

**KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

KİMYA ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

**METAL ALKOLAT ESASLI YENİ KATALİZÖRLERİN
HAZIRLANMASI VE BUNLARIN HALKA-AÇILMA
POLİMERİZASYONUNDA KULLANILMASI**

GAMZE YALÇIN

KOCAELİ 2015

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

METAL ALKOLAT ESASLI YENİ KATALİZÖRLERİN
HAZIRLANMASI VE BUNLARIN HALKA-AÇILMA
POLİMERİZASYONUNDA KULLANILMASI

GAMZE YALÇIN

Prof.Dr. Asgar KAYAN
Danışman, Kocaeli Üniv.

Prof.Dr. Fatma KANDEMİRLİ
Jüri Üyesi, Kastamonu Üniv.

Doç.Dr. Ahmet BİLGİN
Jüri Üyesi, Kocaeli Üniv.

Doç.Dr. Olcay MERT
Jüri Üyesi, Kocaeli Üniv.

Yrd.Doç.Dr. Ümit KADİROĞLU
Jüri Üyesi, Kocaeli Üniv.

A. Kayan

[Signature]

[Signature]

Olcay Mert

Yrd. Doç. Dr. Ümit Kadıroğlu

Tezin Savunulduğu Tarih: 10.07.2015

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Sentetik petrokimya temelli polimerler 1940'lerden beri çok büyük endüstriyel etkiye sahiptirler. Ancak sayısız avantajları olmasına rağmen geniş-ölçekli hammadde kullanımı ve ürünlerinde yenilenemiyen kaynakların kullanılması bu polimerlerinin kaçınılmaz sonu olmuştur. Poli(laktik asit) (PLA), poli(glikolik asit) (PGA) gibi biyo-bozunabilir polimerler petrokimya temelli polimerlere alternatif olabilecek çevre dostu polimerlerdir. Poliesterlerin ve polietilenlerin sentezinde halka-açılma polimerizasyonu (ROP) en elverişli metotlardan biridir. Pek çok kimyacı halka-açılma polimerizasyonu için yeni katalizörler geliştirmeye odaklanmış, kontrol edilebilir moleküler kütleler ve düşük polidispersite (PDI) gibi avantajlarından dolayı başlatıcı olarak metal komplekslere olan ilgi artmıştır.

Bu tez çalışmasında Alüminyum, Titanyum, Zirkonyum ve Kalay temelli metal alkolat başlatıcılar beş farklı şelatlaştırıcı ligantla tepkimeye sokularak aktif gruplar içeren yeni özelliklere sahip katalizörlerin elde edilmesi ve yapılarının spektroskopik tekniklerle (FTIR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, ...vb.) aydınlatılması hedeflenmiştir. Ayrıca bu katalizörler epoksitlerin halka-açılma polimerizasyonunda kullanılarak çok yüksek olmayan sıcaklıklarda, yüksek verimde ve kontrol edilebilir molekül kütlelerde polimerler elde etmek ve oluşan polimerlerin yapılarının aydınlatılması amaçlanmıştır. Elde edilecek polimerlerin endüstride deterjan, dolgu maddesi, mebmran, sensör, kontak lens malzemeleri ve plastiklerin güçlendirilmesi gibi alanlarda kullanılabileceği düşünülmektedir.

Doktora tezimin hazırlanması aşamasında engin bilgi ve tecrübelerinden yararlanma olanağı bulduğum, akademik hayatım boyunca sabrını ve hoşgörüsünü hiçbir zaman eksik etmeyen hem bir hoca hem de bir ağabey olarak gördüğüm değerli hocam Sayın Prof. Dr. Asgar KAYAN'a, teşekkürü bir borç bilirim.

Tüm yaşamım boyunca maddi manevi desteklerini benden esirgemeyen, benimle ağlayan benimle gülen, varlıklarından güç aldığım annem Ayser BULUT'a, ablalarım Berrin ÇOLAK'a ve Berna BULUT YALÇIN'a, akademik anlamda beni destekleyen ve teşvik eden, bilgisine, tecrübesine en önemlisi hayattaki duruşuna saygı duyduğum, akıl hocam, sevgili babam Süleyman BULUT'a çok teşekkür ederim. Son olarak, tez çalışmam boyunca sabrını benden esirgemeyen, desteğini her zaman hissettiğim sevgili eşim Hasan YALÇIN'a ve doktora çalışmam esnasında dünyaya gelen nefesim, sevincim, gülüşüm olan biricik kızım Beren Nora YALÇIN'a hayatıma anlam kattığı için çok teşekkür ediyorum.

Bu tez, Kocaeli Üniversitesi BAP fonu tarafından 2009/034 numaralı proje tarafından desteklenmiştir.

Haziran - 2015

Gamze YALÇIN

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR	i
İÇİNDEKİLER	ii
ŞEKİLLER DİZİNİ	v
TABLolar DİZİNİ	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	ix
ÖZET	x
ABSTRACT	xi
GİRİŞ	1
1. KATALİZÖRLER	4
1.1. Katalizörlerde Aranılan Özellikler	6
1.1.1. Katalizör aktivitesi	6
1.1.2. Katalizör seçiciliği	6
1.1.3. Kararlılık	7
1.2. Katalizörlerin Sınıflandırılması	7
1.2.1. Homojen katalizörler	7
1.2.2. Heterojen katalizörler	8
1.3. Katalizör Hazırlama Yöntemleri	10
1.3.1. Emdirme yöntemi	10
1.3.2. Birlikte çöktürme ve kompleksleştirme yöntemi	11
1.3.3. Sol-Jel yöntemi	11
1.4. Metal Alkoksitler	16
1.4.1. Metal alkoksitlerin tepkimeleri	16
1.4.1.1. Hidroliz mekanizması	16
1.4.1.2. Kondenzasyon mekanizması	17
1.4.1.3. Metal alkoksitlerin kimyasal modifikasyonu (şelatlaşma)	19
2. POLİMERLER	23
2.1. Polimerlerin Sınıflandırılması	26
2.2. Polimerlerin Yapısı	28
2.2.1. Polimerlerde moleküler kuvvetler ve kimyasal bağlanma	28
2.2.2. Polimerlerde molekül kütlesi ve polidispersite	29
2.2.2.1. Sayıca-ortalama molekül kütlesi	31
2.2.2.2. Kütlece-ortalama molekül kütlesi	32
2.2.3. Polimerlerin mol kütlelerini belirleme yöntemleri	33
2.2.4. Polimerlerin kullanım alanları	35
2.3. Halka-Açılma Polimerizasyonu	35
2.3.1. Halka-açılma polimerizasyonunun mekanizması	36
2.3.1. Siklik eterler/epoksitler	37
2.3.2. Anyonik halka-açılma polimerizasyonu	38
2.3.3. Katyonik halka-açılma polimerizasyonu	41
3. KATALİZÖR SENTEZİ VE HALKA-AÇILMA POLİMERİZASYONUNA YÖNELİK LİTERATÜR ÇALIŞMALARI	44

4. MATERYAL VE YÖNTEM	56
4.1. Deneysel Çalışmada Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Cihazlar	56
4.1.1. Deneysel çalışmada kullanılan kimyasal maddeler.....	56
4.1.2. Deneysel çalışmada kullanılan cihazlar	56
4.2. Yöntem.....	58
4.2.1. Katalizörlerin hazırlanması	58
4.2.1.1. Alüminyum-tetraflorodikarboksilat esaslı katalizörün hazırlanması (Katalizör 1).....	61
4.2.1.2. Kalay-tetraflorodikarboksilat esaslı katalizörün hazırlanması (Katalizör 2).....	61
4.2.1.3. Titanyum-tetraflorodikarboksilat esaslı katalizörün hazırlanması (Katalizör 3).....	62
4.2.1.4. Zirkonyum-tetraflorodikarboksilat esaslı katalizörün hazırlanması (Katalizör 4).....	62
4.2.1.5. Alüminyum-perfloroheptanoat esaslı katalizörün hazırlanması (Katalizör 5).....	63
4.2.1.6. Titanyum-perfloroheptanoat esaslı katalizörün hazırlanması (Katalizör 6).....	63
4.2.1.7. Zirkonyum-perfloroheptanoat esaslı katalizörün hazırlanması (Katalizör 7).....	64
4.2.1.8. Alüminyum-pikolinat esaslı katalizörün hazırlanması (Katalizör 8)	64
4.2.1.9. Titanyum-pikolinat esaslı katalizörün hazırlanması (Katalizör 9)	65
4.2.1.10. Zirkonyum-pikolinat esaslı katalizörün hazırlanması (Katalizör 10)	65
4.2.1.11. Alüminyum-fitalat esaslı katalizörün hazırlanması (Katalizör 11)	66
4.2.1.12. Titanyum-fitalat esaslı katalizörün hazırlanması (Katalizör 12)	66
4.2.1.13. Zirkonyum-fitalat esaslı katalizörün hazırlanması (Katalizör 13)	67
4.2.2. Katalizörlerin halka-açılma polimerizasyonlarında kullanılması	68
5. BULGULAR VE TARTIŞMA	70
5.1. Katalizör Sonuçlarının Değerlendirilmesi	70
5.1.1. Alüminyum-tetraflorodikarboksilat esaslı [(C ₆ F ₄ (COO) ₂) ₂ Al ₄ O ₃ (O ^s Bu) ₂] katalizörünün değerlendirilmesi.....	70
5.1.2. Kalay-tetraflorodikarboksilat esaslı [(C ₆ F ₄ (COO) ₂) ₂ Sn ₄ O ₅ (O ⁱ Bu) ₂] katalizörünün değerlendirilmesi.....	73
5.1.3. Titanyum-tetraflorodikarboksilat esaslı [(C ₆ F ₄ (COO) ₂) ₂ Ti ₄ O ₄ (O ⁱ Pr) ₄] katalizörünün değerlendirilmesi.....	75
5.1.4. Zirkonyum-tetraflorodikarboksilat esaslı [(C ₆ F ₄ (COO) ₂) ₂ Zr ₄ O ₄ (O ⁿ Bu) ₄] katalizörünün değerlendirilmesi.....	77
5.1.5. Alüminyum-perfloroheptanoat esaslı [(CF ₃ (CF ₂) ₅ COO) ₄ Al ₂ (O ^s Bu) _{2-x} O _{x/2}] _n katalizörünün değerlendirilmesi	78
5.1.6. Titanyum-perfloroheptanoat esaslı [(CF ₃ (CF ₂) ₅ COO) ₄ Ti ₂ (O ⁱ Pr) ₂ O] katalizörünün değerlendirilmesi	79

5.1.7. Zirkonyum-perfloroheptanoat	esaslı	
$[(CF_3(CF_2)_5COO)_4Zr_2(O^iBu)_2O]$ katalizörünün değerlendirilmesi		82
5.1.8. Alüminyum-pikolinat	esaslı	
$[(C_6H_4NO_2)_6Al_4(O^sC_4H_9)_2O_2]$ katalizörünün değerlendirilmesi		84
5.1.9. Titanyum-pikolinat	esaslı	
$[(C_6H_4NO_2)_6Ti_4(O^iC_3H_7)_2O_4]$ katalizörünün değerlendirilmesi		87
5.1.10. Zirkonyum-pikolinat	esaslı	
$[(C_6H_4NO_2)_6Zr_4(O^iC_4H_9)_2O_4]$ katalizörünün değerlendirilmesi		89
5.1.11. Alüminyum-fitalat	esaslı	
$[(C_8H_4O_4)_2Al_6(O^sC_4H_9)_4O_5]$ katalizörünün değerlendirilmesi		93
5.1.12. Titanyum-fitalat	esaslı	
$[(C_8H_4O_4)_4Ti_6(O^iC_3H_7)_6O_5]$ katalizörünün değerlendirilmesi		93
5.1.13. Zirkonyum-fitalat	esaslı	
$[(C_8H_4O_4)_4Zr_6(O^iC_4H_9)_4O_6]$ katalizörünün değerlendirilmesi		96
5.2. Halka-Açılma Polimerizasyonu İçin Deney Sonuçlarının Değerlendirilmesi		98
5.2.1. Poli(GPTS)'in deney sonuçları ve bu sonuçların değerlendirilmesi		98
5.2.2. Poli(İPGE)'nin deney sonuçları ve bu sonuçların değerlendirilmesi		104
5.2.3. Poli(L-LA)'nın deney sonuçları ve bu sonuçların değerlendirilmesi		110
6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER		112
KAYNAKLAR		116
EKLER		127
KİŞİSEL YAYINLAR VE ESERLER		154
ÖZGEÇMİŞ		156

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1.	Bir reaksiyonun katalizlenmiş ve katalizlenmemiş durumlarında potansiyel enerji değişimi	5
Şekil 1.2.	Homojen katalizör (geçiş metali) kullanılan katalitik endüstriyel reaksiyonlar	8
Şekil 1.3.	Heterojen katalizdeki basamaklar	9
Şekil 1.4.	Sol-Jel teknolojisinin işleyiş şeması	14
Şekil 1.5.	Hidroliz mekanizması	17
Şekil 1.6.	Alkoksilasyonun mekanizması	18
Şekil 1.7.	Oksolasyonun mekanizması	18
Şekil 1.8.	Kondenzasyon tepkimelerinin olasyon mekanizması	18
Şekil 1.9.	Alüminyum tri-sek bütoksidin kompleksleşmesi	20
Şekil 2.1.	Polimerizasyon tepkimesinin basit gösterimi.....	23
Şekil 2.2.	Etilenin polimerleşme tepkimesi.....	24
Şekil 2.3.	Bağlanma şekillerine göre polimerler	24
Şekil 2.4.	Polidispers ve monodispers polimerlerde molekül kütlelerin şematik gösterimi	31
Şekil 2.5.	Polimerlerde moleküler kütle dağılım şeması.....	33
Şekil 2.6.	GPC kromatografisinin sistematik gösterimi	34
Şekil 2.7.	Etilen oksit'in halka-açılma polimerizasyonunun genel gösterimi.....	36
Şekil 2.8.	Anyonik halka-açılma polimerizasyonunun genel gösterimi.....	38
Şekil 2.9.	Etilen oksit için anyonik-halka açılma polimerizasyonuna ait mekanizmalar	40
Şekil 2.10.	Etilen oksit için anyonik-koordinasyon mekanizmasının basit gösterimi.....	40
Şekil 2.11.	Etilen oksit için katyonik halka-açılma polimerizasyonuna ait mekanizmalar	41
Şekil 2.12.	Katalizörün doğrudan etki ettiği katyonik halka-açılma polimerizasyonuna ait mekanizmalar.....	42
Şekil 2.13.	Halka-açılma polimerizasyonuna ait sonlanma reaksiyonu	42
Şekil 3.1.	Kompleks 1'in sentez mekanizması.....	50
Şekil 3.2.	ZrCl ₄ 'e ligantların katılmasıyla hazırlanan tetravalent zirkonyum kompleks 1 ve 2'nin açık yapıları	52
Şekil 3.3.	1,3,5 bileşiklerinin yapıları	54
Şekil 3.4.	Zr(OPr) ₄ ile metakrilik asitin tepkimesi	55
Şekil 4.1.	Katalizör sentezinde kullanılan reaksiyon düzeneği	58
Şekil 4.2.	Halka-açılma polimerizasyonunda kullanılan reaksiyon düzeneği.....	68
Şekil 4.3.	Jel-geçirgenlik kromatografisi cihazı-(GPC).....	69
Şekil 5.1.	Tetraflorofitalik asit'in FTIR spektrumu.....	70
Şekil 5.2.	Alüminyum-tetraflorodikarboksilat esaslı katalizörün FTIR spektrumu	71
Şekil 5.3.	Tetraflorofitalik asit'in karbon atomlarının numaralandırılması	72

Şekil 5.4. Alüminyum-tetraflorodikarboksilat esaslı katalizörün ^1H -NMR spektrumu	73
Şekil 5.5. Sn-tetraflorodikarboksilat esaslı katalizörün ^{13}C -NMR spektrumu	74
Şekil 5.6. $[(\text{C}_6\text{F}_4(\text{COO})_2)_2\text{Ti}_4\text{O}_4(\text{O}^i\text{Pr})_4]$ 'ın FTIR spektrumu	76
Şekil 5.7. $[(\text{C}_6\text{F}_4(\text{COO})_2)_2\text{Ti}_4\text{O}_4(\text{O}^i\text{Pr})_4]$ 'ın ^1H -NMR spektrumu	76
Şekil 5.8. $[(\text{C}_6\text{F}_4(\text{COO})_2)_2\text{Zr}_4\text{O}_4(\text{O}^n\text{Bu})_4]$ 'ın FTIR spektrumu	77
Şekil 5.9. $[(\text{C}_6\text{F}_4(\text{COO})_2)_2\text{Zr}_4\text{O}_4(\text{O}^n\text{Bu})_4]$ 'ın ^1H -NMR spektrumu	78
Şekil 5.10. Alüminyum-perfloroheptanoat esaslı katalizör için önerilen yapı	79
Şekil 5.11. $[(\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{COO})_4\text{Ti}_2(\text{O}^i\text{Pr})_2\text{O}]$ 'nın FTIR spektrumu	80
Şekil 5.12. Titanyum-perfloroheptanoat esaslı katalizörün ^1H -NMR spektrumu	81
Şekil 5.13. Titanyum-perfloroheptanoat esaslı katalizör için önerilen yapı	82
Şekil 5.14. $[(\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{COO})_4\text{Zr}_2(\text{O}^n\text{Bu})_2\text{O}]$ 'ın FTIR spektrumu	83
Şekil 5.15. Zirkonyum-perfloroheptanoat esaslı katalizör için önerilen yapı	84
Şekil 5.16. 2-piridinkarboksilik asit (pikolinik asit)'in FTIR spektrumu	85
Şekil 5.17. $[(\text{C}_5\text{H}_4\text{NCOO})_6\text{Al}_4(\text{O}^s\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{O}_2]$ 'ın FTIR spektrumu	86
Şekil 5.18. Alüminyum-pikolinat esaslı katalizörün ^1H -NMR spektrumu	86
Şekil 5.19. $[(\text{C}_5\text{H}_4\text{NCOO})_6\text{Ti}_4(\text{O}^i\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{O}_4]$ 'ın FTIR spektrumu	88
Şekil 5.20. $[(\text{C}_5\text{H}_4\text{NCOO})_6\text{Ti}_4(\text{O}^i\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{O}_4]$ 'ın ^1H -NMR spektrumu	88
Şekil 5.21. Titanyum-pikolinat esaslı katalizör için önerilen yapı (pikolinat esaslı katalizörlerde açık yapının netliği için bağlanmalar veya bütün etkileşimler gösterilmemiştir)	89
Şekil 5.22. $[(\text{C}_5\text{H}_4\text{NCOO})_6\text{Zr}_4(\text{O}^n\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{O}_4]$ 'ın FTIR spektrumu	90
Şekil 5.23. Zirkonyum-pikolinat esaslı katalizörün ^{13}C -NMR spektrumu	91
Şekil 5.24. Zirkonyum-pikolinat esaslı katalizörün ^1H -NMR spektrumu	92
Şekil 5.25. Zirkonyum-pikolinat esaslı katalizör için önerilen yapı	92
Şekil 5.26. Titanyum-fitalat esaslı katalizörün ^{13}C -NMR spektrumu	94
Şekil 5.27. Titanyum-fitalat esaslı katalizörün ^1H -NMR spektrumu	95
Şekil 5.28. Titanyum-fitalat esaslı katalizör için önerilen yapı	95
Şekil 5.29. $[(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_4\text{Zr}_6(\text{O}^n\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{O}_6]$ 'ın FTIR spektrumu	97
Şekil 5.30. Zirkonyum-fitalat esaslı katalizör için önerilen yapı	97
Şekil 5.31. GPTS monomerinin açık yapısı	98
Şekil 5.32. M-fitalat esaslı katalizörlerin GPTS'in M-merkesine saldırısının şematik gösterimi (M: Zr, Ti, Al, OR: O^nBu , O^iPr , O^sBu)	99
Şekil 5.33. Katalizör 7 $[(\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{COO})_4\text{Ti}_2(\text{O}^i\text{Pr})_2\text{O}]$ ile polimerleştirilen GPTS'in GPC spektrumu	101
Şekil 5.34. 75 °C'de KOH kullanılarak hazırlanan poli(İPGE) için ^1H -NMR spektrumu	105
Şekil 5.35. 50 °C'de KO^iBu kullanılarak hazırlanan poli(İPGE)'nin ^{13}C DEPT spektrumu	107
Şekil 5.36. 75 °C'de $(\text{C}_6\text{F}_4(\text{COO})_2)_2\text{Ti}_4\text{O}_4(\text{O}^i\text{Pr})_4$ kullanılarak hazırlanan poli(İPGE)'nin ^{13}C -NMR spektrumu	108
Şekil 5.37. Titanyum-tetraflorodikarboksilat esaslı katalizör kullanılarak elde edilen poli(İPGE)'nin GPC spektrumu (reaksiyon koşulları: 75 °C'de 72 saat)	109
Şekil 5.38. KO^iBu kullanılarak hazırlanan poli(İPGE) için GPC spektrumu (reaksiyon koşulları: 50 °C'de 24 saat)	109
Şekil 5.39. $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ ile polimerleştirilen L-LA için GPC spektrumu (Reaksiyon koşulları: mon/kat:40, 100 °C'de 72 saat)	110

TABLolar DİZİNİ

Tablo 1.1. Endüstride kullanılan katalizörler ve bu katalizörlerin kullanıldığı reaksiyonlar	4
Tablo 1.2. Metal alkoksitlerin kimyasal modifikasyonu için kullanılan bazı kompleksleştirici ligantlar	20
Tablo 1.2. (Devam) Metal alkoksitlerin kimyasal modifikasyonu için kullanılan bazı kompleksleştirici ligantlar	21
Tablo 2.1. Sentetik polimerlerde polimerizasyon durumuna göre ortaya çıkan PDI oranları	30
Tablo 2.2. Halka-açılma polimerizasyonu (ROP) ile hazırlanan ticari olarak önemli polimerler	37
Tablo 2.2. (Devam) Halka-açılma polimerizasyonu (ROP) ile hazırlanan ticari olarak önemli polimerler	38
Tablo 2.3. Anyonik halka-açılma polimerizasyonu için başlatıcılar	39
Tablo 2.4. Katyonik halka-açılma polimerizasyonu için başlatıcılar	43
Tablo 3.1. Oda sıcaklığında diklorometan içinde başlatıcı olarak $[Y(OCH_2CH_2O^iPr)_3]_2$ kullanarak (D,L)-laktid'in polimerizasyonu	48
Tablo 3.2. 2 ile katalizlenmiş ϵ -kaprolaktonun halka-açılma polimerizasyonu	48
Tablo 3.3. 1 ve öteki alüminyum temelli izopropoksit başlatıcılar ile başlatılan ϵ -kaprolakton'un polimerizasyonu	50
Tablo 4.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasallar	57
Tablo 4.2. Katalizör sentezinde kullanılan metal alkolatlar ve ligantların açık yapıları ve molekül kütleleri	59
Tablo 4.2. (Devam) Katalizör sentezinde kullanılan metal alkolatlar ve ligantların açık yapıları ve molekül kütleleri	60
Tablo 4.3. Halka-açılma polimerizasyonunda kullanılan monomerlerin açık yapıları ve molekül kütleleri	69
Tablo 5.1. Katalizör 1'in elementel analiz sonuçları	72
Tablo 5.2. Katalizör 2'nin elementel analiz sonuçları	74
Tablo 5.3. Katalizör 3'ün elementel analiz sonuçları	75
Tablo 5.4. Katalizör 4'ün elementel analiz sonuçları	78
Tablo 5.5. Katalizör 5'in elementel analiz sonuçları	79
Tablo 5.6. Katalizör 6'nın elementel analiz sonuçları	81
Tablo 5.7. Katalizör 7'nin elementel analiz sonuçları	83
Tablo 5.8. Katalizör 8'in elementel analiz sonuçları	85
Tablo 5.9. Katalizör 9'un elementel analiz sonuçları	87
Tablo 5.10. Katalizör 10'un elementel analiz sonuçları	91
Tablo 5.11. Katalizör 11'in elementel analiz sonuçları	93
Tablo 5.12. Katalizör 12'nin elementel analiz sonuçları	94
Tablo 5.13. Katalizör 13'ün elementel analiz sonuçları	96
Tablo 5.14. Yeni katalizörler kullanılarak elde edilen poli(GPTS) için GPC verileri	100

Tablo 5.15. M-perfloroheptanoat esaslı katalizörler kullanılarak elde edilen poli(GPTS) için GPC verileri	102
Tablo 5.16. M-fitalat esaslı ve M-pikolinat esaslı katalizörler kullanılarak elde edilen poli(GPTS) için GPC verileri	103
Tablo 5.17. Değişik katalizörler kullanılarak hazırlanan İPGE polimerleri için GPC verileri.....	106
Tablo 5.18. Poli(L-LA) için elde edilen GPC verileri	111
Tablo 5.19. Metakrilik asit ile kompleksleştirilen $Zr(O^iBu)_4$ kullanılarak elde edilen poli(L-LA) için elde edilen GPC verileri	111

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Da	:Dalton
$1/\lambda$	:Dalga sayısı, (cm^{-1})
M_w	:Kütlece Ortalama Molekül Kütlesi, (Da)
M_n	:Sayıca Ortalama Molekül Kütlesi, (Da)
N	:Koordinasyon Sayısı
ν_{as}	:Asimetrik Gerilme Titreşimi, (cm^{-1})
ν_s	:Simetrik Gerilme Titreşimi, (cm^{-1})
T	:Sıcaklık, ($^{\circ}\text{C}$)
% T	:Yüzde Geçirgenlik
z	:Metal Atomunun Kısmi Yüğü

Kısaltmalar

$\text{Al}(\text{O}^s\text{Bu})_3$	:Alüminyum(III)s-bütoksit
FTIR	:Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
GPC	:Jel Geçirgenlik Kromatografisi
GPTS	:3-Glisidiloksipropil Trimetoksisilan
HI	:Heterojenlik İndeksi
İPGE	:İzopropilglisidil Eter
LLA	:L-Laktit
M	:Metal
MA	:Metakrilik Asit
NMR	:Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
OR	:Alkoksı Grubu
PDI	:Polidispersite İndeksi
PLLA	:Poli(L-laktit)
PS	:Polistiren
ROP	:Halka-Açılma Polimerizasyonu
$\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_4$	:Kalay(IV)t-bütoksit
$\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$	:Titanyum(IV)i-propoksit
$\text{Zr}(\text{O}^n\text{Pr})_4$	:Zirkonyum (IV)n-propoksit
$\text{Zr}(\text{O}^n\text{Bu})_4$	:Zirkonyum (IV)n-bütoksit

METAL ALKOLAT ESASLI YENİ KATALİZÖRLERİN HAZIRLANMASI VE BUNLARIN HALKA-AÇILMA POLİMERİZASYONUNDA KULLANILMASI

ÖZET

Metal kompleksler tarafından başlatılan siklik esterlerin halka-açılma polimerizasyonu (ROP) poliesterlerin ve polieterlerin üretimi için etkili bir yoldur. Bu metot ile polimerlerin moleküler kütlesi ve yapısı kontrol edilebilir ve dar moleküler kütle dağılımlı dolayısıyla büyüyeblen makromoleküler polimerler elde edilebilir. Bu çalışmanın başlıca iki amacı vardır: 1. Metal alkoksidin iki ya da çok dişli ligantlarla substitusyonu ile alkoksi sayısını azaltmak ve merkez atomun aktifliğini arttırmaktır. 2. Polimerleşme sırasında halkaların seçimli olarak açılmasını dolayısıyla düzgün yapılı ve sağlam polimerlerin elde edilmesini sağlamaktır.

Bu çalışmada, yeni özelliklere sahip seçimli katalizörler elde etmek için yola çıkılmış ve bu amaçla $\text{Al}(\text{O}^i\text{Bu})_3$, $\text{Sn}(\text{O}^i\text{Bu})_4$, $\text{Zr}(\text{O}^n\text{Bu})_4$ ve $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ metal alkolatları, tetraflorofitalik asit, perfloroheptanoik asit, 2,6-piridin dikarboksilik asit, pikolinik asit ve fitalik asit gibi şelatlaştırıcı ligantlarla modifiye edilmiştir. Katalizör etkilerinin ölçülebilmesi için 3-glisidiloksipropil trimetoksisilan (GPTS), izopropil glisidil eter (İPGE) ve laktid'in halka-açılma polimerizasyonunda (ROP) kullanılmıştır. Katalizörlerin ve polimerlerin yapıları FTIR, ^1H -, ^{13}C -NMR, kütle spektroskopisi ve elementel analiz yöntemleri ile polimerlerin molekül kütleleri ise GPC (Jel-Geçirgenlik Kromatografisi) yöntemi kullanılarak aydınlatılmıştır.

FTIR, ^1H -, ^{13}C -NMR sonuçları ligantların metal merkezlere karboksil grupları üzerinden hem tek dişli hem de çift dişli koordine olduklarını göstermiştir. Tetraflorofitalik asit, perfloroheptanoik asit, fitalik asit gibi kuvvetli asitler varlığında bazı alkoksi gruplarının okso grupları oluşturmak üzere kondenzasyona maruz kaldıklarını ölçümler doğrulamaktadır. Yine spektroskopik sonuçlar değerlendirildiğinde örneğin GPTS monomerinden izotaktik, izo/sindio-taktik ve sindiotaktik polimerler elde edilmiştir. Bu sonuç halkanın seçimli açılmasına dolayısıyla elde edilen polimerin düzgün yapılı ve sağlam olmasına atfedilmiştir.

GPC ile çeşitli sıcaklıklar ve reaksiyon zamanlarında monomerlerden polimerlere dönüşüm oranları, polimerlerin moleküler kütleleri ve moleküler kütle dağılımları belirlenmiştir. Sonuç olarak, hazırlanan bu yeni katalizörlerin monomerlerin halka-açılma polimerizasyonunda (ROP) etkili oldukları gözlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Halka-Açılma Polimerizasyonu (ROP), Jel-Geçirgenlik Kromatografisi (GPC), Katalizör, Kimyasal Modifikasyon, Metal Alkoksit.

PREPARATION OF NEW CATALYSTS BASED ON METAL ALKOXIDE AND THEIR USE IN THE RING-OPENING POLYMERIZATION

ABSTRACT

Ring-opening polymerization of cyclic esters initiated by metal complexes is an effective way to produce polyesters and polyethers. The structures and the molecular weights of polymers can be controlled and living macromolecules with narrow molecular weight can be obtained by this method. The main objective of this study is: 1) to decrease the number of alkoxides on metal alkoxides by substitution of alkoxides with chelate or polidentate ligands and to increase the activity of central atom 2) to open the ring selectively during the polymerization reaction causing regio-sterio-regular and strong polymers.

In this study; to obtain selective catalysts with new properties, metal alkoxides $\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu})_3$, $\text{Sn}(\text{O}^i\text{Bu})_4$, $\text{Zr}(\text{O}^n\text{Bu})_4$, and $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ were modified with chelate ligands such as tetrafluoro phthalic acid, perfluoroheptanoic acid, picolinic acid, phthalic acid and 2,6-pyridinedicarboxylic acid. They were used in the ring opening polymerization of 3-glycidioxypropyltrimethoxysilane (GPTS), glycidylisopropyl ether (IPGE), and Lactides. The structure of catalysts and polymers were elucidated by FTIR, ^1H , ^{13}C -NMR, mass spectroscopies and elemental analysis method and the molecular weights of polymers were obtained by GPC measurements.

The results of the FTIR, ^1H -, ^{13}C -NMR measurements showed that ligands were coordinated to central metal atom via carboxyl groups as mono dentate and also bidentate. The results of measurements also confirmed that alkoxide groups were condensing to form oxo group in the presence of strong acids such as tetrafluorophthalic acid, perfluoroheptanoic acid, and phthalic acid. Also the spectroscopic results showed that isotactic, iso-syndiotactic and syndiotactic polymers were obtained from, for example, GPTS monomers. This result can be attributed to selective ring opening of epoxides because region, sterio-regular and strong polymers were obtained. The molecular weights, the molecular weight distributions, and the conversion ratios of monomers to polymers at different temperatures and reaction times were determined with GPC. As a result, it was observed that new catalysts were effective in the ring opening polymerization (ROP) of monomers.

Keywords: Ring-Opening Polymerization (ROP), Gel-Permeation Chromatography (GPC), Catalyst, Chemical Modification, Metal Alkoxide.

GİRİŞ

Katalizörler modern dünyada enerji dönüşümü, kimyasal madde üretimi ve çevre teknolojisi için büyük önem taşımaktadırlar [1,2]. Kimya endüstrisinde önemli kimyasalların çoğu katalitik proseslerle hazırlanmaktadır [2]. Metaller, oksitler, zeolitler, sülfidler, organometalik kompleksler ve enzimler katalizör olarak kullanılabilirler [3].

Endüstriyel ölçekte kullanabilecek katalitik malzemelerin hazırlanmasındaki amaç yüksek aktivite, seçicilik ve kararlılıkta ürünler bulmaktır. Bu amaçla, aktif faz, yani metal, geniş bir spesifik yüzey alanı ve sonuç olarak maksimum bir spesifik aktivite için yeterince yüksek dağılım formunda olmalıdır [4].

Heterojen katalizörler ya da daha spesifik katı katalizörler baskın endüstriyel katalizörlerdir. Tüm endüstriyel katalitik proseslerin %80'nini katı katalizörler, %17'sini homojen katalizörler ve %3'ünü biyokatalizörler oluşturmaktadır [1].

Katalizörler çevre kirliliğinin kontrolünde de zorunlu olmaktadır: Seçici katalitik yollar, atık problemlerini oluşturan sitokiyometrik proseslerin yerini almaktadır [3]. Yakıtlar ve kimyasal maddelerin üretimi için gerekli enerji ve ham maddelerin miktarı katalizörlerin kullanılmasıyla oldukça azalmaktadır [1].

Artan çevresel bilinçlenme ve fosil-yakıt kaynaklarının tükenmesi biyobozunabilir polimerlerin sentezini sağlayan yeni katalitik proseslerin araştırılmasını zorunlu kılmıştır. Bu artış, yenilenemiyen petrol kaynaklarına alternatif polimerik malzemeler araştırmaya ihtiyaç duyar. Bununla birlikte çevresel olarak tehlikesi olmayan biyobozunabilir plastikleri elde etme arzusu, siklik esterler ve laktidin polimerizasyonuna karşı etkin bir itici güç sağlamaktadır [5].

Poliesterlerin sentezinde en elverişli metot siklik esterlerin halka-açılma polimerizasyonu (ROP)'dur [6,7]. ROP ilk defa 1932'de Carothers tarafından gösterilmiştir fakat polimerizasyon tekniklerinin geliştirilmesi sağlanana kadar

yüksek molekül kütleli polimerler bulunamamıştır. Polimerlerin hazırlanmasında ROP; kimyasının tam kontrolünün mümkün olması ve böylece oluşan polimerlerin daha kontrollü bir şekilde özelliklerinin çeşitlenmesinden (ki bu da uygulama alanlarının genişlemesi demektir) dolayı kullanılan en yaygın metottur. Bu metot genellikle yüksek derecede bir stereo-kontrol ile yüksek molekül kütleli polimerlerin sentezinde kullanılır [8].

Pek çok metal kompleks, molekül kütlelerinin iyi kontrol edilebilmesi ve düşük polidispersite (PDI) gibi avantajlarından dolayı ROP'da başlatıcı/katalizör olarak kullanılmaktadır [9]. Yaygın olarak incelenen metal-esaslı katalizörler magnezyum, çinko, kalsiyum, alüminyum, yitrium, kalay, demir, lantanitler ve 4B Grup elementleri gibi Lewis asitlerinden elde edilebilirler. Bu katalizörler genelde bir ya da daha fazla alkoksit fonksiyonel (başlatıcı) grup sunarlar ve yardımcı çok dişli bir ligant ile desteklendiklerinde katalizörün nükleofilliği ve koordinasyon-araya katılma zincir büyüme mekanizması kontrol altına alınabilir. Geçiş metalleri arasında 4B Grup kompleksleri, hızlı başlatma ve minimal yan reaksiyonlar (zincir transfer) ile oldukça kontrollü polimerizasyon prosesi sergilerler. Bu durum, polimerlerin tanımlanmasına, tahmin edilebilir molekül kütlelerine (M_n) ve dar polidispers türlerine (PDI) neden olur [10].

Bu bilgileri temel alarak hazırlanan doktora tez çalışması iki bölümden oluşmaktadır. Birinci bölüm farklı metal alkoksit bileşiklerinin modifiye edilmesi ile değişik özelliklere sahip katalizörlerin sentezlenmesini ve karakterize edilmesini içermektedir. Bu kapsamda,

- $Al(O^sBu)_3$, $Sn(O^iBu)_4$, $Ti(O^iPr)_4$ ve $Zr(O^nBu)_4$ metal alkolatlarını tetraflorofitalik, perfloroheptanoik, 2,6-piridin dikarboksilik, pikolinik ve fitalik asit ligantlarıyla modifiye ederek yeni özelliklere sahip katalizörlerin elde edilmesi.
- Elde edilen bu katalizörlerin FTIR, 1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektroskopisi ve elementel analiz yöntemleri ile yapılarını aydınlatılması.

İkinci bölümde ise,

- Karakterize edilen bu ürünlerin İPGE, GPTS, LLA gibi halkalı bileşiklerin halka-açılma polimerizasyonu yöntemi ile polimerleştirilmesinde katalizör olarak kullanılması,
- Oluşan polimerlerin yapılarının NMR teknikleri ile aydınlatılması,
- Polimerlerin GPC tekniği ile moleköl kütlelerinin ve moleküler kütle dağılımlarının tayin edilmesi amaçlanmıştır.

1. KATALİZÖRLER

Katalizör terimi ilk olarak 1835 yılında, katalizörü kimyasal hareketlenmeyi varlığı ile harekete geçiren ve yokluğunda bir kimyasal hareketlilik olmayan madde olarak tanımlayan Berzelius tarafından ortaya atılmıştır. Berzelius'dan altmış yıl sonra F. W. Ostwald katalizörü kimyasal reaksiyon sırasında kendi kendini değiştirmeyen, tükenmeyen ve varlığı ile termodinamik olarak mümkün olan reaksiyonları hızlandıran madde olarak tanımlamıştır [11]. Bugün ise katalizör, kimyasal bir tepkimenin hızını değiştiren, tepkime sonunda herhangi bir değişikliğe uğramadan geri kazanılabilen, çoğu zaman fiziksel yapısı değişse bile, kimyasal yapısında herhangi bir değişiklik olmayan madde olarak tanımlanmaktadır [12].

Katalizörlerin kimya sanayisinde kullanımı polimerleşmede (%47), oksidasyon (%18), organik sentez (%16), sentez gazı (%11), hidrojenleme (%7) ve hidrojen giderme (%1) oranı ile oldukça yaygındır. Katalizörler kimyasal birçok prosesinde hammaddenin korunması, safsızlıkların azaltılması, reaksiyonlarda hammadde ve enerji gereksinimlerinin azaltılması ve son ürünün verimi ve kalitesini arttırmak için kullanılmaktadır [13]. Aşağıda Tablo 1.1'de endüstride kullanılan katalizörlere örnekler verilmektedir.

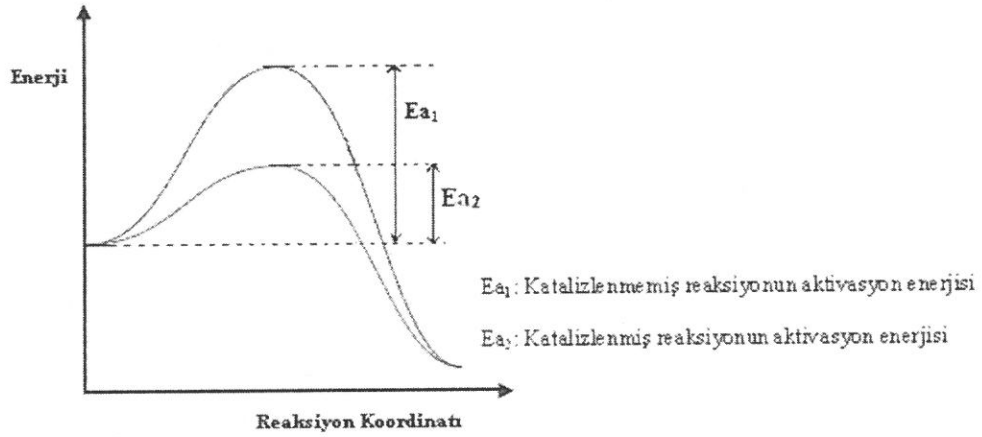
Tablo 1.1. Endüstride kullanılan katalizörler ve bu katalizörlerin kullanıldığı reaksiyonlar [14]

Sınıf	Fonksiyonları	Örnekler
Metaller	Hidrojenasyon Dehidrojenasyon Oksidasyon	Fe, Ni, Pd, Pt, Ag
Yarı İletkenlerin Oksitleri	Oksidasyon Dehidrojenasyon	NiO, CuO, ZnO, MnO ₂
Asitler	İzomerizasyon-Alkilasyon Parçalanma	CrO ₃ , Bi ₂ O ₃ , MoO ₃ , Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , Zeolitler
Yalıtkan Oksitler	Dehidratasyon	Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , MgO

Katalizör kullanılarak bir tepkimenin hızının artırılması olayına kataliz denir [15]. Bir katalizör katı, sıvı veya gaz olabilmektedir [16].

Bir tepkimenin hızı tepkimenin aktifleşme enerjisine bağlıdır. Aktifleşme enerjisi çok yüksek olan tepkimelerin gerçekleşmesi için çok yüksek sıcaklıklara ihtiyaç duyulur [12]. Ancak yüksek sıcaklıklarda reaktanlar ve ürünler bozunabileceklerinden, tepkime hızı katalizör kullanılarak artırılır [15]. Böylece katalizörler reaksiyonların yüksek sıcaklıklar yerine düşük sıcaklıklarda gerçekleşmesini sağlarlar [12].

Şekil 1.1'den de görüldüğü üzere katalizörler kimyasal tepkimelerin aktivasyon enerjisi daha düşük olan başka bir mekanizma üzerinden yürütmesine yol açarak tepkimenin daha kısa sürede gerçekleşmesine neden olmaktadır.



Şekil 1.1. Bir reaksiyonun katalizlenmiş ve katalizlenmemiş durumlarında potansiyel enerji değişimi [16]

Katalizör termodinamik bakımdan olanaklı olan, başlamış bir reaksiyonu hızlandırır, ancak termodinamik açıdan olanaklı olmayan bir reaksiyonu başlatmaz [17]. Tersinir bir reaksiyonda katalizör dengeye etki etmez, ancak reaksiyonun kısa zamanda dengeye gelmesini sağlar [16]. Bazı durumlarda katalizörler zincirleme reaksiyonlardaki herhangi bir basamağa etki ederek diğer bir basamaklara durdurucu etki yaparlar [12]. Reaksiyonu durduran ya da reaksiyon hızını yavaşlatan bu katalizörlere negatif katalizörler (inhibitör) denir [16]. Bu katalizörler pozitif yönde etki eden katalizörlerle de birleşerek bunların etkisini ortadan kaldıracakları [12].

İyi bir katalizör, hem reaksiyonun gerçekleşebilmesi için reaktifleri kendi yüzeyinde kuvvetli bağlayabilmeli, hem de katalizör yüzeyinden kopabilmesi için oluşan ürünleri zayıf bağlayabilmelidir. Mesela gümüş, reaktif moleküllerini yüzeyinde kuvvetli tutamadığından, tungsten ise reaktif moleküllerini yüzeyinde aşırı kuvvetli tuttuğundan iyi birer katalizör değildirler [16].

Katalizörlerin genellikle küçük miktarları etkilidir. Bir katalizör kendisinin bir kaç bin katı kütledeki maddenin reaksiyonlarını katalizleyebilir [12].

1.1. Katalizörlerde Aranılan Özellikler

Katalizörlerde aranılan en önemli özellikler: Aktivite, seçicilik ve kararlılıktır [13, 14 18].

1.1.1. Katalizör aktivitesi

Aktivite, katalizör varlığında yapılan bir reaksiyonun ne kadar hızlı olduğunun bir ölçüsüdür [14]. Bir başka deyişle aktivite istenilen ürüne ne kadar kısa zamanda ulaşacağımızın bir ölçüsüdür. Aktivite genellikle sıcaklığa bağlı olarak artış gösterir. Ancak sıcaklığın çok artması çoğu zaman katalizörün ömrünü kısaltır. Dolayısı ile katalizör zamanla aktivitesini kaybeder [19]. Katalizörün aktivitesini kaybetmesi hem verimliliği hem de seçiciliği azaltır [18, 19].

1.1.2. Katalizör seçiciliği

Katalizörün seçiciliği birden fazla reaksiyonun gerçekleştiği sistemlerde katalizörün istenen reaksiyonun yan reaksiyonlardan daha fazla gerçekleşmesini sağlamasıdır. Böylece verimi düşük proseslerde istenen ürünün oluşum hızı artırılmış olur. Katalizörün seçiciliğinin iyi olması reaksiyon sonucunda elde edilen ürünün daha saf olması ve saflaştırma giderlerinin azalması bakımından faydalıdır [13]. Katalizörün seçiciliği; sıcaklık, basınç, tepkimeye giren maddelerin derişimi, katalizörün fiziksel ve kimyasal yapısı gibi değişkenlere bağlıdır [11].

1.1.3. Kararlılık

Kararlılık katalizörün ömrü ile ilgili bir ifadedir, yani katalizörün ne kadar süre aktivitesini yerine getirebileceğini göstermektedir [13, 18]. Bir başka ifadeyle katalizörün yapısal özelliğini kullanımdan sonra koruyabilmesidir. Kararlılığı yüksek katalizörlerin kullanım süreleri uzundur. Reaksiyon sırasında meydana gelen bozulmalar ve reaksiyon sırasında açığa çıkan bazı gazlar katalizörün zehirlenmesine sebep olabilmektedirler [19].

Endüstriyel bir proseste katalizörlerin önem sırası seçimlilik>kararlılık>aktivite şeklinde sıralanabilir [14].

1.2. Katalizörlerin Sınıflandırılması

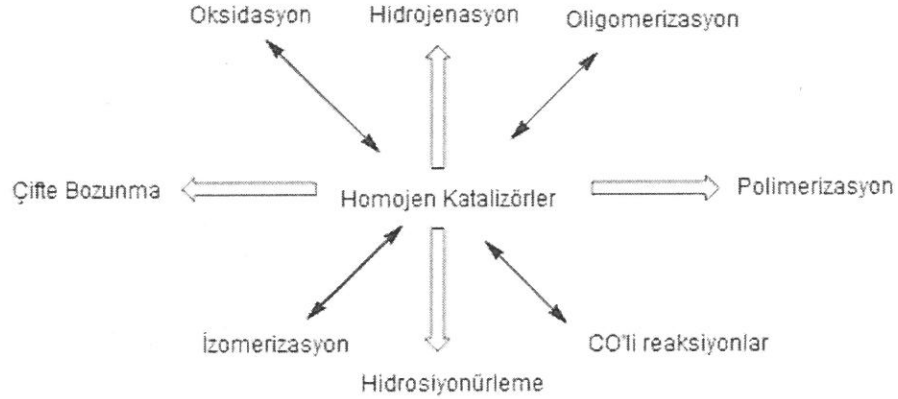
Katalizörler kullanıldıkları proseslere göre homojen ve heterojen katalizörler olarak iki sınıfa ayrılmaktadır [11].

1.2.1. Homojen katalizörler

Tepkime karışımı ile aynı fazda bulunan katalizörlere homojen katalizörler denir [20]. Homojen kataliz sisteminde reaktantlar katalizöre koordine olup çeşitli basamaklardan geçerek katalizörden ayrılır ve ürüne dönüşürler [16].

Homojen katalizörlerin aktif bölgelerinin metal ve buna bağlı ligantlardan oluşmuş olması yapıların aydınlatılmasında ve reaksiyon kinetiğinin takibinde spektroskopik olarak çözümlenmesi için kolaylık sağlar [18]. Şekil 1.2’de homojen katalizörlerin kullanıldığı katalitik endüstriyel reaksiyonlar şemasal olarak gösterilmiştir.

Homojen kataliz reaksiyonlarının uygun reaksiyon ortamlarında gerçekleşmesi ve yüksek seçiciliği gibi avantajlarının yanında homojen katalizörlerin termal olarak hassas maddeler olması, ürünün katalizörden ayrılması sırasında yaşanan güçlük ve ürünlerin reaktanlardan ayrılması sırasında kullanılan organik çözücülerin genelde toksik etkiye sahip olması gibi dezavantajları bulunmaktadır [11, 13, 16].



Şekil 1.2. Homojen katalizör (geçiş metali) kullanılan katalitik endüstriyel reaksiyonlar [13]

1.2.2. Heterojen katalizörler

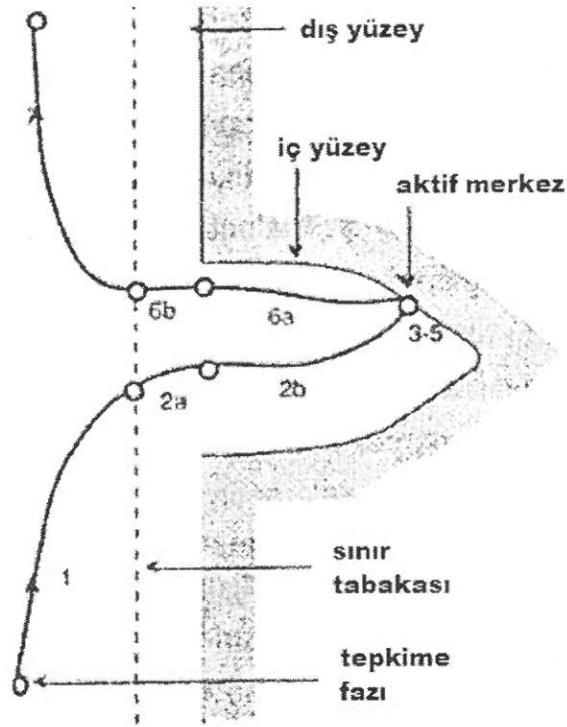
Tepkime karışımında ikinci bir faz olarak bulunan katalizörlere heterojen katalizörler denir [20]. Heterojen katalizörler çoğunlukla katı halde dirler, gaz ve sıvı reaktanlarla temas etmektedirler. Gaz ya da çözelti fazında bulunan reaktanların katalizörün yüzeyine tutunması heterojen katalizörün en önemli özelliğidir [21]. Ancak yüzeydeki atomların hepsi katalizör görevi görmezler. Bu görevi görebilen bölgelere etkin bölgeler denir [18].

Heterojen katalizör olarak genelde metaller, yarı iletkenler, yalıtkan maddeler ve katı asitler kullanılır [13]. Metal katalizörler olarak genellikle Fe, Co, Ni, Pd, Pt, Cr, Mn, W, Ag, Cu gibi geçiş metalleri kullanılmaktadır [20, 22]. Metalik katalizörlerin çoğu, d orbitalleri kısmen boş olduğundan tepkimeye giren maddeleri kolaylıkla kimyasal olarak adsorplayabilen geçiş metalleridir. En çok kullanılan metal oksit katalizörleri Al_2O_3 , Cr_2O_3 , V_2O_5 , ZnO , NiO ve Fe_2O_3 , asit katalizörleri ise H_3PO_4 ve H_2SO_4 bileşikleridir [16].

Heterojen katalizörlerin parçalı olmayan moleküler yapısından dolayı aktif bölgelerinin tanımlanması ve reaksiyon mekanizmasının belirlenmesi zordur [18].

Heterojen kataliz tepkimelerindeki olası yedi basamak Şekil 1.3'de gösterilmektedir;

1. Reaktiflerin gaz veya sıvı fazdan katalizör yüzeyinde oluşan hidrodinamik sınır tabakasına taşınımı.
2. a) Reaktiflerin sınır tabakasından katının dış yüzeyinde yer alan gözenegin girişine difüzyonu
b) Reaktiflerin gözenekler yoluyla aktif merkeze difüzyonu
3. Reaktiflerin aktif merkezde kimyasal adsorpsiyonu
4. Katalizör yüzeyinde kimyasal tepkimenin gerçekleşmesi
5. Oluşan ürünlerin katalizör yüzeyinde serbest hale geçmesi (desorpsiyon)
6. a) Ürünlerin aktif merkezden katının dış yüzeyindeki gözenegin ağzına difüzyonu
b) Ürünlerin katının dış yüzeyinden hidrodinamik sınır tabakasının dış yüzeyine difüzyonu.
7. Ürünlerin tepkime karışımının bulunduğu gaz veya sıvı faza taşınması [15, 20].



Şekil 1.3. Heterojen katalizdeki basamaklar [20]

Yukarıda bahsedilen 7 basamaktan 3., 4. ve 5. basamaklar kimyasal, diğer basamaklar fizikseldir. Toplam değişimi basamaklardan en yavaş olanı kontrol eder.

Heterojen katalitik tepkimelerinin büyük bir kısmı, kimyasal basamak kontrollüdür [15].

1.3. Katalizör Hazırlama Yöntemleri

Katalizör hazırlamak için pek çok yöntem kullanılmaktadır. Bunlar aşağıdaki gibi sıralanabilir;

1. Emdirme
2. Birlikte çöktürme ve kompleksleştirme
3. Sol-jel yöntemi
4. Nemli ya da kuru karıştırma
5. Termal parçalama
6. Liçing (Kimyasal Aktivasyon)
7. Buharlaştırma [23].

Bunlar arasında en çok kullanılan katalizör hazırlama yöntemleri emdirme, birlikte çöktürme ve sol-jel yöntemleridir [13, 19].

1.3.1. Emdirme yöntemi

Bu yöntemin temel prensibi aktif komponent çözeltisinin destek materyal üzerine emdirilmesidir. Özellikle aktif komponenti pahalı olan katalizörler bu şekilde hazırlanmaktadır. Emdirme işleminden sonra katalizörler kurutulur ve ısıtma ile metal tuzları oksitleri şeklinde ayrılır. Daha sonra bunlar N_2 ile seyreltilmiş H_2 akımı altında ya da CO ile metallere indirgenmelidir. Bazı durumlarda indirgeme işlemi prosese başlamadan önce yapılmaktadır. Fakat bu durumda sıcaklık kontrolü problemi yaşanır. Emdirme yöntemi ile hazırlanmış katalizörler çöktürme ile hazırlanmış katalizörlere göre yüzey alanlarının daha geniş olması ve gözenek yapılarından dolayı daha avantajlıdır. Üretim şartlarına bağlı olarak aktif komponentin seçimli adsorpsiyonu desteğin dış veya iç yüzeyinde meydana gelir. Sonuç olarak katalizör üzerinde düzenli olmayan bir dağılım oluşturmalar [24].

1.3.2. Birlikte çöktürme ve kompleksleştirme yöntemi

Çöktürme, endüstride oksit temelli katalizörlerin üretiminde kullanılmaktadır. Bu yöntem çoğunlukla tek ve çok bileşenli gözenekli yapıya sahip katalizörlerin hazırlanmasında kullanılmaktadır [12, 17]. Bu yöntemin temel prensibi iki ya da ikiden fazla çözeltinin karıştırılarak çöktürme işleminin gerçekleştirilmesidir. Bu işlemi filtrasyon, yıkama, kurutma ve kalsinasyon işlemleri takip eder [18].

Çöktürme yönteminde ekonomik olduğundan ticari olarak sulu çözeltileri kullanılır [17]. Sulu metal tuzu çözeltisi sulu alkali ile reaksiyona sokulur ve çözünmeyen metal hidroksit ya da karbonat çöktürülür. Metal hidroksitler ya da karbonatlar ısıtıldığında oksitlerine dönüşürler. Çökelti çok fazla kristalden oluşmuşsa, kristallerin büyüklükleri, destekli metal katalizörlerin partikül büyüklükleri üzerinde etkili olabilir. Sonuç olarak ince kristaller destekli metal katalizörlerin yüksek yüzey alanlı olmasını sağlar. Fakat kristallerin çok ince olması filtrasyon işlemini zorlaştırır. Çok bileşenli sistemlerde birlikte çöktürme yapılırsa kristaller küçük olabilir. Ayrıca sıcaklık ve karıştırma da kristal büyüklüklerini etkiler [24].

Yıkama işlemi katalizör zehiri olabilecek safsızlıkların uzaklaştırılmasında önemli bir adımdır. Kurutma ve şekillendirme işlemlerinden sonra katalizör aktif hale gelmiş olur [12, 24].

Bu yöntemin avantajlarından biri katalizörde aktif merkezlerin dağılımının düzgün olmasıdır. Ayrıca gözenek büyüklüğü ve dağılımının kontrolü açısından da oldukça elverişli bir yöntemdir [18, 19].

1.3.3. Sol-Jel yöntemi

Sol-jel yöntemi, spesifik yüzey alanı, gözenek büyüklüğü ve dağılımı, aktif merkezlerin homojen dağılımı, isteğe bağlı olarak kristal ve amorf yapının kontrol edilebilmesi gibi katalizör etkinliğinin bağlı olduğu faktörleri kontrol edilebildiğinden oldukça önemlidir [24].

Sol-jel yöntemi ya da prosesi adını ‘solution’ (çözelti) ve gelation (jelleşme) kelimelerinin kısaltmalarından almıştır [25]. Terim olarak ilk kez 1845 yılında M.

Ebelmen tarafından tetraetilortosilikat'ın (TEOS) havadaki nem ile yavaşça reaksiyona girerek camsı katının oluştuğunu gözlemlemesinden sonra ortaya konmuş, 1930'larda Geffcken tarafından alkoksitlerden oksit film hazırlanmasında kullanıldıktan sonra 1958 yılında endüstrideki yerini almıştır [26]. Günümüzde camlar, fiberler, anorganik-organik hibrit malzemeler, gözenekli katılar ve kaplama malzemeleri, elektrikselsel ve optiksel aletler ve katalizörler gibi pek çok malzeme sol-jel prosesi ile üretilmektedir [26-28].

Sol-jel prosesini değişik şekillerde tanımlamak mümkündür;

- Düşük sıcaklıklarda ve çözelti ortamında kimyasal tepkime yoluyla anorganik yapıların sentezlenmesidir [29].
- Kolloidal çözeltilerin jelleştirilmesinden katı bir fazın elde edilmesini içeren yöntemlerin tümüdür [30].
- Bir sıvı içinde moleküler bir başlatıcının polikondenzasyon reaksiyonları vasıtasıyla bir oksit ağı oluşumudur [31].

