

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

TİTANYUM VE ZİRKONYUM ESASLI METAL ALKOLAT
KATALİZÖRLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

YAĞMUR GÖKALP

KOCAELİ 2018

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA
ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

TİTANYUM VE ZİRKONYUM ESASLI METAL ALKOLAT
KATALİZÖRLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

YAĞMUR GÖKALP

Prof. Dr. Asgar KAYAN
Danışman, Kocaeli Üniversitesi
Doç. Dr. Neslihan ŞAKİ
Jüri Üyesi, Kocaeli Üniversitesi
Doç. Dr. Gülnur ARABACI
Jüri Üyesi, Sakarya Üniversitesi

.....A. Kayan

.....Neslihan Şakı
.....Gülnur Arabacı

Tezin Savunulduğu Tarih: 24.12.2018

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Öncelikle yüksek lisans öğrenimim boyunca desteklerini esirgemeyen, bu tez çalışmasını öneren, çalışma sürecinde engin bilgi ve tecrübeleri ile destekleyen her türlü sorun ve sıkıntıda arkamda olan Kocaeli Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü akademisyenlerinden Prof. Dr. Asgar KAYAN'a sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum. Tez çalışmam boyunca desteklerini esirgemeyen gerek arkadaşlığı gerek bilgileri ile her türlü yardımcı olan Arş. Gör. Begüm Canan YILDIZ'a teşekkür ederim. Her adımında yanımda olan eşim Sercan GÖKALP'e her türlü nazımı çeken maddi manevi her türlü destek olan annem Şeyda ŞENGEL'e en içten teşekkürlerimi sunarım.

Aralık-2018

Yağmur GÖKALP

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR	i
İÇİNDEKİLER	ii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	v
TABLolar DİZİNİ	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	viii
ÖZET.....	ix
ABSTRACT	x
GİRİŞ	1
1. KATALİZÖRLER	2
1.1. Katalizörlerde Aranan Özellikler	3
1.1.1. Katalizör aktivitesi	3
1.1.2. Katalizör kararlılığı	4
1.1.3. Katalizör seçiciliği.....	4
1.2. Katalizörlerin Sınıflandırılması.....	4
1.2.1. Homojen katalizörler	4
1.2.2. Heterojen katalizörler	5
1.3. Katalizör Hazırlama Yöntemleri	7
1.3.1. Emdirme yöntemi	7
1.3.2. Birlikte çöktürme yöntemi	7
1.3.3. Sol-jel yöntemi	8
1.3.3.1. Sol-jel prosesinde kullanılan bileşenler	9
2. POLİMERLER.....	12
2.1. Polimerlerin Sınıflandırılması	12
2.2. Moleküler Yapı.....	13
2.2.1. Polimerlerde molekül ağırlığı.....	14
2.2.1.1. Sayıca ortalama molekül ağırlığı	15
2.2.1.2. Ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı.....	15
2.2.1.3. Viskozite ortalama molekül ağırlığı	15
2.2.2. Polimerlerde molekül ağırlığı dağılımı (Heterojenlik indeksi).....	16
2.2.3. Polimerlerin termal özellikleri	16
2.3. Halka Açılım Polimerizasyonu	17
2.3.1. Anyonik polimerizasyon	18
2.3.2. Kordinasyon-araya girme polimerizasyonu	20
2.3.3. Katyonik polimerizasyon	21
3. LİTERATÜR TARAMASI.....	22
4. MATERYAL VE YÖNTEM	34
4.1. Çalışmada Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	34
4.2. Deneysel Çalışmada Kullanılan Cihazlar	34
4.3. Yöntem	35
4.3.1. Katalizörlerin hazırlanması	35

4.3.1.1. Zirkonyum(IV) bütoksit ve 1,3-Difenil-1,3-propandion esaslı katalizörün hazırlanması (1:1)	37
4.3.1.2. Zirkonyum(IV) bütoksit ve 1,3-Difenil-1,3-propandion esaslı katalizörün hazırlanması (1:2)	38
4.3.1.3. Zirkonyum(IV)propoksit ve 1,3-Difenil-1,3-propandion esaslı katalizörün hazırlanması (1:1)	38
4.3.1.4. Zirkonyum(IV)propoksit ve 1,3-Difenil-1,3-propandion esaslı katalizörün hazırlanması (1:2)	39
4.3.1.5. Titanyum(IV)bütoksit ve 1,3-Difenil-1,3-propandion esaslı katalizörün hazırlanması (1:1)	39
4.3.1.6. Titanyum(IV)bütoksit ve 1,3-Difenil-1,3-propandion esaslı katalizörün hazırlanması (1:2)	40
4.3.1.7. Titanyum(IV)izopropoksit ve 1,3-Difenil-1,3-propandion esaslı katalizörün hazırlanması (1:1)	41
4.3.1.8. Titanyum(IV)izopropoksit ve 1,3-Difenil-1,3-propandion esaslı katalizörün hazırlanması (1:2)	41
4.3.1.9. Zirkonyum(IV)bütoksit ve α -benzoinoksim esaslı katalizörün hazırlanması (1:1)	42
4.3.1.10. Zirkonyum(IV)bütoksit ve α -benzoinoksim esaslı katalizörün hazırlanması (1:2)	42
4.3.1.11. Titanyum(IV)bütoksit ve α -benzoinoksim esaslı katalizörün hazırlanması (1:1)	43
4.3.1.12. Titanyum(IV)bütoksit ve α -benzoinoksim esaslı katalizörün hazırlanması (1:2)	43
4.3.1.13. Titanyum(IV)izopropoksit ve α -benzoinoksim esaslı katalizörün hazırlanması (1:1)	44
4.3.1.14. Titanyum(IV)izopropoksit ve α -benzoinoksim esaslı katalizörün hazırlanması (1:2)	44
4.3.2. Katalizörlerin halka açılım polimerizasyonunda kullanılması	45
5. BULGULAR VE TARTIŞMA	46
5.1. Katalizör Sonuçlarının Değerlendirilmesi	46
5.1.1. Titanyum(IV)bütoksit ve 1,3-Difenil-1,3-propandion esaslı katalizörün değerlendirilmesi (1:1) ($C_{27}H_{38}O_5Ti$)	47
5.1.2. Titanyum(IV)bütoksit ve 1,3-Difenil-1,3-propandion esaslı katalizörün değerlendirilmesi (1:2) ($C_{38}H_{40}O_6Ti.H_2O$)	50
5.1.3. Titanyum(IV)izopropoksit ve 1,3-Difenil-1,3-propandion esaslı katalizörün değerlendirilmesi(1:1)($C_{24}H_{32}O_5Ti$)	52
5.1.4. Titanyum(IV)izopropoksit ve 1,3-Difenil-1,3-propandion esaslı katalizörün değerlendirilmesi(1:2)($C_{36}H_{36}O_6Ti$)	53

5.1.5. Zirkonyum(IV)bütoksit ve 1,3-Difenil-1,3-propandion esaslı katalizörün değerlendirilmesi(1:1) ($C_{27}H_{38}O_5Zr$).....	54
5.1.6. Zirkonyum(IV)bütoksit ve 1,3-Difenil-1,3-propandion esaslı katalizörün değerlendirilmesi(1:2)($C_{38}H_{40}O_6Zr$).....	56
5.1.7. Zirkonyum(IV)propoksit ve 1,3-Difenil-1,3-propandion esaslı katalizörün değerlendirilmesi(1:1)($C_{24}H_{32}O_5Zr$).....	59
5.1.8. Zirkonyum(IV)propoksit ve 1,3-Difenil-1,3-propandion esaslı katalizörün değerlendirilmesi(1:2)($C_{36}H_{36}O_6Zr$).....	60
5.1.9. Titanyum(IV)bütoksit ve α -benzoinoksim esaslı katalizörün değerlendirilmesi (1:1) ($C_{26}H_{39}NO_5Ti$)	61
5.1.10. Titanyum(IV)bütoksit ve α -benzoinoksim esaslı katalizörün değerlendirilmesi (1:2) ($C_{36}H_{42}N_2O_6Ti.H_2O$).....	62
5.1.11. Titanyum(IV)izopropoksit ve α -benzoinoksim esaslı katalizörün değerlendirilmesi(1:1)($C_{23}H_{33}NO_5Ti$)	63
5.1.12. Titanyum(IV)izopropoksit ve α -benzoinoksim esaslı katalizörün değerlendirilmesi(1:2)($C_{34}H_{38}N_2O_6Ti$).....	64
5.1.13. Zirkonyum(IV)bütoksit ve α -benzoinoksim esaslı katalizörün değerlendirilmesi(1:1)($C_{23}H_{33}NO_5Zr$).....	64
5.1.14. Zirkonyum(IV)bütoksit ve α -benzoinoksim esaslı katalizörün değerlendirilmesi(1:2)($C_{38}H_{42}N_2O_6Zr$)	66
5.2. Halka Açılım Polimerizasyonunda Kullanılan Katalizörlerin Değerlendirilmesi	66
6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	70
KAYNAKLAR	71
EKLER.....	77
KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER	83
ÖZGEÇMİŞ	84

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1.	Katalizlenmiş ve katalizlenmemiş reaksiyonların enerji-reaksiyon grafiği.....	2
Şekil 1.2.	Homojen katalizörlerin kullanıldığı endüstriyel reaksiyonlar	5
Şekil 1.3.	Heterojen katalizdeki basamaklar	6
Şekil 1.4.	Sol-jel yönteminde kullanılan bazı katalizörler	11
Şekil 2.1.	Polimer zincirinde görülebilecek zincir biçimleri	13
Şekil 2.2.	Halka açılım polimerizasyonunun genel gösterimi.....	17
Şekil 2.3.	Anyonik başlatıcılarla laktonların halka açılım polimerizasyonunun başlaması	19
Şekil 2.4.	Açıl-oksijen ayrılması gösteren ϵ -kaprolakton'un anyonik halka açılma polimerizasyonu.....	19
Şekil 2.5.	ϵ -kaprolakton'un halka açılım polimerizasyonunda gerçekleşen molekül içi transesterifikasyonu.....	20
Şekil 2.6.	Katyonik polimerizasyonda kullanılan monomerler.....	21
Şekil 3.1.	Silawanich ve arkadaşlarının çalıştıkları titanyum alkolat türevleri	22
Şekil 3.2.	Umre ve arkadaşlarının sentezledikleri katalizörler.....	23
Şekil 3.3.	Jitonnom ve arkadaşlarının çalışmalarında kullandıkları Al bileşikleri.....	24
Şekil 3.4.	Jitonnom ve arkadaşlarının çalışmalarında kullandıkları lakton bileşikleri.....	25
Şekil 3.5.	Duan ve arkadaşlarının yaptığı çalışmanın reaksiyonunun gösterimi.....	25
Şekil 3.6.	Zang ve arkadaşlarının sentezledikleri bileşikler	26
Şekil 3.7.	Pappuru ve arkadaşlarının sentezledikleri kompleksler	27
Şekil 3.8.	Perez ve arkadaşlarının öngördükleri yapı	28
Şekil 3.9.	Roymuhury ve arkadaşlarının sentezledikleri katalizörler.....	29
Şekil 3.10.	Kurajica ve arkadaşlarının önerdikleri keto enol tautomerisi.....	30
Şekil 3.11.	Chabet ve arkadaşlarının çalıştıkları reaksiyon denklemi.....	31
Şekil 3.12.	Gao ve arkadaşlarının sentezledikleri kompleksin reaksiyon gösterimi	32
Şekil 5.1.	Keto enol tautomerisi ve bağlanma.....	46
Şekil 5.2.	Ti(OBu ⁿ) ₃ (dion) ¹ HNMR analizi sonuçları.....	47
Şekil 5.3.	Ti(OBu ⁿ) ₃ (dion) ¹³ C analizi sonuçları.....	48
Şekil 5.4.	Ti(OBu ⁿ) ₃ (dion) FTIR analizi sonuçları	49
Şekil 5.5.	Ti(OBu ⁿ) ₃ (dion) kütle analizi sonuçları	49
Şekil 5.6.	Ti(OBu ⁿ) ₂ (dion) ₂ ¹ H NMR analizi sonuçları.....	50
Şekil 5.7.	Ti(OBu ⁿ) ₂ (dion) ₂ ¹³ C analizi sonuçları.....	51
Şekil 5.8.	Ti(OBu ⁿ) ₂ (dion) ₂ FTIR sonuçları.....	51
Şekil 5.9.	Ti(OBu ⁿ) ₂ (dion) ₂ kütle analizi sonuçları.....	52
Şekil 5.10.	Ti(OPr ⁱ) ₃ (dion)'ın ¹ H NMR spektrumu.....	52

Şekil 5.11.	Ti(OPr ⁱ) ₃ (dion)'ın yapısı	53
Şekil 5.12.	Ti(OPr ⁱ) ₂ (dion) ₂ 'ın ¹ H NMR spektrumu	53
Şekil 5.13.	Ti(OPr ⁱ) ₂ (dion) ₂ 'ın yapısı	54
Şekil 5.14.	Zr(OBu ⁿ) ₃ (dion) ¹ H NMR analizi sonuçları.....	54
Şekil 5.15.	Zr(OBu ⁿ) ₃ (dion) ¹³ C NMR sonuçları	55
Şekil 5.16.	Zr(OBu ⁿ) ₃ (dion) FTIR analizi sonuçları	55
Şekil 5.17.	Zr(OBu ⁿ) ₃ (dion)'un yapısı	56
Şekil 5.18.	Zr(OBu ⁿ) ₂ (dion) ₂ ¹ H NMR spektrumu.....	56
Şekil 5.19.	Zr(OBu ⁿ) ₂ (dion) ₂ ¹³ C NMR spektrumu.....	57
Şekil 5.20.	Zr(OBu ⁿ) ₂ (dion) ₂ yapısı.....	57
Şekil 5.21.	Zr(OBu ⁿ) ₂ (dion) ₂ FTIR spektrumu	58
Şekil 5.22.	Zr(OBu ⁿ) ₂ (dion) ₂ kütle spektrumu	58
Şekil 5.23.	Zr(OPr ⁿ) ₃ (dion) ¹ H NMR spektrumu	59
Şekil 5.24.	Zr(OPr ⁿ) ₃ (dion) yapısı.....	59
Şekil 5.25.	Zr(OPr ⁿ) ₂ (dion) ₂ ¹ H NMR spektrumu.....	60
Şekil 5.26.	Zr(OPr ⁿ) ₂ (dion) ₂ FTIR spektrumu.....	60
Şekil 5.27.	Zr(OPr ⁿ) ₂ (dion) ₂ yapısı.....	61
Şekil 5.28.	Ti(OBu ⁿ) ₃ (BO) ¹ H NMR spektrumu.....	61
Şekil 5.29.	Ti(OBu ⁿ) ₃ (BO) yapısı	62
Şekil 5.30.	Ti(OBu ⁿ) ₂ (BO) ₂ yapısı	63
Şekil 5.31.	Ti(OBu ⁿ) ₂ (BO) ₂ kütle spektrumu	63
Şekil 5.32.	Zr(OBu ⁿ) ₃ (dion) yapısı.....	64
Şekil 5.33.	Zr(OBu ⁿ) ₃ (dion) FTIR sonucu	65
Şekil 5.34.	Zr(OBu ⁿ) ₃ (dion) ¹ H NMR Sonucu	65
Şekil 5.35.	Zr(OBu ⁿ) ₂ (BO) ₂ yapısı	66
Şekil 5.36.	Ti/Zr dion bileşiklerinin halka açılım mekanizması	67
Şekil 5.37.	Zr(OBu ⁿ) ₃ (dion) GPC sonucu	68
Şekil A.1.	C ₂₆ H ₃₉ NO ₅ Ti'nin ¹³ C NMR spektrumu	78
Şekil A.2.	C ₃₆ H ₄₂ N ₂ O ₆ Ti.H ₂ O ¹ H NMR spektrumu	78
Şekil A.3.	C ₃₆ H ₄₂ N ₂ O ₆ Ti.H ₂ O ¹³ C NMR spektrumu.....	79
Şekil A.4.	C ₃₆ H ₄₂ N ₂ O ₆ Zr ¹³ C NMR spektrumu	79
Şekil A.5.	Titanyum bütoksit-dion(1:1) esaslı katalizörün ε- kaproloakton açılımı için GPC sonucu	80
Şekil A.6.	Titanyum bütoksit -dion(1:2) esaslı katalizörün ε- kaproloakton açılımı için GPC sonucu	80
Şekil A.7.	Titanyum propoksit -dion(1:1) esaslı katalizörün ε- kaproloakton açılımı için GPC sonucu	81
Şekil A.8.	Titanyum propoksit -dion(1:2) esaslı katalizörün ε- kaproloakton açılımı için GPC sonucu	81
Şekil A.9.	Zirkonyum propoksit -dion(1:1) esaslı katalizörün ε-kaproloakton açılımı için GPC sonucu	82
Şekil A.10	Zirkonyum propoksit -dion(1:2) esaslı katalizörün ε-kaproloakton açılımı için GPC sonucu	82

TABLÖLAR DİZİNİ

Tablo 1.1.	Alkoksitlerin adlandırılması	10
Tablo 3.1.	Zang ve arkadaşlarının sentezlediği kompleksler ile ϵ - kaprolakton halka açılım polimerizasyonu ölçümleri	27
Tablo 4.1.	Çalışmada kullanılan kimyasal maddeler	34
Tablo 4.2.	Katalizör sentezinde kullanılan metal alkolatların açık yapıları ve molekül ağırlıkları	36
Tablo 4.3.	Katalizör sentezinde kullanılan ligantların açık yapıları ve molekül ağırlıkları	37
Tablo 5.8.	Ti(OBu ⁿ) ₃ (BO)elementel analiz sonuçları.....	62
Tablo 5.9.	Halka açılım polimerizasyonunda kullanılan 1,3-Difenil- 1,3-propandion esaslı katalizörlerin sonuçları.....	67
Tablo 5.10.	Halka açılım polimerizasyonunda kullanılan α - benzoinoksime esaslı katalizörlerin sonuçları	69

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Da	: Dalton
M _w	: Kütlece Ortalama Molekül Kütlesi, (gr)
M _n	: Sayıca Ortalama Molekül Kütlesi, (gr)
N	: Kordinasyon Sayısı
T	: Sıcaklık, (°C)
%T	: Yüzde Geçirgenlik
z	: Metal Atomunun Kısmi Yüğü
T _g	: Camı Geçiş Sıcaklığı, (°C)

Kısaltmalar

FTIR	: Fouirer Transform Infrared Spektrofotometre (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi)
GPC	: Gel Permeation Chromatography (Jel Geçirgenlik Kromatografisi)
M	: Metal
NMR	: Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
ROP	: Ring Opening Polymerization (Halka Açılım Polimerizasyonu)
Ti(OBu ⁿ) ₄	: Titanyum(IV)bütoksit
Ti(OPr ⁱ) ₄	: Titanyum(IV)izopropoksit
Zr(OBu ⁿ) ₄	: Zirkonyum(IV)bütoksit
Zr(OPr ⁿ) ₄	: Zirkonyum(IV)propoksit

TİTANYUM VE ZİRKONYUM ESASLI METAL ALKOLAT KATALİZÖRLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

ÖZET

Çalışmada amaç ϵ -kaprolaktonun kontrollü halka açılım polimerizasyonunu sağlamak ve bu sayede yüksek moleküler ağırlık, düşük polidispersite indeksi ve arzu edilen özelliklere sahip polimer moleküllerin elde edilmesi olmuştur. Buna yönelik olarak, sol-jel işlemi ile difenilpropanedion (dion) ligandı ile titanyum veya zirkonyum alkoksitlerin reaksiyonları ile Ti (IV) / Zr (IV) difenilpropanedion kompleksleri sentezlendi. Elde edilen kompleksler, nükleer manyetik rezonans (^1H -, ^{13}C -NMR), yüksek çözünürlüklü kütle (HRMS), Fourier dönüşümü kızılötesi (FTIR) spektroskopileri ve element analizi ile karakterize edildi. Bu kompleksler, ϵ -kaprolaktonun halka açma polimerizasyonu için katalizörler olarak kullanılmıştır. Poli-kaprolaktonun (PCL) yapısı, bazı spektroskopik teknikler (NMR, FTIR) ve jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) ile karakterize edilmiştir. Sonuç olarak, ϵ -kaprolakton polimerleri, 1.14-1.60 PDI değerleri ile 7000-34000 Da arasında farklı ortalama molekül ağırlıkları elde edildi.

Anahtar Kelimeler: Katalizör Sentezi, Metal Alkolat, Polimer, Sol-jel.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF TITANIUM AND ZIRCONIUM BASED METAL ALCOHOL CATALYSTS

ABSTRACT

The purpose has been to achieve a controlled ring-opening polymerization of ϵ -caprolactone, resulting in polymers with desirable properties such as high molecular weight, low polydispersity index and highly regio-/stereo regular forms. Therefore it is important to synthesize single site or reduced number of active site metal alkoxide compounds as catalysts. Ti(IV)/Zr(IV) diphenylpropanedione complexes were synthesized by reactions of titanium or zirconium alkoxides with diphenylpropanedione (dion) ligand by sol-gel process. The obtained complexes were characterized by nuclear magnetic resonance (^1H -, ^{13}C -NMR), high resolution mass (HRMS), Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopies and elemental analysis. These complexes were used as catalysts for the ring opening polymerization of ϵ -caprolactone. The structure of poly-caprolactone (PCL) was characterized by some spectroscopic techniques (NMR, FTIR) and gel permeation chromatography (GPC). In this work, all Ti-/Zr-complexes were effective over polymerization of ϵ -caprolactone in solventless environment. Consequently, ϵ -caprolactone polymers were obtained different average molecular weights between 7000-34000 Da with the PDI values of 1.14-1.60.

Keywords: Catalyst Synthesis, Metal Alcoholate, Polymer, Sol-gel.

GİRİŞ

Son yıllarda katalizörler kimyasal madde üretimi ve çevre teknolojileri için büyük önem taşımaktadırlar. Endüstride önemli kimyasalların pek çoğu katalitik prosesler yardımı ile sentezlenmekte olup, katalizör olarak metaller, zeolitler, oksitler, sülfidler, organometalik kompleksler ve enzimler kullanılmaktadır. Endüstride kullanılabilecek katalitik malzemelerdeki amaç yüksek aktivite, seçicilik ve kararlılığa sahip ürünler elde etmektir.

Polimerler mekanik özellikleri yeterli, kolay şekillendirilebilen, ucuz, değişik amaçlarla kullanılmak için oldukça uygun kimyasal açıdan inert malzemelerdir. Bu üstün özellikleri polimer malzemelerin birçok alanda kullanılmasına ve tercih edilmesine sebep olur. Tıp, makine, plastik, ilaç, biyofizik, biyokimya, tekstil, otomotiv vb. sayısız alanda polimer malzemeler tercih edilmekte ve kullanılmaktadır.

Son yıllarda bu alanda birçok çalışma yapılmakta polimer malzemelerin mekanik ve kimyasal özelliklerinin maksimum düzeyle olması için araştırmalar yapılmaktadır.

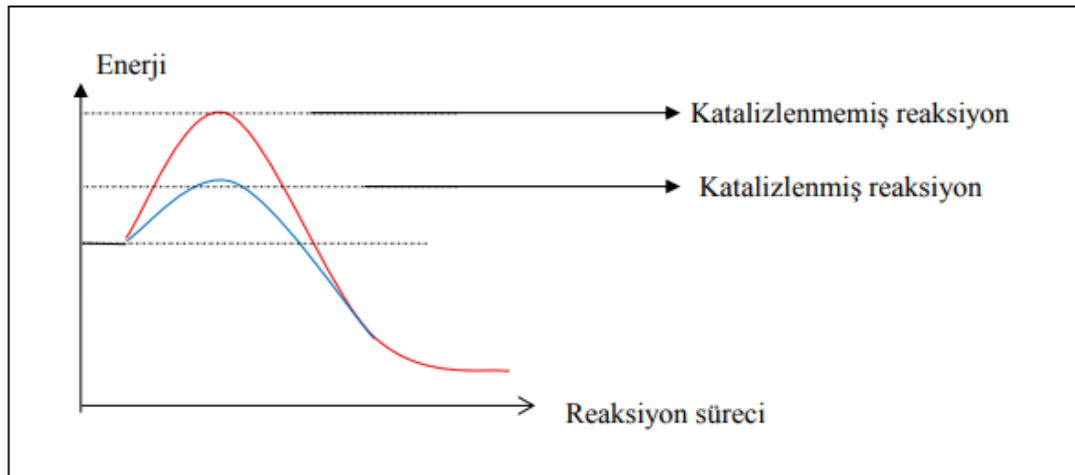
Çalışmamızda metal alkolatların alkoksi gruplarını azaltarak yeni katalizörler elde etmeyi amaçladık. Bu katalizörler ile kontrollü polimerizasyon gerçekleştirmek, yüksek molekül ağırlıklı ve düz zincirli polimerler elde etmeyi planladık.

1. KATALİZÖRLER

“Katalizör” terimi 1835’te Berzelius tarafından ilk olarak türetilmiştir. Berzelius katalizörü kimyasal hareketlenmeyi varlığı ile harekete geçiren ve yokluğunda bir kimyasal hareketlilik olmayan madde olarak tanımlamaktadır. Berzelius’dan 60 yıl sonra W. Ostwald’a göre katalizör, kimyasal reaksiyon sırasında kendi kendini değiştirmeyen, tükenmeyen ve varlığı ile termodinamik olarak mümkün reaksiyonları hızlandıran madde olarak tanımlanmaktadır [1].

Kataliz kimyasal bir sürecin hızlandırılması demektir. Katalizör bu süreçte kullanılan malzemelere verilen isimdir. Katalizör çok az miktarda kullanılsa dahi büyük değişimlere sebep olan, kimyasal reaksiyonların hızını artıran, reaksiyon boyunca reaksiyona aktif olarak katılmayan ve reaksiyon sonunda değişmeyen madde olarak tanımlanabilir. Katalizörün kimyasal tepkime üzerinde yaptığı değişikliğe ise kataliz denir [2].

Katalizör yürümeyen bir reaksiyonu yürütmez, reaksiyonu daha düşük aktivasyon enerjisinin bulunduğu yoldan yürütür. Aktivasyon enerjisi reaksiyonun başlaması için gerekli olan enerjidir ve katalizörlerin aktivasyon enerjisini düşürdükleri söylenebilir [3].



Şekil 1.1. Katalizlenmiş ve katalizlenmemiş reaksiyonların enerji-reaksiyon grafiği

Şekil 1.1.'den de anlaşılabileceği gibi katalizörler kimyasal tepkimenin daha düşük aktivasyon enerjisi olan farklı bir mekanizma üzerinden gerçekleşmesine sebep olurlar.

Bir tepkimenin hızı aktifleşme enerjisine bağlıdır. Aktifleşme enerjisi çok yüksek olan tepkimelerin gerçekleşmesi için çok yüksek sıcaklıklara ihtiyaç duyulur. Ancak yüksek sıcaklıklarda ürünler bozunabileceğinden katalizör eklenerek tepkime hızı arttırılır. Böylece katalizörler reaksiyonların daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşmesini sağlarlar [4].

Katalizörler termodinamik bakımdan olanaklı olan, başlamış bir reaksiyonu hızlandırırlar. Tersinir bir reaksiyonda katalizör dengeye etki etmez, ancak reaksiyonun kısa sürede dengeye gelmesini sağlar [5]. Bazı durumlarda katalizörler zincirleme reaksiyonlardaki herhangi bir basamağa etki ederek diğer basamaklara durdurucu etki yaparlar. Reaksiyonu durduran ya da reaksiyonun hızını yavaşlatan bu katalizörlere negatif katalizör (inhibitör) denir. Bu katalizörler pozitif yönde etki eden katalizörlerle birleşip etkilerini ortadan kaldırırlar [6].

1.1. Katalizörlerde Aranan Özellikler

Katalizörlerde aranan en önemi özellikler katalizör aktivitesi, katalizör kararlılığı ve katalizör seçiciliğidir.

1.1.1. Katalizör aktivitesi

Katalizör aktivitesi katalizör varlığında yapılan bir reaksiyonun hızının ne kadar hızlı olduğunun bir ölçüsüdür. Aktivite genel olarak sıcaklık ile artar ancak sıcaklığın çok artması genellikle katalizörün ömrünü kısaltır ve katalizör zamanla aktivitesini kaybeder. Katalizörün aktivitesini kaybetmesi verimliliği azaltır [7].

1.1.2. Katalizör kararlılığı

Katalizörün ne kadar süre aktivitesine devam edeceği katalizörün kararlılığı anlamına gelir. Katalizör, en genel anlamıyla, kimyasal tepkime içinde tepkiyen maddelerden farklı olarak kendi yapısı değişmeden tepkimenin ilerlemesine ya da dengeye ulaşmasında hızlandırıcı etki yapan madde olarak isimlendirilir.

Katalizör, kimyasal tepkime içinde tepkiyen maddelerden farklı olarak kendi yapısı değişmeden tepkimenin ilerlemesine ya da dengeye ulaşmasında hızlandırıcı etki yapan madde olarak tanımlansa da tepkime sonrası katalizörün kullanılma dercesine bağlı olarak yapısında birtakım bozulmalar gözlenebilir. Bu bağlamda kullanımdan sonra yapısal özelliğin korunabilmesi anlamı taşıyan kararlılık, iyi bir katalizörün özellikleri arasındadır [8].

1.1.3. Katalizör seçiciliği

Katalizör seçiciliği birden fazla reaksiyonun meydana geldiği sistemlerde katalizörün istenen reaksiyonda daha fazla aktif olmasının sağlanmasıdır.

Seçiciliğin fazla olması saflaştırılmasını kolaylaştırır ve verimi düşük proseslerde istenen ürünün oluşumunu hızlandırır [9].

1.2. Katalizörlerin Sınıflandırılması

Katalizörler homojen ve heterojen olmak üzere temel iki gruba ayrılırlar.

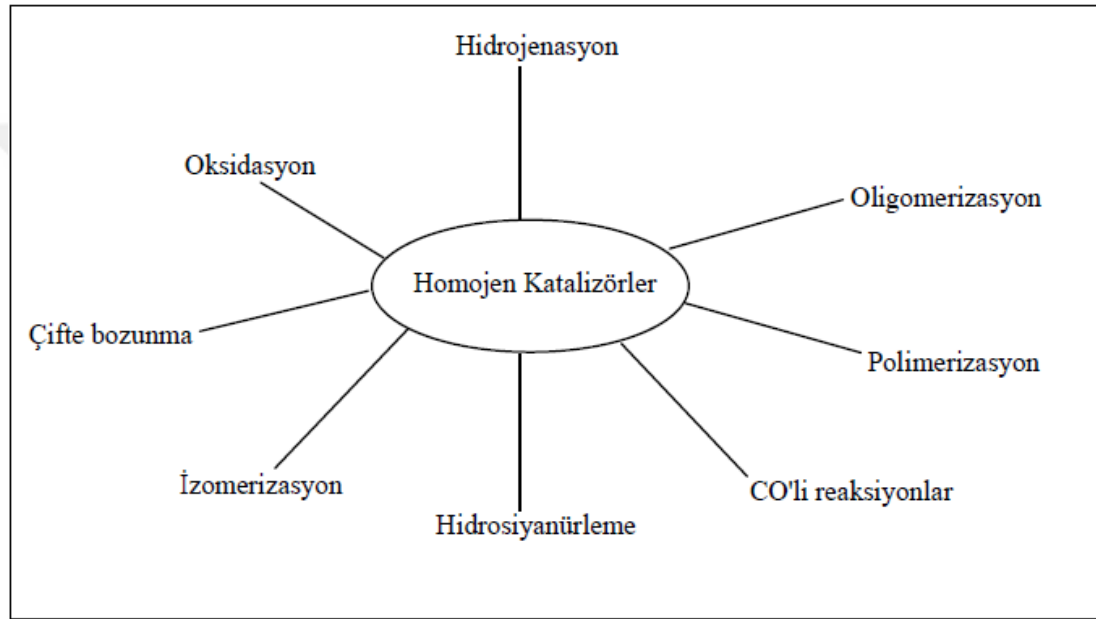
1.2.1. Homojen katalizörler

Homojen katalizörler reaktif ve ürünler ile aynı fazdadır. Aynı fazda olması nedeni ile her an katalizör ve reaktif molekülleri birbirleri ile çarpışabilmektedir. Katalizörden dolayı reaksiyonu sınırlayıcı bir etken bulunmamaktadır.

Homojen katalizörlerin aktif bölgelerinin metal ve buna bağlı ligantlardan oluşmuş olması yapıların aydınlatılmasında ve reaksiyon kinetiğinin takibinde spektroskopik olarak çözümlenmesi için kolaylık sağlar [10].

Homojen kataliz reaksiyonlarının uygun reaksiyon ortamlarında gerçekleşmesi ve yüksek seçiciliği gibi avantajlarının yanında termal olarak hassas maddeler olması, ürünün katalizörden ayrılmasının güçlüğü ve ürünlerin reaktanlardan ayrılması sırasında kullanılan organik çözücülerin genelde toksik etkiye sahip olması gibi dezavantajları da bulunmaktadır.

Şekil 1.2.' de de görülebileceği gibi homojen katalizörler birçok katalitik endüstriyel reaksiyonlarda kullanılmaktadır.



Şekil 1.2. Homojen katalizörlerin kullanıldığı endüstriyel reaksiyonlar [11]

1.2.2. Heterojen katalizörler

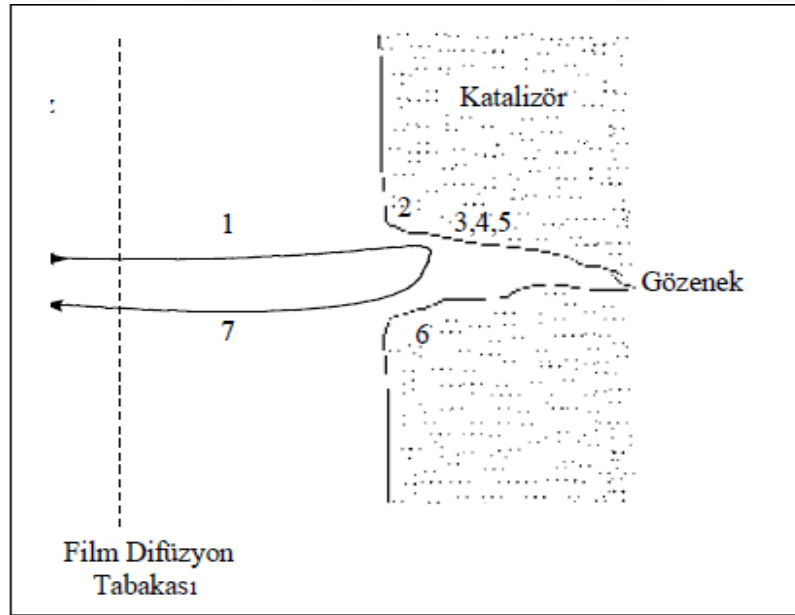
Tepkime karışımında ikinci bir faz olarak bulunan katalizörlere heterojen katalizörler adı verilir. Yüzeylerinde katalitik olarak aktif uçlara sahip olan katı maddelerdir, tepkimeye giren maddelerle yalnızca yüzeyde temas ederler [12].

Heterojen katalitik reaksiyonlarda daha çok seçilen aktif maddenin yüzeyinin spesifik kimyasal özellikleri üzerinde durulur. Bundan dolayı yığinsal katının kimyası ortaya çıkar ve katının yığinsal özellikleri hakkındaki bilgilerden yüzeyin katalitik aktivitesi hakkında bilgi elde edilir [13].

