

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

**KOBALT KOMPLEKSLERİ ÜZERİNDEN KİMYASAL YOLLA TERSİNİR
MOLEKÜLER OKSİJEN DEPOLANMASI**

DOKTORA TEZİ

Ahmet İNCE

Kimya Anabilim Dalı

Kimya Programı

TEMMUZ 2023

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

**KOBALT KOMPLEKSLERİ ÜZERİNDEN KİMYASAL YOLLA TERSİNİR
MOLEKÜLER OKSİJEN DEPOLANMASI**

DOKTORA TEZİ

**Ahmet İNCE
(509112001)**

Kimya Anabilim Dalı

Kimya Programı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Bünyamin KARAGÖZ

TEMMUZ 2023

ISTANBUL TECHNICAL UNIVERSITY ★ GRADUATE SCHOOL

**REVERSIBLE CHEMICAL STORAGE OF MOLECULAR OXYGEN VIA
COBALT COMPLEXES**

Ph. D. THESIS

**Ahmet İNCE
(509112001)**

Department of Chemistry

Chemistry Programme

Thesis Advisor: Assoc. Prof. Dr. Bünyamin KARAGÖZ

JULY 2023

İTÜ, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü'nün 509122001 numaralı Doktora Öğrencisi Ahmet İNCE, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “KOBALT KOMPLEKSLERİ ÜZERİNDEN KİMYASAL YOLLA TERSİNİR MOLEKÜLER OKSİJEN DEPOLANMASI” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Doç. Dr. Bünyamin KARAGÖZ**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Okan SİRKECİOĞLU**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Hayal Bülbül SÖNMEZ
Gebze Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Erdem Yavuz
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Aydan Dağ
Bezmiâlem Vakıf Üniversitesi

Teslim Tarihi : 12 Mayıs 2023
Savunma Tarihi : 19 Temmuz 2023





Prof. Dr. Niyazi BIÇAK anısına,



ÖNSÖZ

Tez çalışmalarım süresince danışmanım olarak, beni yönlendiren, konuda desteğini eksik etmeyen, değerli hocam, tez danışmanım Doç. Dr. Bünyamin KARAGÖZ'e en derin sevgi ve saygılarımı ifade eder, teşekkürlerimi sunarım.

Bana bilimsel alanda rehber olan, doğru bildiklerim için cesur olmayı öğreten, tez çalışmalarım sırasında aramızdan ayrılan değerli hocam Prof. Dr. Niyazi BIÇAK'a sevgi ve saygı ve minnettarlığımı ifade etmek isterim.

Tez izleme komitemde bulunan sayın Prof. Dr. Hayal BÜLBÜL SÖNMEZ ve Prof. Dr. Okan SİRKECİOĞLU'na destekleri için teşekkürlerimi sunarım.

Değerli dostum Dr. Deniz GÜNEŞ'e değerli katkıları için teşekkür ederim.

Tez çalışmam sırasında, destek olan değerli çalışma arkadaşım Dr. Ertuğrul KAYA'ya teşekkür ederim.

Tez çalışmama sırasında desteğini esirgemeyen eşim Sabriye İNCE ve kıymetli kızım Ada İNCE' ye gösterdiği sevgi, sabır ve anlayışından dolayı çok teşekkür ederim.

Bu Tez, İstanbul Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (İTÜ-BAP 39921) kapsamında desteklenmiştir.

Bu Tez ayrıca Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) tarafından desteklenmiştir (Proje No. 109T803).

Son olarak tezimi anneme ve babama ithaf ettiğimi söylemek isterim.

Mayıs 2023

Ahmet İNCE
(Kimyager)



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ	ix
İÇİNDEKİLER	xi
KISALTMALAR	xv
SEMBOLLER	xvii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xix
ŞEKİL LİSTESİ.....	xxi
ÖZET	xxv
SUMMARY	xxix
1. GİRİŞ..	1
2. TEORİK KISIM	7
2.1 Moleküler Oksijen Depolamada Kullanılan Yöntemler.....	7
2.1.1 Seryum dioksit	7
2.1.2 Zeolit	8
2.1.3 Aktif karbon	9
2.1.4 Metal organik çerçeveler.....	10
2.1.5 Kobalt bileşikleri.....	11
2.1.5.1 Kobalt koordinasyon bileşikleri	12
2.1.5.2 Kobalt bileşiklerinin ve kobalt komplekslerinin endüstriyel önemi ..	16
2.1.5.3 Oksijen taşıyan kobalt kompleksleri	19
3. DENEYSEL KISIM.....	19
3.1 Malzemeler.....	21
3.2 Kullanılan Cihazlar	21
3.3 Sentez Çalışmaları.....	22
3.3.1 Hacimli sübstitüentlere sahip suda çözünür kobalt-tetraaza ligand kompleksi sentezi ve yüksek kapasiteli oksijen depolama-salım sistemi olarak kullanılması.....	22
3.3.1.1 1,1,4,7,10,10-hekzakisbis-(2,3-dihidroksipropil)-1,4,7,10- tetraazadekan (HEPTETA) sentezi	22
3.3.1.2 HEPTETA-Kobalt kompleksinin hazırlanması ve oksijen bağlanması.....	23
3.3.1.3 Isı ile oksijen salımının ölçümü	23
3.3.1.4 HEPTETA kobalt kompleksinin oksijen bağlama kinetiği.....	24
3.3.1.5 Hidroksil iyon konsantrasyonunun oksijenasyon üzerindeki etkisi ...	24
3.3.2 Lineer polivinil amin-kobalt komplekslerinin olağandışı oksijen ilgisi: moleküler oksijenin verimli bir şekilde ayrılması ve kimyasal depolanması için etkili bir yöntem	25
3.3.2.1 NVF monomerinin polimerizasyonu ve elde edilen polimerin hidrolizi.	25
3.3.2.2 Poli(vinil amin) homopolimerinin ve kopolimerlerinin metilasyonu	25
3.3.2.3 Polimer-kobalt komplekslerinin hazırlanması ve oksijenlenmesi.....	26

3.3.2.4 Lineer polimer-kobalt komplekslerinin oksijenlenmesi ve deoksijenasyonu	26
3.3.3 Çapraz bağlı polivinilamin hidrojel sentezi ve kobalt komplekslerinin kimyasal oksijen depolanmasında kullanılması	27
3.3.3.1 N,N,N',N'-Tetraallil Piperazinyum Dibromür (TAP) çapraz bağlayıcısının sentezi	27
3.3.3.2 PNVF hidrojellerinin sentezi.....	28
3.3.3.3 Çaprazbağlı PNVF jellerin hidrolizi	28
3.3.3.4 Çapraz bağlı Primer amin fonksiyonlu jellerin metillenmesi.....	29
3.3.3.5 Metillenmiş çapraz bağlı polivinilamin jellerin kobalt komplekslerinin elde edilmesi.....	29
3.3.3.6 P(NVA-ko-DADMAC) jellerin kobalt komplekslerine oksijen yüklenmesi	30
3.3.3.7 Çapraz bağlı polimerlerin kobalt komplekslerinin oksijen bağlama kapasitelerinin volumetrik yolla ölçülmesi	30
3.3.3.8 Oksijen salımlarının oksijen sensörü kullanılarak ölçülmesi.....	30
3.3.3.9 Jellerin kobalt komplekslerinin suda çözünmüş oksijeni absorblamasının incelenmesi.....	30
3.3.4 Katı mikroküre üzerine bağlanmış kobalt şelatlı poliamin saçakları kullanarak moleküler oksijenin hızlı bağlanması ve kimyasal olarak depolanması.....	31
3.3.4.1 PS-DVB mikromikrokürelarin morfolin ditiokarbamat iniferter gruplarıyla fonksiyonelleştirilmesi.....	31
3.3.4.2 Fotoiniferter yöntemiyle PS-DVB mikroküreleri üzerinde yüzeyden başlatılan polimerizasyon yöntemi NVF ve DADMAC'ın aşılması	31
3.3.4.3 Mikroküre yüzeyindeki poli(vinil formamid) yüzey saçaklarının hidrolizi	32
3.3.4.4 Poli(vinil amin) saçaklarının primer amin gruplarının metilasyonu ..	32
3.3.4.5 Hidroliz edilmiş mikrokürelerin ve metillenmiş türevlerinin amin içerikleri	33
3.3.4.6 Katı desteğe bağlı metillenmiş poli(vinil amin) saçaklarının kobalt komplekslerinin hazırlanması ve oksijenlenmesi.....	34
3.3.4.7 Mikroküre saçaklardaki kobalt komplekslerinin oksijenlenmesi ve deoksijenasyonu	34
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	35
4.1 Hacimli Sübstitüentlere Sahip Suda Çözünür Kobalt-Tetraaza Ligand Kompleksi Sentezi ve Yüksek Kapasiteli Oksijen Depolama Ve Salınım Sistemi Olarak Kullanılması.....	35
4.1.1 HEPTETA-Kobalt kompleksinin sentezi ve karakterizasyonu.....	35
4.1.2 HEPTETA-Kobalt kompleksinin tersinir oksijen bağlaması.....	36
4.2 Lineer Polivinil Amin-Kobalt Komplekslerinin Olağandışı Oksijen İlgisi: Moleküler Oksijenin Verimli Bir Şekilde Ayrılması Ve Kimyasal Depolanması İçin Etkili Bir Yöntem.....	44
4.2.1 Polivinilamin-ko- DADMAC kopolimeri sentezi ve karakterizasyonu....	44
4.2.2 PVAm-kobalt komplekslerinin oksijenlenmesi	46
4.3 Çapraz Bağlı Polivinilamin Hidrojellerinsentezi ve Kobalt Komplekslerinin Kimyasal Oksijen Depolanmasında Kullanılması.....	49
4.3.1 PNVF jellerinin sentezi ve hidrolizi.....	49
4.3.2 PNVF ve P(NVF-ko-DADMAC) jellerinin amin gruplarının metillendirilmesi.....	50

4.4 Katı Mikroküreler Üzerinde Kobalt Şelatlı Poliamin Saçakları Kullanarak Moleküler Oksijenin Hızlı Bağlanması Ve Kimyasal Depolanması.....	55
4.4.1 PS-DVB mikrokürelerinde metillenmiş poli(vinil amin) saçaklarının oluşturulması.....	55
4.4.2 Metilenlenmiş PVAm saçaklarının PS-DVB mikroküreleri üzerindeki kobalt kompleksleri aracılığıyla geri dönüşümlü oksijen bağlanması.....	58
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	65
KAYNAKLAR	69
ÖZGEÇMİŞ.....	77





KISALTMALAR

CoSalen	: Etilen bis-salisil aldiminin kobalt kompleksi
DADMAC	: Diallildimetilamonyumklorür
DMF	: Dimetilformamid
FT-IR	: Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
HCl	: Hidroklorik asit
HEPTETA	: 1,1,4,7,10,10-hekzakis bis (2,3 dihidroksipropil)-1,4,7,10 tetraazadekan
NaOH	: Sodyum hidroksit
NVF	: N-vinilformamid
ODK	: Oksijen depolama kapasitesi
PAGR0	: Metillenmiş poliamin kobalt kompleksi saçaklı reçine
PAGR0	: Molce %10 DADMAC içeren metillenmiş poliamin kobalt kompleksi saçaklı reçine
PAGR20	: Molce %20 DADMAC içeren metillenmiş poliamin kobalt kompleksi saçaklı reçine
PS-DVB	: Poli(stiren-divinilbenzen)
RAFT	: Tersinir eklenme parçalanma zincir transferi
SIP	: Surface initiated polymerization
TAP	: 3.3.3.1 N, N, N', N'-Tetraallil piperazinyum dibromür
TETA	: Trietilentetramin
TGA	: Termal gravimetrik analiz
THF	: Tetrahidrofuran
XPS	: X-ışını fotoelektron spektroskopisi
XRD	: X-ışını kırınımı



SEMBOLLER

%	: Yüzde
°C	: Santigrat derece
M	: Molarite
MHz	: Megahertz
ml	: Mililitre
T	: Sıcaklık
t	: Zaman
u,v	: Yer değıştirme vektörü bileşenleri



ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1: Sektörel bazlı tahmini kobalt tüketimi.	16
Çizelge 4.1: Etilen glikol içinde metillenmiş PVAm-kobalt kompleksinin oksijen bağlama-salınım özellikleri.	46
Çizelge 4.2: Etilen glikol içinde çapraz bağlı metillenmiş polivinil amin-DADMAC hidrojellerinin kobalt kompleksinin oksijen bağlama-salınım özellikleri.	52
Çizelge 4.3: PNVF-DADMAC kopolimer saçaklı reçinelerin hidroliz ve metillendirme sonraki amin içerikleri.....	57
Çizelge 4.4: Kobalt ile kompleks oluşturmuş reçine PVAm saçaklarının oksijen bağlama ve salınım özellikleri.....	59



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1: Oksijen hakkında genel bilgiler.....	2
Şekil 1.2: 95-130 °C’de kobalt ligandının tersinir oksijen bağlanması.....	4
Şekil 1.3: 70-110 °C’de 4/1 kobalt amin ligandının tersinir oksijen bağlanması.	5
Şekil 1.4: 70-110 °C’de kobalt kompleksinin tersinir oksijen bağlanması.	5
Şekil 2.1: Seryum dioksit reaksiyon şeması.	8
Şekil 2.2: Zeolit partiküllerinin modifikasyon ile selektivitesinin artırılması ve hava ayrıştırılmasında kullanılması	9
Şekil 2.3: Aktif karbon.	10
Şekil 2.4: Cosalene O ₂ solvent içerisinde farklı katılma türlerinin şematik gösterimi.	19
Şekil 3.1: Oksijen salımının izlenmesi için kurulan deney düzeneğinin şematik görünümü.....	23
Şekil 3.2: Oksijen bağlanma ve HEPTETA-Kobalt kompleksinin kapasitesinin araştırılması için deneysel düzeneğine ait şematik görünümü.	24
Şekil 3.3: Aşı zincirlerinin mikroküre yüzeylerinden kopmasına yol açan ve metilollenme üzerinden yürüyen muhtemel reaksiyonun gösterimi.....	33
Şekil 3.4: Başamaklı oksijen salımının izlenmesi için kurulan düzeneğin şematik görünümü.....	34
Şekil 4.1: HEPTETA ligandının ve kobalt kompleksinin sentezi.	35
Şekil 4.2: HEPTETA kompleksinin D ₂ O içerisindeki ¹ HNMR spectrumu.....	36
Şekil 4.3: Hava maruziyeti (27.6 mL/s) ile HEPTETA-Co kompleksinin (etilen glikol çözeltisinde 1.6×10 ⁻³ M) renk değişimi ve UV spektrumundaki değişim.....	37
Şekil 4.4: HEPTETA-Co kompleksi (100 mL, 0.05 M) içinden hava akımıyla yıkama yapılırken havadaki oksijen konsantrasyonunun değişimi.	37
Şekil 4.5: Etilen glikolde HEPTETA-Co kompleksinin oksijenlenmesi için yalancı birinci dereceden kinetik grafiği.....	39
Şekil 4.6: HEPTETA-kobalt kompleksinden (40 mL etilen glikolde 1.5 mmol) salınan oksijenin sıcaklık fonksiyonu olarak gaz volümetrik yöntem (sol) ve oksijen sensörü tekniği (b) ile ölçülmesi.....	40
Şekil 4.7: [OH ⁻]/[Co] fonksiyonu olarak oksijenle zenginleştirilmiş HEPTETA-Co kompleksi çözeltisinin (6.67×10 ⁻³ M) 585 nm'deki UV absorpsiyonunun değişimi.	42
Şekil 4.8: HEPTETA çözeltisinin asit ilavesiyle oluşan renk değişimi A: Asit eklenmemiş çözelti B : [H ⁺]/[Co(II)] = 3,63 olan çözelti C : [H ⁺]/[Co(II)] = 7,5 olan çözelti.	43
Şekil 4.9: Oksijenle yüklenmiş HEPTETA-Co(II) kompleksinin UV spektrumunun (a) ve 570 nm’deki absorpsiyon band şiddetinin (b) asit etkisiyle değişimi.....	43
Şekil 4.10: NVF'in DADMAC ile sulu çözeltide kopolimerizasyonu, hidrolizi ve metillenmiş poli(vinil amin) kopolimerlerinin sentezinin şematik gösterimi.....	44

Şekil 4.11: P(NVF-co-DADMAC 10%)' un hidroliz ürünü (a) ve hidrolize edilmiş polimerin (b) Eschweiler-Clarke metilasyon ürününe ait (c) $^1\text{H-NMR}$ (sol) ve FT-IR (sağ) spektrumları.	45
Şekil 4.12: Lineer PVAm kopolimerinin (10%DADMAC) (8×10^{-4} M) Co(II) kompleksi UV spektrumuna hava maruziyetinin (30 mL/s) etkisi. PVAm(b) ve PVAm-DADMAC (10%) ile oksijenli kobalt kompleksinden sıcaklığa bağlı olarak salınan oksijen (mL) miktarı.	47
Şekil 4.13: Polimer üzerinde ([L] / [M]: 2/1 ile) kobalt kompleks gruplarının geri dönüştürülebilir oksijenlenmesi için önerilen şema.	48
Şekil 4.14: PNVF-ko-DADMAC jellerinin sentezi ve hidrolizi.	49
Şekil 4.15: P(NVF-ko-DADMAC) (%10 mol/mol DADMAC) (%1 çaprazbağlı) jelinin şişme görüntüsü.	49
Şekil 4.16: P(NVF-ko-DADMAC) (%10 DADMAC) jelinin (A) ve Hidrolizinin (B) FT-IR spektrumları.	50
Şekil 4.17: %10 DADMAC içeren hidrojel metilleme öncesi (A) ve sonrasındaki (B) FT-IR spektrumları.	51
Şekil 4.18: Monoetilen glikol içinde %5 DADMAC içeren çapraz bağlı polivinilamin kobalt komplekslerinin 1 mmol kobalt başına saldıkları oksijenin sıcaklığa bağlı değişimi. (A : $\text{NH}_2/\text{Co} = 2/1$, B : $\text{NH}_2/\text{Co} = 4/1$) ve %20 DADMAC içeren çapraz bağlı polivinilamin- kobalt kompleksinin sıcaklığa bağlı oksijen salınım grafiği C).	53
Şekil 4.19: %5 DADMAC içeren jelin kompleksiyle temasta olan saf sudaki oksijen konsantrasyonunun zamana bağlı olarak değişimi.	54
Şekil 4.20: Kobalt kompleks jeli sudaki çözünmüş oksijeni bağlamakta eksilen oksijen havadan suya geçişle dengelenmektedir.	54
Şekil 4.21: PS-DVB mikroküre yüzeyinin morfolin ditiyokarbamat ile fonksiyonlandırılmasının şematik gösterimi.	55
Şekil 4.22: Vinil formamid-kopolimer saçaklı PS-DVB mikrokürelerinin (%10 DADMAC ile) (a), hidroliz (b) ve metilasyon ürünlerinin FT-IR spektrumları.	56
Şekil 4.23: PNVF-DADMAC kopolimeri saçaklarının PS-DVB üzerine eldesine, hidrolizi ve metillenmesine ait sentezinin şematik gösterimi.	57
Şekil 4.24: Bromoasetil fonsiyonel PS-DVB, PAGR10 ve PAGR20 mikrokürelerinin SEM görüntüleri	58
Şekil 4.25: Tersiyer amin fonsiyonel PAGR10 reçineleri (A) ve bu reçinelerin 10 dk oksijen ile muamelesi sonrası koyu yeşil kobalt kompleksleri (B).	60
Şekil 4.26: Mikroküreler üzerindeki kobalt komplekslerinin önerilen tersinir oksijenlenme mekanizması	61
Şekil 4.27: PAGR0, PAGR10, PAGR 20 recinelerin volumetrik termal oksijen salınım ölçümleri (Grafikler, dietilen glikol içerisinde dietilenglikol ile yapılan kör deneme sonuçları çıkarıldıktan sonra elde edilmiştir.)	61
Şekil 4.28: PAGR10'un kobalt kompleksinin oksijenasyon öncesi (a) ve oksijenasyon sonrası (b) FT-IR spektrumu.	62
Şekil 4.29: PAGR10'un X-RAY fotoelektron spektrumu (a) ve kobalt kompleksinin oksijenasyon sonrası (b) 0-1400 eV aralığında taranmış X-RAY fotoelektron spektrumu.	63
Şekil 4.30: Azot atmosferinde alınan oksijenli PAGR0-kobalt kompleksinin TGA'sı (sol) ve H_2SO_4 çözeltisinin (1.0 M) etkisiyle PAGR20-kobalt kompleksinden (1.0 g) serbest bırakılan oksijen (oksijen sensörü ile izlendi)..	63

Şekil 5.1: Peroksi bromlama yöntemi.....	66
Şekil 5.2: Reçinelerin kobalt kompleksinin suyun CdS katalizli fotolizi esnasında açığa çıkan oksijeni yakalanması için kullanılan düzenek.	67





KOBALT KOMPLEKSLERİ ÜZERİNDEN KİMYASAL YOLLA TERSİNİR MOLEKÜLER OKSİJEN DEPOLANMASI

ÖZET

Salisilaldimin'in kobalt kompleksi (CoSalene) ile tersinir oksijen bağlanabileceğinin keşfi, daha verimli oksijen depolama sistemleri için araştırmaların yapılmasını tetiklemiştir. CoSalene, oksijenle 2/1 katılma bileşiği oluşturarak uzun yıllar uçak ve denizaltılarda temiz hava sağlamak için kullanılmıştır. Araştırmalar genellikle CoSalene esaslı sistemler üzerinde yoğunlaşsa da diğer pek çok ligandın kobalt kompleksleri yüksek kapasiteli oksijen bağlayıcı cihazlarında kullanılmaktadır. Bununla birlikte havadan oksijen ve azot elde edilme prosesleri için, seçici geçirgen membranların üretiminde bu komplekslerin yararlı olduğu gösterilmiştir. Diğer taraftan ligandın hidrolize uğraması ve 50 °C üstündeki sıcaklıklarda oksijen bağlamış kobalt komplekslerin kararlılıklarının düşük olması mevcut sistemlerin dezavantajlarıdır.

Bu tez çalışmasında, yukarıda verilen bilgilerden yola çıkarak, kobalt kompleksleri üzerinden hava oksijenini bağlamak için farklı polimerik ligandlar geliştirilmiş ve oksijen bağlama özellikleri incelenmiştir. Dört farklı başlık altında yapılan çalışmalar, biri küçük molekül esaslı ligand olmak üzere, farklı polimerik ligandlar ve bunların kompleksler kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

İlk çalışmada, trietilen tetraminin glisidol ile reaksiyonu sonucu suda çözünebilir 1,1,4,7,10,10-hekzakis bis (2,3 dihidroksipropil)-1,4,7,10 tetraazadekan (HEPTETA) ligandı sentezlenmiş ve kobalt kompleksi elde edilmiştir. Bu kompleksin oksijen bağlama özellikleri gaz-volumetrik, titrasyon, oksijen sensörü, otoklav ve çözünür oksijen ölçme yöntemleri kullanılarak incelenmiştir.

İkinci çalışmada metillenmiş poli(vinil amin) ile diallildimetil amonyumklorür (DADMAC) kopolimeri, N-vinil formamid (NVF) polimerizasyonu veya DADMAC ile kopolimerizasyonu yoluyla hazırlanmıştır. Polimerlerin asit hidrolizi ve ardından metilasyonu, ilgili poliaminlerin elde edilmesini sağlamıştır. Kobaltın karşı iyonları hidroksil iyonları ile değiştirildiğinde, poliaminlerin Co(II) kompleksleri, moleküler

oksijen bağlanmasında oldukça hızlı olduğu gösterilmiştir. Oksijenasyon testleri, oksijen sensörü, FT-IR ve gaz volumetrik yöntemlerle yapılmış ve [amin]/[Co] oranları 4/1 veya 2/1 olan komplekslerin, 1:1 moleküler oksijen katılma ürünleri verdiği ortaya çıkmıştır. Hızlı oksijenasyon (yaklaşık 2-4 dakika), yüksek depolama kapasitesi ve 70-120 °C arasında düzgün oksijen salımı, oksijenasyon-deoksijenasyonun tipik özellikleridir.

Üçüncü çalışmada, N-vinil formamid'in (NVF) %1 ve %0,5 mol oranlarında çapraz bağlayıcı (tetra allil piperrazinyum dibromide) içeren yalın jelleri sentezlendi. Ayrıca monomerlere göre molce %1 çapraz bağlayıcı varlığında değişik DADMAC oranlarında (DADMAC %20, %10, %5% molce) NVF-DADMAC jelleri sentezlenmiştir. Bunların hidrolizleri ile elde edilen primer amin fonksiyonlu hidrojeller Eschweiler-Clarke yöntemiyle metillenerek ardından kobalt kompleksleri elde edilmiştir. Bunların tersinir oksijen bağlama özellikleri incelenmiştir. Deneysel sonuçlar lineer polimerlerin komplekslerinin oda sıcaklığında kısa sürede oksijen bağlayabildiğini, molce %3 çapraz bağlı jellerden elde edilen kobalt komplekslerinin ise daha yavaş oksijen bağladığını ve 55-60 dk'da ancak doygunluğa ulaşabildiğini göstermiştir. Oksijen salınım şartları farklı sıcaklıklarda su ve etilen glikol çözücülerde volumetrik gaz ölçüm, basınç değişimi ve oksijen sensör teknikleri ile incelenmiştir. Deneysel sonuçlar her iki çözücüde oksijenin 70 °C civarında salınmaya başladığı, 120 °C civarında tamamen salındığını ve başlangıçtaki Co(II) kompleksinin rengine geri döndüğünü göstermiştir. Çapraz bağlı DADMAC jel komplekslerinde mol başına 0,37-0,41 mol tersinir oksijen bağlandığını yani bağlanmanın çoğunlukla mononükleer peroksi veya süperokso katılma bileşiği verecek şekilde gerçekleştiğini göstermiştir.

Son çalışmada ise, "Photo-iniferter" tekniği, PS-DVB mikrokürelerin yüzeyine bağlanmış ditiokarbamat gruplarından N-vinil formamid (NVF) veya DADMAC ile karıştırılmış NVF'nin yüzey başlatıcılı polimerizasyonu (SIP) için başarılı bir şekilde kullanılmıştır. Yoğun saçakların hidrolizi ve sonrasındaki metilasyon, mikroküreler üzerinde metillenmiş poli(vinil amin) saçaklarının kobalt ile şelat yapabilecek üniteler oluşturmuştur. Kobalt karşı iyonları hidroksil iyonları ile değiştirildiğinde, şelat saçaklarında Co(II) komplekslerinin oldukça hızlı olduğu gösterilmiştir. Oksijenleme testleri, oksijen sensörü, FT-IR, TGA, XPS teknikleri ve gaz volumetrik ölçüm yöntemleriyle yapılmış ve [amin]/[Co] oranı 4/1 veya 2/1 olan komplekslerin birbirine tek moleküllü oksijen katılma ürünlerini oluşturduğu ortaya çıkmıştır. İlk

defa, [amin]/[Co] oranı 2/1 olan komplekslerin de özel aksiyal ligand kullanmadan moleküler oksijen bağlayabileceği (yaklaşık 2-4 dakikada) gösterilmiştir. Reçineli komplekslerin oksijen bağlamış halinin 70 °C'ye kadar stabil olduğu ve oda sıcaklığında iki haftadan daha uzun süre kuru halde saklanabileceği gözlemlenmiştir. Yüksek oksijen depolama kapasitelerine (80 mLg⁻¹ kadar) sahip olan bu yeni polimer komplekslerinin, taze oksijen sağlamak için yeni tip katı matris olarak kullanışlı olabileceği gösterilmiştir.

Yapılan deneyler, oksijenlenmenin 1:1 katılma bileşiği oluşacak şekilde yürüdüğünü ve hava akımında 1-2 dakikada tamamlandığını göstermiştir. Bu komplekslerin yüksek kapasiteleri, oda sıcaklığında iki haftadan fazla bozunmadan kalabildikleri ve tekrar tekrar kullanılabilir oldukları düşünüldüğünde, mevcut kimyasal oksijen depolama sistemlerinden daha üstün ve pratikte kullanım amacı için ümit verici olduğu ortaya çıkmıştır.



REVERSIBLE CHEMICAL STORAGE OF MOLECULAR OXYGEN VIA COBALT COMPLEXES

SUMMARY

The discovery of the reversible oxygen binding of the salicylaldimine-cobalt complex has indeed led to extensive research in designing more efficient oxygen storage-release systems. While most research has focused on salicylaldimine based systems, cobalt complexes of other chelating ligands have also been found useful for the fabrication of high capacity oxygen storage devices and perm-selective membranes for efficient harvesting of oxygen and nitrogen from air. However, the current systems have some drawbacks, such as ligand hydrolysis and low stability of the oxygenated complexes above 50 °C. To overcome these issues, researchers have been investigating the use of different ligands and metal ions to improve the stability and performance of these systems. For example, iron and manganese complexes have been studied as potential alternatives to cobalt complexes. Additionally, the use of more stable ligands, such as porphyrins and phthalocyanines, has been explored. Efforts have also been made to optimize the synthesis and preparation of these complexes to improve their stability and performance. For example, the use of encapsulation techniques, such as the incorporation of these complexes into zeolites or metal-organic frameworks (MOFs), has been shown to improve their stability and selectivity. Overall, the research on oxygen storage-release systems is a rapidly evolving field with significant potential for practical applications in various industries, such as aviation, healthcare, and energy production.

Water soluble cobalt complex of triethylenetetramine ligand with six bulky 2, 3-dihydroxy propyl groups is presented as versatile water-based reversible molecular oxygen binding system. The experiments conducted using gas-volumetric measurements, in combination with magnetic susceptibility, UV-Vis, DSC, and oxygen sensor techniques, revealed that, oxygenation occurs mostly via one-to-one oxygen adduct formation and completed within 1-2 min under air flow. The oxygen was determined to be driven off by heating of the loaded complex at 95-130 °C in

water or in diethyleneglycol. It was found that, on contrary to common beliefs, no special axial ligand is essential to attain stable oxygen adducts when counter anion of cobalt is replaced with OH⁻ ion during the complexation. In these conditions, oxygen binding capacity of the system did not change after 10 times of cycling, implying reversibility of the oxygenation and stability of the non-volatile ligand involved. The complex seemed to be promising also for harvesting of nitrogen as well as oxygen from air, due to its fast oxygenation. Non-volatile ligand, HEPTETA obtained by action of glycidol on triethylene tetramine yields water soluble cobalt complex undergoing rapid oxygenation by air flow, without using a special axial ligand when counter anions of cobalt is exchanged with hydroxyl ions in water or in ethylene glycol. No special axial ligand is essential to attain high oxygen uptakes within short times in these conditions. The outer-sphere complex of the ligand with four electron donating amine nitrogen forms highly stable 1:1 oxygen adduct as inferred from gas volumetric measurements and oxygen sensor techniques. Bulky groups of HEPTETA ligand provide steric hindrance for the formation of dinuclear oxygen adducts, as expected. Heating of the oxygenated complex (superoxo complex) in 95-130 °C results in complete evolution of the molecular oxygen and pink color of the initial complex is restored. Having reasonable stability in the oxygenated form and showing no deterioration in more than ten times of recycling, the complex presented seems to be promising for designing large scale oxygen storage-release systems.

Methylated poly(vinyl amine) and its DADMAC copolymer were synthesized by polymerizing N-vinyl formamide (NVF) or copolymerizing it with DADMAC. Subsequently, the resulting polymers were subjected to acid hydrolysis followed by methylation to produce the targetted polyamines. When the counter anions of cobalt were exchanged with hydroxyl ions, the Co(II) complexes of these polyamines exhibited reasonably fast binding with molecular oxygen. Oxygenation tests, conducted using an oxygen sensor, FT-IR, and gas-volumetric methods, revealed that complexes with either a 4/1 or 2/1 [Amine] / [Cobalt] ratio formed 1:1 molecular oxygen adducts. The oxygenation-deoxygenation process displayed fast oxygenation (approximately 2-4 minutes), high storage capacity, and smooth oxygen release within the temperature range of 70-120 °C. These characteristics make the system suitable for air oxygen harvesting and chemical storage. In summary, the structural characteristics of methylated polyvinyl amines and the oxygenation behavior of their cobalt

complexes can be summarized as follows. The Co(II) complexes of the polymers are water-soluble and rapidly undergo oxygenation by aeration in water or ethylene glycol solvent when the cobalt counter ions are exchanged with hydroxyl ions.

Under these conditions, oxygenation is completed within minutes at room temperature, forming 1:1 oxygen-cobalt adducts (superoxo structure) as confirmed by gas volumetric measurements.

Deoxygenation occurs in the temperature range of 70-120 °C.

The presence of DADMAC copolymer segments does not provide additional advantages in oxygenation.

The use of 4 and 2 amines per cobalt in complex formation does not alter the capacity, as a 1:1 oxygen adduct is formed in both cases.

The cobalt complex described appears to be superior to previous oxygen binding systems and is a promising candidate for the chemical storage of molecular oxygen.

