fluorescence spectroscopy to characterise chromophoric species, *Polymer Degradation and Stability*, 57(1): 25-30.
- Benavides, R., Edge, M., Allen, N. S., Shah, M., ve Tellez, M. M., 1995. "The mode of action of metal stearate stabilisers in poly (vinyl chloride). III. Influence of pre-heating on polyene formation and secondary reactions, *Polymer Degradation and Stability*, 48(3): 377-385.
- Briggs, C. C., Hollingbery, L. A., Day, R. C., ve Gilbert, M., 1997. Optimising fire properties of plasticised poly (vinyl chloride) compounds, *Plastics rubber and composites processing and applications*, 26(2): 66-77.
- Chen, C. H., Wesson, R. D., Collier, J. R., ve Lo, Y. W., 1995. Studies of rigid poly (vinyl chloride)(PVC) compounds. I. Morphological characteristics of poly (vinyl chloride)/chlorinated polyethylene (PVC/CPE) blends, *Journal of applied polymer science*, 58(7): 1087-1091.
- Cho, J., ve Paul D., 2001. Nylon 6 nanocomposites by melt compounding, *Polymer* 42(3): 1083-1094.
- Chuyan, L. M. C. Q. Z., 2007. Research Progress of Rare Earth Thermal Stabilizer in PVC, *Guizhou Chemical Industry*, 4: 006.
- Deepthi, N. H., Basavaraj, R. B., Sharma, S. C., Revathi, J., Sreenivasa, S., ve Nagabhushana, H., 2018. Rapid visualization of fingerprints on various surfaces using ZnO superstructures prepared via simple combustion route, *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, 3(1), 18-28.
- Deanin, R. D. ve Chuang W. Z. L., 1987. ABS and CPE modifiers in rigid PVC, *Journal of Vinyl Technology*, 9(2): 60-62.
- Egbuchunam, T. O., Balköse, D., ve Okieimen, F. E., 2007. Effect of zinc soaps of rubber seed oil (RSO) and/or epoxidised rubber seed oil (ERSO) on the thermal stability of PVC plastigels, *Polymer Degradation and Stability*, 92(8): 1572-1582.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Fang, L., Song, Y., Zhu, X., ve Zheng, Q., 2009, Influence of lanthanum stearate as a co-stabilizer on stabilization efficiency of calcium/zinc stabilizers to polyvinyl chloride, *Polymer Degradation and Stability*, 94(5): 845-850.
- Farrugia, L. J., 1997. ORTEP-3 for Windows-a version of ORTEP-III with a Graphical User Interface (GUI), *Journal of Applied Crystallography*, 30(5), 565-565.
- Fisch, M., and Bacaloglu R., 1999. Mechanism of poly (vinyl chloride) stabilisation, *Plastics, rubber and composites*, 28(3): 119-124.
- Gamage, P. K., Farid, A. S., ve Karunanayake, L., 2009. Kinetics of degradation of PVC-containing novel neem oil as stabilizer, *Journal of applied polymer science*, 112(4): 2151-2165.
- Ghosh, M., Seshadri, R., ve Rao, C. N. R., 2004. A solvothermal route to ZnO and Mn-doped ZnO nanoparticles using the Cupferron complex as the precursor, *Journal of nanoscience and nanotechnology*, 4(1-2), 136-140.
- Golovnev, N. N., Molokeev, M. S., ve Lesnikov, M. K., 2018. Structure of Potassium and Cesium Barbiturates, *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 63(10), 1315-1321.
- Golovnev, N. N., Molokeev, M. S., Lesnikov, M. K., ve Atuchin, V. V., 2018. Two salts and the salt cocrystal of ciprofloxacin with thiobarbituric and barbituric acids: The structure and properties, *Journal of Physical Organic Chemistry*, 31(3), e3773-3786.
- Golovnev, N. N., Molokeev, M. S., Sterkhova, I. V., ve Lesnikov, M. K., 2018. Crystal structures of $[\text{Cu}_2 (2, 2'\text{-bipyridine-N, N'})_2 (\text{H}_2\text{O})_2 (\mu_2\text{-OH})_2](\text{barbiturate})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $[\text{Cu} (2, 2'\text{-bipyridine-N, N'}) (\text{H}_2\text{O}) (\text{barbiturate-O}) \text{Cl}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, *Inorganic Chemistry Communications*, 97, 88-92.
- Gomis, O., Sans, J. A., Lacomba-Perales, R., Errandonea, D., Meng, Y., Chervin, J. C., & Polian, A. 2012. Complex high-pressure polymorphism of barium tungstate, *Physical Review B*, 86(5), 054121.
- Gong, F., Feng, M., Zhao, C., Zhang, S., ve Yang, M., 2004. Thermal properties of poly (vinyl chloride)/montmorillonite nanocomposites, *Polymer Degradation and Stability*, 84(2): 289-294.
- González-Ortiz, L. J., Arellano, M., Sánchez-Peña, M. J., Mendizábal, E., & Jasso-Gastinel, C. F., 2006. Effect of stearate preheating on the thermal stability of plasticized PVC compounds, *Polymer Degradation and Stability*, 91(11): 2715-2722.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Gönen, M., Balköse, D., İnal, F., ve Ülkü, S., 2005. Zinc stearate production by precipitation and fusion processes, *Industrial & engineering chemistry research*, 44(6): 1627-1633.
- Grzyb, T., Węclawiak, M., Pędziński, T., & Lis, S., 2013. Synthesis, spectroscopic and structural studies on YOF, LaOF and GdOF nanocrystals doped with Eu³⁺, synthesized via stearic acid method, *Optical Materials*, 35(12), 2226-2233.
- Guilmeau, E., Chateigner, D., Noudem, J., Funahashi, R., Horii, S., & Ouladdiaf, B. 2005. Rietveld texture analysis of complex oxides: examples of polyphased Bi₂223 superconducting and Co₃49 thermoelectric textured ceramics characterization using neutron and X-ray diffraction. *Journal of Applied Crystallography*, 38(1), 199-210.
- Hassan, A., ve Haworth B., 2006. Impact properties of acrylate rubber-modified PVC: Influence of temperature, *Journal of Materials Processing Technology*, 172(3): 341-345.
- Hilbert, D. M., Bednarik, D. P., Nardelli, B., Murphy, M., Parmelee, D., Gronowski, A., & Schreiber, R., 1999. U.S. Patent No. 6,001,806. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- Hu, Y., Li, W., Ma, S., ve Shen, X. 2017. Influence of borax and citric acid on the hydration of calcium sulfoaluminate cement, *Chemical Papers*, 71(10), 1909-1919.
- Huang, Y., Ren, H., Peng, Z., ve Zhou, Y. 2009. Synthesis of LiFePO₄/carbon composite from nano-FePO₄ by a novel stearic acid assisted rheological phase method, *Electrochimica Acta*, 55(1), 311-315.
- Ikeda, H., Goto, H., Higaki, Y., Sunami, M., Nakano, K., Nakamura, Y., ve Iida, T, 2001. Synergetic effect of dimerized pentaerythritol esters with synergetic metal soap on the stabilization of poly (vinyl chloride), *Journal of applied polymer science*, 79(11): 2029-2037.