Heterojen katalizörler olarak genelde metaller, yarı iletkenler, yalıtkan maddeler ve katı asitler kullanılır. Metal katalizör olarak genelde geçiş metalleri tercih

edilmektedir. Geçiş metallerinin tercih edilmesinin sebebi d orbitallerinin kısmen boş olması nedeniyle tepkimeye giren maddeleri kolaylıkla kimyasal olarak adsorplayabilmelerinden ileri gelmektedir. Heterojen katalitik reaksiyonlar kimyasal ve fiziksel reaksiyon basamaklarından oluşur. Katalitik prosesin oluşması için başlangıç maddeleri katalizöre taşınmalıdır. Böylece gerçek kimyasal reaksiyondan ayrı olarak difüzyon, adsorpsiyon ve desorpsiyon prosesleri tüm reaksiyonların ilerlemesi için önem kazanır [14]. Heterojen kataliz tepkimeleri 7 basamaktan oluşur. Bunlar;

1. Sınır tabaka boyunca başlangıç maddelerinin katalizör yüzeyinde difüzyonu
2. Başlangıç maddelerinin gözenekler içine difüzyonu
3. Gözeneklerin iç yüzünde reaktanların adsorpsiyonu
4. Katalizör yüzeyinde kimyasal reaksiyon
5. Katalizör yüzeyinden ürünlerin desorpsiyonu
6. Ürünlerin gözeneklerden dışarı difüzyonu
7. Ürünlerin sınır tabaka boyunca katalizörden dışarı tepkime karışımının olduğu gaz ya da sıvı faza difüzyonu [15]. Bahsedilen 7 basamak Şekil 1.3.'te de görülmektedir.



Şekil 1.3. Heterojen katalizdeki basamaklar

1.3. Katalizör Hazırlama Yöntemleri

Katalizör hazırlamak için birçok yöntem kullanılabilir bunlar; emdirme, birlikte çöktürme ve kompleksleştirme, sol-jel yöntemi, nemli ya da kuru karıştırma, termal parçalama, kimyasal aktivasyon, buharlaştırma gibi yöntemlerdir.

Bu yöntemler arasında en çok tercih edilen emdirme, birlikte çöktürme ve sol-jel yöntemidir.

1.3.1. Emdirme yöntemi

Bu yöntemin temel prensibi aktif komponent çözeltisinin destek materyal üzerinde emdirilmesidir. Özellikle aktif komponenti pahalı olan katalizörler bu şekilde hazırlanmaktadır. Emdirme işleminden sonra katalizörler kurutulur ve ısıtma ile metal tuzları oksitleri şeklinde ayrılır. Daha sonra bunlar N_2 ile seyreltilmiş H_2 akımı altında ya da CO ile metallere indirgenmelidir. Bazı durumlarda indirgeme işlemi prosese başlamadan önce yapılmaktadır. Fakat bu durumda sıcaklığı kontrol etmek zorlaşır. Emdirme yöntemi ile hazırlanmış katalizörler çöktürme yöntemi ile hazırlanmış katalizörlere göre yüzey alanlarının daha geniş olması ve gözenek yapılarından dolayı daha avantajlıdır. Üretim şartlarına bağlı olarak aktif komponentin seçimli adsorpsiyonu desteğin dış veya iç yüzeyinde meydana gelir. Sonuç olarak katalizör üzerinde düzenli olmayan bir dağılım oluşturlar [16].

1.3.2. Birlikte çöktürme yöntemi

Birden fazla bileşik içeren katalizörlerin ve destek maddelerinin sentezinde kullanılır. Bu yöntem saflaştırma kolaylığı, kolay uygulanabilirliği, basit cihazlar kullanımı, sentez süresinin kısalığı gibi avantajları sayesinde son zamanlarda popülerlik kazanan bir proses halini almıştır. Genel olarak hazırlanan bir alkali hidroksit çözeltisi veya alkali karbonat çözeltisi metal iyonu içeren bir çözelti ile karıştırılır. Bileşikler çökme işleminin ardından ısıtma işlemine tabi tutularak kolay bir şekilde oksitlerine dönüştürülebilirler. Bu yöntem içerisindeki önemli parametreler arasında karıştırma hızının iyi kontrol edilmesi ve uygun sıcaklıkta çökme işleminin gerçekleştirilmesi bulunmaktadır [16].

1.3.3. Sol-jel yöntemi

Sol-jel yöntemi spesifik yüzey alanı, gözenek büyüklüğü ve dağılımı, aktif merkezlerin homojen dağılımı isteğe bağlı olarak kristal ve amorf yapının kontrol edilmesi gibi katalizör etkinliğinin bağlı olduğu faktörleri kontrol edebildiğinden oldukça önemlidir [17].

Sol-jel yöntemi adını ‘solution’ (çözelti) ve ‘geation’ (jelleşme) kelimelerinin kısaltmalarından alır.

Terim ilk olarak 1845 yılında M. Ebelmen tarafından tetraetilortosilikat’ın (TEOS) havadaki nem ile yavaşça reaksiyona girerek camsı katının oluştuğunu gözlemlemesinden sonra ortaya çıkmış, 1930’larda Geffcken tarafından alkoksitlerin oksit filim hazırlanmasında kullanıldıktan sonra 1958 yılında endüstrideki yerini almıştır [18]. Günümüzde camlar, fiberler, anorganik-organik hibrit malzemeler, gözenekli katılar ve kaplama malzemeleri, elektriksel ve optiksel aletler ve katalizörler gibi birçok malzeme bu proses ile üretilmektedir.

Bu proses sayesinde istenilen özelliklere (sertlik, optik transparanlık, kimyasal dayanıklılık, gözeneklilik ve kimyasal direnç gibi) sahip homojen inorganik oksit malzemeler, inorganik camlara dönüşmek için gerekli olan yüksek erime sıcaklığına ihtiyaç duyulmadan, oda sıcaklığında elde edilebilmektedir. Sol-jel prosesinin oda sıcaklığında gerçekleşebilmesi ve çeşitli şekil, boyut ve formatlarda elde edilebilmesi, bu teknolojinin çeşitli bilimsel ve mühendislik alanlarında birçok uygulamada tercih edilmesine neden olmuştur [19].

Genellikle sol-jel işlemi uygun bir çözücü içerisinde katalizörlü veya katalizörsüz ortamda bir metal organik ön başlatıcının hidroliz veya kondenzasyonunu içerir.

Alkol-su çözeltisinde alkoksit grupları asidik veya bazik katalizör varlığında hidroliz ile aşamalı olarak uzaklaştırılır ve –M-O-M- bağlarını oluşturacak olan hidroksil grupları ile yer değiştirir. Jelleşme tüm çözelti hacmini kapsayan bir ağ oluşturmak için büyüyen polimer ağların meydana gelmesiyle oluşur [19].

Sol-jel yönteminin kimyası anorganik polimerizasyon tepkimelerine dayanmaktadır. Böyle bir polimerizasyon oda koşullarında ve uygun çözücünde gerçekleşmektedir. Bu proses genel olarak şu basamakları içermektedir:

- 1) Metal-organik bir çıkış maddesinin organik bir çözücünde veya anorganik tuzların su içerisinde çözünmesi ile çözeltinin hazırlanması
- 2) Uygun reaktiflerin ilave edilmesi
- 3) Hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonları ile önce sol sonra da jel oluşumu
- 4) İstenilen malzemeye göre jel'e şekil verilmesi
- 5) Şekil verilmiş jel'in uygun işlemlerden geçirilerek istenilen malzemenin elde edilmesi.

1.3.3.1. Sol-jel prosesinde kullanılan bileşenler

a) Metal tuzları: Genel formülleri M_mX_n olan metal tuzlarına örnek olarak $AlCl_3$ verilebilir.

b) Metal alkoksitler: Alkoksitlerin genel formülü $M(OR)_n$ şeklinde olup örnek olarak $Al(OC_2H_5)_3$ (alüminyum etoksit) verilebilir.

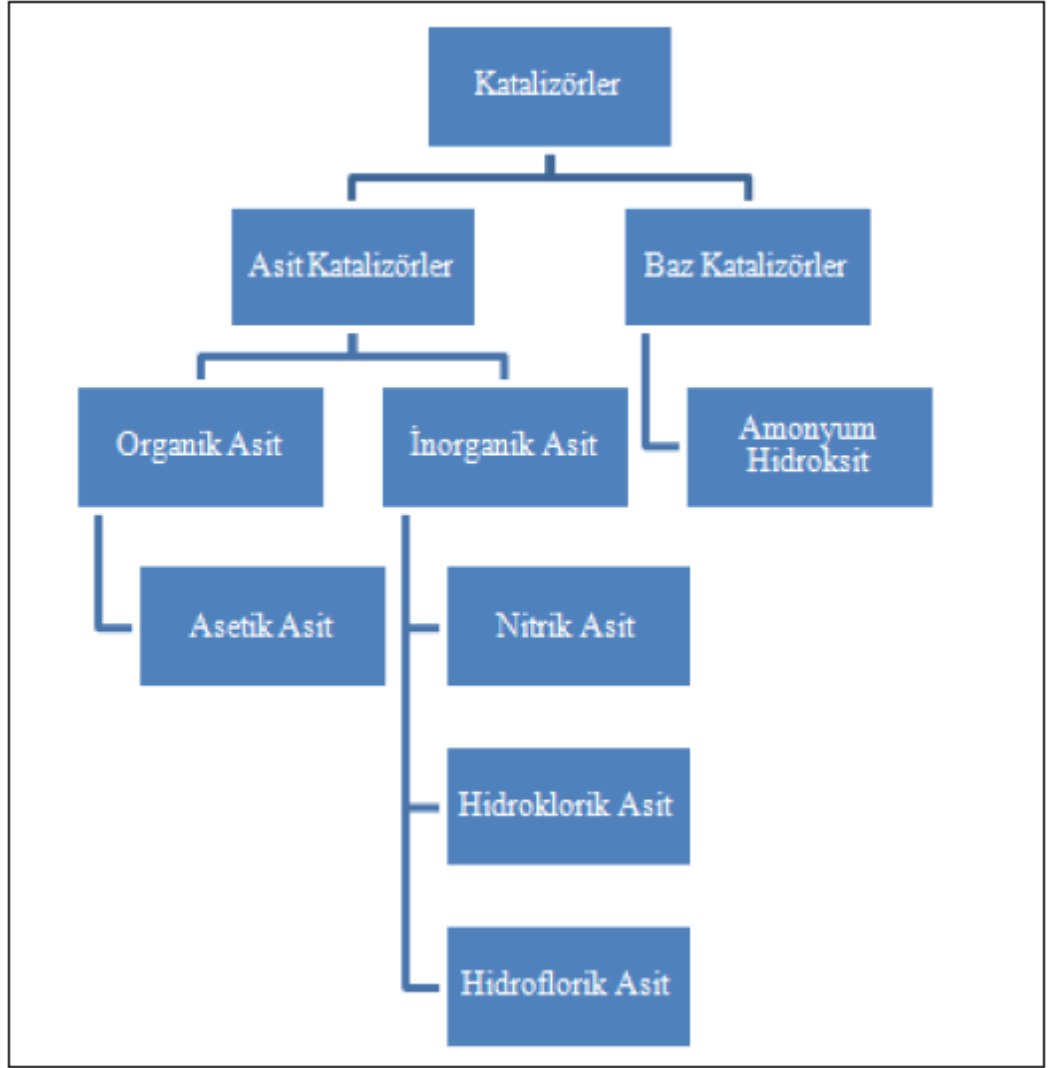
Metal alkoksitler içerdikleri yüksek elektronegatif OR grubu nedeni ile reaksiyonlara aktif olarak katılırlar [20]. Bu bileşikler nem, ısı ve ışıta oldukça reaktiftirler. Çeşitli ticari alkoksitlerin adlandırılması Tablo 1.1.'de görüldüğü gibidir.

Tablo 1.1. Alkoksitlerin adlandırılması [20]

Alkol R(OH) kısaltması	Alkoksit	“OR”
Metanol CH ₃ OH	Metoksit	OMe
Etanol C ₂ H ₅ OH	Etoksit	OEt
1, propanol (n-propanol) C ₃ H ₇ OH	1-propoksit(n-propoksit)	OPr ¹
2, propanol (izopropanol) C ₃ H ₇ OH	2-propoksit (izo-propoksit)	OPr ^s
1, butanol (n-butanol) C ₄ H ₉ OH	1-bütoksit (n-bütoksit)	OBu ⁿ
2, butanol C ₄ H ₉ OH	2-bütoksit (sec-bütoksit)	OBu ^s
2, metil propanol (izo-bütanol) C ₄ H ₉ OH	2, metil propoksit (izo-bütoksit)	OBu ⁱ
2, metil- propanol (tersiyer-bütanol) C ₄ H ₉ (OH)	Tersiyer bütoksit	OBu ^t

c) Çözücüler: Ön başlatıcının türüne göre çözücü seçimi çok önemlidir. Çözücü su veya organik bir çözücü olabilir. Çözücü olarak genellikle metal tuzları için su metal alkoksitler için alkol kullanılır. CH₃OH (metanol), C₂H₅OH (etanol), C₃H₇OH (propanol), C₄H₉OH (bütanol) gibi alkoller sol-jel yönteminde başlangıç malzemesi olarak kullanılırlar.

d) Katalizörler: Sol-jel yönteminde kullanılan katalizörler asit ve baz olmak üzere ikiye ayrılır [21]. Yaygın olarak kullanılan bazı katalizörler Şekil 1.4.’te gösterilmiştir.



Şekil 1.3. Sol-jel yönteminde kullanılan bazı katalizörler [21]

2. POLİMERLER

Yunanca'da çok anlamında olan 'poly' sözcüğü ile parça anlamında olan 'meros' sözcüğünü birleştirerek çok parçalı anlamına gelen 'polimer' sözcüğü olarak ilk kullanan İsveçli kimyacı Baron Jons Jacob Berzelius'tur. 1830 yılında ortaya koyulan bu terim günümüzde çok önemlidir [22].

Polimerler monomer adı verilen küçük molekül ağırlığına sahip birçok sayıda molekülün kovalent bağlarla birbirine bağlanarak oluşan büyük molekül kütleli yapılarıdır. Kimyasal bağlarla monomerlerin bağlanarak polimer molekülünü oluşturdukları reaksiyona polimerizasyon reaksiyonu adı verilir [22].

Doğal polimerik maddeler yiyeceklerin, giyeceklerin, yapı ve taşıt malzemelerinin temel ögesidir. İnsanın günlük gereksinimleri ya da uygarlık düzeni içinde yararlandığı tüm maddeler doğal organik ürünlerden sağlanır. Ağaç, kâğıt, yün, pamuk, ipek, deri, kauçuk gibi günlük yaşamımızda kullandığımız birçok madde sıralanabilir [23].

2.1. Polimerlerin Sınıflandırılması

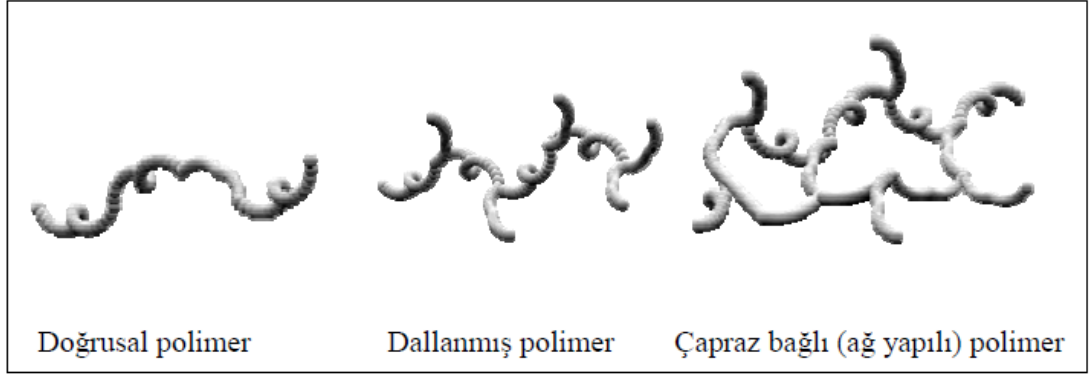
Polimerler özellikleri bakımından farklı şekillerde sınıflandırılırlar [22]. Bunlar:

1. Kimyasal yapılarına göre
2. Bileşiklerin kaynağına göre
3. Polimer zincirinin yapısına göre
4. Isısal davranışlarına göre
5. Teknolojik kullanımlarına göre
6. Polimer zincirinin düzenlenişine göre
7. Tekrarlayan birimin bileşimine göre
8. Polimerizasyon yöntemine göre
9. Mekanik özelliklerine göre
10. Monomerlerin diziliş sırasına göre
11. Dallanma tipine göre

2.2. Moleküler Yapı

Polimerleri diğer kimyasal maddelerden ayıran en önemli özelliği molekülün büyük olmasıdır. Polimer kelimesi yüksek ağırlıklı bütün molekülleri kapsamı içine alır. Polimerlerin üstün özelliklerde olmalarının sebebi büyük moleküler yapılarından ileri gelmektedir. Gerekli mekaniksel ve kimyasal özellikler belirli bir zincir boyutunun üzerinde kazanılıp artmaktadır.

Polimer zincirinin biçimleri polimerin mekanik ve kimyasal özelliklerini belirler. Polimer zincirleri doğrusal, dallanmış ve ya çapraz bağlı olarak bağlanabilirler. Çapraz bağın fazla olması ağ yapılı polimerlerin elde edilmesini sağlarken birçok mekanik özelliğin de artmasına yol açar [25].



Şekil 2.1. Polimer zincirinde görülebilecek zincir biçimleri [24]

Doğrusal ya da dallanmış zincirli polimerler eritilebilir veya uygun çözücülerde çözülebilir. Çapraz bağlanmış bir polimer ise çözülüp eritilemez.

Zincir yapısı nedeniyle polimerlerin sıcaklık karşısında davranış özelliklerinin böyle değişmesi sebebi ile polimerler termoplastikler, termosetler ve elstomerler olmak üzere üç şekilde isimlendirilirler [25].

Termoplastik kelimesi Latince’de ısı ile şekil alabilen anlamı içermektedir. Termoplastik polimerler ısıtıldığında yumuşar ve rahatlıkla şekillenir soğuduğunda ise eski halini geri alırlar. Bu dönüşüm tamamen tersinir olmakta ve tekrarlanabilmektedir. Ayrıca termoplastik polimerler uygun çözücülerde çözünabilmektedirler. Bu polimerler düz ya da dallanmış zincir içerirler [26].

Termosetler ısı ile farklı davranış göstermektedirlerdir. Bu polimerler ısıtılıp katı hale getirildikten sonra tekrar ısıtıldıklarında, yumuşamaz, erimez ve katı halini korurlar. Ancak polimer sistemindeki bağlar belirli bir sıcaklığa kadar dayanabilmekte bir sınır değerini aştıktan sonra kopup termoset malzeme bozunarak tersinmez bir şekilde tepkimektedir. Ayrıca bu malzemeler çözünmezler [26].

Elastomerler (kauçuklar) esnek ve elastik malzemelerdir. Çekme ile yüksek oranda uzama gösterirler. Çekme kuvveti ortadan kalktığında eski boyutlarına geri dönerler. Çekme ile uzayabilme kabiliyeti çekme etkisi ile polimer zincirinin birbiri üzerinde kayması ancak çapraz bağların kalıcı akışı önlemesi sebebiyle meydana gelir [25]. Bir polimer malzemenin belirli elastomer özellikleri gösterebilmesi için polimerin camsı geçiş sıcaklığının (moleküler hareketliliğin gözlemlendiği sıcaklık) düşük ve tüoü ile amorf olması gerekir. Ayrıca polimer zincirlerinin kolaylıkla birbiri üzerinde kayabilmesi için moleküller arası çekim kuvvetlerinin küçük olması gerekmektedir [24].

2.1.1. Polimerlerde molekül ağırlığı

Polimerlerin molekül ağırlığı, polimerlerin özelliklerini etkileyen ve kullanım alanlarını belirleyen önemli bir kriterdir. Polimerlerden istenilen fiziksel özellikleri gösterebilmeleri için belirli bir molekül ağırlığına sahip olmaları gerekmektedir. Polimerlerin karakterizasyonu yapılırken bulunması gereken ilk özelliklerden birisi mol kütlelerinin sayısal değeri olmalıdır [22].

Polimerizasyon reaksiyonlarında; reaksiyon ortamındaki monomerler polimer zincirini oluşturmak üzere birbirleriyle tamamen rastlantısal olarak tepkime verirlerken, polimer zincirinin sonlanması da rastlantısaldır. Bu nedenle bir polimer elde edilirken elde edilen ürün çeşitli molekül ağırlıklı polimer moleküllerinin bir karışımıdır. Bu sebeple polimerler için bir moleküler ağırlık dağılımından ve ortalama bir molekül ağırlığından bahsedilir. Genellikle üç çeşit ortalama molekül ağırlığı tanımlanır. Bunlar: sayıca ortalama molekül ağırlığı M_n , ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı M_w ve viskozite ortalama molekül ağırlığı M_v dir.

2.1.1.1. Sayıca ortalama molekül ağırlığı

Polimerlerin molekül ağırlıklarının hesaplanmasında kullanılan en yaygın yöntemlerden biridir. Donma noktası alçalması, buhar basıncı alçalması, kaynama noktası yükselmesi ve osmotik basınç gibi koligatif özelliklerin değişimi ile belirlenir. Polimerlerin sayıca ortalama molekül ağırlığı belirlenirken en çok kullanılan yöntem membran osmometresidir. Molekül ağırlığı sayı ortalaması N_x , molekül ağırlığı M_x olan dağılımındaki polimer türlerinin toplam sayısı olmak üzere polimerdeki moleküllerin toplam W ağırlığının polimerdeki toplam molekül sayısına oranıyla bulunur (2.1);

$$M_n = \frac{\sum W}{\sum N_x} = \frac{\sum N_x M_x}{\sum N_x} \quad (2.1)$$

2.1.1.2. Ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı

Polimerlerin ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı bulunurken ışık saçılması, ultrasantrifuj ile sedimentasyon gibi dağılımda büyük moleküllerin taşıdığı ağırlığı yansıtan yöntemler kullanılmaktadır. C_x molekül ağırlığı M_x olan moleküllerin ağırlık derişimi ve W_x ağırlığı M_x olan moleküllerin ağırlık kesiri olmak üzere Şekil 2.3. de belirtilen denklem kullanarak ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı (M_w) hesaplanabilir (2.2);

$$M_w = \frac{\sum C_x M_x}{\sum C_x} = \sum W_x M_x \quad (2.2)$$

2.1.1.3. Viskozite ortalama molekül ağırlığı

Polimerlerin viskoziteleri aynı ağırlıkta küçük moleküller içeren çözeltilere kıyasla daha yüksektir. Bu özellikleri molekül ağırlığını belirlemede kullanılarak polimerlerin viskozite ortalama molekül ağırlığı tespit edilir.

Polimer çözeltilerin viskozite ortalama molekül ağırlığı Ostwald viskozimetresi veya onun geliştirilmiş şekli olan Ubbelohde viskozimetresi kullanılarak belirlenebilir. Bir polimer çözeltisinin viskozitesi çözücü ve polimer türünden, polimerin molekül ağırlığından, polimer derişiminden ve sıcaklıktan etkilenir [25].

2.2.2. Polimerlerde molekül ağırlığı dağılımı (Heterojenlik indeksi)

Ağırlıkça ortalama molekül ağırlığının sayıca ortalama molekül ağırlığına oranına (M_w/M_n) heterojenlik indeksi (polidispersite indeksi) adı verilir. Monodispers bir polimer için bu oran 1'dir. Bu değerin 1'den büyük olması polimer zincirinin farklı molekül ağırlıklarında zincirler içerdiği anlamına gelir [26].

2.2.3. Polimerlerin termal özellikleri

Yüksek sıcaklıklarda doğrusal bir polimer, amorf veya kauçuğumsu bir eriyik halinde iken düşük sıcaklıklarda sert bir katıdır. Amorf halinde zincirler birbiri arasında dolaşmış bir yumak gibi görünmekte ve bir konformasyondan diğer bir konformasyona rastgele dönme ve bükülme hareketi yapmaktadır. Bir polimer soğutulduğunda ise iki çeşit katılaşma meydana gelebilir. Bunlar kristalleşme ve camsılaşma olarak adlandırılır. Bir polimerin hangi özelliği göstereceğini T_m (kristal erime sıcaklığı) ve T_g (camsı geçiş sıcaklığı) belirler. Erimiş halde bulunan bir polimer soğutulduğunda T_m sıcaklığının altında kristallenir. Polimerin bir kısmı amorf halde iken bir kısmı ise polikristalin bir kütle oluşmuş haldedir. Bazı organik polimerler soğutulduğunda ise T_m sıcaklığının altında bile kristallenemezler ve böylece aşırı soğumuş amorf bir madde elde edilir. Moleküllerin bükülme hareketleri devam ettiğinden dolayı polimer sert değildir. Sıcaklık daha da düşürülürse moleküllerin hareketleri yavaşlar ve T_g sıcaklığının altında moleküler hareket durur ve polimer sert, camsı, kırılğan bir katı halini alır.

T_m geçişi tümü kristal olan polimerlerde, T_g geçişi tümü amorf olan polimerlerde gözlemlenirken hem kristalin hem amorf bölgeler içeren polimerler hem T_g hem T_m geçişlerini bir arada gösterirler [27].

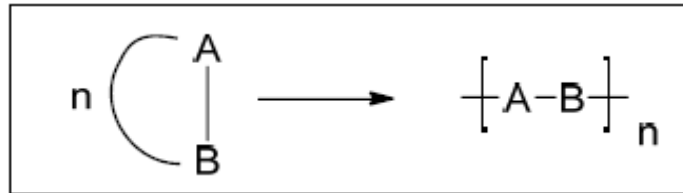
T_g sıcaklığı polimer zincirinde segmental hareketliliğin başladığı sıcaklıktır. T_g sıcaklığından düşük sıcaklıklarda polimerler camsı özellikler gösterirler ve endüstriyel kullanım aralığındadır. T_g sıcaklığı değerinin üzerinde iç hareketliliğin artması, polimer malzemenin yumuşaması ve akışkan hale gelmesine ve mekanik özelliklerinin zayıflamasına sebep olur. T_g sıcaklığı polimerik bir malzemenin çalışma aralığının belirlenmesinde çok önemli bir kriterdir. Camsı geçiş bir faz geçişi değildir polimerik malzemeye verilen ısının absorplanarak molekül zincirindeki

hareketliliğin başladığı sıcaklıktır. T_g sıcaklığını zincirler arasındaki çapraz bağlanma, zincir polarlığı, molekül ağırlığı kristallik ve yan grupların büyüklüğü artırırken zincir simetrisi, dallanma ve plastikleştirici maddeler azaltmaktadır.

T_m ise kristalin bir yapıya ait endotermik bir faz geçişidir. Isı absorplaması ile moleküller arasındaki kuvvetler etkisini yitirir ve moleküller birbiri üzerinde kaymaya başlar. Polimerlerde bu geçiş belirli bir sıcaklık aralığında meydana gelmektedir. Bunun sebebi ise polimer zincirindeki farklı boyutlardaki kristalin bölgelerdir. Polimerlerde T_m sıcaklığı değeri üzerinde bozunmalar başlar. Polimer zincirinde kopmalar meydana gelir.

2.3. Halka Açılım Polimerizasyonu

Biyobozunur ve biyouyumlu özelliğe sahip birçok polimerin özellikle poliesterlerin halka açılma polimerizasyonu ile sentezlenmesi nedeniyle halka açılma polimerizasyonuna ilgi son yıllarda oldukça fazladır. Poli(ϵ -kaprolakton) (PCL), poli(laktit) (PLA), poli(glikolik asit) (PGA), poliesterler ve bunların kopolimerleri ilaç salınım sistemlerinde ve biyomedikal materyallerde sıkça kullanılmaktadır.



Şekil 2.2. Halka açılım polimerizasyonunun genel gösterimi

Halka açılma polimerizasyonu (ROP) halkalı bileşiklerin polimerizasyonunda kullanılan kontrollü/yaşayan polimerizasyon yönteminden biridir. Halka açılma polimerizasyonunda monomerler katılma polimerizasyonuna benzer şekilde teker teker zincirlere katılırlar. Yine katılma reaksiyonuna benzer şekilde reaksiyon ortamında sadece aktif zincirler ve monomerler arasında reaksiyon gözlenmektedir fakat monomerden büyük iki molekül tepkimeye girmez. Bu sebeple halka açılım polimerizasyonu katılma reaksiyonu ile benzerlik göstermektedir [29].

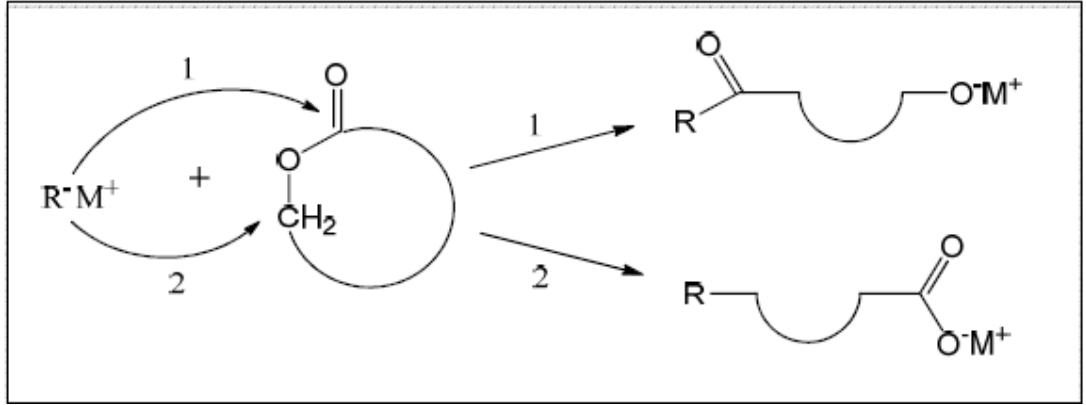
Yığın polimerleşme reaksiyonlarında sıcaklık genellikle 100-150 °C arasındadır; buna karşılık çözelti polimerleşme reaksiyonlarında yan reaksiyonları minimum düzeyde tutmak için düşük sıcaklıklar (0-25°C) tercih edilir [30].

Bazı halkalı bileşikler kendiliğinden veya ısıtarak polimer oluşturabilmesine rağmen, birçoğunun polimerleşebilmesi için başlatıcı veya katalizör bileşikler gerekmektedir. Oksitler, karboksilatlar ve alkoksitler halka açılması polimerleşmesi (ROP) ile poliesterlerin kontrollü sentezi için etkili başlatıcılardır [30]. Polimerleşme mekanizması başlatıcının türüne bağlıdır. Gerçekleşebilecek üç reaksiyon mekanizması vardır. Bunlar karbokatyonik, anyonik ve koordinasyon-araya girme mekanizmalarıdır [31].

2.3.1. Anyonik polimerizasyon

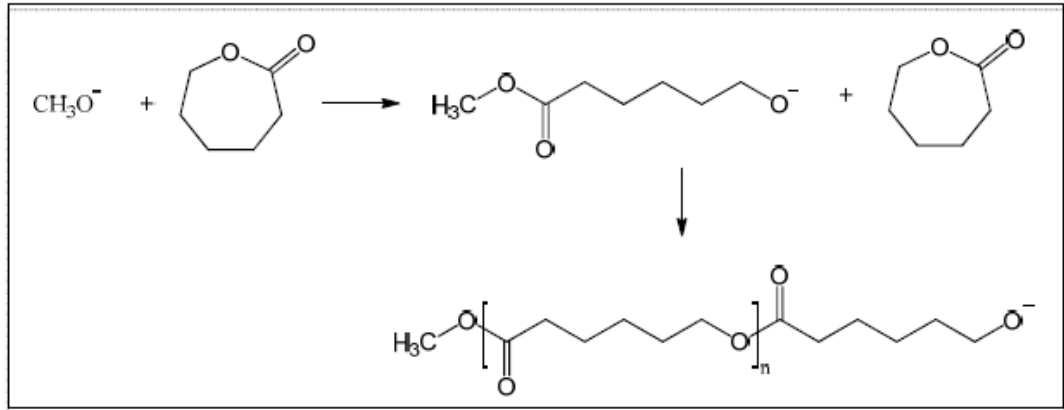
Halkalı bileşiklerin polimer oluşturabilmesi için etkili olan bileşiklerin arasında alkali metaller, alkali metal oksitler, alkali metal naftalinlerin taç eter kompleksleri sayılabilir. Reaksiyon şartlarına, başlatıcı tipine veya monomerin türüne göre polimerleşme, yaşayan (living) veya non-living mekanizma ile gerçekleşebilir. Reaksiyon, negatif yüklü başlatıcının karbonil grubunun karbon atomuna veya alkil grubunda oksijene komşu karbon atomuna saldırması ile başlar ve lineer poliester oluşur.

β - laktonların polimerleşmesi alkil-oksijen veya açıl-oksijen ayrılması ile karboksilat veya alkoksit uç gruplar verir. Zayıf bazlarla başlatılmış β -lakton polimerleşmesi alkil-oksijen ayrılması ile gerçekleşir ve karboksilat iyonları polimerleşmeyi devam ettiren türlerdir. Kuvvetli bazlar kullanılarak gerçekleştirilen β -lakton polimerleşmesinde açıl-oksijen ayrılması görülür ve polimerleşmeyi devam ettiren türler alkolat iyonlarıdır [30].



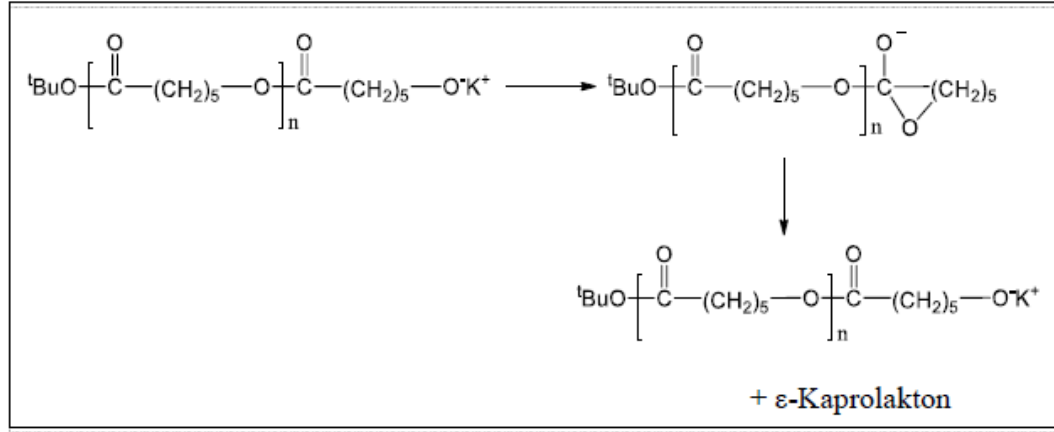
Şekil 2.3. Anyonik başlatıcılarla laktonların halka açılım polimerizasyonunun başlaması

ϵ -Kapolakton gibi daha büyük laktonlarda açıl-oksijen ayrılması görülür ve polimerleşme oluşan alkoksit iyonu üzerinden gerçekleşir.



Şekil 2.4. Açıl-oksijen ayrılması gösteren ϵ -kapolakton'nun anyonik halka açılma polimerizasyonu

Potasyum ter-bütoksit kullanılarak gerçekleştirilen ϵ -kapolaktonun polimerleşmesinde molekül içi transesterifikasyon reaksiyonları sonucunda büyük miktartlı halkalı oligomerler oluşur (Şekil 2.7.). Bununla birlikte apolar bir çözücünde lityum ter-bütoksit varlığında oligomer oluşumu önemli ölçüde azalır [31].