Crosslinked NVF gels containing tetraallyl piperazine dibromide as a crosslinking agent were synthesized at mol ratios of 1% and 0.5%. Additionally, NVF-DADMAC gels were synthesized at different DADMAC ratios (20%, 10%, and 5% mol) relative to the monomers in the presence of a 1% mol crosslinking agent. Subsequently, hydrolysis of these gels was carried out, and the resulting amine-functionalized hydrogels were methylated using the Eschweiler-Clarke method to obtain cobalt complexes. The reversible oxygen binding properties of these complexes were investigated. Experimental results demonstrated that complexes formed from linear polymers exhibited rapid oxygen binding at room temperature, whereas complexes derived from gels with a 3% mol crosslinking agent exhibited slower oxygen binding, reaching saturation after 55-60 minutes. Oxygen release conditions were investigated using volumetric gas measurement, pressure change, and oxygen sensor techniques in water and ethylene glycol solvents at different temperatures. The results indicated that oxygen release occurred at approximately 70 °C in both solvents and was completed at around 120 °C, with the Co(II) complex returning to its original color. In the complexes derived from crosslinked DADMAC gels, approximately 0.37-0.41 mol of reversible oxygen was bound per mol, suggesting that binding primarily occurred through mononuclear peroxo or superoxo complexes. Crosslinked NVF (N-vinylformamide) gels containing tetraallyl piperazine dibromide as a crosslinking

agent were synthesized at 1% and 0.5% mol ratios. Furthermore, NVF-DADMAC (dimethyldiallylammonium chloride) gels were synthesized at different DADMAC ratios (20%, 10%, 5% mol) with respect to the monomers in the presence of 1% mol crosslinking agent. Hydrolysis of these gels was performed. The resulting amine-functionalized hydrogels were methylated using the Eschweiler-Clarke method to obtain cobalt complexes, and their reversible oxygen binding properties were investigated. The experimental results showed that complexes of linear polymers can bind oxygen rapidly at room temperature, while complexes obtained from gels with 3% mol crosslinking agent bind oxygen more slowly and reach saturation after 55-60 minutes. Oxygen release conditions were investigated using volumetric gas measurement, pressure change, and oxygen sensor techniques in water and ethylene glycol solvents at different temperatures. The experimental results showed that oxygen is released at around 70 °C in both solvents, and is completely released at around 120 °C, with the Co(II) complex returning to its original color. In crosslinked DADMAC gel complexes, 0.37-0.41 mol of reversible oxygen was bound per mol, indicating that binding mostly occurs through mononuclear peroxo or superoxo complexes.

Photo-iniferter technique was successfully employed for surface initiated polymerization (SIP) of N-vinyl formamide (NVF) or its mixture with DADMAC from ditiocarbamate groups on PS-DVB microspheres. Hydrolysis of the dense brushes and subsequent methylation yielded metal-chelating shell layer of methylated poly(vinyl amine) brushes on the microspheres. Co(II) complexes of the chelating brushes were demonstrated to be reasonably fast when counter anions of cobalt are exchanged with hydroxyl ions. The oxygenation tests carried out with oxygen sensor, FT-IR, TGA, XPS techniques and gas-volumetric methods, revealed that, complexes either with 4/1 or with 2/1 [amine]/[Co] ratios form one-to-one molecular oxygen adducts. We have demonstrated for the first time that, complexes with 2/1 [amine]/[Co] ratios can also bind molecular oxygen rapidly (c.a. 2-4 min), without using special axial ligand. Oxygen adducts of the resinous complexes were determined to be stable up to 70 °C and storable in dry state for over two weeks at room temperature. It was observed that, oxygenation characteristics of the resin complexes are similar to those of the cobalt complexes with methylated linear poly(vinyl amine)'s. Having high oxygen storage capacities (up to 80 mLg⁻¹), these novel polymer complexes seemed to be useful as solid matrix for supplying fresh oxygen.

Photoiniferter technique can be employed successfully for generation of thick P(NVF-co-DADMAC) brushes on morpholine dithiocarbamate functional PS-DVB microspheres. Formamido groups on the graft chains can be converted to amino groups in near quantitative yields by acid hydrolysis. Followed methylation of the resulting amino groups yields tertiary amine functional copolymer brushes, cobalt complexes of which in 2/1 and 4/1 [amine]/[cobalt] ratios can form 1:1 oxygen adducts rapidly, upon aeration in diethylene glycol when counter anions of the cobalt are replaced by hydroxyl ions. The resin complexes consisting of two tertiary amino groups per cobalt atom ratio are especially useful in chemical storage of molecular oxygen, due their high oxygen binding capacities per unit mass (80 L/kg). Similar 1:1 oxygen adducts formation are observed in cobalt complexes of methylated linear poly(vinyl amine) and in its copolymers with DADMAC. However their synthesis and purification needs tedious workup. Having appreciable stability, easy handling and manipulation facilities, complexes of PAGR series of resin materials are superior to the soluble poly(vinyl amine)'s and seem to be promising as high capacity solid matrix for reversible binding of molecular oxygen.



1. GİRİŞ

Oksijen, kimyasal sembolü O olan bir elementtir ve periyodik tablonun 6A grubunda yer alır. Oksijen gaz halinde bulunur ve renksiz, kokusuz ve tatsızdır. Standart sıcaklık ve basınçta gaz halindeki oksijenin yoğunluğu 1.429 g/L'dir. Su, organik-inorganik asitler, mineraller ve hemen her doğal bileşik oksijen ihtiva etmektedir. Oksijen, birçok reaksiyonda oksitleyici olarak hareket ederek diğer elementlerle birleşerek oksitler oluşturmaktadır. Örneğin, demir oksit (Fe_2O_3) pasın ana bileşenidir. Oksijen ayrıca, yakıtların yanmasında ve yaşayan organizmaların solunumunda önemli bir rol oynamaktadır. Oksijenin en yaygın izotopu, nötron sayısı 8 olan Oksijen-16'dır (Şekil 1.1). Ayrıca, Oksijen-17 ve Oksijen-18 gibi diğer izotoplar da mevcuttur. Diğer gök cisimlerinin atmosferleriyle karşılaştırıldığında Dünya'nın oksijen içermesi onu özel kılmaktadır. Oksijenin varlığı, üst atmosferde koruyucu ozon tabakasını sağlar ve daha düşük irtifalarda, zeki yaşamın varlığını mümkün kılan son derece özelleşmiş bir ortam oluşturmaktadır [1]. Dünya'nın atmosferindeki oksijen varlığı, fotosentetik süreçler yoluyla karbondioksit tüketilmesi yoluyla oksijen üretilmesi sayesinde dengededir [2]. Oksijenin depolanması, oksijenin ihtiyaç duyulduğu zamanlarda hızlı ve güvenli bir şekilde kullanılabilmesini sağlamaktadır. Tıbbi uygulamalar, endüstriyel uygulamalar, uzay araçları ve uydular gibi uzay endüstrisi uygulamaları için oksijenin depolanması oldukça önemlidir. Oksijen depolanmanın en yaygın yöntemi, yüksek basınçlı tanklara sıkıştırılmasıdır [3]. Bu yaklaşım, tıbbi ortamlarda, kaynak ve kesme uygulamalarında olduğu gibi sürekli bir oksijen kaynağı gerektiren uygulamalar için fayda sağlamaktadır. Oksijenin depolanmasının bir başka yöntemi ise kriyojenik depolamadır. Bu, oksijenin son derece düşük sıcaklıklara (-183°C) soğutulması ve izole edilmiş kaplarda depolanması işlemidir. Kriyojenik depolama, uzay endüstrisi gibi büyük miktarda oksijen gerektiren uygulamalar için faydalıdır. Oksijen bakımından zengin bileşikler ve reaksiyon karışımları da oksijen depolamak için kullanılmaktadır. Örneğin, peroksitler ve nitratlarda oksijen bulunur ve ısıtma veya diğer kimyasal reaksiyonlarla serbest bırakılabilmektedir [4]. Bu bileşikler roket, tahrik sistemleri gibi uygulamalar için faydalıdır. Isıtma veya basınç değişimi ile

tersine oksijen serbest bırakan kimyasal bileşikler de oksijen depolamanın bir başka yöntemidir. Örneğin, demir oksit (Fe_2O_3) gibi metal oksitler oksijen salmak için indirgenebilir ve ardından tekrar oksitlenebilmektedir [5]. Bu yaklaşım, yakıt hücreleri için oksijen depolama gibi uygulamalarda kullanılmaktadır. Genel olarak oksijen depolama yöntemi, özel uygulama ve gereksinimlere, oksijen miktarı, kullanım süresi ve maliyet ve güvenlik gibi faktörlere bağlıdır.

Ozon, oksijen gazının üç atomlu bir formudur. Ozon, havada doğal olarak oluşur ve oksijeni depolamak için kullanılabilir [6].



Şekil 1.1: Oksijen hakkında genel bilgiler.

Canlı organizmalarda mükemmel oksijen taşıyıcısı görevi gören hemoglobinin, oksijen depolanmasında kullanılabilirliği incelenmiştir. Vücut sıcaklığında, 100 mL başına 23 mL oksijen bağlayabilen bu bileşiğin ve benzer türevlerinin serbest veya polimer bağlanmış halde ancak sıfırın altındaki sıcaklıklarda oksijeni bağlayabildiği, oda sıcaklığında ise etkili olmadığı anlaşılmıştır [7]. Kimyasal yolla oksijen depolanması önemli araştırma konularından biridir. Oksijen depolanmasında etkin bir yöntem olarak kobalt kompleksleri kullanılmaktadır. Örneğin, kobalt-salisilaldimin (Co-Salen) molekülü oksijeni tersinir olarak adsorbe edebilmektedir [6]. Seryum oksit, oksijen depolama ve taşıma özelliklerine sahip bir malzemedir. Bu nedenle, seryum oksit içeren karışımlar, yanma sırasında serbest bırakılan oksijenin yanmanın daha tam olmasına yardımcı olmasıyla etkilidir. Ayrıca, otomobillerdeki tam yanmayı sağlamak için, seryum oksit içeren katı karışımlar kullanılmaktadır. Bu karışımlar, üç yollu katalizör olarak bilinmektedir [8–10]. Oksijen depolanmasıyla ilgili bilimsel çalışmalar, ikinci dünya savaşı yıllarına kadar uzanmaktadır. Bu alanda en fazla araştırma konusu olan ve "Co-Salen" adıyla bilinen etilen bis-salisilaldimin kobalt

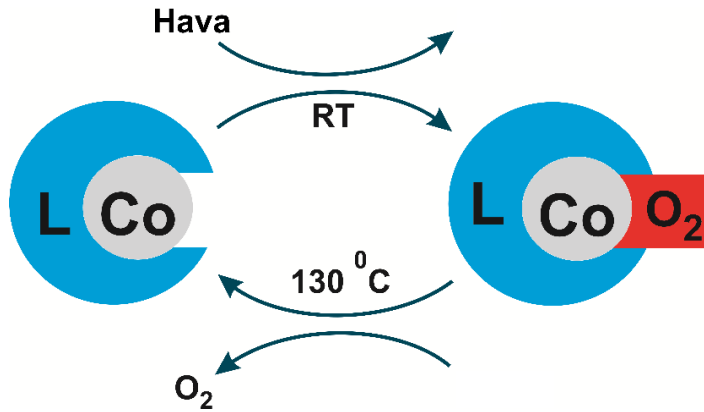
kompleksi, oda sıcaklığında hava oksijenini bağlayabilmektedir. Bu bileşiğin, denizaltılarda ve uçaklarda taze oksijen kaynağı olarak geniş bir uygulama alanı vardır [11]. Canlı organizmada en mükemmel oksijen taşıyıcısı olarak bilinen hemoglobin, $[O_2]/[Fe]$ oranı 1:1 olan bir bileşiktir. Oksijensiz ortamda koyu kahverengi-kırmızı olan kan, oksijen bağlamışken parlak kırmızıdır. Vücut sıcaklığında hemoglobinin oksijen bağlama denge sabiti K değeri 1/27 mm Hg'dır. 100 g kanda bulunan hemoglobin havayla temas ettiğinde 23 mL oksijen bağlayabilir. Ancak, hemoglobinin in vitro şartlar altında yapısındaki demir iyonunun irreversible oksidasyonu nedeniyle oksijen bağlamadığı anlaşılmıştır [12]. Porfirin yapısında olan ve iki vinil ve iki propionik asit fonksiyonu içeren "protoheme" denen moleküler yapının demir kompleksinin imidazol üzerinden polimere bağlanmış türevinin oksijeni ancak sıfırın altındaki sıcaklıklarda bağlayabildiği oda sıcaklığında ise etkin olmadığı anlaşılmıştır [13].

Polimer-metal kompleksleri birçok alanda potansiyel uygulamaları nedeniyle akademik ve endüstriyel anlamda ilgi çekmeye devam etmektedir. Ayırma ve saflaştırmalarda, katalizör olarak organik sentezlerde kullanılmaları polimerik komplekslerin uygulamaları için verilebilecek bazı örneklerdir. Metaller ile kompleks yapabilen polimerik malzemelerin elde edilmesi azot, oksijen veya sülfür gibi donör atomları taşıyan vinil monomerlerinin polimerleştirilmesiyle, ya da mevcut polimerlerin yapısına kimyasal modifikasyonla ligand grupların sokulmasıyla gerçekleştirilebilmektedir. Şelat yapabilen grupları içeren düşük oranda çapraz bağlı Jel yapısındaki polimer ligandlar solvante bağlı olarak şişme-büzülme davranışı gösterdikleri için özel bir öneme sahiptirler. Bilinen polimerlerin yapılarına modifikasyon yoluyla tiyol, amin, piridin ve glikol şelat yapıcı grupların bağlanmasına ilişkin literatürde çok sayıda yayın bulunmaktadır [14]. Bu şelat yapıcı gruptan bazıları özel uygulama alanları bulmuştur. Örneğin kobalt kompleksi tersinir oksijen bağlayabilen etilen bis-salisilaldiminin polimerik analoglarının elde edilmesi konusunda literatürde epeyce yayın bulunmaktadır. Tsuchida grubu polivinil imidazol kopolimerlerini eksenel ligand olarak kullanarak Co-Salen kompleksinin tersinir oksijen bağlama özelliklerini incelemiş ve bu polimer kompleksinden hazırlanan membranın seçimli oksijen geçirgenlik özellikleri sağladığını göstermiştir [15]. Shinohara grubu polimere bağlı kobalt-tetraazaporfirin komplekslerinin oksijen ayrılmasında seçimli membran olarak kullanılabileceğini göstermiştir [16]. Hsiue

grubu epoksitlenmiş stiren butadien-stiren blok kopolimer membranlarına bağlı kobalt shiff bazı komplekslerinden yüksek oksijen geçirgenlikli membranlar elde etmiştir [17]. Lei grubu polistirene bağlı 2,2'-bipridil ligandlı kobalt komplekslerinin mükemmel tersinir oksijen bağlayıcı olduğunu göstermiştir [18]. Ancak hidrojel tipi polimerlerin tersinir oksijen bağlamada kullanılabileceğine ilişkin olarak literatürde bir yayın bulunmamaktadır. Araştırmalar, moleküler oksijen bağlamanın yalnızca Salen kompleksleriyle sınırlı olmadığını, başka ligandların da kobalt komplekslerinin hava oksijenini tersinir olarak bağlayabildiğini göstermiştir. Örneğin, poli(4-vinilpiridin)'in kobalt kompleksi sulu çözeltideyken belli bir hacimdeki havada bulunan oksijenin tamamını (yani kantitatif olarak) bağlayabilmektedir [19]

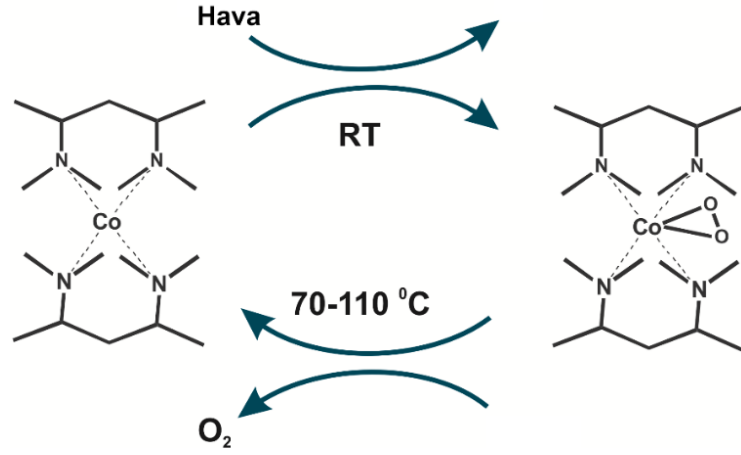
Bu tez çalışmasında yeni ve özgün polimerik ligandlar ve bunların kobalt kompleksleri sentezlenerek oksijen bağlama özellikleri incelenmiştir. Bu çalışmalar dört ana başlık altında ele alınmıştır:

1. Suda çözünen dört dişli amin ligandı sentezi ve kobalt kompleksinin tersinir oksijen bağlama özellikleri: Bu çalışma kapsamında, trietilen tetraminin glisidol ile reaksiyonu sonucu suda çözünebilir HEPTETA ligandı sentezlenmiş ve kobalt kompleksi elde edilmiştir (Şekil 1.2). Bu kompleksin oksijen bağlama özellikleri gaz-volumetrik, titrasyon, oksijen sensörü, otoklav ve çözünür oksijen ölçme yöntemleri kullanılarak incelenmiştir.



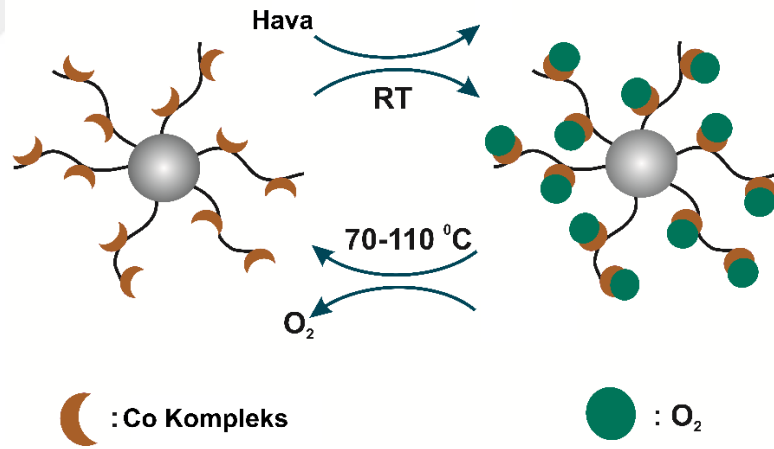
Şekil 1.2: 95-130 °C’de kobalt ligandının tersinir oksijen bağlanması.

2. Lineer polimerlerin sentezi, kobalt kompleks oluşumu ve oksijen tutma kapasitesi: Bu çalışmada, lineer polivinilamin polimeri sentezlenmiş ve metillenerek kobalt kompleksi elde edilmiştir. Bu kompleksin oksijen bağlama özellikleri incelenmiştir (Şekil 1.3).



Şekil 1.3: 70-110 °C’de 4/1 kobalt amin ligandının tersinir oksijen bağlanması.

3. Çapraz bağlı polivinilamin hidrojenlerin sentezi ve kobalt komplekslerinin kimyasal oksijen depolanmasında kullanılması: Bu çalışmada, çapraz bağlı polivinilamin hidrojenleri sentezlenmiş ve kobalt kompleksi elde edilmiştir (Şekil 1.4). Bu komplekslerin kimyasal oksijen depolama kapasitesi incelenmiştir.



Şekil 1.4: 70-110 °C’de kobalt kompleksinin tersinir oksijen bağlanması.

4. Polistiren divinilbenzen (PS-DVB) katı desteğe aşıl原因an polimerik saçakların kobalt kompleksleri üzerinden tersinir oksijen bağlanması:

Bu çalışmada, N-vinil formamidin homopolimeri ve DADMAC ile kopolimerizasyonu sonucu elde edilen polivinilamin saçakları metillenerek kobalt kompleksleri elde edilmiş ve oksijen bağlama özellikleri incelenmiştir.

Sonuç olarak, bu tez çalışmasında birbirinden farklı polimerik ligandların sentezi ve kobalt komplekslerinin oksijen bağlama özellikleri incelenmiştir. Bu çalışmanın sonuçları, oksijen depolama ve taşıma uygulamaları için kullanılabilen yeni malzemelerin geliştirilmesine katkı sağlayabilir.



2. TEORİK KISIM

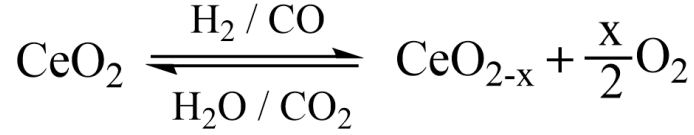
2.1 Moleküler Oksijen Depolamada Kullanılan Yöntemler

Bu doktora tezinde endüstriyel ve akademik açıdan oldukça önemli bir element ve materyal olan oksijenin kimyasal olarak depolanmasına yönelik sentezler yapılmıştır. İlk müdahale ekipleri ve askeri personel tarafından kullanım için, ayrıca tıp ve havacılık endüstrilerinde kullanım için oksijen depolama uygulamaları bulunmaktadır. Oksijenin kullanımını kolaylaştırması nedeniyle oksijenin saf halde ve düşük basınçta depolanabilmesi en genel depolama ihtiyacıdır. Oksijen genellikle sıvı veya gaz halinde depolanmaktadır. Ancak, sıvı oksijenin depolanması, yüksek basınçlı bir depolama tankı ve özel yalıtım gerektirmektedir. Bu nedenle düşük basınçlı oksijen depolama yöntemleri daha yaygın olarak kullanılmaktadır. Bir başka basit yöntem, adsorpsiyon yoluyla oksijenin bir malzemeye bağlanmasını içermektedir. Bu malzemeler genellikle gözenekli katılar veya aktif karbon gibi yüksek yüzey alanına sahip malzemelerdir. Peroksitler, süperoksitler, ozon molekülleri kimyasal olarak oksijen salımı ile sonuçlanan reaksiyonlar vermektedirler [20].

2.1.1 Seryum dioksit

Seryum dioksit (CeO_2), çeşitli endüstriyel uygulamalarda kullanılan bir nadir toprak oksittir. CeO_2 'nin kullanım alanları arasında kataliz, yakıt hücreleri, biyomedikal, nanotıp ve nanobiyoloji gibi birçok alanda yer almaktadır [21, 22]. Özellikle, CeO_2 , içten yanmalı motorların emisyonlarının arıtılması için kullanılan bir malzemedir [23] ve bu alanda son 35 yıldır kullanılmaktadır. CeO_2 , florit kristal yapısına sahip bir malzemedir ve yüksek sıcaklıklarda oksijen açığa çıkarmaktadır. Açığa çıkan bu oksijen uygun bir ortamda kolayca yeniden oksitlenebilmektedir. Bu nedenle CeO_2 , $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ redoks çifti sayesinde oksijen depolayabilir ve serbest bırakabilmektedir. Bu özellikleri nedeniyle CeO_2 birçok endüstriyel uygulamada yaygın olarak kullanılan önemli bir malzemedir. CeO_2 'nin sınırlı termal kararlılığı nedeniyle platin grubu metallerin yüklenmesinden önce diğer elementlerin eklenmesi gibi termal kararlılığı artırmaya yönelik birçok çaba gösterilmiştir.

CeO₂'nin böyle değiştirilmesi oksijen depolama kapasitesini (ODK) olumlu veya olumsuz yönde etkileyebilir. CeO₂'ye yapılan modifikasyonlar oksijen depolama kapasitesini farklı şekillerde etkileyebilir (Şekil 2.1).



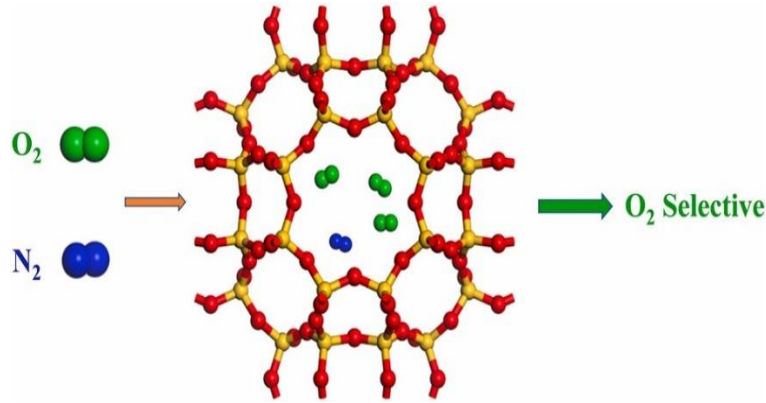
Şekil 2.1: Seryum dioksit reaksiyon şeması.

Örneğin, CeO₂'ye Zr gibi belirli elementlerin doplanması ODK'yi artırabilirken, La gibi diğer elementlerin doplanması ile azaltılabilmektedir. Ayrıca, CeO₂ temelli malzemelerin kullanıldığı ortam da ODK'yı etkileyebilmektedir. Örneğin, yüksek sıcaklıklara, aşındırıcı gazlara veya su buharına maruz kalmak ODK üzerinde etkiye sahip olabilmektedir. Hava veya yüksek sıcaklığa uzun süre maruz kalma gibi yaşlanma koşulları da CeO₂ temelli malzemelerin ODK'sını değiştirebilmektedir. Ayrıca, parçacık boyutundaki değişiklikler gibi geometrik değişiklikler de CeO₂ temelli malzemelerin ODK'sını etkileyebilmektedir. Genellikle, daha küçük parçacık boyutları ve daha yüksek yüzey alanları, aktif oksijen depolama noktalarının/merkezlerinin artması nedeniyle daha yüksek ODK değerlerine neden olmaktadır. Sonuç olarak, yüksek ODK değerlerine ihtiyaç duyulan belirli uygulamalar için CeO₂ temelli malzemeler tasarlarırken tüm bu faktörleri dikkate almak oldukça önemlidir.

2.1.2 Zeolit

Zeolitler onlarca yıldır farklı uygulamalarda geniş bir yelpazede kullanılmaktadır. Yüksek kararlılık, kristalinite, iyi tanımlanmış gözenekli yapı ve ayarlanabilir hidrofobik/hidrofilik özellikleri sayesinde gereken özellikleri karşılama kapasiteleri vardır [24, 25]. Özellikle moleküler oksijeni emebilme ve depolayabilme özellikleri nedeniyle birçok endüstriyel uygulamada kullanılmaktadırlar. Ancak, metal oksitlere kıyasla daha az kapasiteli olmalarına rağmen daha ekonomik ve pratik bir seçenek olarak tercih edilmektedirler. Zeolitlerin oksijen hapsedme kapasitelerinin artırılması için yüzey alanlarının artırılması çalışmaları yapılmaktadır. Bu amaçla, zeolitlerin gözenekli yapısı içindeki gözenek boyutlarının ve miktarının artırılması, yüzey alanlarının artırılması için etkili bir yöntem olarak kullanılmaktadır [26]. Bunun yanı sıra, zeolitlerin yüzey modifikasyonu yolu ile de oksijen depolama kapasiteleri

arttırılmaya çalışılmaktadır [27]. Bu yöntemde, zeolit yüzeyine özel kimyasal gruplar eklenerek yüzey alanı ve dolayısıyla oksijen depolama kapasitesi artırılmaktadır.

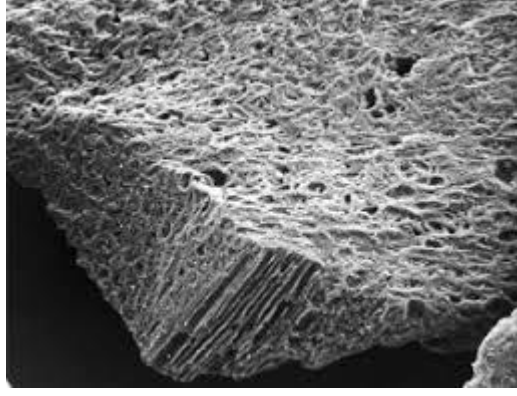


Şekil 2.2: Zeolit partiküllerinin modifikasyon ile selektivitesinin artırılması ve hava ayrıştırılmasında kullanılması

Komaty vd. tarafından nano boyutlu zeolit X (Na-X), bromoperfloro-n-oktan (F-X) veya serium katyonu (Ce-X) ile ilişkilendirilerek oksijen içeriğini zenginleştirmek için etkili bir yöntem rapor edilmiştir [28]. Yapılan değişiklikler, zeolit kristalinliği, yapısı veya boyutunu etkilemeden F-X ve Ce-X için oksijen adsorpsiyon kapasitesinde Na-X'e göre %33 artış sağlamıştır. Bu iyileştirmelerin nedeni, bromoperfluoro-n-oktanın ve cerium katyonlarının yüksek oksijen çözünme/ilişkilendirme yeteneklerinde yatmaktadır, bu da zeolite ek bir oksijen havuzu sağlamayı mümkün kılmaktadır. Bir başka çalışmada ise Lityum iyonu ile modifiye edilmiş zeolitin termodinamik olarak O₂ seçici adsorpsiyonu ortaya konulmuş ve hava ayırma saflaştırma prosesleri için kullanılabileceği ortaya konulmuştur [29].

2.1.3 Aktif karbon

Aktif karbonlar gazların adsorpsiyonu için geniş bir gözenek yapısı ve yüzey kimyası sunarlar. Bu özellikleri gaz karışımlarının ayrılması ve saflaştırılması için pratik basınç salımı ve termal salınım adsorpsiyon işlemlerinin tasarlanmasında kullanılmaktadır [30]. Aktif karbonların oksijen depolama kapasiteleri düşük olsa da bazı çalışmalar aktif karbonların oksijen depolama için uygun olduğunu göstermiştir. Aktif karbonların oksijen depolama kapasitelerini artırmak yüzeylerine metal partiküllerin çöktürülmesi veya işlevsel grupların eklenmesi [31] ve hidrojen veya azot gibi farklı gazların birlikte kullanılmasını önerilmektedir.



Şekil 2.3: Aktif karbon.

Ancak, oksijen depolama için aktif karbonların kullanımı halen kısıtlıdır ve daha yüksek depolama kapasiteleri olan malzemelerin geliştirilmesi için çalışmalar devam etmektedir [32]. Süperaktif karbon, daha büyük bir yüzey alanına sahip daha yüksek gözenekli malzemedir ve bu özelliği nedeniyle oksijen için mükemmel bir adsorban görevi görmektedir. Çevredeki oksijen konsantrasyonu arttıkça, süperaktif karbonun adsorpsiyon kapasitesi de arttırmaktadır [32].

2.1.4 Metal organik çerçeveler

Aktive edilmiş karbonların en büyük dezavantajı gözenek boyutlarının heterojenliğidir ki bu da tasarımlarını zorlaştırmaktadır. Metal-organik çerçeveler gaz depolama, ayırma, algılama, kataliz, ışık toplama ve toksik gaz giderimi gibi geniş bir uygulama alanı bulmaktadır. Ancak bugüne kadar oksijen depolama konusuna minimal bir odaklanma olmuştur [33]. Bu uygulamalarda birim hacim başına depolanan oksijen miktarının artırılması veya güvenlik endişeleri nedeniyle oksijen depolama basıncının azaltılması gerekmektedir [34]. Oksijen molekülleri bu malzemelerin yüzeylerinde adsorbe olabilir ve daha sonra bu malzemelerin belirli koşullar altında salınmasıyla serbest bırakılabilmektedir. Bu bileşikler, oksijen molekülleri içeren kompleksler oluşturabilir ve daha sonra bu kompleksler oksijenin depolanması için kullanılabilir [35]. Bu yöntem oksijen moleküllerinin bir kompleks içinde bağlı olduğu bir bileşik içinde depolanması anlamına gelmektedir. Bu bileşikler, oksijenin düşük basınçlı ve güvenli bir şekilde depolanmasını sağlayan özel niteliklere sahiptir. Oksijenin metal-organik çerçevelerde seçici olarak adsorbe edilmesi genellikle gözeneklerdeki bir redoks reaksiyonu yoluyla gerçekleştirilmektedir. Bu, metal-organik çerçevelerdeki metal iyonları veya küme yapıları ile oksijen molekülleri arasındaki etkileşimleri içerir ve metal oksit türlerinin oluşmasına neden olmaktadır.

Seçicilik, metal oksit türlerinin oksijen moleküllerini seçici olarak adsorbe edebilme ve azot gibi diğ r gaz moleküllerini dışlama yeteneğinden kaynaklanmaktadır. Ancak, bu etkileşimin kontrol altına alınması zor olabilir, çünkü güçlü redoks etkileşimleri oksijenin kolayca desorbe edilemeyeceği bir metal-organik ereve oluşmasına neden olabilmektedir. Bu, adsorpsiyon kapasitesinin belirgin şekilde düşmesine neden olmaktadır. Bu sorun oksijeni güçlü redoks etkileşimleri olmadan seçici olarak adsorbe etmek için uygun fonksiyonel gruplara sahip organik bağlayıcıların kullanımı gibi stratejilerle çözülmüştür. Ayrıca, redoks etkileşimleri göstermeyen metal-organik erevesel döngüsel stabiliteye sahip olabilir; ancak azot üzerinde anlamlı bir seçicilik göstermeyebilirler. Bu tür metal-organik erevesel genellikle yüksek basınç veya düşük sıcaklık kullanılmadıkça küçük adsorpsiyon kapasitelerine sahiptir. Bu nedenle, yüksek seçicilik, yüksek kapasite ve iyi stabiliteye sahip metal-organik erevesel geliştirilmesi, metal-organik erevesel araştırmaları alanında önemli bir zorluk olarak kalmaktadır.

2.1.5 Kobalt bileşikleri

Kobalt periyodik tabloda Co sembolü ile gösterilen bir metaldir. Atom numarası 27 olan kobalt, demir, nikel ve rutenyum ile birlikte platin grubu elementleri olarak bilinmektedir. Kobalt doğada genellikle arsenopyrit, kobaltit, skutterudit ve konglomerat madenlerinde bulunmaktadır [36].

Kobaltın kesin bir şekilde tanımlanmış sadece iki saf oksiti bulunmaktadır. CoO, metalik kobalttan veya havasız ortamda Co(II) tuzlarının (hidroksit, karbonat, nitrat) ısıtılmasıyla elde edilebilmektedir. CoO-antiferromanyetik bir yapıya sahiptir ve N el sıcaklığı yaklaşık 290 K'dır [37]. Karışık değerli oksit Co₃O₄ (CoII Co₂ III O₄), spinel tipi bir yapıya sahiptir ve Co(II) iyonları tetrahedral yerlerde, Co(III) iyonları ise oktahedral yerlerde bulunmaktadır. Co₂O₃ ve CoO₂ de rapor edilmiştir; ancak saflıkları konusunda çok fazla bilgi bulunmamaktadır. Kobalt(II) hidroksit, Co(OH)₂ genellikle pembe renklidir (oktahedral), ancak yavaş çöktürme yöntemi ile sıfırın altındaki sıcaklıklarda mavi bir tetrahedral form elde edilebilmektedir. Co(OH)₃ rapor edilmiştir, ancak kötü tanımlanmış görünmektedir. Co(OH)₂'nin oksidasyonu, koyu kahverengi Co(III) oksit hidroksit CoO(OH) vermektedir. Kobalt bir dizi  l  oksit bileşi oluşturur, ancak Co(IV) ve Co(V) içerenler tam olarak tanımlanmamıştır.

