

55/5

PRUITT-BAGGETT KATALİZÖRÜNÜN
İLETKENLİK ÖLÇÜMLERİ İLE İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

(KİMYA)

Haydar ALTINOK

Eylül 1988

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

T. C.
Yükseköğretim Kurulu
Dokümantasyon Merkezi

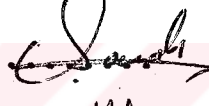
Bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.





Danışman

Yrd.Doç.Dr. Serpil Aksoy

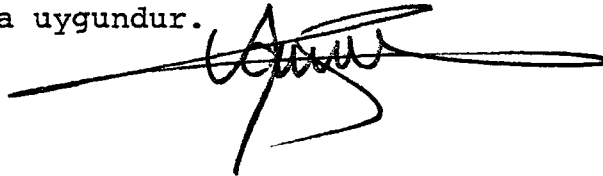
Sınav Jürisi

Başkan : Doç. Dr. İyşe Sarı... 

Üye : Doç. Dr. Kemal Alkan... 

Üye : Yrd. Doç. Dr. Serpil Aksoy... 

Bu Tez Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Esaslarına uygundur.



PRUITT-BAGGETT KATALİZÖRÜNÜN
İLETKENLİK ÖLÇÜMLERİ İLE İNCELENMESİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Haydar ALTINOK
GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Eylül 1988

ÖZ

Bu araştırmada, propilen oksitin stereoregüler polimerleşmesinde etkin olan Pruitt-Baggett katalizörü demir (III) klorür ve propilen oksitten hazırlandı. Bu katalizör yüksek vakum şartlarında hazırlandı, depolandı ve deneylerde havaya açılmadan kullanıldı. Taze hazırlanan katalizör çözeltisinin elektriksel iletkenlik gösterdiği, ancak bu iletkenliğin çözeltinin yaşlanması ile yitirildiği gözlemlendi. Ancak çözeltinin özütüsü buharlaştırıldığında ilk gözlenen iletkenliğin yeniden kazanıldığı gözlemlendi. Katalizörün molekül ağırlığı izopiyestik yöntemle ölçüldü. Ayrıca katalizör spektrofotometrik tekniklerle incelendi.

THE INVESTIGATION OF PRUITT-BAGGETT
CATALYST BY CONDUCTIVITY MEASUREMENTS

(M.Sc. Thesis)

Haydar ALTINOK

GAZI UNIVERSITY

INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY

September 1988

ABSTRACT

In the present study, the Pruitt-Baggett catalyst known to be active in the stereoregular polymerization of propylene oxide was prepared from ferric chloride and propylene oxide. The catalyst was prepared under high vacuum conditions and stored and used in experiments without exposing to atmosphere. The electrical conductivity which was observed in freshly prepared solutions faded a way as the solution aged. However the original conductivity can be regenerated if the solvent of the aged solutions evaporated. The molecular weight of catalyst was measured by isopiestic method. The catalyst also briefly was characterized by spectroscopic techniques.

TEŞEKKÜR

Bu araştırmanın planlanması ve yürütülmesinde alışmalarım süresince benden destek ve ilgisini esirgemeyen, bilgi ve hoşgörülerinden yararlandığım değerli hocam sayın Yrd.Doç.Dr. Serpil Aksoy'a ve araştırmanın yapılmasında yol gösteren gerekli laboratuvar imkânlarının sağlanmasında her türlü yardımı esirgemeyen, ilgi, bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım O.D.T.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü öğretim üyelerinden değerli hocam sayın Doç.Dr. Kemal Alyürük'e sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca çalışmalarım süresince destek ve yardımlarını esirgemeyen O.D.T.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü araştırma görevlilerinden sayın Zeki Öktem'e ve G.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü araştırma görevlilerinden sayın Hayrettin Tümtürk'e teşekkürü borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

ÖZ	III
ABSTRACT	IV
TEŞEKKÜR	V
İÇİNDEKİLER	VI
TABLoların LİSTESİ	IX
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	XII
BÖLÜM 1	
GİRİŞ	1
1.1. Polimerleşme Kimyası	1
1.2. Polimer Zincirinde Düzenlilik (Takti- site)	4
1.3. Stereospesifik Polimerleşme	7
1.4. Stereospesifik Katalizörler	10
1.4.1. Demir (III) klorür-propilen oksit katılma ürünü (Pruitt-Baggett kata- lizörü)	12
1.4.2. Çinko alkil-su katalizör sistemi ...	28
1.4.3. Alüminyum alkil-su katalizör siste- mi	29
1.5. Propilen Oksitin Polimerleşme Mekaniz- maları	30
1.5.1. Propilen oksitin basit anyonik poli- merleşmesi	31
1.5.2. Propilen oksitin basit katyonik po- limerleşmesi	32
1.5.3. Propilen oksitin stereospesifik po- limerleşmesi	34
1.6. Bu Çalışmanın Amacı	39

BÖLÜM 2

DENEL YÖNTEMLER	41
2.1. Maddelerin Saflaştırılması	41
2.2. Yüksek Vakum sisteminde Çalışma Yöntemi.	42
2.3. Yüksek Vakum Şartlarında Demir (III) Klorür ile Çalışma Yöntemi	44
2.3.1. Demir (III) klorürün yüksek vakum sistemine alınması	45
2.3.2. Demir (III) klorürün süblimleştiril- mesi	45
2.3.3. Demir (III) klorür-propilen oksit katalizörünün hazırlanması	47
2.4. Katalizörden Örnek Alınması ve Örneğin Analizi	48
2.5. Katalizöre Su Katılması	50
2.6. Katalizörün İletkenlik Ölçümü İçin Ha- Hazırlanması	52
2.7. Katalizörün Molekül Ağırlığının Tayini..	53
2.7.1. Su katılmış ve fırınlanmış katali- zörün molekül ağırlığının tayini....	53
2.7.2. Su katılmamış ve fırınlanmamış kata- lizörün molekül ağırlığının tayini..	54
2.8. Katalizörün Spektrofotometrik İncelenme- si	55
2.9. Kullanılan Aletler	56
2.9.1. İletkenlik köprüsü	56
2.9.2. İletkenlik hücresi	56
2.9.3. İzopiyestik molekül ağırlığı tayin aleti	57
2.9.4. UV görünür bölge spektrofotometresi.	57
2.9.5. IR spektrofotometresi	57

BÖLÜM 3

DENEL SONUÇLAR ve SONUÇLARIN TARTIŞILMASI	65
3.1. Pruitt-Baggett Katalizörünün Su ile Reaksiyonu	65
3.2. PADO'nun İyonlaşması ve Çözücü Molekülü İle Bağlanmış İyon Çiftlerinin Oluşması.	69

3.3.	PADO'nun Propilen Oksit ve Başka Çözücülerdeki İletkenliği	91
3.4.	Fırınlama Şartlarının İletkenliğe Etkisi.	106
3.5.	Pruitt-Baggett Katalizörünün $r = 0.20$ ve $r = 0.50$ mol H_2O /mol Fe Oranlarında Hidrolizlenmesi ile Elde Edilen PADO Örneklerinin İletkenlikleri	114
3.6.	Pruitt Baggett Katalizörünün ve Fırınlanmış Hidrolizatın Spektrofotometrik Karakterizasyonu.....	118
KAYNAKLAR	125
ÖZGEÇMİŞ	

TABLULARIN LİSTESİ

<u>Tablo</u>		<u>Sayfa</u>
Tablo 1.	Osgan ve Price'nin denel sonuçları	18
Tablo 2.	Colclough ve arkadaşlarının denel sonuçları	20
Tablo 3.	Katalizör derişimini saptamak için yapılan ölçüm sonuçları	50
Tablo 4.	Katalizörün analiz ve moleköl ağırlığı tayin sonuçları	66
Tablo 5.	Fırınlanmış ve hidrolizlenmiş katalizörün iletkenliğinin zamanla değişimi....	69
Tablo 6.	PADO 1'in eter çözeltilsinin 20 cm ³ hacimde iletkenliğinin zamanla değişimi..	74
Tablo 7.	PADO 1'in eter çözeltilsinin 30 cm ³ hacimde iletkenliğinin zamanla değişimi..	76
Tablo 8.	PADO 1'in eter çözeltilsinin 40 cm ³ hacimde iletkenliğinin zamanla değişimi .	79
Tablo 9.	PADO 1'in eter çözeltilsinin 50 cm ³ hacimde iletkenliğinin zamanla değişimi..	81
Tablo 10.	PADO 2'nin eter çözeltilsinin 20 cm ³ hacimde iletkenliğinin zamanla değişimi..	81
Tablo 11.	PADO 2'nin eter çözeltilsinin 20 cm ³ hacimde iletkenliğinin zamanla değişimi (tekrar)	84
Tablo 12.	PADO 2'nin eter çözeltilsinin 30 cm ³ hacimde iletkenliğinin zamanla değişimi..	84
Tablo 13.	PADO 2'nin eter çözeltilsinin 30 cm ³ hacimde iletkenliğinin zamanla değişimi	87

<u>Tablo</u>	<u>Sayfa</u>
Tablo 14. PADO 2'nin eter çözeltilisinin 40 cm ³ hacimde iletkenliğinin zamanla değişimi	87
Tablo 15. PADO 1 ve PADO 2'nin eter çözeltilerinin 20,30,40,50 cm ³ hacimlerde bulunan başlangıç molar iletkenlikleri ve hız sabitleri	90
Tablo 16. PADO 3'ün propilen oksitteki çözeltisinde iletkenliğin zamanla değişimi....	94
Tablo 17. PADO 3'ün propilen oksitteki çözeltisinde iletkenliğin zamanla değişimi (tekrar)	96
Tablo 18. 20°C de PADO 4'ün sikloheksan + eter karışımında iletkenliğin zamanla değişimi	96
Tablo 19. 0°C de PADO 4'ün sikloheksan + eter karışımında iletkenliğin zamanla değişimi	99
Tablo 20. 20°C de PADO 4'ün dioksin + eter karışımında iletkenliğin zamanla değişimi....	99
Tablo 21. Piridin katkı maddeli PADO 4'ün eterdeki çözeltisinde iletkenliğin zamanla değişimi	102
Tablo 22. Piridin katkı maddeli PADO 4'ün eterdeki çözeltisinde iletkenliğin zamanla değişimi	104
Tablo 23. Piridin katkı maddeli PADO 4'ün piridindeki çözeltisinde iletkenliğin zamanla değişimi	104
Tablo 24. PADO 5'in eterdeki çözeltisinin 3 saat fırınlanma durumunda iletkenliğinin zamanla değişimi	107

<u>Tablo</u>		<u>Sayfa</u>
Tablo 25.	PADO 5'in eterdeki çözeltilisinin 5 saat fırınlanma durumunda iletkenliğinin zamanla değişimi	107
Tablo 26.	PADO 5'in eterdeki çözeltilisinin 60 saat fırınlanma durumunda iletkenliğinin zamanla değişimi	110
Tablo 27.	PADO 5'in eterdeki çözeltilisinin 60 saat fırınlanma durumunda iletkenliğinin zamanla değişimi (tekrar).....	110
Tablo 28.	PADO 5'in eterdeki çözeltilisinin 95 saat fırınlanma durumunda iletkenliğinin zamanla değişimi	114
Tablo 29.	PADO 6'nın eterdeki çözeltilisinin 20 cm ³ hacimde iletkenliğinin zamanla değişimi	115
Tablo 30.	PADO 7'nin eterdeki çözeltilisinin 20 cm ³ hacimde iletkenliğinin zamanla değişimi	116

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

<u>Şekil</u>		<u>Sayfa</u>
Şekil 1.	Tek takılı poli (etilen) in taktik ve ataktik yapısı	6
Şekil 2.	Yüksek vakum sistemi	58
Şekil 3.	Klor atmosferinde düşük basınçta demir (III) klorürü süblimleştirme sistemi ..	59
Şekil 4.	Demir (III) klorür propilen oksit katalizörünün hazırlanması için gerekli düzenek	60
Şekil 5.	İletkenlik hücresi ve katalizörün iletkenlik hücresine alınması için gerekli düzenek	61
Şekil 6.	Katalizörden analiz için örnek almak amacıyla analiz balonu bağlı düzenek...	62
Şekil 7.	İzopiyestik molekül ağırlığı ölçüm aleti	63
Şekil 8.	IR spektroskopisi incelemesi için kullanılan tüp ve gerekli düzenek	64
Şekil 9.	PADO 1'in eter çözeltisinin 20 cm ³ haciminde $1/\Lambda_m$ nin zamanla değişimi	75
Şekil 10.	PADO 1'in eter çözeltisinin 30 cm ³ haciminde $1/\Lambda_m$ nin zamanla değişimi	78
Şekil 11.	PADO 1'in eter çözeltisinin 40 cm ³ haciminde $1/\Lambda_m$ nin zamanla değişimi	80
Şekil 12.	PADO 1'in eter çözeltisinin 50 cm ³ haciminde $1/\Lambda_m$ nin zamanla değişimi	82
Şekil 13.	PADO 2'nin eter çözeltisinin 20 cm ³ haciminde $1/\Lambda_m$ nin zamanla değişimi	83

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 14. PADO 2'nin eter çözeltilisinin 20 cm ³ hacimde $1/\Lambda_m$ nin zamanla değişimi (tekrar)	85
Şekil 15. PADO 2'nin eter çözeltilisinin 30 cm ³ hacimde $1/\Lambda_m$ nin zamanla değişimi	86
Şekil 16. PADO 2'nin eter çözeltilisinin 30 cm ³ hacimde $1/\Lambda_m$ nin zamanla değişimi (tekrar)	88
Şekil 17. PADO 2'nin eter çözeltilisinin 40 cm ³ hacimde $1/\Lambda_m$ nin zamanla değişimi	89
Şekil 18. PADO 3'ün propilen oksitteki çözeltilisinde $1/\Lambda_m$ nin zamanla değişimi	95
Şekil 19. PADO 3'ün propilen oksitteki çözeltilisinde $1/\Lambda_m$ nin zamanla değişimi (tekrar)	97
Şekil 20. 20°C de PADO 4'ün sikloheksan + eter karışımında $1/\Lambda_m$ nin zamanla değişimi..	98
Şekil 21. 0°C de PADO 4'ün sikloheksan + eter karışımında $1/\Lambda_m$ nin zamanla değişimi .	100
Şekil 22. 20°C de PADO 4'ün dioksan + eter karışımında $1/\Lambda_m$ nin zamanla değişimi ...	101
Şekil 23. Piridin katkı maddeli PADO 4'ün eterdeki çözeltilisinde $1/\Lambda_m$ nin zamanla değişimi (piridin/demir : 0.50).....	103
Şekil 24. Piridin katkı maddeli PADO 4'ün eterdeki çözeltilisinde $1/\Lambda_m$ nin zamanla değişimi (piridin/demir: 1)	105
Şekil 25. PADO 5'in eterdeki çözeltilisinin 3 saat fırınlanma durumunda $1/\Lambda_m$ nin zamanla değişimi	108
Şekil 26. PADO 5'in eterdeki çözeltilisinin 5 saat fırınlanma durumunda $1/\Lambda_m$ nin zamanla değişimi	109

<u>Şekil</u>		<u>Sayfa</u>
Şekil 27.	PADO 5'in eterdeki çözeltisinin 60 saat fırınlanma durumunda $1/\Lambda_m$ nin zamanla değişimi	111
Şekil 28.	PADO 5'in eterdeki çözeltisinin 60 saat fırınlanma durumunda $1/\Lambda_m$ nin zamanla değişimi (tekrar)	112
Şekil 29.	PADO 5'in eterdeki çözeltisinin 95 saat fırınlanma durumunda $1/\Lambda_m$ nin zamanla değişimi	113
Şekil 30.	PADO 7'nin eterdeki çözeltisinin 20 cm^3 hacimde $1/\Lambda_m$ nin zamanla değişimi	117
Şekil 31.	Pruitt-Baggett katalizörünün karbontetraklorürdeki çözeltisinin IR spektrumu	120
Şekil 32.	Propilen oksitin IR spektrumu	121
Şekil 33.	Dietileterin UV spektrumu	122
Şekil 34.	Demir (III) klorürün eterdeki çözeltisinin UV spektrumu	123
Şekil 35.	Fırınlanmış hidrolizatın UV spektrumu	124

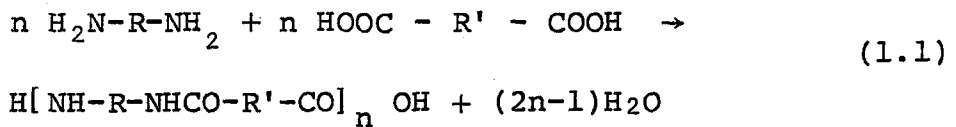
BÖLÜM 1

G İ R İ Ő İ

1.1. Polimerleşme Kimyası

Polimerler çok sayıda küçük molekülün birbiri ile bağlanmasından oluşan büyük molekülüdür. Birbiri ile bağlanan küçük moleküllere monomer ve bu molekülleri bir diğerine bağlayan reaksiyonlara polimerleşme reaksiyonları denir. Polimerik maddelerin makromoleküllerden oluştuğu varsayımı 1920 yılında Staudinger (1) tarafından ileri sürüldü. Bu kuramın ileri sürülmesini izleyen yıllarda polimer kimyasında büyük gelişmeler oldu. Polimer kimyasının gelişmesi ile polimerler orijinal olarak ilk kez 1929 yılında Carothers (2) tarafından kondensasyon ve katılma polimerleri olarak sınıflandırıldı.

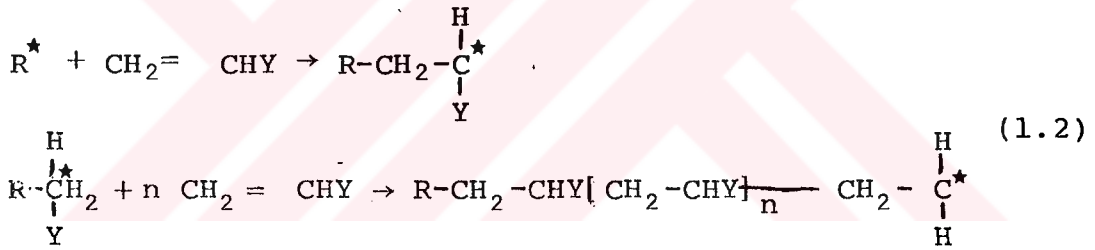
Kondensasyon polimerleri, su gibi küçük moleküllerin ayrılması ile çok fonksiyonlu grup içeren monomerlerden oluşurlar. Örneğin poliamidler, diaminler ve diasitlerden su ayrılması ile aşağıdaki reaksiyona göre oluşurlar.



Burada R ve R' alifatik ya da aromatik bir grup olabilirler. Poliamid formülünde parantez içindeki birim, po-

limer zincirinde çok sayıda tekrarlanır ve tekrarlanan birim ya da temel birim adını alır (3). Tekrarlanan birimin bileşimi, reaksiyona giren iki monomerinkinden farklıdır.

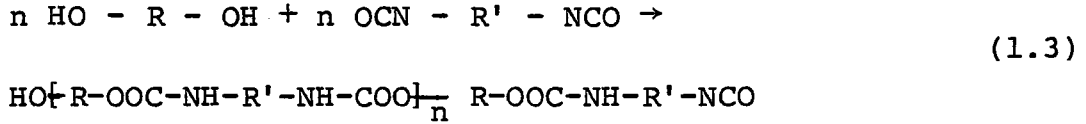
Katılma polimerleri, zincir reaksiyonları ile monomerlerin doğrudan doğruya polimer moleküllerine eklenmesi ile oluşur. Reaksiyonların oluşum süresinde su, amonyak gibi küçük moleküller ayrılmaz. Katılma polimerlerinde tekrarlanan birimin kaba formülü, monomerin kaba formülünün aynıdır. Vinil monomerlerinden oluşan polimerler, (1.2) katılma polimerlerine örnek olarak gösterilebilir. Ancak bu reaksiyonların oluşabilmesi için, etkin (aktif) bir merkeze (R^*) gerek vardır. Bu etken merkez serbest bir radikal, katyon ya da anyon olabilir.



Burada Y hidrojen, alkil, aril, nitril, ester, asid, keton, eter, halojen gibi bir grup ya da atom olabilir. Bu reaksiyonda polimer zincirlerinin büyümesi, ancak etkin merkez yok olursa ya da bir başka zincire aktarılırsa durur.

Polimer kimyasının gelişmesi ve polimerler üzerinde yapılan yeni çalışmalar, Carothers tarafından yapılan sınıflandırmanın yetersiz olduğunu ortaya koydu. Örneğin hiçbir küçük molekül ayrılmaksızın, diizosiyanatlar ve

diollerden oluşan poliüretanların (1.3) bileşimi, monomerlerin aynı olduğundan Carothers'in orijinal sınıflandırmasına göre katılma polimerleri olarak sınıflandırılması gerekirdi. Oysa oluşumundaki reaksiyonların kinetik özellikleri yönünden poliüretanlar, katılma polimerlerinden daha fazla kondensasyon polimerlerine benzerler.



Polimerlerin yapısına ve bileşimine dayanarak yapılan sınıflandırmaya ek olarak Flory (4), polimerlerin oluşturdukları mekanizmalar arasındaki farklılara dayanarak, polimerleri basamaklı ve zincir polimerleri olarak sınıflandırdı. Basamaklı polimerler, basamak-basamak ilerleyen polimerleşme ile, zincir polimerleri de zincir reaksiyonları ile oluşur. Bu iki polimerleşmenin özellikleri birbirinden oldukça farklıdır.

Basamaklı polimerler, (1.1) denkleminde açıklandığı gibi, monomerlerin fonksiyonel grupları arasında basamak-basamak şeklinde gelişen reaksiyon ile ve göreceli olarak düşük bir hızla oluşurlar. Monomerden dimer, trimer, tetramer, pentamer, ... ve sonunda çok sayıda monomeri içeren büyük bir polimer molekülü oluşuncaya kadar reaksiyon sürer.

Basamaklı polimerleşmede;

a. Ortamda bulunan herhangi iki molekül türü reaksiyona girebilir.

b. Monomer, reaksiyonun başlamasından hemen sonra tükenir.

c. Reaksiyon süresince polimerin molekül ağırlığı sürekli olarak artar.

d. Yüksek molekül ağırlıklı polimerler elde etmek için uzun reaksiyon süreleri gereklidir.

e. Reaksiyonun herhangi bir aşamasında sistemde, her tür büyüklükteki moleküllerin bir karışımı bulunur.

Zincir polimerleşmesinde (1.2) ise durum tümü ile farklıdır. Bu polimerleşmede;

a. Monomerler büyümekte olan zincire tek, tek ve çok büyük bir hızla katılırlar.

b. Monomer konsantrasyonu reaksiyon süresince giderek azalır.

c. Makromoleküller bir anda oluşurlar. Polimerin molekül ağırlığı reaksiyon süresince pek az değişir.

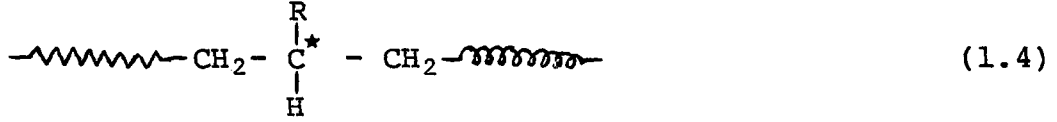
d. Reaksiyon süresi uzatılırsa verim artar, fakat molekül ağırlığı önemli bir değişme göstermez.

e. Reaksiyon karışımında sadece monomer, yüksek polimer ve çok az miktarda (incelenen örneğin 10^{-8} i kadar) büyümekte olan radikal zincirleri bulunur.

1.2. Polimer Zincirinde Düzenlilik (Taktisite)

Bir polimer molekülünün ana zinciri üzerinde tekrarlanan tek ya da çift takılı (substituent) karbon atomu, birbirinden farklı yan gruplar taşıyor ise, bu atom yapı

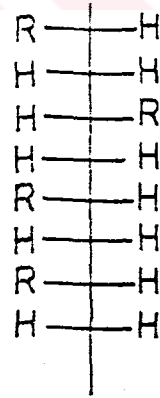
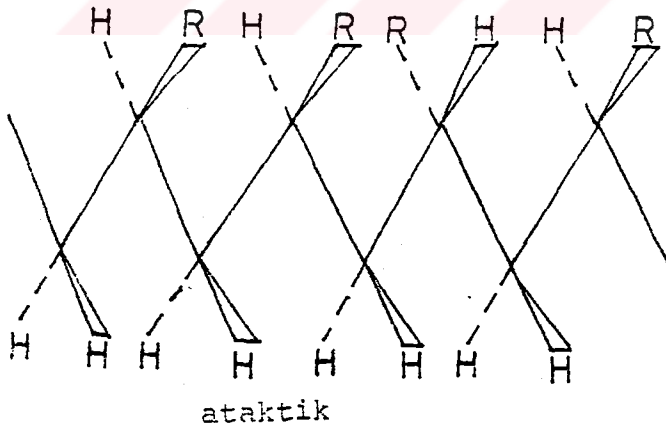
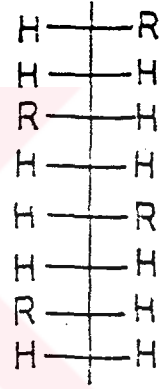
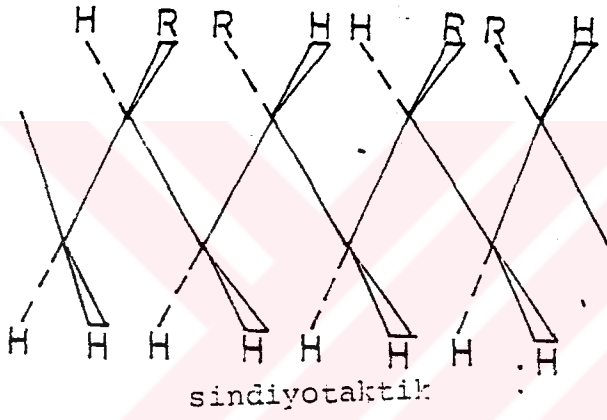
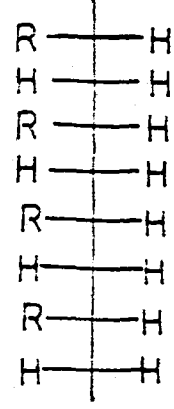
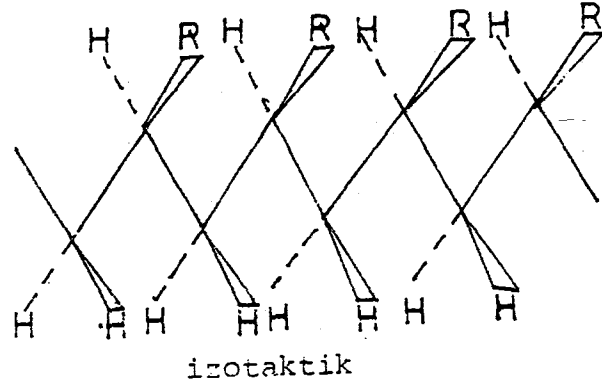
olarak asimetriktir.



Yukardaki şekilde ~~~~~~~~~ ve ~~~~~~~~~ farklı iki yan grubu, R ise bir takıyı gösterir. Polimer iskeleti üzerindeki bu asimetrik merkezin düzenli tekrarlanması, polimer zincirinde belirli bir yapı düzenini oluşturur. Asimetrik merkez üzerindeki R gruplarının birbirine göre durumu, tersiyer karbon atomunun farklı tipteki konfigürasyonlarını gösterir.

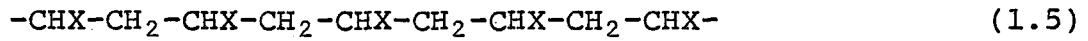
Eğer birbirini izleyen asimetrik karbon atomları üzerindeki R grupları gelişigüzel dağılmış ise polimerin bir düzeni yoktur. Böyle polimerler ataktiktir. Eğer zincir boyunca asimetrik karbon atomlarının konfigürasyonu aynı ise yapı izotaktiktir. Eğer asimetrik karbon atomlarının konfigürasyonu bir atlayarak değişiyor ise yapı sindiyotaktiktir. Bu farklı yapılar şekil 1. de gösterilmiştir (5). Polimerlerin farklı sterik yapılarının adlandırılması IUPAC'ın (6) (Uluslararası Teorik ve Uygulamalı Kimya Derneği) kuralları ile belirlenmiştir.

Yukarıda sözü edilen düzenler dışında, halkalı ya da çift bağlı monomerlerin polimerleşmesi sırasında, apayrı nitelikte bir düzende ortaya çıkar. Bu düzen, takıların sterik ve elektronik etkisi altında, halkanın bir açılma yönünün ötekine göre enerji bakımından daha elverişli olması nedeni ile ortaya çıkar. Bu enerji farkı yeteri kadar büyük ise, halkalar hep aynı yerden açılacak ve bağ-

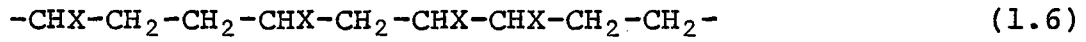


Şekil 1. Tek takılı poli (etilen) in taktik ve ataktik yapısı

lantılar hep kafadan-kuyruğa olacaktır. Eğer yukarıda sözü edilen enerji farkı yeteri kadar büyük değil ise, ya da polimer yüksek sıcaklıklarda hazırlanır ise, hal-kanın ters tarafından açılmalarında mümkündür. Bu ters açılışlar, kafa-kafaya ya da kuyruk-kuyruğa diye adlandırılan bağlantılara ve dolayısı ile düzensizliklere neden olacaktır. Bu yapılar aşağıda gösterilmiştir.



Kafadan-kuyruğa bağlantılar.



Kafa-kafaya ve kuyruk-kuyruğa bağlantılar.

Polimer zinciri üzerinde bulunan yan gruplar polimerin fiziksel özellikleri üzerinde büyük etkiler yaparlar. Ana zincir üzerinde bulunan yan grupların gelişigüzel dağıldığı polimerler ve kafa-kafaya ya da kuyruk-kuyruğa rastgele bağlantılı polimerler kristallenemez. Bununla birlikte yan grupları olduğu halde yapısal bir düzen gösteren polimerler kristallenebilir. Sterik düzenin önemi burada daha iyi anlaşılmaktadır.

1.3. Sterospesifik Polimerleşme

Gelişigüzel bir polimerleşme reaksiyonunda gelişigüzel dizilmeler olacağından, elde edilen polimer ataktik yapıda olacaktır. Düzenli yapıda polimerler elde etmek için özel şartlar gerekir. Bu özel şartları başlıca monomer ve katalizörün yapıları sağlar. Düzenli yapıda polimerler elde etmek için, aşağıdaki şartların gerçekleşmesi gerekir.

1. Bağlantıların kafadan-kuyruğa türünden olması,
2. Zincir aktarma reaksiyonları nedeni ile ana zincirde dallanmaların olmaması,
3. Monomerlerin büyüyen zincire belirli yönden yaklaşması ve belirli konfigürasyondaki bağları oluşturarak katılması.

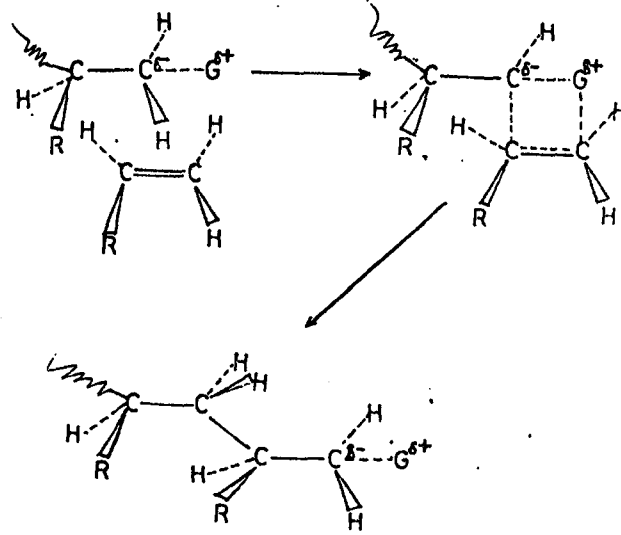
Yukarıdaki şartları gerçekleştiren katalizörlere stereospesifik ya da koordinasyon katalizörleri denir. Bu katalizörler ile elde edilen sterik düzenli polimerlere de stereoregüler polimerler denir. Söz konusu katalizörlerin gelişimi hakkında "stereospesifik katalizörler" başlığı altında ayrıntılı bilgi verilmiştir. Burada değinilmek istenen, düzenli polimer yapısı oluşturabilen monomerlerin bağlanma mekanizmasıdır.

Koordinasyon katalizörleri, reaksiyon sürecinde aşağıda belirlenen görevleri gerçekleştirirler.

1. Katalizör monomeri (belkide diğer optik enantiyomerin yanından seçerek) zincirin büyüyen ucunun yanı başında koordine edip uyarır.

2. Uyarılmış monomer katalizörün sıkı denetimi altında zincirin büyüyen ucuna belirlenen konfigürasyonla katılır.

Koordinasyon katalizörleri, (6,7,8,9,10,11) ile elde edilen izotaktik polimerleşmeyi açıklamak için, birçok mekanizma önerilir. Reaksiyon (1.7) anyonik koordinasyon polimerleşmesi için genel bir durumu simgeler.



Bu polimerleşmede polimerin zincir ucunun kısmi bir negatif yük ve katalizörün ise kısmi bir pozitif yük taşıdığı varsayılmaktadır (Katyonik koordinasyon polimerleşmesi de kısmi yüklerin işareti değişmesi şartı ile benzer şekilde açıklanır). Katalizör hem büyüme halindeki zincir ucunu hem de monomer molekülünü koordine eder. Sonuçta yönlendirilmiş monomer büyüyen zincire belirli geometrik şartları sağlayarak katılır. Zincirin ucu ile katalizör arasındaki koordinasyon bağı kırıldığı anda, katalizör ile monomer ve monomer ile zincir ucu arasındaki bağlar oluşur. İzotaktik bağlantılar için sürücü kuvvet, G parçacığı ile simgelenen katalizör ve monomerin R takısı arasındaki uzaklaştırıcı etkidir. Bu etki, monomerin reaksiyon bölgesine iki yönden yaklaşması mümkün iken, yalnız bir ve aynı yönden yaklaşması için baskı yapar. İşte bu baskı, izotaktik bağlanmalara neden olur.

1.4. Stereospesifik Katalizörler

Stereospesifik katalizör sistemi ilk kez Ziegler tarafından geliştirildi (12,13) ve etilenin polimerleşmesinde kullanıldı. Bu katalizör sisteminin diğer doymamış monomerlerin stereospesifik polimerleşmesinde kullanılmasını ise Natta gerçekleştirdi (14,15). Bu neden ile bu tür stereospesifik katalizörlere Ziegler-Natta katalizörleri de denir. Ziegler-Natta katalizörleri, I-III. grup metallere organometalik bileşikleriyle IV-VIII. grup metallere halojenürleri etkileştirilerek hazırlanır. Ticari önemi olan ve vinil polimerleşmesinde olağan üstü etkinlik gösteren bu katalizörlerin yapısı ve katalitik etkinliği üzerinde, binlerce araştırma yapıldı ve yapılmaktadır. Ancak bütün bu çalışmalara rağmen, Ziegler-Natta katalizörleri bilimsel olarak yeterince aydınlatılamamıştır.

Ziegler-Natta katalizörlerine paralel olarak, 1955 yılında Pruitt ve Baggett (16) yeni bir katalizör sistemi geliştirdiler. Demir (III) klorür-propilen oksit katılma ürünü olan bu katalizör ile propilen oksitin stereospesifik olarak polimerleştiğini ve büyük molekül ağırlıklı kısmen kristallenebilen bir ürün verdiğini gösterdiler. Ertesi yıl Price ve Osgan (17) L-propilen oksiti, potasyum hidroksit ile polimerleştirdiler ve optikçe aktif polimer elde ettiler. Buna karşılık DL-propilen oksitin potasyum hidroksit ile aynı şartlarda yalnız amorf polimer verdiğini buldular. Ayrıca optikçe aktif poli (propilen oksit) ile Pruitt ve Baggett tarafından

elde edilen optikçe inaktif poli (propilen oksit) in aynı tür X ışınları difraksiyonu gösterdiğini bildirdiler.

1957 yılında bir İngiliz patenti (18) $AlEt_3$, Et_2AlCl , $EtAlCl_2$, $Al(t-Bu)_3$, $ZnEt_2$, $CdMe_2$ gibi bazı organometalik bileşiklerin, stereospesifik katalizör olduklarını belirtti. Fakat sonraları bunların bir düzenleyici (modifier) ya da bir kokatalizör olmadan stereospesifik katalizör olmadıkları gösterildi (19,20,21).