Aşağıda sol-jel prosesinde kullanılan sol, jel ve kolloid terimlerinin ayrıntılı olarak açıklanmaları bulunmaktadır;

Sol, çözücü içinde kolloidal partiküller ya da polimerlerin kararlı bir dağılımıdır. Bu partiküller amorf ya da kristal şeklinde olabilir, sıvıda çözünmüş halde bulunmazlar fakat yığılmazlar ya da çökelmezler [31]. Brown hareketiyle (bir sıvıda yüzen veya asılı parçacıkların rastlantısal hareketi) sıvı içerisinde süspanse halde kalırlar [32]. Sol, görünüm bakımından homojen karakterdedir ancak çözeltilerde olduğu gibi 'tek faz' durumu söz konusu değildir. Zira sollar, santrifüj yoluyla kendini oluşturan iki faza ayrılabilir. Sol, çözücü içinde kolloidal partiküller ya da polimerlerin kararlı bir dağılımıdır. Bu partiküller amorf ya da kristal şeklinde olabilir, sıvıda çözünmüş halde bulunmazlar fakat yığılmazlar ya da çökelmezler [31]. Brown hareketiyle (bir sıvıda yüzen veya asılı parçacıkların rastlantısal hareketi) sıvı içerisinde süspanse halde kalırlar [32]. Sol, görünüm bakımından homojen karakterdedir ancak çözeltilerde olduğu gibi 'tek faz' durumu söz konusu değildir. Zira sollar, santrifüj yoluyla kendini oluşturan iki faza ayrılabilir.

Kolloid, 1 nm (10^{-9} m) ile 1 μ m (10^{-6} m) arasında boyutlara sahip partiküllerin oluşturduğu sistemler olarak tanımlanmaktadır. Kolloid sistemleri oluşturan partiküller üzerinde yer çekimi kuvvetinin etkisi çok küçüktür; bu partiküllerin sistemde askıda kalmasını sağlamada özellikle elektrikselsel (elektrostatik) kuvvetler, yüzey enerjisi, van der Waals bağları, moleküllerin adsorbsiyonu, çözücü moleküllerin çarpışması gibi faktörler rol almaktadır.

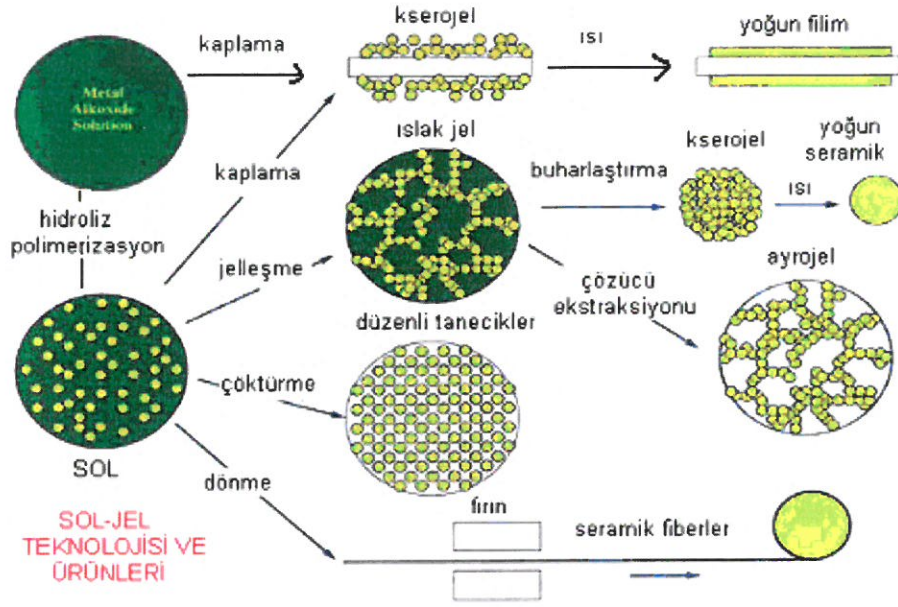
Jel, sıvının katı bir polimerik ağ şebekesi içerisinde dağılmış olduğu kolloid sistemi olarak tanımlanmaktadır. Katı polimerik ağ şebekesinin arasına sıvı faz hapsolmuş durumdadır. Jel, ne tam anlamıyla katı ne de sıvıdır; sıvı ile katı arasında yer alan bir kolloid sistemdir [25].

Sol-jel prosesinin kimyası anorganik polimerizasyon tepkimelerine dayanmaktadır [30, 33]. Böyle bir polimerizasyon oda koşullarında uygun bir çözücü ortamında gerçekleştirilmektedir ve gerektiğinde ısıtma işlemlerinde uygulanabilmektedir. Şekil 1.4' de görüldüğü üzere bu proses genel olarak şu basamakları içerir:

1. Metal-organik bir çıkış maddesinin organik bir çözücüde veya anorganik tuzların su içerisinde çözünmesiyle çözeltinin hazırlanması.
2. İstenilen malzemeye göre uygun reaktiflerin ilave edilmesi ile homojen bir karışımın elde edilmesi.
3. Hidroliz ve kondenzasyon tepkimeleri sonucu karışımın önce 'sol'e ardından 'jel'e dönüştürülmesi.
4. İstenilen malzemeye göre 'jel'e şekil verilmesi
5. Şekil verilmiş 'jel'in uygun işlem veya işlemlerden geçirilmesiyle istenilen malzemeye (cam, seramik ...) ulaşılması [26, 30].

Jelleşme prosesi üç safhadan oluşur;

- Partikül oluşturmak için monomerin polimerizasyonu,
- Partiküllerin büyümesi ve dallı zincir şeklinde birbirlerine bağlanmaları,
- Sıvı ortam içinde genişleyen ağların sıvıyı jel haline getirmesi [32].



Şekil 1.4. Sol-Jel teknolojisinin işleyiş şeması [34]

Sol-jel prosesinin pek çok avantajı bulunmaktadır. Ancak en önemli avantajlarından biri, prosesin ilk-adımları sırasında sol ya da jel içindeki kümeler/partiküllerin boyut ve yapısının mükemmel bir şekilde kontrolüne izin vermesidir, yani sol-jel ile yüksek kalitede son ürünler (tozlar, filmler ya da kaplamaların oluşumunda kullanılacak malzemeler) geliştirilebilir [35]. Bunun dışında sol-jel prosesinin pek çok avantajı bulunmaktadır. Bu avantajlarını şöyle sıralamak mümkündür:

- Reaksiyonlar basit düzeneklerde gerçekleştirilir.
- Reaksiyonlar atmosferik ortamda gerçekleştirilir.
- Reaksiyonlar düşük sıcaklıklarda (oda sıcaklığında) gerçekleşmektedir.
- Çıkış maddelerinin sıvı çözeltileri kullanılarak moleküler seviyede homojenleşme sağlanmaktadır.
- Reaksiyonların akışı üzerinde etkili olan parametrelerin (çözücü, sıcaklık, vb.) kontrol edilmesi ile elde edilecek ürünün özellikleri kontrol altına alınabilir.
- Bu proses ile çok bileşenli homojen sistemler hazırlanabilmektedir.
- Jellerin kontrollü ısıtılması, gözenekleri kontrol edilebilen seramik ve kristal olmayan çok ince tanecikli katıların oluşmasını sağlar.
- Bu prosesle hazırlanan ürünler hem ekonomiktir hem de uygulama alanları çoktur [36].

Her sentez yöntemde olduğu gibi sol-jel yönteminde de çok fazla olmamakla birlikte bazı dezavantajlar bulunmaktadır. Bunlar;

- Jelleşme sırasında ya da jellerin kurutulması sırasında büyük bir büzülme meydana gelebilir.
- Oksit ağında çok fazla miktarda gözenneğin bulunması ve kontrol edilememesi durumunda bazı probleme sebep olabilir.
- Ortamda oluşabilen ancak istenmeyen hidroksil ve/veya organik kalıntıların uzaklaştırılmasında zorluk yaşanabilir [26].
- Proses süresi bazen uzayabilir.
- Başlangıç maddelerinin bazıları pahalıdır. Ancak bu pahalılık sol-jel prosesi ile ele edilen ürünün hizmet kalitesinin yanında tolere edilebilir boyuttadır [25].

Sol-jel prosesinde başlangıç malzemeleri olarak; metal alkoksitler, silanlar, organik bileşikler, oksitler ve tuzlar kullanılabilir. Bu proseste kullanılan başlıca başlangıç malzemeleri aşağıda verilmiştir.

a) Metal Alkoksitler: Titan alkoksitler $[Ti(OEt)_4, Ti(OPr^x)_4 \text{ x:n- ve i-, } Ti(OBu^x)_4 \text{ x:n- ve sek-}]$, Zirkonyum alkoksitler $[Zr(OPr^n)_4, Zr(OBu^n)_4]$, Alüminyum alkoksitler $[Al(OBu^s)_3, Al(OPh)_3]$, İndiyum(III)izopropoksit $[In(OPr^i)_3]$, Antimon(III)n-propoksit $[Sb(OPr^n)_3]$, Kalay(IV)ter-bütoksit $[Sn(OBu^t)_4]$, Yttriyum(III)n-bütoksit $[Y(OBu^n)_3]$, Vanadyum(V)oksit tri-n-propoksit.

b) Silanlar: Silikat asit esterleri $[Si(OEt)_4 \text{ ve } Si(OMe)_4]$ ve organik fonksiyonel silanlar: 3-aminopropiltrimetoksisilan $[H_2N(CH_2)_3Si(OMe)_3]$, 3-merkaptopropiltrimetoksisilan $[HS(CH_2)_3Si(OMe)_3]$, viniltrimetoksisilan $[CH_2=CHSi(OMe)_3]$.

c) Organik Bileşikler: Aminler, açılamlar, alkoller, kelat yapıcı (diol'ler, asitler, β -diketo esterler) bileşikler.

d) Oksitler: Ağı modifiye edebilen ($Na_2O, K_2O, TiO_2, ZrO_2, SiO_2$ vs) oksitler [37].

f) Tuzlar: Nitratlar, asetatlar, formiyatlar gibi çözünebilen metal tuzları ve $ZrO(NO_3)_2$ gibi oksit ağı oluşturabilen tuzlar.

Sol-jel prosesinde kullanılacak başlangıç maddelerinin yeterli oranda tepkin olmaları ve tepkime ortamında kolay çözünmeleri beklenmektedir. Bu anlamda metal

alkoksitler, kimyalarının iyi bilinmesi ve nükleofilik substitüsyon yeteneklerinden dolayı çözelti hazırlamada en çok kullanılan başlangıç malzemeleridir [32, 37, 38].

1.4. Metal Alkoksitler

Metal alkoksit bileşiklerinin kimyası 1960 ve 1970'lerde özellikle Bradley ve Mehrotra'nın grupları tarafından yaygın olarak çalışılmıştır. Bu çalışmayla birlikte metal alkoksit kimyasındaki çalışmalar genel olarak alkoksit ligantları içeren ligant-destekli alkoksit metal komplekslerin geliştirilmesine yönelik olmuştur [39].

Metal alkoksitler bir metal ya da metaloid atoma bağlı organik bir liganta sahip metalorganik bileşikler ailesinin üyesidirler [40] ve $M(OR)_x$ formülüyle gösterilirler. Burada M: metal (Al, Zr, Ti vb.), OR: (OEt, OPrⁿ, OBuⁿ, OBu^s vb.) ve x: metalin valens değeridir [32]. OR'deki alkali grupları değiştirmekle fiziksel özelliklerin kontrolü sağlanabilir [41].

Uçucu olmaları sebebiyle metal alkoksitler atmosferik basınç ya da vakum altında destilasyon veya süblimasyon ile kolaylıkla saflaştırılabilirler [25]. Pek çok metal alkoksit ilgili alkollerde çözünebilirken yalnızca distile olabilen alkoksitler polar olmayan çözücülerde çözünebilirler. Metal alkoksitlerde metal iyon renkli ise metal alkoksitte renklidir [42].

1.4.1. Metal alkoksitlerin tepkimeleri

Metal alkoksit kompleksleri hazırlanırken havaya maruz bırakılırlarsa alkoksit gruplarının neme karşı duyarlı olmalarından dolayı bir miktar hidroliz ve kondenzasyona uğrarlar. Çözücünden gelen eser miktarda su varsa hidroliz çok daha çabuk gerçekleşir ve oksi grupları oluşur. Hidroliz ve kondenzasyon hızları; su miktarı, başlangıç maddesinin yapısı, çözücü konsantrasyonu ve sıcaklığa bağlı olduğundan hidroliz ve kondenzasyonun kinetiklerini anlamak gerekir [32, 35].

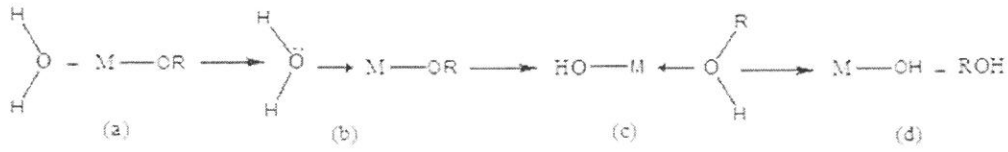
1.4.1.1. Hidroliz mekanizması

Hidroliz, metal alkoksidin metal hidroksite ve okside çevrildiği en önemli reaksiyondur [43]. Metal alkolatlar M-O-C bağının polaritesinin yüksek olması sebebiyle su ile çok kolay tepkime verirler. Bu basamakta başlangıç malzemesi

çapraz bağlı katıya dönüşür ve hidroliz basamağının sonunda metal hidroksit ve alkol oluşur [30]. Bu fazda tanecikler çok küçük olduğundan (1-100 nm) yerçekimi etkisiz olup, van der Waals ve yüzey kuvvetleri egemendir [26].

Hidroliz tepkimesi Şekil 1.5’de görüldüğü üzere üç basamak üzerinden gerçekleşir:

- Sudaki oksijen atomunun pozitif yüklü metale nükleofilik saldırısı,
- Su molekülünden metalin alkoksit grubuna proton transferinin gerçekleşmesi,
- Alkol molekülünün ayrılması [26, 30].



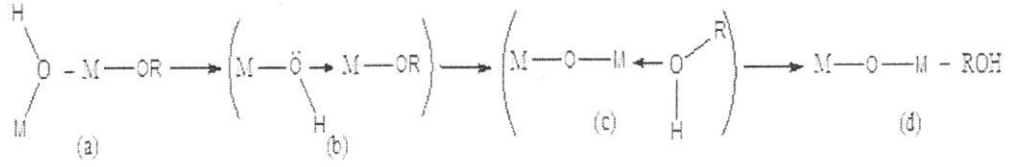
Şekil 1.5. Hidroliz mekanizması [40]

Hidroliz tepkimesinin hızı; metal atomunun kısmi yükü (z) ve metal atomunun doymamışlık derecesi (N-z), (N: koordinasyon sayısı) ve ayrılan grubun nükleofilik karakteri artıka artar [30]. Ayrıca asit ya da baz katalizör kullanımı da hidroliz hızını arttırmaktadır. Asit katalizörler alkokso grubu’nun (OR) protonlanmasını teşvik ederek, baz katalizörler ise sudan daha nükleofilik olan OH⁻ grubunun varlığı ile hidroliz hızını arttırmaktadır [44]. Eğer metale bağlı alkoksi grupları dallanmış ise, sterik etkiden dolayı hidroliz için harcanan su miktarı azalır, dolayısıyla kompleksin hidrolize karşı kararlılığı artar. Ayrıca, merkez atoma bağlı alkil grubunun zincir uzunluğu arttıkça hidroliz hızı azalmaktadır. Sıcaklık artışı ise hem hidroliz hem de kondenzasyonun hızını arttırmaktadır [26].

1.4.1.2. Kondenzasyon mekanizması

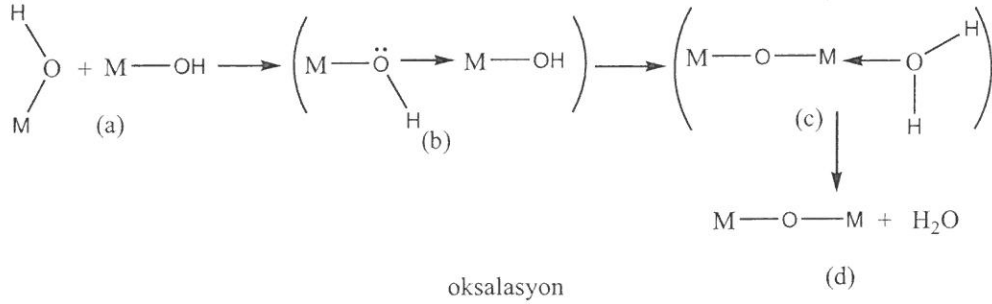
Hidroliz sonucunda oluşan metal hidroksitler kondenzasyon tepkimeleri verirler. Deney şartlarına bağlı olarak üç farklı mekanizma üzerinden kondenzasyon gerçekleşir;

1. Alkoksilasyon: Bu mekanizmada alkol elimine edilerek iki metal arasında oksijen köprüsü oluşur (Şekil 1.6) [26, 30].



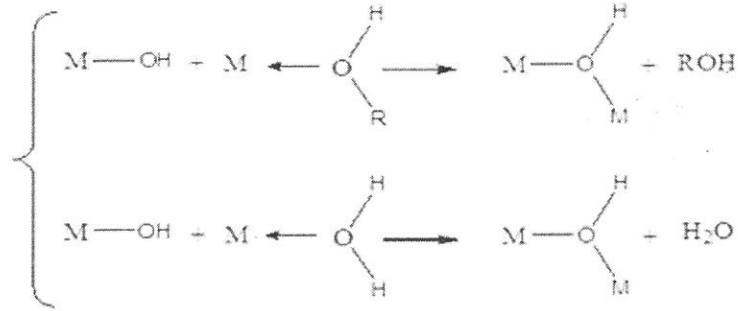
Şekil 1.6. Alkoksilasyonun mekanizması [40]

2. Oksolasyon: Bu mekanizma alkoksilasyon ile aynı mekanizmayı izler. Ancak burada ayrılan molekül sudur (Şekil 1.7) [26, 30].



Şekil 1.7. Oksolasyonun mekanizması [40]

3. Olasyon: M-OH-M şeklinde iki metal atomu arasında bir hidroksö köprüsünün oluşması demektir. $N-z > 0$ olduğunda yani metal atomunun koordinasyon küresi dolu olmadığında meydana gelir. Ortamdaki alkolün veya suyun derişimine bağılı olarak olasyon iki şekilde gerçekleşir (Şekil 1.8) [26, 30, 40].



Şekil 1.8. Kondenzasyon tepkimelerinin olasyon mekanizması [40]

1.4.1.3. Metal alkoksitlerin kimyasal modifikasyonu (şelatlaşma)

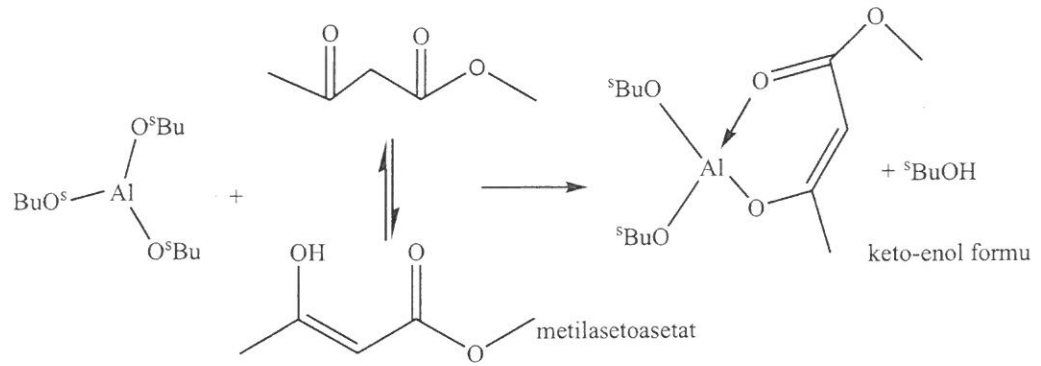
Metal alkoksitler oldukça elektronegatif OR gruplarının (sert- π verici) varlığından dolayı çok reaktiftirler. OR grupları yüksek oksidasyon durumlarında metali dengede tutar ve metal nükleofilik atak için oldukça elverişli olur [40]. Bunun sonucunda metal alkoksitler hidroliz, kondenzasyon ve öteki nükleofilik reaksiyonlara karşı daha az kararlı olurlar ve homojen jeller yerine çökelekler oluştururlar [28, 40, 45].

Metal alkoksidin hidrolize karşı kararlılığı arttırmak ve anında olan çökelmeleri önlemek amacıyla hidrolizlenebilir alkoksi gruplarının sayısının azaltılması, koordinasyon kısımlarının bloke edilmesi [45] gibi yöntemler kullanılabilir [26]. Metal alkoksidin modifiye edilmesinde pek çok şelatlaştırıcı molekül kullanılmaktadır [46, 47]. Bunlar alkoller, asetilaseton, allilasetoasetat, dioller ve organik asitler gibi organik ligantlardır [47].

Metal alkoksitlerin modifikasyonunda şelatlaştırıcı ligantın rolü pek çok çalışmada rapor edilmiştir. Örneğin Babonneau ve arkadaşları, Etac (etilasetoasetat) grubu ile modifiye edilmiş $Al(OBu)_3$ 'ün hidroliz reaksiyonlarına duyarlılığının $Al(OBu)_3$ 'den daha düşük olduğunu belirlemişlerdir [48]. Şekil 1.9'da şelatlaştırmaya örnek olarak metilasetoasetat ile kompleksleştirilen alüminyum tri-sek bütoksit verilmiştir.

Karboksilatlar, β -diketonlar, fosfonatlar, sülfonatlar gibi iki dişli ligantlar (köprüleme ya da şelatlaştırma), tek dişli ligantlarla kıyaslandığında çok daha kuvvetli bağlandıklarından, metale bağlı kalan OR gruplarından çok daha zor hidroliz olurlar [49].

Şelatlaştırılmış metal alkoksitlerin hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonları sonrasında kontrollü ve homojen karışımlar elde edilebilir [41]. Tablo 1.2'de metal alkoksitlerin kimyasal modifikasyonu için kullanılan bazı kompleksleştirici ligantlar örnek olarak verilmiştir.

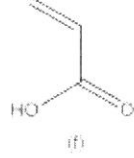
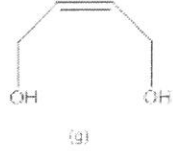
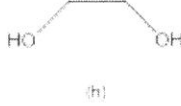
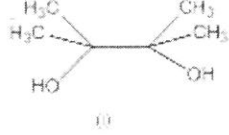
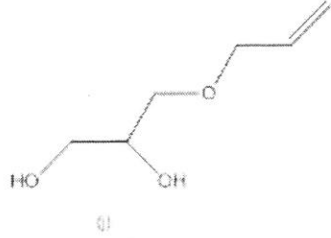
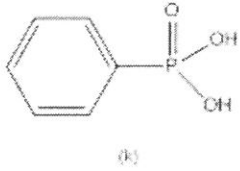


Şekil 1.1. Alüminyum tri-sek bütoksidin kompleksleşmesi [50]

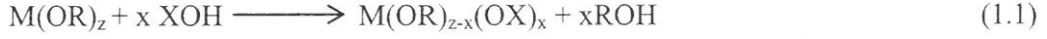
Tablo 1.2. Metal alkoksitlerin kimyasal modifikasyonu için kullanılan bazı kompleksleştirici ligantlar [51, 52]

asetil aseton	(a)
benzoilaseton	(b)
2-(metakriloksi)etil asetoasetat	(c)
asetik asit	(d)
3-pentenoik asit [53, 54]	CH ₃ CH=CHCH ₂ COOH

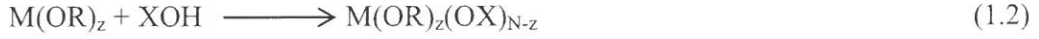
Tablo 1.2.(Devam) Metal alkoksitlerin kimyasal modifikasyonu için kullanılan bazı kompleksleştirici ligantlar [51, 52]

akrilik asit	
cis-2-büten-1,4-diol	
etilen glikol	
pinakol	
3-allyloksipropan-1,2-diol	
fenilfosfonik asit	

Tipik olarak modifikasyon, nükleofilik substitusyon (S_N) reaksiyonu ile meydana gelir. Bir metal alkoksit ile nükleofilik bir reaktif'in (XOH) reaksiyonundan yeni bir moleküler başlatıcı elde edilir.



Eğer M koordinasyon sayısı olarak doymamışsa ($N-z>1$), nükleofilik katılma (A_N) ile



oluşur. $\delta(M)>>1$, $(N-z)>1$ ve XOH güçlü bir nükleofil olduğunda, alkoksitin bu modifikasyona karşı reaktivitesi artar.

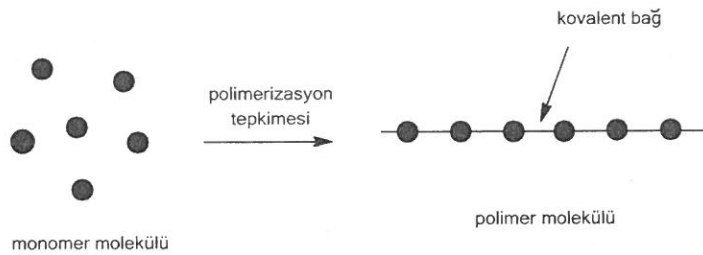
Modifiye edilmiş başlatıcının hidroliz ve kondenzasyon davranışı, modifiye edici ligantların kararlılığına bağlıdır. Tipik bir modifikasyon sentezinde, elektronegatifliği daha az olan alkoksit ligantlar hidroliz sırasında tercihli olarak uzaklaştırılır. Daha elektronegatif olma eğiliminde olan modifiye edici ligantlar hidroliz boyunca aynen kalır sadece kondenzasyon sırasında uzaklaştırılırlar. Modifiye edilmiş başlatıcılarda modifiye edici ligantların kararlılığı, kondenzasyonun azaltılmasına karşı etkili işlevselliğe neden olurlar. Kondenzasyon yolununun değişimi ile yüksek yoğunluklu ürünler daha az miktarda oluşur ve jelleşme gelişir [28].

2. POLİMERLER

Polimer kelimesinin kökünü incelediğimizde ‘poly’ (çok) ve ‘meros’ (küçük parça) anlamına gelmektedir. Polimer çok sayıda küçük molekülün birbirine kovalent bağlarla bağlanmasıyla inşa edilen büyük (makro molekül) moleküllerdir. Polimer moleküllerini oluşturmak için birbirleriyle kombine olan bu küçük moleküllere monomer adı verilir [55, 56].

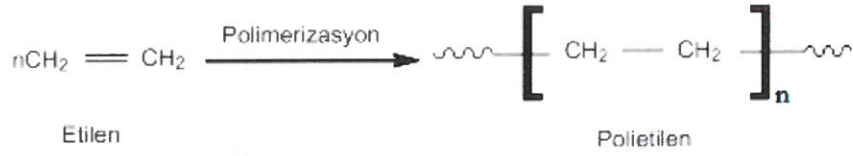
Monomer; polimerik madde içinde tekrar eden en küçük moleküldür. Monomerin kimyasal ve fiziksel özellikleri elde edilen polimerin karakteristik özelliklerini belirler [57]. Polimeri oluşturan monomerler aynı kimyasal yapıya sahip olabileceği gibi, farklı kimyasal formüle sahip monomerler de olabilir. Tek tip monomerden oluşan polimerlere homopolimer, farklı monomerlerden oluşan polimerlere kopolimer denir [55].

İki monomerin kimyasal bağ ile birleşmesi sonucu oluşan moleküle dimer, üç tanesinin birleşmesi ile oluşan moleküle trimer, dört tanesinin birleşmesiyle oluşan moleküle tetramer denir. Yüzlerce monomerin birleşmesinden oluşan çok daha büyük makro-moleküllere ise polimer adı verilir. Çok sayıda aynı veya farklı monomerin bir kimyasal işlemle birbirleriyle birleşerek uzun zincirler (makromoleküller) oluşturmaya “polimerizasyon” denir (Şekil 2.1).



Şekil 2.1. Polimerizasyon tepkimesinin basit gösterimi

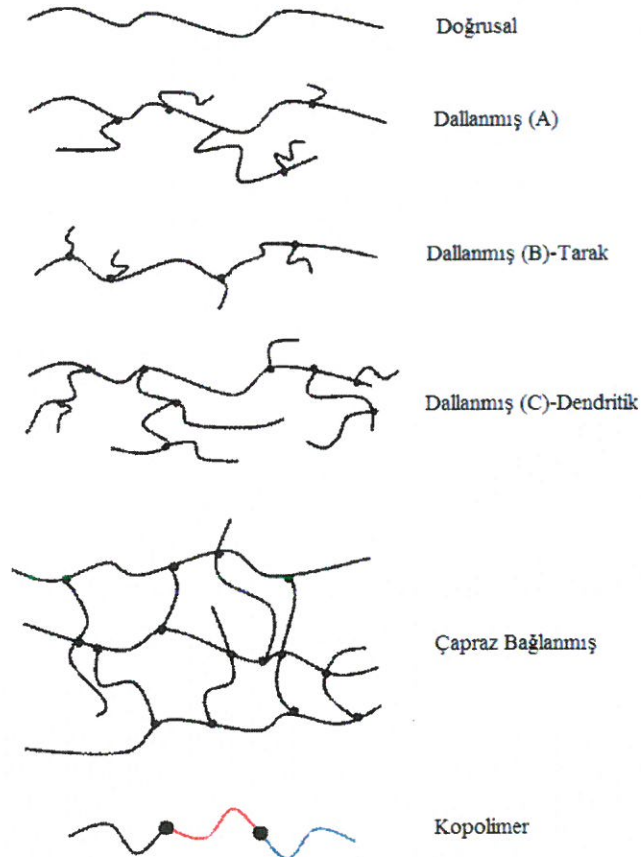
En basit sentetik polimer polietilendir ve etilen monomerinin polimerleşmesi sonucu oluşur. Şekil 2.2’de etilenden polietilene dönüşümün tepkimesi verilmiştir.



Şekil 2.2. Etilenin polimerleşme tepkimesi

n: polimerizasyon derecesi olup, bir polimerizasyon zincirindeki monomer sayısını ifade eder.

Polimerizasyon derecesi 10.000 ve daha büyük değerlere çıkabilir. Molekül kütlesi 500–600 Da civarında olan polimerlere “oligomer” denir. Bir polimerin yeterli fiziksel özelliklere sahip olabilmesi için molekül kütlesinin 10^4 Da’nın üzerinde olması gerekir. 10^6 Da ve daha büyük molekül kütlesi polimerlere “yüksek polimer” denmektedir [57].



Şekil 2.3. Bağlanma şekillerine göre polimerler

Monomer molekülleri makromolekölü oluşturmak için birbirine doğrusal olarak bağlandığında doğrusal polimerler elde edilir. Ancak makromolekölü oluştururken dallanmalar ve kendi içinde bağlanmalar da düzenlenerek üç boyutlu bir ağ da yaratılabilir. Şekil 2.3'de bağlanma biçimlerine göre adlandırılan polimerler gösterilmektedir.

Polimer zincirinin konformasyonu, bir polimer molekülünün ana zincirindeki atomların, bu atomlar arasında bulunan bağlar etrafında dönme hareketleriyle alabileceği farklı geometrik düzenleri tanımlamak için kullanılır. Polimerin bulunduğu sıcaklık, basınç ve çözelti gibi koşullara göre konformasyonu değişik şekiller alabilir. İki ana konformasyon bulunmaktadır; tam uzamış polimer zinciri konformasyonu (çubuk gibi) ve tam büzülmüş polimer zinciri konformasyonu (yumak gibi). Bu iki ana konformasyon iki ayrı uçta bulunan geometrik düzendir ve yüksek enerji seviyesinde bulunurlar. Bu sebeple polimer zincirleri bulundukları koşula göre iki ucun arasında herhangi bir konformasyonda bulunabilirler. Hatta genellikle bu iki ucun arasındaki geometriyi tercih ederler ve rasgele büzülmüş konformasyonda bulunurlar.

Polimer molekülü boyunca peş peşe bağlanarak zincirin ana iskeletini oluşturan kısma ana zincir denir. Ana zincir genellikle karbon-karbon bağlarından oluşan bir iskelet oluştursa da oksijen gibi başka atomlar içeren ana zincirler de mevcuttur. Polimer ana zinciri yerine polimer omurgası teriminin kullanılması da oldukça yaygındır.

Polimerin zincirinin sadece düz bir ana zincirden oluşmadığı durumlar da vardır. Ana zincirdeki atomlara bağlanan ve zincirden ayrı başka bir kısa yan molekül oluşturan kısımlara yan gruplar adı verilir. Birçok polimer farklı yan gruplara sahip monomerlerden sentezlenir. Polimer zincirinin üzerindeki yan gruplar, gruptaki molekülün büyüklüğüne, esnekliğine ve fiziksel kuvvet etkileşimlerine göre polimerin fiziksel hali ve mekanik özellikleri başta olmak üzere, bütün fiziksel özelliklerini etkiler [55].

2.1. Polimerlerin Sınıflandırılması

Kauçuk, nişasta ve selüloz gibi doğal polimerlerin işlenmelerindeki sorunlar, ürünlerin fiziksel ve mekaniksel özelliklerinin yetersiz olması gibi nedenlerden dolayı doğal polimerler yerini 'modifiye edilmiş polimerlere' ya da yarı sentetik polimerlere bırakmıştır. 1839 yılında Goodyear'ın PVC ve PU sentezlenmesinde kullanılan kükürtle vulkanize edilmiş kauçuk olan Libonit'i üretmesiyle yarı sentetik polimerlere olan ilgiyi daha fazla artırmıştır. Özellikle 1953 yılında Ziegler ve Natta bazı alüminyum alkali bileşiklerini katalizör olarak kullanarak etilenin düşük basınçta polimerizasyonunu gerçekleştirmesi araştırmacılara Nobel Ödülü kazandırmıştır [58].

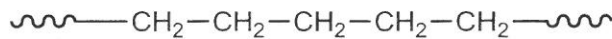
Polimerleri sınıflandırmada kullanılan evrensel bir sistem henüz bulunmamakla birlikte polimerleri inceleyebilmek için sınıflandırmak gerekir. Bu amaçla aşağıdaki sınıflandırmalar yapılmıştır.

Tarihsel gelişimlerine göre:

- Doğal polimerler: doğal kauçuk, proteinler, nükleik asitler (DNA ve RNA), enzimler, selüloz, nişasta, reçine vb.
- Modifiye edilmiş doğal polimerler: doğal selülozdan elde edilen 'rejenere selüloz' ve diğer selüloz türevleri.
- Yapay polimerler: plastikler, elastomerler, yapıştırıcılar, reçineler, fiberler.

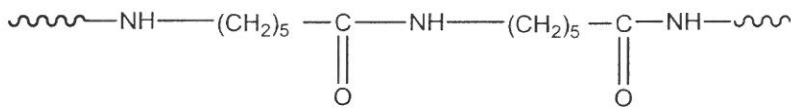
Kimyasal bileşimlerine göre:

- Homozincir: polimer zinciri üzerinde bulunan atomların türleri aynıdır.



Polietilen

- Heterozincir: polimer zinciri üzerinde bulunan atomların türleri farklıdır.



Polikaprolaktam

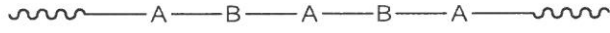
Yapılarına göre:

- Homopolimer: tek bir monomer biriminin tekrarlanmasıyla oluşan polimerlerdir.



- Kopolimer: iki monomer karışımından oluşan polimerlerdir.

➤ Ardışık kopolimer:



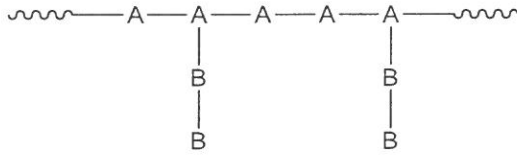
➤ Blok kopolimer:



➤ Gelişigüzel kopolimer:



➤ Graft kopolimer: ana zincire bağlı farklı monomerlerin tekrarlandığı yan gruplar bağlıdır.

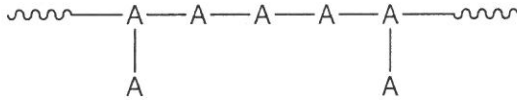


- Homo ve kopolimerler aşağıdaki şekillerde bulunabilirler:

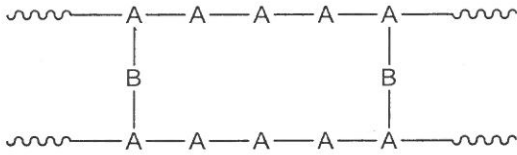
➤ Doğrusal



➤ Dallanmış



➤ Çapraz bağlı



Sentez yöntemine göre:

- Katılma polimerleri örnek: polistiren oluşumu
- Kondenzasyon polimerleri örnek: poliester oluşumu

İşleme şekillerine göre (ısıya veya çözücülere gösterdikleri davranışa göre):

- Termoplastikler: ısı ve basınç altında yumuşar, akar ve şekillendirilir veya bir çözücüde çözülüp şekillendirilir. Örnek: polietilen, polipropilen, nylon vb.
- Termosetler: çapraz bağlı olup çözünmezler ve erimezler. Çözmek ve eritmekle şekillendirilemezler. Örnek: bakalit (fenol-formaldehit polimeri), silikon vb.

Son kullanım yerlerine göre:

- Plastikler, yapıştırıcılar
- Kauçuklar
- Fiberler
- Kaplamalar

Fiziksel durumuna göre:

- Amorf: Polimer zincirlerinin tamamı geliş güzel şekilde birbirinin içine girmiş yün yumakları şeklindedir.
- Kristalin: Polimer zincirlerinin tamamı belli bir düzene girmiş veya kristallenmiştir.
- Yarı kristalin: Polimerik yapının bazı bölümleri kristalin, bazı bölümleri amorfudur.

Fiziksel hal ve geçişlerine göre:

- Camı geçiş sıcaklığının (T_g) üstünde bulunan polimerler: Polimer zincir segmentleri ısıya bağlı olarak sürekli hareket eder. Genel olarak ‘kauçuğumsu polimer’ olarak adlandırılırlar.
- Camı geçiş sıcaklığının (T_g) altında bulunan polimerler: Zincir segmentlerinin hareketleri tamamen durmuş ve yapı cam gibi kırılgan hal almıştır. Bunlara genel olarak camı denir [57].

2.2. Polimerlerin Yapısı

2.2.1. Polimerlerde moleküler kuvvetler ve kimyasal bağlanma

Polimer zincirlerinin her bir zinciri içinde çok sayıda molekül içi kimyasal bağ olduğu fakat moleküller arası kimyasal bağın olmadığı yani zincirlerin birbirinden kimyasal olarak bağımsız olduğu belirtilmiştir.

Polimerik bağlar polimerik malzemenin özelliklerini önemli oranda etkilemektedir. İki tür polimerik bağ bulunmaktadır.

- Birincil Bağlar: İyonik ve kovalent bağlardır. Birincil bağlar genel olarak yapının ısı ve fotokimyasal kararlılığını belirler.
- İkincil Bağlar: van der Waals kuvvetleri veya moleküller arası kuvvetlerdir. Moleküllerin katı veya sıvı fazlar şeklinde bir arada tutulmasını sağlar. Bu kuvvetler;
 - ✓ Dipol (elektrik) kuvvetleri
 - ✓ İndüksiyon (etki) kuvvetleri
 - ✓ Dispersiyon (dağılma) kuvvetleri şeklinde tanımlanabilir.

İkincil bağlar polimerlerin erime, çözünme, buharlaşma, deformasyon gibi fiziksel ve kimyasal özelliğini kontrol eder. İkincil bağların oluşturduğu bir diğer bağ türü de hidrojen bağıdır ve 'OH', 'COOH', 'NHCO' gibi gruplar içeren moleküller arasında gözlenir. Mesela selülozda kovalent bağlarla oluşan doğrusal yapı, hidrojen bağlarının varlığı ile üç boyutlu ve kolay çözünemeyen bir yapıya ulaşır.

Polimerler katı, sıvı veya çözelti halinde bulunabilir. Polimerler arasındaki yapı farklılıkları polimerlerin ısı, mekanik ve fiziksel özellikleri ile ilgilidir [57].

2.2.2. Polimerlerde molekül kütlesi ve polidispersite

Polimerlerin fiziksel özellikleri molekül kütlesi ile ilişkilidir. Bu nedenle beklenen fiziksel özellikleri gösterebilmeleri için polimerlerin belirli bir molekül kütlesine sahip olmaları gerekir [58].

Bir polimer molekülünün büyüklüğü (ya da uzunluğu) tekrar eden monomer birimlerinin sayısı ile verilir ve buna 'Polimerizasyon Derecesi' denir. Bir polimerin molekül kütlesi (ya da mol kütlesi) ise polimeri oluşturan tekrar birimlerinin molekül kütlesi ile polimerizasyon derecesinin çarpımıdır ve g/mol ile ifade edilir [55].

Polimerlerde molekül kütlesi dağılımı arttıkça ortalama molekül kütlesi/sayıca ortalama molekül kütlesi M_w/M_n oranı kullanılır. M_w/M_n oranına polidispersite (PDI) ya da heterojenlik indeksi (HI) denir [59]. Monodispers polimerler için M_w/M_n değeri 1'e eşittir ve polidisperslik arttıkça bu oran da artar [55].

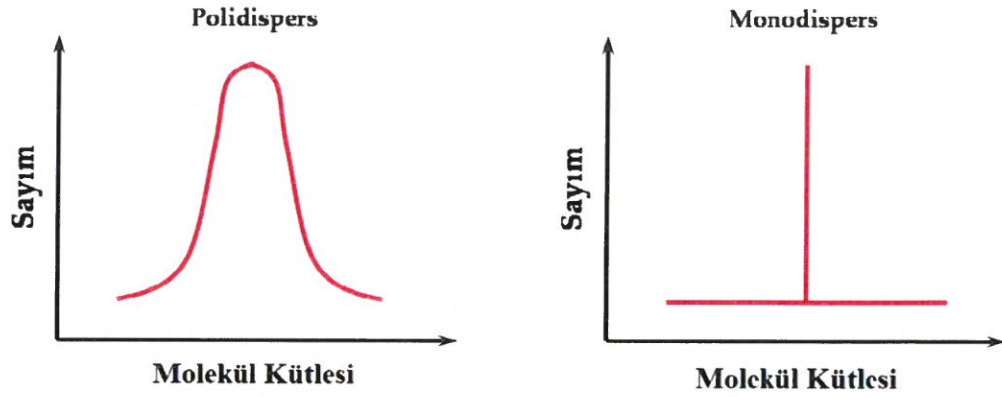
Molekül kütlesinin çok yüksek olması da mekanik davranışlar açısından fayda sağlarken, işlenebilirlikleri zorlaştırmaktadır. Hem işlenebilirlik hem de yeterli mekanik özelliklere sahip ticari polimerik ürünlerde molekül kütlesinin 10^4 - 10^6 arasında olması istenir [57].

Genellikle molekül kütlesinin artması ile yapıda moleküller arası çekim artmakta ve buda polimerin mekanik ve ısı özelliklerini etkilemektedir. Polimerlerin molekül kütleleri, jel geçirgenlik kromatografisi, viskozimetrik ölçüm, ozmotik basınç ve ışık saçılması gibi yöntemlerle belirlenebilir [58]. Sentetik polimerlerdeki PDI oranları Tablo 2.1’de verilmiştir.

Tablo 2.1. Sentetik polimerlerde polimerizasyon durumuna göre ortaya çıkan PDI oranları [58]

Polimer	PDI (M_w/M_n aralığı)
Monodispers (tek dağılımlı) polimer, ideal	1,00
Canlı (yaşayan) polimer sistemleri	1,01-1,05
Katılma polimeri, birleşmeyle sonlanma	1,5
Katılma polimeri, orantısız sonlanma veya kondenzasyon polimeri	2,0
Yüksek dönüşüme uğramış vinil polimerleri	2,0-5,0
Koordinasyon polimerizasyonu ile hazırlanmış katılma polimerleri	8-30
Dallanmış polimerler	20-50

Polimerlerin molekül kütlesinden bahsederken önemle vurgulanması gereken bir nokta polimer makro-moleküllerinin tek bir molekül kütlesine sahip olmamalarıdır. Polimerleri sentezlerken kullanılan reaksiyona bağlı olarak, bir polimerin molekül kütlesi aslında küçük moleküller gibi monodispers değil, polidispers'tir. Yani sentez sırasında bağlanan monomerler, tek bir molekül kütlesine sahip polimerleri değil, birçok farklı molekül kütlesine sahip polimerler oluştururlar (Şekil 2.4) [55].



Şekil 2.4. Polidispers ve monodispers polimerlerde molekül kütlelerinin şematik gösterimi

Birçok farklı yöntemle çözelti içindeki bir polimerin molekül kütlesi hesaplanabilir. Bu yöntemler bağlaışık özelliklere ya da ışık kırılmasına göre hesaplama yapılmasını sağlar. Her bir ölçüm metodu için farklı molekül kütleleri hesaplanır çünkü her metodun meyilli olduğu ölçülebilir bir polimer büyüklüğü vardır. Bazı yöntemler yüksek molekül kütlelerindeki polimerlere eğilim gösterirken, diğer yöntemler düşük molekül kütlelerindeki polimer zincirlerine meyilli olabilir.

Polimeri oluşturan zincirlerin sayısı ve kütlesi polimerin kütlesini belirlediğinden polimerlerde ortalama molekül kütlelerinden bahsedilir [59].

Hem polimer zincirinin oluşumu hem de polimer zincirinin sonlanması tamamen rastlantısal, yani monomerler birbirleriyle rastlantısal olarak tepkime verirler ve polimer zincirindeki monomer birimlerinin sayısı birbirlerinden farklıdır. Bu nedenle hem doğal hem de yapay olarak elde edilen ürün, çeşitli moleküler kütlelerdeki polimer moleküllerinin bir karışımıdır. Bu yüzden polimerler için bir moleküler kütle dağılımından ve ortalama bir molekül kütlelerinden söz etmek gerekir.

Polimerlerin molekül kütle ortalamaları moleküler kütlelerin elde edilmesine göre iki kategori altında toplanır [60].

2.2.2.1. Sayıca-ortalama molekül kütlesi

Sayıca ortalama molekül kütlesi ' M_n ' bir polimer numunesi içinde bulunan polimer moleküllerinin sayısını ölçer ve polimer örneğindeki bütün moleküllerin toplam kütlelerinin toplam mol sayısına bölünmesiyle bulunur.

$$\overline{M_n} = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} = \frac{\text{Toplam ağırlık}}{\text{Toplam sayı}} \quad (2.1)$$

N_i: i ile gösterilen belli boydaki moleküllerin sayısı

M_i: i ile gösterilen moleküllerin molekül kütlesi [57].

Donma noktası alçalması (krisyoskopi), kaynama noktası yükselmesi (ebüliyoskopi), osmotik basınç (zar osmometresi) ve buhar basıncı düşmesi gibi kolligatif özelliklerin ölçülmesine dayanan yöntemlerle sayıca ortalama molekül kütlesi elde edilebilir. Osmometri, bunlar arasında en sık kullanılan yöntemlerdendir [55, 57].

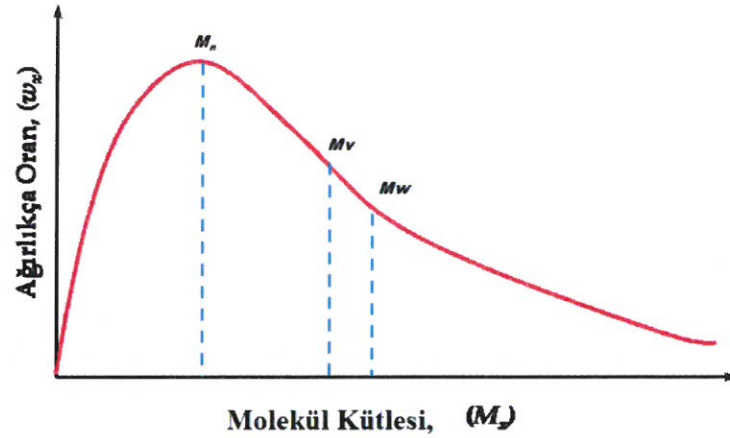
2.2.2.2. Kütlece-ortalama molekül kütlesi

Polimer zinciri büyüdükçe polimer çözeltisinde kırılan ışık daha fazla olur. Kütle ortalama molekül kütlesi 'M_w' büyük zincirlere sahip yüksek molekül kütleli polimerlerin çözeltilerinden ışık kırılması yöntemiyle elde edilen ortalama molekül kütlesidir. Bu yöntem 5000-10000'den yüksek olan her polimer için kullanılabilir.

$$\overline{M_w} = \sum_i w_i M_i \quad (2.2)$$

M_w, M_i kütlesindeki moleküllerin, w_i kütlelerine göre oranlarıyla çarpımlarının toplanması sonucu hesaplanır [55].

Birçok polimerin polidispers olduğu düşünülürse, polidispers polimerlerde yapılan ölçümlerde M_w>M_n olarak çıkması beklenir. Ve molekül kütlesinin dağılımı arttıkça (yani polidisperslik arttıkça) ölçülen farklı molekül kütlelerinin arasındaki farklar da artar (Şekil 2.5).



Şekil 2.5. Polimerlerde moleküler kütle dağılım şeması

Birçok uygulama için genellikle M_n ve sonra da M_w değerleri kullanılır. M_n düşük polimer kütlelerine eğilim gösterirken, M_w büyük polimer zincirlerinde iyi sonuçlar verir [55].

2.2.3. Polimerlerin mol kütlelerini belirleme yöntemleri

Polimerik malzemeyi anlamak ve kontrol etmek için karakterizasyon yöntemlerinin kullanmak gerekir [55]. Polimerlerin karakterizasyonu için polimerlerin molekül kütleleri önemli bir ölçüttür. Polimerlerin molekül kütleleri, son grup analizleri, ışık saçılma yöntemi, ultra santrifüj yöntemi, viskozite yöntemi ve jel geçirgenlik kromatografisi gibi değişik yöntemlerle belirlenir [61, 62].

Ozmotik basınç, ışık saçılma, ultrasantrifüj gibi yöntemlerle yüksek mol kütleli polimerlerin mol kütleleri ölçülebilir [63]. Ancak, iri molekülü, zor çözünen ve buhar fazına geçemeyen polimerlerin molekül kütlelerini belirlemek kolay değildir. Molekül kütlesi türlerinin deneysel olarak bulunabilmesi için polimerlerin çözelti halinde olması gerekir. Bu nedenle polimerlerin iyi bir çözücüsü bulunmalıdır [64].

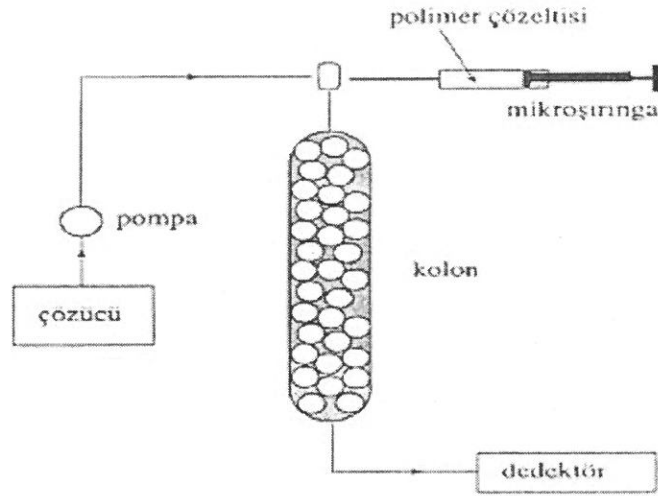
Şekil 2.6' da görüldüğü üzere jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) en basit anlamda, polimerleri ayırma kolonundan geçirerek molekül büyüklüklerine göre kısımlara ayırma amacıyla kullanılan bir yöntemdir [62, 63].

Ayrırma kolonu, belli büyüklüğün altındaki moleküllerin içlerine girmesine izin veren küçük gözeneklere sahip küresel taneciklerle doldurulmuştur. Polimer çözeltisi

kolona verildiğinde, küre gözeneklerine girebilecek küçüklerdeki polimer molekülleri gözeneklerin içerisinden dolaşarak ilerleyeceğinden daha uzun yol alarak kolonun altına ulaşır.

Küre gözeneklerine girmeyecek kadar büyük olan polimer molekülleri ise kürelerin etrafından geçerler ve daha kısa bir yol izleyerek kolon çıkışına ulaşırlar. Bu nedenle, kolon altından önce iri polimer molekülleri ayrılır.

Ayrırma kolonları genellikle 1 cm çapında, uzunluğu dolgu maddesi türüne bağlı olarak 3-30 cm arasında değişen çelikten yapılmış türlerdir. Kolonu doldurmada daha çok çapı 10-100 mm dolayında cam ya da çapraz bağlı polistiren küreler kullanılır.



Şekil 2.6. GPC kromatografisinin sistematik gösterimi [65]

Ölçümler, kolondan ayrılan çözeltinin bir dedektörle izlenmesi ile gerçekleşir. Bu amaçla iki tip dedektör kullanılır. Diferansiyel refraktometre yaygın kullanılan bir dedektör sistemidir ve çözücü ile çözeltinin kırılma indisi farkını ölçer. Kırılma indisi farklarının zamana karşı grafiğe geçirilmesi ile doğrudan polimerlerin mol kütlesi dağılım eğrisi elde edilir. Dedektör olarak UV-spektrofotometresi de kullanılmaktadır. Bu durumda spektrofotometre uygun bir dalga boyuna ayarlanır.

Ölçümlerden elde edilen absorbans değerleri zamana karşı grafiğe alınarak mol kütlesi dağılım eğrisi çizilir.

Jel geçirgenlik kromatografisinde kullanılan ayırma kolonları, önceden belirli bir polimer-çözücü sistemine karşı kalibre edilirler. Kalibrasyonun yapılabilmesi için bir polimer mol kütlesi açısından tek dağılımlı örneklerinin hazırlanması ve her bir fraksiyonun çözeltisinin kolondan atılarak alıkonma hacimlerinin veya alıkonma sürelerinin belirlenmesi gerekir. Alıkonma hacimleri veya alıkonma süreleri mol kütlelerinin logaritmalarına karşı grafiğe alınarak kalibrasyon eğrisi çizilir. Mol kütlesi bulunacak örnek polimer, kolondan geçirilir ve alıkonma hacmi veya alıkonma süresi bulunur. Daha sonra kalibrasyon eğrisi üzerinden alıkonma hacmine veya alıkonma süresine karşılık gelen mol kütlesi okunur [63].

2.2.4. Polimerlerin kullanım alanları

Polimerler gündelik yaşamımızın hemen her alanında kullanılan çok yönlü malzemelerdir. Polimerik malzemelerin bu kadar yaygın olmalarının sebepleri hafif, güvenli, dayanıklı ve düşük maliyetli olmalarıdır. Polimerler pek çok alanda kullanılmaktadır. Bunları kısaca özetleyecek olursak;

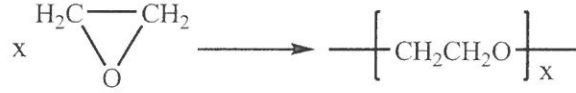
- Tekstil (dacron, akrilik),
- Elektronik eşya (PE, PVC, PP),
- Otomotiv sanayi (kauçuk, polikarbonat),
- Sağlık (PE, PP),
- Yapı malzemeleri (PVC, PP),
- Yiyecek-içecek endüstrisi (PE),
- Spor eşyaları (poliüretan, naylon) [55].

2.3. Halka-Açılma Polimerizasyonu

Halka-açılma polimerizasyonu (ROP) siklik eterler, laktamlar, laktonlar ve siloksanlar gibi siklik monomerlerin polimerleşmesi için önemli bir tekniktir [56]. Siklik monomerlerin çoğu heterosiklidir, buna bağlı olarak yüksek polarize yapılarından dolayı halkadaki fonksiyonel gruplar polarizasyon'a maruz kalırlar. Bu nedenle, nükleofil ve elektrofillerin geniş bir kısmı polimerizasyonu başlatmak için siklik monomerler ile reaksiyona girebilir [66].

2.3.1. Halka-açılma polimerizasyonunun mekanizması

Halka-açılma polimerizasyonunda yalnız aktif zincirler ve monomer molekülleri arasında tepkime olur ve monomer molekülleri katılma polimerizasyonuna benzer şekilde birer birer zincire katılırlar [67]. Etilen oksit için halka-açılma prosesi aşağıda gösterilmektedir (Şekil 2.7) [68].



Şekil 2.7. Etilen oksit'in halka-açılma polimerizasyonunun genel gösterimi

Siklik monomerlerin polimerleşebilirliği hem termodinamik hem de kinetik faktörlere bağlıdır. Kinetik olarak polimerizasyon, halka açılması için mevcut bir mekanizmanın bulunmasını ve halkanın reaksiyona maruz kalmasını gerektirir. Halkada bir heteroatomun (O, S, N) varlığı nükleofilik ya da elektrofilik başlatıcının saldırısına olanak sağlar. En önemli faktör termodinamik faktördür, yani halkalı monomer ile doğrusal polimerin göreceli kararlılıklarının oranıdır. Başka bir ifadeyle polimer kararlı ise polimerizasyon görülür, monomer kararlı ise polimerizasyon görülmez [55, 69].

Termodinamik faktörü $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ ile ifade edecek olursak serbest enerji değişimi (ΔG) negatifse, ROP termodinamik olarak tercih edilir. ΔH , halka gerilmesinin açık bir göstergesidir [68].

Halka gerilmesi ile halkadaki atomlar arasındaki bağlarda açısız bozukluklar oluşur. Ayrıca halka sistemi üzerindeki süstituentler ile sterik etkileşimler meydana gelir. [70].

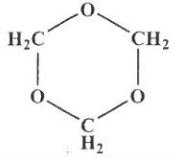
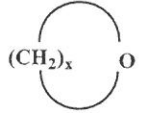
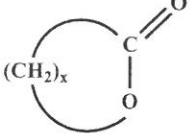
Örneğin 3- ve 4-üyelı küçük halkalar oldukça gergindirler ve halka-açılması ile ilgili olarak büyük ekzotermik entalpiye sahiptirler. Bu durumda entalpi halka-açılmasında serbest enerjiyi belirlemede en önemli faktördür ve ΔH , 3- ve 4- üyelı halkalarda ΔG ye katkı sağlamaktadır [68, 69]. Bundan dolayı en reaktif monomerler (termodinamik olarak daha az kararlı olanlar), 3- ya da 4- üyelı halkalardır. Aksine daha az gergin 5- den 9-üyelı halkalara kadar olan midyum halkalar daha az tercih edilirler çünkü

entalpi çok daha küçüktür ve yaklaşık olarak entropiye eşittir (herikiside negatiftir) serbest enerji daha az negatif olur. Sonuç olarak siklik eterler için reaktivite $3>4>8>7>5>6$ sırasına göre azalır. Halka-açılma polimerizasyonu ile hazırlanan ticari olarak önemli polimerler Tablo 2.2’de gösterilmiştir.