Diğer bilinen oksit türleri arasında $\text{Na}_5[\text{CoO}_2]\text{CO}_3$, $\text{Rb}_2\text{Co}_2\text{O}_3$, LaCoO_3 , LiCoO_2 , K_2CoO_2 ve $\text{Na}_{10}\text{Co}_4\text{O}_9$ bulunmaktadır [38].

Bilinen Co(III) ve Co(IV) halojenürleri florürlere aittir. CoF_4 , CoF_3 'ün TbF_4 ile 620-720 K aralığında reaksiyonuyla düşük verimle gaz fazında oluşurken, kahverengi CoF_3 , CoCl_2 'nin 250 °C'de F_2 ile işlenmesi veya elementel kobaltın ClF_3 ile reaksiyonundan elde edilebilmektedir. Diyodürler CoCl_2 ve CoBr_2 , elementlerin reaksiyonuyla hazırlanabilirken, CoF_2 , CoO veya CoCl_2 'nin HF ile reaksiyonundan ve CoI_2 ise metalin HI ile reaksiyonundan elde edilmektedir. İyodürlerin hidratlı versiyonları iyi bilinir ve kobalt komplekslerinin sentezi için başlangıç malzemeleri olarak yaygın olarak kullanılmaktadır. CoF ve CoCl gaz fazında tespit edilmiş olup, kobalt oksihalojenürlerinin hiçbir doğrulanmış örneği bildirilmemiştir [39].

2.1.5.1 Kobalt koordinasyon bileşikleri

Düşük oksijenasyon seviyeleri: Co-I, Co0, CoI

Kobalt elementi çoğunlukla yüksek oksidasyon seviyelerinde bulunur; ancak düşük oksidasyon seviyelerinde (özellikle Co(I) halinde) karbon bazlı moleküllerle organometalik kompleksler şeklinde bulunabilir. Bu tip kobalt bileşikleri geleneksel olarak nadir görülmektedir. Ancak, vitamin B12 molekülünde Co(I) halinde bulunur ve bu kobalt türü, özellikle nükleofilik özellikleri nedeniyle önemlidir. Bu tür kobalt bileşikleri, oksidatif ekleme adı verilen bir reaksiyonla alkil gruplarını kabul edebilir ve Co(III) alkil bileşikleri oluşturabilmektedir. Ayrıca, bu kobalt türleri, su moleküllerinden hidrojen gazı serbest bırakarak da reaksiyona girebilirler. Co(I) türleri, 8 elektron taşıyan bir yapıya sahiptir ve genellikle kare planar geometri tercih edilmektedir. Ancak, çeşitli stereo kimyaları kobalt bileşiklerinde gözlemlenebilir ve özellikle beşli koordinasyon geometrileri tercih edilir çünkü bu geometriler, formal olarak 18 elektron sayısı sağlamaktadır [40, 41].

Co(I) iyonu, alifatik yerine aromatik N-donör ligandlarını tercih ederek daha yüksek yüklü türdeşlerinden kayda değer ölçüde daha yumuşak görünmektedir ve Co(I)'in fosfor donör ligandları ile kapsamlı bir kimyası vardır. Ancak, Co(I) kompleksleri havada oksidasyona karşı oldukça duyarlı olduklarından inert bir atmosferde hazırlanıp işlenmelidir.

Co(I) iyonunun yüksek oksidasyon hallerine oranla reaktivitesi oldukça düşüktür ve alifatik amin ligandları ile neredeyse hiç kimyası yoktur. Basit homoleptik (aynı türden

ligandlardan oluşan) Co(I) kompleksleri arasında amonyak veya etilendiamin gibi alifatik N-donör ligandlar içerenler bilinmemektedir. Co(I) kompleksleri içeren doymuş amin içeren makrosiklikler ile oldukça kararsızdır. Koyu mavi renkli Co(I) kompleksi, $\text{Co}(\text{bipy})_3$ ve $\text{Co}(\text{bipy})_3(\text{ClO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 'nun NaBH_4 ile sulu etanol ortamında inert bir atmosfer altında indirgenmesiyle hazırlanabilmektedir. Bu kompleks, oksijen olmaksızın etanol çözeltisinde stabildir. $[\text{Co}(\text{bipy})_3] \text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'nun kristal yapısı, ortalama Co-N mesafesi 2.115 Å olan oktahedral Co(I) iyonuna işaret eder. $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^+$ iyonu mükemmel bir indirgeyici ajandır ve suyu H_2 'ye, CO_2 'yi CO'ya ve fenilasetileni stiren'e indirgeyebilmektedir. C-H aktivasyonu, hidrojen atomlarının karbon atomlarına bağlanmasını içeren bir reaksiyondur [42]. Bu reaksiyon, birçok organik bileşiğin sentezinde önemli bir adımdır ve birçok kompleks içinde gerçekleştirilebilmektedir. Co(I) siklam türevleri, Co(I) merkezinin makrosiklik ligand tarafından sarıldığı komplekslerdir. Bu kompleksler, CD_3CN çözücüsü ile etkileşime girerler ve N-H değişimi gözlenmektedir. Bu değişim, CD_3CN 'in oksidatif katlama mekanizması yoluyla Co(I) merkezine bağlanmasıyla gerçekleşir. Bu olay, C-H aktivasyonu için kanıt olarak yorumlanmaktadır, çünkü CD_3CN 'nin bağlanması, Co(I) merkezinin hidrojen atomlarını aktive etmesine ve dolayısıyla C-H aktivasyonuna neden olabilmektedir. Bu sonuçlar, Co(I) makrosiklik komplekslerinin organik sentezde kullanılabilecek potansiyel katalizörler olduğunu göstermektedir.

Co(I) Schiff bazlı komplekslerin, etilen polimerizasyonunda önemli ara maddeler olduğu öne sürülmüştür [43]. Schiff bazlı ligandlar “noninnocent” oldukları için metal komplekslerinde redoks reaksiyonlarına girip, metal merkezi ile elektron transferi süreçlerine katılabilen organik bileşiklerdir. Co(II) bis-ligand kompleksinin indirgenmesi genellikle Co(I) bir türünün ve ligand radikal türünün oluşumuna yol açmaktadır. Ancak, detaylı bir çalışma, bu özel kompleksin indirgenmesinin, bir ligand radikal türü yerine gerçek bir Co(I) kompleksi oluşturduğunu göstermiştir. Bu gözlem, bu komplekste kullanılan Schiff bazlı ligandların, diğer Schiff bazlı liganlara göre redoks reaksiyonlarına girip radikal türü oluşturma eğilimlerinin daha düşük olduğunu göstermektedir. Bu bilgi, yeni Schiff bazlı ligandlı metal komplekslerinin tasarımı ve sentezi açısından önemlidir, çünkü bu ligandların farklı kimyasal koşullar altındaki davranışlarına dair bir anlayış sağlamaktadır [44]. Porfirin ve parfirin türevi ligandların Co(I) kompleksleri yaygın olarak bilinmektedir ve kimyasal ve elektrokimyasal indirgeme ile Co(II) veya Co(III) porfirin türlerinden

hazırlanabilmektedir. Kompleksler düşük spinlidir ve katı halde aksiyel ligand koordinasyonu belirtisi göstermemektedir.

Organometalik olmayan Co(I) komplekslerinin çoğunluğu, bu tür ligandların π -akseptör (π -Asit Ligand) özellikleri nedeniyle P-donör ligandları içermektedir. [(PP₃)CoH] kompleksinin MeOSO₂CF₃ ile N₂ altında THF içinde reaksiyonu, karakterize edilmemiş çözelti türleri oluşturur ve ardından ilave edilen elementel fosfor (P₄) ile reaksiyona girerek trigonal bipyramidal [(PP₃)M(η 1-P₄)]⁺ kationunu vermektedir. Burada tetrahedral P₄ molekülü, metal iyonuna uçtan bağlanmaktadır. Bu kompleks, -40 °C'nin üzerinde ayrılmaktadır [45]. Çeşitli siklo-P₃ birimlerini ligand olarak içeren kompleksler de bilinmektedir. Diyamanyetik, havaya karşı kararlı olan ana kompleks [Co(triphos)P₃], triphos ligandının eşimol miktarı ve aşırı miktarda beyaz fosforun inert bir atmosfer altında 50 °C'de tepkimesiyle hazırlanabilmektedir [46].

Co(III) Kompleksleri

Kobalt(III) kompleksleri tüm geçiş metal komplekslerinin belki de en iyi çalışılanlarından biridir. Kolayca hazırlanırlar, genellikle Co(II) öncüllerinden elde edilirler, büyük bir renk çeşitliliği gösterirler, genellikle hava ve ışığa karşı stabildirler ve ligand değişimi konusundaki göreceli inertlikleri kolon kromatografisi yoluyla saflaştırmayı mümkün kılar ve bu komplekslerin çözeltideki çalışmalarını kolaylaştırmaktadır. Co(III) tipik bir "sert" metal iyonudur ve genellikle alifatik N- ve O-donör ligandları özellikle iyi bağlanmaktadır. Bununla birlikte, S⁻, As⁻, P- hatta C-donör ligandları içeren stabil komplekslerin birçok örneği vardır. Yüksek oksidasyon durumuna rağmen, Co(III), tiyolatlar, H₂PO₂⁻, H₂PO₃⁻, NO₂⁻, SO₃²⁻ ve S₂O₃²⁻ gibi indirgeyici ligandları dahil etkili bir şekilde bağlayabilir ve dahili redoks reaksiyonları olmadan bağlanabilmektedir. Benzer şekilde, MnO₄⁻ ve CrO₄²⁻ gibi kuvvetli oksitleyici ligandlar içeren kompleksler stabil olarak kalmaktadır [47].

Co(IV) ve Co(V) Kompleksleri

Her ne kadar hem alkil kompleksi [Co(nor)₄] hem de hidrit kompleksi [Co(C₅Me₅)(Si(H)Ph₂)₂(H)₂] organometalik Co(IV) ve Co(V) komplekslerinin iyi karakterize edilmiş örneklerini sunsa da, "klasik" koordinasyon kompleksleri ile durum çok daha az açıktır. 3+ 'den daha yüksek oksidasyon durumlarına sahip bildirilen Co komplekslerinin çoğu, masum olmayan ligandlar içerir ve bu nedenle

metal oksidasyon durumunun atamasını zorlaştırmaktadır. Orijinal olarak bir Co(IV) kompleksi olarak formüle edilen korrol kompleksi $[\text{Co}(\text{OEC})(\text{C}_6\text{H}_5)]$, sonradan hem metal iyonunda hem de korrol ligandında önemli spin yoğunluğuna sahip olduğu gösterilmiştir. Elektrokimyasal olarak üretilen $[\text{Co}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_3]^+$ komplekslerinde toplanan EPR verileri ($\text{R} = \text{Et}$, sikloheksil) bir Co(IV) formülasyonu ile uyumludur. Açıkçası, yüksek oksitleyici Co(IV) ve Co(V) komplekslerinin stabilizasyonu sentetik kimyagerler için bir zorluk olmaya devam etmektedir [48].

Co(II) Kompleksleri

Kobalt(II) kompleksleri ticari olarak temin edilebilen kobalt(II) tuzlarının uygun ligand ile koordinasyonu ile kolayca hazırlanabilmektedir. Kompleksler, karışım konsantre edilerek kristalleştirme yoluyla veya uygun karşı iyon eklenerek ürünün çöktürülmesi ve ardından kristalleştirilmesi yoluyla izole edilebilmektedir. Reaksiyonlar genellikle inert bir atmosfere gerek duymadan havada gerçekleştirilebilir; ancak Co(II) amin komplekslerinin sentezlerinde bu önlemler genellikle gerekli olabilmektedir. Co(II) komplekslerinin kırılabilirliği nedeniyle öncül Co(II) ile eklenen ligand arasındaki reaksiyonlar genellikle hızlı olmaktadır. Bu kırılabilirlik- $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ iyonundaki su değişimi hızı ile gösterilmektedir. Bu süreç için ultrasonik adsorpsiyon ve ^{17}O NMR spektroskopisi kullanılarak ölçülen hız sabitleri $3 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ düzeyindedir [49].

Karboksilat ligandlarının polinükleer kompleksler oluşturma eğiliminde olmasına rağmen ticari olarak mevcut olan $\text{Co}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ monomerik bir kompleksdir. Yapı iki trans monodentat asetat ligandı ve dört ekvatoryal suya koordine edilmiş yaklaşık oktahedral altı koordinatlı bir Co(II) iyonundan oluşur ve yoğun intramoleküler ve aramoleküler hidrojen bağlanmaları vardır. Birçok $\text{Co}(\text{O}_2\text{CR})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ bileşiği için benzer monomerik yapılar gözlemlenmiştir. $\text{Co}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 'nun asetik asitten yavaş kristalleşmesi iki farklı tipte köprüleyici asetat ligandı ve bir köprüleyici su ligandı içeren Co iyonları etrafında distorsiyonlu oktahedral geometriye sahip polimerik $\text{Co}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 'u vermektedir [50]. Karboksilat ligandları içeren ayrı yüksek-nüklü kompleksler kolayca hazırlanabilmektedir. $\text{Co}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ve HBr varlığında p-ksilen'den tereftalik asit sentezi dahil birçok endüstriyel oksidasyonda katalizör olarak yaygın olarak kullanılmaktadır [51]. Yüksek-molekül ağırlıklı karboksilat ligandları

içeren kobalt oleat, kobalt etilheksanoat ve kobalt linoleat gibi Co(II) kompleksleri, yağ bazlı boyalarda, verniklerde ve mürekkeplerde kurutmayı hızlandırmak için kullanılmaktadır [52].

2.1.5.2 Kobalt bileşiklerinin ve kobalt komplekslerinin endüstriyel önemi

Dünya'nın en büyük kobalt yatakları Kongo Demokratik Cumhuriyeti, Avustralya, Kanada, Zambiya ve Rusya gibi ülkelerde bulunmaktadır [53]. Kobaltın kimyasal özellikleri diğer geçiş metalleri ile benzerdir. Kobalt yüksek erime noktası, mıknatıs ve manyetik özellikleri ile bilinmektedir. Kobalt, oksidasyon durumlarına bağlı olarak birçok farklı bileşik oluşturabilmektedir.

Çizelge 2.1: Sektörel bazlı tahmini kobalt tüketimi.

Kullanım	%
Süperalaşım	25,5
Sert kaplama	7,0
Mıknatıs	8,0
Sert malzemeler-Karbürler, elmas aletler	15,5
Katalizörler	9,8
Boyalar-Cam, plastik, seramik,sanat,kumaş	11,6
Hammaddeler,anotlama,elektroliz, bakır redüksiyon elektrolizi	5,1
Batarya	8,5
Kauçuk yapıştırıcıları, sabunlar, kurutucular	9,0

Kobalt bileşikleri antik mısırdan beri birçok endüstriyel uygulamada kullanılır, bilinen en eski kullanım şekli cam renklendirmedir. Kobalt birçok sanayi sektöründe yaygın olarak kullanılan önemli bir madendir. Özellikle lithium-ion pillerin üretiminde kullanılan bir ana malzemedir ve bu nedenle hızla büyüyen elektrikli araç sektöründe talep artışı göstermektedir [54]. Kobalt ayrıca aşınmaya dayanıklı çelik ve nikel alaşımlarında da kullanılmaktadır [55]. Bunlara ek olarak seramik ve boya üretimi gibi alanlarda da kullanılmaktadır [54].

Kobalt-EDTA kompleksleri kobaltın EDTA (Etilendiamin tetraasetik asit) ile kompleksleşmesi sonucu oluşan bileşiklerdir. Bu kompleksler birçok endüstriyel uygulamada kullanılmaktadır.

Metal kaplama: Kobalt-EDTA bileşikleri nikel kaplamada bir katalizör olarak kullanılmaktadır. Metal kaplama işlemi sırasında kobalt-EDTA kompleksleri yüzeydeki nikel kaplamasını hızlandırmaktadır [56].

Tarım: Kobalt-EDTA kompleksleri tarımda bitki besin maddesi olarak kullanılmaktadır. Kobalt bitkilerin büyümesi ve gelişmesi için önemlidir ve EDTA ile kompleksleştirilerek bitkilerin besin alımını kolaylaştırmaktadır [57].

Laboratuvar çalışmaları: Kobalt-EDTA kompleksleri laboratuvarlarda biyokimyasal çalışmalarda ve enzim analizlerinde kofaktör olarak kullanılmaktadır. Ayrıca, kobalt-EDTA bileşikler metal iyonlarının tayini için bir titrasyon ajanı olarak da kullanılabilir [57, 58].

Su arıtma: Kobalt-EDTA kompleksleri su arıtma işlemlerinde ağır metallerin giderilmesinde kullanılmaktadır. Kobalt-EDTA kompleksleri su içindeki ağır metallerle birleşerek çökeltiler oluşturur ve bu çökeltiler suyun filtrelmesi veya çökeltme işlemiyle giderilebilmektedir [59].

Kobalamin bir kobalt şelatıdır ve vücudumuzda B vitamini olarak bilinmektedir. Kobalamin hücrelerin enerji üretiminde, nükleik asit sentezinde ve kırmızı kan hücresi üretiminde rol oynamaktadır. Kobalamin birçok farklı bileşik içerir ve farklı biyolojik işlevleri mevcuttur.

Metilkobalamin: Metilkobalamin, bir metil grubu içeren kobalamin türevidir. Metilkobalamin sinir sistemi sağlığı için önemlidir ve periferik sinir hasarının tedavisinde kullanılmaktadır. Ayrıca, Metilkobalamin vücudun metilasyon süreçlerinde de rol oynamaktadır.

Adenozilkobalamin: Adenozilkobalamin bir adenin ve 5,6-dimetilbenzimidazol ligandlarından oluşan bir kobalamin türevidir. Adenozilkobalamin birçok biyolojik işlev için önemlidir ve özellikle propionik asit sentezinde rol oynamaktadır.

Siyanokobalamin: Siyanokobalamin, bir kobalt şelatı ve sentetik bir B vitamini formudur. Siyanokobalamin anemi tedavisi için kullanılır ve vücuttaki demir eksikliği anemisinin tedavisinde de etkilidir. Ayrıca, Siyanokobalamin vücuttaki homosistein seviyelerini düşürerek kalp sağlığı için faydalı olabilmektedir.

Hidroksokobalamin: Hidroksokobalamin, bir hidroksil grubu içeren kobalamin türevidir. Hidroksokobalamin siyanür zehirlenmesinin tedavisinde kullanılır ve siyanürle birleşerek toksik olmayan bileşikler oluşturmaktadır [60].

Kobalt amin kompleksleri birçok oksidasyon reaksiyonunda katalizör olarak kullanılabilir. Alkenlerin epoksidasyonu kobalt (II) amin komplekslerinin

alkenleri epoksitlere dönüştürmek için kullanıldığı bir reaksiyondur. Bu reaksiyon endüstriyel ölçekte kullanılan önemli bir reaksiyondur ve birçok plastik ve boya bileşiklerinin üretiminde kullanılmaktadır [61].

Alkollerin oksidasyonu kobalt (II) amin komplekslerinin alkollerin oksidasyonunda katalizör olarak kullanıldığı bir reaksiyondur. Bu reaksiyon organik sentezlerde birçok ara ürünün üretiminde önemli bir rol oynamaktadır [62].

Aromatik hidroksilasyon kobalt (II) amin komplekslerinin aromatik bileşiklerin hidroksilasyonunda kullanılabildiği bir reaksiyondur. Bu reaksiyon birçok ilaç ve kozmetik bileşiklerin üretiminde önemli bir rol oynamaktadır [63].

Aldehitlerin oksidasyonu kobalt (II) amin komplekslerinin aldehitlerin oksidasyonunda kullanıldığı bir reaksiyondur. Bu reaksiyon birçok organik sentez reaksiyonunun bir parçasıdır ve çeşitli ilaç ve boya bileşiklerinin üretiminde önemli bir rol oynamaktadır [64].

Alkanların oksidasyonu kobalt (III) amin komplekslerinin alkanların oksidasyonunda kullanıldığı bir reaksiyondur. Bu reaksiyon endüstriyel olarak ölçeklendirilebilir ve çeşitli organik bileşiklerin sentezi için kullanılabilmektedir [65].

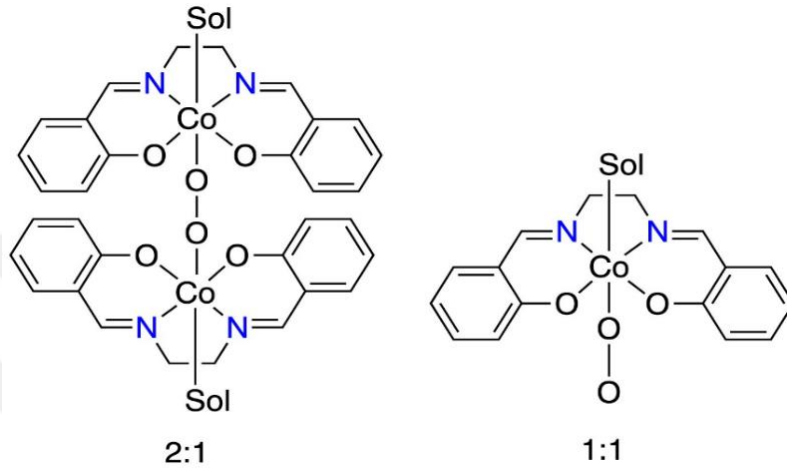
Güneş enerjisi: Kobalt-ftalosiyeninler güneş enerjisi üretimi için de kullanılabilir. Kobalt-ftalosiyeninler, güneş hücrelerinde güneş enerjisini elektrik enerjisine dönüştürmek için kullanılan pigmentlerdir. Kobalt-ftalosiyeninlerin ışığı absorbe etme özellikleri güneş enerjisi üretimi için ideal özelliklere sahiptir.

Manyetik malzemeler: Kobalt-ftalosiyeninler manyetik malzemelerin üretiminde de kullanılabilmektedir. Kobalt-ftalosiyeninlerin manyetik özellikleri manyetik malzemelerin üretimi için önemli bir faktördür.

Yarı iletkenler: Kobalt-ftalosiyeninler yarı iletkenlerin üretiminde kullanılabilmektedir. Kobalt-ftalosiyeninler: Kobalt ftalosiyeninler yarı iletkenlerin elektronik özelliklerini etkileyen bir faktör olarak rol oynayabilmektedir. Kobalt-ftalosiyeninlerin özellikleri özellikle katkı maddesi olarak kullanıldıklarında çeşitli elektronik cihazların performansını artırabilmektedir [66].

2.1.5.3 Oksijen taşıyan kobalt kompleksleri

1933 yılında, Pfeiffer ve Tsumaki, kırmızı kare planar Co(II) kompleksi [Co(salen)]'in katı bir örneğini rapor etmiştir. Tsumaki tarafından keşfedilen salisilaldimin-kobalt kompleksinin (Cosalene) geri dönüşümlü oksijenlenmesi, hemoglobinin ve hemosiyaninler aracılığıyla yaşayan organizmalarda oksijen taşıma model reaksiyonu olarak büyük ilgi görmüştür [67].



Şekil 2.4: Cosalene O₂ solvent içerisinde farklı katılma türlerinin şematik gösterimi.

Cosalene, aynı zamanda hava kaynağı olarak denizaltılarda ve saf oksijenin izole edilmesinde bir araç olarak endüstriyel ilgi bulmuştur [68]. Floriani ve Calderazzo, paramanyetik Cosalene'nin oksijenlenmesinin, diamanyetik bir 2:1 oksijen eklenmesi ürettiğini ve düşük spinli Co(III) kompleksi oluşumunu ima ettiğini gösterdi [69]. Oksijenlenmiş ürün için iki nükleer kompleks yapısı önerdiler, bu yapıda iki kobalt atomu moleküler oksijenle köprülenir. Çeşitli substitüentlerle salisilaldimin kobalt komplekslerinin sentezine dair birçok makale ve derleme yazısı yayınlanmıştır. Bu raporlar, elektron donor davranışın ligand atomlarının yapısına bağlı olarak oksijenlenmenin ayrıca 1:1 oksijen eklemeleri verebileceğini göstermiştir. Floriani ve Calderazzo, nötr salisilaldimin-kobalt komplekslerinin oksijen bağlama özelliklerini çeşitli çözücülerde incelemişlerdir. Oksijen bağlama için iki adımlı bir süreç önerdiler, ilk adım süperokso kompleksinin oluşumudur [70]. Ayrıca, oda sıcaklığında CHCl₃, benzen ve THF'de oksijen bağlanmasının olmadığı gözlemlenmiştir. Dahası, DMF veya DMSO çözücülerinde oluşan kompleks üzerine benzen veya CHCl₃ eklenmesi, oksijenin nicel evrimine yol açmaktadır. Bu fenomen, kompleksin çözücü ile bağlandı; ancak kloroform donor bir molekül olarak kabul edilmemektedir. Daha sonra geri

dönüşümlü oksijen bağlanmasının Cosalene ile sınırlı olmadığı amino, fosfin veya karboksil gruplarını içeren birçok ligand kompleksinin oksijen eklemeleri oluşturabileceği anlaşılmıştır. Çözeltide kimyasal oksijen depolama konusu neredeyse yalnızca kobalt kompleksleriyle sınırlı kalmaktadır.



3. DENEYSEL KISIM

3.1 Malzemeler

Trietilentetramin (TETA), (Aldrich %97) ve glisidol (Aldrich, %97) kullanılmadan önce vakum altında distillenilerek saflaştırılmıştır. Toluen (Fluka, %99), $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich) satın alındığı gibi kullanılmıştır. N-vinilformamid (Aldrich), stiren (E. Merck) ve divinil benzene (E. Merck) kullanılmadan önce vakum altında distillenmiştir. Diallyldimethylammonium chloride (DADMAC) (%65 sulu çözelti, Aldrich), morfolin (Aldrich), bromoasetil bromür (Aldrich), civa (II) asetat (E. Merck), karbon disülfür (E. Merck), dibenzoyl peroksit (Aldrich), 2,2 azobis(2- metil propiyonamidin) dihidrokolorür (AAPH, Acros, %98), $\text{Co}(\text{II})(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich) diğer tüm kimyasallar, aksi belirtilmedikçe satın alındığı şekilde kullanılmıştır.

PS-DVB mikro küreleri, önceden tarif edildiği gibi [29], Gum Arabic'i stabilizatör olarak kullanarak sulu süspansiyon polimerizasyonu ile $[\text{Stiren}]/[\text{Divinilbenzen}]:[1]/[9]$ oranında sentezlenmiştir. Elde edilen mikroküreler elekten geçirilmiş ve 210-420 μm aralığındakiler NVF ve DADMAC monomerleri varlığında yüzeyden başlatılan foto-polimerizasyon için katı destek olarak kullanılmıştır.

3.2 Kullanılan Cihazlar

^1H -NMR spektrumları D_2O çözücü içerisinde Bruker 250 MHz NMR cihazında alınmıştır. Kobalt kompleksine ait UV-visible spektrumları için Chebios Optimum-OneUV-Visible spektrofotometre kullanılmıştır. Oksijen bağlama ve salınım denemelerinde, ALMEMO MA2390-3 oksijen metre Ahlborn Fy 9600- O_2 oksijen sensör gaz volümetrik sisteme bağlanarak anlık olarak takip edilmiştir. Oksijen bağlamış ve oksijen bağlamamış kobalt komplekslerinin konsantre (37.5 %) sulu çözeltilerinin Manyetik süseptibilite ölçümleri için “Evans-Johnson Matthey balance” aparatı kullanılmıştır. X Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) ölçümleri, yük dengesi için bir flood gun ile donatılmış Thermo Scientific K-alpha X-ışını

fotoelektron spektrometresi kullanılarak alınmıştır. Monokromatik Al K-alpha, X-ışını kaynağı olarak kullanılmıştır ve odanın basıncı 5×10^{-9} mbar'dan daha iyi bir seviyede tutulmuştur. Tüm pikler, C1s bağlanma enerjisi olan 285,0 eV'ye göre referans alınmıştır.

3.3 Sentez Çalışmaları

3.3.1 Hacimli sübstitüentlere sahip suda çözünür kobalt-tetraaza ligand kompleksi sentezi ve yüksek kapasiteli oksijen depolama-salım sistemi olarak kullanılması

Bu çalışmada, 2,3-dihidroksipropil grubuna sahip trietilentetramin ligandıyla oluşturulan kobalt kompleksi hazırlanarak geri dönüşümlü moleküler oksijen bağlama özellikleri incelenmiştir. Gaz hacim ölçümleri, manyetik süseptibilite, UV-Vis, DSC ve oksijen sensörü teknikleri kullanılarak gerçekleştirilen deneyler, oksijenasyonun genellikle 1/1 oksijen katılımı oluşumu yoluyla gerçekleştiğini ve hava akışı altında 1-2 dakika içinde tamamlandığını ortaya koymuştur.

3.3.1.1 1,1,4,7,10,10-hekzakisbis-(2,3-dihidroksipropil)-1,4,7,10-tetraazadekan (HEPTETA) sentezi

Buz banyosuna oturtulmuş 250 ml'lik çift boyunlu balon içerisine 7,3 g TETA (0.05 mol) ve 50 ml toluen konulmuştur. TETA ve toluen karışımına mekanik karıştırıcı ile şiddetli bir şekilde karıştırılırken balonun üzerine adapte edilen damlatma hunisine 22,2 g glisidol (0.3 mol) konularak damla damla ilave edilmiştir. Glisidol ilavesi bittikten yarım saat sonra viskozlaşma, 15 dk sonra ise reaksiyon karışımının karışamayacak hale geldiği gözlenmiştir. Ürün ortamdaki toluen dekante edildikten sonra çok az suda (~10 ml) çözülüp asetonda çöktürülmüştür. HEPTETA ligandı metanolde çözülüp (30 mL) asetonda (70mL) çöktürülerek saflaştırılmıştır. Vakumda bir gece 60 °C'de kurutulan ligandın ağırlığı 27,3 g (verim % 93,1) bulunmuş ve kondüktometrik yolla yapılan asit titrasyonu, amin içeriğinin teorik olarak bulunması gereken amin içeriğine ($6,77 \text{ mmol.g}^{-1}$) çok yakın bir değer ($6,6 \text{ mmol.g}^{-1}$) olduğunu göstermiştir. Çok higroskopik olan ürünün yapısı $^1\text{HNMR}$ spektrumuyla (D_2O çözücünde alınan) doğrulanmıştır.

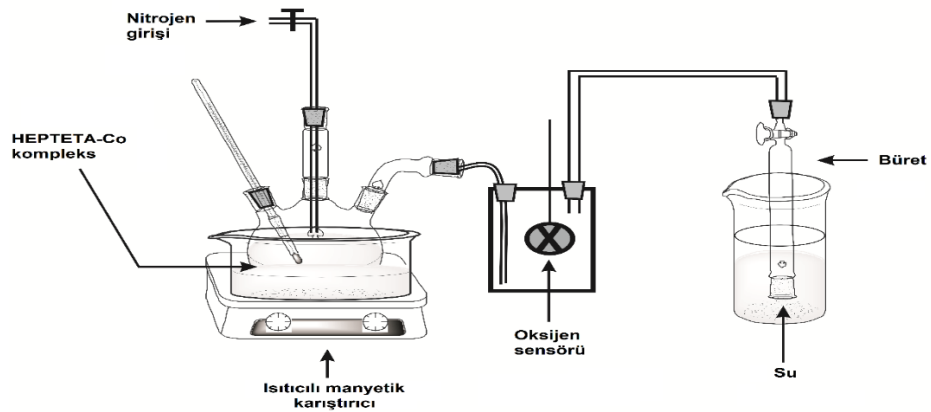
3.3.1.2 HEPTETA-Kobalt kompleksinin hazırlanması ve oksijen bağlanması

100 mL'lik bir erlen içerisinde 30 mL etilen glikol, 1,2 g HEPTETA (2,03 mmol), 0,582 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (2 mmol) ve 0,28 g (5mmol) potasyum hidroksit, azot akışı altında karıştırılarak eklenmiştir. Pembe renkli çözelti kompleksin hava oksijenine yüksek hassasiyetinden dolayı sıkıca kapalı bir şişede saklanmıştır.

Kompleksin oksijen bağlama yeteneğini incelemek için uygun şekilde etilen glikolle seyreltilmiş (1.6×10^{-3} M) seyreltik çözeltisinden hava geçirilmiştir. (30 mL/s). 1-5 dakika aralıklarla numuneler alınmış ve UV-vis spektrofotometre ile 325 ve 555 nm absorpsiyon maksimumlarının değişimi takip edilmiştir.

3.3.1.3 Isı ile oksijen salımının ölçümü

Salınan oksijen miktarını belirlemek için ters büret ve bir oksijen sensörü ile donatılmış basit bir hacimsel gaz ölçüm cihazı Şekil 3.1 'de gösterildiği gibi kurulmuştur. Kırk mL HEPTETA-Kobalt kompleksi çözeltisi (1,5 mmol) 5 dakika boyunca hava akışıyla doyurulmuş ve cam balona alınmıştır. Isıtma hızı $5^\circ\text{C} / 10$ dakika olarak ayarlanmış ve her çalışmada açığa çıkan oksijen hacmi büret aracılığıyla ölçülmüştür. Eş zamanlı olarak yüzde oksijen değişimi de oksijen sensörü izlenmiştir. Oksijen konsantrasyonunda ani değişimi görmek için sistem önce azot akışıyla oksijensiz hale getirilmiş ve deney aynı koşullarda tekrarlanmıştır.