Bir kaç yıl sonra propilen oksitin stereospesifik polimerleşmesi için Japonya'da ve Birleşik Devletler'de hemen hemen aynı yıllarda farklı katalizörler bulundu ve geliştirildi. Price ve Osgan (22) alüminyum izopropoksit-çinko klorür, Furukawa ve arkadaşları (20); çinko alkilsu, çinko alkil-alkol, çinko alkil-oksijen, Vandenberg (23), alüminyum alkil-su-asetilaseton sistemlerini araştırdılar. Ayrıca bir çok metal alkoksitleri, metal oksitleri, toprak alkali alkoksitleri, toprak alkali amid alkoksitleri (24) gibi katalizör türleride araştırıldı. Fakat yalnız üç katalizör sistemi ve onların türevleri ayrıntılı olarak incelendi. Bunlar:

1. Demir (III) klorür-propilen oksit katılma ürünü (Prutt-Baggett katalizörü),
2. Çinko alkil-su katalizör sistemi,
3. Alüminyum alkil-su katalizör sistemi.

Bu katalizörler de susuz ortamda etkin değildirler. Ancak bu tür katalizörlere belli oranda su katıldığı zaman, stereospesifik etkinlik göstermektedirler. (Suyun bu

katalizörler ile verdiği reaksiyonlar ilgili bölümlerde verilmiştir). İşte stereospesifik katalizörleri etkinleştiren su gibi küçük moleküllü maddelere düzenleyici (modifier) denir. Sudan başka oksijen (19), hidrojen sülfür (24), küçük molekül ağırlıklı alkoller (20,25), aminler ve dimetilsülfoksit gibi maddelerinde düzenleyici oldukları bildirildi. Ancak yüksek vakum şartlarında (26,27) yapılan çalışmalarda yukarıda sözü edilen maddelerin bir kısmının düzenleyici olmadıkları saptandı.

Bu çelişki, bu tür çalışmalarda, kapalı ve saf sistemler kullanılması gereğini kuvvetle vurgulamaktadır.

1.4.1. Demir (III) klorür-propilen oksit katılma ürünü- (Pruitt-Baggett katalizörü)

Demir (III) klorür-propilen oksit katılma ürünü ilk kez 1955 yılında Pruitt ve Baggett (16,28,29) tarafından bulunduğu için, bu katılma ürünü "Pruitt-Baggett katalizörü" olarak adlandırıldı. Pruitt ve Baggett geliştirdikleri bu katalizör ile propilen oksiti stereospesifik olarak polimerleştirdiklerini ve elde ettikleri ürünün kısmen kristal yapıda olduğunu bildirdiler. Ayrıca bu katalizörün, propilen oksitten başka etilen oksit, stiren oksit ve epiklorhidrinler içinde etkin olduğu bildirildi (29,34,35).

Price ve Osgan (17) hem L-propilen oksiti, hem de DL-propilen oksiti katı potasyum hidroksit ile aynı şartlarda polimerleştirdiler. L-propilen oksitten düşük molekül ağırlıklı optikçe aktif kristal (e.n. 55.5-56.5°C)

polimer elde ettiler, buna karşı DL-propilen oksit aynı molekül ağırlığında fakat amorf ve sıvı polimer verdi. Bu kez demir (III) klorür-propilen oksit katılma ürünü ile hem L-propilen oksiti, hem de DL-propilen oksiti polimerleştirdiler ve yüksek molekül ağırlıklı kristal (e.n.70°C) ve amorf polimer elde ettiler. Gerek potasyum hidroksit gerekse demir (III) klorür-propilen oksit katılma ürünü ile elde ettikleri kristal polimerlerin, aynı tür X ışınları difraksiyonu gösterdiklerini bildirdiler.

Price ve Osgan (17) demir (III) klorür-propilen oksit katılma ürününü iki şekilde hazırladılar.

1. Ticari demir (III) klorürün eterdeki çözeltisine damla damla propilen oksiti tuz-buz banyosunda karıştırarak kattılar. Karışımı oda sıcaklığına kadar ısıttılar ve vakumda kuruttular. Kırmızı-kahverengi yapışkan, yağimsi bir madde elde ettiler. Bu maddeye "Pasta" adını verdiler.

2. Bu kez ticari demir (III) klorürün eterdeki çözeltisine propilen oksiti yukarıdaki şartlarda kattılar. Sonra üzerine aseton ve petrol eteri eklediler. Petrol eterinde çözünmeyen yoğun ağır yağı ayırdılar. Tekrar asetonunda çözdüler, süzdüler ve vakumda kuruttular. Koyu kahverengi renkte bir toz elde ettiler.

Birinci yöntem ile elde ettikleri pasta ile propilen oksitin polimerleşmesini incelediler. Ancak bu çalışmada Price ve arkadaşları, demir (III) klorür-propilen oksit katılma ürününün katalitik etkinliğine suyun etkisinin olup olmadığının farkına varamadılar. Üstelik bu

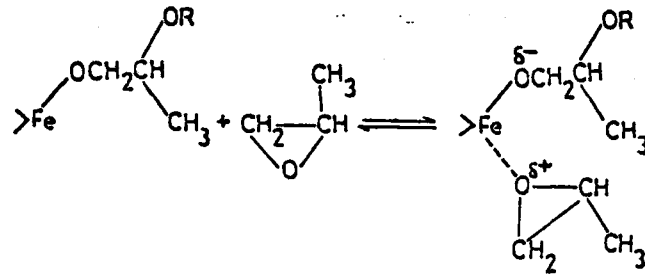
çalışmada sonuçların tekrarlanabilir nitelikte olup olmadığı bildirilmedi. Örneğin bu çalışmada benzer şartlarda yapılan iki polimerleşmede, eşit sürede oluşan polimer ürünlerinin miktarları arasında 1.7 kat fark bulunmaktadır. (Anılan makalede Tablo I ve Tablo III de verilen 20 saatteki yüzde dönüşümler*.)

Price ve arkadaşları yine 1. yöntemle elde ettikleri pasta ile L-propilen oksiti (% 1 katalizör derişiminde, 80°C te 265 saat) polimerleştirdiler. Yüzde 28 amorf ve yüzde 24 kristal polimer (yüzde 52) elde ettiler. Eşit şartlarda gerçekleştirilen diğer bir deneyde bu kez, 2. yöntemle elde ettikleri toz ile DL-propilen oksiti polimerleştirdiler. Yüzde 71 amorf ve yüzde 29 kristal (yüzde 90) polimer elde ettiler.

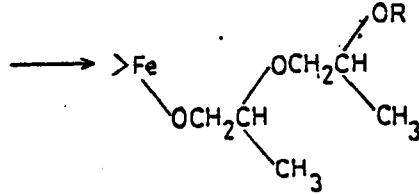
L-propilen oksitten elde edilen kristal polimer optikçe aktif olmasına karşın, DL-propilen oksitten elde edilen kristal polimerin optikçe aktif olmadığı bildirildi. Oysa her iki deneyden elde edilen amorf polimerler aynı özellikte idi.

En son olarak pastayı L-propilen oksitten hazırladılar ve bu pasta ile DL-propilen oksiti 80°C ta 55 saat polimerleştirdiler. Bu deneyden elde ettikleri, kristal polimerin, optikçe aktif olmadığını bildirdiler. Bunun

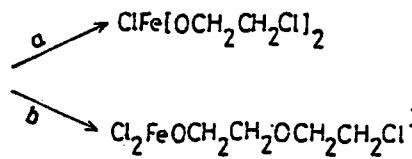
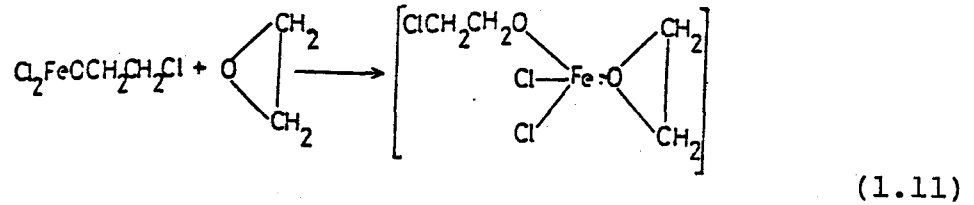
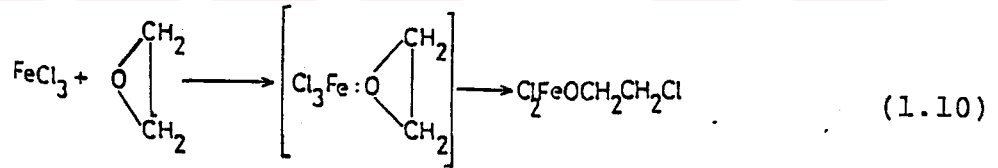
* Yüzde dönüşüm : Monomerdan polimere dönüşen miktarın ağırlıkça yüzdesi anlamında kullanılmıştır.

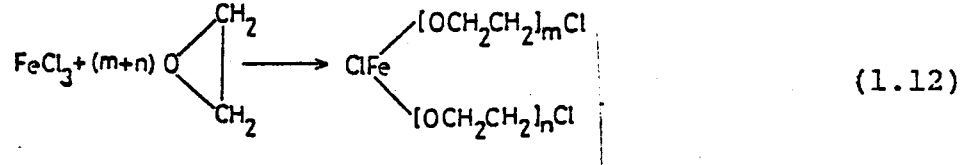


(1.9)



Borkovec (21,30,31,32) demir (III) klorür ile etilen oksit ve propilen oksit arasındaki reaksiyonu inceledi. Demir (III) klorürün üç ya da daha fazla mol etilen oksit ile reaksiyona girmesi halinde, yağlımsı bir madde elde edildiğini, bu maddedeki klorların üçte bir kadarı hidrolizlenebilir iyonik karakterde olduğunu bildirdi. Demir (III) klorür ile etilen oksit arasındaki reaksiyonları aşağıdaki gibi formüllendirdi.





Reaksiyon (1.12)'da $(m + n) > 3$ olması gerektiğini ve üçüncü klor çıkarılmadan etilen oksitin zincirciklere katıldığını bildirdi. Yukarıda oluşan ürünü, yüksek sıcaklıkta Lewis asitleri ile epoksitler arasında oluşan üründen ayırmak için bu reaksiyon "iç polimerleşme" olarak adlandırıldı (30,33). Borkovec demir (III) klorürü etilen oksit ve propilen oksit ile etkileştirdikten sonra, elde ettiği ürünleri hidrolizledi. $\text{Cl}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ ve $\text{Cl}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{MeO})_n\text{H}$ türünde klorhidrinler elde etti. Bu genel formüldeki n değerinin $n = 1, 2, 3, 4$ civarında yoğunlaştığı saptandı.

Osgan ve Price (22) propilen oksiti polimerleştirmek için, bir çok metal alkoksiti ya da metal alkoksit ile metal halojenürü karıştırarak denediler. Bir çok oksit, alkoksit ya da alkoksit-halojenür karışımı polimer vermez iken, bazıları ile çok yavaş ta olsa bir polimerleşmenin gözlemlendiği, buna karşın bazı sistemlerin Pruitt-Baggett katalizöründen daha etkin olduklarını bildirdiler. 80°C ta propilen oksitin polimerleşmesinde etkin olduğunu bildirdikleri katalizör türleri aşağıdaki Tablo-
da görülmektedir.

Burada etken oldukları bildirilen bütün sistemlerin heterojen oldukları ve kristal polimer oluşumu, katalizörün yüzey geometrisi ile denetlendiğini bildirildi.

Tablo 1. Osgan ve Price'in (22) denel sonuçları

Katalizör	Katalizör konsantrasyonu (%)	Polimerleşme süresi (gün)	Yüzde dönüşüm	
			Ataktik	İzotaktik
FeCl ₃ -propilen oksit	1	10	63	29
FeCl ₂ OR	1	1	40	5
Al(O ₁ C ₃ H ₇) ₃ (AIP)	1	2	11	2
AIP - ZnCl ₂				
95 : 5	2	1	43	16
80 : 20	2	1	58	14
50 : 50	2	1	84	14
25 : 75	2	1	67	9
5 : 95	2	1	19	6
AIP - FeCl ₂	1	10	20	8
Ti(O ₁ C ₃ H ₇) ₄ -ZnCl ₂	1	10	70	5.4
Mg(OCH ₃) ₂	2	10	25	2.5
Mg - OEt ₂	1	10	35	8.2

Colclough ve arkadaşları (19,36), propilen oksit, etilen oksit ve stirenin polimerleşmesinde metal halojenürleri denediler ve metal halojenürleri üç gruba ayırdılar.

1. Monomerde çözünen ve katalitik etkin olanlar,
2. Monomerde çözünen ve katalitik etkin olmayanlar,
3. Monomerde çözünmeyen ve katalitik etkin olmayanlar.

Katalitik etkin olduklarını bildirdikleri metal halojenürlerden elde ettikleri polimerlerin çoğunluğu, ya da tümünün amorf olduğu bildirildi. Propilen oksitin demir (III) klorür ile polimerleşmesinde, reaksiyon ortamına suyun bulaşması ile kristal polimer oluşumunun arttığını ve deneylerde kullandıkları maddelerin dikkatlice kurutulmaları halinde, kristal polimer elde edilmediğini fark ettiler. Bunun üzerine, demir (III) klorürü, vakumda belli tartımdaki demiri klor gazı ile yakarak elde ettiler ve bunu deneylerde kullandılar. Ayrıca çözücülerini kalsiyum hidrür üzerinde kuruttular.

Demir (III) klorür-propilen oksit katılma ürünü üzerine suyun etkisini ilk kez Colclough ve arkadaşları aşağıdaki tabloda toplu olarak verilen deneyler ile incelediler.

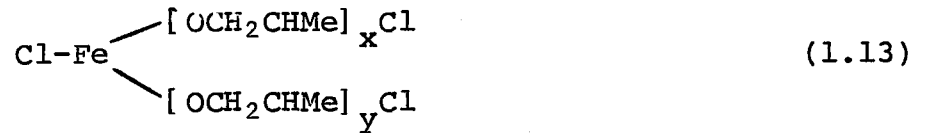
İleride nasıl hazırlandığı açıklanan demir (III) klorür-propilen oksit katılma ürününe gerekli su, sikloheksanda karıştırılarak reaksiyon ortamına katıldı. H_2O/Fe mol oranı ≤ 1 olduğu zaman polimerleşme sisteminin bütü-

Tablo 2. Colclough ve arkadaşlarının (19) denei sonuçları

Deney	PO (mol L ⁻¹)	PO $\overline{\text{FeCl}_3}$	H ₂ O $\overline{\text{FeCl}_3}$	Süre (saat, 92°C)	Yüzdâ dönüşüm	Kristal yüzdesi
4	10.0	1960	0.00	113	58	0.35
5	9.4	960	0.67	113	79	7.90
8	11.8	1540	0.93	115	48	4.32
7	11.7	1540	1.30	139	62	11.16
6	10.2	1760	1.50	120	19	2.99

nü ile homojen olduğunu, H₂O/Fe mol oranı ≥ 1 olması halinde çökelmelerin gözlemlendiğini bildirdiler.

Colclough ve arkadaşları demir (III) klorür-propilen oksit katılma ürününün yapısını, ayrı olarak incelediler. Yukarıda anlatıldığı şekilde demiri klor gazı ile vakumda yakarak elde ettikleri demir (III) klorür üzerine propilen oksitin aşırısını kattılar ve oda sıcaklığında bir saat bekledikten sonra, propilen oksitin fazlasını vakumda uçurdular. Katılan ve uzaklaştırılan propilen oksit farkından, demir (III) klorürün yaklaşık olarak beş mol propilen oksit bağladığını buldular. Kalıntıyı asetonunda çözdüler ve çözeltiyi bir katyon değiştiricisinden (IR-20) geçirerek demiri uzaklaştırdılar. Çözeltiye su kattıktan sonra asetunun çoğunu uçurdular ve organik kısmı benzen ile ekstrakte ettiler. Sulu fazda kloru titrasyon ile saptadılar. Kullandıkları demir (III) klorürdeki klor miktarının üçte birinden biraz daha fazlasının iyonik karakterde olduğunu bildirdiler. Elde ettikleri ve verilere dayanarak katılma ürününü aşağıdaki gibi formülendirdiler.

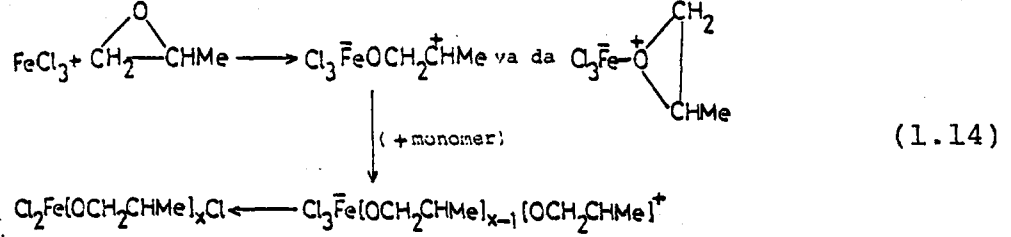


Yukardaki formülde (x + y) ≈ 5 olduğunu bildirdiler.

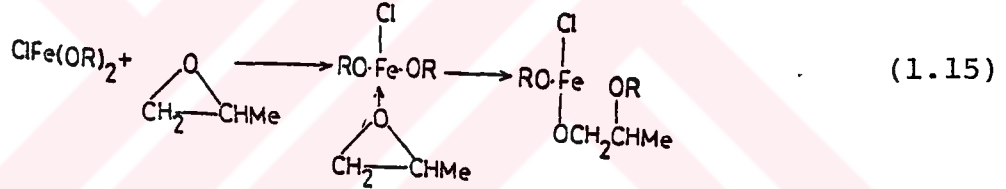
Worsfold ve Eastham (37) kalay (IV) klorür-propilen oksit için aynı sonucu bulmuşlardı.

Demir (III) klorür ile propilen oksit arasındaki reaksiyonun, katyonik bir mekanizma özelliği gösterdiği

ve büyüyen zincirin, aktarılan (transfer) bir klorla sonlandığı bildirildi. Önerilen mekanizma (1.14) denkleminde görülmektedir.



Yukarıdaki reaksiyon (1.14) formülü ile gösterilen ve $\text{ClFe}(\text{OR})_2$ ile simgelenen katılma ürünü oluşuncaya kadar sürer. Temel polimerleşme reaksiyonunda ise, monomer ile katılma ürünü arasında bir kompleks oluştuğunu bildirdiler ve aşağıdaki reaksiyonu önerdiler.



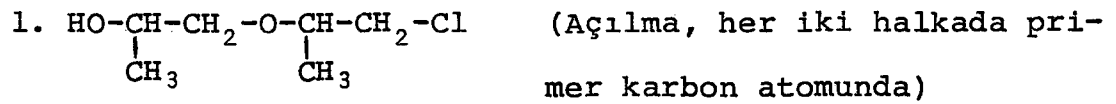
Katılma ürünü, su ile ısıtılması halinde demir (III) klorürdeki üçüncü klorün uzaklaştırıldığını, ancak oluşan ürünün $\text{HOFe}(\text{OR})_2$, $\text{Fe}(\text{OR})_3$ ya da $(\text{RO})_3\text{FeOFe}(\text{OR})_2$ bileşiklerinden hangisinin olduğunu bilinmediğini, buna karşın demir (III) klorür-propilen oksit katılma ürününe suyun katılması ile kristal polimer oluşumunun arttığının gözlemlendiğini bildirdiler.

Bakalo ve arkadaşları (39) demir (III) klorür-propilen oksit katılma ürünündeki bağların yapısını, formül bileşimini ve katılma ürünü oluşurken, epoksit halkası-

nın hangi karbon atomunda açıldığını aydınlatmak amacı ile bir çalışma yaptılar. Demir (III) klorür-propilen oksit katılma ürününü aşağıda anlatıldığı şekilde hazırladılar. Ticari demir (III) klorürün karbontetraklorürdeki suspansiyonuna propilen oksitin karbontetraklorürdeki çözeltisi katıldıktan sonra, çözücüleri buharlaştırdılar ve vakumda kuruttular. Organik kısmı ayırmak için, katılma ürününü asetonunda çözdüler, üzerine su ve doymuş sodyum hidroksit çözeltisi kattıktan sonra, çöken demir (III) hidroksiti süzdüler ve çözeltiden organik kısmı eter ile ekstrakte ettiler.

Yukarıda anlatıldığı şekilde elde edilen demir (III) klorür-propilen oksit katılma ürününün molekül ağırlığını Rast yöntemi ile ölçtüler ve 397 buldular. Buna dayanarak, demir (III) klorüre katılan propilen oksit miktarının 4 mol olduğunu (4 mol propilen oksit için katılma ürününün teorik molekül ağırlığı 394 tür) savundular.

Organik kısım üzerinde IR spektroskopisi ile yaptıkları araştırmada, yukarıda anlatıldığı şekilde elde ettikleri organik kısmın uçlarında -OH grubunun bulunmasına dayanarak, propilen oksitin demirle alkolat tipi bağlar ile bağlı olduğunu ileri sürdüler. Organik fazdan elde ettikleri alkollerin, teorik olarak aşağıda verilen dört ayrı yapıdan hangisinin yapısında olduğunu araştırdılar (39,40).



Kazanskii ve arkadaşları (41) demir (III) klorür-propilen oksit katılma ürününün yapısı ve bileşimi yanında, özellikle bu ürünün hidrolizatlarının ne olduğunu araştırdılar. Elde ettikleri hidroliz ürünleri ile yaptıkları polimerleşmelerde, kullandıkları monomer ve çözücülerini potasyum hidroksit ve kalsiyum hidrür ile kuruttuklarını ve damıttıklarını bildirdiler. Katılma ürününü ticari demir (III) klorür kullanarak hazırladılar. Kuru azot atmosferinde ya da vakumda demir (III) klorürün eterdeki çözeltisine, propilen oksitin aşırısını kattıktan sonra, propilen oksitin fazlasını pompalayarak sabit ağırlığa kadar kuruttuklarını ve viskoz koyu kahverengi renkte bir yağ elde ettiklerini bildirdiler.

Katılma ürününü 40°C ta aseton çözeltisinde hidrolizlediler. Hidroliz derecesini iletkenlik ölçümü ile izlediler. Hidroliz ürünlerini reaksiyon ortamına kuru heptan katarak çöktürdüler. Çökeltiyi ayırıp sabit ağırlığa kadar pompalayarak kuruttular. Monomerde tümü ile çözünen ince bir toz elde ettiler.

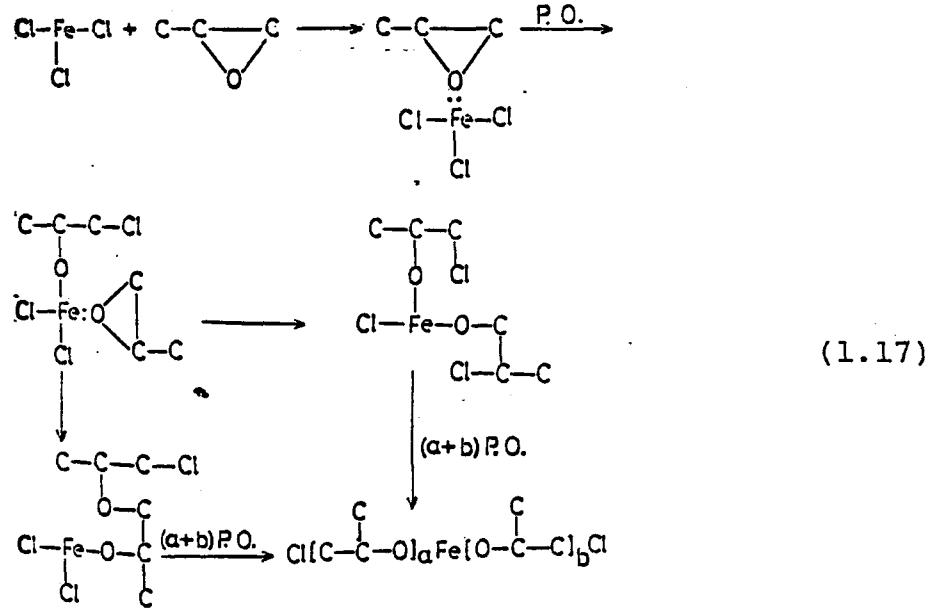
Yukarıda anlatıldığı gibi elde ettikleri katılma ürününün, demir (III) klorür molü başına dört mol propilen oksit bağladığını ve oluşan ürünün yapısının $ClFe[(OC_3H_6)_2Cl]_2$ şeklinde olduğunu savundular. Bu ürünü hidrolizledikleri zaman, Fe-Cl bağının hidroliz ile Fe-OH bağına dönüştüğünü IR bulgularına ve oluşan HCl miktarına dayanarak ileri sürdüler. Hidroliz derecesinin ilerlemesi ile zayıf alkolat bağlarından birinin kırıldığını ve yerine -OH grubunun bağlandığını, dolayısı ile oluşan

hidroliz ürünlerinin, $\text{HOFe}[(\text{OC}_3\text{H}_6)_2\text{Cl}]_2$ ve $(\text{OH})_2\text{Fe}(\text{OC}_3\text{H}_6)_2\text{Cl}$ yapısında olduklarını, molekül ağırlık ölçümlerine ve IR spekturumundaki -OH bandının büyümesine dayanarak ileri sürdüler. Ayrıca hidroliz derecesinin artması ile demir (III) klorür-propilen oksit katılma ürününün daha fazla stereoregüler polimer ürettiğini ve hidroksil grup sayısının artması ile katılma ürününün daha kolay konfigürasyon seçimi yaptığını bildirdiler.

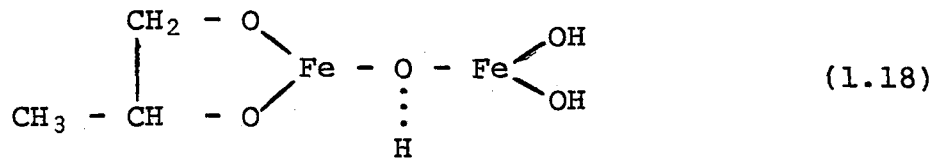
Gurgiolo (42,43), demir (III) klorür-propilen oksit katılma ürününün oluşum mekanizmasını, hidrolizat ürünlerini ve uyarıcıların etkisini inceledi. Katılma ürününü aşağıda açıklandığı gibi hazırladı. Demir (III) klorürün karbontetraklorürdeki suspansiyonuna propilen oksiti soğutarak damla damla kattı. Reaksiyon ortamına hekzan ve hidroliz için gerekli miktardaki suyu propilen oksit içinde çözerek ekledi. Hidroliz reaksiyonunun hafif ekzotermik olduğunu bildirdi. Reaksiyonun 60°C ta bir saat bekleme-sinden sonra, oluşan kahverengi çökeltiyi süzdü, hekzan ile yıkadı ve kuruttu.

Yukarıda açıklandığı şekilde hazırlanan, demir (III) klorür-propilen oksit katılma ürünü ve hidrolizatları üzerinde yaptığı çalışmalara dayanarak, katılma ürününün aşağıda verilen mekanizma ile oluştuğunu bildirdi.

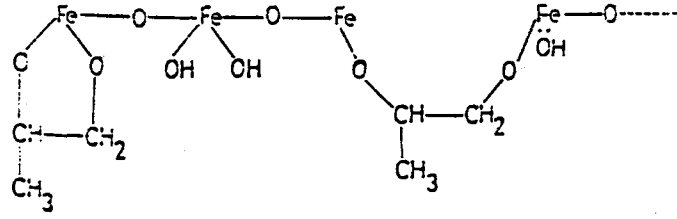
Bu mekanizmada birinci klorun propilen oksite şiddetli bir reaksiyon ile, ikincinin yavaş, üçüncüsünün ise ancak 80°C ta ve çok yavaş katıldığını bildirdi.



Gurgiolo (42) katılma ürününün hidroliz ürünleri üzerinde yaptığı çalışmada, hidroliz ürünlerinin, bir ucunda klor diğer ucunda hidroksil grubu bulunan, iki ile dört birim uzunlukta polieterler olduğunu bildirdi. Katılma ürününün seyreltik fosforik asitteki hidroliz ürünleri, yalnız propilen glikoller verdiği, oysa katılma ürününün pirolizinden magnetik demir oksit yanında Fe_2O_3 da elde edildiğini bildirdi. Hidroliz ürünü için kaba formülü $\text{Fe}_2\text{C}_3\text{H}_{10}\text{O}_6$ olan ve yapısı aşağıda verilen bir formül önerdi.



Bu formülde iki demir atomuna bir mol su ve bir mol halkasal propilen glikolün koordine olduğunu ve bu birimin katılma ürününün bir monomeri olması gerektiğini bildirdi. Katılma ürününün polimerik yapısını da aşağıdaki gibi formüllendirdi.

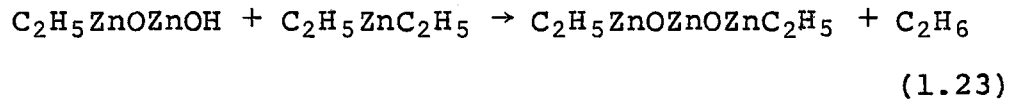
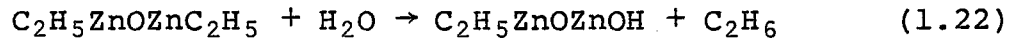
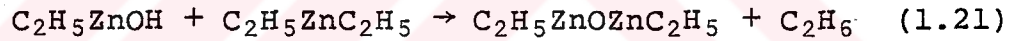
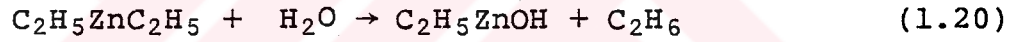


(1.19)

1.4.2. Çinko-alkil-su katalizör sistemi

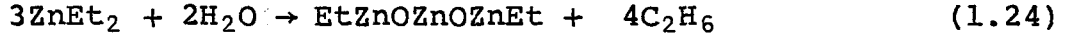
Dietilçinko yalnız başına etkin bir katalizör değildir. Fakat dietilçinkonun hidroliz ürünleri, propilen oksitin stereospesifik polimerleşmesinde etkin bir katalizördür.

Furukawa ve arkadaşları (44,45,46), dietilçinko-su katalizör sistemini ayrıntılı olarak incelediler. Katalizör etkinliğinin $H_2O/ZnEt_2$ mol oranı ile değiştiğini gösterdiler ve su ile dietilçinko arasındaki reaksiyonları aşağıdaki gibi formüllendirdiler.



Yukarıdaki ve benzeri reaksiyonlarda $C_2H_5(OZn)_n C_2H_5$ genel formülü ile tanımlanabilecek ürünler oluşur.

Daha sonraları Alyürük (47), iki mol su ile üç mol dietilçinko arasında belirli bir reaksiyonun olduğunu ve bu oranın altında katalizör etkinliğinin su miktarından bağımsız olduğunu gösterdi. Temel reaksiyon aşağıda verilmiştir.



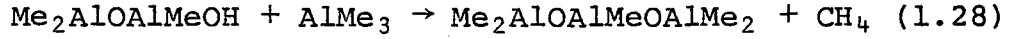
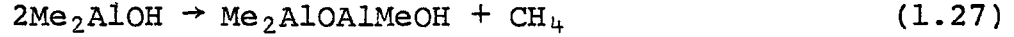
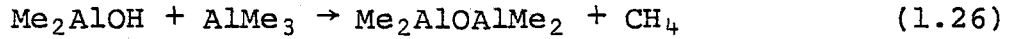
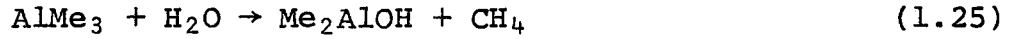
1.4.3. Alüminyum alkil-su-katalizör sistemi

Alüminyum alkil-su katalizör sistemi, propilen oksitin stereospesifik polimerleşmesinde etkin bir katalizördür. En çok incelenen alüminyum alkileri AlMe_3 , AlEt_3 ve $\text{Al}_3(\text{i-Bu})_3$ bileşikleridir. Bunlardan ilk inceleneni AlMe_3 dür (18,48). Colclough ve arkadaşları (49) AlMe_3 ün yüksek vakum şartları altında ve susuz ortamda yalnız küçük molekül ağırlıklı ataktik polimerler verdiğini buldular. Daha sonraları alüminyum alkilerin, ancak bir düzenleyici ile birlikte büyük molekül ağırlıklı izotaktik polimerler verdikleri ve en etkili düzenleyicinin de su olduğu bulundu (50).

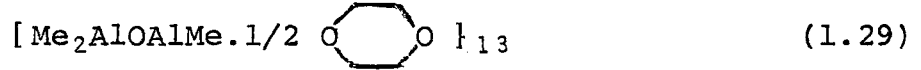
Alüminyum alkilerin hidroliz kinetiği Amdurski (51), Colclough ve arkadaşları (48,49) ve Tani ve arkadaşları (53,54), tarafından ayrıntılı olarak incelendi. Alüminyum alkilerinin su ile olan reaksiyonunda saf bir bileşik yerine, bir hidroliz ürün karışımı elde edildiğini ve bu karışımı ayırmanın büyük deneysel güçlükler gösterdiğini bildirdiler. Sonraları Alyürük ve arkadaşları (54,55), her türlü safsızlıktan (H_2O , O_2 , CO_2 v.b) sakınmak için katalizörü yüksek vakum şartları altında ve polimerleşme ortamından ayrı bir yerde hazırladılar ve en kararlı alkil alüminyum olan trimetilalüminyumu kullandılar.

Trimetilalüminyumun dioksandaki seyreltik çözeltisi suyun dioksandaki seyreltik çözeltisi ile yüksek $\text{AlMe}_3/\text{H}_2\text{O}$ mol oranında hidrolizlendi. Elde edilen veri-

lere dayanarak aşağıdaki reaksiyonlar önerildi.



Analiz sonuçları trimetilalüminyumun aşırısının kullanıldığı reaksiyonda, elde edilen ürünün yapısı (1.29) formülü ile gösterilmiştir.



1.5. Propilen Oksitin Polimerleşme Mekanizmaları

Propilen oksit (1.2 epoksi propan ya da metil oksiran) üç üyeli halkalı bir eterdir. Propilen oksitin gergin üçlü halkası nedeni ile kolaylıkla polimerleşmesi, asimetrik karbon içermesi, rasemik bir karışım olması ve ucuz olması gibi özellikleri nedeniyle, stereospesifik polimerleşme mekanizmalarının ve stereospesifik katalizörlerin araştırılmasında kullanılmaktadır.



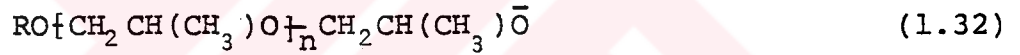
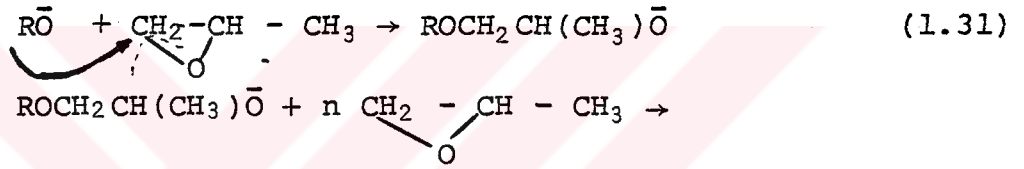
Ayrıca, propilen oksitin polimeri ve kopolimerlerinin endüstride büyük ölçüde kullanılması nedeni ile önemlidir.

Propilen oksit basit anyonik ve basit katyonik katalizörler ile küçük molekül ağırlıklı ($1 \cdot 10^3 - 5 \cdot 10^3$) yağimsı ataktik polimerler verirken, stereospesifik katalizör-

ler ile molekül ağırlığı 2-3.10⁶ ya varan taktik polimerler vermektedir. Propilen oksitin radikal polimerleşmesi bilinmemektedir. Propilen oksitin değişik polimerleşme mekanizmaları aşağıda verilmiştir.

1.5.1. Propilen oksitin basit anyonik polimerleşmesi

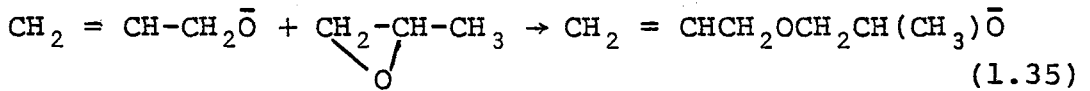
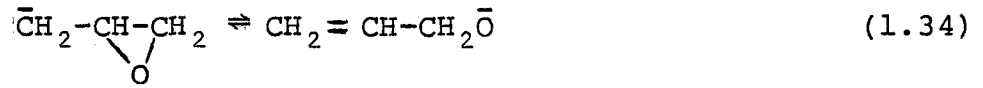
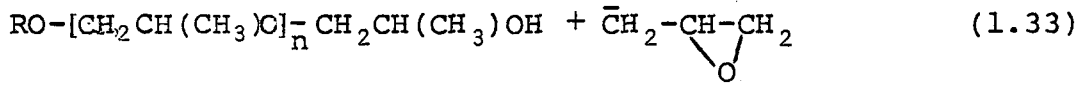
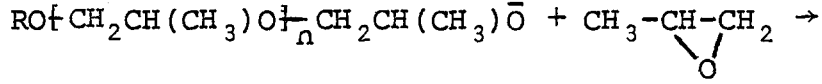
Propilen oksitin polimerleşmesi hidroksitler, alkoksitler ve diğer bazlar (56,57) ile başlatılabilir. Tepkime, nükleofilin epoksit halkasına saldırması ve polar C-O bağının kırılması ile başlar. Oluşan alkoksitler polimerleşmeyi sürdürür. Nükleofilik saldırı epoksit halkasının primer karbon atomunda olur.