- Iyengar, S. S., Phadnis, N. V., & Suryanarayanan, R., 2001. Quantitative analyses of complex pharmaceutical mixtures by the Rietveld method. *Powder Diffraction*, 16(1), 20-24.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Kavlak, İ., Kürkçüoğlu, G. S., ve Şahin, O. 2019. Investigation of structural analysis and thermostatic properties of thermal and UV stabilizer as organometallic Sn (II), Cu (II) and Cd (II) barbiturate complexes, *Journal of Molecular Structure*, 1184, 418-426.
- Katou, T., Vitry, D., & Ueda, W., 2004. Structure dependency of Mo-VO-based complex oxide catalysts in the oxidations of hydrocarbons, *Catalysis today*, 91, 237-240.
- Kalouskova, R., Novotna, M., ve Vymazal, Z., 2004. Investigation of thermal stabilization of poly (vinyl chloride) by lead stearate and its combination with synthetic hydrotalcite, *Polymer Degradation and Stability*, 85(2): 903-909.
- Karmalm, P., Hjertberg, T., Jansson, A., ve Dahl, R., 2009. Thermal stability of poly (vinyl chloride) with epoxidised soybean oil as primary plasticizer, *Polymer Degradation and Stability*, 94(12): 2275-2281.
- Kawano, M., Haneda, T., Hashizume, D., Izumi, F., ve Fujita, M., 2008. A selective instant synthesis of a coordination network and its ab initio powder structure determination, *Angewandte Chemie International Edition*, 47(7), 1269-1271.
- Klarić, I., Vrandečić, N. S., ve Roje, U., 2000. Effect of poly (vinyl chloride)/chlorinated polyethylene blend composition on thermal stability, *Journal of applied polymer science*, 78(1): 166-172.
- Kumar, L., Kumar, P., Narayan, A., Kar, M., 2013. Rietveld analysis of XRD patterns of different sizes of nanocrystalline cobalt ferrite, *International Nano Letters*, 3(1), 8
- Lerke, G., Lerke, I., & Szymański, W., 1983. Stabilization of gamma-irradiated poly (vinyl chloride) by epoxy compounds. I. Radiation yield of hydrogen chloride and changes of epoxy group concentration in gamma-irradiated PVC–stabilizer mixtures, *Journal of applied polymer science*, 28(2): 501-511.
- Lerke, I., ve Szymański W., 1977. Radiation yield of hydrogen chloride in gamma-irradiated poly (vinyl chloride) stabilized by epoxy compounds, *Journal of applied polymer science*, 21(8): 2067-2075.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Li, S., ve Yao Y., 2011. Effect of thermal stabilizers composed of zinc barbiturate and calcium stearate for rigid poly (vinyl chloride), *Polymer Degradation and Stability*, 96(4): 637-641.
- Lin, Y., Wang, J., Evans, D. G., ve Li, D., 2006. Layered and intercalated hydrotalcite-like materials as thermal stabilizers in PVC resin, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 67(5): 998-1001.
- Liu, P., Zhu, L., Fang, Y., Zhang, H., Chen, D., Xu, K., ve Chen, M., 2007. Hydroxylbenzylthioethers as novel organic thermal stabilizers for rigid PVC, *Polymer Degradation and Stability*, 92(3): 503-508.
- Liu, Y. B., Liu, W. Q., ve Hou, M. H., 2007. Metal dicarboxylates as thermal stabilizers for PVC, *Polymer Degradation and Stability*, 92(8): 1565-1571.
- Liu, Y. N., Liu, Y., Zeng, D. M., ve Shu, W. G., 2001. "Synthesis of lanthanum tris (mono-octyl phthalate) and its thermal stability for polyvinyl chloride." *Journal of Central South University of Technology* 8(3): 161-163.
- Luther, D. W., ve Linsky L. A., 1996. Improving gamma radiation resistance: Medical grade, flexible clear PVC compounds, *Journal of Vinyl and Additive Technology*, 2(3): 190-192.
- Lyons, D. M., Ryan, K. M. ve Morris, M. A., 2002. Preparation of ordered mesoporous ceria with enhanced thermal stability, *Journal of Materials Chemistry*, 12(4), 1207-1212.
- Macrae, C. F., Edgington, P. R., McCabe, P., Pidcock, E., Shields, G. P., Taylor, R., ... ve Streek, J. V. D., 2006. Mercury: visualization and analysis of crystal structures, *Journal of Applied Crystallography*, 39(3), 453-457.
- Manzoor, W., Yousaf, S. M., ve Ahmad, Z. 1996. Degradation of PVC: effect of zinc chloride on the concentration of polyenes, *Polymer Degradation and Stability*, 51(3): 295-299.
- Miyata, S., ve Nosu, T. 1988. U.S. Patent No. 4,751,261. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- Mohamed, N. A., Sabaa, M. W., Khalil, K. D., ve Yassin, A. A., 2001. Organic thermal stabilizers for rigid poly (vinyl chloride) III. Crotonal and cinnamal thiobarbituric acids, *Polymer Degradation and Stability*, 72(1): 53-61.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Mohamed, N. A., Yassin, A. A., Khalil, K. D., ve Sabaa, M. W., 2000. Organic thermal stabilizers for rigid poly (vinyl chloride) I. Barbituric and thiobarbituric acids, *Polymer Degradation and Stability*, 70(1): 5-10.
- Meneghini, C., Dalconi, M. C., Nuzzo, S., Mobilio, S., ve Wenk, R. H. 2003. Rietveld refinement on X-ray diffraction patterns of bioapatite in human fetal bones. *Biophysical journal*, 84(3), 2021-2029.
- Nagai, K., Ushio, T., Miura, H., Nakamura, T., Moribe, K., ve Yamamoto, K., 2014. Four new polymorphic forms of suplatast tosilate, *International journal of pharmaceutics*, 460(1-2), 83-91.
- Nakamoto, K. ve Nakamoto K., 1977. *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds*, Wiley.
- Niu, G., Schubert, M. A., Sharath, S. U., Zaumseil, P., Vogel, S., Wenger, C., ve Lehmann, M., 2017. Electron holography on HfO₂/HfO₂-x bilayer structures with multilevel resistive switching properties, *Nanotechnology*, 28(21), 215702.
- Okieimen, F., 2002. Studies in the utilisation of epoxidised vegetable oils as thermal stabiliser for polyvinyl chloride, *Industrial Crops and Products*, 15(1): 71-75.
- Okieimen, F., ve Sogbaiké C. E., 1995. Thermal dehydrochlorination of poly (vinyl chloride) in the presence of Jatropha seed oil, *Journal of applied polymer science*, 57(5): 513-518.
- Owen, E. D., ve Msayib K. J., 1989. Catalyzed degradation of poly (vinylchloride). III. Zinc (II) chloride catalysis, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 27(2): 399-408.
- Parlak, C., 2009. 1-Phenylpiperazine molekülünün titreşim bandlarının kuantum kimyasal hesaplamalarla belirlenmesi ve bu moleküle ait Hofmann tipi kompleks ve konak-konuk bileşiklerinin titreşim spektroskopisiyle incelenmesi, *Doktora tezi*, Anadolu Üniversitesi.