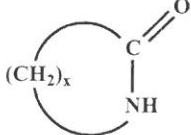
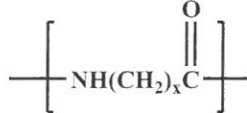
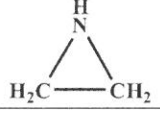
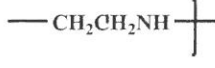
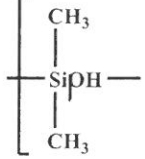
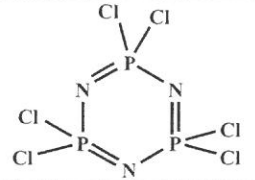
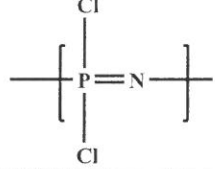
2.3.1. Siklik eterler/epoksitler

Üç üyeli siklik eterler epoksitler olarak bilinirler. En basit epoksitler etilen oksit ve propilen oksittir. Epoksitlerin halka-açılma polimerizasyonu hem anyonik hem de katyonik metotlarla başlatılabilir [68]. Polimerizasyonda alkoksit iyonları, hidroksitler, metal oksitler ve bazı organometalik bileşikler anyonik katalizörler olarak; Lewis asitleri ve protonik asitler ise katyonik katalizörler olarak kullanılabilirler [63].

Tablo 2.2.Halka-açılma polimerizasyonu (ROP) ile hazırlanan ticari olarak önemli polimerler [68]

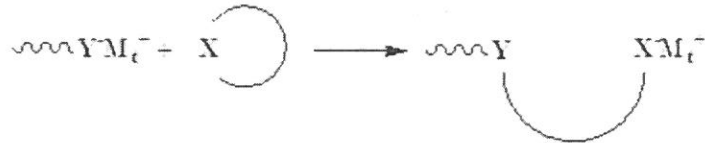
Monomer Türü	Monomer Yapısı	Tekrarlanan birim	Polimer Türü
Sikloalken		$\left[\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_x \right]$	Poli(alkenilen)
Trioksan		$-\text{CH}_2\text{O}-$	Polieter
Siklik Eter		$-(\text{CH}_2)_x-\text{O}-$	Polieter
Lakton (siklik ester)		$\left[\text{O}-(\text{CH}_2)_x-\text{C}(=\text{O}) \right]$	Poliester

Tablo 2.2. (Devam) Halka-açılma polimerizasyonu (ROP) ile hazırlanan ticari olarak önemli polimerler [68]

Laktam (siklik amit)			Poliamit
Aziridin (Alkilenimin)			Poliamin
Siklik siloksan			Polisiloksan (silikon)
Hekzakloro- Siklotrifosfazen			Polifosfazen

2.3.2. Anyonik halka-açılma polimerizasyonu

Anyonik halka-açılma polimerizasyonunda, büyüyen makromoleküler zincirin sonlarına yerleşmiş anyonik aktif merkez, nükleofilik saldırı vasıtasıyla heterosiklik monomer ile reaksiyona girer (Şekil 2.8).



Şekil 2.8. Anyonik halka-açılma polimerizasyonunun genel gösterimi

Y: bir heteroatom ya da fonksiyonel grup içeren bir heteroatom,

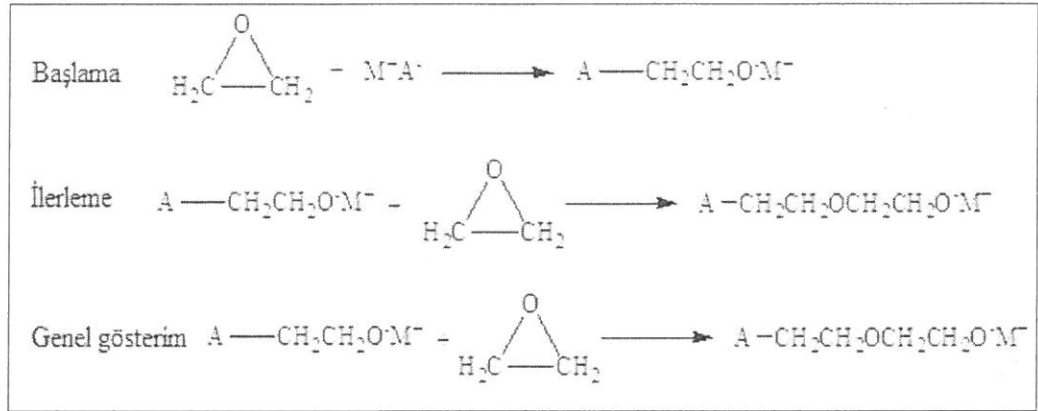
M_t: tek değerli atom ya da onyum türü katyondur.

En çok kullanılan anyonik başlatıcıların listesi Tablo 2.3'de verilmiştir [70].

Tablo 2.3. Anyonik halka-açılma polimerizasyonu için başlatıcılar

Alkali Metal Türevleri	metaller: Na, K hidroksitler: KOH, CsOH alkoksitler: CH ₃ ONa, ^t BuOK organometalik bileşikler: BuLi, karbazil Na iyon radikaller: naftelen Na amidler: NaNH ₂ karboksilatlar: CH ₃ CO ₂ Na, PhCO ₂ NR ₄
Aminler ve Fosfinler	NEt ₃ , PPh ₃
Toprak alkali metallerinin türevleri	Ca, Sr, Ba'un oksitleri ve karbonatları
(2 ⁺) değerlikli metallerin türevleri	Zn, Mg, Cd oksitler ve karbonatlar Zn, Cd tartaratlar
yüksek değerlikli metallerin türevleri	Al, Ti, Zr Alkoksitler Organometalik bileşiklerin hidroliz, alkoliz, aminolizi ZnR ₂ , CdR ₂ , MgR ₂ , AlR ₃ ile H ₂ O, NH ₃ , PhOH, ROH, HO- R-OH, HO- R-NH ₂ , NH ₂ - R-CO ₂ H
İkili ya da üçlü sistem	Al(OR) ₃ /ZnCl ₂ , Ph ₃ SnBr/Ph ₃ P, AlR ₃ /H ₂ O/asetil aseton
çinko alkoksitler	[MeOCH ₂ CH(Me)O] ₂ Zn] ₂ , [EtZnOCH(Me)CH ₂ OMe] ₂ μ-okso-alkoksitler: (RO) ₂ AlOZnOAl(OR) ₂
porfinato bileşikleri	TPPAICl (tetrafenilporfinato alüminyum klorür), TPPAIOR (tetrafenilporfinato alüminyum alkoksit)
Sifft bazı türevleri	SALCENAICl (salisilidensikloheksan-di amin alüminyum klorür), SALCENAIOR (salisilidensikloheksandiamin alüminyum alkoksit)
Kelebek benzeri kompleksler	Zn, Cd tiolatlar, sisteinatlar, Al, lantanit alkoksitler

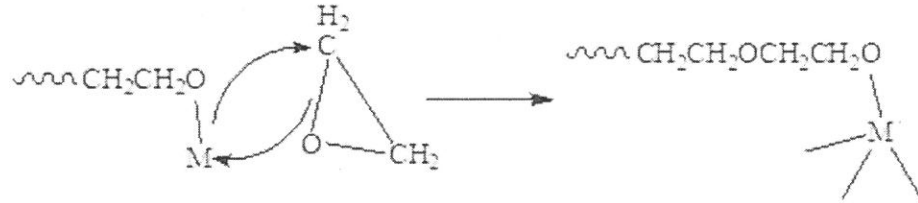
Etilen oksidin anyonik halka-açılma polimerizasyonuna ait mekanizmalar aşağıdaki gibi gösterilebilir (Şekil 2.9);



Şekil 2.9. Etilen oksit için anyonik-halka açılma polimerizasyonuna ait mekanizmalar

şeklinde gösterilebilir. $-\text{O}^-\dots\text{M}^+$ bağı, $-\text{CH}_2-\text{A}$ bağından daha iyonik olduğundan ilerleme, monomer molekülünün $-\text{O}^-\dots\text{M}^+$ bağının arasına girmesiyle meydana gelir.

Başlatıcı olarak etki eden organometalik bileşiklerin birkaçı epoksit polimerizasyonunun anyonik koordinasyon mekanizması vasıtasıyla ilerlemesine neden olur. Böyle sistemlerde ilerleme epoksit monomerinin bir oksijen-metal (O-M) bağının arasına katılması olan 'koordinasyon prosesi'ni gerektirir (Şekil 2.10).



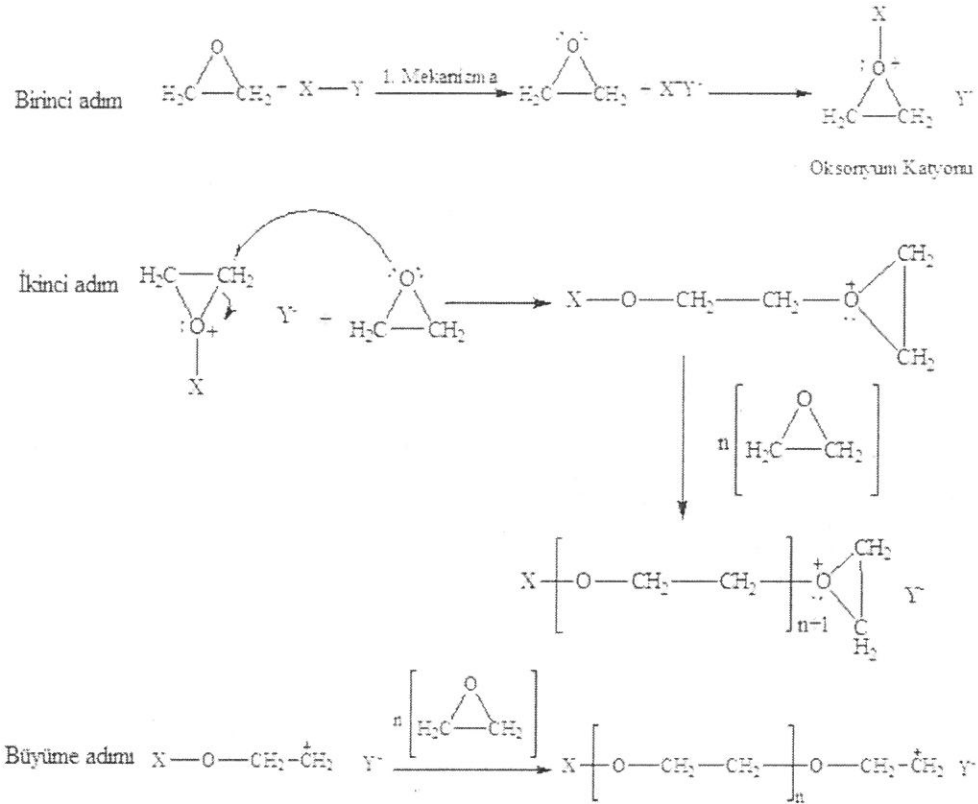
Şekil 2.10. Etilen oksit için anyonik-koordinasyon mekanizmasının basit gösterimi

Bu ilerleme reaksiyonu, büyüyen bir zincirde O-M bağının yarılması vasıtasıyla bir alkoksit anyonunun orta düzeyde oluşumu olarak görülebilir bundan dolayı anyonik koordinasyon denir. Anyonik polimerizasyonlar ilginçtirler çünkü bunlar 'canlı' proseslere yol açabilirler. Yani başlama, ilerlemeye oranla hızlıdır [68]. Ayrıca sonlanma ve transfer reaksiyonları bulunmadığından dolayı monomerin [M] başlatıcıya [I] bağıl konsantrasyonunun ayarlanması ile polimerin moleküler kütlesi kontrol edilebilir [70].

2.3.3. Katyonik halka-açılma polimerizasyonu

Katyonik halka-açılma polimerizasyonunun başlamasına yönelik iki tür mekanizma önerilmiştir [67].

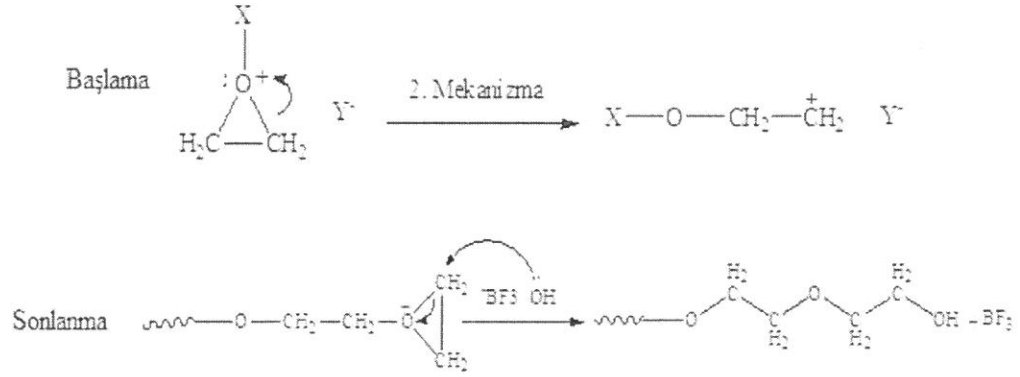
Mekanizmaların birisinde halkanın açılmadığı ve monomer ile katalizörün etkileşmesiyle daha sonra başlatıcı olarak görev yapacak bir koordinasyon ara ürünün (genellikle bir oksonyum iyonu) oluştuğu öne sürülür (Şekil 2.11) [63].



Şekil 2.11. Etilen oksit için katyonik halka-açılma polimerizasyonuna ait mekanizmalar

Şekil 2.11'den de görüldüğü gibi polimerin büyüme aşaması, başlama basamağında yaratılan oksonyum iyonunun monomerleri bünyesine ekleyip yayılması ile devam eder. Bu basamakta yaratılmış olan oksonyum iyonundaki α -karbonu artı yüklü oksijene komşu olduğu için elektron fakiridir. Bu eksiklik, monomerdeki eksi yüklü oksijenin oksonyum iyonundaki α -kARBONA saldırmasına sebep olur. Reaksiyon bölge-seçici bir reaksiyondur ve oluşan polimerdeki monomerlerin çoğunluğunun baş-kuyruk-baş-kuyruk şeklinde dizilimine sebep olur.

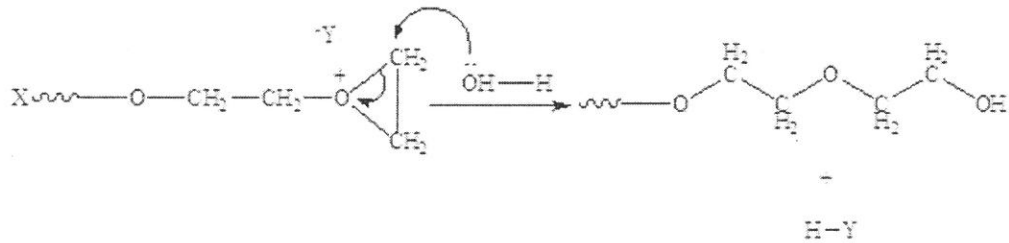
Önerilen diğer bir mekanizmada ise, katalizörün doğrudan halkaya etki ederek halkayı açtığı ve oluşan iyonik merkezin başka bir monomerle tepkimeye girerek polimerizasyon reaksiyonunu gerçekleştirdiği düşünülür (Şekil 2.12).



Şekil 2.12. Katalizörün doğrudan etki ettiği katyonik halka-açılma polimerizasyonuna ait mekanizmalar

Halka-açılma polimerleşmelerinde sonlanma genelde oksonyum iyonunun ya karşıt iyonla ya da karşıt iyondan oluşan bir anyonla reaksiyona girmesiyle gerçekleşir.

Sonlanma, başlatıcıya zincir transferi şeklinde de olabilir. Kasıtlı olarak eklenen zincir transferi elemanı da sonlanmaya sebep olabilir. İstenen belirli bir zincir sonu fonksiyonelliği ya da istenilen moleküler kütlesinin elde edilmesi için kasıtlı olarak sonlanma sağlanır. Su veya amonyak kullanılarak sonlanan zincir ile, hidroksil veya amin zincir sonu fonksiyonelliği elde edilebilir. İsteğe göre zincir sonunda karboksil foksiyonel grubu kazanmakta mümkündür. Sisteme su katılarak sonlanan polimer zincirinin sonlanma tepkimesi (Şekil 2.13) aşağıda verilmiştir.



Şekil 2.13. Halka-açılma polimerizasyonuna ait sonlanma reaksiyonu

Bazı durumlarda polimerleşmenin sonlanması, polimerin içinde olduğu çözeltideki çözünürlüğünün giderek azalması ve yayılan oksonyum merkezinin polimerin çökmekte olan katı kısmının içine gömülmesi ile de gerçekleşebilir [55].

Katyonik halka-açılma polimerizasyonu için kullanılan başlatıcılar Tablo 2.4'de gösterilmektedir [70].

Tablo 2.4. Katyonik halka-açılma polimerizasyonu için başlatıcılar

Protonik Asitler	kompleks olmayan anyonlar ile : Cl^- , CF_3COO^- , $\text{CF}_3\text{-SO}_3^-$, ClO_4^- kompleks anyonlar ile : $\text{HF}+\text{BF}_3$ ya da SbF_5 heteropoliasitler : $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$
Kararlı karbenyum ya da onyum iyonlar	Karbenyum : $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}^+\text{AsF}_6^-$ Alkoksikarbenyum : $\text{CH}_3\text{OCH}_2^+\text{SbF}_6^-$ Oksokarbenyum : $\text{RC}=\text{O}^+\text{SbF}_6^-$ Onium : Et_3O^+ , R_3S^+ , $\text{R}_4\text{N}^+\text{BF}_4^-$
Kovalent başlatıcılar (gizli katyonlar)	Süperasitlerin esterleri : ROSO_2CF_3 , ROSO_2F
Fridel-Craft Kompleksler	$\text{BF}_3\cdot\text{Et}_2\text{O}$, $\text{PF}_5\cdot\text{THF}$
Elektron Transferi ile Oluşan Katyonlar	İodonyum ve diaril halonyum tuzlar: $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{I}^+\text{SbF}_6^-$
Organometalik Başlatıcılar	Mesela katyonik türü başlama için $x/y>2$ oranı ile $\text{AlEt}_3/\text{H}_2\text{O}=x/y$

3. KATALİZÖR SENTEZİ VE HALKA-AÇILMA POLİMERİZASYONUNA YÖNELİK LİTERATÜR ÇALIŞMALARI

Yi Lee ve arkadaşları; $Zr(NEt_2)_4$ ve $Hf(NEt_2)_4$ ile $[C_4H_2NH(2,5-CH_2NMe_2)_2]$ 'in reaksiyonları sonucu $[C_4H_2N(2,5-CH_2NMe_2)_2]Zr(NEt_2)_3$ (1) ve $[C_4H_2N(2,5-CH_2NMe_2)_2]Hf(NEt_2)_3$ (2)'i sentezlemişler. Daha sonra, 1 ve 2 komplekslerini 2,6-di-tert-bütilfenol, tert-bütanol ya da pirol ile reaksiyona sokarak $[C_4H_2N(2,5-CH_2NMe_2)_2]M(OC_6H_3-2,6-^tBu_2)(NEt_2)_2$ (3, M= Zr; 4, M=Hf), $[C_4H_2N(2,5-CH_2NMe_2)_2]M(O^iBu)_3$ (5, M=Zr; 6, M=Hf) ve $[C_4H_2N(2,5-CH_2NMe_2)_2]M(C_4H_4N)_3$ (7, M=Zr; 8, M=Hf) komplekslerini elde etmişler ve bu komplekslerin (3-8) aktivitelerini ϵ -kaprolaktonun halka-açılma polimerizasyonu üzerinde gerçekleştirmişlerdir. Yapılan GPC (jel geçirgenlik kromatografisi) ölçümlerinde 3 ve 4 komplekslerinin 25 °C'de ılımlı bir reaktivite sergilediklerini, ancak 5-8 komplekslerinin daha yüksek sıcaklıklarda polimerizasyon gerçekleştirdikleri görmüşlerdir. Ayrıca geniş PDI değerleri belirlemişler (1,84-2,75) ve bunu elde edilen türevlerin birden çok reaktivite merkezlerinin olmasına karşılık geldiği sonucuna varmışlardır [71].

Bir başka çalışmada Chisholm ve arkadaşları; (BDI-3) ve $Zn[N(SiMe_3)_2]_2$ 'nin bir reaksiyonundan (BDI-3) $ZnN(SiMe_3)_2$ bileşiği (1), bu bileşiğe benzen içinde HO^iPr eklenmesiyle (BDI-3) ZnO^iPr , (2) bileşiğini, ayrıca (BDI-3) ile $Mg[N(SiMe_3)_2]_2$ 'nin oda sıcaklığındaki reaksiyonundan (BDI-3) $MgN(SiMe_3)_2$, (3) bileşiği, bu bileşiğe HO^iBu ekleyerek $[(BDI-3)MgO^iBu]_2$, (4), bileşiğini elde etmişlerdir. Hazırladıkları 2 ve 4 bileşiklerini rac-laktidin halka-açılma polimerizasyonunda kullanmışlar ve her iki bileşiğin de rac-laktid için aktif başlatıcılar olduklarını, örneğin kompleks 4'ün (magnezyum alkoksit) laktidin ROP'nunu 20 dakika içinde % 91 dönüşümle ilerlettiğini bulmuşlardır [72].

Deivasagayam ve Peruch enantiopür (1- H_2), rasemik (2- H_2), mezo (3- H_2) ve diastereomerik (4- H_2) aminodiol ligantlarından yola çıkarak yeni titanyum izo-propoksit kompleksler 1-4- $Ti(O^iPr)_2$ 'i hazırlamış ve bu kompleksleri çözelti içinde

ve bulk koşulları altında L/rac-laktidin halka-açılma polimerizasyonu için başlatıcılar olarak kullanmışlardır. Tüm komplekslerin hem çözelti içinde 70 °C’de hem de bulk içinde 130 °C’de önemli bir aktivite gösterdiklerini gözlemlemişlerdir. Örneğin çözelti içinde 1-Ti(OⁱPr)₂ katalizörünü LLA için kullandıklarında %96 dönüşüm (M_n=30480, PDI=1,60), aynı katalizörü rac-LA için kullandıklarında %>99 dönüşümle (M_n=27219 Da, PDI=1,18) polimerleşme elde etmişlerdir. Yine 1-Ti(OⁱPr)₂ katalizörünü L-LA’nın bulk polimerizasyonunda kullandıklarında % 90 dönüşümle (M_n=29640 ve PDI=1,35) polimerleşme elde etmişlerdir [73].

Li ve arkadaşları; çalışmalarında çözelti ve bulk içinde dibütil magnezyum ile başlatılan adipik anhidrit’in (AA) halka-açılma polimerizasyonunu araştırmışlar ve sonuçta dibütil magnezyumun AA’nın, halka-açılma polimerizasyonu için oldukça etkili olduğunu göstermişlerdir. 30 °C’de toluen içinde AA’nın polimerizasyonu dibütilmagnezyum ile başlatıldığında, 24 saatte M/I=10 molar oranı ile % 80 dönüşüm elde etmişlerdir. Aynı polimerizasyonu çözelti yerine bulkda yaptıklarında (90 °C’de, M/I=100 molar oranı, reaksiyon süresi:10 saat) % 70 dönüşüm elde etmişlerdir [74].

Athar ve Hakeem, [(MMPEP)Al(CH₃)(Et₂O)] ile p-(klorometil)benzil alkolün reaksiyonu ile kompleks 1’i [(MMPEP)Al(μ-OBⁿCH₂Cl)]₂, 2,2’-metilenbis(4,6-di(1-metil-1-feniletil)fenol) (MMPEP-H₂) ile ⁿBuLi, reaksiyonu ile 2’yi [(MMPEP-H)Li.(BnOH)]₂ ve 2,2’-metilenbis(4,6-di(1-metil-1-feniletil)fenol) (MMPEP-H₂) ile BnOH (benzil alkol) ya da p-(klorometil)benzil alkolün reaksiyonu ile kompleks (3)’ü [(MMPEP-H)Li.(HOB-nCH₂Cl)]₂ sentezlemişler, bunlardan kompleks 1’in ε-kaprolaktonun halka-açılma polimerizasyonuna karşı mükemmel katalitik özellikler sergilediğini (50 °C’de, 1 saatlik reaksiyon, M_n=13900 ve PDI=1,08), kompleks 2 (0 °C’de, 7 saatlik reaksiyon, M_n=7600 ve PDI=1,07), ve 3’ün ise (0 °C’de, 6,5 saatlik reaksiyon, M_n=7100 ve PDI=1,10) L-Laktidin halka-açılma polimerizasyonu için oldukça aktif olduklarını bulmuşlardır [75].

Li ve arkadaşları, asetonitril ve benzonitril koordine olmuş alüminyum-temelli Lewis asitleri (1) PhCNAl(OC(CF₃)₂PhCH₃)₃ (2) CH₃CNAl(OC(CF₃)₂PhCH₃)₃ (3) PhCNAl(OC(CF₃)₂Ph)₃ (4) CH₃CNAl(OC(CF₃)₂Ph)₃’ü yüksek verimle

sentezlemişler, çözücüsüz ortamda epoksitlerin halka-açılma polimerizasyonunda katalizör olarak kullanmışlardır. Bu dört bileşiğin iyi bilinen $B(C_6F_5)_3$ 'den (tris(pentaflorofenil) boran) daha zayıf Lewis asitleri olmalarına karşın yapılarındaki aminler vasıtasıyla epoksitlerin halka-açılma polimerizasyonuna karşın oldukça yüksek aktivite gösterdiklerini gözlemlemişlerdir. Mesela oda sıcaklığında çözücüsüz ortamda 1 bileşiğinin % 1 mol'ü ile % 99'a varan bir verim elde etmişlerdir (reaksiyon koşulları 25 °C'de 4 saatte 5.0 mmol siklohekzen oksit, 5,0 mmol anilin ve % 1 mol katalizördür) [76].

Yu Li ve arkadaşları; Biphen²⁻ (Biphen-H₂=3,3'-di-tert-bütül-5,5',6,6'-tetrametilbifenil-2,2'-diol) ligantı ile koordine olmuş dört-koordinasyonlu monomerik alüminyum kompleks $[Al(Biphen)Me(THF)]$ (1), dimerik magnezyum kompleks $[Mg(\mu-Biphen)(THF)]_2$ (2) ve tri-çinko $[Zn_3(\mu, \mu-Biphen)_2Et_2(THF)_2]$ (3) komplekslerini sentezlemişler ve 9-antrasenmetanol varlığında bu komplekslerin ϵ -kaprolakton (ϵ -CL) ve β -bütürolakton (β -BL)'nun halka-açılma polimerizasyonunda (ROP) katalizör olarak etkinliklerini araştırılmışlardır.

Çalışmalarının sonucunda 9-antrasenmetanol (9-AnOH) varlığında kompleks 1-3'ün ϵ -kaprolaktonun (ϵ -CL) halka-açılma polimerizasyonu için aktif katalizörler olduğunu, bu komplekslerin aktivite sıralarının 3>2>1 şeklinde değiştiğini ve kompleks 3'ün, sadece ϵ -kaprolakton için değil aynı zamanda β -bütürolakton içinde etkili katalizör olduğunu ve elde edilen polimerlerin oldukça düşük PDI'lara ($\leq 1,20$) sahip olduğunu göstermişlerdir [77].

Ying Chen ve arkadaşları, dietil çinko ile β -diketiminlerin (LH) reaksiyonu sonucu monomerik $[LZnEt]$ komplekslerini oluşturmuş daha sonra bu kompleksleri toluen/hekzan içinde benzil alkol (BnOH) ile reaksiyona sokarak çinko kompleksler elde etmişlerdir. Daha sonra bu kompleksleri laktidin halka-açılma polimerizasyonunda (ROP) başlatıcılar olarak kullanmışlar ve tüm komplekslerin yüksek aktivite sergilediklerini gözlemlemişlerdir [78].

Iwasa ve arkadaşları; fenoksi-imin ligantları içeren Al komplekslerinin bir serisi olan $Me_2Al[O-2-'Bu-6-(RN=CH)C_6H_3]$, [R = 'Bu (1a), siklohekzil (1b), adamantil (1c),

C₆H₅ (1d), 2,6-Me₂C₆H₃ (1e), 2,6-ⁱPr₂C₆H₃ (1f), 2,4,6-Me₃C₆H₂ (1g), 2,4,6-^tBu₃C₆H₂ (1h), C₆F₅ (1i)]'i ⁿBuOH varlığında ε-kaprolakton (ε-CL), δ-valerolakton (VL), rac-laktit (r-LA) gibi çeşitli siklik esterlerin halka-açılma polimerizasyonu (ROP) için araştırmışlardır. Sonuç olarak, alkil substituentleri içeren tüm Al komplekslerinin (1a-c), ε-CL ve δ-VL'nin ROP'unda ihmal edilebilir ya da düşük katalitik aktiviteler sergilediklerini, sikloheksil analogu (1b)'nin ise r-LA'nın ROP'u için ortalama katalitik aktivite gösterdiğini bulmuşlardır [79].

Umare ve arkadaşları, Ti(OPrⁱ)₄ ile bifenollerden altı farklı (izopropoksi)-titanyum bifenolat kompleksler elde etmiş ve bu kompleksleri L-Laktidin halka-açılma polimerizasyonu için başlatıcı olarak kullanmışlardır. Bu çalışmada polimerizasyonu 130 °C'de inert atmosfer altında bileşenleri karıştırarak gerçekleştirmişler ve GPC ile moleküler kütleleri 1*10⁴ ün altında belirlemişlerdir. Çalışmalarında, şelatlaştırıcı dört dişli dianyonik fenolat ligantları içeren alkoksi titanyum (IV) komplekslerin [Ti(ONNO)(OPrⁱ)₂] düşük aktivite sergilediği, reaksiyon için genellikle 20-50 saatin gerekli olduğu bulmuşlardır. Ayrıca Ti(OOON)(OPrⁱ)₂ türü alkoksi-üç dişli katalizörlerinde mevcut bifenolat temelli komplekslerden daha yüksek M_w/M_n değerleri (1,8-2,2) sergilediğini ve 1,3-1,6 arasında PDI değerleri ortaya çıkaran iki dişli bifenolat ligantlar ile polimerizasyonun kontrolünün daha iyi olduğunu tespit etmişlerdir [80].

Oda sıcaklığında diklorometan çözeltisi içinde başlatıcı olarak [Y(OCH₂CH₂OⁱPr)₃]₂ kullanarak (D,L)-Laktidin polimerizasyonunu gerçekleştiren Simic ve arkadaşları bu çalışmanın sonucunda polimerizasyonun tris(makroalkoksit)ler gibi aktif türler ve açıl-oksijen bağının yarılması ile ilerlediğini, polimerizasyonun yüksek dönüşüm ve dar moleküler kütle dağılımlarıyla (MWD) birlikte canlı türü olduğunu belirlemişlerdir. Ayrıca, monomer tükendikten sonra polimerizasyon süresinin uzamasının, transesterifikasyon reaksiyonlarının oluşmasına bağlamışlar ve bunun da MWD'nin genişlemesine yol açtığını belirlemişlerdir. Aşağıdaki Tablo 3.1'de Simic ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmadan elde ettikleri verilerin bazıları gösterilmektedir.

Tablo 3.1. Oda sıcaklığında diklorometan içinde başlatıcı olarak $[Y(OCH_2CH_2O^iPr)_3]_2$ kullanarak (D,L)-laktid'in polimerizasyonu [81]

$[DLLA]_0/[Y]_0$	T_{pol} (dak)	Dönüşüm (%) ^a	M_n (hesap) ^b	M_n (NMR)	M_n (SEC) ^c	$M_w/M_n^{(c)}$
70	2	60	2000	2150	1800	1,14
70	180	96	3200	2850	2500	1,18
110	7	32	1700	1950	1200	1,17
400	30	42	8100	7100	8000	1,22

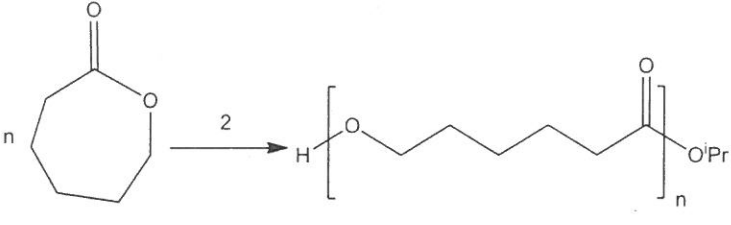
^a¹H-NMR ile belirlenmiştir.

^bBir polimer zincirindeki peroksit grubuna dayanarak hesaplanmıştır.

^cSEC THF içinde bir korelasyon faktörü kullanılarak düzeltilmiş moleküler kütle.

Çalışmalarında Yang ve arkadaşları, önce tetrahidrofuran içinde $AlMe_3$ ile 2,2'-dihidroksi-3,3',5,5'-tetra-tert-bütül-1,1'-difenil (TBBP- H_2) ligantını reaksiyona sokarak yüksek verimle $[(TBBP)Al(CH_3)(THF)]$ bileşiğini (1), daha sonra 1 bileşiğini, 2-propanol ile reaksiyona sokarak dimerik alüminyum kompleks olan $[(TBBP)Al(\mu-O^iPr)]_2$ (2) kompleksini elde etmişlerdir. 80 °C'de 10 mL toluen içinde kompleks 2 ile katalizlenmiş ϵ -kaprolakton için elde edilen GPC verileri Tablo 3.2'de verilmiştir. Değerler ¹H-NMR kullanılarak bulunmuştur.

Tablo 3.2. 2 ile katalizlenmiş ϵ -kaprolaktonun halka-açılma polimerizasyonu

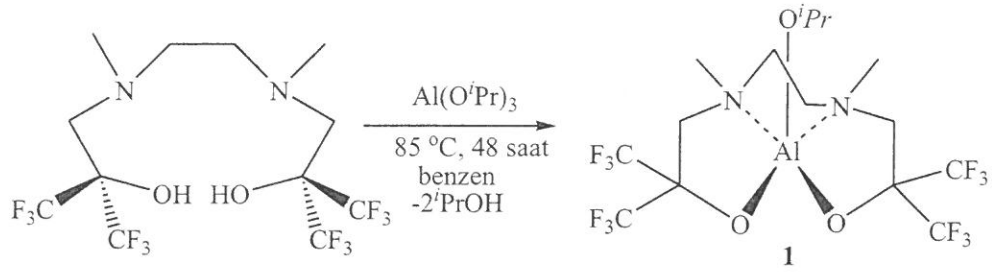
			
$[M]_0/[Al]_0/[^iPrOH]_0$	Zaman (saat)	PDI	M_n (GPC)
50:1:0	3	1,15	11623
75:1:0	2,5	1,25	14853
100:1:0	2	1,10	19668
100:1:1	1,5	1,5	9649

Sonuç olarak kompleks 2'nin, kontrollü şartlar altında ϵ -kaprolakton'un halka-açılma polimerizasyonu için etkili bir başlatıcı olduğunu ve dar moleküler kütleli polimerlerin elde edildiğini göstermişlerdir [82].

Jones ve arkadaşları, N,N'-bis(2-hidroksibenzil)etilendiamin temelli iki yeni başlatıcılar $Ti(ONNO)(O^iPr)_2$ ve $Zr(ONNO)_2$ 'i hazırlamış ve polilaktidin oluşumunda test etmişlerdir. Çalışmalarındaki GPC ölçüm sonuçlarında, $(Ti(ONNO)(O^iPr)_2$ için 1 saatte $M_n=7900$ ve $PDI=1,24$, $Zr(ONNO)_2$ için 3 saatte $M_n=20500$ ve $PDI=1,48$ (reaksiyon koşulları: sıcaklık $130\text{ }^\circ\text{C}$ ve monomer:başlatıcı oranı 300:1) bulmuşlardır. $Ti(ONNO)(O^iPr)_2$ için verimin ve moleküler kütlesin arttığını ve aynı zamanda PDI'nın düşük kaldığını, $Zr(ONNO)_2$ için ise verimin düşük ve PDI'nın ise kayda değer biçimde yüksek olduğunu gözlemlemişlerdir. Sonuç olarak Ti ve Zr kompleksleri rac-LA'nın ROP'unda çözücüsüz koşullar altında test etmişler ve her iki kompleksinde rac-laktidin polimerizasyonu için aktif başlatıcılar olduğunu bulmuşlardır [83].

Christopher J. Chuck ve arkadaşları, $Ti(O^iPr)_4$ ve 1,4-bütandiol'den havaya karşı kararlı titanyum-organik yapı sentezlemişler ve bu yapının siklik esterlerin halka-açılma polimerizasyonu için oldukça aktif başlatıcı olduğunu göstermişlerdir. Yaptıkları bu çalışmada $[Ti_2L_3(LH)_2]_\infty$ (1, $LH_2=1,4$ bütandiol)'ün sentezlemişler ve karakterize etmişlerdir. Kataliz şeklini anlayabilmek için de $Ti_3L'_4(L'H)_4$ [2, $L'H_2=(R,3R)\text{-}2,3\text{-butandiol}$] molekülünü sentezlemişler, 1'i ϵ -kaprolakton ve L/rac-laktidin polimerizasyonunda, 2'yi rac-laktidin polimerizasyonunda başlatıcı olarak kullanmışlardır. Sonuç olarak; 1'in aktivitesinin daha önce rapor edilmiş moleküler titanyum alkoksit ROP başlatıcılar ile benzer olduğunu ve ayrıca düşük polidispersite indeksine (PDI) sahip olmasının polimerizasyonun iyi-kontrol edilebilir olmasına bağlamışlardır. 2'nin aktivitesinin ve moleküler kütle dağılımı üzerine kontrol derecesinin 1 için bulunan değerlere benzer olduğunu tespit etmişlerdir [84].

Başka bir çalışmada Amgoune ve arkadaşları, flor içeren diamino-dialkoksit ligant $\{CH_2NMeCH_2C(CF_3)_2OH\}_2$ ile $Al(O^iPr)_3$ 'den kararlı hale getirilmiş alkoksit kompleks $(^iPrO)Al\{CH_2NMeCH_2C(CF_3)_2O\}_2$ (1)'i elde etmişler (Şekil 3.1) ve 1 kompleksini $20\text{ }^\circ\text{C}$ 'de diklorometan içinde kaprolakton ($\epsilon\text{-CL}$)'nun kontrollü halka-açılma polimerizasyonunda başlatıcı olarak kullanmışlardır. Bu işlemin sonucunda yüksek moleküler kütle ve dar moleküler kütle dağılımlı polimerleri, yüksek aktivite ve yüksek verimlilik ile elde etmişlerdir.



Şekil 3.1. Kompleks 1'in sentez mekanizması

Polimerizasyonlar hem diklorometanda hem de toluen de yürütülmüş ve sonuç olarak oda sıcaklığında her iki çözücünde gerçekleştirilen polimerizasyonlar için de yüksek aktivite gözlemlenmiştir (Tablo 3.3).

Tablo 3.3. 1 ve öteki alüminyum temelli izopropoksit başlatıcılar ile başlatılan ϵ -kaprolakton'un polimerizasyonu

Sıra no	Komp.	Çözücü	[ϵ CL]/[Al]	Zaman ^c (saat)	Dönüşüm (%)	M_n^{calc} (g/mol)	$M_n^{exp,d}$ (g/mol)	M_w/M_n^d
1	1	CH ₂ Cl ₂	100	1	100	11400	12700	1,16
2	1	CH ₂ Cl ₂	200	1	85	19400	18400	1,10
3	1	CH ₂ Cl ₂	500	4	95	57000	60300	1,11
4 ^b	1	CH ₂ Cl ₂	500	4	61	34700	27900	1,24
5	1	toluen	500	3	94	53500	45400	1,58
6	1	CH ₂ Cl ₂	1000	12	98	114100	141400	1,23
7 ^b	1	CH ₂ Cl ₂	1000	12	30	34200	21700	1,16
8	1	CH ₂ Cl ₂	350	2	100	39900	44200	1,18
			(+650)	+6	98	112500	149200	1,21
9	Al(O ⁱ Pr) ₃	CH ₂ Cl ₂	500	18	80	45600	49790	1,21
10	Al(O ⁱ Pr) ₃	toluen	500	1	90	51300	41800	1,66
11	A ^e	CH ₂ Cl ₂	500	48	0			
12	A ^e	toluen	500	48	84	47900	46300	1,14

^a[ϵ -CL]=1,0 M, oda sıcaklığı. ^b[ϵ -CL]=2,7 M. ^cReaksiyon zamanı zorunlu olarak optimize edilmemiştir. ^dSayıca-ortalama molekül kütle (M_n), pik moleküler kütle (M_p) ve moleküler kütle dağılımı polistiren standartlar ile THF içinde GPC ile belirlenmiştir. ^eA=[{(3,5-^tBu₂-2-C₆H₃O)CH₂}₂NCH₂CH₂NMe₂]Al(OⁱPr).

Bununla yanında Amgoune ve arkadaşları karşılaştırılabilir verileri bulmak için başlatıcı olarak Al(OⁱPr)₃ ve Al bis(fenoksi)bis(amin) kompleksin [{3,5-^tBu₂-2-C₆H₃O)CH₂}₂NCH₂NMe₂]Al(OⁱPr) (A)² (Tablo 3.3, 9-12 girdileri) kullanıldığı kontrol deneyleri yapmışlardır. Bu sonuçlara göre polimerizasyonlar diklorometan içinde gerçekleştirildiğinde 1'in diğer referans sistemden oldukça yüksek aktivite sergilediğini, bununla birlikte, Al(OⁱPr)₃'in toluen içinde 1 den daha aktif olduğunu

(A bu monomer-başlatıcı oranında inaktiftir), ancak bu polimerizasyonların kontrol düzeyinin oldukça düşük olduğunu daha geniş polidispersite (Tabloda 5 ve 10 girdileri) ile belirlemişlerdir [85].

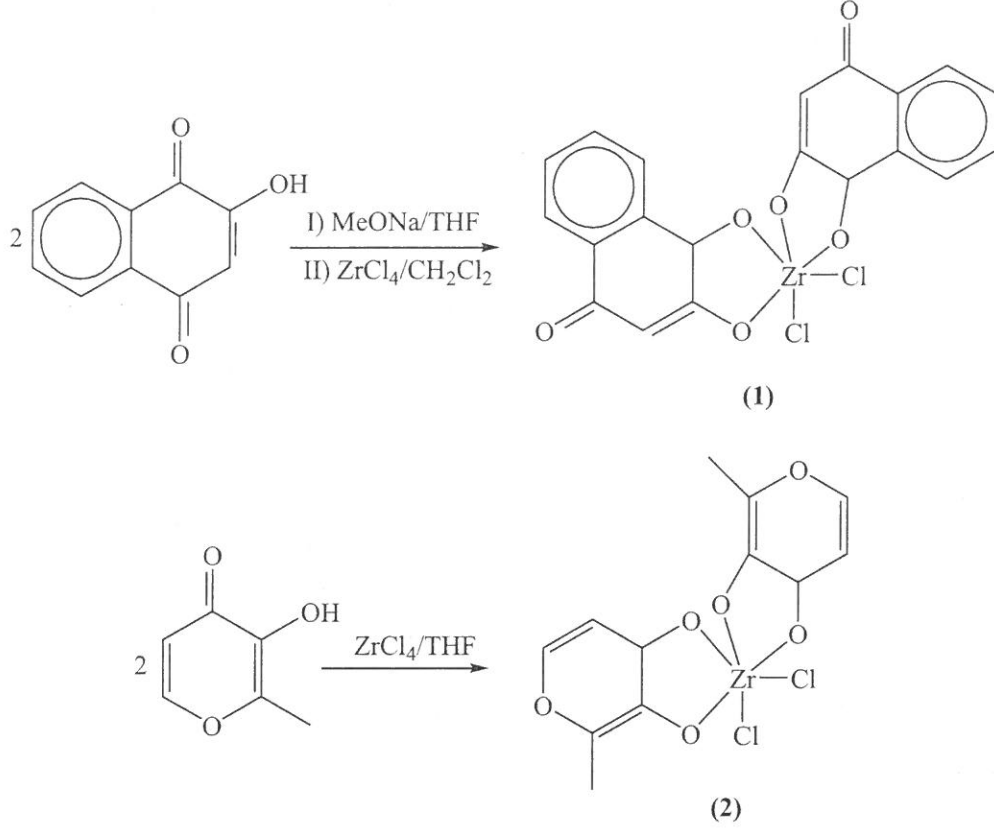
Longhai Chen ve arkadaşları, EDBPH₂'den yeni sterik olarak hacimli fenol ligant (2,4-di-tert-butyl-6-(1-(3,5-di-tert-butyl-2-(2-(2methoxyethoxy)ethoxy)phenyl)ethyl phenol)(HL) türetmişler, bu ligantı toksik olmayan sodyum ve potasyuma bağlayıp [ML]₂ (1:M=Na, 2: M=K) komplekslerini hazırlamışlar ve laktidin halka-açılma polimerizasyonunda kullanmışlardır. Monomer:katalizör oranı 100:1 olduğunda katalizör 1'in yaklaşık % 93,4 (PDI=1.28) dönüşüm gösterdiğini, tüm monomer-katalizör oranlarında katalizör 2'yi kullandıklarında ise en yüksek dönüşümün % 90,3 (PDI=1,32) olduğunu belirlenmiştir. Sonuç olarak kompleks 1 ve 2'nin laktid için etkili başlatıcılar oldukları, düşük polidispersite indeksine sahip polimerler elde edildiğini gözlemlemişler. Ayrıca kompleks 1'in kompleks 2'den daha aktif olduğunu ve kompleks 1 in bu aktivitesini Na⁺'nın K⁺'dan daha güçlü Lewis asidi olmasına ve dolayısıyla laktidin aktive edilmiş Na⁺'ya daha kolay bağlanmasına yormuşlardır [86].

Kalita ve arkadaşları, poli(amik) asit (PAA) ve titanyum tetraklorür (TiCl₄)'ün reaksiyonu ile PAA-destekli Ziegler-Natta katalizör (PAA-TiCl₄)'ü sentezlemişler, katalizörleri FTIR ile karakterize etmişlerdir.

PAA 3420 cm⁻¹ civarında N-H bağına ait, 1716 cm⁻¹ de simetrik C=O gerilmesine ait absorpsiyon piki göstermektedir. PAA-TiCl₄ katalizörlerinde 1716 cm⁻¹ deki absorpsiyon piki tamamıyla küçültülmüştür. Bu küçülme araştırmacılar tarafından TiCl₄ ve polimer zincirindeki C=O arasındaki koordinasyon etkileşimden kaynaklanıyor olabileceği, polimerde 3420 cm⁻¹ deki N-H bağının absorpsiyon pikinin tüm sentezler için düşük değere (3400 cm⁻¹) kaymasını TiCl₄ ün hem C=O hem de -NH bağları ile PAA ile koordine olduğu şeklinde yorumlanmıştır [87].

Şekil 3.2'den de görüldüğü üzere Carone ve arkadaşları, zirkonyum tetraklorit ile 2-hidroksi-1,4-nafto-quinon ve 3-hidroksi-2-metil-4-pironun kompleksleşmesi ile iki dişli alkoksit ligantlar içeren diklorobis(2-hidroksi-1,4-naftaquinon)zirkonyum(IV) (1) ve diklorobis (3-hidroksi-2-metil-4-piron)zirkonyum(IV) (2) komplekslerini

sentelemişlerdir. Daha sonra kokataliz olarak MAO (metilaluminoksan) ya da TIBA (triizobütilalüminyum) varlığında bu komplekslerin etilenin polimerizasyonu için aktif olduğunu bulmuşlardır.

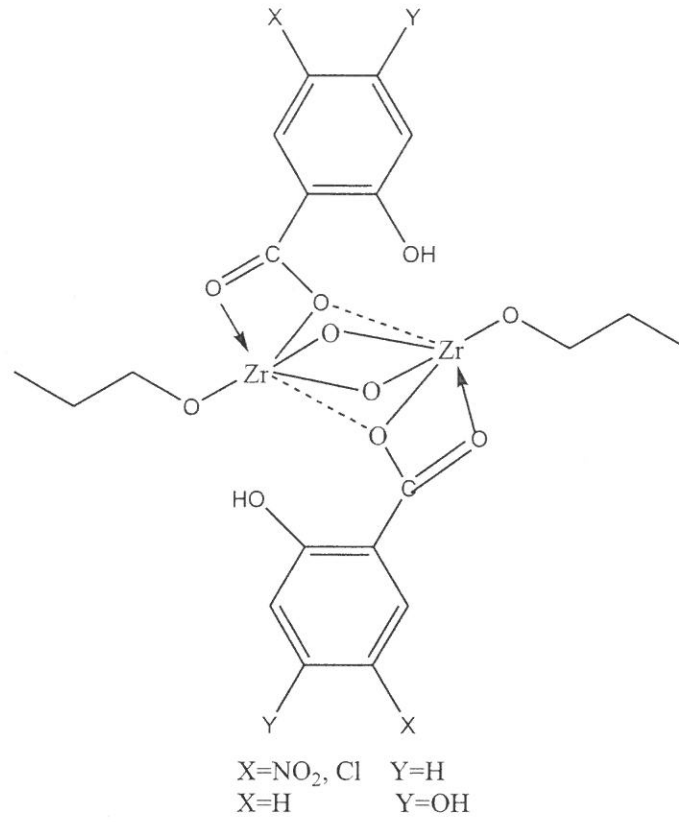


Şekil 3.2. ZrCl₄'e ligantların katılmasıyla hazırlanan tetravalent zirkonyum kompleks 1 ve 2'nin açık yapıları

Elde ettikleri bu kompleksleri karakterize etmek için NMR, FTIR ve elementel analiz yöntemlerini kullanmışlardır. Çalışmalarında kompleks 1'in ¹H-NMR spektrumunda 7,99-7,56 ppm arasındaki sinyaller aromatik protonlara, 7,33 ppm'deki sinyal metin gruplarına atfetmişlerdir. Kompleks 2 için elementel analiz sonuçlarından ZrCl₂ kısmı başına iki organik molekülün katılmış olduğunu, 8,83 ppm'deki ligant hidroksil grubunun hidrojen rezonans sinyalinin kompleksin ¹H-NMR spektrumunda kaybolduğunu ve serbest ligantla ilişkili olarak diğer piklerin daha yüksek frekansa kaydığını gözlemlemişlerdir. Ayrıca, ¹³C-NMR spektrumunda serbest organik ligantla kıyaslandığında oksijen atomlarına saldıran karbon atomlarının sinyallerinde yüksek alana kayma gözlemlemişlerdir ve bunu metalik merkeze koordine olmaları şeklinde yorumlamışlardır. Kompleks 2'nin IR spektrumundan OH bandının gözden

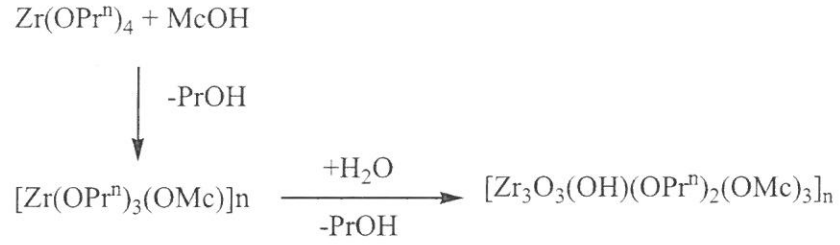
kaybolduğu ve kompleks oluşumundan dolayı çift bağ karakteri azaldığından C=O bağı bandının düşük frekansa kayması belirlenen diğer sonuçlardandır. Sonuç olarak araştırmacılar tüm verileri değerlendirdiklerinde kompleks 2 için koordinasyonun her iki oksijen ile meydana geldiğini ve 5-üyeli şelat halkanın oluştuğunu, kompleks 1 içinde bağlanmanın aynı şekilde olabileceğini vurgulamışlar, etilenin polimerizasyonu için kompleks 2'nin 1 den daha aktif olduğu belirlemişlerdir [88].

Mert ve Kayan, 1-propanol içinde Zirkonyum (IV) propoksit ile 5-klorosalisilik asit, 4-hidroksisalisilik asit ve 5-nitrosalisilik asidin (1:1) ve (1:2) mol oranında reaksiyonu ile zirkonyum salisilat bileşikleri 1-6'yı $(\text{Cl-SA})_2\text{Zr}_2(\text{OPr})_2\text{O}_2$ (1), $(\text{Cl-SA})_3\text{Zr}_2(\text{OPr})_2\text{O}_2$ (2), $(\text{O}_2\text{N-SA})_2\text{Zr}_2(\text{OPr})_2\text{O}_2$ (3), $(\text{O}_2\text{N-SA})_3\text{Zr}_2(\text{OPr})_2\text{O}_2$ (4), $(\text{HO-SA})_2\text{Zr}_2(\text{OPr})_2\text{O}_2$ (5), $(\text{HO-SA})_3\text{Zr}_2(\text{OPr})_2\text{O}_2$ (6) hazırlamışlar, bileşikleri ^1H , ^{13}C NMR, FTIR, kütle spektroskopisi, elementel ve termal gravimetrik analizlerle karakterize etmişlerdir. Elde ettikleri bu bileşikler ϵ -kaprolakton'nun polimerizasyonunda katalizör olarak test etmişler ve oluşan polikaprolaktonu ^1H , ^{13}C NMR ve jel geçirgenlik kromatografisi ile karakterize etmişlerdir. GPC ölçümlerinde en yüksek moleküler kütlesi $(\text{Cl-SA})_3\text{Zr}(\text{OPr})\text{O}_2$ kompleks 2 ile hazırlanan ϵ -CL polimerleri için gözlemlemişlerdir (100 °C'de 12 saat karıştırma işlemi yaparak $M_w = 36808$ Da ve $M_n = 30531$ Da). Şekil 3.3'de 1,3,5 bileşiklerinin açık yapıları gösterilmiştir.



Şekil 3.3. 1,3,5 bileşiklerinin yapıları [89]

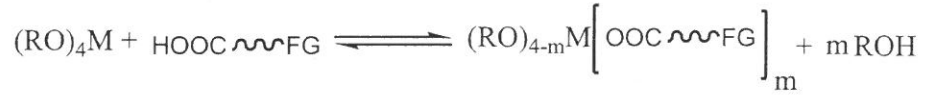
Schubert ve arkadaşları, oda sıcaklığında $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ ile metakrilik asidin 1.33 molünü ve $\text{Zr}(\text{OPr}^n)_4$ ile metakrilik asit'in 2 molünü reaksiyona sokarak $[\text{Ti}_6\text{O}_4(\text{OEt})_8(\text{OMc})_8]$ ($\text{OMc}: \text{OOC}-\text{C}(\text{Me})=\text{CH}_2$) hidroliz ürününü, $[\text{Zr}(\text{OPr}^n)_3(\text{OMc})]_n$ ve $[\text{Zr}(\text{OPr}^n)_2(\text{OMc})_2]_n$ ürünlerini elde etmişler, bu ürünlerin yapılarını FTIR, ^1H -NMR ve X-ray kullanarak karakterize etmişlerdir. FTIR ölçümlerinde karbonil bölgesinde pik görememelerini tüm metakrilat gruplarının şelatlaşmış ya da köprülü koordinasyon konumunda olmalarına atfetmişlerdir. $\text{Zr}(\text{OPr}^n)_4$ ile metakrilik asitin tepkimesi ve bu tepkime sonrası oluşan ürünler Şekil 3.4'de gösterilmektedir.



Şekil 3.4. $\text{Zr(OPr}^n)_4$ ile metakrilik asitin tepkimesi [90]

Kickelbick ve arkadaşları, Zr(OPr)_4 ve $\text{Ti(O}^i\text{Pr)}_4$ ile 2-bromoizobutirik asit'in aşırısını reaksiyona sokarak yeni zirkonyum ve titanyum okso-kümelerini $(\text{Zr}_5\text{O}_4(\text{BrC}(\text{CH}_3)_2\text{COO})_{10}(\text{O}^n\text{Pr})_2(\text{PrOH})_4$ ve $\text{Ti}_6\text{O}_4(\text{BrC}(\text{CH}_3)_2\text{COO})_8(\text{O}^i\text{Pr})_8$ elde etmişler ve atom transfer radikal polimerizasyonlarında (ATRP) makrobaşılatıcılar olarak kullanmışlardır. Şekil 3.5'de kümelerin oluşumuna ait üç-adım mekanizması gösterilmektedir.

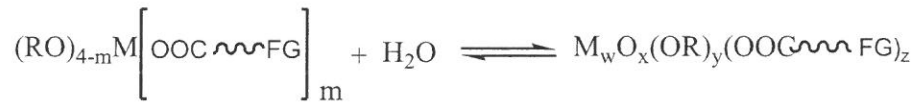
i Substitusyon



ii Esterifikasyon



iii Kondenzasyon



M: metal

FG: fonksiyonel grup

i karboksilatlar ile alkoksit ligantların substitusyonu

ii alkol ile karboksilatların esterifikasyonu

iii fragmentlerin kondenzasyonu

Şekil 3.5. Kümelerin oluşumuna ait üç-adım mekanizması [91]

4. MATERYAL VE YÖNTEM

4.1. Deneysel Çalışmada Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Cihazlar

4.1.1. Deneysel çalışmada kullanılan kimyasal maddeler

Deneysel çalışma sırasında kullanılan kimyasal maddeler Tablo 4.1’de verilmiştir. Çözücüler moleküler sieves üzerinde (4 Å, 8-12 mesh) kurutulmuştur.

4.1.2. Deneysel çalışmada kullanılan cihazlar

Kimyasal maddelerin tartımı amacıyla Precisa XB 220A (0.1 mg hassasiyetli) model terazi kullanıldı.

Kullanılan cam malzemelerin ve örneklerin kurutulması işleminde Memmert 400 model etüv kullanıldı. Katalizörlerin hazırlanmasında Velp Arex (maks. sıcaklık 375 °C) ve Heidolph MR 3001 K (maks. sıcaklık 300 °C) model magnetik karıştırıcılar kullanıldı. Açığa çıkan ve ortamda bulunan çözücünün uzaklaştırılmasında Heidolph Laborata 4000 Efficient model evaporatör kullanıldı.

Hazırlanan katalizörlerin yapılarının aydınlatılmasında Shimadzu 8201/86601 PC model FTIR (KBr), LECO CHNS-932 model elementel analiz cihazı Malatya, Bruker 300 MHz Ultrashield TM (IBTAM) ve INOVA-500 model (GYTE) NMR cihazları ve molekül kütlelerinin ölçümleri için Bruker microflex LT MALDI-TOF MS model kütle spektrometre cihazı (GYTE) kullanıldı.

Polimerlerin moleküler kütlelerinin belirlenmesinde Shimadzu RID 10 A. Model GPC, yapılarının belirlenmesinde Bruker 300 MHz Ultrashield TM (IBTAM) ve INOVA-500 model (GYTE) NMR cihazları kullanıldı.