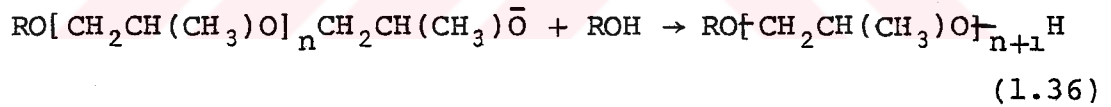
Price ve Osgan (58) L-propilen oksiti katı potasyum hidroksit ile polimerleştirdiler. Küçük molekül ağırlıklı optikçe aktif polimer elde ettiler. Oysaki rasemik monomer aynı şartlarda, optikçe aktif olmayan polimer verdi. Böylece aktif merkezin konfigürasyonunun değişmediği (nükleofilik katılmanın primer-karbon atomunda olması nedeni ile) sonucuna varıldı. Bu çalışmada ortaya çıkan ilginç bir sonuçta, optikçe aktif polimerin katı olmasıdır. Oysa rasemik monomerden sentezlenen ataktik polimer aynı molekül ağırlıkta olmasına karşın kristallenmeyen bir sıvıdır.

Propilen oksitin anyonik polimerleşmesinde kinetik

sonlanma reaksiyonu yoktur. Fakat çözücünden ya da monomerden zincir ucuna aktarılan bir proton ile polimer molekülünün büyümesi durur. Monomerden proton aktarımı, kuvvetli nükleofil olan bir alliloksit anyonu (59,60) oluşturur. Bu iyon ise, yeni bir zincir başlatabilir.



Çözücü olarak alkol kullanılır ise, çözücünün proton aktarımı oldukça önemlidir. Çünkü alkolün asitliği artınca (5), elde edilen ürünün molekül ağırlık dağılımı genişler.

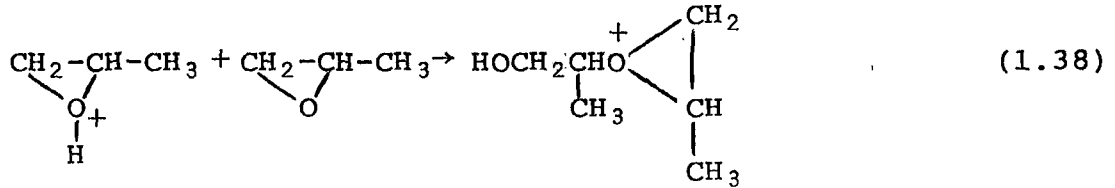
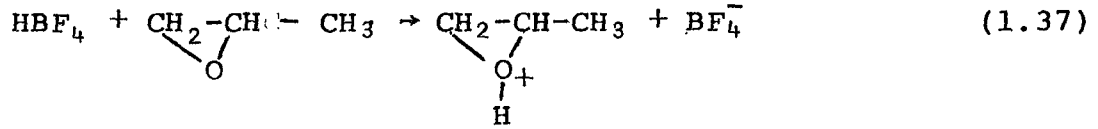


Her ne kadar polimerleşmenin kinetik sonlanması yok ise de, bu bu proton aktarmaları nedeni ile elde edilen poli(propilen oksit)'in molekül ağırlığı belli bir değer üstüne çıkamaz ($3 \cdot 10^3 - 6 \cdot 10^3$)

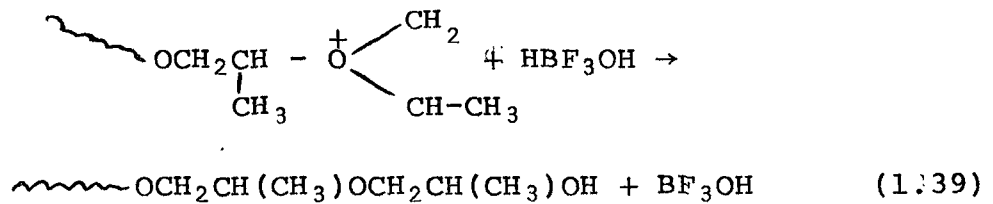
1.5.2. Propilen oksitin basit katyonik polimerleşmesi

Propilen oksitin katyonik polimerleşmesi HBF_4 , HBF_3OH , HSbCl_6 (61) gibi Brönsted ya da SnCl_4 (19) gibi Friedel-Crafts tipi ve AlMe_3 (49) gibi metal alkil katalizörleri

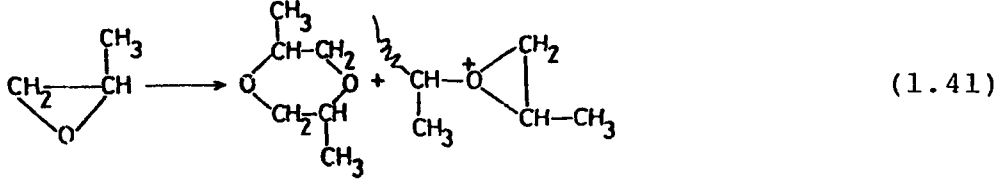
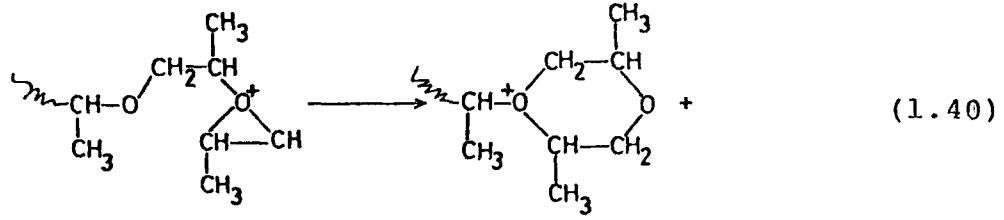
ile başlatılabilir. Polimerleşme, büyüme sürecinde etkin merkezi olan bir oksonyum iyonunun (48) oluşumu ile başlar.



Worsfold ve Eastham (37) SnCl_4 ile gerçekleştirdikleri polimerleşmede gözledikleri reaksiyon kinetiğini açıklamak için, karbonyum ile oksonyum iyonları arasında bir dengenin olduğunu kabul ettiler. Daha sonralı Bruce ve Hurst (62), t-butil etilen oksitin katyonik polimerleşmesinde, metil kaymasını gösteren bir kanıt bulamadılar. Bu da oksonyum iyonu oluşumunu destekler. Oksonyum iyonu zıt yüklü bir iyon ile birleşir ise polimerleşme kinetikçe biter.



Öte yandan oksonyum iyonu oluşumu, polieter zincirinin oksijenleri üzerinde olabilir.



Bu "kuyruk-ısıрма" reaksiyonu halkalı polieter oluşturur. Sonuçta polimerin molekül ağırlığı belli bir sınır değerinin üzerine çıkamaz. Propilen oksitin polimerleşmesinde halka türünde ürünlerin oluşması, reaksiyonun katyonik bir mekanizma ile ilerlediğini kanıtlar (37,63).

1.5.3. Propilen oksitin stereospesifik polimerleşmesi

Propilen oksitin stereospesifik polimerleşmesi homojen ortamda mı, yoksa heterojen ortamda mı gerçekleştiği konusunda birbirine karşıt iki sav ileri sürülmüştür.

Bazı araştırmacılar;

- a. Polimerleşme sisteminde çökelmelerin gözlenmesi (64,65),
 - b. Katalizör etkinliğinin çok düşük olması (49,65),
 - c. Çıplak gözle saydam ve duru görünen polimerleşme karışımının, ışık saçılması ile kolloid yapıda olduğunun gözlenmesi (65),
 - d. Monomere göre, sıfırıncı dereceden hız kanununa uygun polimerleşme reaksiyonlarının olması,
- gibi deneysel bulgulara dayanarak polimerleşmenin hetero-

jen sistemde olduğunu savundular.

Öte yandan

a. Yüksek vakum şartlarında H_2O ve O_2 gibi saf-sızlıkların kesin olarak uzaklaştırılması halinde heterojen oldukları bildirilen sistemlerin gerçekte homojen olması,

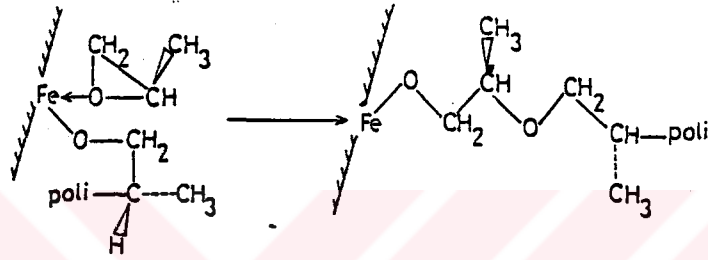
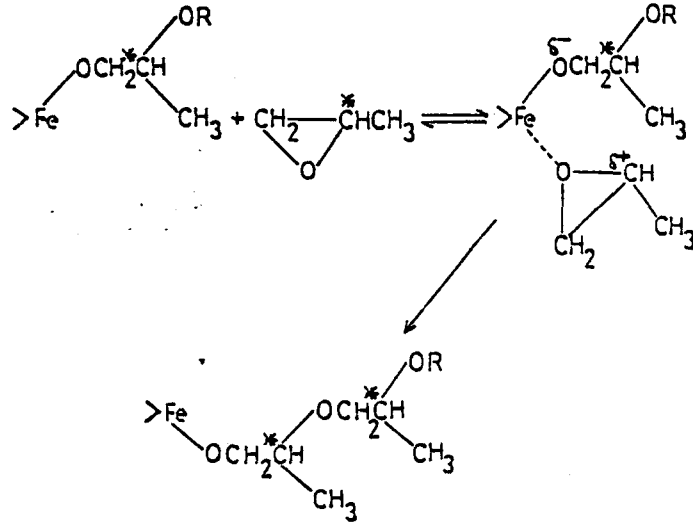
b. Polimerleşme reaksiyonlarında gözlenen kinetik sonuçların, heterojen sistemlerin tersine tekrarlanabilir olması (55,58,65,66).

c. Monomerde çözünen katalitik türlerin kristallendirilip saflaştırılabilmesi (64,66),

gibi gözlemler ise, polimerleşmenin homojen sistemde olduğunu savunan araştırmacılar için dayanak noktaları oluşturdu.

Bu neden ile farklı savları savunan araştırmacılar, farklı mekanizmalar önerdiler. Demir (III) klorür katalizör sistemi ile, propilen oksitin stereospesifik polimerleşmesi üzerinde yapılan ilk çalışmaların kinetik sonuçları, monomerin koordinasyonu ve polimerin büyümesinin bir tek metal atomu üzerinde olduğuna dayanan mekanizmalar (17,19,67) önerilmesine neden oldu. Price ve Osgan (17), (1.42) reaksiyonu ile verilen mekanizmayı önerirken, Cram ve Copecky (67), (1.43) reaksiyonunda görülen "koordine anyonik kuramı" önerdiler.

Bu araştırmacılara göre, stereospesifik polimerleşme için uygun konfigürasyonundaki monomerin seçimi, katalizörün katı yüzeyinin geometrisi ile denetlenir.



Bu mekanizmalar,

- a. Epoksitlerin koordinasyonu ve polimerin büyümesinin bir tek metal atomu üzerinde olması,
- b. Epoksit halkasının sekonder karbon atomunda açılması,
- c. Saldırının ön tarafta olması nedeni ile asimetric karbon atomunda konfigurasyonun korunması,
- d. Amorf fraksiyonu açıklamak için, serbest karbonyum iyonu oluşumundan dolayı, halka açılması sırasında asimetric karbon atomunun rasemleşme imkanının olması, gibi varsayımlara dayanır.

Bununla birlikte kimyasal yöntemler ile monomer, dimer ve trimere parçalanan poliepoksitler üzerinde yapılan incelemeler (50,68), tek takılı ve simetrik çift ta-

kılı epoksitlerin, asimetrik karbon atomunda ters konfigürasyon ile polimerleştiğini ve koordine olmuş monomere zincirin nükleofilik saldırısı, oksijenin bulunduğu yerin ters tarafında olması gerektiğini gösterdi. Bu sonuçların tek merkezli bir katalizör üzerinde açıklanması üzerine Colclough ve arkadaşları (49,69), etkin merkezin bir oksijen atomu ile bağlanmış iki metal atomundan (bimetalik katalizörler) oluştuğunu ileri sürdüler ve trimetilalüminyum-su katalizör sistemi ile bu kuramı geliştirerek "koordine katyonik" mekanizmayı önerdiler. Bu mekanizmanın dayandığı varsayımlar aşağıda özetlenmiştir.

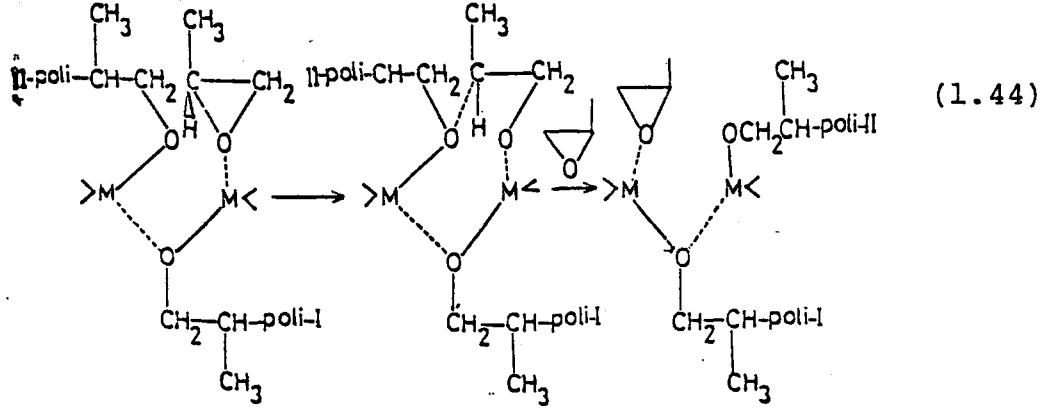
a. Bu kuramda hız saptama adımı epoksitlerin koordinasyonu değil, epoksit halkasında "oksonyum iyonu" oluşmasıdır.

b. Oksonyum iyonu oluşması, koordine edilmiş durumdaki monomer ile, büyüyen polieterin katalizöre bağlı ucundaki metil grubu arasındaki sterik etkileşmenin niceliğine göre kolay ya da güç olabilir.

c. Katalizör, birbirine bir oksijen atomu ile bağlı iki metal atomundan oluşmuştur.

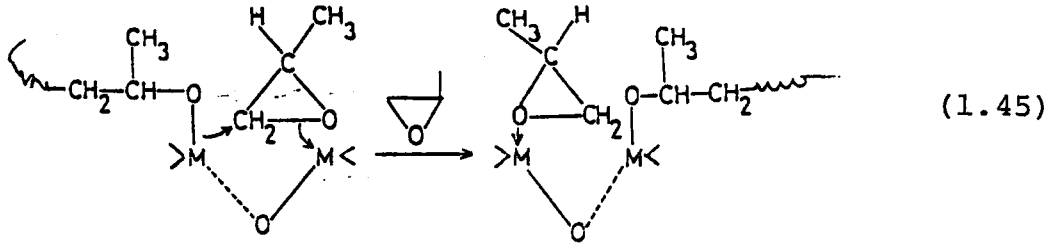
d. Stereoregüler polimerler, "stereoblok" yapıdadır. Başka bir deyim ile stereoregüler polimerler, izotaktik ve ataktik zincirciklerin rastgele bağlanması ile oluşur.

Bu varsayımların ışığında (1.44) reaksiyonu önerilmiştir.



Bu reaksiyonda koordine olmuş monomer, uygun bir enantiyomer ise, reaksiyonun ikinci basamağında görüldüğü gibi, oksonyum iyonu üzerinden izotaktik bir yapı oluşturacak şekilde polimer-II'ye katılır. Uygun bir enantiyomer değil ise, polimer-I'e ya da polimer-II ye rastgele katılır. Bu rastgele katılma, polimer-II ye olmuş ise, izotaktik zincirciklere ataktik zincirler de bağlandığından stereoblok yapıda polimerler oluşur. Katılma, polimer-I'e olursa, sterik engel olmadığı için ataktik polimerler oluşurlar.

Bimetalik katalizörler ile koordine anyonik mekanizmalar (56,68) da önerilmiştir. Bu mekanizmada, yüklerin polarlanması çok hızlı olduğundan monomerin metal atomuna koordinasyonu hız saptama adımı olarak kabul edilir ve stereoregüleritenin koordinasyonu etkileyen sterik etkenler ile denetlendiği savunulur. Koordine anyonik mekanizmanın reaksiyonunda (1.45) denklemi ile verilmiştir (70,71).



1.6. Bu Çalışmanın Amacı

Stereoregüler polimerleşmede etkin olan katalizörlerin kimyasal yapısı ve stereoregüler polimerleşme reaksiyonları aydınlatılamamıştır. Propilen oksitin stereoregüler polimerleşmesinde de aynı belirsizliğin varlığı bu bölümün önceki paragraflarında anlatılmıştır. Bu konuda bilimsel çözümün gecikmesi, katalizör olarak kullanılan metal bileşiklerinin kararsız oluşu ve bu bileşikler ile yapılan denel çalışmaların güçlüğü yüzündendir. Bu konudaki yapılan araştırmalar, genellikle çinko ve alüminyum-alkil bileşikleri üzerinde yoğunlaşmıştır. Oysa metal alkil gibi kararsız bir bağ içermeyen, öteki katalizör sistemlerine kıyasla sterik etkisi daha güçlü olan ve daha hızlı polimerleşme ile daha yüksek verim veren demir (III) klorür sistemi, bu bölümde özetlenen bir kaç çalışma ve en son Çolak (73), tarafından yapılan çalışmalar dışında ayrıntılı olarak incelenmemiştir. Daha önceki çalışmalarda, kullanılan denel yöntemlerin kusurlu oluşu nedeniyle çelişkili ve tekrarlanamaz sonuçlar elde edilmiştir. Bu çelişkili sonuçlar sistemin heterojen oluşundan kaynaklanmaktadır. Daha sonra Çolak (73), yüksek vakum şartları altında çalışmak suretiyle tekrarlanabilir sonuçlar alınabileceğini ortaya koymuştur.

Bu araştırmada demir (III) klorür ve bundan türetilen katalizörün, kimyasal olarak etkin olan safsızlıklardan korunması amacı ile yüksek vakum Şartları altında incelenmesi ve bu konunun gerektirdiği denel yöntemlerin özenle Őeçilmesi tasarlandı.

Bu Şartlarda üretilen demir (III) klorür-propilen oksit katılma ürününün ve bu ürünün su ile reaksiyona girmesiyle oluşan ürünlerin ve propilen oksitin stereoregüler polimerleşmesinde etkin olan maddenin (ya da maddelerin) saptanması amacı ile yapılmıştır.

BÖLÜM 2

DENEL YÖNTEMLER

2.1. Maddelerin Saflaştırılması

Deneylerde kullanılan bütün maddeler, standart yöntemler ile saflaştırıldı. Çözücüler saflaştırma işlemin-den sonra, bir metre boyunda, yaklaşık olarak yirmibeş teorik tepsilik ayırma gücünde bir fraksiyonlandırma kolonunda fraksiyonlandırılarak damıtıldı.

Çalışmanın özellikleri nedeni ile katalizör hazırlanmasında ve polimerleşme reaksiyonlarında kullanılan bütün maddeler yukarıda anlatıldığı gibi saflaştırıldıktan sonra rotaflo, teflon diyaframlı yüksek vakum muslukları ile kapatılan balonlar içinde , yüksek vakum şartlarında saklandı. Gerektiğinde bu maddeler, yüksek vakum sisteminde (Şekil 2) sıvı azotla damıtma yöntemi ile reaksiyon kaplarına volümetrik ölçüm ile belirli miktarlarda aktarıldı. Yüksek vakum sisteminde sıvı azotla damıtma yöntemi ileride açıklanmıştır.

Eter : (dieter, yerli malı) 1 litre eter 110 ml suda 6 ml derişik H_2SO_4 ve 6.9 g $FeSO_4$ içeren bir çözelti ile 4-5 saat çalkalandı. Eter, ayırma hunisi ile ayrıldı, su ile yıkandı, 24 saat $CaCl_2$ üzerinde kurutuldu, süzüldü ve sodyum üzerinde iki gün kaynatıldıktan sonra fraksiyonlandırılarak CaH_2 üzerine damıtıldı. Yüksek vakum şartla-

rında CaH_2 üzerinde saklandı (685 torr'da k.n. $32-32,5^\circ\text{C}$).

Propilen oksit : (Merck) CaH_2 üzerinde bir-iki gün kaynatıldıktan sonra fraksiyonlandırılarak yine CaH_2 üzerine damıtıldı ve yüksek vakum şartlarında saklandı (685 torr'da k.n. $32-32,5^\circ\text{C}$).

Dioksan : (1,4 dioksan, Fluka) sodyum üzerinde iki-üç gün kaynatıldıktan sonra fraksiyonlandırılarak CaH_2 üzerine damıtıldı (685 torr'da k.n. 98°C).

Su : İki kez damıtıldı.

Azobenzen : (Fluka) önce damıtıldı, sonra iki kez etanolden kristallendirilerek saflandırıldı.

Piridin : (Fluka) CaH_2 üzerinde iki gün kaynatıldıktan sonra yine CaH_2 üzerine damıtıldı.

Sikloheksan : (Merck) derişik H_2SO_4 ile renksiz oluncaya kadar yıkandı. Üç kez saf su ile yıkandıktan sonra Na_2CO_3 çözeltisi ile yıkandı, tekrar su ile yıkandıktan sonra CaCl_2 üzerinde iki gün bekletildi ve süzüldü. İki gün P_2O_5 üzerinde bekletildi. Sodyum üzerinden fraksiyonlandırılarak damıtıldı.

Karbondetraklorür : (Merck) doymuş KOH çözeltisi ile dört saat çalkalandı. Sonra sırası ile su, % 5 lik H_2SO_4 , ve tekrar su ile üç-dört kez yıkandı. CaCl_2 üzerinde bir-iki gün bekletildikten sonra P_2O_5 üzerinde fraksiyonlandırılarak damıtıldı (685 torr'da k.n. $74-74,5^\circ\text{C}$).

2.2. Yüksek Vakum Sisteminde Çalışma Yöntemi

Yüksek vakum sistemi, bor-silikat camından yapıl-

mış, yüksek vakum şartlarına dayanıklı muslukları olan kapalı bir sistemdir (Şekil 2). Bu sisteme aynı cam türünden bir aygıt (balon, mezür, tüp gibi) bağlanabileceği gibi, bu aygıt sistemden ayrılabilir. Ancak bu aygıtı sisteme bağlamak ya da sistemden ayırmak özel bir teknik ile yapılmaktadır.

Sisteme Cam Bir Aygıtın Bağlanması :

Bir cam aygıt 800°C taki havagazı-oksijen alevi (camcı hamlacı ile) yardımı ile, cam eritilerek vakum sistemine kaynatılır. Sistem pompalanır ve kaynak yapılan yerde özel bir dedektör ile delik olup olmadığı kontrol edilir. Metinde "sisteme bağlandı" terimi bu işlemi anlatmak için kullanılmaktadır.

Sistemden Cam Bir Aygıtın İçindeki Vakum Şartlarını Koruyarak Ayrılması :

Cam bir aygıtı sistemden ayırmak için "boğum" adını verdiğimiz özel kısımlar (Şekil 4 de X_1, X_2 ve X_3 boğumları) alev ile eritilir. Erimiş olan cam birbirine yapışarak kapanır (atmosfer basıncı, erimiş halde ve içi vakum olan camı birbirine yaklaştırır). Kapanmış ve erimiş halde olan cam hafifçe çekilerek sistem ayrılır. Bu şekilde yapılan ayırmada hem cam aygıt, hem de vakum sistemi vakum şartlarını korur. Bu işlem "alev ile kesme" diye belirtilecektir.

Boğum : Bir cam borunun iç çapı dar fakat cidarlarının etli olduğu kısımdır.

Sıvı Azotla Damıtma Yöntemi :

Vakum şartlarında bir kabın için de bulunan sıvı (çözücü v.b.) bir başka kaba sıvı azotla damıtma yöntemi ile aktarılabilir. Bu yöntem ile aktarma sırasında sıvı, dış atmosferden korunduğu için, kimyasal saflığını kaybetmez. Bu işlemde içine sıvı aktarılacak kap, sıvı azotla soğutulur ve içinde sıvı bulunan balonun musluğu açılır. Buharları soğuk balonun çeperlerinde donarak toplanır. Damıtma sonunda musluklar kapatılır ve katı haldeki madde, karbontetraklorür banyosu ile ısıtılarak (çatlama- rı engellemek için) eritilir.

Ampül : Bir cam boruyu iki ayrı bölgeye bölen ince bir cam zardır (Şekil 4 de A ampülü). Bu zar 2,5-3 atmosfer dış basınca dayanıklıdır. Gerektiğinde ampül, cam borunun dışındaki bir mıknatıs yardımı ile, borunun içinde bulunan ve camla kaplı bir demir çubuk ile kırılabilir. Böylelikle cam borunun iki ayrı bölgesi arasındaki sınır kaldırılabilir.

2.3. Yüksek Vakum Şartlarında Demir (III) Klorür ile Çalışma Yöntemi

Demir (III) klorür suyu çok kuvvetli ve tersinmez olarak koordine etmektedir. Demir (III) klorürden türetilen bir katalizörün, tekrarlanabilir sonuçlar vermesi, ancak saf demir (III) klorürün susuz ortamda kullanımı ile başarılabilir. Böyle bir ortam ise ancak yüksek vakum tekniği ile gerçekleştirilebilir.

2.3.1. Demir (III) klorürün yüksek vakum sistemine alınması

Şekil 3 de görülen B₁ balonuna demir (III) klorürün kuru (nemsiz) ortamda doldurulması için, "kuru azot kutusu" kullanıldı. Kuru azot kutusu, içine araç-gereç koyabilmek için içiçe izole edilmiş iki kapısı, kapıları kapandıktan sonra dışarıdan çalışabilmek için plastik eldivenleri ve kutunun içini kurutabilmek için gaz giriş ve çıkış muslukları olan kapalı bir sistemdir. Azot gazı kutuya sırası ile derişik H₂SO₄ (% 98) tuzağından, katı KOH ve P₂O₅ kayıkçıklarından geçirilerek verildi. Çıkışta ise kutunun basıncı düştüğü zaman, havanın kutuya girmesini engellemek amacı ile yağ tuzağı kullanıldı. Ayrıca kutunun içinde nem tutucu olarak P₂O₅ tabakları bulundu. Azot kutusuna daha önce kullanılmamış bir demir (III) klorür (Riedel-De Haen, Eisen (III) chlorid sublimiert) şişesi, Şekil 3 de A ile gösterilen aygıt ve gerekli araç-gereçler konduktan sonra kapıları kapatıldı. Kutuya verilen kuru azot, ince bir hortum yardımı ile Şekil 3 de A ile gösterilen aygıtın içinden dolaştırılarak geçirildi. Kutudan 7-8 saat sürekli kuru azot geçirildikten sonra B₁ balonuna demir (III) klorür dolduruldu. Balonun R rodajı silikon yağla yağlanarak kapatıldı ve A ile gösterilen aygıt Şekil 3 de görüldüğü gibi yüksek vakum sistemine bağlandı.

2.3.2. Demir (III) klorürün süblimleştirilmesi

Kuru azot atmosferi altında yüksek vakum sistemine alınan ticari demir (III) klorür, bir kez de klor gazı

atmosferi altında ve düşük basınçta süblimleştirilerek saflandırıldı. Bu amacı gerçekleştirmek için Şekil 3 de görülen sistem kullanıldı.

Bu sistemde bulunan maddeler :

1. T_1 ve T_2 tuzaklarında su, T_3 tuzağında derişik H_2SO_4 ,
2. B_1 balonunda demir (III) klorür, B_3 balonunda derişik HCl ve B_4 balonunda katı $KMnO_4$,
3. K kayıkçığında P_2O_5 .

Sistem hazırlandıktan sonra sırası ile şu işlemler yapıldı.

a. M_2 musluğu kapalı M_3, M_4 ve M_5 muslukları açık iken sistem pompalandı*. M_2 musluğu da ara sıra açılarak B_4 balonu ve tuzaklardaki gazlar pompalandı. Sonra A_1 ampülü d demir çubuğu ile kırılarak B_1 ve B_2 balonlarındaki gazlar boşaltıldı ve sistem tümü ile pompalandı.

b. M_4 ve M_3 muslukları kapalı M_2 musluğu açık iken M_1 musluğu yardımı ile B_3 balonundan içinde katı $KMnO_4$ olan B_4 balonuna yavaş yavaş HCl çözeltisi akıtıldı. Oluşan klor gazı sırası ile T_1, T_2 ve T_3 tuzaklarından geçirildi ve K kayıkçığı üzerinde toplanmasına izin verildi. Sonra M_2 musluğu da kapatılarak klor gazı, K kayıkçığı üzerinde hapsedilerek kuruması için bir gece bekletildi.

* Sistemin pompalanması: Vakum sisteminin vakum pompası ve civalı difüzyon pompası ile camlar hafif alevle ısıtılarak en az 3-4 saat pompalanmasıdır.

c. T₄ tuzağı sıvı azota daldırıldı ve M₃ musluğu açılarak kurumuş olan klor gazı T₄ tuzağına dolduruldu.

d. M₃ ve M₅ muslukları kapandıktan sonra, M₄ musluğu açıldı ve T₄ tuzağı altından sıvı azot çekilerek klor gazı yavaş yavaş buharlaştırılarak B₁ ve B₂ balonlarına dolmasına izin verildi. Klor gazı tümü ile buharlaşmadan önce, bir iki damla sıvı klor kaldığı zaman M₄ musluğu kapatıldı ve M₃ musluğu açıldı.

e. B₁ balonu ısıtıcı manto, L borusu ise sarmal bir ısıtıcı ile ısıtılarak demir (III) klorür, klor gazı atmosferi altında düşük basınçta süblimleştirildi. Süblime demir (III) klorür N kabında toplandı.

2.3.3. Demir (III) klorür-propilen oksit katalizörünün hazırlanması

Süblimleştirme işlemi tamamlandıktan sonra, M₅ musluğu açılarak klor gazı pompalandı. N kabında toplanmış olan süblime demir (III) klorür üzerine, propilen oksitin aşırısı damıtıldı. Ekzotermik bir reaksiyon ile demir (III) klorür ve propilen oksit, eterde ve propilen oksitte çözünen bir katalizör verdi. Oluşan katalizör propilen oksitte çözümlenerek B₂ balonunda toplandı. Çözelti sıva azot ile dondurularak X boğumundan alev ile kesildi. Daha sonra Şekil 4 de görülen sistem hazırlandı. Şekil 4 deki M₁ ve M₂ muslukları açılarak sistem pompalandı. Sonra A ampülü kırılarak propilen oksitin fazlası uçuruldu. Erimiş zift kıvamında ve renginde bir madde elde edildi. Magnetik karıştırıcı ile sürekli karıştırılarak 80°C lık su banyosunda birer saat ara ile her keresinde 5-10 ml eter katali-

zör üzerine damıtıldı ve tekrar uçuruldu. Bu şekilde katalizör üç-dört kez eter ile yıkandıktan sonra sistem 80°C ta 3 saat daha pompalandı.

Kurutma işleminden sonra katalizör üzerine 150 ml kadar eter damıtıldı. Çözelti sıvı azotla donduruldu ve Şekil 4 de görünen X₁, X₂ ve X₃ boğumlarından alev ile kesildi. Çözelti magnetik karıştırıcı ile karıştırıldı, ters çevrildi ve S süzgecinden süzülerek B₁ balonuna dolduruldu. M₁ ve M₂ rotaflo muslukları kapatılarak Şekil 2 de görüldüğü gibi yüksek vakum sistemine bağlandı. Gerktiğinde B₁ balonunda depolanan katalizör çözeltisi, B büreti ve M₁, M₂ muslukları yardımı ile ölçülerek, yüksek vakum şartlarında analiz kaplarına veya iletkenlik hücrelerine alındı.

2.4. Katalizörden Örnek Alınması ve Örneğin Analizi

Katalizör ileride gösterildiği gibi su (dolayısı ile havanın nemi) ile tersinmez ve hızlı bir reaksiyona girmektedir. Katalizörün havaya açılmadan tartılabilmesi için, aşağıda açıklanan yöntem uygulandı.

Hacimleri yaklaşık olarak 10-15 cm³ arasında değişen, boğumu ve bu boğumun ortasında işaret çizgisi olan özel analiz balonları hazırlandı (Şekil 2 ve Şekil 6). Bu balonlar açıkken ve A işaret çizgisine kadar saf su ile doluyken tartıldılar.

$$(\text{Balon} + \text{su})_{\text{tartımı}} = m_1$$

$$(\text{Balon} + \text{hava})_{\text{tartımı}} = m_2$$

$$(\text{Su})_{\text{tartımı}} = (m_1 - m_2)$$

(Havanın kütlesi, suyun kütlesi yanında önemsizdir).

İçine örnek alınacak balon vakuma takılarak (Şekil 6 ve Şekil 2) pompalandı. Belli bir hacim katalizör çözeltisi, B büretinden akıtılarak balona alındı. Eteri uçuruldu ve 80°C ta üç saat pompalandı. Sonra analiz balonu A boğumundan alev ile kesildi ve tartıldı.

$$(\text{Balon} + \text{katalizör})_{\text{tartımı}} = m_3$$

Balon B₃ çizgisinden çatlatılarak açıldı. Katalizör çözümlere başka bir kaba alındı. Analiz balonu temizlenip kurutulduktan sonra parçaları tartıldı.

$$(\text{Balon parçaları} + \text{hava})_{\text{tartımı}} = m_4$$

Son iki tartımın farkı, katalizör ile havanın kütleleri arasındaki farka eşittir.

$$(\text{Katalizör} - \text{hava})_{\text{tartımı}} = (m_3 - m_4)$$

Analiz edilen madde miktarları, az olduğu için havanın kütlesinin bilinmesi gerekir (havanın kütlesi, katalizör kütlesinin yaklaşık % 10'u kadardı). Bu neden ile katalizör kütlesi hesaplanırken "hava düzeltmesi" yapıldı. Bu düzeltme için m₁ ve m₂ tartımlarından ve havanın tartım anındaki yoğunluğundan yararlanıldı. m₁ ve m₂ tartımları arasındaki fark, suyun ölçüm sıcaklığındaki yoğunluğuna bölünerek balonun boğum bölgesine kadar olan hacmi (V) bulundu. Havanın ölçüm anındaki yoğunluğu ise eş büyüklükte olan ve hacmi bilinen (V_y) bir balonun, vakumda (m_v) ve kırıldıktan sonraki (m_k) tartımları arasındaki fark yardımı ile hesaplandı.

$$\text{Havanın ölçüm anındaki yoğunluğu} = d_h = \frac{m_k - m_v}{V_y} \quad (2.46)$$

Katalizör örneğinin kütlesi ise aşağıdaki eşitlik yardımı ile hesaplandı.

$$\text{(Örnek) tartım}_1 = (m_3 - m_4) = V \times d_h \quad (2.47)$$

Ürünün kütlesi, büretten alınan çözeltinin hacmine bölünerek, balonda depolanmış katalizör çözeltisinin konsantrasyonu hesaplandı. Çözeltinin konsantrasyonunu saptamak için yapılan ölçüm sonuçları Tablo 3'de verilmiştir.

Tablo 3. Katalizör derişimini saptamak için yapılan ölçüm sonuçları

Ölçüm	Konsantrasyon (g/cm ³)
Birinci ölçüm	0.0894
İkinci ölçüm	0.0883
Ortalama	0.0888

Yukarıda anlatıldığı gibi alınan katalizör örnekleri, derişik H₂SO₄'te güçlükle çözüldü. Belli bir hacime seyreltildi. Bu çözeltiden alınan örneklerdeki demir miktarı "O-fenantrolin yöntemi" (72) ile kolorimetrik olarak ölçüldü.

2.5. Katalizöre Su Katılması

Yukarıda nasıl hazırlandığı anlatılan katalizöre belirli oranlarda su katılması ile katalizörün katalitik etkinlik kazandığı ve propilen oksiti stereoregüler olarak katarak polimerleştiği daha önce Çolak (73) tarafın-

dan gözlenmişti. Katalizöre belirli oranda su katılması, aşağıda anlatılan yöntem ile gerçekleştirildi. Bu yöntemde su buharı belli hacim, sıcaklık ve basınçta ölçülerek katalizöre belirli mol sayılarında katıldı.