- Post, J. and D. Bish 1989. Rietveld refinement of crystal structures using powder X-ray diffraction data, *Modern Powder Diffraction*, 20: 277-308.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Pan, M., Shi, X., Li, X., Hu, H., ve Zhang, L., 2004. Morphology and properties of PVC/clay nanocomposites via in situ emulsion polymerization, *Journal of applied polymer science*, 94(1): 277-286.
- Pukanszky, B., 1990 Influence of interface interaction on the ultimate tensile properties of polymer composites, *Composites*, 21(3): 255-262.
- Rao, C. N. R., 1963. Chemical applications of infrared spectroscopy Academic Press. New-York, San Fransies, London, 164.
- Raman, C. V., ve Krishnan, K. S., 1928. A new type of secondary radiation. *Nature*, 121(3048), 501-506.
- Refat, M. S., El-Korashy, S. A., ve Ahmed, A. S., 2008. A convenient method for the preparation of barbituric and thiobarbituric acid transition metal complexes, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 71(3): 1084-1094.
- Rietveld, H., 1969. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures, *Journal of applied Crystallography*, 2(2), 65-71.
- Rodriguez-Carvajal, J., 2003. FULLPROF version 3.0. 0. Laboratoire Leon Brillouin, CEA-CNRS.
- Rodríguez-Carvajal, J., 1993. Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction. *Physica B: Condensed Matter*, 192(1-2), 55-69.
- Rogestedt, M., ve Hjertberg T., 1993. Structure and degradation of commercial poly (vinyl chloride) obtained at different temperatures, *Macromolecules*, 26(1): 60-64.
- Sabaa, M. W., Mohamed, N. A., Khalil, K. D., ve Yassin, A. A., (2000). Organic thermal stabilizers for rigid poly (vinyl chloride) II. Benzal thiobarbituric acid and some of its derivatives, *Polymer Degradation and Stability*, 70(2): 121-133.
- Sperling, L. H., ve Sperling, L. H., 2006. Introduction to physical polymer science (Vol. 78). New York: Wiley.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Sayın, E., 2015. "Bazı geçiş metallerinin 2-piridinetanol ve 2-piridinmetanol ligantları ile siyanür komplekslerinin sentezi ve yapısal özelliklerinin incelenmesi. Doktora Tezi Eskişehir Osmangazi Üniversitesi.
- Sen, A. K., Mukherjee, B., Bhattacharya, A. S., Sanghi, L. K., De, P. P., ve Bhowmick, A. K. 1991. Preparation and characterization of low-halogen and nonhalogen fire-resistant low-smoke (FRLS) cable sheathing compound from blends of functionalized polyolefins and PVC, *Journal of applied polymer science*, 43(9): 1673-1684.
- Shang, S., Ling, M. T., Westphal, S. P., ve Woo, L., 1998. Radiation sterilization compatibility of medical packaging materials, *Journal of Vinyl and Additive Technology* 4(1): 60-64.
- Sheldrick, G. M., SHELXS-97 ve SHELXL-97, Program for Crystal Structure Solution and Refinement, University of Göttingen, Germany (1997)
- Simon, L., François, M., Refait, P., Renaudin, G., Lelaurain, M., ve Génin, J. M. R., 2003. Structure of the Fe (II-III) layered double hydroxysulphate green rust two from Rietveld analysis, *Solid State Sciences*, 5(2), 327-334.
- Skoog, D. A., Holler, F. J., Nieman, T. A., Kılıç, E., Köseoğlu, F., ve Yılmaz, H., 2000. Enstrümantal analiz ilkeleri, Bilim Yayıncılık.
- Smith, E., ve Dent, G. 2019. Modern Raman spectroscopy: a practical approach, Wiley.
- Starnes Jr, W. H., Du, B., Kim, S., Zaikov, V. G., Ge, X., ve Culyba, E. K., 2006. Thermal stabilization and plasticization of poly (vinyl chloride) by ester thiols: Update and current status, *Thermochimica acta*, 442(1): 78-80.
- Starnes, W. H., Wallach, J. A., ve Yao, H., 1996. Six-Center Concerted Mechanism for Poly (vinyl chloride) Dehydrochlorination. *Requiescat in Pace?*, *Macromolecules*, 29(23): 7631-7633.
- Taghizadeh, M. T., Nalbandi, N., ve Bahadori, A., 2008. Stabilizing effect of epoxidized sunflower oil as a secondary stabilizer for Ca/Hg stabilized PVC, *Express Polym Lett*, 2(1): 65-76.
- Thomas, N., 1993. Calcium/zinc stabilisers for PVC pressure pipe, *Plastics rubber and composites processing and applications*, 19(5): 263-271.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Ufer, K., Stanjek, H., Roth, G., Dohrmann, R., Kleeberg, R., ve Kaufhold, S. 2008. Quantitative phase analysis of bentonites by the Rietveld method, *Clays and Clay Minerals*, 56(2), 272-282.
- Ureta, E., ve Cantu M. E., 2000. Zinc maleate and zinc anthranilate as thermal stabilizers for PVC., *Journal of applied polymer science*, 77(12): 2603-2605.
- Usuki, A., Koiwai, A., Kojima, Y., Kawasumi, M., Okada, A., Kurauchi, T., & Kamigaito, O., 1995. Interaction of nylon 6-clay surface and mechanical properties of nylon 6-clay hybrid, *Journal of applied polymer science*, 55(1): 119-123.
- Vrandečić, N. S., Klarić, I., ve Roje, U., 2001. Effect of Ca/Zn stabiliser on thermal degradation of poly (vinyl chloride)/chlorinated polyethylene blends, *Polymer Degradation and Stability*, 74(2): 203-212.
- Wang, M., Xu, J., Wu, H., ve Guo, S., 2006. Effect of pentaerythritol and organic tin with calcium/zinc stearates on the stabilization of poly (vinyl chloride), *Polymer Degradation and Stability* 91(9): 2101-2109.
- West, A., 1998. Crystal chemistry and physical properties of complex lithium spinels $\text{Li}_2\text{MM}'_3\text{O}_8$ (M= Mg, Co, Ni, Zn; M'= Ti, Ge), *Journal of Materials Chemistry*, 8(5): 1273-1280.
- Xie, X. L., Liu, Q. X., Li, R. K. Y., Zhou, X. P., Zhang, Q. X., Yu, Z. Z., ve Mai, Y. W., 2004. Rheological and mechanical properties of PVC/ CaCO_3 nanocomposites prepared by in situ polymerization, *Polymer*, 45(19): 6665-6673.
- Xue, Y. S., ve Guo, H. J., 2006. Application of β -Diketone in Ca/Zn Complex Heat Stabilizer, *Plastics Aids*, 59, 16-19.
- Zhanhong, Y., Wanyin, S., Huaizhong, L., ve Xinhai, L., 1999. "Influence of rare earth heating stabilizer on heating stabilizing property of PVC." *Chin. Rare Earths* 20(2): 60.
- Yano, K., Usuki, A., Okada, A., Kurauchi, T., & Kamigaito, O. J., 1993. *Polymer Science Part A. Polymer Chemistry*, 31, 2493-2498.
- Zhu, S., Zhang, Y., ve Zhang, C., 2003. Effect of $\text{CaCO}_3/\text{LiCO}_3$ on the HCl generation of PVC during combustion, *Polymer testing*, 22(5): 539-543.