Şekil 2.5. ϵ -kaprolakton'un halka açılım polimerizasyonunda gerçekleşen molekül içi transesterifikasyonu

2.3.2. Kordinasyon-araya girme polimerizasyonu

Araya girme polimerizasyonu alifatik poliesterlerin sentezinde yoğun bir şekilde kullanılmaktadır. En çok kullanılan başlatıcılar çeşitli alüminyum ve kalay alkoksitler ve karboksilatlarıdır. Boş “d” orbitallerine sahip kovalent metal alkoksitler veya karboksilatlar bu polimerleşme reaksiyonlarında koordinasyon başlatıcısı olarak davranırlar. Bu başlatıcılarla düşük polidispersite indeksine (PDI) ve iyi tanımlı uç gruplara sahip, moleküler ağırlığı kontrol edilebilen stereoregüler polimerler elde edilebilir [30].

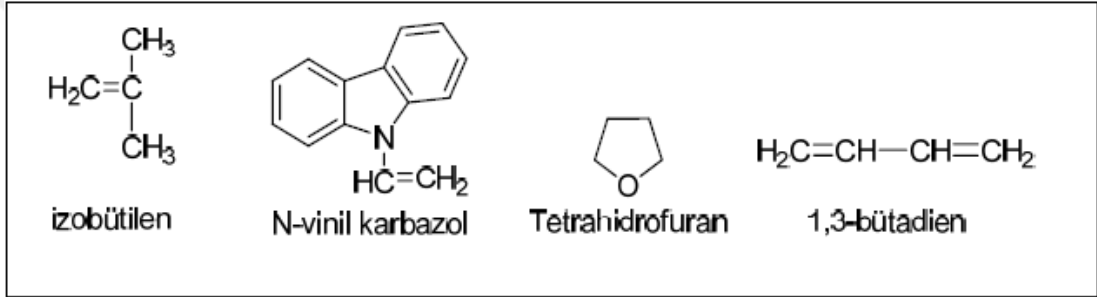
Alkokstillerle karşılaştırıldıklarında karboksilatlar zayıf nükleofillerdir ve katalizör olarak davrandıkları düşünülmektedir. Bu yüzden metal karboksilatlar bir aktif hidrojen bileşiği ile birlikte yardımcı-başlatıcı olarak kullanılırlar. Polimerleşme laktonların açıl-oksijen ayrılması ile birlikte monomerin başlatıcı bileşikteki metal-oksijen bağına katılması ile ilerler. Halka dışı oksijenin metale koordinasyonu kutuplaşmaya yol açar ve monomerdeki karbonil karbonunun nükleofilik saldırılara hassas olmasına sebep olur.

Laktonların halka açılması reaksiyonlarının bu organometalik başlatıcılarla yüksek sıcaklıklarda ve uzun sürelerle gerçekleştirilmesi hem molekül içi hem de moleküller arası transesterifikasyon reaksiyonlarına yol açar. Her iki transesterifikasyon reaksiyonu poliesterlerin PDI'lerinin yüksek olmasına neden olur. Transesterifikasyon reaksiyonlarını laktidin türü, başlatıcının/katalizörün türü ve konsantrasyonu, sıcaklık, reaksiyon süresi gibi parametreler etkiler [32].

2.3.3. Katyonik polimerizasyon

Katyonik polimerizasyonda, karbonyum (R_3C^+), karboksonyum ($RO^+=CR_2$), oksonyum (R_3O^+), sülfonyum (R_3S^+) ve immonyum ($R_2N^+=CR_2$) gibi iyonlar, bir vinil monomerine veya halkalı yapıya katılır.

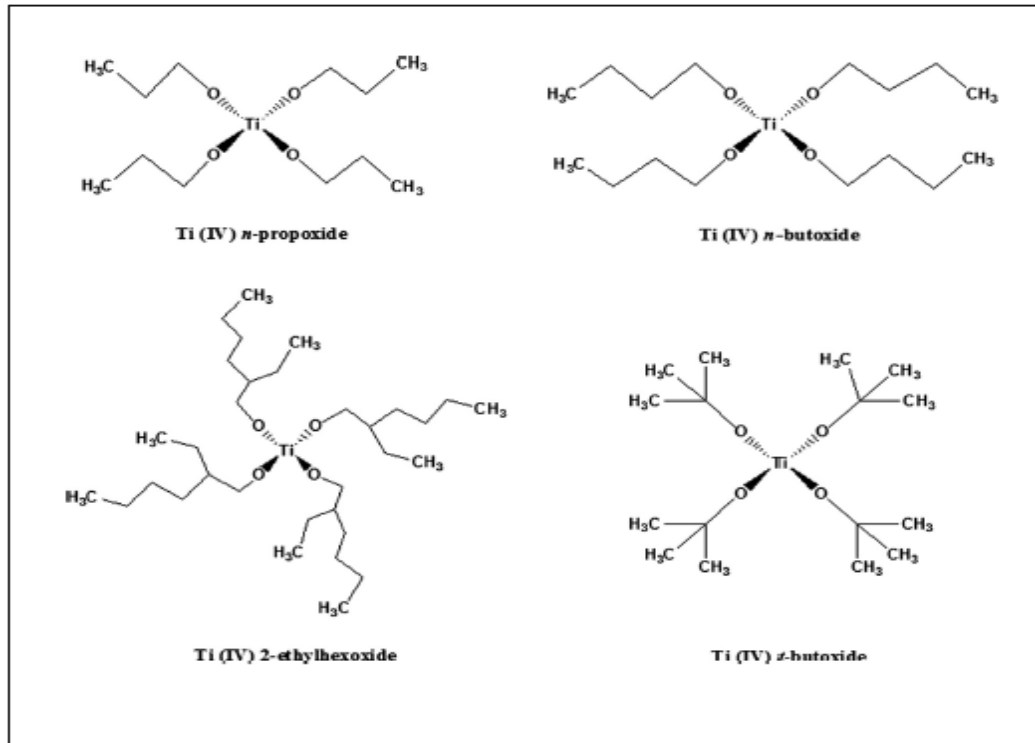
Karbonyum iyonları çok reaktif olduklarından bazı yan reaksiyonlar verebilir. Bu nedenle seçilen anyonun büyüyen zincirden proton koparmayacak ve karbonyum iyonu ile birleşmeyecek kadar düşük nükleofilik etkiye sahip olması gerekir. Katyonik polimerizasyonda polimerleşen monomerler; fenil ($-C_6H_5$), vinil ($-CH=CH_2$), hidroksil (OH) gibi elektron verici yan gruplar içerirler [28].



Şekil 2.6. Katyonik polimerizasyonda kullanılan monomerler

3. LİTERATÜR TARAMASI

Silawanich ve arkadaşları Titanyum'un farklı alkolat çeşitlerini başlatıcı olarak kullanarak ϵ -kaprolakton'un polimerizasyonunda ki aktivitesini incelemek için bir seri çalışma yapmışlardır. Her başlatıcı farklı sterik engele sahip olduğundan aktiviteleri farklı olarak gözlemlenmiştir. Başlatıcıların etkinliği $\text{Ti(IV) } n\text{-propoksit} > \text{Ti(IV) } n\text{-bütoksit} > \text{Ti(IV) } 2\text{-etilheksoksit} > \text{Ti(IV) } t\text{-bütoksit}$ şeklinde tespit edilmiştir [33].

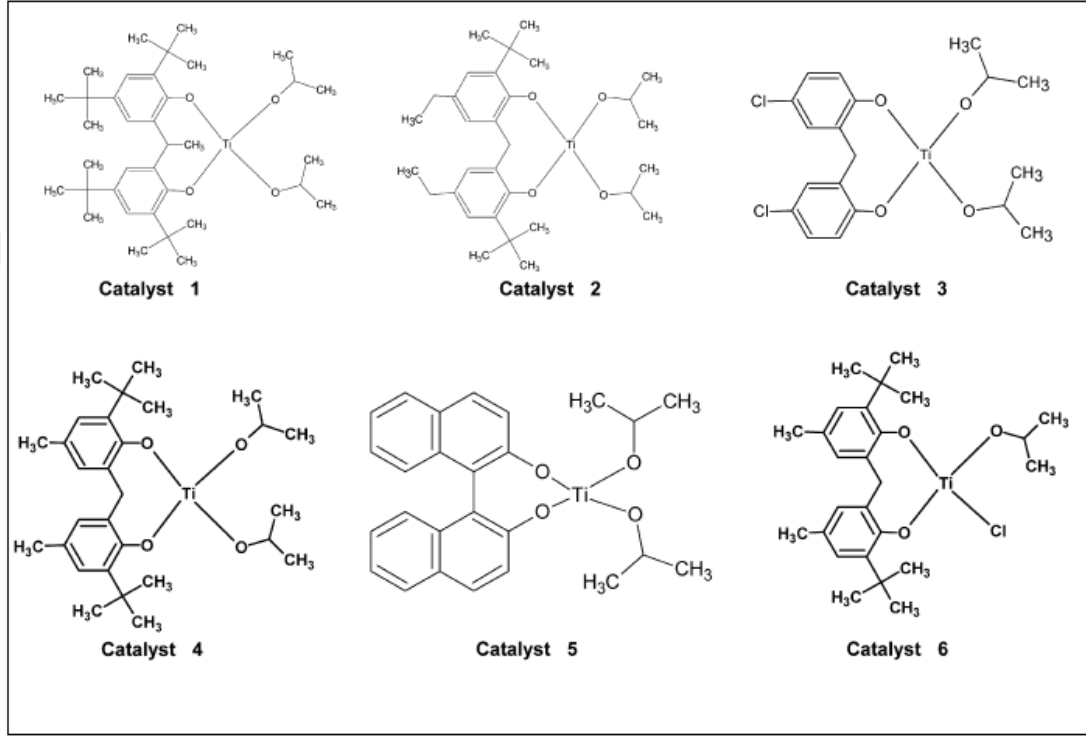


Şekil 3.1. Silawanich ve arkadaşlarının çalıştıkları titanyum alkolat türevleri

Dahikar ve arkadaşları biyolojik olarak önemli bir bileşik olan benzoinkoksime'in aktivitesini arttırmak için bir seri çalışma yapmışlardır. Çalışmalarında benzoinkoksime'i kobalt, bakır, mangan içeren komplekslerini incelemişler. Benzoinkoksime alkali ortamda metal tuzları ile 3-4 saat reaksiyona sokulduktan sonra elde edilen kompleksler saflaştırılmış ve ardından IR ve UV ölçümleri alınarak karakterize etmişlerdir.

Ek olarak sentezledikleri bileşiklerin anti bakteriyal özelliklerini çeşitli bakteri türleri üzerinde incelemişlerdir [34].

Umare ve arkadaşları yapmış oldukları çalışmalarda 6 farklı titantum bi fenolat bileşiği sentezlemiş ve sentezledikleri bileşiklerin aktivitesini L-laktid'in halka açılım polimerizasyonunda denemiş ve çeşitli sonuçlara ulaşmışlardır. (Şekil 3.1)

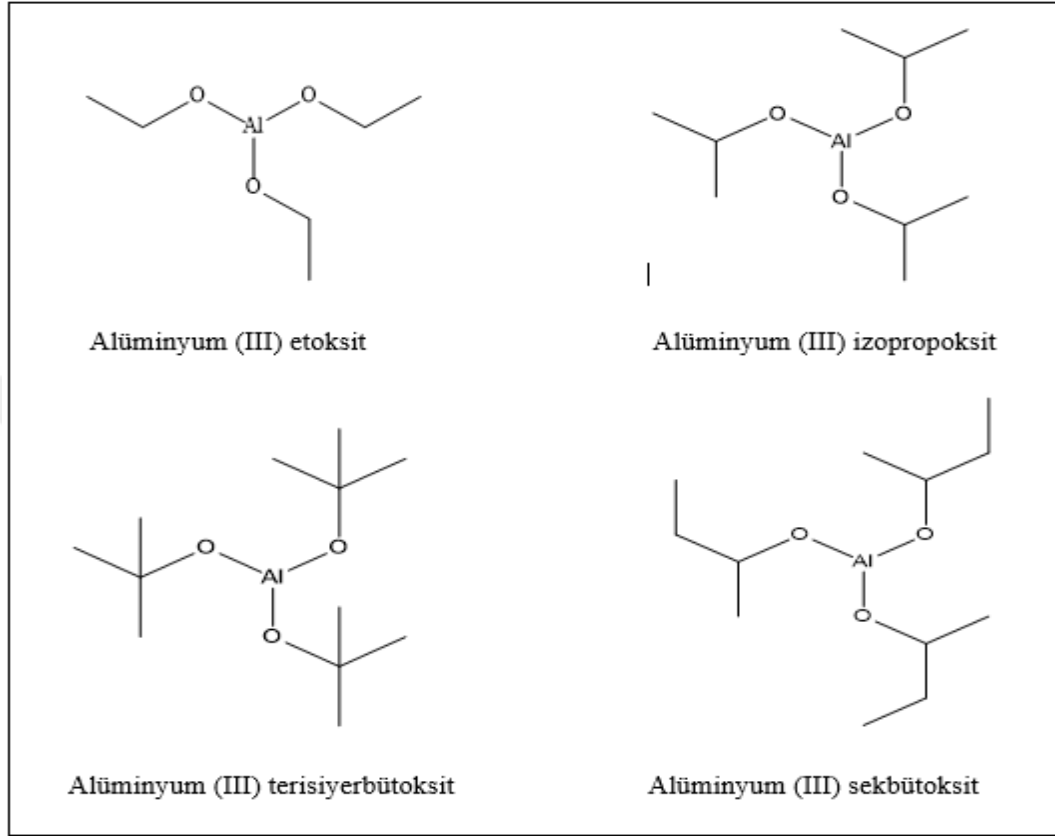


Şekil 3.2. Umre ve arkadaşlarının sentezledikleri katalizörler

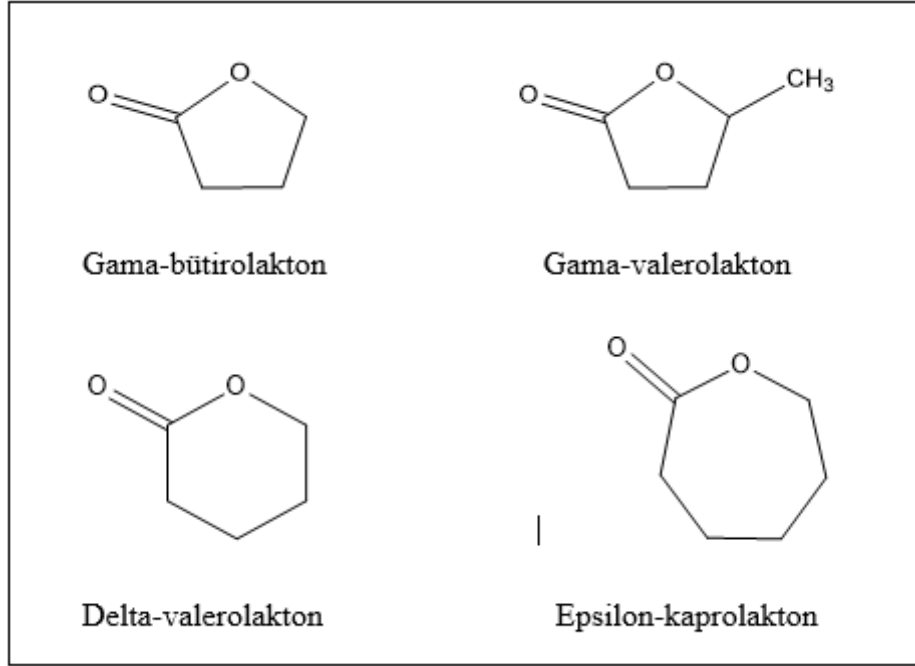
Çalışmada Titanyum(IV)propoksit çözeltisinin bifenoller ile reaksiyonu sonucu sentezledikleri katalizörleri L-Laktid ile metanol varlığında 50 ve 130 °C sıcaklıklarda 6-12 saat muamele etmiş ve sonuçları değerlendirmişlerdir. Sentezlenen metal katalizörlerin Laktit'in halka açılım polimerizasyonunda aktif olduğu bulunmuştur. Laktit gibi halkalı esterlerin halka açılım polimerizasyonunda katalitik etkinliğin reaksiyon sıcaklığına ve polimerizasyon süresine bağlı olarak önemli ölçüde değiştiği gözlemlenmiştir. Çalışmaların sonucunda Titanyum esaslı başlatıcıların gelecek vaat ettiği ön görülmüştür [35].

Jitonnom ve arkadaşları Alüminyumun alkoksitlerinin halka açılım polimerizasyonundaki aktivitesini belirlemek için çalışmalar yapmışlardır. Çalışmada başlatıcının sübsititüentinin ve monomerin halka açılım

polimerizasyonuna etkilerini gözlemlemek amaçlanmıştır. Farklı alkoksit gruplarına bağlı Alüminyum bileşikleri (Et, iPr, tBu, sBu) farklı halka boyutundaki latonlar kullanılarak bir seri çalışma yapmışlardır.



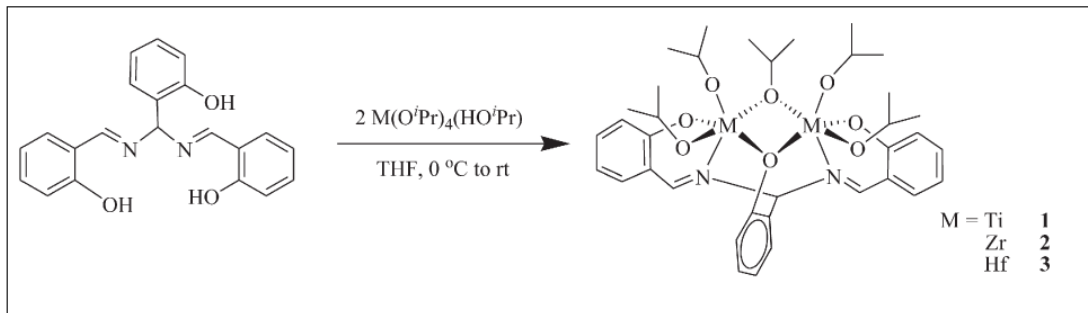
Şekil 3.3. Jitonnom ve arkadaşlarının çalışmalarında kullandıkları Al bileşikleri



Şekil 3.4. Jitonnom ve arkadaşlarının çalışmalarında kullandıkları lakton bileşikleri

Yapılan çalışma sonucu 5 üyeye sahip halka laktonun 6 ve 7 üyeye sahip halka laktonundan daha zor polimerizasyon reaksiyonuna girdiği belirlenmiştir. Ayrıca sterik etki sebebi ile farklı sübsütient içeren Al bileşiklerindeki aktivasyon $\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu})_3 > \text{Al}(\text{O}^i\text{Pr})_3 > \text{Al}(\text{O}^n\text{Bu})_3 > \text{Al}(\text{OEt})_3$ şeklinde gözlemlenmiştir [36].

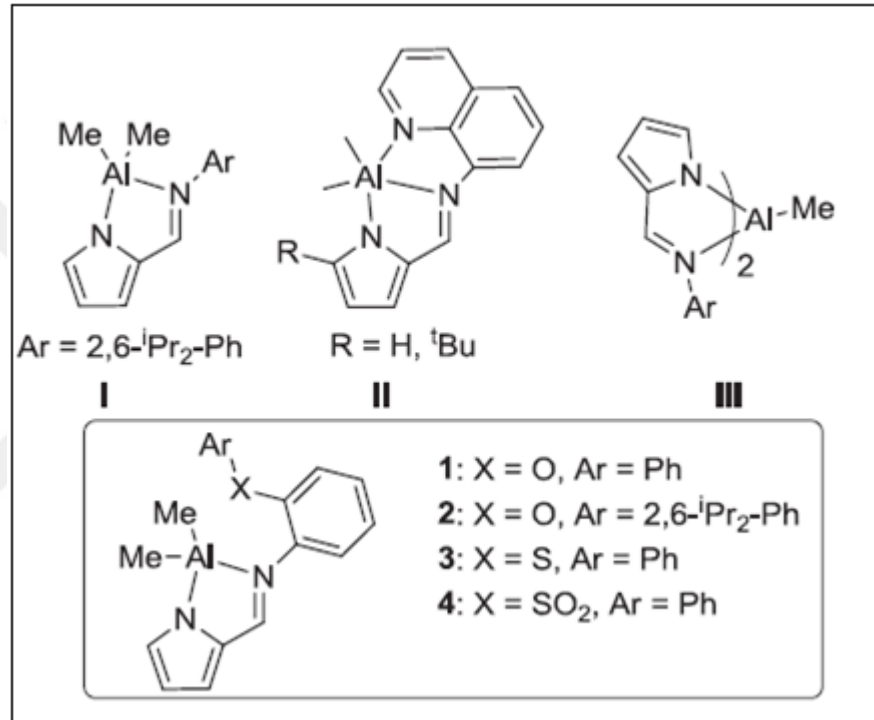
Duan, He ve arkadaşları N-di(salicylidene)-2- hydroxyphenylmethanediamine ile Titanyum, Zirkonyum ve Hafniyum metallerini kompleksleştirmişler ve elde ettikleri yeni bileşiğin halka açılım polimerizasyonundaki aktivitesini incelemişlerdir.



Şekil 3.5. Duan ve arkadaşlarının yaptığı çalışmanın reaksiyonunun gösterimi

Sentezlenen bileşikler ϵ -kaprolakton'un halka açılım polimerizasyonu için kullanılarak aktivitesi belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde Zr ile sentezlenen bileşiğin Ti ile sentezlenen bileşikten daha aktif olduğu gözlemlenmiştir [37].

Zhang ve arkadaşları bir dizi pirolilaldiminato ligandı ile alüminyum kompleksleri sentezlemişler sentezledikleri kompleksleri karakterize etmişlerdir. Ardından bu komplekslerin ϵ -koprolakton halka açılımında aktivitesini incelemişlerdir.



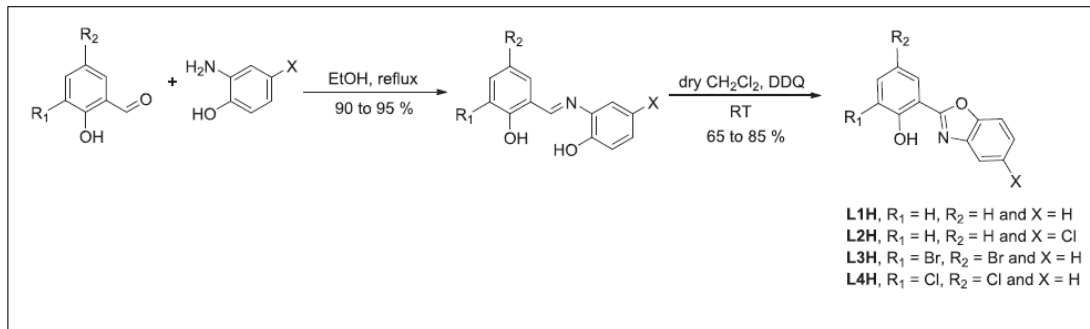
Şekil 3.6. Zang ve arkadaşlarının sentezledikleri bileşikler

Tablo 3.1. Zang ve arkadaşlarının sentezlediği kompleksler ile ϵ -kaprolakton halka açılım polimerizasyonu ölçümleri

Katalizör Numarası	Çalışma Sıcaklığı °C	Çalışma Süresi dak	Mn _{GPC} gr/mol	PDI
1	25	30	8800	1.21
2	25	30	8300	1.17
3	25	30	9100	1.19
4	25	30	8400	1.14
1	80	30	15300	1.37
2	80	30	15600	1.36
3	80	30	11900	1.32
4	80	30	10800	1.35

Çalışmanın sonucunda benzil alkol başlatıcısı olmadan sentezlenen kompleksler ile başarılı bir şekilde halka açılım polimerizasyonu sağlanmış ve amaca ulaşılmıştır [38].

Pappuru ve arkadaşları yapmış oldukları çalışmalarda salicylbenzoxazole ile Ti, Zr ve Hf metallerinin komplekslerini sentezlemiş ve sentezledikleri komplekslerin aktivitelerini incelemek için ϵ -koprolakton ve L-laktit halka açılım polimerizasyonunda kullanmışlardır.



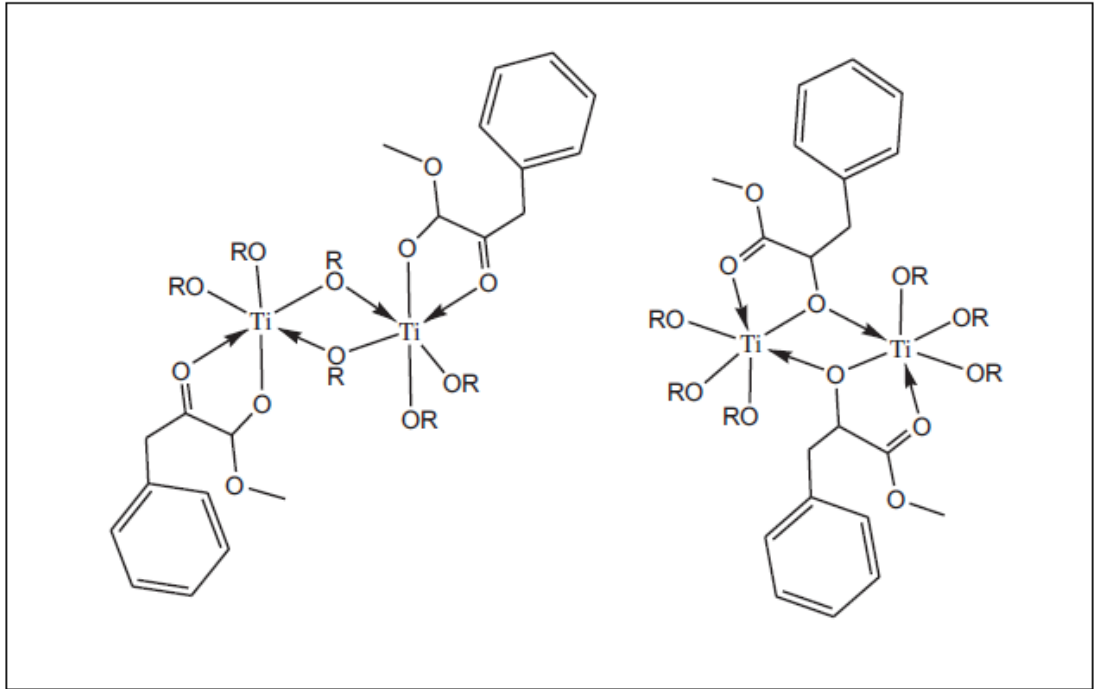
Şekil 3.7. Pappuru ve arkadaşlarının sentezledikleri kompleksler

Çalışmaların sonucunda Zr ile sentezlenen komplekslerin halka açılım polimerizasyonundan Ti ve Hf ile sentezlenen komplekslerden daha etkin olduğu gözlemlenmiştir [39].

Liu ve arkadaşları yaptıkları çalışmalarda benzotriazol fenolat ligandı ile Ti, Al ve Zn metallerini kompleksleştirmiş ve elde edilen kompleksleri ϵ -kaprolakton halka açılım polimerizasyonunda kullanmışlardır.

Çalışmaların sonucunda GPC ölçümleri ve yapılan karakterizasyon incelemeleri sonucunda Zn ile sentezlenen komplekslerin aktivitesinin en fazla olduğu ve Ti ile sentezlenen komplekslerin ise sentezlenen kompleksler arasında en düşük aktiviteye sahip olduğu gözlemlenmiştir. Bu sonuca göre komplekslerin aktivitelerin sırasının $Zn > Al > Ti$ şeklinde olduğu saptanmıştır [40].

Perez ve çalışma arkadaşları Ti(IV) alkolatlar ve alkil laktat ile bir dizi çalışma yaparak bir kompleks elde etmeyi amaçlamışlardır. Titanyum izo propoksit ve alkil laktat 12 saat oda sıcaklığında magnetik karıştırıcıda karıştırılmış ve berrak bir çözelti elde edilmiştir. Ardından evaporatör yardımı ile çözelti uzaklaştırılmış katı bir madde elde edilmiştir.

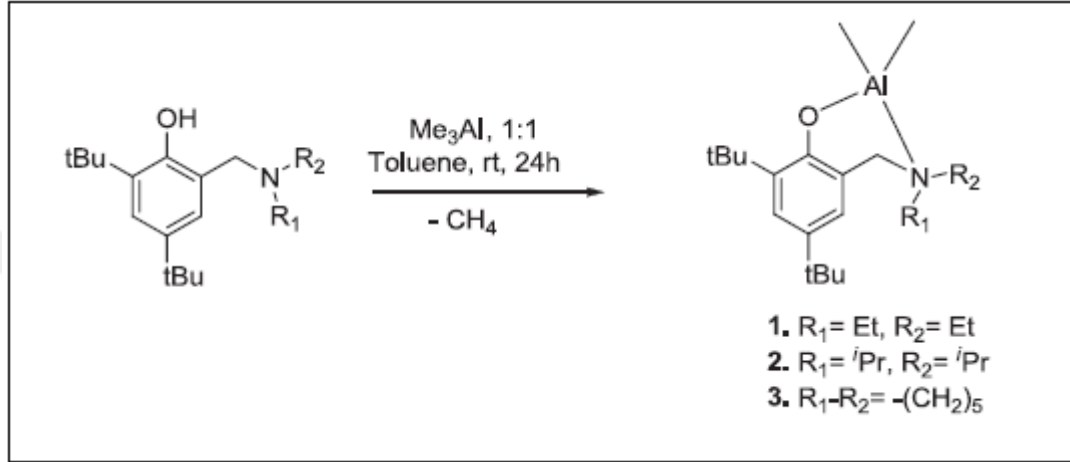


Şekil 3.8. Perez ve arkadaşlarının öngördükleri yapı

Sentezledikleri bileşiğin optikçe aktifliğini de inceleyen Perez ve arkadaşları spektroskopik ve elektrokimyasal olarak analiz etmişlerdir. Öngördükleri dimerik yapıyı ^{13}C NMR ve 1H NMR sonuçları ile desteklemişlerdir. Ayrıca, bu kiral

Titanyum bileşikleri sinamil alkolün asimetrik epoksidasyonu üzerinde çalışılmıştır [41].

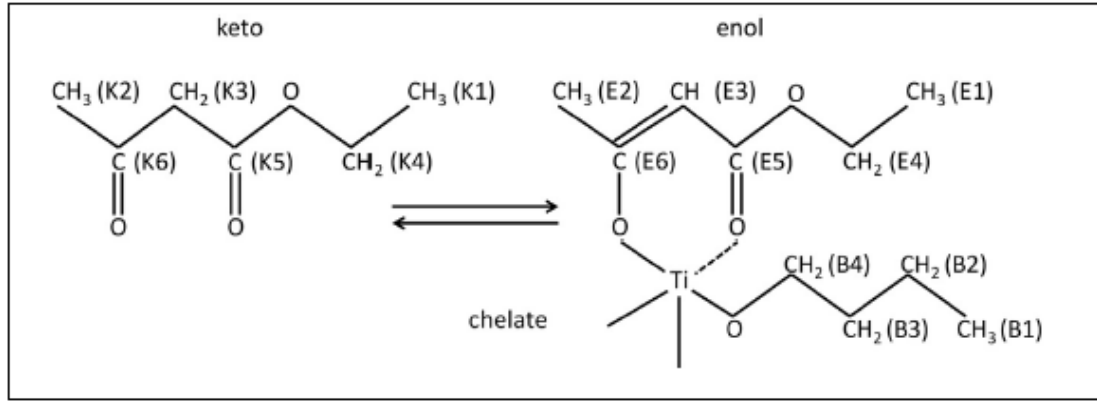
Roymuhury ve arkadaşları laktidin halka açılım polimerizasyonu için verimli katalizörler türetmek amacı ile N,O- aminofenol ligandı ile Al kompleksleri sentezlemişlerdir.



Şekil 3.9. Roymuhury ve arkadaşlarının sentezledikleri katalizörler

^1H NMR spektrumunda 11.7 ppm de görülen pikler ile metal komplekslerin oluşumunu göstermişlerdir. Elde edilen komplekslerle L-laktidin polimerizasyonu için kinetik çalışmalar yapılmıştır. Polimerizasyon çözücü ortamında 140 °C sıcaklıkta 200:1 oranında gerçekleştirilmiş, reaksiyon karışımı ^1H NMR ve GPC ile karakterize edilmiştir. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde 1 numaralı katalizörün etkinliğinin en çok olduğu tespit edilmiştir [42].

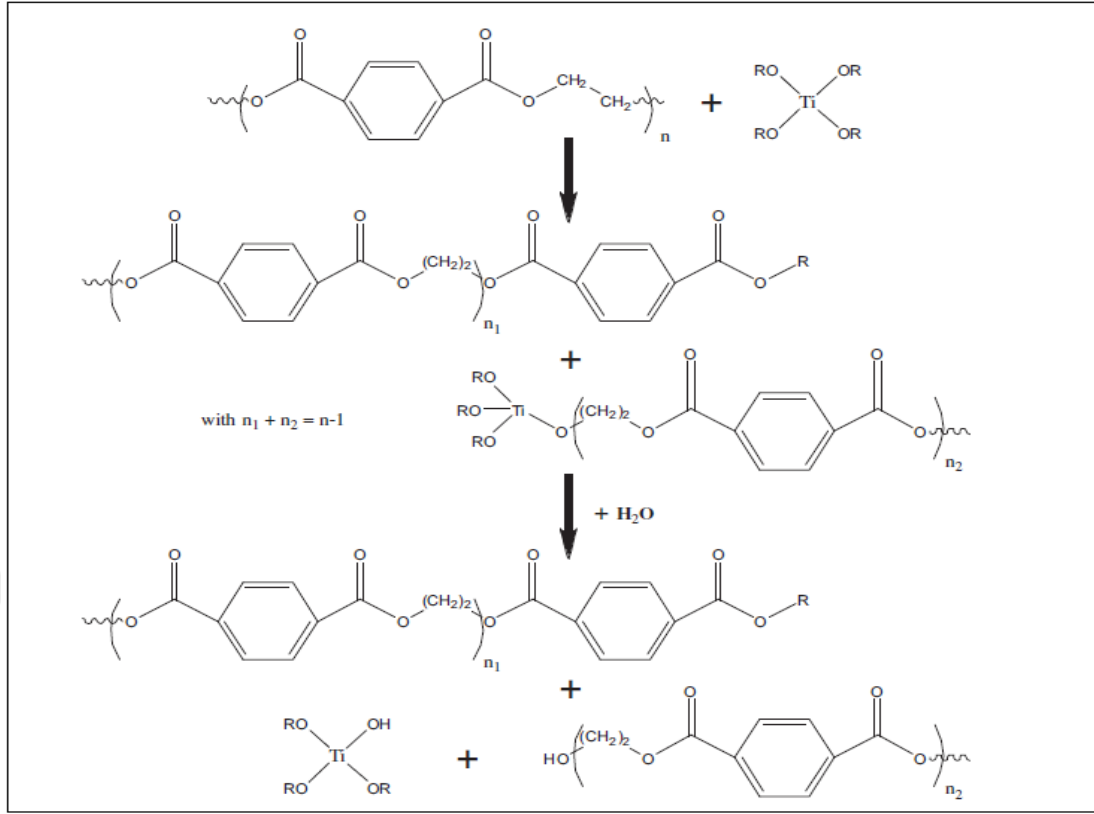
Kurajica ve arkadaşları Titanyum bütoksit'i etil asetoasetat ligandı ile şelatlaştırmış ve analiz etmişlerdir. Titanyum bütoksit çözeltisi ve 1:1 , 1:1.5, 1:2 oranında ligant 2-propoksit çözelti varlığında oda sıcaklığında 24 saat karıştırılmıştır. Elde edilen ürün evaporatör yardımıyla çözücünden uzaklaştırılıp ardından kurutulmuş ve elde edilen katı madde ince bir toz olacak şekilde öğütülmüştür. Şelatlaşma sırasında keto enol tautomerisi ile reaksiyon gerçekleşeceği önermişlerdir. ^1H NMR spekturumunda ligandın tek başına keto halindeki spektrumunda 3.45 ppm'de CH_2 (K3) protonları gözlenirken enol taotomerisi ile şelatlaşma durumunda CH protonu (E3) 4.9 da gözlemlenmiştir (Şekil 3.10.).