Katalizöre su katılmasını sağlamak amacı ile Şekil 5 de A ile gösterilen iletkenlik hücresi vakum sistemine bağlandı (Şekil 2 ve Şekil 5). Sistem pompalandıktan sonra, belirli bir hacim katalizör çözeltisi iletkenlik hücresine alındı. Hücre sıvı azota daldırılarak çözelti donduruldu. Alınan katalizör çözeltisindeki demir için gerekli su mol sayısı hesaplandı (H_2O/Fe mol oranı) vakum sistemine (Şekil 2) içinde saf su olan rodajlı bir balon takıldı M_7 ve M_{11} muslukları açılarak su içindeki gazlar pompalanarak uzaklaştırıldı. M_7 musluğu kapatılarak vakum sistemi pompalandı. Degaz işlemi 5-6 kez tekrarlandı. M_{11} musluğu kapatıldı. M_7 musluğu yavaş yavaş açılarak, vakum sistemine su buharının dolmasına izin verildi. Vakum sistemine verilen su buharının basıncı M civa manometresinden katodometre yardımı ile 0.1 torr hassasiyette okundu. Su buharı basıncı istenen düzeye ulaşınca M_7 musluğu kapatıldı. M_4 musluğuda kapatılarak belli bir sıcaklıkta ve belli basınçtaki su buharı hacmi bilinen B_2 balonuna hapsedildi. M_{11} musluğu açılarak sistem pompalandı. Sıvı azot yardımı ile 10 ml kadar eter B_3 rodajlı balonuna alındı. M_6 musluğu kapatıldı. M_3 ve M_4 muslukları açılarak B_2 balonundaki su buharı, sıvı azot içinde dondurulmuş olan eter üzerine alındı. M_3 musluğu kapatıldı. Karbontetraklorür ile eritildikten sonra rodaj

döndürülerek balon ters çevrildi. Eter, içinde kondan-
se olmuş su buharı ile birlikte iletkenlik hücre sine boşal-
tıldı. Hücre sıvı azot yardımı ile donduruldu. Ölçülü
miktar da (elektrotları örtecek kadar) eter daha hücreye
damıtılarak alındı. Hücre sıvı azot içerisinden çıkarıl-
madan X_1 boşumundan (Şekil 5) alev ile kesilerek sistem-
den ayrıldı. Karışım karbontetraklorür ile eritildikten
sonra iletkenlik hücre si sabit sıcaklık banyosuna daldı-
rıldı (40°C). Bir gece bekletildi. Bu şartlarda su buha-
rı ideal gaz varsayıldı ve basıncı aşağıda verilen ideal
gaz denkleminde hesaplandı.

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad (2.48)$$

2.6. Katalizörün İletkenlik Ölçümü İçin Hazırlan- ması

İletkenlik hücre sindeki katalizör üzerine su buharı
alınarak su ile etkileşmesi sağlandıktan sonra bir gece
 40°C lik sabit sıcaklık banyosunda bekletildi. İletken-
lik hücre si (Şekil 2 ve Şekil 5) vakum sistemine yan ko-
lundan tekrar bağlandı. Vakum sistemi pompalandı. A_1 am-
pülü d demir magneti ile kırıldı. Katalizör çözücüsü ve
eter uçurulduktan sonra sistem değişik sıcaklık ve süre-
lerde ısıtılarak pompalandı. Sıvı azot yardımı ile ölçü-
lü miktar da (elektrotları örtecek kadar) eter katalizör
üzerine damatıldı. Katalizör eter içerisinde eritildi.
(karbontetraklorür banyosunda) ve sabit sıcaklıkta ilet-
kinlik ölçümleri alındı.

2.7. Katalizörün Molekül Ağırlığının Tayini

2.7.1. Su katılmış ve fırınlanmış katalizörün molekül ağırlığının tayini

Molekül ağırlığı tayinleri aşağıda açıklanan izopi-yestik yöntemle yapıldı. Şekil 7 deki sistemin A bölümüne referans olarak konsantrasyonu belirli azobenzenin eterdeki çözeltisi alındı. Sistem R rodajından yüksek vakum sistemine bağlandı (Şekil 2 ve Şekil 7). Çözücüsü (eter) uçuruldu ve sistem pompalandı. X₁ boğumundan alev ile kesildi. Sistem B bölümünden tekrar vakum sistemine bağlandı. Sistem pompalandı belirli hacimde katalizör ve H₂O/Fe oranı 0,67 mol olmak üzere daha önce 2.5 bölümünde anlatıldığı şekilde su buharı alınarak katalizörle etkileşmesi sağlandı. Sistem sıvı azot içerisinden çıkarılmadan X₂ boğumundan alev ile kesilerek sistemden ayrıldı. Katalizör çözeltisi karbontetraklorür banyosunda eritildikten sonra sabit sıcaklık banyosuna (40°C) alındı. Bir gece sabit sıcaklık banyosunda bekletildi. Sistem ampülün bulunduğu yan kolundan tekrar vakum sistemine bağlandı. Sistem pompalandı, A₁ ampülü d demir magneti ile kırıldı. Katalizörün çözücüsü buharlaştırıldıktan sonra sistem 3 saat 80°C de ısıtılarak pompalandı. Sıvı azot yardımı ile daha önce alınan katalizör hacminin iki katı eter damıtıldı. Sıvı azot içerisinden çıkarılmadan X₃ boğumundan alev ile kesildi. Karışım karbontetraklorür banyosunda eritildi. Sistemdeki A₂ ampülü d demir magneti ile kırıldı. Sistem sabit sıcaklık banyosuna daldırıldı (37°C). Katalizör ve azobenzen bölmelerindeki çözeltilerin hacim-

leri aralıklı olarak ölçüldü. Her iki bölmedeki hacimlerin sabit kaldığı andaki hacimler okundu. Dengenin gerçek olduğunu kontrol etmek amacı ile eterin buharlaşıp yoğunlaşmakta olduğu bölme sıvı azotla soğutulularak, bu bölmeye eterin aşırısı alındı. Tekrar sabit sıcaklık banyosuna alınan sistemde eterin bu kez ters yönde distillendiği ve ilk gözlenen denge durumuna varıldığı gözlemlendi. Denge durumunda, azobenzen ve katalizör molaritesinin eşit olduğu varsayılarak (2.49) formülü yardımı ile katalizörün molekül ağırlığı hesaplandı.

$$M_K = M_A \cdot \frac{m_K \cdot V_A}{m_A \cdot V_K} \quad (2.49)$$

Bu eşitlikte M_K ve M_A katalizörün ve azobenzenin molekül ağırlığını m_K ve m_A katalizörün ve azobenzenin kütlelerini, V_K ve V_A ise katalizör ve azobenzen bölmelerinin denge hacimlerini simgeler.

2.7.2. Su katılmamış ve fırınlanmamış katalizörün molekül ağırlığının tayini

Şekil 7 deki sistemin A bölümüne referans olarak belirli konsantrasyonu belirli azobenzenin eterdeki çözeltisi alındı. R rodajından yüksek vakum sistemine bağlandı (Şekil 2 ve Şekil 7). Çözücüsü (eter) uçuruldu ve sistem pompalandı. X_1 boğumundan alev ile kesildi. Sistem B bölümünden tekrar vakum sistemine bağlandı. Sistem pompalandıktan sonra belirli hacimde katalizör sıvı azot yardımı ile B bölümüne alındı. Sıvı azot içerisinden çıkarılmadan X_3 boğumundan kesildi. Çözelti karbontetraklorür banyosunda eritildikten sonra A_2 ampülü d demir magneti

ile kırıldı. Sistem sabit sıcaklık banyosuna alındı (17°C). Katalizör ve azobenzen bölmelerindeki çözeltilerin hacimleri aralıklı olarak ölçüldü. Her iki bölmedeki hacimlerin sabit kaldığı andaki hacimler okundu. Dengenin gerçek olduğunu kontrol etmek amacı ile eterin buharlaşıp yoğunlaşmakta olduğu bölme sıvı azotla soğutulularak, bu bölme eterin aşırısı alındı. Tekrar sabit sıcaklık banyosuna alınan sistemde eterin bu kez ters yönde distillendiği ve ilk gözlenen denge durumuna varıldığı gözlemlendi. Denge durumunda, azobenzen ve katalizörün molaritesinin eşit olduğu varsayılarak (2.49) formülü yardımı ile katalizörün molekül ağırlığı hesaplandı.

2.8. Katalizörün Spektrofometrik İncelenmesi

Şekil 8 deki tüp vakum sistemine bağlandı (Şekil 2 ve Şekil 8). Sistem pompalandıktan sonra tüpe belirli konsantrasyonda katalizör alındı. Çözücüsü (eter) buharlaştırıldıktan sonra karbontetraklorür damıtılıp X₁ boğumundan alev ile kesildi. Tüp IR hücresi, enjektör ve gerekli aygıtlarla birlikte kuru azot kutusuna yerleştirildi. Kuru azot kutusundan 7-8 saat azot gazı geçirildikten sonra A₁ ampülü kırıldı. Çözelti enjektörle çekilerek IR hücre sine alındı ve IR spektrumu çekildi.

UV spektrumları için yüksek vakum şartlarında ölçüm yapabilecek rodajlı özel UV hücresi kullanıldı. Özel UV hücresi vakum sistemine bağlandı. Sistem pompalandıktan sonra belirli konsantrasyonda katalizör hücreye alındı. Çözelti sıvı azotla dondurulduktan sonra boğumdan alev ile kesildi. Çözelti karbontetraklorür banyosunda eritil-

dikten sonra UV spektrumunu çekildi.

Fırınlanmış ve hidrolizlenmiş katalizörün UV spektrumunun incelenmesinde de yine aynı şekilde özel UV hücresi vakum sistemine bağlandı. Sistem pompalandıktan sonra belirli konsantrasyonda katalizör UV hücresine alındı. $H_2O/Fe = 0.67$ mol olacak şekilde su buharı alınarak katalizörle etkileşmesi sağlandı. Hücre vakum sistemine bağlı olarak bir gece bekletildi. Çözücüsü (eter) uçuruldu 30 dakika $80^{\circ}C$ da ısıtılarak pompalandı. Sıvı azot yardımı ile tekrar ölçülmü miktarda eter distillendi sıvı azot içerisinden çıkarılmadan boşumdan alev ile kesildi. Çözeltili karbontetraklorür banyosunda eritildikten sonra UV spektrumunu çekildi.

2.9. Kullanılan Aletler

2.9.1. İletkenlik köprüsü

R.C. 16.B.2 model iletkenlik köprüsü kullanıldı.

2.9.2. İletkenlik hücresi

Şekil 5 de A ile gösterilen yüksek vakum şartlarında ölçüm yapabilecek platin elektrotlu özel iletkenlik hücresi kullanıldı.

İletkenlik hücresinin hücre sabiti, üç kez damıtılmış su ile hazırlanan değişik konsantrasyonlardaki KCl çözeltileri kullanılarak tesbit edildi. Her konsantrasyon için sabit sıcaklıkta direnç ölçümü yapıldı. Belirli sıcaklıkta verilen (38) öz iletkenlik değerlerinden yararlanarak $k = \kappa \cdot R$ formülü yardımı ile iletkenlik hücre sabiti tesbit edildi.

2.9.3. İzopiyestik molekül ağırlığı tayin aleti:

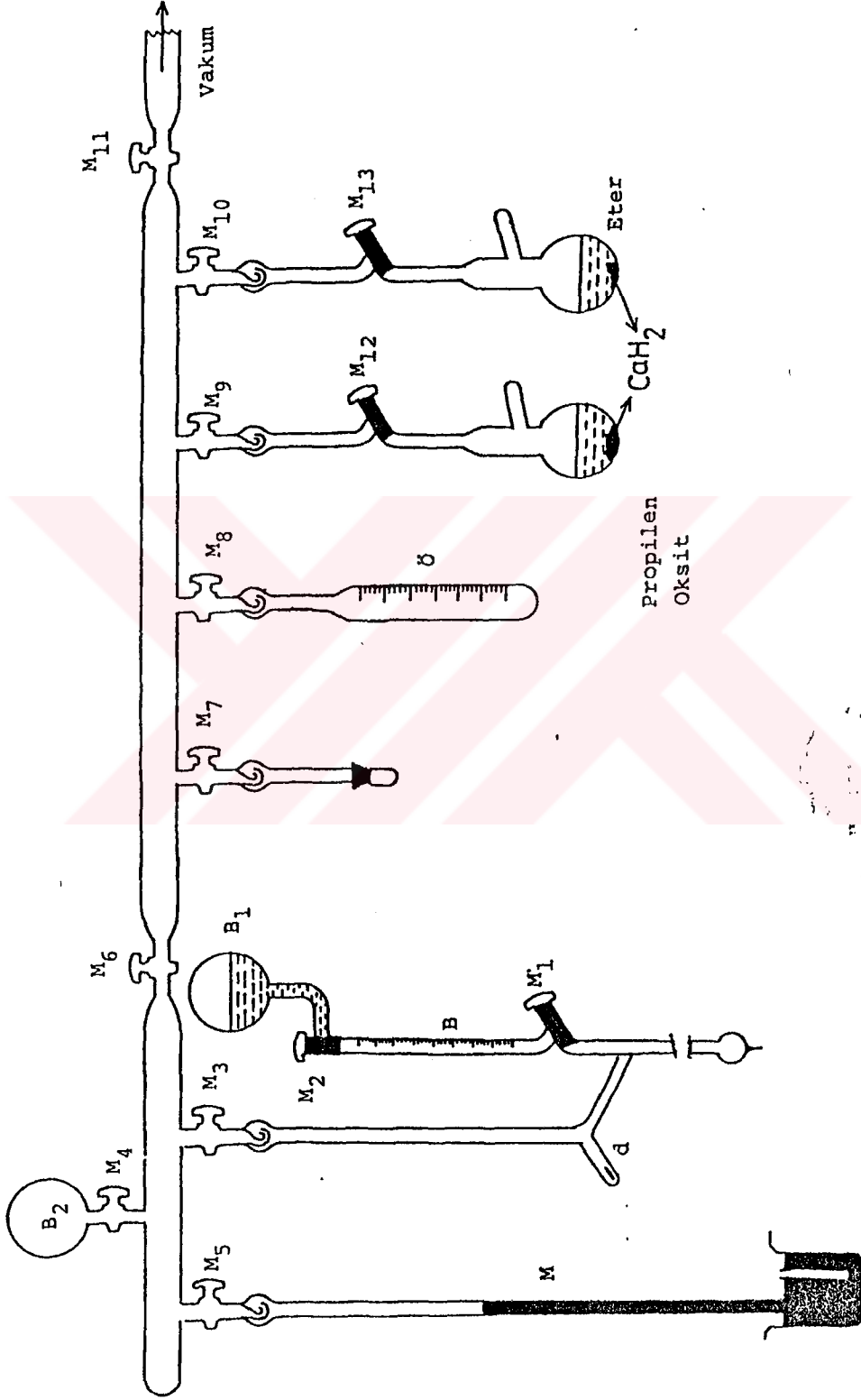
Şekil 7 de görülen yüksek vakum şartlarında çalışabilen cam ampüllü izopiyestik molekül ağırlığı ölçüm cihazı kullanıldı.

2.9.4. UV görünür bölge spektrofotometresi:

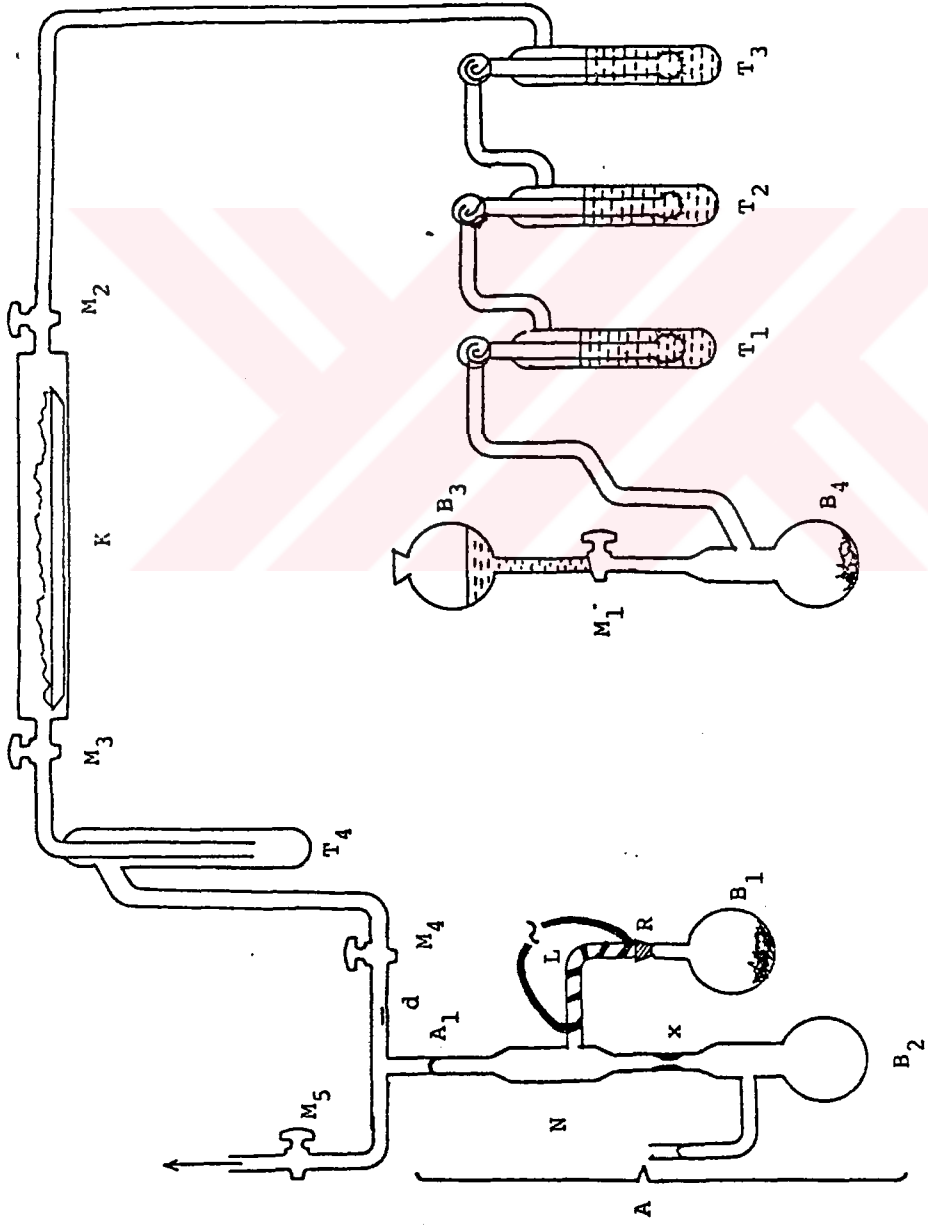
Bausch & Lomb spectronic 2000 model spektrofotometre kullanıldı.

2.9.5. IR spektrofotometresi :

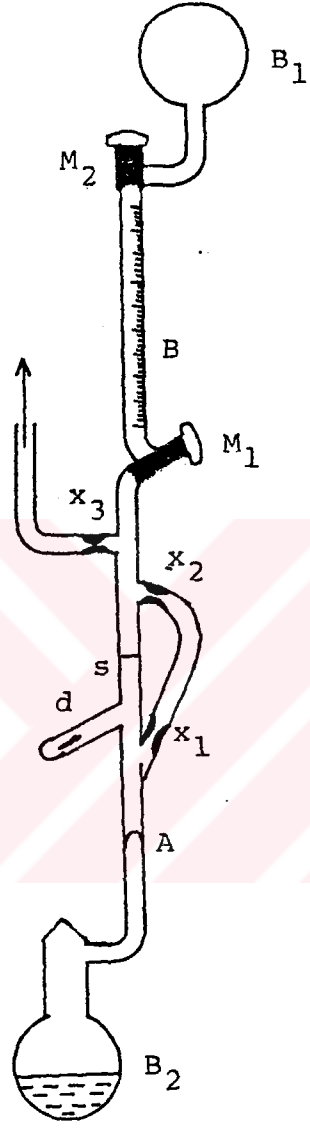
Perkin Elmer 1330 model spektrofometre kullanıldı.



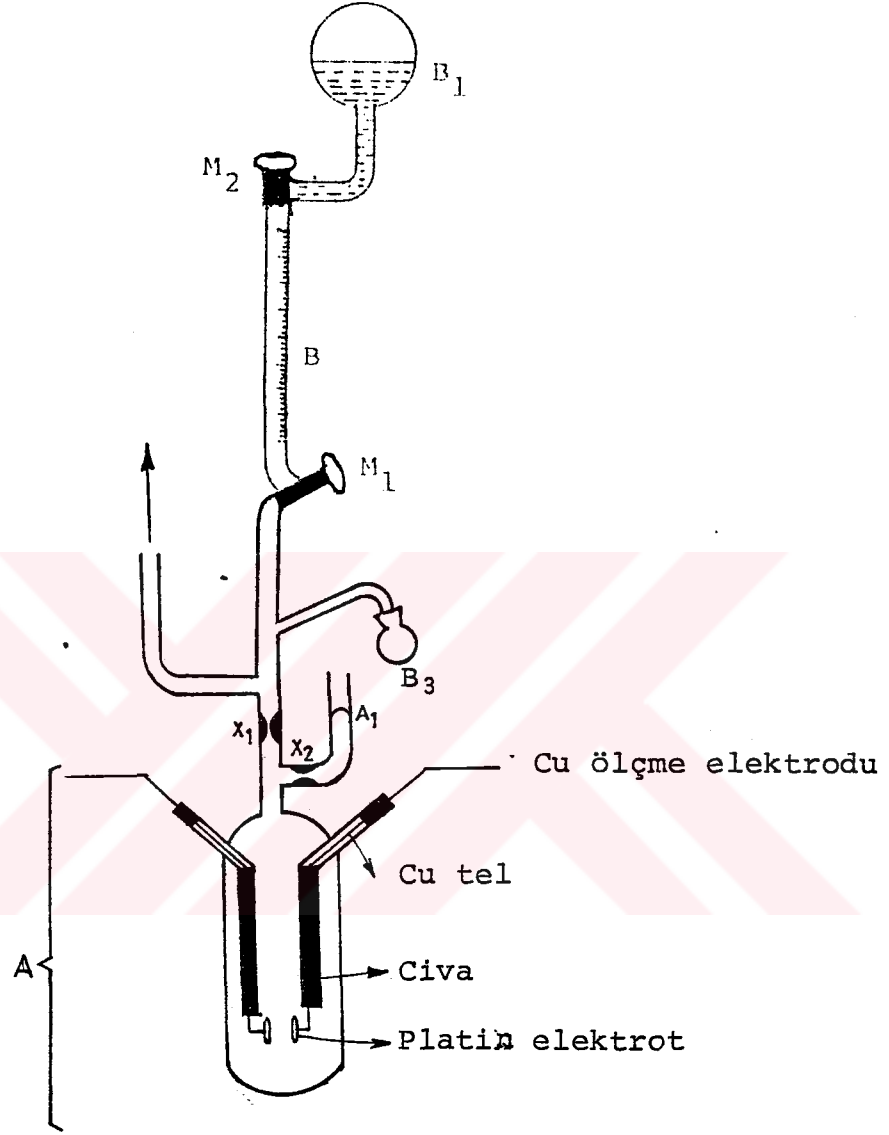
Şekil 2. Yüksek vakum sistemi



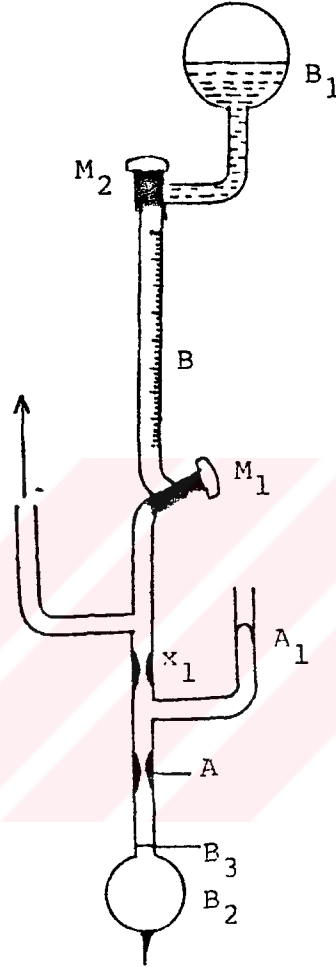
Şekil 3. Klor atmosferinde düşük basınçta demir (III) klorürü süblimleştirme sistemi



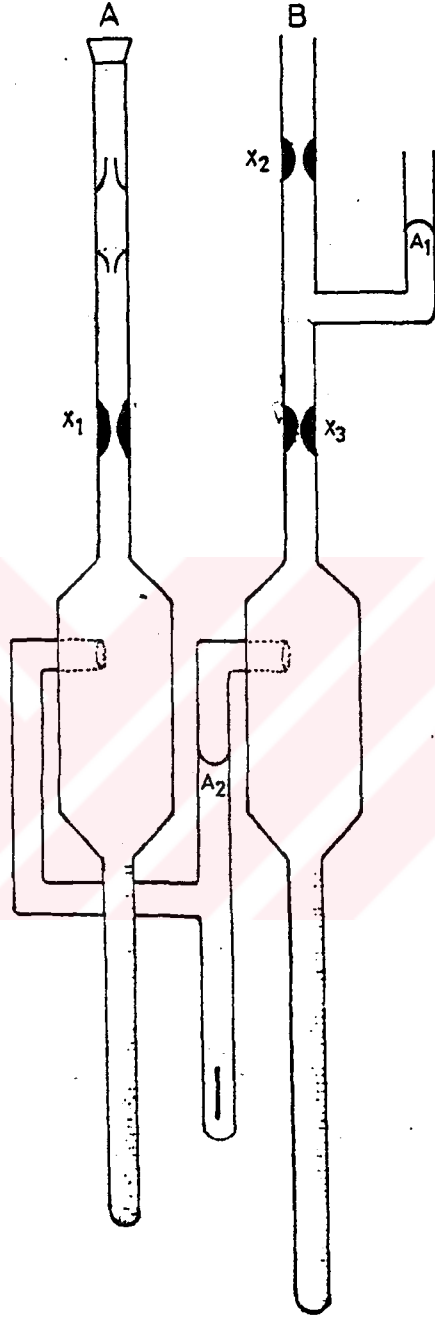
Şekil 4. Demir (III) klorür propilen oksit katalizörünün hazırlanması için gerekli düzenek.



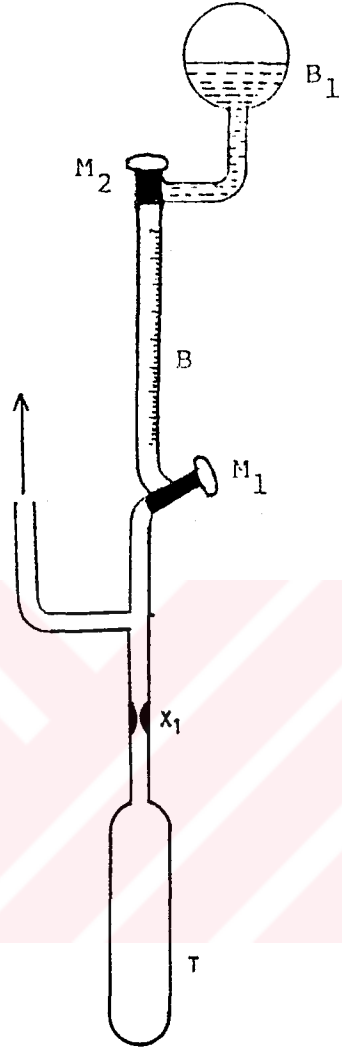
Şekil 5. İletkenlik hücresi ve katalizörün iletkenlik hücresine alınması için gerekli düzenek.



Şekil 6. Katalizörden analiz için örnek almak amacıyla analiz balonunu bağlı düzenek.



Şekil 7. İzopiyeetik moleköl ağırlığı ölçüm aleti.



Şekil 8. IR spektroskopisi incelenmesi için kullanılan tüp ve gerekli düzenek.

BÖLÜM 3

DENEL SONUÇLAR ve SONUÇLARIN TARTIŞILMASI

3.1. Pruitt-Baggett Kalatilözürünün Su ile Reaksiyonu

Çolak (73), su ile etkileştirilmiş Pruitt-Baggett katalizörünü birbirini izleyen üç aşamada hazırlamıştı:

a. Esmer-kahverengi Pruitt-Baggett katalizörünün eter çözeltisine molar oranlarda su katılması ve hidroliz reaksiyonunun tamamlanması için karışımın 40°C sıcaklıkta 48 saat bekletilmesi,

b. 48 saatlik bekleme süresi sonunda çözücü ve oluşabilecek uçucu hidrolizat ürünlerinin uzaklaştırılması amacı ile kalıntının 80°C da 3 saat süre ile fırınlanarak yüksek vakumda pompalanması,

c. Kalıntıya propilen oksit katılarak, polimerleşmenin başlatılması.

Bu araştırmada yukardaki aşamalarda oluşan reaksiyon, iletkenlik ölçümleri, molekül ağırlık ölçümleri ve spektroskopik ölçümler yardımı ile ayrıntılı olarak incelendi.

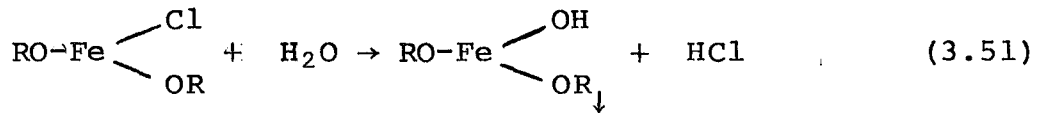
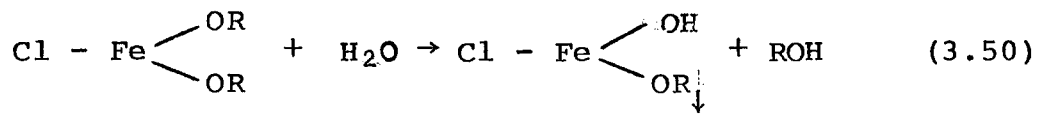
a. Pruitt-Baggett katalizörünün eter çözeltisinin ölçülebilir bir iletkenlik göstermediği ve sayı ortalama molekül ağırlığının 438 g/mol olduğu bulundu. Bu sayı or-

talama molekül ağırlığının denel yöntemler bölümünde verilen analiz sonuçları ile kabul edilebilir bir uyum içinde olduğu gözlemlendi (Tablo 4).

Tablo 4. Katalizörün analiz ve molekül ağırlığı tayin sonuçları

Analiz sonucu (% Fe)	: 11.28
Analiz sonucu beklenen molekül ağırlığı	: 495.n
İzopiyyetik molekül ağırlığı	: 438
Molekül başına demir atomu (n)	: 438 : 495 = 0.89

Pruitt-Baggett katalizörünün eter çözeltilisine su katılması ile, 48 saat süresince (40°C da) Çolak (73) ın gözlemleri ile uyumlu olarak, sürekli olarak artan esmer bir çökelti oluşumu gözlemlendi. Bu gözlem, Çolak (73) ın ileri sürdüğü (3.50) ya da (3.51) nolu denklemde oluşan hidrolizat oluşumu ile açıklanabilir.



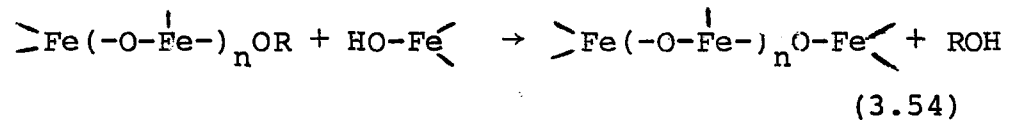
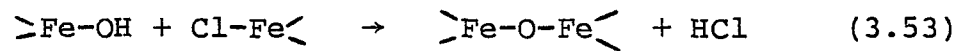
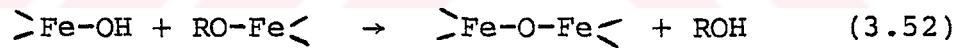
Çökelek oluşumu süresince, karışımda ölçülebilir bir iletkenlik gözlenmedi.

b. Hidrolizatın fırınlanması : Çolak (73) ın, çözücü ve uçucu hidrolizat ürünlerini uzaklaştırmak amacı

ile uyguladığı, kalıntının 80°C da 3 saat süre ile yüksek vakumda fırınlanarak pompalanması işlemi süresinde "kalıntının kuruması" amacını aşan kimyasal bir değişim olduğu bu araştırmada saptandı. Fırınlama süresinde olan bu reaksiyonu kanıtlayan gözlemler aşağıda sıralanmıştır.

1. Yukarda açıklanan a aşamasında, eter içinde oluşan esmer çökelti, fırınlama sonunda, yine eter içinde kolaylıkla çözünen kızıl-kahve renkte bir maddeye dönüşmektedir.

2. Gerek Pruitt-Baggett katalizörünün eterdeki çözeltisi gerekse a aşaması boyunca oluşan heterojen karışım elektriksel iletkenlik göstermedikleri halde fırınlama işlemi sonucu elde edilen eter çözeltisinin iletken olduğu saptandı (Tablo 5). Fırınlanmış hidrolizatın iyonik iletkenlik göstermesi fırınlama işlemi süresinde Fe-O-Fe bağlarının oluştuğu şeklinde yorumlanabilir:

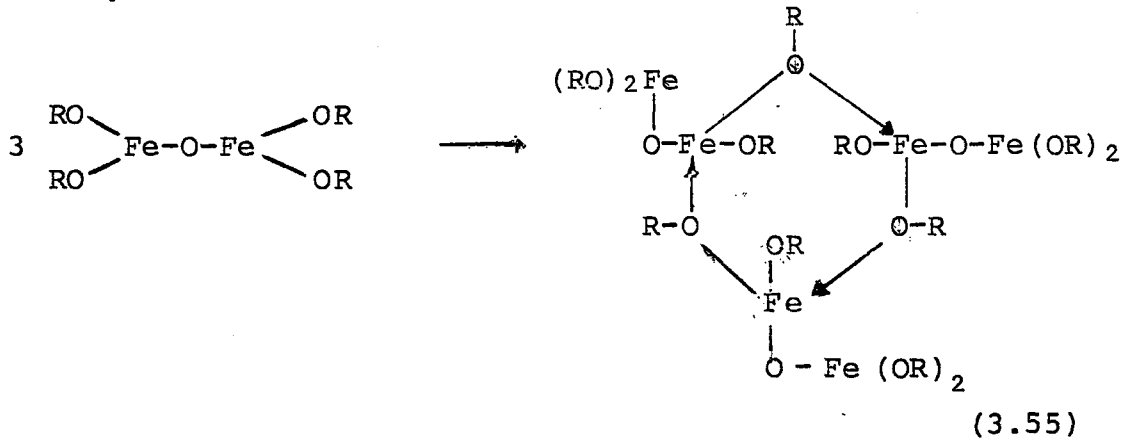


Yukardaki yorum >Zn-O-Zn< (47) ve >Al-O-Al< (26,74) gibi metal-oksijen-metal bağlarının iyonik iletkenlik göstermeleri ve bu tür bileşiklerin stereoregüler katalizör olmaları ile desteklenmektedir.

3. Pruitt-Baggett katalizörünün mol H₂O/mol Fe(r): 0.67 oranında hidrolizi ve hidrolizatın fırınlanması işlemlerinden sonra, Pruitt-Baggett katalizöründen oluşan ürünün görünür sayı ortalama molekül ağırlığı 438 g/mol den yaklaşık 10 kat artarak 4410 g/mol değerine yükselmektedir. Bu bulguda (3.52, 3.53, 3.54) nolu denklemlerle uyum içindedir.

Bu nedenle bu tezde Pruitt-Baggett katalizörünün fırınlanmış hidrolizatları Poli (alkoksi demir oksit) (PADO) olarak adlandırılmıştır. Gerek >Zn-O-Zn< ve gerek >Al-O-Al< bileşikleri eterik çözeltide moleküller arası assosiasyonlar nedeni ile polimoleküler kompleksler halindedirler (47,75). Bu nedenle ölçülen sayı ortalama molekül ağırlığının PADO'nun (3.54) nolu eşitlikte gösterilen polimerleşme derecesini, doğru olarak simgelediği kuşkuludur.

İleriki tartışmalara bir zemin sağlamak amacı ile PADO'nun olası trimerleşmesi, (3.55) nolu eşitlikte verilmiştir.