EK AÇIKLAMALAR

<u>EK AÇIKLAMALAR</u>	<u>Sayfa</u>
EK AÇIKLAMA-A 1.1 Kompleksinin PXRD desen parametreleri.....	...101
EK AÇIKLAMA-B 1.2 Kompleksinin PXRD desen parametreleri.....	...103
EK AÇIKLAMA-C 1.3 Kompleksinin PXRD desen parametreleri.....	...105
EK AÇIKLAMA-D 2.1 Kompleksinin PXRD desen parametreleri.....	109
EK AÇIKLAMA-E 2.2 Kompleksinin PXRD desen parametreleri.....	110
EK AÇIKLAMA-F 2.3 Kompleksinin PXRD desen parametreleri.....	111
EK AÇIKLAMA-G 3.1 Kompleksinin PXRD desen parametreleri.....	112
EK AÇIKLAMA-H 3.2 Kompleksinin PXRD desen parametreleri.....	113
EK AÇIKLAMA-I 3.3 Kompleksinin PXRD desen parametreleri.....	115

Ek Açıklama A. 1.1 Kompleksinin PXRD desen parametreleri

2teta [°]	d [Å]	Absorbsiyon Şiddeti (I/I ₀)	Maksimum Noktası (FWHM)	Uyumluluk
10,64	8,3125	348,67	0,0778	
13,11	6,7518	139,20	0,0778	B
16,83	5,2695	142,12	0,0389	A
20,44	4,3445	150,21	0,1231	B
20,66	4,2994	1000,00	0,3110	B
23,24	3,8275	926,88	0,4666	A,B,C
24,12	3,6898	258,45	0,0389	A,B
27,12	3,2881	143,17	0,0389	A,B
28,37	3,1455	160,73	0,0389	A,B,C
28,85	3,0948	197,16	0,0389	A,B
30,12	2,9668	177,48	0,0389	A,B
30,81	2,9020	233,48	0,1555	A
30,99	2,8860	222,63	0,0778	B
31,29	2,8585	264,62	0,0389	B
31,43	2,8460	234,88	0,0389	A,B
32,46	2,7587	236,10	0,2333	A,B
33,22	2,6971	192,44	0,0778	C
34,16	2,6252	180,13	0,0389	A,B
34,66	2,5880	232,52	0,0389	A,B
38,34	2,3476	118,79	0,0389	A,B,C
41,84	2,1593	180,26	0,0389	A,B
47,51	1,9138	138,69	0,0389	A,B,C
47,76	1,9044	167,11	0,0389	A,B
48,14	1,8901	160,26	0,0778	A,B,C
48,51	1,8768	166,16	0,0778	A,B
50,12	1,8200	187,26	0,1166	A,B
50,38	1,8114	191,28	0,0778	A
50,55	1,8057	171,64	0,1166	B
50,83	1,7965	196,87	0,0389	A,B
51,20	1,7841	196,93	0,0389	A,B
51,93	1,7610	200,86	0,0778	A,B
52,64	1,7386	166,19	0,0389	A,B
53,27	1,7196	138,64	0,0389	A,B,C
54,70	1,6782	148,28	0,0389	A,B
54,86	1,6735	129,64	0,0389	A,B,C
56,12	1,6388	131,63	0,0389	B
56,44	1,6305	176,35	0,1166	B
60,34	1,5340	203,64	0,0389	A,B
60,67	1,5265	156,84	0,1166	A,B,C
61,20	1,5145	154,51	0,0389	A,B
62,99	1,4757	134,58	0,1555	A,B
64,55	1,4437	240,76	0,0389	A,B
65,20	1,4310	138,09	0,0778	A,B
65,96	1,4163	159,84	0,0389	A,B,C
66,68	1,4027	163,66	0,1166	A,B
67,19	1,3932	147,00	0,1555	B,C
68,12	1,3764	203,48	0,0389	B

2teta [°]	d [Å]	Absorbsiyon Şiddeti (I/I ₀)	Maksimum Noktası (FWHM)	Uyumluluk
68,44	1,3709	192,78	0,1166	B
68,67	1,3669	135,55	0,0778	B
69,74	1,3484	140,51	0,0778	B
73,99	1,2812	112,63	0,0389	C
74,19	1,2782	148,36	0,0389	C
74,56	1,2728	107,49	0,0389	
77,68	1,2293	134,38	0,0389	
79,31	1,2081	107,13	0,0389	

Ek Açıklama-B: 1.2 Kompleksinin PXRD desen parametreleri

2teta [°]	d [Å]	Absorbsiyon Şiddeti (I/I ₀)	Maksimum Noktası (FWHM)	Uyumluluk
10.72	8,2505	190,85	0,2333	
11.12	7,9589	569,68	0,4284	B
11.31	7,8262	0,00	0,0264	
11.57	7,6507	0,00	0,0311	
11.71	7,5543	135,00	0,2333	
12.00	7,3779	749,79	0,1944	
12.45	7,1092	419,59	0,1166	B
12.71	6,9634	269,02	0,1555	
13.97	6,3396	575,84	0,2333	
14.60	6,0658	216,39	0,1555	B
15.99	5,5423	199,68	0,0778	
16.27	5,4487	346,87	0,3110	A,B
16.95	5,2309	87,51	0,0389	B
17.55	5,0545	221,55	0,1944	
17.97	4,9367	195,08	0,0778	B
18.51	4,7939	85,97	0,0389	B
19.28	4,6034	54,55	0,0389	
20.10	4,4176	71,21	0,1166	
20.91	4,2490	244,47	0,0389	B
21.08	4,2136	106,90	0,0778	
21.40	4,1531	180,01	0,1555	
22.67	3,9230	122,73	0,0778	B
23.09	3,8525	1000,00	0,1944	A
23.74	3,7475	232,33	0,2333	B
24.56	3,6249	62,48	0,0778	B
25.38	3,5097	48,45	0,0389	B
26.08	3,4168	50,57	0,0389	B
28.19	3,1656	334,45	0,0120	B
28.45	3,1377	271,05	0,2088	A,B
30.65	2,9166	29,66	0,1895	B
31.55	2,8358	88,09	0,5871	B
32.33	2,7695	172,42	0,5151	
32.64	2,7434	193,52	0,1555	B
33.79	2,6530	59,70	0,0389	
34.14	2,6265	72,91	0,0389	B
36.46	2,4642	25,63	0,4250	
36.79	2,4431	54,22	0,0221	A,B
37.38	2,4057	47,16	0,4418	B
39.52	2,2803	60,39	0,2333	
39.71	2,2700	123,95	0,1166	B
40.65	2,2197	96,52	0,1166	A,B
43.55	2,0781	69,66	0,2333	B
43.93	2,0613	0,00	0,2333	
44.09	2,0540	75,76	0,2333	B
44.98	2,0154	97,19	0,0691	B
45.28	2,0028	94,95	0,2333	B
45.97	1,9741	89,88	0,2333	B
46.20	1,9649	0,00	0,0346	
46.56	1,9507	113,93	0,2333	B
47.44	1,9163	67,72	0,2333	A,B
49.74	1,8332	67,31	0,2333	B
51.04	1,7896	64,30	0,2333	B
51.53	1,7736	65,14	0,1205	B
53.43	1,7150	66,85	0,2333	A,B