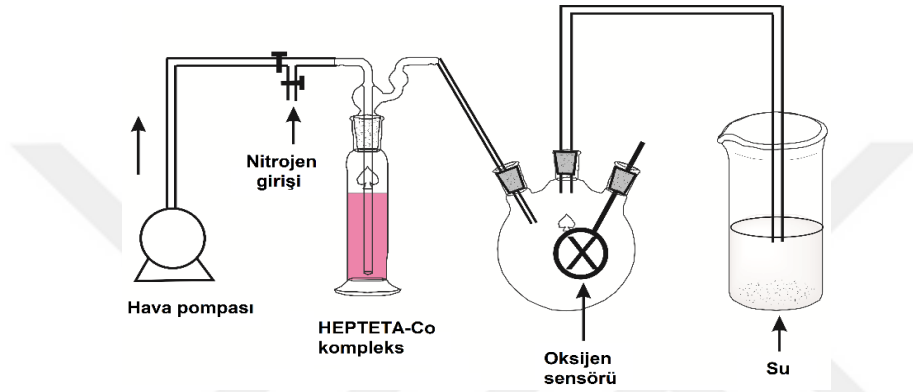


Şekil 3.1: Oksijen salımının izlenmesi için kurulan deney düzeneğinin şematik görünümü.

Etilen glikolün buhar basıncından kaynaklanan etkiyi ölçmek için sadece çözücü kullanılarak kör deney gerçekleştirilmiştir. Düzeltme yapılmış hacimler ve oksijen sensörü ile ölçülen yüzde oksijen, çözelti ile temas eden dijital bir termometre tarafından tespit edilen sıcaklığa karşı çizilmiştir.

3.3.1.4 HEPTETA kobalt kompleksinin oksijen bağlama kinetiği

Bu işlem Şekil 3.2'de şematik olarak gösterilen deney düzeneği ile gerçekleştirilmiştir. Azot akışı altında, 0,05 M HEPTETA-Kobalt kompleksi çözeltisi (100 mL), oksijen sensörü ve gaz çıkış borusu ile donatılmış üç boyunlu bir balon camına bağlı bir yıkama şişesine konulmuştur. Gaz çıkış borusunun ucu hava oksijeniyle kontaminasyonu önlemek için su içine daldırılmıştır. Sistem azot geçirilerek sensörde sıfır oksijen gösterilmiştir (yaklaşık 15 dakika). Daha sonra azot akışı kesildi ve hava pompası ile 27,6 mL/dk hızla hava akımı verilmiştir.



Şekil 3.2: Oksijen bağlama ve HEPTETA-Kobalt kompleksinin kapasitesinin araştırılması için deneysel düzeneğine ait şematik görünümü.

Oksijen oranındaki değişim zamanının bir fonksiyonu olarak oksijen sensörü tarafından izlenmiştir. Toplanan veriler kinetik çizelgenin oluşturulması için kullanılmıştır.

3.3.1.5 Hidroksil iyon konsantrasyonunun oksijenasyon üzerindeki etkisi

Hidroksil iyonlarının oksijenasyon üzerindeki etkisini araştırmak için uygun kombinasyonu yapılan $8 \times 10^{-3} \text{ M}$ HEPTETA-Kobalt kompleks çözeltisi ile 0,1M NaOH çözeltisi hazırlanmıştır Farklı NaOH konsantrasyonlarına sahip kompleks çözeltileri ($6,67 \times 10^{-3} \text{ M}$) hava pompası (27,6 mL/dk) ile 20 dakika boyunca oksijene maruz bırakılmıştır. Daha sonra çözeltilerin absorpsiyonları oksijenli kompleksin maksimum absorpsiyon dalga boyu olan 585 nm'de ölçülmüştür.

Absorpsiyon $[\text{OH}^-]/[\text{Co}]$ oranına karşı çizilmiştir ve NaOH ilavesinin miktarı ile oksijenasyonun derecesi arasındaki ilişki belirlenmiştir.

3.3.2 Lineer polivinil amin-kobalt komplekslerinin olağandışı oksijen ilgisi: moleküler oksijenin verimli bir şekilde ayrılması ve kimyasal depolanması için etkili bir yöntem

Metillenmiş poli(vinil amin) sentezi için sırasıyla NVF polimerizasyonu, asit hidrolizi ve metilasyon prosesleri gerçekleştirilmiştir. (Metillenmiş polivinil amin)-ko-PDADMAC sentezi için de önce klasik radikal polimerleşme yöntemi ile NVF ve DADMAC kopolimeri sentezlenmiş ve sırasıyla asit hidrolizi ve metilasyona tabi tutulmuştur. Böylelikle iki farklı poliamin elde edilmiştir. Poliaminlerin Co(II) komplekslerinde kobalt karşı iyonları hidroksil iyonları ile değiştirildiğinde moleküler oksijen bağlama açısından makul derecede hızlı olduğu gösterilmiştir.

3.3.2.1 NVF monomerinin polimerizasyonu ve elde edilen polimerin hidrolizi

NVF'in homopolimerizasyonu ve DADMAC ile kopolimerizasyonu %25'lik sulu monomer çözeltisinde gerçekleştirilmiştir. Tipik bir prosedürde, 10 g (0,14 mol) NVF, 1,85 g DADMAC (65% sulu çözelti) (7.4 mmol) ve 30 mL saf su 100 mL hacimli iki boyunlu bir balona konulmuştur. Ardından, 0,4g 2,2'-azobis(2-metil propiyondiamidin dihidroklorür) ($1,475 \times 10^{-3}$ mol) azot akışı altında eklenerek karışım, yağ banyosunda reflaks altında 70 °C'de 6 saat ısıtılmıştır. Elde edilen polimer soğutulduktan sonra 100 mL aseton içinde çöktürülmüştür. Polimer 2x20 mL aseton ile yıkanarak, 60°C ve vakum altında 16 saat kurutulmuştur. Polimer, poli(NVF-ko-DADMAC) 11 g olarak tartılmıştır.

Homo ve kopolimerlerin hidrolizi için 10 g polimer örneği 150 mL 5M HCl çözeltisinde çözülerek 110°C'de 16 saat boyunca ısıtılmıştır. DADMAC kopolimeri (%10 mol/mol) hidroliz ürünü reaksiyon sırasında çökmüştür. Ürün filtrasyonla ayrılmıştır ve 120 mL suda çözündürülmüştür. Polimer, 250 mL NaOH çözeltisi (15%) içinde çöktürülüp süzölmüştür ve 40°C'de vakum altında 16 saat kurutulmuştur. Ürün 5,2 g olarak tartılmıştır. Hidrolizin gerçekleştiği, başlangıç ve nihai ürünlerin ¹H-NMR ve FT-IR spektrumlarını karşılaştırılarak doğrulanmıştır.

3.3.2.2 Poli(vinil amin) homopolimerinin ve kopolimerlerinin metilasyonu

Bu işlem Eschweiler-Clarke metilasyonu (İndirgeyici Metilasyon) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu yöntemde hidrolize edilmiş örnekler amin içeriği başına 4 mol formaldehit ve 10,8 mol formik asit ile reaksiyona sokulmuştur. Tipik bir prosedürde, 10 g poli(vinil amin-ko-DADMAC) (10%) çözeltisi 100 mL suya eklenir ve üzerine

53,2 g formalin çözeltisi (%37) ve 83,2 g formik asit (%98) eklenir ve karışım 24 saat boyunca karıştırılarak reflaks edilmiştir. Ardından çözeltinin üçte ikisi evaporatör ile uzaklaştırılmış ve ürün 300 mL soğuk NaOH çözeltisinde (5 M) çökelti haline getirilip ve süzölmüştür. Asit kalıntılarını uzaklaştırmak için ham ürün 100 mL saf su içinde çözülmüştür ve daha sonra taze 5 M NaOH çözeltisinde (300 mL) yeniden çöktürölmüştür. Son olarak ürün 80 °C'de sıcak su içinde çözülmüştür. Soğuduktan sonra, çözelti 300 mL izopropanol içine çöktürölüp, polimer çökteltisi çözücöden ayrılarak vakum altında 50 °C'de 24 saat kurutulmuştur.

3.3.2.3 Polimer-kobalt komplekslerinin hazırlanması ve oksijenlenmesi

Polimerlerin kobalt komplekslerinin hazırlanması için, polimer, su veya etilen glikol içerisinde çözülmüş ve bu çözeltiler iki ayrı kapta hazırlanan sulu kobalt tetramin çözeltisi ve potasyum hidroksitin sulu ya da etilen glikollü çözeltisi ile karıştırılmıştır. Kobalt tetramin kompleksi Co(II) çözeltisi ile amonyağın (%25) aşırısı ile karıştırılmasıyla elde edilmiştir. Bu karışımdan yaklaşık yarım saat azot gazı geçirilerek amonyak uzaklaştırılmıştır. Burada azot gazı yalnız amonyağı uzaklaştırmak için değil aynı zamanda hava oksijeninin etkisiyle kobaltın yükseltgenmesini engellemek için uygulanmıştır. Örnek bir prosedür olarak; 25 ml hacimli bir erlende 0,233 g (1mmol) Co(NO₃)₂ · 6.H₂O tuzu, 5ml etilenglikol de çözüldü. Çözeltiden azot geçirilirken üzerine 1ml (%25lik) amonyak ilave edildi. Bir başka kapta 0,284 gr poli(vinilamin-ko-DADMAC %5) (5.8 mmol amin içerecek şekilde) 15 mL etilen glikolde çözündürölüp içerisinde 10dk süreyle azot gazı geçirildi ve bu iki çözelti azot atmosferi altında karıştırıldı. Karışımdan amonyak tamamen uzaklaşınca kadar (30 dk) azot gazı geçirilmeye devam edildi. Bu karışıma 0,08 gr potasyum hidroksidin (2 mmol) 5 ml etilen glikoldeki çözeltisi ilave edildi. Çözeltiler azot atmosferinde ağzı sıkı kapalı şişelerde muhafaza edildi. Bu şekilde hazırlanan polimerik kobalt kompleksleri izole edilmeden (komplekslerin tekrar çözünmedeki zorlukları nedeniyle) oksijen absorblama denemelerinde çözelti halinde kullanılmıştır.

3.3.2.4 Lineer polimer-kobalt komplekslerinin oksijenlenmesi ve deoksijenasyonu

Polimer-kobalt komplekslerinin oksijenlenmesini görsel olarak takip etmek için yukarıdaki çözeltinin 2 mL'si alınarak kapalı flakonlara yüklenmiştir. Ardından, 5

dakika boyunca hava (30 mL/sn) geçirilmiştir. Etilen glikol çözeltisindeki çözeltinin rengi pembe renkten koyu kahverengiye dönmüştür.

Oksijenlenme, UV veya oksijen sensörü teknikleriyle izlenmiştir. UV izlemede polimer-kobalt kompleksinin 8×10^{-4} M çözeltisi hazırlandı ve kuvars tutuculara (yaklaşık 3 mL) doldurulmuştur ve 5, 15, 25 ve 90 dakika boyunca havalandırılmıştır. Her örnek için UV spektrumu referans çözelti olarak etilen glikol kullanılarak kaydedilmiştir.

Polimer komplekslerinin oksijenlenmesi ve deoksijenasyonunun eş zamanlı ölçümü için gaz çıkışı ölçümü oksijen sensörü tekniği ile birleştirilmiştir. Bu amaçla, bir polimer-kobalt kompleksi örneği (0,5 g) ve 25 mL dietilen glikol, bir dijital termometre, bir azot girişi ve oksijen sensörü içeren bir üç boyunlu balonun 100 mL hacimli kısmına yerleştirilmiştir. Orta balonun çıkışı, su silindrine daldırılmış bir ters büretle bağlanmıştır. İlk balon, bir silikon yağı banyosuna yerleştirilmiştir. İlk olarak, sistemden nitrojen geçirilmiştir. Daha sonra nitrojen girişinden 30 dakika boyunca hava akışı (30 mL) verilmiştir. Oksijen yüzdesi sensör tarafından izlenmiştir. Bundan sonra, ilk balon sıcaklık kontrollü silikon yağı banyosuna daldırılmıştır. Sıcaklık adım adım artırılarak (her adımda 10 °C) oluşan oksijen hacmi büretten ölçülmüştür.

3.3.3 Çapraz bağlı polivinilamin hidrojel sentezi ve kobalt komplekslerinin kimyasal oksijen depolanmasında kullanılması

Bu bölümde çapraz bağlayıcı olarak %1 ve %0,5 oranlarında tetra allil piperrazinyum dibromide içeren NVF jelleri sentezlenmiştir. Ayrıca monomerlere göre molce %1 çapraz bağlayıcı varlığında farklı DADMAC konsantrasyonlarıyla (molce %20, %10 ve %5) NVF-DADMAC jelleri sentezlenmiştir. Sentezlerin ardından bu jeller de önce hidroliz edilip akabinde Eschweiler-Clarke yöntemiyle metillenerek kobalt kompleksleri elde edilmiş ve bunların tersinir oksijen bağlama özellikleri incelenmiştir.

3.3.3.1 N,N,N',N'-Tetraallil Piperazinyum Dibromür (TAP) çapraz bağlayıcısının sentezi

Kuarterner grupları sayesinde suda çözünürlüğü çok iyi olan ve hidroliz olmayan çapraz bağlayıcı monomer N,N,N',N'-Tetraallil Piperazinyum dibromür literatürde anlatıldığı gibi ancak daha reaktif olması nedeniyle allil bromür kullanılarak sentezlenmiştir [71]. Bunun için 250 ml'lik erlen içerisine 43,07 g (0,5 mol) piperazin

ve 50 ml etanol eklenerek homojen bir çözelti elde edilene kadar karıştırılmıştır. Bu çözeltinin üzerine 77,5 g (1,01 mol, 82,5 ml, $d = 0.939 \text{ g/mL}$ 25°C de) alil bromür yavaş yavaş damlatılmıştır. Daha sonra 0,5 mol KOH (28 g) 50 ml etanol de çözülerek, 1,4 diallilpiperazin çözeltisinin içine eklenmiştir. Çöken KCl tuzu ortamdan süzülerek uzaklaştırılmıştır. 1,4 diallilpiperazin vakumda altında distillenerek saflaştırılmıştır. Daha sonra, çözelti üstüne mol olarak 2 misli oranda 3-kloro-1-propen eklenmiştir. Amin gruplarının kuaternizasyonu şiddetli ve ekzotermik reaksiyonlar olduğundan, kontrol edebilmek için, 1,4 diallilpiperazin buz banyosu içine yerleştirilmiş bir erlenin içinde gerçekleştirilmiştir. Reaksiyonun tamamlanması için 3 gece oda sıcaklığında bekletilmiştir. Higroskopik bir madde olan TAP ağzı sıkı bir kapta özenli bir şekilde saklanmıştır.

3.3.3.2 PNVF hidrojellerinin sentezi

Örnek bir prosedür şöyledir; 250 mL hacimli ve çift boyunlu reaksiyon balonuna 5 g (0,07 mol) NVF, çapraz bağlayıcı olarak 0,288 g tetraallil piperazinyum bromür ($7,07 \times 10^{-4}$ mol) ve 12,5 mL saf su ilave edilir ve reaksiyon ortamından 15 dk boyunca azot gazı geçirildikten sonra radikal başlatıcı olarak 0,19 g ($7,07 \times 10^{-4}$ mol) 2,2 azobis(2-metil propiyonamidin) dihidrokolorür (AAPH) eklenir ve geri soğutucu altında 70°C 'ye ayarlanmış silikon banyosuna alınarak polimerizasyon başlatılmaktadır. Yarım saat içinde reaksiyon karışımı viskozlaşmakta ve 3 saat içerisinde jelleşme gerçekleşmektedir. Elde edilen jel mekanik olarak parçalandıktan sonra bol saf su ile yıkanarak saflaştırılmıştır ve kurutulmuştur. Elde edilen kuru ürün 4,8 g olarak (%91 verim) tartılmıştır. Aynı prosedür kullanılarak bu jelin değişik oranlarda DADMAC içeren versiyonları da sentezlenmiştir.

3.3.3.3 Çaprazbağlı PNVF jellerin hidrolizi

250 mL şilifli erlene 100 mL 5M HCl ve 4,6 g PNVF jeli eklenerek 115°C 'ye ısıtılarak gece boyu hidroliz edilmiş ve ertesi gün bol suyla yıkanıp süzölmüştür. Jel içinde hapsolup kalan muhtemel asit fazlası ve amin fonksiyonu ile tuz oluşturan asidi nötralleştirmek için 1 M'lık NaOH çözeltisinde bir gece 60°C 'de karıştırılmıştır. Nötralize edilen poli(vinil amin) jeli bol suyla yıkandıktan sonra sokslet ekstraktöründe THF ile suyu giderilip vakum etüvünde 60°C 'de bir gece kurutulmuştur. Hidroliz edilmiş kuru jel 2,6 g olarak tartılmıştır.

3.3.3.4 Çapraz bağlı Primer amin fonksiyonlu jellerin metillenmesi

Hidrojel polimerlerin metillendirilmesi Eschweiler-Clarke reaksiyonu adı verilen yöntemle formalin-formik asit karışımı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Örnek bir prosedür şu şekilde yapılmıştır. Suyla şişirilmiş 3 g poli(vinilamin-ko-DADMAC) (%5 DADMAC) jel (0,07 mol) 250 ml'lik erlenin içine konulduktan sonra başka bir yerde karıştırılmış formik asit (0,756 mol) ve formaldehit (0,28 mol) jelin olduğu erlene ilave edilmektedir. 24 saat geri soğutucu altında 110 °C'de ısıtılmaktadır. Reaksiyon sonunda kumaş kese içerisine alınan ürün asitliği gidene kadar suyla yıkanmaktadır.

Formik asit kalıntılarını uzaklaştırmak için jel ürün kurutulmadan 100 mL 1M NaOH çözeltisiyle bir gece çalkalayıcıda karıştırılmaktadır. Yine kumaş keseye alınarak defalarca (10×200 mL) suyla yıkanmaktadır. Ardından suyundan iyice uzaklaştırılması için asetonla yıkandıktan sonra 60 °C'da vakum etüvünde 1 gece kurutulmaktadır. Ürün 3,15 g olarak tartılmıştır. Diğer DADMAC kopolimerlerinde de %100'e yakın verimler elde edilmiştir.

3.3.3.5 Metillenmiş çapraz bağlı polivinilamin jellerin kobalt komplekslerinin elde edilmesi

Lineer polimerlerde yapılan işlemlerin aynısı uygulanmış ve burada her aşama kayıpsız gerçekleştiği için yüksek verimlerle kobalt kompleksleri elde edilmiştir. Ancak oksijen yüklemeye kullanılacak jel örnekleri kobaltın hava oksijeninden etkilenecek yükseltgenmesinden kaçınmak için yukarıda lineer polimerlerde yapıldığı gibi izole edilmeden kullanılmış ve ağızları sıkıca kapanmış şişelerde saklanmıştır. Burada kobalt kompleksleri jellerin teorik tersiyer amin içeriklerinin dörtte birinin biraz daha azı (% 80'i) kadar $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ tuzu ilavesiyle elde edilmiştir. Jellerin birisi (%5 DADMAC içeren jel) için ayrıca iki amin başına 1 kobalt atomu gelecek şekilde kompleks oluşturulmuştur. Örnek prosedür şöyledir;

250 ml hacimli bir erlene 100 ml etilen glikol ve 4,42 g (19 mmol) $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ tuzu eklenerek homojen bir karışım elde edilene kadar karıştırılır. Çözeltiden azot geçirilirken üzerine 20 mL (%25'lik) amonyak ve 5.0 g kuru poli(vinilamin-ko-DADMAC (%5) jeli ilave edilir. Bir başka kapta 2,3 g KOH (~40 mmol) ve 25 mL etilen glikol çözeltisi hazırlanarak içinden 10 dk süreyle azot gazı geçirilir ve yine azot atmosferinde jel karışımına ilave edilir. Amonyakın aşırısını ortamdan uzaklaştırmak için oda sıcaklığında 2 saat ve 60 °C 1 saat azot geçirilir. Jel kompleksi soğutulduktan

sonra hava oksijeninden çok çabuk etkilendiği için izole edilmeden oksijen absorblama denemelerinde kullanılmaktadır.

3.3.3.6 P(NVA-ko-DADMAC) jellerin kobalt komplekslerine oksijen yüklenmesi

Belirli miktarda örnek (yaklaşık 0,25 g) içinden azot geçirilirken 25 mL etilen glikolde dispers edilip 15 dk azot altından karıştırıldıktan sonra azot akımı kesilip hava pompasıyla (30 mL/s) hava geçirilmiştir. Çıplak gözle izlenebilen renk değişimi (açık kahverengiden mavi-siyaha) 50 dakikadan daha uzun bir sürede meydana gelmiştir. Metilenmiş lineer polivinilamin için bu süre çok daha kısadır.

3.3.3.7 Çapraz bağlı polimerlerin kobalt komplekslerinin oksijen bağlama kapasitelerinin volumetrik yolla ölçülmesi

Bunun için 250 mL'lik bir nuçe erleninin üstüne lastik tıpa yardımıyla dijital termometre yerleştirilmiş ve nuçe çıkışı bir hortumla bir su haznesine ters yerleştirilmiş büretin musluğuna bağlanmıştır. İçine manyetik karıştırıcı balık konulan nuçe erleni de sıcaklık kontrollü yağ banyosuna oturtulmuştur. Sistemdeki oksijeni kovmak için öncelikle büret açık tutularak 5 dk süreyle sistemden azot gazı geçirilmiştir.

3.3.3.8 Oksijen salımlarının oksijen sensörü kullanılarak ölçülmesi

Bu işlem için lineer polimer kobalt komplekslerinin oksijen salımında kullanılan yöntem kullanılmıştır. Sistemdeki oksijeni uzaklaştırmak için sensörde sıfır oksijen değeri okununcaya kadar azot geçirilmiştir. Daha sonra sıcaklık yaklaşık dakikada 5 derece artırılarak sensörün verdiği yüzde oksijen değerleri sıcaklığa karşı kaydedilmiştir.

3.3.3.9 Jellerin kobalt komplekslerinin suda çözünmüş oksijeni absorblamasının incelenmesi

Jel tipi polivinilamin kobalt komplekslerinin suda çözünmüş oksijeni ne ölçüde ve kaç dakikada absorpladığını bulmak amacıyla toplam 320 mL hacimli ve çift boyunlu bir balona oksijen metre probu monte edilmiş ve içine 230 mL su ilave edilip azot geçirilerek suda çözünmüş oksijen uzaklaştırılmıştır. Bu noktada suda çözünmüş oksijen miktarı oksijen-metre ile takip edilmiş ve son olarak 0,6 ppm olarak kaydedilmiştir. Oksijen bu seviyede iken aynı suya hava pompası (~30 mL/s) ile hava verilmiş ve su oksijence doyurulmuştur. Burada suyun çözebildiği maksimum oksijen

seviyesi de 5,55 ppm değeri kaydedilmiştir. Oksijen seviyesi bilinen bu suya 1 mmol kobalt içeren çapraz bağlı poli(vinilamin-ko-DADMAC) (%5 DADMAC) balona ilave edilerek balon kapağı kapatılmıştır. Oksijen metre ile saniyeler içinde oksijen konsantrasyonundaki düşüş gözlenmiştir. Ölçüm değeri 45. saniyeden itibaren sabitlenmiş 120. saniyede ölçüm değişmediği için durdurulmuştur. Bu süre zarfında sabit kalan oksijen miktarı 4,78 ppm olarak okunmuştur.

3.3.4 Katı mikroküre üzerine bağlanmış kobalt şelatlı poliamin saçakları kullanarak moleküler oksijenin hızlı bağlanması ve kimyasal olarak depolanması

Bu çalışmada PS-DVB mikroküreleri üzerinde oluşturulan metillenmiş poli(vinil amin) saçaklarının mükemmel makro ligandlar olduğu gösterilmiştir. Bu sayede katı destek üzerinde hidrofilik kobalt(II) kompleksleri oluşturularak geri dönüşümlü moleküler oksijen bağlanması sağlanmıştır. Oksijen sensörü, FT-IR, TGA teknikleri ve gaz hacim ölçümleri kullanılarak yapılan deneyler polimer komplekslerinin 4/1 veya 2/1 [amin]/[Co] oranlarında 110-120 °C'ye kadar stabil olan 1:1 moleküler oksijen katılma ürünleri oluşturduğunu göstermiştir.

3.3.4.1 PS-DVB mikromikrokürelerin morfolin ditiokarbamat iniferter gruplarıyla fonksiyonelleştirilmesi

PS-DVB mikroküreleri klasik süspansiyon polimerizasyonu yöntemi ile elde edildikten sonra asetoksi cıvalama yöntemiyle brom fonksiyonu kazandırılmış, bu fonksiyon morfolin ditiokarbamat ile yer değiştirilmiştir. Deneyler ilgili literatüre sadık kalınarak yapılmıştır [72].

3.3.4.2 Fotoiniferter yöntemiyle PS-DVB mikroküreleri üzerinde yüzeyden başlatılan polimerizasyon yöntemi NVF ve DADMAC'ın aşılması

PS-DVB mikro küreleri yüzeyinde P(NVF-ko-DADMAC) saçakları, yüzeyden başlatıcılı fotoinifeter polimerizasyonu ile iki adımda oluşturulmuştur. İlk adımda, NVF monomeri kullanılarak mikro kürelerin yüzeyinde ince bir tabaka olarak hidrofilik PNVF elde edilmiştir. Böylelikle mikro küre yüzeyi sulu bir çözelti içinde yer alan hidrofilik DADMAC monomeri ile uyumlu hale getirilmiştir. Sonrasında ise molce 3 farklı [NVF]/[DADMAC]: [10/0], [9/1], [8/2] oranda monomer karışımı aşılama için kullanılmıştır. Bu işlem sonucunda kalın saçak tabakaları elde edilmiştir.

Tipik bir prosedürde; 1,0 g morfolin ditiokarbamat bağlı mikro küre azot akışı altında Schlenk tüpünde 2,5 mL NVF ve 5 mL distile su ile karıştırılmıştır. Ardından, kapalı tüp bir foto reaktöre (8×12 W) yerleştirilerek 360 nm'de ışık altında 24 saat boyunca yüzeyden başlatılan polimerizasyon gerçekleştirilmiştir. Sürenin sonunda mikro küreler bol su ve aseton ile yıkanarak filtre edilir. Böylelikle hem monomer hem de olası serbest homopolimer kalıntıları uzaklaştırılarak ürün saflaştırılmıştır. Son ürün 40 °C'de vakum altında bir gece kurutulduktan sonra 2,1 g olarak tartılmıştır. Aşılama verimi gravimetrik olarak %110 olarak bulunmuştur.

İkinci adımda, NVF aşıllı mikro küreler üçe ayrılmış ve her biri aynı yaklaşımla [NVF]/[DADMAC]:[100/0],[90/10] ve [80/20] oranlarında 48 saat boyunca fotopolimerizasyona uğratılmış ve yüzeydeki polimer zinciri büyütülmüştür. Yoğun şekilde polimer aşılanmış mikroküreler benzer şekilde bol su ve aseton ile yıkanıp filtre edilerek kalıntı monomer ve homopolimerlerden arındırılmıştır.

3.3.4.3 Mikroküre yüzeyindeki poli(vinil formamid) yüzey saçaklarının hidrolizi

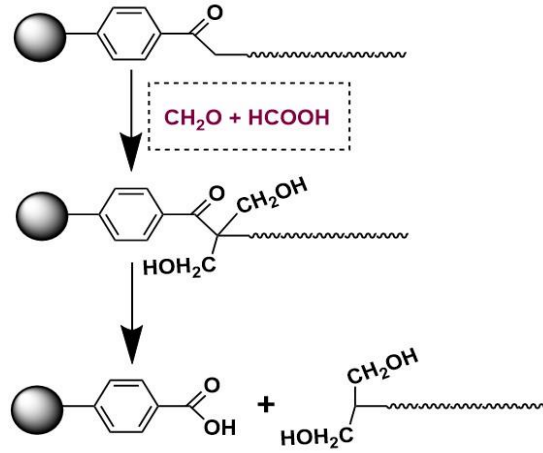
Poli(vinil formamid) tekrarlanan ünitelerindeki formamido gruplarının hidrolizasyonu için, polimer aşılanmış mikroküre örnekleri 4 M HCl sulu çözeltisi kullanılmıştır. Elde edilen süspansiyon oda sıcaklığında 24 saat boyunca karıştırılmıştır. Filtre edilen mikroküreler distile su ile birkaç defa yıkanarak arıtılmıştır.

25 mL taze hazırlanmış 4 M HCl çözeltisinde 70 °C'de 8 saat ısıtılmaktadır. Elde edilen mikroküreler filtre edilerek su ile yıkanmıştır (3x100 mL). Reçinenin serbest amin formunda elde edilmesi için, ıslak mikroküreler 2 M NaOH çözeltisi ile soğutulmuş 50 mL'lik bir çözeltiye transfer edilmekte ve oda sıcaklığında 24 saat boyunca etkileşime girmektedir. Amin fonksiyonel mikroküreler, su (5x100 mL), metanol (30 mL) ve dietil eter (20 mL) ile yıkanmıştır. Arıtılmış malzeme, 40 °C'de 16 saat boyunca vakum altında kurutulmuştur.

3.3.4.4 Poli(vinil amin) saçaklarının primer amin gruplarının metilasyonu

Polivinilamin saçaklarının metilasyonu için de önceki bölümlerde olduğu gibi Eschweiler-Clarke yöntemi çalışılmıştır. Ancak, hidroliz sonunda önemli kütle kaybı (%65'e kadar) gözlemlenmiştir. Bu da yan reaksiyon yoluyla aşılanmış zincirlerin mikroküre yüzeylerinden kopmasını işaret etmektedir. Farklı koşullarda tekrarlanan deneyler aynı sonuçları vermiştir. Bu durumun, yan reaksiyon yoluyla aşılanmış

zincirlerin bağlanma noktasındaki keto grubunun alfa karbonunda metilol oluşumu yoluyla ilerleyen Leuckard tipi bir yan reaksiyondan kaynaklanması muhtemeldir.



Şekil 3.3: Aşı zincirlerinin mikroküre yüzeylerinden kopmasına yol açan ve metilollenme üzerinden yürüyen muhtemel reaksiyonun şematik gösterimi.

Bu nedenle metilasyon için dimetil sülfat kullanılmış ve yüksek metilasyon verimine ulaşılmıştır. Tipik bir prosedürde; 10 mL suyla şişirilmiş 1 g P(NVA-ko-DADMAC) saçaklı reçine (%10 DADMAC) 100 ml'lik erlene konulup buz banyosuna yerleştirmiştir. 2,77 g dimetilsülfat (22 mmol) reçinenin olduğu erlene damla damla ilave edilmiştir. Damlatma bittikten sonra buz banyosundan çıkarılan erlen oda sıcaklığında 1 saat süreyle karıştırılmış, bir saatin sonunda üzerine 0,8 g NaOH' ın (22 mmol) 10 mL sulu çözeltisi buz banyosunda ilave edilmiştir. Oda sıcaklığına alınan erlen 8 saat süreyle karıştırıldıktan sonra Dimetilsülfat ve NaOH ilavesi işlemi aynı şekilde bir kere daha tekrarlanmıştır. Reaksiyon sonunda reçine örnekleri bol distile su, (100 mL) daha sonra 3 M NaOH çözeltisi (2×30 mL) ardından tekrar distile su ile (300 mL) yıkanmış ve süzölmüştür. Son olarak nemden arındırmak amacıyla asetonla (2×20mL) yıkandıktan sonra 60 °C'da vakum etüvünde kurutulmuştur.

3.3.4.5 Hidroliz edilmiş mikrokürelerin ve metillenmiş türevlerinin amin içerikleri

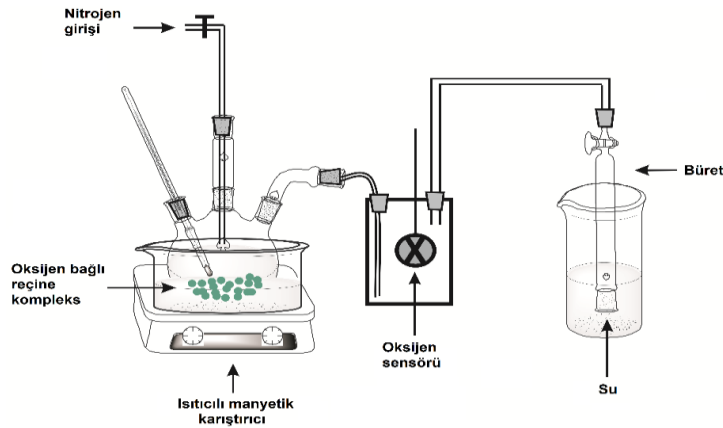
Hidroliz edilmiş mikrokürelerin ve metillenmiş türevlerinin amin içerikleri asit titrasyonu ile belirlenmiştir. Tipik bir prosedürde, mikroküre örneği (yaklaşık 0.2-0.3 g) 20 mL 1 M HCl sulu çözeltisi ile karıştırılmış ve 25 °C'de 24 saat etkileşime sokulmuştur. Karışımının 10 mL'lik filtrasyonu, fenolftalein varlığında 0.05 M NaOH çözeltisi ile titre edilmiştir. Mikrokürelerin amin içerikleri, başlangıç ve bitiş asit konsantrasyonları arasındaki fark üzerinden hesaplanmıştır.