Tablo 5. Fırınlanmış ve hidrolizlenmiş katalizörün iletkenliğinin zamanla değişimi

Zaman (dk)	Λ_m ($\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$)
1	0.0546
2	0.0479
3	0.0439
4	0.0406
5	0.0377
6	0.0359
7	0.0344
8	0.0329
9	0.0316
10	0.0304
15	0.0273

$\text{H}_2\text{O}/\text{Fe}$: 0,75, fırınlama süresi : 30 dakika, fırınlama sıcaklığı 80°C , çözelti hacmi : 20 cm^3 , ölçüm sıcaklığı : 15°C

3.2. PADO'nun İyonlaşması ve Çözücü Molekülü ile Bağlanmış İyon Çiftlerinin Oluşması

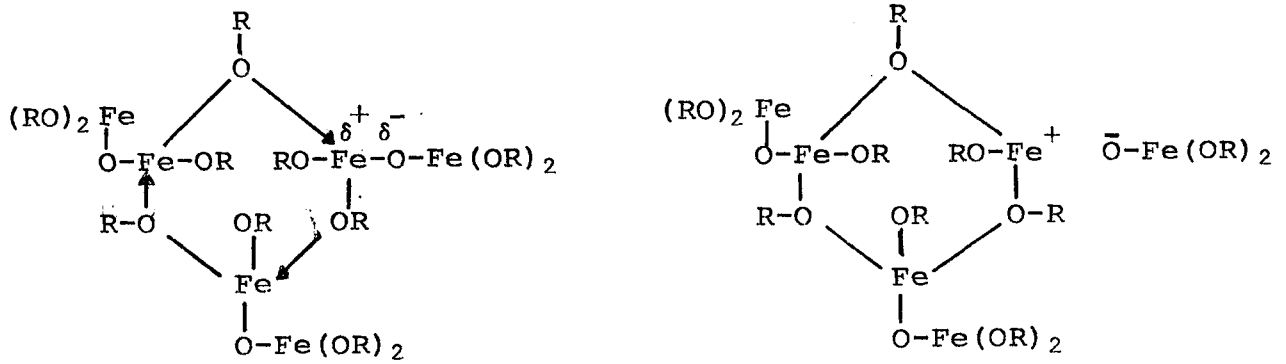
Pruitt-Baggett katalizörünün, $r = 0.67$ ve $r = 0.75$ oranlarında hidrolizlenmesi ve 30 dakika 80°C da fırınlaması şeklinde hazırlanan PADO örnekleri sürpriz iletkenlik özellikler gösterdiler. Fırınlanmış (kuru) PADO örnekleri, eter (çözücü) katılması ile elektriksel iletkenlik gösteren çözeltiler verdiler. Ancak çözeltinin

bekletilmesi ile elektriksel iletkenliğin zamanla sürekli olarak azalıp, sonuçta bu araştırmada kullandığımız Wheastone köprüsünün ölçüm sınırları altına düştüğü gözlemlendi. Ancak, ölçülebilecek bir iletkenlik göstermeyen "bekletilmiş bir çözeltinin" buharlaştırılıp kalıntısının 40°C da 30 dakika süre ile pompalanıp kurutulmasından sonra elde edilen PADO kalıntısının eter katılması ile yine iletken özellik kazandığı ve bu özelliğin bekletince bir önceki çözeltidekine eşit hızla azalıp kaybolduğu gözlemlendi. Diğer bir deyişle PADO örneklerinin iletkenlikleri eter çözeltisinin bekletilmesi ile kayboluyor, eterin buharlaştırılıp, kalıntısının kurutulması ile tekrar yeniden kazanılıyordu.

Tablo 6 ve Şekil 9, Tablo 7 ve Şekil 10, Tablo 8 ve Şekil 11, Tablo 9 ve Şekil 12, Tablo 10 ve Şekil 13, Tablo 11 ve Şekil 14, Tablo 12 ve Şekil 15, Tablo 13 ve Şekil 16 ve Tablo 14 ve Şekil 17 de eter içindeki PADO'nun iletkenliğinin kinetikçe ikinci dereceden bir değişimle azalıp yok olduğu görülmektedir. Bu değişimin çeşitli PADO konsantrasyonlarında ölçülen hız sabitleri ve Şekil 9,10,11,...16,17 den ekstrapolasyon ile elde edilen başlangıç molar iletkenlikler (mol demir atomu başına) Tablo 15 de verilmiştir.

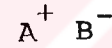
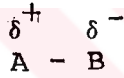
İletkenliğin kaybolması ve çözücünün uzaklaştırılarak kurutulması sonucu yeniden kazanılmasını çözücü molekülü ile bağlanmış iyon çiftlerinin oluşması ve kurutma işlemi süresince bağlayıcı çözücü moleküllerinin sistemden uzaklaştırılması ile açıklayabiliriz. Bu modele göre:

a) Kuru PADO'da polarize bağlar, ya da iyon çiftleri eterin katılması ile serbest iyonlar verir. Aşağıdaki (3.56) nolu eşitlikte, polarize bağlı iyonlar ve serbest iyonlar arasında, hızla kurulduğu varsayılan denge gösterilmiştir.

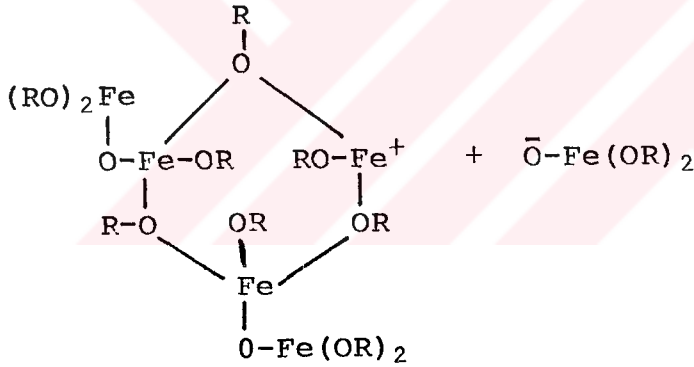


Polarize bağlar

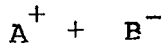
İyon çiftleri



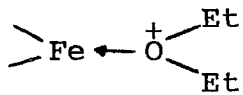
(3.56)



Serbest iyonlar



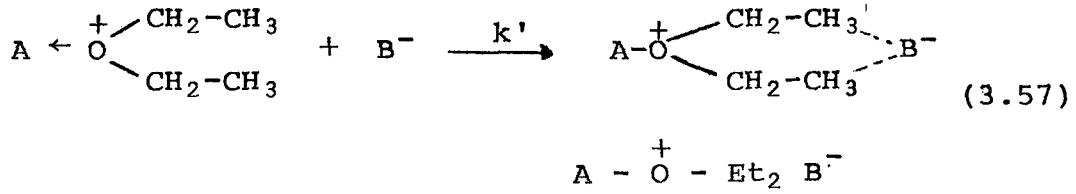
Oluşan Fe^+ iyonları, Lewis bazı olan çözücü ile



(ya da $A \leftarrow \overset{+}{\text{O}} \text{Et}_2$) oksonyum iyonlarını verirler.

Oksonyum iyonu oluşması, polarize bağların, iyon çifti oluşturmasından sonra ya da önce olabilir. Dengelerin hızla kurulması şartı olmaksızın ya da oksonyum

iyonlarının bir ya da daha çok adımda oluşması durumlarında da aşağıda tartışılan kinetik analiz geçerli olacaktır. Çözeltinin beklemesi ile bir çökme olmaksızın iyonik iletkenliğin azalması, (3.57) nolu eşitlikte tanımlanan, yavaş bir reaksiyonun olduğunu gösterir.



Yukardaki reaksiyonun ürünü olan eter molekülleri ile bağlı iyon çiftleri $\text{A}-\text{O}^+-\text{Et}_2 \text{B}^-$ elektriksel iletkenlik göstermeyecek, ancak sistem kurutulursa, (3.56) nolu eşitlikte görüldüğü gibi polarize bağlar ($\text{A}^{+\delta}-\text{B}^{-\delta}$) ya da iyon çiftleri ($\text{A}^+ \text{B}^-$) oluşarak iletkenlik yeniden kazanılacaktır. Beklemekte olan eter çözeltisinde herhangi bir anda gözlenen iletkenlik, oksonyum iyonu ve anyonun iletkenlikleri toplamıdır.

$$\Lambda = \lambda_+ + \lambda_- \quad (3.58)$$

Anyon ve katyonun gözlenen derişim bölgesinde taşıma sayılarını sabit varsayarak, (3.59) nolu eşitlik yazılabilir.

$$\frac{\lambda_+}{\Lambda} = t_+ \quad \text{ve} \quad \frac{\lambda_-}{\Lambda} = t_- \quad (3.59)$$

Öte yandan iyonik iletkenlikler anyon ve katyonun ani derişimleri ile orantılı olduğuna göre (3.60) nolu eşitliği yazabiliriz.

$$\begin{aligned}\lambda_- &= \Lambda t_- = C_1 [B^-] \\ \lambda_+ &= \Lambda t_+ = C_2 [A-O^+Et_2]\end{aligned}\quad (3.60)$$

Sistemin iletkenliğinin kaybloma hızı (3.57) nolu reaksiyonun hızına eşit olacağı için (3.61) ve (3.62) nolu eşitlikleri yazabiliriz.

$$\frac{-d\Lambda}{dt} = \frac{d[A-O^+Et_2 \cdot B^-]}{dt} = k'[A-O^+Et_2][B^-] \quad (3.61)$$

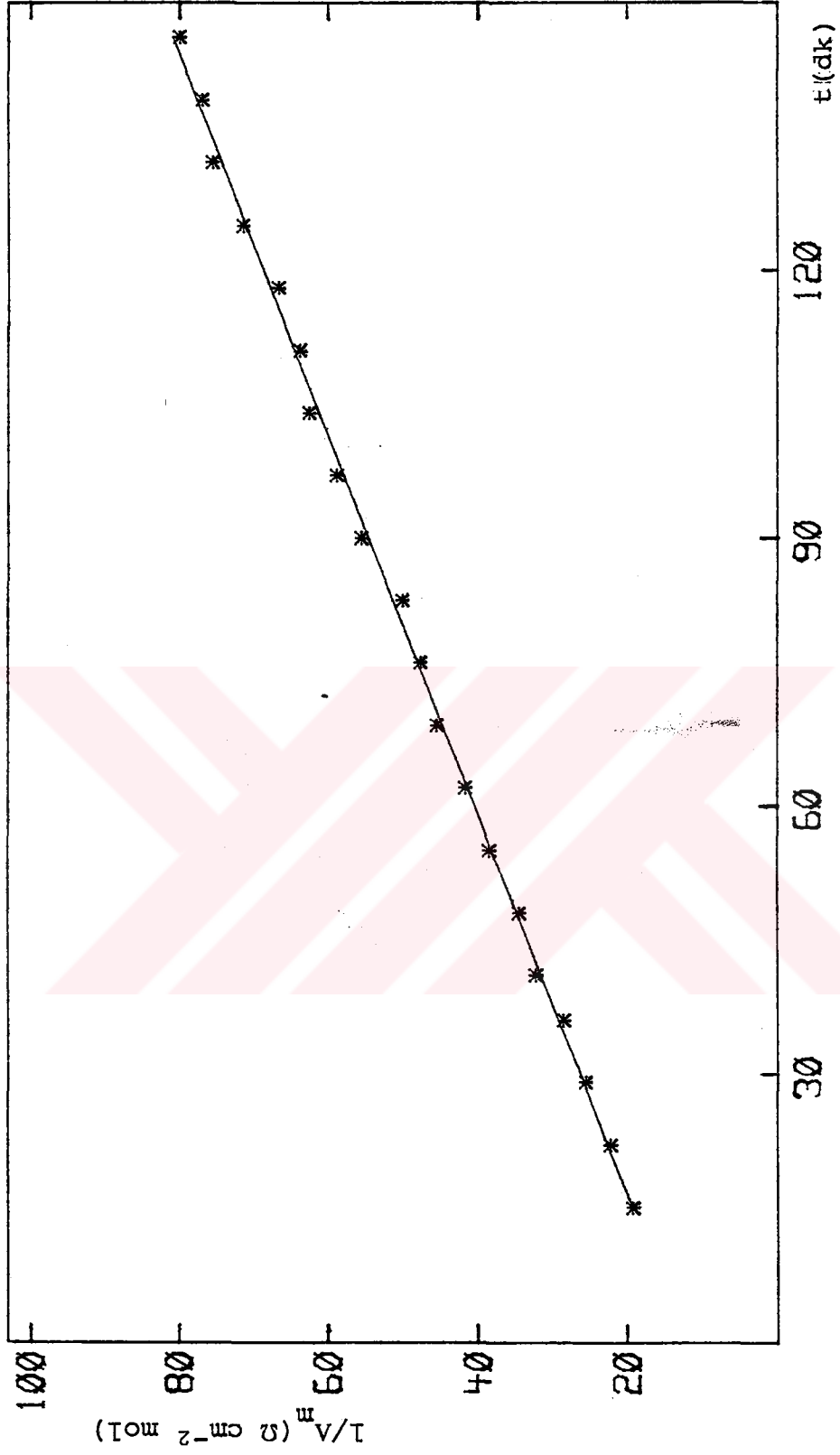
$$\frac{-d\Lambda}{dt} = \frac{k't_+t_-}{C_1 \cdot C_2} \cdot \Lambda^2 = k \cdot \Lambda^2 \quad (3.62)$$

(3.62) nolu eşitlik denel olarak gözleendiği gibi, iletkenliğin kinetikçe ikinci dereceden bir hızla azalmasını açıklar.

Tablo 6. PADO 1'in eter çözeltilisinin 20 cm³ hacimde iletkenliğinin zamanla değişimi

Zaman (dk)	Λ_m ($\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$)	$1/\Lambda_m$ ($\Omega \text{cm}^{-2} \text{mol}$)
15	0.0520	19.23
22	0.0450	22.22
29	0.0390	25.64
36	0.0350	28.57
41	0.0310	32.26
48	0.0290	34.48
55	0.0260	38.46
62	0.0240	41.67
69	0.0220	45.45
76	0.0210	47.62
83	0.0200	50.00
90	0.0180	55.55
97	0.0170	58.82
104	0.0160	62.50
111	0.0157	63.69
118	0.0150	66.66
125	0.0140	71.43
132	0.0136	73.53
139	0.0130	76.92
146	0.0125	80.00

PADO 1 : H₂O/Fe : 0.67, fırınlama süresi : 30 dakika,
fırınlama sıcaklığı 80°C. Ölçüm sıcaklığı:25°C.



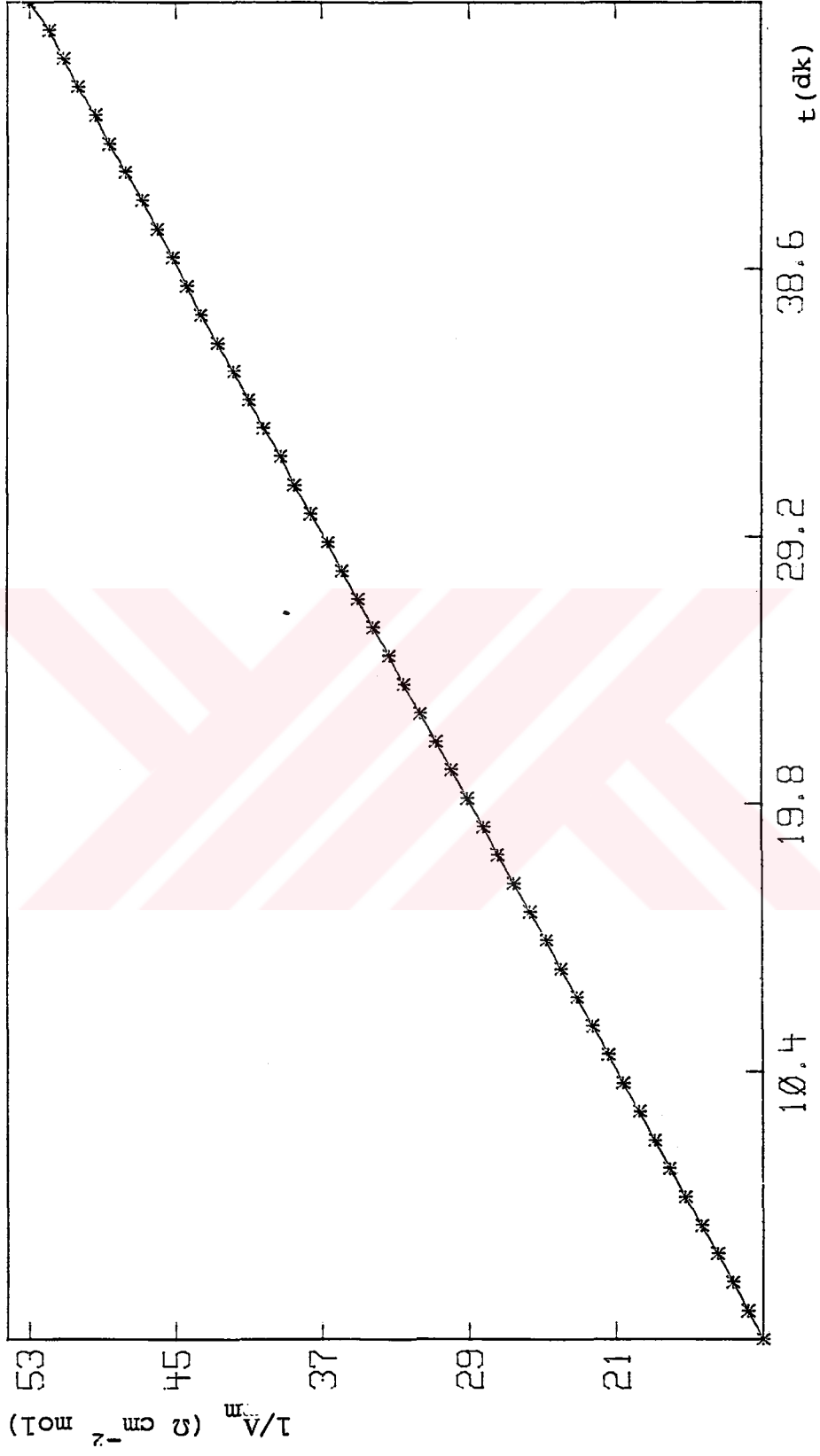
Şekil 9. PADO'in eter çözeltisinin 20 cm³ hacimde 1/Λ_m zamanla değişimi.

Tablo 7. PADO l'in eter çözeltisinin 30 cm³ hacimde iletkenliğinin zamanla değişimi

Zaman (dk)	Λ_m ($\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$)	$1/\Lambda_m$ ($\Omega \text{cm}^{-2} \text{mol}$)
1	0.0784	12.75
2	0.0735	13.60
3	0.0692	14.44
4	0.0654	15.29
5	0.0619	16.15
6	0.0588	17.00
7	0.0560	17.86
8	0.0535	18.69
9	0.0512	19.53
10	0.0490	20.41
11	0.0471	21.23
12	0.0453	22.07
13	0.0436	22.94
14	0.0420	23.81
15	0.0406	24.63
16	0.0392	25.51
17	0.0379	26.39
18	0.0367	27.25
19	0.0357	28.01
20	0.0346	28.90
21	0.0336	29.76
22	0.0327	30.58
23	0.0318	31.45
24	0.0309	32.36

Tablo 7'nin devamı

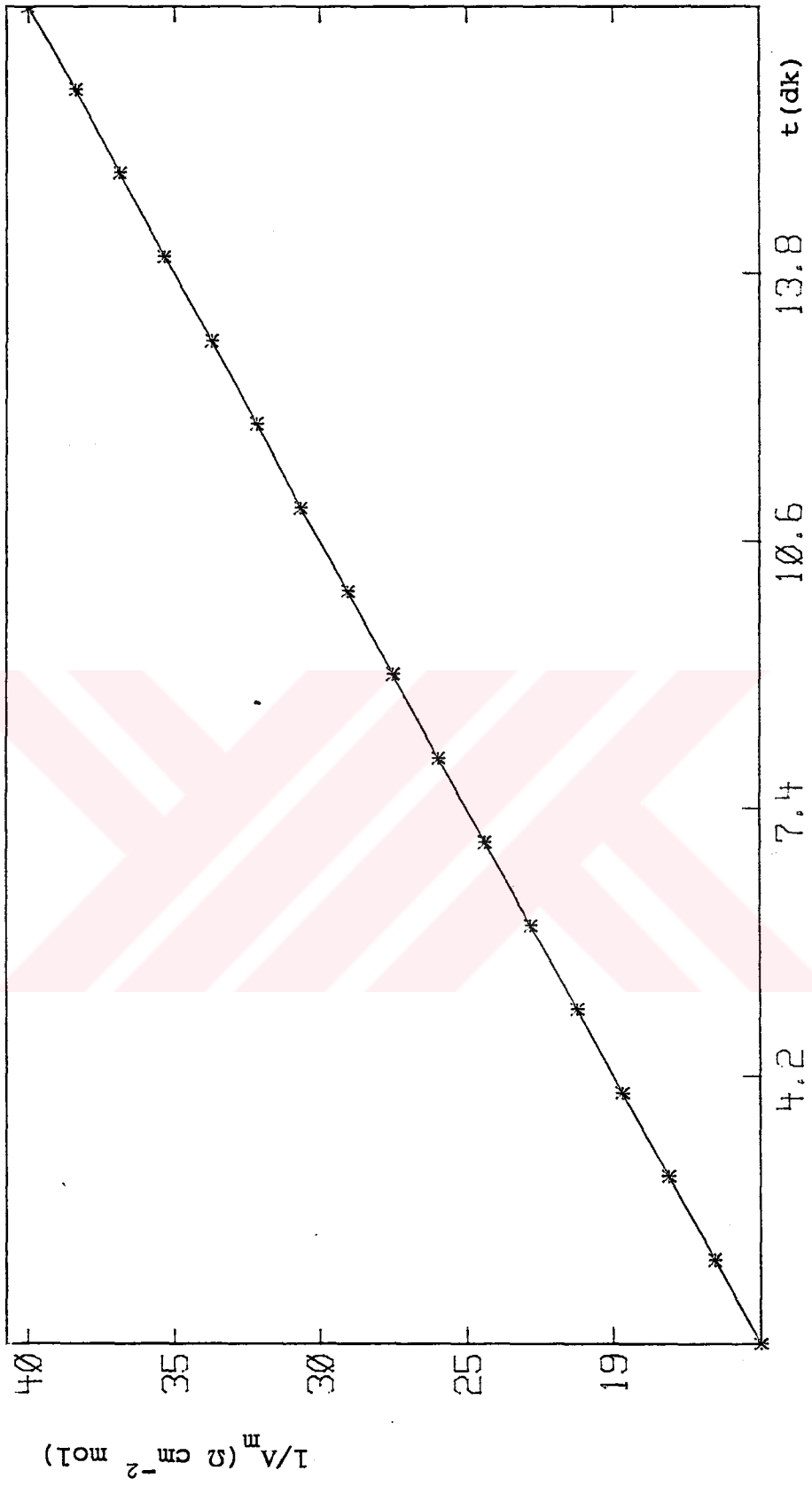
Zaman (dk)	Λ_m ($\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$)	$1/\Lambda_m$ ($\Omega \text{cm}^{-2} \text{mol}$)
25	0.0302	33.11
26	0.0294	34.01
27	0.0287	34.84
28	0.0280	35.71
29	0.0274	36.49
30	0.0267	37.45
31	0.0261	38.31
32	0.0256	39.06
33	0.0250	40.00
34	0.0245	40.82
35	0.0240	41.67
36	0.0235	42.55
37	0.0230	43.48
38	0.0226	44.25
39	0.0222	45.04
40	0.0218	45.87
41	0.0214	46.73
42	0.0210	47.62
43	0.0206	48.54
44	0.0203	49.26
45	0.0199	50.25
46	0.0196	51.02
47	0.0193	51.81
48	0.0189	52.91



Şekil 10. PADO 1'in eter çözeltilisinin 30 cm³ hacimde 1/Δ_m nin zamanla değişimi.

Tablo 8. PADO l'in eter çözeltilisinin 40 cm³ hacimde iletkenliğinin zamanla değişimi

Zaman (dk)	Λ_m ($\Omega^{-1}\text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$)	$1/\Lambda_m$ ($\Omega \text{cm}^{-2} \text{mol}$)
1	0.0697	14.35
2	0.0627	15.95
3	0.0570	17.54
4	0.0523	19.12
5	0.0483	20.70
6	0.0448	22.32
7	0.0418	23.92
8	0.0392	25.51
9	0.0369	27.10
10	0.0349	28.65
11	0.0330	30.30
12	0.0314	31.85
13	0.0299	33.44
14	0.0285	35.08
15	0.0273	26.63
16	0.0262	38.17
17	0.0251	39.83



Şekil 11. PADO l'in eter çözeltisinin 40 cm³ hacimde 1/Λ_m nin zamanla değişimi.

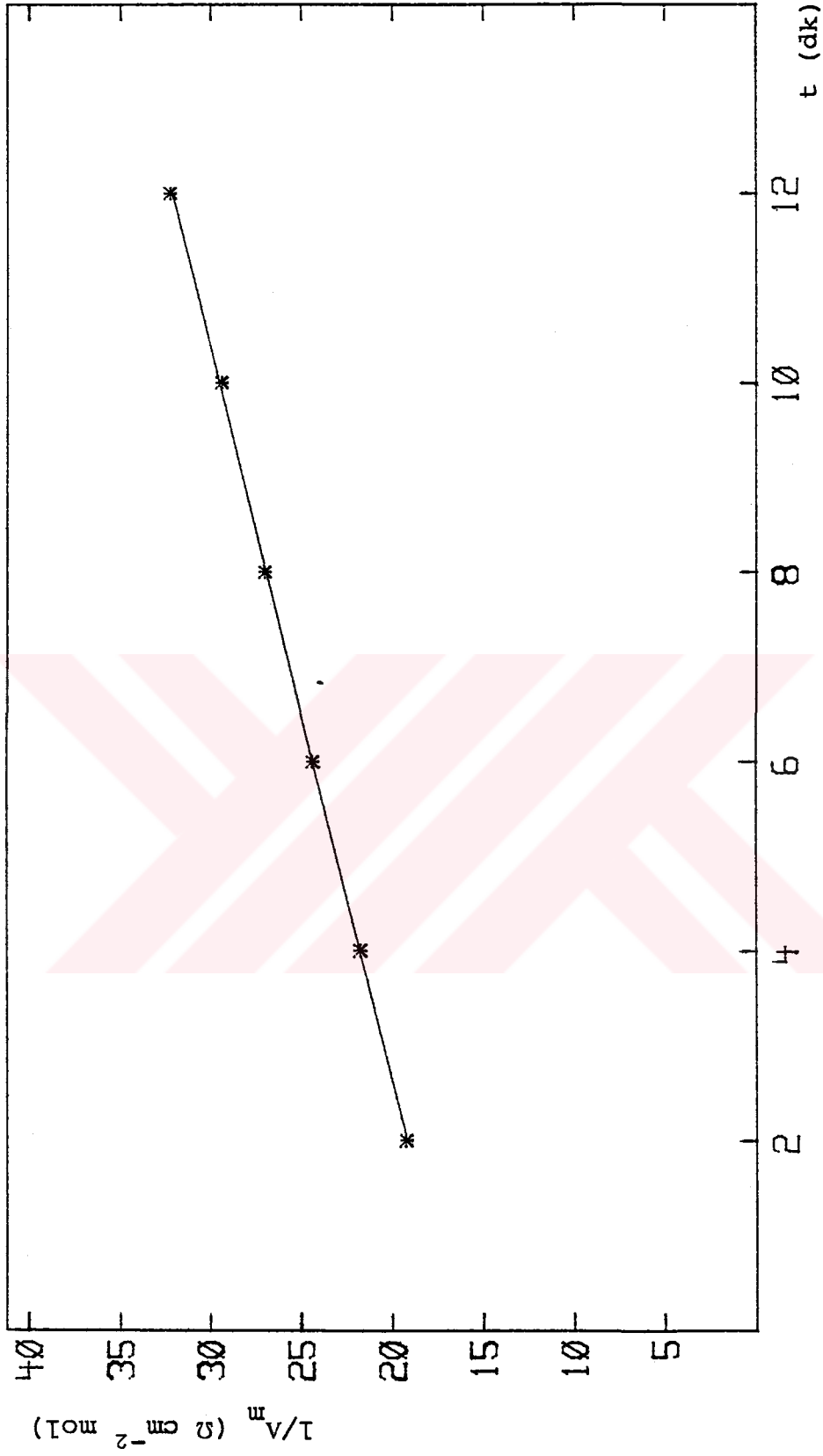
Tablo 9. PADO 1'in eter çözeltisinin 50 cm³ hacimde iletkenliğinin zamanla değişimi

Zaman (dk)	Λ_m ($\Omega^{-1}\text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$)	$1/\Lambda_m$ ($\Omega \text{cm}^{-2} \text{mol}$)
2	0.052	19.23
4	0.046	21.74
6	0.041	24.34
8	0.037	27.02
10	0.034	29.41
12	0.031	32.26

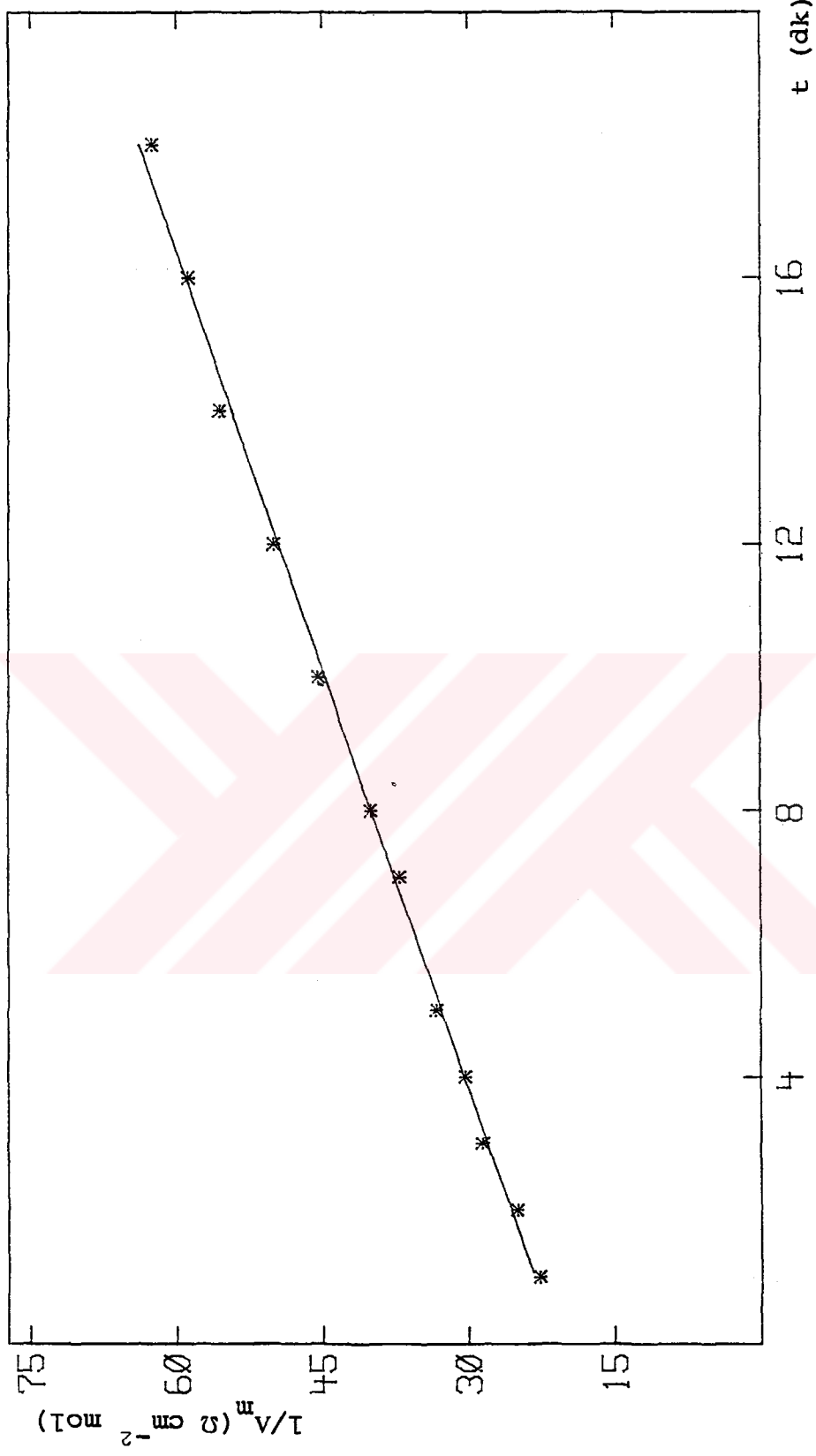
Tablo 10. PADO 2'nin eter çözeltisinin 20 cm³ hacimde iletkenliğinin zamanla değişimi

Zaman (dk)	Λ_m ($\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$)	$1/\Lambda_m$ ($\Omega \text{cm}^{-2} \text{mol}$)
1	0.044	22.72
2	0.040	25.00
3	0.035	28.57
4	0.033	30.30
5	0.030	33.33
7	0.027	37.04
8	0.025	40.00
10	0.022	45.45
12	0.020	50.00
14	0.018	55.55
16	0.017	58.82
18	0.016	62.50

PADO 2 : H₂O/Fe : 0.75, fırınlama süresi : 30 dakika,
fırınlama sıcaklığı : 80°C. Ölçüm sıcaklığı :
25°C.



Şekil 12. PADO 1'in eter çözeltisinin 50 cm³ hacimde 1/Λ_m nin zamanla değişimi.



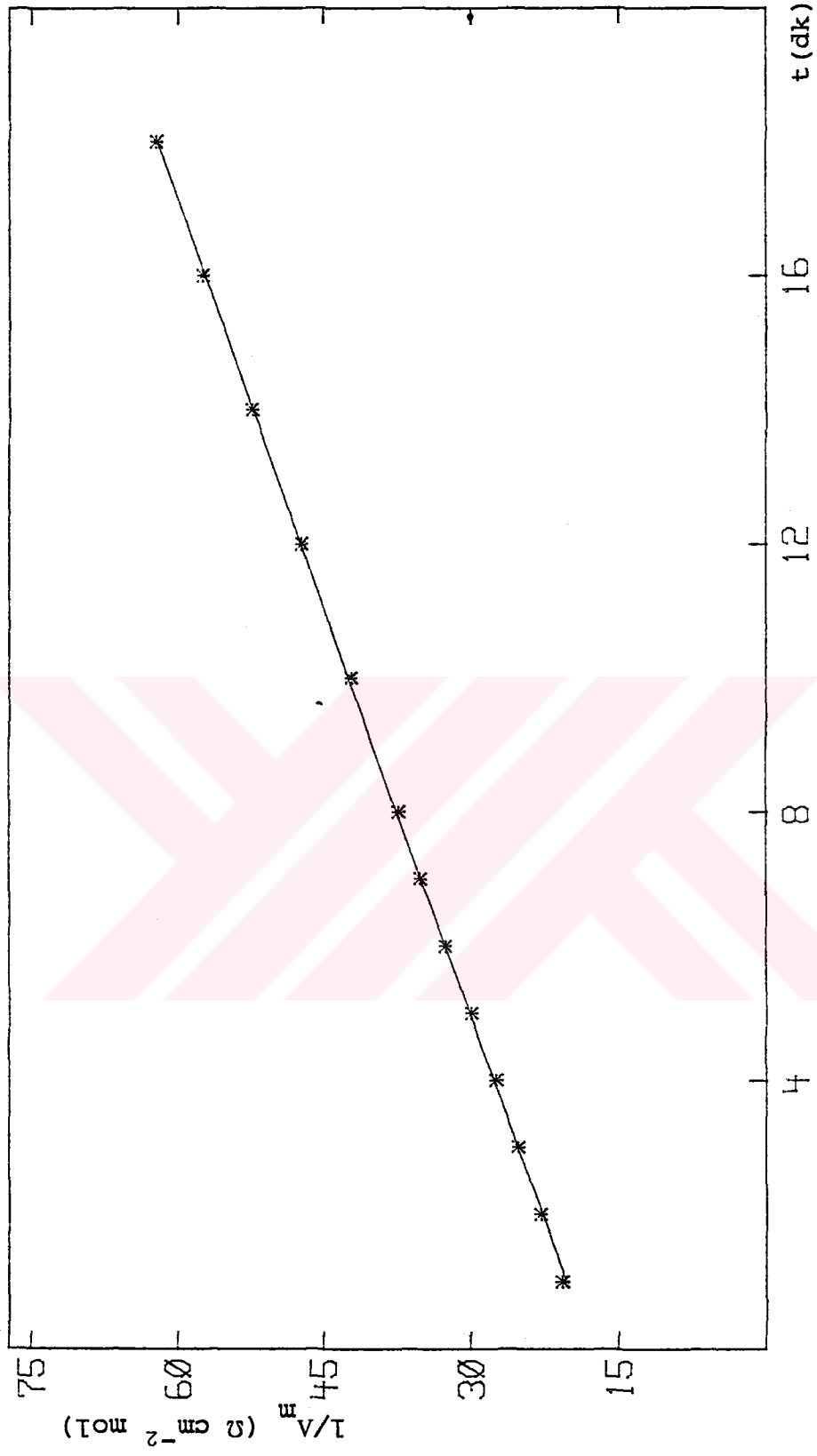
Şekil 13. PADO 2'nin eter çözeltisinin 20 cm³ hacimde 1/Λ_m nin zamanla değişimi.