2teta [°]	d [Å]	Absorbsiyon Şiddeti (I/I ₀)	Maksimum Noktası (FWHM)	Uyumluluk
56.07	1,6403	50,42	0,0711	A,B
57.21	1,6103	69,82	0,2333	B
57.43	1,6047	0,00	0,0035	
57.79	1,5955	0,00	0,0030	
57.97	1,5910	68,74	0,2333	B
58.77	1,5711	57,35	0,2333	A,B
59.50	1,5536	54,81	0,2333	B
59.81	1,5463	0,00	0,2333	
60.61	1,5278	66,41	0,2333	B
61.26	1,5131	69,11	0,2333	A,B
61.66	1,5042	0,00	0,2333	
64.50	1,4447	41,61	0,1166	A,B
67.18	1,3935	67,41	0,2333	
68.14	1,3761	35,45	0,1555	
68.45	1,3708	35,22	0,0778	
69.40	1,3543	27,47	0,1166	A
74.54	1,2730	36,38	0,0467	
76.41	1,2465	48,52	0,2271	A
78.92	1,2130	39,09	0,0705	A

EK Açıklamalar-C: 1.3 Kompleksinin PXRD desen parametreleri

2teta [°]	d [Å]	Absorbsiyon Şiddeti (I/I ₀)	Maksimum Noktası (FWHM)	Uyumluluk
10,71	8,2630	84,54	0,2119	
11,31	7,8209	1,42	0,4277	B
11,88	7,4484	72,27	1,2403	A
12,40	7,1372	20,52	0,4277	A,B
14,68	6,0355	75,62	0,2115	A
14,83	5,9724	14,22	0,4277	B
14,94	5,9285	14,08	0,4277	A,B
15,16	5,8443	92,90	0,1195	A,B
15,47	5,7286	78,45	0,7876	
15,62	5,6747	11,54	0,4277	A,B
16,66	5,3216	22,44	0,4277	B
16,80	5,2779	5,75	0,4277	B
17,05	5,2004	17,54	0,4277	A,B
17,64	5,0283	92,91	0,1012	A
18,42	4,8176	17,56	0,4277	B
18,88	4,7014	78,78	0,4277	A
20,79	4,2734	27,02	0,4277	
20,90	4,2509	103,35	0,7814	A
21,60	4,1148	316,12	0,4300	
21,76	4,0852	200,95	0,3801	A
21,93	4,0533	0,00	0,1157	
22,23	3,9995	118,81	0,8843	
22,59	3,9359	31,93	0,4277	B
22,74	3,9102	45,61	0,4277	A,B
22,94	3,8767	60,72	0,4277	A,B,C
23,42	3,7978	0,14	0,4277	A
23,99	3,7099	32,15	0,4277	A,B
24,36	3,6544	235,89	0,6715	
24,80	3,5895	9,17	0,4277	A,B
24,97	3,5660	2,00	0,4277	A,B
25,41	3,5050	17,32	0,4277	B
25,53	3,4898	10,40	0,4277	A,B
26,38	3,3785	9,04	0,4277	A,B
26,81	3,3258	6,98	0,4277	B
26,91	3,3128	7,27	0,4277	B
27,54	3,2384	6,33	0,4277	
28,08	3,1782	7,20	0,4277	B
28,21	3,1635	6,91	0,4277	B
28,38	3,1450	7,15	0,4277	B
28,53	3,1291	10,07	0,4277	B
28,67	3,1142	113,06	0,0933	A
28,94	3,0854	16,05	0,4277	
29,06	3,0726	30,74	0,4277	A,B
29,18	3,0609	19,11	0,4277	A,B
29,43	3,0347	17,22	0,4277	A,B
30,05	2,9736	10,27	0,4277	A,B
30,51	2,9303	12,60	0,4277	B
30,62	2,9201	12,05	0,4277	A,B
30,79	2,9037	17,15	0,4277	A
31,49	2,8415	1000,00	0,5536	A,B
31,77	2,8171	121,96	0,4277	A,B
32,64	2,7435	29,41	0,4277	A,B,C
32,81	2,7294	10,91	0,4277	A,B
33,61	2,6668	4,64	0,4277	A,B

2teta [°]	d [Å]	Absorbsiyon Şiddeti (I/I ₀)	Maksimum Noktası (FWHM)	Uyumluluk
33,82	2,6501	18,43	0,4277	B
33,96	2,6397	16,58	0,4277	A,B
34,57	2,5946	16,82	0,4277	A,B
34,82	2,5766	13,60	0,4277	B
34,92	2,5691	12,22	0,4277	A,B
35,12	2,5549	3,78	0,4277	A,B
35,25	2,5464	16,11	0,4277	A,B
35,71	2,5145	9,87	0,4277	A,B
35,85	2,5051	12,47	0,4277	A,B
36,29	2,4757	144,35	0,1100	A
36,67	2,4507	11,29	0,4277	B
37,03	2,4278	0,56	0,4277	
37,14	2,4205	9,93	0,4277	
37,31	2,4102	16,00	0,4277	B
37,47	2,4004	32,57	0,4277	
37,76	2,3823	192,26	0,7848	A,B
37,91	2,3731	31,86	0,4277	A,B
38,44	2,3421	20,68	0,4277	A,B
38,68	2,3277	14,01	0,4277	A,B
38,90	2,3150	16,65	0,4277	A,B
39,06	2,3064	20,91	0,4277	A,B
39,29	2,2929	28,34	0,4277	A
39,96	2,2560	199,49	0,4277	A,B,C
40,21	2,2427	0,00	0,4277	
40,46	2,2297	22,39	0,4277	A,B,C
40,59	2,2228	29,07	0,4277	A,B
40,82	2,2105	16,78	0,4277	A,B
41,03	2,1999	23,64	0,4277	A,B
41,15	2,1936	30,87	0,4277	A,B
41,25	2,1885	32,11	0,4277	A,B
41,63	2,1696	301,17	0,4277	A,B,D
41,77	2,1625	33,22	0,4277	A,B
41,91	2,1555	20,18	0,4277	A,B
42,19	2,1422	10,81	0,4277	A,B
42,34	2,1349	14,62	0,4277	B
42,52	2,1264	8,78	0,4277	A,B
42,65	2,1199	4,79	0,4277	A,B
42,79	2,1134	4,63	0,4277	A,B
43,41	2,0846	3,98	0,4277	A,B
43,62	2,0751	13,71	0,4277	B
43,76	2,0687	7,42	0,4277	A,B
44,55	2,0339	5,83	0,4277	A,B
44,69	2,0277	8,30	0,4277	B
45,08	2,0114	16,97	0,4277	A,B
45,27	2,0031	45,31	0,4277	B
45,44	1,9963	49,71	0,4277	A,B
45,72	1,9845	17,50	0,4277	A,B
45,92	1,9765	12,65	0,4277	A,B
46,03	1,9717	8,22	0,4277	A,B
46,30	1,9609	6,54	0,4277	A,B
46,41	1,9567	10,26	0,4277	A,B
46,60	1,9489	7,44	0,4277	A,B,C
46,83	1,9400	5,89	0,4277	A,B,C
46,97	1,9345	16,19	0,4277	B
47,08	1,9301	4,13	0,4277	A,B
47,43	1,9167	9,59	0,4277	A
47,65	1,9086	15,45	0,4277	A,B
47,90	1,8990	57,79	0,9858	A,B