Şekil 3.10. Kurajica ve arkadaşlarının önerdikleri keto enol tautomerisi

Sonuç olarak titanyum alkolat bileşiğinin etil asetat ligandı ile çalışılan 3 farklı mol oranında da şelatlaşma reaksiyonu verdiği ve yeni bir kompleks meydana geldiğini gözlemlemişlerdir [43].

Chabet ve arkadaşları poli etilen teraftalatı titanyum alkoksitler ile bir araya getirip yeni alkil fonksiyonelleştirilmiş poli etilen teraftalat (PET) oligomerler elde etmeyi amaçlamışlardır. Yaptıkları çalışmalar sonucu PET'in düşük molar kütleli di-alkil fonksiyonelleştirilmiş oligomerlere dönüştürülmesi için yeni ve özgün bir yöntem önermişleridir. Çalışma erime sıcaklığının altında 10 dakika gibi kısa bir sürede mikro ekstrüzyon cihazı ile yapılmıştır. Elde edilen oligomerlerin yapıları ^1H NMR ve MS kütle spektroskopisi yöntemleri ile karakterize edilmiş ayrıca fiziksel özellikler deformasyon testleri ve DSC TGA termal tesleri yapılmıştır.



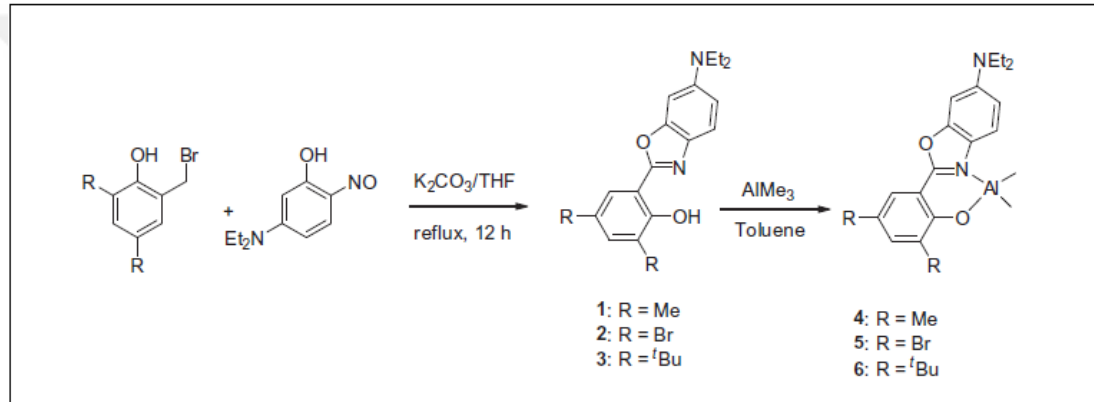
Şekil 3.11. Chabet ve arkadaşlarının çalıştıkları reaksiyon denklemi

Çalışma sonucunda bu yöntem ile glikoliz yöntemine kıyasla çok daha kısa sürede ve düşük sıcaklıklarda polimer zincirinin oligomerlere dönüştürülmesi sağlanmıştır. Geliştirilen yöntem zincir uzunluğu kontrolü açısından önemli bir yöntem olup çalışmacılar tarafından sıcaklığa duyarlı polimerlerde ekonomik açıdan katlı sağlayacak bir yöntem olarak önerilmiştir. Elde edilen oligomerlerin işlevleri alkil uç grupları nedeniyle sınırlı olmakla birlikte dioller ilave edilerek geliştirilebileceği ön görülmüş ve Chabet ve arkadaşları çalışmalarını bunu geliştirmek ve iyileştirmek için devam ettireceklerini ilgili makalede belirtmişlerdir [44].

Wang ve arkadaşları fenoksi-amin ligantlarının alüminyum komplekslerini sentezlemiş ve incelemişlerdir. Sentezledikleri komplekslerin halka açılım polimerizasyonunda aktivitesini incelemişlerdir. Ayrıca sentezledikleri komplekslerin karakterizasyonu için elementel analizler ve NMR ölçümleri yapmışlardır. Öncelikle feneoksi-amin ligantını sentezlemişler ardından sentezledikleri ligantla metal bileşiğini bir araya getirip yeni kompleksi sentezlemişlerdir. Öncelikle 2,4-dikümlfenol ve N-etilbenzilamin formaldehit çözeltisi ile bir araya getirilip oda sıcaklığında 6 saat karıştırılmıştır.

Ardından elde edilen karışım 1:1, 1:2 ve 1:3 oranında AlMe_3 ile oda sıcaklığında 24 saat karıştırılıp reaksiyon tamamlanmıştır. Elde edilen kompleks ε -kaprolakton ve L-laktit polimerizasyonunda kullanılmış ve başarılı bir şekilde halka açılım reaksiyonu katalizlenmiştir [45].

Wang ve arkadaşlarının 2013 yılında yaptıkları çalışmalara benzer bir çalışma da 2016 yılında Gao, Zhang ve arkadaşları tarafından yapılmıştır. Gao ve arkadaşları 5-dietilamino-2-nitrozofenol bileşiğini 2-bromometilfenol bileşiği ile THF çözeltisi içinde karıştırarak bir ligand elde etmişler ve bu ligandı AlMe_3 ile reaksiyona sokarak bir kompleks sentezlemeyi amaçlamışlardır.



Şekil 3.12. Gao ve arkadaşlarının sentezledikleri kompleksin reaksiyon gösterimi

Benzoksazolfenolat ligantları ve bunların kompleksleri ^1H NMR ^{13}C NMR ve elementel analizler ile karakterize edilmiş kompleksin yapısı X-ışını kristalografisi ile teyit edilmiştir. Sentezlenen kompleks ε -kaprolakton halka açılım polimerizasyonunda kullanılmış ve olumlu sonuçlar alınmıştır [46].

Buffet ve arkadaşları yaptıkları çalışmalarda L-laktit'in polimerizasyonunda kullanmak için zirkonyum alkoksit ve ariloksitleri bir araya getirerek katalizör sentezlemiş ve sentezlediği kompleksin aktivasyonunu incelemişlerdir. 7 farklı sentez yapmış olup bu bileşikler; $\text{Cp}_2\text{ZrCl}(\text{O}-2,6\text{-Me-C}_6\text{H}_3)$ (1), $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{O}-2,6\text{-Me-C}_6\text{H}_3)_2$ (2), $\text{Cp}_2\text{ZrMe}(\text{O}-2,6\text{-Me-C}_6\text{H}_3)$ (3), $(\text{Ind})_2\text{ZrCl}(\text{O}-2,6\text{-Me-C}_6\text{H}_3)$ (4), $(\text{Ind})_2\text{ZrMe}(\text{O}-2,6\text{-Me-C}_6\text{H}_3)$ (5), $(\text{Ind})_2\text{ZrMe}(\text{OtBu})$ (6), ve $\text{rac}(\text{EBI}) \text{ZrCl}(\text{O}-2,6\text{-Me-C}_6\text{H}_3)$ (7) şeklindedir.

Sentezlenen 7 farklı yapı NMR spektroskopisi ve X-ışını kristalografisi ile karakterize edilmiş ve polimerizasyon için L-laktit ile reaksiyona sokulmuştur. Elde edilen polimerlerin GPC ile ölçümleri yapılmış ve sonuçlar kaydedilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre 6 numaralı katalizör 80 °C’de en hızlı ve molekül ağırlığı en büyük polimer zincirinin elde edilmesini sağladığını gözlemlenmiştir [47].

Chuck ve arkadaşları yaptıkları çalışmalarda titanyum izopropoksit ve 1,4-bütandiol den havaya karşı kararlı bir kompleks sentezlemişler ve bu yapının halka açılım polimerizasyonu için aktif bir kompleks olduğunu göstermişlerdir. Yaptıkları bu çalışmada $[Ti_2L_3(LH)_2]_{\infty}$ (1, $LH_2 = 1,4$ bütandiol)’ü sentezlemişler ve karakterize etmişlerdir. Ayrıca bir ikinci olarak $Ti_3L_4(LH)_4$ (2, $LH_2 = 2,3$ -bütandiol) molekülünü sentezlemişlerdir. 1’i ϵ -kaprolakton ve L-laktit polimerizasyonunda 2’yi rac-laktit polimerizasyonunda kullanmışlardır. Sonuç olarak 1’in titanyum alkoksit başlatıcılar ile benzer aktivitede olduğu ancak düşük polidispersite indeksine sahip olmasının polimerizasyonun kontrol edilebilir olmasına bağlamışlardır. 2’nin aktivitesinin ve moleküler kütle dağılımı üzerine kontrol derecesinin 1 için bulunan değerlere yakın değerler olduğu gözlemlenmiştir [48].

4. MATERYAL VE YÖNTEM

4.1. Çalışmada Kullanılan Kimyasal Maddeler

Deneyisel çalışma sırasında kullanılan kimyasal maddeler ayrıntılı biçimde Tablo 4.1.' de gösterilmiştir.

Tablo 4.1. Çalışmada kullanılan kimyasal maddeler

	Madde Adı	Kapalı Formül	Marka
Metal alkolatlar	Zirkonyum(IV)bütoksit %80	$C_{16}H_{36}O_4Zr$	Aldrich
	Zirkonyum(IV)propoksit %70	$C_{12}H_{28}O_4Zr$	Aldrich
	Titanyum(IV)bütoksit %97	$C_{16}H_{36}O_4Ti$	Aldrich
	Titanyum(IV)izopropoksit %97	$C_{12}H_{28}O_4Ti$	Aldrich
Ligatlar	1,3-Difenil-1,3-propandion %98	$C_{19}H_{14}O_2$	Aldrich
	α -benzoinoksime	$C_{14}H_{13}NO_2$	Merck
Çözücüler	İzo-propil alkol	C_3H_8O	Aldrich
	n-bütanol %99	$C_4H_{10}O$	Aldrich
Monomer	ϵ - kaprolakton	$C_6H_{10}O_2$	Alfa Aesar

4.2. Deneyisel Çalışmada Kullanılan Cihazlar

Çalışma sırasında kullanılan kimyasal maddelerin tartılması için Precisa XB 220 A model cihaz kullanıldı.

Kullanılan cam malzemelerin kurutulması amacı ile Memmert 400 model etüv kullanıldı. Katalizörlerin hazırlanmasında Heidolph MR 300 model sıcaklık ayarlayıcı ve magnetik karıştırıcı kullanıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra

ortamda bulunan çözücü Heidolph Laboratta 4000 Efficient model evaporatör yardımı ile uzaklaştırıldı.

Hazırlanan katalizörler yapı aydınlatılması için FTIR, Bruker Avance III 500 MHz marka NMR (1.74 Tesla gücünde) cihazı, Perkin Elmer DRC II model ICP-MS cihazı, LECO, CHNS-932 marka elementel analiz cihazı kullanıldı.

Polimer moleküllerin moleküler kütlelerinin belirlenmesinde Shimadzu RID 10 A. Model GPC cihazı kullanıldı.

4.3. Yöntem

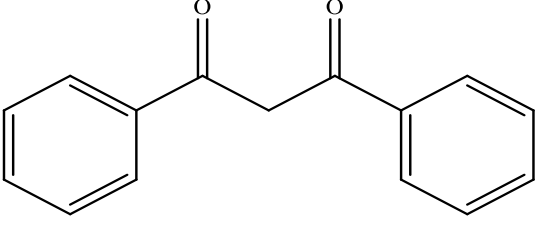
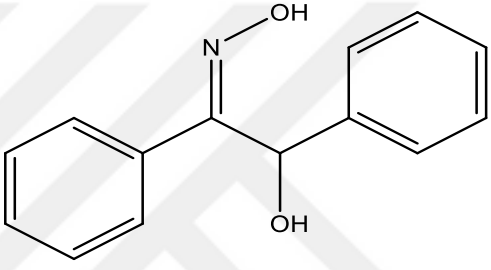
4.3.1. Katalizörlerin hazırlanması

Katalizörler 35 °C’de magnetik karıştırıcı yardımı ile 3 saat karıştırılarak hazırlandı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra ortamda bulunan çözücü evaporatör yardımı ile uzaklaştırıldı. Elde edilen ürünlerin yapısı FTIR, ¹³C NMR, ¹H NMR, elementel analiz ve kütle analiz yöntemleri ile analiz edildi. Tablo 4.2. ve Tablo 4.3.’de katalizör sentezi için kullanılan metal alkolatlar ve ligantların açık yapıları ve molekül ağırlıkları verilmiştir.

Tablo 4.2. Katalizör sentezinde kullanılan metal alkolatların açık yapıları ve molekül ağırlıkları

Metal Alkolatlar	Madde	Açık yapı	Molekül ağırlığı (g/mol)
	Zirkonyum (IV)bütoksit		383,68
	Zirkonyum (IV)propoksit		327,57
	Titanyum (IV)bütoksit		340,32
	Titanyum (IV)izopropoksit		284,22

Tablo 4.3. Katalizör sentezinde kullanılan ligantların açık yapıları ve molekül ağırlıkları

Ligantlar	Madde	Açık yapı	Molekül ağırlığı (g/mol)
	1,3-Difenil-1,3-propandion		224,25
	α -benzoinoksime		227,27

4.3.1.1. Zirkonyum(IV) bütoksit ve 1,3-Difenil-1,3-propandion esaslı katalizörün hazırlanması (1:1)

0,002 mol (0,959 gr) Zirkonyum(IV)bütoksit ($Zr(O^iBu)_4$) 20 ml n-bütanol içerisinde 0,002 mol (0,457 gr) 1,3-Difenil-1,3-propandion ($C_{19}H_{14}O_2$) bir cam balona konuldu. Cam balon içerisine magnetik balık konularak magnetik karıştırıcı üzerine yerleştirilen yağ banyosuna sabitlendi. Yağ banyosu sıcaklığı 35 °C olacak şekilde ayarlandı. Reaksiyon karışımı 3 saat sonra durduruldu çözücü evaporatörle uzaklaştırıldı. Elde edilen sarı katı maddenin karakterize edildi.

1H -NMR (DMSO, ppm): δ 0.709 (CH_3 , OBu) , 1.14 (CH_3-CH_2- , OBu), 1.25 (CH_2-CH_2O , OBu), 4.1 (CH_2O , OBu), 7.3-7.7 (C_6H_5 , dion) 7.9 (OC-CH=, dion).

^{13}C - NMR (DMSO, ppm): δ 13.8 (CH_3 , OBu), 18.6 (CH_3-CH_2 , OBu), 34.6 (CH_2-CH_2O , OBu), 70.7 (CH_2O , OBu), 95.05 (CO- $CH=$, dion), 127-137 (C_6H_5 , dion), 182.9 (C_6H_5-CO , dion).

FTIR (cm⁻¹): 3060 (CH=C, asym str), 3027 (CH=, Ph), 2953 (sp³-CH, asym str), 2868 (sp³-CH, asym str), 1594 (C=C, Ph), 1546 (C=O, asym), 1518 (C=C, Ph), 1476, 1363 (C-O, sym), 1222, 1071 (C-O, C-C), 745, 682, 617, 430.

4.3.1.2. Zirkonyum(IV) bütoksit ve 1,3-Difenil-1,3-propandion esaslı katalizörün hazırlanması (1:2)

0,002 mol (0,959 gr) Zirkonyum(IV)bütoksit (Zr(OⁿBu)₄) 20 ml n-bütanol içerisinde 0,004 mol (1,014 gr) 1,3-Difenil-1,3-propandion (C₁₉H₁₄O₂) ile bir araya getirilerek 35 °C’ de 3 saat reaksiyona sokuldu. Çözücü evaporatör ile uzaklaştırıldı. Elde edilen sarı katı madde karakterize edildi.

¹H-NMR (CDCl₃, ppm): δ 1.0 (brd, CH₃, OBu), 1.46 (sixtet, J= 7.55 Hz, CH₃-CH₂, OBu), 1.62 (pentat, J=7.87 Hz, CH₂-CH₂O, OBu), 3.69 (brd, CH₂O, OBu), 7.08 (2H, OC-CH=, dion), 7.37 (brd, 2H, C₆H₅, dion), 7.44 (brd, 6H, C₆H₅, dion), 7.50 (d, J=6.8 Hz, 4H, C₆H₅, dion), 8.11 (d, J=6.3 Hz, 4H, C₆H₅, dion), 8.16 (d, J=6.3 Hz, 4H, C₆H₅, dion).

¹³C- NMR (CDCl₃, ppm): δ 13.93 (CH₃, OBu), 19.01 (CH₃-CH₂, OBu), 34.93 (CH₂-CH₂O, OBu), 77.43 (CH₂O, OBu), 95.81 (OC-CH=, dion), 128.04-138.73 (C=C, C₆H₅, dion), 182.88 (CH=C-O, dion, enol form), 183.65 (C=O, dion).

FTIR (cm⁻¹): 3059, 2953, 2868, 1593, 1519, 1476, 2365, 1319, 1220, 1068, 1024, 944, 719, 684, 617, 534, 454.

Kütle Spektrumu: 759.135 [Zr(OBuⁿ)₂(dion)₂ .C₄H₉OH+H]⁺ , 683.195 Moleküler iyon için [Zr(OBuⁿ)₂(dion)₂+H]⁺.

4.3.1.3. Zirkonyum(IV)propoksit ve 1,3-Difenil-1,3-propandion esaslı katalizörün hazırlanması (1:1)

0,002 mol (0,936 gr) Zirkonyum(IV)propoksit (Zr(OⁿPr)₄) 20 ml n-propanol içerisinde 0,002 mol (0,457 gr) 1,3-Difenil-1,3-propandion (C₁₉H₁₄O₂) ile bir araya getirilerek 35 °C’ de 3 saat reaksiyona sokuldu. Çözücü evaporatör ile uzaklaştırıldı. Elde edilen sarı katı madde karakterize edildi.

¹H-NMR(CDCl₃, ppm): δ 0.80 (t, J=6.69 Hz, CH₃, OPr), 1.46 (m, CH₃-CH₂, OPr), 3.48, 3.90 (brd, CH₂O, OPr), 7.13 (H, OC-CH=, dion), 7.28 (t, J=7.53 Hz, 3H, C₆H₅, dion), 7.35 (d, J=7.33 Hz, 1H, C₆H₅, dion), 7.79 (d, J=7.22 Hz, 2H, C₆H₅, dion), 7.88 (t, J=7.56 Hz, 2H, C₆H₅, dion), 7.96 (d, J=7.22 Hz, 2H, C₆H₅, dion).

4.3.1.4. Zirkonyum(IV)propoksit ve 1,3-Difenil-1,3-propandion esaslı katalizörün hazırlanması (1:2)

0,002 mol (0,936 gr) Zirkonyum(IV)propoksit (Zr(OⁿPr)₄) 20 ml n-propanol içerisinde 0,004 mol (1,014 gr) 1,3-Difenil-1,3-propandion (C₁₉H₁₄O₂) ile bir araya getirilerek 35 °C’ de 3 saat reaksiyona sokuldu. Çözücü evaporatör ile uzaklaştırıldı. Elde edilen sarı katı madde karakterize edildi.

¹H-NMR(CDCl₃, ppm): δ 0.94 (t, J=7.46 Hz, CH₃, OPr), 1.59 (sixtet, J=7.18 Hz, CH₃-CH₂, OPr), 3.57, 3.60 (brd, CH₂O, OPr), 7.03 (2H, OC-CH=, dion), 7.33 (brd, H, C₆H₅, dion), 7.38 (brd, 3H, C₆H₅, dion), 7.44 (brd, 2H, C₆H₅, dion), 8.06 (brd, 2H, C₆H₅, dion), 8.10 (brd, 2H, C₆H₅, dion).

FTIR (cm⁻¹): 2969, 2872, 2319, 1738, 1593, 1538, 1518, 1476, 1454, 1376-1300, 1224, 1182, 1145, 1073, 1008, 969, 944, 785, 751, 618.

Elementel Analiz, C₃₆H₃₆O₆Zr (655.89 g/mol), Hesaplanan: H: %5.53 ; Bulunan: H %5.40.

4.3.1.5. Titanyum(IV)bütoksit ve 1,3-Difenil-1,3-propandion esaslı katalizörün hazırlanması (1:1)

0,002 mol (0,701 gr) Titanyum(IV)bütoksit (Ti(OⁿBu)₄) 20 ml n-bütanol içerisinde 0,002 mol (0,457 gr) 1,3-Difenil-1,3-propandion (C₁₉H₁₄O₂) ile bir araya getirilerek 35 °C’ de 3 saat reaksiyona sokuldu. Çözücü evaporatör ile uzaklaştırıldı. Elde edilen beyaz katı madde karakterize edildi.

¹H-NMR(CDCl₃, ppm): δ 1.03 (t, CH₃, OBU), 1.53 (m, CH₃-CH₂, OBU), 1.78 (pentat, CH₂-CH₂O, OBU), 3.73 (t, J=6.40 Hz, CH₂O, OBU, *cis* to dion), 4.74 (t, J= 6.56 Hz, CH₂O, OBU, *trans* dion), 7.07 (1H, OC-CH=, dion), 7.38 (2H, C₆H₅, dion), 7.46 (1H, C₆H₅, dion), 7.62 (3H, C₆H₅, dion), 7.94 (2H, C₆H₅, dion), 8.30 (2H, C₆H₅, dion)

¹³C- NMR (CDCl₃, ppm): δ 14.10 (CH₃, OBu), 19.39 (CH₃-CH₂, OBu), 35.30 (CH₂-CH₂O, OBu), 73.17 (CH₂O, OBu, *cis* to dion), 76.82 (CH₂O, OBu, *trans* to dion), 94.93 (OC-CH₂-CO, dion, keton formu, keton formun enol forma oranı~1/5), 96.13 (diad, OC-CH=, dion), 127.81-138.64 (C=C, C₆H₅, dion), 182.29 (CH=C-O, dion, enol form), 184.84 (C=O, dion).

FTIR (cm⁻¹): 3056, 2954, 2927, 2869, 2838, 1594, 1546, 1518, 1476, 1363, 1222, 1071, 745, 682, 617, 430.

Kütle Spekturumu: 529,184 Moleküler iyon için [Ti(OBuⁿ)₃(dion) +K]⁺ (=TiC₂₇H₃₈O₅+K⁺) veya [Ti(OBuⁿ)₃(dion) +H]⁺ (=TiC₂₇H₃₈O₅+H⁺).

4.3.1.6. Titanyum(IV)bütoksit ve 1,3-Difenil-1,3-propandion esaslı katalizörün hazırlanması (1:2)

0,002 mol (0,701 gr) Titanyum(IV)bütoksit (Ti(OⁿBu)₄) 20 ml n-bütanol içerisinde 0,004 mol (1,014 gr) 1,3-Difenil-1,3-propandion (C₁₉H₁₄O₂) ile bir araya getirilerek 35 °C’ de 3 saat reaksiyona sokuldu. Çözücü evaporatör ile uzaklaştırıldı. Elde edilen beyaz katı madde karakterize edildi.

¹H-NMR(CDCl₃, ppm): δ 0.95 (t, CH₃, J=7.4 Hz, OBu), 1.54 (CH₃-CH₂, OBu), 1.79 (pentat, CH₂-CH₂O, OBu), 4.74 (t, CH₂O, J=6.58 Hz, OBu), 7.07 (2H, OC-CH=, dion), 7.40 (4H, C₆H₅, dion), 7.49 (2H, C₆H₅, dion), 7.64 (6H, C₆H₅, dion), 7.95 (4H, C₆H₅, dion), 8.30 (4H, C₆H₅, dion).

¹³C- NMR (CDCl₃, ppm): δ 14.14 (CH₃, OBu), 19.37 (CH₃-CH₂, OBu), 35.31 (CH₂-CH₂O, OBu), 78, 60, 76.84 (CH₂O, OBu), 96.12 (diad, OC-CH=, dion), 127.83-137.97 (C=C, C₆H₅, dion), 182.28 (CH=C-O, dion, enol form), 184.82 (C=O, dion).

FTIR (cm⁻¹): 3055, 2954, 2926, 2885, 2837, 1592, 1542, 1517, 1470, 1451, 1366, 1313, 1299, 1226, 1071, 1022, 749, 714, 685, 550.

Elementel Analiz, C₃₈H₄₀O₆Ti (640,59 g/mol), Hesaplanan: % C 71.25, H 6.29 ; Bulunan: % C 69.20, H 6.70.

Kütle Spekturumu: 641,2386 Moleküler iyon için [Ti(OBuⁿ)₂(dion)₂ +H]⁺ (=TiC₃₈H₄₀O₆+H⁺).

4.3.1.7. Titanyum(IV)izopropoksit ve 1,3-Difenil-1,3-propandion esash katalizörün hazırlanması (1:1)

0,002 mol (0,592 gr) Titanyum(IV)izopropoksit ($\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$) 20 ml n-bütanol içerisinde 0,002 mol (0,457 gr) 1,3-Difenil-1,3-propandion ($\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{O}_2$) ile bir araya getirilerek 35 °C’ de 3 saat reaksiyona sokuldu. Çözücü evaporatör ile uzaklaştırıldı. Elde edilen katı madde karakterize edildi.

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, \text{ppm})$: δ 1.29 (d, $J=6.12$ Hz, CH_3 , OPr^i), 5.05 (septet, $J=6.15$ Hz, OCH , OPr^i), 7.02 (H, OC-CH= , dion), 7.38 (m, 2H, C_6H_5 , dion), 7.46 (t, 1H, $J= 6.92$ Hz, C_6H_5 , dion), 7.60 (m, 3H, C_6H_5 , dion), 7.92 (d, 2H, $J= 7.5$ Hz, C_6H_5 , dion), 8.25 (d, 2H, $J= 7.0$ Hz, C_6H_5 , dion).

FTIR (cm^{-1}): 3060, 2980, 2930, 2870, 1592, 1548, 1520, 1465, 1360, 1330, 1120, 1005, 940, 860, 618, 460.

Elementel Analiz, $\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{O}_5\text{Ti}$ (448,37 g/mol), Hesaplanan: %C 64.29, H 7.19 ; Bulunan: % C 62.90, H 6.65.

4.3.1.8. Titanyum(IV)izopropoksit ve 1,3-Difenil-1,3-propandion esash katalizörün hazırlanması (1:2)

0,002 mol (0,592 gr) Titanyum(IV)izopropoksit ($\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$) 20 ml n-bütanol içerisinde 0,004 mol (1,014 gr) 1,3-Difenil-1,3-propandion ($\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{O}_2$) ile bir araya getirilerek 35 °C’ de 3 saat reaksiyona sokuldu. Çözücü evaporatör ile uzaklaştırıldı. Elde edilen beyaz katı madde karakterize edildi.

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, \text{ppm})$: δ 0.94 (CH_3 , OPr^i), 3.57 (CHO , OPr^i), 7.62 (OC-CH= , dion), 7.30-7.89 (CH= , C_6H_5 , dion).

Elementel Analiz, $\text{C}_{36}\text{H}_{36}\text{O}_6\text{Ti}$ (612,53 g/mol), Hesaplanan: % C 70.59, H 5.92 ; Bulunan: % C: 69.08, H: 6.37.

4.3.1.9. Zirkonyum(IV)bütoksit ve α -benzoinoksim esaslı katalizörün hazırlanması (1:1)

0,002 (0,959 gr) mol Zirkonyum(IV)bütoksit ($\text{Zr}(\text{O}^n\text{Bu})_4$) 20 ml n-bütanol içerisinde 0,002 mol (0,459 gr) α -benzoinoksim ($\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{NO}_2$) ile bir araya getirilerek 35 °C’ de 3 saat reaksiyona sokuldu. Çözücü evaporatör ile uzaklaştırıldı. Elde edilen sarı katı madde karakterize edildi.

^{13}C - NMR (CDCl_3) δ ppm: 13.85 (CH_3 , OBU), 18,91 (CH_3 - $\underline{\text{CH}}_2$, OBU), 34,76 (CH_2 - $\underline{\text{CH}}_2$, OBU), 74.45 (OH- $\underline{\text{C}}$, benzoinoksim), 83.48 ($\underline{\text{CH}}_2$ -O, OBU), 126.02-141.78 ($\underline{\text{C}}_6\text{H}_5$, benzoinoksime), 157.65 (N=C, benzoinoksim).

FTIR(KBr) ν cm^{-1} : 2958, 2931, 2870, 2359, 1742, 1669-1596, 1492, 1451, 1378, 1262, 1191, 1047, 1023, 951, 880, 840, 731, 694, 615.

4.3.1.10. Zirkonyum(IV)bütoksit ve α -benzoinoksim esaslı katalizörün hazırlanması (1:2)

0,002 mol (0,959 gr) Zirkonyum(IV)bütoksit ($\text{Zr}(\text{O}^n\text{Bu})_4$) 20 ml n-bütanol içerisinde 0,004 mol (0,918 gr) α -benzoinoksim ($\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{NO}_2$) ile bir araya getirilerek 35 °C’ de 3 saat reaksiyona sokuldu. Çözücü evaporatör ile uzaklaştırıldı. Elde edilen sarı katı madde karakterize edildi.

^1H -NMR(DMSO) δ ppm: 0.88 (t, CH_3 , OBU), 1.32 (s, CH_3 - $\underline{\text{CH}}_2$, OBU), 1.41 (p, CH_2 - $\underline{\text{CH}}_2$, OBU), 4.35 (br, CH_2O , OBU), 5.55 (OH- $\underline{\text{CH}}=$, benzoinoksim), 5.99 ($=\text{CH}$ -OH, benzoinoksim), 7.98-6.71 (C_6H_5 , benzoinoksim), 10.87 (N-OH, benzoinoksim, küçük pik).

^{13}C - NMR (DMSO) δ ppm: 13.79 ($\underline{\text{C}}\text{H}_3$, OBU), 18.62 (CH_3 - $\underline{\text{CH}}_2$, OBU), 34.67 (CH_2 - $\underline{\text{CH}}_2$, OBU), 74.42 (O- $\underline{\text{C}}\text{H}=$, benzoinoksim), 83.48 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2$ -O, OBU), 126.02-141.78 ($\underline{\text{C}}_6\text{H}_5$, benzoinoksim), 157.62 (N=C, benzoinoksim).

FTIR(KBr) ν cm^{-1} : 2958, 2870, 2360, 1743, 1630-1578, 1492, 1442, 1375, 1116, 1070, 916, 841, 758, 714, 692, 634.

4.3.1.11. Titanyum(IV)bütoksit ve α -benzoinoksim esaslı katalizörün hazırlanması (1:1)

0,002 mol (0,701 gr) Titanyum(IV)bütoksit ($\text{Ti}(\text{O}^n\text{Bu})_4$) 20 ml n-bütanol içerisinde 0,002 mol (0,459 gr) α -benzoinoksim ($\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{NO}_2$) ile bir araya getirilerek 35 °C’ de 3 saat reaksiyona sokuldu. Çözücü evaporatör ile uzaklaştırıldı. Elde edilen beyaz katı madde karakterize edildi.

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ ppm: 0.94 (t, CH_3 , OBU), 1.44 (s, $\text{CH}_3\text{-CH}_2$, OBU), 1.58 (p, $\text{CH}_2\text{-CH}_2$, OBU), 3.66 (t, CH_2O , OBU), 5.58 (OH- CH= , benzoinoksim), 6.17 ($=\text{CH-OH}$, benzoinoksim), 7.82-7.10 (C_6H_5 , benzoinoksim).

Elementel Analiz, $\text{C}_{36}\text{H}_{36}\text{O}_6\text{Ti}$ (612,53 g/mol), Hesaplanan: C 70.59, H 5.92% ; Bulunan: C: 69,08 , H: 6.37%.

4.3.1.12. Titanyum(IV)bütoksit ve α -benzoinoksim esaslı katalizörün hazırlanması (1:2)

0,002 mol (0,701 gr) Titanyum(IV)bütoksit ($\text{Ti}(\text{O}^n\text{Bu})_4$) 20 ml n-bütanol içerisinde 0,004 mol (0,918 gr) α -benzoinoksim ($\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{NO}_2$) ile bir araya getirilerek 35 °C’ de 3 saat reaksiyona sokuldu. Çözücü evaporatör ile uzaklaştırıldı. Elde edilen beyaz katı madde karakterize edildi.

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ ppm: 0.98 (t, CH_3 , OBU), 1.43 (s, $\text{CH}_3\text{-CH}_2$, OBU), 1.59 (p, $\text{CH}_2\text{-CH}_2$, OBU), 3.66 (t, CH_2O , OBU), 5.59 (OH- CH= , benzoinoksim), 6.17 ($=\text{CH-OH}$, benzoinoksim), 7.82-7.10 (C_6H_5 , benzoinoksim).

$^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ ppm: 13.90 (CH_3 , OBU), 18.95 ($\text{CH}_3\text{-CH}_2$, OBU), 34.84 ($\text{CH}_2\text{-CH}_2$, OBU), 87.76 (CH_2O , OBU), 75.36 (OH- CH , benzoinoksim), 140.39-127.04 (C_6H_5 , benzoinoksim), 157.15 (N=C , benzoinoksim).

FTIR(KBr) ν cm^{-1} : 3330, 3058, 3027, 2956, 2929, 1492, 1443, 1112, 1067, 1040, 1017, 917, 839, 757, 736, 690, 655, 588, 525.

4.3.1.13. Titanyum(IV)izopropoksit ve α -benzoinoksim esaslı katalizörün hazırlanması (1:1)

0,002 mol (0,592 gr) Titanyum(IV)izopropoksit ($\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$) 20 ml propanol içerisinde 0,002 mol (0,459 gr) α -benzoinoksim ($\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{NO}_2$) ile bir araya getirilerek 35 °C’ de 3 saat reaksiyona sokuldu. Çözücü evaporatör ile uzaklaştırıldı. Elde edilen beyaz katı madde karakterize edildi.

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ ppm: 1.06 (d, CH_3 , Opr^i), 4.45 ($\text{CH}_3\text{-CH}$, Opr^i), 5.70 (OH-CH= , benzoinoksim), 5.99 ($=\text{CH-OH}$, benzoinoksim), 7.90-6.5 (C_6H_5 , benzoinoksim).
Not: Ölçüm sonuçları propoksit grubunun isopropoksit grubuyla bir miktar yer değiştirdiğini göstermektedir.

$^{13}\text{C- NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ ppm: 26.12 (CH_3 , Opr^i), 64.75 (CH_2OH , HOpr^n , bir miktar propanol kalmış), 75.22 (OH-CH , benzoinoksim), 87.50 (OCH , Opr^i), 142.59-127.13 (C_6H_5 , benzoinoksim), 158.75 (N=C , benzoinoksim).

4.3.1.14. Titanyum(IV)izopropoksit ve α -benzoinoksim esaslı katalizörün hazırlanması (1:2)

0,002 mol (0,592 gr) Titanyum(IV)izopropoksit ($\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$) 20 ml propanol içerisinde 0,004 mol (0,918 gr) α -benzoinoksim ($\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{NO}_2$) ile bir araya getirilerek 35 °C’ de 3 saat reaksiyona sokuldu. Çözücü evaporatör ile uzaklaştırıldı. Elde edilen beyaz katı madde karakterize edildi.

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ ppm: 1.07 (d, CH_3 , Opr^i), 4.46 ($\text{CH}_3\text{-CH}$, Opr^i), 5.70 (OH-CH= , benzoinoksime), 5.99 ($=\text{CH-OH}$, benzoinoksime), 7.90-6.5 (C_6H_5 , benzoinoksime).
Not: Ölçüm sonuçları propoksit grubunun isopropoksit grubuyla bir miktar yer değiştirdiğini göstermektedir.