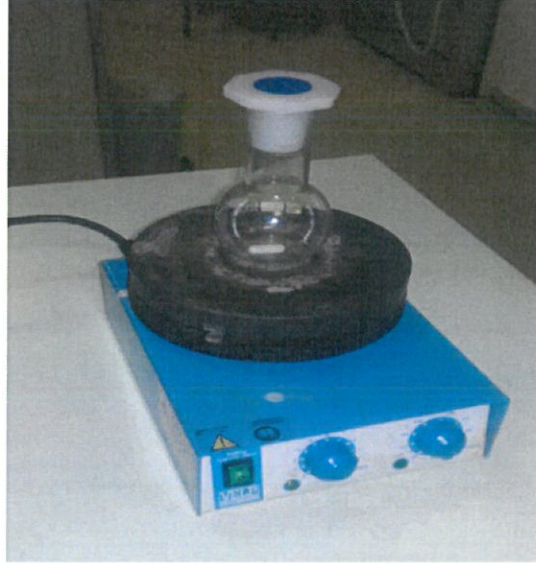
Tablo 4.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasallar

	Madde	Kapalı Formül	Marka
Metal Alkolat	Alüminyum(III)s-bütoksit $\text{Al}(\text{O}^s\text{Bu})_3$, % 97	$\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{O}_3\text{Al}$	Alfa Aesar
	Kalay(IV)t-bütoksit $\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_4$, % 99,99	$\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Sn}$	Aldrich
	Titanyum(IV)i-propoksit $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$, % 98	$\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$	Merck
	Zirkonyum (IV)n-bütoksit $\text{Zr}(\text{O}^n\text{Bu})_4$, % 80	$\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Zr}$	Fluka
Ligant	Tetraflorofitalik asit, % 98	$\text{C}_8\text{H}_2\text{F}_4\text{O}_4$	Aldrich
	Perfloroheptanoik asit, % 99	$\text{C}_7\text{HF}_{13}\text{O}_2$	Aldrich
	2,6-piridindikarboksilikasit, % 99	$\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_4$	Aldrich
	2-piridin karboksilik asit (Pikolinik Asit), % 98	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	Merck
	Fitalik Asit	$\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4$	Merck
Monomer	3-glisidiloksi propil trimetoksisilan (GPTS), % 97	$\text{C}_9\text{H}_{20}\text{O}_5\text{Si}$	Alfa Aesar
	Glisidil izopropil eter (İPGE), % 98	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$	Aldrich
	L-Laktit, % 98	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4$	Alfa Aesar
Çözücü	Kloroform, % 99	CHCl_3	Carlo Erba
	2-propanol, % 99,5	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$	Merck
	2-bütanol, % 99	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$	Merck
	n-bütanol, % 99	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$	Fluka
	Tetrahidrofuran (THF), % 99,9	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	Merck

4.2. Yöntem

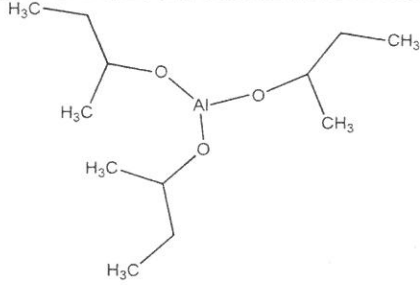
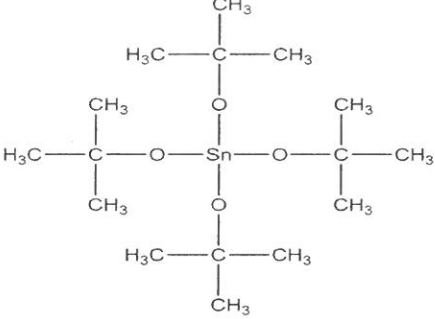
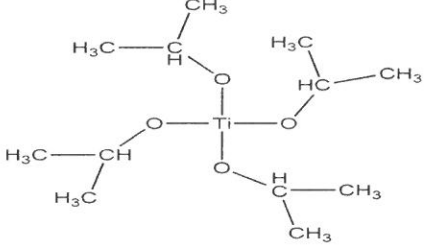
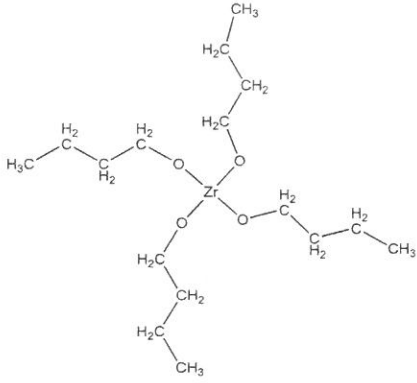
4.2.1. Katalizörlerin hazırlanması

Katalizörler oda koşullarında, magnetik karıştırıcı üzerine yerleştirilen bir cam balon içinde (Şekil 4.1), yaklaşık 3 saat karıştırma işlemi yapılarak hazırlandı. Reaksiyonlar tamamlandıktan sonra çözücü ve ayrılan grubun çözelti ortamından uzaklaştırılması için evaporatör kullanıldı. Elde edilen ürünlerin yapısı FTIR, ^{13}C - ^1H -NMR ve elementel analiz yöntemleri ile karakterize edildi. Katalizörlerin erime noktalarına bakıldı ancak bozunma gerçekleştiğinden (350 °C gibi) erime noktaları belirlenemedi. Tablo 4.2’de katalizör sentezinde kullanılan metal alkolatlar ve ligantların açık yapıları ve molekül kütleleri verilmiştir.

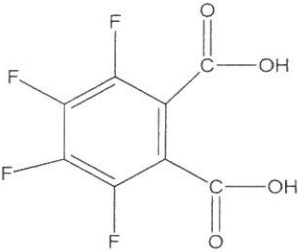
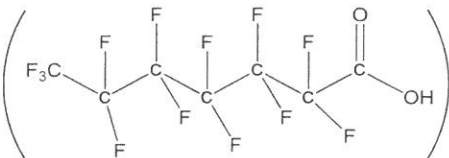
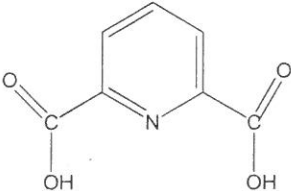
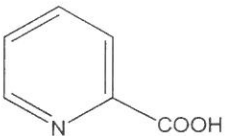
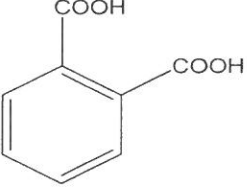


Şekil 4.1. Katalizör sentezinde kullanılan reaksiyon düzeneği

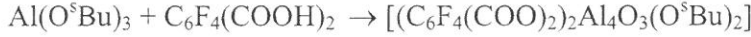
Tablo 4.2. Katalizör sentezinde kullanılan metal alkolatlar ve ligantların açık yapıları ve molekül kütleleri

Metal Alkolat	Madde	Açık Yapısı	Molekül Kütle (g/mol)
	Alüminyum(III)s- bütoksit, $\text{Al}(\text{O}^s\text{Bu})_3$		246,32
	Kalay(IV)t- bütoksit, $\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_4$		411,16
	Titanyum(IV)i- propoksit, $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$		284,22
	Zirkonyum (IV)n- bütoksit, $\text{Zr}(\text{O}^n\text{Bu})_4$		383,68

Tablo 4.2. (Devam) Katalizör sentezinde kullanılan metal alkolatlar ve ligantların açık yapıları ve molekül kütleleri

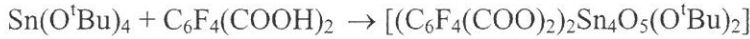
Ligant	Tetraflorofitalik asit, $C_8H_2F_4O_4$		238,09
	Perfloroheptanoik asit, $C_7HF_{13}O_2$		364,06
	2,6-piridin dikarboksilik asit, $C_7H_5NO_4$		167,12
	2-piridin karboksilik asit (Pikolinik Asit), $C_6H_5NO_2$		123,11
	Fitalik asit, $C_8H_6O_4$		166,13

4.2.1.1. Alüminyum-tetraflorodikarboksilat esaslı katalizörün hazırlanması (Katalizör 1)



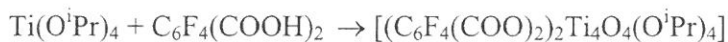
0,002 mol (0,50 g) tetraflorofitalik asit, 30 mL 2-bütanol içindeki 0,002 mol (0,53 g) $\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu})_3$ üzerine eklendi. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında üç saat karıştırıldıktan sonra çözücü ve açığa çıkan 2-bütanol, 30 °C'de vakum altında karışımdan uzaklaştırıldı. Beyaz katı ürün elde edildi. Ürün 2-bütanol ile yıkanıp vakum altında kurutuldu. ^1H NMR (25 °C, CDCl_3 , ppm) δ : 3,50 (m, CH, O^tBu), 1,32 (m, CH_2 , O^tBu), 1,03 (d, CH_3 , O^tBu), 0,83 (t, CH_3 , O^tBu). ^{13}C NMR (DMSO- d_6 , ppm): 161,78 (COO), 143,55 (d, $^1J_{\text{CF}} = 249.07$ Hz, CF, C3, C6, C_6F_4), 139,50 (d, $^1J_{\text{CF}} = 249,00$ Hz, CF, C4, C5, C_6F_4), 122,07 ($^2J_{\text{CF}} = 15,85$ Hz, C1, C2, C_6F_4), 67,62 (OCH_2 , O^tBu), 32,15 (CH_2 , O^tBu), 23,51 (CH_3 , O^tBu), 10,52 (CH_3 , O^tBu). Elementel Analiz ($\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{O}_{13}\text{F}_8\text{Al}_2$, Mw= 774,31 g/mol): Hesaplanan: C, 37,23; H, 2,34 %. Bulunan: C, 35,72; H, 2,61 %. FTIR (KBr, cm^{-1}): 1632 (güçlü, ν_{asCO_2}), 1520, 1476, 1431 (güçlü, ν_{sCO_2}), 1281, 1129, 1080, 962, 846, 760.

4.2.1.2. Kalay-tetraflorodikarboksilat esaslı katalizörün hazırlanması (Katalizör 2)



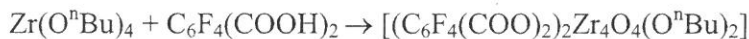
0,0026 mol (0,64 g) tetraflorofitalik asit, 25 mL THF içindeki 0,0026 mol (1,08 g) $\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_4$ üzerine eklendi. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında üç saat karıştırıldı. Daha sonra çözücü ve açığa çıkan tert-bütanol 30 °C'de vakum altında karışımdan uzaklaştırıldı. Beyaz katı ürün elde edildi. Ürün THF de yıkanıp vakum altında kurutuldu. ^1H NMR (25 °C, CDCl_3 , ppm) δ : 1,52 (s, O^tBu , CH_3). ^{13}C NMR (CDCl_3 , ppm): 163,10 (COO), 145,04 (d, $^1J_{\text{CF}} = 247,6$ Hz, C_6F_4 , CF, C3, C6), 141,60 (d, $^1J_{\text{CF}} = 250,5$ Hz, C_6F_4 , CF, C4, C5), 118,56 ($^2J_{\text{CF}} = 16,6$ Hz, C_6F_4 , C1, C2), 84,57 (OC, O^tBu), 31,7 (CH_3 , O^tBu). Elementel analiz ($\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{O}_{15}\text{F}_8\text{Sn}_2$, Mw=1173,22 g/mol): Hesaplanan: C, 24,57; H, 1,55 %. Bulunan: C, 24,62; H, 1,37 %. FTIR (KBr, cm^{-1}): 1720, 1632 (güçlü, ν_{asCO_2}), 1520, 1479, 1394 (güçlü, ν_{sCO_2}), 1325, 1252, 1126, 1074, 952, 837, 754, 707.

4.2.1.3. Titanyum-tetraflorodikarboksilat esaslı katalizörün hazırlanması (Katalizör 3)



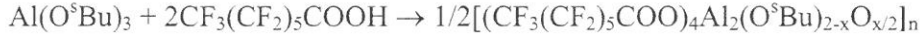
0,002 mol (0,50 g) Tetraflorofitalik asit, 30 mL 2-propanol içindeki 0,002 mmol (0,60 g) $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ üzerine eklendi. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında iki saat karıştırıldı. Daha sonra çözücü ve açığa çıkan 2-propanol 30 °C'de vakum altında karışımdan uzaklaştırıldı. Açık yeşil katı ürün elde edildi. Ürün 2-propanol de yıkanıp vakum altında kurutuldu. ^1H NMR (25 °C, DMSO, ppm) δ : 1,03–1,05 (d, gem- Me_2 , O^iPr), 3,76 (sept., CH, O^iPr). ^{13}C NMR (DMSO, ppm): 163,15 (COO), 143,51 (d, $^1J_{\text{CF}} = 241,5$ Hz, CF, C3, C6, C_6F_4), 139,67 (d, $^1J_{\text{CF}} = 254,5$ Hz, CF, C4, C5, C_6F_4), 122,26 (C1, C2, C_6F_4), 72,52 (OCH), 25,89 (gem- Me_2 , O^iPr). Elementel analiz ($\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{O}_{16}\text{F}_8\text{Ti}_4$, $\text{Mw}=963,97$ g/mol): Hesaplanan: C, 34,9; H, 2,93 %. Bulunan: C, 34,8; H, 2,88 %. FTIR (KBr, cm^{-1}): 1630 (güçlü, ν_{asCO_2}), 1585, 1520, 1477, 1418 (güçlü, ν_{sCO_2}), 1281, 1124, 1078, 1014, 958, 744.

4.2.1.4. Zirkonyum-tetraflorodikarboksilat esaslı katalizörün hazırlanması (Katalizör 4)



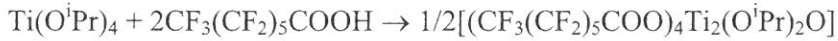
0,002 mol (0,50 g) Tetraflorofitalik asit, 10 mL n-bütanol içindeki 0,002 mol (0,97 g) $\text{Zr}(\text{O}^n\text{Bu})_4$ üzerine eklendi. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında üç saat karıştırıldı. Daha sonra çözücü ve açığa çıkan n-bütanol 30 °C'de vakum altında karışımdan uzaklaştırıldı. Beyaz katı ürün elde edildi. Ürün n-bütanol de yıkanıp vakum altında kurutuldu. ^1H NMR (25 °C, DMSO, ppm) δ : 0,99 (t, 6H, CH_3), 1,21-1,43 (m, 4H, CH_2CH_2), 4,26 (t, 2H, OCH_2), 4,28 (t, 2H, OCH_2). ^{13}C NMR (DMSO- d_6), δ : 163 (COO), 142,76 (d, $^1J_{\text{CF}} = 241,5$ Hz, CF, C3, C6, C_6F_4), 138,07 (d, $^1J_{\text{CF}} = 254,5$ Hz, CF, C4, C5, C_6F_4), 121,46 (C1, C2, C_6F_4), 65,35 (OCH_2 , O^nBu), 30,4 (OCH_2CH_2), 19,1 (CH_2CH_2), 14,3 (CH_3). Elementel analiz ($\text{C}_{32}\text{H}_{36}\text{O}_{16}\text{F}_8\text{Zr}_4$, $\text{Mw}= 1557,89$ g/mol): Hesaplanan: C, 32,20; H, 3,04 %. Bulunan: C, 31,26; H, 2,52 %. FTIR (KBr, cm^{-1}): 1628 (güçlü, ν_{asCO_2}), 1589, 1520, 1473, 1418 (güçlü, ν_{sCO_2}), 1278, 1130, 1078, 1014, 958, 750.

4.2.1.5. Alüminyum-perfloroheptanoat esaslı katalizörün hazırlanması (Katalizör 5)



$9,0 \times 10^{-4}$ mol (0,33 g) perfloroheptanoik asit, 10 mL 2-bütanol içindeki $4,5 \times 10^{-4}$ mol (0,11 g) $\text{Al}(\text{O}^s\text{Bu})_3$ üzerine eklendi. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında üç saat karıştırıldı. Daha sonra çözücü ve açığa çıkan 2-bütanol 30 °C'de vakum altında karışımdan uzaklaştırıldı. Açık yeşil yağimsı ürün elde edildi. MS (MALDI-TOF): $[\text{M}=\text{C}_{32}\text{H}_9\text{O}_{9,5}\text{F}_{52}\text{Al}_2]$, 1587,29, $[\text{M}+2\text{H}^+]=1589,53$ (şid.:278), 1501,987 (614), 1414,755 (1000), 1331,338 (578), 1277,208 (529), 1243,176 (2704), 1185,651 (681). Elementel analiz ($\text{C}_{32}\text{H}_9\text{O}_{9,5}\text{F}_{52}\text{Al}_2$, Mw= 1587,29 g/mol): Hesaplanan: C, 24,21; H, 0,57 %. Bulunan: C, 24,40; H, 0,98 %. ^1H NMR, CDCl_3 , ppm, δ : 0,83 (t, 3H, CH_3), 1,02 (d, CH_3), 1,33 (m, CH_2), 3,48 (m, OCH, O^sBu). ^{13}C NMR, CDCl_3 , δ : 163,5 (geniş, COO), 129,2–128,4 (d, CF_2), 125,52, 118,58 (t, CF_2), 116,32 (t, CF_2), 111,0 (t, CF_2), 108,7 (t, CF_2), 69,77–68,71 (OCH, O^sBu), 34,3–32,29 (CH_2), 24,54–23,03 (CH_3), 10,14 (CH_3). FTIR (NaCl cell, cm^{-1}): 1670,24 (ν_{asCO_2}), 1473,51 (ν_{sCO_2}), 1363,58 (CH), 1240,14 (CF_2), 1207,36, 1145,64, 1070,42, 669,25, 418,52.

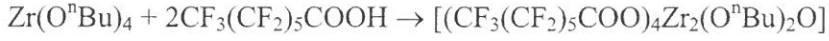
4.2.1.6. Titanyum-perfloroheptanoat esaslı katalizörün hazırlanması (Katalizör 6)



$9,0 \times 10^{-4}$ mol (0,33 g) perfloroheptanoik asit, 10 mL 2-propanol içindeki $4,5 \times 10^{-4}$ mol (0,13 g) $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ üzerine eklendi. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında üç saat karıştırıldı. Daha sonra çözücü ve açığa çıkan 2-propanol 30 °C'de vakum altında karışımdan uzaklaştırıldı. Sarı-yeşil jelimsi ürün elde edildi. Elementel analiz ($\text{C}_{34}\text{H}_{14}\text{O}_{11}\text{F}_{52}\text{Ti}_2$, Mw= 1682,12 g/mol): Hesaplanan: C, 24,28; H, 0,84 %. Bulunan: C, 24,40; H, 0,98 %. ^1H NMR (CDCl_3) ppm, δ : 1,25 (d, 6H, CH_3 , O^iPr), 1,39 (d, 12H, CH_3 , O^iPr), 2,99 (s, 1H, OH, Pr^iOH), 4,10 (sept, OCH, H, Pr^iOH), 5,27 (s, OCH, H, O^iPr). ^{13}C NMR (CDCl_3) δ : 158,05 (br, COO), 125,52 (br, CF_2), 110,94–110,65 (d, CF_2), 108,82–108,22 (q, CF_2), 106,08–105,70 (d, CF_2), 73,87 (OCH, O^iPr), 21,47 (CH_3). FTIR (NaCl cell, cm^{-1}): 1780,17 (midyum band, $\nu\text{C}=\text{O}$), 1664,45 (çok güçlü

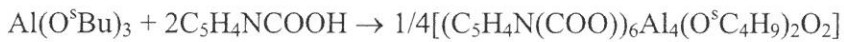
bant, ν_{asCO_2}), 1446,51 (ν_{sCO_2}), 1361,65 (CH), 1236,29 (CF₂), 1209,28, 1145,64, 1068,49, 665,40.

4.2.1.7. Zirkonyum-perfloroheptanoat esaslı katalizörün hazırlanması (Katalizör 7)



$9,0 \times 10^{-4}$ mol (0,33 g) perfloroheptanoik asit, 10 mL n-bütanol içindeki $4,5 \times 10^{-4}$ mol (0,22 g) $\text{Zr}(\text{O}^n\text{Bu})_4$ üzerine eklendi. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında üç saat karıştırıldı. Daha sonra çözücü ve açığa çıkan n-bütanol 30 °C'de vakum altında karışımdan uzaklaştırıldı. Sarı-yeşil jelimsi ürün elde edildi. Elementel analiz ($\text{C}_{36}\text{H}_{20}\text{O}_{11}\text{F}_{52}\text{Zr}_2$, Mw=1798,90 g/mol): Hesaplanan: C, 24,04; H, 1,12 %. Bulunan: C, 24,20; H, 1,17 %. ¹H NMR (CDCl₃), ppm, δ : 0,95 (t, 6H, CH₃), 1,40 (m, 4H, CH₂CH₃), 1,75 (m, 4H, OCH₂CH₂), 4,40 (t, 2H, OCH₂), 4,35 (t, 2H, OCH₂). ¹³C NMR (DMSO-d₆), δ : 159 (br, COO), 125,0 (br, CF₂), 110,9–110,6 (d, CF₂), 109,0–108,1 (br, CF₂), 106,08–105,60 (d, CF₂), 68,75 (OCH, OⁿBu), 30,31 (CH₂), 19,0 (OCH₂CH₂), 13,66 (CH₃). FTIR (NaCl cell, cm⁻¹): 1784,03 (zayıf bant, $\nu\text{C=O}$), 1683,74–1664,45 (s bant, ν_{asCO_2}), 1444,58 (ν_{sCO_2}), 1359,72 (CH), 1257,50 (CF₂), 1215,07, 1157,21, 1068,49, 663,47.

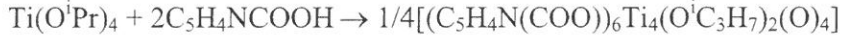
4.2.1.8. Alüminyum-pikolinat esaslı katalizörün hazırlanması (Katalizör 8)



$9,2 \times 10^{-3}$ mol (1,15 g) pikolinik asit, 10 mL 2-bütanol içindeki $4,6 \times 10^{-3}$ mol (1,16 g) $\text{Al}(\text{O}^s\text{Bu})_3$ 'e eklendi. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında üç saat karıştırıldı. Daha sonra çözücü ve açığa çıkan 2-bütanol 30 °C'de vakum altında karışımdan uzaklaştırıldı. Ürün 2-bütanolde yıkanıp vakum altında kurutuldu. Beyaz katı ürün elde edildi. Elementel analiz ($\text{C}_{44}\text{H}_{42}\text{N}_6\text{O}_{16}\text{Al}_4$, Mw= 1018,76 g/mol) Hesaplanan: C, 51,87; H, 4,16; N, 8,25 %. Bulunan: C, 50,74; H, 4,24; N, 8,17 %. ¹H NMR, CDCl₃, ppm, δ : 0,83 (t, CH₃, O^sBu), 1,02 (d, CH₃, O^sBu), 1,27–1,38 (m, CH₂, O^sBu), 4,39–4,46 (dt, OCH, O^sBu), 6,0 (d, CH, piko.), 6,8 (s, CH, piko.), 7,29–8,8 (m, CH, piko.). FTIR (KBr, cm⁻¹): 3089, 2970, 29,35, 2877, 1689 (güçlü, ν_{asCO_2}), 1612 (C=N), 1571

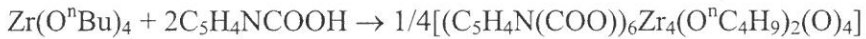
(C=C), 1479, 1452, 1359 (güçlü, ν_{CO_2}), 1294, 1250, 1173, 1053, 1028, 872, 698, 513, 457.

4.2.1.9. Titanyum-pikolinat esaslı katalizörün hazırlanması (Katalizör 9)



$9,4 \times 10^{-3}$ mol (1,18 g) pikolinik asit, 10 mL 2-propanol içindeki $4,7 \times 10^{-3}$ mol (1,36 g) $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ üzerine eklendi. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında üç saat karıştırıldı. Daha sonra çözücü ve açığa çıkan 2-propanol 30 °C'de vakum altında karışımdan uzaklaştırıldı. Ürün 2-propanolde yıkanıp vakum altında kurutuldu. Sarı katı ürün elde edildi. Elementel analiz ($\text{C}_{42}\text{H}_{38}\text{N}_6\text{O}_{18}\text{Ti}_4$, Mw= 1106,25 g/mol) Hesaplanan: C, 45,60; H, 3,46; N, 7,60 %. Bulunan: C, 45,76; H, 3,48; N, 7,83 %. ^1H NMR, CDCl_3 , ppm, δ : 1,23 (d, gem-Me₂, O^iPr), 4,02 (sept., CH, O^iPr), 6,8–8,8 (m, CH, piko). ^{13}C NMR, DMSO-d₆, ppm, δ : 25,9 (CH, O^iPr), 62,5 (CH₃, O^iPr), 125,8 (C3, piko.), 129,4 (C5, piko.), 141,5 (C4, piko.), 147,6 (C2, 6, piko.), 167,5 (COO). FTIR (KBr, cm^{-1}): 3078, 2970, 2928, 2868, 1678 (güçlü, ν_{asCO_2}), 1605 (C=N), 1570 (C=C), 1474, 1448, 1377 (güçlü, ν_{sCO_2}), 1285, 1256, 1153, 1047, 1020, 860, 766, 715, 694, 461, 438.

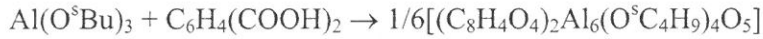
4.2.1.10. Zirkonyum-pikolinat esaslı katalizörün hazırlanması (Katalizör 10)



$9,5 \times 10^{-3}$ mol (1,19 g) pikolinik asit, 10 mL n-bütanol içindeki $4,7 \times 10^{-3}$ mol (2,28 g) $\text{Zr}(\text{O}^n\text{Bu})_4$ üzerine eklendi. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında üç saat karıştırıldı. Daha sonra çözücü ve açığa çıkan n-bütanol 30 °C'de vakum altında karışımdan uzaklaştırıldı. Ürün n-bütanol ile yıkanıp vakum altında kurutuldu. Beyaz katı ürün elde edildi. Elementel analiz ($\text{C}_{44}\text{H}_{42}\text{N}_6\text{O}_{18}\text{Zr}_4$, Mw= 1307,73 g/mol) Hesaplanan: C, 40,41; H, 3,24; N, 6,43 %. Bulunan: C, 41,32; H, 3,39; N, 6,94 %. ^1H NMR, DMSO, ppm, δ : 0,86 (t, CH₃), 1,23–1,44 (m, CH₂CH₂, O^nBu), 4,41 (t, OCH₂, O^nBu), 7,89 (t, CH, piko.), 7,98 (d, CH, piko.), 8,21 (t, CH, piko.), 8,68 (d, CH, piko.). ^{13}C NMR, DMSO-d₆, ppm, δ : 14,3 (CH₃, O^nBu), 19,1 (CH₂CH₃, O^nBu), 35,14 (CH₂CH₂, O^nBu), 60,8 (OCH₂, O^nBu), 125,3 (C3, piko), 129,5 (C5, piko), 142,5 (C4, piko),

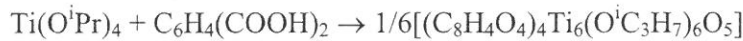
147,1 (C2, piko), 149,35 (C6, piko), 167,9 (COO). FTIR (KBr, cm⁻¹): 3109, 2957, 2932, 2872, 1678 (güçlü, $\nu_{as}CO_2$), 1603 (C=N), 1568 (C=C), 1474, 1439, 1321 (güçlü, ν_sCO_2), 1288, 1240, 1155, 1097, 1022, 856, 773, 763, 694, 642, 444.

4.2.1.11. Alüminyum-fitalat esaslı katalizörün hazırlanması (Katalizör 11)



$3,8 \times 10^{-3}$ mol (0,63g) fitalik asit, 10 mL 2-bütanol içindeki $3,8 \times 10^{-3}$ mol (0,97 g) $Al(O^sBu)_3$ 'e eklendi. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında üç saat karıştırıldı. Daha sonra çözücü ve açığa çıkan 2-bütanol 30 °C'de vakum altında karışımdan uzaklaştırıldı. Ürün 2-bütanolde yıkanıp vakum altında kurutuldu. Beyaz katı ürün elde edildi. Elementel analiz (hekzamer, $C_{32}H_{44}O_{17}Al_6$, Mw= 862,57 g/mol, $(C_8H_4O_4)_2Al_6(OC_4H_9)_4O_5$), Hesaplanan: C, 44,56; H, 5,14 %. Bulunan: C, 45,13; H, 5,23 %. ¹H NMR, CDCl₃, ppm, δ : 0,83 (t, CH₃, O^sBu), 1,03 (d, CH₃, O^sBu), 1,32 (m, CH₂, O^sBu), 3,50 (m, CH, O^sBu), 7,57 (m, H, C₆H₄), 7,79 (m, H, C₆H₄). FTIR (KBr, cm⁻¹): 2968, 2935, 2876, 1568 (güçlü, $\nu_{as}CO_2$), 1566, 1520, 1496, 1452, 1428 (güçlü, ν_sCO_2), 1295, 1263, 1149, 1110, 1091, 1029, 988, 916, 846, 818, 755, 717, 658, 614, 547 (Al-O).

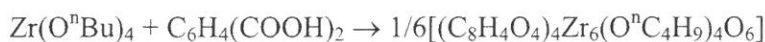
4.2.1.12. Titanyum-fitalat esaslı katalizörün hazırlanması (Katalizör 12)



$3,0 \times 10^{-3}$ mol (0,50 g) fitalik asit, 10 mL 2-propanol içindeki $3,0 \times 10^{-3}$ mol (0,87 g) $Ti(O^iPr)_4$ üzerine eklendi. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında üç saat karıştırıldı. Daha sonra çözücü ve açığa çıkan 2-propanol 30 °C'de vakum altında karışımdan uzaklaştırıldı. Ürün 2-propanolde yıkanıp vakum altında kurutuldu. Beyaz katı ürün elde edildi. Elementel analiz (hekzamer, $C_{50}H_{58}O_{27}Ti_6$, Mw= 1378,18 g/mol), $(C_8H_4O_4)_4Ti_6(OC_3H_7)_6O_5$, Hesaplanan: C, 43,57; H, 4,24 %. Bulunan: C, 42,52; H, 4,13 %. ¹H NMR, DMSO, ppm, δ : 1,04 (d, J = 6,1 Hz, gem-Me₂, OⁱPr), 3,76 (sept., J = 6,17 Hz, CH, OⁱPr), 7,58 (m, H, C₆H₄), 7,75 (m, H, C₆H₄). ¹³C NMR, DMSO, ppm, δ : 25,95 (gem-Me₂, OⁱPr), 62,49 (OCH), 129,54 (CH=, C3, C6, C₆H₄), 131,15 (C=, C1, C2, C₆H₄), 133,68 (CH=, C4, C5, C₆H₄), 169,02 (COO). FTIR (KBr, cm⁻¹): 1700

(zayıf, $\nu_{\text{as}}\text{C}=\text{O}$), 1554 (güçlü, $\nu_{\text{as}}\text{CO}_2$), 1490 ($\text{C}=\text{C}$, fenil), 1448, 1414 (güçlü, $\nu_{\text{s}}\text{CO}_2$), 1298, 1266, 1163, 1123, 1087, 1010, 946, 852, 750, 713, 692, 651, 592, 493 ($\text{Ti}-\text{O}$).

4.2.1.13. Zirkonyum-fitalat esaslı katalizörün hazırlanması (Katalizör 13)



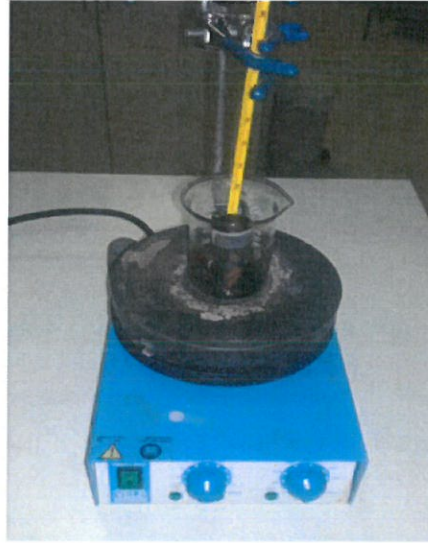
$3,0 \times 10^{-3}$ mol (0,50 g) fitalik asit, 10 mL n-bütanol içindeki $3,0 \times 10^{-3}$ mol (1,45 g) $\text{Zr}(\text{O}^n\text{Bu})_4$ üzerine eklendi. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında üç saat karıştırıldı. Daha sonra çözücü ve açığa çıkan n-bütanol 30 °C'de vakum altında karışımdan uzaklaştırıldı. Ürün n-bütanol ile yıkanıp vakum altında kurutuldu. Beyaz katı ürün elde edildi. Elementel analiz (hekzamer, $\text{C}_{48}\text{H}_{52}\text{O}_{26}\text{Zr}_6$, $M_w = 1592,25$ g/mol, $(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_4\text{Zr}_6(\text{OC}_4\text{H}_9)_4\text{O}_6$ Hesaplanan: C, 36,21; H, 3,29 %. Bulunan: C, 35,63; H, 3,40 %. ^1H NMR, DMSO, ppm, δ : 0,86 (t, $J = 7,2$ Hz, O^nBu), 1,22–1,44 (m, CH_2CH_2 , O^nBu), 3,67 (t, $J = 6,3$ Hz, OCH_2 , O^nBu), 7,58 (m, H, C_6H_4), 7,71 (m, H, C_6H_4). ^{13}C NMR, DMSO, ppm, δ : 14,33 (CH_3 , O^nBu), 19,11 (CH_2CH_3 , O^nBu), 35,14 (OCH_2CH_2 , O^nBu), 65,36 (OCH_2), 129,26 ($\text{CH}=\text{C}$, C3, C6, C_6H_4), 131,20 ($\text{C}=\text{C}$, C1, C2, C_6H_4), 133,54 ($\text{CH}=\text{C}$, C4, C5, C_6H_4), 169,10 (COO). FTIR (KBr, cm^{-1}): 1700 (zayıf, $\nu_{\text{as}}\text{C}=\text{O}$), 1554 (güçlü, $\nu_{\text{as}}\text{CO}_2$), 1492 ($\text{C}=\text{C}$, fenil), 1424 (güçlü, $\nu_{\text{s}}\text{CO}_2$), 1298, 1264, 1149, 1085, 1039, 960, 879, 810, 752, 713, 692, 651, 474 ($\text{Zr}-\text{O}$).

Bu katalizörlerin dışında zirkonyum-2,6-piridindikarboksilat esaslı (katalizör 14) (Elementel analiz, Bulunan: C, 29,11; H, 3,387; N, 3,672 %, FTIR (KBr, cm^{-1}): 1670, 1603, 1578, 1473, 1473), titanyum-2,6-piridindikarboksilat esaslı (katalizör 15) (Elementel analiz, Bulunan: C, 34,78; H, 3,526; N, 4,553 %, FTIR (KBr, cm^{-1}): 1674, 1604, 1578, 1477, 1437), alüminyum-2,6-piridindikarboksilat esaslı (katalizör 16) (Elementel analiz, Bulunan: C, 31,75; H, 3,739; N, 4,637 %, FTIR (KBr, cm^{-1}): 1678, 1608, 1587, 1475, 1439), kalay-2,6-piridindikarboksilat esaslı (katalizör 17) FTIR (KBr, cm^{-1}): 1676, 1605, 1578, 1433, 1360), kalay-perfloroheptanoat esaslı (katalizör 18) FTIR (KBr, cm^{-1}): 1722, 1686, 1471, 1361, 1234, 1205, 1145, 1070, 665), kalay-pikolinat esaslı (katalizör 19) FTIR (KBr, cm^{-1}): 3109, 2970, 2933, 2874, 1686, 1607, 1570, 1477, 1448, 1340, 1290, 1260, 1159, 1095, 1051, 858, 768, 690, 656, 461) ve kalay-fitalat esaslı (katalizör 20) FTIR (KBr, cm^{-1}): 3500-3300,

2900-2600, 1697, 1637, 1541, 1491, 1448, 1406, 1272, 1145, 1072, 902, 748, 582, 559) katalizörleri hazırlanmış ve GPTS, İPGE ve L-LA'nın halka-açılma polimerizasyonunda kullanılmıştır. Ayrıca bazı metal alkolatlar, KOH ve KO^tBu'de İPGE ve GPTS monomerlerinin halka-açılma polimerizasyonunda katalizör olarak kullanılmıştır.

4.2.2. Katalizörlerin halka-açılma polimerizasyonlarında kullanılması

Ligantlarla modifiye edilen metal alkolatlar, katalizör etkilerinin ölçülebilmesi için 3-glisidiloksipropiltrimetoksisilan (GPTS), izopropilglisidil eter (İPGE) ve L-Laktit'in (L-LA) polimerleştirilmesinde kullanıldı. Polimerleştirme işlemleri, manyetik karıştırıcılar üzerinde, yağ banyosuna yerleştirilen küçük cam tüplerde gerçekleştirildi (Şekil 4.2). İnert ortam sağlamak için tüplere azot gazı verildi.

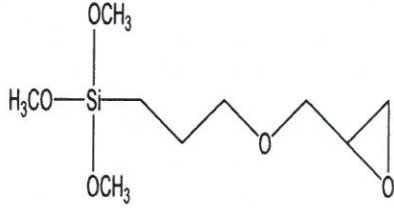
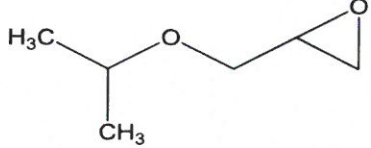
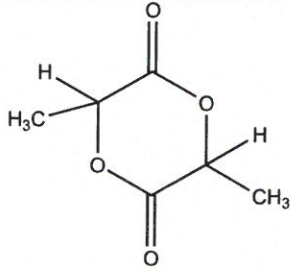


Şekil 4.2. Halka-açılma polimerizasyonunda kullanılan reaksiyon düzeneği

Halka-açılma polimerizasyonu sonucunda elde edilen polimer örnekleri FTIR, ¹³C-ve ¹H-NMR ile karakterize edildi. Ayrıca GPC ile (Şekil 4.3) ürünlerin analizleri yapılarak alıkonma süreleri belirlendi. Alıkonma süreleri ve kalibrasyon eğrisi vasıtası ile kütlece ortalama molekül kütleleri (M_w) ve sayıca ortalama molekül kütleleri (M_n) tayin edildi. Kalibrasyon eğrisi pik moleküler kütleleri bilinen 162-34300 Da aralığında yedi tane polistiren (PS) standardı kullanılarak çizildi. Halka-

açılma polimerizasyonunda kullanılan monomerler ve molekül kütleleri Tablo 4.3’de gösterilmiştir.

Tablo 4.3. Halka-açılma polimerizasyonunda kullanılan monomerlerin açık yapıları ve molekül kütleleri

Monomer	Madde	Açık Yapısı	Molekül Kütlesi (g/mol)
	3-glisidiloksipropil trimetoksisilan (GPTS)		236,34
	İzopropil glisidil eter (İPGE)		116,16
	L-Laktit (L-LA)		144,13



Şekil 4.3. Jel-geçirgenlik kromatografisi cihazı-(GPC)

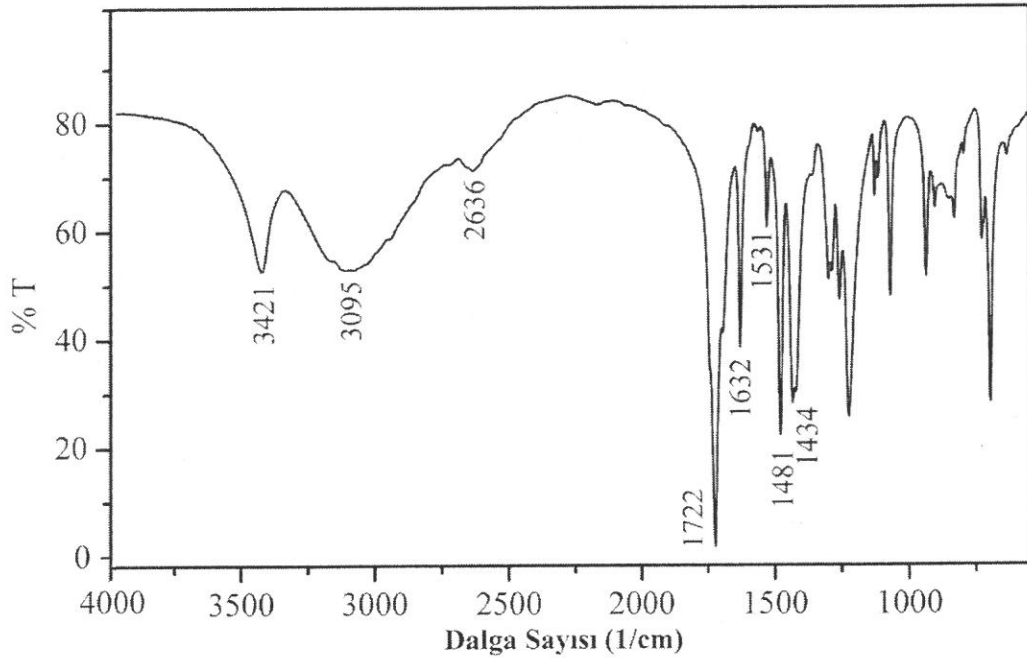
5. BULGULAR VE TARTIŞMA

5.1. Katalizör Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Sentezlenen katalizörlerin NMR'larını daha kolay alabilmek için her bir katalizörde başlangıç maddesinin kendi alkoksi grubunu içeren çözücüsünden bir miktar bırakılmıştır. Fakat element analizi, kütle ve FTIR ölçümlerinde çözücüler tamamen uzaklaştırılmıştır.

5.1.1. Alüminyum-tetraflorodikarboksilat esaslı $[(C_6F_4(COO)_2)_2Al_2O_3(O^sBu)_2]$ katalizörünün değerlendirilmesi

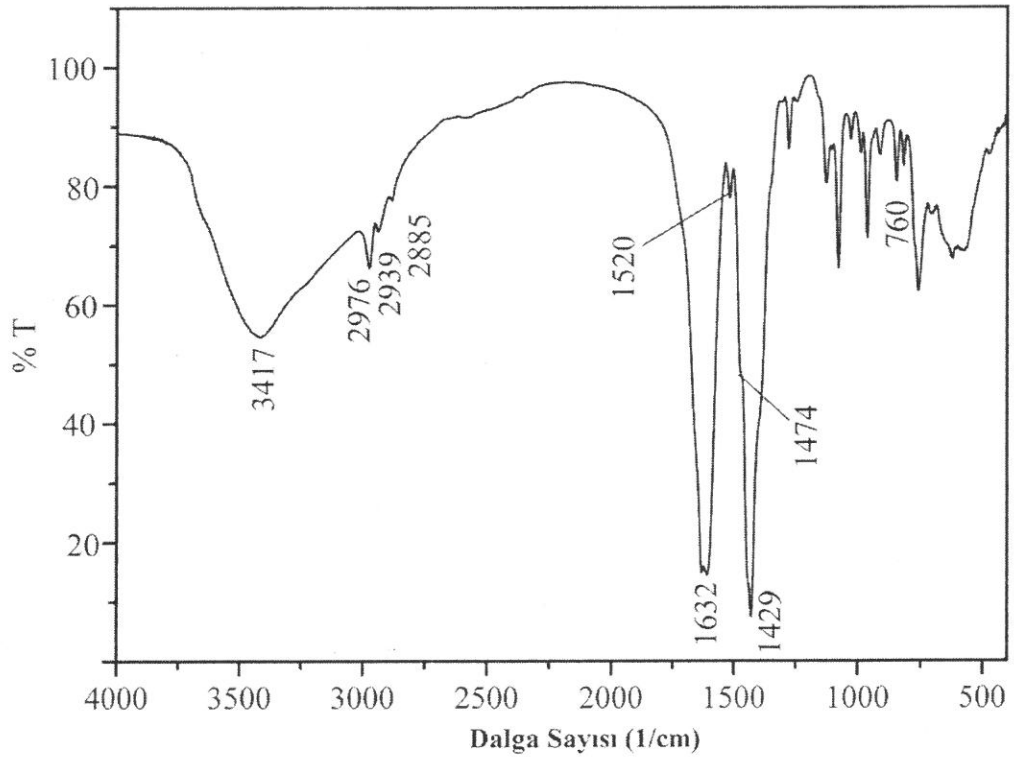
Alüminyum-tetraflorodikarboksilat esaslı katalizör (Katalizör 1), $Al(O^sBu)_3$ ile tetraflorodikarboksilat'ın tepkimesi sonucu elde edilmiştir.



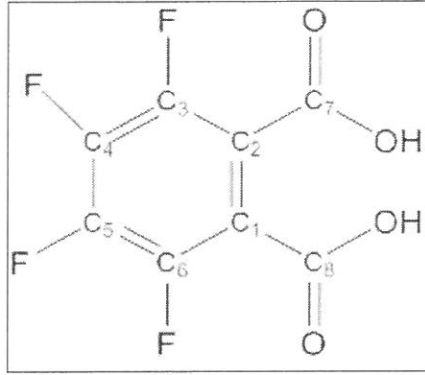
Şekil 5.1. Tetraflorofitalik asit'in FTIR spektrumu

Şekil 5.1 serbest tetraflorofitalik asitin'in FTIR spektrumunu göstermektedir. Spektrumda 1722 cm^{-1} 'de karboksil grubuna ait şiddetli bir bant bulunmaktadır.

Ligant metale koordine olduktan sonra, liganttan metale yük aktarımı olduğu için bu bant daha düşük bir dalga boyuna kayar [92]. Katalizör 1'in FTIR spektrumunda (Şekil 5.2), 1632 ve 1429 cm^{-1} civarında bulunan güçlü pikler sırasıyla $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ / $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ titreşimlerine atfedilebilir. Spektrumda 1722 cm^{-1} 'de bir adsorpsiyon bantının olmaması, ligantın karboksil gruplarının hidrojenlerini kaybetmiş olmasına dolayısıyla şelatlaşmış karboksil gruplarının varlığına işaret eder. Kompleksin spektrumunda ayrıca ~1520, ~1474 cm^{-1} 'de bölgelerindeki absorpsiyon pikleri bir benzen halkasının varlığını gösterir [93]. 760 cm^{-1} 'de bulunan pik Al-O-Al gerilmelerine atfedilebilir [94]. Katalizör 1'in elementel analiz sonuçları Tablo 5.1'de sunulmuştur.



Şekil 5.2. Alüminyum-tetraflorodikarboksilat esaslı katalizörün FTIR spektrumu



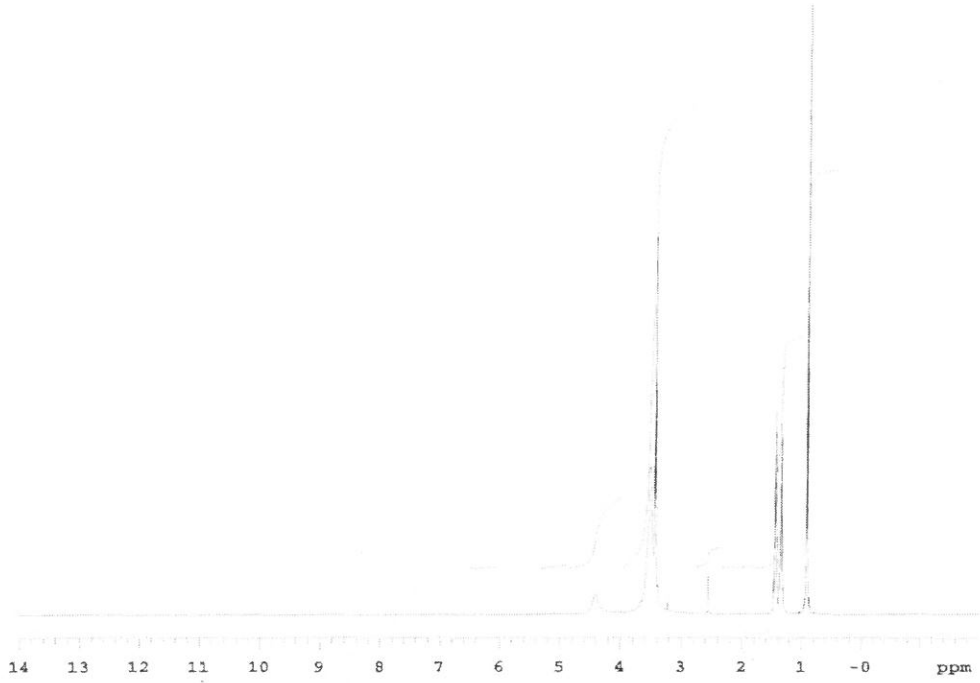
Şekil 5.3. Tetraflorofitalik asit'in karbon atomlarının numaralandırılması

Şekil 5.3'de tetraflorofitalik asit'in açık yapısı çizilmiş ve NMR yorumunun anlaşılabilir olması için karbon atomlarına numaralar verilmiştir. Serbest tetraflorofitalik asit'in C₇, C₈ karbonları ¹³C-NMR spektrumunda yaklaşık 170 ppm'de gözlenirken [95], katalizör 1 için yapılan ölçümlerde (EK-B) bu pikin 161 ppm'e kayması ligantın metale karboksil grubu üzerinden koordine olmasına atfedilebilir. Spektrumda 120-160 ppm bölgeleri arasında bulunan pikler aromatik halka karbonlarına işaret eder [96]. Ayrıca ¹³C-NMR spektrumunda 67,6 (OCH, O^sBu), 32,2 (CH₂, O^sBu), 23,5 (CH₃, O^sBu) ve 10,52 ppm'lerde (CH₃, O^sBu) sek-bütoksida ait olduğu düşünülen bantlar gözlenmiştir [97].

Tablo 5.1. Katalizör 1'in elementel analiz sonuçları

	% C	% H
Hesaplanan	37,23	2,34
Bulunan	35,72	2,61

Katalizör 1'in ¹H-NMR spektrumunda (Şekil 5.4) 11 ppm civarında serbest ligantın COO(H) protonuna ait pik olmaması metal ile karboksilat grubunun etkileşmiş olmasına atfedilebilir [97]. Spektrumda ayrıca 3,50 (m, CH, O^sBu), 1,32 (m, CH₂, O^sBu), 1,03 (d, CH₃, O^sBu), 0,83 (t, CH₃, O^sBu) ppm'de gözlenen piklerin sek-bütoksida ait olduğu düşünülmektedir [98].

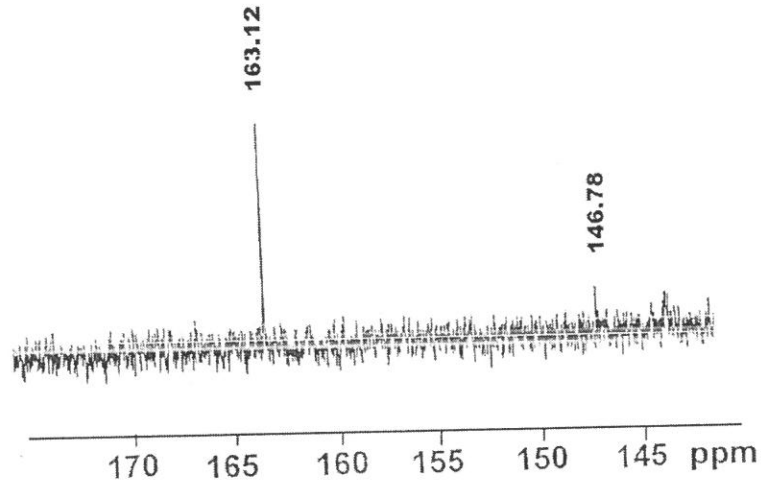


Şekil 5.4. Alüminyum-tetraflorodikarboksilat esaslı katalizörün ^1H -NMR spektrumu

5.1.2. Kalay-tetraflorodikarboksilat esaslı $[(\text{C}_6\text{F}_4(\text{COO})_2)_2\text{Sn}_4\text{O}_5(\text{O}^t\text{Bu})_2]$ katalizörünün değerlendirilmesi

Kalay-tetraflorodikarboksilat esaslı katalizör (Katalizör 2), $\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_4$ ile tetraflorodikarboksilat'ın tepkimesi sonucu elde edilmiştir.

Katalizör 2'nin, FTIR spektrumunda (EK-A) 1715 , 1632 , ~ 1430 , 1520 ve 1479 cm^{-1} de pikler gözlenmiştir. 1715 cm^{-1} bölgesinde gözlenen pik $\nu(\text{C}=\text{O})$ grubuna, merkezleri 1632 ve $\sim 1430\text{ cm}^{-1}$ de bulunan pikler sırasıyla $\nu_{\text{as}}\text{COO}^-$ ve $\nu_{\text{s}}\text{COO}^-$ 'ye ve dolayısıyla şelatlaşmış karboksil grubunun varlığına atfedilebilir. 1520 ve 1479 cm^{-1} de pikler ise benzen halkasına işaret eder [93].



Şekil 5.5. Sn-tetraflorodikarboksilat esaslı katalizörün ^{13}C -NMR spektrumu

Şekil 5.5, kalay-tetraflorodikarboksilat esaslı katalizörün ^{13}C -NMR spektrumunu göstermektedir. Tetraflorofitalik asit ile kıyaslandığında katalizör 2'nin tüm karbon rezonansları düşük alana doğru bir değişim göstermiştir. 163 ppm bölgesindeki bant, şelatlaşmış karboksil grubuna [94], 84,57 ppm deki pik tersiyer butoksidin $-\text{OC}$ karbonuna (OC , O^tBu), 31.7 ppm deki pik $-\text{CH}_3$ karbonuna (CH_3 , O^tBu) atfedilebilir [99]. Ayrıca ^1H -NMR spektrumunda (EK-C), 11 ppm civarında serbest liganta ait bir pikin olmaması, kompleks oluşumu sırasında karboksilik asit protonlarının kalay ile etkileşmiş olmasına işaret eder [97]. Spektrumda ayrıca 1,52 ppm de tekli $-\text{CH}_3$ piki gözlenmiştir ve tert-butoksite ait olduğu düşünülmektedir [100]. Tablo 5.2'de katalizör 2'nin elementel analiz sonuçları gösterilmiştir.

Tablo 5.2. Katalizör 2'nin elementel analiz sonuçları

	% C	% H
Hesaplanan	24,57	1,55
Bulunan	24,62	1,37

5.1.3. Titanyum-tetraflorodikarboksilat esaslı $[(C_6F_4(COO)_2)_2Ti_4O_4(O^iPr)_4]$ katalizörünün değerlendirilmesi

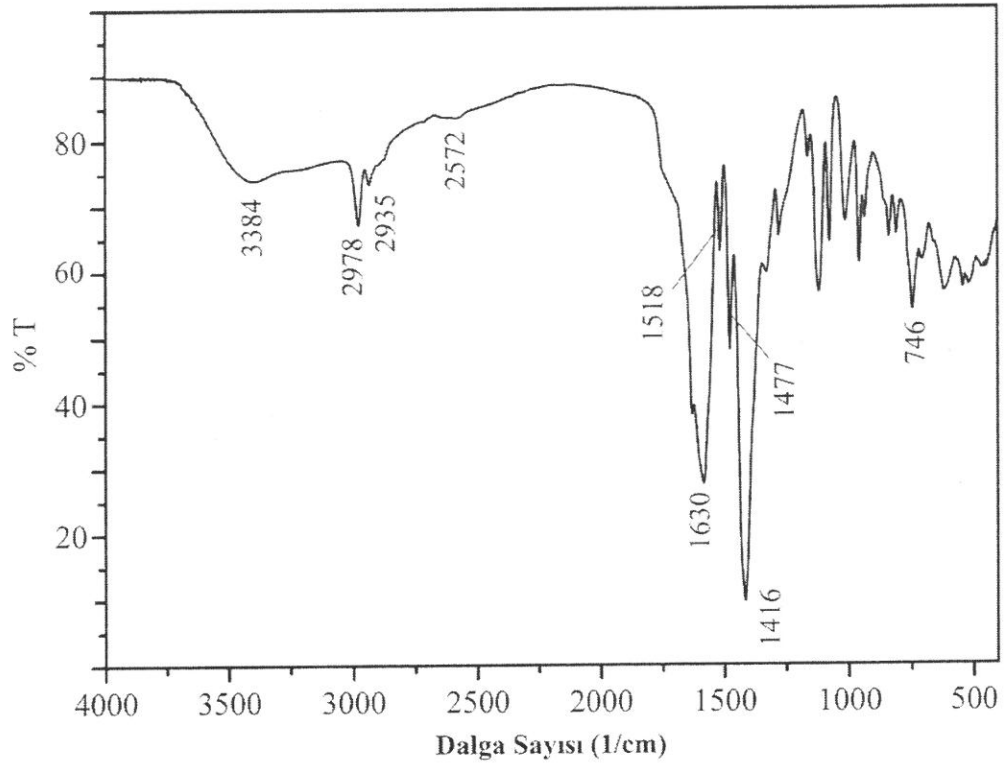
Titanyum-tetraflorodikarboksilat esaslı katalizör (Katalizör 3), $Ti(O^iPr)_4$ ile tetraflorodikarboksilat'ın tepkimesi sonucu elde edilmiştir.

Katalizör 3'ün FTIR spektrumunda (Şekil 5.6), 1630 ve 1416 cm^{-1} civarındaki güçlü bantlar sırasıyla $\nu_{as}(COO^-)/\nu_s(COO^-)$ 'ye ve 1518 , 1477 bölgelerindeki bantlar benzen halkasının varlığına [93], 446 cm^{-1} bölgesindeki absorpsiyon piki Ti-O bağlarına ve 746 cm^{-1} bölgesindeki absorpsiyon piki Ti-O-Ti gerilmelerine atfedilebilir. Spektrumda 1722 cm^{-1} 'de serbest liganın karboksil grubuna ait bir pik olmaması, 1630 ve 1416 cm^{-1} civarındaki asimetrik simetrik gerilme titreşimleri şelatlaşmış karboksil grubuna işaret eder [93].

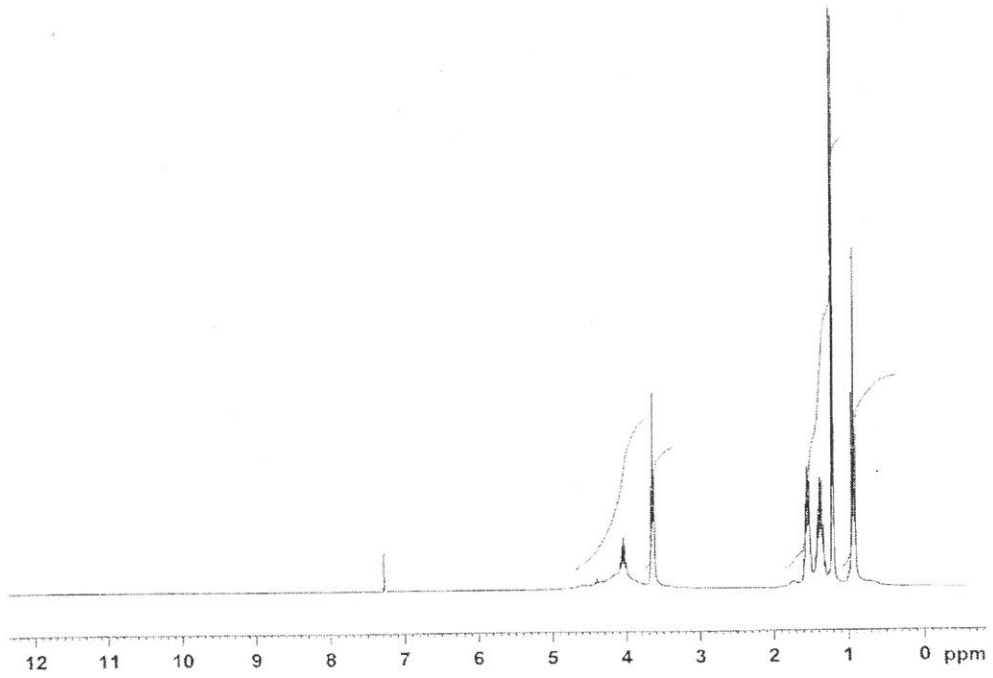
1H -NMR spektrumunda (Şekil 5.7), 11 ppm civarında serbest liganın $COO(H)$ protonuna ait bir pikin olmaması yine kompleks oluşumu sırasında karboksilik asit protonlarının titanyumla etkileştiğine işaret eder [97]. Elementel analiz sonuçları değerlendirilmiş ve Tablo 5.3'de sunulmuştur.