2teta [°]	d [Å]	Absorbsiyon Şiddeti (I/I ₀)	Maksimum Noktası (FWHM)	Uyumluluk
48,09	1,8920	17,13	0,4277	B
48,23	1,8868	11,79	0,4277	A,B
48,45	1,8790	46,23	0,9180	A,B
48,75	1,8681	7,55	0,4277	A,B
49,03	1,8580	3,08	0,4277	A,B
49,19	1,8524	10,68	0,4277	A,B
49,45	1,8431	12,59	0,4277	A,B
49,63	1,8370	11,72	0,4277	B
49,81	1,8309	18,91	0,4277	A,B
49,91	1,8274	25,26	0,4277	A,B
50,04	1,8228	28,15	0,4277	A,B
50,22	1,8169	3,16	0,4277	A,B
50,45	1,8091	3,63	0,4277	A,B
50,66	1,8019	0,23	0,4277	A,B
50,78	1,7980	8,77	0,4277	A,B
50,89	1,7944	5,47	0,4277	
50,99	1,7911	10,66	0,4277	A,B
51,09	1,7877	14,18	0,4277	A,B
51,27	1,7819	21,01	0,4277	A,B
51,59	1,7716	61,76	0,4277	A,B
51,73	1,7672	363,90	0,6273	A,B
51,85	1,7635	79,85	0,4277	A,B
52,13	1,7545	35,09	0,4277	A,B
52,28	1,7498	20,75	0,4277	A,B
52,47	1,7440	13,22	0,4277	A,B
52,70	1,7369	1,61	0,4277	A,B
52,96	1,7290	3,65	0,4277	A,B
53,11	1,7244	2,92	0,4277	A,B
53,77	1,7049	8,82	0,4277	A,B
53,97	1,6991	9,19	0,4277	B
54,13	1,6944	15,45	0,4277	B
54,24	1,6912	14,78	0,4277	A,B
54,43	1,6857	14,39	0,4277	A,B
54,65	1,6795	78,39	0,4277	
54,78	1,6758	12,97	0,4277	
54,91	1,6721	7,41	0,4277	A
55,02	1,6691	5,00	0,4277	A,B
55,14	1,6658	11,01	0,4277	A
55,25	1,6625	14,21	0,4277	A,B
55,39	1,6588	0,00	0,4277	
55,59	1,6532	4,47	0,4277	B
55,71	1,6501	1,31	0,4277	A
56,50	1,6288	2,46	0,4277	A
56,93	1,6175	6,56	0,4277	A,B
57,19	1,6108	5,05	0,4277	A,B
57,31	1,6078	7,49	0,4277	A,B
57,45	1,6042	1,91	0,4277	A
57,58	1,6008	6,69	0,4277	A,B
57,74	1,5968	10,67	0,4277	A
57,89	1,5929	8,24	0,4277	A,B
57,99	1,5904	4,62	0,4277	A,B,C
58,21	1,5850	6,32	0,4277	A,B,C
58,32	1,5821	11,20	0,4277	A,B
58,46	1,5787	11,23	0,4277	B
58,62	1,5749	16,11	0,4277	B
58,79	1,5707	9,13	0,4277	A,B
58,94	1,5670	2,69	0,4277	A,B
59,09	1,5634	1,25	0,4277	A,B

2teta [°]	d [Å]	Absorbsiyon Şiddeti (I/I ₀)	Maksimum Noktası (FWHM)	Uyumluluk
59,22	1,5604	7,40	0,4277	B
59,47	1,5543	10,40	0,4277	
59,72	1,5484	5,88	0,4277	B
59,83	1,5458	19,81	0,4277	
59,95	1,5431	16,80	0,4277	B
60,05	1,5407	18,25	0,4277	B,D
60,29	1,5352	157,62	0,5853	B
60,42	1,5322	31,80	0,4277	B
60,65	1,5269	20,35	0,4277	B
60,78	1,5240	0,00	0,4277	
61,01	1,5188	118,71	0,4277	B
61,22	1,5141	0,00	0,0477	
61,37	1,5107	13,21	0,4277	B
61,54	1,5069	25,89	0,4277	B
61,69	1,5037	17,95	0,4277	B
61,84	1,5004	17,87	0,4277	B
62,03	1,4962	18,91	0,4277	B
62,29	1,4907	8,35	0,4277	B
62,41	1,4881	102,11	0,4277	B
62,60	1,4840	3,94	0,4277	B
62,79	1,4798	15,22	0,4277	B
63,00	1,4754	6,37	0,4277	B
63,26	1,4700	4,50	0,4277	
63,37	1,4677	6,05	0,4277	
63,51	1,4649	12,09	0,4277	B
63,77	1,4594	96,19	0,4277	B
63,89	1,4571	16,62	0,4277	B
64,02	1,4545	17,12	0,4277	
64,12	1,4524	17,82	0,4277	B
64,31	1,4486	14,06	0,4277	B
64,48	1,4451	2,82	0,4277	B
64,67	1,4413	13,23	0,4277	B
64,79	1,4389	7,73	0,4277	B
65,11	1,4327	3,22	0,4277	B
65,21	1,4307	18,02	0,4277	B
65,34	1,4282	4,14	0,4277	B
65,59	1,4234	9,45	0,4277	B
65,74	1,4204	14,43	0,4277	B
65,86	1,4181	10,55	0,4277	
66,00	1,4155	15,44	0,4277	B
66,12	1,4133	8,13	0,4277	B
66,30	1,4099	19,85	0,4277	B
66,40	1,4079	14,61	0,4277	B
66,53	1,4056	14,13	0,4277	B
66,70	1,4024	70,88	0,9536	B
66,84	1,3997	16,73	0,4277	B
72,08	1,3104	0,00	0,0114	
72,39	1,3054	0,00	0,4277	
72,82	1,2988	76,81	0,4277	
74,56	1,2728	105,50	0,4277	
74,97	1,2669	0,00	0,0053	
75,18	1,2639	73,63	0,0389	
79,59	1,2045	61,97	0,7560	