3.3.4.6 Katı desteğe bağlı metillenmiş poli(vinil amin) saçaklarının kobalt komplekslerinin hazırlanması ve oksijenlenmesi

Oksijen hassasiyeti nedeniyle, komplekslerin hazırlanması azot atmosferi altında amine-kobalt (II) mol oranı 2/1 mol/mol olacak şekilde gerçekleştirilmiştir. Tipik prosedüre göre, 1,5 mmol amin içeren mikroküreler (0,2 g), bir balonda 15 mL distile su ile ıslatılmıştır. Ardından, sırayla 5 mL 0.75 mmol $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve 7.5 mL 2 M KOH sulu çözeltisi bu balona eklenerek yarım saat boyunca karıştırılmıştır. Elde edilen mikroküreler, su (100 mL) ve aseton (20 mL) ile yıkandıktan sonra, vakum altında 40 °C'de 24 saat kurutulmuştur. Sonrasında, oksijenlenme prosedürü lineer polimerlerdeki gibi gerçekleştirilmiştir. Basit prosedüre göre, kompleks mikroküreler 20 mL su ile etkileştirilmiş ve 30 dakika boyunca hava oksijeni (30 mL/s) solüsyonun içinden kabarcıklar halinde geçirilmiştir.

3.3.4.7 Mikroküre saçaklardaki kobalt komplekslerinin oksijenlenmesi ve deoksijenasyonu

Gaz volümetrik oksijen ölçüm sistemi için lineer polimerler için kullanılan düzenek kurulmuştur. Bir oksijen sensörü (ALMEMO MA2390-3 oksijen ölçer ile Ahlborn Fy 9600-O₂ oksijen sensörü) ile birleştirilmiş ve açığa çıkan oksijenin yerinde takibi için sisteme bağlanmıştır.



Şekil 3.4: Başamaklı oksijen salımının izlenmesi için kurulan düzeneğin şematik görünümü.

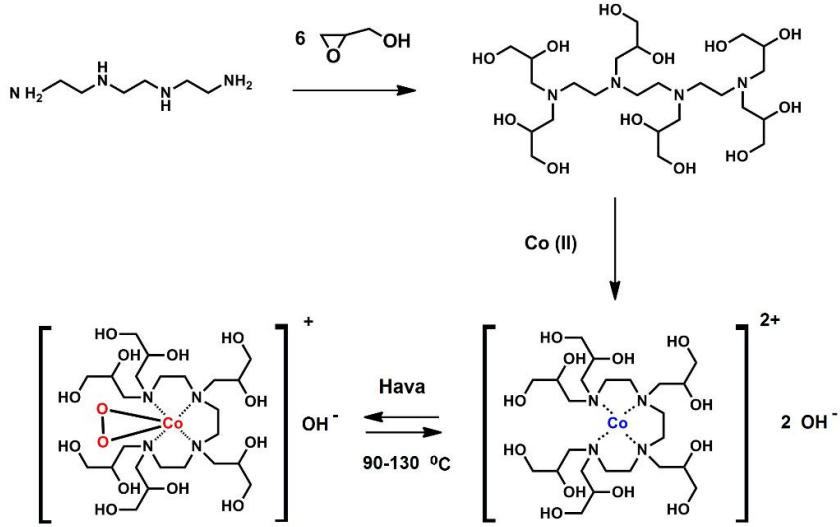
Deoksijenasyon için, oksijen yüklenmiş polimer kompleksinin (yaklaşık 0,2-0,5 g) örneği, dietilen glikol içine eklenerek, 100 mL hacimli üç boyunlu bir balona aktarılmıştır. Balon, azot girişi, dijital termometre ile donatılmış ve bir yağ banyosuna yerleştirilmiş ve sıcaklık 10 dakikada 10 °C artırılarak veriler toplanmıştır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1 Hacimli Sübstitüentlere Sahip Suda Çözünür Kobalt-Tetraaza Ligand Kompleksi Sentezi ve Yüksek Kapasiteli Oksijen Depolama Ve Salınım Sistemi Olarak Kullanılması

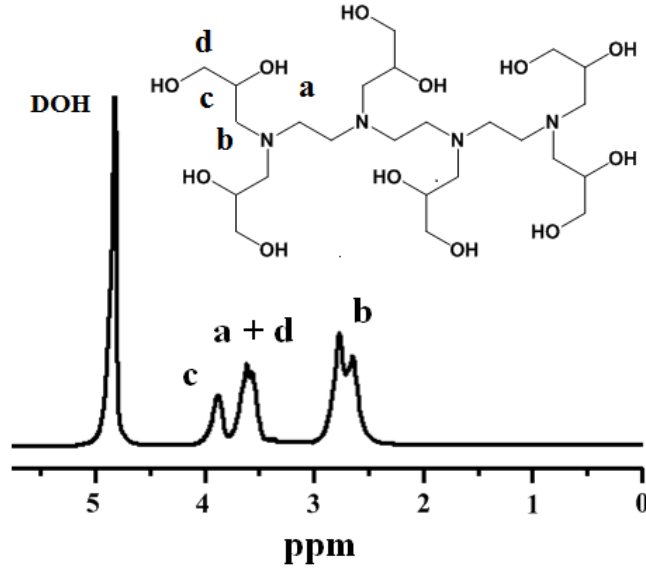
4.1.1 HEPTETA-Kobalt kompleksinin sentezi ve karakterizasyonu

Ligand olarak tasarlanan HEPTETA, trietilentetraminin 1 molü ile 6 mol glisidolün doğrudan reaksiyonuyla elde edilen, renksiz, düşük erime noktalı (Mp: 47 °C) bir katıdır. Epoksi halkasının açılmasıyla ilerleyen reaksiyon son derece ekzotermiktir. Bu nedenle reaksiyon her iki reaktif için iyi bir çözücü olmamasına rağmen toluen içinde şiddetli karıştırma altında gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.1). Asit titrasyonu ile ürünün gramı başına 6,7 mmol amin içerdiğini ve teorik değerle neredeyse eşleştiğini ortaya çıkarmıştır (6,77 mmol.g⁻¹).



Şekil 4.1: HEPTETA ligandının ve kobalt kompleksinin sentezi.

Şekil 4.2 'deki higroskopik ürüne ait ¹HNMR spektrumu, 3,8 ppm'de karbinol gruplarının proton sinyallerini temsil etmektedir.



Şekil 4.2: HEPTETA kompleksinin D₂O içerisindeki ¹H NMR spectrumu.

Şekil 4.2’ deki NMR spektrumunda 3,6-3,7 ppm aralığındaki geniş sinyal, primer karbinol grubunun ve azot atomları arasındaki etilen köprüsünün protonlarıyla ilişkilendirilmelidir. Sinyallerin integral oranı, HEPTETA yapısını doğrulamaktadır.

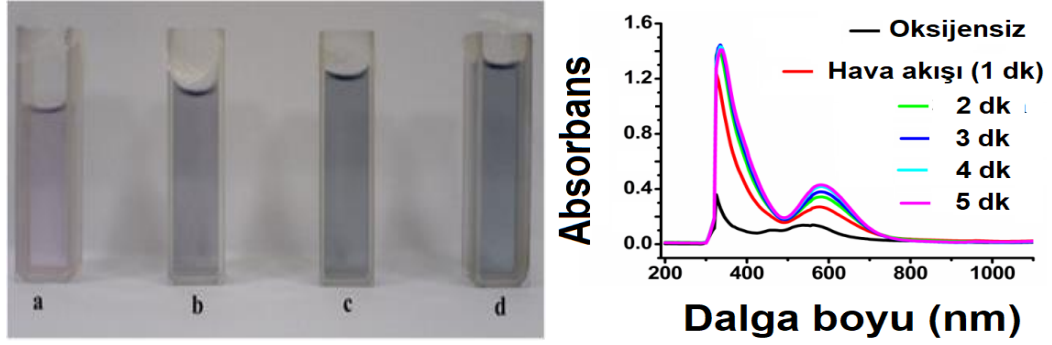
HEPTETA’nın Co(II) çözeltileri ile basit karıştırılması pembe kompleks oluşturmaktadır. Ancak renk birkaç dakika içinde maviye-yeşile dönmekte, bu da kompleksin hava oksijenine yüksek ilgisini göstermektedir. Bu nedenle, saf Co(II) kompleksi izole edilememektedir. Azot altında hazırlanan kompleks çözeltilerinin, sıkıca kapalı şişelerde depolanmasına rağmen 2-3 saat içinde hafifçe yeşile döndüğü gözlemlenmiştir.

4.1.2 HEPTETA-Kobalt kompleksinin tersinir oksijen bağlaması

Kompleksin oksijen bağlama yeteneği, UV spektroskopisi kullanılarak incelenmiştir. Buna göre, 50 mL HEPTETA-Co(II) çözeltisi ($1,6 \times 10^{-3}$ M), hava akışı (27,6 mL/s) ile 1-5 dakika boyunca oksijenlendirilmiştir. Kompleksin 325 nm’deki L-M yük transfer bandının yoğunluğunun oksijenlendirme ile önemli ölçüde arttığı ve maksimumunun hafifçe 335 nm’ye kaydığı gözlemlenmiştir (Şekil 4.3).

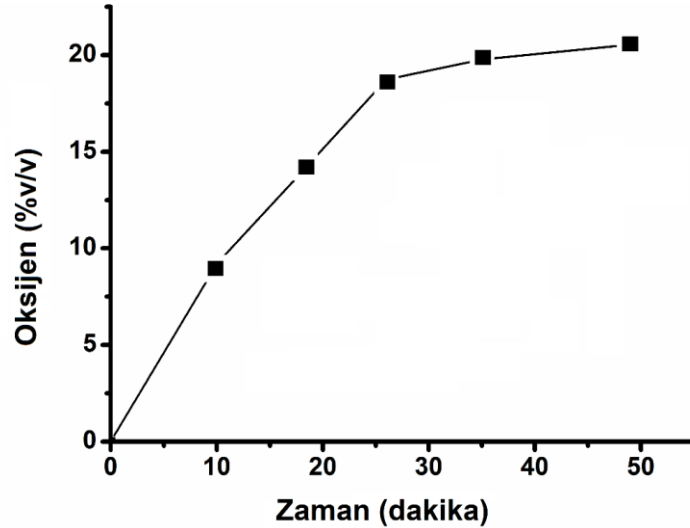
Benzer şekilde, daha az yoğun d-d geçiş bandı olan 555 nm yüksek dalga boyuna yani 585 nm’ye kayar ve havaya maruz kalmanın süresi boyunca yoğunluğu giderek artar. Şekil 4.3’te görüldüğü gibi her iki bantın yoğunluklarının da 3 dk içinde hava maruziyetiyle dengelendiğini ve örneğin renginin bu süre içinde pembe’den mavi-

yeşile döndüğünü göstermektedir. Sonuç, bu sonuçlar kompleksin oksijenlenmesinin pratik olarak 3 dakika içinde tamamlandığı işaret etmektedir.



Şekil 4.3: Hava maruziyeti (27.6 mL/s) ile HEPTETA-Co kompleksinin (etilen glikol çözeltisinde 1.6×10^{-3} M) renk değişimi ve UV spektrumundaki değişim.

Çalışmanın bu bölümünde ayrıca bu kompleksin oksijen içermeyen hava, yani azot elde edilmesinde kullanılıp kullanılamayacağı incelenmiştir. Bunun için oksijen sensörü yardımıyla ne kadar hava geçtikten sonra oksijen dedekte edilmeye başlandığı gözlenmiştir. Oksijen bağlama kapasitesini hesaplamak için, oksijensiz koşullarda hazırlanan 0,05 M kompleks çözeltisinin 100 mL'si üzerinden hava akışı geçirilmiş ve oksijen konsantrasyonunun değişimi, gaz çıkışına bağlı oksijen sensörü tarafından takip edilmiştir.



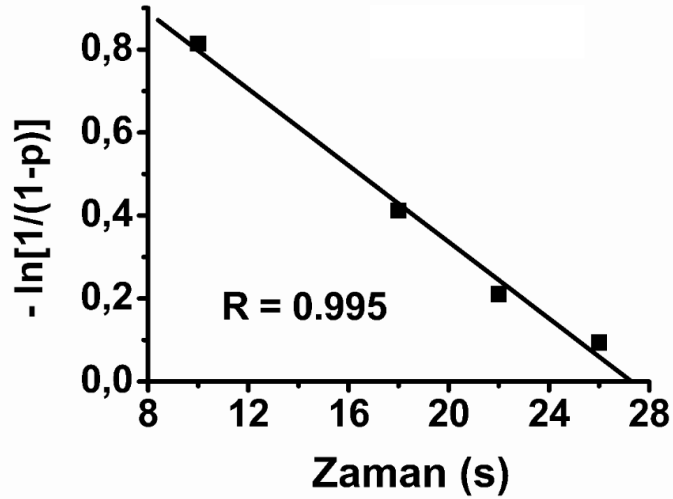
Şekil 4.4: HEPTETA-Co kompleksi (100 mL, 0.05 M) içinden hava akımıyla yıkama yapılırken havadaki oksijen konsantrasyonunun değişimi.

Şekil 4.4'te HEPTETA-kobalt sulu çözeltisinden hava akımı geçirildikten sonra hava akımındaki oksijen seviyesinin zamana bağlı değişimini görmekteyiz. Buna göre

başlangıçta havadaki oksijen HEPTETA-kobalt kompleksi tarafından hızlı bir şekilde tutulduğu için düşük seyretmekte ve zamanla kompleksin kapasitesi dolduğu için oksijen seviyesi yükselmektedir. Hava akımındaki oksijen konsantrasyonu 26 saniye içinde %18'e çıkıp sonrasında da oldukça yavaş bir şekilde artmaya devam etmektedir. Havadaki oksijenin konsantrasyon-zaman grafiğine göre kompleksin oksijen bağlama kapasitesi, q_b , şu şekilde tahmin edilebilmektedir:

$$mq_b = vx_0t_s - v \int_0^{t_s} x dt \quad (4.1)$$

Burada, kompleksin mol miktarı 5 mmol, hacimsel hava akışı 27,6 mL/s, x_0 hava oksijen oranı ise 0,208'dir. Sağ taraftaki ilk terim, hava akışı tarafından sağlanan oksijeni mL cinsinden ifade etmektedir. Integral terimi, sistemden kaçan oksijen hacmini belirtmektedir. Bu nedenle, ikisi arasındaki fark, kompleks çözelti tarafından tutulan oksijen miktarını vermektedir. Pratik dengeleme süresi t_s yaklaşık 26 s olduğundan, 0-26 s aralığındaki eğrinin integrali yaklaşık olarak $27,6 \times \frac{0,18 \times 26}{2} = 64,6$ O₂'dir. Sistemin bağlama kapasitesi, $q_b = 16.9$ mL/mmol kompleks olarak olacaktır. Standart sıcaklık-basınç koşullarına dönüştürüldüğünde, bu miktar, kobalt kompleksinin molekülü başına 0,69 mol O₂'ye karşılık gelmektedir. Bu sonucun tam denge durumunda elde edilen "gerçek kapasiteden" farklı olduğunu belirtmek önemlidir. Kompleksin oksijenlenmesi, muhtemelen çözünmüş oksijen yoluyla gerçekleşmektedir. 1:1 katılma veren oksijenlenmenin, siklam-kobalt kompleksleri için bildirildiği gibi tek basamaklı bir elementer reaksiyon olduğu önerilebilir. Sürekli hava akışı altında çözünmüş oksijen konsantrasyonu sabit olduğundan, oksijenlenme, HEPTETA-Co kompleks konsantrasyonuna göre yalancı birinci dereceden olarak kabul edilmektedir.



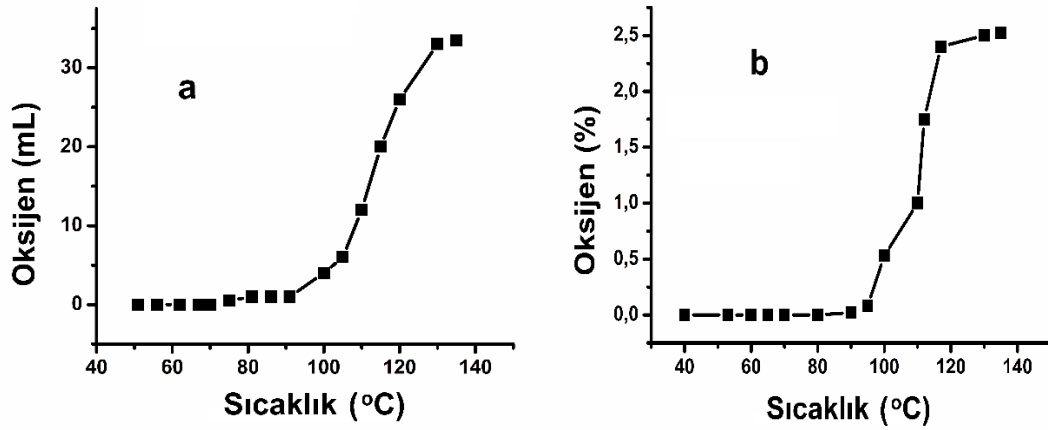
Şekil 4.5: Etilen glikolde HEPTETA-Co kompleksinin oksijenlenmesi için yalancı birinci dereceden kinetik grafiği.

Bu oksijenasyon verilerini kullanarak, yarı logaritmik-zamana göre lineer bir grafik ($R: 0,995$) elde ettik (Şekil 4.4) Bu grafiğin eğimi, $k [O_2] \approx 0,104 \pm 0,02 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bulunmuştur. Etilen glikolde çözünmüş oksijen konsantrasyonunun 25°C 'deki su için olduğu gibi 10^{-4}M olarak kabul edilmesi durumunda, hız sabiti yaklaşık olarak 10^{-5}s^{-1} olacaktır. Sulu çözeltilerde Evans dengesi yöntemiyle ölçülen manyetik duyarlılıklar, literatürde verilen Pascal sabitleri kullanılarak diyamanyetik düzeltme yapıldıktan sonra, molar manyetik duyarlılıklar oksijenli ve deoksijenli kobalt kompleksleri için sırasıyla $2,9 \times 10^{-3} \text{ erg.G}^{-2}.\text{mol}^{-1}$ ve $2,1 \times 10^{-3} \text{ erg.G}^{-2}.\text{mol}^{-1}$ bulunmuştur. Bu, oksijenli kompleksin etkili manyetik momentinin $\mu_{\text{eff}} = 2,45 \text{ BM}$ (Bohr Manyetonu) olduğuna karşılık gelmektedir. "Spin-only" formülü, oksijenli kompleks için eşleşmemiş elektron sayısını $n = 1.7$ göstermektedir. Diamanyetik oksijen köprüsü ile birleştirilmiş CoSalen kompleksinin aksine, mevcut durumda Co (III) 'ün d_6 konfigürasyonu ile paramanyetik doğası, dış küre yüksek spin kompleks yapısını ima eder. Benzer bir tahmin, deoksikompleks için 1.3 eşleşmemiş elektron verir ve bu, Co (II) 'nin su molekülleri tarafından eksenel ligandlar olarak düşük-spin kare planar veya bozulmuş kare-bipyramidal koordinasyonunu ima eder [73]. Ancak, çözeltide kompleksin yüksek oksijen affinitesi nedeniyle bu şekilde bulunan manyetik duyarlılık güvenilir değildir.

Oksijenli kompleksin sıcaklığa bağımlılığı, komplekse bağlı oksijenin etilen glikolde yavaş ısıtılarak salınmasıyla izlenerek araştırılmıştır. Oksijen, gaz volümetrik ve oksijen sensörü teknikleri ile eşzamanlı olarak izlenmiştir. Üç kez tekrarlanan

deneylerin ortalama sonuçları, Şekil 4.6 a ve 4.6 b'nin oluşturulmasında kullanılmıştır. Her iki teknik de oksijen salımının 95-130 °C sıcaklık aralığında gerçekleştiğini göstermiştir. Oksijenli CoSalene'nin 70-100 °C aralığındaki oksijen salımını dikkate alarak, bu sıcaklık aralığı oksijenli kompleksin makul termal stabilitesine atfedilebilmektedir.

Şekil 4.6 a, oksijenli HEPTETA-Co kompleksinin 1,5 mmol 'ünden 34 mL oksijen salımını ortaya koymaktadır. Bu, oksijenasyon sırasında 1:1 oksijen katılımının oluşumunu işaret eden kompleksin mol başına 0.94 ± 2 mol oksijen oluşumuna karşılık gelmektedir.



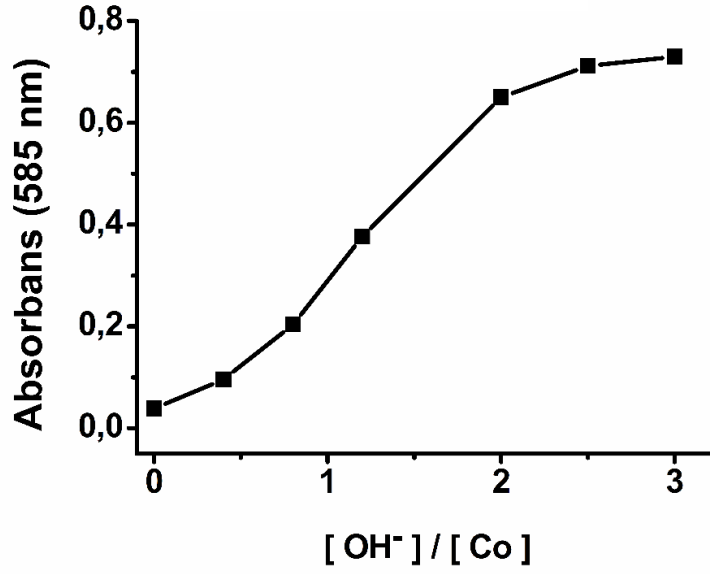
Şekil 4.6: HEPTETA-kobalt kompleksinden (40 mL etilen glikolde 1.5 mmol) salınan oksijenin sıcaklık fonksiyonu olarak gaz volümetrik yöntem (sol) ve oksijen sensörü tekniği (b) ile ölçülmesi.

Oluşan oksijenin oksijen sensörü tarafından izlenmesi, Şekil 4.6 b'de gösterildiği gibi benzer deoksijenasyon profili vermektedir. Şekil 4.5 b, kompleksin deoksijenasyonu için aynı sıcaklık aralığını (95-130 °C) göstermektedir. Bu, TETA üzerindeki hacimli propanediol gruplarının, oksijen köprüsü ile ikili metal kompleksinin oluşumu için yeterli sterik engel oluşturduğu anlamına gelir, bu da bir mol oksijen taşıyan mononükleer kompleksi (1:1 oksijen katılma bileşiği) işaret etmektedir. Nikkon ve Martell tarafından 1972'de bildirildiği gibi [74], TETA'nın substitüe edilmemiş kobalt kompleksi özellikle pH: 5-8 aralığında çoğunlukla 2:1 oksijen katılma bileşiklerini vermektedir. Mevcut durumda birbirine eşit bir oksijen katılma bileşiği oluşumu, hacimli grupların sterik etkisinin doğrudan kanıtı olarak kabul edilebilmektedir. X-ışını kırınımı (XRD) ile 1:1 katılma bileşiği veya süperokso yapısını doğrulamak için oksijenli kompleksi kristalin formda elde etmek için de çalışılmıştır. Ancak, etanol,

aseton, 2-metoksi etanol, dioksan ve bunların ikili karışımları gibi çeşitli çözücüler kristal kompleksini vermemiştir.

Kobalt kompleksinden oksijen salımının entalpisi ve entropisi, Şekil-4.5a'daki deoksijenasyon verilerini kullanarak Van't Hoff çizimine ($\ln K$ 'ye karşı $1/T$) göre tahmin edilmiştir. Doğrusal çizimin eğimi ve kesiti (R : 0,965), 100-120 °C sıcaklık aralığında standard entalpi (ΔH^0): $20,2 \pm 2$ Kcal/mol ve entropi (ΔS^0) için $50,5 \pm 6$ eu'yu ortaya koymuştur. Bu sonuç, oksijenli kompleksin makul bir kararlılığı olduğunu işaret etmektedir.

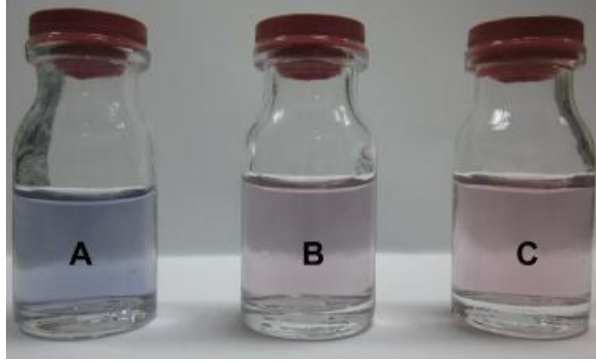
Önemli bir not olarak belirtilmelidir ki, karşı iyonların hidroksil iyonu ile değiştirilmesi, kobalt kompleksinin oksijenlenmesi üzerinde dramatik bir etki yapmaktadır. Gerçekten de, karşı iyonları değiştirmeden, yani $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ gibi kobalt tuzu ile ligandın doğrudan karıştırılmasıyla elde edilen kompleksin renk değişimi ile görsel olarak takip edilen oksijenlenmesi oldukça yavaştır. Farklı oksijenasyon süreleri için CoCl_2 ve CoSO_4 tuzlarıyla tekrarlanan deneyler her zaman düşük oksijenasyonlar vermiştir. OH^- karşı iyonlarının etkisini incelemek için, değişik NaOH konsantrasyonları içeren bir dizi kompleks çözeltisi hazırlanmış ve 20 dakika boyunca oksijenlendirilmiştir. Çözeltilerin UV absorbansları, 585 nm'de $[\text{OH}^-]/[\text{Co}]$ oranına karşı çizilmiş ve Şekil 4.6' da gösterilmiştir. Absorbans, $[\text{OH}^-]/[\text{Co}]$ oranı 2,0'ye kadar lineer olarak artmakta ve bundan sonra neredeyse sabit kalmaktadır. Bu sonuç kompleksleşmiş $\text{Co}(\text{II})$ karşı iyonlarının tamamen hidroksil iyonlarıyla değiştirildiğinde maksimum oksijenasyonun sağlandığı anlamına gelmektedir. Şaşırtıcı bir şekilde, OH^- karşı iyonlarıyla HEPTETA- $\text{Co}(\text{II})$ kompleksi, yüksek elektron donör aksiyal ligandlar kullanmadan moleküler oksijen bağlayabilmektedir. Literatürde kobalt kompleksleri için iyi bir oksijen bağlanması konusunda aksiyal ligana özel bir önem atfedilmesine rağmen, bu sonuç tartışmalıdır.



Şekil 4.7: $[\text{OH}^-]/[\text{Co}]$ fonksiyonu olarak oksijenle zenginleştirilmiş HEPTETA-Co kompleksi çözeltisinin ($6.67 \times 10^{-3} \text{ M}$) 585 nm'deki UV absorpsiyonunun değişimi.

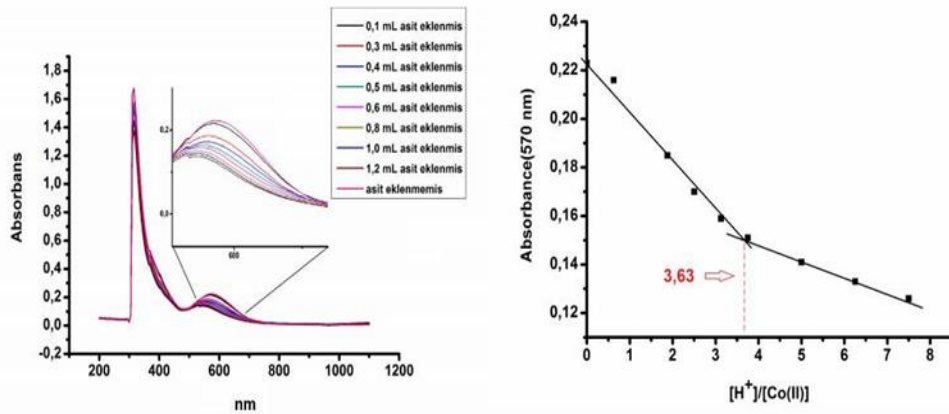
Marchaj ve arkadaşları kobalt-siklik amin komplekslerinin oksijenasyonu üzerinde pH etkisini çalışmışlar ve pH 7-13 aralığında aksiyal ligand kullanmadan bu komplekslerin kolayca oksijenlenebileceğini bulmuşlardır [75]. İlginç bir şekilde, yüksek pH'da bile piridin gibi aksiyal ligandların komplekse eklenmesini sağlayamamışlardır. Bu grup, aksiyal ligandın suda çözünür hallerde koordinasyon yerine pH'ı artırmak için daha önemli olduğunu öne sürmüştür. Yüksek pH'ların yüksek oksijen alımı ile ilişkili olduğu farklı gruplar tarafından da rapor edilmiştir [76]. Bizim düşüncemize göre, az miktarda amin kullanımı kobalt hidroksit çökeltileri yerine komplekslerin oluşmasına neden olmadığı için bu fenomen normal bir pH etkisi değildir.

Bu raporlar göz önüne alındığında, özel aksiyal ligand kullanmadan mevcut durumda hızlı bir oksijenasyon, OH^- karşı iyonları kompleksin stabilitesini ve oksijen afinitesini arttırdığı anlamına gelir.



Şekil 4.8: HEPTETA çözeltisinin asit ilavesiyle oluşan renk değişimi A: Asit eklenmemiş çözelti B : $[H^+]/[Co(II)] = 3,63$ olan çözelti C : $[H^+]/[Co(II)] = 7,5$ olan çözelti.

Oksijen ile yüklenmiş ve Co(III)' e yükseltgenmiş kompleksi bozundurmak için literatürde bir çok yol bulunmaktadır. Bunlardan en uygun olanları ısıyla ve asit etkisiyle kompleksin bozundurulmasına dayanan metotlardır. Burada sulu çözeltideki pH değişiminin oksijen salımına etkisi UV-Vis spektrofotometri yöntemiyle incelenmiştir.



Şekil 4.9: Oksijenle yüklenmiş HEPTETA-Co(II) kompleksinin UV spektrumunun (a) ve 570 nm' deki absorpsiyon band şiddetinin (b) asit etkisiyle değişimi

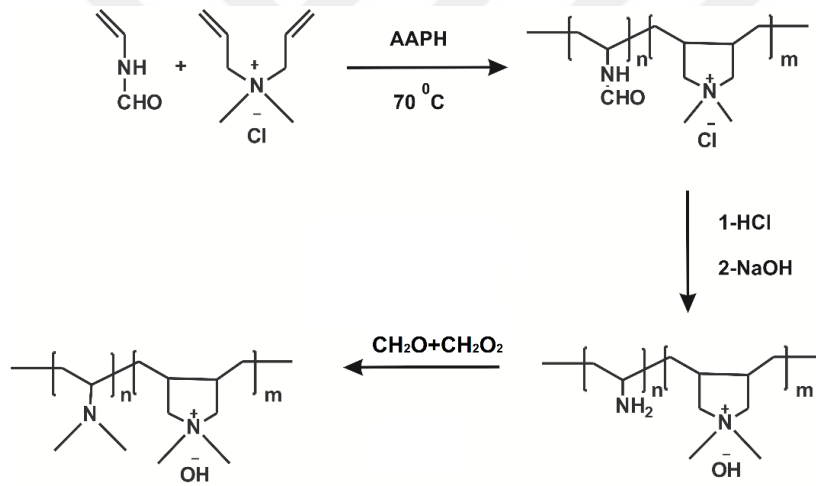
Bunun için $1,6 \times 10^{-3}$ M'lık sulu kobalt kompleksinin 10 mL' sine 0,1 N sülfürik asit çözeltisi 0,1' er mL artan aralıklarla ilave edilmiş ve 570 nm'deki d-d geçiş bandının şiddetindeki değişme izlenmiştir. Buradaki renk değişimi çıplak gözle bile fark edilir olup şekil 4.8'de gösterilmiştir. Bu şekilden asit protonunun oranı arttıkça renginin maviden açık pembeye döndüğü görülmekte, yani asit etkisiyle oksijen salımının gerçekleştiği anlaşılmaktadır. Ayrıca asit ilavesinin 570 nm'deki absorpsiyon bandının şiddetini azalttığı şekil 4.9 a' daki üst üste çekilmiş UV spektrumlarından açıkça görülmektedir. Şekil 4.9 b' de bu bandın şiddetinin $[H^+]/[Co(II)]$ oranıyla değişimi birbiriyle kesişen iki doğru vermektedir. Bu kesişme 3,63 $[H^+]/[Co(II)]$ oranında

gerçekleşmektedir. Bu noktada çözeltinin pH' sı 4,4 bulunmuştur. Bu sonuç oksijen salımının amin gruplarının tamamına yakınının (3,63/4'ünün) asit etkisiyle nükleofilitesinin körleştiği noktadan sonra meydana geldiğine işaret etmektedir. Bu da kobalt kompleksinin tamamına yakınının bozunmasından sonra oksijen salımının meydana geldiği şeklinde yorumlanabilmektedir.

4.2 Lineer Polivinil Amin-Kobalt Komplekslerinin Olağandışı Oksijen İlgisi: Moleküler Oksijenin Verimli Bir Şekilde Ayrılması Ve Kimyasal Depolanması İçin Etkili Bir Yöntem

4.2.1 Polivinilamin-ko- DADMAC kopolimeri sentezi ve karakterizasyonu

Bu çalışmada, başlangıç polimerleri, lineer PNVF ve DADMAC (10%) ile rastgele kopolimeri, sulu çözeltilerde radikalik polimerizasyon yoluyla hazırlanmıştır.