Tablo 5.3. Katalizör 3'ün elementel analiz sonuçları

	% C	% H
Hesaplanan	34,90	2,93
Bulunan	34,80	2,88



Şekil 5.6. $[(C_6F_4(COO)_2)_2Ti_4O_4(OiPr)_4]$ 'in FTIR spektrumu

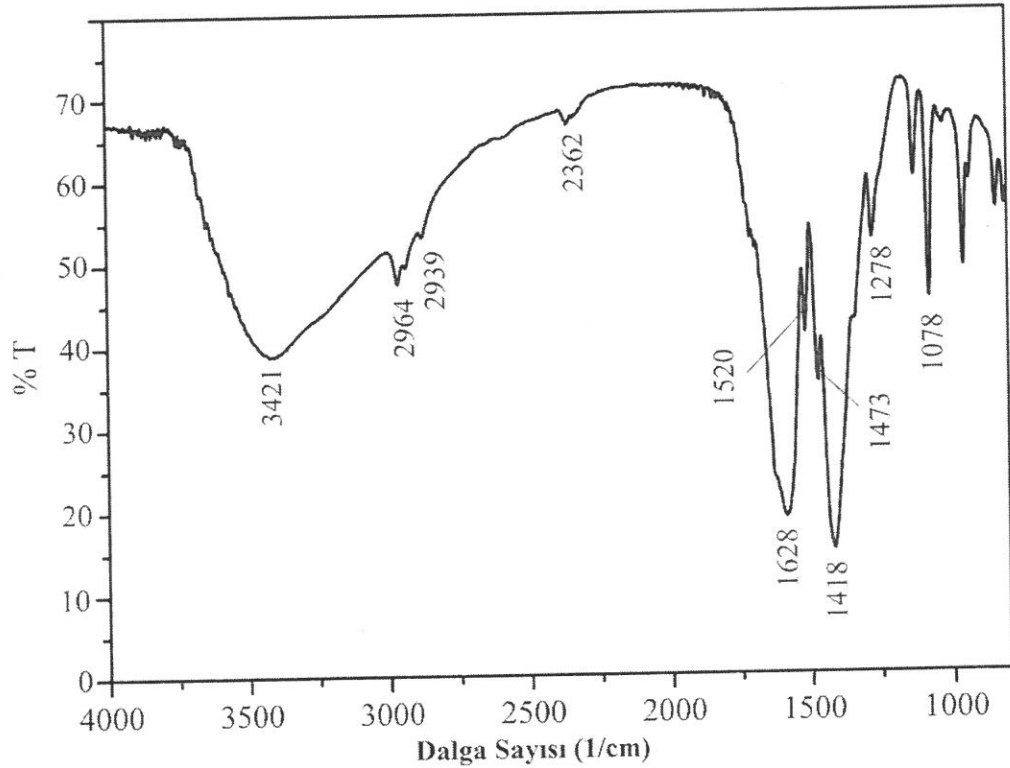


Şekil 5.7. $[(C_6F_4(COO)_2)_2Ti_4O_4(OiPr)_4]$ 'in 1H -NMR spektrumu

5.1.4. Zirkonyum-tetraflorodikarboksilat esaslı $[(C_6F_4(COO)_2)_2Zr_4O_4(O^nBu)_4]$ katalizörünün değerlendirilmesi

Zirkonyum-tetraflorodikarboksilat esaslı katalizör (Katalizör 4), $Zr(O^nBu)_4$ ile tetraflorodikarboksilat'ın tepkimesi sonucu elde edilmiştir.

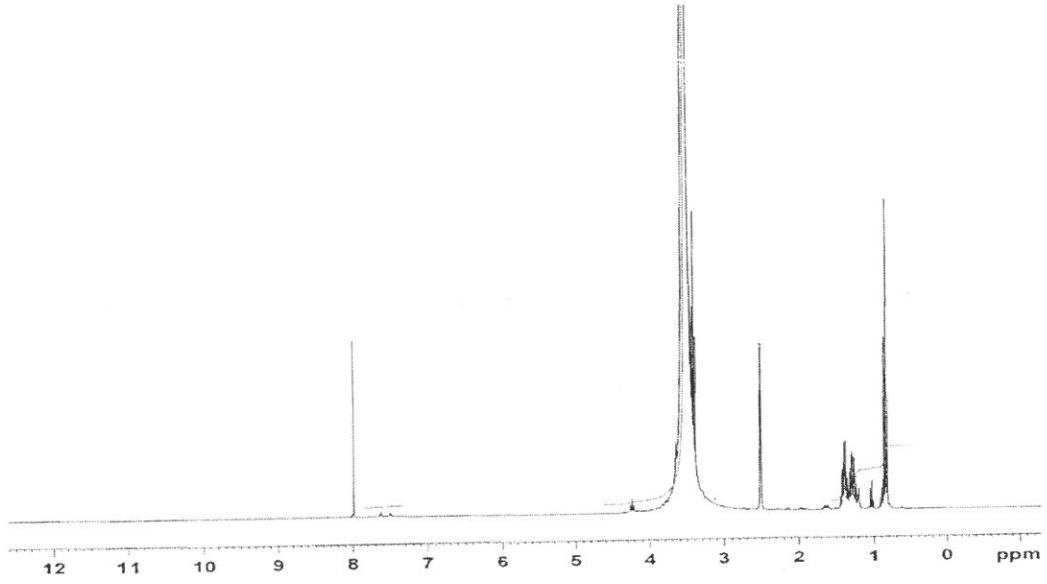
Katalizör 4'ün Şekil 5.8'de spektrumdan da görüldüğü üzere 1722 cm^{-1} 'de bir bantın olmaması ve $1628/1418\text{ cm}^{-1}$ 'de bulunan asimetrik ve simetrik gerilme titreşimleri $\nu_{as}(COO^-)/\nu_s(COO^-)$ şelatlaşmış karboksil grubunun varlığına atfedilebilir. Diğer tetraflorodikarboksilat katalizörlerinin spektrumlarında olduğu gibi Zr-tetraflorodikarboksilat katalizörünün spektrumunda da 1520 ve 1473 cm^{-1} 'de pikler gözlenmiş ve bir benzen halkasının varlığı olarak yorumlanmıştır [93, 94]. Komplekse ait elementel analiz sonuçları Tablo 5.4'de sunulmuştur. Ayrıca Şekil 5.9'da katalizörünün 1H -NMR spektrumu yer almaktadır.



Şekil 5.8. $[(C_6F_4(COO)_2)_2Zr_4O_4(O^nBu)_4]$ 'in FTIR spektrumu

Tablo 5.4. Katalizör 4'ün elementel analiz sonuçları

	% C	% H
Hesaplanan	32,20	3,04
Bulunan	31,26	2,52



Şekil 5.9. $[(C_6F_4(COO)_2)_2Zr_4O_4(O^iBu)_4]$ 'ın 1H -NMR spektrumu

5.1.5. Alüminyum-perfloroheptanoat esaslı $[(CF_3(CF_2)_5COO)_4Al_2(O^iBu)_2 \cdot xO_{x/2}]_n$ katalizörünün değerlendirilmesi

Alüminyum-perfloroheptanoat esaslı katalizör (Katalizör 5), $Al(O^iBu)_3$ ile perfloroheptanoik asit'in tepkimesi sonucu elde edilmiştir.

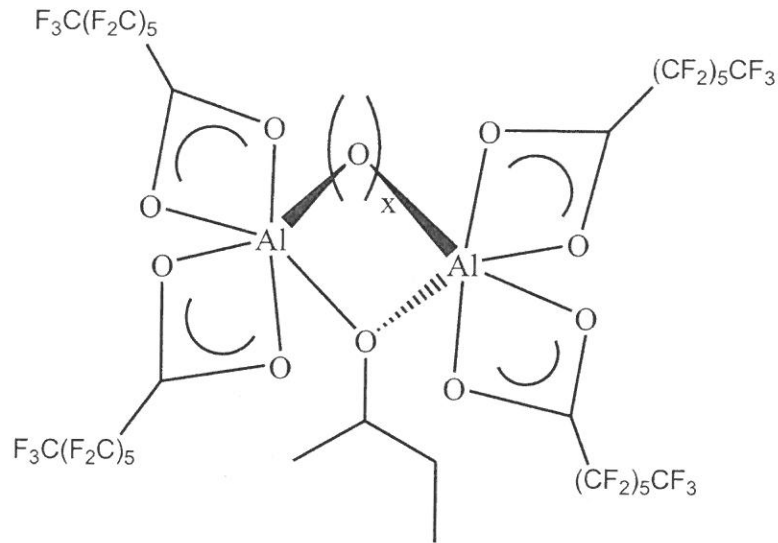
Perfloroheptanoik asit FTIR spektrumunda (EK-A), 1775 cm^{-1} civarında karboksil grubunun asimetrik gerilme titreşimiyle uyumlu bir absorpsiyon piki gözlenirken, katalizör 5'in spektrumunda (EK-A) bu pikin olmaması ve $1670/1475\text{ cm}^{-1}$ bölgelerindeki sırasıyla $\nu_{as}(COO^-)$ ve $\nu_s(COO^-)$ gerilme titreşimleri şelatlaşmış karboksil grubunun varlığına atfedilebilir [101, 102].

Ligantın FTIR spektrumunda $1100-1350\text{ cm}^{-1}$ arasındaki bölgede C-F bağının titreşimlerinden dolayı güçlü absorpsiyon pikleri gözlenirken, katalizör 5'e ait spektrumda 1365 , 1240 ve 1207 cm^{-1} de gözlenen absorpsiyon pikleri sırasıyla

$\nu(\text{CH})$, $\nu(\text{CF}_3)$ 'e ve $\nu(\text{CF}_2)$ 'ye atfedilebilir [103]. Spektrumda ayrıca merkezi 3523 cm^{-1} olan yayvan pik kompleksden uzaklaştırılamayan sek-bütanol'ün varlığına işaret eder. Şekil 5.10'da alüminyum-perfloroheptanoat esaslı katalizör için önerilen yapı, Tablo 5.5'de elementel analiz sonuçları gösterilmiştir.

Tablo 5.5.Katalizör 5'in elementel analiz sonuçları

	% C	% H
Hesaplanan	24,21	0,57
Bulunan	24,40	0,98



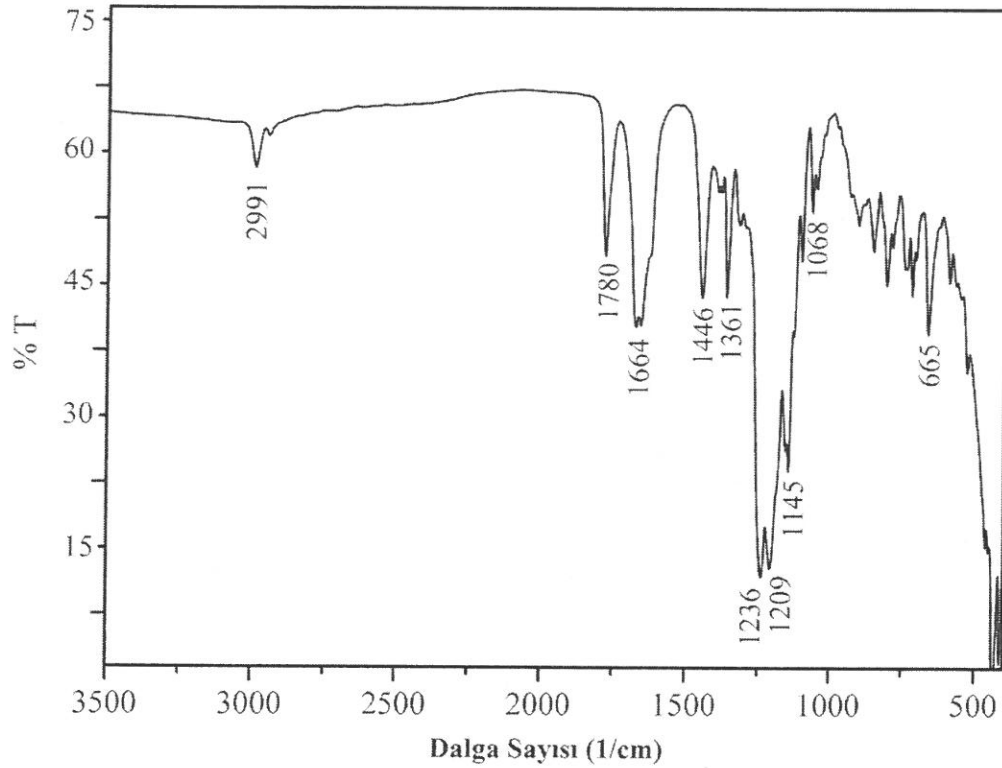
Şekil 5.10. Alüminyum-perfloroheptanoat esaslı katalizör için önerilen yapı

5.1.6. Titanyum-perfloroheptanoat esaslı $[(\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{COO})_4\text{Ti}_2(\text{O}^i\text{Pr})_2\text{O}]$ katalizörünün değerlendirilmesi

Titanyum-perfloroheptanoat esaslı katalizör (Katalizör 6), $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ ile perfloroheptanoik asit'in tepkimesi sonucu elde edilmiştir.

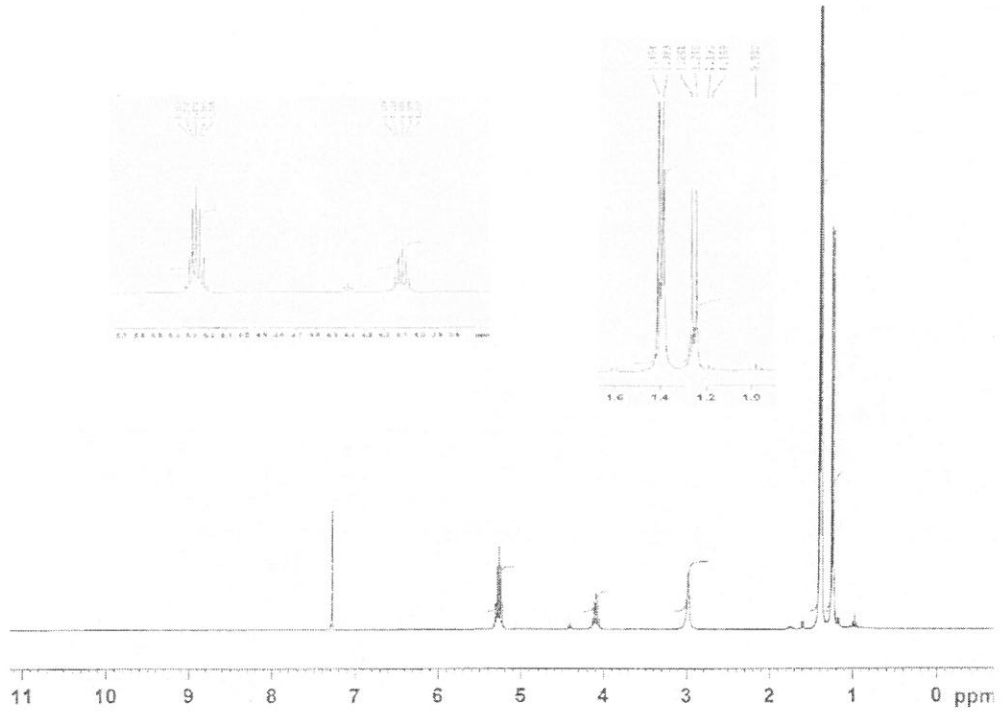
Titanyum-perfloroheptanoat esaslı katalizörün FTIR spektrumunda (Şekil 5.11) 1780 cm^{-1} 'de $\nu(\text{C}=\text{O})$ grubunun varlığına, 1664 ve 1446 cm^{-1} 'lerde asimetrik ve simetrik karboksil gruplarına atfedilebilecek pikler bulunmaktadır. Bu pikler bize hem şelatlaşmış karboksil grubunun hem de serbest karboksil grubunun varlığını

düşündürür [104, 105]. Spektrumda ayrıca 1361, 1236, 1209, 1145, 1068 ve 665 cm^{-1} de perfloroheptanoattan ve izo-propanol'den geldiği düşünülen CF_2 ve CH gruplarına ait pikler de bulunmaktadır. Şekil 5.13'de katalizör için bir yapı önerilmiştir. Ayrıca Tablo 5.6'da katalizör için elementel analiz sonuçları değerlendirilmiş ve sunulmuştur.



Şekil 5.11. $[(\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{COO})_4\text{Ti}_2(\text{O}^i\text{Pr})_2\text{O}]$ 'nin FTIR spektrumu

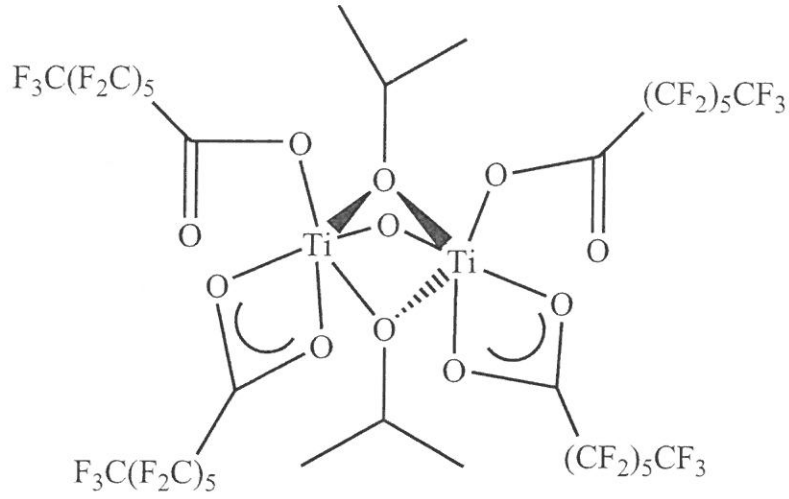
Titanyum-perfloroheptanoat esaslı katalizörün ^{13}C - ve ^1H -NMR (Şekil 5.12) sonuçları şöyledir; ^{13}C -NMR: 73,87 (OCH, O^iPr), 21,47 (CH_3) ve ^1H -NMR: 1,25 (d, 6H, CH_3 , O^iPr), 1,39 (d, 6H, CH_3 , O^iPr), 4,10 (septet, OCH, H, O^iPr), 5,27 (septet, OCH, H, O^iPr). ^1H -NMR da yaklaşık 11 ppm de karboksil protonuna ait pik olmaması ve ^{13}C -NMR da kimyasal kaymalardan dolayı $\delta = 158$ ppm'de gözlenen pik şelatlaşmış karboksil grubu ve dolayısıyla metale koordine olmuş ligantın varlığına işaret eder. [105, 106].



Şekil 5.12. Titanyum-perfloroheptanoat esaslı katalizörün ^1H -NMR spektrumu

Tablo 5.6. Katalizör 6'nın elementel analiz sonuçları

	% C	% H
Hesaplanan	24,28	0,84
Bulunan	24,40	0,98



Şekil 5.13. Titanyum-perfloroheptanoat esaslı katalizör için önerilen yapı

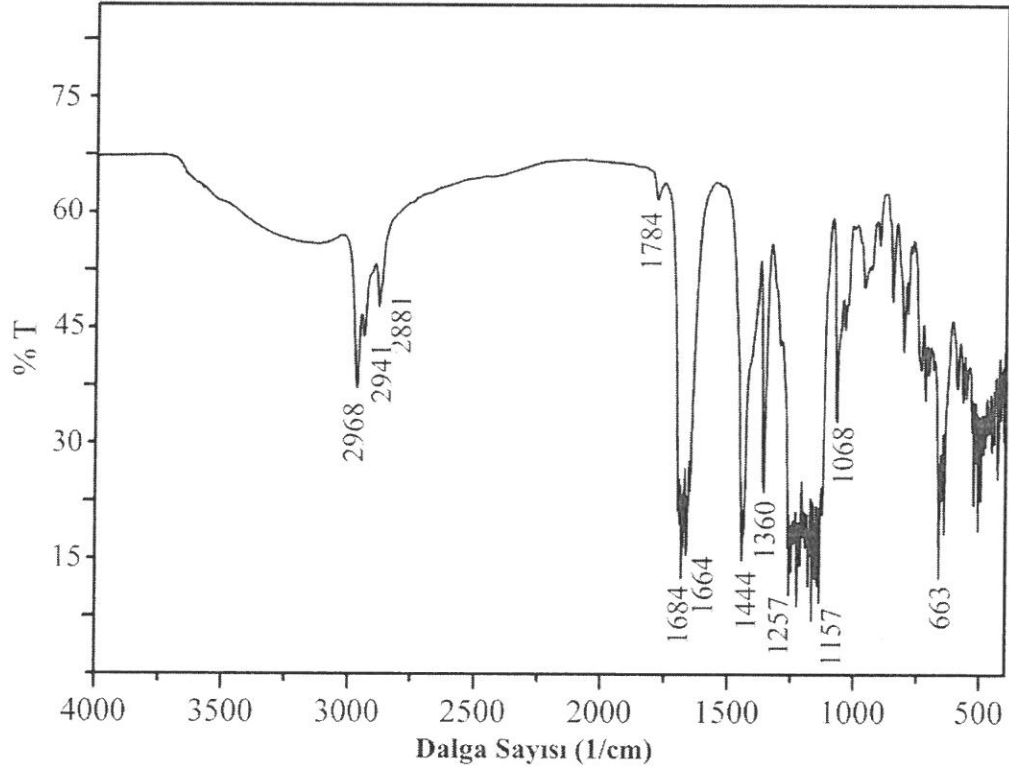
5.1.7. Zirkonyum-perfloroheptanoat esaslı $[(CF_3(CF_2)_5COO)_4Zr_2(O^iBu)_2O]$ katalizörünün değerlendirilmesi

Zirkonyum-perfloroheptanoat esaslı katalizör (Katalizör 7), $Zr(O^iBu)_4$ ile perfloroheptanoik asit'in tepkimesi sonucu elde edilmiştir.

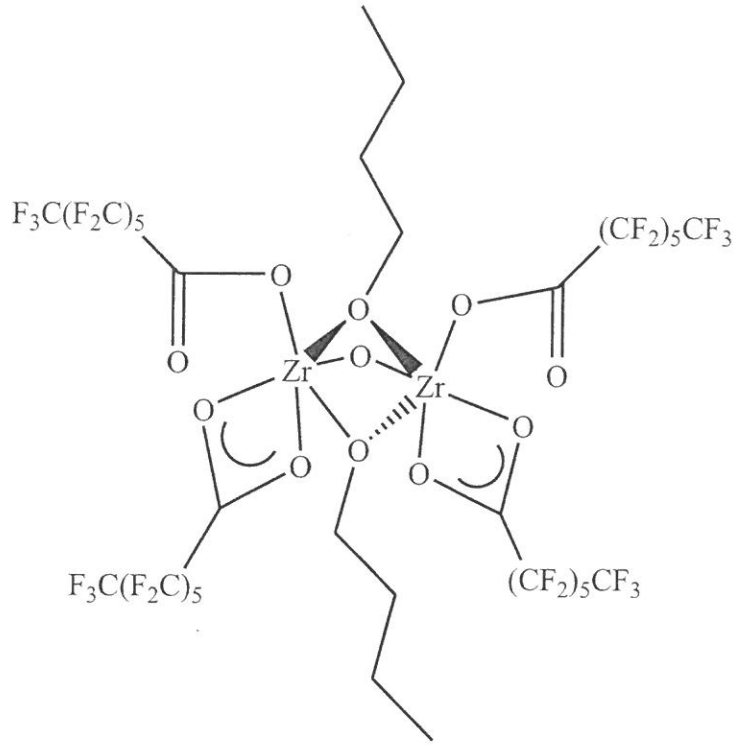
Zr-perfloroheptanoat esaslı kompleks titanyum-perfloroheptanoat esaslı katalizöre benzer sonuçlar göstermiştir. Komplekse ait FTIR spektrumunda (Şekil 5.14), 1784 ($\nu C=O$), 1684, 1664 ($\nu_{as}COO^-$), 1444 (ν_sCOO^-) cm^{-1} , 1360 (CH), 1257 (CF_2), 1215, 1157, 1068 ve 663 cm^{-1} bölgelerinde pikler bulunmaktadır. Ayrıca ^{13}C ve 1H -NMR sonuçları şu şekildedir; ^{13}C NMR: 68,75 (OCH_2 , O^iBu), 30,31 (OCH_2CH_2), 19,0 (CH_2CH_2), 13,66 (CH_2CH_3) ve 1H NMR 0,95 (t, 6H, CH_3), 1,40 (m, 4H, CH_2CH_3), 1,75 (m, 4H, OCH_2CH_2), 4,40 (t, 2H, OCH_2), 4,35 (t, 2H, OCH_2) şeklindedir. [107, 108]. Tüm bu verilere göre, perfloroheptanoat ligantının zirkonyuma daha çok çift dişli şeklinde koordine olduğu düşünülebilir. Şekil 5.15'de katalizör için önerilen yapı, Tablo 5.7'de ise katalizör 7'ye ait elementel analiz sonuçları sunulmuştur.

Tablo 5.7. Katalizör 7'nin elementel analiz sonuçları

	% C	% H
Hesaplanan	24,04	1,12
Bulunan	24,20	1,17



Şekil 5.14. $[(CF_3(CF_2)_5COO)_4Zr_2(O^iBu)_2O]$ 'ın FTIR spektrumu



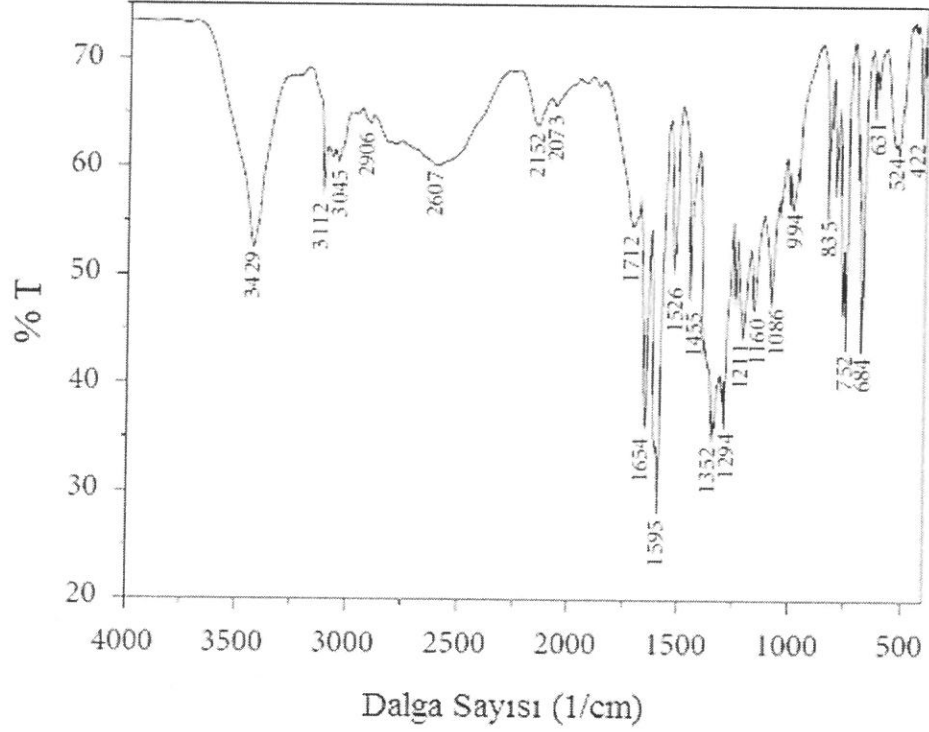
Şekil 5.15. Zirkonyum-perfloroheptanoat esaslı katalizör için önerilen yapı

5.1.8. Alüminyum-pikolinat esaslı $[(C_5H_4NCOO)_6Al_4(O^sC_4H_9)_2O_2]$ katalizörünün değerlendirilmesi

Alüminyum-pikolinat esaslı katalizör (Katalizör 8), $Al(O^sBu)_3$ ile pikolinik asit'in tepkimesi sonucu elde edilmiştir.

2-piridinkarboksilik asit (pikolinik asit) FTIR spektrumunda (Şekil 5.16) 1712 cm^{-1} civarında karboksil grubuna ait bir bant gösterirken, katalizör 8'in FTIR spektrumunda (Şekil 5.17) 1689 cm^{-1} ve 1359 cm^{-1} bölgelerindeki pikler sırasıyla $\nu_{as}COO^-$ ve ν_sCOO^- gerilme titreşimlerine, 1612 cm^{-1} de ki pik $\nu(C=N)$ 'e ve 1571 cm^{-1} de ki pik $\nu(C=C)$ 'e atfedilebilir. 1712 cm^{-1} bölgesinde bir bantın olmaması ve kimyasal kaymalar sonucu 1689 cm^{-1} ve 1359 cm^{-1} bölgelerinde asimetric ve simetric olarak atfedilebilecek bantların gözlenmesi daha çok tek dişli karboksil grubunun varlığını düşündürür. Kompleksin 1H -NMR spektrumunda (Şekil 5.18), yaklaşık 11 ppm bölgesinde karboksil protonunun olmaması, ligantın metale

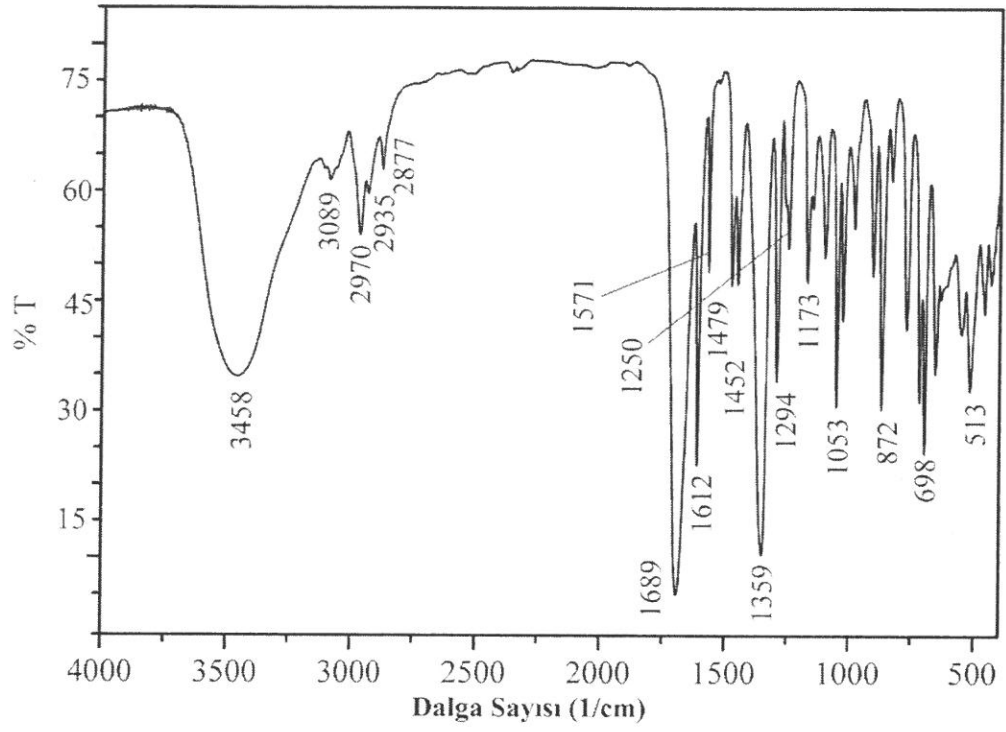
karboksil grubu üzerinden koordine olduğuna işaret eder [53, 109, 110]. Elementel analiz sonuçları Tablo 5.8’de sunulmuştur.



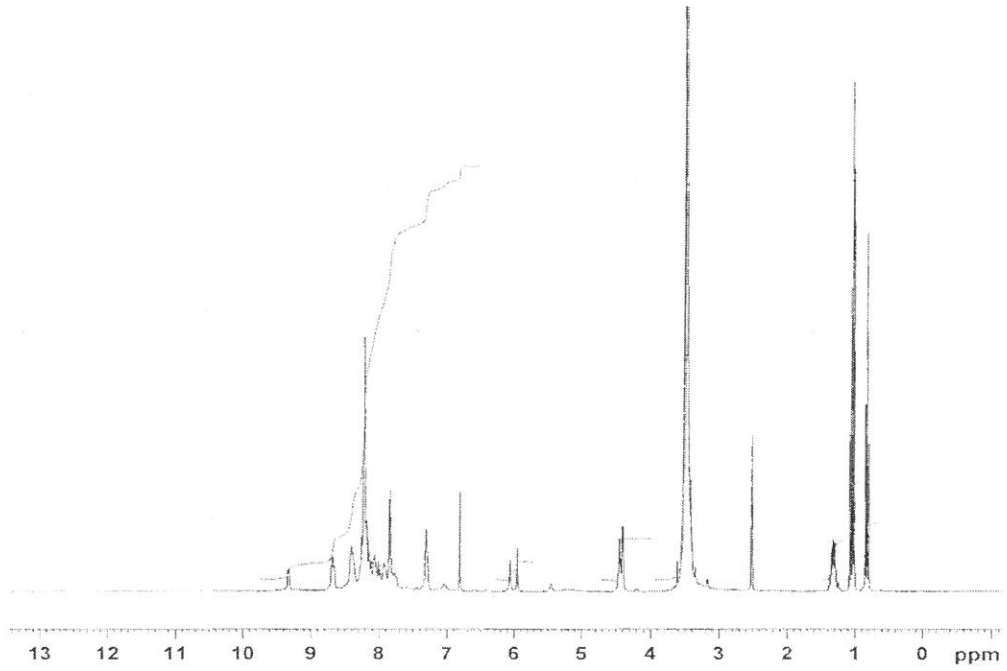
Şekil 5.16. 2-piridinkarboksilik asit (pikolinik asit)’in FTIR spektrumu [111]

Tablo 5.8. Katalizör 8’in elementel analiz sonuçları

	% C	% H	% N
Hesaplanan	51,87	4,16	8,25
Bulunan	50,74	4,24	8,17



Şekil 5.17. $[(C_5H_4NCOO)_6Al_4(O^5C_4H_9)_2O_2]$ 'ın FTIR spektrumu



Şekil 5.18. Alüminyum-pikolinat esaslı katalizörün 1H -NMR spektrumu

5.1.9. Titanyum-pikolinat esaslı $[(C_5H_4NCOO)_6Ti_4(O^iC_3H_7)_2O_4]$ katalizörünün değerlendirilmesi

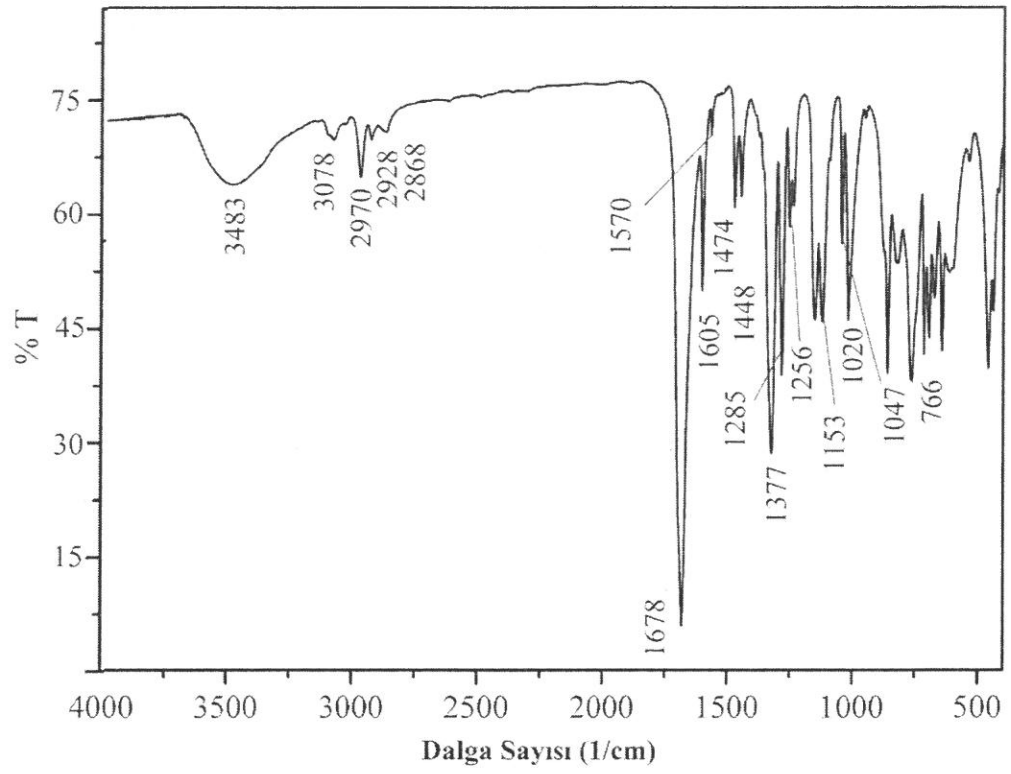
Titanyum-pikolinat esaslı katalizör (Katalizör 9), $Ti(O^iPr)_4$ ile pikolinik asit'in tepkimesi sonucu elde edilmiştir.

Şekil 5.19'da katalizör 9'a ait FTIR spektrumunda 1678 cm^{-1} [112] ve 1377 cm^{-1} bölgelerindeki pikler sırasıyla $\nu_{as}(COO^-)$ ve $\nu_s(COO^-)$ gerilme titreşimlerine, 1605 cm^{-1} 'de bulunan pik $\nu(C=N)$ 'ye ve 1570 cm^{-1} 'de bulunan pik $\nu(C=C)$ 'na atfedilebilir. Asimetrik ve simetrik gerilme titreşimleri daha çok tek dişli karboksil grubunun varlığına işaret eder.

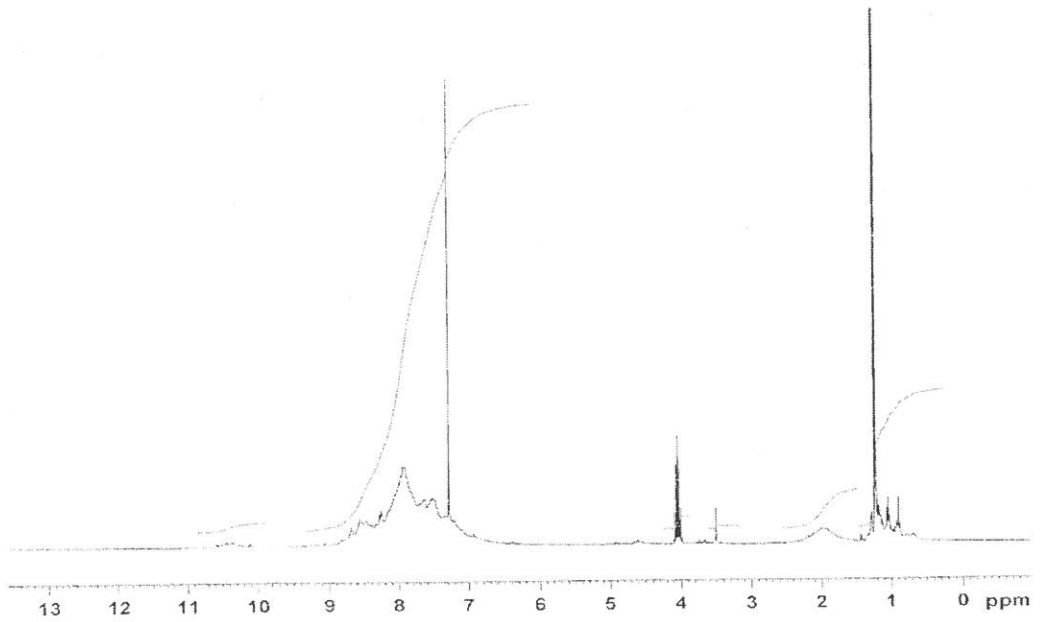
Kompleksin Şekil 5.20'de gösterilmiş 1H -NMR spektrumunda yaklaşık 11 ppm bölgesinde karboksil protonunun olmaması ligantın metale karboksil grubu üzerinden koordine olmasına atfedilebilir [53, 109, 110]. Şekil 5.21'de katalizör 9 için önerilen yapı gösterilmiştir. Ayrıca Tablo 5.9'da elementel analiz sonuçları sunulmuştur.

Tablo 5.9. Katalizör 9'un elementel analiz sonuçları

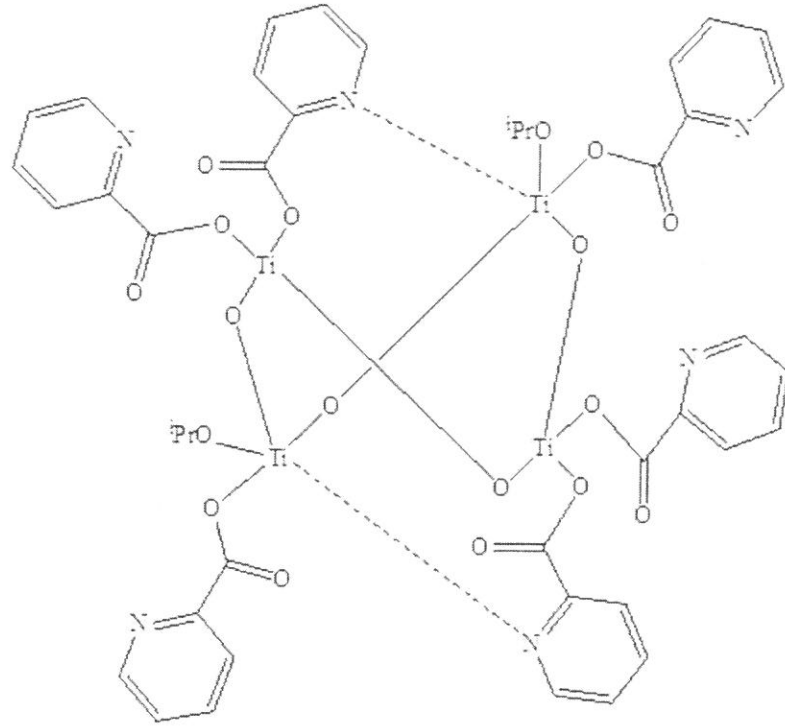
	% C	% H	% N
Hesaplanan	45,60	3,46	7,60
Bulunan	45,76	3,48	7,83



Şekil 5.19. $[(C_5H_4NCOO)_6Ti_4(O^iC_3H_7)_2O_4]$ 'ın FTIR spektrumu



Şekil 5.20. $[(C_5H_4NCOO)_6Ti_4(O^iC_3H_7)_2O_4]$ 'ın 1H -NMR spektrumu

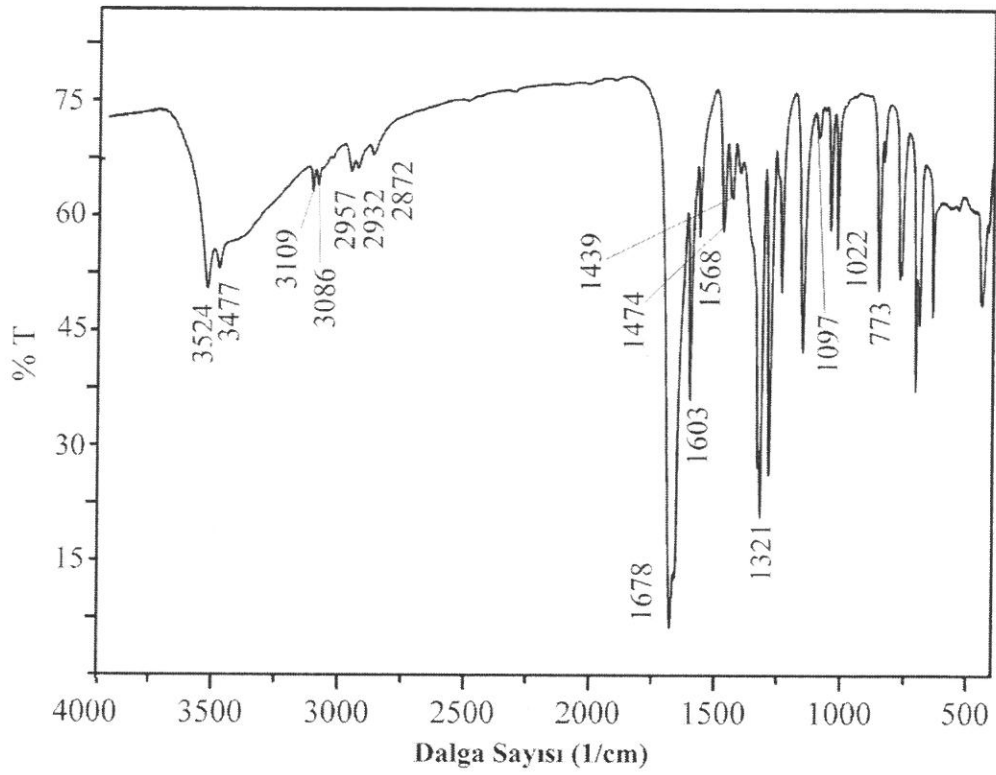


Şekil 5.21. Titanyum-pikolinat esaslı katalizör için önerilen yapı (pikolinat esaslı katalizörlerde açık yapının netliği için bağlanmalar veya bütün etkileşimler gösterilmemiştir)

5.1.10. Zirkonyum-pikolinat esaslı $[(C_5H_4NCOO)_6Zr_4(O^nC_4H_9)_2O_4]$ katalizörünün değerlendirilmesi

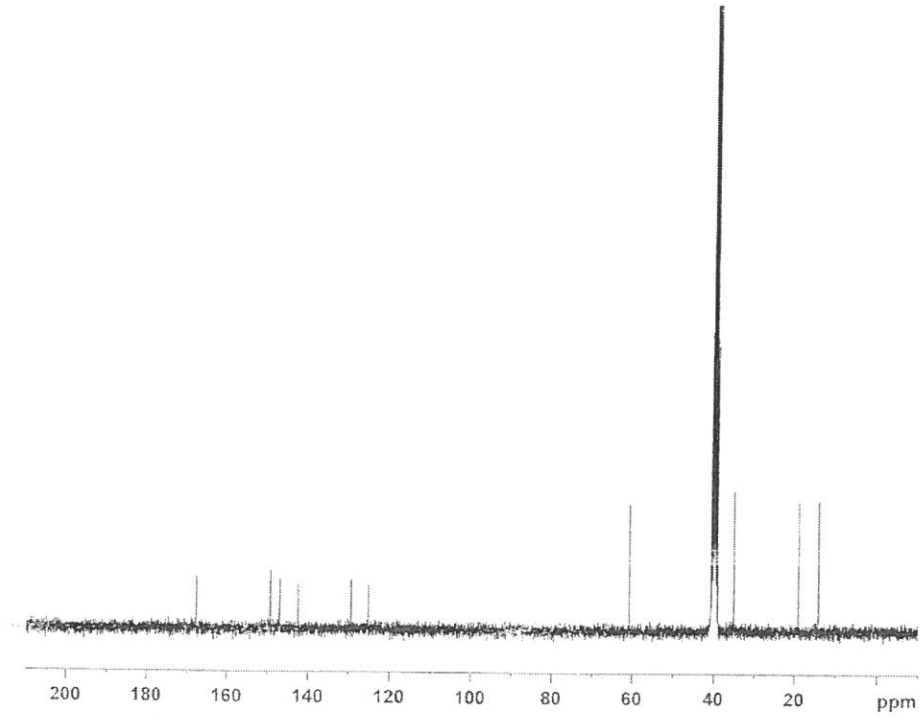
Zirkonyum-pikolinat esaslı katalizör (Katalizör 10), $Zr(O^iBu)_4$ ile pikolinik asitin tepkimesi sonucu elde edilmiştir.

Katalizör 10'a ait FTIR spektrumunda (Şekil 5.22), 1716 cm^{-1} de bir bant olmaması, 1678 cm^{-1} ve 1321 cm^{-1} bölgelerindeki sırasıyla $\nu_{as}COO^-$ ve ν_sCOO^- 'ye atfedilebilecek gerilme titreşimleri ligantın metale karboksil grubu üzerinden koordine olduğuna işaret eder. 1603 cm^{-1} deki pik $\nu(C=N)$ 'e, 1568 deki pik $\nu(C=C)$ 'e atfedilebilir.



Şekil 5.22. $[(C_5H_4NCOO)_6Zr_4(O^nC_4H_9)_2O_4]$ 'in FTIR spektrumu

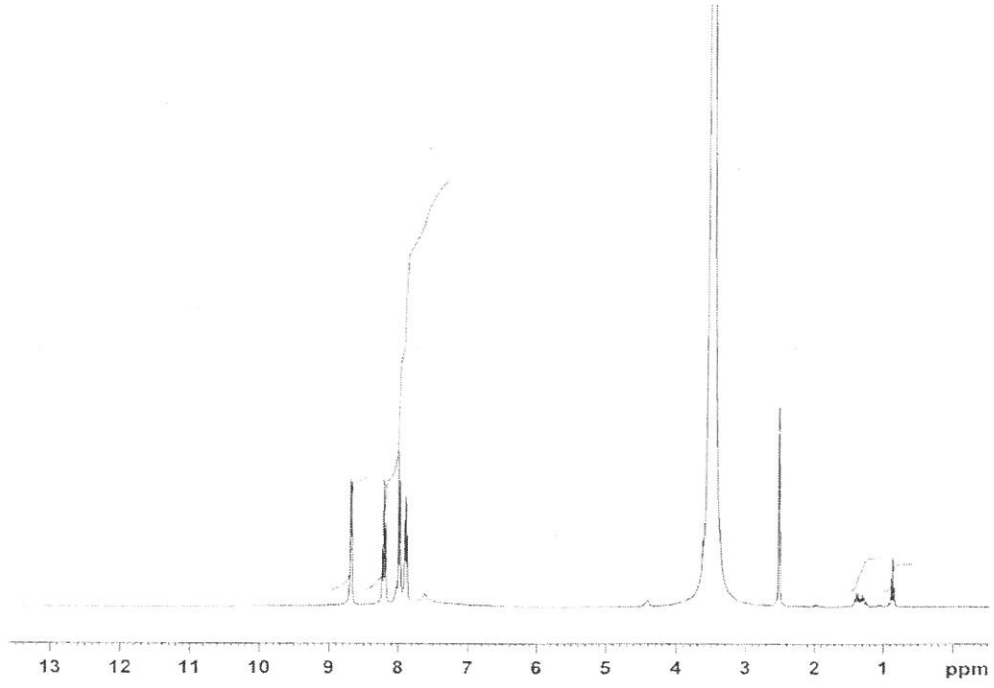
2-piridin karboksilik asit ^{13}C -NMR spektrumunda, yaklaşık $\delta=170$ ppm'de karboksilat karbonuna ait bir bant verirken, komplekse ait ^{13}C -NMR spektrumunda (Şekil 5.23), $\delta=167,8$ ppm'deki bant 2-piridinkarboksilatın metale karboksil grubu üzerinden koordine olmasına atfedilebilir. Ayrıca Şekil 5.24'de gösterilen ve komplekse ait olan 1H -NMR spektrumunda yaklaşık 11 ppm bölgesinde karboksil protonunun olmaması, yine ligantın metale karboksil grubu üzerinden koordine olduğuna işaret eder [53, 109, 110]. Katalizör için bir yapı önerilmiş ve Şekil 5.25'de sunulmuştur. Ayrıca Tablo 5.10'da zirkonyum-pikolinat esaslı katalizör için elementel analiz sonuçları sunulmuştur.



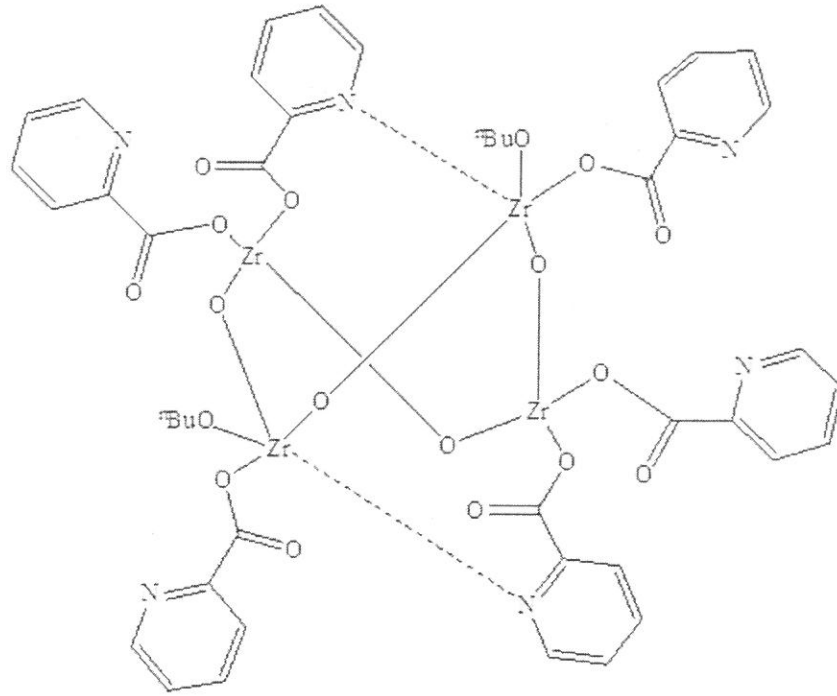
Şekil 5.23. Zirkonyum-pikolinat esaslı katalizörün ^{13}C -NMR spektrumu

Tablo 5.10. Katalizör 10'un elementel analiz sonuçları

	% C	% H	% N
Hesaplanan	40,41	3,24	6,43
Bulunan	41,32	3,39	6,94



Şekil 5.24. Zirkonyum-pikolinat esaslı katalizörün ^1H -NMR spektrumu



Şekil 5.25. Zirkonyum-pikolinat esaslı katalizör için önerilen yapı

5.1.11. Alüminyum-fitalat esaslı $[(C_8H_4O_4)_2Al_6(O^iC_4H_9)_4O_5]$ katalizörünün değerlendirilmesi

Alüminyum-fitalat esaslı katalizör (Katalizör 11), $Al(O^iBu)_3$ ile fitalik asit'in tepkimesi sonucu elde edilmiştir.

Fitalik asitin FTIR spektrumunda (EK-A), merkezi 1700 cm^{-1} ve 1407 cm^{-1} bölgelerinde $\nu_{as}COO^-$ ve ν_sCOO^- gerilme titreşimlerine atfedilebilecek belirgin iki bant, 1281 cm^{-1} çok güçlü bir $\nu C-O(H)$ bantı, $1680-1400\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde farklı şiddette pek çok $\nu C=C$ titreşim bantları ve $2900-2600\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde $-C-H$ gerilme bantları bulunmaktadır [113]. Katalizör 11'in FTIR spektrumunda (EK-A) 1568 ve 1429 cm^{-1} 'de bulunan pikler sırasıyla $\nu_{as}COO^-$ ve ν_sCOO^- 'ye dolayısıyla şelatlaşmış karboksil grubunun varlığına atfedilebilir. Ayrıca 1497 cm^{-1} bölgesinde $\nu C=C$ titreşim bantına ve 3070 cm^{-1} 'de fenil halkasının C-H gerilmelerine atfedilebilecek pikler de bulunmaktadır [114].

Komplekse ait 1H -NMR spektrumunda (EK-C), 11.00 ppm 'de bir pikin olmaması, bağlanmanın karboksil grubu üzerinden olduğuna işaret eder. Katalizör 11 için elementel analiz sonuçları Tablo 5.11'de sunulmuştur.

Tablo 5.11.Katalizör 11'in elementel analiz sonuçları

	% C	% H
Hesaplanan	44,56	5,14
Bulunan	45,13	5,23

5.1.12. Titanyum-fitalat esaslı $[(C_8H_4O_4)_4Ti_6(O^iC_3H_7)_6O_5]$ katalizörünün değerlendirilmesi

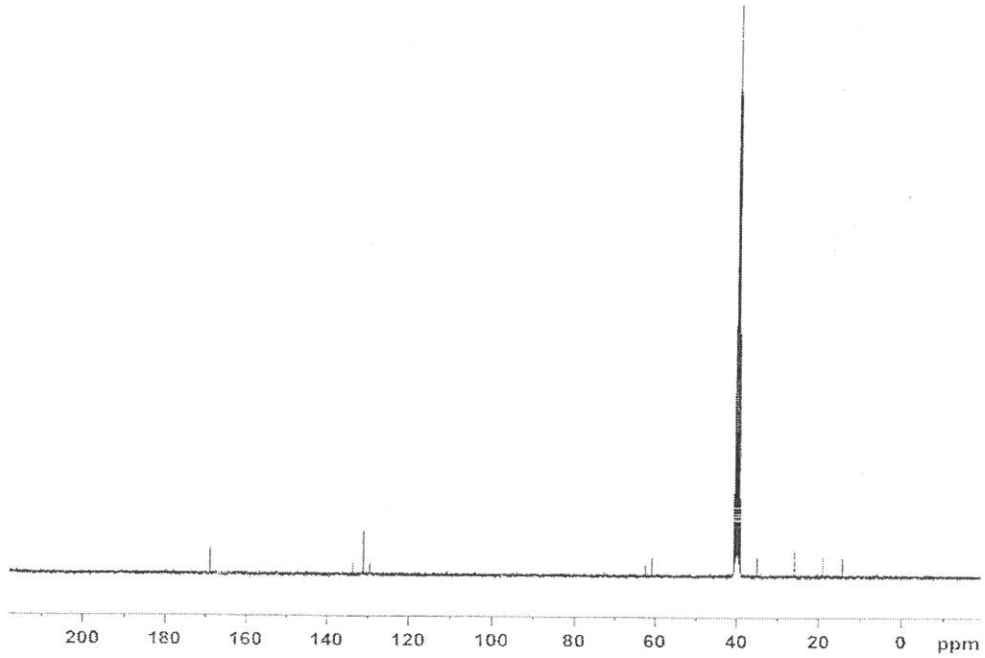
Titanyum-fitalat esaslı katalizör (Katalizör 12), $Ti(O^iPr)_4$ ile fitalik asit'in tepkimesi sonucu elde edilmiştir.