EK Açıklamalar-D: 2.1. Kompleksinin PXRD desen parametreleri

2teta [°]	d [Å]	Absorbsiyon Şiddeti (I/I ₀)	Maksimum Noktası (FWHM)	Uyumluluk
10,83	8,17	10,94	0,0389	
14,73	6,0161	27,2	0,1555	
16,21	5,4675	20,88	0,0778	
17,02	5,2091	71,01	0,0778	
20,67	4,2979	50,42	0,0778	
23,29	3,8187	67,14	0,0778	
23,48	3,7883	332,29	0,0389	
25,37	3,5113	17,39	0,0389	B
26,09	3,4161	180,67	0,1166	
27,54	3,2389	32,2	0,0778	
29,95	2,9831	36,63	0,0389	
30,4	2,9399	52,84	0,0778	B
33,35	2,6867	31,74	0,1166	
33,58	2,6691	18,46	0,0778	
35,54	2,526	1000	0,0389	A
37,46	2,4007	33,7	0,0778	
37,75	2,3828	17,22	0,0778	
38,92	2,3138	25,38	0,1166	A
39,37	2,2887	21,96	0,0778	A
40,57	2,2238	15,44	0,1166	
41,61	2,1704	168,82	0,1166	
43,26	2,0913	28,86	0,0778	
44,73	2,0263	147,28	0,0778	
47,48	1,9148	137,03	0,0778	
47,63	1,9092	97,5	0,0778	
48,11	1,8914	290,83	0,0778	
49,3	1,8484	21,04	0,1166	A
53,65	1,7082	50,93	0,1166	A,B
53,8	1,704	35,31	0,1166	A,B
57,37	1,6062	73,12	0,1166	A
57,55	1,6016	27,99	0,0389	
59,09	1,5635	25,26	0,0778	A
61,3	1,5122	52,44	0,0778	B
61,46	1,5087	30,62	0,0778	
62,14	1,4938	20,38	0,0389	A
75,47	1,2597	19,99	0,0778	A
75,69	1,2566	10,79	0,0778	A
77,87	1,2267	13,87	0,1166	B

EK Açıklamalar-E: 2.2 Kompleksinin PXRD desen parametreleri

2teta [°]	d [Å]	Absorbsiyon Şiddeti (I/I ₀)	Maksimum Noktası (FWHM)	Uyumluluk
11,07	7,991	61,51	0,0389	
11,38	7,7778	45,37	0,0389	
12,4	7,1409	116,33	0,1166	
12,54	7,0565	64,7	0,0778	
13,85	6,3946	1000	0,1555	
14,16	6,2541	151,51	0,0778	
14,38	6,1599	33,42	0,0778	
18,78	4,7243	131,65	0,1944	
19,2	4,6225	44,62	0,1555	
20,11	4,4153	401,02	0,1555	A
21,98	4,0441	417,61	0,1944	
23,91	3,7225	37,06	0,1166	A
25,3	3,5199	50,09	0,2333	
25,48	3,4958	87,33	0,2722	A
27,21	3,2775	373,38	0,1944	
27,82	3,207	95,7	0,1944	A
28,25	3,159	242,2	0,1555	
28,53	3,1285	458,18	0,2722	B
29,07	3,0721	96,87	0,1166	
31,04	2,8811	166,95	0,1555	A
31,93	2,8025	213,46	0,2722	A
32,62	2,7455	225,06	0,2333	B
32,9	2,7228	206,68	0,2333	A,C
36,21	2,4808	889,83	0,2333	A
36,49	2,4626	310,73	0,1166	A
38,43	2,3424	69,1	0,1555	A,C
39,21	2,2979	66,08	0,1944	A
40,67	2,2185	127,69	0,1555	A
41,97	2,1526	45,14	0,2333	B
43,15	2,0966	57,74	0,1555	A
45,06	2,0118	96,58	0,1555	
46,89	1,9378	143,12	0,2722	A
48,58	1,874	95,32	0,1944	A
48,73	1,8687	115,9	0,3888	
49,2	1,8518	70,45	0,1944	A
50,74	1,7992	83,16	0,1166	B
51,29	1,7814	119,56	0,1944	A
52,61	1,7396	99,01	0,2333	A
54,41	1,6864	38,71	0,1944	A
54,78	1,6759	35,51	0,2333	C
57,57	1,6009	40,44	0,0778	
57,77	1,5961	60,31	0,4666	A
58,77	1,5711	33,35	0,1555	A,B
59,25	1,5595	36,34	0,0778	A,B
60,55	1,5291	32,84	0,0778	A
61,16	1,5155	21,87	0,0389	A,B
63,99	1,4551	24,84	0,1555	A
64,36	1,4475	23,44	0,1555	A
64,65	1,4418	21,2	0,1944	
76,36	1,2472	56,47	0,2722	A
77,2	1,2358	46,71	0,1555	A

Ek Açıklamalar-F: 2.3’Kompleksinin PXRD desen parametreleri

2teta [°]	d [Å]	Absorbsiyon Şiddeti (I/I ₀)	Maksimum Noktası (FWHM)	Uyumluluk
1	10,84	8,1587	788,13	0,3110
2	11,22	7,8868	1000,00	0,0778
3	18,02	4,9218	33,07	0,1166
4	20,17	4,4022	6,83	0,1166
5	21,05	4,2214	21,65	0,1166
6	21,75	4,0862	24,28	0,1944
7	22,11	4,0203	56,22	0,0778
8	23,74	3,7473	17,69	0,1555
9	28,39	3,1434	72,14	0,1166
10	28,84	3,0961	15,68	0,1166
11	33,22	2,6971	43,42	0,1555
12	34,71	2,5846	8,01	0,1166
13	44,33	2,0435	128,67	0,2333
14	44,63	2,0304	55,20	0,1166
15	45,46	1,9951	120,65	0,1944
16	46,16	1,9666	11,92	0,0778
17	70,76	1,3315	55,69	0,2333
18	71,07	1,3265	25,16	0,3499

Ek Açıklamalar-G: 3.1 Kompleksinin PXRD desen parametreleri

2teta [°]	d [Å]	Absorbsiyon Şiddeti (I/I ₀)	Maksimum Noktası (FWHM)	Uyumluluk
11,99	7,382	985,79	0,0389	
12,39	7,1443	1000	0,0389	A
12,68	6,9804	619,08	0,0389	
12,96	6,8321	698,33	0,0778	
15,27	5,8041	394,35	0,0389	A
15,97	5,5491	335,64	0,0389	
16,29	5,443	344,38	0,0389	
16,94	5,2333	422,44	0,0389	A
22,39	3,9713	420,29	0,0389	C
22,66	3,924	407,91	0,0778	A
26,55	3,3568	561,22	0,0389	A
26,98	3,305	520,5	0,0389	A
27,17	3,2816	597,4	0,0389	
27,63	3,2287	679,26	0,0778	C
27,86	3,2019	828,52	0,0778	C
28,09	3,1763	730,24	0,0389	A
28,63	3,118	617,63	0,0389	A
28,83	3,0971	539,61	0,0389	
29,19	3,0591	578,35	0,1555	A
30,18	2,9609	452,33	0,0389	A
32,91	2,7219	419,47	0,1166	A
34,24	2,6192	749,05	0,1555	A
36,39	2,4691	413,55	0,0389	A
38,43	2,3425	478,47	0,0389	A,C,D
39,24	2,2961	598,09	0,0778	A,B
40,27	2,2397	523,93	0,0778	A,C
45,58	1,9904	359,05	0,0389	A
45,76	1,9829	526,2	0,0389	A,B
46,28	1,9619	507,29	0,1555	A
50,36	1,8119	620,43	0,0389	A,B,C
50,83	1,7963	510	0,0389	A,C
51,49	1,7748	565,87	0,0778	A
56,19	1,6371	387,61	0,0778	C
57,05	1,6145	406,33	0,0389	A,C
59,52	1,5531	547	0,0389	A,C
61,02	1,5185	643,42	0,0778	A,B,C
61,56	1,5065	685,23	0,1555	A,B
61,79	1,5014	467,13	0,0778	A
62,2	1,4926	688,69	0,0389	A
65	1,4348	544,55	0,0389	A
68,13	1,3764	584,22	0,0778	
68,77	1,3651	570,72	0,0389	C
69,06	1,3601	601,62	0,0389	C
69,59	1,351	453,89	0,0778	
69,78	1,3477	384,57	0,1166	D
69,95	1,3449	411,79	0,0778	B,C,D
73,12	1,2942	363,04	0,0389	
74,87	1,2683	189,48	0,0389	C
78,86	1,2138	378,67	0,0389	B,C
79,31	1,208	547,54	0,0389	C