$^{13}\text{C- NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ ppm: 26.13 (CH_3 , Opr^i), 64.75 (CH_2OH , HOpr^n , bir miktar propanol kalmış), 75.28 (OH-CH , benzoinoksim), 87.80 (OCH , Opr^i), 142.59-127.10 (C_6H_5 , benzoinoksim), 158.78 (N=C , benzoinoksim).

4.3.2. Katalizörlerin halka açılım polimerizasyonunda kullanılması

Ligantlar ile metal alkolatlar bir araya getirilerek sentezlenen katalizörler etkinliklerinin ölçülebilmesi amacı ile ϵ -kaprolakton'un halka açılım polimerizasyonunda kullanıldı. Polimerleşme işlemi magnetik karıştırıcı üzerindeki yağ banyosuna yerleştirilen küçük tüplerde gerçekleştirildi. Reaksiyon 80 °C'de ϵ -kaprolakton tamamen katılaşıncaya kadar sürdürüldü, veriler kaydedildi. Elde edilen polimer malzeme GPC ile analiz edildi.

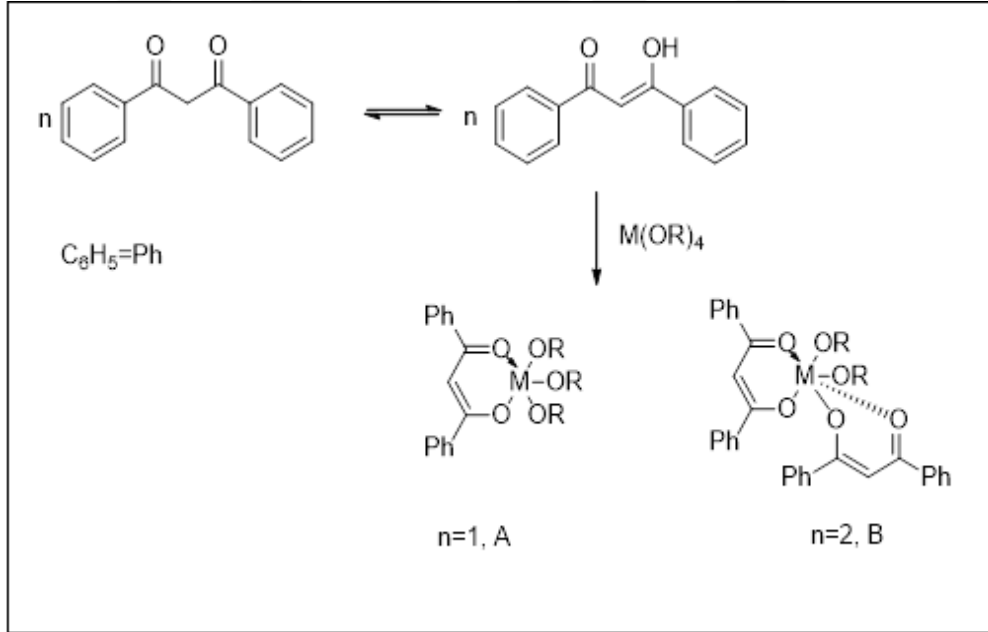


5. BULGULAR VE TARTIŞMA

5.1. Katalizör Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Sentezlenen katalizörlerin yapı aydınlatılması için yapılan ölçümler değerlendirilmiş ve özellikleri saptanmıştır.

1: 1 ve 2: 1 mol oranındaki zirkonyum ve titanyum alkoksitlerle 1,3-difenil-1,3-propandionun 35 °C'de karşılık gelen alkollerde stokiyometrik reaksiyonları (1-8) üretilmiştir. Bileşiklerin formülasyonu, ^1H , ^{13}C -NMR, FTIR, kütle spektroskopileri ve elementel analiz kombinasyonlarına dayanmaktadır. Bileşiklerin yapısı Şekil 5.1'de görüldüğü gibidir. A molekülü 1:1 mol oranındaki bağlanmayı B ise 1:2 mol oranındaki bağlanmayı göstermektedir.

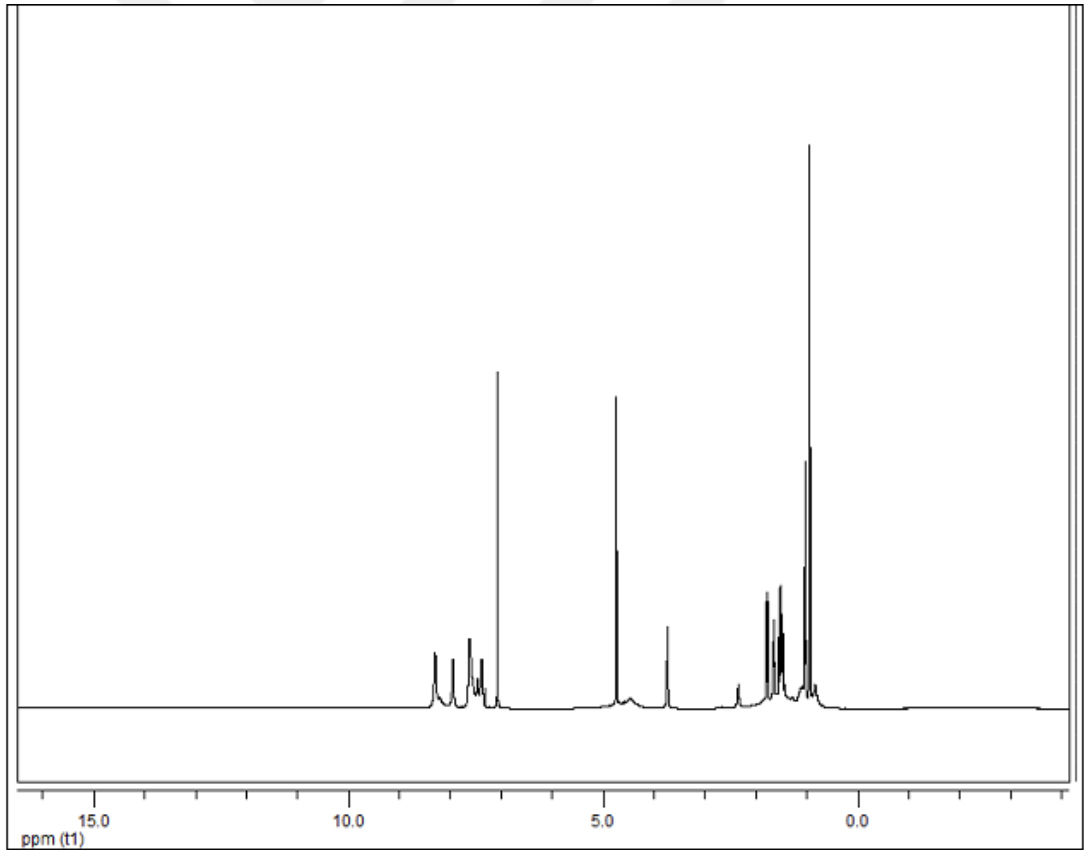


Şekil 5.1. Keto enol tautomerisi ve bağlanma

5.1.1. Titanyum(IV)bütoksit ve 1,3-Difenil-1,3-propandion esaslı katalizörün değerlendirilmesi (1:1) ($C_{27}H_{38}O_5Ti$)

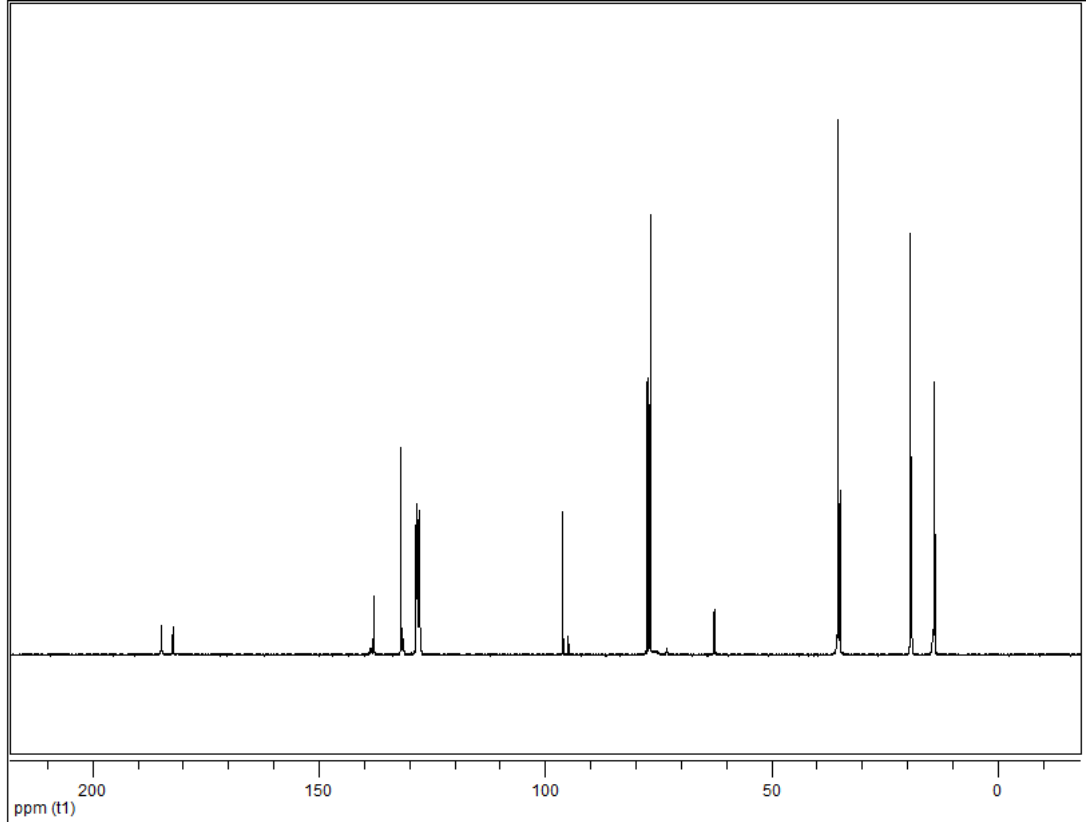
Titanyum(IV)bütoksit ve 1,3-Difenil-1,3-propandion esaslı 1:1 hazırlanan katalizörün 1H NMR spektrumu Şekil 5.1.'deki gibidir. Bileşiğin öngörülen formülü ile 1H NMR ^{13}C NMR ve FTIR sonuçları tutarlıdır.

1H NMR spektrumu, 0.95 ppm'de CH_3 protonları için $J = 7.4$ Hz, 1.54 ppm'de çoklu, CH_2 protonları için 7.4 Hz, J ile 3.73 ppm'de üçlü pik gösterdi. Yaklaşık 2.35 ppm'de çok küçük CH_2 keto-form protonlarının varlığının sinyali, iyonun enolat formunda titanyum atomuna baskın olarak koordine edildiğini gösterir. $CH = enol$ formunun protonu için sinyal, 1HNMR spektrumunda 7.64 ppm'de olmuştur. 1H NMR spektrumundan alkoksit gruplarının çok az miktarının hidroliz ve yoğunlaşma reaksiyonları geçirdiği gözlemlenmiştir.



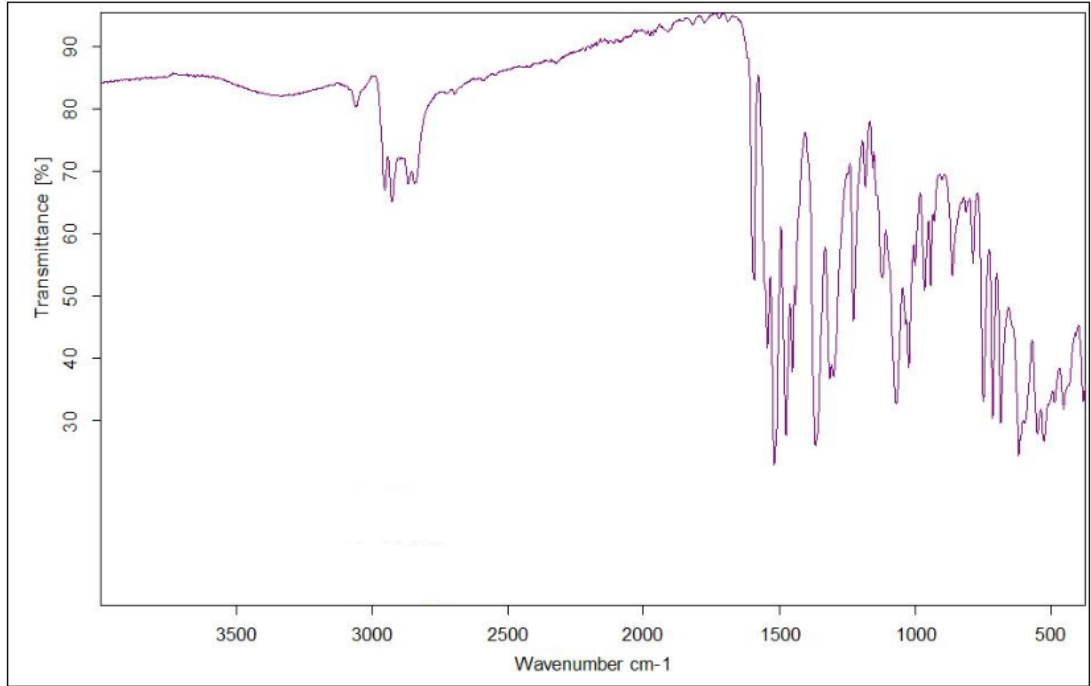
Şekil 5.2. $Ti(OBu^n)_3(dion)$ 1HNMR analizi sonuçları

$C_{27}H_{38}O_5Ti$ 'e ait ^{13}C NMR spektrumu Şekil 5.2'deki gibidir. ^{13}C NMR spektrumunda, 96.13 ppm'de titanyuma bağlanmış dionun enol-biçimi için beklenen karakteristik piki verdi. ^{13}C NMR spektrumunda görüldüğü gibi, 190 ppm bölgelerinde 1,3-difenil-1,3-propandion'un serbest keto-formunun karbonil karbon atomu için hiçbir tepe yoktur. 182.28 ve 184.82 ppm'deki pikler sırasıyla $CH = C-O$ (dion, enol form) ve 184.82 ($C = O$, dion, enol form) 'a aittir.



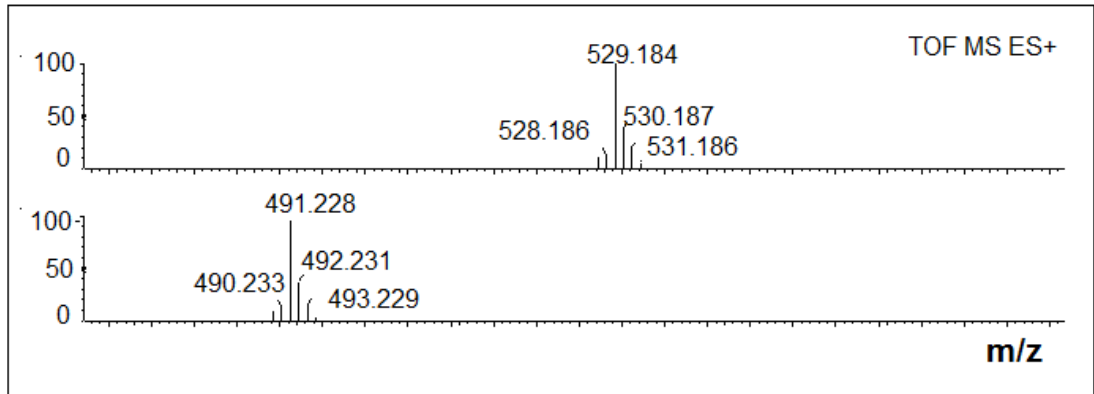
Şekil 5.3. $Ti(OBu^n)_3(dion)$ ^{13}C analizi sonuçları

Şekil 5.3'te katalizörün FTIR analizi sonuçları görülmektedir. $Zr(OBu^n)_4$ ve $Ti(OBu^n)_4$ benzer FTIR spekturumları verirler ve 1500-1800 cm^{-1} bölgesinde absorpsiyon bantları göstermezler. Literatür çalışmaları ile serbest diketonun keto formunun 1740 cm^{-1} dalga boyunda geldiği gözlemlenmiştir [50,63]. Çalışmada FTIR spektrumunun 1615 ve 1546 cm^{-1} dalga boyundaki gözlenen piki enolik formun germe titreşimlerini göstermektedir. ($C=C$ $C=O$) Bu iyonun titanyum bütoksit'e bağlandığını göstermektedir.



Şekil 5.4. $\text{Ti}(\text{OBu}^n)_3(\text{dion})$ FTIR analizi sonuçları

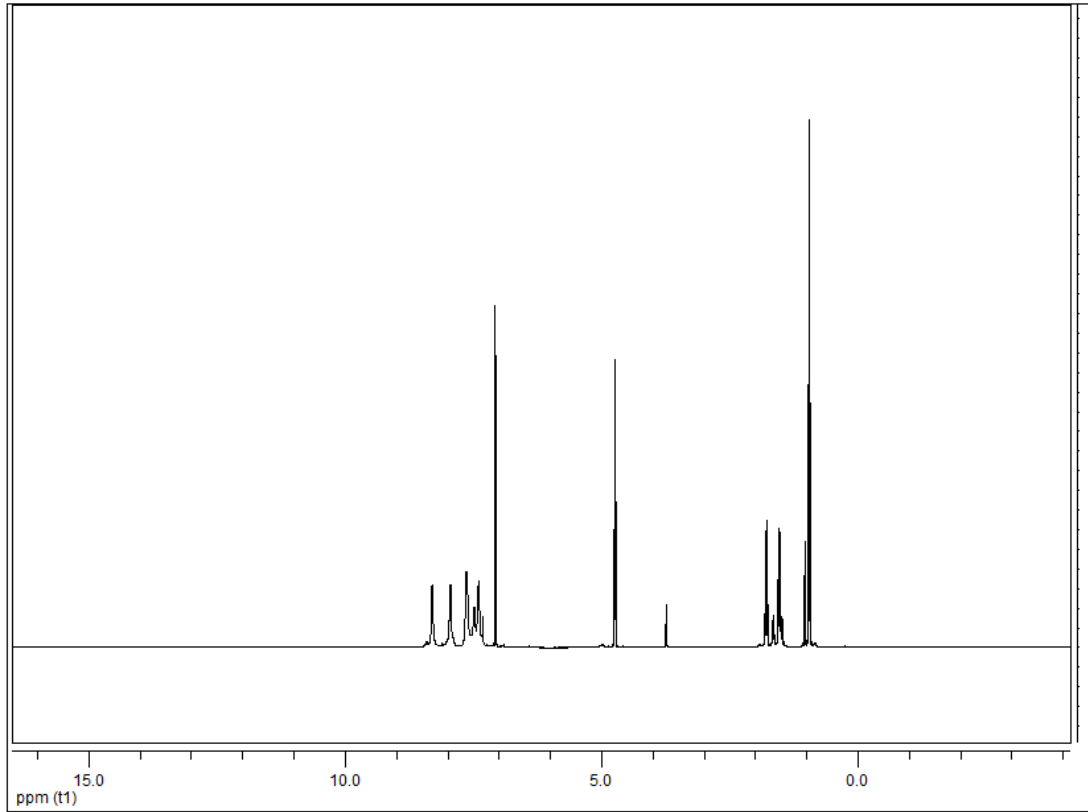
Kütle analizi sonuçları yapının molekül formülü ile paralel doğrultuda olup ortamda analiz sırasında kullanılan K^+ iyonu kaldığı gözlemlenmiştir. Belirlenen kütle değeri 529.18 (%100) olup kütle spektrumunda da gözlemlenmiştir.



Şekil 5.5. $\text{Ti}(\text{OBu}^n)_3(\text{dion})$ kütle analizi sonuçları

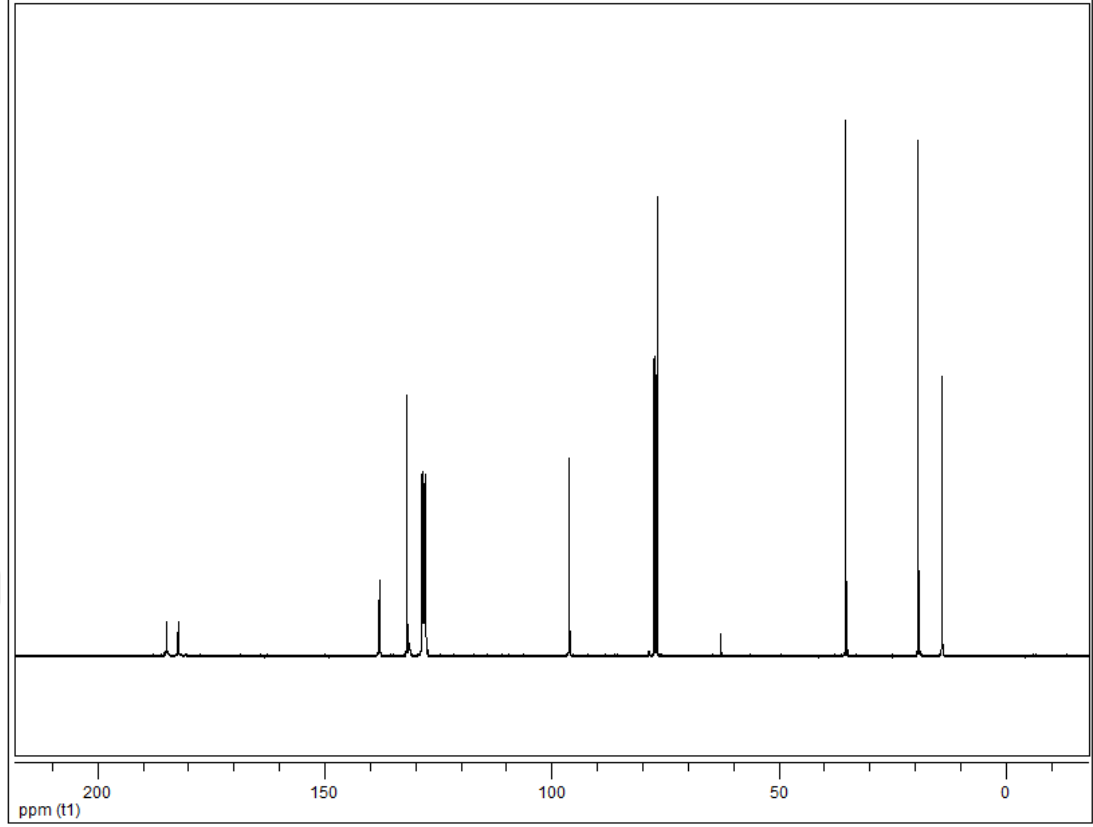
5.1.2. Titanyum(IV)bütoksit ve 1,3-Difenil-1,3-propandion esaslı katalizörün değerlendirilmesi (1:2) ($C_{38}H_{40}O_6Ti.H_2O$)

1:2 mol oranında 1,3-difenil-1,3-propandion ve $Ti(OBu)_4$ arasındaki reaksiyon, $[Ti(OBu^n)_2(dion)_2]$ oluşumu ile sonuçlanmıştır. Titanyum(IV)bütoksit ve 1,3-Difenil-1,3-propandion esaslı 1:2 hazırlanan katalizörün 1H NMR spektrumu Şekil 5.6'daki gibidir.



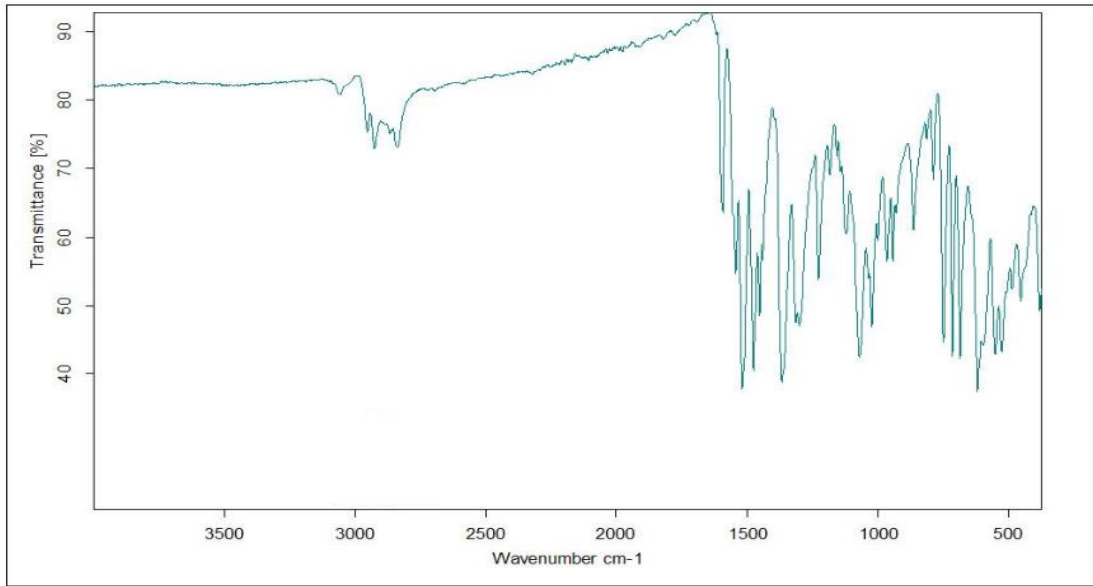
Şekil 5.6. $Ti(OBu^n)_2(dion)_2$ 1H NMR analizi sonuçları

$C_{38}H_{40}O_6Ti.H_2O$ 'e ait ^{13}C NMR spektrumu Şekil 5.7'deki gibidir. Bağ yapmamış ligantta 190 ppm'de görülen ligandın keton grubundaki C atomları e^- delokalizasyonundan ve bağlanmadan dolayı 96.11 ve 184.4 ppm'de gözlemlenmektedir.



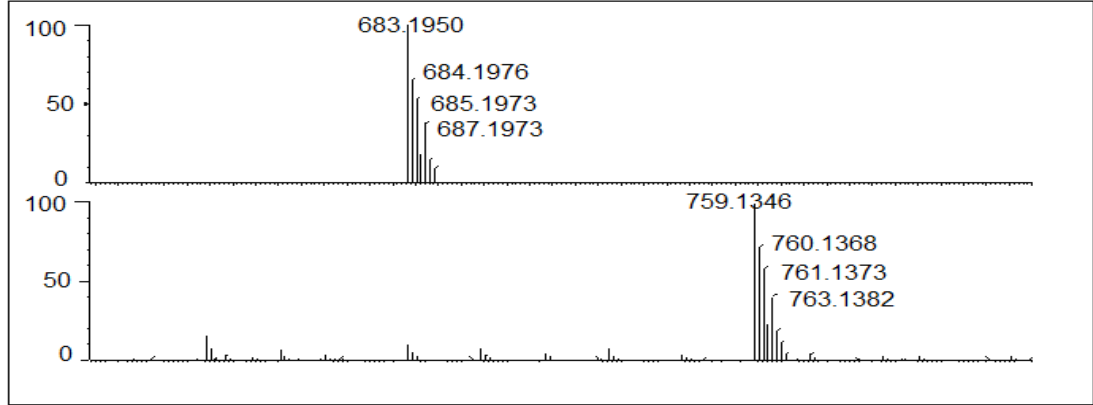
Şekil 5.7. $\text{Ti}(\text{OBu}^n)_2(\text{dion})_2$ ^{13}C analizi sonuçları

$\text{C}_{38}\text{H}_{40}\text{O}_6\text{Ti} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'in FTIR spektrumu Şekil 5.9'daki gibidir. 1700 cm^{-1} dalga boyundaki keton pikleri bağlanma sonucunda 1517 cm^{-1} dalga boyuna kaymaktadır.



Şekil 5.8. $\text{Ti}(\text{OBu}^n)_2(\text{dion})_2$ FTIR sonuçları

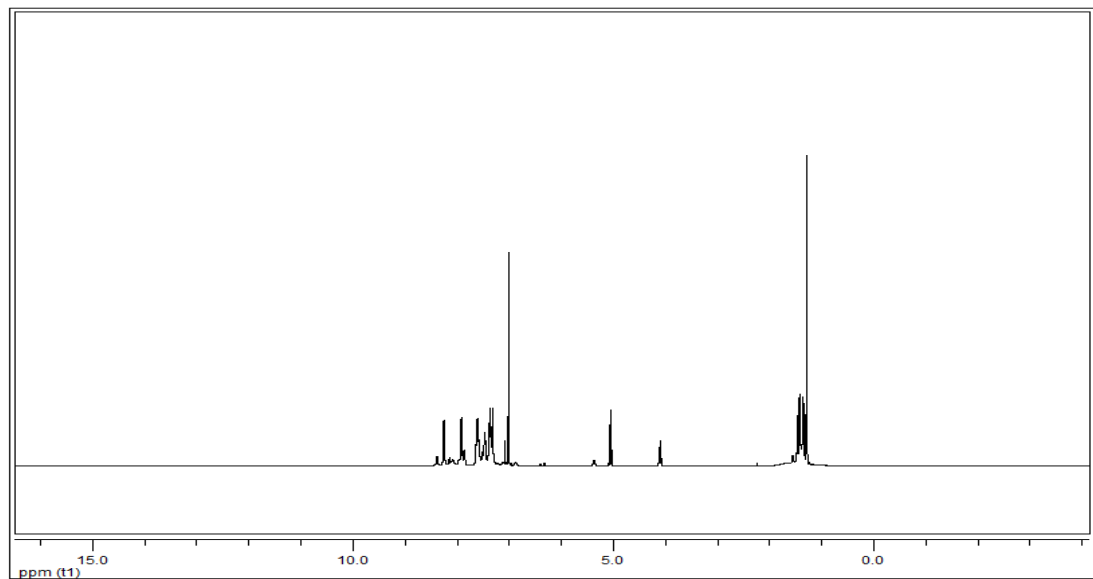
Bu öngörüler doğrultusunda beklenen molekül ağırlığı kütle spektroskopisinde gözlemlenmiştir. Katalizöre ait kütle analizi sonuçları Şekil 5.10.'daki gibidir. Kütle spektrumu, 683.1950 ($\text{TiC}_{38}\text{H}_{40}\text{O}_6 + \text{H}^+$) kütleyle sahip moleküler iyonu göstermiştir. 683.1950 moleküler ağırlığı, önerilen formüle ek bir mol bütanolün varlığı ile teyit edilmiştir.



Şekil 5.9. $\text{Ti}(\text{OBu}^n)_2(\text{dion})_2$ kütle analizi sonuçları

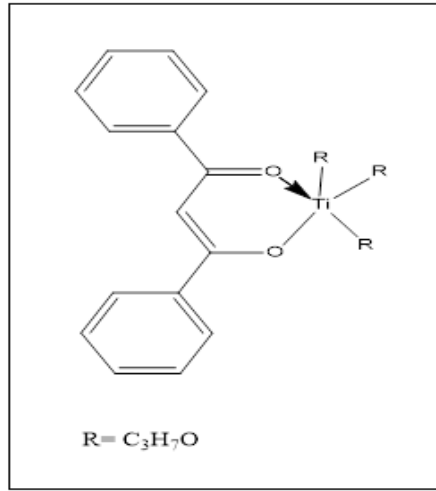
5.1.3. Titanyum(IV)izopropoksit ve 1,3-Difenil-1,3-propandion esaslı katalizörün değerlendirilmesi(1:1)($\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{O}_5\text{Ti}$)

Titanyum(IV)izopropoksit ve 1,3-Difenil-1,3-propandion esaslı 1:1 katalizörün sonuçları elementin bütoksiti ile paraleldir. Sentezlenen katalizörün analiz sonuçları aşağıdaki gibidir.



Şekil 5.10. $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_3(\text{dion})$ 'ın ^1H NMR spektrumu

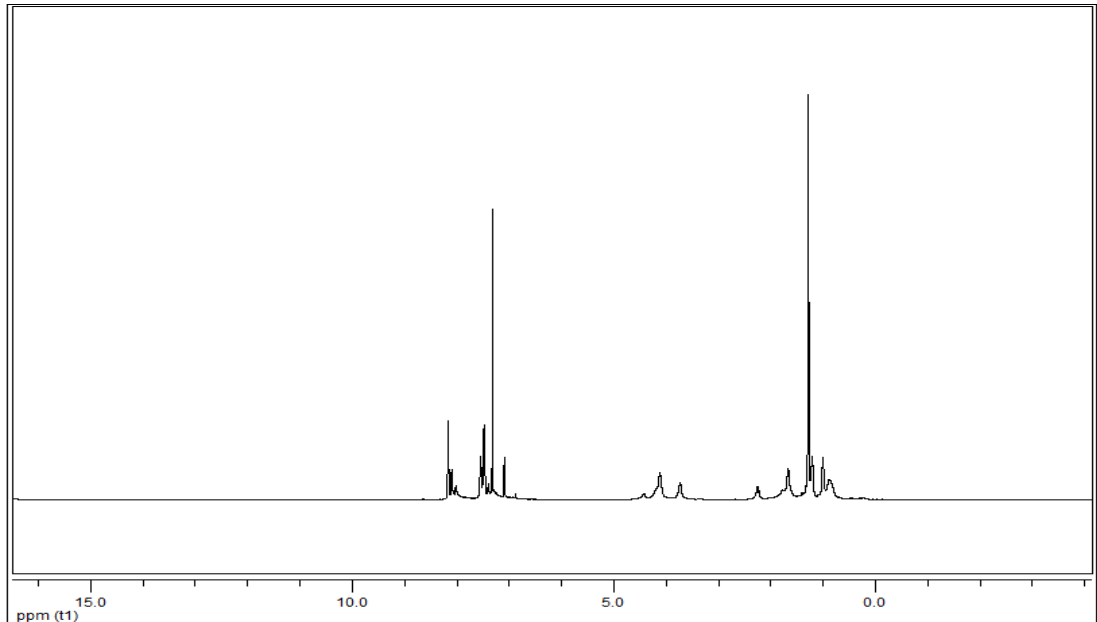
Analiz sonuçları doğrultusunda sentezlenen katalizörün açık yapısı Şekil 5.12'deki gibidir.



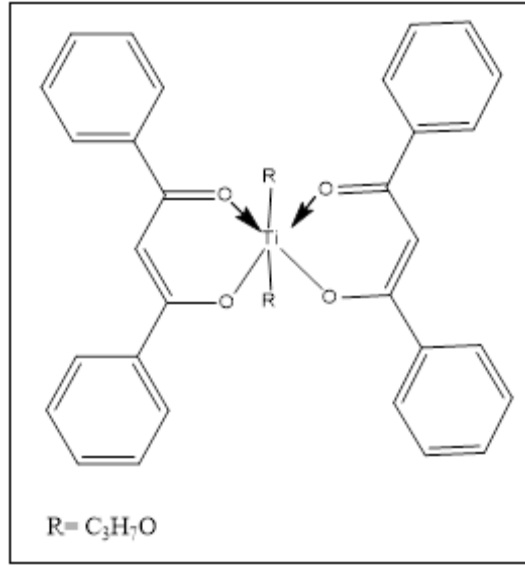
Şekil 5.11. $Ti(OPr^i)_3(dion)$ 'un yapısı

5.1.4. Titanyum(IV)izopropoksit ve 1,3-Difenil-1,3-propandion esaslı katalizörün değerlendirilmesi(1:2)($C_{36}H_{36}O_6Ti$)

Titanyum(IV)izopropoksit ve 1,3-Difenil-1,3-propandion esaslı 1:2 oranda sentezlenen katalizör 1:1 oran ile benzer sonuçları göstermiştir. Sentezlenen molekülün 1H NMR spektrumu ve açık formülü aşağıdaki gibidir.