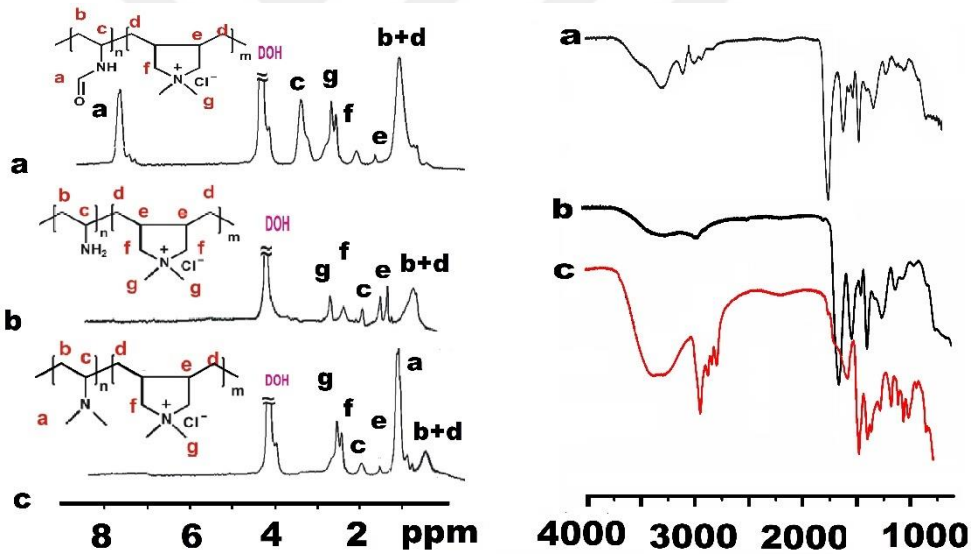


Şekil 4.10: NVF'in DADMAC ile sulu çözeltide kopolimerizasyonu, hidrolizi ve metillenmiş poli(vinil amin) kopolimerlerinin sentezinin şematik gösterimi.

NVF homopolimerinin molekül ağırlığı, vizkozimetrik yöntem kullanılarak Mark-Houwink parametreleri ($K = 5,43 \times 10^{-4}$ dL/g, $\alpha = 0,715$, 0,1 M NaCl çözeltisinde 30 °C'de) kullanılarak 246,5 KDa olarak tahmin edilmiştir [17]. Polivinilfarmamid(PNVF)'in hidroliziyle Polivinilamin(PVam)'in hazırlanması literatürde tarif edilmiştir. Ancak, raporlar biraz tartışmalıdır. Yamamoto ve arkadaşları [15] sulu çözeltide NaOH ile PNVF'nin tam hidrolizini bildirmiş olsa da, Witek grubunun ayrıntılı araştırması [16], bazik hidrolizin amonyak salımına ve önemli miktarda vinil alkol segmentlerinin oluşumuna neden olduğunu ortaya koymuştur. Bu nedenle, bazik hidrolizin son ürünü poli (vinil amin-ko-vinil alkol)

olacaktır. Amonyak salımı reaksiyonundan kaçınmak için, NVF homo ve kopolimer önce asit hidrolizine (5 M HCl) tabi tutulmuş ve NaOH çözeltisi (5%) ile nötralize edilmiştir. Hidroliz ürününün primer amin fonksiyonları, formaldehit-formik asit karışımı kullanılarak “Eschweiler-Clarke” metilasyonu prosedürü kullanılarak metillenmiştir.

Şekil 4.11'da gösterilen ^1H NMR spektrumu, kopolimerin her modifikasyon adımındaki yapısal değişiklikleri temsil etmektedir. 8 ppm'de bulunan formamido grubunun C-H proton sinyalinin kaybolması ve metil grup proton sinyalinin 3,9'dan 2,1 ppm'ye kayması, P(NVF-co-DADMAC 10%) kopolimerin PNVF segmentlerinin başarılı bir şekilde hidroliz edildiğini göstermektedir. Şekil 4.11 c'de görünen ve “a” ile gösterilen güçlü sinyal, metil protonlardan kaynaklanmaktadır. 2,1-3,2 ppm aralığındaki zayıf sinyaller, DADMAC'in kopolimer yapısına dahil olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.11: P(NVF-co-DADMAC 10%)' un hidroliz ürünü (a) ve hidrolize edilmiş polimerin (b) Eschweiler-Clarke metilasyon ürününe ait (c) ^1H -NMR(sol) ve FT-IR (sağ) spektrumları.

Şekil 4.11'in sağ tarafında hidroliz ve metilasyon ürünlerinin FT-IR spektrumları, beklenen yapısal değişiklikleri doğrulamaktadır. Amid grubunun karbonil gerilme titreşimleri olan 1680 cm^{-1} bandı kaybolur ve ayrıca amino gruplarının N-H düzlem bükülme titreşimi kaynaklı yeni bir bant 1600 cm^{-1} 'de ve C-N titreşim bandı 1190 cm^{-1} 'de ortaya çıkmaktadır. Metilasyondan sonra, bu bantlar önemli ölçüde zayıflar ve tanıtılan metil gruplarının C-H deformasyon titreşimi ile ilişkili yeni güçlü bir bant 1438 cm^{-1} 'de gözlenmektedir. Hidrolize edilmiş polimerlerin amin içerikleri,

kandüktometrik yöntemle belirlenmiştir. Sonuçlar teorik değerlerle uyumlu olup, başlangıç polimerlerinin başarılı hidrolizini işaret etmektedir (Çizelge 4.1).

Çizelge 4.1: Etilen glikol içinde metillenmiş PVAm-kobalt kompleksinin oksijen bağlama-salınım özellikleri.

Polimer	Amin kontent ^a (mmol-g- 1)	Amin kontent ^b (mmol-g-1)	Oks.zamanı (Sn)	O ₂ salınım Sıcaklığı °C	Oluşan O ₂	[O]/[Co(II)] Mol/mol
PNVF (246.5 kDa)	22.1 (23.2)	13.6	15	70-120	20 ± 2 mL	0.9± 0.1
P(NVF-ko- DADMAC)	15.8 (16.4)	10.9	15	70-120	18.4± 2 mL	0.8± 0.1
PNVF (246.5 kDa)	22.1 (23.2)	13.6	15	70-120	20 ± 2 mL	0.9± 0.1

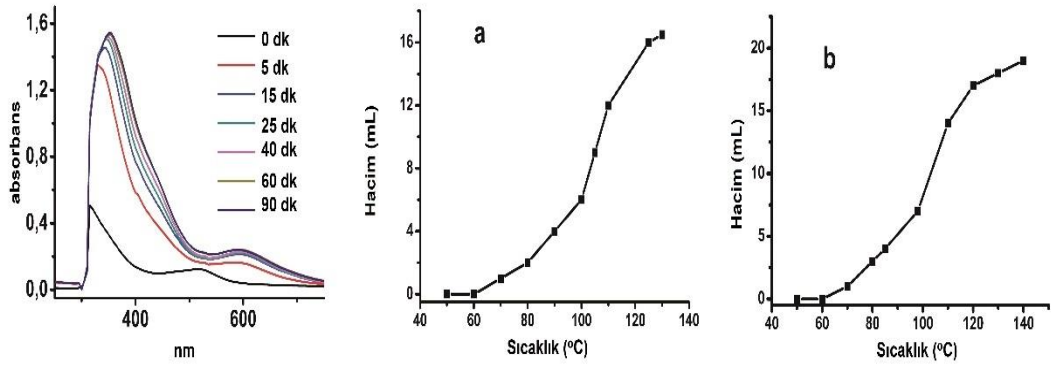
Çizelge 4.1’ de metilasyondan önce kondüktometrik titrasyonla belirlenen polimerin amin içeriği a, metilasyondan sonra polimerin amin içeriği b olarak gösterilmiştir.

4.2.2 PVAm-kobalt komplekslerinin oksijenlenmesi

Metillenmiş PVAm tekrarlayan ünitelerinin 4 molü için bir mol CoCl₂.6H₂O’nun etilen glikol çözeltisine eklenmesi, çözülebilen pembemsi bir kompleks vermektedir. Kompleks kısa bir süre havaya maruz kaldıktan sonra yeşilimsi kahverengiye dönüşmesi kompleksin yüksek oksidasyon hassasiyeti olduğunu gösterir. 100 °C’de 5 dk ısıtma sonrasında çözeltinin yeşil rengi solarken pembe rengi geri kazanması, oksijen bağlanmasının geri dönüşümlü olduğunu göstermektedir. Metillenmiş PVAm’ın Co (II) ile kompleksleştirilmesi sırasında jel oluşumu veya çökelme gözlenmemiştir. Başka bir deyişle, PVAm’ın Co (II) iyonu ile reaksiyonu, muhtemelen koordinasyon bağının hareketliliği ve dış küre kompleks formasyonu nedeniyle çapraz bağlanmaya neden olmamaktadır.

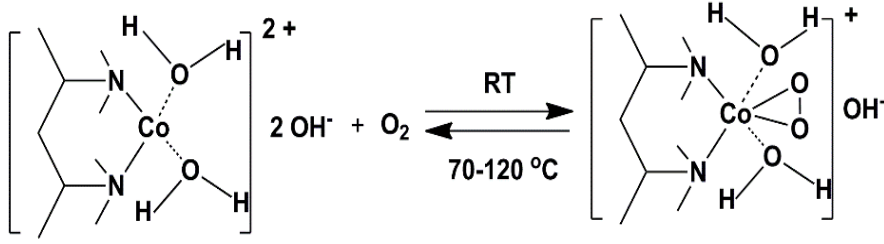
Şekil 4.12’de metillenmiş vinil amin-DADMAC kopolimerinin Co(II) kompleksinin, hava maruziyetiyle değişen UV-vis spektrumunu göstermektedir. Artan hava maruziyeti, kobalt-amin kompleksinin yük transfer bölgesinin 315 nm’den 350 nm’ye kaymasına neden olur. Benzer şekilde, 515 nm’deki d-d geçiş bölgesi 590 nm’ye kayar ve aynı anda yoğunluğu artar. İki bandın yoğunlukları, 15 dakikalık hava maruziyetinden sonra değişmemekte, bu da oksijenasyonun doygunluğunu işaret etmektedir. Bağlanan oksijeni serbest bırakmak için, hava ile muamele edilmiş polimer kompleks çözeltileri etilen glikolde 130 °C’ye kadar 2 °C/dakika olacak

şekilde ısıtılmıştır. Serbest bırakılan oksijen gaz volümetrik metoduyla izlenmiştir. Şekil 4.12 b ve 4.12 c, standart sıcaklık basınç koşullarında homo ve kopolimer komplekslerinde deoksijenasyon için 70-120 °C sıcaklık aralığını ve 0,8 mmol Co(II) iyonu başına sırasıyla 20 ve 18,4 mL oksijen oluşumunu göstermektedir. Bu, her iki durumda da kobalt başına yaklaşık olarak 1 mmol'e karşılık gelir ve 1:1 oksijen katılma oluşumunu göstermektedir (Çizelge 4.1). 1:1 moleküler oksijen katılımı çok yaygın olmamakla beraber yüksek elektron donor atomları içeren ligandların oluşturduğu katılmalarda oluşmaktadır. Bu durum iki oksijen atomunun aynı kobalt atomuna bağlandığı "superokso" yapısını göstermektedir. Bazı ortamdaki Co(III) iyonunun kararlılığını dikkate alarak, poliamin ligandın (pH 9.5) yüksek bazik yapısı, superokso kobalt kompleksinin 70 °C'ye kadar kararlı olmasını sağlamaktadır.



Şekil 4.12: Lineer PVAm kopolimerinin (10%DADMAC) (8×10^{-4} M) Co(II) kompleksi UV spektrumuna hava maruziyetinin (30 mL/s) etkisi. PVAm(b) ve PVAm-DADMAC (10%) ile oksijenli kobalt kompleksinden sıcaklığa bağlı olarak salınan oksijen (mL) miktarı.

Sonuçlar ayrıca polimer yapılarına DADMAC segmentlerinin eklenmesinin oksijen bağlama konusunda ek avantaj getirmediğini göstermiştir (Çizelge 4.1). Komplekslerin oksijenasyonu ve deoksijenasyonu için yapılan havalandırma ve takip eden ısıtma denemeleri 10 çevrim renk değişikliği ile takip edilmiştir. Bu sonuç oksijenasyonun geri dönüşebilirliğini ve çevrimlerde ligandın kararlılığını ortaya koymaktadır. Ayrıca, kobalt komplekslerinin klorür, nitrat ve hidroksil iyonları ile oksijenasyonu üzerinde karşı iyon etkisini de araştırılmıştır. Hidroksil iyonları, KOH ilavesi ve karşı iyonların değiştirilmesiyle elde edilmiştir. Klorür veya nitrat iyonları için oksijenasyon çok yavaş olduğu gözlemlenmiştir. Hava verme işleminden 20 dakika sonra bağlanan oksijen hacmi sadece 2,6 mL (0.8 mol kobalt başına) olarak ölçülmüştür ki böyle bir olgu şimdiye kadar bildirilmemiştir.



Şekil 4.13: Polimer üzerinde ([L] / [M]: 2/1 ile) kobalt kompleks gruplarının geri dönüştürülebilir oksijenlenmesi için önerilen şema.

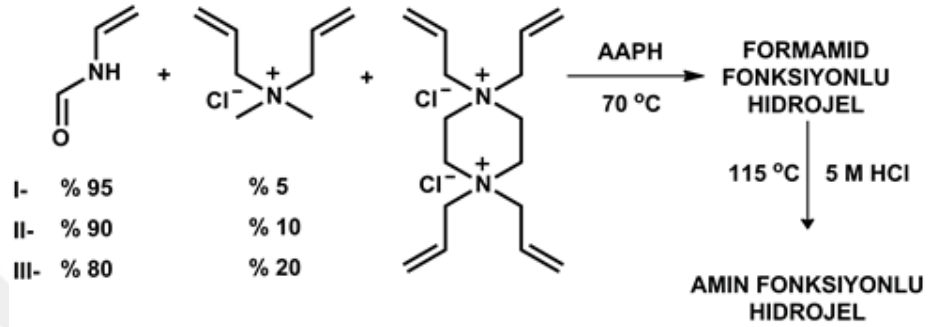
Ancak ilginç bir makalede, Marchaj ve arkadaşları, bazı kobalt (II) komplekslerinin oksijenasyonunun pH bağımlılığını ve kinetiğini rapor etmişlerdir [76]. Buldukları şey, yüksek pH değerlerinde oksijenasyonda aksiyal ligand etkisinin düşük olduğudur. Ayrıca, aksiyal ligand kullanmadan bazik çözeltilerde kobalt-siklam komplekslerinin diokijen oluşumunun mümkün olduğunu da rapor etmişlerdir. Daha sonra, Ceccanti ve arkadaşları tarafından da bu tür olağandışı oksijenasyon davranışı rapor edilmiştir [77]. Aksiyal ligandın rolünün koordinasyon yapmaktan ziyade ortamın pH'ını arttırmak olduğunu önermişlerdir. Bu gözlemler, bu çalışmadaki mevcut sonuçlarla uyum içindedir. "Hidroksil iyon etkisinin mekanizmasını bilinmemektedir. Muhtemelen hidroksil iyonlarının moleküler oksijenle kolayca değiştirilebilmesinden kaynaklanmaktadır.

Çalışmanın son kısmında, [Amin]/[Kobalt] oranının etkisi incelenmiştir. 4/1 ve 2/1 [Amin]/[Kobalt] oranlarına sahip kompleksler karşılaştırılmıştır. Oksijenasyon hızı ve oksijen alım kapasiteleri her iki durum için neredeyse aynıdır. Tek fark, 2/1 [Amin]/[Kobalt] oranı için deoksijenasyon profili için biraz düşük doygunluk sıcaklığı 110 °C'dir. Bu, 4/1 ve 2/1 [Ligand]/[Kobalt] oranlarına sahip komplekslerin 1:1 oksijen eklenikleri oluşturdukları anlamına gelmektedir. Nikon ve Martell tarafından oksijenlenmiş kobaltın oksidasyon derecesi +3 olduğu, elektron nötralitesi için kobalt etrafında bir hidroksil grubunun kaldığı rapor edilmiştir [74]. [L]/[M]: 2/1 oranına sahip polimer kobalt komplekslerinin reversibl oksijenasyonu Şekil 4.13' de gösterildiği gibi şematik olarak tasvir edilebilir.

4.3 Çapraz Bağlı Polivinilamin Hidrojellerinsentezi ve Kobalt Komplekserinin Kimyasal Oksijen Depolanmasında Kullanılması

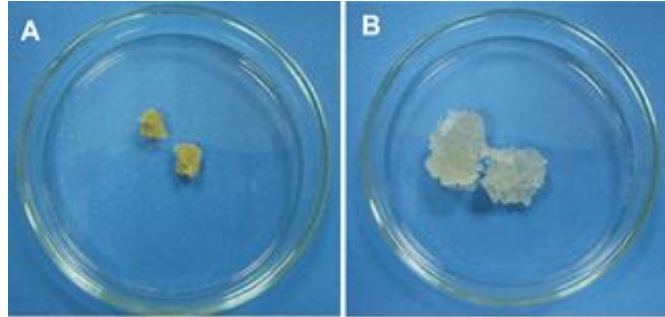
4.3.1 PNVF jellerinin sentezi ve hidrolizi

Vinil formamid ve vinil formamid-DADMAC kopolimer jelleri çapraz bağlayıcı olarak % 1 mol oranında tetra allil piperazin bromür (TAP) kullanılarak Şekil 4.14 'te görülen reaksiyon dizisiyle elde edilmiştir.



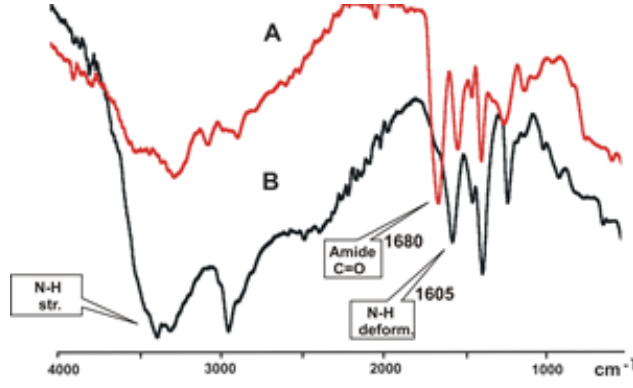
Şekil 4.14:PNVF-ko-DADMAC jellerinin sentezi ve hidrolizi.

2,2 azobis (2- metil propiyonamidin) dihidroklorür (AAPH) başlatıcı varlığında serbest radikal polimerizasyonla 70°C sulu çözeltide jelleşme reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Elde edilen jel polimerlerin formamido grupları asit hidroliziyle amin gruplarına dönüştürülerek polivinilamin jelleri elde edilmiştir.



Şekil 4.15: P(NVF-ko-DADMAC) (%10 mol/mol DADMAC) (%1 çaprazbağlı) jelinin şişme görüntüsü.

Bu şekilde elde edilen çapraz bağlı PNVF-ko-DADMAC polimerleri suda transparent şişmiş (ağırlıkça 20 misli kadar) jel meydana getirdikleri Şekil 4.15'deki gibi görülmektedir.

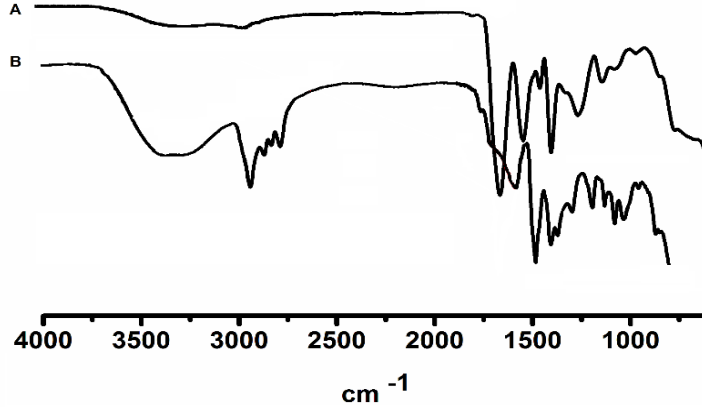


Şekil 4.16: P(NVF-ko-DADMAC) (%10 DADMAC) jelinin (A) ve Hidrolizinin (B) FT-IR spektrumları.

P(NVF-ko-DADMAC) (%10 DADMAC) jelinde bulunan fonksiyonel grupların varlığını görmek ve hidroliz sonucunda bu gruplardaki değişimleri gözlemlemek için FT-IR spektrumları alındı (Şekil 4.16). Kopolimer yapısında bulunan formamid kaynaklı amid karbonilinin gerilme titreşimi 1680 cm^{-1} de görülmektedir. Bu jelin hidrolizi sonucunda bu pikin hemen hemen tamamının kaybolması ve primer amine ait N-H gerilme, N-H eğilme ve C- N gerilme titreşimlerinin sırasıyla $3500\text{-}3400$, 1605 cm^{-1} olarak gözlemlenmesi hidroliz aşamasının başarıyla ile gerçekleştiğini göstermektedir.

4.3.2 PNVF ve P(NVF-ko-DADMAC) jellerinin amin gruplarının metillendirilmesi

Molce % 0, % 5, % 10 ve % 20 DADMAC içeren polivinilamin jellerindeki primer amin grupları lineer polimerde olduğu gibi redüktif metilasyon olarak da isimlendirilen formik asit ve formaldehitin kullanıldığı Eschweiler- Clarke yöntemiyle metillenmiştir. Çapraz bağlı polivinilaminlerin metillenmesi başlangıç polimerlerinin ve ürünlerin FT-IR spektrumlarının kıyaslanmasıyla izlenmiştir. Molce %10 DADMAC içeren çapraz bağlı polivinilformamid hidrojjellerinin hidrolizi ile elde edilen amino gruplu polimerin metilleme öncesi ve sonrasındaki FT-IR spektrumlarını göstermektedir.



Şekil 4.17: %10 DADMAC içeren hidrojin metilleme öncesi (A) ve sonrasındaki (B) FT-IR spektrumları.

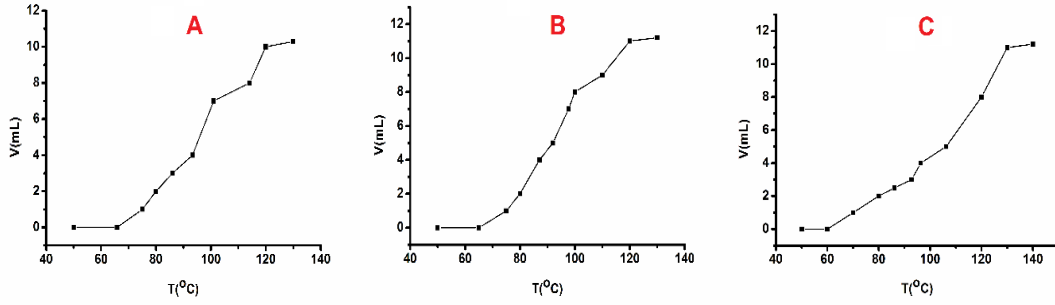
Spektrumda 1585 cm^{-1} de görülen ve amino grubuna ait N-H düzlem eğilme vibrasyon bandının şiddetinin metilleme sonunda azalmış olması metilleme reaksiyonunun meydana geldiğini göstermektedir. Bu bandın tamamen ortadan kalkmamış olmasının nedeni çapraz bağlı hidrojel matrisi içerisinde gömülü kalan ve hidrolize uğramayan formamido gruplarından ileri gelmektedir. Dolayısı ile metillemeden sonraki buradaki zayıf band hidrolize uğratılamayan formamido grubunun N-H eğilme vibrasyonundan ileri gelmektedir.

Jellerin kobalt kompleksleri çözünmedikleri için oksijen yüklenmeleri renk değişimleri çıplak gözle takip edilerek izlendi. Aynı şartlarda jel dispersiyonları kullanılarak yapılan bu denemelerde bütün örneklerin rengin ancak bir saate yakın (yaklaşık 50 dakika) hava geçirmekle açık kahverengiden mavi-siyaha döndüğü gözlenmiştir. Bu sonuç lineer polimerlerin kobalt komplekslerinin aksine oksijen yüklemesinin çok daha uzun sürelerde tamamlandığını göstermektedir. Bunun nedeni sistemin heterojen olması ve bu sebeple oksijen difüzyonunun yavaş gerçekleşmesidir. Yani buradaki oksijen bağlanma reaksiyonu difüzyon kontrollü bir prosestir. Volumetrik-gaz ölçüm tekniği ile yapılan denemeler çapraz bağlı polimerlerin kobalt komplekslerinde oksijen salımının $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ civarında başladığını göstermiştir. Oksijen salınım denemeleri suda yapılmaya çalışılmışsa da suyun buhar basıncının etkisi nedeniyle ölçümler sağlıklı şekilde gerçekleştirilememiştir. Bu nedenle oksijen salınımlarında kaynama noktasının yüksek olması nedeniyle denemeler etilen glikolle gerçekleştirilmiştir. Denemelerde oksijen salımının tamamlandığı sıcaklık kesin olarak belirlenememiş ancak sabit kaldığı $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklık oksijen salımının bittiği sıcaklık olarak alınmıştır.

Çizelge 4.2: Etilen glikol içinde çapraz bağlı metillenmiş polivinil amin-DADMAC hidrojellerinin kobalt kompleksinin oksijen bağlama-salınım özellikleri.

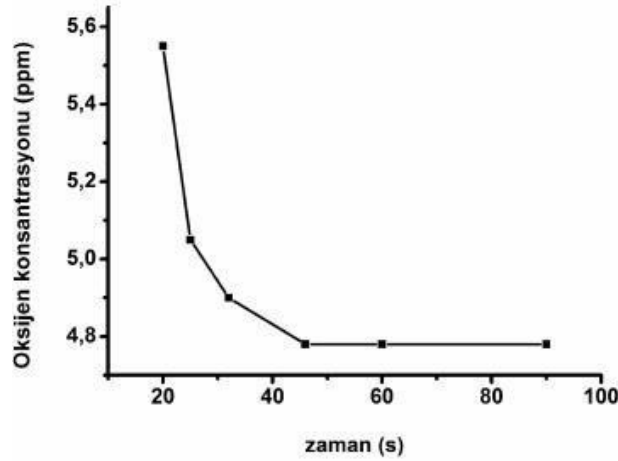
Polimer	O ₂ yükleme süresi a	Renk değişimi	O ₂ çıkışının tamamlandığı sıcaklık	Salınan O ₂ (mL)b	O ₂ / Co (mol /mol)
Polivinilamin-DADMAC(%10) hidrojel	58 dk	Açık kahverengi-yeşil-siyah	120±5 °C	9.1	0.38
Polivinilamin DADMAC hidrojel (% 5)	55 dak.	Açık kahverengi-yeşil-siyah	120±5 °C	10.3	0.41
Polivinilamin DADMAC hidrojel (% 20)	50 dk.	Açık kahverengi-yeşil-siyah	120±5 °C	11.2	0.46

Çizelge 4.2’de çaprazbağlı polivinilamin-DADMAC hidrojellerinin kobalt komplekslerinin oksijen bağlama ve salınım özellikleri verilmiştir. Bu sonuçlar çapraz bağlı polimer komplekslerinde mol kobalt başına ölçülen oksijen miktarlarının 0.5’den daha düşük kalmaktadır. Bu oran lineer polimer komplekslerinde mol kobalt başına ölçülen oksijen miktarlarının (0,89 ve 0,78) altında olduğunu göstermektedir. Yapısal bakımdan çapraz bağlı polimerlerin ligand olarak tek önemli farkı amino gruplarının hareketli olmamasıdır. Bu nedenle arta kalan amino grupları eksenel ligand olarak koordinasyona katılamamakta dolayısıyla mononükleer kobalt- oksijen katılma bileşiğini kararlı kılamamaktadırlar. DADMAC içeren çapraz bağlı polimer komplekslerinin oksijen bağlama kapasiteleri arasındaki küçük farklar bulunmaktadır. Bunun nedeni muhtemelen kuaterner amonyum gruplarının karşılıklı elektrostatik itmesinden dolayı fazlalık amino gruplarının eksenel ligand olarak katkısının daha da azalmış olmasıdır. Ancak her şeye rağmen her iki polimer jeli dikkate değer miktarlarda oksijen bağlayabilmektedirler. Jel tipi polivinilaminlerin iyice kurutulmuş kobalt kompleksleri aynı miktarda (1 mmol) kobalt içerecek miktarlarda hazırlanmıştır. Bu şekilde 2 mol amin başına 1 mol kobalt ve 4 mol amin başına 1 mol kobalt kompleksi hazırlanarak iki farklı kobalt kompleksi hazırlanmıştır. %5 DADMAC segmenti içeren çapraz bağlı metillendirilmiş polivinilaminlerin iki farklı kobalt kompleksinin termal olarak oksijen salınım özellikleri incelenmiş ve aşağıdaki grafikler elde edilmiştir (Şekil 4.18).



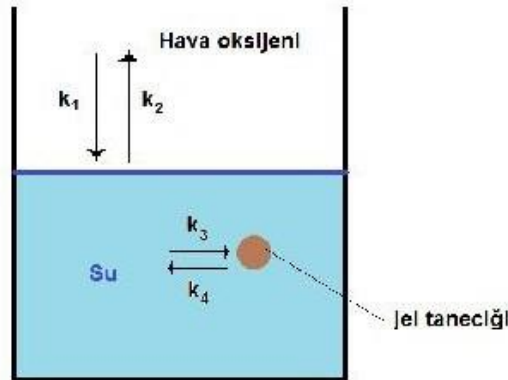
Şekil 4.18: Monoetilen glikol içinde %5 DADMAC içeren çapraz bağlı polivinilamin kobalt komplekslerinin 1 mmol kobalt başına saldıkları oksijenin sıcaklığa bağlı değişimi. (A : $\text{NH}_2/\text{Co} = 2/1$, B : $\text{NH}_2/\text{Co} = 4/1$) ve %20 DADMAC içeren çapraz bağlı polivinilamin- kobalt kompleksinin sıcaklığa bağlı oksijen salınım grafiği (C).

Bu sonuçlar 1 mol kobalt başına salınan oksijen miktarının her iki durumda da yaklaşık birbirine eşit olduğu görülmektedir. Şekil 4.18 her iki örnekte oksijen salımının 65 °C’ de başladığını ve 120 °C civarında tamamlandığını göstermektedir. Sonuçlar ayrıca komplekslemenin tetradentat ya da bidentat olmasına göre değişiklik göstermediğini ortaya koymaktadır. Örneğin, 2/1 amin kobalt oranına sahip jel 1 mol kobalt başına 0,43 mmol, 4/1 amin kobalt oranına sahip jel ise 1 mol kobalt başına 0,45 mmol oksijen salmaktadır. Aradaki fark deneysel hata sınırları içindedir. %20 DADMAC içeren çapraz bağlı polivinilamin-kobalt kompleksinin ısı ile oksijen salınım eğrisi Şekil 4.18 °C’deki gibidir. Bu grafikten de görüleceği gibi %20 DADMAC içeren jelin yaklaşık 60 °C civarında oksijen salımına başlamakta ve 120-130 °C’ta sabitlenmektedir. 1 mol kobalt başına 0,47 mol oksijen bağlanmaktadır. Sonuçlar tablo halinde Çizelge 4.2’de verilmiştir. Buraya kadar olan çalışmalarda oksijen yükleme denemeleri sulu dispersiyonda veya çözeltide gerçekleştirilmiştir. Açıkça belirtmemiş olmakla beraber bağlanan oksijenin suda çözünmüş oksijen olduğu düşünülmüştür. Bu düşüncüyü doğrulamak için yukarıda belirtildiği gibi yapılan deneysel çalışmada hava ile doyurulmuş 230 mL suyla 0,16 gr %5 DADMAC bileşeni içeren jelin kobalt kompleksi karıştırılırken, çözünmüş oksijen ölçer elektrodun gösterdiği değerler zamana göre izlenmiştir. Bu sonuçlarla çizilen şekil 4.19 ’daki grafikten de görüldüğü gibi sudaki çözünmüş oksijen konsantrasyonu 45 saniye içinde 5,5 ppm’den 4.78 ppm’e düşmüş ve burada sabit kalmıştır.



Şekil 4.19: %5 DADMAC içeren jelin kompleksiyle temasta olan saf sudaki oksijen konsantrasyonunun zamana bağlı olarak değişimi.

Bu sonuç beklendiği gibi kobalt kompleksine oksijen bağlanması çözünmüş oksijen üzerinden gerçekleştiğini göstermektedir. Dolayısıyla oksijen yükleme denemelerinde uygulanan şartlarda sudan çözünmüş oksijen kobalt kompleksi tarafından bağlanmakta, eksilen oksijen Şekil 4.20'de görüldüğü gibi hava-su ara yüzeyinde yeniden oluşan dengeyle telafi edilmektedir.



Şekil 4.20: Kobalt kompleks jeli sudaki çözünmüş oksijeni bağlamakta eksilen oksijen havadan suya geçişle dengelenmektedir.

DADMAC içeren metilenmiş çapraz bağlı polivinilamin jellerin kobalt komplekslerinde oksijen doygunluğuna uzun sürelerde (1 saat) civarında varılmaktadır. Mol kobalt başına bağlanan oksijen miktarları, lineer poliaminlerdekinin aksine 0,5 molden daha az olmaktadır. Jel komplekslerden oksijen salınması lineer polimer komplekslerinde olduğu gibi 120 °C'de tamamlanmaktadır.

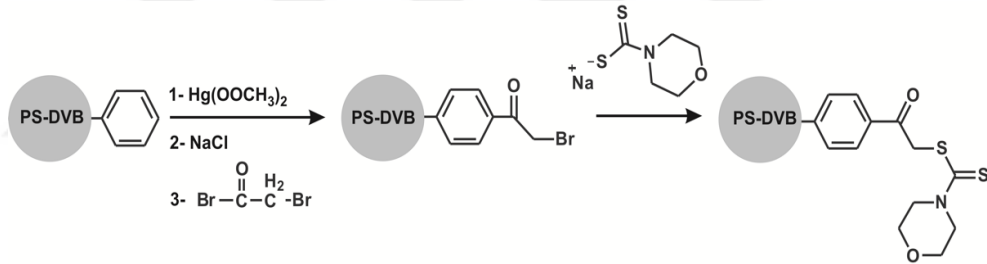
Asit etkisiyle oda sıcaklığında oksijen salınması yine mol kobalt başına 4 mol asit ilavesiyle, yani kompleksin bozunmasıyla meydana gelmektedir. Bu nedenlerle buradaki jel polimer kompleksleri oksijen depolanmasında model bileşiğe ve lineer

polivinilamin-kobalt komplekslerine kıyasla daha az faydalı gözükmemektedir. Ancak bu hidrojel yapıların çapraz bağ yoğunluğu artırılarak oksijen seçici membran dizaynında çok yararlı olacağı düşünülmektedir. Hidrolitik kararlılığı nedeniyle böyle bir membran performansının bilinenlerden çok yüksek olması beklenmektedir.