Tablo 11. PADO 2'nin eter çözeltisinin 20 cm³ hacim-
de iletkenliğinin zamanla değişimi (tekrar)

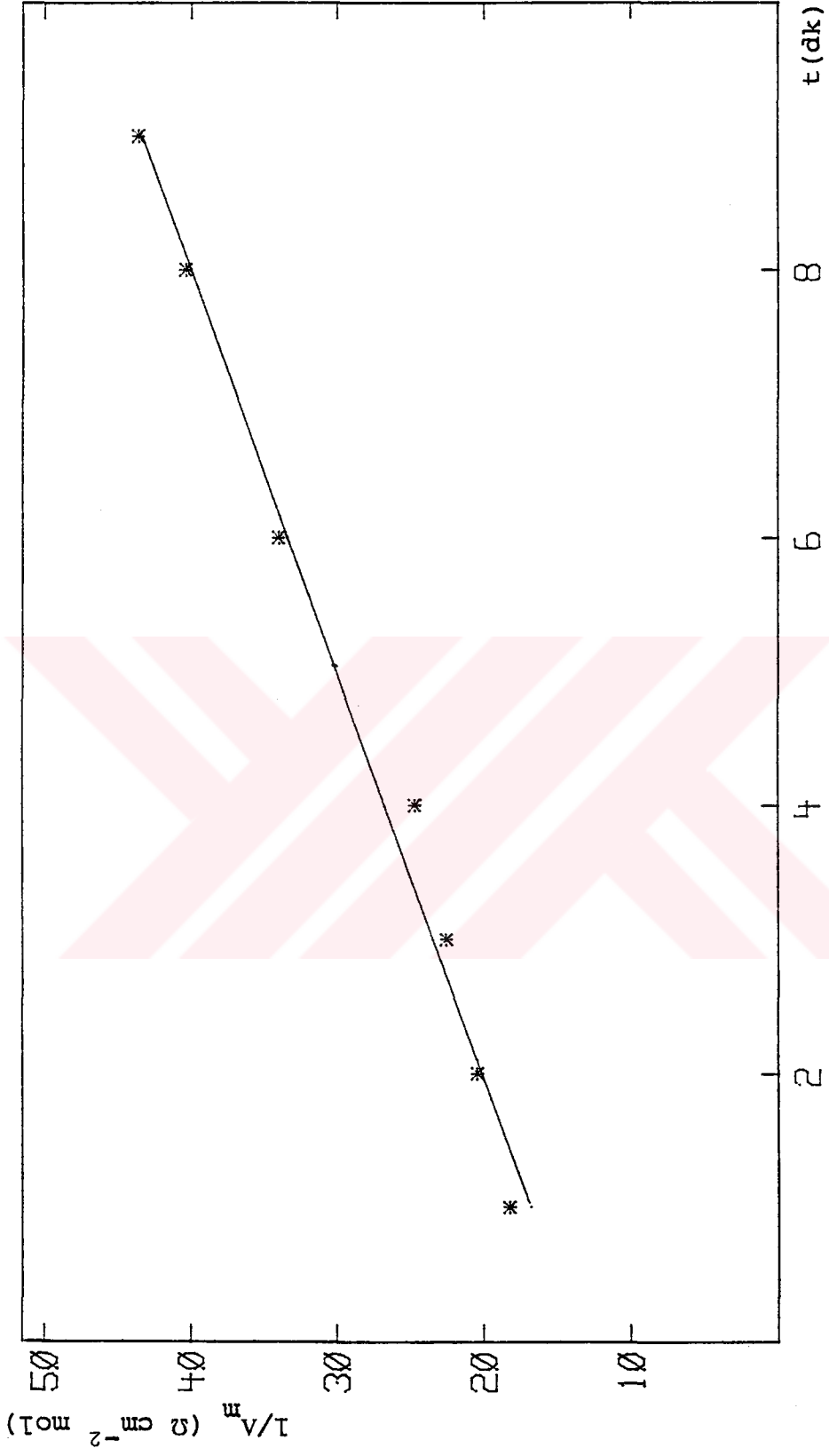
Zaman (dk)	Λ_m ($\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$)	$1/\Lambda_m$ ($\Omega \text{ cm}^{-2} \text{ mol}$)
1	0.0482	20.24
2	0.0435	22.98
3	0.0397	25.21
4	0.0364	27.45
5	0.0333	29.99
6	0.0307	32.55
7	0.0285	35.10
8	0.0268	37.34
10	0.0237	42.13
12	0.0211	47.23
14	0.0191	52.34
16	0.0174	62.23
18	0.0161	62.11

Tablo 12. PADO 2'nin eter çözeltisinin 30 cm³ hacim-
de iletkenliğinin zamanla değişimi

Zaman (dk)	Λ_m ($\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$)	$1/\Lambda_m$ ($\Omega \text{ cm}^{-2} \text{ mol}$)
1	0.0546	18.29
2	0.0489	20.43
3	0.0443	22.55
4	0.0405	24.68
6	0.0294	34.04
8	0.0247	40.43
9	0.0229	43.62



Şekil 14. PADO 2'nin eter çözeltisinin 20 cm³ hacimde 1/Λ_m nin zamanla değişimi (tekrar).



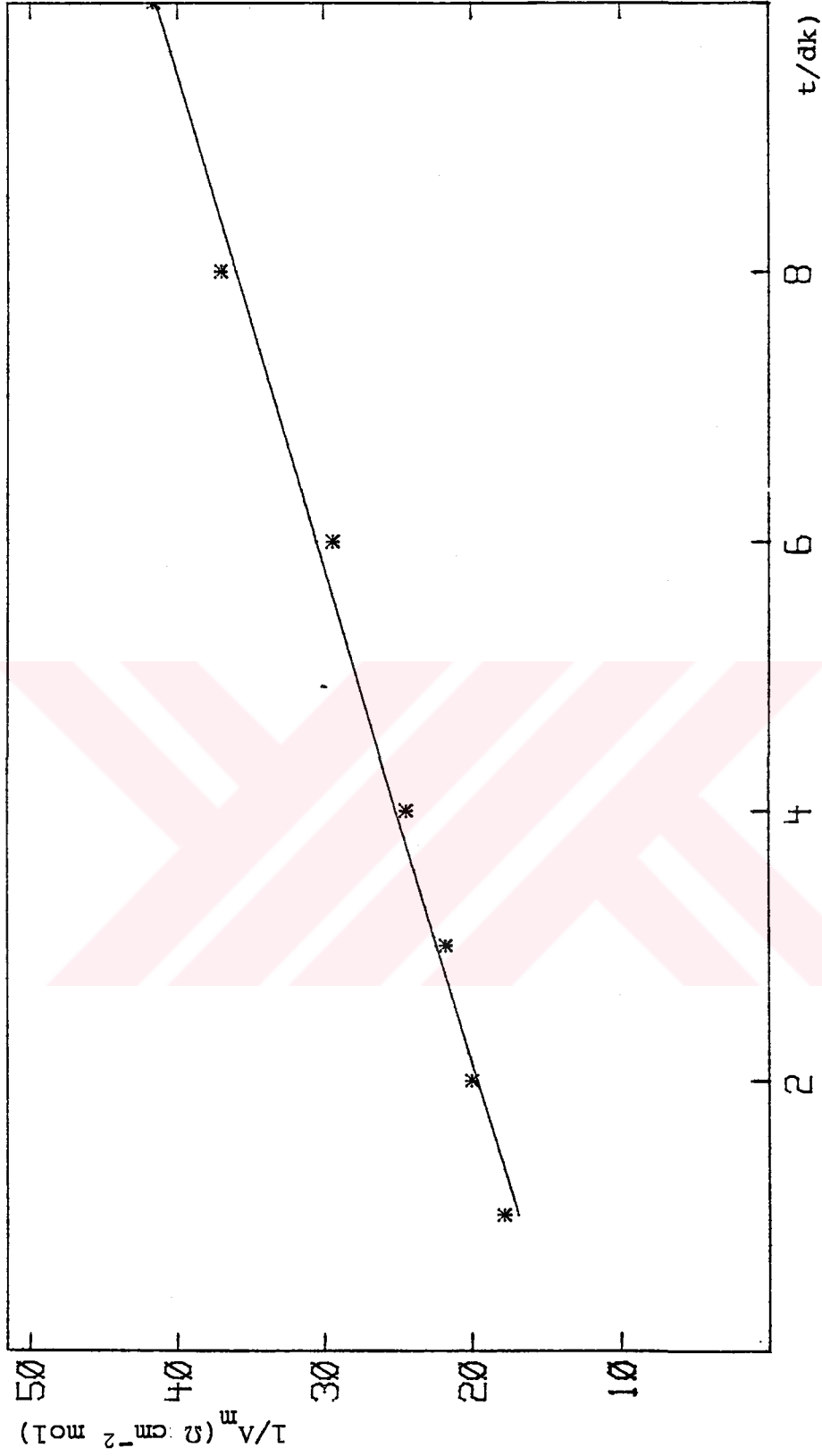
Şekil 15. PADO 2'nin eter çözeltisinin 30 cm³ hacimde 1/Λ_m nin zamanla değişimi.

Tablo 13. PADO 2'nin eter çözeltisinin 30 cm³ hacim-
de iletkenliğinin zamanla değişimi (tekrar)

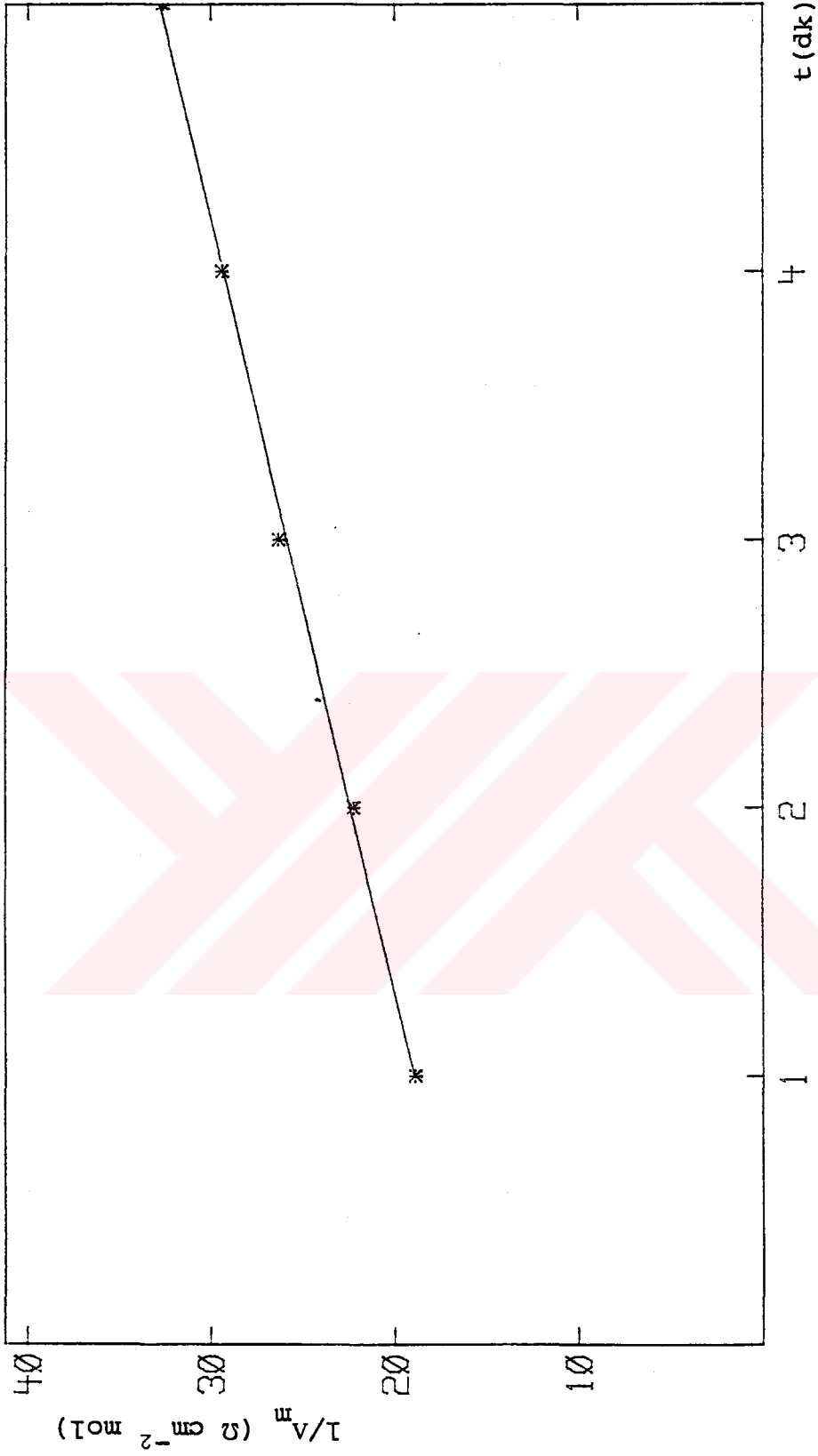
Zaman (dk)	Λ_m ($\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$)	$1/\Lambda_m$ ($\Omega \text{ cm}^{-2} \text{ mol}$)
1	0.056	17.85
2	0.050	20.00
3	0.046	21.73
4	0.041	24.39
6	0.034	29.41
8	0.027	37.03
10	0.024	41.66

Tablo 14. PADO 2'nin eter çözeltisinin 40 cm³ hacim-
de iletkenliğinin zamanla değişimi

Zaman (dk)	Λ_m ($\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$)	$1/\Lambda_m$ ($\Omega \text{ cm}^{-2} \text{ mol}$)
1	0.053	18.87
2	0.045	22.22
3	0.038	26.32
4	0.034	29.41
5	0.031	32.65



Şekil 16. PADO 2'nin eter çözeltisinin 30 cm³ hacimde 1/Λ_m'nin zamanla değişimi.
(tekrar)



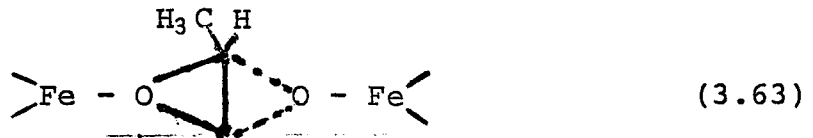
şekil 17. PADO 2'nin eter çözeltisinin 40 cm³ hacimde 1/Λ_m nin zamanla değişimi.

Tablo 15. PADO 1 ve PADO 2'nin eter çözeltilerinin 20,30,40,50 cm³ hacimlerde bulunan başlangıç molar iletkenlikleri ve hız sabitleri

Çözelti hacmi (cm ³)	Başlangıç molar iletkenlik ($\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$)	Hız sabiti ($\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$)
PADO 1 :		
20	0.0785	0.487
30	0.0860	0.869
40	0.0782	1.590
50	0.0599	1.287
PADO 2 :		
20	0.0479	2.39
20	0.0559	2.46
30	0.0740	3.32
30	0.0705	2.73
40	0.0646	3.48

3.3. PADO'nun Propilen Oksit ve Başka Çözücülerdeki İletkenliği

Pruitt-Baggett katalizörünün $r = 0.75$ ve $r = 0.67$ mol oranlarında hidrolizi ile elde edilen PADO ürünleri propilen oksit içinde çözünüp benzer iletkenlik özellikler gösterdiler. Tablo 16 ve Şekil 18'de iletkenliğin propilen oksit içinde zamanla değişimi verilmektedir. İletkenliğin (oldukça kısa sürede bekletilmiş çözeltilerde) yeniden kazanılması, iletkenlikteki düşüşün polimerleşme reaksiyonu nedeni ile olmadığını, (deney sıcaklığında polimerleşme reaksiyonu çok yavaş olduğu için) propilen oksit molekülleri ile bağlanmış iyon çiftleri nedeni ile olduğunu göstermektedir. Nitekim bu karışımdan propilen oksitin buharlaştırılıp, PADO nun kurutulmasından sonra ilk kez gözlenen iletkenliğin geri kazanılması Tablo 17 ve Şekil 19 da görülmektedir. Bu sonuçlar stereoregüler katalizörün monomere koordinasyonu konusunda yeni bilgiler vermektedir. Şimdiye kadar literatürde stereoregüler katalizörün monomeri bir Lewis asid/Lewis baz etkileşimi sonucu koordine ettiği varsayılmıştır. Bu sonuçlar ise monomerin, iyon çiftlerinin arasına sıkışıp onları bağladığını göstermektedir (formül 3.63).



Kurutma işlemi süresince monomerin buharlaştırılarak çıkartılabilmesi, bu bağlanmanın çok kuvvetli olmadığını göstermektedir. Değişik çözücüler kullanılarak yapılan iletkenlik ölçümleri de yukardaki yorumları des-

teklemektedir.

a. Siklohekzan : Siklohekzan, dielektrik sabiti düşük bir çözücü olduğu için ($D = 2.2$), PADO'nun bu çözücü içinde iletken olmadığı gözlemlendi. Ancak PADO'da siklohekzan + eter karışımlarında başlangıçta var olan iletkenliğin, saf eter çözeltilerine kıyasla çok büyük hızla azalır ve kaybolduğu gözlemlendi. Sonuçlar Tablo 18 ve Şekil 20 de verilmiştir. Siklohekzan içinde, çözücü bağlı iyon çiftlerinin daha hızlı oluşumu, ortamın düşük olan dielektrik sabitine bağlanabilir. Düşük dielektrik sabitli ortamda serbest iyonlar kararsız olacakları için, eter bağlı iyon çiftlerinin daha kolay ve hızlı olmaları beklenir.

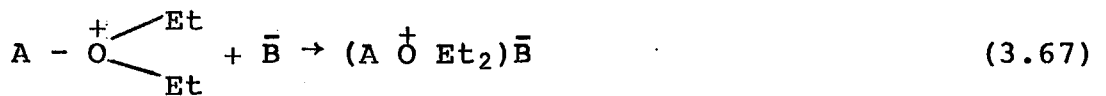
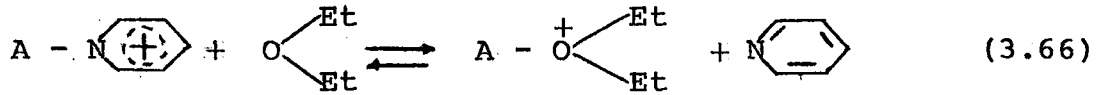
Tablo 19 ve Şekil 21 de çözücü bağlı iyon çiftlerinin oluşumu ile ilgili aktifleşme enerjisi nedeni ile serbest iyonların soğukta (0°C) daha kararlı oldukları gözlenmektedir.

b. Dioksan : Dioksan, siklohekzan gibi düşük dielektrik sabitli bir çözücüdür. Bu nedenle saf dioksan içinde bir iyonik iletkenlik gözlenemedi. Ancak 20 cm^3 eter + 5 cm^3 dioksan karışımında büyük bir hızla kaybolan iletkenlik gözlemlendi. Sonuçlar Tablo 20 ve Şekil 22 de gösterilmiştir. Ancak bu karışım içinde sadece eterin mi yoksa dioksanın mı iyon çiftlerini bağladıkları belli değildir.


c. Piridin : Piridin PADO'da gözlenen iyonik iletkenliği büyük ölçüde artırdığı ve serbest iyonları

kararlı hale getirdiği gözlemlendi; her mol demir için 0.50 mol piridin katılmak suretiyle eter içindeki PADO'nun iletkenliği ile ilgili sonuçlar Tablo 21 ve Şekil 23 de verilmiştir. Görüldüğü gibi 0.5 mol Pr/mol Fe oranında piridin katılması gerek iyonik iletkenliğin yükselmesi- ne gerekse serbest iyonların kararlılığının artmasına yol açmaktadır.

Bu sonuçlar, sistemin dielektrik sabitesindeki bir değişim ile açıklanamaz (bu deneyler 25 cm³ dietiletër içine yalnızca 8.4.10⁻⁵ mol piridin katılması ile gerçekleştirilmiştir). İletkenliğin artışı, etere göre çok daha kuvvetli bir Lewis bazı olan piridin, >Fe⁺ iyonlarını etere göre daha kuvvetli koordine ettiği bu nedenle 3.56 nolu dengenin ürün yönüne kayması nedeni ile açıklanabilir. Serbest iyonların kararlılığının artması, piridin iyon çiftlerini bağlayamaması ile açıklanabilir. Ancak, iletkenliğin yavaş da olsa düşüşü piridin molekülleri ve eter molekülleri arasında bir rekabetin varlığını gösterir.



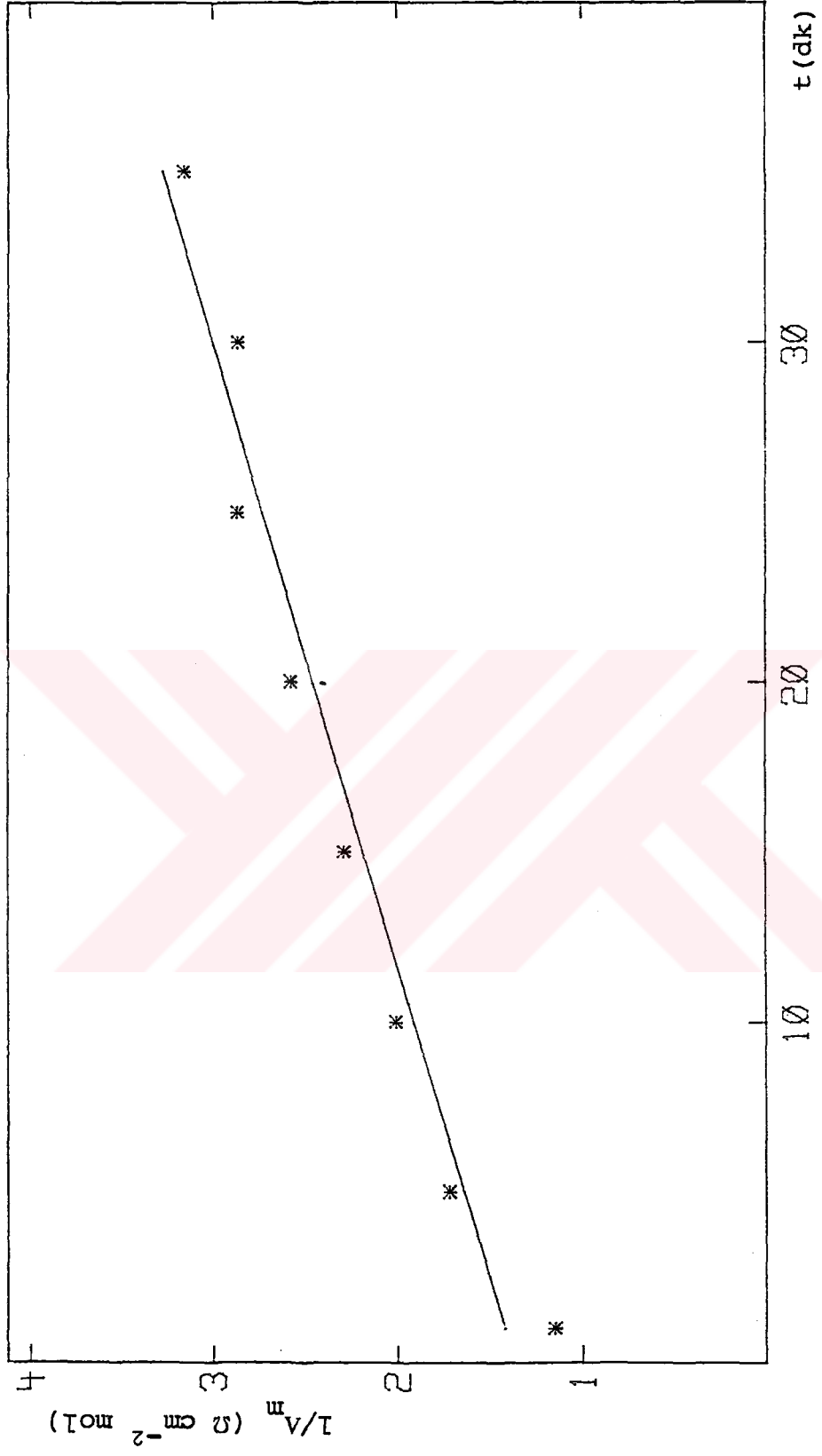
Tablo 21 ve Şekil 23'de, bir kez 0.5 mol Pr/mol Fe oranında piridin katıldıktan sonra çözücüsü uçurulup 40°C de 30 dakika pompalanıp kurutulduktan sonra geri kazanılan iletkenliğin, saf eter içinde azalması görülmektedir. İletkenliğin pompalamadan sonra yine yavaş düşüşü sistemden piridin'in pompalanarak uzaklaştırılmadığını gösterir. Bu sonuç ise (3.66) ve (3.67) nolu denklemlerde gösterildiği gibi, iletkenliğin yine eter bağlı iyon çiftleri oluşumu ile düştüğünü gösterir.

Fe atomu başına 1 mol piridin katılarak yapılan deneyde Tablo 22 ve Şekil 24 de görüldüğü gibi iletkenlikteki düşmenin çok yavaş ve çok az olduğu gözlenmiştir. Çözücü olarak piridin kullanıldığında ise Tablo 23 de görüldüğü gibi iletkenlikte düşme gözlenememiştir. Bu sonuçlarda, Fe - N  katyonunun, piridin bağlı iyon çifti oluşturmadığını desteklemektedir.

Tablo 16. PADO 3'ün propilen oksitteki çözeltisinde iletkenliğin zamanla değişimi

Zaman (dk)	Λ_m ($\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$)	$1/\Lambda_m$ ($\Omega \text{ cm}^{-2} \text{ mol}$)
1	0.870	1.15
5	0.580	1.72
10	0.497	2.01
15	0.435	2.29
20	0.387	2.58
25	0.348	2.87
30	0.348	2.87
35	0.316	3.16

PADO 3: H₂O/Fe : 0.75, fırınlama süresi: 30 dakika, fırınlama sıcaklığı: 80°C, çözelti hacmi : 20 cm³.
Ölçüm sıcaklığı : 25°C.



Şekil 18. PADO 3'ün propilen oksitteki çözeltisinde $1/A_m$ nin zamanla değişimi.

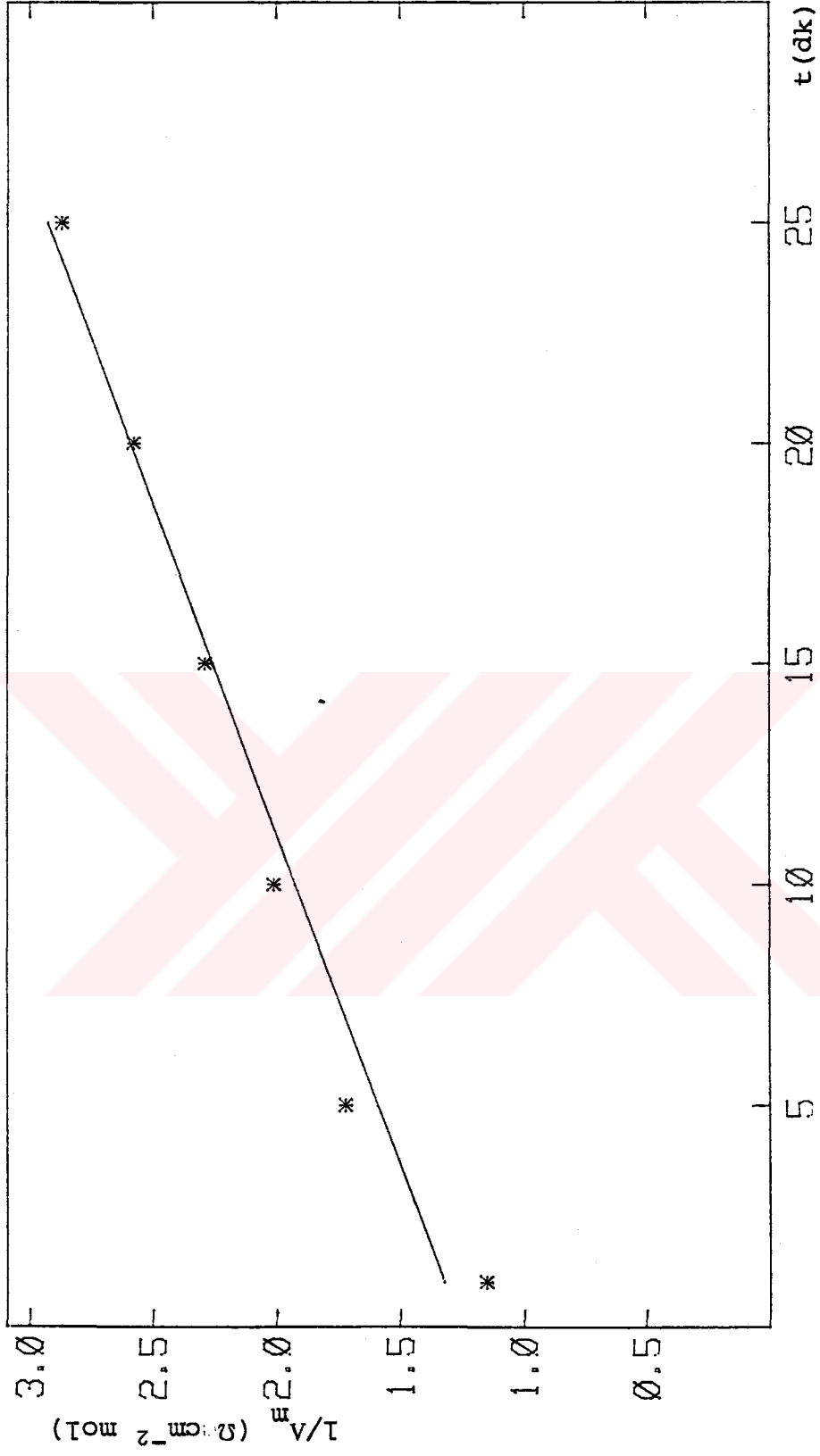
Tablo 17. PADO 3'ün propilen oksitteki çözeltisinde iletkenliğin zamanla değişimi (tekrar)

Zaman (dk)	Λ_m ($\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$)	$1/\Lambda_m$ ($\Omega \text{ cm}^{-2} \text{ mol}$)
1	0.87	1.15
5	0.58	1.75
10	0.49	2.01
15	0.44	2.29
20	0.39	2.58
25	0.35	2.85

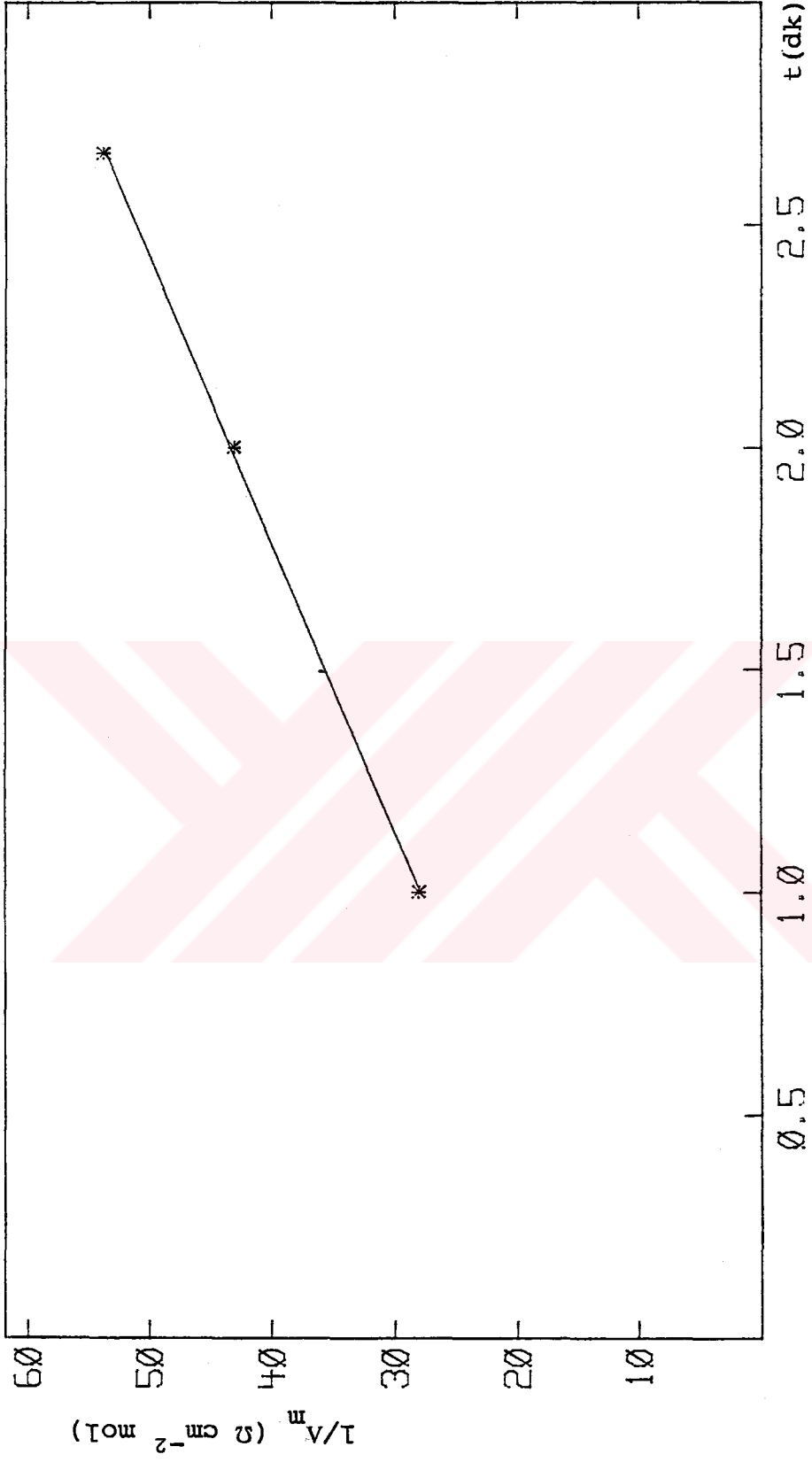
Tablo 18. 20^oC de PADO 4'ün sikloheksan + eter karışımında, iletkenliğin zamanla değişimi

Zaman (dk)	Λ_m ($\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$)	$1/\Lambda_m$ ($\Omega \text{ cm}^{-2} \text{ mol}$)
1	0.0357	28.00
2	0.0232	43.08
2.66	0.0186	53.85

PADO 4 : H₂O/Fe : 0,67, çözelti hacmi : 25 cm³, çözücü karışımı : 20 cm³ eter + 5 cm³ sikloheksan.



Şekil 19. PADO 3'ün propilen oksitteki çözeltisinde $1/\Lambda_m$ nin zamanla değişimi (tekrar)



Şekil 20. 20°C de PAO 4'ün sikloheksan + eter karışımında $1/\Lambda_m$ nin zamanla değişimi.