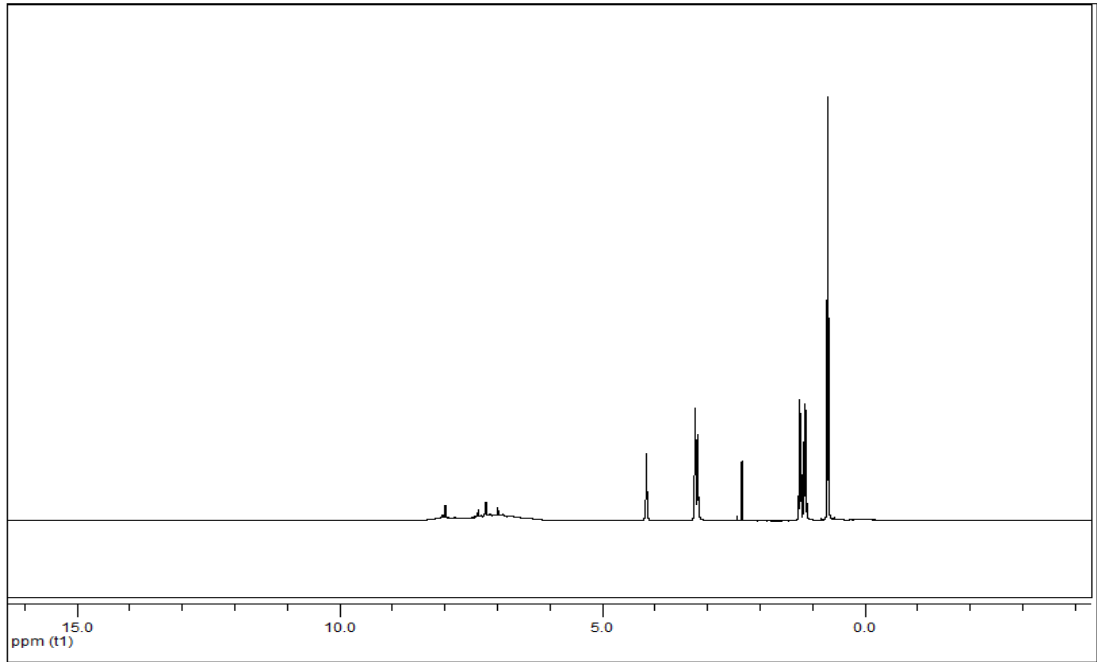
Şekil 5.12. $Ti(OPr^i)_2(dion)_2$ 'ın 1H NMR spektrumu



Şekil 5.13. $Ti(OPr^i)_2(dion)_2$ 'ın yapısı

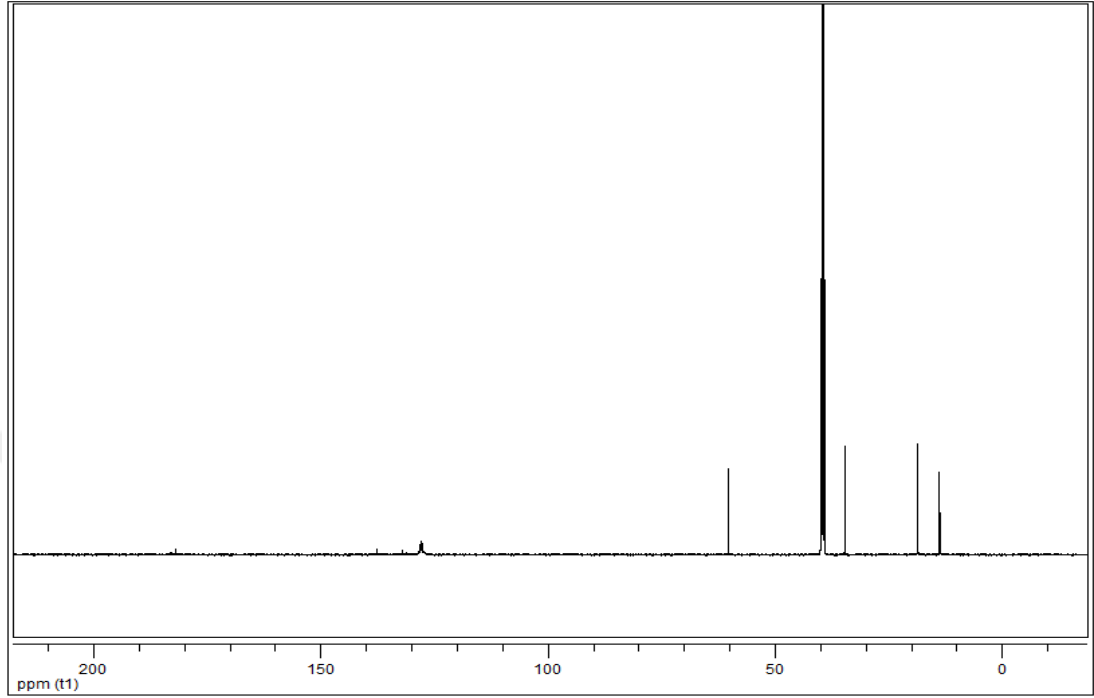
5.1.5. Zirkonyum(IV)bütoksit ve 1,3-Difenil-1,3-propandion esaslı katalizörün değerlendirilmesi(1:1) ($C_{27}H_{38}O_5Zr$)

Zirkonyum(IV)bütoksit ve 1,3-Difenil-1,3-propandion esaslı katalizörün 1:1 oranda sentezinin analiz sonuçları incelenmiştir. 1H NMR spektrumunda 7.9'da gözlemlenen $CO-CH=$ piki ligandın bağlandığının göstergesidir.



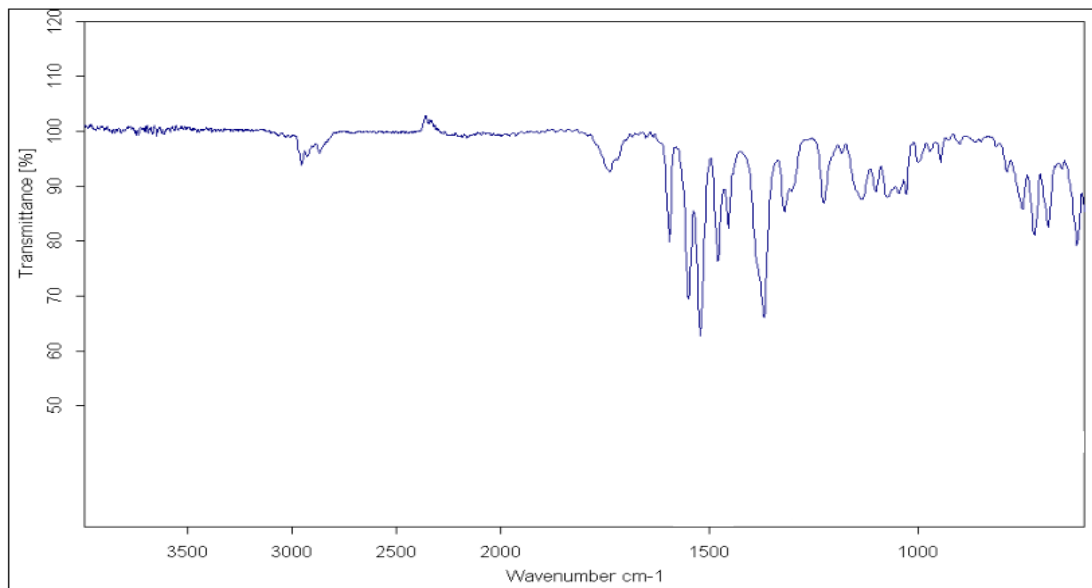
Şekil 5.14. $Zr(OBu^n)_3(dion)$ 1H NMR analizi sonuçları

$C_{27}H_{38}O_5Zr$ 'a ait ^{13}C NMR spektrumu Şekil 5.16'daki gibidir. Ligandın keton grubundaki C atomları 182.9 ppm'e CO-CH= piki ise 95.05 ppm'e kaymıştır.



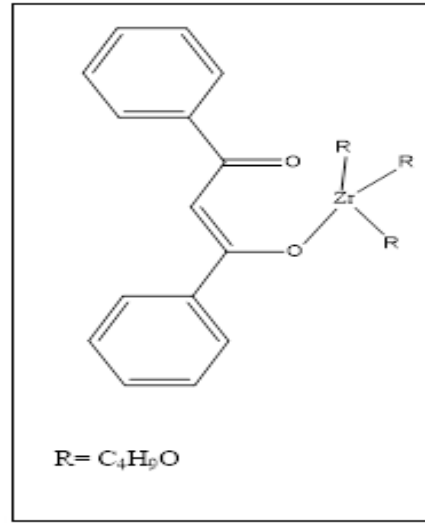
Şekil 5.15. $Zr(OBu^n)_3(dion)^{13}C$ NMR sonuçları

Bileşiğin FTIR sonuçları Şekil 5.17' de verilmiştir. 1700 cm^{-1} dalga boyunda görülen keton pikleri bağlanmadan dolayı kaymış 1580 1640 cm^{-1} dalga boylarında gözlenmektedir. Bu bağlanmanın yanı sıra enol formun da göstergesidir [49].



Şekil 5.16. $Zr(OBu^n)_3(dion)$ FTIR analizi sonuçları

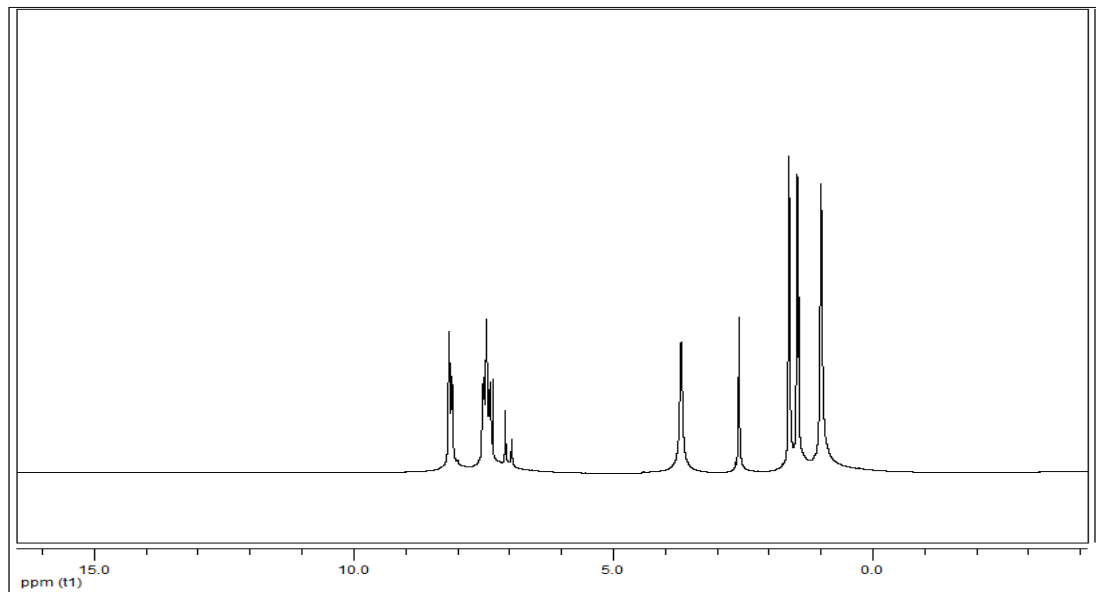
Şekil 5.17’de analiz sonuçları doğrultusunda çizilen açık yapı formülü görülmektedir.



Şekil 5.17. Zr(OBuⁿ)₃(dion) yapısı

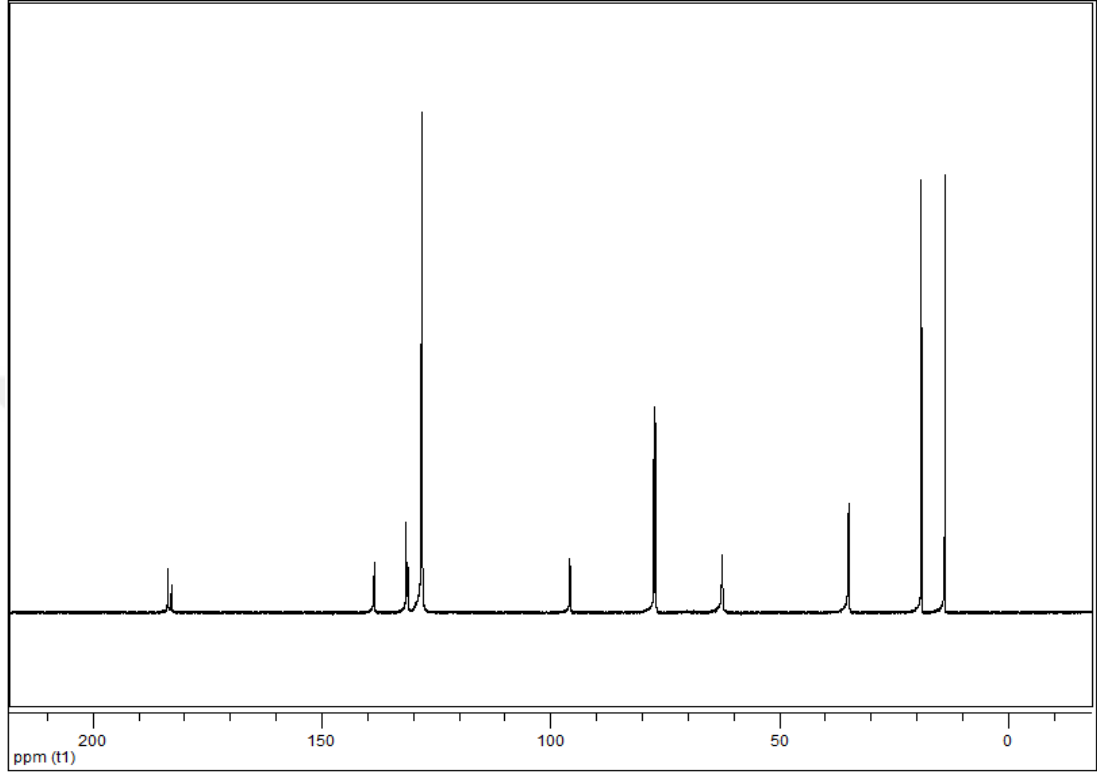
5.1.6. Zirkonyum(IV)bütoksit ve 1,3-Difenil-1,3-propandion esaslı katalizörün değerlendirilmesi(1:2)(C₃₈H₄₀O₆Zr)

Zirkonyum(IV)bütoksit ve 1,3-Difenil-1,3-propandion esaslı 1:2 oranlı katalizörün ¹H NMR sonuçları Şekil 5.18’deki gibidir. 8.16 ppm de gözlemlenen CO-CH= piki bağlanmanın beklenen şekilde gerçekleştiğini göstermektedir.



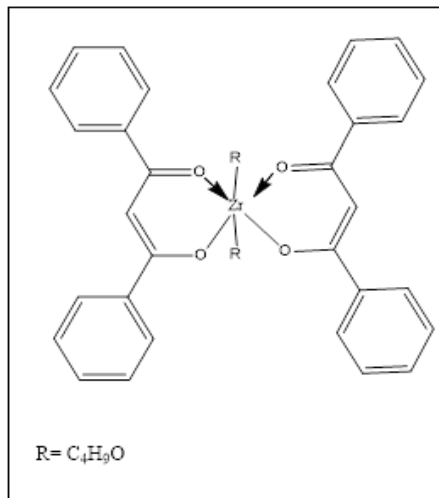
Şekil 5.18. Zr(OBuⁿ)₂(dion)₂ ¹H NMR spektrumu

Şekil 5.19’da katalizörün ^{13}C NMR sonuçları görülmektedir. Sonuçlar doğrultusunda saf haldeki ligantta 93 ppm de gelen O-CH₂-O piki 95.06’ya 190 ppm’de görülen keto pikleri ise 183.6 ppm’e kaydığı gözlemlenmiştir.

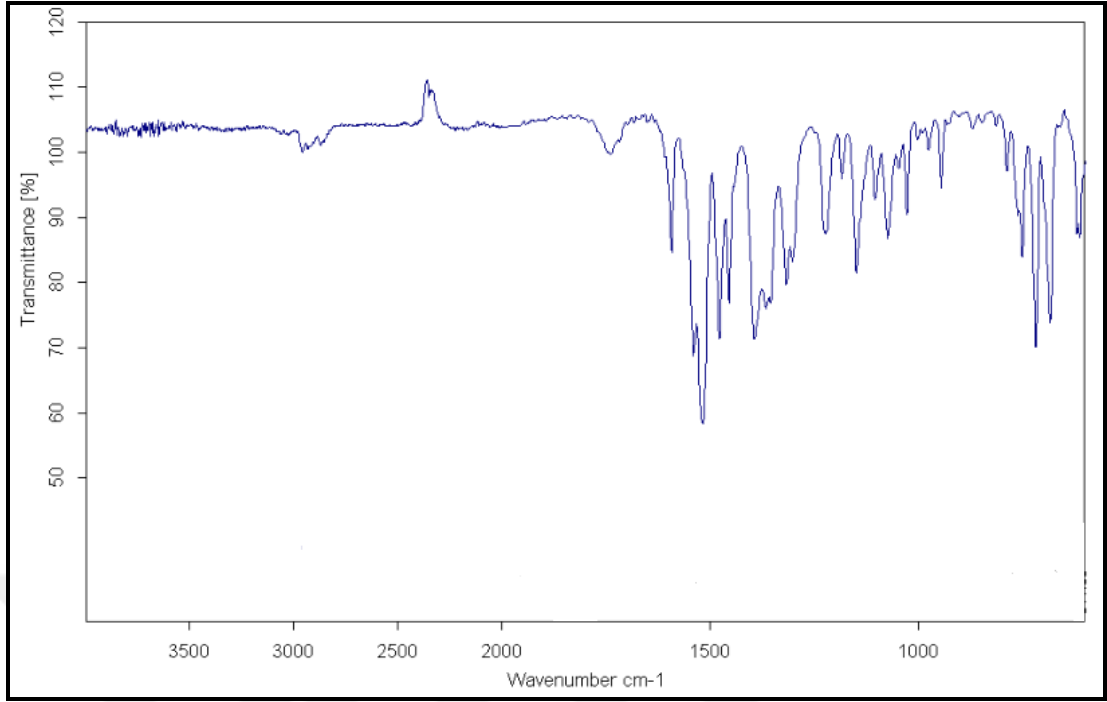


Şekil 5.19. $\text{Zr}(\text{OBu}^n)_2(\text{dion})_2$ ^{13}C NMR spektrumu

Analiz sonuçları doğrultusunda çizilen molekülün yapı formülü Şekil 5.20’deki gibidir.

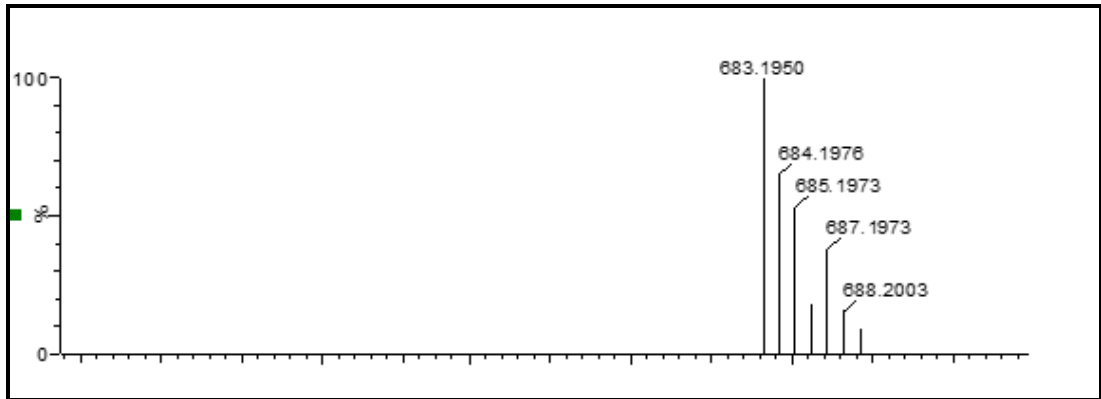


Şekil 5.20. $\text{Zr}(\text{OBu}^n)_2(\text{dion})_2$ yapısı



Şekil 5.21. $Zr(OBu^n)_2(dion)_2$ FTIR spektrumu

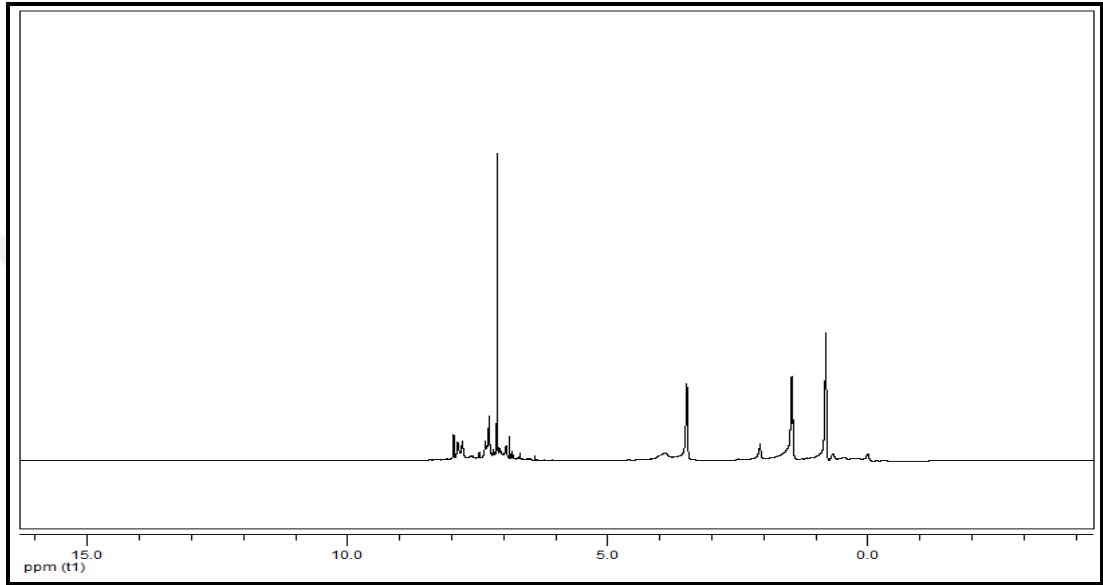
Kütle analizi sırasında ortamda K^+ iyonu kaldığı gözlemlenmiş bunun doğrultusunda bileşiğin kütle hesaplamaları yapıldığında 679.19 (%100), 680.20 (%43.8), 678.20(%14.7) şeklinde hesaplanan kütle değerleri kütle spektrumuna paralel olarak bulunmuştur.



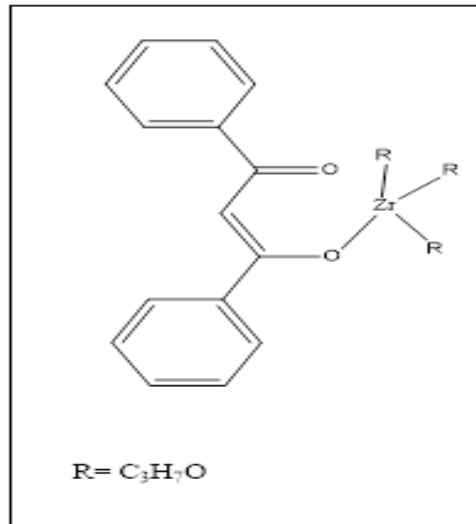
Şekil 5.22. $Zr(OBu^n)_2(dion)_2$ kütle spektrumu

5.1.7. Zirkonyum(IV)propoksit ve 1,3-Difenil-1,3-propandion esaslı katalizörün değerlendirilmesi(1:1)(C₂₄H₃₂O₅Zr)

Zirkonyum(IV)propoksit ve 1,3-Difenil-1,3-propandion esaslı katalizörün 1:1 oranda analiz sonuçları bütoksiti ile benzer doğrultudadır. Katalizörün analiz spektrumları ve açık yapısı aşağıdaki gibidir.



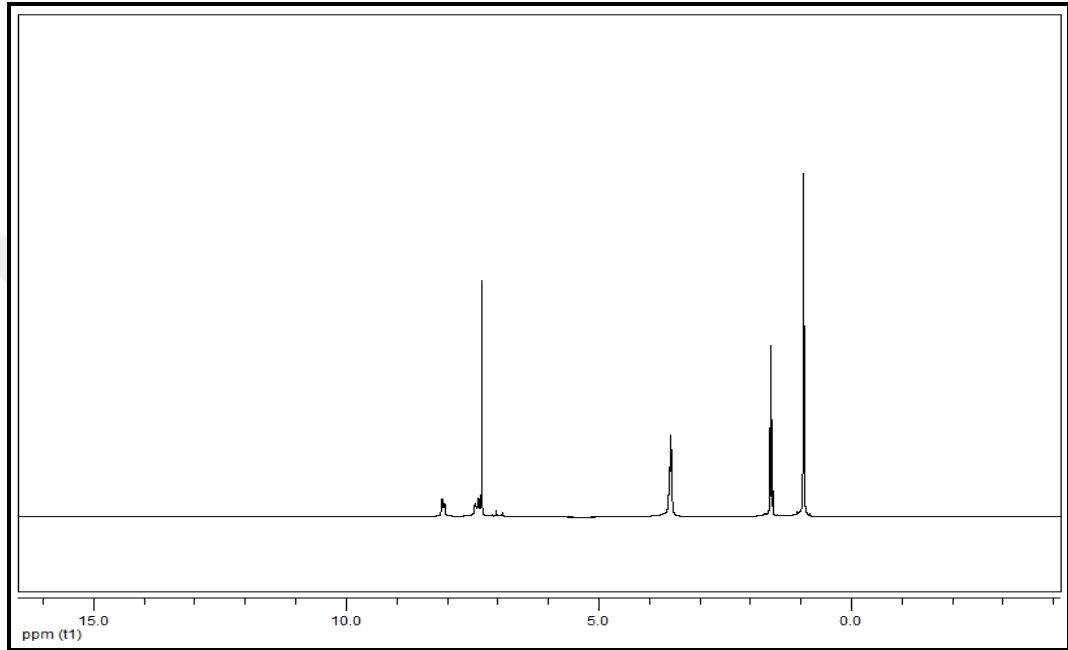
Şekil 5.23. Zr(OPrⁿ)₃(dion) ¹H NMR spektrumu



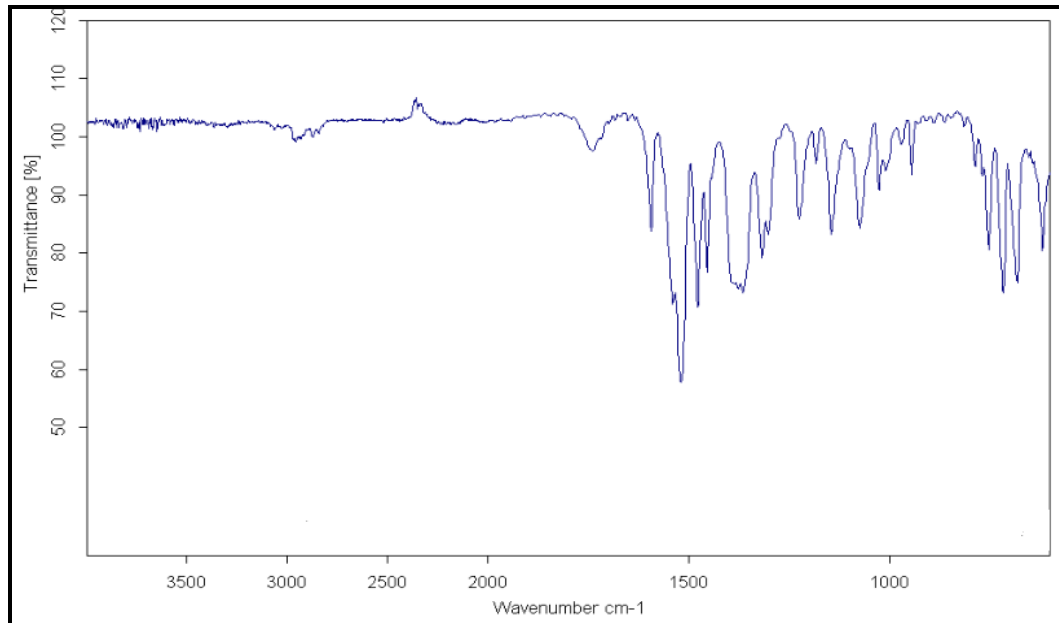
Şekil 5.24.Zr(OPrⁿ)₃(dion)yapısı

5.1.8. Zirkonyum(IV)propoksit ve 1,3-Difenil-1,3-propandion esaslı katalizörün değerlendirilmesi(1:2)(C₃₆H₃₆O₆Zr)

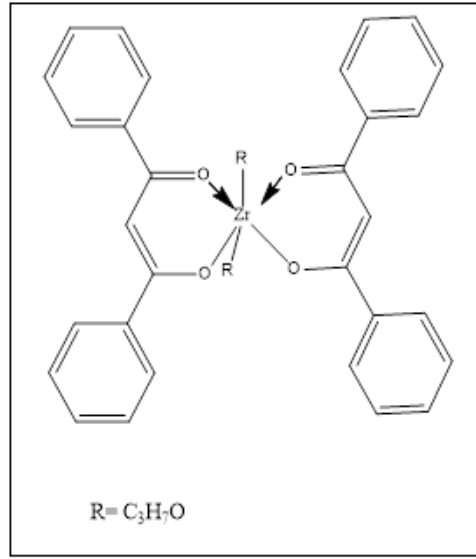
Zirkonyum(IV)propoksit ve 1,3-Difenil-1,3-propandion esaslı katalizörün 1:2 oranda analiz sonuçları bütoksiti ile benzer doğrultudadır. Katalizörün analiz spektrumları ve açık yapısı aşağıdaki gibidir.



Şekil 5.25. Zr(OPrⁿ)₂(dion)₂ ¹H NMR spektrumu



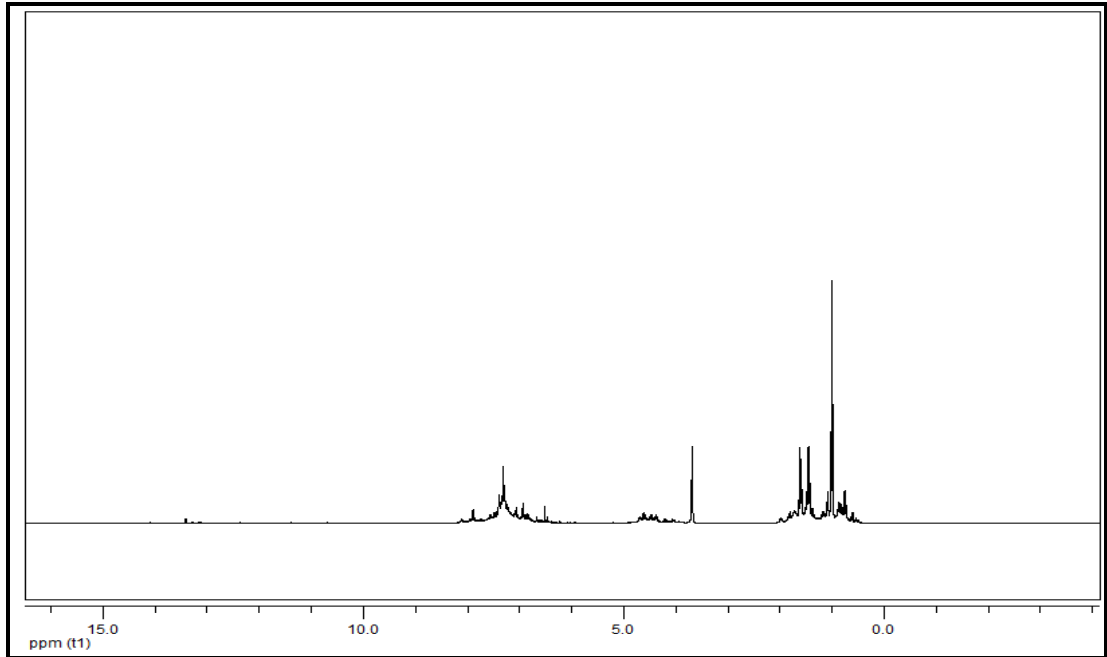
Şekil 5.26. Zr(OPrⁿ)₂(dion)₂ FTIR spektrumu



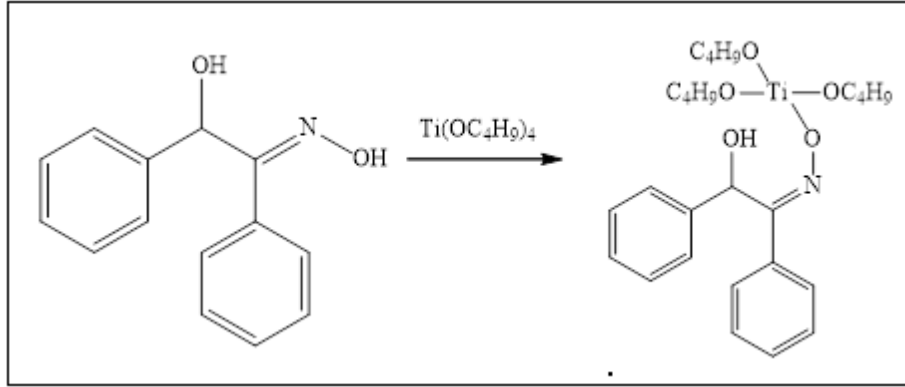
Şekil 5.27. $Zr(OPr^n)_2(dion)_2$ yapısı

5.1.9. Titanyum(IV)bütoksit ve α -benzoinoksim esaslı katalizörün değerlendirilmesi (1:1) ($C_{26}H_{39}NO_5Ti$)

Titanyum(IV)bütoksit ve α -benzoinoksim esaslı katalizörün 1:1 oranda sentezinin analiz sonuçları incelenmiştir. 1H NMR spektrumu incelendiğinde benzoinoksim'e ait 11 ppm de gözlenen N-OH pikinin bağlanmadan dolayı kaybolduğu gözlemlenmiştir [67].



Şekil 5.28. $Ti(OBu^n)_3(BO)^1H$ NMR spektrumu



Şekil 5.29. $\text{Ti}(\text{OBu}^n)_3(\text{BO})$ yapısı

Elementel analiz sonuçları tablodaki gibidir. Ortamda elementel analiz ölçümleri esnasında K^+ iyonu kaldığı gözlemlenmiştir. Tabloda hesaplanan C ve H yüzdeleri ortamda bulunan K^+ iyonu dikkate alınarak hesaplanmıştır.