4.4 Katı Mikroküreler Üzerinde Kobalt Şelathı Poliamin Saçakları Kullanarak Moleküler Oksijenin Hızlı Bağlanması Ve Kimyasal Depolanması

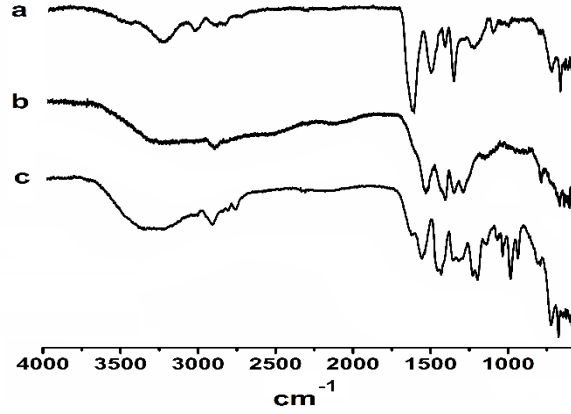
4.4.1 PS-DVB mikrokürelerinde metillenmiş Poli(vinil amin) saçaklarının oluşturulması

Morfolin ditiokarbamat fonksiyonlu PS-DVB mikroküreleri, literatürde verilen prosedüre göre hazırlandı [77]. Sentezin genel şeması Şekil 4.21 'de gösterilmiştir. Mikrokürelerin brom içeriği gravimetrik yöntemle bulunmuştur (0,81 mmol/g) ve son adımda tam dönüşüm varsayılarak morfolin ditiokarbamat yoğunluğu 0,75 mmol/g olarak hesaplanmıştır.



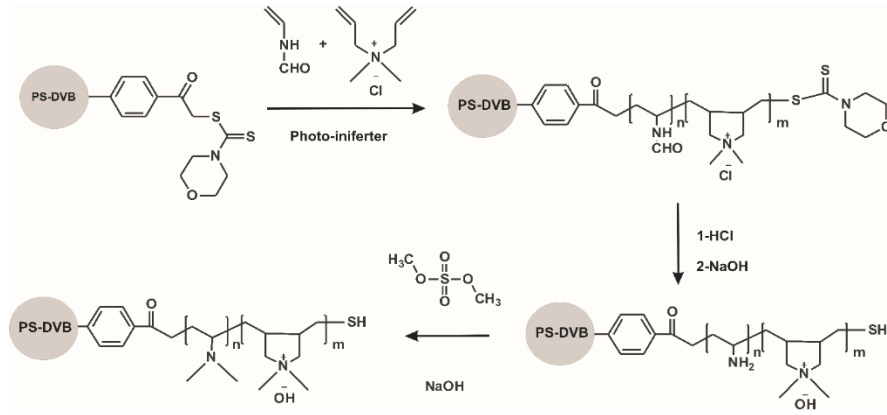
Şekil 4.21: PS-DVB mikroküre yüzeyinin morfolin ditiyokarbamat ile fonksiyonlandırılmasının şematik gösterimi.

Ardından, fotoiniferter tekniği kullanılarak morfolin ditiokarbamat fonksiyonlu PS-DVB mikrokürelerinden itibaren NVF-DADMAC monomer karışımının yüzeyden başlatılan polimerizasyon yöntemi ile kopolimerizasyon gerçekleştirilmiştir. NVF'nin %0, %10 ve %20 (mol/mol) DADMAC içeriği karışımlarından yüksek bağlanma dereceleri (426-568 %) elde edilmiştir (Şekil 4.20). NVF segmentleri, Witek grubunun önerdiği asit işlemi ile hidrolize edilerek vinil amin-DADMAC kopolimer saçakları oluşturulmuştur [78] .



Şekil 4.22: Vinil formamid-kopolimer saçaklı PS-DVB mikrokürelerinin (%10 DADMAC ile) (a), hidroliz (b) ve metilasyon ürünlerinin FT-IR spektrumları.

Şekil 4.22 a' da PVFA saçaklarını taşıyan reçinenin FT-IR spektrumunda formamido grubuna ait iki karakteristik bant 1680 ve 1535 cm^{-1} de görülmektedir. Bunlardan birincisi C=O gerilme vibrasyonuna diğeri ise N-H düzlem eğilme titreşimine aittir. Hidroklorik asitle 12 saat süre ile yapılan hidroliz sonucunda elde edilen ürünün Şekil 4.22 b' deki FT-IR spektrumunda 1680 cm^{-1} 'deki C=O gerilme bandı zayıf bir omuz halinde gözlenmekte, buna karşılık 1570 cm^{-1} de amino grubuna ait yeni bir N-H deformasyon bandı ortaya çıkmaktadır. Bu değişiklik hidrolizin başarı ile gerçekleştiğini doğrulamaktadır. Literatürde her ne kadar polivinilformamid' den hidrolizle polivinilamin elde edilmesinde baz hidrolizinin daha başarılı olduğu ileri sürülmüşse de yapılan çalışmalarda asit hidrolizinin daha başarılı olduğu görülmüştür. Ayrıca derişik sodyum hidroksitle sulu ortamda yapılan baz hidrolizi sonucunda amino gruplarının yaklaşık yarısı hidrolize uğradıktan sonra polimerin sulu ortamda bile kolayca çöktüğü ve hidrolizin daha fazla ilerleyemediği spektroskopik olarak ve titrasyonla belirlenmiştir. Şekil 4.22 c' de dimetilsülfatla metillenmiş ürünün FT-IR spektrumu görülmektedir. İlk bakışta bu spektrum N-H gruplarının önemli bir kısmının metillenmeden kaldığı izlenimini vermektedir. Fakat spektruma dikkatli bakılırsa bu piklerin şiddetlerinin diğeri pik şiddetlerine göre az olduğu görülmektedir. Burada 1660 cm^{-1} eki omuz ve 1570 cm^{-1} 'deki pik birinci basamaktaki hidroliz sırasında reaksiyona uğramadan kalan formamido gruplarından ileri gelmektedir. Nitekim 1470 cm^{-1} 'deki pikin şiddetlenmiş olması ve 1010 cm^{-1} de yeni piklerin ortaya çıkması bunu doğrulamaktadır. Bu piklerden birincisi alifatik C-H düzlem deformasyon bandı olup yapıya ilave metil gruplarının girdiğini doğrulamaktadır. 1010 cm^{-1} 'deki şiddeti artan bant C-N gerilme titreşimine aittir.



Şekil 4.23: PNVF-DADMAC kopolimeri saçaklarının PS-DVB üzerine eldesine, hidrolizi ve metillenmesine ait sentezinin şematik gösterimi.

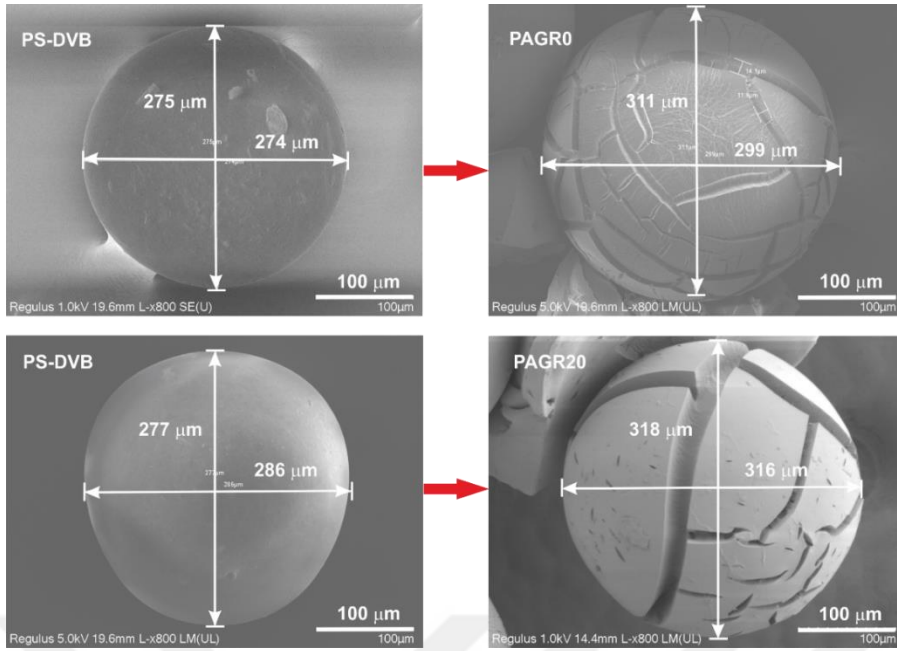
Hidroliz sonucu elde edilen reçine kürelerinin amin içeriği, PNVF ünitelerinin teorik değeri olan 11,96 mmol/g'den biraz daha düşük olan 11,3 mmol/g olarak bulunmuştur (Çizelge 4.3).

Çizelge 4.3: PNVF-DADMAC kopolimer saçaklı reçinelerin hidroliz ve metillendirme sonraki amin içerikleri.

Monomer karışımı içindeki[DADMAC] oranı (mol/mol)	Aşılama ^a (%)	Hidroliz sonrası amin içeriği (mmol/g)	Metilasyon sonrası ağırlık artışı (%)	Metilasyon sonrası amin içeriği (mmol/g)
(PAGR0)0 %	568	11.0 (11.96)	34.0	8.3
(PAGR10)10 %	455	9.0 (9.42)	29.1	7.2
(PAGR20)20 %	426	7.6 (7.65)	25.6	6.2

%20 DADMAC içeren yüzey saçaklarına sahip olan mikrokürelerin hidroliz ürünü için pratik amin içeriğinin teorik amin içeriğine oranı (7.6/7.65) olarak bulunmuştur. Neredeyse kantitatif hidroliz verimi gösteren bu durum, yüzey saçaklarının kuarterner amin gruplarının zincir genişleme etkisine (polielektrolit etkisi) atfedilebilir. Tersiyer amin-kobalt kompleksleri oksidasyona karşı iyi bir stabilite gösterdiği için PVAm saçakları metillenmesi tercih edilmiştir. Hidroliz ürünlerinin amino gruplarının metilasyonu için dimetil sülfat kullanılmıştır.

SEM görüntüleri (Şekil 4.24) ile PS-DVB mikrokürelerinin pürüzsüzlüğü ve küresel formda olduğunu göstermiştir. Yüzey aşılama işleminden sonra, mikrokürelerin küresel şekli bozulmamıştır. Ayrıca, kalın çatlaklı katmanlar, mikropartiküllerin yüzeyinde polimerizasyonun meydana geldiğini göstermiştir. PAGR0 ve PAGR20'deki parçacık boyutunun büyümesi yüksek aşılama veriminin meydana geldiğini dolaylı olarak kanıtlamaktadır.



Şekil 4.24: Bromoasetil foksiyonel PS-DVB, PAGR10 ve PAGR20 mikrokürelerinin SEM görüntüleri

SEM görüntülerine ek olarak, PAGR0'ın yüzey alanı BET analizi ile elde edilmiştir. Analize göre, PAGR0 mikro mikrokürelerinin p/p^0 indeki tek-nokta yüzey alanı $0.9389 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak ölçülmüştür. Düşük yüzey alanı, mikro küreler yüzeyinde ve iç kısmında polimerizasyonun oluşmasından kaynaklı olarak yorumlanabilir. Erişilebilir yüzey alanı bloke edilse bile, bu saçakların kompleksleşme özelliklerini etkilemez. BJH adsorpsiyon ve desorpsiyon birikimli gözenek hacmi sırasıyla $0.005296 \text{ cm}^3/\text{g}$ ve $0.005112 \text{ cm}^3/\text{g}$ olarak ölçülmüştür. Ayrıca, BJH adsorpsiyon ortalama gözenek genişliği ($4V / A$) 49.792 Å olarak ölçülmüş ve desorpsiyon 50.415 Å olarak bulunmuştur.

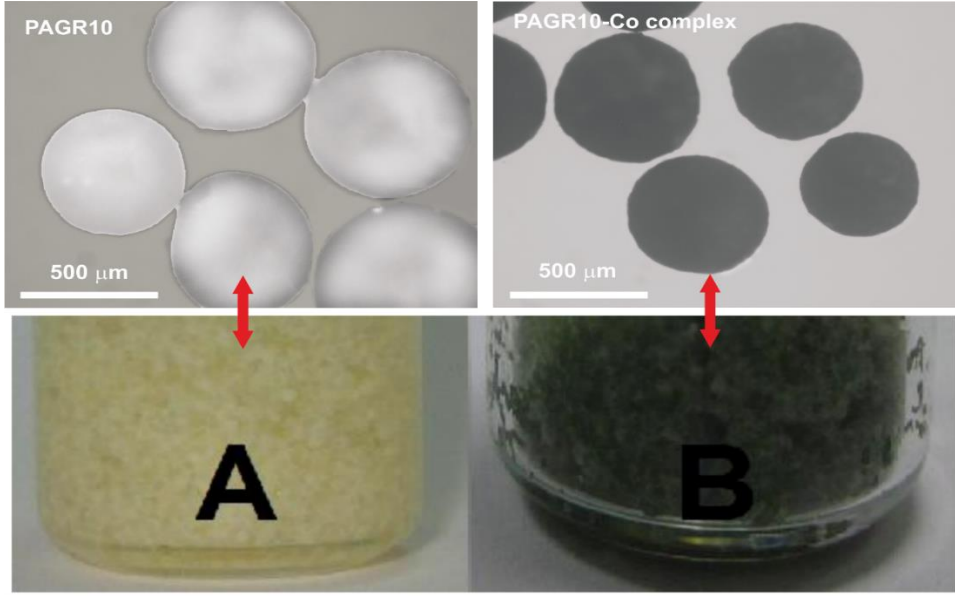
4.4.2 Metilenlenmiş PVAm saçaklarının PS-DVB mikroküreleri üzerindeki kobalt kompleksleri aracılığıyla geri dönüşümlü oksijen bağlanması

PS-DVB mikrokürelerinin tam adları, "PAGR0, PAGR10 ve PAGR20" olarak kısaltılmıştır. Burada, "PAGR" "poliamin greftli reçine" anlamına gelir ve sayılar saçak içerisindeki DADMAC içeriğinin yüzdesini göstermektedir. Bu reçinelerin Co(II) çözeltileri ile oluşturulan kobalt kompleksleri oksijen hassasiyetleri nedeniyle 5-10 dakika hava ile temas ettiğinde açık kahverengi renkten, koyu yeşile dönüşmektedir. Şekil 4.25, tipik bir örnek olarak tercih edilen tersiyer amin fonksiyonel PAGR10 mikrokürelerinin optik görüntülerini ve oksijenlenme sonucu oluşan kobalt komplekslerini göstermektedir. Şekil 4.25 A, havalandırmadan hemen

önce bej renkli olan PAGR10 reçinesini göstermektedir. Bu bej renk, polimer-kobalt komplekslerinin oksijenasyonu (Şekil 4.24 B' de gösterildiği gibi) koyu yeşil renge dönüşmektedir. Burada, oksijenasyon süresi olarak bir saat atandı, ancak renk değişimi genellikle 5-10 dakika içinde gözlenmektedir. Amin/kobalt oranının oksijen bağlanması üzerindeki etkisini incelemek için, PAGR0 reçinesinin amin grubu başına 0.25 ve 0.50 mol Co(II) kullanılarak kompleksler hazırlanmıştır. Elde edilen komplekslerin hava akımı ile dietilen glikol içerisinde muamelesinin ardından, örnekler aşamalı olarak 130 °C'ye ısıtılmış ve açığa çıkan oksijen gaz hacmi volumetrik yöntemle ölçülmüştür. 4/1 [Amin]/[Kobalt] oranına sahip kompleksten açığa çıkan oksijen hacmi, 2/1 [amin]/[Kobalt] oranına sahip polimer kompleksinin yaklaşık yarısı kadardır. İlginç bir şekilde, ölçülen oksijen/kobalt mol oranı her iki durumda da neredeyse eşittir (sırasıyla 1,01 ve 0,92 mol O₂/mol kobalt), bu da 4/1 ve 2/1 [Amin]/[Kobalt] oranlarına sahip kompleksler için stabil 1:1 oksijen katılma ürünlerinin oluşumu anlamına gelmektedir. Bu noktadan bakıldığında, 1 g mikroküre örneği (PAGR0) için 4/1 ve 2/1 [Amin]/[Kobalt] oranlarına sahip kompleksler için O₂ bağlama kapasitesi sırasıyla 2,095 ve 3,818 mmol olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlar ayrıca literatürle de uyumludur. Örneğin, Yang'ın makalesinde, CoSalen bağlı nano malzemelerin oksijen bağlama kapasitesi 1:2 (O₂:Co²⁺) katılma bileşiğine dayalı olarak 1,06 mmol/g olarak verilmiştir.

Çizelge 4.4: Kobalt ile kompleks oluşturmuş reçine PVAm saçaklarının oksijen bağlama ve salınım özellikleri.

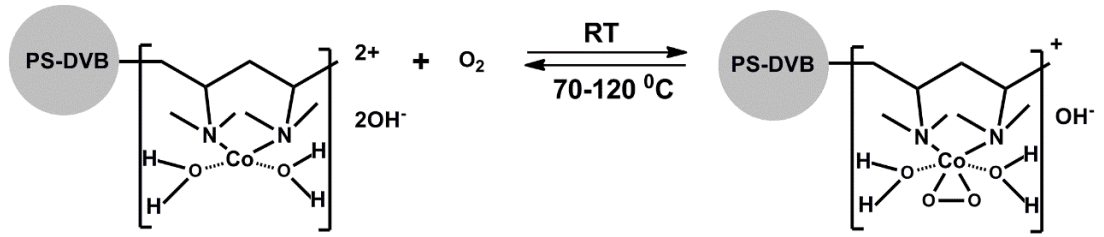
Reçine	Tersiyer-amin içeriği (mmol/g)	[Amin]/ [Co] (mol/mol)	Oksijen kapasitesi (mL) ^a	[O ₂] / [Co] (mol/mol)	Oksijen salınım sıcaklığı
PAGR0 ^b	8,3	4/1	51	1,01	~120 °C
PAGR0	8,3	2/1	80	0,92	110±2 °C
PAGR10	7,2	2/1	79	0,98	-
PAGR20	6,2	2/1	79	1,05	110±2 °C



Şekil 4.25: Tersiyer amin fonksiyonel PAGR10 reçineleri (A) ve bu reçinelerin 10 dk oksijen ile muamelesi sonrası koyu yeşil kobalt kompleksleri (B).

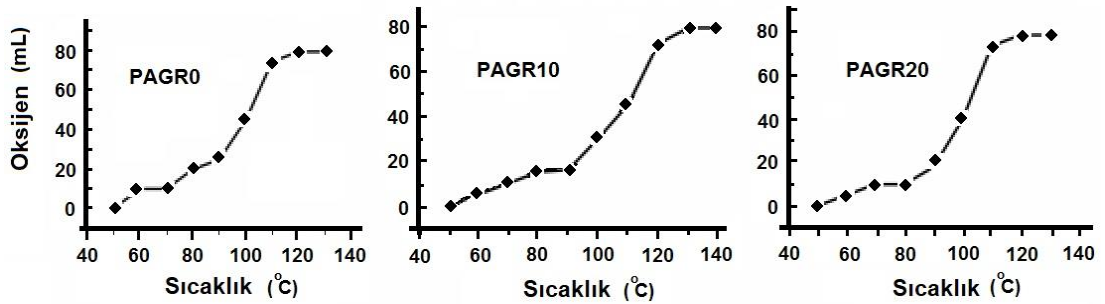
Bu sonuçlarda değerlendirilmesi gereken bir fark, öncekine göre (110 °C) 2/1 [L]/[M] reçine komplekslerinin biraz daha yüksek (120 °C) deoksijenasyon sıcaklığıdır. Fark, üç şelat halkası bulunan tetraaza kompleksin oksijen eklentilerinin nispeten daha yüksek termal kararlılığına atfedilebilir. Bu sonuç, 2/1 [L]/[M] oranına sahip oksijenli reçine komplekslerinin de muhtemelen kobaltın hidroksil karşı iyonlarının dahil olmasından dolayı makul bir kararlılık gösterdiği anlamına gelmektedir. [Amine]/[Co] oranı 2/1 olduğunda, poli(DADMAC) segmentleri olan reçineler için benzer yüksek oksijen bağlama kapasiteleri gözlemlenmiştir.

Kobalt karşı iyonlarının (klorür veya nitrat) KOH ilavesi ile değiştirilmeden önce hava maruziyeti ile oksijenasyonun çok yavaş olduğu dikkate değerdir. Tezin önceki bölümlerinde detaylı olarak anlatıldığı gibi kobalt-oksijen koordinasyon sisteminde, karşı iyon olarak hidroksil gruplarının varlığı, stabil oksijen katılma ürünleri oluşumuna neden olur. Bu durum, 2/1 [Amin]/[Kobalt] oranına sahip bileşikler için de geçerlidir. Kobaltın arta kalan koordinasyon yerleri bir su molekülü ile doldurulur. Mikrokürelerin saçaklarındaki üçüncül amin-kobalt komplekslerinin önerilen tersinir oksijenlenme mekanizması Şekil 4.26 'da gösterilmiştir. Muhtemelen bu sistemdeki hızlı moleküler oksijen bağlanması, hidroksil anyonları ile kolayca değiştirilebilmesi ile açıklanabilir.



Şekil 4.26: Mikroküreler üzerindeki kobalt komplekslerinin önerilen tersinir oksijenlenme mekanizması.

Sonuç olarak, oksijen yüklenmesinden sonra kobaltın oksidasyon durumu +3'tür ve elektro-nötrallite nedeniyle kobalt etrafında bir hidroksil grubunun karşı iyon olarak kalması gerektiği Nikon ve Martell tarafından belirtilmiştir [74] . Şekil 4.27' de, PAGR serisinin (0, 10 ve 20) kompleksleri için dietilen glikolde 70 °C civarında başlayan ve 110 °C'de stabilize olan “S” şeklinde deoksijenasyon profillerini göstermektedir. Bu sırada, mikro kürelerin kimyasal yapısı oldukça stabildir. Küreler bu sıcaklıklardan etkilenmez veya çözünmez. Gaz volümetrik yöntemle ölçülen oksijen salımı mol kobalt içeriği başına yaklaşık 80 mL civarındadır, bu da reçine komplekslerinde neredeyse 1:1 oksijen katılma ürünleri oluşturduğunu gösterir. Deneyler, PAGR0'ın 2,959 mmol/g oksijen bağlayabileceğini, ancak PAGR0'ın teorik oksijen kapasitesinin 3,33 mmol/g olduğunu göstermektedir. Bu sonuçlar, PAGR0'ın oksijen bağlama verimliliğinin %89 olduğunu göstermektedir (Çizelge 4.4). PAGR0, PAGR20 için [O₂] / [Co] sapmaları, deneysel hata sınırlarındadır.

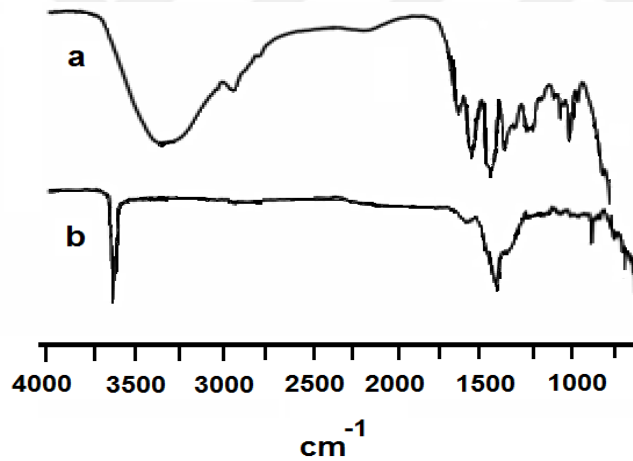


Şekil 4.27: PAGR0, PAGR10, PAGR 20 recinelerin volumetrik termal oksijen salınım ölçümleri (Grafikler, dietilen glikol içerisinde dietilenglikol ile yapılan kör deneme sonuçları çıkarıldıktan sonra elde edilmiştir.)

PAGR10 ve PAGR20 komplekslerinin biraz daha yüksek oksijen bağlama kapasiteleri, kuarterner amin gruplarının zincir uzatma etkisine bağlı olduğu düşünülmektedir. Bu gruplar, PS-DVB çekirdeğine yakın komplekslerin çözünmüş oksijene erişilebilir hale gelmesini sağlayan itme etkisi yaratmaktadır. Bu sonuçlar, lineer polimerler ile yapılan ve daha önceki bölümde anlatılan metillenmiş PVAm ve

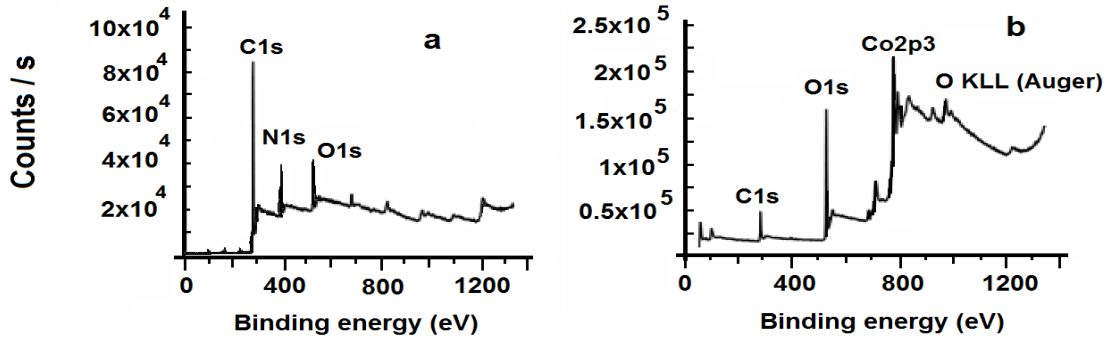
P(VAm-ko-DADMAC) kobalt komplekslerinin sırasıyla 0.8 mmol başına 20 ± 2 mL ve 18.4 ± 2 mL oksijen salımı değerleri ile uyumludur.

PAGR10'un FT-IR spektrumu (a) ve oksijenli kobalt kompleksleri (b) Şekil 4.28' de verilmiştir. Şekil 4.27 b'de, PAGR10'a ait $1300-1600\text{ cm}^{-1}$ civarındaki pikler, kobalt kompleksleşmesi sırasında aşı zincirlerinin hareketliliğinin kısıtlanmasından kaynaklanan geniş bir bant ile örtüşmektedir. PAGR10'un geniş O-H titreşim bandı 3400 cm^{-1} 'de bu reçinenin hidrofilik yapısıyla ilişkilendirilebilmektedir. Şekil 4.28 b'de O-H titreşim bandının kaybolması, kurutulmuş durumda olan kobalt kompleksinin düşük hidrofilikliğı nedeniyle olabilir. Yeni oluşan keskin pik, oksijenle doyurulmuş kobalt kompleksinin hidroksil anyonuyla ilişkilendirilebilir ve 3600 cm^{-1} civarındadır. Genellikle süperokso grubunun O-O titreşimi, bu grubun simetrisi nedeniyle çoğu durumda IR inaktif ve görünmez olarak bilinmektedir. Bu nedenle, 894 cm^{-1} 'deki küçük pik, süperokso grubunun O-O titreşimi olarak atanamaz. Bu pik, hidroksil iyonunun deformasyon titreşimi olarak düşünülmektedir [79].



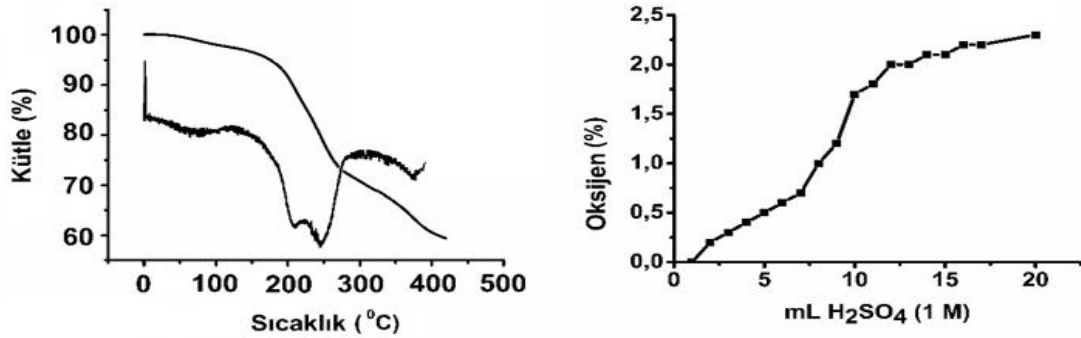
Şekil 4.28: PAGR10'un kobalt kompleksinin oksijenasyon öncesi (a) ve oksijenasyon sonrası (b) FT-IR spektrumu.

Bu çalışmada, oksijenlenmiş reçine komplekslerinde moleküler oksijenin varlığını doğrulamak için XPS kullanılmıştır. Şekil 4.28 a, baz element piklerini içeren ve metal içermeyen PAGR10'un XPS'sini göstermektedir. 285 eV ve 400 eV'deki pikler, sırasıyla reçinenin karbon ve azot atomlarının C1s ve N1s çekirdek seviyelerini temsil etmektedir. Zayıf O1s pikinin 532 eV'de varlığı, bu örneklerdeki artık hidroksit kirliliklerinin varlığına atfedilmektedir. Co(II) ile kompleksleşme ve ardından oksijenasyon, metal iyonunun gölgeleme etkisi nedeniyle C1s ve N1s çekirdek seviye piklerinin bastırılmasına neden olur, böylece pikler neredeyse görünmez hale gelmektedir.



Şekil 4.29: PAGR10'un X-RAY fotoelektron spektrumu (a) ve kobalt kompleksinin oksijenasyon sonrası (b) 0-1400 eV aralığında taranmış X-RAY fotoelektron spektrumu.

Bu, literatürde bildirildiği gibi Co(II) yerine Co(III)'e atfedilebilir [80]. Şekil 4.29 b'deki en önemli fark, 532 eV'deki güçlü O1s çekirdek seviye pikinin görünmesidir. Bu pikin yüksek yüzdesi (% 51,5), PAGR10'a (% 3,1) göre moleküler oksijen bağlanmasına daha doğrudan bir kanıt olarak kabul edilebilir. Ayrıca, havalandırma sırasında moleküler oksijen bağlanmasına ek bir kanıt olarak, gösterilebilir. O₂ Auger elektron bandı (O₂-KLL) 974 eV'de bulunmaktadır.



Şekil 4.30: Azot atmosferinde alınan oksijenli PAGR0-kobalt kompleksinin TGA'sı (sol) ve H₂SO₄ çözeltisinin (1.0 M) etkisiyle PAGR20-kobalt kompleksinden (1.0 g) serbest bırakılan oksijen (oksijen sensörü ile izlendi).

Deoksijenasyon eğrilerinden tahmin edilen serbest oksijen salım sıcaklıklarını doğrulamak için, PAGR0 kompleksinin 2/1 [L] / [M] oranı ile oksijenlenmiş halinin TGA'sı azot atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Örnek TGA eğrisi (Şekil 4.30), oksijen evrimine atfedilebilecek yaklaşık %3,5 kütle kaybını 120 °C'ye kadar temsil etmektedir. DTG eğrisinde 70 °C'deki minimum, oksijenin salımı için optimum başlangıç sıcaklığı olarak atanabilir. 110 °C civarındaki maksimum, deoksijenasyon sıcaklığının üst sınırı olarak atanabilir.

Oksijenli CoSalenlerin ilginç bir yönü, benzene ve kloroformun varlığında oda sıcaklığında oksijen salmalarıdır [81]. Bu olgu, aksiyel ligandların benzen ve

kloroform ile değiştirilmesiyle Co-O bağının kırılmasını kolaylaştırdığı şeklinde açıklanmıştır. Benzen, π -donör ligandı olarak kabul edilebilir, ancak neden toluen etkili değil hala bir soru işaretidir. Herhangi bir oksijen salım etkisini incelemek için, benzen, toluen, ksilen, dietil glikol, butanol, izopropanol ve monoetilen glikol gibi çeşitli çözücüler çalışılmış, ancak bunların hiçbiri oda sıcaklığında oksijen salımına neden olmamıştır. Oksijen sensörü ile doğrulandığı üzere, 1,0 M H_2SO_4 asidi ilavesi oksijen bağlamış reçinenin anlık bir oksijen salımına neden olmaktadır. Bu deneyde, asit çözeltisi bir şırınga ile PAGR20'nin oksijenli kobalt kompleksine yavaşça eklenmiştir ve reaksiyon kabına bağlı bir kapta oksijen gazı miktarı oksijen sensörü ile izlenmiştir. Şekil 4.30' un sağ tarafındaki grafik, asit hacmine bağlı olarak oksijen yüzdesindeki artışı göstermektedir. Buna göre, 9 mL H_2SO_4 eklenmesinden sonra ani bir artış meydana gelmektedir. Bu, kobaltın her molüyle komplekslenmiş olan oksijenin salınması için 5,6 mol hidronyum iyonunun yeterli olduğunu göstermektedir. Her bir Co(III) kompleks grubunun parçalanması için 5 protonun hesaba katılması durumunda, bu sonuç, kompleksin asit işlemiyle ayrıştırılması sonucu protonlanmış tersiyer aminler ve Co(II)-sülfatın oluşmasından sonra reçine kompleksinin oda sıcaklığında deoksijenasyonunun elde edilebileceğini göstermektedir. Gerçekten de, PAGR20 partikülleri sonunda neredeyse renksiz hale gelir ve sulu çözelti hafif pembe renge dönüşür, bu da serbest Co(II) tuzunun orijinal rengidir. Moleküler oksijenin uzun süreli kararlılığını incelemek için, havalandırılmış PAGR20 kompleksinin bir örneği süzüldü ve distile su ile yıkandıktan sonra oda sıcaklığında iki hafta boyunca bekletildi. Gaz volümetrik yöntemle ölçülen örneklerin oksijen içeriği, PAGR20 ile aynı bulundu (80 mL), bu da moleküler oksijen bağlı kompleksin uzun süreli kararlılığını işaret etmektedir. Ancak, Co(II) kompleksleri yüksek sıcaklıklarda oksidasyon için iyi katalizörler olarak bilinmektedir [18, 82]. Bu kompleksler ayrıca alkenlerin epoksidasyonu için de katalizör olarak görev yapabileceği gösterilmiştir [83]. Bu nedenle, bu çalışmada sunulan mikrokürelerinin kobalt kompleksleri oksidasyon katalizörü olarak da davranması beklenmektedir. Kendi kendine oksidasyonla reçinenin parçalanmasını incelemek için, PAGR20 kompleksinin oksijenasyonu ve deoksijenasyonu 10 kez tekrarlandı. Ara adımlarda oksijen ölçülmemiştir. Son ölçülen oksijen hacmi gaz volümetrik yöntemle belirlendi. Onuncu deneyde sadece %0,0076 kapasite kaybı gözlemlendi. Kapasitenin aynı olduğu anlaşıldı, bu da bu reçine kompleksinin en azından 10 tur boyunca stabil olduğunu göstermektedir.