Ek Açıklamalar-H: 3.2 Kompleksinin PXRD desen parametreleri

2teta [°]	d [Å]	Absorbsiyon Şiddeti (I/I ₀)	Maksimum Noktası (FWHM)	Uyumluluk
10,61	8,3404	96,5	0,0389	
11,09	7,9795	85,15	0,0389	
12,06	7,3392	110,83	0,0778	
12,59	7,0328	110,19	0,0389	B
12,85	6,8915	79,41	0,1555	
14,38	6,161	358,52	0,1944	
17,77	4,9905	45,82	0,0389	
19,3	4,6002	294,53	0,1555	
19,95	4,4516	83,64	0,0389	
20,72	4,2877	216,56	0,0778	
22,5	3,9511	285,34	0,1944	A,B
23,45	3,7939	111,81	0,1166	C
24,58	3,6214	1000	0,0778	B
25,87	3,4446	84,45	0,0778	B
26	3,4266	89,93	0,1944	
26,16	3,4067	64,98	0,0389	A,B
27,79	3,2106	327,46	0,2722	B
28,34	3,1492	285,04	0,1944	B
28,77	3,1033	369,85	0,2722	C
28,97	3,082	509,95	0,5832	B
29,21	3,0573	365,48	0,3499	A,B
31,6	2,8315	183,65	0,1555	B,C
32,43	2,7605	805,81	0,1944	A,C
32,79	2,7316	252,51	0,3499	B
33,27	2,6933	273,73	0,3888	
34,13	2,6273	282,16	0,2333	B,C
36,67	2,4505	454,21	0,1555	B
39	2,3095	260,06	0,311	B
41,01	2,2009	159,29	0,1166	B
41,16	2,1933	211,87	0,311	B
41,3	2,186	143,89	0,1555	B
42,45	2,1296	76,55	0,1555	B
42,68	2,1187	78,35	0,0389	B
43,64	2,0741	53,18	0,1944	B,D
45,63	1,9883	125,08	0,1555	B,C
47,37	1,919	231,31	0,3499	B,C
49,1	1,8554	755,89	0,1555	B,C
49,25	1,8501	442,04	0,1555	B
49,79	1,8313	243,56	0,2333	B
53,06	1,7259	115,56	0,1944	B
54,85	1,6739	131,85	0,1944	C
54,97	1,6703	128,48	0,1944	B
55,41	1,6583	117,59	0,1555	B,C
55,63	1,6522	100,27	0,0389	A,B
56,39	1,6316	76,29	0,1944	
58,69	1,5732	55	0,0778	B
59,32	1,5579	55,17	0,0778	A,B,C
59,8	1,5466	232,62	0,1555	B
59,94	1,5432	155,12	0,0778	B,C
61,52	1,5073	63,14	0,0778	B,C
62,14	1,4937	90,16	0,1166	B,C
62,32	1,4899	60,39	0,0389	B,C
62,53	1,4855	41,51	0,0778	A,B
66,1	1,4137	49,1	0,0389	B,C

2teta [°]	d [Å]	Absorbsiyon Şiddeti (I/I ₀)	Maksimum Noktası (FWHM)	Uyumluluk
67,91	1,3802	66,9	0,1166	C
77,1	1,2371	30,7	0,0778	A,C

Ek Açıklamalar-I: 3.3 Kompleksinin PXRD desen parametreleri

2teta [°]	d [Å]	Absorbsiyon Şiddeti (I/I ₀)	Maksimum Noktası (FWHM)	Uyumluluk
10,60	8,24	95,73	0,04	
11,08	7,88	84,47	0,04	
12,04	7,25	109,94	0,08	
12,57	6,95	109,31	0,04	B
12,83	6,81	78,77	0,16	
14,36	6,09	355,65	0,19	
17,75	4,93	45,45	0,04	
19,27	4,54	292,17	0,16	
19,92	4,40	82,97	0,04	
20,69	4,24	214,83	0,08	
22,47	3,90	283,06	0,19	A,B
23,42	3,75	110,92	0,12	C
24,55	3,58	992,00	0,08	B
25,84	3,40	83,77	0,08	B
25,97	3,39	89,21	0,19	
26,13	3,37	64,46	0,04	A,B
27,75	3,17	324,84	0,27	B
28,30	3,11	282,76	0,19	B
28,73	3,07	366,89	0,27	C
28,93	3,05	505,87	0,58	B
29,17	3,02	362,56	0,35	A,B
31,56	2,80	182,18	0,16	B,C
32,39	2,73	799,36	0,19	A,C
32,75	2,70	250,49	0,35	B
33,23	2,66	271,54	0,39	
34,09	2,60	279,90	0,23	B,C
36,62	2,42	450,58	0,16	B
38,95	2,28	257,98	0,31	B
40,96	2,17	158,02	0,12	B
41,11	2,17	210,18	0,31	B
41,25	2,16	142,74	0,16	B
42,39	2,10	75,94	0,16	B
42,62	2,09	77,72	0,04	B
43,58	2,05	52,75	0,19	B,D
45,57	1,96	124,08	0,16	B,C
47,31	1,90	229,46	0,35	B,C
49,04	1,83	749,84	0,16	B,C
49,19	1,83	438,50	0,16	B
49,73	1,81	241,61	0,23	B
52,99	1,71	114,64	0,19	B
54,78	1,65	130,80	0,19	C
54,90	1,65	127,45	0,19	B
55,34	1,64	116,65	0,16	B,C
55,56	1,63	99,47	0,04	A,B
56,32	1,61	75,68	0,19	
58,61	1,55	54,56	0,08	B
59,24	1,54	54,73	0,08	A,B,C
59,72	1,53	230,76	0,16	B
59,86	1,52	153,88	0,08	B,C
61,44	1,49	62,63	0,08	B,C
62,06	1,48	89,44	0,12	B,C
62,24	1,47	59,91	0,04	B,C
62,45	1,47	41,18	0,08	A,B
66,01	1,40	48,71	0,04	B,C

2teta [°]	d [Å]	Absorbsiyon Şiddeti (I/I ₀)	Maksimum Noktası (FWHM)	Uyumluluk
66,72	1,35	68,2	0,1242	C
76,4	1,22	26,4	0,0665	A,C

ÖZGEÇMİŞ

İlkan KAVLAK 1986 yılında Eskişehir’de doğmuştur. 2002 yılında Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünde mezun olmuştur. 2010 yılında Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilimdalı Atom ve Molekül Fiziği Bilimdalında yüksek lisans eğitimini tamamlamıştır. İlkan KAVLAK evli ve bir çocuk babasıdır.