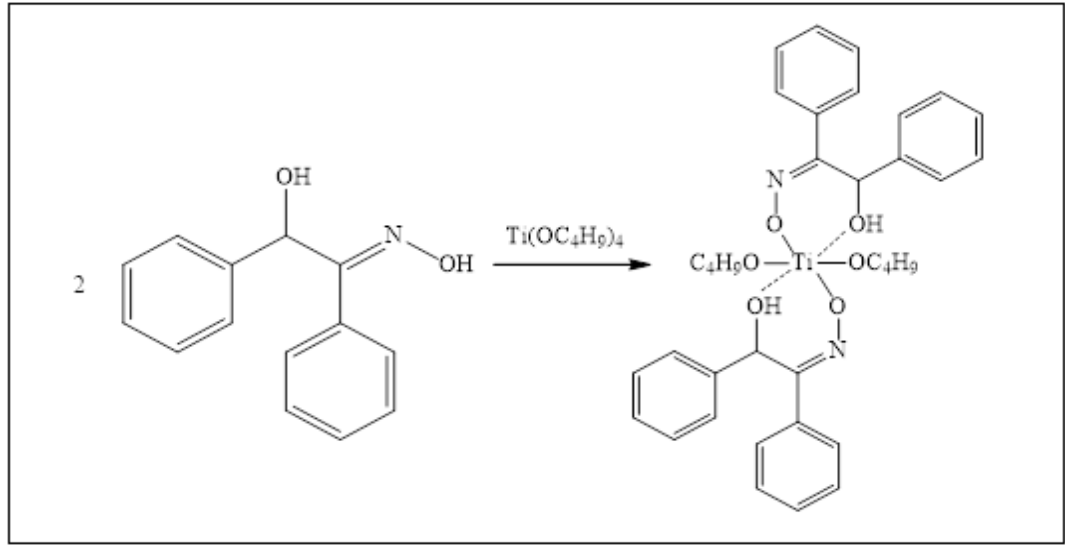
Tablo 5.1. $\text{Ti}(\text{OBu}^n)_3(\text{BO})$ elementel analiz sonuçları

Elementel analiz sonuçları	
Hesaplanan%	Bulunan %
C:58.64, H:7.38 N:2.63	C:58.07, H:6.64 N:3.58

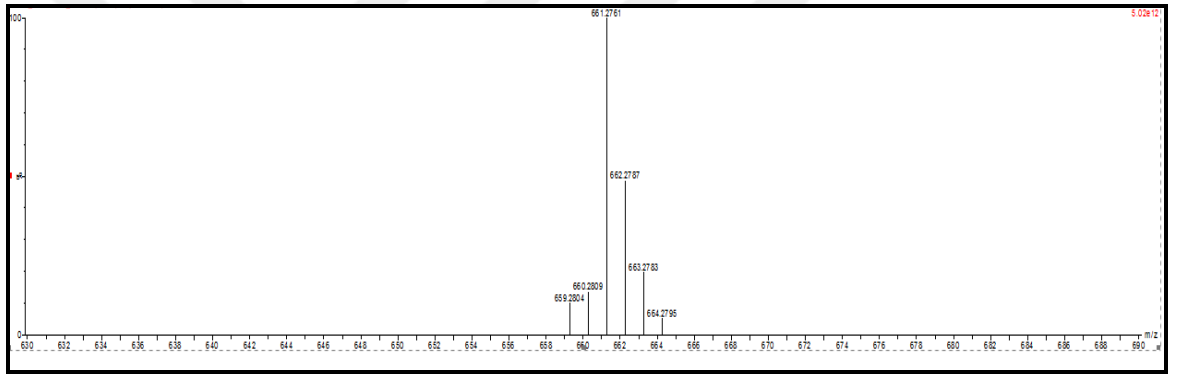
5.1.10. Titanyum(IV)bütoksit ve α -benzoinoksim esaslı katalizörün değerlendirilmesi (1:2) ($\text{C}_{36}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{O}_6\text{Ti} \cdot \text{H}_2\text{O}$)

Titanyum(IV)bütoksit 1:2 oranında ligand ile reaksiyona girdiğinde 2 mol ligandı bağlamış ve $\text{C}_{36}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{O}_6\text{Ti} \cdot \text{H}_2\text{O}$ bileşiği oluşmuştur. Bileşiğin ^1H NMR spektrumu Şekil 5.32'deki gibidir. Ligandın saf halinde bulunan ve N-OH molekülüne ait olan 11 ppm 'deki pik tamamen kaybolmuştur. Bu bağlanmanın gerçekleştiğini göstermektedir.

Elementin ^{13}C spektrumunda ligandın saf halinde 164 ppm de gözlenen $\text{N}=\text{CH}$ piki bağlanmadan dolayı 156.68 ppm'e kaymıştır.



Şekil 5.30. $\text{Ti}(\text{O}i\text{Bu})_2(\text{BO})_2$ yapısı



Şekil 5.31. $\text{Ti}(\text{O}i\text{Bu})_2(\text{BO})_2$ kütle spektrumu

Bu öngörüler doğrultusunda beklenen molekül ağırlığı kütle spektroskopisinde gözlemlenmiştir. Katalizöre ait kütle analizi sonuçları Şekil 5.'daki gibidir. Numune işlemler sırasında nem kapmış olup bünyesinde su tutmaktadır. Bu doğrultuda elde edilen 664.26 (%100), 665.27 (%40.6), 643.27 (%14.5) olarak beklenen kütle değerleri spektrumda gözlenmiştir.

5.1.11. Titanyum(IV)izopropoksit ve α -benzoinoksim esaslı katalizörün değerlendirilmesi(1:1)($\text{C}_{23}\text{H}_{33}\text{NO}_5\text{Ti}$)

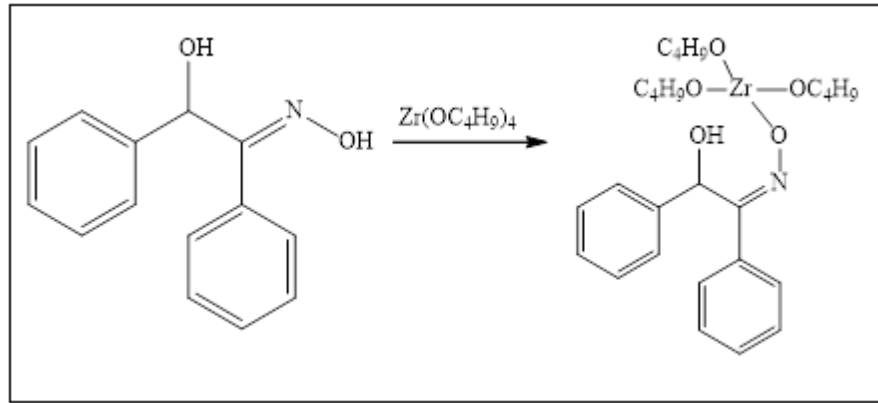
Titanyum(IV)izopropoksit ve α -benzoinoksim esaslı 1:1 katalizörün sonuçları elementin bütoksiti ile paraleldir. Analiz çıktıları ekte bulunmaktadır.

5.1.12. Titanyum(IV)izopropoksit ve α -benzoinoksim esaslı katalizörün değerlendirilmesi(1:2)($C_{34}H_{38}N_2O_6Ti$)

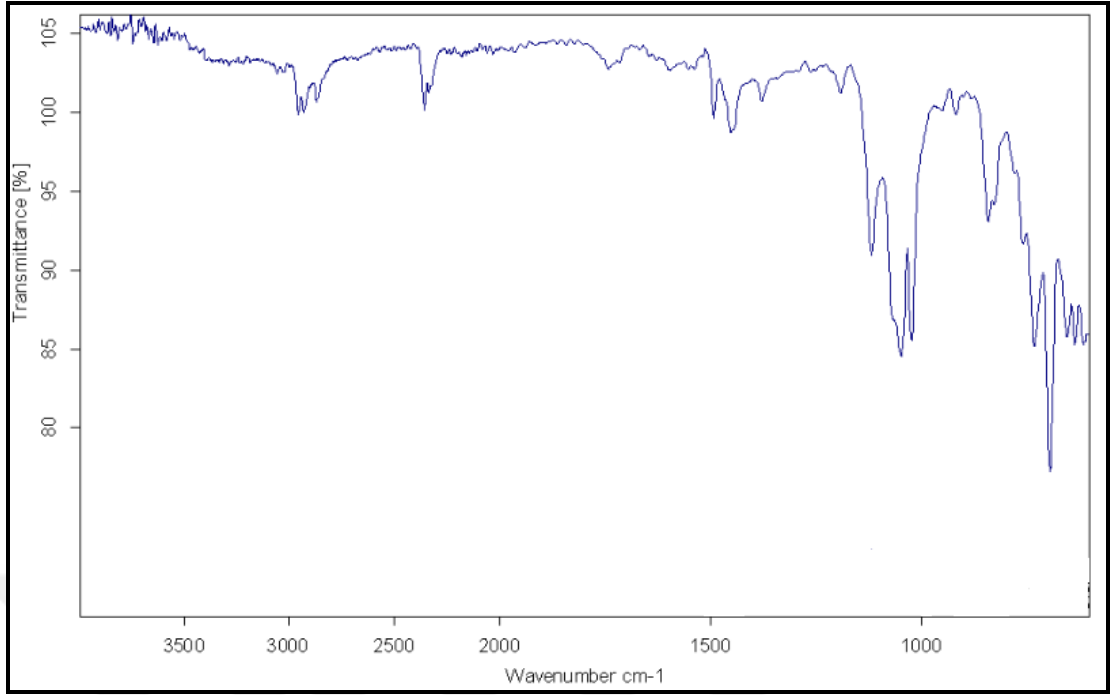
Titanyum(IV)izopropoksit ve α -benzoinoksim esaslı 1:2 katalizörün sonuçları elementin bütoksiti ile paraleldir. Analiz çıktıları ekte bulunmaktadır.

5.1.13. Zirkonyum(IV)bütoksit ve α -benzoinoksim esaslı katalizörün değerlendirilmesi(1:1)($C_{23}H_{33}NO_5Zr$)

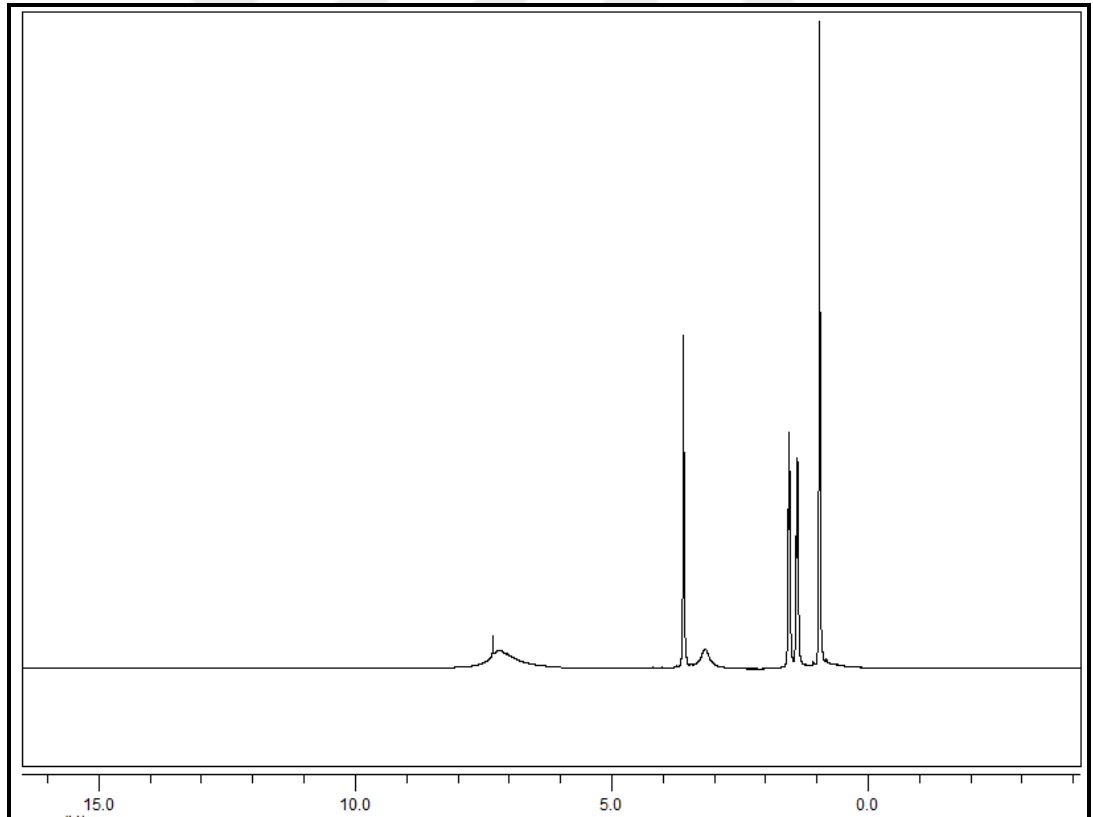
Zirkonyum(IV)bütoksit ve α -benzoinoksim esaslı katalizörün 1:1 oranda sentezinin sonuçları incelendiğinde 1 mol alkoksi yerine 1 mol ligant bağlandığı gözlemlenmiştir. 1H NMR spektrumu incelendiğinde benzoinoksim'e ait 11 ppm de gözlenen N-OH pikinin bağlanmadan dolayı kaybolduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca FTIR spektroskopisinde α benzoinoksim'e ait N-OH gerilmesinden meydana gelen ve 3300 cm^{-1} dalga boyunda bulunan dirsek 1500 cm^{-1} dalga boyunda gözlemlenmektedir. Bu da azot atomuna bağlı OH deformasyonuna atfedilir [66]. Sonuçlar doğrultusunda sentezlenen katalizörün yapı formülü Şekil 5.32'de ki gibidir.



Şekil 5.32. $Zr(OBu^n)_3$ (dion) yapısı



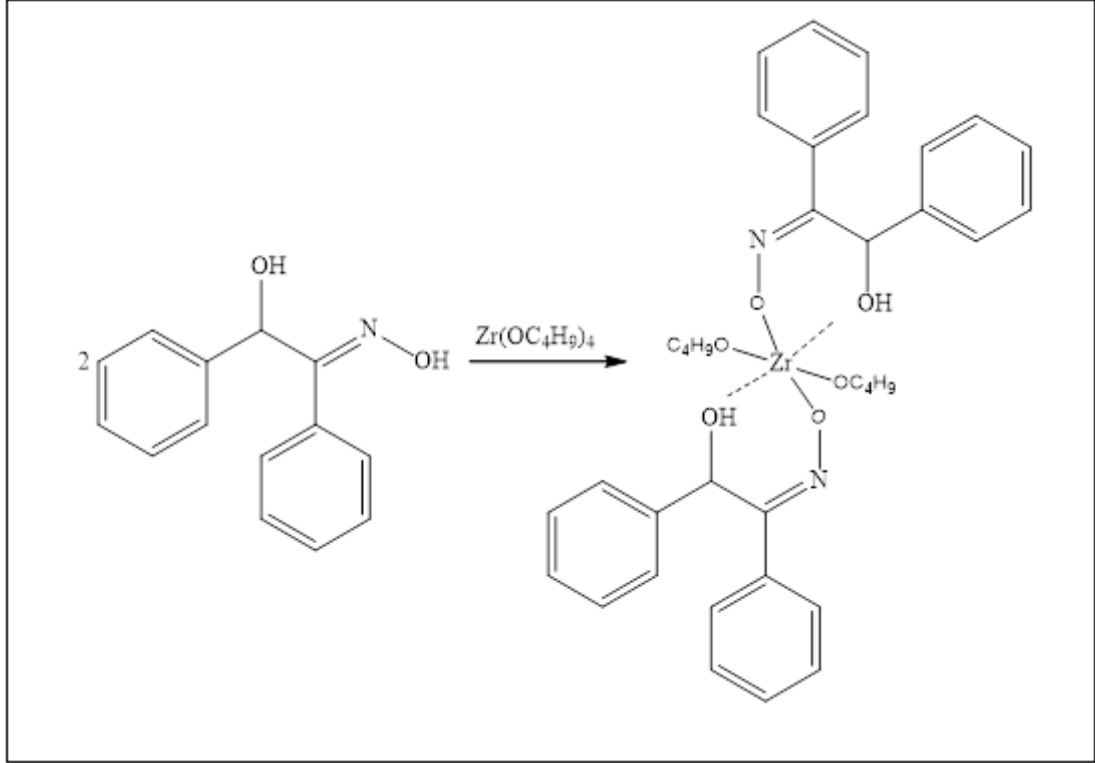
Şekil 5.33. $\text{Zr}(\text{OBu}^n)_3(\text{dion})$ FTIR sonucu



Şekil 5.34. $\text{Zr}(\text{OBu}^n)_3(\text{dion})$ ^1H NMR Sonucu

5.1.14. Zirkonyum(IV)bütoksit ve α -benzoinoksim esaslı katalizörün değerlendirilmesi(1:2)($C_{38}H_{42}N_2O_6Zr$)

Zirkonyum(IV)bütoksit ve α -benzoinoksim esaslı katalizörün 1:2 oranda çalışmasında 2 mol alkoksit molekülü yerine 2 mol ligandın bağlandığı gözlemlenmiştir.



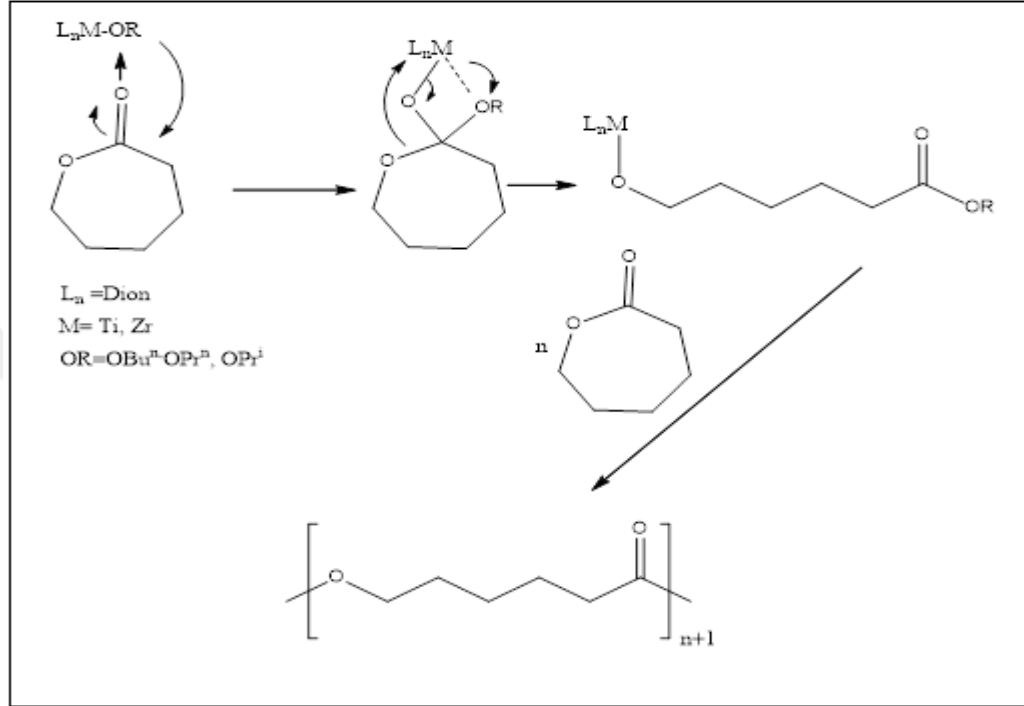
Şekil 5.35. $Zr(OBu^n)_2(BO)_2$ yapısı

5.2. Halka Açılım Polimerizasyonunda Kullanılan Katalizörlerin Değerlendirilmesi

Tek uçlu veya azaltılmış sayıda aktif uçlu katalizörlerin geliştirilmesi kontrol edilebilir molekül ağırlıklarına ve düşük polidispersite indeksine sahip polimerler üretebilmek için önemli bir hedef olmuştur. Ti/ Zr dion kompleksleri ϵ kaprolaktonun polimerizasyon reaksiyonunda olumlu sonuçlar vermişlerdir.

Geçiş metali bileşikleri, bir koordinasyon-araya girme mekanizması vasıtasıyla ϵ -kaprolaktonun halka açma polimerizasyonunu (ROP) yürütmektedir [64, 65]. Şekil 5.2.1'den görüldüğü gibi, Ti / Zr-dion bileşikleri ilk önce ϵ -kaprolaktonun karbon merkezine oksijen merkezi aracılığıyla metale koordinasyonunu sağlar.

Daha sonra, kararsız alkoksit ligandı, aktive edilmiş karbonil grubuna saldırarak oksijen-açıl oluşumuna yol açar. Daha sonra, ϵ -kaprolakton molekülleri metal merkezini koordine eder ve metal-alkoksit bağına eklenir ve bu da polikaprolaktonun oluşumu ile sonuçlanır.



Şekil 5.36. Ti/Zr dion bileşiklerinin halka açılım mekanizması

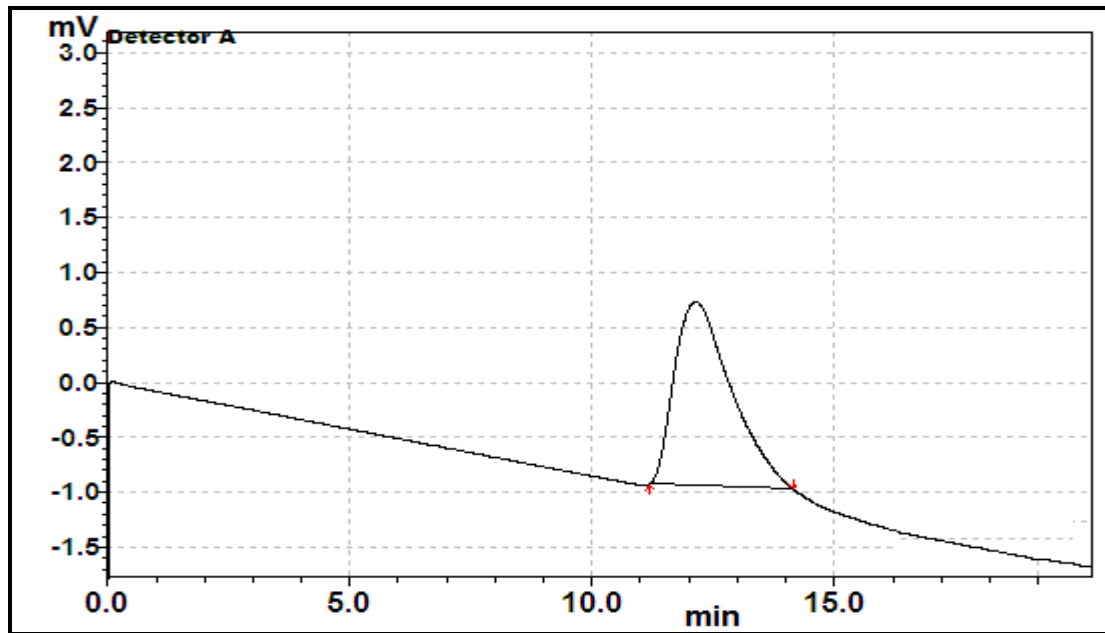
Tablo 5.9. Halka açılım polimerizasyonunda kullanılan 1,3-Difenil-1,3-propandion esaslı katalizörlerin sonuçları

Katalizör Adı	Reaksiyon Süresi	M_w	M_n	$PDI(M_w/M_n)$
$Ti(OBu^n)_3(\text{dion})$	12	10640	9410	1.14
$Ti(OBu^n)_3(\text{dion})$	24	12770	11000	1.16
$Ti(OBu^n)_2(\text{dion})_2$	24	6990	5880	1.19
$Ti(OBu^n)_2(\text{dion})_2$	36	8990	7300	1.21
$Ti(OPr^i)_3(\text{dion})$	24	13720	11780	1.16

Tablo 5.9. (Devam) Halka açılım polimerizasyonunda kullanılan 1,3-Difenil-1,3-propandion esaslı katalizörlerin sonuçları

$\text{Ti}(\text{OPr}^i)_3(\text{dion})$	36	15900	13475	1.18
$\text{Ti}(\text{OPr}^i)_2(\text{dion})_2$	36	20260	16010	1.26
$\text{Zr}(\text{OBu}^n)_3(\text{dion})$	4.0	30820	25710	1.20
$\text{Zr}(\text{OBu}^n)_3(\text{dion})$	10	34000	27420	1.24
$\text{Zr}(\text{OBu}^n)_2(\text{dion})_2$	18	21140	13290	1.59
$\text{Zr}(\text{OPr}^n)_3(\text{dion})$	2	22420	17650	1.27
$\text{Zr}(\text{OPr}^n)_2(\text{dion})_2$	10	17360	11970	1.45
$\text{Zr}(\text{OPr}^n)_2(\text{dion})_2$	16	19800	13380	1.48

$[\text{M}(\text{OR})_3(\text{dion})]$ katalizörleri kullanılarak üretilen polimerlerin PDI değerleri $[\text{M}(\text{OR})_2(\text{dion})_2]$ katalizörleri kullanılarak üretilen polimerlere göre belirgin derecede küçüktür. $[\text{M}(\text{OR})_2(\text{dion})_2]$ katalizörleri ile polimerizasyon, daha yavaş bir reaksiyon tepkimesi sergiledi ve polimer, $[\text{M}(\text{OR})_3(\text{dion})]$ katalizörlerinden daha düşük ağırlık ortalamalı molekül ağırlığında polimerler sentezlendi.



Şekil 5.37. $\text{Zr}(\text{OBu}^n)_3(\text{dion})$ GPC sonucu

Şekil 5.37’de görüldüğü gibi polikaprolaktonun GPC eğrisi düzenli polimerizasyonu gösteren dar ve keskin bir şekilde gözlemlenmiştir. Sentezlenen katalizörlerle elde edilen tüm polimerlerin GPC sonuçları tezin ek kısmında verilmiştir.

1,3-Difenil-1,3-propandion esaslı katalizörlerin ardından α –benzoinoksim ile sentezlenen katalizörler de ϵ -kaprolakton’un polimerizasyonunda kullanılmıştır. Aynı mekanizma ile halka açılım polimerizasyonu gerçekleşmiş olup benzer sonuçlar gözlemlenmiştir. Sonuçlar Tablo 5.10’ da verilmiştir.

Tablo 5.10. Halka açılım polimerizasyonunda kullanılan α -benzoinoksim esaslı katalizörlerin sonuçları

Katalizör Adı	Reaksiyon Süresi	M_w	M_n	$PDI(M_w/M_n)$
Ti(OBu ⁿ) ₃ (BO)	24	8889	7832	1.13
Ti(OBu ⁿ) ₂ (BO) ₂	52	2507	2240	1.11
Ti(OPr ⁱ) ₃ (dion)	24	5033	4539	1.11
Ti(OPr ⁱ) ₂ (dion) ₂	48	9543	8736	1.09
Zr(OBu ⁿ) ₃ (dion)	8	15671	11332	1.38
Zr(OBu ⁿ) ₂ (dion) ₂	48	16890	12953	1.30

4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, Ti / Zr alkoksit kompleksleri sol-jel prosesi kullanılarak 1,3-Difenil-1,3-propandion (dion) ve α -benzoinoksim ligandı ile stabilize edilmiştir. B-diketonat ligandları bidentat ligandlardır ve monodentat (alkoksit) ligandlarından daha koordineli Ti / Zr atomu ile daha güçlü bağlar oluştururlar. Bu nedenle, dion ve benzoinoksim ligandları Ti / Zr atomlarına bağlanmış alkoksit gruplarını değiştirir. Sentezlenen Ti / Zr-dion kompleksleri nükleer manyetik rezonans (^1H -, ^{13}C -NMR), yüksek çözünürlüklü kütle (HRMS), Fourier transform infrared (FTIR) spektroskopileri ve element analizi ile karakterize edilmiştir. Bu kompleksler, ϵ -kaprolaktonun halka açma polimerizasyonu üzerinde katalizörler olarak kullanılmıştır. Bu sonuçlar, 1,3-difenil-1,3-propandion ve α -benzoinoksim - Ti / Zr komplekslerinin, solventsiz koşullar altında ϵ -kaprolaktonun halka açılım polimerizasyonu için aktif başlatıcı olduğunu göstermektedir. Beklendiği gibi, Ti / Zr atomlarına bağlanmış alkoksit gruplarının sayısındaki değişiklikler, sadece katalizörün aktivitesi üzerinde değil, aynı zamanda polidispersite indeksinin derecesi ve polimerlerin molekül ağırlıkları üzerinde de önemli bir etkiye sahiptir. Bu çalışmanın amacı, ϵ -kaprolaktonun halka açılım polimerizasyonu için katalizör sistemleri elde etmektir. Sonuçlar çalışmanın bu yönde başarılı bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Ayberk V., Zeolit ZSM-5 ve Türevlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Mustafa Kemal Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Hatay, 2013, 346208.
- [2] Kılınç Y.S., Rh ve Ru Katkılı NiO/CeO₂/ZrO₂ Katalizörlerin SenteziKarakterizasyonu ve Seçici CO Metanlaşması İçin Aktivitelerin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2013, 352601.
- [3] Solomons, T.W. , Craig B. , Families of Carbon Compounds, Melhores A., *Organik Chemistry*, 8th Edition, John Wiley Of Sons, Inc. , Florida, 310-311, 2004.
- [4] Avşar G. Orijinal Nitelikte Florlanmış Fosfin ve Rodyum(I) Komplekslerin Sentezi ve Süperkritik Karbon Dioksit Ortamında Hidrojenasyon Reaksiyonlarında Kullanımı, Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 2008, 178377.
- [5] Abacıoğlu K., Raney-Kobalt Tipi Katalizörlerin Hazırlanmasında Katı-Sıvı Reaksiyon Kinetiğinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2007, 213478.
- [6] Çıtak A. Amberlit Katalizör Varlığında Asetik Asidin İzobütanol İle Esterleşme Kinetiği Çalışması, Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 2001, 114554.
- [7] İçten O., Sorgum Biyokütlesinden Sulu Faz Reformlama İle Hidrojen Gazı Eldesi, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 2011, 2999398.
- [8] Aslan G., Metal Oksitler İle İyileştirilmiş Alkan Dehidrojenasyon İkili Katalizörlerin Hazırlanması ve Tanımlanması, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2005, 197282.
- [9] Yalçın G., Metal Alkolat Esaslı Yeni Katalizörlerin Hazırlanması ve Bunların Halka Açılma Polimerizasyonunda Kullanılması, Doktora Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 2015, 398891.
- [10] Servan M. A., Bazı Alkali Katalizörlerin Hazırlanması, Karakterizasyonu ve Bu Katalizörler Varlığında Yağlardan Transesterleşme Tepkimesi İle Biyodizel Üretimi, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2011, 312846.

- [11] Hagen J., *Industrial Catalysis*, 1st ed, Die Deutsche Bibliothek, Germany, 2006.
- [12] Balıkçı F., Yüceer S. B., Güldür Ç., Comparative Study of $\text{Ag}_2\text{O}/\text{Co}_3\text{O}_4$ Catalysts Prepared by the Sol-Gel and Co-precipitation Techniques: Characterization and CO Activity Studies, *Chemical Engineering Communications*, 2009, **196**, 171-181.
- [13] Gürel Z., Katalizörlerin Hazırlanması ve Endüstrideki Kullanılışları, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2001, 106327.
- [14] Tonbul Y., Bentonit Taşıyıcılı HPA Katalizörlerin Hazırlanması, Karakterizasyonu ve Esterleşme Tepkimelerine Uygulanması, Doktora Tezi, Dicle Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır, 2002, 121413.
- [15] Erdemir S., Schiff Bazı ve Polimerlerinin Geçiş Metal Komplekslerinin Sentezi Karakterizasyonu ve Oksidasyon Katalizörü Olarak Etkilerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 2007, 178642.
- [16] İçten O., Sorgum Biyokütlesinden Sulu Faz Reformlama İle Hidrojen Gazı Eldesi, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 2011, 2999398.
- [17] Baygın A., İyileştirici İçeren Nano Boyutlu Sülfate Zirkon Tipi Katalizörlerin Hazırlanması ve Tanımlanması, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2006, 182496.
- [18] Asiltürk M., Metal Alkoksit Temelli Kompozit Materyal Sentezi ve Boya Adsorpsiyonunda Kullanımı, Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya, 2007, 200379.
- [19] Toygun Ş., Köneçoğlu G., Kalpaklı Y., General Principles of Sol-Gel, *Journal of Engineering and Natural Sciences*, 2013, **31**, 456-476.
- [20] Pierre A. C., *Introduction to Sol-Gel Processing*, 1st ed, Kluwer Academic Publishers, Boston, Dordrecht, London, 1998.
- [21] Kloskowski A., Pilarczyk M., Chrzanowski W., Sol-Gel Technique-A Versatile Tool for Adsorbent Preparation, *Analytical Chemistry*, 2010, **40**, 172-186.
- [22] Mısır M., Yeni Başlatıcı Sistemleri İle ϵ -kaprolaktonun Halka Açılma Polimerizasyonu (ROP) ve Çeşitli Monomerlerin Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP), Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 2011, 275482.
- [23] Sunay M. S., Polimer-Polimer ve Polimer-Metalalkoksit Kompozit Sistemlerde Film Oluşum Davranışlarının İncelenmesi, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2012, 323708.

- [24] Baysal B., *Polimer Kimyası*, ODTÜ Fen Bilgisi Yayınları, Ankara, 1994.
- [25] Saçak M., *Polimer Kimyasına Giriş*, A.Ü.F.F. Döner Sermaye İşletmesi Yayınları, Ankara, 1998.
- [26] Polat Ş., Polimerlerin Sınıflandırılması, Academia, https://www.academia.edu/18075805/Polimer_Malzemeler_III_Yaz_Okulu, (Ziyaret Tarihi: 01.04.2018)
- [27] Yanatma S., Kontrollü Polimerizasyon Yöntemiyle Organik/Anorganik Polimerik Kompozit Malzemelerin Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya, 2011, 300987.
- [28] Oruç O., Poli(Kaprolakton) Esaslı Heterograft Kopolimerlerin Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Bülent Ecevit Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Zonguldak, 2013, 337905.
- [29] Ürün T., Zincir Ortası Fotoaktif Poli(D,L Laktit) Homopolimerleri ve Poli(D,L Laktit) Poli(ϵ -kaprolakton) Tetra Blok Kopolimerlerin Rop Yöntemi İle Sentezi ve Karakterizasyonu, Harran Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Şanlıurfa, 2015, 444069.
- [30] Küçük A.Ç., Kontrollü Polimerizasyon Yöntemleri İle Poli(ϵ -kaprolakton) Temelli Dallanmış Polimerlerin Sentezi, Karakterizasyonu ve Uygulamaları, Doktora Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Üniversitesi, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze, 2014, 355385.
- [31] Albertsson A. C., Varma I. K., Recent Developments in Ring-Opening Polymerization of Lactones for Biomedical Applications, *Biomacromolecules*, 2003, **4**(6), 1466-1468.
- [32] Veld P., Velner E. M., VanDeWitte P., Hamhuis J., Dijkstra P., Feijen J., Melt Block Copolymerization of Caprolactone and L-lactide, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 1997, **35**(2), 219-226.
- [33] Silawanich A., Muangpil S., Theoretical Study of Efficiency Comparison of Ti(IV) Alkoxides as Initiators for Ring-Opening Polymerization of ϵ -caprolactone, *Computational and Theoretical Chemistry*, 2016, **1090**, 17-22.
- [34] Dahikar P. M., Synthesis, Characterization and Antimicrobial Activity of Metal Colplexes of Substituted α -benzoinximes, *International Journal of Scientific and Research Publications*, 2013, **3**(5), 213-219.
- [35] Umare P. S., Tembe G. L., Rao K. V., Satpatathy U. S., Trivedi B., Catalytic Ring-Opening Polymerization of L-lactide by Titanium, *Journal of Molecular Catalysis*, 2006, **268**(2007), 235-243.