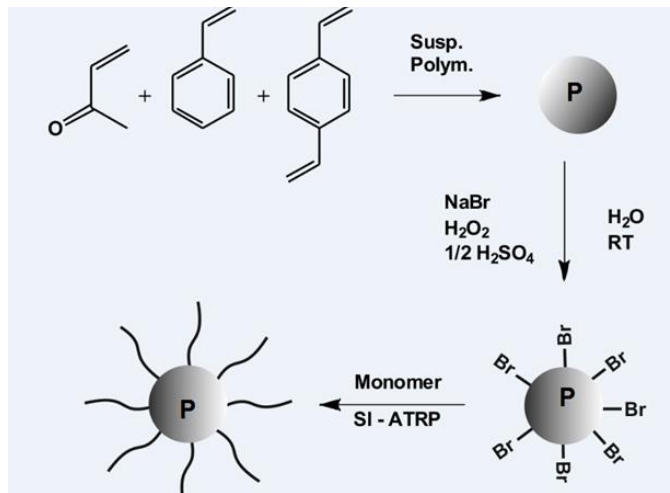
5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Yukarıda sentez ve karakterizasyonları yapılan küçük molekül esaslı, lineer polimer, çaprazbağlı hidrojel ve katı yüzeye saçak şeklinde bağlanmış olan tersiyer amin esaslı ligandların kobalt kompleksleri elde edilmiştir. Polimerik versiyonları ile sentezlenen dört dişli HEPTETA bileşiğinin kobalt kompleksinin oksijen bağlama özellikleri kıyaslanmıştır.

Sonuçlar topluca değerlendirildiğinde şunlar ortaya çıkmaktadır.

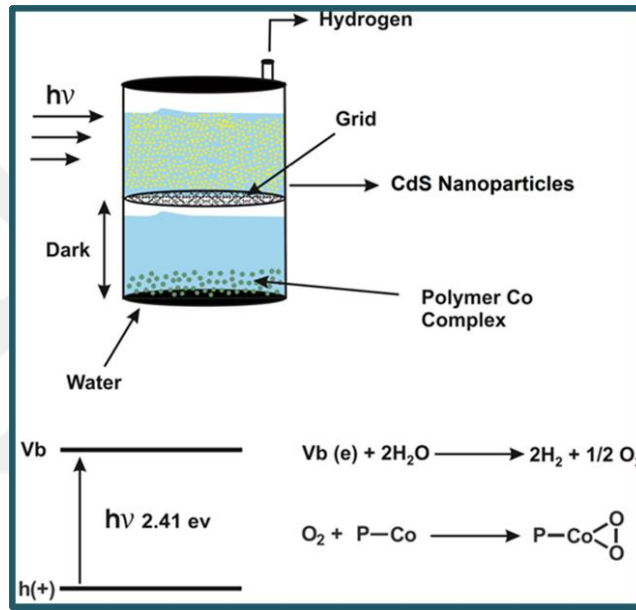
1. HEPTETA kobalt kompleksi ve poliamin saçaklı reçinenin kobalt komplekslerinin oksijen bağlama kapasiteleri yüksek olup, bunların kobaltla oksijen bağlamasının 1:1 katılma bileşiği oluşturarak gerçekleştiği ortaya çıkmıştır.
2. Bütün elde edilen oksijen yüklenmiş kobalt kompleksleri oda sıcaklığında uzun süre saklanabilmektedir.
3. Literatürde suda çözünen kobalt kompleksleriyle oksijen bağlama konusunda çok az bilgi bulunduğu düşünülürse tamamen sulu ortamda tersinir oksijen bağlayabilen HEPTETA kompleksi bu anlamda hem uygulama hem yüksek kapasite yönünden yenilik getirmektedir.
4. Polivinilamin komplekslerinin yüksek kapasiteleri, termal kararlılıkları ve oksijen yüklenmiş halde uzun süre saklanabilme özellikleri nedeniyle pratik uygulamalar için uygun malzemeler olarak gözükmektedir.
5. Polivinilamin esaslı ligandların kobaltla kompleks oluştururken jelleşmemeleri ilginç olup bu kompleksler mol kobalt başına 0.8 mol oksijen bağlayabilmektedirler. Oksijen bağlamış polivinilamin komplekslerinin saflaştırma proseslerinin zorluğu, katı halde oksijen depolanmasını zorlaştırmaktadır.

6. Çaprazbağlı polivinilamin hidrojel kompleksleri mol kobalt başına 0.4 mol oksijen bağlayabildikleri, yani kapasitelerinin diğerlerinden daha düşük olduğu görülmüştür. Ayrıca bu hidrojellerde oksijen yüklenmesi 1 saate varan uzun sürelerde gerçekleşmektedir. Bu pratik uygulamalar için bir olumsuzluktur. Ancak bu tür yapıların hidrofilik oluşu ve hidroliz olmayan bağlar içermesi jelleşme mantığına dayanan seçimli oksijen geçirebilen yeni membranların dizayn edilmesinde kullanılması mümkündür.
7. Yüksek kapasiteleri ve uzun süreli stabiliteye sahip olmaları nedeniyle, polivinilamin saçaklı mikroküreler tersinir oksijen depolama için umut vermektedir.
8. HEPTETA-kobalt kompleksinin sulu çözeltisi karbonmonoksiti yükseltgemedede çok iyi katalitik etki gösterdiği görülmüştür. Ön çalışmalarımız, literatürdeki karbonmonoksit yükseltgeme katalizörleriyle kıyaslandığında bu kataliz sisteminin uygulamada kullanım alanı bulabileceğini ortaya koymuştur.
9. Bu tez sürecinde ek bir çalışma olarak brom fonksiyonlu mikrokürelerin' eldesi için peroksi bromlanma yöntemi adı verilen bir yöntem kullanılarak sentez çalışmaları da yapılmıştır (Şekil 5.1). Bu amaçla vinil metil keton süspansiyon polimerizasyonu (PS-DVB) sırasında komonomer olarak kullanılmış ve bu mikrakürelere peroksi bromlama yapılmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda hem FT-IR ile hem de gümüş bromür çöktürme işlem ile yüzeyin bromlanabileceği gösterilmiştir.



Şekil 5.1: Peroksi bromlama yöntemi.

10. Mikroküre kobalt kompleksinin suyun CdS katalizli fotolizi esnasında açığa çıkan oksijeni yakalanması için kullanılıp kullanılmayacağı incelenmiştir. Bunun için daha önce grubumuz tarafından yayınlanan prosedürde belirtildiği gibi CdS nanotaneceklerinin DADMAC içeren kararlı sulu dispersiyonu hazırlanmıştır [84]. 0,1 g CdS içeren 50 mL'lik çözeltiye üzerine yaklaşık 2 mg Pt oluşturacak şekilde K_2PtCl_6 kokatalist ilave edilmiştir. Alt hazneye ise 0,8 g PAGR20 örneğinin oksijen bağlanmamış kobalt kompleksi azot atmosferinde konulmuştur. Bu denemede kullanılan düzenek Şekil 5.2'de verilmiştir.



Şekil 5.2: Reçinelerin kobalt kompleksinin suyun CdS katalizli fotolizi esnasında açığa çıkan oksijeni yakalanması için kullanılan düzenek.

Normalde yalın CdS nanotanecekleri ile yapılan suyun fotolizi sırasında açığa çıkan hidrojen reaksiyon sırasında ortaya çıkan oksijen ile tekrar su oluşturmaktadır. Bu denge reaksiyonun ürünler yönüne kayması ancak ortamdaki oksijenin tutulması ile gerçekleştirilebilir. Bu bağlamda oluşan oksijenin yakalanması için PAGR20 kobalt kompleksi sürekli hidrojen üretimi için tamamlayıcı bir malzemedir. Bu çalışmada, içerisinde CdS nanotanecekler ve oksijenlenmemiş PAGR20-kobalt kompleksi içeren sulu karışım, cıva lambayla aydınlatıldığında ters bürette dakikada 0,7 mL'lik sürekli hidrojen çıkışı belirlenmiş ve hacim artışının on dakika boyunca devam ettiği görülmüştür. 160 W'lık cıva lambayla yapılan aydınlatmada hidrojen çıkışının gözlenmiş olması ve CdS nanotanecek dispersiyonunun

sarı renginde uzun süre değişme olmayışı bu yaklaşımın ümit verici olduğunu göstermektedir.



KAYNAKLAR

- [1] **Walker, J. C. G.** (1979). The early history of oxygen and ozone in the atmosphere. *Pure and Applied Geophysics*, 117, 498–512.
- [2] **Johnson, F. S.** (1970). The balance of atmospheric oxygen and carbon dioxide. *Biological Conservation*, 2, 83–89.
- [3] **Berkner, L. V. ve Marshall, L. C.** (1964). The history of oxygenic concentration in the earth's atmosphere. *Discuss Faraday Society*, 37, 122.
- [4] **Rassool, R. P. Sobott, B. A. Peake, D. J. Mutetire, B. S. Moschovis, P. P. ve Black, J. F. A.** (2017). Low-pressure oxygen storage system for oxygen supply in low-resource settings. *Respiratory Care*, 62, 1582–1587.
- [5] **Wang, H. Zhao, Y. Li, T. Chen, Z. Wang, Y. ve Qin, C.** (2016). Properties of calcium peroxide for release of hydrogen peroxide and oxygen: a kinetics study. *Chemical Engineering Journal*, 303, 450–457.
- [6] **Kaneko, H. Hosokawa, Y. Gokon, N. Kojima, N. Hasegawa, N. Kitamura, M. ve Tamaura, Y.** (2001). Enhancement of O₂-releasing step with Fe₂O₃ in the water splitting by MnFe₂O₄–Na₂CO₃ system. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 62, 1341–1347.
- [7] **Benesch, R. E. Benesch, R. ve Yu, C. I.** (1969). Oxygenation of hemoglobin in the presence of 2,3-diphosphoglycerate. effect of temperature, ph, ionic strength, and hemoglobin concentration. *Biochemistry*, 8, 2567–2571.
- [8] **Vogt, L. H. Faigenbaum, H. M. ve Wiberly, S. E.** (1963). Synthetic reversible oxygen-carrying chelates. *Chemical Review.*, 63, 269–277.
- [9] **Yao, M. H. Baird, R. J. Kunz, F. W. ve Hoost, T. E.** (1997). An XRD and TEM Investigation of the structure of alumina-supported ceria–zirconia. *J. Catal.*, 166, 67–74.
- [10] **Park, P. W. ve Ledford, J. S.** (1996). Effect of crystallinity on the photoreduction of cerium oxide: A study of CeO₂ and Ce/Al₂O₃ catalysts. *Langmuir*, 12, 1794–1799.
- [11] **Reddy, B. M.ve Khan, A.** (2005). Nanosized CeO₂–SiO₂, CeO₂–TiO₂, and CeO₂–ZrO₂ mixed oxides: influence of supporting oxide on thermal stability and oxygen storage properties of ceria. *Catalysis Surveys from Asia*, 9, 155–171.
- [12] **Nishide, H. Mihayashi, K. ve Tsuchida, E.** (1979). Spontaneous reduction of hemin complexes in dimethylformamide solution. *Biopolymers*, 18, 739–742.
- [13] **Nishide, H. Ohno, H. ve Tsuchida, E.** (1981). Reversible oxygen-binding by the poly(1-vinyl-2-methylimidazole)-heme complex in aqueous solution. *Die Makromolekulare Chemie, Rapid Communications*, 2, 55–58.

- [14] **Mathur, A. M. Moorjani, S. K. ve Scranton, A. B.** (1996). Methods for synthesis of hydrogel networks: a review. *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews*, 36, 405–430.
- [15] **Tsuchida, E. Nishide, H. Ohyanagi, M. ve Kawakami, H.** (1987). Facilitated transport of molecular oxygen in the membranes of polymer-coordinated cobalt schiff base complexes. *Macromolecules*, 20, 1907–1912.
- [16] **Shinohara, H. Shibata, H. Wöhrle, D. ve Nishide, H.** (2005). Reversible oxygen binding to the polymeric cobalt tetraazaporphyrin complex and oxygen-facilitated transport through its membrane. *Macromol Rapid Commun*, 26, 467–470.
- [17] **Yang, J. M. ve Hsiue, G. H.** (1991). Epoxidized styrene-butadiene-styrene block copolymer membrane complexes with cobalt schiff bases for oxygen permeation. *Macromolecules*, 24, 4010–4016.
- [18] **Lei, Z. Han, X. Hu, Y. Wang, R. ve Wang, Y.** (2000). Synthesis and catalytic oxidation properties of polymer-bound cobalt complexes; *Applied Polymer*, 75, 124–134.
- [19] **Tsuchida, E. Karino, Y. Nishide, H. ve Kurimura, Y.** (1974). Influence of the structure of cobalt(III)-poly(4-vinylpyridine) complexes on the electron-transfer reaction. *Die Makromolekulare Chemie*, 175, 171–178.
- [20] **Nosaka, Y. ve Nosaka, A. Y.** (2017). Generation and detection of reactive oxygen species in photocatalysis. *Chemical Review*, 117, 11302–11336.
- [21] **Trovarelli, A. Leitenburg, C. Boaro, M. and Dolcetti, G.** (1999). The utilization of ceria in industrial catalysis. *Catalysis Today*, 50, 353–367.
- [22] **Li, P. Fang, L. Hou, N. Li, J. Yao, X. Gan, T. Fan, L. Zhao, Y. ve Li, Y.** (2017). Improved performance of ni-mo based anode for direct methanol solid oxide fuel cells with the addition of rare earth oxides. *Journal of The Electrochemical Society*, 164, 1142–1148.
- [23] **Kašpar, J. ve Fornasiero, P.** (2003). Nanostructured materials for advanced automotive de-pollution catalysts. *Journal of Solid State Chemistry*, 171, 19–29.
- [24] **Gribov, E. N. Cocina, D. Spoto, G. Bordiga, S. Ricchiardi, G. ve Zecchina, A.** (2006). Vibrational and thermodynamic properties of Ar, N₂, O₂, H₂ and CO adsorbed and condensed into (h,na)-y zeolite cages as studied by variable temperature IR spectroscopy. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 8, 1186–1196.
- [25] **Zaarour, M. Dong, B. Naydenova, I. Retoux, R. ve Mintova, S.** (2014). Progress in zeolite synthesis promotes advanced applications. *Microporous and Mesoporous Materials*, 189, 11–21.
- [26] **Tawari, A. Einicke, W. D. ve Gläser, R.** (2016). Photocatalytic oxidation of no over composites of titanium dioxide and zeolite zsm-5. *Catalysts*, 6, 31–36.

- [27] Wang, Y. Helvensteijn, B. Nizamidin, N. Erion, A. M. Steiner, L. A. Mulloth, L. M. Luna, B. ve LeVan, M. D. (2011). High pressure excess isotherms for adsorption of oxygen and nitrogen in zeolites. *Langmuir*, 27, 10648–10656.
- [28] Komaty, S. Anfray, C. Zaarour, M. Awala, H. Ruaux, V. Valable, S. ve Mintova F. V. (2018). Route toward the increase of oxygen content in nanosized zeolite by insertion of cerium and fluorinated compounds. *Molecules*, 23, 37.
- [29] Xia, H. Hu, Y. Bao, Q. Zhang, J. Sun, P. Liang, D. Wang, B. Qiao, X. ve Wang, X. (2023). Adsorption separation of O₂/N₂ by Li-RHO zeolite with high oxygen selectivity. *Microporous and Mesoporous Materials*, 350, 112442–112456.
- [30] Jang, H.-S. Lee, C. Y. Jeon, J. W. Jung, W. T. Hong, W. G. Lee, S. M. Kim, H. Mun, J. ve Kim, B. H. (2020). Effect of oxygen for enhancing the gas storage performance of activated Green Carbon. *Energies*, 13, 3893.
- [31] Phillips, J. Xia, B. ve Menéndez, J. A. (1998). Calorimetric study of oxygen adsorption on activated carbon. *Thermochimica Acta*, 312, 87–93.
- [32] Zhou, Y. Wei, L. Yang, J. Sun, Y. ve Zhou, L. (2005). Adsorption of oxygen on superactivated carbon. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 50, 1068–1072.
- [33] Kandiah, M. Nilsen, M. H. Usseglio, S. Jakobsen, S. Olsbye, U. Tilset, M. Larabi, C. Quadrelli, E. A. Bonino, F. ve Lillerud, K. P. (2010). Synthesis and stability of tagged uio-66 zr-mofs. *Chemistry of Materials*, 22, 6632–6640.
- [34] DeCoste, J. B. Weston, M. H. Fuller, P. E. Tovar, T. M. Peterson, G. W. LeVan, M. D. ve Farha, O. K. (2014). Metal-organic frameworks for oxygen storage. *Angewandte Chemie International Edition*, 53, 14092–14095.
- [35] Wilmer, C. E. Farha, O. K. Yildirim, T. Eryazici, I. Krungleviciute, V. Sarjeant, A. A. Snurr, R. Q. ve Hupp, J. T. (2013). Gram-scale, high-yield synthesis of a robust metal–organic framework for storing methane and other gases. *Energy and Environmental Science*, 6, 1158–1162.
- [36] Barceloux, D. G. ve Barceloux, D. (1999). Cobalt. *Journal of Toxicology: Clinical Toxicology*, 37, 201–216.
- [37] Jauch, W. Reehuis, M. Bleif, H. J. Kubanek, F. ve Pattison, P. (2001). Crystallographic symmetry and magnetic structure of coo. *Physical Review B*, 64, 052102–052105.
- [38] El Nakat, J. Fisher, K. J. Dance, I. G. ve Willett, G. D. (1993). Gas phase metal chalcogenide cluster ions: a new cobalt-sulfur [coxsy]- series up to [CO₃₈S₂₄]- and two iron-sulfur [fexsy]- series. *Inorganic Chemistry*, 32, 1931–1939.

- [39] Casitas, A. Rees, J. A. Goddard, R. Bill, E. DeBeer, S. ve Fürstner, A. (2017). Two exceptional homoleptic iron(IV) tetraalkyl complexes. *Angewandte Chemie International Edition*, 56, 10108–10113.
- [40] Artem'ev, A. V. Kashevskii, A. V. Bogomyakov, A. S. Safronov, A. Yu. Sutyrina, A. O. Telezhkin, A. A. ve Sterkhova, I. V. (2017). Variable coordination of Tris(2-Pyridyl)Phosphine and Its Oxide toward $M(Hfac)_2$: A metal-specifiable switching between the formation of mono- and bis-scorpionate complexes. *Dalton Transactions*, 46, 5965–5975.
- [41] Tripathi, U. M. Bauer, A. ve Schmidbaur, H. (1997). Covalent radii of four-coordinate copper(I), silver(I) and gold(I): crystal structures of $[Ag(AsPh_3)_4]BF_4$ and $[Au(AsPh_3)_4]BF_4$. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 17, 2865–2868.
- [42] Biagini, P. Funaioli, T. Juris, A. ve Fachinetti, G. (1990). Photochemical generation of pyridine- and polypyridine-co(I) complexes by visible light irradiation of $[Co(Bpy)_3](BPh_4)_2$ and $[Co(Py)_6](BPh_4)_2$. *J. Organometallic Chemistry*, 390, 61–63.
- [43] Gibson, V. C. Humphries, M. J. Tellmann, K. P. Wass, D. F. White, A. J. P. ve Williams, D. J. (2001). The nature of the active species in Bis(Imino)Pyridyl cobalt ethylene polymerisation catalysts. *Chemical Communications*, 21, 2252–2253.
- [44] Schmidt, M. H. Miskelly, G. M. ve Lewis, N. S. (1990). Effects of redox potential, steric configuration, solvent, and alkali metal cations on the binding of carbon dioxide to Cobalt(I) and Nickel(I) macrocycles. *The American Chemical Society*, 112, 3420–3426.
- [45] Fujita, E. ve Creutz, C. (1994). C-H Bond Activation by Cobalt(I) Macrocycles: Rapid H/D exchange between macrocycle and acetonitrile solvent. *Inorganic Chemistry*, 33, 1729–1730.
- [46] Kagiroy, R. M. Voloshin, A. V. Rizvanov, I. K. Sinyashin, O. G. ve Yakhvarov, D. G. (2010). Activation and transformation of white phosphorus by palladium(II) complexes. *Russian Chemical Bulletin*, 59, 1116–1118.
- [47] Wirt, M. D. ve Chance, M. R. (1993). Temperature dependent coordination effects in base-off adenosyl and methylcobalamin by x-ray edge spectroscopy. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 49, 265–273.
- [48] Emhoff, K. A. Balaraman, L. Simpson, S. R. Stromyer, M. L. Kalil, H. F. Beemiller, J. R. Sikatzki, P. Eshelman, T. S. Salem, A. M. H. ve DeBord, M. A. (2018). Synthesis and characterization of Cobalt(II) N, N' -Diphenylazodioxide complexes. *ACS Omega*, 3, 16021–16027.
- [49] Ferko, P. J. Withers, J. R. Nguyen, H. Ema, J. Ema, T. Allison, C. Dornhoefer, C. Rath, N. P. ve Holmes, S. M. (2017). Simultaneous introduction of redox and coordination chemistry concepts in a single laboratory experiment. *Journal of Chemical Education*, 94, 95–100.

- [50] **Rinehart, J. D. Bartlett, B. M. Kozimor, S. A. ve Long, J. R.** (2008). Ferromagnetic exchange coupling in the linear, chloride-bridged cluster (Cyclam)CoII[(μ -Cl)UIV(Me₂Pz)₄]₂. *Inorganica Chim Acta*, 361, 3534–3538.
- [51] **Schneider, J. J. Goddard, R. ve Krüger, C.** (1995). Oxidative Abbaureaktionen des homonuklearen cobalthydridclusters [(η^5 -Cp*)Co]₃H₄ / oxidative degradation reactions of the homonuclear cobalt hydride cluster [(η^5 -Cp*)Co]₃H₄. *Zeitschrift für Naturforschung B*, 50, 448–459.
- [52] **Katoch, G. Himanshi J. R., Prakash, J. Verma, A. Kandwal, A. Godara, S. K. Verma, R. Raja, V. ve Kumar, G.** (2023). Crystal structure, synthesis, properties and potential applications of cobalt spinel ferrite: a brief review. *Material Today Process*, 14, 156-169.
- [53] **Rachidi, N. R. Nwaila, G. T. Zhang, S. E. Bourdeau, J. E. ve Ghorbani, Y.** (2021). Assessing cobalt supply sustainability through production forecasting and implications for green energy policies. *Resources Policy*, 74, 102423-102435.
- [54] **Cunningham, A.** (2022). Assessing the feasibility of deep-seabed mining of polymetallic nodules in the area of seabed and ocean floor beyond the limits of national jurisdiction, as a method of alleviating supply-side issues for cobalt to us markets. *Mineral Economics*, 14, 1-12.
- [55] **Zäll, E. Nordenström, A. Järn, M. Mossegård, J. ve Wågberg, T.** (2022). Environmentally sustainable electroplating of selective cobalt-chromium coating on stainless steel for efficient solar collectors. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 245, 111821-111830.
- [56] **Ishida, T. ve Kuwa, Y.** (1957). New analytical method using E. D. T. A. for quantitative determination of nickel in bright nickel plating bath containing cobalt. *Journal of the Metal Finishing Society of Japan*, 8, 42–45.
- [57] **Taylor, D. L. ve Jardine, P. M.** (1995). Analysis of cobalt(II)EDTA and cobalt(III)EDTA in pore water by ion chromatography. *Journal of Environmental Quality*, 24, 789–792.
- [58] **Lincrank, J. J.** (1964). Accuracy of the potentiometric titration of cobalt with ferricyanide in ammoniacal medium. *Analytica Chimica Acta*, 30, 319–327.
- [59] **Xu, Z. Wu, T. Cao, Y. Chen, C. Ke, S. Zeng, X. ve Lin, P.** (2020). Efficient decomplexation of heavy metal-EDTA Complexes by Co²⁺/Peroxymonosulfate process: The critical role of replacement mechanism. *Chemical Engineering Journal*, 392, 123639.
- [60] **Markle, H. V. ve Greenway, D. C.** (1996). Cobalamin. *Crit. Rev. Clin. Lab. Sci.*, 33, 247–356.
- [61] **Li, W. Wu, G. Hu, W. Dang, J. Wang, C. Weng, X., Silva, I. Manuel, P. Yang, S. ve Guan, N.** (2022). Direct propylene epoxidation with molecular oxygen over cobalt-containing zeolites. *Journal of the American Chemical Society*, 144, 4260–4268.

- [62] **Das, S. ve Punniyamurthy, T.** (2003). Cobalt(II)-catalyzed oxidation of alcohols into carboxylic acids and ketones with hydrogen peroxide. *Tetrahedron Letter*, 44, 6033–6035.
- [63] **Anandababu, K. Muthuramalingam, S. Velusamy, M. ve Mayilmurugan, R.** (2020). Single-step benzene hydroxylation by cobalt catalysts via a cobalt -hydroperoxo intermediate. *Catalysis Science & Technology*, 10, 2540–2548.
- [64] **Bhatia, B. ve Iqbal, J.** (1992). Cobalt (II) catalyzed oxidation of aldehydes to carboxylic acid with molecular oxygen. *Tetrahedron Letter*, 33, 7961–7964.
- [65] **Goldstein, A. S. ve Drago, R. S.** (1991). Oxidation of alkanes by cobalt(II) salts of weakly coordinating anions. *Inorganic Chemistry*, 30, 4506–4510.
- [66] **Manbeck, G. F. ve Fujita, E.** (2015). Review of iron and cobalt porphyrins, phthalocyanines and related complexes for electrochemical and photochemical reduction of carbon dioxide. *J Porphyr Phthalocyanines*, 19, 45–64.
- [67] **Liang, Q. Shan, Y. ve Hou, X.** (2022). Recycling waste LiCoO₂ by chelating cobalt ions and lithium ions with trimesic acid and resynthesized. *Surfaces and Interfaces*, 35, 102424-10434.
- [68] **Ridzwan, M. H. Yaakob, M. K. Zabidi, Z. M. Hamzah, A. S. Shaameri, Z. Rashid, F. N. A. A. Kassim, K. Mohammat, M. F. Pungot, N. H. ve Hamali, M. A. M.** (2022). Computational insight into the quantum chemistry, interaction and adsorption energy of aminopolycarboxylic acid chelating agents towards metal cations. *Computational and Theoretical Chemistry*, 1208, 14-18.
- [69] **Floriani, C. ve Calderazzo, F.** (1969). Oxygen adducts of schiff's base complexes of cobalt prepared in solution. *Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical*, 1, 946-950.
- [70] **Sakata, K. ve Murase, I.** (1982). An Electron Spin Resonance Study of Monomeric Oxygen Adduct of Cobalt(II) Schiff-Base Complex. *Inorganica Chimica Acta*, 64, 239–241.
- [71] **Kurt O.** (2010). *Çapraz bağlı poli (vinilamin) mikro küreciklerinin hazırlanması ve fosfometillendirilerek şelat yapıcı reçineye dönüştürülmesi.* (Yüksek Lisans). İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [72] **Miller, F. Simplicio, J. ve Wilkins, R. G.** (1969). Kinetics of the rapid interaction of some cobalt(II) chelates with oxygen. *Journal of the American Chemical Society*, 91, 1962–1967.
- [73] **Tan, S.F. Leung, P. ve Sin, W.C.** (1991). Catalytic autooxidation of p-anisaldehyde and styrene by a cobaltbis-schiff base complex. *Transition Metal Chemistry*, 16, 542–545.
- [74] **Nakon, R. ve Martell, A. E.** (1972). Oxygen complexes of triethylenetetraminecobalt(II) in aqueous solution. *Journal of the American Chemical Society*, 94, 3026–3029.

- [75] **Marchaj, A. Bakac, A. ve Espenson, J. H.** (1992). Effect of pH on the kinetics and thermodynamics of oxygen coordination to a macrocyclic cobalt(II) complex. *Inorganic Chemistry*, 31, 4164–4168.
- [76] **Ceccanti, N. Pardini, R. Secco, F. Tinè, M. R. Venturini, M. Bianchi, A. ve Paoletti, P.** (2000). Cobalt(II) dioxygen carriers based on dinucleating ligands. *Polyhedron*, 19, 2447–2455.
- [77] **Ince, A. Karagoz, B. ve Bicak, N.** (2013). Solid tethered imino-bis-propanediol and quaternary amine functional copolymer brushes for rapid extraction of trace boron. *Desalination*, 310, 60–66.
- [78] **Witek, E. Pazdro, ve M. Bortel, E.** (2007). Mechanism for base hydrolysis of poly(n-vinylformamide). *Journal of Macromolecular Science, Part A*, 44, 503–507.
- [79] **Yang, J. Cheng, H. ve Frost, R. L.** (2011). Synthesis and characterisation of cobalt hydroxy carbonate $\text{CO}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ nanomaterials. *Spectrochim Acta A. Mol. Biomolecule Spectroscopy*, 78, 420–428.
- [80] **Yamamoto, Y. Mori, ve M. Konno, H.** (1981). Paramagnetic cobalt(II) complexes with organic ligands. vi. an x-ray photoelectron spectroscopic study. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 54, 1995–1998.
- [81] **Ochiai, E. I.** (1973). Electronic structure and oxygenation of bis(salicylaldehyde)ethylenediimino cobalt(II). *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 35, 1727–1739.
- [82] **Cozzi, P. G.** (2004). Metal–salen schiff base complexes in catalysis: practical aspects. *Chemical Society Reviews*, 33, 410–421.
- [83] **Nicholas, C. P. Ahn H. ve Marks, T. J.** (2003). Synthesis, spectroscopy, and catalytic properties of cationic organozirconium adsorbates on “super acidic” sulfated alumina. “single-site” heterogeneous catalysts with virtually 100 active sites. *Journal of the American Chemical Society*, 125, 4325–4331.
- [84] **Girginer, B. Galli, G. Chiellini, E. Bicak, N.** (2009). Preparation of stable cds nanoparticles in aqueous medium and their hydrogen generation efficiencies in photolysis of water. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34, 1176–1184.



ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Ahmet İNCE

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2009, Trakya Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi Kimya
- **Yüksek Lisans** : 2011, İstanbul Teknik Üni, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya
- **Doktora** : 2023, İstanbul Teknik Üni, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya

MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER:

- 2009-2015 - İTÜ Fonksiyonel Polimerler Laboratuvarında çalıştı.
- 2015-2020 - Experto Stratejik Planlama Danışmanlık firmasında çalıştı.
- 2019-2020 -İTÜ ARIÇEKİRDEK yarışmasında 2.lık ödülü aldı.
- 2020-halen - 3-S Mühendislik Ar-Ge merkezinde çalışmakta.

DOKTORA TEZİNDEN TÜRETİLEN YAYINLAR, SUNUMLAR VE PATENTLER:

- **Ince, A.,** Gure, B., Bicak, N. 2016. Unusual oxygen affinity of linear polyvinyl amine-cobalt complexes with hydroxyl counter ions: An efficient way of separation and chemical storage of molecular oxygen. *Designed Monomers and Polymers*, 19(3), 205–211.
- **Ince, A.,** Tukenmez, E., Bicak, N., Karagoz, B. 2019. Cobalt-Chelated Polyamine Brushes on Solid Microspheres for Rapid Binding and Chemical Storage of Molecular Oxygen. *Industrial and Engineering Chemistry*, 58(19), 7769–7777.

DİĞER YAYINLAR, SUNUMLAR VE PATENTLER:

- **Ince, A.,** Bayramoglu, G., Karagoz, B., Bicak, N., Arica, M.Y. (2012). A method for fabrication of polyaniline coated polymer microspheres and its application for cellulase immobilization. *Chemical Engineering Journal*, 189, 404-412.
- **Ozer, O.,** Ince, A., Karagoz, B., Bicak, N. (2013). Crosslinked PS-DVB microspheres with sulfonated polystyrene brushes as new generation of ion exchange resins. *Desalination*, 309, 141-147.
- **Ince, A.,** Karagoz, B., Bicak, N. (2013). Solid tethered imino-bis-propanediol and quaternary amine functional copolymer brushes for rapid extraction of trace boron. *Desalination*, 310, 60-66.

- **Ince, A.,** Bicak, N. (2015). Crosslinking copolymerization of vinyl monomers using non-vinyl crosslinker: Morpholine substituted poly (vinyl methyl ketone). *Macromolecular Symposia*, 352(1), 38-41.
- Bayramoglu, G., Arica, M.Y., Genc, A., **Ince, A.,** Bicak, N. 2016. A facile and efficient method of enzyme immobilization on silica particles via Michael acceptor film coatings: immobilized catalase in a plug flow reactor. *Bioprocess and Biosystems Engineering*, 39(6), 871-881.
- Bicak T. C., **Ince A.,** Bicak N. 2016. Synthesis of pure diallyl morpholinium monomers in high yields and using antibacterial effect of their spiro polymers: US2016286809A1.