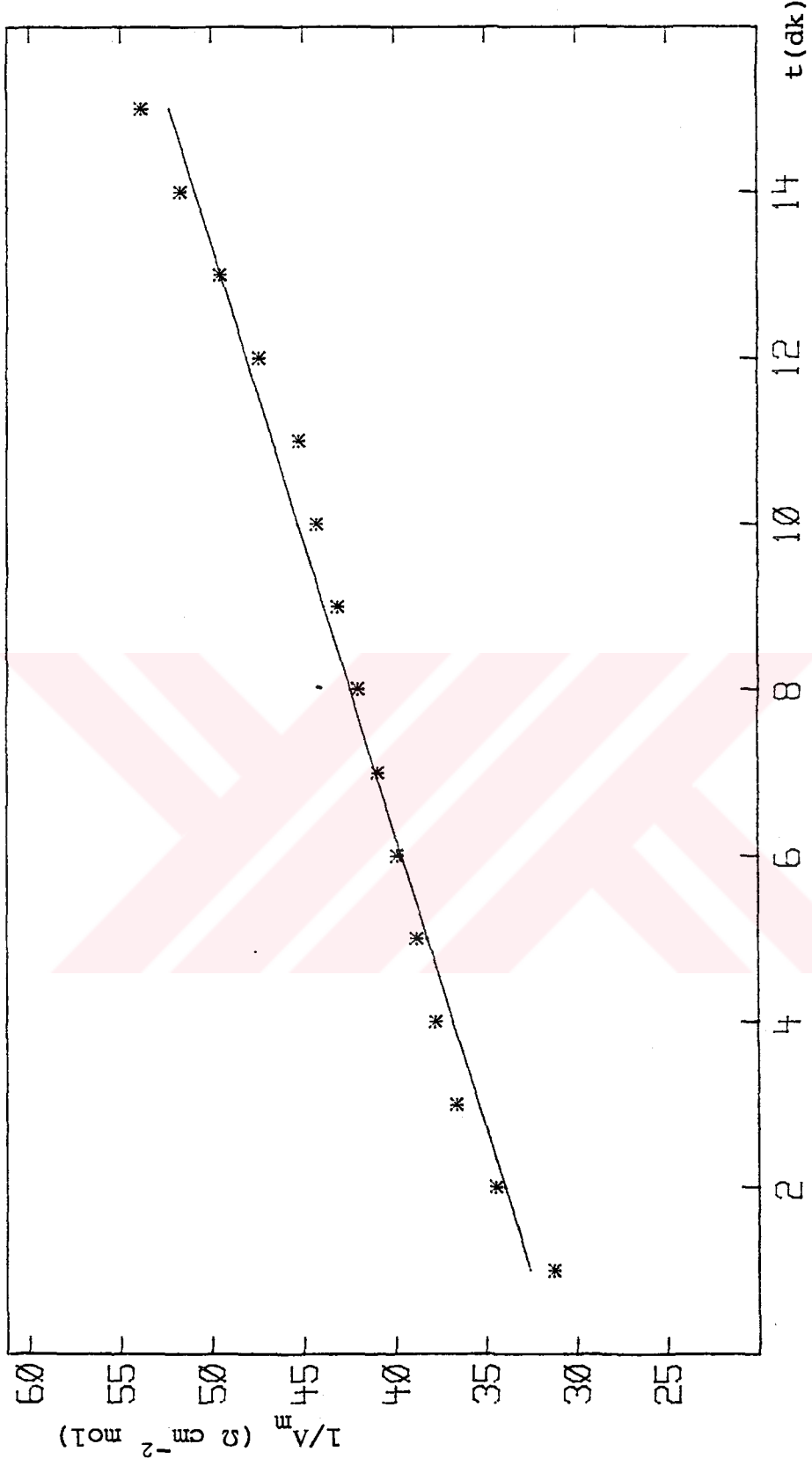
Tablo 19. 0°C de PADO 4'ün sikloheksan + eter karışımında iletkenliğin zamanla değişimi

Zaman (dk)	Λ_m ($\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$)	$1/\Lambda_m$ ($\Omega \text{ cm}^{-2} \text{ mol}$)
1	0.0320	31.23
2	0.0290	34.46
3	0.0273	36.61
4	0.0265	37.74
5	0.0257	38.76
6	0.0259	39.85
7	0.0244	40.92
8	0.0238	42.00
9	0.0232	43.08
10	0.0226	44.25
11	0.0221	45.23
12	0.0211	47.38
13	0.0202	49.54
14	0.0193	51.69
15	0.0186	53.85

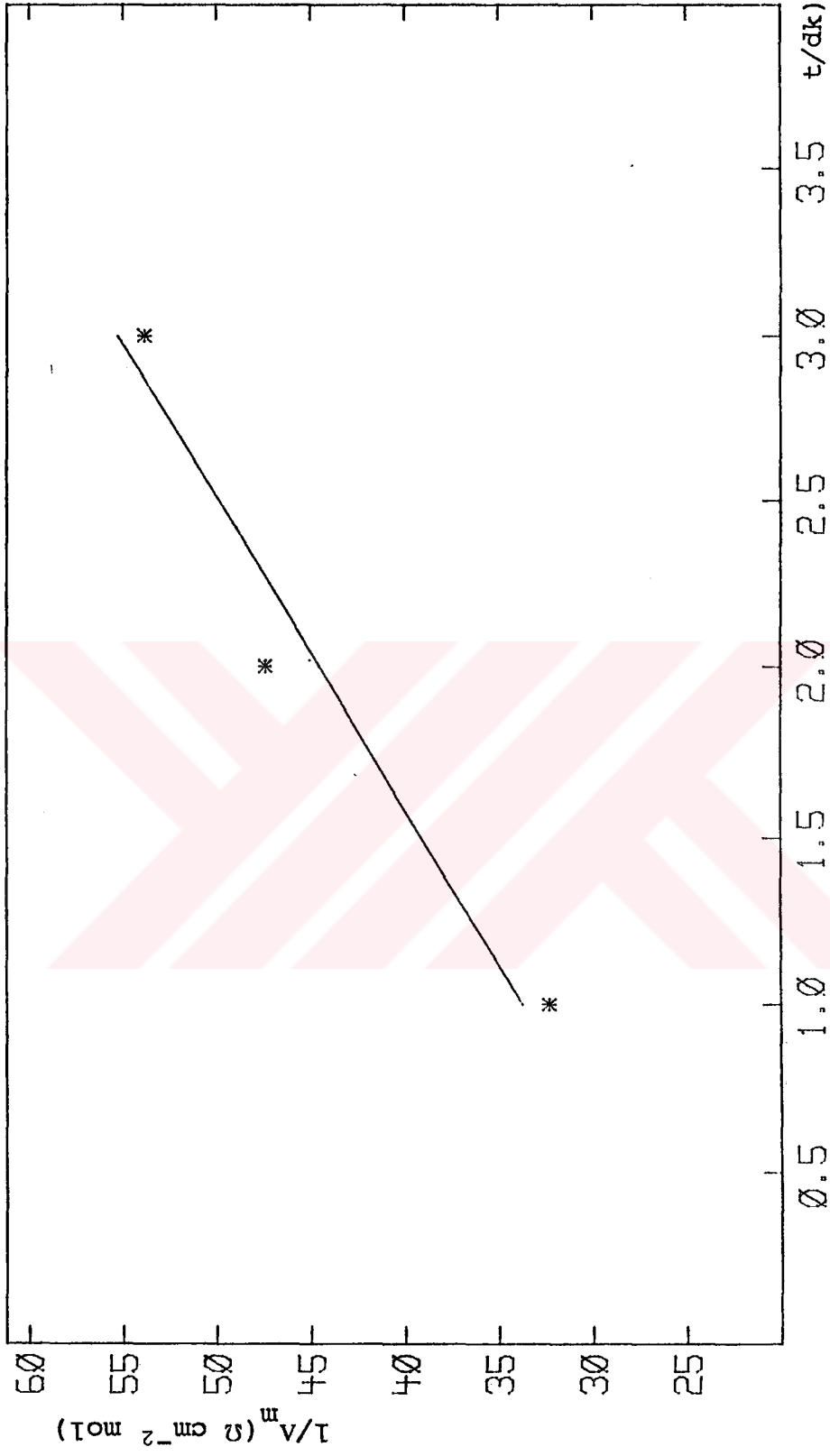
Tablo 20. 20°C de PADO 4'ün dioksan + eter karışımında iletkenliğin zamanla değişimi

Zaman (dk)	Λ_m ($\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$)	Λ_m ($\Omega \text{ cm}^{-2} \text{ mol}$)
1	0.0309	32.31
2	0.0211	47.39
3	0.0186	53.85

Çözücü karışımı : 20 cm³ eter + 5 cm³ dioksan.



Şekil 21. 0°C de PADO 4'ün sikloheksan + eter karışımında $1/\Lambda_m$ nin zamanla değişimi.

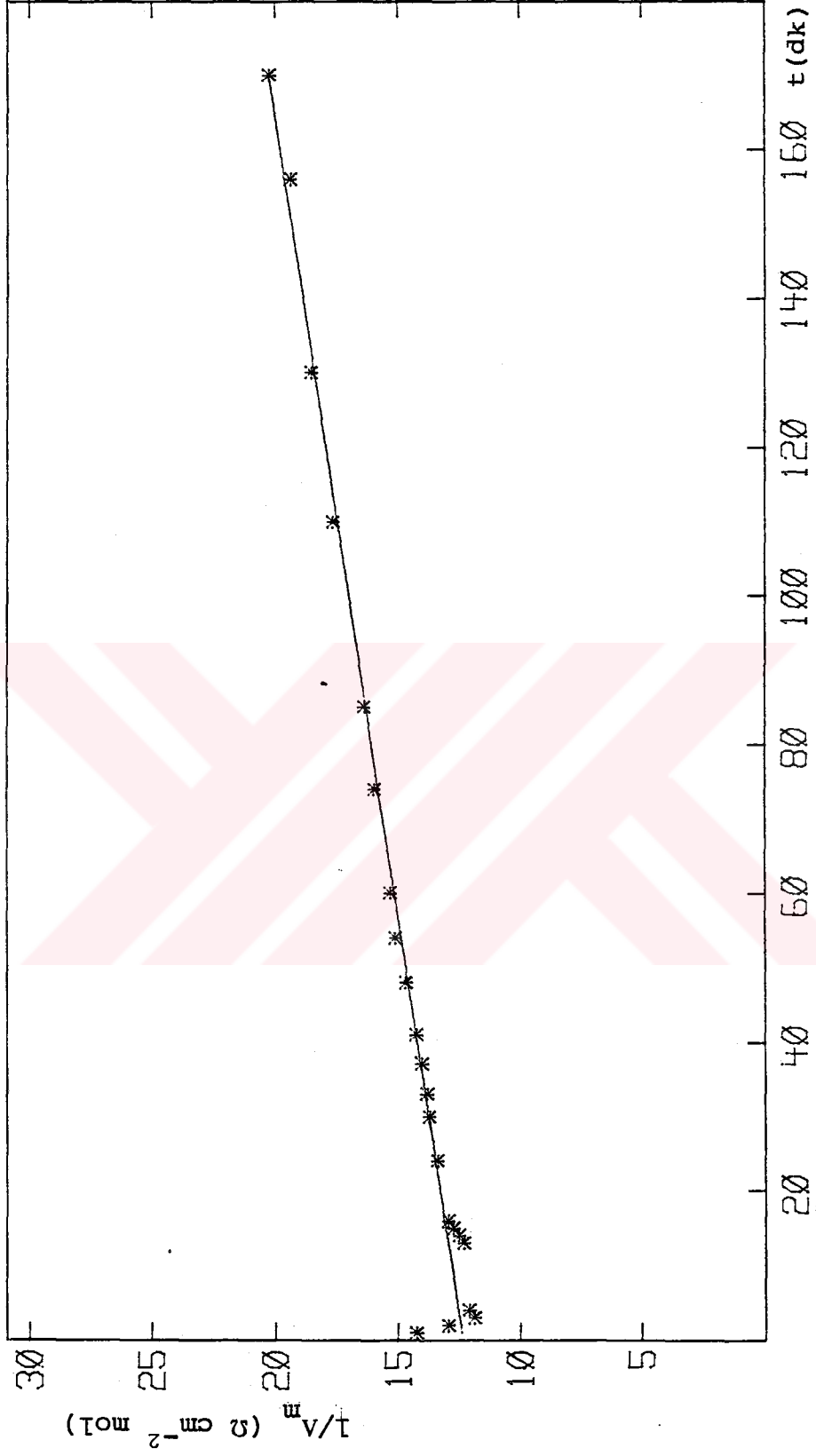


Şekil 22. 20° C de PADO 4'ün dioksan + eter karışımında 1/Λ_m nin zamanla değişimi.

Tablo 21. Piridin katkı maddeli PADO 4'ün eterdeki çözeltisinde iletkenliğin zamanla değişimi

Zaman (dk)	Λ_m ($\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$)	l/Λ_m ($\Omega \text{ cm}^{-2} \text{ mol}$)
1	0.0703	14.22
2	0.0774	12.92
3	0.0844	11.85
4	0.0829	12.06
13	0.0814	12.28
14	0.0800	12.49
15	0.0787	12.71
16	0.0774	12.92
24	0.0749	13.35
30	0.0731	13.68
33	0.0725	13.78
37	0.0714	14.00
41	0.0703	14.22
48	0.0682	14.65
54	0.0663	15.08
60	0.0654	15.29
74	0.627	15.94
85	0.0611	16.37
110	0.0566	17.66
130	0.0540	18.52
156	0.0515	19.38
170	0.0494	20.25

Çözelti hacmi : 25 cm³ , katkı maddesi: Piridin/demir:
0.50 oranında piridin.



Şekil 23. Piridin katkı maddeli PADO 4'ün eterdeki çözeltisinde $1/\Lambda_m$ nin zamanla değişimi (piridin/demir : 0.50).

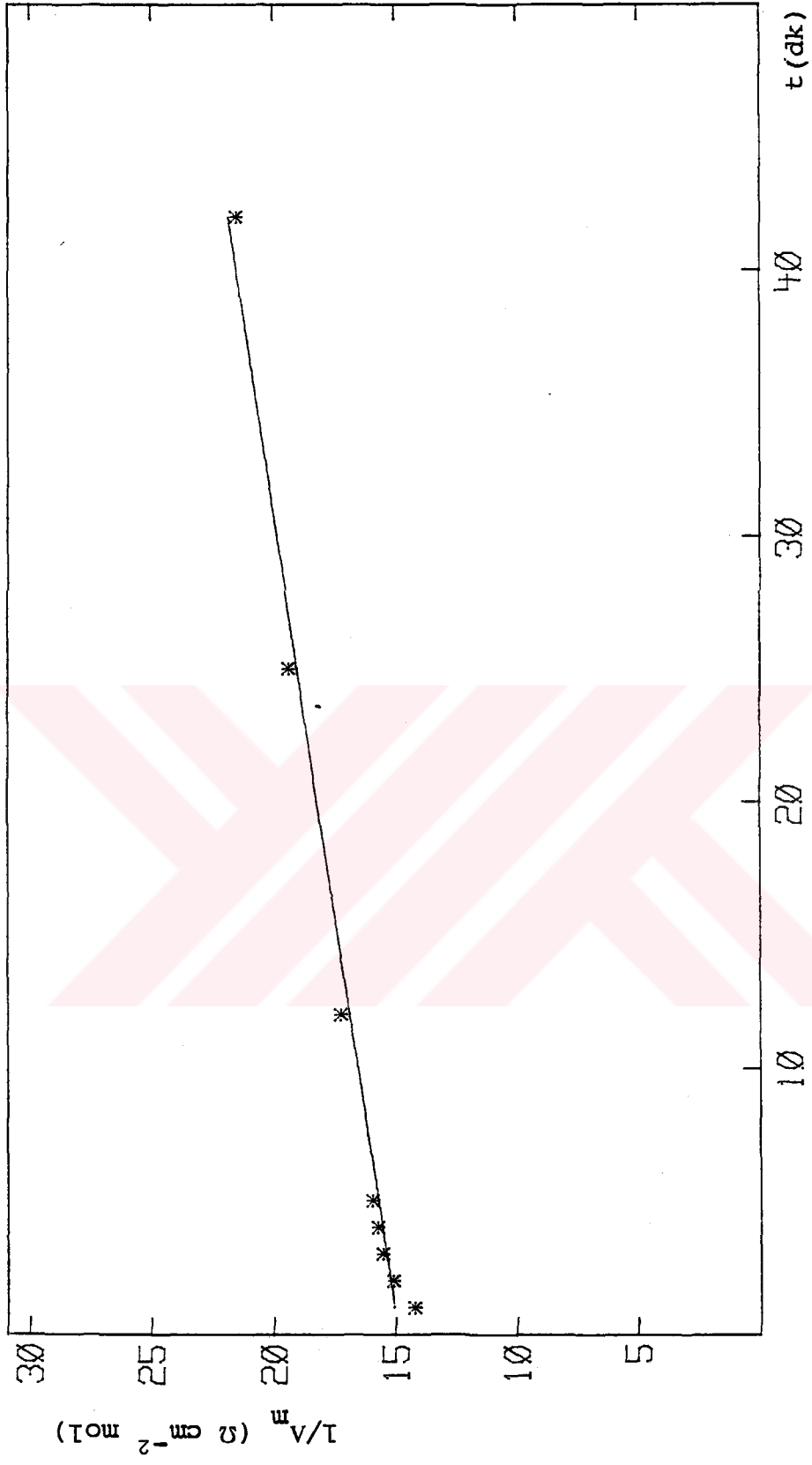
Tablo 22. Piridin katkı maddeli PADO 4'ün eterdeki çözeltisinde iletkenliğin zamanla değişimi

Zaman (dk)	Λ_m ($\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$)	$1/\Lambda_m$ ($\Omega \text{ cm}^{-2} \text{ mol}$)
1	0.0703	14.22
2	0.0663	15.08
3	0.0645	15.51
4	0.0636	15.72
5	0.0627	15.94
12	0.0580	17.23
25	0.0516	19.38
42	0.0464	21.54

Çözelti hacmi : 25 cm³, katkı maddesi : Piridin/çamir : 1 oranında piridin.

Tablo 23. Piridin katkı maddeli PADO 4'ün piridindeki çözeltisinde iletkenliğin zamanla değişimi

Zaman (dk)	Λ_m ($\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$)	$1/\Lambda_m$ ($\Omega \text{ cm}^{-2} \text{ mol}$)
1	0.464	2.15
6	0.515	1.94
16	0.515	1.94



Şekil 24. Piridin katkı maddeli PADO 4'ün eterdeki çözeltisinde $1/\Lambda_m$ nin zaman-
la değişimi (piridin/demir: 1).

3.4. Fırınlama Şartlarının İletkenliğe Etkisi

Fırınlama (80°C da 30 dakika) işleminin, PADO bileşiklerinin oluşumundaki önemi daha önce açıklanmıştı. Fırınlama şartları değiştirilerek (daha uzun sürelerde ve daha yüksek sıcaklıklarda fırınlanarak) bu şartların PADO'nun iletkenliğine etkileri incelendi, fırınlama süresi 30 dakikadan, 3 saata çıkarılınca (80°C da) yine, eter içinde bekledikçe düşen ve eter buharlaştırılıp kurutulunca tekrar kazanılan bir iletkenlik gözlemlendi. Ancak 3 saat ve daha uzun sürelerdeki fırınlamalar sonucu PADO'nun iletkenliğinin kinetikçe ikinci dereceden bir düşme göstereceği yerde, kinetikçe daha karmaşık bir davranış gösterdiği gözlemlendi. Uzun süreli ısıtmalarda gözlenen dikkat çekici başka bir davranış ise bekletilen çözeltilerde iletkenlikteki düşmenin aniden durması ve sistemin az-çok sabit bir iletkenliğe ulaşması idi. Sonuçlar Tablo 24 ve Şekil 25, Tablo 25 ve Şekil 26, Tablo 26 ve Şekil 27, Tablo 27 ve Şekil 28 ve Şekil 29 da gösterilmiştir. Diğer taraftan ulaşılan sabit iletkenlik ve sabit iletkenliğe ulaşma süreleri, (eterin buharlaştırılıp kurutulması ile iletkenliğin kazanılması sonucunda) tekrarlanabilir sonuçlar vermedi. Bu sonuçlar, fırınlama süresinde değişik sayıda anyon ve katyonların oluşumu ile açıklanabilir. Diğer taraftan 95 saat 80°C de fırınlanmış PADO örneğinin 160°C de iki saat daha ısıtılması sonucu elde edilen örneğin, iletkenlik göstermediği gözlemlendi.

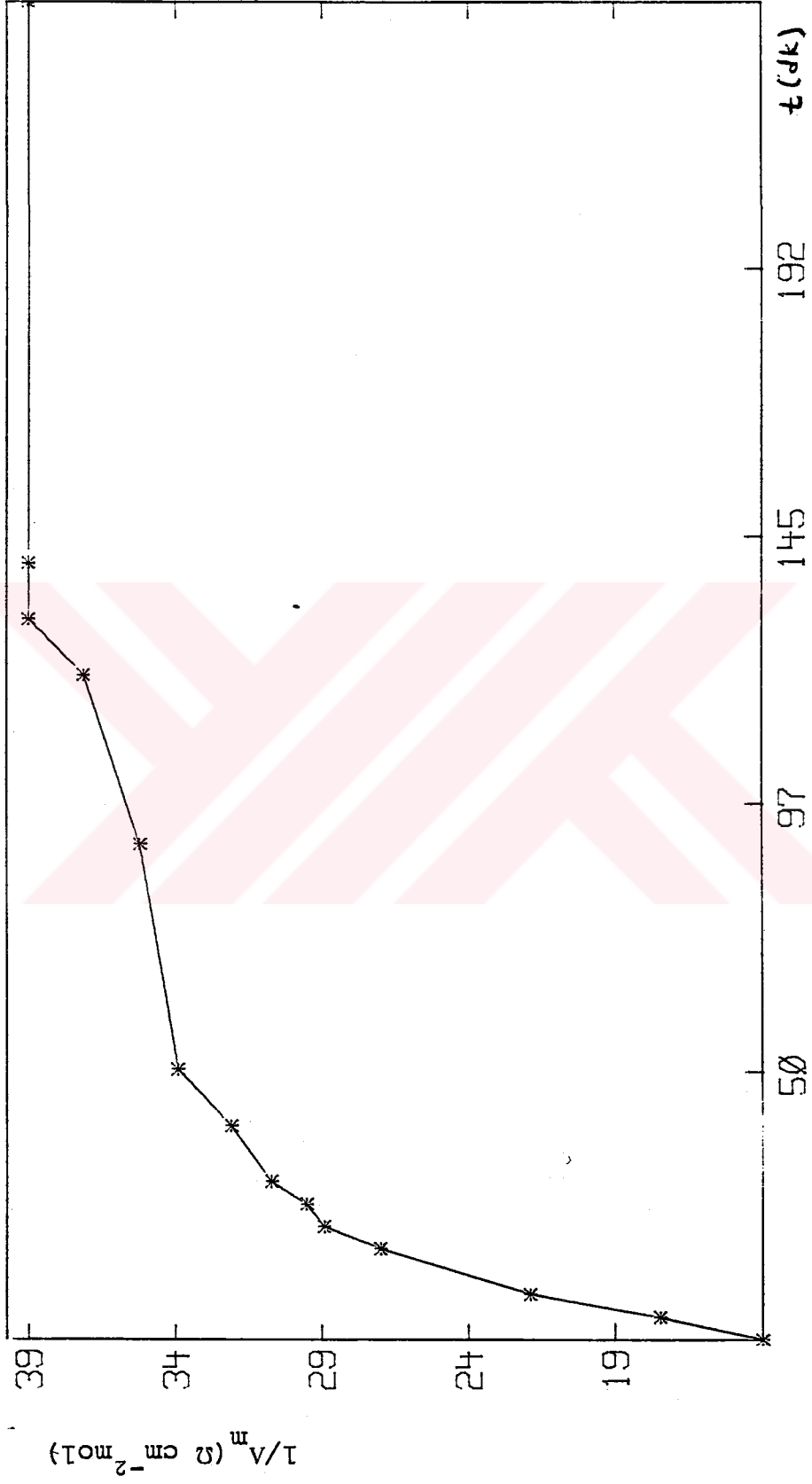
Tablo 24. PADO 5'in eterdeki çözeltilisinin 3 saat fırınlanma durumunda iletkenliğinin zamanla değişimi

Zaman (dk)	Λ_m ($\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$)	$1/\Lambda_m$ ($\Omega \text{ cm}^{-2} \text{ mol}$)
2	0.0729	13.32
6	0.0581	17.21
10	0.0461	21.69
18	0.0373	26.81
22	0.0348	28.74
26	0.0341	29.35
30	0.0327	30.58
40	0.0313	31.95
50	0.0296	33.78
90	0.0285	35.08
120	0.0270	37.03
130	0.0257	38.91
240	0.0257	38.91

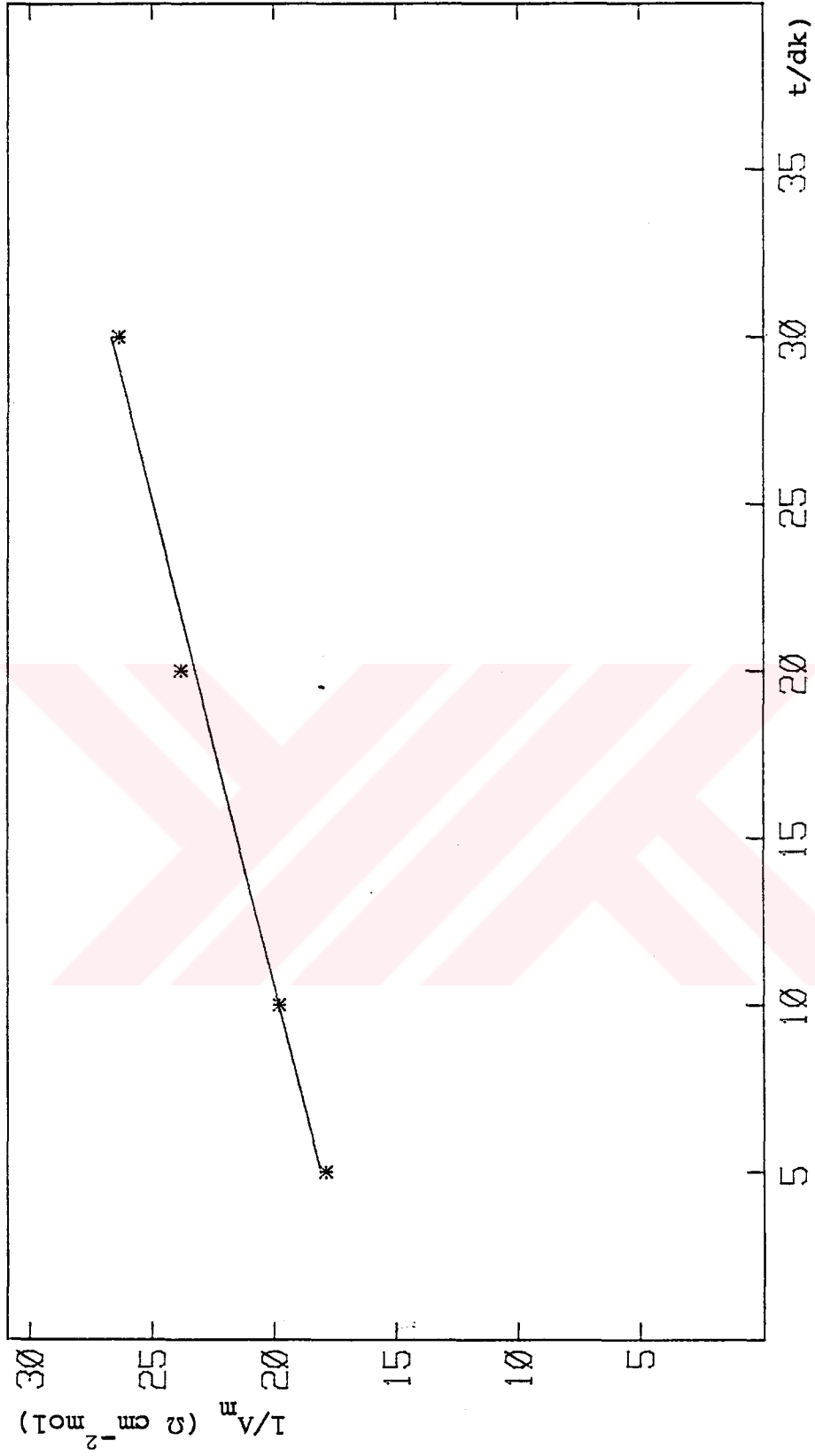
PADO 5 : Çözelti hacmi : 20 cm^3 , fırınlama sıcaklığı : 80°C . Ölçüm sıcaklığı : 15°C .

Tablo 25. PADO 5'in eterdeki çözeltilisinin 5 saat fırınlama durumunda iletkenliğinin zamanla değişimi

Zaman (dk)	Λ_m ($\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$)	$1/\Lambda_m$ ($\Omega \text{ cm}^{-2} \text{ mol}$)
5	0.0559	17.87
10	0.0505	19.78
20	0.0419	23.83
30	0.0379	26.38
60	0.0379	26.38
70	0.0379	26.38
80	0.0379	26.38



Şekil 25. PADO 5'in eterdeki çözeltisinin 3 saat fırınlanma durumunda $1/\Lambda_m$ nin zamanla değişimi.



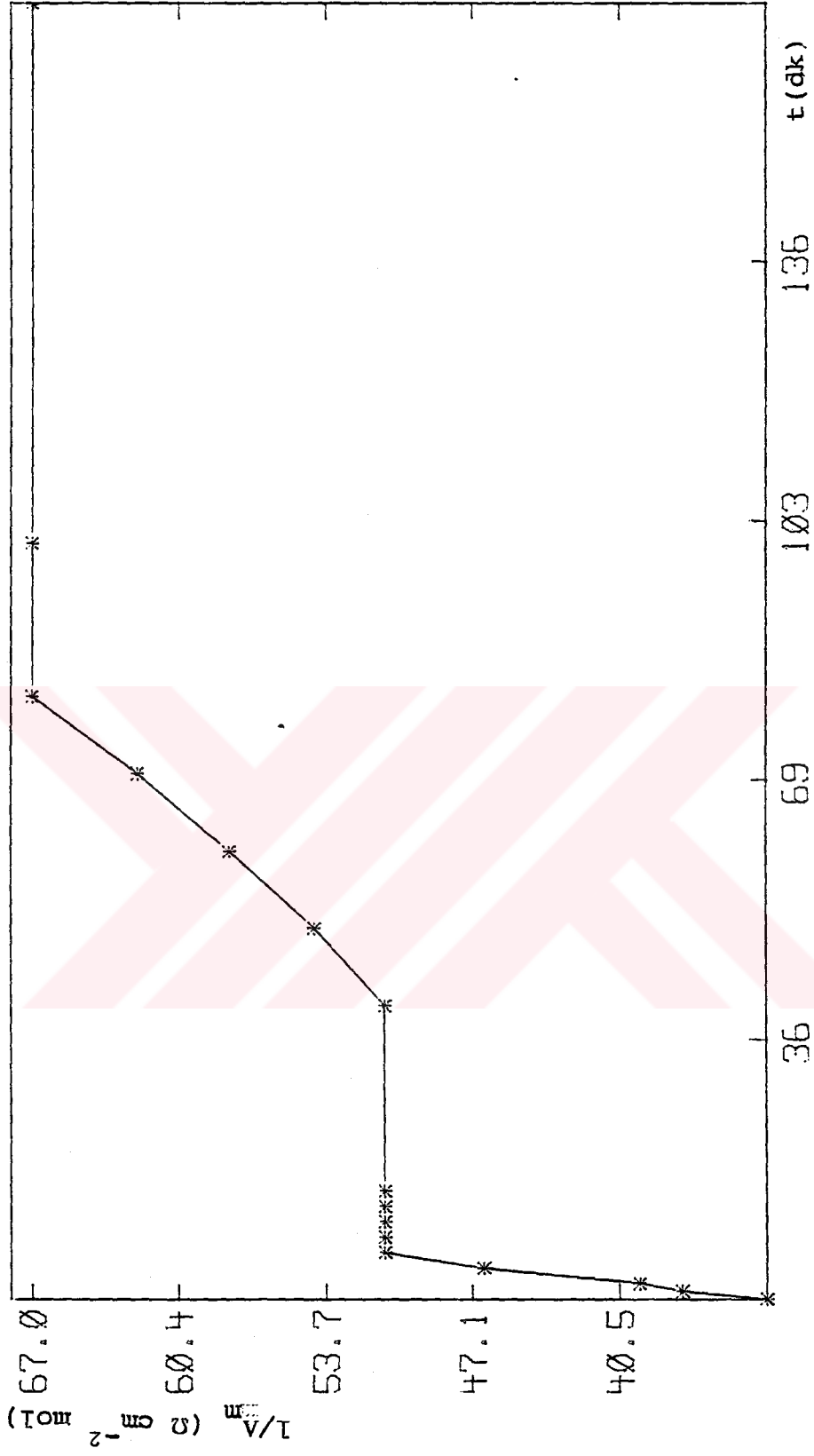
Şekil 26. PADO 5'in eterdeki çözeltisinin 5 saat fırınlanma durumunda $1/\Lambda_m$ nin zamanla değişimi.

Tablo 26. PADO 5'in eterdeki çözeltisinin 60 saat fırınlanma durumunda iletkenliğinin zamanla değişimi

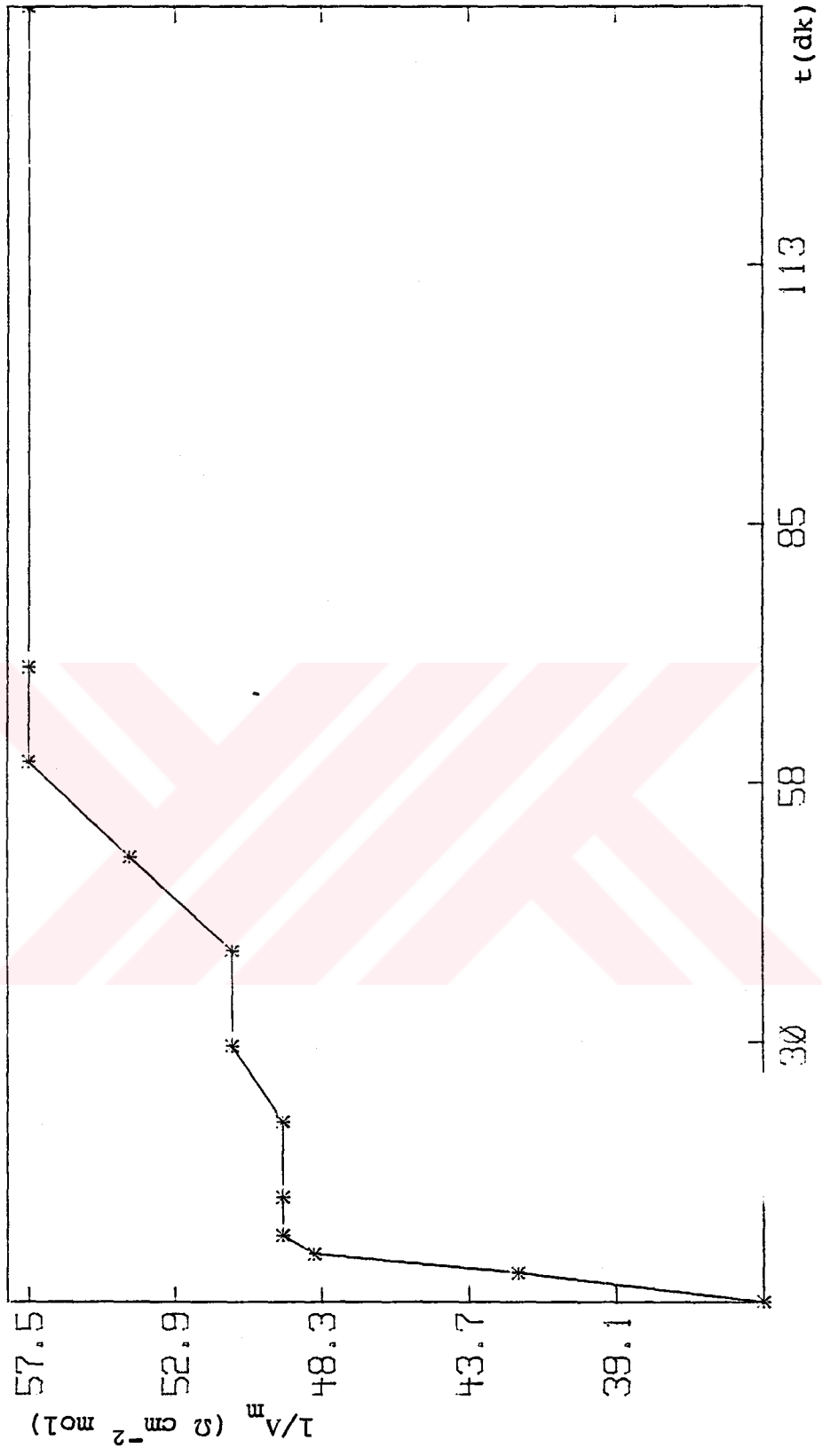
Zaman (dk)	Λ_m ($\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-2}$)	$1/\Lambda_m$ ($\Omega \text{ cm}^{-2} \text{ mol}$)
2	0.0296	33.83
3	0.0265	37.66
4	0.0253	39.57
6	0.0215	46.59
8	0.0196	51.06
10	0.0196	51.06
40	0.0196	51.06
50	0.0184	54.25
60	0.0122	58.08
70	0.0167	62.23
80	0.0149	67.02
170	0.0149	67.02

Tablo 27. PADO 5'in eterdeki çözeltisinin 60 saat fırınlanma durumunda iletkenliğinin zamanla değişimi (tekrar)

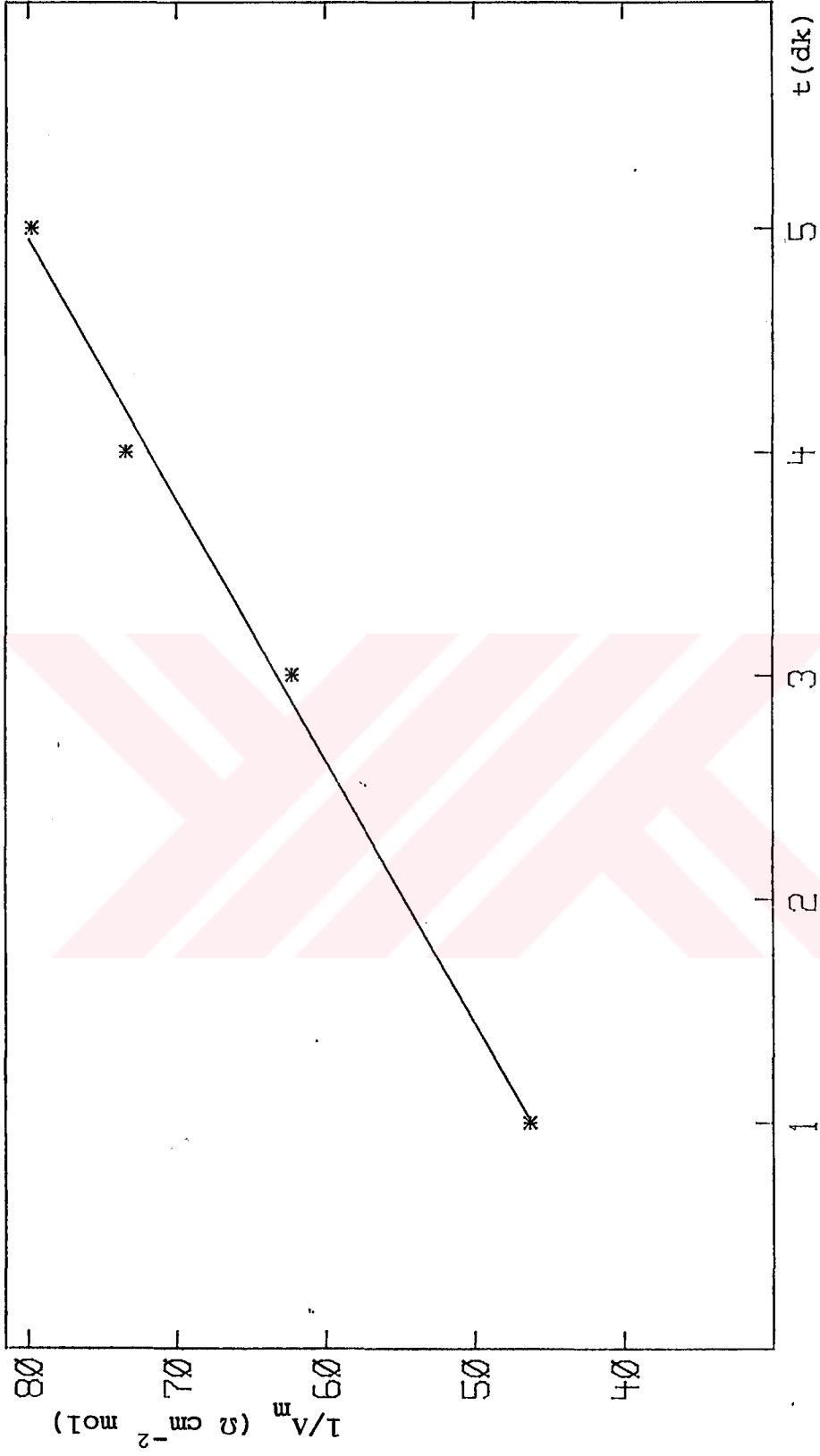
Zaman (dk)	Λ_m ($\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$)	$1/\Lambda_m$ ($\Omega \text{ cm}^{-2} \text{ mol}$)
3	0.0290	34.47
6	0.0237	42.13
8	0.0206	48.51
10	0.0202	49.47
14	0.0202	49.47
22	0.0202	49.47
40	0.0196	51.06
140	0.0174	57.45



Şekil 27. PADO 5'in eterdeki çözeltisinin 60 saat fırınlanma durumunda $1/A_m$ nin zamanla değişimi.