Katalizör 12'nin FTIR verilerine göre (EK-A), 1700 cm^{-1} de $\nu C=O$ 'ya atfedilebilecek zayıf bir pik ve $1541, 1412\text{ cm}^{-1}$ de sırasıyla $\nu_{as}COO^-$ ve ν_sCOO^- 'ye atfedilebilecek güçlü iki pik bulunmaktadır. 1700 cm^{-1} de bulunan zayıf pik fitalik

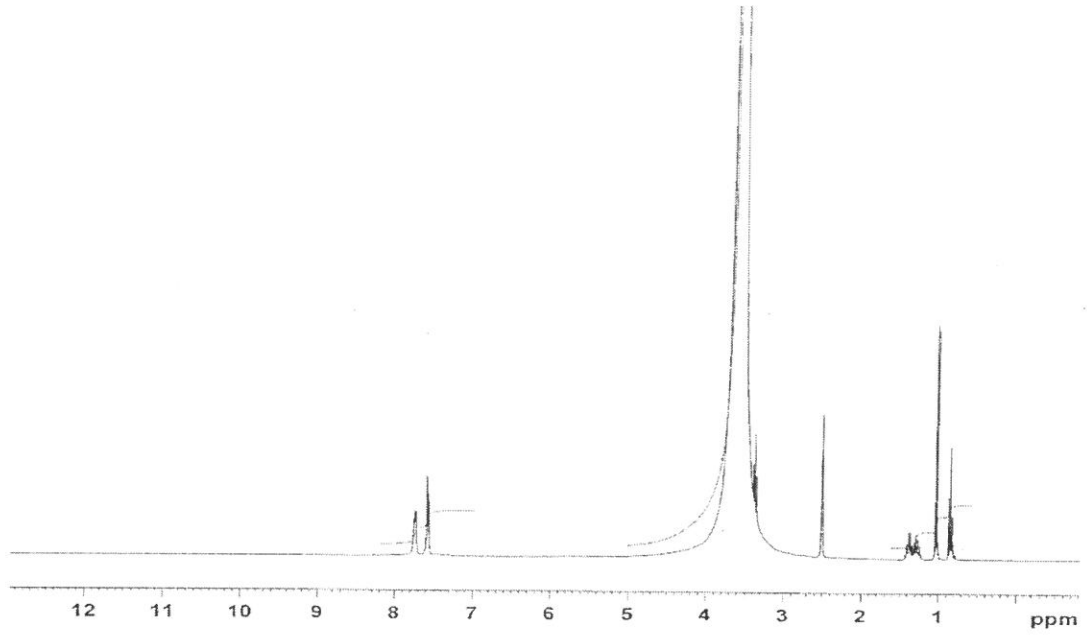
asidin karboksil grubunun, 1541, 1412 cm^{-1} de bulunan asimetric ve simetric gerilme titreşimleri ise metale koordine olmuş ve şelatlaşmış karboksil grubunun varlığına işaret eder. Spektrumda ayrıca bunların dışında 3063 cm^{-1} de fenil halkasının C-H gerilmelerine, 1490 cm^{-1} de $\nu\text{C}=\text{C}$ titreşimine ve 493 cm^{-1} de Ti–O bağına atfedilecek pikler bulunmaktadır [114]. Katalizör 12'ye ait ^{13}C -, ^1H -NMR spektrumları sırasıyla Şekil 5.26 ve 5.27'de, katalizör için önerilen yapı Şekil 5.28'de sunulmuştur. Elementel analiz sonuçları Tablo 5.12'de gösterilmiştir.

Tablo 5.12. Katalizör 12'nin elementel analiz sonuçları

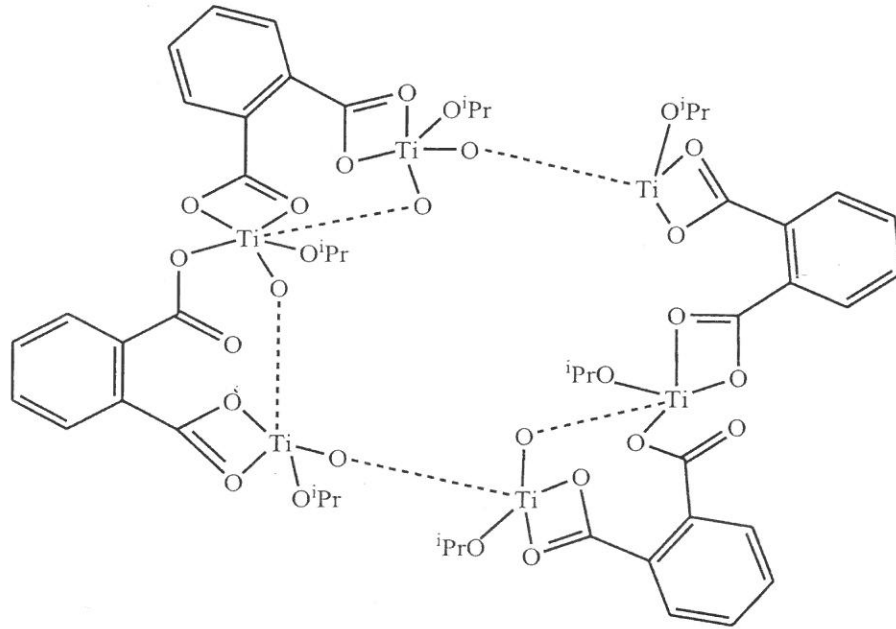
	% C	% H
Hesaplanan	43,57	4,24
Bulunan	42,52	4,13



Şekil 5.26. Titanyum-fitalat esaslı katalizörün ^{13}C -NMR spektrumu



Şekil 5.27. Titanyum-fitalat esaslı katalizörün ^1H -NMR spektrumu



Şekil 5.28. Titanyum-fitalat esaslı katalizör için önerilen yapı

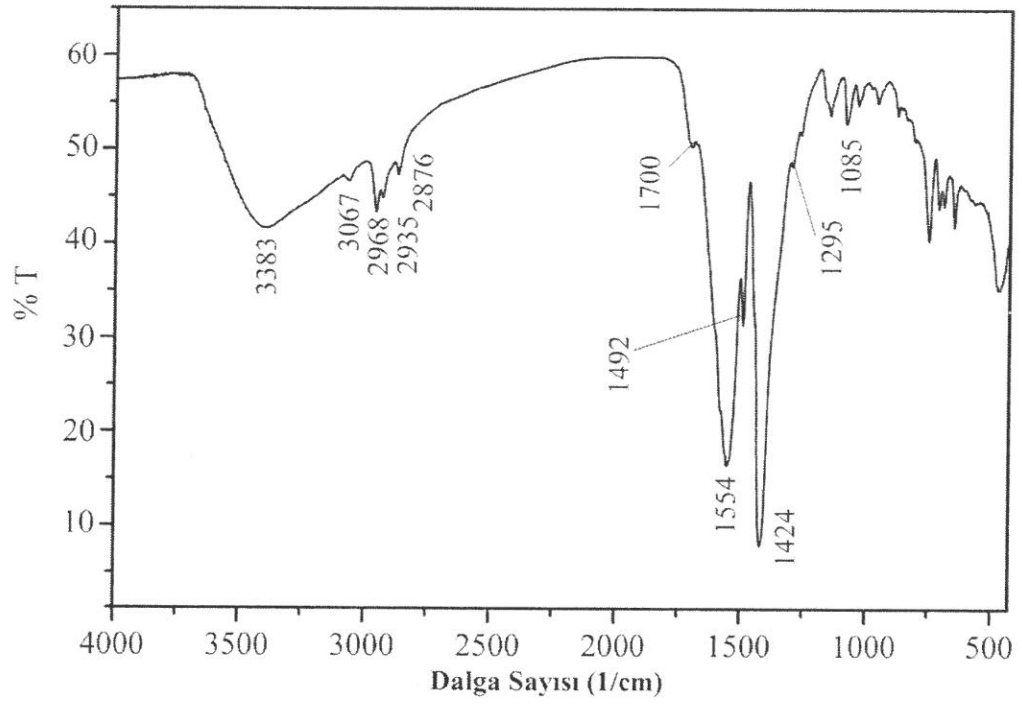
5.1.13. Zirkonyum-fitalat esaslı $[(C_8H_4O_4)_4Zr_6(O^nC_4H_9)_4O_6]$ katalizörünün değerlendirilmesi

Zirkonyum-fitalat esaslı katalizör (Katalizör 13), $Zr(O^iBu)_4$ ile fitalik asit'in tepkimesi sonucu elde edilmiştir.

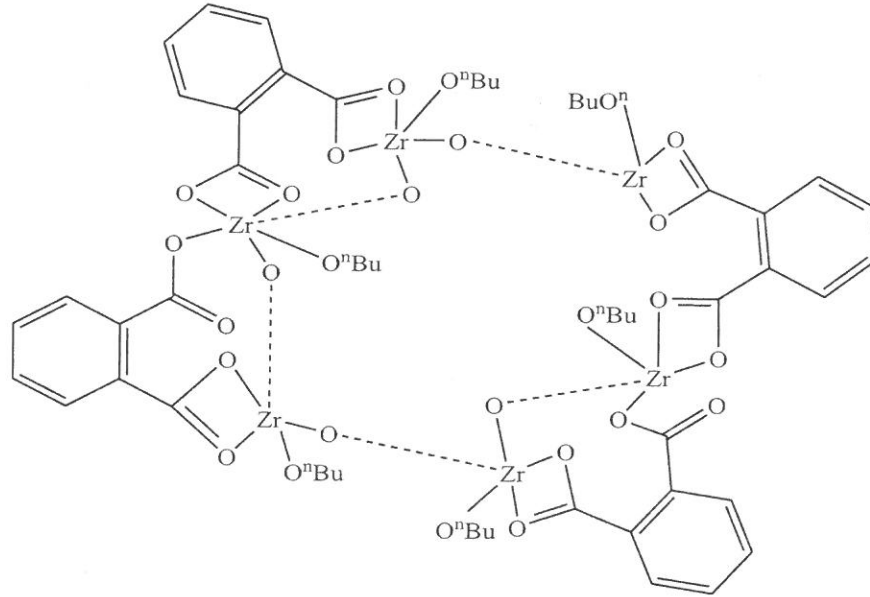
Katalizör 13, katalizör 12'ye benzer sonuçlar göstermiştir. Şekil 5.29'da katalizör 13'e ait FTIR spektrumundan da görüldüğü üzere 1700 cm^{-1} de $\nu C=O$ 'ya atfedilebilecek zayıf bir pik ve $1554, 1424\text{ cm}^{-1}$ de $\nu_{as}COO$ ve ν_sCOO^- ye atfedilebilecek güçlü iki pik bulunmaktadır. 1700 cm^{-1} de bulunan zayıf pik fitalik asidin karboksil grubunun, 1554 ve 1424 cm^{-1} de bulunan asimetrik ve simetrik gerilme titreşimleri ise metale koordine olmuş ve şelatlaşmış karboksil grubunun varlığına işaret eder. Spektrumda ayrıca bunların dışında 3067 cm^{-1} de fenil halkasının C-H gerilmelerine ait absorpsiyon piki, 1492 cm^{-1} de $\nu C=C$ titreşim bantı ve 474 cm^{-1} de Zr-O bağına atfedilebilecek bir pik bulunmaktadır [114]. Katalizör 13 ün ^{13}C , 1H -NMR'ları (EK-B, EK-C)'de verilmiştir. Ayrıca, Tablo 5.13'de elementel analiz sonuçları ve Şekil 5.30'da katalizör için önerilen yapı sunulmuştur.

Tablo 5.13. Katalizör 13'ün elementel analiz sonuçları

	% C	% H
Hesaplanan	36,21	3,29
Bulunan	35,63	3,40



Şekil 5.29. $[(C_8H_4O_4)_4Zr_6(O^nC_4H_9)_4O_6]$ 'in FTIR spektrumu

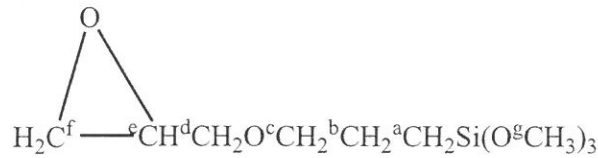


Şekil 5.30. Zirkonyum-fitalat esaslı katalizör için önerilen yapı

5.2. Halka-Açılma Polimerizasyonu İçin Deney Sonuçlarının Değerlendirilmesi

5.2.1. Poli(GPTS)'in deney sonuçları ve bu sonuçların değerlendirilmesi

GPTS monomeri (Şekil 5.31) FTIR spektrumunda 2842-2950 (ν_s CH gruplarının titreşimleri), 1461 (CH_3 gerilmeleri), 1250 (ν_s), 810-950 (ν_{as}), 750-840 cm^{-1} (ν_s) epoksi gruplarının simetrik ve asimetrik halka gerilmelerinden dolayı karakteristik bantlar sergiler. GPTS polimerizasyona maruz kaldığında spektrumda 1250 cm^{-1} 'de pik gözlenmez. Ayrıca monomer olarak GPTS, Si(O-C) bağından dolayı 1090 cm^{-1} de güçlü bir absorpsiyon piki sergilerken, poli-GPTS 1100 cm^{-1} de bir bant gösterir. Bu veriler GPTS'in polimerleşmiş olabileceğini destekleyen verilerden biridir [115, 116].



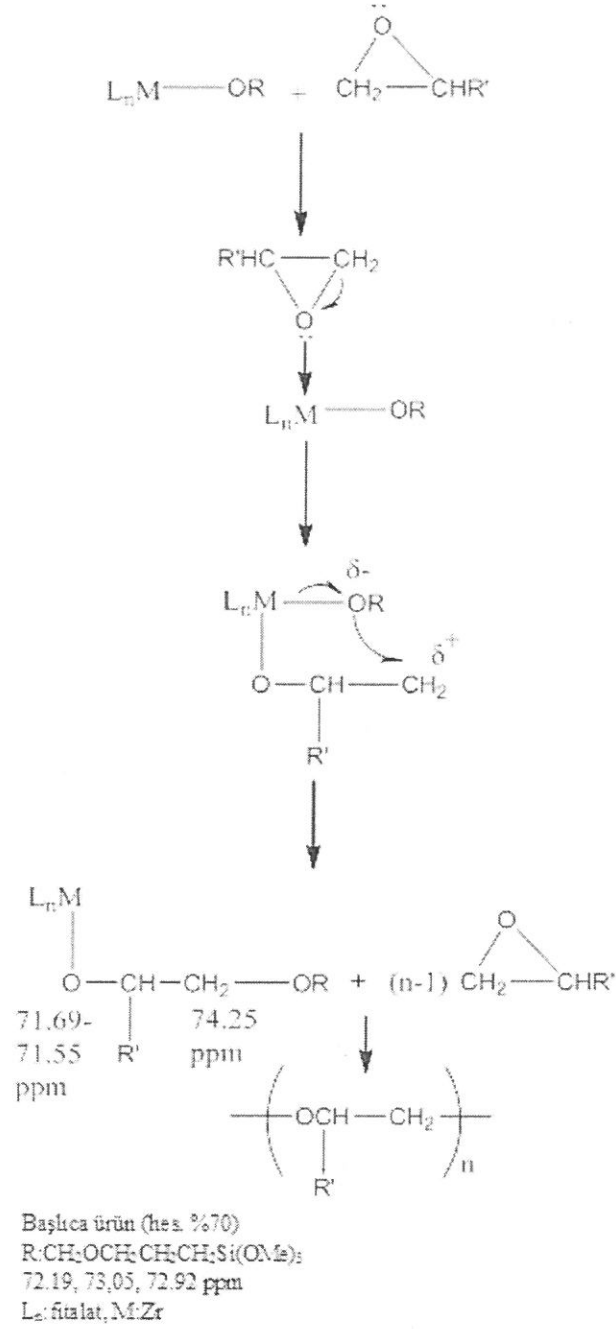
GPTS

Şekil 5.31. GPTS monomerinin açık yapısı

Diğer bir veri NMR sonuçlarıdır. GPTS, ^{13}C -NMR spektrumunda yedi karbon atomuna karşılık yedi karakteristik pik gösterir. Bunlar şu şekilde gösterilebilir; a:5,43, b:23,11, f:43,24, g:49,87, e:50,39, d:71,58, c:73,18 ppm [116, 117].

GPTS polimerleştiğinde epoksi halkasının açılması iki yönlü olur (Şekil 5.32). Bu nedenle GPTS'in polimerizasyonu sonucu iki farklı izomeri oluşur. Bunlardan baskın olan birincil regio-izomer ~0,70:0,30 (OCHRCH_2) ($\text{R:CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OMe})_3$)'dir. ^{13}C -NMR spektrumunda ~71,40 (diad, i/s) ve 74,49 (diad, i/s) ppm'deki metin ve metilen sinyalleri birincil regio-izomerik polimere karşılık gelmektedir. 70,81-70,78 (diad, i/s) ppm bölgesindeki metin karbon pikleri ise ikincil regio-izomer polimere karşılık gelmektedir. ^{13}C -NMR spektrumunda ayrıca CH_2 -Si'dan gelen 7,19, 6,08 ppm deki pikler farklı regio-dizilerinin varlığına işaret eder [118]. Bu veri öncelikli olarak GPTS'in metal

merkeze saldırdığını ve daha sonra nükleofil olan OR^- iyonlarının GPTS'in daha çok CH_2O karbon atomlarına saldırdığı fikrini düşündürür.



Şekil 5.32 M-fitalat esaslı katalizörlerin GPTS'in M-merkesine saldırısının şematik gösterimi (M: Zr, Ti, Al, OR: O^nBu , O^iPr , O^sBu)

GPTS monomeri polimerleştğinde $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda iki önemli değişim olur. Bunlar GPTS'in epoksi halkasının CH ve CH_2 protonlarıdır. GPTS monomerinde 2,30 (CH) ve 2,96 (CH_2) ppm de gözlenen pikler polimerleşme sonrası 3,8-4,30 ppm aralığına kayar. Bu değerler literatür değerleri ile uyushmaktadır [119]. Katalizörlerin kullanılmasıyla elde edilen GPTS polimerleri için GPC verileri Tablo 5.14'de gösterilmektedir.

Tablo 5.14. Yeni katalizörler kullanılarak elde edilen poli(GPTS) için GPC verileri

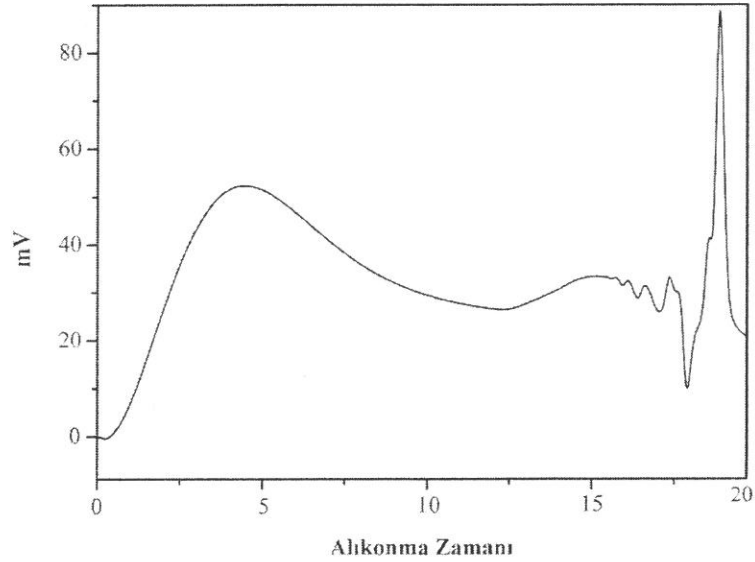
Katalizör No	Sıcaklık, ($^{\circ}\text{C}$)	Zaman, (Saat)	$M_w(\text{Da})$	$M_n(\text{Da})$	PDI (M_w/M_n)	% Dönüşüm
1	75	48	18974	16717	1,13	15
2	75	48	1155	1034	1,12	23
3	75	48	2459	1860	1,32	18
4	75	48	640	566	1,13	12
5	75	48	2910	1475	1,97	35
6	75	48	3760	2240	1,68	75
7	75	48	8670	4770	1,82	92
8	75	48	890	850	1,05	25
9	75	48	1190	1040	1,14	50
10	75	48	880	840	1,04	38
11	75	48	1150	1030	1,11	70
12	75	48	1620	1230	1,32	70
13	75	48	2910	2510	1,06	88
14	75	48	13190	12300	1,07	49
15	75	48	1212	1056	1,15	32
16	75	48	23130	19740	1,17	71
19	75	48	1230	1081	1,14	14
1. Al-tetrafloro. 2. Sn-tetrafloro. 3. Ti-tetrafloro. 4. Zr-tetrafloro.	5. Al-perfloro. 6. Ti-perfloro. 7. Zr-perfloro.	8. Al-piko. 9. Ti-piko. 10. Zr-piko.	11. Al-fital. 12. Ti-fital. 13. Zr-fital	14. Zr-2,6-piridin. 15. Ti-2,6-piridin. 16. Al-2,6-piridin. 19. Sn-pikoli.		

GPTS'in polimerizasyonunda maksimum dönüşüm oranı ile en etkili katalizörlerin Ti, Zr, Al katalizörler olduğunu görüyoruz (GPTS için maksimum polimerleşme 75°C (hafif sıcaklık)'ta gerçekleşmiştir) (EK D-1). Bu katalizörler GPTS'in oda

sıcaklığında polimerleşmesinde de etkili olmuşlardır. Bu reaksiyon koşulları altında, epoksidin $\text{CH}_2\text{-O}$ bağının halka açılması sonucu başlıca bir regio-izomer oluşur.

Epoksidin halka-açılmasında bilinen asit katalizörlerle kıyasladığımızda, hazırlamış olduğumuz bu yeni katalizörlerin çok daha iyi katalizörler olduğu gözlenmiştir. Bilinen asit katalizörler yüksek sıcaklıklarda (90-120 °C) etkilidirler ve ayrıca regio ve stereo düzensiz polimerlerin oluşumuna neden olurlar.

GPC ölçümlerine göre perfloraheptanoat esaslı katalizörler kullanıldığında GPTS'in polimerizasyon oranı $\text{Zr-perfloroheptanoat} > \text{Ti-perfloroheptanoat} > \text{Al-perfloroheptanoat}$ şeklinde azalmaktadır (EK D-2) (Tablo 5.15). Zr-perfloroheptanoat esaslı katalizörlerin Ti-perfloroheptanoat esaslı katalizörlere göre daha reaktif olduğu gözlenmiştir. Bunun nedenini açıklayacak olursak perfloroheptanoat ligantı zirkonyuma çoğunlukla çift dişli bağlanırken titanyuma hem tek dişli hem de çift dişli bağlanır. Bu şelat bağlanma alkoksit bağının geriliminde azalmaya ve polimer oluşumunda artmaya neden olur. Bu nedenle Zr-perfloroheptanoat esaslı katalizörler, Ti-perfloroheptanoat esaslı katalizörlere göre daha reaktif olmuş olabilir. Şekil 5.33'de Ti-perfloroheptanoat esaslı katalizörü kullanılarak hazırlanan GPTS polimeri için alınan GPC spektrumu görülmektedir.



Şekil 5.33. Katalizör 7 $[(\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{COO})_4\text{Ti}_2(\text{O}^i\text{Pr})_2\text{O}]$ ile polimerleştirilen GPTS'in GPC spektrumu

Bir diğerk olasılık ise Zr iyonunun boyutu, yani Ti iyonuna göre daha büyük katyon olmasıdır. Bundan dolayı bir epoksit halkası polimer oluşturmak için zirkonyum merkezine kolaylıkla saldırabilir. Diğerk bir bakışla da yük/yarıçap oranı ne kadar büyükse o kadar kovalent, küçükse o kadar iyoniktir. Zr, Ti'dan daha iyoniktir. Bu veriler Hoebbel ve çalışma grubu tarafından yayınlanan verilerle uyumludur [120].

$\text{Al}(\text{OEtOBu})_3$, $\text{Sn}(\text{O}^i\text{Bu})_4$, $\text{Al}(\text{O}^s\text{Bu})_3$, $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ ve $\text{Zr}(\text{O}^n\text{Bu})_4$ gibi metal alkolatlar GPTS'in halka-açılma polimerizasyonunda katalizör olarak kullanıldığında ancak HCl (aq) varlığında ve yüksek metal alkoksit konsantrasyonunda (% 10 mol) etkili olabilmışlerdir. Ayrıca bu katalizörler epoksidin halka-açılma polimerizasyonunda metale bağlı pekçok alkoksit grubunun varlığından dolayı ne regio (düzenli) ne de stereoselective (stereoseçimli) olabilmışlerdir. Bu anlamda kendi hazırladığımız katalizörleri değerlendirdiğimizde epoksidin halka-açılması için oldukça iyi katalizörler olduğunu görüyoruz.

Tablo 5.15. M-perfloroheptanoat esaslı katalizörler kullanılarak elde edilen poli(GPTS) için GPC verileri

Katalizör No	Sıcaklık, (°C)	Zaman, (Saat)	$M_w(\text{Da})$	$M_n(\text{Da})$	PDI (M_w/M_n)	% Dönüşüm
Ti-Perfloro.	50	24	2300	1860	1,23	33
Ti-Perfloro.	50	72	2440	1920	1,27	58
Ti-Perfloro.	75	48	3760	2240	1,68	75
Al-Perfloro.	50	24	870	720	1,22	19
Al-Perfloro.	75	48	2910	1475	1,97	35
Zr-Perfloro.	50	72	2830	1790	1,58	62
Zr-Perfloro.	75	48	8670	4770	1,82	92

Zr-perfloroheptanoat esaslı katalizör ile 50 °C'de 3 gün karıştırılarak elde edilen GPTS polimerleri için ana pik ortalama molekül kütlesi (M_w) 2830 Da ya da sayıca ortalama molekül kütlesi (M_n) 1790 Da ve M_w/M_n oranı 1,58 olarak belirlenmiştir. Sıcaklık 50 °C'den 75 °C'ye çıkarıldığında aynı katalizör için monomerin polimere dönüşümü % 62'den % 92'ye yükselmiştir. Sonuç olarak bu katalizörlerin hem oda hem de ılımlı sıcaklıklarda (75 °C) GPTS'in polimerleşmesi için etkili katalizörler olduğu ve en yüksek polimerizasyonu 75 °C de sergilediği gözlemlenmiştir.

M-pikolinat esaslı katalizörler ile kıyaslandığında Ti, Zr ve Al-fitalat esaslı katalizörlerin maksimum dönüşüm yüzdeleri ile GPTS'in polimerleşmesinde oldukça etkili katalizörler oldukları gözlenmiştir. Katalizörlerin oda sıcaklığında etkinliği az olduğundan polimerleşme reaksiyonları 75 °C ve daha yüksek sıcaklıklarda (~90 °C gibi) gerçekleştirilmiştir. Aynı sıcaklıkta polimerizasyon zamanı birkaç gün arttırıldığında monomerden polimere dönüşüm oranı artmıştır. Sıcaklık oda sıcaklığına azaltıldığında polimerizasyon tamamen durmuş ve yine sıcaklık 75 °C ya da daha yüksek sıcaklığa çıkarıldığında ise polimerizasyonun tamamlanmıştır. Bu nedenle ROP'un (halka-açılma polimerizasyonu) kontrollü bir reaksiyon olduğunu söyleyebiliriz.

Tablo 5.16. M-fitalat esaslı ve M-pikolinat esaslı katalizörler kullanılarak elde edilen poli(GPTS) için GPC verileri

Katalizör No	Sıcaklık, (°C)	Zaman, (Saat)	M _w (Da)	M _n (Da)	PDI (M _w /M _n)	% Dönüşüm
Zr-Fital.	75	48	2910	2510	1,06	88
Ti-Fital.	75	48	1620	1230	1,32	70
Al-Fital.	75	48	1150	1030	1,11	70
Ti-Piko.	75	48	1190	1040	1,14	50
Zr-Piko.	75	48	880	840	1,04	38
Al-Piko.	75	48	890	850	1,05	25

GPC ölçümlerine göre GPTS'in polimerleşme oranlarına baktığımızda, Zr-fitalat>Al-fitalat≥Ti-fitalat esaslı katalizör sıralamasına göre azaldığını (Tablo 5.16) ve bu verilerin de yine Hoebbel ve araştırma grubunun yayınlamış olduğu verilerle uyumlu olduğunu görüyoruz [120]. Burada da yine Zr-katalizörün Ti-katalizöre göre daha etkili olduğu görülmektedir. Zirkonyum katalizörünün titanyum katalizörüne göre daha etkili olması yine daha öncede belirttiğimiz gibi zirkonyumun büyük boyutuna, daha elektropozitif olmasına ve daha yüksek iyonik karaktere sahip olmasına atfedilebilir.

GPTS'in polimerizasyonunda ılımlı sıcaklıklarda (75 °C gibi) fitalat katalizörlerinin oldukça etkili olduğu ve polimerlerin seçimli sentezinde perfloro katalizörler gibi benzer etkiye sahip oldukları gözlemlendi. GPTS'in polimerizasyon oranının M-

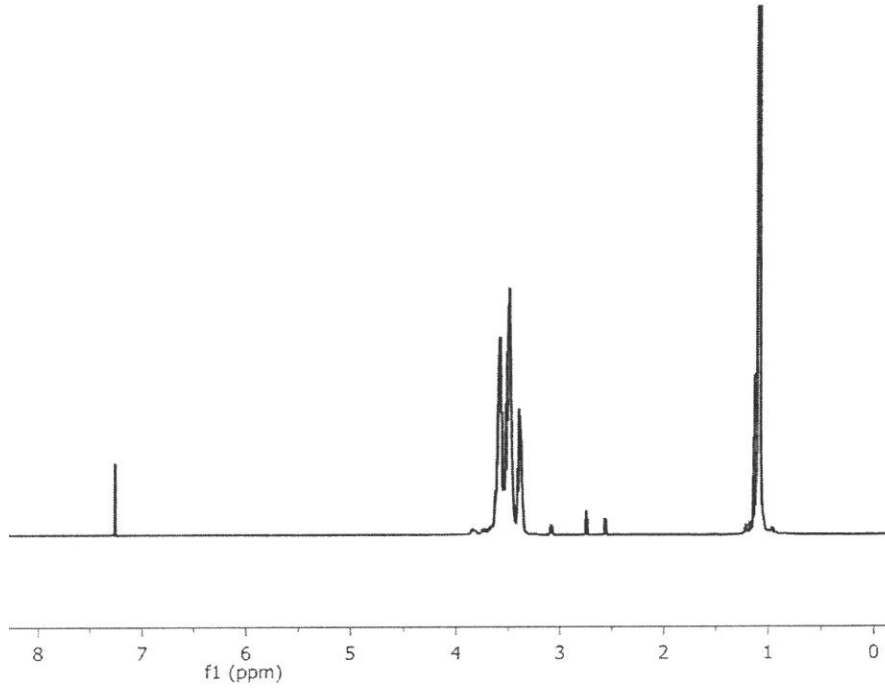
fitalat>M-piridin-2-karboksilat esaslı katalizör (pikolinik asit) sırasına göre azaldığı belirlendi. Bunu pikolinik asidin fitalat ligantından daha kuvvetli baz olmasına ve bundan dolayı metal iyonunun asiditesini azaltmasına bağlayabiliriz.

5.2.2. Poli(İPGE)'nin deney sonuçları ve bu sonuçların değerlendirilmesi

İPGE monomeri FTIR de 1255 cm^{-1} de karakteristik bir bant sergiler. İPGE polimerizasyona maruz kaldığında 1255 cm^{-1} deki bu pik kaybolur. 1255 cm^{-1} deki pikin kaybolması İPGE'nin epoksi halkasının halka-açılma polimerizasyonuna maruz kaldığı fikrini destekler [115, 121].

İPGE $^1\text{H-NMR}$ 'da, CH_3 :0,92-0,96 (t, O^iPr), halka- CH_2 :2,35 (1H, dd), CH_2 :2,50 (1H, t), halka-CH:2,89 (m), CH :3,12-3,16 (dd, O^iPr), CH_2 :3,45 (m, $\text{CH}_2\text{O}^i\text{Pr}$) ppm'lerde pikler vermektedir. İPGE polimerleştğinde epoksi halkasının CH ve CH_2 protonları $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda değişim gösterirler ve daha yüksek değerlere kayarlar (2,35-2,89 ppm'den 3,20-3,83 ppm'e). Bu değerler literatürde GPTS ve PO verileri ile uyushmaktadır [115, 121, 122].

Örneğin Şekil 5.34'den de görüldüğü üzere KOH ile polimerleştirilen İPGE'nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda, 3,61-3,57 (m, CH_2), 3,54-3,46 (m, CH_2 , O^iPr), 3,41-3,37 (m, CH), 1,09-1,08 (dd, CH_3 , O^iPr) ppm de pikler ve ayrıca 2,35-2,89 ppm'de monomere ait (İPGE) küçük pikler bulunmaktadır.



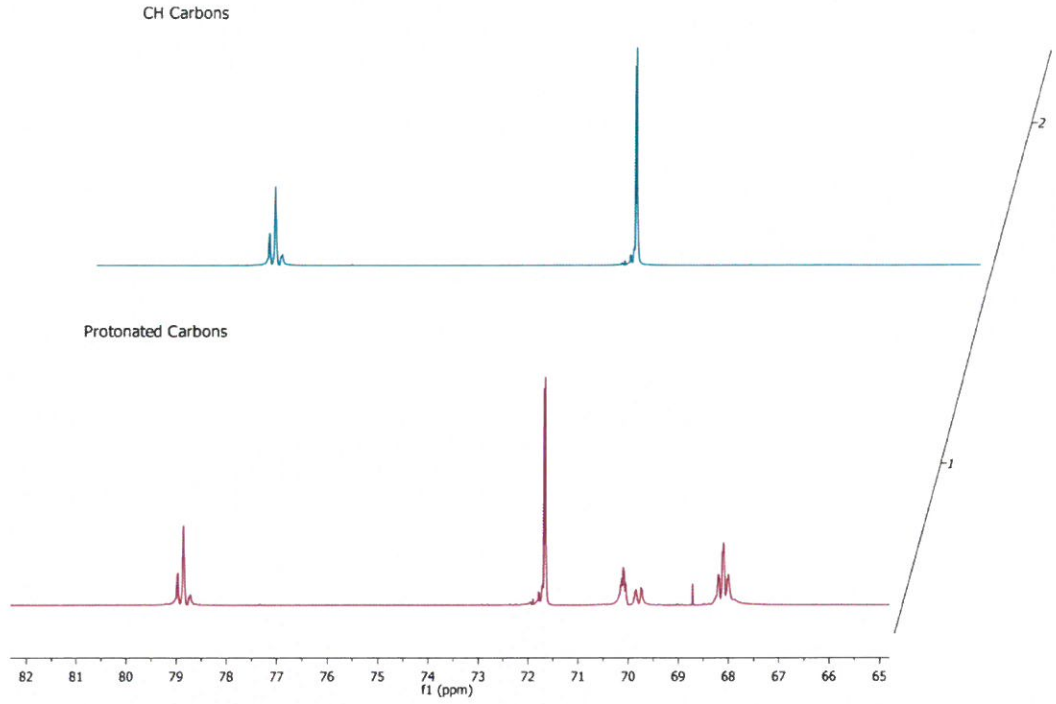
Şekil 5.34. 75 °C'de KOH kullanılarak hazırlanan poli(İPGE) için ^1H -NMR spektrumu

Saf İPGE'nin ^{13}C -NMR spektrumu, karbon atomlarını içeren altı rezonans sergiler. Bunlar 21,57, 21,78 (CH_3 , O^iPr), 43,97 (halka- CH_2), 50,69 (halka- CH), 68,62 (CH_2O), 71,68 (CH , O^iPr) ppm şeklindedir. İPGE polimerlerinin ^{13}C -NMR spektrumu saf İPGE'ye göre daha fazla pikler içerir. Mesela, Al-tetraflorofitalat esaslı kompleks kullanılarak hazırlanan poli(İPGE) için (reaksiyon koşulları; 35 mg katalizör, 1,2 mL İPGE, 75 °C'de 3 gün) ^{13}C -NMR verileri şu şekildedir; ^{13}C -NMR (CDCl_3 , ppm), δ : 79,22-79,10-78,98 (CH , triad, i, is-si, s), 73,01-72,90 (CH , diad, i, s, CHMe_2), 72,26-72,13-72,00 (CH_2 , i, triad, ii, is-si, ss), 69,18, 68,53-68,30 ($\text{CH}_2\text{O}^i\text{Pr}$, diad, i, s), 22,12 (s, CH_3). Tablo 5.17'de farklı katalizörler kullanılarak elde edilen poli(İPGE)'ler için elde edilen GPC sonuçları gösterilmiştir.

Tablo 5.17. Değişik katalizörler kullanılarak hazırlanan İPGE polimerleri için GPC verileri

Katalizör	T, (°C)	Zaman (saat)	M _w (Da)	M _n (Da)	PDI, (M _w /M _n)	% Dönüşüm
KO ^t Bu	Oda sıcak.	48	3990	3115	1,28	17
KO ^t Bu	50	24	19430, 8820	18520, 8540	1,05, 1,03	63
KO ^t Bu	50	48	27520, 11850, 5640	26780, 11740, 5440	1,03, 1,01, 1,04	84
KOH	75	48	19630, 6575	18980, 5775	1,03, 1,14	64
Ti-tetrafloro.	75	72	2775, 770, 550	1870, 770, 550	1,48, 1,00, 1,00	44
Sn-tetrafloro.	75	72	2220, 585, 400	1820, 585, 400	1,22, 1,00, 1,01	31
Al-tetrafloro.	75	72	650, 420	650, 420	1,02, 1,00	12

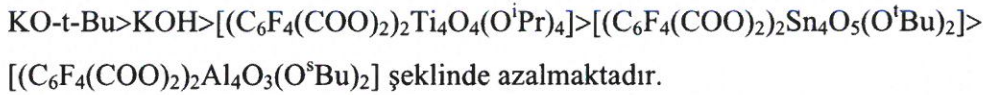
KO^tBu kullanılarak hazırlanan İPGE polimerlerinde (50 °C’de 2 gün karıştırma işlemi yapılarak) ortalama molekül kütlesi (M_w)=27520 Da ya da sayıca ortalama molekül kütlesi (M_n)=26780 Da ana pik olarak belirlenmiştir (EK D-3). M_w/M_n=1,03’tür. Oda sıcaklığında aynı katalizör kullanıldığında daha düşük moleküler ağırlığa ve daha küçük moleküler kütle dağılımına sahip polimerler oluşmuştur. Şekil 5.35’de 50 °C’de KO^tBu kullanılarak hazırlanan İPGE polimerlerinin ¹³C-DEPT spektrumu bulunmaktadır.

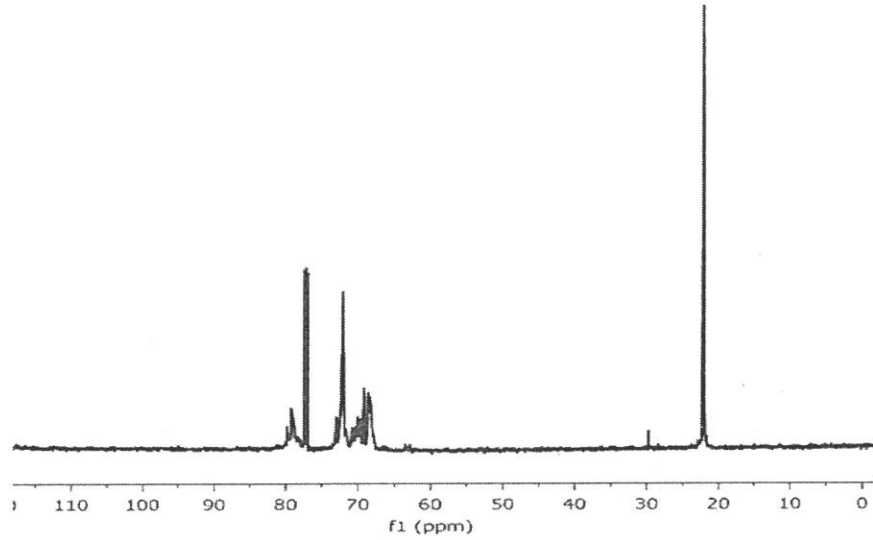


Şekil 5.35. 50 °C'de KO^tBu kullanılarak hazırlanan poli(İPGE)'nin ¹³C DEPT spektrumu

İPGE'nin polimerleştirilmesinde Ti, Sn ve Al-tetraflorofitalat esaslı katalizörler kullanıldığında maksimum polimerleşme 75 °C'de gerçekleşmiştir. Ti-tetraflorofitalat esaslı kompleks ile hazırlanan İPGE polimeri için (75 °C'de 3 gün) ana pik $M_w=2775$ Da, $M_n=1870$ Da'dır. M_w/M_n oranı 1,48'dir. Ayrıca $M_w=770$ ve $M_n=770$ Da ($M_w/M_n=1,0$) de küçük pikler mevcuttur (EK D-4). Bu sonuçlar polimerizasyonun canlı türü olduğunu göstermektedir.

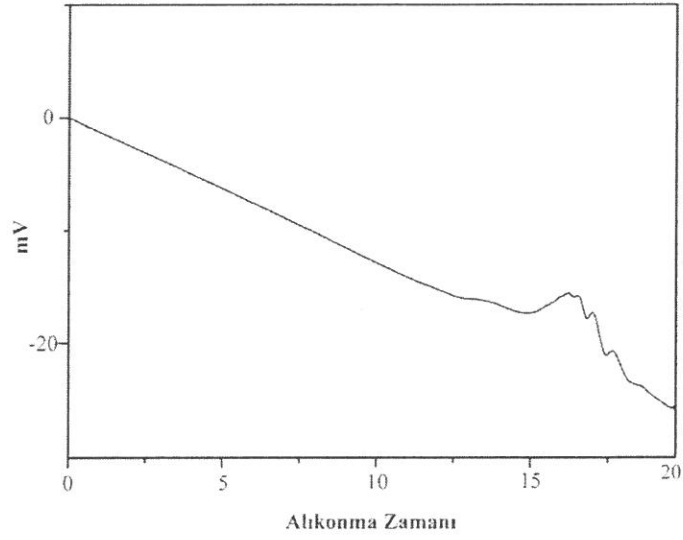
Katalizör olarak Al-tetraflorofitalat esaslı kompleks kullanıldığında polimerizasyon gerçekleşmiştir. Ancak düşük molekül kütleli polimer oluşmuştur. İPGE'nin polimerizasyon oranı;



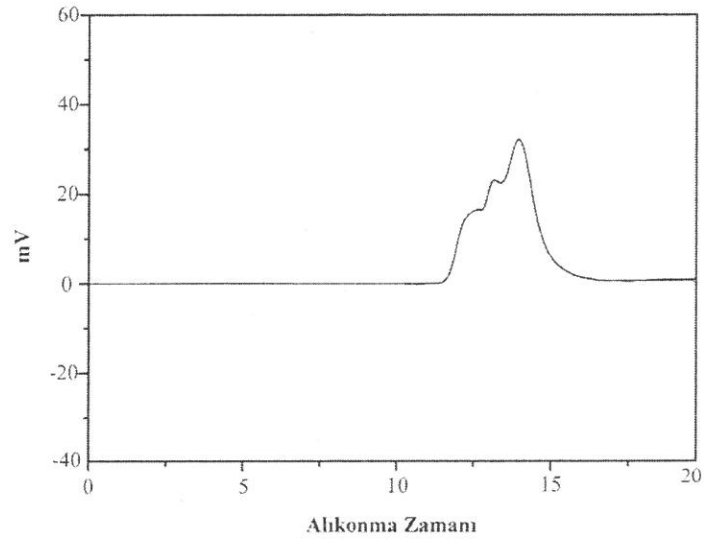


Şekil 5.36. 75 °C’de $(C_6F_4(COO)_2)_2Ti_4O_4(O^iPr)_4$ kullanılarak hazırlanan poli(İPGE)’nin ¹³C-NMR spektrotumu

Şekil 5.36’da ¹³C-NMR’dan da görüldüğü gibi metin karbonu triad duyarlılığından dolayı üç pik sergiler. 79,21 ppm deki en yüksek metin piki literatürde poly(PGE) gibi isotaktik triada karşılık gelmektedir [118]. 79,04 ppm de yakın kimyasal kaymalardan dolayı heterotaktik (is-si) tekli piki gözlenmiştir. 78,96 ppm deki pik sindiotaktik triada atfedilebilir. Metilen karbonun ana zinciri triad duyarlılığına karşılık gelen üç sinyal olarak görünür. 72,27 ppm deki pik izotaktik triada atfedilebilir. Heterotaktik (is-si) triadlar 72,12 ppm de tekli pik olarak görünürler. 71,96 ppm deki pik sindiotaktik triadlara atfedilebilir. Glisidile bağlı izopropoksit gruplarının metil piklerinin sayısı (¹H, ¹³C-NMR’da) metal- tetraflorofitalat katalizörlerin İPGE’nin polimerizasyonunda daha seçimli olduklarını göstermiştir. Bu veriler ilk olarak Ti merkeze İPGE’nin saldırdığını ve sonra nükleofil OⁱPr iyonunun İPGE’deki CHR karbon atomuna saldırdığını akla getirmektedir. Reaksiyon zamanı 3 günden 5 güne çıkarıldığında polimerlerin sadece moleküler kütleleri artmış ancak ne regio ne de sterio seçimliliğinde herhangi bir değişim gözlenmemiştir. Sonuç olarak Tablo 5.17’den de görüldüğü üzere M-tetraflorofitalat kompleksleri düşük molekül kütleli polimerler üretmişlerdir. Şekil 5.37’de Ti-tetraflorodikarboksilat esaslı katalizör kullanılarak elde edilen poli(İPGE)’nin GPC spektrotumu, Şekil 5.38’de KOⁱBu kullanılarak hazırlanan poli(İPGE) için GPC spektrotumu gösterilmiştir.



Şekil 5.37. Titanyum-tetrafluorodikarboksilat esaslı katalizör kullanılarak elde edilen poli(İPGE)'nin GPC spektrumu (reaksiyon koşulları: 75 °C'de 72 saat)



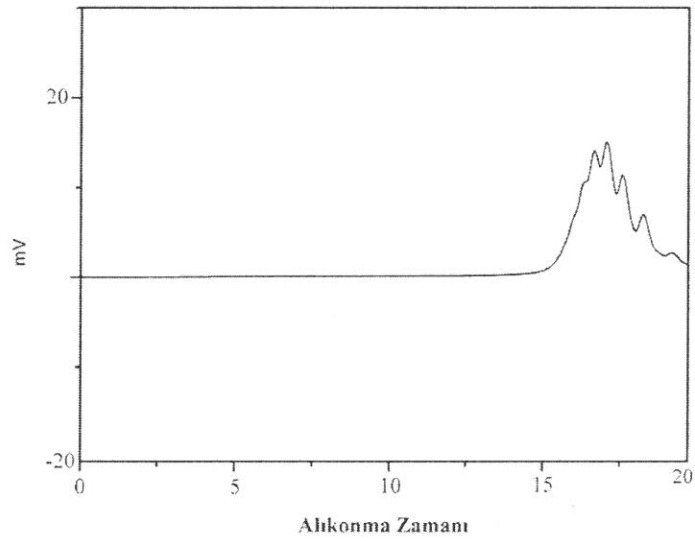
Şekil 5. 38. KO^tBu kullanılarak hazırlanan poli(İPGE) için GPC spektrumu (reaksiyon koşulları: 50 °C'de 24 saat)

GPTS ile kıyaslandığında oda sıcaklığında bazik koşullarda (OH^-) 1 gün halka-açılma polimerizasyonuna maruz kalan GPTS için % 35 dönüşüm gerçekleşirken aynı koşullarda İPGE'de halka-açılma polimerizasyonu gerçekleşmez. İPGE 75 °C'de 2 gün halka-açılma polimerizasyonuna maruz kaldığında % 64 dönüşüm

gerçekleşir. İPGE'nin bazik katalizöre karşı bu hareketsizliliği izopropilglisidilin izopropoksimetil grubunun hem elektronik hem de sterik etkisine atfedilebilir.

5.2.3. Poli(L-LA)'nın deney sonuçları ve bu sonuçların değerlendirilmesi

L-LA FTIR'de 2997 (CH, gerilme), 2949, 2932 (CH₃), 1769 (C=O), 1273, 1103 (C-O, gerilme), 935 (C-H, bükülme), PLLA ise 2997 (CH, gerilme), 2943 (CH₃), 1757 (C=O), 1458, 1385, 1363, 1193, 1135 (C-O, gerilme), 871 (C-H, bükülme) absorban pikleri gösterir. [123]. Şekil 5.39'da Ti(OⁱPr)₄ ile polimerleştirilen L-LA için GPC spektrumu yer almaktadır.



Şekil 5.39. Ti(OⁱPr)₄ ile polimerleştirilen L-LA için GPC spektrumu (Reaksiyon koşulları:mon/kat:40, 100 °C'de 72 saat)

LLA ¹H-NMR'da ~4,9 ppm bölgesinde halka metin protonuna ait pik gösterirken polimerleşme gerçekleştiğinde bu pik ~5,1 ppm'e kayar. ¹³C-NMR'da L-LA 15,8 (CH₃), 72,5 (CH) ve 167,5 (C=O) ppm de bantlar gösterirken polimerleşme sonrası bu bantlardan metin karbon ve keto karbon piklerinin sırasıyla ~69 ve 170 ppm'e kaydığı gözlenmiştir [124].

Tablo 5.18. Poli(L-LA) için elde edilen GPC verileri

Katalizör	Sıcaklık, °C	Zaman (Saat)	M _w (Da)	M _n (Da)	PDI	% Dönüşüm
Al(O ^s Bu) ₃ - L-LA	100	72	4890	4250	1,15	5
Ti(O ⁱ Pr) ₄ - L-LA	100	72	2180	2120	1,03	40
Ti(O ⁿ Bu) ₄ - L-LA	100	72	1860	1760	1,05	53
Zr(O ⁿ Pr) ₄ - L-LA	100	72	1670	1620	1,03	41
Zr(O ⁿ Bu) ₄ - L-LA	100	72	4960	4570	1,09	99

L-LA'nın polimerleştirilmesinde metal alkolatlar doğrudan katalizör olarak kullanıldığında (100 °C ve 72 saat karıştırma işlemi yapılarak) en etkili aktiviteyi % 99 dönüşüm ile Zr(OⁿBu)₄ (M_w=4960, M_n=4570 Da ve PD=1,09), en düşük aktiviteyi ise % 5 dönüşüm ile Al(O^sBu)₃ (M_w=4890, M_n=4250 Da ve PD=1,15) göstermiştir (Tablo 5.18) (EK D-5).

Tablo 5.19. Metakrilik asit ile kompleksleştirilen Zr(OⁿBu)₄ kullanılarak elde edilen poli(L-LA) için elde edilen GPC verileri

Katalizör	Sıcaklık °C	Zaman (Saat)	M _w (Da)	M _n (Da)	PDI	% Dönüşüm
Zr(O ⁿ Pr) ₄ -2- MA-L-LA	100	24	940	930	1,01	2,4
Zr(O ⁿ Pr) ₄ -2- MA-L-LA	100	72	2790	2310	1,21	6,2
Zr(O ⁿ Pr) ₄ -2- MA-L-LA	100	96	5600	4880	1,15	26

LLA'nın polimerleştirilmesinde metakrilik asit ile kompleksleştirilen Zr(OⁿPr)₄'ler kullanıldığında polimerleştirme zamanı arttıkça molekül kütlesinin de arttığı gözlenmiştir (Tablo 5.19).

6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Metal alkoksitlerden yola çıkılarak aşağıda belirtildiği gibi değişik ligantlar kullanılarak yeni kompleksler sentezlenmiş ve değişik yöntemlerle (FTIR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, element analizi) yapıları karakterize edilmiştir. Bu sentezlenen kompleksler geniş bir kullanım alanı bulan GPTS (kullanım alanı:anorganik-organik hibrit polimeri, kaplama, kontakt lens malzemesi, optik endüstrisi, hücre yapımı, filtre,...), İPGE (kullanım alanı:kaplama, dolgu maddesi, yapıştırıcı, plastiklerin kuvvetlendirilmesinde, ilaç salımında,...) ve polilaktidin (kullanım alanı:ilaç salımı,...) polimerleştirilmesinde başarıyla kullanılmıştır. Oluşan polimerlerin yapısı da spektroskopik ve GPC ile aydınlatılmıştır.

- M-tetraflorodikarboksilat esaslı katalizörler tetraflorofitalik asit ile Al-, Sn-, Ti- ve Zr-alkolatların tepkimesi sonucu elde edildi. Yapılan analiz sonuçlarına göre Al-tetraflorodikarboksilat esaslı katalizörde, tetraflorofitalik asitin metale karboksil grubu üzerinden çift dişli şeklinde bağlandığı, Sn-, Ti- ve Zr-tetraflorodikarboksilat esaslı katalizörlerde ise hem tek dişli hem de çift dişli şeklinde bağlandığı tespit edildi. Bağlanma şekillerindeki bu farklılık alüminyumun küçük boyutuna, Sn-, Ti- ve Zr- metallerinde ise tam tersine metallerin boyutlarının büyük olması ve dolayısıyla etrafına daha fazla ligantın bağlanmasına neden olmasına atfedildi. Yapılan analiz sonuçları tetraflorofitalik asit varlığında bazı alkoksi gruplarının kondenzasyona maruz kaldığı ve okso gruplarını oluşturduğu tespit edildi. Komplekslerin FTIR spektrumları şelatlaşmış karboksil grubunun varlığını gösterdi.
- Perfloroheptanoik asit kullanılarak hazırlanan M-perfloroheptanoat esaslı katalizörlerin spektroskopi sonuçlarına göre, Al-perfloroheptanoat esaslı katalizörde ligant metale karboksil grubu üzerinden çift dişli, Ti, Sn ve Zr-perfloroheptanoat esaslı katalizörlerde ise hem tek dişli hem de çift dişli bağlanmıştır. Bağlanmanın bu şekilde olmasını yine metallerin boyutuna ve aynı zamanda hacimli alkoksi gruplarının ligantın metale yaklaşmasını sterik olarak güçleştirip/güçleştirmemesine atfedildi.

- Pikolinik asit kullanılarak hazırlanan Al-, Sn-, Ti- ve Zr-pikolinat esaslı katalizörlerde ligantın metallere tek dişli şeklinde koordine olduğu FTIR, ^{13}C -, ^1H -NMR ile tespit edildi.
- Fitalik asit'in şelatlaştırıcı olarak kullanıldığı bir başka çalışmada fitalik asitin alüminyuma çift dişli olarak Ti- ve Zr-metallerine hem tek dişli hem de çift dişli şeklinde koordine olduğu belirlendi.
- M-tetraflorodikarboksilat esaslı katalizörler kullanılarak hazırlanan polimerlerden poli(İPGE)'nin spektroskopi sonuçlarına göre halka-açılmasının CHR-O bağından gerçekleştiği, böylece regio-izomer polimerlerin (izotaktik, izo/sindio-taktik, sindiotaktik) oluştuğu yani katalizörlerin İPGE'yi sterio-seçimli bir şekilde polimerleştirdikleri tespit edildi. Katalizör olarak Al-tetraflorodikarboksilat esaslı katalizör kullanıldığında İPGE'nin polimerizasyon hızının yavaş olduğu ve düşük moleküler kütleli polimerlerin oluştuğu gözlemlendi. 75 °C'de maksimum polimerleşmenin olduğu, İPGE'nin polimerizasyonlarında katalizörlerin aktivite sıralamasının Ti-tetraflorofitalat>Sn-tetraflorofitalat>Al-tetraflorofitalat esaslı katalizör şeklinde azaldığı ve bu katalizörler kullanılarak hazırlanan polimerlerin canlı türü olduğu yine diğer tespitlerden biridir.
- GPC ölçümlerine göre GPTS'in polimerizasyonunda perfloroheptanoat esaslı katalizörler kullanıldığında yine epoksidin $\text{CH}_2\text{-O}$ bağının halka-açılmasından dolayı izotaktik/sindiotaktik polimerler elde edilmiş, katalizörlerin aktivite sırası Zr-perfloroheptanoat>Ti-perfloroheptanoat>Al-perfloroheptanoat esaslı şeklinde azaldığı belirlenmiştir. Zr-perfloroheptanoat esaslı katalizörlerin Ti-perfloroheptanoat esaslı katalizörlere göre daha reaktif olmaları, zirkonyumun daha elektropozitif olmasına ve zirkonyum alkoksi bağının daha iyonik olmasına atfedilebilir. Bir diğer olasılık ise Zr'un Ti'dan daha büyük katyon olması ve bir epoksit halkasının polimer oluşturmak için zirkonyum merkeze kolaylıkla saldırabileceği fikridir. GPC ölçümlerine göre M-tetraflorodikarboksilat esaslı katalizörlerde olduğu gibi M-perfloroheptanoat esaslı katalizörlerinde de elde edilen polimerlerin (M_w/M_n)oranlarından canlı türü olduğu belirlenmiştir.

- M-pikolinat esaslı katalizörler ile kıyaslandığında Ti, Zr ve Al-fitalat esaslı katalizörlerin maksimum dönüşüm oranları ile GPTS'in polimerleştirilmesinde oldukça etkili katalizörler oldukları, aktivite sıralamasının $Zr\text{-fitalat} > Al\text{-fitalat} \geq Ti\text{-fitalat}$ esaslı katalizör şeklinde değiştiği ve zirkonyum fitalat esaslı katalizörünün titanyum fitalat esaslı katalizörüne göre daha etkili olması yine zirkonyumun büyük boyutuna, daha elektropozitif olmasına ve daha yüksek iyonik karaktere sahip olmasına atfedilebilir. Ayrıca GPTS'in polimerizasyon oranının M-fitalat > M-piridin-2-karboksilat (pikolinik asit) esaslı katalizör sırasına göre azaldığı bir diğer tespittir. Bu sıralamayı pikolinik asidin, fitalat ligantından daha kuvvetli baz olmasına, daha bazik ligantın metal iyonunun asiditesini azaltmış olmasına dolayısıyla epoksit halkasının metale saldırısını güçleştirmesine atfedebiliriz.

- GPTS'in halka-açılma polimerizasyonunda katalizör olarak $Al(OEtOBu)_3$, $Sn(O^tBu)_4$, $Al(O^sBu)_3$, $Ti(OEt)_4$ ve $Zr(O^nBu)_4$ gibi metal alkolatlar kullanıldığında ancak asidik koşullarda ve yüksek metal alkoksit konsantrasyonlarında etkili oldukları ve epoksidin halka-açılma polimerizasyonunda metale bağlı pek çok alkoksit grubunun varlığından dolayı ne regio (düzenli) ne de sterio-seçimli olabilmişlerdir.

- L-LA'nın polimerleştirilmesinde metal alkolatlar modifiye edilmeden katalizör olarak kullanıldığında, en etkili aktiviteyi % 99 dönüşüm ile $Zr(O^nBu)_4$ (100 °C ve 72 saat) en düşük aktiviteyi ise % 5 dönüşüm ile $Al(O^sBu)$ göstermiştir. Katalizör olarak metakrilik asit ile kompleksleştirilen $Zr(O^nPr)_4$ 'ler kullanıldığında, polimerleşme zamanı arttıkça molekül kütesinin de arttığı gözlenmiştir.