- [36] Jitannom J., Molloy R., Punyodom W., Meelua W., Theoretical Studies On Aluminum Trialkoxide-Initiated Lactone Ringopening Polymerizations: Roles of Alkoxide Substituent and Monomer Ring Structure, *Computational and Thoretical Chemistry*, 2016, **1097**, 25-32.
- [37] He J., Duan Y., Kou X., Zhang Y., Wang W., Yang Y., Huang Y., Dinuclear Group 4 Alkoxides: Excellent Initiators for Ring-Opening Polymerization of Cyclic Esters, *Inorganic Chemistry Communications*, 2015, **61**, 144-148.
- [38] Zhang D., Pang W., Chen C., Sidearm Effect On The (Pyrrolylaldiminato) Aluminum Initiated Ring Opening Polymerization of ϵ -caprolactone, *Journal of Organometallic Chemistry*, 2017, **836-837**, 56-61.
- [39] Pappuru S., Chakraborty D., Sunder J. V., Roymuhury S.K., Ramkumar V., Subramanian V., Chand D. K., Group 4 Complexes of Salicylbenzoxazole Ligands as Effective Catalysts for The Ring-Opening Polymerization of Lactides, Epoxides and Copolymerization of ϵ -caprolactone with L-lactide, *Polymer*, 2016, **102**, 231-247.
- [40] Liu Z., Li C., Chen J., Liu W., Tsai C., Titanium, Aluminum and Zinc Complexes Containing Diaminebis(Benzotriazole Phenolate) Ligands : Synthesis, Structural Characterization and Catalytic Studies for Ring-Opening Polymerization of ϵ -caprolactone, *Journal of Molecular Structure*, 2016, **1134**, 395-403.
- [41] Perez Y., Hierro I., Fajardo M., Synthesis of Titanium Alkoxide Complexes with Alkyl Lactate Ligands Asymmetric Epoxidation of Cinnamyl Alcohol, *Journal of Organometallic Chemistry*, 2012, **717**, 172-179.
- [42] Roymuhury S. K., Chakraborty D., Ramkumar V., Aluminium Complexes Bearing N,O-aminophenol Ligands as Efficient Catalysts for The Ring Opening Polymerization of Lactide, *European Polymer Journal*, 2015, **70**, 203-214.
- [43] Kurajica S., Skoric I., Mandic V., Ethyl Acetoacetate Ligand Distribution in The Course of Titanium n-butoxide Chelation, *Materials Chemistry and Physics*, 2014, **147**(3), 1058-1067.
- [44] Chabert M., Bounor-Legare V., Mignard N., Cassagnau P., Formation of New Alkyl Functionalized Poly(ethylene terephthalate) Oligomers Through Exchange Reactions with Titanium Alkoxides In Melt Conditions, *Polymer Degradation and Stability*, 2014, **102**, 122-131.
- [45] Wang Y., Ma H., Aluminum Complexes of Bidentate Phenoxy-amine Ligands: Synthesis Characterization and Catalysis in Ring-Opening polymerization of Cyclic Esters, *Journal of Organometallic Chemistry*, 2013, **731**, 23-28.

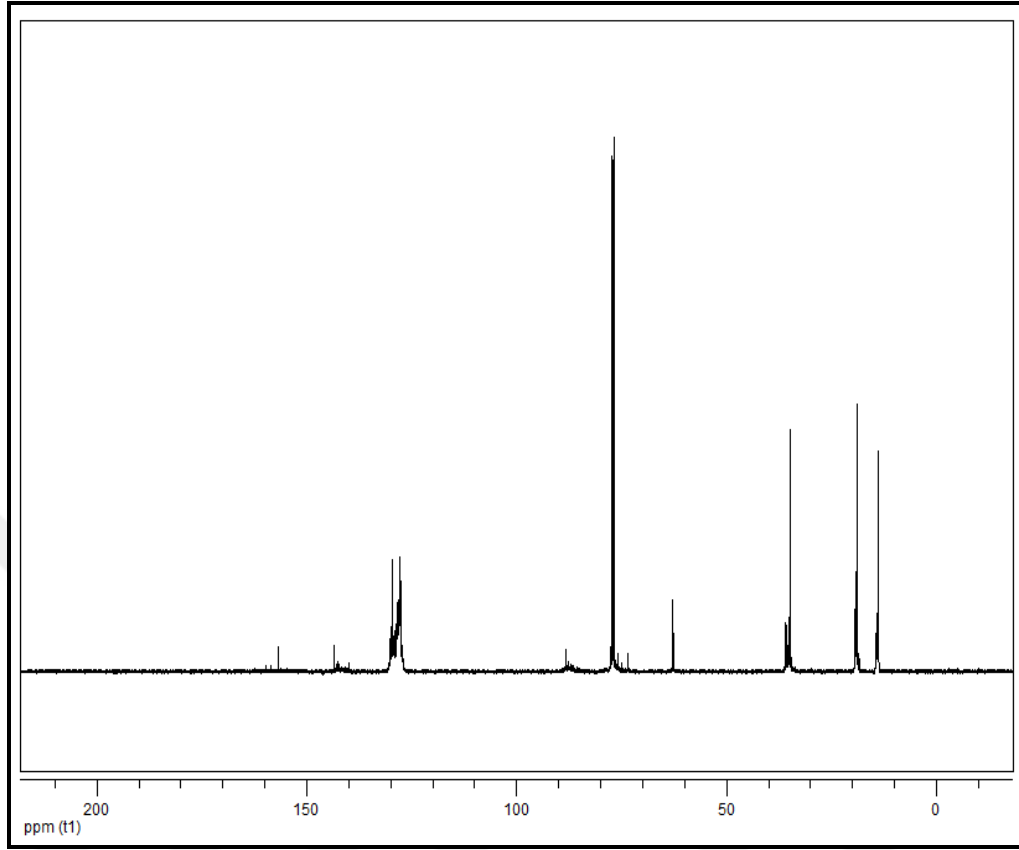
- [46] Zhang Y., Gao A., Zhang Y., Xu Z., Yao W., Aluminum Complexes with Benzoxazolphenolate Ligands : Synthesis Characterization and Catalytic Properties for Ring-Opening Polymerization of Cyclic Esters, *Polyhedron*, 2016, **112**, 27-33.
- [47] Buffet J., Harris G. R., Coward J. J., Arnold T. A. Q., Turner Z. R., O'Hare D., Zirconocene Alkoxides and Aryloxides for The Polymerization of L-and rac-lactide, *Journal of Organometallic Chemistry*, 2015, **801**, 78-95.
- [48] Chuck C. J., Davitson M. G., Jones M. D., Kociok-Köhn G., Lunn M. D., Wu S., Air-Stable Titanium Alkoxide Based Metal-Organic Framework as an Initiator for Ring-Opening Polymerization of Cyclic Esters, *Inorganic Chemistry*, 2006, **45**, 6595-6597.
- [49] Crews P., Rodriguez J., Jaspars M., *Organic Structure Analysis*, Oxford University Press, 1998.
- [50] 5.Hoebbel D., Reinert T., Schmidt H., Arpac E., On the hydrolytic Stability of Organic Ligands in Al-, Ti-and Zr-alkoxide Complexes, *Journal of Sol-gel Science and Technology*, 1997, **10** (2), 115-126
- [51] Maurer C., Pittenauer E., Du VA., Allmaier G., Schubert U., Cyclic bis (β -diketonate)-and bis (β -ketoesterate)-bridged Titanium and Zirconium Alkoxide Derivatives, *Dalton Transactions*, 2012, **41**(8), 2346-2353
- [52] Kurajica S., Skoric I., Mandic V., Ethyl Acetoacetate Ligand Distribution in The Course of Titanium n-butoxide Chelation, *Materials Chemistry and Physics*, 2014, **147**(3), 1058-1067.
- [53] Errington RJ., Ridland J., Clegg W., Coxall RA., Sherwood JM., β -Diketonate Derivatives of Titanium Alkoxides: X-ray Crystal Structures and Solution Dynamics of the Binuclear Complexes $\{[Ti(OR)_3(dik)]_2\}$, *Polyhedron*, 1998, **17**(5), 659-674.
- [54] Kickelbick G., Schubert U., An Unusual Ring Structure of an Oligomeric Oxotitanium Alkoxide Carboxylate, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 1998, **1998**(2), 159-161.
- [55] Schubert U., Organically Modified Transition Metal Alkoxides: Chemical Problems and Structural Issues on the Way to Materials Syntheses, *Accounts of Chemical*, 2007, **40**(9), 730-737.
- [56] Yalcin G, Yildiz U, Kayan A., Preparation of Al, Ti, Zr-perfluoroheptanoate Compounds and Their Use in Ring Opening Polymerization, *Applied Catalysis A: General*, 2012, **423**, 205-210.
- [57] Mert, O., Kayan, A., Synthesis of Silyliminophenolate Zirconium Compounds and Their Catalytic Activity Over Lactide/epoxide, *Applied Catalysis A: General*, 2013, **464**, 323-331.

- [58] Umare PS., Tembe GL., Rao KV., Satpathy US., Trivedi B., Catalytic Ring-Opening Polymerization of L-lactide by Titanium Biphenoxy-alkoxide Initiators, *Journal of Molecular Catalysis*, 2007, **268**(1-2), 235-243.
- [59] Saridis E., Maroulas SD., Pitsikalis M., Ring-opening Polymerization of L - lactide Using Half - titanocene Complexes of the ATiCl₂Nu type: Synthesis, characterization and thermal properties, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2013, **51**(5), 1162-1174.
- [60] He JX., Duan YL., Kou X., Zhang YZ., Wang W., Yang Y., Huang Y., Dinuclear Group 4 Alkoxides: Excellent Initiators for Ring-opening Polymerization of Cyclic Esters, *Inorganic Chemistry Communications*, 2015, **61**,144-148.
- [61] D'Auria I., Lamberti M., Mazzeo M., Milione S., Roviello G., Pellecchia C., Coordination Chemistry and Reactivity of Zinc Complexes Supported by a Phosphido Pincer Ligand, *Chemistry-A European Journal*, 2012, **18**(8), 2349-2360.
- [62] Chisholm. MH., Gallucci JC., Zhen H., Huffman JC., Three-coordinate Zinc Amide and Phenoxide Complexes Supported by a Bulky Schiff Base Ligand, *Inorganic chemistry*, 2001, **40**(19), 5051-5054.
- [63] Hubert-Pfalzgraf, LG., Cauro-Gamet L., Brethon A., Daniele S., Richard P., Lanthanide Molecular Oxohydroxides: Synthesis and Characterisation of [Y₄ (μ₄-O)(μ-OEt)₂ (μ, η²-AAA)₂ (η²-AAA)₃]₂ (μ₃-OH) ₄ (μ₃-OEt)₂ (HAAA= allylacetatoacetate), *Inorganic Chemistry Communications*, 2007, **10**(2), 59-80.
- [64] Mert O., Kayan A., Synthesis and Characterization of Substituted Salicylate Zirconium Compounds and Their Catalytic Activity Over ε-caprolactone, *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 2014, **80**(3-4), 409-416.
- [65] Chmura AJ., Davidson MG., Jones MD., Lunn MD., Mahon MF., Group 4 Complexes of Amine bis (phenolate) and Their Application for the Ring Opening Polymerization of Cyclic Esters, *Dalton Transactions*, 2006, **(7)**, 887-889.
- [66] Dereli Ö., Erdogdu Y., Guloglu M. T., Molecular Structure and Vibrational Spectra of Alpha_Benzoinoxime by Density Functional Method, *Optics and Spectroscopy*, 2014, **116**(2), 187-195.
- [67] Attia S., El-Shahat M. F., Synthesis and Characterization of a Monomeric and a Dihydroxo-Bridged Dimeric Complexes of Iron(III) with α-benzoinoxime, *Polyhedron*, 2006, **26**(4), 791-796.

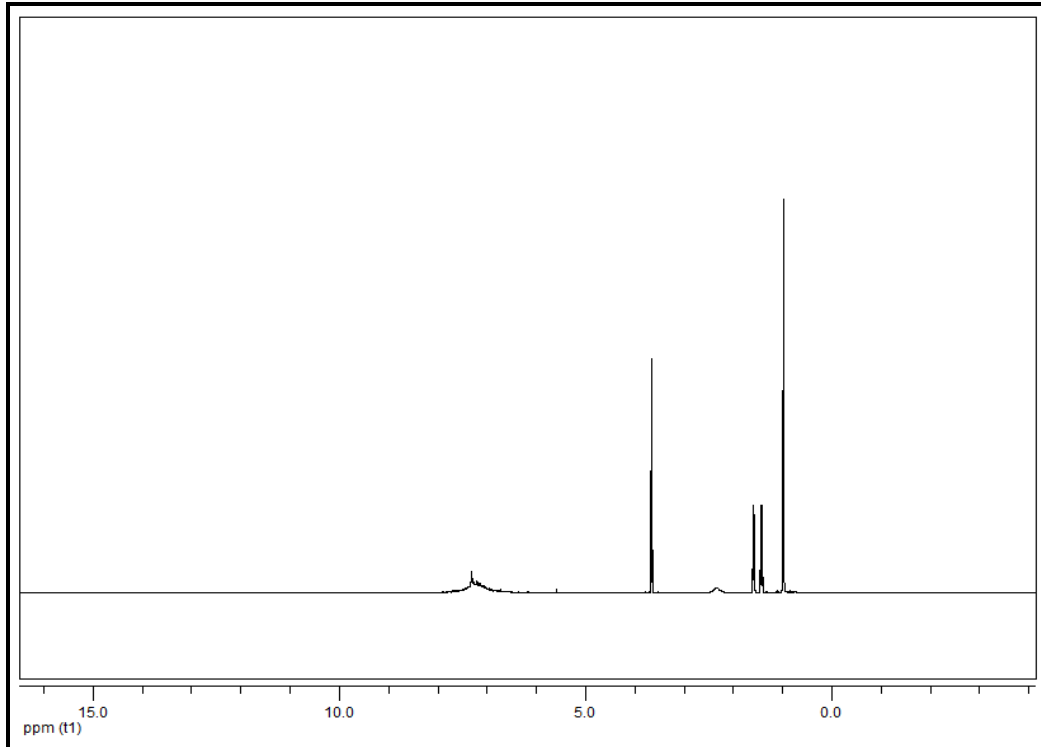


EKLER

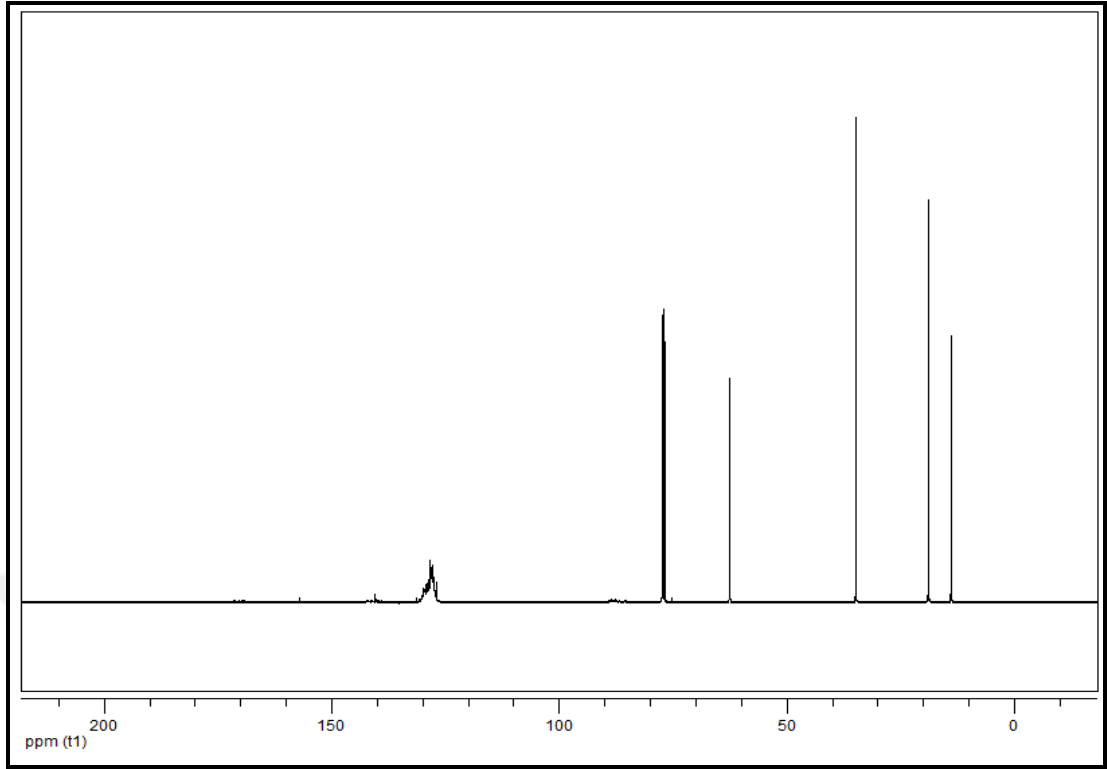
EK-A



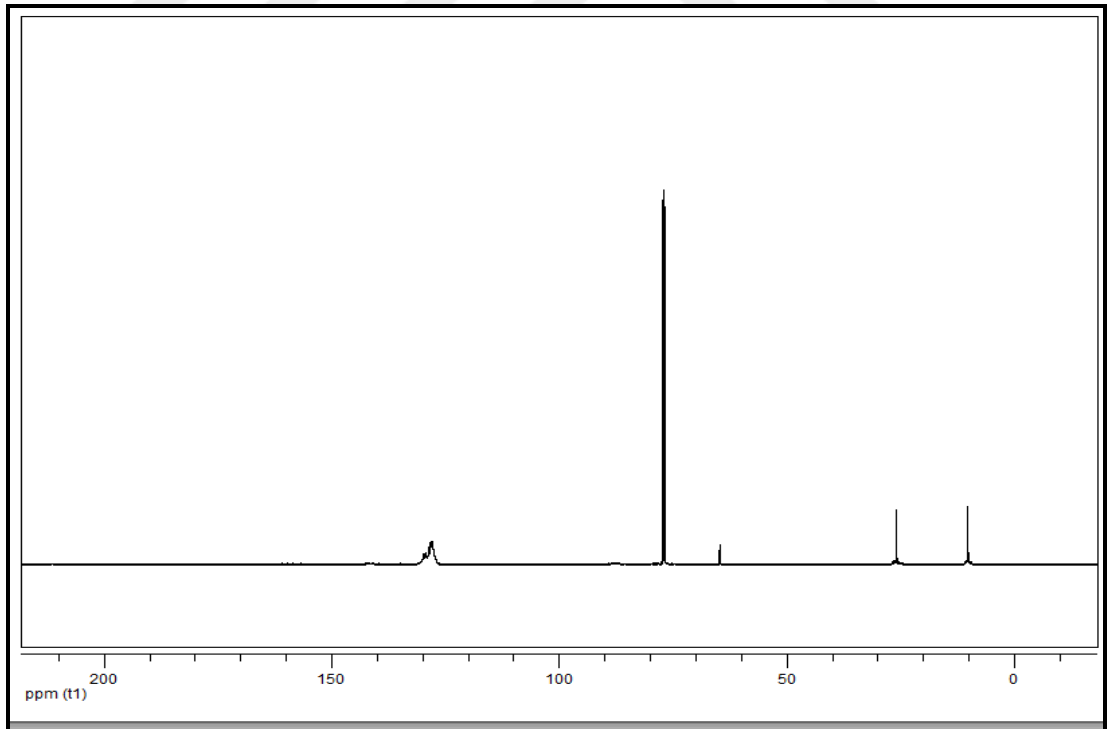
Şekil A.1. $\text{C}_{26}\text{H}_{39}\text{NO}_5\text{Ti}$ 'nin ^{13}C NMR spektrumu



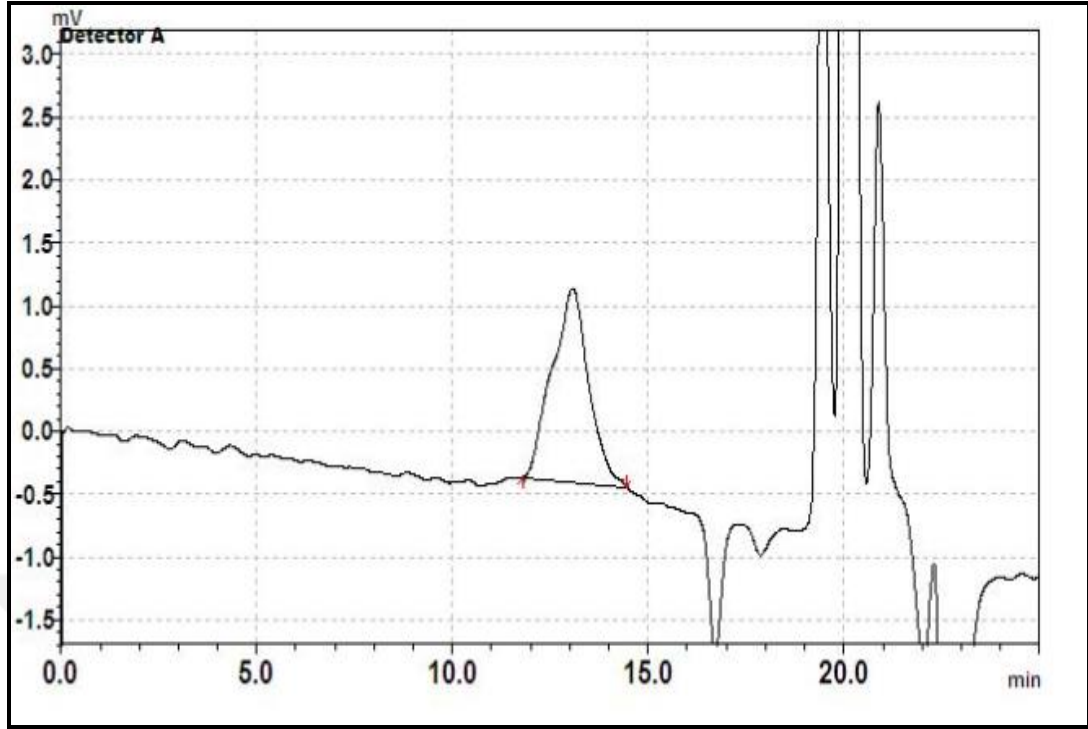
Şekil A.2. $\text{C}_{36}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{O}_6\text{Ti} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ^1H NMR spektrumu



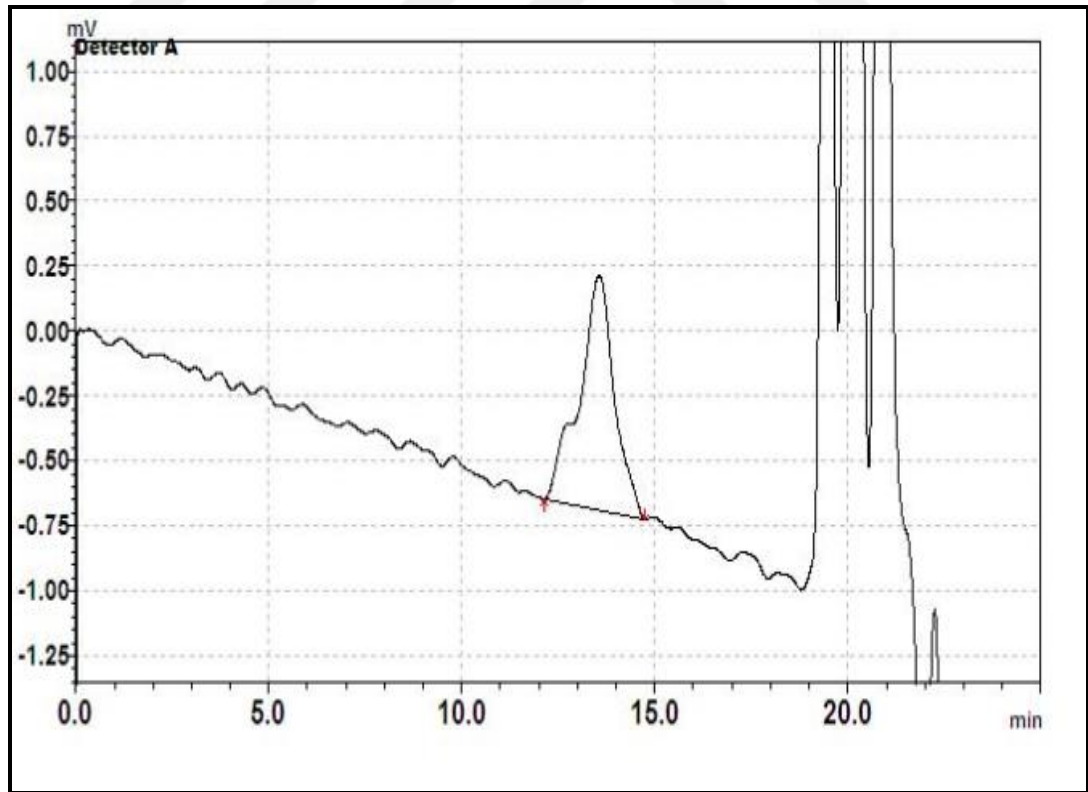
Şekil A.3. $C_{36}H_{42}N_2O_6Ti.H_2O$ ^{13}C NMR spektrumu



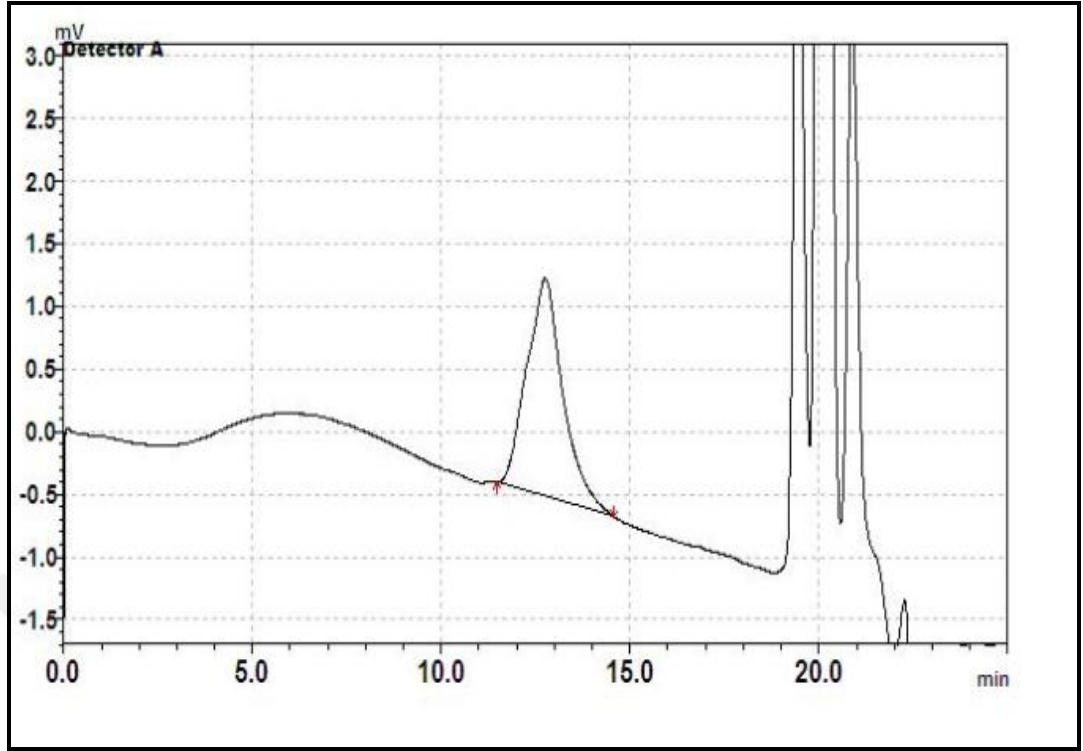
Şekil A.4. $C_{36}H_{42}N_2O_6Zr$ ^{13}C NMR spektrumu



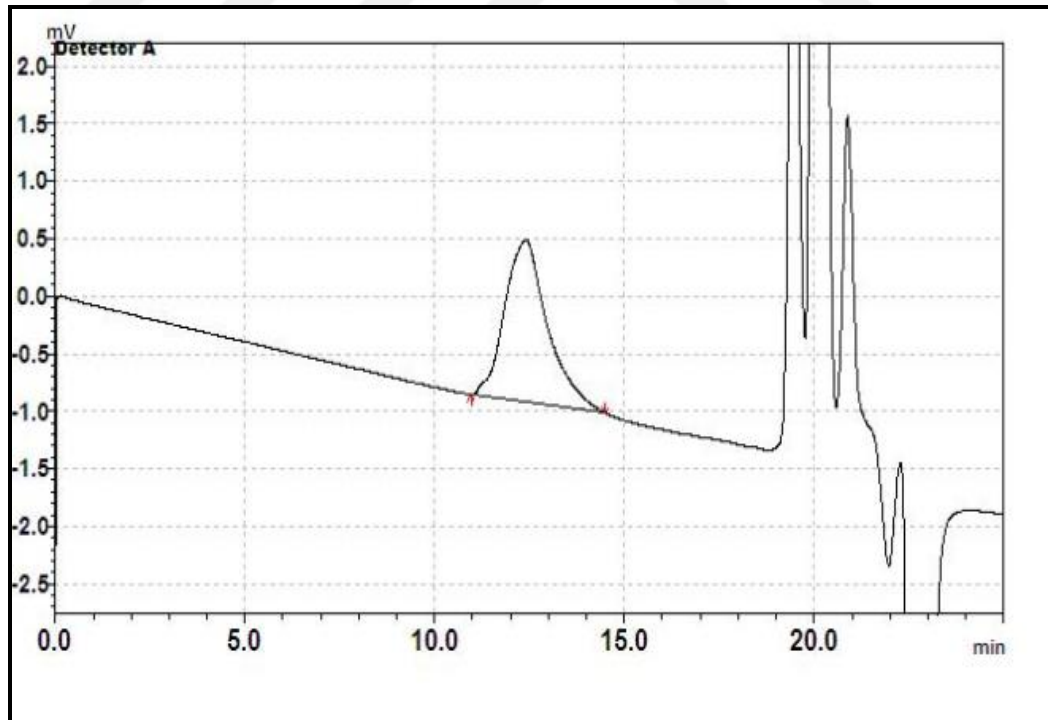
Şekil A.5. Titanyum bütoksit-dion(1:1) esaslı katalizörün ϵ -kaproloakton açılımı için GPC sonucu



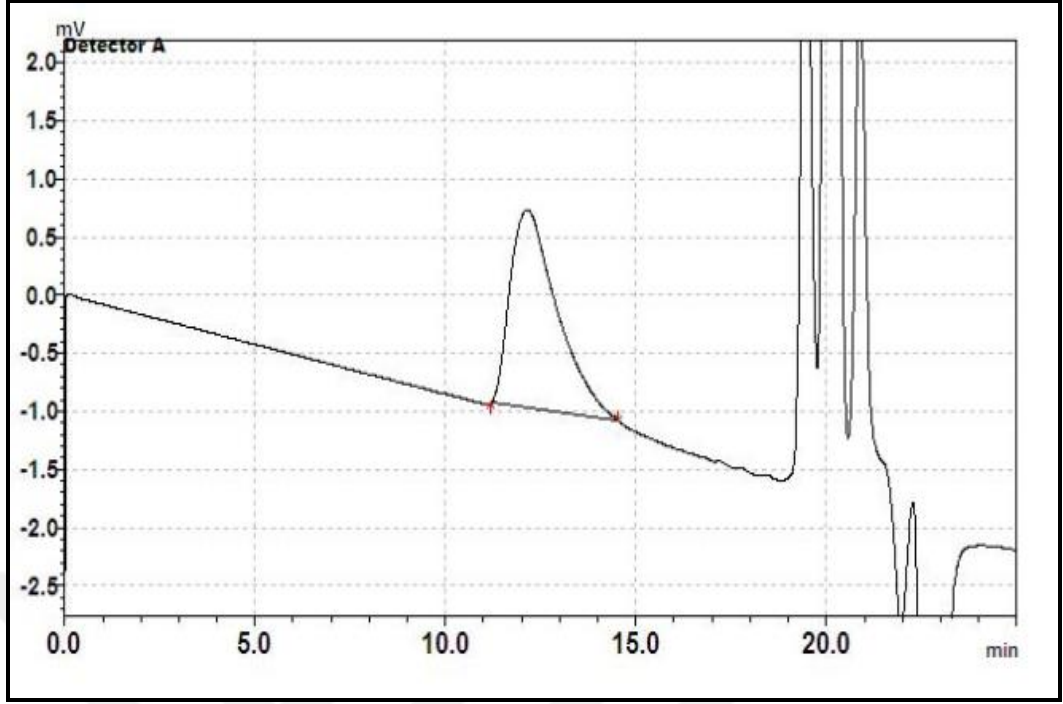
Şekil A.6. Titanyum bütoksit -dion(1:2) esaslı katalizörün ϵ -kaproloakton açılımı için GPC sonucu



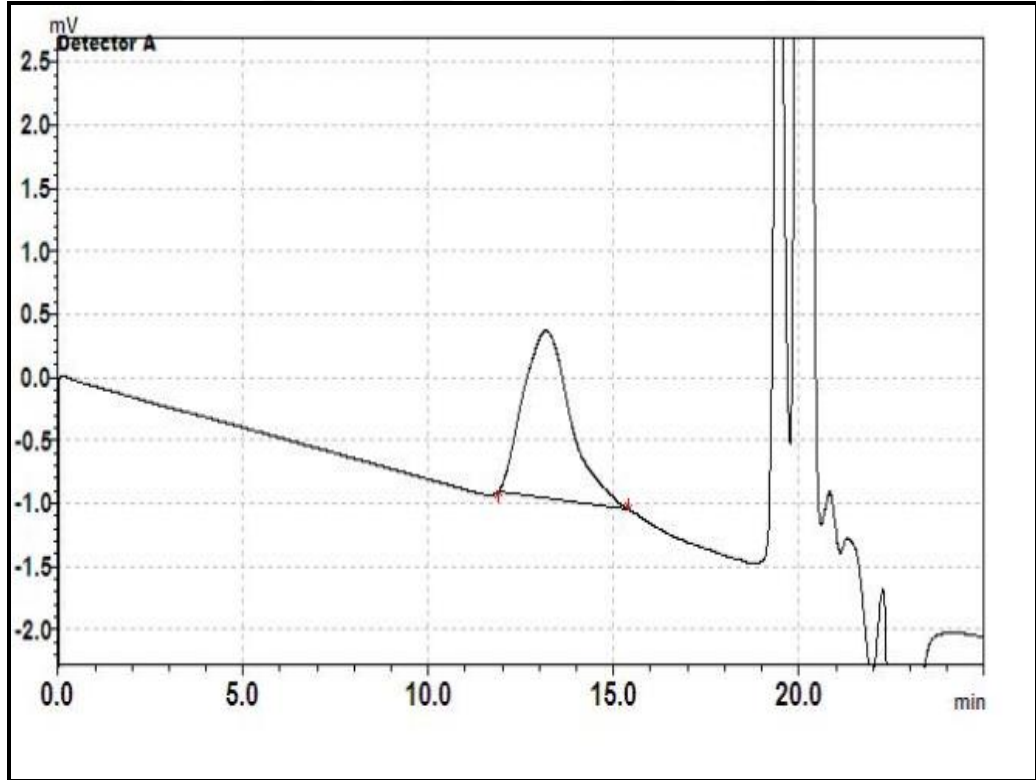
Şekil A.7. Titanyum propoksit -dion(1:1) esaslı katalizörün ϵ -kaproloakton açılımı için GPC sonucu



Şekil A.8. Titanyum propoksit -dion(1:2) esaslı katalizörün ϵ -kaproloakton açılımı için GPC sonucu



Şekil A.9. Zirkonyum propoksit -dion(1:1) esaslı katalizörün ϵ -kaproloakton açılımı için GPC sonucu



Şekil A.10. Zirkonyum propoksit -dion(1:2) esaslı katalizörün ϵ -kaproloakton açılımı için GPC sonucu

KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER

- [1] Kayan A., **Gökalp Y.**, Synthesis and Characterization of Ti-/Zr-Diphenylpropanedione Complexes and Their Application in the Ring Opening Polymerization of ϵ -caprolactone , *JOTCSA*, 2018, 5(3), 1095-1104.



ÖZGEÇMİŞ

1992 yılında İzmir Karşıyaka’da doğdu. İlk, orta ve üniversite öğrenimini İstanbul’da tamamladı. 2009 yılında girdiği İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Bölümünden 2014 yılında mezun oldu. 2016 yılında Kocaeli Üniversitesi’nde Anorganik Kimya Anabilim Dalında yüksek lisansa başladı. Bir çevre laboratuvarında Raporlama Personeli olarak çalışmakta.