Şekil 28. PADO 5'in eterdeki çözeltisinin 60 saat fırınlanma durumunda $1/\Lambda_m$ nin zamanla değişimi (tekrar).



Şekil 29. PADO 5'in eterdeki çözeltisinin 95 saat fırınlanma durumundan I/A_m nın zamanla değişimi.

Tablo 28. PADO 5'in eterdeki çözeltisinin 95 saat fırınlama durumunda iletkenliğinin zamanla değişimi.

Zaman (dk)	Λ_m ($\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$)	$1/\Lambda_m$ ($\Omega \text{ cm}^{-2} \text{ mol}$)
1	0.0216	46.28
3	0.0161	62.23
4	0.0136	73.40
5	0.0125	79.78

3.5. Pruitt-Baggett Katalizörünün $r=0.20$ ve $r=0.50$ mol H_2O /mol Fe Oranlarında Hidrolizlenmesi ile Elde Edilen PADO Örneklerinin İletkenlikleri

Çolak (73), $r = 0.67$ ve $r = 0.75$ oranlarında elde edilen PADO bileşiklerinin en yüksek stereoregüler katalizör etkisi gösterdiğini buldu. Daha yüksek mol oranlarında yapılan hidrolizlerde oluşan ürünün propilen oksit ve eter içinde çözünmediği, diğer taraftan daha düşük oranlarda H_2O katılması durumunda ise toplam polimerleşmenin düştüğü buna karşı stereoregüler polimer/amorf polimer kütle oranının düştüğünü belirtmişti. Bu nedenle $r = 0.20$ ve $r = 0.50$ oranlarında elde edilen PADO örneklerinin iletkenlik özellikleri incelendi. $r = 0.20$ oranında hidrolizlenen üründe hem molar iletkenliğin yüksek olduğu hem de eter içinde beklemekle iletkenlikte gözlemlenebilir bir düşmenin olmadığı gözlemlendi. Sonuçlar Tablo 29 da gösterilmiştir.

$r = 0.50$ oranında hidrolizlenmiş Pruitt-Baggett katalizörünün 30 dakika 80°C da fırınlanması ile elde edilen PADO bileşiklerinin eter çözeltilisindeki iletkenliğin bekleme süresince azalması Tablo 30 ve Şekil 30 da gösterilmiştir. Bu sonuçlara göre 30 dakika 80°C da fırınlanmış PADO bileşiklerinin eter çözeltilisindeki iletkenliğinin kinetikçe karmaşık bir işlemle sabit bir değere ulaşana kadar düştüğü görülmektedir.

Tablo 29. PADO 6'nın eterdeki çözeltilisinin 20 cm^3 hacimde iletkenliğinin zamanla değişimi

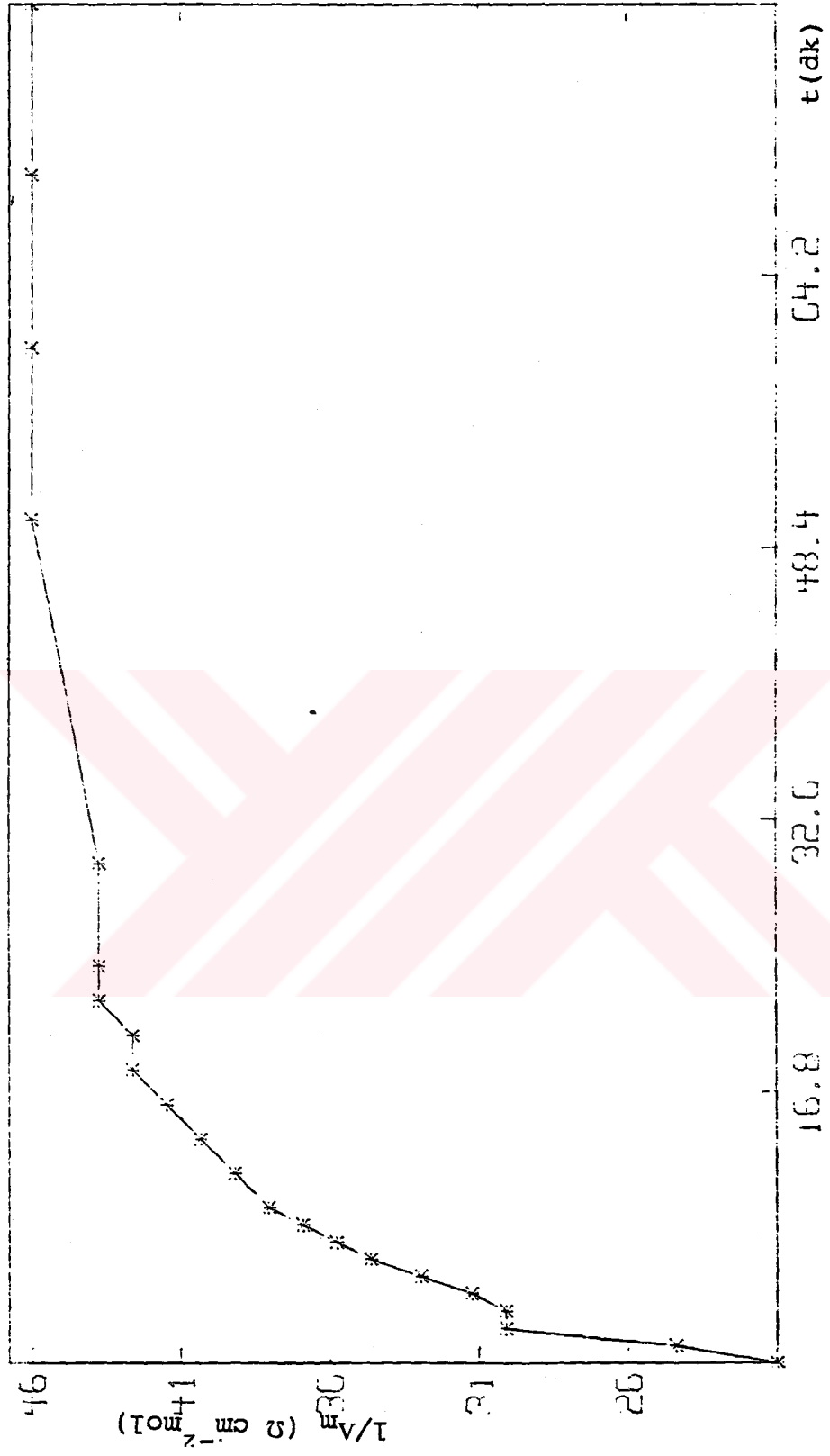
Zaman (dk)	Λ_m ($\Omega^{-1}\text{ cm}^2\text{ mol}^{-1}$)	$1/\Lambda_m$ ($\Omega\text{ cm}^{-2}\text{ mol}$)
1	0.0174	5.47
2	0.0174	5.47
3	0.0174	5.47
4	0.0174	5.47
5	0.0174	5.47
35	0.0139	7.19
45	0.0139	7.19

PADO 6 : $\text{H}_2\text{O}/\text{Fe}$: 0.20, fırınlama süresi: 30 dakika,
fırınlama sıcaklığı : 80°C . Ölçüm sıcaklığı:
 15°C .

Tablo 30. PADO 7'nin eterdeki çözeltisinin 20 cm³ hacimde iletkenliğinin zamanla değişimi

Zaman (dk)	Λ_m ($\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$)	$1/\Lambda_m$ ($\Omega \text{ cm}^{-2} \text{ mol}$)
1	0.0484	20.60
2	0.0415	24.13
3	0.0335	29.87
4	0.0335	29.87
5	0.0322	31.02
6	0.0305	32.74
7	0.0290	34.44
8	0.0281	35.62
9	0.0272	36.76
10	0.0264	37.91
12	0.0256	39.06
14	0.0249	40.21
16	0.0242	41.36
18	0.0235	42.51
20	0.0235	42.51
22	0.0229	43.66
30	0.0229	43.66
56	0.0229	43.66
60	0.0229	43.66
70	0.0229	43.66
80	0.0229	43.66

PADO 7 : H₂O/Fe : 0.50, fırınlama süresi: 30 dakika,
fırınlama sıcaklığı : 80°C, ölçüm sıcaklığı :
15°C.



Şekil 30. PADO 7'nin eterdeki çözeltisinin 20 cm³ hacimde 1/Λ_m nin zamanla değişimi.

3.6. Pruitt-Baggett Katalizörünün ve Fırınlanmış Hidrolizatın Spektrofotometrik Karakterizasyonu

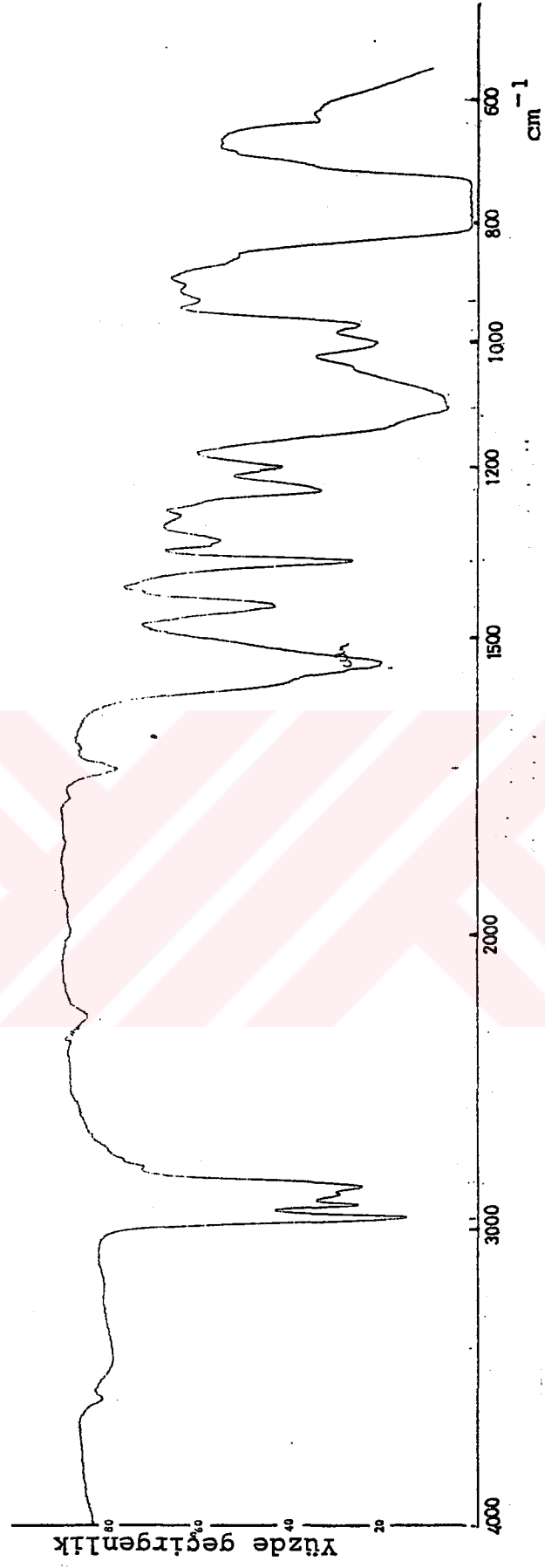
Şekil 31 de Pruitt-Baggett katalizörünün karbondioksit-
rakilördeki IR spekturumu görölmektedir. Bu spekturum,
temelde propilen oksitin spekturumu ile aynıdır (Şekil
32). Bu bulgu Pruitt-Baggett katalizöründe poli (propilen
oksit) zincirciklerinin varlığını göstermektedir.
Pruitt-Baggett katalizörünün hidrolizlenip fırınlanmasında,
Şekil 31 de görülen spekturumda belirgin bir değişim
neden olmamaktadır.

Pruitt-Baggett katalizörü ve hidrolizlenip fırınlanmış türevi ayrıca UV spektrofotometresi ile incelendi.
Bir karşılaştırma sağlamak amacı ile çözücü olarak kullanılan diatiler (Şekil 33), demir (III) klorürün eter içindeki çözeltilisi (Şekil 34) ve Pruitt-Baggett katalizörünün hidrolizlenmeden önce ve sonra UV spekturumları ölçüldü. Fırınlanmış hidrolizatın UV spekturumu (Şekil 35) demir (III) klorürden belirgin farklılıklar göstermektedir.

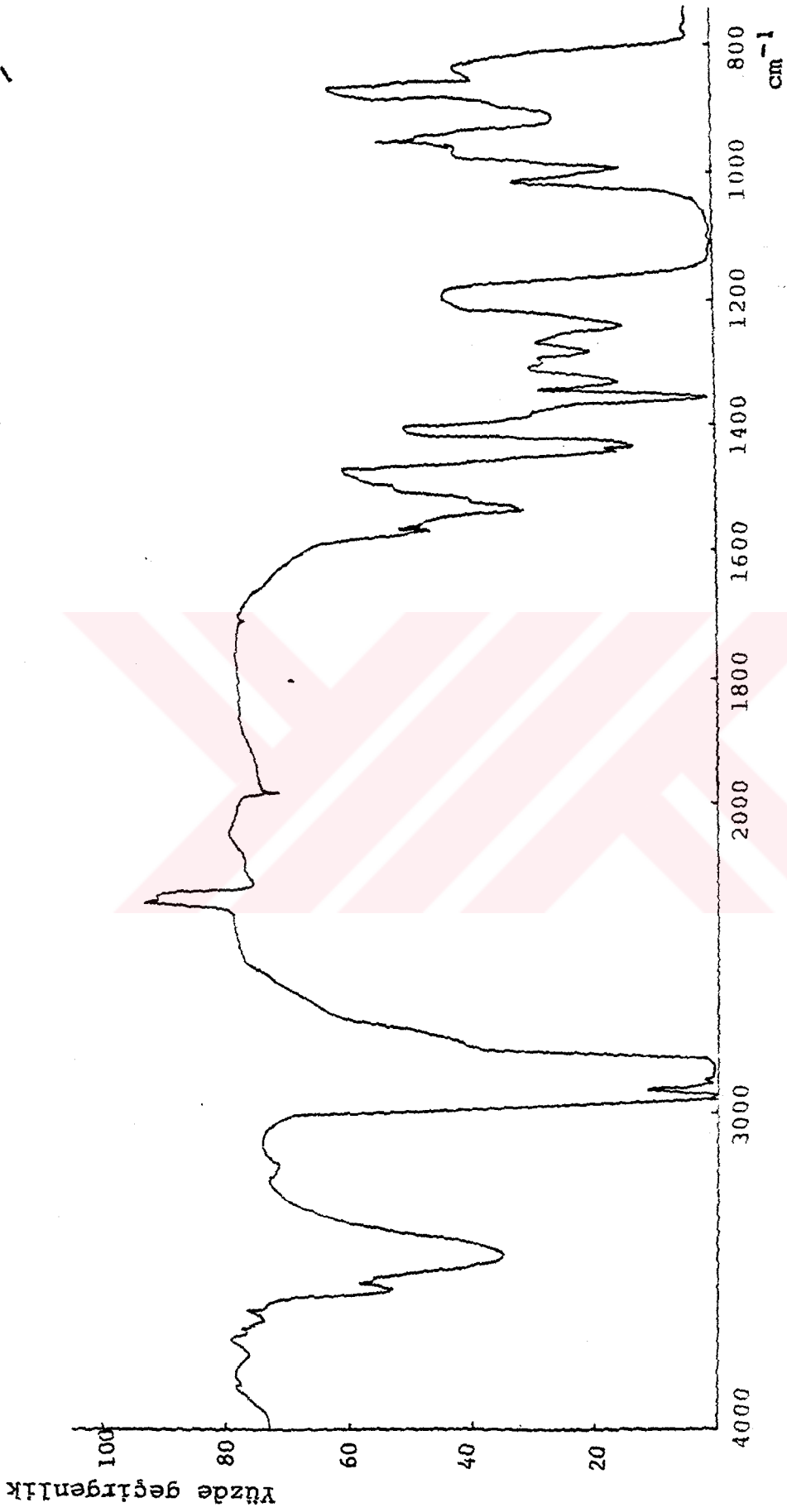
Fırınlanmış hidrolizatın $[Fe] = 7.9 \text{ mol/cm}^3$ derişimindeki spekturum görünür bölgede, sürekli ve yoğun bir absorbans göstermekte ve $\lambda_{\text{max}} = 240.5 \text{ nm}$ de bir maximum absorbans vermektedir. Öte yandan $FeCl_3$ çözeltilisi, bu derişimde görünür bölgede çok zayıf bir absorbans göstermekte ancak $\lambda_{\text{max}} = 338.9 \text{ nm}$ ve $\lambda_{\text{max}} = 232 \text{ nm}$ de iki pik vermektedir. Öte yandan hidrolizlenmiş Pruitt-Baggett bileşiği $[Fe] = 3,94.10^{-6} \text{ mol/cm}^3$ derişimde bile hem gö-

rünür hem de UV bölgesinde çok yoğun bir absorbands vermektedir. Denel güçlükler nedeni ile Pruitt-Baggett bileşiminin daha düşük derişimlerdeki çözeltileri hazırlanamadığı için Pruitt-Baggett'in UV spekturumu ayrıntılı olarak incelenemedi. Ama bu bulgularda hidrolizlenme sonucunda yapısal değişimler olduğunu göstermektedir.

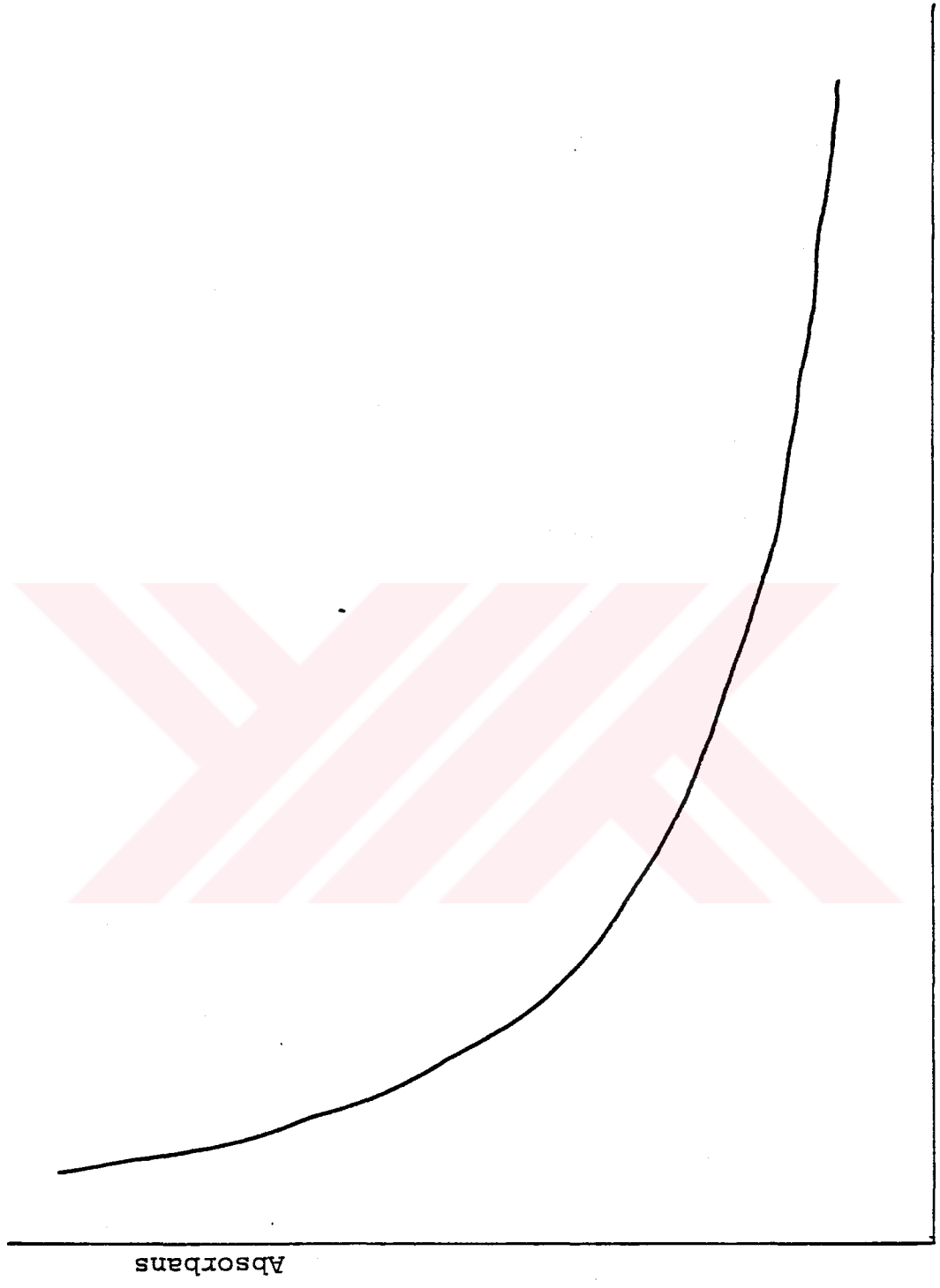




Şekil 31. Pruitt-Baggett katalizörünün karbontetraklorürdeki çözeltisinin IR spektrumu.

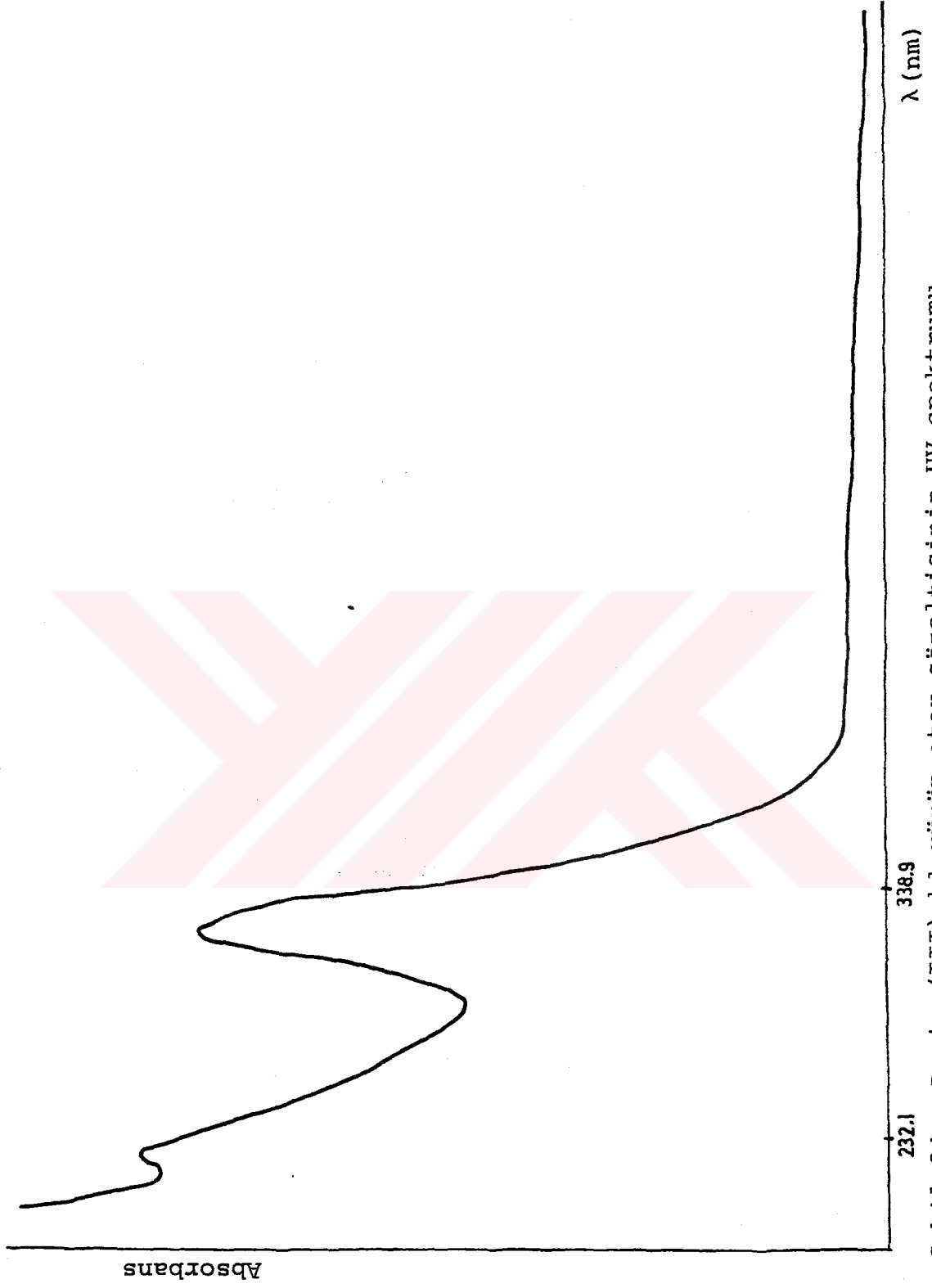


Şekil 32. Propilen oksitin IR spektrumu



λ (nm)

Şekil 33. Diethylenein UV spektrumu.



Şekil 34. Demir (III) klorürün eter çözeltisinin UV spektrumu.



Şekil 35. Fırınlanmış hidrolizatin UV spektrumu.

KAYNAKLAR

1. Staudinger, H, Ber, 53 B, 1073, 1920; "Helv.Chem. Acta.", 8, 67, 1925
2. Carothers, H.W., "J.Am.Chem.Soc.", 51, 2545, 1929
3. Huggins, L.M., Corradini, P., Desreux, V., Et.al., "J. Polymer.Sci.", B : 6, 257, 1968
4. Flory, J.P., "Principles of Polymer Chemistry.", Chap. II, Cornell Univ., Press., Ithaca, New York, 1953
5. Odion, G., "Principles of Polymerization", Chaps, 7-8, Mc. Graw Hill, Book Company, New York, 1970
6. Natta, G., "Science", 147, 261, 1965
7. Bawn, C.E.H., Ledwith, A., "Quart. Rev." London, 16; 361, 1962
8. Lehr, M.H., Stereoregular polymers, in A.F. Scott (ed.), "Survey of Progress in Chemistry" Vol.3, Academic Press, Inc, New York, 1966
9. Ketley, A.D., Et. al., "The Stereochemistry of Macromolecules", Vols, 1 and 2, Marcel Dekker Inc., New York, 1967
10. Reich, L., Shindler, A., "Polymerization by Organometallic Compounds." , Interscience Publishers, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1966
11. Goodman, M., Concepts of Polymer Stereochemistry, In N. Allinger, L., Eliel, E.L., Et. al., "Topics in Stereochemistry:", Vol. 2, pp. 73-156, Interscience Publishers, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1967

12. Ziegler, K., Belgian Patent, 553, 362, 1954
13. Ziegler, K., Holzkamp, E., Et. al., "Angenw. Chem.", 67, 541, 1955
14. Natta, G., "Makromol. Chem.", 16, 213, 1955
15. Natta, G., Pino, P., Et. al., "J. Am. Chem.Soc.", 77, 1708, 1955
16. Pruitt, E.M., and Baggett, M.J., U.S. Pat.2, 706, 181, April, 12, 1955
17. Price, C.C., and Osgan, M., "J. Am. Chem. Soc." 78, 4787, 1956.
18. Barrows, T.E., and Stewart, G.O., Bri.Pat. 785, 053-229, 1957
19. Colclough, O.R., Gee, G., Et. al., "J. Poymer Sci.", 34, 171, 1959
20. Furukawa, J., Tsuruta, T., Et. al., "Macromol. Chem.", 32, 90, 1959
21. Borkovec, B.A., "J. Polymer. Sci.", 34, 1971, 1959
22. Price, C.C., and Osgan, M., "J.Polymer Sci.", 34, 153, 1959
23. Vandenberg, J.E., "J. Polymer Sci.", 47, 485, 1960
24. Lal, J., "J. Polymer Sci.", A1., 85, 1965
25. Coulon, C., Spasski, N., and Sigwatt, P., "Polymer.", 17, 824, 1976
26. Tani, H. Oguni, N., and Fujita, T., "Macromolecules.", 6 (3), 325, 1973
27. Bruce, M.J. Babagliati, M.F., "Polymer.", 8, 364, 1967

28. Pruitt, E.M., and Baggett, M.J., U.S. Pat.2, 811, 491, Oct. 29. 1957
29. Baggett, M.J., and Pruitt, E.M., U.S. Pat.2, 871, 219, Jan.27.1959
30. Borkovec, B.A., U.S. Pat. 2, 873, 258, Feb. 1959
31. Borkovec, B.A., U.S. Pat. 2, 844, 545, July.22.1958
32. Borkovec, B.A., U.S. Pat. 2, 861, 962, Nov.25.1958
33. Robinson, R., "Tetrahedron.", 5, 96, 1959
34. Ishida, S., "Bull. Chem. Soc.", Japan, 33, 726, 1960
35. Ishida, S., and Murahashi, S., "J. Polymer Sci.", 40, 571, 1959
36. Gee, G., Higginson, E.C.W., and Jackson, B.J., "Polymer", 3, 231, 1962
37. Eastham, M.A., and Worsfold, J.D., "J. Am. Chem. Soc.", 79, 897, 1957
38. Akovalı, G., Aras, L., Küçükyavuz, Z., Chap.10 Electrochemistry, "Some Principles and Experiments in Physical Chemistry Laboratory.", M.E.T.U., Ankara, 186, 1985
39. Bakalo, A.L., Krentsel, A.B., Et.al., Institute of Petrochemical Synthesis, Academy of Sciences USSR. Translated from Doklady Akademii Nauk USSR, Vol. 142, No: 2, pp. 347-350, Jan., 1962
40. Corey, J.E., "Tetrahedron Letters.", No: 2, 1-6, 1959
41. Kazanskii, S.K., Bantsyrev, I.G., and Entelis, G.S., Institute of Chemical. Physics, Academy of Sciences, USSR (Presented by Akademician V.N. Kondrat'ev, October, 29, 1963, Translated from Doklady Akademii Nauk USSR Vol 155, No: 1, pp : 132-35, March, 1964

42. Gurgiolo, E.A., "Am. Chem. Soc.Div. Polymer Chem.", Preprints, Vol. 4, No: 2, 252, 1963
43. Gurgiolo, E.A., "Am. Chem. Soc. Div. Polymer Chem.", Preprints, Vol.6, No: 2, 552, 1965
44. Furukawa, J., Tsuruta, T., and Et. al., "J. Chem. Soc. Ind. Chem. Sect.", 62, 1269, 1959
45. Sakata, R., Tsuruta, T., and Et. al., "Chem.", 40, 64, 1960
46. Sakata, R., Tsuruta, T., and Et.Al., "J.Chem. Soc., Ind. Chem. Sect.", 63, 1817, 1960
47. Alyürük, K., M.Sc. Thesis, Manchester Univ., 1967
48. Colclough, O.R., Burgess, G.A., "Soc. Chem. Ind. Monog.", No: 20, 60, 1966
49. Colclough, O.R., Wilkinson, K.J., "Polymer Sci.", Part C, 4, 311, 1964
50. Vandenberg, J.E., "J. Am. Chem. Soc.", 83, 3538, 1961
51. Amdurski, S., Eden, C., Feilchenfeld, H.J., "J. Inorg. Nucl. Chem.", 23, 133, 1961
52. Tani, H., Araki, T., Oguni, M., "J.Am.Chem.Soc.", 8, 173, 1967
53. Tani, H., Araki, T., Uyema, N., "Macromolecules.", 7, 153, 1974
54. Alyürük, K., Doçentlik Tezi, O.D.T.Ü., Ankara, 1976
55. Atay, N., M.Sc. Thesis, M.E.T.U., Ankara, 1978
56. Furukawa, J., and Saegusa, T., "Polymerization of Aldehydes and Oxides.", interscience publishers, John Willey and Sons, Chaps., 3-7, New York, 1963

57. Gee, G., Higginson, E.C.W., Mervall, T.G., "J. Chem. Soc.", 1345, 1959
58. Price, C.C., Osgan, M., Et.al., "J. Am. Chem. Soc.", 78, 690, 1959
59. Gee, G., Higginson, E.C.W., Et. al., "J. Chem. Soc.", 4298, 1962
60. Synder, H.W., and Meisinger, E.A., "J. Polymer Preprints." 9, (1), 381, 1968
61. Eastham, M.A., "Cationic Polymerization.", Edited by Plesch, P.H., Macmillian, C., 401, 1963
62. Bruce, J.M., Hurst, D., "Polymer.", 7,1,1966
63. Eastham, M.A., Fortschr, "Hoch-Polymer-Forsch.", 2, 18, 1960
64. Furukawa, J., Tsuruta, T., Saegusa, J., Et.al, "Macromol. Chem.", 40, 960, 1960
65. Booth, C., Higginson, C.E., Powell, E., "Polymer.", 5, 479, 1964
66. Alyürük, K., Ph.D. Thesis, Manchester Univ., 1968
67. Cram, D.J., Copecky, K.R., "J. Am. Chem. Soc.", 81, 2748, 1959
68. Price, C.C., and, Spector, R., "J. Am. Chem. Soc.", 87, 2069, 1965
69. Colclough, R.O., Gee, G., and Jagger, J., "J. Polymer Soc.", 48, 273, 1960
70. Vandenberg, J.E., Some mechanism aspects of epoxide polymerization, stereochemical structure of the krystaline polyethers from the 2.3-epoxybutanes, "J. Polymer Sci.", B: 2, 1085, 1964

71. Vandenberg, J.E., Epoxide Polymers Synthesis Stereochemistry Structure and Mechanism, "J. Polymer Sci.", A₁, 7, 525, 1969
72. Skoog, A.D., and West, N.D., "Fundamental of Analytical Chemistry." , Second Edition Chap. 29 (Determination of Iron in Water), Holt Rinchard and Winston Inc., 1969
73. olak, N., Doktora Tezi, D.Ü., Fen Fakültesi, 1984
74. Öktem, Z., M.Sc. Thesis, M.E.T.Ü., 1985
75. Osman, A., M.Sc. Thesis, M.E.T.Ü., 1975



T. C.
Yükseköğretim Kurulu
Dokümantasyon Merkezi

ÖZGEÇMİŞ

Haydar Altınok, 1963 yılında Kırıkkale'de doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Kırıkkalede tamamladı, 1981 yılında G.Ü. Gazi Eğitim Fakültesi Fen Bilimleri Eğitimi Bölümü Kimya Anabilim dalına girdi. 1985 yılında mezun oldu. Aynı yıl G.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsünde yüksek lisansa başladı.



T. C.
Yükseköğretim Kurulu
Dokümantasyon Merkezi



Murat Akgün

Atatürk Bulvarı Batı Han

No: 151 Kat: 9-905

Tel : 17 02 17