- Monomerleri kendi içlerinde karşılaştıracak olursak katalizörler kullanılarak hazırlanan poli(GPTS)'in hem oda sıcaklığında hem de 75 °C'lerde yüksek polimerizasyon oranları sergilediği, İPGE'nin ise oda sıcaklığında halka-açılma polimerizasyonu sergilemediği, 75 °C'de ise düşük dönüşümlü polimerizasyon sergilediği belirlendi. Sonuç olarak, GPTS monomerinin İPGE'den daha reaktif olduğu tespit edilmiştir. Katalizörlere karşı İPGE'nin bu inertliği yine hem elektronik hem de sterik etkilere atfedilmiştir.

Gelecek çalışmalarda bu metal alkolatlar yeni ligantlarla modifiye edilerek yeni özelliklere sahip, seçici ve daha aktif katalizörlerin hazırlanması gerçekleştirilebilir, ϵ -kaprolakton,

Laktid gibi biyobozunur ve ilaç salımında kullanılan polimerlerin sentezlenmesinde katalizör olarak kullanılabilirler.

KAYNAKLAR

- [1] P. De Jong K., *Synthesis of Solid Catalysts*, 1 rd ed., Wiley-VCH Verlag GmbH&Co. KGaA., Germany, 2009.
- [2] Liu C.-j., Vissokov G. P., Jang B. W.-L., Catalyst Preparation using Plasma Technologies, *Catalysis Today*, 2002, **72**, 173-184.
- [3] Niemantsverdriet J. W., *Spectroscopy in Catalysis*, 1 rd ed., Wiley-VCH Verlag GmbH, Germany, 2000.
- [4] Pinna F., Supported Metal Catalysts Preparation, *Catalysis Today*, 1998, **41**, 129-137.
- [5] Gowda R. R., Chakraborty D., Zinc Acetate as a Catalyst for the Bulk Ring Opening Polymerization of Cyclic Esters and Lactide, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2010, **333**, 167-172.
- [6] Dechy-Cabaret O., Martin-Vaca B. and Bourissou D., Controlled Ring-Opening Polymerization of Lactide and Glycolide, *Chemical Reviews*, 2004, **104**, 6147-6176.
- [7] Wu J., Yu T.-L., Chen C.-T., Lin C.-C., Recent Developments in Main Group Metal Complexes Catalyzed/Initiated Polymerization of Lactides and Related Cyclic Esters, *Coordination Chemistry Reviews*, 2006, **250**, 602-626.
- [8] Gupta A. P., Kumar V., New Emerging Trends in Synthetic Biodegradable Polymers-Polylactide: A critique, *European Polymer Journal*, 2007, **43**, 4053-4074.
- [9] Chen L., Jia L., Cheng F., Wang L., Lin C.-c., Wu J., Tang N., Synthesis, Characterization of Sodium and Potassium Complexes and the Application in Ring-Opening Polymerization of L-Lactide, *Inorganic Chemistry Communications*, 2011, **14**(1), 26-30.
- [10] Schwarz A. D., Thompson A. L. and Mountford P., Sulfonamide-Supported Group 4 Catalysts for the Ring-Opening Polymerization of ϵ -Caprolactone and rac-Lactide, *Inorganic Chemistry*, 2009, **48**, 10442-10454.
- [11] Balıkcı F., Gümüş Kobalt Seryum Karışık Oksit Katalizörlerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Düşük Sıcaklıkta Seçici Karbon Monoksit Oksidasyonunun Reaksiyon Mekanizmasının İncelenmesi, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Ens., Ankara, 2007, 201008.

- [12] Abacıoğlu K., Raney-Kobalt Tipi Katalizörlerinin Hazırlanmasında Katı-Sıvı Reaksiyon Kinetiğinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Ens., İstanbul, 2007, 213478.
- [13] Acun T., Metanın Seçici Oksidasyonu İçin Katalizör Geliştirilmesi, Bitirme Ödevi:, Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi, <http://www.belgeler.com/blg/29lh/metanın-seici-oksidasyonu-iin-katalizr-gelistirilmesi>, (Ziyaret Tarihi:16 Ekim 2012).
- [14] Pozan G. S., Bazı Aldehitlerin Katalitik Dehidrojenasyon ile Eldesinin İncelenmesi, Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Ens., İstanbul, 2003, 130875.
- [15] Çıtak A., Amberlit Katalizör Varlığında Asetik Asidin İzobütanol İle Esterleşme Kinetiği Çalışması, Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Ens., Eskişehir, 2001, 114554.
- [16] Avşar G., Orjinal Nitelikte Florlanmış Fosfin ve Rodyum (I) Komplekslerinin Sentezi ve Süperkritik Karbon Dioksit Ortamında Hidrojenasyon Reaksiyonlarında Kullanımı, Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Ens., Adana, 2008, 178377.
- [17] Baladın S., Maya Endüstrisi Atıksu Arıtımında Katalitik Yöntemler, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Ens., Kocaeli, 2007, 232652.
- [18] İçten O., Sorgum Biyokütlesinden Sulu Faz Reformlama İle Hidrojen Gazı Eldesi, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Ens., Adana, 2011, 2999398.
- [19] Aslan G., Metal Oksitler İle İyileştirilmiş Alkan Dehidrojenasyon İkili Katalizörlerinin Hazırlanması ve Tanımlanması, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Ens., İstanbul, 2005, 197282.
- [20] Tonbul Y., Bentonit Taşıyıcılı HPA Katalizörlerinin Hazırlanması, Karakterizasyonu ve Esterleşme Tepkimelerine Uygulanması, Doktora Tezi, Dicle Üniversitesi, Fen Bilimleri Ens., Diyarbakır, 2002, 121413.
- [21] Balıkcı F., Yüceer S. B., and Güldür Ç., Comparative Study of Ag_2O/Co_3O_4 Catalysts Prepared by the Sol-Gel and Co-precipitation Techniques: Characterization and CO Activity Studies, *Chemical Engineering Communications*, 2009, **196**, 171-181.
- [22] <http://tr.wikipedia.org/wiki/Kataliz->, (Ziyaret Tarihi:15 Ekim 2012).
- [23] Yaşar G., Nano Boyutta Zeolit Destekli Metal Katalizör Sentezi, Karakterizasyonu ve Karbonmonoksit Metanlaşması Reaksiyonunda Aktivitelerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi İleri Teknolojiler, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Ens., Ankara, 2010, 306770.

- [24] Baygın A., İyileştirici İçeren Nanoboyutlu Sülfate Zirkon Tipi Katalizörlerinin Hazırlanması ve Tanımlanması, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Ens., İstanbul, 2006, 182496.
- [25] Yelten A., Sol-Jel Yöntemi İle Üretilen Alumina-Bovine Hidroksiapatit (BHA) Kompozitlerinin Özellikleri ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Ens., İstanbul, 2010, 282640.
- [26] Asiltürk M., Metal Alkoksit Temelli Kompozit Materyal Sentezi ve Boya Adsorpsiyonunda Kullanımı, Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Ens., Malatya, 2007, 200379.
- [27] Guilment J., Poncelet O., Rigola J. and Truchet S., Spektroskopik Study of Halogenoalkoxides as Molecular Precursors of Metal Oxides, *Journal of Sol-Gel and Technology*, 1997, **8**, 299-304.
- [28] Nolan N. T., Sol-Gel Synthesis and Characterisation of Novel Metal Oxide Nanomaterials for Photocatalytic Applications, Doctoral Thesis, Dublin Institute of Technology, Dublin, 2010.
- [29] Budakoğlu R., Cam Yüzeylerine Sol-Jel Prosesiyle Hidrofob ve Oleofob Özelliklerin Kazandırılması, Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Ens., İstanbul, 2006, 201457.
- [30] Gün M., Yapı Malzemelerinin Sol-Jel Yöntemi İle Su İtici Kaplanması, Yüksek Lisans Tezi, Akdeniz Üniversitesi, Fen Bilimleri Ens., Antalya, 2002, 132992.
- [31] <http://www.uio.no/studier/emner/matnakjemi/KJM5100/h06/undervisningsmateriale/10KJM5100%202006%20sol%20gel%20d.pdf>, (Ziyaret tarihi:3 Temmuz 2012).
- [32] Kırtay S., Camlarda Çözelti Yöntemiyle Yapılan Yüzey Kaplamalarının Mekanik Özelliklere Etkisi, Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Ens., İstanbul, 2004, 184442.
- [33] Sanchez C., Livage J., Sol-Gel Chemistry from Metal Alkoxide Precursors, *New Journal of Chemistry*, 1990, **14**, 513-521.
- [34] <http://www.google.com.tr/search?q=metal+alkoxides&hl=tr&rlz=11ADRAtrTR472&prmd=imvns&tbn=isch&tbo=u&source=univ&sa=X&ei=KsrRUN3NG6T64QSNg4DQBA&sqi=2&ved=0CFwQsAQ&biw=1192&bih=494>, (Ziyaret Tarihi: 19 Aralık 2012).
- [35] Hu M. Z.-C., Zielke J. T., Byers C. H., Lin J. S., Harris M. T., Probing the Early-Stage/Rapid Processes in Hydrolysis and Condensation of Metal Alkoxides, *Journal of Materials Science*, 2000, **35**, 1957-1971.
- [36] Celepçi A., Perovskit-tipi $\text{La}_x\text{Ce}_y\text{Co}_{(2-x-y)}\text{O}_{3\pm\delta}$ Katalizörlerin Hazırlanması, Karakterizasyonu ve Metanın Katalitik Yanmasındaki Aktivliğinin İncelenmesi,

- Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Ens., Kocaeli, 2006, 197714.
- [37] Bradley D. C., Mehrotra R. C., Gaur D. P., *Metal Alkoxides*, 1 rd ed., Academic Press, London, 1978.
- [38] Moalla S., Zarrouk H., Sol-Gel Processing of Zr(C,N,O) and Al(C,N,O) Powders, *Journal of Materials Synthesis and Processing*, 1999, **7**, 3.
- [39] Hampden-Smith M. J., Wark T. A., Brinker C. J., The Solid State and Solution Structures of tin(IV) Alkoxide Compounds and Their Use as Precursors to Form Tin Oxide Ceramics via Sol-Gel-Type Hydrolysis and Condensation, *Coordination Chemistry Reviews*, 1992, **112**, 81-116.
- [40] Brinker C. J., Scherer G. W., *Sol-Gel Science*, 1 rd ed., Academic Press, San Diego, 1990.
- [41] <http://tr.scribd.com/doc/92013299/Malzeme-ProsesLab>, (Ziyaret Tarihi: 21Aralık 2012).
- [42] <http://www.gelest.com/goods/pdf/Library/14Alk.pdf>, Metal Alkoxides and Diketonates, (Ziyaret Tarihi: 21 Aralık 2012).
- [43] Sayılkan H., Şener Ş., Şener E., Arpaç E., New Metal Alkoxides: Synthesis and Hydrolysis-Condensation Reactions; Some Adsorption Features of The Hydrolysis-Condensation Products, *Journal of Materials Science*, 1999, **34**, 5325-5330.
- [44] Jordens K., Hybrid Inorganic-Organic Materials:Novel Poly(propylene oxide) Based Ceramers, Abrasion Resistant Sol-Gel Coatings for Metals, and Epoxy-Clay nanocomposites with an additional chapter on: Metallocene Catalyzed Linear Polyethylene, Doctoral Thesis, Virginia Polytechnic Institute, Blacksburg-Virginia, 1999.
- [45] Lichtenberger R., Baumann S. O., Bendova M., Puchberger M., Schubert U., Modification of Aluminium Alkoxides with Dialkylmalonates, *Monatshefte Für Chemie*, 2010, **141**, 717-727.
- [46] Akarsu M., Sayılkan H., Şener Ş., Sayılkan F., Arpaç E., Synthesis Characterization and Applications of Sol-Gel Derived Zirconium Oxide Adsorbent Powder:Removal from Aqueous Solution of Phenol and p-Chlorophenol, *Turkish Journal of Chemistry*, 2003, **27**, 477-486.
- [47] Sayılkan H., Arpaç E., Şener E., The Modification of Aluminium Tri-Sec-Butoxide with Different Alcohols and Chelating Ligands:Hydrolysis and Condensation of The Products, *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, 1997, **27**(10), 1437-1452.

- [48] Jung M. W., Oh H. J., Yang J. C., Shul Y.G., Structural Investigation of the Hydrolysis-Condensation Process of Modified Titanium Isopropoxide, *The Bulletin of the Korean Chemical Society*, 1999, **20**, 12.
- [49] Metelkina O., Schubert U., Reaction of Metal Alkoxides with Lysine: Substitution of Alkoxide Ligands vs. Lactam Formation, *Monatshefte für Chemie*, 2003, **134**, 1065-1069.
- [50] Arslan O., Arpaç E., Sayılkan H., Siliconcarbide Embedded Hybrid Nanocomposites as Abrasion Resistant Coating, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 2010, **20**, 284-292.
- [51] Declerck P., Synthesis and Tecnological Processing of Hybrid Organic-Inorganic Materials for Photonic Applications, Doctoral Thesis, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, Würzburg-Almanya, 2010.
- [52] Kayan A., Complexation of Titanium Alkoxides with *Cis*-2-butene-1,4-diol and Hydrolysis of Their Products, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers*, 2003, **13**(1), 29-39.
- [53] Bulut G., Mercancı E., Kayan A., Complexation of Zirconium Alkoxides with 3-Pentenoic Acid and Hydrolytic Stability of Their Products, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers*, 2004, **14**(3), 191-200.
- [54] Bulut G., Kayan A., Spectroscopic Investigation on the Reactions of Tin and Titanium Alkoxides with 3-Pentenoic Acid, *The Open Macromolecules Journal*, 2008, **2**, 38-42.
- [55] <http://www.polimernedir.com/polimer-nedir-2/>, (Ziyaret Tarihi: 17 Eylül 2012).
- [56] Odian G., *Principles of Polymerization*, John Wiley&Sons, New Jersey, 2004.
- [57] http://megep.meb.gov.tr/mtprogram_modul/modul_pdf/543M00004.pdf, (Ziyaret Tarihi: 17 Eylül 2012).
- [58] <http://www.msxlab.org/forum/kimya/116590-polimer-kimyası.html>, (Ziyaret Tarihi: 17 Eylül 2012).
- [59] Kazancı A., Polimer Schiff Bazları ve Metal Komplekslerinin Sentezi ve Katalizör Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Ens., Adana, 2010, 256360.
- [60] http://taner.balikesir.edu.tr/dersler/polimer_kimyasi/molekuler_agirliklar.htm, (Ziyaret Tarihi: 21 Eylül 2012).
- [61] Kışmır Y., Poli(fenilen oksit)'in Fraksiyonlandırılması ve Molekül Kütlesi Dağılımının İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Ens., İstanbul, 2007, 178164.

- [62] Kangallı E., Polietilen Atıklardan Elde Edilmiş Piroliz Sıvısının Polimerizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Ens., Ankara, 2007, 213731.
- [63] Saçak M., *Polimer Kimyası*, 2. Baskı, Gazi Kitabevi, Ankara, 2002.
- [64] Ay B., Organik Polimerler ve Kullanım Alanları, Bitirme Tezi, Pamukkale Üniversitesi, Denizli, 2007.
- [65] Delibaş A., (Arl)Oksikarbonil ve (Arl)Amit Yan Dallı Metakrilat Polimerlerin Sentezi ve Karakterizasyonu, Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Ens., 2008, 232216.
- [66] Işık M., Synthesis of ABA Type Triblock Copolymers by Ring Opening Polymerization and Investigation of the Structure Property Behavior of the Copolymers, Yüksek Lisans Tezi, Koç Üniversitesi, Master of Science in Materials Science and Engineering Program, İstanbul, 2011, 286949.
- [67] taner.balikesir.edu.tr/.../HALKA-AÇILMA%20POLİMERİZASYON, (Ziyaret Tarihi:9 Ekim 2012).
- [68] Chanda M., *Introduction to Polymer Science and Chemistr:A Problem Solving Approach*, 1 rd ed., CRC Press, Boca Raton, 2006.
- [69] Xie D., Part I:Synthesis and Ring Opening Polymerization of Macrocyclic Monomers for Production of Engineering Thermoplastics, Part II: Synthesis of Polyrotaxanes, Doktor of Philosophy in Chemistry, The Faculty of Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, Virginia, 1997.
- [70] http://books.google.com.tr/books?id=6xFIU79nRAC&printsec=frontcover&hl=tr&redir_esc=y#v=onepage&q&f=false, (Ziyaret Tarihi:21 Eylül 2012).
- [71] Lee W.-Y., Hsieh C.-C., Hsu J.-W., Datta A., Lin Y.-C., Huang J.-H., Lee T.-Y., Zirconium and Hafnium Amide, Alkoxide, and Pyrrolyl Complexes Manifesting with Pyrroly-Linked N-Donor Ligands:Syntheses, Characterization, and Ring Opening Polymerization of ϵ -Caprolactone, *Journal of Organometallic Chemistry*, 2011, **696**, 3816-3821.
- [72] Chisholm M., H., Gallucci J. C., Phomphrai K., Comparative Study of the Coordination Chemistry and Lactide Polymerization of Alkoxide and Amide Complexes of Zinc and Magnesium with a β -Diiminato Ligand Bearing Ether Substituents, *Inorganic Chemistry*, 2005, **44**, 8004-8010.
- [73] Deivasagayam D., Peruch F., Titanium Complexes Based on Aminodiol Ligands for the Ring Opening Polymerization of L- and D,L-Lactide, *Polymer*, 2011, **52**, 4686-4693.

- [74] Li Z., Hao J., Yuan M., Deng X., Ring Opening Polymerization of Adipic Anhydride Initiated by Dibutylmagnesium Initiator, *European Polymer Journal*, 2003, **39**, 313-317.
- [75] Athar T., Hakeem A., Synthesis and Characterization of Alkoxy Derivatives with Double-Headed Initiators for the Preparation of poly(ϵ -caprolactone)- β -polyacrylonitrile (PCL- β -PAN) and poly(L-Lactide)- β -polyacrylonitrile (PLLA- β -PAN) Copolymers, *Arabian Journal of Chemistry*, 2014, **7**, 209-218.
- [76] Li Y., Tan Y., Herdtweck E., Cokoja M., Kühn F. E., Synthesis of Nitrile Coordinated Lewis Acids $\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{R})_3$ and Their Application in Catalytic Epoxide Ring-Opening Reactions, *Applied Catalysis A: General*, 2010, **384**, 171-176.
- [77] Li C.-Y., Chen P.-S., Hsu S.-J., Lin C.-H., Huang H.-Y., Ko B.-T., Mono-aluminum, di-magnesium and tri-zinc Complexes Supported by Bisphenolate Ligand: Synthesis, Characterization and Catalytic Studies for Ring-Opening Polymerization of Cyclic Esters, *Journal of Organometallic Chemistry*, 2012, **716**, 175-181.
- [78] Chen H.-Y., Peng Y.-L., Huang T.-H., Sutar A. K., Miller S. A., Lin C.-C., Comparative Study of Lactide Polymerization by Zinc Alkoxide Complexes with a β -diketiminato Ligand Bearing Different Substituents, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2011, **339**, 61-71.
- [79] Iwasa N., Fujiki M., Nomura K., Ring-Opening Polymerization of Various Cyclic Esters by Al Complex Catalysts Containing a Series of Phenoxy-Imine Ligands: Effect of the Imine Substituents for the Catalytic Activity, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2008, **292**, 67-75.
- [80] Umare P. S., Tembe G. L., Rao K. V., Satpathy U. S., Trivedi B., Catalytic Ring-Opening Polymerization of L-Lactide by Titanium Biphenoxy-Alkoxide Initiators, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2007, **268**, 235-243.
- [81] Simic V., Girardon V., Spassky N., Hubert-Pfalzgraf L. G., Duda A., Ring-Opening Polymerization of Lactides Initiated with Yttrium Tris-isopropoxyethoxide, *Polymer Degradation and Stability*, 1998, **59**, 227-229.
- [82] Yang X., Wang L., Yao L., Zhang J., Tang N., Wang C., Wu J., Synthesis, Characterization of Bulky Aluminium Alkoxide and Application in the Ring-Opening Polymerization of ϵ -Caprolactone, *Inorganic Chemistry Communications*, 2011, **14**, 1711-1714.
- [83] Jones M. D., Davidson M. G., Kociok-Kohn G., New Titanium and Zirconium Initiators for the Production of Polylactide, *Polyhedron*, 2010, **29**, 697-700.
- [84] Chuck C. J., Davidson M. G., Jones M. D., Kociok-Köhn G., Lunn M. D., Wu S., Air-Stable Titanium Alkoxide Based Metal-Organic Framework as an Initiator for

Ring-Opening Polymerization of Cyclic Esters, *Inorganic Chemistry*, 2006, **45**, 6595-6597.

- [85] Amgoune A., Lavanant L., Thomas C. M., Chi Y., Welter R., Dagorne S., Carpentier J.-F., An Aluminum Complex Supported by a Fluorous Diamino-Dialkoxide Ligand for the Highly Productive Ring-Opening Polymerization of ϵ -Caprolactone, *Organometallics*, 2005, **24**, 6279-6282.
- [86] Chen L., Jia L., Cheng F., Wang L., Lin C.-c., Wu J., Tang N., Synthesis, Characterization of Sodium and Potassium Complexes and the Application in Ring-Opening Polymerization of L-Lactide, *Inorganic Chemistry Communications*, 2011, **14**, 26-30.
- [87] Kalita A., Konwer S., Dolui S. K., Poly(amic acid)-Supported Heterogeneous Titanium-Based Ziegler-Natta Catalyst for Ethylene Polymerization in a Slurry Process, *Advances in Polymer Technology*, 2013, **32**(1), 119-130.
- [88] Carone C., de Lima V., Albuquerque F., Nunes P., de Lemos C., dos Santos J. H. Z., Galland G. B., Stedile F. C., Einloft S., de S. Basso N. R., Zirconium Alkoxide Complexes as Catalysts for Ethylene Polymerization, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2004, **208**, 285-290.
- [89] Mert O., Kayan A., Synthesis and characterization of substituted salicylate zirconium compounds and their catalytic activity over ϵ -caprolactone, *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 2014, **80**, 409-416.
- [90] Schubert U., Arpac E., Glaubitt W., Helmerich A. and Chaulb C., Primary Hydrolysis Products of Methacrylate-Modified Titanium and Zirconium Alkoxides, *Chemistry of Materials*, 1992, **4**, 291-295.
- [91] Kickelbick G., Holzinger D., Brick C., Trimmel G. And Moons E., Hybrid Inorganic-Organic Core-Shell Nanoparticles from Surface-Functionalized Titanium, Zirconium, and Vanadium Oxo Clusters, *Chemistry of Materials*, 2002, **14**, 4382-4389.
- [92] Yalcin G., Kayan A., Synthesis and characterization of Zr, Ti, Al-phthalate and pyridine- 2-carboxylate compounds and their use in ring opening, *Applied Catalysis A: General*, 2012, **433-434**, 223-228.
- [93] Chen S.-C., Zhang Z.-H, He M.-Y., Xu H, and Chen Q., Solvent-regulated Assembly of 1D and 2D Cd II Coordination Polymers with Tetrafluorophthalate: Syntheses, Structures and Properties, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 2010, **636**, 824-829.
- [94] Zhang R.-F., Li C.-P., Wang Q.-F. and Ma C.-L., Ligand-assisted assembly of polyoxozirconium clusters: syntheses and characterizations of tri- and tetranuclear half-zirconocene complexes, *Journal of Coordination Chemistry*, 2010, **63**(12), 2105-2112.

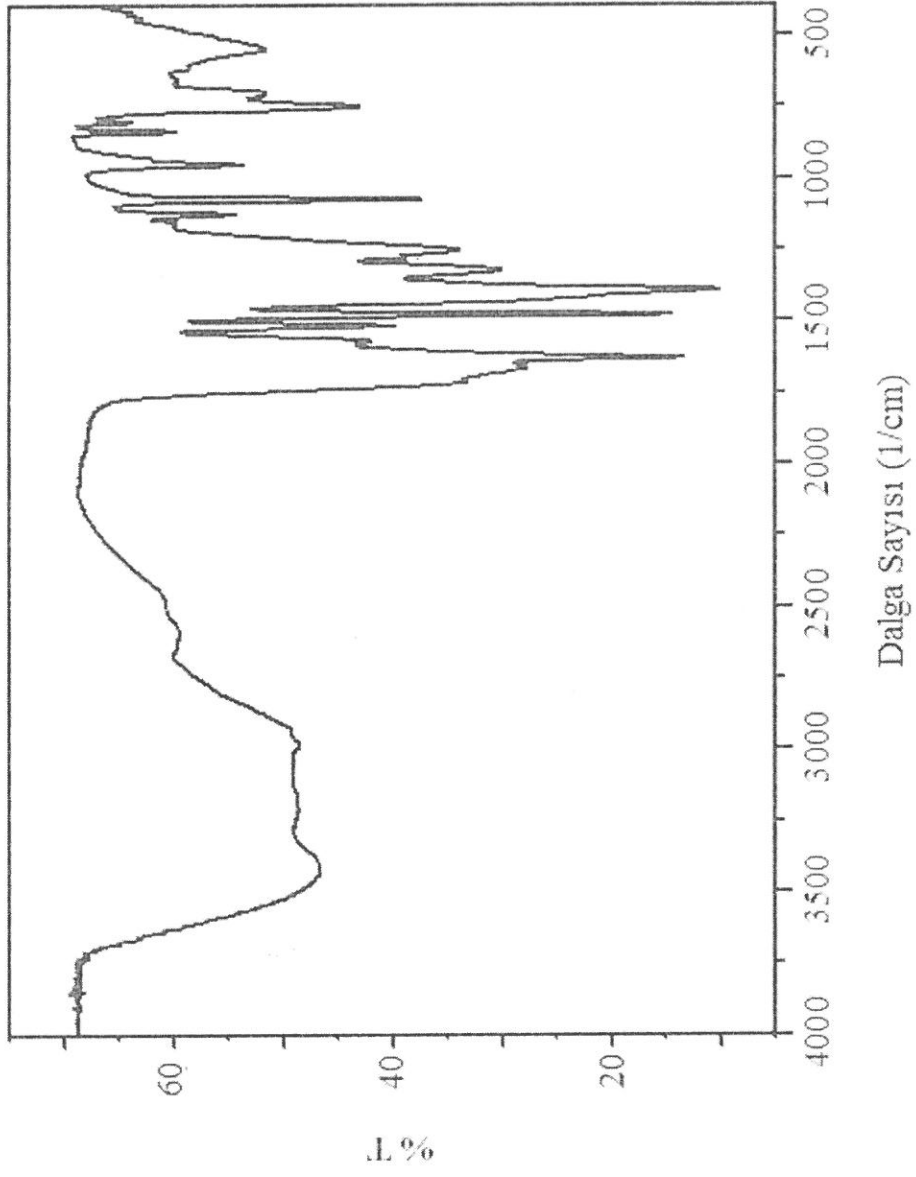
- [95] Liu W., Koike Y., Okamoto Y., A novel perfluoromonomer: perfluoro-2,3-dihydro-1,4-benzodioxin, *Journal of Fluorine Chemistry*, 2003, **124**, 183–188.
- [96] Fifolt M. J., Sojka S. A. and Wolfe R. A., Carbon-13 NMR Chemical Shifts of Chlorinated and Fluorinated Phthalic Anhydrides and Acids, *The Journal of Organic Chemistry*, 1982, **47**(1), 148–151.
- [97] Ma C., Sun J., Zhang R., Wang D., Self-assembled diorganotin (IV) moieties with 2,3,4,5-tetrafluorobenzoic acid: Syntheses, characterizations and crystal structures, *Inorganica Chimica Acta*, 2006, **359**, 4179–4190.
- [98] Sayılkan H., Arpaç E., Şener E., The Modification of Aluminium Tri-sec-butoxide with Different Alcohols and Chelating Ligands: Hydrolysis and Condensation of the Products, *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*, 1997, **27**(10), 1437–1452.
- [99] Veiht M., Hill S. und Huch V., Synthese und Charakterisierung von $\text{In}^{\text{III}}\text{-Sn}^{\text{II}}$ -Halogenido-Alkoxiden und von Indiumtri-tert-butoxid, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 2001, **627**, 1495–1504.
- [100] Caruso J., Roger C., Schwertfeger F. And Hampden-Smith M. J., Solvent-Dependent Ester Elimination and Ligand Exchange Reactions between Trimethylsilyl Acetate and Tin(IV) Tetra-tert-butoxide, *Inorganic Chemistry*, 1995, **34**, 449–453.
- [101] Ribeiro A. A., ^{19}F , ^{13}C single- and two-bond 2D NMR correlations in perfluoroheptanoic acid, *Journal of Fluorine Chemistry*, 1997, **83**, 6146.
- [102] Chandrasekhar V., Kumar A., Assembly of diverse structural types of organotellurium compounds in the reactions of $(4\text{-MeO-C}_6\text{H}_4)_2\text{TeO}$ with pyridine carboxylic acids, *Journal of Organometallic Chemistry*, 2009, **694**, 2628–2635.
- [103] Kantonis G., Trikeriotis M., Ghanotakis D. F., Biocompatible protoporphyrin IX-containing nanohybrids with potential applications in photodynamic therapy, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2007, **185**, 62–66.
- [104] Rastogi A.C., Desu S.B., Characterization of low pressure chemical vapor deposited polymeric fluorinated carbon $m(\text{C:FX})_n$ thin films with low dielectric constant, *Applied Physics A—Materials Science&Processing*, 2006, **83**, 57–66.
- [105] Edwards D. A., Harker R M., Mahon M F., Molloy K C., Aerosol-assisted chemical vapour deposition (AACVD) of silver films from triorganophosphine adducts of silver carboxylates, including the structure of $[\text{Ag}(\text{O}_2\text{CC}_3\text{F}_7)(\text{PPh}_3)_2]$, *Inorganica Chimica Acta*, 2002, **328**, 134–146.
- [106] Ma C., Sun J., Zhang R., Wang D., Self-assembled diorganotin(IV) moieties with 2,3,4,5-tetrafluorobenzoic acid: Syntheses, characterizations and crystal structures, *Inorganica Chimica Acta*, 2006, **359**, 4179–4190.

- [107] Assink R. A. and Schwartz R. W., ^1H and ^{13}C NMR Investigations of $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ Thin-Film Precursor Solutions, *Chemistry of Materials*, 1993, **5**, 511-517.
- [108] Brethon A., Hubert-Pfalzgraf L. G., Influence of the lead carboxylate on the molecular composition of its solutions with zirconium and titanium isopropoxides or *n*-butoxides: 2-ethylhexanoate vs acetate, a way to stabilize the first Pb-Zr carboxylatoalkoxides of 1:1 stoichiometry, *Journal of Sol-Gel Sciency and Technology*, 2006, **39**, 159-167.
- [109] A. Kayan, D. Hoebbel, H. Schmidt, Complexation of Titanium Alkoxides with Pentenoic Acid and Allylacetoacetate and Their Hydrolysis and Addition Reactions with H-Silanes, *Journal of Applied Polymer Science*, 2005, **95**, 790-796.
- [110] Schubert U., Arpac E., Glaubitt W., Helmerich A., Chau C., Primary Hydrolysis Products of Methacrylate-Modified Titanium and Zirconium Alkoxides, *Chemistry of Materials*, 1992, **4**(2), 291-295.
- [111] Li D. and Zhong G.-Q., Synthesis, Crystal Structure, and Thermal Decomposition of the Cobalt(II) Complex with 2-Picolinic Acid, *The ScientificWorld Journal*, 2014, **2014**, Article ID 641608, 7 pages.
- [112] Fenton J. L., Laaroussi A., Mobian P., Chaumont C., Khalil G., Huguenard C., and Henry M., Structural Investigation of Pyridinecarboxylato Titanium(IV) Complexes: An Uncommon Monomeric Octacoordinated Complex vs. a Hexaprismatic Architecture, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2014, **2014**(2), 357-363.
- [113] Szorcsik A., Nagy L., Pellerito L., Yamaguchi T., Yoshida K., Preparation and structural studies of organotin(IV) complexes formed with organic carboxylic acids, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2003, **256**(1), 3-10.
- [114] Guimarães D. H., Brioudea M. de M., Fiúzaa R. da P., Pradob L. A. S. de A., Boaventuraa J. S., Joséa N. M., Synthesis and Characterization of Polyesters derived from Glycerol and Phthalic Acid, *Materials Research*, 2007, **10**(3), 257-260.
- [115] Kayan A., Polymerization of 3-Glycidyloxypropyltrimethoxysilane with Different Catalysts, *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, **123**, 3527-3534.
- [116] Gizdavic-Nikolaidis M. R., Zujovic Z. D., Edmonds N. R., Bolt C. J., Easteal A. J., Spectroscopic characterization of GPTMS/DETA and GPTMS/EDA hybrid polymers, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2007, **353**, 1598-1605.
- [117] Davis S. R., Brough A. R., Atkinson A., Formation of silica/epoxy hybrid network polymers, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2003, **315**, 197-205.
- [118] Ronda J. C., Serra A., Montecon A., Cadiz V., Studies on the microstructure of poly(phenyl glycidyl ether) using the ^{13}C nuclear magnetic resonance technique, *Polymer*, 1995, **36**, 471-478.

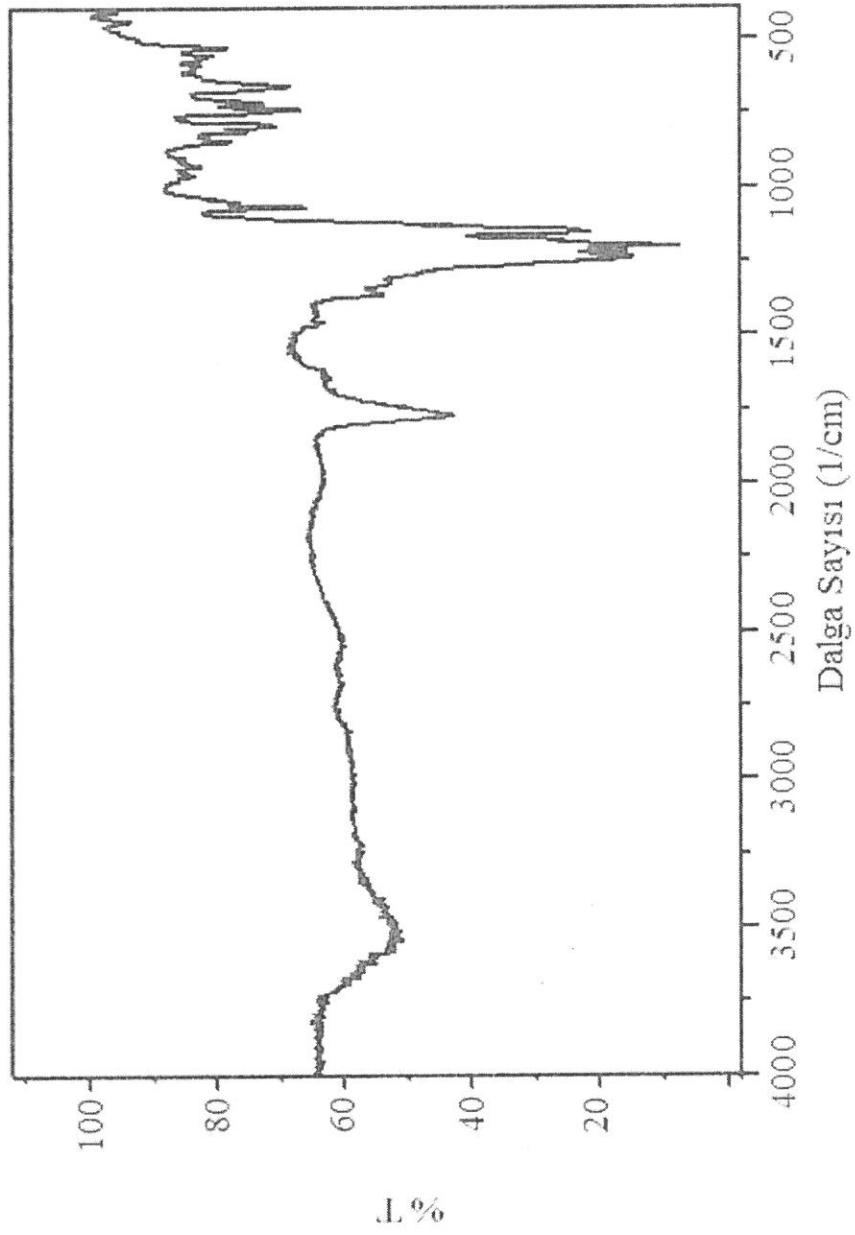
- [119] Torry S. A., Campbell A., Cunliffe A. V., Tod D. A., Kinetic analysis of organosilane hydrolysis and condensation, *International Journal of Adhesion&Adhesives*, 2006, **26**, 40–49.
- [120] D. Hoebbel, M. Nacken, H. Schmidt, *Journal of Sol–Gel Science and Technology*, 2001, **21**, 177–187.
- [121] Chisholm MH, Navarro-Llobet D., NMR assignment of regioregular poly(propylene oxide) at the triad and tetrad level. *Macromolecules*, 2002, **35**, 2389–92.
- [122] Chen P, Chisholm MH, Gallucci JC, Zhang X, Zhou Z, Binding of propylene oxide to porphyrineand salen-M(III) cations, where M = Al, Ga, Cr and Co, *Inorganic Chemistry*, 2005, **44**, 2588–2595.
- [123] Kayan A., Mert O., Preparation of L-Lactide/3-Glycidyloxypropyltrimethoxysilane Copolymeric Materials with Various Catalysts, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers*, 2014, **24**, 1055–1062.
- [124] Kayan A., Mert O., Synthesis of silyliminophenolate zirconium compounds and their catalytic activity over lactide/epoxide, *Applied Catalysis A: General*, 2013, **464– 465**, 322– 331.

EKLER

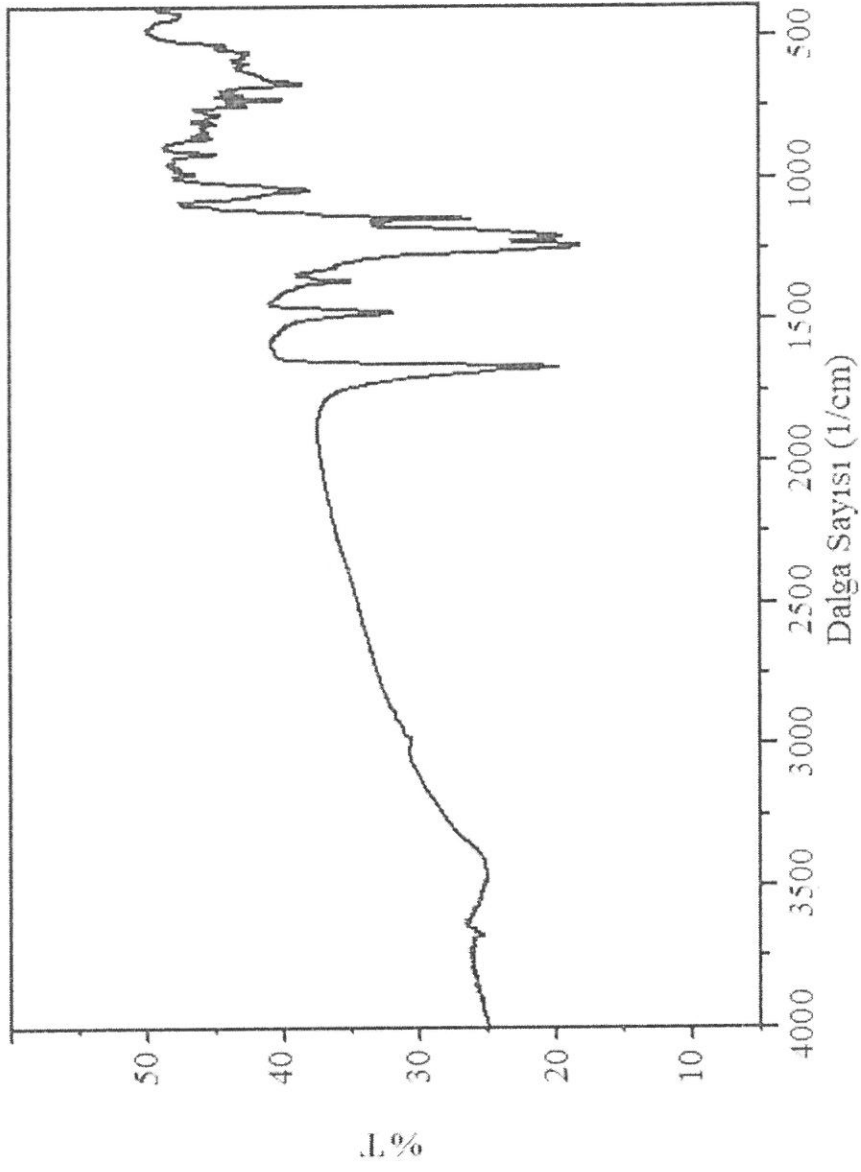
EK-A. FTIR Spektrumları



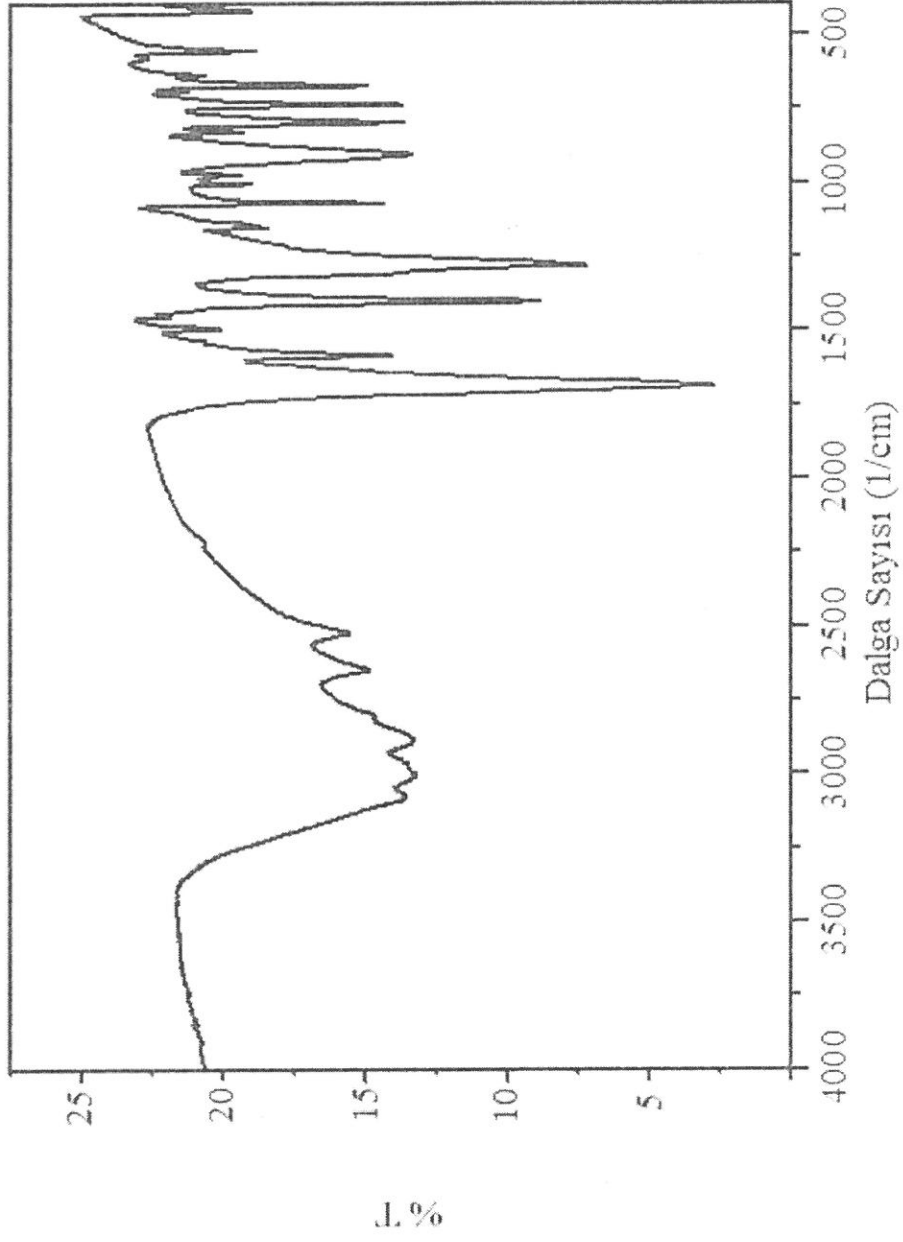
Şekil A.1. Kalay-tetraflorodikarboksilat esaslı katalizörün FTIR spektrumu



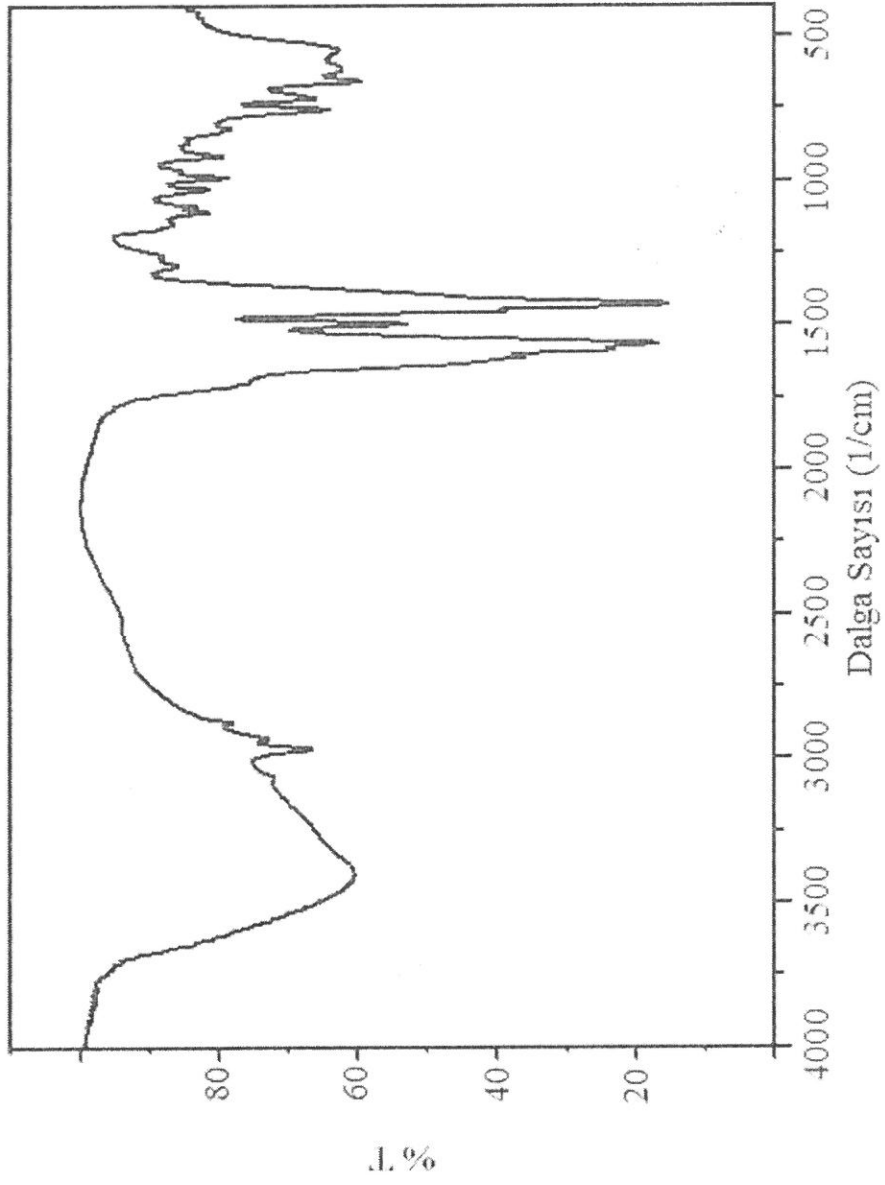
Şekil A.2. Perfluoroheptanoik asit liganının FTIR spektrumu



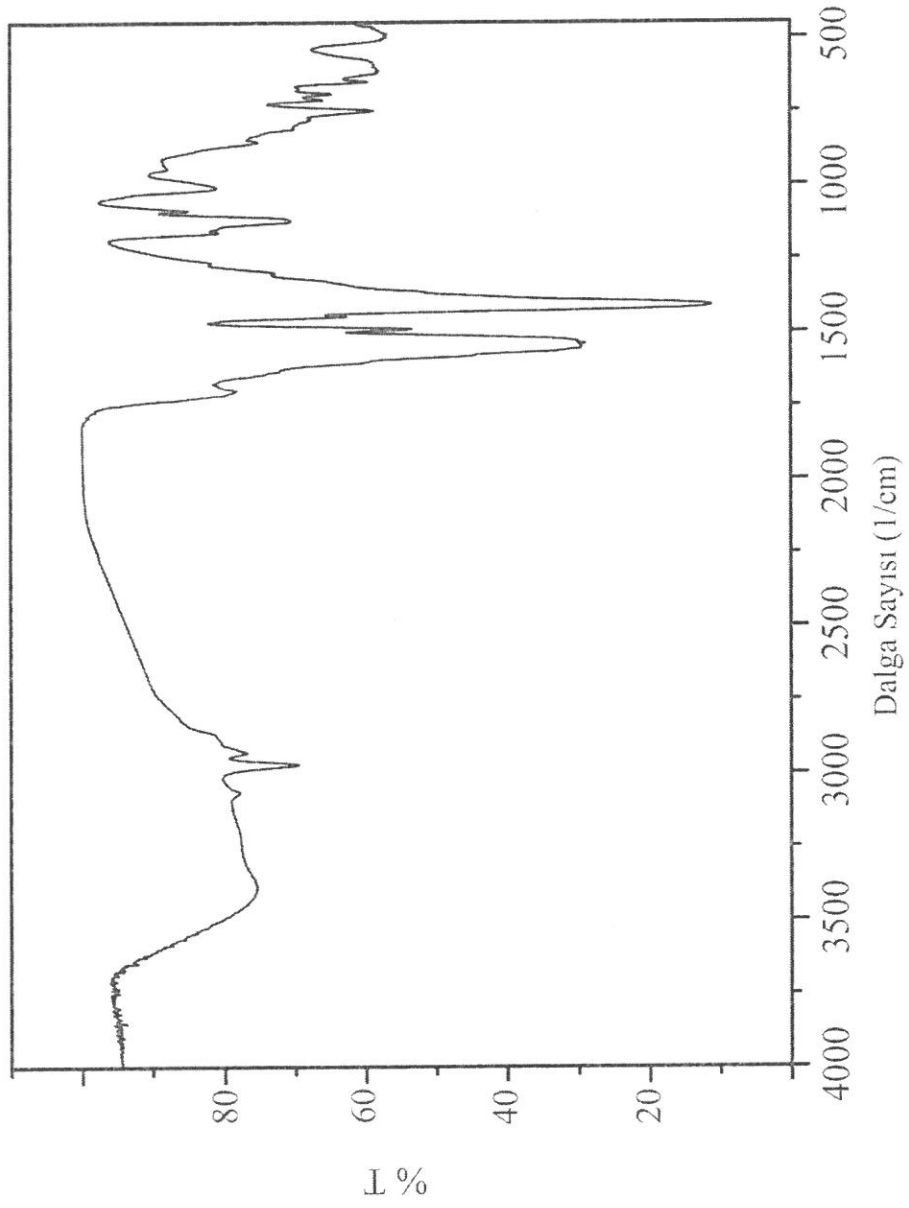
Şekil A.3. Alüminyum-perflorheptanoat esaslı katalizörün FTIR spektrumu



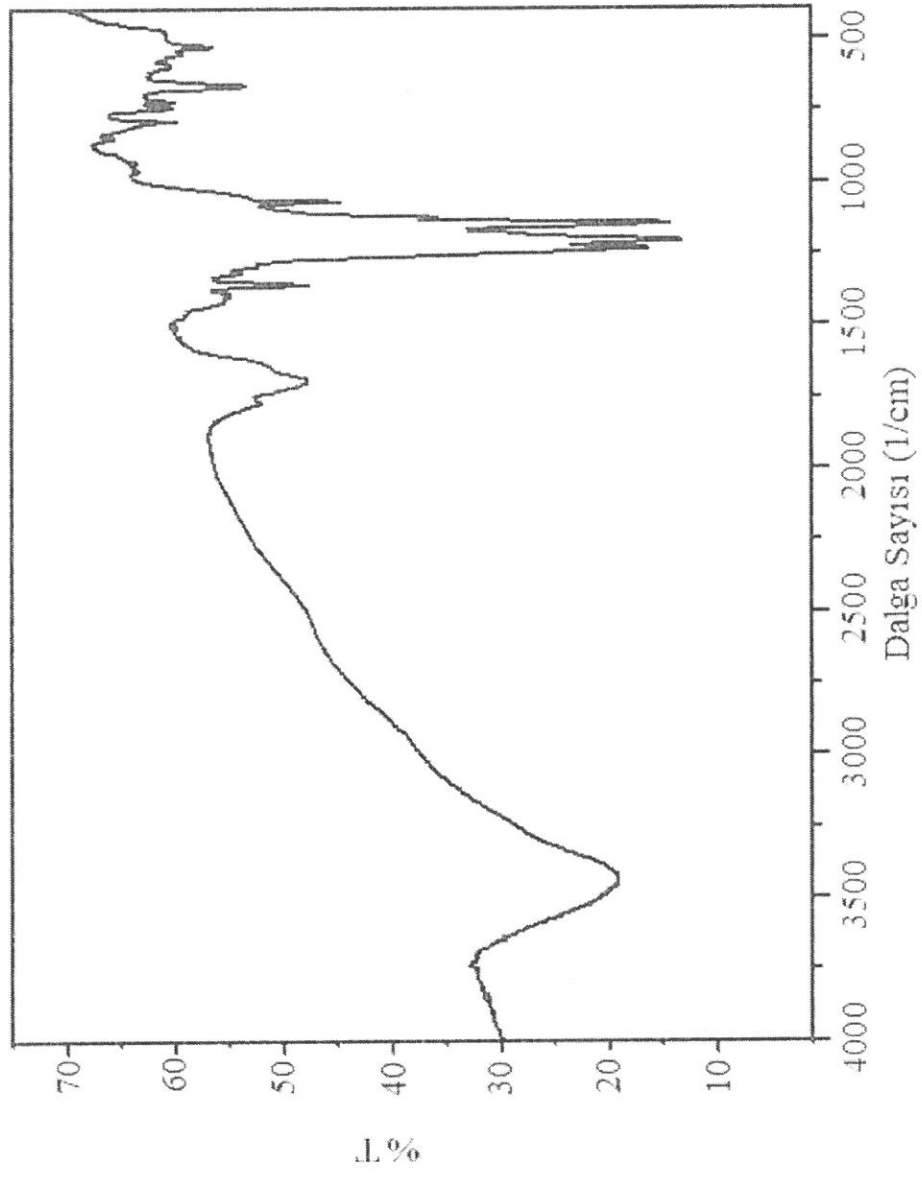
Şekil A.4. Fitalik asit liganının FTIR spektrumu



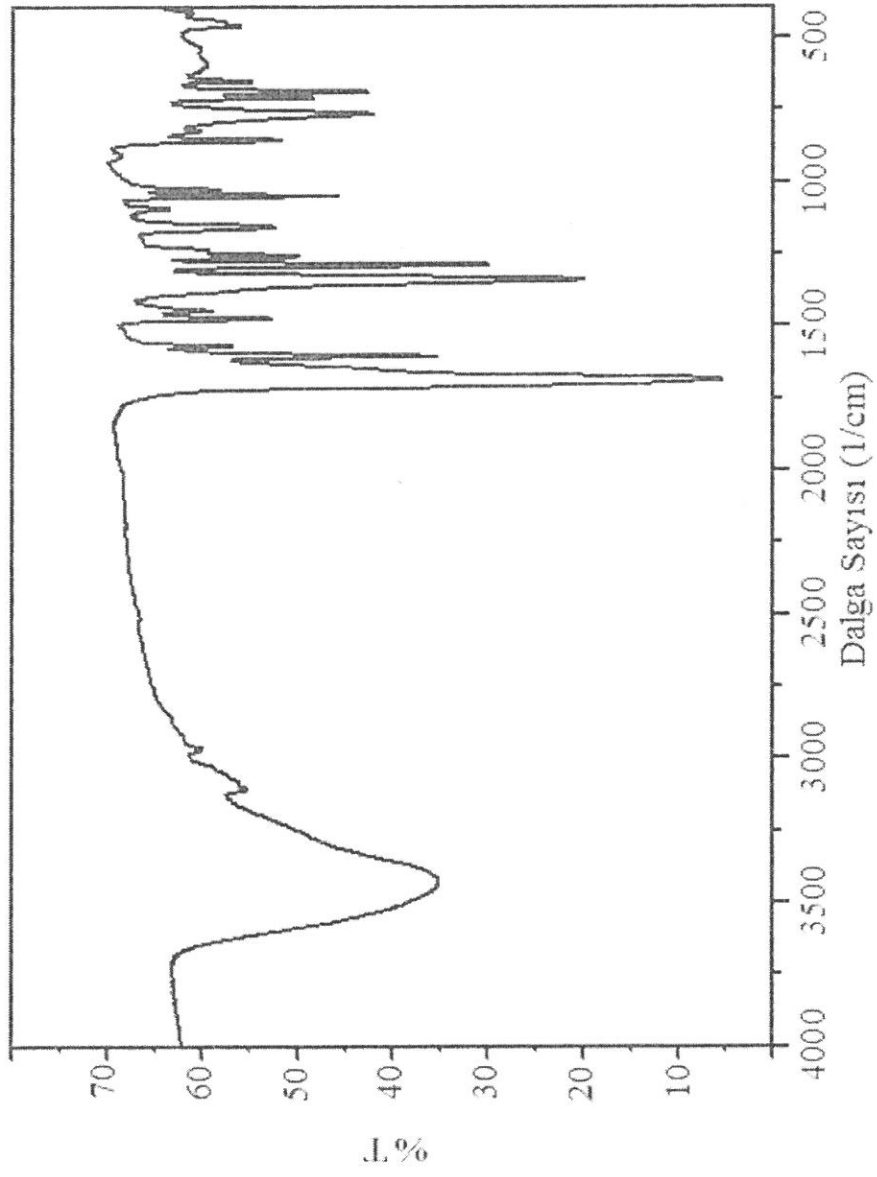
Şekil A.5. Alüminyum-fitalat esaslı katalizörün FTIR spektrumu



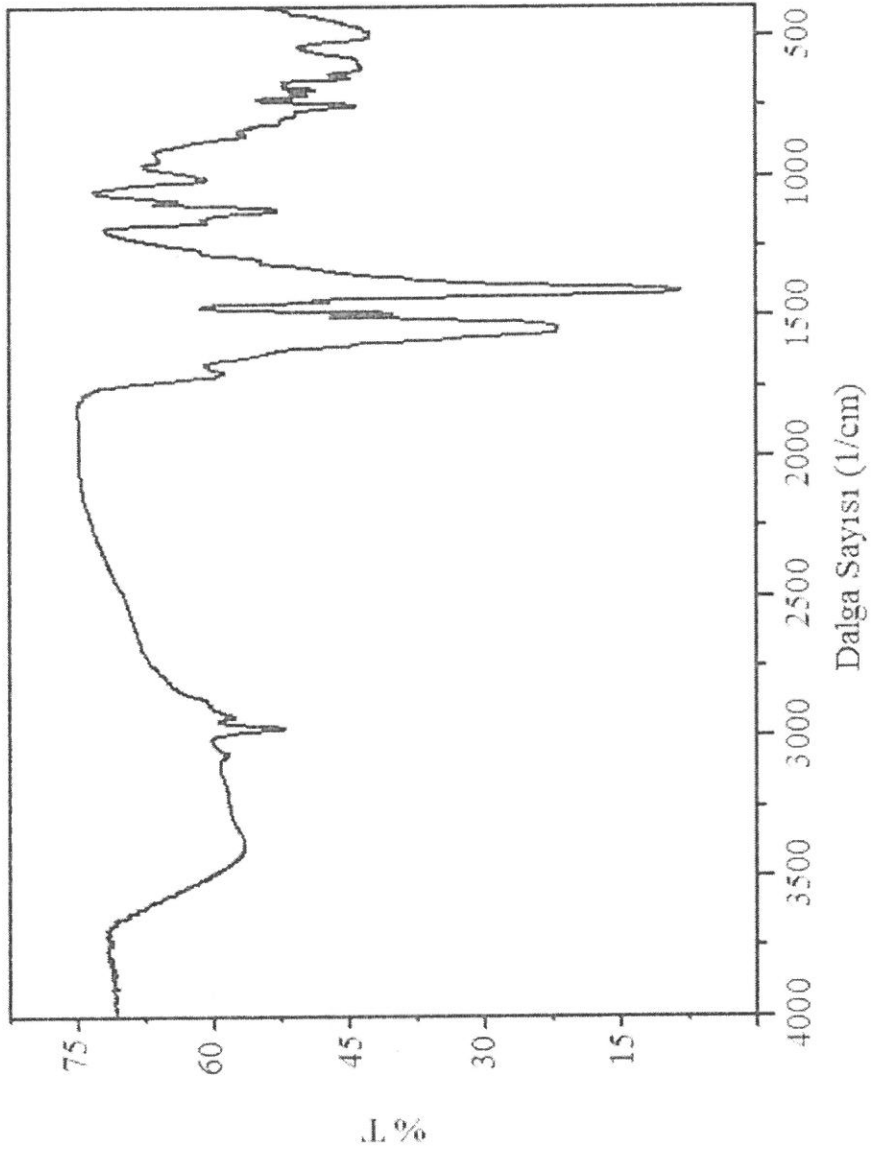
Şekil A.6. Titanyum-fitalat esaslı katalizörün FTIR spektrumu



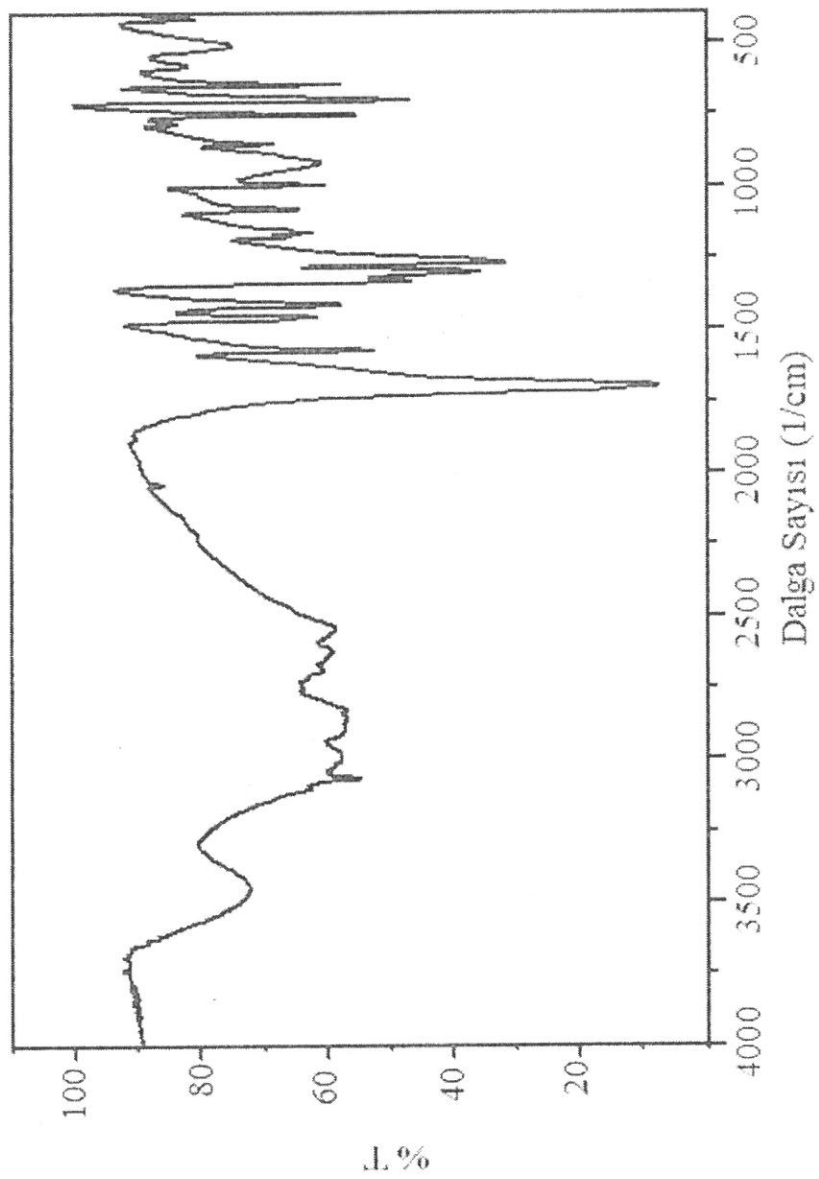
Şekil A.7. Kalay-perfloroheptanoat esaslı katalizörün FTIR spektrumu



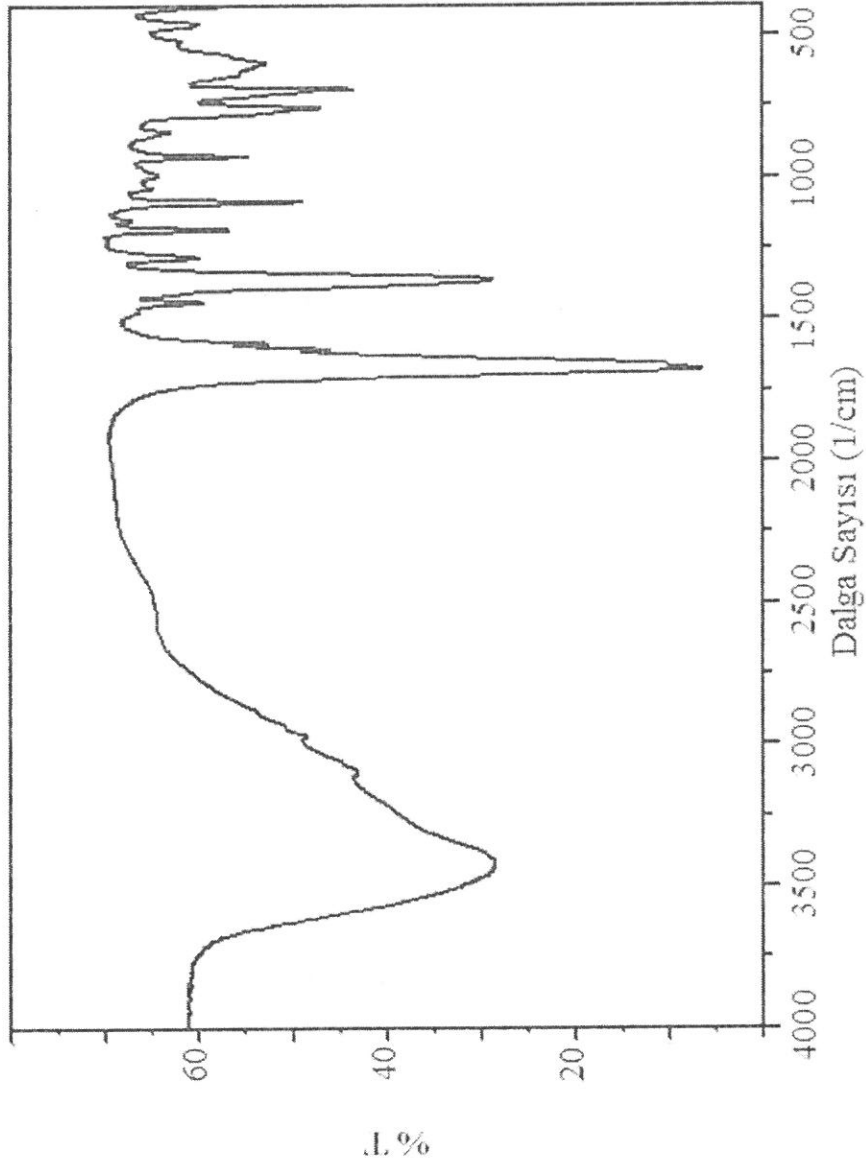
Şekil A.8. Kalay-pikolinat esaslı katalizörün FTIR spektrumu



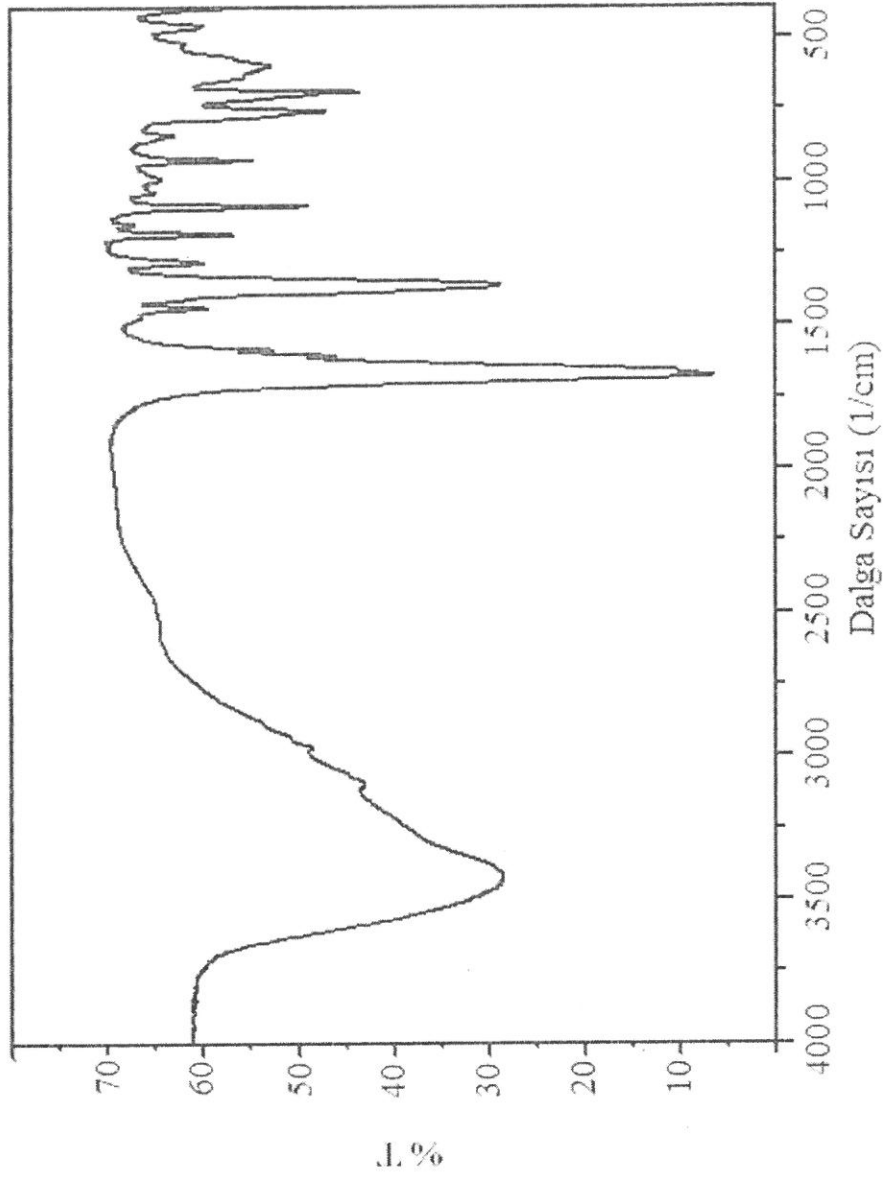
Şekil A.9. Kalay-fitalat esash katalizörün FTIR spektrumu



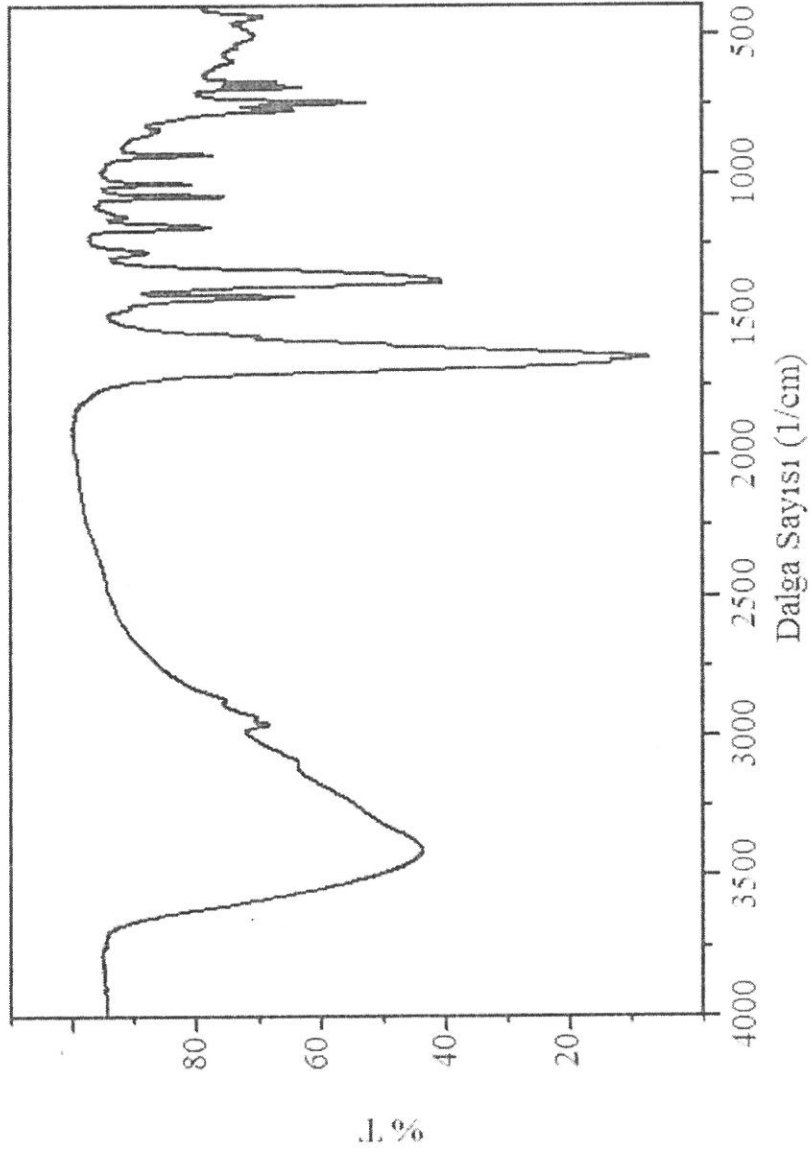
Şekil A.10. 2,6-Piridindikarboksilik asit liganının FTIR spektrumu



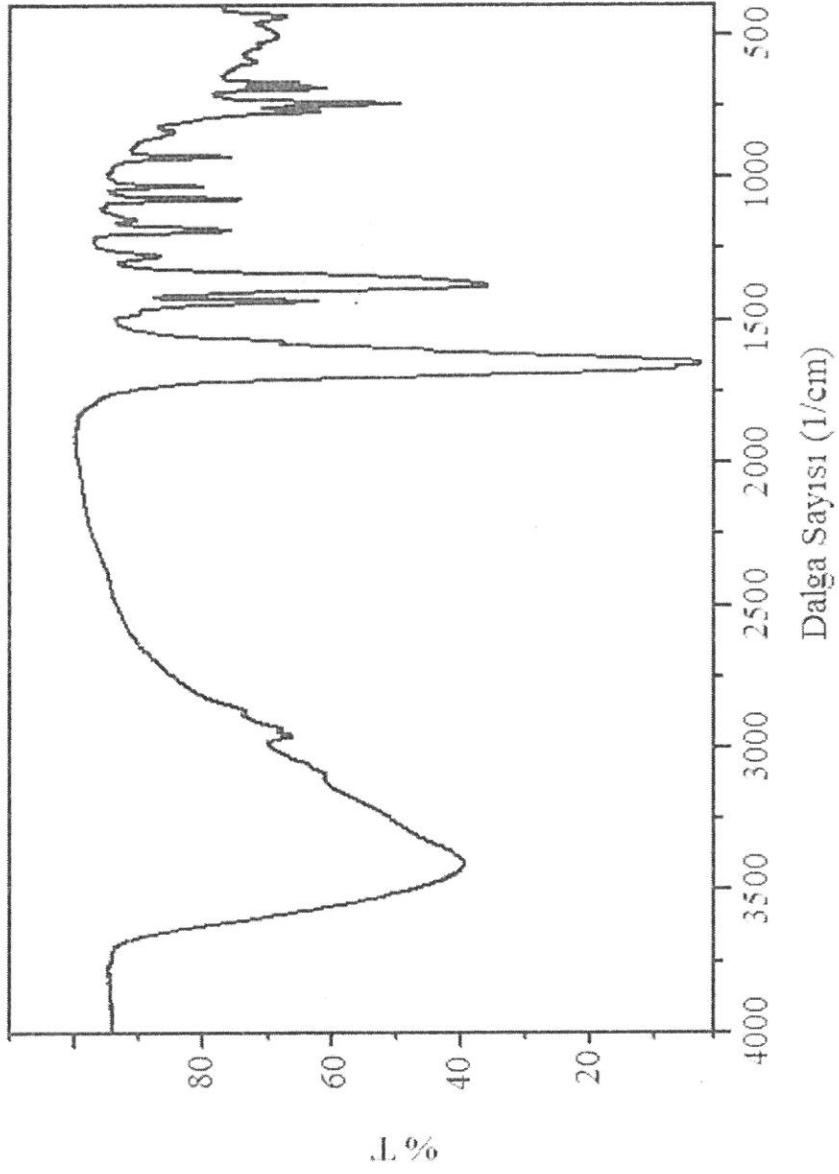
Şekil A.11. Alüminyum-2,6-Piridindikarboksilat esaslı katalizörün FTIR spektrumu



Şekil A.12. Titanyum-2,6-Piridindikarboksilat esaslı katalizörün FTIR spektrumu

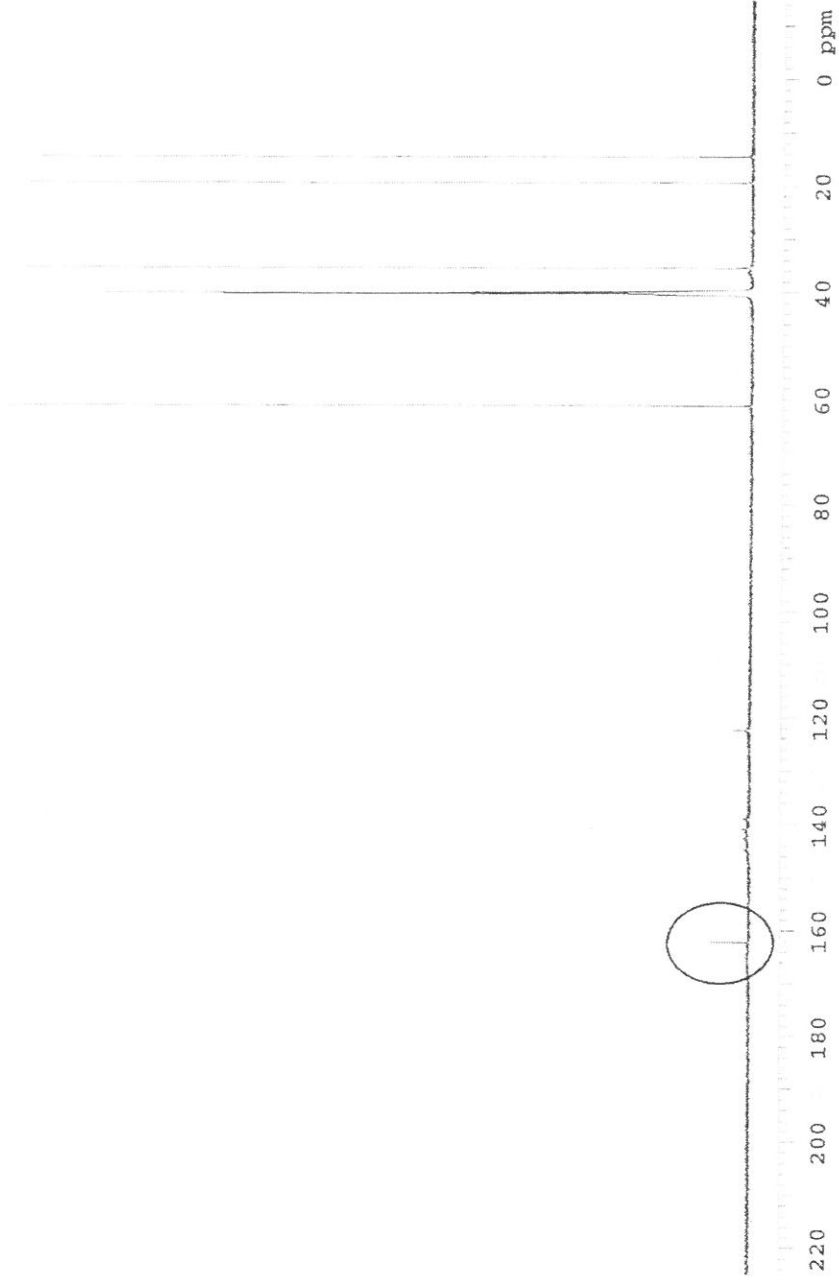


Şekil A.13. Zirkonyum-2,6-Piridindikarboksilat esaslı katalizörün FTIR spektrumu

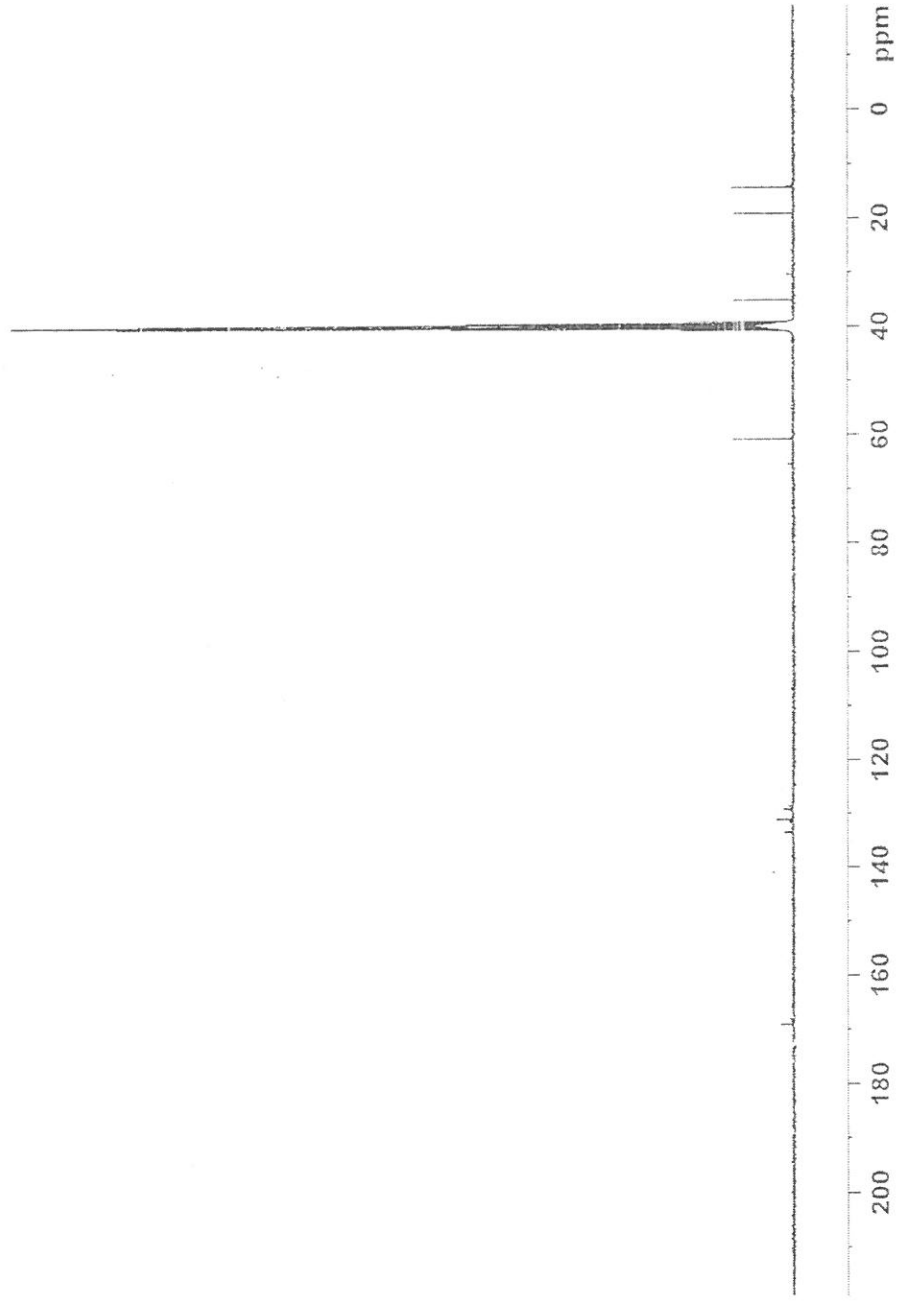


Şekil A.14. Kalay-2,6-Piridindikarboksilat esaslı katalizörün FTIR spektrumu

EK-B. ^{13}C -NMR Spektrumları

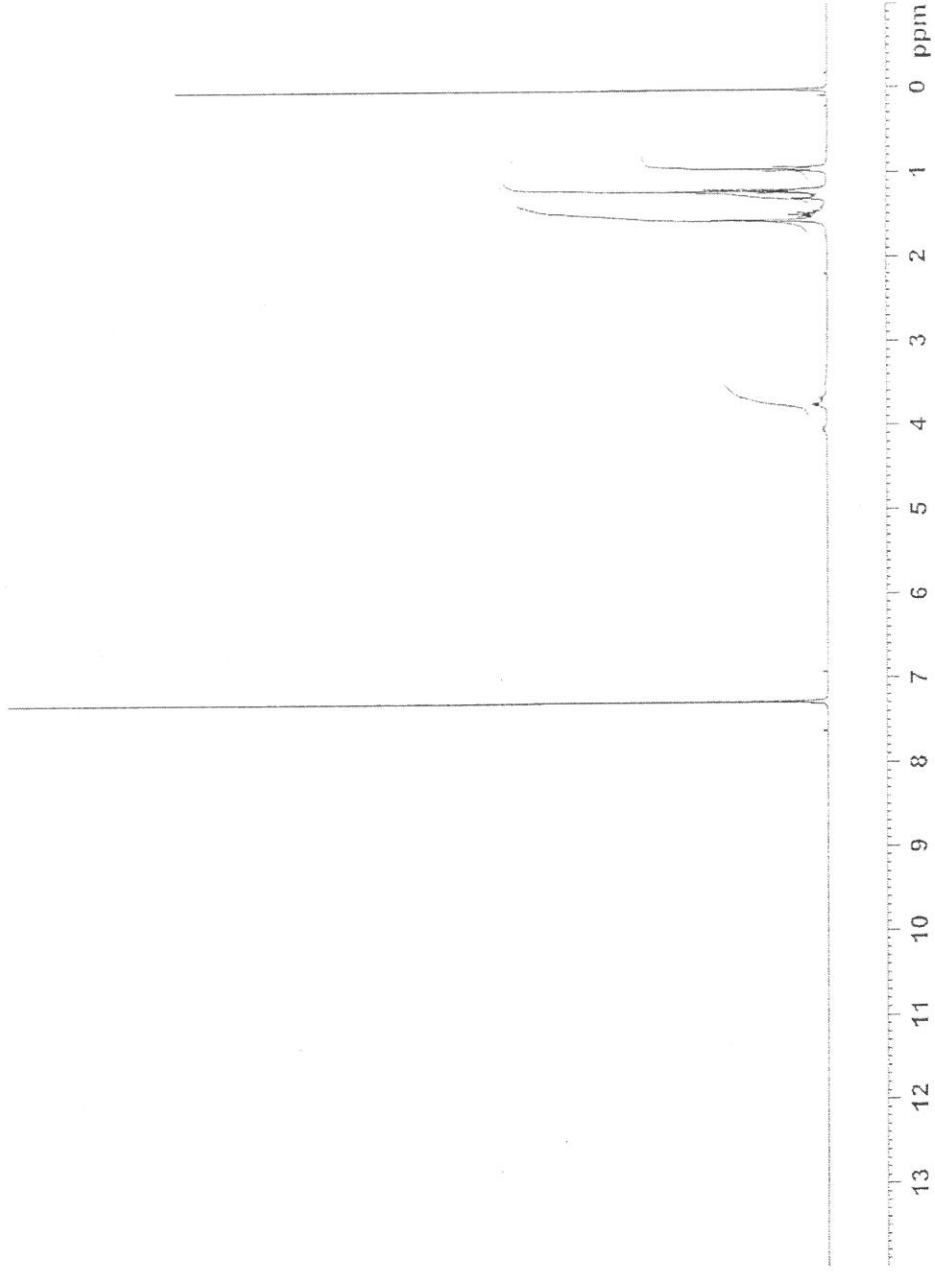


Şekil B.1. Al-tetrafluorodikarboksilat esaslı katalizörün ^{13}C -NMR spektrumu

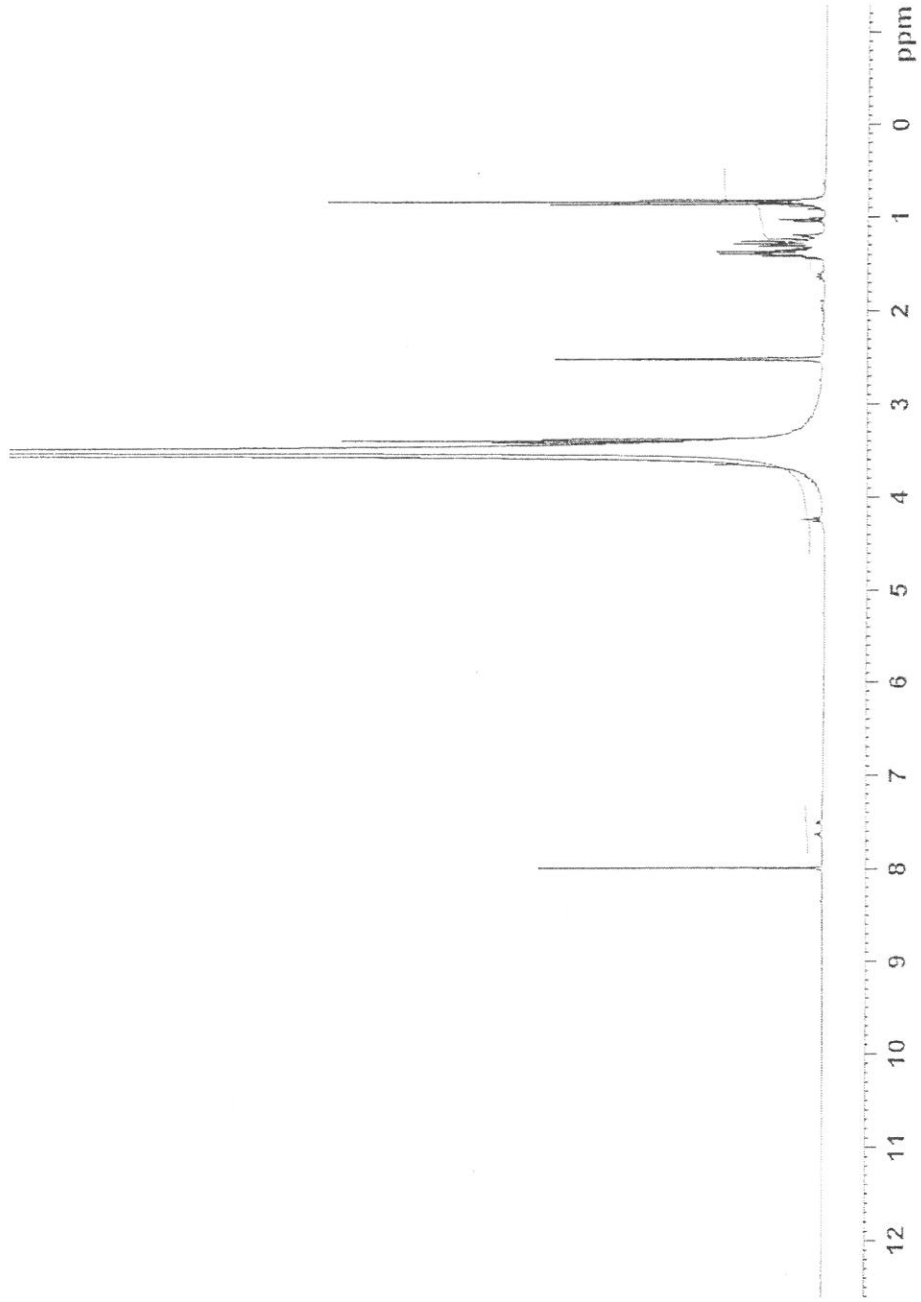


Şekil B.2. Zirkonyum-fitalat esaslı katalizörün ^{13}C -NMR spektrumu

EK-C. ¹H-NMR Spektrumları

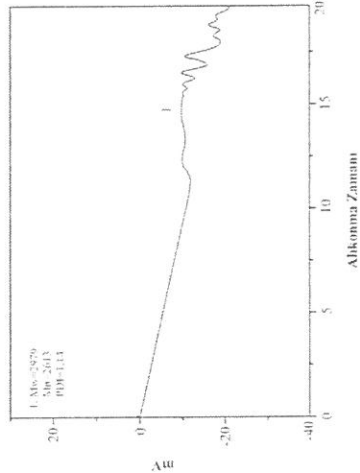
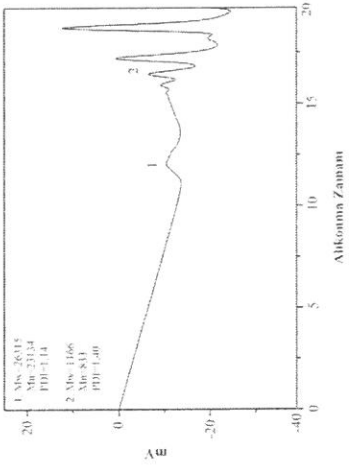


Şekil C.1. Alüminyum-ftalat esaslı katalizörün ¹H-NMR spektrumu

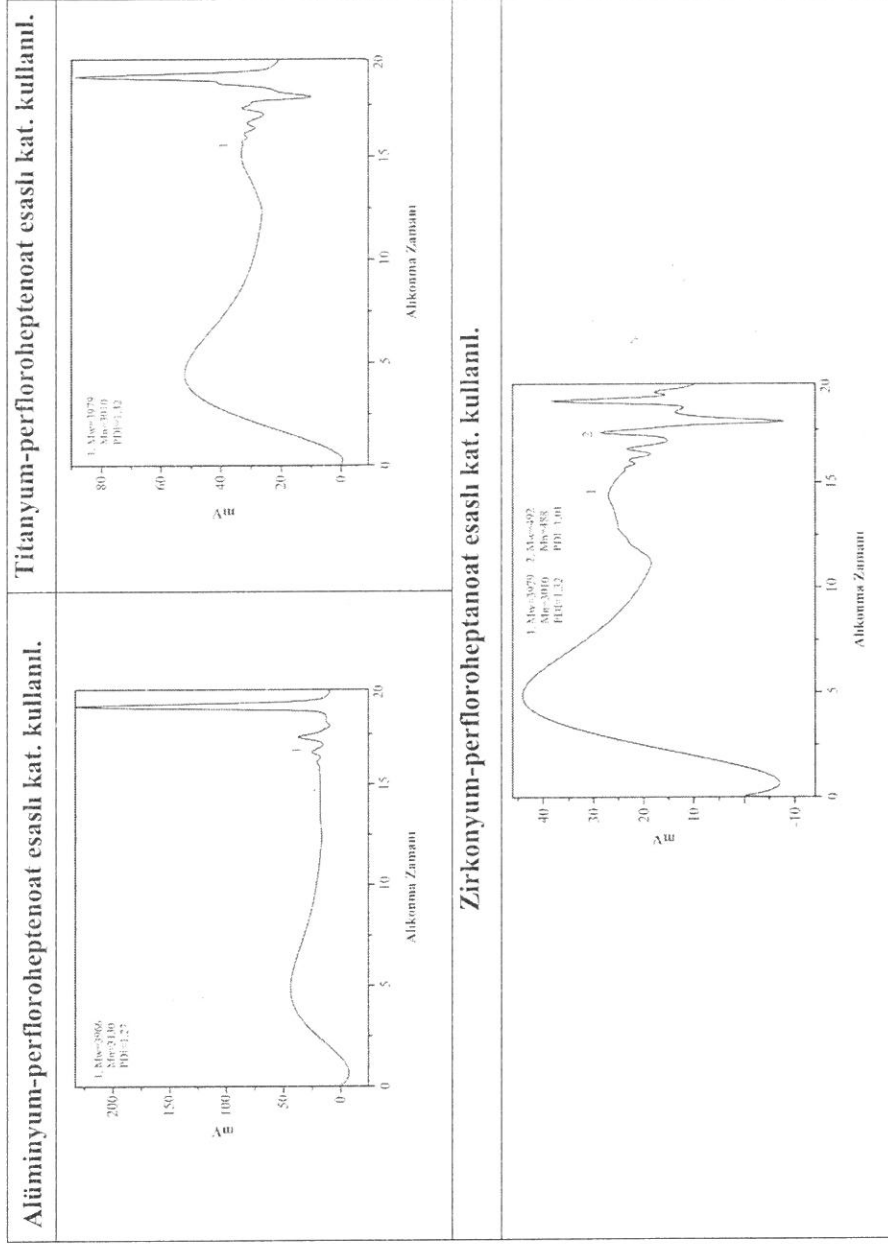


Şekil C.2. Zirkonyum-fitalat esaslı katalizörün ¹H-NMR spektrumu

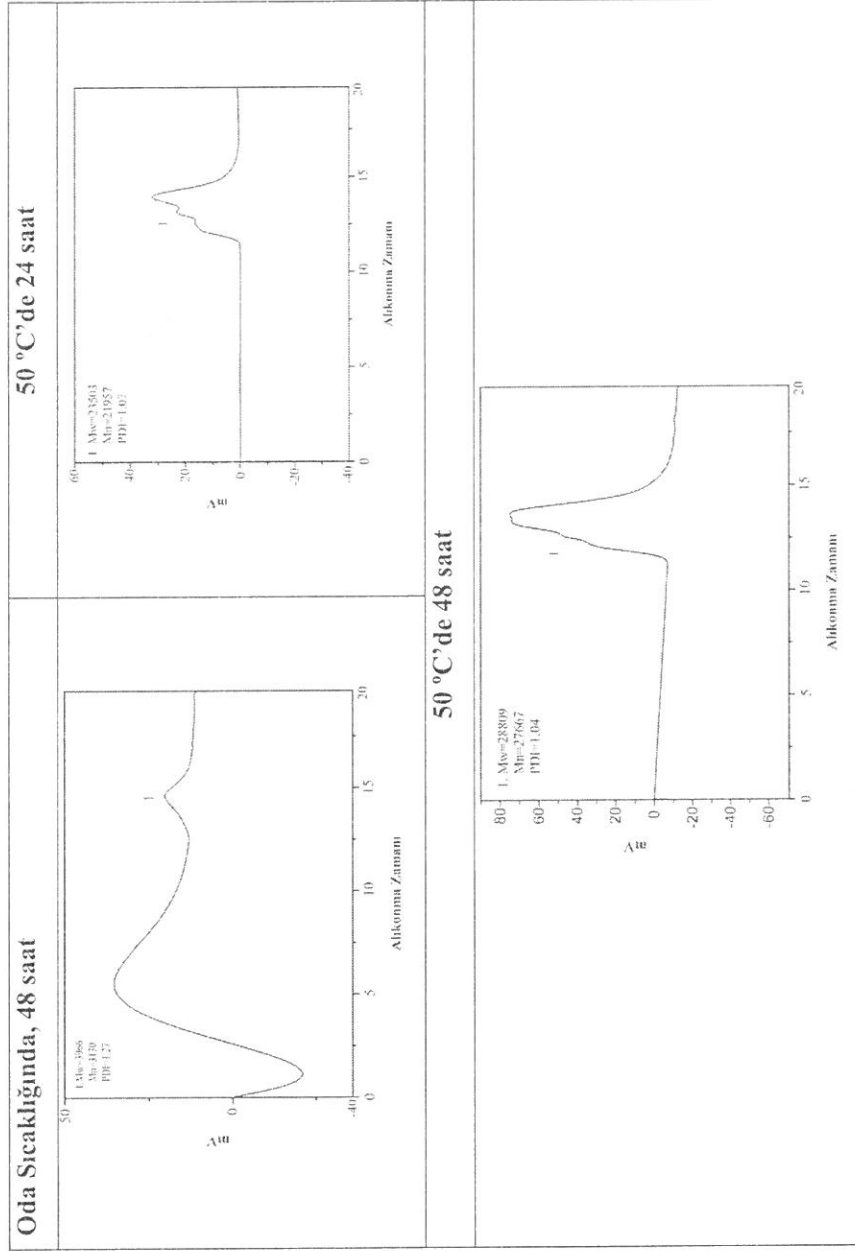
EK-D. GPC spektrumları

Titanyum-tetraflorodikarboksilat esası kat. kullanıld.	Kalay-2,6-pirindikarboksilat esası kat. kullanıld. 
Kalay-pikolinat esası kat. kullanıld.	Kalay-fitalat esası kat. kullanıld. 

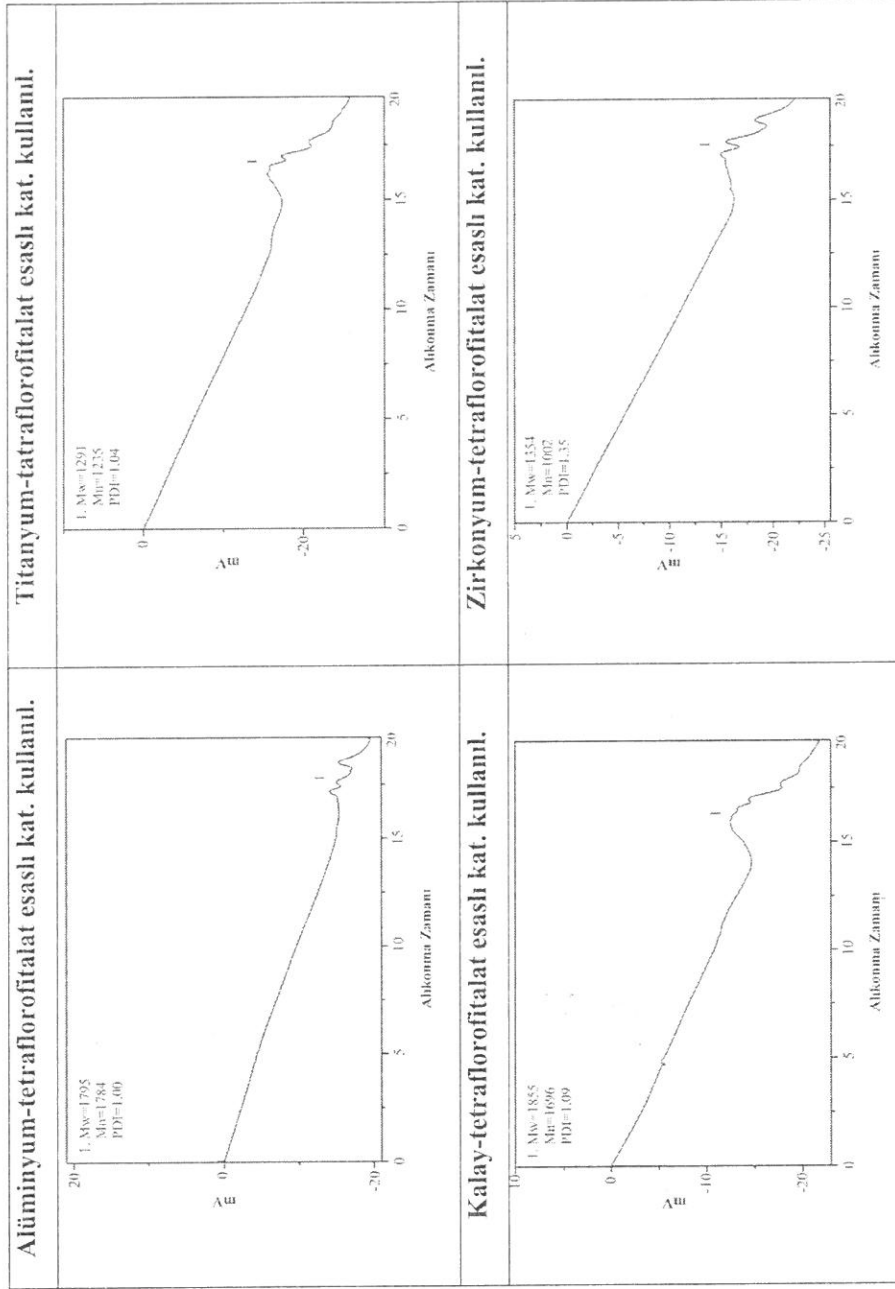
Şekil D.1. Poli(GPTS) için GPC spektrumları (75 °C’de 48 saat)



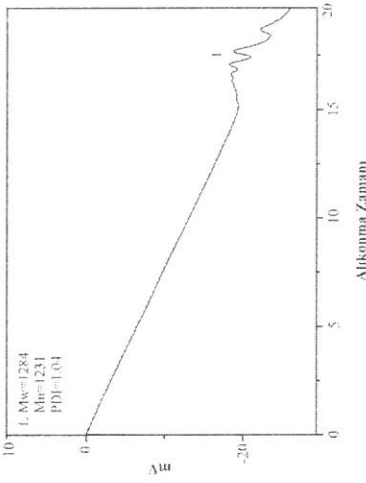
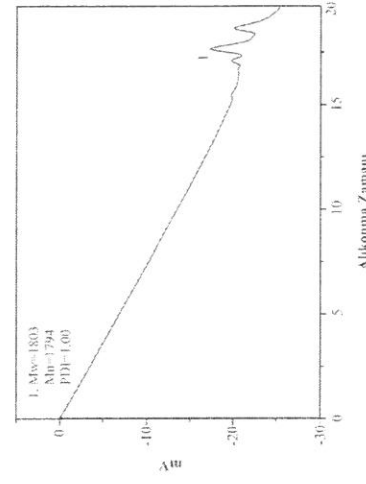
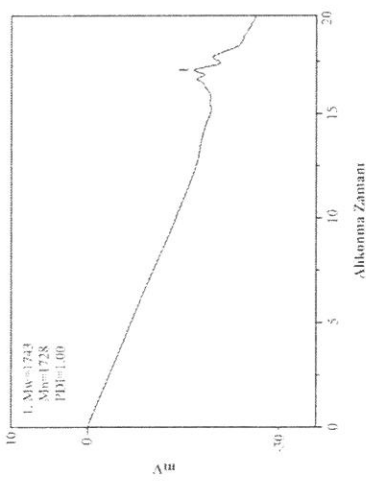
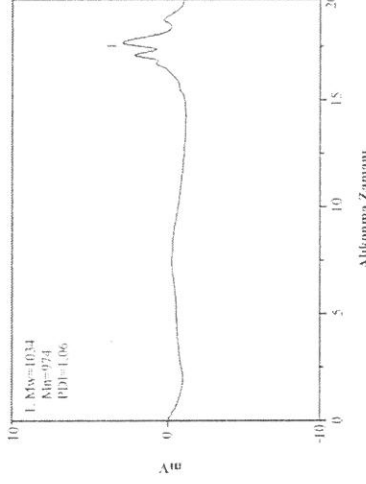
Şekil D.2. Poli(GPTS) için GPC spektrumu (75 °C'de 48 saat)



Şekil D.3. Değişik Zamanlar ve Sıcaklıklarda K'OBu kullanılarak hazırlanan poli(IPGE) için GPC spektrumları

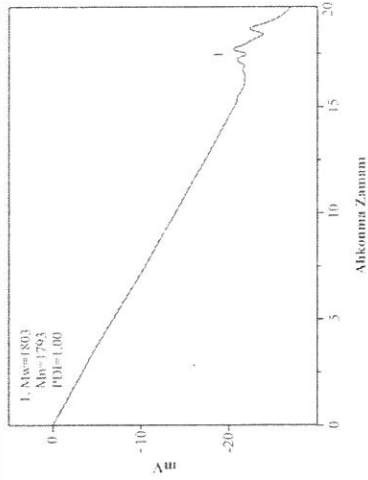


Şekil D.4. Poli(iPGE) için GPC spektrumları (75 °C'de 72 saat)

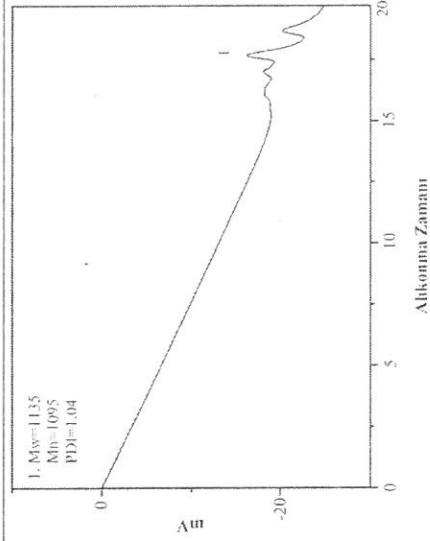
Kalay-fitalat esası kat. kullanıl. 	Alüminyum-fitalat esası kat. kullanıl. 
Titanyum-fitalat esası kat. kullanıl. 	Zirkonyum-fitalat esası kat. kullanıl. 

Şekil D.4 (Devam). Poli(IPGE) için GPC spektrumları (75 °C'de 72 saat)

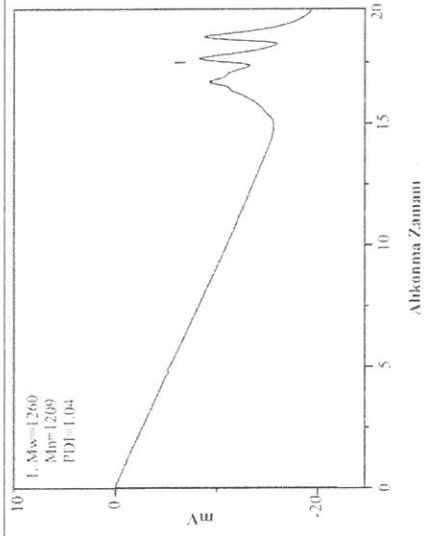
Zirkonyum-2,6-piridindikarboksilat esash kat. kullanıl.



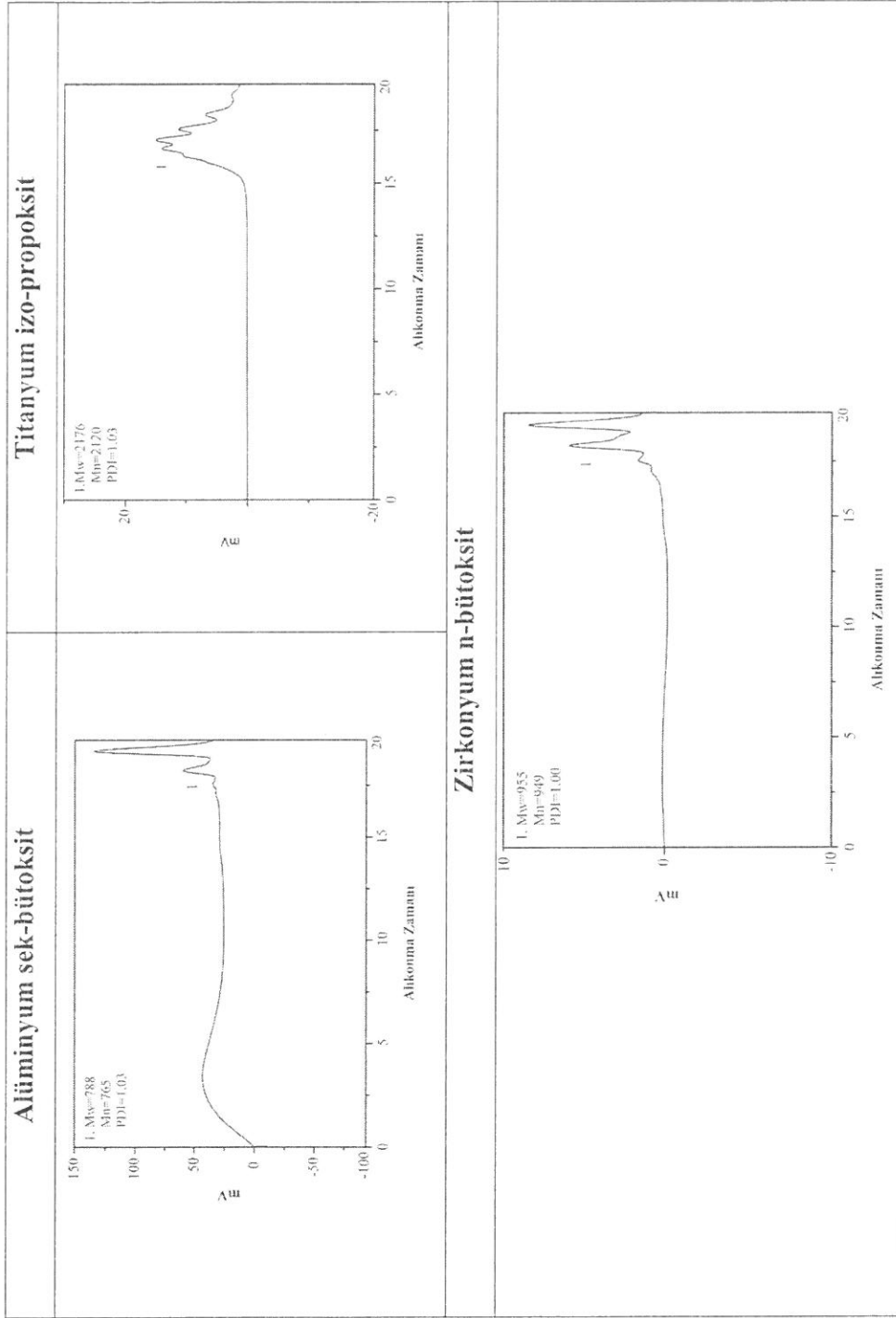
Titanyum-2,6-piridindikarboksilat esash kat. kullanıl.



Kalay-2,6-piridindikarboksilat esash kat. kullanıl.



Şekil D.4 (Devam). Poli(IPGE) için GPC spektrumları (75 °C'de 72 saat)



Şekil D.5. Poli(LLA) için GPC spektrumları (100 °C'de 72 saat)

KİŞİSEL YAYINLAR VE ESERLER

Uluslararası hakemli dergilerde yayımlanan makaleler

- [1] **Bulut G.**, Mercanci E., Kayan A., Complexation of Zirconium Alkoxides with 3-Pentenoic Acid and Hydrolytic Stability of their Products, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers*, 2004, **14**, 3.
- [2] **Bulut G.**, Kayan A., Spectroscopic Investigation on the Reactions of Tin and Titanium Alkoxides with 3-Pentenoic Acid, *The Open Macromolecules Journal*, 2008, **2**, 38-40.
- [3] **Yalçın G.**, Kayan A., Ring Opening Polymerization of Isopropylglycidyl Ether (IPGE) with New Catalysts of Ti, Sn, Al-Alkoxides and Comparison of its Reactivity, *Desigend Monomers and Polymers*, 2012, **15**(4), 405-416.
- [4] **Yalçın G.**, Kayan A., Synthesis and characterization of Zr, Ti, Al-phthalate and pyridine-2-carboxylate compounds and their use in ring opening polymerization, *Applied Catalysis A: General*, 2012, **433-434**, 223-228.
- [5] **Yalçın G.**, Yıldız U., Kayan A., Preparation of Al, Ti, Zr-perfluoroheptanoate compounds and their use in ring opening polymerization, *Applied Catalysis A: General*, 2012, **423-424**, 205-210.
- [6] F. Kandemirli, M. Saracoğlu, **G. Bulut**, E. Ebenso, T. Arslan, A. Kayan, Synthesis, theoretical study on Zinc (II) and Ni(II) complexes of 5-methoxyisatin 3-[N-(4-chlorophenyl) thiosemicarbazone], *ITB Journal of Science*, 2012, **44**(A-1), 35-50.

Ulusal bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiri kitabında basılan bildiriler

- [1] **Yalçın G.**, Kayan A., Alüminyum ve Kalay İçerikli Yeni Katalizörlerin Hazırlanması ve Halka-Açılması Polimerleşmesinde Kullanılması, 25. *Uluslararası Katılımlı Ulusal Kimya Kongresi*, Erzurum, 27 Haziran-2 Temmuz 2011.

Ulusal bilimsel etkinliklere sunulan posterler

- [1] **Bulut G.**, Kayan A., Kalay ve Titan Alkoksitlerin Pikolinik Asit ile Reaksiyonu, Karakterizasyonu ve Kompleksin Hidrolize Karşı Dayanıklılığı, *I. Ulusal Polimer Bilim ve Teknoloji Kongresi ve Sergisi*, ODTÜ, 21-23 Haziran 2006.
- [2] **Yalçın G.**, Kayan A., Alkoksi Grubu İçeren Katalizörlerin Hazırlanması, Bunların Halkalı Monomerlerin Polimerleştirilmesinde Kullanılması, *III. Ulusal Polimer Bilim ve Teknoloji Kongre ve Sergisi*, Kocaeli, 12-14 Mayıs 2010.

ÖZGEÇMİŞ

1979 yılında İzmit'te doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini İzmit'te tamamladı. 1998 yılında girdiği Kocaeli Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünden 2002 yılında mezun oldu. 2002-2005 yılları arasında Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans öğrenimini tamamladı. 2007 yılında Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda Doktora programına başladı. 2003 yılından beri Kocaeli Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesinde Araştırma görevlisi olarak görev yapmaktadır.